

1 付録1：大気中 Cr（全量）および6価 Cr 濃度の測定方法

3 1.1 試料採取

4 ハイボリューム・エアースンプラ（全粒径）またはアンダーセン・エアースンプラを、それ  
 5 ぞれ700 L/min または566 L/min に設定し、PTFE 製フィルター（アドバンテック製 ポリフ  
 6 ロンフィルター）にて約48時間の連続採取を行った。ただし、アンダーセン・エアースンプ  
 7 ラについては、4段目プレート（分級粒径：1.1～2.0 μm）をセットせずに試料採取を行い、  
 8 バックアップフィルター上に捕集された試料（粒径およそ2 μm以下）を、以降の分析に供  
 9 した（PM2.5）。採取ガス量等は以下のとおりであった。

11 表A-1 サンプリング条件、採取ガス量等

No.	地点名	試料採取日	採取時間 (時間)	平均気圧 (hPa)	平均気温 (°C)	補正採取ガス量(m <sup>3</sup> )	
						全粒径	PM2.5
1	東糶谷	平成18年9月6日 ～9月8日	48.0	1,007.2	24.6	1,972	1,596
2	川崎	平成18年4月10日 ～4月12日	48.0	1,014.2	12.8	1,194	1,673
3	国設大 大阪	平成18年8月8日 ～8月10日	48.0	998.4	31.2	1,899	1,550
4	東大阪	平成18年8月2日 ～8月4日	48.7	1,006.5	29.7	1,924	1,539
5	周南	平成18年7月26日 ～7月28日	48.3	1,011.8	28.4	2,009	1,619
6	今治	平成18年7月24日 ～7月26日	48.0	1,008.2	26.4	1,955	1,614

12 ※ 補正採取ガス量は、20°C・1気圧におけるガス量

14 1.2 Cr（全量）の測定

15 1.2.1 概要

16 有害大気汚染物質測定マニュアル（環境庁大気保全局大気規制課1997）のB法（圧力容  
 17 器法）に準拠し、大気粉塵中のCr（全量）を測定した。

19 1.2.2 準備

20 <装置，器具>

21 ICP 質量分析装置 島津製作所製 ICPM-8500  
 22 マイクロウェーブ分解装置 マイルストーンゼネラル製 ETHOS-TC  
 23 PTFE ビーカー 50 mL  
 24 PTFE 時計皿  
 25 目盛つき PP 容器 50 mL  
 26 セラミックス製ハサミ

27 <試薬>

28 硝酸 有害金属測定用  
 29 過酸化水素水 精密分析用

1 フッ化水素酸 半導体用  
2 Cr 1000 JCSS 認証標準溶液  
3 Sc 100 内標準原液

4

### 5 1.2.3 操作

6 石英フィルターの4分の1量をセラミックス製ハサミで切り取り、適宜裁断して、マイ  
7 クロウェーブ分解装置専用密閉容器に入れた。硝酸 5 mL、過酸化水素水 1 mL、およびフ  
8 ッ化水素酸 3 mL を加えて密閉し、マイクロウェーブ分解を行った。放冷後、容器を注意  
9 して開け、容器内の有機物の分解が十分であることを確認した後、溶液を 50 mL PTFE 製  
10 ビーカーに移し入れ、ホットプレート上で溶液を蒸発乾固させた。硝酸 (2→100) を加え  
11 て 50 mL とし、試験液とした。  
12 試験液を ICP 質量分析装置に導入し、52 Cr と 45 Sc の強度比からフィルター中の T-Cr を  
13 定量し、大気中濃度に換算した。

14

## 15 1.3 6価 Cr の測定

### 16 1.3.1 概要

17 大気粉塵中の  $\text{PbCrO}_4$  をはじめとする 6 価 Cr 化合物の抽出方法として、米国において土  
18 壌、底質、その他環境試料中の 6 価 Cr 化合物の公定抽出法である、EPA3060A に準拠した  
19 方法を採用した。定量法としては、6 価 Cr 化合物の特異的な反応であるジフェニルカルバ  
20 ジド吸光反応を用い、イオンクロマトーポストカラム吸光光度法を用いた。

21

### 22 1.3.2 準備

#### 23 <装置, 器具>

24 液体クロマトグラフ 島津製作所製の接液部メタルフリーのものを使用。ポン  
25 プ、デガッサ、オートサンプラ、カラムオープン、  
26 UV 検出器、制御部からなる。  
27 イオンクロマト用カラム 島津製作所製 IC-SA2 (4.0 mm O.D. × 250 mm L.)  
28 温度調節機能つきスターラー  
29 pH メーター ガラス電極式  
30 フィルターホルダー ガラス製  
31 吸引鐘  
32 アスピレーター  
33 メンブランフィルター セルロースエステルまたは親水性 PTFE 製、孔径 0.45  
34  $\mu\text{m}$   
35 コニカルビーカー 耐熱ガラス製、200 mL  
36 ガラスビーカー 200 mL  
37 メスフラスコ 100 mL  
38 時計皿  
39 攪拌子  
40 セラミックス製ハサミ

41

#### 42 <試薬>

1	水酸化ナトリウム	試薬特級
2	炭酸ナトリウム	試薬特級
3	炭酸水素ナトリウム	試薬特級
4	塩化マグネシウム	化学用
5	硝酸	有害金属測定用
6	硫酸	精密分析用
7	メタノール	HPLC 用
8	1,5-ジフェニルカルバジド	
9	Cr 1000	JCSS 認証標準溶液, $K_2Cr_2O_7$ の硝酸酸性溶液.
10	強アルカリ緩衝液	20 g/L 水酸化ナトリウム / 30 g/L 炭酸ナトリウム
11	リン酸緩衝液	0.5 M リン酸水素二カリウム / 0.5 M リン酸二水素一 カリウム (pH=7)

### 13 1.3.3 操作

14 PTFE フィルターの 2 分の 1 量をセラミックス製ハサミで切り取り, 適宜裁断して, コ  
15 ニカルビーカー (200 mL) に入れた. 強アルカリ緩衝液 50 mL を加え, さらにマスキング  
16 剤としてリン酸緩衝液 1 mL, および塩化マグネシウム 0.4 g を加え, 攪拌子を入れて温度  
17 調節機能つきスターラーにセットした. 時計皿で覆い, 攪拌しながら昇温させ, 液温 85~  
18 95°C を 1 時間維持した後, 放冷した. 抽出液をメンブランフィルター (0.45  $\mu$ m) で吸引  
19 ろ過し, ろ液の全量をビーカー (200 mL) に移し入れた. pH メーターの目盛を見ながら,  
20 硝酸 (1+2) を一滴ずつ加え, pH8.5 とした. メスフラスコに移し入れ, 超純水で 100 mL に  
21 定容した. 再びメンブランフィルター (0.45  $\mu$ m) を通し, 酸不溶性物質を除去した.

22 この溶液をイオンクロマトグラフに導入し, 標準添加法にて検液中の 6 価 Cr 化合物を定  
23 量し, 大気中濃度に換算した.

#### 24 <イオンクロマト条件>

25	カラム	: Shim-pack IC-SA2 (250 mm L. $\times$ 4.0 mm I.D.)
26	移動相	: 10 mM 炭酸ナトリウム / 100 mM 炭酸水素ナトリウム
27	流速	: 1.2 mL / min
28	カラム温度	: 40°C
29	注入量	: 100 $\mu$ L

#### 30 <ポストカラム反応条件>

31	反応試薬	: 2 mM 1,5-ジフェニルカルバジド / 0.5 M 硫酸 / 10 % (v/v) メ 32 タノール
33	流速	: 0.2 mL / min
34	反応温度	: 40°C
35	反応コイル	: 10 m L. $\times$ 0.5 mm I.D. (PEEK 製)
36	検出器	: UV $\cdot$ VIS 検出器 (530 nm)

39

1 付録2：大気中6価Cr濃度の測定方法の検討

2  
3 2.1 既存の大気中6価Cr濃度の測定方法

4 既存の研究における測定方法の文献調査を行った。米国では ASTM D5281-92 という方  
5 法に従うのが一般的である。

6  
7 米国の測定法 ASTM D5281-92 の概要は以下のとおりである。

- 8 ・インピンジャーにて大気試料を吸引（流量が 15 L/min, 24 時間以上）
- 9 ・アルカリバッファ（重炭酸ナトリウム  $\text{NaHCO}_3$ , pH=8.2）に溶解した 6 価 Cr をジフェ  
10 ニルカルバジド吸光光度法で測定
- 11 ・バッファには  $\text{PbCrO}_4$  も  $940 \mu\text{g/L}$  溶解する（したがって難溶性といわれる化合物でも測  
12 定可能）
- 13 ・精度向上のためにポストカラムによる分離を行う
- 14 ・ $20 \text{ m}^3$  の採取で定量範囲は  $0.2 \sim 100 \text{ ng/m}^3$

15 Bell & Himpfer (1997), Scott et al. (1997), Talebi (2003)も同様の方法により測定している。  
16 このほかに、NIOSH Method 7600, NIOSH Method 7703 があるが、これらの方法の測定対  
17 象は作業環境である。インピンジャー法では  $75 \mu\text{m}$  以下の粒子が測定対象となるが、これ  
18 らの粒子の粒径に関する情報は得られない、という欠点がある。

19  
20 2.2 サンプルング方法および定量方法に関する検討

21 吸入暴露のリスクを評価するうえで、吸入する粒子の大きさは重要な情報である。粒径  
22  $2.5 \mu\text{m}$  以上か否かが重要である。ここでは、粒径別に情報を得るために、ハイボリューム・  
23 エアサンプラーを用いる場合について検討する。また、定量に際して抽出法の検討を行っ  
24 た。これらの結果について記す。

25  
26 2.2.1 サンプルング時間

27 有害大気汚染物質モニタリング等では、通常は 24 時間であるが、6 価 Cr の濃度が非常  
28 に低いことを考慮し、また連続して降雨のない現実的な長さとして、48 時間とした。

29  
30 2.2.2 フィルターブランク試験

31 a) 石英フィルターの 6 価 Cr ブランク確認試験

32 表 A-2 に示すように、粉塵捕集面積全体で最大  $10 \mu\text{g}$  の 6 価 Cr が含まれていることが  
33 確認された。

1 表 A-2 石英フィルターの6価Crブランク確認試験

試料名	使用フィルター面積 (cm <sup>2</sup> )	抽出液量 (mL)	Cr(VI) (μg/L)	粉塵捕集面積あたりの絶対量 (μg)
BL-A1	255.78	500	5.78	5.82
BL-A2	257.81	500	5.49	5.49
BL-B1	259.84	500	9.21	9.14
BL-B2	257.81	500	9.77	9.77
BL-B3	261.62	500	11.19	11.03

2

3 なお、石英フィルターに関しては、同一ロットの石英フィルターを2枚重ねて(株)島  
4 津テクノロジー敷地内で48時間のサンプリングを行い、外側のフィルターと内側のフィ  
5 ルター、および未使用のフィルターの6価Crをそれぞれ定量する、という試験も行った。  
6 結果は、未使用のフィルター≧内側のフィルター>>外側のフィルターとなった。すなわ  
7 ち、未使用の石英ろ紙より6価Crが少量検出される一方で、大気粉じんをサンプリングし  
8 た石英ろ紙からは未使用の石英ろ紙より少ない量の6価Crしか検出できないという結果で  
9 あった。この結果に対する考察として、石英フィルターに元々含まれている6価Crがサン  
10 プリング中に形態変化を起こして、減少することが考えられた。

11

## 12 b) テフロンフィルターの6価Crブランク確認試験

13 テフロン(PTFE)フィルターは、粒子径の小さい粉塵の捕集効率が良いこと、および現  
14 場での取り扱いの容易なこと等を考え、厚みのあるものを用いた。表A-3にテフロンフィ  
15 ルターの6価Crブランク確認試験結果を示す。石英フィルターに比べると、ブランク値は  
16 10分の1以下であった。この結果をふまえて、サンプリングにはテフロンフィルターを用  
17 いるものとした。

18

19 ポリフロンフィルターPF020(アドバンテック製)のカタログスペック

20 材質 PTFE  
21 質量 500 g/m<sup>2</sup>  
22 厚さ 0.54 mm  
23 捕集効率 (0.5 μmDOP) 99.9%

24

25 表 A-3 テフロンフィルターの6価Crブランク確認試験

試料名	使用フィルター面積 (cm <sup>2</sup> )	抽出液量 (mL)	Cr(VI) (μg/L)	粉塵捕集面積あたりの絶対量 (μg)
BL-1	203.84	100	2.05	0.41
BL-2	199.98	100	2.68	0.55
BL-3	207.90	100	2.29	0.45
BL-4	195.00	100	2.88	0.60

26

2.2.3 ハイボリューム・エアーサンプラによる試料採取過程における 6 価 Cr の価数変化の有無

a) 石英フィルターにおける添加回収試験

大気粉塵捕集用の石英フィルターの一部に、 $K_2Cr_2O_7$  溶液を 6 価 Cr として  $10\mu g$ 、または  $50\mu g$  となるように滴下し、ハイボリュームエアーサンプラにセットして、約 24 時間の連続採取を行った。このフィルターの 6 価 Cr を滴下した領域を含む 6 分の 1 量について、付録 1 に示した方法にしたがって抽出操作を行い、6 価 Cr 添加量に対する回収率を計算した (表 A-4)。定量方法は、通常の吸光光度法 (JIS K 0102) によった。添加回収率はほぼ 100% であった。

表 A-4 石英フィルターにおける添加回収試験

試料名	6 価 Cr 添加量 ( $\mu g$ )	ハイボリューム 24 時間吸引後回収量 ( $\mu g$ )	添加回収率 (%)
$K_2Cr_2O_7$ 溶液	10	10.3	<b>103</b>
	50	55.5	<b>111</b>

b) テフロンフィルターにおける添加回収試験

テフロンフィルター上には溶液を添加することが困難であるため、固体 (粉末) を添加した。極微量の 6 価 Cr を添加する必要があるが、極微量の粉末の秤量を正確に行うことは困難であるため体積を増量するものとした。増量剤として化学的に活性の小さい試薬である、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ 、アルミナ) を用い、これとクロム酸鉛を約 200 : 1 (重量比) で混合した粉末を用いた。抽出は EPA3060A に準拠したアルカリ抽出とし、ジフェニルカルバジド吸光光度法で定量した。結果は表 A-5 の通りである。回収率は 100% を大幅に下回ることはなかった。

表 A-5 テフロンフィルターにおける添加回収試験

試料名	6 価 Cr 添加量 ( $\mu g$ )	ハイボリューム 24 時間吸引後回収量 ( $\mu g$ )	添加回収率 (%)
クロム酸鉛 ( $PbCrO_4$ ) + アルミナの混合粉末	65.2	50.3	<b>77</b>
	55.7	46.7	<b>84</b>
	23.8	24.9	<b>105</b>
	31.4	33.9	<b>108</b>

いずれの添加回収試験 (表 A-4、表 A-5) においても、回収率は 100% を大幅に下回ることはなく、ハイボリューム・エアーサンプラを用いた試料採取による Cr の価数変化は大きくないと判断された。

2.2.4 Cr 化合物の抽出方法の検討

易溶性 6 価 Cr 化合物として  $K_2CrO_4$  (クロム酸カリウム)、難溶性 6 価 Cr 化合物として

1 PbCrO<sub>4</sub>, 3 価 Cr 化合物として Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (酸化クロム) を用い, 各種溶媒への溶解性を確認し  
 2 た. ICP 発光分光分析法で Cr (全量) として評価した結果, 3 価 Cr 化合物を溶解させず,  
 3 6 価 Cr 化合物を効率よく抽出する条件としては, HCl (1+1) による振とう抽出および EPA  
 4 method 3060A (炭酸ナトリウム・水酸化ナトリウム緩衝液によるアルカリ抽出) が有効で  
 5 あった (表 A-6). 6 価 Cr 化合物を特異的に定量できるジフェニルカルバジド吸光光度法  
 6 を用いて, 抽出液のクロムの形態を確認したところ, HCl (1+1) では抽出された 6 価 Cr  
 7 化合物が 3 価に変化していることがわかった. そこで, 6 価 Cr 化合物の形態を変化させる  
 8 ことなく抽出できる EPA method 3060A にしたがって, 6 価 Cr 化合物を抽出するものとし  
 9 た.

10 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, BaCrO<sub>4</sub>, PbCrO<sub>4</sub>, および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の試薬をそれぞれ 0.1 g はかりとり, EPA method  
 11 3060A にしたがって抽出操作を行い, 回収率を計算したところ, 回収率はそれぞれ 96, 98,  
 12 96, <2% となった.

13

14 表 A-6 各種 Cr 化合物の溶解性の確認 (回収率として表現. 単位: %)

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (conc.) 250°C	HCl (1+1) 常温振とう	HNO <sub>3</sub> (1N) 常温振とう	H <sub>2</sub> O 常温振とう	buffer (pH10) 常温振とう	buffer (pH13) 90°C 攪拌
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	90	100	96	97	98	96
PbCrO <sub>4</sub>	78	103	37	<2	29	96
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	1	1	<1	3	2

15

#### 16 2.2.5 6 価 Cr 化合物の定量方法の検討

17 大気中の 6 価 Cr 化合物含有量は極めて微量と予想される. 6 価 Cr 化合物は, 形態を変  
 18 化させずに濃縮する有効な方法がないために, ジフェニルカルバジド吸光光度法では感度  
 19 が充分でない. また, 鉄共沈分離-ICP 発光分光分析法も, 模擬試料を用いた実験では回  
 20 収率が充分でなかった. 検討の結果, 高感度に 6 価 Cr 化合物を定量できる方法として,  
 21 HPLC-ポストカラムジフェニルカルバジド吸光光度法を採用した. HPLC を組み合わせる  
 22 ことで, 従来の吸光光度法では測定できなかった, 共存物質による着色や発色反応の妨害  
 23 が認められる試料でも測定が可能となり, 検液濃度 0.5 μg/L の CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンを定量するこ  
 24 とができた.

25

1 付録3：大気中濃度の測定結果

2

3 表 A-7 に大気中総粉塵，T-Cr および 6 価 Cr 濃度の測定結果を示す。

4

5 表 A-7 大気中総粉塵，T-Cr および 6 価 Cr 濃度の測定結果

	測定地点	総粉塵	T-Cr	6 価 Cr	6 価 Cr/T-Cr	T-Cr/総粉塵
		[mg/m <sup>3</sup> ]	[ng/m <sup>3</sup> ]	[ng/m <sup>3</sup> ]	-	[ng/mg]
全粒径	東糀谷	0.0546	13.1	*0.5	0.038	240
	川崎	0.1340	35.8	*0.5	0.014	267
	国設大阪	0.0279	4.1	*0.3	0.073	147
	東大阪	0.0483	7.6	*0.3	0.039	157
	周南	0.0358	17.1	*0.2	0.012	478
	今治	0.0345	5.5	*0.2	0.036	159
PM2.5	東糀谷	0.0154	*1.9	*0.2	0.105	123
	川崎	0.1700	*4.7	0.6	0.128	28
	国設大阪	0.0081	*0.9	*0.1	0.111	111
	東大阪	0.0242	*1.6	*0.3	0.188	66
	周南	0.0114	*2.7	*0.7	0.259	237
	今治	0.0230	*1.7	*0.3	0.176	74

6 \*：定量下限値以下の参考値。6 価 Cr の定量下限値は全粒径の場合，川崎：0.7 ng/m<sup>3</sup>，川  
7 崎以外：1.1 ng/m<sup>3</sup>。PM2.5 の場合，川崎：0.5 ng/m<sup>3</sup>，川崎以外：1.3 ng/m<sup>3</sup>。T-Cr の  
8 定量下限値は全粒径の場合，川崎：0.7 ng/m<sup>3</sup>，川崎以外：5 ng/m<sup>3</sup>。PM2.5 の場合，  
9 川崎：10 ng/m<sup>3</sup>，川崎以外：2.9 ng/m<sup>3</sup>。