

玄米中のカドミウム含量予測に関する一考察

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	水野, 良治 山上, 良明
巻/号	43巻10号
掲載ページ	p. 383-387
発行年月	1972年10月

玄米中のカドミウム含量予測に関する一考察

— 重金属汚染土壌地区における土壌中カドミウム、
亜鉛、銅含量と玄米中カドミウム含量の関係 —

水野直治*・山上良明*

1. 緒 論

カドミウム [Cd] は哺乳動物に有害な重金属として指摘され、近年注目された公害問題の中でも、その汚染対策がとくに重要視されているものの一つである。

日本人の主食となっている米では、玄米中のカドミウム含量が 1 ppm 以上含有するものは食品から規制除外²⁾されており、そのため現在は全国的に土壌および農作物の両面から総点検が行なわれている。

しかしながら、玄米中のカドミウム含量は土壌中の含量と必ずしも直線的に一致せず、土壌中の含量が高いところにおいて、玄米中の含量が必ず高くなるとは限らず、また反対に土壌中の含量が低いにもかかわらず、予想もできないような高含量となって玄米中に検出されたりする。そのため、土壌中のカドミウムのみの分析結果ではまったく玄米中のカドミウム含量を予測することができない。したがって、土壌中カドミウム含量と玄米中カドミウム含量がどのような関係にあるかはほとんど明らかにされていないのが現状である。

著者らは玄米および土壌分析の結果をそれぞれ検討したところ、土壌と玄米のカドミウム含量比は土壌中の亜鉛 [Zn] または銅 [Cu] 含量が重要な要因となって関与していると考え、調査地区のこれらとその地区の玄米中のカドミウム含量との関係の法則性を導き出した。ここに提出された解析の方法がこれらの問題解明にどの範囲まで応用できるかは今後さらに究明されなければならないのではあるが、一つの方法としてここに報告する。

2. 材料および実験方法

材料：北海道の一鉱山の排水による同一汚染源によって汚染された同一水田地帯から、玄米と作土の土壌を同時に同一場所から採取した。なお、得られる結果をできるだけ広い範囲に適用させるため、土壌差や品種間差の統一は行なわなかった。

分析法：玄米の分析は硝酸-過塩素酸による湿式法により行ない、分析定量はジェチルジチオカルバミン酸ナトリウム-MIBK 抽出後、原子吸光度法によってカド

ミウム含量を求めた。土壌中のカドミウム、亜鉛、銅は 0.1 N 塩酸と土壌を、5 : 1 の比率として、1 時間振とう後濾過し、濾液について直接原子吸光度法で測定した。

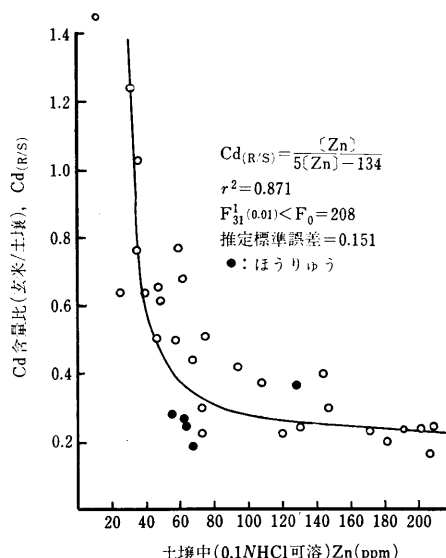
3. 実験結果

3.1 カドミウム吸収率と土壌中亜鉛、銅およびカドミウムの関係

玄米中カドミウム [Cd_(R)] と土壌中カドミウム [Cd_(S)] を各組合せごとにその含量比 [Cd_(R/S)] を求め、これを土壌中亜鉛 [Zn] と対比させ、この関係をみた。これを第 1 図に示す。この両者は明瞭な双曲線を描いて反比例し、Cd_(R/S) は [Zn] 含量が増大することによって 0.2 に収束していくことが明らかになった。この実験での Cd_(R/S) と [Zn] の回帰曲線は計算の結果、つぎのとおりとなった。

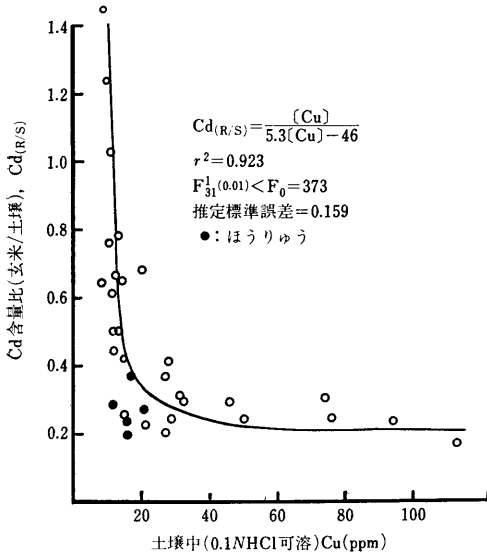
$$Cd_{(R/S)} = \frac{[Zn]}{5[Zn] - 134} \dots \dots \dots (1)$$

(方程式中の元素記号はとくに断わらないかぎり、その元素の土壌中含量 ppm である。以下出てくる式も同じ) 同様にして Cd_(R/S) と土壌中銅 [Cu] の関係を求めると、[Zn] よりも急角度の双曲線となるが、ほぼ同様の結果が得られる (第 2 図)。回帰曲線方程式は

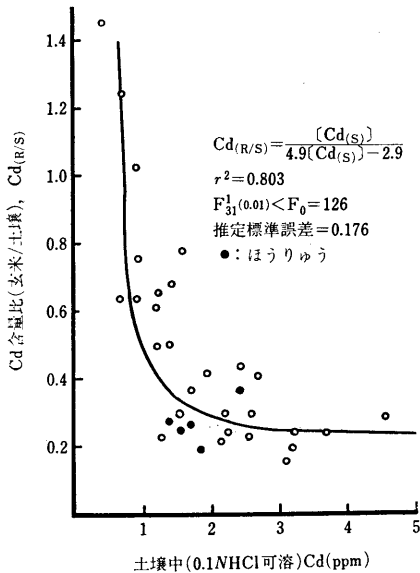


第 1 図 カドミウム含量比 (玄米/土壌) と土壌中亜鉛含量の関係

* 北海道立中央農業試験場 (北海道夕張郡長沼町東 6 線北 15 号)
昭和 46 年 11 月 16 日受理
日本土壤肥料学雑誌 第 43 卷 第 10 号 p. 383~387 (1972)



第 2 図 カドミウム含量比(玄米/土壤)と土壤中銅含量の関係



第 3 図 カドミウム含量比(玄米/土壤)と土壤中カドミウム含量の関係

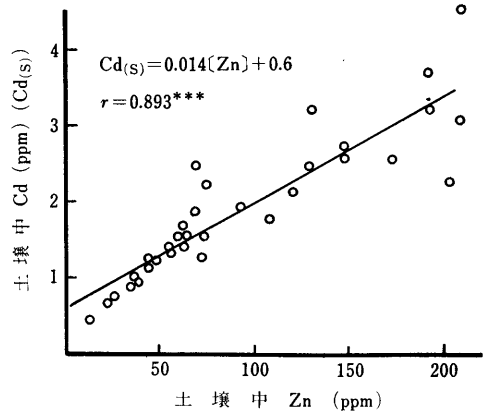
$$Cd_{(R/S)} = \frac{[Cu]}{5.3[Cu] - 46} \dots\dots\dots(2)$$

である。

$Cd_{(R/S)}$ と土壤中カドミウム $Cd_{(S)}$ の回帰曲線方程式は

$$Cd_{(R/S)} = \frac{Cd_{(S)}}{4.9Cd_{(S)} - 2.9} \dots\dots\dots(3)$$

であった。なお、第 1, 2, 3 図の中に含まれる品種ほう



第 4 図 土壤中の亜鉛とカドミウム含量の関係

りゅうは他の実験結果からカドミウムの玄米：土壤の含量比が低い品種であることが明らかになった³⁾。

3.2 土壤中のカドミウムと亜鉛およびカドミウムと銅の関係

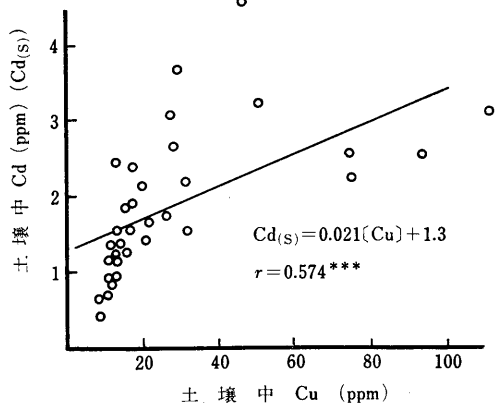
カドミウム、亜鉛および銅は一般に同一鉱床から産することがよく知られている。したがって、鉱床の違いによる各元素間の比率は異なるとしても、同一鉱床の汚染の場合、類似の元素間でその含量は比例関係にあることが予想される。つぎに土壤中カドミウム $Cd_{(S)}$ と土壤中亜鉛 $[Zn]$ の関係を第 4 図に示した。これから両者の間には高い正の相関 ($r=0.893***$) が認められ、その回帰直線は

$$Cd_{(S)} = 0.014 [Zn] + 0.6 \dots\dots\dots(4)$$

となった。同じく $Cd_{(S)}$ と土壤中銅 $[Cu]$ の関係を第 5 図に示した。この関係は直線よりも曲線の型に近く、相関係数は $[Zn]$ の場合より低く $r=0.574***$ となった。回帰直線は

$$Cd_{(S)} = 0.021 [Cu] + 1.3 \dots\dots\dots(5)$$

であった。



第 5 図 土壤中の銅とカドミウム含量の関係

3.3 玄米中カドミウム含量推定値算出方程式の導入

玄米と土壌のカドミウム含量比 $Cd_{(R/S)}$ は (1), (2), (3) 式の結果から, 土壌中亜鉛 [Zn], 銅 [Cu] およびカドミウム $Cd_{(S)}$ に反比例して双曲線を描くことが明らかになった。そこでこれらの式から玄米中カドミウム含量の式を導入すると, (1) 式は $[Zn]=26.8$ で無限大, $[Zn]<26.8$ で負の関数になるから, この式の成立条件は $[Zn]>26.8$ と規制しなければならない。ただし, $26.8<[Zn]<30$ の間では実在する現象と対比した場合に非現実的なほど高い $Cd_{(R/S)}$ となるので, 実在の数値と比較して実際に応用できる条件はほぼ $[Zn]>30$ となる。(1) 式をもちいて導入される玄米中カドミウム $Cd_{(R)}$ は $Cd_{(S)}$ と $[Zn]$ によって決定されるから, 算出のための方程式は $[Zn]>30$ のとき,

$$Cd_{(R)} = \frac{[Zn] \cdot Cd_{(S)}}{5[Zn] - 134} \dots\dots\dots (6)$$

となる。また, 土壌中の銅 [Cu] による導入方程式は (2) 式であるから, 成立条件は $[Cu]>8.7$ であるが, これも $[Zn]$ と同じく実際に応用できる条件規制はほぼ $[Cu]>10$ となる。これから導入される $Cd_{(R)}$ 算出方程式は $[Cu]>10$ のとき,

$$Cd_{(R)} = \frac{[Cu] \cdot Cd_{(S)}}{5.3[Cu] - 46} \dots\dots\dots (7)$$

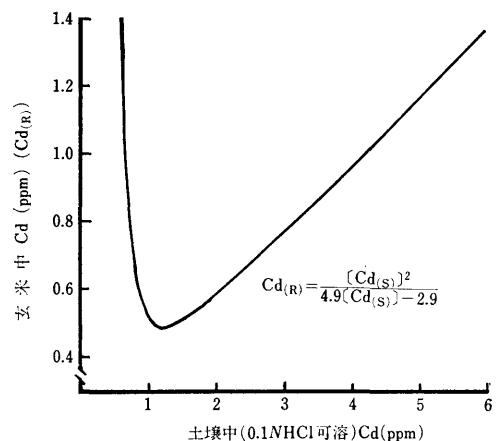
となる。この標本では現地の水稻生育状態から判断して土壌中の亜鉛や銅によってカドミウム含量比 $Cd_{(R/S)}$ が変動してくると考えられるから, 真の $Cd_{(R)}$ を求める式は $[Zn]>30, [Cu]>10$ のとき,

$$Cd_{(R)} = \left(\frac{[Zn] \cdot Cd_{(S)}}{5[Zn] - 134} + \frac{[Cu] \cdot Cd_{(S)}}{5.3[Cu] - 46} \right) \div 2 \dots\dots\dots (8)$$

となる。これに対し土壌中カドミウム $Cd_{(S)}$ から求める場合はすでに $[Zn], [Cu]$ またはその他の影響が組みこまれていると考えられるから, より単純な計算方法となる。すなわち, $Cd_{(S)}$ による導入式は (3) 式のとおりであるから, 成立条件は $Cd_{(S)}>0.59$ であって, 実際には $Cd_{(S)}>0.7$ が適合されると考えられる。それゆえ $Cd_{(R)}$ 算出方程式は $Cd_{(S)}>0.7$ のとき,

$$Cd_{(R)} = \frac{[Cd_{(S)}]^2}{4.9Cd_{(S)} - 2.9} \dots\dots\dots (9)$$

となる。この場合, $Cd_{(S)}$ から導入される $Cd_{(R)}$ はこの式でいちいち計算しなくても, この式から第6図のような検量曲線を作成し, この検量線から $Cd_{(R)}$ を求めることができる。これによって導入された数値は計算して求



第6図 土壌中のカドミウム含量から予測される玄米中カドミウム含量

めたものと一致し, きわめて能率的で多量の試料を処理するのに適している。

土壌中亜鉛, 銅にこの検量線法を応用する場合はこれらの含量に対する統計上の $Cd_{(S)}$ 含量を (6), (7) 式に代入するとよい。すなわち, (4) 式のように算出された $Cd_{(S)}$ を (6) 式に代入すると $[Zn]>30$ のとき,

$$Cd_{(R)} = \frac{0.014[Zn]^2 + 0.6[Zn]}{5[Zn] - 134} \dots\dots\dots (10)$$

となる。また, $Cd_{(S)}$ と $[Cu]$ の回帰直線の方程式 (5) を (7) 式に代入すると $[Cu]>10$ のとき,

$$Cd_{(R)} = \frac{0.02[Cu]^2 + 1.3[Cu]}{5.3[Cu] - 46} \dots\dots\dots (11)$$

となるから, (10) 式および (11) 式を基礎に第6図のようにして2本の検量曲線を描き, 実際に求めようとする試料の $[Zn]$ および $[Cu]$ に対する $Cd_{(R)}$ をそれぞれ見だし, 2つの和の平均値を $Cd_{(R)}$ の推定値とする。しかし, こちらの方法で求める数値は $Cd_{(S)}$ と $[Zn], Cd_{(S)}$ と $[Cu]$ のおのおの関数として $Cd_{(S)}$ をとらえているから, $[Zn]$ または $[Cu]$ と $Cd_{(S)}$ の回帰直線から実際の $Cd_{(S)}$ が大きく離れている場合は, $Cd_{(R)}$ は (9) 式の検量線法と異なり大きな誤差を生ずることを念頭におかなければならない。

3.4 玄米中のカドミウム含量の実測値と計算による推定値との比較

この実験にもちいた試料のうちから条件に該当しないものを除き, 玄米中のカドミウム含量の実測値とすでに提案した (8), (9) 式の2方法によって算出した推定値と比較した。これを第1表に示す。実測値に対する推定値の推定標準誤差は (8) 式が ± 0.23 ppm, (9) 式は ± 0.26 ppm となり, $[Zn], [Cu]$ から導入する方が精度はやや高い。しかし, $Cd_{(S)}$ からの導入の方が能率的である。

第 1 表 玄米中カドミウム含量 (ppm) の実測値
および推定値の比較

実測値 Cd	予 測 法						
	算出基準 [Cu], [Zn]				算出基準 Cd _(s)		
	[Cu] ↓ Cd	[Zn] ↓ Cd	推定値 Cd	誤 差	推定値 Cd	誤 差	
0.77	0.73	0.61	0.67	-0.10	0.81	+0.04	
0.97	0.46	0.52	0.49	-0.48	0.50	-0.47	
0.69	0.58	0.51	0.55	-0.19	0.62	-0.07	
0.65	0.49	0.57	0.53	-0.12	0.54	-0.11	
0.46	0.40	0.51	0.46	0	0.51	+0.05	
0.46*	0.55	0.52	0.54	+0.08	0.53	+0.07	
0.30*	0.68	0.51	0.60	+0.30	0.51	+0.21	
0.39*	0.96	0.54	0.75	+0.36	0.49	+0.10	
0.48	0.71	0.59	0.65	+0.17	0.61	+0.13	
0.36*	0.76	0.51	0.64	+0.28	0.56	+0.20	
0.50	0.63	0.81	0.72	+0.22	0.78	+0.28	
0.78	0.56	0.66	0.61	-0.17	0.69	-0.09	
0.58	0.53	0.73	0.63	+0.05	0.68	+0.10	
0.55	0.48	0.80	0.64	+0.09	0.62	+0.07	
0.87	0.99	0.82	0.91	+0.04	0.90	+0.03	
1.30	1.06	0.82	0.94	-0.36	1.07	-0.23	
0.81	0.72	0.54	0.63	-0.18	0.57	-0.24	
0.75	0.89	0.56	0.73	-0.02	0.48	-0.27	
0.69	0.71	0.53	0.62	-0.07	0.49	-0.20	
0.71	0.86	0.86	0.86	+0.15	0.52	-0.19	
0.62	0.79	0.58	0.69	+0.07	0.48	-0.14	
0.96	0.83	0.75	0.79	-0.17	0.52	-0.44	
1.25	0.87	0.51	0.69	-0.56	0.52	-0.73	
0.62	0.59	0.70	0.65	+0.03	0.51	-0.11	
0.82	0.72	0.60	0.66	-0.17	0.48	-0.35	
0.90*	0.90	0.61	0.76	-0.14	0.65	-0.25	
1.12	0.73	0.65	0.69	-0.53	0.71	-0.41	
1.10	1.62	0.51	1.07	-0.03	0.66	-0.44	
0.65	0.88	0.73	0.81	+0.16	0.80	+0.15	
0.29	0.54	0.53	0.54	+0.25	0.49	+0.20	
推定標準誤差					0.23	0.26	

* ほりゅう低含量品種

いずれにしてもまだかなりの誤差を生ずるものの中にはあり、十分とはいえない。

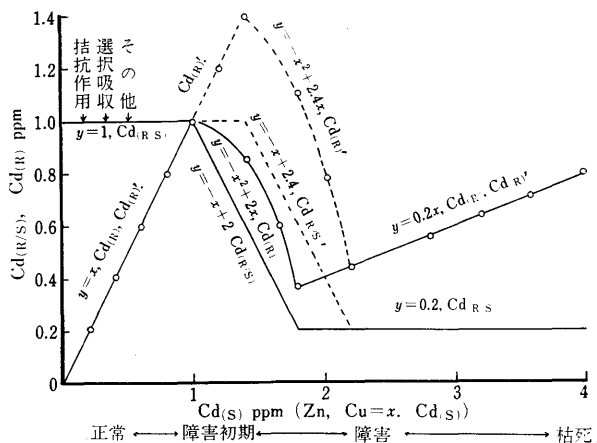
なお、(8)、(9) 式から Cd_(s) が 5 ppm 以上の場合計算で Cd_(R) がいずれも 1 ppm 以上となるが、この試料中には Cd_(s) が 5 ppm 以上のものがなかったので、比較検討ができなかった。

4. 考 察

本報のカドミウム含量比 Cd_(R/S) は玄米中カドミウム Cd_(R)/土壤中カドミウム Cd_(s) の関係から導入しているから、Cd_(R) は Cd_(R/S) と Cd_(s) の積から求められる。したがって純粋に Cd_(R/S) が一定でこの三者だけの関係からみるならば Cd_(R) と Cd_(s) は正比例の関係にならなければならない。しかし、これは現実には成立せず、第 1, 2, 3 図のような関係となる。なぜこのようになるかは今後解明しなければならぬ問題であるが、現場における観察と多くの例から判断して Cd_(R/S) が高く、その結果として Cd_(R) が最も高くなる場所は、水口より観察していった重金属による生育障害から完全に回復し、根

部、地上部とも健全になるところと一致している。したがって、この試料採取地帯のみに限ってみるならば、生育障害のおもな要因は亜鉛、銅であり、これによって水稲の生理に異状をきたして急激にカドミウム含量比が低下してきたと考えられる。それゆえ、カドミウムのみ高い土壌では、Cd_(R/S) は別の曲線を描くであろうと想像される。また、この実験で水稲の収穫期における土壌中カドミウム含量は 5 ppm 以上のものが入っていないが、5 ppm 以上の土壌では銅などによる生育障害が著しく、分析用玄米が得られなかったからである。

以上の関係を模式的に表現すると第 7 図のようになる。これからも明らかなように玄米中カドミウム Cd_(R) は Cd_(s) と Cd_(R/S) の積であるから、品種間差異³⁾ やその他の条件で Cd_(R/S) の降下する位置が土壌中の亜鉛、銅もしくはカドミウムの高含量のところに移行する場合、玄米中カドミウム Cd_(R) は著しく高い値となる。それゆえこの Cd_(R/S) 降下がどの位置でおこるかは重要な意味をもち、その傾向を知ることは玄米中カドミウムの推定ばかりでなく、品種間差異、土壌間差異その他の比較をする時の同一の尺度とすることが可能となってくる。これらの玄米中のカドミウムの予測法は第 1 表から明らかなように、まだかなり大きい誤差を生ずることがあるから、標本のサンプリングや品種を予測しようとするものに統一するなどして、誤差を低下させたりしてもそこにはやはり限界はあろう。実際にこの実験での土壌サンプリングは米のサンプリングと同時にこなしたが、その後 50 日後に再度同一地帯から土壌をサンプリングして分析したところ、土壌の酸化のため⁴⁾ 土壌中カドミウム含量が著しく高くなり、再度計算しなおさない



第 7 図 土壌中カドミウム、亜鉛、銅含量とカドミウムの玄米/土壌の含量比および玄米中カドミウム含量との関係模式図

と、さきに導入した方程式をこの土壌分析結果に応用することはできなかった。もし、さらに精度の高い結果を求めるならば、計算法自体を改革する以外にないであろう。

5. 結 論

玄米中のカドミウム含量と土壌中重金属含量との相互関係を明らかにし、これらの関係模式図を提案した。本実験にもちいた標本より導入された結果はつぎのとおりである。

1) 土壌から玄米へのカドミウム含量比は土壌中の亜鉛、銅またはカドミウムと双曲線的な負の相関を示し、カドミウム含量比は土壌中重金属の増大ともなっており著しく低くなり、やがて一定の含量比に収束する。これから算出した玄米中カドミウム含量 $Cd_{(R)}$ 予測値は亜鉛、銅から導入するとき、

$$Cd_{(R)} = \left(\frac{[Zn] \cdot Cd_{(S)}}{5[Zn] - 134} + \frac{[Cu] \cdot Cd_{(S)}}{5.3[Cu] - 46} \right) \div 2 \quad \dots\dots\dots (1')$$

($Cd_{(R)}$ は玄米, $Cd_{(S)}$ は土壌中カドミウム含量, $[Zn]$, $[Cu]$ は土壌中亜鉛, 銅含量, ppm) となる。この方程式は $[Zn] > 30$ ppm, $[Cu] > 10$ ppm の条件が必要である。

土壌中カドミウム $Cd_{(S)}$ からの導入は $Cd_{(S)} > 0.7$ のとき、

$$Cd_{(R)} = \frac{[Cd_{(S)}]^2}{4.9[Cd_{(S)}] - 2.9} \quad \dots\dots\dots (2')$$

となる。

2) 計算を簡略し、作図した曲線から玄米中カドミウム含量を求めることもできる。すなわち、(2') 式を基に曲線を描き、この曲線からそれぞれ数値を求めて答とする。この数値は計算したものと一致する。亜鉛、銅から求める場合は土壌中の亜鉛、銅含量に対するカドミウムの回帰方程式を代入して式を求め、それぞれ2本の曲線から求めた数値の和を2で除したものを答とする。これは計算値と一致せず、誤差も大きい。

3) 実測値に対する予測値の推定標準誤差は土壌中カドミウムから求めたもの ± 0.26 ppm, 土壌中亜鉛、銅から求めたもの ± 0.23 ppm となった。この誤差は栽培条件、土壌条件および品種などの統一によって低下させることが可能と思われる。

謝 辞 本報のとりまとめにあたり、編集委員の方がたにはきわめて重要な点で適切な御指導と御助言を受けた。ここにそのことを記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) BOWEN, H. J. M. : Trace Elements in Biochemistry, p. 115, Academic Press, London and N. Y. (1966)
- 2) 官報 : 第 13147 号, 10 (1970)
- 3) 水野直治・山上良明・石井忠雄・八木沼純義・高尾欽弥・後藤計二 : 土肥要旨集, 18, 128 (1972)
- 4) 水野直治 : 土肥誌, 43, 179 (1972)