

最近1か月間に、栄養補助食品（錠剤、粉末剤、液体（薬用酒も含む）のもの）を

(使用した ・ 使用していなかった)

... いずれかに○をつけてください。

1回当たりの摂取量（うすめたり、混ぜたりする前の原量）と、  
商品名（わかる範囲で）を、具体的に記入してください。

1	カルシウム	商品名	(毎日2回以上)	(毎日1回)	(週4~6回)	(週2~3回)	(週1回)	(週1回未満)
	1回摂取量	( )錠 または 大さじ( )杯 または コップ(150ml)で( )杯						
2	ビタミンC	商品名	(毎日2回以上)	(毎日1回)	(週4~6回)	(週2~3回)	(週1回)	(週1回未満)
	1回摂取量	( )錠 または 大さじ( )杯 または コップ(150ml)で( )杯						
3	ビタミンB類	商品名	(毎日2回以上)	(毎日1回)	(週4~6回)	(週2~3回)	(週1回)	(週1回未満)
	1回摂取量	( )錠 または 大さじ( )杯 または コップ(150ml)で( )杯						
4	総合ビタミン剤	商品名	(毎日2回以上)	(毎日1回)	(週4~6回)	(週2~3回)	(週1回)	(週1回未満)
	1回摂取量	( )錠 または 大さじ( )杯 または コップ(150ml)で( )杯						
5	その他の栄養補助食品	商品名	(毎日2回以上)	(毎日1回)	(週4~6回)	(週2~3回)	(週1回)	(週1回未満)
	1回摂取量	( )錠 または 大さじ( )杯 または コップ(150ml)で( )杯						
6	その他の栄養補助食品	商品名	(毎日2回以上)	(毎日1回)	(週4~6回)	(週2~3回)	(週1回)	(週1回未満)
	1回摂取量	( )錠 または 大さじ( )杯 または コップ(150ml)で( )杯						
7	その他の栄養補助食品	商品名	(毎日2回以上)	(毎日1回)	(週4~6回)	(週2~3回)	(週1回)	(週1回未満)
	1回摂取量	( )錠 または 大さじ( )杯 または コップ(150ml)で( )杯						
8	その他の栄養補助食品	商品名	(毎日2回以上)	(毎日1回)	(週4~6回)	(週2~3回)	(週1回)	(週1回未満)
	1回摂取量	( )錠 または 大さじ( )杯 または コップ(150ml)で( )杯						

最近1か月間の 主食とみそ汁 について

普段もっともよく使っていたごはん茶碗は、 (ひとつに○を)

子ども用 ・ 女性用 ・ 男性用 ・ 小どんぶり ・ 大どんぶり

普段もっともよく使っていたみそ汁碗の大きさは、 (ひとつに○を)

直径10cmまで (小) ・ 直径11cm程度 (中) ・ 直径12cm以上 (大) ・ どんぶり

白米以外のごはんを定期的に食べましたか (ときどき食べたり、食べたり食べなかったり) の場合は、「はいえ」としてください

はい ・ いいえ

それはおもに

どの食事でしたか (該当する回答すべてに○を) 朝食 ・ 昼食 ・ 夕食 ・ 間食または夜食

どれでしたか (ひとつに○を) 家ごはん ・ 胚芽米 ・ 5分つき米 ・ 7分つき米 ・ 玄米

めん類を食べたひとは、

食べる頻度の高いものから順に、

2番まで順位をつけてください、

食べなかったものがあれば0 を記入してください

そば・うどん	単位
( )	( )
インスタント麺・カップ麺	( )
( )	( )
上記以外の中華麺	( )
( )	( )
スパゲッティ・パスタ類	( )
( )	( )

「1」だけ、「1」と「2」だけ、  
「1」が3つ、「1」が1つと「2」が2つ、  
「1」が2つと「2」が1つ、  
「1」が1つと「3」が1つ、なども可能です

パンなど(以下の食品)を食べたひとは、

食べる頻度の高いものから順に、

3番まで順位をつけてください、

食べなかったものがあれば0 を記入してください

(かつこ内は、基準量)	単位
食パン(6枚切り1枚30g)、	( )
フランスパン(30厚切片程度)、	( )
サンドイッチ(1食分)、	( )
ハンバーガー(1個)、または、	( )
おかずパン(お弁当など1個)	( )
菓子パン(あんパンなど1個)	( )
バター・ロール(1個)	( )
クロワッサン(1個)	( )
または、デニッシュ(1個)	( )
ドーナッツ(1個)	( )
ピザ(小1枚・大2枚(1人前))	( )
お好み焼き(2分の1枚)	( )
または、たこ焼き(4個)	( )
ホットケーキ(小2枚・大1枚)	( )
コーンフレーク(小皿1杯)	( )

上のかつこ内は1回に食べる基準量です、  
それぞれその量を食パン1枚に換算します。

最近1か月間の 主食とみそ汁、欠食 について

食べなかった場合、または、1週間に1回未満だった場合には、

「0回」としてください。

食事をした回数 (1週間あたり) にごはんについては、カレーライス、どんぶり物、おにぎり、すし など、すべてのごはんの合計をお答えください、

1週間に食べる回数 (もっとも適当なひとつを) 1食当たり

に食べるおよその量 (小数は使わないください)

○で囲んでください

朝食 (朝飯兼用を除く)	ごはん	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	( ) 杯
パンなど	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	( ) 枚・個	
めん類	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	( ) 人前	
みそ汁	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	( ) 杯	
昼食 (朝飯兼用を含む)	ごはん	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	( ) 杯
パンなど	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	( ) 枚・個	
めん類	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	( ) 人前	
みそ汁	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	( ) 杯	
夕食	ごはん	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	( ) 杯
パンなど	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	( ) 枚・個	
めん類	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	( ) 人前	
みそ汁	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	( ) 杯	
間食・夜食 (上記の3食以外すべて)	ごはん	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	( ) 杯
パンなど	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	( ) 枚・個	
めん類	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	( ) 人前	
みそ汁	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	( ) 杯	

「ごはん」「みそ汁」の1回に食べる量は、自分がよく食べているお茶碗やみそ汁碗で何杯と答えてください (注: 市販のおにぎりは、1.5個で「女性用茶碗1杯」、2個で「男性用茶碗1杯」、にぎりずし1人前は「小どんぶり1杯」に当たります)

「パン類」の1回に食べる量は、左ページの基準量を参考にしてください

「めん類」は一般的な「1人前」を基準量として計算してください

いままでのすべての質問に含まれていなかった食べ物や飲み物で、  
 あなたが、最近1か月間に毎週1回以上  
 食べたり飲んだりした物のなまえと食べた回数を答えてください。

このページに記入すべき食べ物・飲み物がない場合は、右側の「なし」に○をつけてください

(なし)

<p>食べ物や飲み物のなまえ            (できるだけ具体的に記入してください)            (食品の種類がわかりにくい場合には            具体的ななまえも記入してください)</p>	<p>食べた回数            (1つに○を)</p>
	(毎日2回以上) (毎日1回) (週に4回～) (週に2～3回) (週に1回)
	(毎日2回以上) (毎日1回) (週に4回～) (週に2～3回) (週に1回)
	(毎日2回以上) (毎日1回) (週に4回～) (週に2～3回) (週に1回)
	(毎日2回以上) (毎日1回) (週に4回～) (週に2～3回) (週に1回)
	(毎日2回以上) (毎日1回) (週に4回～) (週に2～3回) (週に1回)
	(毎日2回以上) (毎日1回) (週に4回～) (週に2～3回) (週に1回)
	(毎日2回以上) (毎日1回) (週に4回～) (週に2～3回) (週に1回)
	(毎日2回以上) (毎日1回) (週に4回～) (週に2～3回) (週に1回)
	(毎日2回以上) (毎日1回) (週に4回～) (週に2～3回) (週に1回)
	(毎日2回以上) (毎日1回) (週に4回～) (週に2～3回) (週に1回)
	(毎日2回以上) (毎日1回) (週に4回～) (週に2～3回) (週に1回)
	(毎日2回以上) (毎日1回) (週に4回～) (週に2～3回) (週に1回)

これで質問は終わりです。お疲れさまでした

せっかくご記入いただいたても、記入もれ、記入のあやまりがあると、正しい結果が出ません。

正しい結果を出すために、もう一度よく確かめてください

## 個別研究 6.

### 食品由来カドミウムの体内取り込み動態解明に関するボランティア研究

分担研究者 大前和幸 慶應義塾大学 医学部 衛生学公衆衛生学教授

#### 研究要旨

健康で喫煙習慣の無い女性ボランティア 25 名に、通常より大幅に低いカドミウムを含有する飲食材を用いて調理した食品を 12 日間摂食し、カドミウム基礎排泄に可能な限り近づけ、その後通常濃度のカドミウムを含む食品を 1-3 日摂食し、その後さらに低濃度食品に戻す研究に協力を得て、カドミウムの消化管からの吸収率を測定した。その結果、本研究における食品中カドミウムの消化管からの吸収率は約 24%と推定された。

#### 研究協力者

野見山哲夫

菊池有利子

(慶應義塾大学医学部衛生学公衆衛生学教室)

の TWI 暫定値設定のための安全性評価を行っている。

TWI を設定するためには、臨界臓器である腎の機能障害と飲食品由来のカドミウム量との量影響・量反応関係の情報に基づく無毒性量(non-observed adverse effect level, NOAEL)のデータが必要であるが、そのような情報は皆無である。統計学的に十分な検出力を与える多数の人口集団を対象に、NOAEL を明らかにするためのコホート研究をデザインし実施することが理想ではあるが、feasibility はない。

#### A. 研究の背景

労働環境や高濃度汚染地域での疫学調査や動物実験から、許容量以上のカドミウム摂取は健康障害を発生させることが知られている。一般人口におけるカドミウム摂取源は、食品、特に米などの穀物であり、日常のカドミウム摂取基準である耐容週間摂取量 (tolerable weekly intake, TWI) を設定することは世界的な命題となっている。現在 WHO/FAO 合同食品添加物専門家会議でカドミウム

一方、尿中カドミウム量、血中カドミウム量、腎蓄積カドミウム量と健康影響に関する量反応関係・量影響関係についての情報は比較的十分である。本実験計

画において、腸管におけるカドミウムの動態が明らかになれば、食品中カドミウム量と生体試料中カドミウムの関係を把握することで既存の情報を利用して TWI 推定ができる可能性があり、また、カドミウム吸収・排泄バランスという観点から TWI を考察することも可能となる。

## B. 研究目的

本研究は、人ボランティアを対象とし、摂取食品中のカドミウム濃度およびカドミウム排泄量を測定することで、消化管でのカドミウムの動態を明らかにし、カドミウム吸収と排泄のバランスの観点から一般人口における TWI を検討するための基礎情報を得ることを目的としている。

人を対象とするのは、動物のカドミウムバランス実験結果の人への外挿の見込みがたたないためである。女性を対象とするのは、カドミウムに対する感受性が男性に比べて高く、鉄欠乏が腸管からのカドミウム吸収を増加させるという過去の知見から、本研究結果に基づく TWI の推定の際には安全側の数値になることが予想されるためである。

## C. 研究方法

昨年度は、研究プロトコルの作成、フィジビリティの確認のために、低カドミウム食が実現可能か、全 514 試料のカドミウム濃度を測定した。その結果、

低カドミウム食献立の実現が可能であった。本年度は本実験に先立ち、低カドミウム食連続摂取による血中カドミウム、便中カドミウム排泄の安定するまでの期間を明らかにするため、3名のボランティアによる予備実験を実施した。予備実験結果を参考にし、昨年度作成した研究プロトコルの訂正を行った。

### 予備実験

対象者は、インフォームドコンセントの得られた、カドミウムに職業性曝露していない健康な非喫煙女性3名（年齢：25歳、24歳、23歳）であった。本研究では、食品由来のカドミウム摂取を主食の米で変化させ、主食以外は食材514品目のカドミウム濃度を予め測定し、検出限界以下であった食材を中心に5日周期の低カドミウム食献立を作成し、期間中3名共通の食事を摂った。本研究では、低カドミウム食 (N.D.~65 $\mu$ g/day)、低カドミウム米 (0.004 ppm) の連続摂取によって、モニタリング指標が変化し安定するのを確認した後、通常カドミウム米 (0.32 ppm)の摂取に切り替え (13日目)、指標値の変化をみることにした。研究期間中、カドミウム濃度測定のため全食陰膳を保存、尿、糞は全て採取、カドミウム濃度測定、健康診断のために採血を研究開始前、研究中2日もしくは3日ごとに計8回行った。血中、尿中、糞便中および食事中カドミウムは、前処理後、フレイムレス原子吸光法により測定した。

## 本実験

3名のボランティア研究結果を基に昨年度作成した研究計画に若干の修正を加え、下記の研究計画とし実施した。

(1) 通常より低い濃度のカドミウム含有食材を用いて料理した食品を12日間食べ、カドミウム基礎排泄量を推定する。

(2) 通常カドミウム含有食材を用いて料理した食品を1日間(15名)、3日間(10名)食べ、再び低カドミウム食に戻す。この間糞便中カドミウム濃度を測定、消化管からの吸収率算出し、一般人口におけるカドミウムバランス推定する。

(1)、(2)を目的とした研究期間中、ボランティアは慶應義塾大学医学部赤倉山荘に宿泊し、全回の食事、糞便、尿(専用便器または専用採取器による)を採取し、摂取食物中カドミウム量、糞便および尿中のカドミウム排泄量、血液中のカドミウム量の測定を実施する。同時に、標的臓器である腎機能を中心とした健康影響評価も行う。

対象は健康で喫煙習慣のない女性ボランティア25名。研究実施計画、同意書、カドミウムの生体影響についての資料を用い研究参加ボランティアに本研究の目的、意義、概要、ボランティアとしての権利等研究に関する説明の一切を行った。その後同意書に氏名、捺印したことでボ

ランティア参加に同意したと見なした。ただし本研究に参加する研究ボランティアは研究のどの段階でも参加を取りやめることができることも説明した。

### (倫理面の配慮)

本研究は昨年度慶應義塾大学医学部倫理委員会の承認を得ている。研究実施に際してはボランティアにインフォームドコンセントを取った上で進めた。

## D. 研究結果

### 予備実験

血中、尿中、糞便中カドミウム濃度を測定した結果、血中カドミウム濃度が最も摂取食品中カドミウム濃度の変化を反映していた(図1)。血中カドミウムは低カドミウム米摂取開始直後から減少し、9日目からほぼ一定の値を示した。研究開始初日と比較した9日目の血中カドミウムの減少割合は、25%、36%、45%であった。また、13日目の通常カドミウム米摂取を開始すると、14日目から血中カドミウム濃度の上昇が認められ、最終日(17日目)まで上昇していた。本研究は血中カドミウム濃度が上昇している途中で終了しているが、血中カドミウム濃度減少の割合から、通常カドミウム米を摂取して6~8日で研究前の血中カドミウム値に戻ると推測される。尿中(図2)は、日間変動が大きくモニタリング指標として適当ではないと考えられる。一方糞便中カドミウム1日排泄量(図3)は、

低カドミウム食摂取により徐々に排泄量が減少し、安定した。予備実験結果から、血中カドミウム、便中排泄カドミウム量が低値で一定となるまでの本実験研究プロトコールの低カドミウム食期間を、25名のボランティアの個人差も鑑み12日に設定した。

#### 本実験

摂取、血中、尿中、糞便中 Cd 濃度を測定した結果は図 4~7 に示した。低カドミウム食は平均 4.51  $\mu\text{g}/\text{day}$  で、これを連続 12 日間摂取し、その後通常カドミウム食を 1 日 (平均 46.53  $\mu\text{g}/\text{day}$ ) または 3 日摂取 (平均 49.47, 52.24, 51.6  $\mu\text{g}/\text{day}$ ) し、再び低カドミウム食を 8 (1 日通常カドミウム食摂取群) (平均 4.57  $\mu\text{g}/\text{day}$ )、6 日間 (3 日通常カドミウム摂取群) (平均 4.46  $\mu\text{g}/\text{day}$ ) 摂取した。低カドミウム 12 日間連続摂取により、血中カドミウムは研究開始前(-7 日) と比して 13 日目には、29.8 (1 日通常カドミウム摂取群)、37.5% (3 日通常カドミウム摂取群) 減少した。通常カドミウム摂取により 16 日目に血中カドミウム濃度がピークとなるが、再び減少した。1 日通常カドミウム摂取群の血中カドミウムが 3 日通常カドミウム摂取群と比して早く低値になった。尿中カドミウムは、増減があるものの、低カドミウム食 12 日間連続摂取により減少する傾向を示し、通常カドミウム食摂取により増加する傾向にあった。糞便中カドミウ

ムは、低カドミウム食摂取 6 日目には低値で安定したが、通常カドミウム摂取 (13 日目) により、1 日通常カドミウム食摂取群では 16 日目、3 日通常カドミウム食摂取群では 17 日目に糞便カドミウム排泄量が最大となり、再び減少した。

消化管からのカドミウム吸収率は、色紅 (カルミン) を含む通常カドミウム食摂取後に糞便中に色紅を認めた後から最終日までのカドミウム排泄量 (以下 総カドミウム排泄量とする) から、低カドミウム食により安定低値となった基礎カドミウム排泄量を減じ、通常カドミウム摂取日以降の過剰カドミウム摂取量で除した値 (消化管吸収率 A) と、総カドミウム排泄量を通常カドミウム摂取日以降の総カドミウム摂取量で除した値 (消化管吸収率 B) の 2 つを示した (図 8)。その結果、1 日通常カドミウム食摂取群では、消化管吸収率 A は平均 47.24%、消化管吸収率 B は平均 23.94%であった。3 日通常カドミウム食摂取群では、消化管吸収率 A は平均 36.61%、消化管吸収率 B は平均 23.65%であった。

なお、5 日以上便通の無い対象者の糞便中カドミウム値は解析対象から省いた。

#### E. 考察

予備実験、本実験から、低カドミウム食摂取後に血中カドミウム、糞便中カドミウムは摂取直後より減少し、それぞれ 9、6 日程度で安定する。尿中カドミウム

は血中、糞便中カドミウムと比して摂取カドミウムの減少に直ぐに反応しにくい。

摂取カドミウムの消化管からの吸収率は、現在までに行われてきた研究では、食物への安定同位体としてのカドミウム添加により行われ、実際に食物中にあるカドミウムの化学型と違う可能性もあり、今回のように自然の食事によってカドミウムの消化管からの吸収率を求めた研究はない。また、本研究においては、胆汁による腸管循環を考慮に入れ、排泄糞便中からその分を減じて消化管吸収率Aを求めたが、既存の研究では、本研究で求めた消化管吸収率Bに相当する値を吸収率としている。今回得られた消化管吸収率Bは1日通常カドミウム食摂取群、3日通常カドミウム食摂取群においてそれぞれ平均23.94、23.65%であったが、安定同位体を用いた研究から求められた消化管からのカドミウム摂取率は10%を越えなかった。本研究と過去の研究結果の差異は、食事に含まれるカドミウムの化学型などの違いも影響しているものと考えられる。

## F. 結論

1日通常カドミウム食摂取群では、消化管吸収率A(注1)は平均47.24%、消化管吸収率B(注2)は平均23.94%であった。3日通常カドミウム食摂取群では、消化管吸収率Aは平均36.61%、消化管吸収率Bは平均23.65%であった。

(注1) 色紅(カルミン)を含む通常カドミウム食摂取後に糞便中に色紅を認めた後から最終日までのカドミウム排泄量(以下 総カドミウム排泄量とする)から、低カドミウム食により安定低値となった基礎カドミウム排泄量を減じ、通常カドミウム摂取日以降の過剰カドミウム摂取量で除した値

(注2) 総カドミウム排泄量を通常カドミウム摂取日以降の総カドミウム摂取量で除した値

## G. 健康危険情報

特記すべきものはない。

## H. 研究発表

口頭発表：熊谷奈美，野見山哲夫，菊池有利子，出来尾史子，細田加那江，大前和幸．食品由来カドミウム摂取変動によるモニタリング指標変動の検討．第75回日本産業衛生学会，2002年．

## I. 知的財産権の出願・登録状況

なし。



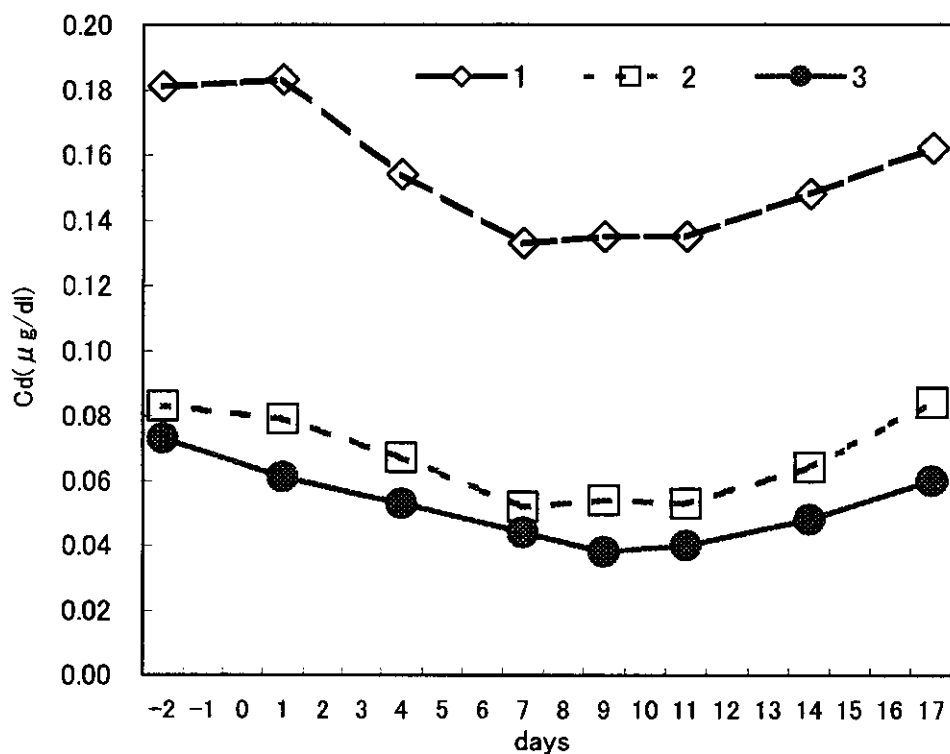


図1. 予備実験 血中カドミウム濃度推移

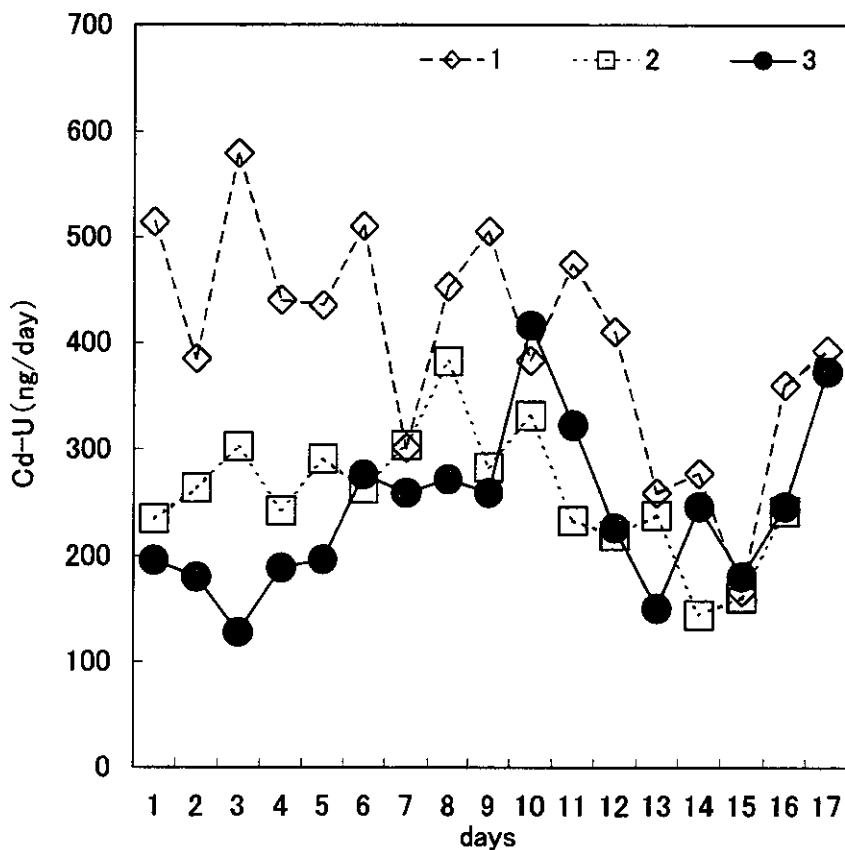


図2. 予備実験 尿中カドミウム濃度推移

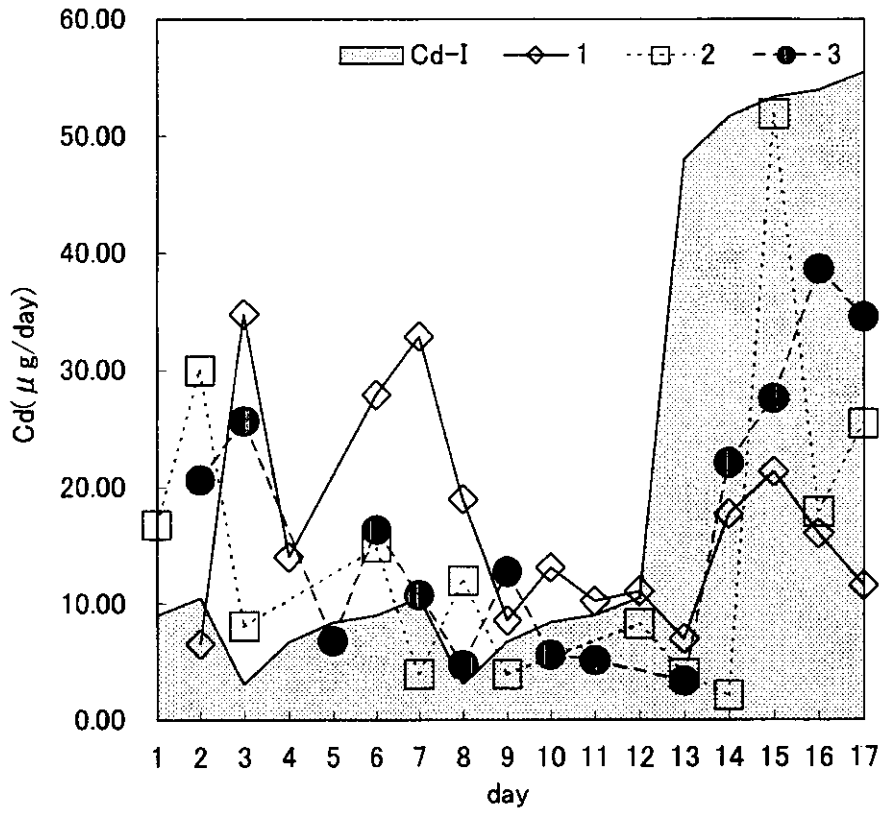


図3. 予備実験 糞便中カドミウム推移

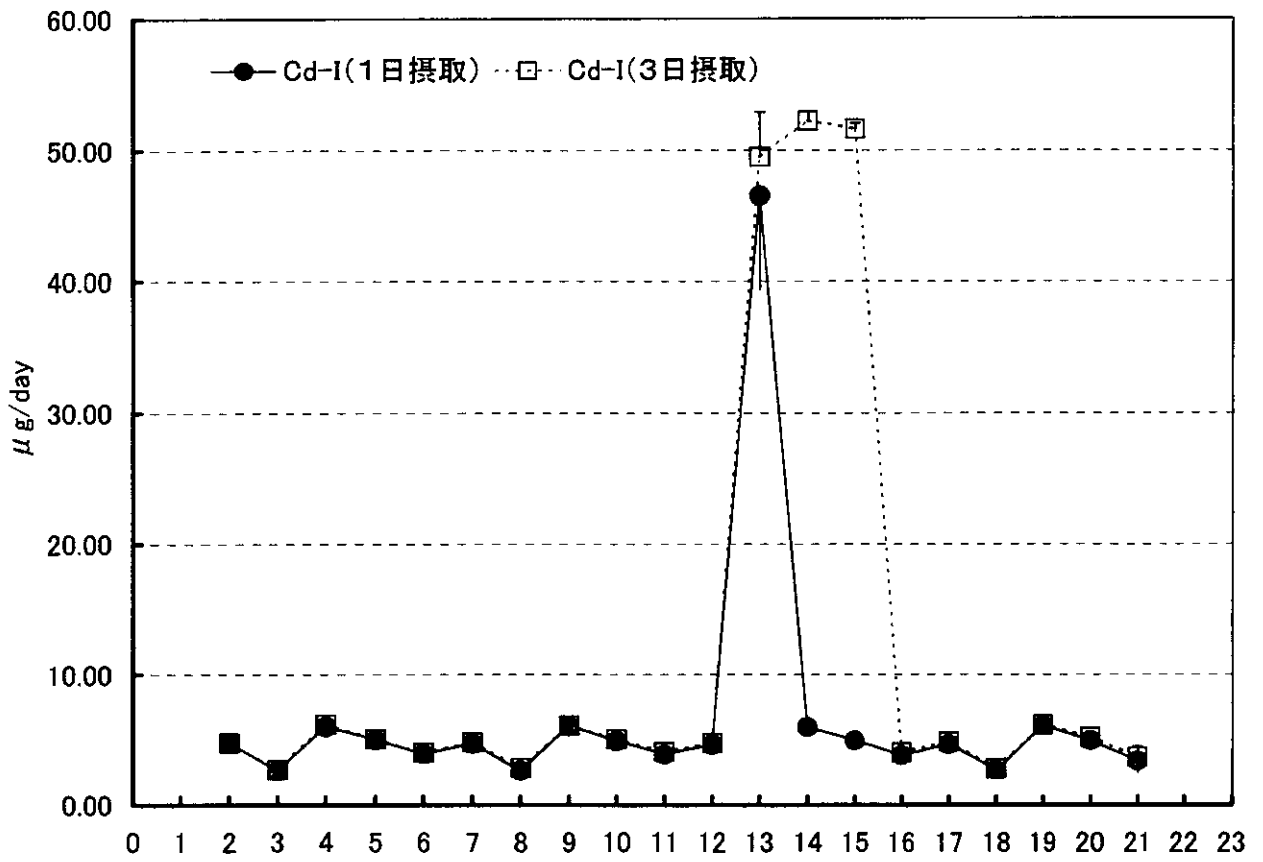


図4. 摂取カドミウム推移

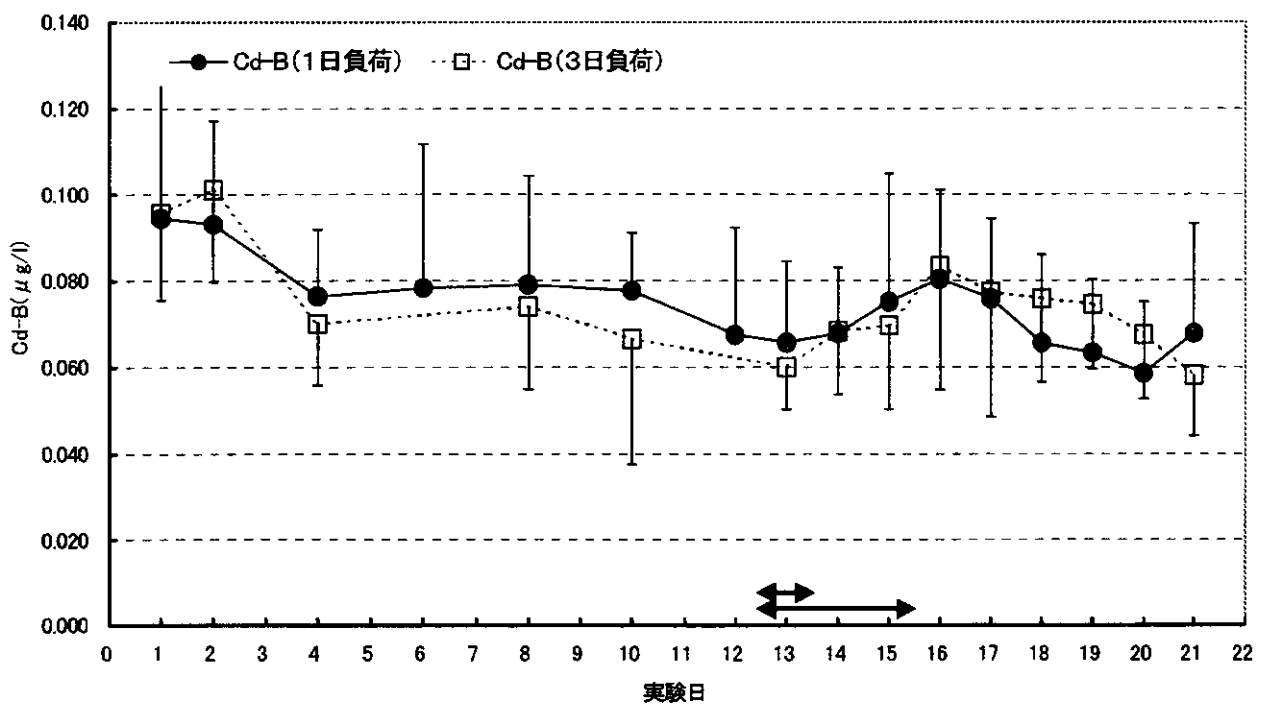


図5. 血中カドミウム濃度推移

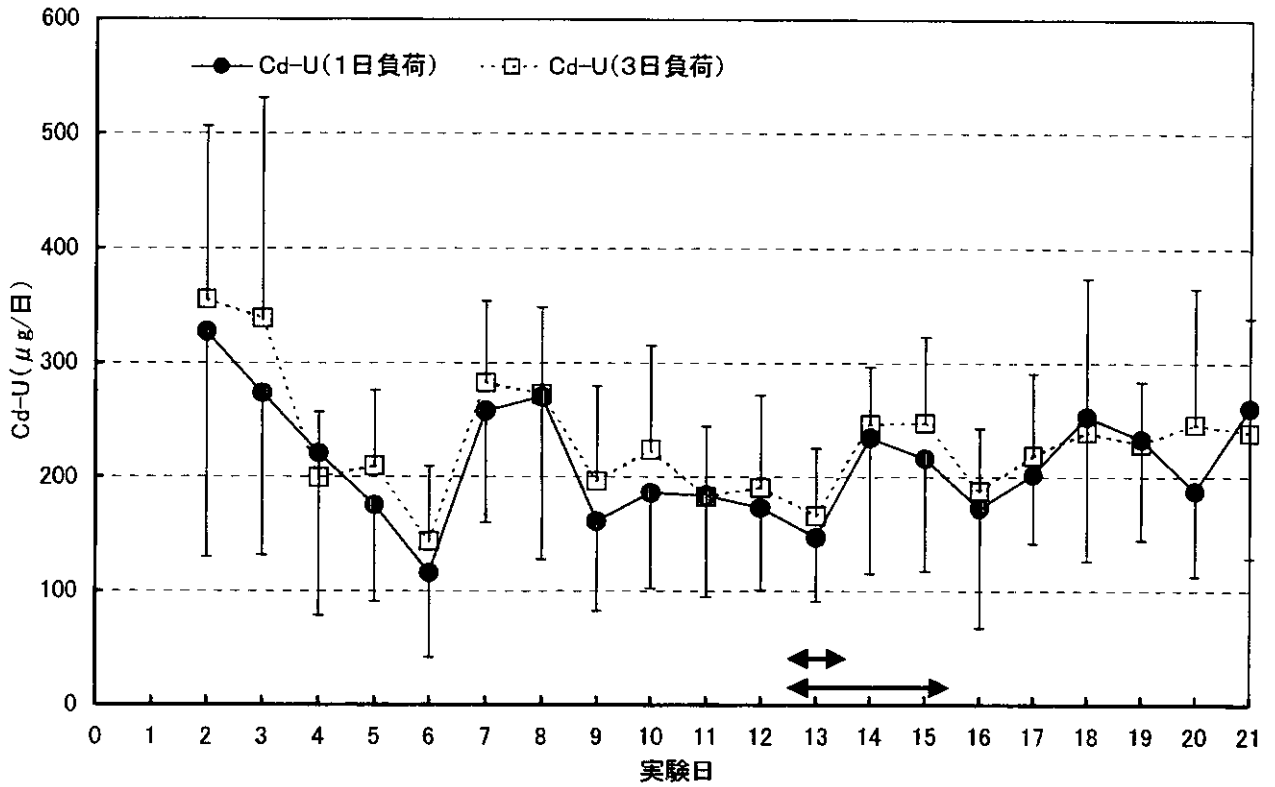


図6. 尿中カドミウム濃度推移

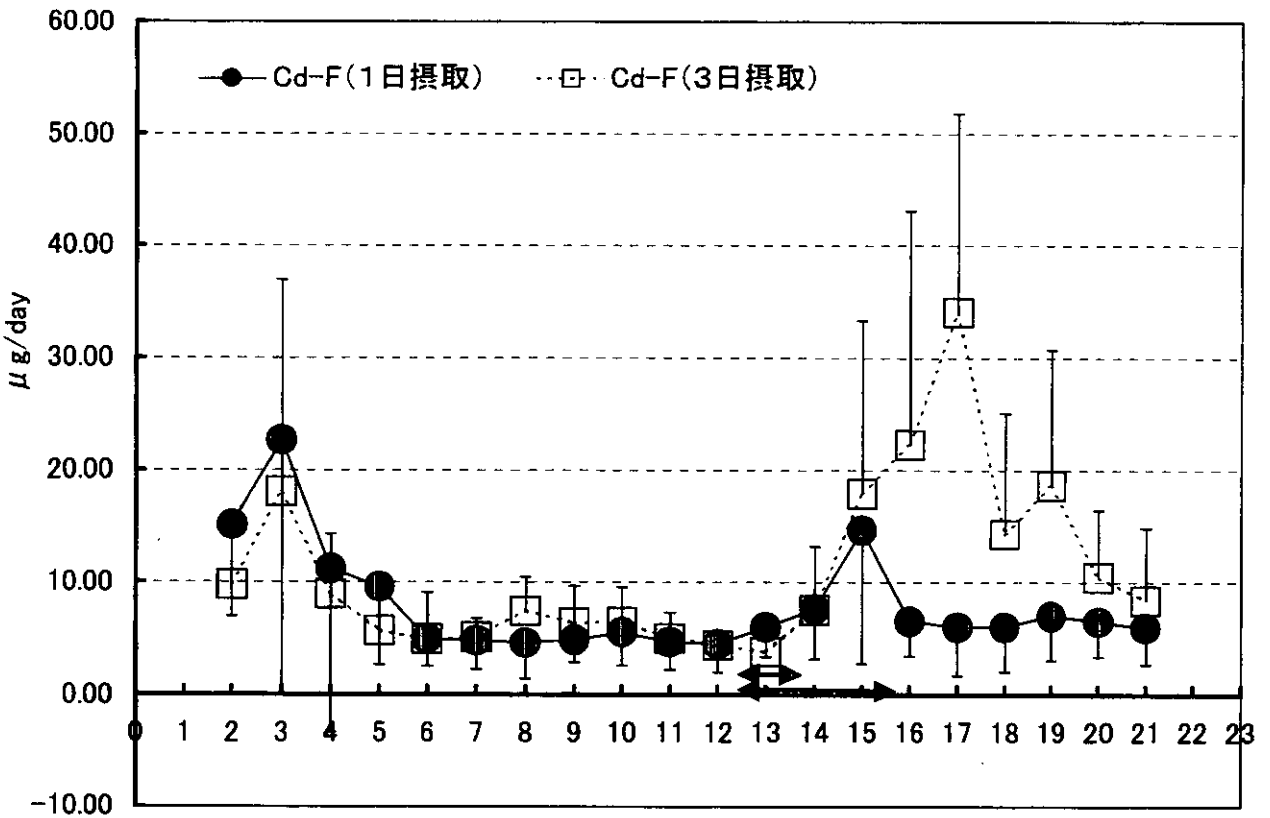


図7. 糞便中カドミウム濃度推移

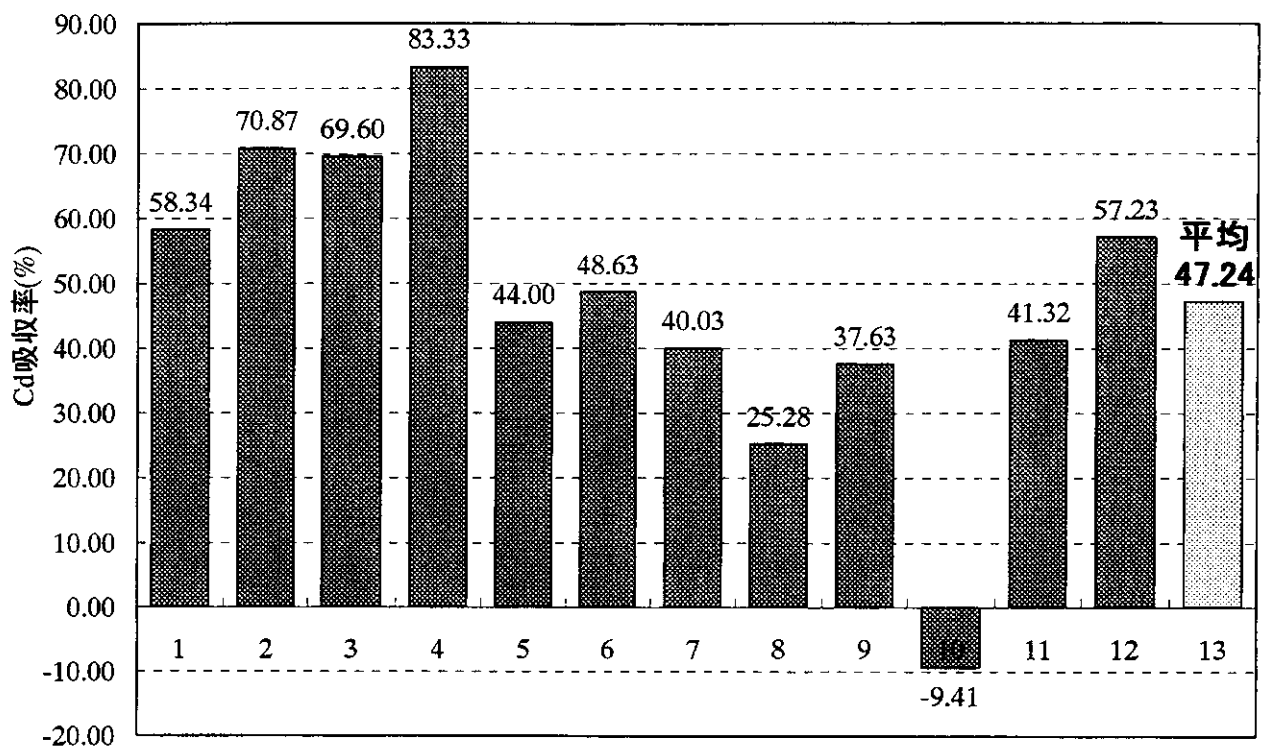


図8. (1) 1日通常カドミウム食摂取群(カドミウム消化管吸収率 A)

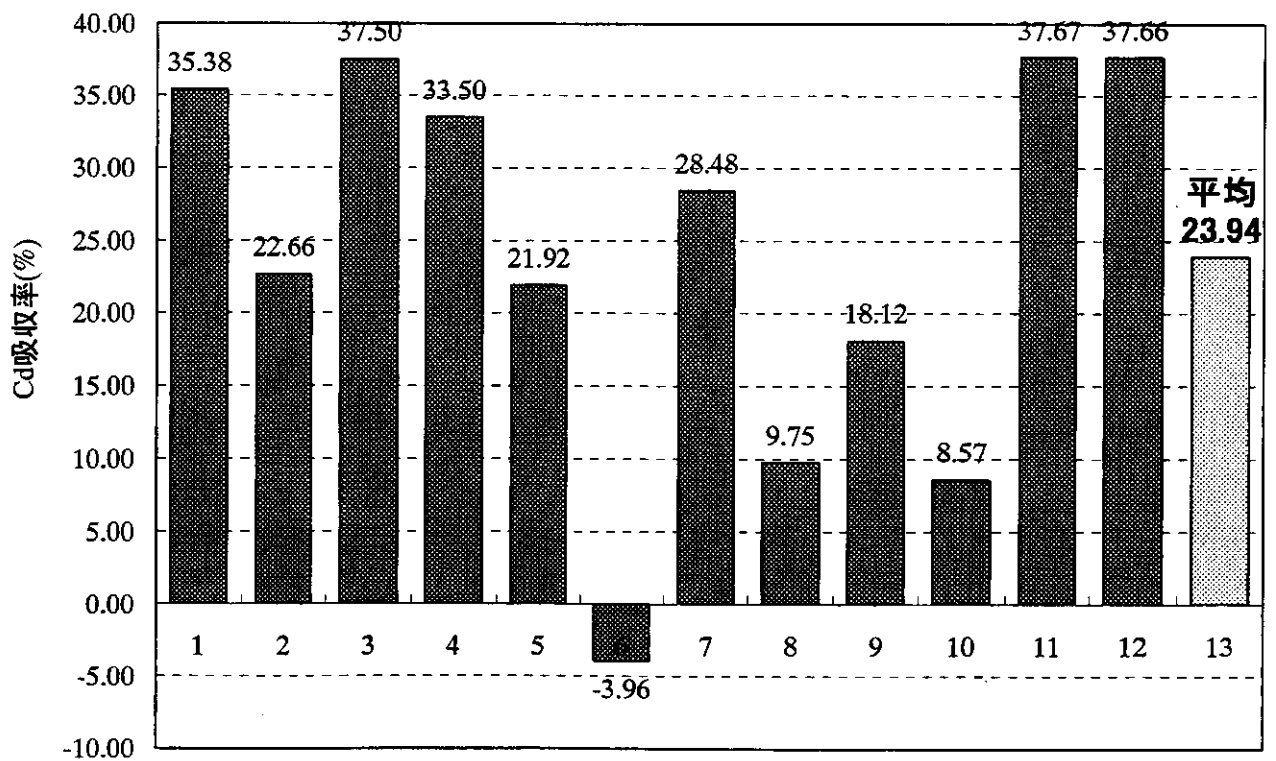


図8. (2) 1日通常カドミウム食摂取群(カドミウム消化管吸収率 B)

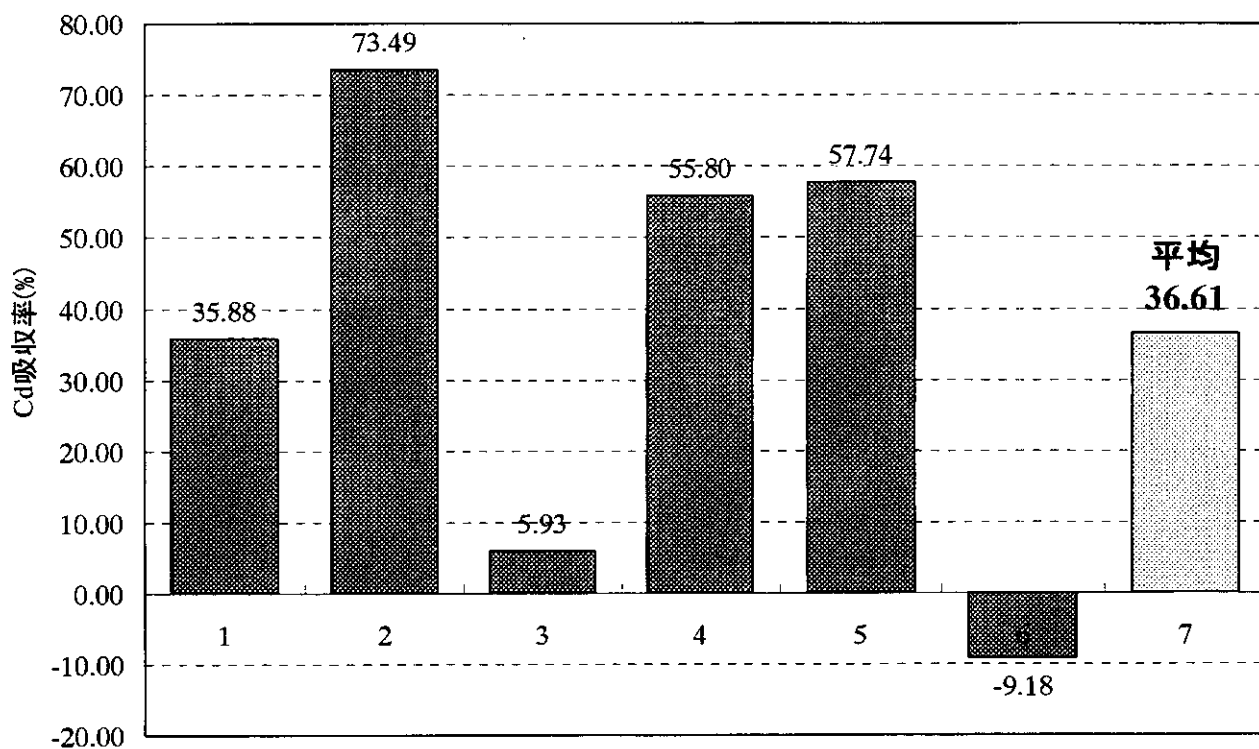


図8. (3)3日通常カドミウム食摂取群(カドミウム消化管吸収率 A)

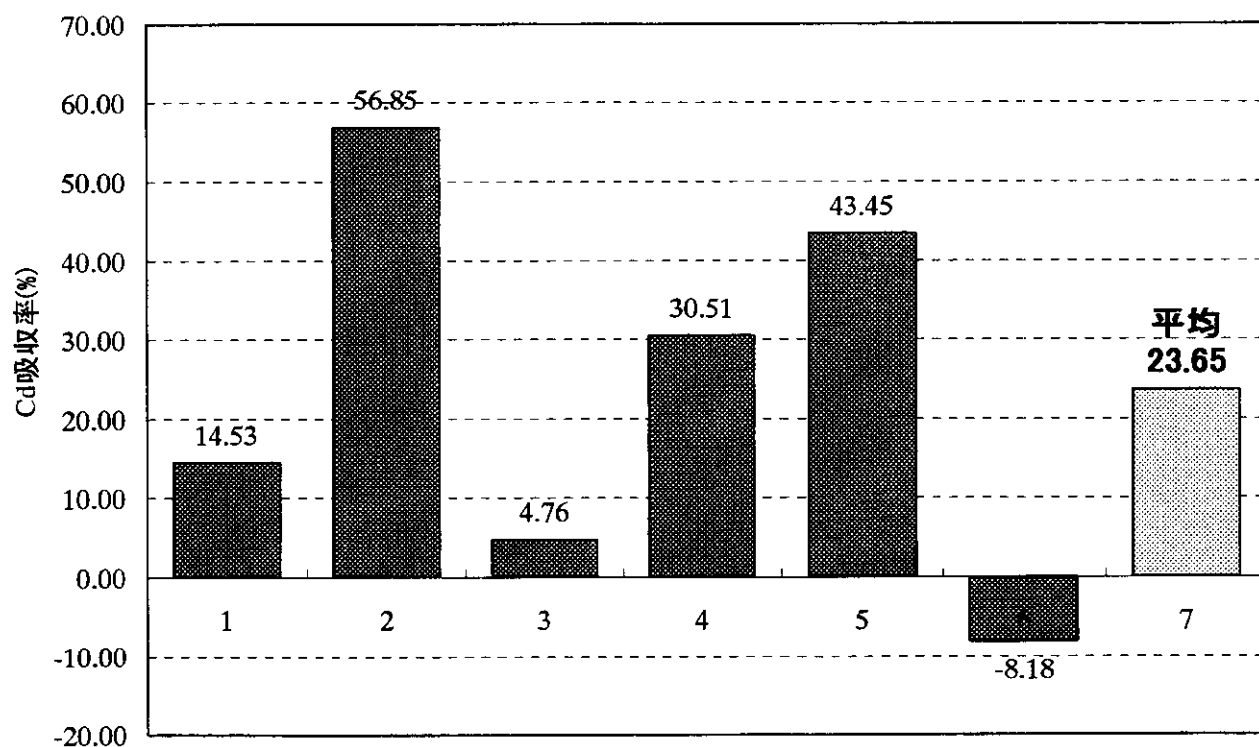


図8. (4)3日通常カドミウム食摂取群(カドミウム消化管吸収率 B)

## 搗精、製粉工程におけるカドミウムの動態解明

守山智章\*、田口陽嗣\*\*、渡邊久芳\*、條照雄\*

\*独立行政法人農林水産消費技術センター、\*\*農林水産省総合食料局

### 要約

米、小麦について、その搗精、製粉工程におけるカドミウムの動態を解明するため、市場流通している製品と、その原料玄米、玄麦等を入手し、カドミウム濃度を測定した。

米については、搗精後の製品と原料玄米との間に良好な相関が得られず、検討するに至らなかったが、試験的に実施した小型の搗精機による結果では、搗精工程によりカドミウム濃度が低減していることが確認された。

小麦については、食品用となる 1~3 等粉のうち、1, 2 等粉においては原料玄麦より濃度は低減しているものの、3 等粉でほぼ同濃度、また主に工業用等となる末粉では原料玄麦よりも濃度が高いことがわかった。さらに、食品用の小麦粉では高等級な製品ほどカドミウム濃度が低減していることがわかった。

### A. はじめに

現在、CODEX 委員会において、カドミウムの国際食品基準が議論されている。我国においては、食品については米にのみ基準が存在し、食品衛生法に基づく成分規格では、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されている<sup>1)</sup>。しかし、穀物としての米、麦は基本的に加工され、主として精白米、小麦粉として利用される。したがって実際に食用となるまでの製造工程におけるカドミウムの動態を把握することは重要である。また、近年の搗精技術、製粉技術においては、糠やふすまの除去が丁寧におこなわれており、以前とはカドミウムの動態が異なっ

てきている可能性がある。

そこで、市場流通を前提とした搗精製品、製粉製品について、その原料玄米及び原料玄麦と製造ラインで発生する糠及びふすまを合わせて入手し、それぞれのカドミウム濃度を測定することで、製造工程におけるカドミウムの動態について検討したので報告する。

### B. 実験方法

#### 1. 試料

米については、大型搗精工場から、いずれも国産の普通精米 (5 産地 5 銘柄)、無洗米 (3 産地 3 銘柄) 及び胚芽精米 (1 産地 1 銘柄) の製品とこれらに対応する原料

玄米を入手し、試料とした。また、本実験で試料とした無洗米は玄米を通常の精米機により精米し、その表面に付着している糠（肌ぬか）を除去する工程を経て製造されており、今回試料とした無洗米 3 製品は、いずれも試料とした精米製品から製造されたものであり、対応する原料玄米等も同一のものである。

なお、工場ラインの都合から各製品に対応する糠を入手することができなかったため、参考のため、原料玄米を（株）東洋精米機製作所の小型の搗精機「セラミック精米機 CB5 型」を用いて試験搗精することで精米と糠を得、試料とした。試験搗精はすべて精白米（10 分搗き）とした。

麦については、大型製粉工場から、国産 2 銘柄（めん用）及び輸入 3 銘柄（パン用、めん用、菓子用）の小麦について各 4 製品（1~3 等粉、末粉）とこれらに対応する原料配合玄麦及びふすまを入手し、試料とした。

また、分析方法の検討には、玄米粉末の標準試料 NIES CRM No.10（Cd 低、中、高レベル）、NIST SRM 1568a、小麦粉末の標準試料 NIST SRM 1567a を用いた。

分析試料は、分解工程と並行して、水分の測定を行い、カドミウム含有量は試料の乾重量当たりの濃度として求めた。乾重量は米、麦の試料については、常圧 135℃、40 時間の通風加熱乾燥により求めた。標準試料については、それぞれの説明書に記載の乾燥方法により測定した。

## 2. 装置及び器具

Cd 濃度の測定には四重極誘導結合プラズマ質量分析装置（横河アナリティカルシステムズ製 ICP-MS HP4500）を用いた。本装置の測定条件を表 1 に示す。これらの条件はチューニング操作により、パラメーターの最適化を行って求めた。

試料の溶液化は、マイクロ波加熱による加圧分解法により行った。装置はマイルストーン製 ETHOS PLUS を用いた。

試料の分解に使用するテフロン製分解容器、溶液化した試料の保存容器及び ICP-MS のオートサンプラー用試料容器などは、使用直前まで 5%硝酸に浸漬した後、超純水で洗浄し、乾燥させたものを用いた。

## 3. 試薬及び標準溶液

試料の分解に用いた硝酸は E L grade（関東化学製）、ふっ化水素酸は Ultrapur（関東化学製）を用いた。

誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）による測定のための検量線作成用の標準溶液は Mo、Cd、Sn、In の原子吸光分析用 1000ppm（関東化学製）を希釈混合して用いた。

Mo、Sn は干渉補正用、In は内部標準である。

標準溶液の組成は、Mo、Cd、Sn を 50:5:2 の割合に混合して Cd 濃度が 0,0.05,0.1,0.3,0.5,1.0ppb となるように希釈し、それぞれに In を濃度 50ppb となるように混合した 1%硝酸溶液である。

## 4. カドミウム含有量の測定

### 4-1. 試料の分解



米、麦ともに粒体の試料は、粒によるカドミウム濃度の個体差<sup>2)</sup>の影響を除くため、約 500g を粉碎均質化し、それ以外の試料はそのままの状態での測定試料とした。

測定試料約 0.5g をテフロン製の分解容器に秤取りし、硝酸 5ml を加えた後、室温で一晩放置し、予備分解を行った。次に、硝酸 2ml 及びふっ化水素酸 1ml を加え、容器を分解ローターに取り付け、50°Cまで昇温(1分30秒)、45°Cまで冷却(30秒)、180°Cまで昇温(32分)、160°Cまで冷却(1分30秒)、180°Cまで昇温(5分)、180°Cを保持(14分30秒)の加熱プログラムによる分解を行った。

ローターを30分水冷後、ドラフト内で分解容器を開け、褐色のガスが収まった後に、分解状態を確認し、硝酸 2ml を添加した。次に容器を分解ローターに取り付け、210°Cまで昇温(40分)、210°Cを保持(10分)の加熱プログラムで2回目の分解を行った。

ローターを30分水冷後、ドラフト内で分解容器を開け、分解液を125ml容テフロンビーカーへ移し入れた。これをホットプレートに置き、分解液を乾固寸前まで蒸発させた。

次に、1%硝酸でビーカー内の残留物を溶解し、50ml容メスフラスコへ移し入れた。さらにビーカー壁面を1%硝酸で洗い、洗液を合わせ定容とした後、孔径 0.45 $\mu$ m のメンブランフィルターで

ろ過して試料溶液とした。これに内部標準である In を濃度 50ppb となるように混合し、ICP-MS 測定溶液とした。

#### 4-2. ICP-MS による測定

一般に植物試料を対象とした ICP-MS による微量元素の定量においては、マトリクス効果、多原子イオン干渉などが分析上の問題となる<sup>3) 4)</sup>。このことから、未知試料の測定には測定元素毎に分析方法を検討する必要がある。

マトリクス効果においては、K、Ca、Na などの主要元素による影響を軽減するために希釈を行うとともに、内部標準補正を行う必要がある。

また、Cd を測定する場合、主に MoO、Sn の干渉が考えられる<sup>5)</sup> ことから、定性分析により玄米及び玄麦中の Mo、Sn と干渉補正に必要な Pd の含有を確認した。平均的な含有として Mo は Cd の 10 倍、Sn は Cd の 0.4 倍程度含まれており、Pd の含有は認められなかった。このことから、標準溶液は Cd の他に Mo、Sn を試料の組成に合わせて混合した。

これにより、Cd の定量には m/z111、m/z114、干渉補正による m/z111、干渉補正による m/z114 の 4 種類の定量結果を得ることができるよう分析条件を設定した。

干渉補正には、m/z111 は EPA Method 200.8 に準じて、MoO の干渉を考慮した干渉補正式<sup>5)</sup>、m/z114 は EPA Method 6020 に準じて、MoO 及び Sn

の干渉を考慮した干渉補正式<sup>5)</sup>を用いた。どちらも、Pdの影響は考慮しない補正式とした。

最終的には検量線、標準試料の測定結果等から干渉補正によるm/z114の定量値を採用した。

なお、測定溶液の酸濃度が高くなると溶液の粘性が高くなり、物理的干渉により感度が低下する<sup>6)</sup>ことから、標準溶液及び試料溶液の酸濃度は同一の約1%とし、分析を行った。

## C. 実験結果及び考察

### 1. 標準試料の分析

玄米粉末及び小麦粉末の標準試料を用いて、分析値の正確さと精度を確認した。その結果を表2に示した。

測定値は玄米粉末のNIES CRM No.10 (Cd 低及び高レベル)において保証値に対し若干高い値となったが、測定値のばらつきは、すべてにおいて相対標準偏差(RSD)で1.5%(n=3)以内であり、ほぼ良好な精度が得られた。

また、玄米を湿式分解する場合、糠に多く含まれるある種の成分が不溶性の残差となり、この残差にカドミウムが付着して沈殿し、測定値が低くなる可能性があるとの報告<sup>7)</sup>があるが、本分析法では、試料採取量が少ないこともあるが、不溶性の残差はみられず、ほぼ完全に分解することが可能であった。

### 2. 搗精による米のカドミウム含有量の変化

米の各搗精段階におけるカドミウム含有量を表3に、また、原料玄米に対する含有量の比率を表4に示した。また、試験搗精時の精米歩留も参考に示してある。

一般に無機成分は胚乳部分よりも糠に多く分布しており、小野塚らの報告<sup>7)</sup>によれば精米のカドミウム濃度は玄米の約90%と推定されている。しかし、本実験では製品の精米、無洗米及び胚芽精米で玄米濃度に対し、100%を大きく上回る試料がみられた。これは同一の搗精ロット内においても原料玄米の段階ですでにカドミウム濃度のばらつきが大きかったためと考えられ、製品の搗精によるカドミウム濃度の減少を検討することはできなかった。今回対象としたような大型の工場では精米の一搗精ロットは比較的大きく、原料玄米と製品との間に整合性がとれた試料を入手することは、非常に難しいと考えられた。

一方、試験搗精による精米は玄米に対し、6試料の平均で約97%であり、小野塚らの報告<sup>7)</sup>に比べ若干の差異がみられたもののカドミウム濃度は減少していた。本実験で試験搗精に用いた小型の搗精機は300kg毎時の精米能力を有しており、これは一般の米穀小売店の搗精機にほぼ相当すると考えられる。また、糠は玄米に対し、平均して約139%であった。精米、糠ともに試料によって玄米に対する比率にややばらつきがみられるが、この要因は、搗精歩留の差異の他、品種による精米具合の差、形質の違いなどが考えられた。

### 3. 製粉による小麦のカドミウム含有量の変化

小麦の各製品及び対応する原料玄麦、ふすまのカドミウム含有量を表5に、また原料玄麦に対する含有量の比率を表6に示した。

小麦の製粉工程においては、高等級の小麦粉ほど胚乳の中心部の比率が高くなっており、主に工業用に供される末粉においては、ふすまもかなり混入している。

小麦に関しても、他の無機成分同様、カドミウムは粒の中心部分よりも外側部分に多く分布していると考えられ、本実験においても高等級の製品ほど原料玄麦に対して濃度が低い結果となった。1等粉では5 銘柄平均して玄麦の約53%の濃度であり、製粉工程においてカドミウム濃度は約半分へ低減していた。同様に2等粉、3等粉では64%、95%であり、末粉では165%と玄麦濃度より高かった。また、ふすまは223%と玄麦の2倍以上の濃度であった。

また、銘柄によって玄麦に対する濃度の比率にばらつきがみられるが、これは品種の違いによる製粉具合の差異が大きく関係していると考えられる。本実験での試料中、唯一の硬質小麦である銘柄Cで他の銘柄よりも1等粉、2等粉のカドミウム残存率が特に高かったのはこの点によるものと考えられる。なお、1銘柄において2等粉の玄麦に対する比率が3等粉よりも高くなっているが、この原因は不明である。

### D. まとめ

#### 1. 米

大型搗精工場から、いずれも国産の普通精米(5産地5銘柄)、無洗米(3産地3銘柄)及び胚芽精米(1産地1銘柄)の製品とこれらに対応する原料玄米を入手し、カドミウム濃度を測定したが、製品と原料玄米との間に良好な相関が得られず、搗精によるカドミウム濃度の減少を検討することはできなかった。しかし、試験搗精による結果では、原料玄米に対して精米、糠がそれぞれ約97%、約139%の濃度であり、搗精によるカドミウム濃度の低減が確認できた。

#### 2. 小麦

大型製粉工場から、国産2銘柄(めん用)及び輸入3銘柄(パン用、めん用、菓子用)の小麦について各4製品(1~3等粉、末粉)とこれらに対応する原料配合玄麦及びふすまを入手し、カドミウム濃度を測定した。

その結果、全銘柄で検討したところ、原料玄麦に対して、1等粉は約53%、2等粉は約64%、3等粉は約95%、末粉は約165%、ふすまは約223%の濃度であり、高等級の製品におけるカドミウム濃度の低減が顕著であった。

## 謝辞

本研究において、試料提供等にご協力いただいた全国農業協同組合連合会、全農パールライス東日本株式会社、全農パールライス西日本株式会社、製粉協会、製粉研究所及び試験搗精にご協力いただいた食糧庁品質管理室の方々に深謝いたします。

## 参考文献

- 1) 食品衛生研究会編：食品衛生小六法・平成14年版（新日本法規），p315-331(2001)
- 2) 進藤久美子、安井明美：分析化学，46，p813-818(1997)
- 3) 原口紘、寺前紀夫、古田直紀、猿渡英之訳：微量元素分析の実際（丸善），p180-198(1995)
- 4) 河口広司、中原武利編：プラズマイオン源質量分析法（学会出版センター），p50-58(1995)
- 5) 横河アナリティカルシステムズ株式会社，ICP質量分析装置HP4500アプリケーションハンドブック
- 6) 池辺克彦、西宗高弘、田中涼一：食衛誌，31，p382-393(1990)
- 7) 小野塚春吉、江波戸擧秀、雨宮敬、水石和子、小野恭司、藤井孝、大西和夫：東京衛研年報，51，p150-154(2000)