

ノ ー ト

大気粉塵中ニッケル化合物の化学種別分析

嶋田 真次^①, 豊田 照子¹, 恒見 清孝²

1 緒 言

ニッケルは金属あるいは化合物として、産業に広く使用されている。金属としてはステンレス合金やめっき皮膜に利用され、酸化物・硫化物等の化合物も石油精製や金属精錬の副次生成物として環境中に放出される。

金属ニッケルを除くニッケル化合物は有害大気汚染物質とされており、日本では大気中濃度の指針値として 25 ng-Ni m^{-3} が定められ、総量評価でのモニタリングが国や全国の自治体で実施されてきた¹⁾²⁾。ところが、ニッケルはその化学形態によって毒性が大きく異なる。例えば、国際がん研究機関 (International Agency for Research on Cancer; IARC) は、硫酸ニッケル、ニッケル硫化物とニッケル酸化物の混合物はヒトにおける発がん性の十分な証拠があるとし、金属ニッケル及びニッケル合金のヒトにおける発がん性の証拠は不十分としている³⁾。また、米国産業衛生専門家会議 (American Conference of Governmental Industrial Hygienists; ACGIH) は、不溶性ニッケルをヒトの発がん性が確認された物質、水溶性ニッケルをヒトの発がん性が判別できない物質、金属ニッケルをヒトの発がん性が認められない物質としてそれぞれ分類している⁴⁾。このような状況から、発がん性について明確に分類されていない金属ニッケルと発がん性が明確に認められているニッケル硫化物を同等の扱いで規制することに、産業界から矛盾が指摘されてきた⁵⁾⁶⁾。

以上の背景から、近年、大気中ニッケルの化学形態別測定への要求が高まっているが⁶⁾⁷⁾、大気中のニッケルを化学種別に測定した例は、これまで国内ではほとんど報告されていない。海外では X 線吸収微細構造 (XAFS) 法での報告⁸⁾や、逐次抽出法⁹⁾¹⁰⁾など数例があるが、大気中のニッケル化学種を把握する実用的な手法は確立されていない。

ここでは、Zatka らの逐次抽出法⁹⁾をもとに、大気粉塵中のニッケル化学種測定方法を検討し、国内の複数地点で採取した大気粉塵を測定した結果を報告する。

2 実 験

2.1 各種ニッケル化合物

本研究では、各種ニッケル化合物を性質に基づき、水溶性ニッケル (Wa-Ni, 塩化物や硫酸塩など水に易溶の塩類)、ニッケル硫化物 (Su-Ni)、金属ニッケル (Me-Ni)、及びニッケル酸化物 (Ox-Ni) の 4 つの化学種に分類し、以降の実験に供した。

Wa-Ni を代表する試薬として $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nickel(II) Sulfate Hexahydrate, 99.0~102%, 和光純薬工業製) 及び NiCl_2 (Nickel(II) Chloride Anhydrous, min 95.0%, 和光純薬工業製) を、Su-Ni は Ni_3S_2 (Nickel(II) Sulfide, -150mesh, Aldrich 製) を、Me-Ni としては Ni (Nickel Powder, through 150 μm , 和光純薬工業製) を、また、Ox-Ni として NiO (Nickel(II) Monoxide, 和光純薬工業製) を用いた。

各試薬を酸分解した溶液を誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) (ICPS-8100, 島津製作所製) に導入して算出したニッケル含有量は、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が 23.1%, NiCl_2 が 44.5%, Ni_3S_2 が 65.7%, Ni が 95.8%, そして NiO が 74.6% であった。

2.2 試 料

2.2.1 模擬試料 ニッケル化学種を逐次抽出する方法を確立するため、2.1 で準備したすべてのニッケル試薬を混合し、更に二酸化ケイ素粉末 (和光純薬工業製) を加えて、模擬試料 S を調製した (Table 1)。

また必要に応じて、一部のニッケル試薬と二酸化ケイ素粉末を混合した模擬試料 A1~A3, B1, B2, C1 を調製した (Table 2)。

2.2.2 実試料 2005 年 11 月から 2007 年 9 月の間に、国内の 8 地点 (A から H) で大気粉塵の採取を行った。採取地点はいずれも有害大気汚染物質モニタリングにおける月平均値が指針値を超えたことがある地点である。各地点の 2005 年度の有害大気汚染物質モニタリング結果¹⁾¹¹⁾を Table 3 に示した。採取には、ハイボリウムエアサンプラ (Model 123V, 紀本電子工業製) と石英繊維フィルター (QR-100, アドバンテック製) を用い、48 時間で 2000 m^3 を目標に採取を行った。

¹ 株式会社島津テクノリサーチ: 604-8435 京都府京都市中京区西ノ京三条坊町 2-13

² 独立行政法人産業技術総合研究所安全科学研究部門: 305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1

Table 1 Sequential extraction results of Sample-S

Chemical Form of Nickel Compound	Wa-Ni NiSO ₄ ·6H ₂ O + NiCl ₂	Su-Ni Ni ₃ S ₂	Me-Ni Ni	Ox-Ni NiO	Total-Nickel
Content as Nickel/ $\mu\text{g g}^{-1}$	1138	1866	958	1643	
Extract	a	b	c	d	a+b+c+d
Small amount					
Additional weight/ $\mu\text{g-Ni}$	5.70	8.23	4.80	9.34	28.07
Recovery rate, %	122.2	77.0	134.2	72.8	94.5
Medium amount					
Additional weight/ $\mu\text{g-Ni}$	16.03	13.77	9.25	15.23	54.28
Recovery rate, %	136.1	84.2	110.5	79.4	102.7
Large amount					
Additional weight/ $\mu\text{g-Ni}$	23.6	34.1	19.9	38.7	116.2
Recovery rate, %	108.6	76.3	115.2	74.9	89.0

Table 2 Sequential extraction results of the other test samples

Test sample		A1	A2	A3	B1	B2	C1
Additional weight/ $\mu\text{g-Ni}$	Wa-Ni ^{a)}	36.60	51.51	35.43	—	—	—
	Su-Ni	52.84	—	—	101.35	71.59	—
	Me-Ni	—	43.30	—	59.14	—	63.30
	Ox-Ni	—	—	57.89	—	81.34	121.55
Extraction solution		EDTA	EDTA	EDTA	Citric Acid	Citric Acid	Bromine-Methanol
Nickel extract/ $\mu\text{g-Ni}$		36.98	64.63	35.71	100.95	70.75	100.00
Recovery rate, %		101.0	125.5	100.8	99.6	98.8	158.0

a) includes NiSO₄·6H₂O and NiCl₂

Table 3 Total nickel concentrations of ambient air at each monitoring locations

Location	Total Nickel concentration ^{a)} / ng m^{-3}		
	Max	Min	Average
A	100 (Aug)	0.2 (Jan)	19
B	86 (May)	4.7 (Dec)	34
C	94 (Jan)	5.6 (Jun)	22
D	77 (May)	3.0 (Jan)	23
E	58 (Aug)	5.7 (May)	16
F	150 (Apr)	1.0 (May)	27
G	49 (Oct)	6.3 (Apr)	21
H	180 (Jan)	4.6 (May)	33
I	20 (May)	0.85 (Nov)	6.3

a) Apr 2005 - Mar 2006, released by the Ministry of the Environment Japan and local government

また、別の1地点(I地点)で、2006年4月から2007年3月の間に毎月1回の試料採取を実施した。

2.3 操作

2.3.1 総ニッケル量の測定 実試料は、石英繊維フィルター²⁾の4分の1量を用いて、有害大気汚染物質測定方法マニュアル²⁾に基づき、総ニッケル量を測定した。

2.3.2 各種ニッケル化学種の測定

2.3.2.1 抽出溶媒の調製 抽出溶媒は Zatka らの逐

次抽出法⁹⁾及び、その変法である Füchtjohann らの方法¹²⁾を参考に選択した。

EDTA 溶液は、EDTA·2Na 塩 (Ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid, disodium salt, dihydrate, 同仁化学研究所製) 10.0 g を水に溶解して 1 L とした。クエン酸溶液は、クエン酸 (和光純薬工業製) 0.5 g を過酸化水素水 (abt. 30%, 原子吸光分析用, abt. 30%, 和光純薬工業製) 500 mL に溶解した。臭素メタノール溶液は、臭素 (和光純薬工業製) 10 mL にメタノール (HPLC 用, 和光純薬工業製) を加えて 500 mL とした。硝酸-過塩素酸溶液は、濃硝酸 (密度 1.38, 有害金属測定用, 和光純薬工業製), 過塩素酸 (60.0 ~ 62.0%, 有害金属測定用, 関東化学工業製) を体積比 9:1 の割合で混合した。

2.3.2.2 抽出 抽出操作の概要は、Fig. 1 に示した。

試料適量を抽出容器に移し入れ、EDTA 溶液 50 mL を加えて室温でスターラー攪拌 (30 分間) 後、メンブランフィルター (セルロースエステル, 孔径 0.45 μm , アドバンテック製) で濾過し、得られた濾液を保管した (抽出液-a)。

残渣をフィルターごと新しい容器に入れ、クエン酸溶液 50 mL を加えて湯浴中で 60°C, 30 分間攪拌したあと、上記と同様にして濾液を保管した (抽出液-b)。

更に残渣をフィルターごと新しい容器に入れ、臭素メタノール溶液 50 mL を加えて室温で 30 分間攪拌した後、同

様に汚液を保管した (抽出液-c).

残渣をフィルターごとポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製ビーカーに移し入れ, 硝酸-過塩素酸溶液 20 mL とフッ化水素酸 (50%, 半導体用, 森田化学工業製) 5 mL を加えて, 260°C のホットプレートで過塩素酸由来の白煙が発生するまで加熱した. 室温まで放冷したあとろ過し, 残渣を超純水で十分に洗浄して洗液と汚液を合わせ, 50 mL とした (抽出液-d).

2.3.2.3 ニッケルの定量 抽出液-a, b は, 濃硝酸, 過酸化水素水を適量加えて加熱分解したあと, 硝酸 (1 + 50) で定容し, ICP 測定用の検液とした. 抽出液-c については, メタノール分を加熱揮発させた残渣に, 硝酸, 過塩素酸を適量添加して酸分解後, 硝酸 (1 + 50) で定容し,

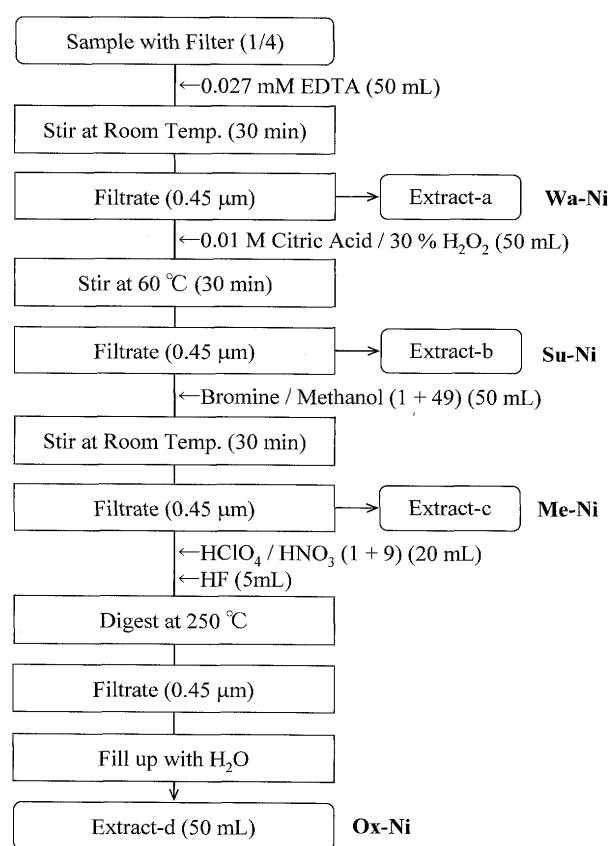


Fig. 1 Analytical flow of sequential extraction for nickel compounds

ICP 測定用の検液とした. 抽出液-d については, 硝酸 (1 + 50) で適宜希釈したものを検液とした.

定量は, 濃度に応じて ICP-AES 又は ICP 質量分析装置 (ICP-MS) (ICPM-8500, 島津製作所製) に検液を導入し, 内部標準検量線法により各抽出液のニッケル濃度を算出した. ICP-AES 及び ICP-MS の測定条件を Table 4 に示した.

3 結果

3.1 抽出溶媒への溶解性

3.1.1 単独化合物の抽出溶媒への溶解性 2.1 で準備した各ニッケル化合物試薬を, EDTA 溶液, クエン酸溶液, 臭素メタノール溶液及び硝酸-過塩素酸溶液で, それぞれ試薬の重さ 1 に対して 1000 倍容量の抽出溶媒を加えて抽出処理を行い, ニッケル回収率を求めた (Table 5). Wa-Ni は臭素メタノール溶液を除いた 3 種類の溶媒に溶解し, Su-Ni はクエン酸溶液, 臭素メタノール溶液及び硝酸-過塩素酸溶液に溶解性が認められた. また, Me-Ni は臭素

Table 4 Conditions of ICP-AES and ICP-MS

ICP-AES	
Instrument	ICPS-8100 (Shimadzu Corporation)
RF Power	1.2 kW
Plasma Gas Flow	14 L min ⁻¹
Auxiliary Gas Flow	1.2 L min ⁻¹
Carrier Gas Flow	0.70 L min ⁻¹
Purge Gas Flow	3.5 L min ⁻¹
Plasma Torch	Quartz Torch
Interface	Concentric Nebulizer Cyclone Chamber
Observation Height	11 mm (radial)
Wavelength	231.60 nm (Ni)
Internal Standard	371.03 nm (Y)
ICP-MS	
Instrument	ICPM-8500 (Shimadzu Corporation)
RF Power	1.2 kW
Plasma Gas Flow	7.0 L min ⁻¹
Auxiliary Gas Flow	1.5 L min ⁻¹
Carrier Gas Flow	0.58 L min ⁻¹
Sampling Interface	Cu
Plasma Torch	Quartz Mini Torch
Interface	Concentric Nebulizer Scott Chamber with Cooling
Sampling Depth	4 mm
<i>m/z</i>	60 (Ni)
Internal Standard	103 (Rh)

Table 5 Solubility of nickel compounds for each solution

Solubility ^{a)} \ Compound	Wa-Ni		Su-Ni	Me-Ni	Ox-Ni
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	NiCl ₂	Ni ₃ S ₂	Ni	NiO
EDTA Sln., %	100.3	96.5	0.2	0.1	<0.1
Citric Acid Sln., %	90.7	94.2	105.6	4.4	0.3
Bromine-Methanol Sln., %	32.0	28.2	109.5	104.6	0.4
HNO ₃ -HClO ₄ Sln., %	100.3	99.8	100.5	99.1	100.9

a) recovery rate at 0.05 g extraction with 50 mL solution, measured by ICP-AES as Ni

メタノール溶液及び硝酸-過塩素酸溶液に溶解性が認められ、Ox-Niは硝酸-過塩素酸溶液に対してのみ溶解性があった。

以上の結果から、EDTA溶液、クエン酸溶液、臭素メタノール溶液、硝酸-過塩素酸溶液の順に抽出操作を行い、得られた抽出液-aに回収されたニッケルをWa-Ni、抽出液-bに回収されたニッケルをSu-Ni、抽出液-cに回収されたニッケルをMe-Ni、抽出液-dに回収されたニッケルをOx-Niとみなすこととした (Fig. 1)。

3・1・2 逐次抽出による化合物の溶解性の変化 Wa-Niを除く3種類のニッケル化合物試薬が、3・1・1で定めた逐次抽出処理により抽出溶媒に対する溶解性が変化するかどうかを調べた (Table 6)。Su-Ni及びMe-Niは、各溶媒単独で抽出した場合と逐次抽出処理した場合とで溶解性に大きな差は見られなかったが、Ox-Niは逐次抽出処理を行うことで抽出液-c (臭素メタノール溶液) に26%が抽出された。

3・2 模擬試料での回収率確認

各ニッケル化学種を混合することによる溶解性への影響を確認するため、2・2・1で調製した模擬試料Sについて、逐次抽出を行った。このとき、模擬試料と抽出溶媒との混

Table 6 Sequential extraction results of each nickel compound

Solubility ^{a)} \ Compound	Ni ₃ S ₂	Ni	NiO
Extract-a, %	3.9	0.2	<0.1
Extract-b, %	91.6	2.9	<0.1
Extract-c, %	—	94.8	26.1
Extract-d, %	—	—	67.4
Total, %	95.5	97.8	93.5

a) recovery rate at 0.05 g extraction with 50 mL solution, measured by ICP-AES as Ni

合割合が結果に影響しないかを確認するために、ニッケル絶対量で約28~130 µgに相当する試料量をはかり取り、3段階の混合割合で抽出を行った (Table 1)。

抽出液-aと抽出液-cにはそれぞれWa-Ni又はMe-Niの添加量を超えるニッケルが抽出された一方で、抽出液-bと抽出液-dではSu-Ni又はOx-Niの添加量に対してニッケル回収率が不十分であった。抽出液-aからdに抽出されたニッケル量の合計は、添加したニッケル量に対する回収率が89~103%となった。

抽出液-aに回収されるニッケルの由来を調べるため、模擬試料A1~A3をEDTA溶液で抽出した。また、抽出液-bに関連して模擬試料B1及びB2のクエン酸溶液による抽出、抽出液-cに関連して模擬試料C1の臭素メタノール溶液による抽出を行った (Table 2)。模擬試料A2及びC1の抽出により、それぞれ添加したWa-Ni又はMe-Ni量を超えるニッケルが回収された。

3・3 実試料の測定

3・3・1 操作ブランクと定量下限値 未使用の石英繊維フィルター4分の1量を用いて2・3に示した操作を行い、操作ブランク測定を実施した。得られた操作ブランク値は、石英繊維フィルター1枚当りのニッケル量として表し、その標準偏差の3倍を検出限界、10倍を定量下限値とした (Table 7)。

総ニッケル量及び4種類のニッケル化学種の検出限界は0.3~4 µg、定量下限値は1~13 µgであり、大気試料2000 m³を採取した場合の濃度に換算すると、定量下限値は0.44~6.6 ng-Ni m⁻³であった。有害大気汚染物質測定方法マニュアル²⁾で定めるニッケルの目標定量下限値 (2.5 ng-Ni m⁻³)と比較すると、Ox-Ni以外は目標を達成した。また、石英繊維フィルターのロット間でも操作ブランク値及び定量下限値に差が認められた。

Table 7 Results of filter blank test

Chemical form of Nickel Extract	Wa-Ni a	Su-Ni b	Me-Ni c	Ox-Ni d	Total-Ni Microwave Digestant
QR-100, Lot X					
Frequency	4	4	4	4	4
Average/µg-Ni per sheet	1.056	0.646	0.407	2.20	4.44
Standard Deviation (SD)/µg-Ni per sheet	0.111	0.340	0.272	1.33	0.820
Detection Limit (3SD)/µg-Ni per sheet	0.332	1.019	0.815	3.98	2.46
Quantitation Limit (10SD)/µg-Ni per sheet	1.11	3.40	2.72	13.3	8.20
Quantitation Limit ^{a)} /ng m ⁻³	0.55	1.7	1.4	6.6	4.1
QR-100, Lot Y					
Frequency	3	3	3	3	3
Average/µg-Ni per sheet	0.222	0.875	0.438	6.44	2.39
Standard Deviation (SD)/µg-Ni per sheet	0.133	0.209	0.0885	0.45	0.110
Detection Limit (3SD)/µg-Ni per sheet	0.398	0.627	0.265	1.36	0.329
Quantitation Limit (10SD)/µg-Ni per sheet	1.33	2.09	0.885	4.54	1.10
Quantitation Limit ^{a)} /ng m ⁻³	0.66	1.05	0.44	2.3	0.55

a) at 2000 m³ sampling

Table 8 Results of nickel speciation of each location

Location	Particulate Matter/ $\mu\text{g m}^{-3}$	Concentration of Each Nickel Forms/ ng-Ni m^{-3}				Total-Nickel/ ng-Ni m^{-3}	Gross of Each Nickel Forms/Total-Nickel, %
		Wa-Ni	Su-Ni	Me-Ni	Ox-Ni		
A	67	4.0	7.6	5.0	48	62	105.6
B	52	14	3.6	7.8	42	76	88.3
C	41	3.3	3.8	2.2	4.9	16	89.5
D	149	13	3.8	3.3	12	39	82.4
E	12	2.5	(0.33) ^{a)}	0.53	(0.73)	3.8	106.0
F	70	9.4	3.0	7.2	31	66	76.7
G	62	12	1.2	1.3	6.7	22	96.4
H	76	4.0	(0.91)	0.67	4.1	9.7	99.8

a) result under the quantitation limit

Table 9 Monitoring results of nickel compounds at location I

Month	2006									2007		
	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec	Jan	Feb	Mar
Wa-Ni/ ng-Ni m^{-3}	13	4.5	6.4	2.3	3.4	2.3	16	2.9	2.2	5.9	5.0	48
Su-Ni/ ng-Ni m^{-3}	2.1	1.6	1.2	(0.3) ^{a)}	(0.3)	(0.3)	(0.9)	(0.3)	(0.6)	1.5	(0.8)	4.9
Me-Ni/ ng-Ni m^{-3}	3.1	1.1	1.1	0.57	1.2	0.93	4.2	0.53	0.82	2.0	8.2	5.8
Ox-Ni/ ng-Ni m^{-3}	2.6	3.0	5.2	(1.5)	(0.9)	(0.4)	8.6	(1.0)	(1.5)	2.6	(2.2)	20
Total-Nickel/ ng-Ni m^{-3}	21	10	14	7.6	6.6	5.6	34	6.6	7.1	11	16	64
Gross of Each Nickel Forms/Total-Nickel, %	97	102	97	61	87	69	86	71	73	105	102	121

a) result under the quantitation limit

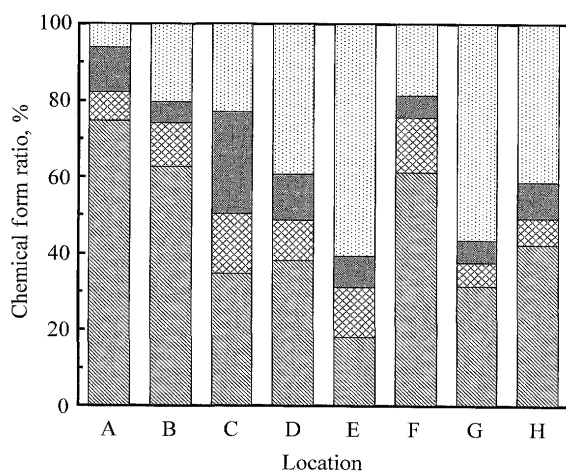


Fig. 2 Ratio of each nickel form in air particulate matter

Dotted bar : Wa-Ni ; gray bar : Su-Ni ; bias checked bar : Me-Ni ; bias striped bar : Ox-Ni

3.3.2 実試料の測定 A から H の国内 8 地点の大気粉塵試料について, 採取フィルターの 4 分の 1 量をそれぞれ用いて総ニッケル量の測定とニッケル化学種の逐次抽出測定を行った結果を, Table 8 に示した. 逐次抽出法により測定した各ニッケル化学種の合計は, 総ニッケル量に対して 82~106% であった.

これらの結果を 4 種類の化学種の割合でみると (Fig. 2), 総ニッケル量が高い A, B 及び F の 3 地点では, 4 種類の

ニッケル化学種の中で Ox-Ni が 50% 以上を占めた. C 地点では他の地点と比べて Su-Ni の割合が高く, D, E, G 及び H の 4 地点では Wa-Ni の割合が高いなど, 地点によって 4 種類のニッケル化学種の比率に差がみられた.

また, I 地点において年間を通じて採取した大気粉塵試料について, 総ニッケル, 及び各ニッケル化学種を定量した (Table 9). 採取月によって 4 種類のニッケル化学種の比率にも差がみられた. それぞれのニッケル化学種と総ニッケル量との相関を, Fig. 3 に示した.

4 考 察

大気粉塵中の各ニッケル化学種について, 抽出溶媒に対する選択性を利用して逐次抽出を行い, 4 分画した.

最初に, 各ニッケル化学種を代表する試薬の抽出溶媒への溶解性を調べ, 抽出の順序を決定した. 各試薬はそれぞれの抽出溶媒に対して選択性が良好であり, 十分な回収率も得られたので (Table 5), 各ニッケル化学種の逐次抽出は可能と思われた. ところが, 試薬を混合して調製した模擬試料を逐次抽出したところ, 抽出液 -a, c からはそれぞれ Wa-Ni, Me-Ni の添加量を超えるニッケルが回収され, 一方, 抽出液 -b, d では, Su-Ni, Ox-Ni として回収されたニッケル量は各化合物試薬の添加量に対して十分ではなかった (Table 1).

Su-Ni, Me-Ni, Ox-Ni をそれぞれ単独で逐次抽出したところ, Ox-Ni は抽出液 -c に 26% 抽出された (Table 6). 抽

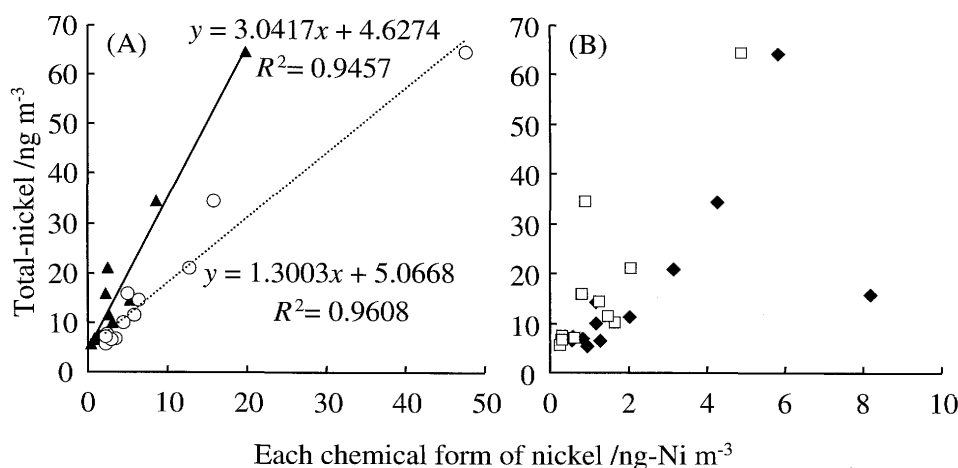


Fig. 3 Ratio of each nickel form for Total-Nickel at location I

(A) ○: Wa-Ni, ▲: Ox-Ni; (B) □: Su-Ni, ◆: Me-Ni; Dotted line: regression line for Wa-Ni; solid line: regression line for Ox-Ni

出液-cに回収されるニッケルがMe-Ni添加量より多く、抽出液-dから回収されるニッケルがOx-Ni添加量より少ないのは、逐次抽出操作によってOx-Niが臭素メタノール溶液に溶解性のある化合物に変化しているためと考えられる。

抽出液-aのニッケル量がWa-Ni添加量に対して100%を超えたが、Wa-NiとMe-Niを混合した場合にMe-Niの30%が抽出液-aに回収されたことから(Table 2の模擬試料A2)、この2つの化学種の混合による相互作用によってMe-Niが抽出液-aに回収されるものと思われる。

また、抽出液-bで抽出されるニッケルのSu-Niに対する回収率が不十分であるが、Su-NiとMe-Ni(模擬試料B1)又はSu-NiとOx-Ni(模擬試料B2)を混合してクエン酸抽出を行っても、そのような傾向は認められなかった(Table 2)。別にSu-Niだけを添加して逐次抽出を行うと抽出液-aに4%が抽出されることから(Table 6)、こちらとの関連が考えられる。

以上のことから、今回検討したニッケル化学種の逐次抽出法では、一部のニッケル化学種が抽出溶媒や共存物質と相互作用を起こし、Me-NiとWa-Niは本来の値より高値に、Su-NiとOx-Niは低値になっている可能性が考えられる。Zatkaらの報告⁹⁾でも同様の傾向がみられ、今後更なる抽出条件の最適化が必要であるものの、大気中ニッケルの化学種別割合を推定できることは重要である。

また本研究では、国内9地点で大気中ニッケルの化学種別データを得ることができた(Table 8)。今回測定した総ニッケル量が指針値(25 ng-Ni m⁻³)¹⁾を超え、PRTR制度に基づく届出¹³⁾からニッケル発生源が推定されているA地点(ニッケル精錬工場の近隣)、B地点(ニッケル製品製造工場の近隣)及びD地点(化学工業地帯)では、ニッケル化学種別割合の違いが発生源の違いを反映したものとなった。また、指針値を下回ったC地点(化学コンビナートの

近隣)では、化学コンビナートでの燃焼に伴うSu-Niの排出を予想させた。このように、ニッケルの由来は様々であり、今後更に多くのデータを蓄積することによって、発生源とニッケル化学種との関連についての知見を得ることができると思われる。

更にI地点では、大気中ニッケル化学種量の月変動データを得ることができた(Table 9)。I地点の大気中総ニッケル量は、5.6~64 ng-Ni m⁻³であり、年間で10倍以上の濃度幅で変動するが、各ニッケル化学種濃度も同様に数10倍の幅で変動した。本研究で開発した大気中ニッケルの化学種別定量法が、定量下限値付近から大気中指針値を超える濃度までの幅広いニッケル濃度範囲で適用可能であることが示された。

また、各月の総ニッケルと各ニッケル化学種との濃度の相関を調べたところ(Fig. 3)、比較的濃度の高いWa-NiとOx-Niでは正の相関が認められた。I地点の総ニッケル量にはこれら2つの化学種が寄与する割合が大きい(Wa-Ni: 30~74%, Ox-Ni: 7~36%)が、この2つの化学種は共通の発生源由来と考えられる。一方で、Me-Ni及びSu-Niについては、特にSu-Niは多くのデータが定量下限値を下回るなど濃度が小さいこともあり、総ニッケル量との相関関係は不明である。

本研究により、大気粉塵中のニッケルを、金属ニッケル、ニッケル硫化物、ニッケル酸化物及び水溶性ニッケルの4つの化学種に分別定量することができた。

この分析手法を用いることによって、環境中の多様なニッケル化学種の分布を定量化すること、地域に立地する事業所の業種によるニッケルの化学種分布の傾向を把握することができ、発生源を特定するなどの暴露解析に資する新たな情報を提供することが可能となる。更に、各化学種の異なる有害性をそれぞれ考慮したヒト健康リスク評価が可

能となり、現在行われているリスク評価方法である総ニッケルの暴露濃度と最も有害性の高い化学種の毒性データに依存したワーストケースシナリオに比べて、より実状に近く精度の高いリスク評価へと移行することが期待される。

環境省水・大気環境局大気環境課より、一部の試料を提供いただいた。

文 献

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課編：“平成17年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について”，(2006)，(環境省)。
- 2) 環境省水・大気環境局大気環境課編：“有害大気汚染物質測定方法マニュアル：大気中の重金属類の多元素同時測定方法”，(2006)，(環境省)。
- 3) IARC：“Chromium, Nickel and Welding, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans”，**49**, 275-449 (1990)。
- 4) 財団法人労働科学研究所編：“ACGIH (2005年)の有害物質の許容濃度・生物学的曝露指標値”，ワークサイエンスリポート No. 1705・1706・1707・1708 (2005-15・16・17・18) (2005)。
- 5) 財団法人石油産業活性化センター編：“石油業界における有害化学物質汚染の課題及び対応に関する調査報告書：有害大気汚染物質 (ニッケル) の測定分析法に対する調査”，(2004)，(財団法人石油産業活性化センター)。
- 6) 環境省中央環境審議会大気環境部会編：“中央環境審議会大気環境部会議事録”，第8回 (2003)，(環境省)。
- 7) 環境省中央環境審議会大気環境部会編：“中央環境審議会大気環境部会健康リスク総合専門委員会議事録”，第4回 (2003)，(環境省)。
- 8) K. C. Galbreath, C. R. Croker, C. M. Nyberg, F. E. Huggins, G. P. Huffman, K. P. Larson : *J. Environ. Monit.*, **5**, 56N (2003)。
- 9) V. J. Zatka, J. S. Warner, D. Maskery : *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 138 (1992)。
- 10) K. K. Luk, P. M. Grohse, W. F. Gutknecht : Research Triangle Institute Report, **RTI91**, C-7454 (2000)。
- 11) 島根県生活環境部編：“平成17年度大気汚染測定結果報告書”，(2007)，(島根県)。
- 12) L. FÜchtjohann, N. Jakubowski, D. Gładtke, D. Klockow, J. A. C. Broekaert : *J. Environ. Monit.*, **3**, 681 (2001)。
- 13) 環境省環境保健部編：“平成18年度PRTRデータの概要：化学物質の排出量・移動量の集計結果”，(2008)，(環境省)。

Speciation of Nickel Compounds in Air Particulate Matter

Shinji SHIMADA¹, Teruko TOYODA¹ and Kiyotaka TSUNEMI²

¹ Shimadzu Techno-Research, Inc., 2-13, Nishinokyo-Sanjobocho, Nakagyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 604-8436

² Research Institute of Science for Safety and Sustainability, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 16-1, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8569

(Received 8 October 2008, Accepted 31 January 2009)

We tried to separate nickel and its compounds in air particulate matter into four chemical forms: water-soluble nickel, sulfide nickel, metal nickel and oxide nickel by a sequential extraction method. By testing several nickel compound reagents for solubility to various extracts, we were able to collect quantitatively each nickel chemical form from sequential extraction with EDTA solution, citric acid solution, bromine/methanol and perchloric acid/nitric acid. Each nickel extract was measured with ICP-AES or ICP-MS. The recovery rates of each nickel form were different; the recovery rates of sulfide nickel and oxide nickel were low, whereas those of water-soluble nickel and metal nickel were high. However, the total amount of extracted nickel forms agreed with the amount of total nickel measured by the certified method in Japan for the total nickel in air particulate matter using microwave digestion. Using the sequential extraction method, we measured each nickel form in air particulate matter at several locations in Japan. The correlation between total nickel and water-soluble nickel, total nickel and oxide nickel was found through monthly analysis.

Keywords : nickel ; air particulate matter ; chemical form ; sequential extraction ; speciation.