市販本格焼酎中のカルバミン酸エチル濃度

橋口知一

(独立行政法人酒類総合研究所)

平成 27 年 7 月 30 日受理

Levels of Ethyl Carbamate in *Shochu*
(Japanese Spirits)

Tomokazu HASHIGUCHI

(National Research Institute of Brewing, 3-7-1 Kagami-
yama, Higashi-Hiroshima 739-0046, Japan)

The ethyl carbamate levels of 110 commercial *shochu* samples (Japanese spirits) were studied. The average ethyl carbamate level of these was 14 $\mu\text{g/L}$, and the maximum concentration was 66 $\mu\text{g/L}$. Ethyl carbamate levels of all samples were under the maximum value (150 $\mu\text{g/L}$) set in some countries. This appears to be the cause of lower concentrations of the precursor cyanide in the *shochu* than that of other spirits.

Key words : 本格焼酎, カルバミン酸エチル, シアン化物

緒言

酒類には発がん性が疑われているカルバミン酸エチルが含まれることが知られている¹⁻⁷⁾。国際がん研究機関 (IARC) は 2007 年にカルバミン酸エチルをグループ 2A (ヒトに対する発がん性はおそらくある) に格上げした⁸⁾。日本においては食品衛生法におけるカルバミン酸エチルの基準値は存在していないが、一部の国においては基準値が設定されている²⁾。FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議 (JECFA) は、2005 年に行われた第 64 回会合において、酒類を除く食品からのカルバミン酸エチルの摂取については健康への懸念が小さく、酒類を含めた場合には健康への懸念があるので、ある種の酒類についてはカルバミン酸エチルの低減策を継続すべきであるとの結論を出した¹⁾。

清酒中のカルバミン酸エチルは主に尿素から生成することが知られており、ウレアーゼ処理や尿素非生産性酵母の使用により、カルバミン酸エチルの生成を抑えることができることが知られている⁹⁻¹¹⁾。核果蒸留酒、ウイスキー、カサーシャ、梅酒においては、シアン化物からカルバミン酸エチルが生成することが知られている¹²⁻¹⁵⁾。また、比較的カルバミン酸エチル濃度の高い核果蒸留酒については、その低減のための「核果蒸留酒中のカルバミン酸エチル汚染防止・低減のための実施規範」がコーデックス委員会において 2011 年に採択された¹⁶⁾。その具体的内容は、カルバミン酸エチル前駆体のシアン化物を減らすための方法として、もろみに沈んでいる種を蒸留器に入れないこと、銅によりシアン化物を捕捉させるため、銅製の蒸留器をよく洗浄することなどが挙げられている。

本格焼酎は日本の伝統的な蒸留酒で、主に九州・沖縄地方で製造されている。平成 24 年度の本格焼酎の課税数量は 506 千 kL で、この 20 年間で約 2 倍と大幅に増加している¹⁷⁾。また、近年では本格焼酎を含む日本産酒類の輸出促進のための様々な施策が取られている¹⁸⁾。

本格焼酎中のカルバミン酸エチル濃度について、永田ら³⁾は平均値 12.0ppb, 最大値 19ppb (試料数 10) と、向井・木曾⁴⁾は試料 19 点中、定量限界未満 (< 20 $\mu\text{g/kg}$) が 15 点、最大値が 37 $\mu\text{g/kg}$ と報告している。これらの報告は分析点数があまり多くなく、また、焼酎の種類 (麦焼酎、米焼酎、芋焼酎、そば焼酎、黒糖焼酎、泡盛など) ごとのカルバミン酸エチル濃度は不明である。さらに、カサーシャや梅酒では、樽貯蔵の製品はそうでない製品よりもカルバミン酸エチル濃度が高いことが知られており^{6, 19)}、梅酒ではカルバミン酸エチルの生成を促進する物質はリグニン又はその分解物であると考えられている⁶⁾。したがって、樽貯蔵焼酎についても、比較的高濃度のカルバミン酸エチルを含む可能性があるが、それについては報告がない。

酒類の安全性に関して、本格焼酎に含まれるカルバミン酸エチルの濃度を把握しておくことは重要である。また、今後本格焼酎の輸出を促進するにあたって、本格焼酎中に含まれるカルバミン酸エチル濃度が一部の国で設定されているスピリッツの基準値 (150 $\mu\text{g/L}$) を超えているかどうかを把握する必要がある。そこで、本研究では各種本格焼酎に含まれるカルバミン酸エチ

ルの実態を明らかにするために、その分析を行った。

実験方法

市販本格焼酎

試料の市販本格焼酎 110 点は、平成 25 年 5 月から 6 月にかけて小売店から購入した。なお、試料のうち、貯蔵年数が表示されているものは、芋焼酎 1 点（3 年貯蔵）、黒糖焼酎 1 点（3 年貯蔵）、泡盛 3 点（全て 5 年貯蔵）であった。

試薬

カルバミン酸プロピルは MP Biomedicals 社のものを用いた。ヘキサシアン、酢酸エチルは HPLC 用のものを、硫酸ナトリウムは特級のを関東化学株式会社から購入して用いた。カルバミン酸エチル、*N*-クロロスクシンイミド、スクシンイミド及びバルビツール酸は東京化成工業株式会社製のものを用いた。ピリジンはシグマアルドリッチ社の特級を用いた。珪藻土カラムはメルク社のエクストレレート[®]NT3 を用いた。

分析方法

カルバミン酸エチルの分析は筆者らが考案した方法で行った⁷⁾。シアン化物の分析は Lambert らの報告に従って行い、CN 濃度として表した²⁰⁾。

実験結果と考察

カルバミン酸エチル及びシアン化物の分析結果を第 1 表に示す。カルバミン酸エチルの検出率は高い順に、芋焼酎 100%、泡盛 89%、黒糖焼酎 89%、樽貯蔵焼酎 81%、麦焼酎 68%、ソバ焼酎 67%、その他焼酎 50%、米焼酎 22% で、全体の検出率は 79% であった。カルバミン酸エチルの平均値は高い順に、黒糖焼酎 21

μg/L、泡盛 18 μg/L、その他焼酎 16 μg/L、樽貯蔵焼酎 14 μg/L、麦焼酎 13 μg/L、芋焼酎 13 μg/L、米焼酎 7 μg/L、ソバ焼酎 6 μg/L で、全体の平均は 14 μg/L であった。カルバミン酸エチル濃度が最も高かったのは、その他焼酎に分類されているシソを原料の一部とする焼酎の 66 μg/L であった。

シアン化物の検出率は高い順に、泡盛 78%、黒糖焼酎 78%、芋焼酎 67%、ソバ焼酎 33%、その他焼酎 33%、麦焼酎 21%、樽貯蔵焼酎 6%、米焼酎 0% で、全体の検出率は 45% であった。シアン化物の平均値は、その他が 14 μg/L となったほかは、いずれも 0 – 1 μg/L であった。その他焼酎のシアン化物が比較的高濃度となったのは、シソを原料の一部とする焼酎 2 点のそれが、それぞれ 44、41 μg/L であったためである。

今回分析した本格焼酎中のカルバミン酸エチル濃度は平均 14 μg/L で、永田ら³⁾、向井・木曾⁴⁾の報告とほぼ同様であった。また、この値は他の蒸留酒の平均値（ブランデー：123 – 129 μg/kg、カサージュ：229 μg/kg、ウイスキー：41 μg/kg、ウォッカ：386 – 387 μg/kg、ラム：325 – 328 μg/kg、核果蒸留酒：848 – 851 μg/kg、その他フルーツブランデー：663 – 667 μg/kg）と比較しても低濃度であった²⁾。これはカルバミン酸エチルの前駆体であるシアン化物の濃度が他の蒸留酒の平均値（フルーツブランデー：1755 – 1780 μg/kg、その他の蒸留酒：319 – 334 μg/kg、いずれも HCN として）と比較して低かったためと考えられる²⁾。

樽貯蔵焼酎のカルバミン酸エチルの検出率は 81%、平均値は 14 μg/L で、本格焼酎全体の検出率 79%、平均値 14 μg/L と大差はなかった。これは、木製容

Table 1 Levels of ethyl carbamate and cyanide in commercial *Shochu*.

Honkaku Shochu	Number of samples	Ethyl carbamate				Cyanide			
		Number of positive samples	Detection ratio (%)	Mean concentration (μg/L)	Range (μg/L)	Number of positive samples	Detection ratio (%)	Mean concentration (μg/L)	Range (μg/L)
Kome (rice) Shochu	9	2	22	7	ND-36	0	0	0	ND
Mugi (barley) Shochu	19	13	68	13	ND-38	4	21	1	ND-6
Imo (sweet potato) Shochu	30	30	100	13	Tr-34	20	67	1	ND-Tr
Awamori	18	16	89	18	ND-37	14	78	1	ND-4
Soba (buckwheat) Shochu	3	2	67	6	ND-10	1	33	1	ND-Tr
Kokuto (brown sugar) Shochu	9	8	89	21	ND-54	7	78	1	ND-4
Other Shochu	6	3	50	16	ND-66	2	33	14	ND-44
Shochu stored in barrels	16	13	81	14	ND-39	1	6	0	ND-Tr
Total	110	87	79	14	ND-66	49	45	2	ND-44

ND: not detected, Tr: Trace

*Shiso (perilla) shochu sample showed the maximum value.

器に貯蔵した焼酎には着色度 0.080 以下という制限があり²¹⁾、樽に由来するカルバミン酸エチル生成促進物質の濃度が低いと考えられる。したがって、カルバミン酸エチル濃度に関して、現行の着色度の樽貯蔵焼酎の輸出には特に問題がないと思われる。

今回分析した試料の中でカルバミン酸エチル濃度 66 $\mu\text{g/L}$ と最も高かったシソを原料の一部とする焼酎のシアニ化物の濃度は 41 $\mu\text{g/L}$ と他の試料と比較して高濃度であった。Aritomi²²⁾は、シソに少なくとも 23.4 mg/100 g の青酸配糖体（シアニ化物として）が含まれていることを報告している。シソの青酸配糖体が焼酎製造工程において分解されてシアニ化物が生じたため、シソを原料の一部とする焼酎で比較的高濃度のカルバミン酸エチルが生成したものと考えられる。シソのように青酸配糖体を含むものを焼酎原料として使用する場合は、一部の国において設定されている基準値（150 $\mu\text{g/L}$ ）を超えるようなカルバミン酸エチルを生成する可能性も否定できないため、注意が必要であると考えられる。

要 約

酒類にはカルバミン酸エチルという発がん性が疑われている物質が含まれることが知られており、一部の国においては基準値が設定されている。本格焼酎中のカルバミン酸エチル濃度の実態把握のため、市販品 110 点の分析を行った。カルバミン酸エチル濃度の平均値は 14 $\mu\text{g/L}$ 、最大値は 66 $\mu\text{g/L}$ で、一部の国において設定されている基準値（150 $\mu\text{g/L}$ ）を超えるものはなかった。本格焼酎中のカルバミン酸エチル濃度は他の蒸留酒と比較しても低濃度で、これはカルバミン酸エチルの前駆体であるシアニ化物の濃度が他の蒸留酒と比較して低かったためと考えられる。

参考文献

- 1) Vavasour E, Renwick AG, Engeli B, Barlow S, Castle L, DiNovi M, Slob W, Schlatter J, and Bolger M, "WHO Food Additives Series 55. Safety Evaluation of Certain Contaminants in Food. Prepared by the Sixty-Fourth Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee of Food Additives (JECFA)," WHO and FAO, Geneva, pp. 205-316 (2006)
- 2) European Food Safety Authority, *The EFSA J.*, **551**, 1-44 (2007)
- 3) 永田芳積, 原口直美, 大田康則, 秋葉美智子, 澤田明彦, 田村延一: 食品衛生研究, **45**, 69-75 (1995)
- 4) 向井伸彦, 木曾邦明: 日本醸造協会誌, **100**, 705-714 (2005)
- 5) Hashiguchi T, Horii S, Izu H, and Sudo S, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **74**, 2060-2066 (2010)
- 6) Hashiguchi T, Izu H, and Sudo S, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **76**, 148-152 (2012)
- 7) 橋口知一, 伊豆英恵, 松丸克己: 酒類総合研究所報告, **184**, 26-28 (2012)
- 8) "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans" Vol.96, International Agency for Research on Cancer, Lyon (2010)
- 9) 吉沢淑, 高橋康次郎: 日本醸造協会誌, **83**, 69-73 (1988)
- 10) 吉沢淑, 高橋康次郎: 日本醸造協会誌, **83**, 142-144 (1988)
- 11) Kitamoto K, Oda-Miyazaki K, Gomi K, and Kumagai C, *J. Ferment. Bioeng.*, **75**, 359-363 (1993)
- 12) Aylott RI, Cochrane GC, Leonard MJ, MacDonald LS, MacKenzie WM, McNeish AS, and Walker DA, *J. Inst. Brew.*, **96**, 213-221 (1990)
- 13) MacKenzie WM, Clyne AH, and MacDonald LS, *J. Inst. Brew.*, **96**, 223-232 (1990)
- 14) Aresta M, Boscolo M, and Franco DW, *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 2819-2824 (2001)
- 15) 鈴木公美, 上村尚, 井部明広, 田端節子, 安田和男, 西島基弘: 食品衛生学雑誌, **42**, 354-358 (2001)
- 16) コーデックス委員会総会報告書: CAC/RCP 70-2011 (2011)
- 17) 国税庁: 酒のしおり (平成 26 年 3 月) p.28
- 18) 内閣官房: 日本産酒類の輸出促進連絡会議 (第 3 回: 平成 26 年 6 月 24 日)
- 19) Nóbrega ICC, Pereira JAP, Paiva JE, and Lachenmeier DW, *Food Chem.*, **117**, 693-697 (2009)
- 20) Lambert JL, Ramasamy J, and Paukstelis JV, *Anal. Chem.*, **47**, 916-918 (1975)
- 21) 国税庁: 酒税法及び酒類行政関係法令等解釈通達第 50 条 13
- 22) Aritomi M, *J. Home Econ. Jpn.*, **39**, 817-822 (1988)