

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：82107

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2014

課題番号：22380046

研究課題名(和文)水田土壌の微視的な酸化還元スポットの分布とカドミウム形態との関係

研究課題名(英文) Relationships between micro-scale redox variation and cadmium speciation in submerged paddy soil

研究代表者

山口 紀子 (Yamaguchi, Noriko)

独立行政法人農業環境技術研究所・土壌環境研究領域・主任研究員

研究者番号：80345090

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：イネによるカドミウム吸収を低減するためには、カドミウムを溶けにくくすることが有効である。水田土壌では、硫化カドミウムとしてカドミウムを難溶化できるため、その生成機構を明らかにする必要がある。還元状態の水田土壌における硫化カドミウム生成割合は、平均的には熱力学計算値にしたがわなかった。これは、水稻根や、カドミウム溶出抑制資材の周囲等の微視的領域における不均一な酸化還元状態の分布に応じて、硫化カドミウムが分布しているためであることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In order to reduce the amounts of Cd uptake by rice plants, insolubilization of Cd as cadmium sulfide is an effective measure. We found that average ratio of insoluble cadmium sulfide in flooded soil was not always predictable by the thermodynamic constant. This was because cadmium sulfide was unevenly distributed around rice roots and amendment materials depending on the variation of micro-scale redox environment of soil.

研究分野：土壌化学

キーワード：酸化還元 水田土壌 カドミウム スペシエーション

1. 研究開始当初の背景

平均的な日本人では、食品からのカドミウム(Cd)摂取量の約2分の1がコメ由来であると概算されている。腎機能障害をはじめとするCdによる健康リスクを緩和するためには、コメのCd濃度を低減させることが有効である。鉛等の他の重金属元素に比べ、溶解性が高い形態で土壤中に存在するCdは、農作物に吸収されやすい。ただし還元条件下では難溶化するため、水稻によるCd吸収を抑制するためには生育後期まで水田に水を張った状態を保つ水管理が有効である。

水田土壌では、イネの苗を移植後に水を張ることで土壌が大気と遮断され、微生物により消費された酸素が大気から供給されずに徐々に還元状態へと移行する。一方、イネの根の通気組織を通して地上部から送られる酸素により、イネの根のまわりには局所的に酸化された領域が形成される。資材や堆肥の施用によっても酸化還元状態の変動がもたらされる。このように土壌が平均的に還元状態であっても、微視的には酸化的領域と還元的領域が混在するため、Cdの形態は微視的環境に依存して変動する。しかし、平均的な酸化還元状態と局所的な酸化還元状態およびCdの形態変化の関連は、これまで明らかにされていなかった。イネによるCd吸収を抑制する水田管理技術をより効果的に運用するためには、水管理、資材や根の局所的分布に依存して変動するどのような微細環境下でCdが難溶化、あるいは可溶化しやすいかを明らかにすることが重要である。

2. 研究の目的

難溶性のCdが再可溶化し、作物に吸収されるリスクを評価するためには、土壌の難溶性Cdがどの土壌構成成分に蓄えられるのか、どのような形態で存在するのか、その形態はどの程度安定か、を明らかにし、どのように可溶化するかを判断する必要がある。本研究は、シンクロトロン放射光源X線分析などの先端的手法を活用し、水田土壌におけるCdの難溶化と可溶化のメカニズムを解明することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 土壌の平均的な酸化還元状態とCd形態の関係

Cdを150 mg/kgになるよう添加した水田土壌をアクリル製カラムに充填した。湛水状態で60日培養後に落水した。堆肥、化学肥料、Cd溶出抑制資材を水田土壌に添加した実験系も作成した。継時的にEh、pH液相中Cd濃度の推移を計測した。土壌固相は深さ別に定期的にサンプリングし、逐次抽出法によってCdを抽出した。さらにSPring-8 BL01B1においてCd K吸収端(26.711 keV)のX線吸収スペクトル近傍構造(XANES)分析を多素子SSDによる蛍光法でおこなった。

(2) 根圏、非根圏のCd形態の比較

現地水田土壌では、水管理、有機物の混入度合などさまざまな要因が混在するため、Cd形態を変化させる支配要因を抽出することが困難である。そこで、ナイロンメッシュを用いた根域制御ポット試験により、イネを栽培し、根圏、非根圏の酸化還元電位の変動とCd溶出挙動、Cd形態の関連を明らかにした。根圏、非根圏土壌固相を別々に採取し、SPring-8 BL01B1においてCd K吸収端XANES測定をおこなった。

(3) 水稻根近傍の微視的環境下におけるCdの形態

水田から採取した低地土、黒ボク土でコシヒカリをポット栽培した。出穂期まで栽培をおこない、還元状態の土壌から根を含む領域を切り出し、土壌薄片を作成した。また、試験水田圃場から中干期にイネの株を含むよう直径80mmの土壌コアサンプルを採取し、土壌薄片を作成した。SPring-8 BL37XUにおいて、30keVの放射光源マイクロビームX線による蛍光X線マッピングをおこない、根の周辺のCdおよびホスト相となる鉱物を構成する元素としてFe、Mnの空間分布を分析した。また、Cdの集積部位についてX線吸収スペクトル近傍構造(μ XANES)の分析をおこなった。

(4) 資材近傍における難溶性Cdの形態

硫黄(S)含量の異なるゼロ価鉄資材を塗布した濾紙をCd添加土壌と接触させて埋め込み湛水培養した。SPring-8、BL37XUにおいて、資材近傍のCd集積部位のCd K吸収端 μ XANES測定をおこなった。

(5) Cd K吸収端XANESスペクトルの解析

XANESスペクトル解析のための標準物質として、土壌の固相に存在しうるCd化合物である粘土鉱物(カオリナイト、スメクタイト)との吸着態、金属水酸化物(フェリハイドライト、ゲーサイト、ギブサイト、バーネサイト)との吸着態、腐植物質との複合体、水酸化物($\text{Cd}(\text{OH})_2$)、炭酸塩(CdCO_3)、硝酸塩($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)、硫酸塩(CdSO_4)、硫化物(CdS)、硝酸カドミウム水溶液のXANESスペクトルを測定した。これらの標準物質のうち、硫化物は、Cd原子とS原子が結合しているのに対し、硫化物以外の形態はCd原子が酸素(O)原子と結合している。Cdの酸素結合態(Cd-O)、硫黄結合態(Cd-S)のXANESスペクトルは、図1に示すように明確に区別が可能であるが、吸着態をはじめとするCd-O同士は、XANESスペクトルからは区別が困難である。本研究では、還元状態で生成し、溶解度が低い硫化物の生成に着目しているため、Cd-Oについては吸着態、水酸化物等の総和として評価した。

標準物質を用いた XANES スペクトルの最小二乗法フィッティングから Cd-O および Cd-S の存在割合を算出した。

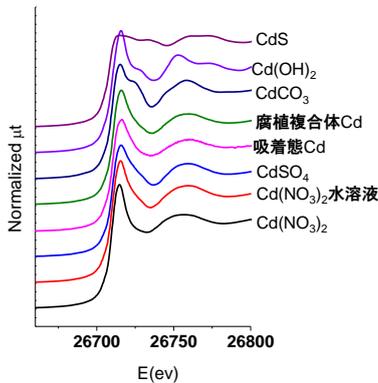


図1 標準物質の Cd K 吸収端 XANES

4. 研究成果

(1) 土壌の平均的な酸化還元状態と Cd 形態の関係

酸化還元電位が -100mV を下回り、硫酸根が十分に存在し、熱力学的には硫化カドミウムが主要な化学形態となる条件であっても、還元培養した水田土壌では、Cd-S が主要な化学形態とはならないことが示された。酸化的な表層土壌に比べ、還元的な下層で Cd-S の存在割合が高い傾向があった。還元作用のある鉄資材の添加により、土壌の酸化還元電位が低く推移する傾向にあった。Cd の溶出量も低くおさえられ、特に下層土壌固相において Cd-S の生成量が増加したものの、Cd-S の生成割合は最大でも 65%であった。堆肥の添加によって、土壌溶液への Cd 溶出量は少なくなったが、土壌中の Cd の形態には顕著な影響がなかった。還元による不溶化の要因は、Cd-S の生成よりも、pH の上昇にともなう土壌鉱物への Cd 吸着量の増加、あるいは水酸化物沈殿の生成の寄与が大きい可能性がある。

落水後 1 週間程度で Eh が $+400\text{mV}$ 程度まで上昇し、それにともない Cd-S の存在割合も減少した。Cd-S の存在割合が多いほど Cd 溶出量が少ない傾向が示された。灰色低地土では、落水から 50 日経過しても、20%程度の Cd-S が残存していた。落水後も土壌中には局所的な還元的な領域が存在することが示唆された。熱力学的平衡定数からは土壌中硫化カドミウムの生成割合を説明できなかった。これは、土壌全体が平均的に還元状態であっても、局所的には酸化領域、還元的な領域が混在するためであると考えられた。

(2) 根圏、非根圏の Cd の形態

イネ生育 30 日目までは、根圏域は非根圏域よりも酸化領域であることに対応し、Cd-S の存在割合も根圏域では低く、非根圏域では高

かった。生育 60 日目では、根圏域と非根圏域との酸化還元電位に差がなくなり、両者とも還元的な環境に遷移していた。それに対応するように Cd-S の存在割合も、両者とも同程度となった。一方、水を抜いて栽培した期間については、根圏域の方が Cd-S の存在割合が大きくなる傾向が見られた、ポット内側にある根圏域はポット外側の非根圏域よりも酸化環境への推移が遅かったことが関連していると考えられた。黒ボク土に関しては、生育 30 日目において、根圏域のほうが、非根圏域よりも酸化領域であるにも関わらず、根圏域における Cd-S の存在割合が非根圏域の存在割合よりも大きかった。灰色低地土と黒ボク土を比較した場合、黒ボク土の方が根圏域、非根圏域ともに Cd-S が生成しやすく、酸化溶解しにくいという傾向が見られた。

(3) 水稻根近傍の微視的環境下における Cd の形態

イネの根のごく近傍は根の通気組織を介した酸素の供給により比較的酸化領域であり、還元土壌から溶出した 2 価鉄が酸化沈着した鉄酸化被膜が存在する (図 2)。このような領域には、Cd の顕著な集積がみとめられなかった。ポット栽培土壌、現地水田圃場の土壌ともに、Cd が集積している部位では、Fe の存在割合が少ない傾向があった。Cd 集積スポットにおける Cd の形態は、Cd-S が主体であったが、鉄の分布もみられるスポットでは、Cd-O が主体であった (図 3)。Fe の集積は、その部位が周囲と比較し、酸化領域であることを意味する。Cd は、還元的なスポットに Cd-S として集積していると考えられた。

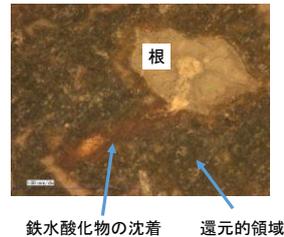


図2 水稻根の周辺の鉄水酸化物沈着部位(酸化領域)と還元的部位を含む土壌薄片の顕微鏡写真

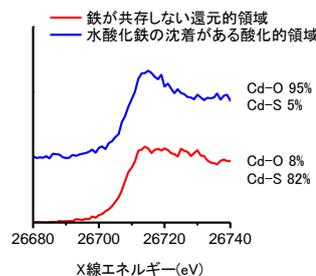


図3 根の周囲の酸化領域・還元的領域の Cd K 吸収端 μ XANES

(4) 資材近傍における難溶性 Cd の形態

水田土壌と接触したゼロ価鉄資材粒子は、還元培養後も核の部分は残留しており、粒子の周辺に酸化鉄が沈着していた。酸化鉄の集積部分、鉄資材から離れた部分に Cd の集積スポットが存在した。また、集積部位の Cd の形態は、硫黄含量の多い鉄資材上では Cd-S、S 含量の少ない資材上では鉄鉱物吸着態であることが示された。土壌中にも S が存在するが、より効率的に Cd-S を生成させ、Cd の溶出を抑制するには、S を含有する鉄資材を利用することが有効であることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

① 古屋光啓、橋本洋平、山口紀子、牧野知之、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) 日本土壌肥料学雑誌 vol. 86, No. 2, 2015, pp. 139-146

② Yohey Hashimoto、Noriko Yamaguchi Chemical speciation of cadmium and sulfur K-edge in flooded paddy soils amended with zero-valent iron XANES spectroscopy. Soil Science Society of America Journal、査読有、vol. 77, No. 4, 2013, pp. 1189-1198、DOI: 10.2136/sssaj2013.01.0038

③ Yohey Hashimoto、Noriko Yamaguchi、Masaki Takaoka、Kenji Shiota、EXAFS speciation and phytoavailability of Pb in a contaminated soil amended with compost and gypsum、査読有、Science of the Total Environment、2011、vol. 409 No. 5、pp. 1001-1007
DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.11.018

④ 山口紀子、酸化還元研究の新展開-土壌の酸化還元がもたらす現象を追う- 土壌の酸化還元にとまなう無機元素の形態変化を追跡するツール-X 線吸収スペクトル近傍構造 (XANES)-、査読有、日本土壌肥料学雑誌、2011、vol. 82, No. 4, pp. 323-329
<http://ci.nii.ac.jp/naid/110009327801>

[学会発表] (計 13 件)

① 山口紀子、大倉利明、牧野知之、橋本洋平、高橋嘉夫 (2014) 水田土壌における酸化・還元的領域の微視的分布と As・Cd の分布と化学形態の関係、2014 年度日本地球化学会第 61 回年会、2014 年 9 月 16 日~18 日、富山大学五福キャンパス (富山県・富山市) (招待講演)

② 山口紀子、橋本洋平、牧野知之、寺田靖子、還元土壌に添加したゼロ価鉄表面にお

ける硫化カドミウムの生成、日本土壌肥料学会 2014 年 9 月 9 日~11 日、東京農工大学小金井キャンパス (東京都・小金井市)

③ 古屋光啓、橋本洋平、山口紀子 (2014) 水田土壌の酸化還元変化と硫化カドミウム生成、日本土壌肥料学会 2014 年 9 月 9 日~11 日、東京農工大学小金井キャンパス (東京都・小金井市)

④ Mitsuhiro Furuya、Yohey Hashimoto、Noriko Yamaguchi、Chemical speciation and dissolution of Cd in paddy soils in various redox gradients、The 20th world Congress of Soil Science、2014 年 6 月 8 日~13 日、(Jeju, Korea)

⑤ 古屋光啓、橋本洋平、山口紀子、水田土壌の酸化還元変化におけるカドミウムの化学形態と溶出挙動、第 23 回環境化学討論会、2014 年 5 月 14 日~16 日、京都大学 (京都府・京都市)

⑥ 山口紀子、放射光源蛍光 X 線分析装置によるカドミウム・ヒ素局在性の可視化、第 31 回土・水研究会、2014 年 2 月 26 日、つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)

⑦ 山口紀子、橋本洋平、大倉利明 (2013) 湛水状態の水田土壌と根近傍におけるカドミウムの分布と形態、日本土壌肥料学会、2013 年 9 月 11~13 日、名古屋大学東山キャンパス (愛知県・名古屋市)

⑧ Noriko Yamaguchi、Yohey Hashimoto、Toshiaki Okura、Yasuko Terada、Microscale cadmium speciation in submerged paddy soil、ASA、CSSA、and SSSA International Annual Meetings、2012 年 10 月 21 日~24 日 (Cincinnati, Ohio, USA)

⑨ Yohey Hashimoto、Noriko Yamaguchi、Chie Matsuda (2012) Immobilization of Cd in a paddy soil using zero-valent iron (ZVI)、ASA、CSSA、and SSSA International Annual Meetings、2012 年 10 月 21 日~24 日 (Cincinnati, Ohio, USA)

⑩ 山口紀子、橋本洋平、阿部薫、糟谷真宏、堆肥連用による土壌中亜鉛の形態変化 X 線吸収スペクトル微細構造による解析、日本土壌肥料学会、2012 年 9 月 4 日~6 日、鳥取大学 (鳥取県・鳥取市)

⑪ 山口紀子、イネの根近傍と水田土壌中におけるヒ素形態の違いを μ -XAFS 法で探る、日本土壌肥料学会、2011 年 8 月 8 日~10 日、つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)

⑫ 山口紀子、橋本洋平、X線吸収スペクトルによる水田土壌中カドミウム形態変化の追跡、日本土壌肥料学会、2011年8月8日～10日、つくば国際会議場（茨城県・つくば市）

⑬ 松田千英、橋本洋平、山口紀子、ゼロ価鉄資材を添加した水田土壌のカドミウムの不溶化と化学形態。第21回環境化学討論会、2012年7月11日～13日、愛媛県県民文化会館（愛媛県・松山市）

〔図書〕（計 1 件）

① 橋本洋平、山口紀子 他、日本土壌肥料学会編 博友社、土壌環境中の有害元素の挙動放射光源X線吸収分光法による分子スケールスペシエーション、2012、169

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 紀子 (YAMAGUCHI, Noriko)
独立行政法人農業環境技術研究所
土壌環境研究領域・主任研究員
研究者番号：80345090

(2) 研究分担者

橋本 洋平 (HASHIMOTO, Yohey)
東京農工大学大学院
生物システム応用化学研究科・准教授
研究者番号：80436899

(3) 連携研究者

大倉 利明 (OHKURA, Toshiaki)

独立行政法人農業環境技術研究所・
農業環境インベントリーセンター
主任研究員
研究者番号：60354023

(4) 連携研究者

牧野 知之 (MAKINO, Tomoyuki)
独立行政法人農業環境技術研究所
土壌環境研究領域・上席研究員
研究者番号：60354106

(4) 連携研究者

天知 誠吾 (AMACHI, Seigo)
千葉大学・園芸学研究科・准教授
研究者番号：80323393