

米中カドミウムの形態とその除去

富山県農村医学研究所 末 永 良 治
荒 田 栄 次

はじめに

イタイイタイ病（「イ病」）の原因物質としてカドミウム（以下Cd）が注目され、その主な人体吸収の経路は、米であるとされている。「イ病」とCdの因果関係について今だに多くの議論がある。しかし、米中Cdの毒性については別に問題にされるべきであり、その毒性を知るためにも、米中Cdの形態について検討する必要があると考える。

我々は、これまでの実験より次の点について検討した。

玄米を酸浸漬することによりかなりのカドミウムが玄米より除去されることは、すでに報告した。玄米中成分で、酸可溶性のものにフィチン酸があり、一つの可能性として、Cdとフィチン酸の玄米中での結合が推定された。

ところで、玄米中のフィチン酸の集積場所の一つとしてアリュエロン層が知られている。玄米の組織構造は、果皮、種皮、内胚乳の順に層をなしており内胚乳最表部の1～2層がアリュエロン層となっている。

我々は、フィチン酸とCdの結合を推定したが、もし、この推定が正しければ、少なくともフィチン酸の集積場所の一つであるアリュエロン層中のアリュエロン粒のCd濃度が他の玄米組織より多いはずである。

玄米、米糠、アリュエロン粒中元素含有量 (表1)

各物質	元 素	Cd	Zn	Cu	P
玄 米		1.21ppm	38.7ppm	4.7ppm	
米 糠		2.03	94.5	12.9	35.89mg/g
アリュエロン粒		3.93	123.3	28.0	15.60mg/g

ここでは、カドミウム汚染玄米を用い、その糠層部分と精白米部分のCd濃度を比較した。次に糠部分より、アリュエロン粒を分離し、そのCd量を求めた。又、別に糠を酸浸漬し溶出されたフィチン態リンとCd量を比較し、フィチン酸とCdの結合の可能性について検討した。

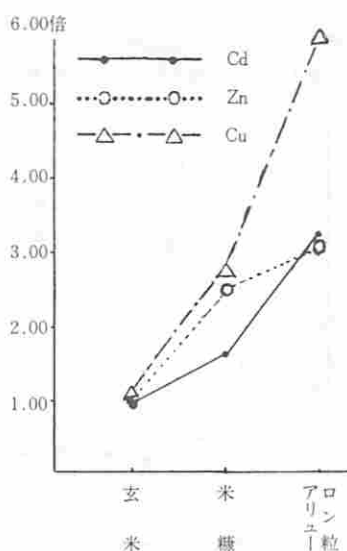
又、昨年に続き、米中Cd除去について若干の検討を新たに加えた。

(1) 米中カドミウムの形態

〈実験方法〉

Cd汚染米を精米し、この米糠を20メッシュの篩で胚を篩別し、その米糠よりアリュエロン粒を田中らが提案した方法で分画した。

(図1) 米中物質における各重金属濃縮度



米中物質における各重金属濃縮度

(表2)

各物質	元素	Cd		Zn		Cu	
		玄米を1.00としたときの濃度	米糠を1.00としたときの濃度	玄米を1.00としたときの濃度	米糠を1.00としたときの濃度	玄米を1.00としたときの濃度	米糠を1.00としたときの濃度
玄米	米	1.00	0.60	1.00	0.41	1.00	0.36
米	糠	1.68	1.00	2.44	1.00	2.74	1.00
アリュエロン粒		3.25	1.94	3.19	1.31	5.96	2.17

このアリュエロン粒中の重金属含有量を原子吸光光度法により定量した。

又、別にこれのリンをモリブデン酸アンモニウム法により定量した。更に米糠をpHの異なる酸に浸漬し、溶出した重金属、リン、フィチン態リンを定量した。

〈実験結果〉

表1は、各元素の玄米、米糠、アリュエロン粒中濃度を示したものであり、表2は、その結果を玄米、又は米糠を1.00としたときの他の部分における濃縮度を示したものである。更に、図1は、玄米を1.00としたときの濃縮

度をグラフにしたものである。

この結果より、Cd、Zn、Cuのいずれも、米粒中では、米糠層、更にアリュエロン粒中に濃縮していることがあきらかになった。各金属についてみるとCd、Znでは、アリュエロン粒中に玄米の約3倍強、Cuでは6倍弱濃縮していた。

表3は、米糠酸浸漬による重金属および抽出全リン、フィチン態リンの溶出の量を示したものである。(数値は、重金属残留量で示してある。)

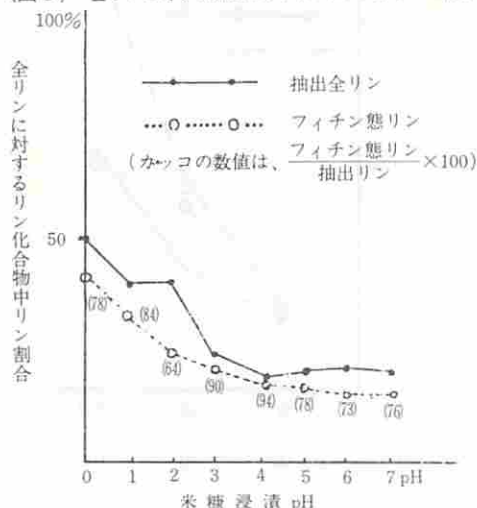
又、図2は、米糠中からの酸浸漬のリンの

米糠の酸浸漬による重金属残留(割合)と抽出P、抽出フィチン態P(割合)

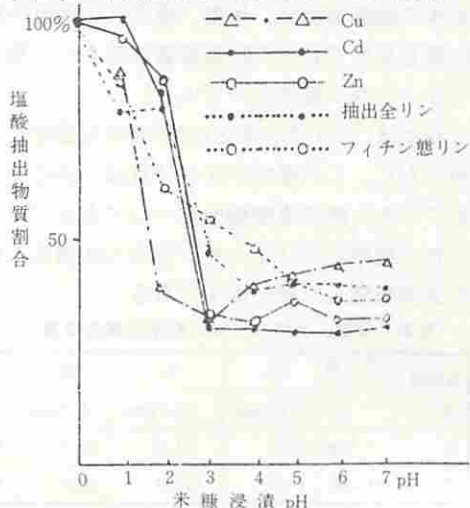
(表3)

	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	米糠中全量
Cd	0.00ppm (0)	0.00 (0)	0.31 (15.3)	1.39 (68.5)	1.40 (69.0)	1.40 (69.0)	1.42 (70.0)	1.38 (68.0)	2.03 (100)
Zn	4.5ppm (4.8)	7.0 (7.4)	15.5 (16.4)	64.5 (68.3)	67.0 (70.9)	60.5 (64.0)	64.0 (67.8)	63.5 (67.2)	94.5 (100)
Cu	0.5ppm (3.9)	2.9 (22.5)	8.1 (62.8)	8.6 (66.7)	7.7 (59.7)	7.4 (57.4)	7.2 (55.8)	7.0 (54.3)	12.9 (100)
抽出全P	18.04mg (50.3)	14.78 (41.2)	14.68 (40.9)	8.79 (24.5)	7.42 (20.3)	7.52 (20.9)	7.58 (21.1)	7.31 (20.4)	35.89 (100)
抽出フィチン態P	14.16mg (39.4)	12.46 (34.7)	8.74 (24.3)	7.88 (22.0)	6.99 (19.5)	5.90 (16.0)	5.54 (15.4)	5.56 (15.5)	

(図2) 全リンに対する抽出全リン、フィチン態リンの割合



(図3) 塩酸抽出Cd、Zn、Cuとリンとの関係



割合を示したものである。

更に、図3は、各pHにおけるリンの溶出量をpH 0の時を100として示したものである。

図2に示す通り、全リンに占める抽出全リン、フィチン態リンの割合は50%以下であるが、図3でみられるように、重金属と抽出態リンの酸に対する溶出割合は、かなり類似している。又、フィチン態リンとの関係では、溶出傾向は類似しているが、抽出全リンほどの類似性はみられなかった。

<考察>

米中Cdが、酸により溶出されることから、同じく酸可溶性物質であるフィチン酸との結合を推定し、フィチン酸の集積部位であるアリューロン粒中Cd濃度を他の米粒部分と比較した。その結果、アリューロン粒でCdは明らかに濃縮されていた。又、酸溶出リンの結果より、全体としてフィチン酸と金属の溶出傾向が類似していた。以上の点から米中Cdの形態として、フィチン酸Cdの可能性が考えられた。

(2) 米中カドミウムの除去

昨年度の報告において、米中Cdを除去する方法として1%酢酸+5%食塩混合溶液に米粒を8時間浸漬することにより90%前後のCdが除去されることを示した。

ここでは、更に、浸漬温度、浸漬時間、浸漬液量などについて検討を加えた。

(その1) 浸漬温度(20℃と40℃)の違いによる米中Cd除去効率の変化。

<実験方法>

Cd含量0.458ppmの精白米5gに1%酢酸+5%食塩混合液(以下混合液とする。)を加え、8時間、20℃で2時間毎に振とうしつつ浸漬した。又、別に40℃のものをつくり静置して浸漬した。

<実験結果>

20℃と40℃という浸漬温度の違いによる米

中Cd除去効率の差は、ほとんど認められなかった。もちろん、浸漬状態は、2時間ごとに振とうしたものと、静置しておいたものとの違いはあるが、すでに報告したとおりこの条件の違いによる差がないことから、浸漬温度の違いによる米中Cd除去効率の差はないと考えられる。(表4)

(表4)

条 件	精白米中Cd残留割合
1%酢酸+5%食塩 8hr 20℃振とう	10%(0.050ppm)
〃 40℃静置	11%(0.052ppm)

(その2) 浸漬時間の違いによる米中Cd除去効率の変化

<実験方法>

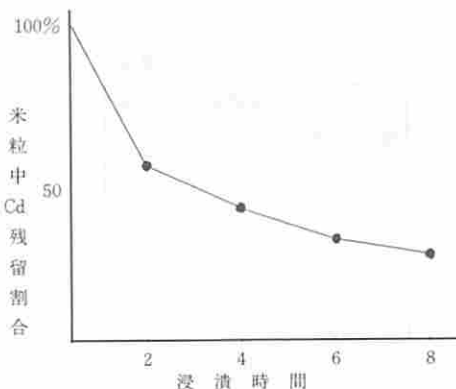
Cd含量0.456ppmの精白米10gに“混合液”20mlを加え、2、4、6、8時間浸漬後、それぞれの米粒中Cd残留量を求めた。

(表5)

浸漬時間の違いによる米中Cd除去効率の変化

	米粒中Cd含有量	Cd残留割合
未処理米	0.456ppm	100.0%
2時間浸漬	0.266	58.3
4時間浸漬	0.200	43.9
6時間浸漬	0.154	33.8
8時間浸漬	0.124	27.2

(図4) 浸漬時間の違いによる米中Cd除去効率の変化



〈実験結果〉

表5、図4に示すように2時間浸漬で約40%のCdが除去され、時間の経過に伴いCd除去量は漸次増加した。なお、今回の実験では、8時間浸漬で約70%のCdが除去されたが、この数値は前回報告した除去率90%に比較して、除去効率は低下した。この原因は、米の乾燥、それに伴う米質の変化、混合溶液の量的な少なさ等によると考えられる。

(その3) “混合液”のCd除去効果の持続性

〈実験方法〉

一度米粒中Cd除去に使った“混合液”を、引き続きCd除去に使った場合、どの程度効果があるかを調べる目的で、精白米5gに“混合液”50mlを加え8時間浸漬後、更にこの一度使用し終わった“混合液”に5gの精白米を入れ、8時間浸漬した。同様に計8回使用し、各回の米粒中Cd残留量を測定し、その効果を検討した。

〈実験結果〉

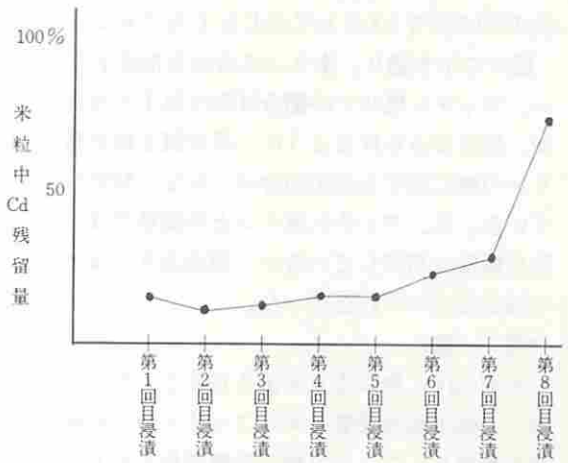
表6、図5に示したとおり、5gに対し50mlの“混合液”を最初に使用し、順次、使用回数を増やした場合1～5回程度では約85%のCdが除去されたが、以後“混合液”の除去効果は低下し、8回目では25%の除去率のみをみただけであった。この除去効果の低下の原因については、今後更に検討をしなければならぬと考える。

(表6)

	浸漬後のCd残留量
第1回目浸漬	14.9%
2 "	11.2
3 "	13.2
4 "	14.9
5 "	14.9
6 "	24.6
7 "	28.9
8 "	73.7

(なお、使用した精白米のCd含有量は0.456 ppmであった。)

(図5) Cd精白米5gを同一“混合溶液”に浸漬した時のCd除去効率の変化



(その4) 浸漬液量の違いによる米中Cd除去効果の変化

〈実験方法〉

Cd含量0.456ppmの精白米5gに“混合液”をそれぞれ10、15、20、25、35、50ml加え、8時間浸漬後、米中Cd残留量を測定した。

〈実験結果〉

“混合液”量の増大に伴い漸次米中Cd除去効果は高まり、液量10mlの時には、米中Cd残留率28.1%が、50mlでは14.9%に減少し、除去効果は倍近く高まった。

(図6) 精白米5gに対し、混合液量の違いによる米中Cd除去効果の変化

