

## ホウレンソウのカドミウム吸収特性の解明と含量予測技術の開発

Characteristics of cadmium absorption by spinach and estimation of cadmium content in spinach by soil analysis

砂川 匡・袖垣一也\*・安田雅晴・沢野定憲

Tadashi SUNAKAWA, Kazuya SODEGAKI\*, Masaharu YASUDA, Sadanori SAWANO

**要約:** ホウレンソウは土壌中の交換態のカドミウム(Cd)を主体に吸収し、無機結合態Cdなど他形態のCdも吸収しうるということがわかった。ホウレンソウ可食部のCd含量には明らかな品種差があった。またpHを高くすることで可食部Cd含量が減少する品種と変わらない品種があった。このことから交換態Cdの吸収と他形態のCdの吸収の割合は品種毎に違うものと推測された。グライ土での栽培中に交換態Cdが増加し可食部Cd含量が高まったことから水田転作畑ではCd含量が高くなるものと予想される。土壌Cd濃度、土壌の水抽出濾液の着色、土壌の窒素含量から可食部Cd含量の大きな危険域の予測は可能であった。

**キーワード:** カドミウム、ホウレンソウ、吸収

### 緒言

長年の摂取により腎機能障害を引き起こす可能性があると考えられるカドミウム(Cd)には食品中含有量の国際基準値が設定されている<sup>1)</sup>。現在国内では玄米にのみ設定されているが、国際基準に適合させるため近年中に国内基準値が設定される見通しである。

葉菜類の代表格であるホウレンソウ (*Spinacia oleracea* L.) はCdを吸収しやすく含有量も高いことが知られており<sup>2)</sup>、平成14年に農水省が実施した国内産農畜産物等の実態調査では、国内生産の3%が国際基準値の0.2mg/kgより高かった<sup>3)</sup>。将来、ホウレンソウ生産者にとってCd対策は重要課題になるとともに、大きな産地を抱える岐阜県では農協や行政にも対策や支援を求められるようになると予想される。対策技術としては、土壌汚染リスクの予測技術、作物のCd吸収を抑える技術が考えられるが、ホウレンソウのCd吸収特性は未解明でありこれら技術の構築における障壁となっている。

本研究ではホウレンソウの吸収抑制技術の確立のために必要なCdの吸収特性の解明と収穫物Cd含量の予測技術の開発について2003~2007年度の5カ年にわたり試験を行ったので報告する。

### 試験方法

#### 1 栽培試験

それぞれの試験に応じて露地栽培とハウス内での雨除けポット栽培、雨除けハウス栽培にて栽培試験を行った。施肥は地域慣行により行った。収穫は流通品相当になっ

た最大葉長25cm程度のものを中心とした。土壌のCd濃度の定量分析については、特に説明しない場合は以下全て土壌汚染防止法の方法に準じた2(1)および(2)の方法によるものとする。

#### (1) 露地栽培

うね幅75cm×2条×株間2.1cm

①2002年春採り栽培(播種2001/10/16、収穫2002/1/31~2/6、褐色低地土、土壌Cd濃度0.12mg/kg)

②2003年秋採り栽培(播種2003/10/2、収穫2003/11/3、褐色低地土、土壌Cd濃度0.13mg/kg)

#### (2) ポット栽培(ハウス内での雨除け栽培)

①2003年秋採り栽培(播種2003/9/24、収穫11/5、褐色低地土、土壌Cd濃度0.13mg/kg、1/2000aワグネルポット:7株植え)

②2004年春採り栽培(播種2003/11/17、収穫2004/3/3、褐色低地土、土壌Cd濃度0.13mg/kg、1/2000aワグネルポット:7株植え)

③2003年秋採り栽培(播種2003/10/8、収穫2003/12/3、褐色低地土、土壌Cd濃度0.13mg/kg、1/2000aワグネルポット:7株植え)

④2004年秋採り栽培(播種2004/10/12、収穫2004/12/10、表1の土壌、1/5000aワグネルポット:3株植え)

#### (3) ハウス雨除け栽培

平うね、条間16cm×株間7cm

2007年夏採り栽培(播種2007/7/月上旬、収穫2007/8/下旬、品種改良夏一番)

現地栽培を想定し19点の様々なCd濃度の黄色土混じり

\* 現 岐阜県農政部農業技術課

黒ボク土あるいは黒ボク土混じりの黄色土を入手し栽培に用いた。

表 1 土壌の内訳

| 土壌の類別 | 土壌の種類 | Cd濃度<br>(mg/kg, 0.1N塩酸) | 備考   |
|-------|-------|-------------------------|------|
| 沖積土   | 褐色低地土 | 0.24                    |      |
|       |       | 0.26                    |      |
|       |       | 0.24                    |      |
|       |       | 0.23                    |      |
|       | 灰色低地土 | 0.21                    | 水田土壌 |
|       |       | 0.28                    |      |
| グライ土  | 0.14  | 水田土壌                    |      |
|       | 0.20  |                         |      |
| 非沖積土  | 黒ボク土  | 0.20                    |      |
|       |       | 0.19                    |      |
|       |       | 0.07                    |      |
|       | 黄色土   | 0.04                    |      |
|       |       | 0.05                    |      |
|       |       | 0.10                    |      |
| 岩屑土   | 0.16  |                         |      |

## 2 土壌分析

### (1) Cdの抽出

風乾細土と0.1N塩酸を1:5の比で混和攪拌し(30℃、1時間振とう)、濾過(JIS5B濾紙)にて濾液を得た。

### (2) Cdの定量分析

抽出濾液を用いフレイム原子吸光法(日立Z-5000)により行った。フレイム原子吸光法が使えない微量範囲は、フレイムレス原子吸光法(日立Z-5000)またはイオン結合プラズマ発光光度分析法(Thermo Electron Iris Intrepid II XSP DUO)により行った。

### (3) 形態別逐次抽出

定本らによる改変形態別法(McLarenらの形態別分別法の変法)により行った<sup>4)</sup>。風乾細土1.5gを0.05M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  15mLと混和攪拌(30℃、24時間)し遠心分離にて得た上澄みを交換態画分とした。その沈殿と2.5%酢酸15mLを混和攪拌(30℃、24時間)し遠心分離にて得た上澄みを無機結合態画分とした。その沈殿と6%過酸化水素水25mLを混和後温浴にて蒸発濃縮した後2.5%酢酸15mLと混和攪拌(30℃、24時間)し遠心分離にて得た上澄みを有機結合態画分とした。その沈殿と酸性シュウ酸アンモニウム液45mLとアスコルビン酸1.5gを混和後温浴にて1時間抽出した後遠心分離にて得た上澄みを遊離酸化物吸蔵態画分とした。

### (4) 土壌中の炭素と窒素の定量

風乾細土についてCNコーダー(Yanaco MT-700)にて測定を行った。

### (5) 水浸出液の着色程度の測定

風乾細土と水を1:5の比で攪拌抽出し(30℃、1時間振とう)、濾過(JIS5B濾紙)にて無色～黄褐色に着色

した濾液を得た。分光光度計(日立U-2000)の波長スキャンモードにて水をブランクとし200～600nmまでの濾液の吸光度を測定し、その波長における着色程度とした。

## 3 作物体分析

### (1) Cdの抽出

葉菜を加熱乾燥し(80℃、2日)粉末にした試料を熱硝酸過塩素酸分解法により湿式分解を行い分解液を得た。

### (2) 定量分析

Cd定量は分解液をMIBK-DDTC法により有機溶媒抽出後フレイム原子吸光法か、分解液を直接ICP発光光度法により行った。新鮮重は乾燥重に五訂日本食品成分表の水分値(食品100g中ホウレンソウ92.4g、コマツナ94.1g、フダンソウ92.2g)を加算して算出した。

## 結果と考察

### 1 ホウレンソウのCdの蓄積性

ホウレンソウ品種は多系交配による複数系統の親からなるF1で構成されており品種間差が大きい。そこで主要な品種を用いて露地栽培①による春採り露地栽培、露地栽培②による秋採り露地栽培を行い、可食部のCd含量を調査した。栽培したホウレンソウの可食部Cd含量を図1、2に可食部Cd含量と根部Cd含量との関係を図3に示す。

栽培後のpHはそれぞれ5.79、5.80でほぼ同じであった。可食部Cd含量は明らかな品種間差がみられた。秋採りと冬採りの共通の品種である次郎丸、リード、タイタン、パンドラ、アクティブ、サンピア、サンピアテンのCd含量は若干の変動があるもののタイタンを除きどの品種もほぼ同様の濃度系列を示した(図1、2)。可食部Cd含量と根部Cd含量との間には1%の有意水準で相関があった(図3)。

次にポット栽培①による秋採り栽培とポット栽培②による春採り栽培を行い、ホウレンソウの部位別のCdの蓄積性について他の葉菜との比較を行った。図4、5に部位別のCd含量の結果を示す。

秋採り、春採りともにどの葉菜も葉柄部の乾物あたりのCd含量が他の部位に比べて少なくなる傾向にあった(図4、5)。他の葉菜に比べコマツナはどの部位においてもCd含量が低く、根部と葉身部のCd含量がほぼ同じであった。ホウレンソウやフダンソウは葉身よりも根部のCd含量が高かった。

以上のことから、コマツナに比べてホウレンソウやフダンソウはCdをより多く蓄積し、ホウレンソウ品種にはCd蓄積性に明確な品種間差異があることが明らかと

なった。

なお、今回の試験では秋採りと春採りにおけるホウレンソウの可食部Cd含量の増減についても検討したが品種間に見られるような明確な差異は認められなかった。

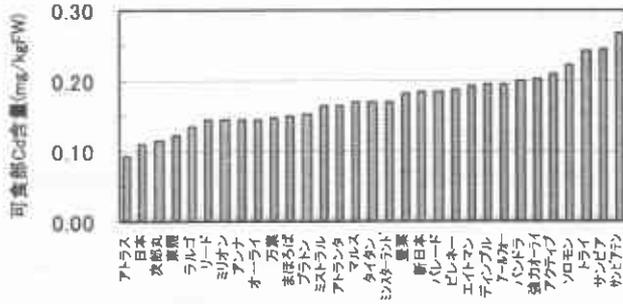


図1 ホウレンソウ品種の可食部Cd含量 (2002年春採り)

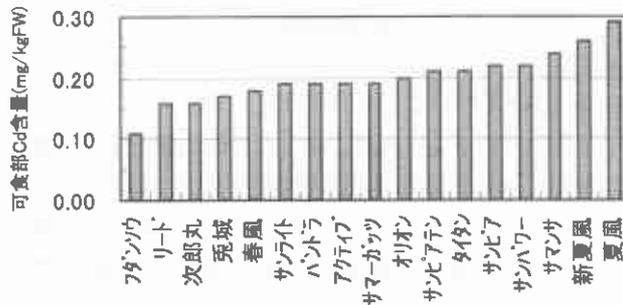


図2 ホウレンソウ品種の可食部Cd含量 (2003年秋採り)

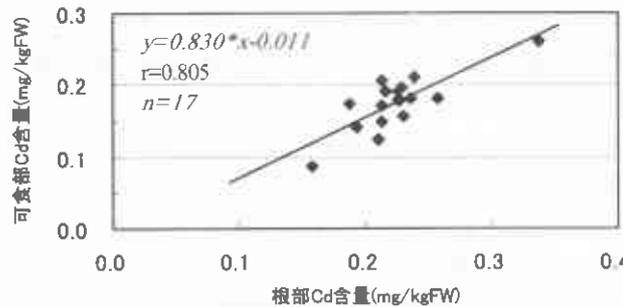


図3 葉菜のCd含量の地上部と地下部の関係 (2003年)

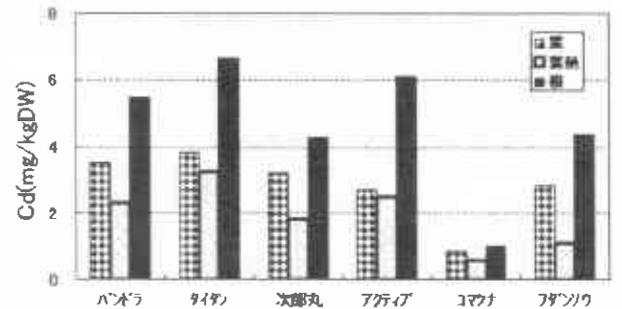


図4 部位別のCd蓄積性 (2003 秋採り)

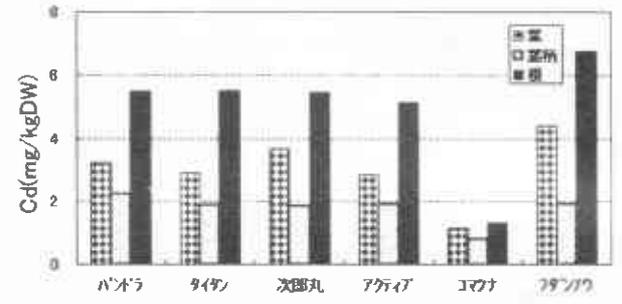


図5 部位別のCd蓄積性 (2004 春採り)

2 ホウレンソウが吸収するCdの形態

ホウレンソウや他の葉菜がどの形態のCdを吸収しやすいか確認をするため、ポット栽培③による秋採り栽培を行った。図6、7に土壌pHと可食部Cdの関係を、図8に形態別抽出画分とpHとの関係を示す。

フダンソウとコマツナは土壌のpH低下に伴い可食部のCd含量が増加したが、ホウレンソウでは品種による違いが大きく傾向は一樣ではなかった(図6、7)。アクティブとタイタンはフダンソウやコマツナと同様土壌のpH低下に伴い可食部Cd含量が増加したが(図6)、パンドラでは減少、次郎丸ではpHの影響は明らかでなかった(図7)。この栽培土壌はpHの低下に伴い土壌中の交換態Cd濃度が増加する傾向にあったが、無機結合態Cd、有機結合態Cd、酸化物吸蔵態Cdにもその傾向が見られるものの程度は微少であった(図8)。

コマツナ、フダンソウ、アクティブ、タイタンの可食部Cd含量の低下分と交換態Cd濃度の減少分が同じ傾向を示すことから、これらの葉菜は主に交換態Cdを吸収していると予想される。しかしパンドラと次郎丸は交換態Cd濃度の減少分と可食部Cd含量の変動分が同じ傾向にないことから、交換態Cd以外のCdを吸収する割合が大きいと推測される。

これらのことから、これらの葉菜のCdの吸収元は主として交換態のCdであり、Cdの吸収抑制対策として土壌pHを高めることが有効であることを示唆している。そ

してパンドラや次郎丸のように交換態以外のCdを多く吸収できる機能を併せ持つ品種があって、その吸収配分はそれぞれ異なり、その吸収性の相異が吸収量の品種差として現れていると推測された。

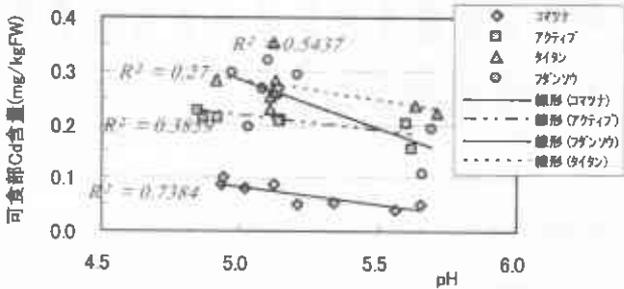


図6 収穫後土壌のpHと可食部Cdとの関係 (n=8)

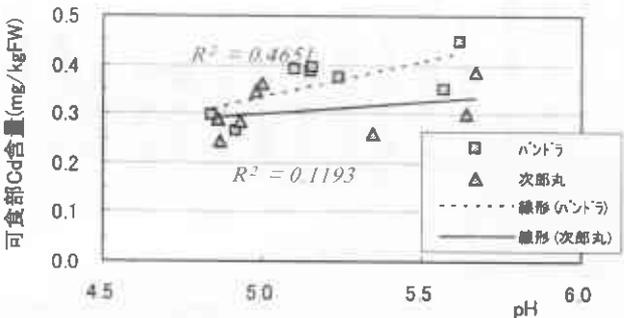


図7 収穫後土壌のpHと可食部Cdとの関係 (n=8)

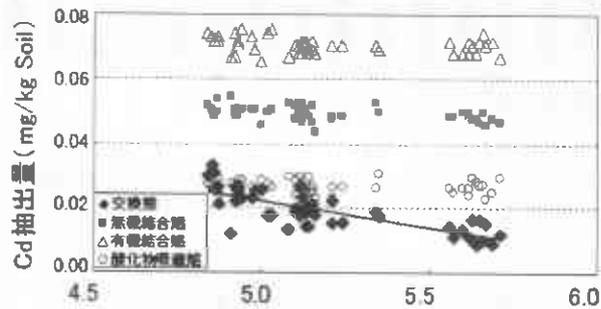


図8 土壌のpHと土壌中の形態別Cdとの関係

3 土壌の種類による吸収の違い

土壌の種類(表1)による葉菜のCd吸収量の違いを確認するために、ポット栽培④による秋採り栽培を行った。図9にそれらの土壌で栽培した葉菜のCd含量の結果を、図10-1、-2、-3、-4に葉菜それぞれについて栽培前後の土壌の形態別Cdの変化を示す。

葉菜可食部のCd含量は概ねパンドラ=次郎丸>フダン

ソウ>コマツナの順に高かった(図9)。どの葉菜においても可食部Cd含量は灰色低地土およびグライ土(いずれも水田土壌より採取)で高く、黒ボク土および黄色土で低い傾向であった。どの品目や品種においてもグライ土を除き全ての土壌で栽培後に交換態Cdが減少した(図10-1、-2、-3、-4)。程度は小さいものの無機結合態Cdも全ての土壌で栽培後に減少した。可食部Cd含量が低かった黒ボク土と黄色土には交換態Cdがわずかしか無く、灰色低地土以外では交換態Cdと無機結合態Cdが多い傾向であった。有機結合態はどの土壌でも栽培後増加した。これらの傾向はどの葉菜でも同じであった。

これらの結果から、グライ土を除いた他全ての土壌において栽培後の減少程度が最も大きいのは交換態Cdであるため、交換態Cdが葉菜の可給態Cdの供給に大きく関わっていると予想される。同時に減少程度は小さいものの無機結合態Cdも栽培後の土壌中含量が減少していることから可給態Cdの供給に関わっていると思われる。これらのことは前項の試験で確認したことと一致する。グライ土は強い還元状態にあり、空気との接触が多くなったことで無機結合態や有機結合態の一部が酸化され可溶化し交換態Cdに移行したものと考えられる。従って交換態Cdが増加する水田転換畑では葉菜のCd含量が高くなるものと予想される。栽培後土壌の有機結合態Cdが顕著に増加したが、これは交換態Cdを主とした可給態Cdがホウレンソウ根部に取り込まれ細根断片とともに土壌中に残存し有機結合態Cdに移行したもので、これが土壌の有機結合態Cdの増分に寄与したものと推測される。

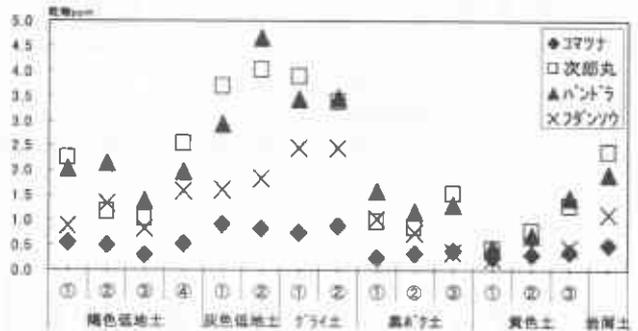


図9 各土壌で栽培した葉菜可食部のCd含量 (mg/kgDW)

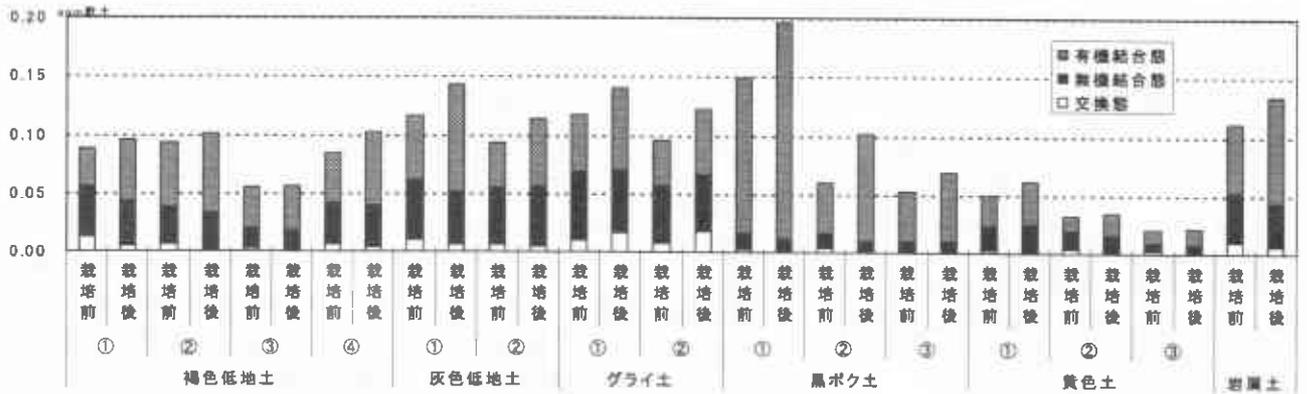


図 10-1 栽培前後の土壤中 Cd 形態の変化 (コマツナ)

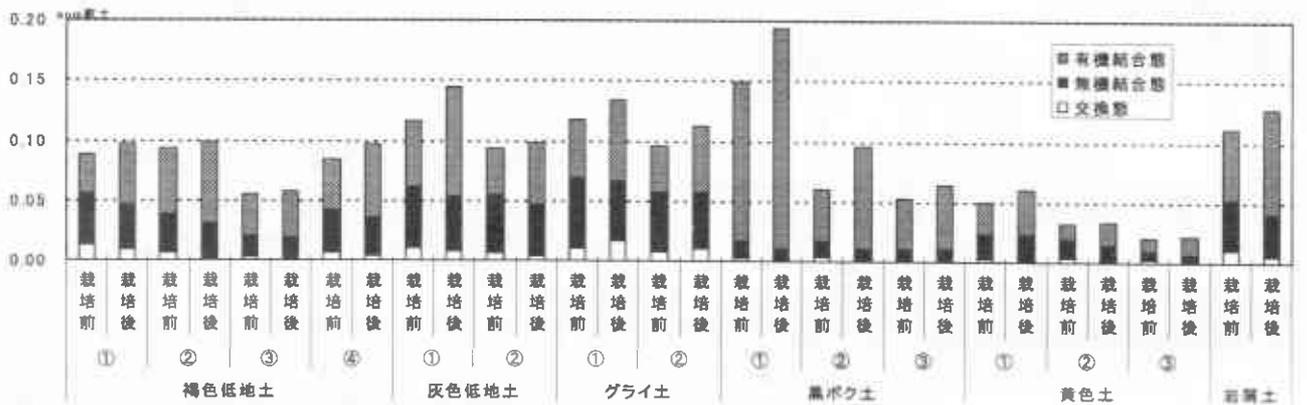


図 10-2 栽培前後の土壤中 Cd 形態の変化 (ハウレンソウ“次郎丸”)

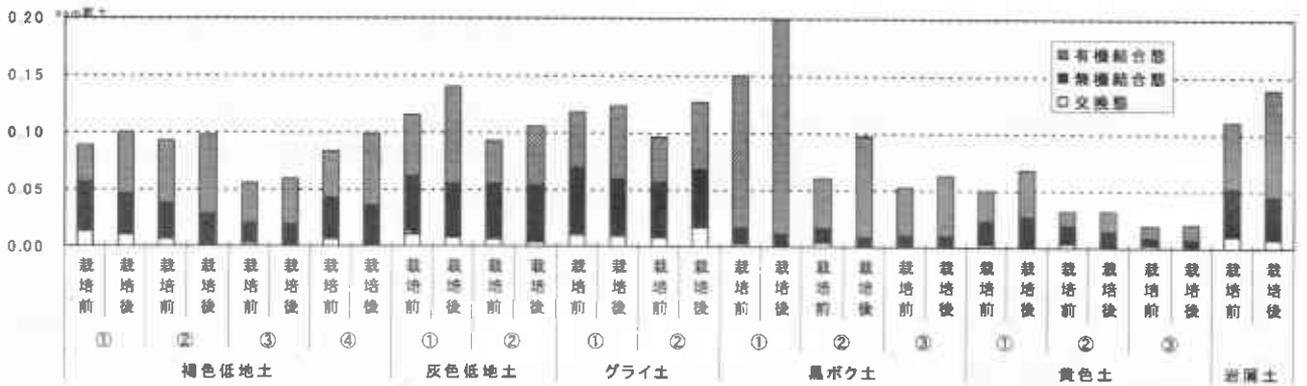


図 10-3 栽培前後の土壤中 Cd 形態の変化 (ハウレンソウ“バンドラ”)

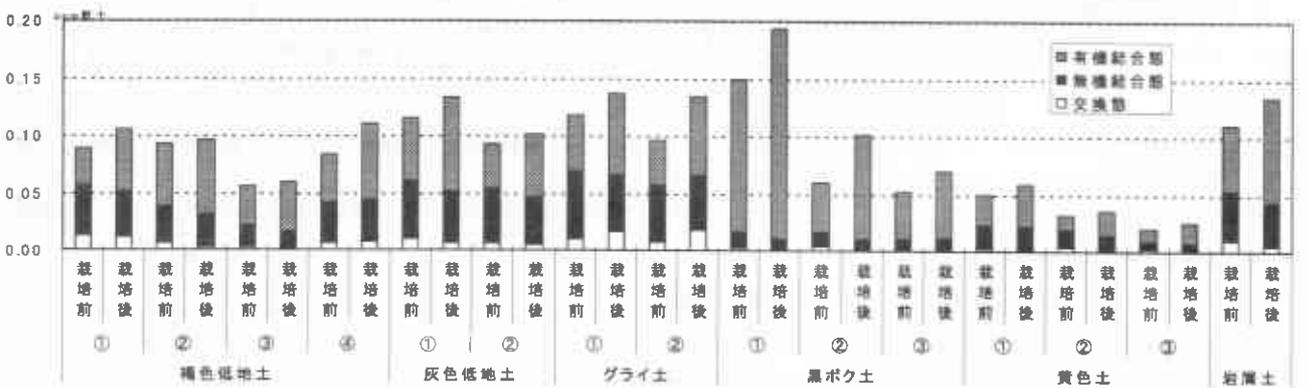


図 10-4 栽培前後の土壤中 Cd 形態の変化 (フダンソウ)

4 ホウレンソウの可給態Cdの評価法

Cd対策を行うに当たっては、まず栽培前の土壌診断により収穫されるホウレンソウのCd含有量を予測し、圃場の危険性を認識することから始まるので、うまく予測できる推定法の開発が望まれる。水稲では0.01N塩酸抽出性Cdにより玄米中Cd含量を推定する方法<sup>6)</sup>が確立されているが、ホウレンソウではこれに相当する推定法が確立されていない。そこで高冷地の現地栽培を模して、ハウス雨除け栽培にて夏採り雨除け栽培したホウレンソウ（2007年7月上旬播種、8月下旬収穫）について、可食部のCd含量との関係が予想される土壌分析値の相関を調査した（図11-1、-2、12-1、-2、13-1、-2、14-1、-2、-3、-4）。

他作物の可給態Cdの評価法に用いられる塩酸抽出について確認を行った。土壌から塩酸抽出したCd濃度と可食部Cd含量との関係は、0.1N塩酸( $r=0.809$ )、0.01N塩酸( $r=0.651$ )ともに1%の有意水準で相関があった。しかしながら0.01Nよりも0.1Nでの相関が高い結果となり既存の報告と一致した（図11-1、-2）。

栽培後土壌のpHおよび塩類濃度(EC)と可食部Cd含量との関係は、ともに有意な相関は得られなかった。（図12-1、-2）。

土壌中の炭素含量および窒素含量と可食部Cd含量との関係はほぼ同じパターンを示したが、ともに有意な相関は得られなかった（図13-1、-2）。なお、可食部含量が最大の試料を除くと窒素含量の相関( $r=0.577$ )は1%水準で有意であった。

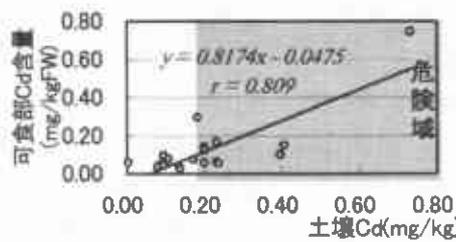


図11-1 土壌Cd(0.1N)と可食部Cdとの関係

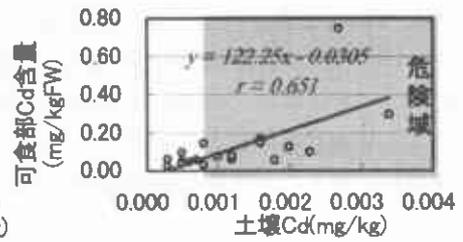


図11-2 土壌Cd(0.01N)と可食部Cdとの関係

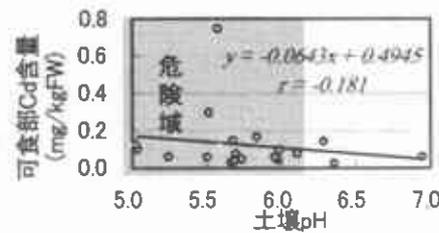


図12-1 土壌pHと可食部Cdとの関係

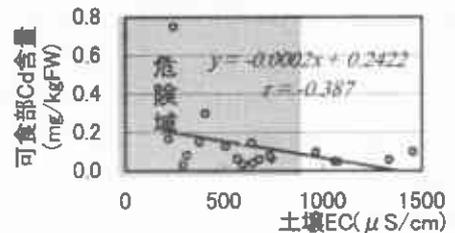


図12-2 土壌ECと可食部Cdとの関係

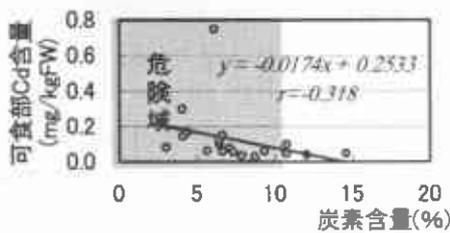


図13-1 炭素含量と可食部Cdとの関係

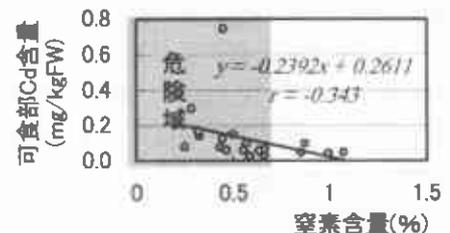


図13-2 窒素含量と可食部Cdとの関係

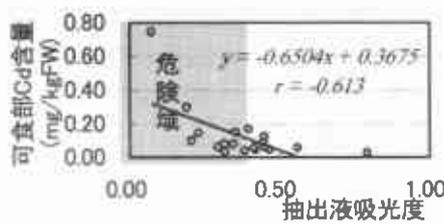


図14-1 濾液呈色と可食部Cdとの関係 (WL=300nm)

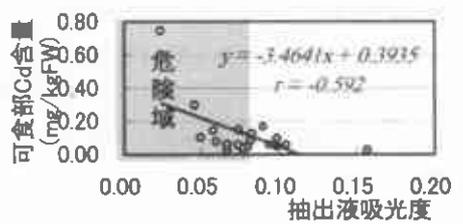


図14-2 濾液呈色と可食部Cdとの関係 (WL=400nm)

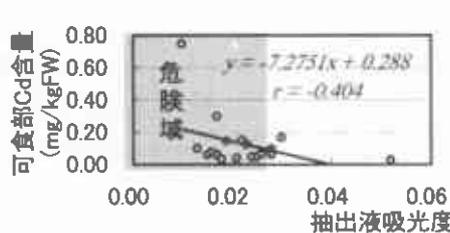


図14-3 濾液呈色と可食部Cdとの関係 (WL=500nm)

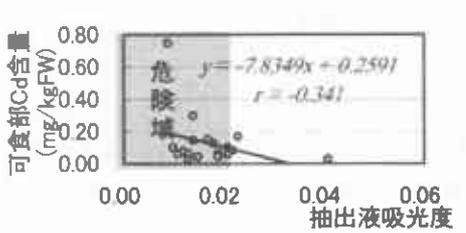


図14-4 濾液呈色と可食部Cdとの関係 (WL=530nm)

土壌から水浸出した濾液を着色程度（無色～黄褐色）について想定される吸収波長範囲にて波長スキャンし、可食部Cd含量との相関を取ったところ、波長(WL)300nm( $r=0.613$ )と400nm( $r=0.592$ )に1%の有意水準で有意な相関が得られた。(図14-1、-2、-3、-4)。この黄褐色の着色は水溶性の腐植物質によるものと考えられる。

可食部Cd含量と相関がある土壌Cd濃度、濾液着色、窒素含量が可給態Cd吸収量の推定にできると考えられる。土壌窒素含量と濾液呈色は腐植が主体であるので、腐植がCdの保持に大きく関わっているものと推測される。

従って、ホウレンソウの可食部Cd含量の推定は公定法である0.1N塩酸抽出による土壌Cd濃度から大まかな危険性予測の推定は可能であるが、さらに窒素含量と濾液着色を加えて推定することで危険性予測の信頼性はより高まるものと考えられた。ここでは、それぞれの関係から得られた回帰式を用い誤差を考慮して推定値がCodex基準値の1/2である0.1mg/kgFWを限界点として危険域を設定した。(図11-1、-2、13-2、14-1、-2)。なお、これまでの試験結果からもわかるように、ホウレンソウの可食部のCd含量は様々な条件で変動するので、この予測法をより精密な予測法に発展させるためには今後の詳細な検証が必要である。

### 総合考察

以上の試験によりホウレンソウは品種によってその配分は異なるものの交換態のCdを主体に吸収すること、無機結合態Cdなど他形態のCdも吸収しうることがわかった。交換態Cdの存在量は土壌のpHが上昇することによって減少するので、作物のCd吸収を抑制するための基本的な対策は土壌pHを高く維持することであることが確認された。

またホウレンソウのCdの吸収特性は品種による差が大きいため、Cd吸収を抑制したいのであれば低吸収な品種を選定すべきと考えられる。このことは栽培者が作付け候補品種全てのCd吸収特性を把握しておく必要があることを意味している。

またグライ土で栽培中に交換態Cdが増加したことから水田転換畑では様々な作物のCd含量が高くなると予想される。このことは水田転作して作付けするときには高Cdになるおそれがあるので、転作水田での栽培では注意が必要であることを意味している。

また、土壌中の窒素分と水浸出液の着色がホウレンソウのCd含量と逆相関にあったことから、堆肥を継続的に入れることが対策の一つである可能性があり、既存の

報告でも有機物投入がCd吸収を抑制するとした結果が存在する<sup>2)</sup>。

作付け前に栽培者自身の圃場の危険域予測は重要で、前述の土壌の高pH維持化、品種選定そして堆肥の継続的投入とあわせて行う必要があると思われる。この試験では簡易な土壌診断により危険度を予測する手法を検討しその可能性を示唆した。なお、予測精度をさらに向上させるためには温度とCd吸収特性等今回の試験では未検討の部分が残されており、引き続きホウレンソウのCd吸収特性に関する詳細な検討が必要である。

### 謝 辞

本研究の実施に当たり、土壌試料入手に多大な協力を頂いた県内各農業改良普及センターの関係各位に深く感謝する。

### 引用文献

- 1) 厚生労働省：  
<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2003/12/h1209-1c.html#01>
- 2) 菊地直・山崎浩道・木村武・宮地直道・村上弘治：  
野菜のカドミウム濃度に対するカドミウム吸収抑制技術の効果、野菜茶業研究所研究報告第5号25～32(2006)
- 3) 農水省：<http://www.maff.go.jp/cd/>
- 4) 定本・飯村ら：土壌中重金属の形態別分別法の検討、土肥誌64(6)645～653(1994)
- 5) 茨城県：ホウレンソウのカドミウム濃度の品種間差異と制御・推定法の実用性、茨城農セ平成16年度成果情報、<http://www.pref.ibaraki.jp/bukyoku/nourin/noken/>
- 6) 三重県：土壌0.01M 塩酸抽出カドミウム濃度を基礎とした水稲カドミウム吸収抑制対策、三重科技セ平成17年度成果情報、  
<http://www.mate.pref.mie.jp/Marc/SEIKA/H17/03seikaH17.pdf>

### ABSTRACT

Cadmium(Cd) in soil absorbed by spinach is considered to be in exchangeable form mostly, and in inorganic binded form and other forms partially. Cd content in food section of spinach was fluctuated with difference of harvesting stages, and these fluctuation were differed by each of spinach varieties. In addition, there were spinach varieties which were decreased or not decreased Cd content with higher

pH . Thus share of Cd in each chemical form absorbed by spinach are expected to be difference by each of spinach varieties.

During cultivating spinach with gleysol, there were increase that Cd in exchangeable form and Cd content in food section of spinach. Therefore , when cultivating crops with no-paddy field converted from paddy field , the Cd content of crops are expected to be higher than with perennial no-paddy field.

By combining soil analysis each Cd concentration in soil, coloration of water extraction of soil and nitrogen in soil, it was possible of rough estimating hazardous level of Cd content in spinach.

#### KEYWORDS

Cadmium , Spinach , Absorption