

3.3 大気粉じん中ヒ素の形態別測定法確立と実態調査

○杉本 恭利 (奈良県景観・環境総合センター)

【研究目的】

大気粉じん中のヒ素は、以前より各都道府県等において「ヒ素及びその化合物」として総ヒ素が測定されている。しかし、ヒ素には有機・無機・価数により種々多様な形態が存在し、その形態により毒性および人体への健康影響が異なる。本研究では、大気粉じん中のヒ素の形態別測定法の開発を行い、大気粉じん中の形態別ヒ素の実態調査を行う。

【研究の必要性】

地方公共団体は、「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気の汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」に基づき、健康リスクがある程度高いと考えられリスト化された優先取組物質(23物質)の常時監視を行っている。「ヒ素及びその化合物」はこのうちのひとつで、指針値が年平均値 6 ng/m^3 と定められている(2010年10月第9次答申)。全国の一般環境局において指針値を超過している地点はないが(2016~2018年度)、月間値で見ると多くの府県で 6 ng/m^3 を超える値を観測している状況にある。奈良県においても、過去に複数回、 6 ng/m^3 を超える値をヒ素及びその化合物(総ヒ素)として観測している。ヒ素及びその化合物には、単体のヒ素、無機ヒ素化合物、有機ヒ素化合物が含まれ、それぞれ3価のものと5価のものが存在し、形態により毒性が異なる。また、一般に有機ヒ素化合物よりも無機ヒ素化合物の方が、5価よりも3価のヒ素化合物の方が毒性が強いとされる。主食である米やひじきなどの海藻類にはヒ素が含まれる事が知られておりその毒性をより詳細に評価するため、形態別ヒ素の測定がこれまでも検討されてきた。しかし、大気粉じん中ヒ素については、総ヒ素は測定されているものの、形態別ヒ素の測定は行われていない。大気粉じん中ヒ素の形態別存在量のデータは、大気の人に対する毒性、安全性を評価する上で欠かすことの出来ない知見である。

【研究計画】

1.IC-ICP/MSによるヒ素の形態別測定法の検討

ヒ素化合物標準品を用いてIC溶出条件や検量線の直線性や定量下限値の検討を行い、測定条件を決定する。また、大気粉じんを捕集した石英繊維ろ紙からの抽出条件を検討する。

2.測定作業中におけるヒ素の安定性の確認

ヒ素はその存在環境によっては価数変化する事から、保存している捕集ろ紙や測定検液における価数変化状況の確認を行う。

3.奈良県内の大気粉じん中の形態別ヒ素の実態調査

奈良県内の天理市、大和郡山市、橿原市の3地点にて月1回調査を行う。

【実施内容】

1. IC-ICP/MS による測定法の検討

分離装置としてメトローム社製 IC-930 コンパクト、検出器として Agilent 社製 ICP/MS Agilent7900 を用いて、測定法を検討した。

各ヒ素化合物標準液を用いて対象ピークの同定、溶出時間の検討を行った後、IC 分離条件を決定した。また、当該分離条件下で検量線を作成し、その直線性及び定量下限値の確認を行った。

次に、前処理工程における抽出率の向上を目的として、同一試料に EDTA 溶液 (10mM) を 0、100、500、1000 μ L 添加し、抽出・測定を行った。また、抽出工程時の最適条件を決定するために温度 (室温、40 $^{\circ}$ C、55 $^{\circ}$ C) 及び超音波照射 30 分後の加温時間 (0 時間、1 時間、3 時間) を変え抽出・測定を行った。更に、実サンプルの抽出液に As(III)、As(V) の標準液を各々、0.2、0.5ng/ml となるよう添加し、試料中マトリックスの影響を確認した。

2. 測定作業中におけるヒ素の安定性の確認

ヒ素化合物は、その存在環境により価数変化を起こす可能性があることから、抽出溶液の安定性を確認するために、測定 2 日前に抽出したもの (冷蔵保存、約 5 $^{\circ}$ C) と、当日に抽出したものを比較した。また、捕集したろ紙サンプルの安定性を確認するために、同一ろ紙サンプルを捕集月及び 3 ヶ月後に測定した (冷蔵保存、約 5 $^{\circ}$ C)。

3. 奈良県の大気粉じん中形態別ヒ素の実態調査

調査は、天理市、大和郡山市、橿原市の県内 3 地点にて、2021 年 4 月～2022 年 3 月の月 1 回行った。

捕集は、石英繊維製ろ紙 (PALL 社製 2500QAT-UP) を装着したハイボリウムサンプラ (紀本電子工業(株)) を用い、流速 1.0m³/min、24 時間行った。保管は冷蔵保存 (約 5 $^{\circ}$ C) とした。

形態別ヒ素測定用の検液は、捕集したろ紙を 3cm² 切り出し、純水 10ml (EDTA 添加) にて 30 分間超音波抽出 (55 $^{\circ}$ C) 1 時間加温継続後、シリンジフィルタでろ過し作成した (図 1)。総ヒ素 (T-As) の測定は、有害大気汚染物質測定方法マニュアルに従い、ICP/MS 法にて行った。

【結果及び考察】

1. 測定条件の検討

無機ヒ素 2 種 (As(III)、As(V)) 及び有機ヒ素 3 種 (メチルアルソン酸 : MMA、ジメチルアルシン酸 : DMA、アルセノベタイン : AsB) の 5 種の標準品を入手したが、文献²⁾によると、大気中に存在するヒ素の 9 割以上が無機ヒ素化合物であり、残りのわずかが有機ヒ素化合物とあるため、無機ヒ素 2 種を主眼に条件を決

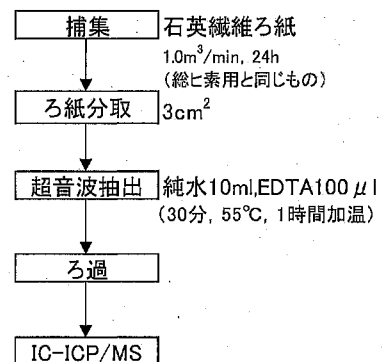


図 1 形態別ヒ素の測定方法

表 1 装置及び主な測定条件

930 コンパクト IC Flex Oven/Deg(メトローム)	
溶離液	40m mol/L NH ₄ NO ₃
流速	0.2 mL/min
試料注入量	100 μ L
カラム温度	30 $^{\circ}$ C
カラム	Metrosep Carb 2-100/2.0
Agilent 7900 ICP-MS	
測定質量数	m/z=75
取込み時間	8.5 分
セルガス	He

定し、有機ヒ素化合物 3 種は存在の有無を確認するにとどめた。主な測定条件を表 1 に、クロマトグラフを図 2、3 に示す。

As(III) 及び As(V) の標準液 (0.2~10 ng/ml) を用いて検量線を作成したところ、 R^2 値 0.999 以上と良好な結果が得られた。また、0.2ng/ml 標準液を 5 回繰り返し測定し、装置定量下限値を求めたところ、As(III) が 0.027ng/ml、As(V) が 0.044ng/ml であった。ここで試料採取条件を、捕集ろ紙面積 402cm² (17.8cm×22.6cm)、捕集大気量 1440m³ (1.0m³/min、24h)、供試ろ紙面積 3cm²、抽出液量 10ml とすると、検液の濃度 (ng/ml) から大気 1m³ あたりの濃度 (ng/m³) への換算係数は 0.93 となり、定量下限値は、As(III) が 0.025ng/m³、As(V) が 0.041ng/m³ と算出された。ヒ素及びその化合物の指針値は年平均 6ng/m³ であることから、指針値の超過の有無を判定するのに十分な定量下限値が得られた。

EDTA 添加結果を図 4 に示す。EDTA を添加したものは無添加のものに比べ抽出率*が上昇しており、回収率の向上に効果のあることが確認出来た。ただし、抽出率は、EDTA 添加量に関わらず 0.7 前後で推移した。(※抽出率:(As(III)+As(V))/T-As)

超音波抽出時の温度及び加温時間と抽出率との関係を図 5 に示す。超音波照射時間を 30 分とした場合、超音波照射 55℃、1 時間加温で抽出率が最大となったため、本条件を実サンプルの抽出条件に用いた。

実サンプルに標準添加した結果を表 2 に示す。As(III) が 97~106%、As(V) が 91%~107% と良好な結果が得られ、サンプルによるマトリックスの影響はないと考えられた。

2. 測定作業中におけるヒ素の安定性の確認

抽出液の安定性の結果を表 3 に示す。2

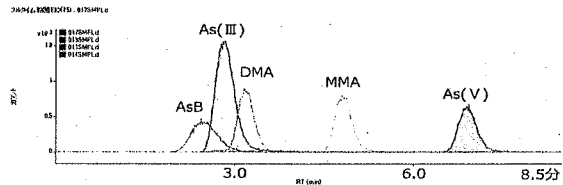


図 2 ヒ素標準液 (5 種) のクロマトグラフ

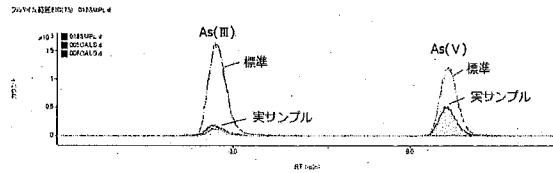


図 3 実サンプルのクロマトグラフ

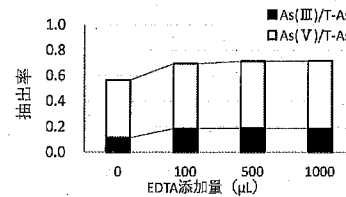


図 4 EDTA 添加量による抽出率

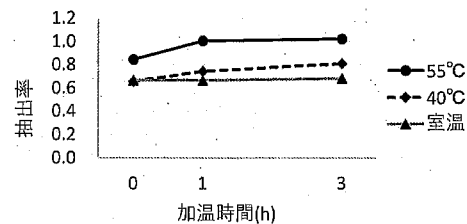


図 5 抽出温度及び時間による抽出率

表 2 実サンプルに標準添加した時の回収率

添加量	回収率 (%)						
	1	2	3	最小	最大	平均	
As(III)	0.2ppb	100	102	105	100	106	102
	0.5ppb	103	97	106	97	106	102
As(V)	0.2ppb	107	91	96	91	107	98
	0.5ppb	100	98	102	98	102	100

表 3 抽出溶液の安定性

サンプル名	ng/mL							
	As(III)				As(V)			
	測定2日前に抽出	測定当日に抽出	比	差	測定2日前に抽出	測定当日に抽出	比	差
実検体①	0.142	0.153	1.06	0.011	0.738	0.808	1.10	0.070
実検体②	0.141	0.137	0.97	-0.004	0.647	0.656	1.01	0.009
実検体③	0.146	0.144	0.98	-0.002	0.803	0.824	1.03	0.022
実検体④	0.165	0.167	1.01	0.002	0.923	0.943	1.02	0.020

表 4 捕集ろ紙の保存性

サンプル名	ng/mL							
	As(III)				As(V)			
	採取当月に測定	3ヶ月後に測定	比	差	採取当月に測定	3ヶ月後に測定	比	差
実検体A	0.107	0.120	1.12	0.013	0.380	0.382	1.00	0.002
実検体B	0.054	0.070	1.30	0.016	0.193	0.212	1.10	0.018
実検体C	0.066	0.067	1.01	0.001	0.181	0.180	0.99	-0.002

日間の保存では、濃度変化は特に認められなかった。また、捕集ろ紙の保存性の結果を表4に示す。3ヶ月間の保存（冷蔵約5℃）では濃度変化は概ね認められなかった。

3. 実態調査

実態調査結果のグラフ及び概要を図6、表5に示す。

As(III)とAs(V)の和は0.08~1.83ng/m³、T-Asは0.07~3.32ng/m³で推移しており、3地点ともほぼ同様な増減を示した。夏季と冬季では、冬季の方が高い傾向であった。As(III)の平均は0.22ng/m³、As(V)の平均は0.62ng/m³であった。比較的毒性が強いとされているAs(III)はT-Asの2割程度であった。As(III)/T-As比は、平均0.20(0.08~0.51)、As(V)/T-As比は、平均0.55(0.32~0.84)であった。8、9月のAs(III)/T-As比が0.3~0.5で他の月より増加していたのは、T-Asの値が小さいことに加えて、As(III)のピーク幅が大きかったことから、有機ヒ素のピークが含まれていたことが影響したと考えられた。大気中の有機ヒ素は極僅かしか存在しないとされているが、生物活性が高まる暖候期には増加するとされており、今回その痕跡をとらえたものと考えられる。

寒候期にはAs(III)/T-As比が比較的高率なサンプルが存在した。これは、排出源等何らかの状況の違いが比率に影響したと考えられるが、その影響を検証するには追加調査が必要である。抽出率は、平均0.76(0.53~1.08)であった。9月の天理の抽出率が1を超過していたのは、As(III)、As(V)、T-Asの測定値が定量下限値付近の値であった事から、測定値自体の誤差が影響したと考えられた。T-Asの低い時、抽出率は概ね8割以上で良好な結果であったが、T-Asが高い時（概ね1ng/m³以上の時）は、6割程度と低い事例も確認された。このため、安定した抽出率を得るため、今後も前処理法の検討を継続する予定である。

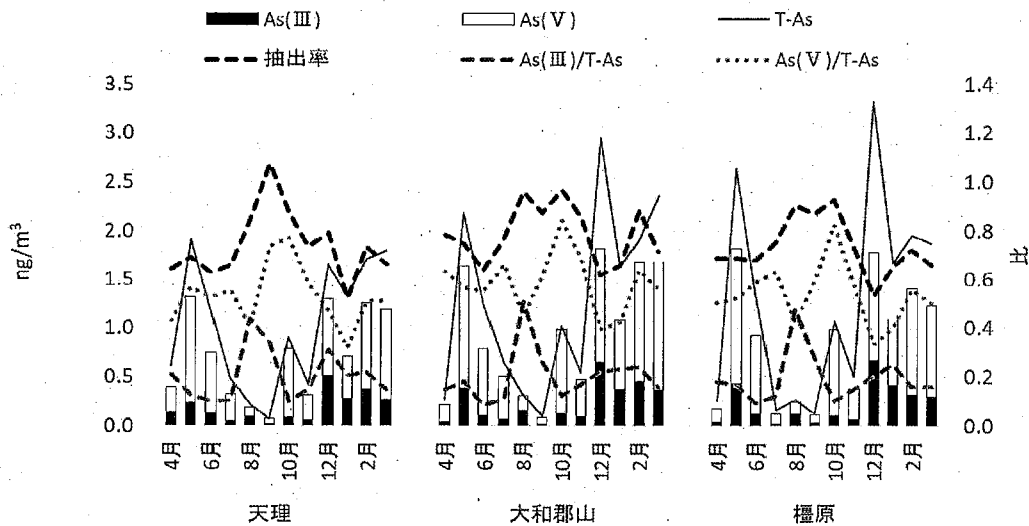


図6 実態調査結果（濃度及び比）

表5 実態調査結果の概要

項目	As(III)	As(V)	As(III)+As(V)	T-As	抽出率	As(III)/As(V)	As(III)/T-As	As(V)/T-As
単位	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	比	比	比	比
最大	0.67	1.38	1.83	3.32	1.08	1.13	0.51	0.84
最小	0.02	0.05	0.08	0.07	0.53	0.12	0.08	0.32
平均	0.22	0.62	0.84	1.19	0.76	0.40	0.20	0.55

【今後の課題】

T-As に対する形態別ヒ素の回収率が良い場合で8割程度、悪い場合は5～6割程度である事から、今後、抽出率の向上及びその他の成分の分析条件について検討を行う予定である。また、As(III)とAs(V)の比が0.12～1.13と存在比が大きく異なる試料については、試料採取地点近傍のヒ素化合物の排出源の違いが影響したと推測されるが、現時点では因果関係は不明である。今後、観測データの蓄積を行い、これらの問題についても明らかにしていきたいと考えている。

【参考文献】

- 1) 化学物質の初期リスク評価書 ver1.0 No.130 砒素及びその無機化合物, 独立行政法人 製品評価技術基盤機構・財団法人 化学物質評価研究機構 (2008)
- 2) 「大気中のヒ素化合物の存在状態とその挙動」 田中茂・金子正秀・橋本芳一: 日本化学会誌, No.4, 637-642 (1984)
- 3) 相澤貴子他: 水中に存在するヒ素の化学形態別定量法と金属塩の影響, 環境化学, Vol.9, No.4, 899-907 (1999)

【経費使途明細】

使 途	金 額
ヒ素標準液	13,365 円
硝酸 Ultrapur-100 7本	60,893 円
フィンピペット 1～10ml	43,032 円
ディスミックフィルター 100×5箱	46,750 円
分離カラム	50,050 円
アルゴンガス 22本	85,910 円
合 計	300,000 円
大同生命厚生事業団助成金	300,000 円