

環境測定分析統一精度管理調査に関する平成28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、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。

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400～500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28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、概要を示している。

（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28年度は廃棄物（ばいじん）試料中の溶出試験による重金属類とした。

- ・廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：重金属類分析用）

有害な産業廃棄物に係る判定基準（溶出基準）が設定されている鉛、六価クロム、及び銅、亜鉛の4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。

- ・模擬水質試料（揮発性有機化合物分析用）

水質試料中の 1,4-ジオキサンは、近年環境基準に設定された（人の健康の保護に関する水質環境基準項目）ため、これと同様に水質環境基準として設定されているジクロロメタン、トリクロロエチレンも含めた 3 項目について、精度確認のための調査とした。

・底質試料（ダイオキシン類分析用）

前年度（平成 27 年度）の調査結果を踏まえて、今年度はダイオキシン類とした。前年度では底質試料中のフタル酸エステル類（詳細項目として、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、参照項目として、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）を対象としたが、その結果は、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。そのため、フタル酸エステル類に変えて、ダイオキシン類をとりあげ、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。

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 28 年 6 月 6 日～7 月 6 日）。応募のあった機関（参加機関）に均質に調製した廃棄物（ばいじん）試料、模擬水質試料及び底質試料を配布した（試料配布日は平成 28 年 8 月 3 日～4 日）。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（分析結果報告締切日は廃棄物（ばいじん）試料及び模擬水質試料が平成 28 年 9 月 8 日、底質試料が 9 月 15 日）。

参加機関は、全体で 455 機関（公的機関 110、民間機関 345）であり、調査結果（分析結果等）の回答は 442 機関、回収率としては 97.1%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、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 28 年 11 月 1 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（アンケート期間は平成 28 年 11 月 1 日～11 月 17 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 29 年 2 月に報告書を送付し、平成 29 年 2～3 月に説明会を開催予定）。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 29 年 2～3 月を予定）。

（平成 28 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	53	51	96.2
	市	57	56	98.2
民間機関		345	335	97.1
合計		455	442	97.1

4. 調査の結果及び精度管理

(1) 重金属類（鉛、六価クロム、銅、及び亜鉛の4項目）〈廃棄物（ばいじん）試料〉

①試料

廃棄物焼却施設においてばいじんを採取し、50℃で乾燥後、夾雑物を除去した。その後、100メッシュのふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化して、500mLのポリエチレン製の瓶に約160g入れた。参加機関へは瓶を各1個送付した。

分析方法は「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）における「埋立処分を行おうとするばいじん」に係る方法としており、分析対象項目はこれらの方法で検出される濃度（測定可能な濃度）となるようなばいじんを採取した。銅及び亜鉛は、鉛及び六価クロムと同様に「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に従って検液（溶出液）を調製し、JIS K 0102（工場排水試験方法）に定める方法により分析することとした（銅及び亜鉛は「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に規定されていない）。

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)
溶出試験：鉛	344	8	11.9 mg/L	15.5%
溶出試験：六価クロム	210	38	0.183 mg/L	50.5%
溶出試験：銅	293	27	0.0324 mg/L	27.9%
溶出試験：亜鉛	329	2	3.69 mg/L	25.9%

③まとめ

回答数は210～344となっており、鉛の回答が最も多かった。外れ値等（注1）を除いた平均値及び室間精度CV（注2）は、0.0324～11.9 mg/L、15.5～50.5%であり、六価クロムを除いて、鉛、銅及び亜鉛については、濃度が低いほど室間精度CVが大きくなる傾向があった。六価クロムについては、室間精度CVが50.5%と大きく、外れ値等となった38回答のうち、37回答はND等、1回答は室内精度が室間精度CVよりも大きい値として棄却されており、Grubbsの検定により棄却された回答はなかった。

・試験液の調製（溶出操作）

亜鉛については、公定法の中で明確に定められていない試料と溶媒の混合から溶出開始までの時間や、振とう終了からろ過までの時間について、これらの時間が分析結果に大きな影響を与えることが明確となった。また、鉛については、溶出操作時の容器の置き方において、横置きの場合に溶出不足によると思われる低濃度の回答が一定数あるなど、今後、振とうの際に溶出が十分に行われるよう、溶出操作は、定められた基本的な条件を守り、できるだけ速やかに次の操作に移ることが重要である。

・検定の方法（分析操作：鉛、銅、亜鉛）

鉛、銅、亜鉛の分析方法としては、ICP発光分光分析法が最も多く、次にICP質量分析法、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法となっており、銅におけるジエチルジチオカルバミド酸吸光光度法は回答数1と少なかった。鉛、亜鉛については、回答数の多かったICP発光分光分析法、ICP質量分析法及びフレイム原子吸光法では、平均値、室間精度CVに大きな違いはなかった。銅においては、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法、フレイム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法の4方法とも、平均値に大きな違いはなかったが、室間精度CVは、ICP発光分光分析法及び電気加熱原子吸光法がICP質量分析法及びフ

レーン原子吸光法よりも大きくなる傾向が見られた。

外れ値棄却後の結果としては、鉛については、試験液濃度が高く、過去の結果と比較して同等の結果であった。銅については、過去の結果と比較して試験液濃度が低くなったことを考慮すると、良好な結果が得られた。しかしながら、亜鉛については、試験液濃度が高いにもかかわらず、鉛と比較して精度は悪かった。

今回の溶出液は共存物質として塩類を高濃度に含んでいた。その結果、鉛については、共存物質の影響を取り除く操作を行わない場合、分析方法により差が見られたが、今回は溶出操作から行ったことにより前処理操作による変動があることや、鉛もある程度の濃度で含まれていたため、全体的な傾向としては顕著な差ではなかった。亜鉛については、ICP 発光分光分析法の絶対検量線による平均値は明らかに低値であり、ばいじん溶出液のような高塩濃度試料を ICP 発光分光分析法で分析する場合には、内標準法か標準添加法を使用すべきである。なお、銅については、今回のように低濃度となる場合の検定で検出下限の高い分析方法を用いる場合は、溶出後に溶媒抽出又は固相抽出による準備操作を行い、銅を分離濃縮すること、共存物質による影響を準備操作や内標準法により軽減及び補正すること、操作由来の汚染を抑制し、検量線範囲は適切な濃度範囲にすることに留意すべきである。

・検定の方法（六価クロム）

分析方法は、ICP 発光分光分析法が最も多く、次いで ICP 質量分析法、ジフェニルカルバジド吸光光度法、電気加熱原子吸光法、フレイム原子吸光法の順であった。分析方法別の平均値は、フレイム原子吸光法が 0.136 mg/L と他の 4 方法別の平均値 (0.170~0.189 mg/L) よりも若干小さかったものの、5 方法別の室間精度 CV は 45.8~68.6% となり、分析方法による違いはなかった。

外れ値棄却後の結果としては、全体的には精度、正確さ（真度）とも十分な結果ではなかった。試験操作としては、溶出操作及び分析操作があり、溶出操作は大部分が公定法どおりで、同一の方法であった。

外れ値等のほとんどは「ND 等」であり、ジフェニルカルバジド吸光光度法で多く、その原因としては共存物質（主として多量に含むカルシウム）による分析の問題と想定された。その他の方法の「ND 等」は（多くないが）、共存物質の影響等であり、例えば絶対検量線による影響、空試験値が試料の試験値程度と大きいこと等が想定された。

今回のばらつきは、共存物質を高濃度に含んでいたことと六価クロム自体の濃度が低いことが原因である可能性もあるため、今後、六価クロム濃度が高い試料（基準値程度等）での精度確認の調査が望まれた。

（２）揮発性有機化合物（ジクロロメタン、トリクロロエチレン、1,4-ジオキサンの 3 項目）＜模擬水質試料＞

①試料

ジクロロメタン標準原液、トリクロロエチレン標準原液、1,4-ジオキサン標準原液、1,2-ジクロロプロパン標準原液、trans-1,2-ジクロロエチレン標準原液、及び塩化ナトリウムを用いて、それぞれの所定量をミネラルウォーターに溶かした。その後、混合、均質化し、200 mL 容褐色ガラス瓶の最大充填量に対して充填率 98%、容量にして 270 mL 程度を充填した（運送時の容器破損を防止するため、最大充填量とはしなかった）。

3 項目とも、設定値は水質環境基準値の半分程度を目途として、試薬を添加した。また、共存物質につ

いては、同じく水質環境基準として基準値が定められている 1,2-ジクロロプロパン及び trans-1,2-ジクロロエチレンを添加しており、その割合は環境中から検出されている濃度を参考とした。

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)
ジクロロメタン	322	19	0.0121 mg/L	15.7%	0.012 mg/L
トリクロロエチレン	329	16	0.00602 mg/L	15.3%	0.0060 mg/L
1,4-ジオキサン	274	11	0.0251 mg/L	11.5%	0.026 mg/L

③まとめ

回答数は、ジクロロメタン及びトリクロロエチレンが 322 と 329 と概ね同じ回答数であり、1,4-ジオキサンは他の 2 項目と比較して少なかった。いずれの項目も、外れ値等を除いた平均値は、設定値（調製濃度）と概ね一致していた。外れ値等を除いた室間精度 CV については、ジクロロメタンとトリクロロエチレンが同程度であったのに対して、1,4-ジオキサンは若干小さい値となっていた。

ジクロロメタン及びトリクロロエチレンの分析方法としては、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS) が最も多く、次いで、パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS) の順であり、その他の方法 (HS-GC/ECD) も 1 回答あった。1,4-ジオキサンの分析方法についても、ジクロロメタン及びトリクロロエチレンと同様に、HS-GC/MS が最も多く、次いで、PT-GC/MS、活性炭抽出-GC/MS の順であった。いずれの項目も、分析方法による平均値、室間精度 CV の違いはなかった。また、いずれの項目も外れ値棄却後の平均値は、設定値とほぼ一致しており、良好な結果であった。

なお、要因別解析より、トリクロロエチレン及び 1,4-ジオキサンについては、検量線の間濃度以上の範囲で定量を行うことで室間精度 CV が改善されることが示唆され、また、トリクロロエチレンについては、内標準物質の選択も平均値及び室間精度 CV に影響を及ぼすことが示され、測定対象物質と性状の近い適切な内標準物質を選択することによって、測定値の品質をさらに向上させることが可能であると考えられた。

しかしながら、操作上の要因による誤差よりも、依然として、人為的なミス（単位間違い等）によって定量値が大きく外れてしまうケースがみられ、試験操作の精度の向上だけでなく、機器のメンテナンス状況や標準液の調製濃度、報告値の計算過程や報告書の数値に至るまでの全ての分析プロセスを確認し、これを少なくするための分析機関内での確認体制の確立が望まれた。

（3）ダイオキシン類<底質試料>

①試料

海域において底質を採取し、50℃で乾燥後、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「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に定める方法としており、この方法で検出される濃度（測定可能な濃度）となるような底質を採取した。

②結果

「底質のダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」によるダイオキシン類 (TEQ: 注3) の結果

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)	
TEQ	PCDDs+PCDFs	71	2	30.2 pg/g	16.0%
	DL-PCBs	71	2	1.32 pg/g	8.8%
	Total	71	2	31.6 pg/g	15.7%

(*) 「底質のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」による方法は1回答と回答数が少ないため、棄却検定を行っていない。

③まとめ

回答数は72であった。底質試料 (ダイオキシン類) については、分析方法により分析対象項目が異なり、また結果の取り扱いも異なるため、方法別に解析を行うこととした。分析方法としては、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定されているソックスレー抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (2種類以上のカラムで測定) による回答数が71で、「底質のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」に規定されている高圧流体抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (2種類以上のカラムで測定) による方法は、回答数1であり、後者の方法については、棄却検定等は実施していない。

分析対象のダイオキシン類の異性体は、平均値0.544~11700 pg/g、室間精度CV5.6~26.9%であり、項目により濃度、精度とも大きく異なった。1 pg/g程度以下の濃度レベルであったPCDD (2, 3, 7, 8-TeCDD)、PCDF (1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF)、ノンオルトのDL-PCBs (3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)) については、ND等の検出不足による分析結果もみられた。外れ値等を除いた異性体ごとの室間精度CVは、PCDDs及びPCDFs異性体では13.4~26.9%、DL-PCBsでは5.6~14.4%となっていた。

底質試料のTEQ (Total) に関する今年度の室間精度CVが15.7%、平成18年度が8.6%、平成19年度が7.1%であり、今年度の濃度 (平均値が31.6 pg/g) が平成18、19年度と比較して (平成18、19年度の平均値: 164、52.4 pg/g) 同程度であったにもかかわらず、今年度は、平成18、19年度よりも精度は2倍悪くなった。TEQ (PCDDs及びPCDFs) についても、同様の傾向を示した。一方で、今年度のTEQ (DL-PCBs) の濃度 (平均値が1.32 pg/g) は平成18、19年度と比較して1/10程度と低濃度となっていたが (平成18、19年度のTEQ (DL-PCBs) の平均値: 40.9、14.4 pg/g)、室間精度CVは8.8%と変わらなかった (平成18、19年度の室間精度CVは9.7、8.4%)。

外れ値の原因として、前処理等における分析試料量の過少又は過多、精製が不十分なことによる妨害成分の影響、測定における機器の感度不足、GCカラムによって分離できない化合物の影響、妨害成分の影響、ピークの同定間違い、測定機器における汚染の可能性、計算・記述間違い等が挙げられた。更には、重なった異性体により大きな値となった分析結果 (1, 2, 3, 7, 8-PeCDF など) もあった。使用カラムによるピークの重なり結果への影響について留意することが、重要である。そのための情報交換・情報収集も有益であろう。

以上の留意点等については、分析技術等の知識・経験等を必要とする事項もあるが、チェック体制等の内部精度管理を整えることにより、間違いや不適切な操作に気づき改善が可能になる事項も多いと考えられる。

5. 平成 28 年度調査の総括

平成28年度の環境測定分析統一精度管理調査の参加機関数は455であり、昨年の参加機関数（367機関）と比べて著しく増加し、近年の参加機関数400～500程度と同程度であった。

今年度の基本精度管理調査である廃棄物（ばいじん）試料中の重金属類（溶出試験による）は、平成25年に「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）が改正されてから初めての溶出試験であったが、鉛については、試験液濃度が高く、過去の結果と比較して同等の結果であった。銅については、過去の結果と比較して試験液濃度が低くなったことを考慮すると、良好な結果が得られた。しかしながら、亜鉛については、比較的濃度が高かったにもかかわらず、鉛と比較して精度は悪かった。六価クロムについては、全体的に精度、正確さ（真度）とも十分な結果ではなかった。

また、模擬水質試料中の揮発性有機化合物（ジクロロメタン、トリクロロエチレン及び1,4-ジオキサン）については、外れ値棄却後の平均値は設定値とほぼ一致しており、精度も良好な結果であった。底質試料中のダイオキシン類については、異性体の項目により精度は異なるが、全体的には過去の結果と比較すると、TEQ(Total)及びTEQ（PCDDs及びPCDFs）に関する今年度の室間精度CVは、良くなかった。

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。最後に、平成 28 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。

・廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：重金属類）

試験操作としては、溶出操作及び分析操作があり、溶出操作においては、規定された事項を遵守し、また、溶出操作後は、試料を長時間放置せず、分析操作に速やかに移ることが重要である。また、高濃度の共存物質を含む試料の場合、分析操作において、共存物質の影響を除去するための準備操作（希釈、分離濃縮等を含む）を実施し、また測定影響を軽減、補正すること（内標準法、標準添加法の使用）が重要である。

なお、今回の結果から、溶出操作時の容器の置き方（横置き、縦置き）（溶出試験による鉛の結果より）、試料と溶媒の混合から溶出開始までの時間など各操作間の放置時間（溶出試験による鉛、銅、亜鉛の結果より）などが、分析結果に大きな影響を与える可能性があることがわかった。

六価クロムのばらつきは、共存物質を高濃度に含んでいたことと六価クロム自体の濃度が低いことが原因である可能性もあるため、今後、六価クロム濃度が高い試料（基準値程度等）での精度確認の必要性が考えられる。

・模擬水質試料（揮発性有機化合物）

外れ値の原因として、計算ミス（希釈倍率の間違い）、単位間違い等が多く、計算過程等も含めて分析プロセスのすべてを複数人でチェックする等の分析機関内での確認体制の確立が重要である。

また、検量線の中央付近で定量を行うために、常用する検量線に応じて試料を適切に希釈すること、また、各々の物質に合った内標準物質の選択を行うことも重要である。本年度と同項目の再度の調査（追跡調査）は必要ないと考えられるが、水質試料中の多くの揮発性有機化合物について一斉分析が普及してきていることから、他の揮発性有機化合物についても、本年度の調査結果を踏まえて、今後精度の確認を行うことが望まれる。

・底質試料（ダイオキシン類）

外れ値の原因として、前処理等における分析試料量の過少又は過多、精製が不十分なことによる妨害成分の影響、測定における機器の感度不足、GC カラムによって分離できない化合物の影響、妨害成分の影響、ピークのアサイン間違い、測定機器における汚染の可能性、計算・記述間違い等が挙げられた。また、重なった異性体により大きな値となった分析結果(1, 2, 3, 7, 8-PeCDF など)もあった。使用カラムによるピークの重なりの結果への影響について留意することが、重要である。そのための情報交換・情報収集も有益であろう。分析技術等の知識・経験等を必要とする事項もあるが、チェック体制等の内部精度管理を整えることにより、間違いや不適切な操作に気づき改善が可能になる事項も多いと考えられる。

(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」、「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、廃棄物（ばいじん）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2) 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。