

東京都搬入玄米中のカドミウム及び重金属について

萩原 輝彦, 雨宮 敬, 山野辺 秀夫

Cadmium and Heavy Metal Contents of Brown Rice Carried in Tokyo

Teruhiko HAGIWARA, Takashi AMEMIYA and Hideo YAMANOBE

[研究年報 第 61 号 (2010) 正誤表 Errata]

東京健安研七年报 *Ann. Rep. Tokyo Metr. Inst. Pub. Health*, **61**, 185-190, 2010

東京都搬入玄米中のカドミウム及び重金属について

Cadmium and Heavy Metal Contents of Brown Rice Carried in Tokyo

page 188 図 2.4 の縦軸の軸ラベル (vertical axis label)

[誤 Error]

検対数

[正 Correct]

検体数

東京都搬入玄米中のカドミウム及び重金属について

萩原 輝彦*, 雨宮 敬*, 山野辺 秀夫*

2004～2009年度に東京都内の米卸売り業者に搬入された1,129検体の玄米中のカドミウムを定量した。年度別平均値は0.05～0.06 ppmであった。さらに、2009年度の玄米183検体についてはカドミウムの他、鉛、ヒ素、クロム及び総水銀を定量した。また、ガラス製のメスフラスコやケルダールフラスコを硝酸(1 mol/L)による予備洗浄を行っても、ガラス製器具から硝酸溶液中にPbが溶出して誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)の定量値に影響を与えることを明らかにしたので併せて報告する。

キーワード: カドミウム, 鉛, ヒ素, クロム, 総水銀, 玄米, ICP-MS

緒言

1970年10月、東京都は立川市、昭島市の水田からとれた米がカドミウム(Cd)に汚染されていた問題について緊急公害対策会議を開き、米の安全基準を当時の国の基準である1 ppmより厳しい0.4 ppmとすることを決定した。(現在、平成22年厚生労働省告示第183号により玄米及び精米中にCdとして0.4 ppmを超えて含有するものであってはならないと基準が改められている)。

1973年度以降、東京都では全国から都内米穀卸売業者に搬入される玄米について、玄米中Cdの検査を実施している。本報は前報¹⁻⁴⁾に引き続き、2004年度から2009年度までの都内搬入玄米中Cd含有量の状況について報告する。さらに、2009年度に収去した玄米については鉛(Pb)、総ヒ素(T-As)、クロム(Cr)及び総水銀(T-Hg)についても分析したので報告する。

また、ガラス製のメスフラスコやケルダールフラスコを硝酸(1 mol/L)による予備洗浄を行っても、ガラス製器具から硝酸溶液中にPbが溶出して誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)の定量値に影響を与えることを明らかにしたので併せて報告する。

実験方法

1. 試料 2004年度から2009年度に全国から都内米穀卸売業の倉庫に搬入された玄米1,129検体を試料とした。

2. 試薬 標準液としてCd, As及びCrは関東化学(株)製標準液100 µg/mLを用い、Pb, Hg及びロジウム(Rh)は関東化学(株)製標準液1,000 µg/mLを使用した。検量線用標準液は用時調製とした。硝酸、過酸化水素及び硫酸は関東化学(株)製Ultrapurを使用した。水は日本ミリポア(株)製超純水製造装置(Elix3-MiliQ Academic)で作製した超純水を用いた。その他の試薬は最高純度の市販品を用いた。

3. 測定装置

3.1. マイクロウエーブ加熱分解装置: MultiWave3000型

(パーキンエルマー(株) 中圧分解・圧力コントロール(Max 40 bar)で玄米を灰化した。

3.2. フレーム原子吸光光度計(FA-AAS): AA240型(バリアン(株))を用いて前報¹⁻⁴⁾と同様にDDTC-MIBK抽出法で2004年度、玄米中のCdを分析した。

3.3. フレームレス原子吸光光度計(GF-AAS): AA880型(バリアン(株))を用いて2005年以降、玄米中のCdを分析した。

3.4. 誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS): HP4500型(アジレント(株))を用いて2009年度玄米中のPb, Cr及びAsを分析した。

3.5. 加熱気化水銀分析装置: SP型(日本インスツルメンツ(株))を用いて2009年度、玄米中のT-Hgを分析した。

4. 器具

2009年度 ICP-MSで分析する際に、器具からの金属汚染の影響を避けるため、前処理にはフッ素樹脂製メスフラスコ、ポリプロピレン製コニカルチューブ(日本ベクトン・ディキンソン(株))及びマイクロピペット、マイクロピペット用チップ(AXYGEN SCIENTIFIC, INC.)及びポリプロピレン製駒込ピペット(SANSYO(株))を使用した。ガラス製器具は使用しなかった。

5. 試験溶液の調製

5.1. Cd

a) 1973～2004年度 前報¹⁻⁴⁾と同様に厚生省告示の公定法⁵⁾に基づいて分析した。

b) 2005年度以降 粉碎した玄米約0.5 gをマイクロウエーブ加熱分解装置用の分解容器に正確に量り、硝酸8 mL及び過酸化水素2 mLを加え、マイクロウエーブ加熱分解装置(中圧分解モード、圧力コントロール: 40 bar, 最高温度210°C)で灰化後、ポリプロピレン製コニカルチューブに水で50 mLとした溶液を試料溶液とした。

5.2. Pb, Cr, T-As 5.1 b)と同様に玄米約0.5 gを灰化して試料溶液を作製した。

* 東京都健康安全研究センター医薬品部微量分析研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

5.3. T-Hg 添加剤M約0.5 gを載せた加熱気化水銀測定装置用試料ボート上に粉碎した玄米約0.025 gを正確に量り、加熱気化水銀分析装置で直接Hgを測定した。

6. 測定装置の分析条件

6.1. GF-AAS

測定元素：Cd，測定波長：228.8 nm，測定モード：ピーク高さ，スリット幅：0.5 nm，ランプ電流：4.0 A，バックグラウンド補正：D2法，検量線ポイント濃度：①0.5 ppb，②1.0 ppb，③1.5 ppb，検量線アルゴリズム：ニューレーショナル，試料量：20 μ L，モディファイヤー：0.5%リン酸二水素アンモニウム硝酸溶液（1-100）及び0.5%アスコルビン酸硝酸溶液（1-100），モディファイヤー使用量：各3 μ L

6.2. ICP-MS

測定質量数：Cr (53)，As (75)，Cd (111)，Pb (208) 及びRh (103)，RFパワー：1500 W，キャリアーガス：1.2 L/min，ペリポンプ：0.1 rpm，S/C温度：2 degC.，ネブライザー：コンセントリック型，プラズマトーチ：ファッセルタイプ，積分時間：0.10 sec/ポイント，1質量数あたり測定ポイント：3，検量線濃度範囲：0.01 ppb～5 ppbの8濃度ポイント，内部標準溶液：10 ppmのRh（0.1 M硝酸溶液）。この液100 μ Lを試験溶液及び検量線溶液10 mLに添加し混和してICP-MSで測定した。

結果及び考察

1. 東京都搬入玄米中のカドミウム（Cd）

1973年度からの総数7,398検体の結果をまとめたところ、当時の食品衛生法基準を超過する1 ppm以上のCdを含有する玄米5検体を検出した（表1）。また、東京都の安全基準0.4 ppmを超過するCdを含有する玄米は57検体であった。検査開始当初の1973年度から1981年度までは毎年0.4 ppm以上のCdを含有する玄米を検出した。しかし、それ以降、0.4 ppm以上のCdを含有する玄米の検出は少なくなり、2003年度から0.4 ppm以上のCdを含有する玄米は検出されていない。これは、国及び関係機関による玄米中カドミウムの実態調査、及び、実態調査に基づく0.4 ppm以上のCd含有玄米の買い上げ対策、また、客土や植物浄化などの土壌浄化対策、その他、水稻の灌水管理の徹底や土壌酸度の矯正などのカドミウム吸収抑制対策などの国内産米の流通における消費者の安心を確保することを目的として実施された施策が有効に効果を発揮した結果と考えられる。

都内搬入玄米中のCd含有量の平均値は2003年度から0.05～0.06 ppmで推移し（表1）、そのヒストグラムも0.01～0.1 ppm未満の範囲が高く（図1）、1997～1998年度に食糧庁が行った全国実態調査⁶⁾と同様な傾向を示している。

2. 東京都搬入玄米中の総ヒ素（T-As）

ICP-MSによる分析結果（図2.1）は平成15年に行われた農林水産省の調査（n = 199，平均値 0.16 ppm，最高値 0.33 ppm）⁷⁾と同様な結果であった。国内ではヒ素及びその化合

物の残留基準は玄米に設定されていなが、WHO/FAO合同食品添加物専門家会議は無機ヒ素のPTWI（暫定耐容一週間摂取量：一生涯にわたり摂取し続けても健康影響が現れない一週間当りの摂取量）を0.015（mg/kg bw/week）と設定している。玄米中の総ヒ素に対する無機ヒ素の割合は62～96%と報告⁸⁾されており、玄米中のヒ素をすべて無機ヒ素と仮定し、総ヒ素として今回の結果の最高値（0.393 ppm）の玄米を体重50 kgの人が毎日150 g摂取するとした場合、PTWIは56.5%に相当する。直ちに、健康上の問題が起こる可能性は低いが、玄米中の総ヒ素については今後も継続して分析する必要がある。

3. 東京都搬入玄米中のクロム（Cr）

玄米中のクロム含有量に関するこれまでの報告では検体個数が少ない⁹⁾。今回のような玄米180検体規模のクロム含有量に関する報告、及び、ICP-MSによる国内産玄米中のクロム含有量調査は行われていない。今回、183検体の玄米を分析したところ、クロム含有量の最高値 0.113 ppm及び平均値 0.024 ppmであった（図2.2）。これまで玄米中のクロム含有量について文献として引用されることが多かった鈴木らの食品の微量分析含量表⁹⁾では玄米中のクロム含有量を0.19 ppmと報告している。この含量表と比較した場合、今回の玄米中クロム含有量の平均値は約1/10であった。

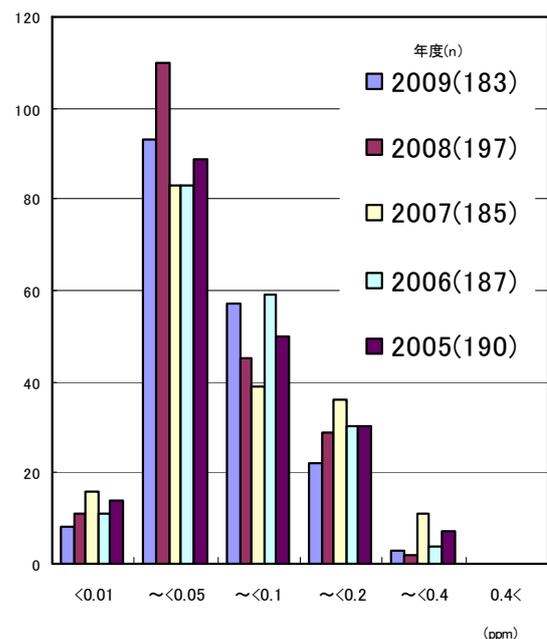


図1. 東京都内搬入玄米中のCd含有量（2005～2009年度）

表1. 都内搬入玄米中の年度別カドミウム濃度 (1973~2009年度)

年度	平均値*	最高値*	検体数	0.40ppm<	年度	平均値*	最高値*	検体数	0.40ppm<
1973	0.08	3.04	45	3(1)	1992	0.07	0.44	250	1
1974	0.07	1.34	153	8(1)	1993	0.09	0.48	196	2
1975	0.05	0.68	274	4	1994	0.08	0.80	100	1
1976	0.07	0.72	161	5	1995	0.06	0.38	195	0
1977	0.06	0.70	323	9	1996	0.06	1.00	195	1(1)
1978	0.08	0.70	126	8	1997	0.08	0.43	195	1
1979	0.07	0.54	73	1	1998	0.07	0.56	195	2
1980	0.08	0.54	41	1	1999	0.06	0.26	201	0
1981	0.06	0.48	244	2	2000	0.07	0.37	203	0
1982	0.07	0.39	250	0	2001	0.08	1.26	200	2(1)
1983	0.05	0.39	247	0	2002	0.06	0.40	200	1
1984	0.04	0.62	250	1	2003	0.05	0.32	200	0
1985	0.05	0.35	250	0	2004**	0.06	0.31	187	0
1986	0.06	1.37	250	2(1)	2005	0.06	0.26	190	0
1987	0.05	0.24	250	0	2006	0.06	0.38	187	0
1988	0.05	0.33	252	0	2007	0.06	0.30	185	0
1989	0.06	0.34	250	0	2008	0.05	0.24	197	0
1990	0.05	0.31	250	0	2009	0.05	0.27	183	0
1991	0.08	0.62	250	2					
							合計	7,398	57(5)

*: ppm, (): 1ppm以上の検体数, **2004~2009: 今回報告

4. 東京都搬入玄米中の総水銀 (T-Hg)

国内では、いもち病を防止するために有機水銀が農薬として使用されていた時期があった。有機水銀農薬を使用していた1957年産及び1965年産玄米中の水銀含量について、それぞれ、0.10~1.31 ppm及び0.04~0.84 ppmであったことが報告¹⁰⁾されている。その後、米の生産段階における水銀農薬の使用は1968年に禁止された。今回、玄米中から最高値0.018 ppm, 平均値0.003 ppmの総水銀を検出した(図2.3)。この結果は2003年の農林水産省の調査結果(最高値0.011 ppm, 平均値0.003 ppm)⁷⁾と一致した。

5. 東京都搬入玄米中の鉛 (Pb)

農林水産省はICP-MS法による玄米中の鉛含有量について、2003~2004年度、玄米合計399検体について分析し報告⁷⁾している。この報告では定量限界を0.02 ppmに設定し、定量限界未満の検体数が2003年度及び2004年度、それぞれ、98%及び97%であったため、GEMS/FOOD(地球環境監視システム食物汚染監視計画)のガイドラインに従い、定量限界未満の濃度を0として算出した平均値(1) 0.0005 mg/kg, 及び、検出限界(0.005 ppm)未満の濃度を「検出限界」とし、検出限界以上、かつ、定量限界未満の濃度を「定量限界」として算出した平均値(2) 0.01 mg/kgが併記されている。

今回、183検体の玄米中の鉛を分析したところ最高値0.026 ppm及び平均値0.005 ppmであった(図2.4)。玄米の鉛

含有量の平均値に対する白米の鉛含有量の平均値は約81%であったことが報告¹¹⁾されているが、今回の結果は、白米788検体中の鉛を分析して、国内9地区の産地に区分し、それぞれの平均値が2.80~8.13 (ng/g)であったとするZhangらの報告¹²⁾とほぼ一致している。

6. ガラス器具及びコニカルチューブからの鉛 (Pb) の溶出について

今回、硝酸(1mol/L)中に3日間浸け置きし、超純水で洗浄したガラス製メスフラスコ(50 mL)、ガラス製ケルダールフラスコ(300mL)及び石英製ケルダールフラスコ(300 mL)について鉛溶出の有無を検討した。メスフラスコ(50 mL)に硝酸(1 mol/L)を標線まで加え、1日放置後、鉛を測定したところ24~481 ngの鉛が溶出した(表2)。分析試料を1.0 gとし、灰化後、試験溶液を50mLに定容したと仮定した場合、0.02~0.48 ppmの鉛の定量値に相当する。次に、硝酸(1 mol/L)で洗浄したケルダールフラスコを用いて硫酸(2 mL)及び硝酸(30 mL)の湿式分解を行ったところ、ガラス製ケルダールフラスコから11~258 ng及び石英製のケルダールフラスコから2~31 ngの鉛が溶出した(表3)。ガラス製器具については酸洗浄を行っても鉛は溶出し、ICP-MSの定量値に影響を与えた。以上より、ガラス器具からの鉛の溶出量は個別のガラス器具で異なることが明らかになった。試薬ブランクを試料と同様に操作して、分析値

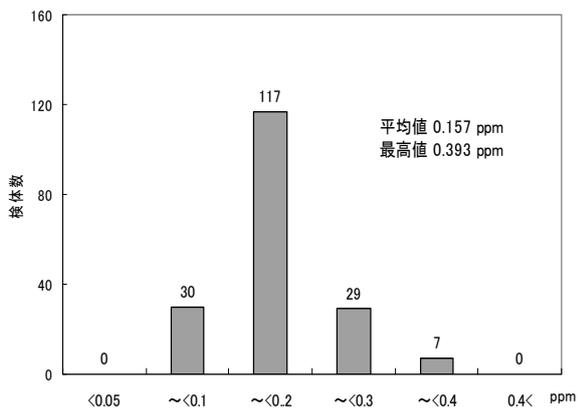


図 2.1 玄米中の総ヒ素含有量

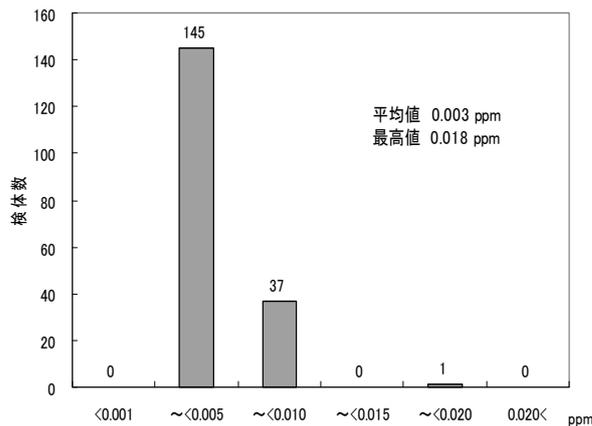


図 2.3 玄米中の総水銀含有量

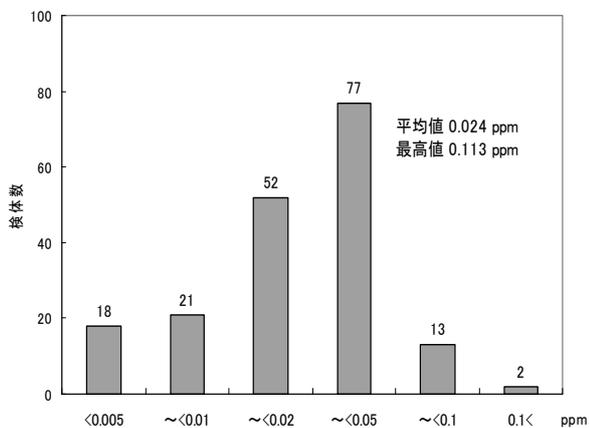


図 2.2 玄米中のクロム含有量

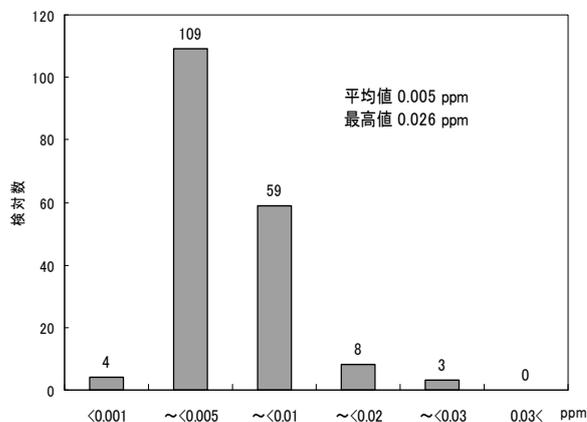


図 2.4 玄米中の鉛含有量

表2. ガラス製メスフラスコからの鉛溶出量 (ng)

メスフラスコ	1	2	3	4	5	6
溶出量	24	481	20	46	64	88

予め、硝酸 (1 mol/L) 洗浄後、硝酸 (1 mol/L) を 50 mL の標線まで加え、一夜放置した。

表3. 湿式分解法におけるケルダールフラスコ (KDF) からの鉛の溶出量 (ng)

KDF ¹⁾	1	2	3	4	5	6	平均
ガラス製	89	258	11	146	31	33	95
石英製	7	31	2	26	0	5	12

白煙を生じてから 10 分間加熱した。 1) : 300 mL

表4. 樹脂製コニカルチューブからの鉛溶出 (ng)

チューブ	n	溶出量	平均
A	8	0.7~ 1.5	1.1
B	10	4.4~47.5	10.9
C	8	1.0~14.1	4.5
D	3	0.6~ 0.8	0.7
E	4	0.9~ 1.2	1.1

硝酸 (1 mol/L) 50 mL をコニカルチューブに入れ、3日放置した液についてPbを分析した。

からブランク値を差し引いて定量計算する従来法は、感度よく鉛を分析できるICP-MSを使用する際には、前処理操作中の鉛溶出量がガラス器具ごとに異なるため、使用できないことが明らかになった。

樹脂製コニカルチューブ (50 mL) についても硝酸 (1 mol/L) を標線まで加えて3日放置した液について鉛を分析したところ、コニカルチューブB, Cからは鉛が溶出した(表4)。ICP-MSを使用する場合、コニカルチューブについても分析対象金属について溶出の有無を確認しておく必要がある。なお、今回の、ICP-MSによるPbの検出限界 (3 σ) は0.04 ppbであった。

文献

- 1) 伊藤弘一, 原田裕文: 東京都衛研年報, **31**, 142-148, 1980.
- 2) 小野塚春吉, 雨宮 敬, 水石和子, 他: 東京都衛研年報, **50**, 158-166, 1999.
- 3) 小野塚春吉, 雨宮 敬, 水石和子, 他: 東京都衛研年報, **54**, 151-155, 2003.
- 4) 雨宮 敬, 水石和子, 小野恭司, 他: 東京都衛研年報, **55**, 169-171, 2004.
- 5) 厚生省告示第370号昭和34年12月28日食品の規格基準 (D各条) 2 穀類及び豆類の成分規格の試験法 (2) カドミウム試験法.
- 6) 平成9年10年における食糧庁の玄米中カドミウム含有量の全国実態調査結果:
http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/kaisetu/gaiyo2/pdf/c11.pdf (平成22年7月23日現在, なお, 本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 7) (別紙) 国産農産物の鉛, ヒ素及び水銀の含有量実態調査の中間とりまとめ結果 (農林水産省)
http://www.maff.go.jp/j/press/cont2/pdf/20060310press_2b.pdf (平成22年7月23日現在, なお, 本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 8) Hanaoka-Nagaoka, M., Nishimura, T., Matsuda, R. *et.al.*; 食衛誌, **49**, 95-99, 2008.
- 9) 鈴木泰夫, 田主澄三: 食品の微量元素含量表, 8, 1993, 第一出版株式会社, 東京.
- 10) 喜田村正次, 近藤雅臣, 瀧澤行雄, 他: 水銀, 146, 1976, 講談社, 東京.
- 11) 浅見輝男: 人間と環境, **26** (3), 171-176, 2000.
- 12) Zhang, Z. W., Moon, C. S., Watanabe, T., *et.al.*; *Sci. Total Environ.*, **191**, 169-175, 1996.

Cadmium and Heavy Metal Contents of Brown Rice Carried in Tokyo

Teruhiko HAGIWARA*, Takashi AMEMIYA* and Hideo YAMANOBE*

The amount of cadmium in 1,129 samples of brown rice, which were brought to the wholesale rice dealer in Tokyo from fiscal year 2004 to 2009, was determined. The mean cadmium values for each fiscal year were 0.05 - 0.06 ppm. Lead, arsenic, chromium, and total-mercury in brown rice collected in 2009 were also determined. Furthermore, the amount of lead, which eluted into the nitric acid solution from kjeldahl flasks and from volumetric flasks made of glass, was determined.

Keywords: cadmium, lead, arsenic, chromium, total-mercury, brown rice

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan