

水稻根の酸化鉄被膜によるヒ素吸収制御 Inhibition of arsenic absorption by iron plaque on rice roots

山口紀子^{1,*}, 大倉利明¹, 高橋嘉夫²

¹ (独) 農業環境技術研究所, 〒305-8604 つくば市観音台 3-1-3

² 広島大学, 〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1

Noriko Yamaguchi^{1,*}, Toshiaki Ohkura, Yoshio Takahashi²

¹National Institute for Agro-environmental Sciences, 3-1-3 Kan-nondai, Tsukuba, 305-8604, Japan

²Hiroshima University, 1-3-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8526, Japan

1 はじめに

コメは世界人口の半数以上が主食とする穀物であるとともに、コメを主食としない欧米諸国でも、健康食品嗜好からコメの消費量が増加している。乳児用離乳食にコメを主成分とした製品を利用したものも多い。こうした観点から、世界的にコメの安全性への関心が高まっている。日本人では農作物からのヒ素摂取のうちコメからの寄与が最も高い。水田土壌では湛水により土壌が還元状態になる。還元状態におけるヒ素の主要形態である 3 価ヒ素(亜ヒ酸、As(III))が土壌固相成分に吸着されにくいことから土壌溶液に溶出し、イネに吸収されやすくなるためと考えられる[1]。イネも酸化的条件で栽培すれば、玄米のヒ素濃度を低く抑えることが可能である。しかし、水田状態におけるイネ栽培は、コメの品質や雑草防除の観点から利点も多い。

イネなどの湿性植物は、根の通気組織を通して地上部から根に酸素を送り込むことによって、還元状態の土壌においても生育できる。根の周辺土壌は、イネの根を通して酸素が供給されるため、局所的な酸化状態となる。そして還元環境下で溶存状態にあった 2 価鉄イオンが酸化し、根の周りに水酸化鉄として沈着する(図 1)。水酸化鉄が 5 価ヒ素(ヒ酸、As(V))を吸着しやすいことから、根の酸化鉄被膜は、イネによるヒ素吸収を抑制するバリアとなりうる。しかし、水田土壌においてイネの根の酸化鉄被膜が、ヒ素のバリアとしてどの程度機能しているかについては、明らかにされていない。酸化鉄被膜がヒ素の吸収バリアとして機能するためには、還元環境下での主要なイオン種である As(III)が、As(V)に酸化される必要がある。酸化鉄被膜のヒ素吸収バリア機能を評価するためには、ヒ素の酸化の程度も重要なファクターである。

本研究は、1) 根の酸化鉄被膜上にヒ素が集積しているか、2) ヒ素がどのような化学形態で酸化鉄被膜上に存在しているか、3) 還元的なバルク土壌中と酸化鉄被膜上のヒ素の化学形態に違いがあるか、を明らかにし、イネの根に付着した酸化鉄被膜のヒ素バリア機能を解明することを目的とした。

2 実験

水田から採取した土壌を 1/5000 a ワグネルポットに充填し、湛水状態でイネ(*oryza sativa* cv. Koshihikari)を栽培した。出穂 1 週間後、バルク土壌の酸化還元電位を測定し、包丁で根を含む土壌ブロックを切り出した。土壌ブロックは液体窒素で直ちに凍結後、凍結乾燥した。また、イネ刈取後の 10 月および代掻き前の 4 月に水田圃場より直径 8 cm、深さ 30 cm および直径 5 cm、深さ 30 cm の土壌コアサンプルを採取した。土壌コアサンプルは 3 cm 厚にスライスした。根あるいは根の酸化鉄被膜に由来する斑紋を含む土壌ブロックを液体窒素で急速凍結し、凍結乾燥した。凍結乾燥後の土壌ブロックはエポキシ樹脂で固化し、80 μm 厚の薄片とした。BL4A においてビームサイズ $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 、励起エネルギー 12.5 keV でヒ素、鉄、マンガンの蛍光 X 線マッピング分析($\mu\text{-XRF}$)をおこなった。また、水稻根酸化鉄被膜および土壌粒子中鉄鉱物上のヒ素集積箇所での As K 吸収端 X 線吸収端近傍構造($\mu\text{-XANES}$)分析をおこなった。標準物質として亜ヒ酸ナトリウム(As(III))、ヒ酸ナトリウム(As(V))を使用し、最小二乗法フィッティングにより、As(III)、As(V)の存在割合を求めた。XANES スペクトルの解析には Athena0.8.056 を用いた。

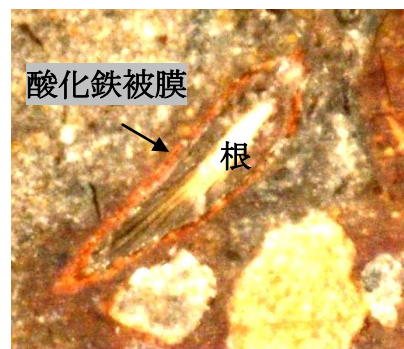


図 1 水稻根の酸化鉄被膜

3 結果および考察

3-1 水稲栽培期間中

出穂から1週間後の土壌バルクの酸化還元電位は-90 mVであり、土壌バルクが還元状態にあることを確認した。このときの土壌溶液中のヒ素はAs(III)が主体である[2]。還元状態の土壌から調製した土壌薄片には、根の周囲に赤色の酸化鉄被膜の沈着がみられる根と、酸化鉄被膜の沈着のない根が混在していた。

酸化鉄被膜の有無にかかわらず、ヒ素は根の周囲に集積している傾向があった。土壌が還元状態になることもない溶出したAs(III)が、水の輸送とともに根近傍まで輸送され、吸収されずに根の近傍にとどまったと考えられる。鉄酸化物の沈着のある根では、鉄の集積部位におけるヒ素の集積量が多い傾向にあったが(図2矢印)、ヒ素と鉄およびヒ素とマンガンの分布には相関がみとめられなかった(図2)。XANES分析より、根の酸化鉄被膜上と土壌粒子上のヒ素の酸化状態には差がなく、As(III)が主体であることが示された。この傾向は養分吸収が活発な根の先端部位でも、通気組織の発達した根の先端からはなれた部位でも同様であった。還元状態の水田土壌中においてヒ素は、根の周囲に集積しているものの、脱離しにくい形態であるAs(V)に酸化されてはいないことが示された。

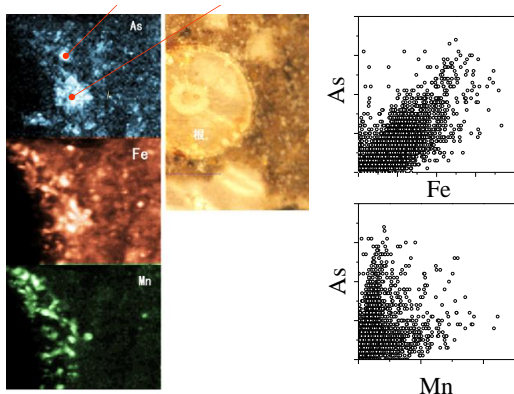


図2 土壌バルクが還元状態にあるときの水稲根周辺のヒ素、鉄、マンガンの分布

3-2 収穫から1ヶ月後

刈取後の水田から採取した試料では、根の周囲に酸化鉄被膜の沈着が根の酸化鉄被膜上には、鉄とともにヒ素が集積していた。根の酸化鉄被膜上のヒ素は100%がAs(V)であったが、根から離れた土壌粒子上ではAs(III)が共存し、根の周辺は土壌粒子上よりもヒ素が溶出しにくい状態であることが示された(図3)。収穫前の落水により、土壌表層から酸素が侵入する。このことにより、根の周りが酸化的になり、2価鉄およびAs(III)が酸化されると考えられた。

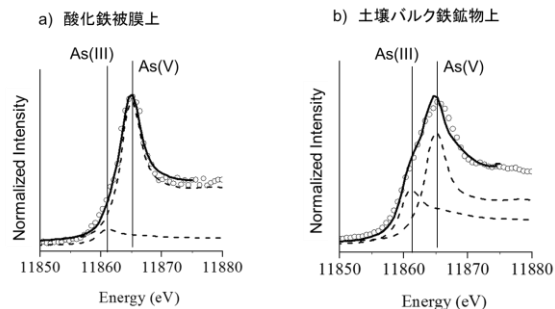


図3 収穫後の根の酸化鉄被膜上(a)、および土壌バルクの鉄鉱物上(b)のAs K吸収端XANES

3-3 収穫から7か月後

収穫後、7カ月が経過し、土壌が酸化的に推移した苗移植前の水田においては、土壌表層付近の酸化鉄被膜に由来する管状斑に、鉄とともにヒ素がAs(V)として集積していた。すなわち根の酸化鉄被膜に由来して形成される斑紋はヒ素を安定な形態で捕捉しており、冬季から春にかけ、水田土壌からのヒ素の溶出を抑制しているといえる。

3-4 水田におけるヒ素の形態変化と根の酸化鉄被膜の関係

土壌が還元状態にあるときの水稲根周辺でヒ素は鉄酸化物上に集積する傾向はあったもののAs(III)からAs(V)への酸化は起こっていなかった。還元状態では根の周辺の酸化鉄被膜によるイネへのヒ素吸収抑制効果は小さいことが示された。酸化過程では水稲根の酸化鉄被膜上におけるAs(III)からAs(V)への酸化速度が土壌バルク上よりも速いと考えられる。このことが酸化鉄被膜上に集積したヒ素の溶出を抑制していると考えられた。栽培期間中であっても間断灌漑などにより酸化鉄被膜の周辺を一時的に酸化的にすることで、As(III)からAs(V)への酸化を促進することができる可能性があり、今後効果を検証する必要がある。

4 まとめ

水稲根の酸化鉄被膜によるヒ素バリア機能は、土壌バルクの酸化還元状態に依存することが示された。土壌バルクが還元的にある湛水期間中は、酸化鉄被膜が根からのヒ素吸収を抑制する効果は小さいと考えられた。

謝辞

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(ヒ素・カドミ)AC-1110」の成果である。

参考文献

- [1] T. Arao et al. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9361(2009).
- [2] N. Yamaguchi et al. *Chemosphere* 83, 925. (2011).