

水稻におけるカドミウムとヒ素の吸収を管理する技術開発

独立行政法人 農業環境技術研究所

荒尾知人

1. はじめに

農産物からのカドミウム・ヒ素摂取量において、我が国では米の寄与が大きいことが明らかになっている^{1,2)}。水田の土壌からカドミウムを取り除くのではなく、一時的に水稻のカドミウム吸収を抑えるための方法として湛水管理がある。水田を湛水することで土壌中の酸素が消費され、さらには土壌中の硫酸イオン SO_4^{2-} から硫化物イオン S^{2-} が生じる。硫化物イオンとカドミウムイオンが反応して出来た硫化カドミウム (CdS) は非常に水に溶けにくく、水稻がカドミウムを吸収することができなくなる。稲体がカドミウムをよく吸収するのは主に収穫前後 3 週間であることから、この時期に湛水管理を行うと、玄米中のカドミウム濃度は顕著に減少する³⁾。

ヒ素汚染地で、畑作物を栽培する場合に比べ水田で水稻を栽培した場合に激しい障害が発生することが知られている。1970年代からの山根⁴⁾の研究などによってその発生機構と対策が明らかにされてきた。小山ら⁵⁾は 1 M 塩酸抽出土壌ヒ素濃度が水稻生育と良い相関を示し、水稻収量が減少し始めるヒ素濃度がおおむね 15ppm であることを明らかにした。ヒ素汚染水田の湛水に伴い、土壌中の 3 価鉄が 2 価鉄へ還元されるような強還元状態となると、鉄と結合していたヒ素が主に亜ヒ酸として溶出することが解明された。亜ヒ酸はヒ酸と比べ土壌への吸着が弱く、水稻への毒性が高いことが激しい障害の原因と考えられた。また、ヒ素障害を軽減するためには節水栽培が有効であることが示された。

このように、水稻のカドミウムとヒ素の吸収との間にはトレードオフの関係が想定される。また、ヒ素の人への健康影響を検討する上では、総ヒ素の摂取量だけでなく、化学形態別ヒ素⁶⁾の摂取量が重要である。このため、水稻におけるヒ素濃度の低減に向けた栽培管理方法を開発するためには、土壌中及び土壌-水稻間における化学形態別ヒ素の動態を明らかにすることが必要である⁷⁾。

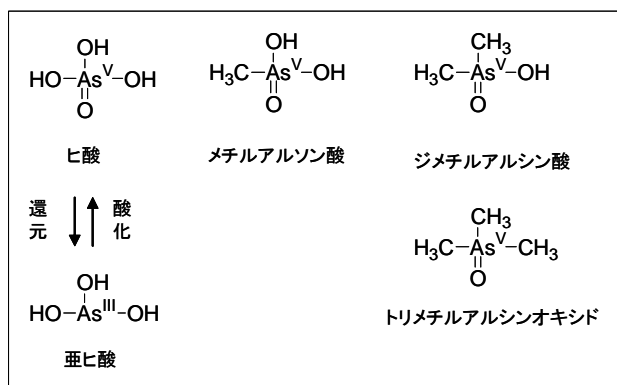


図1 ヒ素の化学形態

2. 食品中のカドミウム・ヒ素に係る国内外の動向

農用地土壌汚染防止対策の概要 (平成 20 年 12 月、環境省水・大気環境局)⁸⁾によれば、「農用地の土壌の汚染防止等に関する法律」に定められた特定有害物質が基準値 (カドミウム:玄米 1kg につき 1mg (1ppm)、銅:土壌 1kg につき 125mg、ヒ素:土壌 1kg につき 15mg) 以上検出された地域の累計は 134 地域、7,487ha (カドミウム関連地域は 96 地域: 6,945ha、

銅関連地域は 37 地域： 1,405ha、ヒ素関連地域は 14 地域： 391ha) となっている。平成 19 年度末の対策事業等完了面積は 6,544ha であり、基準値以上検出等地域面積の 87.4%が対策事業等を完了している

カドミウムの量が玄米で 1ppm 以上であるような地域は農用地土壌汚染対策地域として指定され、客土対策が行われる。客土効果の持続性が数県において調査されており、汚染源の防止対策が十分にされていけば年数が経過しても玄米中のカドミウム濃度が低く抑えられていることが確認されている。厚生労働省・薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会において、米についてカドミウム含有量 1.0ppm 未満の現行基準を国際的な基準の 0.4ppm 以下に改めることになった⁹⁾。また、コメ以外の品目は基準値を設定せず、農産物の低減対策の推進及び海産物を含めた汚染実態把握を行い、3-5 年後、必要に応じて基準の設定等を検討することとしている。客土対策はカドミウム低減対策としては最も効果の高い技術だが、対策に莫大な経費がかかること、良質な客土材の確保が困難であること、客土材の採取に伴って環境への影響が大きいことなどの問題があり、化学洗浄法¹⁰⁾、植物浄化法（ファイトレメディエーション）¹¹⁾などの新しい土壌カドミウム低減技術が求められている。

FAO/WHO 合同食品添加物専門家委員会（JECFA）¹²⁾及び食品安全委員会¹³⁾による現在のカドミウム暫定耐容週間摂取量（PTWI）は 7 µg/kg 体重/週である。しかし、平成 21 年 3 月に欧州食品安全機関（EFSA）が、カドミウムの PTWI を 2.5 µg/kg 体重/週と評価した¹⁴⁾ことを受け、2010 年 6 月開催予定の JECFA でカドミウムの毒性について再評価することが決定されている。仮に PTWI の見直しが行われれば、2011 年 3 月開催予定の第 5 回コーデックス食品汚染物質部会（CCCF）より、食品のカドミウム国際基準値見直しに係る検討が開始されることが予想される。

ヒ素に関しては、1988 年に JECFA でリスク評価が行われ、無機ヒ素の PTWI が 15 µg/kg 体重とされている¹⁵⁾。ヒ素は種々の化学形態で存在しており、3 価のメチルアルソン酸とジメチルアルシン酸が無機の 3 価ヒ素より毒性が高いとの報告もある¹⁶⁾。それらの分析法や毒性試験等の評価結果が出るまでコーデックス委員会におけるヒ素の基準値の検討は中断されていた。2010 年 2 月の JECFA において、ヒ素のリスク評価が実施される予定になっている。評価結果によっては、CCCF は、食品中ヒ素基準値の検討を再開する可能性がある。

厚生労働省のトータルダイエット調査結果によると日本人の総ヒ素体重当たり一週間摂取量は平成 19 年で 20 µg/kg 体重で、食品群別摂取量は平成 10-19 年度平均で魚介類 57.6%、野菜・海藻 30.4%について米 7.8%であった²⁾。魚介類、海藻中のヒ素は大部分がアルセノベタインやヒ素糖など毒性の低い有機ヒ素であるが、米は無機ヒ素の割合が高いため、無機ヒ素の摂取量における米の割合は高いと考えられる。農林水産省の平成 21 年調査では、過去の調査で 0.4 ppm 以上の濃度のカドミウムが検出された米穀の生産ほ場が所在する地域について、水管理を徹底したことでカドミウム濃度が 0.4 ppm 未満に低減されていた¹⁷⁾。しかし、湛水管理により稲のヒ素吸収が高まる恐れがある。国産農産物の総ヒ素含有実態調査結果（平成 15 年産）²⁾では、米の総ヒ素濃度の平均値は 0.16ppm で、分析試料 199 点中で定量限界未満の試料はなかった。一方、小麦、大豆等大部分の畑作物では分析試料の 90%以上が定量限界未満であったことから、農産物からのヒ素摂取低減のためには、米に対するリスク管理措

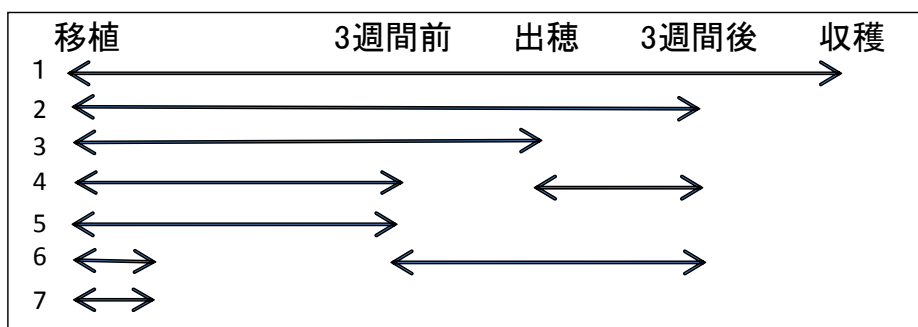
置を講じることが重要と考えられる。

3. 稲のカドミウム及び化学形態別ヒ素吸収パターンの解明

ヒ素障害を軽減するためには節水栽培によって土壌を酸化的に維持することが有効であることが示されている。このように土壌の酸化還元条件とヒ素吸収の関係についてある程度の知見は得られているが、水稲がどの生育時期に吸収したヒ素が玄米に蓄積し易いか等の水稲の生育ステージ、生理状態とヒ素の吸収・蓄積との関係は明らかではない。このため、土壌理化学性と玄米中のヒ素濃度との関係を明らかにするとともに、水田土壌中のヒ素濃度及び土壌タイプ、水管理、資材施用が水稲中のヒ素濃度に及ぼす影響について、水稲部位、生育時期及び水稲中に存在するヒ素の化学形態毎に解析した。さらには、土壌の酸化還元条件に関して、水稲のカドミウムとヒ素の吸収との間にはトレードオフの関係が想定されることから、この点についても解析を行いつつ研究を進めた¹⁸⁾。

供試土壌 1 (灰色低地土)、土壌 2 (灰色低地土) の総ヒ素濃度はそれぞれ 25 mg kg⁻¹、48 mg kg⁻¹、総カドミウム濃度は、0.56 mg kg⁻¹、0.66 mg kg⁻¹ で、1/5000a ポットで稲(コシヒカリ)を水管理 7 水準(図 2)で収穫期まで栽培した。粉碎した玄米 0.5g に濃硝酸 5mL + 過酸化水素水 1mL を加えてマイクロウェーブで分解し、ICPMS (ELAN DRC-e, Perkin Elmer Sciex, DE, USA)でカドミウム、ヒ素濃度を測定した。また、粉碎した玄米 0.5g を 2mL 0.15M 硝酸(80°C 2 時間)で抽出し、HPLC-ICPMS (Super IC-Anion column (5 μm, 4.6 mm i.d. × 150 mm, 東ソー), PU 712i (ジーエルサイエンス)-ELAN DRC-e) で形態別濃度(無機ヒ素：亜ヒ酸+ヒ酸、ジメチルアルシン酸 (DMA)を測定した。

| | | | | | |
|-------|------|------|-------|------|-----|
| 2008 | 5/28 | 7/11 | 8/1-5 | 8/24 | 9/8 |
| 移植後日数 | 14 | 58 | | 102 | 117 |



← → 湛水期間

図 2 水管理

土壌 1 の水管理 1-5 では土壌の酸化還元電位 (Eh) が移植後 55 日以降に -200mV 以下に低下した。土壌 2 の水管理 1-5 では土壌の酸化還元電位 (Eh) が移植後 13 日以内に -200mV 以下に低下していた。土壌 2、水管理 1-5 の区の土壌溶液総ヒ素濃度は移植後 33 日で既に高かった(図 3)。

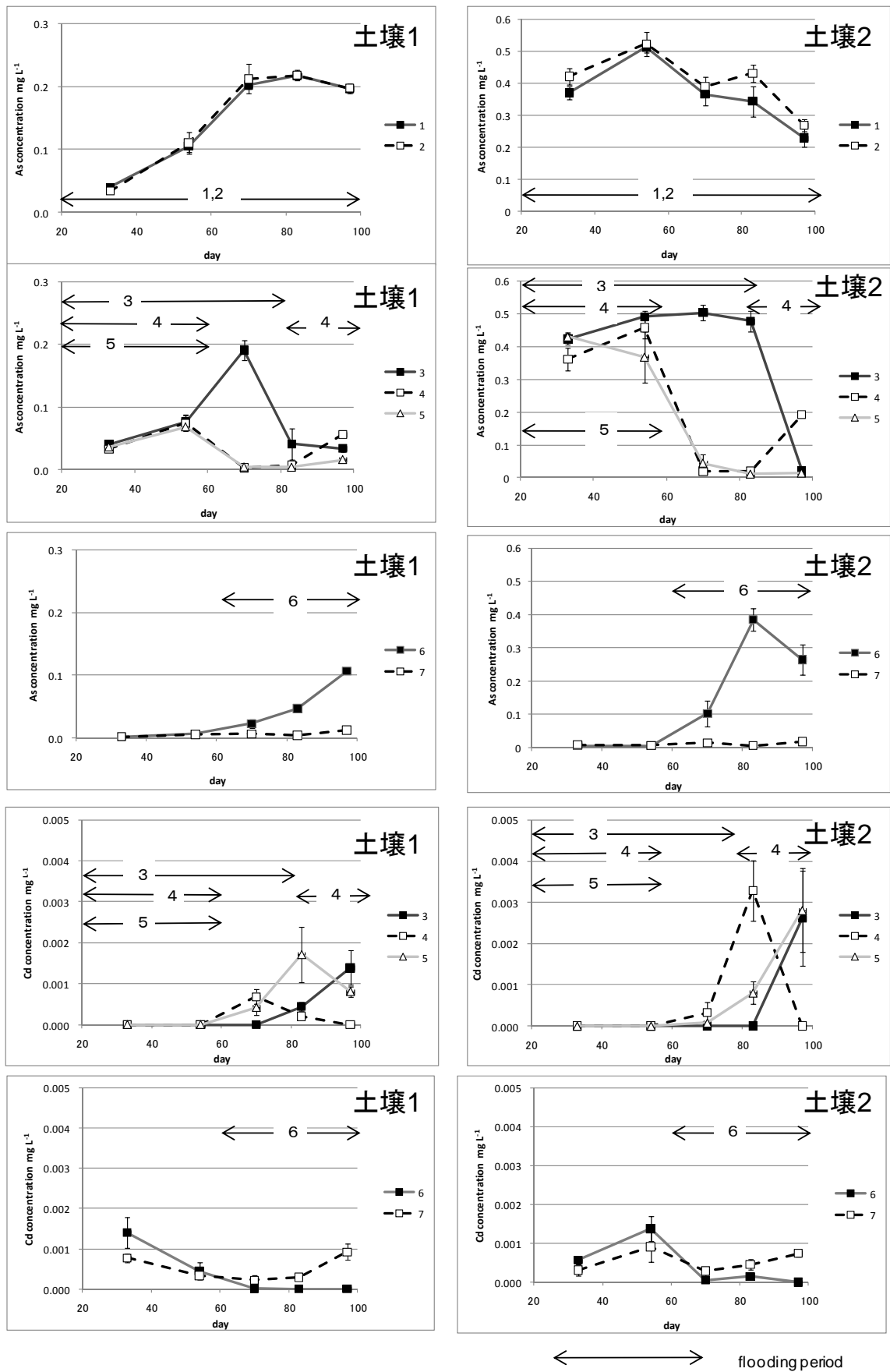


図3 土壤溶液ヒ素、カドミウム濃度の推移

土壌溶液の総ヒ素濃度は湛水管理に伴い増加し、落水に伴い減少した。土壌溶液のカドミウム濃度は湛水管理に伴い減少し、落水に伴い増加した(図3)。水管理1,2では土壌溶液カドミウム濃度は検出限界以下であった。

玄米総ヒ素濃度と総カドミウム濃度の間には負の相関(-0.85 土壌1、-0.92 土壌2)があった(図4)。

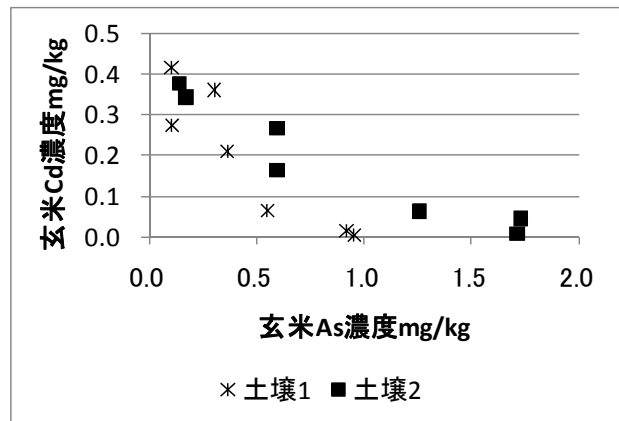


図4 玄米 As 濃度と Cd 濃度の関係

出穂期の水管理は玄米カドミウム濃度と同時にヒ素濃度にも大きく影響していた。常時湛水区(水管理1,2)ではDMAの割合が高く、土壌2では土壌1より高かった。常時落水区(水管理7)ではDMAの割合が低かった(図5)。このように、湛水管理に伴い玄米総ヒ素濃度は高まるが、無機ヒ素濃度は0.4ppm程度までしか高まらない傾向があった。

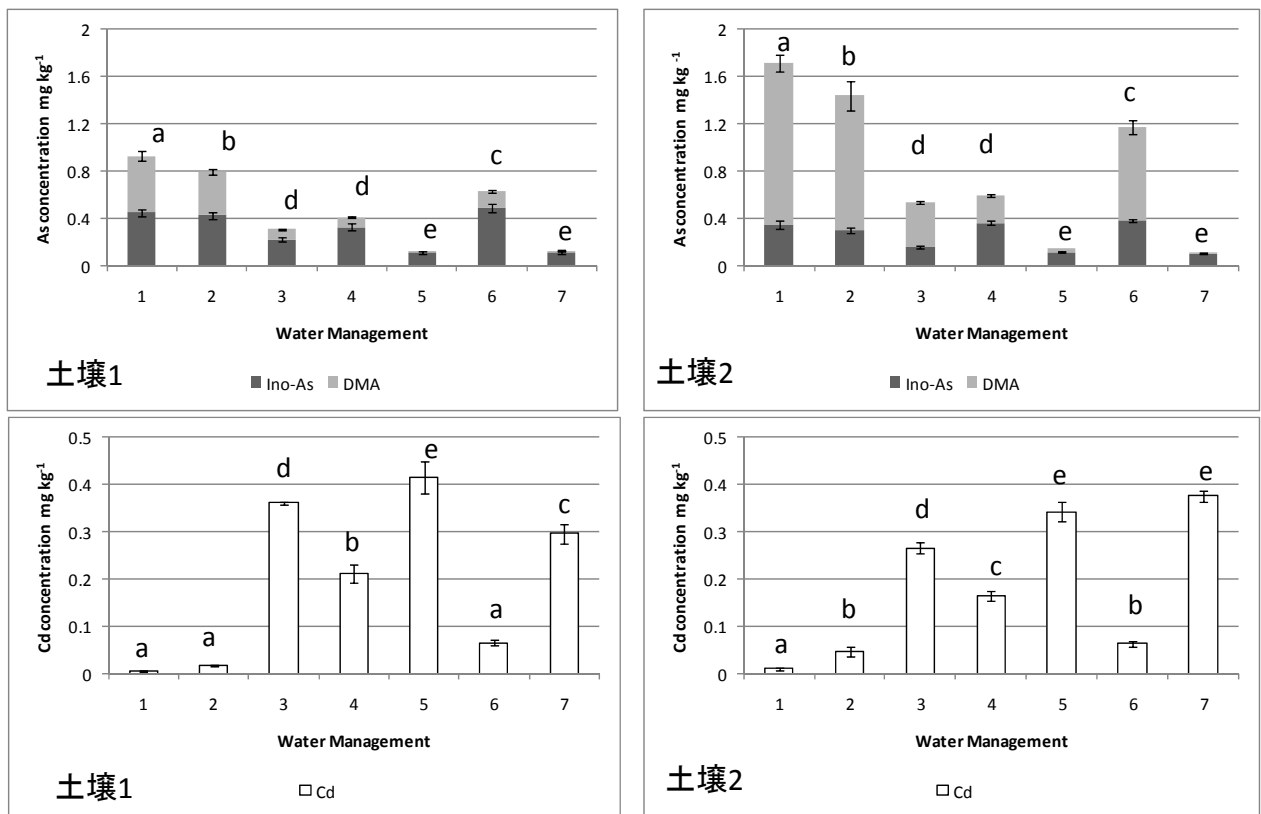


図5 水管理の違いによる玄米カドミウム及び形態別ヒ素濃度の違い

4. おわりに

土壌中の可溶性ヒ素と存在形態の関係、および稲のヒ素の吸収移行特性からも検討が行われ、ヒ素と拮抗作用を示す元素の添加による方法も検討されてきた。それらによれば、水稻栽培跡地土壌のヒ素は沖積土壌の場合、Fe 型ヒ素 > Al 型ヒ素 > Ca 型ヒ素の順で残存していること、土壌中の可溶性ヒ素濃度は主に Al 型ヒ素 + Ca 型ヒ素濃度と密接な関係があることが示されており、土壌中でのヒ素の動態がリン酸に酷似していることが報告されている⁴⁾。近年、水稻によるヒ素の吸収・移行はリン酸およびケイ酸のトランスポーターが関与していることなどが示され、水耕培養液中のリン酸濃度¹⁹⁾、ケイ酸濃度^{20,21)}を高めることによりヒ素との拮抗作用により結果的にヒ素の吸収が抑制されることが報告されている。上記のいずれの報告もヒ素汚染地域の事例や水耕栽培でヒ素を添加した事例であり、非汚染地帯の一般的な水田作におけるヒ素の吸収実態に対応したものではなく、現在の日本の水稻栽培に実践できるまでには至っていない。一方で、農林水産省の土壌環境基礎調査によれば、水稻栽培におけるケイ酸資材および含鉄資材の施用は減少傾向が著しく、それにともなった玄米中のヒ素濃度に関する知見はほとんど得られていないのが実態である。そのため、水稻のヒ素吸収反応と土壌中の元素の関連性を見いだすことはヒ素のリスクを低減するための肥培管理に極めて重要な示唆を与えるものである。したがって、これらの資材の土壌中での動態とヒ素の吸収反応の関連性を適正に評価することおよび稲中に吸収された資材由来のケイ酸、鉄等がヒ素の移行に及ぼす影響を明らかにすることが重要であると考えられる。

本研究は農林水産省農林水産技術会議事務局委託プロジェクト研究「生産・流通・加工工程における体系的な危害要因の特性解明とリスク低減技術の開発（農産物におけるヒ素およびカドミウムのリスク低減技術の開発、2008-2012 年度）」における研究課題「水稻におけるヒ素の体系的なリスク低減技術の開発（AC-1100）」として実施中である。

参考文献

- 1) 食品由来のカドミウムの摂取量、農林水産省
http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/kaisetu/gaiyo1/index.html
- 2) 食品安全に関するリスクプロファイルシート（検討会用）、農林水産省、平成 21 年 3 月
http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/risk_analysis/priority/pdf/chem_as.pdf
- 3) 稲原 誠・雄川洋子・東 英男（2007）生育後期の湛水管理による水稻のカドミウム吸収抑制、日本土壌肥料科学雑誌、78: 149-155
- 4) 山根忠昭（1989）水稻におけるヒ素被害の発生機構と対策、島根県農業試験場研究報告、24: 1-95
- 5) 小山雄生（1975）土壌・作物系のヒ素（As）の挙動、土肥誌、46: 491-502
- 6) 馬場浩司（2009）米、土壌中のヒ素化合物の形態別分析に関する総説、日本土壌肥料科学雑誌、80: 297-303
- 7) 荒尾知人、川崎晃、松本真悟、前島勇治、村上政治、門倉雅史、堀田博、加藤英孝、牧野知之、赤羽幾子、鈴木克拓、天知誠吾、山口紀子、高橋嘉夫、石川覚（2009）水田土壌及び水稻における化学形態別ヒ素の動態に関する最近の研究動向（総説）、農業環境技術研究所

報告, 26: 93-103

- 8) 平成 19 年度農用地土壌汚染防止法の施行状況について (お知らせ) (2008)、環境省、
<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=10580>
- 9) 食品中のカドミウムの規格基準の一部改正について(2009)、薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会・食品規格部会報告書、平成 21 年 10 月 19 日、厚生労働省
- 10) Makino T. et al. (2008) Restoration of cadmium-contaminated paddy soils by washing with ferric chloride: Cd extraction mechanism and bench-scale verification. *Chemosphere*, 70: 1035~1043
- 11) Murakami M. et al. (2009), Phytoextraction by Rice Capable of Accumulating Cd at High Levels: Reduction of Cd Content of Rice Grain. *Environmental Science and Technology*, 43: 5878-5883
- 12) Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives: Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. Sixty-First Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives; WHO Technical Report Series 922; WHO: Geneva, 2004, pp 127-132; [http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO TRS 922.pdf](http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_922.pdf).
- 13) 食品からのカドミウム摂取の現状に係る安全性確保について(2008)、食品安全委員会・化学物質・汚染物質専門調査会
<http://www.fsc.go.jp/iinkai/i-dai245/dai245kai-siryoku2-4.pdf>
- 14) European Food Safety Authority Scientific Opinion: Cadmium in Food: Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. EFSA J. 2009, 980, 1-139; [http://www.efsa.europa.eu/cs/BlobServer/Scientific Opinion/contam_op_ej980 cadmium en rev.1.pdf?ssbinary=true](http://www.efsa.europa.eu/cs/BlobServer/Scientific%20Opinion/contam_op_ej980_cadmium_en_rev.1.pdf?ssbinary=true).
- 15) Summary of Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives: Arsenic; 1988;
http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec_159.htm.
- 16) Styblo M. et al. (2000) Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in human cells. *Arch. Toxicol.* 74: 289-299,.
- 17) 平成 21 年国内産米穀のカドミウム含有状況の調査結果について、農林水産省、平成 22 年 1 月、http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/pdf/h220115.pdf
- 18) Arao T. et al. (2009) Effects of water management on cadmium and arsenic accumulation and dimethylarsinic acid concentrations in Japanese rice. *Environmental Science and Technology*, 43: 9361-9367
- 19) Abedin M.J. et al. (2002) Arsenic Accumulation and Metabolism in Rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental Science and Technology*, 36: 962-968.
- 20) Guo W. et al. (2005) Effect of silicate on the growth and arsenate uptake by rice (*Oryza sativa* L.) seedlings in solution culture. *Plant Soil* 272: 173-181.
- 21) Guo W. et al. (2007) Is the effect of silicon on rice uptake of arsenate (AsV) related to internal silicon concentrations, iron plaque and phosphate nutrition? *Environmental Pollution*, 148: 251-257