



Kumamoto University

課題番号： 5RF-1602

土壌からの六価クロム溶出速度 に基づく自然由来・人為由来 の判定法の開発

大平慎一

熊本大学大学院先端科学研究部
基礎科学部門化学分野

研究実施期間：平成28年6月1日～平成31年3月31日

累積予算額：17,131千円

② 研究体制

土壌からの六価クロム溶出速度に基づく 自然由来・人為由来の判定法の開発

サブテーマ①

土壌溶出液中「六価クロム」分析法と
溶出速度による由来解明法の開発

大平慎一（熊本大学）

研究代表者：大平 慎一

（熊本大学大学院先端科学研究部）

研究担当：

Willy Cahya Nugraha

（M1, インドネシア科学院（LIPI））

Bhakti Dwi Yoga

（M1, インドネシア原子力規制庁）

堀内 一希（B4）

福田 祥平（B4）

プログラムオフィサー

渋谷一彦（国際環境研究協会）

アドバイザリーボード

吉村 和久（九州大学名誉教授）

富安 卓滋（鹿児島大学教授）

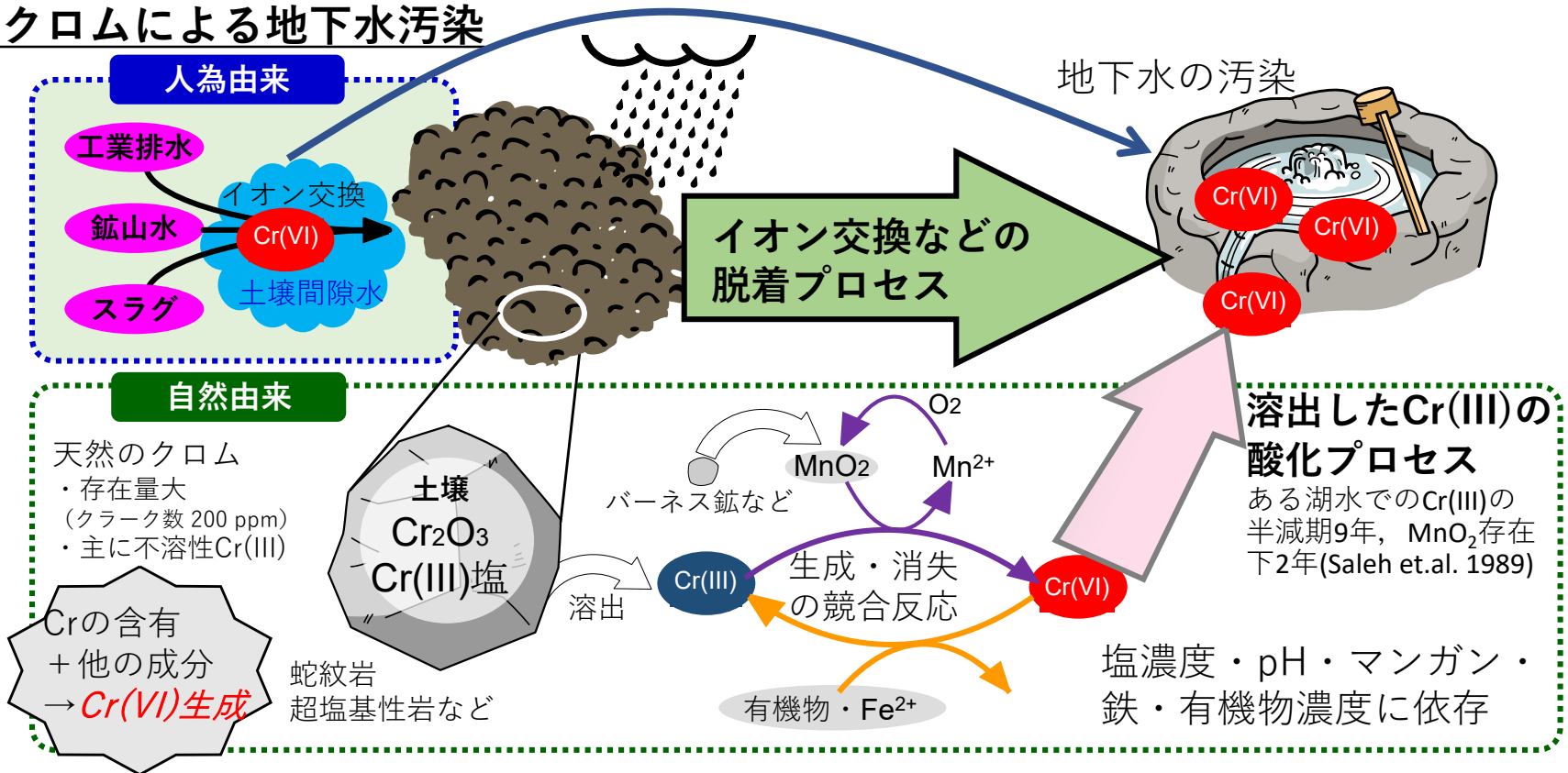
戸田 敬（熊本大学教授）

③ 研究開発目的 溶存クロムと地下水汚染

溶存クロム種の存在形態と生体影響

溶存クロム種	六価クロム Cr(VI)	三価クロム Cr(III)
生態への影響	発がん性 (Group I by IARC)	ヒトに必須 (インスリン作用に関与) サプリメント有
主な存在形態	CrO_4^- , Cr_2O_7^- 陰イオン	Cr^{3+} 陽イオン
地下水中的での移動性	最大で1000mの報告有	溶解度が低いため低い

六価クロムによる地下水汚染



土壌汚染対策法における由来判定の必要性

2002年 土壌汚染対策法の施行

土壌の特定有害物質による汚染を把握
汚染による人の健康被害を防止すること

2010年 土壌汚染対策法の改正

自然由来の汚染土壌も対象→「自然由来特例区域」の創設

2018年 土壌汚染対策法の改正

土壌汚染対策法の制度

調査

- ・ 有害物質使用施設の廃止
- ・ 一定規模以上の土地の形質変更の届出
- ・ 健康被害有と認定
- ・ 自主調査

汚染が指定基準を超過

区域の指定など

- ・ 要措置区域
 - ・ 形質変更時要届出区域
- 自然由来特例区域

対策

指定
解除

汚染状態が専ら自然に由来すると認められ、土壌溶出量基準又は土壌含有量基準に適合せず、第二溶出量基準に適合する場合

区域内での汚染土壌の掘削等には原則規制は無いが、区域外へ搬出する場合は規制が適用

形質変更時要届出区域：1,336件 うち、自然由来特例区域：80件（H27.9.1現在）

※ 区域外へ搬出して、新たな汚染を引き起こすかどうかは鍵

土壌汚染のリスクと試験法

- ・ **地下水など経路の摂取リスク**→ 土壌溶出量試験
(Cr(VI)：水で6時間抽出, 0.05 mg/L以下) [第二溶出量基準 1.5 mg/L以下]
- ・ **直接摂取リスク**→ 土壌含有量試験
(Cr(VI)：アルカリ性炭酸塩溶液2時間抽出, 250 mg/kg 以下)

特定の化学形態が規制対象であるCr(VI)の由来判定法の開発

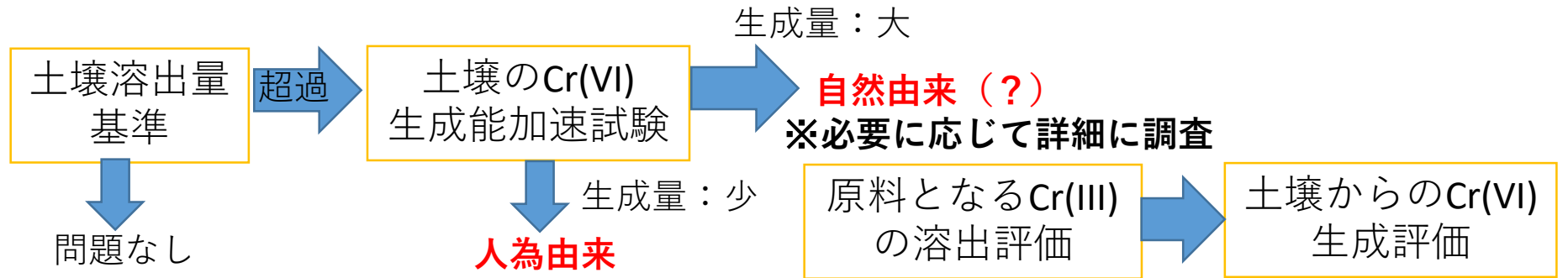
特定有害物質

Cd Hg Se Pb

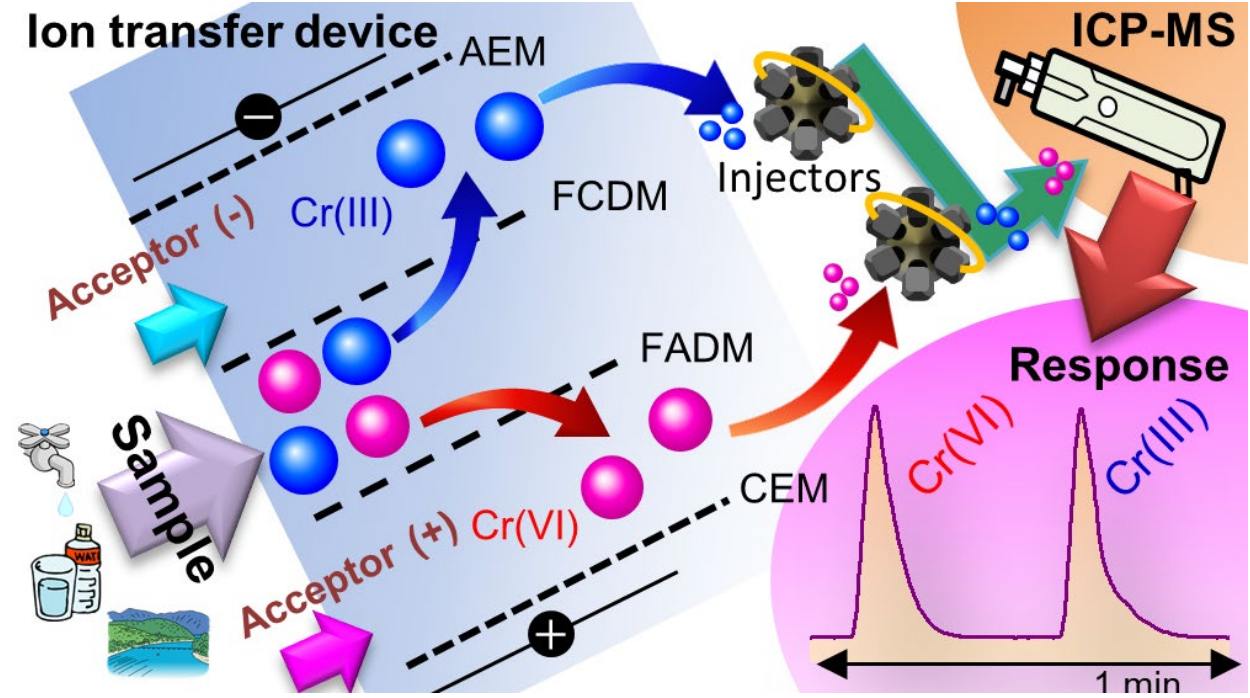
As B F Cr(VI)

③ 研究開発目的

溶出挙動による土壌の判定法



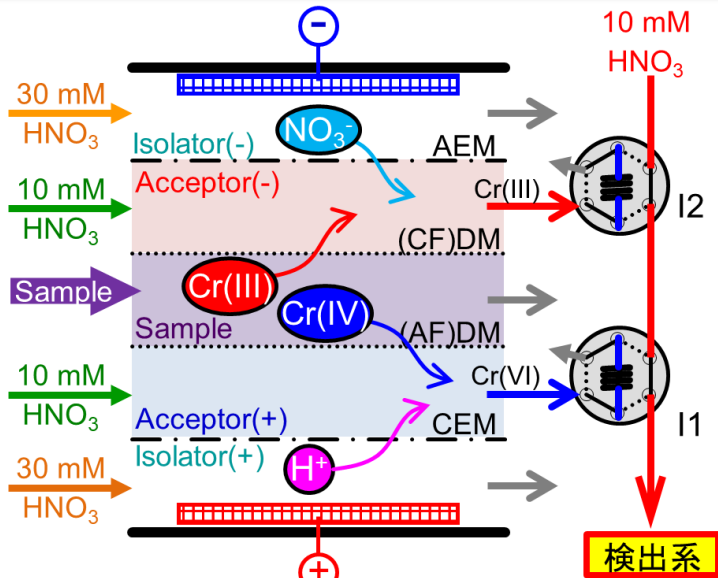
土壌抽出水中六価クロムの迅速かつ高感度な分析法



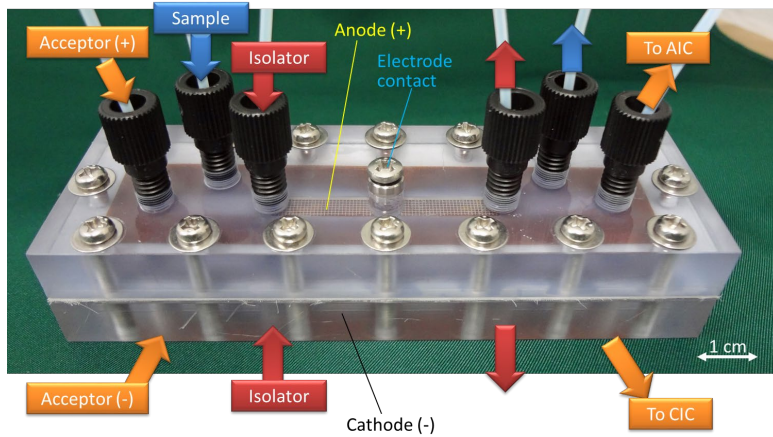
電場と膜透過を利用した溶存クロム種の酸化数別分離

④(1) 電場と膜透過による酸化数別分離デバイス

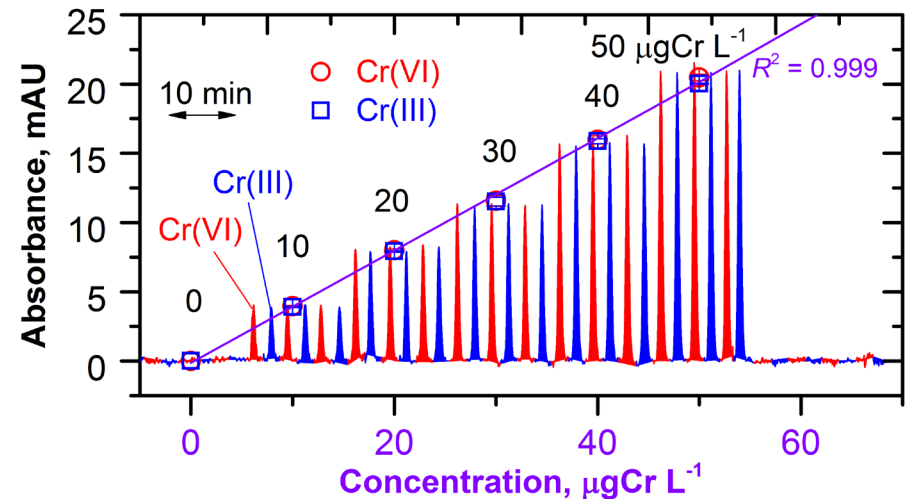
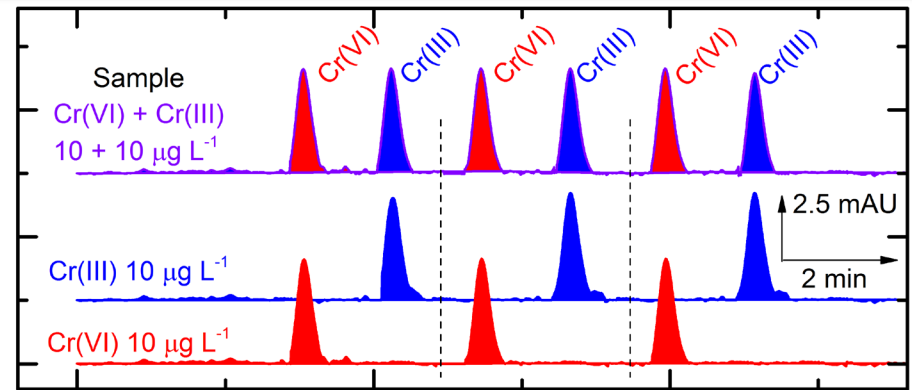
溶存イオン抽出による酸化数別分離デバイス



電場と膜透過による迅速かつ定量的な溶存イオンの抽出



酸化数別分離デバイスによる応答



DPC-FIAによる検出例

Cr(III) : 陽イオンと
Cr(VI) : 陰イオンを
別々の溶液に取り
だして検出可

Cr(VI)のみをリアルタイムに分析可能
(ITD-ICP-MS)
→ 水の評価にも有効

④(2) 土壌抽出水のマトリックス影響の除去

酸化数別分離デバイスによるマトリックスとの分離

土壌溶出試験 (DPC法による検出)

→ フミン酸などによる溶液の色が妨害

(1) Cr(VI)発色色素の検出を阻害

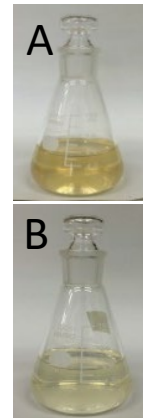
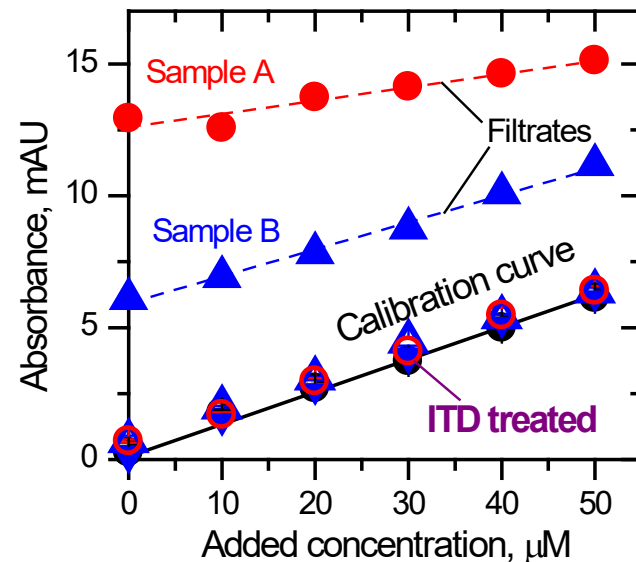
(2) Cr(VI)が試料中の有機物で消費

酸化数別分離デバイス

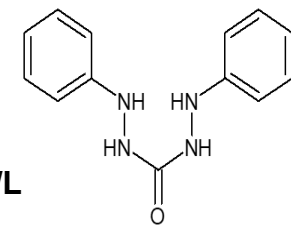
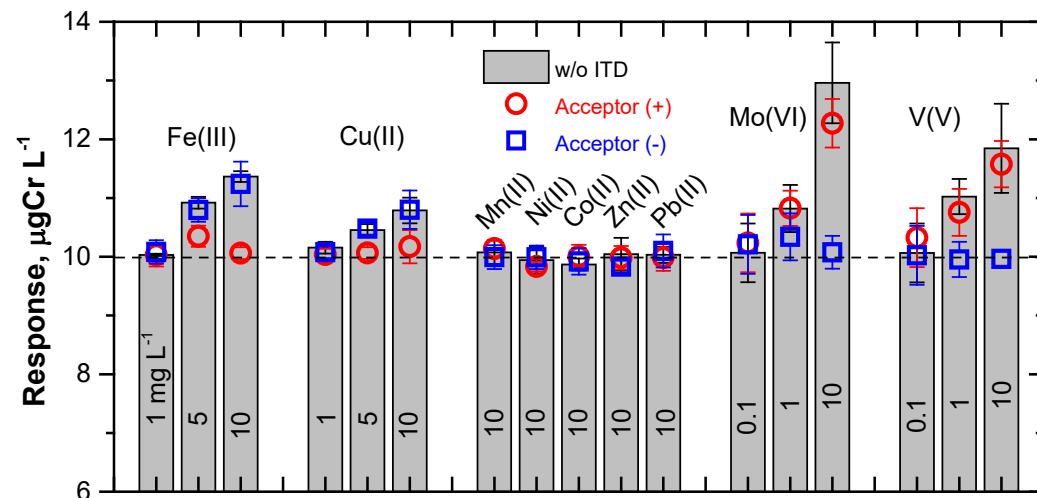
→ 試料中の有機物 = 抽出率 < 5%

→ 微粒子 = 抽出率 0%

➡ 高精度な土壌抽出水分析



DPC発色反応における金属イオンの妨害



1,5-diphenylcarbazide (DPC)

土壌抽出水中

多くの重金属イオン = 陽イオン

Cr(VI) = 陰イオン

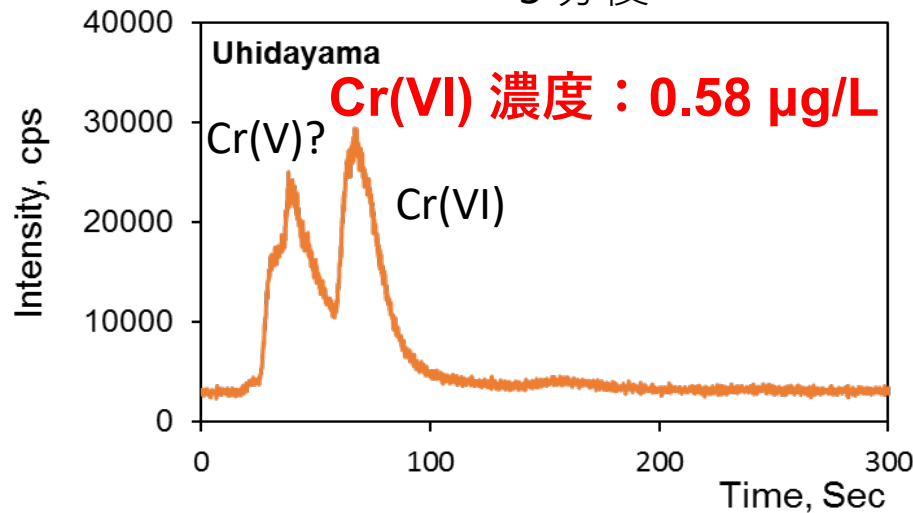
Cr(VI)を妨害なくDPCで検出可能

④(3) 土壌抽出水の迅速高感度分析

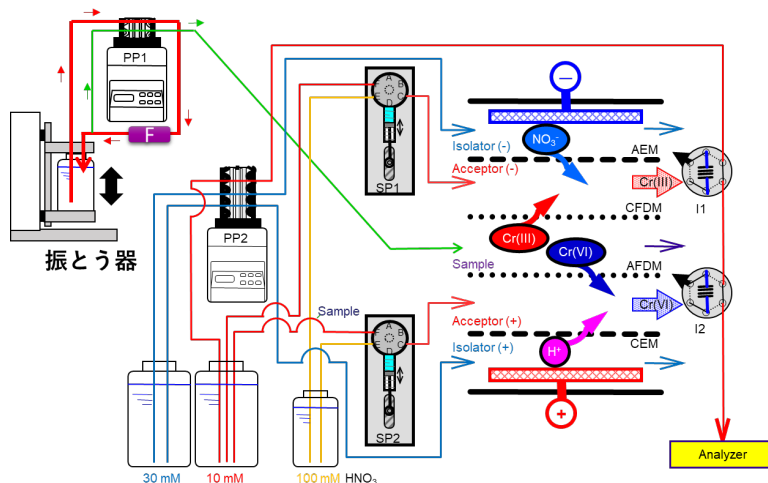
土壌抽出水中Cr(VI)の形態変化

IC-ICPMS

土壌を水抽出しフィルタリング
5 分後

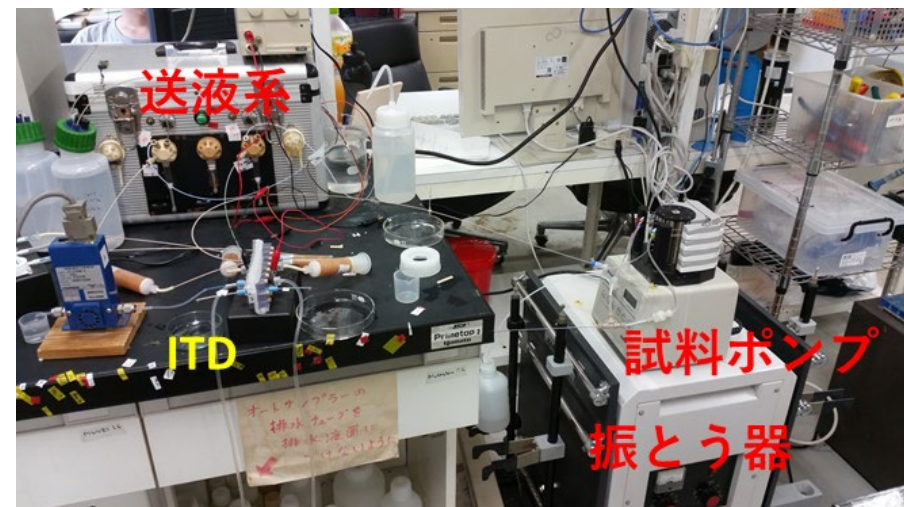
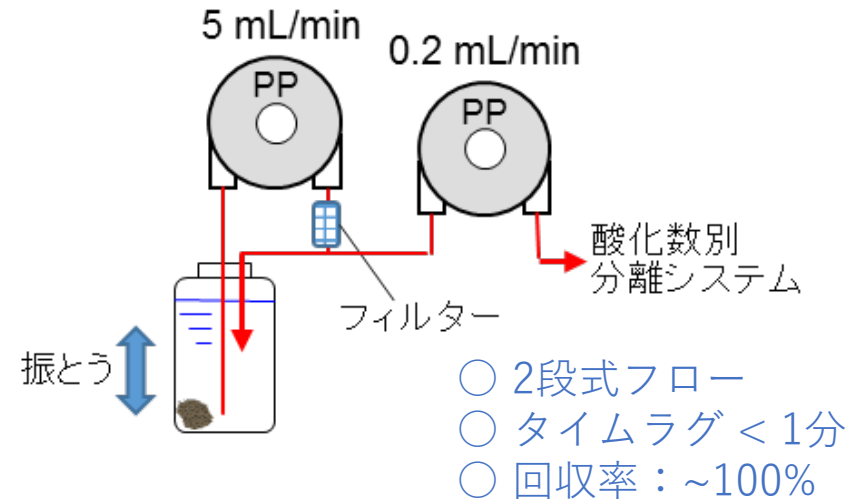


→ 抽出水は保存のきかないなまもの



オンラインITDによる 土壌抽出水の連続モニタリング

オンラインITD

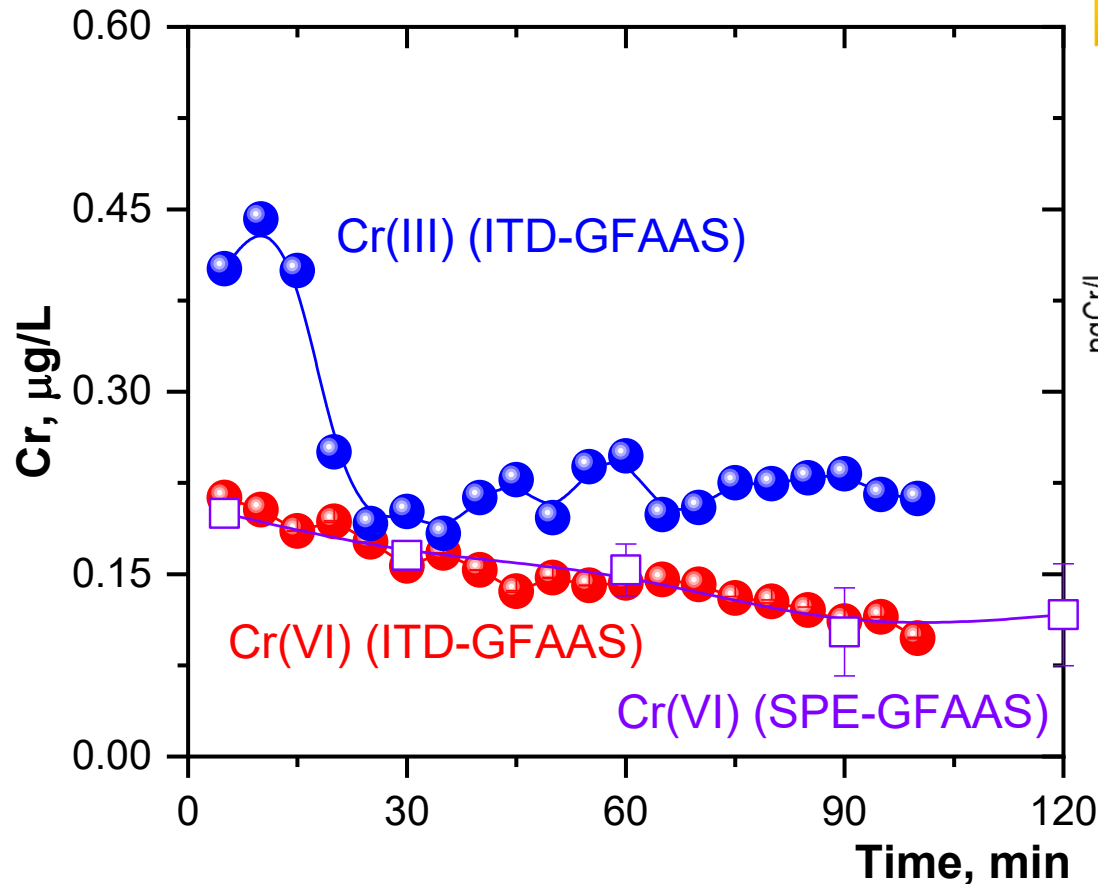


④(4)土壌からの溶出プロファイル

公定法：6時間の振とう後に測定

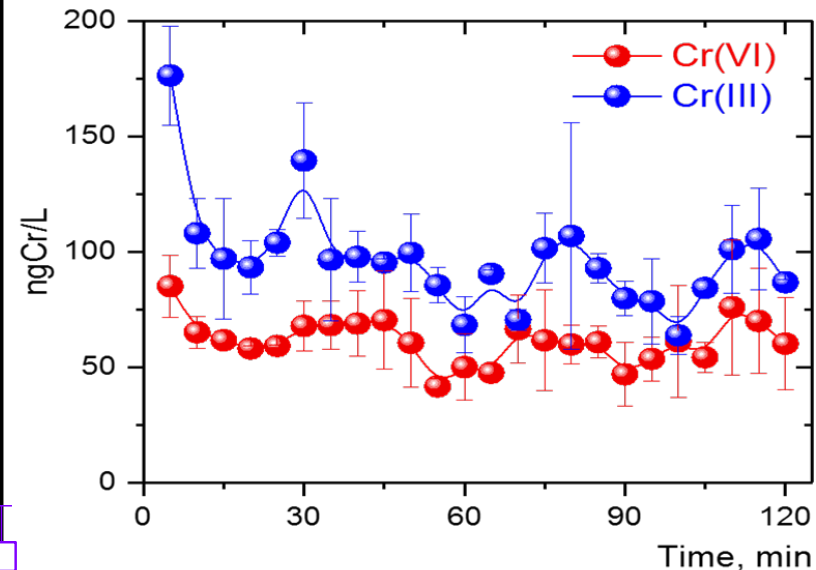
本法：振とう中に溶出したクロム種を5分間隔で測定可能に＝溶出プロファイルの取得

良好な再現性 ($n = 3$)



公定法による6時間抽出の測定値
(抽出液：純水 (pH 5.8~6.3))

Cr (VI): 0.07 µg/L Cr (III): 0.20 µg/L



溶出プロファイル

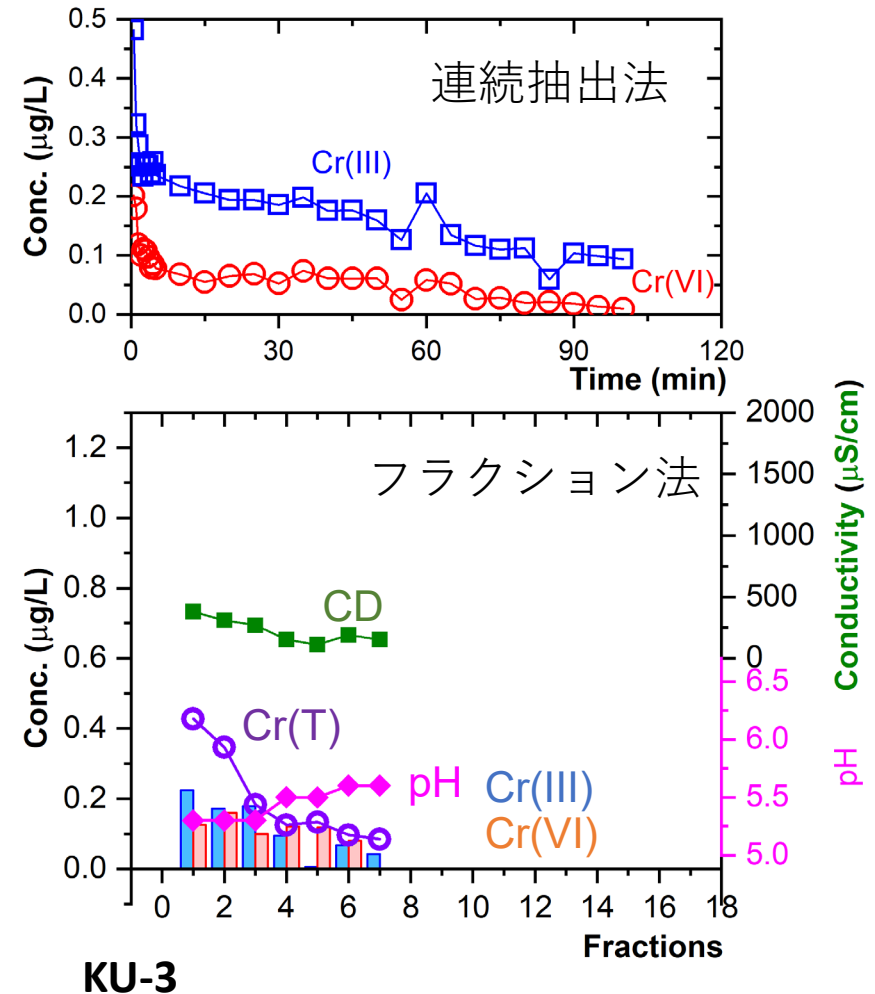
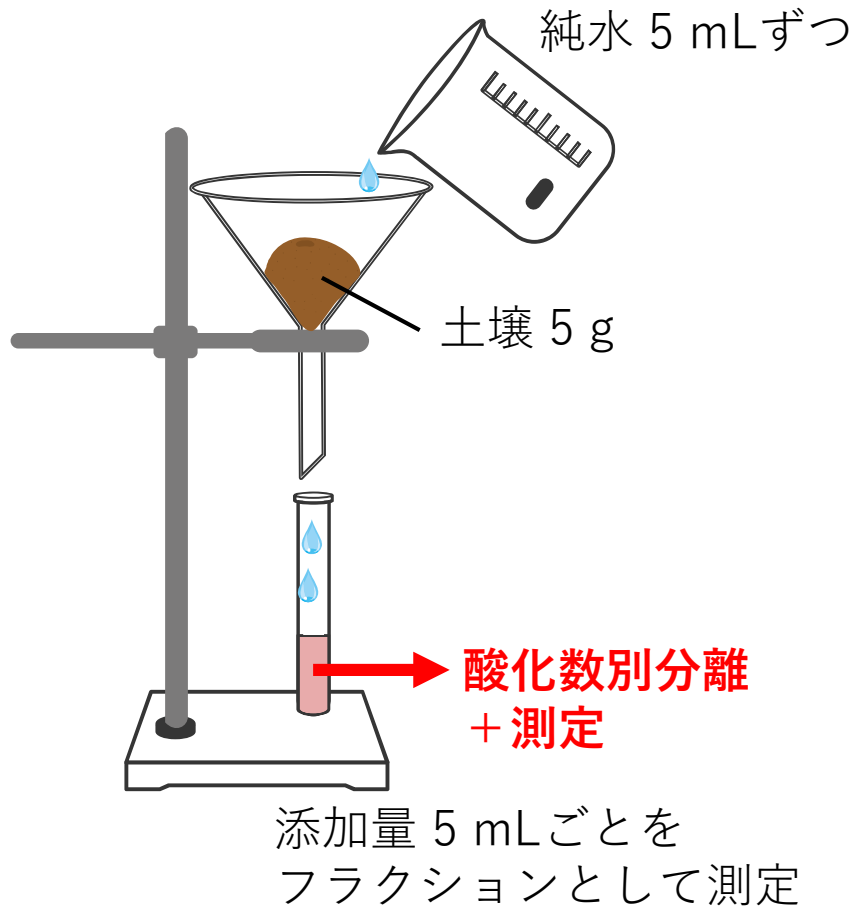
→ Cr(VI)濃度は急上昇して下降
＝微粒子への吸着??



新規フラクション法による
溶出試験の検討

④(5)フラクション法による抽出-1

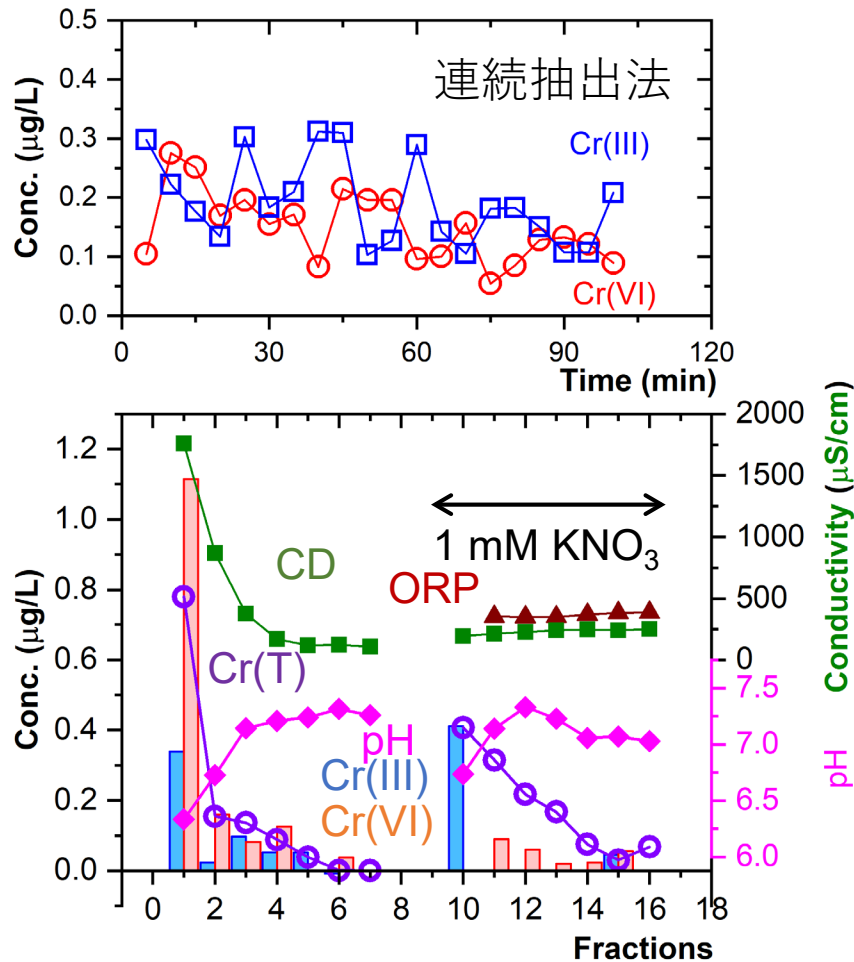
フラクション法による抽出



- 溶出の速い成分をより高濃度に検出
- 抽出液の組成を途中から変更→ 吸着形態の解析

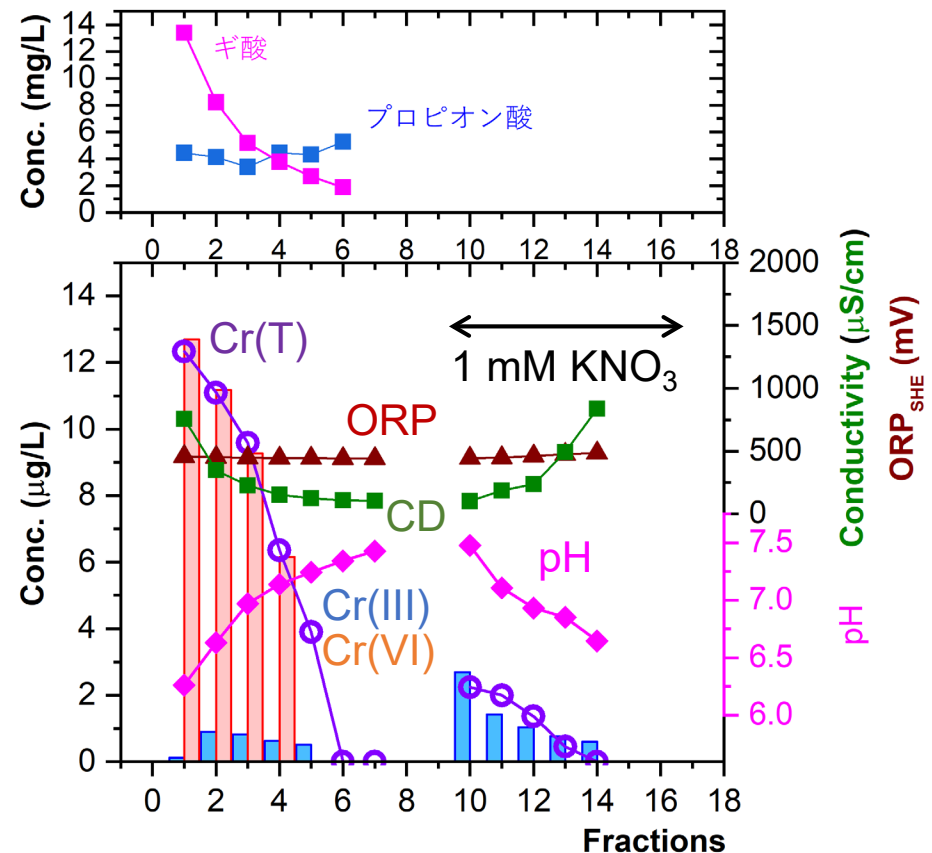
④(5)フラクション法による抽出-2

塩による三価クロム溶出加速試験



Indonesia-2

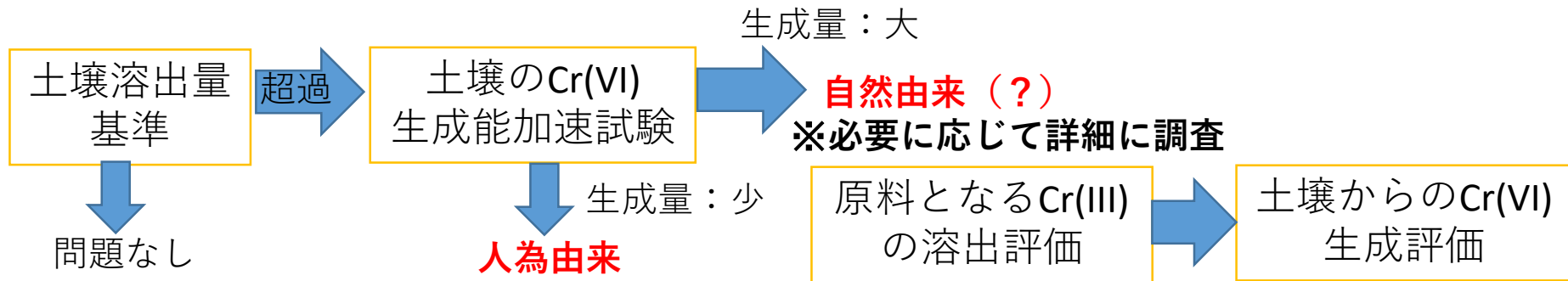
Cr(VI)による人為汚染土壌試験



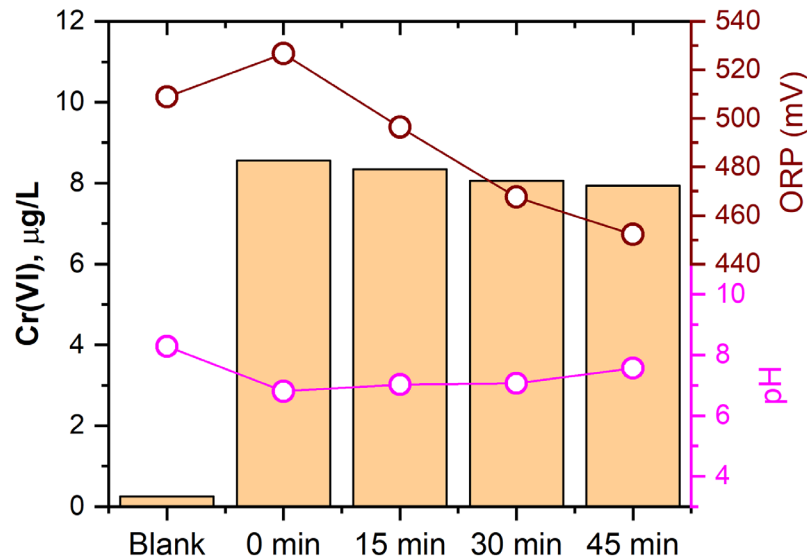
土壌抽出試験の新しい手法の提唱

④(6)土壌によるCr(VI)の生成-1

土壌によるCr(VI)生成能加速試験法



Cr(VI)生成能評価試験



Cr(III) 0.1 mg/L in 10 mM HNO₃の添加試験

Cr(III)の添加による
迅速なCr(VI)の生成

溶液pHの影響大
→ 土壌抽出水中有機物の
酸化

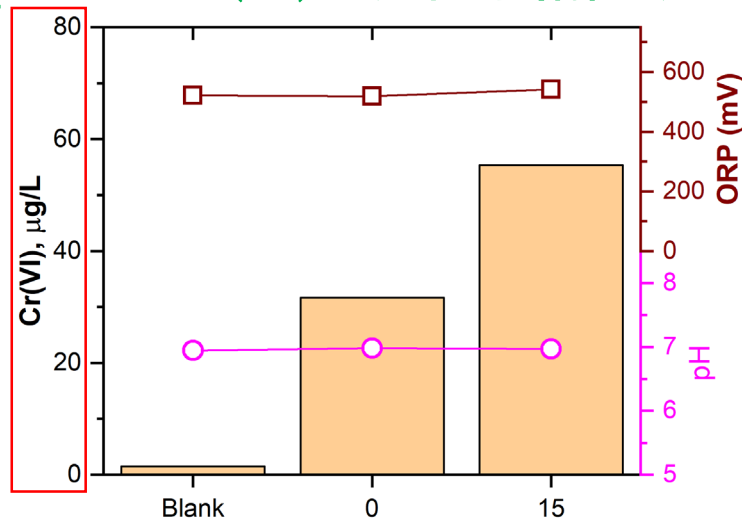
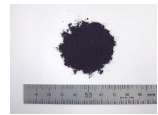
MnO₂粉末による予備試験



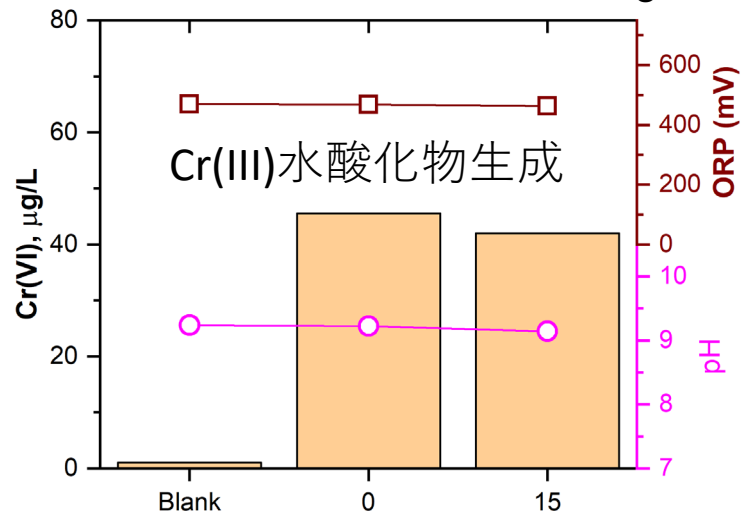
④(6)土壌によるCr(VI)の生成-2

MnO₂によるCr(VI)生成能予備試験～pHの影響～

2.0 g MnO₂ powder

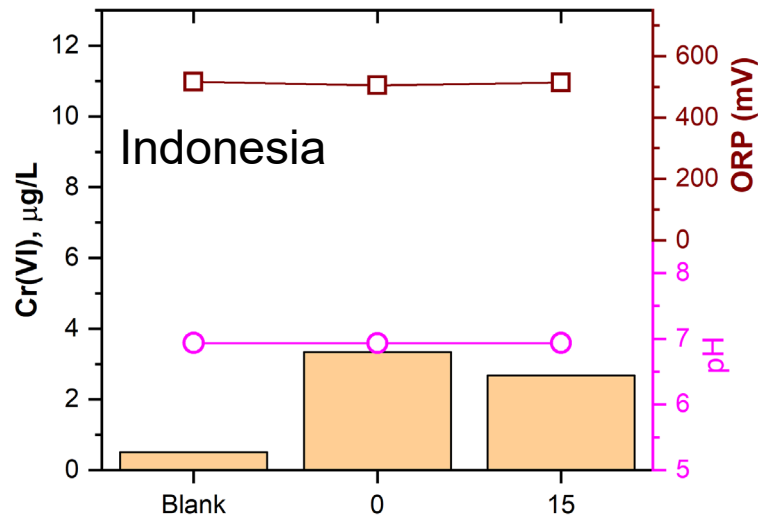


Phosphate buffer + Cr(III) 0.1 mg/L

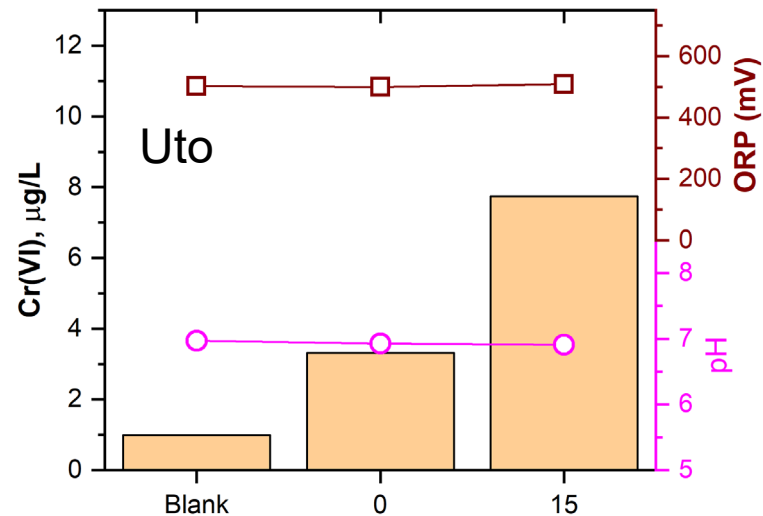


Borate buffer + Cr(III) 0.1 mg/L

土壌によるCr(VI)生成能加速試験



Phosphate buffer + Cr(III) 0.1 mg/L



Phosphate buffer + Cr(III) 0.1 mg/L

研究成果の発表状況

誌上発表

- 1) **大平慎一**, 岡崎千夏, 戸田 敬, 土壌から溶出した重金属イオンを電気化学検出するための電界膜透過前処理, *分析化学*, **67**, 761-766 (2018).
- 2) **S. Ohira**, T. Yamasaki, T. Koda, Y. Kodama, K. Toda, Electrodialytic in-line preconcentration for ionic solute analysis, *Talanta*, **180**, 176-181 (2018). **FIA論文賞2018 受賞**
- 3) **S. Ohira**, W.C. Nugraha, K. Toda, Speciation Analysis of Chromium Oxidation States by Flow Injection Analysis, *Journal of Flow Injection Analysis*, **34**, 5-10 (2017).
- 4) **S. Ohira**, K. Nakamura, M. Chiba, P.K. Dasgupta, K. Toda, Matrix Isolation with an Ion Transfer Device for Interference-free Simultaneous Spectrophotometric Determinations of Hexavalent and Trivalent Chromium in a Flow-based System, *Talanta*, **164**, 445-450 (2017).
- 5) **大平慎一**, インライン電気透析法による溶存イオン分析のための精製・分離・濃縮, *分析化学*, **65**, 563-573 (2016).

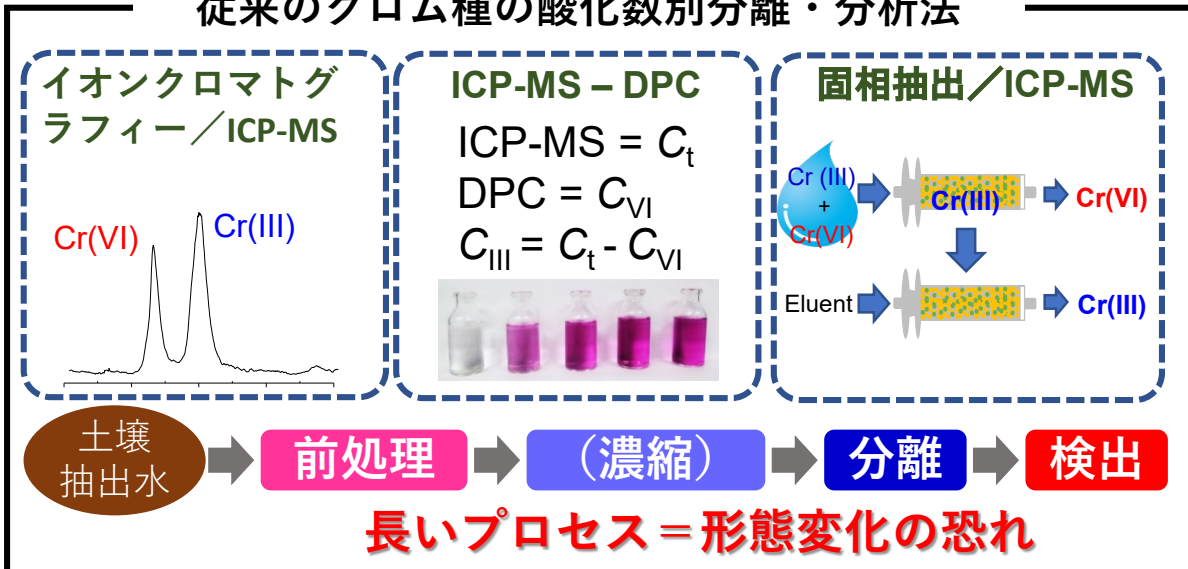
学会発表

- 1) Willy Cahya Nugraha, 大平慎一, 戸田 敬, GFAASによる土壌中のCr(III)とCr(VI)の分離分析法, 第54回化学関連支部合同大会, AC-5-007, 北九州市国際会議場, 2017年7月1日.
九州分析化学ポスター賞受賞
- 2) Willy Cahya Nugraha, Shin-Ichi Ohira, Kei Toda, Determination of Selective Hexavalent Chromium in Soil Extract using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, 10th International conference on Instrumental Methods of Analysis, Greece, Sep. 17-21, 2017.

⑤ 本研究により得られた成果の主な活用

(A) 土壌抽出水中六価クロムの迅速かつ高感度な分析法の確立

従来のクロム種の酸化数別分離・分析法



六価クロムの分析法の 高いニーズ

クロム消費量：100万トン/年国内
鉄鋼スラグ：2,500万トン/年国内
→ 含有クロムが焼結処理でCr(VI)に
→ 鉄鋼生成の副産物 = 建築材料として利用
RoHS指令 (EU)
飲料水・環境水

分離部・分析システムとしての市場
分析コスト低下による品質向上

六価クロム分析の特性向上

ジフェニルカルバジド法の感度・精度の向上

※平成26年改正で「流れ分析」が追加

- 分離による妨害の除去（他の金属イオン・着色物質）
- 分離同時濃縮による感度向上
- 新しい検出システムによる感度向上

連続インライン分離による六価クロムの連続高感度分析

- 電場と膜透過による分離で六価クロムのみを元素分析計で高感度分析

土壌抽出水の連続モニタリング → 溶出プロファイルの取得

フラクション法の確立

本研究の成果

⑤ 本研究により得られた成果の主な活用

(B) 土壌からの溶出挙動による由来判定法の開発

自然由来による土壌汚染の判定方法
(土壌対策汚染法に基づく調査および措置に関するガイドライン改訂版)

特定有害物質 **Cd** **Hg** **Se** **Pb** **As** **B** **F** **Cr(VI)**

溶出の化学形態
= 含有量で評価できない

土壌溶出量基準超過

土壌含有量基準超過

項目	Cr(VI)への適応
溶出量 < 10 × 土壌溶出量基準	○
酸抽出法による含有量 << 全量分析含有量の上限値	×
全量分析による含有量 < 全国のバックグラウンド全量分析含有量	×
上記の上限値を超えた場合、バックグラウンド値との比較、化学形態などを確認	×
分布特性：使用履歴などのある場所との関連を示す局在性	○

Cr(VI) 溶出時の化学形態
= 含有量では評価不可

自然由来Cr(VI)による汚染の事例

- ・ 千葉県嶺岡山系
- ・ 米国カリフォルニア州

本研究課題における自然由来Cr(VI)の判定法

