

<報 文>

## 大阪府内におけるPM<sub>2.5</sub>成分分析精度管理体制の整備\*

西村理恵\*\*・高坂由依子\*\*

キーワード ①精度管理 ②成分分析 ③クロスチェック

### 要 旨

大阪府では府内におけるPM<sub>2.5</sub>の成分測定値が一定の精度を確保できるように、府内自治体(大気汚染防止法上の政令市)の行政担当者と共に分析精度管理体制の整備に取り組んだ。その成果として、PM<sub>2.5</sub>の分析経験がない担当者が、分析業務委託先の示す作業手順のうち精度管理に関わる項目を適切に確認することができる「チェックリスト」を作成した。また、成分分析実施機関(10機関)で標準溶液試料を用いた「クロスチェック」を実施したところ、検量線最低濃度レベルの試料では高濃度試料に比べて機関間で測定値のばらつきが大きかった。精度管理上の課題を抽出して周知することで、各機関の精度管理体制の改善につながった。

### 1. はじめに

微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)は平成21年9月に環境基準が定められ、平成23年度から常時監視が本格的に開始された。自動測定機による質量濃度の測定に加え、PM<sub>2.5</sub>中の成分(イオン8項目・無機元素30項目・炭素2項目)の分析も常時監視に位置付けられたことから<sup>1)</sup>、都道府県のみならず大気汚染防止法施行令で定める政令市も成分分析の実施対象となり、大阪府内では8自治体が成分分析を実施している。このうち5自治体は民間業者に分析業務を委託しているが、担当者にPM<sub>2.5</sub>の分析経験がないことから、委託先による測定値の精度確認に苦慮している。

一方、全国の成分測定結果は環境省HPにて公開されているが<sup>2)</sup>、成分によっては検出下限値が1000倍以上の開きがあるなど測定精度が大きく異なっている状況である。国においては、精度管理の目標値として、平成29年4月に目標検出下限値を設定したところである<sup>3)</sup>。

このような背景から、大阪府内での測定値について、一定の精度を確保できるように、PM<sub>2.5</sub>成分分析における精度管理体制のあり方について行政担当者とともに検討を行ったので、その内容について紹介する。

### 2. 精度管理内容の検討

大阪府では、平成25年度からPM<sub>2.5</sub>成分分析情報交換会(以下、「情報交換会」と記す。)を毎年1~2回開催し、関係自治体と成分分析に関する情報を共有している。

この会議を活用して、行政担当者が実施可能な精度管理内容について検討を行った。

成分分析は環境省マニュアル<sup>4)</sup>に則り行っているが、PM<sub>2.5</sub>の分析経験がない担当者が、委託先の示す作業手順の内容がマニュアルに準拠しているかを確認するのは容易ではない。そこで、分析経験がない担当者が精度管理に関わる項目を確認できる「チェックリスト」を検討した。また、成分分析実施機関の測定精度を把握することを目的として「クロスチェック」を実施した。

### 3. 精度管理内容

#### 3.1 チェックリストの作成

まず、環境省マニュアルの記載内容のうち精度管理に関わる項目を抽出し、捕集・秤量・イオン成分・無機元素・炭素成分に分類した。さらに、マニュアルには記載がないが統一が望ましい内容や注意すべき事項を大阪府独自項目として追加した。

作成したチェックリストは、内容が不明な項目・適否の確認が困難な項目・チェックが不要な項目・追加すべき項目について、情報交換会にて意見照会を行い行政担当者の意見を反映させた。表1にチェックリストのうち無機元素に関する項目を示した。各項目について、環境省マニュアルの記載ページや適否の確認理由を明記した。なお、運用にあたっては、各自治体での課題を抽出し、今後も改良していく予定である。

\*Establishment of the Quality Control System for PM<sub>2.5</sub> Component Analysis in Osaka Prefecture

\*\*Rie NISHIMURA, Yuiko TAKASAKA (地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所)

表1 チェックリストの一例（無機元素）

項 目	適否					マニュアル記載項目または大阪府項目	備 考
	計画	実施した内容					
	年度当初	春季	夏季	秋季	冬季		
1	試料フィルタをカットする場合は、フィルタ毎に切断刃を洗浄					(?)無機p6 4.2	コンタミネーション防止
2	容器の洗浄方法(酸に付け置き洗い等)の確認					(?)無機p6 4.1	コンタミネーション防止(容器由来も無視できない)
3	加熱分解条件の確認					大阪府	十分に酸分解ができる状態を確認
4	前処理に使用する各種酸は、分析用高純度規格またはこれと同等以上の純度					(?)無機p4 3	コンタミネーション防止
5	コンタミネーションの防止に留意(清潔で土埃などが入らないよう心がけているか)					大阪府	
6	標準調製、保存、メスアップ、測定に用いる容器はガラス製以外					大阪府	コンタミネーション防止(ガラス容器)、フッ酸を使用しているため
7	標準溶液の調製は、1種類の標準原液から1種類の標準溶液					大阪府	標準原液2種類以上を混合すると濃度が正確にならないことがある
8	酸分解前に試料採取面が確実に酸に浸かっていることを確認					大阪府	分解むら防止
9	操作ブランクフィルタは試料と同じロット番号					(?)捕集p15 3.2.2	ロットごとにフィルタ起因のブランク値が異なるため
10	①ブランクフィルタ 5試料以上および②検量線最低濃度 5試料以上を測定					(?)無機p13 8.1	
11	上記①および②の標準偏差の大きい方から下限値を算出					(?)無機p13 8.1	
12	検量線中間程度の濃度の標準溶液を測定し、感度変動が±10%以内					(?)無機p14 8.5	装置の感度確認
13	濃度計算に用いる有効捕集面積は11.86cm <sup>2</sup>					大阪府	捕集面積をFRM規格に統一

### 3.2 チェックリストの活用

作成したチェックリストは、全部で約60項目となった。これらの内容について理解を深めるため、情報交換会では、実際の分析現場を見学しながらチェック方法の確認を行うなどの研修も実施した。この結果、いくつかの自治体では、委託先からの報告書を確認する際やサンプリング現場への立入時に、チェックリストに記載されている項目が履行できているかを確認できた。しかしながら、実際にPM<sub>2.5</sub>の分析を経験していないと項目全てを確認することは容易でないため、チェックリストに基づくチェックの実施を委託先に依頼し、各季節の報告書にチェック結果を添付するように指示を行う、あるいは、チェックリストを委託先に提示して作業手順書などの業務計画に反映するよう指示する自治体があった。

チェックリストを活用する中で、ある自治体の委託先が実施している無機元素の前処理方法が、環境省マニュアルに記載の圧力容器を用いてマイクロ波で粒子を加熱溶解する酸分解法と異なっていることが分かった。環境省マニュアルでは、この酸分解法と同程度以上の分解法があれば採用してもよいとされている。しかし、超音波を照射しヒートブロックを用いて加熱して粒子を溶液中に分散させる独自の前処理方法<sup>5)</sup>は、マニュアル法と同程度以上とみなすには課題があるため、業者が妥当性の検証を実施しているところである。環境省マニュアルは分析担当者にとっては技術的情報源だが、行政担当者には

内容を十分に理解しづらい面がある。本事例は環境省マニュアルの内容を適切に確認できるチェックリストの形にした効果である。

### 3.3 クロスチェックの実施

#### 3.3.1 クロスチェックの方法

PM<sub>2.5</sub>成分分析での測定誤差の要因は、「前処理操作の違い」や「分析装置の機差および分析条件の違い」が考えられる。これらのうち、まず「分析装置の機差および分析条件の違い」による誤差を把握するために、前処理操作を必要としない溶液試料を用いたクロスチェックを実施した。大阪府内の成分分析実施5機関に加え、他県の自治体に協力を依頼し表2に示す10機関で行った。試料配布は2017年5月末日から6月上旬に行い、測定結果の報告期限は6月末日とした。

配布試料は、各種標準溶液を希釈して調製した。調製濃度は、環境省マニュアルに記載の検量線濃度や過去に測定したPM<sub>2.5</sub>実試料濃度範囲を参考に、低濃度域と高濃度域となるように設定した。なお、調製した試料からランダムに3試料を抜き取り、配付時の均一性と測定結果の報告期限時点で試料の品質に変化がないことを確認した。表3に測定項目を、表4に各機関が測定に使用した装置を示した。

外れ値の判定は、各機関の報告値の変動係数(標準偏差を平均値で除したもの)が20%以上、かつ、当該機関

表2 クロスチェック参加機関

大阪府内成分分析実施機関	地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所	他県協力機関	三重県保健環境研究所
	大阪市立環境科学研究センター		公益財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫環境研究センター
	東大阪市環境衛生検査センター		奈良県景観・環境総合センター
	環境計測株式会社		和歌山県環境衛生研究センター
	東芝ナアナリシス株式会社		名古屋市環境科学調査センター

のZスコアがGrubbsの両側危険率5%の棄却限界値を超えた場合とした。なお、報告値が検出下限値未満の場合は、便宜上、報告値を検出下限値として変動係数及びZスコアを求めた。

表3 測定項目

成分	測定項目
イオン	塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン
無機元素	ナトリウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、セレン、ルビジウム、モリブデン、アンチモン、セシウム、バリウム、ランタン、セリウム、サマリウム、ハフニウム、タングステン、タンタル、トリウム、鉛
炭素	全炭素

### 3.3.2 クロスチェックの結果

クロスチェック結果を表5に示した。なお、無機元素は対象項目が多いため、抜粋して示した。いずれの項目においても検量線最低濃度レベルに設定した低濃度試料の方が高濃度試料より変動係数が大きく、濃度が低くなるほど測定誤差が大きかった。低濃度試料において、イオン成分の変動係数は7.7-23.7%の範囲でMg<sup>2+</sup>及びCa<sup>2+</sup>（二価の陽イオン）で大きかった。無機元素では抜粋した項目の変動係数は16.4-63.7%で項目によって変動係数が大きく異なった。一方、イオン成分・無機元素ともに、高濃度試料では変動係数は概ね10%以内におさまった。炭素成分は低濃度・高濃度試料ともに変動係数は10%以内であった。

平成27年度環境測定分析統一精度管理調査の模擬大気試料1 (PM<sub>2.5</sub>抽出液試料) においてCa<sup>2+</sup>の室間(分析機関間)精度は41%(外れ値棄却後10%)と報告されており<sup>9)</sup>、イオン成分の中で最大であり、今回のクロスチェックでも同様の結果となった。

表4 測定に使用した装置

イオン		無機元素	炭素
アニオン	カチオン		
Thermo Fisher Scientific, ・ Integrion 1機関 ・ ICS-2100 3機関 ・ ICS-2000 2機関 ・ ICS-1100 1機関 ・ ICS-1000 1機関 Metrohm IC 850 1機関 島津製作所 LC-10ADsp 1機関	Thermo Fisher Scientific, ・ Integrion 1機関 ・ ICS-2100 3機関 ・ ICS-1600 1機関 ・ ICS-1500 1機関 ・ ICS-1100 1機関 ・ ICS-1000 1機関 Metrohm IC 850 1機関 島津製作所 LC-10ADsp 1機関	Agilent Technologies, ・ 7700X 3機関 ・ 7500ce 2機関 Thermo Fisher Scientific, ・ X-SERIES II 2機関 Perkin Elmer, ・ NexION350S 1機関 ・ ELAN-DRC-e 1機関	SUNSET 8機関 DRI 1機関

表5 クロスチェック結果

		低濃度試料		高濃度試料	
		平均値±標準偏差	変動係数(%)	平均値±標準偏差	変動係数(%)
イオン (mg/L)	Cl <sup>-</sup>	0.068±0.010	14.2	0.80±0.08	10.2
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.26±0.03	10.2	3.3±0.11	3.3
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.77±0.06	8.4	7.9±0.2	3.0
	Na <sup>+</sup>	0.16±0.02	12.6	0.99±0.07	6.6
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.40±0.03	7.7	4.7±0.3	6.4
	K <sup>+</sup>	0.079±0.012	15.1	0.49±0.05	10.3
	Mg <sup>2+</sup>	0.080±0.013	16.7	0.43±0.04	8.4
	Ca <sup>2+</sup>	0.074±0.017	23.7	0.38±0.05	12.1
無機元素 (μg/L)	Cr	0.92±0.27 (1.0±0.1)	29.4 (13.3)	80±4.3	5.3
	Mn	1.4±0.4	26.4	80±4.3	5.4
	Fe	5.7±3.7 (4.7±2.1)	63.7 (44.1)	81±6.6	8.2
	Ni	2.5±1.1 (2.2±0.6)	44.0 (28.0)	78±3.6	4.6
	Cu	0.79±0.43	54.9	77±5.9	7.6
	Zn	2.0±0.6 (2.2±0.3)	29.5 (16.1)	74±5.6	7.6
	Pb	1.1±0.2	16.4	80±3.8	4.8
炭素 (mg/L)	TC	970±60	6.2	2300±105	4.6

※ ( ) 内は外れ値棄却後の結果

今回のクロスチェックにおいて、外れ値と判定したのは表6に示す3機関の5項目であった。これらについて、当該機関に対し、アンケート調査を実施したところ、検量線の設定方法に問題があったことや測定装置の部品に汚染があったことが外れ値となった原因と考えられた。また、外れ値にはならなかったがZスコアの値が大きかった機関から、以前から低濃度での再現性が悪かったこともあり、その原因を探った結果、オートサンプラーのメンテナンスを実施してからクロスチェック試料を再測定することで良好な結果を得たとの報告を受けた。精度管理において、装置の日常点検が非常に重要な要素であることを再確認できた。

今後もクロスチェックを行い、精度管理上の課題を抽出して周知することで、各機関の精度管理体制の改善につながることを期待する。

表6 クロスチェックにおける外れ値

機関番号	項目	報告値（全機関平均値） 単位：μg/L
M-2	Ca	8.0 (71)
		190 (1600)
	Gr	0.28 (0.92)
M-6	Ni	5.0 (2.5)
	Zn	<0.69 (2.0)
M-9	Fe	14 (5.7)

4. まとめ

大阪府内におけるPM<sub>2.5</sub>の成分測定値について、一定の精度を確保できるように、精度管理体制の整備に取り組んだ。PM<sub>2.5</sub>の分析経験がない担当者でも精度管理に関わる項目について委託先の作業手順を確認することができるように「チェックリスト」を作成し、既に、実際に自治体において活用しているところである。また、成分分析実施機関の「分析装置の機差および分析条件の違い」による誤差を把握するために、前処理操作を必要としない溶液試料を用いて「クロスチェック」を実施したところ、検量線最低濃度レベルの試料では高濃度試料に比べて機関間で測定値のばらつきが大きく、無機元素では項目によっても測定精度に違いがみられた。クロスチェックの実施を通して、測定装置の日常点検が精度管理にとって重要であることを再確認した。

今後とも大阪府内の関係機関間で精度管理に取り組む

ことで、各機関での精度管理体制の改善につなげていくとともに、PM<sub>2.5</sub>の成分測定値の信頼性確保に努めていきたいと考える。

5. 謝辞

本取組は大阪府をはじめとする府内のPM<sub>2.5</sub>成分分析実施自治体と共同で実施しています。大阪市立環境科学研究センター関係各位にはクロスチェックの実施方法の検討から試料調製まで多大なるご協力を頂きました。また、クロスチェックの実施にあたり、三重県保健環境研究所、公益財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター、奈良県景観・環境総合センター、和歌山県環境衛生研究センター及び名古屋市環境科学調査センターの関係各位に試料測定のご協力を頂きました。ここに感謝申し上げます。

6. 引用文献

- 1) 環境省：「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気の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」の一部改正について、2010
- 2) 環境省：微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)測定データ、  
<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/monitoring.html>  
(2017.11.14アクセス)
- 3) 環境省：微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)成分分析における精度管理の目標について、2017
- 4) 環境省：大気中微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)成分測定マニュアル
- 5) 木谷 晃久ほか：環境汚染の見える化による環境品質改善への取り組み. *FUJITSU*, Vol.65, No.2, p.34-39, 2014
- 6) 環境省：平成27年度環境測定分析統一精度管理調査結果、2016