

表1 ICP-MS測定条件

RFパワー	1450 W
プラズマガス流量	16.0 l/min Ar
補助ガス流量	1.0 l/min Ar
ネブライザーガス流量	1.2 l/min Ar
サンプリング位置	8 mm
ペリポンプ設定	0.1 rps
測定ポイント	3 points/peak
積分時間	3.3 sec/point
繰り返し回数	3 times

表2 標準試料の分析結果

標準試料	測定値*	RSD(%)	保証値**
NIES CRM No. 10(Cd低レベル)	0.0267±0.0003	1.2	0.023±0.003
NIES CRM No. 10(Cd中レベル)	0.3086±0.0012	0.4	0.32±0.02
NIES CRM No. 10(Cd高レベル)	1.9109±0.0082	0.4	1.82±0.06
NIST SRM 1568a	0.0214±0.0002	1.1	0.022±0.002
NIST SRM 1567a	0.0248±0.0003	1.3	0.026±0.002

*乾重量あたり、 $\mu\text{g/g}$ 、平均±標準偏差(n=3)

**乾重量あたり、 $\mu\text{g/g}$

表3 米試料中のカドミウム含有量*

品種	玄米	精米	無洗米	胚芽精米	試験搗精		搗精歩留(%)
					精米	糠	
A	45.3	50.6			43.6	63.9	90.1
B	63.5	55.7			62.6	90.4	88.7
C	117.6	155.6	149.2		112.4	147.0	92.0
D	116.4	112.7	111.6		110.9	170.1	83.6
E	120.5	113.1	110.7		116.9	164.0	89.7
F	15.6			43.7	15.3	22.4	88.4

*乾重量あたり ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

表4 原料玄米に対するカドミウム含有量の比率(%)

品種	精米	無洗米	胚芽精米	試験搗精	
				精米	糠
A	111.7			96.2	141.1
B	87.7			98.6	142.4
C	132.3	126.9		95.6	125.0
D	96.8	95.9		95.3	146.1
E	93.9	91.9		97.0	136.1
F			280.1	98.1	143.6
平均	104.5	104.9	280.1	96.8	139.0

表5 小麦試料中のカドミウム含有量*

原料の銘柄	用途	産地	玄麦	1等粉	2等粉	3等粉	末粉	ふすま
A	めん用	国内	33.3	16.1	20.4	31.2	64.9	71.2
B	めん用	国内	108.7	47.0	57.4	125.2	162.5	244.5
C	パン用	外国	49.0	34.2	38.1	49.0	87.0	101.9
D	めん用	外国	34.0	17.3	23.2	21.5	44.9	79.1
E	菓子用	外国	32.8	16.8	19.5	33.8	56.4	76.7

*乾重量あたり ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

表6 原料玄麦に対するカドミウム含有量の比率 (%)

原料の銘柄	用途	産地	1等粉	2等粉	3等粉	末粉	ふすま
A	めん用	国内	48.3	61.3	93.7	194.9	213.8
B	めん用	国内	43.2	52.8	115.2	149.5	224.9
C	パン用	外国	69.8	77.8	100.1	177.6	208.0
D	めん用	外国	50.9	68.2	63.2	132.1	232.6
E	菓子用	外国	51.2	59.5	103.0	172.0	233.8
		平均	52.7	63.9	95.0	165.2	222.6

個別研究 8.

加工・調理によるカドミウムの動態解明

進藤久美子 安井明美

独立行政法人 食品総合研究所・分析科学部

要約

加工・調理を経た実際の摂取状況を把握し、食品のカドミウムのリスク評価に資するため、主要項目である米、大豆の加工・調理過程におけるカドミウムの動態を明らかとした。米では、動態の中心は搗精と洗米過程であった。主要な無機元素に比較すると、カドミウムは米の加工、調理における損耗が少なく、精白米の洗米・炊飯過程では約95%が残存していた（玄米からでは $0.9 \times 0.95 \div 0.86$ ）。大豆では、原料大豆に含まれるカドミウムのうち、蒸煮大豆に約90%、豆腐に約60%が移行していた。pH0~7の溶液に大豆を浸漬すると、大豆タンパクの等電点近くのpHではカドミウムの溶出は少なく、加熱後の大豆ではpHが高くなるほど溶出が少なくなった。大豆の種皮にはカドミウムが集積しており、加工に利用される脱皮大豆にはカドミウムの低減効果が考えられた。

A. 研究目的

Codex委員会（FAO/WHO合同食品企画委員会）の食品添加物・汚染物質部会（CCFAC）では、国際的なカドミウムの基準値設定が議論されている。本研究では、食品のカドミウムのリスク評価に資するため、主要項目である米、大豆の加工・調理過程におけるカドミウム動態を検討し、摂取状況の実態を明らかにする。大豆では、脱カドミウムの可

能性と豆腐加工での副産物への移行割合との関係を整理するため、pHの異なる溶液を用いた浸漬によるカドミウムの溶出検討と部位別分析も併せて行った。

B. 研究方法

1. 調理におけるカドミウムの動態解明

①米関係

以下の米中のカドミウムはイッ

トリウムを内標準としてICP-MSで測定した[1]（他無機元素はICP発光分析法により測定）。試料溶液の調製は、玄米は乾物換算で約1g、精白米は約2gを量り取り、硝酸と過塩素酸により、ホウケイ酸ガラス製コンカルビーカーを分解容器、ホットプレートを熱源として湿式分解し、1%塩酸で50ml定容とした。

a. 標準的洗米および炊飯（洗米2回、吸水1時間）による動態

チヨニシキの精白米で実施し、洗米後および炊飯後に米をサンプリングしてカドミウム濃度を比較した。洗米は米を水とともに回転させる方式の電動洗米器により行った。

b. 洗米回数および浸漬時間による動態

0.4ppm以上のカドミウムを含む米（ひとめぼれ）について、洗米回数を1~5回変えて、洗米後の米中カドミウム濃度、および標準的洗米の試料につき、浸漬1時間および8時間後に米を引き上げて、米中のカドミウム濃度を測定した。玄米、半つき米（歩留94~95%）、精白米（歩留90~91%）を対象とした。

c. 品種による変動

コシヒカリとチヨニシキの精白米で実施し、標準的洗米と吸水によるカドミウム濃度の変化を

検討した。

②大豆関係

以下の大豆中のカドミウムは米と同様にイットリウムを内標準としてICP-MSで測定した。大豆の湿式分解物でネブライザーの不調が認められたので、乾物換算で1gを550°Cで乾式灰化し、試料溶液を調製した。

a. 蒸煮による変動

0.4ppm以上のカドミウムを含む大豆（タチユタカ）について、1晩吸水後、乾物大豆に対して10倍量の水を用いてゆでたものと、オートクレーブ（0.75kg/cm³、30分（115°C））をかけたものについてカドミウム含量を測定した。

b. 浸漬による変動

同じくタチユタカについて、非加熱大豆粉末、および大豆粒をゆでて加熱処理後に乳鉢磨砕した試料につき、塩酸を添加してpHを調整したpH0~7の溶液に浸漬し、溶出したカドミウムを測定した。乾物大豆1g分について50倍量の溶液を用いた。

2. 加工におけるカドミウムの動態解明

a. 部位別カドミウム含有量

タチユタカとエンレイについて0.5mmきざみの粒大別に篩い

分けしたのち、種皮と子葉それぞれに含まれるカドミウムを測定した。

b. 豆腐加工における動態

タチユタカとエンレイについて加工適性試験のマニュアル[2]に準拠して木綿豆腐の製造を行い、おから、ゆ（型箱でおもしをしたとき豆腐から分離してくる水分）、豆腐に含まれるカドミウムを測定した。

C. 研究成果

1. 米関係

①調理におけるカドミウムの動態解明

a. 標準的洗米および炊飯（洗米2回、吸水1時間）による動態

すべてイオン交換水を用い、浸漬の水を用いてそのまま炊飯すると、洗米後と炊飯後の無機元素各種の含有量（乾重量あたり）に変化はなかった（表1）。

b. 洗米回数および浸漬時間による動態

玄米に対し、半つき米では約96%、精白米では約90%の濃度であった。洗米過程においては、回数を重ねてもいずれも微減であり、洗米前のカドミウムの90%以上が残存していた。浸漬過程では、やや減少した（図1、表2）。

c. 品種による変動

コシヒカリおよびチヨニシキについても、0.4ppm以上のカドミウムを含む米と同様の結果が得られた（表3）。

①大豆関係

a. 蒸煮による変動

大豆をゆでた場合は約90%が残存していた。オートクレーブによる蒸煮でも約90%が残存していた（表4）。

b. 浸漬による変動

非加熱大豆粉末では、pH4~5付近で溶出が低下した。加熱大豆の乳鉢磨砕物では、pH0~7の範囲で、pHが高くなるほど溶出が低下した（図2）。

2. 加工におけるカドミウムの動態解明

a. 部位別カドミウム含量

小粒大豆ほど種皮の割合が高かった（図3）。またタチユタカでは、種皮にカドミウムが多く集積していた。図4のように、種皮と子葉のカドミウム含有量は粒大によらず一定なのではなく、大粒なものほど種皮のカドミウム含量が高くなる傾向にあった。

b. 豆腐加工における動態

原料大豆に含まれるカドミウムの約40%が副産物である「おから」や「ゆ」に、約60%が豆腐に移行していた（表5）。エンレイで

は「ゆ」に移行する割合が高くなったが、今回用いたエンレイの豆乳が固まりにくかったため、「ゆ」に移行する分が増えているものと推察される。

D. 考察

1. 米関係

一般に米中の無機元素は加工や調理により損耗し、マグネシウム、カリウム、鉄のような表面近くに多く分布するものほど減少が大きい。カドミウムでは、米の搗精、洗米過程とも減少幅が小さかった。米の炊飯では、通常は吸水に用いる水を使ってそのまま米を炊くため、変動は洗米過程における溶出によった。もち米を蒸すような場合には、吸水に用いる水から引き上げるため、一般の炊飯と比較すると浸漬水に溶出する減少分が考えられた。

2. 大豆関係

工業的な蒸煮に近いオートクレーブでは、回収された蒸煮液は少な

かったが、10倍量の水でゆでる蒸煮液の多い調理法とカドミウムの残存率は同様に約90%であった。大豆の浸漬によるカドミウムの抽出結果などから、加熱処理によりタンパクが変性すると、中性付近のpHではカドミウムの溶出が進まないためと考えられる。大豆を部位別に分けたところ、種皮にカドミウムが多く集積していた。粒大によらず種皮や子葉中のカドミウム濃度が一定であれば、小粒大豆ほど種皮の割合が高いことから、歩留は悪くなるものの、種皮を取り除く物理的処理によるカドミウムの除去効果が小粒大豆ほど期待できるとして進めた。しかし、今回の1品種での結果では、大粒大豆のほうが高い傾向にあり、試料(品種)を増やしてさらに検討する必要があると考えられる。豆腐には一般に粒の大きい大豆が使用されるが、種皮割合が影響して、副産物であるおからへの移行割合も変化すると考えられる。

引用文献

- 1) 安井明美・進藤久美子：「玄米中の無機元素組成による産地判別」分析化学49, 405-410 (2000)
- 2) 渡辺篤二・深町千晴・中山 修・寺町ヤヨイ・阿部和可・駿河幸子・宮永節子：「豆腐製造工程の標準化に関する研究」食品総合研究所研究報告第14号別冊, 6-15 (1960)

表1 炊飯前後の無機元素含有量の変化（チヨニシキ，イオン交換水により洗米，吸水および炊飯）

	P	K	Mg	Ca	Zn	Mn	Cu	Fe	Cd
洗米後	729±13	776±7	154±5	44.3±0.9	18.5±0.4	9.50±0.13	3.56±0.01	1.41±0.14	0.060±0.001
炊飯後	712±20	792±43	152±8	43.3±1.8	18.2±0.8	9.28±0.31	3.54±0.09	1.28±0.16	0.063±0.003

表2 洗米回数および浸漬時間による米中カドミウムの動態

	玄米 ppm	(残存率)	半つき米 ppm	(残存率)	精白米 ppm	(残存率)
洗米前	0.977±0.156	(100)	0.966±0.055	(98.8)	0.793±0.016	(81.2)
洗米1回	0.948±0.135	(96.9)	0.925±0.009	(94.6)	0.846±0.040	(86.6)
洗米2回	0.923±0.031	(94.4)	0.941±0.045	(96.3)	0.828±0.043	(84.7)
洗米3回	1.019±0.055	(104.2)	0.850±0.046	(87.0)	0.779±0.024	(79.7)
洗米4回	0.939±0.119	(96.1)	0.868±0.056	(88.8)	0.788±0.093	(80.6)
洗米5回	0.960±0.052	(98.2)	0.817±0.079	(83.6)	0.779±0.058	(79.7)
洗米2回後						
浸漬1時間	0.936±0.144	(95.8)	0.814±0.022	(83.2)	0.768±0.036	(78.5)
浸漬8時間	0.921±0.026	(94.3)	0.814±0.082	(83.2)	0.752±0.061	(76.9)

表3 品種の異なる精白米の洗米・吸水過程におけるカドミウムの動態

	洗米後 ppm	(残存率) %	吸水1時間後 ppm	(残存率) %	吸水8時間後 ppm	(残存率) %
チヨニシキ	0.0606±0.0079	(94.8)	0.0612±0.0022	(95.8)	0.0624±0.0020	(97.7)
コシヒカリ	0.0229±0.0016	(96.6)	0.0226±0.0011	(95.4)	0.0232±0.0020	(97.7)

表4 大豆の蒸煮によるカドミウムの動態

	Cd (ppm)	(残存率)
乾物大豆	0.514	(100)
ゆで	0.461±0.003	(89.7%)
オートクレーブ蒸煮		(89.3%)

表5 木綿豆腐製造過程で得られた、豆腐、おから、および「ゆ」のカドミウム含量

	Cd濃度 (乾重量あたり)		総量	分布割合
	ppm	μg		
タチユタカ 豆腐	0.083	(0.689)	14.2	65.7
おから	0.106	(0.382)	6.1	28.2
ゆ	0.006	(-)	1.3	6.0
エンレイ 豆腐	0.0109	(0.091)	2.03	61.2
おから	0.0102	(0.041)	0.66	20.0
ゆ	0.0032	(-)	0.62	18.7

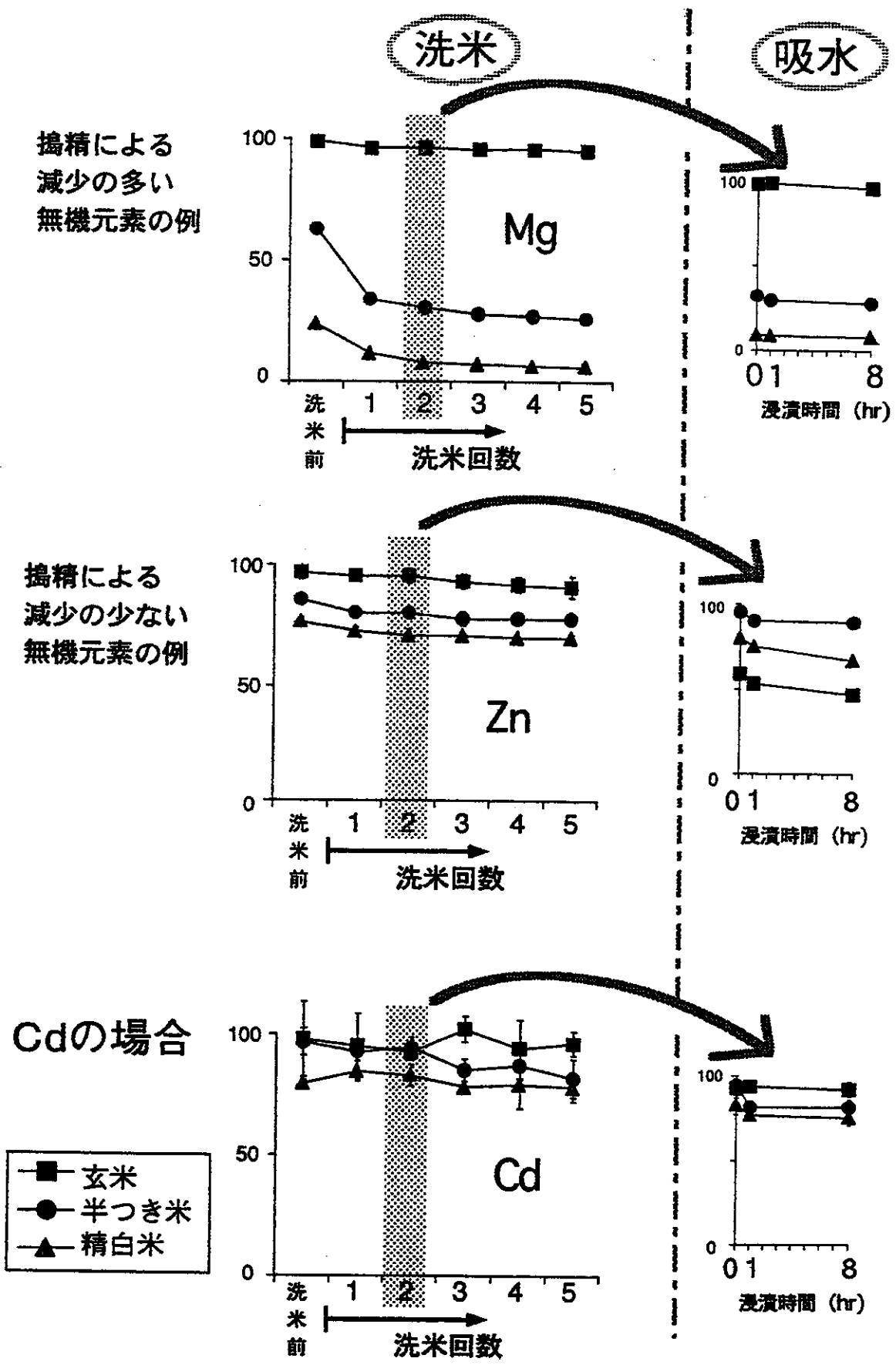


図1 コメの洗米・吸水過程における無機元素の減少

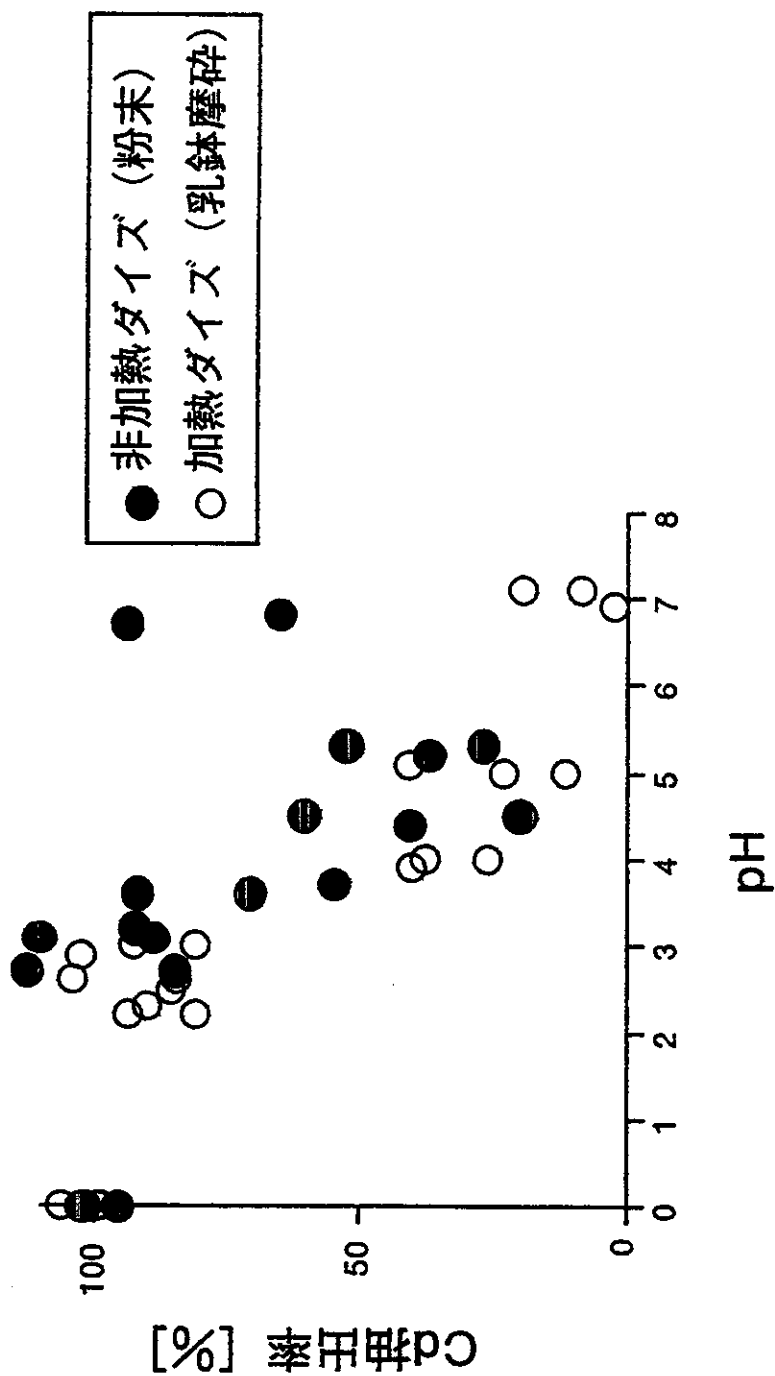


図2 非加熱および加熱ダイズからのカドミウムの溶出

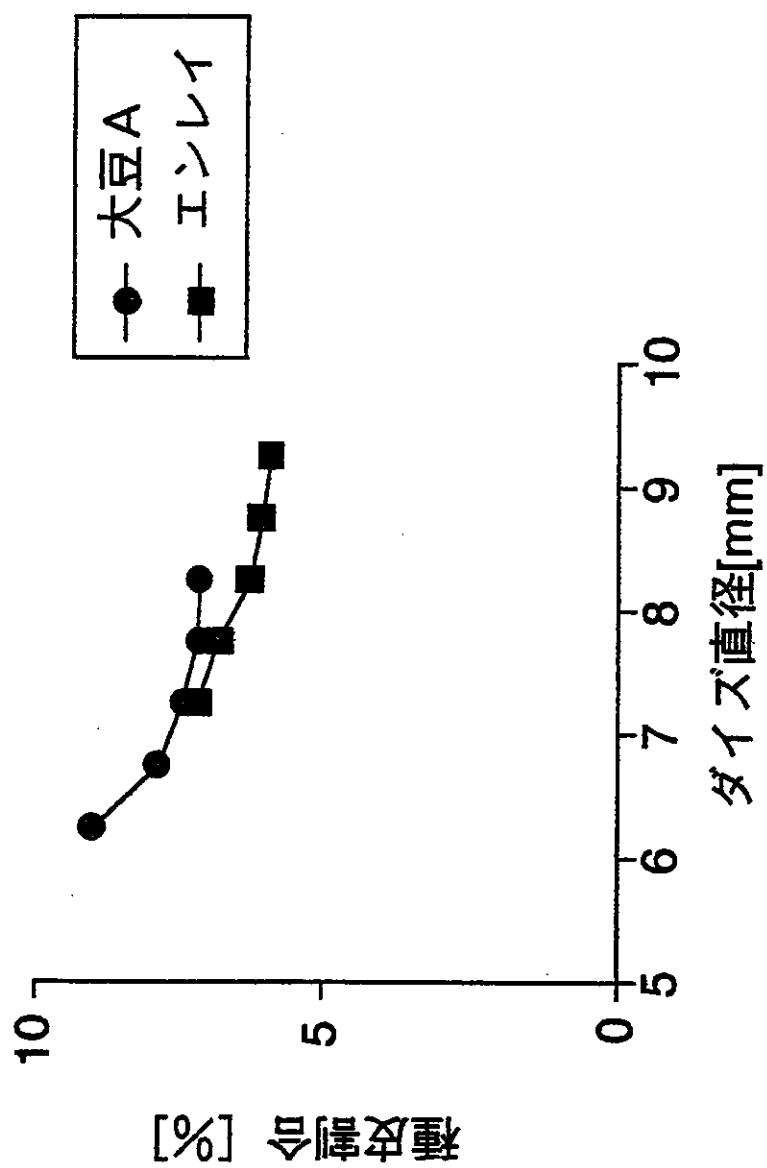


図3 ダイズの大きさで種皮の割合

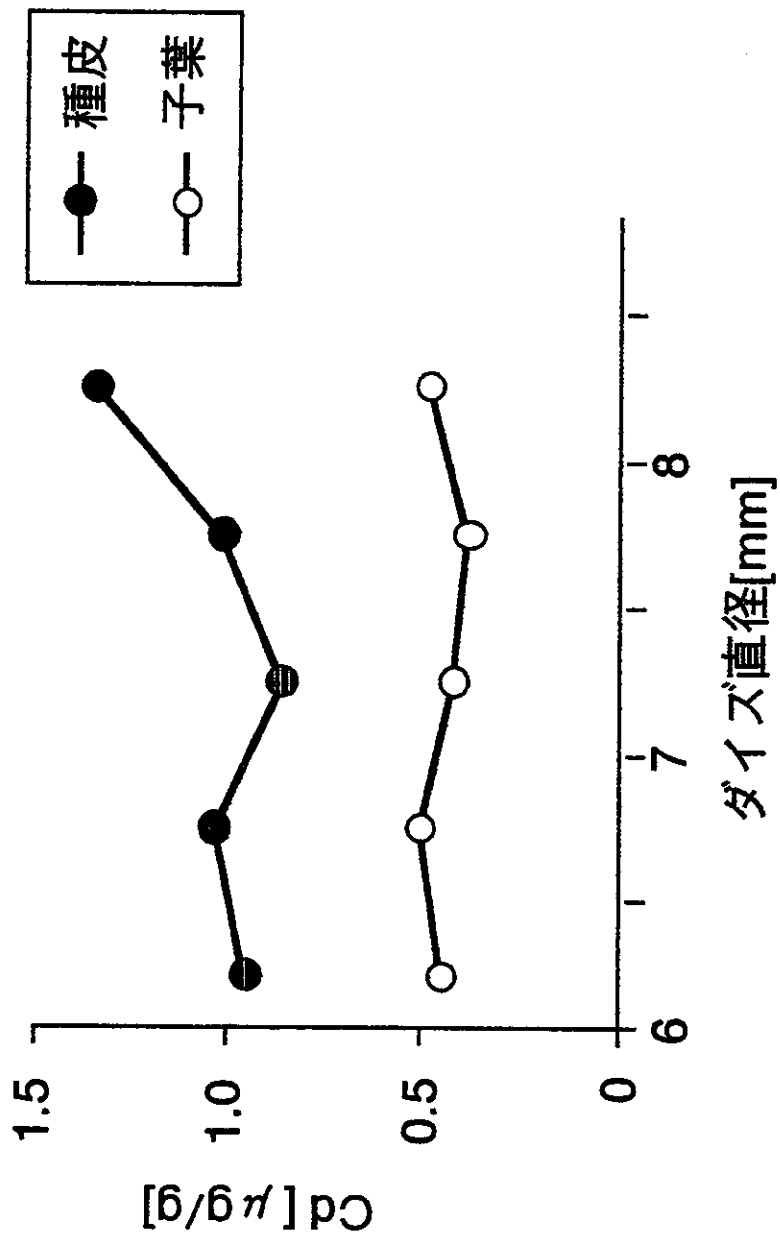


図4 ダイズの大きさ別，種皮と子葉中のカドミウム含有量
(乾重量あたり，大豆A)