

土壤中カドミウムの化学状態の解析(2) 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所
^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が減少し、ほとんど吸収されない残渣画分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、交換態や無機態に近接する原子は6配位の酸素であることがわかった。一方、残渣画分として存在しているCdは $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ のCaと置換していると推察された。

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ⁱⁱⁱ、有機態^{iv}、吸蔵態^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を明らかにした。BL14B2を用いた前回の測定(課題番号2012A1745)では、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。しかし、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。本研究では、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2mmふるいを通させた。土壌に $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を加え、 Cd^{2+} 含有量が630ppmの供試土壌とした。供試土壌2.94gにHAp0.06g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3.00g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、ペレットとした。標準試料には前回の測定でXANESスペクトルが土壌試料と合致した $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた。

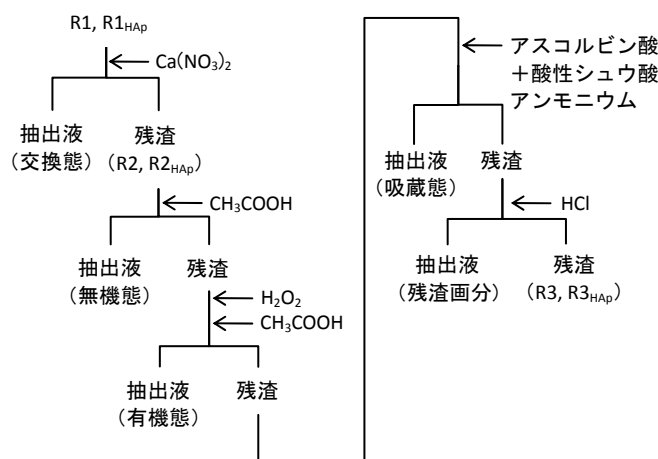


図1. 土壌試料の作製方法

標準試料には前回の測定で XANES スペクトルが土壌試料と

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，半導体検出器(19 素子)を用いて蛍光法で測定した。入射 X 線に対する検出角は 90°とした。EXAFS 解析には解析ソフト Artemis を用いた。

結果および考察：

図 2 に XANES スペクトルを示す。前回の測定同様，土壌試料は $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と類似したスペクトルを示しており，試料中の Cd の大部分が 2 価であると推察された。R3 はノイズが大きいため EXAFS 解析を行わなかった。

図 3 に示す EXAFS 振動から，R1,R2 および R1_{HAp} ， R2_{HAp} は類似した化学状態にあり， R3_{HAp} はこれらよりも結合距離が長いことが予想された。R1, R2 には粘土鉱物にイオン交換的に保持，あるいは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 Cd が含まれるため[1]，近接原子が酸素，6 配位の構造を想定し，QFS(Quick First Shell) 計算を基にカーブフィッティングを行った。図 4 に R1 の結果を示す。青で示す実測データと赤で示す理論曲線はよく一致した。R2 および R1_{HAp} - R2_{HAp} も R1 と同様の結果を示しており，これらの近接原子は酸素であり，6 配位が妥当と思われた。 R3_{HAp} はこれらよりも結合距離が長いことが予想されたため， $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ の Ca と Cd が置換した構造(12 配位)を想定し，FEFF 計算を基にカーブフィッティングを行った(図 5)。実測データを青，理論曲線を赤で示す。両者はよく一致しており， R3_{HAp} に含まれる Cd は $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ の Ca と置換していると考えられた。

以上から，Cd 汚染土壌に HAp を添加することにより，粘土等に収着していた Cd が HAp の Ca と置換し，より安定な化学状態となることが推察された。

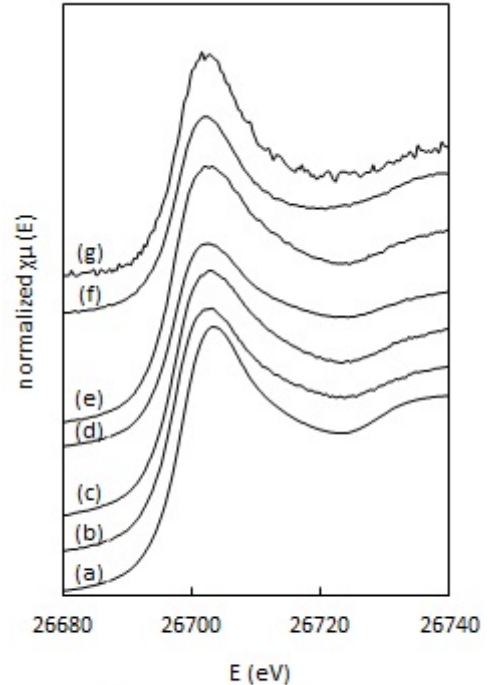


図 2. 土壌試料の XANES スペクトル
a ; $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
b ; R1_{HAp} , c ; R1,
d ; R2_{HAp} , e ; R2,
f ; R3_{HAp} , g ; R3

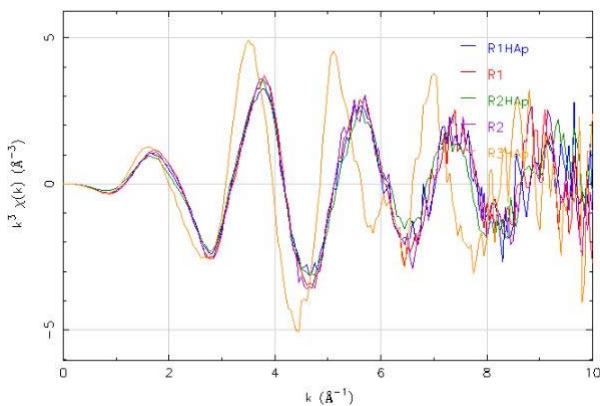


図 3. EXAFS 振動
青 ; R1_{HAp} , 赤 ; R1, 緑 ; R2_{HAp} ,
紫 ; R2, オレンジ ; R3_{HAp}

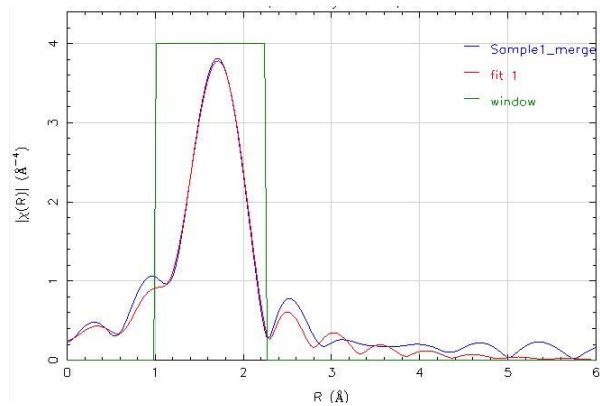


図 4. QFS 計算結果による
カーブフィッティング(R1)

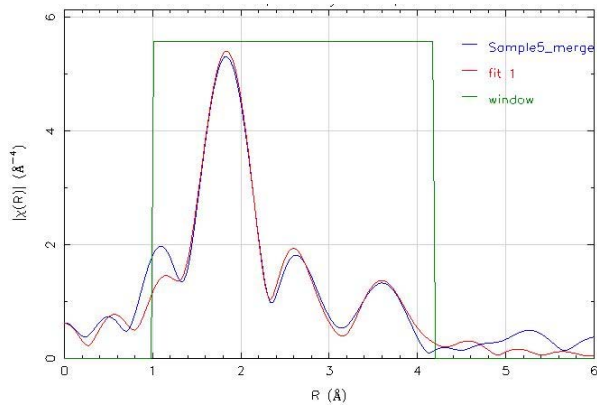


図 5. FEFF 計算結果によるカーブフィッティング

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.

ⁱ 粘土鉱物にイオン交換的に保持されている Cd²⁺など

ⁱⁱ 粘土結晶格子中の Cd²⁺など

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

^{iv} 腐植と錯体形成して結合している Cd²⁺など

^v Fe, Mn 酸化物内に吸蔵されている Cd²⁺など