

## 玄米と精米中のカドミウム，銅，ヒ素の含有濃度比較

小野塚 春吉\*, 江波戸 學秀\*, 雨宮 敬\*, 水石 和子\*, 小野 恭司\*,  
藤井 孝\*, 大西 和夫\*

### The Comparison of Cadmium, Copper and Arsenic Concentrations between Unpolished and Polished Rice

HARUKICHI ONOZUKA\*, KIYOHIDE EBATO\*, TAKASHI AMEMIYA\*, KAZUKO MIZUISHI\*,  
YASUSHI ONO\*, TAKASHI FUJII\*\*, and KAZUO ONISHI\*

**Keywords** : 米 rice, 玄米 unpolished rice, 精米 polished rice, 汚染 pollution, カドミウム cadmium, 銅 copper, ヒ素 arsenic, 許容基準 permissible value, 濃度分布 distribution of concentration, 農用地汚染 agricultural soil pollution

#### はじめに

食品衛生法に基づく米の成分規格では，玄米に含まれるカドミウムは1.0ppm未満でなければならないと規定されている。

精米については，厚生省の通知で「0.9ppm未満であれば玄米において1.0ppm未満であったものとして取り扱って差し支えない」とされている（昭和45年10月23日付，環食第473号）<sup>1)</sup>。

米の中に含まれるカドミウム等の検査では，試料形態として玄米と精米の2種類が混在している。このため，両者を比較する場合，上記の規定を適用している。

しかし，この規定の根拠となった報告等は見あたらな

い。そこで玄米と精米とでカドミウム等の含有濃度にどの程度の差があるのかを検討した。

本報では，同一試料を玄米のままと精米したものに分け，それぞれを分析し比較する方法（以下，「同一試料による比較試験」），それぞれ異なる玄米及び精米を約200検体ずつ分析し，統計的手法を用いて有意差を検定する方法（以下，「異なる試料による有意差検定」）について検討した結果を報告する。

#### 試料及び方法

##### 1. 試料

試験に用いた試料と検体数の概略を図1に示した。

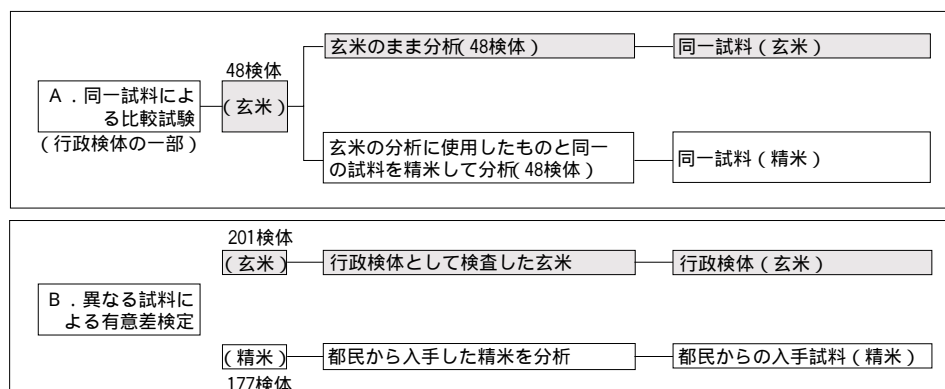


図1. 試験に用いた試料と検体数の概略

\* 東京都立衛生研究所理化学部微量分析研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

\* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health  
3-24-1, Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

## A. 同一試料による比較試験

行政検体として検査した国内産玄米を試料として用いた。試料は、玄米中の含有カドミウム (Cd), 銅 (Cu), ヒ素 (As) 濃度が低濃度から高濃度まで分布するよう、行政検査における測定値を参考として48検体を選定した。

玄米を攪拌混合し、分析に供する玄米試料を採取した [同一試料 (玄米) とする]。残りの一部を家庭用精米機で精米して精米試料とした [同一試料 (精米) とする]。

精米試料における精米の程度は、通常家庭で食用に供する精白米 (10分づき) とした。精米処理により得られた糠の重量を測定したところ、玄米重量の約10%であった。

## B. 異なる試料による有意差検定

玄米は、1999年4月から2000年3月までに各産地から都内米穀倉庫に搬入された米を、厚生省の通知 (昭和45年10月23日付、環食第473号)<sup>1)</sup>に従ってサンプリングした国産米を分析検体とし、その一定量を試料とした [行政検体 (玄米) とする]。

精米は、都民が実際に食しているものを1998年6月から2000年7月まで177検体入手し、その一定量を試料とした [都民からの入手試料 (精米) とする]。

都民からの入手試料 (精米) は、精米ロットが同一のものと思われるものを重複して解析に用いることを避けた。すなわち、米袋に記されている食糧庁精米表示基準に基づく表示、及び入手試料を分析することにより得られた値を参考に検討し、重複していると推定されるものは1検体のみ採用した。

## 2. 試薬及び装置

試薬は、関東化学又は和光純薬製の有害金属測定用又は原子吸光分析用及び特級試薬を用いた。

原子吸光用金属標準原液は、関東化学製の市販100 mg/L濃度のものを希釈して用いた。

家庭用精米機は東芝RCM-500、原子吸光装置はバリアンSpectrAA-800、連続ヒ化水素発生装置はバリアンVGA-77を用いた。

## 3. 試験方法

### (1) 試料の分解

玄米又は精米12.5gを正確に秤取り、硝酸 (計約70ml)・硫酸 (4 ml)・過塩素酸 (2 ml) を用いて湿式分解した。分解が終了した段階で、過酸化水素水 (計6 ml) を加え加熱し、残っている硝酸を分解した。

分解液を25mlに定容し、20mlをカドミウム及び銅分析用の試験溶液 (以下Cd・Cu用試験溶液)、5 ml

をヒ素分析用の試験溶液 (以下As用試験溶液) とした。

### (2) カドミウム及び銅の定量

Cd・Cu用試験溶液に25%酒石酸ナトリウムカリウム溶液5 ml, 飽和硫酸アンモニウム溶液10mlを加え、アンモニア水を用いてpH8.0~8.5の範囲に調整した。これに1%ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) 溶液5 mlを加え、反応して生じた錯体を10mlのメチルイソブチルケトン (MIBK) で抽出、抽出液をフレイム原子吸光法により定量した。

### (3) ヒ素の定量

As用試験溶液にブロムチモールブルー (BTB) 指示液を加え、アンモニア水を用いてpHを中性付近に調整した。これに塩酸を4.5ml加え、次いでアスコルビン酸及びヨウ化カリウム溶液を加え精製水により全量を50 mlとした。

次いで、試験溶液とテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液及び塩酸を連続水素化物発生装置を用いて混合し、発生した水素化ヒ素を加熱石英セルに導入し原子吸光法により定量した。

なお、玄米と精米間の分析誤差を最小にするため、各元素の定量操作においては、同一検体の玄米と精米を連続して測定した。

## 結果及び考察

### A. 同一試料による比較試験

玄米に対する精米の濃度比 (精米/玄米) を個々に求め、その平均値 (算術平均)、幾何平均、中央値、最小値、最大値及び濃度比の度数分布を表1に示した。

全般的には、玄米に比べ精米の濃度は低かった。しかし、一部逆転している例もあった。

#### (1) カドミウム

濃度比 (精米/玄米) の中央値は0.92であった。

玄米及び精米中カドミウム濃度の散布図を図2に示した。回帰分析を行ったところ、相関係数0.97、原点を通る回帰直線は  $y=0.85x$  であった (x:玄米, y:精米、以下同じ)。

玄米中カドミウム濃度に対する精米中濃度は、濃度比の中央値 (92%) と回帰分析の結果 (85%) は若干異なるが、約90%と推定され、従来の扱いは概ね妥当であると考えられた。

今回の試験において0.04mg/kg以下の低濃度域21検体中13検体で、精米中濃度が玄米中濃度より高いものがあった。この原因として、精米を湿式分解したものは、残渣はほとんど残らないが、玄米を分解したも

表 1 . 玄米に対する精米の濃度比 (同一試料)

	カドミウム	銅	ヒ素	
平均値 (算術平均)	0.95	0.90	0.79	
幾何平均	0.91	0.86	0.72	
中央値	0.92	0.83	0.73	
標準偏差	0.36	0.39	0.39	
最小値	0.47	0.42	0.32	
最大値	2.52	2.89	2.49	
濃度比の度数分布	0.40以下	0	0	1
	0.41-0.50	1	1	5
	0.51-0.60	3	0	9
	0.61-0.70	3	7	8
	0.71-0.80	5	10	10
	0.81-0.90	7	16	4
	0.91-1.00	14	8	3
	1.01-1.10	5	2	1
	1.11以上	6	4	6
標本数	44	48	47	
玄米濃度の範囲(mg/kg)	0.00-0.37	0.56-4.72	0.04-0.56	

(注) 濃度比 = 精米中濃度 / 玄米中濃度

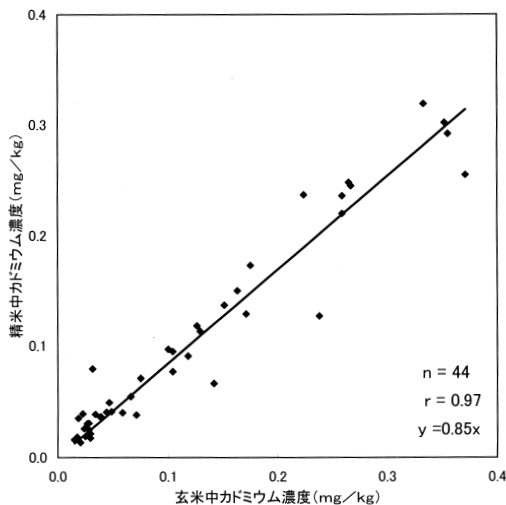


図 2 . 玄米と精米中カドミウム濃度の散布図 (同一試料)

には、白色不溶性の残渣が残った糠に多く含まれるある種の成分が不溶性の残渣となり、この残渣にカドミウム等が付着して沈殿し、玄米の測定値が低くなったのではないかと推測されたが詳細は不明である<sup>2)</sup>。

(2) 銅

濃度比 (精米 / 玄米) の中央値は0.83であった。

玄米及び精米中銅濃度の散布図を図3に示した。回帰分析を行ったところ、相関係数0.79、回帰直線  $y = 0.80x$  であった。

以上の結果から、精米中銅濃度は玄米中濃度の約80%と推定される。

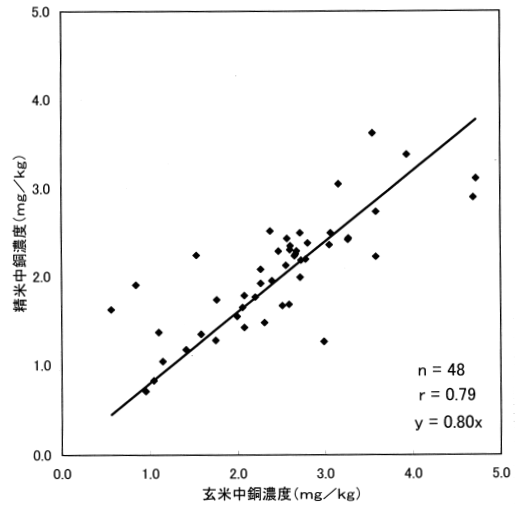


図 3 . 玄米と精米中銅濃度の散布図 (同一試料)

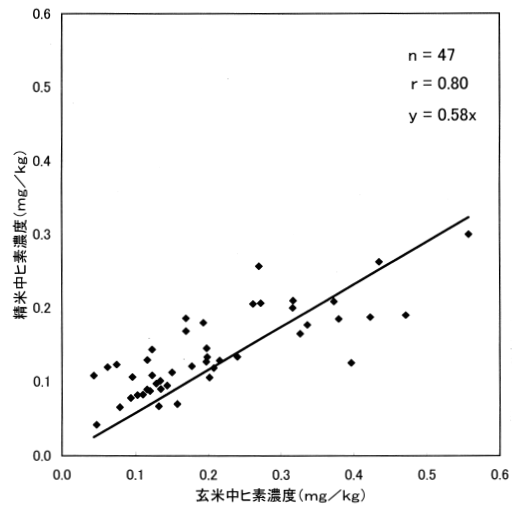


図 4 . 玄米と精米中ヒ素濃度の散布図 (同一試料)

(3) ヒ素

濃度比 (精米 / 玄米) の中央値は0.73であった。

玄米及び精米中ヒ素濃度の散布図を図4に示した。回帰分析を行ったところ、相関係数0.80、回帰直線  $y = 0.58x$  であった。

なお、ヒ素においては含有濃度の高いところで濃度比が小さくなる傾向が見られたため、玄米中ヒ素濃度0.3mg/kg未満の低・中濃度域35検体と、0.3mg/kg以上の高濃度域12検体に分けて回帰分析を行ったところ、低・中濃度域の回帰直線は  $y = 0.76x$ 、高濃度域の回帰直線は  $y = 0.49x$  であった。

以上の結果から、精米中ヒ素濃度は玄米中濃度の約70%と推定される。ただし、玄米中ヒ素濃度が0.3mg/kg以上の高濃度域では、精米中ヒ素濃度は玄米中濃度の約50%に減少する。

また、カドミウムの低濃度域で見られた精米濃度が玄米濃度より高い例が、ヒ素の低濃度域(0.12mg/kg以下)においても14検体中6検体見られた。

### B. 異なる試料による有意差検定

[行政検体(玄米)](201検体)及び[都民からの入手の試料(精米)](177検体)の分析結果をまとめ表2に示した。

### (1) カドミウム

玄米と精米のカドミウム含有濃度について、平均値の差の検定を行ったところ、有意水準5%で有意差は認められなかった。

### (2) 銅及びヒ素

玄米と精米の銅及びヒ素含有濃度について、平均値の差の検定を行ったところ、銅及びヒ素とも有意水準

表2. 玄米及び精米中カドミウム, 銅, ヒ素の濃度比較(異なる試料)

		行政検体(玄米)		(単位: ppm、風乾重量あたり)		
		カドミウム		銅	ヒ素	
平均値(算術平均)		0.06		2.30	0.17	
幾何平均		0.04		2.19	0.16	
中央値		0.04		2.30	0.16	
標準偏差		0.06		0.67	0.09	
最小値		0.00		0.62	0.05	
最大値		0.26		4.30	0.62	
度 数 分 布	0.01以下	29	1.0以下	4	0.05以下	1
	0.02~0.05	87	1.01~1.50	21	0.06~0.10	29
	0.06~0.10	43	1.51~2.00	43	0.11~0.15	67
	0.11~0.15	27	2.01~2.50	61	0.16~0.20	50
	0.16~0.20	10	2.51~3.00	42	0.21~0.25	26
	0.21~0.25	3	3.01~3.50	23	0.26~0.30	8
	0.26~0.30	2	3.51~4.00	6	0.31~0.35	10
	0.31~0.35	0	4.01~4.50	1	0.36~0.40	5
	0.36~0.40	0	4.51~5.00	0	0.41~0.45	4
	0.41以上	0	5.01以上	0	0.46以上	1
検体数(n)		201		201		201

		都民からの入手試料(精米)		(単位: ppm、風乾重量あたり)		
		カドミウム		銅	ヒ素	
平均値(算術平均)		0.07		1.97	0.11	
幾何平均		0.05		1.92	0.11	
中央値		0.06		1.98	0.11	
標準偏差		0.05		0.46	0.03	
最小値		0.00		0.83	0.05	
最大値		0.42		3.94	0.29	
度 数 分 布	0.01以下	6	1.0以下	2	0.05以下	0
	0.02~0.05	64	1.01~1.50	23	0.06~0.10	69
	0.06~0.10	83	1.51~2.00	68	0.11~0.15	89
	0.11~0.15	18	2.01~2.50	67	0.16~0.20	16
	0.16~0.20	3	2.51~3.00	12	0.21~0.25	2
	0.21~0.25	2	3.01~3.50	4	0.26~0.30	1
	0.26~0.30	0	3.51~4.00	1	0.31~0.35	0
	0.31~0.35	0	4.01~4.50	0	0.36~0.40	0
	0.36~0.40	0	4.51~5.00	0	0.41~0.45	0
	0.41以上	1	5.01以上	0	0.46以上	0
検体数(n)		177		177		177

### 玄米と精米の差の検定

Cd		Cu	***	As	***
----	--	----	-----	----	-----

\*\*\*: p<0.001

0.1%で有意差が認められた。

表2において、行政検体(玄米)と都民からの入手試料(精米)の、中央値の比(精米/玄米)を求めると銅0.86, ヒ素0.69となり、同一試料による比較試験の結果(表1参照, 銅0.83, ヒ素0.73)とほぼ一致した。

### ま と め

- (1) 同一試料を玄米と精米について各々48検体分析したところ、全般的な傾向として精米の方が玄米より濃度が低かった。

#### カドミウム

玄米に対する精米の濃度比の中央値は0.92で、回帰分析の結果は、相関係数0.97, 回帰直線  $y = 0.85x$  であった。

精米のカドミウム濃度は玄米の約90%であると推定され、従来の「精米されたものは0.9ppm未満であれば、玄米において1.0ppm未満であったものとして取り扱って差し支えない」との扱いは概ね妥当と考えられた。

#### 銅

玄米に対する精米の濃度比の中央値は0.83で、回帰分析の結果は、相関係数0.79, 回帰直線  $y = 0.80x$  であった。

精米の濃度は玄米の約80%と推定された。

#### ヒ素

玄米に対する精米の濃度比の中央値は0.73で、回帰分析の結果は、相関係数0.80, 回帰直線  $y = 0.58$

$x$  であった。(低・中濃度域  $y = 0.76x$ , 高濃度域  $y = 0.49x$ )

精米の濃度は玄米の約70%と推定された。ただし、玄米中ヒ素の含有濃度が高いところでは濃度比(精米/玄米)が小さくなる傾向が見られた。

- (2) 異なる試料(玄米201検体, 精米177検体)を分析し、平均値の差の検定を行った。

銅及びヒ素は有意水準0.1%で有意差が認められたが、カドミウムは有意水準5%で有意差が認められなかった。

**謝 辞** 本報告をまとめることについて、了承くださった生活文化局消費生活部流通対策課及び衛生局生活環境部食品保健課に感謝します。

また、精米試料を提供して下さった方々に感謝の意を表します。

統計処理については、当研究所環境保健部環境衛生研究科牧野国義主任研究員の助言を得た。記して感謝の意を表します。

(本研究の一部は、日本環境学会第26回研究発表会2000年7月で発表した)

### 文 献

- 1) 厚生省生活衛生局監修：食品衛生小六法・平成8年版, 1759-1750, 1999, 新日本法規, 東京。
- 2) 未発表