

化学状態解析を基盤とする 日本における水田土壌カドミウム研究の変遷 (1970~2015年)

古屋光啓¹・橋本洋平^{1,3}・山口紀子²・牧野知之²

キーワード 化学状態, 水田土壌, カドミウム, XAFS (X線吸収微細構造) 法

1. はじめに

元素の化学状態 (化学形態, 化学種) は, 土壌および環境中に存在する元素の生物可給性や毒性・移動性を議論する際に極めて重要な要素である。元素の化学状態とは, 例えばその元素が酸化物や硫化物態, あるいは溶存イオンとして存在するのか, どのような土壌構成物質 (土壌コロイド) とどのような結合をしているのかといった存在状態を指す。土壌固相における元素の化学状態は, 土壌溶液中への溶解性を規定することから, 元素の生物利用性を検討するうえで不可欠な情報となる。

土壌中の元素の化学状態は, 逐次抽出法を用いて推定されてきた。例えば, 最も広く用いられているのが, Tessier *et al.*, (1979) の方法であるが, 日本の土壌に特化した方法としては, 定本ら (1994) による重金属類の逐次抽出法が挙げられる。逐次抽出法は, すべての抽出工程を完了するのに数日間を要するが, 実験操作は比較的簡便であることから, 土壌など多くの環境試料を対象として適用されている。また, 化学形態分析ではないが, 金属元素の環境中での移動性や植物の可給性を評価する手法としては, 同位体希釈法による可給態プール (E 値) の測定が挙げられる (川崎・箭田, 2007)。同位体希釈法の原理ならびに農用地土壌における Cd 可給性評価については, 以下の論文を参考にされたい (Kawasaki and Yada, 2008 ; Yada and Kawasaki, 2008 ; Hamon *et al.*, 2008)。しかし, これらの技術は元素の化学形態を溶媒への溶解性もしくは同位体比によって間接的に推定する方法であり, 土壌中の

化学状態を直接同定していない点において課題がある。

放射光源 X 線吸収微細構造分光法 (X-ray absorption fine structure spectroscopy, 以下 XAFS 法・分析) は, 土壌固相中に存在する元素の化学状態を, 土壌の攪乱を最小限にして物理化学特性を保持したまま分析できる手法である (山口・橋本, 2012)。重金属を対象とした放射光源 X 線分析は, 水田土壌のような水分を多く含む試料であっても, 水分調整等の前処理を必要としない。還元状態にある土壌についても, 酸素との接触を避け, 還元状態を維持したまま分析することができる (Grafe *et al.*, 2014)。土壌中の元素について, 化学抽出法などの手法によって得られた間接的な情報と, 放射光源 XAFS 分析によって得られた直接的な構造情報とを統合させて元素の化学状態を検討することによって, 土壌重金属類の動態ならびに毒性に関する理解が深化されつつある。近年の土壌化学, 粘土鉱物学分野では, XAFS 法の導入によって元素の挙動が分子レベルで明らかにされている。本論文では, 日本において 1970 年代から研究されている水田土壌のカドミウム (Cd) を例に, 1970 年代当時の知見と近年の XAFS 分析によって得られた新たな知見を紹介する。

2. 国内の土壌カドミウム研究の背景

土壌中の Cd の挙動に影響を与える主な要素には, pH, Eh, 共存物質が挙げられる。畑土壌の場合は, 土壌の pH が Cd の環境挙動に最も大きな影響を与える。Cd は硫化カドミウム鉱 (CdS) やオタバイト (CdCO₃) といった鉱物として土壌圏に現れるが, その量は僅かであり, Cd の大半が亜鉛鉱物 (閃亜鉛鉱) の不純物として産出される。これらの鉱物は酸性環境下で安定的に存在できず (Lindsay, 1979), 溶解し Cd²⁺ となって水系に流入する。Cd は土壌中で 2 価の酸化数 [Cd (II)] で存在し, エージング効果を受けにくいことが知られている (Christensen, 1984)。エージング効果とは, 時間の経過とともに土壌中の重金属挙動が変化する現象を指し, 代表的な例として不可逆的な取着反応による溶出量の減少などが挙げられる。Cd の場合, 土壌に吸着してから 1 年以上経過しても, 溶出挙動がほとんど変化しないことが報告されている (Christensen, 1984)。エージング効果を受けにくいという性質によって, Cd は他の重金属よりも交換

Mitsuhiro FURUYA, Yohey HASHIMOTO, Noriko YAMAGUCHI and Tomoyuki MAKINO: History of cadmium contamination and chemical speciation in paddy soils in Japan (1970~2015)

¹ 東京農工大学大学院生物システム応用科学府 (184-8588 小金井市中町 2-24-16)

² (独) 農業環境技術研究所 (305-8604 つくば市観音台 3-1-3)

³ yhashim@cc.tuat.ac.jp

Corresponding Author: 橋本洋平

2014 年 10 月 17 日受付・2014 年 12 月 22 日受理

日本土壌肥科学雑誌 第 86 巻 第 2 号 p.139~146 (2015)

態の比率（生物可給性）が大きく、そのため溶液中では水和イオンの形態（ Cd^{2+} ）としての存在比が高くなる傾向にある。図1には、熱力学化学平衡モデルを適用して酸性からアルカリ性の土壤溶液中 Cd の化学形態別割合を推定した一例を示している。土壤溶液の pH 値が 5.5 の場合、Cd は約 6 割が溶存有機物と結合、ならびに約 4 割が水和イオンの形態で存在し、これら以外のイオン形態で存在している割合は 0.1 % 程度と極めて少ないことがわかる。土壤溶液の pH が上昇するに従って、Cd-溶存有機物錯体の存在比が高くなり、pH8 の土壤溶液では Cd^{2+} がほとんど存在しない。植物の Cd 吸収は溶液中の Cd^{2+} の濃度（活量）と密接に関係していることを鑑みると（Uraguchi *et al.*, 2009）、石灰施肥により pH が上昇した土壤や腐植含有量の多い土壤において、水稻への Cd 吸収が抑制される現象が説明できる。

Cd による土壤汚染が健康影響を与えることは、過去のイタイイタイ病の事例によって認知されている。イタイイタイ病は 4 大公害病の一つで 1968 年に公害病第一号として政府に認定され、これを契機に日本国内において Cd による土壤汚染問題に関する研究が本格的に開始された。穀類や魚介類などの食品および水を介して Cd が体内に蓄積されることによって、イタイイタイ病まで重症化しないまでも、カドミウム腎症と呼ばれる腎機能障害が生じることが知られている（浅見, 2010）。作物の種類によって Cd の含有量に違いはあるが（Smolders and Mertens, 2013）、日本人の場合は摂取量が多い穀類を通じて人体へ Cd が移行・蓄積すると考えられている（織田（渡辺）・荒尾, 2006）。最新の調査によると、日本人の年間の Cd 摂取量

は FAO が定める Cd 耐用摂取量を十分に下回っていることが報告されている（農林水産省, 2010）。しかし、食生活のコメ離れが深刻と言われている現在においても、コメからの Cd 摂取量が食品からの全 Cd 摂取量の 4 割を占めていることが明らかにされている（農林水産省, 2010）。このことは、コメが依然として日本人の主要な Cd 摂取源であり、食の安全や国民の健康リスク低減の観点から、イネの Cd 吸収量を低減させる必要があることを示唆している。

Cd 汚染土壤の対策措置は、土壤の Cd 含有量に応じた対応がなされている（小野・安倍, 2007）。農用地土壤汚染防止法が定める基準以上の高濃度汚染地では、主に客土法による処理が行われることが多い（山田, 2007）。汚染レベルが基準値以下ではあるが、バックグラウンド濃度よりも土壤 Cd 含有量が高い中程度汚染の場合は、化学洗浄（Makino *et al.*, 2007；牧野ら, 2008）やファイトレメディエーション（村上, 2007；Murakami *et al.*, 2009）が適用される。実際の多くの汚染事例は低濃度の汚染であり、主として資材の添加や水管理によって Cd の溶出を抑制する対策が行われている（石川, 2009）。

コメの Cd 濃度を低減させるために、様々な土壤管理方法が検討され現場で実施されている。農水省（2011）によると、出穂前後の期間に水田の湛水状態を維持する水管理、ならびに土壤への石灰施用などが推奨されている。湛水管理では土壤の酸化還元電位（Eh）の低下、石灰施肥では土壤 pH の上昇によって、Cd の溶解性を低下させる作用機構がはたらく。このように土壤の Eh と pH は、Cd の溶解性と関連しており、溶液中の Cd 濃度を規定する土壤固相中の Cd の化学状態を決定する重要な因子である。Cd を含む重金属類は、環境中で様々な化学状態に変化することが知られている（Lindsay, 1979）。同じ元素であっても化学状態が異なると、環境中での移動性や植物への可給性、さらには生体への毒性が変化することから（山口・橋本, 2012）、土壤中に Cd の化学状態を定量的に把握することは、イネへの Cd 移行を理解する上で本質的な知見を提供することにつながる。

3. 日本における水田土壤 Cd 研究のはじまり (1970 年代)

日本における土壤 Cd 汚染に関する研究は、主として水田において展開されてきた。イタイイタイ病の原因が Cd であることが 1968 年に政府によって認定されて以降、因果関係の解明と連動しながら本格的な水田土壤の Cd 研究が始まったといえる。イタイイタイ病が問題となった 1970 年代当時の研究者らは、土壤中の Cd の挙動や水稻への移行特性を理解するために、土壤 Cd の化学状態の重要性に着目して、実験による検証を実施していた。当時の研究は、土壤中における酸化還元反応と硫黄などの共存元素が、Cd の挙動にどのような影響を与えるのかという観点で行われていた。研究の初期の段階において、(1) 酸化

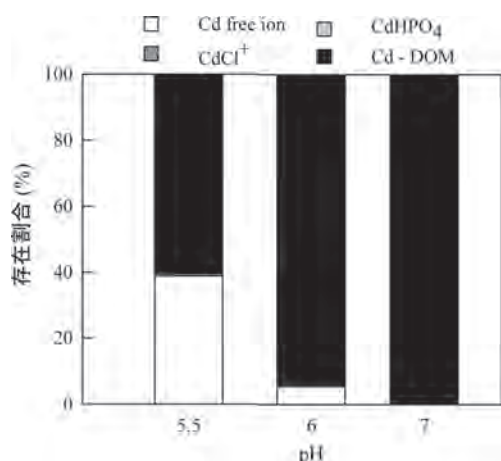


図1 各 pH での土壤溶液中の Cd 化学形態別割合の推定 Hashimoto and Yamaguchi (2013) の土壤溶液組成に基づいて、Cd の濃度 0.01 mg L^{-1} と仮定し、溶液の pH を 3 段階に設定した際のイオン化学種を Visual MINTEQ, ver. 3.0 によって計算した (Fe^{3+} : 0.0967 mM , Mn^{2+} : 0.0282 mM , Ca : 0.529 mM , PO_4^{3-} : 0.296 mM , SO_4^{2-} : 0.0259 mM , Cl : 0.222 mM , DOC : 2.67 mM)。Cd と溶存有機物との錯生成は NICA-Donnan モデルを採用した。存在割合が上位 4 位までの化学種に限定して表示している。酸化還元電位は設定せず。

状態の土壌ではCdが多く溶出する、(2)還元状態の土壌ではCdは溶出しにくいことが確認されており、(3)これらの原因は土壌の還元によって生成する硫化カドミウムであることが推察されていた(伊藤・飯村, 1971)。

水野(1972)はCdの挙動を酸化還元反応と、Cd汚染土壌に存在すると思われる他の重金属とCdの相互作用に着目し、化学平衡計算を導入して具体的なCdの化学種を推定した。例えば、土壌が存在しない溶液系で実験を行い、それまでに判明していた鉄添加によってCdの溶出量が増加する現象を熱力学的な視点で考察し、鉄添加による硫化カドミウムの溶解が土壌中で生じている可能性を示した。さらに、熱力学的知見に基づき、硫化鉱物はZnS、CdS、CuSの順で酸化溶解しやすいこと、および水田土壌で生成したCuSは、土壌が還元から酸化的な環境に推移してもほとんど溶解しない可能性があることを推察した。実際の還元土壌中では、純粋なCdSとして存在することは稀で、通常はZnとCdの硫化物が混在した沈殿を形成していると考えられているが(de Livera *et al.*, 2011)、水田土壌中での存在は報告されておらず未解明な点も多い。既往の研究では、純粋なCdSよりも、ZnS-CdS混合物のCdは溶解度が小さくなることが推定されており、Zn:Cd比が4以上の場合、Cdは酸化溶解しにくいことが実験的に確認されている(McBride, 1994; Barrett and McBride, 2007)。

伊藤・飯村(1974; 1975; 1978)は水田土壌におけるCdの挙動を詳細に調査している。伊藤・飯村(1974)の報告では、Cdに関する当時の水質基準の妥当性を検証するため、土性が異なる土壌を用いたCdの吸着実験、カラム実験などを実施した。その結果、Cdは土壌に非常に吸着されやすいこと、ならびにCd吸着等温線の結果から、土壌の固液界面ではイオン交換以外の吸着作用(錯体形成や共沈)が生じている可能性を示した。土壌Cdの化学状態に関する理論的検証は、伊藤・飯村(1975)の研究によって報告されている。この論文では、水管理の違いによって、イネのCd吸収量に違いが見られることをポット試験によって検証するために、出穂期の土壌を窒素雰囲気下で採取し、土壌の全硫化物量、土壌Eh、酢酸アンモニウム溶液で抽出されるCd濃度(交換態)を測定した。その結果、土壌中の全硫化物量の増加と同時に、交換態Cd濃度が減少していることが確認されたことから、イネが吸収する交換態Cdが難溶性のCdSに変化することによって、イネのCd吸収量が減少していることを結論づけた。この研究によって、イネのCd吸収量を低減させるためには、湛水管理(Eh制御)、石灰処理(pH制御)、リン資材施用の順で効果が高いこと、およびこれらの手法を組み合わせることによって、イネのCd吸収量がさらに低下することも確認された。

伊藤・飯村(1974; 1975; 1978)は、Cdと他の配位子で形成される難溶性塩の生成についても、土壌溶液中のCd濃度、pH、および溶解度積と酸解離定数を用いて考

察している。これら一連の研究によって、土壌中のリン酸イオン濃度が非常に高い場合には $Cd_3(PO_4)_2$ 、土壌がアルカリ性かつ CO_2 分圧が相当高い場合には $CdCO_3$ 、一般的な還元環境下の水田土壌ではCdSが生成することを結論づけた。この他にも土壌中に存在する共存物質がCdの化学状態に影響することが報告されている。ハロゲン元素とCdは錯体を形成しやすく(Lindsay, 1979)、特に塩化物イオンとは $CdCl_n^{2-n}$ 錯体を形成し、Cdの溶解性を増加させること(Doner, 1978)、ならびに塩化物イオンはCdの層状ケイ酸塩鉱物への吸着を阻害することが確認されている(Saeki and Kunito, 2012)。伊藤・飯村(1978)の研究では、土壌溶液中で $CdCl^+$ 錯体が形成されることを示唆している。土壌有機物もCdの化学形態に作用を及ぼすことが知られている。土壌pHが高い場合、Cdと溶存有機物がCd-溶存有機物複合体を形成することによってCdの溶解性が上昇するという報告がある(Degryse *et al.*, 2009)。Cdは腐植物質のカルボキシル基やフェノール基の酸素原子、オキシ水酸化物表面の水酸基と結合する。これらの吸着サイトにはプロトンや水とイオン半径がCdと近いカルシウム等も吸着し、Cdはこれらの元素と競合的な吸着反応をする(Smolders and Mertens, 2013)。

4. 放射光源 XAFS 分析の普及と Cd 研究の発展

1) XAFS 分析による分子レベルでの土壌中の反応現象の解明

先述した1970年代の3報の論文(水野, 1972; 伊藤・飯村, 1974; 1975)に共通することは、土壌中で生じているCdの化学反応とイネへのCdの取り込みとの関係について、Cdの化学種に基づいて考察した点にある。しかし、土壌は非常に複雑な構造体で不均一な系であり、土壌固液間の化学反応は必ずしも平衡に達していないことから、土壌中で起きている元素の化学反応を化学平衡理論によって説明することは、多くの場合困難である。土壌中の元素の化学状態は、その元素が存在する周囲の環境によって左右される。熱力学平衡に基づく元素の化学形態を計算する際に必要となるpHやEhなどの条件は、対象となる土壌全体の平均的な値である。例えば、ある一つの団粒の構造と酸素分布を微視的に考えてみると、団粒の外側は好気的であるのに対し、団粒の内部は嫌気的であり、このような環境の違いが元素の局所的な分布や化学状態の違いをもたらしている。したがって、熱力学的平衡計算では、不均一系の土壌で生じている局所的な元素の化学反応を説明できないという課題がある。

土壌や底質に含まれる重金属類の環境挙動については、逐次抽出法を適用した検討が多くの論文でなされている(McLaren and Crawford, 1973; Sims and Patrick, 1978; Tessier *et al.*, 1979; Shuman, 1985; Hass and Fine, 2010)。逐次抽出法を用いれば、土壌固相に存在する元素の化学状態の推定を簡易に行うことができる。例えば、水や薄い酸等で抽出された画分は、環境中での移動性

が高いとされ、溶解性が高い化学状態で土壤固相に存在していたことが推測できる。また、逐次抽出法は、操作が比較的簡便であることも、多くの研究で用いられている理由である。しかし、土壤固相に存在する元素が抽出過程で変化するという問題点もある。例えば、土壤や底質からヒ素を抽出する場合、抽出試薬の種類や反応時間によって、無機態ヒ素の割合が変化することが報告されている (Demesmay and Olle, 1997; Gallardo *et al.*, 2001)。ヨウ素に関しては、抽出試薬として過酸化水素水や硝酸を用いるとヨウ素の化学状態が変化し、ヨウ素分子として揮散することが知られている (Hou *et al.*, 2009)。さらに、非常に高濃度の鉛で汚染された土壤に対して逐次抽出法を用いると、抽出工程の初期において、鉛が土壤中のリン酸イオン等と反応し、本来土壤に存在していなかった難溶性の緑鉛鉱 [Pb₅(PO₄)₃Cl] が形成されることが報告されている (Scheckel *et al.*, 2005)。還元環境下から採取した水田土壤の対象元素を逐次抽出した場合、操作過程で還元的な環境を維持することが困難なため、元素が存在していた本来の化学形態を反映していない可能性が高い。したがって、逐次抽出法で得られた結果から元素の化学状態を推定する場合には、得られた結果の解釈に注意を要する。

土壤のCdに関する研究が本格化した1970年代当時から、Cdの化学形態に関する知見は、土壤中における挙動や生物可給性を理解するうえで重要であることが認識されてきた。しかし、環境中に本来存在する元素の化学状態を定量的に把握する方法は、日本において土壤Cdの研究が本格化した1970年代当時は存在しなかった。近年の放射光を光源とするXAFS法による分析が可能になり、土壤中のCdならびに他の元素の化学状態の直接観測が可能となった。

2) 放射光源 XAFS を用いた土壤 Cd 分析

XAFS法は、土壤固相に存在する元素の化学状態を直接分析できる手法である。本報ではXAFS分析の概要を説明するが、放射光源XAFSの土壤化学分野への応用については書籍 (山口・橋本, 2012) を参考にされたい。Cdを含む土壤試料に対してX線のエネルギーを徐々に変化させながら照射すると、図2のようなX線吸収スペクトルを得ることができる。X線のエネルギーが26.715keVにおいて見られるスペクトルの立ち上がりは、X線が土壤に含まれるCdに吸収されたことを示している。この部分を吸収端と呼び、励起した電子殻に応じて、K吸収端、L吸収端と呼ばれる。吸収端近傍の領域 (吸収端前20eVから吸収端後200eV) をXANES (X-ray absorption near edge structure) 領域、それよりも高エネルギー領域をEXAFS (extended X-ray absorption fine structure) 領域と呼ぶ。高い励起エネルギーを必要とするCdのK吸収端のEXAFS分析が可能な放射光施設は、SPring-8を含め世界的に限られているのが現状である。

XANESおよびEXAFSスペクトルから得られる情報

は異なる。XANESでは主に酸化数、EXAFSでは、対象元素の近くに存在している原子の数や種類、距離などがわかる。Siebers *et al.* (2012)によれば、環境試料のCdを分析する場合、K吸収端の方が有利である。その理由としては、K吸収端の方が感度が高いこと、また、L吸収端のEXAFS領域にはカリウムのK吸収端が現れるために、土壤のようにカリウムが多量に含まれる試料ではL吸収端EXAFSの解析が困難であることが挙げられる。このような理由から土壤CdのL端XAFSの報告例は少ない (Siebers *et al.*, 2013)。

Cdと土壤中に存在する粘土鉱物の構成元素との結合状態を調べるためには、K吸収端EXAFSのスペクトルを解析したほうがより詳細な知見を得ることができるが、XANES領域を用いても化学状態の特定が可能な場合がある。Cdの場合、CdSO₄や土壤コロイド (カオリナイト) に吸着したCd、および酸化的な土壤 (Eh~300 mV) に含まれるCdとCdSや還元的な土壤 (Eh~-200 mV) に含まれるCdとでは、吸収端 (26.715 keV) 付近よりも後のスペクトル構造が異なる (図2)。CdのK吸収端のXANESは、Cdの隣接元素が酸素であるか硫黄であるかの相違によってXANESスペクトル形状が異なる。Hashimoto and Yamaguchi (2013)は、化学状態間でのXANESスペクトル形状の違いから、水田土壤中のCdSの存在割合を解析している。

3) XAFS 分析によって判明した Cd の吸着機構

放射光XAFS分析を用いることで、土壤中の元素がどのように系から除去されたのか (吸着あるいは沈殿) という反応機構を解明することが可能になった。土壤コロイドへのCdの吸着状態としては、内圏錯体と外圏錯体の2つが挙げられる。一般に内圏錯体を形成して保持された元素は、外圏錯体よりも安定であり、溶液中への溶出ならびに生物可給性は低い (Sparks, 2004)。既往の論文を精査し、各種鉱物や土壤コロイドへのCdの吸着特性について

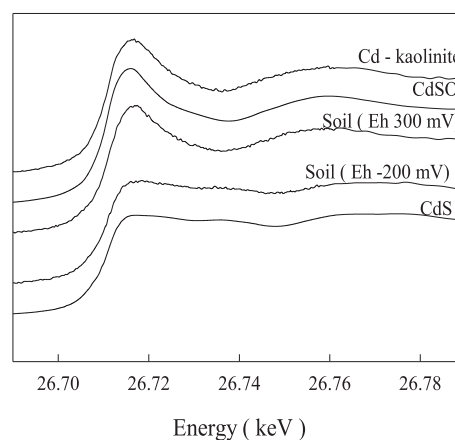


図2 土壤および標準試料に含まれるCdのK吸収端X線吸収スペクトル
標準試料として分析したCdSO₄、CdS、kaoliniteに吸着したCd (Cd-kaolinite) はHashimoto and Yamaguchi (2013) に記載。

まとめた (表 1). 土壌のに含まれる一次鉱物である長石と白雲母に対して, Cd は外圏錯体を形成して吸着することが判明している (Farquhar *et al.*, 1997). 層状ケイ酸塩鉱物 (カオリナイト, パーミキュライト, モンモリロナイト) とは基本的に外圏錯体を形成し (Grafe *et al.*, 2007; Takamatsu *et al.*, 2006; Malferrari *et al.*, 2007), 高 pH 下の特殊な場合のみカオリナイトと内圏錯体を形成することが確認されている (Vasconcelos *et al.*, 2008). これらシラノール基 (SiOH) を多く含む土壌構成物が Cd と外圏錯体を形成しやすいことは, Cd が層状ケイ酸塩鉱物に対して弱い力で吸着することを示唆している. カドミウムは, 酸化マンガン鉱物 (Ramstedt *et al.*, 2005; Randall *et al.*, 1998; Bochatay *et al.*, 2000) や酸化アルミニウム鉱物 (Grafe, *et al.*, 2007) よりも, 酸化鉄鉱物と強く吸着する (Randall *et al.*, 1999; Boily *et al.*, 2005; Parkman *et al.*, 1999). 土壌有機物の中に含まれるカルボキシル基やチオール基と Cd は内圏錯体を形成し, Cd との結合力は後者の方が前者よりも大きいことが確認されている (Liu *et al.*, 2001).

4) 水田土壌における Cd の化学状態の解明

放射光源 XAFS の普及によって, 水田土壌中の Cd の化学状態を直接分析できるようになり, これまでの化学平衡モデルによって推定されていた知見の実証および反

証がなされている. Khaokaew *et al.* (2011) ならびに Hashimoto and Yamaguchi (2013) は, 水田土壌中の Cd の吸着ホスト相が, カオリナイト, フェリハイドライト, および腐植であることを XAFS 分析によって明らかにしている. 土壌の pH が中性から酸性にある場合, 土壌の Eh 値の低下に伴って CdS が生成されるが, その割合は多くても土壌に存在する Cd の 50% 程度であり, 他の Cd は土壌コロイドと吸着した形態で存在することが判明した (Hashimoto and Yamaguchi, 2013; Fulda *et al.*, 2013).

図 3 は, 既報において Cd の XAFS 分析に供試された土壌の採取時の Eh ならびに pH の値を, Cd の Eh-pH 図上に示したものである. 実験条件や供試土壌の性質が異なるため, それぞれの論文の結果をそのまま比較することは難しいが, 図 3 から読み取れる傾向としては, (i) Eh-pH 図から予想される Cd の化学形態と実際の土壌中での Cd の化学形態は, 一致しない場合があること, (ii) Eh ならびに pH の値が同程度であっても, 土壌によって Cd の化学状態が大きく異なる場合があることが挙げられる. すなわち, 土壌中に存在する Cd の化学状態 (CdS) は, 土壌の Eh ならびに pH を用いた化学平衡理論で説明しきれないことを示しており, XAFS 法による化学状態を直接分析することの有用性を示唆している.

アルカリ土壌における XAFS 法を用いた Cd の化学状

表 1 土壌に含まれる一次鉱物ならびに土壌コロイドと Cd の吸着様式

取着剤	pH	イオン強度 (M)	結合様式	Cd 原子との距離 nm (配位数)			文献						
				O	S	Mn Fe Al							
一次鉱物	perthitic feldspar muscovite	5.4	0.1	外圏錯体	0.226 (6)		(1)						
					0.228 (1.8)								
層状ケイ酸塩鉱物	montmorillonite	7.1	0.01	外圏錯体	0.224 (3.9)		(2)						
					0.231 (5.8)								
					0.224 (3.8)								
酸化 Al 鉱物	gibbsite	6	0.01	内圏錯体	0.212 (1.2)		(4)						
					0.33 (1.2)								
酸化 Mn 鉱物	manganite	6.8	0.1	内圏錯体	0.228 (5.7)		(5)						
					0.325 (0.4)								
					8	0.227 (5.1)							
						0.326 (0.4)							
						0.327 (0.4)							
酸化 Fe 鉱物	cryptomelane	2.5	0.1	内圏錯体	0.226 (5.1)		(6)						
					0.365 (4.9)								
					7.4	0.224 (6.5)							
						0.329 (0.8)							
酸化 Fe 鉱物	akaganeite	7.4	0.1	内圏錯体	0.228 (5.5)		(7)						
					0.333 (0.8)								
					7	0.228 (5.7)							
						0.377 (1.8)							
						0.375 (1.1)							
					酸化 Fe 鉱物	schwertmannite		5.4	0.1	内圏錯体	0.226 (6.4)		(8)
											0.38 (1.5)		
7.1	0.224 (5.8)												
	0.375 (1.1)												
酸化 Fe 鉱物	geothite	9.3	0.01	内圏錯体			0.226 (6.0)				(9)		
					0.38 (1.5)								
					0.225-0.226 (6.6-6.8)								
					0.326-0.330 (1.1-1.4)								
酸化 Fe 鉱物	lepidocrocite	6.5-7.5	0.01	内圏錯体	0.226 (6)		(10)						
					0.375 (3)								
					0.331 (2)								
酸化 Fe 鉱物	pyrite	7	0.1	内圏錯体	0.228 (6)		(11)						
					0.331 (2)								
有機物	mackinawite	6.08-6.49	0.1	内圏錯体	0.229 (4)		(10)						
					0.252 (4)								
					0.229 (4.7-4.6)								
有機物	geothite	6.04-8.21	0.01	内圏錯体	0.229-0.228 (5.4-6.0)		(9)						
					0.376-0.377 (1.0-1.3)								
有機物	humic acid	5	0.01	内圏錯体	0.229 (6.1)		(10)						
					0.229 (6.1)								
有機物	natural organic matter	4.6-6.6	0.01	内圏錯体	0.222-0.226 (3.0-4.5)		(11)						
					0.249-0.256 (0.3-2.5)								

(1) Farquhar *et al.*, 1997, (2) Malferrari *et al.*, 2007, (3) Takamatsu *et al.*, 2006, (4) Grafe *et al.*, 2007, (5) Ramstedt, *et al.*, 2005, (6) Randall, *et al.*, 1998, (7) Randall, *et al.*, 1999, (8) Parkman *et al.*, 1999, (9) Boily *et al.*, 2005, (10) Liu *et al.*, 2001, (11) Karlsson *et al.*, 2005

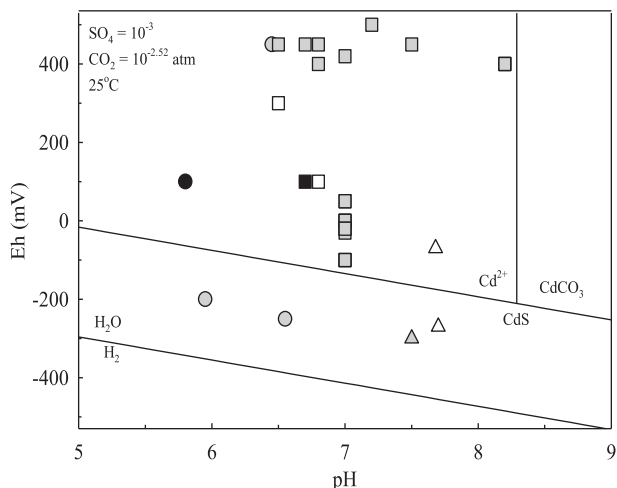


図3 Eh-pH図による土壤中のCdの化学種分布とXAFS法により定量したCdSとの関係

プロットの色について、白抜きはCdSが検出されなかった土壌試料、灰色はCdSの割合が全Cdに対して40%以下であった土壌試料、黒塗りはCdSが全Cdに対して40%以上であった土壌試料を示す。凡例の色が濃いほど土壤中のCdSの存在割合が高いことを示している。データの引用元は、○ Hashimoto and Yamaguchi (2013), □ Fulda *et al.* (2013), △ Khaokaew *et al.* (2011)。

態分析は、Khaokaew *et al.* (2011) によって報告されている。アルカリ土壌を対象としたこの研究では、(i) Cdの主要な化学形態は、CdCO₃ および炭酸カルシウムとCdの取着態であること、(ii) CdSの存在割合が多くてもCd全体の30%程度であること、(iii) Cd取着に酸化鉄鉱物がほとんど寄与していないことが確認された。特に(i)の知見は、伊藤・飯村(1976)が熱力学的な考察から導き出した、pHが高い土壌においてCdCO₃が生成するという推察を実測によって裏付けている。

Fulda *et al.* (2013) は、水田土壌にCdとCuを添加した実験系を用いて培養環境を湛水状態から落水状態に連続的に変化させ、放射光源XAFS分析とCd溶出試験を行なうことによって、経時的にCdの化学状態を追跡した。その結果、土壌の硫酸イオン含有量とグラムシュミット分類の親銅元素(Cuなど)の存在比が、CdSの生成量に影響することが判明した。すなわち、土壌の硫酸イオンの濃度が高いとCdSは生成しやすく、CdS生成の際にCdと競合する元素(親銅元素)が多いとCdSが生成されにくいことが明らかになった。これは水野(1972)が熱力学平衡計算によって推定した内容を、土壌CdのXAFS分析によって実験的に裏付けたことを示している。Fulda *et al.* (2013) は、水野(1972)が指摘したように外部から硫黄の供給が遮断され、Cuの存在比が高い場合にCdSの生成が阻害されることを、XAFS分析を用いて証明した。

Hashimoto and Yamaguchi (2013) は、異なる施肥管理によって交換態の硫黄濃度のみ違いが生じた2つの灰色低地土を用いて、湛水によって還元した土壌中のCd

とSの化学状態をそれぞれXAFS分析によって検討した。その結果、交換態硫黄が多い土壌ではCdSが生成しやすいことを明らかにするとともに、CdSの生成には、土壌中の硫黄の化学形態が関係していることを推察した。また、土壌改良資材として鉄粉を添加し、土壌のEhを低く維持することで、土壌中のCdS濃度が増加することも明らかにした。

これらの研究で示されているように、放射光XAFS分析を土壌のCd分析に導入したことによって、1970年以降に国内の研究で推定の域に留まっていた化学状態に関する知見が、ここ数年で実験的に論証されている。これらの放射光分析の研究成果から、水田土壌のCd挙動に密接な関係がある因子は、土壌EhならびにpH、交換態硫黄ならびに親銅元素(銅など硫黄と親和性が高い元素)の濃度であることがわかっている。そして、土壌湛水によるイネへのCd移行を低減させる土壌の反応機構としては、(i)還元による硫化カドミウム生成(Cdの不溶化)、(ii) pH上昇にともなうCd-溶存有機物結合態の増加(土壌溶液中のCd水和イオンの減少)が考えられている。

5. おわりに

本稿では、土壌のCd研究が本格的に開始された1970年から最近の論文について、Cdの化学形態分析に着目して知見をまとめた。約半世紀前から議論されてきた土壌中のCdの化学状態という課題に対して、分析技術の進歩によってようやく直接的な論証が可能になりつつあると言える。XAFS分析は土壌中に数ppm程度しか存在しない元素を分析する場合に解析が困難となることや、X線分析に放射光源を用いる都合上、実験可能な施設が世界に限られていることが欠点として挙げられる。しかし、これらの欠点を鑑みても、XAFS法は直接分析によって土壌元素の化学状態に関する情報を提供できる唯一の手法として有用性が高い。既往の抽出法とXAFS法の知見を統合させることによって、複雑な土壌中の化学反応現象の解明、特に未解明な部分が多い根圏土壌のような生物反応が関与した系における化学反応と元素動態が明らかにされていくと考えられる。今後、水田土壌のCd動態を研究する上で取り組むべき課題は、イネ根圏でのCdの化学状態、および低濃度Cd汚染水田を対象とした土壌管理方法の開発であると著者は考えている。イネ根圏土壌のCdの化学状態はCdの可給性に大きく影響することが考えられているが、根圏土壌におけるCdの化学状態に関する報告例は未だに無い。低濃度Cd汚染土壌の管理手法を開発するためには、これまでに得られた研究成果を統合した水田管理を検証する必要がある。水田の水管理を例にすると、土壌中のCdは湛水状態にするとCdSの生成が促進され、イネにCdが吸収されにくくなることは知られているが、一方ヒ素は還元状態になると土壌固相から溶出することが知られている(Yamaguchi *et al.*, 2011)。土壌が還元状態になると、水田から温室効果ガスであるメタンガスの発生が

促進されるという問題もある (Masscheleyn *et al.* 1993)。このように、土壌管理法の開発には Cd の問題だけでなく、ヒ素や水田から生じる温室効果ガスなど他の元素・物質循環を考慮し土壌管理手法を開発する必要がある。さらに、資材の施用も導入したイネへの Cd 吸収抑制の土壌管理法の開発となると、資源の問題が関与した複雑な課題に展開される。今後は Cd と土壌の二者間の相互作用ではなく、Cd と土壌と植物や資材、他の有害元素などとの複合的な相互作用の解明が進んでいくと思われる。

謝辞: 本研究の一部は文部科学省科学研究費若手 A (23681013, 橋本) ならびに基盤 B (22380046, 山口) によって実施された。土壌元素の X 線吸収分光分析は、高輝度光科学研究センター SPring-8 の BL01B1 で実施された (課題番号 2011B1218, 2012B1327, 2013B1068)。

文 献

- 浅見輝男 2010. データで示すー日本土壌の有害金属汚染. p. 217-230. アグネ技術センター, 東京.
- Barrett, K. A., and McBride, M. B. 2007. Dissolution of zinc-cadmium sulfide solid solutions in aerated aqueous suspension. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **71**, 322-328.
- Bochatay, L., Persson, P., and Sjöberg, S. 2000. Metal ion coordination at the water-manganite (γ -MnOOH) interface. *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 584-592.
- Boily, J.-F., Sjöberg, S., and Persson, P. 2005. Structures and stabilities of Cd(II) and Cd(II)-phthalate complexes at the goethite/water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 3219-3235.
- Christensen, T. H. 1984. Cadmium soil sorption at low concentrations. II. reversibility, effect of changes in solute composition, and effect of soil aging. *Water Air Soil Pollut.*, **21**, 115-125.
- Degryse, F., Smolders, E., and Parker, D. R. 2009. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications - a review. *Eur. J. Soil Sci.*, **60**, 590-612.
- de Livera, J., McLaughlin, M. J., Hettiarachchi, G. M., Kirby, J. K. and Beak, D. G. 2011. Cadmium solubility in paddy soils: effects of soil oxidation, metal sulfides and competitive ions. *Sci. Total Environ.*, **409**, 1489-1497.
- Demesmay, C., and Olle, M. 1997. Application of microwave digestion to the preparation of sediment samples for arsenic speciation. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**, 1116-1121.
- Doner, H. E. 1978. Chloride as a factor in mobilities of Ni(II), Cu(II), and Cd(II) in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**, 882-885.
- Farquhar, M. L., Vaughan, D. J., Hughes, C. R., Charnock, J. M. and England, K. E. R. 1997. Experimental studies of the interaction of aqueous metal cations with mineral substrates: lead, cadmium, and copper with perthitic feldspar, muscovite, and biotite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 3051-3064.
- Fulda, B., Voegelin, A., and Kretzschmar, R. 2013. Redox-controlled changes in cadmium solubility and solid-phase speciation in a paddy soil as affected by reducible sulfate and copper. *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 12775-12783.
- Gallardo, M. V., Bohari, Y., Astruc, A., Potin-Gautier, M. and Astruc, M. 2001. Speciation analysis of arsenic in environmental solids reference materials by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry following orthophosphoric acid extraction. *Anal. Chim. Acta*, **441**, 257-268.
- Grafe, M., Donner, E., Collins, R. N. and Lombi, E. 2014. Speciation of metal(loid)s in environmental samples by X-ray absorption spectroscopy: a critical review. *Anal. Chim. Acta.*, **822**, 1-22.
- Grafe, M., Singh, B. and Balasubramanian, M. 2007. Surface speciation of Cd(II) and Pb(II) on kaolinite by XAFS spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.*, **315**, 21-32.
- Hamon, R. E., Parker, D. R., and Lombi, E. 2008. Advances in isotopic dilution techniques in trace element research: a review of methodologies, benefits, and limitations. In Sparks DL (ed) *Adv. Agron.*, **99**, 289-343. Elsevier Academic Press Inc, San Diego.
- Hashimoto, Y. and Yamaguchi, N. 2013. Chemical speciation of cadmium and sulfur K-edge XANES spectroscopy in flooded paddy soils amended with zerovalent iron. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **77**, 1189-1198.
- Hass, A., and Fine, P. 2010. Sequential selective extraction procedures for the study of heavy metals in soils, sediments, and waste materials - a critical review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **40**, 365-399.
- Hou, X. L., Hansen, V., Aldahan, A., Possnert, G., Lind, O. C. and Lujanienė, G. 2009. A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples. *Anal. Chim. Acta.*, **632**, 181-196.
- 石川 寛 2008. 農用地における重金属汚染土壌の対策技術の最前線 7. 水稲のカドミウム吸収抑制技術. 土肥誌, **79**, 408-416
- 伊藤康二・飯村秀文 1971. 土壌中の亜鉛およびカドミウムの状態について. 土肥要旨集, 167
- 伊藤康二・飯村秀文 1974. カドミウム汚濁水による土壌汚染の可能性: 水質基準との関連. 土肥誌, **45**, 571-576
- 伊藤康二・飯村秀文 1975. 土壌の酸化還元状態の変化と水稲のカドミウム吸収応答. 土肥誌, **46**, 82-88
- 伊藤康二・飯村秀文 1978. 重金属による土壌汚染に関する研究 - 2 - 水田土壌における重金属の行動と収支. 北陸農業試験場報告, **21**, 95-145
- 川崎 晃・箭田 佐 2007. 同位体希釈法による農地土壌中の可溶性カドミウム量の評価. 分析化学, **56**, 1081-1087.
- Karlsson, T., Persson, P. and Skyllberg, U. 2005. Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy evidence for the complexation of cadmium by reduced sulfur groups in natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3048-3055
- Kawasaki, A. and Yada, S. 2008. Determination of labile cadmium in agricultural soils by isotope dilution plasma mass spectrometry and a coprecipitation separation technique. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **Supplement 6**, 138-142.
- Khaokaew, S., Chaney, R. L., Landrot, G., Ginder-Vogel, M., and Sparks, D. L. 2011. Speciation and release kinetics of cadmium in an alkaline paddy soil under various flooding periods and draining conditions. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 4249-4255
- Lindsay, W. L. 1979. Cadmium In Chemical equilibria in soils. p. 315-327 John Wiley, New York.
- Liu, C., Frenkel, A. I., Vairavamurthy, A., and Huang, P. M. 2001. Sorption of cadmium on humic acid: mechanistic and kinetic studies with atomic force microscopy and X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Can. J. Soil Sci.*, **81**, 337-348.

- McBride, M. B. 1994. Chemisorption and precipitation of inorganic ions *In Environmental chemistry of soils*. p. 158-164. Oxford University Press, Oxford.
- 牧野和之・神谷 隆・近藤和子 2008. 農用地における重金属汚染土壌の対策技術の最前線 5. 化学洗浄による汚染農地の修復. 土肥誌, **79**, 101-107.
- Makino, T., Kamiya, T., Takano, H., Itou, T., Sekiya, N., Sasaki, K., Maejima, Y., and Sugahara, K. 2007. Remediation of cadmium-contaminated paddy soils by washing with calcium chloride: verification of on-site washing. *Environ. Pollut.*, **147**, 112-119.
- Malferrari, D., Brigatti, M. F., Laurora, A., Pini, S., and Medici, L. 2007. Sorption kinetics and chemical forms of Cd(II) sorbed by thiol-functionalized 2:1 clay minerals. *J. Hazard. Mater.*, **143**, 73-81.
- Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D., and Patrick, W. H. 1993. Methane and nitrous-oxide emissions from laboratory measurements of rice soil suspension - effect of soil oxidation-reduction status. *Chemosphere*, **26**, 251-260.
- McLaren, R. G., and Crawford, D. V. 1973. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.*, **24**, 172-181.
- 水野直治 1972. 土壌の酸化還元電位による土壌中カドミウムの挙動と米のカドミウム含量変化に関する考察. 土肥誌, **43**, 179-181.
- 村上政治 2007. 農用地における重金属汚染土壌の対策技術の最前線 3. ファイトレメディエーション技術の現状と課題. 土肥誌, **78**, 525-533.
- Murakami, M., Nakagawa, F., Ae, N., Ito, M., and Arao, T. 2009. Phytoextraction by rice capable of accumulating Cd at high levels: reduction of Cd content of rice grain. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 5878-5883.
- 農林水産省 2010. 食品由来のカドミウム摂取量. http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/kaiset/gaiyo1/index.html
- 農林水産省消費・安全局 2011. コメ中のカドミウム濃度低減のための実地指針. http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/pdf/cd_shishin_rice.pdf
- 小野信一・阿部 薫 2007. 農用地における重金属汚染土壌の対策技術の最前線 1. 農耕地土壌の重金属汚染の現状と対策. 土肥誌, **78**, 323-328.
- 織田 (渡辺) 久男・荒尾知人 2006. 作物におけるカドミウムの吸収・移行と生理作用. 土肥誌, **77**, 439-449
- Parkman, R. H., Charnock, J. M., Bryan, N. D., Livens, F. R., and Vaughan, D. J. 1999. Reactions of copper and cadmium ions in aqueous solution with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite. *Am. Mineral.*, **84**, 407-419.
- Ramstedt, M., Norgren, C., Shchukarev, A., Sjoberg, S. and Persson, P. 2005. Co-adsorption of cadmium(II) and glyphosate at the water-manganite (γ -MnOOH) interface. *J. Colloid Interface Sci.*, **285**, 493-501.
- Randall, S. R., Sherman, D. M., and Ragnarsdottir, K. V. 1998. An extended X-ray absorption fine structure spectroscopy investigation of cadmium sorption on cryptomelane ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$). *Chem. Geol.*, **151**, 95-106.
- Randall, S. R., Sherman, D. M., Ragnarsdottir, K. V. and Collins, C. R. 1999. The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 2971-2987.
- 定本 裕・飯村康二・本名俊正・山本定博 1994. 土壌中重金属の状態分別法の検討. 土肥誌, **65**, 645-653
- Saeki, K., and Kunito, T. 2012. Influence of chloride ions on cadmium adsorptions by oxides, hydroxides, oxyhydroxides, and phyllosilicates. *Appl. Clay Sci.*, **62-63**, 58-62.
- Scheckel, K. G., Ryan, J. A., Allen, D., and Lescano, N. V. 2005. Determining speciation of Pb in phosphate-amended soils: method limitations. *Sci. Total Environ.*, **350**, 261-272.
- Shuman, L. M. 1985. Fraction method for soil microelements. *Soil Sci.*, **140**, 11-22.
- Siebers, N., Kruse, J., Eckhardt, K. U., Hu, Y. and Leinweber, P. 2012. Solid-phase cadmium speciation in soil using L3-edge XANES spectroscopy with partial least-squares regression. *J. Synchrotron Radiat.*, **19**, 579-585.
- Siebers, N., Kruse, J. and Leinweber, P. 2013. Speciation of phosphorus and cadmium in a contaminated soil amended with bone char: sequential fractionations and XANES spectroscopy. *Water Air Soil Pollut.*, **224**.
- Sims, J. L. and Patrick, W. H., Jr. 1978. The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**, 258-262.
- Smolders, E., and Mertens, J. 2013. Cadmium. *In* Alloway, B. J. (ed.) Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability, p. 283-311. Springer, Dordrecht.
- Sparks, D. L. 2004. Sorption phenomena on soils *In Environmental soil chemistry*. p. 133-150, Academic Press, Amsterdam.
- Takamatsu, R., Asakura, K., Chun, W.-J., Miyazaki, T., and Nakano, M. 2006. EXAFS studies about the sorption of cadmium ions on montmorillonite. *Chem. Lett.*, **35**, 224-225.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. *Anal. Chem.*, **51**, 844-851.
- Uraguchi, S., Mori, S., Kuramata, M., Kawasaki, A., Arao, T., and Ishikawa, S. 2009. Root-to-shoot Cd translocation via the xylem is the major process determining shoot and grain cadmium accumulation in rice. *J. Exp. Bot.*, **60**, 2677-2688.
- Vasconcelos, I. F., Haack, E. A., Maurice, P. A., and Bunker, B. A. 2008. EXAFS analysis of cadmium(II) adsorption to kaolinite. *Chem. Geol.*, **249**, 237-249.
- Yada, S., and Kawasaki, A. 2008. Determination of labile cadmium in lime-amended soils by isotope dilution plasma mass spectrometry. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **Supplement 6**, 143-145.
- 山田信明 2007. 農用地における重金属汚染土壌の対策技術の最前線 2. 客土による土壌汚染対策技術と客土効果の持続性. 土肥誌, **79**, 101-107.
- 山口紀子・橋本洋平 2012. 土壌元素の分析ツールとしてのシンクロトロン放射光源 X 線分光法: 特徴・測定方法・将来展望 橋本洋平・山口紀子編 土壌環境中の有害元素の挙動, p. 9-33. 博友社, 東京.
- Yamaguchi, N., Nakamura, T., Dong, D., Takahashi, Y., Amachi, S., and Makino, T. 2011. Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution. *Chemosphere*, **83**, 925-932.