

## 青森県における有害大気汚染物質としての六価クロム測定態勢の構築

花石竜治 柴田めぐみ 内海宣俊<sup>1</sup>

有害大気汚染物質として位置付けられた大気中六価クロムのモニタリング態勢を構築した。環境省マニュアルに従い調製したフィルタで環境大気を採取し、試験室内において遮光・氷冷下、水で抽出して、そのろ液を可視光吸光度検出のイオンクロマトグラフ・ポストカラム法で分析した。試験室内で遠沈管内のフィルタにスパイクし、抽出操作を行って得られた六価クロムの添加回収率は104%(n=3)であった。マニュアルに基づき二重測定も行った結果、令和7年4月から9月までの青森県弘前市における測定値において、その差は許容範囲内であった。また、この調査期間内に抽出操作法の改良および機器分析における検出器の時定数の変更を行い、これら以降に良好な結果が得られた。測定したクロマトグラムには妨害ピークはなく、この調査地点では、構築した方法で精度よく測定できるものと判断された。

Key words : Hazardous air pollutant, Chromium (VI), Ion chromatograph-post column method

### 1. はじめに

大気中六価クロムは、大気汚染防止法の優先取組物質である。クロムは、大気中において主に +3 と +6 の二つの原子価状態で存在すると考えられるが、これらは毒性が全く異なる。三価クロムはほとんど無毒であるが、六価クロムは呼吸器への強い毒性があり、特徴的な鼻中隔穿孔症は有名である。

このようなことから、大気中のクロム濃度を評価する際、三価と六価クロムを分別して分離定量することは長い間の課題であった。これについて、近年、分析技術の進展により、大気中の低濃度の六価クロムの測定法が公定法<sup>1)</sup>として記載された。

大気環境行政の分野では、令和5年の大気汚染防止法に係る事務処理基準の改正により、地方自治体の法定受託事務として、有害大気汚染物質としての六価クロム化合物の測定が位置付けられた。

当所では、令和6年度から大気中六価クロム化合物の測定方法の検討を行い、令和7年度前半に有害大気汚染物質モニタリングとして実施する態勢を構築した。本報告では、その概要を紹介する。

### 2. 測定地点および測定頻度

有害大気汚染物質の調査を行っている弘前市の弘前市立第一中学校(一中局)で、月1回の頻度で、

二重測定も含めて行った。図1に位置図を示す。

### 3. 試料採取

図2に示すように、一中局の大気汚染常時監視測定局舎内に、ローボリウムエアサンプラー(柴田科学製LV-40BW)を設置し、局舎の外にある百葉箱へチューブを引き回した。この百葉箱内にテフロン製ホルダを設置し、ホルダには、環境省マニュアル<sup>1)</sup>にしたがって調製し、あらかじめブランクチェックを行った、炭酸水素ナトリウム含浸セルローズ紙5C(47mmφ)を装着した。

百葉箱内において、大気を5L/minの流量で24時間吸引し、7.2m<sup>3</sup>(20℃、1気圧換算)の大気に含まれる六価クロム化合物を捕集した。



図1 弘前市の位置

<sup>1</sup> 青森県衛生研究所



図2 六価クロム測定のスプリング状況

#### 4. 六価クロム分析

##### 4.1 方法

###### (1) 分析の流れ

環境省マニュアル<sup>1)</sup>に準じ、大気吸引後のろ紙をピンセットを用いて捕集面を内側になるように円筒状に丸め、ディスポーザブルの遠心管 (Vavant社、VWR Centrifuge Tube 15ml) に入れ、超純水 5 mL をマイクロピペットで加えた。これをボルテクスミキサで十分に攪拌 (10 秒) し、遮光、氷冷しながら 15 分間超音波抽出し、再度、ボルテクスミキサによる攪拌と 15 分間の超音波抽出を行った。最後にまたボルテクスミキサで十分に攪拌し、フィルタ (Advantec 社、13HP045CN 孔径 0.45 μm) でろ過し、ろ液をイオンクロマトグラフ・ポストカラム吸光光度法で分析した。分析条件を表 1 に示す。

###### (2) 分析法の工夫

ろ過においては、ポリエチレン樹脂製のシリンジにフィルタを装着し、イオンクロマトグラフ用の 10 mL バイアルの上に置いて行ったが、この操作を安全に行うために、アクリル樹脂製のパイプと、バイアルを固定する台を用いることにした。図 3 にこれらを示す。

また、環境省マニュアルに記載されているイオンクロマトグラフ・ポストカラム法の例示条件<sup>1)</sup>では、移動相の水酸化カリウム濃度を 0.04 mol/L として、保持時間を 12 分まで取り、7.3 分で六価クロム化合物のピークを得ている。当所では、この移動相濃度を 0.05 mol/L として、10 分までのクロマトグラムで 1 インジェクションが完了するようにした。

なお、フィルタの抽出におけるボルテクスミキサの混和時間 10 秒は、同じ大きさのセルロースフィルターを遠心管に入れ、水 5 mL と少量の 0.5 % フェノールフタレイン溶液を加えて混和した後、水酸化ナトリウム溶液を滴下してからこのミキサで赤

色が十分に均一になる混和時間として設定した。

表 1 分析条件

イオンクロマトグラフ	サーモフィッシャーサイエントイフィック社 Inuvion RFIC
分離カラム	同社 DIONEX IonPac AS19 (ガードカラム AG19 を接続) 4×250 mm
移動相	流速 1 mL/min 組成 KOH 0.05 mol/L
ポストカラム法における吸光度検出波長	540 nm
検出器のサンプリングレート	1 Hz
同 時定数	2 s
ポストカラム法の反応液組成等	0.05 % 1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド、10 % メタノール、0.1 mol/L 硫酸 (孔径 0.5 μm 親水性 PTFE フィルタでろ過、脱気済)
同 流速	0.5 mL/min
同 反応温度	40 °C
ポストカラム装置	RCU-530/PCM-530 および PRU-530/PCM-530

###### (3) 標準液による検量線

検量線範囲は、六価クロム濃度として、0.05 ng/mL ~ 2 ng/mL とした。この範囲におけるクロマトグラムを図 4 に示す。

ここで、抽出液中の六価クロム濃度 0.1 ng/mL が、その条件で抽出した場合の大気中六価クロム濃度としての目標定量下限値 0.08 ng/m<sup>3</sup> に概ね相当する。このため、n=5 の繰り返し分析のバラツキの標準偏差 σ から定量下限値 10σ を求める試験は、0.1 ng/mL の標準液について行った。

なお、これらの標準液 100 mL は 10 % 炭酸ナトリウム溶液 0.5 mL を含み、pH が約 10.9 に調整された。これは、炭酸水素ナトリウム含浸セルロース

フィルターの抽出液と液性を同一にするためであった。



(a) シリンジ・アクリル樹脂製パイプ・バイアル



(b) バイアルを固定した様子

図3 ろ過における工夫

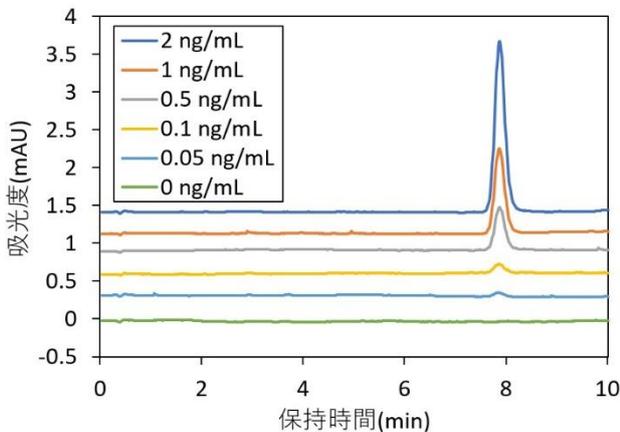


図4 六価クロム化合物分析の標準液のクロマトグラム

#### 4.2 添加回収率の検討

試験室内で、抽出操作で用いた遠心管に捕集用フィルターを入れ、これに 50  $\mu$ L の 100 ng/mL 六価クロム標準液をスパイクし、前述の超音波抽出操作を行い、ろ液を測定して六価クロム濃度を求めた。この操作を n=3 で行い、添加回収率を算出した。

その結果、添加回収率は 104 % であった。環境省マニュアルには回収率測定の規定はないが、ここで得られた回収率は良好であったと考えられる。

#### 4.3 大気中濃度の測定結果

令和7年4月から9月の測定結果を表2に示す。二重測定の差は、サンプリングから分析までの測定精度を反映することから、記載した。この差の許容範囲は、二つの測定値の差が 30 %以内であることである。なお、4月および5月は、測定値が定量下限値未満であったため、二重測定の差による判断対象とならなかった。

また、表2の測定期間中にも、測定精度の向上に資するため、抽出時に3回ボルテクスミキサを使用し、検出器の時定数を現行のものに変更するなどの改良を加えた。その結果、二重測定の差は許容範囲である 30 %以内におさまっている。

なお、クロマトグラムにおいて、六価クロム化合物由来するピークは幅広である。一方、検出器の時定数を上げるとノイズ低減効果が高くなることから、六価クロム化合物由来のピークの形状(半値幅, width of half maximum, 0.24 分 = 14 秒)に影響しないよう、時定数は2秒とした。

図5に、7月の測定についてのクロマトグラムを示す。この地点における測定では、これまでに、特に妨害ピークは検出されず、今回確立した方法により、六価クロム化合物が精度よく行われたと考えられた。

表2 大気中六価クロム化合物測定結果 (令和7年4月~9月)

	濃度 (ng/m <sup>3</sup> )	二重測定の 差(%)	定量下限値 (ng/m <sup>3</sup> )
4月	0.039	-	0.076
5月	0.041	-	0.068
6月	0.084	13.6	0.051
7月	0.17	1.6	0.044
8月	0.10	22.2	0.057
9月	0.22	3.9	0.061

#### 5. おわりに

当所における有害大気汚染物質としての六価クロム化合物の測定態勢を確立した。その過程において、分析方法を改良し、その精度の向上に努めた。今後はデータを蓄積して、六価クロム化合物濃度を従来の全クロム測定結果と比較し、気象条件などを考慮して解析したいと考えている。

文 献

1)環境省水・大気環境局大気環境課：有害大気汚染物質等測定方法マニュアル,令和5年5月19日改訂

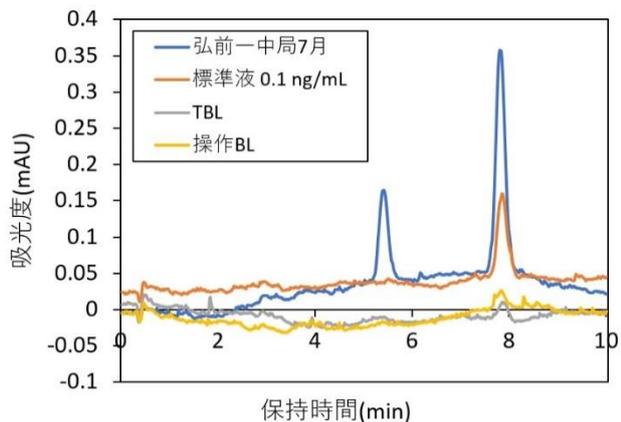


図5 大気中六価クロム化合物測定のカロマトグラム例