

微小粒子状物質（PM2.5）の 測定精度に関する説明会

1. 大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定について

(2) 目標検出下限値の達成状況について

(3) 二重測定試験の実態について

（一財）日本環境衛生センター

1

目標検出下限値の達成状況について

目次

1. 目標検出下限値設定前の検出下限値の実態
2. 目標検出下限値の設定
3. 目標検出下限値設定後の検出下限値の実態
4. 今後の実態把握

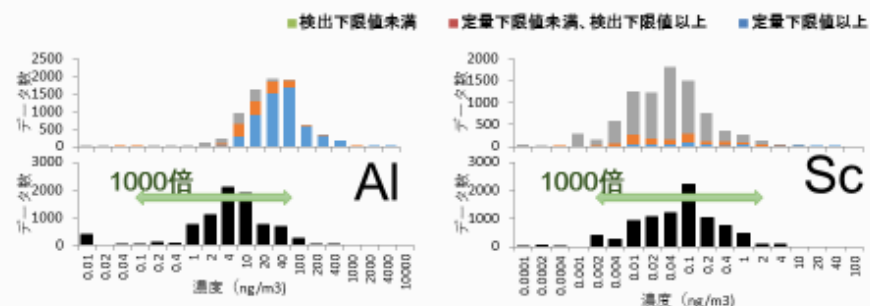
2

1. 目標検出下限値設定前の検出下限値の実態

目標検出下限値設定前の検出下限値の実態



検出下限値の実態（無機元素）



※ 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。

※ 平成26年度の成分測定結果を利用した。

目標検出下限値の設定前は、検出下限値に1000倍以上の開き

3

1. 目標検出下限値設定前の検出下限値の実態

測定値の極端な例（無機元素）



	Na	Al	Si*
検出下限値以上の 最小値	0.04	0.005	0.02
検出下限値未満の 最大	<98	<250	<150

Sc	V	Fe	Ni	Pb
0.0001	0.0001	0.02	0.0003	0.001
<3.3	<2	<69	<8	<6

平成26年度成分測定結果より

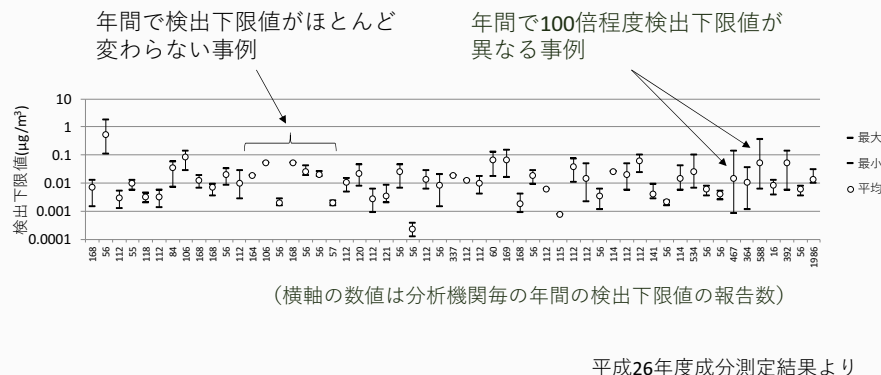
このような測定値が混在すると、全国的な発生源解析に支障が生じる

4

1. 目標検出下限値設定前の検出下限値の実態

検出下限値の実態（分析機関毎）

55の分析機関毎の検出下限値 （例：塩化物イオン）



同一の測定機関においても、季節毎に下限値が大きく変動する

5

2. 目標検出下限値の設定

目標検出下限値の設定方針

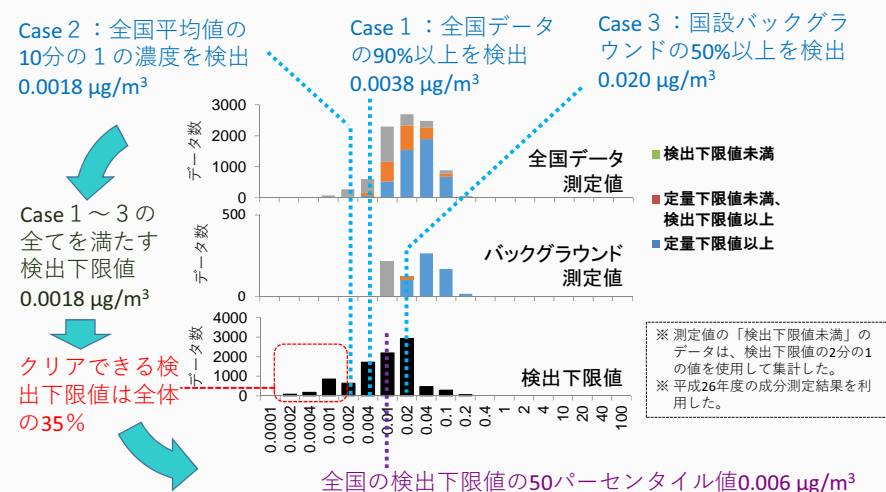
- 発生源解析をする際に必要な検出下限値を統一する
- バックグラウンド地域における発生源解析の必要性や、今後PM2.5がより低濃度に推移する可能性も考慮して、次の3条件の全てを満たすことができる検出下限値を目標とする（平成26年度の成分測定結果を使用）
 - Case1：全国の測定値のうち90%以上を検出できること
 - Case2：測定値の全国平均値の10分の1の濃度を検出できること
 - Case3：国設バックグラウンド地域において、50%以上のデータを検出できること
- 多くの測定機関で達成困難となる可能性がある成分では、**全国の検出下限値の50パーセンタイル値を目標値**とする。
- 有効数字は1桁とする
- 目標検出下限値による管理を厳格にもとめる成分は**重要管理項目**とする。

発生源解析のために、統一的な検出下限値を設定したい

6

2. 目標検出下限値の設定

目標検出下限値の設定例 Mg^{2+}



検出率を高めたいが、現実的な測定の能力も考慮

7

2. 目標検出下限値の設定

設定した目標検出下限値

(イオン・炭素成分: $\mu g/m^3$ 、無機元素: ng/m^3)					
Cl ⁻	☆	0.01	Na	☆	10
NO ₃ ⁻	☆	0.05	Al	☆	6
SO ₄ ²⁻	☆	0.05	Si	☆	10
Na ⁺	☆	0.01	K	☆	10
NH ₄ ⁺	☆	0.05	Ca	☆	7
K ⁺	☆	0.01	Sc		0.04
Mg ²⁺	☆	0.006	Ti	☆	0.7
Ca ²⁺	☆	0.02	V	☆	0.2
			Cr		0.4
			Mn	☆	0.5
OC1	☆	0.03	Fe	☆	10
OC2	☆	0.09	Co		0.04
OC3	☆	0.07	Ni	☆	0.2
OC4	☆	0.04	Cu	☆	0.4
EC1	☆	0.1	Zn	☆	3
EC2	☆	0.05	As	☆	0.09
EC3	☆	0.03			
			Se		0.2
			Rb		0.03
			Mo		0.06
			Sb	☆	0.09
			Cs		0.02
			Ba		0.3
			La		0.02
			Ce		0.02
			Sm		0.03
			Hf		0.03
			W		0.05
			Ta		0.02
			Th		0.02
			Pb	☆	0.6
			Cd		0.02
			Sn		0.1

☆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。

解析に有効な成分や元素は重要管理項目とした

8

2. 目標検出下限値の設定

目標検出下限値の設定による精度管理の周知

- 「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」
- 平成29年4月18日付けで環境省より通知
- 「目標検出下限値」を設定

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（通知）

大気環境行政の推進につきましては、平素より御協力を賜り、厚く御礼申し上げます。
微小粒子状物質（以下「PM_{2.5}」という。）の成分分析の実施については、平成22年3月31日に改正した「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について（平成13年5月21日環管大第177号、環管自第75号）」に基づき、「微小粒子状物質（PM_{2.5}）の成分分析ガイドライン（平成23年7月29日環水大第110729001号）」（以下「ガイドライン」という。）を策定し、PM_{2.5}成分分析マニュアルに基づいて実施することとしております。

今般、環境省では、PM_{2.5}の成分分析に係る精度管理の目標を検討し、目標検出下限値を別紙のとおり設定することとしましたので、通知いたします。なお、PM_{2.5}成分分析マニュアルの改訂についても引き続き検討を進めていく予定です。

平成29年の春季より、目標検出下限値を用いた精度管理が開始された

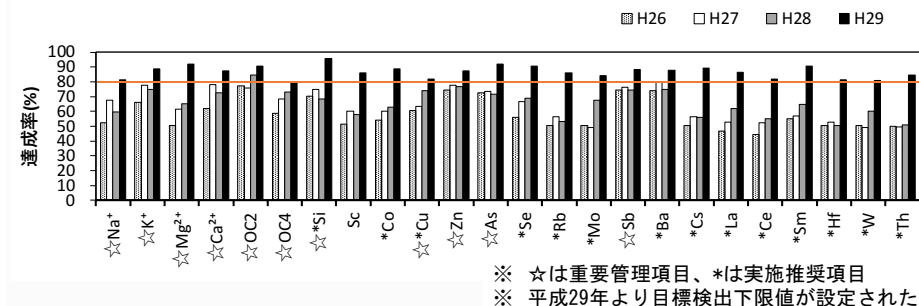
9

3. 目標検出下限値設定後の検出下限値の実態

目標検出下限値の達成率の経年変化

【グループA】

H26に比べてH29で目標検出下限値の達成率が向上し、80%以上となった成分



✓ 「達成率」とは、全国の成分測定で求められた検出下限値が目標検出下限値以下であった割合を示す

目標検出下限値の設定後、多くの成分で達成率が向上した

10

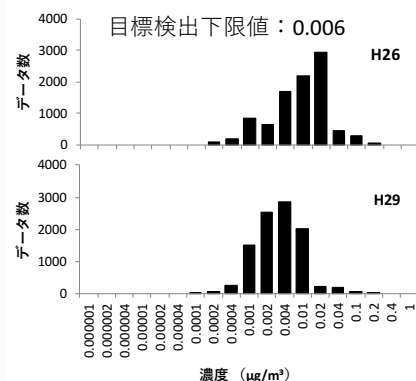
3. 目標検出下限値設定後の検出下限値の実態

検出下限値の分布の比較例（H26とH29）

Mg²⁺（単位μg/m³）

平均値 0.0094(H26) ⇒ 0.0039(H29)

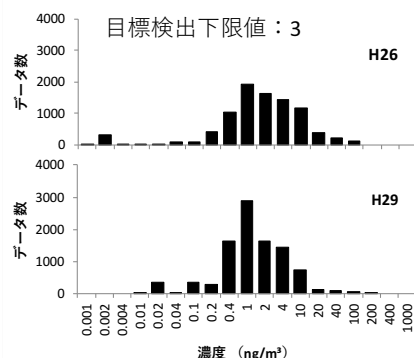
標準偏差 0.014(H26) ⇒ 0.0093(H29)



Zn（単位ng/m³）

平均値 4.2(H26) ⇒ 2.6(H29)

標準偏差 11(H26) ⇒ 8.8(H29)



目標検出下限値の設定後、検出下限値の分布の広がりも小さくなった

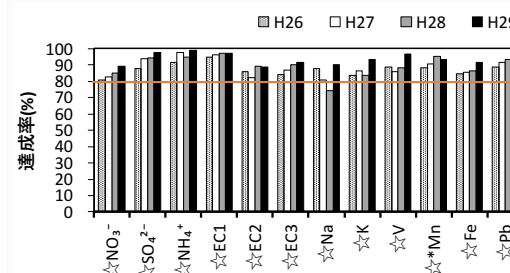
11

3. 目標検出下限値設定後の検出下限値の実態

目標検出下限値の達成率の経年変化

【グループB】

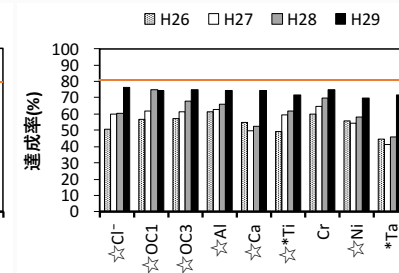
H26時点で達成率が80%以上であった成分



※ ☆は重要管理項目、*は実施推奨項目
※ 平成29年より目標検出下限値が設定された

【グループC】

H26より改善が見られたが、達成率が80%未満の成分



達成率が向上したが、80%未満の成分もある

12

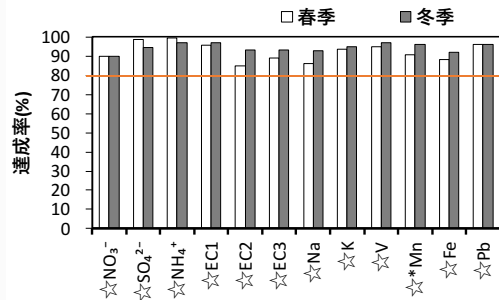
3. 目標検出下限値設定後の検出下限値の実態

目標検出下限値の達成率（H29春・冬の比較）



【グループB】

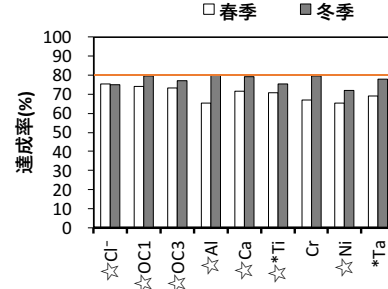
H26時点で達成率が80%以上であった成分



※ ☆は重要管理項目、*は実施推奨項目
※ 平成29年より目標検出下限値が設定された

【グループC】

H26より改善が見られたが、達成率が80%未満の成分



※ ☆は重要管理項目、*は実施推奨項目
※ 平成29年より目標検出下限値が設定された

春季にくらべ冬季に達成率の向上が見られ、今後の改善が期待できる

13

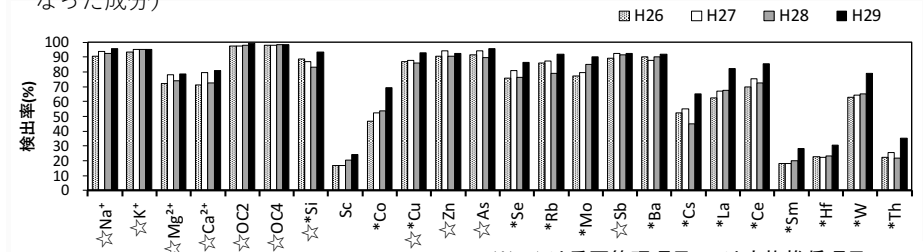
3. 目標検出下限値設定後の検出下限値の実態

検出率の経年変化



【グループA】

（H26に比べてH29で目標検出下限値の達成率が向上し、80%以上となった成分）



※ ☆は重要管理項目、*は実施推奨項目
※ 平成29年より目標検出下限値が設定された

- 測定値が検出下限値以上であった割合を「検出率」とした。
 - 大気中で低濃度のCo、Cs、La、Ce、Wなどで、検出率の向上が見られた。
 - Scのように下限値達成率が向上しても検出率は変化しないものもある。
- 【注】 検出率は大気環境中のPM2.5成分濃度の変化にも左右されるものである。

大気中PM2.5濃度は低下傾向であるが、検出率の向上も期待したい

14

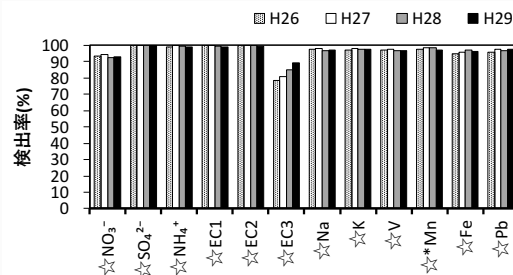
3. 目標検出下限値設定後の検出下限値の実態

検出率の経年変化



【グループB】

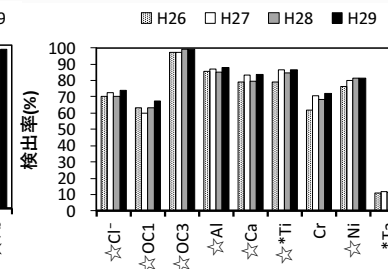
（H26時点で達成率が80%以上であった成分）



※ ☆は重要管理項目、*は実施推奨項目
※ 平成29年より目標検出下限値が設定された

【グループC】

（H26より改善が見られたが、達成率が80%未満の成分）



※ ☆は重要管理項目、*は実施推奨項目
※ 平成29年より目標検出下限値が設定された

- グループCのOC3のように、下限値の達成率が低くても検出率が高いものもある。

【注】 検出率は大気環境中のPM2.5成分濃度の変化にも左右されるものである。

下限値が未達成でも、測定値が検出下限値以上であればフラグを付与しない

15

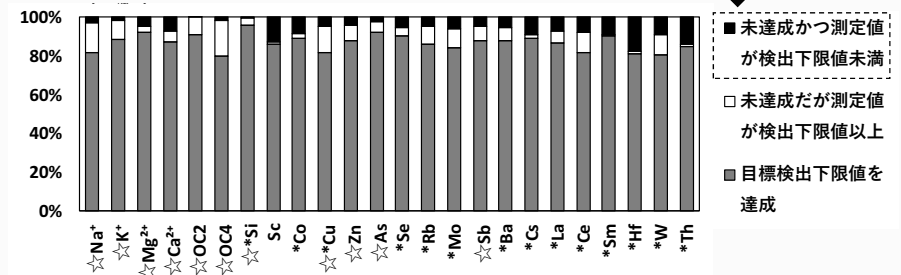
3. 目標検出下限値設定後の検出下限値の実態

H29のフラグの付与の状況



【グループA】（H26に比べてH29で目標検出下限値の達成率が向上し、80%以上となった成分）

フラグが付与される



- 検出下限値が目標検出下限値を超過し、かつ、測定値が検出下限値未満の場合、測定値にはフラグを付与する。

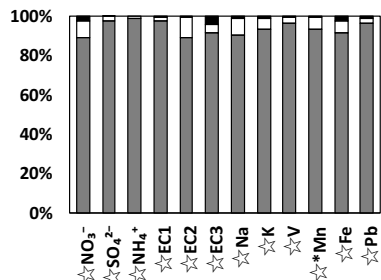
16

3. 目標検出下限値設定後の検出下限値の実態

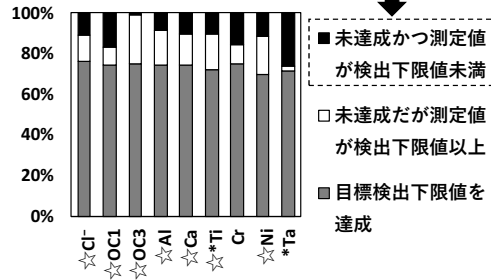
H29のフラグの付与の状況



【グループB】（H26時点で達成率が80%以上であった成分）



【グループC】（H26より改善が見られたが、達成率が80%未満の成分）



フラグが付与される

- 未達成かつ測定値が検出下限値未満
- 未達成だが測定値が検出下限値以上
- 目標検出下限値を達成

- 検出下限値が目標検出下限値を超過し、かつ、測定値が検出下限値未満の場合、測定値にはフラグを付与する。

検出率が高ければフラグが付与される割合は小さくなる（例：OC3）

17

3. 目標検出下限値設定後の検出下限値の実態

まとめ



- 平成29年4月の目標検出下限値設定後は、ほとんどの成分で目標検出下限値の達成率が向上しており、改善が見られた。
- 一方で、達成率が低い重要管理項目（Cl⁻、OC1、OC3、Al、Ca、Ti 及び Ni）も依然として存在することから、都道府県等においては検出下限値が目標検出下限値以下となるよう、引き続き精度向上に努めていただきたい。
- また、環境濃度が低下傾向にあるため、低濃度の試料を測定する場合には目標検出下限値の達成だけではなく、大気中の濃度を検出できるような検出下限値を設定する努力も望まれる。

18

4. 今後の実態把握

検出下限値の算出情報の収集



- 装置検出下限及び方法検出下限の高いほうを検出下限値とする
- 現状の集計では、そのどちらから算出されたものかは明らかではない
- 次年度以降に検出下限値の算出情報を整理する

検出下限値の算出情報（入力）

入力用シートでは、ガイドラインに掲げた成分の並び順；
報告用シートでの成分の並び順は、入力用シートで設定
標準溶液（標準試料）及びブランク試験の平均値及び標準偏差

検出下限値の算出情報	測定地点名	測定地点コード	季節	イオン成分 (μg/m ³)							
				Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
標準溶液（標準試料）平均値											
標準溶液（標準試料）標準偏差											
操作ブランク 平均値											
操作ブランク 標準偏差											
トラベルブランク 平均値											
トラベルブランク 標準偏差											
フィールドブランク 平均値											
フィールドブランク 標準偏差											
下限値の算出方法											

検出下限値の算出情報の入力シート（案）

検出下限値に寄与する要因を検討する

19

二重測定試験の実態について

目次

- 二重測定試験結果について
- 二重測定が超過する要因の考察

20

1. 二重測定試験結果について

二重測定試験とは

- 同一条件で捕集した2つ以上の試料について同様に分析
- 定量下限値以上の濃度の各測定対象成分について、両者の差（変動率）が30%以下であることを確認する。
- 二重測定は、その必要性に応じて、一連の捕集において測定数の10%程度の頻度で行う。

$$-30 \leq \frac{(C_1 - C_2)}{(C_1 + C_2) / 2} \times 100 \leq +30$$

C_1 、 C_2 ：二重測定試験により得られた個々の測定値

- 二重測定試験結果の収集や集計は、これまで実施されてなかった

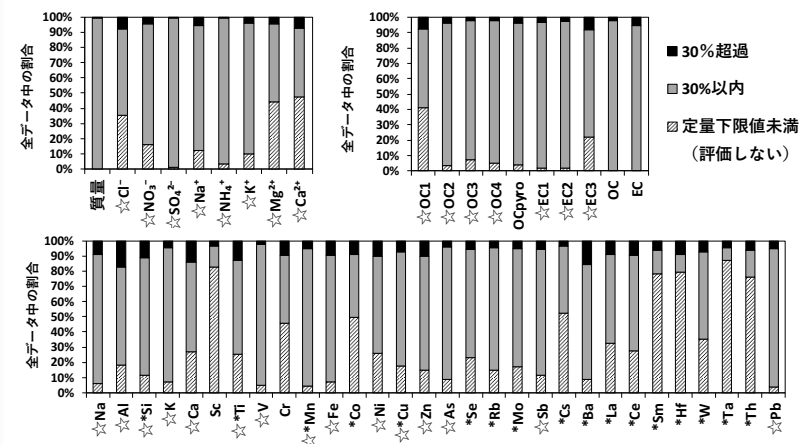
測定精度の向上に向けて、二重測定試験結果の実態解明が望まれる

21

1. 二重測定試験結果について

二重測定試験結果

平成29年度の二重測定試験の結果を集計した。

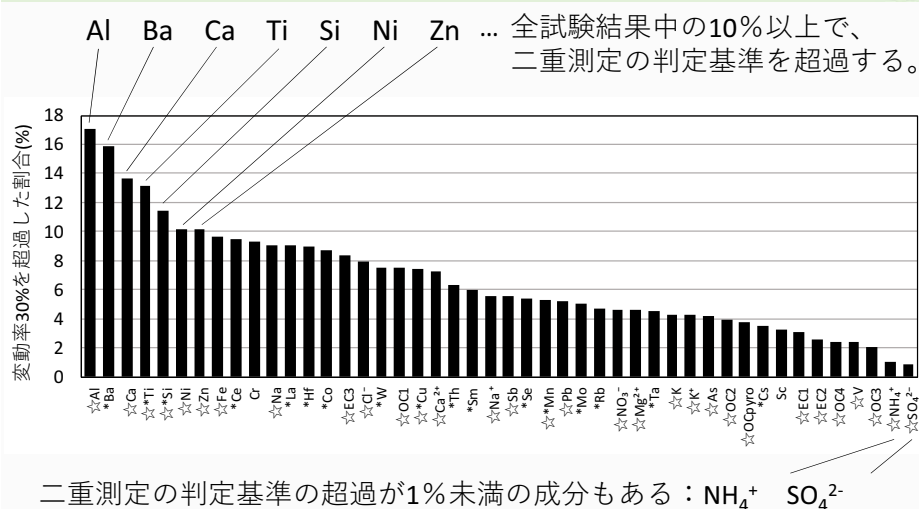


二重測定の結果を整理した。30%超過について、次頁に整理

22

1. 二重測定試験結果について

二重測定試験の成績が悪い成分順に表示



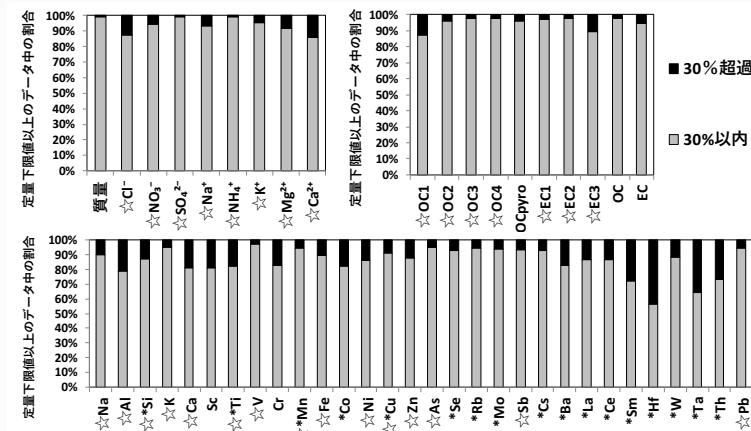
変動率が30%を超過する要因はなにか？

23

1. 二重測定試験結果について

二重測定試験結果（定量下限値以上の結果のみ集計）

平成29年度の二重測定試験の結果において、定量下限値以上の結果のみを抽出して集計した。



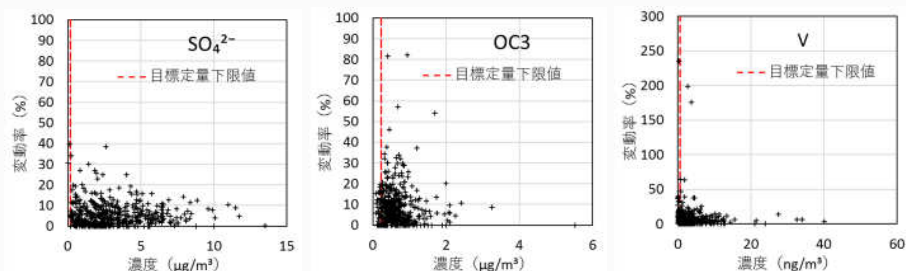
環境大気中濃度が低いHf、Ta、Sm、Thで、30%以内の割合が低い

24

2. 二重測定が超過する要因の考察

濃度と変動率の関係

□ 結果が良好な事例



- 目標定量下限値以上では、多くが変動率30%を下回る。
- 全体的な傾向として**低濃度ほど変動率大きい**。

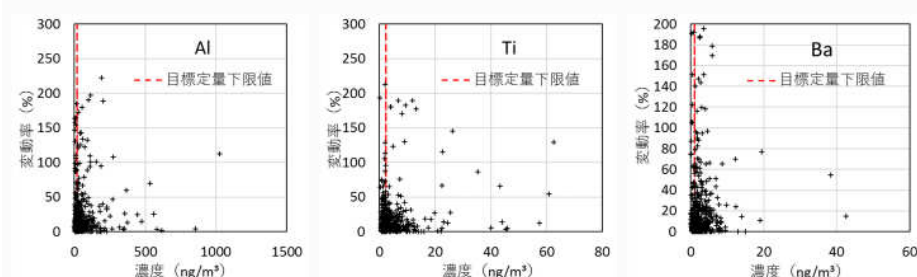
機器分析のばらつきや汚染の影響を受けていることが示唆される

25

2. 二重測定が超過する要因の考察

濃度と変動率の関係

□ 変動の大きい事例



- **高濃度側でも変動率が大きい**
- このほかに、SiとCaも同様であった

分析精度以外に、前処理や捕集の影響も考えられる

26

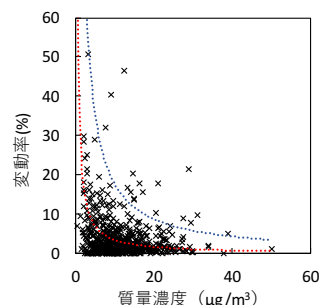
2. 二重測定が超過する要因の考察

捕集の影響の確認（事例の抽出）

二重測定試験で一方の捕集に不具合がある場合、2つの質量濃度の間に差が生じると考えられる。

⇒**質量濃度の差が大きい事例を抽出**

⇒各元素の二重測定結果を整理し、捕集時の誤差要因を考察（次頁）



青いラインより上のデータは質量濃度に差が見られ、捕集の影響を大きく受けた可能性が高い事例として、考察に使用した（赤いラインの5倍とした）。
なお、赤いラインは秤量誤差に伴う二重測定の変動率を示している（1回の秤量の誤差を3 µg、捕集量を24 m³と仮定）。

捕集の影響として質量濃度の差が大きいケースを抽出し、次頁の検証

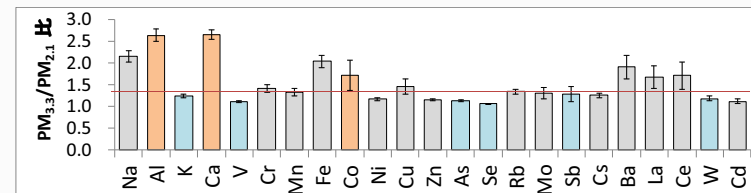
27

2. 二重測定が超過する要因の考察

捕集による誤差要因の考察

質量濃度の差が大きい事例に対し、二重測定が超過した試験数の割合(%)

Na	Al	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Mo	Sb	Cs	Ba	La	Ce	W
18	44	0	56	0	25	9	27	45	13	10	17	0	0	17	9	0	33	10	33	27	0
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
2/11	4/9	0/10	5/9	0/12	1/4	1/11	3/11	5/11	1/8	1/10	2/12	0/11	0/9	2/12	1/10	0/10	3/9	1/10	4/12	3/11	0/8



PM_{2.1}に対するPM_{3.3}に含まれる金属成分の比

微小粒子状物質曝露影響調査報告書より作成

- 超過割合が0%の元素はPM_{3.3}/PM_{2.1}比が低い⇒微小粒子に存在
- 超過割合が40%超の元素はPM_{3.3}/PM_{2.1}比が高い⇒粗大粒子に存在

粗大粒子の混入による二重測定への影響が示唆される

28

2. 二重測定が超過する要因の考察

分粒部での誤差要因の考察



- 成分測定では、分粒部（インパクト部）の粗大粒子を捕集するフィルタにインパクトオイルを塗布しない場合がある。その場合、土壌粒子は分粒部から再飛散しやすくなり、その程度にはばらつきがあるため、土壌粒子が多い場合に二重測定値が合わないことが考えられた。
- 捕集流量が規定の範囲内の変動であっても、粗大粒子域に多く含まれる成分ではわずかな差が大きな影響を受ける可能性があった。
- 片方のサンプルの校正ミスや、片方のサンプルでリークのために捕集量が実際と異なることで、分粒に影響した。（ただし、この場合は捕集量が異なることで微小粒子の測定値にも差が生じる）

成分測定マニュアル（捕集法）で再飛散の抑制を記載（次頁）

29

2. 二重測定が超過する要因の考察

粗大粒子の再飛散を抑えるには



成分測定マニュアル（捕集法）2.1.2(4)より

- 湿式インパクトでは、一旦分離された粗大粒子の再飛散を防止するためにインパクト部にオイルを浸み込ませたフィルタを装着する。
- ただし、炭素成分の測定には、オイルによる汚染に注意が必要であり、オイルを塗布しないこともある。
- インパクト部のオイルによる炭素成分の汚染に比べて、オイルを塗布しないことによる土壌粒子（粗大粒子）の再飛散の影響のほうが大きいので、**インパクトフィルタにオイルを塗布することを優先する。**
- 石英繊維製フィルタで捕集する**有機炭素の測定にはインパクトフィルタにオイルを塗布せず**、PTFE製フィルタで捕集する**無機元素の測定にはオイルを塗布する方法もある。**
- 土壌の影響を受けやすい地域での観測には、インパクトの代わりに**シャープカットサイクロンやバーチャルインパクトの使用も有効である。**

土壌粒子（粗大粒子）の再飛散の影響が大きいのでオイル塗布を優先

30

2. 二重測定が超過する要因の考察

フィルタ種別の超過割合



イオン成分	PTFE フィルタ		石英繊維製フィルタ	
	超過割合	超過数	超過割合	超過数
Cl ⁻	23%	25/108	8%	22/271
NO ₃ ⁻	13%	17/134	3%	10/360
SO ₄ ²⁻	2%	3/159	0%	2/422
Na ⁺	14%	21/146	3%	12/370
NH ₄ ⁺	2%	3/158	1%	3/409
K ⁺	11%	15/139	3%	10/390
Mg ²⁺	16%	14/88	5%	13/241
Ca ²⁺	17%	16/94	13%	27/214

- PTFEフィルタのほうが二重測定の判定基準を超過する割合が高い。
- 捕集フィルタの抽出操作において、PTFEフィルタではPM2.5の捕集面と水との接触が不十分であると抽出効率が低下し、測定値に誤差を生じる可能性がある。

成分測定マニュアル（イオン成分）で抽出時の対応を記載（次頁）

31

2. 二重測定が超過する要因の考察

PTFE フィルタの抽出時の注意点



成分測定マニュアル（イオン成分）（注3）より

- PTFE製フィルタ試料で効率よく抽出するには、フィルタ上の粒子と水との接触が必要であり、次のような注意が必要である。
- ①超音波照射時にフィルタを抽出液中に完全に沈めること
- ②超音波照射時に粒子捕集面と抽出液が直接接触すること
- サポートリング付きのPTFE製フィルタであれば、フィルタを分割する場合でも、リングを切り離さずに抽出したほうがよい。フィルタが張った状態となるので捕集面が露出して水と接触しやすくなり、リングの張りによって容器内面にフィルタが固定され、浮き上がりを防ぐ効果も期待できる。

フィルタを水中に沈め、捕集面と抽出液が接触することが重要

32

2. 二重測定が超過する要因の考察

まとめと課題



- ① 二重測定試験の結果が判定基準を満たす（定量下限値未満も含む）試験数の割合は、試験数全体に対して多くの成分で9割以上であった。
- ② 全体的な傾向として、二重測定の変動率は低濃度ほど大きく、高濃度ほど小さくなっており、分析精度が関係していると示唆された。
- ③ 質量濃度の差が相対的に大きい事例では、粗大粒子に多く存在する元素で二重測定の変動率が30%を超える割合が高く、分粒部が正常に機能していなかったことが要因として考えられた。
- ④ イオン成分において、PTFEフィルタでは、石英繊維製フィルタの使用に比べて二重測定の変動率が30%を超える割合が多く、PTFEフィルタでは抽出効率の誤差が大きいことが示唆された。
- ⑤ 二重測定の変動は捕集、前処理、分析の様々な誤差を含むものなので、変動率が30%を超える要因の特定は難しく、上記以外の要因もあり得る。

③及び④については成分測定マニュアルの改訂において対応策を記載