

機関番号：82104

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008年度～2010年度

課題番号：20580367

研究課題名（和文） 穀類構成成分に及ぼす土壌環境の影響と対策

研究課題名（英文） The influence of soil environment on cereal grains-forming components and the countermeasures to the pollution of edible part

研究代表者

八田 珠郎 (HATTA TAMAO)

独立行政法人国際農林水産業研究センター・利用加工領域・主任研究員

研究者番号：60164860

研究成果の概要（和文）：コメ粒中においてカドミウムは亜鉛を置換する。亜鉛とカドミウムとは周期表の中で同じ第12属に存在するためである。米粒の中で亜鉛とカドミウムは、次のような場所に局在することが判明した：1. 米ぬか、2. 胚乳中のタンパク質との結合。カドミウム含有量の減少には、玄米をより多く削ることが望ましい。

研究成果の概要（英文）：The cadmium replaces zinc in the whole rice grain, because both exist in same group 12 in the periodic table. Zinc and the cadmium localized to in two parts of the rice grain as follows: 1. rice bran and 2. binding site with the protein of endosperms. It is desirable to more polish brown rice for decrease of the cadmium content.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：境界・環境農学農学

キーワード：安全性、元素の吸収

## 1. 研究開始当初の背景

穀類生産の増加とともに生ずる汚染のリスクを低減するために、栽培土壌から穀類への汚染元素を含む種々の元素の吸収過程において、可食部における元素分布と化合物としての存在形態を把握しなければならない

## 2. 研究の目的

可食部における元素の分布や化合状態及び結合状態の分析により、亜鉛・カドミウム等における同族置換の存在を明らかにする。また、pH等の条件変化に基づく種々の化合物の存在状態を熱力学的計算により決定する。さらに、同族の主成分純物質の土壌

への投入により、化合物の溶解及び吸収特性の相違を利用し、穀類中に汚染元素が吸収されない環境条件の決定を目的とする。

## 3. 研究の方法

栽培試験、溶出実験、地球化学的シミュレーション等を行う。これらの方法により、種々の元素の移動・吸収・集積特性、また、可食部形成時における元素の偏在特性を得る。また、シミュレーションにより、pH等の条件変化による亜鉛・カドミウムの存在特性や水溶液中における砒素の存在状態について考察する。

## 4. 研究成果

(1) ZnS、CdS、CuS、PbS、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をそれぞれ

1.8 重量%及び0.35 重量%を、モンモリロナイト 30 重量%を含む赤玉土に入れ、コシヒカリ栽培試験を行った。この結果、ZnS を混合させた場合には対照試料より生育が良好であり、PbS、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を混合させた場合には変化が認められなかった。しかし、CdS 及びCuS を投与した場合、著しく生産量が減少した。試験終了時、ポットからイネを取り出す際、CdS 及びCuS の試料のみ根の成長が著しく減少していた。このことから、土壤中におけるCd及びCuの存在がイネの生育に悪影響を及ぼすことが指摘される。

(2) 栽培試験後に可食部を採取し、糠、胚芽、白米(胚乳)に分別し、各種元素の濃度を測定した(図1)。この結果より、コメ可食部内に

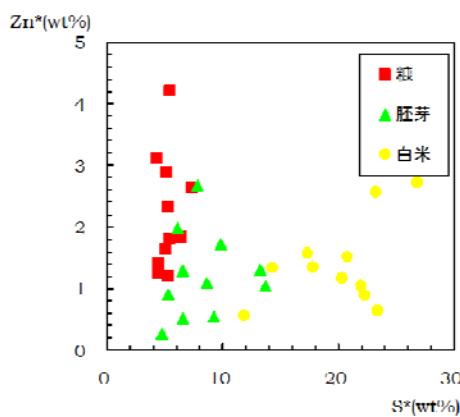


図1 コメ栽培試験後の部位別 Zn-S 含有量。

存在する亜鉛には少なくとも糠部のように、S(タンパク質)と無関係で存在する場合と白米(胚乳)部のように、S 含有量と関係する場合とがあることが判明した。

(3) 栽培試験後、コメ可食部周辺の元素分析を行うと、一粒中にも元素の偏在性が確認された(図2)。これを整理すると、①Si は初殻に濃集する。②Mg と P とは糠層及び胚芽と胚乳の境界部に濃集する。③K は糠及び初殻に濃集する。④S は胚乳の比較的外側に濃集する。⑤Zn は多くは初殻に濃集する。

次に、コメ粒糠部周辺の元素分析を行うと、さらに、細部における元素の偏在性が確認された。これを整理すると、①初殻: Si+O+C+P+K → C+O+K, ②糠: O+C+K → C+O → P+Mg+K+C +o, ③胚乳: C+O+s → C+O であり、複雑な元素分布の存在が明らかとなった。

(4) 糠部には 10~20µm の大きさの粒子が存在するが多い。また、CdS を多量に投与した試料の糠部では、亜鉛分布域とカドミウム分布域が一致した。このことから、同族置換が証明された。さらに、この亜鉛及びカドミウムを含む粒子は硫酸塩である可能性が

指摘された。なお、白米におけるSの存在を考慮すると、胚乳部の場合、X線光電子分光分析の結果、アミノ酸との結合すなわちZn(もしくはCd)はZn(Cd)フィンガーとして存在していると考えられる。分析の結果、Zn: Cd=99.32: 0.68(重量%)であり、例えば神岡鉱山中における閃亜鉛鉱のカドミウム置換率とほぼ一致した。

(5) コムギ及びヒエにおいても同様の元素分布が得られた。コムギの例を図5に示す。

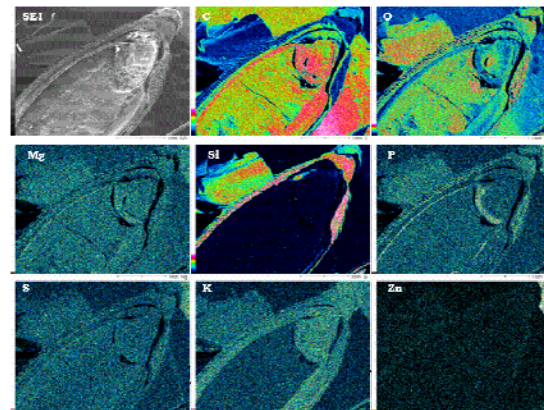


図2 コメ粒可食部周辺の元素分布。

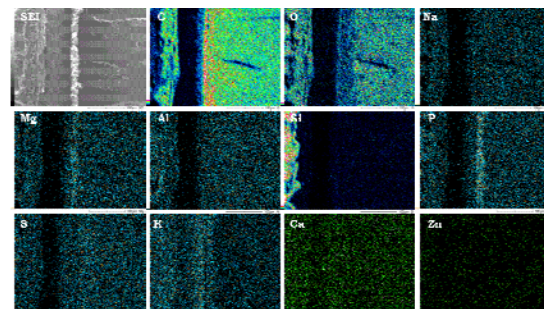


図3 コメ粒糠部周辺の元素分布。

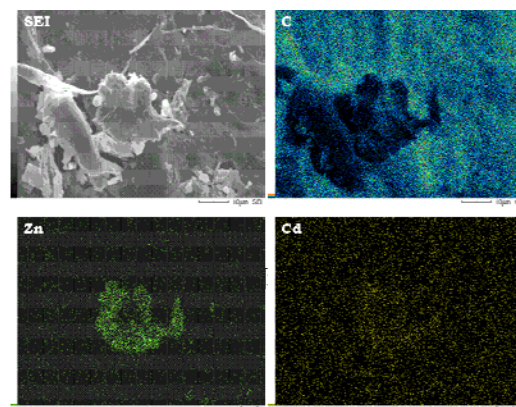


図4 糠に存在する粒子における亜鉛とカドミウムとの関係。

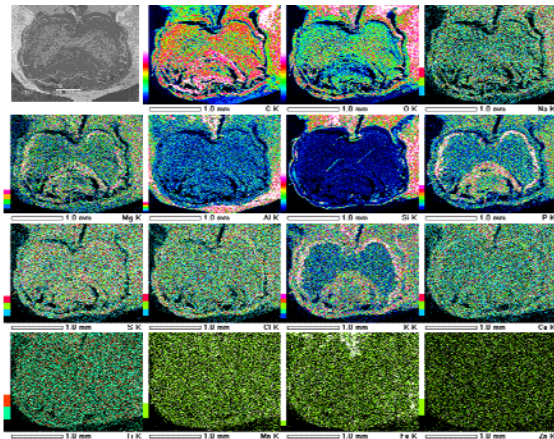


図5 コムギ粒可食部周辺の元素分布。

(6) 純粋な亜鉛を多量に投与し、カドミウムとの選択的吸収を利用した実験を、別途行った。土壤中の亜鉛含有量に関して、実験後の土壌における土壌管理基準を満たすことができず、カドミウムも土壌中に残存するが、確実にコメ可食部中におけるカドミウム濃度は減少することが判明した(結果は未公表)。

(7) 砒素に関しては、文献により我が国のみならず、汚染が次の地域に及んでいることが判明した。砒素汚染は、バングラデシュ、インド、タイ、中華人民共和国、ハンガリー、アルゼンチン、チリ、アメリカ、メキシコ、ルーマニア、ネパール、ベトナム、カンボジア、ミャンマー、カナダ、ブラジル、ガーナ、マレーシア、ジンバブエ、イギリス、ポーランド、オーストリア、ギリシャ、韓国、インドネシア、ドミニカ、エルサルバドル、フランス、ニュージーランド、ロシアに及んでおり、現在も汚染による多くの症状が人体に認められている。世界的にはカドミウム汚染よりもはるかに被害は大きい。本研究においては、尾平鉱山、豊栄鉱山、土呂久鉱山、明延鉱山、生野鉱山、夏梅鉱山等において、鉱物試料を採取し、溶解実験等を行ったが、砒素の吸収に関しては、地衣類及び蘚苔類の利用が考慮されるべきとの結論を得た。鉱山周辺には、多くの地衣類及び蘚苔類が存在している。この中の砒素及びアンチモン含有量はきわめて高い。これは、同族元素の窒素やリンを置換するためと考えられた。

(8) カドミウムは穀類可食部中に局在するため、周囲からの研磨(精米程度の増加)により、課題をクリアできる。しかし、砒素やアンチモンに関しては、地球化学モデルにより、種々の現象に対してシミュレーションを行ったところ、砒素及びアンチモンの存在形態や存在量は pH よりも酸素分圧により大きく依存することが判明した。このため、砒素や

アンチモンの吸着に関しては、前述の地衣類及び蘚苔類の利活用が期待される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計12件)

①Hatta, T., Echigo, T., Nemoto, S., Tamura K. and H. Yamada, Intercalation of sugar alcohols into the interlayer of montmorillonite by wet and dry processes, *Clay Sci.*, **15**, 61-66, 2011, 査読有。

②Hirose, R., Tezuka, Y., Kondo, T., Hirao, K., Hatta, T., Nemoto, S. Saio, K. Takahashi S. and Kainuma K., Characteristic physico-chemical properties and potential uses of Enset (*Ensete ventricosum*) starch: Comparative studies with Starches of potato, sago and corn, *J. Appl. Glycosci.*, **57**, 185-192, 2010, 査読有。

③Sdiri, A., Higashi, T. Hatta, T., Jamoussi F. and Tase, N., Mineralogical and spectroscopic characterization, and potential environmental use of limestone from the Abiod formation, Tunisia, *Environ. Earth Sci.*, 査読有、**61**, 1275-1287, 2010, 査読有。

④宮脇律郎他15名八田珠郎(16番目)、粘土科学、日本粘土学会参考試料の分析・評価、**48**, 158-198、2009、査読有。

⑤Ishida, N., Kimata, M., Nishida, N., Hatta, T., Shimizu, M. and Akasaka, T., Polymorphic relation between cavansite and pentagonite, *J. Mineral. Petrol. Sci.* **104**, 241-252, 2009, 査読有。

⑥野崎達生・高谷雄太郎・初谷和則・小室光世・中山健・加藤泰浩・露頭観察可能な本邦の別子型鉱床、資源地質、**59**, 4-6、2009、査読有。

⑦Shindo, K., Komuro, K. and Hayashi, K., Sulfide minerals in mantle xenoliths from the Kurose reef, Fukuoka Prefecture, Japan, *Jour. Mineral. Petrol. Sci.*, **104**, 182-187, 2009, 査読有。

⑧Komuro, K., Shikazono, N., Mizukami, M., Nakata, M., Kosaka, T., Tomiyama, S., Masudome, Y., Sato, K., Omori, S. *et al.*, Geochemical microanalysis of minerals, rocks and groundwater: modeling the elemental behavior in sedimentary rocks by microstructural and microgeochemical analysis and rock-water interaction, *JAEA-REVIEW 2008*, **42**, 158-174, 2008, 査読無。

[学会発表] (計10件)

①八田珠郎、地球科学からみた農業環境の実態、2011年1月26日、インテンシブ理数教育特別講演、鹿児島大学、招待講演。

②Yamamoto, K., Fukami, K., Kawai, K., Hatta, T. and Taniguchi, H., State diagrams and physical properties of normal and waxy corn

starches treated with high hydrostatic pressure, *Plant Polysaccharide and Applied Glycoscience Workshop 2010*, 2010 Jul 30, Tokyo.

③ T. Hatta et al., Study on crystal growth and control to improve soil fertility in West Africa, *2010 SEA-CSSJ-CMS Trilateral Meeting on Clays, 2010*, Jun 9, Spain, 招待講演.

④ 八田珠郎、地球科学がさぐるお米の世界、ジオネットワークつくば、2010年3月3日、つくばエキスポセンター、招待講演。

⑤ 八田珠郎・根本清子・吉橋忠・中原和彦・越後拓也・山本和貴・森隆・貝沼圭二、澱粉の粉末X線回折パターンにおける指数付け、日本応用糖質科学会、2009年9月16日、弘前大学。

⑥ 越後拓也・八田珠郎・根本清子、生成温度の異なる針鉄鉱の結晶形態と表面化学、日本鉱物科学会、2008年9月20日、秋田大学

〔図書〕(計2件)

八田珠郎、技報堂、粘土ハンドブック、2009年、X線光電子分光分析、299-301、赤外分光分析、335-340、赤外分光分析による判定法、386-394。

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ

研究成果及びデータ公表後に作成を計画中。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

八田 珠郎 (HATTA TAMAO)

独立行政法人国際農林水産業研究センター・利用加工領域・主任研究員

研究者番号：60164860

### (2) 研究分担者

小室 光世 (KOMURO KOSEI)

筑波大学・生命環境科学研究科・講師

研究者番号：40251037

篠原 也寸志 (SHINOHARA YASUSHI)

独立行政法人労働安全衛生総合研究所・環境計測管理研究グループ・上席研究員

研究者番号：20321896

### (3) 連携研究者

なし