

土壤中カドミウムの化学状態の解析 Analysis on Chemical Formation of Cadmium in Soil

三瀬 千暁^{a,b}, 西本 俊介^b, 亀島 欣一^b, 三宅 通博^b
Chiaki Mise^{a,b}, Shunsuke Nishimoto^b, Yoshikazu Kameshima^b, Michihiro Miyake^b

^a公協産業株式会社, ^b岡山大学大学院環境学研究科

^aKokyo Sangyo Corp., ^bGraduate School of Environmental Science, Okayama University

これまでの研究で、水酸アパタイト(以下、HAp と称す; $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)を Cd 汚染土壌に添加すると、作物に吸収されやすい交換態^{注i}が減少し、ほとんど吸収されない残渣画分^{注ii}が増加することがわかった。HAp の添加に伴う土壌中 Cd の状態変化、および HAp の添加により増加した残渣画分の化学状態を明らかにするため、XAFS 測定を行った。HAp 添加の有無に関わらず、土壌に含まれる Cd の大部分が 2 価であり、 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と似た化学状態にあることがわかった。測定中の分光器不具合のため残渣画分について有効な XAFS 信号が得られず、化学状態の検討はできなかった。

キーワード： XAFS, 水酸アパタイト, カドミウム, 土

背景と研究目的：

2010 年に食品衛生法が改正され、玄米中の Cd 含有基準値が 0.4 mg/kg に引き下げられた。これにより、Cd 対策が急務となっているが、有効な方法は確立されていない。土壌中の重金属は様々な土壌構成物と異なる強さで結合しており、結合の強さごとに重金属を抽出する逐次抽出法によって、交換態、無機態^{注iii}、有機態^{注iv}、吸蔵態^{注v}、残渣画分に分画される[1]。これまでの研究で、HAp を土壌に添加すると、最も植物に吸収されやすい画分の交換態が減少し、ほとんど吸収されない残渣画分が増加することがわかった。本研究では、HAp の添加に伴う土壌中 Cd の状態変化、および HAp の添加により増加した残渣画分の化学状態を明らかにすることを目的とし、XAFS 測定を行った。

実験：

HAp は畜獣骨残渣を NaOH 水溶液で処理し、洗浄・乾燥したのち粉砕して得た[2]。土壌は国内圃場から採取し、風乾した後 2 mm ふるいを通過させた。土壌に $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を加え、 Cd^{2+} 含有量が 100 ppm の供試土壌とした。供試土壌 2.94 g に HAp 0.06 g を添加し、水を加えて 24 時間振とうした。遠心分離して上水を廃棄し、 R1_{HAp} を得た。図 1 に示す手順で、交換態を除いた土壌試料(R2_{HAp})および残渣画分のみを含む土壌試料(R3_{HAp})を作製した。HAp を添加しない土壌試料は、供試土壌 3.00 g に水を加え、HAp を添加した土壌試料と同様の手順で R1, R2 および R3 を得た。土壌試料は乾燥させた後加圧し、厚さ約 2 mm のペレットとした。標準試料には BN で希釈した $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CdCO_3 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, CdO , CdS を用い、土壌試料と同様に加圧してペレットとした。

測定は BL14B2 で行った。測定対象元素は Cd, 吸収端は K とし, Si (311) モノクロメーターで

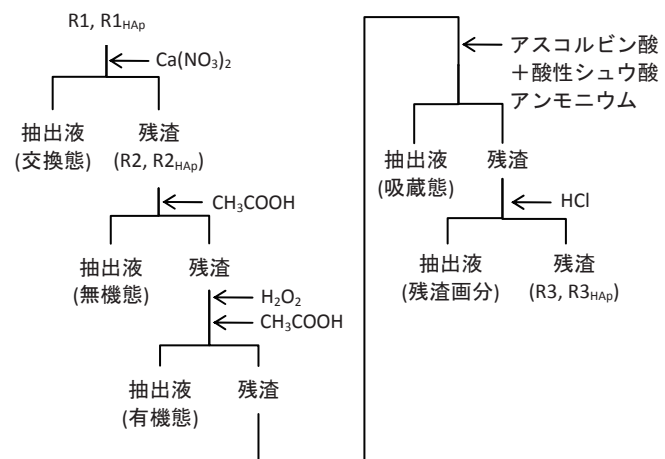


図 1. 土壌試料の作製方法

単色化した。標準試料は透過法で測定した。土壌試料は Cd 含量が少ないため、ペレットを 2 枚重ね、半導体検出器(19 素子)を試料に対して入射 X 線と約 90°の位置に移動させて蛍光法で測定した。繰り返し測定回数は 30 回としたが、R2_{HAp}と R3_{HAp}は測定中に二結晶分光器の角度にずれを生じ調整に手間取ったため、それぞれ 1 回のみの測定となった。

結果および考察：

図 2 に R1, R2, R1_{HAp} および R2_{HAp} に関する Cd の K-XANES スペクトルを示す。これら試料の構成成分の化学状態や存在比は異なる。しかし、いずれの土壌試料でもピークの位置や形状の似た Cd K-XANES スペクトルを示したことから、土壌構成物の違いは、Cd の結合状態に大きな影響を与えないと考えられた。さらに土壌試料のスペクトルは Cd(CH₃COO)₂・2H₂O のスペクトルと類似したことから、土壌中の Cd の多くは 2 価で、Cd(CH₃COO)₂・2H₂O と似た化学状態にあると考えられた。

R3 は Cd 含量が少なく、吸収端を測定することができなかった。R3_{HAp} は吸収端が測定できたが、1 回のみの測定であるためノイズが大きく、形状が判断できなかったため、R3 および R3_{HAp} における化学状態の推定は行なわなかった。

今後の課題：

今回の測定では、R3 および R3_{HAp} について有効な XAFS 信号が得られず、HAp の添加に伴う土壌中 Cd の状態変化、および HAp の添加により増加した不溶成分の化学状態を明らかにすることができなかった。R3_{HAp} は吸収端が得られたため、測定回数を増やすことで XANES 領域の解析が可能になると考えられる。今後、測定回数や試料の Cd 含量などを見直し、再度測定を行いたい。

参考文献：

- [1]定本裕明, 飯村康二, 本名俊正, 山本定博, 土肥誌, **65**, 645-653 (1994).
 [2]特願 2010-92454.

- 注 i 粘土鉱物にイオン交換的に保持されている Cd²⁺など
 注 ii 粘土結晶格子中の Cd²⁺など
 注 iii 粘土鉱物の端面や金属酸化物の表面水酸基と配位結合している Cd²⁺など
 注 iv 腐植と錯体形成して結合している Cd²⁺など
 注 v Fe, Mn 酸化物内に吸蔵されている Cd²⁺など

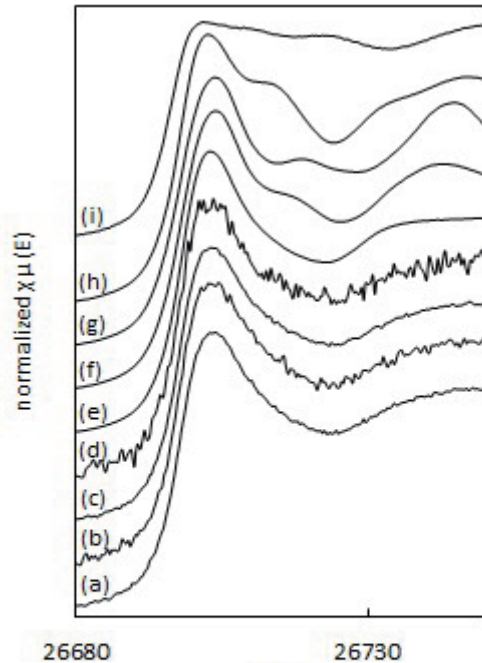


図 2. 土壌試料の XANES スペクトル
 a; R1, b; R2, c; R1_{HAp}, d; R2_{HAp},
 e; Cd(CH₃COO)₂・2H₂O, f; Cd(OH)₂,
 g; CdO, h; CdCO₃, i; CdS