

環境測定分析統一精度管理調査に関する平成24年度の調査結果の概要

1. 本調査の目的等

本調査は、環境測定分析統一精度管理調査実施要領に基づき、全国の環境測定分析機関に対して参加を募り、応募のあった環境測定分析機関（以下、「参加機関」という。）に均質に調製した環境試料を配布し、参加機関が推奨された分析方法等によって分析した結果と前処理条件や測定機器の使用条件等との関係、その他分析実施上の具体的な問題点等について検討・解析することにより、全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度に関する実態を把握し、参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、環境測定分析技術の一層の向上を図る契機とするとともに、各分析法についての得失を検討して、分析手法、分析技術の改善に貢献し、もって、環境測定分析の精度の向上を図り、環境測定データの信頼性の確保に資することを目的として、昭和50年度より長期にわたって継続的に実施している。

近年では、500前後の環境測定分析機関が参加する我が国でも最大規模の調査であり、また、毎年、多様な環境試料を調査対象とするとともに、試料毎に統計的な分析・評価を行い、その評価結果などについても明らかにしているなど、他の外部精度管理調査にはない優れた特徴を有している。

また、調査結果については毎年度、「調査結果報告書」（本編・資料編合わせて約500ページ）をとりまとめて参加機関や行政機関に配布するとともに、「調査結果説明会」等を開催し、分析上の留意点や分析結果に関して参加機関に技術的な問題点等をフィードバックしている。併せて環境測定分析統一精度管理調査専用ホームページ（<http://www.seidokanri.go.jp/>）において、「調査結果報告書」等の環境測定分析の精度向上に資する情報などを提供している。

2. 調査の概要

調査試料については、環境省水・大気環境局に設置の環境測定分析検討会が策定した「今後の環境測定分析統一精度管理調査のあり方について」（平成23年5月23日）において、「長期計画」として「基本精度管理調査」と「高等精度管理調査」に区分して具体的に規定している。

（1）基本精度管理調査

基本精度管理調査としては、参加機関からの希望が多い試料・項目とし、平成24年度は土壌試料中の重金属類とした。

試料としては農用地土壌、重金属類（対象項目）としては農用地土壌汚染防止法に規定されている農用地土壌汚染対策地域の指定要件としての基準（及び土壌環境基準）が設定されているカドミウム、銅及び砒素の3項目とした。

（2）高等精度管理調査

高等精度管理調査としては、次の2試料とした。

・底質試料1（PCB分析用）

平成22年度の調査結果では、分析方法により精度の違いがみられたため、その確認等の調査（追跡調査）とし、底質試料中のPCBを対象項目とした。分析方法としては、パックドカラム-ガスク

ロマトグラフ法(GC/ECD)、キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)、キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)、キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)の4つを対象とした。

・底質試料2(有機塩素化合物分析用)

「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に規定されている有機塩素化合物を対象とし、底質試料における精度確認を行った。対象項目としては、詳細項目(注1)3項目(p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD)及び参照項目(注1)16項目(-HCH等)を対象とした。

3. 調査の方法

本調査は、全国の環境測定分析機関に対して事前に調査への参加募集を行った(平成24年7月3日~8月3日)。応募のあった機関(参加機関)に均質に調製した試料を配布し、参加機関による分析後、分析結果及び関連する情報を回収した(平成24年9月4日~6日試料配布。10月19日土壌試料及び底質試料2(有機塩素化合物)、11月15日底質試料1(PCB)分析結果報告締切。)

参加機関は、全体で431機関(公的機関76、民間機関355)であり、調査結果(分析結果等)の回答は410機関、回収率としては95.1%であった。

提出された分析結果等については早期に集計・解析し、平成24年10月19日締切分については、速報として中間報告(暫定版)を作成し、公表した(12月7日)。さらに、環境測定分析検討会及び同統一精度管理調査部会における検討を踏まえ全体の中間報告を作成し、その公表とともに参加機関へ概要を送付した(平成25年1月15日)。

その後、外れ値等の極端な分析結果について、参加機関へアンケート調査を行い、外れ値等に対するフォローを行った(アンケート期間:平成25年1月15日~2月8日)。

最終的な調査結果については、環境測定分析検討会及び同統一精度管理調査部会において更に解析・評価・検討を行い「調査結果報告書」(本編・資料編)としてまとめ、参加機関に送付するとともに、全国3か所にて調査結果説明会を実施しフィードバックを行う(平成25年6月報告書送付、平成25年7月説明会実施予定)。また、地方自治体に対しては、地域ブロックごとの会議にて同様に結果の説明を行うこととしている(平成25年7月予定)。

(平成24年度調査の参加機関数及び回答機関数)

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	41	37	90.2
	市	35	35	100.0
民間機関		355	338	95.2
合計		431	410	95.1

4. 調査の結果及び精度管理

(1) 重金属類(カドミウム、銅及び砒素) <土壌(農用地土壌)試料>
試料

農用地において土壌を採取し、50 において乾燥後、夾雑物を除去する。その後、150 μm(100メッ

シュ)のふるいを通した部分を集め、さらに混合・均質化して、250 mL のポリエチレン製の瓶に約 125 g 入れる。参加機関へは瓶を各 1 個送付する。

なお、農用地土壌汚染対策地域の指定要件としての基準のカドミウム濃度 (0.4 mg/kg : 米の濃度) を考慮し、カドミウム濃度 0.4mg/kg 以上の農用地土壌を採取した。

結果

項目	回答数	外れ値等による棄却数	平均値 (外れ値を除く)	室間精度CV (外れ値を除く)
カドミウム	378	15	1.42 mg/kg	13.5 %
銅	375	18	12.0 mg/kg	22.1 %
砒素	308	6	0.817 mg/kg	31.2 %

まとめ

回答数は、カドミウム、銅に比べて砒素は少なかった。外れ値等 (注 2) を除いた室間精度 (CV) (注 3) の値は、カドミウム、銅、砒素の順であり、砒素は最も良くなかった。以下、試料液 (カドミウム・銅では 0.1mol/L 塩酸による溶出液、砒素では 1mol/L 塩酸による溶出液) の調製方法と検定の方法に分けて、分析実施上の留意点等を示す。

・試料液の調製方法

公定法 (農用地土壌汚染防止法に規定されている農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る検定の方法) (注 4) と異なった操作 (例えば、試料量、溶媒量、振とう方法等) を行った例がみられたが、分析結果との関係はみられなかった。しかし、公定法による試料液の調製では、試料量 10.0g、溶媒量 50.0mL 等のように規定されており、これらの基本的な条件は守る必要がある。

・検定の方法

カドミウム

分析方法としては、ICP 発光分光分析法が多く、次にフレイム原子吸光法、ICP 質量分析法、電気加熱原子吸光法の順となっており、その他の方法はなかった。

電気加熱原子吸光法については、回答数は少なく、他の方法よりも外れ値の割合は大きく、3 回の併行測定 of 精度もよくなかった。ICP 発光分光分析法については、フレイム原子吸光法よりも平均値が小さく、室間精度 (CV) も大きい傾向である。これらは (特に電気加熱原子吸光法では) 共存物質 (マトリックス) の影響と考えられ、適切な測定 (標準添加法等) が望まれる。

銅

適用している分析方法は、カドミウムと概略同様である。

銅の濃度はカドミウムよりも高いためか、ICP 発光分光分析法ではマトリックスの影響はほとんどなかった。しかし、電気加熱原子吸光法ではカドミウムと同様に回答数が少ないが、マトリックスの影響がみられ、適切な測定 (標準添加法等) が望まれる。また、ICP 質量分析法では、絶対検量線法の平均値が内標準法の平均値と比べて低く、マトリックスの影響が考えられ、適切な測定 (内標準法等) が望まれる。

砒素

分析方法としては、水素化物発生原子吸光法が多く、次に ICP 質量分析法、水素化物発生 ICP 発光分光分析法となっており、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法は 2 回答と少なく、その他の方法 (水素化物発生を行わない ICP 発光分光分析法) が 1 回答であった。

ふたつの水素化物発生法 (水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生 ICP 発光分光分析法) と ICP 質量分析法との比較では、ICP 質量分析法が水素化物発生法よりも平均値が大きい結果であった。こ

れは水素化物発生の効率やマトリックスの影響等と考えられ、前処理（酸分解）、水素化物発生法における予備還元と測定（原子吸光法、ICP 発光分光分析法）、ICP 質量分析法による測定等の各操作を精査したが、どちらの結果が真値に近いか、また平均値が大きく異なる原因ははっきりわからなかった。本調査における追跡調査を含めて、今後の検討が必要であると考えられた。

(2) PCB<底質試料1>

試料

海域において底質を採取し、50 において乾燥後、夾雑物を除去する。その後、150 μm (100 メッシュ)のふるいを通した部分を集め、さらに混合・均質化して、100 mL のガラス製の瓶に約 50 g 入れる。参加機関へは瓶を各 1 個送付する。

なお、底質試料中の PCB は平成 22 年度調査した項目の追跡調査であり、底質の採取にあたっては PCB 濃度・性状等が平成 22 年度と類似したものとした。

結果

分析方法（測定操作）別に PCB の結果を示す。

分析方法（測定操作）	回答数	外れ値等による棄却数	平均値 (外れ値を除く)	室間精度CV (外れ値を除く)
パケットカラム-GC/ECD	98	1	123 μg/kg	45.9 %
キャピラリーカラム-GC/ECD	54	1	115 μg/kg	40.4 %
キャピラリーカラム-GC/QMS	2	0	109 μg/kg	-
キャピラリーカラム-GC/HRMS	9	0	136 μg/kg	13.6 %
全体	163	2	121 μg/kg	42.8 %

まとめ

測定操作別の回答数としては、平成 22 年度と概ね同様であり、パケットカラム-GC/ECD 約 60%、キャピラリーカラム-GC/ECD 約 33% であり、GC/ECD 全体で 90% 以上、キャピラリーカラム - GC/HRMS は約 6%、キャピラリーカラム - GC/QMS は約 1% とほとんど適用されていない。

外れ値としては大きな値 2 回答があり、それらを除くと回答数 161、平均値 121 μg/kg、室間精度 (CV) は 42.8% であった。平成 22 年度では外れ値 3 回答を除くと、回答数 155、平均値 140 μg/kg、室間精度 (CV) は 37.5% であり、全体の結果は今年度と大きく変わらない。

測定操作別の結果としては、パケットカラム-GC/ECD での室間精度 CV (45.9%)、キャピラリーカラム-GC/ECD (40.4%) に比べて、キャピラリーカラム-GC/HRMS (13.6%) は良好な室間精度となっていた。

平成 22 年度はパケットカラム - GC/ECD とキャピラリーカラム - GC/ECD の間にも室間精度の違いは見られたが、今年度はその違いが小さくなった。また、キャピラリーカラム - GC/HRMS の平均値は、他の方法よりも大きい値となっていたが、有意な差とはなっていない (平成 22 年度も同様の傾向であった)。

測定操作以外では、抽出の方法、クリーンアップの方法、スパイク (サロゲート及びシリンジスパイク) 添加の有無、標準物質の種類 (KC-300 ~ KC-600 の混合物、1 ~ 10 塩素化物を各一つ以上含む混合物)、定量方法 (絶対検量線法、内標準法) 等により、室間精度に違いがみられた。しかし、これらの違いは、測定操作の結果を反映したものであった (例えば、抽出操作の方法では、アルカリ分解・ヘキサン抽出はパケットカラム-GC/ECD 及びキャピラリーカラム-GC/ECD で、トルエン (ソックスレー等) 抽出はキャピラリーカラム-GC/HRMS で適用されており、そのためかトルエン (ソックスレー等) 抽出での室間精度が良くなっていた)。

(3) 有機塩素化合物<底質試料2>

試料

海域において底質を採取し、50 において乾燥後、夾雑物を除去する。その後、150 μm (100メッシュ)のふるいを通した部分を集め、さらに混合・均質化して、100 mLのガラス製の瓶に約50 g入れる。参加機関へは瓶を各1個送付する。

なお、底質の採取にあたっては、分析対象項目(詳細項目及び参照項目)の多くが測定可能な濃度となるように配慮する。

結果

項目	回答数	外れ値等による棄却数	平均値 (外れ値を除く)	室間精度(CV) (外れ値を除く)
(詳細項目: 3項目)				
p,p -DDT	19	5	26.4 μg/kg	46.5 %
p,p -DDE	24	1	31.0 μg/kg	27.5 %
p,p -DDD	19	0	19.6 μg/kg	39.4 %
(参照項目: 16項目)	回答数が5~9と少なく、また「ND」や大きい値(オーダーの異なる結果)の外れ値等もあり、統計量(外れ値等を除いた平均値及び室間精度等)を示していない。			

まとめ

回答数は(有機塩素化合物全体では)27、そのうち詳細項目(3項目)では19~24、参照項目(16項目)では5~9であり、前記のカドミウムやPCBに比べて著しく少ない。分析方法(溶媒抽出-GC/MS)としては(回答の多いp,p -DDEで示すと)、GC/QMS法が16回答、GC/HRMS法が7回答、GC/MS/MS法が1回答であった。

詳細項目では、平均値19.6~31.0 μg/kg、室間精度(CV)27.5~46.5%とばらつきは大きかった。これは、試料中に共存物質(硫黄や鉱油等)を高濃度で含み(強熱減量として15.2%)、比較的解析の難しい試料であったためと考えられた(共存物質の影響は、項目により異なっている)。

分析方法の違いによって室間精度に有意差が認められ、GC/HRMS法の精度が良い結果となった(例えば、p,p -DDTでの室間精度(CV)はGC/QMS法が52.4%、GC/HRMS法が14.1%であった)。また、外れ値や「ND」の回答の多くもGC/QMS法による結果であった。分解能の低いGC/QMSを使用する場合、いかに妨害成分の影響を受けずに分析するか、共存物質の多い試料を処理する方法(適切なクリーンアップ)が重要と考えられた。

クリーンアップ操作としては、GC/QMS法を用いた回答ではフロリジル又はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(及び還元銅処理)の実施が多く、クロマトグラムからもクリーンアップ不足であった。一方、GC/HRMS法を用いた回答では、硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーやアセトニトリル/ヘキサン分配等により大部分の有機物成分や油分を除去する操作を実施した回答の割合が高かった。試料の状況(試料液の着色、結晶の析出等)又はクロマトグラムの状況(妨害ピークの存在等)により、クリーンアップ操作の追加等、適切に処理する必要がある。

今回の有機塩素化合物の結果については、回答数が非常に少なく、十分検討されたクリーンアップ操作ではない場合もあり、適正な分析精度の実態把握になっていない可能性がある。今後は、多くの分析機関が参加できるように、クリーンアップ方法の検討とクリーンアップ操作の可能な分析期間を十分に設けて調査(追跡調査)を行うこと等により、分析精度の実態とともに分析実施上の留意点や結果に影響する要因等を調べるのが重要と考えられる。

5. 平成 24 年度調査の総括

平成 24 年度の環境測定分析統一精度管理調査は多くの参加機関があり、全体的に良好もしくは相応な精度の結果が多かった。特に、土壌試料中のカドミウム及び銅については、良好な結果であった。砒素については、予備還元・水素化物発生での測定や共存物質の多い試料での ICP 質量分析での測定であることから、カドミウム及び銅に比べ室間精度 CV は大きくなった。

追跡調査であった底質試料中の PCB については、平成 22 年度と概略同様な結果であった（パックドカラム-GC/ECD 及びキャピラリーカラム-GC/ECD については、回答数は多かったが、キャピラリーカラム-GC/HRMS に比べて良くない精度となった）。

底質試料中の有機塩素化合物(p,p'-DDT 等)については、全体的に回答数は少なく、ばらついていた。また、分析方法により精度の違いがみられ、特に GC/QMS 法はばらついており、これは共存物質の影響と考えられることから、試料に対する適切なクリーンアップが望まれる。

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。最後に、平成 24 年度の調査結果のうち、分析精度の向上のため、特に留意すべき事項を（追跡調査の必要性を含めて）以下に示す。

・土壌（カドミウム、銅）

電気加熱原子吸光法では、ばらつきが大きい。共存物質（マトリックス）の影響であり、その対策（標準添加法等）が必要である。また、銅では ICP 質量分析法において、絶対検量線法では共存物質の影響がみられており、その対策（内標準法等）が必要である。

・底質（PCB）

パックドカラム-GC/ECD では、ばらつきが大きい。このことは平成 22 年度と今年度の 2 回の確認であり、分析方法のそのものの特徴と考えられる。

・土壌（砒素）

水素化物発生法（水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生 ICP 発光分光分析法）と ICP 質量分析法との比較では、ICP 質量分析法の平均値が大きかったが、この平均値が離れている原因ははっきりわからなかった。

本調査において、土壌又はマトリックスの類似する試料（又はマトリックスの多い試料）での追跡調査も含めて、今後の検討が必要であると考えられる。

・底質（有機塩素化合物）

今回の有機塩素化合物の結果については、回答数が非常に少なく、全体的にばらつきが大きい（項目によりばらつきは異なっている）。これは共存物質（硫黄や鉱物油等）の影響であり、クリーンアップ操作が難しく、また十分検討されたクリーンアップ操作を行っていない分析結果も含まれていたためと考えられる。

多くの分析機関が参加し、適切なクリーンアップの可能な分析期間を設けて追跡調査を行うことが必要と考えられる。

(注1) 詳細項目、参照項目

詳細項目とは、分析結果とともに分析条件等も報告とした調査であり、土壌（農用地土壌）試料中の重金属類や底質試料1中のPCBと同様となる。参照項目については、分析条件等の調査はせず、分析結果の報告のみとしている。

- ・詳細項目（3項目）：p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD
- ・参照項目（16項目）：-HCH、-HCH、-HCH(リンデン)、-HCH、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、cis-クロルデン、trans-クロルデン、オキシクロルデン、cis-ノナクロル、trans-ノナクロル、ヘキサクロロベンゼン(HCB)、o,p'-DDT、o,p'-DDE、o,p'-DDD

(注2) 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、土壌（農用地土壌）試料中の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。また、3回の室内変動（変動係数）が大きく、上記（イ）及び（ロ）を棄却した後の室間変動（変動係数）を超えるものを外れ値等とした。

() 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である。

(注3) 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。

(注4) 公定法（農用地土壌汚染防止法に規定されている農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る検定の方法）

「農用地土壌汚染防止法に規定されている農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る検定の方法」とは、カドミウムでは「農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係るカドミウムの量の検定の方法を定める省令」(昭和46年農林省令第47号)、銅では「農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る銅の量の検定の方法を定める省令」(昭和47年総理府令第66号)、砒素では「農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る砒素の量の検定の方法を定める省令」(昭和50年総理府令第31号)を示す。