

野菜の重金属汚染に関する研究

富山県農村医学研究所 末永良治
 金沢大学 豊田文一
 富山県農村医学研究所 荒田栄次

はじめに

近年微量重金属による環境汚染は重大な社会問題となってきている。しかし、現在農作物に対する重金属含有量の規制基準が決められているのは玄米中カドミウムだけであり、他の農作物および重金属に関する規制基準はいまだに決定されていない。我々が常食する野菜についても同様である。このため今後特殊重金属汚染地域における野菜中重金属は特に重大な問題になると考えられるが、これら野菜中重金属に関する資料は現在のところ多くはない。

そこで、我々は農山村民の健康を守る立場から、これら特殊重金属汚染地域における野菜の重金属汚染の実態調査、ならびに汚染された野菜中の重金属除去の方法について検討をおこなった。

本報では特に野菜中重金属除去実験について報告する。なお、この実験に先立つ野菜の重金属汚染の実態調査より次の点が明らかになった。この調査では重金属汚染地域および非汚染地域より84検体を採取し、カドミウム、亜鉛、鉛、銅、ニッケルについて分析した。その結果各野菜の種類によりその重金属汚染のうけ方が異なることが推定された。つまり、カドミウム、亜鉛により明らかに土壤汚染があったとされている地域と非汚染地域の野菜を比較してみると、これらの重金属に野菜が汚染される場合その汚染のうけ方には三種類があると考えられる。①非汚染地域、汚染地域の相違を問わず重金属汚染をうけに

くい野菜（トマト、キュウリ、ダイコン、キャベツ等）、②非汚染地域では重金属含有量が低く汚染地域では高い野菜（ハクサイ、ニンジン等）、③非汚染地域の野菜中重金属含有量そのものが高く汚染地域においてさらに高くなる野菜（ホウレンソウ）の三種類である。この原因は種々の栽培条件、分析部位の相違（分析したのは主たる可食部）などにもよると考えられるが、特に個々の野菜のもつ植物生理学的差異に基づくものと思われる。なお、鉛、銅、ニッケルについては、この調査では汚染が明瞭でなく上に述べたような野菜の種類による重金属汚染のうけ方の違いについて比較することはできなかった。以上の結果より本報では重金属汚染のうけやすい野菜を用いて重金属除去実験をおこなった。なお除去方法は次の三種によった。①酢酸浸出、②塩酸浸出、③塩化ナトリウム浸出である。

実験方法

供試野菜

特殊重金属汚染地域よりホウレンソウ、ニンジン、ネギ、ハクサイの四種類を採取し、包丁又はミキサーで細断したものをフリーザーに保存し逐次実験に供した。重金属分析の方法は試料を硝酸一過塩素酸分解後D D T C—クロロホルムで同時抽出し原子吸光光度法により重金属を定量した。

①酢酸浸出による野菜中重金属除去実験
 0～5%酢酸 200mlと細断した野菜20gを

500mlビーカーにとり5分間ゆでた後No.5Aの汎紙で浸出液と残渣部を汎別しそれぞれ磁皿にとり重金属を定量した。このおのおのの値を合計した数値を100とし、これより野菜中重金属残留割合を求めた。

また、別に0~20%酢酸100mlに野菜20gを入れ37°C24時間浸出後野菜中重金属残留割合を求めた。

②塩酸浸出による野菜中重金属除去実験
pH0~7に調整した塩酸溶液50mlと野菜20gを100ml比色管に入れ室温で1時間振盪後浸出液と残渣部を汎別し、それぞれの重金属含有量を求め野菜中重金属残留割合を求めた。

③塩化ナトリウムによる野菜中重金属残留割合

0~4%塩化ナトリウム溶液100mlの沸騰液に野菜10gを入れ1分間ゆでた後野菜中重金属残留割合を求めた。また同様に塩化ナトリウム0~4%溶液100mlに野菜10gを入れ1時間振盪した後野菜中重金属残留割合を求めた。

実験結果

0~5%酢酸で5分間ゆでた場合、ニンジン、ネギのカドミウム、亜鉛は酢酸濃度が高くなるにともない残留量は減少したが銅の残留量は変化はみられなかった。ホウレンソウでは酢酸濃度の変化にともなう重金属の残留量の変化はほとんどなく、カドミウム70%、亜鉛40%、銅70%前後残留した。

0~20%酢酸溶液中に24時間37°Cで保温浸出した場合、ニンジン、ネギのカドミウム、亜鉛は酢酸濃度が高くなるにともない重金属残留量は減少したが、銅では、そのような変化はほとんどなかった。ホウレンソウでは酢酸の濃度変化にともなうカドミウム、亜鉛の残留量の変化はほとんどなく、カドミウムの

80%、亜鉛の30%前後が残留した。銅は酢酸濃度の増加にともない残留量は減る傾向にあった。

pH0~7の塩酸で浸出した場合、各野菜ともカドミウムはpH0、1において残留量はわずかに10~20%前後であったがpH2~7では80~90%が残留した。亜鉛はカドミウムと同様の傾向を示した。銅はpH0、1でかなり溶出し残留量は20~30%前後であるがpH2になると残留量はそれより増加した。しかしさらにpHを3以上にすると残留量は減少した。

0~4%塩化ナトリウムでゆでた場合、各野菜ともカドミウムは塩化ナトリウム濃度の増加にともない残留量は減少した。亜鉛、銅は塩化ナトリウムの濃度増加にともなう残留量の変化はなかった。24時間37°Cで保温浸出した場合も塩化ナトリウムの濃度変化に対する重金属残留量の変化は、ゆでた場合と同じような変化を示した。

補 塩ゆでによる野菜の食味検査

塩化ナトリウムによる野菜中重金属除去実験より、塩化ナトリウムで野菜を処理することによりかなり有効に重金属を除去できることがあきらかになった。そこで、実際に野菜を調理する場合に“2%塩ゆで”という方法があるので、この方法を使い野菜を処理した後調理し“おしたし”、“煮もの”をつくり食味検査をした。我々の実験結果からみると2%食塩より4%食塩の方が重金属除去に効果があると考えられたので“4%塩ゆで”と“2%塩ゆで”的比較をおこなった。その結果、2%でも4%でもなんら食味に変化はなく、また、野菜に塩分がのることもなかった。なお、ゆでる時間であるがホウレンソウ、ニンジン、ハクサイは1分間以上ゆでても調理に支障はなく（ハクサイ、ニンジンなどは2~4分程度ゆでる必要がある）実験条件の1分間を充分みたしてくれるものであった。ただ、ネギの場合はすぐにやわらかくなり30秒

程度しかゆでることができなかつた。

考 察

野菜の重金属汚染調査よりホウレンソウ、ニンジン、ハクサイ等が重金属汚染をうけやすいといふことがあきらかになつた。また、重金属汚染をうけた野菜中の重金属除去方法を検討してきたが、その結果、酸、食塩の一 定濃度のものにより重金属が除去されることが明らかになつたが特に食塩浸出が有効であ

った。以上のことから今後野菜の重金属汚染より農山村民の健康を守る上で、①重金属汚染地域では、重金属汚染をうけやすい野菜は栽培しない。②重金属汚染をうけた野菜は“塩ゆで”、“塩づけ”等の方法で調理した後食事に供する等の点について指導する必要があると考えられる。今後さらに重金属汚染のうけやすい野菜、うけにくい野菜検索ならびに、他の野菜中重金属除方法の検討をする必要があると考えられる。

実験 その1～その3の結果一覧表

表その1 種々の濃度の酢酸溶液中で試料を5分間茹でた後の重金属(重金属量は試料(湿重)1g当りの含有量で示した)

ニンジン

CH ₃ COOH 濃度	C d			Z n			C u		
	試料中 Cd	浸出液中 Cd	試料中 残留割合	試料中 Zn	浸出液中 Zn	試料中 残留割合	試料中 Cu	浸出液中 Cu	試料中 残留割合
0 %	0.276μg	0.027μg	93 %	151μg	61μg	71 %	0.56μg	0.41μg	58 %
0.05	0.275	0.032	93	180	42	81	0.61	0.39	61
0.1	0.275	0.036	90	163	51	76	0.65	0.32	67
0.5	0.220	0.101	69	136	92	60	0.62	0.40	61
1.0	0.197	0.071	74	124	88	58	0.63	0.29	68
2.0	0.194	0.060	76	121	78	61	0.64	0.27	70
5.0	0.165	0.130	57	86	101	46	0.57	0.33	63

ネギ

CH ₃ COOH 濃度	C d			C n			C u		
	試料中 Cd	浸出液中 Cd	試料中 残留割合	試料中 Zn	浸出液中 Zn	試料中 残留割合	試料中 Cu	浸出液中 Cu	試料中 残留割合
0 %	0.072μg	0.015μg	83 %	63μg	69μg	48 %	0.38μg	0.23μg	62 %
0.05	0.072	0.018	80	78	52	60	0.33	0.22	60
0.1	0.083	0.020	81	99	54	61	0.40	0.23	64
0.5	0.080	0.034	70	83	76	52	0.41	0.21	66
1.0	0.080	0.048	63	84	82	51	0.44	0.18	71
2.0	0.061	0.059	50	50	102	33	0.41	0.20	67
5.0	0.054	0.078	41	50	105	32	0.41	0.18	70

ホーレンソー

CH ₃ COOH 濃度	C d			Z n			C u		
	試料中 Cd	浸出液中 Cd	試料中 残留割合	試料中 Zn	浸出液中 Zn	試料中 残留割合	試料中 Cu	浸出液中 Cu	試料中 残留割合
0 %	0.336μg	0.057μg	86 %	305μg	187μg	62 %	0.85μg	0.30μg	74 %
0.05	0.305	0.096	76	207	260	44	0.78	0.25	76
0.1	0.324	0.111	75	206	280	42	0.94	0.32	75
0.5	0.246	0.100	71	182	271	40	0.84	0.23	79
1.0	0.263	0.121	69	173	261	40	0.85	0.24	78
2.0	0.249	0.125	67	171	266	39	0.75	0.24	76
5.0	0.196	0.147	57	139	272	34	0.74	0.29	72

表その2 種々の濃度の酢酸溶液中に試料を浸漬し、37℃、24時間保温したときの重金属溶出量（重金属量は試料（湿重）1g当りの含有量で示した）

ニンジン

CH ₃ COOH 濃度	Cd			Zn			Cu		
	試料中 Cd	浸出液中 Cd	試料中 残留割合	試料中 Zn	浸出液中 Zn	試料中 残留割合	試料中 Cu	浸出液中 Cu	試料中 残留割合
0 %	0.173μg	0.132μg	57 %	130μg	84μg	61 %	0.45μg	0.48μg	48 %
0.05	0.240	0.050	83	113	84	57	0.27	0.59	31
0.1	0.230	0.057	79	133	81	62	0.39	0.49	42
0.5	0.217	0.077	73	122	82	60	0.51	0.39	57
1.0	0.199	0.098	67	110	93	54	0.47	0.43	52
5.0	0.144	0.125	48	84	103	45	0.40	0.46	47
20.0	0.093	0.199	31	63	138	31	0.32	0.57	36

ネギ

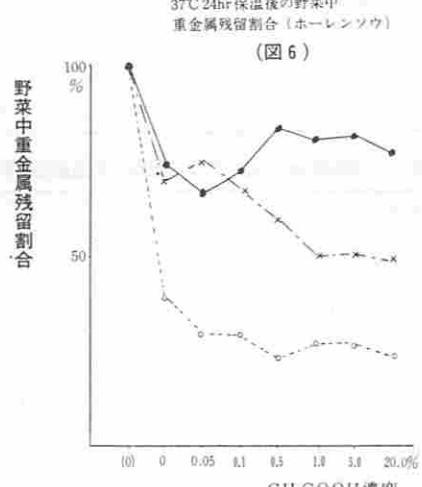
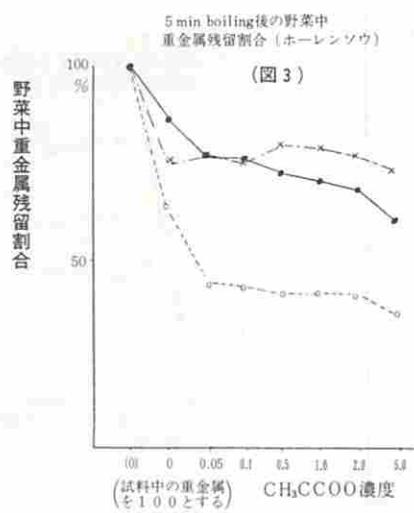
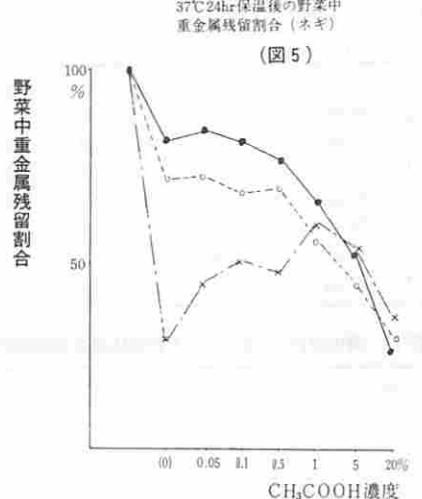
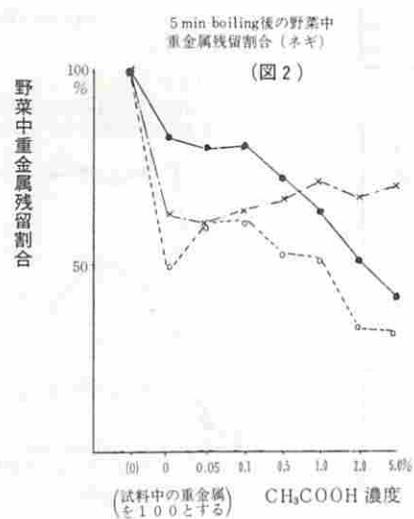
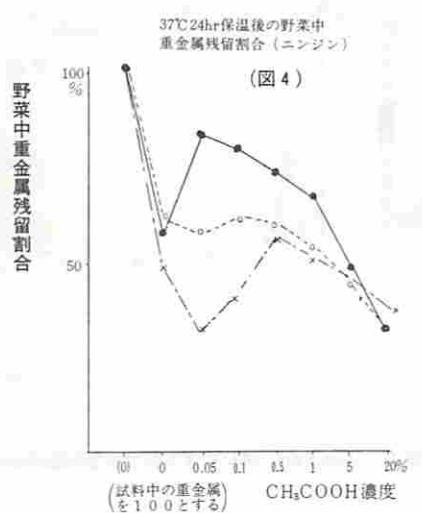
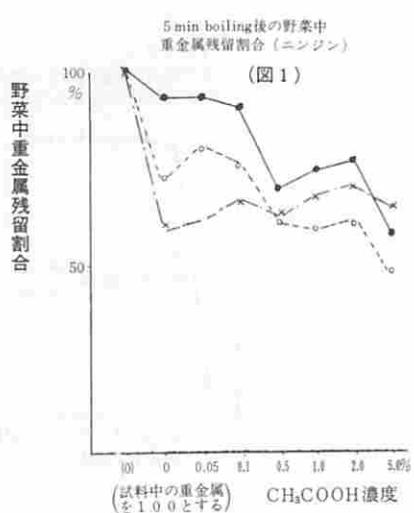
CH ₃ COOH 濃度	Cd			Zn			Cu		
	試料中 Cd	浸出液中 Cd	試料中 残留割合	試料中 Zn	浸出液中 Zn	試料中 残留割合	試料中 Cu	浸出液中 Cu	試料中 残留割合
0 %	0.087μg	0.021μg	81 %	95μg	40μg	70 %	0.15μg	0.38μg	28 %
0.05	0.091	0.017	84	110	43	72	0.25	0.32	44
0.1	0.088	0.020	81	104	48	68	0.28	0.28	50
0.5	0.082	0.026	76	99	45	69	0.21	0.24	47
1.0	0.061	0.033	65	70	57	55	0.34	0.23	60
5.0	0.059	0.056	51	67	84	44	0.28	0.26	52
20.0	0.029	0.084	26	37	97	28	0.20	0.37	35

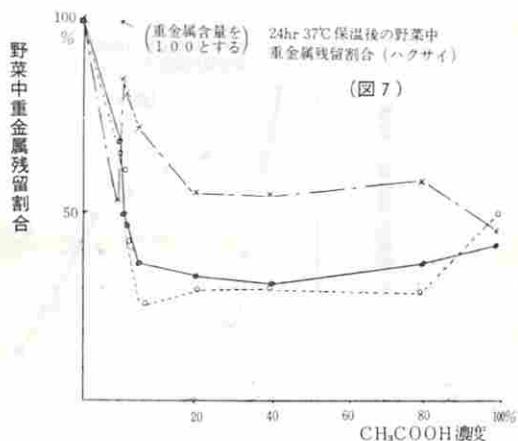
ホウレンソウ

CH ₃ COOH 濃度	Cd			Zn			Cu		
	試料中 Cd	浸出液中 Cd	試料中 残留割合	試料中 Zn	浸出液中 Zn	試料中 残留割合	試料中 Cu	浸出液中 Cu	試料中 残留割合
0 %	0.331μg	0.121μg	73 %	226μg	359μg	39 %	0.86μg	0.36μg	71 %
0.05	0.302	0.153	66	155	364	30	0.97	0.32	75
0.1	0.288	0.110	72	144	354	29	0.77	0.37	68
0.5	0.346	0.067	84	140	375	23	0.66	0.45	60
1.0	0.336	0.086	80	128	346	27	0.55	0.53	51
5.0	0.330	0.095	78	136	337	23	0.49	0.55	47
20.0	0.374	0.112	77	164	475	26	0.59	0.69	46

ハクサイ

CH ₃ COOH 濃度	Cd			Zn			Cu		
	試料中 Cd	浸出液中 Cd	試料中 残留割合	試料中 Zn	浸出液中 Zn	試料中 残留割合	試料中 Cu	浸出液中 Cu	試料中 残留割合
0 %	0.038μg	0.018μg	68 %	115μg	58μg	67 %	0.22μg	0.21μg	51 %
1	0.027	0.028	49	76	52	59	0.36	0.07	84
2	0.026	0.031	46	48	66	42	0.33	0.08	81
5	0.018	0.032	36	29	86	25	0.30	0.12	71
20	0.018	0.038	32	34	84	29	0.18	0.15	55
40	0.017	0.039	30	39	90	30	0.19	0.17	53
80	0.020	0.036	36	30	66	28	0.16	0.12	57
100	0.021	0.032	40	44	48	48	0.12	0.16	43





(図7)

(表1) 浸出液pHの違いによる野菜中重金属残留割合(ホウレンソウ)

{ R : 浸出液中重金属 μg
 S : 浸出液中重金属 μg

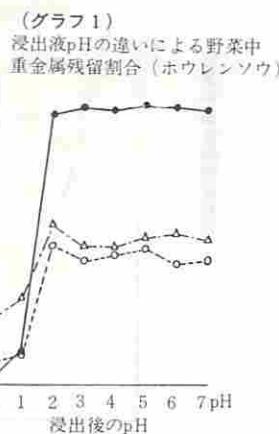
浸出液 pH	Cd			Zn			Cu		
	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$
0	0.12	6.12	2%	21	249	8%	2.0	7.2	22%
1	0.70	5.62	11	38	331	10	2.4	5.8	29
2	5.60	1.04	84	177	211	46	4.0	3.6	53
3	5.42	0.86	86	146	211	41	3.6	4.2	46
4	5.62	0.96	85	166	220	43	3.8	4.4	46
5	5.84	0.90	87	178	218	45	4.0	4.2	49
6	5.62	0.94	86	152	232	40	4.2	4.2	50
7	5.60	0.96	85	156	227	41	3.8	4.2	48

(表2) 浸出液pHの違いによる野菜中重金属残留割合(ニンジン)

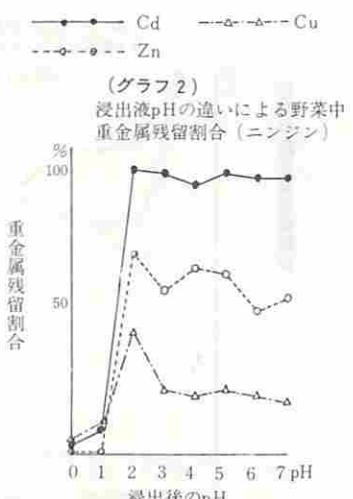
浸出液 pH	Cd			Zn			Cu		
	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$
0	0.10	3.00	3%	0	97	0%	0.4	8.4	5%
1	0.24	2.74	8	0	100	0	0.8	6.8	11
2	2.78	0.20	93	65	34	66	4.6	7.0	40
3	2.82	0.24	92	39	34	54	1.8	6.6	21
4	2.86	0.40	88	37	24	61	1.6	4.0	19
5	2.88	0.24	92	55	38	59	1.6	6.0	21
6	2.88	0.32	90	46	52	47	1.6	7.0	19
7	2.44	0.30	90	58	57	51	1.6	7.8	17

(表3) 浸出液pHの違いによる野菜中重金属残留割合(ハクサイ)

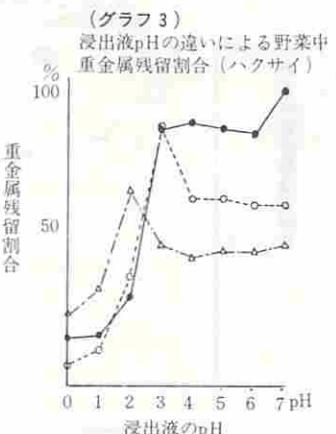
浸出液 pH	Cd			Zn			Cu		
	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$
0	0.18	0.96	16%	22	277	7%	1.2	3.8	24%
1	0.14	0.70	17	24	177	12	1.4	3.0	32
2	1.24	0.58	29	62	112	36	2.8	1.2	64
3	0.86	0.16	84	149	26	85	2.2	2.6	46
4	0.98	0.16	86	121	50	71	2.2	3.0	42
5	0.82	0.16	84	131	54	71	2.0	2.6	44
6	0.74	0.16	82	129	58	69	2.0	2.6	44
7	0.94	0.04	96	126	56	69	2.0	2.4	46



(グラフ1) 浸出液pHの違いによる野菜中重金属残留割合(ホウレンソウ)



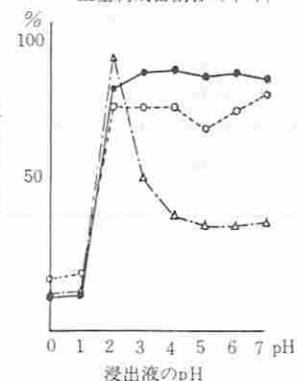
(グラフ2) 浸出液pHの違いによる野菜中重金属残留割合(ニンジン)



(グラフ3) 浸出液pHの違いによる野菜中重金属残留割合(ハクサイ)

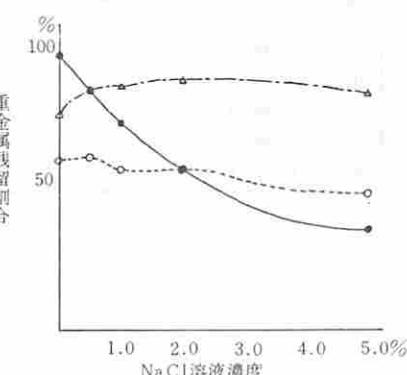
(表4) 浸出液pHの違いによる野菜中重金属残留割合(ネギ)

浸出液pH	Cd			Zn			Cu		
	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$
0	0.22	1.70	11%	23	113	17%	0.1	4.4	2%
1	0.24	1.72	12	29	121	19	0.6	4.0	13
2	1.34	0.36	79	97	35	73	3.2	0.4	89
3	1.50	0.28	84	133	49	73	1.8	1.8	50
4	1.54	0.28	85	103	39	73	1.6	2.6	38
5	1.52	0.24	83	104	54	66	1.4	2.6	35
6	1.60	0.30	84	98	40	72	1.4	2.6	35
7	1.46	0.30	82	109	45	77	1.6	2.8	36

(グラフ4)
浸出液pHの違いによる野菜中重金属残留割合(ネギ)

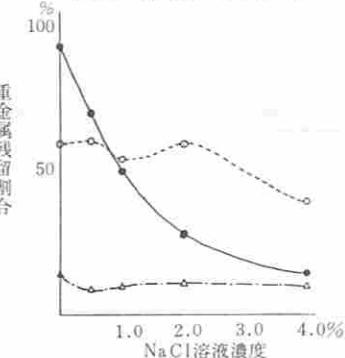
(表5) NaCl溶液中で1分間ゆでた時の野菜中重金属残留割合(ホウレンソウ)

NaCl濃度	Cd			Zn			Cu		
	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$
0.0%	6.74	0.78	90%	258	200	56%	6.8	2.8	71%
0.5	6.40	1.70	79	252	193	57	7.4	2.0	79
1.0	5.14	2.40	68	244	221	53	7.4	1.8	80
2.0	3.90	3.50	53	234	211	53	7.4	1.6	82
5.0	2.50	5.14	33	198	239	45	7.8	2.2	78

(グラフ5)
NaCl溶液中で1分間ゆでた時の野菜中重金属残留割合(ホウレンソウ)

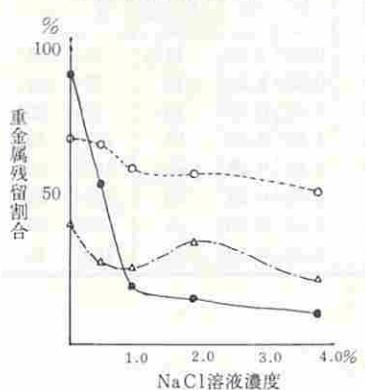
(表6) NaCl溶液中で1分間ゆでた時の野菜中重金属残留割合(ニンジン)

NaCl濃度	Cd			Zn			Cu		
	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$
0.0%	3.30	0.40	89%	64	48	57%	1.4	8.8	14%
0.5	2.48	1.20	67	58	42	58	1.8	8.0	9
1.0	1.80	1.94	48	54	50	52	2.0	7.8	10
2.0	1.00	2.73	27	65	49	57	2.2	8.2	11
4.0	0.52	3.26	14	39	74	38	2.0	8.2	10

(グラフ6)
NaCl溶液中で1分間ゆでた時の野菜中重金属残留割合(ニンジン)

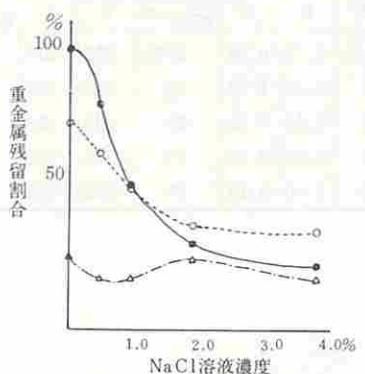
(表7) NaCl溶液中で1分間ゆでた時の野菜中重金属残留割合(ハクサイ)

NaCl 濃度	Cd			Zn			Cu		
	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$
0.0%	0.76	0.10	88%	112	55	67%	1.4	2.2	39%
0.5	0.48	0.44	52	117	64	65	1.2	3.2	27
1.0	0.10	0.70	19	100	74	57	0.8	2.4	25
2.0	0.16	0.92	15	97	79	55	1.2	2.4	33
4.0	0.10	0.92	10	85	89	49	0.8	3.0	21

(グラフ7)
NaCl溶液中で1分間ゆでた時の野菜中重金属残留割合(ハクサイ)

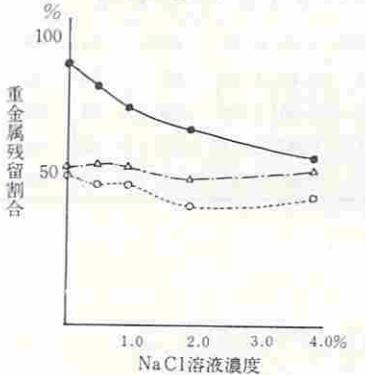
(表8) NaCl溶液中で1分間ゆでた時の野菜中重金属残留割合(ネギ)

NaCl 濃度	Cd			Zn			Cu		
	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$
0.0%	2.04	0.20	91%	67	33	67%	0.6	1.9	24%
0.5	1.54	0.58	73	58	44	57	0.4	1.9	17
1.0	0.88	0.94	47	44	52	46	0.4	1.9	17
2.0	0.48	1.26	28	34	65	34	0.6	2.0	23
4.0	0.34	1.30	21	33	71	32	0.4	1.9	17

(グラフ8)
NaCl溶液中で1分間ゆでた時の野菜中重金属残留割合(ネギ)

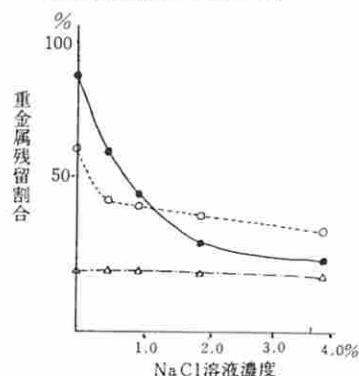
(表9) NaCl溶液中で1時間振盪した時の野菜中重金属残留割合(ホウレンソウ)

NaCl 濃度	Cd			Zn			Cu		
	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$
0.0%	6.14	1.06	85%	207	224	49%	4.8	4.4	52%
0.5	6.14	1.62	78	226	260	46	5.2	4.6	53
1.0	5.08	2.06	71	199	235	46	4.6	4.2	52
2.0	4.56	2.56	64	187	287	39	4.2	4.6	48
4.0	4.44	3.60	55	194	266	42	4.8	4.6	51

(グラフ9)
NaCl溶液中で1時間振盪した時の野菜中重金属残留割合(ホウレンソウ)

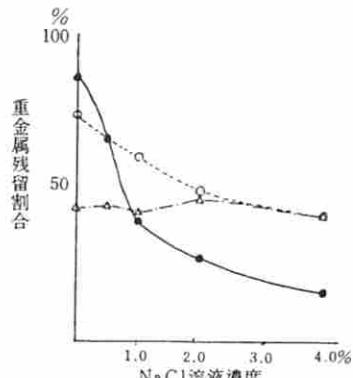
(表10) NaCl溶液中で1時間振盪した時の野菜中重金属残留割合(ニンジン)

NaCl 濃度	Cd			Zn			Cu		
	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$
0.0%	3.10	0.60	84%	119	81	60%	2.0	8.0	20%
0.5	2.22	1.54	59	76	102	43	2.0	8.0	20
1.0	1.64	2.02	45	75	108	41	2.0	7.8	20
2.0	1.06	2.56	29	68	110	38	2.0	8.6	19
4.0	0.84	2.80	23	70	142	33	1.8	8.2	18

(グラフ10)
NaCl溶液中で1時間振盪した時の野菜中重金属残留割合(ニンジン)

(表11) NaCl溶液中で1時間振盪した時の野菜中重金属残留割合(ハクサイ)

NaCl 濃度	Cd			Zn			Cu		
	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$
0.0%	1.06	0.18	86%	151	53	74%	1.8	2.4	43%
0.5%	0.70	0.56	56	143	75	66	2.0	2.6	44
1.0	0.52	0.82	39	131	88	60	2.2	3.0	42
2.0	0.32	0.88	27	113	118	49	2.0	2.4	46
4.0	0.20	1.06	16	89	129	41	1.8	2.6	41

(グラフ11)
NaCl溶液中で1時間振盪した時の野菜中重金属残留割合(ハクサイ)

(表12) NaCl溶液中で1時間振盪した時の野菜中重金属残留割合(ネギ)

NaCl 濃度	Cd			Zn			Cu		
	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$	R	S	$\frac{R}{R+S} \times 100$
0.0%	1.98	0.20	91%	127	46	73%	2.2	3.4	39%
0.5	1.42	0.66	68	113	52	69	1.8	3.0	38
1.0	0.98	0.98	50	92	63	59	1.8	3.2	36
2.0	0.74	1.48	33	85	75	53	1.8	3.6	33
4.0	0.54	1.84	23	78	94	45	2.0	3.8	35

(グラフ12)
NaCl溶液中で1時間振盪した時の野菜中重金属残留割合(ネギ)