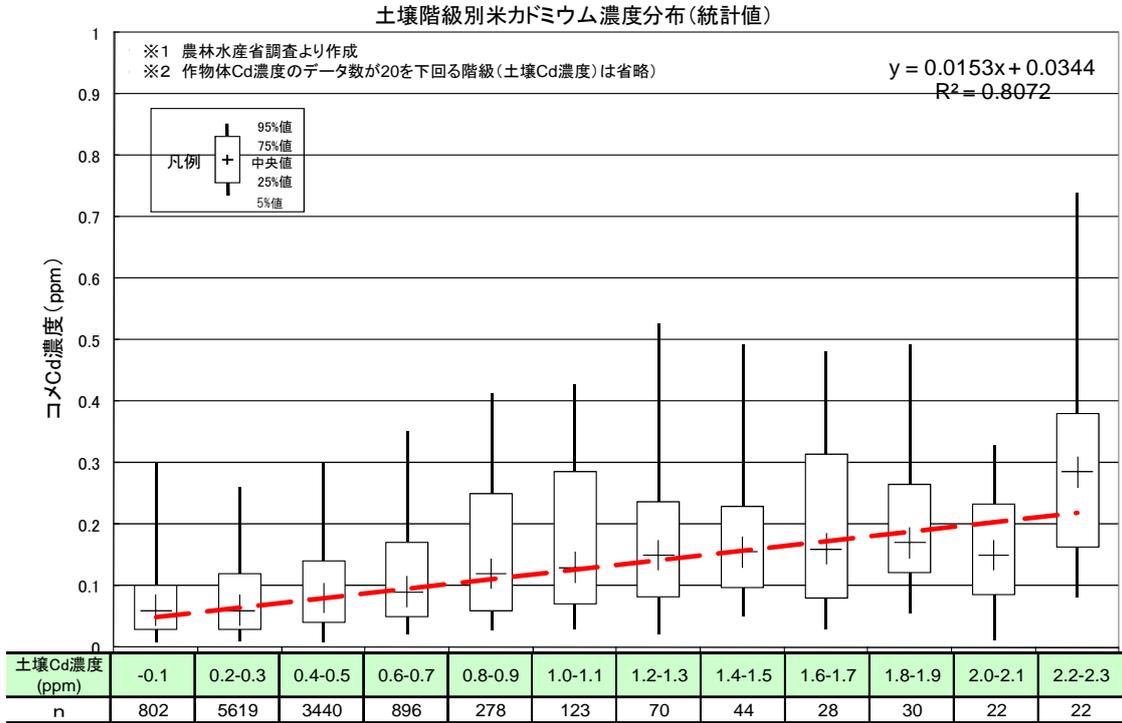


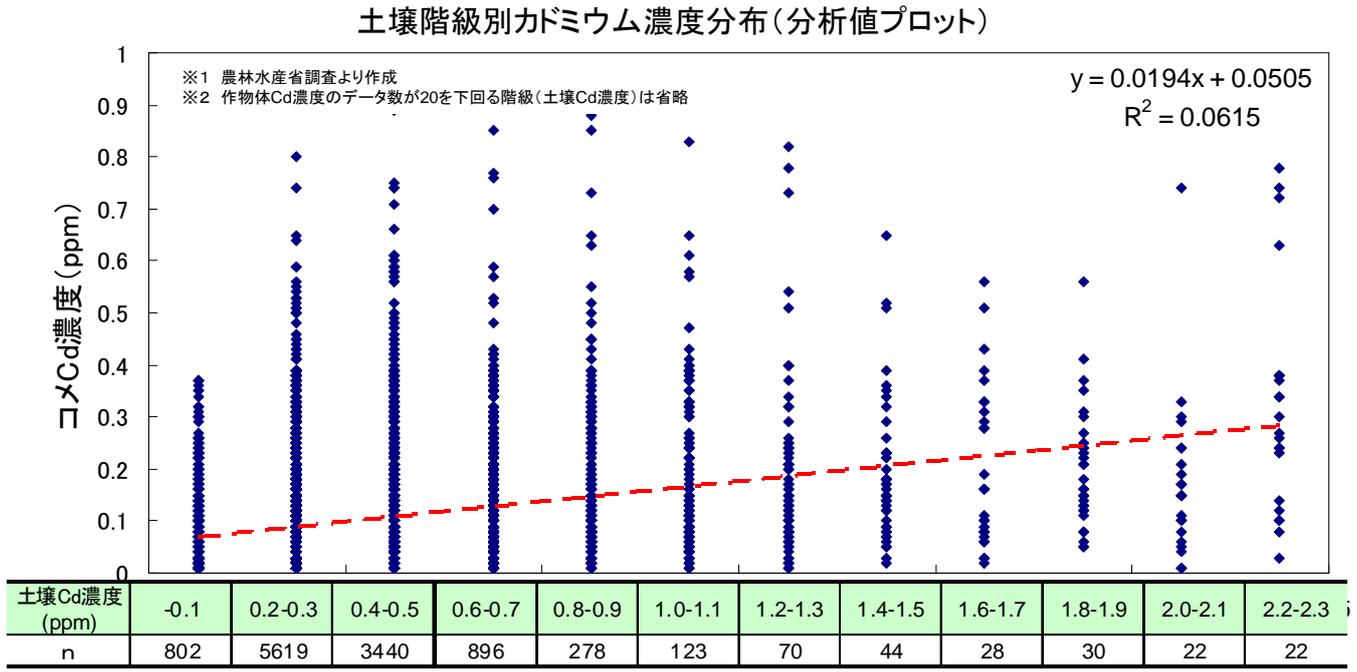
○ 土壌中のカドミウムと玄米中カドミウムの関係①

■ 農用地の土壌中のカドミウム濃度が高くなると、生産される玄米に含まれるカドミウムも増加するという傾向は見られるものの、土壌の各濃度段階における玄米中カドミウム濃度には大きなばらつきが見られる。



1

○ 土壌中のカドミウムと玄米中カドミウムの関係②

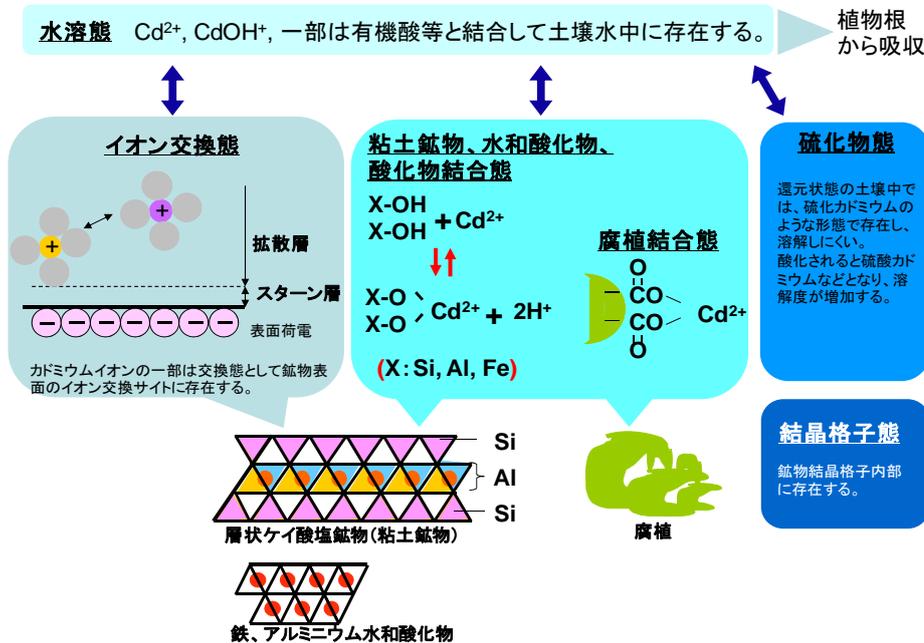


2

○ 土壌中のカドミウムの性質

- 土壌中の重金属は、イオンとして遊離しやすいものから、土壌の構成粒子等と比較的強く結合したものまで、様々な存在形態をとることが知られており、このうち土壌水分に溶出したものが植物中に吸収される。
- カドミウムイオンを吸着しやすい粘土や腐植に富む土壌では、カドミウムが蓄積しやすいと同時に、土壌のpHや共存イオンの変化に伴って、土壌溶液中のカドミウムイオンの濃度が変化しやすい。
- カドミウムの難溶化については、理論的には土壌中の酸化還元電位が-130ないし-150mVを下回るとカドミウム硫化物が生成し、難溶化するとされており、実測によっても確認されている。

(1) 土壌中のカドミウムの諸形態



(2) 玄米へのCd吸収と土壌の性質

玄米へのCd吸収	大	←→	小
Eh	酸化 (節水)	←→	還元 (湛水)
pH	低い (酸性)	←→	高い (アルカリ性)
土性	粗い (砂質)	←→	微細 (粘土質)
有機物含量	少ない	←→	多い
リン酸吸収係数	低い	←→	高い
陽イオン交換容量	低い	←→	高い

注 各土壌の性質は、完全に独立した因子ではなく、相互に影響を及ぼす。

○ 土壌中カドミウムの植物への吸収

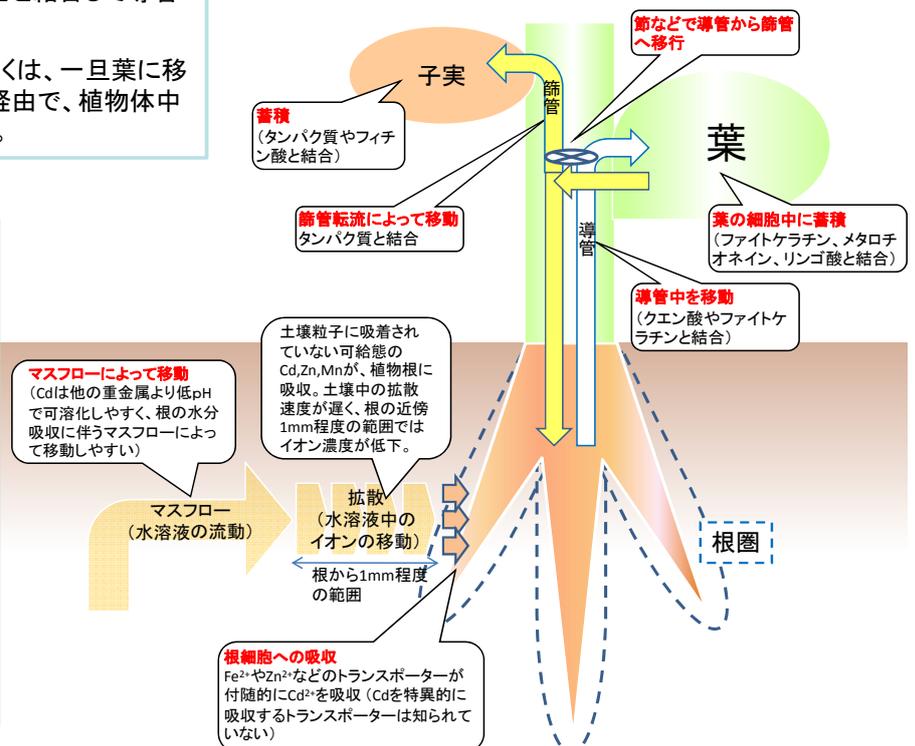
作物中におけるカドミウムの転流

- 根から吸収されたカドミウムはシンプラストを經由して、根の中心柱に至り、有機酸やファイトケラチンなどと結合して導管により地上部へ移行すると考えられている。
- 導管から地上部へ移行したカドミウムの多くは、一旦葉に移動し、葉細胞の液泡に蓄積される他、篩管經由で、植物体中に再配分されることもあったと考えられている。

根からのカドミウム吸収

- 土壌水分中のカドミウムは、根による土壌水分吸収に伴う「マスフロー」や根の周辺の低濃度域への「拡散」によって移動するほか、根の周辺における植物根等からの有機酸や糖類などの影響により、土壌水分や土壌粒子からの物質の取り込みが活発に行われている領域(根圏)があると考えられている。
- 根の水の吸収は、根の細胞膜上に存在する水移動たんぱく質であるアクアポリンによって行われており、養分や金属類はそれぞれに対する輸送体やイオンチャネルによって吸収あるいは排出される。

土壌からのカドミウム吸収と作物への蓄積プロセス



○ 土壌による評価が困難な理由

- 土壌による評価にあたっては、人の健康をそこなうおそれがある農産物が生産されるかどうかの判断をする必要がある。
- これまで玄米中のカドミウム濃度を用いた評価が行われてきたが、土壌による評価は、土壌の汚染状況や土壌条件に依らない因子の影響により可食部中カドミウム濃度に違いが出ることから、困難と考えられる。

(1) 土壌溶液中のカドミウム濃度による評価

作物が土壌より直接的に吸収するカドミウム
(=水溶態カドミウム)

土壌溶液中のカドミウムを計測することが重要

可食部中のカドミウムを評価

問題点等

- 土壌溶液中のカドミウムは生育期間中に変動するため、玄米中のカドミウムと最も相関のよい採取時期を求める必要がある。
- 限られた土壌溶液の採取時期に集中して採取を行うことは現実的に困難。

(2) 複数の土壌の性質を用いた評価

可給態カドミウム(=土壌pHなどによる影響も大きい)

土壌pHやリン酸吸収係数といった複数の要素を組み合わせ、実際に得られたデータから回帰的に可食部中のカドミウム濃度を予測する式を作成

可食部中のカドミウムを評価

問題点等

- 土壌pH、リン酸吸収係数等を含めて測定する場合のコストの増加。
- 十分な予測精度が得られない可能性。

5

○ 精米中及び玄米中のカドミウム濃度

- 複数の文献等において、試料を玄米のままと精米にしたものに分け、それぞれを分析し、比較した結果が示されている。精米にすることにより、玄米中カドミウム濃度(100)に対し、精白米のCd濃度は6試料の平均で96.8を示し、米ぬかのCd濃度は139であった。

○ 米試料中のカドミウム濃度の比較

品種	玄米	精米	米ぬか	とう精歩合(%)
	(上段 100)	μg/kg	下段 (%)	
ヒノヒカリ	45.3±0.3 100	43.6±0.1 96.2	63.9±1.6 141.1	90.1
きらら397	63.5±0.5 100	62.6±0.8 98.6	90.4±1.2 142.4	88.7
ひとめぼれ	116.4±3.3 100	110.9±0.8 95.3	170.1±7 146.1	83.6
コシヒカリ	120.5±0.9 100	116.9±1.3 97	164.0±1 136.1	89.7
あきた こまち1	117.6±3.1 100	112.4±1.1 95.6	147.0±0.8 125	92
あきた こまち2	15.6±0.2 100	15.3±0.7 98.1	22.4±0.2 143.6	88.4
平均	100	96.8	139	

注: 下段の数字(%)は、玄米の濃度を100としたときの相対値。

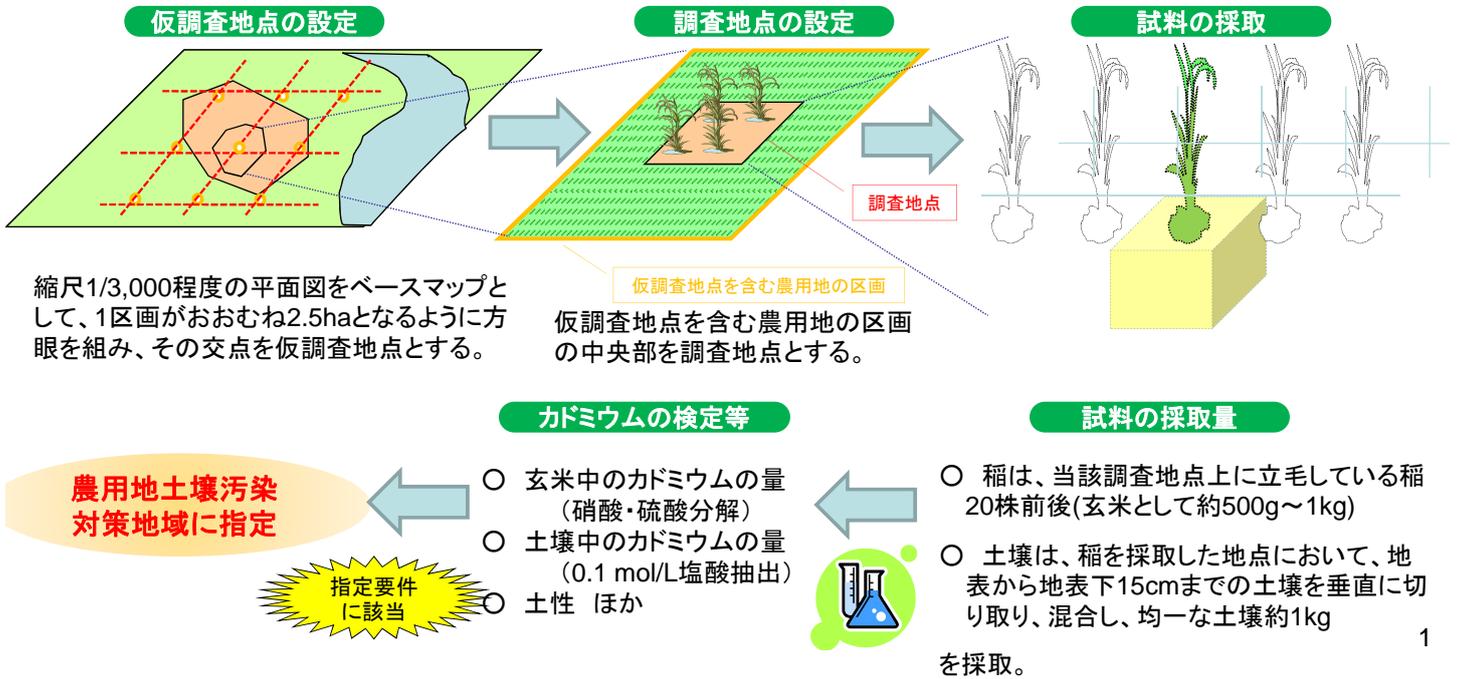
出典: 中規模搗精工程におけるコメ中カドミウム含有量の変化(守山ら 食品衛生学雑誌 Vol. 44 No. 3)

6

調査区画について

○ 農用地土壌汚染防止法に基づく調査の概要

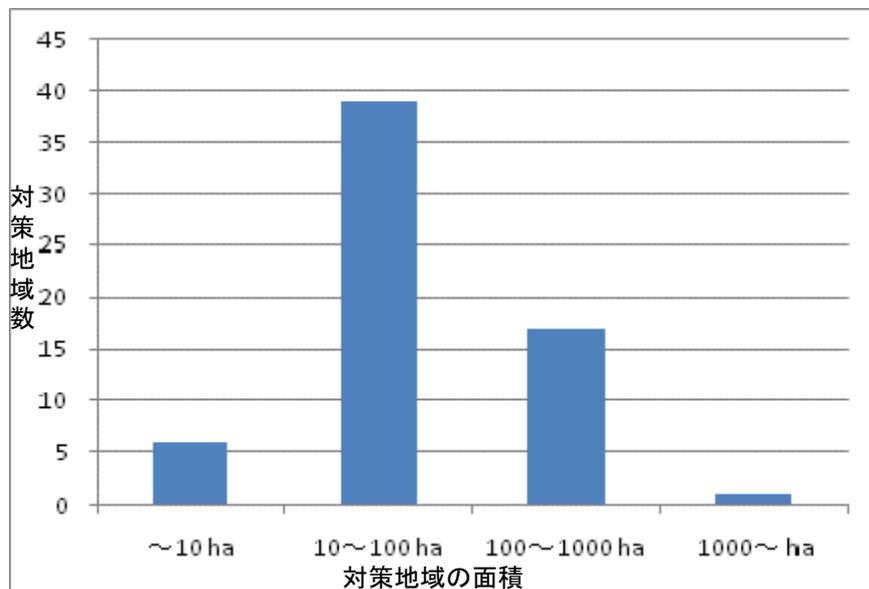
- 農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係るカドミウムの量の検定の方法を定める省令(昭和46年6月農林省令第47号)においては、調査は2.5haごとのほ場の中央での土壌及び作物採取を行うことが規定されている。
- カドミウムに係る土壌環境基準においては、測定方法として、「農用地に係るものにあつては、昭和46年6月農林省令第47号に定める方法」と定められている。



1

○ 農用地土壌汚染対策地域の指定面積の現状

- これまで、カドミウムについて農用地土壌汚染対策地域として指定された地域の面積は、平均で1地域あたり102.0haであり、10~100haの地域が約6割近くを占めている。(最大値 1,018.4 最小値 1.5 標準偏差 158.2 変動係数 155.0)



○ 地形やほ場規模条件等に応じて実施された細密調査等の調査区画例

	山麓の傾斜地、河岸段丘に沿って未整備のほ場が狭長に分布している例	汚染源が小規模で、汚染の広がりが小水路の周辺に限られている例
地域の概要	山脈と山地との間に開けた盆地状地形。中央を河川が流れ、急斜面をなして平野に臨む水田地帯。山麓に崩積地、別の河川に沿って河岸段丘地及び河川沖積地が発達。	河川の堰掛かり水田。地形は沖積地、土壌は沖積土からなり、土性はほとんどが、微粒質であり、土壌は低湿地型の泥炭土壌、黒泥土壌が多く、一部にグライ土壌も見られる。
経営耕地面積	約400 ha（うち水田が約8割）	約230 ha（うち水田が95%）
1戸あたりの平均経営面積	約0.5 ha	約2.2 ha（対策地域内は0.4ha）
指定面積	約200 ha	約50 ha
汚染原因	複合汚染 大気（工場のばいじん）ほか	カドミウムメッキ工場からのメッキ廃液の排水
調査地点数	約100（うち、1.0 mg/kg以上検出地点数 約40）	約25（うち、1.0 mg/kg以上検出地点数 約20）

「地形が複雑かつ狭小」「小規模かつ高濃度な汚染が点在」といった場合など状況に応じて、より高い密度での調査が実施されている。

○ 試料の採取について

- 採取位置については、玄米に含まれるCdについて調査ほ場における平均的な試料が採取できることのほか、土壤に含まれるCdの量に比べて玄米に含まれるCdの量が調査ほ場の中で比較的多い試料が採取できること等の観点进行考慮し、農用地の区画の中央部(1点)において、行わなければならないとされている。
- 土壤の汚染状況の評価のためには、玄米中Cd濃度を検定するとともにそのような米が生産されるときに土壤中Cd濃度を検定しており、
 - ① 調査地点における稲の採取は、当該調査地点上に立毛している稲20株前後(玄米として約500g~1kg)から行い、
 - ② 土壤の採取については、稲を採取した地点において地表からおむね15cmまでの土壤を採取することとされている。

土壤試料の採取

公定法(注 畑における作業写真)



(参考)オーガー採取



玄米試料の採取

公定法(20株採取)



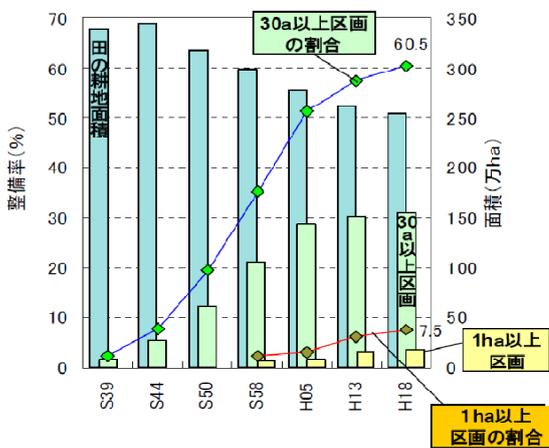
(参考)4株採取



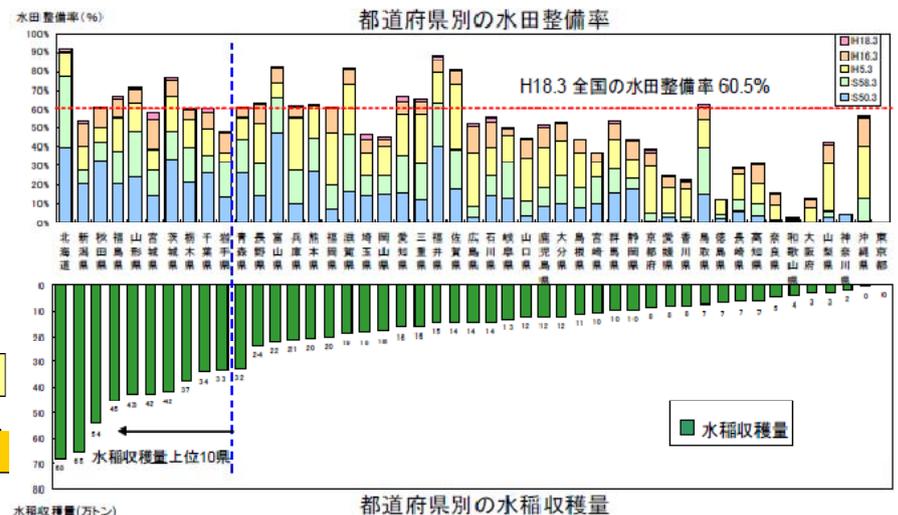
○ ほ場整備の状況について

- 「ほ場整備の効果と農家の負担について」(農林水産省農村振興局農地整備課、平成20年4月)によると、
 - ・水田のほ場(区画)整備率は、平成18年には6割に向上している。
 - ・1ha以上の大区画化率は7.5%程度となっている。
- 注 整備率:30a程度以上に整形された面積の全水田面積に対する割合

○ 田の整備状況の推移



○ 水田整備率と収穫量



資料 (1)耕地および作付面積統計、土地利用基盤整備基本調査、農業基盤整備基礎調査等
 (2)水田整備率:農林水産省農村振興局「農業基盤整備基礎調査(平成18年度)」
 水稲収穫量:農林水産省統計部「平成17年産水陸稲の収穫量」

○ 実ほ場における試料のほ場内変動について

- ほ場中央実ほ場での測定値を見ると、標準偏差は、玄米で0.1~0.2、土壌で0.1~0.3の範囲に入るものが多かった。また、ほ場中央のデータが、ほ場平均を大きく上回ったり、下回ったりするケースも認められた。

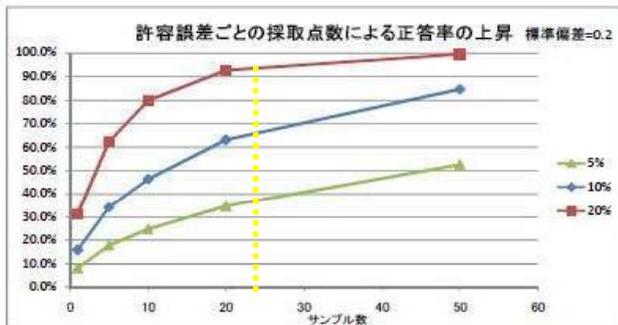
試験区	調査点数	玄米						土壌						水管理	ほ場面積		
		最低濃度	最高濃度	平均	標準偏差	変動係数(%)	ほ場中央	最低濃度	最高濃度	平均	標準偏差	変動係数(%)	ほ場中央				
柳澤ら(1984)																	
小区画1	6	0.12	0.47	0.28	0.13	46.4	0.12	1.32	2.84	1.82	0.68	37.2	1.66	不明	10a未満の不定形小区画ほ場		
小区画2	5	0.04	0.31	0.14	0.07	50.0	0.31	1.07	1.33	1.19	0.09	7.6	1.17				
小区画6	6	0.37	2.54	0.98	0.91	92.6	0.37	1.14	2.08	1.45	0.32	22.1	1.39				
小区画7	5	0.27	0.44	0.37	0.08	20.6	0.31	0.76	0.92	0.85	0.06	7.1	0.85				
小区画8	3	0.21	0.44	0.29	0.13	43.9	0.21	0.68	0.84	0.75	0.08	11.1	0.72				
小区画9	3	0.15	0.47	0.32	0.16	50.3	0.34	0.63	0.72	0.67	0.05	6.8	0.66				
10a区画1	8	0.07	0.42	0.23	0.09	39.1	0.25	0.32	0.69	0.43	0.11	25.6	0.40			ほ場整備実施済み10a区画ほ場	
10a区画2	8	0.09	0.41	0.27	0.10	37.0	0.09	0.85	2.91	1.35	0.71	52.6	0.91				
10a区画3	8	0.01	0.65	0.21	0.21	101.4	0.14	0.61	3.79	1.58	0.93	59.0	1.05				
30a区画1	10	0.01	0.53	0.30	0.18	60.0	0.19	0.74	1.76	0.97	0.30	30.9	0.80			ほ場整備実施済み30a区画ほ場	
30a区画2	10	0.03	0.36	0.21	0.13	61.9	0.21	0.73	1.16	0.89	0.13	14.6	0.73				
30a区画3	10	0.17	0.54	0.29	0.13	44.8	0.39	1.07	1.95	1.21	0.28	23.1	1.13				
環境省調査																	
ほ場A	5	0.21	0.54	0.37	0.14	38.8	0.46	1.40	1.88	1.67	0.20	11.8	1.59			湛水(中干し)	26aほ場
ほ場B	5	<0.01	<0.01	<0.01	-	-	<0.01	0.20	0.24	0.22	0.02	7.4	0.23			慣行	22aほ場
ほ場C	5	0.02	0.11	0.04	0.04	98.4	0.11	0.21	0.24	0.23	0.01	4.3	0.22	湛水(中干し)	2.5aほ場		
ほ場D	5	0.15	0.37	0.25	0.09	33.7	0.27	1.07	1.61	1.23	0.22	17.8	1.31	慣行	30aほ場		

3

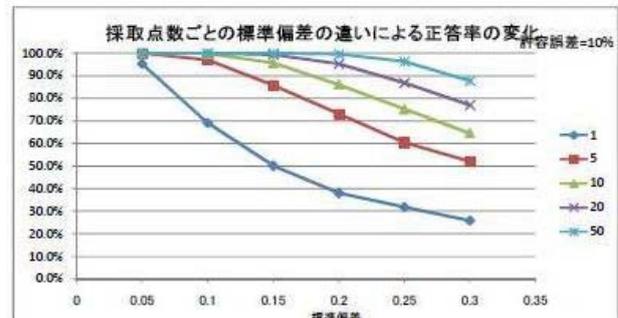
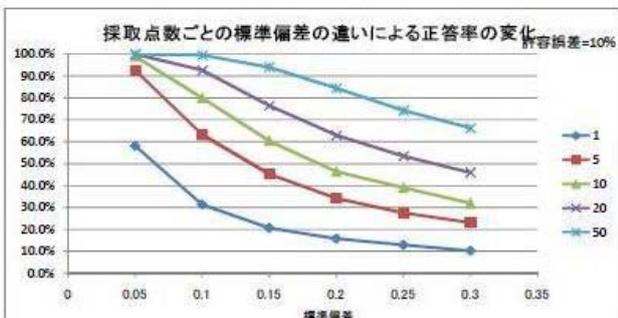
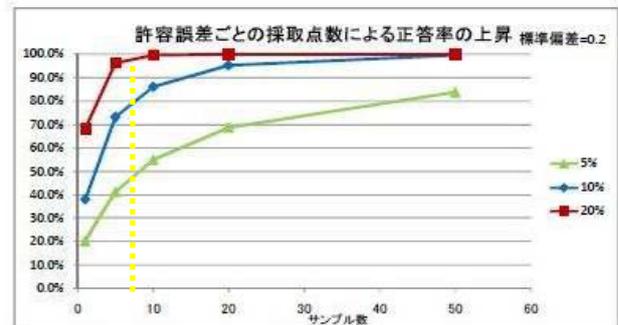
○ ほ場内における変動と採取点数の関係に関するシミュレーション

- 土壌及び作物のほ場内変動が正規分布(下図左)または対数正規分布(下図右)に従うと仮定し、母平均及び母標準偏差を与え、試料採取数を変えて10,000回の試行を行い、標本平均が母平均の許容誤差内に入る割合(正答率)を算出した。
- その結果、サンプル数の増加につれて正答率が向上。特に、1点→5点に増加したときの正答率向上効果が大きかった。

<正規分布を仮定した場合>



<対数正規分布を仮定した場合>



※いずれのグラフも母平均=0.4として計算

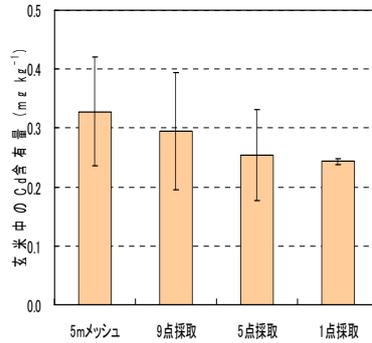
4

○ 試料の採取点数の違いによる影響について（米）

- 1点採取(公定法;20株)の他、5mメッシュ採取(4株)、10mメッシュ採取(20株)、9点採取(4株)、5点採取(4株)した場合の米に含まれるカドミウムの量を分析した結果について、検定を実施した。
- 検定の結果、調査ほ場1と4では有意差が見られなかった。また、調査ほ場2と3で有意差が見られた。

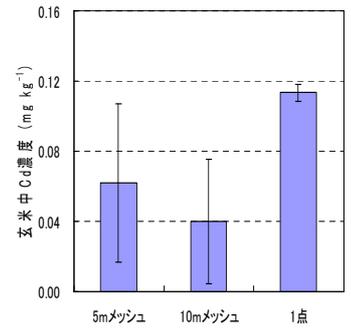
(1) 調査ほ場1

1点採取における玄米中Cd含有量では母集団の等分散性は確認されず、ノンパラメトリック検定における多重比較(Steel-Dwassの方法)により解析した結果、各採取方法における玄米中Cd含有量に有意な差はみられなかった。



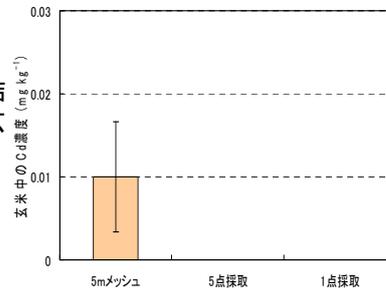
(2) 調査ほ場2

統計解析(one-way ANOVA)において5mメッシュ、10mメッシュの玄米中カドミウム含有量に有意な差は見られなかったが、1点採取は他の採取方法と有意な差(p<0.05)がみられた。



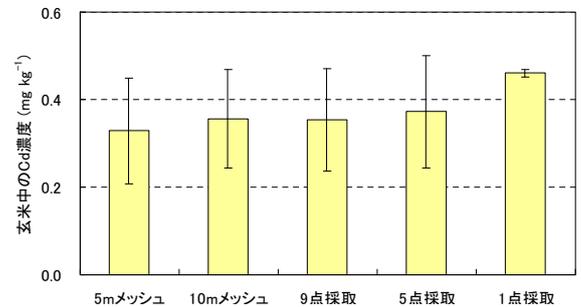
(3) 調査ほ場3

1点、5点採取地点における玄米中Cd含有量はすべて0.01以下(解析時は0として処理)であり、母集団の正規分布は確認されず、ノンパラメトリック検定における2群の比較(Mann-Whitney's U test)により5mメッシュと比較した結果、5mメッシュと5点採取の玄米中Cd含有量に有意差(p<0.05)が確認された。



(4) 調査ほ場4

統計解析(One-way ANOVA)の結果、平均値において各種採取方法の間に有意な差は見られなかった。



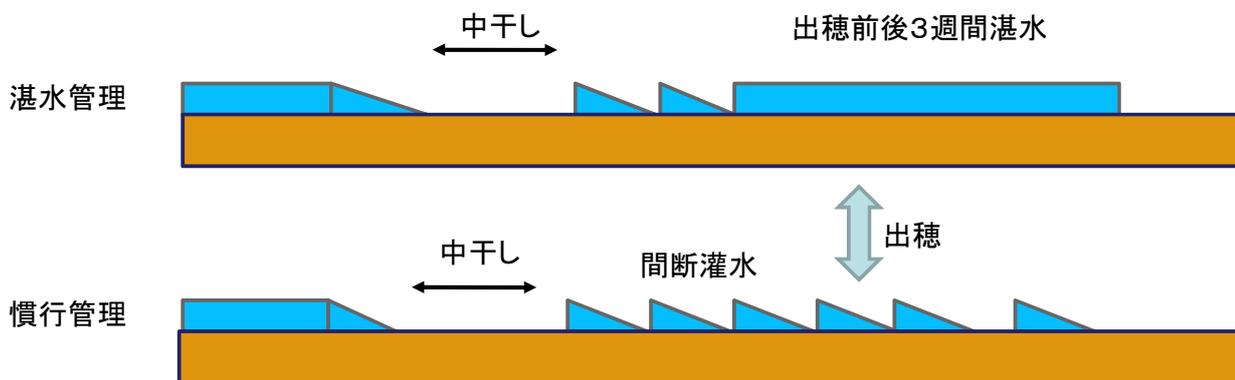
調査条件に係る留意点

○ 湛水管理技術について

- カドミウムは、土壌中の酸素が少ない状態(=還元状態)になると、硫黄と結合して水に溶けにくくなる。
- このため、水稻がカドミウムを吸収・蓄積する時期に水田の水を張った状態(=還元状態)を保つことにより、米のカドミウム含有量を低減させることが可能。

○ 湛水管理『水稻のカドミウム吸収抑制のための対策マニュアル(農林水産省・農業環境技術研究所、平成17年3月)』

- ① 中干しの期間は、7~10日前後にとどめる。目安としては土が湿っていて、足跡がつく程度で止める。
- ② 水はけの悪い水田については、必ず溝切りを実施し、水管理が簡単にできるようにする。溝切り後の間断通水と出穂時期の水管理は特に注意し、土壌表面が露出するような水管理は行わない。
- ③ 出穂3週間前から収穫10日前までは、カドミウムの吸収が盛んになるばかりでなく、水稻が生理的に十分な水を必要とするので、常に水が張られた状態(湛水管理)にする。
- ④ 出穂時期に用水不足が懸念される地域、または乾燥しやすい気象条件下では、中干し・溝切り後は連続して湛水管理をする。
- ⑤ 土壌条件と収穫作業の難易を考慮して判断するが、収穫10日前までは湛水管理する。

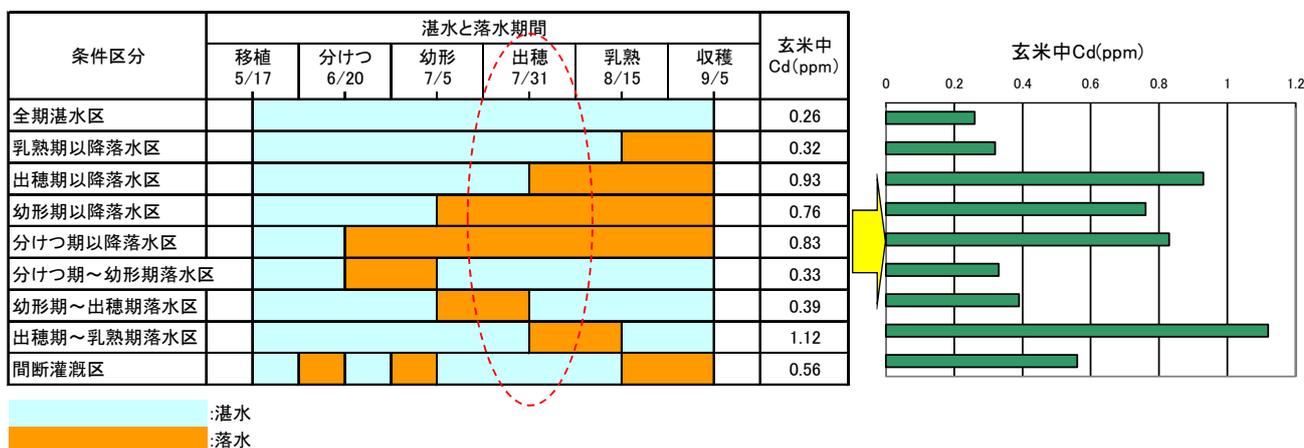


1

○ 湛水管理の期間と効果について

■ 湛水管理の効果(検証例)

- ① 供試土壌 0.1 mol/L塩酸抽出Cd濃度 11.7 mg/kg
- ② 試験条件 1/2,000 aワグネルポットに土壌 14 kg充填
元肥ポット当たり窒素、リン酸、カリ(それぞれ0.8 gになるよう表土7 kgに混合施用)
5月21日にポット当たり2株(1株3本植)移植
- ③ 供試品種 ホウネンワセ
- ④ 結果 下図のとおり。出穂期に落水されている条件下では全て0.4ppmを超える結果となっている。



出典: 神通川流域における重金属汚染の実態調査と土壌還元工法に関する研究、富山県農業試験場研究報告第15号(柳澤ほか, 1984)

分析方法等について

○ 食品規格基準におけるカドミウムの試験法の改正について

- 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会食品規格部会報告「食品中のカドミウムの規格基準の一部改正について」(平成21年10月19日)においては、
 - 現行の成分規格において定めているカドミウムの試験法のうち、有害試薬(クロロホルム等)を使用するジチゾン・クロロホルム法については廃止するとともに、現行の原子吸光法と同等以上の性能を有する試験法を別途通知により示すこととする。とされている。

○ カドミウム試験法の改正の概要 (改正部分に下線)

	改正案	現行
告示	<ul style="list-style-type: none"> • 原子吸光法(フレイム) • <u>削除</u> • 同等以上の性能を有すると認められる試験法* 	<ul style="list-style-type: none"> • 原子吸光法(フレイム) • <u>ジチゾン・クロロホルム法</u> • 同等以上の性能を有すると認められる試験法*
通知	<ul style="list-style-type: none"> • <u>ICP-AES法</u> • <u>ICP-MS法</u> 	

* 「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて(平成20年9月26日付け食安発第0926002号医薬食品局食品安全部長通知)」により評価。

(参考) 食品規格基準における現行の原子吸光法と、改正により新たに追加される分析法

	原子吸光法	ICP-AES法	ICP-MS法
試験溶液の調製	<p>検体約10～30 gを精密に量り採り、300 mlのケルダールフラスコに入れ、水10～40 ml及び硝酸40 mlを加え、よく混和した後、穏やかに加熱する。</p> <p>暫時加熱した後、放冷し、硫酸20 mlを加え、再び加熱する。その間、必要があれば、時々少量ずつ硝酸を加える。内容物が淡黄色から無色の透明な液になれば分解は完了する。冷後、水を加えて全量を100 mlとする。</p> <p>別に、分解に用いた酸と同量の酸を採り、試料と同様に操作して空試験溶液とする。</p>	<p>検体約20 gを精密に量り採り、300～500 mlの分解容器に入れ、水10～40 ml及び硝酸40 mlを加え、よく混和した後、穏やかに加熱する。</p> <p>暫時加熱した後、放冷し、硫酸2 mlを加え、再び加熱する。その間、必要があれば時々少量ずつ硝酸を加える。内容物が淡黄色から無色の透明な液になれば分解を完了する。</p> <p>冷後、イットリウム溶液0.5 mlを正確に加え、0.1 mol/L硝酸を加えて100 mlとする。</p>	<p>ICP-AES法の試験溶液の調製に準じて分解し、</p> <p>冷後、イットリウム溶液0.5 mlを正確に加え、0.1 mol/L硝酸を加えて100 mlとする。この液1 mlに0.1 mol/L硝酸を加え100 mlとし試験溶液とする。</p>
試験操作	<p>試料V ml(Cd²⁺として0.5～20 µgの範囲で50 ml以下の量)を採り、25%酒石酸カリウムナトリウム溶液5 mlを加え、次にプロモチモールブルー試液2滴を加えた後、液の色が淡黄色から青紫色になるまでアンモニア水で中和し、更に水を加えて100 mlとする。</p> <p>これに飽和硫酸アンモニウム溶液10 mlを加え、次いで1%ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液5 mlを加え、数分間放置した後、メチルイソブチルケトン10 mlを正確に加え、振とう機を用いて約5分間激しく振り混ぜた後、静置し、メチルイソブチルケトン層を分取し、波長228.8 nmで吸光度Aを測定する。</p>	<p>試験溶液を採り、分析波長228.802 nm付近でカドミウムの発光強度を、371.030 nm付近でイットリウムの発光強度を測定し、イットリウムに対するカドミウムの相対発光強度比を求める。</p> <p>検量線用カドミウム溶液を同様に操作して求めた発光強度比から検量線を作成する。試験溶液から得られた発光強度比と検量線からカドミウム濃度を求める。別に空試験溶液を試験溶液と同様に操作して得た濃度により補正する。</p>	<p>試験溶液を採り、質量数111におけるカドミウムのイオン強度を、質量数89でイットリウムのイオン強度を測定し、イットリウムに対するカドミウムの相対イオン強度比を求める。</p> <p>検量線用カドミウム溶液を同様に操作して求めたイオン強度比から検量線を作成する。試料溶液から得られたイオン強度比と検量線からカドミウム濃度を求める。別に空試験溶液を試料と同様に操作して得た濃度により補正する。</p>
空試験等	<p>別に、カドミウム標準溶液V' ml(5～20 ml)及び空試験溶液(V ml)を採り、それぞれ試料の場合と同様に操作して、吸光度As及びAoを測定する。</p>	<p>別に、検体の代わりに水を用いて検体の場合と同様に操作して得られた溶液を空試験溶液とする。</p>	<p>別に、検体の代わりに水を用いて検体の場合と同様に操作して得られた溶液を空試験溶液とする。</p>

○ 現行のカドミウムの測定方法等について

(1) 玄米中のカドミウムの測定方法等について

抽出方法の問題点等

- 玄米中カドミウムの分析では、有機溶媒(MIBK)の取扱いが問題になる場合が多く、他の有機溶媒への代替や逆抽出の導入を含め検討する必要はないか。
- 硝酸加熱抽出等の他の抽出法について検討する必要はないか。

測定方法の問題点等

- 分析機器については、ICP-MSやICP-AESの導入も進んでいることから、これらの機器を導入するとともに、早急に精度の検証等を行う必要はないか。
- 試料液の調製について、「試料液50.0mL以下の量でカドミウムが0.5 μ gないし20 μ gが含まれると推定される量」とされているが、各測定方法のダイナミックレンジの差に応じて変更する必要はないか。
- 検液の機器への導入方法の違いに起因して、有機溶媒や強酸(弱酸)の粘性が測定精度に影響を及ぼすおそれはないか。また、検液の導入量の違いに起因する測定誤差が考えられないか。
- 検液の導入方法、導入量の違いを考慮した場合、前処理、酸抽出の方法を変えていく必要はないか。

(2) 土壌中のカドミウムの測定方法等について

抽出方法の問題点等

- 恒温水平振り混ぜ機による振とうについて、振とう条件(振とう幅及び振とう速度等)について記載する必要はないか。

測定方法の問題点等

- 分析機器については、ICP-MSやICP-AESの導入も進んでいることから、これらの機器を導入する方向で、早急に精度の検証等を行う必要はないか。
- 試料液の調製について、「カドミウムの量が試料液1Lにつき2mgを超える場合にあっては、カドミウムの含有量が試料液1Lにつき2mg以下になるよう0.1M塩酸でn倍に希釈する」とされているが、各測定方法のダイナミックレンジの差に応じて変更する必要はないか。