

## 平成20年度環境測定分析統一精度管理調査結果の概要

環境測定分析は、環境の汚染状況を客観的に把握するための手段として、環境保全政策上重要であり、データの正確性とそれを実現するための的確な分析技術や適正な業務管理等が求められる。

環境省では、環境測定分析の信頼性の確保及び精度の向上等を目的として、環境測定分析統一精度管理調査を昭和50年度から実施している。

平成20年度においては、均一に調製された 重金属類（カドミウム、鉛、砒素及びカルシウム）を測定対象とした廃棄物（ばいじん）溶出液試料、 重金属類（クロム及びほう素）を測定対象とした廃棄物（下水汚泥）試料、 有機スズ化合物（トリブチルスズ化合物：TBT、トリフェニルスズ化合物：TPT）及び有機塩素化合物（p,p'-DDE、p,p'-DDD）を調査対象とした模擬水質試料、 ダイオキシン類を調査項目とした廃棄物（ばいじん）試料の4種類の環境試料とした。

全体で487機関（うち公的機関が93機関、民間機関が394機関）の参加があり、回答は473機関、回収率としては97.1%であった。

（調査結果の回収状況）

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	49	47	95.9
	市	44	44	100.0
民間機関		394	382	97.0
合計		487	473	97.1

回答の得られた分析結果については、試料別・分析項目別に調査結果をとりまとめ、その概要を以下に示す。

### 1. 試料別の結果

重金属類（カドミウム、鉛、砒素及びカルシウム）＜廃棄物（ばいじん）溶出液試料＞  
（試料）

廃棄物焼却施設において採取したばいじんを用いて、溶出液試料を調製する。

その調製方法は、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（昭和48年環境庁告示第13号）に定める方法（埋立処分を行おうとするばいじんに係る方法）であり、ばいじん（単位g）と溶媒（純水、単位mL）を重量体積比10%の割合で混合し、振とう器で6時間振とう後、ガラス繊維ろ紙（GFP）でろ過してろ液（溶出液）を得る。溶出液は硝酸を用いて酸性（pH1.0）とし、分析対象のカドミウム、鉛及び砒素を各0.04mg/L相当量を添加する。その後、ろ過、混合・均質化して、500mLのポリエチレン製の瓶に約500mL分注し、溶出液試料とする。参加機関へは瓶各2個（全体として1000mL程度）を送付する。

(結果)

項目	回答機関数	外れ値等による 棄却機関数	平均値 (外れ値を除く)	室間精度 C V (外れ値を除く)
カドミウム	409	13	0.0364 mg/L	18.5 %
鉛	419	13	12.3 mg/L	10.0 %
砒素	353	26	0.0392 mg/L	13.3 %
カルシウム	336	14	5620 mg/L	4.4 %

(まとめ)

外れ値等として棄却(注1)された要因としては、カドミウム及び鉛については、マトリックスの影響とするものが多くみられ(試料中には塩類をマトリックスとして高濃度に含んでいる)、低値を示した。特に、低濃度であるカドミウムはマトリックスの影響が顕著であり、フレイム原子吸光法や ICP 発光分光分析法では溶媒抽出による塩類の除去の操作等が必要と考えられた。砒素については、水素化物発生法を用いる方法では、前処理時の硝酸の除去が不完全なもの、標準液を予備還元しなかったもの、予備還元剤としてよう化カリウムでなく臭化カリウムを用いたために予備還元が不十分であったもの等がみられた。また、2008年より JIS K 0102 に採用されている ICP 質量分析法では、スペクトル干渉を補正するための補正式を用いていない例が多くみられ、特にコリジョン/リアクションセルを用いない場合には質量数 75 の他に質量数 77 でも測定し、補正式を用いてスペクトル干渉を補正することは最低限行うべきであると考えられた。カルシウムについては、試料採取量の間違い、報告時の桁数の間違い等(いわゆる計算間違い・記載間違い)もみられこれらはカドミウム等の他の項目と共通している。

カドミウム、鉛、砒素及びカルシウムの室間精度(CV)は 4.4~18.5%(注2)と良く、濃度の高いカルシウムでは 4.4%と特に良好であった。

重金属類(クロム及びほう素) <廃棄物(下水汚泥)試料>

(試料)

下水処理施設において汚泥を採取し、50 で乾燥・夾雑物を除去後、100 メッシュのふるいを通した部分を集めて、混合・均質化し、250mL のガラス製の瓶に約 50g 入れ、試料とする。参加機関へは瓶を各 1 個送付する。

(結果)

項目	回答機関数	外れ値等による 棄却機関数	平均値 (外れ値を除く)	室間精度(CV) (外れ値を除く)
クロム	313	7	40.5 mg/kg	19.9 %
ほう素	218	33	16.5 mg/kg	24.9 %

(まとめ)

クロムについては、外れ値等として棄却された要因としては、計算間違い・汚染による影響等の例がみられた。分析方法としては、前処理法ではアルカリ融解法と酸分解法(湿式分解法、压力容器法)があり、測定法ではジフェニルカルバジド吸光度法、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法があり、これらの組み合わせであった。全体的には、測定法での違いは明確でなかったが、前処理法では酸分解法がアルカリ融解法より有意に低値となっていた。

ほう素については、外れ値等として棄却された要因は、分析過程での汚染及び ICP 発光分光分析法で

の鉄の影響が多くみられた（なお、全体の 79%が ICP 発光分光分析法で分析していた）。ICP 発光分光分析法における鉄の影響は測定波長 249.678 nm、249.773 nm でみられ、208.959 nm の選択が望まれた。ほう素はクロムと異なり、試料の前処理法（アルカリ融解、酸分解）の違いによる、分析結果への影響はなかった。

全体的には、室間精度はクロム 19.9%、ほう素では高値となる外れ値が多く、室間精度 24.9%と他の項目に比較して大きな値であった。

有機スズ化合物（TBT、TPT）及び有機塩素化合物（p,p'-DDE、p,p'-DDD） <模擬水質試料>  
（試料）

この試料については、下記に示す A 液、B 液を別々に調製し、A 液各 3 個、B 液各 1 個を参加機関に送付する。分析試料は、参加機関において A 液が 1000 倍、B 液が 100 倍となるように水で希釈して混合・調製する。

- ・ A 液 エタノールに所定量の塩化トリ-n-ブチルスズ、塩化トリフェニルスズ、p,p'-DDE 及び p,p'-DDD を加えた後、混合・均質化して、10mL のガラス製のアンプルに約 10mL 分注する。
- ・ B 液 フミン酸を 0.1mol/L 水酸化ナトリウム溶液に溶かして、フミン酸溶液（1W/V%）を調製する。このフミン酸溶液を水で 1000 倍希釈し（塩酸を用いて pH6.5 に調整）混合・均質化後、100mL のガラス製の瓶に約 100mL 分注する。

（結果）

項目	回答 機関数	外れ値等による 棄却機関数	平均値 (外れ値を除く)	室間精度 (CV) (外れ値を除く)	調製濃度 (設定値)
TBT	55	3	0.00497 $\mu\text{g/L}$	24.7 %	0.0046 $\mu\text{g/L}$
TPT	57	5	0.00666 $\mu\text{g/L}$	17.3 %	0.0064 $\mu\text{g/L}$
p,p'-DDE	51	3	0.0756 $\mu\text{g/L}$	12.0 %	0.084 $\mu\text{g/L}$
p,p'-DDD	51	2	0.0625 $\mu\text{g/L}$	17.3 %	0.066 $\mu\text{g/L}$

（まとめ）

測定方法はガスクロマトグラフ質量分析法のみとした。昨年度（平成 19 年度）は TBT では平均値 0.0695  $\mu\text{g/L}$ 、室間精度 21.8%、TPT では平均値 0.0949  $\mu\text{g/L}$ 、室間精度 21.5%、p,p'-DDE では平均値 0.173  $\mu\text{g/L}$ 、室間精度 17.5%、p,p'-DDD では平均値 0.118  $\mu\text{g/L}$ 、室間精度 17.7%であり、今年度（平成 20 年度）は追跡調査として、濃度は有機スズ化合物が 1/10 程度、有機塩素化合物が 1/3 ~ 1/2 程度となり、またフミン酸も添加していたが、その室間精度は 10 ~ 20%程度と昨年度と同様な結果であった。

有機スズ化合物については、外れ値等として棄却された要因は昨年度では希釈倍率による計算間違いが多く見られたが、今年度は少なくなっていた。これらの分析は、誘導体化の操作を含んでいるが、室間精度は 20%程度と過去の同様な分析項目の結果よりも良好であった（例えば、昭和 63 年度、平成元年度における TBT の調査では、高濃度であったが、室間精度は 36.9%、43.3%であった）。

有機塩素化合物については、計算間違いと想定されるような外れ値も少なく、誘導体化の操作を含んでいないためか、室間精度は有機スズ化合物よりも良好であった。

なお、有機スズ化合物、有機塩素化合物とも、平均値は調製濃度と概略一致していた。

ダイオキシン類<廃棄物（ばいじん）試料>  
（試料）

廃棄物焼却施設においてばいじんを採取し、50 において乾燥後、夾雑物を除去後、100 メッシュのふるいを通した部分を集めて、混合・均質化し、100mL のガラス製の瓶に約 50g 入れ、試料とした。参加機関へは瓶を各 1 個送付する。

(結果)

項目		回答 機関数	外れ値等によ る棄却機関数	平均値 (外れ値を除く)	室間精度(CV) (外れ値を除く)
TEQ	PCDDs+PCDFs	127	4	1.09 ng/g	8.9 %
	DL-PCB	127	4	0.0239ng/g	9.9 %
	Total	127	4	1.11 ng/g	9.0 %

(まとめ)

分析対象のダイオキシン類の異性体は、0.001～1ng/g レベル程度であり、ばいじんとしては概して低濃度でないためか異性体に「ND」等の検出不足による分析結果はなかった。外れ値の回答数は TEQ(注 3)としては 4 回答と少なく、室間精度(CV)は 9.0%と良好な結果であった(平均値は TEQ で 1.11ng/g であった)。

ばいじん試料の TEQ に関する室間精度では、今年度が 9.0% (平均値 1.11ng-TEQ/g)、平成 14 年度が 20.2～32.3% (0.0129～0.0288ng-TEQ/g)、13 年度が 9.0% (74.5ng-TEQ/g)、10 年度が 22.7% (25.9ng-TEQ/g) であり、10 年度、14 年度の精度は良くなかった。このような傾向は、異性体の結果についても同様であった。濃度としては、10 年度及び 13 年度は基準値(3ng/g)を超えており、今年度が基準値と同レベル、14 年度がそれを下回っている。10 年度と今年度との比較では、濃度が低くなっている今年度の精度の方が良くなっており、分析技術の向上がみられる。

外れ値等により棄却された原因としては、GC/MS 測定操作における定量イオンピークの分離が不十分、共存物ピークとの分離が不十分な例が多くみられた。ピークの分離が不十分な例としては、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)に関するものが多くみられた。他に、クリーンアップ不足によるもの(除去しきれなかった夾雑物と分析対象の異性体ピークの重なり)等であった。

なお、外れ値ではないが、使用する GC カラムによりピークの重なりが生じる例があり、重なった異性体により大きな値となった分析結果もあった。このような場合には通常、分析結果にピークの重なりがあったことを併記する。今回の調査結果において、単独定量できるカラムと比較して大きい値となった例は、1,2,3,7,8-PeCDF(重なっている異性体 1,2,3,4,8-PeCDF)、1,2,3,4,7,8-HxCDF(1,2,3,4,7,9-HxCDF)、2,3,4,6,7,8-HxCDF(1,2,3,6,8,9-HxCDF 又は 1,2,3,4,6,9-HxCDF)であった。2,3',4,4',5-PeCB(#118)や 2,3,3',4,4'-PeCB(#105)についても重なっている異性体があったとした回答もあったが、分析結果とは直接関係していなかった。

## 2. 環境測定分析検討会による講評

今年度の環境測定分析統一精度管理調査は、昨年度以上の多くの参加機関があり、各機関及び分析担当者等の精度向上の積極的な取り組みに感謝する。また、今回の調査結果を踏まえ、各々の技術が客観的に認識され、環境測定分析技術の一層の向上に繋がるものと期待する。

全体的な結果としては、今年度は良好もしくは相応な精度であった。特に、追跡調査であった水質試料では、昨年度よりも低濃度で共存物質の添加もあったにも関わらず、精度は昨年度並みとなっていた。しかし、不適切な分析操作による外れ値があり、また多くの項目では計算間違い等による単純な外れ値もみられた。本報告書に分析実施上の留意点等を示したので、分析技術向上の参考とされたい。

また、分析方法の問題点として示された結果もあった。例えば、下水汚泥試料中のクロム分析では前処理法としてアルカリ融解法又は酸分解法が行われていたが、結果としては酸分解法がアルカリ融解法より低値となった。

本調査は、その時々ニーズ（測定項目等）や測定分析方法等を踏まえて長年実施しており、以上のような積み重ねから、環境測定分析の精度の向上や環境測定データの信頼性の確保に役立っていると考えられる。例えば、ダイオキシン類に関する調査は平成10年度より実施し、その時々での分析実施上の留意点等から、全体的な精度の向上は明らかとなっている。

（注1）外れ値等の棄却

分析結果については、次のように外れ値を棄却した（（イ）を除いた後、（ロ）を除き、あわせて「外れ値等」とした）。

（イ）「ND」、「以下」又は「0」で示されているもの

（ロ）Grubbsの方法（ ）により、両側確率5%で棄却されるもの

なお、重金属類については、室内の併行測定回数を3回としており、2回以下の結果は外れ値等として取り扱った。

数値的な外れ値の検定方法であり、JIS Z 8402 及び ISO 5725 に規定されている一般的な方法。

（注2）室間精度(CV)、室内精度(CV)

室間精度は同一試料の測定において、異なる試験室における測定値の精度をいう。一方、室内精度は同じ試験室における測定値の精度をいう。精度は、測定値のばらつきの程度であり、通常は標準偏差(SD)及び変動係数（相対標準偏差、CV）で表す。なお、過去の調査事例等を考慮し、室間精度(CV)が20%台までの場合は「良好な結果」であると考えられる。

（注3）毒性当量(TEQ)

ダイオキシン類の量をダイオキシン類の中で最強の毒性を有する2,3,7,8-四塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(2,3,7,8-TeCDD)の量に換算した量として表していることを示す記号。