

(様式第5号)

土壤中のカドミウム、ヒ素、鉄、硫黄の化学的動態解析のため XANES 測定 の 検討

Preliminary investigation of XANES measurements for chemical kinetics of
cadmium, arsenic, iron and sulfur in soils.

日高将文^{1,2} 原田昌彦^{1,2} 牧野知之^{1,2} (※記入後に削除してください)

Masafumi Hidaka, Masahiko Harata, Tomoyuki Makino

1. 東北大学大学院農学研究科

2. 東北大学大学院農学研究科附属放射光生命農学センター (A-Sync)

1. Tohoku University Graduate School of Agricultural Science

2. Center for Agricultural and Life Sciences using Synchrotron Light

- ※1 先端創生利用(長期タイプ)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開{論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表}が必要です(トライアル利用を除く)。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

BL11で、土壤中に含まれるカドミウム、ヒ素、鉄、硫黄のXANES測定を試みた。特に硫黄のK吸収端(2472 eV)とヒ素のK吸収端(11866.7 eV)のエネルギー域に注目し、各元素成の標準物質も併せて測定した。硫黄については、土壤サンプルから硫黄に由来するXANESシグナルが得られたものの、感度が低く成分同定が難しかった。ヒ素については、標準物質の測定結果を用いてXANESのシグナル解析を行うことで、各成分の存在状態について解析を試みている。

XANES measurements of cadmium, arsenic, iron, and sulfur in soil were attempted at BL11. Particular attention was paid to the K-edge of sulfur (2472 eV) and arsenic (11866.7 eV). For sulfur, XANES signals derived from sulfur were obtained from soil samples, but the sensitivity was low and component identification was difficult. For arsenic, we are attempting to analyze the presence of each component by performing XANES signal analysis using the measurement results of reference materials.

2. 背景と目的

国際食品規格委員会(Codex)では精米中のカドミウム(Cd)は0.4 mg/kg、無機ヒ素(iAs)は0.2 mg/kgと厳しい基準が定められている。日本ではCd、iAsの主要な摂取源のひとつは米であり、そのCd、As濃度低減に向けた技術開発が求められている。水田を湛水すると、土壤中の硫酸イオンは還元され、硫化物イオンとなって難溶性の硫化カドミウム(CdS)を生成して稲へのCd可給性は低下するが、Asは稲への可給性の高い3価の亜ヒ酸として存在する。一方、水田を落水するとCdSは稲に取り込まれやすいCd²⁺に変化する一方で、亜ヒ酸は土壤鉄鉱物への吸着性の強い5価のヒ酸に酸化される。

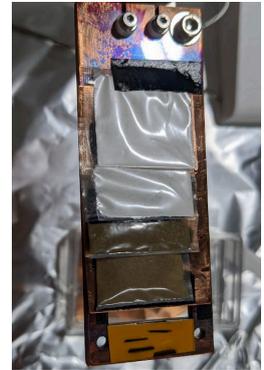
すなわち、水田の水管理において、Cd と As はトレードオフの関係⁽¹⁾にあり、土壌の酸化還元で Cd、As、S の化学形態が大きく変化するため、水稻の Cd、As の低減技術の開発には、これら両元素および S の化学形態の制御と分析が重要となっている。

一方、黒ボク土は沖積土と比較して、玄米 As 濃度が低い傾向を示すが、そのメカニズムは明らかとなっていない。土壌中の鉄鉱物は As の主要な吸着担体であり、土壌への鉄資材の施用は玄米 As を低減させる⁽²⁾。黒ボク土は非結晶性鉄鉱物を多く含むことから、Cd、As、S に加えて Fe の化学形態も踏まえて、黒ボク土の特異性を検討する必要がある。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

土壌サンプルは、異なる地点からサンプリングしたものを用意した。標準物質として、CdS、AsFeSを窒化ホウ素（BN）に混ぜたものを用意した。

硫黄のK吸収端（2472 eV）のエネルギー域で測定する場合は、試料をフィルムシートに封入したものを用意（右図）し、チャンバーにセットした後、He雰囲気下で測定を行った。



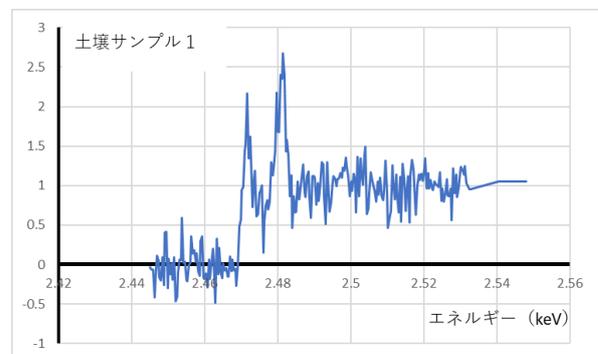
ヒ素のK吸収端（11866.7 eV）のエネルギー域で測定する場合は、フィルムシートに封入したものを金属プレートに貼り付け（右図）、大気下で測定した。



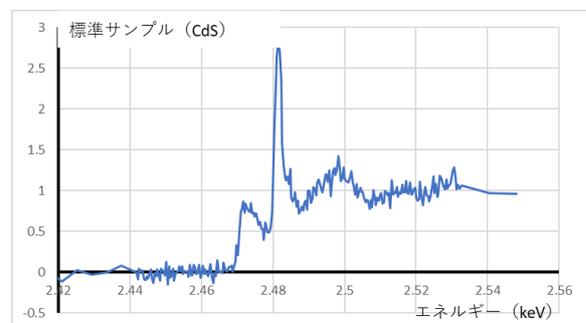
土壌サンプルから得られたXANESスペクトルを、各標準物質のXANESスペクトルで回帰することで、各土壌成分に含まれる元素の存在状態を見積もった。

4. 実験結果と考察

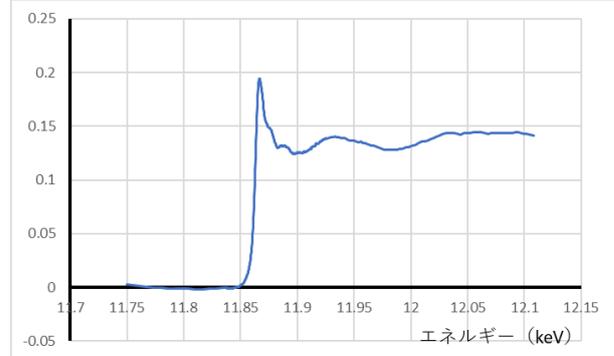
硫黄の XANES スペクトルを規格化処理したものを右図に示す。土壌サンプル中に含まれる硫黄の濃度が低くノイズの大きなデータとなったが、解析の結果、2.47 keV、2.48 keV に 2 つのピークを持つスペクトルが得られた。



標準サンプルとして、CdS の XANES 測定結果を右図に示す。土壌サンプルと同様 2.48 keV にピークが見られた。土壌サンプルのスペクトルを標準サンプルで帰属するためには、複数の標準サンプルデータが必要になることが分かった。



ヒ素についても同様に XANES スペクトルが得られた。ヒ素については、土壌サンプルから得られたシグナル強度は高く、ノイズの少ないデータが得られたことから、標準サンプルのシグナルを用いて解析が進むことが期待される。



5. 今後の課題

XANES の測定で、硫黄やヒ素の元素を検出することが出来ることが分かった。

硫黄については、土壌サンプルから得られるシグナル強度が低く、感度の向上やサンプルの前処理に工夫が必要であると考えている。

ヒ素については、十分な強度のシグナルを得ることが出来た。ヒ素がどのような化学動態で含まれるかを解析するためには、標準物質のシグナルデータの蓄積が必要であると考えている。

6. 参考文献

- (1) Honma T, et al. 2016: Environmental Science & Technology 50, 4178-4185.
- (2) Makino T, et al. 2016: Soil Science and Plant Nutrition 62, 340-348.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

XANES

ヒ素

硫黄

土壌

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | |
|----------------|-------------------------|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期： 年 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期：2024年 3月) |