水田土壌及び水稲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

誌名	農業環境技術研究所報告
ISSN	09119450
著者名	荒尾,知人 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 川崎,晃 松本,真悟 前島,勇治 村上,政治 門倉,雅史 堀田,博
発行元	農業環境技術研究所
巻/号	26号
巻号補足	
掲載ページ	p. 91-103
発行年月	2009年3月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council Secretariat

[農環研報 26, 91 − 103(2009)]

水田土壌及び水稲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）

Recent study on occurrence, behaviour and speciation of arsenic in paddy soil and paddy rice （review）

荒尾知人*・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*・川崎晃*・松本真悟*****・前島勇治*・村上政治*・門倉雅史******・堀田博******

（平成21年２月16日受理）

Synopsis

Arsenic (As) is considered one of the most important toxic elements found in the environment because of its potential risk to human health. Food is a potentially important source of dietary As intake. Rice (*Oryza sativa*) accumulates the highest amount of As of all grain crops, largely because of the high plant availability of As under reduced soil conditions. Rice is one of the major staple food crops in the world, with daily intake up to 0.5 kg per caput in Asian countries and 0.17 kg in Japan (2002). Consequently, rice is a potentially major source of dietary As for much of the world's population. A recent market-basket survey in Japan showed that rice contained As concentrations (0.16 mg kg^{-1}, n=199).

The objectives of this study were to review the recent studies of As in paddy rice. This work was supported by a grant from the Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries of Japan (Research project for ensuring food safety from farm to table AC-1100).

Ⅰ．はじめに

農産物からの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。しかし、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、化学形態別ヒ素の摂取量が重要である。このため、水稲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－水稲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。本総説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

* 土壌環境研究領域
** 物質循環研究領域
*** 千葉大学
**** 広島大学
***** 島根大学
****** （独）農研機構・食品総合研究所

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「水稲におけるヒ素の体系的なリスク低減技術の開発（AC-1100）」を開始するに当たり取りまとめたものである。なお、ヒ素化合物の形態別分析法については別の総説（馬場，2009）に発表した。

Ⅱ．水田土壌中のヒ素の化学形態別の存在実態

1．ヒ素存在形態に対する土壌化学特性の影響

ヒ素は、土壌中 1 mg kg^{-1}以下～数10 mg kg^{-1}（平均 11 mg kg^{-1}）含まれている（Kabata-Pendias, 2000）。酸化数 -3、0、+3、+5となり得るが、土壌中の主な形態は無機態であるヒ酸（H_3AsO_4）と亜ヒ酸（H_3AsO_3）であり、一部はジメチルアルシン酸（DMA）、モノメチルアルシン酸（MAA）などの有機態となる。ヒ素は形態によって生物への可給性・毒性が異なり、有機態ヒ素よりも無機態ヒ素が、その中でもヒ酸より亜ヒ酸が高い毒性を示す（Ferguson and Gavis, 1972）。これら各形態のヒ素は土壌の酸化還元状態に応じて変化するが、その概要は図1に要約される（McBride, 1994）。

オキソ酸である亜ヒ酸、ヒ酸は土壌構成成分であるゲータイト（鉄鉱物）に配位子交換反応により強く吸着される（Sun and Doner, 1996; 1998）。同様にオキソ酸であるリン酸（Violante and Pigna, 2002）や陰イオンである土壌中の溶存有機炭素（Bauer and Blodau, 2006）は鉄鉱物に対して、亜ヒ酸やヒ酸とは競争吸着の関係にある。このため、これらオキソ酸・陰イオンの存在下で鉄鉱物へのヒ素吸着は抑制され、ヒ素溶出が促進される。

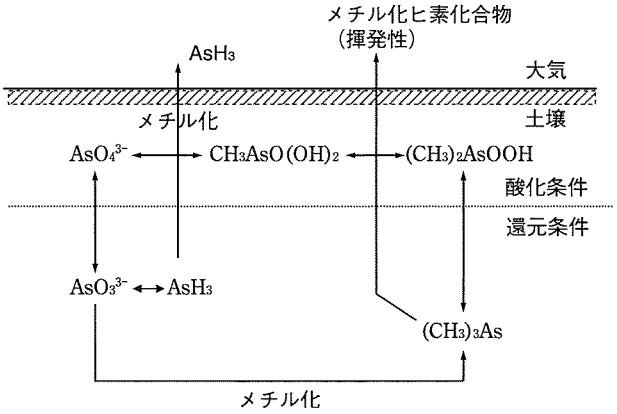

図1　土壌中におけるヒ素の形態変化
（（McBride, 1994）を一部改変）

また、汚染土壌を用いたカラムリーチング試験の結果、リン酸を添加することでヒ素の可溶性が増加した。このことは、リン酸施肥に伴う可溶性ヒ素の増加を示唆する（Peryea and Kammereck, 1995）。さらに、添加するリン酸とヒ酸の比率を変えた土壌試料や粘土鉱物への吸着実験により、リン酸がヒ素の移動性や可給性に強く影響することが報告された（Antonio and Massimo, 2002）。

一方、鉄鉱物へのヒ素の親和性の高さを反映して、還元条件では鉄鉱物の溶解とともにヒ素の溶出が認められる（Bose and Sharma, 2002）。土壌溶液中のヒ素イオン種とEh（酸化還元電位）-pH の関係は、以下のようになる。土壌 pH 無調整の場合、Eh 約0 mV で亜ヒ酸が溶出し始め、-200 mV になると亜ヒ酸が主となる。pH 5に低下させると亜ヒ酸が溶出する Eh は200 mV と高くなり、土壌 pH を上昇させるとヒ酸も溶出する（Masscheleyn et al., 1991a）。亜ヒ酸が溶出しやすい理由としては、亜ヒ酸の pK（pK_1 = 9.1, pK_2 = 12.1, pK_3 = 13.4）がヒ酸（pK_1 = 2.19, pK_2 = 6.94, pK_3 = 11.5）に比べて高く、通常の土壌 pH ではわずかしか解離しないため吸着が弱いためと推察されている（Masscheleyn et al., 1991a）。一方、還元がさらに進行した Eh -250m V 以下で下水汚泥懸濁液の可溶性ヒ素含量の低減が報告され、難溶性硫化ヒ素の生成が示唆されている（Carbonell-Barrachina et al., 2000）。以上のように、土壌ヒ素の形態変化・可溶化には、鉄鉱物への吸着およびその溶解、リン酸との競争吸着、硫化物生成等が関与しているが、これら形態変化の速度論的解析、土壌種間の相違解明、リン酸肥料施用に伴う土壌中での動態変化ならびに水稲ヒ素吸収量の変化解析は充分行われていない。

一方、ヒ素（H_3AsO_3-H_3AsO_4）の酸化還元反応が生じる Eh は、マンガン（Mn^{2+}-MnO_2）より低く、マンガン酸化物は下式のように亜ヒ酸を酸化してヒ酸を生成する（Scott and Morgan, 1995）。

$$H_3AsO_3 + MnO_2 + 2H^+ = H_3AsO_4 + Mn^{2+} + H_2O$$

土壌中の亜ヒ酸酸化に対する酸性シュウ酸アンモニウム抽出マンガン含量の影響が示され（Manning and Suarez, 2000）、マンガン酸化物施用に伴う水溶性ヒ素ならびに稲のヒ素吸収量の低下にマンガン酸化物のヒ素吸着能と亜ヒ酸酸化能が強く関係すると考えられた（Xie and Huang, 1998）。また、ゲータイトにバーネサイト（マンガン酸化物）を添加すると亜ヒ酸の酸化は顕著に促進され、ゲータイトの吸着能とバーネサイトの酸化能に

より、亜ヒ酸の害が抑制できると推察された（Sun and Doner, 1998）。

ヒ素吸着資材に関しては、鉄資材（Deliyanni et al., 2003）、活性炭（Chen et al., 2007）、セリウム資材（Zhang et al., 2003）等が報告されているが、主に水溶液からのヒ素除去を研究対象としており、資材施用に伴う土壌溶液中のヒ素の濃度変化および形態変化、その反応速度論的解析は充分に行われていない。

2．ヒ素存在形態に対する土壌物理特性の影響

ヒ素が還元的条件下で可溶化しやすいことはよく知られている（山根 , 1989; Matera and Hécho, 2001; Smedley and Kinniburgh, 2002）。西ベンガルやバングラデシュでの高濃度のヒ素による地下水汚染は、地形が平坦で堆積物の地質学的年代が若く、強度の還元状態が発達し、地下水の流動が遅いために、堆積物から可溶化したヒ素が集積しやすい帯水層で起きている（Smedley and Kinniburgh, 2002）。土壌中のヒ素の溶解度と存在形態は Eh と pH により支配される。還元状態の発達に伴うヒ素の可溶化には、ヒ素を吸着した鉄（III）酸化水酸化物およびマンガン酸化物の還元溶解のほか、吸着態ヒ酸の亜ヒ酸への還元による脱離が関わる。山根（1989）によれば、土壌の湛水培養によって溶液中に溶出する二価鉄（鉄（II））濃度とヒ素濃度の間には高い相関があり、溶出したヒ素の大部分（86～91%）が亜ヒ酸であった。Masscheleyn ら（1991b）の行った湛水培養実験では、酸化的条件（Eh = 200～500 mV）ではヒ素の65～98% が五価（ヒ酸）で存在し、溶解度も小さかったのに対し、高 pH 条件下や還元的条件下ではかなりの量のヒ素が可溶化し、強還元条件（Eh = −200 mV）では可溶性ヒ素含量が酸化的条件下の13倍に増加した。弱還元的条件（Eh = 0～100 mV）でのヒ素の可溶化は、ヒ素が共沈していた鉄（III）酸化水酸化物の溶解によるとされた。彼らの実験では、鉄（III）酸化水酸化物の溶解に先立ち、溶存ヒ酸の亜ヒ酸への還元と溶存ヒ素濃度の上昇が観察され、その後、数週間にわたって、溶存鉄濃度の上昇を伴う亜ヒ酸およびヒ酸濃度の増加がみられた（Masscheleyn et al., 1991b）。Zobrist ら（2000）によれば、ヒ素を共沈させた非晶質鉄（III）酸化水酸化物中のヒ酸の還元に鉱物の溶解は必ずしも必要ではなく、生成した亜ヒ酸の一部は液相に溶出するものの、その多くは鉱物に吸着されて残存していた。一方、ヒ素の可溶化にヒ酸の還元も必須ではない。鉄（III）還元能は持つがヒ酸還元能は欠いた微生物は、鉄（III）酸化水酸化物の還元溶解により、堆積物に吸着されたヒ酸を亜ヒ酸に還元することなく可溶化しうる（Cummings et al., 1999）。ヒ酸だけでなく、亜ヒ酸も土壌や鉄（III）酸化水酸化物、非晶質水酸化アルミニウムその他の粘土鉱物に吸着される（Sun and Doner, 1996; 1998; Manning and Goldberg, 1997a; Manning and Goldberg, 1997b; Manning et al., 1998; Raven et al., 1998; Dixit and Hering, 2003）。多くの場合、吸着量はヒ酸の方が亜ヒ酸より多いが、ヒ酸吸着量が pH の上昇とともに減少するのに対し、亜ヒ酸吸着量は pH 9付近で最大となる（Manning and Goldberg, 1997a; Manning and Goldberg, 1997b; Manning et al., 1998; Raven et al., 1998; Dixit and Hering, 2003）。

酸化還元反応はヒ素の動態に影響を与える重要な要因であるが、反応速度が小さいために酸化還元平衡に達していないことも多い。熱力学的には不安定であるにもかかわらず、湛水培養により強還元状態の発達した土壌中（Eh = −200 mV）の溶存態ヒ素の18%をヒ酸が占めていた例（Masscheleyn et al., 1991a）が報告されている。これは、鉄（III）酸化水酸化物の溶解により可溶化したヒ酸の還元が緩慢なためと解釈されている（Masscheleyn et al., 1991b）。溶存 O_2 による亜ヒ酸の酸化はとくに遅い反応であるが（Johnson and Pilson, 1975）、亜ヒ酸の酸化、ヒ酸の還元ともに、微生物の介在により無生物条件下に比べて反応速度は数桁大きくなる（Smedley and Kinniburgh, 2002）。

ヒ素の移動性は中性～アルカリ性で増すが、移動性に影響を与える最大の要因も酸化還元状態であるとされている（Pfeifer et al., 2004）。なお、亜ヒ酸もヒ酸と同様、または条件によってはそれ以上に鉄（III）酸化水酸化物に強く吸着されるところから、Dixit and Hering（2003）は、亜ヒ酸の方がヒ酸より環境中での移動性が大きいというのは単純化しすぎた見方であり、ヒ素吸着能を持った鉄（III）酸化水酸化物の存在下では、ヒ酸の還元はヒ素の移動性にほとんど影響を与えないと述べている。ヒ素に汚染された底泥堆積物の調査結果（Kneebone et al., 2002）によれば、深さ2.5 cm 以深の堆積物固相中のヒ素は亜ヒ酸であったのに対し、間隙水中のヒ素濃度は深さ10 cm までは低く、それより下方では鉄濃度とともに急激な上昇を示した。両者の濃度の間には強い相関があったところから、ヒ素の可溶化は鉄（III）酸化水酸化物の還元溶解によるものとされた（Kneebone et al., 2002）。有機態ヒ素の動態に関しては、低 Eh 条件でヒ素のメチル化が進行すること（Chiu et al., 1998）、グルコースを添加した湛水土壌で、有機ヒ素化合物の一種である、MAFA

（メタンアルソン酸鉄アンモニウム）の脱メチル化反応の著しい抑制が見られること（Odanaka et al., 1985）が報告されている。

土壌中のヒ素の可溶化は還元的条件で著しく進むところから、山根（1989）は、ヒ素汚染土壌では節水栽培による還元状態発達の抑制が水稲の被害軽減に有効であることを示したうえで、水管理により土壌をどの程度酸化的に制御できるかは、土壌の物理性によると述べている。落水時に気相率が高まりやすい土壌では、空気の侵入によって内部が比較的酸化的な状態に保たれ、強度の還元状態が発達しにくい。無構造の土壌では、団粒構造の土壌に比べて落水時のEhの上昇が遅いこと（出井, 1967）、団粒構造の土壌では、再湛水してもEhの低下は緩やかであり、酸化的な状態が比較的長く保たれること（大山・坂井, 1971）などはよく知られた現象である。これらの結果から、水田土壌中におけるヒ素の存在形態と可溶化過程は、湛水・落水に伴う酸化還元状態の変化を介して、気相率や土壌構造などの土壌物理特性と密接に関係していることが予想される。しかし、水田土壌中のヒ素の動態に対する土壌物理特性の影響を解明するための研究は、これまでほとんど行われていない。今後は、浸透・落水過程における土壌の酸化還元状態とヒ素存在形態・濃度の変化、およびこれらに対する土壌物理特性の影響を明らかにする必要がある。

3．ヒ素存在形態に対する土壌微生物の影響

微生物は極めて多様な代謝能を有し、炭素、窒素、硫黄、鉄などの生物地球化学的循環に必須の役割を演じていることはよく知られている。ヒ素の化学形態変化、特に酸化還元に及ぼす微生物の影響については、およそ10年前より研究が活発化し、ヒ素濃度の高い塩湖や温泉などに関する調査が中心に行われた（Dowdle et al., 1996; Hoeft et al., 2004; Oremland et al., 2005; Langner et al., 2001; Jackson et al., 2001; Macur et al., 2001）。その結果、これら環境にはヒ酸還元細菌と亜ヒ酸酸化細菌が普遍的に存在することが明らかになった。前者は、ヒ酸を最終電子受容体として生育（呼吸）する嫌気性細菌とヒ酸を解毒的に還元する細菌を含む。ヒ酸呼吸細菌としては、これまでに *Shewanella*、*Desulfomicrobium*、*Sulfurospirillum*、*Bacillus*、*Desulfotomaculum*、*Thermus* 属など多様な細菌群が分離・報告されている（Oremland and Stolz, 2003）。また、後者は有機物を電子供与体とする従属栄養性の亜ヒ酸酸化細菌と、亜ヒ酸を唯一の電子供与体として生育する独立栄養性の亜ヒ酸酸化細菌にわけられる。独立栄養性の亜ヒ酸酸化細菌としては、これまでに *Agrobacterium*、*Thermus* 属細菌などが分離・報告されている（Oremland and Stolz, 2003）。

一方、土壌環境における無機ヒ素の動態に及ぼす微生物の影響については、未だ研究例が少ない。Turpeinen ら（2002）はフィンランドのヒ素汚染土壌を用いて、ヒ素の化学形態変化に及ぼす微生物の影響を調査し、10日間のバッチ培養ではヒ酸の溶出以外の反応（揮発や還元）はほとんど起こらないこと、また滅菌土壌ではヒ酸の溶出は抑制されることを見出している。Macur ら（2004）は、酸化的条件での土壌カラム実験において、亜ヒ酸は速やかにヒ酸に酸化されるが、ヒ酸の還元はほとんど起こらないことを示した。さらに、PCR-DGGE による細菌フローラ解析や分離培養実験により、土壌中に亜ヒ酸酸化細菌とヒ酸還元細菌が共存することを初めて見出している。彼らは、土壌中での無機ヒ素の化学形態を決定する上でこれら細菌の存在量や代謝活性の相対比が重要なファクターであると推定しているが、土壌中での細菌の貢献度については未だ不明な点が多い。

以上のように、ヒ素の酸化還元に関わる細菌に関する研究は、毒性物質であるヒ素を電子受容体や電子供与体として利用できる細菌の分離という生物学的な興味が先行し、環境中での貢献度に関する研究は遅れがちであった。しかし、近年、分子生態学的な手法（遺伝子の PCR 増幅反応を用いたクローン解析など）の発展により、土壌中のヒ素酸化・還元細菌を、培養を経ることなく解析することが可能になってきている。先に述べたように、ヒ素酸化・還元細菌は系統的に多様な細菌を含むため、細菌の一般的なマーカーである16S rRNA 遺伝子を用いることはできない。Inskeep ら（2007）は、ヒ酸酸化酵素遺伝子（*aroA*）を用いることにより、土壌をはじめとする環境中の亜ヒ酸酸化細菌を検出することに成功している。一方、Malasarn ら（2004）はヒ酸還元酵素遺伝子（*arrA*）を分子マーカーとして、ヒ酸還元細菌の追跡が可能と報告している。このような機能遺伝子に基づく分子マーカーと遺伝子データベースの充実により、環境中のヒ素酸化・還元細菌の存在量を Real-time PCR のような手法を用いて簡便に定量することが可能になると予想される。今後は、滅菌・非滅菌土壌中におけるヒ素の化学形態変化の追跡実験に、古典的な微生物培養実験と分子生態学的な手法（PCR-DGGE、クローン解析、Real-time PCR）を組み合わせることにより、水田土壌中におけるヒ素の存在形態に及ぼす微生物の影響を明らかにすることが必要である。

4．X線吸収微細構造による水田土壌ヒ素化学形態の直接分析

X線吸収微細構造（XAFS；後述のXANES及びEXAFSの2つを含む名称）は、周期的な結晶構造を持たない元素の化学形態を、高真空や乾燥条件を必要とせずに非破壊分析できることから、土壌中無機元素の新たな形態分析手法として、近年、土壌学・環境学分野にも急速に応用が広がってきた（Fendorf and Sparks, 1996; 太田；2002）。ヒ素を含む土壌にエネルギーを徐々に上げながらX線を照射していくと、ヒ素原子のK殻の結合エネルギーに相当するエネルギーで、吸収スペクトルが急激に立ち上がる。このエネルギーをK吸収端とよぶ。K吸収端付近のスペクトル（X線吸収端近傍構造、XANES）はヒ素の酸化状態を強く反映するため、異なる酸化状態にあるヒ素の存在割合を解析することができる。さらに高エネルギー側のスペクトル領域を含めた広域X線吸収端微細構造（EXAFS）からは、ヒ素からおおよそ5Åの範囲内でヒ素と隣接している原子について、その原子種およびヒ素からの原子間距離と配位数に関する情報が得られるので、土壌中ヒ素のホスト相を同定できる。

鉱山・精錬所周辺（Paktunc et al., 2003）やヒ素を含む殺虫剤の製造工場跡地（Cancés et al., 2008）の汚染土壌では主に、ヒ酸が鉄鉱物に吸着した形態で存在していることがEXAFSにより示された。Al水酸化物やイライト（雲母粘土鉱物）がヒ酸のホスト相となる場合もある（Beaulieu and Savage, 2005）。鉱山近傍の湿地では、季節によりヒ素のホスト相が異なるとの報告（La Force et al., 2000）もあり、還元状態の進行にともない20％程度の$FeAsS_2$が生成されることも示唆されている（Reynolds et al., 1999）。以上のように、ヒ素汚染土壌のEXAFS分析は、土壌固相中のヒ素の存在形態を明らかにするうえで有用である。一方、Takahashi（2004）らは、農業環境技術研究所内の非汚染水田土壌を湛水培養し、非灌漑期には30％だった亜ヒ酸の割合が、灌漑期には70％となることをXANESから示した。土壌中ヒ素の総濃度が10 ppm程度あれば、感度のよい多素子半導体検出器を用いることにより、土壌中のヒ酸と亜ヒ酸の存在割合を求めることができる（Takahashi et al., 2003）。水田土壌の水管理や資材添加により土壌中のヒ素の形態がどう変化するか、ヒ素が土壌中のどの構成成分上に存在するかを明らかにするうえで、XAFSは有力なツールとなる。また、水生植物の根圏土壌には鉄とヒ素が局在していることを示した研究例（Voegelin et al., 2007）もあり、X線マイクロビームを使った蛍光X線イメージングも、ヒ素の局在箇所の同定に適用できる。また、蛍光X線イメージングと局所領域でのXAFS分析を組み合わせたマイクロビームXRF-XAFS法を用いた論文も多く報告されている（Paktunc et al., 2003; Polizzotto et al., 2006; Majzlan et al., 2007）。

このようにヒ素の化学形態分析に有用なXAFSであるが、土壌試料の前処理法は文献により異なり、風乾（Dowdle et al., 1996）や105℃（Foster et al., 1998）による乾燥試料を用いている研究もあるが、この場合亜ヒ酸の酸化が懸念される。特に水田試料のような水を含む還元的な土壌試料の場合、試料採取・保存・測定時における還元形のヒ素の酸化を防ぐ必要がある。Rowlandら（2005）は、インド・ベンガル地方及びカンボジアで採取された水を含む堆積物試料のXANES分析に対する前処理法および保存法を検討しており、窒素雰囲気下での試料の封入や試料採取から測定までの期間を数週間以内に抑えることの重要性を述べている。ただし彼らは微生物の保存のために試料の凍結を避けており、ヒ素の酸化状態を保持するためだけであれば、凍結することでより長期間試料を保存できる可能性もある。また測定時の照射X線による亜ヒ酸の酸化も報告されており、Fosterら（1998）は低温（45 K）での測定により酸化が防げると報告している。以上のように、XAFSを用いた水田土壌中のヒ素の精密な化学形態分析のためには、適切な試料の前処理法を検討する余地が残されている。また同様のことは、土壌粒子1つ1つを分析するため、樹脂への包埋や薄膜の作成などを行うマイクロビームXRF-XAFS法の場合に、より大きな問題となり得る。

Ⅲ．ヒ素吸収の稲品種間差異

1．世界におけるコメのヒ素濃度

米国コーネル大学のZavalaとDuxbury（2008）は、世界各国で生産または流通している米を入手し、それらのヒ素濃度における変異を調査したところ、全ヒ素濃度で0.005～0.710mg kg^{-1}の大きな変異があることを報告した。また、文献値等も考慮に入れて世界におけるコメのヒ素濃度の正常な濃度範囲を推測したところ、それは0.08～0.20mg kg^{-1}の範囲であるとした。平均ヒ素濃度を各国で比較すると、アメリカとヨーロッパではほぼ等しく（0.198mg kg^{-1}）、アジア6カ国（バングラデシュ、中国、インド、パキスタン、スリランカ、タイ）ではそれよりも有意に低い（0.07 mg kg^{-1}）。日本の平均値は0.16mg kg^{-1}であるので、アメリカと同程度か若干低めである。このように世界のコメのヒ素濃度には大きな変異があるが、

この原因が地域、土壌、栽培条件等の環境要因によるものなのか、稲の品種による違いなのか、それとも両方の要因が関係しているのか、明らかではない。

2．ヒ素吸収における稲の品種間変異

稲品種間変異の報告は意外に少なく、論文としてはわずか数例のみである。バングラデシュの主要な稲５品種をヒ素濃度を数段階に設定した土壌（ポット）で栽培し、玄米・精米のヒ素濃度を比較したところ、無添加区では有意な変異はないが、高濃度ヒ素添加区（30mg kg^{-1} soil）では最大1.5倍の変異が認められた（Rahman et al., 2007）。アメリカで栽培されている６品種の玄米ヒ素濃度にも品種間変異があり、ヒ素添加区で２倍程度の差であった（Williams et al., 2005）。世界稲品種32,000点を代表するコアコレクションを用いた我々の予備的な結果では、非ヒ素汚染圃場で栽培した場合、玄米ヒ素濃度に最大３倍程度の変異を観察している。

ヒ素形態にも品種間差異が存在する。文献（Williams et al., 2005）では、６品種中２品種でジメチルアルシン酸（DMA）の割合が全ヒ素濃度の約50%を占めていたのに対し、他の品種は20%程度であると報告した。稲は、コメに含まれるヒ素の形態に応じて、２つのタイプ（ここで言うタイプは厳密に品種を表しているのかどうか不明）に分類できる（Zavala et al., 2008; Booth, 2008）。１つはアジアやヨーロッパ産の無機ヒ素タイプ、もう１つはアメリカやオーストラリア産のDMAタイプである。アメリカ産のコメでDMA濃度が高い理由は、現在の稲作地帯がヒ素農薬を使った旧綿花地帯であるため、残留した有機ヒ素を吸収した結果であろうと予想されている（Peplow, 2005）。しかしながら、稲根によるDMA吸収はヒ酸や亜ヒ酸に比べて著しく低いこと等を理由に、直接吸収よりも吸収した亜ヒ酸をメチル化する可能性が高い（Booth, 2008）。これを示唆するデータとして、ヒ酸を添加した砂耕試験でオーストラリアの稲品種（Quest）を常時湛水栽培すると、根のヒ素はほとんど無機態（主に亜ヒ酸）であるが、茎葉では20%程度DMAに変化し、玄米では80%以上がDMAで存在することが報告されている（Smith et al., 2008）。

一方、Odanakaら（1987）は稲（日本晴）に取り込まれたヒ素のメチル化や脱メチル化反応は微弱であることを示している。また、バングラデシュの主要な稲品種BR11をヒ素濃度数段階に設定した土壌（ポット）で栽培した場合も稲わら中のDMAは総ヒ素の５％以下であった（Abedin et al., 2002）。

コメのヒ素形態は全ヒ素濃度に応じて、その割合を変化させるかもしれない。Zavalaら（2008）はヒ素形態に関する過去の文献から105サンプルを選び出し、全ヒ素濃度と形態別ヒ素濃度の関係を調査した。全ヒ素濃度が0.07mg kg^{-1} 以下の場合、無機ヒ素のみであったが、0.16mg kg^{-1} ではDMAと無機ヒ素の割合が同じになり、それ以上ではDMAが優位な形態になった。

このように、稲品種間差異は未だ不明な点が多い。特に、日本の栽培品種間での全ヒ素濃度変異や有機ヒ素と無機ヒ素の割合が異なる稲タイプに関する報告はないため、品種別のリスクが評価できない。遺伝的に多様な集団の利用は、ヒ素吸収に関する遺伝的変異を調査する上で有効であると思われる。

3．ヒ素吸収における遺伝的解析

ヒ素濃度の低い稲品種を効率的に育種する上で、遺伝解析は必要不可欠である。また、バングラデシュのようにヒ素毒性が発現する地域ではヒ素耐性を付与した品種の開発が必要である。しなしながら、これらに関する研究は始まったばかりであり、ほとんど報告がない。稲の半数体倍加系統群を用いた実験では、第６と８染色体に玄米ヒ素濃度に関わるQTL（量的形質遺伝子座）がマッピングされた（Zhang et al., 2008）。また、稲のヒ素耐性に関わるQTLは第６染色体上に位置づけられた（Dasgupta et al., 2004）。今後遺伝子の絞り込み作業が必要であるが、これらの結果の再現性を含め、DNAマーカー育種までにはしばらく時間がかかりそうである。

4．将来展望（今後の予想）

米国コーネル大学のDuxburyらのグループは、米国米は比較的毒性の低いDMAの割合が高いので、無機ヒ素割合の高いアジアやヨーロッパ産の米よりも安全であるかもしれないと考えているようである。これは2005年８月２日のnature newsオンラインの中で、英国アバーディーン大学のMehargがヒ素濃度の高い米国米を食べるのをやめることにしたという内容への対抗手段だと思われるが、いずれにせよ、ヒ素吸収の少ない、もしくはDMAのような低毒性（と思われる）形態を持つ稲品種の開発は必要不可欠である。そのためには、まずヒ素吸収における稲品種間変異を形態別に調査する必要がある。また、その変異を支配する生理的・遺伝的要因をこれまでの報告を参考に調査する必要がある。それらの情報を基に育種に取り組む必要があるが、時間を要する作業である。

重イオンビームは主に花卉育種に利用されているが、稲では紫外線抵抗性や耐塩性等を持つ変異体の作出が報告されている。これとは別にγ線照射した稲変異体からケイ酸吸収欠損株が見つかっている。ケイ酸吸収にはアクアポリンが関与することが明らかになっている（Ma et al., 2006）が、この変異株はケイ酸のみならず亜ヒ酸の吸収も低いことを、Ma ら（2008）は報告している。何千系統の中から変異体を見つけ出すのは大変手間のかかる作業だが、その後の育種に関しては従来法よりも短期間で済む。今後は重イオンビーム変異体の中から、稲にとっては必須のケイ酸吸収には関与せず、他の農業形質（収量や味など）はコシヒカリと同一である低ヒ素コシヒカリ系統の育成が期待される。

Ⅳ．水管理等による水稲のヒ素吸収パターン

1．稲のヒ素吸収に及ぼす水管理・資材施用の影響

耕種的手法による稲のヒ素の吸収抑制方法としては、水管理による有効性が示されている。ヒ素40ppm を添加した土壌（ポット）で稲（日本晴）を常時湛水、常時節水、幼穂形成期頃に節水→湛水または湛水→節水に変更して栽培した玄米ヒ素濃度は、それぞれ19.6ppm、2.9ppm、8.1ppm、5.3ppm であった（吉川ら , 1986）。今後、現在の日本の水稲栽培における水管理が玄米ヒ素濃度に及ぼす影響に関する研究が必要である。

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、水稲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（山根 , 1989）。また、ヒ素が他の元素の毒性を誘導する例としては、ヒ酸が水稲に対する鉄（II）の毒性を増幅させることが知られている（Tsutsumi, 1980）。近年、水稲によるヒ素の吸収・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（Abedin et al., 2002）、ケイ酸濃度（Guo et al., 2005; Guo et al., 2007）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、現在の日本の水稲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、水稲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、水稲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。

2．ヒ素の吸収・移行に関する機構

ヒ素とリン（P）は同族元素であることから、植物によるヒ素吸収はリン酸吸収との関連で議論される場合が多い。事実、稲を含め植物根によるヒ酸吸収はリン酸の添加によって抑制される（Abedin et al., 2002）。形態別の吸収では、亜ヒ酸＞ヒ酸≫ MMA ＞ DMA の順であった（Abedin et al., 2002）。トウモロコシ根によるヒ酸と DMA の吸収は、体内のリン酸濃度に依存して増減するが、亜ヒ酸はリン酸との相互作用が認められない（Abbas et al., 2008）。同様の現象は稲でも確認されている（Abedin et al., 2002）。この事から、ヒ酸や DMA は主にリン酸トランスポーターを介して根に取り込まれると考えられる。シロイヌナズナではヒ酸吸収に関連するリン酸トランポーター遺伝子 PH1;1-3が単離されている（Catarecha et al., 2007）。一方、亜ヒ酸の吸収はグリセロールの添加量に応じて抑制されることから、水の輸送に関わるグリセロアクアポリンを介して取り込まれることが示唆されている（Meharg and Jardine, 2003）。水田土壌において、稲根の主要な吸収形態は明らかにされていない。土壌 Eh の低下に伴い、土壌溶液中の優位なヒ素形態は亜ヒ酸と予想されるが、根の酸化力によって根表面に鉄斑紋が形成され、その中の優位なヒ素形態はヒ酸である（Liu et al., 2006）。よって、稲のヒ素吸収形態を明らかにする上で、酸化的な根表面においてヒ素の形態割合がどうなっているのか今後調査する必要があろう。根に取り込まれたヒ素の、その後の動態や代謝に関する報告がある。稲やトマトでは吸収されたヒ素の形態にかかわらず、根中での優位な形態は亜ヒ酸であり、ヒ酸から亜ヒ酸への素早い還元が起こっている可能性を示した（Xu et al., 2007）。還元酵素によるヒ酸から亜ヒ酸への変化は微生物、植物共

に多数報告されている（Ellis et al., 2006; Dhankher et al., 2006）。地上部へのヒ素輸送に関して、導管中のヒ素形態を調べたところ、稲やトマトでは亜ヒ酸（Xu et al., 2007）が、ヒ素集積植物のモエジマシダではヒ酸が主要な形態であった（Kertulis et al., 2005）。また、稲でDMAは亜ヒ酸、ヒ酸、MMAと比べ地上部へ移行しやすいことも報告されている（Marin et al., 1993）。亜ヒ酸のefflux pump（細胞外への排出に関わるポンプ）は、大腸菌や酵母などの微生物で見つかっている（Dey S et al., 1994; Lin et al., 2006）が、植物では未だ不明であるため、導管へのヒ素排出に関わる研究が今後必要と思われる。

Ⅴ．土壌特性に基づく玄米のヒ素汚染リスク予測

1．土壌ヒ素含量と米中ヒ素含量との関係

Huangら（2005）によると、酸性土壌中の可給態ヒ素含量の抽出剤として、0.5M $NaHCO_3$（pH8.5）、0.1M HClおよび0.5M NaH_2PO_4を比較したところ、他の2つの抽出剤と比べて、0.5M NaH_2PO_4が米中ヒ素含量と比較的相関が高かった。しかし、その後の研究では、0.5M NaH_2PO_4を用いた可給態ヒ素含量は、いくつかの野菜中ヒ素含量と相関はあるものの、米中ヒ素含量と有意な相関は認められなかったと報告している（Huang et al., 2006）。また、Chengら（2004）は、土壌中のDTPA抽出ヒ素含量と米中ヒ素含量との間に正の相関関係（$r = 0.661$, $n=35$）を報告しているが、その相関係数は低く、検討の余地が残る。一方、Sabinaら（2004）は、バングラデシュにおいて土壌および米中のヒ素含量を測定したところ、玄米中ヒ素濃度と土壌中ヒ素濃度および1M塩酸可溶性ヒ素濃度との間に有意な相関は認められなかったと報告している。上記研究より明らかなように、玄米中ヒ素濃度を予測できる土壌中可給態ヒ素含量の定量方法はいまだ確立されていない。また、土壌中の可溶性ヒ素濃度と土壌理化学性を組み合わせて玄米中ヒ素濃度を予測するような試み（予測式の作成等）もされていないのが現状である。

2．土壌ヒ素含量と水稲生育収量及び土壌理化学性との関係

土壌中のヒ素含量と水稲の生育ならびに玄米収量との関係は、小山（1975）、小山ら（1976a, b）、山根ら（1976）および山根（1989）に詳しい。すなわち、1N HCl可溶性ヒ素濃度と水稲生育収量との間には負の相関関係にあり、小山ら（1976b）はポット栽培で、清末・矢野（1975）および山根（1989）は現地圃場で検証している。

近藤ら（2007）は、ネパールのヒ素汚染地域において、土壌のヒ素含有量と物理・化学的性質との関係について検討し、陽イオン交換容量の高い土壌ほどヒ素含有量が多いことを明らかにした。また、ボーリングコア試料においては、粘土含量、pH、陽イオン交換容量の高い土壌においてヒ素含有量が多いことを明らかにした。

Ⅵ．加工・調理・保管による米中ヒ素の化学形態別ヒ素濃度の変動

ヒ素は食品中に一般に存在するが、その化学形態により毒性は異なる。JECFA（FAO/WHO合同食品添加物専門家会議）はPTWI（暫定週間耐容摂取量）を無機ヒ素（亜ヒ酸＋ヒ酸）量として15μg/kg bw/weekと設定した。形態別ヒ素の研究は総ヒ素濃度の高さから水産動植物について比較的古くから行われてきている。一方、近年、米を主食としている地域では米由来のヒ素についての関心が高くなってきており、日本国民の食生活では、一日当たりの総ヒ素摂取量の約1割が米由来と推定され、米中ヒ素のリスク評価、リスク管理が求められてきている。

これまで、米中ヒ素の形態別定量法についての研究は、玄米粉を対象とした希硝酸による形態別ヒ素化合物の抽出法、HPLC/ICP-MSによる測定法が報告されている（Nagaoka et al., 2008）。この方法は、無機ヒ素について単一試験室における検量線の直線性、検出限界、定量下限、精度、真度を評価しており、無機ヒ素では一定の妥当性が確認されている。MMA、DMAについても、添加回収試験により真度が調査され、92.3-101.5%の良好な回収率が得られている。また、精白米を用いて無機ヒ素の添加回収試験を調査した結果、101-105%の良好な回収率が得られたため、当該定量法の精白米粒、玄米粒試料への適用も示唆されている。国産短粒種の玄米10件に適用した定量結果では、MMAは検出限界未満、DMAは9件で検出され、無機ヒ素が玄米中ヒ素の主要（62-96%）な形態であるとした。

米中のカドミウムは米粒に均一に存在する傾向が認められているが、ヒ素については海外においていくつかの報告があるのみで一定した結論は得られていない。これまで、米中ヒ素の局在についての報告では、中国産インディカ米の玄米と精白米間で総ヒ素量はほとんど有意な差は認められない（Ren et al., 2006）。一方、ポット栽培の長粒種の玄米ではアリューロン層を含む表層に局在していることが示唆されてきた（Meharg et al., 2008）。海

外において米粉の保存試験（4℃、3ヶ月間）が行われ(Pizarro et al., 2003)、水分が比較的高い米粉においてMMA、ヒ酸が減少し、亜ヒ酸が増加したという結果が得られた。また、米粒の状態で -20℃、6ヶ月間保存した場合については変化が認められなかった。しかし、国産玄米ではMMAは検出されないことが多く、国産米についてこの保存試験の結果を参考とすることはできない。

米中ヒ素における加工・調理・保管に関する情報としては、以上の知見が得られてきているものの、国産米についての情報は少なく、詳細は明らかではないため、国産米の加工・調理・保管によるヒ素濃度の変動調査が望まれている。このため今後は、既報の定量法を参考に一定の妥当性を確認した後、精白条件、保管条件（期間）等を変化させ、総ヒ素および化学形態別ヒ素濃度の変動について検討することが必要である。

引用文献

1）Abbas, M. H. H. and A.A. Meharg (2008): Arsenate, arsenite and dimethyl arsinic acid (DMA) uptake and tolerance in maize (Zea mays L.). *Plant and Soil*, **304**, 277-289

2）Abedin, M. J., M.S. Cresser, A.A. Meharg, J. Feldmann and J. Cotter-Howells (2002): Arsenic Accumulation and Metabolism in Rice (Oryza sativa L.). *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 962-968

3）Abedin, M.J., J. Feldmann and A.A. Meharg (2002): Uptake kinetics of arsenic species in rice plants. *Plant Physiol.*, **128**, 1120-1128

4）Antonio, V. and P. Massimo (2002): Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **66**, 1788-1796

5）馬場浩司（2009）:水、土壌中のヒ素化合物の化学形態別分析に関する総説．日本土壌肥料学総説, **80**, 印刷中

6）Bauer, M. and C. Blodau (2006): Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Sci. Total Environ.*, **354**, 179-190

7）Beaulieu, B. T. and K. S. Savage (2005): Arsenate adsorption structures on aluminum oxide and phyllosilicate mineral surfaces in smelter-impacted soils. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3517-3579

8）Booth, B. (2008): Arsenic speciation varies with type of rice. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 3484-3485

9）Bose, P. and A. Sharma (2002): Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment. *Water Res.*, **36**, 4916-4926

10）Cancés, B., F. Juillot, G. Morrin, V. Laperche, D. Polya, D.J. Vaughan, Hazemann, J.L., O. Proux, G.E. Brown, Jr. and G. Calas (2008): Changes in arsenic speciation through a contaminated soil profile: A XAS based study. *Sci. Total Environ.*, **397**, 178-189

11）Carbonell-Barrachina, A.A., A. Jugsujinda, F. Burlo, R.D. Delaune and W.H. Patrick Jr. (2000): Arsenic chemistry in municipal sewage sludge as affected by redox potentioal and pH. *Water Res.*, **34**, 216-224

12）Catarecha, P., M. D. Segura, J. M, Franco-Zorrilla, B. Garcia-Ponce, M. Lanza, R. Solano, J. Paz-Ares and A. Leyva (2007): A mutant of the Arabidopsis phosphate transporter PHT1;1 displays enhanced arsenic accumulation. *Plant Cell,* **19**, 1123-1133

13）Chen, W., R. Parette, J. Zou, F.S. Cannon and B.A. Dempsey (2007) : Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Res* ., **41**, 1851-1858

14）Cheng, W.D., G.P. Zhang, H.G. Yao, P. Dominy, W. Wu and R.Y. Wang (2004): Possibility of predicting heavy-metal contents in rice grains based on DTPA-extracted levels in soil, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **35**, 2731-2745

15）Chiu, C.H., G.C. Li, C.C. Young and R.Y. Chiou (1998): A study on the transformation of arsenite in soils after poultry compost and poultry manure application. *J. Chinese Agric. Chem. Soc.*, **36**, 380-393

16）Cummings, D.E., F. Caccavo Jr., S. Fendorf and R.F. Rosenzweig (1999): Arsenic mobilization by the dissimilatory Fe(III)-reducing bacterium Shewanella alga BrY. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 723-729

17）Dasgupta, T., S.A Hossain, A.A. Meharg and A.H. Price (2004): An arsenate tolerance gene on chromosome 6 of rice. *New Phytol.,* **163**, 45-49

18）Deliyanni, E.A., D.N. Bakoyannakis, A.I. Zouboulis and K.A. Matis (2003): Sorption of As (V) ions by akaganeite-type nanocrystals. *Chemosphere*, **50**, 155-163

19）Dey S., D.X. Dou and B.P. Rosen (1994): ATP-Dependent arsenite transporter in everted membrane

vesicles of Escbericbia coil. *J. Biol. Chem.*, **269**, 25442-25446

20) Dhankher O.P., B.P. Rosen, E.C. Mckinney and R.B. Meagher (2006): Hyperaccumulation of arsenic in the shoots of Arabidopsis silenced for arsenate reductase, ACR2. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 5413-5418

21) Dixit, S. and J.G. Hering (2003): Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implication for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4182-4189

22) Dowdle, P.R., A.M. Laverman and R.S. Oremland (1996): Bacterial dissimilatory reduction of arsenic (V) to arsenic(III) in anoxic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, **62**, 1664-1669

23) Ellis, D.R., L. Gumaelius, E. Indriolo, I.J. Pickering, J.A. Banks and D.E. Salt (2006): A novel arsenate reductase from the arsenic hyperaccumulating fern Pteris vittata. *Plant Physiol.*, **141**, 1544-1554

24) Fendorf, S.E. and D.L. Sparks (1996): X-ray absorption fine structure spectroscopy. p. 377-416. In D.L. Sparks (ed.) Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. SSSA Book Series No. 5. SSSA. Madison, WI

25) Ferguson, J.F. and J. Gavis (1972): A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Res.*, **6**, 1259-1274

26) Foster, A.L., G.E. Brown, Jr. and G.A. Parks (1998): X-ray absorption fine-structure spectroscopy study of photocatalized, heterogeneous As(III) oxidation on kaolin and anatase. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1444-1452

27) Foster, A.L., G.E. Brown Jr., T.N. Tingle and G.A. Parks (1998): Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Am. Mineral.*, **83**, 553-568

28) Guo, W., Y.L. Hou, S.G. Wang and Y.G. Zhu (2005): Effect of silicate on the growth and arsenate uptake by rice (Oryza sativa L.) seedlings in solution culture. *Plant Soil*, **272**, 173-181.

29) Guo, W., Y.-G. Zhu, W.-J. Liu, Y.-C. Liang, C.-N. Geng and S.-G. Wang (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

30) Hoeft, S.E., T.R. Kulp, J.F. Stolz, J.T. Hollibaugh and R.S. Oremland (2004): Dissimilatory arsenate reduction with sulfide as electron donor: Experiments with Mono lake water and isolation of strain MLMS-1, a chemoautotrophic arsenate respirer. *Appl. Environ. Microbiol.*, **70**, 2741-2747

31) Huang, R.-Q., G. Wang, R.Y. Tang, S.Q. Liao and Y.H. Chen (2005): Extraction method for available arsenic in acid soils. *J. Agro-Environ. Sci.*, **24**, 610-615

32) Huang, R.-Q., S.-F. Gao, W.-L. Wang, S. Staunton and G. Wang (2006): Soil arsenic availability and the transfer of soil arsenic to crops in suburban areas Fujian Province, southeast. *China. Sci. Total Environ.* **368**, 531-541

33) 出井嘉光 (1967): 水田作土の構造と水稲生育．土壌の物理性，**16**，27-32

34) Inskeep, W.P., R.E. Macur, N. Hamamura, T.P. Warelow, S.A. Ward and J.M. Santini (2007): Detection, diversity and expression of aerobic bacterial arsenite oxidase genes. *Environ. Microbiol.*, **9**, 934-943

35) Jackson, C.R., H.W. Langner, J. Donahoe-Christiansen, W.P. Inskeep and T.R. McDermott (2001): Molecular analysis of microbial community structure in an arsenite-oxidizing acidic thermal spring. *Environ. Microbiol.*, **3**, 532-542

36) Johnson, D.L. and M.E.Q. Pilson (1975): The oxidation of arsenite in seawater. *Environ. Lett.*, **8**, 157-171

37) Kabata-Pendias, A. (2000): Trace Elements in Soils and Plants Third Edition, CRC Press Inc., Florida

38) Kertulis G.M., L.Q. Ma, G.E. MacDonald, R. Chen, J.D. Winefordner and Y. Cai (2005): Arsenic speciation and transport in Pteris vittata L. and the effects on phosphorus in the xylem sap. *Environ. Exp. Bot.*, **54**, 239-247

39) 清末哲夫・矢野輝人(1975): ヒ素による水稲の生育阻害と土壌の易溶性ヒ素について．大分農技センター報告，**6**，5-18

40) Kneebone, P.E., P.A. O' Day, N. Jones and J.G. Hering (2002): Deposition and fate of arsenic in iron- and arsenic-enriched reservoir sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 381-386

41) 近藤文義・杉本安寛・豊満幸雄・横田　漠 (2007): ネ

パールのヒ素汚染地域における土壌のヒ素含有量と物理・化学的性質について．農業土木学会論文集，**248**，81-87.

42) 小山雄生（1975）：土壌・作物系のヒ素（As）の挙動．土肥誌，**46**，491-502

43) 小山雄生・粟野博夫・渋谷政夫（1976a）：土壌中のAsと水稲生育との関連に関する研究（第1報）-As化合形態と水稲の生育阻害について．土肥誌，**47**，85-92

44) 小山雄生・渋谷政夫（1976b）：土壌中のAsと水稲生育との関連に関する研究（第2報）-易溶性Asとくに1NHCl可溶Asとの関連について．土肥誌，**47**，93-98

45) La Force, M.J., C.M. Hansel and S.E. Fendorf (2000): Arsenic speciation, seasonal transformations, and co-distribution with iron in a mine waste-influenced palustrine emergent wetland. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3937-3943

46) Langner, H.W., C.R. Jackson, T.R. McDermott and W.P. Inskeep (2001): Rapid oxidation of arsenite in a hot spring ecosystem, Yellowstone National Park. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3302-3309

47) Lin Y.F., A.R. Walmsley and B.P. Rosen (2006): An arsenic metallochaperone for an arsenic detoxification pump. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 15617-15622

48) Liu, W. J., Y.G. Zhu, Y. Hu, P.N. Williams, A.G. Gault, A.A. Meharg, J.M. Charnock and F.A. Smith (2006): Arsenic sequestration in iron plaque, its accumulation and speciation in mature rice plants (Oryza sativa L.). *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 5730-5736

49) Ma, J.F., K. Tamai, N. Yamaji, N. Mitani, S. Konishi, M. Katsuhara, M. Ishiguro, Y. Murata and M. Yano (2006): A silicon transporter in rice. *Nature*, **440**, 688-691

50) Ma, J.F., N. Yamaji, N. Mitani, X.Y. Xu, Y.H. Su, S.P. McGrath and F.J. Zhao (2008): Transporter of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **105**, 9931-9935

51) Macur, R.E., J.T. Wheeler, T.R. McDermott and W.P. Inskeep (2001): Microbial populations associated with the reduction and enhanced mobilization of arsenic in mine tailings. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3676-3682

52) Macur, R.E., C.R. Jackson, L.M. Botero, T.R. McDermott and W.P. Inskeep (2004): Bacterial populations associated with the oxidation and reduction of arsenic in an unsaturated soil. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 104-111

53) Majzlan, J., B. Lalinská, M. Chovan, L. Jurkovič, S. Milovská and J. Göttlicher (2007): The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 4206-4220

54) Malasarn, D., C.W. Saltikov, K.M. Campbell, J.M. Santini, J.G. Hering and D.K. Newman (2004): arrA is a reliable marker for As(V) respiration. *Science*, **306**, 455

55) Manning, B.A. and S. Goldberg (1997a): Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2005-2011

56) Manning, B.A. and S. Goldberg (1997b): Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils. *Soil Sci.*, **162**, 886-895

57) Manning, B.A., S.E. Fendorf and S. Goldberg (1998): Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2383-2388

58) Manning, B.A. and D.L. Suarez (2000): Modeling Arsenic(III) adsorption and heterogeneous oxidation kinetics in soils. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **64**, 128-137

59) Marin A.R., S.R. Pezeshki, P.H. Masscheleyn and H.S. Choi (1993): Effect of dimethylarsenic acid (DMAA) on growth, tissue arsenic, and photosynthesis of rice plants. *J. Plant Nut.*, **16**, 865-880

60) Masscheleyn, P.H., R.D. Delaune and W.H. Patrick Jr. (1991a): Arsenic and selenium chemistry as affected by sediment redox pottential and pH. *J. Environ. Qual.*, **20**, 522-527

61) Masscheleyn, P.H., R.D. DeLaune and W.H. Patrick (1991b): Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1414-1419

62) Matera, V. and Hécho, I.L. (2001): Arsenic behavior in contaminated soils: Mobility and speciation. p. 207-235. In H.M. Selim and D.L. Sparks (ed.) Heavy metals release in soils. Lewis Publ., Boca Raton, FL

63) McBride, M.B. (1994): Environmental chemistry of

Soils, p. 328, Oxford Univ. Press

64) Meharg, A. A. and L. Jardine (2003): Arsenite transport into paddy rice (Oryza sativa) roots. *New Phytol.*, **157**, 39-44

65) Meharg, A. A., E. Lombi, P. N. Williams, K. G ,Scheckel, J. Feldmann, A. Raab, Y. Zhu and R. Islam (2008): Speciation and Localization of Arsenic in White and Brown Rice Grains. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 1051-1057

66) Nagaoka, M. H., T. Nishimura, R. Matsuda and T. Maitani (2008): Evaluation of a Nitric Acid-based Partial-digestion Method for Selective Determination of Inorganic Arsenic in Rice. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi,* **49**, 95-99

67) Odanaka, Y., N. Tsuchiya, O. Matano and S. Goto (1985): Metabolic fate of the arsenical fungicide ammonium iron methanearsonate in soil. *J. Pestic. Sci.*, **10**, 681-689

68) Odanaka Y., N. Tsuchiya, O. Matano and S. Goto (1987): Metabolism of the Arsenical Fungicides, Iron Methanearsonate and Ammonium Iron Methanearsonate in Rice Plants. *J. Pestic. Sci.*, **12**, 199-208

69) 太田俊明 (2002): X線吸収分光法—XAFSとその応用—. アイピーシー, 東京

70) 大山信雄・坂井　弘 (1971): 水管理による水田耕土の酸化還元状態の変化（第2報）落水に伴う耕土の収縮と気相の生成との関係. 日本土壌肥料学雑誌, **42**, 349-354

71) Oremland, R.S. and J.F. Stolz (2003): The ecology of arsenic. *Science,* **300**, 939-944

72) Oremland, R.S., T.R. Kulp, J.S. Blum, S.E. Hoeft, S. Baesman, L.G. Miller and J.F. Stolz (2005): A microbial arsenic cycle in a salt-saturated, extreme environment. *Science,* **308**, 1305-1308

73) Paktunc, D., A. Foster and G. Laflamme (2003): Speciation and characterization of arsenic in Ketza river mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2067-2074

74) Peplow, M. (2005): US rice may carry an arsenic burden. Legacy of cotton pesticides might be poisoning crops. *naturenews*, doi:10.1038/news050801-5

75) Peryea, F. J. and R. Kammereck (1995): Phosphate-enhanced movement of arsenic out of lead arsenate-contaminated topsoil and through uncontaminated subsoil. *Water, Air, and Soil Pollution*, **93**, 243-254

76) Pfeifer, H.R., A. Gueye-Girardet, D. Reymond, C. Schlegel, E. Temgoua, D.L. Hesterberg and J.W. Chou (2004): Dispersion of natural arsenic in the Malcantone watershed, Southern Switzerland: Field evidence for repeated sorption-desorption and oxidation-reduction processes. *Geoderma*, **122**, 205-234

77) Pizarro, I., M. Gomez, M. A. Palacios and C. Camara (2003): Evaluation of stability of arsenic species in rice. *Anal. Bioanal. Chem.*, **376**, 102-109

78) Polizzotto, M.L., C.F. Harvey, G. Li, B. Badruzzman, A. Ali, M. Newville, S. Sutton and S. Fendorf (2006): Solid-phases and desorption processes of arsenic within Bangladesh sediments. *Chem. Geol.*, **228**, 97-111

79) Rahman, M. A., H. Hasegawa, M.M. Rahman, M.N. Islam, M.A.M. Miah and A. Tasmin (2007): Arsenic accumulation in rice (Oryza sativa L.) varieties of Bangladesh: A glass house study. *Water, Air, and Soil Pollution*, **185**, 53-61

80) Raven, K.P., A. Jain and R.H. Loeppert (1998): Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 344-349

81) Ren, X-L., Q.-L. Liu, D.-X. Wu and Q.-Y. Shu (2006): Variations in Concentration and Distribution of Health-Related Elements Affected by Environmental and Differences in Rice Grains. *Rice science,* **13**, 170-178

82) Reynolds, J.G., D.V. Naylor and S.E. Fendorf (1999): Arsenic sorption in phosphate-amended soils during flooding and subsequent aeration. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **63**, 1149-1156

83) Rowland, H.A.L., A.G. Gault, J.M. Charnock and D.A. Polya (2005): Preservation oand XANES determination of the oxidation state of solid-phase arsenic in shallow sedimentary aquifers in Bangal and Cambodia. *Min. Mag.*, **69**, 825-839

84) Sabina M. S.・太田寛行・佐合隆一・平田　煕・久保田正亜 (2004): バングラデシュ. マルア村土壌及び重金属含有量および米中のヒ素含量. 人間と環境, **30**, 122-126

85) Scott, M.J. and J.J. Morgan (1995): Reactions at oxide surfaces. 1. Oxidation of As(III) by synthetic birnessite. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1898-1905

86) Smedley, P.L and D.G. Kinniburgh (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl. *Geochem.*, **17**, 517-568

87) Smith, E., A.L. Juhasz, J. Weber and R. Naidu (2008): Arsenic uptake and speciation in rice plants grown under greenhouse conditions with arsenic contaminated irrigation water. *Sci. Total Environ.*, **392**, 277-283

88) Sun, X. and H.E. Doner (1996): An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. *Soil Sci.*, **161**, 865-872

89) Sun, X. and H.E. Doner (1998): Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. *Soil Sci.*, **163**, 278-287

90) Takahashi, Y., R. Minamikawa, K.H. Hattori, K. Kurishima, N. Kihou and K. Yuita (2004): Arsenic behavior in paddy fields during the cycle of flooded and non-flooded periods. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1038-1044

91) Takahashi, Y., N. Ohtaku, S. Mitsunobu, K. Yuita and M. Komura (2003): Determination of the As(III)/As(V) ratio in soil by X-ray absorption near-edge structure (XANES) and its application to the arsenic distribution between soil and water. *Anal. Sci.*, **19**, 891-896

92) Tsutsumi, M. (1980): Intensification of arsenic toxicity to paddy rice by hydrogen sulfide and ferros iron, I. Induction of bronzing and iron accumulation in rice by arsenic. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **26**, 561-569

93) Turpeinen, R., M. Pantsar-Kallio and T. Kairesalo (2002): Role of microbes in controlling the speciation of arsenic and production of arsines in contaminated soils. *Sci. Total. Environ.*, **285**, 133-145

94) Violante, A. and M. Pigna (2002) : Competitive sorption of arsentate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66**, 1788-1796

95) Voegelin, A., F. Weber and R. Kretzschmar (2007): Distribution and speciation of arsenic around roots in a contaminated riparian floodplain soil: Micro-XRF element mapping and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **71**, 5804-5820

96) Williams, P. N., A.H. Price, A. RAAB, S.A. Hossain J. Feldmann and A.A. Meharg (2005): Variation in arsenic speciation and concentration in paddy rice related to dietary exposure. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5531-5540

97) Xie, Z.M. and C.Y. Huang (1998): Control of arsenic toxity in rice plants grown on an arsenic-polluted paddy soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **29**, 2471-2477

98) Xu, X. Y., S.P. McGrath and F.J. Zhao (2007): Rapid reduction of arsenate in the medium mediated by plant roots. *New Phytol.*, **176**, 590-599

99) 山根忠昭・山路　健・高見有一（1976）：ヒ素汚染土壌における水稲生育障害の発生機構とその対策（第1報）．島根農試研報，**14**，1-17

100) 山根忠昭（1989）：水稲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

101) 吉川年彦・直原毅・田中平議（1986）：水稲の無機栄養と微量重金属元素の特異吸収に関する研究（第3報）．近畿中国農業研究，**71**，8-11

102) Zavala, Y. J. and J. M. Duxbury (2008): Arsenic in rice: I. Estimating normal levels of total arsenic in rice grain. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 3856-3860

103) Zavala, Y. J., R. Gerads, H. Gurleyuk and J.M. Duxbury (2008): Arsenic in rice: II. Arsenic speciation in USA grain and implications for human health. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 3861-3866

104) Zhang, J., Y.G. Zhu, D.L. Zeng, W.D. Cheng, Q. Qian and G.L. Duan (2008): Mapping quantitative trait loci associated with arsenic accumulation in rice (Oryza sativa). *New Phytol.*, **177**, 350-355

105) Zhang, Y., M. Yang and X. Huang (2003) : Arsenic (V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent. *Chemosphere*, **51**, 945-952

106) Zobrist, J., P.R. Dowdle, J.A. Davis and R.S. Oremland (2000): Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4747-4753