

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02305

研究課題名（和文）水稲のヒ素吸収抑制を目的とする現地観測体制の構築と水管理の提案

研究課題名（英文）Development of observation system and proposal of water management practices to mitigate arsenic uptake by rice

研究代表者

濱 武英 (Hama, Takehide)

京都大学・農学研究科・准教授

研究者番号：30512008

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、高頻度の現地観測によって自然河川中のヒ素と基本的な水質パラメータの関係性を明らかにした。また、農地土壌（黒ボク土、灰色低地土）におけるヒ素の吸着を評価し、土中のヒ素（リン）動態を数値モデルで再現した。ヒ素が高濃度である場合には、代替センサー（EC・pH計）と数値モデル計算によってヒ素の動態が把握できることを確認した。肥料として施用されるリンがヒ素と吸着において競合することを考慮して、水稲の成長段階に応じたヒ素汚染リスク低減のための水管理を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日本には火山活動に伴う有害物質汚染のリスクが存在する。本研究で実施した河川水質の高頻度かつ長期の観測は、火山噴火に伴う河川汚染現象を理解する上で貴重なデータ・知見を提供する。下方浸透と吸着（+pHとリンの影響）に着目してヒ素移動を評価することで、水稲栽培におけるヒ素汚染対策としての新たな水管理（および観測体制）のあり方を示した。日本の代表的な農地土壌である黒ボク土と灰色低地土について、ヒ素の吸着特性を評価し、土中の動態予測を行っているため、これらの手法および成果の汎用性は高いと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Highly frequent observations in this study revealed the relationship between arsenic and fundamental parameters of water quality in a natural river water. In addition, we evaluated arsenic adsorption on agricultural soils (Andosols and Grey Lowland soil) and simulated the dynamics of arsenic (phosphorus) in the soils. When the arsenic concentration is high, the dynamics of arsenic can be estimated by the numerical simulation based on alternative sensing data such as pH and EC. Considering the competitive adsorption of arsenic and phosphorus fertilizer, we proposed water management practices to mitigate arsenic pollution risk at each stage of rice growth.

研究分野：灌漑排水学

キーワード：ヒ素 リン 黒ボク土 灰色低地土

### 1. 研究開始当初の背景

有害金属による作物の汚染は現在も世界的に重要な課題である。特に、稲は栽培において多量の水を使用するため、農地土壌だけでなく灌漑用水の汚染によっても作物の汚染が引き起こされる。また、稲は主要作物であるため、たとえ用水が汚染されていたとしても、それが重度の汚染でなければ（稲の生育を阻害しない程度の汚染であれば）、栽培が継続され、汚染の慢性化につながることもある。国内では、2018年4月に約250年ぶりに霧島連山の硫黄山（宮崎県）が火山活動を再開し、高濃度ヒ素を含む熱水が噴出した。下流河川が汚染されたため、1000haの水田で耕作ができない事態となり、多大な経済損失が生じた。その後、火山活動が低調になったことで営農が再開されたが、降雨後に高濃度のヒ素が検出されることや観測体制が未整備の支川において時折高濃度のヒ素が検出されることなど、不安要因は残されたままである。このように自然地質に由来する有害金属汚染問題では、汚染源が流域内で広範に散在し、かつ不定期に高負荷が発生するため、河川（用水源）の常時観測に基づく水管理が求められる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、稲のヒ素吸収を抑制するために最適な現地観測と水管理のあり方を探ることである。

### 3. 研究の方法

#### (1) 現地観測

火山活動に伴う河川水（灌漑用水）のヒ素汚染の実態を把握するため、現地観測を行った。硫黄山噴火後、高濃度なヒ素が検出されていた川内川上流域を調査対象とした。硫黄山噴火口から約6km下流に位置する大原橋（赤子川）、大原橋から4km下流に位置する柳ヶ本橋（長江川）にそれぞれ自動採水器を設置した（図1）。自動採水器を用いて24時間間隔で正午に採水をおこなった。月に約2回の頻度で現地調査を行い、自動採水器の試料を回収した。実験室に持ち帰った水試料は、硝酸を加え、加熱分解後、ろ過し、ICP-MSで元素分析を行った。また現地には、河川のpH、EC、水温センサーを設置し、連続観測を行った。

河床に吸着されたヒ素を調べるために、噴火口から近いえびの橋から柳ヶ本橋（宮川元頭首工）の間の5地点で、河床堆積物を採取した。採取した底泥中のヒ素や金属類をBCR法（またはKeon法）により分析した。

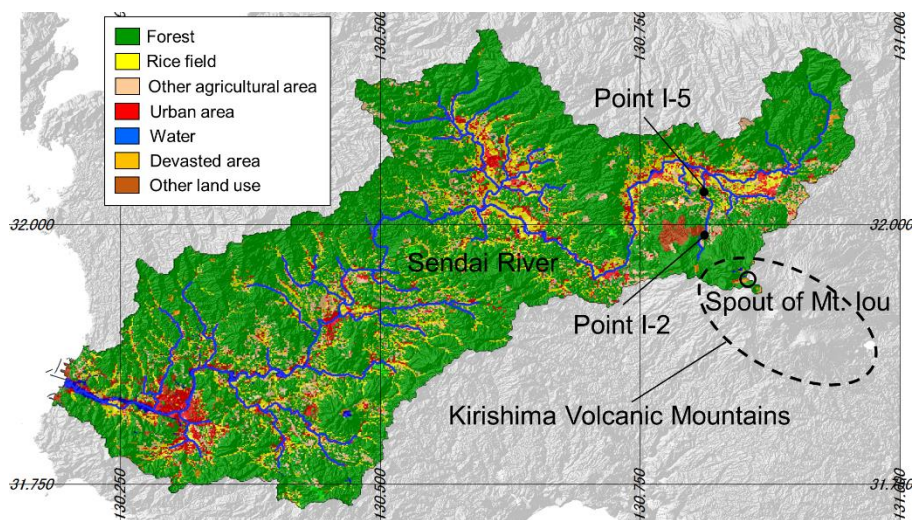


図1 川内川流域と調査地点

#### (2) 室内実験

ヒ素を含む灌漑用水の農地流入を想定し、農地土壌中のヒ素動態を評価するために、農地土壌を用いたヒ素吸着実験（バッチ実験）とカラム通水実験を行った。農地土壌には黒ボク土壌（宮崎県都城市）と灰色低地土壌（滋賀県彦根市）を用いた。

バッチ実験では、土壌試料にヒ素濃度  $0\text{--}33.4 \mu\text{mol L}^{-1}$  のヒ素溶液を固液比 1:50 で加えた。ヒ素溶液はヒ素水素二ナトリウム七水和物を溶かして調製した。一定時間振とう後、上澄み液を  $0.45 \mu\text{m}$  のフィルターでろ過し、ろ液のヒ素とリンの濃度を ICP-OES により測定した。また、火山から排出される熱泥水は強酸性であることから、酸性河川水の農地流入を想定し、ヒ素吸着に対する pH の影響を調べた。さらに、ヒ素は同じ 15 族元素であるリンと化学的特徴が類似しており、土壌への吸着現象において競合することが知られている。農地では、リン肥料の施用が土壌に吸着したヒ素の移動をもたらす可能性があることから、ヒ素とリンの競合吸着を調べた。

水田湛水時の水の下方浸透に伴うヒ素の移動を想定して、農地土壌を充填したカラムに飽和条件で溶液を通水し、吸着と移動を調べた。ただし、ヒ素の代替物としてリンを用いた。そして、不動相を考慮した移流分散方程式によってカラム内の溶質移動を表現した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 河川水質と取水判断基準

上流部にある大原橋では、4月までヒ素濃度が環境基準を上回る状況が続いた。2019年以降、硫黄山の火山活動は低調になっており、今回の計測結果から、噴火口から排出されるヒ素の量も減少していることが確認された(図2)。下流部にある柳ヶ本橋では、ほとんどの計測日において環境基準を下回った。これは、河川水が大原橋から柳ヶ本橋に流れ下るまでには浜川原湧水や長谷川などの支川合流があり、ヒ素濃度が比較的低濃度である支川によって長江川のヒ素濃度が希釈されるためである。支川の浜川原湧水や長谷川ではヒ素濃度が約2 ppbであった。

大原橋での濃度が高い場合には、支川によって希釈される。しかし、7月以降は赤子川・長江川においてヒ素はほとんど計測されない状況になっており、このような場合には、支川はむしろヒ素の供給として働く。上記の2つの図を比較すると、7月以降は下流の柳ヶ本橋のヒ素濃度が上流の大原橋のヒ素濃度を上回る状況となっている。

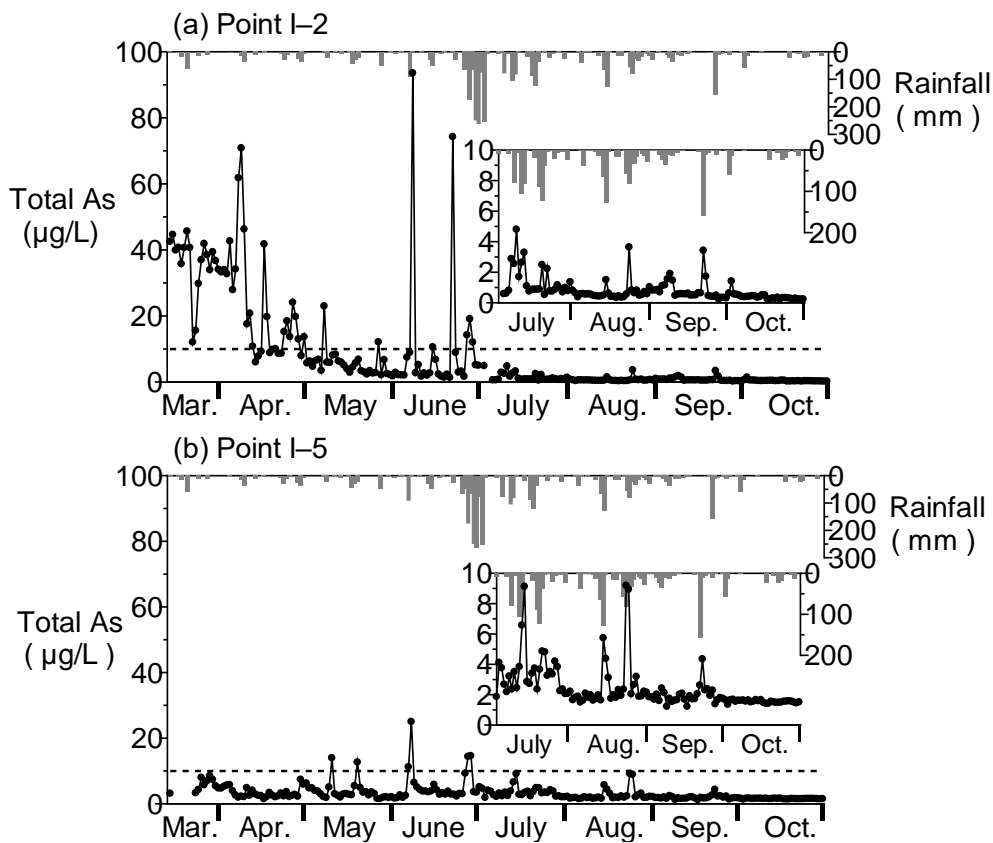


図2 硫黄山下流河川におけるヒ素濃度の変化

大原橋において観測されたpHとヒ素濃度の関係を図3に示す。河川のヒ素濃度とpHには高い相関が確認された。また、ヒ素濃度はECとも高い相関がみられた。したがって、常時観測が可能なpHとECを用いて、灌漑用水の安全な取水が可能であるといえる。本研究から、pH=4~5以上およびEC=30 mS/m以下を基準として取水を判断すれば良いことが示された。河川水のpHとECは、溶存態のヒ素濃度を推測する上で有効であるが、溶存していないヒ素との相関は示さない点に注意が必要である。実際に、降雨時には、高いヒ素濃度が観測されたにもかかわらず、pHやECには変

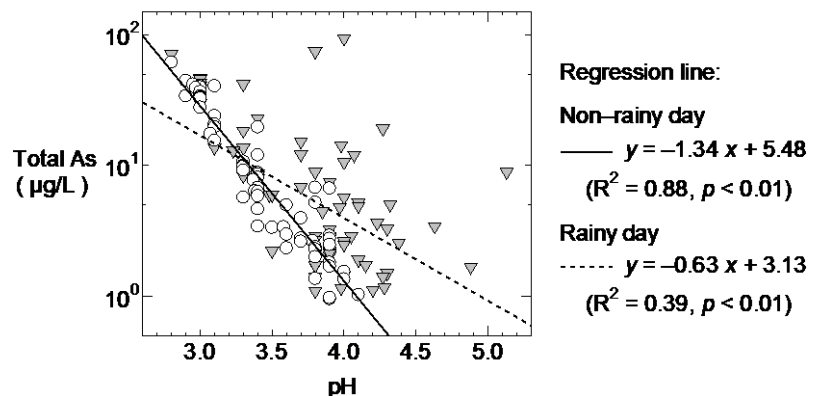


図3 硫黄山下流河川におけるヒ素濃度とpHの関係

実際に、降雨時には、高いヒ素濃度が観測されたにもかかわらず、pHやECには変

化が見られないことがあった。

河床堆積物中のヒ素および有害金属類濃度を図4に示す。上流部ほど河床堆積物のヒ素濃度が高いことが確認された。一般的に、ヒ素は鉄やアルミニウムの酸化物と反応しやすいため、それらを多く含む河床堆積物の表面に吸着されたり、あるいは河川水中で鉄やアルミニウムと反応して沈殿したりする。大原橋上流の河川現地調査では、複数の地点において河床に鉄酸化物が付着した石が確認された。このように鉄やアルミニウムの酸化物と結合したヒ素は、平水時には、河川水中に溶存しておらずに河床にあるが、降雨時には、河川流量の増加が河床堆積物を巻き上げるために懸濁態として河川水中に再び流出する可能性がある。

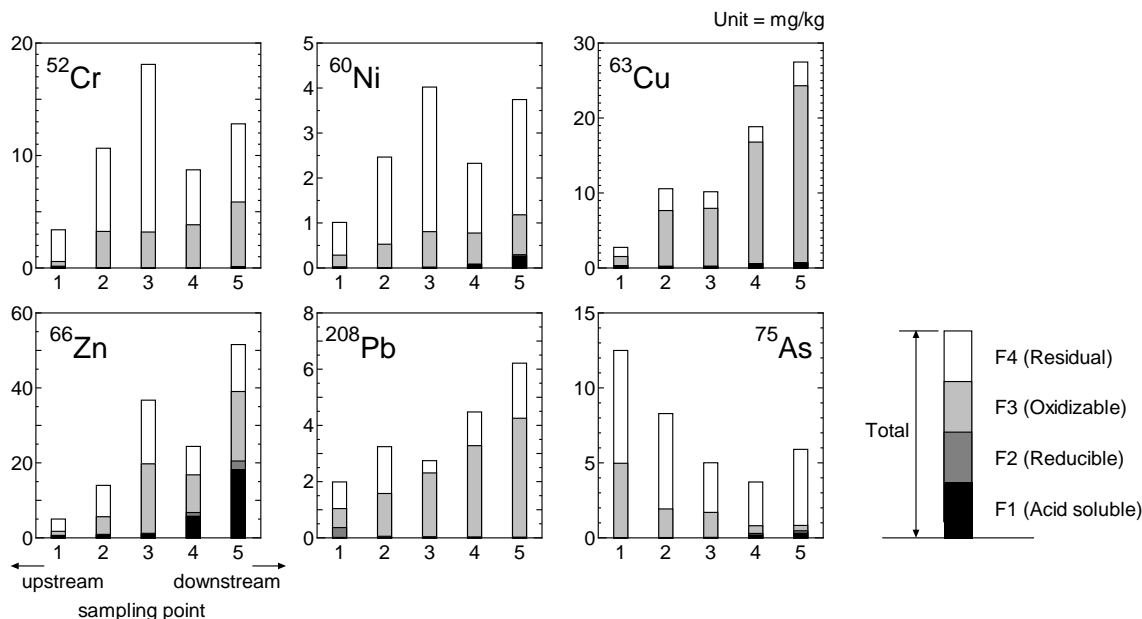


図4 硫黄山下流河川の堆積物に含まれるヒ素および有害金属濃度 (BCR法)

(2) 農地土壌のヒ素吸着

ヒ酸吸着量と平衡 pH の関係を図5

に示す。灰色低地土のヒ酸吸着量は、平衡 pH3-10 の範囲において pH の上昇とともに減少した。特に、平衡 pH 7以上でヒ酸の吸着量は急激に減少した。ヒ酸の投入濃度が 53.4  $\mu\text{mol L}^{-1}$  のとき、灰色低地土は、平衡 pH3.0 では 2.03  $\mu\text{mol g}^{-1}$  (吸着率 76.2%) のヒ酸を吸着した。一方で、平衡 pH7.4 ではヒ酸吸着量は 1.09  $\mu\text{mol g}^{-1}$  (吸着率 40.8%) であった。黒ボク土は平衡 pH 3.0, 3.8, 6.2, 7.6 でのヒ酸吸着率はそれぞれ 98.6, 99.4, 91.0, 65.8% であった。最大吸着量を示す pH に関する灰色低地土と黒ボク土の違いは、ヒ酸を保持する吸着サイトの違いに依ると推察される。これまで、鉄酸化物では pH < 3.0, アルミニウム酸化物では pH 4-5.2 でヒ酸吸着量が最大となることが報告されている。灰色低地土では、アルミニウム酸化物と比べて鉄酸化物に近い pH 依存性を示した。一方、黒ボク土では平衡 pH 3.8 で吸着量が最大となり、アルミニウム酸化物に近い pH 依存性を示した。つまり、灰色低地土は非晶質のアルミニウム酸化物よりも鉄酸化物が相対的に多く、黒ボク土は鉄酸化物よりも活性アルミニウムが相対的に多いことが要因と考えられる。また、土壌の表面電位とヒ酸のスペシエーションも最大吸着量となる pH に影響する。つまり、低 pH では正に帯電した表面水酸基が多くなることで表面電位が高くなり、主に陰イオン ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) として存在するヒ酸の吸着が有利となる。

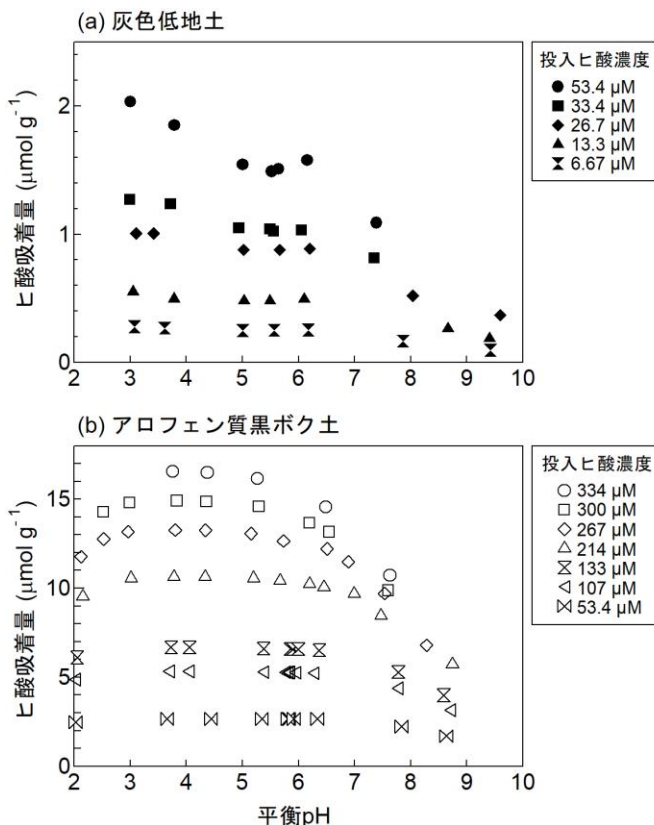


図5 pH と農地土壌のヒ素吸着量

競合吸着実験の結果を図 6 に示す。粘土鉱物や金属酸化物におけるヒ酸とリン酸の吸着競合と同様に、灰色低地土においても投入リン酸濃度の増加に伴うヒ酸吸着量の減少がみられた。ヒ酸とリン酸を同時に添加した場合、リン酸を添加しない場合と比べてヒ酸の吸着量は 15% 減少した。灰色低地土に保持されたヒ酸の主な画分は F1 (弱く吸着した画分:  $\text{NaNO}_3$  抽出) と F2 (強く吸着した画分: シュウ酸緩衝液抽出) であり、F3 (結晶質鉄吸着画分: シュウ酸緩衝液+還元剤) は確認できなかった。黒ボク土ではリン酸の添加によって F1 が増加したが、灰色低地土ではリン酸の添加によるヒ酸の化学形態の変化はわずかであった。さらに、黒ボク土と比べて、灰色低地土は総吸着量に対する F1 の割合が高く、リン酸を添加しない場合でも総吸着量の 32% が F1 であった。つまり、灰色低地土では総吸着量のうち弱く吸着したヒ酸の割合が高い。これは、非晶質成分を多く含まない灰色低地土では、高親和性の吸着サイトが飽和し、低親和性の吸着サイトへのヒ酸吸着が進んだためと考えられる。リン酸が無添加の条件でも F1 画分が多くなった原因の 1 つとして、灰色低地土の容易に溶出する初期含有リンがヒ酸添加時に溶出し、高親和性の吸着サイトをめぐって競合した可能性が考えられる。

異なる反応時間を与えたバッチ試験から得たラングミュア式の吸着パラメータを用いて、移流分散方程式により土中のリン移動の再現を試みた (図 7)。農地土壌の吸着能 ( $q_{\max}$ ) は、それぞれ  $q_{\max}=0.112$  g/kg (灰色低地土, 反応時間 24 時間),  $q_{\max}=0.484$  g/kg (黒ボク土, 24 時間),  $q_{\max}=1.17$  g/kg (黒ボク土, 32 日間) であった。時間依存の吸着を仮定した化学的非平衡モデルを用いることで、双方の土壌におけるリン移動を移流分散方程式によって推定することができた。鉄酸化物を比較的多く含む灰色低地土と比較して、アロフェンを多量に含む黒ボク土では時間依存の吸着がリン移動に大きく寄与した。浸透過程におけるリン (ヒ素) 移動の評価には、土壌組成を考慮することが重要であり、特に、土壌による遅い吸着 (長く継続する吸着) を考慮する必要であることが示された。

### (3) まとめと課題

ヒ素を現地において連続観測することは困難であるが、ヒ素が高濃度である場合には、代替センサー (EC・pH 計) と数値モデルによる予測によってヒ素の動態が把握できることを確認した。また、稲のヒ素汚染対策を考えたとき、成長初期では湛水により利用性の高いヒ素の洗脱が有効であり、成長後期では緩やかに放出されるヒ素の吸収を抑制するために、節水的な水管理によって水分移動の抑制と土壌の酸化的環境の維持が有効であることが示された。ただし、土壌の酸化還元電位および微生物群集構造の変化に伴うヒ素の化学形態の変化と動態の予測については引き続き研究が必要である。今後も室内実験と圃場観測を継続し、上記課題の解決を行うとともに、水管理の効果の実証と観測技術の改善に努める。

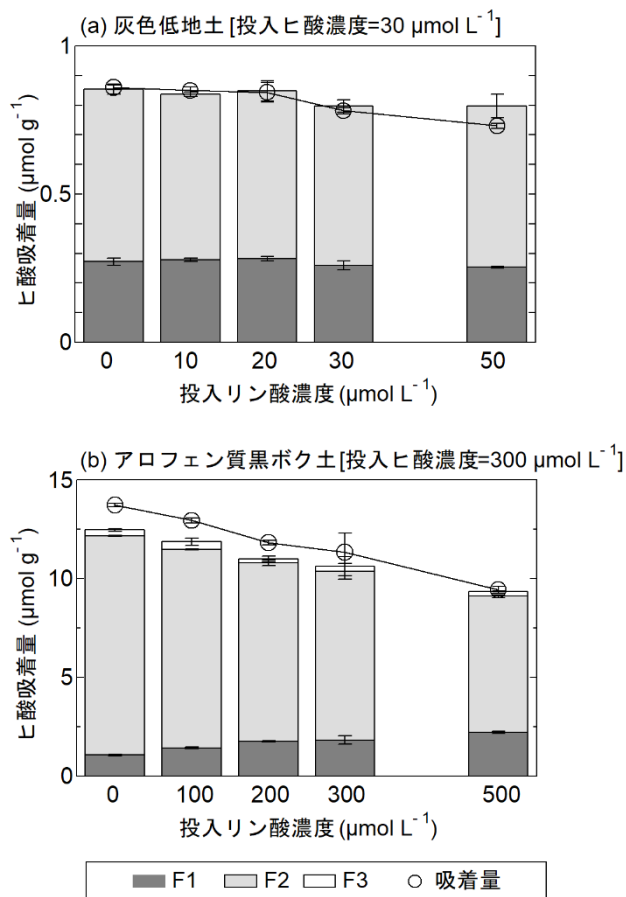


図 6 農地土壌におけるリンとヒ素の競合吸着

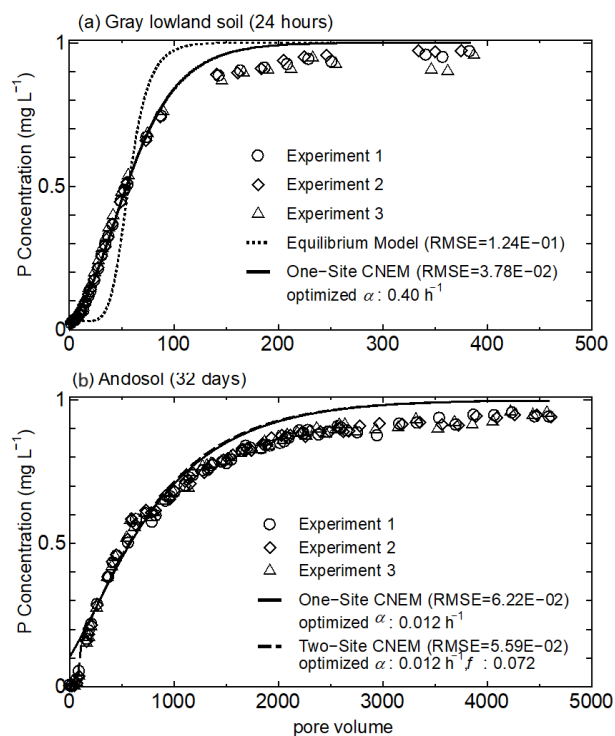


図 7 浸透に伴う農地土壌中のリン動態の再現

ヒ素を現地において連続観測することは困難であるが、ヒ素が高濃度である場合には、代替センサー (EC・pH 計) と数値モデルによる予測によってヒ素の動態が把握できることを確認した。また、稲のヒ素汚染対策を考えたとき、成長初期では湛水により利用性の高いヒ素の洗脱が有効であり、成長後期では緩やかに放出されるヒ素の吸収を抑制するために、節水的な水管理によって水分移動の抑制と土壌の酸化的環境の維持が有効であることが示された。ただし、土壌の酸化還元電位および微生物群集構造の変化に伴うヒ素の化学形態の変化と動態の予測については引き続き研究が必要である。今後も室内実験と圃場観測を継続し、上記課題の解決を行うとともに、水管理の効果の実証と観測技術の改善に努める。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 佐藤健司, 濱 武英, 田中理奈, 脇田梨左, 中村公人, 伊藤絃晃	4. 巻 95
2. 論文標題 灰色低地土におけるヒ素の吸着に与えるリン競合とpHの影響	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 日本土壤肥料科学雑誌	6. 最初と最後の頁 30 ~ 37
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -
1. 著者名 Tanaka Rina, Hama Takehide, Nakamura Kimihito, Sato Kenji, Wakita Risa	4. 巻 69
2. 論文標題 The effect of slow adsorption of phosphate on its transport during the infiltration process in saturated agricultural soils	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Soil Science and Plant Nutrition	6. 最初と最後の頁 265 ~ 272
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00380768.2023.2258520	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 -
1. 著者名 Hama Takehide, Ito Hiroaki, Kawagoshi Yasunori, Nakamura Kimihito, Kubota Tomijiro	4. 巻 455
2. 論文標題 Natural attenuation and remobilization of arsenic in a small river contaminated by the volcanic eruption of Mount Iou in southern Kyushu Island, Japan	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Hazardous Materials	6. 最初と最後の頁 131576 ~ 131576
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jhazmat.2023.131576	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 -
1. 著者名 Kenji Sato, Takehide Hama, Rina Tanaka, Risa Wakita, Kimihito Nakamura	4. 巻 -
2. 論文標題 The effects of phosphorus and pH on arsenate adsorption on allophanic Andosols in Miyazaki	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Soil Science and Plant Nutrition	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00380768.2023.2185751	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 -

1. 著者名 小村智香, 濱 武英, 一ノ瀬裕稀, 久保田富次郎	4. 巻 44
2. 論文標題 硫黄山噴火に伴う長江川ヒ素汚染の実態把握	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 水環境学会誌	6. 最初と最後の頁 43, 50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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9件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Takehide Hama, Hiroaki Ito, Yasunori Kawagoshi, Kimihito Nakamura, Tomijiro Kubota
2. 発表標題 Arsenic pollution of irrigation water by a volcanic eruption and its risk mitigation using ICT
3. 学会等名 11th IWA International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤健司, 濱 武英, 田中理奈, 脇田梨左, 中村公人, 鶴田純也, 櫻井伸治
2. 発表標題 農地土壌のヒ素吸着に与えるpHの影響
3. 学会等名 農業農村工学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中理奈, 濱 武英, 中村公人, 佐藤健司, 脇田梨左
2. 発表標題 農地土壌への通水過程におけるリン移動の推定
3. 学会等名 日本水環境学会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐藤健司, 濱 武英, 田中理奈, 脇田梨左, 中村公人
2. 発表標題 黒ボク農地土壌におけるヒ素とリン酸の競合吸着
3. 学会等名 日本水環境学会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 脇田梨左, 濱 武英, 田中理奈, 佐藤健司, 中村公人
2. 発表標題 農地土壌の粒径画分とリン吸着能の関係
3. 学会等名 日本水環境学会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中里奈, 濱 武英, 中村公人
2. 発表標題 通水過程における土壌へのリン吸着特性の評価
3. 学会等名 農業農村工学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中里奈, 濱 武英, 佐藤健司, 脇田梨左, 中村公人
2. 発表標題 浸透過程における灰色低地土壌と黒ボク土壌へのリン吸着能の評価
3. 学会等名 日本水環境学会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 佐藤健司, 濱 武英, 田中里奈, 脇田梨左, 中村公人
2. 発表標題 黒ボク農地土壌におけるヒ素吸着と移動
3. 学会等名 日本水環境学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 脇田梨左, 濱 武英, 田中里奈, 佐藤健司, 中村公人
2. 発表標題 農地土壌の粒径がリン吸着に与える影響
3. 学会等名 日本水環境学会
4. 発表年 2022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	伊藤 紘晃 (Ito Hiroaki) (80637182)	熊本大学・くまもと水循環・減災研究教育センター・助教  (17401)	
研究分担者	中村 公人 (Nakamura Kimihito) (30293921)	京都大学・農学研究科・教授  (14301)	
研究分担者	川越 保徳 (Kawagoshi Yasunori) (00291211)	熊本大学・くまもと水循環・減災研究教育センター・教授  (17401)	

#### 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
---------	---------