

夾雑物を含む事業所排水及び着色した産業廃棄物最終処分場浸出水のクロム(VI)測定事例

金附 宏明 多田 哲子 河嶋 淳平 坂 雅宏

A Case Study of Hexavalent Chromium Analysis in Industrial Wastewater Containing Matrix and a Colored Leachate from an Industrial Waste Landfill

Hiroaki KANATSUKI Noriko TADA Jumpei KOSHIMA Masahiro SAKA

夾雑物や着色の影響により、ジフェニルカルバジド吸光光度法によるクロム(VI)の測定が困難な水質試料について定量方法を検討した。生コンクリート工場排水を公定法に従い分析したところ、硫酸を添加した際に白色沈殿が生じた。白色沈殿をろ過除去してからジフェニルカルバジド溶液を添加して吸光度を測定したところ、標準添加回収試験でクロム(VI)が検出されなかった。そこで、公定法の試薬添加順序とは逆に、ジフェニルカルバジド溶液を添加した後硫酸を添加して、生じた白色沈殿をろ過除去してから吸光度を測定したところ、標準添加回収率が96.2%であり、良好な結果が得られた。ろ過して得た白色物質を元素分析したところ、硫酸カルシウムであると推定された。一方、黒色を呈した産業廃棄物最終処分場浸出水は、著しい着色のため、ジフェニルカルバジド吸光光度法ではクロム(VI)の定量は困難であると考えられた。そこで、着色の有無に影響されずにクロム(VI)を定量できる分析法を試みた。硫酸アンモニウム鉄による鉄共沈操作により試料中のクロム(III)を沈殿除去した後、上清のクロム濃度を誘導結合プラズマ質量分析法によりクロム(VI)として測定した。その結果、クロム(VI)の標準添加回収率は98.2%、クロム(III)の除去率は99.9%であった。鉄共沈操作によりクロム(III)をほぼ除去することができ、クロム(VI)のみを測定することができた。

キーワード：六価クロム、ジフェニルカルバジド吸光光度法、鉄共沈操作、硫酸カルシウム、生コンクリート工場、誘導結合プラズマ質量分析法、添加回収試験、試料夾雑物

Keywords：Hexavalent chromium, Diphenylcarbazine absorptiometry, Iron coprecipitation method, Calcium sulfate, Readymix concrete plant, Inductively coupled plasma - mass spectrometry, Spike and recovery test, Sample matrix

はじめに

クロムは価数によって人体に対する有害性が異なることが知られている¹⁾。環境中に存在するクロムのほとんどは安定した三価であり、有害性は低い^{2,3)}。一方、クロム(VI)はメッキ材料などの用途にクロム(III)を材料として作られたもので、発がん性や急性毒性を有する⁴⁾。そのため、我が国においてクロム(VI)は水質汚濁に係る環境基準(昭和46年12月28日、環境庁告示第59号)が定められている。事業所排水や産業廃棄物最終処分場関連水のクロム(VI)の測定方法は、日本規格協会が定める方法(JIS K 0102 65.2)⁵⁾(JIS 65.2)が公定法として採用されている。公定法の1つであるジフェニルカルバジド(DPC)吸光光度法は、試料にDPC溶液を加え、試料中のクロム(VI)と反応して生成する錯体の赤紫色の吸光度を測定して、クロム(VI)を定量する方法である。DPC吸光光度法は試験操作が簡便であることから、クロム(VI)の定量に採用している検査機関は多い⁶⁾。

DPC吸光光度法では、試料にエタノールを加え、煮沸してクロム(VI)をクロム(III)に還元したものを対照試験に用いることになっている。しかし、着色が著しい試料や濁りのあ

る試料、対照試験操作により着色や濁りの度合いが変化する試料、夾雑物の影響により正常な発色が起こらない試料においては、この方法によりクロム(VI)を定量することは困難である。そのため、クロム(VI)の定量について、DPC吸光光度法に一部変更を加え白濁試料に適用した事例^{7,8)}や、JIS 65.2備考11による鉄共沈操作の最適化を試みた事例^{9,10)}などが報告されている。

今回、当研究所に搬入された検体の中から、夾雑物を含む可能性がある事業所排水と、採水時から黒色を呈していた産業廃棄物最終処分場浸出水について、既報を参考に、DPC吸光光度法の一部変更や鉄共沈操作を試み、良好な結果が得られたので報告する。

材料と方法

1. 測定試料

1-1. 夾雑物を含む可能性がある事業所排水

当該試料は生コンクリート工場の排水で、コンクリートの主成分であるセメントの焼成時に生じるクロム(VI)を含有している可能性があった。また、排水処理時に、セメント成分の酸化カルシウムに起因するアルカリ性を中和するための硫酸や、クロム(VI)をクロム(III)に還元するための還元剤などが含まれている可能性があった。試料搬入時は無色透明で

(令和4年1月5日受理)

あった。

1-2. 黒色を呈した産業廃棄物最終処分場浸出水

産業廃棄物最終処分場浸出水を用いた。試料搬入時、既に著しい黒色と濁りを呈していた。

2. 試薬等

DPC吸光光度法及び鉄共沈操作に用いた試薬で特に断りのない試薬については、富士フィルム和光純薬(株)製の特級試薬を使用してJIS 65.2に従って調製した。標準溶液はクロム(VI)標準溶液(1000mg/L)を使用した。誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)には、硝酸(電子工業用、関東科学(株))を用いた。クロム(III)溶液の調製には、酢酸クロム(化学用、富士フィルム和光純薬(株))を超純水に溶かしたのものを使用した。標準溶液の希釈や空試験には、超純水を用いた。ろ過には孔径0.45μmフィルター及びNo. 5Aろ紙(いずれも、アドバンテック東洋(株))を用いた。

3. 測定装置及び機器

溶液の吸光度の測定には、紫外可視分光光度計((株)島津製作所、UV-1900i)を用い、吸収セルは光路長10mmのものを用いた。試料の加熱分解及び鉄共沈操作の溶液加熱には、ヒートブロック型加熱分解装置(ジーエルサイエンス(株)、DigiPREP Jr.)を用いた。試料及び鉄共沈操作の際の元素分析には、ICP-MS装置(サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)、iCAPQ)を用いた。ろ紙上残渣の元素分析には走査電子顕微鏡(日本電子(株)、JSM-IT200)を用いた。

4. 方法

4-1. 夾雑物を含む可能性がある事業所排水におけるDPC吸光光度法の適用

試料は酸性であったため、20% (w/v) 水酸化ナトリウム溶液で中性付近に調製し、比色管3本に50mLずつ分取した。A：試験液、B：対照試験液、C：添加回収用試験液とし、C液には、クロム(VI)濃度0.05mg/Lとなるようクロム(VI)標準溶液を添加した。次いで、公定法の試薬添加順序に従って分析した(正添加法)。全ての試験液に硫酸(1+9)2.5mLを添加したところ、白色沈殿が生じたため、孔径0.45μmフィルターでろ過除去した。その後、A液およびC液にDPC溶液(10g/L、アセトン溶液)1mLを、B液にはDPC溶液の代わりにアセトン1mLを添加し混合したところ、後述のとおり、標準添加したC液を含め、いずれも発色が認められなかった。

そこで、再度A、B、C液を調製し、今度は既報^{10, 11)}を参考に試薬の添加順序を逆にして分析した(逆添加法)。逆添加法はDPC溶液を添加した後に硫酸(1+9)を添加する方法である。逆添加法においても、硫酸添加後に白色沈殿が生じたため、ろ過除去した。ろ液について、波長540nmにおける吸光度を測定した。

白色沈殿を同定するため、試験液をろ過し、ろ紙上の残渣を走査電子顕微鏡のエネルギー分散型蛍光X線分析機能にて元素分析を行った。後述のとおり、白色沈殿は硫酸カルシウ

表1. 誘導結合プラズマ質量分析装置の測定条件

| 装置パラメーター | 設定 |
|----------|------------------------------------|
| 高周波出力 | 1550 W |
| ネブライザガス | Ar, 1.07 L/min |
| 補助ガス | Ar, 0.80 L/min |
| 冷却ガス | Ar, 14.0 L/min |
| セルガス | He, 5.20 mL/min |
| サンプリング深さ | 5 mm |
| 測定対象元素 | ⁴⁴ Ca、 ⁵² Cr |
| 内部標準元素 | ⁸⁹ Y |
| 積分時間 | 0.1 sec |

ムと推定されたため、以下の手順でカルシウム濃度を測定した。試料に硝酸を2% (v/v) となるよう添加し、110℃で2時間加熱分解後、ICP-MS法で測定した。また、同様の操作でクロム濃度を測定した。ICP-MSの測定条件を表1に示す。

4-2. 黒色を呈した産業廃棄物最終処分場浸出水における鉄共沈操作後ICP-MS法の適用

当該試料のように、試料が著しく着色している場合、着色に由来する吸光度がクロム(VI)の定量に大きな影響を与える。そのため、クロム(VI)とDPCとの反応により生じる錯体の、赤紫色の吸光度を測定してクロム(VI)濃度を定量することは困難である。JIS65.2備考11では、鉄共沈操作でクロム(III)を除去する前処理法が記されており、前処理後の試料中のクロム濃度の測定により、着色試料であってもクロム(VI)濃度が得られる。しかし、JIS65.2備考11には操作について詳細な記載がないため、既報^{9, 10)}を参考に以下の手順で鉄共沈操作を行った。

試料を3000gで20分間遠心分離後、上澄み液を孔径0.45μmフィルターでろ過した。ろ液を水で10倍希釈した溶液500mLに対し、JIS65.2備考11に規定された硫酸アンモニウム鉄(III)溶液1mLを添加した。次いで、アンモニア水(1+4)を加えてpH9.5に調整し、加熱分解装置専用プラスチック容器3本に50mLずつ分取し、D：試験液、E：添加回収用試験液、F：クロム(III)添加試験液とした。E液にはクロム(VI)濃度0.1mg/Lとなるようクロム(VI)標準溶液を添加した。F液にはクロム(III)濃度0.1mg/Lとなるようクロム(III)溶液を添加した。その後、加熱分解装置を用いて、95℃で20分加熱し、沈殿を熟成した。加熱後、D、E、F液を温かいうちにNo. 5Aろ紙でろ過し、少量の温硝酸アンモニウム溶液で洗浄した。ろ液と洗液を合わせ、2% (v/v) となるように硝酸を添加し、水で50mLに定容した。その後、日本工業規格K 0102:2019 65.1.5に従い、ICP-MS法でクロム濃度を測定した。ICP-MSの測定条件を表1に示す。クロム(III)除去率は下式(1)にて求めた。

$$\text{クロム(III)除去率(\%)} = \{1 - (F - D)/0.1\} \times 100 \dots\dots (1)$$

D：D液のクロム濃度 [mg/L]

F：F液のクロム濃度 [mg/L]

結果及び考察

1. 夾雑物を含む可能性がある事業所排水におけるDPC吸光光度法

正添加法及び逆添加法で測定した結果を表2に示す。正添加法では、標準添加したC液を含め、A、B、C液においていずれもクロム(VI)は検出されなかった。一方、逆添加法では、標準添加回収率は良好であった。また、ICP-MS法で測定した結果、試料には0.136mg/Lのクロムが含有されていることがわかった。セメントは天然の石灰石、粘土等を主原料とし、自然由来のクロム(Ⅲ)が含まれており、高温、酸化雰囲気下での焼成過程において、クロム(Ⅲ)の一部は酸化されてクロム(VI)となる¹²⁾。クロム(VI)は酸性で還元されやすいため¹³⁾、クロム(VI)を含む可能性のある排水は、排水処理工程で酸性に調整したうえで還元剤を添加して、クロム(VI)をクロム(Ⅲ)に還元してから放流することが一般的である¹⁵⁾。当該試料が酸性であったのは、クロム(VI)を速やかに還元するために、排水処理工程で硫酸を添加したためと考えられた。

表2. 夾雑物を含む可能性がある事業所排水におけるジフェニルカルバジド(DPC)吸光光度法の測定結果(mg/L)及び標準添加回収率

| 試験液の種類 | 正添加法* | 逆添加法** |
|-------------|-------|--------|
| A: 試験液 | <0.01 | <0.01 |
| B: 対照試験液 | <0.01 | <0.01 |
| C: 添加回収用試験液 | <0.01 | 0.0481 |
| 標準添加回収率 | — | 96.2% |

* 試験液に硫酸(1+9)を添加した後、DPC溶液を添加する分析法

** 試験液にDPC溶液を添加した後、硫酸(1+9)を添加する分析法

正添加法でクロム(VI)が検出されなかったのは、当該試料に排水処理工程で添加された還元剤が含まれており、その下で硫酸酸性にしたため、添加したクロム(VI)が速やかにクロム(Ⅲ)に還元され、DPC溶液を加えたときにはクロム(VI)がすでに消失していたためと考えられる。一方、逆添加法の場合は、クロム(VI)がクロム(Ⅲ)に還元されにくいpHでDPCを添加したため、クロム(VI)は還元される前にDPCと反応して発色したと考えられた。DPC吸光光度法では、JIS 65.2に定められた方法でクロム(VI)の定量が困難な場合でも、硫酸(1+9)とDPC溶液の添加順序を逆にすることで測定が可能になった事例が多く報告されており^{10, 11)}、柘植ら¹⁰⁾は、亜硫酸ナトリウム等の還元性物質を含む試料において、正添加法ではクロム(VI)の標準添加回収率が低下するが、逆添加法にするとクロム(VI)の還元が抑制されたとしている。

白色沈殿の同定を行うため、試料のろ過残渣を走査電子顕微鏡で観察したところ、図1のような長さ100~500μm程度の針状結晶が確認された。また、同視野においてエネルギー分散型蛍光X線分析機能で測定した結果を図2及び表3に示す。沈殿物をカーボンシートに乗せて測定しているため、炭素(C)はバックグラウンドによるものと考えられる。よって、

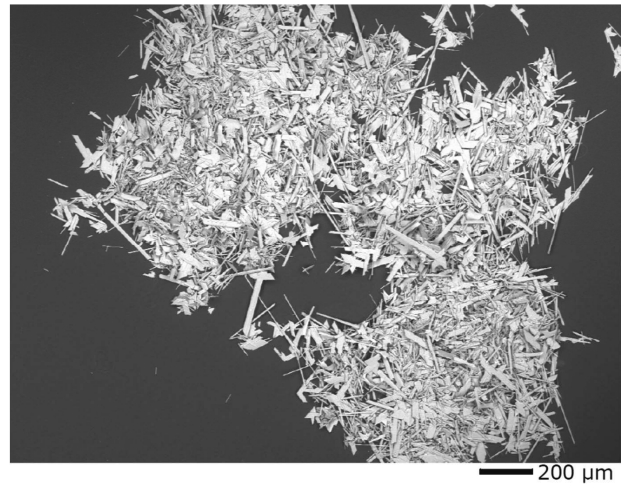


図1. 夾雑物を含む可能性がある事業所排水の試験操作過程で生じた白濁におけるろ過時のろ紙上残渣の走査電子顕微鏡による観察画像

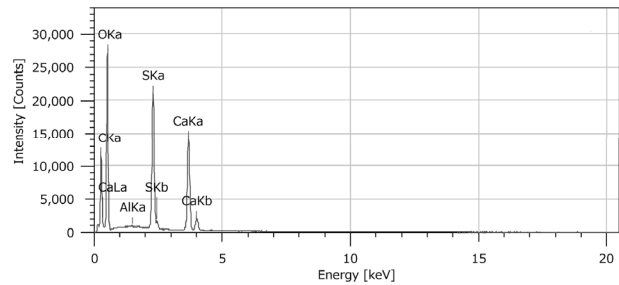


図2. 夾雑物を含む可能性がある事業所排水の試験操作過程で生じた白濁におけるろ過時のろ紙上残渣のエネルギー分散型蛍光X線分析スペクトル

表3. 夾雑物を含む可能性がある事業所排水の試験操作過程で生じた白濁におけるろ過時のろ紙上残渣のエネルギー分散型蛍光X線分析機能による元素分析結果(存在比)

| 元素 | 質量% | 原子% |
|----|------------|------------|
| C | 23.61±0.05 | 34.97±0.07 |
| O | 44.25±0.10 | 49.22±0.12 |
| Al | 0.07±0.01 | 0.05±0.00 |
| S | 13.76±0.04 | 7.64±0.02 |
| Ca | 18.31±0.06 | 8.13±0.03 |
| 合計 | 100.00 | 100.00 |

白色沈殿の主な構成元素は酸素(O)、硫黄(S)、カルシウム(Ca)であり、硫酸カルシウムの結晶と推定された。

そこでICP-MS法により試料のカルシウム濃度を測定したところ、1,200mg/Lであった。当該試料は生コンクリート工場の排水であり、コンクリートの原料の一つであるセメントには酸化カルシウムが多く含まれるため、排水水中のカルシウム濃度が高濃度であったと考えられる。高濃度のカルシウムを含む試料に対し、試験操作の過程で硫酸を添加したため硫酸カルシウムが生成されたと推察された。工内・管生⁸⁾は、DPC吸光光度法の操作の過程で、試料中のカルシウム濃度

が1,000mg/Lでは白色沈殿が生成されず、2,000mg/L以上で白色沈殿が生成すると報告しているが、今回、カルシウム濃度1,200mg/Lで白色沈殿が生成した。

産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法(昭和48年2月17日、環境庁告示第13号)において、クロム(VI)測定用の検液作成操作にろ過処理が示されている。また、柘植ら¹⁰⁾は試料をろ過することによるクロム(VI)測定結果への影響を調べており、DPC吸光光度法によるクロム(VI)測定はろ過操作による影響は受けないとしている。今回の試料においても、試験操作過程で生じた硫酸カルシウムの沈殿をろ過除去したところ、逆添加法では良好な標準添加回収率が得られた。このことから、硫酸カルシウムの白濁をろ過により完全に除去できるならば、クロム(VI)測定に影響を及ぼさないと考えられる。

当該試料の場合、逆添加法において標準添加回収率が良好であった時もクロム(VI)は検出されなかったことから、当研究所に試料が搬入された時点で、試料中のクロムはすべて三価に還元されていたと考えられる。しかし、排水処理工程における還元処理では、条件によって必ずしもすべてのクロム(VI)がクロム(III)に還元されるとは限らない。排水処理の有無に係わらず、排水基準に適合しているか検査する上で、逆添加法で分析することは非常に有効であると考えられた。また、当該試料において正添加法で標準添加回収率が低かった原因は硫酸カルシウムの沈殿による影響ではなく、試料に元々含まれていた還元性物質であることが示唆された。当該事業所の生コンクリート工場に限らず、クロム(VI)の排水処理をしている事業所の排水は還元剤が含まれている可能性があるため留意する必要がある。

2. 黒色を呈した産業廃棄物最終処分場浸出水における鉄共沈操作後ICP-MS測定

鉄共沈操作については過去に様々な条件検討が行われ、柘植ら¹⁰⁾はpH 9.5、ウォーターバスで30分間煮沸が最適条件であったと報告している。また、古賀ら⁹⁾は加熱時間が30分以内ではクロム(VI)の標準添加回収率が良好であるのに対し、60分間加熱を行うと標準添加回収率が低下すると報告している。そこで、著者らはpH9.5に調整した試料500mLから50mLを分取して、加熱分解装置を用いて95℃で20分間加熱した。その結果、各試験液のクロム濃度測定値は、D液が0.0207mg/L、E液が0.1189mg/L、F液が0.0208mg/Lであった。クロム(III)の除去率は99.9%、クロム(VI)の標準添加回収率は98.2%であり、鉄共沈操作によりクロム(III)のみを効率的に除去できた。

鉄共沈操作を伴うクロム(VI)測定の場合、添加する試薬と試料との比率、pH、共存するイオン成分等の影響により、クロム(VI)の標準添加回収率が著しく低下することが報告されている^{9,10)}。今回、試料をあらかじめ希釈して共存イオン成分等の影響を小さくしたことで、良好な標準添加回収率が得られたと考えられる。

JIS 65.2備考11では、鉄共沈操作に供する試料量を500mL以下と示しており、それに対し硫酸アンモニウム鉄(III)溶液

を1mL加えてから加熱することとしている。柘植ら¹⁰⁾は試料量100mLから500mLの間で条件検討しており、試料量500mLで標準添加回収率が最も良好であったとしている。一方、古賀ら⁹⁾は試料80mLに対して硫酸アンモニウム鉄(III)の添加量を0.2mLとして検討を行っており、標準添加回収率は良好であったとしている。今回著者らは、試料を10倍希釈した溶液500mLに対し硫酸アンモニウム鉄(III)溶液1mLを加えてから、50mLを分取し加熱したところ、良好な標準添加回収率が得られた。以上のことから、試料を加熱する際の試料量は標準添加回収率に影響を与えないのかもしれない。そうであれば、加熱する試料量を少なくすることで加熱時間を短くでき、一度に多量の検体を扱うことが可能になる。

試料を加熱する際、既報^{9,10)}ではウォーターバスを用いて煮沸し、標準添加回収率が良好であったとしている。今回、著者らが加熱分解装置を用いて加熱したところ、標準添加回収率が良好であった。加熱分解装置は試料を均一かつ一定温度で加熱することができ、温度調整が容易である。JIS 65.2備考11では試料の加熱に用いる装置は指定されていないが、加熱分解装置による試料の加熱も適していることがわかった。今後、様々な環境試料について著者らが行った方法を適用し、本法の妥当性についてさらに検討を重ねたい。

引用文献

- 1) 国立医薬品食品衛生研究所 安全性予測評価部. 2017. 国際化学物質簡潔評価文書 No. 78 無機六価クロム化合物.
- 2) 三田有紀子. 2008. 必須微量元素・クロムの栄養と機能. 生活の科学, 30, 23-30.
- 3) 国立医薬品食品衛生研究所 安全情報部. 2014. 国際化学物質簡潔評価文書 No. 76 無機三価クロム化合物.
- 4) International Agency for Research on Cancer. 1990. Chromium and chromium compounds. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Chromium, Nickel and Welding, vol.49. (IARC, eds.), pp. 49-256, Lyon, France.
- 5) 日本規格協会. 2016. 65.2 クロム(VI). 「工場排水試験方法 JIS K 0102」(日本規格協会 編), pp. 272-276, 日本規格協会, 東京.
- 6) 環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室. 2016. 平成28年度環境測定分析統一精度管理調査結果(本編). 環境省, 東京.
- 7) 田島誠, 松木葵, 刈谷玲菜, 大森真貴子, 山村貞雄. 2014. 事業場排水の六価クロム測定における硫酸カルシウムによる妨害について. 高知環研所報, 31, 41-45.
- 8) 工内輝実, 菅生伸矢. 2017. カルシウムイオン存在下の六価クロム測定方法の検討. 徳島県立保健製薬環境センター年報, 7, 741-43.
- 9) 古賀敬興, 平川周作, 石橋融子. 2020. 鉄共沈操作を用いた排水試料の六価クロム測定における添加回収率向上のための分析手法検討. 環境化学, 30, 140-144.

- 10) 柘植亮, 齋藤麻衣, 新家淳治. 2015. 工場排水等の六価クロム測定手法の確立に関する研究. 三重保環研年報, 17, 74-80.
- 11) 門木秀幸, 有田雅一. 2017. ジフェニルカルバジド吸光度法によるばいじん溶出試験でのクロム(VI)分析における妨害除去法の検討. 分析化学, 66(9), 693-698.
- 12) 細谷俊夫. 2002. セメント系固化材と六価クロム. 材料, 51(8), 933-942.
- 13) Dengwei Huo, Yusheng Lu, H. M. Kingston. 1998. Determination and Correction of Analytical Biases and Study on Chemical Mechanisms in the Analysis of Cr(VI) in Soil Samples Using EPA Protocols. Environ. Sci. Technol., 32, 3418-3423.
- 14) 鎌田賢一, 土岐和夫. 1974. 土壌中における6価クロムの還元とクロムの直接原子吸光法測定について. 日本土壤肥科学雑誌. 45(12), 597-599.
- 15) 三井由香里. 2009. 3価クロム系化成処理排水の処理に関する研究 (第2報). 山梨県工業技術センター研究報告, 23, 76-78.