

食品および飲料水中のバナジウム含量と日本人のバナジウム摂取量 (予報)

吉田 宗 弘, 生 田 剛
(関西大学化学生命工学部食品工学研究室*)

Vanadium Contents in Foods and Drinking Water, and Estimation of Vanadium Intake in Japanese. A Preliminary Report

Munehiro YOSHIDA and Tsuyoshi IKUTA
*Laboratory of Food and Nutritional Sciences, Faculty of Chemistry,
Materials and Bioengineering, Kansai University.
Yamate 3-3-35, Suita, Osaka 564-8680, Japan*

Summary

To estimate the vanadium intake in the Japanese population, the vanadium content in various food and drinking water samples (3 Japanese tap water samples, 19 Japanese mineral water samples, 21 European mineral water samples and 6 North American mineral water samples) was determined using inductively coupled plasma mass spectrometry. All the tap water samples showed values of less than 5 ng/mL as vanadium concentration. Among 46 mineral water samples, 31 samples (67.4 %) showed less than 5 ng/mL and only 3 samples showed more than 50 ng/mL. Among the food samples analyzed, the highest vanadium content (> 1000 ng/g dry weight basis) was observed in several algae and shellfish samples. The moderate vanadium content (100-1000 ng/g dry weight basis) was observed in leaf vegetables, dairy products and white table bread while the low vanadium content (< 50 ng/g) was observed in cereals, soybean, potatoes, fruits, meats, eggs and fishes. Based on the present quantification of vanadium in foods and drinking water and the recent National Nutrition Survey in Japan, the average vanadium intake of Japanese population was preliminarily estimated as about 30 µg/d/capita. The principal vanadium source in the Japanese diet was thought to be wheat products, vegetables and dairy products.

バナジウムは古くから動物栄養上必須の元素ではないかといわれてきた。とくに1970年代には、バナジウム欠乏食(バナジウム濃度0.1 µg/g未満)を投与したラットやヒナは、バナジウム添加食(バナジウム濃度0.25~0.5 µg/g)を投与したものに比較して、成長遅延、羽毛形成不全、骨の形態異常、繁殖力の低下、ヘマトクリット値の低下、血清コレステロール濃度の低下などを生じることが相次いで報告された。しかし、これらの実験は再現性が乏しく、現在でもバナジウムの必須性は確定されていない¹⁾。超微量元素栄養学の権威であるNielsenは、バナジウムが、リン酸転移酵素やリン酸エステル分解酵素の制御に関わっており、動物栄養上必須である可能性があるため、今後、必須性確定のための研究が必要であると述べている²⁾。しかし、最近20年間、非反芻動物でバナジウムの必須性を検討した報告は認められない。

一方、1980年代後半以降、バナジウム化合物にインスリン様作用のあることが認められたことから³⁾、米国などでは、メタバナジン酸塩(VO³⁻, 5価バナジウム)、またはバナジル硫酸(VOSO₄)などのバナジル化合物(4価バナジウム)を

*所在地：吹田市山手町3-3-35 (〒564-8680)

含有するバナジウムサプリメントが開発され、糖尿病患者への投与が行われるようになった⁴⁾。しかし、この場合の投与量は、100 mg/日をこえる薬理レベルであり、米国の食事摂取基準が定める上限値（1.8 mg/日）を大幅にこえるものであった。

このようにバナジウムは生体内において一定の生理機能を持つことは明らかであるが、日常の食生活におけるバナジウム摂取についての情報はきわめて少ない。わが国の食品に関して公刊されている「食品の微量元素含量表」においては、バナジウムは対象元素になっているが、ほとんどの食品が0 (1 µg/100 g = 10 ng/g未満) と記載されている⁵⁾。食品のバナジウム濃度を測定し、バナジウム摂取量を推定することは、バナジウムの必須性を検討する実験におけるバナジウム欠乏食を作成するために必須の情報と思われる。そこで本研究では、代表的な食品、および飲料水のバナジウム濃度を測定し、日本人のバナジウム摂取量の推定を試みた。

実験方法

1. バナジウム測定用の試料

1) 飲料水の収集

2006年8月に大阪、和歌山、および沖縄県下において、水道水をポリエチレン製の広口びんに採取し、バナジウム測定用試料とした。一方、2006年8～11月にかけて、採水地が明らかな国産ミネラルウォーター19試料および外国産ミネラルウォーター27試料を大阪市内の複数の小売店、または複数の通信販売から購入し、測定用試料とした。収集した飲料水試料は、測定までの間、4℃で保存した。

2) 食品試料の収集

2006年8～11月にかけて、大阪市内の複数の小売店から、種々の生鮮および加工食品を購入し、測定用試料とした。また、2004年に東京農業大学短期大学の館 博教授から供与を受けた玄麦も測定用試料とした。収集した食品試料は、すみやかにそのバナジウム含量を測定した。

2. バナジウムの分析

飲料水は、内部標準として最終濃度50 ng/mLのスカンジウム (Sc) を添加後、直接、誘導結合プラズマ質量分析器 (ICPMS) に噴霧し、質量数51の強度を測定することによって、バナジウムを定量した。

各食品1～9 gを精秤し、電気炉中550℃で16時間灰化した。灰化試料は1 Mの硝酸に溶解後、飲料水と同様に、Scを内部標準として、ICPMSでバナジウムを定量した。

結 果

1. 分析精度の確認

NIST標準試料のrice flour (SRM 1568a, バナジウム濃度7 ng/g), wheat flour (SRM 1567a, 同11 ng/g), apple leaves (SRM 1515, 同 0.26 ± 0.03 µg/g), whole egg powder (RM 8415, 同 0.459 ± 0.081 µg/g)をそれぞれ0.9～1.1 gを精秤して、550℃で灰化後、1 M硝酸に溶解し、ICPMSでバナジウム濃度を測定した結果 (平均±SD, n = 4, ng/g)は、以下のとおりであった。Rice flour, 9 ± 2 ; wheat flour, 14 ± 4 ; apple leaves, 204 ± 45 ; whole egg powder, 441 ± 65 。

一方、大阪府下の水道水 (バナジウム濃度の実測値, 3 ± 1 ng/mL) に1 ng/mLの標準バナジウムを添加した試料のバナジウム濃度の実測値は 4 ± 1 ng/mL (平均±SD, n = 4)であった。

2. 飲料水中のバナジウム濃度

Table 1に飲料水のバナジウム濃度の測定結果をまとめた。水道水3試料はいずれも5 ng/mL未満のバナジウム濃度であった。ミネラルウォーターの場合も、国産と外国産をあわせた46試料中31試料 (67.4%)は5 ng/mL未満の低バナジウム濃度であった。これに対して、10 ng/mL以上のバナジウム濃度を示したのは、国産ミネラルウォーター19試料中6試料、欧州産ミネラルウォーター21試料中1試料、北米産ミネラルウォーター6試料中1試料に過ぎなかった。また、

Table 1 Vanadium contents in drinking water

Samples	Number of samples	Vanadium content (ng/mL)				Distribution of vanadium content ^{a)} (number of samples)				
		Mean	GM ^{b)}	Median	Range	< 5	5-10	10-20	20-50	≥ 50
Japanese tap water ^{c)}	3	3	3	3	3-4	3	0	0	0	0
Japanese mineral water	19	15	6	5	< 1-92	8	5	2	2	2
European mineral water	21	4	3	3	1-12	15	5	1	0	0
North American mineral water	6	11	2	2	1-57	5	0	0	0	1

^{a)} A unit of vanadium content is ng/mL.

^{b)} Geometrical mean.

^{c)} Samples of Japanese tap water were collected in Osaka, Wakayama and Okinawa Prefectures.

50 ng/mLをこえる高バナジウム濃度を示したのは、国産ミネラルウォーターでは富士山麓産「朝霧の水」と「バナジウム天然水」の2試料、外国産ミネラルウォーターでは米国カリフォルニア州北端のシャスタ山麓産「Crystal Gyzar」の1試料であった。

3. 食品中のバナジウム濃度

Table 2に、測定した食品のバナジウム濃度をまとめた。なお、測定は食パンを除き、1食品1試料に対して実施した。乾燥重量当たりで比較した場合、1000 ng/gをこえるバナジウムが検出されたのは、海藻類（コンブとヒジキ）と貝類（アサリとシジミ）であった。しかし、魚肉のバナジウム濃度はあまり高くなかった。畜産物の中では、牛乳のバナジウム濃度が比較的高かったが、卵や肉類のバナジウム濃度は乾燥重量当たりでも100 ng/g未満だった。植物食品の中では、レタスなどの葉野菜に比較的高濃度のバナジウムが検出されたが、果実、イモ、豆、および穀物類のバナジウム濃度は乾燥重量当たりでも50 ng/g未満の低値だった。ただし穀物製品の中で、食パンには、玄麦や小麦粉のバナジウム濃度が精白米や大豆と同様に低値であるにもかかわらず、比較的高濃度のバナジウムが検出された。

4. 日本人のバナジウム摂取量の推定

食品中バナジウム濃度の測定結果と平成12年厚生労働省国民栄養調査結果⁶⁾をもとに、日本人の食品からのバナジウム摂取量を算定したところ、日本人1人当たりのバナジウム摂取量は27 µg/日であると推定された。Fig. 1に、日本

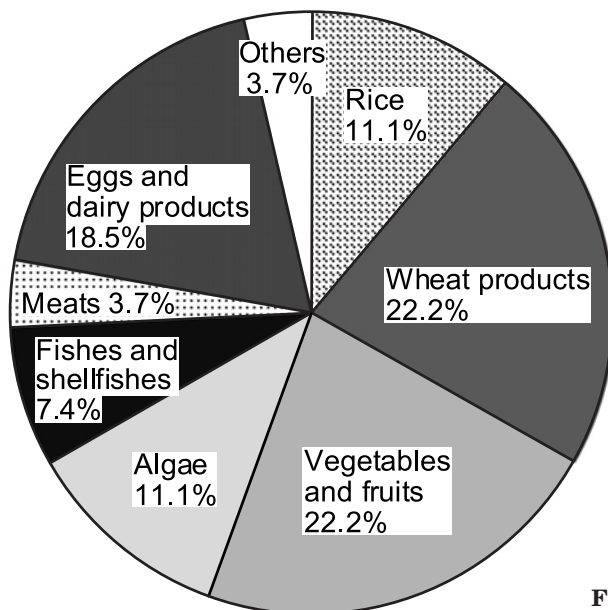


Fig. 1 Contribution of each food group to vanadium intake in Japanese.

Total intake: 27 µg/d/capita

Table 2 Vanadium contents in various foods

Foods	Vanadium content (ng/g)	
	Fresh basis	Dry basis
Cereals		
Polished rice	16	19
Whole wheat, hard, domestic	15	17
Whole wheat, hard, USA ^{a)}	20	20
Wheat flour, hard	< 1	< 1
White table bread	132 ^{b)}	212 ^{b)}
Potatoes		
Sweet potato	13	37
Potato	4	21
Soybean, dried, domestic	1	2
Vegetables		
Japanese radish (<i>Daikon</i>)	7	128
Carrot	10	93
Cabbage	17	236
Lettuce	37	902
Spinach	25	329
Fruits		
Apple	< 1	< 1
Satsuma mandarin	< 1	< 1
Banana	5	22
Algae		
<i>Hijiki</i> , boiled and dried (<i>Hizikia fusiformis</i>)	1061	1228
<i>Kombu</i> , dried (<i>Laminaria</i> spp.)	1157	1278
<i>Mozuku</i> , salted, desalted (<i>Nemacystus decipiens</i>)	30	904
<i>Wakame</i> , blanched, salted, desalted (<i>Undaria pinnatifida</i>)	21	240
Fishes and shellfishes		
Mackerel	11	31
Horse mackerel	15	47
Salmon	30	105
Squid	22	135
Short-necked clams	148	1526
Freshwater clams	194	1659
Meats		
Beef, lean	8	22
Pork, lean	21	74
Chicken, breast without skin	17	61
Hen's egg, whole	10	42
Dairy products		
Cow's milk	33	260
Skin milk, dried	392	407

^{a)} Dark northern spring (DNS).

^{b)} Mean value of 3 samples.

人のバナジウム摂取に及ぼす各食品群の寄与を表した。バナジウム摂取への寄与が比較的大きい食品群は、小麦製品、野菜、および乳製品であると考えられた。海藻や貝類は、バナジウム含量は高いが、摂取量が少ないため、バナジウム供給源としての地位は高くなかった。

考 察

ICPMSによって標準参照試料を分析したところ、いずれの試料の測定値も保証値の範囲内にあった。また、飲料水を対象としたバナジウムの添加回収試験結果も満足のものであった。以上のことから、本実験におけるバナジウムの測定値は、十分に信頼できるものと判断できる。

水道水とミネラルウォーターを分析したところ、3分の2の試料が5 ng/mL未満のバナジウム濃度を示した。とくに水道水3試料のバナジウム濃度はいずれも5 ng/mL未満であった。以上のことから、特殊なミネラルウォーターを飲用し続けられない限り、飲料水からのバナジウム摂取はきわめて微量であると判断できる。

特異的に50 ng/mLをこえる高バナジウム濃度を示したミネラルウォーターは富士山麓および、米国のシヤスタ山山

麓で採取されたものであった。また、これら以外に20 ng/mL前後の比較的高いバナジウム濃度を示したのは、大分県日田市、および北海道黒松内で採取されたミネラルウォーターであった。これらの高バナジウム濃度のミネラルウォーターが採取された地域は、いずれも火成岩からなる地質の地域である。一方、ほとんどの試料が5 ng/mL未満の低バナジウム濃度を示した欧州産ミネラルウォーターは、産地国は様々であるが、そのほとんどがアルプス山脈内の湧水に起源を持つものであった。また、石灰岩の鍾乳洞である岩手県龍泉洞で採取されたミネラルウォーターは、全試料中最低の1 ng/mL未満のバナジウム濃度だった。これらのことから、火山地帯で採取されるミネラルウォーターは、堆積岩地質に比較して、高バナジウム濃度を示す可能性が考えられた。しかし、火山地帯で採取されたものであっても、バナジウム濃度が低い試料も多いことから、火成岩地質であることだけで高バナジウム濃度になるとはいきれないと思われる。

コンブなどの海藻類には、乾燥重量当たり1000 ng/gをこえる高バナジウム濃度を認めた。また、植物食品の中で、レタスなどの葉野菜には、果実や穀物に比較してかなり高濃度のバナジウムが検出された。これらのことから、海水や土壌中に含有されるバナジウムは、海藻や陸上植物に容易に吸収され、海藻本体や葉に蓄積すると思われる。しかし、果実、いも、穀物のバナジウム濃度が低いことから、葉にとりこまれたバナジウムは、それ以上、植物体内を移動しないと考えられる。また、貝類は、海藻類と同程度の高バナジウム濃度を示した。貝類が高バナジウム濃度の藻類や植物プランクトンを摂取後、中腸腺などの消化器官にバナジウムを蓄積した可能性は高いと思われる。ただし、同じ水産物でも魚肉やイカ肉にはバナジウムの蓄積が認められなかったことから、消化器官から可食部である筋肉へのバナジウムの移行はわずかと考えられる。一方、畜産物では、畜肉や鶏卵のバナジウム濃度が低かったのに対して、牛乳には高濃度のバナジウムが認められた。以上のことから、牧草などの動物飼料に含まれるバナジウムは、吸収後、血漿を介して乳汁には移行するが、筋肉をはじめとする臓器には蓄積しないと推定できる。

食パンにも高濃度のバナジウムが検出された。原料のDNS小麦や強力粉のバナジウム濃度はきわめて低いことから、食パン製造工程において、バナジウムの混入が生じていると判断できる。ただし現段階では、バナジウム混入プロセスの特定にはいたっていない。

公刊されている「食品の微量元素含量表」⁵⁾と比較すると、今回の測定値は、海藻類と貝類の数値においてはオーダ一的にほぼ等しいものであった。しかし、葉野菜、乳製品、食パンなど「含量表」においてゼロ表示(10 ng/g未満)の食品に関しても、今回の測定は一定の数値を与えることができた。「含量表」の数値は、ICPMSの多元素同時測定によって得られたものであるが、標準参照試料による測定法の精度確認が行われていないことから、目安程度のものと認識すべきであろう。

今回の食品のバナジウム分析値と国民栄養調査成績⁶⁾をもとに、日本人1人当たりの平均的なバナジウム摂取量を算定すると27 µg/日という数値が得られた。水道水に3 ng/mL程度のバナジウムが含有されることを考慮すると、日本人のバナジウム摂取量は約30 µg/日と見積もるのが適切と判断できる。高バナジウム濃度の食品は海藻類と貝類であるが、これらは日常的に摂取するものではないため、バナジウム供給源としては大きくない。実際にバナジウム供給源として寄与が大きいのは、小麦製品、野菜および乳製品であると推定できた。試算したバナジウム摂取量の数値は、米国で報告されている数値(6~18 µg/日)⁷⁾よりもやや高い。日本人のバナジウム摂取量が米国人に比較して高いのは、日本人の海藻、貝類、葉野菜の摂取が米国人よりも多いためと考えられる。バナジウムは必須ミネラルではないため、わが国の食事摂取基準には取り上げられていない。一方、米国の食事摂取基準では、成人に対する摂取上限値のみが1.8 mg/日に設定されている⁴⁾。今回推定した日本人の摂取量はこれを大幅に下回っており、現在の日本人のバナジウム摂取量は適正な範囲にあると推定できる。ただし、今回の推定は、食品の分析数が少ないので、あくまでも予備的なものと位置付ける必要がある。今後、食品の分析例を増やし、より厳密な摂取量の推定を行う予定である。

なお、ミネラルウォーター中で、「朝霧の水」はバナジウム濃度が最大(92 ng/mL)であった。しかし、このミネラルウォーターを1日に2 L飲用したとしても、バナジウム摂取量は200 µg/日であり、米国食事摂取基準の上限値を大幅に下回る。したがって、高バナジウム濃度のミネラルウォーターを日常的に飲用しても、健康上問題は生じないと判断

できる。

最後に、今回の摂取量推定をもとに、動物実験におけるバナジウム欠乏食について考察をこころみる。今回算定した日本人の平均的なバナジウム摂取量は約30 µg/日であった。成人1人が摂取する食事量を乾燥重量に換算して約500 g/日とすれば、食事中バナジウムの平均濃度は約0.06 µg/gということになる。したがって、ラットなどのげっ歯類を用いる場合のバナジウム欠乏食は、これよりも相当低いバナジウム濃度に設定する必要がある。

Nielsenはバナジウムなどの超微量元素の関する栄養実験を行う場合には慎重な飼料設計が必要であると述べている⁸⁾。したがって、バナジウム欠乏食の調製にあたっては、バナジウム混入の確率が低い原料を選択しなければならない。カゼインは、動物栄養実験においてもっとも汎用されるタンパク質源であるが、牛乳中のバナジウム濃度が乾燥重量あたりで0.2 µg/gをこえる高値であることから、バナジウム欠乏食を作成する場合には不適切である可能性が高い。これに対して、穀物や豆類のバナジウム濃度は乾燥重量当たりでも50 ng/g未満の低値である。したがって、今回はバナジウム濃度を測定していないが、大豆分離タンパク質や小麦グルテンは、バナジウムをほとんど含まないタンパク質源として、バナジウム欠乏食の調製に利用できると思われる。

本研究は、平成19年度厚生労働科学研究費補助金（循環器疾患等生活習慣病対策総合研究事業・日本人の食事摂取基準を改定するためのエビデンスの構築に関する研究（主任研究者 柴田克己））を受けて行ったものである。

参考文献

- 1) Nielsen FH (1987) Vanadium. in Trace Elements in Human and Animal Nutrition, 5th ed. vol. 1, ed. by Mertz W, Academic Press, New York: pp. 275 - 300.
- 2) Nielsen FH (1984) Ultratrace elements in nutrition. Ann Rev Nutr 4: 21 - 41.
- 3) Heyliger CE, Tahiliani AG, McNeill JH (1985) Effect of vanadate on elevated blood glucose and depressed cardiac performance of diabetic rats. Science 227: 1474 - 1477.
- 4) Institute of Medicine (2002) Arsenic, boron, nickel, silicon and vanadium. in Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, arsenic, Boron, Chromium, copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc, National Academy Press, Washington DC: pp. 502 - 553.
- 5) 鈴木泰夫 (1993) 食品の微量元素含量表, 第一出版, 東京.
- 6) 健康・栄養情報研究会編 (2003) 平成12年厚生労働省国民栄養調査結果, 第一出版, 東京.
- 7) Pennington JA, Jones JW (1987) Molybdenum, nickel, cobalt, vanadium, and strontium in total diet. J Am Diet Assoc 87: 1644 - 1650.
- 8) Nielsen FH (1985) The importance of diet composition in ultratrace element research. J Nutr 115: 1239 - 1247.