

国産玄米及び精米中のヒ素の含有実態調査の結果について（平成 24 年度）

I 調査の背景と目的

ヒ素は、環境中に広く存在する元素です。火山活動や鉱物の風化等の自然現象によって環境中に放出されるため、土壌や水には天然由来のヒ素が含まれています。また、環境中に存在するヒ素には、天然由来のヒ素のほかに産業活動に伴って、環境中に放出されたものもあります。このため、様々な食品や飲料水は低濃度のヒ素を含んでいます。

食品に含まれるヒ素は、大きく有機ヒ素と無機ヒ素に分けられ、一般に、有機ヒ素に比べて無機ヒ素の毒性の方が高いとされています。

これまでに農林水産省が行った農産物に含まれるヒ素の実態調査結果から、玄米は他の農産物に比べてヒ素の濃度が高く、かつ、含まれるヒ素の多くが無機ヒ素であることが分かってきました。

日本人のコメの主な摂取形態は精米であることを踏まえつつ、今後コメ中のヒ素に対するリスク管理措置を検討する際の基礎資料とするため、国産の玄米及びその玄米をとう精^{*}した精米を対象として、総ヒ素及び無機ヒ素の含有実態並びにとう精の影響を調査しました。

※とう精：玄米のぬかを除いて精米にすること

II 調査の内容と結果

(1) 調査方法

① 対象農産物

平成 24 年産玄米及びその玄米をとう精して得られた精米

② 調査点数

玄米及びその玄米をとう精して得られた精米をそれぞれ 600 点調査しました。調査点数は、全国の市町村毎に、それぞれの市町村の水稻作付面積に応じて配分しました。

③ 試料の採取、調製

まず、コメの集出荷施設等において、当省職員が品種・生産者の組み合わせでロットを設定した個袋またはフレキシブルコンテナバッグから、ランダムに合計重量 500 g 以上となるように玄米を採取しました。

次に、分析機関において、採取した玄米から 200 g 程度を分取し、国内で一般的に行われるとう精と同程度の歩留まり^{*}（90～92%）となるよう、試験用とう精機を用いてとう精し、得られた精米を分析用試料としました。また、とう精しなかった残りの玄米を、玄米の分析用試料としました。

※（歩留まり）（%）＝（とう精後の重量）／（とう精前の重量）× 100

④ 分析項目

玄米、精米ともに総ヒ素と無機ヒ素を分析しました。

⑤ 試料の分析

ア 総ヒ素

a 分析方法

分析用試料 1.25 g をケルダール法で分解した後、試料に含まれる全てのヒ素を水素化物発生原子吸光装置で定量しました¹⁾。

b 分析法の性能確認

i. 定量限界及び検出限界

玄米、精米ともに、定量限界は 0.02 mg/kg、検出限界は 0.004 mg/kg でした。

ii. 添加回収率

同じ日に 2 種類の濃度の標準液を、各 3 回、玄米又は精米に添加して分析し、その添加回収率を求めました。

その結果は表 1 の通りでした。いずれの添加濃度においても、玄米、精米ともに添加回収率は 80%以上 110%以下の範囲にあり、許容できる値でした。

表 1 総ヒ素の添加回収試験

品目	添加濃度(mg/kg)	添加回収率(%)
玄米	0.02	93 – 97
	0.2	92 – 93
精米	0.02	93 – 98
	0.2	91 – 93

iii. 測定の不確かさ

2 種類の濃度の標準液を添加した玄米又は精米を用いた 8 回以上の繰り返し精度試験を、異なる 3 日で各日 1 回ずつ実施し、一元配置の分散分析により併行精度及び中間精度を求めました。

その結果は表 2 の通りでした。いずれの添加濃度においても、玄米、精米ともに併行精度は 15%以下、中間精度は 22%以下にあり、許容できる値でした。

表 2 総ヒ素の併行精度及び中間精度

品目	添加濃度(mg/kg)	併行精度(%)	中間精度(%)
玄米	0.02	0.8 – 2.6	6.1
	0.2	1.1 – 3.9	4.3
精米	0.02	1.5 – 2.6	7.5
	0.2	1.8 – 2.4	3.2

c 内部精度管理

i. 添加回収率

分析期間を通じて、「食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について（平成9年4月衛食第117号）」に規定された頻度で、2種類の濃度の標準液を玄米又は精米に添加して分析し、その添加回収率を求めました。

その結果は表3の通りでした。分析期間を通じて、いずれの添加濃度においても、玄米、精米ともに添加回収率は80%以上110%以下の範囲に保たれており、許容できる値でした。

表3 総ヒ素の添加回収試験

品目	添加濃度(mg/kg)	添加回収率(%)
玄米	0.02	81 - 109
	0.2	80 - 101
精米	0.02	81 - 108
	0.2	82 - 103

ii. 併行精度

分析期間を通じて、「食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について（平成9年4月衛食第117号）」に規定された頻度で、2種類の濃度の標準液を添加した玄米又は精米を用いた8回以上の繰り返し精度試験を行い、併行精度を求めました。

その結果は表4の通りでした。分析期間を通じて、いずれの添加濃度においても、玄米、精米ともに併行精度は15%以下に保たれており、許容できる値でした。

表4 総ヒ素の併行精度

品目	添加濃度(mg/kg)	併行精度(%)
玄米	0.02	0.9 - 2.2
	0.2	0.6 - 2.0
精米	0.02	1.5 - 3.1
	0.2	0.6 - 2.5

イ 無機ヒ素

a 分析方法

分析用試料0.5gに0.15 mol/L硝酸溶液を加え、抽出されたヒ素から、各分子種を高速液体クロマトグラフで分離した後、誘導結合プラズマ質量分析装置でそれぞれ定量し、無機ヒ素濃度を算出しました²⁾。

b 分析法の性能確認

i. 定量限界及び検出限界

- ・玄米における定量限界は0.02 mg/kg、検出限界は0.002 mg/kgでした。
- ・精米における定量限界は0.02 mg/kg、検出限界は0.003 mg/kgでした。

ii. 添加回収率

同じ日に2種類の濃度の標準液を、各3回、玄米又は精米に添加して分析し、その添加回収率を求めました。

その結果は表5の通りでした。いずれの添加濃度においても、玄米、精米ともに添加回収率は80%以上110%以下の範囲にあり、許容できる値でした。

表5 無機ヒ素の添加回収試験

品目	添加濃度(mg/kg)	添加回収率(%)
玄米	0.02	84 - 103
	0.2	98 - 105
精米	0.02	93 - 103
	0.2	94 - 104

iii. 測定の不確かさ

2種類の濃度の標準液を添加した玄米又は精米を用いた8回以上の繰り返し精度試験を、異なる3日で各日1回ずつ実施し、一元配置の分散分析により併行精度及び中間精度を求めました。

その結果は表6の通りでした。いずれの添加濃度においても、玄米、精米ともに併行精度で15%以下、中間精度で22%以下にあり、許容できる値でした。

表6 無機ヒ素の併行精度及び中間精度

品目	添加濃度(mg/kg)	併行精度(%)	中間精度(%)
玄米	0.02	0.5 - 1.5	1.1
	0.2	1.3 - 2.6	2.0
精米	0.02	0.9 - 2.8	2.1
	0.2	1.0 - 3.3	4.5

c 内部精度管理

i. 添加回収率

分析期間を通じて、「食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について（平成9年4月衛食第117号）」に規定された頻度で、2種類の濃度の標準液を玄米又は精米に添加して分析し、その添加回収率を求めました。

その結果は表7の通りでした。分析期間を通じて、いずれの添加濃度においても、玄米、精米ともに添加回収率は80%以上110%以下の範囲に保たれており、許容できる値でした。

表 7 無機ヒ素の添加回収試験

品目	添加濃度(mg/kg)	添加回収率(%)
玄米	0.02	81 - 109
	0.2	92 - 110
精米	0.02	88 - 109
	0.2	98 - 110

ii. 併行精度

分析期間を通じて、「食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について（平成 9 年 4 月衛食第 117 号）」に規定された頻度で、2 種類の濃度の標準液を添加した玄米又は精米を用いた 8 回以上の繰り返し精度試験を行い、併行精度を求めました。

その結果は表 8 の通りでした。分析期間を通じて、いずれの添加濃度においても、玄米、精米ともに併行精度は 15% 以下に保たれており、許容できる値でした。

表 8 無機ヒ素の併行精度

品目	添加濃度(mg/kg)	併行精度(%)
玄米	0.02	0.6 - 1.8
	0.2	1.1 - 4.3
精米	0.02	0.8 - 2.6
	0.2	1.0 - 2.2

(2) 結果及び解析

① 含有濃度

今回の調査結果（回収率補正を行っていない）を表 9 に示しました。また、玄米及び精米中の総ヒ素及び無機ヒ素濃度の度数分布を図 1 に示しました。

調査した全ての試料において総ヒ素、無機ヒ素ともに分析値は定量限界以上でした。総ヒ素の最大値は、玄米で 0.80 mg/kg、精米で 0.44 mg/kg でした。また、無機ヒ素の最大値は、玄米で 0.59 mg/kg、精米で 0.26 mg/kg でした。

また、各試料の総ヒ素及び無機ヒ素濃度から、試料に含まれるヒ素のうち無機ヒ素が占める割合を計算した結果を表 10 に示しました。コメに含まれるヒ素のうち、無機ヒ素が占める割合の中央値は、玄米で 92%、精米で 90%であり、玄米、精米ともに含まれるヒ素の大部分が無機ヒ素であることが分かりました。

なお、これらの値は平成 16 年度から 18 年度までに行った玄米の調査で得られた無機ヒ素の割合の中央値 92%と同程度でした。

表9 平成24年産米中のヒ素濃度の調査結果

調査品目	調査物質	調査点数	定量限界	中央値 (mg/kg)	平均値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)
玄米	総ヒ素	600	0.02	0.21	0.23	0.80
	無機ヒ素	600	0.02	0.20	0.21	0.59
精米	総ヒ素	600	0.02	0.13	0.14	0.44
	無機ヒ素	600	0.02	0.12	0.12	0.26

表10 平成24年産米に含まれるヒ素のうち無機ヒ素が占める割合

品目	調査点数	最小値 (%)	中央値 (%)	平均値※ (%)	最大値※ (%)
玄米	600	58	92	92	100
精米	600	41	90	89	100

※100%を超える試料は、100%として算出

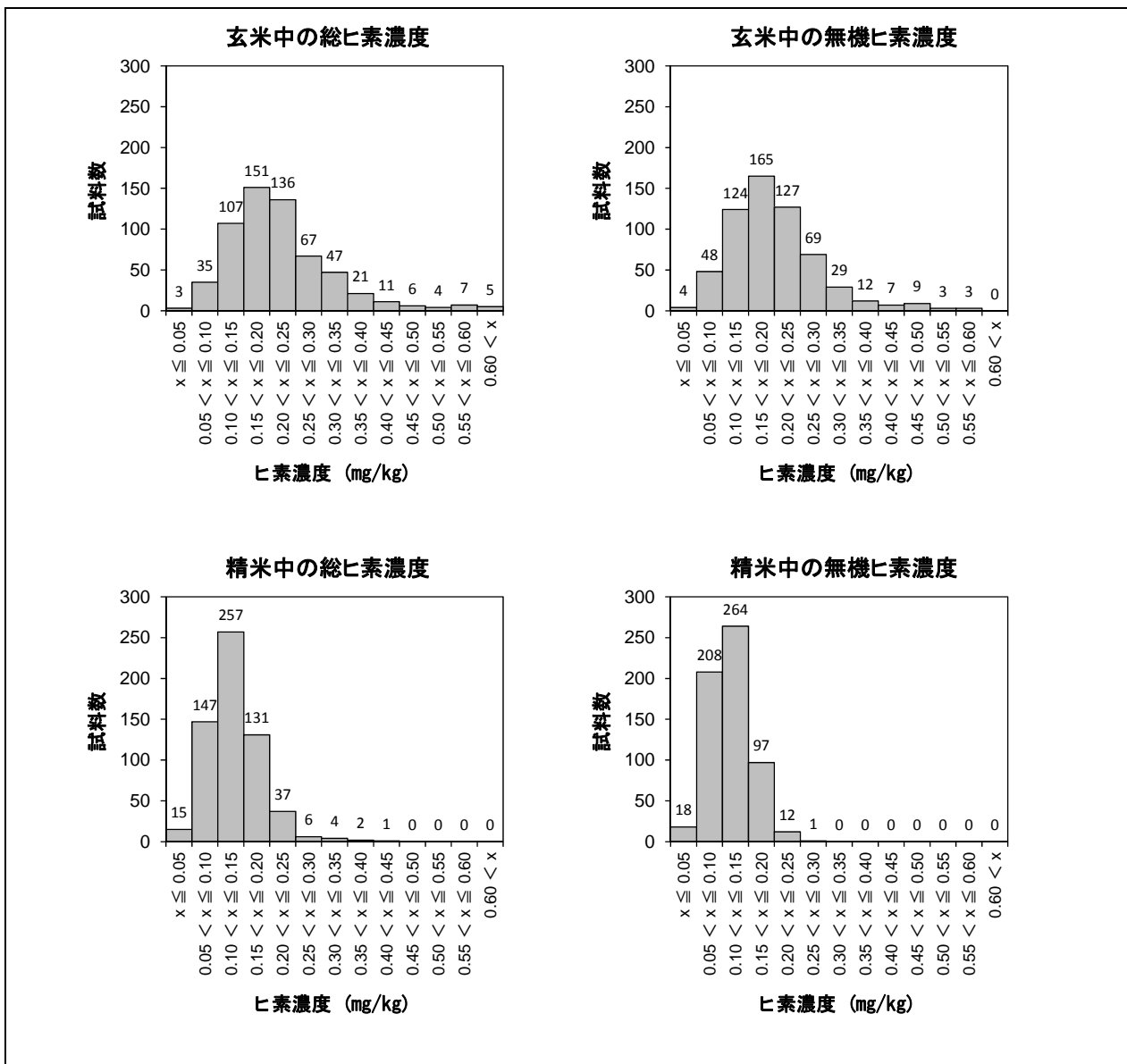


図1 コメ中のヒ素濃度の度数分布

② 玄米と精米の比較

表 9 にある玄米と精米の分析結果を比較しました。総ヒ素及び無機ヒ素濃度の中央値は、ともに精米が玄米よりも低い値を示し、さらに、Mann-Whitney の U 検定を行った結果、総ヒ素、無機ヒ素ともに、玄米と精米中の濃度分布間に有意な差が認められました。このことから、精米は玄米に比べてヒ素の濃度が低いことが示されました。

玄米中のヒ素濃度に対する精米中のヒ素濃度の比率を表 11 に示しました。また、それらの分布を図 2 に示しました。総ヒ素濃度及び無機ヒ素濃度における同比率の中央値等を比較すると、無機ヒ素濃度の方がより小さい値を示しました。また両データについて、Mann-Whitney の U 検定を行った結果、両データの分布間に有意な差が認められました。これらのことから、とう精によって、総ヒ素濃度に比べて無機ヒ素濃度の方がより大きく減少することが分かりました。

表 11 玄米中のヒ素濃度に対する精米中のヒ素濃度の比率*

調査物質	調査点数	最小値(%)	中央値(%)	平均値(%)	最大値(%)
総ヒ素	600	38	63	63	89
無機ヒ素	600	33	60	61	100

※ (玄米中のヒ素濃度に対する精米中のヒ素濃度の比率) (%) = (精米中のヒ素濃度) / (玄米中のヒ素濃度) × 100

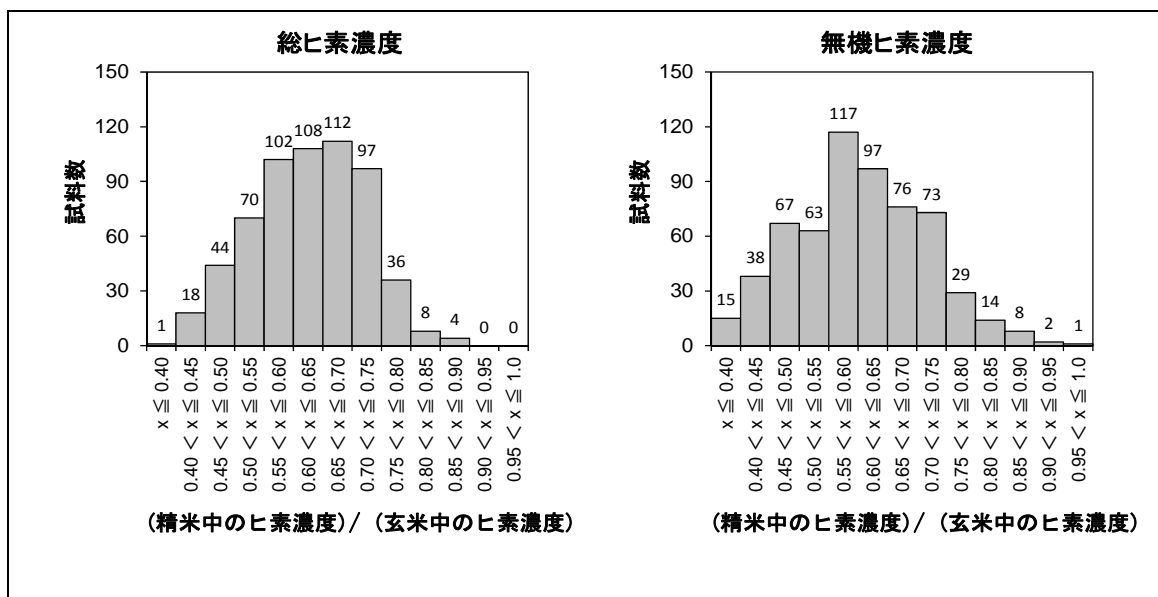


図 2 とう精に伴うヒ素濃度の変化

また、玄米中の総ヒ素及び無機ヒ素濃度と、とう精に伴うそれぞれの減少率との関係を図 3 に示しました。無相関検定を行った結果、総ヒ素、無機ヒ素ともに、とう精前の玄米中の濃度と、とう精に伴う濃度の減少率との間に正の相関が認められました。このことから、総ヒ素、無機ヒ素ともに、玄米中の濃度が高いほど、とう精に伴う濃度の減少率が高くなる傾向にあることが分かりました。

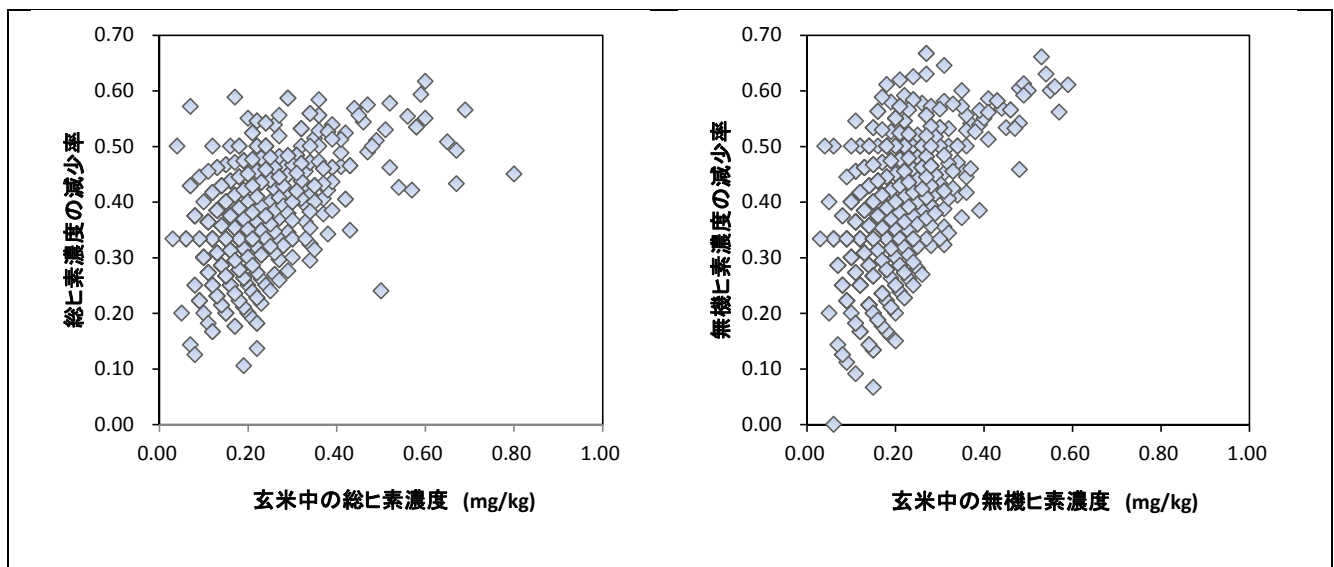


図3 玄米中のヒ素濃度ととう精に伴う減少率の散布図

(参考) 過去の調査との比較

今回調査した玄米の分析結果と、過去平成16年度から18年度に調査した玄米の分析結果を表12で比較しました。両者のサンプリング計画は異なるものの、総ヒ素及び無機ヒ素濃度ともに、分析結果の平均値や中央値は、今回の調査結果が高い値を示しました。さらに、Mann-WhitneyのU検定を行った結果、総ヒ素及び無機ヒ素濃度ともに、両調査の濃度分布間に有意な差が認められました。

これらのことから、今回の調査で得られた玄米の分析結果は、過去の調査における玄米の分析結果に比べ、その分布が高濃度側にシフトしていることが示されましたが、この要因については、現在のところ不明です。

表12 過去の玄米中のヒ素濃度調査結果との比較

調査年度	調査物質	調査点数	定量限界 (mg/kg)	定量限界未満の点数 (割合)	中央値 (mg/kg)	平均値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)
平成24年度	総ヒ素	600	0.02	0 (0%)	0.21	0.23	0.80
	無機ヒ素	600	0.02	0 (0%)	0.20	0.21	0.59
平成16-18年度	総ヒ素	600	0.01	0 (0%)	0.16	0.17	0.43
	無機ヒ素	600	0.01	0 (0%)	0.15	0.15	0.37

※平成16-18年度調査は毎年約200点ずつ3ヶ年で合計600点の試料を採取しているため、1年で600点の試料を採取した平成24年度調査とサンプリング計画等が異なる。

Ⅲ 今後の予定

食品安全委員会は、食品からのヒ素の摂取に関して、「日本人が食品を通じて摂取するヒ素の現状に問題があるとは考えていない」、ただし、「一部の集団で多く無機ヒ素を摂取している可能性があることから、特定の食品に偏らずバランスのよい食生活を心がけることが重要」としています。

ヒ素のように意図せず食品に含まれる有害化学物質については、食品の生産から消費までの過程において適切な対策を行い、その濃度を低減していくことが重要です。これは、国際食品規格の策定等を行う国際機関であるコーデックス委員会において合意された考え方です。

このため、農林水産省は、コメ中のヒ素濃度低減対策の導入に向けて、今後、水田土壌中に含まれるヒ素の実態を調査するとともに、引き続き、水稲による土壌中のヒ素の吸収を抑制する栽培管理方法について研究開発を進めていきます。

参考文献

1. AOAC Official Method 986.15
2. Tsutomu NISHIMURA *et al.*, “Determination Method for Total Arsenic and Partial-digestion Method with Nitric Acid for Inorganic Arsenic Speciation in Several Varieties of Rice”, Food Hyg. Saf. Sc., Vol. 51, No. 4, pp. 178-181, 2010.

<参考資料>

1. コメ中のヒ素

ヒ素は、食品中に様々な形態で存在しており、主な分子種として、無機ヒ素では亜ヒ酸、ヒ酸が、有機ヒ素では、アルセノベタイン、アルセノシュガー、アルセノコリン、ジメチルアルシン酸、モノメチルアルソン酸が挙げられます。

コメには、無機ヒ素として亜ヒ酸、ヒ酸が、有機ヒ素としてジメチルアルシン酸、モノメチルアルソン酸が主に含まれていることが分かっています。

今回の調査では、コメに含まれる亜ヒ酸及びヒ酸の合計濃度を無機ヒ素濃度として定量しています。

2. 用語解説

(1) 添加回収率

添加回収率は、ある試料に既知濃度の分析対象物質を添加したものを測定したときの、添加した量に対する回収された量の比率のことです。

$$\text{(添加回収率) (\%)} = \{ \text{(添加後の測定値)} - \text{(添加前の測定値)} \} / \text{(添加濃度)} \times 100$$

(2) 併行精度

併行精度は、同じ分析担当者が同じ試薬を用いて短時間に繰り返し測定を行った場合の分析値のばらつきことです。

(3) 中間精度

中間精度は、同じ試験室内で分析を行う日や分析担当者などを変えて測定したときの分析値のばらつきのことです。室内再現精度とも呼ばれます。