

カドミウム汚染米を原料とした清酒醸造過程におけるカドミウムの挙動

加藤春美, 川井澄子, 河合 聡, 大野武男

(岐阜薬科大学 薬品分析化学教室)

Distribution of Cadmium in Fermentation Process of Sake using Rice with Cadmium Contamination.

HARUMI KATO, SUMIKO KAWAI, SATOSHI KAWAI, TAKEO OHNO

Department of Pharmaceutical Analyses, Gifu Colleg of Pharmacy

(Received September 11, 1978)

Thirty three kg of rice contaminated by 1.157ppm of cadmium was brewed to get 49L of sake. Cadmium in samples was determined by atomic absorption spectrophotometry after decomposition of sample with conc. nitric acid and perchloric acid, and the results were listed in Table 1. About 12.47% of total cadmium in rice used as materials was found in the produced sake. Distillation and ion exchange chromatography were effective to remove cadmium in sake.

緒 言

カドミウム摂取がイタイイタイ病の原因となったことは周知の事実である。著者らは、カドミウム公害に関連した研究の一つとして本研究を行った。カドミウム汚染米を原料として清酒を醸造し、含まれていたカドミウムが清酒中にどの程度移行してくるかを知ることは意義のあることと考えた。その理由は、清酒醸造の原料としてカドミウム汚染米が全く利用されないという保障はないからである。さらに、カドミウム汚染米が清酒醸造の原料としてどの程度まで活用できるか、その可能性を考察することも本研究の目的である。その意味で、清酒中のカドミウムの除去法についての検討も併せて行った。

実験材料ならびに方法**1. カドミウム汚染米を原料とした清酒の醸造**

清酒の醸造はすべて岐阜市北税務署の許可の下に行った。カドミウム 1.157ppm を含む白米 33kg をさらに精米して精米 22kg を得る。精米 6 kg を蒸し、コージ菌をふりかけてコージ米を作る。1%過酸化水素水で消毒した72ℓ容量の樽の中に水10ℓ, 75%乳酸40ml, コージ米 3 kg, 酵母, 蒸した精米 4.5kg を順次加え, 約20°Cの恒温に保つ。2日後, さらに砕氷約 4 kg, コージ米約 3 kg, 蒸した精米 11.5kg, 水18ℓを順次加える。10日後, 圧搾機でしぼり清酒約40ℓと酒粕約 12kg を得た。

2. 試料中のカドミウムの測定

試料(白米, 精米, ヌカ, 酒粕は 1 g, 清酒は 25ml)を分解フラスコ中に入れ, 濃硝酸を加えて加熱分解する。必要に応じて濃硝酸および過塩素酸 1 mlを追加添加する。分解が終了したら蒸発乾固し, 残渣に希塩酸を加えて溶かしビーカに移す。アンモニア水で pH 3 に調整し, APDC (ammonium pyrrolidine dithiocarbamate) の 2%水溶液 2 mlを加え, 原子吸光用 MIBK (methylisobutylketone) 5 mlで 1回抽出する。次に 1 N HCl 5 mlで MIBK

層のカドミウムを水層へ再抽出する。この水層につき、日立 208 型原子吸光光度計を用い、空気-アセチレン系でカドミウムを測定した。測定波長は2288Åである。

結 果 と 考 察

カドミウムの抽出操作ならびに測定条件に検討を加え、検量線が直線性を示すことを確かめた。原子吸光法で MI BK 層を測定する方法では、ブランク値が大きく、また測定値のバラツキも大きいため、1 N HCl で再度水層へ逆抽出したものについて測定を行った。抽出に用いた塩酸の濃度は、0.1N から 2 N まで差異はなく、いずれの場合も 100%の抽出率がえられた。

白米, 精米, ヌカ, 酒粕および清酒中のカドミウムの分析結果は表 1 の通りである。清酒以外は、いずれも 80°C, 48時間の乾燥試料中の含量に換算した値を ppm で示した。一般にカドミウムは胚芽中に多く含まれているといわれているが、著者らが入手したカドミウム汚染米は、すでに白米まで精白されたものであったので、その点に関する知

表 1 Cd の 移 行 状 態

試 料	全 量	乾燥減量*	乾燥重量	Cd 含 量	全量中の Cd 量
白 米	33 kg	12.5%	28.90kg	1.157ppm	33.30mg
精 米	22	12.5	19.25	1.000	19.25
ヌ カ	11	13.4	9.53	1.299	12.40
酒 粕	12	61.8	4.95	2.201	10.10
清 酒	40 L			0.059	2.40

* 80°C, 48 hr

表 2 カドミウム除去のための活性炭の効果

清酒 100ml	中に加えた活性炭の量	濾液中の Cd 含量
	0.0g	0.059ppm
	0.1	0.055
	0.2	0.054
	0.5	0.049

表 3 市販清酒中の Cd 含量

A	0.002ppm
B	0.002
C	0.001
D	0.000
E	0.000
F	0.003
G	0.000

見を得ることは出来なかった。しかし、白米に関する限りでは表 1 からカドミウムは僅かに周辺部分に多く含まれているが、ほぼ均一に分布していることがわかる。酒粕中のカドミウムは、吸着その他の理由から約 2 倍の含有%を示し、出来上がった清酒中にも 0.059ppm と無視できない量のカドミウムが移行して溶存している。

醸造過程における圧搾袋, 器具類への附着や操作中のこぼれなどによる損失分は定量的に算定しがたいが、清酒 40 ℓ中のカドミウム量は 2.40mg であるから、全精米中の 19.25mg のカドミウムの約12.47%が清酒中へ移行したことになる。

次に、清酒中のカドミウムの除去法について検討を加えた。清酒 100ml 中に活性炭を 0.1g, 0.2g, 0.5g それぞれ加え、はげしく振りまぜたのち濾過し、濾液中のカドミウムの測定を行った結果が表 2 であるが、ほとんど効果はみられなかった。

次に、清酒 100ml を蒸留し、その留液 50ml につきカドミウム濃度を測定したところ、予想通りカドミウムは全く検出されなかった。勿論、蒸留によつてアミノ酸、糖類など共存する難揮発性成分も同時に除去されるため、留出液はもはや清酒ではない。

最後に、イオン交換樹脂を用いて清酒中のカドミウムの除去について検討した。強酸性陽イオン交換樹脂 Dowex 50W×8 (H⁺型または NH₄⁺型) を 10×200mm になるようにカラムに充てんし、これに 0.059ppm のカドミウムを含む清酒 300ml を通過させ、流下液中のカドミウム濃度を順次測定したところ、いずれの画分にもカドミウムは全く検出されなかった。流下液の pH についても調べたが、H⁺型では初めの流出液は pH 3 程度の酸性を示し、NH₄⁺型を用いた場合は pH 5 附近の値を示した。しかし、次第に試料清酒の pH 値 4.70 に近づく傾向を示した。市販清酒の pH は 4.38~4.45 の範囲にあった。

なお、参考のため、市販清酒 7 種についてカドミウム含量を測定したところ、表 3 のように、いずれも問題はなかった。しかし、現在、産米中のカドミウム許容量は 0.4ppm とされており、これが清酒の原料米として利用された場合には、先の実験と同じ移行挙動を示すと仮定すれば、0.024ppm のカドミウムを含む清酒が出来上ることになる。

この実験をすすめるに当り、懇切な御援助を頂いた日本泉酒造株式会社竹山孝一氏および酒販売業松井徳太郎氏に深謝致します。