



土壌中ヒ素の形態分析

山口紀子 牧野知之

国立研究開発法人 農業環境技術研究所

1. 測定実施日

2014年12月3日 14時30分 - 22時30分 (2シフト) , BL5S1

2. 概要

コメのヒ素濃度の国際基準が定まり、土壌からコメへのヒ素の移行を低減する技術開発が急務となった¹⁾。土壌中のヒ素のイネへの吸収されやすさは、ヒ素の化学形態により異なる。本研究では、ヒ素の形態に影響をおよぼすと期待される資材を土壌に施用し、一定期間イネを栽培した後の土壌中のヒ素の形態別存在割合を X 線吸収スペクトル微細構造から明らかにした。

3. 背景と研究目的

食品からのヒ素の慢性摂取による発がんリスクの増大は、国際的に問題視されている¹⁾。農作物の中でも水田で栽培したコメは、比較的ヒ素濃度が高い傾向にある。国連食糧農業機関 (FAO) と世界保健機関 (WHO) が合同で設立した国際食品規格委員会 (コーデックス委員会) において、2014年7月、精米中の無機ヒ素の最大基準値を **0.2 mg/kg** とすることが採択された²⁾。

ヒ素は、酸化状態では 5 価のヒ酸として、還元状態では 3 価の亜ヒ酸として存在している。ヒ酸に比べ、亜ヒ酸のほうが土壌構成成分への吸着が弱く、土壌から脱離されやすい性質がある。水田では、土壌に水を張った状態でイネを栽培する。水によって土壌が大気から遮断されるとともに、土壌中の微生物活動によって土壌中の酸素が消費されて酸素不足となるため、イネの栽培期間中、水田土壌は還元状態になる。還元状態では脱離しやすい亜ヒ酸の存在割合が増加すること、土壌中でヒ素を吸着している鉄鋳物が還元溶解することにより、ヒ素が可溶化してしまうことが指摘されている³⁾。Suda らは⁴⁾、各種の市販・合成・天然資材から、還元状態におけるヒ素の溶出を抑えることのできるもの

を選定し、鉄を含む資材がヒ素の溶出抑制に有効であることを示した。その中で、いくつかの資材では、コメのヒ素濃度の低減の有効性が確認された。しかし、土壌から溶出したヒ素濃度や植物体中のヒ素濃度の分析だけでは、資材がなぜ有効なのかというメカニズムを示すことができない。資材によるヒ素溶出の抑制メカニズムを明らかにするためには、資材へのヒ素の結合形態と還元状態における資材の形態変化の有無を調べる必要がある。そこで本研究では、これまでに選定したヒ素吸収抑制資材を添加して、イネを栽培した土壌におけるヒ素の形態を X 線吸収スペクトルにより測定し、資材によるヒ素溶出抑制機構を明らかにすることを目的とした。

4. 実験内容

水田土壌にヒ素溶出抑制資材を均一に混合し、イネを栽培した。比較のため、ヒ素溶出抑制資材を添加しない資材無添加土壌でも同一条件でイネを栽培した。土壌が還元状態にある期間中に水田土壌を空気に触れないよう留意して採取し、ポリエチレン袋に封入した。土壌試料は、測定まで凍結状態で保存した。

測定は、あいちシンクロトロン光センターの XAFS 専用ビームライン BL5S1 においてヒ素 K 吸収端 (11.867 keV) 近傍の X 線吸収スペクトルを測定した。蛍光 X 線の検出は、19 素子のゲルマニウム半導体検出器を用いた蛍光収量法でおこなった。また、標準試料として、ヒ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{AsO}_4\text{:As(V)}$)、亜ヒ酸ナトリウム ($\text{NaAsO}_3\text{:As(III)}$)、硫ヒ鉄鉱 (FeAsS)、三硫化二砷素 (As_2S_3) を用い、ヒ素 K 吸収端 X 線吸収スペクトルを透過法で測定した。土壌中におけるこれら 4 形態の存在比を最小二乗法フィッティングにより算出し、試料中に存在するヒ素の状態を分析した。解析には Demeter 0.9.13 を用いた。

5. 結果および考察

Fig.1 に X 線吸収スペクトルの分析結果を示す。土壌が酸化状態にあるとき、土壌中ヒ素の形態は、As(V)が主体であることが過去の研究により明らかになっている³⁾。資材無添加土壌 (図中 b の緑データ) では、還元状態における土壌中のヒ素は、As(III) 59%, As(V)30%, As_2S_3 11%であり、土壌から脱離されやすく、土壌溶液に分配されやすい As(III)の増加にともなって、土壌からヒ素が溶出することが示された³⁾。ヒ素溶出の抑制効果が高いゼロ価鉄資材を添加した土壌 (図中 b) の紫データ) では、土壌中のヒ素は、As(III) 12%, As(V)31%, As_2S_3 57%であり、還元状態におけるヒ素硫化物の存在割合が高かった。このこ

とから、ゼロ価鉄資材添加により、溶解度の低い硫化物の生成を促進することで、還元状態においてもヒ素の溶出を抑制できることが明らかになった。

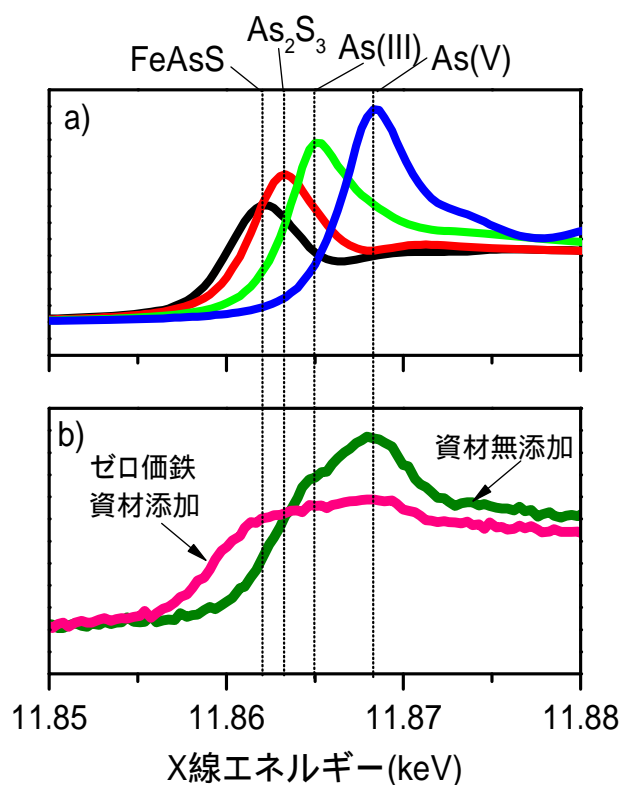


Fig.1 標準物質(a)および水田土壌(b)のヒ素 K 吸収端 XANES

6. 今後の課題

資材添加 1 年目には、硫化物の生成により、ヒ素の溶出が抑制されることが示された。酸化還元が繰り返されることや、資材の変質の可能性もあることから、資材添加効果の持続性をヒ素形態変化との関連から明らかにする必要がある。

7. 参考文献

- 1) Henkel KR. (2009) Arsenic: Environmental chemistry, health threats, and waste treatment. John Willey & Sons Ltd.
- 2) 農林水産省 (2014) 食品中のヒ素に関する情報
http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_as/international.html#1

- 3) Yamaguchi, N. Nakamura, T. Dong, D. Takahashi, Y. Amachi, S. Makino T. (2010) Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution, *Chemosphere*, 83(7), 925-932
- 4) Suda, A., Baba, K., Yamaguchi, N., Akahane, I., Makino T. (2015) The effects of soil amendments on arsenic concentrations in soil solutions after long-term flooded incubation, *Soil Science & Plant Nutrition*, doi:10.1080/00380768.2015.1006119