

○諫本和士¹, 伊藤茜^{2,1}, 森本貴裕¹, 谷水雅治¹(¹ 関西学院大学、² 九州大学)

陸水中のクロム(Cr)は、主に+6価と+3価の2つの酸化数をとる。表層水中では主に易溶性の CrO_4^{2-} の形態をとり Cr(VI)が主要であるのに対して、Cr(III)は主に難溶性の $\text{Cr}(\text{OH})_3$ として存在する。Cr(VI)から Cr(III)への還元反応において大きな同位体分別を示すことから、海洋堆積物に記録された Cr 同位体比 ($^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$) は過去の海洋や大気の酸化還元状態の指標として期待されている。一方で、Cr の供給源である河川と海洋を繋ぐ汽水域では、Cr は有機物による還元や懸濁物への吸着により急激な濃度減少を示すとされるが、その挙動についての知見は乏しい。本研究では特に、汽水域における河床堆積物間隙水中での Cr の挙動について、全 Cr および Cr 化学種の定量により調査した。

研究地域は、後背地に蛇紋岩と炭酸塩岩が基盤岩として存在する高知県高知市の久万川と、高知県須崎市の桜川である。汽水域である久万川の下流1地点および桜川下流の3地点で河床から深度約3 cm ごとに3試料(計12試料)の河床堆積物を、2022年9月、2023年2月および6月の異なる季節に採取した。間隙水の全 Cr と Cr 化学種の定量はそれぞれ、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)と、高速液体クロマトグラフ(HPLC)を ICP-MS と組み合わせた HPLC-ICP-MS により行った。

陰イオン交換樹脂を用いた HPLC-ICP-MS による Cr(III)と Cr(VI)の同時定量において、溶出時間の速い Cl^- と、陽イオンである Cr(III)が分離されず、 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}$, $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}$ などによる ^{52}Cr , ^{53}Cr へのマススペクトル干渉が問題となる。そこで本研究では、2,6-Pyridinedicarboxylic acid (PDCA) を用いて Cr(III)の錯形成を行い、陰イオンとすることで保持時間を調節した。HPLC 条件について最適化を行った結果、 Cl^- と Cr(III)-PDCA, CrO_4^{2-} の全てを十分に相互分離でき、汽水域のような高 Cl^- 共存下でも Cr(III)と Cr(VI)の同時定量を行える分析条件を見出した。

測定結果から得られた間隙水の全 Cr 濃度の鉛直プロファイルは、深さ方向に単調減少する場合と、一度濃度が上昇してから減少する二つの傾向が見られた。桜川では、Cr(VI)濃度が全 Cr 濃度と同様の濃度変化を示すことから、深さ方向に対する Cr 濃度の変化は Cr(VI)が Cr(III)へと還元されて沈殿した結果と考えられる。一方、久万川では、全 Cr 濃度 (1 ppb~10 ppb) に対して、Cr(VI)がほぼ検出されなかった (<0.3 ppb)。生活排水が流入する久万川の堆積物は有機物に富むため還元的であり、Cr(III)に還元された Cr が何らかの有機錯体として間隙水中に溶存している可能性がある。

Development of a simultaneous determination method for Cr(III) and Cr(VI) by HPLC-ICP-MS and application to chromium behavior in brackish sediment porewater

*K. Isamoto¹, A. Ito^{2,1}, T. Morimoto¹, M. Tanimizu¹ (¹Kwansei Gakuin Univ., ²Kyusyu Univ.)