

発行番号:MKC-34903

受注番号:50101540

ご報告先: 環境省 殿

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物
測定方法調査業務

報告書

令和4年3月

株式会社島津テクノリサーチ

目次

1. 業務概要	1
1.1 業務名称	1
1.2 業務目的	1
1.3 業務内容	1
1.3.1 現行マニュアルの検証	1
1.3.2 検討会の設置及び運営	2
1.3.3 報告書の作成	2
1.4 業務履行期間	2
1.5 業務発注者	3
1.6 業務請負者	3
1.7 成果物	3
2. 現行マニュアルの検証	5
2.1 環境省及び地方公共団体における六価クロム化合物測定結果の解析	5
2.1.1 令和元年度～令和2年度 六価クロム化合物測定結果	5
2.1.2 分析実施機関へのヒアリング	8
2.1.3 令和2年度 同一地点測定結果の比較	9
2.1.4 解析結果のまとめ	33
2.2 実地測定によるマニュアル改善点の検討	34
2.2.1 実地測定の方法	34
2.2.2 夏季実地測定結果	48
2.2.3 冬季実地測定結果	53
2.2.4 他機関による並行測定結果との比較	58
2.2.5 実地測定結果まとめ	70
2.3 採取フィルタの酸洗浄方法に関する検討(追加的業務)	72
2.3.1 概要	72
2.3.2 洗浄方法の違いと六価クロム濃度	72
2.3.3 洗浄方法の違いと全クロム濃度	77
2.3.4 高温曝露後に洗浄・アルカリ含浸したフィルタの作成実験	79
2.3.5 まとめ	83
3. 検討会の設置・運営	84
3.1 第一回検討会	84
3.2 第二回検討会	85
3.3 第三回検討会	86
3.4 三者打ち合わせの開催	87
4. マニュアル改定の方向性(案)	88

- 添付資料 1 令和元年度～令和 2 年度 六価クロム化合物測定結果
- 添付資料 2 令和元年度～令和 2 年度 六価クロム化合物測定実施機関へのヒアリング結果
- 添付資料 3 実地測定結果(夏季・冬季)
- 添付資料 4 検討会議事録
- 添付資料 5 三者打ち合わせ議事メモ

1. 業務概要

1.1 業務名称

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査業務

1.2 業務目的

近年、ベンゼン等の多種多様な有害大気汚染物質が、低濃度ではあるが大気中から検出されており、これらの物質に長期間にわたって曝露することによる健康影響が懸念されている。クロムについては、平成22年10月15日付け中央環境審議会答申「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について(第九次答申)」において、「クロム及び三価クロム化合物」と「六価クロム化合物」が優先取組物質として提言されているところであり、平成31年3月に改定された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」という)にその測定方法が記載されたが、特に六価クロム化合物については、発がん性等の有害性が確認されるなど、重要性は高い。

当社は、六価クロム化合物の形態別の測定方法として「平成28年度有害大気汚染物質測定方法検討調査業務」において、アルカリ含浸フィルタ捕集ーイオンクロマトグラフーポストカラム吸光光度法による六価クロム化合物の測定法(以下「IC-PC法」という。)を開発した。その検討の過程において、イオンクロマトグラフ-誘導結合プラズマ質量分析法(以下「IC-ICP-MS法」という。)を用いた測定方法の開発の要望が関係者から多数寄せられたことから、「平成29年度有害大気汚染物質測定方法検討調査業務」においては、IC-ICP-MS法による六価クロム化合物の測定方法(案)を策定した。平成30年度には、実地測定により、IC-PC法、IC-ICP-MS法の比較評価を行って、詳細な注意事項等を記載した「有害大気汚染物質等測定方法マニュアル」を策定した。

しかし、六価クロム化合物は還元されやすく大気試料の捕集中にも形態の変化を生ずることなどから、まだ課題の残る手法となっており、地方公共団体における有害大気汚染物質の測定においては、全てのクロム化合物を測定対象としている。そこで、本業務では、六価クロム化合物を再現良く定量できるよう当該手法を改良することを目的とした。

1.3 業務内容

1.3.1 現行マニュアルの検証

① 環境省及び地方公共団体における六価クロム化合物測定結果の解析

令和元年度及び令和2年度の「有害大気汚染物質等モニタリング調査業務」において、地方公共団体が六価クロム化合物の測定を行う際に環境省が同時に六価クロム化合物の測定を行っている。

これらの結果を比較・検討することで、マニュアルによる測定方法の課題を抽出し、課題の解決方法を検討した。検討に際しては、実測を行った業者、地方公共団体等へヒアリングを行うことで、手技も含めた測定条件の差異などの情報を収集した。

② 実地測定によるマニュアル改善点の検討

上記①の検討結果を踏まえ、マニュアル上の課題を修正した上で、一般大気中の全クロム濃度及び六価クロム化合物濃度を測定した。測定は①で六価クロム化合物を測定している3地点で、それぞれ夏期、冬期の2回行った。

③ 追加的業務

(1) 外部クロスチェックへの参加

大阪府立環境農林水産総合研究所が開催するクロスチェックに参加し、当社の分析精度の確認を行った。また当該クロスチェックについての統計情報を、可能な範囲で収集・整理し、測定誤差を低減させるための基礎資料とした。

(2) 誤差を低減する保管方法、移送方法の検討

現行マニュアルの方法では、保管条件(時間・温度)によって、フィルタからの六価クロム化合物溶出量が増加しブランク値が上昇することが知られている。測定誤差を低減するため、アルカリ含浸フィルタ作成および採取後のフィルタの最適な保管方法、移送方法を検討した。

(3) 採取フィルタの酸洗浄方法に関する検討

大気粉じん中六価クロム化合物測定において、再現性向上のため採取フィルタに含まれるクロム化合物を低減することを目的とし、フィルタ洗浄方法の検討を実施した。検討に際しては、六価クロム化合物と全クロムの両方を測定した。

④ マニュアル改定案の作成

上記①②③の検討結果を踏まえて、現行のマニュアルの改定の方向性を提案した。

以上の事項については、1.3.2 に示す「令和 3 年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会」(以下「検討会」という。)において検討委員と細部事項の検討を行った。特に、既存のマニュアルに記載されていない測定方法を導入する場合は、検討会において十分な議論を行った。また、既存のマニュアルに記載されている測定方法を用いる場合にあっては、当該測定方法について、最新の測定技術水準を考慮して、必要に応じて改定を行った。

1.3.2 検討会の設置及び運営

「1.3.1 現行マニュアルの検証」に関して専門家からの助言等を得るため、検討会を設置し開催した(3回、各2時間半程度)。検討委員は9名とし、環境省と調整し選定した。

具体的には、検討会の運営事務局を務め、委員への説明・質疑応答(検討会開催前の事前説明)、日程調整、会場(30人程度収容)の確保や設営(開催場所:東京都23区内、飲み物の用意)、委員への旅費(国家公務員等の旅費に関する法律に基づき支給:3~6級相当)及び謝金(17,700円/人日)の支払い、検討会資料(50頁程度、各10部程度)の作成及び印刷等の運営事務、議事録及び議事概要の作成等の取りまとめ事務を行った。

1.3.3 報告書の作成

収集データ、検討内容及び検討結果を取りまとめ、報告書を作成した。

1.4 業務履行期間

令和3年5月17日~令和4年3月28日

1.5 業務発注者

名称 : 環境省 水・大気環境局 大気環境課
住所 : 東京都千代田区霞が関 1-2-2

1.6 業務請負者

名称 : 株式会社 島津テクニサーチ
住所 : 京都府京都市中京区西ノ京下合町 1
TEL : 075-811-3184
FAX : 075-821-7837

1.7 成果物

紙媒体: 報告書 11 部 (A4 版、200 頁程度)
電子媒体: 報告書及び検討会資料の電子データを収納した DVD-R 3 式
提出場所: 環境省水・大気環境局大気環境課

表 令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会委員名簿

(敬称略、五十音順)

氏名	所属	備考
今村 清	公立大学法人 大阪府立大学 地域連携研究機構 客員研究員	
加藤 正博	一般財団法人 上越環境科学センター 技術部 検査二課 課長	
賢持 省吾	公益社団法人日本環境技術協会 常務理事	
杉本 恭利	奈良県 景観・環境総合センター 副主幹	
鈴木 茂	学校法人 中部大学大学院 応用生物学研究科 応用生物学部 客員教授	
田邊 潔	国立研究開発法人 国立環境研究所 環境リスク・健康領域 基盤計測センター 客員研究員	
西村 理恵	地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部 環境調査グループ	
根津 豊彦	元 神戸市立工業高等専門学校 応用化学科 教授	
森田 昌敏	国立大学法人 愛媛大学 農学部 客員教授	座長

2. 現行マニュアルの検証

2.1 環境省及び地方公共団体における六価クロム化合物測定結果の解析

2.1.1 令和元年度～令和2年度 六価クロム化合物測定結果

令和元年度及び令和2年度に、自治体(14自治体 47地点)および環境省(16地点)による計59地点分(重複地点あり)の大気粉じん中六価クロム化合物の測定結果について集計を行い、令和元年度・令和2年度 大気粉じん中六価クロム化合物並びに関連項目 測定結果まとめ(添付資料1)に整理した。

高温期に「三価クロムの一部が六価クロムに酸化され、六価クロム濃度に正の誤差を与える可能性」(マニュアル注1より)があることから、気温とトラベルブランク値との関係、および気温と欠測・検出下限値未満となる頻度の関係を調べた。

2.1.1.1 気温とトラベルブランク値の関係

添付資料1で集計したデータのうち、六価クロム採取時の気温とトラベルブランク値の両方が報告されているデータ(n=112)について、採取時の気温とトラベルブランク値の関係について調べたところ、表2.1-1、図2.1-1のとおり、採取時の気温が高いとトラベルブランク値が目標定量下限の1/2である0.04ng/m³を上回りやすくなる傾向が見られた。

表 2.1-1 気温とトラベルブランク値の関係

気温	0～5℃	5～10℃	10～15℃	15～20℃	20～25℃	25～30℃	30℃～	全体
データ数	9	18	25	10	21	21	8	112
トラベルブランク 0.04ng/m ³ 以上	1	3	4	5	7	8	6	34
全データ中 トラベルブランク 0.04ng/m ³ 以上と なった比率(%)	11%	17%	16%	50%	33%	38%	75%	30%

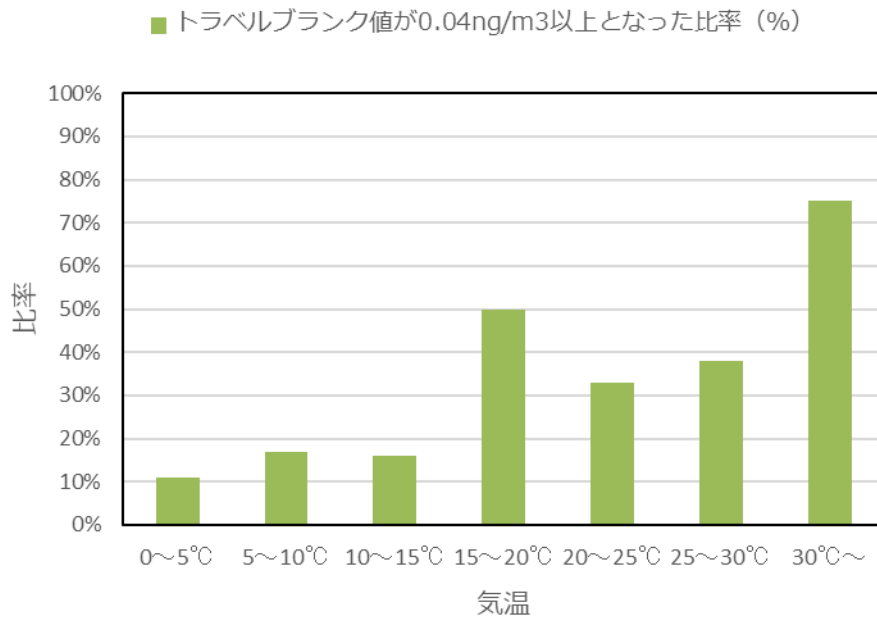


図 2.1-1 気温とトラベルブランク値の関係

2.1.1.2 気温と欠測・検出下限値未満の関係

2.1.1.1 と同じデータ(n=112)について、気温と六価クロム測定値が検出下限値未満 (ND) となった比率および気温と六価クロム測定値が欠測となった比率を調べた(表 2.1-2、図 2.1-2)。

表 2.1-2 気温と ND 及び欠測となった数の関係

気温	0~5°C	5~10°C	10~15°C	15~20°C	20~25°C	25~30°C	30°C~	全体
データ数	9	18	25	10	21	21	8	112
NDとなった数	3	1	1	0	0	0	0	5
NDとなった数/データ数(%)	33%	6%	4%	0%	0%	0%	0%	4%
欠測となった数	0	0	5	1	1	2	3	12
欠測となった数/データ数(%)	0%	0%	20%	10%	5%	10%	38%	11%

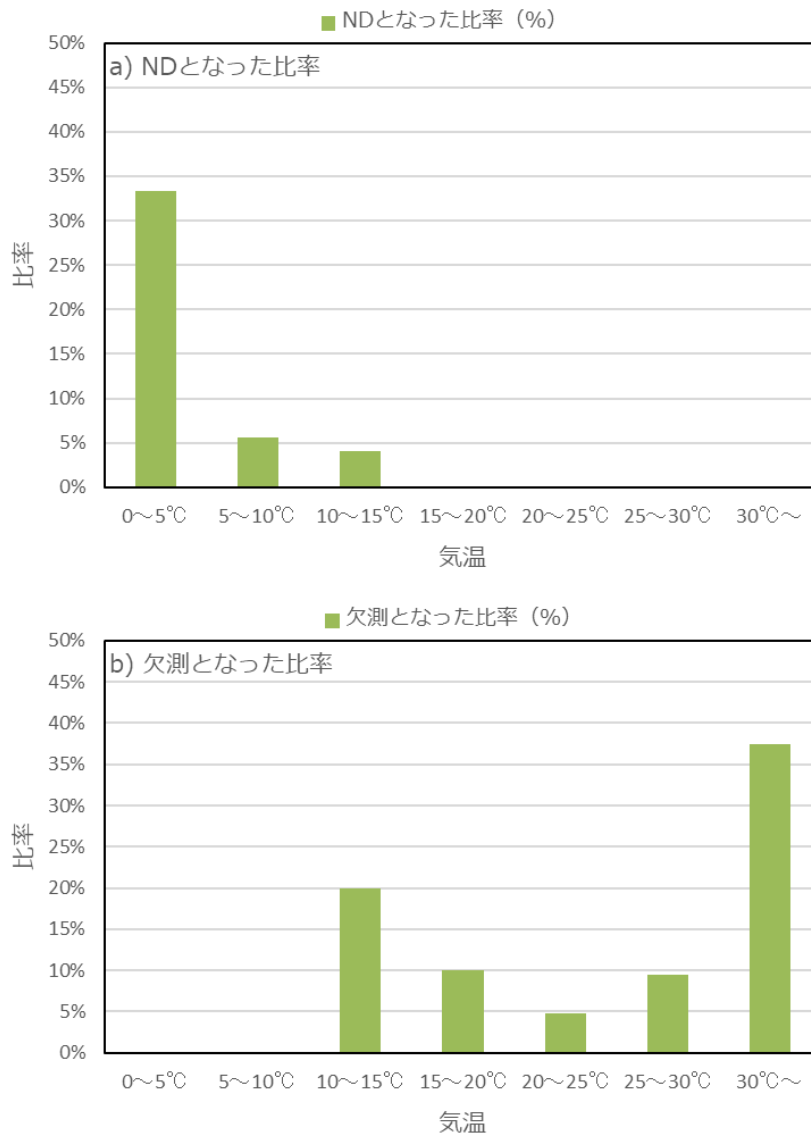


図 2.1-2 気温と ND 及び欠測となった数の関係

気温と ND の関係では、低温時に ND が多くなった。

気温と欠測の関係においては、高温時に欠測頻度が大きくなる傾向が見られた。

2.1.2 分析実施機関へのヒアリング

2.1.1 で測定データを提供いただいた 17 機関を対象に、現行マニュアルの内容についてヒアリングシート(表 2.1-3)を用いた調査を行い、全ての機関から回答を得た。回答を添付資料 2 に整理した。

トラベルブランクの温度管理に関する意見、及び採取フィルタのブランク低減のための洗浄方法に関する意見が多数寄せられたため、前者については夏季の実地測定において検討することとし(2.2にて詳述)、後者については追加的業務として検討することとした(2.3にて詳述)。

表 2.1-3 ヒアリングシート

六価クロム測定自治体・業者へのヒアリングシート	
1. アルカリ含浸フィルタ作製について	
質問事項	回答欄
使用したフィルタ(50ろ紙)のメーカー・型番	
一度に洗浄したフィルタの枚数および 洗浄液(硝酸+フッ化水素酸)の容量	
水での洗浄時間・回数	
乾燥に使った器具および条件	
使用時までの保管・密閉方法および保管時間	
使用前の解凍方法・解凍時間	
2. 試料採取について	
質問事項	回答欄
採取時の使用ホルダーのメーカー・型番	
移送時の温度管理方法	
採取器具の地面からの高さ	
採取中の天候変化に対する対策	
採取中のトラベルブランクの取り扱い	
3. 機器分析方法について	
質問事項	回答欄
使用した分析方法(選択)	IC-ポストカラム吸光度法 / IC-ICP-MS法
分析装置メーカーおよび型番	
ICカラムの名称	
移動相の組成	
4. ブランク測定および検出下限・定量下限の算定方法について	
質問事項	回答欄
操作ブランクの測定頻度	
1回当たりの操作ブランクの測定個数	
トラベルブランクの測定頻度	
1回当たりのトラベルブランクの測定個数	
下限値の算出頻度	
下限値の算定に使用したデータは何か?(選択)	操作ブランク / トラベルブランク / 標準試料 / 操作ブランクまたはトラベルブランク
5. 大気粉じん中クロムの形態別測定方法のマニュアルについて	
質問事項	回答欄
フィルタ作製項目で実施が難しかった箇所があれば、ご記入ください	
試料採取項目で実施が難しかった箇所があれば、ご記入ください	
機器分析項目で実施が難しかった箇所があれば、ご記入ください	
全体を通して実施が難しかった箇所があれば、ご記入ください	
マニュアルの記載事項について、要望があればご記入ください	
六価クロム測定の質問へのご協力ありがとうございました。	

2.1.3 令和2年度 同一地点測定結果の比較

本項は、令和2年度に全国4地点で実施された、環境省と自治体等による大気粉じん中六価クロムの同時測定(表 2.1-4)について、結果を詳細に比較し、マニュアル改定案につなげることを目的とする。

表 2.1-4 令和2年度同時測定地点と実施機関 (※印は同一の民間業者)

測定地点	測定主体	実施機関	備考
土浦中村南局	自治体	地方環境研究所 (以下、地環研)	同時測定ではないので参考データ
	環境省	民間業者	
左京局	自治体	地環研	-
	環境省	民間業者※	-
泉大津市役所	地環研	地環研	4月・5月は報告なし
	環境省	民間業者※	-
田川局	自治体	地環研	ヒアリングは自治体に対して実施 考察・コメントは地環研に対して実施 4月・11月は報告なし
	環境省	民間業者※	-

2.1.3.1 六価クロム化合物測定結果

環境省に提出された4地点の測定結果を表 2.1-5、2.1-6 および図 2.1-3、2.1-4 に示した。ただし、a) 土浦中村南局については、すべての測定回において同一日ではないため参考として取り扱う。

各地点での測定値の相関をグラフにまとめたものを図 2.1-4 に示した。a) 土浦中村南局と d) 田川局では相関は無いように見えた。一方 b) 左京局、c) 泉大津市役所については自治体測定で欠測月が多くデータ数が少ないため相関の評価は難しいが、ある程度の相関がみられ、測定値については b) 左京局では、[環境省 > 自治体]、c) 泉大津市役所では、[環境省 < 地環研] の関係がみられた。

表 2.1-5 六価クロム化合物 同一地点測定結果(その1)

a) 土浦中村南局

測定主体	実施月	-	令和2年4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	令和3年1月	2月	3月	
自治体	調査時期(日時)	開始	4月7日 10:00	5月12日 12:10	6月4日 9:55	7月2日 10:15	8月4日 10:10	9月3日 10:10	10月7日 10:05	11月4日 9:45	12月3日 10:00	1月5日 9:45	2月4日 9:55	3月3日 10:10	
		終了	4月8日 10:00	5月13日 12:10	6月5日 9:55	7月3日 10:15	8月5日 10:10	9月4日 10:10	10月8日 10:05	11月5日 9:45	12月4日 10:00	1月6日 9:45	2月5日 9:55	3月4日 10:10	
	分析時期(日)	開始	4月11日	6月6日	6月6日	7月17日	8月18日	9月18日	10月17日	11月18日	12月5日	1月20日	2月18日	3月13日	
		終了	4月12日	6月7日	6月7日	7月18日	8月19日	9月19日	10月18日	11月19日	12月6日	1月21日	2月19日	3月14日	
	測定方法	-	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC
	六価クロム	ng/m3	0.085	0.0013ND	0.081	0.054	0.069	0.021	0.0013ND	0.0013ND	0.0013ND	0.0013ND	0.014	0.0013ND	0.0074*
	トラベルブランク	ng/m3	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND
操作ブランク	ng/m3	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	0.0012ND	
検出下限	ng/m3	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	
環境省	調査時期(日時)	開始	4月21日 10:30	5月19日 14:05	6月16日 10:30	7月15日 10:00	8月13日 9:45	9月10日 10:00	10月14日 10:25	11月11日 9:40	12月9日 9:42	1月13日 9:50	2月9日 9:47	3月10日 10:00	
		終了	4月22日 10:30	5月20日 14:05	6月17日 10:30	7月16日 10:00	8月14日 9:45	9月11日 10:00	10月15日 10:25	11月12日 9:40	12月10日 9:42	1月14日 9:50	2月10日 9:47	3月11日 10:00	
	分析時期(日)	開始	4月27日	5月22日	6月19日	7月27日	8月19日	9月16日	10月19日	11月16日	12月14日	1月18日	2月18日	3月15日	
		終了	4月29日	5月25日	6月22日	7月28日	8月20日	9月23日	10月20日	11月17日	1月12日	1月20日	2月22日	3月16日	
	測定方法	-	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC
	六価クロム	ng/m3	0.024*	0.16	0.23	0.13	0.11	0.13	0.07	0.098	0.075	0.12	0.037	0.103	
	トラベルブランク	ng/m3	0.010ND	0.001ND	0.007*	0.001ND	0.055	0.010*	0.013*	0.009*	0.010*	0.010*	0.002ND	0.019*	
操作ブランク	ng/m3	0.007ND	0.001ND	0.006*	0.000ND	0.027*	0.009*	0.009*	0.009*	0.004ND	0.014*	0.000ND	0.016*		
検出下限	ng/m3	0.015	0.012	0.003	0.005	0.011	0.003	0.006	0.005	0.007	0.006	0.006	0.007		

b) 左京局

測定主体	実施月	-	令和2年4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	令和3年1月	2月	3月	
自治体	調査時期(日時)	開始	4月22日 12:37	5月14日 11:08	6月2日 11:10	7月6日 12:10	8月24日 11:25	9月15日 11:27	10月28日 11:00	11月26日 11:10	12月15日 11:15	1月13日 11:15	2月8日 12:40	3月4日 11:00	
		終了	4月23日 12:37	5月15日 11:08	6月3日 11:10	7月7日 12:10	8月25日 11:25	9月16日 11:27	10月29日 11:00	11月27日 11:10	12月16日 11:15	1月14日 11:15	2月9日 12:40	3月5日 11:00	
	分析時期(日)	開始	4月28日	5月21日	6月8日	7月16日	10月12日	10月13日	11月17日	12月7日	12月24日	1月19日	2月24日	3月15日	
		終了	4月28日	5月21日	6月8日	7月16日	10月12日	10月13日	11月17日	12月7日	12月24日	1月19日	2月24日	3月15日	
	測定方法	-	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC
	六価クロム	ng/m3	欠測	欠測	欠測	欠測	0.06*	0.072	欠測	欠測	0.031*	0.010ND	0.011ND	0.013ND	
	トラベルブランク	ng/m3	0.09*	0.042*	0.11	0.20	0.06*	0.009ND	0.09*	0.05*	0.009ND	0.031*	0.064*	0.012ND	
操作ブランク	ng/m3	0.02ND	0.009ND	0.010ND	0.02ND	0.02ND	0.009ND	0.04ND	0.02ND	0.009ND	0.010ND	0.011ND	0.012ND		
検出下限	ng/m3	0.04	0.018	0.021	0.04	0.03	0.018	0.07	0.03	0.018	0.019	0.022	0.025		
環境省	調査時期(日時)	開始	4月22日 11:04	5月14日 9:50	6月2日 10:40	7月6日 10:03	8月24日 10:00	9月15日 9:53	10月28日 11:03	11月26日 9:40	12月15日 9:55	1月13日 10:00	2月8日 14:21	3月4日 9:31	
		終了	4月23日 11:04	5月15日 9:50	6月3日 10:40	7月7日 10:03	8月25日 10:00	9月16日 9:53	10月29日 11:03	11月27日 9:40	12月16日 9:55	1月14日 10:00	2月9日 14:21	3月5日 9:31	
	分析時期(日)	開始	4月27日	5月22日	6月19日	7月27日	8月19日	9月16日	10月19日	11月16日	12月14日	1月18日	2月18日	3月15日	
		終了	4月29日	5月25日	6月22日	7月28日	8月20日	9月23日	10月20日	11月17日	1月12日	1月20日	2月22日	3月16日	
	測定方法	-	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC
	六価クロム	ng/m3	0.065	0.096	0.066	0.13	0.19	0.081	0.052	0.038*	0.054	0.042*	0.022*	0.057	
	トラベルブランク	ng/m3	0ND	0ND	0ND	0ND	0ND	0ND	0ND	0ND	0ND	0ND	0ND	0ND	
操作ブランク	ng/m3	0ND	0ND	0ND	0ND	0ND	0ND	0ND	0ND	0ND	0ND	0ND	0ND		
検出下限	ng/m3	0.007	0.019	0.010	0.011	0.011	0.005	0.010	0.012	0.005	0.013	0.013	0.004		

(注 1)ND: 検出下限を下回ることを示す。

(注 2)*: 検出下限以上定量下限(検出下限(平均)の 10/3)未満 を示す。

(注 3)水色セルの塗りつぶし: 調査時期が自治体と環境省で同一であることを示す。

表 2.1-6 六価クロム化合物 同一地点測定結果(その2)

c) 泉大津市役所

測定主体	実施月	-	令和2年4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	令和3年1月	2月	3月			
地環研	調査時期(日時)	開始	-	-	6月10日 9:23	7月14日 9:28	8月11日 9:28	9月10日 9:35	10月5日 9:42	11月10日 9:35	12月10日 9:53	1月14日 9:45	2月16日 9:26	3月10日 9:44			
		終了	-	-	6月11日 9:23	7月15日 9:28	8月12日 9:28	9月11日 9:35	10月6日 9:42	11月11日 9:35	12月11日 9:53	1月15日 9:45	2月17日 9:26	3月11日 9:44			
	分析時期(日)	開始	-	-	6月11日	7月15日	8月12日	9月11日	10月6日	11月11日	12月11日	1月15日	2月17日	3月11日			
		終了	-	-	6月11日	7月15日	8月12日	9月11日	10月6日	11月11日	12月11日	1月15日	2月17日	3月11日			
	測定方法	-	-	-	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC		
	六価クロム	ng/m3	-	-	0.14	0.16	欠測	0.13	0.14	欠測	0.16	0.13	0.064	0.082			
	トラベルブランク	ng/m3	-	-	0.056	0.014*	0.17	0.021*	0.026*	0.013*	0.010*	0.013	<0.015	ND	0.005*		
操作ブランク	ng/m3	-	-	<0.015	ND	<0.005	ND	<0.007	ND	<0.022	ND	0.011*	0.006*	0.0090	<0.015	ND	0.007*
検出下限	ng/m3	-	-	0.015	0.005	0.04	0.007	0.022	0.005	0.004	0.0019	0.015	0.005				
環境省	調査時期(日時)	開始	4月14日 9:25	5月12日 9:25	6月10日 9:15	7月14日 9:20	8月11日 9:20	9月10日(欠測)	10月5日 9:40	11月10日 9:30	12月10日 10:20	1月14日 9:20	2月17日 9:40	3月10日 9:25			
		終了	4月15日 9:25	5月13日 9:25	6月11日 9:15	7月15日 9:20	8月12日 9:20	-	10月6日 9:40	11月11日 9:30	12月11日 10:20	1月15日 9:20	2月18日 9:40	3月11日 9:25			
	分析時期(日)	開始	4月27日	5月22日	6月19日	7月27日	8月19日	9月16日	10月19日	11月16日	12月14日	1月18日	2月18日	3月15日			
		終了	4月29日	5月25日	6月22日	7月28日	8月20日	9月23日	10月20日	11月17日	1月12日	1月20日	2月22日	3月16日			
	測定方法	-	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC			
	六価クロム	ng/m3	0.10	0.046*	0.11	0.21	0.12	欠測	0.083	0.075	0.041	0.043*	0.016*	0.032			
	トラベルブランク	ng/m3	0	ND	0	ND	0	ND	0.26	0.059	0.068	0.072	0.039*	0.014*	0.047		
操作ブランク	ng/m3	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND		
検出下限	ng/m3	0.007	0.019	0.013	0.016	0.014	0.006	0.017	0.008	0.006	0.013	0.010	0.008				

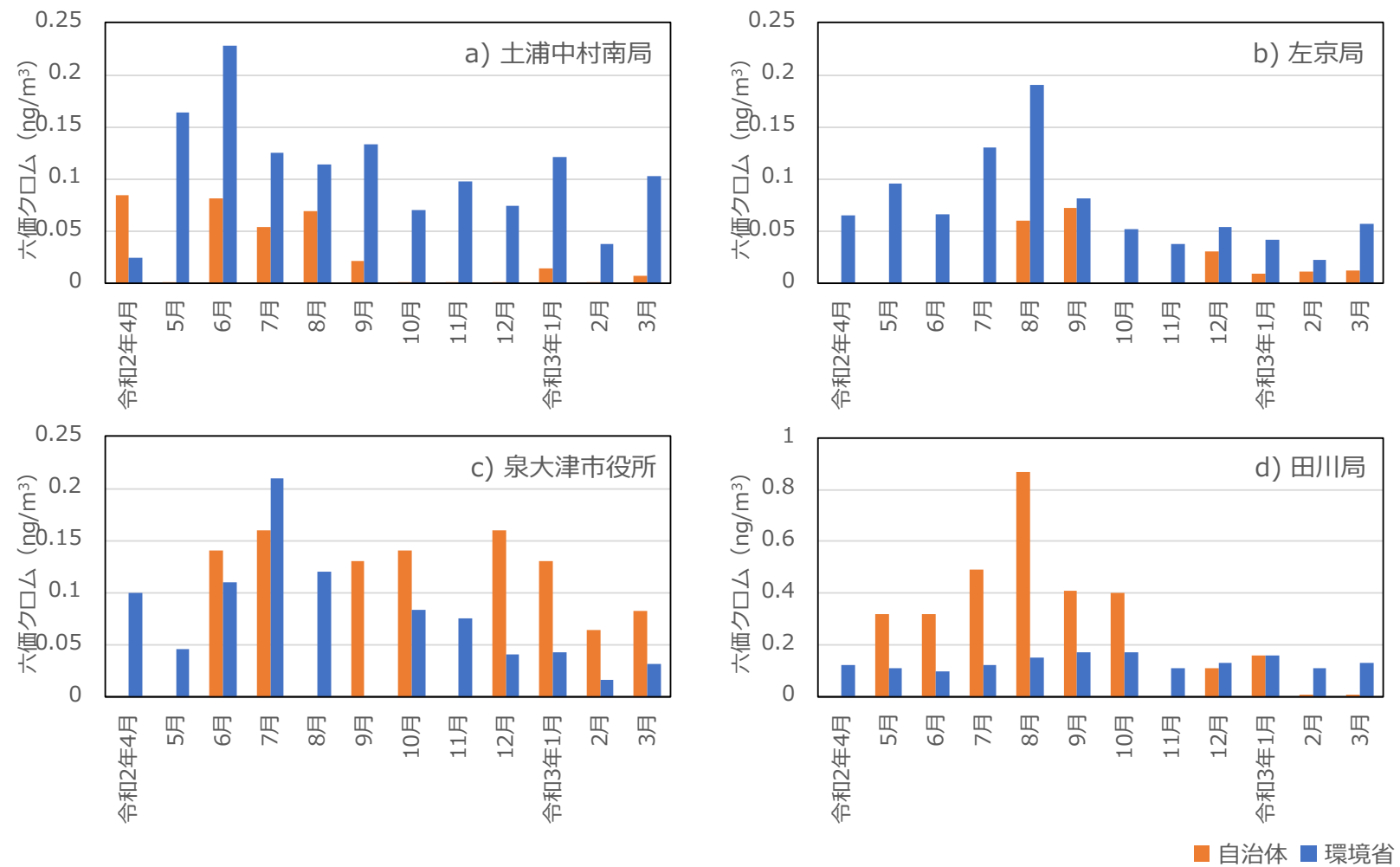
d) 田川局

測定主体	実施月	-	令和2年4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	令和3年1月	2月	3月			
自治体	調査時期(日時)	開始	-	5月12日 12:00	6月10日 12:20	7月13日 10:30	8月12日 11:12	9月10日 10:30	10月12日 10:10	11月10日 10:50	12月10日 10:30	1月14日 10:18	2月15日 10:30	3月2日 10:15			
		終了	-	5月13日 12:00	6月11日 12:20	7月14日 10:15	8月13日 11:00	9月11日 10:03	10月13日 10:05	11月11日 10:35	12月11日 10:22	1月15日 10:10	2月16日 10:30	3月3日 9:56			
	分析時期(日)	開始	-	5月15日	6月16日	7月21日	8月18日	9月18日	10月20日	11月18日	12月16日	1月22日	2月24日	3月5日			
		終了	-	5月15日	6月16日	7月21日	8月18日	9月18日	10月20日	11月18日	12月16日	1月22日	2月24日	3月5日			
	測定方法	-	-	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC		
	六価クロム	ng/m3	-	0.32	0.32	0.49	0.87	0.41	0.40	欠測	0.11	0.16	0.0065	ND	0.006	ND	
	トラベルブランク	ng/m3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
操作ブランク	ng/m3	-	0.004	ND	0.040	0.020*	0.082	0.006	ND	0.003	ND	0.25	0.004	ND	0.15	0.047	0.21
検出下限	ng/m3	-	0.007	0.008	0.014	0.018	0.012	0.006	0.015	0.007	0.012	0.012	0.013	0.012			
環境省	調査時期(日時)	開始	4月13日 13:16	5月12日 12:07	6月10日 12:22	7月13日 10:28	8月11日 14:21	9月10日 10:34	10月12日 10:15	11月10日 10:27	12月10日 10:26	1月14日 10:18	2月15日 10:25	3月10日 11:25			
		終了	4月14日 13:16	5月13日 12:07	6月11日 12:22	7月14日 10:28	8月12日 14:21	9月11日 10:34	10月13日 10:15	11月11日 10:27	12月11日 10:26	1月15日 10:18	2月16日 10:25	3月11日 11:25			
	分析時期(日)	開始	4月27日	5月22日	6月19日	7月27日	8月19日	9月16日	10月19日	11月16日	12月14日	1月18日	2月18日	3月15日			
		終了	4月29日	5月25日	6月22日	7月28日	8月20日	9月23日	10月20日	11月17日	1月12日	1月20日	2月22日	3月16日			
	測定方法	-	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC	IC-PC			
	六価クロム	ng/m3	0.12	0.11	0.098	0.12	0.15	0.17	0.17	0.11	0.13	0.16	0.11	0.13			
	トラベルブランク	ng/m3	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	
操作ブランク	ng/m3	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND		
検出下限	ng/m3	0.007	0.019	0.013	0.016	0.014	0.006	0.003	0.008	0.006	0.013	0.010	0.008				

(注 1) ND: 検出下限を下回ることを示す。

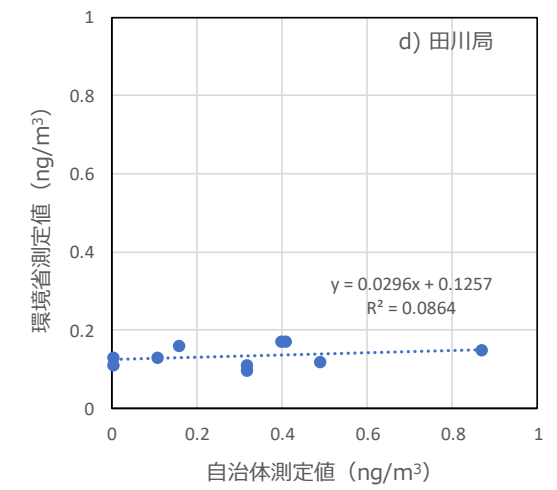
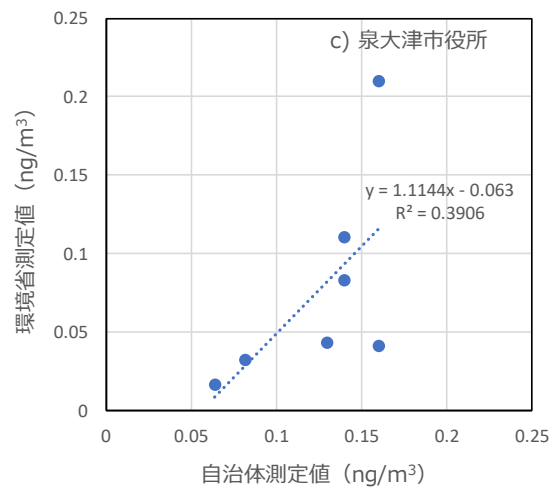
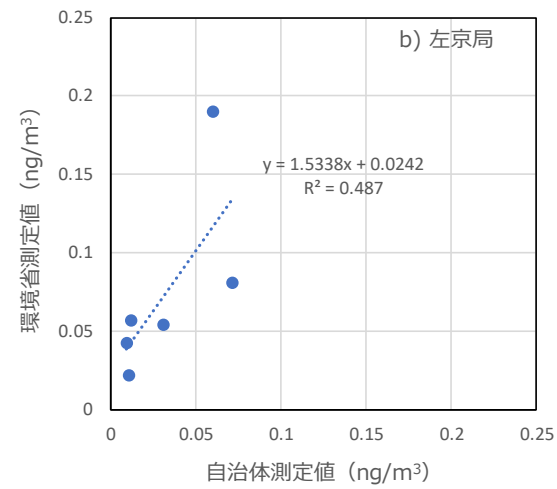
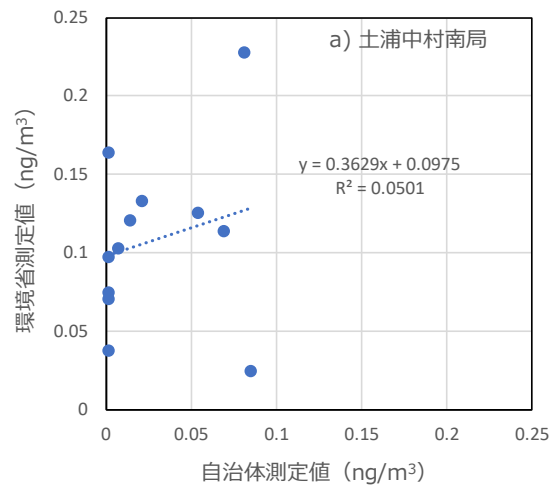
(注 2)*: 検出下限以上定量下限(検出下限(平均)の 10/3)未満 を示す。

(注 3) 水色セルの塗りつぶし: 調査時期が自治体と環境省で同一であることを示す。



(注) 土浦中村南局は、全ての測定回において同一日採取ではないため、参考データとして取り扱う。

図 2.1-3 六価クロム化合物 同一地点測定結果



(注) 土浦中村南局は、全ての測定回において同一日採取ではないため、参考データとして取り扱う。

図 2.1-4 同一地点測定結果 相関図

2.1.3.2 詳細ヒアリング

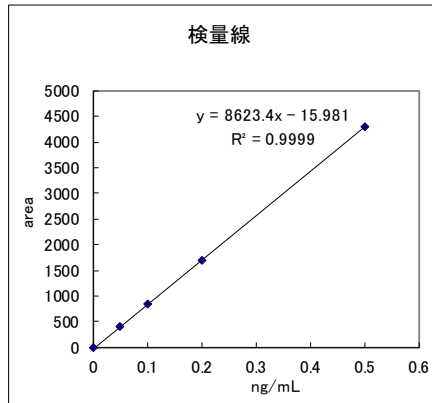
測定結果のばらつきや室間再現性に言及するには、検量線等の生データを確認する必要があるため、実際に測定分析を担当した機関(表 2.1-4 の 6 機関)に対する詳細なヒアリングを行い、解析を行った。

ヒアリング内容としては、操作ブランクおよびトラベルブランクについて、実際の測定値が分かる計算書等を入手し、値のばらつきを精査した。複数回の測定で同じ操作ブランクが報告されていた機関や、複数地点の測定で同じトラベルブランクが報告されていた機関があるため、採取時期及び地点を確認した。また、これらブランク値は多くが目標定量下限(0.08 ng/m³)未満の極めて低い濃度であることから、濃度計算のもとになった検量線や、検出下限・定量下限の算出方法についても確認することとし、次頁の表 2.1-7 に示すデータ入力シートを送付し、各機関から回答を得た。また、代表的なクロマトグラムについても確認した。

表 2.1-7 データ入力シート並びにその記入例

項目	六価クロム化合物		
採取日	2021/8/24	~	2021/8/25
平均気温・気圧	20.2 °C		1013.0 hPa
分析方法	イオンクロマトーポストカラム吸光度法		
測定日	2021/8/26	~	2021/8/26

濃度 ng/mL	測定値 area
0	0
0.05	400
0.1	850
0.2	1700
0.5	4300



検量線式 $y = 8623.4x - 15.981$

検量線式は実際に使用したものを入力してください。
濃度の算出に使用します。(グラフはB10~C20の入力
値から自動作成されますが、無視してください)

差し引きするブランク平均値	トラベルブランク	ng/mL	0.0547
下限値算出用の標準偏差	検量線最低濃度	ng/mL	0.0057

検量線 精度管理 濃度	濃度	測定値
	ng/mL	area
std-1-1	0.0981	830
std-1-2	0.0946	800
std-1-3	0.1085	920
std-1-4	0.1062	900
std-1-5	0.1027	870
std-1-6		
平均	0.1020	
標準偏差	0.0057	
相対標準偏差	5.6%	

操作 ブランク	濃度	測定値
	ng/mL	area
BL-1	0.0517	430
BL-2	0.0482	400
BL-3	0.0459	380
BL-4	0.0482	400
BL-5	0.0552	460
BL-6		
平均	0.0499	0.035 ng/m³
標準偏差	0.0036	↑大気換算
相対標準偏差	7.3%	

トラベル ブランク	濃度	測定値
	ng/mL	area
TB-1	0.0424	350
TB-2	0.0598	500
TB-3	0.0598	500
TB-4	0.0552	460
TB-5	0.0564	470
TB-6		
平均	0.0547	0.038 ng/m³
標準偏差	0.0072	↑大気換算
相対標準偏差	13.1%	

入力
選択
報告用

操作ブランク・トラベルブランクについては、当該測定と併行して実施したものを全て入力ください (n数は問いません)。
また、トラベルブランクを別地点で採取した場合、その地点名と採取日を欄外に記入してください。

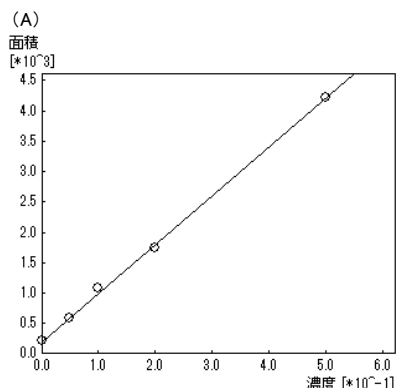
試料名	平均気温	大気捕集量 補正無し	気圧平均 (kPa)	補正済み大気 捕集量 (20°C, 101.3kPa)	抽出液量	希釈倍数	測定値	濃度	ブランク引 き濃度	計算結果	報告値	二重測定 差	検出下限値	定量下限値	目標 定量下限値
	°C	m³		m³	mL	-	area	ng/mL	ng/mL	ng/m³	ng/m³	%	ng/m³	ng/m³	ng/m³
●●小学校局 (二重測定)	-	-	-	7.191 7.334	5 5	1 1	1849 2021	0.2163 0.2362	0.1615 0.1815	0.1123 0.1237	0.11 0.12	9.7	0.012 0.012	0.040 0.039	0.08

自動補正機能付きポンプの場合は、C40~E41は空欄でOKです。補正機能なしの場合は、計算をお願いします。

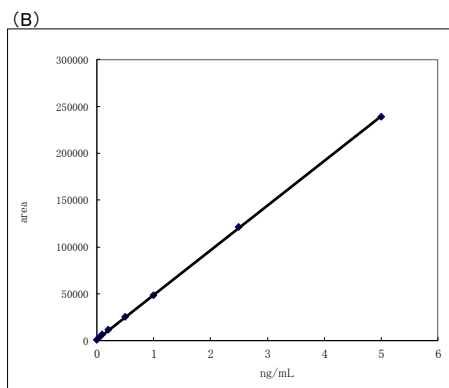
2.1.3.3 検量線の比較

各機関(A~F)の代表的な検量線を図 2.1-5 に示す。相関係数(R)はいずれの機関も 0.999 以上となり、直線性は良好であった。

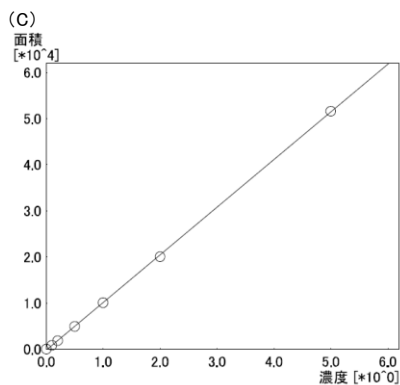
検量線範囲については、マニュアルでは 0.1~5 ng/mL(大気濃度換算 0.069~3.5 ng/m³)と示されているが、最低濃度を半分の 0.05 ng/mL にしている機関や、実際の測定溶液の濃度を鑑み検量線上限濃度を狭めている機関があり、低濃度域での測定値の精度向上のための工夫が見られた。一方で、y 切片が 0.15 ng/mL 相当もある検量線もあった(実施機関 F)。



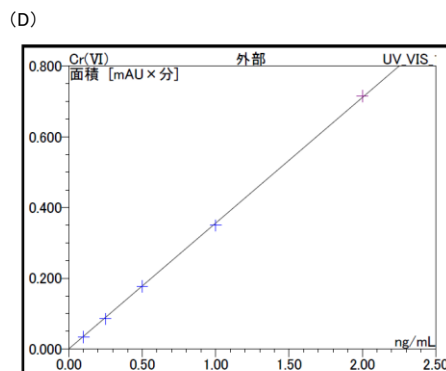
検量線式: $y=8007.84x+202.615$ y切片: 0.025 ng/mL
相関係数: 0.999513



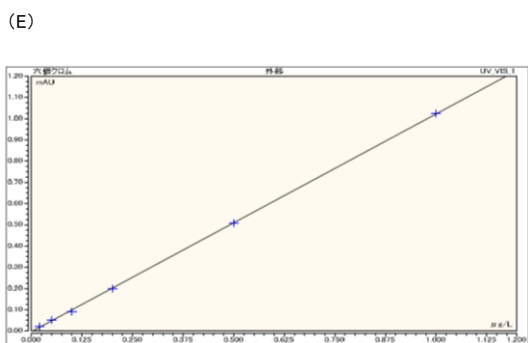
検量線式: $y=47615.646x+898.667$ y切片: 0.019 ng/mL
相関係数: 1.0000



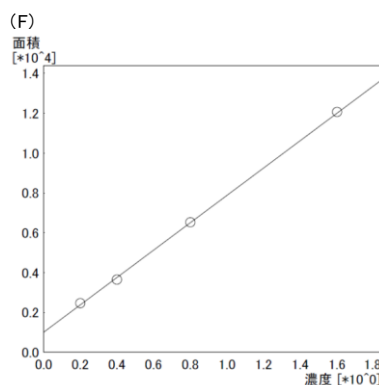
検量線式: $y=10326.4x-214.149$ y切片: -0.021 ng/mL
相関係数: 0.999973



検量線式: $y=0.3555x$ y切片: (原点強制通過)
相関係数: 0.9998



検量線式: $y=1.0254x-0.0033$ y切片: -0.003 ng/mL
相関係数: 0.999843

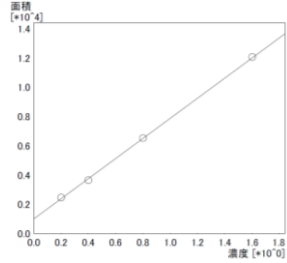


検量線式: $y=6870.90x+1020.79$ y切片: 0.149 ng/mL
相関係数: 0.9995722

図 2.1-5 検量線(機関別)

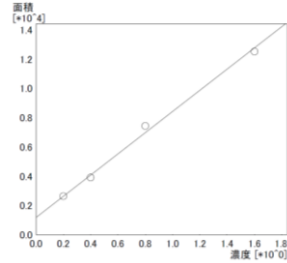
また、同一の機関でも、y 切片が月毎にマイナスから 0.17 ng/mL まで変動する事例が認められた(図 2.1-6)。相関係数が 0.999 未満となる月もあり、安定性・直線性が良好とは言えないことから、カラムの劣化等の要因が考えられ、測定回毎の機器条件を最適化することが重要であることが示唆された。

令和2年5月



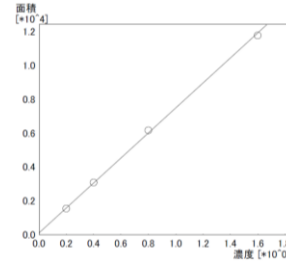
検量線式: $y=6870.90*x+1020.79$
 相関係数: 0.9996
 y切片: 0.149 ng/mL

令和2年6月



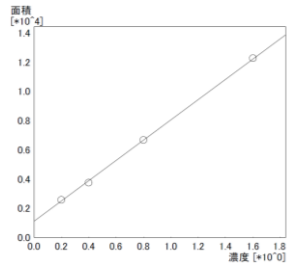
検量線式: $y=7236.34*x+1185.77$
 相関係数: 0.9974
 y切片: 0.164 ng/mL

令和2年7月



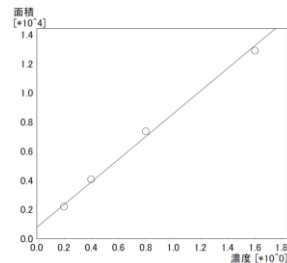
検量線式: $y=7378.99*x+99.9467$
 相関係数: 0.9996
 y切片: 0.014 ng/mL

令和2年8月



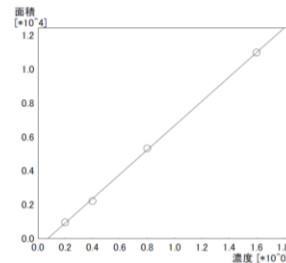
検量線式: $y=6935.07*x+1110.82$
 相関係数: 0.9994
 y切片: 0.160 ng/mL

令和2年9月



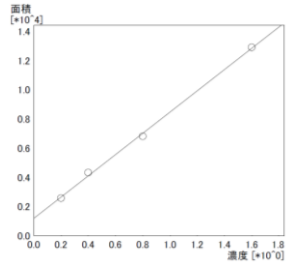
検量線式: $y=7781.31*x+779.770$
 相関係数: 0.9977
 y切片: 0.100 ng/mL

令和2年10月



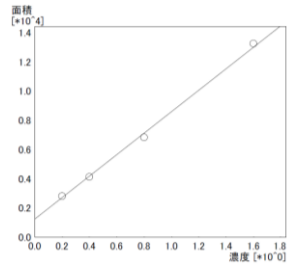
検量線式: $y=7185.41*x-529.012$
 相関係数: 0.9994
 y切片: -0.071 ng/mL

令和2年12月



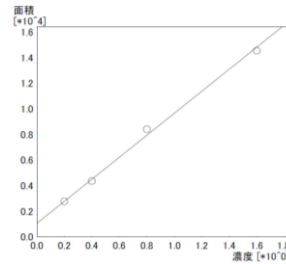
検量線式: $y=7272.77*x+1196.86$
 相関係数: 0.9987
 y切片: 0.165 ng/mL

令和3年1月



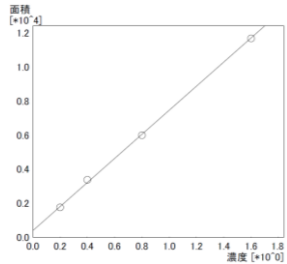
検量線式: $y=7338.55*x+1245.89$
 相関係数: 0.9986
 y切片: 0.170 ng/mL

令和3年2月



検量線式: $y=8592.71*x+1060.34$
 相関係数: 0.9981
 y切片: 0.123 ng/mL

令和3年3月



検量線式: $y=7064.08*x+397.225$
 相関係数: 0.9995
 y切片: 0.056 ng/mL

図 2.1-6 検量線(実施機関 F、月別)

2.1.3.4 操作ブランクの比較

各機関における操作ブランクの月別測定数、平均値および標準偏差を次頁の表 2.1-8 に示す。また、各機関の月別操作ブランク平均値・標準偏差を図 2.1-7 に示す。

なお 2.1.3.4～2.1.3.5 では、本来下限値未満となる値やマイナスの濃度についても、提出されたエクセルシートの実際の計算値を示している。

マニュアルでは、採取フィルタを調製した段階で「同じロット中の 10%以上の割合であらかじめ分析操作を行い、ブランク値を大気濃度に換算した値が目標定量下限値(0.08 ng/m³)以下であることを確認する。これを超える場合は、同じロットのアルカリ含浸フィルタは全て使用しない」(注 11)とある。また、機器測定の段階では「操作ブランク値及び操作ブランク値のばらつきから求めた定量下限値が 0.08 ng/m³ 以下であることを確認」(注 24)とあるが、操作ブランク平均値が 0.08 ng/m³ を上回っている事例や(実施機関 C, F)、操作ブランク標準偏差を 10 倍(=定量下限値を算出)すると 0.08 ng/m³ を上回る事例が認められた(実施機関 C, D) (表 2.1-8) また、ばらつきを算出するために必要な複数回の操作ブランク試験¹を実施していない機関もあった(実施機関 A, F)。

操作ブランクのばらつきが大きい実施機関 C, F について、表 2.1-3 の質問シートへの回答の中で、他機関と異なる箇所がないか確認したところ(表 2.1-10)、フィルタの調製工程において、アルカリ含浸処理後乾燥させて冷凍するまでの時間が比較的長いことが分かった。また、実施機関 F については図 2.1-6 で示したように検量線の y 切片の変動が大きいため、その影響も考えられた。

なお、操作ブランク値は 2.1.3.3 の検量線範囲から考えるとかなり低値であることから、検量線の低濃度域のばらつきの影響を確認するため、提供された生データより検量線の上限濃度を 0.5 ng/mL (F のみ 0.8 ng/mL) とした濃度範囲を狭めた検量線を作成し、島津テクニサーチ(以下、STR)にて再計算した場合の操作ブランクを表 2.1-9 及び図 2.1-8 に示したが、操作ブランクの値やばらつきに著しい改善は見られなかった。

¹ 有害大気汚染物質測定方法マニュアル第 1 部第 2 章において 5 回と規定されている。

表 2.1-8 操作ブランク(機関別・月別)

実施機関	測定月	令和2年						令和3年						
		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	
A	月別測定数	-	1	1	1	5	6	1	2	1	3	1	1	-
	平均値	ng/m ³	-0.016	-0.018	-0.018	-0.009	-0.009	0.000	-0.006	-0.004	-0.004	-0.006	-0.016	測定せず
	標準偏差	ng/m ³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	月別測定数	-	5	6	5	5	5	5	5	5	6	5	6	6
	平均値	ng/m ³	0.004	-0.001	0.006	-0.001	0.027	0.009	0.011	0.008	0.004	0.014	0.000	0.016
	標準偏差	ng/m ³	0.001	0.004	0.001	0.001	0.000	0.001	0.002	0.002	0.002	0.000	0.000	0.001
C	月別測定数	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	平均値	ng/m ³	0.059	0.020	0.034	0.100	0.046	0	0.011	0.008	0.023	0.032	0.060	0.022
	標準偏差	ng/m ³	0.014	0.005	0.007	0.014	0.012	-	0.025	0.011	0.006	0.006	0.007	0.008
D	月別測定数	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	平均値	ng/m ³	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	標準偏差	ng/m ³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E	月別測定数	-	-	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	平均値	ng/m ³	-	-	0.013	0.003	0.004	0.004	0.014	0.011	0.006	0.009	0.008	0.007
	標準偏差	ng/m ³	-	-	0.003	0.003	0.001	0.004	0.008	0.002	0.001	0.001	0.006	0.002
F	月別測定数	-	-	1	1	1	1	1	1	-	1	1	1	1
	平均値	ng/m ³	-	0.020	0.018	0.082	-0.038	0.074	0.151	-	0.148	0.047	0.213	0.092
	標準偏差	ng/m ³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(注1) 本来下限値未満となる値やマイナスの濃度についても、実際の計算値を示した。

(注2) 平均値の赤字は目標定量下限(0.08 ng/m³)を超過したもの、標準偏差の赤字は定量下限値に換算(10倍する)と目標定量下限値を超過したもの

表 2.1-9 操作ブランク(機関別・月別) 再計算

実施機関	測定月		令和2年					令和3年						
			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
A	月別測定数	-	1	1	1	5	6	1	2	1	3	1	1	-
	平均値	ng/m ³	-0.016	-0.018	-0.018	-0.009	-0.009	0.000	-0.004	-0.003	-0.003	-0.009	-0.018	測定せず
	標準偏差	ng/m ³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	月別測定数	-	5	6	5	5	5	5	5	5	6	5	6	6
	平均値	ng/m ³	0.001	-0.004	0.001	-0.004	0.013	0.008	0.006	0.008	-0.004	0.015	-0.011	0.010
	標準偏差	ng/m ³	0.001	0.004	0.001	0.001	0.000	0.001	0.002	0.002	0.002	0.000	0.000	0.001
C	月別測定数	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	平均値	ng/m ³	0.047	0.020	0.020	0.099	0.038	0.012	0.011	0.010	0.017	0.032	0.052	0.017
	標準偏差	ng/m ³	0.017	0.005	0.007	0.014	0.012	-	0.023	0.006	0.006	0.006	0.007	0.008
D	月別測定数	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	平均値	ng/m ³	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	標準偏差	ng/m ³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E	月別測定数	-	-	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	平均値	ng/m ³	-	-	0.016	0.000	0.004	-0.006	0.017	0.011	0.006	0.009	0.006	0.003
	標準偏差	ng/m ³	-	-	0.003	0.003	0.001	0.005	0.008	0.002	0.001	0.001	0.005	0.002
F	月別測定数	-	-	1	1	1	1	1	1	-	1	1	1	1
	平均値	ng/m ³	-	0.020	0.043	0.088	-0.039	0.086	0.255	-	0.141	0.029	0.216	0.088
	標準偏差	ng/m ³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(注1) 本来下限値未満となる値やマイナスの濃度についても、実際の計算値を示した。

(注2) 平均値の赤字は目標定量下限(0.08 ng/m³)を超過したもの、標準偏差の赤字は定量下限値に換算(10倍する)と目標定量下限値を超過したもの

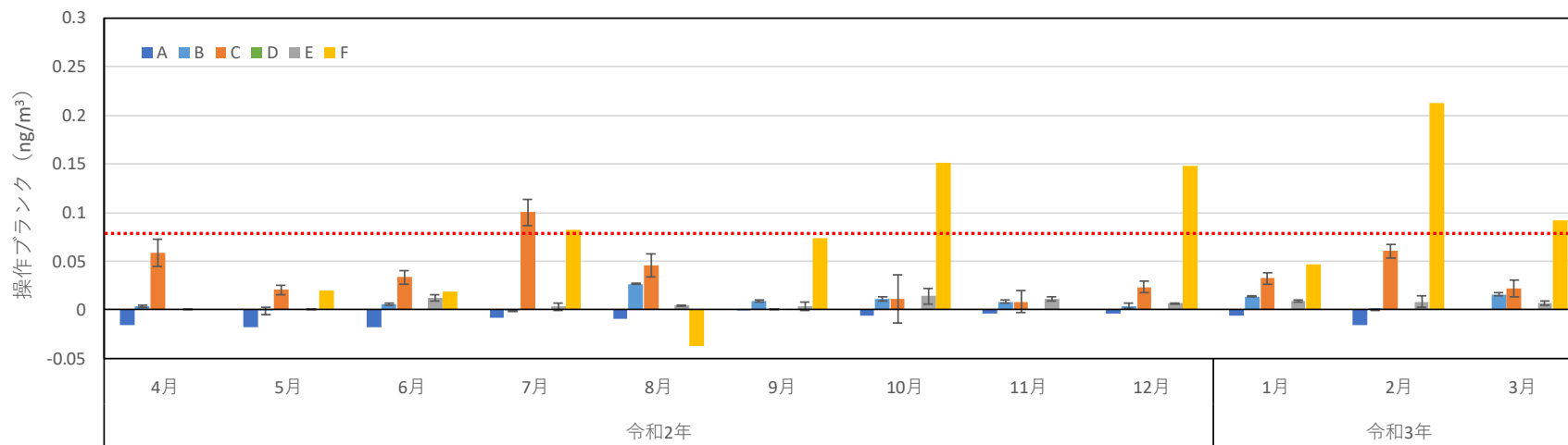


図 2.1-7 操作ブランク(機関別・月別)

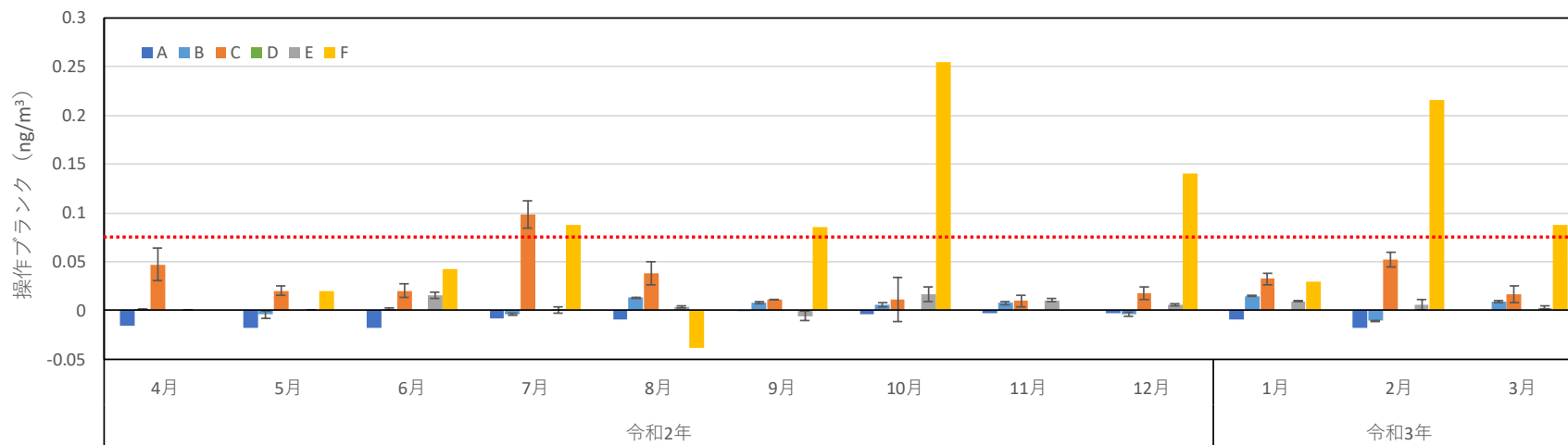


図 2.1-8 操作ブランク(機関別・月別) 再計算

※図 2.1-7、図 2.1-8 では、棒グラフは操作ブランク平均値、エラーバーは標準偏差、赤色破線は目標定量下限(0.08 ng/m³)を示す。

表 2.1-10 六価クロム測定 質問シート 回答要旨(抜粋)

実施機関	操作ブランク (月別平均値) ^{注1} 最小値~最大値	使用した フィルタ	フィルタ1枚 当たりの酸 洗浄液の量	水での洗浄方法 (終了の目安)	アルカリ含浸後の 乾燥方法	乾燥後の保管方法
A	-0.018~0.000	アドバンテック 定量濾紙 5C	50~67 mL	pH 計で確認し、超純水の pH 値(5.6 程度)となるまで	樹脂容器に並べ、HEPA フィルタを通した清浄空気を吹き付けて室温で 2 時間~一晩静置	チャック付き袋に入れて冷凍庫で保管、10 日以内に試料採取
B	-0.001~0.027	アドバンテック 定量濾紙 5C	6.7 mL	pH を試験紙で確認し、中性となるまで	テフロンシート上に並べ、真空デシケータで一晩以上	チャック付き袋に入れて冷凍庫で保管、2 週間以内に試料採取
C	0.000~0.100	アドバンテック 定量濾紙 5C	25 mL	pH を試験紙で確認し、中性となるまで→2~3 枚ずつプラスチック容器に移し超音波洗浄(20 分×3 回)	窒素を 30 分~1 時間ほど吹きつけ→デシケータ(シリカゲル)に入れ冷蔵庫保管(2~3 日)	チャック袋に入れて冷凍保管、保管期間は 1 週間程度
D	0.000	アドバンテック 定量濾紙 5C	12.5 mL	pH を試験紙で確認し、中性となるまで	ラップに並べ、真空デシケータで一晩(2~4 時間で一度並べなおす)	1 枚ずつシャーレに入れ、アルミジップ袋に入れて家庭用冷凍庫で保管、約 1~2 ヶ月
E	0.003~0.014	アドバンテック 定量濾紙 5C	20 mL	3 回程度超純水を入れ変えて捨てる→超純水を入れ超音波(30 分)	窒素を充満させたデシケータで約 6 時間	1 枚ずつプラケースに入れ、チャック付き袋に入れる。アルミジップ袋にまとめて冷凍保存。1~2 週間以内に試料採取
F	-0.038~0.213	アドバンテック 定量濾紙 5C	2 mL	pH を試験紙で確認し、中性となるまで	バットに並べ、遮光デシケータ(シリカゲル)内で 3~4 日間	1 枚ずつシャーレに入れ 25 枚ずつチャック付き袋に入れて、更に蓋つきタッパに格納し、業務用冷凍庫(-20℃)で保管

(注1) 表 2.1-8 より抜粋

2.1.3.5 トラベルブランクの比較

各地点のトラベルブランクの月別測定数、平均値および標準偏差および採取時の平均気温を表 2.1-11～表 2.1-12 に示す。また、月別トラベルブランク平均値・標準偏差と、採取時の平均気温を合わせてプロットしたものを図 2.1-9 に示す。

マニュアルでは、トラベルブランク試験は「一連の試料採取において試料数の 10%程度以上の頻度で、必ず 3 試料以上実施する」(第 2 節 3(2))とあるが、「一連の試料採取」という文言の捉え方によるのか、同じ月に複数地点で試料採取している機関でいずれかの地点でのみトラベルブランク試験を実施していた事例があった。また、トラベルブランク試験を実施せず、操作ブランクをトラベルブランクとしていた事例があった。

マニュアルの注 17 他、複数箇所にトラベルブランクは高温期に高値となる旨が記されているので、図 2.1-9 では採取時の平均気温をプロットしているが、トラベルブランクが年間を通じて無視できるほど小さい機関や、高温期でなくともトラベルブランクが高値となる機関があることが分かった。高いトラベルブランク値を報告している機関の中には、トラベルブランクのばらつきも大きい事例が含まれており、マニュアルの「トラベルブランク(中略)3 試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。」(注 18)の記載に対して、「大きなばらつき」「大きな誤差」といった表現の解釈が機関ごとに異なってしまった可能性が示唆された。

表 2.1-11 トラベルブランク(地点別・月別)(その1)

a) 土浦中村南局

測定主体	測定月		令和2年						令和3年					
			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
自治体	気温 ^{注3}	°C	11.1	19.8	22.9	25.8	27.9	28.4	16.5	10.6	7.2	4.7	5.9	5.6
	月別測定数	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	平均値	ng/m ³	-0.016	-0.018	-0.018	-0.009	-0.009	0.000	-0.006	-0.004	-0.004	-0.011	-0.016	0.000
	標準偏差	ng/m ³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
環境省	気温	°C	14.0	14.8	23.9	18.9	29.2	28.1	19.0	9.4	8.3	4.4	3.2	9.5
	月別測定数	-	3	5	5	6	8	3	5	5	5	5	6	6
	平均値	ng/m ³	0.005	-0.003	0.007	0.001	0.046	0.013	0.013	0.009	0.010	0.010	0.001	0.019
	標準偏差	ng/m ³	0.001	0.006	0.001	0.003	0.002	0.006	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002

b) 左京局

測定主体	測定月		令和2年						令和3年					
			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
自治体	気温	°C	11.2	23.3	27.4	25.0	31.7	25.6	16.0	12.8	3.7	5.0	5.9	13.2
	月別測定数	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	平均値	ng/m ³	0.093	0.042	0.108	0.200	0.061	0	0.095	0.049	0	0.031	0.064	0.022
	標準偏差	ng/m ³	0.038	0.022	0.003	0.011	0.039	-	0.054	0.014	-	0.006	0.028	0.007
環境省	月別測定数	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	平均値	ng/m ³	0 ^{注4}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	標準偏差	ng/m ³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(注1) 本来下限値未満となる値やマイナスの濃度についても、実際の計算値を示した。

(注2) 平均値の赤字は目標定量下限(0.08 ng/m³)を超過したもの、標準偏差の赤字は定量下限値に換算(10倍する)と目標定量下限値を超過したもの

(注3) 土浦中村南局では同時測定とならなかったため、自治体と環境省それぞれの採取中の平均気温を記載した。

(注4) 斜体は別地点で測定したトラベルブランクを報告

表 2.1-12 トラベルブランク(地点別・月別)(その2)

c) 泉大津市役所

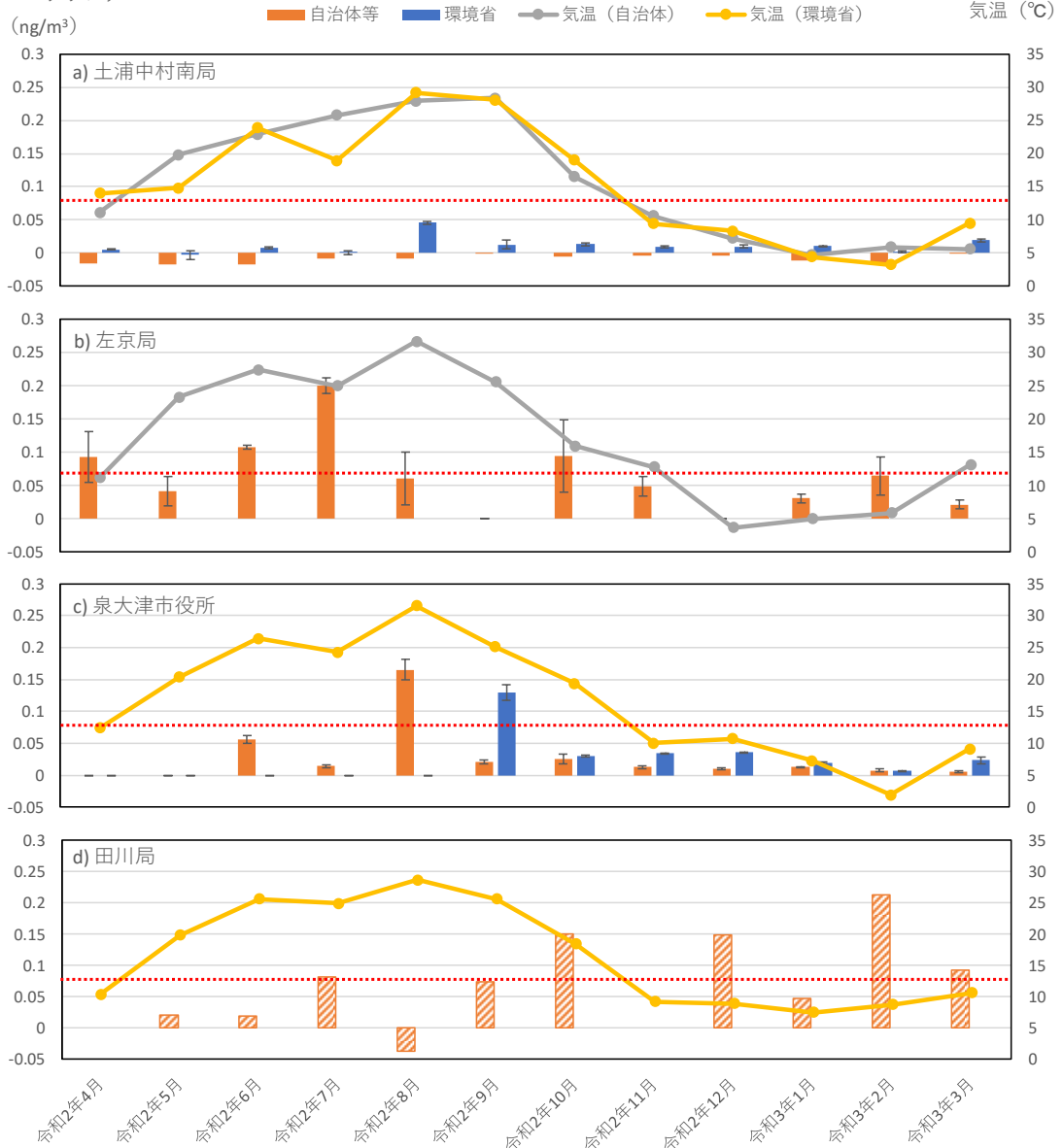
測定主体	測定月		令和2年									令和3年		
			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
	気温	°C	12.4	20.4	26.4	24.3	31.5	25.1	19.4	10.0	10.7	7.3	1.9	9.1
地環研	月別測定数	-	-	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	平均値	ng/m ³	-	-	0.056	0.014	0.165	0.021	0.026	0.013	0.010	0.013	0.007	0.005
	標準偏差	ng/m ³	-	-	0.006	0.002	0.016	0.003	0.007	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002
環境省	月別測定数	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	平均値	ng/m ³	0	0	0	0	0	0.129	0.030	0.034	0.036	0.020	0.007	0.023
	標準偏差	ng/m ³	-	-	-	-	-	0.012	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.005

d) 田川局

測定主体	測定月		令和2年					令和3年						
			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
	気温	°C	10.4	19.8	25.6	24.9	28.7	25.6	18.4	9.2	8.9	7.5	8.7	10.6
自治体 注5	月別測定数	-	-	1	1	1	1	1	1	-	1	1	1	1
	平均値	ng/m ³	-	0.020	0.018	0.082	-0.038	0.074	0.151	-	0.148	0.047	0.213	0.092
	標準偏差	ng/m ³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
環境省	月別測定数	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	平均値	ng/m ³	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	標準偏差	ng/m ³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(注5) 操作ブランク=トラベルブランクとして報告。

トラベルブランク



(注 1) 棒グラフは操作ブランク平均値、エラーバーは標準偏差、赤色破線は目標定量下限(0.08 ng/m³)を示す。

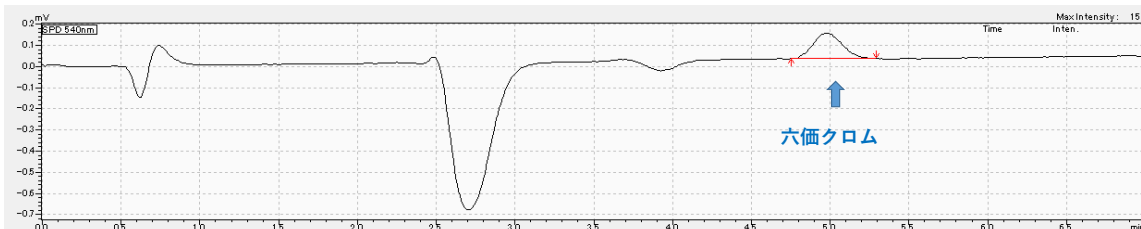
(注 2) 田川局の自治体データは、操作ブランクのため網掛けとした。

図 2.1-9 トラベルブランク(地点別・月別)

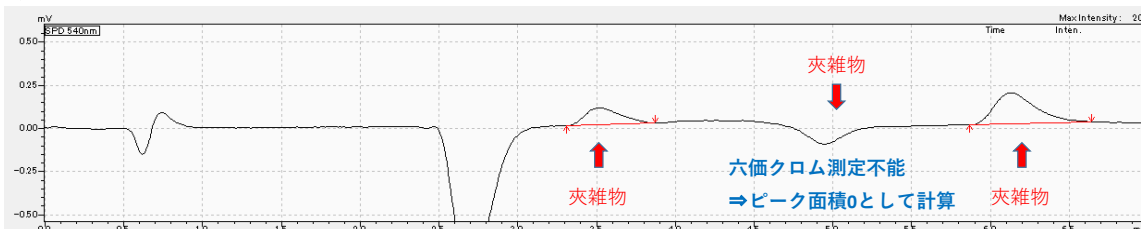
2.1.3.6 ヒアリングで得られたその他の情報

表 2.1-8、表 2.1-9、表 2.1-11 において、実施機関 A の報告した操作ブランク、トラベルブランクの値の多くがマイナスであったため、クロマトグラムを確認したところ、抽出液のクロマトグラムでは六価クロムのピーク位置付近に夾雑物の影響による負のピークがあり、六価クロムのピークと分離できていないことが分かった。六価クロムのピークが認められない場合はピーク面積をゼロとして定量計算し報告していた(図 2.1-10)。

a) 検量線溶液 (0.2ng/mL)



b) トラベルブランク試料



c) 採取試料

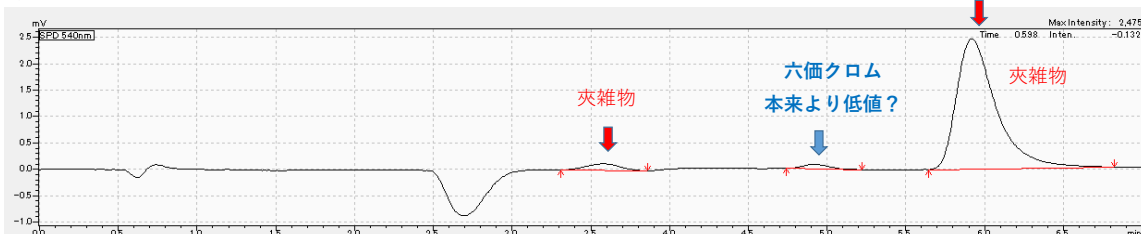


図 2.1-10 実施機関 A のクロマトグラム

2.1.3.7 実施機関による考察・コメント

上記 2.1.3.3～2.1.3.6 において、

- ① 検量線の y 切片が高く、濃度換算すると目標定量下限値を上回った(2.1.3.3)
- ② 操作ブランク・トラベルブランクの測定値や繰り返し標準偏差が目標定量下限値を上回った(2.1.3.4、2.1.3.5)
- ③ 夾雑物由来の負のピークが検出され、操作ブランク・トラベルブランクが適切に測定できなかった(2.1.3.6)

といった事例が見られたため、これらの内容及び検討会議事録の当該箇所を A～F の 6 機関にフィードバックし、詳細情報及び改善策について、考察・コメントを収集した。なお、各事例に該当する機関だけでなく、その他の実施機関にも考察・コメントを依頼した。(実施時期: 令和 4 年 1 月上旬)

①検量線の y 切片が高く、濃度換算すると目標定量下限値を上回った事例 について

該当機関はこの時点では解決には至っていないが、オートサンパイアルの洗浄が重要という非該当機関からの意見があった。

(該当機関のコメント)

検討会にて「カラムの劣化」という御指摘がありましたので、ガードカラム、メインカラムとも新品に交換しましたが、こちらも改善されませんでした。なお、y切片が低い月もあることから、何かの条件によってy切片を低くできるのではないかと考えておりますが、具体的な方法は不明です。

なお、検討委員からの「波形処理は問題ないか」という御指摘について、ターゲットピーク前後の溶離時間にはピークがありませんので、波形処理は問題ないと考えております。

(非該当機関のコメント)

当社では、検量線の最低濃度は 0.05 ng/mL にしている。検量線の範囲及び、数を検討し、目標定量下限を上回らないように確認している。

当研究所では平成 29 年度に六価クロム分析対応の液体クロマトグラフ装置を導入した。装置導入直後に、分析にガラス製のオートサンパイアルに標準作成に使用したブランク水を分析したところ、ブランク水からも六価クロムの保持時間にピークが出現し、検量線の切片が高くなった事例を経験している。thermo のポリプロピレン製のオートサンパイアルを採用したところ、ブランク水からピークが出現する現象は改善したため、当研究所では六価クロムの分析時にはポリプロピレン製のバイアルを使用している。移動相の容器もポリプロピレン製の容器を使用し六価クロムの実験専用になっている。反応液は新品のメスフラスコを購入し六価クロムの実験専用になっている。

今回の事例については、移動相を入れる容器などの実験器具の汚れやバイアルの汚れで、ブランク水からも六価クロムのピークが出現し、検量線の y 切片が高くなったと考えている。

- ・検量線濃度 0 を測定して、ピーク面積を確認する。
- ・濃度 0 点のピーク面積がほぼ 0 に近い場合、何らかの汚染により低濃度側のピーク面積が高くなったか、検量線の調整ミスなどが考えられる。

試薬、標準液の希釈溶媒、溶離液の六価クロム量を確認し、高いものがあれば低いものに変更する。

②操作ブランク・トラベルブランクの測定値や繰り返し標準偏差が目標定量下限値を上回った事例 について

フィルタの乾燥方法を、窒素吹付け＋自然乾燥から窒素置換デシケータに変更したことで、ブランク値を改善できたと回答した機関があった。一方で、自然乾燥から窒素吹付けに変更して乾燥時間を短縮したものの、改善には至っていないと回答した機関もあった。

(該当機関のコメント)

・奈良県の発表²によれば、No.5C のろ紙中に相当量のクロム化合物が含まれており、サンプリング時に、温度条件などにより、ろ紙中にもともと含まれているクロム化合物が六価クロム化合物に変化し、ブランク値が高くなることとされている。奈良県の発表には、ろ紙のブランク値の低減法として、酸洗浄後のろ紙を、超純水で超音波洗浄する方法が記載されており、当研究所でも、令和2年度より、ろ紙の作成工程に、超純水の超音波洗浄の工程を加えて分析を実施することとした。しかし、令和2年度の結果では、超音波洗浄の工程を加えた後でもなおブランク値が高い場合があった。令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法検討会資料を確認すると、当研究所は、ろ紙作成時のアルカリ含浸後のろ紙の乾燥から冷凍までの時間が他の機関に比べて長いことが明らかになった。当研究所では、含浸後のろ紙を1枚ずつ窒素吹付装置で乾燥後、デシケータ内でさらに自然乾燥させてから冷凍保管しており、ろ紙の乾燥に時間がかかっていたが、令和3年度7月からは窒素置換デシケータを購入して、冷凍保管までの乾燥時間を短縮することが可能となった。窒素置換デシケータの導入後は、操作ブランクのブランク値が多少は改善傾向にあるように考えられた。

・トラベルブランクについては、採取時に温度が高温になるとトラベルブランクの値が上昇するとされている。夏期の試料採取時の温度はどうしても高温となってしまふ。令和2年度の当研究所の測定結果でも、トラベルブランクの値が操作ブランクに比べて高くなったり、トラベルブランクの値がばらつきやすくなる場合があった。トラベルブランクがばらつく要因としては、温度や日射量などが影響していることも考えられるが、直接の原因は不明である。

・令和3年度の測定では、操作ブランク、トラベルブランクの値が低い値でばらつかなかった場合でも、二重測定の結果がばらついたため欠測になった場合があった。六価クロム化合物は、化学的に非常に不安定な物質であり、安定して分析を実施するのが難しい物質であると感じている。

令和2年10月作成フィルタによる操作ブランク値が他の月に比べてばらついていた(SB1: 0.0058 ng/m³、SB2:0.0180 ng/m³、SB3:0.0060 ng/m³、SB4:0.0250 ng/m³、SB5:0.0152 ng/m³)。フィルタの作成方法と、保存方法は他の月と同じのため、原因は不明。

当所は他機関と比較して「アルカリ含浸処理後、乾燥させて冷凍するまでの時間が比較的長い」という御指摘から、含浸ろ紙作成の際の乾燥時間を数日間から、窒素を吹き付けることによって、半日以内に短縮してみましたが、改善されませんでした。

(非該当機関のコメント)

当社では標準(最低濃度)の繰り返しでばらつきがないことを確認してから測定している。使用する器具は硝酸、フッ酸等で十分に洗浄し、特にバイアル瓶をよく洗浄することなどを注意している。
トラベルブランクはばらつき可能性が高いので、できるだけトラベルブランク同士を同じ条件で持ち運ぶようにしている。

² 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 (2020.01)

可能性として以下の点が考えられる。

- ・操作ブランク、トラベルブランクの値が高いため、結果として標準偏差も高くなってしまった。
- ・各ブランクのピークの面積値が検量線の切片に近い値であったため、濃度計算の際に値のばらつきが大きくなってしまった。

③夾雑物由来の負のピークが検出され、操作ブランク・トラベルブランクが適切に測定できなかった事例 について

該当機関からは、アルカリ含浸処理に用いる炭酸水素ナトリウム溶液が負のピークの原因とみられること、移動相を硫酸アンモニウム系から炭酸ナトリウム系に変更し改善の傾向がみられたこと、が報告された。非該当機関からは、マニュアルの条件例 1 に準じた硫酸アンモニウム系で夾雑ピークからの分離が良好(上記該当機関の報告とはカラムが異なる)、との意見があった。

(該当機関のコメント)

操作ブランクで負のピークが生じる要因改善のため検討中の内容です。

負のピークの要因については、現在の条件(カラム:Shim-Pack IC-SA3、溶離液:100 mmol/L 硫酸アンモニウム-40 mmol/L アンモニア水)で 0.12 mol/L 炭酸水素ナトリウムを測定したところ、六価クロムの保持時間で負のピークが確認でき、炭酸水素ナトリウムが要因と考えられた。溶離液の濃度を希釈変更して検討したが、六価クロムと同保持時間に負のピークが生じ、操作ブランクでの負のピークは分離が困難であった。

このため溶離液を炭酸ナトリウム系(20 mmol/L 炭酸ナトリウム-20 mmol/L 炭酸水素ナトリウム)に変更したところ、操作ブランクでの負のピークは生じず、わずかに正のピークがある状況であった。

(非該当機関のコメント)

フィルタ由来、保管時、溶離液、発色液などが考えられる。

- ・夾雑物ピークが確認されるケースと確認されないケースがある場合は、ケース間の違いを洗い出し、夾雑物の原因を取り除くことが可能か検証する。
- ・夾雑物ピークが常時又はランダムに検出される場合は装置の汚れなどが原因である可能性も考えられるため、クリーニングを行う。
- ・IC カラム、溶離液濃度、装置の設定などを変更して、夾雑物ピークの分離が可能か検証する。

当研究所では、令和元年度までは、炭酸系移動相の分析条件(使用カラム島津 IC-SA2)で分析を実施していた。マニュアルに記載の炭酸系移動相の条件例2の移動相(10 mmol/L 炭酸ナトリウム-10 mmol/L 炭酸水素ナトリウム)で分析を実施した場合、実試料分析時に六価クロムのピークのすぐ近傍に夾雑物由来のマイナスピークが出現し、夾雑ピークの影響で六価クロムの定量が困難となったことがあった。移動相の炭酸水素ナトリウムと炭酸ナトリウムの塩濃度の割合を適宜変更して分析条件を検討することで、夾雑ピークと六価クロムの分離が改善したため、検討後の炭酸系移動相の条件で令和元年度は分析を実施した。令和2年度に、硫酸アンモニウム系(カラム Thermo 製 IonPac AS7)を購入し、マニュアル記載の硫酸アンモニウム系の移動相の条件例1の条件(100 mmol/L 硫酸アンモニウム-40 mmol/L アンモニア水)で分析を実施したところ、夾雑ピークと六価クロムのピークの分離が炭酸系より良好であったため、令和2年度からは、硫酸アンモニウム系の分析条件で分析を実施している。炭酸系移動相の分析条件の場合、硫酸アンモニウム系移動相に比べて、夾雑物由来のピークの影響を受けやすいと考えられる。

夾雑物由来のピークと六価クロムのピークが分離できるように分析条件(溶離液、分離カラム、カラム温度など)を変更する。

④その他、気づいた点など

②と同様に器具洗浄の重要性を記載した機関があった。また、採取フィルタ調製方法の中で、より具体的なフィルタ乾燥の方法や、全クロムが低減できるようなフィルタ洗浄方法を、マニュアルに記載してほしいという意見があった。

当社でも初めのうちは測定値にばらつきが生じ、目標下限値が満たせなかったが、バイアル瓶を十分に洗浄することで解決した。

- ・ 六価クロムの分析で難しい点は、六価クロムは化学的に不安定な物質であり、現在のマニュアルの記載どおりにろ紙を作成して分析を実施しても、ブランク値が高くなる場合や、二重測定が一致しない場合がしばしばある点であると考えている。誰がろ紙を作成しても安定して分析を実施できるように、使用するデシケータや実験器具の例やろ紙の乾燥の方法などを記載するなど、より詳細なる紙の作成条件をマニュアルに記載してほしいと考えている。
- ・ トラベルブランクのブランク値を下げるには、ろ紙作成時に、できるだけろ紙に含まれるクロム成分を洗浄によって低減することが重要であると考えており、効果的な洗浄方法があれば、マニュアルに記載していただきたいと考えている。

また、上記コメントと合わせて、各機関の詳細な測定条件について情報収集したので、その結果を表 2.1-13 にまとめた。

表 2.1-13 六価クロム測定 機器分析条件

実施機関	分析方法	分析装置メーカーおよび型式	カラムの名称	移動相の組成	検量線作成用標準溶液の希釈溶媒
A	IC-ポストカラム 吸光光度法	島津製作所 IC Prominence (SPD-20AV)	Shim-Pack IC-SA3、 IC-SA3 (G)	100 mmol/L 硫酸アンモニウム -40 mmol/L アンモニア水	ミリ Q 水
B	IC-ポストカラム 吸光光度法	日立ハイテック Elite LaChrom L-2000 シリーズ	IonPac AS7、AG7	150mmol/L 硫酸アンモニウム -60mmol/L アンモニア水	0.12mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液
C	IC-ポストカラム 吸光光度法	島津製作所 ポンプ部:LC-20AD+LC-20Ai 検出器:SPD-M20A	IonPac AS7	100 mmol/L 硫酸アンモニウム -40 mmol/L アンモニア水	超純水製造装置で製造した水 (ELGA Labwater PURE LAB ULTRA)
D	IC-ポストカラム 吸光光度法	Thermo Fisher (DIONEX) イオンクロマトグラフ :ICS-1100 ポストカラムモジュール:PCM-520S 検出器:VWD	IonPac AS7、AG7	250 mmol/L 硫酸アンモニウム -100 mmol/L アンモニア水	超純水
E	IC-ポストカラム 吸光光度法	サーモサイエンティフィック ICS-2100+VWD-IC	IonPac AS19	40 mmol/L 水酸化カリウム溶液 (溶離液ジェネレーターを使用)	超純水(抵抗値 18.2 MΩ・cm)
F	IC-ポストカラム 吸光光度法	島津製作所 LC-20AD	Shim-Pack IC-SA3	100 mmol/L 硫酸アンモニウム -40 mmol/L アンモニア水	超純水で希釈後、緩衝溶液 (0.1M 炭酸ナトリウム 200mL に 0.1M 炭酸水素ナトリウム 46mL を加え pH10.5 にした もの)を 1mL 加えている。

2.1.4 解析結果のまとめ

(本項の赤字はマニュアルの改定ポイントを示す)

令和2年度に環境省と自治体による大気粉じん中六価クロムの同時測定を行った全国4地点のデータを詳細に比較した結果、

- ①検量線の y 切片が高く、濃度換算すると目標定量下限値を上回った
- ②操作ブランク・トラベルブランクの測定値や繰り返し標準偏差が目標定量下限値を上回った
- ③夾雑物由来の負のピークが検出され、操作ブランク・トラベルブランクが適切に測定できなかった

といった事例が見られた。マニュアルの要求内容に複数の解釈ができる余地があり、今回提供されたデータをもって高い室間再現性を得ることは難しいため、マニュアルの記載を明確にし、一義的な解釈のもとで測定できるように改善する必要があると考えられる。

①については、カラムの劣化や器具の汚染がないか等を十分検討することが必要と考えるが、「検量線の y 切片が大きい場合に、検量線溶液と試料溶液の組成を完全一致させれば測定値への影響は小さいと考えられるのでは」という検討委員からの意見があった。

②については、操作ブランクが目標定量下限 (0.08 ng/m^3) を超えた場合は測定が成立しないとされている(マニュアル注 24)。マニュアル注 11 には試料採取前の調製フィルタのブランクが 0.08 ng/m^3 を超えないことを確認すると記載されているため、これを本文中に明記する。なお、注 11 と関連する内容である操作ブランク値の目標について、マニュアルでは、注 20 に「操作ブランク値の目標値は目標定量下限値 0.08 ng/m^3 の 2 分の 1 となる 0.04 ng/m^3 」とあり、注 24 では「操作ブランク値及び操作ブランク値のばらつきから求めた定量下限値が 0.08 ng/m^3 以下であることを確認」と、一見すると矛盾した記載がある。マニュアルの測定方法はトラベルブランク値が高くなりやすいため、操作ブランク値をできるだけ下げておく必要があることから、**操作ブランク値の目標値としては注 20 の 0.04 ng/m^3 とするが、この数値はあくまで目指すべき指標であり、 0.08 ng/m^3 以上となった場合には使用しないこととする。**

2.1.3.3 では著しい改善は認められなかったものの、検量線濃度範囲を適宜変更することで低濃度域の数値のばらつきを抑えられることがあるため、**現行の検量線濃度範囲 $0.1 \sim 5 \text{ ng/mL}$ から、必要に応じ適宜濃度範囲を変更できるような文言を追加する。**ただし、「濃度系列はゼロを入れて 5 段階以上」は現行通りとし、直線性の担保として相関係数等についても記載する必要があると考える。

③については、2.1.3.6 のようにフィルタ抽出液を測定したときに標準液では認められない夾雑ピークが検出されることがあることから、**測定毎に操作ブランクまたは操作ブランクに標準添加した抽出液を用いて測定条件を最適化する必要があることを、マニュアルに記載する。**

また 2.1.3.5 で示したように、トラベルブランクについて、マニュアルには「一連の試料採取において試料数の 10% 程度以上の頻度で、必ず 3 試料以上実施する」(第 2 節 3(2))とあるが、機関によっては一つの地点でのみトラベルブランク試験を実施していた事例が見られた。また、別の機関では、トラベルブランク試験を実施せず、操作ブランクをトラベルブランクとしていた事例が見られた。本マニュアルの測定方法では、トラベルブランクは高温時の正の誤差を適切に補正する目的で、各地点における採取試料と同様の条件で扱う必要があるため、マニュアルのトラベルブランク試験の回数についての記載「一連の試料採取において試料数の 10% 程度以上の頻度で、必ず 3 試料以上実施する」を、「地点毎かつ試料採取毎に 3 試料以上実施する」に改定する必要があると考えられる。

2.2 実地測定によるマニュアル改善点の検討

環境省(委託を受けた業者が測定)および一部自治体にて、六価クロム測定が実施されているが、マニュアル通りに採取および分析を行っても、再現性良く測定できないという問題が報告されている。そこで、今年度 STR が実施する実地測定においては、環境省および各自治体の測定と同一の地点で並行して行うことにより、測定結果の比較および評価を行うこととした。

試料採取地点は、令和2年度に六価クロム測定を実施しており、令和3年度も六価クロム測定を実施する地点のうち、その最小値が目標定量下限の2分の1である0.04 ng/m³を上回る10地点の中から3地点を選定した。各地点で夏季(8月から9月)と冬季(12月から1月)の年2回の試料採取を行い、合計で6回分の実地測定を行う。

同一地点で並行測定を行った機関との比較の他、2.1.2で明らかになった課題を解決するための種々の検討を合わせて実施する。

2.2.1 実地測定の方法

2.2.1.1 採取地点の選定

令和2年度に六価クロム測定を実施しており、令和3年度も六価クロム測定を実施する地点のうち、その最小値が目標定量下限の1/2である0.04 ng/m³を上回る10地点について表2.2-1に示した。また、その半径2km以内にあるPRTR排出事業所の詳細と、六価クロム化合物、クロム化合物および三価クロム化合物の大気への排出量を表2.2-2に示した。

これらの候補地点の中から、測定精度が得られる幅広い濃度範囲について確認することを目的として、池上測定局、東海市名和町局、泉大津市役所の3地点を今年度実地測定における採取地点とした。採取地点の地図及び周辺環境について図2.2-1～2.2-6に示した。

(選定理由)

- 池上測定局 :表2.2-1の10地点の中で令和2年度六価クロム測定値が最も高濃度である。令和3年度も自治体による六価クロム測定が行われており、結果の比較が容易である。
周辺に固定発生源となるPRTR届出施設が複数ある。
- 東海市名和町局 :令和3年度も環境省による六価クロム測定が行われており、結果の比較が容易である。
平成30年度にSTRによる実地測定を行っており、結果の比較が可能である。
周辺に固定発生源となるPRTR届出施設が複数ある。
- 泉大津市役所 :令和3年度も地方環境研究所による六価クロム測定が行われており、結果の比較が容易である。
周辺に固定発生源となるPRTR届出施設がある。

表 2.2-1 候補地点一覧

No.	地点	種別	令和2年度六価クロム測定			PRTR届出施設:六価クロム化合物 (半径2km以内)	PRTR届出施設:クロム及び三価クロム 化合物 (半径2km以内)
			測定主体	平均値 (ng/m ³)	範囲 (ng/m ³)		
1	池上測定局	沿道排ガス局	自治体	1.03	0.20 ~ 3.0	<ul style="list-style-type: none"> 株式会社フジクロム社 本社工場 JFE鋼板株式会社 東日本製造所 川崎クローム工業株式会社 浅野工場 株式会社ブラザー 本社工場 株式会社ブラザー 第二工場 理研アルマイト工業株式会社 本社工場 	<ul style="list-style-type: none"> 株式会社フジクロム社 本社工場 日光金属化学株式会社 本社工場 JFE鋼板株式会社 東日本製造所 川崎クローム工業株式会社 浅野工場 日本鑄造株式会社 池上工場 株式会社ブラザー 本社工場 株式会社ブラザー 第二工場
2	東海市名和町局	一般環境局	環境省 (西ブロック)	0.43	0.19 ~ 1.2	<ul style="list-style-type: none"> 日本製鉄株式会社 名古屋製鉄所 	-
3	大師測定局	固定発生源周辺	自治体	0.38	0.16 ~ 1.1	<ul style="list-style-type: none"> 理研アルマイト工業株式会社 本社工場 	<ul style="list-style-type: none"> 日本鑄造株式会社 池上工場 理研アルマイト工業株式会社 本社工場
4	中原測定局	一般環境局	自治体	0.23	0.10 ~ 0.53	-	-
5	国設川崎局	一般環境局	環境省 (東ブロック)	0.21	0.066 ~ 0.54	<ul style="list-style-type: none"> 株式会社フジクロム社 本社工場 川崎クローム工業株式会社 浅野工場 株式会社ブラザー 本社工場 株式会社ブラザー 第二工場 	<ul style="list-style-type: none"> 株式会社フジクロム社 本社工場 日光金属化学株式会社 本社工場 川崎クローム工業株式会社 浅野工場 日本鑄造株式会社 川崎工場 株式会社ブラザー 本社工場 株式会社ブラザー 第二工場
6	生田浄水場	一般環境局	自治体	0.16	0.059 ~ 0.37	-	-
7	泉大津市役所	一般環境局	地方環境研究所	0.13	0.061 ¹⁾ ~ 0.27	-	<ul style="list-style-type: none"> 第一機工株式会社
8	福岡県田川局	一般環境局	環境省 (西ブロック)	0.13	0.098 ~ 0.17	-	-
9	千鳥橋局	沿道排ガス局	自治体	0.12	0.055 ~ 0.19	-	-
10	大橋局	沿道排ガス局	自治体	0.091	0.049 ~ 0.19	-	-

1) トラベルブランク高値により欠測値あり

表 2.2-2 候補地点(半径 2km 以内)周辺の PRTR 届出事業所²⁾一覧

事業所の名称	所在地	業種名	大気排出量 (kg)
六価クロム化合物			
株式会社フジクロム社 本社工場	神奈川県川崎市	金属製品製造業	0
JFE鋼板株式会社 東日本製造所	神奈川県川崎市	鉄鋼業	0
川崎クローム工業株式会社 浅野工場	神奈川県川崎市	金属製品製造業	0
株式会社ブラザー 第二工場	神奈川県川崎市	金属製品製造業	0
株式会社ブラザー 本社工場	神奈川県川崎市	金属製品製造業	0
理研アルマイト工業株式会社 本社工場	神奈川県川崎市	金属製品製造業	0
日本製鉄株式会社 名古屋製鉄所	愛知県東海市	鉄鋼業	0
クロム及び三価クロム化合物			
株式会社フジクロム社 本社工場	神奈川県川崎市	金属製品製造業	0
日光金属化学株式会社 本社工場	神奈川県川崎市	金属製品製造業	0
JFE鋼板株式会社 東日本製造所	神奈川県川崎市	鉄鋼業	0
川崎クローム工業株式会社 浅野工場	神奈川県川崎市	金属製品製造業	0
株式会社ブラザー 第二工場	神奈川県川崎市	金属製品製造業	0
株式会社ブラザー 本社工場	神奈川県川崎市	金属製品製造業	0
理研アルマイト工業株式会社 本社工場	神奈川県川崎市	金属製品製造業	0
日本铸造株式会社 川崎工場	神奈川県川崎市	鉄鋼業	0.1
日本铸造株式会社 池上工場	神奈川県川崎市	鉄鋼業	0
大一機工株式会社	大阪府泉大津市	鉄鋼業	0

2) 令和元年度 PRTR データ



図 2.2-1 池上測定局 地図



図 2.2-2 池上測定局 周辺環境



图 2.2-3 東海市名和町局 地図



图 2.2-4 東海市名和町局 周边环境



图 2.2-5 泉大津市役所 地图



图 2.2-6 泉大津市役所 周边环境

2.2.1.2 夏季・冬季 共通事項

試料採取地点は、上記 2.2.1.1 で選定した 3 地点とし、STR、環境省および各自治体等が同日に同一地点で実地測定を行うことにより、室間再現性の確認を行った。

表 2.2-3 採取地点一覧

地点名		泉大津市役所	東海市名和町局	池上測定局
地域分類		一般環境	一般環境	沿道排ガス局
測定機関		STR/ 大阪府立環境農林水産総合研究所(以下、環農水研)/環境省(西ブロック業者)(以下、環境省)	STR/環境省	STR/川崎市
試料採取日時	夏季	2021年8月24日 10:35 ～8月25日10:35 ^注	2021年9月21日 14:00 ～9月22日14:00	2021年9月7日 10:00 ～9月8日10:00
	冬季	2021年12月14日 10:00 ～12月15日10:00	2021年12月21日 14:00 ～12月22日14:00	2022年1月11日 10:00 ～1月12日10:00
令和2年度六価クロム化合物濃度 (ng/m ³)	平均値	0.13	0.43	1.03
	範囲	0.064～0.16	0.19～1.2	0.20～3.0

(注) 環境省の試料採取日時は、2021年8月24日9:30～8月25日9:30

(A) 六価クロム測定

大気粉じん中の六価クロム化合物の採取は、マニュアルに従い図 2.2-7 のとおり採取した。

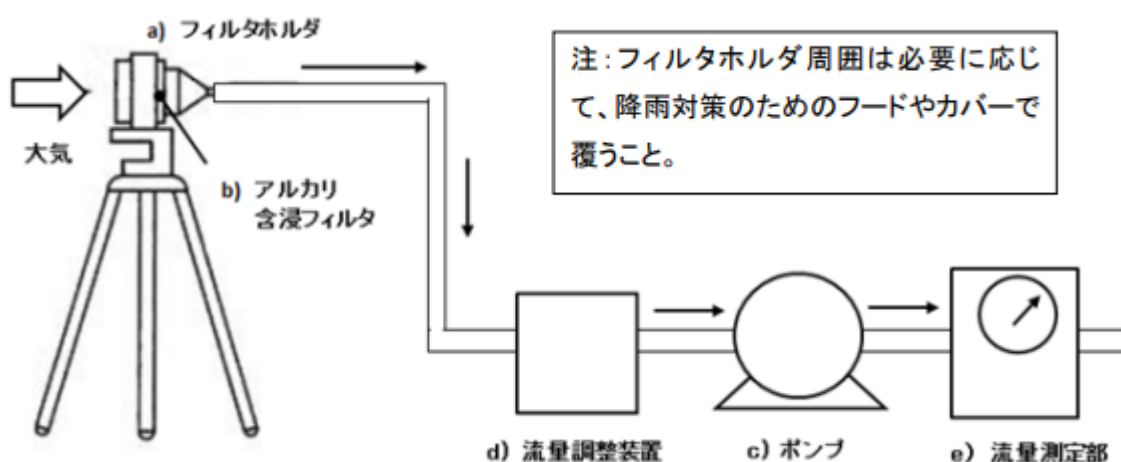


図 2.2-7 大気中の六価クロムの採取方法

測定にあたっては、試料採取から試験液の調製及び装置測定まで並行 n=2 で実施し、1 回の試料採取から試験液調製操作で得られた溶液を、イオンクロマトグラフーポストカラム吸光光度法（以下 IC-PC 法）に供した。

なお、STR では同じ試験液をイオンクロマトグラフーICP 質量分析法(IC-ICP-MS 法)でも測定し、添付資料 3 には全データを掲載したが、表 2.2-3 の同時測定機関が全て IC-PC 法を採用しているため、報告書本編では IC-PC 法の測定値のみを記載した。

(B) 六価クロム以外の測定項目

六価クロム以外の測定項目として、下記の項目の測定を実施した。

- ① 天候及び気温
六価クロム測定地点で実測されたもの、または、近傍の常時監視測定局や气象台等の気温を報告した。
報告値は六価クロムの試料採取時間の最大値、最小値、平均値とした。
- ② 全クロム及び浮遊粉じん濃度
六価クロムの測定と同一地点で、STR が全クロム濃度及び浮遊粉じん濃度の測定を行った。
これらは、有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成 23 年 3 月、環境省 水・大気環境局 大気環境課)第 5 部第 1 章に示されている測定方法で行った。
- ③ SPM 濃度
六価クロム測定地点近傍の常時監視測定局等の SPM 測定値を報告した。
報告値は六価クロムの試料採取時間の平均値とした。

2.2.1.3 夏季実地測定における検討内容

夏季実地測定では、同時測定機関との室間再現性の確認の他、フィルタの洗浄方法が測定値に与える影響を調べた。具体的には、STR が六価クロムのブランク値の低減効果の検討を行うため(2.3 にて詳述)、マニュアルの酸洗浄条件(2 時間浸漬×2 回)を 1 時間振とう×4 回に変更した場合(以下 STR 改良法)との比較、ふっ化水素酸(以下、フッ酸)の有無による六価クロムのブランク低減効果の確認、及び移送温度の違いによるトラベルブランクへの影響の確認を併せて行った。

採取に用いたアルカリ含浸フィルタの調製方法と六価クロム夏季測定の仕様を表 2.2-4 に、STR が実施したトラベルブランクの移送時の温度管理を表 2.2-5 に示す。

表 2.2-4 採取に用いるアルカリ含浸フィルタの調製方法と六価クロム 夏季測定の様式

測定地点名	実施機関	アルカリ含浸フィルタの調製方法				測定の様式(数字は試料数)				
		方法	酸溶媒		酸溶媒の振とう時間と 交換回数	六価クロム測定			その他の測定	
			硝酸	フッ酸		実試料	操作 ブランク	トラベル ブランク	全クロム・浮遊粉じん (ハイボリウムエアサンプラ)	気温・ SPM
泉大津 市役所	環境省	マニュアル法	○	○	現行マニュアルどおり (酸溶媒に浸漬 2時間×2回)	2	5	5	-	近傍 測定局 より入手
	環農水研	マニュアル法	○	○	現行マニュアルどおり (酸溶媒に浸漬 2時間×2回)	2	5	5	-	
		マニュアル法 (フッ酸なし) ^{注1}	○	×		-	5	5		
	STR	STR 改良法	○	○	1時間振とう(50rpm)×4回	2	5	5×3 ^{注2}	1	
		STR 改良法 (フッ酸なし) ^{注1}	○	×		-	5	5		
東海市 名和町局	環境省	マニュアル法	○	○	現行マニュアルどおり (酸溶媒に浸漬 2時間×2回)	2	5	5	-	
	STR	STR 改良法	○	○	1時間振とう(50rpm)×4回	2	5	5	1	
		STR 改良法 (フッ酸なし) ^{注1}	○	×		-	5	5		
池上測定局	川崎市	マニュアル法	○	○	現行マニュアルどおり (酸溶媒に浸漬 2時間×2回)	2	5	5	-	
	STR	STR 改良法	○	○	1時間振とう(50rpm)×4回	2	5	5	1	
		STR 改良法 (フッ酸なし) ^{注1}	○	×		-	5	5		

(注1) フッ酸使用有り/無しによる操作ブランクおよびトラベルブランク値への影響のため実施。

(注2) 移送時に3種類の温度管理(表 2.2-5を参照)を行った。

表 2.2-5 STR が実施するトラベルブランクの移送時の温度管理

移送方法	クーラーボックス (ドライアイス)	車載冷凍庫 ^注	クーラーボックス (保冷剤)
想定温度帯	～-60℃程度	～-20℃程度	10℃以下
泉大津市役所	○	○	○
東海市名和町局	○	—	—
池上測定局	○	—	—

(注) 市販品で家庭用電源および車載電源に対応し、-(マイナス)20℃程度まで冷却可能

2.2.1.4 冬季実地測定における検討内容

冬季実地測定では、同時測定機関との室間再現性確認の他、夏季に実施したフィルタ調製方法における STR 改良法とマニュアル法との比較を STR 内でも実施した。また、日射量が測定値に与える影響を確認するため、トラベルブランクフィルタを試料採取中完全遮光した場合と、実試料と同様に雨除けカバーの中に入れる程度(夏季に STR が実施した条件と同じ)とした場合のトラベルブランク値の比較を行った。

採取に用いるアルカリ含浸フィルタの調製方法と六価クロム冬季測定の仕様を表 2.2-6 に示した。

表 2.2-6 採取に用いるアルカリ含浸フィルタの調製方法と六価クロム 冬季測定の様式

測定地点名	実施機関	アルカリ含浸フィルタの調製方法				測定の様式(数字は試料数)				
		方法	酸溶媒		酸溶媒の振とう時間と 交換回数	六価クロム測定			その他の測定	
			硝酸	フッ酸		実試料	操作 ブランク	トラベル ブランク	全クロム・浮遊粉じん (ハイボリウムエアサンプラ)	気温・ SPM
泉大津 市役所	環境省	マニュアル法	○	○	現行マニュアルどおり (酸溶媒に浸漬 2時間×2回)	2	5	5 ^{注1}	-	近傍 測定局 より入手
	環農水研	マニュアル法	○	○	現行マニュアルどおり (酸溶媒に浸漬 2時間×2回)	2	5	5 ^{注1}	-	
		マニュアル法 (STRフィルタ) ^{注3}	○	○		2	5	5 ^{注1}	-	
	STR	マニュアル法	○	○	現行マニュアルどおり (酸溶媒に浸漬 2時間×2回)	2	5	5 ^{注1}	1	
		STR改良法	○	○	1時間振とう(50rpm)×4回	2	5	5 ^{注1} +5 ^{注2}	1	
東海市 名和町局	環境省	マニュアル法	○	○	現行マニュアルどおり (酸溶媒に浸漬 2時間×2回)	2	5	5 ^{注1}	-	
	STR	マニュアル法	○	○	現行マニュアルどおり (酸溶媒に浸漬 2時間×2回)	2	5	5 ^{注1}	1	
		STR改良法	○	○	1時間振とう(50rpm)×4回	2	5	5 ^{注1} +5 ^{注2}	1	
池上測定局	川崎市	マニュアル法	○	○	現行マニュアルどおり (酸溶媒に浸漬 2時間×2回)	2	5	5 ^{注1}	-	
	STR	マニュアル法	○	○	現行マニュアルどおり (酸溶媒に浸漬 2時間×2回)	2	5	5 ^{注1}	1	
		STR改良法	○	○	1時間振とう(50rpm)×4回	2	5	5 ^{注1} +5 ^{注2}	1	

(注1) 完全な遮光を実施(アルミジップ内にフィルタを入れた透明チャック袋ごと保管又は遮光されたBOXに保管)を追加実施。

(注2) 完全な遮光をせずに実施(透明チャック袋にいれ、雨除けカバー内で保管)。

(注3) STRにて調製したマニュアル法フィルタについて、環農水研にて試料採取～機器分析まで実施した。

2.2.2 夏季実地測定結果

2.2.2.1 夏季測定での天候及び気温

六価クロム測定地点での天候及び気温の気象状況を表 2.2-7 に示した。

夏季の実地測定の気象状況について、泉大津市役所は測定日まで連日降雨が続き、測定日当日にも降雨も観測された。東海市名和町局では、測定日当日から翌日に一時的な降雨が観測され、池上測定局でも同様に測定日当日から翌日に一時的な降雨が観測された。気温については、各地点の採取日の平年の日平均気温と比較すると、泉大津市役所と東海市名和町局では平年の日平均気温と大きな差はなく、池上測定局は 4℃程度低かったが、年間の平年の日平均気温より 5℃程度高い気温だった。

表 2.2-7 地点別、採取実施時の気象状況

地点名 (実施機関)	実施日時	天候 ^{注2}		日照 時間 ^{注2} (hr)	気温 ^{注2} (℃)			備考
					平均	最高	最低	
泉大津市役所 (STR、環農水研、環境省 ^{注1})	2021/8/24 10:35 ～	8/23	曇一時晴	4.9	27.7	32.1	24.7	天候、日照時間は大阪市、気温は堺市 8/12～8/22降雨あり
		8/24	曇後時々雨/曇	2.4	28.4	33.5	24.5	
	2021/8/25 10:35	8/25	曇後一時晴	7.3	30.0	34.6	26.3	
東海市名和町局 (STR、環境省)	2021/9/21 14:00 ～	9/20	晴一時曇	3.3	24.5	28.5	22.2	天候、気温とも名古屋市
		9/21	晴後曇一時雨	5.2	22.9	28.9	19.5	
	2021/9/22 14:00	9/22	曇時々雨一時晴	2.1	24.0	28.1	20.9	
池上測定局 (STR、川崎市)	2021/9/7 10:00 ～	9/6	晴時々曇	0.5	20.4	21.4	19.1	天候、気温とも横浜市
		9/7	曇時々晴一時雨/曇	4.9	20.6	24.6	17.3	
	2021/9/8 10:00	9/8	曇時々雨	2.3	21.0	25.0	18.0	

(注1) 環境省のみ 2021/8/24 9:30 ～ 2021/8/25 9:30

(注2) 天候、気温は近隣の気象台での気象データ

<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>

備考欄に近隣気象台名を示す。

(参考) 平年(1991～2020年)における①採取日当日の日平均気温と②年平均気温

泉大津市役所:①27.9℃、②16.5℃(堺市)

東海市名和町局:①23.5℃、②16.2℃(名古屋市)

池上測定局:①25.4℃、②16.2℃(横浜市)

2.2.2.2 夏季実地測定結果

夏季実地測定について、STR が測定した各地点の六価クロム測定は、室内再現性の確認のため二重測定を実施し、その結果を表 2.2-8 および図 2-2-8 に、六価クロム以外の測定項目である全クロム濃度、浮遊粉じん量と SPM 濃度を表 2.2-9 に示した。

なお、2.2.2～2.2.3 で示した、実地測定における STR 測定結果については、本報告書末尾の添付資料 3 に全データを示している。

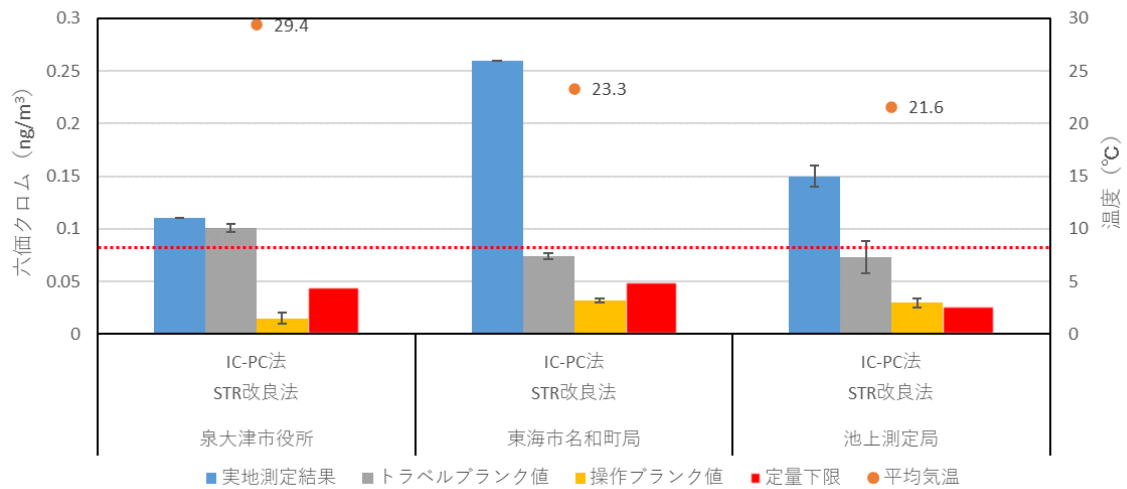
STR が測定した夏季の実地測定の六価クロムの測定値は二重測定結果が±30%以内の範囲に収まり、良好な室内再現性が得られた。令和 2 年度の六価クロム平均値は池上測定局(1.03 ng/m³) > 東海市名和町局(0.43 ng/m³) > 泉大津市役所(0.13 ng/m³)の順であったが、今回の六価クロム測定では、東海市名和町局が池上測定局に比べ高い濃度であった。この要因の一つとして、東海市名和町局では、浮遊粉じん濃度が 3 地点の中で最も高かったことから、大気粉じん由来と想定される六価クロム測定値が大きくなった可能性が考えられる。また、池上測定局については、他地点と比べて全クロム濃度に対する六価クロム濃度の割合が小さかった。

トラベルブランク値については、全地点で操作ブランク値を上回る結果となった。東海市名和町局と池上測定局のトラベルブランク値の差は僅かであったが、採取中の平均気温が高いほどトラベルブランク値が高くなる傾向が見られた。特に 3 地点の中で採取中の平均気温が最も高い 29°C の泉大津市役所では目標定量下限値の 0.08 ng/m³ を上回る結果であったが、平均気温が 22～23°C となった東海市名和町局と池上測定局ではトラベルブランク値は泉大津市役所の 7 割程度の結果となった。

表 2.2-8 夏季実地測定結果(六価クロム、STR 測定)

測定項目		単位	泉大津市役所	東海市名和町局	池上測定局
			IC-PC 法	IC-PC 法	IC-PC 法
実地 測定結果	n-1	ng/m ³	0.11	0.26	0.14
	n-2	ng/m ³	0.11	0.26	0.16
	平均値	ng/m ³	0.11	0.26	0.15
	二重測定 偏差	%	0.0	0.0	13.3
トラベルブランク値 ^{注1} (n=5 平均)		ng/m ³	0.101	0.074	0.073
操作ブランク値 (n=5 平均)		ng/m ³	0.015	0.032	0.030
定量下限		ng/m ³	0.044	0.049	0.026
【参考】 令和 2 年度測定結果 平均(範囲)		ng/m ³	0.13 (0.064～0.16)	0.43 (0.19～1.2)	1.03 (0.2～3.0)

(注 1) トラベルブランク値はクーラーボックス(ドライアイス)フッ酸ありの値を記載



(注 1) グラフに示した誤差範囲は、実地測定結果(n=2)は最大～最小の範囲を、トラベルブランク値と操作ブランク値(n=5)は標準偏差を示す。
(注 2) 赤色破線は目標定量下限(0.08 ng/m³)を示す。

図 2.2-8 夏季実地測定結果(六価クロム、STR 測定)

表 2.2-9 夏季実地測定結果(六価クロム以外の項目、STR 測定)

測定項目		単位	泉大津市役所	東海市名和町局	池上測定局
測定期間中の 気温 ^{注1}	実地測定結果	°C	29.4 27.6～33.6	23.3 20.7～28.2	21.6 18.8～25.1
	実地測定結果	%	66.3 42.4～80.4	84.9 41.2～99.9 以上	61.8 46.7～77.1
全クロム	実地測定結果	ng/m ³	(1.4) ^{注2}	16	25
浮遊粉じん	実地測定結果	mg/m ³	0.0091	0.0348	0.0257
SPM	採取日の 近傍局データ	mg/m ³	0.0117	0.0176	0.0103

(注 1) 上段の値は測定期間中の平均値、下段の値は範囲を示す

(注 2) 検出下限以上定量下限未満のため参考値とする(検出下限:0.67 ng/m³、定量下限:2.2 ng/m³)

2.2.2.3 フッ酸使用有り/無しによる操作ブランクおよびトラベルブランク値への影響

3 地点での実地測定において、操作ブランクおよび、トラベルブランクについて、フィルタ洗浄時のフッ酸有り/無しによる六価クロム量の低減効果を確認した。各地点における操作ブランクおよびトラベルブランクの測定結果と、それらを比較検定した結果を、表 2.2-10～表 2.2-11 に示す。なお、移送にはクーラーボックス(ドライアイス)を用いた。

フッ酸使用有り/無しについて、操作ブランクおよびトラベルブランクの測定値の間で Welch の t 検定³を 5%の有意水準で実施した結果、3 地点のうち東海市名和町局(操作ブランクおよびトラベルブランク)を除いて有意な差は見られなかった。

なお、2.3 で詳述するように、フィルタ洗浄時のフッ酸の使用は、全クロムを減少させる傾向が認められた。

表 2.2-10 操作ブランク 測定結果 (n=5) 単位 ng/m³

地点	泉大津市役所		東海市名和町局		池上測定局	
	有り	無し	有り	無し	有り	無し
平均値	0.015	0.016	0.032	0.036	0.030	0.031
標準偏差	0.005	0.008	0.002	0.002	0.005	0.004
検定結果	P(T<=t) 両側 P:0.887 有意差なし		P(T<=t) 両側 P:0.009 有意差あり		P(T<=t) 両側 P:0.445 有意差なし	

P が 0.05 以上で有意差なし、P が 0.05 未満で有意差あり。

表 2.2-11 トラベルブランク 測定結果 (n=5) 単位 ng/m³

地点	泉大津市役所		東海市名和町局		池上測定局	
	有り	無し	有り	無し	有り	無し
平均値	0.101	0.106	0.074	0.083	0.073	0.078
標準偏差	0.004	0.008	0.003	0.005	0.015	0.003
検定結果	P(T<=t) 両側 P:0.298 有意差なし		P(T<=t) 両側 P:0.011 有意差あり		P(T<=t) 両側 P:0.523 有意差なし	

P が 0.05 以上で有意差なし、P が 0.05 未満で有意差あり。

2.2.2.4 移送温度の違いによるトラベルブランクへの影響

泉大津市役所での実地測定と合わせて、トラベルブランクの移送方法として、クーラーボックス(ドライアイス)(~-60°C程度)、車載冷凍庫(~-20°C程度)、クーラーボックス(保冷剤)(~10°C程度)の3種を使用して温度管理を行い、それぞれのトラベルブランク値の比較を行った。その結果を表 2.2-12 に示す。

得られたデータを用いて、Welch の t 検定を 5%の有意水準で行ったところ、2.1.2 のヒアリング結果において、一番回答の多い移送方法であったクーラーボックス(保冷剤)とクーラーボックス(ド

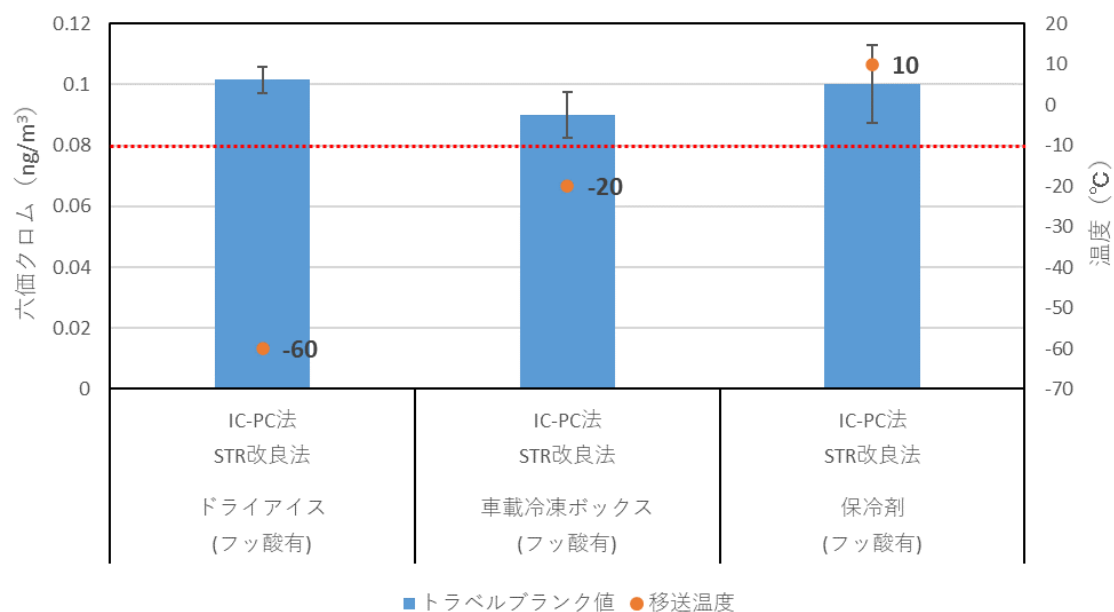
³ Welch の t 検定: 2 組の標本の分布について、有意差の有無を統計学的に判断するための手法

ライアイス)及び車載冷凍庫の間には有意な差は見られなかった。標準偏差については移送温度が低いほど、小さい傾向が見られた。

表 2.2-12 移送温度別 トラベルブランク測定結果 (n=5) 単位 ng/m³

条件	クーラーボックス (ドライアイス) (~-60°C程度) フッ酸あり	車載冷凍庫 (~-20°C程度) フッ酸あり	クーラーボックス (保冷剤) (~10°C程度) フッ酸あり
	IC-PC 法	IC-PC 法	IC-PC 法
平均値	0.101	0.090	0.100
標準偏差	0.004	0.008	0.013
クーラーボックス (保冷剤) (~10°C程度) フッ酸ありに対する検定 結果	P(T<=t) 両側 P:0.825 有意差なし	P(T<=t) 両側 P:0.173 有意差なし	—

P が 0.05 以上で有意差なし、P が 0.05 未満で有意差あり。



(注) 誤差範囲は標準偏差を示す。

図 2.2-9 移送温度別 トラベルブランク測定結果

2.2.3 冬季実地測定結果

2.2.3.1 冬季測定での天候及び気温

冬季実地測定の六価クロム測定地点での天候及び気温の気象状況を表 2.2-13 に示した。

冬季の実地測定の気象状況について、泉大津市役所では夏季とは異なり、測定日まで晴天で測定期間中も日照時間は約 9 時間、東海市名和町局も同様に晴天が続き、測定期間中の日照時間は約 7 時間であった。一方、池上測定局では測定日前日からの降雨が測定日当日も続き、日照時間が 0 時間となった。

気温については、各地点とも、日平均気温が年平均気温を 10°C 程度下回る低温であった。

表 2.2-13 地点別、採取実施時の気象状況

測定地点名 (実施機関)	実施日時	天候 ^注		日照時間 (hr) ^注	気温 ^注 (°C)			備考
					平均	最高	最低	
泉大津市役所 (STR、環境省、環農水研)	2021/12/14 10:00	12/13	曇時々晴	8.3	9.0	13.2	3.3	天候は大 阪市、日 照時間、 気温は堺 市
	～	12/14	晴	9.3	6.4	12.4	0.9	
	2021/12/15 10:00	12/15	晴	8.9	8.7	14.2	2.9	
東海市 名和町局 (STR、環境省)	2021/12/21 14:00	12/20	晴一時曇	7.9	6.4	11.3	2.5	天候、気 温ともに 名古屋市
	～	12/21	晴一時曇	7.3	7.6	12.9	3.2	
	2021/12/22 14:00	12/22	晴	7.8	8.1	14.7	4.5	
池上測定局 (STR、川崎市)	2022/1/11 10:00	1/10	曇一時晴 後時々雨	0.2	8.3	10.1	6.7	天候、気 温ともに 横浜市
	～	1/11	雨時々曇	0.0	6.1	8.4	4.8	
	2022/1/12 10:00	1/12	晴	9.5	6.1	9.4	3.1	

(注) 天候、気温は近隣の気象台での気象データ

<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>

備考欄に近隣気象台名を示す。

(参考) 平年(1991～2020年)における①採取日当日の日平均気温と②年平均気温

泉大津市役所:①6.4°C、②16.5°C(堺市)

東海市名和町局:①7.6°C、②16.2°C(名古屋市)

池上測定局:①6.1°C、②16.2°C(横浜市)

2.2.3.2 冬季実地測定結果 (STR 測定分)

冬季実地測定について、STR が測定した各地点の六価クロム測定結果を表 2.2-14 および図 2.2-10 に、測定期間中の気温と湿度、及び六価クロム以外の測定項目の結果を表 2.2-15 に示した。

なお、冬季の池上測定局での試料採取では、24 時間の採取ガス量が著しく低下し、マニュアルで規定されているガス量(7.2m³)を採取できなかった。マニュアル法では 3.35 m³程度 (n-1:3.409 m³, n-2:3.303 m³)、STR 改良法では 4.93 m³程度の捕集量 (n-1:4.936 m³, n-2:4.920 m³)であった。採取ガス量の低下により、他の地点と比べて定量下限値がやや大きい値となった。

STR が測定した冬季の実地測定の六価クロムの測定値は、泉大津市役所と東海市名和町局においてはマニュアル法と STR 改良法の両方の結果で夏季測定と同様に二重測定結果が±30%以内の偏差の範囲に収まり、良好な室内再現性が得られた。しかしながら、池上測定局では二重測定結果が±30%以内の偏差範囲に収まらず、室内再現性が得られなかった。池上測定局での結果は、マニュアルで規定されているガス量を採取できなかったことと、良好な室内再現性が得られなかったことから、試料採取したものについては欠測扱いとする。

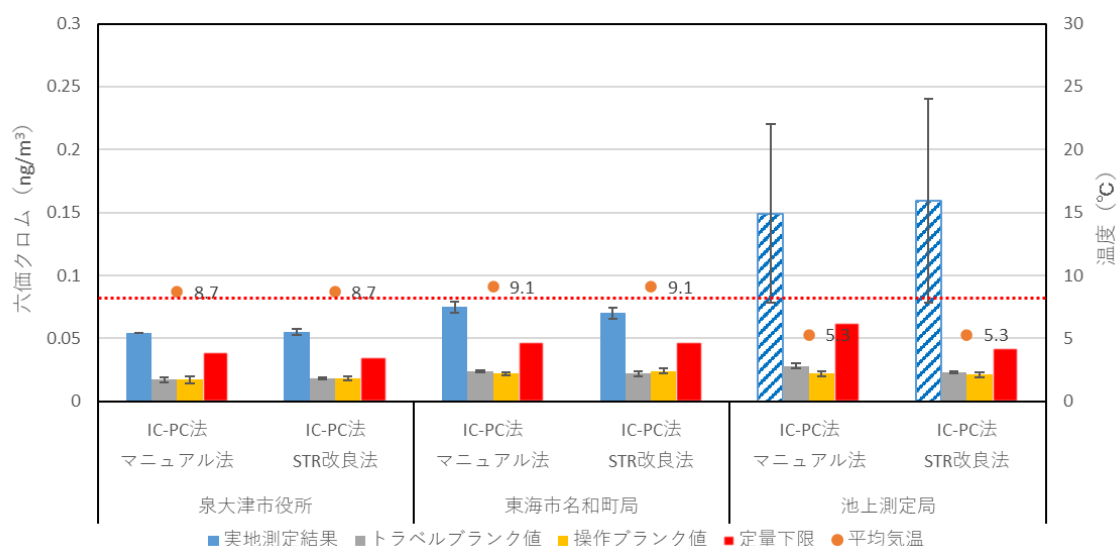
池上測定局でマニュアル法と STR 改良法でガス採取量に差が見られた原因としては、フィルタの洗浄方法が異なるため、ガスが透過する際の圧力損失に差が生じた可能性が考えられる。それぞれ独立したポンプで吸引を行ったが、マニュアル法フィルタ、STR 改良法フィルタごとにほぼ採取量が揃っていることもそれを裏付けると考えられる。また同局で二重測定の再現性が得られなかった理由としては、STR 側のフィルタホルダおよび雨除けカバーの設置角度が川崎市側のホルダに比べやや水平に近いことから、雨の吹き込みの影響を比較的大きく受けた可能性等が考えられるが、詳細は不明である。

表 2.2-14 STR 担当 冬季実地測定結果

測定地点及び測定方法		単位	泉大津市役所		東海市名和町局		池上測定局	
			IC-PC 法		IC-PC 法		IC-PC 法	
			マニュアル法	STR 改良法	マニュアル法	STR 改良法	マニュアル法	STR 改良法
実地測定結果	n-1	ng/m ³	0.054	0.052	0.070	0.065	0.220	0.078
	n-2	ng/m ³	0.054	0.057	0.079	0.074	0.078	0.240
	平均値	ng/m ³	0.054	0.055	0.075	0.070	0.149	0.159
	二重測定偏差	%	0.0	9.1	12.0	12.9	95.3	101.9
トラベルブランク値 (n=5 平均)		ng/m ³	0.017	0.018	0.024	0.022	0.028	0.023
操作ブランク値 (n=5 平均)		ng/m ³	0.017	0.018	0.022	0.024	0.022	0.021
定量下限		ng/m ³	0.039	0.035	0.047	0.047	0.062	0.042
【参考】令和 2 年度測定結果平均(範囲) ^{注1}		ng/m ³	0.13 (0.064~0.16)		0.43 (0.19~1.2)		1.03 (0.2~3.0)	

(注 1) 添付資料 1 より転記

(注 2) 取り消し線は欠測扱いとするが、参考値として表記したデータ。



(注 1) グラフに示した誤差範囲は、実地測定結果 (n=2) は最大～最小の範囲を、トラベルブランク値と操作ブランク値 (n=5) は標準偏差を示す。

(注 2) 赤色破線は目標定量下限 (0.08 ng/m³) を示す。

(注 3) STR の実測値結果の青斜線棒グラフは、二重測定の偏差が 30% 超えたため欠測値の扱い

図 2.2-10 冬季実地測定 地点別測定結果 (六価クロム、STR 測定)

表 2.2-15 冬季実地測定結果(六価クロム以外の項目、STR 測定)

測定項目		単位	泉大津市役所	東海市 名和町局	池上測定局
測定期間中の 気温 ^{注1}	実地測定結果	°C	8.7 5.9~11.9	9.1 4.9~15.4	5.3 3.0~7.3
測定期間中の 湿度 ^{注1}	実地測定結果	%	56.4 37.8~79.8	71.0 29.6~98.9	76.8 36.2~99.9 以上
全クロム ^{注2}	実地測定結果	ng/m ³	5.3	20	3.8
浮遊粉じん	実地測定結果	mg/m ³	0.0132	0.0432	0.0297
SPM	採取日の 近傍局データ	mg/m ³	0.0109	0.0303	0.0138

(注 1) 上段の値は測定期間中の平均値、下段の値は範囲を示す

(注 2) 検出下限:0.45 ng/m³、定量下限:1.5 ng/m³

2.2.3.3 フィルタ調製方法の違いによる操作ブランクおよびトラベルブランク値への影響

3 地点での実地測定において、操作ブランクおよびトラベルブランクについて、STR にて実施したマニュアル法と STR 改良法での測定結果と、それらを比較検定した結果を表 2.2-16~表 2.2-17 に示す。Welch の t 検定を 5%の有意水準で実施した結果、池上測定局のトラベルブランクで有意差あり、それ以外では有意差なしとなった。

池上測定局の測定時の定量下限値は 0.062 ng/m³(マニュアル法)または 0.042 ng/m³(STR 改良法)であり、定量下限値を下回る参考値同士の比較となったことから、大きな差ではないと考える。

表 2.2-16 フィルタ調製方法の違いによる操作ブランクの比較(STR 測定)(n=5)

単位 ng/m³

地点	泉大津市役所		東海市名和町局		池上測定局	
	マニュアル 法	STR 改良法	マニュアル 法	STR 改良法	マニュアル 法	STR 改良法
平均値	0.017	0.018	0.022	0.024	0.022	0.021
標準偏差	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002
検定結果	P(T<=t) 両側 P:0.139 有意差なし		P(T<=t) 両側 P:0.120 有意差なし		P(T<=t) 両側 P:0.843 有意差なし	

P が 0.05 以上で有意差なし、P が 0.05 未満で有意差あり。

表 2.2-17 フィルタ調製方法の違いによるトラベルブランクの比較 (STR 測定) (n=5)

単位 ng/m³

地点	泉大津市役所		東海市名和町局		池上測定局	
	マニュアル 法	STR 改良法	マニュアル 法	STR 改良法	マニュアル 法	STR 改良法
平均値	0.017	0.018	0.024	0.022	0.028	0.021
標準偏差	0.003	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001
検定結果	P(T<=t) 両側 P:0.410 有意差なし		P(T<=t) 両側 P:0.094 有意差なし		P(T<=t) 両側 P:0.004 有意差あり	

P が 0.05 以上で有意差なし、P が 0.05 未満で有意差あり。

2.2.3.4 遮光の程度の違いによるトラベルブランクへの影響

3 地点での実地測定における STR 改良法で調製したトラベルブランクについて、遮光の程度を変えた場合の測定結果と、それらを比較検定した結果を表 2.2-18 に示す。Welch の t 検定を 5% の有意水準で実施した結果、泉大津市役所で有意差あり、それ以外では有意差なしとなった。

泉大津市役所の測定時の定量下限値は 0.035 ng/m³ であり、定量下限値を下回る参考値同士の比較となったことから、大きな差ではないと考える。

表 2.2-18 遮光の程度の違いによるトラベルブランクへの影響 (n=5)

単位 ng/m³

地点	泉大津市役所		東海市名和町局		池上測定局	
	完全遮光	雨除け程度	完全遮光	雨除け程度	完全遮光	雨除け程度
平均値	0.018	0.024	0.022	0.024	0.021	0.023
標準偏差	0.002	0.003	0.002	0.003	0.001	0.002
検定結果	P(T<=t) 両側 P:0.007 有意差あり		P(T<=t) 両側 P:0.343 有意差なし		P(T<=t) 両側 P:0.108 有意差なし	

P が 0.05 以上で有意差なし、P が 0.05 未満で有意差あり。

2.2.4 他機関による並行測定結果との比較

2.2.4.1 泉大津市役所

泉大津市役所では夏季と冬季で、3 機関 (STR、環境省、環農水研) が同日測定を実施した。六価クロムの測定結果を表 2.2-19～2.2-20 及び図 2.2-11～2.2-12 に示す。

六価クロム測定値は、夏季については、(0.039)～0.11 ng/m³(STR>環農水研>環境省)となり、環農水研は定量下限値以下の値で参考値となった。また、環境省は 0.039 ng/m³ と定量下限値以上ではあるが、目標定量下限値を下回っていた。冬季については、0.046～0.11 ng/m³(環農水研>STR >環境省)となり、3 機関とも定量下限値以上ではあるが、環農水研の STR フィルタでの測定を除き目標定量下限値を下回っていた。夏季と冬季で測定値の高低の順序変動が見られたが、ほぼ同程度の濃度範囲で六価クロム測定値が得られた。

二重測定を実施した、夏季の STR と環農水研及び冬季の STR、環境省、環農水研についての室内再現性は二重測定値の偏差がすべての測定で 30%以下となり良好であった。

夏季と冬季それぞれで試験所間の結果を比較したところ (STR 改良法の値を 1.0 とした場合の割合)、夏季は STR (STR 改良法:1.0) > 環農水研 (マニュアル法:(0.49)) > 環境省 (マニュアル法:0.35)となり、最低と最高の間で 2.9 倍程度の差となり、冬季は環農水研 (マニュアル法(フィルタ提供):2.0) > 環農水研 (マニュアル法:1.5) > STR (STR 改良法:1.0 マニュアル法:0.99) > 環境省 (マニュアル法:0.84) の順となり、最低と最高の間で 2.4 倍程度の差であった。

この測定値について、各機関が共通の測定法で実施している冬季のマニュアル法の結果 (環農水研:0.079ng/m³、STR:0.054ng/m³、環境省:0.044ng/m³) では、環農水研と STR、環農水研と環境省、STR と環境省の組み合わせで比較しても、その偏差は 18.7～28.4%であり、30%を下回る結果となった。

別途、環農水研が主催したマニュアルの方法での機器分析について実施された試験所間のクロスチェックの結果では、試験所間で標準偏差(σ)0.02 ng/m³ 程度のばらつきがあったと報告されている。夏季(3 機関)および冬季(3 機関 5 条件)の測定結果の平均値と信頼区間(95%)をとると、0.068±0.042 ng/m³(夏季)、0.052±0.023 ng/m³(冬季)となり、クロスチェックで得られたばらつきの 2 σ と同等かそれ以下であったことから、泉大津市役所における実地測定では 3 機関の測定結果が機器分析のばらつきの範囲内に収まったと考えられる。

トラベルブランク値について、夏季は 3 機関とも操作ブランク値の 3～19 倍に増加したが、冬季は 3 機関とも操作ブランク値と同程度であった。夏季の採取中の平均気温が冬季に比べて 10°C 以上高いことから、トラベルブランクフィルタ中のクロム化合物が六価クロムに変化する正の誤差が気温に依存する傾向が確認できた。

表 2.2-19 泉大津市役所 試験所間比較 (夏季)

単位 ng/m³

実施機関		STR	環境省	環農水研
測定方法		IC-PC 法 STR 改良法	IC-PC 法 マニュアル法	IC-PC 法 マニュアル法
実地測定結果	n-1	0.11	0.039	(0.060) ^{注1}
	n-2	0.11	—	(0.048) ^{注1}
	平均値	0.11	0.039	(0.054) ^{注1}
	偏差(%)	0.0	—	(22.2) ^{注1}
採取中の平均気温(°C)		29.4	29.4	30.1
トラベルブランク値(n=5 平均)		0.101 ^{注2}	0.057	0.077
操作ブランク値(n=5 平均)		0.015	0.003	0.014
定量下限		0.044	0.018	0.081 ^{注3}
全クロム測定結果		1.4	—	—
浮遊粉じん量(mg/m ³)		0.0091	—	—
<令和2年度全クロム平均値> (令和2年度全クロム範囲)		----- -----	----- -----	<3.3> (1.1~6.5)

(注1) 環農水研の実地測定結果の括弧内は定量下限値未満、検出下限値以上の値

(注2) トラベルブランク値はクーラーボックス(ドライアイス)フッ酸ありの値を記載

(注3) 環農水研の定量下限値はトラベルブランクの標準偏差より算出

表 2.2-20 泉大津市役所 試験所間比較 (冬季)

単位 ng/m³

実施機関		STR		環境省	環農水研	
測定方法		IC-PC 法		IC-PC 法	IC-PC 法	
		マニ ュア ル 法	STR 改 良 法	マニ ュア ル 法	マニ ュア ル 法 環 農 水 研 フ ィ ル タ	マニ ュア ル 法 STR フ ィ ル タ
実地測定結果	n-1	0.054	0.052	0.043	0.082	0.10
	n-2	0.054	0.057	0.044	0.075	0.12
	平均値	0.054	0.055	0.044	0.079	0.11
	偏差(%)	0.0	9.1	1.7	8.7	12.5
採取中の平均気温(°C)		8.7	8.7	7.5	8.5	8.5
トラベルブランク値(n=5 平均)		0.017	0.018	0.005	0.013	0.031
操作ブランク値(n=5 平均)		0.017	0.018	0.000	0.009	0.013
定量下限		0.039	0.035	0.021	0.022	0.051
全クロム測定結果		5.3		—	—	
浮遊粉じん量(mg/m ³)		0.0132		—	—	
<令和2年度全クロム平均値> (令和2年度全クロム範囲)		----- -----		----- -----	<3.3> (1.1~6.5)	

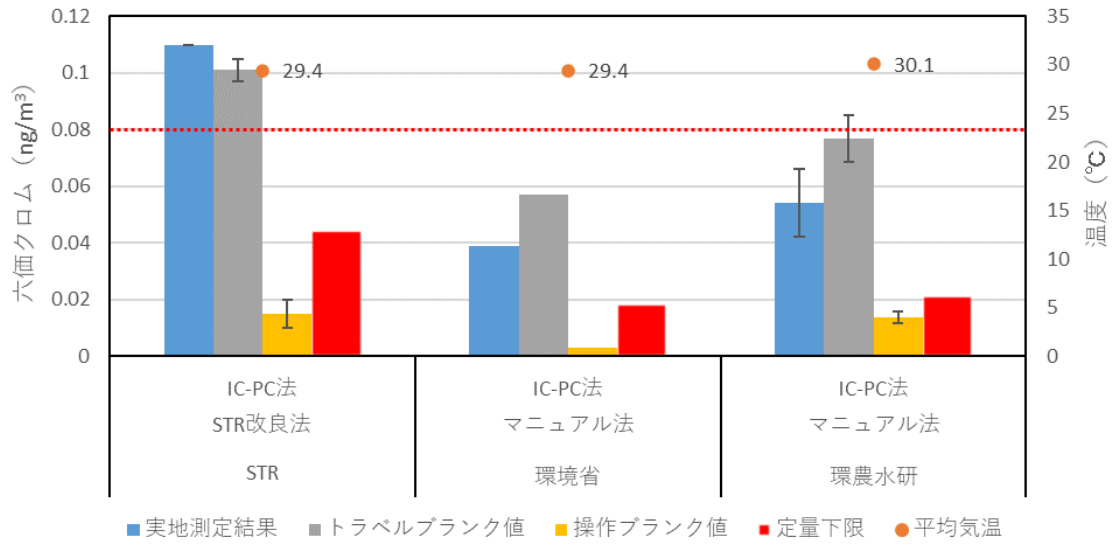


図 2.2-11 泉大津市役所 試験所間比較 (夏季)

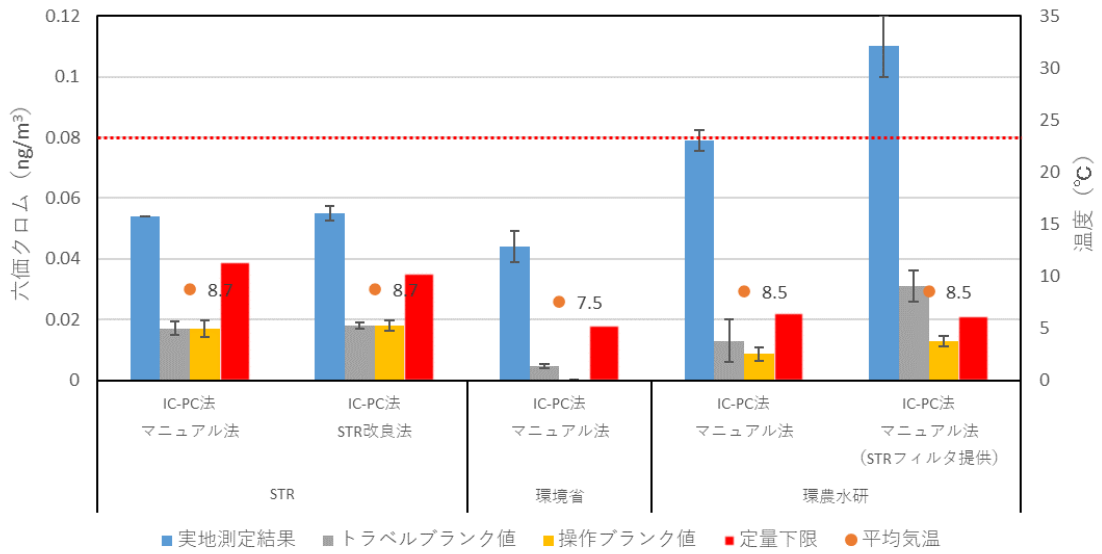


図 2.2-12 泉大津市役所 試験所間比較 (冬季)

冬季の実地測定に合わせて、STRにて調製したマニュアル法フィルタと環農水研にて調製したマニュアル法フィルタを用いて、環農水研にて泉大津市役所で並行各 n=2 で試料採取～機器分析まで実施いただいた(参照:表 2.2-6)。

STR 調製フィルタを共通で使用し、採取・分析機関が異なる場合のブランク測定結果比較を表 2.2-21 に、マニュアル法でフィルタの調製機関が異なる場合のブランク測定結果比較を表 2.2-22 に示した。Welch の t 検定を 5% の有意水準で実施した結果、いずれの組み合わせでも有意差ありとなった。ただし、目標定量下限値を下回る参考値同士の比較となったことから、大きな差ではないと考える。

表 2.2-21 採取～測定機関が異なる場合の操作ブランク/トラベルブランクの比較

単位 ng/m³

種別	操作ブランク		トラベルブランク	
	STR		STR	
フィルタ調製 実施機関	STR		STR	
試料採取～機器分析 実施機関	環農水研	STR	環農水研	STR
平均値	0.013	0.017	0.031	0.017
標準偏差	0.002	0.002	0.005	0.003
検定結果 ^{注1}	P(T<=t) 両側 P:0.023 有意差あり		P(T<=t) 両側 P:0.001 有意差あり	
(参考) 定量下限値 ^{注2}	0.051	0.039	0.051	0.039

(注1) P が 0.05 以上で有意差なし、P が 0.05 未満で有意差あり。

(注2) 表 2.2-20 より再掲

表 2.2-22 フィルタ調製機関が異なる場合の操作ブランク/トラベルブランクの比較

単位 ng/m³

種別	操作ブランク		トラベルブランク	
	環農水研	STR	環農水研	STR
フィルタ調製 実施機関	環農水研	STR	環農水研	STR
試料採取～機器分析 実施機関	環農水研		環農水研	
平均値	0.009	0.013	0.013	0.031
標準偏差	0.002	0.002	0.007	0.005
検定結果 ^{注1}	P(T<=t) 両側 P:0.007 有意差あり		P(T<=t) 両側 P:0.002 有意差あり	
(参考) 定量下限値 ^{注2}	0.022	0.051	0.022	0.051

(注1) P が 0.05 以上で有意差なし、P が 0.05 未満で有意差あり。

(注2) 表 2.2-20 より再掲

2.2.4.2 東海市名和町局

東海市名和町局では、夏季と冬季で 2 機関 (STR、環境省) が同日測定を実施した。六価クロムの測定結果を表 2.2-23～2.2-24 及び図 2.2-13～2.2-14 に示す。

六価クロムの測定値は、冬季の日平均気温が 14～15℃程度に低下したこともあり、2 機関共に夏季より冬季の方が低くなった。STR の冬季の結果 (STR 改良法) は夏季の 27% (マニュアル法) 及び 29% (STR 改良法) 程度、環境省の冬季の結果は夏季の 48% (マニュアル法) 程度の値となり、STR の測定結果の低下が目立った。

また、夏季と冬季それぞれで試験所間の結果を比較したところ、夏季では環境省の方が STR よりも 2.4 倍高い測定結果で、冬季も環境省の方が STR (マニュアル法) の 4.0 倍、STR (STR 改良法) の 4.3 倍高い測定結果であった。

特に、冬季の六価クロム測定値は、全クロム値は夏季 16 ng/m³ から冬季 20 ng/m³ へ増加しているにもかかわらず 2 機関の六価クロムの測定値は低下していた。本地点は、日平均気温が冬季の方が低かったことが原因の一つとして考えられる。

トラベルブランク値、操作ブランク値は、2 機関で試料採取用フィルタの調製法が異なるが、目標定量下限値の 0.08 ng/m³ 以下に抑えられていた。

六価クロム測定値に影響すると考えられる大気粉じん量については、夏季 0.0348 mg/m³、冬季 0.0432 mg/m³ であり、共に測定した 3 地点では最高の値となっていた。この大気粉塵量については、マニュアル末尾に記載された負の誤差に影響すると見積もられる 0.028 mg/m³ を上回っており、同時測定した 2 機関の測定値の差の原因となる可能性があるが、影響の程度は不明であった。

表 2.2-23 東海市名和町局 試験所間比較 (夏季)

単位 ng/m³

実施機関		STR	環境省
測定方法		IC-PC 法 STR 改良法	IC-PC 法 マニュアル法
実地測定結果	n-1	0.26	0.62
	n-2	0.26	—
	平均値	0.26	0.62
	偏差(%)	0	—
採取中の平均気温(°C)		23.3	23.1
トラベルブランク値(n=5 平均) ^注		0.074	0.002
操作ブランク値(n=5 平均)		0.032	0.002
定量下限		0.049	0.016
全クロム測定結果		16	—
浮遊粉じん量(mg/m ³)		0.0348	—
<令和2年度全クロム平均値> (令和2年度全クロム範囲)		----- -----	----- -----

(注) トラベルブランク値はクーラーボックス(ドライアイス)フッ酸ありの値を記載

表 2.2-24 東海市名和町局 試験所間比較 (冬季)

単位 ng/m³

実施機関		STR		環境省
測定方法		IC-PC 法		IC-PC 法
		マニュアル法	STR 改良法	マニュアル法
実地測定結果	n-1	0.070	0.065	0.30
	n-2	0.079	0.074	0.29
	平均値	0.075	0.070	0.30
	偏差(%)	12.0	12.9	5.3
採取中の平均気温(°C)		9.1	9.1	8.8
トラベルブランク値(n=5 平均)		0.024	0.022	0.006
操作ブランク値(n=5 平均)		0.022	0.024	0.006
定量下限		0.047	0.047	0.012
全クロム測定結果		20		—
浮遊粉じん量(mg/m ³)		0.0432		—
<令和2年度全クロム平均値> (令和2年度全クロム範囲)		----- -----		----- -----

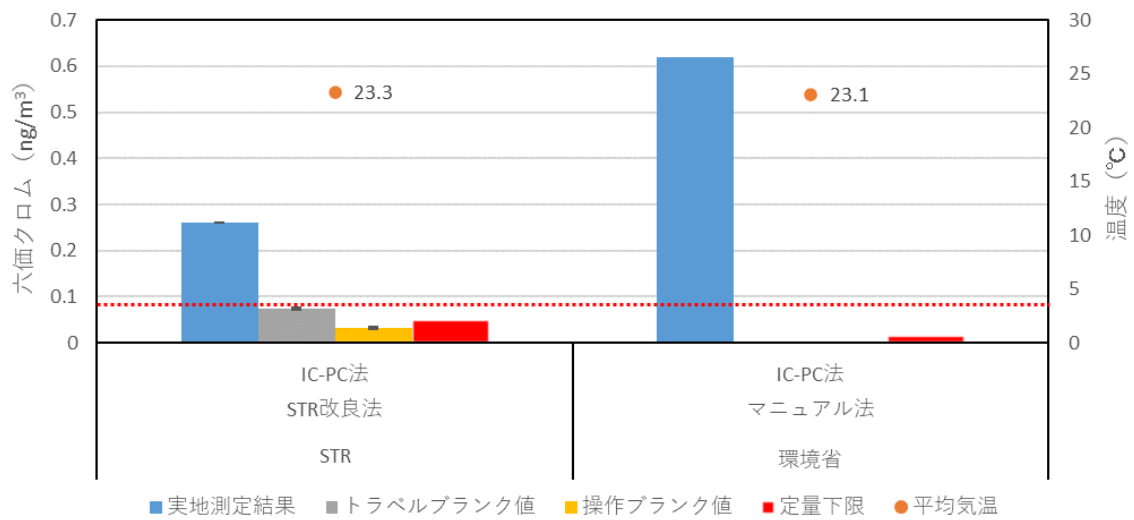


図 2.2-13 東海市名和町局 試験所間比較（夏季）

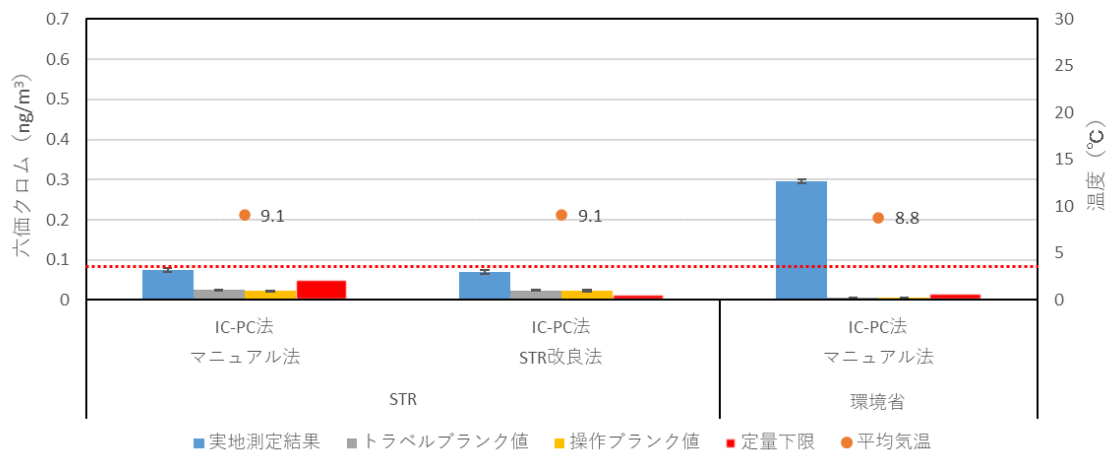


図 2.2-14 東海市名和町局 試験所間比較（冬季）

2.2.4.3 池上測定局

池上測定局では、夏季と冬季でそれぞれ 2 機関(STR、川崎市)が同日測定を実施した。六価クロムの測定結果を表 2.2-25～2.2-26 及び図 2.2-15～2.2-16 に示す。

夏季測定では 2 機関共に二重測定の偏差も小さく並行測定は成立したが、冬季測定では、試料採取期間中の降雨荒天による天候の影響を受け、STR の二重測定値の偏差は 30%を大きく超えた結果で並行測定不成立となった。

六価クロムの測定値としては、東海市名和町局と同様に日平均気温が 15°C程度まで低下し、また全クロムの結果も夏季 25 ng/m³ に対し冬季は 3.8 ng/m³ へ 85%低下したにも関わらず、STR では参考値ではあるが夏季と冬季値に大きな差が見られなかった。STR の冬季の結果(STR 改良法)は夏季の 99～106%程度、川崎市の冬季の結果は 107%程度であった。

夏季と冬季それぞれで試験所間の結果を比較したところ、夏季は川崎市(マニュアル法:5.4) >STR(STR 改良法:1.0)の順で 5.4 倍程度になり、冬季は STR データを欠測扱いとしたため評価を行わなかった。(参考として計算したところ、川崎市(マニュアル法:5.5) >STR(STR 改良法:1.0) >STR(マニュアル法:0.94)となった)

表 2.2-25 池上測定局 試験所間比較 (夏季)

単位 ng/m³

実施機関		STR	川崎市
実地測定結果	n-1	0.14	0.84
	n-2	0.16	0.78
	平均値	0.15	0.81
	偏差(%)	13.3	7.6
採取中の平均気温(°C)		21.6	21.7
トラベルブランク値(n=5 平均)注		0.073	0
操作ブランク値(n=5 平均)		0.030	0
定量下限		0.026	0.002
【参考】全クロム測定結果 <令和2年度全クロム平均値> (令和2年度全クロム範囲)		25	<21> (9.5~42)

(注) トラベルブランク値はクーラーボックス(ドライアイス)フッ酸ありの値を記載

表 2.2-26 池上測定局 試験所間比較 (冬季)

単位 ng/m³

実施機関		STR		川崎市
測定方法		IC-PC 法		IC-PC 法
		マニュアル法	STR 改良法	マニュアル法
実地測定結果	n-1	0.220	0.078	0.88
	n-2	0.078	0.240	0.85
	平均値	0.149	0.159	0.87
	偏差(%)	95.3	101.9	4.1
採取中の平均気温(°C)		5.3	5.3	—
トラベルブランク値(n=5 平均)		0.028	0.023	0.0
操作ブランク値(n=5 平均)		0.022	0.021	0.0
定量下限		0.062	0.042	0.0011
【参考】全クロム測定結果 <令和2年度全クロム平均値> (令和2年度全クロム範囲)		3.8		<21> (9.5~42)

(注) STR の実地測定結果は二重測定の結果が±30%を超えるため欠測扱いとするが、取り消し線を記して参考値とした。

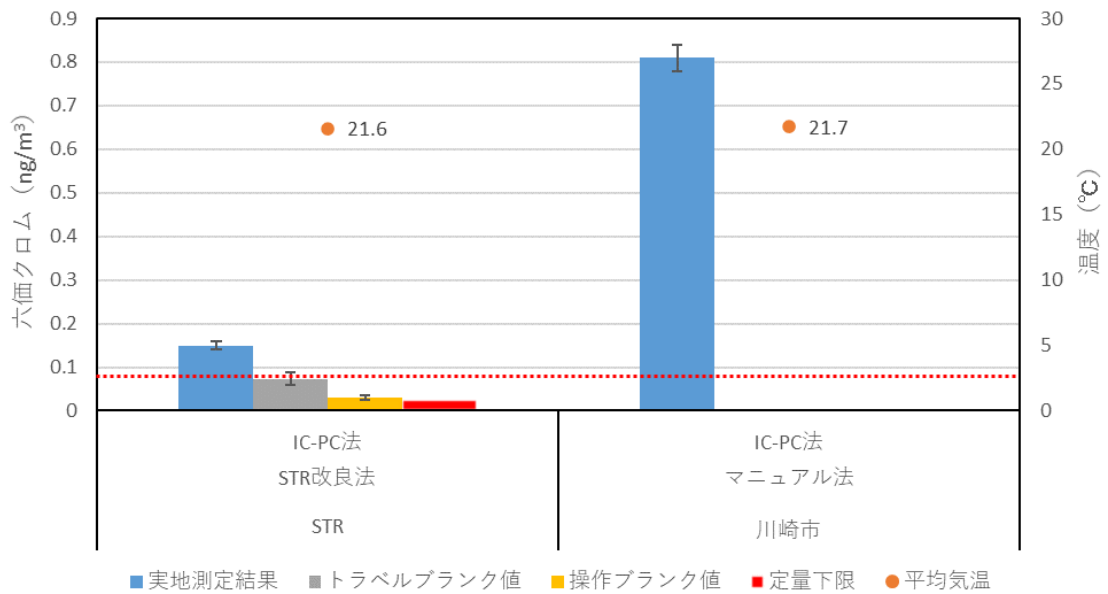
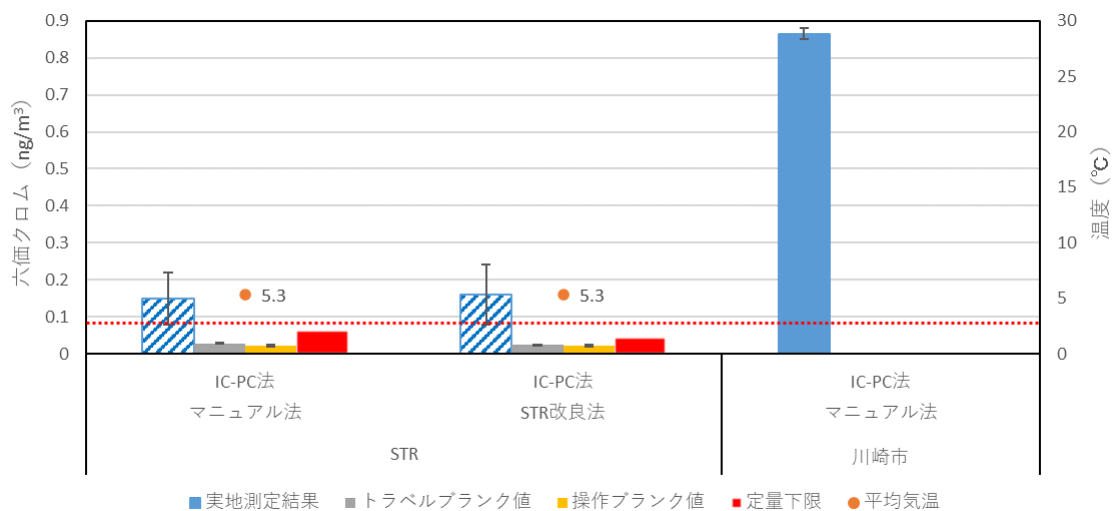


図 2.2-15 池上測定局 試験所間比較（夏季）



- (注 1) グラフに示した誤差範囲は、実地測定結果 (n=2) は最大～最小の範囲を、トラベルブランク値と操作ブランク値 (n=5) は標準偏差を示す。
- (注 2) 赤色破線は目標定量下限 (0.08 ng/m³) を示す。
- (注 3) STR の実測値結果の青斜線棒グラフは、二重測定の変差が 30% 超えたため欠測値の扱い

図 2.2-16 池上測定局 試験所間比較（冬季）

2.2.4.4 同時測定機関の方法詳細

2.2.4.1～2.2.4.3 の結果収集に合わせて、各測定機関にトラベルブランクの取り扱いと測定溶液の抽出及び温度管理について、詳細をヒアリングし、表 2.2-27～表 2.2-28 に整理した。

トラベルブランクの取り扱いにおいては、すべての測定機関は、採取用フィルタ、トラベルブランクフィルタを測定地点まで冷凍または冷蔵で移送、採取終了後も同様に返送していたが、試料採取期間中の環境省、環農水研、STR はマニュアルを参照して採取試料と温度履歴を可能な限り合わせる手順であったが、川崎市は採取中もドライアイス保管とする違いがあった。

表 2.2-27 測定機関別 トラベルブランクの取り扱い手順

測定機関	手順
STR (泉大津市役所、 東海市名和町局、 池上測定局)	採取用フィルタは、ホルダにセット後アルミホイルで包み、トラベルブランクフィルタはチャック袋に収納し、車載保冷庫(-20℃)で冷やした状態で輸送。 現地到着、機材設置後、採取用フィルタの準備作業に合わせてトラベルブランクの収納袋のチャックを開封する。 測定地点で採取用フィルタのホルダへのセット後に密封し、その後 採取フィルタの直近にセットして測定スタートする。
環農水研 (泉大津市役所)	採取用フィルタ、トラベルブランクフィルタ両方とも、発泡スチロール容器に保冷剤で冷やした状態で輸送。 採取用フィルタ設置時にトラベルブランクフィルタのジップ袋とケースを開封する。 採取用フィルタの設置後、再度密封し、アルミ袋で遮光したうえで、空のコンテナに保管。 採取時はフィルタホルダとトラベルブランクを入れているアルミ袋内に、温度記録計を設置。 冬季実地測定ではフィルタホルダが 8.5℃、アルミ袋内が 9.3℃(10 分毎瞬時値の 24 時間平均値)。
環境省 (泉大津市役所、 東海市名和町局)	<ul style="list-style-type: none"> ・作成したフィルタは冷凍便で各拠点へ輸送し、採取まで冷凍保存。 ・冷凍状態のフィルタをクーラーボックス、保冷剤で採取現場まで冷蔵輸送。 ・採取現場で機材設置時にクーラーボックスより取り出し、採取フィルタ取り付け時に、トラベルブランクをアルミジップ袋から出して、シャーレの蓋を開ける。 <p>採取フィルタ取り付け後にシャーレの蓋を閉め、アルミジップ袋に入れる。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・試料採取中はトラベルブランクを入れたアルミジップ袋を採取現場の機材コンテナに入れておく。 ・採取後は各拠点までクーラーボックス、保冷剤で冷蔵輸送し、冷凍便で分析拠点まで輸送。
川崎市 (池上測定局)	川崎市のトラベルブランクは、移送時の汚染のみを考慮して実験室でフィルタ作成後、現地までドライアイス冷凍で移送し、サンプリング期間中もドライアイス冷凍を維持して持ち帰り、その後試料フィルタと同様に扱い、分析する。

抽出および測定溶液の温度管理において、超音波洗浄機は各測定機関でメーカーが異なり、発振周波数と出力は、環農水研>環境省>STR>川崎市であった。フィルタからの抽出作業工程では、各測定機関は超音波の照射による水浴温度上昇には注意し、必要に応じて保冷剤を投入してマニュアル通りに室温を超えないようにしていた。各測定機関での抽出工程では、マニュアルに従い水浴温度の上昇対策は講じられており、六価クロム測定値がこの工程で高値に変化する可能性は小さいと考えられ、測定機関の違いによる測定値の差は、抽出工程以外の工程に起因すると考えられた。

表 2.2-28 六価クロム分析の分析工程での各機関での抽出の手順

測定機関	環境省		環農水研	STR		川崎市
測定地点	泉大津市役所	東海市名和町局	泉大津市役所	泉大津市役所 東海市名和町局 池上測定局	池上測定局	池上測定局
				マニュアル法	STR 改良法	
超音波洗浄機メーカー(型番)	アズワン		ブランソン ブランソニック 8510J	カイジョー sonoClener 200D		Fine FU-50C
発振周波数(kHz)	40		44	38		28
出力(W)	240		320	200		120
抽出時の温度管理	20°C程度で抽出を開始。 28°C以上になったら氷で水浴を冷やす		水浴に保冷剤を投入	20°C程度で抽出を開始。 温度の上昇が見られたら保冷剤を加え、20°C付近を保つ	水浴に保冷剤を投入	常温(抽出時の室温:20°C)で抽出
水浴温度(開始時)	19	20	13	18	8	18
水浴温度(30分後)	24	25	13.3	23	12	25
オートサンプラ庫内温度	25	25	22.3	15	15	22
標準溶液の希釈溶媒	純水	純水	超純水	溶離液		マトリックスマッチング溶液

2.2.5 実地測定結果まとめ

① 六価クロム測定結果の室内再現性(夏季及び冬季含めて)

2.2.2 及び 2.2.3 の結果から、測定期間中に降雨・荒天の気象が影響し二重測定が不成立となった冬季の池上測定局の六価クロム実地測定(n=2)の結果を除いて、STR が担当した実地測定で、六価クロム実地測定結果(n=2)の二重測定の偏差は、夏季では、0.0~13.3%、冬季では 0.0~12.9%の 30%以下となり、また、操作ブランク及びトラベルブランク(各 n=5)のばらつきも小さく室内再現性は良好であった。

また、2.2.4 の結果から、STR と同時測定した機関の二重測定の偏差は、夏季 7.6~22.2%、冬季 1.7~12.5%の 30%以下となり、STR と同様に同時測定機関についても室内再現性は良好であった。

② 六価クロム測定結果の室間再現性(夏季及び冬季含めて)

2.2.4 における STR を含めた同日測定した実施機関の六価クロム測定結果を比較すると、泉大津市役所では、目標定量下限付近の値であるが、夏季で 0.039~0.11ng/m³ となり、最大と最小の間で 2.8 倍の範囲、冬季は 0.046~0.11ng/m³ となり 2.4 倍の範囲で夏季とはほぼ同じ範囲であった。夏季と冬季で二重測定を実施した機関の測定値の偏差は 30%以下となり、室内再現性は良好であった。

各機関が共通の測定法で実施している冬季のマニュアル法の結果(環農水研:0.079ng/m³、STR:0.054ng/m³、環境省:0.044ng/m³)について、環農水研と STR、環農水研と環境省、STR と環境省の組み合わせで比較したところ、その偏差は 18.7~28.4%となり、30%を下回る結果であった。室間再現性については、2.4~2.8 倍の範囲が見られるが、目標下限値レベルの低い値でもあり、大きな差とは言えない結果であった。

東海市名和町局では、夏季で 0.26~0.62ng/m³ となり 2.4 倍の範囲、冬季は 0.070~0.30ng/m³ となり 4.3 倍の範囲を示し、夏季に比べて拡大した。池上測定局の測定結果は夏季で 0.15~0.81ng/m³ となり、範囲は 5.4 倍であった(冬季は STR データが欠測扱いのため評価せず)。

泉大津市役所の夏季、冬季共に測定値は目標下限値レベルであり、室間再現性を評価するには低い値であるが、他の 2 地点に比べると良好であった。東海市名和町局と池上測定局の測定値は泉大津市役所に比べて高値となり、かつ夏季と冬季で測定値に変動が見られたこともあり、室間再現性は良好とは言えなかった。これは泉大津市役所における夏季と冬季それぞれ 3 機関が測定した六価クロムの測定値は比較的 low 値であり、同時に実地測定した全クロム、浮遊粉じん量も他の 2 地点より low 値であることから正・負の誤差要因としての影響が小さくなり、3 機関の測定値の差がフィルタ調製法や前処理~分析工程に起因する差に限定されているためと考えられる。

③ フィルタ洗浄時のフッ酸の効果

2.2.2.3 に示した通り、洗浄時にフッ酸使用有り/無し of フィルタを準備して操作ブランクおよびトラベルブランクを測定したところ、六価クロム測定値に顕著な差は見られなかった。

しかし、フィルタの洗浄でフッ酸を使用することにより、全クロム量は顕著に低減できた(2.3 で詳述)ことから、フィルタの洗浄条件にはフッ酸をこれまで通り使用する必要性が確認できた。

④ 移送時の温度のトラベルブランク値への影響

2.2.2.4に示した通り、採取場所までの移送温度に注目して、移送方法を変えたトラベルブランク値を測定した結果、クーラーボックス(保冷剤)($\sim 10^{\circ}\text{C}$ 程度)とドライアイス(-60°C 程度)間でトラベルブランク値の上昇に有意な差は見られなかった。標準偏差については移送温度が低いほど、小さい傾向が見られた。

⑤ フィルタ調製方法の違いによるブランク値への影響

2.2.3.3 に示した通り、フィルタ調製時に酸溶媒に浸漬洗浄するマニュアル法と振とう洗浄するSTR法で調製したフィルタについて、STRが実施した地点の操作ブランク、トラベルブランク値を比較したところ、3地点でのすべての結果で定量下限値を下回る値であり、顕著な差は見られなかった。Welchのt検定で有意差ありとなった池上測定局については、採取時のトラブルの影響で上昇した下限値未満の値を含んだ評価となり、ブランク値の評価からは外すべきと考えられる。

⑥ 遮光の程度によるトラベルブランク値への影響

2.2.3.4 に示した通り、STR法で調製したフィルタについて、冬季測定においてSTRが実施した地点でトラベルブランクフィルタの遮光の程度を変えた場合の全測定結果を比較したところ、全て定量下限値を下回る値であり顕著な差は見られず、遮光の程度によるトラベルブランク値への影響は小さいと考えられるものの、夏季には遮光の程度による温度上昇の違いが想定されることから、夏季の結果も含めて評価すべきである。

また、Welchのt検定で有意差ありとなった泉大津市役所は、定量下限値未満の値を含んだ評価となり、ブランク値の評価からは外すべきと考えられる。

2.3 採取フィルタの酸洗浄方法に関する検討(追加的業務)

2.3.1 概要

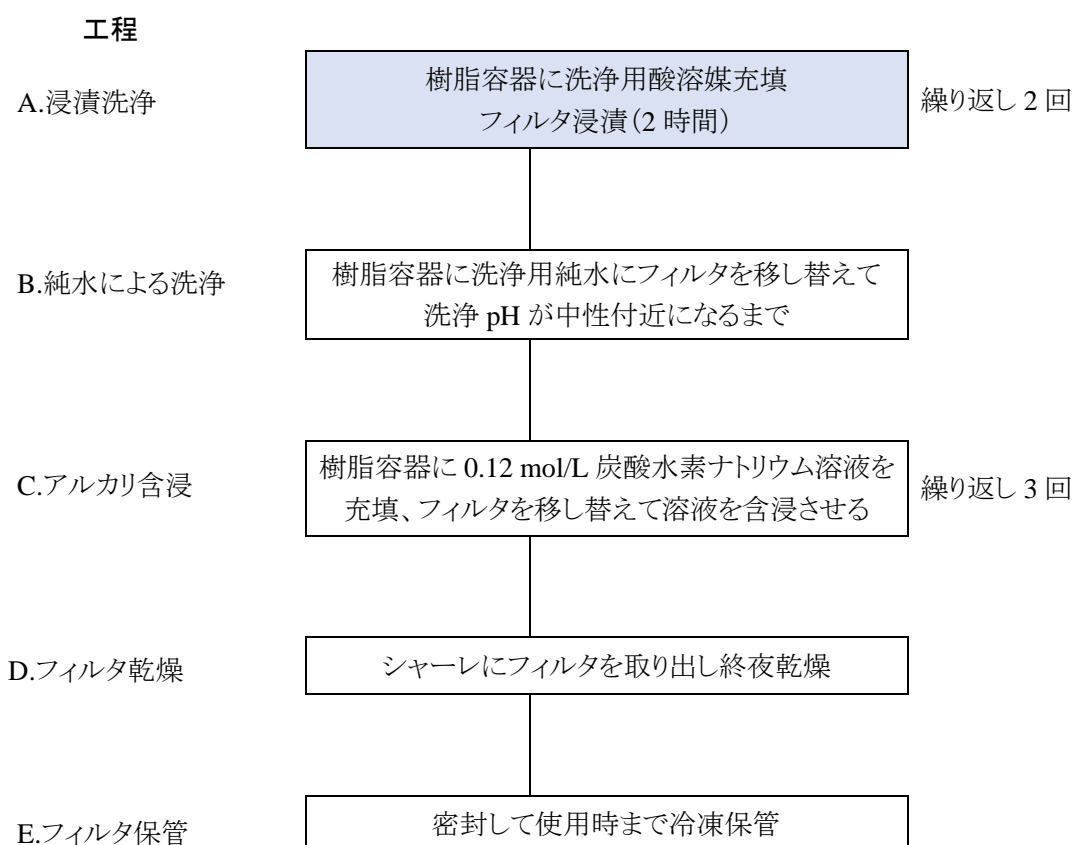
1.3.1 の③に示した追加的業務のうち、(1)外部クロスチェックへの参加 については、環農水研が実施するクロスチェックに参加した(機関 No.19)。また、検討会の潤滑な運営とマニュアル改定に向けての課題の共有のため、環境省と環農水研の三者で、適宜情報交換を行った(詳細は3.4に記載)。(2)誤差を低減する保管方法、移送方法の検討 については、2.2.2.4として記載した。

本項では、(3)採取フィルタの酸洗浄方法に関する検討 について、詳細を報告する。

2.3.2 洗浄方法の違いと六価クロム濃度

2.3.2.1 洗浄方法

現行マニュアルの前処理フローを図 2.3-1 に示す。



注：フィルタの種類:アドバンテック東洋 No.5C 47mm

 セルの塗りつぶした箇所の操作を見直し、検討を行った。

図 2.3-1 前処理フロー

表 2.3-1 前処理工程の詳細

工程	作業の詳細
A.浸漬洗浄	ポリプロピレン製容器(広口)500mL 容量を使用して、フィルタ 10 枚を(1+9)硝酸 100mL、(2+98)フッ酸 100mL に浸漬して洗浄する。 (硝酸のみの場合は、(1+9)硝酸を 200mL)
B.純水による洗浄	洗浄用酸溶媒⇒純水に変更し、フィルタ中の酸溶媒除去のため繰り返し洗浄する。
C.アルカリ含浸	純水⇒炭酸水素ナトリウム溶液に変更し、フィルタに炭酸水素ナトリウム溶液を含浸させる
D.フィルタ乾燥	簡易型クリーンブースを用いて、出来るだけ清浄な状態でフィルタを乾燥させる
E.フィルタ保管	フィルタ中のブランク値の上昇を避けるため冷凍保管する。

2.3.2.2 問題点と条件検討

検討①

2.1.2 のヒアリング調査において、「マニュアルではフィルタ洗浄時にフッ酸を用いるが、この試薬は毒物/特定化学物質であり、専用の保護具の使用や重量管理など取り扱いに注意を要する。可能であれば使用を避けたい」という意見があったので、フッ酸の必要性を検討した。(条件 1、条件 2)

検討②

フィルタの洗浄をより促進させるため、洗浄用酸溶媒(以下 酸溶媒)の温度を上げる事により、アルカリ含浸フィルタより溶出する六価クロム量が低減するかどうか検討した。(条件 3、条件 4)

検討③

酸溶媒とフィルタの反応性を高めるため、フィルタを入れた洗浄液を振とうし、アルカリ含浸フィルタより溶出する六価クロム量が低減するかどうか検討した。(条件 5、条件 6)

検討④

フィルタが新しい酸溶媒と接触する確率を上げるため、酸溶媒の交換回数を増やすことにより、アルカリ含浸フィルタより溶出する六価クロム量が低減するかどうか検討した。(条件 7、条件 8)

これらの洗浄方法を行って作成したアルカリ含浸フィルタについて、マニュアル 3.の(3) 試験液の調製に従ってアルカリ含浸フィルタを抽出用容器に入れ、純水を加えて超音波を照射して六価クロムを抽出して試験液を調製する。次いで試験液を IC-ICP-MS 法にて六価クロムを測定後、大気濃度に換算して条件を検討した。

2.3.2.3 検討条件および有意差検定結果

検討を行った洗浄方法の条件一覧および六価クロム濃度を表 2-3-2 に示す。各条件ともに抽出は繰り返し5回で確認し、得られたデータから大気中濃度に換算した数値を記した。また、六価クロム濃度平均値を比較したグラフを図 2-3-2 に示す。

各条件で得られた結果について、有意差検定を行った。検定には Welch の t 検定を用いた。検定を行った条件の組み合わせ及び検定結果を表 2-3-3 に示す。

表 2.3-2 検討条件及びアルカリ含浸フィルタより溶出した六価クロム濃度(大気中換算 7.2m³で算出)

	検討条件					検討日	六価クロム濃度(単位:ng/m ³)			
	硝酸	フッ酸	温度	酸溶媒 浸漬時間	振とう時間		平均値	最小値	最大値	標準偏差
条件1 ^{注1}	○	○	26℃	2時間×2回	—	6月24日	0.046	0.043	0.051	0.004
条件2	○	×	26℃	2時間×2回	—	6月24日	0.047	0.043	0.052	0.004
条件3	○	○	60℃	2時間×2回	—	6月28日	0.038	0.030	0.052	0.009
条件4	○	×	60℃	2時間×2回	—	6月28日	0.037	0.024	0.052	0.011
条件5	○	×	25℃	—	2時間×1回(50rpm)	7月5日	0.041	0.034	0.046	0.005
条件6	○	×	25℃	—	2時間×2回(50rpm)	7月5日	0.034	0.028	0.037	0.003
条件7	○	×	26℃	—	30分×4回(50rpm)	7月19日	0.033	0.031	0.036	0.003
条件8	○	×	26℃	—	1時間×4回(50rpm)	7月19日	0.021	0.019	0.023	0.002
条件9 ^{注2}	酸洗浄無し		26℃	—	—	7月20日	0.060	0.057	0.064	0.003

(注1) 条件1は現行マニュアル通り

(注2) 条件9は酸洗浄なしのブランク値を確認

表 2.3-3 検討条件と有意差検定結果^{注1}

	検討条件					六価クロム 濃度(平均) (ng/m ³)	有意差検定結果 P 値 ^{注2}							
	硝酸	フッ酸	温 度	酸溶媒 浸漬時間	振とう時間		フッ酸の有無 (室温)	フッ酸の有無 (60℃)	酸溶媒温度 (フッ酸あり)	酸溶媒温度 (フッ酸なし)	振とうの有無	振とう時間 及び酸溶媒 交換回数	酸溶媒 交換回数	振とう時間
条件 1	○	○	26 ℃	2 時間×2 回	—	0.046	0.84	—	0.097	—	—	—	—	—
条件 2	○	×	26 ℃	2 時間×2 回	—	0.047	0.84	—	—	0.11	0.00097	—	—	—
条件 3	○	○	60 ℃	2 時間×2 回	—	0.038	—	0.86	0.097	—	—	—	—	—
条件 4	○	×	60 ℃	2 時間×2 回	—	0.037	—	0.86	—	0.11	—	—	—	—
条件 5	○	×	25 ℃	—	2 時間×1 回	0.041	—	—	—	—	—	0.035	—	—
条件 6	○	×	25 ℃	—	2 時間×2 回	0.034	—	—	—	—	0.00097	0.035	0.00032	—
条件 7	○	×	26 ℃	—	30 分×4 回	0.033	—	—	—	—	—	—	—	0.000041
条件 8	○	×	26 ℃	—	1 時間×4 回	0.021	—	—	—	—	—	—	0.00032	0.000041
条件 9	酸洗浄無し		26 ℃	—	—	0.060	—	—	—	—	—	—	—	—

(注 1) 有意差検定には Welch の t 検定を使用。有意水準 5% で判断。P ≥ 0.05 で有意差なし、P < 0.05 で有意差あり。

(注 2) 有意差検定結果について、比較を行った 2 条件を色付けし、赤色は有意差なし、水色は有意差ありを示す。

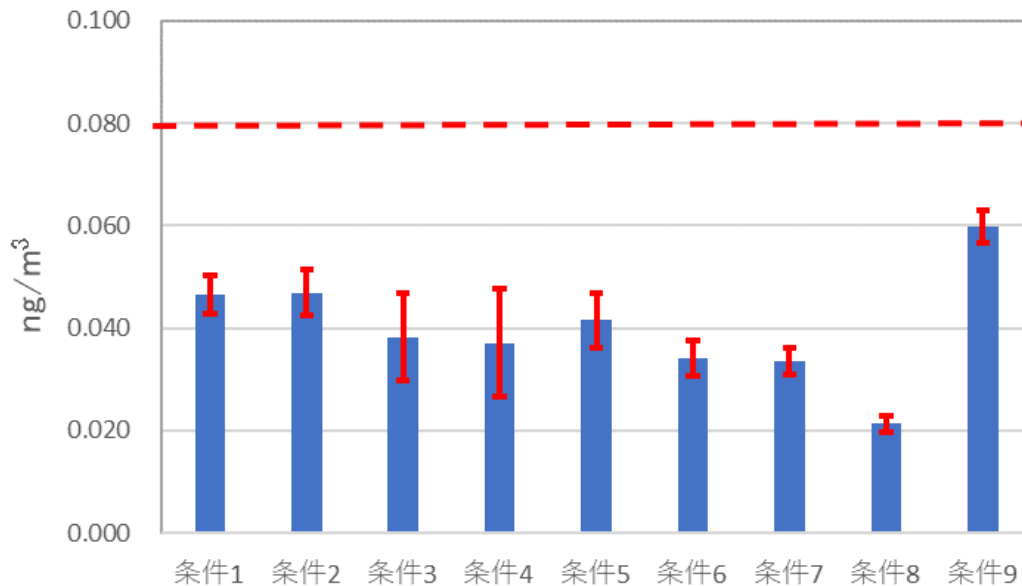


図 2.3-2 アルカリ含浸フィルタより溶出した六価クロム濃度平均値比較グラフ
(大気中換算 7.2 m³で算出)

これらの結果から以下の可能性が示唆される。

- ・フッ酸を使用することによる六価クロム溶出効果はほとんどない
- ・酸溶媒温度を 60℃にすることによる六価クロム溶出効果はほとんどない
- ・フィルタを入れた酸溶媒を振とうすることによる六価クロム溶出効果はある
- ・酸溶媒の振とう時間を長くすることによる六価クロム溶出効果はある
- ・酸溶媒の交換回数を増やすことによる六価クロム溶出効果はある

2.3.3 洗浄方法の違いと全クロム濃度

上記 2.3.2.のように洗浄方法を変えることで、フィルタ中全クロムの低減量を把握するため、図 2.3-3 に示す方法で、全クロムの測定を行った。測定対象としたのは、
 マニュアル通りに調製した採取フィルタ(2.3.2.における条件 1)
 酸洗浄時にフッ酸を使わず調製した採取フィルタ(同 条件 2)
 酸洗浄方法を 1 時間振とう×4 回に変更した採取フィルタ(同 条件 8 フッ酸有)
 酸洗浄時にフッ酸を使わず、洗浄方法を 1 時間振とう×4 回に変更したフィルタ(同 条件 8 フッ酸無)
 酸洗浄を行わず、アルカリ含浸処理のみ行ったフィルタ(同 条件 9)
 調製前の未使用フィルタ
 とした。結果を表 2.3-4 および図 2.3-4 に示す。

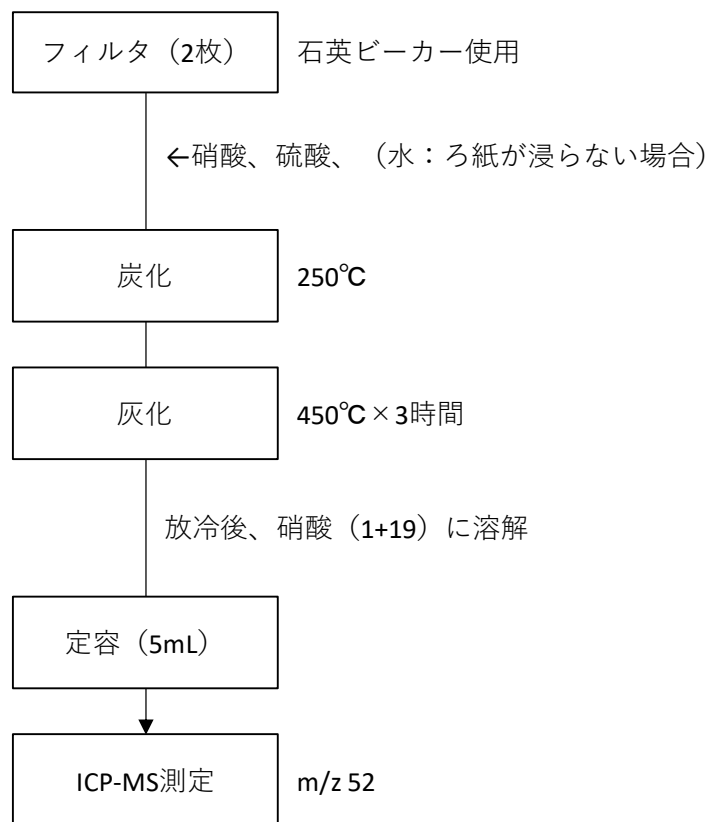


図 2.3-3 全クロム 測定フロー

表 2.3-4 各種洗浄条件における全クロム/六価クロム測定結果

	酸洗浄条件		全クロム濃度 (単位:ng/m ³)			六価クロム濃度 (単位:ng/m ³)		
	フッ酸 使用	洗浄条件	n	平均値	標準偏差	n	平均値	標準偏差
未使用 フィルタ	酸洗浄無し (新品未使用)		3	1.10	0.16	—	—	—
条件 9	酸洗浄無し (アルカリ含浸処理の み)		3	1.28	0.18	5	0.060 ^{注1}	0.003 ^{注1}
条件 1	有	静置	3	0.84	0.15	5	0.046 ^{注1}	0.004 ^{注1}
条件 2	無	2 時間×2 回	3	1.31	0.18	5	0.047 ^{注1}	0.004 ^{注1}
条件 8 (フッ酸有)	有	振とう 1 時間×4 回	3	0.66	0.08	5	0.019	0.004
条件 8 (フッ酸無)	無		3	0.95	0.15	5	0.022	0.002

(注1) 表 2.3-2 より再掲

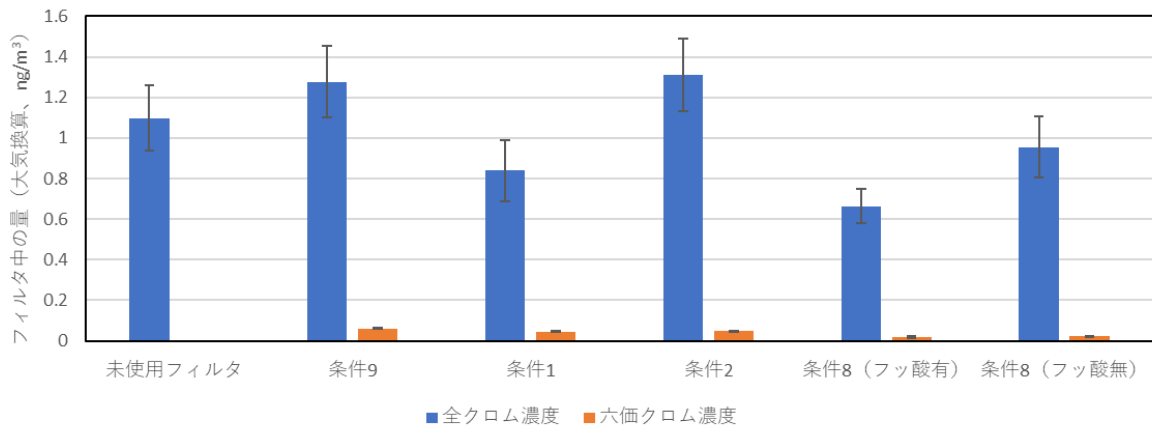


図 2.3-4 各種洗浄条件における全クロム/六価クロム測定結果

これらの結果から以下の可能性が示唆される。

- ・採取フィルタには六価クロムの数十倍の全クロムが存在する
- ・採取フィルタの調製において、酸洗浄にフッ酸を使うことで、フィルタ中全クロム量を減少させる
- ・採取フィルタの調製において、酸洗浄にフッ酸を使うことで、フィルタ中六価クロム量に変化は認められない
- ・採取フィルタの調製において、酸洗浄時に振とうすることで、全クロムおよび六価クロム量を減少させる

2.3.4 高温曝露後に洗浄・アルカリ含浸したフィルタの作成実験

アルカリ含浸処理後の採取フィルタを 35℃で 24 時間加温する実験を行ったところ、六価クロムが増加した(図 2.3-5)。この結果より、採取フィルタには、アルカリ・高温下で六価クロムに変化するクロムが存在することが示唆されたため、新品のフィルタをアルカリ含浸し、高温曝露させた後に酸洗浄を行うという検討試験を行った。この試験により、あらかじめアルカリ・高温下で六価クロムに変化するクロムを全て六価クロムに変化させた後、酸洗浄することでそれらを除去し、採取フィルタが高温にさらされた際の六価クロム測定値の正の誤差を低減する効果を期待する。試験のフローを図 2.3-6 に、試験結果を表 2.3-5 および図 2.3-7 に示す。

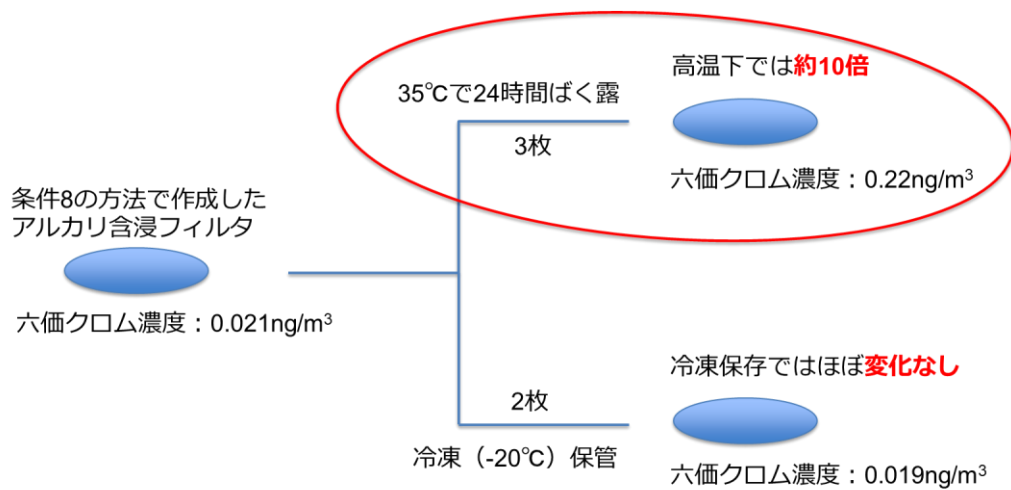


図 2.3-5 採取フィルタの加温実験（概要）

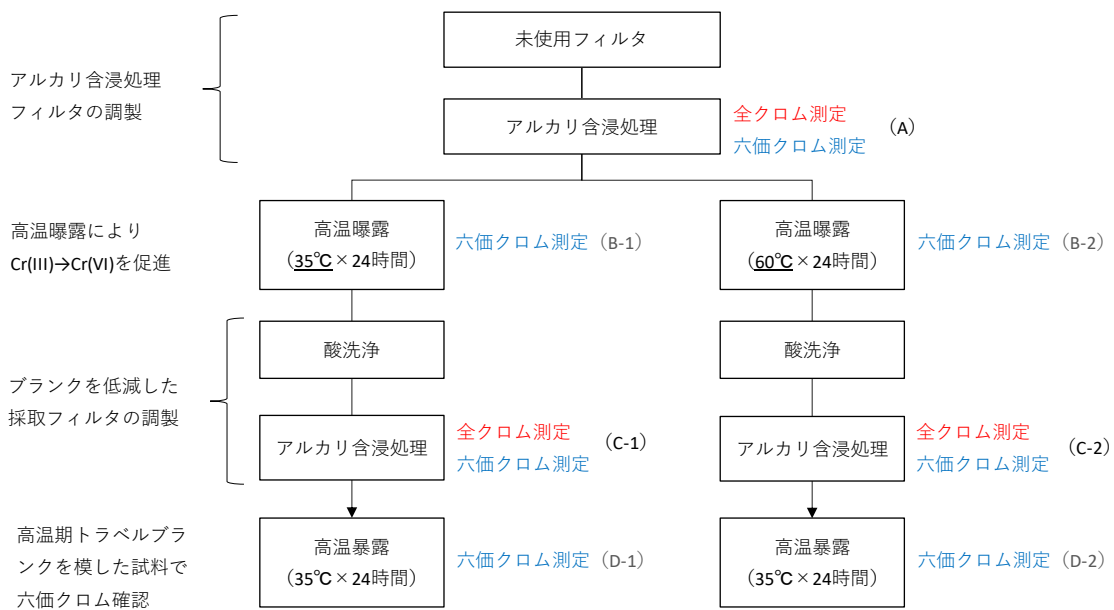


図 2.3-6 フィルタ作成実験 フロー

表 2.3-5 フィルタ作成追加試験結果

a) 全体

		全クロム濃度 (単位:ng/m ³)			六価クロム濃度 (単位:ng/m ³)		
		n	平均値	標準偏差	n	平均値	標準偏差
A	アルカリ含浸フィルタ	3	1.28 ^{注1}	0.18 ^{注1}	5	0.060 ^{注2}	0.003 ^{注2}
B-1	35°C曝露後	—	—	—	7	0.090	0.009
B-2	60°C曝露後	—	—	—	7	0.053	0.010
C-1	高温曝露後、酸洗浄→	3	0.233	0.073	2	0.019	0.006
C-2	アルカリ含浸したフィルタ						
D-1	模擬トラベルブランク	—	—	—	5	0.056	0.006
D-2		—	—	—	5	0.083	0.007

b) 35°C曝露 抜粋

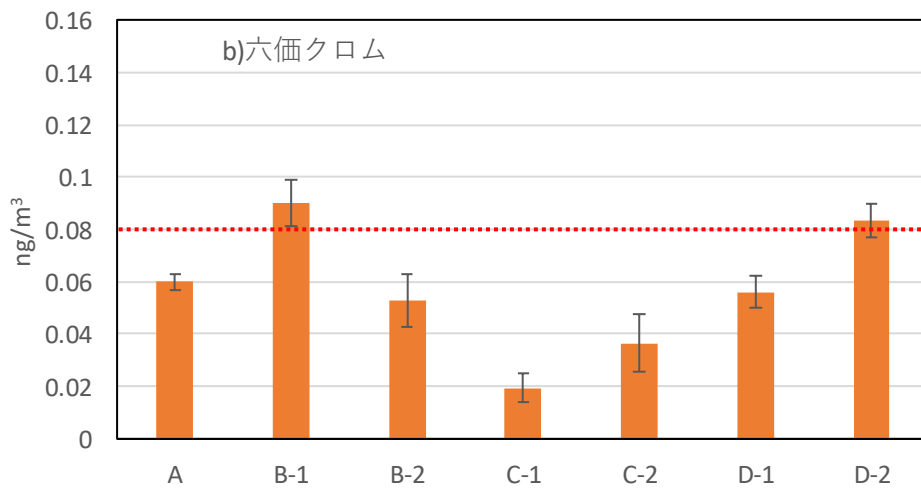
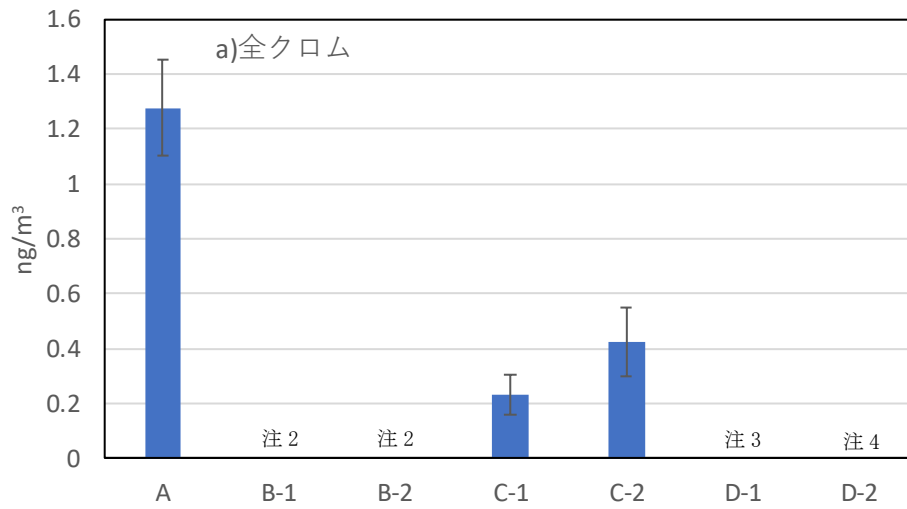
		全クロム濃度 (単位:ng/m ³)			六価クロム濃度 (単位:ng/m ³)		
		n	平均値	標準偏差	n	平均値	標準偏差
A	アルカリ含浸フィルタ	3	1.28 ^{注1}	0.18 ^{注1}	5	0.060 ^{注2}	0.003 ^{注2}
B-1	35°C曝露後	—	—	—	7	0.090	0.009
C-1	高温曝露後、酸洗浄→	3	0.233	0.073	2	0.019	0.006
	アルカリ含浸したフィルタ						
D-1	模擬トラベルブランク	—	—	—	5	0.056	0.006

c) 60°C曝露 抜粋

		全クロム濃度 (単位:ng/m ³)			六価クロム濃度 (単位:ng/m ³)		
		n	平均値	標準偏差	n	平均値	標準偏差
A	アルカリ含浸フィルタ	3	1.28 ^{注1}	0.18 ^{注1}	5	0.060 ^{注2}	0.003 ^{注2}
B-2	60°C曝露後	—	—	—	7	0.053	0.010
C-2	高温曝露後、酸洗浄→	3	0.425	0.126	2	0.037	0.011
	アルカリ含浸したフィルタ						
D-2	模擬トラベルブランク	—	—	—	5	0.083	0.007

(注1) 表 2.3-4 より転記(条件9)

(注2) 表 2.3-2 より転記



(注 1) 六価クロムの赤い点線は目標定量下限(0.08ng/m³)を示す

(注 2) 全クロム量は A と同等

(注 3) 全クロム量は C-1 と同等

(注 4) 全クロム量は C-2 と同等

図 2.3-7 フィルタ作成追加試験結果

これらの結果から以下の可能性が示唆される。

- 新品のフィルタをアルカリ含浸し高温曝露させたとき、六価クロムの変化量について、35℃で曝露した場合は六価クロム量が上昇したが、60℃で曝露した場合は六価クロム量にほとんど変化が見られなかった。
- 高温曝露させた後のフィルタを洗浄→アルカリ含浸処理したフィルタの全クロム量は、これまでの検討の中では最も低い値となった。また、六価クロム量はマニュアルの方法より低減された。
- 上記の方法で調製したフィルタをトラベルブランクとして使った場合、夏季の高温期においても定量下限値を充分下回る可能性がある。

2.3.5 まとめ

現行のマニュアル法(条件 1:硝酸+フッ酸使用、2 時間浸漬×酸溶媒交換回数 2 回)を含めた洗浄方法の検討条件の中で、硝酸のみ使用で 1 時間振とう×酸溶媒交換回数 4 回(条件 8)の洗浄条件が最も六価クロムの溶出効果がある可能性が示唆された。また、2.1.2 のヒアリングにて複数の機関から「なるべく使いたくない」とご意見が出されていたフッ酸についても、使用することによる六価クロムの溶出効果は低い可能性が示唆された。

一方、全クロム量測定により、採取フィルタには六価クロムの数十倍の全クロムが存在することが分かった。また採取フィルタの調製において、酸洗浄にフッ酸を使用することおよび振とうすることで、全クロムを減少させる傾向が認められた。

高温ばく露後の洗浄試験について、新品のフィルタをアルカリ含浸し高温曝露させたとき、六価クロムに変化するクロムが存在するが、その変化量は高温にすればするほど増加するわけではない傾向が見られた。高温曝露後に洗浄およびアルカリ含浸処理したフィルタの全クロム量は、これまでの検討の中では最も低い値となった。また、六価クロム量はマニュアルの方法に比べて低減している傾向が見られた。

3. 検討会の設置・運営

専門家からの助言等を得るため検討会を設置し、開催した(3回)。各検討会における議事次第を以下に示す。また、議事録について添付資料4に示す。

3.1 第一回検討会

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会

第1回 議事次第

日時:令和3年7月30日(金)

10:00~12:00

会場:航空会館 204号室

及びオンライン

1. 開会
2. 環境省挨拶
3. 議事
 - (1) 検討会の設置について
 - (2) 過去の検討会における課題について
 - (3) 業務の実実施計画及び検討スケジュール
 - (4) 現行マニュアルの課題とその改善案について
 - (5) 実地測定の実実施計画について
 - (6) その他(今後の予定等)

【配布資料】

席次表

資料1 検討会の設置について

資料2-1 過去の検討会における課題について

資料2-2 過年度 検討会要旨

資料3 業務の実実施計画及び検討スケジュール(案)

資料4-1 令和元年度・令和2年度 大気粉じん中六価クロム測定結果及び自治体ヒアリングの状況

資料4-2 フィルタ洗浄方法についての検討結果

資料4-3 現行マニュアルの課題とその改善案について(論点整理)

資料5 実地測定の実実施計画について

机上資料1 大気粉じん中のクロムの形態別測定方法

(平成31年3月、有害大気汚染物質測定方法マニュアルより抜粋)

3.2 第二回検討会

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会

第2回 議事次第

日時:令和3年11月1日(月)

10:00~12:30

会場:航空会館 502号室
及びオンライン

1. 開会

2. 議事

- (1) 第1回検討会及びその後にごいただいたご意見とその対応について
- (2) 令和2年度大気粉じん中六価クロム測定結果の追加解析について
- (3)-1 フィルタ洗浄についての追加検討結果について
- (3)-2 測定誤差の抑制方法検討結果について(大阪府立環境農林水産総合研究所)
- (4) 夏季実地測定の結果並びに冬季実地測定の計画について
- (5) その他(今後の予定等)

【配布資料】

席次表

資料1 令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会(第1回)ご意見とその対応

資料2 令和2年度大気粉じん中六価クロム測定結果の追加解析

資料3-1 フィルタ洗浄方法についての追加検討結果

資料3-2 測定方法の誤差要因調査業務(大阪府立環境農林水産総合研究所)

資料4-1 夏季実地測定結果

資料4-2 冬季実地測定の実施計画

参考資料1 令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会(第1回)議事録および検討会後にごいただいたご意見

参考資料2 〈報文〉大気粉じん中六価クロム化合物の分析条件検討及び添加回収試験の結果について

机上資料1 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(大気粉じん中の六価クロム化合物測定方法)

3.3 第三回検討会

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会

第3回 議事次第

日時:令和4年2月24日(木)

10:00~12:30

会場:航空会館 506号室
及び オンライン

1. 開会
2. 議事
 - (1) 第2回検討会及びその後にごいただいたご意見とその対応について
 - (2) 令和2年度大気粉じん中六価クロム測定結果の解析について(第3報)
 - (3) 令和3年度実地測定結果(夏季・冬季)について
 - (4) 測定誤差の抑制方法検討結果について(第2報) (大阪府立環境農林水産総合研究所)
 - (5) 大気粉じん中六価クロム化合物測定方法 マニュアル改訂内容について
 - (6) その他

【配布資料】

席次表

- 資料1 令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会(第2回) ご意見とその対応
- 資料2 令和2年度大気粉じん中六価クロム測定結果の解析(第3報)
- 資料3 令和3年度実地測定結果(夏季・冬季)
- 資料4 測定方法の誤差要因調査結果について(第2報)(大阪府立環境農林水産総合研究所)
- 資料5 大気粉じん中六価クロム化合物測定方法 マニュアル改訂内容について
- 参考資料1 令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会(第2回)議事録及び検討会後にごいただいたご意見
- 机上資料1 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(大気粉じん中の六価クロム化合物測定方法)

3.4 三者打ち合わせの開催

島津テクニサーチと環境省、及び関連業務の履行機関である環農水研とで情報交換を行うことで、検討会の準備を円滑にする目的で、三者打ち合わせを開催した(計 13 回)。開催日と主な議題を以下に示す。また、議事メモについて添付資料 5 に示す。

回	開催日	主な議題
1	令和 3 年 5 月 19 日	各業務の実施計画(島津テクニサーチ、環農水研) 検討会の開催方式について
2	令和 3 年 6 月 15 日	検討委員の委嘱状況及び第 1 回検討会について 令和元年度～2 年度六価クロム化合物測定結果のまとめについて 第 1 回検討会の準備内容について
3	令和 3 年 7 月 7 日	令和元年度～2 年度六価クロム化合物測定結果のまとめについて 実地測定の計画について 第 1 回検討会の準備状況
4	令和 3 年 7 月 16 日	第 1 回検討会資料の添削(議事メモなし)
5	令和 3 年 8 月 5 日	第 1 回検討会で議論した内容と今後の取り組みについて 夏季実地測定の内容と準備状況 六価クロム測定のカロスチェックについて
6	令和 3 年 8 月 27 日	資料「Cr 測定法論点整理“Cr6+測定用アルカリ含浸フィルタの作成と取扱い”」の説明 第 2 回検討会の準備内容について
7	令和 3 年 9 月 14 日	第 2 回検討会の準備状況 夏季実地測定の進捗報告
8	令和 3 年 10 月 1 日	測定誤差の抑制方法の検討結果報告 夏季実地測定の結果報告
9	令和 3 年 10 月 18 日	第 2 回検討会資料の添削(議事メモなし)
10	令和 3 年 11 月 11 日	第 2 回検討会で議論した内容と今後の取り組みについて マニュアル改定に向けての論点整理 クロスチェック中間報告
11	令和 3 年 12 月 3 日	冬季実地測定の内容と準備状況 測定誤差の抑制方法の検討結果・続報 第 3 回検討会の準備内容について
12	令和 4 年 1 月 17 日	冬季実地測定の結果報告 今年度の成果品について
13	令和 4 年 2 月 4 日	今年度の議論の方向性について 第 3 回検討会資料の添削

4. マニュアル改定の方向性(案)

令和3年度は、2.1～2.3として記載した種々の検討を行い、また、関連業務を実施する環農水研とともに、検討結果と、結果を考察して得られたマニュアル改善点について、3回の検討会で議論を行った。

検討を進めていく中で新たに課題として浮かび上がった事項や、今年度だけでは結論が出ない事項があることから、環境省と協議の上、今後のマニュアル改定等に生かすために今年度の結論として得られた内容を以下の表に取りまとめた。

表 4.2-1 マニュアル改定の方向性(その1)

No.	工程	マニュアルでの記載	課題	技術的検討内容	マニュアル改定の方向性(案)	さらなる議論・検討が必要		
1	試料採取準備	調製前フィルタ	第2節 2(1)b) JIS P 3801ろ紙(化学分析用)に規定される5種C	定量用ろ紙5種Cには全クロムが存在するため、フィルタの材質を変更できないか	マニュアルに規定していない様々なフィルタについて検討を実施	フィルタの種類については、定量用ろ紙5種Cとする(現行通り)		
2		調製前フィルタ	第2節 2(1)b) フィルタのサイズは直径47 mmとする。	47mmφのフィルタが入手困難と回答した機関があった	47mmはアドバンテックのカタログに未記載だが、問い合わせれば入手できる	(該当機関に個別に連絡し、マニュアルの変更はしない)		
3		洗浄(酸→超純水)	第2節 3(1)①a)	個々のフィルタが酸と接触するように、軽く混ぜる。2時間程度放置して、フィルタ中のクロムを溶出させる。	定量用ろ紙5種Cには全クロムが存在するため、洗浄により出来るだけ全クロムを低減する必要がある	・浸漬→振とうに変更 ・溶出液の交換頻度の増加 ・洗浄前に、アルカリ含浸+高温暴露を実施などを行い、フィルタ中の全クロム量を低減することができた 冬季実地測定においてマニュアル法と比較したが、有意な差は得られなかった	酸洗浄液を振とうすることでフィルタ中の全クロムを低減できる可能性があることを注として追記する	
4			第2節 3(1)①a)	必要枚数の5種Cフィルタを(1+9)硝酸+(2+98)ふっ化水素酸に浸し、個々のフィルタが酸と接触するように、軽く混ぜる。	フッ酸の使用について、安全衛生上の理由で回避したい	フッ酸の有無で、フィルタ中の六価クロムは変わらないが、全クロムの値が減少することが分かった	フッ酸は使用することとする(現行通り)	
5		アルカリ含浸処理	第2節 3(1)①c)	0.12 mol/L炭酸水素ナトリウム溶液	アルカリ含浸液について、pHで記載してほしいという意見があった アルカリ含浸液のpHについて、あまり詳しく調べられていない(森田委員)	アルカリ含浸液の濃度については平成23年度に検討し、0.12mol/Lと決まったところ	-	
6		乾燥	第2節 3(1)①d)	清浄なシャーレ等に取り出し、デシケータ内で乾燥する。	乾燥時間が長い機関で、ブランク値がばらばらいたり高値になる傾向がある	(要検討)	-	
7		ブランク確認	第2節 注11	作成したアルカリ含浸フィルタは、同じロット中の10%以上の割合であらかじめ分析操作を行い、ブランク値を大気濃度に換算した値が目標準量下限値以下であることを確認する。これを超える場合は、同じロットのアルカリ含浸フィルタは全て使用しない。	目標定量下限(0.08ng/m ³)を超えたら使用しないことになっているが、最終的に操作ブランクが0.08ng/m ³ を超える機関がある	-	・試料採取前にブランク確認を実施 ・0.08ng/m ³ を超過する場合は使わないことを、第2節の3(1)②として本文に記載する	
8		保管(フィルタ調製後)	第2節 注7	アルカリ含浸フィルタの作成は、試料採取時期に合わせて行うとよい。	保管期限が明示されていない	(冷凍状態による保管によって30日程度はブランク値の上昇は見られず(全国環境研究会誌Vol.46 No.1(2021)))	-	
9	試料採取	移送(採取前)	第2節 3(1)②	クロムの形態変化を抑えるため、冷蔵状態とする。可能であれば冷凍して運搬する	冷凍か冷蔵かを明確にしたい	移送時間が24時間程度なら有意差は認められなかった	現行通りとするが、温度ムラがないよう留意する	
10		採取	第2節 3(2)	フィルタホルダには直射日光が当たらないようにする。	遮光についての記載があいまい	(要検討) (冬季の実地測定において光の影響を検討した結果、有意な差は認められなかった)	-	
11		トラベルブランク	第2節 3(2)	操作は一連の試料採取において試料数の10%程度以上の頻度で、必ず3試料以上実施する。	「10地点に1回」「10か月に1回」等と解釈する余地があるため、採取試料と温度履歴が異なるトラベルブランク試験を行うことで測定値に対する適切な補正が出来なくなる可能性がある	-	地点ごと採取ごとに実施するよう、本文の記載を変更する。試行数(n=3以上)は変更なし	
12			第2節 注17	温度変化によりブランク値が変化しやすいので、トラベルブランク用フィルタは試料採取用フィルタと同じ温度管理を行う。試料採取中は試料採取用フィルタ付近のほぼ同じ温度となる位置に置く。	採取フィルタとトラベルブランクで、温度条件を合わせるのが重要であるが、充分ではないと思われる測定機関があった	-	トラベルブランクと採取フィルタとで温度管理を同じにすることを本文中に記載する	
13			第2節 3(2)	試料採取操作を除いて、試料採取用フィルタと同様に持ち運び、取り扱う。	採取フィルタとトラベルブランクで、条件をどこまで合わせる必要があるかを明示したい(温度と光?)	(要検討)	-	○
14			第2節 3(2)	試料採取操作を除いて、試料採取用フィルタと同様に持ち運び、取り扱う。	トラベルブランクを採取フィルタと条件を合わせた時に、トラベルブランク値が高値となることはあるが、その結果で補正をすることが大切	-	他の項目とは扱い方の注意が異なることをマニュアルの記載で明記する	-
15		移送(採取後)	第2節 3(2)	クロムの形態変化を抑えるため、冷蔵(可能であれば冷凍)して運搬する。	冷凍か冷蔵かを明確にしたい	移送時間が24時間程度なら有意差は認められなかった	現行通りとするが、温度ムラがないよう留意する	

表 4.2-2 マニュアル改定の方向性(その2)

No.	工程	マニュアルでの記載	課題	技術的検討内容	マニュアル改定の方向性(案)	さらなる議論・検討が必要			
16	試験液の調製	抽出	第2節 2(2)	超音波発生装置:抽出用容器を浸漬できる水槽を備えたもの。	超音波装置の出力・周波数が決まっていない (要検討)	-	○		
17			第2節 注19	抽出温度は室温(20℃程度)でよいが、抽出温度が高いと抽出中に形態変化を生じる可能性があるため、水温の上昇に注意し、必要に応じて抽出途中で水浴の水を取り換える。	抽出時の温度条件があいまい ※測定機関へのヒアリングの結果、水温が20℃以下になるよう冷却しながら抽出している機関があった	(要検討)	-	○	
18	機器分析	条件最適化	第4節 注29	溶離液の種類とカラム条件によっては、目的物質の検出付近に妨害成分が溶出するので、その場合は溶離液組成の濃度を変更することで妨害物質の影響を軽減できることがある。	IC-PC法において、フィルタ抽出物から(ブランクでも)夾雑物由来のピークが検出される事例があった	-	フィルタ抽出液または操作ブランクへの添加試験で条件最適化を行うよう、記載する		
19			検量線	第3節 1(8)	10 mmol-炭酸ナトリウム+10 mmol-炭酸水素ナトリウム溶液(希釈溶媒)	y切片が高い場合があるが、標準液と抽出液の組成を合わせれば、補正できるのではない	-	マニュアルにも記載しており、化学分析の考え方としても適切なので、検量線作成用の標準液は抽出液とマトリクスマッチングした溶液で希釈する	
20		第3節 3(3)a 第4節 3(3)a		濃度がアルカリ含浸フィルタとマトリクスマッチングした溶液(例えば操作ブランク用試験液と同様な液性の溶液)	※標準液を超純水で希釈して、問題なく測定出来ている機関もある	-	0.1~5ng/mLの範囲になっているが、目標定量下限値(0.08ng/m ³)をまたぐように設定し、ゼロを入れて5段階以上の標準濃度系列を作成する。濃度範囲は実際の測定値に合わせて適宜変更する		
21		操作ブランク	第2節 注20	操作ブランク値の目標値は目標定量下限値0.08 ng/m ³ の2分の1となる0.04 ng/m ³ とする。	注20、注24の記述がわかりにくい	-	引用を注20の記述に統一する。(左記のマニュアルでの記載に統一する)		
22	全体	-	-	-	測定値のばらつきが一番影響する工程は何か (要検討)	-	○		
23		-	-	-	器具・試薬からの汚染対策についてもう少し具体的に記載必要 (要検討)	-	○		
24		試料採取	-	-	-	測定値の誤差に対する大気粉じんの影響について評価が不十分では?(田邊委員)	平成23-24年度に検討した結果が第5節 2(2)として収載されている		
25			-	-	-	測定値の誤差に対する湿度の影響について評価が不十分では?(賢持委員)	(要検討)	-	○
26			-	-	-	事務局で雨天時の湿度の影響による欠測があったが、雨天時に欠測にならないようにするにはどうするのが良いか	-	試料採取中の圧力損失による流量低下は、六価クロム測定に限定したことはない 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル第1部測定方法の総論((1-1)39)に「一定流量で採取」と明記されており、試料採取中の圧力損失が大きい場合は流量自動制御機能を備えたポンプを使用することになる	
27		定量	-	-	-	測定値がばらつく 機器分析のクロスチェックの結果、大気環境濃度に換算すると室間では1σで0.02ng/m ³ 程度のばらつきがあった →目標定量下限を0.025ng/m ³ に下げるのは難しいことが分かった	-		

添付資料 1

令和元年度～令和 2 年度
六価クロム化合物測定結果

表 1 令和元年度 大気粉じん中六価クロム化合物並びに関連項目 測定結果まとめ

No.	測定地点			六価クロム化合物										関連項目													
	自治体	測定局名	属性	測定回数	平均値 ng/m ³	中央値 ng/m ³	最大値 ng/m ³	最小値 ng/m ³	標準偏差 ng/m ³	欠測頻度	ND頻度	検出下限 (平均) ng/m ³	操作プランク (平均) ng/m ³	トラベルプランク (平均) ng/m ³	クロム及びその化合物			浮遊粒子状物質(SPM)			浮遊粉じん						
															測定回数	平均値 ng/m ³	最大値 ng/m ³	最小値 ng/m ³	測定回数	平均値 μg/m ³	最大値 μg/m ³	最小値 μg/m ³	測定回数	平均値 μg/m ³	最大値 μg/m ³	最小値 μg/m ³	
																											測定回数
1	茨城県	水戸石川局	一般環境	2	0.012	0.012	0.022	0.0012	ND	0.015	0/2	1/2	0.0023	0.0012	0.0020	12	3.0	9.1	0.3	2	6.5	7.0	6.0	0	-	-	-
2	茨城県	日立市役所局	一般環境	2	0.14	0.14	0.16	0.11		0.035	0/2	0/2	0.0023	0.0012	0.0020	12	2.2	4.5	0.3	2	5.5	6.0	5.0	0	-	-	-
3	茨城県	土浦中村南局	沿道	2	0.018	0.018	0.029	0.0076		0.015	0/2	0/2	0.0023	0.0012	0.0020	12	2.9	6.8	0.7	2	13.5	14.0	13.0	0	-	-	-
4	茨城県	土浦保健所局	一般環境	2	0.031	0.031	0.053	0.0097		0.031	0/2	0/2	0.0023	0.0012	0.0020	12	2.2	6.2	0.3	2	8.0	8.0	8.0	0	-	-	-
5	茨城県	筑西保健所局	一般環境	2	0.018	0.018	0.019	0.016		0.002	0/2	0/2	0.0023	0.0012	0.0020	8	1.8	3.8	0.3	2	14.5	15.0	14.0	0	-	-	-
6	茨城県	神栖消防局	一般環境	2	0.017	0.017	0.024	0.009		0.011	0/2	0/2	0.0023	0.0012	0.0020	12	2.9	9.9	0.9	2	8.0	9.0	7.0	0	-	-	-
7	茨城県	神栖下幡木局	一般環境	2	0.003	0.003	0.0042*	0.0012	ND	0.002	0/2	1/2	0.0023	0.0012	0.0020	12	1.6	3.5	0.3	2	7.0	8.0	6.0	0	-	-	-
8	東京都	中央区晴海局	一般環境	12	0.079	0.075	0.14	0.021		0.045	0/12	0/12	0.007	0.034	0.046	12	7.8	17	2.4	12	16.7	40.2	2.4	12	32.8	46.7	12.6
9	東京都	国設東京新宿局	一般環境	12	0.051	0.052	0.11	0.006	ND	0.034	0/12	1/12	0.007	0.034	0.046	12	7.8	22	2.7	12	12.7	26.5	4.9	12	34.9	60.6	9.6
10	東京都	京葉道路亀戸局	沿道	12	0.057	0.053	0.096	0.012	*	0.025	0/12	0/12	0.007	0.034	0.046	12	9.9	37	3.9	11	18.4	38.9	9.4	12	39.3	58.6	14.7
11	東京都	大田区東糀谷局	一般環境	12	0.036	0.034	0.11	0.0025	ND	0.030	0/12	2/12	0.007	0.034	0.046	12	20	89	3.6	12	18.8	40.7	7.3	12	42.0	73.8	17.4
12	東京都	世田谷区世田谷局	一般環境	12	0.040	0.025	0.15	0.00095	ND	0.043	0/12	2/12	0.007	0.034	0.046	12	5.2	15	1.8	11	16.2	28.5	7.5	12	25.2	42.3	11.2
13	東京都	環八通り八幡山局	沿道	12	0.053	0.042	0.15	0.013	*	0.042	0/12	0/12	0.007	0.034	0.046	12	6.9	18	2.7	12	16.2	38.0	6.5	12	36.5	66.3	17.3
14	東京都	板橋区氷川町局	一般環境	12	0.078	0.044	0.25	0.008	ND	0.076	0/12	1/12	0.007	0.034	0.046	12	6.1	13	2.9	12	16.3	35.0	6.5	12	27.8	45.0	10.1
15	東京都	練馬区石神井町局	一般環境	12	0.083	0.083	0.18	0.003	ND	0.057	0/12	2/12	0.007	0.034	0.046	12	3.7	11	0.74	12	16.2	29.9	7.8	12	24.3	43.8	9.0
16	東京都	足立区西新井局	一般環境	12	0.13	0.098	0.33	0.039		0.084	0/12	0/12	0.007	0.034	0.046	12	6.5	9.8	2.5	12	13.9	37.8	2.1	12	27.8	44.1	11.3
17	東京都	江戸川区春江町局	一般環境	12	0.067	0.062	0.14	0.014	*	0.035	0/12	0/12	0.007	0.034	0.046	12	6.0	13	2.5	12	17.7	47.4	6.0	12	28.0	45.3	10.7
18	東京都	小金井市保健センター	一般環境	12	0.094	0.084	0.15	0.016	*	0.040	0/12	0/12	0.007	0.034	0.046	12	3.9	13	1.0	0	-	-	-	12	29.1	47.9	13.6
19	東京都	東大和市奈良橋局	一般環境	12	0.083	0.083	0.13	0.006	*	0.034	0/12	0/12	0.007	0.034	0.046	12	3.4	12	0.97	12	16	30.7	6.3	12	34.0	63.5	10.1
20	東京都	西多摩郡檜原局	一般環境	12	0.063	0.063	0.13	0.003	ND	0.038	0/12	1/12	0.007	0.034	0.046	12	1.6	7.5	0.08	12	11	26.5	1.0	12	19.3	29.7	5.1
21	京都市	左京局	一般環境	12	0.066	0.051	0.17	0.019	*	0.046	1/12	0/12	0.028	0.014	0.122	12	1.7	3.1	0.44	12	0.012	0.020	0.007	0	-	-	-
22	大阪府	泉大津市役所	一般環境	12	0.13	0.11	0.27	0.061		0.072	1/12	0/12	0.007	0.011	0.028	12	5.7	10	1.5	12	17	32	7	11	27	45	15
23	大阪府	富田林市役所	一般環境	12	0.081	0.069	0.14	0.035	*	0.032	1/12	0/12	0.007	0.012	0.021	12	2.6	5.3	0.43	12	14	32	6	11	24	44	6.7
24	奈良県	桜井	-	12	0.083	0.08	0.18	0.02*		0.051	1/12	0/12	0.011	(報告なし)	0.019	12	2.8	7.9	0.13	4	12	22	4.9	4	23.8	33.3	12.7
25	久留米市	城南中学校局	一般環境	12	0.074	0.059	0.17	0.003	ND	0.065	0/12	4/12	0.011	0.045	(報告なし)	12	3.1	5.7	0.75	12	0.019	0.036	0.011	0	-	-	-

No.	測定地点			六価クロム化合物										関連項目													
	測定業者	測定局名	属性	測定回数	平均値 ng/m ³	中央値 ng/m ³	最大値 ng/m ³	最小値 ng/m ³	標準偏差 ng/m ³	欠測頻度	ND頻度	検出下限 (平均) ng/m ³	操作プランク (平均) ng/m ³	トラベルプランク (平均) ng/m ³	クロム及びその化合物			浮遊粒子状物質(SPM)			浮遊粉じん						
															測定回数	平均値 ng/m ³	最大値 ng/m ³	最小値 ng/m ³	測定回数	平均値 μg/m ³	最大値 μg/m ³	最小値 μg/m ³	測定回数	平均値 μg/m ³	最大値 μg/m ³	最小値 μg/m ³	
																											測定回数
1	東ブロック	国設札幌局	一般環境	11	0.074	0.071	0.14	0.038		0.029	0/11	0/11	0.0103	0	0	0	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
2	東ブロック	根岸小学校局	一般環境	11	0.070	0.050	0.12	0.030	*	0.033	0/11	0/11	0.0096	0	0	0	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
3	東ブロック	国設箕岳局	一般環境	11	0.065	0.061	0.13	0.032	*	0.031	0/11	0/11	0.0096	0	0	0	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
4	東ブロック	小名浜玉川町内	一般環境	12	0.063	0.062	0.11	0.035		0.024	0/12	0/12	0.0098	0	0	0	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
5	西ブロック	国設対馬酸性雨測定所	一般環境	12	0.036	0.037	0.078	0.004	ND	0.024	0/12	3/12	0.013	0.012	0.004	12	1.9	4.2	0.47	12	20	35	9	12	25	44	12
6	西ブロック	国設辺戸岬酸性雨測定所	一般環境	12	0.095	0.087	0.19	0.012	*	0.057	0/12	0/12	0.013	0.012	0.006	12	0.57	1.1	0.24	11	9.2	12	4	12	33	87	18

注 六価クロム化合物 最大値/最小値の右側の記号は、ND:検出下限を下回る、*:検出下限以上定量下限(検出下限の 10/3)未満 を示す。なお、ND 及び*の判定に用いた検出下限・定量下限は、平均ではなく当該測定における検出下限・定量下限であることを注意。

表2 令和2年度 大気粉じん中六価クロム化合物並びに関連項目 測定結果まとめ

No.	測定地点			六価クロム化合物										関連項目												
	自治体	測定局名	属性	測定回数	平均値	中央値	最大値	最小値	標準偏差	欠測頻度	ND頻度	検出下限 (平均)	操作プランク (平均)	トラベルプランク (平均)	クロム及びその化合物				浮遊粒子状物質(SPM)			浮遊粉じん				
					ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³						測定回数	平均値	最大値	最小値	測定回数	平均値	最大値	最小値	測定回数	平均値	最大値	最小値
					ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³						ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³
1	山形市	山形成沢西局	一般環境	12	0.055	0.040	0.15	0.009*	0.048	0/12	0/12	0.0066	0.0034	0.010	6	0.55	1.6	0.13	0	-	-	-	0	-	-	-
2	茨城県	日立市役所局	一般環境	12	0.052	0.042	0.15	0.0013 ND	0.050	0/12	4/12	0.0025	0.0012	0.0012	12	2.6	7.2	0.5	11	10.8	23.0	4.0	0	-	-	-
3	茨城県	土浦中村南局	沿道	12	0.028	0.011	0.085	0.0013 ND	0.034	0/12	5/12	0.0025	0.0012	0.0012	12	3.6	8.3	0.5	12	20.3	41.0	8.0	0	-	-	-
4	茨城県	土浦保健所局	一般環境	12	0.019	0.008	0.081	0.0013 ND	0.027	0/12	5/12	0.0025	0.0012	0.0012	12	2.5	6.9	0.5	12	14.6	27.0	9.0	0	-	-	-
5	茨城県	筑西保健所局	一般環境	12	0.028	0.019	0.083	0.0013 ND	0.031	0/12	5/12	0.0025	0.0012	0.0012	12	2.3	7.7	0.5	12	19.8	39.0	15.0	0	-	-	-
6	茨城県	神栖消防局	一般環境	12	0.039	0.035	0.12	0.0013 ND	0.034	0/12	2/12	0.0025	0.0012	0.0012	12	3.2	8.8	1.3	12	14.4	25.0	8.0	0	-	-	-
7	茨城県	神栖下幡木局	一般環境	12	0.017	0.020	0.038	0.0013 ND	0.014	0/12	4/12	0.0025	0.0012	0.0012	12	2.0	4.4	0.5	12	12.2	23.0	6.0	0	-	-	-
8	東京都	中央区晴海局	一般環境	12	0.065	0.050	0.14	0.009 ND	0.048	0/12	3/12	0.020	0.023	0.018	12	4.4	14	1.6	0	-	-	-	12	25.5	49.4	10.1
9	東京都	国設東京新宿局	一般環境	12	0.068	0.073	0.15	0.005 ND	0.051	0/12	3/12	0.020	0.023	0.018	12	4.4	19	0.46	0	-	-	-	12	103.9	326.1	19.8
10	東京都	京葉道路亀戸局	沿道	12	0.090	0.11	0.16	0.012 ND	0.051	0/12	1/12	0.020	0.023	0.018	12	5.2	11	1.9	0	-	-	-	12	36.5	79.7	17.2
11	東京都	大田区東糀谷局	一般環境	12	0.079	0.090	0.15	0.005 ND	0.050	0/12	3/12	0.020	0.023	0.018	12	7.6	16	2.9	0	-	-	-	12	34.6	88.2	11.9
12	東京都	世田谷区世田谷局	一般環境	12	0.074	0.078	0.13	0.005 ND	0.044	0/12	3/12	0.020	0.023	0.018	12	2.7	4.4	1.2	0	-	-	-	12	23.4	37.4	11.5
13	東京都	環八通り八幡山局	沿道	12	0.088	0.092	0.15	0.010 ND	0.045	0/12	2/12	0.020	0.023	0.018	12	4.3	9.8	0.43	0	-	-	-	12	31.5	42.8	20.1
14	東京都	板橋区氷川町局	一般環境	12	0.082	0.069	0.19	0.010 ND	0.050	0/12	1/12	0.020	0.023	0.018	12	3.3	5.2	0.72	0	-	-	-	12	25.1	42.7	10.2
15	東京都	練馬区石神井町局	一般環境	12	0.088	0.093	0.15	0.020*	0.044	0/12	0/12	0.020	0.023	0.018	12	2.0	3.1	0.36	0	-	-	-	12	24.8	39.5	10.7
16	東京都	足立区西新井局	一般環境	12	0.091	0.098	0.17	0.010 ND	0.049	0/12	1/12	0.020	0.023	0.018	12	7.3	44	0.89	0	-	-	-	12	26.1	49.6	14.2
17	東京都	江戸川区春江町局	一般環境	12	0.079	0.086	0.19	0.010 ND	0.056	0/12	2/12	0.020	0.023	0.018	12	3.5	8.9	0.91	0	-	-	-	12	27.1	46.8	14.6
18	東京都	小金井市保健センター	一般環境	12	0.065	0.054	0.14	0.010 ND	0.046	0/12	2/12	0.020	0.023	0.018	12	2.3	4.3	0.71	0	-	-	-	12	25.3	40.4	13.5
19	東京都	東大和市奈良橋局	一般環境	12	0.057	0.052	0.14	0.009 ND	0.046	0/12	3/12	0.020	0.023	0.018	12	2.9	7.0	0.60	0	-	-	-	12	34.5	91.0	14.8
20	東京都	西多摩郡檜原局	一般環境	12	0.058	0.050	0.11	0.010 ND	0.036	0/12	1/12	0.020	0.023	0.018	12	1.3	4.3	0.05	0	-	-	-	12	20.5	65.0	7
21	川崎市	市川新田局	一般環境	12	0.18	0.13	0.45	0.0035 ND	0.135	0/12	1/12	0.011	0.18	0	12	2.1	8.2	0.87	12	0.014	0.036	0.004	0	-	-	-
22	川崎市	大師測定局	固定発生源	12	0.38	0.34	1.1	0.16	0.260	0/12	0/12	0.00036	0.00014	0.00014	12	15	41	2.2	12	0.013	0.025	0.006	12	48	120	15
23	川崎市	池上測定局	沿道	12	1.0	0.51	3.0	0.20	0.997	0/12	0/12	0.00036	0.00018	0.00018	12	21	42	9.5	12	0.017	0.037	0.009	12	66	130	26
24	川崎市	中原測定局	一般環境	12	0.23	0.18	0.53	0.10	0.135	0/12	0/12	0.00036	0.00015	0.00015	12	3.3	10	1.0	12	0.011	0.021	0.006	12	27	40	18
25	川崎市	生田浄水場	一般環境	12	0.16	0.11	0.37	0.059	0.101	0/12	0/12	0.00036	0.00028	0.00028	12	2.4	7.3	0.84	12	0.010	0.016	0.005	12	26	49	14
26	金沢市	駅西局	一般環境	6	0.078	0.070	0.20	0.0055 ND	0.074	0/6	2/6	0.010	0.005	0.016	6	0.79	2.0	0.17	0	-	-	-	0	-	-	-
27	金沢市	山科局	沿道	6	0.054	0.053	0.13	0.0055 ND	0.047	0/6	2/6	0.010	0.005	0.022	6	0.72	1.5	0.16	0	-	-	-	0	-	-	-
28	京都市	左京局	一般環境	12	0.033	0.022	0.072	0.0095 ND	0.027	6/12	3/12	0.029	0.016	0.064	12	1.8	4.7	0.15	11	0.014	0.030	0.004	0	-	-	-
29	大阪府	泉大津市役所	一般環境	10	0.13	0.14	0.16	0.064	0.035	2/10	0/10	0.012	0.014	0.034	12	3.3	6.5	1.1	10	15	40	7	12	30	67	12
30	大阪市	摂陽中学校局	一般環境	12	0.10	0.087	0.21	0.019*	0.063	0/12	0/12	0.008	0.028	0.025	12	2.7	7.4	0.6	12	0.016	0.049	0.006	0	-	-	-
31	大阪市	菅北小学校局	一般環境	12	0.089	0.090	0.16	0.004 ND	0.046	0/12	1/12	0.008	0.028	0.025	12	4.1	14	0.7	12	0.024	0.053	0.011	0	-	-	-
32	奈良県	桜井	-	10	0.04	0.04	0.05	0.01*	0.014	0/10	0/10	0.008	(報告なし)	(報告なし)	10	3.0	4.9	1.7	10	13	32	5.4	10	27.1	50.5	9.3
33	奈良県	郡山	-	12	0.05	0.04	0.09	0.02*	0.024	0/12	0/12	0.009	(報告なし)	(報告なし)	0	4.2	7.0	1.5	0	-	-	-	12	34.7	69.7	16.1
34	福岡県	田川局	一般環境	11	0.31	0.32	0.87	0.0060 ND	0.261	1/11	2/11	0.011	0.074	(報告なし)	11	3.4	6.5	0.74	11	22	47	9.5	0	-	-	-
35	福岡県	宗像局	一般環境	11	0.23	0.27	0.44	0.0065 ND	0.173	1/11	1/11	0.011	0.074	(報告なし)	11	2.2	5.0	0.25	11	15	24	7.5	0	-	-	-
36	福岡県	古賀局	沿道	11	0.25	0.28	0.44	0.031*	0.136	1/11	0/11	0.011	0.074	(報告なし)	11	6.4	14	2.3	11	15	23	7.5	0	-	-	-
37	福岡市	香椎局	一般環境	12	0.086	0.078	0.17	0.028	0.043	0/12	0/12	0.011	0.0055	0.0055	12	0.95	2.4	0.13	12	16	25	9.3	0	-	-	-
38	福岡市	千鳥橋局	沿道	12	0.12	0.10	0.19	0.055	0.054	0/12	0/12	0.011	0.0055	0.0055	12	1.8	4.0	0.20	12	16	26	7.8	0	-	-	-
39	福岡市	大橋局	沿道	12	0.091	0.072	0.19	0.049	0.046	0/12	0/12	0.011	0.0055	0.0055	12	1.8	5.1	0.15	12	17	26	9.4	0	-	-	-
40	福岡市	西新局	沿道	12	0.091	0.075	0.18	0.029	0.050	0/12	0/12	0.011	0.0055	0.0055	12	1.2	2.9	0.20	12	17	26	10	0	-	-	-
41	久留米市	城南中学校局	一般環境	11	0.16	0.063	0.45	0.0035 ND	0.167	0/11	3/11	0.011	0.074	(報告なし)	11	3.0	6.6	0.14	11	0.014	0.027	0.006	0	-	-	-
42	大分市	王子中学校測定局	一般環境	12	0.072	0.057	0.16	0.020*	0.048	0/12	0/12	0.012	0.0058	0.0058	12	1.1	2.1	0.16	12	15	40	5	0	-	-	-
43	大分市	三佐小学校測定局	固定発生源	12	0.072	0.061	0.13	0.028*	0.038	0/12	0/12	0.012	0.0058	0.0058	12	2.0	3.3	0.27	12	18	43	9	0	-	-	-
44	大分市	東大分小学校測定局	固定発生源	12	0.068	0.051	0.15	0.026*	0.043	0/12	0/12	0.012	0.0058	0.0058	12	2.8	8.9	1.1	12	17	42	6	0	-	-	-
45	大分市	佐賀関小学校測定局	固定発生源	12	0.065	0.051	0.15	0.028	0.036	0/12	0/12	0.012	0.0058	0.0058	12	2.5	13	0.12	12	16	52	5	0	-	-	-

注 六価クロム化合物 最大値/最小値の右側の記号は、ND:検出下限を下回る、*:検出下限以上定量下限(検出下限の 10/3)未満 を示す。なお、ND 及び*の判定に用いた検出下限・定量下限は、平均ではなく当該測定における検出下限・定量下限であることに注意。

添付資料 2

令和元年度～令和 2 年度
六価クロム化合物測定実施機関へのヒアリング結果

設問1.アルカリ含浸フィルタの作成について(その1)

質問事項 回答機関	使用したフィルタ（5Cろ紙）のメーカー・型番	一度に洗浄したフィルタの枚数および 洗浄液（硝酸+フッ化水素酸）の容量	水での洗浄時間・回数	乾燥に使った器具および条件	使用時までの保管・密閉方法 および保管時間	使用前の解凍方法・解凍時間
自治体1	アドバンテック 定量濾紙No.5C	洗浄液500mL（純水440mL、硝酸50mL、 フッ化水素酸10mL）を100mLずつピーカー に分取し、100mLの洗浄液に対しフィルタ5 枚。合計25枚作成	ピーカー内の酸を捨て、超純水を入れ軽く混ぜて 捨てる（3回程度） 超純水を入れた容器にフィルタを移し30分超音波 にかける	室内気温を20℃にし、窒素を充滿させたデシケー タで約6時間乾燥	1枚ずつフィルタ保存用のブラケースに入れ、 チャック付きのビニール袋に入れる 25枚分をチャック付きアルミ袋にまとめて冷 凍庫で冷凍保存 1～2週間内で採取	採取地点到着後、外気温にて自然解凍 採取地点まで保冷剤を入れた発泡スチロール容 器に入れ運搬
自治体2	ADVANTEC定量ろ紙（No.5C） Φ110mm	1枚ずつ、25mL程度	洗浄水を入れたプラスチック容器に計15枚のフィル タを入れて数回転倒混和した後、その水のpHを 試験紙で確認し、中性となるまで繰り返した（6 ～7回） その後、2～3枚ずつ小型のプラスチック容器に 移し、20分間超音波洗浄にかけた（3回）	窒素を30分～1時間ほど吹きつけることにより乾燥 させた	乾燥後2～3日はシリカゲルを入れたデシケー ターに入れて、デシケーターごと冷蔵庫内で 保管した その後フィルターが完全に乾いたのを確認し てから、ポリエチレン製のチャック袋に移し て冷凍保存した 保管時間は最長で1週間程度	試料採取地点到着後、外気温にて自然解凍
自治体3	ADVANTEC 5C 47 mm 01531047	フィルタ13～15枚 洗浄液200 mLを2回	洗浄液が中性になるまで 4、5回	真空デシケーターで常温で真空乾燥し1日以上静置	チャック付袋に入れて密封し冷凍庫で2週間程 度保管	クーラーボックス内で運搬から設置に要する時 間（最大1時間程度）
自治体4	アドバンテック 定量濾紙№5C 01531047	400mLの洗浄液に対しフィルタ35～40枚	水を入れた容器にフィルタを入れ、プラスチック 製のさじでかき混ぜ、pH試験紙でpHを確認 中性になるまで繰り返し(2～3回)	デシケーター内にシャーレの蓋を開けて並べ、窒 素ガスを供給しながら2～3時間乾燥	調製したろ紙をシャーレに入れ、チャック袋 で密閉し冷凍庫で使用時まで1週間程度保存	試料採取地点到着後、外気温にて自然解凍
自治体5	アドバンテック 定量濾紙No.5C	200mLの洗浄液に対し15～20枚	洗浄水を入れた容器にフィルタを入れて数回転倒 混和した後、その水のpHを試験紙で確認し、中性 となるまで繰り返した（7回）	クリーンブース内に樹脂バットに広げたフィルタ を並べ、HEPAフィルターを通した清浄空気を吹き 付けて室温で一晩静置	チャック付き袋に入れて家庭用冷凍庫で保 管、7日以内に試料採取	試料採取地点到着後、外気温にて自然解凍
自治体6	ADVANTEC 5C 47mm	(1+9)硝酸+(2+98)フッ化水素酸の洗浄液 500mLに対し40枚	PFA/バットに超純水を入れ、3～5秒/回ゆるやか に攪拌し、水を換える操作を10回以上行う その水のpHを試験紙で確認し、中性となるまで繰 り返す	真空デシケーター板にラップを敷いてる紙が重なら ないように並べる 2～4h減圧乾燥した後、一度常圧に戻しろ紙の配置 をずらし、一晩減圧乾燥	1枚ずつ、ADVANTEC PETRI DISH PD-47Aに 入れ、アルミジップ袋に入れて家庭用冷凍庫 で保管 約1～2カ月	保冷剤を入れたクーラーボックスにて移送し、 採取約20分前に取り出し解凍する
自治体7	アドバンテック 定量濾紙No.5C	1000mLの洗浄液に対し15～20枚	洗浄水（超純水）を入れた容器にフィルタを入れ て、数回転倒混和した後、水替え（3繰り返し） 後、水に5分程度置き、その水のpHをpH計で確 認し、超純水のpH値（通常pH5.6程度）となる まで水替え混和を繰り返した（水替え4～6回、 pH確認3回程度）	超純水で洗浄した約A4サイズの樹脂容器の蓋に、 フィルタを並べ、HEPAフィルターを通した清浄空 気を吹き付けて室温で2時間～一晩静置で乾燥	チャック付き袋に入れて冷凍庫で保管、10日 以内に試料採取	試料採取地点到着後、外気温にて自然解凍
自治体8	ADVANTEC, 定量濾紙 No.5C 100枚入 01531047	10枚, 150 mL	1分 x 3回	デシケーター 25℃ 16時間	ろ紙1枚毎にチャック付きビニール袋に入れ、 冷凍保存 (-16℃)	調査前日にクーラー-BOX内に保冷する 16時間程度
自治体9	ADVANTEC製 ITEM:5C (Size:47mm)	100mLの洗浄液に対し50枚	決められた時間・回数ではなく洗浄水のpHを試験 紙で確認し、中性となるまで(通常5回程度)洗浄	バットに隙間をあけてフィルターを並べ、デシ ケーター(AS ONE製 遮光タイプLL-SK、底にシリカ ゲルを配備)内で3～4日間乾燥	1枚ずつPetri Slideに入れ25枚ずつチャック付 き袋に入れて、更に蓋つきタッパに格納し、- 20℃に保った業務用冷凍庫(DAIWA製 型式 623SS-EC)で保管	試料採取地点到着後、外気温にて自然解凍
自治体10	アドバンテック 定量ろ紙 No.5 C	200mLの洗浄液に対し20枚	洗浄液から出して水を入れた容器に移す際、水の 入った洗瓶でろ紙を2～3回洗い、その後水を入 れた容器に移して攪拌し、pHを試験紙で確認して中 性になるまで水を交換した（約5回）	汚染のないドラフト内でキムワイブを広げ、その うえで自然乾燥（約1～2時間）	チャック袋に1枚ずつ入れ、家庭用冷凍庫で 保管。10日程度で試料採取	試料採取地点到着後、外気温にて自然解凍
自治体11	アドバンテック 定量濾紙No.5C	200～250mlに対し40枚	純水を入れた500mlポリ容器にフィルタを入れ て攪拌（超音波洗浄機併用）、pH試験紙にてpH を測定、中性が確認できるまで繰り返した	フィルターを入れた樹脂シャーレ（1枚ずつ）をキ ムタオル等で囲い室内にて一晩静置	アルミ蒸着チャック付き袋に入れ、家庭用冷 凍庫にて保管 1～2ヶ月	採取日当日に冷凍庫から出し実験室にて捕集準 備を行った
自治体12	ADVANTEC製 ITEM:5C (Size:47mm)	100mLの洗浄液に対し50枚	決められた時間・回数ではなく洗浄水のpHを試験 紙で確認し、中性となるまで(通常5回程度)洗浄	バットに隙間をあけてフィルターを並べ、デシ ケーター(AS ONE製 遮光タイプLL-SK、底にシリカ ゲルを配備)内で3～4日間乾燥	1枚ずつPetri Slideに入れ25枚ずつチャック付 き袋に入れて、更に蓋つきタッパに格納し、- 20℃に保った業務用冷凍庫(DAIWA製 型式 623SS-EC)で保管	試料採取地点到着後、外気温にて自然解凍

設問1.アルカリ含浸フィルタの作成について(その2)

質問事項 回答機関	使用したフィルタ（5Cろ紙）のメーカー・型番	一度に洗浄したフィルタの枚数および 洗浄液（硝酸+フッ化水素酸）の容量	水での洗浄時間・回数	乾燥に使った器具および条件	使用時までの保管・密閉方法 および保管時間	使用前の解凍方法・解凍時間
自治体13	ADVANTEC 5C 47mm	(1+9)硝酸+(2+98)フッ化水素酸の洗浄液 500mLに対し40枚	PFAバットに超純水を入れ、3～5秒/回ゆるやかに 攪拌し、水を換える操作を10回以上行う その水のpHを試験紙で確認し、中性となるまで繰 り返す	真空デシケータ板にラップを敷いてる紙が重なら ないように並べる 2～4h減圧乾燥した後、一度常圧に戻し紙の配置 をずらし、一晚減圧乾燥	1枚ずつ、ADVANTEC PETRI DISH PD-47Aに 入れ、アルミジップ袋に入れて家庭用冷凍庫 で保管 約1～2カ月	保冷剤を入れたクーラーボックスにて移送し、 採取約20分前に取り出し解凍する
自治体14	アドバンテック 定量濾紙No.5C	110mLの洗浄液に対し約13枚	洗浄水を入れた容器（テフロン製ビーカー）に フィルタを入れて攪拌した後、その水のpHを試験 紙で確認し、中性となるまで繰り返した（6回）	遮光性デシケータ内に設置した樹脂製スタンド （自作）に各フィルタを立てた状態で固定する 次にデシケータ内を高純度窒素ガス（>99.999%） で置換したのち、室温で一晩静置	チャック付きアルミ袋に入れて家庭用冷凍庫 で保管、10日以内に試料採取	試料採取地点到着後、家庭用冷凍庫で保管。分 析時に室温にて自然解凍
委託業者1	アドバンテック 定量露紙5C	200mlの洗浄液に対し最大40枚	洗浄容器に超純水を注水し軽く攪拌（1分程 度）、廃棄を行い廃棄時の未流でpHを確認 中性となるまで繰り返し（20回以上）	洗浄したPTFE製メッシュ状にろ紙を並べ、真空デ シケータで乾燥（1～3時間）	プラスチックシャーレに入れ、さらにチャッ ク付き遮光袋（ラミジップ）に入れて-20℃で 保管 調製、評価後2週間程度で試料採取	運搬時に自然解凍
委託業者2	アドバンテック 定量濾紙No.5C	200mLの洗浄液に対し30枚程度	洗浄水にフィルタを入れて攪拌し、水を切りなが ら別の洗浄水に移す 洗浄水のpHを試験紙で確認し、中性となるまで繰 り返した（8～10回）	テフロンシート上に重ならないようにフィルタを 置き、真空乾燥器で一晩以上乾燥させた	チャック付き袋に入れて冷凍庫で保管、2週間 以内に試料採取	試料採取地点到着後、外気温にて自然解凍
委託業者3	ADVANTEC 5C 47mm	(1+9)硝酸+(2+98)フッ化水素酸の洗浄液 500mLに対し40枚	PFAバットに超純水を入れ、3～5秒/回ゆるやか に攪拌し、水を換える操作を10回以上行う その水のpHを試験紙で確認し、中性となるまで繰 り返す	真空デシケータ板にラップを敷いてる紙が重なら ないように並べる。 2～4h減圧乾燥した後、一度常圧に戻し紙の配置 をずらし、一晚減圧乾燥。	1枚ずつ、ADVANTEC PETRI DISH PD-47Aに 入れ、アルミジップ袋に入れて家庭用冷凍庫 で保管 約1～2カ月	冷蔵状態での移送による解凍 0.5～1時間

設問 2. 試料採取について

質問事項 回答機関	採取時の使用ホルダーのメーカー・型番	移送時の温度管理方法	採取器具の地面からの高さ	採取中の天候変化に対する対策	採取中のトラベルブランクの取り扱い
自治体1	ジーエルサイエンス製 EMO-47	保冷剤を入れた発泡スチロール容器に入れ運搬	6階屋上から1.5mの高さに設置	金属製の漏斗をかぶせる	採取用試料設置時に試料採取ホルダーを解放させ、設置終了後密封し、直射日光を避け、ホルダー近くに雨除け用ケースに入れておく 回収時にも上記と同じ
自治体2	東京ダイレック（ニール） オープン型1段フィルターホルダ	アルミバッグに保冷剤と共にに入れて運搬している	3階建ての建物の屋上から1.5mの高さに設置	アルミホイルを筒状に丸めたもので採取フィルタをホルダごと覆う	吸引用ポンプを入れているプラスチックの箱と一緒にしている
自治体3	オクトサイエンス SK-700-10	クーラーボックスに保冷剤とともにに入れて移送	約1.6 m	プラスチックのボトルを半分に切ったものでホルダーを覆い、風雨を防止	採取用ホルダーと同様に風雨を防止し、同じ高さで固定
自治体4	東京ダイレック（ニール） オープン型1段フィルターホルダー NL-0-01	保冷バッグ（保冷剤同梱）で移送	設置面から1.5mの高さに設置	ポリ瓶を半分に切りアルミホイルを巻いたもので採取フィルタをホルダごと覆う	シャーレに入れたトラベルブランクをチャック袋で密閉し、遮光した容器で採取箇所付近で保管
自治体5	SKC 47mmフィルタ用3-pcポリプロピレンカセット	分析室から採取担当事業所へは車載冷凍庫で輸送 採取担当事業所で家庭用冷凍庫に保管し、測定場所には保冷剤入りクーラーボックスで輸送	地上から1.5mの高さに設置 （測定場所で3.0m以上の高さに設置が困難なため）	10cm程度の塩ビ管をろ紙ホルダと連結し、アルミホイルで採取フィルタをホルダ及び塩ビ管ごと覆う	上記塩ビ管連結ホルダの下側とそれを置くステイの間に、チャック付き袋に入れた採取フィルタを挟みアルミホイルで覆う
自治体6	ADVANTEC PPO-47	保冷剤を入れたクーラーボックスにて移送する	測定局の高さ+1.2m(3.5m~4.0m程度)	塩ビパイプを雨除けとして使用	代表となる測定地点にて保管 採取用ろ紙の取付け・取外し時のみ開封し、試料採取中は密閉・遮光
自治体7	柴田TF-4型	クーラー-BOX内に保冷剤を入れ保管	1階建て建物の屋上から1.5mの高さに設置	保護ケース（シェルタ）内	なし
自治体8	ADVANTEC製 型式PP-47	クーラー-BOXに入れ、冷やして移送する。	1.5m	雨養生及び風による転倒防止	年2回の実施
自治体9	東京ダイレック製 オープン型1段フィルターホルダー 型番:NL-O-01	-20℃で保管した保冷剤を敷き詰めたクーラーボックスに入れて移送	地面から1.5mの高さに設置	2LサイズのPP広口ピンの底面を切り、側面を遮光したものにホルダを格納 雨風がフィルタに直接あたらないよう採取している	採取場所近くに設置している密閉タイプのボックスコンテナ内に、専用ケースに入れて保管
自治体10	SIBATA（柴田科学） AS-100型	冷暗所（クーラーボックス保存）	採取地点から1.5mの高さに設置	ステンレス製のカウルで保護	SIBATA AS-100型にセットし、アルミホイルで保護したうえで運搬
自治体11	東京ダイレック（ニール） オープン型フィルターホルダ	保冷剤をいれたクーラーボックスにて移送	約1.5mの三脚に設置	軒下にて採取	三脚の脇にチャック付き袋に入れたフィルタを静置
自治体12	東京ダイレック製 オープン型1段フィルターホルダー 型番:NL-O-01	-20℃で保管した保冷剤を敷き詰めたクーラーボックスに入れて移送	地面から1.5mの高さに設置	2LサイズのPP広口ピンの底面を切り、側面を遮光したものにホルダを格納。雨風がフィルタに直接あたらないよう採取している	採取場所近くに設置している密閉タイプのボックスコンテナ内に、専用ケースに入れて保管
自治体13	ADVANTEC PPO-47	保冷剤を入れたクーラーボックスにて移送	地面、大気測定局屋上 もしくは4階建て校舎の屋上から1.2mの高さに設置	塩ビパイプを雨除けとして使用	代表となる測定地点にて保管 採取用ろ紙の取付け・取外し時のみ開封し、試料採取中は密閉・遮光
自治体14	柴田科学株式会社 ろ紙ホルダー：080140-045 クリップ：080050-474	クーラーボックスに保管	3.0m~16.1m	クリアファイルを筒状に巻いたもので採取フィルタをホルダごと覆う	アルカリ含浸フィルタを入れたバイアルの蓋を開けて15分~20分外気に暴露させる
委託業者1	GLサイエンス製 EMI-47	冷凍保冷剤と共にクーラーボックス内で管理	地上（床面）から1.5m 地上からの高さは採取地点による	専用の採取箱（特注品）内で管理	試料採取用のホルダーと共に上記箱内で管理
委託業者2	東京ダイレック（ニール） オープン型1段フィルターホルダ	クーラーボックスに入れ、保冷剤で保冷	設置場所の地面から約1.5m	2L採水用ポリ瓶の底を切りとり、アルミホイルを巻いたもので採取フィルタをホルダごと覆う	クーラーボックス内で保管
委託業者3	ADVANTEC PPO-47	採取地点まではクーラーボックス、保冷剤による冷蔵移送 採取後は冷凍便による移送	採取地点の床面より約1.5m	雨よけの設置	遮光、密閉状態で採取中フィルタの近くに置く

設問 3.機器分析方法について

質問事項 回答機関	使用した分析方法	分析装置メーカーおよび型番	ICカラムの名称	移動相の組成
自治体1	IC-ポストカラム吸光光度法	サーモサイエンティフィック製 ICS-2100+VWD-IC	Dionex IonPac AS19	水酸化カリウム系
自治体2	IC-ポストカラム吸光光度法	島津製作所 ポンプ部：LC-20AD, LC-20Ai 検出器：SPD-M20A	ThermoDionexIonPac AS7	硫酸アンモニウム系（マニュアルの条件例1に準ずる）
自治体3	IC-ポストカラム吸光光度法	島津LC-20AD	Shim-pack IC-SA2	10 mmol/L炭酸ナトリウム - 10 mmol/L炭酸水素ナトリウム混合溶液
自治体4	IC-ポストカラム吸光光度法	ThermoFisher INTEGRION	ThermoFisher IonPac AS-7	125mmol/硫酸アンモニウム-50mmol/Lアンモニア水
自治体5	IC-ポストカラム吸光光度法	SHIMADZU HIC-20A Super	Shim-pack IC-SA2	10mmol/L炭酸ナトリウム-10mmol/L炭酸水素ナトリウム （マニュアルの条件例2に準ずる）
自治体6	IC-ポストカラム吸光光度法	イオンクロマトグラフ：Thermo Fisher（DIONEX）製 ICS-1100 ポストカラムモジュール：Thermo Fisher（DIONEX）製 PCM-520S 可変波長紫外可視吸光光度検出器：Thermo Fisher（DIONEX）製 VWD	IonPac AS7 4 mm×250 mm （ガードカラム：IonPac AG7 4 mm×50 mm）	250 mmol/L硫酸アンモニウム-100 mmol/Lアンモニア水
自治体7	IC-ポストカラム吸光光度法	島津製作所 IC Prominence（SPD-20AV）	Shim-Pack IC-SA3、（IC-SA3（G））	硫酸アンモニウム系（マニュアルの条件例1に準ずる）
自治体8	IC-ポストカラム吸光光度法	（株）島津製作所 シアン分析システム（六価クロム測定用にポンプ等増設） UV/UV-VIS検出器 SHIMADZU SPD-20AV	分離カラム：Shim-Pack IC-SA2 250mm x 4mm 保護カラム：Shim-Pack IC-SA2(G) 10mm x 4mm	20 mmol/L 硫酸アンモニウム- 40 mmol/L アンモニア水
自治体9	IC-ポストカラム吸光光度法	島津製作所 LC-20AD	Shim-Pack IC-SA3	硫酸アンモニウム系（マニュアルの条件例1に準ずる）
自治体10	IC-ポストカラム吸光光度法	サーモフィッシャーサイエンティフィック ENTEGRION	IonPac AS7	125 mmol/L 硫酸アンモニウム - 50 mmol/L アンモニア水
自治体11	IC-ICP-MS法	メトローム社製IC-930コンパクト アジレント・テクノロジー株式会社製Agilent 7900 ICP-MS	Metrosep Carb2-100/2.0	0.1mol/L NH4NO3 (pH9)
自治体12	IC-ポストカラム吸光光度法	島津製作所 LC-20AD	Shim-Pack IC-SA3	硫酸アンモニウム系（マニュアルの条件例1に準ずる）
自治体13	IC-ポストカラム吸光光度法	イオンクロマトグラフ：Thermo Fisher（DIONEX）製 ICS-1100 ポストカラムモジュール：Thermo Fisher（DIONEX）製 PCM-520S 可変波長紫外可視吸光光度検出器：Thermo Fisher（DIONEX）製 VWD	IonPac AS7 4 mm×250 mm （ガードカラム：IonPac AG7 4 mm×50 mm）	250 mmol/L硫酸アンモニウム-100 mmol/Lアンモニア水
自治体14	IC-ポストカラム吸光光度法	日本分光 PU-4180/PU-4085i/CO-4060/UV-4070	Shodex IC SI-90 4E	炭酸ナトリウム系（マニュアルの条件例2に準ずる）
委託業者1	IC-ICP-MS法	LC：1260 Infinity II ICP-MS；8900 ICP-MS triple Quad 共にAgilent Technologies製	IC-SA4	硝酸アンモニウム系（マニュアルの条件例4に準ずる）
委託業者2	IC-ポストカラム吸光光度法	Elite LaChrom L-2000シリーズ（日立ハイテック）	AS7、AG7（サーモサイエンティフィック）	150mmol/L硫酸アンモニウム-60mmol/Lアンモニア水
委託業者3	IC-ポストカラム吸光光度法	イオンクロマトグラフ：Thermo Fisher（DIONEX）製 ICS-1100 ポストカラムモジュール：Thermo Fisher（DIONEX）製 PCM-520S 可変波長紫外可視吸光光度検出器：Thermo Fisher（DIONEX）製 VWD	IonPac AS7 4 mm×250 mm （ガードカラム：IonPac AG7 4 mm×50 mm）	250 mmol/L硫酸アンモニウム-100 mmol/Lアンモニア水

設問 4.ブランク測定および検出下限・定量下限の算定方法について

質問事項 回答機関	操作ブランクの測定頻度	1回当たりの 操作ブランク の測定個数	トラベルブランクの測定頻度	1回当たりの トラベルブランクの 測定個数	下限値の算出頻度	下限値の算定に使用したデータは何か？
自治体1	毎月	5	毎月毎地点	3	毎回	操作ブランクまたはトラベルブランク
自治体2	フィルタ作製～試料採取～抽出・測定1セット毎	10個測定し、そのうち5個を データとして採用	フィルタ作製～試料採取～抽出・測定1セット毎	3	フィルタ作製～試料採取～抽出・測定1セット毎	操作ブランクまたはトラベルブランク
自治体3	測定の都度	2	1地点につき、4か月に1回	3	半年に1回	標準試料
自治体4	毎試験	5	毎試験	6	毎試験	操作ブランク
自治体5	フィルタ作製～試料採取～同時に抽出・測定1セット毎	5	毎月毎地点	1	フィルタ作製～試料採取～同時に抽出・測定1セット毎	標準試料
自治体6	フィルタ作製～複数地点で試料採取～同時に抽出・測定1セット毎	5	毎月1地点	3	フィルタ作製～複数地点で試料採取～同時に抽出・測定1セット毎	標準試料
自治体7	フィルタ作製～同時に抽出・測定1セット毎	1～3	フィルタ作製～複数地点で試料採取（移動保管） ～同時に抽出・測定1セット毎	1	年1回	標準試料
自治体8	測定毎（月1回）	1	依頼内容に応じて（昨年度実績2回）	3	測定毎（月1回）	標準試料
自治体9	毎回	1	2ヶ月に1回	1	毎回	標準試料
自治体10	新Lotろ紙作成時及びバッチ毎	1	各月	3	検量線作成時毎	標準試料
自治体11	フィルタ作製毎	5	月1回	5	月1回	トラベルブランク
自治体12	毎回	1	2ヶ月に1回	1	毎回	標準試料
自治体13	フィルタ作製～複数地点で試料採取～同時に抽出・測定1セット毎	5	6か月に1回、1地点	3	フィルタ作製～複数地点で試料採取～同時に抽出・測定1セット毎	標準試料
自治体14	フィルタ作製～チャック付きアルミ袋に入れて冷凍庫（-20℃）で保管 ～毎月の採取試料と同時に抽出・測定。	≥5	毎月毎地点	全3	フィルタ作製～チャック付きアルミ袋に入れて冷凍庫（-20℃）で保管 ～毎月の採取試料と同時に抽出・測定。	操作ブランク
委託業者1	フィルタ作成～複数地点で試料採取～同時に抽出、測定1セット毎	5	毎月 1～2地点	3	フィルタ作成～複数地点で試料採取～同時に抽出、測定1セット毎	操作ブランク
委託業者2	フィルタ作製～複数地点で試料採取～同時に抽出・測定1セット毎	5～10	各地点年1回	3	フィルタ作製～複数地点で試料採取～同時に抽出・測定1セット毎 （各地点の試料量に換算）	操作ブランクまたはトラベルブランク
委託業者3	フィルタ作製～複数地点で試料採取～同時に抽出・測定1セット毎	5	採取地点ごとに年1回 （泉大津市役所局のみ9月以降毎月実施）	3	フィルタ作製～複数地点で試料採取～同時に抽出・測定1セット毎	標準試料

設問 5.大気粉じん中クロムの形態別測定方法のマニュアルについて(その 1)

質問事項 回答機関	フィルタ作製項目で実施が難しかった箇所があれば、 ご記入ください	試料採取項目で実施が難しかった箇所があれば、 ご記入ください	機器分析項目で実施が難しかった箇所があれば、 ご記入ください	全体を通して実施が難しかった箇所があれば、 ご記入ください	マニュアルの記載事項について、 要望があればご記入ください
自治体1	酸洗浄過程でフィルタ中のクロムをすべて除去することができない	高温時にトラベルブランク値が高くなる 特に真夏は採取試料と同レベルの濃度となり欠測とせざるをえない	特になし	正の誤差と負の誤差の両方の影響があり、また正の誤差は気温の影響を受けるが、各々の影響により生じた誤差が不明のため、測定値の精度の評価ができない	特になし
自治体2	少数のフィルターを扱っていてもすぐにフィルター同士がくっついてしまい、個々のフィルターが酸や水と接触する状態を保つのが難しい	運搬の際の温度管理が難しく、保冷剤は使用しているものの、特に夏場はトラベルブランクの値が高くなりがちであり、測定試料より高くなる時もあった	特になし	毎回ブランクの値がばらついており、それに伴って二重測定の数もばらつくことが多い どの段階に原因があるのか特定できていない	特になし
自治体3	フィルターの乾燥方法、保存期間の検証	夏季におけるブランク値の低減	既設機器の改造による、流路を起因とする汚染の解消	特になし	特になし
自治体4	マニュアル通りの操作を行っているがブランク値がばらつき、目標定量下限値付近ギリギリになることがある	特になし	特になし	フィルタの乾燥方法について検証しながら実施しているが、安定したブランク値を得ることが難しい	フィルタの乾燥方法について詳細に記入してほしい マニュアルには酸処理後などに「できるだけ水気を切り」という記載があるがどの程度注意しどのような操作を行えば良いか明確に記載してほしい
自治体5	フッ化水素酸を使用するため厚めの保護具（手袋）を着用するが、その際に少し操作性が悪くなる	トラベルブランク値が温度に依存して変化してしまうため、測定毎にサンプルと同条件となる温度、場所にトラベルブランクを設置しなければならない	特になし	特になし	運搬時の温度管理について、具体的な温度が示されていると良いと感じる
自治体6	フィルタが重なりやすい 減圧乾燥時、フィルタの水切りの程度によっては乾燥しづらい	湿度が高いとろ紙が湿り、ポンプに負荷がかかりやすい	OBLなどでブランクが出やすい 溶離液に塩を含むため、流路が詰まりやすい ベースラインが安定しない	特になし	特になし
自治体7	フッ化水素酸の使用は可能であれば避けたい	採取後、チャック付き袋に入れて分析まで冷凍庫保管していたが、袋の破損などがあったため、採取後、実験室に持ち帰り、フィルターホルダーからシャーレに移し分析まで冷凍保管とした	ベースラインが安定しない ろ紙抽出試料のみ、六価クロムのピーク手前でベースラインが低下し、ピーク形状が乱れることが多い 低濃度の場合濃度に影響する	まだ1年程度しかデータがないが、冬季に全体的に不検出となり、ろ紙のアルカリ含浸の処理の影響について検討中である 通常アルカリ含浸後のpHを確認すると8.6程度であるが、超純水のpHが5.6程度であり、1. アルカリ含浸フィルタ作製について（水での洗浄時間・回数）での操作で中性にならないため、現在は、炭酸ナトリウムを調製する超純水をpH9~10に調整している	アルカリ含浸フィルタに使用する炭酸ナトリウムのpH値を知りたい。
自治体8	特になし	特になし	特になし	特になし	特になし
自治体9	フッ化水素酸の使用は可能であれば避けたい	特になし	下限値算出のための低濃度の繰り返し分析の安定が難しい	用事調整の移動相に強酸を使用するため、分析(移動相生成、抽出、機器分析から流路洗浄まで)を1日終わらせることが望まれること	温度に関する記載があいまいな感がある
自治体10	フッ化水素酸の使用は可能であれば避けたい	-	各ポイントブランク管理が難しい	-	標準希釈液の調整方法についてあいまいな記載があった
自治体11	水分の除去作業	-	分析時の温度及び時間	フィルタの温度管理を徹底すること	誤差の要因について記述はあるが、測定結果の数値に対してどのように考えたらよいかわからない
自治体12	フッ化水素酸の使用は可能であれば避けたい	特になし	下限値算出のための低濃度の繰り返し分析の安定が難しい	用事調整の移動相に強酸を使用するため、分析(移動相生成、抽出、機器分析から流路洗浄まで)を1日終わらせることが望まれること	温度に関する記載があいまいな感がある
自治体13	フィルタが重なりやすい 減圧乾燥時、フィルタの水切りの程度によっては乾燥しづらい	湿度が高いとろ紙が湿り、ポンプに負荷がかかりやすい。	OBLなどでブランクが出やすい 溶離液に塩を含むため、流路が詰まりやすい ベースラインが安定しない	特になし	特になし
自治体14	47mmφのフィルタは現在入手困難となっているため、55φあるいは90φのフィルタをカットした 使用後のフッ化水素酸含有廃液の廃棄方法について	雨天の日に採取した試料の測定値の信頼性	目的成分のピーク直前にベースラインの落ち込み（負のピーク）が見られる	上記の現象により、下限値の計算に影響が及ぶ場合があるが、今のところ改善には至っていません	-

設問 5. 大気粉じん中クロムの形態別測定方法のマニュアルについて(その2)

質問事項 回答機関	フィルタ作製項目で実施が難しかった箇所があれば、 ご記入ください	試料採取項目で実施が難しかった箇所があれば、 ご記入ください	機器分析項目で実施が難しかった箇所があれば、 ご記入ください	全体を通して実施が難しかった箇所があれば、 ご記入ください	マニュアルの記載事項について、 要望があればご記入ください
委託業者1	ブランクの低減	-	-	フィルタの管理温度によりブランク値が上がるため評価 が難しい	温度管理についてあいまいな記載が多い
委託業者2	フィルタを乾燥させる際に、フィルタが湾曲してしまうた め、平らにするのが大変だった フッ化水素酸の取り扱いが大変だった	-	移動相、発色液は十分に脱気を行わないとベースライン のノイズの原因になった 測定時間がやや長かかったが、発色液の劣化が早いた め、迅速な分析が必要だった	ブランクを低減するため、使用する器具は全て硝酸で洗 浄する必要があった	-
委託業者3	フィルタが重なりやすい 減圧乾燥時、フィルタの水切りの程度によっては乾燥しづ らい	捕集流量が大きいため、使用できるポンプが限られる	OBLなどでブランクが出やすい 溶離液に塩を含むため、流路が詰まりやすい ベースラインが安定しない	ブランクの低減。	-

添付資料 3

大気中六価クロム化合物
実地測定結果(夏季・冬季)

【夏季 IC-PC 法】

地点			泉大津市役所			東海市名和町局		池上測定局			
試料採取日			令和3年8月24日～25日			令和3年9月21日～22日		令和3年9月7日～8日			
六価クロム	条件	移送温度		10℃ (保冷剤)	-20℃ (車載冷凍庫)	-60℃(ドライアイス)					
		フッ酸の使用		有り		無し	有り	無し	有り	無し	
	測定結果	n-1	ng/m ³	/		0.11	/		0.26	/	
		n-2	ng/m ³	/		0.11	/		0.26	/	
		平均	ng/m ³	/		0.11	/		0.26	/	
	トラベル ブランク注	n-1	ng/m ³	0.098	0.103	0.095	0.096	0.075	0.079	0.062	0.078
		n-2	ng/m ³	0.079	0.094	0.102	0.104	0.076	0.080	0.079	0.075
		n-3	ng/m ³	0.089	0.120	0.106	0.112	0.077	0.079	0.097	0.076
		n-4	ng/m ³	0.088	0.086	0.100	0.103	0.069	0.089	0.064	0.077
		n-5	ng/m ³	0.096	0.098	0.105	0.116	0.072	0.087	0.064	0.084
平均		ng/m ³	0.090	0.100	0.101	0.106	0.074	0.083	0.073	0.078	
標準偏差		ng/m ³	0.008	0.013	0.004	0.008	0.003	0.005	0.015	0.003	
操作 ブランク注	n-1	ng/m ³	(0.019)			ND(0.009)	(0.032)	(0.038)	(0.029)	(0.035)	
	n-2	ng/m ³	ND(0.008)			ND(0.009)	(0.035)	(0.035)	(0.036)	(0.031)	
	n-3	ng/m ³	ND(0.013)			ND(0.014)	(0.030)	(0.037)	(0.029)	(0.028)	
	n-4	ng/m ³	(0.020)			(0.027)	(0.033)	(0.034)	(0.029)	(0.036)	
	n-5	ng/m ³	(0.016)			ND(0.020)	(0.031)	(0.036)	(0.023)	(0.027)	
	平均	ng/m ³	ND(0.015)			ND(0.016)	(0.032)	(0.036)	(0.030)	(0.031)	
	標準偏差	ng/m ³	0.005			0.008	0.002	0.002	0.005	0.004	
定量下限		ng/m ³	0.055			0.079	0.044	0.044	0.049	0.043	

注 トラベルブランク、操作ブランクは小数点第3位までの表示とし、定量下限を下回るものは括弧書きで示した。さらに検出下限を下回るものについては、「ND」と併記した。

【夏季 IC-ICP/MS 法】

地点			泉大津市役所			東海市名和町局		池上測定局		
試料採取日			令和3年8月24日～25日			令和3年9月21日～22日		令和3年9月7日～8日		
条件	移送温度		10℃ (保冷剤)	-20℃ (車載 冷凍庫)	-60℃(ドライアイス)					
	フッ酸の使用		有り		無し	有り	無し	有り	無し	
測定結果	n-1	ng/m ³			0.12		0.25		0.12	
	n-2	ng/m ³			0.13		0.23		0.14	
	平均	ng/m ³			0.13		0.24		0.13	
トラベル ブランク注	n-1	ng/m ³	0.121	0.089	0.089	0.103	0.051	0.058	0.042	0.060
	n-2	ng/m ³	0.112	0.085	0.099	0.096	0.048	0.054	0.042	0.056
	n-3	ng/m ³	0.134	0.081	0.108	0.100	0.047	0.051	0.050	0.060
	n-4	ng/m ³	0.107	0.092	0.102	0.091	0.043	0.060	0.046	0.054
	n-5	ng/m ³	0.106	0.106	0.099	0.092	0.048	0.052	0.048	0.057
	平均	ng/m ³	0.116	0.091	0.100	0.097	0.048	0.055	0.046	0.057
	標準偏差	ng/m ³	0.012	0.009	0.007	0.005	0.003	0.004	0.004	0.003
操作 ブランク注	n-1	ng/m ³	ND(0.013)		(0.020)	(0.020)	(0.032)	(0.016)	(0.029)	
	n-2	ng/m ³	(0.021)		(0.020)	(0.019)	ND(0.020)	(0.015)	(0.027)	
	n-3	ng/m ³	(0.019)		(0.020)	(0.020)	ND(0.016)	(0.013)	(0.034)	
	n-4	ng/m ³	(0.020)		(0.025)	(0.015)	ND(0.016)	ND(0.008)	(0.030)	
	n-5	ng/m ³	(0.023)		(0.023)	(0.019)	(0.028)	ND(0.008)	(0.023)	
	平均	ng/m ³	(0.019)		(0.022)	(0.019)	(0.022)	(0.012)	(0.028)	
	標準偏差	-	0.004		0.002	0.002	0.007	0.004	0.004	
定量下限	ng/m ³	0.050		0.050	0.022	0.071	0.036	0.039		

注 トラベルブランク、操作ブランクは小数点第3位までの表示とし、定量下限を下回るものは括弧書きで示した。さらに検出下限を下回るものについては、「ND」と併記した。

【冬季 IC-PC 法】

地点			泉大津市役所				東海市名和町局				池上測定局			
試料採取日			令和3年12月14日～15日				令和3年12月21日～22日				令和4年1月11日～12日			
条件	フィルタ作成方法		マニュアル法		事務局改良法		マニュアル法		事務局改良法		マニュアル法		事務局改良法	
	遮光の程度		完全遮光	雨除け程度	完全遮光	雨除け程度	完全遮光	雨除け程度	完全遮光	雨除け程度	完全遮光	雨除け程度	完全遮光	雨除け程度
測定結果	n-1	ng/m ³	/	0.054	/	0.052	/	0.070	/	0.065	/	0.22	/	0.078
	n-2	ng/m ³	/	0.054	/	0.057	/	0.079	/	0.074	/	0.078	/	0.24
	平均	ng/m ³	/	0.054	/	0.055	/	0.075	/	0.070	/	0.15	/	0.16
トラベル ブランク注	n-1	ng/m ³	(0.021)	/	(0.019)	(0.025)	(0.025)	/	(0.025)	(0.024)	(0.026)	/	(0.021)	(0.021)
	n-2	ng/m ³	(0.016)	/	(0.020)	(0.025)	(0.024)	/	(0.022)	(0.028)	(0.027)	/	(0.020)	(0.026)
	n-3	ng/m ³	(0.015)	/	(0.017)	(0.021)	(0.023)	/	(0.023)	(0.023)	(0.031)	/	(0.020)	(0.026)
	n-4	ng/m ³	(0.017)	/	(0.015)	(0.027)	(0.025)	/	(0.022)	(0.021)	(0.029)	/	(0.021)	(0.022)
	n-5	ng/m ³	(0.015)	/	(0.019)	(0.021)	(0.026)	/	(0.020)	(0.023)	(0.030)	/	(0.023)	(0.022)
	平均	ng/m ³	(0.017)	/	(0.018)	(0.024)	(0.024)	/	(0.022)	(0.024)	(0.028)	/	(0.021)	(0.023)
	標準偏差	ng/m ³	0.003	/	0.002	0.003	0.001	/	0.002	0.003	0.002	/	0.001	0.002
操作 ブランク注	n-1	ng/m ³	(0.020)	/	(0.019)	/	(0.022)	/	(0.022)	/	(0.025)	/	(0.024)	/
	n-2	ng/m ³	(0.016)	/	(0.017)	/	(0.023)	/	(0.027)	/	(0.020)	/	(0.021)	/
	n-3	ng/m ³	(0.016)	/	(0.019)	/	(0.022)	/	(0.025)	/	(0.022)	/	(0.019)	/
	n-4	ng/m ³	(0.015)	/	(0.018)	/	(0.021)	/	(0.023)	/	(0.022)	/	(0.020)	/
	n-5	ng/m ³	(0.016)	/	(0.019)	/	(0.024)	/	(0.023)	/	(0.020)	/	(0.024)	/
	平均	ng/m ³	(0.017)	/	(0.018)	/	(0.022)	/	(0.024)	/	(0.022)	/	(0.021)	/
	標準偏差	ng/m ³	0.002	/	0.001	/	0.001	/	0.002	/	0.002	/	0.002	/
定量下限	ng/m ³	0.039	/	0.035	/	0.047	/	0.047	/	0.062	/	0.042	/	

注 トラベルブランク、操作ブランクは小数点第3位までの表示とし、定量下限を下回るものは括弧書きで示した。さらに検出下限を下回るものについては、「ND」と併記した。

【冬季 IC-ICP/MS 法】

地点			泉大津市役所				東海市名和町局				池上測定局			
試料採取日			令和3年12月14日～15日				令和3年12月21日～22日				令和4年1月11日～12日			
条件	フィルタ作成方法		マニュアル法		事務局改良法		マニュアル法		事務局改良法		マニュアル法		事務局改良法	
	遮光の程度		完全遮光	雨除け程度	完全遮光	雨除け程度	完全遮光	雨除け程度	完全遮光	雨除け程度	完全遮光	雨除け程度	完全遮光	雨除け程度
測定結果	n-1	ng/m ³	/	0.041	/	0.057	/	0.086	/	0.10	/	0.25	/	0.11
	n-2	ng/m ³	/	0.043	/	0.052	/	0.088	/	0.13	/	0.13	/	0.26
	平均	ng/m ³	/	0.042	/	0.055	/	0.087	/	0.12	/	0.19	/	0.14
トラベル ブランク注	n-1	ng/m ³	(0.022)	/	(0.022)	0.030	0.038	/	0.035	0.038	0.055	/	0.054	0.053
	n-2	ng/m ³	(0.026)	/	(0.023)	0.031	0.029	/	0.030	0.042	0.048	/	0.055	0.053
	n-3	ng/m ³	(0.024)	/	(0.021)	(0.028)	0.032	/	0.039	0.035	0.054	/	0.059	0.048
	n-4	ng/m ³	(0.024)	/	(0.021)	(0.029)	0.039	/	0.031	0.035	0.053	/	0.056	0.047
	n-5	ng/m ³	(0.023)	/	(0.020)	(0.027)	0.038	/	0.036	0.036	0.051	/	0.056	0.048
	平均	ng/m ³	(0.024)	/	(0.021)	(0.029)	0.035	/	0.034	0.037	0.052	/	0.056	0.050
	標準偏差	ng/m ³	0.001	/	0.001	0.002	0.004	/	0.004	0.003	0.003	/	0.002	0.002
操作 ブランク注	n-1	ng/m ³	(0.019)	/	(0.025)	/	0.027	/	0.033	/	0.039	/	0.044	/
	n-2	ng/m ³	(0.022)	/	(0.020)	/	0.027	/	0.033	/	0.040	/	0.043	/
	n-3	ng/m ³	(0.021)	/	(0.023)	/	0.024	/	0.042	/	0.039	/	0.042	/
	n-4	ng/m ³	(0.023)	/	(0.022)	/	0.024	/	0.039	/	0.041	/	0.044	/
	n-5	ng/m ³	(0.023)	/	(0.025)	/	0.027	/	0.040	/	0.040	/	0.045	/
	平均	ng/m ³	(0.021)	/	(0.023)	/	0.026	/	0.038	/	0.040	/	0.044	/
	標準偏差	-	0.002	/	0.002	/	0.002	/	0.003	/	0.001	/	0.001	/
定量下限	ng/m ³		0.026		0.026		0.021		0.030		0.014		0.014	

注 トラベルブランク、操作ブランクは小数点第3位までの表示とし、定量下限を下回るものは括弧書きで示した。さらに検出下限を下回るものについては、「ND」と併記した。

【夏季／冬季 その他の項目】

(夏季)

地点			泉大津市役所	東海市名和町局	池上測定局
試料採取日			令和3年8月24日～25日	令和3年9月21日～22日	令和3年9月7日～8日
平均気温		°C	29.4	23.3	21.6
平均湿度		%	66.3	84.9	61.8
全クロム	測定結果	ng/m ³	(1.4)	16	25
	定量下限	ng/m ³	2.2		
浮遊粉じん	測定結果	mg/m ³	0.0091	0.0348	0.0257

(冬季)

地点			泉大津市役所	東海市名和町局	池上測定局
試料採取日			令和3年12月14日～15日	令和3年12月21日～22日	令和4年1月11日～12日
平均気温		°C	8.7	9.1	5.3
平均湿度		%	56.4	71.0	76.8
全クロム	測定結果	ng/m ³	5.3	20	3.8
	定量下限	ng/m ³	1.5		
浮遊粉じん	測定結果	mg/m ³	0.0109	0.0303	0.0138

添付資料 4

検討会議事録

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会 第1回 議事録

1. 日時

令和3年7月30日(金)10:00~12:00

2. 場所

航空会館 204号室 及び オンライン(Webex meeting)

3. 出席者 (敬称略、○印は航空会館での参加者)

<委員>(五十音順)

今村 清(公立大学法人 大阪府立大学 研究推進機構 客員研究員)

加藤 正博(一般財団法人 上越環境科学センター 技術部 検査二課 課長)

賢持 省吾(公益社団法人 日本環境技術協会 常務委員)

杉本 恭利(奈良県景観・環境総合センター 副主幹)

鈴木 茂(学校法人 中部大学大学院 応用生物科学研究科 応用生物学部 客員教授)

田邊 潔(国立研究開発法人 国立環境研究所 環境リスク・健康領域 基盤計測センター 客員研究員)

西村 理恵(地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部 環境調査グループ 統括主査)

○根津 豊彦(元 神戸市立工業高等専門学校 応用化学科 教授)

森田 昌敏(国立大学法人 愛媛大学 農学部 客員教授)

<環境省>

○東 幸毅(水・大気環境局 総務課 分析官)

○小椋 登志明(水・大気環境局 大気環境課 課長補佐)

○栗飯原 弘樹(水・大気環境局 大気環境課 係長)

○成川 厚仁(水・大気環境局 大気環境課 未規制物質係)

<事務局>

○林 篤宏(株式会社島津テクノリサーチ 執行役員 兼 試験解析事業部 事業部長)

○吉田 秀司(同 環境事業部 副事業部長 兼 ソリューション営業部 部長)

○嶋田 真次(同 試験解析事業部 分析計測センター 副センター長)

○市丸 直人(同 試験解析事業部 分析計測センター 副センター長 兼 グループ長)

○岡田 淳(同 試験解析事業部 分析計測センター 主事)

4. 議事次第

1. 開会
2. 環境省挨拶
3. 議事
 - (1) 検討会の設置について
 - (2) 過去の検討会における課題について
 - (3) 業務の実施計画及び検討スケジュール
 - (4) 現行マニュアルの課題とその改善案について
 - (5) 実地測定の実施計画について
 - (6) その他(今後の予定等)

5. 配布資料

- 資料 1 検討会の設置について
- 資料 2-1 過去の検討会における課題について
- 資料 2-2 過年度検討会要旨
- 資料 3 業務の実施計画及び検討スケジュール(案)
- 資料 4-1 令和元年度・令和 2 年度 大気粉じん中六価クロム測定結果及び自治体ヒアリングの状況
- 資料 4-2 フィルタ洗浄方法についての検討結果 **+追加資料**(当日説明し、終了後送付)
- 資料 4-3 現行マニュアルの課題とその改善案について(論点整理)
- 資料 5 実地測定の実施計画について
- 参考資料 1 大気粉じん中のクロムの形態別測定方法
(平成 31 年 3 月、有害大気汚染物質測定方法マニュアルより抜粋)

6. 議事録

● 開会

環境省挨拶(東分析官)

配布資料の確認、ハイブリット形式の会合における注意事項(事務局)

出席者紹介(検討委員・環境省・事務局)、座長の選出(事務局)

● 議事

資料 1、資料 2-1、資料 2-2、資料 3 説明(事務局)

森田座長 本日ご参加いただいている委員の一部の先生方には、過去 10 年間にわたって有害大気汚染物質の分析法、また大気中の六価クロムの分析法について様々議論をいただいていた。改めて現在の位置を確認していただき、検討の方向性を決めていただくことになる。

大気中の六価クロムの分析法の難しい点は 2 つある。1 つは、発がん性があるため低濃度まで数値が要求され、検出下限ぎりぎりまで測定する必要があるということ。もう 1 つは、採取過程で六価クロムが生成/消失する問題を解決しなければいけないということ。この 2 つが絡み合って問題を難しくしている。

まずは、過去の検討会における課題を整理していただいた、資料 2-1 および資料 2-2 について、ご質問・ご意見を伺いたい。

- 鈴木委員 六価クロムの酸化還元の問題が大きい。
資料2-1で平成24年度に「夏季測定のブランク値が上昇し」とあるが、捕集が関わっていないブランクで値が上昇するということは、フィルタの中で六価クロムが増える可能性を示唆している。また、資料2-2の平成23年度第2回検討会のところでアルカリ含浸フィルタを使っているが、アルカリ含浸の効果が果たしてどうなのかが気になる。アルカリを含浸することで六価クロムができすぎてしまう可能性があるかもしれない。六価クロムが三価クロムに還元されるのを防ぐためにアルカリ含浸しているが、三価クロムが六価クロムに酸化する方向に働いているのではないか。この時の議事では三価クロムから六価クロムの酸化率は数%以下ということになっているが、この部分をもう少し検証した方が良いのではないかと。
- 事務局 鈴木委員のご意見に対する補足説明として、参考資料1(マニュアル本文)の30ページに、クロムの酸化による正の誤差の推定表があるので、ご参照いただきたい。
- 鈴木委員 夏季にブランクが高くなるということは、試料処理の過程で六価クロムが生成していることになるかと思うが、原因について検討が必要。ブランクのクロム量を減らせばよいという話なのか。ごく低濃度のところなので酸洗浄で落ち切らない可能性もあると思うが。
- 森田座長 非常に低濃度のところを議論しているため、分析の系統的な誤差・測定の偶発的な誤差がたまたま表面化しているだけではないか、という問題もある。
アルカリ含浸処理によって六価クロムが生成するのを最小限にするために、当初はもう少し強いアルカリを使っていたが、最小限のアルカリとして炭酸水素ナトリウムに変更した。それでブランクは低値に抑えられていたが、違う実験を行うとまたブランクが出てくる、ということが過去に起こっている。
また、事務局として検討していた機関が日環センターから島津テクノロジーに代わり、違う角度から分析法の検討がされる。新たなデータで判断ができる。
他の先生方のご意見がなければ、資料3の流れに沿って、問題の改善を図りながら実験を進め、データを蓄積していただきたい。
- 森田座長 資料3についてご意見いただきたい。
- 鈴木委員 ブランクの低減策の検討とは、具体的に何か。夏季に高くなるというのが解決策へのヒントだと思うが、実験的にブランク値を夏季でも低く抑えるような検討は可能か。
- 事務局 フィルタの洗浄に着目している。洗浄方法によりブランク値がどのように変化するか、この後の資料4-2で説明する。
- 今村委員 感度の問題があると思うが、ICP-MSを使った方法で感度は充分か。
- 事務局 本マニュアルでの目標下限値は、EPA10⁻⁵ リスクレベルの10分の1である0.08ng/m³となっている。マニュアルで採用している分析法である、イオンクロマト-ポストカラム吸光光度法(以下、IC-PC法)とイオンクロマト-ICP質量分析法(以下、IC-ICP-MS法)とで下限値を確認したところ、目標下限値はクリアできる。
感度の問題ではなく、ブランク値の上昇に対して何らかの対策が必要と考えている。
- 根津委員 今回多くの機関・地点で測定をしていただいた。考察の中で、測定地点の特徴を

含めた解析をお願いしたい。

森田座長 資料3のまとめとして、まず現行マニュアルの検証・検討をした後、夏季・冬季に実地測定を3地点で実施、その結果を踏まえてマニュアルの改定案を作成する、という流れである。実際に行っていく中で難しいところもあるかもしれないが、都度考えながら進めていただきたい。

実際の方法については、この後で議論をお願いしたい。

資料4-1、資料4-2+追加資料、資料4-3 説明(事務局)

森田座長 内容が複雑なので、着手する前に論点を整理、あるいは先生方の感想を伺ってからスタートさせたい。

根津委員 今回の検討会の目的が「いかにブランク値を安定させるか」であると理解した。大気中六価クロム測定を実施している機関が少ない中で、資料4-1の環境省測定値は、二重測定やブランク値の評価を含め、基準として考えてよいのか。

事務局 環境省測定値でもトラベルブランクが空欄の測定回等もあり、必ずしもこちらが正とは考えていない。このマニュアルをもとに各機関が測定した結果が一致しないということは、マニュアルの内容では再現良くデータが取れない、と考えている。

根津委員 測定データの信頼性がどれくらいあるかを考えるときに必要な、検量線の直線性は良好か、感度の再現性はあるのか、といった基本情報は持っているか。

事務局 現時点では提供いただいた結果しか持っていない。今後のヒアリングで、検量線に関する情報、繰り返し測定の情報等を確認する予定である。

根津委員 二重測定の実施状況はどうか。二重測定でどのくらいの差が出たのかのデータはあるか。二重測定がよく一致していれば、資料4-1 図2の相関もある程度意味を持つが、同一機関での二重測定結果が一致していなければ、たまたまこういう結果になったという程度にしかならない。

事務局 環境省測定分の二重測定の結果は、検定等を行って細かく確認したわけではないが、大きく外れている(有害大気汚染物質モニタリングにおける二重測定の評価基準である30%を上回る)値は見られなかった。同一地点で同一日に採取し異なる機関で分析した結果を比較すると結果が一致しない、という結論になった。

森田座長 根津委員がおっしゃったのは、このようなデータは単純に数値処理すればよいというわけではなくて、どのように扱えば有効な情報を取り出せるのかという議論。

他にご意見・ご質問があれば。

鈴木委員 トラベルブランクが高値となるということは、外部から六価クロムが入ってきたのではなくフィルタそのものに含まれているクロム化合物に由来する、ということの検証はされているか。具体的には、全クロムの測定はしているか。全クロム測定で担保が取れているのであれば、温度が上がったことで六価クロムが生成すると考えてよいと思うが、どうか。

事務局 フィルタの全クロム測定は実施中である。フィルタ1枚ずつの分析では試薬ブランクの関係で上手く測定できず、現在数枚をまとめて処理する方法に取り組んでいる。フィルタの全クロム量は、トラベルブランクの最大値に相当するので、その量の把握は重要であるとする。

鈴木委員 フィルタを冷却して移送する計画ということだが、トラベルブランクも同様にすることか。

- 事務局 フィルタ調製後の保管および採取地点への移送中の温度の違いによる影響を確認するため、移送中の温度管理を実施する計画を、資料 5 にて説明する。
- 鈴木委員 ブランクの問題はそれでよい。
- 田邊委員 二重測定でばらつかないのにトラベルブランクがばらつくという問題に対して、温度がかかったトラベルブランク値に、同一ロット内でのばらつきはあるか。調製直後にはばらつきはあまりないが採取後はばらつくことはないか。また、温度管理による酸化が原因であれば、試料と同じように扱うという均質性の管理がどこまで徹底されているかが気になる。
- もう 1 つ、全クロムの測定が難しいと言っているが、乾式分解をすれば試薬量を低減できるので、検討してはどうか。
- また、フィルタの調製方法として、三価クロムがあまり多くないのであれば、アルカリ含浸した後に温度をかけて積極的に酸化させ、それを再度洗浄・アルカリ含浸処理して採取フィルタとするのはどうか。フィルタの耐久性の確認が必要だが。
- 事務局 フィルタの洗浄検討については、追加資料で説明したように条件 8 の追加試験で温度を上げることによって六価クロム量が増えるという現象が起こっているので、田邊委員の提案であるアルカリ含浸→温度をかける→再度洗浄・アルカリ含浸 を実施する。
- 田邊委員 全クロム量が多くないければ通用すると思う。三価クロムが多いと難しいかもしれないので、まずは全クロムを測定してほしい。
- 事務局 追加実験を行いたい、結果をフィードバックして夏季の現地測定に間に合わせるのが難しい。現時点では資料 4-2 の条件 8 をもって夏季の現地測定をすることになる。
- 田邊委員 二重測定がばらつかないのにトラベルブランクがばらつく原因が、温度管理のせいなのか、ロット内でのばらつきのせいなのかに注意して、実施していただきたい。
- 事務局 検討試験の結果を、随時検討委員の先生方と共有することも可能だが、どう扱うのが良いか。
- 森田座長 できるだけ情報共有したほうが、最小限の検討会開催で必要な裏付けができると思うので、なるべく事務局から配信してほしい。
- 事務局 承知した。検討試験の続報については、環境省とも連携しながら即時性を持って共有できるようにする。
- 森田座長 資料 4-1 で自治体ヒアリングをさらに実施予定とのことだが、同一地点での測定結果が一致しない原因は何か、マニュアルが良くないのか、技術的なばらつきなのか、判断が難しいところもあるが、それを含めてヒアリングすること。
- また、目標定量下限が低く(0.08ng/m³)設定されている中で、さらにその 1/2 付近の測定値が正しいかどうかを議論しているので、難しいと思うが取りまとめをお願いする。
- 他にご質問・ご意見があれば。
- 賢持委員 トラベルブランクが安定しないことから、環境省測定値と自治体測定値との相関の議論にはまだ持っていけない印象。トラベルブランクは本来意図しない汚染を把握するためのものだが、今回は異なるので、全測定でトラベルブランク試験を実施するというのは、現状では意味がある。

資料 4-2 の図 2 で酸洗浄を検討いただいているが、様々努力した割には六価クロム量の変化が小さい印象を受ける。この時、三価クロムは減っているのか。六価クロムが減らなくても、三価クロムが劇的に下がればそれなりに意味があるので、三価クロム量の変化(ラボでの全クロム測定)を見ていただきたい。

もう 1 点、ここまでの議論の中で、水分の影響が出てきていない。フィルタを冷却して移送するとなると、現場での操作の際に冷えた状態で開ければ水分が付着してしまう。アルカリ含浸処理後は乾燥しているが、トラベルブランクも実測サンプルも現場で多少は吸湿する。採取後の移送でも温度を下げるので影響は少ないと思うが、付着した水分の影響でクロム化合物の酸化/還元は起こらないのか。

森田座長 大気粉じん中のクロム化合物は、おそらく三価クロムが六価クロムの 100 倍くらいあって、それがどう変化するのかを理解しないといけない。三価クロムを直接測定するのは難しいが、クロムの価数変化が分析の途中で起こるのか、それより手前で起こっているのか、考察が必要。

時間も迫ってきており、今日の議論だけでは消化しきれない。お気づきの点があれば事務局に連絡し、議論を深めていただきたい。

根津委員 資料 4-1 の図 2 で、相関が取れていれば $y=x$ で相関係数が 1 になるのは当然だが、以前の統一精度管理調査では単に Cu を測定するだけで最小値と最大値が 1000 倍異なるという事例があった。今回は微量なので、100 倍・1000 倍異なるデータが出てもおかしくないと思っていたが、環境省測定値と自治体測定値とで数倍程度の差に収まり、良好なデータだと思う。あまりハイレベルな分析とならないよう、今回の検討の目標地点を明確にしていきたい。

森田座長 具体的には。

根津委員 トラベルブランク値の上昇を、どこまで許容するかを設定しておきたい。目標定量下限の 1/2 程度に抑えられれば充分と考える。

資料 5 説明(事務局)

森田座長 根津委員からも指摘があったように、あまり低濃度の地点を測定しても意味のあるデータが蓄積できない可能性がある。昨年度六価クロム測定結果が $0.04\text{ng}/\text{m}^3$ 以上の地点で実施するというのは、よい選択だと思う。

他に意見がなければこの計画で、もし委員の先生方でお気づきの点があれば事務局に連絡していただき、少しでも良い結果が得られるように協力をお願いします。

● その他の議事

事務局 本業務に関連して、別途大阪府でも業務を計画されている。内容は、①クロスチェックの実施と、②六価クロム測定結果に対する正負の誤差の抑制検討 と伺っている。この場でお話しいただける内容があれば、西村委員よりお願いしたい。

西村委員 環境省から大阪府への業務委託として、

① 分析精度の確認として、試験液を配布してのクロスチェックによる機器測定部分の誤差の確認を予定している。大気粉じん中六価クロム測定を実施している機関には、協力をお願いしたい。

② 測定誤差の抑制方法の検討として、よりクロム量の少ないフィルタ材質が使えるか検討中である。次回の検討会で報告予定。

- 森田座長 大阪府とも情報交換をしながら、ベストな答えに向かって進んでいただきたい。
委員の先生方からご質問・ご意見、また「こういうアイデアを試したらどうか」などはあるか。
- 根津委員 マニュアルで採用されているフィルタ:定量用ろ紙 5C について、ロットによってどれくらいブランクに差があるのか。事務局の検討はアドバンテック製のフィルタで行っているが、ワットマンなど同等のフィルタでも検討するのか。
- 西村委員 まず、5C と材質が同じで厚さが違うフィルタで検討する。単純にクロム含有量が少ないのはテフロンフィルタだが、テフロンフィルタはアルカリ含浸処理ができないので、どの材質が良いのかは高温期にトラベルブランクの評価を含めて検討する予定である。「これを試してはどうか」というものがあれば、教えていただきたい。
- 鈴木委員 この項での議論ではないかもしれないが、温度が高くなることで試料採取時のクロムの酸化率が変化する可能性があるので、温度の影響と酸化率を評価できるようなラボ実験を検討いただければ。
- 森田座長 事務局で何か計画はあるか。
- 事務局 資料 4-2 追加資料で示した内容を超える検討は、夏季実地測定のスケジュールとの兼ね合いで難しい。
- 鈴木委員 例えばラボ実験で、同じ部屋の中で一方は温めた空気を捕集して比較するのはどうか。
- 事務局 対応自体は可能だと思うが、具体的な検討に落とし込めるか、考える。
- 森田座長 様々なアイデアを寄せていただき、採用できるものは採用し、夏季測定の結果が出た段階で、また集まって議論を進めたい。

- 事務連絡

議事概要の確認のお願い、謝金と旅費の支払い方法について(事務局)
追加のご意見については、8/5 までに事務局へ

- 環境省閉会挨拶(東分析官)

以上

● 第1回検討会後に頂戴したご意見

○田邊委員

同一機関の二重測定でばらつかないのにトラベルブランクがばらつく原因について

トラベルブランクのばらつきはロット内のばらつき(作製した後で常温放置した時の六価クロムの生成量)は問題ないか? 温度管理による酸化が原因であれば、トラベルブランクは試料と同じシェルター内に並べて置く、冷蔵するまで試料と同じ保温コンテナで輸送するなど温度の均一性管理が徹底されていないということか。

全分析をするとの程度クロムが含まれているか(乾式灰化の方がブランクが低くなるかもしれない)、三価クロムがそれほど多くないのであれば、アルカリをまず含侵させて温度をかけて酸化させてから洗浄することも考えられるのではないか。

試料における採取中のアーティファクトが高温時にどの程度になるか

とりあえずは、冷却(結露で難しいかもしれないが)、そのまま、加熱の3つの採取ラインで同一の 대기試料とトラベルブランクを採取して分析値が一致するか確認する。総クロム、粉じん量の測定をする。大気中クロムの試料採取中酸化(或いは六価クロムの還元)が見積もれる。

新たに気になる点

トラベルブランクがこれだけ変動すると、トラベルブランクに除粒子空気を通気した場合の六価クロムブランクがどうなるか気になる。

○加藤委員

時間的な影響(採取してから分析機関への持ち込み、持ち込んでから分析まで保管)について

マニュアルでは、採取後1週間以内の着手となっている。保管方法は、冷蔵又は冷凍となっているので、基本的に問題は無いのかもしれないが、例えば即日実施の場合と、1週間後におこなった場合では全く差異はないのか?(自治体と、環境省の測定値の相関図も全く同じ条件か?) 変質しやすい物質の分析では、保管状態も重要なポイントと認識している。また金属に限らず、ろ紙のメーカーや種類、ロットによるブランク値の影響はよくある。

○杉本委員

今後の検討について

以前の検討会で指摘されている正の誤差、負の誤差は、ろ紙に残存しているクロムにも、ろ紙上に捕捉された粒子中のクロムにも起こると思われることから、測定値に与えられる影響としては、

- ① フィルタ中六価以外のクロムの酸化による六価クロムの上昇
- ② フィルタ中六価クロムの還元による六価クロムの減少
- ③ 捕集された粒子中の六価以外のクロムの酸化による六価クロムの上昇
- ④ 捕集された粒子中の六価クロムの還元による六価クロムの減少

が、考えられる。今回の実験の「採取フィルタの温度管理の厳密化」や「作製するアルカリ含浸フィルタのブランク値の低減」は要因①についての検討と理解しますが、要因②～④については、今後検討されるのか。

高温時のトラベルブランク値上昇について

「高温時にトラベルブランク値が高くなり、欠測となる事例が多く発生」(資料 4-1、P8)とあるが、現象としては、

- ① トラベルブランク値が上昇している。
 - ② 測定値が低下しトラベルブランク値に近い値となっている。
- の2通りが考えられるのではないか。

移送時の採取フィルタの温度管理について

移送時間は、フィルタ作成時・捕集時・分析操作時等の積算時間と比べてどのくらいの比率になるのか。

T-Cr の除去率(残存率)について

フィルタ洗浄時の効果について、T-Cr の除去率(又は残存率)も併せて示してほしい。六価クロムでの比較では、洗浄後の温度履歴を反映した値となってしまうと考えられる。

以上

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会 第2回 議事録

1. 日時

令和3年11月1日(月)10:00~12:30

2. 場所

航空会館 502号室 及び オンライン(Webex meeting)

3. 出席者 (敬称略、○印は航空会館での参加者)

<委員> (五十音順)

- 加藤 正博(一般財団法人 上越環境科学センター 技術部 検査二課 課長)
- 賢持 省吾(公益社団法人 日本環境技術協会 常務委員)
- 杉本 恭利(奈良県景観・環境総合センター 副主幹)
- 鈴木 茂(学校法人 中部大学大学院 応用生物科学研究科 応用生物学部 客員教授)
- 田邊 潔(国立研究開発法人 国立環境研究所 環境リスク・健康領域 基盤計測センター 客員研究員)
- 西村 理恵(地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部 環境調査グループ 統括主査)
- 根津 豊彦(元 神戸市立工業高等専門学校 応用化学科 教授)
- 森田 昌敏(国立大学法人 愛媛大学 農学部 客員教授)
- <環境省>
- 東 幸毅(水・大気環境局 総務課 分析官)
- 小椋 登志明(水・大気環境局 大気環境課 課長補佐)
- 栗飯原 弘樹(水・大気環境局 大気環境課 係長)
- 成川 厚仁(水・大気環境局 大気環境課 未規制物質係)
- <事務局>
- 林 篤宏(株式会社島津テクノリサーチ 執行役員 兼 試験解析事業部 事業部長)
- 吉田 秀司(同 環境事業部 副事業部長 兼 ソリューション営業部 部長)
- 嶋田 真次(同 試験解析事業部 分析計測センター 副センター長)
- 市丸 直人(同 試験解析事業部 分析計測センター 副センター長 兼 グループ長)
- 豊田 照子(同 試験解析事業部 分析計測センター 副主査)
- 岡田 淳(同 試験解析事業部 分析計測センター 主事)

4. 議事次第

1. 開会

2. 議事

- (1) 第1回検討会及びその後にごいただいたご意見とその対応について
- (2) 令和2年度大気粉じん中六価クロム測定結果の追加解析について
- (3)-1 フィルタ洗浄についての追加検討結果について
- (3)-2 測定誤差の抑制方法検討結果について(大阪府立環境農林水産総合研究所)
- (4) 夏季実地測定の結果並びに冬季実地測定の計画について
- (5) その他(今後の予定等)

5. 配布資料

- 資料1 令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会(第1回)ご意見とその対応
- 資料2 令和2年度大気粉じん中六価クロム測定結果の追加解析
- 資料3-1 フィルタ洗浄方法についての追加検討結果
- 資料3-2 測定方法の誤差要因調査業務(大阪府立環境農林水産総合研究所)
- 資料4-1 夏季実地測定結果
- 資料4-2 冬季実地測定の実施計画
- 参考資料1 令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会(第1回)議事録および検討会後にいただいたご意見
- 参考資料2 <報文>大気粉じん中六価クロム化合物の分析条件検討及び添加回収試験の結果について
- 机上資料1 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(大気粉じん中の六価クロム化合物測定方法)

6. 議事録

● 開会

配布資料の確認、ハイブリット形式の会合における注意事項(事務局)

● 議事

資料1説明(事務局)

ご意見なし

資料2説明(事務局)

鈴木委員 IC-PC法で負のピークが出た時の対応について、内部標準の添加だけでは収まらない可能性がある。IC-ICP-MS法を使うとか、試料前処理を工夫するとかしないと難しいのではないかと。

事務局 夾雑物由来のピークは、IC-ICP-MS法ではほとんど検出されない。事務局はIC-PC法とIC-ICP-MS法の両方が使えるので、もし実際に大気中六価クロムをマニュアルに従って測定するとなればIC-ICP-MS法を使う方向である。その一方で、各自治体や測定機関では、機器を保有していない等様々な事情もあるので、マニュアルで要求する内容としては、フィルタ抽出液を使って機器条件確認を行う、と

いうことを考えている。

根津委員 検量線の y 切片がある(0 ではない)ケースがどうしても気になる。直線性が良好なので原点強制通過はすべきではないが、y 切片があると計算上のマイナスが出たりしてばらつきの原因になるので、どうにかゼロに近づけられないか。カラムの劣化等を考察していたが、さらに工夫することはできないか。

事務局 今回個別に実施機関に考察を聞いていないため、事務局としても実際に何が起きているのかははっきりとは分からない。ただ、IC-PC 法はかなり難しく、他の実施機関では感度を上げるために注入量を増やす等の様々な工夫をしているので、その辺りの工夫を共有する場があっても良いと思う。はっきりとこうすれば良いという結論は、事務局も持っていない。

根津委員 何か少し工夫すればデータの質が劇的に良くなる気がするので、その辺りの工夫を各機関で何らかの方法で情報共有すれば、すごく良くなると思う。

森田座長 各機関の検量線を比較すると、実施機関 F だけが y 切片があり傾向が違うが、A から E の機関は原点付近を通り直線性も良好な検量線が描かれている。(操作ブランクは)実施機関 C の再現性があまり良くない結果になっているが、C の検量線を見る限り問題はないように思われる。分析法の問題があるのか。

事務局 実施機関 C は検量線の y 切片が少しマイナスになっている。それ以外に検量線では気になるところはあまりないが、実際の操作ブランクになるとかなりばらつきが大きいので、採取フィルタの調製のところで何かあるのではないかと考えている。

森田座長 操作ブランクの計算を間違えていることはないか。

事務局 計算は確認しており、特に問題はない。ただ、この操作ブランクの値は、実際には検量線の 0 から 1 ポイント目ないし 2 ポイント目あたりの数字になるため、切片がマイナスなのがどれぐらい影響するのか、という部分はある。

森田座長 切片はマイナスだが、大きくはないためそこまで影響はない気がする。(ブランクの)標準偏差が大きい。それがなぜなのか疑問である。

杉本委員 検量線の y 切片が高い件について、標準液の希釈溶媒に何を用いているかの確認をしているか。

事務局 まだ確認していない。

環境省 今回このような形で事務局がヒアリング等を実施したが、検量線の y 切片が高くなるとか、検量線が良好でも操作ブランクにブレが生じるとか、問題が浮かびあがっている。環境省としてはブレの原因をもう少し追求した方が良いと考えており、追加でヒアリングをすることも検討している。追加のヒアリングで何を聞けば良いのかということについて、先生方の意見を伺いたい。

根津委員 検量線のゼロを測定して、それがどれぐらいの信号になるかを取るのとは可能か。ゼロがどれぐらいの信号になるかの確認をするのが 1 番早道のような気がする。また、D 機関の検量線は強制的に原点を通してはいるが、すべての機関で強制的に原点に通すとかえって相関係数が悪くなる気がする。ゼロを測定するというのがどこまで有効か分からないが、仮に y 切片が高くなった場合は、一律に補正ができる可能性があるのでは、ぜひ検討いただきたい。

先ほどの意見の繰り返しになるが、各機関で一生懸命やられているが、自分たちのやり方ではここまで限界なのかな？ということがどうしてもある。他の機関の情報を見ることによって、やれば y 切片も限りなくゼロになるという情報が得られるの

で、いかに工夫するかということを経験者レベルで検討できる。なので、良いところ悪いところも含めて全データの共有化が最も早道だと思う。

森田座長 データを皆さんに示して、各機関に最適化を考えていただく、というアプローチだが、それに先立って気を付けたほうが良い点等はあるか。

誤差と関係するが、F機関はy切片がずれているが、この程度のズレはあると考えるのか、それとも実施機関によるミスが存在しているというふう考えるのか。

根津委員 あくまでも想像だが、元々ゼロでも数字を持っているのであれば、その分差し引いて平行移動すればかなり良好な検量線になると思う。その確認ができれば、y切片の問題解決にかなり近づく気がする。

鈴木委員 y切片が高い理由は、先ほど杉本委員が指摘された希釈の問題かもしれないし、あるいは試薬の問題かもしれないし、いくつかの要因が複合的に関係しているかもしれない。検量線と実際の検体の性状を近づけるために、特に切片が出た時には検量線作成用の標準品の希釈もフィルタ調製と同じ試薬を使って作る必要がある。ちなみにクロマトの波形処理は問題ないか。

事務局 クロマトについては、各機関の代表的なクロマトを何本かずつ確認し、6.項で紹介した事例以外は特に問題なかった。

森田座長 様々なご意見をいただいたが、実施機関に一度データを持ち帰ってもらい、明確な間違いがあるという感触はないが、何か修正すべきことがないかを含めて、各機関でもう一度検討してもらおう方向でお願いしたい。

また、y切片の問題は、ある意味(機器分析での)ブランクに相当する。そういうことが起こるかもしれないとは思っていたが、実施機関 F のような事例があるということで、なぜ頻繁に起こるのかということをもう一度実施機関に考察してもらい、その上で事務局での取りまとめをお願いしたい。

資料 3-1 説明(事務局)

森田座長 各条件のフィルタ中の全クロム量は、どの程度安定していて、どの程度差があるのか。フィルタ毎の誤差を評価していることにならないか。実験した人の意見を聞きたい。

事務局 表 1 の未使用フィルタの行を見ていただくと、全クロムは $n=3$ の平均値: 1.10 ng/m^3 、標準偏差として 0.16 ng/m^3 と報告している。 $n=3$ ではあるが、ばらつきとしては 1σ で 0.16 ng/m^3 程度という結果である。

根津委員 今回の実験は、一度最悪の条件に持って行った後に酸洗浄すれば洗浄の効果が上がるか、というのが目的だと理解している。全クロムについて多少はそういった現象が認められたが、六価クロムではあまり効果がなかった。トータルとして考えた時に、ここまでの(煩雑な)作業を行った方がいいと思われるか、ここまでやる必要はないという印象を持たれたのか、実際にやられた方にお聞きしたい。

事務局 当初、夏季の温度上昇によってトラベルブランクが上がるのが六価クロム測定値のばらつきの最も大きな原因と想定していたので、この実験を行った。ところが、資料 2 や資料 4-1 の結果を見ると、それ以外にも誤差の要因が見えてきた。今回の実験結果では、トラベルブランクにおいて採取フィルタから全クロム量を減らす効果は認められると思うが、それ以外にも誤差の要因があるので、ばらつきが大きい問題が解決するわけではない、と事務局としては考えている。

- 事務局 フィルタの洗浄について補足すると、未使用フィルタの中には全クロムが相当量存在する。フッ酸を加えた酸洗浄を行うことでこの全クロムの低減効果が期待できるが、六価クロムの低減はあまり認められなかった。フィルタ全体として全クロムが存在する以上、全クロムをある程度減らさないと六価クロムのブランク値が減らないと思われる。特に六価クロムのブランクに関しては、少しでも全クロムがあると何らかの酸化作用を受けて六価クロムの値が少しずつ増える現象が起こるので、このような酸洗浄を行うことは有用だと考える。
- 今回の実験においても、トラベルブランクについて、夏場の平均気温が高いとかなり上昇し、目標定量下限を超えることもあるので、特に夏場の測定ではこの実験のように何らかの方法で全クロムを低くしたフィルタを使うというのが、誤差を低減する測定のコツになると考えている。
- 森田座長 全クロムの由来としては、石英フィルタそのものの中に含まれているということか。
- 事務局 フィルタについては、セルロースフィルタを使用することになっている。石英フィルタでは全クロム濃度がこのレベルでは収まらない。セルロースフィルタの原料である木材パルプ由来の全クロムと考えており、全クロムフリーのフィルタを準備するのは難しいと思う。やはり酸洗浄等でブランク値を低減する処置を行うのが、実際の分析を担当する機関としては適切と判断する。
- 森田座長 セルロースフィルタの中でクロムが少ないものは探したか。
- 事務局 事務局としては探していない。資料 3-1 の中で大阪府立環境農林水産総合研究所(以下、環農水研と言う)がフィルタ素材の検討結果報告を行っている。
- 鈴木委員 表 1 では、酸洗浄+振とうをした方が全クロムは下がっているが、六価クロムの標準偏差だけを見ると、振とう 4 回での比較ではフッ化水素酸を使わない方が標準偏差は良くなっており、それ以外の条件はほぼ同じような標準偏差となっている。実際に測定方法マニュアルにする時に、振とう 4 回は結構大変かもしれないという気がするので、やはり静置で済ませたい。その場合に全クロムをどこまで下げる必要があるか。本日の他の資料で、光の影響が大きいかもしれないという記載があり、そこを工夫できればこの全クロム量でも問題ないとなるかもしれない。
- 事務局 光の影響については、今回進めてきた中で新しく出てきた要因である。この部分については、冬季実地測定で検討を予定しており、そこに反映させられたらと考えている。
- 根津委員 今回様々な検討をされており、私も同じような分析をしてきたが、煩雑になればなるほど大変なのはわかる。ただ、結果として失敗してやり直するくらいなら、面倒でも最初からやった方が良く、どこまでやったら一番ベターかということを詰めていくのが、広く実施いただくには一番重要である。何でも丁寧にやればいいわけではないが、ここだけは手を抜いてはいけないというポイントを、このマニュアルの中で押さえておきたい。
- 事務局 資料 4-1 で説明するが、実際に分析を進めると、室内再現性はそれなりにあるが、試験所間でなかなか一致しないということが起こっている。冬季の実地測定では、六価クロム測定工程の中で特に注意すべき点に着目した試験系を組む、という方針を後ほど資料 4-2 で説明する。今の各先生方のご意見を、冬季実地測定案を確定させるときに参考にする。

資料 3-2 説明(大阪府立環境農林水産総合研究所 西村委員)

- 賢持委員 定量用ろ紙 5 種 C を $n=2$ とか $n=3$ で測定してそれなりの範囲に入っているということだが、製造ロット間で差が大きいとか、あるいはメーカーとしてはクロムの値まで保証していないので急にブランクが出るとか、そのような検討をされたことはあるか。
- 西村委員 アドバンテックの 5C フィルタを使っている。全てのフィルタを測定したわけではないが、ロット間での差については大体 $n=5$ で全クロムを確認しており、概ね資料の 10 ページ目に載せた数値前後になっているので、この製品はそれほどばらつきがないと考える。他のフィルタについては検討していない。
- 賢持委員 今回の検討で 1 番良さそうなのはセルロース混合エステルフィルタのようだが、このデータはいつ頃揃うか。
- 西村委員 今クロスチェックの取りまとめのため実験を中断しているが、次の検討会までには結果を出す予定である。
- 田邊委員 添加回収率について、以前の検討でも粉じんを捕集しすぎると負の誤差が大きくなるという検討結果が出ていたが、もともと浮遊粒子上で還元が起こるのは、例えば鉄や銅などの遷移金属の存在や、光化学スモッグ関係ではシュウ酸イオン、反応中間体の HO_2 (ヒドロペルオキシラジカル) などがあると非常に還元を受けやすい。ラボでやると 100% 回収できたが実際の大気を捕集すると回収率は低くなったとあるが、その時の大気汚染の状況を分かる範囲で調べておいていただきたい。粉じん捕集量が増えると回収率が落ちるのは、おそらく光化学反応が盛んに起きる日には回収率が落ちると思われるので、そういった検討を是非していただきたい。
- 西村委員 粉じん濃度については確認しており、近傍測定局の SPM 濃度との相関を見たところ、粉じん量との関係はみられなかった。粉じんの中に入っている先ほどおっしゃられたような物質の量によると考えられる。光の関係については検討していないので、光化学反応が起きやすかったかどうかの確認をする。
- 西村委員 フィルタ材質の検討でセルロース混合エステルフィルタについてさらに検討を進めていく予定だが、これを見ておくべきというのがあれば教えていただきたい。
- 杉本委員 セルロース混合エステルフィルタは可能性がありそうなので、期待している。アルカリ含浸操作で、マニュアル通りのセルロースフィルタとセルロース混合エステルフィルタとで、水分を含む量に違いはあるか。フィルタが含浸するアルカリの度合いに影響すると思うが。
- 西村委員 どれだけ水を含んでいるかは確認していない。うまく含浸できてないのではないかという危惧もあるので、今後確認する。
- 森田座長 アルカリ含浸用のアルカリ液については、検討予定があるか。マニュアルは重炭酸塩となっているが、ホウ酸バッファーにしたほうが良いなど、アイデアがあれば教えていただきたい。
- 西村委員 フィルタのアルカリ含浸については、マニュアル通りに実施しているので、何か変更するのであればそれも検討したいので、何かご意見があれば。
- 森田座長 六価クロムはとにかくアルカリ側に置いておけば比較的安定なので、試料採取で分解されないようにアルカリ含浸処理しているが、どれ位の pH にすれば良いのか、どの位まで許容できるかが、あまり詳しく調べられていない。何か気づいた点があ

れば、この機会にデータを整理しておくのが良いかもしれない。強アルカリにする
とセルロース混合エステルフィルタの方がもたなくなるので、ほどほどの pH にして
おく必要があると思うが。

田邊委員 賢持委員がおっしゃったように、フィルタの均一性は効いてくると思うので、セルロ
ース混合エステルフィルタに期待したい。洗浄前で 15～20%のばらつきがあって、
洗浄後も相対的に大きくばらつきあまり改善しない、というのが大きなネックだと感
じる。ただあまりアルカリ性になると、正の誤差が浮遊粒子中でも起こる可能性が
ある。そもそも浮遊粒子自体が酸性なので、どこでバランスをとるかが極めて難し
いと感じている。

環農水研や事務局では問題ないと思うが、資料 2 でも挙げた通り、測定法や実
施機関によっては機器分析の再現性の改善が必要という印象を受ける。基本的な
ベースラインの安定性やブランク値の安定性といったところのノウハウを、皆さんと
共有して欲しい。環農水研のクロスチェックを通して情報共有をしていただければ、
データの質が向上すると思う。

賢持委員 第 1 回検討会でも発言したが、湿度が気になる。湿度そのものをコントロールする
ことは難しいが、測定結果と合わせて湿度の記録を取ってほしい。

資料 4-1 説明(事務局)

鈴木委員 表 8 で、車載冷凍庫の平均値が少しだけ他より低い。有意差なしとのことだが 5%
危険率での評価であり一見すると差があるようにも見える。車載冷蔵庫は金属製
であり、プラスチック製のクーラーボックスでは透過する電磁波の影響があるかもし
れないので、冬季実地測定でその部分をもう少し詰めることは出来ないか。

田邊委員 トラベルブランクの扱いが機関によって違って、それがトラベルブランクの値
に影響している可能性が否定できないということだが、トラベルブランクを遮光する
となると採取試料と同じ程度に遮光できるのか。完全遮光だと採取試料と条件が
変わるし、密封すると全く条件が変わってしまう。あまりトラベルブランクが大きくな
るのは問題だが、採取試料と同じ扱いにしないとトラベルブランクが低くなりすぎて
正の誤差につながるかもしれないので、検討していただきたい。

根津委員 田邊委員の話と重複するかもしれないが、トラベルブランクの詳しい取り扱い(開
封などの情報)があまり入っていない。実施されていると思うので、教えてほしい。

事務局 トラベルブランクについては、フィルタのアルカリ含浸処理を行った後、試料採取
のための移送を始めるまでは冷凍の状態で保管している。試料採取のための移
送では、ドライアイス/車載冷凍庫/保冷剤で温度管理している。試料採取現場
では、アルカリ含浸フィルタ 1 枚ずつを外気に接触するようチャック袋を開き、その
後すぐに閉じた後、まとめて試料採取フィルタのすぐそばに置いている。

事務局では、採取用のフィルタについて、ペットボトルを半分のところで切断して
切断面を試料捕集面とした、ラップ状の雨除けカバーにフィルタホルダが収まる形
で採取している。ペットボトルの外側にアルミホイルを巻くことで、直射日光が当た
らないようにしている。試料捕集面については開放状態でないと大気粉じんが取
れないので、その部分は開放している。試料捕集面を向ける方向については、出
来るだけ直射日光が当たらないようにしているが、測定機関によっては方向が少し
違うようである。

資料 4-2 説明(事務局)

鈴木委員 図 1 を見ると、フィルタの洗浄で、B 法は 1 時間振とう×4 回になっているが、改良法としては 1 時間振とう以外の方法は検討するのか。振とうは大変なので、従来と同じ方法が可能ならお願いしたい。

事務局 1 時間の振とうではなくて、1 時間の浸漬を 4 回ということか。

鈴木委員 資料 3 では(六価クロムの)標準偏差があまり変わらず、絶対値は高いかもしれないが、それでも測定できる可能性があるので、浸漬を選択肢に入れてほしい。

事務局 アルカリ含浸フィルタ作成における酸洗浄については、条件 A=マニュアル通りの方法として 2 時間静置×2 回=4 時間と、比較対象として条件 B(=夏季と同じ方法。事務局追記)の 1 時間振とう×4 回=4 時間を、各並行 n=2 で行う予定である。

鈴木委員 条件 B でも 2 時間静置×2 回をやっていただきたい。

環境省 鈴木委員のご指摘は、①酸洗浄条件を 1 時間振とう×4 回ではなく 2 時間静置×2 回にした上で、②③は条件 B で示した条件を適用する、という条件を検討してほしいとのことで、そのとおりだと思う。だが、実際に測定をする場合に並行測定として一度に測定しなければならないため、測定場所の電源の問題等もあり、この場で実施するとは答えられない。持ち帰って検討する。

田邊委員 トラベルブランクは、採取以外は試料と全く同じ扱いをするのが原則である。事務局では他機関と同じように遮光する案を出しているが、実際の試料は日陰だが遮光されておらず密封もされていない。試料とできるだけ近づけたトラベルブランクと、遮光・密封したトラベルブランクの値を、是非比較して欲しい。本来はシャーレに入れて蓋をずらしてサンプルフィルタの横に置いておくのがトラベルブランクのあり方なので、密封や完全遮光をするとトラベルブランクの数値が低くなると思う。今回の結果でもその傾向が見えている気もするので、密封して完全遮光するのも良いが、シャーレの蓋をずらして置いて、日当たりはサンプルフィルタと同じようにしておいて、両者の差を比べるという検討を、余裕があればやってほしい。
あと、採取時の気象情報として、低温期なので大きく影響しないと思うが、日射の情報(天候、日射量)を一緒に取っておいてほしい。

鈴木委員 今の田邊委員のご発言に関連するが、ハイボリウムエアサンプラのシェルターの中でサンプリングすれば、トラベルブランクを一緒に置いておけるかなと思う。

森田座長 今日の議事は以上だが、何か先生方から言っておきたいことは。

西村委員 先ほど鈴木委員が言われた、トラベルブランクをハイボリウムエアサンプラのシェルターに入れる実験を、光のことが気になったので実施したことがある。1 回しか行っていないが、シェルターに入れても入れなくても結果は同じであった。採取時の日射量に関係すると思うので、何度かやる必要があるとは思う。

あと、トラベルブランクの取り扱いについて、有害大気のマニュアルでは採取時は密封と書いており、田邊委員が言われたのは PM 2.5 の成分分析マニュアルにあるフィールドブランクに近い内容だと思う。その辺りを確認いただき、事務局で検討していただきたい。

賢持委員 実測定でサンプル数を増やすのは大変と思うが、トラベルブランクは(それはそれで大変かと思うが)増やすことができる。様々な条件を変えて実施すると、どれが

効いているかわからなくなるので、一つの条件だけ変えたトラベルブランク、次はこの条件だけ変えたトラベル、といったやり方をすれば分かりやすいと思う。

事務局 田邊委員のご意見を聞いてアイデアが浮かんだが、トラベルブランクの位置づけとして、大気粉じん以外は試料と全く変わらないようにやる、ということであれば、実現可能かは別として、試料採取現場に 7m³ 窒素など不活性ガスのボンベを持ち込んで、ガスをその場でトラベルブランク用のフィルタに通じれば、大気粉じんをほとんど含まない形で現場の状況を再現できた採取フィルタが作れると考えた。実施するとなると、我々のような受託分析機関であれば対応可能だが、マニュアルに載せて義務付けるとなると現実的ではない。そこまですれば究極のトラベルブランクを作ることができる。

森田座長 これで本日の議事を終了する。様々な意見が出たが、事務局でよく検討して計画に反映していただきたい。

- 事務連絡

議事概要の確認のお願い、謝金と旅費の支払い方法について(事務局)
追加のご意見については、11/8 までに事務局へ

- 閉会

以上

● 第2回検討会後に頂戴したご意見

○田邊委員

①低濃度測定においては、測定再現性が重要。現状で困難なポイントは、

- ・フィルタの均一性(洗浄前で15~20%のばらつき、洗浄後も相対的に大きくばらついて、絶対値としてもあまりばらつきが改善していない)。新しいフィルタで改善できると良いが...
- ・測定法や機関によっては、機器分析の再現性の改善が望まれる(ベースラインの安定性、ブランク値の安定性など)。もう少し丁寧な解析をしてはどうか？

②負のアーティファクトについて、有機物(光化学反応で生成するシュウ酸イオン、HO₂ など)、遷移金属(鉄、銅など)などが影響すると思われる。これらの大気汚染の状況と回収率の関係を可能であれば検討して欲しい。

③トラベルブランクは試料と同じ扱いとし、サンプル以上に遮光をしたり、密封したりしない方が良い(シャーレに入れて蓋をずらして空気に曝し、サンプラーと同じシェルター内に置くなど)。密封や完全な遮光によって、トラベルブランクが試料と比較して小さくなっている可能性があるため、実験で確かめる方が良い。(有害大気は有機物の吸着やフィルタの汚染を想定してフィルタブランクの扱いを決めているので、6価クロムでは扱いが異なってくる)

○加藤委員

ブランク(トラベル、操作)管理にも苦慮されているようですが、各試験機関の使用している純水や各試薬のグレード(メーカー)は把握されていますでしょうか？

弊所でも、ICP-MS等を使用した極微量分析を行うことがあります。基本的には、有害金属測定用カウルトラピュア、ミリQを使用しています。

例えば、硝酸やフッ化水素酸のクロム含有の規格を特級と比較すると、100~1000分の1程度の低濃度となります。(炭酸水素ナトリウムについては、現在不明ですが)

やはり金属に限らず、低濃度になればブランク値の影響を受けやすく、分析機関としても気を使っています。

また意外とクロムは汚染されやすいです。(局排等の金属、採取用機材から等)

以上

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会 第3回 議事録

1. 日時

令和4年2月24日(月)10:00~12:30

2. 場所

航空会館 506号室 及び オンライン(Webex meeting)

3. 出席者 (敬称略、○印は航空会館での参加者)

<委員>(五十音順)

加藤 正博(一般財団法人 上越環境科学センター 技術部 検査二課 課長)

○賢持 省吾(公益社団法人 日本環境技術協会 常務委員)

杉本 恭利(奈良県景観・環境総合センター 副主幹)

鈴木 茂(学校法人 中部大学大学院 応用生物科学研究科 応用生物学部 客員教授)

田邊 潔(国立研究開発法人 国立環境研究所 環境リスク・健康領域 基盤計測センター 客員研究員)

西村 理恵(地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部 環境調査グループ 統括主査)

○根津 豊彦(元 神戸市立工業高等専門学校 応用化学科 教授)

森田 昌敏(国立大学法人 愛媛大学 農学部 客員教授)

<環境省>

○東 幸毅(水・大気環境局 総務課 分析官)

○小椋 登志明(水・大気環境局 大気環境課 課長補佐)

○栗飯原 弘樹(水・大気環境局 大気環境課 係長)

成川 厚仁(水・大気環境局 大気環境課 未規制物質係)

<事務局>

○林 篤宏(株式会社島津テクノリサーチ 執行役員 兼 試験解析事業部 事業部長)

○嶋田 真次(同 試験解析事業部 分析計測センター 副センター長)

○豊田 照子(同 試験解析事業部 分析計測センター 副主査)

○岡田 淳(同 試験解析事業部 分析計測センター 主事)

4. 議事次第

1. 開会

2. 議事

- (3) 第2回検討会及びその後にごいただいたご意見とその対応について
- (4) 令和2年度大気粉じん中六価クロム測定結果の解析について(第3報)
- (5) 令和3年度実地測定結果(夏季・冬季)について
- (6) 測定誤差の抑制方法検討結果について(第2報)(大阪府立環境農林水産総合研究所)
- (7) 大気粉じん中六価クロム化合物測定方法マニュアル改訂内容について
- (8) その他

5. 配布資料

席次表

資料 1 令和 3 年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会(第 2 回) ご意見と
その対応

資料 2 令和 2 年度大気粉じん中六価クロム測定結果の解析(第 3 報)

資料 3 令和 3 年度実地測定結果(夏季・冬季)

資料 4 測定方法の誤差要因調査結果について(第 2 報)(大阪府立環境農林水産総合研究
所)

資料 5 大気粉じん中六価クロム化合物測定方法 マニュアル改訂内容について

参考資料 1 令和 3 年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会(第 2 回)議事
録 及び検討会後にいただいたご意見

机上資料 1 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(大気粉じん中の六価クロム化合物測定方
法)

6. 議事録

● 開会

配布資料の確認、ハイブリット形式の会合における注意事項(事務局)

● 議事

資料 1 説明(事務局)

ご意見なし。

資料 2 説明(事務局)

25 ページ「5.考察並びにマニュアル改善点について」

第 3 回検討会当日に環境省とすり合わせて変更した箇所あり。修正版は検討会後に配布予
定。

田邊委員 検量線でゼロ点を入れて測るようにマニュアルには書かれているが、今回の実施
機関でゼロ点を測ってない機関がいくつかあるようなので、ゼロ点の測定を必ず
行うように強調した方が良い。他の機関からのコメントにあったように、ゼロ点が原
点を大きく外れる、特にプラスに外れる場合は、コンタミ等が起きている可能性が
あるので、その理由を取り除く必要がある。操作ブランクがプラスに大きく外れる場
合も、検量線のゼロ点を確認しなければいけないような、注意が必要な分析法だ
と感じている。

クロムのコンタミネーションにはどのような要因が考えられるのか、もしわかってい
れば、器具の洗い方等の基本的な注意点を、この分析法に限っては示した方が
良い気がする。ガラス器具からも六価クロムが検出されることがあり、きれいに洗え
ば出てこなくなるので、その辺りを盛り込んでいただきたい。

事務局 承知した。

杉本委員 検量線の y 切片が上がる件について、使用している炭酸水素ナトリウム試薬自体

- に六価クロムが入っていると考えられるデータを取ったことがある。試薬のクロム含有量を確認する必要がある。
- 森田座長 ブランクを下げるのが重要で、そのためには試薬を含めてどうしたらいいかということについて、いろんな知識を集める必要がある。
- 根津委員 重要なことではないかもしれないが、フィルタの乾燥時に乾燥窒素を吹き付ける方針で行くのか、あるいはそのままにするのか？乾燥操作における窒素吹き付けの有無について、改善あり／なし両方のデータがあるので、操作の大変さから考えると空気でいいのかなという感じがする。
また、このマニュアルの中で、測定前の抽出工程では超音波洗浄を、フィルタ洗浄のところでは振とう洗浄を行っていて、矛盾があると感じたが、21 ページを見ると、超音波洗浄でも振とうでも変わらないということだったので、この辺はこだわらなくても良い気がした。
- 賢持委員 トラベルブランクという言葉だと他の有害大気の項目と同じような扱いに考えてしまうが、それとは異なるデリケートな扱いが必要だということを、マニュアルの注に書くか、言葉そのものを変えてしまうかしたほうが良い。
- 田邊委員 負のピークが出るクロマトの事例があったが、どうしてこのような現象が発生するのか。何かマニュアルに書けることはないか。
- 事務局 実施機関からのコメントでは、アルカリ含浸処理液として用いた炭酸水素ナトリウム溶液を測定した時に、同じようなマイナスピークが出たとのことである。
- 田邊委員 水を変えると変わるということか。
- 事務局 事務局で検討していないので何とも言いようがない。
- 田邊委員 この状態で分析するのは良くないので、夾雑物ピークを分離するように分析条件を変えるか、夾雑物ピークがない状態にするか、おそらく二択だと思うが、その旨を書いた方が良い。
- 事務局 承知した。
- 根津委員 これも質問。イオンクロマトのカラムの劣化が資料で触れられていたが、超微量分析のため、全く新しいカラムを使った時にピークが小さくなってしまいう等、エージングをしないで使うことで問題がないのか。もし知見があれば。
- 事務局 (平成 29 年度～30 年度に) 現在のマニュアルを制定するための測定を事務局で行った際、複数のカラムを用いて条件検討したが、その中で新しいカラムを購入しての条件検討も行った。その時の経験の範囲では、新品のカラムをそのまま使用して、ピーク形状が変化するといったことはなかった。
- 鈴木委員 先程のクロマトで負のピークの出る件で、22 ページの当該機関のコメントというところで、溶離液を炭酸ナトリウム系にすると負のピークが生じなかったとあるが、それなら溶離液を炭酸ナトリウム系で統一したら良いと思ったのだが。
- 事務局 カラムと溶離液の組み合わせはたくさんあり、全ての組み合わせを事務局で確認したわけではないので、何とも言えない。この機関が持つカラムでは、炭酸ナトリウム系の溶離液で負のピークが出なかった。一方、資料では 2 つ下に記載しているが、別の機関の持つカラムではアンモニア系の方が分離が良好、というふうに、カラムと溶離液の組み合わせで随分変わってくる。マニュアルには IC-PC 法の代表例を 3 つ載せているが、それ以上は各機関で検討してくださいとしかマニュアルには書けない、と考えている。

- 鈴木委員 ちなみに抽出液の組成は。
- 事務局 炭酸水素ナトリウムを含浸したフィルタを水で抽出したもののなので、炭酸水素ナトリウムが主成分である。
- 鈴木委員 だとすると、溶離液も似た組成の方が、負のピークが起こらないと考える。
- 事務局 事務局の測定でも炭酸ナトリウム系の溶離液を使っているが、これまで負のピークが出てきたことはない。(平成 29 年度～30 年度に)複数の溶離液とカラムを用いて分析条件を検討した時、硫酸アンモニウム系の溶離液で夾雑物のピークを経験した。ただ、夾雑物由来のピークは、溶離液の組成(試薬の濃度や比率)をマニュアル条件例から少し変更することで、六価クロムのピークから分離することができる。実際に分析する機関が実試料の分析前に検討するのが良いと考える。
- 鈴木委員 今おっしゃられたことを整理してマニュアルに記載していただきたい。
- 森田座長 マニュアルに書けるほど情報が蓄積できているかどうか、ということもあるが、事務局は対応できるか。
- 事務局 マニュアルの該当部分は、条件例をいくつか示して、これはあくまでも例で、これを参考に各機関で条件検討の上最適化を進めるように、という記載になっている。これをもっと詳細に書くのが良いのか、条件の一例というかたちで示すのが良いのか、あるいは条件検討の進め方を手順として示す方が良いのか、その辺りを考える。
- 鈴木委員 抽出液の組成に近い溶離液組成の方が良いであろうことは示唆されていると思う。上手いかなかった例として書いても良いかもしれないが、こういう時にこういう事例があったということは、情報として提供した方が良い。
- 森田座長 情報提供できるほど再現性のある情報が集まってきているかどうかというのが問題だと思う。不正確なことを追記してそこに引きずられては良くないので、そこを含めて1番いい形に収めていただきたい。
- 環境省 今の議論を聞いて思ったが、カラムや溶離液の条件検討について、普通はやるものだと個人的には思っている。一方で、条件検討で苦戦することもあり、現に負のピークが出ている実施機関は大変苦戦されている。マニュアルには書き込めないが、条件検討ではこういう点を検討したら改善する可能性があるといった、具体的な検討の方法を、何らかの形で周知するというのはどうか。例えば測定方法開発の報告書を自治体に配布する等の方法が考えられる。感想のレベルで申し訳ないが、思った次第である。
- 森田座長 それでは、事務局の方で、まとめ方を考えていただきたい。
- 根津委員 溶離液の組成変更が負のピークを防ぐために有効かどうかがよく分からない。また、検量線のy切片を小さくするためには、標準液の希釈を溶離液でやるより水でやる方がきつと低くなる。この辺りの折り合いをどうするか。両方とも長所短所が出てくるかと思うが、マニュアル上ではどちらを推奨する形にするのか。
- 事務局 検量線溶液の希釈は抽出液とできるだけ組成を合わせるのがいいと思うが、一方で今回情報収集した時に、超純水でうまくいっているという機関がある。もう少し技術的な検討が必要であり、現時点では決められないと思う。
- 事務局は、溶離液に炭酸ナトリウム系、希釈溶媒は溶離液を使っているが、今回クロスチェックに参加して他機関とデータを比較した時に、この測定方法は奥が深いと感じた部分もあり、検量線の希釈溶媒については正直もう少し検討が必要なの

部分だと感じている。

森田座長 意見は大体出たようなので、事務局で整理してまとめていただければ。
事務局 承知した。

資料 3 説明(事務局)

鈴木委員 池上局の結果評価について、29 ページの真ん中あたりに、夏季と冬季とで濃度が 5.4 倍あったとあるが、川崎市の結果同士を比べると夏季と冬季の濃度に差はない。事務局の冬季データは欠測扱いなので、事務局の夏季の結果と川崎の冬季の結果とを比較しているように見え、適切ではないと思う。

これに関連するが、28 ページの表 20 の一番下、標準溶液の希釈溶媒で、川崎市だけマトリックスマッチング溶液を使っている。このことが測定値に影響していないか。

事務局 29 ページの川崎市測定結果については、おっしゃる通り比較としては良くないので訂正する。

28 ページの表 20 の最下段、川崎市の標準溶液の希釈溶媒については、マニュアル本編 14 ページの(3)の a)で「アルカリ含浸フィルタとマトリックスマッチングした溶液。例えば操作ブランク用試験液と同様な液性の溶液で希釈」という記載があり、この記載のとおり実施されたと理解している。具体的には、アルカリ含浸フィルタの抽出液と同じ組成、すなわち炭酸ナトリウム溶液を使用されたと認識している。

鈴木委員 資料 2 でクロマト中に負のピークが出たことと関連するが、マトリックスと合わせないと正確な値が出ないということはないか。事務局は溶離液で標準溶液を希釈したようだが、どちらが正しいかは別として、マトリックスマッチングをした機関と溶離液で標準液を調製した機関とで違いが出ているということはないか。

事務局 確かに、川崎市と事務局とで、池上測定局の測定値に大きな差がある。川崎市のデータの詳細、クロマト等も確認したが、六価クロムのピーク 1 本であり、それ以外のピークは認められなかった。事務局の測定でも六価クロムのピーク 1 本であり、この地点で今回測定した機関では、夾雑物由来のピークは確認されていない。溶離液と標準溶液の希釈溶媒を意図的に合わせたことが効果的かどうかという点、結果論的にその可能性はあると思う。

鈴木委員 もし、事務局でマトリックスマッチングした標準溶液を調製することができるのであれば、これまでのデータと比較して、違いがあるかどうか分かるのではないか。

事務局 おっしゃる通りで、効果的な方法だと思う。

資料 4 説明(西村委員)

田邊委員 機器分析だけでこれくらいの精度だから、全体としてはもっと精度が落ちるんじゃないか、という説明は、全くその通りだ。(今回は水で希釈した標準液でクロスチェックを実施したが、)試料抽出液とマトリックスマッチングした標準液だと分析精度が変わるのが気になるので、試料抽出液そのもので比較してほしい。いわゆるラウンドロビンとして、いくつかの工程のどこに分析の難しさがあるかを確かめられれば、資料 3 では並行測定結果の比較をすればらつきの原因がよく分からなかったが、何かわかるのではないか。

鈴木委員 クロスチェックの結果を見ると、ICP-MS 法でやるか IC-PC 法でやるかでばらつき

- の程度が変わらなかった。ということは、(ばらつきの)原因は機器分析ではなく、それ以外の要因、試料の方にあるという考えで宜しいか。
- 事務局 クロスチェック結果を見る限り、参加機関の機器分析については安定した結果が出ているように思う。
- 西村委員 ICP-MS法とPC法で差が無いので、やはり濃度の差はそれ以外のところで生じていると考える。
- 田邊委員 単純に室間差について話をすると、同じ抽出液を複数機関で分析、あるいは複数機関の抽出液を1機関で分析、といったチェックをして、どこが値の差の原因になっているのか検証すると、多分何か見えてくる。実施する余裕があるかは分からないが、測定系全体の精度を検証するには、そういった踏み込んだ検討が必要ではないか。

資料5 説明(事務局)

A-17:資料2の当日変更に伴い変更。修正版は検討会後に配布予定。

- 賢持委員 A-23について、前回の検討会でも議論されたように、採取フィルタとトラベルブランクはできるだけ条件を合わせたほうが良いと考える。説明の中で「トラベルブランクは低値の方が望ましい」旨の発言が何度かあったが、採取フィルタと同じように扱えば結果的にトラベルブランクも高値となることはあると思う。トラベルブランクが低値の方が本当に良いのか、事務局の考えを聞きたい。

- 事務局 実地測定の際に実際に現場に行き、他機関の採取担当者とも話をしたが、本分析法におけるトラベルブランクの位置づけを理解して適切に取り扱っている機関と、他の有害大気の項目と同じように扱っている機関とに、二分されていた。六価クロム専門に測定している担当者ほど、マニュアルの内容をよく理解されている印象であった。六価クロム測定におけるトラベルブランクは、他の項目と異なる位置づけであることが明確になるように、マニュアルの記載を改める必要を感じている。トラベルブランクの測定値についても、重金属類だと操作ブランクと値が変わらないが、六価クロムでは操作ブランクと差が出る可能性はある。その辺りが分かるようなマニュアルの記載にするのが適当と考える。

- 西村委員 トラベルブランクという呼び方が適切なのか。「トラベルブランク値が高い＝汚染」という印象を受け、現場では自治体と委託業者とのやりとりで低減しなくては行けないのではないかという話になってしまう。六価クロムについてはトラベルブランクではなく別の名称があれば良いと思う。

- 森田座長 名称を変えることは可能か。

- 田邊委員 名称を変えてしまうと、有害大気汚染物質測定方法マニュアルで共通化している精度管理システムと違うものと取られてしまう可能性があるため、名称は変えない方が良い。

六価クロムのトラベルブランク値が上がるのは、温度と時間によってフィルタ内で起こる反応が原因なので、フィルタや採取試料の管理で注意しなければいけない内容を丁寧に説明して、「トラベルブランク値が高くても仕方ないが、その理由はわかっているので、管理をしっかりとすること」といった形でマニュアルに書くのが前向きに解決方法だと思う。

他の項目のトラベルブランクと、六価クロムのトラベルブランクとで、意味の違いは

なく、扱い方の注意が必要なだけなので、名称を変えてしまうのは心配だ。

根津委員 資料3では池上測定局で雨天時に欠測となった。全国でデータを蓄積していった時に、荒天時の測定値が異常になってしまうということがあるかもしれない。なぜ欠測になったのか、もう少し丁寧な考察が必要。

事務局 事務局の欠測の原因の一つは、湿度が高くフィルタが目詰まりしたため採取ガス量が充分でなかったことである。同時測定機関である川崎市では問題はなかった。川崎市では流量補正機能付きのポンプを使っており、事務局では流量補正機能のないポンプを使っていたことが分かっており、対策としては、流量補正機能付きのポンプを使うことが考えられる。もう一つの対策としては、二重測定を必須にすることで、測定値の異常を見つけやすくすることだが、費用等の問題もあるので難しい。

森田座長 今日の議論を踏まえて、マニュアル改訂作業を進めていただきたい。

- 事務連絡

議事概要の確認のお願い、謝金と旅費の支払い方法について(事務局)
追加のご意見については、2022年3月3日までに事務局へ

- 閉会

環境省挨拶(東様)

以上

● 検討会後に頂戴したご意見

○田邊委員

- ・検量線のゼロ点の測定は必ずする
- ・y 切片或いはゼロ点測定が原点を大きく外れる場合は、コンタミなどが疑われるので、その理由を取り除く必要がある
- ・クロムがコンタミするケースにはどんなものが考えられるか(ガラス、ステンレスなどクロムを含むもの)? 器具の洗浄方法を示した方が良いか?
- ・負のピークはなぜ発生する? 発色試薬と反応する酸化剤など、何が考えられる?
- ・このような夾雑物の影響は避ける必要がある。その旨、分離条件の最適化する必要があるなど、注を記載した方が良い。
- ・超純水の標準液と、試料抽出液とマトリックスマッチングした標準液で、分析精度が変わるのでは?
- ・試料抽出液で分析精度を比較したらどうなるか?
- ・同一機関内では 2 重測定の再現性が良いが、測定法全体としては室間差が大きいため、現状で測定精度の評価が難しいように思われる。同一抽出液を複数機関で分析する。複数機関の抽出液を一機関で分析する。など値の差が抽出に起因するのか分析に起因するのかチェックしては?

○杉本委員

資料 5_マニュアル改訂内容について、A-9 で「地点ごと採取ごとに実施するよう、本文の記載を変更する。試行数(n=3 以上)は変更なし」とありますが、「地点ごと採取ごと」ということは、全数トラベルブランクを行うということでしょうか。

採取地点が比較的近傍であれば代表地点のみでもよいのでしょうか。(例えば、気温データを同じ気象台の値を使っているような地点間において)

以上

添付資料 5

三者打ち合わせ議事メモ

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査業務
第1回打ち合わせ議事メモ

日時:令和3年5月19日 10時～11時半

場所:オンライン(Webex Meeting)

参加者:小梶様、栗飯原様、成川様、東様(環境省 大気環境課、以下環境省)

西村様(大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部、以下大阪府)

林(主任技術者)、嶋田(技術責任者)、岡田(連絡担当者)、土居、木邑、市丸、田中友理、
豊田(書記)(島津テクニサーチ、以下 STR)

1. 今回の業務の位置づけ

大気粉じん中六価クロム化合物測定においては、自治体から現行マニュアルでうまく測定できないとの声が上がっている。大阪府に委託した誤差要因を調査する業務と、STR に委託した業務とで、合わせて現行マニュアルを改定する。

2. STRの業務実施計画について

(計画概要)

- 環境省(が委託した東北緑化環境保全と静環検査センター)と、自治体の測定結果を比較・検討し、現行マニュアルの課題を抽出し、その解決方法を検討する。
- 上記検討内容を踏まえ、高温期と低温期の2回、各3地点で実地測定を行う。
- 追加的業務として、フィルタの保管方法(特に温度)について十分な検討を行い、実測定及びマニュアル改定に反映させる。

(議事)

- スケジュールとしては、1回目の検討会までに自治体・委託業者へのヒアリングを行い、得られた情報から問題点を洗い出して第1回検討会を開催する。
事務局より改善策を検討会に提案し、了承を得て高温期の実地測定に進みたい。
- ヒアリング対象は、環境省より測定を委託された2社(東北緑化環境保全、静環検査センター)および、各自自治体または自治体から委託を受けた測定業者。
- 採取地点は、平成30年度の有害大気汚染物質モニタリング調査において全クロムの数値が比較的高い地点を選んで提案書に記載したが、低濃度地点において実地測定で検出下限未滿となる懸念があるため、令和元年度または令和2年度の六価クロムおよび全クロムの測定結果を見て、より適切な地点があれば候補として選定する。
- 六価クロムの測定結果については、環境省のデータはすぐに提供可能だが、自治体のデータはこれから吸い上げが必要。
吸い上げる情報は、マニュアル記載の六価クロム・全クロム・浮遊粉じん濃度・SPM・気象情報の他、STRと環境省とでメールベースで協議し、環境省から各自自治体に連絡いただく。
集まった情報はSTRで精査し、採取地点候補の選定と、現行マニュアルの課題抽出を行う。
- 自治体の六価クロム測定は、実施しているところと実施していないところ、通常の測定地点で実施しているところと研究所の屋上等で実験的に実施しているところ、など様々な状況が考えられるが、できるだけ多くのデータを提供してもらう必要がある。
また、令和2年度に環境省と自治体とで同一地点で測定しているケースがあるので、その結果も提供いただく。

- 実地測定に入る前に、正の誤差(高温期のブランク値上昇)に対する低減策が必要と考えるが、フィルタホルダを冷却する方法などの具体案はこれから考え、ある程度まとめて検討会に諮る(追加的業務)。
- 実地測定までにすることがたくさんあるので、1回目の実地測定は8月下旬～9月上旬頃とし、逆算して検討会を7月下旬～8月上旬頃に開催することとする。

3. 大阪府の業務実施計画について

(計画概要)

- 標準液を対象に 10 機関程度が参加するクロスチェックを行う。
- 正の誤差に対する検討として、クロムが溶出しないフィルタ材質を検討する。
- 負の誤差に対する検討として、アルカリ含浸処理の有無を比較検討する。

(議事)

- クロスチェック参加機関については、自治体と民間企業半々くらいを考えている。10 機関より多くてもよい。
民間企業は環境省からリクルートするが、東北緑化環境保全と静環検査センターに声をかけており、日鉄テクノロジーにも声をかける予定である。
自治体は六価クロム測定を実施しているところをデータの吸い上げ結果を見て選定し、大阪府から声をかける予定である。
- クロスチェックは標準液で行い、時期は秋頃を予定している。
- 大阪府(西村様)に検討委員となっただき、第1回検討会では大阪府が受託する正負の誤差に対する検討についてプレゼンしていただく。
また、第 2 回検討会でクロスチェック進捗状況を、第 3 回検討会でクロスチェック最終結果を報告いただく予定である。
- 正負の誤差に対する検討については、STR の追加的業務とも連動するところなので、大阪府と STR とで別途打ち合わせを実施し、環境省ともその内容を共有する。

4. 今後の検討会について

- 基本的にはオンライン開催とするが、社会情勢を鑑み都度開催方式を検討する。
なお、昨年度の環境省の各種検討会では、事務局・座長 + α が都内で集まり、他の参加者がオンラインで参加する形式が多かった。
- メンバーが集まる場合は、印刷の手間や紙資源保護の観点から、人数分のタブレット端末を用意し、配布資料を閲覧できるようにすること。
ページ数が少ない場合や、会議の開催方式によっては、必ずしもタブレット端末ではなく、印刷した書面でもよい。
- 検討委員は、平成 30 年度の検討会メンバーから 8 名 + 西村様 + 自治体を代表して ICP-MS で測定を行っている奈良県に打診予定。
検討委員の確定後、環境省より委員の先生方に連絡した後、事務局 (STR) より各先生に挨拶及びスケジュール確認の連絡をする。
- 座長は森田先生(平成 30 年度座長、愛媛大学客員教授)に依頼する予定であるが、難しいようであれば田邊先生(平成 30 年度副座長、国立環境研究所)に依頼してはどうか。

5. 次回打ち合わせについて

- 6/14 の週で日程を調整する。
- それまでに、以下の課題を進める。
 - 本日の打ち合わせ内容をもとに、現時点での業務全体の詳細スケジュールと、検討会(全3回)での議事次第案をまとめる(STR)
 - 検討委員の確定(環境省)
 - 自治体測定分の測定データを各自治体へ照会(環境省)→データのまとめと簡単な解析(STR)

以上

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査業務
第2回打ち合わせ議事メモ

日時:令和3年6月15日 13時30分～15時15分

場所:オンライン(Webex Meeting)

参加者:小椋様、粟飯原様、東様(環境省 大気環境課、以下環境省)

西村様、塩釜様(大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部、以下大阪府)

林(主任技術者)、嶋田(技術責任者)、岡田(連絡担当者)、吉田(営業担当者)、市丸、

高菅尚美、稲葉、豊田(書記)(島津テクニサーチ、以下 STR)

1. 検討委員の委嘱状況並びに第1回検討会について
 - 検討委員は、前回候補として挙げた10名の先生方に環境省より声をかけていただき、小野先生を除く9名に了解をいただいた。現在STRより委嘱手続きを行っている。
 - 本打ち合わせ終了後に第1回検討会の日程調整に入る。日程調整は7/19～8/6の間で行う。
 - 開催方式は、現時点では環境省ホストのWebex Meetingを想定している。ネットワークの負荷を軽減するため、参加者画像はオフ、画面共有用の資料は画像を圧縮すること。状況により他のWeb会議アプリケーションを使ってもよいが、その場合は東京都内に会場を確保し、環境省からの参加者は会場参加となる。
 - 平成30年度までの検討会で課題として残っている事項をまとめて、検討会の冒頭に報告する。
 - 大阪府の検討業務については、第1回検討会では結果がまとまっていないタイミングであり、事務局からの紹介程度にとどめる。第2回以降の検討会において、結果報告並びに委員の先生方にご意見を伺う場を設ける。

2. 令和元年度～2年度 環境省(業者)並びに各自治体による六価クロム化合物測定結果のまとめについて
 - データ並びにSTRからの報告はExcel並びにPowerPointを参照。
 - 自治体と業者とで同一地点で測定している事例の解析が本業務の仕様に含まれているので、早急に実施する。
 - 実地測定の実施地点について、高濃度地点は2か所に絞り込みをするが、発生源が異なる地点を選定する。
STRと環境省とで発生源に関する情報を交換、測定局を管理する自治体からの協力の得易さ等も勘案し、(低濃度地点とともに)ある程度絞り込んだ状態で検討会に諮る。
 - 現行マニュアルの方法では、トラベルブランク試験を毎回毎地点で行わないと正の誤差が適切に補正にできないため、マニュアルの随所に注意書きがある。
しかしマニュアル本文には、トラベルブランク試験について「一連の試料採取において試料数の10%程度以上の頻度で、必ず3試料以上実施する」とあり、実際に毎回毎地点でトラベルブランク試験を実施している測定主体は少なかった(13自治体+2業者のうち4自治体のみ)。
マニュアルの記載変更について、検討会で議論する必要がある。

- 沿道排ガス局と一般環境局で傾向に違いがあるのか、発生源によって六価クロム化合物とクロム及びその化合物(全クロム)の相関はどうなのか、等、さらに解析を進めていく予定である。
3. 第1回検討会までに準備する内容について(STR)
- 夏季(高温期)の実地測定ではフィルタの移送・保管の温度を変えた比較測定を行うことを計画しており、そのための予備実験を行う。
 - ろ紙の洗浄方法を変更することで、採取フィルタに含まれるクロム化合物を低減できないか、洗浄液の温度とフッ化水素酸の有無の2点について検討する。
 - 令和元年度～2年度六価クロム化合物測定結果についてはさらなる解析を行い、濃度順に並べるなど分かりやすい形で検討会に示す。
 - 現行マニュアルの課題をより明らかにするため、今回データを提供して下さった自治体および環境省から委託した業者に詳細ヒアリングを行う。
ヒアリングシートをSTRで作成し、環境省より配布していただく。以降のやり取りはSTRと自治体・業者の間で直接行う。
4. その他
- 大阪府業務のクロスチェックにおける自治体のリクルートについては、環境省より各自治体に実施概要(大阪府作成)を送付し、参加自治体を募る。以降のやり取りは大阪府と自治体の間で直接行う。
 - 次回打ち合わせは、第1回検討会の配布資料がある程度できた段階で実施する。7/5(月)14時(予定)。

以上

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査業務
第3回打ち合わせ議事メモ

日時:令和3年7月7日 14時10分～16時30分

場所:オンライン(Webex Meeting)

参加者:小梶様、粟飯原様、東様、成川様(環境省 大気環境課、以下環境省)

西村様、塩釜様(大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部、以下大阪府)

林(主任技術者)、嶋田(技術責任者)、吉田(営業担当者)、市丸、木邑、高菅尚美、田中友理、稲葉、豊田(書記)(島津テクノロジー、以下 STR)

1. 令和元年度～2年度 環境省(業者)並びに各自治体による六価クロム化合物測定結果のまとめについて
 - STRより、自治体と環境省(業者)で令和2年度に同一地点で測定している結果、六価クロムと全クロムの相関について説明(別紙)。
(同一地点測定結果)
 - 同一地点測定結果の解析が、今回の業務のメインと考えているので、しっかり考察をしてほしい(環境省)。
 - 採取日と測定日の間に1か月以上経過している事例が含まれているが、測定の精度として大丈夫なのか(大阪府)。
(六価クロムと全クロムの相関)
 - 正負の誤差対策のヒントになるかもしれないと考えたが、これといった情報は得られなかった。
 - 一般環境局/沿道排ガス局/固定発生源で、全クロム中の六価クロムの比率に違いがありそうなので、実地測定の候補地点選びの参考データとして扱う。
(その他)
 - トラベルブランクの実施頻度・回数を、有害大気汚染物質測定方法マニュアルの他の物質と全く異なる内容にするのかどうかを、検討会で十分に議論していただく。
 - 東京都の令和2年度分のデータについては、全クロムと六価クロムの測定値に同じ数値が入力されているので、再度環境省より東京都に確認していただく。
2. 実地測定の計画について
 - 候補地点は、令和2年度に六価クロム測定を実施しており(=令和3年度も六価クロム測定を実施していると思われる)、その最小値が目標定量下限の1/2である0.04ng/m³を上回る10地点の中から、六価クロム測定値(平均)がある程度異なる3地点を選定する(仕様書の高濃度・低濃度という表現は今後使わない)。現時点では以下の3地点を候補とし、検討会に諮る。
 - ・池上測定局 :10地点の中で最も高濃度であることに加えて、発生源の情報がある程度得られている
 - ・東海市名和町局 :平成30年度業務でも実地測定を行っており、発生源の情報が得られている
 - ・泉大津市役所 :今回検討委員として、また別業務として協力いただいている大阪府の管轄であり、自治体と環境省(業者)で同一地点測定をしている地点

- 各候補地点とも、電源やスペースの関係でおそらく自治体(または委託業者)との同日測定は難しいと思われるので、あらかじめ関係者(川崎市、大阪府、西ブロック業者)と打ち合わせして日程を決める。検討会終了後では夏季測定の直前となるため、ファーストコンタクトは検討会前に済ませておく。
 - 何を何個採取するなどの詳細は、検討会までに STR と環境省とで詰める。現行マニュアルと方法を変更する場合は、検討会で議論していただく。
 - 夏季(高温期)の实地測定では、トラベルブランクフィルタの移送・保管の温度を変えた比較測定を行うことを計画しており、車載用冷凍庫を購入し、検討会までにラボでの試運転を行う予定である。
 - 採取フィルタに含まれるクロム化合物を低減するために、ろ紙の洗浄方法として、フッ化水素酸の有無と、洗浄液温度の変更(常温/60℃)について、現在検討を行っており、検討会で結果を報告し、可能であれば夏季測定に反映させる予定である。また、別途洗浄中の静置/振とうについても、検討を行う予定である。
3. 第1回検討会(7/30)までの準備
- 過去の検討会(平成23-24年度、平成28-30年度)の経緯は時系列に沿って資料を作った上で、本来もっとマニュアルに書きたかったが現実的な対応を考えると難しいためこの表現でとどめたという部分を明確にし、現行マニュアルの不十分な点を説明できるようにしておくこと。
 - スケジュールとしては、7/26-27に座長レクを行いたいと考えているので、配布資料は7/15中に一旦STR→環境省に送り、7/16に三者打ち合わせにて不明点の確認等を行う。
 - ヒアリングシートは7/2に環境省より配布いただき、7/14締め切りで提出していただく予定なので、第1回検討会ではシートに記入いただいた内容のまとめまでを報告することとし、詳細ヒアリングは検討会終了後に実施する。
 - 議事が盛り沢山なので15分程度の延長を想定している旨、委員の先生方に連絡しておく。

以上

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査業務
第5回打ち合わせ議事メモ

日時:令和3年8月5日 14時30分～15時40分

場所:オンライン(Webex Meeting)

参加者:東様、小椋様、栗飯原様、成川様(環境省)

西村様、塩釜様(大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部、以下大阪府)
林(主任技術者)、嶋田(技術責任者)、岡田(連絡担当者)、吉田(営業担当者)、市丸、
高菅尚美、豊田(書記)(島津テクニサーチ、以下 STR)

1. 第1回検討会で議論した内容と今後の取り組みについて

- 議事概要を共有した。議事録については8/6にSTRより環境省に送付予定。
- 検討委員よりご指摘いただいた内容と、それに対する対応を表にまとめたものを、第2回検討会の資料として準備すること。
- 自治体への詳細ヒアリングについては、ご指摘をもとにSTRにてヒアリング内容をまとめ、環境省とも共有する。
- 第2回検討会の日程は、10月下旬～11月中の予定。第1回検討会議事録を検討委員に配布する際に、日程調整を開始する。

2. 夏季実地測定の内容と準備状況

- 日程は、泉大津市役所局 8/23-24、川崎市池上測定局 9/7-8、東海市名和町局 9/21-22
- 採取フィルタの調製方法は、検討会資料 4-2 における条件 8(マニュアルのフィルタ洗浄方法:2時間浸漬×2回を、1時間振とう×4回に変更)とする。ただし、ふっ酸についてはマニュアル通りの濃度で添加する。
ふっ酸の有無は六価クロム量に影響しないことが分かったが、全クロム量に影響するかどうか不明。ふっ酸を使用しない理由が分析精度の問題ではなく、ハンドリングの問題であれば、現時点では慎重になった方がよい。
- 同時測定する自治体や環境省については、マニュアル通りの方法で、操作ブランク・トラベルブランクの数(各 n=5)を合わせてもらう。開始時刻についても合わせられるよう、STRと実施機関とで調整する。
- 泉大津市役所局での採取時に、大阪府にて、マニュアルのフィルタ調製方法からふっ酸のみ抜いた方法での、トラベルブランク・操作ブランクの確認を合わせて実施する。
- 条件8におけるふっ酸の効果については、泉大津市役所向け採取フィルタの準備と合わせて検証する。また、泉大津市役所での採取時に、ふっ酸あり/なしのトラベルブランク・操作ブランクを測定する(採取試料はふっ酸あり)。
- アルカリ含浸処理後に温度をかけたフィルタを再度洗浄してアルカリ含浸する方法については、8/23-24の試料採取には日程的に間に合わないため、後日実施予定である。
- 本日決定した内容で、打合せ資料2を修正したものを、早急に共有する。

3. 六価クロム測定のクロスチェックについて

- 声かけをする機関は、令和元年度・2年度の測定データを提供いただいた実質 13 機関+

STR の計 14 機関のほか、令和 2 年度までに六価クロム測定を実施していない自治体にも環境省より声掛けをし、参加希望があれば参加していただく。

- 測定方法がポストカラム法に偏る可能性がある(14 機関中 ICP-MS 法は 3 機関)があるが、方法別の解析も行う。両方の方法に対応できる STR は、両方のデータを報告する。
- 実質 13 機関のうち、地環研で実施しているところには、大阪府より打診し、必要なら自治体本庁に話を通す。民間企業については、環境省より打診し、必要なら書面で依頼した上で、大阪府につなげる。
- 東京都の委託先企業の詳細が分からないので、環境省より東京都へ確認する。
- 大阪府より依頼文と手順書を送って最終的な参加/不参加を回答いただき、参加する機関には 10 月上旬試料発送、約 1 ヶ月で報告していただく予定。
- 本打ち合わせ終了後に、大阪府で依頼文を作成し、環境省で確認する。

以上

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査業務
第6回打ち合わせ議事メモ

日時:令和3年8月27日 16時30分～18時15分

場所:オンライン(Webex Meeting)

参加者:東様、小椋様、成川様(環境省)

西村様、塩釜様(大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部、以下大阪府)
林(主任技術者)、嶋田(技術責任者)、岡田(連絡担当者)、吉田(営業担当者)、市丸、
高菅尚美、田中友理、稲葉(島津テクニサーチ、以下 STR)

1. 資料「Cr 測定法論点整理“Cr6+測定用アルカリ含浸フィルタの作成と取扱い”」の説明
東分析官より本業務の課題を提起

課題①:トラベルブランクの取扱い

課題②:調整、運搬時の採取フィルタの温度管理

課題③:フィルタの洗浄方法の見直し

またこれまでの知見から以下の点についての意見があった。

- 採取した粉じん中の全 Cr、フィルタ由来の全 Cr ともに酸化還元は起こっている。採取した粉じん中六価クロムは全クロムに対して 1/10 程度、粉じん中六価クロムの量はフィルタ中に対して 10 倍以上の差がある。検討会の森田先生の話では三価クロムは六価クロムの 100 倍程度あるという話をされていたが、夏場、冬場では試験条件が違ふなど色々な要因があるため、比率は変わる可能性がある。
- フィルタの酸化還元について、粉じん量が多いところは無視できる。粉じん量の少ないところでは無視できないと思われる。
- 採取した全クロムはハイボリの試験で分かるが、フィルタ由来のクロムも含まれるため、判断が難しい。試料採取の際に添加回収試験を行ったことがあるが、50%程度の回収率のときや 100%近いときもあり、フィルタ由来のクロム量が多いように感じる。
- 洗浄後のフィルタ中クロム量を確認したこともあるが、全クロム:六価クロムが 100:1 程度であったため、完全に洗浄することは困難ではないかと考えている。
- フィルタ 1 枚当たりの全クロム量は数 ng 程度(以前の測定値は 3ng 程度)
そのフィルタに対してトラベルブランクを仮定した温度ばく露の試験をしたところ、六価クロムは 0.1ng 程度であった。
- 夏場の温度上昇の影響でフィルタ由来の六価クロムの方が多く、採取した六価クロムを帳消しにしてしまう場合、フィルタ自体を変えるなどの対応を行う必要がある。
- 試料採取したフィルタでは還元する力が働き、トラベルブランクと同等ではないため、夏場に試料採取したフィルタからトラベルブランクを引くのではなく、操作ブランクを引くべきではないかと考えている。
- 今回行っている実地試験のデータで考察していく

2. 第2回検討会にむけて

2-1 第1回検討会での委員意見に対する対応

第2回検討会用資料として、各委員からの意見を紹介し、対応の範囲を説明。

詳細は別紙 第1回 ご意見とその対応を参照。

2-2 課題(やること)抽出

第2回検討会の(10月下旬から11月上旬を予定)開催にむけ、それまでに実施する課題を抽出した

- STRで検討すること
 - ① アルカリ含浸フィルタの全クロム測定する:灰化法
 - ② アルカリ含浸フィルタを普通に作る→加熱(乾燥工程を兼ねても良いかも)できるだけ Cr^{6+} を増やし→酸洗浄→アルカリ含浸 で六価クロムブランク値がどれだけ下がるかを検討する。大阪府環境農水研で同様の検討を実施された結果より、40℃では Cr^{6+} のブランク値が下がらなかったため、温度は40℃よりももっと高温で実施する方がよい。
 - ③ ヒアリング関係:R3年度夏測定を予定している6機関にまずは依頼→回収しデータをまとめて精査する。
 - ④ 実地測定および結果 R3年度夏測定実施した各機関からデータ集め、考察して第2回検討会にむけてまとめる。
 - ⑤ 第1回検討会后、各委員の意見から課題を抽出しまとめた中で課題が浮き彫りになったので、その中から一覧を作成し、第2回検討会で取り上げる内容を列記する。
第2回検討会にむけて、どの様なスケジュールで実施するかを逆算して資料を作成する。
今回の夏の測定結果を受けて、次回の秋の測定をどの様に行うかの作業内容を検討する必要がある場合は、第2回検討会で提示する。

2-3 第1回検討会で議論した内容と今後の取り組みについて

- 議事概要を共有した。議事録については8/6にSTRより環境省に送付予定。
検討委員よりご指摘いただいた内容と、それに対する対応を表にまとめたものを、第2回検討会の資料として準備すること。
- 自治体への詳細ヒアリングについては、ご指摘をもとにSTRにてヒアリング内容をまとめ、環境省とも共有する。
- 第2回検討会の日程は、10月下旬～11月中の予定。第1回検討会議事録を検討委員に配布する際に、日程調整を開始する。

2-4 第2回検討会までのスケジュール

- ・第1回検討会議事録の送付および第2回検討会スケジュール(8/31締切)の連絡 8/17 済
- ・第2回検討会スケジュール調整(8/31、9名全員回答済み)

↓

第1候補:11月1日(月)午前10:00～12:00

(※ただし、森田委員はほかの予定が入るかもしれないとのことです。)

第2候補:10月25日、27日、29日、04日05日 午前10:00～12:00

10月25日及び11月1日の週の候補日は、どなたか1名欠席になります。

2-5 自治体ヒアリングの内容・スケジュール

- ヒアリング内容は打合せ後に環境省へ共有し、確認後、各自治体へ送付する
- ヒアリングはまず令和2年度に同一地点測定を行った6機関について行う

ヒアリングの項目は同一地点を2機関で測定したデータについて足りないところを補う
データ入力シートを準備し、分析結果を入れてもらう形式で行う

- 検量線は Excel で作成するものと装置で計算されるものが違う可能性がある
すでに提出されているデータと合わないで混乱するため、装置の検量線を使用するようにする
(確認用に検量線の生データは提出してもらう)
- どういうことを聞くかを統一しておく方が良い
(全機関に関して聞く内容、個別に聞く内容など)
- データ収集を行う6機関についてデータが揃い次第、解析を行い、必要に応じて追加ヒアリングを行う

2-6 夏の測定の状況 測定地点名:泉大津市役所

- STR の状況報告;泉大津市役所分については、8/24-8/25 でサンプルリングを実施し、Cr6+測定は全て終了した。
泉大津市役所分のハイボリュームの粉じん量が少なく、T-Cr の濃度は低いと推測される。
泉大津市役所分の T-Cr 測定は、9/7-9/8 でサンプルリングを予定している池上測定局(川崎市)分と一緒に実施する予定である。
- (大阪府環境農水研 西村様)大阪府の状況報告;8/27 で測定はすべて終了しているが、測定途中で検出器の UV ランプが切れたので、念のため週明けに再度測定を実施する予定。
- 残り2地点の夏のサンプルリング予定は
9/7-9/8 池上測定局(川崎市)、 9/21-9/22 東海市名和町局(鈴鹿市)

2-7 フィルタ実験の続き

- アルカリ含浸後に一度加熱し、その後に洗浄する実験を実施する
- 操作ブランクのフッ酸有無については差が見られなかった

2-8 クロスチェック

- 大阪府のクロスチェックへの参加申し込み、手続き 案内(9月中旬まで)があり次第
- クロスチェック試料の送付(10月初旬を予定)

次回の3者打ち合わせは、9/14 10:00～ を予定

以上

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査業務
第7回打ち合わせ議事メモ

日時:令和3年9月14日 10時00分～11時30分

場所:オンライン(Webex Meeting)

参加者:東様、小椋様、栗飯原様、成川様(環境省)

西村様、塩釜様(大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部、以下環農水研)
林(主任技術者)、嶋田(技術責任者)、岡田(連絡担当者)、市丸、高菅尚美、田中友理、
稲葉、豊田(書記)(島津テクノロジー、以下 STR)

1. STRより進捗報告

- 自治体への詳細ヒアリングについて、令和2年度同一地点測定 of 4地点分の生データを収集するためのエクセルシートを最終確認。STRより各機関に送る(環境省をCCに入れる)。
- 夏季実地測定は、泉大津市役所局と川崎市池上測定局が終了。泉大津市役所局の測定結果は STR(IC-PC 法:0.11 ng/m³、IC-ICP-MS 法:0.13 ng/m³)と環農水研(0.10 ng/m³)とで一致。今後は、エクセルシート(ヒアリング用と同じもの)を各機関に送付して生データを提供いただき、解析する予定。
- 採取フィルタの全クロム測定は、湿式分解と乾式灰化を組み合わせた STR 独自の方法で実施中。未処理フィルタの全クロム量は 7.9 ng/枚(大気濃度換算 1.1 ng/m³)。
- フィルタ洗浄条件検討の途中経過を報告。

2. 第2回検討会について

- 日程は、11/1(月)AMとする(現時点では全委員が出席可能)。前回2時間では時間が足りなかったため、2時間半とすることも考慮すべき。
- 議事として、現行マニュアルの改定案は第3回で議論することとし、第2回では各議事の中でマニュアル改定案につながるような結論を示唆するに留める。
- 座長レクは検討会の1週間前を目安とし、オンラインで開催する。前回は30分では時間が足りなかったため、もう少し長い時間をお願いする。
- 検討会資料は、座長レク前の10/20頃に一式揃うことを目指す。

3. その他

- 第1回検討会後に委員の先生方より事務局にいただいた意見についても、「ご指摘とその対応」に反映させること。
- 第2回検討会までのSTRの進捗スケジュールを、環境省と共有すること。
- 次回打ち合わせは10/1(金)13時半。STRとしては夏季の実地測定が終了し、データがほぼ揃うタイミング。環農水研としては10/5クロスチェック試料発送の直前となる。
- クロスチェックについては、IC-PC法とIC-ICP-MS法と両方できる機関はおそらくSTRしかないため、是非お願いしたい。

以上

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査業務
第8回打ち合わせ議事メモ

日時:令和3年10月1日 13時30分～16時

場所:オンライン(Webex Meeting)

参加者:東様、小梶様、栗飯原様、成川様(環境省)

西村様、塩釜様(大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部、以下環農水研)
林(主任技術者)、吉田(営業担当者)、嶋田(技術責任者)、岡田(連絡担当者)、市丸、
高菅尚美、田中友理、稲葉、豊田(書記)(島津テクニサーチ、以下STR)

※**メーカー**はマニュアル改定案につながる内容

1. 環農水研より進捗報告

- 測定誤差の抑制方法の検討結果を報告。
正の誤差(アルカリ含浸処理により三価クロムが六価クロムに変化する)の抑制方法の検討として、各種フィルタ及びアルカリ含浸の有無を比較検討した結果、現行のマニュアル通り(定量用ろ紙5種Cをアルカリ含浸して使用する)が最も良い。
負の誤差(大気粉じんの存在下で六価クロムが三価クロムに変化する)の検討として、各種条件で添加回収試験を行ったが、粉じんの濃度と添加回収率の低下に相関関係が認められなかった。
- 正の誤差に関連して、温度が高いとトラベルブランク値が大きくなることはわかっているが、その量は採取フィルタに含まれる全クロム量には依存していない印象を受けている。(環農水研、STR)

2. STRより進捗報告

- 夏季実地測定は全地点で終了。STRの結果は全クロム以外確定、同時測定した機関の一部からは速報値が得られている。
泉大津市役所、川崎市池上測定局とも、室間再現性が得られていないので、生データの精査や聞き取りを行い、検討会までに考察する。
なお、夏季実地測定結果の検討会資料は、実地測定の計画(8/5 三社打ち合わせ合意内容)も含めた資料とする。
- 移送温度を変えることでトラベルブランク値に差は認められなかった。検討会までに有意差検定を実施する。**移送温度についてのマニュアルの記載については従来通りとする方向。**
- 夏季の実地測定の結果および採取用フィルタの全クロム測定結果より、フッ化水素酸の使用により採取フィルタの全クロム量を有意に低減することが分かったので、**フッ化水素酸の使用については従来通りとする。**
フッ化水素酸の有無については平成23-24年度にも何らかの検討が行われており(詳細不明)、マニュアルの注釈にその結論が記載されているが、この**注釈を今回の結果を踏まえた内容に改定**する方向。
- フィルタ洗浄方法の追加実験の結果、アルカリ含浸後のフィルタを35℃24時間加温し、その後で酸洗浄・アルカリ含浸処理したフィルタを用いることで、夏季のトラベルブランク

値を大幅に低減できる可能性があることが分かった。

- そもそも、フィルタのブランク値を低減したところで、室間再現性が得られないというマニュアルの課題は解決するのか？

→ブランク値を低減することで、正の誤差を低減することができる。また、結果のばらつきを低減することができる。課題の解決に近づくとは思いますが、負の誤差の問題は残るので、来年度以降に課題が残る可能性がある。(STR)

どこで線引きするのは検討会で先生方に決めていただく。(環境省)

- 令和2年度詳細ヒアリングについては、一部の機関からの回答待ち。
- 詳細ヒアリングの回答の中で、ある地環研より「フィルタを抽出した液では六価クロムのピークが出るべき位置に負の夾雑ピークがあり、低濃度の場合は0として報告をせざるを得ない」とのコメントがあった(負のピークは、移動相より 540nm の吸収が小さい物質がある場合に得られる)。

マニュアルの測定条件例はあくまで例であり、各機関で最適化するように記載しているが、最適化が充分でないために、トラベルブランクを0としているケースが見受けられたので、特に夾雑ピークが出やすい IC-PC 法では、マニュアルの測定条件最適化についての記載を、もう少し詳しくする必要がある。

→トラベルブランク値を0と報告している他の(詳細ヒアリング対象外の)機関にも、クロマトグラムを開示してもらって類似のケースがないか確認してはどうか。(環境省)

- 冬季の実地測定は、夏季と何を変更するのか？

→フッ化水素酸の有無、移送温度の比較はやめる。(STR)

フィルタの洗浄方法を現行法と改良法との比較で各機関にやってもらうのはどうか。(環境省)

3. 第2回検討会について

- 環農水研の測定誤差の抑制方法検討結果についても議事とし、その時にクロスチェックについても紹介いただく。
- 座長レクは10/25の予定。
- 次回打ち合わせは10/18(月)14時からとし、検討会資料は10/15にできているところまでを送付する。
- 第1回検討会資料で「℃」のフォントが環境省のPCでは文字化けしたので、対応をお願いしたい(環境省)
- 令和2年度詳細ヒアリング対象機関及び令和3年度同時測定実施機関の一部より、事前に発表内容を知らせてほしいと要請を受けている(STR)。
→検討会資料が完成した段階で、上記対象機関すべてに送付する方向。

以上

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査業務
第10回打ち合わせ議事メモ

日時:令和3年11月11日 14時00分～16時20分

場所:オンライン(Webex Meeting)

参加者:東様、小梶様、栗飯原様、成川様(環境省)

西村様、塩釜様、武田様(大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部、以下環農水研)

林(主任技術者)、吉田(営業担当者)、嶋田(技術責任者)、岡田(連絡担当者)、市丸、高菅尚美、稲葉、豊田(書記)(島津テクニサーチ、以下 STR)

1. マニュアル改訂に向けての論点整理(環境省)

- 作成いただいた Excel 表に、これまでに分かったことを入力して、11/19 までに送る (STR→環境省)
- 三者で共有し、今年度のまとめとする。

2. クロスチェック中間報告(環農水研)

- 概ね良好な結果が得られている。Yoden-Plot も作成したが、明らかな傾向は得られていない。
- 試料3(大気濃度で0.1ng/m³程度)については最小と最大で2倍くらいの差がある。
- 希釈溶媒の違いの影響や、検量線のポイント等を含めた考察を行い、年内くらいでまとめて参加機関に報告する予定。

3. 第2回検討会でのご意見とその対応(STR)

- 議事概要については環境省チェック中なので、その内容を反映させること。
- 1(4)については、F 機関だけでなく全機関にフィードバックする。
- 3(1)については、過年度の粉じん量と負の誤差の関係についての検討結果の概要を記す。
- 5(3)については、4(2)の対応案とした上で、項目削除。

4. 冬季実地測定案について(STR)

- 12/14～1/12 で3地点の採取日程確定。
- STR 実施の A 法は同時測定機関とできるだけ一致させた方法、B 法は夏季に実施したものと同一方法とし、夏季はなぜ結果が一致しなかったのかを検証する。
- 遮光についてはマニュアルには書かれていないが、同時測定機関がアルミジップ袋等を使用しているので、A 法ではそちらに合わせる予定。
- 田邊委員より提案のあったフィールドブランクについては実施しない。
- 今回提示した資料を brush up し、早急に同時測定機関とすり合わせを行う。(環境省の確認を得た上で、11月中)
- 測定後の情報収集は、結果入力シートの形で実施する。

5. 日程等

- 第3回検討会は、2/7～2/25で日程調整を開始する。
- マニュアル改定案については、今年度は決着がつかない見込みなので、今年度得られた知見をもとに、環境省から自治体への事務連絡の形で1～2枚の注意書きを発信する方向で検討中。
- 次回の三社打ち合わせは、12/3(金)13時半～

以上

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査業務
第11回打ち合わせ議事メモ

日時:令和3年12月3日 13時30分～15時30分

場所:オンライン(Webex Meeting)

参加者:東様、小梶様、栗飯原様、成川様(環境省)

西村様、塩釜様(大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部、以下環農水研)

嶋田(技術責任者)、市丸、稲葉、豊田(書記)(島津テクノロジー、以下STR)

1. 検討会日程について

- 2/24(木)10時～に決定。森田座長はオンライン参加とのこと。

2. 冬季実地測定の計画について(STR)

- 泉大津市役所での採取では、環農水研との間で11/30(火)に打ち合わせを行い、その内容を実施計画に反映させた。静環センターとの調整は特にしていない(STR)。→環境省から一声かけるので、その後で入力用 Excel 送付や細かい打ち合わせを STR から実施すること。特に開始時間については統一できるよう調整してほしい(環境省)。→環農水研とも詰め切れていない部分があるので、来週メールベースまたはオンラインにて再度打ち合わせを行う(STR)。
- 同時測定機関の間で合わせられることは合わせる。光の影響については、マニュアルに詳細な記載はないが、今回のトラベルブランクは統一しやすい完全遮光で進める。
- 超音波抽出の時間については、平成24年度の暫定マニュアルで30分となっており、それ以降検討はしていない。温度と出力については、冬季の実地測定で情報収集を行う(STR)。
- 検討会で説明できるよう、現場写真は多めに撮っていただきたい(環境省)。

3. マニュアル改訂に向けての論点整理

- 共有した Excel について、技術的な裏付け(実験)の必要なことと、書き方で対応できることを分けること(環境省)。
- 上記2. で話題に上った「採取試料とトラベルブランクの履歴(温度、光、その他)をできるだけ合わせる」というのが、Excel に記載されていないように思う(環境省)。

4. フィルタ検討実験続報(環農水研)

- ESTER(セルロース混合エステルフィルタ)はアルカリ保持量が少なく、六価クロムの収率が充分でなかったことから、アルカリ含浸フィルタとして使う場合は現行通りの定量用紙 5C が最も適切という結果になった。

5. その他

- 令和2年度同時測定機関への詳細ヒアリング結果(第2回検討会資料2)について各機関にフィードバックするにあたり、検討会資料の最終版と議事録の抜粋を該当測定機関に送付することについて、環境省の許可をいただきたい(STR)。→その方向で進めてください(環境省)。
- 次回の三社打ち合わせは、1/17(月)10時～

冬季実地測定を試料採取が終わり、詳細ヒアリングのフィードバック結果をとりまとめたタイミングとなる予定。

以上

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査業務
第12回打ち合わせ議事メモ

日時:令和3年1月17日 10時00分～11時45分

場所:オンライン(Webex Meeting)

参加者:東様、小梶様、栗飯原様、成川様(環境省)

西村様、塩釜様(大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部、以下環農水研)
林(主任技術者)、嶋田(技術責任者)、岡田(連絡担当者)、市丸、高菅、稲葉、豊田(書記)(島津テクノロジー、以下STR)

1. 冬季実地測定結果速報

- 検討会資料では、夏季・冬季の実地測定結果を合わせて考察する内容とする予定。(STR)
→打ち合わせ資料の表2、図1の説明が不十分なので、検討会資料にする際は説明を充実させること。(環境省)
→「A法」が実施機関の間で厳密には異なるため、「マニュアル法」など別の呼び方にしたほうが良い。(環農水研)
- 実施機関の間で差があるか。(環境省)
→環農水研のクロスチェックにおいて、室間で $\pm 0.02\text{ng}/\text{m}^3$ の許容差が得られている中で、泉大津市役所の結果は差があるとは言えない。東海市名和町局については差があるか考える。(STR)
- 実施機関の間で差が出る理由は？(環境省)
→粉じんの影響はあると思う。(STR)
→細かい手技の違いまで確認し、考察してほしい。(環境省)
- 各国の環境基準を調べているが、オランダでは $0.000025\mu\text{g}/\text{m}^3 (=0.025\text{ng}/\text{m}^3)$ が一番低濃度であり、最終的にはここまで目標下限値を下げたい(環境省)。
→平成24年の暫定マニュアルの時点では、WHO欧州事務局ガイドラインの $0.25\text{ng}/\text{m}^3$ が目標下限値であった。平成28～30年度にSTRが事務局としてさらに検討を行い、平成31年の現行マニュアル制定時にEPA10⁻⁵リスクレベルの10分の一である $0.08\text{ng}/\text{m}^3$ まで目標下限値を下げた。(STR)
- 池上測定局の結果は、現在整理中につき今週中にまとめたものを送付する予定だが、降雨でフィルタが膨潤したため？ポンプ流量が低下し、マニュアルどおりの試料採取量(7.2m^3)が確保できなかった。同時測定機関で同じ現象が起こっているかどうかは現在確認中。(STR)

2. 課題と対応エクセルについて

- 今年度のゴールは、環境省からの事務連絡として、このマニュアルを基に分析する際の留意事項を通達すること。
- 本日までにとまとめたエクセルの内容については、A:第1回～第2回の検討会で議論した項目、B:マニュアル改訂するならここも変えたいと三者で書き出した項目、C:来年度以降に議論を持ち越す項目に分ける。検討会では、Aを議論、Bを紹介できるようにし、C

については検討会資料には載せない。

3. その他

- 第3回検討会の議事次第を確認。
→議事5(マニュアル改定案について)が存分に議論できるような時間配分を考えること。
(環境省)
- STRから環境省への検討会資料(案)送付は、2/1を予定。(STR)
→業務報告書を想定した内容にしてください。(環境省)
- 次回打ち合わせは2/4(金)10:00～

以上

令和3年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査業務
第13回打ち合わせ議事メモ

日時:令和3年2月4日 10時00分～12時00分

場所:オンライン(Webex Meeting)

参加者:東様、小梶様、栗飯原様、成川様(環境省)

西村様、塩釜様(大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部、以下環農水研)
林(主任技術者)、嶋田(技術責任者)、岡田(連絡担当者)、吉田(営業担当者)、市丸、
豊田、稲葉、高菅(書記)(島津テクニサーチ、以下STR)

1. 今年度の議論の方向性について

- ブランクフィルタからクロムを減らす取り組みを続けているが、現状の測定方法では $0.08\text{ng}/\text{m}^3$ は限界に近い濃度レベルと考える。目標定量下限以下のブランク値について細かく考察するよりも、現場が対応できるようにするにはどうするのかを念頭において、打ち合わせをお願いしたい。

夏季は $0.08\text{ ng}/\text{m}^3$ を超えるトラベルブランクが出るので何かしら考えないといけないが、冬季は低いブランク値を議論するよりも広い視点で考察してほしい。(環境省)

- トラベルブランクは負の誤差が起こらないので、トラベルブランクでは正確な補正とならないのではないか。

トラベルブランクを差し引けば $0.08\text{ ng}/\text{m}^3$ を下回るが、操作ブランクを差し引けば $0.08\text{ ng}/\text{m}^3$ を超過するケース等について、マニュアル通りトラベルブランクを差し引くことで問題ないのか。(環農水研)

→他の物質と同じルールなのでマニュアル通りに割り切ってやるしかない。(環境省)

2. 第3回検討会の資料の方向性確認

- 資料1、資料2、資料4について内容の確認を行った。
- 資料1の1. (1)、(3)は同じなので、(1)にまとめるか或は(1)(3)(2)の順序に並びかえて表記する(環境省)
- 資料2の4.において各機関の意見に対する事務局のからのコメントを2行から3行追記する。
- 資料5のもととなる「課題と対応エクセル」については、A:第1回～第2回の検討会で議論した項目、B:マニュアル改訂するならここも変えたいと三者で書き出した項目に分け、列を追加して今年度で対応完了か来年度以降も検討必要かが分かるようにする。Aに載せる項目については、資料2⁴に記載しそちらで十分に検討できるようにしておき、資料5では最終の了解をいただく形とする。

3. 今後のスケジュール

- 時間切れにつき資料3の内容確認を2/7(月)10時～行う。
- 座長レク2/15(火)→資料完成・委員への配布2/18(金)→第3回検討会2/24(木)
- 資料完成に向けてのやり取りは随時メール等で行う。

以上

リサイクル適性の表示:印刷用の紙にリサイクルできます

この印刷物は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料 [A ランク] のみを用いて作製しています。