

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K06335

研究課題名（和文）水稲のヒ素低減に向けた黒ボク土の特異的ポイズ機能の解明；⁵⁷Feトレーサーの適用研究課題名（英文）Elucidation of specific poise function of Andisol for arsenic reduction in paddy rice; Application of ⁵⁷Fe tracer

研究代表者

牧野 知之（Makino, Tomoyuki）

東北大学・農学研究科・教授

研究者番号：60354106

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：黒ボク土と非黒ボク土に⁵⁷Fe酸化物を添加し湛水培養を行い、⁵⁷Feをトレーサーとして土壌鉄の溶出を比較した。非黒ボク土は⁵⁷Fe添加で土壌鉄の溶出が減少、As溶出も低下した。黒ボク土は同添加後に土壌鉄溶出量が低減しなかった。湛水培養で供給される電子が非黒ボク土では土壌鉄と資材鉄に均等に分配され、黒ボク土では土壌鉄の電子受容性が低い事を示唆する。

一方、黒ボク土の沖積土への混合で土壌溶液のAs濃度低下とSi/As比上昇が認められ、玄米総As濃度は低下した。黒ボク土の還元条件下では、As(Ⅲ)の吸着能が高く、非晶質鉄と多量のケイ酸がAsの相対量を増加させ、玄米中のAs低減に寄与すると推測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

黒ボク土は、非黒ボク土に比べて、湛水培養における土壌鉄の溶解性が特異的に低いが、その詳細なメカニズムは十分に解明されていなかった。本研究では、安定同位体⁵⁷Feをトレーサーとして含有する⁵⁷Fe鉱物の利用により、「湛水条件下の黒ボク土における土壌鉄の低溶解性のメカニズムを解明した。この点が、既存の研究にはない、本研究の学術的独自性と創造性の中核となるものである。

また、本研究により、黒ボク土と非黒ボク土の鉄およびヒ素の挙動が解明されることで、農業や土壌管理における合理的な手法の確立、さらには玄米中のAs低減を通じた食品の安全性向上への貢献が期待される。

研究成果の概要（英文）：The soil Fe elution was compared by adding ⁵⁷Fe oxide to Andisol and non-Andisol and incubating them in water using ⁵⁷Fe as a tracer. The soil Fe release from the non-Andisol was reduced by the addition of ⁵⁷Fe, and the As release was also reduced. The Andisol did not reduce soil Fe leaching after the same addition. The electrons supplied by waterlogged incubation test were equally distributed between soil Fe and material Fe in the non-Andisol, suggesting that soil Fe is less electron-accepting in the Andisol.

Mixing of Andisol with alluvial soil resulted in a decrease in As concentration in the soil solution and an increase in the Si/As ratio, and the total As concentration in brown rice decreased.

Under reducing conditions, Andisol has a high adsorption capacity for As(Ⅲ), suggesting that amorphous iron and large amounts of silicate increase the relative amount of As and contribute to the reduction of As in brown rice.

研究分野：土壌環境

キーワード：土壌 鉄酸化物 ヒ素 安定同位体

1. 研究開始当初の背景

水田を湛水すると土壌は還元し、鉄(水)酸化物は溶解する。鉄(水)酸化物の溶解とともにヒ素の溶出が認められ、土壌の鉄(水)酸化物がヒ素のホストになっていることがうかがえる。すなわち、鉄(水)酸化物は、土壌還元に伴い発生する電子を受け取る電子受容体として働き、自らは還元溶解しつつ土壌全体の還元を遅延し、ヒ素の溶出をコントロールする機能をもつ。水田土壌において鉄(水)酸化物はヒ素が関連する酸化還元反応に大きく関与するキーファクターである。

一方、黒ボク土はわが国の代表的な土壌類型の一つであり、重縮合の進んだ A 型腐植酸や非結晶性の鉄(水)酸化物、活性アルミニウムを多く含み、緩衝能が高く、イオン吸着性に富むユニークな化学的特性を示す。我々は黒ボク水田土を湛水すると、非黒ボク土に比べて、土壌還元が特異的に緩慢に進行して高いポイズ機能を示す事、土壌鉄の溶出は低レベルでヒ素溶出も少なく、水稻のヒ素吸収も低い事を見出した(Makino et al., 2016)。黒ボク土における土壌鉄の低溶解性が、黒ボク土に特異的な高いポイズ機能の主要因である可能性は高いが、その詳細なメカニズムは解明されていない。水田土の鉄(水)酸化物はヒ素のホストであり、本メカニズムの解明は、ヒ素の低溶出、水稻の低吸収性のメカニズム解明に関連する知見も得られる学術的かつ応用にもつながる問いといえる。

一方、近年、Codex によりコメ中ヒ素(As)の最大基準値が設定され、コメ中 As の低減は喫緊の課題となっている。実用的な観点からは、上述の黒ボク土のヒ素溶出抑制効果を活用し、コメに含まれる As を低減させるため、客土として黒ボク土を非黒ボク土に混合させる手法が考えられる。黒ボク土の特徴の一つとして、多量のフェリハイドライトなどの非晶質鉄や非晶質アルミニウムを含むことが挙げられる。そして、土壌中の非晶質アルミニウム量と還元培養により非晶質鉄から生成する二価鉄量には負の相関があり、要因として、非晶質アルミニウムが非晶質鉄を被膜することにより、還元進行に伴う化学的および微生物媒介による非晶質鉄の還元溶解が起こりにくくなるためと示唆されている。また非晶質アルミニウムによる、As 溶出抑制効果に関する報告も見られる。このように、黒ボク土に含まれる非晶質鉄は還元溶解し難く、吸着している As も溶出しにくいと考えられ、実際に黒ボク土水田では玄米 As 濃度が低い傾向にあると報告されている。しかし、現在までに非黒ボク土に黒ボク土を混合させることによる玄米 As およびその低減機構を調査した例は見られない。

2. 研究の目的

以上の背景のもと、本研究では、安定同位体 ^{57}Fe をトレーサーとして含有する土壌鉄鉱物(フェリハイドライト、ゲータイト等:以下 ^{57}Fe 鉱物)を合成して湛水培養を行い、黒ボク土由来の鉄溶出量と添加した ^{57}Fe 鉱物の鉄溶出量の分別定量という新たな手法を用いて、湛水条件下の黒ボク土における土壌鉄の低溶解性のメカニズム解明を行う。

また、客土を想定した沖積土への黒ボク土の混合による玄米 As 低減の実証と、その低減機構の解明を行う。ここでは、玄米 As に及ぼす土壌化学的要因として、①水稻根における As とケイ酸(Si)との拮抗吸収、②湛水下での主要化学種・As(III)の土壌吸着、および③As 吸着担体である三価の非晶質鉄の存在量と形態を想定し、検討を進めた。

3. 研究の方法

(1) ^{57}Fe を用いた黒ボク土における土壌鉄鉱物の特異的低溶解性のメカニズム解明

^{57}Fe をエンリッチした鉄鉱物(土壌鉄酸化物同様のゲータイト、フェリハイドライトなど)を作成した。合成した ^{57}Fe 鉱物を3種類の土壌(栃木土壌=黒ボク土、秋田土壌=黒ボク土類縁土壌、島根土壌=灰色低地土)に添加して湛水保温培養を行い、土壌溶液中の鉄・ヒ素濃度を測定した。土壌溶液中 ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{58}Fe の各鉄同位体を ICP-MS で測定し、鉄同位体比の変化から資材と土壌の由来する溶出鉄を分別定量した。予備的研究では、 ^{57}Fe 鉱物施用後の土壌溶液の鉄同位体比変化から鉄鉱物の溶解性を溶解率 1%以上の高感度で検出可能であることを確認している。鉄溶解率は以下の計算式を用いた。

$$\frac{R^{57}}{R^{56}} = \frac{(X(rS^{57}) + Y(rM^{57}))}{(X(rS^{56}) + Y(rM^{56}))}$$

X : 懸濁液中の土壌由来 Fe 量 (mmol)

Y : 懸濁液中の資材由来 Fe 量 (mmol)

r S⁵⁷ : 土壌中の ^{57}Fe 存在比

r S⁵⁶ : 土壌中の ^{56}Fe 存在比

r M⁵⁷ : 資材中の ^{57}Fe 存在比

r M⁵⁶ : 資材中の ^{56}Fe 存在比

R⁵⁷ : 懸濁液中の ^{57}Fe 量 (mmol)

R⁵⁶ : 懸濁液中の ^{56}Fe 量 (mmol)

$$\frac{X}{Y} = \frac{(rM^{56})(R^{57}/R^{56}) - (rM^{57})}{(rS^{57}) - (rS^{56})(R^{57}/R^{56})}$$

(2) 沖積土への黒ボク土の混合による玄米 As 低減の実証と、その低減機構の解明

沖積土にアロフェン質黒ボク土および非アロフェン質黒ボク土を混合させることによる玄米 As 低減効果を実証するため、1/5000a ワグネルポットを用いて水稻ポット栽培試験を行った。沖積土へのアロフェン質黒ボク土の混合割合は 0-20%とした。品種は‘ひとめぼれ’である。各ポットに土壤溶液サンプラーを挿入した。常時湛水条件で栽培し、栽培期間中に土壤溶液を採取して溶存 As, Si, 玄米総 As を分析した。As は ICP-MS, Si は ICP-OES, 二価鉄は o-フェナントロリンを発色試薬として分光光度計, 風乾細土中の非晶質鉄を原子吸光分析装置で分析した。収穫後は、精玄米数, 精玄米重を計測し、玄米千粒重を算出した。また、精玄米を粉碎後、酸熱分解して分解液を調製し、ICP-MS で玄米ヒ素濃度を測定した。

4. 研究成果

(1) ^{57}Fe を用いた黒ボク土における土壤鉄鉱物の特異的低溶解性のメカニズム解明

土壤懸濁液中の全同位体鉄に対する ^{57}Fe 存在比は、各土壤ともに無添加区に比べ ^{57}Fe 資材区で 2 割以上高い値を示し、 ^{57}Fe 資材の溶解が示された。同位体比の上昇は各土壤ともに同程度であった (図 1)。一方、 ^{57}Fe 資材の添加に伴い、非黒ボク土では土壤溶液中の As 濃度が顕著に低下したが、黒ボク土ではほぼ変化無しまたはわずかに増加する傾向が認められた (図 2)。

一方、懸濁液中の Fe 濃度に関して、懸濁液中の $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ の存在比等に基づき、 ^{57}Fe 資材と土壤由来 Fe を分別定量した。非黒ボク土では資材添加に伴い土壤鉄溶出量が大幅に減少した。これに対して、黒ボク土では資材施用後に土壤からの鉄溶出量がやや増加する傾向が認められた (図 3)。

これらのことは、非黒ボク土では ^{57}Fe 資材の添加に伴い、土壤ヒ素の吸着担体である土壤鉄の溶出が低減し、その結果土壤 As 溶出量が低下した事を示唆する。黒ボク土ではこのような変化が生じなかった。以上より、土壤還元に伴い供給された電子が非黒ボク土では土壤鉄と ^{57}Fe 資材に分配される (=土壤鉄と ^{57}Fe 資材の還元性が類似する) のに対して、黒ボク土では ^{57}Fe 資材に比べ土壤鉄の電子受容性が低い、すなわち黒ボク土の鉄酸化物は特異的に還元し難い形態として存在すると推察した (図 4)。

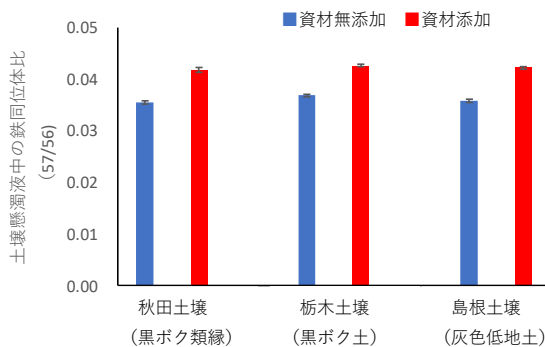


図 1 懸濁液中の鉄同位体比の変化

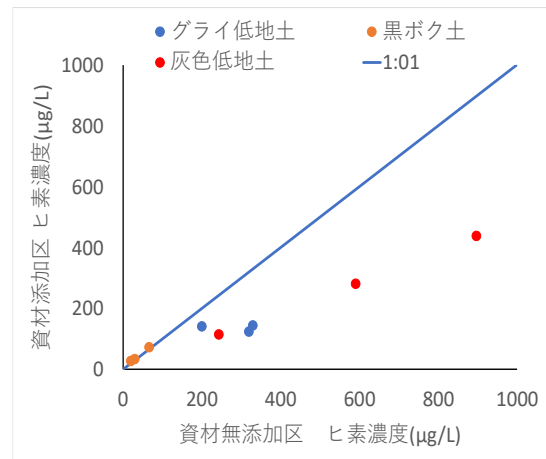


図 2 土壤溶液中のヒ素濃度の比較
 ^{57}Fe 資材無添加 vs 資材添加

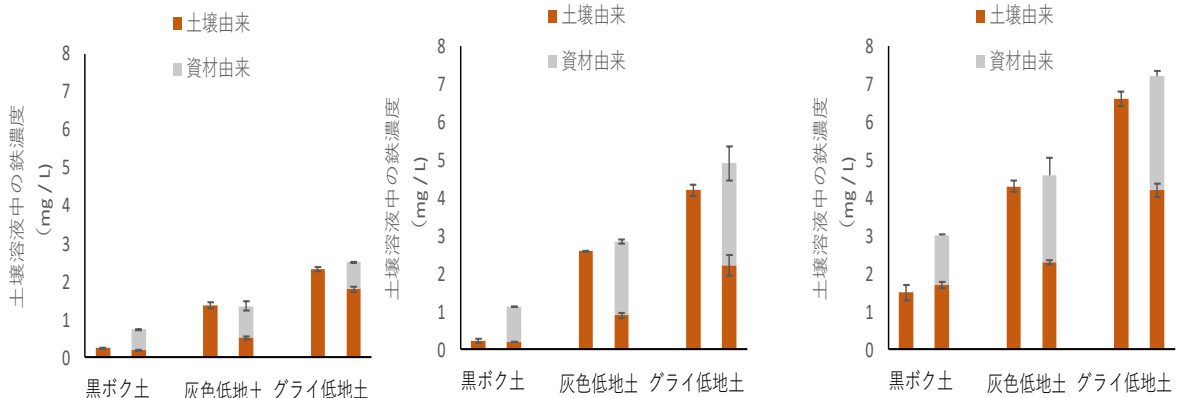


図 3 土壤溶液中の鉄の分別定量

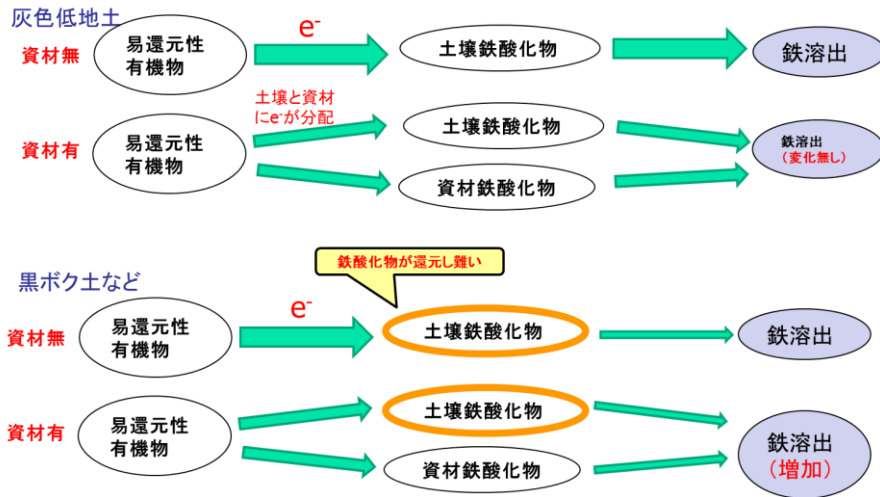


図4 灰色低地土と黒ボク土における鉄溶出の相違 (推定図)

(2) 沖積土への黒ボク土の混合による玄米 As 低減の実証と、その低減機構の解明

非混合区に対して、5-20%混合区では玄米中総 As 濃度が有意に低減した (20-29%) (図5)。また土壌の黒ボク土割合が増加するにつれて、出穂 10 日前の土壌溶液 As 濃度は低減傾向が認められた (図6)。

供試した沖積土およびアロフェン質黒ボク土の 1 M 塩酸可溶性 As 濃度はそれぞれ 2.10 mg kg^{-1} 、 1.79 mg kg^{-1} であり、20%区では沖積 100%区に対して、イニシャルの As 濃度が 3%程度少なくなる。ただ土壌溶液において、20%区の As 濃度は沖積 100%区に対して約 38%低減しており、As 低減効果は土壌に含まれる As の量的な希釈効果だけでなく、As の存在形態といった質的な要素が考えられる。緒言で述べたように、黒ボク土に含まれる非晶質鉄は非晶質アルミニウムに被覆されている画分が存在し、還元溶解が起こりにくいと考えられている。土壌溶液 Fe に関して、土壌溶液では、アロフェン質黒ボク土混合区において低減傾向または有意な低減が見られた。ただ、供試した沖積土およびアロフェン質黒ボク土の Feo 含量はそれぞれ 1.84 g kg^{-1} 、 13.1 g kg^{-1} であり、20%区では沖積 100%区に対して、イニシャルの Feo は約 222%増加する。したがって、アロフェン質混合区ではアロフェン質黒ボク土由来の非晶質鉄水酸化物が溶解せず十分残存しており、アロフェン質黒ボク土由来の As を吸着し続け、さらに土壌溶液に溶出した As を再吸着したと考えられる。この As 再吸着メカニズムが、玄米 As 低減の一つの理由と推察される。

一方、水稻の根には OsLsi1 という Si 吸収に関わるトランスポーターが存在している。As(III) は Si と構造が類似し、pKa 値も同等であるため、両者は水稻の根の OsLsi1 において拮抗吸収関係にあると報告されている。また水田において土壌溶液に含まれる As は As(III) が主体であり、根圏の Si/As(III) 比を上昇させることは、水稻 As 吸収を制御する重要な要因と考えられている。(Kumarathilaka et. al., 2020)。そこで、拮抗吸収関係にある As(III) と Si を水稻が非選択的に吸収すると仮定し、土壌溶液 Si/As 比を算出、玄米 As との関係について図7に示した。図7より、土壌溶液①から順に相関が弱くなっていくことがわかる。土壌溶液①および②を採取した時期はそれぞれ出穂約 1ヶ月前、10 日前であり、土壌溶液③および④を採取した時期はそれぞれ出穂 4 日後、約 2 週間後である。つまり、土壌溶液を採取した時期が早いほど、土壌溶液 Si/As をコントロールすることで玄米 As 低減効果が高く得られる可能性があると言える。

さらに培養試験により、沖積土に対して黒ボク土は As 吸着能が大きく、非晶質鉄(水)酸化物が多く残存していた。以上より、黒ボク土は還元条件において、①As(III) 吸着能が大きいこと、②三価の非晶質鉄が十分残存していること、③多量のケイ酸が土壌溶液に溶出し、As に対する相対量が増加したことが、黒ボク土混合による玄米 As 濃度低減に寄与したと考えられる。

<引用文献>

Kumarathilaka, P., Seneweera, S., Ok, Y. S., Meharg, A. A., & Bundschuh, J. (2020). Mitigation of arsenic accumulation in rice: An agronomical, physico-chemical, and biological approach-A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(1), 31-71.

Makino, T., Nakamura, K., Katou, H., Ishikawa, S., Ito, M., Honma, T., Arao, T. (2016). Simultaneous decrease of arsenic and cadmium in rice (*Oryza sativa* L.) plants cultivated under submerged field conditions by the application of iron-bearing materials. *Soil Science and Plant Nutrition*, 62(4), 340-348.

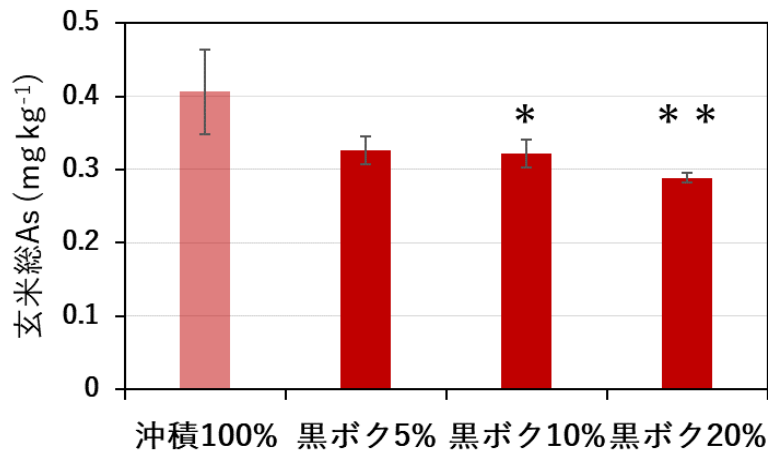


図5 玄米総As (mg kg⁻¹)
 値は平均値±標準偏差, ダネット検定により, *は5%水準, **は1%水準で沖積100%に対して有意差あり

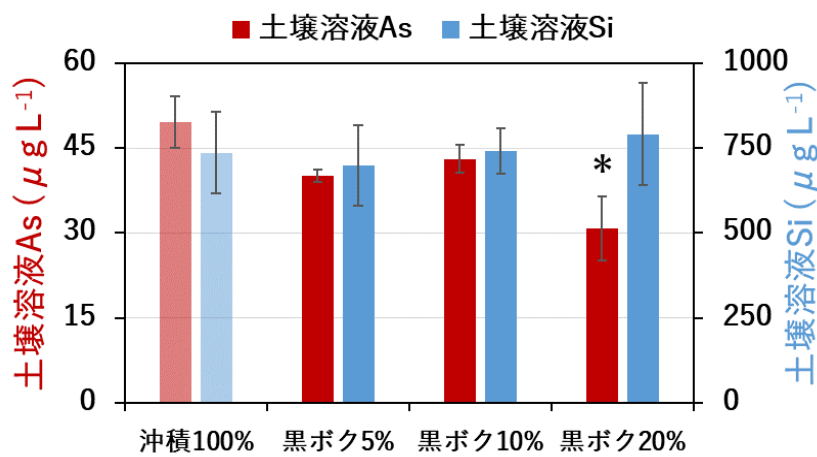


図6 土壤溶液As, Si (μg L⁻¹)
 値は平均値±標準偏差, ダネット検定により, *は5%水準, **は1%水準で沖積100%に対して有意差あり

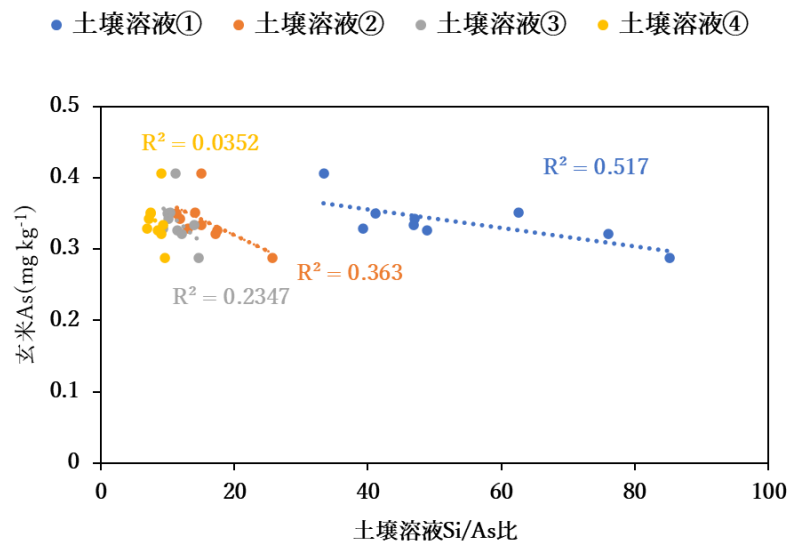


図7 土壤溶液Si/Asと玄米Asとの関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Aktar Sanjida, Mia Shamim, Makino Tomoyuki, Rahman Mohammad Mahmudur, Rajapaksha Anushka Upamali	4. 巻 862
2. 論文標題 Arsenic removal from aqueous solution: A comprehensive synthesis with meta-data	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Science of The Total Environment	6. 最初と最後の頁 160821 ~ 160835
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scitotenv.2022.160821	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 牧野知之	4. 巻 93
2. 論文標題 土壌における有害元素の動態と作物吸収低減に関する研究	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本土壌肥科学雑誌	6. 最初と最後の頁 243 ~ 246
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20710/dojo.93.5_243	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 八幡真治・牧野知之・菅野均志・木村和彦・山崎慎一・中田均
2. 発表標題 沖積土への黒ボク土の混合による玄米ヒ素低減効果の解析 - 第二報 アロフェン質黒ボク土と非アロフェン質黒ボク土の対比 -
3. 学会等名 土壌肥料学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 八幡真治・牧野知之・菅野均志・木村和彦・山崎慎一・中田均
2. 発表標題 沖積土への黒ボク土の混合による玄米ヒ素低減効果とそのメカニズム解明
3. 学会等名 土壌肥料学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shinji Yawat, Tomoyuki Makino, Hitoshi Kanno, Kazuhiko Kimura, Shinichi Yamasaki, Hitoshi Nakada
2. 発表標題 Effects of mixing Andisol with alluvial soil on arsenic concentration in brown rice and elucidation of its mechanism
3. 学会等名 The 8th World Sustainability Forum (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	菅野 均志 (Kanno Hitoshi) (30250731)	東北大学・農学研究科・准教授 (11301)	
研究分担者	濱本 亨 (Hamamoto Toru) (80877100)	東北大学・農学研究科・助教 (11301)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	木村 和彦 (Kimura Kazuhiko)		
研究協力者	山崎 慎一 (Yamasaki Shinichi)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
バングラデシュ	Patuakhali Science Technology University			