

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310021

研究課題名(和文) 高リスク大気中六価クロムの極微量分析技術の高度化・評価活用と発生源・発生機構解明

研究課題名(英文) Improving and Utilization of the Ultra-trace Hexavalent Chromium Analysis in Atmosphere and Elucidation of Major Emission Sources

研究代表者

小林 剛 (Kobayashi, Takeshi)

横浜国立大学・環境情報研究院・准教授

研究者番号：60293172

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円、(間接経費) 4,560,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、大気中で極微量の六価クロムの分析技術を高度化するとともに、これを用いて大気のリスク評価と発生源の調査を行うことを目的とした。開発した測定方法で、大気中の六価クロムを測定、評価すると、注意を要する濃度レベルであることが示唆された。夏期や冬期にはやや濃度が高く、小さい粒径ほど六価クロムを多く含有した。幹線道路周辺では高濃度で測定されることがあり、道路周辺での詳細調査の必要性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：The aims of the present study were to improve of the ultra-trace hexavalent chromium (Cr(VI)) analysis method in the atmosphere, to assess the risk of Cr(VI) in the atmosphere and to investigate the major emission sources. From the measurement results of Cr(VI) in the atmosphere, that is the risk level requiring attention was suggested. Trend slightly higher concentration in winter and summer was observed. And hexavalent chromium concentration was higher in small particles. Need for further investigation in the vicinity of the main road has been suggested.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境影響評価・環境政策

キーワード：六価クロム 有害大気汚染物質 SPM 大気汚染 大気中挙動 リスク評価 微量分析技術 発生源調査

1. 研究開始当初の背景

六価クロム化合物は顔料や染料、塗料、めっきや金属表面の処理など幅広く使用されており、飲料水経由の曝露に関しては、既に十分な測定・管理がされているが、大気からの曝露については、肺がんユニットリスク (WHO および米国環境保護庁) は非常に高く、極めて低濃度での管理が必要となる。そのため有害大気汚染物質 234 物質の中でもモニタリングや実態評価が必要な優先取組の 22 物質に指定されているが、分析の困難さ等から、これまで公定法が定められておらず、測定方法の開発や大気汚染実態の把握が求められている。海外の測定事例としては米国、オーストラリア、オランダ等でいくつかあり、 10^{-5} 生涯発がんリスクレベル(10万人に1人ががんとなる)を十分精度良く、効率的に測定できる手法ではないものの、この値を超える測定結果が報告されている。国内では、本研究代表者ら以外には、産業技術総合研究所の詳細リスク評価書に記された6地点の調査結果のみがあり、定量下限限界値が高いため参考値ではあるが、WHO の 10^{-5} 生涯発がんリスクレベルを超えるかどうか明確に判断できない、測定数が少なく4~9月の比較的大気不安定で低濃度となりやすい季節の測定で十分評価できないことから、さらなる知見の蓄積が必要と結論されている。

一方、研究代表者や共同研究者らは、米国労働安全衛生庁の作業環境測定法 (イオンクロマトグラフ(IC)-ICP/MS法) を改良して感度を高め、周辺に発生源の無い住宅地域での予備測定調査を実施し、その結果(環境科学会2010年会で発表)では、一般環境でも 10^{-5} リスクレベルを超える測定値が見られ、優先度の高い研究課題であることを明らかにしてきた。

しかし、発生源特定やリスク評価のために、より低濃度や粒径別に六価クロムを分析するには、更なる高感度化の研究開発が求められる。また広く利用されるには、測定方法の簡易化や信頼性の向上も必要である。そして早急な濃度把握とリスク評価研究、発生源や発生機構解明の研究が必要となる。

大気中の六価クロムの評価の重要性

吸入によるユニットリスクが非常に高い

極低濃度でもその悪影響が懸念

有害大気汚染物質の優先取組物質に指定

極微量分析技術がこれまで未開発
測定・調査データが極少
(取組み例は産総研と横浜国立大学のみ)

懸念が懸念される濃度レベルにあるという指摘

研究代表者らが 10^{-5} 濃度レベルの測定技術を開発
測定方法の高度化研究(高感度化, 効率化, 汎用化)
早急な環境中濃度の把握とリスク評価研究
発生源特定と環境動態予測研究
早急な対策への貢献

図1 本研究の必要性

2. 研究の目的

本申請研究では、これまで開発を進めてきた IC - ICP/MS 法を最適化するとともに、より簡易で汎用性的な方法となりうる IC - ポストカラムジフェニルカルバジド法の検討を行った。さらに効率化した大気試料捕集方法および前処理操作を組み合わせ、大気中の極低濃度の六価クロムの汎用的な測定方法を検討した。また、次の(1)~(3)の視点で大気中六価クロムのリスク評価、発生源・発生機構の解明のための研究に取り組んだ。

- (1) 一般環境大気濃度レベル・広域分布と環境中動態を把握する。
- (2) 主要排出源を検討し、その周辺での汚染実態とともに、大気中での濃度変動要因となる影響因子を把握する。
- (3) 粒径別に六価クロムの濃度を把握し、人への健康影響について評価する。

3. 研究の方法

(1) 一般大気環境濃度レベル・広域分布と環境中動態の把握と分析技術の高度化研究

(担当: 小林剛、三宅祐一、久保隆、大学院生)
国内の複数地点での一般環境濃度レベルの継続的測定

調査地点は、関東地域(横浜)、東海地(静岡)、九州地域(長崎)とした。サンプラーを各地域に設置し、捕集した試料は横浜国立大学に集約して、微量分析を行った。調査期間・時期は、基本的には1週間捕集 x 4季(3-5月、6-8月、9-11月、12-2月、黄砂の影響も配慮とし、横浜では継続定期毎月測定した。

調査分析の過程で大気捕集 - 前処理 - 定量の各操作の最適化・高感度化の検討

大気捕集操作では、必要十分な大気捕集量の確認、捕集期間中の酸化反応による形態変化の可能性について確認を行った。前処理操作では、抽出、濃縮、精製の各操作・条件とブランク低減の確認を行った。定量操作では、「イオンクロマトグラフ - ICP/MS法」と「イオンクロマトグラフ - ポストカラムジフェニルカルバジド法」とについて、各分析条件の最適化、高感度化の検討を行った。

主要排出源と想定される地点周辺での大気濃度の測定・評価

(2) で検討した発生源周辺において、大気捕集し、発生源周辺での濃度レベルを測定・評価した。

(2) 主要発生源の探索と国内排出源による環境負荷の推計、大気中酸化還元挙動把握

(担当: 小林剛、大学院生)

PRTR 情報により把握した国内の主要発生源からの六価クロムの排出実態の調査

PRTR 情報を活用して、主要な排出源からの検討を行った。

産総研の METI-LIS モデルを用いた発生源近傍での濃度分布等を計算・評価

発生源特定のための六価クロム以外の重

金属類の測定・評価

PRTR 排出事業所や路盤塗料やさび止め塗料などの発生源周辺に堆積した粉塵、構造物などに付着した粉塵を採取し、六価クロムと金属組成との関係を解析した。

大気中での酸化還元反応による三価/六価クロムの形態変化の影響の検討

オゾナイザーを用いた小型装置による試験を行い、オゾンと三価クロムとの反応性について、測定、評価した。

(3)地域別・季節別・粒径別六価クロム濃度の整理と人への吸入リスクの詳細評価

(担当：小林剛、三宅祐一、久保隆、大学院生)

大気中六価クロムの人への健康リスクの評価を行った。1と2で得た各地域の各季節の実測・予測濃度や、粒径別の六価クロム濃度、肺ガンのユニットリスク等から、発生源近傍、高排出地域、広域一般環境でのリスク評価を行った。

4. 研究成果

(1)一般大気環境濃度レベル・広域分布と環境中動態の把握と分析技術の高度化研究

国内の複数地点での一般環境濃度レベルの継続的測定

2011年4月以降に、一般環境について、横浜(n=27)、静岡(n=10)、長崎(n=4)で継続的に測定評価した。また、それ以前の2009年からの予備試験の結果もあわせると、各地点の平均濃度は、それぞれ0.01~0.32 ng/m³(平均値0.10 ng/m³)、0.02~0.19 ng/m³(平均値0.09 ng/m³)および0.04~0.12 ng/m³(平均値0.07 ng/m³)の測定結果が得られた。横浜では12月~2月のような冬期と、6月~8月のような夏季にやや濃度が高くなる傾向が見られた。また、時々、高い値が測定されており、非定常な排出により一時的に大気濃度が高まるような発生源があることが示唆された。また、長崎では黄砂の飛来時期にも測定を行ったが、特別に高濃度となることはなく、横浜や静岡と比べて低濃度となった。国内での濃度変化の方が大きいことから、六価クロムの主要な発生源は国内に存在することが示唆された。

調査分析の過程で大気捕集 - 前処理 - 定量の各操作の最適化・高感度化の検討

大気捕集操作では、必要十分な大気捕集量を確認するとともに、より捕集量を確保するために、孔径のやや大きなPF040を使用して、捕集率が大きく異なることを確認した。また、捕集期間中のオゾンによる酸化反応の可能性について確認し、非常にオキシダント濃度が高いときにはやや酸化反応が生じている可能性が示唆された。前処理操作では、抽出、濃縮、精製の各操作・条件とブランク低減のために使用器具を確認し、ガラス製器具を全てPTFE製の器具としてブランクの確認を行い、改善を図った。定量操作では、六価クロムのイオンクロマトでのより良い

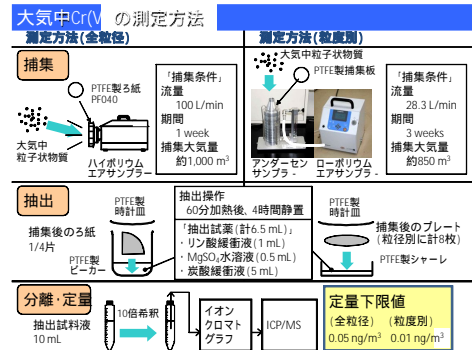


図2 大気中六価クロムの測定方法

分離条件を検討し、また決定した前処理方法で作成した試料を分析して、3年以上の長期間、約300以上の試料の分析において、安定して分離能も維持できることが確認できた。

主要排出源と想定される地点周辺での大気濃度の測定・評価

(2)で検討した幹線道路周辺で大気捕集し、濃度レベルを測定したところ、測定数は少ないものの、一般大気濃度レベルと比較して、約10~70倍となり、詳細な測定評価が重要であることが示唆された。

(2)主要発生源の探索と国内排出源による環境負荷の推計、大気中酸化還元挙動把握

PRTR 情報により把握した国内の主要発生源での六価クロムの排出実態の調査

PRTR 情報より、大気への六価クロムの排出は、全排出量に対して約4%程度と少なく、排出は、金属製品製造業、船舶製造・修理業、化学工業、輸送用機械器具製造業、鉄鋼業等からであり、大きな経年変化は見られなかった。非対象業種の大気への排出は推計されていないが、建築工事業や土木工事業、舗装工事業からの排出は、大気への排出が想定された。錆止め塗料の吹きつけ時の排出や路盤塗料の摩耗粉塵の評価が必要と考えられた。

産総研のMETI-LISモデルを用いた発生源近傍での濃度分布等を計算・評価

横浜国立大学周辺5km以内の一般廃棄物焼却施設は旭工場と鶴見工場二つであり、資料調査、ヒアリング調査及び焼却飛灰の溶出実験の結果から2010年度のCr()排出量は旭工場が約240 µg/h、鶴見工場が約160 µg/hと概算された。METI-LISを用いて大気中Cr()濃度の年平均値を予測計算を試みたが、横浜国立大学の予測濃度は0.0010 pg/m³となり、焼却施設の寄与は0.0%と十分小さかった。また、大学周辺の約2kmの範囲で路面標示用黄色線がある箇所について、黄色塗料の使用実態および溶出実験の結果からCr()の道路の長さあたりの年間排出量を道路種別ごとに設定し、METI-LISを用いて大気中Cr()濃度の年平均値を予測計算した結果の例を図3に示す。横国キャンパス周辺の予測濃度は0.005 ng/m³(飛散率1%と仮定)~0.05 ng/m³(飛散率10%と仮定)となり、



図3 METI-LIS での大気濃度予測例

道路粉塵の飛散率の精度に問題はあるが、黄色線の寄与は数%～数10%の寄与と、無視できない可能性が示唆された。

発生源特定のための六価クロム以外の重金属類の測定・評価

PRTR 排出事業所や路盤塗料やさび止め塗料などの発生源関連資料や、周辺に堆積した粉塵、構造物などに付着した粉塵を採取し、六価クロムと金属組成との関係を解析した。

六価クロムの発生源を探索するために、大気およびで調査した様々な発生源と思われる箇所に関連した試料中の金属14項目についても濃度を分析した。

今回の試料は十分に全体を代表するものではないが、路面標示塗料(n=4)、錆止め塗料(n=3)、セメント及びコンクリート舗装(n=5)については、一般大気粉じんよりも濃度が高く、特に錆止め塗料や路面標示塗料は数10～100倍程度と高濃度であり、飛散量によっては大気への影響が懸念されることが確認できた。また、特徴的に鉛や亜鉛濃度も高いことが確認できた。更に、幹線道路周辺の付着粉塵等はやや高濃度であり、例えば道路近傍の付着粉じん中六価クロム濃度はそれぞれ4～9µg/gと、一般環境の0.4µg/gより10～20倍高かった。

大気中での酸化還元反応による三価/六価クロムの形態変化の影響の検討

オゾンと三価クロムとの反応性についての実験結果から、オゾン濃度が100ppb程度以上の時に、六価クロム濃度は高くなることが示唆された。ただし、非常にばらつきが大きく、共存する金属や紫外線、水分などの影響も考えられ、更に詳細な調査が必要であることが分かった。

(3)地域別・季節別・粒径別六価クロム濃度の整理と人への吸入リスクの詳細評価

国内3地域での測定結果から、 10^{-5} リスクレベルと同等濃度の時期も見られ、平均値で見ても生涯発がんリスク 10^{-6} を超え、管理すべき濃度レベルの数分の一で測定されており、「環境保全上注意を要するレベル」でCr(VI)が継続的に存在していることが確認された。発生源近傍では、一時的に 10^{-4} リスクレベルが見られることもあり、全国的に同

様の状況であれば、優先取組物質として対策が必要な状況であることが示唆された。

また、年間を通しては夏期と冬期にやや高濃度となりリスクを高めていること、また降水も粉じんの飛散しやすさを高めていることが示唆された。

更に、粒径別に測定(n=6)すると、肺胞に到達しやすいPM2.5を含む粒径 $3.3\mu\text{m}$ 以下の粒子中の六価クロムの割合は、全粒径の場合に対して平均70%程度となり、六価クロムがPM2.5に偏っており、健康リスクも懸念されることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

現在、分析方法および実態調査およびリスク評価結果に関する3つの論文を投稿準備中である。一部の結果は、関連の業界団体とも調整の上で、公表予定である。

〔学会発表〕(計 6件)(発表賞等受賞3件)

山下裕太、姫旭、石井早苗、荻野洋祐、小林剛、亀屋隆志、藤江幸一、一般環境大気中の六価クロム濃度変化への影響因子の網羅的検討、環境科学会2013年会、2013、29

【優秀発表賞(富士電機賞)受賞】

姫旭、山下裕太、石井沙苗、小林剛、亀屋隆志、大気への六価クロム排出が推定される発生源関連試料中の六価クロムと金属濃度との関係の解析、環境科学会2013年会、2013、28

山下裕太、姫旭、荻野洋祐、小林剛、高橋ゆかり、亀屋隆志、三宅祐二、久保隆：大気中六価クロムの年間濃度変動に及ぼすクロムの形態変化の影響と解析、環境科学会2012年会、2012、4

【優秀発表賞(富士電機賞)受賞】

李世明、小林剛、東海林あさこ、高橋ゆかり、亀屋隆志、大気拡散予測モデルを用いた様々な六価クロム排出源からの大気濃度への寄与の解析、環境科学会2012年会、2012、5

姫旭、荻野洋祐、小林剛、高橋ゆかり、亀屋隆志、石井早苗、三宅祐二：高リスクが懸念される大気中六価クロムの粒径別分布・堆積粉塵中濃度等の測定と発生源検討、環境科学会2012年会、2012、79

荻野洋祐、小林剛、三宅祐二、亀屋隆志、高リスクが懸念される大気中六価クロムのリスク評価と多様な情報を用いた発生源の探索、環境情報科学、40(4)、2012、71(2011.11.30、第8回環境情報科学ポスターセッション発表、東京日本大学会館)

【環境情報科学センター事務局長賞 受賞】

〔その他〕

以下の講演会等において、研究成果の一部を発信した。また、論文での公表後、ホーム

ページ等でも研究成果を発信予定している。
鉄鋼業環境保全技術開発基金 助成研究成果報告会、「大気 SPM・PM2.5 中六価クロムの発生源・大気中挙動調査とリスク評価」、鉄鋼会館（2012.4.20 東京都、一般公開、約 50 名）

2008.11-2011.10 に実施した、大気中六価クロムの測定方法開発及び実態評価の研究成果に、本研究費の研究成果も加えて、最新の情報を用いて講演した。神奈川県公害防止推進協議会「化学物質の自主管理の促進に向けた講演会：化学物質リスクの自主管理のための情報基盤とその活用」、関内ホール（2011.11.16 横浜市、一般公開、約 220 名）

本研究費の研究成果の一部を講演した。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 剛 (KOBAYASHI TAKESHI)
横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准教授
研究者番号：60293172

(2) 研究分担者

久保 隆 (KUBO TAKASHI)
長崎大学・産学官連携戦略本部・助教
研究者番号：40397089
三宅 祐一 (MIYAKE YUICHI)
静岡県立大学・環境科学研究所・助教
研究者番号：40425731