

1D0930-6

PM_{2.5}の成分測定における精度管理 ー目標検出下限値の設定ー

○吉村有史¹⁾、高橋克行¹⁾、船越吾朗²⁾、井形瑛梨²⁾

¹⁾一般財団法人 日本環境衛生センター、²⁾環境省大気環境課

1. はじめに

平成29年4月18日付けの環境省の通知「微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分分析における精度管理の目標について」¹⁾（以下、通知と言う）では、PM_{2.5}成分測定の精度管理における検出下限値の目標値である「目標検出下限値」が設定された。その目的は、この通知の別紙の冒頭にあるように、「発生源解析に統一的な精度を有する測定値を供与するため」である。

2. 成分測定の精度管理の実態

成分測定マニュアルにはこれまでに、イオン成分、炭素成分、無機元素等のいくつかの測定方法が示されている。それぞれのマニュアルに精度管理手法が示されるが、表1のように、具体的な数値による管理基準は示されていない。このようなことから、これまでに国や地方公共団体等で実施されてきた成分測定の結果では、精度管理における検出下限値及び定量下限値に測定機関毎の大きな差がみられ、例えば、塩化物イオンで例示（図1）すると、最小と最大では1000倍以上の開きが見られている。さらに、測定値の濃度分布も下限値付近であることから、極端な例では、1.8 µg/m³未満（検出下限値未満）となる測定値がある一方で、それより1000倍低い0.0018 µg/m³という測定値が検出されている。

表1 マニュアルに記載されている精度管理の判断基準

目標下限値	定めていない
検出下限値、定量下限値	大きくならないように管理する
操作ブランク	極力低減を図るように管理する
トラベルブランク	操作ブランクと比較して汚染がある場合には、ブランク補正はトラベルブランクで行う。その場合、下限値はトラベルブランクから算出する。この下限値が大きく、通常検出できる濃度が不検出となるような場合には、試料採取をやりなおす。

3. 目標検出下限値の設定

上述のように、全国的な成分測定の測定値には、精度が大きく異なるものが混在することから、発生源解析をする際に必要な検出下限値を統一するため、目標検出下限値を設定した。発生源解析の対象としては高濃度事例が重要であるが、バックグラウンドでも発生源解析が必要であることや、今後PM_{2.5}がより低濃度に推移する可能性も考慮して、次の3条件の全てを満たすことができる検出下限値を目標とした（平成26年度の成分測定結果を使用して算出した）。

Case1：全国の測定値のうち90%以上を検出できること。

Case2：測定値の全国平均値の10分の1の濃度を検出できること。

Case3：国設バックグラウンド地域において、50%以上のデータを検出できること。

ただし、現状で不検出データが多く、大気中の濃度が非常に低い成分等では、上記の3条件全てを満たす検出下限値は現実的な値よりも低くなってしまい、多くの測定機関で達成困難となる可能性がある。そのような成分では、全国の検出下限値の

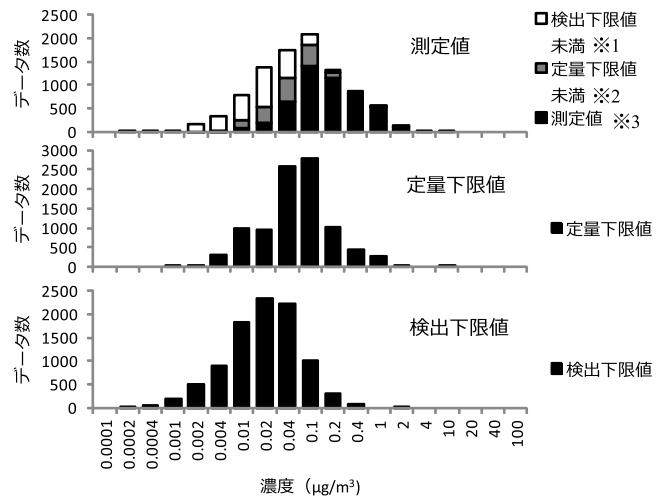


図1 塩化物イオンによる測定値と下限値の頻度分布図

※1 測定値の「□検出下限値未満」のデータは、検出下限値の2分の1の値を使用して集計した。

※2 測定値の「■定量下限値未満」は検出下限値以上定量下限値未満の測定値を表す。

※3 測定値の「■測定値」は定量下限値以上の測定値を表す。

50パーセント値を目標値とした。

これらを整理して、有効数字を1桁としたものを目標検出下限値とした。その中のいくつかの成分は、目標検出下限値による管理を厳格にもとめる重要管理項目とした。発生源解析に有効な成分や、イオンバランスやマスクロージャーモデルによる測定結果の妥当性の検証に必要な成分等が、それに該当する。

目標検出下限値と各Caseの値をイオン成分を例として表2に示す（その他の成分の目標検出下限値は表3を参照）。塩化物イオンでは、Case 1~3の3条件全てを満たす検出下限値は0.0070 µg/m³となるが、全国的な検出下限値データのうち現状でこれを満たすことができたものは29%しかなく、この数値を目標値とすることは、多くの測定機関で達成が難しいと考えられることから、全国の検出下限値データの50パーセント値である0.01 µg/m³を検出下限値の目標値とした。硝酸イオンでは、3条件を満たす検出下限値0.050 µg/m³は、全国的な検出下限値の81%が達成できていたことから、その数値を充当している。また、硫酸イオンやアンモニウムイオンでは、3条件を満たす検出下限値はそれぞれ0.35 µg/m³、0.15 µg/m³であるが、この数値は測定方法の能力に比べて高いと考えられるため、測定能力に合わせて両成分とも0.05 µg/m³を目標検出下限値とした。これらの目標検出下限値は全国的な検出下限値の約90%が達成できており、無理のない設定と考えられる。このように、一部の成分では例外的な対応によって目標検出下限値を設定したが、ここに示した以外の成分については通知を参照いただきたい。

表2 イオン成分の目標検出下限値の算出(µg/m³)

	目標検出 下限値	Case 1	Case 2	Case 3
Cl ⁻ ☆	0.01	0.0070	0.012	0.010
NO ₃ ⁻ ☆	0.05	0.050	0.080	0.070
SO ₄ ²⁻ ☆	0.05	1.1	0.35	2.6
Na ⁺ ☆	0.01	0.034	0.012	0.11
NH ₄ ⁺ ☆	0.05	0.37	0.15	0.79
K ⁺ ☆	0.01	0.030	0.011	0.070
Mg ²⁺ ☆	0.006	0.0038	0.0018	0.020
Ca ²⁺ ☆	0.02	0.010	0.0068	0.020

- ・☆を付した成分はとくに管理基準を満たすことが望まれる重要管理項目である
- ・イタリック体の濃度は、全国で求められた検出下限値データの50パーセント値を下回るものである。

表3 炭素成分及び無機元素の目標検出下限値（炭素成分：µg/m³、無機元素：ng/m³）

OC1 ☆ 0.03	Na ☆ 10	Cr 0.4	Se 0.2	Sm 0.03
OC2 ☆ 0.09	Al ☆ 6	Mn ☆ 0.5	Rb 0.03	Hf 0.03
OC3 ☆ 0.07	Si ☆ 10	Fe ☆ 10	Mo 0.06	W 0.05
OC4 ☆ 0.04	K ☆ 10	Co 0.04	Sb ☆ 0.09	Ta 0.02
EC1 ☆ 0.1	Ca ☆ 7	Ni ☆ 0.2	Cs 0.02	Th 0.02
EC2 ☆ 0.05	Sc 0.04	Cu ☆ 0.4	Ba 0.3	Pb ☆ 0.6
EC3 ☆ 0.03	Ti ☆ 0.7	Zn ☆ 3	La 0.02	Cd 0.02
	V ☆ 0.2	As ☆ 0.09	Ce 0.02	

☆を付した成分はとくに管理基準を満たすことが望まれる重要管理項目である。

4. 精度管理の運用

成分測定における検出下限値は、とくに重要管理項目において目標検出下限値以下になるよう努力することが望まれる。ただし、通知の注2-1に記載されているように、この目標検出下限値を超えた場合でも、該当する測定値を欠測としたり、再測定を求めるものではない。発生源解析に一定の精度を持つ測定値を提供することが一つの目的であることから、解析等に利用する際に注意すべき値であることが分かるようフラグ等を付して報告すればよい。また、検出下限値が目標検出下限値よりも高くても、PM_{2.5}中の成分濃度が検出下限値を上回っていればよい。検出下限値を低減させるには通知の注3.2-3も参考にするとよい。

5. 今後の課題

目標検出下限値の設定については、これまでは測定値毎の検出下限値に大きな開きが生じていたものを、目標値を定めることで、ある一定の精度に近づけるものである。今後、目標検出下限値の達成状況や、成分濃度の実態の変化によって、見直されるものである。

また、目標検出下限値を設定してゼロ付近の精度の管理方法を示したが、測定精度を向上させるためには、既知濃度の標準試料を使用した内部精度管理や未知試料による外部精度管理によって、測定値の正確さを担保することも重要であり、今後の検討事項である。

謝辞：本発表の内容は環境省請負業務として実施した平成28年度微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分分析の精度向上検討業務によるものである。

参考資料：1) <http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/170418.html>