

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00517

研究課題名(和文) 日本における各種六価クロムの汚染解明と動態解析

研究課題名(英文) Elucidation and analysis of contamination of various hexavalent chromium in Japan

研究代表者

渡邊 泉 (WATANABE, Izumi)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・教授

研究者番号：30302912

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：我が国で深刻な土壤汚染を起こしているクロム汚染の実態解明を行った。とくに東京都の旧化学工場跡および、埋め立て処分地での調査にくわえ、各種生態系での分布把握を中心に解析を行った。汚染現場ではその汚染源の位置を推定し、さらに化学的パラメータに加え気象データも用い動態解析を行った。その結果、過去の降水量と関係した長期濃度変動が明らかとなった。さらに六価クロムは地下を移動する間に低毒性の三価クロムに還元されることも明らかとなった。また豪雨に伴い路面に黄色い結晶が析出するがそれが高濃度の六価クロムであることを明らかにし、溢れ出た六価クロムは勾配に従い、特定の場所に集積するメカニズムが明らかになった。

研究成果の概要(英文)： Chrome is the third largest pollution in our country. The first and second are lead and arsenic, respectively. Therefore, this study clarified the actual condition of contamination, environmental dynamics, ecological effects of chromium and hexavalent chromium. Especially hexavalent chromium is extremely biotoxic, it is a serious pollutant which easily moves in the environment. In a serious pollution site existing in Tokyo, it identified the source of pollution. In addition to various chemical parameters, we also used meteorological data to clarify the dynamics. As a result, we clarified long-term concentration fluctuation related to precipitation over the past two months. It was also revealed that hexavalent chromium is reduced to trivalent chromium of low toxicity during the movement of groundwater.

研究分野：環境化学

キーワード：重金属 クロム 六価クロム 生態系汚染 土壤汚染

### 1. 研究開始当初の背景

ブラックスミス研究所は毎年、地球規模の視点で、化学物質による汚染の深刻度を公表している。そのなかで、クロム(毒性が強い六価クロムを含む)は農薬や各種有機汚染物質をおさえ、鉛、水銀につぐ世界第3位の汚染が起きていると警告されていた。さらに、世界の10大汚染地の中にも中国、ロシア、アフリカ諸国での産業や廃棄物に由来するクロム汚染が毎年ピック・アップされていた。我が国においても、土壌汚染ではヒ素・鉛につぐ3番目の汚染重金属として、依然深刻な状態が、当時から今もまだ続いている。

生態系の汚染に関しては、明らかに産業に由来する汚染地で、深刻な大気・水・土壌の汚染が顕在化する一方、興味深いことに生物蓄積のレベルは低く、特定の“超蓄積種”の報告も極端に少ないのが現状である。しかし、皮膚や粘膜など、外環境と直接接触する体組織におけるクロム毒性は突出しており、IARC(国際がん研究機関)による発癌性はグループ 1に分類されている。

このように、クロムは世界的な汚染物質でありながら、生態影響が見えにくく、さらに近年は毒性研究の進捗が停滞している「特殊な重金属」と言えた。

### 2. 研究の目的

我が国において(鉛・ヒ素について)3番目に広域な土壌を汚染している重金属であるクロム(六価クロムと総クロム)の各種汚染の実態解明と環境動態、生態影響の評価を試みることを目的とした。

つまり、これまでクロムは、産業に由来した局所的な汚染が多く報告されているが、実際環境での汚染形態は複雑であり、詳細な挙動や、野生生物への影響、蓄積のメカニズムについても、未解明の部分が多い。そこで、まずは、地球生態系(地圏、水圏環境、野生生物)全体でのクロムの分布を明らかにし、その中でもとくにクロム鉱石(COPR)由来もしくは鉄鋼スラグ由来など汚染源が異なる六価クロムの汚染地を選定し、(1)土壌中における存在形態に着目した動態解明および生態毒性の評価、(2)野生植物および野生動物への蓄積メカニズムを明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

近年、我が国には様々な汚染源によるクロム汚染が報告されている。古くはクロム鉱石そのものや、皮なめし、メッキ工場からの廃水、近年ではセメント存在下での六価クロム汚染、特殊な鉄鋼スラグによる各種汚染である。前者は現在も、中国やアフリカなどで主要な汚染源として機能しつづけている。本研究では、まず、各種水圏(スリランカやインド、ガーナ、島根、豊洲の地下水など)、地圏(ガーナの電子廃棄処理場や鉄道周辺など)、さらに野生生物(外洋性魚類、イカ類、

鳥類、哺乳類など)でのクロムの分布を明らかにし、その中でも特にクロム鉱石からの環境汚染、鉄鋼スラグからのクロム滲出など、実際の汚染環境を取り上げ、とくに土壌-生物系における動態を明らかにした。

また、クロムの各種形態のなかでも突出して毒性が強い六価クロムが、アルカリ環境など特定の化学条件下で3価から再生成される可能性が指摘されている。とくに生態影響を評価する際、同じ土壌の中でも「生物利用能」に着目した分画は重要となる。本研究では生態系への影響評価を目的とし、化学形態に着目した動態解析を試みた。

くわえて、実際の汚染地では、著しい植物の生育障害や、特定の種しか侵入できないといった生態影響が現れているケースが多い。一方で、クロムの生物利用に関してはほとんど研究例がなく、もしくは実環境下で起きにくいといった“知見”がある。本研究では、野生植物および水生生物の蓄積の現状把握から、クロム(各種化学形態)の生物利用能と生体影響(可視障害など)の評価を行った。

### 4. 研究成果

東京都江戸川区では、1915年から1973年まで(株)日本化学工業がクロム酸塩を製造し、その過程で生じた高濃度のCr(VI)を含むクロム鉱さいが大量に投棄された。この問題の発覚後、クロム鉱さいは工場跡地の処分場に集められ、還元剤とともに埋設・覆土された。しかし、処理後、地上部へのCr(VI)の漏出がたびたび発見されてきている。

本研究では、幅広く地圏(ガーナの電子廃棄処理場や鉄道周辺など)、水圏(スリランカやインド、ガーナ、島根、豊洲の地下水など)、野生生物(外洋性魚類、イカ類、鳥類、哺乳類など)におけるクロム・レベルも解明を試みたが、本報告では、とくにまとまった成果が挙げられた本地域での結果を中心に述べる。

#### (1) 汚染地における分布と挙動解析

江戸川区小松川1丁目の高架下の道路では、2011年3月にCr(VI)を含む滲出水が発見された。この地下には路床材としてクロム鉱さいが埋められており、周辺土壌と共に除去・再舗装工事が行われた。しかし、その後も同地点の雨水ます内の滞留水から高濃度のCr(VI)が検出されている。そこでまず、雨水ます内滞留水と堆積物におけるCr(VI)濃度と化学的性質や気象条件との関係を考察し、Cr(VI)の漏出メカニズムを解明すること、堆積物と滞留水におけるCrの分配や価数変化を考察し、雨水ます内におけるCrの挙動を解析した。

2015年4月から2017年11月まで、月1回、江戸川区小松川1丁目の新大橋通り高架下の雨水ますG'、A'、AN、G、E'、HとFとナンバリングした箇所から、滞留水と堆積物試料を採取した(Fig. 1)。試料はる過後、pH、

電気伝導度(EC)および酸化還元電位(Eh)を測定した。堆積物はアルカリ抽出を行い、滞留水とともにCr(VI)濃度を比色定量した。堆積物を乾燥・篩別した後、滞留水と堆積物を酸分解し、ICP-MSにより全Crおよび他の33元素(Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Y、Mo、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Pt、Tl、PbとBi)の濃度を測定した。Cr(III)濃度は、全Cr濃度からCr(VI)濃度を引いた値としている。

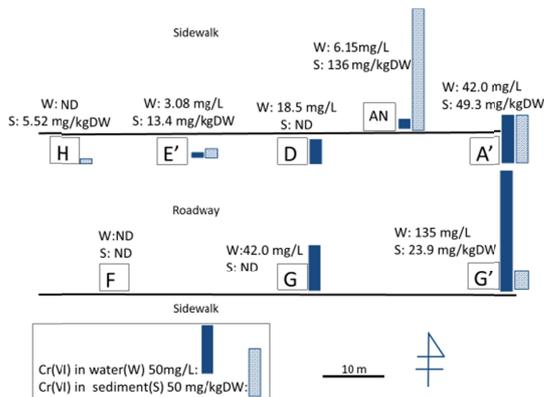


Fig. 1 Model map of drainage inlets and the average Cr(VI) concentrations in water and sediment in each inlet in 2015-2017. ND: Cr(VI) was not detected more than 50 % of samples.

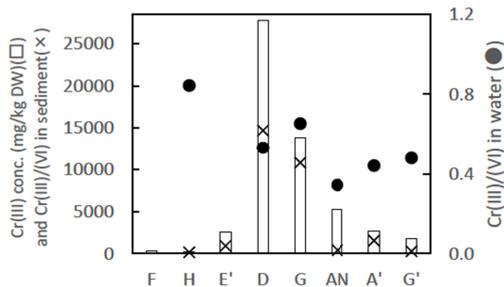


Fig. 2 Average Cr(III) concentrations in sediment and proportion of Cr(III) to Cr(VI) concentration in sediment and water in the inlets. ND: Cr(VI) was not detected in 50 % of samples.

調査地の雨水ますのうち、滞留水中 Cr(VI)濃度は調査地の東寄りにある雨水ます G' で最も高く、調査地の西寄りにある雨水ますほど低くなった。堆積物中 Cr(VI)濃度は、調査地の東寄りにある雨水ます AN で最も高かった(Fig. 1)。よって、調査地の東寄りに、汚染源となるクロム酸が存在しており、Cr(VI)は地下水に溶けだし東から西へ向かって移動していることが示唆された。東寄りの雨水ますよりも西寄りの雨水ますの方が、

滞留水中の Cr(VI)に対する Cr(III)の濃度比が大きかったことから、地下水を移動する間に Cr(VI)は不溶性である Cr(III)へ徐々に還元されると考えられた(Fig. 2)。各雨水ます内の堆積物において、Cr(VI)に対する Cr(III)の濃度比の平均値は 160~14,700 であったため、堆積物では主に Cr(III)として蓄積されていると結論された。

クロム酸は高 Cr(VI)かつ高 pH であることが知られ(東京都公害局, 1973), 地下環境は低 Eh であると推察されるため、滞留水が高 pH, 低 Eh かつ高 Cr(VI)であれば、その滞留水はクロム酸の影響を強く受けられていると考えられた。

東寄りの雨水ますでは、滞留水中の Cr(VI)濃度、pH と EC に長期的な上下変動が認められた。雨水ます G' では、過去 61-90 日間における 1 時間降水量の最大値が高いほど、また過去 90 日間の合計降水量が多いほど、滞留水中の Cr(VI)濃度は高くなった(Fig. 3)。ただし、一定量以上の降水量では Cr(VI)濃度は低下した。よって、短時間雨量が多いほど、また期間中総降水量が多いほど、クロム酸に強い流出負荷がかかり、Cr(VI)の漏出量が増加すること、一定量以上の降水に達すると希釈に転じることが考えられた。

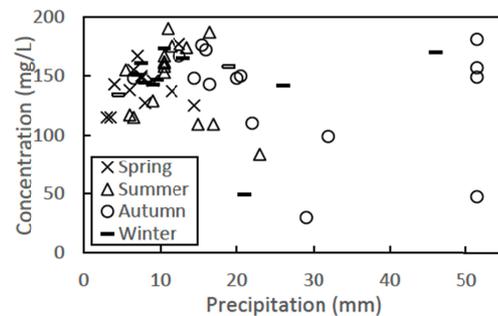


Fig. 3 Relationship between maximum precipitation per hour in 61-90 days before sampling date and Cr(VI) concentrations in water in inlet G'.

Data plots are classified by seasons (Spring: March to May, Summer: June to Aug., Autumn: Sep. to Nov., Winter: Dec. to Feb.)

堆積物の pH、Eh を電位-pH 図上にプロットすると(Fig. 4)、雨水ます内に流入した Cr は滞留水から堆積物へ移行するとき、堆積物が低 pH かつ低 Eh なら 3 価態として、堆積物が高 pH かつ高 Eh であると 6 価態として堆積物へ移行したと考えられた。しかし、Cr(VI)は堆積物中では還元されやすいため、時間と共に Cr(III)へ還元されると推測された。

Cr(VI)の挙動は他の元素の挙動と関係した。つまり、滞留水中 Cr(VI)濃度と Li、Rb、Co および Ca は有意な正の相関を示したことから(p<0.01, Spearman の順位相関検定)、クロム酸から Cr(VI)と共にこれら 4 元素が流出することが考えられた。滞留水中 Cr(VI)

濃度が高い雨水ます G' と A' では、他の雨水ますよりも Ga, Ba と Pb が堆積物に高濃度で蓄積していた。Cr(III)は Fe と As の濃度と有意な正の相関を示したことから ( $p < 0.01$ )、両元素と共に堆積物へ沈殿したと考えられた。

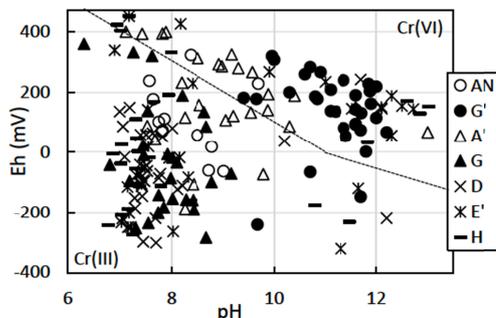


Fig. 4 Scatter diagram of pH and Eh relationship of sediments drawn on Cr speciation scheme. Data plots are classified by inlets.

## (2) 汚染地の植物における分布

Cr は植物に対する必須性はないとされ、とくに Cr(VI)は、高い酸化力によって植物体内に活性酸素種 (ROS) を生成し、脂質やタンパク質などの生体分子に影響を与えたり、様々な酵素反応や光合成を阻害することが知られている。したがって、Cr(VI)汚染地において、植物への汚染影響を把握することが求められる。そのため、大島小松川公園の西側に流れる旧中川の河川敷に分布する 5 科 7 種の植物を対象に、Cr を含む 29 種の微量元素濃度を測定し、Cr 鉱さいによる影響を組織別および種別の解析を行った。

おもに 2016 年 5 月から 9 月に、東京都江戸川区小松川 1 丁目「平成橋」下で、タカサゴユリ (*Lilium longiflorum*)、ヨモギ (*Artemisia indica*)、ヒメジヨオン (*Erigeron annuus*)、ミズタカモジクサ (*Elymus humidus*)、ヨシ (*Phragmites australis*)、ホウライシダ (*Adiantum capillus-veneris*) およびドクダミ (*Houttuynia cordata*) の計 5 科 7 種の植物とその根圏土壌、調査地において汚染源と考えられた排水口からの流出水を採取した。

植物は根と茎、葉に分けて乾燥・粉化し、土壌試料は乾燥・篩別後、それぞれ酸分解した。液体試料は(1)と同様に ICP-MS により元素

濃度を測定した。また水試料および根圏土壌はろ過しアルカリ融解後、Cr(VI)濃度をジフェニルカルバジド法により測定した。

調査地において汚染源と考えられた水試料の Cr(VI)濃度は、0.87-1.50 mg/L であった。この値は Cr(VI)の環境基準値(0.05 mg/L)と比較して約 17-30 倍の値であった。根圏土壌の Cr(VI)濃度 (Fig. 5) はホウライシダを除き、5.87- 15.3 mg/kg d.w. が検出され、全 Cr (以下 TCr)濃度 (Fig. 5) は、807- 1,240mg/kg d.w.

と日本における土壌の平均値である 87 mg/kg d.w. を大きく上回った。根圏土壌に関して、Enrichment Factor (濃縮係数) を算出したところ、Cr は強い汚染、Cu、Zn、As、Cd と Pb は明らかな汚染が示された。よって調査地は、Cr(VI)が継続的に流入しており、根圏土壌は Cr(VI)汚染を受けていることが示唆された。さらに Cr のみでなく Cu、Zn、As、Cd および Pb などの重金属類による汚染の存在が明らかとされた。

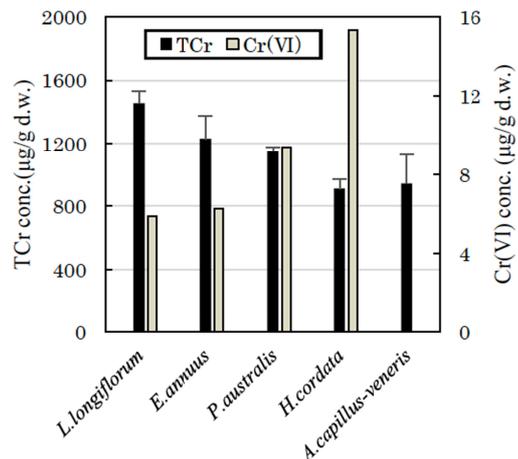


Fig. 5 Mean TCr and Cr(VI) concentrations in rhizosphere soil of the 5 plant species from Komatsugawa, Edogawa-city, Tokyo.

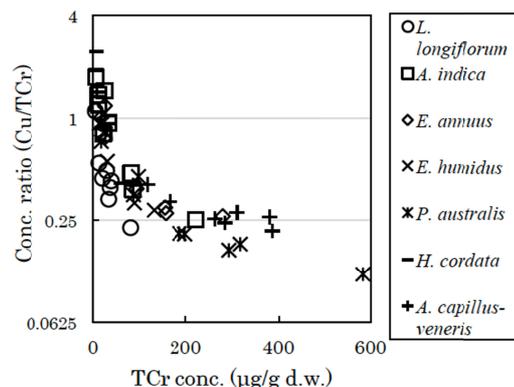


Fig. 6 Relationship between TCr concentration and Cu/TCr ratio in roots of the 7 plants species.

植物において、TCr 濃度は茎<葉<根の順で高くなり、とくにヨシとホウライシダで高い蓄積がみられた。また TCr に対する栄養元素 (Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn および Mo) の濃度比は TCr 濃度の上昇に伴って減少した (Fig. 6)。この原因として Cr やその他重金属によって根の活性が低下することや、Cr(VI)が根の細胞膜上の H<sup>+</sup>-ATP アーゼの働きを阻害す

ることが考えられ、Cr によって植物の生理作用が阻害されたことが示唆された。EF 値が比較的高かった元素のうち TCr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn と Pb の根に対する葉の濃度比をみると、タカサゴヨリは全 9 元素、ドクダミは Cu を除いた元素で葉の方が蓄積していることがわかった。したがって、この 2 種の植物は、根においてスーパーオキシドジムスターゼをはじめとする毒性応答が作用していない可能性があり、これら汚染元素による影響が示唆された。

#### 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 11 件)

- 1) 森木 翼, 吉田 博一, 中下 留美子, 佐々木 眞, 渡邊 泉, 寶来 佐和子 (2018) 鳥取県日野川水系における栄養塩類および微量元素の環境モニタリングからみた環境汚染の動態把握. 環境化学, 査読有, 28, 33-39.
- 2) Horai, S., Nakashima, Y., Nawada, K., Watanabe, I., Kunisue, T., Abe, S., Yamada, F. and Sugihara, R. (2018) Trace element concentrations in the small Indian mongoose (*Herpestes auropunctatus*) from Hawaii, USA. Ecological Indicators, 査読有, 91, 92-104.
- 3) Joshua, D. I., Abeykoon, S., Watanabe, I., Paszek, L., Balakrishna, K., Akiba, M. and Guruge, K. S. (2018) Seasonal movement of trace-element discharge in a typical south-Indian suburban community. Water Science and Technology, 査読有, 774, 1035-1047.
- 4) Wang, Z., Watanabe, I., Ozaki, H. and Zhang, J. (2018) Enrichment and bioavailability of trace elements in soil in vicinity of railways in Japan. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 査読有, 74, 16-31.
- 5) 尾崎 宏和, 原 優太, 得丸 貴司, 宗像 仁美, 齋藤 侃, 渡邊 泉 (2018) 豊洲市場予定施設の地下空間で採取された滞留水における重金属等 35 元素の濃度と汚染源. 人間と環境, 査読有, 44, 2-12.
- 6) Tokumaru, T., Ozaki, H., Onwona-Agyeman, S., Ofosu-Anim, J. and Watanabe, I. (2017) Determination of the Extent of Trace Metals Pollution in Soils, Sediments and Human Hair at e-Waste Recycling Site in Ghana. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 査読有, 73, 377-390.
- 7) Theuerkauf, J., Haneda, T., Okahisa, Y., Sato, J. N., Rouys, S., Bloc, H., Ueda, K., Watanabe, I., Kuehn, R. and Gula, R. (2017) Elevated concentrations of naturally occurring heavy metals inversely correlate with reproductive output and body mass of the Kagu *Rhynchotos jubatus*. Ibis, 査読有, 159, 580-587.
- 8) Guruge, K. S., Goswami, P., Watanabe, I., Abeykoon, S., Prabhakaran, V. P., Binu, K. R., Joshua, D. I., Balakrishna, K., Akiba, M. and Munuswamy, N. (2017) Trace element distribution and risk assessment in South India surface waterways. Int. J. Environ. Sci. Technol., 査読有, 14, 1-18.
- 9) 尾崎 宏和, 池田 桃恵, 大野 由美子, 渡邊 泉 (2016) 群馬県渋川市周辺の鉄鋼スラグ汚染問題. 人間と環境, 査読無, 42, 70-74.
- 10) Diyabalanage, S., Abekoon, S., Watanabe, I., Watai, C., Ono, Y., Wijesekara, S., Guruge, K. S. and Chandrajith, R. (2016) Has irrigated water from Mahaweli River contributed to the Kidney Disease of unknown origin in the Dry zone of Sri Lanka?. Environmental Geochemistry and Health, 査読有, 38, 679-690.
- 11) 尾崎 宏和, 大野 由美子, 一瀬 寛, 渡邊 泉 (2015) 江戸川区小松川の工場跡地付近における 6 価クロムの長期高レベル漏出. 人間と環境, 査読有, 41, 33-39.

[学会発表](計 14 件)

- 1) 原 優太, 尾崎 宏和, 池田 桃恵, 渡邊 泉, 六価クロム鉱さい埋立地に分布する植物に対する汚染の影響. 第 43 回日本環境学会研究発表会, 2017.
- 2) 尾崎 宏和, 原 優太, 得丸 貴司, 宗像 仁美, 齋藤 侃, 渡邊 泉, 豊洲施設地下の滞留水における Mo, Ga, Sn 等未報道の有害金属レベルと汚染源との関係. 第 43 回日本環境学会研究発表会, 2017.
- 3) 尾崎 宏和, 原 優太, 得丸 貴司, 宗像 仁美, 齋藤 侃, 渡邊 泉, 豊洲施設地下の滞留水における未報道の有害金属レベル. 第 26 回環境化学討論会, 2017.
- 4) 原 優太, 尾崎 宏和, 池田 桃恵, 鹿野谷 成章, 高橋 晃, 渡邊 泉, 六価クロム汚染地に分布する植物の微量元素蓄積. 第 26 回環境化学討論会, 2017.
- 5) 寶来 佐和子, 中島 佑輔, 縄田 佳那恵, 渡邊 泉, 阿部 慎太郎, Sugihara, R. ハワイ産ファイリマングース (*Herpestes auropunctatus*) を用いた微量元素モニタリング. 第 25 回環境化学討論会, 2016.
- 6) Wang, Z., Watanabe, I., Ozaki, H., Zhang, J., Contamination characteristics of heavy metal in soil in the vicinity of a diesel-driven railway

- in Hokkaido, Japan. 第 25 回環境化学討論会, 2016.
- 7) 森木 翼, 吉田 博一, 中下 留美子, 佐々木 眞, 渡邊 泉, 竇来 佐和子, 日野川水系における栄養塩類および微量元素レベルの環境モニタリングと環境影響評価. 第 25 回環境化学討論会, 2016.
  - 8) 宗像 仁美, 宮原 裕一, 渡邊 泉, 長野県で採取されたニホンジカ及びツキノワグマの微量元素蓄積. 第 25 回環境化学討論会, 2016.
  - 9) 齋藤 侃, 渡邊 泉, 尾崎 宏和, 加藤 慶樹, 酒井 光夫, 稲川 亮, 巢山 哲, サンマ *Cololabis saira* における微量元素蓄積を用いた生態情報解明の試み. 第 25 回環境化学討論会, 2016.
  - 10) 池田 桃恵, 尾崎 宏和, 大野 由芙子, Wang, Z., 渡邊 泉, 東京都江戸川区の雨水ます内堆積物における六価クロム汚染. 第 25 回環境化学討論会, 2016.
  - 11) Noda, K., Watanabe, I., Azuma, N., Trace element concentrations in sediment collected at Iwaki-river, Aomori Pref: three fraction analysis by improved BCR sequential extraction: the effects of mine and dam upon heavy metal dynamics of water ecosystem. International Symposium on Environmental Chemistry and Toxicology – To accelerate a Global Network of Environmental Researchers , Matsuyama, Ehime, Japan, 2016.
  - 12) Watanabe, I., Ohno, Y., Ikeda, M., Wang, Z., Ozaki, H., Leaching of hexavalent chromium from dumped slag in urban area in Tokyo, Japan. International Symposium on Environmental Chemistry and Toxicology – To accelerate a Global Network of Environmental Researchers , Matsuyama, Ehime, Japan, 2016.
  - 13) 渡邊 泉, 大野 由芙子, 池田 桃恵, 王 楨, 尾崎 宏和, 東京都東部における六価クロムの滲出実態に関する報告. 第 50 回日本水環境学会, 2016.
  - 14) Guruge, K. S., Joshua, D. I., Abekoon, S., Watanabe, I., Paszek, L., Balakrishna, K. and Akiba, M., Movement of trace elements in sewage treatment plants in a typical suburban community located in Southern India. 第 50 回日本水環境学会, 2016.

〔図書〕(計 1 件)

- 1) 渡邊 泉, 第 18 章 奄美大島の生態系における微量元素(重金属類を含む)レベルと分布 (In 奄美群島の自然史学 - 亜熱帯島嶼の生物多様性-, 水田拓編著),

pp. 332-350, 東海大学出版部, 平塚, 2016.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡邊 泉 ((WATANABE IZUMI)  
東京農工大学・大学院農学研究院・教授  
研究者番号: 30302912

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

尾崎 宏和 (OZAKI HIROKAZU)  
東京農工大学・大学教育センター・特任助教  
研究者番号: 40396924

### (4) 研究協力者

大野 由芙子 (OHNO YUKO)  
東京農工大学・大学院農学府

池田 桃恵 (IKEDA MOMOE)  
東京農工大学・大学院農学府

原 優太 (HARA YUTA)  
東京農工大学・大学院農学府

五味 彩乃 (GOMI AYANO)  
東京農工大学・大学院農学府