

国内で市販されている核果蒸留酒及びリキュールの カルバミン酸エチル濃度

橋口 知一・伊豆 英恵・松丸 克己

Concentration of Ethyl Carbamate in Stone fruit Spirits and Liqueurs Sold in Japan

Tomokazu HASHIGUCHI, Hanae IZU and Katsumi MATSUMARU

緒 言

カルバミン酸エチル（ウレタン：CAS No. 51-79-6）は、遺伝毒性のある物質として知られており、各種の発酵食品や酒類に広く含まれている¹⁻⁸⁾。2007年に国際がん研究機関（IARC）は、カルバミン酸エチルの分類をグループ2A（ヒトに対する発がん性はおそらくある）に格上げしている⁹⁾。

2011年にコーデックス委員会は、核果蒸留酒のカルバミン酸エチルを低減するための実施規範（Code of Practice）を採択した¹⁰⁾。欧州食品安全機関（EFSA）は、各種酒類におけるカルバミン酸エチル濃度を報告しており、その中でフルーツブランデー以外のスピリッツの中央値を0.021 mg/l、フルーツブランデーの中央値を0.26 mg/lとしている。アルコール飲料を含めた場合の暴露幅*（Margin of Exposure）は5,000、フルーツブランデー高摂取者の場合は600未満で、アルコール飲料、特にフルーツブランデーには健康への懸念があるとしている。さらに、カルバミン酸エチル濃度の高い特定銘柄の核果蒸留酒の消費者における暴露幅はさらに低くなると指摘している¹¹⁾。

核果蒸留酒中のカルバミン酸エチル生成は、光照射や温度上昇によって促進されることが知られている²⁾。海外から輸入された核果蒸留酒は輸入されるまでに長時間を要し、さらに店頭でも光の照射を受けることが想定され、カルバミン酸エチル濃度が高まることが懸念される¹⁰⁾。また、最近

では梅又は梅加工品の国産蒸留酒が市販されているものの、そのカルバミン酸エチル濃度は知られていない。そこで、国内で市販されている核果蒸留酒（外国産、国内産）のカルバミン酸エチルを分析し、その実態を把握することとした。また、外国産の核果リキュールについても、併せて分析を行うこととした。さらに、Deákら¹²⁾は、非核果であるマルメロ（*Cydonia oblonga* Mill.）の蒸留酒に高濃度のカルバミン酸エチルが含まれていたことを報告していることから、国内産のマルメロリキュールについても、分析を行った。

実 験 方 法

1. 試薬

カルバミン酸プロピルはMP Biomedicalsのものを、珪藻土カラムはエキストレルートNT3（メルク）を用いた。その他の試薬は、和光純薬工業又は関東化学の特級又は高速液体クロマトグラフィー用のものを用いた。

2. 分析

国内で市販されている核果蒸留酒、核果リキュール等61点を平成23年4月に小売店から購入し、分析試料とした。分析方法は、筆者らの方法¹³⁾に準じ、カルバミン酸プロピルを内部標準とし、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて定量した。試料の前処理は水で希釈せずに、そのまま珪藻土カラムに供した。代表的なりキュールである梅酒又は60%エタノール水溶液にカルバミン酸エ

*暴露幅は、化合物が特定の有害作用を持つ基準用量と推定ヒト摂取量の比で求められる。EFSAの科学委員会は、暴露幅が10,000以上の場合はリスク管理の優先順位は低いとしている。

チルを50, 100, 300 $\mu\text{g/l}$ となるよう添加し、添加回収試験を行った。梅酒の場合で92–95%、エタノール水溶液の場合で90–109%の回収率が得られ、変動係数も10%未満であった。

結果と考察

核果蒸留酒、核果リキュール等の分析結果を主原料ごとに濃度が低い順に並べて表に示した。外国産の核果蒸留酒では16点全点から、核果リキュールでは35点中22点から、国内産核果蒸留酒では7点中6点から、マルメロリキュールでは3点中2点からカルバミン酸エチルが検出された。外国産の核果蒸留酒の中央値は0.265 mg/l、核果リキュールの中央値は0.01 mg/lであった。一部の国では、カルバミン酸エチルの規制値が設定されており、フルーツブランデーにおいて最も厳しい規制値は、カナダ及びチェコの0.4 mg/Lで、この規制値を超える核果蒸留酒は5点であった。一方、国内産の核果蒸留酒の平均値は0.03 mg/l、最大でも0.10 mg/lであり、マルメロリキュールの平均値は0.02 mg/lであった。国内産核果蒸留酒のカルバミン酸エチル濃度が低かったことの原因としては、蒸留器の材質の違いが考えられる。一般的に欧州の核果蒸留酒では、銅製の蒸留装置が用いられており、銅イオンがカルバミン酸エチル生

成を促進することが知られている^{2,10)}。国内の核果蒸留酒では、ステンレス製の焼酎蒸留装置が使用されていることが、カルバミン酸エチル濃度が低い理由のひとつと考えられる。今回の分析結果においては、国内産の核果蒸留酒及びマルメロリキュールの健康への懸念は比較的小さいものと考えられる。

今回分析した外国産核果蒸留酒の中央値は、EFSAが報告した中央値0.26 mg/lとほぼ同じであった。他方において、0.4 mg/lを超えたものが散見された理由としては、国内の店頭において長期間陳列されたことが考えられる。また、マルメロを用いたリキュールのカルバミン酸エチル濃度の平均値 (0.02 mg/l) が、報告されているマルメロを用いた蒸留酒2点の分析値 (0.860, 0.721 mg/l) よりも大幅に低い値となったが、この違いに関する詳細は不明である。

参考文献

- 1) Battaglia R, Conacher HBS, and Page BD, *Food Addit. Contam.*, **74**, 477–496 (1990).
- 2) Zimmerli B and Schlatter J, *Mutat. Res.*, **259**, 325–350 (1991).
- 3) Lachenmeier DW, Schehl B, Kuballa B, Frank W, and Senn T, *Food Addit. Contam.*,

表 核果蒸留酒、核果リキュール等のカルバミン酸エチル分析値

種類	主原料	試料数 検出数 ^a	カルバミン酸エチル ^b (mg/l)
外国産 核果蒸留酒	杏 <i>Prunus armeniaca</i> L.	4 (4)	0.04, 0.12, 0.24, <u>5.91</u>
	チェリー <i>Prunus avium</i> L.	4 (4)	0.07, 0.10, 0.11, <u>2.92</u>
	スモモ <i>Prunus domestica</i> L.	4 (4)	0.06, 0.29, 0.29, <u>2.72</u>
	ミラベル <i>Prunus domestica</i> L. subsp. syriaca	3 (3)	0.40, <u>0.73</u> , <u>0.86</u>
	桃 <i>Prunus persica</i> L.	1 (1)	0.06
外国産 核果リキュール	杏	7 (4)	0.01, 0.01, 0.03, 0.08
	スロー <i>Prunus spinosa</i> L.	4 (4)	0.01, 0.01, 0.02, 0.21
	チェリー	11 (8)	0.02, 0.02, 0.03, 0.06, 0.06, 0.10, 0.33, <u>3.22</u>
	桃	13 (6)	0.01, 0.01, 0.01, 0.01, 0.02, 0.11
国内産 核果蒸留酒	梅 (梅加工品を含む) <i>Prunus mume</i>	7 (6)	0.01, 0.01, 0.01, 0.03, 0.04, 0.10
国内産 リキュール	マルメロ <i>Cydonia oblonga</i> Mill.	3 (2)	0.02, 0.02

a カッコ内は検出数。

b 0.4mg/lを超えるものに下線を付している。

- 22, 397–405 (2005).
- 4) Hasnip S, Crews C, Potter N, Christy J, Chan D, Bondu T, Matthews W, Walters B, and Patel K, *J. Agric. Food. Chem.*, **55**, 2755–2759 (2007).
 - 5) Lachenmeier DW, Kanteres F, Kuballa T, López MG, and Rehm J, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **6**, 349–360 (2009).
 - 6) Nóbrega ICC, Pereira JAP, Paiva JE, and Lachenmeier DW, *Food Chem.*, **117**, 693–697 (2009).
 - 7) Hashiguchi T, Horii S, Izu H, and Sudo S, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **74**, 2060–2066 (2010).
 - 8) Hashiguchi T, Izu H, and Sudo S, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **76**, 148–152 (2012).
 - 9) International Agency for Research on Cancer, “IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 97,” Lyon, (2010).
 - 10) CAC (Codex Alimentarius Commission), “Code of Practice for the Prevention and Reduction of Ethyl Carbamate Contamination in Stone Fruit Distillates,” Geneva, (2011).
 - 11) EFSA (European Food Safety Authority), “Ethyl carbamate and hydrocyanic acid in food and beverages,” *The EFSA Journal*, **551**, 1–44 (2007).
 - 12) Deák E, Gyepes A, Stefanovits-Bányai É, and Dernovics M, *Food Res. Int.*, **43**, 2452–2455 (2010).
 - 13) 橋口知一, 伊木由香理, 後藤邦康: 日本醸造協会誌, **101**, 519–525 (2006).