

<報文>

大気粉じん中の六価クロム化合物の測定結果と 測定の誤差要因について*

奥野真弥**・西村理恵**

キーワード ①六価クロム ②大気粉じん ③イオンクロマトグラフ ④誤差 ⑤トラベルブランク試験

要 旨

平成31年3月に有害大気汚染物質等測定方法マニュアルが改訂され、「大気粉じん中のクロムの形態別測定方法」が追記された。そこで大阪府では令和元年度に大気環境中の六価クロム化合物について、泉大津市役所局及び富田林市役所局で試行的に測定を実施した。六価クロム化合物濃度の平均値は、泉大津市役所局で0.13ng/m³、富田林市役所局では0.081ng/m³であり、いずれの調査地点においてもEPAの10⁻⁵リスクレベル基準値及びWHO欧州事務局ガイドラインの基準を超過しなかった。しかし、マニュアル内の留意事項のとおり、高温期においてブランク値の上昇が確認され、トラベルブランク値の上昇による欠測などの測定値への影響が確認できた。これは、マニュアルにある「正の誤差」の影響によると考えられた。

1. はじめに

六価クロム化合物（以下、「六価クロム」と記す。）は、発がん性等の重篤な有害性が確認されており、大気汚染防止法における有害大気汚染物質のうち優先取組物質に指定されている。環境省では「大気粉じん中のクロムの形態別測定方法」を作成し、平成31年3月に有害大気汚染物質等測定方法マニュアル（以下、「マニュアル」と記す。）を改訂した¹⁾。大阪府では令和元年度に大気環境中の六価クロムについて、マニュアルに基づいて試行的に測定を実施したところである。

しかしながら、六価クロムは化学的に不安定で、測定が非常に困難な物質であることから、マニュアルに測定法の誤差についての留意事項が明記されている。大気粉じん中に共存する三価クロム化合物は、アルカリ性で温度が高いと六価クロムに変化するため、「正の誤差」を与える要因となる。また、フィルタに捕集された六価クロムは、同じくフィルタに捕集された大気粉じん中に共存する還元性物質の影響を受けて三価クロムに変化するため「負の誤差」が生じる。

そこで本報では大阪府における六価クロムの測定結果と、ブランク値の上昇により確認できた六価クロム測定の正の誤差要因について報告を行う。

2. 方法

2.1 調査地点及び調査日

一般環境大気測定局の泉大津市役所局（以下、「泉大津」と記す。）と富田林市役所局（以下、「富田林」と記す。）の2地点で調査を実施した。調査は、毎月同地点にて実施される有害大気汚染物質モニタリング調査に合わせて、表1のとおり実施した。開始及び終了時間は、泉大津ではおおよそAM11:00～翌日11:00、富田林ではおおよそPM12:30～翌日12:30で、24時間サンプリングとなるよう実施した。二重測定は、泉大津では11月と2月に、富田林では毎月実施した。トラベルブランク試験は、両地点とも毎月実施した。

表1 調査日

年	月	期	間
2019年	4月	16日(火)	～17日(水)
2019年	5月	14日(火)	～15日(水)
2019年	6月	4日(火)	～5日(水)
2019年	7月	2日(火)	～3日(水)
2019年	8月	6日(火)	～7日(水)
2019年	9月	3日(火)	～4日(水)
2019年	10月	1日(火)	～2日(水)
2019年	11月	5日(火)	～6日(水)
2019年	12月	3日(火)	～4日(水)
2020年	1月	7日(火)	～8日(水)
2020年	2月	4日(火)	～5日(水)
2020年	3月	3日(火)	～4日(水)

*Measurement Results of Hexavalent Chromium Compounds in Atmospheric Dust and Error Factors of Analytical Method

**Shinya OKUNO, Rie NISHIMURA (地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所) Research Institute of Environment, Agriculture and Fisheries, Osaka Prefecture

2.2 試料採取及び分析

試料採取及び分析は、マニュアルに従って実施した。アルカリ含浸フィルタは、5種Cフィルタ（φ47mm, No. 5C, ADVANTEC）を酸洗浄した後、0.12mol/L炭酸水素ナトリウム溶液に浸して作成した。含浸後のフィルタはデシケータ内に窒素ガスを供給しながら乾燥させ、試料採取まで-10℃程度で冷凍保存した。

フィルタは実験室内でホルダ（EMO-47, GLサイエンス）に装着し栓をしたものをチャック付きポリ袋に入れ、さらにチャック付きアルミ袋に入れ、冷蔵状態で運搬を行った。試料採取用フィルタを装着したホルダは、直接日光が当たらないよう対策し、同時にクロム及びその化合物等の採取を行っているハイボリウムエアサンプラと吸引口の高さが同じになるよう固定し、積算流量表示機能付きのポンプ（SP208LV-30L, GLサイエンス又はMFA-05, オクトサイエンス）で大気を5L/minで24時間吸引し採取を行った。

大気粉じん試料を採取したフィルタは全量を抽出用容器（100 mLPP製パック）に入れ、超純水5mLを加え、超音波発生装置内で30分間超音波を照射して六価クロムを抽出した。この抽出液をPP製注射筒に取り、ディスクフィルタ（LG 0.20 μm, Millex）でろ過し、試験液とした。

分析はイオンクロマトグラフィーポストカラム吸光光度法で行った。PM_{2.5}中のイオン成分測定に使用しているイオンクロマトグラフ装置にポストカラムユニットと吸光光度検出器を増設し、水酸化カリウム溶離液条件で六価クロムの分離を行った²⁾。その他の分析条件は表2のとおりである。

なお、試料の運搬と採取は大阪府の有害大気汚染物質モニタリング調査業務委託業者により業務の一環として行われた。

表2 分析条件

装置	DIONEX ICS-2100 (Thermo)
○分離条件	
カラム	DIONEX IonPac AG19+AS19 4-mm (30℃)
溶離液	40mmol/L水酸化カリウム溶液
流量	1.0mL/min
注入量	500 μL
○ポストカラム条件	
反応液	2mmol/Lジフェニルカルボノヒドラジド -10%メタノール-1mol/L硫酸
反応コイル	内径0.25mm, 長さ5m (40℃)
流量	0.5mL/min
検出器	分光光度検出器 (波長540nm)

2.3 トラベルブランク試験

トラベルブランク用フィルタは試料採取用と同一ロットのものを3枚用意し、試料採取中以外は試料採取用と同様に取り扱い運搬を行った。試料採取中は密閉し、同時

にクロム及びその化合物等の採取を行っているハイボリウムエアサンプラの庫内で静置した。分析については試料採取用と同様に取り扱った。

2.4 フィルタの保存性確認試験

泉大津では作成後約1週間程度経過したフィルタと約3か月程度経過したフィルタを使用して調査を行った。作成日の異なる2種類のロットのアルカリ含浸フィルタを用いてサンプリングを行い、その濃度差を確認することで、フィルタの保存可能期間の確認を行った。

一方、富田林ではブランク値の上昇を避けるため、作成後1週間程度経過したフィルタを使用し調査を行った。

3. 結果と考察

3.1 フィルタの保存性確認試験結果

作成後1週間程度経過したフィルタと3か月程度経過したフィルタを使用した調査結果とその変動率を表3に示す。それぞれのフィルタと同じロットのフィルタを用いた操作ブランク値についても表3に示す。トラベルブランク試験による影響を無視して比較するため、大気中濃度に換算する前のデータを用いた（単位：ng/mL）。

二重測定の判断基準である±30%と比較すると、基準を超過したものはなかった。また、3か月保存した操作ブランク値について、1週間保存した操作ブランク値と比較し顕著な上昇も見られず、目標値である0.04 ng/m³ (0.057 ng/mL)を超過したものはなかった。これらのことから、作成フィルタは3か月程度保存できると考えられ、今回の泉大津の結果は全て作成後3か月经過したフィルタによるものを採用した。

表3 フィルタ保存試験結果

分析日	Cr (VI)		変動率 (%)	OpBL	
	3か月保存 (ng/mL)	1週間保存 (ng/mL)		3か月保存 (ng/mL)	1週間保存 (ng/mL)
5月	0.15	0.13	8.2	0.006	0.014
6月	0.26	0.34	-29	<0.015	0.017
7月	0.28	0.31	-7.1	0.031	0.027
8月	0.12	0.13	-5.3	0.025	0.038
9月	0.17	0.16	5.0	0.014	0.017
10月	0.21	0.20	5.8	<0.026	0.011
12月	0.10	0.081	24	0.010	0.011
1月	0.40	0.40	1.2	0.015	0.016
3月	0.16	0.13	18	0.011	0.013
平均値	0.21	0.21	2.4	-	-

3.2 ブランク試験の結果

泉大津の結果を図1に、富田林の結果を図2に示す。両地点とも夏季にトラベルブランク値の増加傾向がみられた。操作ブランク値とトラベルブランク値の比較はT検定(有意水準5%)により行った。T検定の結果、操作ブランク値とトラベルブランク値との間に有意な差がみられたものは、泉大津の5月～12月と富田林の6月、9月、10月、1月であった。試料採取時の気温とトラベルブランク値の関係を、泉大津については図3に、富田林については図4に示す。25℃を超過した辺りからブランク値が上昇している傾向がみられた。また、気温とトラベルブランク値との相関係数は、泉大津：0.77、富田林：0.77であり、強い正の相関がみられた。これらのことから、温度が高い場合にフィルタ中の六価クロム濃度が上昇していることが確認できた。これは、アルカリ性で温度が高いとフィルタ中のクロムが酸化されやすくなり六価クロムに変化するとマニュアル中の「正の誤差」を示唆するものである。

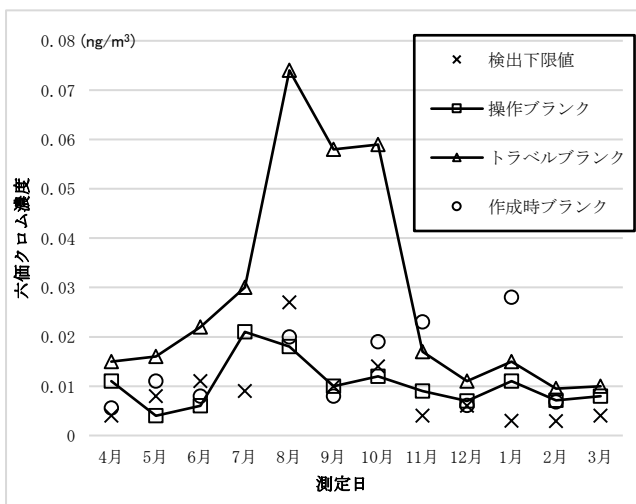


図1 泉大津のトラベルブランク値

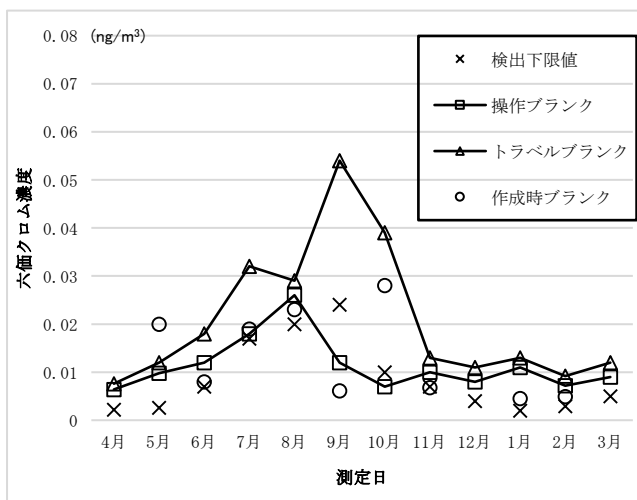


図2 富田林のトラベルブランク値

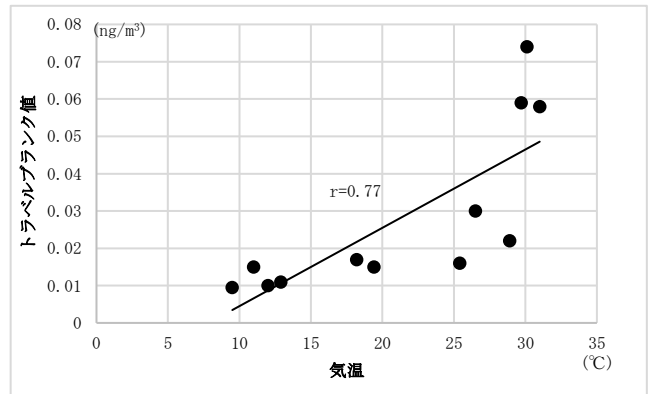


図3 泉大津のトラベルブランク値と気温の関係

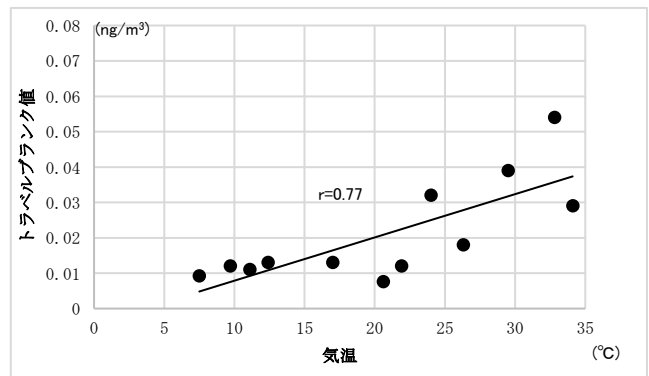


図4 富田林のトラベルブランク値と気温の関係

3.3 二重測定

二重測定の結果について表4に示す。変動率は0.70%～20%と二重測定の判断基準である±30%を超過したものはなかったものの、富田林の高温期(6月～11月)の変動率は15%以上と比較的高い値であった。

表4 二重測定結果

測定日	本測定	二重測定	変動率	平均値	
	(ng/m ³)	(ng/m ³)			(%)
富田林	5月	0.065	0.070	7.5	0.067
	6月	0.11	0.13	20	0.12
	7月	0.11	0.13	15	0.12
	8月	0.037	0.032	16	0.035
	10月	0.075	0.063	18	0.069
	11月	0.082	0.071	16	0.077
	12月	0.080	0.078	3.2	0.079
	1月	0.070	0.065	8.3	0.067
	2月	0.052	0.052	0.70	0.052
	3月	0.070	0.064	8.7	0.067
泉大津	11月	0.11	0.11	5.7	0.11
	2月	0.11	0.10	4.1	0.11

3.4 測定結果

測定結果について泉大津を表5に、富田林を表6に示す。合わせて、同地点で測定された全クロム濃度 (T-Cr) 及び浮遊粉じん濃度 (TSP) , 全クロムに対する六価クロムの割合, 同地点の自動測定機によるSPM濃度の試料採取中の時間値の平均値, 同地点で実測した試料採取開始時と終了時の気温の平均値 (TEMP) について示す。

測定値の算出方法はマニュアルに従った。T検定の結果, 操作ブランク値と比較してトラベルブランク値が有意に高くなった月の内, 8月の泉大津及び9月の富田林は, トラベルブランク値が操作ブランク値より有意に高く, 3試料のトラベルブランク値から求めた定量下限値が目標定量下限値より大きく, さらに, 測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さいため, マニュアルに従い欠測とした。

六価クロム濃度の平均値は, 泉大津では0.13ng/m³, 富田林では0.081ng/m³であり, 測定値の範囲は泉大津では0.061-0.27 ng/m³, 富田林では0.035-0.14 ng/m³であった。六価クロムについて, わが国では環境基準値や指針値は定められていないが, EPAの10⁻⁵リスクレベル基準値 (0.8 ng/m³) 及びWHO欧州事務局ガイドラインの基準値 (0.25 ng/m³) と比較すると, 年平均値での超過はなかったものの, 1月の泉大津の値 (0.27 ng/m³) がWHO欧州事務局ガイドラインの基準を超過した。

六価クロム濃度と全クロム濃度との相関係数は, 泉大津: 0.15, 富田林: 0.51であったが, 六価クロム濃度と浮遊粉じん濃度との相関係数をみると, 泉大津: 0.43, 富田林: 0.80であり, 富田林では強い正の相関が認められた。

奈良県が実施した調査³⁾では, 2019年4, 5, 6, 7月の測定値はそれぞれ0.11, 0.18, 0.14, 0.14 ng/m³であった。測定日が同じである6月4日の結果と比較すると, 泉大津は0.16 ng/m³と高く, 富田林は0.12 ng/m³と低い値であったが, どちらも近い値であった。

表5 泉大津測定結果

測定日	Cr(VI)	T-Cr	Cr(VI)/T-Cr	TSP	SPM	TEMP
	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(%)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(°C)
4月	0.25	7.8	3.2	45	19	19.4
5月	0.086	1.5	5.7	15	12	25.4
6月	0.16	4.9	3.3	30	16	28.9
7月	0.17	5.9	2.9	38	32	26.5
8月	-	10	-	28	28	30.1
9月	0.062	5.6	1.1	20	16	31.0
10月	0.086	7.0	1.2	33	21	29.7
11月	0.11	4.1	2.7	21	10	18.2
12月	0.061	6.9	0.88	-	8	12.9
1月	0.27	4.4	6.1	19	15	11.0
2月	0.11	6.3	1.7	28	16	9.5
3月	0.10	4.2	2.4	19	9	12.0
最大値	0.27	10	6.1	45	32	31
最小値	0.061	1.5	0.88	15	8.2	9.5
平均値	0.13	5.7	2.8	27	17	21.2

表6 富田林測定結果

測定日	Cr(VI)	T-Cr	Cr(VI)/T-Cr	TSP	SPM	TEMP
	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(%)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(°C)
4月	0.14	3.0	4.7	44	19	20.6
5月	0.067	0.43	16	6.7	10	21.9
6月	0.12	5.3	2.3	30	17	26.3
7月	0.12	3.4	3.5	44	32	24.0
8月	0.035	0.59	5.9	10	6	34.1
9月	-	3.2	-	20	14	32.8
10月	0.069	4.6	1.5	30	19	29.5
11月	0.077	2.3	3.3	19	9	17.0
12月	0.079	1.2	6.6	-	10	11.1
1月	0.067	2.0	3.4	17	10	12.4
2月	0.052	3.5	1.5	27	14	7.5
3月	0.067	1.9	3.5	18	7	9.7
最大値	0.14	5.3	16	44	32	34.1
最小値	0.035	0.43	1.5	6.7	5.9	7.5
平均値	0.081	2.6	4.7	24	14	20.6

3.5 考察

マニュアル中には「正の誤差」及び「負の誤差」についての記載があり, トラベルブランク値が上昇したのは「正の誤差」によるものと考えられる。今回の結果は, マニュアルに従いトラベルブランク値が操作ブランク値より有意に高い場合は測定値からトラベルブランク値を

差し引いて濃度を算出した。つまり、「正の誤差」の影響を受けたトラベルブランクフィルタの濃度を差し引いており、実大気環境より過小評価している可能性がある。

また、高温期の「正の誤差」として、トラベルブランク値の上昇による欠測や、二重測定の変動率の上昇、操作ブランク値や検出下限値の上昇も生じることが分かった。

しかし、温度によるブランク値の上昇が実サンプルにどれくらいの影響があるか分からないため、測定にあたってはブランクを抑えることが必要である。今後、測定値に直接大きな影響を与えるトラベルブランクの上昇の抑制について検討していく。

4. まとめ

マニュアルに基づいて大気中の六価クロム化合物の測定を行ったところ、泉大津では0.061-0.27 ng/m³、富田林では0.035-0.14 ng/m³の範囲にあり、年平均値での超過はなかったものの、1月の泉大津の値 (0.27 ng/m³) がWHO欧州事務局ガイドラインの基準 (0.25 ng/m³) を超過した。

気温が25°Cを超過した辺りから、トラベルブランク値の上昇している傾向が認められ、マニュアル中の「正の誤差」が確認できた。

5. 謝辞

本調査は、有害大気汚染物質モニタリング調査として大阪府環境農林水産部環境管理室からの依頼により実施したものです。

6. 引用文献

- 1) 環境省：有害大気汚染物質等測定方法マニュアル，
<http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/> (2020.4.1
アクセス)
- 2) Thermo Fisher Scientific：IC-PC法による大気粉
じん中の六価クロム化合物の測定～実試料測定編～，
Application Note, No.17012, 2017
- 3) 杉本恭利，吉田実希，山本真緒，中西誠：奈良県
における大気粉じん中及びPM2.5中六価クロムについ
て．第34回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支
部研究会 講演要旨集，2020