

<報 文>

大気粉じん中六価クロム化合物の分析条件検討及び 添加回収試験の結果について*

林 英和**・庄司 岳志**・佐藤 修一**

キーワード ①有害大気汚染物質 ②六価クロム ③イオンクロマトグラフ-ポストカラム法

要 旨

有害大気汚染物質である六価クロムについて、イオンクロマトグラフ-ポストカラム法を用いた分析条件の検討および添加回収試験を行った。本方法における操作ブランク、トラベルブランクはともに低く、方法定量下限値は目標定量下限値0.08ng/m³を満たした。二クロム酸カリウムを標準物質として用いた添加回収試験では、回収率は28.5~61.1%、平均48%と低回収率であるとともにばらつきも大きかった。しかし、捕集部を十分に遮光した採取条件で行った添加回収試験では、回収率が86.2~96.2%と良好な回収結果が得られた。このことから、二クロム酸カリウムは光により六価から三価へ還元される可能性が示唆された。大気環境中における六価クロム化合物の存在形態については明確ではないが、採取期間中、これらの化合物を安定に保持する必要がある、採取方法のさらなる検討が必要であると考えられた。

1. はじめに

現在、大気汚染防止法における有害大気汚染物質である六価クロム化合物（以下、「六価クロム」という。）は、環境大気中で不安定で容易に三価に還元されやすいことから、大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視では、当面、クロム及びその化合物（以下、「全クロム」という。）の全量を測定することとなっている。

しかしながら、一般環境における全クロムの濃度は、平成30年度の全国平均で3.8ng/m³¹⁾、当市では2.1ng/m³と、六価クロムのEPA 10⁻⁵リスクレベル基準 0.8 ng/m³²⁾を超過しており、健康影響への評価が困難な状況である。有害性の観点から問題となるのは六価クロムであり²⁾、クロムの環境中における形態別濃度を把握することが環境行政において求められている。

環境省は、平成30年度3月、有害大気汚染物質等測定方法マニュアル（以下、「環境省マニュアル」という。）²⁾を改正し、大気粉じん中のクロムの形態別測定方法を策定した。しかし、本マニュアルに基づき測定を実施した他機関の既往の報告では、採取時の気温が及ぼすブランク値の上昇³⁾や、共存物質による三価クロムへの還元という負の誤差⁴⁾が報告されており、当研究所においても、これらの報告の検証を含め、分析条件の検討が必要とされていた。

六価クロムは平成9年の調査開始当初から優先取組物質としてリストアップされながら、現在まで測定出来ず

にいた物質であり、当研究所としてもなるべく早く対応したいとの考えから、既に所有するシアン分析用HPLCポストカラムシステムを利用したイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法(IC-PC法)での検討を開始した。今回、分析条件の検討やブランク値の確認、添加回収試験等を行い、いくつか知見が得られたので報告する。

2. 調査期間および調査地点

調査期間および調査地点は表1のとおりである。調査地点は、有害大気汚染物質モニタリング調査地点である榴岡局および仙台市衛生研究所敷地内（以下、「衛研」という。）を選定した。調査は、添加回収試験を毎回行い、トラベルブランクは期間中計3回実施した。榴岡局では有害大気汚染物質モニタリング調査を同時に実施し、ハイボリュームエアサンプラーを用いた全クロムの採取・分析を並行して実施した。

表1 調査期間および調査地点

開始日	終了日	設置・回収時刻	地点
2020/10/15	2020/10/16	10:40	衛研
2020/11/10	2020/11/11	11:22	榴岡局
2020/11/25	2020/11/26	15:35	衛研
2020/12/9	2020/12/10	14:00	衛研
2020/12/8	2020/12/9	10:40	衛研
2020/12/14	2020/12/15	10:35	衛研

*Analysis Method and Result of Addition Recovery Test in Hexavalent Chromium Compounds in Atmospheric Dust

**Hidekazu HAYASHI, Takeshi SHOJI, Syuichi SATO (仙台市衛生研究所) Sendai City Institute of Public Health, Sendai City

3. 測定分析条件

3.1 アルカリ含浸フィルタ調製

フィルタは、直径47mmセルロース製フィルタ5種C (ADVANTEC製) を使用し、環境省マニュアルに規定する方法により調製した。アルカリ含浸後のフィルタの乾燥は簡易クリーンブース内で乾燥した。調製後は、プラスチック製シャーレ (Pa11) に入れたのちアルミジップで密封し、使用時まで-10℃の冷凍庫内で保管した。

3.2 採取装置

採取装置は図1により行った。ポンプは流量調整機能付きローボリュームサンプラー (LVS-30, SHIBATA製) を使用した。採取流量は5L/minとし、採取中のろ紙部における圧力損失は概ね4~6kPaの範囲であった。フィルタホルダはオープンフェイス型ホルダ (EMO-47, GLサイエンス) を用いた。防雨を目的としカウル (CH-0347型, ウェスト製) を装着した。

また、添加回収試験を進める過程で遮光を目的とし試験的に図2による採取も行った。フィルタホルダにステンレス製のフードを取り付け遮光し、流入空気の流れやフード内のスペースを考慮し捕集面は上向きとした。

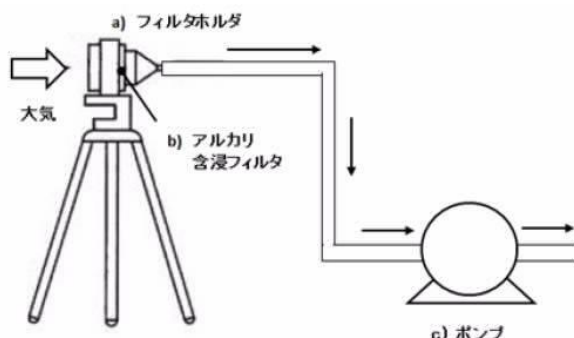


図1 採取装置

(環境省マニュアル掲載図の一部を加工)

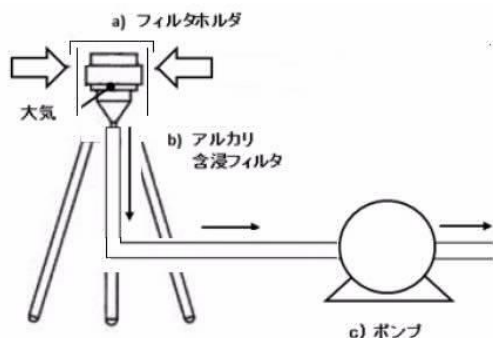


図2 フード付き採取装置

(環境省マニュアル掲載図の一部を加工)

3.3 抽出・前処理

抽出は、採取後のアルカリ含浸フィルタをプラスチック製シャーレにとり、超純水を5mL添加後、超音波による抽出を30分行った。抽出液はプラスチック製ディスポジリンジ (S4020-LT, 大阪ケミカル) を使い、孔径0.20 μmのPTFE製メンブレンフィルタ (DISMIC-13HP, ADVANTEC製) でろ過し、1.5mLポリプロピレン製バイアル (GLC-IVS, 島津ジーエルシー) に分取し検液とした。

3.4 分析条件

分析条件は、11月10日採取検体以前は条件1 (表2), それ以降は条件2 (表3) を用いた。検討初期に採用した条件1では、実試料によってはマトリクスの影響と思われる保持時間の変動や妨害ピークとの干渉が生じたため (図3), カラムを変更した条件2を用いた (図4)。なお、条件1, 2とも、環境省マニュアル記載の目標定量下限値 0.08ng/m³は満足していた。

表2 条件1

装置	SHIMADZU prominence
使用カラム	IC-SA2 内径4mm、長さ25cm IC-SA2 (G) 内径4mm、長さ1cm
溶離液	10mmol/L炭酸ナトリウム-5mmol/L炭酸水素ナトリウム
反応液	2mmol/Lジフェニルカルボノヒドラジド-10%メタノール-1mol/L硫酸
温度	40℃
流量	溶離液1.2mL/min 反応液0.2mL/min
反応コイル	内径0.5mm、長さ10m (PTFE)
試料注入量	250 μL
検出器	分光光度検出器SPD-20AV (波長540nm)
標準溶液	超純水で調製

表3 条件2

装置	SHIMADZU prominence
使用カラム	AS20 内径4mm、長さ25cm AG20 内径4mm、長さ5cm
溶離液	35mmol/L水酸化カリウム溶液
反応液	2mmol/Lジフェニルカルボノヒドラジド-10%メタノール-1mol/L硫酸
温度	30℃
流量	溶離液1.0mL/min 反応液0.2mL/min
反応コイル	内径0.5mm、長さ10m (PTFE)
試料注入量	250 μL
検出器	分光光度検出器SPD-20AV (波長540nm)
標準溶液	0.1mol/L炭酸ナトリウム水溶液を5 vol%添加しpH10.5程度に調製

3.5 標準溶液のマトリクスマッチング

環境省マニュアルでは、標準溶液はアルカリ含浸フィルタの抽出液とマトリクスマッチングした溶液で調製することとされている。分析条件によっては、注入試料のpHにより保持時間の変化や感度の低下が起こることが報告⁵⁾されているが、条件1における当研究所の検討ではこれらの問題は認められなかったため、超純水による調製を行った。

条件2では、超純水による調製ではターゲットピークのリーディングやブロード化が生じたことから、抽出液のマトリクスを考慮し5mmol/L炭酸ナトリウム水溶液で標準溶液を調製しpH10.5程度とした。この結果、ピーク形状は改善し、操作ブランクのクロマトグラムとよく一致した。条件1および2のクロマトグラムを以下に示す。

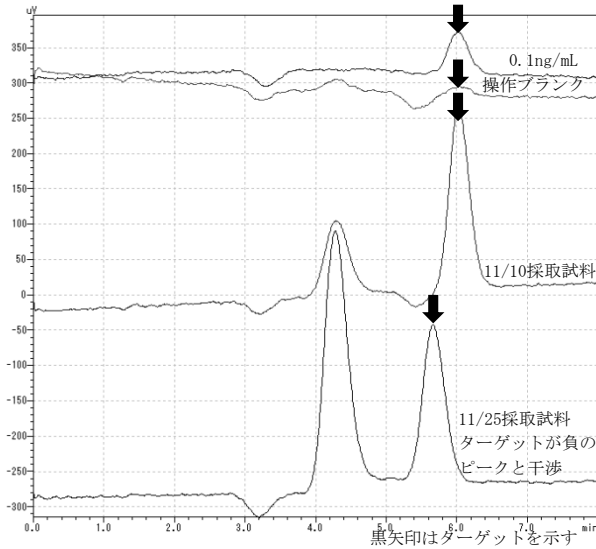


図3 条件1(表2)によるクロマトグラム

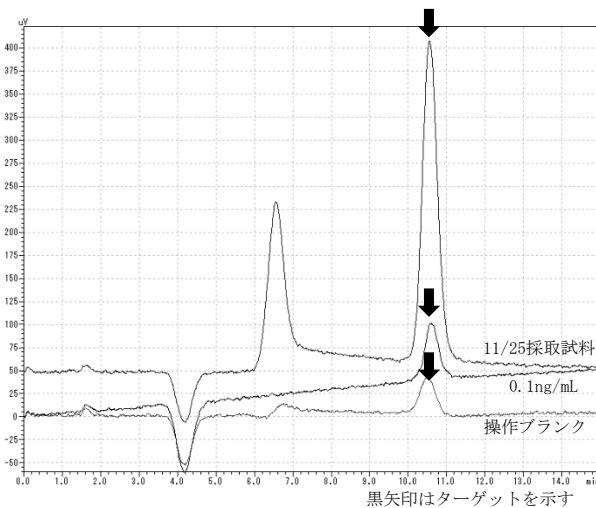


図4 条件2(表3)によるクロマトグラム

4. 操作ブランク値, トラベルブランク値

操作ブランク値, トラベルブランク値を表4に示す。両値とも方法検出下限値未満であり, 目標定量下限値 0.08ng/m³と比較しても十分低かった。また, 操作ブランク値とトラベルブランク値のデータ群について有意水準5%の片側t検定を行ったところ有意差は見られなかった。

操作ブランク値は, 調製日より7日後および30日経過後も, ともに方法検出下限値未満(<0.006ng/m³)であり, 機器の応答値からみてもブランク値の上昇は認められなかった。このことから, 当研究所の試験環境においては冷凍状態による保管によって30日程度はブランク値の上昇は見られず, 試料採取に供せることがわかった。

トラベルブランク試験は, 採取時と同様に一度開封後, アルミジップに密封し, サンプリングポンプを収納したプラスチックボックス内に24時間放置して行った。今回

は操作ブランク同様検出下限値未満となったが, 環境省マニュアルや既往の報告⁴⁾において, 高温期におけるトラベルブランク値の上昇が報告されていることから, 来年度夏季にむけて, 改めてトラベルブランク値の状況を確認することとする。

表4 操作ブランク値およびトラベルブランク値

調査日	Cr (VI) ng/m ³	
	操作ブランク (n=5)	トラベルブランク (n=3)
10/15-16	<0.006	<0.006
10/27-28	<0.008	<0.008
11/24-25	<0.023	<0.023

5. 前処理過程における添加回収試験

抽出, ろ過など前処理過程における損失と採取試料の保存性を確認するため添加回収試験を行った。二クロム酸カリウムから調製した0.1 μg/mL標準溶液50 μL (大気濃度換算0.694ng/m³, 目標検出下限値の概ね30倍量) をアルカリ含浸フィルタに添加し, HEPAフィルタを通じた清浄な空气中で乾燥させた。調製後は使用直前まで冷凍保管し, 抽出やろ過操作は環境省マニュアルに従った。

表5に試験結果を示す。回収率は97~101%と良好な結果であった。このことから, 抽出操作やろ過操作での損失や, 使用する器具類からの汚染や吸着がないことが確認された。また, 試料の保存性については, 標準物質添加後, 最長で7日間経過した検体の回収率も良好であったことから, 採取後の検体も冷凍状態であれば一週間程度は六価クロムが増減せず保存可能と思われた。

表5 前処理過程における添加回収試験結果

試験No.	調製日	分析日	Cr (VI) (ng/m ³)		回収率(%)
			操作ブランク (n=5)	添加試料 (n=1)	
1	10/15	10/22	<0.006	0.677	97.6
2	10/19	10/22	<0.006	0.680	98.0
3	11/10	11/13	<0.008	0.701	101
4	11/24	11/27	<0.023	0.685	98.7
5	12/1	12/2	<0.023	0.698	101

6. 試料採取における添加回収試験

環境大気中の共存物質による回収率への影響をみるため, 試料を採取した場合の添加回収試験を行った。試験は, あらかじめ標準物質を添加したフィルタ (以下, 「添加試料」という。) と無添加のフィルタ (以下, 「無添加試料」という。) を用いて, 試料を並行採取することで実施した。標準物質の添加量, 添加方法は前述の5によった。採取は図1の方法により, 環境大気を5L/minで24時間吸引した。回収率は添加試料と無添加試料の濃度差を添加量で除することで算出した。還元性物質による六

価クロムへの影響の目安となる試料採取中の平均SPM濃度は、現地測定局の一時間値を使用し算出した。全クロムは榴岡局のみ実施し、試料はハイボリュームエアサンプラー (HV-1000F, HV-1000R, SHIBATA) を用いてPTFEフィルタ (WP500-50, 住友電工) に採取した。前処理はマイクロウェーブ分解装置 (Multiwave3000, AntonPaar) を用い、ICP/MS (Agilent7800) により分析を行った。

試験の結果を表6に示す。回収率は28.5, 48.3%と低く、ばらついた。榴岡局における試料採取中の平均SPM濃度は、 $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と環境省マニュアルが回収率低下 (70%以下) の目安と示す $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より十分に低かった。

表6 測定結果

調査日	地点	Cr (VI) (ng/m ³)		回収率 (%)	SPM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	全クロム (ng/m ³)
		無添加試料	添加試料			
10/15-16	衛研	0.020	0.218	28.5	-	-
11/10-11	榴岡局	<0.008	0.343	48.3	4.1	0.5

7 採取環境における保存性試験 (吸引の有無による比較)

前述の添加回収試験が低回収率であったことから、試料採取を行わない場合でも、採取環境により回収率が低下するかどうか、試料の保存性を確認するための添加回収試験 (以下、「保存性試験」という。) を、前述の添加回収試験と並行して実施した。試験は、添加試料と無添加試料をそれぞれフィルタホルダに装着し、吸引を行わない以外は添加回収試験と同一の条件で現地に設置し、24時間経過後、試料を回収し分析を行った (図5)。

結果を表7に示す。添加回収試験の回収率は61.1%、保存性試験の回収率は47.7%と、試料採取を行わない場合でも回収率が大きく低下することが分かった。試料の保存性は採取環境下において何らかの影響を受けることが示唆された。

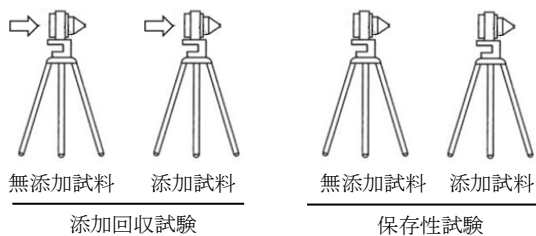


図5 試料採取における添加回収試験及び保存性試験

そこで、共存粒子以外にクロムの形態に影響を及ぼす因子を調査したところ、標準試薬に用いた二クロム酸カリウムに代表される二クロム酸塩は、かつて印刷製版の感光剤として使用された事例に注目した。二クロム酸塩

表7 測定結果

調査日	地点	Cr (VI) (ng/m ³)					
		添加回収試験			保存性試験		
		無添加試料	添加試料	回収率 (%)	無添加試料	添加試料	回収率 (%)
11/25-26	衛研	0.094	0.518	61.1	<0.011	0.331	47.7

感光剤は、光の作用により、成膜剤である高分子物質と硬化反応を起こし、難水溶性の皮膜を生成する⁶⁾⁷⁾。この硬化反応の原理は、紫外線によって二クロム酸塩中のクロム原子が六価から三価に還元され、生成した三価クロムが成膜剤である高分子物質と配位結合するためと考えられている⁶⁾。

このことから、二クロム酸塩は光により還元され、光量に応じて変動することで大きなばらつきが生じると考えられた。そこで、遮光の有無の条件を加えて再度の保存性試験と添加回収試験を行った。

8 採取環境における保存性試験 (遮光の有無による比較)

採取環境における保存性試験を遮光した場合としない場合で実施した (図6)。遮光は、フィルタホルダにステンレス製のフードをかぶせて行った。結果、保存性試験の回収率は、遮光をしない場合では16.4%であったのに対し、遮光をした場合は90.6%であった (表8)。

再度、12/15-17の2日間における採取環境における保存性試験を実施したところ、遮光をしない場合が18.2%、遮光をした場合が87.3%と同様の結果が得られた (表8)。

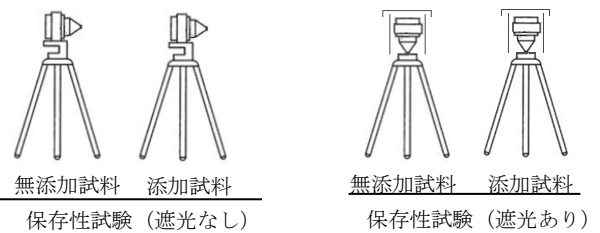


図6 保存性試験 (遮光の有無による比較)

表8 測定結果

調査日	地点	Cr (VI) (ng/m ³)					
		遮光措置なし			遮光措置あり		
		無添加試料	添加試料	回収率 (%)	無添加試料	添加試料	回収率 (%)
12/1E2	榴岡局	<0.013	0.114	16.4	0.034	0.663	90.6
12/15-17	衛研	0.053	0.179	18.2	0.034	0.640	87.3

9. 試料採取における添加回収試験（遮光の有無による比較）

前項の結果，遮光した場合の採取環境中での保存性が飛躍的に向上したことから，遮光をした場合としない場合で試料採取をし，添加回収試験を実施した（図7）。結果，回収率は，遮光をしなかった場合は45.7，56.2%，遮光をした場合は86.2～97.6%と保存性試験と同様の差がみられた。

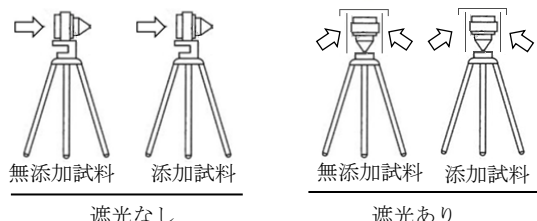


図7 試料採取における添加回収試験（遮光の有無による比較）

表9 測定結果

調査日	地点	Cr (VI) (ng/m ³)					
		遮光措置なし			遮光措置あり		
		無添加試料	添加試料	回収率 (%)	無添加試料	添加試料	回収率 (%)
12/8-9	衛研	-	-	-	0.135	0.810	97.3
12/9-10	衛研	0.080	0.397	45.7	0.063	0.661	86.2
12/14-15	衛研	0.049	0.439	56.2	0.069	0.746	97.6

12/8-9は遮光ありのみ実施

10. 考察

平成30年3月に測定法が示された有害大気汚染物質である六価クロムについて，環境省マニュアルに従い，分析条件の検討および添加回収試験を行った。

採用したIC-PC法では，使用するカラムや分離条件，試料中マトリックスの影響によっては，保持時間の変化や妨害ピークの干渉が生ずることを確認した。

操作ブランク，トラベルブランクはともに十分低く，方法定量下限値は環境省マニュアルが示す目標定量下限値0.08ng/m³を満たしていた。今後は夏季の高温期におけるト

ラベルブランク値の挙動を確認したい。

添加回収試験においては，回収率が28.5～61.1%，平均で48%と低くばらつく結果となったが，遮光して行った結果では，86.2～97.6%と回収率は著しく向上した。このことから，標準物質として使用した二クロム酸カリウムは，光により還元される可能性が示唆されたが，試料採取時に遮光することで還元作用を抑制し損失を防ぐことができたと考えられる。

六価クロム化合物は主だったもので11種類はあり⁸⁾，その環境中での濃度や挙動は不明であるが，採取期間中，その形態を安定して保持できる採取方法についてさらに検討していく必要があると考えられた。

11. 引用文献

- 1) 環境省：（参考資料1）モニタリング調査結果の概要（優先取組物質21物質），
http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_h30/shiryoul.pdf（2020.12.25アクセス）
- 2) 環境省：有害大気汚染物質等測定方法マニュアル，第4章，p（1-5-4）1，2019
- 3) 奥野真弥，西村理恵：大気粉じん中の六価クロム化合物の測定結果と測定の誤差要因について，全国環境研会誌，45，No.2，11，2020
- 4) 西村理恵，奥野真弥：大気粉じん中の六価クロム化合物の測定結果に及ぼす誤差について，大気環境学会年会講演要旨集，61，0-E-010，2020
- 5) Thermoscientific：IC-PC法による大気粉じん中の六価クロム化合物の測定，
<https://www.thermofisher.com/content/dam/LifeTech/japan/CMD/IC17008-JA.pdf>（2020.12.25アクセス）
- 6) 佐々木政子：重クロム酸塩の感光機構，日本印刷学会論文集，16巻1号，p12-21，1976
- 7) 太田稔：スクリーン印刷材料製版材料および製版プロセス，サーキットテクノロジー，15巻6号，p366-373，1990
- 8) 環境省：化学物質の環境リスク評価，第10巻，[2] 6価クロム化合物，p1，2012