

昭和49年度富山県における Cd汚染米に関する研究

富山県農村医学研究所 末 永 良 治
荒 田 栄 次

“米粒中重金属（カドミウム等）の溶脱試験、ならびに溶脱物質の
急性毒性について、

研究目的

最近微量重金属による公害が重要な問題としてとりあげられてきている。我々は48年度において米粒中の重金属を除去する目的でカドミウム汚染米を使い酢酸浸漬を行った。その結果、酢酸1%溶液で37℃にて保温した場合カドミウムの60%~80%が溶出することがあきらかになった。

本年度は、さらに「米粒中のカドミウムの形態を調べる目的で」塩酸、硝酸を使った溶脱試験ならびに、食塩を使った溶脱試験をおこなった。また、酸による溶脱試験をおこなった際に米粒中よりカドミウム等の重金属と同時に溶出する物質がフィチン酸カルシウムであることを認めたので、「米粒中におけるカドミウムの形態としてフィチン酸とカドミウムの結合を推定し」フィチン酸カドミウムを合成し、これの急性毒性試験をマウスにおいて調べた。

〈I〉米の酸（塩酸、硝酸）による米中重金属溶脱に関する研究

〔A〕玄米をつかった実験

実験方法

塩酸、硝酸のpH、0、1、2、3、4、5、6、7（蒸留水）の溶液50mlを200ml三角フ

ラスコにとり、これにカドミウム汚染米（玄米）を5g浸漬し37℃、24時間保温した。次に浸出液を捨て数回米を蒸留水で洗浄し、これを分析に供し米中に残留した重金属を定量した。別に米中重金属含量を求め、これと先の酸抽出後の重金属含量の比より、酸抽出による米中重金属残割合を求めた。

なお、重金属分析は試料を硝酸・過塩素酸分解後、DDTC—クロロホルム同時抽出し原子吸光光度法にておこなった。分析した重金属は、カドミウム(Cd)亜鉛(Zn)銅(Cu)鉄(Fe)である。

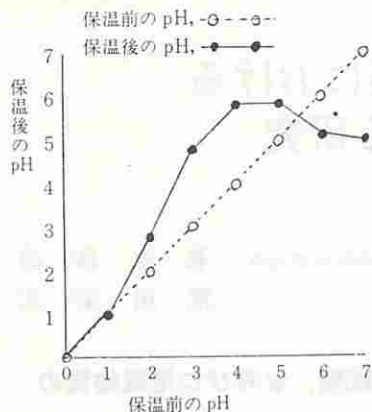
実験結果

(1) 実験前後の溶液のpH、の変化

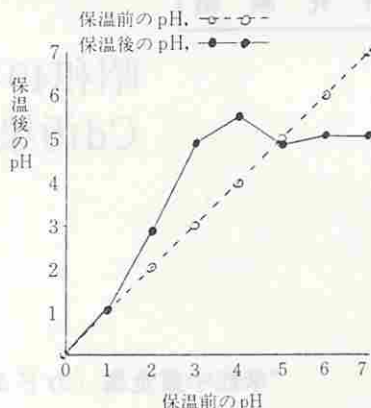
37℃、24時間保温前の溶液のpH、に対し保温後ではpH、0、pH、1では変化がなくpH、2~5くらいの間では最初のpH、より上昇していた。さらにpH、5~7の間では逆に低くなっていた。

保温前の溶液のpH、	0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 5.0 6.0 7.0
保温後の塩酸溶液のpH、	0.0 1.0 2.8 4.8 5.8 5.8 5.1 5.0
保温後の硝酸溶液のpH、	0.0 1.0 2.9 4.9 5.5 4.9 5.1 5.1

保温前後の塩酸溶液の pH.



保温前後の硝酸溶液の pH.



(2) 酸溶液による米粒保温後の米中重金属残留割合

塩酸、硝酸浸漬により重金属は低い pH, でかなり溶出し、また pH, の違いによる重金属の溶出割合の変化はカドミウム、亜鉛、銅、鉄の各金属において酸の種類相異によらずほぼ同じであった。

つまり、カドミウムでは pH, 0 ~ 1 で 90% 前後米粒中より溶出し pH, 2 ~ 5 にかけて次第に溶出割合は減少し pH, 5 ~ 7 ではほとんど溶出せず米粒中に残留する。

亜鉛では pH, 0 ~ 1 で 70~90% 前後溶出し pH, 2 ~ 3 にかけて溶出量は減少し pH, 3 ~ 7 では溶出割合はほとんど変化せず、10~20% 前後溶出する。

銅では pH, 0 で 80~90% 溶出し pH, 1, 2 の間で溶出割合は急激に減少し pH, 2 ~ 7 の間ではほとんど溶出しない。

鉄では pH, 0 で 80~90% 溶出し pH, 1 ~ 2 にかけて溶出量は減少し pH, 3 ~ 7 では溶出割合はほとんど変化せず、10~20% 前後溶出する。(表 1、2、グラフ 1、2)

表 1 塩酸による保温浸漬後の米粒中残留重金属濃度

(単位：乾重当り ppm, カッコ内の数値は重金属残留割合の 100 分率)

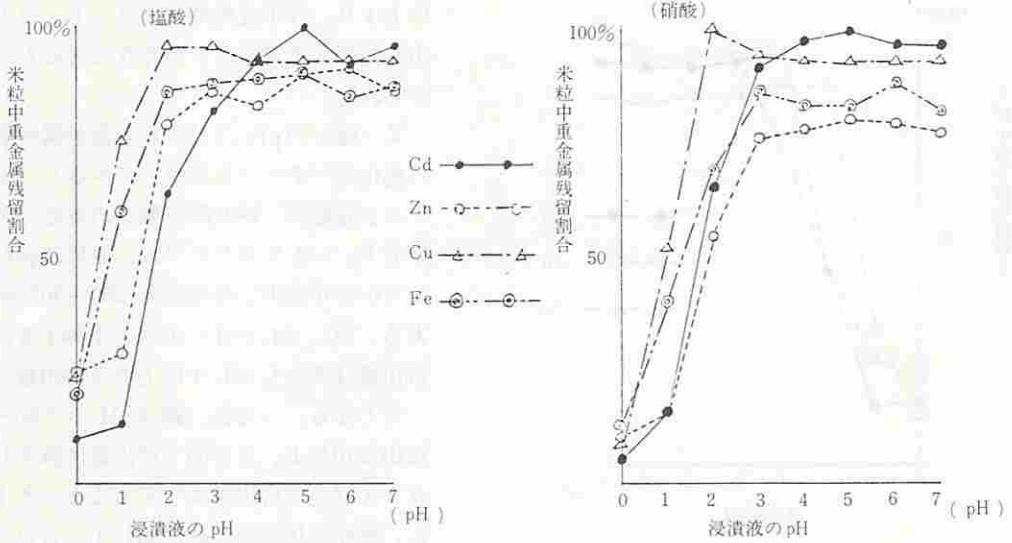
塩酸の pH	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	米中重金属 (保温せず)
カドミウム	0.14(10) ppm %	0.19(13)	0.92(64)	1.18(82)	1.33(93)	1.43(100)	1.32(92)	1.38(96)	1.44(100)
亜鉛	9.4(25)	10.8(29)	29.4(79)	32.0(86)	30.8(83)	34.4(90)	33.9(91)	32.0(86)	37.1(100)
銅	1.3(24)	4.2(76)	5.3(96)	5.3(96)	5.1(93)	5.1(93)	5.1(93)	5.1(93)	5.5(100)
鉄	2.4(20)	7.2(60)	10.4(86)	10.7(88)	10.8(89)	10.9(90)	10.3(85)	10.5(87)	12.1(100)

表 2 硝酸による保温浸漬後の米粒中残留重金属濃度

(単位：乾重当り ppm, カッコ内の数値は重金属残留割合の 100 分率)

硝酸溶液の pH	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	米中重金属含量 (保温せず)
カドミウム	0.08(6)	0.23(16)	0.92(65)	1.29(91)	1.38(97)	1.40(99)	1.36(96)	1.36(96)	1.42(100)
亜鉛	4.0(10)	6.5(16)	21.7(54)	30.4(76)	31.3(78)	32.0(80)	31.8(79)	30.8(77)	40.2(100)
銅	0.5(9)	2.8(52)	5.4(100)	5.1(94)	5.9(93)	5.0(93)	5.0(93)	5.0(93)	5.4(100)
鉄	1.6(13)	4.9(40)	8.3(69)	10.4(86)	10.0(83)	10.0(83)	10.6(88)	9.9(82)	12.1(100)

酸による保温浸漬 (37°C、24時間) 後の米粒中重金属残留割合



(B) 玄米粉を塩酸 (pH, 0 ~ 7) で浸漬した時の米粉中重金属残留割合

実験方法

カドミウム汚染米の玄米を擂潰機で細粉し玄米粉をつくる。60ml遠沈管に玄米粉 5 g と塩酸溶液 (pH, 0、1、2、3、4、5、6、7) 50ml を加え) 時間振トウする。これを遠心機にかけ (3,000r.p.m、15min、) 溶液部と残渣部を分離し残渣部を分析に供した。別に玄米粉の重金属含量を求め、これとの比で塩酸浸出後の米粉中重金属残留割合を求めた。

〈実験結果〉

先の実験と同様、低い pH、で重金属のかなりの量が溶出した。

つまり、カドミウムでは pH, 0、1 で90% 近く溶出し pH, 2、3 にかけて溶出量は減少し pH, 3 ~ 7 の間でその溶出量はほとんど変化がなく10%前後溶出した。

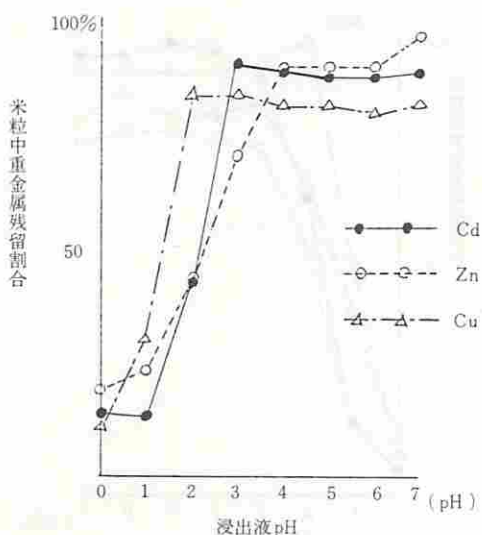
亜鉛は pH, 0、1 で80%近く溶出し pH, 2 ~ 4 にかけて溶出量は減少し pH, 4 ~ 7 の間では溶出量はほとんど変化なく10%前後溶出した。

銅では、pH, 0 で90%が溶出し pH, 1、2 の間で溶出量は減少し pH, 2 ~ 7 の間ではほとんど溶出量に変化はなく20%前後溶出した。(表3、グラフ3)

(表 3)

金属	塩酸溶液の pH	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	米中重金属含量(振トウせず)
カドミウム		0.17(14) ppm	0.16(13)	0.51(42)	1.09(90)	1.06(88)	1.05(87)	1.05(87)	1.06(88)	1.21
亜鉛		7.2(19)	9.0(23)	16.8(43)	27.2(70)	34.6(89)	34.4(89)	33.4(89)	37.2(96)	38.7(100)
銅		0.5(11)	1.4(30)	3.9(83)	3.9(83)	3.8(81)	3.8(81)	3.7(79)	3.8(81)	4.7(100)

(グラフ3)



考 察

昨年度の報告で明らかにしたように酢酸浸漬によりカドミウムのかなりの量が溶出する。たとえば2%酢酸溶液に37℃、24時間保温浸漬したところカドミウムの70%が溶出した。¹⁾そこで本年は更に他の種類の酸を使ってその溶出の原因について検討した。つまり、酢酸分子中の酢酸イオンが存在するので溶出するのか、あるいは水素イオンが原因なのかについて検討した。最初に水素イオンについて検討する目的で塩酸を使い種々のpH, 溶液を作り米を浸漬したところpH, 0、1で90%前後のカドミウムが溶出した。そこで、さらに硝酸を使い同様の実験をしたところ同じようにpH, 0、1で90%前後の溶出をみた。又、保温せず単に1時間米粉を浸漬(塩酸溶液)し

ただけでも85%前後のカドミウムが溶出した。以上より、昨年度酢酸によりカドミウムが溶出したのは水素イオンの存在によるものと推定された。

又、種々のpH, に対する各重金属の溶出量の変化のパターンを比較してみると、カドミウムと亜鉛が、銅と鉄が類似の溶出パターンを示す。つまりカドミウム、亜鉛はpH, 0、1でかなり溶出しその割合は80~90%前後である。更にpH, が3~4へと上昇するに従い溶出量は減少しpH, 4以上では溶出量はほぼ一定となる。一方鉄、銅はpH, 0で80~90%溶出しpH, 1、2の間で溶出量は減少しpH, 3~4以上で溶出量は一定となる。カドミウム、亜鉛に比べ銅、鉄はpH, 1ぐらいですでに溶出量が小さくなるのである。このことより昨年度の酢酸による保温浸漬の結果を検討してみると銅が酢酸の濃度にかかわらずほとんど溶出していないのは酢酸のpH, が2.5前後以下にならないことから説明されうると考えられる。

尚、マウスによるフィチン酸カドミウムの腹腔内注射による急性毒性試験の結果では、データーのバラツキが大きく、一定の結論を出すに至らなかった。今後更に検討をつづけたい。

文 献

- 1) 富山県農村医学研究所：米の酸、アルカリ溶液浸漬による米中重金属溶出に関する研究、富山県におけるCd汚染米に関する研究、5—12(昭和48年)