

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分分析マニュアルに関するQ & A

目次

1. 捕集法	(全 6 問)	1
2. イオン成分	(全 6 問)	4
3. 無機元素		6
3.1 ICP-MS 法	(全 7 問)	6
3.2 蛍光 X 線法	(全 5 問)	9
4. 炭素成分	(全 9 問)	11
5. 水溶性有機炭素	(全 2 問)	14
6. レボグルコサン	(全 3 問)	15
7. 多環芳香族炭化水素	(全 3 問)	16
8. ガス成分	(全 1 問)	17
9. 精度管理		17
9.1 報告する測定値の桁数	(全 1 問)	17
9.2 目標検出下限値、検出下限値・定量下限値	(全 3 問)	18
9.3 操作ブランク、トラベルブランク、フィールドブランク	(全 7 問)	19
9.4 二重測定	(全 4 問)	22
9.5 感度変動	(全 1 問)	23
9.6 その他	(全 1 問)	24

※本Q&Aは、地方公共団体及び民間測定機関等より収集したマニュアルに関する質問等から、回答可能なものを対象に作成しており、今回収録できなかった質問等については今後のマニュアル改訂時の参考とします。

1. 捕集法

(捕集法 -1)

Q. 「成分測定用微小粒子状物質捕集法」マニュアル（以下、「捕集法マニュアル」とする）の「2.1.9 その他」に、「捕集終了後の試料の回収はできるだけ速やかに行わなければならない」とあるが、測定地点が遠方にあるため、毎日のフィルタ回収が困難である。捕集終了後、何日以内に試料を回収すればよいか。

A. 「成分分析マニュアル参考資料」(<http://www.env.go.jp/air/oscn/pm/ca/manual/manual-ref.pdf>) の「【3】回収までの放置時刻の影響比較」にて、捕集終了から回収までに時間を要する場合を想定した検証試験の結果が示されている。そこでは、捕集終了後 48 時間放置する中で、揮発性成分の

塩化物イオンの損失が見られているが、吸着と思われる影響や、有機炭素(OC)濃度への影響は見られていない。ただし、測定地点の環境や季節、対象とする成分によって、放置中の濃度変化は異なるので、各地域・季節において捕集終了後から回収までの安定性試験を実施して確認することは非常に有効である。また、フィルタ保管中の温度上昇によって、硝酸イオンの損失が見られている報告もあるので、温度管理にも注意が必要である。(Effects of Environmental Conditions on Particulate Nitrate Stability During Post Sampling Phase, Gerhard H. Achtelek, Jr. and Jim Omand, 1998 : https://www.arb.ca.gov/aaqm/qmosprog/papers_studies/pm_no3.pdf)。

なお、フィルタ保管中の温度上昇を防ぐためには、装置の冷却ファン、排気ファン等が適切に機能しているかどうか動作確認を行うべきであり、装置の設置位置も直射日光が当たらない場所にするなどの対策も必要である。また、最近では捕集終了後のフィルタを冷蔵状態で保存できる捕集装置（ハイボリウムエアサンプラ）も市販されており、このような捕集装置の使用も有効である。ただし、標準捕集法と同等の成分測定値が得られることが確認できていること、もしくは捕集面速度を標準捕集法と同じに設定することが必要である。

⇒【関連内容】装置内でフィルタ保管中に起こるガス成分の吸着影響については、(捕集法 - 6)、(精度管理 -10) を参照

(捕集法 -2)

Q. 「捕集法マニュアル」の「2.1.2 分粒装置 (4)インパクト方式を用いる場合の注意」に、分粒装置のインパクト部にオイルを塗布する場合の有機炭素等への汚染の懸念と、オイルを塗布しない場合の土壌粒子等の粗大粒子の再飛散に注意する記載があるが、どちらを優先すべきか。

A. 「成分分析マニュアル参考資料」(<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual/manual-ref.pdf>)の「【6】インパクトオイルが成分に与える影響」にて、インパクト部のオイル塗布の有無による炭素成分濃度の比較検証が行われており、インパクトオイルによる汚染はないと考えられているので、オイルを塗布することを優先すべきと考えられる。別案としては、有機炭素は石英繊維フィルタによる捕集であり、無機元素が主成分の土壌粒子は PTFE フィルタによる捕集であることから、捕集フィルタによりインパクト部へのオイルの塗布を選択する対応が考えられる（ここでは、石英繊維フィルタによる採取は、インパクト部のオイルを塗布せず、PTFE フィルタによる採取は、インパクト部のオイルを塗布する）。ここで、石英繊維フィルタ試料でイオン成分を分析した場合、再飛散による土壌粒子の混入によりカルシウムイオン濃度が高くなり、PTFE フィルタ試料で無機元素を分析したカルシウムの濃度よりも高くなる可能性があることに注意が必要である。その場合、イオンバランスを評価する際に、カルシウムを除外して確認を行うことも必要である。また、PTFE フィルタ試料でケイ素も測定する場合には、インパクトオイルにはケイ素を含まないものを使用し、さらに、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、オイル無しでも再飛散の影響が小さいシャープカットサイクロンの使用が有効である。

(捕集法 -3)

Q. 捕集フィルタから分析に必要な面積をカットするが、捕集面がフィルタ中心部からずれていたり、サポートリング付きの PTFE フィルタは切断しにくいなど、正確な切断に苦慮することがある。捕集面の中心を通して正確にカットする方法を例示していただきたい。

A. フィルタホルダへのフィルタの装着が中心からずれている場合、円形フィルタの中心と試料捕集面の中心が一致しないので、フィルタの円の中心を通してカットすると、捕集面を正確に分割できない（図 1）。試料の捕集の際に、円形フィルタと捕集面のそれぞれの中心ができるだけ一致するように注意する。捕集面がフィルタの中心からずれてしまった場合は、フィルタの中心ではなく、捕集面の中心を通してカットする。例えば、図のように、フィルタを格子模様の付いた清浄な下敷き（透明の亚克力板等の下に格子模様の付いた紙等を敷く、ステンレス製のスリットの入った板を用いるなど）の上へおき、左右が対称となるように、縦の中心線を意識して、フィルタを格子に合わせ、2 分の 1 に切断する（図 2）。

サポートリング付きの PTFE フィルタの場合には、サポートリングを切り離すとフィルタが収縮し、正確な円形ではなくなりカットが難しくなる。まず、リングが付いた状態で、捕集部を 2 分の 1 に分割する（必要に応じて、さらに分割します）。その後、リングもカットして、切り離す。さらに、例えば無機元素では、リング部分とフィルタ部分の切り離しを行う。

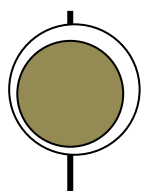


図 1 円形フィルタの中心を通してカットした場合、捕集部がずれていると、正確に 2 分の 1 とはならない

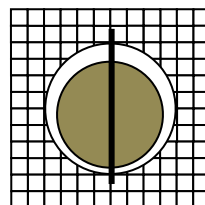


図 2 捕集部の中心を意識したカットの例

（捕集法 -4）

Q. PM_{2.5} 試料を捕集したフィルタの捕集面積は、同型の捕集装置を使用しても異なる面積が報告されている。捕集面積は捕集装置毎に規定してはいいか。

A. 明らかな間違い（例えば、捕集面積ではなく、フィルタ面積を報告している）は修正されるべきだが、各測定機関によって実測した面積であれば、多少の差が生じる。炭素成分のように一定面積を切り取って分析に供する方法では、捕集面積が大気濃度の計算に使用されるので、できるだけ正確に面積を計測していただきたい。製造業者が推奨する捕集面積があれば、その値を使用しても問題ない。

（捕集法 -5）

Q. 「捕集法マニュアル」の「3.5 二重測定」には、「二重測定は、その必要性に応じて、一連の試料捕集において試料数の 10% 程度の頻度で行うとよい」と記載されている。この「一連の試料捕集」を一季節分の 14 試料(2 週間分)と解釈して、季節毎に 1 回ずつ二重測定を行えばよいのか。また、試料捕集の測定期間内に二重測定を実施することが捕集装置の確保の点から困難なため、2 週間の測定期間の前後で二重測定を実施しているが、そのように実施してよいのか。

A. 試料数の 10% の頻度は、10 試料に 1 回となるが、現状では各季節 2 週間単位の測定となっているので、季節毎の 2 週間に 1 回実施することが適当と考えられる。ただし、ここでの 1 回は、フ

フィルタ種類毎になるので、石英繊維フィルタで1回、PTFE フィルタで1回となる。通常の測定では、石英繊維フィルタと PTFE フィルタにより並行測定されているので、二重測定を2週間の測定期間内に行うには、二重測定用に別途1台の捕集装置を用意する必要があり、ある1日で石英繊維フィルタの二重測定を、別の1日で PTFE フィルタの二重測定を行えばよい（捕集装置がさらに1台あり、設置スペースもあれば、同一日に両フィルタの二重測定を済ませることも可能で）。なお、二重測定は必ずしも測定期間内に行う必要はないが、二重測定を測定期間外に行う場合は、できるだけ測定期間に近い日程で、石英繊維フィルタと PTFE フィルタの実際の測定で使用する2台の捕集装置を使用して、ある1日で石英繊維フィルタの二重測定を、別の1日で PTFE フィルタの二重測定を行う方法もある。この場合、調査期日がさらに2日長くなることになる。

（捕集法 -6）

Q. 「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）」の別紙の（注 3.8-1）には、フィルタを自動で交換する採取装置を想定したフィールドブランクとして、「ガス状成分の吸着量をより正しく補正するには、装置内にセットしてから回収するまでの時間は、実際に試料フィルタが装置内に留まる時間と合わせるのがよい。」とある。フィルタを回収する周期が一定ではなく、装置内にフィルタが保管される期間も異なる場合、フィールドブランクはどのように取り扱うのが適切か。

A. 試料フィルタが装置内に留まる期間が異なる場合には、ガス状成分の吸着の影響も異なるので、それぞれの期間でフィールドブランクを用意するのが最適である。しかし、その場合にはフィールドブランクの試料数が多くなり、分析の負担が大きいため、試料フィルタが装置内に留まる期間をできるだけ一定にして、代表的な期間でフィールドブランクを実施するとよい。なお、ここでは時間的な長さが同じであれば、ガス状成分の吸着量も同等であると仮定しているが、本来であれば、日々の吸着量は一定ではないと考えられる。また、フィールドブランク値をなるべく小さくするためには、回収周期をできるだけ短くする必要がある。

⇒【関連内容】フィールドブランクについては、（精度管理 -10）参照

（捕集法 -フィルタの準備）

⇒ 捕集前のフィルタの準備について、（炭素 -3）（炭素 -6）も参照

2. イオン成分

（イオン成分 -1）

Q. イオン成分の測定には、石英繊維フィルタと PTFE フィルタのどちらも使用することができるが、どちらを使用しても同じ測定値が得られるか。

A. おおよそ同じ濃度になるが、一部の成分では捕集中のアーティファクトの影響により、多少の濃度差が見られる例も報告されている。例えば、両フィルタによる並行捕集の結果では、夏季・冬季ともに、石英繊維フィルタが PTFE フィルタに比べて硝酸イオンの濃度が高くなる例が示されており、硝酸ガスのフィルタへの吸着が示唆されている（第57回大気環境学会講演要旨集；P-102）。また、分析においては、PTFE フィルタは親水性が非常に小さいので、水抽出時に抽出効率が悪いと濃度を過小評価する。

⇒【関連内容】PTFE フィルタの抽出については、(イオン成分 -2) (イオン成分 -3) を参照。

(イオン成分 -2)

Q. 「イオン成分測定方法」マニュアルには、PTFE フィルタ試料の抽出の際、事前に少量のエタノールで親水処理する旨記載されているが、エタノール以外でイオンクロマトグラフの分析に影響がなく、親水処理に適した溶媒はあるか。

A. エタノールの添加によってイオンクロマトグラフのクロマトグラムに影響が見られる場合には、エタノールの添加量を見直していただきたい。抽出液量が少ない場合には、抽出液中のエタノール濃度が高くなりすぎることも考えられる。PTFE フィルタがエタノールにより濡れた状態になれば十分なので、必要最低量を検討していただきたい。エタノール以外の溶媒としては、例えばメタノールで親水処理できるが、クロマトグラムや分析装置への影響については、装置毎に異なるので、事前に確認して使用していただきたい。

(イオン成分 -3)

Q. PTFE フィルタ試料の抽出の際、超音波照射時にフィルタが水面上に浮き上がってしまう。抽出が不十分になる可能性があるが、どのような注意をすればよいか。

A. 抽出においては、フィルタ上の粒子と水が接触することが必要である。抽出液量より少し大きい容量の容器で抽出すると、容器内が抽出液でほぼ満たされるので、フィルタが浮き上がっても水面上に出てしまうことを防げる。サポートリング付きの PTFE 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、フィルタが張った状態となるので捕集面が水と接触しやすくなり、また、容器の形状等にもよるが、リングの張りによって容器内面にフィルタが固定される効果も期待できる。サポートリングを切り離すと、フィルタが収縮して捕集面が露出しない場合もあり、また、水面上に浮きやすくなる。PTFE フィルタでは水に浸っていても、捕集面が露出していない場合には粒子と水が接触しにくいので注意する。

(イオン成分 -4)

Q. 試料フィルタの抽出において、超音波の照射後にフィルタ上に粒子が黒く残って見えるが、抽出はできているか。また、「イオン成分測定方法」マニュアルには超音波の照射時間について「一般的には 10 分以上である」と記載されているが、どのくらいの時間抽出すればよいか。

A. 水抽出では粒子中の水溶性成分は溶け出すが、元素状炭素のような水に溶けない成分の一部はフィルタ上に残り、灰色のような色が付いて見える。

超音波の照射時間は、長くても 20～30 分以内と考えられ、その間に時々抽出瓶を振るとよい。また、始めの 10 分を振とう抽出し、次の 10 分を超音波抽出する方法も考えられる。試料フィルタを水に浸してよく振った後一晩放置するだけでも、ある程度の水溶性イオン成分が抽出できるので、水に浸したフィルタ試料を冷蔵庫内で一晩放置し、翌朝に超音波抽出を 10 分行う方法や、夕方に超音波抽出を行い、そのまま一晩冷蔵庫で放置する方法もある。類似試料等で確認してほしい。

なお、地点や季節を同じくする一連の試料・ブランクでは、原則として抽出液（超純水）量や抽出時間を揃えることが望ましい。ただし一連の試料の中に、抽出する試料フィルタ片の面積が異なるものがある場合には、面積に応じた抽出液（超純水）量としたほうがよい（このとき、イオ

ンクロマトグラフの分析に使用する液量は確保する必要があることに注意する)。

(イオン成分 -5)

Q. 抽出液を直ちに分析できない場合や、再分析用に保存しておく場合、抽出液の保存期間はどれくらいか。

A. 試料の組成や濃度によるが、抽出液の入った容器を密封して冷蔵保存しておけば、1週間程度は大きな濃度変化なく保存できる。成分によっては半年経過しても、ほとんど濃度が変わらないものもある。ただし、保存環境によるが、アンモニウムイオンは密閉していても汚染を受けやすいので、長期保存は難しくなる。また、水に溶けにくい炭酸塩が多く含まれる試料では、保存中に溶解の状態が変化する可能性があるため、黄砂が含まれている場合も注意が必要となる。

(イオン成分 -6)

Q. 目標検出下限値が設定されたが、マニュアルの「検量線の作成」に示された標準溶液の最低濃度の対気濃度換算値と比べると、成分によっては乖離が見られる。目標検出下限値に相当する検量線の最低濃度を示して欲しい。

A. イオン成分の目標検出下限値は次のように設定されている (Cl^- : 0.01、 NO_3^- : 0.05、 SO_4^{2-} : 0.05、 Na^+ : 0.01、 NH_4^+ : 0.05、 K^+ : 0.01、 Mg^{2+} : 0.006、 Ca^{2+} : 0.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

また、マニュアルでは装置検出下限や装置定量下限を求めるための標準溶液濃度は、装置定量下限付近と記載されている(水溶性有機炭素やガス成分の測定方法マニュアルの「検出下限値、定量下限値の測定」の【補足】も参照いただきたい)。この条件では、上記の目標検出下限値から装置定量下限に相当する標準溶液濃度へは、次のように換算できる。

(標準溶液最低濃度; $\mu\text{g}/\text{mL}$) $\div$ (目標検出下限値; $\mu\text{g}/\text{m}^3$) $\times 10/3 \times V/E \times s/S$

E : 試験液の定容量 (mL)

S : $\text{PM}_{2.5}$ 試料を捕集したフィルタ面積 (cm^2)

s : 分析に用いたフィルタ面積 (cm^2)

V : 捕集量 (m^3)

例えば、各パラメータを、 $V=24$ 、 $E=10$ 、 $s/S=1/4$ とした場合、標準溶液最低濃度は次のようになる (Cl^- : 0.02、 NO_3^- : 0.1、 SO_4^{2-} : 0.1、 Na^+ : 0.02、 NH_4^+ : 0.1、 K^+ : 0.02、 Mg^{2+} : 0.012、 Ca^{2+} : 0.04 $\mu\text{g}/\text{mL}$)。実際の測定条件に当てはめて計算していただきたい。また、装置の感度がこの濃度よりも十分に低い場合には、さらに低い濃度の標準溶液を調製して下限値を求める必要がある。

3. 無機元素

3.1 ICP-MS 法

(ICP-MS -1)

Q. $\text{PM}_{2.5}$ を捕集した PTFE フィルタ試料で、フィルタ捕集面が内側に折りたたまれた状態や、フィルタが丸まった状態で酸分解処理を行うと、分解効率が低下するとの報告があるので、マニュアルに記載したほうがよい。

A. PTFE フィルタは親水性が弱いので、PM_{2.5}の捕集面が閉じられた状態で酸分解を行うと、PM_{2.5}が酸と接触できず、効果的に分解されない可能性がある。とくに、サポートリング付きのフィルタの場合、リング部分を切り離すとフィルタ部分が収縮し、丸まりやすくなる。事例として、PM_{2.5}を捕集したフィルタを2分の1に分割し、開いた状態と折りたたんだ状態のそれぞれで酸分解を行い、折りたたまれた状態では大半の元素で分解率が大幅に低下することが確認された報告がある（堀本ら：大気中の粒子状物質における金属成分測定法の変更について（第二報）、平成27年度千葉県環境研究センター年報：<https://www.pref.chiba.lg.jp/wit/taiki/nenpou/index.html>）。フィルタが丸まらないための対処法として、経験的な例になるが、フィルタの切断時にイオナイザー等で静電気を除去する等の対応をし、できるだけ開いた状態で密閉容器に入れ、酸を加えた後でフィルタが丸まってしまった場合には、容器を揺ると徐々にフィルタが開いてくることが多い。なお、丸まってしまう度合いは、フィルタによって異なるので、事前にブランクフィルター等で確認していただきたい。

(ICP-MS -2)

Q. 分解条件を変更した場合の信頼性の評価や ICP-MS 測定条件の検討の際に、認証標準物質により確認を行う方法が「8.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認」に示されているが、認証値（保証値）がない元素については、どのように確認すればよいか。

A. 認証標準物質にはいくつかの種類があるので、複数の種類を使用することで、カバーできる元素を増やすことができる。また、認証値（保証値）以外に参考値も示されており、目安として使用することができる。保証値や参考値の付与されていない元素についても、繰り返し測定の平均値や繰り返し再現性を比較することで、分解条件の変更による影響は評価できると考えられる。条件の変更前後の確認であれば、PM_{2.5}を採取したフィルタ試料を2分割して、それぞれを変更前後の条件で測定することでも、比較検証できる。

(ICP-MS -3)

Q. 「4.2 試料フィルタの分解」で、「試料溶液を 0.1 mL 程度になるまで、加熱蒸発させる。このとき決して乾固させてはならない。」とする操作の後、ふっ化水素酸はどの程度残存しているか。また、この操作で乾固させた場合、測定値に影響はあるか。

A. マニュアルで例示された、硝酸 5 mL、ふっ化水素酸 2 mL、過酸化水素 1 mL で分解し、0.1 mL 程度まで加熱蒸発した場合のふっ化水素酸の残量を具体的には示すことはできないが、例えばマイルストーンゼネラル株式会社の技術資料によると、硝酸 6 mL、ふっ化水素酸 3 mL、過酸化水素 1 mL の酸溶液を、減圧条件化での加熱により 1 mL 程度とした濃縮液中のふっ化水素酸濃度は約 0.1vol%とのデータもある。測定溶液中のふっ化水素酸の濃度が 0.1%以下であれば、ICP-MS の試料導入系（ガラス製ネブライザーやスプレーチャンバーなど）にダメージを与えることはないと考えられる。加熱蒸発後の残存酸液量が多い場合には、分析に供する試験液中の酸濃度が高くなり、一部の元素では内標準では補正できない感度変化が見られた報告もある（堀本ら：大気中の粒子状物質における金属成分測定法の変更について（第二報）、平成27年度千葉県環境研究センター年報）。また、乾固させてしまった場合、希酸による再溶解が困難になるだけでなく、元

素によっては揮発性物質として損失する可能性があるため注意が必要である。

(ICP-MS -4)

Q. これまでに汚染源として発見できたものや、汚染源になりうる事例を紹介していただきたい。

A. 無機元素については、フィルタを清浄な密閉容器に保管していれば汚染はほとんど受けないと考えられる。フィルタが保管容器から取り出されたときに注意が必要で、捕集前後の秤量、フィルタの切断、分解操作等の分析操作における雰囲気からの汚染に留意していただきたい。秤量操作では、捕集前後でそれぞれ 24 時間のコンディショニングが行われ、フィルタが長時間空気に曝されることから、清浄な環境で実施することが望まれる。天秤の秤量皿も、様々なフィルタ等がのせられるので、汚染を受ける可能性がある。フィルタのカットでは、カッターや下敷き等の使用器具は洗浄して用いることで汚染を防げるが、材質による汚染にも注意する。カッターや下敷きの破片がフィルタに付着し、これに金属が含まれている可能性がある。また、カット等の各操作で手袋をするが、その手袋が汚れていれば、汚染源となる。分解操作においては、分解後の加熱蒸発操作を開放系で行う場合に、実験室の環境やドラフトの汚れ等が汚染源となる。また、器具では、分解容器内の試料温度を測定するセンサーのカバーから Ta (タンタル) や Mo (モリブデン) が少量であるが溶出する例もある。もちろん、捕集フィルタや分解試薬の不純物レベルも問題となるので、事前に (ロット毎に) ブランクを確認する必要がある。

(ICP-MS -5)

Q. 質量濃度が低い場合、二重測定が判定基準である平均値 $\pm 15\%$ に収まらないことがある。原因としてどのようなことが考えられるか。

A. まず、標準物質の測定結果等により、均質な試料中元素の測定精度がどの程度であるかを確認するとよい。標準物質等の測定精度と比較して、同濃度レベルの元素の二重測定の結果が明らかに悪い場合には、試料捕集に何らかの要因があると考えられる。また、標準物質等の測定精度も同様に悪い場合には、試料分解にばらつきのある原因があることが考えられる。

試料捕集の面から考えると、捕集流量の精度や分粒部の性能が悪い場合、PM_{2.5}のカット特性に差が生じて、二重測定が一致しないことがある。無機元素では、粗大粒子側に存在するものが多いので、PM_{2.5}濃度が低いときほど、二重測定の方の試料に粗大粒子が少し入り込んだだけで、二重測定の判定基準を超える差が生じることがある。二重測定が一致しない元素に土壌由来のものが多ければ、そのような原因が考えられる。このような場合、粗大粒子も同時に捕集できれば、粗大粒子を分析することが確認手段の一つとなると思われる (捕集装置によっては、粗大粒子を捕集したフィルタ試料を無機元素分析に供することが難しいものもある)。

⇒【関連内容】低濃度試料の二重測定判定については (精度管理 -13) を参照

(ICP-MS -6)

Q. ナトリウム、カリウム及びカルシウムは、イオン成分と無機元素の両方で測定しているが、それぞれの成分の両測定方法による濃度バランスについて、精度管理上のアドバイス等があれば教えてほしい。

A. ナトリウムやカリウムは、一部の鉱物では不溶性のものもあるが、ほとんどは水溶性成分と考えられ、一般環境中では、イオン成分と無機元素でほぼ一致するか、やや無機元素の濃度が高くなるのが、理想的と言える。カルシウムは、水溶性となるのは一部であるので、無機元素の濃度が高くなる。測定結果が妥当であるか確認する手段の一つとして、例えば、それぞれの成分の 14 日間の試料で、イオン成分と無機元素による散布図を作成し、ナトリウムやカリウムでは直線的な関係にあることを確認していただきたい。それぞれの測定精度の範囲でばらつくが、直線的な関係から大きく外れた成分は、前処理操作の問題や何らかの汚染等を受けた可能性がある。とくに、イオン成分のほうに十分に大きい場合には、見直したほうがよい。また、全体的に傾きが 1 から大きく外れている場合には、検量線の設定濃度の間違いや、大気濃度の算出における計算式に間違いがある可能性がある。カルシウムでは、検出下限値に近い測定結果が多いことや、水溶性の成分の割合が少ないことから、比較が難しいことが多い。

濃度バランスとは直接関係ないが、イオン成分測定用に作成した検液を ICP-AES や ICP-MS でも測定することで、分析結果のクロスチェックを実施することも分析値の相互確認の上で有効な手段であると考えられる。このとき、イオン成分用の試験液は水溶液であるので、無機元素の測定用試験液や検量線作成用の標準液等と硝酸濃度を合わせることに注意が必要である。

(ICP-MS -7)

Q. 器具には合成樹脂の例が示されているが、酸溶液を使用することによる無機元素の汚染、溶出・吸着のおそれがあり使用を避けるべき材質はあるか。

A. 例示したものも含めて、使用前に分析目的元素の溶出や吸着が起こらないことを確認していただきたい。比較的安価な合成樹脂の保存容器等を使用する場合には、新品でも使用前に必ず酸洗浄し、検量線作成用標準液用を除いて原則として再使用しないことを勧める。また、再生材を原料とした容器は、不純物レベルが高いことがあるので、できるだけ使用は避けていただきたい。

3.2 蛍光 X 線法

(蛍光 X 線 -1)

Q. 検量線の作成方法を具体的に示してほしい。

A. 検量線は、一般的にはゼロ濃度及び標準試料（1 濃度）による 2 点検量線で測定されることが多いようである。

「2.3.試薬 (1)標準試料」には、市販品として Micromatter 社の標準試料や NIST の SRM 2783 が示されているので、これを利用できる。

Micromatter 社の標準試料では、元素毎にトレーサブルなものを用意できるが、多元素を測定する場合には、元素毎に用意する必要があり、また、最も低濃度の標準試料でも、PM_{2.5}を捕集した試料に比べるとかなり濃度が高くなる。NIST の SRM 2783 は、多元素の濃度が認証されており、組成や濃度が PM_{2.5}試料に近い特徴があるが、共存元素の影響に注意が必要である。Micromatter 社の標準試料と NIST SRM 2783 の測定値を比較検証した事例もある（堀本ら：PM_{2.5}成分測定における無機元素測定法の検討について、平成 26 年度千葉県環境研究センター年報）。

(蛍光 X 線 -2)

Q. 「4.2.の検量線法」に使用する標準物質を自ら調製する方法について具体的に示してほしい。

A. 「4.2.検量線法」では、標準試料の一つとして「フィルタに標準溶液を点滴して調整したものを使用する」との記載がある。具体的な方法としては、次のような作成例が参考となる。(米澤ら, 2010., 三次元偏光光学系蛍光 X 線分析装置を用いる大気浮遊粒子状物質(PM_{2.5})の微量元素分析, 分析化学, 59, 23-33.)

この文献の中では、点滴して作成した標準試料と、NIST の SRM 2783 (市販の標準試料) のそれにより作成した検量線の比較検証が行われている。点滴法による検量線で直線性を得られた元素のうち、S、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Pb の 9 元素については、両方法による検量線は概ね一致することが確認されたが、Al や Si については、標準試料の作成方法にさらに検討が必要とされている。

(蛍光 X 線 -3)

Q. 検量線の作成において、低濃度側、高濃度側でそれぞれ検量線を作成することは有効か。

A. 検量線は、一般的にはゼロ濃度及び標準試料 (1 濃度) による 2 点検量線で測定されることが多く、低濃度側と高濃度側でそれぞれ検量線を作成することは少ないようである。

また、Micromatter 社の標準試料を使用する場合は、最も低濃度のものでも PM_{2.5} 試料に比べて高濃度となるため、低濃度側の検量線を作成することは困難と考えられる。

(蛍光 X 線 -4)

Q. 「4.2.の検量線法」には、検量線のゼロ濃度の設定方法が記載されていない。どのように設定すればよいか。

A. 検量線のゼロ濃度は、標準試料のフィルタと同種類のフィルタを使用して設定する。標準試料のフィルタがポリカーボネート製であれば、ゼロ濃度用のフィルタもポリカーボネート製となる。

この検量線で、PM_{2.5} 捕集に使用する PTFE フィルタを分析する場合、標準試料のフィルタ材質とブランクレベルが異なることから、操作ブランク値が負の値となることがある。

なお、操作ブランク値が負の値となっても、大気濃度の算出には、そのまま使用する。

捕集試料の測定値は、同種類の PTFE フィルタを使用していることから、負の操作ブランク値と同程度減少している。そのため、捕集試料の測定値から負の操作ブランク値 (またはトラベルブランク値等) を差し引くことにより、補正する必要がある。

⇒【関連内容】ブランク値が負の値の場合の対応については、(精度管理 -6) を参照

(蛍光 X 線 -5)

Q. 「7.1. 検出下限値、定量下限値」には、検出下限値の算出式は示されているが、定量下限値の算出式が記載されていない。定量下限値はどのように算出するか。

A. 定量下限値の求め方は、具体的には次のようになる。

(1) ブランクフィルタの実測から求める方法

ブランクフィルタの分析から求めた誤差 (si) から検出下限値及び定量下限値を計算する。

検出下限 = 3 si (ng/m³)

定量下限 = 10 si (ng/m³)

※ 誤差については、マニュアル本文を参照

(2) 理論的に求める方法

標準試料の分析結果から理論的に求める場合、次式により算出する。

$$\text{検出下限} = 3 \times \frac{C}{I_{Net}} \times \sqrt{\frac{I_{BG}}{t}}$$

$$\text{定量下限} = 10 \times \frac{C}{I_{Net}} \times \sqrt{\frac{I_{BG}}{t}}$$

ここで

C : 標準試料の量 (ng/cm²)

I_{Net} : Net 強度 (cps)

I_{BG} : バックグラウンド強度 (cps)

t : 測定時間 (s)

4. 炭素成分

(炭素成分 -1)

Q. OC1 の大気濃度がマイナス値 (0~-0.4 程度) を示す場合があるが、どのような原因が考えられるか。

A. 次の 2 通りの場合が考えられる。

(1) 試料の測定値がマイナスとなる場合

FID のベースラインが本来よりも高い位置で引かれてしまうと、OC1 がマイナスになる原因となりえる。例えば、直前の分析のキャリブレーションピーク等がテーリングをし、本来のベースラインの位置に戻り切っていない状況で次の分析が始まった場合である。あるいは、装置に試料フィルタを導入した後に、外気（室内空気）が装置内部から十分に追い出されていない状態で分析が始まった場合である。FID のシグナルを注意深く観察し、このようなことが原因になっていないか確認していただきたい。

(2) 試料の測定値からブランクの測定値を差し引いた大気濃度換算値がマイナスとなる場合

大気濃度が負の値となるのは、ブランク試料の OC1 濃度が捕集試料の OC1 濃度よりも高いことにもよる。ブランク試料の OC1 濃度が高くなるのは、保管中等に有機ガスがフィルタに吸着することが主な要因である。また、捕集前からフィルタにブランクとして吸着していた OC1 や PM_{2.5} 試料に含まれる OC1 が、捕集中の空気の通過により揮散すると捕集試料の OC1 濃度が低下する。ただし、空気が通過することで、空気中の OC1 の吸着による濃度の増加分もある。

(炭素成分 -2)

Q. 炭素成分の下限値の算出において、ブランク試料の分析で不検出であったフラクションでは下限値をゼロとしている。この場合に捕集試料において該当するフラクションの炭素成分が僅かでも検出されると定量下限値以上となり、二重測定の評価対照となって、その判定基準を超えてしまうことがある。このような場合の対策はあるか。

A. 現状のマニュアルで示された方法では、フラクションによっては下限値がゼロとなることは少なからずある。とくに、ECのフラクションに多くなる。EC3では、下限値がゼロになることが頻出するが、大気濃度も非常に低いため、質問のような事態が発生する。装置の定量下限値が求められれば、二重測定の評価対象とするか判定できるが、現在のところマニュアルにはその方法が示されていない。二重測定が判定基準を超過した場合は原則欠測となるが、今後の報告様式では、判定基準を超過した場合でも、測定値を記入した上で二重測定が超過した目印（フラグ）を付けて報告することになるので、測定結果を利用する側の判断で、有効な測定値として活用することも可能となる。

□【関連内容】二重測定が判定基準を超過した場合の対応については、（精度管理 -14）も参照

（炭素成分 -3）

Q. 操作ブランク用のフィルタとして、大気試料の捕集に使用しているフィルタとは関係なく、新たに加熱処理したものを使用してもよいか。

A. 一般的に操作ブランクは、試料捕集用と同一ロットのものを使用すべきである。炭素成分の場合は、事前の加熱処理を行ってブランクの低減を行うため、同時に加熱処理を行ったフィルタが同一ロットと定義される。したがって、操作ブランクの他にも、トラベルブランクやフィールドブランク用フィルタも含めて、大気捕集用フィルタと同時期に準備したものを使用する必要がある。

（炭素成分 -4）

Q. トラベルランク値が通常より上昇したり、値がばらつく原因には、どのようなものがあるか。

A. 炭素成分では有機ガスがフィルタに吸着することにより、トラベルブランクだけでなく、操作ブランク値やフィールドブランク値が上昇する。トラベルブランクについては、フィルタケースで保管していても、測定地点で長時間放置すると、濃度が上昇することがある。フィールドブランクは、空気に長時間曝されるので、トラベルブランクよりもOC濃度が上昇する。

（炭素成分 -5）

Q. 「7.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認」では、炭素分析用の標準試料として外国の製品が紹介されているが、国内製品に同様に安価なものはあるか。

A. 現状で、炭素分析用に国内で製造販売されているフィルタ媒体の標準試料はない。自治体間で共同して比較検証している事例はあり、ハイボリウムエアサンプラ等で採取したフィルタ試料を分割して複数機関に配布し、相互比較を行っているので、近隣の自治体や測定機関との連携による精度管理がひとつの手段と考えられる。ただし、統一精度管理調査のような値付けした試料を配布した外部精度管理の実施は、今後の課題である。

(炭素成分 -6)

Q. 成分測定の結果を見ると、石英繊維フィルタの捕集前の加熱処理温度及び時間が、測定機関毎に完全には統一されていない。「捕集法」マニュアルには「350℃、1時間程度でよい」と曖昧な表現で記載されている。

A. 「350℃、1時間」を推奨するので、今後のマニュアル改訂ではこの条件を明示するとともに、「炭素成分」マニュアルにも、同様の記載をして周知したい。

加熱処理による炭素成分測定値への影響については、「成分分析マニュアル参考資料」

(<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual/manual-ref.pdf>) に示されており、「【4】石英繊維製フィルタ前処理温度の影響比較」では、未処理、550℃加熱処理、900℃加熱処理の石英繊維フィルタで比較した場合、高温で処理した程、ブランク値を下げるには有効であるが、並行捕集したPM_{2.5}のOCの測定値は高いことが示されており、捕集中の有機ガスの吸着影響が高温処理ほど大きいことが考えられる。また、同参考資料の「【5】石英繊維製フィルタの前処理条件とブランク」では、300℃、550℃、900℃による加熱処理を行ったフィルタのブランク値は、300℃・1時間でも十分に下がっていることが確認されている。

(炭素成分 -7)

Q. 「4.3.2 検量線の作成」の「(3) DRI 社製の炭素分析装置における検量線の作成」に書かれているように、検量線の回帰直線は零点を通す必要があるか。

A. 最小二乗法による回帰式は、通常では切片が得られる形 ($y=ax+b$: a は傾き、 b は切片) で求められるが、このように求めた検量線では、高濃度域での測定誤差が低濃度域に与える影響が大きく、環境試料のように濃度範囲が広い場合に、低濃度域の検量線の信頼性を損なう場合がある。

実際の測定では検量線の濃度ゼロに対応する脱イオン蒸留水の分析において、僅かながら炭素量が検出されるが、「4.3.2 検量線の作成」の「(1)KHP 及びスクロース溶液による検量線の作成」において、以下の点線内の記述のとおり、標準溶液の測定結果に対して脱イオン蒸留水（バックグラウンド）分を減算し、「(3) DRI 社製の炭素分析装置における検量線の作成」において、この減算分を用いて零点を通す回帰直線を求めることで、低濃度域も含めた検量線全体の信頼性を確保している。

また、標準溶液以外に脱イオン蒸留水のみを 10 μ L 滴下し、標準溶液同様に測定を行い、脱イオン蒸留水のバックグラウンドを確認する。バックグラウンドがある場合には、試料ピークの計数値のキャリブレーションピークの計数値に対する比からバックグラウンドのピークの計数値のキャリブレーションピークの計数値に対する比を差し引いた値を記録する。

(炭素成分 -8)

Q. 「6.測定妨害事項と対策」の②には、「土壌中のある種の鉱物が存在すると、熱分解に対する補正に影響を及ぼす。」とあるが、どのような影響があるか。

A. マニュアルに記載されているように「これらの鉱物は試料片が加熱されると色に変化し、その結果試料は一般に暗くなる」ので、土壌成分として鉱物が多く含まれる試料では、分析中の加熱によって試料の色が暗くなるとともに、レーザー光の吸収が増加する。OCの熱分解量の補正は、試料片上のEC量の増減に対応するレーザー光の変化を利用しているので、鉱物によるレーザー光の吸収は、熱分解補正量に影響を与える。一般的には補正量（OCpyro）が大きくなるが、とき

には補正自体ができないこともある。土壌の化学組成や鉱物組成は地域で異なるので、土壌による影響も必ずしも同じではないが、分析後のフィルタ試料片に着色がある場合には、この影響が疑われる。一方で、土壌成分（鉱物）には酸化物が含まれるが、酸化物が多い場合、He 雰囲気中でも EC や Pyrolyzed OC を燃焼させることでレーザー光の吸収が減少するという、上記とは反対の現象も見られる。

（炭素成分 -9）

Q. 試料を測定したときの炭素濃度において、フラクション毎で検出下限値未満と検出下限値以上が混在する場合、OC と EC はどのように算出すればよいか。また、OC と EC の検出下限値及び定量下限値は求められるか。

A. 成分測定結果の記入様式では、試料の測定結果において、各フラクションの炭素濃度を入力することとなっている。この様式内で OC 及び EC は自動的に計算されるが、現状では、検出下限値未満のフラクションは 0 として計算されている。この記入様式では、検出下限値及び定量下限値もフラクション毎の値を入力するが、各フラクションから OC や EC としての下限值には換算されていない。OC や EC の検出下限値及び定量下限値の求め方については、今後の課題である。

（炭素成分 :その他）

⇒ 炭素成分の分析・濃度計算に関わる内容として、（捕集法 -4）も参照

⇒ 捕集装置内での有機ガスのブランクフィルタへの吸着については、（捕集法 -6）も参照

5. 水溶性有機炭素

（水溶性有機炭素 -1）

Q. 「TOC 計で測定した WSOC 濃度が、炭素分析装置で測定した有機炭素濃度(Organic Carbon : OC)より高くなる例も見られる（注 3）。」と記載されているが、このときの OC は、TOR で炭化分を補正したものであるか。

A. 上記の注 3 は全国の成分測定の結果を示したものであり、炭素成分のマニュアルに記載された方法として TOR による補正で測定していると考えられる。

（水溶性有機炭素 -2）

Q. 水溶性有機炭素成分測定の検出下限値、定量下限値はどの程度の値が妥当か。

A. 環境省通知「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」（平成 29 年 4 月 18 日）では、イオン成分、無機元素、炭素成分について、検出下限値の目標値である「目標検出下限値」を設定している。その設定方針には、目標検出下限値は、測定値を検出できる割合や検出下限値の実態から求めたことが示されている。同様の設定方針から水溶性有機炭素の検出下限値の目標値を算出すると、0.19 µg/m³（全国平均値の 10 分の 1 の濃度）となり、これがひとつの目安となる。ただし、上記の測定成分と比べると算出に使用したデータ数が少ないことに注

意していただきたい（データ数：1159）。また、このときの実際の検出下限値は、平均値 0.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値 0.0068 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値 1.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である（測定機関数：10 機関）。

6. レボグルコサン

（レボグルコサン -1）

Q. 分析条件として例示された GC-MS によるレボグルコサン誘導体化物の SCAN 検出法では定量質量数のみが示されているが、確認用質量数も例示してほしい。

A. マニュアルの（注 14）に示したように、大気中には、BSTFA と反応する多種の物質が存在し、クロマトグラム上で多くのピークが見られるが、SCAN 検出法では複数の質量数で確認できることから、対象物質のピーク近傍に出現する妨害物質の影響をより正確に把握することができる。マススペクトルを総合的に確認することが最良であるが、低質量側では対象物質と妨害物質で同じ質量数となるものが多いため、注意が必要である。そのような意味では、確認用質量数としては、高質量側のものが適している。また、（注 12）や（注 15）のように、試験液中の測定対象物質濃度が低くなる場合には SCAN 法に比べて感度的に優れる SIM 検出法が有効であるが、その場合にも複数の質量数での確認が必要とされている。測定地点や測定時期によって妨害物質の出現状況が異なることから、地域毎及び季節毎に一試料を SCAN 検出法で分析して最適な確認用質量数を決定することが有効である。

（レボグルコサン -2）

Q. 抽出操作において、「試料フィルタ（石英繊維フィルタ）の適量を切り取り・・・」と記載されているが、PTFE フィルタでは測定できないか。

A. マニュアルの炭素成分及び水溶性有機炭素では石英繊維フィルタによる測定となっており、同じく水溶性の有機物であるレボグルコサンも石英繊維フィルタによる測定を想定し、マニュアル作成に関する検証試験も石英繊維フィルタで実施している。PTFE フィルタについては、添加回収試験等を行い、回収率等を十分に検証したものであれば測定できるが、フィルタによってアーティファクトの影響が異なり、石英繊維フィルタによる測定値と一致しない可能性もあることに注意が必要である。

（レボグルコサン -3）

Q. レボグルコサン測定の検出下限値、定量下限値はどの程度の値が妥当か。

A. 環境省通知「微小粒子状物質（ $\text{PM}_{2.5}$ ）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）では、イオン成分、無機元素、炭素成分について、検出下限値の目標値である「目標検出下限値」を設定している。その設定方針には、目標検出下限値は、測定値を検出できる割合や検出下限値の実態から求めたことが示されている。同様の設定方針からレボグルコサンの検出下限値の目標値を算出すると、8.7 ng/m^3 （全測定値の 90%以上を検出）となり、これがひとつの目安となる。ただし、上記の測定成分と比べると算出に使用したデータ数が少ないことに注意し

ていただきたい（データ数：388）。また、このときの実際の検出下限値は、平均値 0.48 ng/m³、最小値 0.072 ng/m³、最大値 0.71 ng/m³となる（測定機関数：4 機関）。

7. 多環芳香族炭化水素

（多環芳香族炭化水素 -1）

Q. HPLC 分析法の超音波抽出において、捕集フィルタ試料を切り抜き、折りたたむかもしくは必要に応じて小さく刻んだ後、試験管に入れる、とあるが、どのような場合に小さく刻む必要があるか。

A. フィルタ試料を試験管に入る大きさに折りたたむか、刻む必要があるが、その後、対象成分を抽出溶媒中に十分に溶出できることが必要である。折りたたみ方によっては、溶媒を入れたときにフィルタ周辺に空気の塊が生じ、フィルタ上の粒子と溶媒が接触せずに抽出効率が低下する可能性がある。抽出中に発生した気泡がフィルタ周辺に溜まる可能性もあるので、時々試験管を振るなどして、フィルタ周辺の空気を除いていただきたい。このようなことが起こる場合や、抽出液量に対して相対的にフィルタ面積が大きい場合に、小さく刻むとよいが、現状では PAH の分析に使用できるフィルタ面積は小さいと想定されるので、小さく刻む必要性は少ないと考えられる。

（多環芳香族炭化水素 -2）

Q. 超音波抽出後の抽出液に浮遊するろ紙や粒子状物質を、遠心分離器では十分に遠心沈殿処理できないことがあるので、最終試験液をろ過したいが、どのような資材のろ過用フィルタを用いたらよいか。

A. ジクロロメタンによる抽出液を遠心沈殿処理した場合、粒子等が沈まないことがある。これをろ過する場合は PTFE フィルタを使用していただきたい。有害大気汚染物質測定方法マニュアル；大気粉じん中のベンゾ[a]ピレン等の多環芳香族炭化水素類（PAHs）の測定方法（平成 26 年 3 月、環境省）（<http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/pdf/pah.pdf>）に同様の取り扱いが記載されているので、参考にしていただきたい。

（注 27）試料採取を PTFE フィルタで行ったときの抽出液では、PTFE フィルタから剥がれた粉じんがジクロロメタン上に浮いて、遠心沈殿処理でも粉じんが沈殿しないことがある。遠心沈殿処理の代わりに、PTFE フィルタで抽出液をろ過してもよい。このとき、ろ過器具を事前に十分に洗浄しておくなど、汚染に注意する。

（多環芳香族炭化水素 -3）

Q. HPLC の分析において、対象成分のピークの定量に妨害するピークがあり、分析条件を変更しても除外しきれない場合がある。クリーンアップ等の方法があるか。

A. HPLC の蛍光分析において妨害する物質は測定対象の PAHs と似た性質を持っていると考えられることから、クリーンアップにより測定対象の PAHs と妨害成分を効果的に分離することは困

難で、分離カラムによる分離と蛍光検出による適切な波長の選択により、できるだけ対象成分の定量精度を高める。参考となるクリーンアップの方法としては、有害大気汚染物質測定方法マニュアル；大気粉じん中のベンゾ[a]ピレン等の多環芳香族炭化水素類（PAHs）の測定方法（平成 26 年 3 月、環境省）（<http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/pdf/pah.pdf>）の（注 26）に、「分析に際して妨害が多い場合や抽出液の色が濃い場合には、抽出液を 5%水酸化ナトリウムで処理する。」との記載がある。具体的な操作方法是、この注を参考にしていきたい。なお、このマニュアルには、成分測定マニュアルと重複する対象成分の分析条件やクロマトグラムのほか、分析試料が少ない場合（濃度が低い場合）の大量注入方法も示されている。

8. ガス成分

（ガス成分 -1）

Q. 「ガス成分の測定方法」マニュアルの「酸性ガス捕集用含浸フィルタ（F2）の作成」において、（注 11）では、作成した含浸フィルタの 1 枚を 20 mL で抽出して分析し、ブランクとして塩化物イオン濃度が 0.02 mg/L 以下であることを確認することとなっているが、この濃度より高くなってしまうことがある。ブランク低減のために留意すべきことがあるか。

A. （注 12）及び（注 14）に、作成した F2 フィルタ及び F3 フィルタのブランクの確認について記載しているが、これらは作成時のフィルタの品質管理を行うものなので、作成と同時に（時間をおかずに）、そのうちの 1 枚を抽出、分析する。それでも塩化物イオンのブランク値が高い場合には、作成時に室内環境の汚染の影響を受けている可能性があるため、とくに塩酸を使用する分析室からの影響を受けない場所での作成が望まれる。また、低濃度のブランク抽出液を定量するため、検量線は低濃度域で作成するとよい。高濃度域までの検量線の場合、高濃度付近のばらつきが、低濃度域にも影響して、ブランク値の測定誤差が大きくなる可能性がある。そのほか、超純水にも塩化物イオンが多少含まれることもあるので、注意が必要である。なお、作成したフィルタは調査時まで密封して冷蔵保管するが、保管中にも少しずつブランク値が増加するので、調査時には上記の塩化物イオン濃度 0.02 mg/L を超えることがある。前述のようにこの値はフィルタ作成時の管理濃度なので、調査時のブランク値を管理するものではないが、大きく超えてしまうと検出下限値、定量下限値が高くなってしまうので、フィルタの保管には注意していただきたい。

9. 精度管理

9.1 報告する測定値の桁数

（精度管理 -1）

Q. 測定値や検出下限値、定量下限値は、有効数字何桁で報告すればよいか。

A. 従来では、測定値、検出下限値及び定量下限値は、一律に有効数字 2 桁として報告様式にて提出

されている。しかし、測定値の中には有効数字 2 桁超の精度を持つものもあり、一律に有効数字 2 桁に丸めることは、測定値の精度を下げることになるので、これを防ぐためには有効数字 3 桁とする必要がある。ただし、濃度が低くなるほど、測定精度は低下するので、それに応じた桁数とすることも必要である。

報告では、定量下限値は有効数字 2 桁とし、測定値は有効数字 3 桁とするが、定量下限値の桁までとし、検出下限値は定量下限値の桁までとする。具体的には、以下の例を参考にいただきたい。なお、濃度算出に至るまでの過程においては、計算上の誤差が積み重ねられるため、数値の丸め操作は計算の最終結果に対してのみ行うものである。

	例 1	例 2	例 3	例 4	備考
測定値	13.4	1.34	0.13	0.134	有効数字 3 桁、ただし定量下限値の桁まで
定量下限値	0.12	0.12	0.12	0.096	有効数字 2 桁
検出下限値	0.04	0.04	0.04	0.029	定量下限値の桁まで

9.2 目標検出下限値、検出下限値・定量下限値

(精度管理 -2)

Q. 環境省通知「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」(平成 29 年 4 月 18 日)において目標検出下限値が設定された。分析機器の機種によって測定感度が異なるが、各装置で目標検出下限値が達成できることを事前に検証されたか。

A. 目標検出下限値は、一般的な分析装置について検証されたものだが、検出下限値は分析装置の感度だけで決定されるものではなく、捕集流量、分析に供する試料面積、試料溶液量も関わり、さらには汚染の程度も影響するものである(操作ブランク、トラベルブランク、フィールドブランクなど)。

(精度管理 -3)

Q. 目標検出下限値の設定方針に示された Case1~3 の条件を満たせず、「全国の検出下限値データの 50 パーセンタイル値を、検出下限値の目標値とする。」とされた成分は、目標検出下限値の管理基準を満たすことが難しいのではないか。また、この 50 パーセンタイル値は、異常値等を除いたデータから求められたものか。

A. 汚染状況の正確な把握の観点からは、Case1~3 の観点に基づいて検出下限値を定めるべきであるが、その目標達成が困難であると考えられた成分については、全国の検出下限データの 50 パーセンタイル値を目標とした。今すぐに、全成分で目標検出下限値を満足することは難しいが、数年先には達成できることが望ましい。また、将来的に、目標検出下限値の達成状況を整理して、汚染状況の正確な把握に必要とされるより低い検出下限値へと値が見直される可能性もある。また、この 50 パーセンタイルの算出は、異常値と判定する根拠がないため、報告された全データを使用したものである。

(精度管理 -4)

Q. 目標検出下限値の設定方針の中に、「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」とあるが、国設バックグラウンド地域で使用している捕集装置は 30 L/min の吸引量であることから、全国的に使用されている 16.7 L/min による捕集装置が考慮されていない。捕集量(機種)を考慮した目標検出下限値の設定は検討されないのか。

A. 環境省通知「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」(平成 29 年 4 月 18 日) による目標検出下限値の設定では、Case1～Case3 の 3 条件を満たすこととされているが、Case3 の濃度は他の Case に比べて高かったことから、Case3 に基づいて検出下限値が決められた成分はなく、目標検出下限値の決定には影響していない。検出下限値に影響するのは捕集量だけではなく、その他の様々な要因があり、設定された目標検出下限値は、それらの要因が総合的に加味されたものとなり、色々な工夫によって達成できることが多いものである。

9.3 操作ブランク、トラベルブランク、フィールドブランク

(精度管理 -5)

Q. 大気濃度の算出にトラベルブランク値を使用したときに、トラベルブランク試験による標準偏差から求めた下限値が、操作ブランクの標準偏差から求めた下限値より低くなる場合がある。装置下限、操作ブランク試験、トラベルブランク試験により求めた下限値のうち、もっとも大きい下限値を使用すればよいのか。

A. 標準試料の繰り返し分析による装置下限(A)と、操作ブランク試験による方法下限(B)を比較して、大きいほうを下限値(C)とする。トラベルブランク試験を行った場合でも、操作ブランク値とトラベルブランク値が同等であり、トラベルブランク値がブランク補正に(大気濃度の算出に)使用されなかった成分では、トラベルブランク試験から下限値を算出する必要はなく、下限値(C)を採用する。トラベルブランク値が操作ブランクより大きく、ブランク補正に使用された成分では、トラベルブランク試験による下限値(D)を算出し、(C)と(D)の大きいほうを、その成分の下限値として採用する。

(精度管理 -6)

Q. 5 試料(以上)の操作ブランクに大きなばらつきがみられた場合でも、この 5 試料(以上)の平均値を操作ブランク値としてもよいのか。また、5 試料(以上)の操作ブランクの定量値の中に負の値が存在する場合、操作ブランク値(平均値)や方法下限の算出に負の値も用いてよいのか。さらに、操作ブランク値(平均値)が負になる場合、大気試料の濃度計算には"0"または負のそのままの値のどちらを用いるか。

A. 測定する成分によっては、操作ブランクのばらつきが大きいものもあるが、原則として 5 試料(以上)のすべての操作ブランクを使用して平均値を求め、これを操作ブランク値とする。ただし、通常では見られない明らかな操作ブランクの異常値と考えられる場合、操作ブランクの再測定を行い、また、再測定ができない場合には、その異常値を検定した上で除外する。

また、操作ブランクの中に負の定量値があっても、それも含めたすべての定量値から操作ブランク値や方法下限を求める。ブランクのばらつきは方法検出下限・方法定量下限の算出につながるの

で、負の値を除いたり、“0”にすると下限値を正しく算出できない。さらに、操作ブランク値（平均値）が負になった場合も、負のそのままの値を使用して、その後の濃度計算に使用する。ただし、濃度計算にはトラベルブランク値（フィールドブランク値）も使われるので、これらすべてが 0 以下となることは少ないと考えられる。

負のブランク値が頻出する場合には、検量線の切片が本来の値よりも大きい可能性がある。最小二乗法による回帰式は、通常では切片が得られる形（ $y=ax+b$ ： a は傾き、 b は切片）で求められるが、このように求めた検量線では、高濃度域での測定誤差が低濃度域に与える影響が大きく、環境試料のように濃度範囲が広い場合に、低濃度域の検量線の信頼性を損なうことになり、低濃度試料の測定値の正確さを悪くする場合がある。この問題を回避するためには、濃度ゼロに相当する標準溶液等を 5 回程度測定して得られた平均値を検量線の切片として固定し、傾きだけを最小二乗法を用いて求めて検量線を作成する方法が有効である。

⇒【関連内容】 蛍光 X 線における負のブランク値の取り扱いは（蛍光 X 線 -4）を参照

（精度管理 -7）

Q. トラベルブランクの測定について、「なお、この 3 試料のトラベルブランク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、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。」とあるが、かけ離れた値は除外してよいか。また、統計的に妥当と考えられる必要な数とは具体的にはいくつか。

A. 3 試料のトラベルブランク試験の結果のうち、ひとつがかけ離れた値であった場合、検定によって異常値と判断されれば、それを除外することとなるが、その場合、トラベルブランクが 2 試料となって標準偏差を求めることができない。そのため、過去のデータ等を参考にして異常値の存在があらかじめ予想される場合には、除外後でも標準偏差を求めることができるように、最低でも 4 試料のトラベルブランクを用意すべきである。ただし、4 試料では、試料数が少ないことから、異常値と思われる値でも検定において除外できない値とされる可能性もあるので、過去のトラベルブランク試験の結果を元に、異常値の検定に必要な試料数を決定する必要がある。また、測定数が少ないと標準偏差が正確に求められないことにも留意する必要がある。

一例として、相対標準偏差が 10%程度となるブランクデータ($n=4\sim7$) を、乱数を使用して 10000 セット用意し、ブランクデータのうちの一つを元の値の 2 倍にして Grubbs の方法により外れ値とされるか検定した結果、 $n=6$ 以上あれば、10000 セットのうち 96%以上のデータで外れ値とされた。

（精度管理 -8）

Q. 各マニュアルでは、トラベルブランクの平均値が操作ブランク値と同等とみなせる時は、移送中の汚染は無視できるものとして、捕集試料の分析値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算することが記載されているが、同等とみなせるのは、どのような場合か。

A. トラベルブランク試験は 3 試料以上、操作ブランク試験は 5 試料以上であるが、実質はこれらの最低の試料数で行われていると思われる。この 3 試料と 5 試料により有意差検定を行った場合、試料数が少ないために、ほとんどの場合、差がないという結果になってしまうので、実質的

な運用としては、平均値が大きいほうのブランク値を差し引くことになる。

通常ではトラベルブランク値（またはフィールドブランク値）が操作ブランク値に比べて高いことを想定しているが、逆に操作ブランク値のほうが有意に高くなる場合には、操作ブランクフィルタの保管状況等を確認し、汚染等の操作ブランク値が高くなる要因がないことを確認すべきである。操作ブランク値が正常に測定できている中でトラベルブランク値（またはフィールドブランク値）のほうが有意に低くなる場合には、その理由を考察した上で、低いほうのブランク値を差し引くことも考えられる。

（精度管理 -9）

Q. 複数地点を測定する際に、最も汚染の大きいと思われる 1 地点でトラベルブランク試験を実施し、このトラベルブランク値を使って、他の全ての地点の測定値の補正も行っているが、その方法は適当か。

A. 地点特性に合わせてトラベルブランク試験を行う必要があり、汚染の大きい地域のトラベルブランク値を使用して、汚染の小さい地域の測定値を補正すると、ブランク補正による減算が過大となり、大気濃度を過小評価する可能性がある。マニュアルに記載されているように、調査地域、調査時期、輸送方法などが同等とみなせる場合に、トラベルブランクを共通とすることが可能である。

（精度管理 -10）

Q. フィールドブランク試験を実施した場合でもトラベルブランク試験を実施する必要があるか。また、両方の試験を実施した場合、分析値から差し引くブランク値は、トラベルブランク値、フィールドブランク値、操作ブランク値のいずれか高い値でよいか。
また、フィールドブランクによる検出下限値・定量下限値の算出方法として、通知には次の注釈があるが、具体的にどのように算出すればよいか。

環境省通知「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」（平成 29 年 4 月 18 日）

（注 3.8-2）ガス状有機物の石英繊維フィルタへの吸着により有機炭素のフィールドブランク値が高く、その標準偏差が過度に大きくなる可能性があることから、ここでは検出下限値や定量下限値を、操作ブランク値の標準偏差から求めてよいとした。フィールドブランク値の標準偏差から検出下限値や定量下限値を求めるのが本来の方法であり、フィールドブランク値を適切に管理できる場合には、この求め方で算出してよい。

A. フィールドブランク試験を実施した場合には、トラベルブランク試験を実施する必要はない。フィールドブランク値にトラベルブランク値も含まれるためである。操作ブランクとフィールドブランクを比較して、同等であれば操作ブランクを補正計算に使用し、フィールドブランクが大きければ、これを補正計算に使用する。また、フィールドブランクの実施時に、トラベルブランク試験も実施した場合には、補正に使用するブランク値は、質問のとおり操作ブランクも含めた 3 つのブランク値のいずれかの大きい値を使用する。

検出下限値や定量下限値は、フィールドブランクによる濃度補正が行われた場合には、フィール

ドブランクの標準偏差から算出し、(精度管理 -5)におけるトラベルブランクをフィールドブランクに置き換えて考える。ただし、上記の注釈のように、一部の成分ではガス状物質の吸着の影響が過度に大きいため、操作ブランクの標準偏差から求めることも可能としていることに注意する。

フィルタを自動で交換できる機能を持った装置内にフィルタを長期間放置することで大きなフィールドブランクが発生する場合には、放置期間を短くするなど、フィールドブランク値の低減への努力が望まれる。

⇒【関連内容】ブランク値の同等や大きいかどうかの判断については、(精度管理 -8)を参照
 フィールドブランクの回収までの時間については(捕集法 -6)を参照
 捕集後のフィルタ保管中の成分の損失については(捕集法 -1)を参照

(精度管理 -11)

Q. 各分析方法のマニュアルには、フィールドブランク値の測定に関する記載がないが、どのように測定値を取り扱えばよいか。

A. 「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)」の別紙の「3.8 その他(フィールドブランク)」に、取り扱いが記載されている。今後は、各分析方法のマニュアル改訂に合わせて、記載することを検討する。

9.4 二重測定

(精度管理 -12)

Q. 二重測定を判定するための計算式を具体的に示していただきたい。また、二重測定を判定するための測定値や、その測定値が定量下限値以上であるかどうかの判断は、いずれも有効数字による桁数処理を行った後の数値を使用してよいか。

A. 二重測定を判定するための計算式は、次のようになる。

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

C₁、C₂ : 二重測定試験により得られた個々の測定値

また、二重測定の判定や定量下限値との比較には、桁数処理をする前の測定値を使用して比較する。

(精度管理 -13)

Q. 二重測定試験では、定量下限値以上の濃度の各測定成分について、両者の差が30%以内であることを確認する、とあるが、一方だけが定量下限値以上の場合も評価の対象となるか。また、PM_{2.5}が低濃度のときには多くの成分で定量下限値付近の測定値となるが、このような誤差が大きい測定値で二重測定の判定をしてよいのか。さらに、定量下限値を下げる努力をすることで、より低濃度の測定値が定量下限値以上の値となり、二重測定の管理がより困難となる。

A. 片方の測定値が定量下限値以上であれば、二重測定の判定を行う。PM_{2.5}濃度が低濃度であって

も、定量下限値以上の測定値を使用するので、必要とされる精度を持った測定値による評価となっている。また、定量下限値が低くなったことは、測定精度が向上していることなので、それでも二重測定が外れる場合は、分析精度以外のところに問題があると考えられる。二重測定の2台の捕集装置は近くに並べて測定したり、分粒装置は同じ性能のものを使用するなど、誤差の要因はあらかじめ排除しておく必要がある。なお、二重測定は試料採取、前処理、分析操作等の様々な誤差を総合的に評価するので、全ての成分を判定基準内に収められるとは限らない。

⇒【関連内容】二重測定の判定基準超過については、(ICP-MS -5)、(炭素成分 -2)も参照。

(精度管理 -14)

Q. 多成分同時測定において、1成分だけが二重測定の基準範囲を超えた場合、他の同時測定成分はどのように取り扱うべきか。また、二重測定の基準範囲を超えた場合は欠測となるが、参考値等の扱いで測定値を残すことはできないか。

A. 測定成分数が数十に及ぶPM_{2.5}の成分測定においては、全ての成分を二重測定の判定基準内に収めることは難しく、いくつかの成分で二重測定の判定基準を超過することがある。判定基準を超過した成分の測定値は、誤差が大きく信頼性が低い値であるため欠測となるが、同時測定の他の成分は、判定基準内であれば有効な測定値となる。一方で、測定結果を報告する現在の様式は、二重測定試験の具体的な結果を記入することが求められていないため、現状を正確に把握して、測定方法や精度管理方法の今後の改善に役立てるためには、二重測定の実態を報告してもらう必要がある。今後の報告様式への記入方法として、二重測定が基準範囲超過となった成分でも、得られた測定値を入力することとし、ただし、信頼性が低く解析等に使用するには注意が必要な値であることが分かるように、測定値毎に二重測定基準超過のフラグを付与することを予定している。さらに、将来的には二重測定超過の情報を収集し、例えば二重測定が外れやすい成分については、その要因を調査して測定方法の改善につなげていくことが期待される。

(精度管理 -15)

Q. トラベルブランクの汚染により定量下限値が著しく高くなった場合や二重測定試験が判定基準を超過した場合、マニュアルでは再度試料採取を行うとあるが、関連する全ての試料を再度採取しなければならないか。二重測定試験だけを再度実施して確認するという方法はあるか。

A. 環境省通知「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」(平成29年4月18日)では、トラベルブランク試験や二重測定試験において信頼性が低い測定結果となった場合には、再測定が実質的に困難であることから、フラグを付けて測定値を報告することや、欠測とすることが記載されている。

また、二重測定試験を新たにやり直して、その結果が判定基準内となっても、始めに実施した二重測定試験を棄却する明らかな理由が無い限り、測定値の精度は担保されない。

ただし、SOP作成時など事前に2重測定を実施してパフォーマンス確認をすることは、2重測定による判定基準の超過を避ける上で有効である。

(精度管理 -二重測定)

⇒ 二重測定の実施方法については、(捕集法 -5) を参照

9.5 感度変動

(精度管理 -16)

Q. 「8.5 装置の感度変動」において「感度変動が±20%以内であれば感度補正を行い」とあるが、感度補正は具体的にどのような方法で行えばよいか。また、どのような時に感度補正を行う必要があるか。

A. 多成分の分析では、成分毎に環境濃度の差が大きいことから、作成する検量線の濃度範囲も成分毎に異なり、標準溶液の調製と検量線の作成(標準溶液等の分析)に要する労力が大きくなる。そこで、詳細な検量線を作成して直線性等を確認した後、測定条件の変更が無ければ、日々の測定では感度変動が規定範囲内であることを確認した上で、検量線を作成する代わりに感度を補正する方法を可能としている。このとき、内標準を使用する分析方法であれば、内標準物質の感度が検量線作成時と大きく変動していないことを確認するほか、無機元素の ICP-MS 法では、濃度ゼロの標準溶液の測定(バックグラウンド測定)によるバックグラウンド値の管理も合わせて求められていることにも注意が必要である。

感度の補正方法は、感度変動の確認に使用する検量線の間程度度の濃度の標準溶液と濃度ゼロの標準溶液の分析値による 2 点検量線となる。この場合、分析前にチューニング等により、装置条件が変化していないことを必ず確認していただきたい。

なお、上記の感度補正は、詳細な検量線を作成した後、異なる日の測定を想定した、長期的な感度変動を補正するものであり、測定の都度、多点での詳細な検量線を作成している場合には、感度補正は不要である(分析終了時の感度変動の確認は必要である)。

9.6 その他

(精度管理 -17)

Q. 環境省通知「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」(平成 29 年 4 月 18 日)の別紙 1 ページ目に、「※ 現行のマスクロージャーモデルは作成後 10 年程度経過しており、作成当時の PM_{2.5} の組成に適したモデルであったことから、近年の実態には合わないものとなっている可能性もあり、より適したモデルの検討を進めていく予定である。」との記載があるが、検討に進展はあるか。

A. ケミカルマスクロージャーモデルは、微小粒子状物質曝露影響調査報告書(以下、曝露影響報告書という)及び質量濃度測定方法暫定マニュアル(改訂版)解説(以下、暫定マニュアルという)(平成 19 年 3 月、環境省、<https://www.env.go.jp/air/report/h19-03/>)で示された、成分分析値を用いた質量濃度推定手法モデルである。近年の PM_{2.5} 成分測定の結果からこのモデルを用いて計算した質量濃度推定値が実測値よりも低い傾向があるため、モデルの再検討を実施した。改訂したケミカルマスクロージャーモデルを次頁以降に示す。

PM_{2.5}を対象としたケミカルマスコロジーモデル（平成 30 年 3 月改訂版）

	成分	係数
イオン成分	SO ₄ ²⁻	1.586
	NO ₃ ⁻	1.372
	nss-Cl ⁻	1.605
海塩粒子	Na ⁺	2.5
炭素成分	OC	1.634
	EC	1.0
土壌成分 [SOIL]	Al	1.89 (9.19)
	Ca	1.40
	Fe	1.38
	Si	2.14
	Ti	1.67

質量濃度推定式(M)

$$M = 1.586[\text{SO}_4^{2-}] + 1.372[\text{NO}_3^-] + 1.605[\text{nss-Cl}^-] + 2.5[\text{Na}^+] + 1.634[\text{OC}] + [\text{EC}] + [\text{SOIL}]$$

ここで、

$$[\text{nss-Cl}^-] = [\text{Cl}^-] - 18.98 [\text{Na}^+] / 10.56$$

※ [nss-Cl⁻]が負の値となった場合には、ゼロとして計算する。

[SOIL]については、以下の条件により選択する。

(1) 採取に石英繊維以外のフィルタを使用しており、Si 分析値がある場合

$$[\text{SOIL}] = 1.89[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 2.14[\text{Si}] + 1.67[\text{Ti}]$$

(2) Si 分析値が無い場合

$$[\text{SOIL}] = 9.19[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 1.67[\text{Ti}]$$

(注 1) ケミカルマスコロジーモデルは、曝露影響報告書及び暫定マニュアル（平成 19 年 3 月、環境省）で示された、成分分析値を用いた質量濃度推定手法モデルである。近年の PM_{2.5} 成分測定の結果からこのモデルを用いて計算した質量濃度推定値が実測値よりも低い傾向があるため、モデルの再検討を実施した。なお、代表制の検証方法や、検証のための前提条件などは、曝露影響報告書や暫定マニュアルの記述に従うものである。

(注 2) このモデルは、粒子状物質の質量濃度と幾つかの主要成分(特定のイオン成分、有機炭素、無機炭素、特定の金属成分)との関係を統計的に求め、以後の測定において成分測定データから質量濃度を推定し、測定質量濃度及び成分濃度の妥当性が評価できるというものである。今回のモデルは、平成 25～27 年度の成分測定結果を使用して、実測した質量濃度

(ここでは $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上のデータを使用) と成分測定結果から推定した質量濃度(M)の比が 0.8~1.2 の範囲内により多くのデータが収まるよう作成された。

(注 3) 適正な方法や条件下で行われた測定値に対して、実測した質量濃度と、成分測定結果から推定した質量濃度(M)の比が 0.8~1.2 の範囲外にある場合、測定条件や分析結果等の再チェックを行うと良い。

(注 4) このモデルを使用して、平成 25~27 年度の成分測定結果 (質量濃度 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上のデータを対象) を検証すると、対象とした全データのうち 88%が上記の 0.8~1.2 の範囲内に収まる。検証結果における傾向として、道路沿道地点や冬季の測定データでは、1.2 を超過することがわずかに多くなる。モデルを複雑化させないために OC の係数は一つの平均的なものとしたが、有機物のエージングの度合いは地点や季節によって異なっており、エージングの影響が小さい道路沿道 (発生源近く) や冬季には、やや過大な OC の係数となっている可能性もある。反対にエージングがより進む地点や季節では、やや過小な係数となっている可能性もある。参考までに、OC の係数を地点部類別に検証すると、一般環境では 1.678、道路沿道地点では 1.522、バックグラウンド地点では 1.806 という例も得られている。また、イオン成分の測定に石英繊維フィルタまたは PTFE フィルタを使用した場合、PTFE フィルタのほうが MCM 推定値が低くなる傾向が見られたが、上記の 0.8~1.2 の評価範囲内には石英繊維フィルタで 87%、PTFE フィルタで 93%のデータが収まっている。

(注 5) 従来のモデルでは、塩化アンモニウムが不足していると考えられたことから、この推定分を追加している。また、曝露影響調査報告書や暫定マニュアルに記載された従来のモデルの課題に基づき、イオン成分と OC の係数を見直しの対象とし、統計的に算出している。ただし、イオン成分については、従来からの増加分がそのまま水分量ということではなく、また、OC については、上記のとおり本来は地点や季節によっても係数は異なるものであり、今回の係数はあくまでもモデルによる推定質量濃度と実測の質量濃度の一致性がよくなるように統計に係数を算出したものである。

曝露影響調査報告書より

- ・「モデルでは水分影響を考慮していない。米国における報告の例では、硫酸アンモニウムが多い場合には室温 22°C 、相対湿度 35%のコンディショニングをおこなっても、なお相当量の水分が内包されるとしており、潮解性のイオン成分の存在による水分影響が示唆されている。」
- ・「OC に与えている係数は最低限の値である。」

(注 6) 採取時にバイオマス燃焼 (野焼き、森林火災など) の影響を受けていると判断される場合は、推定式(M)に以下の項を加える方法も暫定マニュアルに示されているが、現状でそのような例が少なく、効果は確認できていない。

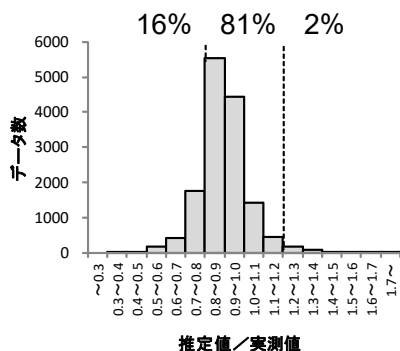
$$[\text{SMOKE}] = 1.4([\text{K}] - 0.6[\text{Fe}])$$

参考（１） 改訂前後のケミカルマスキローギアモデルの検証

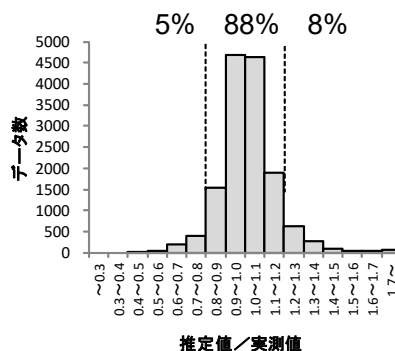
改訂前後のケミカルマスキローギアモデルによる質量濃度推定値／実測値の頻度分布を示す。

- ・ H25～27 年度の成分測定における質量濃度 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の全データを使用
- ・ 図中の数値は、0.8%及び 1.2%（図中の点線部）を境としたデータ数の割合

(改訂前)



(改訂後)



参考（２） 改訂前の従来のケミカルマスキローギアモデル

粒径	項目	成分	係数
PM2.5	イオン成分	SO_4^{2-}	1.375
		NO_3^-	1.29
	海塩粒子	Na^+	2.5
	炭素成分	OC	1.4
		EC	1.0
	土壌成分 [SOIL]	Al	1.89 (9.19)
		Ca	1.40
		Fe	1.38
		Si	2.14
		Ti	1.67
	煙[SMOKE]	K	$1.4([\text{K}] - 0.6[\text{Fe}])$

注) OC に与えている係数は最低限の値である。現在米国 EPA では係数 1.5 が検討されている。

質量濃度推定式(M)

$$M = 1.375[\text{SO}_4^{2-}] + 1.29[\text{NO}_3^-] + 2.5[\text{Na}^+] + 1.4[\text{OC}] + [\text{EC}] + [\text{SOIL}]$$

[SOIL]については、以下の条件により選択する。

①採取に石英繊維以外のフィルタを使用しており、Si 分析値がある場合

$$[\text{SOIL}] = 1.89[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 2.14[\text{Si}] + 1.67[\text{Ti}]$$

②Si 分析値が無い場合

$$[\text{SOIL}] = 9.19[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 1.67[\text{Ti}]$$

*採取時にバイオマス燃焼(野焼き、森林火災など)の影響を受けていると判断される場合は、推定式(M)に以下の項を加える。

$$[\text{SMOKE}] = 1.4([\text{K}] - 0.6[\text{Fe}])$$

微小粒子状物質曝露影響調査報告書（平成 19 年 3 月、環境省）より