

【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
(2016~2018 16,407 千円)

研究代表者 大平 慎一 (熊本大学)

1. 研究実施体制

(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
(熊本大学)

2. 研究開発目的

本研究では、土壌汚染対策法において唯一、特定の化学形態で規制の対象とされる六価クロム (Cr(VI)) について、自然由来か人為由来かを判定する手法の開発を目的とした。土壌汚染対策法では、汚染が専ら自然起源である場合に、自然由来特例区域とし、区域外への土壌の搬出についてのみ規制することとなっている。そこで、本研究では、自然起源の Cr(VI) を生成しうる土壌かどうかを判定する手法を開発することで、土壌汚染対策における Cr(VI) の自然由来特例区域かどうかの判断材料を提供すべく、以下のアプローチで取り組むことを目的とした。1 つめのアプローチは、Cr(VI) と Cr(III) の溶出速度の違いを溶出プロファイルとして取得し、そのプロファイルによって判断する手法である。これまでに、自然由来の Cr(VI) の生成とその速度について、疑似土壌や実際の土壌で研究した例はあるが、実際には自然由来 Cr(VI) の生成は、Cr(III) からの酸化反応と Cr(VI) の消失の競合反応となっている。しかし、Cr(III) と Cr(VI) についてそれぞれの推移をとらえて速度論的な議論をした報告はない。人為由来の Cr(VI) は主にイオン交換によって土壌中に存在し容易に溶出する。一方、自然由来の Cr(VI) は、Cr(III) として溶出し、酸化反応によって Cr(VI) になっていると考えられる。そのため、Cr(VI) の溶出プロファイルは、人為由来による Cr(VI) に引き続いて Cr(III) の減少、すなわち、酸化反応による Cr(VI) の増加を示すと想定される。このプロファイルを取得する手法の確立並びに由来の判定を目指した。2 つめのアプローチとして、土壌そのものの Cr(VI) 生成能の評価を目指した。原料となる Cr(III) を添加した検体土壌によって Cr(VI) が生成しうるか、あるいは、その生成速度に差が見られるかで自然由来か人為起源かを判定する方法である。

いずれのアプローチにおいても、溶存クロム種の酸化数別分析法の確立は、由来判定法開発の鍵を握る。本研究では、由来判定法に先だって、土壌溶出液中クロム種をオリジナルな手法である電場と膜透過を利用した溶存イオンの抽出法によって酸化数別に分離して高精度、高感度かつ迅速に分析する手法を確立する。まず、コストパフォーマンスの高感度元素分析装置である電気加熱式原子吸光光度計により酸化数別分析を達成するための、分離法を完成する。次に、従来の高感度だが高価な分析装置によらない、高感度分析手法の開発を進める。さらに、様々な条件における土壌からの Cr(VI) およ

びCr(III)溶出過程の時間プロファイルを取得していくためのインターフェースを確立する。この分析法の確立によって、自然由来のCr(VI)におけるCr(III)からの生成プロセスのモニタリングを実現する。さらに、土壌成分によって原料となるCr(III)が溶出するかどうか、溶出したCr(III)がCr(VI)に変換されるかを判別することによる自然由来の「六価クロム」が生成しうるか否かを識別する手法の確立を目指した。

3. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

・電場と膜透過による酸化数別分離システムの土壌抽出溶液への応用：従来、元素分析装置による総クロム量とジフェニルカルバジド法によるCr(VI)濃度、これらの差によるCr(III)濃度の測定が広く行われているが、Cr(VI)とCr(III)に大きな濃度差がある場合の測定精度に課題があった。本研究により、分離システムの感度特性を向上し、2段階ポンピング試料導入による連続的試料導入とわずか5秒でリアルタイムかつオンラインでの酸化数別分離による土壌抽出溶液の高精度な連続的モニタリングが達成された。

・ジフェニルカルバジド法による妨害フリーな超高感度分析システム：ジフェニルカルバジド法におけるCr(VI)測定の妨害となる共存重金属イオン、土壌抽出水中色素、Cr(VI)の還元物質を本研究の酸化数分離システムで分離可能であることを明確にした。また、キャピラリーinチューブ高効率ミキサーとノイズを大きく低減できるフロー系の開発により、長光路吸光度セルのメリットを最大限活かした超高感度分析を達成した。

・土壌溶出プロファイル（溶出濃度の時間変化）：高い時間分解能での土壌抽出水分析法の確立により、公定法として定められている6時間振とう抽出の間、特に抽出の初期の段階でCr(VI)濃度が上昇し、その後、60分程度で一定濃度に落ち着くような濃度変化を示すことを明らかにした。

・フラクション法による土壌抽出：従来の土壌抽出では、バルク溶液内やカラムに充填した土壌から目的成分が抽出されている。本研究では、バルク溶液における組成の異なる抽出溶液への置換や測定溶液中目的成分濃度の減少、カラム抽出における再現性といった課題を克服したハイブリッドなフラクション法を新たに考案した急速な溶出プロセスをとらえることができ、抽出溶液の組成変更による溶出プロセスの変化を捉えることができるようになった。人為起源による汚染土壌と非汚染土壌にはプロファイルに大きな違いが見られた。

・土壌によるCr(VI)生成能の評価：土壌中に含まれる酸化性物質によるCr(III)からCr(VI)が生成することが知られているが、実際の土壌がCr(III)をCr(VI)へと変換する能力を評価するための最適条件を見いだした。この条件したでは、原料となるCr(III)の導入直後と15分の反応後におけるCr(VI)の生成量に土壌ごとの特徴が見られた。

(2) 環境政策への貢献

＜行政が既に活用した成果＞

特に記載すべき事項はない。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

本研究課題では、土壌から溶出する六価クロムが自然由来か人為由来かを判定する方法の開発を目指し、1) 電場と膜透過を利用した分離に基づく Cr(VI) の高感度分析法の開発、2) 開発した分析法を利用した Cr(VI) の抽出、生成量による土壌評価方法を開発した。Cr(VI) は、基準の設けられている重金属の中では、唯一、溶出したクロムの特定の酸化数にのみ基準が設けられており、土壌、水質分析における簡便かつ高感度な手法は 1 つの課題である。本研究で特性を大きく向上した分析法では、リアルタイムに Cr(VI) を抽出して測定でき、環境分析の現場への実装が期待される。一方、由来判定法の開発を通じて、土壌溶出試験における Cr(VI) の時間プロファイルを明らかにできた。公定法である 6 時間振とう法により抽出している間の抽出液における Cr(VI) と Cr(III) の濃度変化を捉えることができ、抽出開始時における迅速な溶出による濃度の急激な上昇とその後の濃度減少、濃度の安定化といった変化を示すことができ、迅速な土壌中 Cr(VI) スクリーニング試験の可能性を示した。また、新しい土壌抽出試験法を提案した。特に溶出の速い成分の抽出試験においては、従来の 6 時間振とう法よりも高濃度の抽出溶液を迅速に得ることができる。また、土壌への再吸着や抽出溶液における形態変化などの影響を受けにくい方法であり、Cr をはじめとする土壌成分の分析において有効な方法であると期待される。さらに、土壌汚染対策法における自然由来特例区域の対象かどうかの判断材料を提供するために、自然由来の Cr(VI) を生成しうる土壌かどうかを判断する手法を検討した。原料となる Cr(III) を添加した直後と 15 分後における溶液中 Cr(VI) の濃度には、土壌ごとに顕著な違いが見られた。今後、多くの検体による検証を必要とするが、土壌の Cr(VI) 生成能評価による由来判定法の足がかりを示した。

4. 委員の指摘及び提言概要

本研究が提案する六価クロムに関する分析手法は、高感度で迅速に検出できるものであり、高く評価される成果である。特に、溶存クロム種の検出限界を改善し、土壌からのクロム種の溶出過程を高い時間分解で測定することを可能とした。しかしながら、自然由来か人為由来かを判定するための方法としては、検証するデータが足りないし、提案されているフラクション法による土壌抽出法について、妥当性の検証が望まれる。特に、1) 土対法への利用を念頭に、どのような場合で利用でき、どのような場合で利用できないのか、2) フィールドでの測定で溶出プロファイルによる判定の可能性を示す、など本法の発展的展開を期待したい。

5. 評点

総合評点：A