

環境測定分析統一精度管理調査に関する平成27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。）に対し、均質に調製した環境試料を配布する。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に関して、前処理条件、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・解析することをもって、①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、②参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、③各分析法についての得失等の検討により分析手法、分析技術の改善に貢献する。それらにより、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するものであり、昭和50年度より長期にわたり継続的に実施している。

近年では、全国から数百も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。

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500～600ページ程度）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.env.go.jp/air/tech/seidokanri/index.html>）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. 調査試料及び対象項目の概要

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、「調査計画」として「基本精度管理調査」と「高等精度管理調査」に区分した上で、概ねの内容を示している。

（1）基本精度管理調査

基本精度管理調査としては、参加機関において分析頻度が高い項目とし、平成27年度は大気試料（PM2.5抽出液試料）中のイオン成分（アニオン及びカチオン）とした。

・大気試料（PM2.5抽出液試料：イオン成分分析用）

PM2.5の成分分析に設定されているアニオン3項目（塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン）及びカチオン5項目（カリウムイオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン）の8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。

- ・大気試料 2 (捕集管吸着物試料：アルデヒド類分析用)

前年度(平成 26 年度)の調査結果を踏まえて、今年度は有害大気汚染物質であるアルデヒド類とした。前年度では大気試料中の揮発性有機化合物(最近に優先取組物質となった塩化メチル及びトルエン含めて、ベンゼン等の多くの有害大気汚染物質等)を対象としたが、その結果は過去の結果(例えば平成 22 年度の結果)とほとんど変わらなかった。そのため、揮発性有機化合物に変えて、同じく有害大気汚染物質であるアルデヒド類(ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド)をとりあげ、追跡調査(対象項目を変えて精度の実態確認のための調査)とした。

- ・底質試料(フタル酸エステル類分析用)

底質試料中のフタル酸エステル類は平成 16 年度以降に実施していなかったため、その精度確認のための調査とした。対象項目としては、詳細項目(注 1)はフタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジルの 4 項目、参照項目(注 1)はフタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ペンチル、フタル酸ジ-n-ヘキシルの 5 項目とした。

3. 調査の経過と参加機関

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 27 年 7 月 7 日～8 月 6 日)。応募のあった機関(参加機関)に均質に調製した大気試料 1、大気試料 2 及び底質試料を配布した(平成 27 年 9 月 8 日～10 日試料配布)。いずれの試料とも、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 27 年 10 月 15 日大気試料、11 月 12 日底質試料の分析結果報告締切)。

参加機関は、全体で 367 機関(公的機関 86、民間機関 281)であり、調査結果(分析結果等)の回答は 357 機関、回収率としては 97.3%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 27 年 10 月 15 日締切分(大気試料)については、調査結果の速報を作成し、公表した(平成 27 年 12 月 10 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間接報告を作成し、その公表とともに参加機関へ概要を送付した(平成 28 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、外れ値等に対する原因究明を行った(平成 28 年 1 月 15 日～2 月 5 日アンケート期間)。

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・検討を行って「調査結果報告書」(本編・資料編)にまとめ、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 28 年 5 月報告書送付、平成 28 年 7 月説明会予定)。また、地方自治体については、地域ブロックごとの会議にて報告を行うこととしている(平成 28 年 7 月予定)。

(平成 27 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	45	45	100.0
	市	41	41	100.0
民間機関		281	271	96.4
合計		367	357	97.3

4. 調査の結果及び精度管理

(1) イオン成分 (アニオン: 塩化物イオン、硝酸イオン及び硫酸イオンの3項目) (カチオン: カリウムイオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン及びカルシウムイオンの5項目) <模擬大気試料1 (PM2.5抽出液試料)>

①試料

塩化ナトリウム、硝酸カリウム、硫酸カルシウム・二水和物、硝酸マグネシウム・六水和物、硫酸アンモニウム及びしゅう酸・二水和物の所定量を超純水に溶かした。その後、混合・均質化し、500 mL ポリエチレン瓶に約 500 mL を入れた。参加機関へは瓶を各 1 個送付した。

分析試料は、環境大気中の PM2.5 をフィルターに捕集し、その中のイオン成分を水で抽出した溶液を想定した。試料液 (模擬 PM2.5 抽出液) 中の分析対象の各イオンの濃度は全国における環境大気の平均的な濃度レベル程度とした (ただし、試料液は大気 1 m³ に相当するフィルターに水 1.5 mL の割合で添加して調製した溶液 (PM2.5 抽出液) を想定している)。また、共存物質として、環境大気より検出されている例の多いしゅう酸イオンを環境大気 of 平均的なレベルを目途として添加した。

②結果

項目		回答数	外れ値等による棄却数	平均値 (外れ値等を除く)	室間精度CV (外れ値等を除く)	設定値 (調製濃度)
アニオン	塩化物イオン	299	12	0.708 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	5.9 %	0.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	硝酸イオン	305	28	1.24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	4.4 %	1.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	硫酸イオン	297	10	7.95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.2 %	8.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
カチオン	カリウムイオン	215	12	0.511 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	7.8 %	0.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	アンモニウムイオン	231	22	2.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	4.1 %	2.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	ナトリウムイオン	217	15	0.461 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	6.5 %	0.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	マグネシウムイオン	223	40	0.0856 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	6.7 %	0.085 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	カルシウムイオン	223	32	0.173 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	10.0 %	0.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

(注) 試料液 (PM2.5 抽出液試料) 中の各イオン濃度 (mg/L) を測定し、分析結果は大気濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) に換算している (PM2.5 を採取したフィルターに水 (大気 1 m³ に相当するフィルターに水 1.5 mL の割合) を加えて抽出した試料液であるとして算出する)。

③まとめ

回答数はアニオンが 297~305、カチオンが 215~231 であり、アニオンの方が多かった。外れ値等 (注 2) を除いた室間精度 CV (注 3) はアニオンが 3.2~5.9%、カチオンが 4.1~10.0% であり、いずれの項目とも 10% 以下と小さい値であった。また、外れ値等を除いた平均値は、いずれの項目とも調製濃度と概ね適合していた。これらのことから、アニオン、カチオンの 8 項目とも良い精度と考えられた。

・アニオン (塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン)

塩化物イオンの分析方法については、すべてイオンクロマトグラフ法であり、イオン電極法、その他の方法の回答はなかった。硝酸イオンの分析方法の多くはイオンクロマトグラフ法であり、銅・カドミウム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法と流れ分析法が若干あった (流れ分析法は、銅・カドミウム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法と原理を同一とする方法である)。硫酸イオンについては、クロム酸バリウム吸光光度法の 1 回答を除き、分析方法はイオンクロマトグラフ法であった。

以上のようにアニオンの 3 項目はイオンクロマトグラフ法がほとんどであり、結果としては良い精度であったが、外れ値については不適切な検量線によるものが多くみられた。成分 (分析項目) により濃度は異なっており、適切な濃度範囲の検量線 (特に最高濃度が高すぎないこと) での定量が望まれる。

・カチオン（アンモニウムイオン）

分析方法はイオンクロマトグラフ法が多く、次にインドフェノール青吸光光度法、流れ分析法の順となっていた（イオン電極法の回答はなかった）。これらの3方法とも外れ値等を除いた平均値は（調製濃度と近い値であったが）インドフェノール青吸光光度法が若干大きい値であったが、室間精度 CV は、3方法に違いはなかった。

イオンクロマトグラフ法での外れ値については、アニオンと同様、不適切な検量線によるものがみられ、適切な濃度範囲の検量線等での定量が望まれる。

・カチオン（カリウムイオン、ナトリウムイオン）

分析方法はイオンクロマトグラフ法が多く、次にフレイム原子吸光法となっていた。フレイム光度法は少数であり、その他の方法である ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法は少なかった。

回答の多かったイオンクロマトグラフ法、フレイム原子吸光法では、両法とも外れ値等を除いた平均値はフレイム原子吸光法の方が若干大きい値であり、フレイム原子吸光法の方が調製濃度に近かった。室間精度 CV の値は、カリウムイオンではイオンクロマトグラフ法の方が良い精度であったが、ナトリウムイオンでは違いがなかった。

外れ値としては、イオンクロマトグラフ法に比べてフレイム原子吸光法の方がその割合は多く、不適切な検量線（濃度範囲が不適等）の使用や装置の不良がみられた。

・カチオン（マグネシウムイオン、カルシウムイオン）

分析方法はイオンクロマトグラフ法が多く、次に ICP 発光分光分析法、フレイム原子吸光法の順であった（その他として、ICP 質量分析法が少数であった）。

回答の多かったイオンクロマトグラフ法、ICP 発光分光分析法、フレイム原子吸光法では、平均値は ICP 発光分光分析法が若干大きく調製濃度に近かった。また、室間精度 CV の値も、ICP 発光分光分析法は小さい傾向であった。

これらの2項目は他のイオン成分と比較して外れ値が多く、カルシウムイオンでは他のイオンよりも室間精度は悪かった。これは、試料中の濃度（調製濃度：マグネシウム $0.085 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、カルシウム $0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）がイオンクロマトグラフ法やフレイム原子吸光法の検出下限値に近いためであると考えられた。イオンクロマトグラフ法においては、ナトリウムイオンやカリウムイオンと比較して低濃度かつピークが比較的ブロードであるため、ベースラインの設定が不適切であると分析値が大きく変動することとなるために注意が必要であり、また、他のイオンと同様に検量線の濃度範囲を試料の濃度に応じで適切に設定することが重要である。

フレイム原子吸光法においても調製濃度が検出下限値付近であったことから、外れ値が多い結果となった。

（2）アルデヒド類（ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの2項目）＜模擬大気試料2（捕集管吸着物試料）＞

①試料

ホルムアルデヒド-2, 4-DNPH（注4）、アセトアルデヒド-2, 4-DNPH、アセトン-2, 4-DNPH、メチルエチルケトン-2, 4-DNPH、ベンズアルデヒド-2, 4-DNPH 及びアクロレイン-2, 4-DNPH（アクリルアルデヒド-2, 4-DNPH）の所定量を含むアセトニトリル溶液を調製し、その $5 \mu\text{L}$ を 2, 4-DNPH-シリカ捕集管（DNPH アクティブガスチューブ：SIBATA 製品）に添加した（充てん剤中央になるように添加した）。次に、窒素を通気して（ $500\text{mL}/\text{分}$ 、5分間）分散させた後、密栓して、捕集管吸着物試料とした。次に、調製した捕集管吸着物試料 2 個をひとつの袋に詰めた（なお、使用した捕集管はすべて同一ロットのものとした）。

参加機関へはひとつの袋（捕集管吸着物試料 2 個）を送付した。

分析試料は、環境大気中のアルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド）を捕集管に吸着・採取したものを想定した。試料（捕集管 1 個）に含まれている各アルデヒドの質量（ μg ）は全国における環境大気の平均的な濃度レベル程度を目途として添加した（環境大気 144 L を採取（0.1 L/min で 24 時間採取）したと想定して捕集管に添加した）。また、共存物質については、環境大気より検出されている例の多いアルデヒド類及びケトン類の 4 物質（アセトン、メチルエチルケトン、ベンズアルデヒド及びアクロレイン）とし、環境大気の平均的な濃度レベルを目途として捕集管に添加した。

②結果

項目	回答数	外れ値等による棄却数	平均値 (外れ値等を除く)	室間精度 CV (外れ値等を除く)	設定値 (調製濃度)
ホルムアルデヒド	196	14	4.43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	6.9 %	4.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
アセトアルデヒド	193	14	2.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	12.3 %	2.78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

（注）模擬大気試料2(捕集管吸着物試料)に含まれる各アルデヒド類の質量（ μg ）を測定し、分析結果は大気濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）に換算している（大気144 L（0.1 L/minで24時間）を1個の捕集管に採取したとして算出する）。したがって、設定値（調製濃度）は捕集管への添加量から算出している（捕集管に含まれているアルデヒド類の量は考慮していない）。

③まとめ

回答数は、ホルムアルデヒドが 196、アセトアルデヒドが 193 であり、概ね同じ回答数であった（アルデヒド類としては回答数 204 であり、19 回答を除き、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの 2 項目を分析していた）。外れ値等を除いた室間精度 CV については、ホルムアルデヒドが 6.9%、アセトアルデヒドが 12.3% であり、ホルムアルデヒドのばらつきは特に小さかった。平均値については、ホルムアルデヒドは調製濃度と近かったが、アセトアルデヒドは設定濃度より若干大きい値（約 5% 大きい値）であったが、原因はわからなかった。

・ホルムアルデヒド

分析方法は高速液体クロマトグラフ法（HPLC）が大部分であった。ガスクロマトグラフ法（GC/FTD）、ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）、高速液体クロマトグラフ質量分析法（HPLC/MS）は、いずれも回答数 3 と少なかった。分析方法間に平均値、室間精度 CV とも大きな違いはみられなかった。

なお、外れ値となった理由については、計算ミス（溶出容量の間違い等）が多く、確認することが必要である。

・アセトアルデヒド

分析方法は、ホルムアルデヒドと同様に HPLC が大部分であった。次いで、GC/FTD、GC/MS、HPLC/MS の順で回答数は 8~3 といずれの方法とも HPLC に比べて少なかったが、ホルムアルデヒドと比べると GC/FTD の回答が若干多くなっていた。HPLC と GC（FTD、MS）を比べると、平均値に違いはみられなかったが、室間精度 CV は違いがあり、GC（FTD、MS）の方がよくなかった。

なお、外れ値となった理由は、ホルムアルデヒドと同様であった。

（3）フタル酸エステル類（詳細項目（注1）：フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル及びフタル酸ブチルベンジルの 4 項目）(参照項目（注1）：フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ペンチル及びフタル酸ジ-n-ヘキシルの 5 項目) <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、夾雑物を除去した。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を入れた。参加機関へは瓶を各1個送付した。

分析方法は「底質調査方法」又は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に定める方法としており、分析対象項目（詳細項目及び参照項目）の多くがこれらの分析方法で検出される濃度（測定可能な濃度）になるような底質を採取した。

②結果

項目	回答数	外れ値等による棄却数			平均値 (外れ値等を除く)	室間精度CV (外れ値等を除く)	
		ND等	Grubbs	計			
詳細項目	フタル酸ジ-n-ブチル	22	0	2	2	248 μg/kg	15.1 %
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	25	0	0	0	895 μg/kg	44.3 %
	フタル酸ジシクロヘキシル	18	12	0	12	3.59 μg/kg	17.6 %
	フタル酸ブチルベンジル	21	2	1	3	22.3 μg/kg	36.0 %
参照項目	フタル酸ジエチル	13	2	0	2	36.3 μg/kg	138 %
	フタル酸ジプロピル	9	8	-	-	-	-
	フタル酸ジイソブチル	8	0	2	2	12.9 μg/kg	17.1 %
	フタル酸ジ-n-ペンチル	10	9	-	-	-	-
	フタル酸ジ-n-ヘキシル	9	8	-	-	-	-

(注1) 大部分の分析結果がND等である参照項目（フタル酸ジプロピル、フタル酸ジ-n-ペンチル及びフタル酸ジ-n-ヘキシルの3項目）については、Grubbsの検定を行っていない（棄却後の平均値及び室間精度は示していない）。

(注2) ND等の回答の多い4項目（フタル酸ジシクロヘキシル及び(注1)の3項目）の検出下限値は、いずれの項目もほとんどの回答は10 μg/kg以下となっている。

(注3) ヒストグラム等から判断して離れた分析結果があるが、全体の回答数が少ないためにGrubbsの検定では外れ値とならなかった項目は3であり、これらの項目の室間精度CVは大きな値となっていた。これらの離れた値を外れ値扱いにした場合の結果を参考として、下記に示す（該当する3項目の離れた値の回答数は、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルが5(大きい値3、小さい値2)、フタル酸ブチルベンジルが3(いずれも大きい値)、フタル酸ジエチルが3(いずれも大きい値)であった）。

項目	回答数	外れ値等による棄却数				平均値 (外れ値等を除く)	室間精度CV (外れ値等を除く)	
		ND等	Grubbs	離れている値	計			
詳細項目	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	25	0	0	5	5	840 μg/kg	14.1 %
	フタル酸ブチルベンジル	21	2	1	3	6	19.3 μg/kg	23.3 %
参照項目	フタル酸ジエチル	13	2	0	3	5	13.1 μg/kg	6.9 %

③まとめ

回答数は（フタル酸エステル類全体では）27であった。詳細項目（4項目）の回答数は18～25であり、多くの回答では3項目とも分析していた。参照項目（5項目）の回答数は8～13であり、詳細項目より少なく、フタル酸エステル類を分析した回答27の半数以下であった。

分析方法としては、すべての回答とも、前処理（底質からの抽出操作、抽出液のクリーンアップ操作）、測定操作となっていた。底質からの抽出操作については、すべてアセトニトリルによる振とう及び超音波抽出であった。抽出液のクリーンアップ操作については、溶媒抽出（ヘキサンによる抽出とフロリジルカラム）による処理が多く、GPC（注5）による処理は少なかった。測定操作については、すべてガスクロマトグラフ質量分析（GC/MS）であった。

詳細項目の4項目については、平均値 3.59~895 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度 CV15.1~44.3%であり、項目により濃度、精度とも大きく異なったが、いずれの項目ともヒストグラムでは平均値付近の階級が最大頻度となっていた。室間精度が項目により大きく違ったのは、濃度（平均値）の大小よりも、平均値より離れた値があり、それらが Grubbs 検定で外れ値になるか否かに関わっていると考えられた。平均値より離れた値が複数あり、それらが Grubbs 検定で外れ値とならなかった2項目（フタル酸ジ-2-エチルヘキシル及びフタル酸ブチルベンジル）については、室間精度 CV が 30%台、40%台と大きくなっていた（参照項目のフタル酸ジエチルも同様で室間精度 CV が極端に大きくなっていた）。それらの項目に対して、離れた値が外れ値となったフタル酸ジ-n-ブチル及び ND を除くと離れた値がなかったフタル酸ジシクロヘキシルの2項目については、室間精度 CV10%台と小さかった。なお、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ブチルベンジル及びフタル酸ジエチルについては、Grubbs 検定で外れ値とならなかったがヒストグラム等から判断して離れた分析結果があり、室間精度 CV36.0~138%であったものが、それらを外れ値扱いにすると室間精度 CV は 6.9~23.3%となった。

外れ値等となった原因については、計算ミス、記載ミス（他の項目を記載等）が多く、確認することが重要である。なお、汚染と考えられるものもあったが、その原因ははっきりしなかった。

検出下限値については、ND 等の回答の多い4項目（詳細項目：フタル酸ジシクロヘキシル、参照項目：フタル酸ジプロピル、フタル酸ジ-n-ペンチル及びフタル酸ジ-n-ヘキシル）とも、ほとんどの回答は 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下となっていた（「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」での目標検出下限は 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、ただしフタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシルが 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ である）。これらの参照項目（3項目）では ND 等の回答がほとんどであったが、詳細項目のフタル酸ジシクロヘキシルについては ND 等でない回答が 6 あり（18 回答中の 12 が ND 等であったが）、平均値は 3.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度 CV17.6%であった。また、ND 等の回答、ND 等でない回答とも上記に示したように分析方法（抽出、クリーンアップ、測定）に大きな違いはなかった。これらのことから 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下の濃度も精度よく分析できる（室間精度 CV : 10%台）と想定された。

5. 平成 27 年度調査の総括

平成 27 年度の環境測定分析統一精度管理調査の参加機関数は 367 であり、最近の参加機関数 400~500 程度に比べて少なかった。今年度の基本精度管理調査は大気試料（PM2.5 抽出液試料）中のイオン成分（塩化物イオン、カリウムイオン等）であり、例年実施している環境基準等の規制項目に係る水質の一般項目（BOD、COD、全窒素等）や水質・底質・土壌・廃棄物試料の重金属類（カドミウム、鉛等）と異なったためと考えられた（注 6）。

全体的には良好もしくは相応な精度の結果が多かった。特に、大気試料（PM2.5 抽出液試料）中のイオン成分については、良好な結果であった。また、有害大気汚染物質としての追跡調査であった大気試料（捕集管吸着物試料）中のアルデヒド類（ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド）については、平成 26 年度の揮発性有機化合物よりも回答数は大幅に増加し、精度も良好な結果であった。底質試料中のフタル酸エステル類については、項目により精度は異なったが、全体的には相応な（もしくは良好な）精度と考えられた。

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。最後に、平成 27 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（追跡調査の必要性を含めて）を以下に示す。

- ・模擬大気試料 1（PM2.5 抽出液試料）（イオン成分）

イオンクロマトグラフ法では、各イオンとも濃度範囲が不適切である検量線による外れ値が多くみられたため、濃度範囲が適切で直線的な検量線等での定量が重要である。

マグネシウム、カルシウムのように低濃度（PM2.5 抽出液では低濃度と想定される）の項目では、イオンクロマトグラフ法やフレイム原子吸光法では検出下限値に近い値のため、外れ値が多くなった。装置及び操作条件の最適化、低濃度を精確に定量するための適切な検量線の作成等が重要である。また、ICP 発光分光分析法は精度良く分析できていたことから、この方法で実施（確認）することも効果的である。

- ・模擬大気試料 2（捕集管吸着物試料）（アルデヒド類）

外れ値の多くは計算ミス（溶出量の間違い等）であり、分析操作等の確認が重要である。

- ・底質試料（フタル酸エステル類）

外れ値等になった回答では、ピークの間違い、記載ミスが多く、十分な確認が必要である。

なお、回答数は 27 と少なく、回答数が増える可能性は小さいと考えられるので、フタル酸エステル類として再度の調査（追跡調査）は必要ないと考えられる。

（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、模擬大気試料 1（PM2.5 抽出液試料）中のイオン成分や模擬大気試料 2（捕集管吸着物試料）のアルデヒド類と同様となる。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。

（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」、「〇〇以下」又は「0」で示されているもの（ND 等）

(ロ) Grubbs の方法（※）により、両側確率 5%で棄却されるもの

なお、模擬大気試料 1（PM2.5 抽出液試料）中のイオン成分については、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、室内精度

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(S.D.)及び変動係数(相対標準偏差、CV)で表す。

（注 4）2,4-DNPH

「2,4-DNPH」は、「2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン」を示す。

例えば、「ホルムアルデヒド-2,4-DNPH」は、「ホルムアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン」を示す。また、「2,4-DNPH-シリカ捕集管」は、「2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン-シリカ捕集管」を示す。

(注5) GPC

抽出液のクリーンアップ操作として、フタル酸エステル分画に GPC カラムが使用される。GPC は「水溶媒有機溶媒両用タイプで排除限界分子量 40000 以下のポリビニルアルコール系ハードゲル」のことであり、通常ステンレス鋼製分離管に充てんし、カラムとして使用される（溶媒としてはアセトニトリル等が使用される）。

(注6) 最近の参加機関数

基本精度管理調査の試料(項目例)別に、その年度での参加機関数(年度)を示す。水質の一般項目(COD、BOD、全窒素等)では参加機関数 500 以上、重金属類(カドミウム、鉛等)では試料(水質・土壌・廃棄物等)に関わらず 400~500 となっている。

- ・大気試料の PM2.5 抽出液中イオン成分(塩化物イオン、カリウムイオン等) : 367(平成 27 年度)
- ・水質試料の一般項目(COD、BOD、全窒素等) : 509(平成 26 年度)、514(平成 23 年度)、522(平成 21 年度)
- ・水質試料の重金属類(カドミウム、鉛等) : 477(平成 25 年度)
- ・土壌試料の重金属類(カドミウム、砒素等) : 431(平成 24 年度)、465(平成 22 年度)
- ・廃棄物(ばいじん)試料の重金属類(カドミウム、鉛等) : 487(平成 20 年度)