

水田土壌中ヒ素等の実態調査結果

1 調査の目的

「食品の安全性に関する有害化学物質のサーベイランス・モニタリング中期計画」¹に基づいて、コメ中のヒ素低減対策を導入していく際に必要な以下の情報を得ることを目的とした。

- (1) 国内における水田土壌中のヒ素濃度の実態
- (2) 水田土壌中のヒ素濃度やその他化学性データ等の環境要因がコメ中の無機ヒ素濃度に与える影響の解析

2 サンプルング及び分析

2.1 調査対象

国内の水田の土壌、及び当該水田で生産された食用米(うるち、もち)の玄米及びその玄米をとう精して得られた精米。ただし、ヒ素による土壌汚染地域²の土壌並びに当該地域で生産された玄米及び精米は調査対象から除いた。

2.2 調査点数

調査期間(2013～2016 年)を通じ、全国合計 3,007 点とした³。

2013 年(平成 25 年)の水稲作付面積⁴に応じて市町村ごとに調査点数を割り当て、各市町村内で割り当てられた点数のほ場を選定した。

2.3 試料採取の方法

各水田ほ場において、収穫適期に、2 本の対角線の交点(1 ヶ所)、及び各頂点と対角線の交点との中点(4 ヶ所)を採取地点(計 5 ヶ所)として土壌と稲を採取した(図 1)。

¹ http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/risk_analysis/survei/middle_chem_h28.html (H28)
http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/risk_analysis/survei/middle_chem.html (H25-27)

² 農用地の土壌の汚染防止等に関する法律(昭和 45 年法律第 139 号)第 3 条第 1 項の規定に基づきヒ素及びその化合物の農用地土壌汚染対策地域又は当該指定に向けて手続き中の地域をいう。

³ 当初 3000 点を予定したが、7 点についてとう精時にコメが破砕され精米が得られなかったため、精米試料が 3,000 点確保できるよう 7 点を追加した。玄米試料については 3,007 点得た。

⁴ 平成 25 年産水稲作付面積(子実用)
<http://www.e-stat.go.jp/SG1/estat/List.do?lid=000001118102>

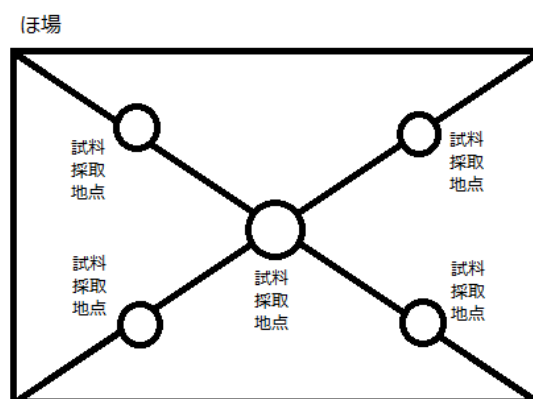


図 1 各水田ほ場における試料採取地点

2.3.1 土壌試料

各採取地点を、オーガー（土壌採取器）を用いて、直径 5 cm 程度の円筒状に深さ約 30cm 掘り下げて土壌を採取し、カッターを用いて鋤床層を切り捨てて作土層のみを試料とした（通常、作土層の厚さは 10～15 cm）。作土層が 15cm より深い場合は 15cm までを 1 採取地点の試料とした。5 採取地点の試料をあわせ、風乾細土して冷暗所に保管した。風乾細土した試料を四分法で縮分し、各分析の試料を分取した。

2.3.2 稲試料

各採取地点で稲 4 株の穂首を刈り取り、5 地点分を合わせたものを、その水田ほ場の稲試料とした（玄米換算で 100 g 程度）。稲試料は、脱穀後に水分含量 10～17%に収まるよう乾燥し保管した。分析前に、もみすりを行い、玄米試料とした。また、玄米試料を、精米歩合⁵が 91±1%となるようとう精することによって、精米試料を得た。

2.4 分析

2.4.1 土壌

以下の土壌の理化学性に関するデータを調査した。

- ヒ素 (1 mol/L 塩酸抽出)
- ヒ素 (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出)
- 鉄 (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩抽出)
- アルミニウム (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出)
- 可吸態リン酸 (トルオーグ法)
- 全炭素

⁵ 玄米の重量に対する、とう精で得られた精米の重量の比率。日本で流通する精米において、精米歩合 91%は典型的な値である。

- 全窒素
- リン酸吸収係数⁶

分析法は表 1 のとおり。検出限界、定量限界、室内再現精度、添加回収率は別添 2 のとおり。

表 1 土壌分析法

分析項目	分析・測定方法
水分	風乾細土 10 g を 105℃ で 4 時間以上乾燥し、乾燥前の風乾細土重量に対する乾燥後の風乾細土重量との差の割合として算出。
ヒ素 (1 mol/L 塩酸抽出)	「農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る砒素の量の検定の方法を定める省令（昭和 54 年総理府令第 31 号）」に定められた方法 ただし、試料液中のヒ素の定量は誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）により実施。
ヒ素 (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出)	別紙 1 の方法
鉄 (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩抽出)	土壌環境分析法（土壌環境分析法編集委員会編、博友社、1997 年）291～294 ページに示す酸性シュウ酸塩溶解法
アルミニウム (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出)	別紙 1 の方法
可吸態リン酸（トルオーグ法）	土壌環境分析法（土壌環境分析法編集委員会編、博友社、1997 年）267～269 ページに示すトルオーグ法
全炭素、全窒素	土壌環境分析法（土壌環境分析法編集委員会編、博友社、1997 年）222～233 ページに示す乾式燃焼法
リン酸吸収係数	土壌環境分析法（土壌環境分析法編集委員会編、博友社、1997 年）262～264 ページに示すリン酸アンモニウム液法 ⁷

6 土壌がリン酸を固定する程度を示す数値。リン酸吸収係数が高いほど、土壌のリン酸を固定する能力が強い。我が国は、火山灰由来の土壌が多いため、リン酸吸収係数が高い土壌が多い。
7 土壌環境分析法で「時々振り混ぜながら室温で 24 時間放置」とされている試料攪拌方法については、24 時間を初期・中期・後期に区切り、各期につき 1 回 20 分ずつの振とう（水平振とう機を用いて、80 rpm/分程度）を行った。

2.4.2 玄米、精米

玄米試料及びその玄米から得られた精米試料について、無機ヒ素の濃度を分析した。無機ヒ素の分析は、Ukena et al. (2014)の方法⁸で行い、3 価の無機ヒ素と 5 価の無機ヒ素の分析値の和を無機ヒ素濃度とした。分析結果の信頼性を確保するため、内部精度管理⁹及び外部精度管理¹⁰が適切に行われている分析機関で分析した。検出限界、定量限界、室内再現精度、添加回収率は別紙 2 のとおり。

3 結果

3.1 土壌中のヒ素濃度の分析結果

土壌中のヒ素は、水に容易に溶け出すものもあれば、土壌成分と強く結びつき強酸で抽出してもほとんど溶け出さないものもあり、植物の吸収や環境中での挙動が異なる。したがって、土壌中のヒ素濃度の分析値は、抽出法によって異なり、目的に合った抽出法の選択が重要である。

本試験においては、土壌中のヒ素の抽出溶媒として、

- 1 mol/L 塩酸
- 0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸

の 2 種類を用いた。

1 mol/L 塩酸を用いた抽出法で得られる土壌中ヒ素濃度は、水稻の生育障害と関連が高いと報告されており¹¹、農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係るヒ素の量の検定で用いられる方法である。本調査以外でも農用地土壌中のヒ素濃度の分析法として広く使われている。

0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸を用いた抽出法は、アスコルビン酸で土壌を還元し、鉄を溶解させた条件でヒ素を抽出することにより、湛水条件におけるヒ素の土壌への溶出を模したものである。コメ中の無機ヒ素濃度がより高くなると考えられる湛水条件下で、より精度の良い相関が得られることを期待してこの分析法も用いた。

⁸ Ukena T., Matsumoto E., Nishimura T., Harm JC, Lee CA, Rojanapantip L., Mayteeyonpiriya N., Suthilucksanavanish K., Yamada Y. Specification and determination of inorganic arsenic in rice using liquid chromatography-inductively coupled plasma/ mass spectrometry: collaborative study. *J AOAC Int*, 97(3), 946-955 (2014).

⁹ 「食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について」（平成 9 年 4 月 1 日付け衛食第 117 号厚生省生活衛生局食品保健課長通知）に記述されたとおりの精度管理の実施と適正な運用を求めた。

¹⁰ 過去 3 年以内に、米に含まれる無機ヒ素を対象とした、ISO/IEC 17043 に適合した技能試験に参加し、z スコアの絶対値が 2 以内であることを求めた。

¹¹ 山根（1989）水稻におけるヒ素被害の発生機構と対策

1 mol/L 塩酸抽出法と 0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出法によるヒ素濃度分布を図 2 に示した。また、両者の関係を図 3 に示した。両者には強い正の相関関係がみられ、後者はほぼ常に前者より大きかった。

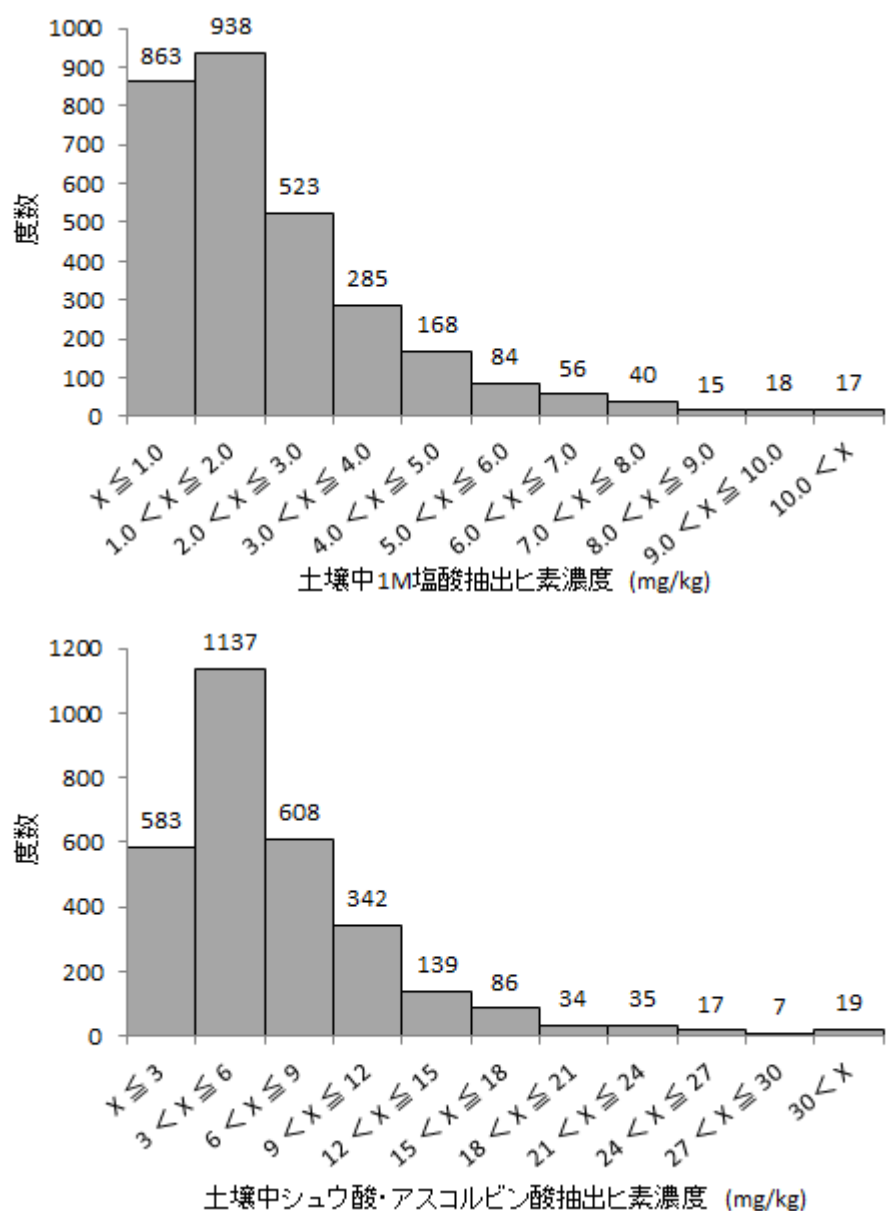


図 2 水田土壤中ヒ素濃度分布

上図：1 mol/L 塩酸抽出法、下図：0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出法

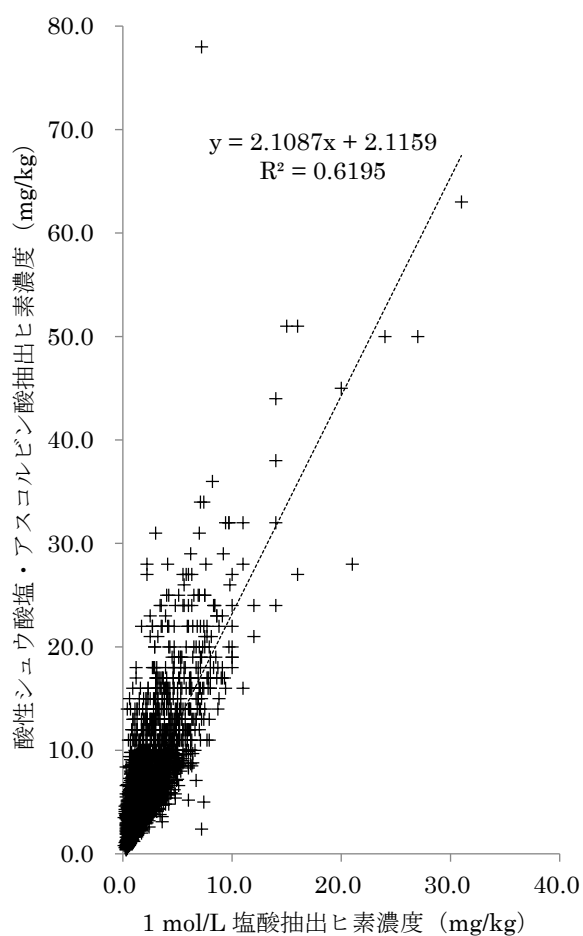


図 3 1 mol/L 塩酸抽出法と 0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出法によるヒ素濃度の散布図

3.2 土壌中の他の化学性の分析結果

2.4.1 で示した分析項目の分析結果を、表 2 に示す。

表 2 ほ場土壌中の化学性についての分析結果概要

測定項目	単位	定量限界	定量限界未満の点数	中央値	平均値	最大値
ヒ素 (1 mol/L 塩酸抽出)	mg/kg	0.1	0	1.7	2.3	31
ヒ素 (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出)	mg/kg	0.1	0	5.4	6.9	78
鉄 (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩抽出)	g/kg	0.1	0	6.8	7.9	38
アルミニウム (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出)	g/kg	0.1	0	8.7	10.4	52
可吸態リン酸 (トルオーグ法)	mg/kg	1	0	170	251	6100
全炭素	g/kg	0.1	0	23	27	150
全窒素	g/kg	0.1	0	2.1	2.3	8.6
リン酸吸収係数 ¹²	g P ₂ O ₅ /kg	-	-	8.2	8.5	23

※調査点数はいずれの測定項目も 3007 点

いずれも乾土重量あたり

3.3 コメの分析結果

玄米中及び精米中の無機ヒ素濃度を表 3 に示す。また、度数分布を図 4 に示す。

表 3 米中の無機ヒ素濃度の調査結果

品目	単位	調査点数	定量限界	定量限界未満の点数	中央値	平均値	最大値
玄米	mg/kg	3007	0.02	2	0.14	0.15	0.64
精米	mg/kg	3000	0.02	9	0.09	0.10	0.35

注 1：玄米をとう精した際に一部試料で破碎されて精米試料が取得できなかったため、玄米と精米の調査点数が異なる。

注 2：平均値は、定量限界未満の試料を定量限界の濃度として計算した。

¹² リン酸吸収係数の単位は、一般には土壌 100 g あたりのリン酸の吸収量 (mg) として表現されることが多いが、ここでは土壌 1 kg あたりのリン酸の吸収量として示す。

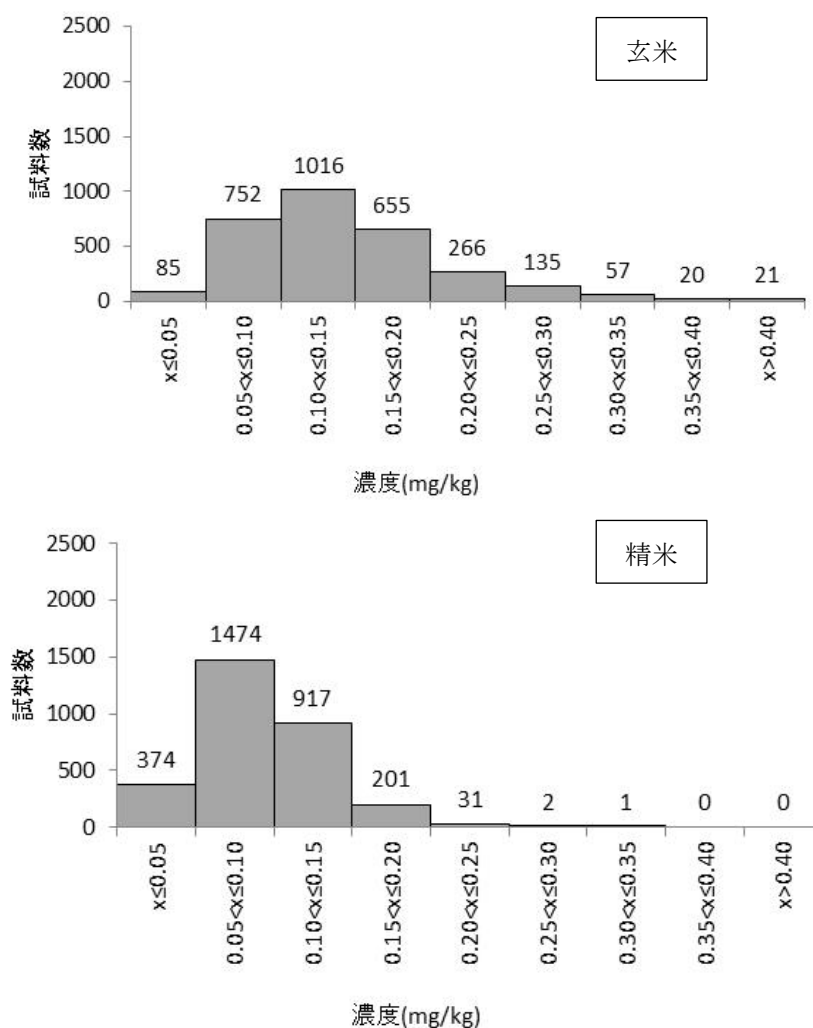


図 4 コメ中の無機ヒ素濃度の度数分布（上段：玄米、下段：精米）

3.4 コメ中の無機ヒ素濃度と土壌の化学性等との関係

3.4.1 土壌中ヒ素濃度との関係

コメ中無機ヒ素濃度と土壌中のヒ素濃度(1 mol/L 塩酸抽出)との間に明確な相関はみられなかった(図 5)。これは、コメ中無機ヒ素濃度には、土壌中のヒ素濃度に加え、土壌の酸化還元状態、土壌中の鉍物等の含有量、栽培条件(気象、水管理、施肥、病虫害等)等の様々な要因が影響しているためと考えられる。

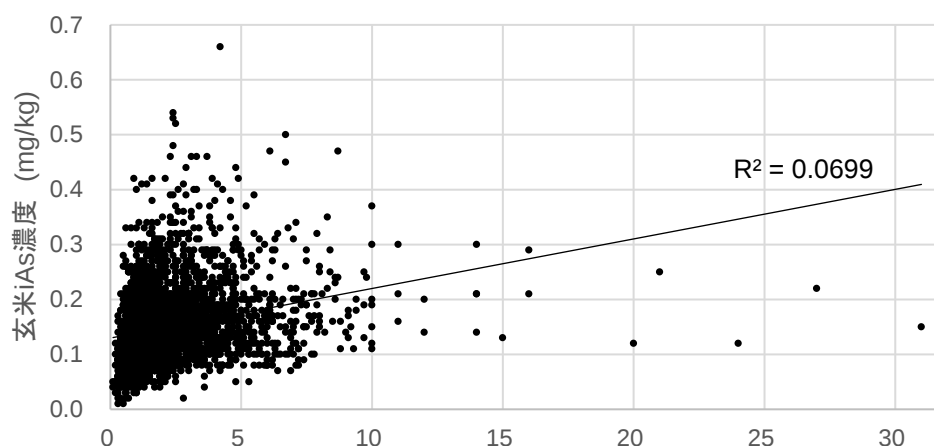


図 5 土壌中 1 mol/L 塩酸抽出ヒ素濃度と玄米中無機ヒ素濃度の関係性

土壌中のヒ素濃度区分ごとに、生産された玄米中の無機ヒ素濃度の分布をみると、土壌中ヒ素濃度が高くなると、玄米中の無機ヒ素濃度分布が高濃度側に移動し、95 パーセンタイルや 75 パーセンタイル、中央値も高くなる傾向があった。(図 6)。

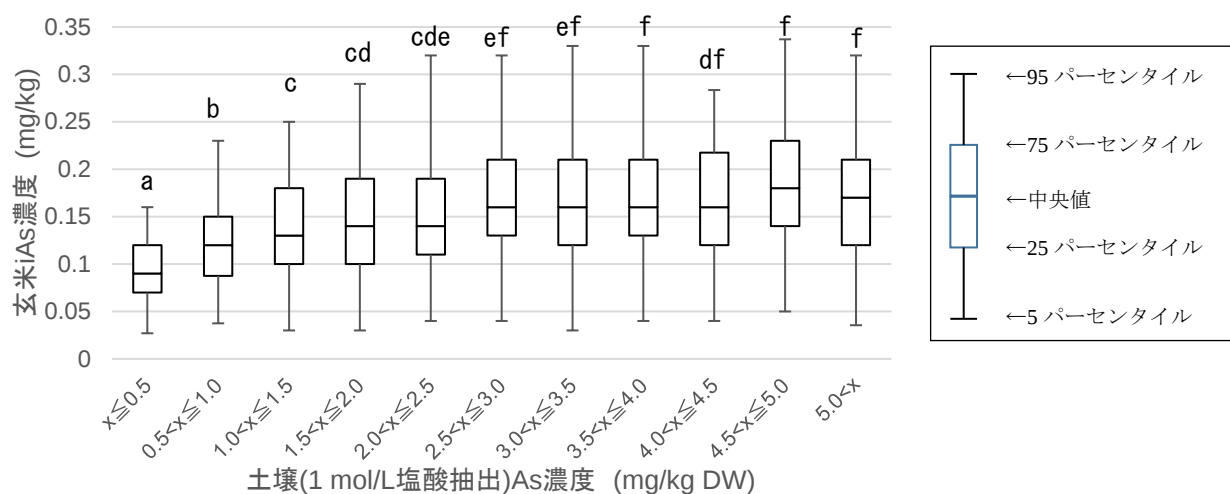


図 6 土壌中 1 mol/L 塩酸抽出ヒ素濃度 0.5 mg/kg 毎に区切った際の各階級の玄米中無機ヒ素濃度分布

Steel-Dwass 法による多重比較を行い、有意に異なる階級間には異なる記号を付した。(有意水準 5%)

3.4.2 土壌の化学性データ間の相関

土壌の化学性データ間の相関を表 4 に示す。リン酸吸収係数は、可給態リン酸を除く他の化学性データと強い正の相関がみられた。リン酸吸収係数は、リン酸イオンが土壌中の鉄やアルミニウム等の無機化合物と結合して難溶性

になり、作物が土壌中のリンを利用しにくくなる性質を示す指標である。したがって、土壌中の鉄やアルミニウムの濃度のほか、リン酸吸収係数に強い正の相関があることは妥当な結果である。

表 4 土壌の化学性データの相関

	As_HCl	As_OxAsc	Fe	Al	P ₂ O ₅	C _{total}	N _{total}
As_OxAsc	0.79						
Fe	0.41	0.52					
Al	-0.07	0.16	0.30				
P ₂ O ₅	-0.13	-0.17	-0.26	-0.06			
C _{total}	0.10	0.15	0.26	0.70	0.03		
N _{total}	0.10	0.14	0.26	0.72	0.05	0.95	
Pabs	0.17	0.28	0.58	0.74	-0.15	0.68	0.68

As_HCl：土壌中ヒ素濃度（1 mol/L 塩酸抽出）（mg/kg）

As_OxAsc：土壌中ヒ素濃度（0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出）（mg/kg）

Fe：土壌中铁濃度（0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩抽出）（g/kg）

Al：土壌中アルミニウム濃度（0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出）（g/kg）

P₂O₅：土壌中可吸態リン酸含量（トルオーグ法）（mg/kg）

C_{total}：土壌全炭素含量（g/kg）

N_{total}：土壌全窒素含量（g/kg）

Pabs：リン酸吸収係数：（g P₂O₅/kg）

r = 0.7～1	かなり強い相関がある
r = 0.4～0.7	やや相関あり
r = 0.2～0.4	弱い相関あり
r = 0～0.2	ほとんど相関なし

3.4.3 コメ中の無機ヒ素濃度に影響を与える要因の解析

3.4.3.1 解析方法

コメ中の無機ヒ素濃度に影響を与える要因を解析するために、コメ中の無機ヒ素濃度を目的変数、今回分析した土壌の化学性データを説明変数として線型モデル式を仮定した最小二乗法による重回帰分析を実施した。さらに、出穂後2週間から4週間の登熟期間の日平均気温の平均と玄米や精米中の無機ヒ素濃度の間に強い相関がみられることが報告されている¹³ことから、試料採取した水田ほ場の出穂後2週間から4週間の登熟期間の日平均気温を「農研機構メッ

¹³ Arao, Tomohito, et al. "Effect of air temperature after heading of rice on the arsenic concentration of grain." *Soil Science and Plant Nutrition* (2018): 64, 433-437.

シュ農業気象データ (The Agro-Meteorological Grid Square Data, NARO)」¹⁴により取得し、期間平均を算出し、重回帰分析の説明変数に追加した。

目的変数（コメ中無機ヒ素濃度）への説明変数（土壌中ヒ素濃度等）の影響は、主として掛け算の形と考えられるため、重回帰分析にあたっては、相加性および等分散性を改善するために目的変数については対数変換を行った。また、直線性を高めるために、説明変数のうち濃度（土壌の化学性データ）に関しては経験的に対数変換を採用した。平均日平均気温は間隔尺度であるため、対数変換はおこなわなかった。対数変換前後の各変数のヒストグラムを別紙3に示す。

リン酸吸収係数は土壌中の鉄濃度やアルミニウム濃度と相関が高く、多重共線性も懸念されることから、これらの土壌化学性データと分けて解析をおこなった。すなわち、説明変数としてリン酸吸収係数以外を用いた場合（モデル式1）と、土壌中ヒ素濃度とリン酸吸収係数、出穂後14～27日の平均日平均気温（以下、「出穂後日平均気温」とする。）のみを用いた場合（モデル式2）の二つのモデル式を設定した。重回帰分析の計算には統計解析描画ソフトウェア R (version 3.3.2) を用いた。

3.4.3.2 解析結果

重回帰分析の結果を表5～表8に示す。玄米中無機ヒ素と精米中無機ヒ素のいずれの場合も、モデル式1とモデル式2で同じ説明変数が選択された。モデル式1の推定においては、「土壌全窒素含量」は「土壌全炭素含量」と多重共線性が確認されたため説明変数から除外した。さらに、「土壌全炭素含量」は「土壌中アルミニウム濃度」との相関が高いため、説明変数から除外した。「可給態リン酸」は偏回帰係数の有意確率は1%未満であったが、モデル式への影響が弱く、モデル式から除外しても自由度調整済み決定係数 R^2 はほとんど変わらなかったため、モデル式1の説明変数から除外した。

説明変数は対数変換しているため（「出穂後日平均気温」を除く。）、偏回帰係数を用いることにより、説明変数が一定倍に変化したときの目的変数の変化倍率をべき乗式で計算できる。例えば、玄米無機ヒ素モデル式1（表5）については、 $\log(\text{As_HCl})$ の偏回帰係数の推定値が 0.310326 であるから、土壌中ヒ素濃度が1%高くなると、玄米中無機ヒ素濃度は

$$(1.01)^{0.310326} = 1.003 \text{ 倍}$$

つまり玄米中無機ヒ素濃度は約0.3%だけ高くなることが示されている。すなわち、偏回帰係数は、対応する説明変数が1%高くなったときの目的変数の変化の%を示す。

「出穂後日平均気温」は対数変換していないため、偏回帰係数は、説明変数が1単位（すなわち1度分）変化したときの目的変数の変化率を示している。

¹⁴ 気象庁アメダス観測値及び標高による補完をおこなって、1kmメッシュの気象データを作成したもの。 <https://amu.rd.naro.go.jp/>

例えば、玄米無機ヒ素モデル式 1（表 5）については、Ta_14-27 の偏回帰係数の推定値が 0.099383 であるから、「出穂後日平均気温」が 1 度分高くなると、玄米中無機ヒ素濃度は約 9.9%高くなることを示す。

両モデル式に共通して、「土壌中ヒ素濃度」と「出穂後日平均気温」がコメ中無機ヒ素濃度と正の関係を示した。両モデル式間で $\log(\text{As_HCl})$ と Ta_14-27 の偏回帰係数推定値は概ね等しいことから、この 2 変数の効果はモデル式の違いによらず頑強であると考えられた。

土壌中のヒ素は、コメに蓄積する無機ヒ素の供給源であり、土壌中のヒ素濃度が高ければ、溶存ヒ素濃度も高くなり易いと考えられる。したがって、コメ中無機ヒ素濃度と正の関係にあるのは妥当な結果である。

出穂後の登熟期間の日平均気温と正の関係にあるのは、既報の結果と整合する。この関係を説明するメカニズムの十分な根拠は得られていないが、蒸散による導管を通じたヒ素の転流が増加するためコメ中の無機ヒ素蓄積が増加するという仮説や、気温の上昇に伴い地温が上昇すると土壌中の微生物の働きが活発化し湛水状態における土壌の還元が進むことでヒ素が溶出し易くなるという仮説が考えられる。

モデル式 1 は、「土壌中の鉄濃度」、「土壌中アルミニウム濃度」がコメ中無機ヒ素濃度に負の影響をもつことを示している。土壌中の非結晶性の鉄鉱物やアルミニウム鉱物はヒ酸や亜ヒ酸を吸着して、土壌溶液への溶出を抑制することが知られている。したがって、土壌中でこれらの鉱物の濃度が高いほどヒ酸や亜ヒ酸の溶出を抑え、土壌溶液中のヒ素の濃度を低く維持できるため、結果としてコメ中無機ヒ素濃度に負の影響をもつと考えられる。

モデル式 2 は、「リン酸吸収係数」がコメ中無機ヒ素濃度と負の関係をもつことを示している。3.4.1 で示したとおり、「リン酸吸収係数」は「土壌中鉄濃度」や「土壌中アルミニウム濃度」と強い正の相関があり、妥当な結果である。

玄米と精米のどちらでも、モデル式による自由度調整済み決定係数 R^2 は約 0.5 であり、モデル式が採用している説明変数によって、予測値の約 50%が説明されていることを示す。説明されていない残りの 50%には、ほ場土壌の酸化還元状態や分析していない土壌化学性データなどのモデル式に含まれていない環境要因のほか、取得されているデータの分析時の不確かさや気象データのずれなどの要素が含まれると考えられる。

玄米

表 5 重回帰分析結果（玄米無機ヒ素モデル式 1）

説明変数	偏回帰係数	標準誤差	標準偏回 帰係数	t 値	有意確率
log (As_HCl)	0.306520	0.008725	0.517	35.13	0.000
log (Fe)	-0.124597	0.011093	-0.178	-11.23	0.000
log (Al)	-0.186943	0.013267	-0.200	-14.09	0.000
Ta_14-27	0.099383	0.002639	0.491	37.66	0.000
切片	-3.850145	0.069991	—	-55.01	0.000

調整済み決定係数 R^2 : 0.4966

log (x)は x の自然対数

As_HCl : 土壤中ヒ素濃度 (1 mol/L 塩酸抽出) (mg/kg)

Fe : 土壤中鉄濃度 (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩抽出) (g/kg)

Al : 土壤中アルミニウム濃度 (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出)
(g/kg)

Ta_14-27 : 出穂後 14～27 日の日平均気温の平均値

表 6 重回帰分析結果（玄米無機ヒ素モデル式 2）

説明変数	偏回帰係数	標準誤差	標準偏回 帰係数	t 値	有意確率
log(As_HCl)	0.305654	0.008031	0.515	38.06	0.000
log(Pabs)	-0.339723	0.015041	-0.306	-22.59	0.000
Ta_14-27	0.097282	0.002660	0.480	36.57	0.000
切片	-3.747270	0.072538	—	-51.66	0.000

調整済み決定係数 R^2 : 0.4915

log x は x の自然対数

As_HCl : 土壤中ヒ素濃度 (1 mol/L 塩酸抽出) (mg/kg)

Pabs : リン酸吸収係数 : (g P_2O_5 /kg)

Ta_14-27 : 出穂後 14～27 日の日平均気温の平均値

精米

表 7 重回帰分析結果（精米無機ヒ素モデル式 1）

説明変数	偏回帰係数	標準誤差	標準偏回 帰係数	t 値	有意確率
log(As_HCl)	0.249734	0.007946	0.444	31.43	0.000
log(Fe)	-0.096775	0.010104	-0.146	-9.578	0.000
log(Al)	-0.165134	0.012102	-0.187	-13.645	0.000
Ta_14-27	0.113775	0.002407	0.592	47.265	0.000
切片	-4.673170	0.063793	—	-73.256	0.000

調整済み決定係数 R^2 : 0.5241

log (x)は x の自然対数

表 8 重回帰分析結果（精米無機ヒ素モデル式 2）

説明変数	偏回帰係数	標準誤差	標準偏回 帰係数	t 値	有意確率
log(As_HCl)	0.250553	0.007346	0.445	34.10	0.000
log(Pabs)	-0.275585	0.013773	-0.262	-20.01	0.000
Ta_14-27	0.112210	0.002436	0.584	46.07	0.000
切片	-4.615421	0.066350	—	-69.59	0.000

調整済み決定係数 R^2 : 0.5282

log (x)は x の自然対数

3.4.3.3 得られたモデル式によるコメ中無機ヒ素濃度の予測

玄米と精米において、3.4.3.2 で得られたモデル式を用いて予測した無機ヒ素濃度と実測値を比較した（図 7、図 8）。モデル式による予測値は一部の試料で実測値からの大きな乖離がみられたが、玄米については、全試料の 75%程度でモデル式による予測値が実測値 ± 0.05 mg/kg に収まり、玄米より濃度の低い精米については、全試料の 94%程度でモデル式による予測値が実測値 ± 0.05 mg/kg に収まった（表 9）。また、玄米と精米のいずれにおいても、モデル式 1 とモデル式 2 で予測値は概ね一致した（図 9、図 10）。したがって、説明変数となるデータの入手しやすさに応じてモデル式 1 かモデル式 2 を選択すればよいと考えられる。

いずれにせよ、モデル式で推定した予測値には不確実性が伴うため、地域におけるヒ素低減対策の必要性を検討する場合には、予測値だけでなく、実測値等とあわせて総合的に判断する必要がある。

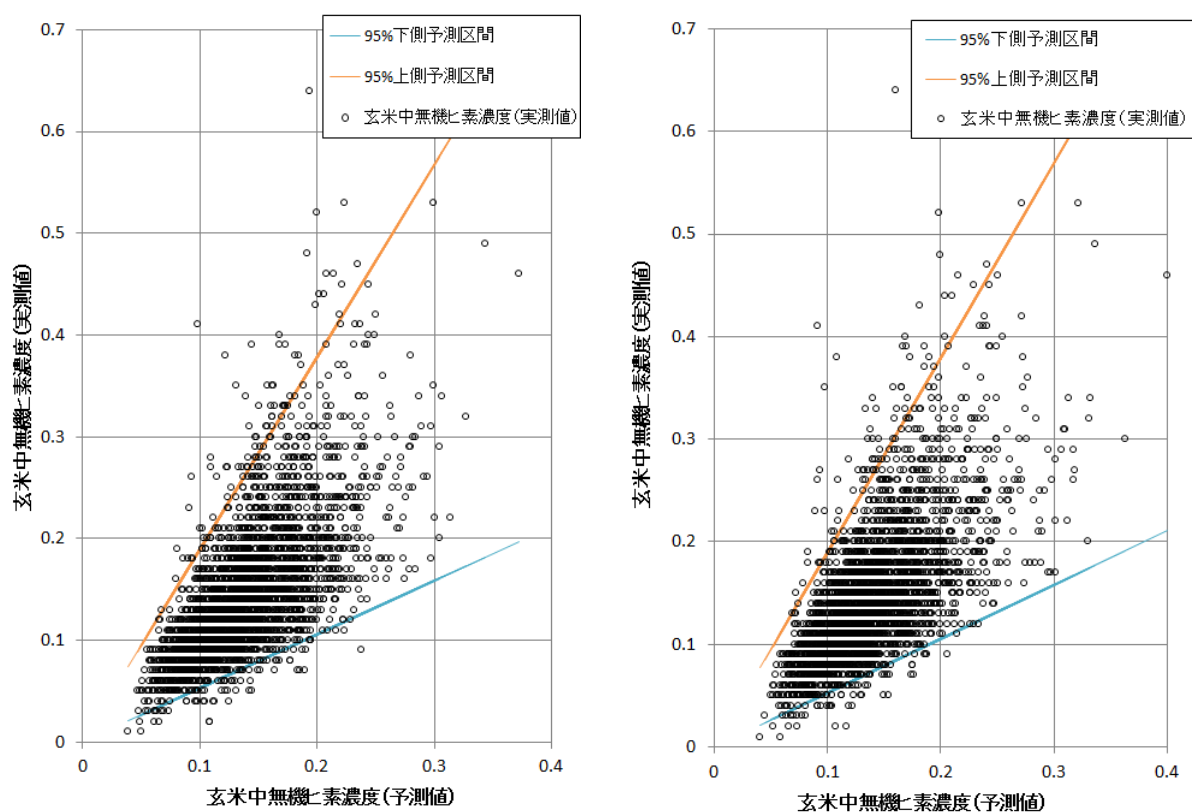


図 7 玄米中無機ヒ素濃度についてのモデル式による予測値と実測値

左図：モデル式 1、右図：モデル式 2

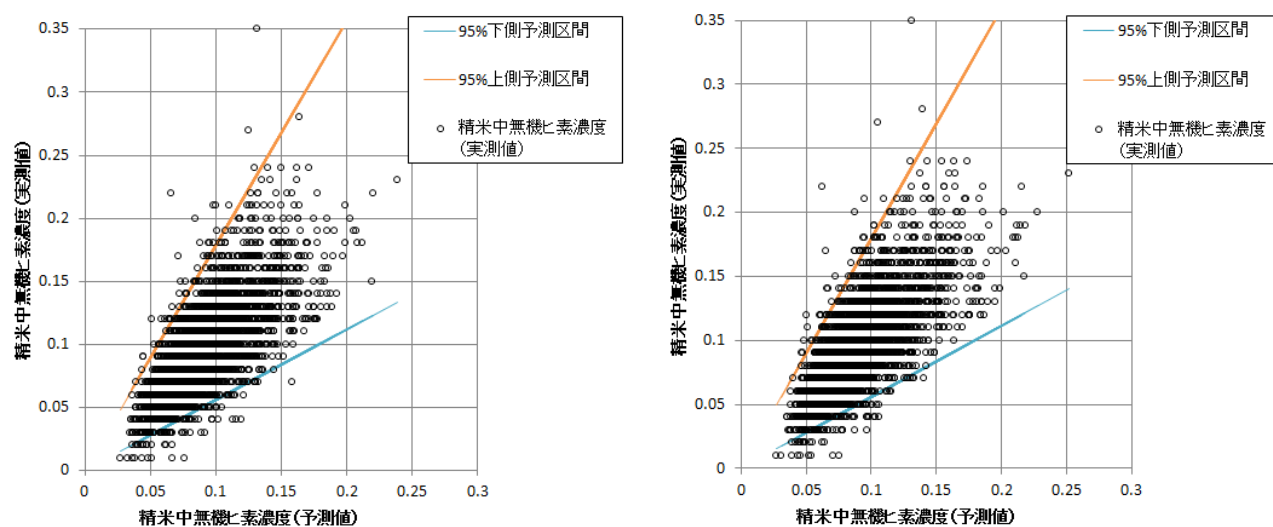


図 8 精米中無機ヒ素濃度についてのモデル式による予測値と実測値

左図：モデル式 1、右図：モデル式 2

表 9 モデル式による予測値と実測値との乖離

玄米／精米	玄米				精米			
使用モデル式	モデル式 1		モデル式 2		モデル式 1		モデル式 2	
x(モデル式予測値 －実測値) の範囲	点数	割合	点数	割合	点数	割合	点数	割合
$x > 0.20 \text{ mg/kg}$	22	0.7%	22	0.7%	1	0.0%	1	0.0%
$0.15 < x \leq 0.20 \text{ mg/kg}$	36	1.2%	31	1.0%	1	0.0%	2	0.1%
$0.10 < x \leq 0.15 \text{ mg/kg}$	96	3.2%	95	3.2%	7	0.2%	5	0.2%
$0.05 < x \leq 0.10 \text{ mg/kg}$	313	10.4%	322	10.7%	124	4.1%	135	4.5%
$0.0 < x \leq 0.05 \text{ mg/kg}$	1053	35.0%	1030	34.3%	1472	49.1%	1426	47.5%
$-0.05 < x \leq 0.0 \text{ mg/kg}$	1207	40.2%	1229	40.9%	1336	44.5%	1376	45.9%
$-0.10 < x \leq -0.05 \text{ mg/kg}$	262	8.7%	260	8.6%	58	1.9%	54	1.8%
$-0.15 < x \leq -0.10 \text{ mg/kg}$	17	0.6%	17	0.6%	0	0.0%	0	0.0%
$x \leq -0.15 \text{ mg/kg}$	0	0.0%	0	0.0%	0	0.0%	0	0.0%

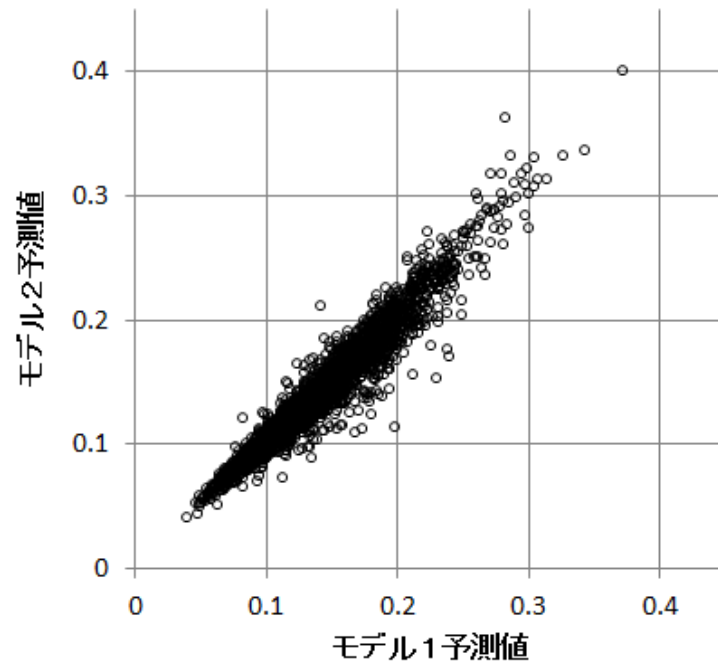


図 9 玄米中無機ヒ素濃度のモデル式による予測値の比較

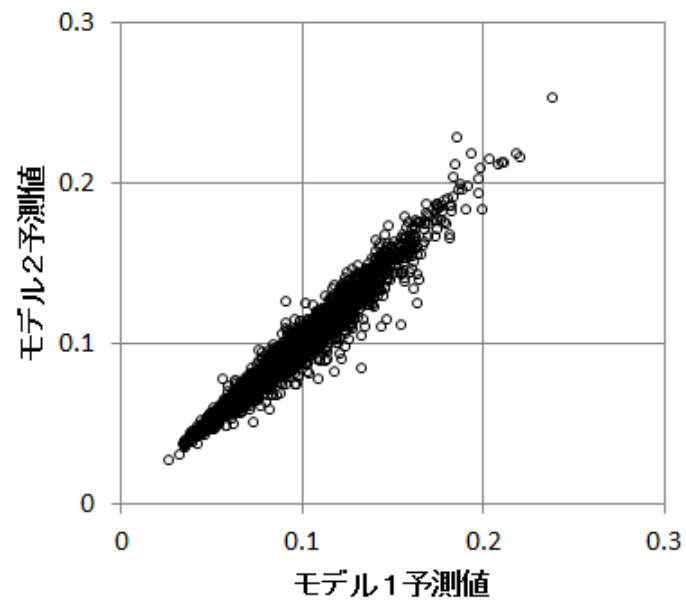


図 10 精米中無機ヒ素濃度のモデル式による予測値の比較

5. 結論

本調査により、玄米及び精米中の無機ヒ素濃度に対して、水田土壌の土壌中ヒ素濃度および登熟期間中の日平均気温が正の影響（濃度を高める影響）をおよぼし、土壌中鉄やアルミニウム濃度、リン酸吸収係数が負の影響（濃度を抑制する影響）をおよぼすことがわかった。モデル式の予測力は十分高いとはいえないものの、コメ中無機ヒ素濃度が高くなる可能性が高い地域やほ場を考える上で参考として活用できる。

0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出ヒ素・アルミニウム分析法
(pH 3.0、土液比 1:25)

〈試薬〉

①抽出液（酸性シュウ酸塩溶液）

特級シュウ酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 32.4 g 及び特級シュウ酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を21.6 g を超純水に溶解し、正確に2 L とする (pH 3.0)

②アスコルビン酸

特級L-アスコルビン酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) を粉末で用いる

〈方法〉

風乾細土を微粉碎した試料1.00 g を50 mL ポリエチレン製遠沈管に秤量

↓

0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩溶液を25 mL 正確に加える

↓

アスコルビン酸0.44 g を加え、沸騰湯浴 ($96 \pm 3^\circ\text{C}$) 中で30 分加温

↓

冷却後、毎分2000～5000 回転、10 分間遠心分離

↓

上澄み液を0.2 μm メンブランフィルターを用いてろ過

↓

ろ液に濃硝酸を添加 (1% HNO_3 になるように)

↓

適宜、希釈してICP-OES またはICP-MS でヒ素とアルミニウム 濃度測定

〈参考文献〉

1. L.M.Shuman. Separating soil Iron- and Manganese-Oxide fractions for microelement analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46: 1099-1102 (1982).
2. Wenzel *et al.* Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta* 436, 309-323 (2001).

(別紙2)

調査 年度		分析種	検出限界 (LOD)	定量限界 (LOQ)	室内再現精度 (RSD _i) () 内は試料の濃度レベル	添加回収率 () 内は添加濃度
H25	玄米	無機ヒ素	0.005 mg/kg	0.02 mg/kg	8.2% (0.02 mg/kg) 7.6% (0.20 mg/kg)	101% (0.02 mg/kg) 87% (0.20 mg/kg)
	精米	無機ヒ素	0.004 mg/kg	0.01 mg/kg	5.9% (0.02 mg/kg) 6.9% (0.20 mg/kg)	96% (0.02 mg/kg) 99% (0.20 mg/kg)
	土壌	ヒ素 (1 mol/L 塩酸抽出)	0.03 mg/kg	0.1 mg/kg	4.0% (0.1 mg/kg) 2.5% (1.0 mg/kg)	43% (0.1 mg/kg) 35% (1.0 mg/kg)
		ヒ素 (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1mol/L アスコルビン酸抽出)	0.03 mg/kg	0.1 mg/kg	5.1% (0.2 mg/kg) 2.4% (2.0 mg/kg)	96% (0.2 mg/kg) 86% (2.0 mg/kg)
		鉄 (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩抽出)	0.03 g/kg	0.1 g/kg	4.1% (0.5 g/kg) 3.1% (3.0 g/kg)	105% (0.5 g/kg) 89% (3.0 g/kg)
		アルミニウム (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出)	0.03 g/kg	0.1 g/kg	4.6% (0.5 g/kg) 3.8% (20 g/kg)	110% (0.5 g/kg) 108% (20 g/kg)
		可吸態リン酸 (トルオーグ法)	0.3 mg/kg	1 mg/kg	1.7% (9.37 mg/kg) 5.1% (140.52 mg/kg)	83% (9.37 mg/kg) 72% (140.52 mg/kg)
		全炭素	—	0.1 g/kg	2.8% (6.8 g/kg) 0.6% (357 g/kg)	101% (6.8 g/kg) 101% (357 g/kg)
		全窒素	—	0.1 g/kg	3.9% (0.99 g/kg) 0.6% (52 g/kg)	105% (0.99 g/kg) 101% (52 g/kg)

調査 年度		分析種	検出限界 (LOD)	定量限界 (LOQ)	室内再現精度 (RSD _i) () 内は試料の濃度レベル	添加回収率 () 内は添加濃度
H26	玄米	無機ヒ素	0.01 mg/kg	0.02 mg/kg	4.9% (0.02 mg/kg) 6.1% (0.20 mg/kg)	99% (0.02 mg/kg) 100% (0.20 mg/kg)
	精米	無機ヒ素	0.01 mg/kg	0.02 mg/kg	1.8% (0.02 mg/kg) 1.5% (0.20 mg/kg)	99% (0.02 mg/kg) 103% (0.20 mg/kg)
	土壌	ヒ素 (1 mol/L 塩酸抽出)	0.03 mg/kg	0.1 mg/kg	4.0% (0.1 mg/kg) 2.5% (1.0 mg/kg)	43% (0.1 mg/kg) 35% (1.0 mg/kg)
		ヒ素 (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1mol/L アスコルビン酸抽出)	0.03 mg/kg	0.1 mg/kg	5.1% (0.2 mg/kg) 2.4% (2.0 mg/kg)	96% (0.2 mg/kg) 86% (2.0 mg/kg)
		鉄 (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩抽出)	0.03 g/kg	0.1 g/kg	4.1% (0.5 g/kg) 3.1% (3.0 g/kg)	105% (0.5 g/kg) 89% (3.0 g/kg)
		アルミニウム (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出)	0.03 g/kg	0.1 g/kg	4.6% (0.5 g/kg) 3.8% (20 g/kg)	110% (0.5 g/kg) 108% (20 g/kg)
		可吸態リン酸 (トルオーグ法)	0.3 g/kg	1 mg/kg	1.7% (9.37 mg/kg) 5.1% (140.52 mg/kg)	83% (9.37 mg/kg) 72% (140.52 mg/kg)
		全炭素	—	0.1 g/kg	2.8% (6.8 g/kg) 0.6% (357 g/kg)	101% (6.8 g/kg) 101% (357 g/kg)
		全窒素	—	0.1 g/kg	3.9% (0.99 g/kg) 0.6% (52 g/kg)	105% (0.99 g/kg) 101% (52 g/kg)

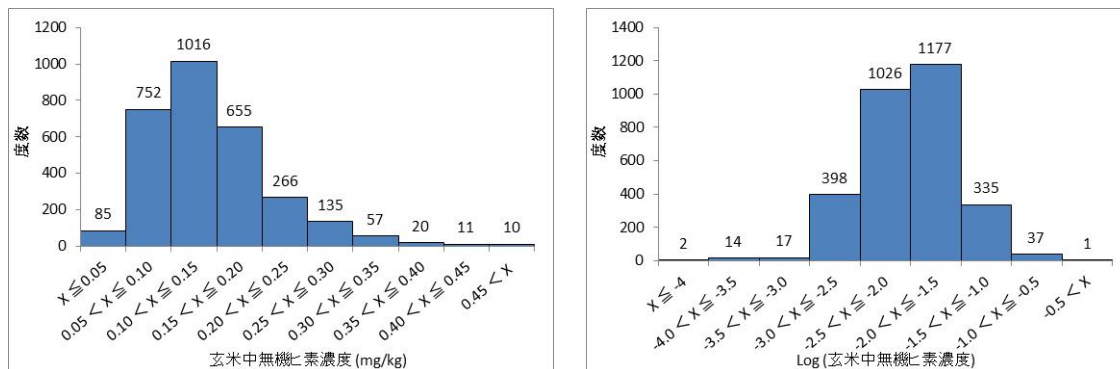
調査 年度		分析種	検出限界 (LOD)	定量限界 (LOQ)	室内再現精度 (RSD _i) () 内は試料の濃度レベル	添加回収率 () 内は添加濃度
H27	玄米	無機ヒ素	0.01 mg/kg	0.02 mg/kg	2.2% (0.02 mg/kg) 3.3% (0.20 mg/kg)	99% (0.02 mg/kg) 98% (0.20 mg/kg)
	精米	無機ヒ素	0.01 mg/kg	0.02 mg/kg	5.3% (0.02 mg/kg) 2.9% (0.20 mg/kg)	96% (0.02 mg/kg) 103% (0.20 mg/kg)
	土壌	ヒ素 (1 mol/L 塩酸抽出)	0.03 mg/kg	0.1 mg/kg	4.4% (0.1 mg/kg) 3.9% (1.0 mg/kg)	43% (0.1 mg/kg) 29% (1.0 mg/kg)
		ヒ素 (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1mol/L アスコルビン酸抽出)	0.03 mg/kg	0.1 mg/kg	4.5% (0.2 mg/kg) 1.4% (10 mg/kg)	86% (0.2 mg/kg) 90% (10 mg/kg)
		鉄 (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩抽出)	0.03 g/kg	0.1 g/kg	3.0% (0.5 g/kg) 3.4% (3.0 g/kg)	94% (0.5 g/kg) 92% (3.0 g/kg)
		アルミニウム (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出)	0.03 g/kg	0.1 g/kg	2.6% (0.5 g/kg) 2.3% (20 g/kg)	94% (0.5 g/kg) 114% (20 g/kg)
		可吸態リン酸 (トルオーグ法)	0.3 mg/kg	1 mg/kg	2.8% (8.9 mg/kg) 1.5% (267 mg/kg)	55% (8.9 mg/kg) 83% (267 mg/kg)
		全炭素	—	0.1 g/kg	3.2% (7.07 g/kg) 1.1% (353.8 g/kg)	101% (7.07 g/kg) 100% (353.8 g/kg)
		全窒素	—	0.1 g/kg	3.2% (1.03 g/kg) 1.1% (51.2 g/kg)	114% (1.03 g/kg) 100% (51.6 g/kg)

調査 年度		分析種	検出限界 (LOD)	定量限界 (LOQ)	室内再現精度 (RSD _i) () 内は試料の濃度レベル	添加回収率 () 内は添加濃度
H28	玄米	無機ヒ素	0.01 mg/kg	0.02 mg/kg	6.5% (0.02 mg/kg) 3.0% (0.20 mg/kg)	94% (0.02 mg/kg) 99% (0.20 mg/kg)
	精米	無機ヒ素	0.01 mg/kg	0.02 mg/kg	4.6% (0.02 mg/kg) 5.5% (0.20 mg/kg)	102% (0.02 mg/kg) 95% (0.20 mg/kg)
	土壌	ヒ素 (1 mol/L 塩酸抽出)	0.03 mg/kg	0.1 mg/kg	4.5% (0.1 mg/kg) 3.2% (1.0 mg/kg)	76% (0.1 mg/kg) 24% (1.0 mg/kg)
		ヒ素 (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1mol/L アスコルビン酸抽出)	0.03 mg/kg	0.1 mg/kg	2.8% (0.2 mg/kg) 3.3% (10 mg/kg)	81% (0.2 mg/kg) 90% (10 mg/kg)
		鉄 (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩抽出)	0.03 g/kg	0.1 g/kg	2.3% (0.5 g/kg) 2.2% (3.0 g/kg)	94% (0.5 g/kg) 96% (3.0 g/kg)
		アルミニウム (0.2 mol/L 酸性シュウ酸塩・0.1 mol/L アスコルビン酸抽出)	0.03 g/kg	0.1 g/kg	3.7% (0.5 g/kg) 2.9% (20 g/kg)	96% (0.5 g/kg) 117% (20 g/kg)
		可吸態リン酸 (トルオーグ法)	0.3 mg/kg	1 mg/kg	2.7% (9.4 mg/kg) 0.9% (281 mg/kg)	87% (9.4 mg/kg) 81% (281 mg/kg)
		全炭素	—	0.1 g/kg	5.0% (7.12 g/kg) 1.1% (343.7 g/kg)	101% (7.48 g/kg) 101% (356 g/kg)
		全窒素	—	0.1 g/kg	7.2% (1.06 g/kg) 1.0% (51.25 g/kg)	109% (1.09 g/kg) 100% (51.9 g/kg)

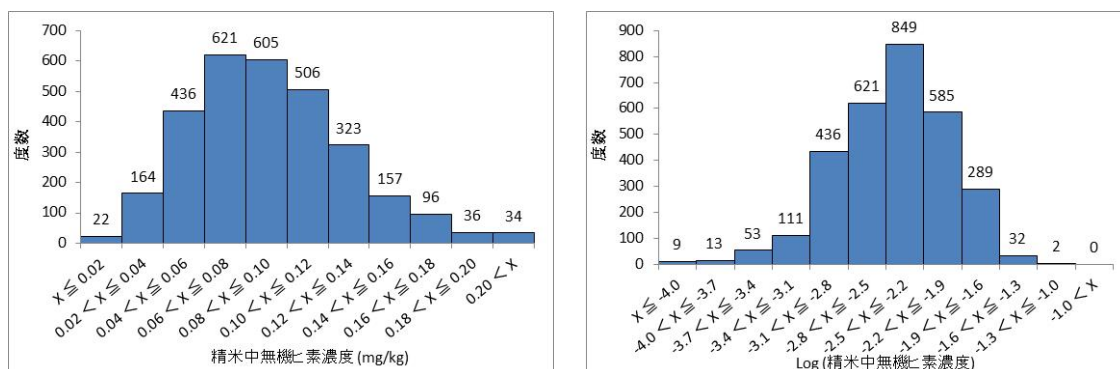
(別紙 3)

コメ中の無機ヒ素濃度及び土壌中の理化学性データの度数分布

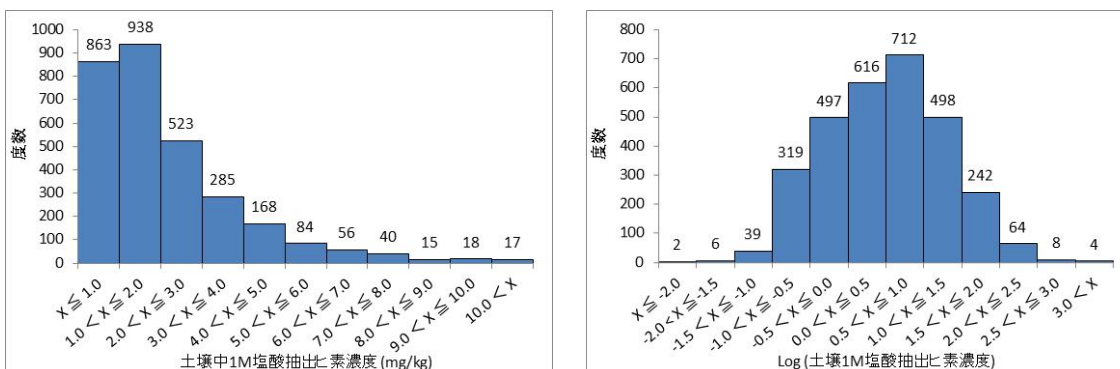
(左：実数、右：対数変換)



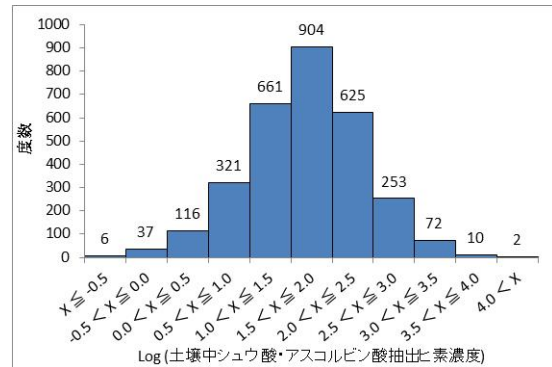
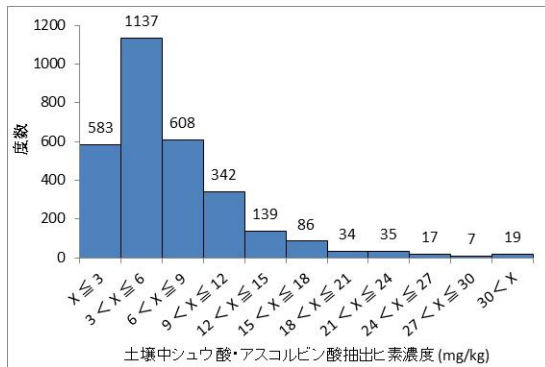
玄米中無機ヒ素濃度



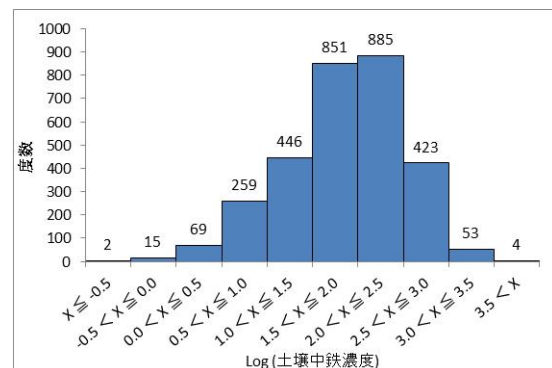
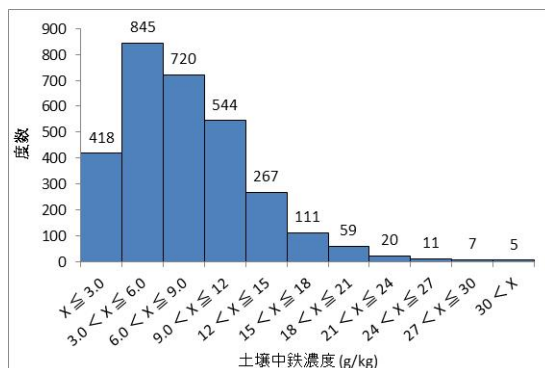
精米中無機ヒ素濃度



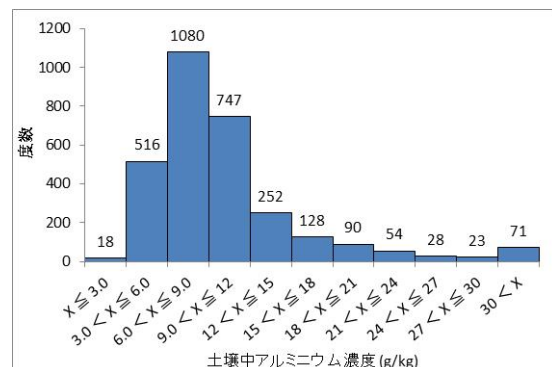
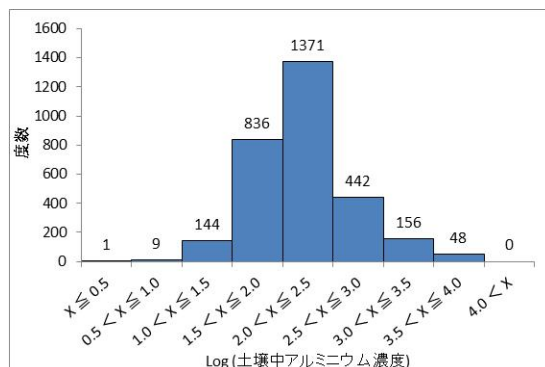
土壌中 1M 塩酸抽出ヒ素濃度



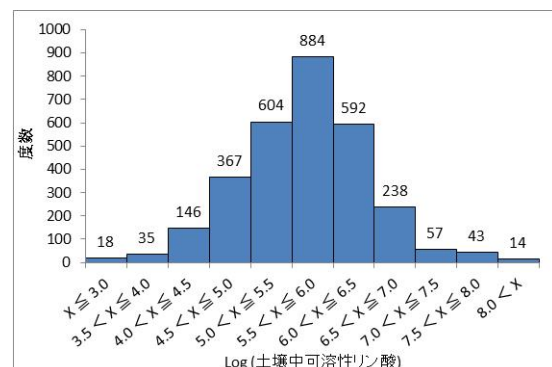
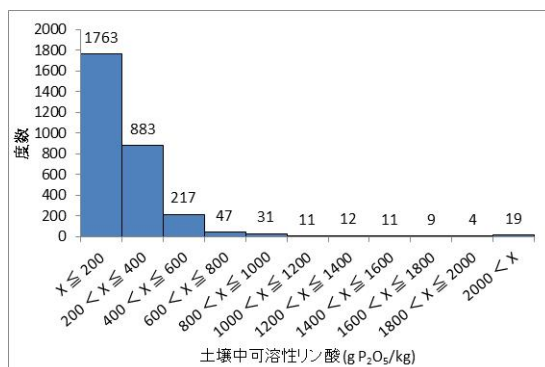
土壌中シュウ酸・アスコルビン酸抽出ヒ素濃度



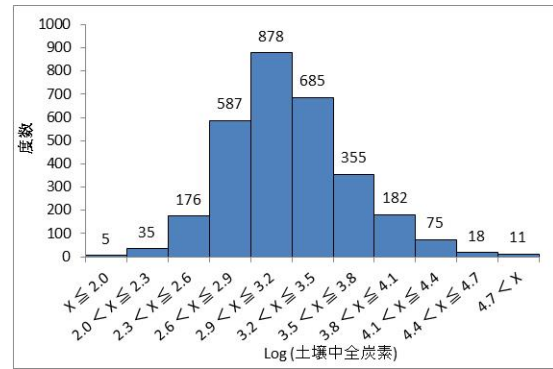
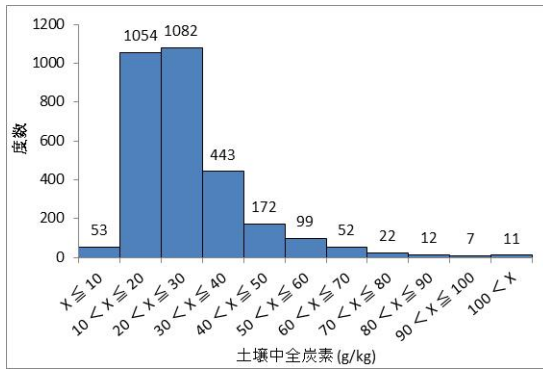
土壌中铁濃度



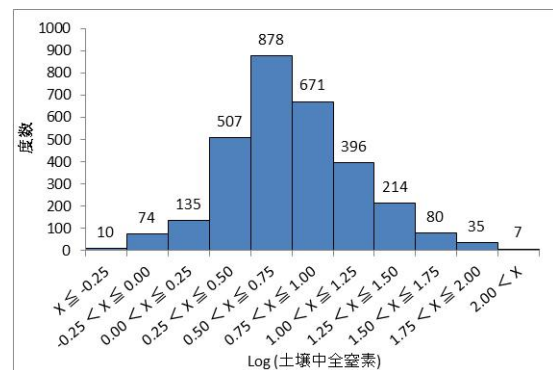
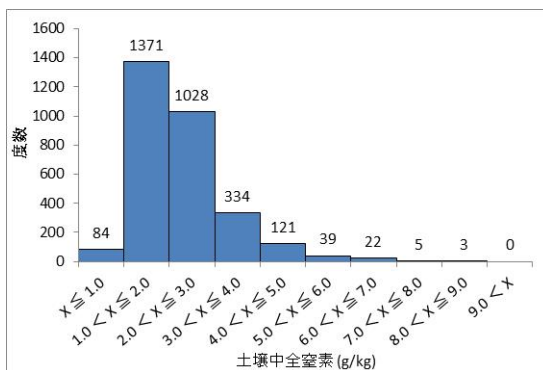
土壌中アルミニウム濃度



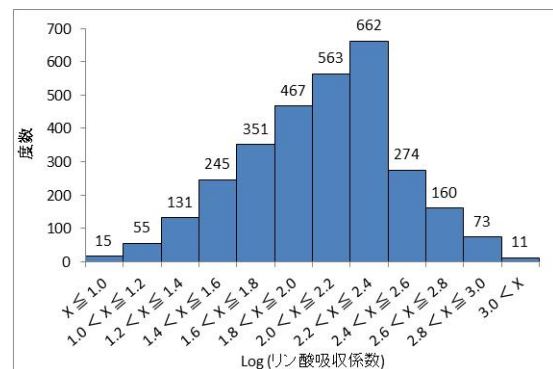
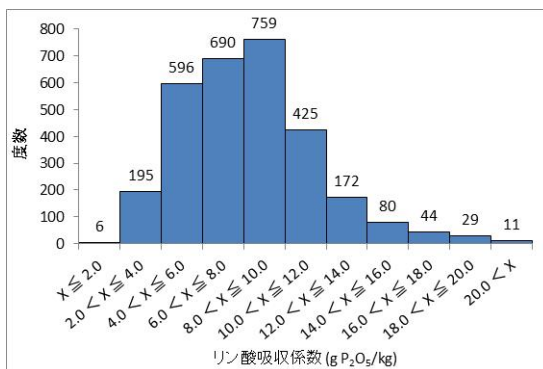
土壌中可溶性リン酸（トルオーグ法）



土壌中全炭素



土壌中全窒素



リン酸吸収係数