

平成22年度 環境測定分析統一精度管理調査結果 について

(平成23年度ブロック会議資料)

目 次

1. 概要

- (1) 調査の経過
- (2) 調査対象
- (3) 追跡調査
- (4) 試料
- (5) 測定回数
- (6) 分析結果の回答方法
- (7) 参加機関数と回答機関数
- (8) 分析結果の解析方法

2. 結果

- (1) 土壌試料(重金属類)
- (2) 模擬大気試料(揮発性有機化合物)
- (3) 模擬水質試料(農薬等)
- (4) 底質試料(P C B)

1. 概要

(1) 調査の経過

- ・参加機関の募集 平成22年7月1日～8月9日
- ・試料等の送付 平成22年9月1日
- ・参加機関による分析実施 平成22年9～11月
- ・分析結果の回収(提出期限、括弧内は用紙による期限)
 - 土壌試料及び水質試料 平成22年10月22日
(平成22年10月15日)
 - 大気試料及び底質試料 平成22年11月17日
(平成22年11月10日)
- ・中間報告書の送付 平成23年1月14日
- ・外れ値等のアンケート 平成23年1月14日～2月8日
- ・説明会資料(最終報告書)の送付 平成23年6月3日
- ・調査結果説明会の参加者募集 平成23年6月3日～6月30日
- ・調査結果説明会 東京会場 平成23年7月12日
大阪会場 平成23年7月21日

(2) 調査対象

基本精度管理調査

- ・ 土壌試料・・・共通試料1
 - 鉛(Pb)
 - 銅(Cu)
 - ふっ素(F)
 - カルシウム(Ca)

参照する報告書とページ

(H22の調査結果)

(本編の2ページを参照)

調査対象

高等精度管理調査

(本編2、3ページ参照)

- ・模擬大気試料(揮発性有機化合物分析用) …… **共通試料2**
詳細項目(ベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トリメチルベンゼン類
及び四塩化炭素) 4項目
参照項目(トリクロロエチレン等) 38項目
- ・模擬水質試料(農薬等分析用) …… **共通試料3**
農薬(ジクロロボス及びフェノブカルブ) 2項目
その他の物質(ペ ルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)及
びペルフルオロオクタン酸(PFOA)) 2項目
- ・底質試料(PCB分析用) …… **共通試料4**
PCB
ただし、ガスクロマトグラフ質量分析法では、同族体(一塩素
化ビフェニル~十塩素化ビフェニル)も分析

(3) 追跡調査

高等精度管理調査：原則として、2か年の調査

前年度の結果を考慮して調査する

模擬大気試料(揮発性有機化合物分析用) …… **共通試料2**

詳細項目を変更する

これまで調査での共通の項目

ベンゼン

昨年度に精度の良くなかった項目

1,2-ジクロロエタン

トリメチルベンゼン類

四塩化炭素

(本編4、5ページ参照)

全体的には昨年度より若干低濃度とする

添加物質も若干変える

例えば、トリメチルベンゼン類では昨年度はひとつの物質(1,2,4-トリメチルベンゼン)であったが、ふたつの物質(1,2,4-トリメチルベンゼン及び1,3,5-トリメチルベンゼン)を添加する。

(4) 試料

(本編3ページ参照)

基本精度管理調査

- 土壌試料・・・**共通試料 1**

(「土壌汚染対策法施行規則第5条第4項第2号の環境大臣が定める土壌含有調査に係る測定方法」による重金属類分析用)

汚染土壌の処理施設において土壌を採取

試料の調製

50 において乾燥

夾雑物を除去

100メッシュのふるいを通過した部分を集める

混合・均質化

250mLのポリエチレン製の瓶に約80 g 入れる

参加機関へは瓶を各 1 個送付

試料

(本編4、5ページ参照)

高等精度管理調査

- ・模擬大気試料(揮発性有機化合物分析用)・・・**共通試料2**
(H21追跡調査)
- ・試料ガスの調製フロー
 - 1.質量比混合法により中間原料ガス1(1,3-ブタジエン等)を調製
 - 2.質量比混合法により液体混合原料(ベンゼン等)を調製
 - 3.質量比混合法により1.と2.を用いて中間原料ガス2を調製
 - 4.中間原料ガス2をさらに質量比混合法により希釈して、
人工空気ベースの試料ガスを調製(容器47L、充填圧力10MPa)。
 - 5.純水を容器容量10Lあたり50 μ L添加
- ・試料採取容器(キャニスター)への試料ガスの充填
 - 1.参加機関より送付された試料採取容器(6L)
 - 2.容器内の真空度を圧力計で確認
 - 3.容器に純水を100 μ L注入
 - 4.試料ガスを150kPaに充填
- ・調製濃度
全国における環境大気の平均的な濃度レベル程度
大気中で微量の検出となっている項目
試料ガス中での安定性等を考慮し、添加しない

試料

(本編5ページ参照)

高等精度管理調査

・模擬水質試料・・・共通試料3 - 1

農薬(ジクロルボス、フェノブカルブ)分析用 要監視項目

指針値より低濃度とする(指針値の1/10～1/2)

ジクロルボス及びフェノブカルブの所定量をアセトンに溶かし、混合・均一化し、5mLアンプルに約5mLを入れる。参加機関へはアンプル各2個送付する。

・模擬水質試料・・・共通試料3 - 2

その他の項目(PFOS、PFOA)分析用 要調査項目等

十分に測定可能な濃度とする(検出下限の100倍程度)

L-PFOS(ナトリウム塩、99% linear)及びPFOA(酸、99% linear)の所定量をメタノールに溶かし、混合・均一化し、5mLアンプルに約5mLを入れる。参加機関へはアンプル1個送付する。

試料3 - 1、試料3 - 2とも、分析試料は参加機関においてそれぞれ1000倍となるように水で希釈して混合・調製する。

試料

(本編5ページ参照)

高等精度管理調査

- ・底質試料 …… **共通試料4**
(PCB分析用)
- ・海域において底質を採取
50 において乾燥後、夾雑物を除去
100メッシュのふるいを通過した部分
混合・均質化
100mlのガラス製の瓶に約50g
- ・参加機関へは瓶を1個送付

(5) 測定回数

基本精度管理調査と高等精度管理調査

(本編10ページ参照)

基本精度管理調査

基準値、公的な分析方法等が規定されている測定項目に関する調査原則として、測定回数3回(同量の試料を3個採り併行測定)

高等精度管理調査

基準値、公的な分析方法等が確立されていない(または規定されて間もない)または高度な分析技術を要する等測定項目に関する調査

測定回数は1～5回

複数回測定では、すべての結果を報告

結果として参加機関数は、基本精度管理調査 > 高等精度管理調査

(6) 分析結果の回答方法

(本編10ページ参照)

ホームページに記入して作成

ホームページに記入が難しい場合
記入用紙に記入して作成

(7) 参加機関数と回答機関数

(本編10ページ参照)

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	52	52	100.0
	市	42	42	100.0
民間機関		371	363	97.8
合計		465	457	98.3

参加機関数と回答機関数

(本編 1 1 ページ参照)

区分		共通試料 1 土壌試料 (重金属類)		共通試料 2 大気試料 (揮発性有機化合物)	
		参加機関数	回答機関数	参加機関数	回答機関数
公的機関	都道府県	4 1	4 1 (0)	3 2	3 1 (1)
	市	3 7	3 7 (0)	1 5	1 4 (0)
民間機関		3 5 2	3 4 3 (9)	3 6	3 1 (0)
合計		4 3 0	4 2 1 (9)	8 3	7 6 (1)

(注 1) 回答方法にはホームページ、用紙があり、()内は用紙による回答数を示す。

(注 2) 複数の分析方法等により複数の分析結果を報告し、ひとつがホームページによる報告であった場合には、ホームページによる回答としている。

参加機関数と回答機関数

(本編 1 1 ページ参照)

区分		共通試料 3 水質試料 (農薬等)		共通試料 4 底質試料 (PCB)	
		参加機関数	回答機関数	参加機関数	回答機関数
公的機関	都道府県	3 5	3 4 (1)	1 2	1 2 (0)
	市	3 0	2 7 (1)	1 1	9 (0)
民間機関		1 5 4	1 3 6 (2)	1 5 4	1 3 3 (4)
合計		2 1 9	1 9 7 (4)	1 7 7	1 5 4 (4)

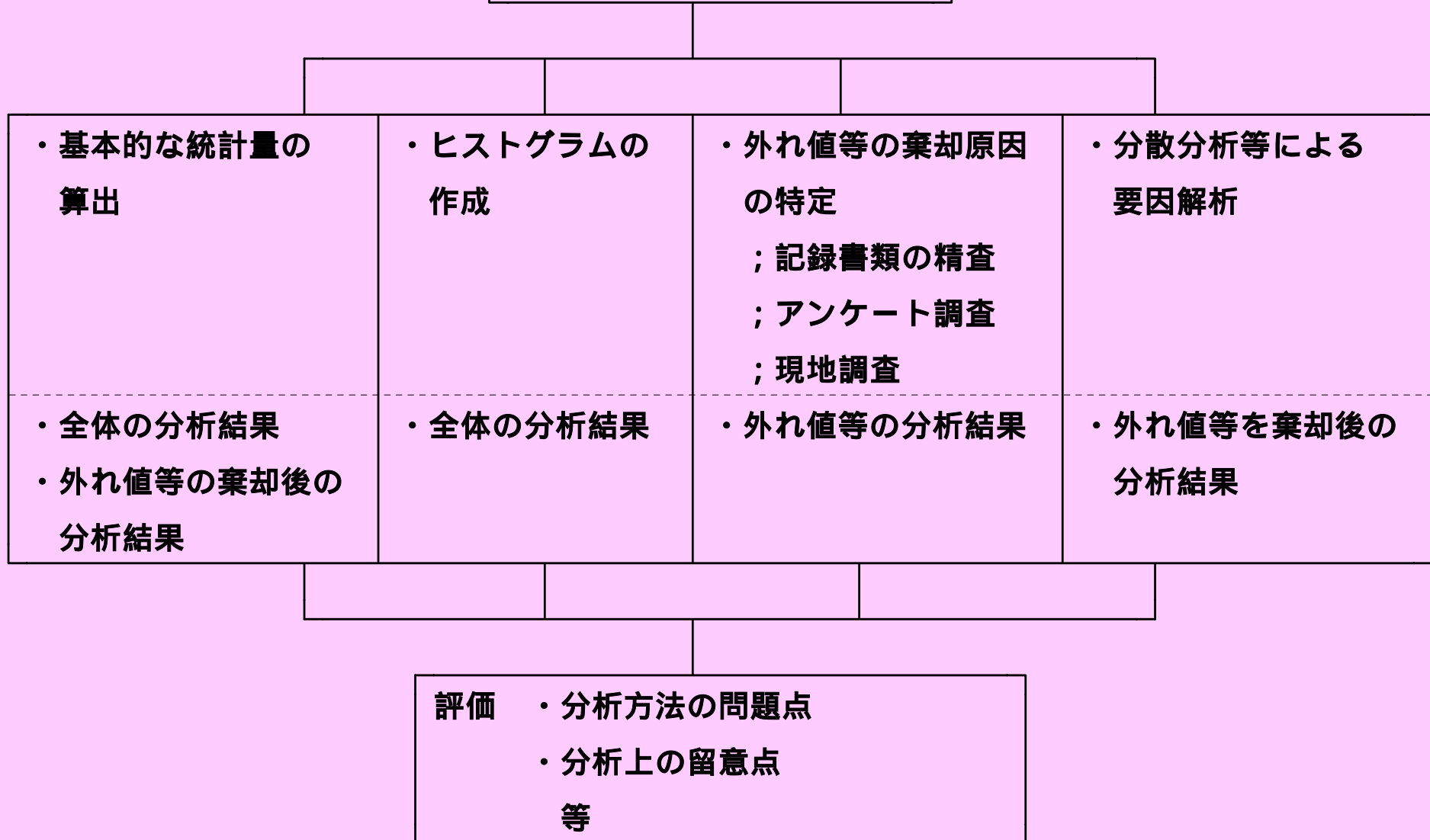
(注1) 回答方法にはホームページ、用紙があり、()内は用紙による回答数を示す。

(注2) 複数の分析方法等により複数の分析結果を報告し、ひとつがホームページによる報告であった場合には、ホームページによる回答としている。

(8) 分析結果の解析方法

極端な分析結果(外れ値等)
の特定

(本編15ページ参照)



分析結果の解析方法

(本編 16 ページ参照)

(1) 極端な分析結果(外れ値等)の特定

- ・「ND等」で示されているもの
- ・「Grubbsの方法」により両側確率5%で棄却されるもの(統計的外れ値)分析結果(複数回分析している場合には平均値)に関する外れ値

基本精度管理調査: 土壌試料(重金属類)では

- ・室内の併行測定回数が3回でないもの(「 $n \neq 3$ 」)

・3回の室内変動(変動係数)が大きく、上記「(ND等)及び「Grubbsの方法」で棄却した後の室間変動(変動係数)を超えるもの(統計的外れ値)

分析結果の解析方法

(本編 16 ページ参照)

(参考として)室内測定精度からの外れ値について

3回の室内変動(変動係数)が大きく、「Grubbsの方法」で棄却した後の室間変動(変動係数)を超えるものを外れ値としたことに関する詳細はH21報告書に記載している。

詳細はH21報告書を参照。

分析結果の解析方法

(2) 基本的な統計量の算出

(本編15, 26ページ参照)

統計的外れ値となった分析結果の棄却前後の統計量を算出
(平均値、室間精度(標準偏差、変動係数)、最小値、最大値、中央値等)

(3) ヒストグラムの作成

(本編15, 37ページ参照)

分析結果に関するヒストグラム
(横軸は外れ値棄却後の平均値を1.0とした相対値、
縦軸は相対度数(%))

分析結果の解析方法

(本編15ページ参照)

(4) 極端な分析結果(外れ値等)の棄却原因の解析

専門家による

記録書類(分析条件、クロマトグラム、検量線等)の精査

参加機関による

アンケート調査

参加機関と専門家による

(原因不明の場合希望により現地調査)

H22の現地調査 希望なし

分析結果の解析方法

(本編 15 ページ参照)

(5) 要因別の解析・評価結果

外れ値等を棄却後の分析結果に関する一元配置の分散分析等による要因解析 (平均値の差の検定及び室間精度の違いの検定)

解析において取り上げる要因例

分析機関の客観情報に関すること

分析機関区分、国際認証取得状況 等

分析者の経験に関すること

昨年度分析の試料数、経験年数 等

室内測定に関すること

室内測定精度、室内測定回数 等

分析手法に関すること

試料分取量、測定方法、その他測定条件 等

2 . 結果

(本編27ページ参照)

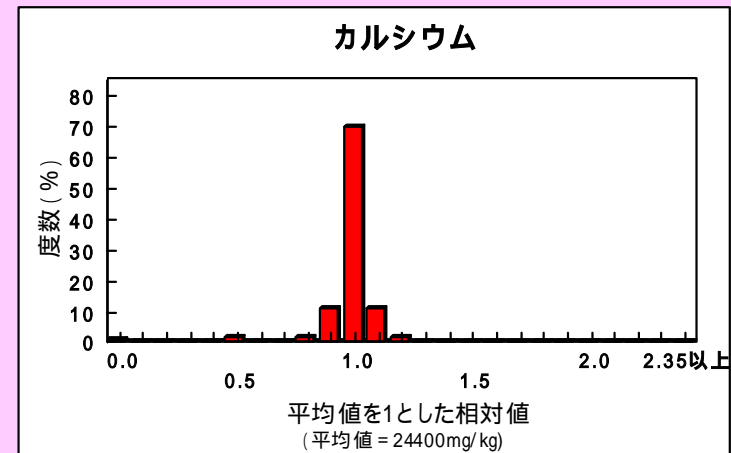
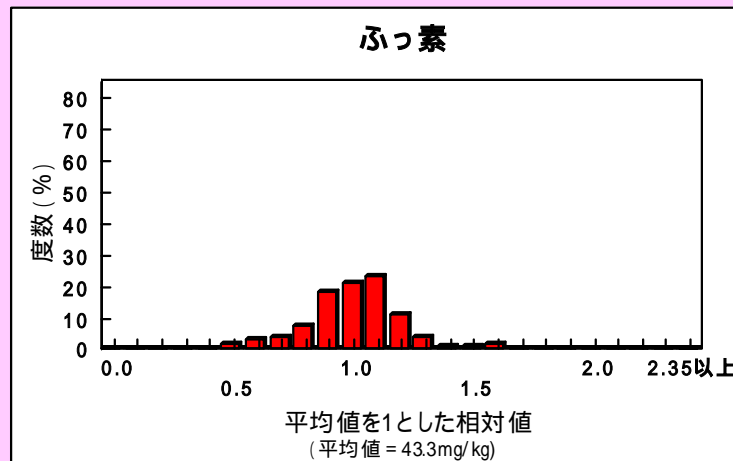
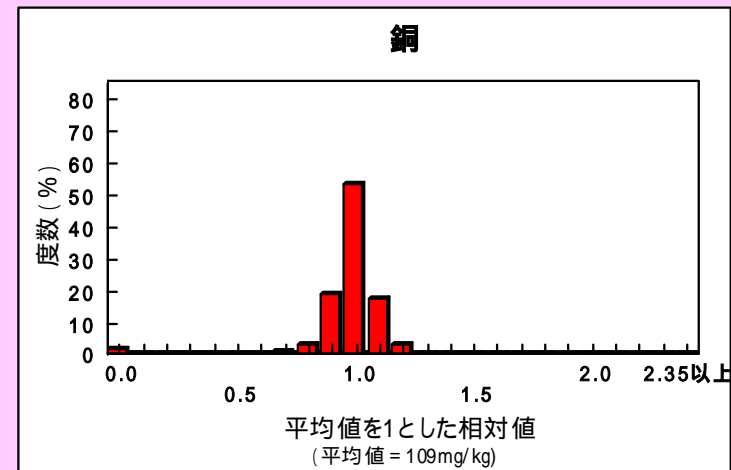
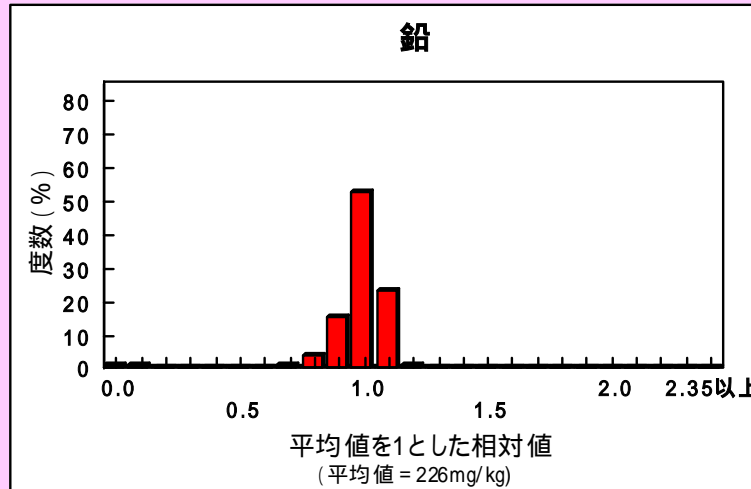
(1) 土壌試料(重金属類)・・・共通試料1

項目	区分	回答 機 関 数 A	外れ値 B	外れ値を除く		外れ値の 割合 % B/A
				平均値 mg/kg	室間精度 C V %	
鉛	全体	409	17	226	7.4	4.2
	公的	78	3	228	8.1	3.8
銅	全体	399	14	109	8.2	3.5
	公的	68	3	107	10.8	4.4
ふっ素	全体	277	18	43.3	19.9	6.5
	公的	28	1	40.6	27.1	3.6
カルシウム	全体	339	25	24400	5.1	7.4
	公的	39	3	24700	5.7	7.7

濃度の高いカルシウム、鉛、銅については、室間精度CVは良好であるが、ふっ素では室間精度CVが悪くなる。

4項目とも、平均値、室間精度、外れ値の割合とも、公的(地方公共団体)と全体との違いはほとんどない。

土壌試料・・ヒストグラム(全体の結果)



(2) 模擬大気試料(揮発性有機化合物)

(詳細項目)

共通試料2

(本編28ページ参照)

項目	区分	回答 機 関 数 A	外れ 値 B	外れ値を除く		調製濃度 (設定値) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ D	外れ値の 割合 % B/A	平均値/ 設定値 C/D
				平均値 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ C	室間精度 C V %			
ベンゼン	全体	73	0	1.12	13.8	1.14	0.0	0.98
	公的	45	0	1.13	15.0		0.0	0.99
1,2-ジクロロエタン	全体	75	1	0.242	19.0	0.226	1.3	1.07
	公的	45	1	0.243	17.3		2.2	1.08
トリメチルベンゼン類	全体	43	0	1.50	29.1	1.50	0.0	1.00
	公的	31	0	1.44	28.6		0.0	0.96
四塩化炭素	全体	50	1	0.321	25.0	-	2.0	-
	公的	35	1	0.314	20.6		(*不明)	2.9

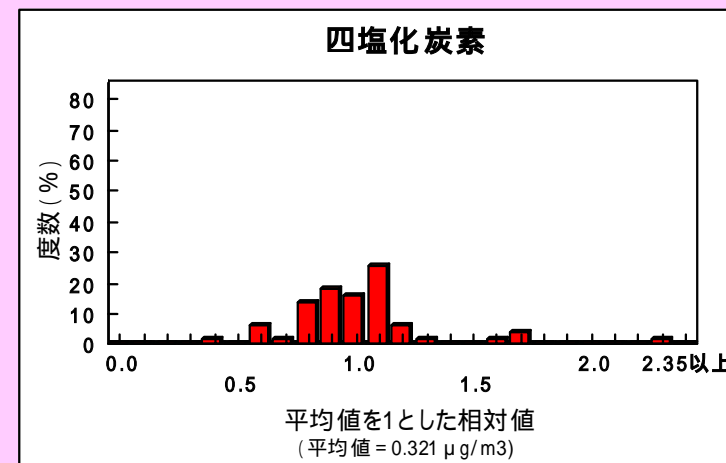
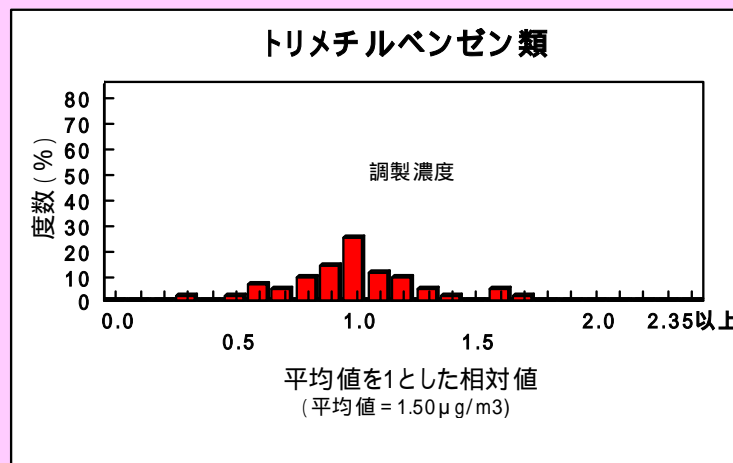
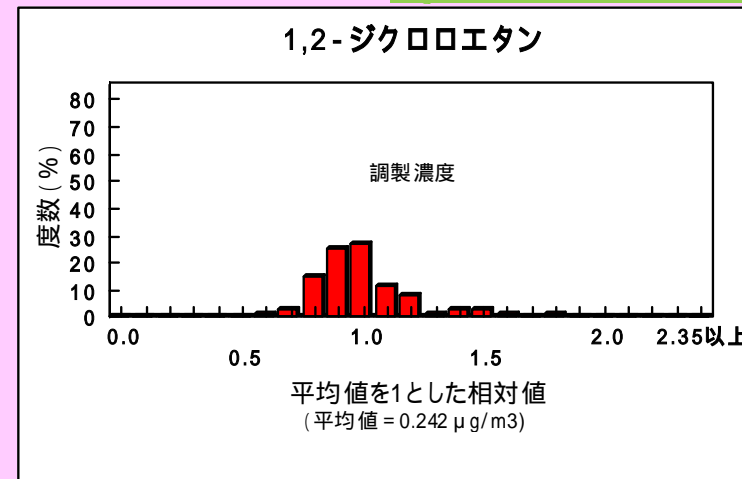
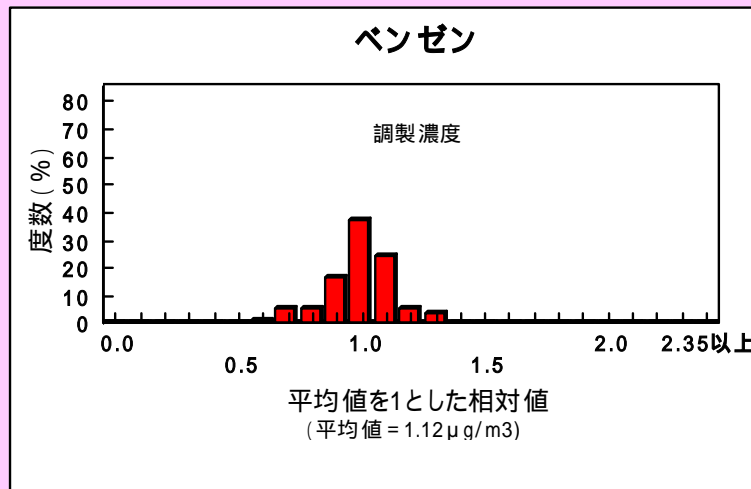
* 不明：分析結果と合わなかったため、不明としている。

平均値と調製濃度の一致性は良い。室間精度については、ベンゼン以外は昨年度良くなかった項目である。

平均値、室間精度、外れ値の割合とも、公的(地方公共団体)と全体との違いはほとんどない。公的機関の参加割合が他の試料・項目に比べて、非常に大きい。

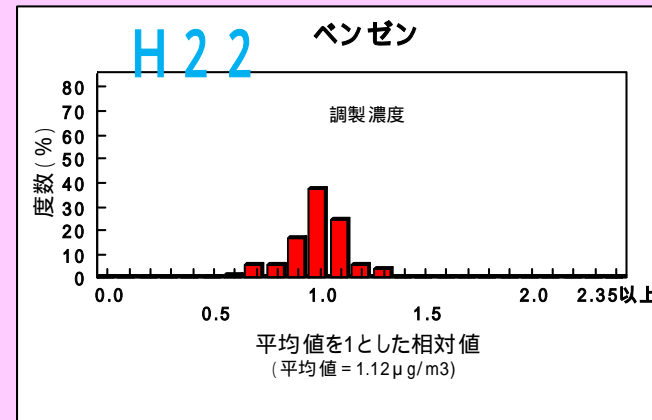
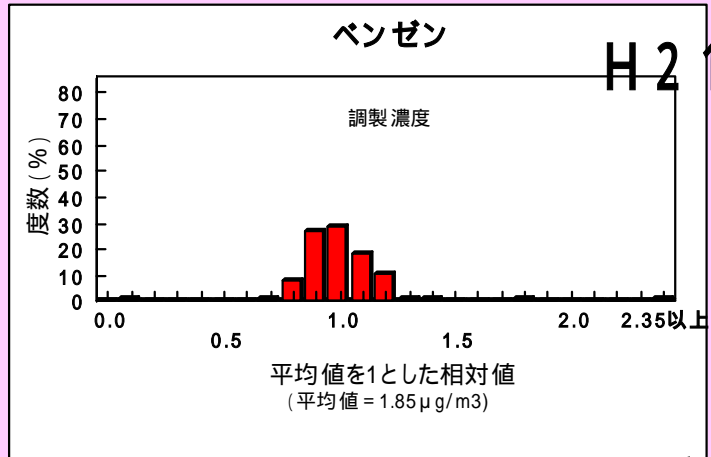
模擬大気試料(揮発性有機化合物)・ヒストグラム (全体の結果) (詳細項目)

(本編39ページ参照)



(本編28, 39ページ参照)

模擬大気試料(揮発性有機化合物)・ヒストグラム (全体の結果) (詳細項目) (追跡調査「H21との比較」)



室間精度は大きく変わっていない

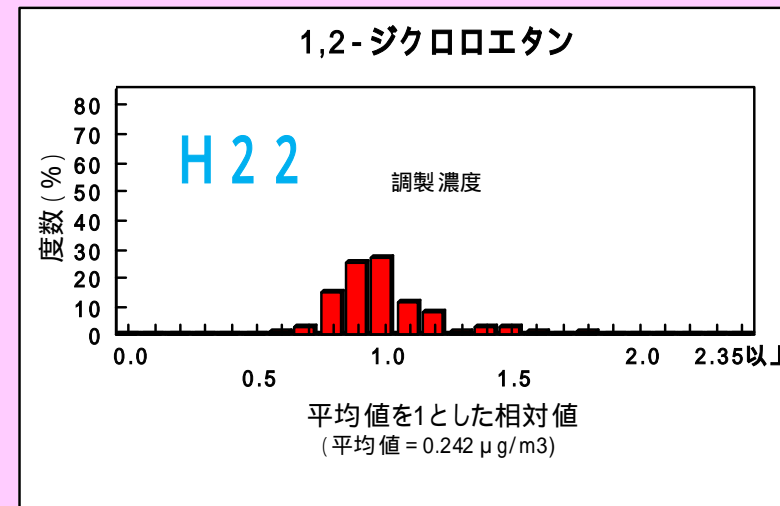
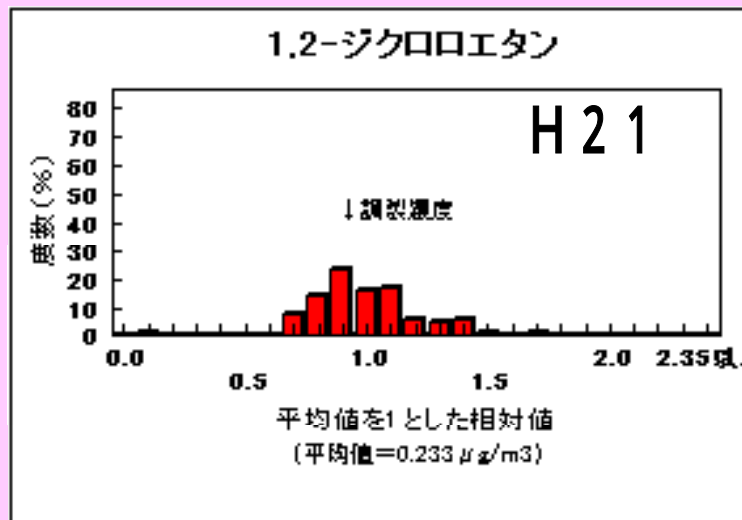
年度	回答数 (棄却後)	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV (%)	平均値と調製 濃度の比 (%)
14	99	43.0	25.0	103.4
15	108	1.02	16.7	102.0
17	93	0.809	17.2	103.7
18	95	1.13	15.3	101.8
21	74	1.85	12.7	103.4
22	73	1.12	13.8	98.2

(本編28, 39ページ参照)

模擬大気試料(揮発性有機化合物)・ヒストグラム (全体の結果) (詳細項目) (追跡調査「H21との比較」)

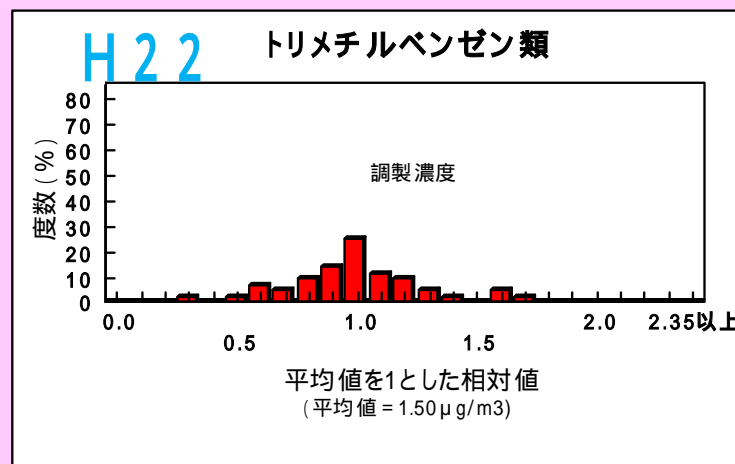
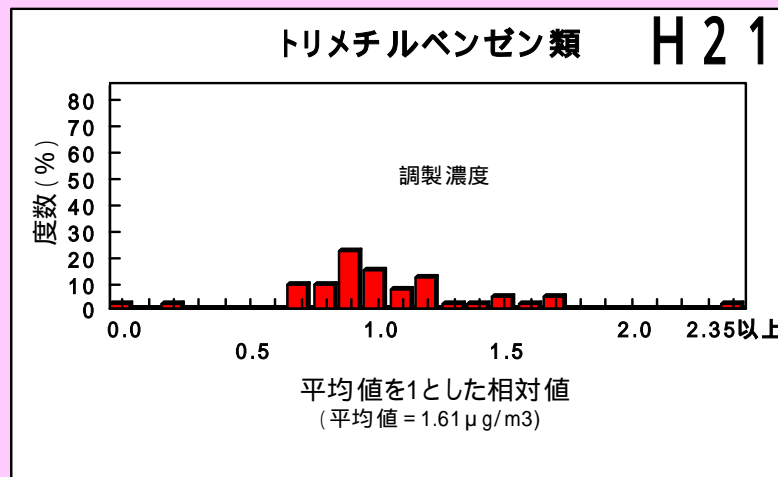
年度	回答数 (棄却後)	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV (%)	平均値と調製 濃度の比 (%)
21	62	0.233	20.1	113
22	74	0.242	19.0	107

室間精度はほとんど変わっていない。
ヒストグラムの形状は良くなった？



模擬大気試料(揮発性有機化合物)・ヒストグラム (全体の結果) (詳細項目) (追跡調査「H21との比較」)

(本編28, 39ページ参照)



年度	回答数 (棄却後)	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV (%)	平均値と調製 濃度の比 (%)
21	40	1.61	34.3	97.6
22	43	1.50	29.1	100

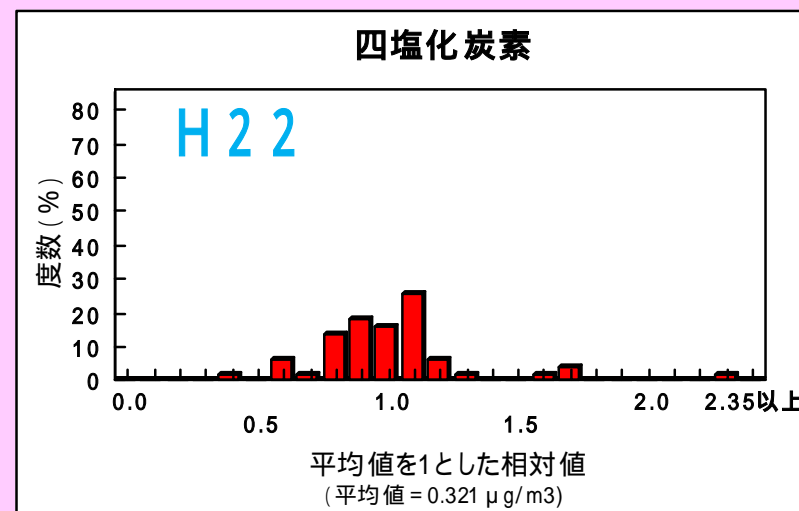
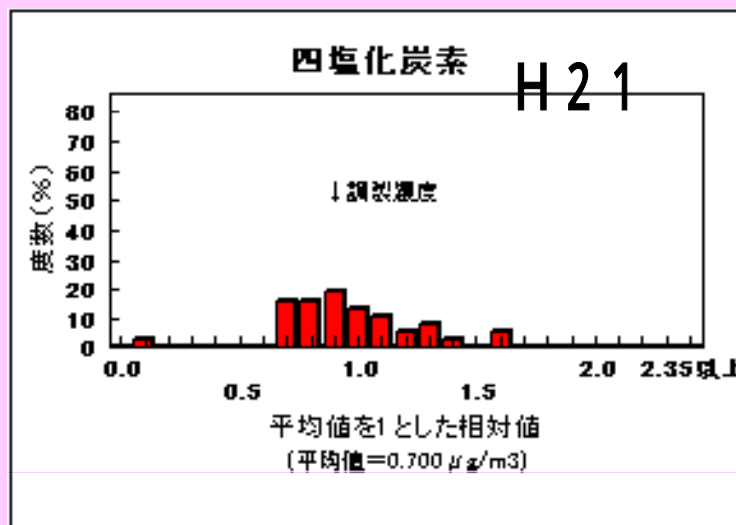
空間精度は若干
良くなっている。
ヒストグラムの形
状は良くなった？

模擬大気試料(揮発性有機化合物)・ヒストグラム (全体の結果) (詳細項目) (追跡調査「H21との比較」)

室間精度はほとんど変わっていない。

年度	回答数 (棄却後)	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV (%)	平均値と調製 濃度の比 (%)
21	36	0.697	23.8	109
22	49	0.321	25.0	- *

* : 試料ガス調製時の問題が考えられ(原因は明確でないが)調製濃度が不明であるため、「-」としている。



(本編28, 39ページ参照)

模擬大気試料(揮発性有機化合物)

(本編28~30ページ参照)

・(全体の結果)

(追跡調査「H21との比較」)

区分	室間精度(CV)(外れ値を除く)	H21		H22	
		詳細項目	参照項目	詳細項目	参照項目
添加している項目	20%未満	<u>ヘンセン</u> 、 <u>1,3-ブタジエン</u> 、 <u>CFC12</u>	トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、塩化メチル、クロロタン、トルエン、HCFC22、CFC114、HCFC141b、CFC113、CFC11、ブロメタン	<u>ヘンセン</u> 、 <u>1,2-ジクロロタン</u>	トリクロロエチレン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,3-ブタジエン、 <u>イソヘンセン</u> 、塩化メチル、 <u>1,2-ジクロロプロパン</u> 、 <u>p-ジクロロヘンセン</u> 、トルエン、HCFC22、CFC12、CFC114、HCFC141b、CFC113、CFC11、ブロメタン
	20~30%		アクリロニトリル、 <u>1,2-ジクロロタン</u> 、 <u>イソヘンセン</u> 、四塩化炭素、 <u>クロロタン</u>	トリメチルヘンセン類、四塩化炭素	テトラクロロエチレン、アクリロニトリル、キシレン類、 <u>クロロタン</u> 、スチレン、 <u>1,3-ジクロロプロパン</u>
	30~40%	<u>トリメチルヘンセン類</u>			<u>HCFC142b</u>
	40%以上		キシレン類、スチレン		

(注) は、優先取組物質の9項目を示す。

 斜字体は、H21添加せず、H22添加している3項目を示す。

(3) 模擬水質試料(農薬等) (本編31ページ参照) … 共通試料3

項目	区分	回答 機 関 数 A	外れ 値 B	外れ値を除く		調製濃度 (設定値) D	外れ値の 割合 % B/A	平均値/ 設定値 C/D
				平均値 C	室間精度 C V %			
ジクロロリス	全体	182	4	3.45	29.5	3.50	2.2	0.99
	公的	55	0	3.37	27.4			
フェノカルブ	全体	184	7	4.14	16.0	4.20	3.8	0.99
	公的	55	1	4.13	15.8			
PFOS	全体	37	1	6.02	23.9	5.74	2.7	1.04
	公的	15	1	5.79	20.4			
PFOA	全体	37	1	9.25	11.2	8.98	2.7	1.03
	公的	15	1	9.20	8.7			

平均値及び調製濃度の単位：ジクロロリス及びフェノカルブは「 $\mu\text{g/L}$ 」、

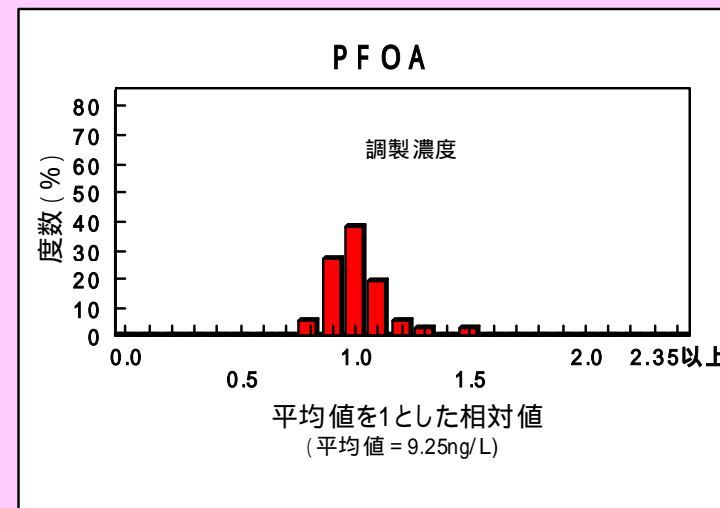
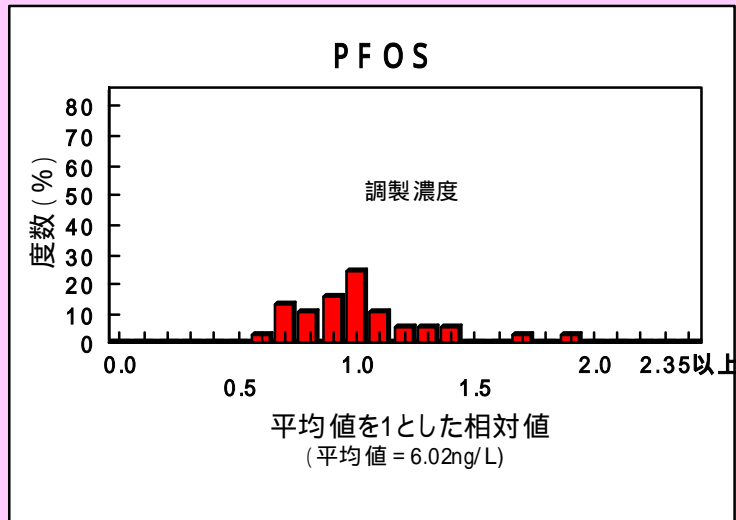
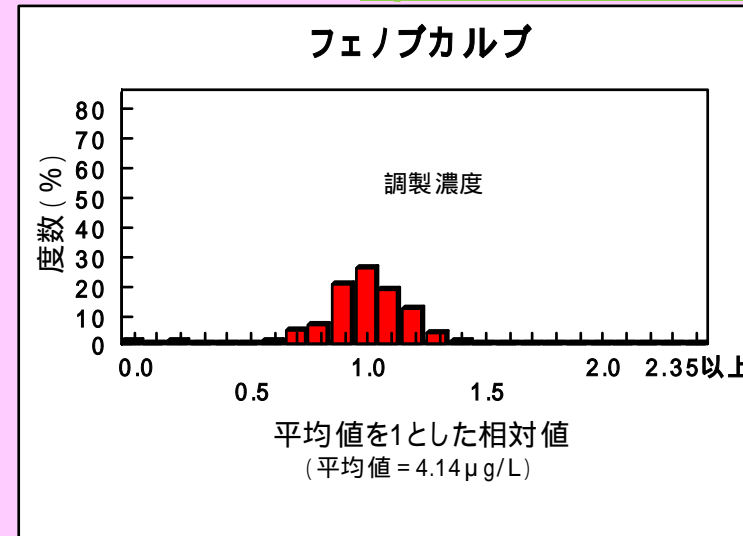
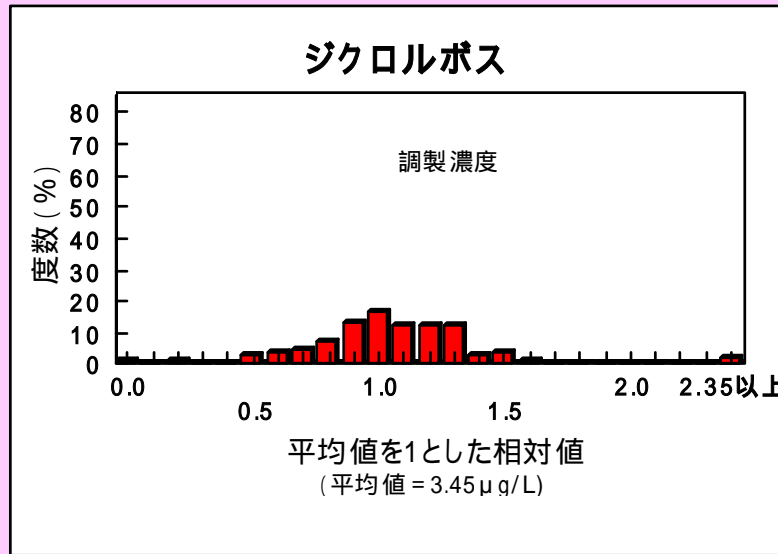
PFOS及びPFOAは「 ng/L 」

平均値と調製濃度の一致性は良い。室間精度CVは「ジクロロリス>フェノカルブ」、「PFOS>PFOA」となっている。

4項目とも、平均値、室間精度、外れ値の割合とも、公的(地方公共団体)と全体との違いはほとんどない。

模擬水質試料(農薬等)・・・ヒストグラム(全体の結果)

(本編43ページ参照)



(4) 底質試料 (PCB) … 共通試料4

(本編3.2～3.6ページ参照)

分析方法 (測定操作)	区分	回答 機 関 数 A	外れ値 B	外れ値を除く		外れ値の 割合 % B/A
				平均値 μg/kg	室間精度 C V %	
パケット・カラム-GC/ECD	全体	93	1	140	43.7	1.0
	公的	8	0	117	46.9	0.0
キャピラリー・カラム-GC/ECD	全体	47	1	134	28.3	2.1
	公的	8	0	132	41.0	0.0
キャピラリー・カラム-GC/MS (四重極型)	全体	2	0	136	-	0.0
	公的	2	0	136	-	0.0
キャピラリー・カラム-GC/MS (高分解能型)	全体	15	0	154	17.3	0.0
	公的	3	0	139	35.2	0.0
全体	全体	157	2	140	37.5	1.3
	公的	21	0	128	39.2	0.0

室間精度については、＜パケットカラム-GC/ECD＞が、＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞及び＜キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)＞有意な違いとなっている。

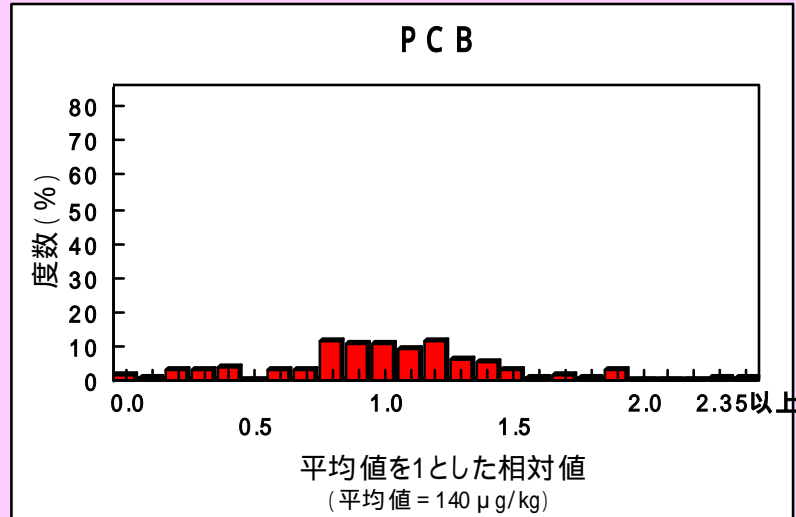
平均値については、＜キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)＞は154μg/kgであり、有意差は認められなかったが、他の方法に比べて大きい値となっている。

平均値、室間精度、外れ値の割合とも、ばらつきが大きく、公的(地方公共団体)と全体との違いはわからない。

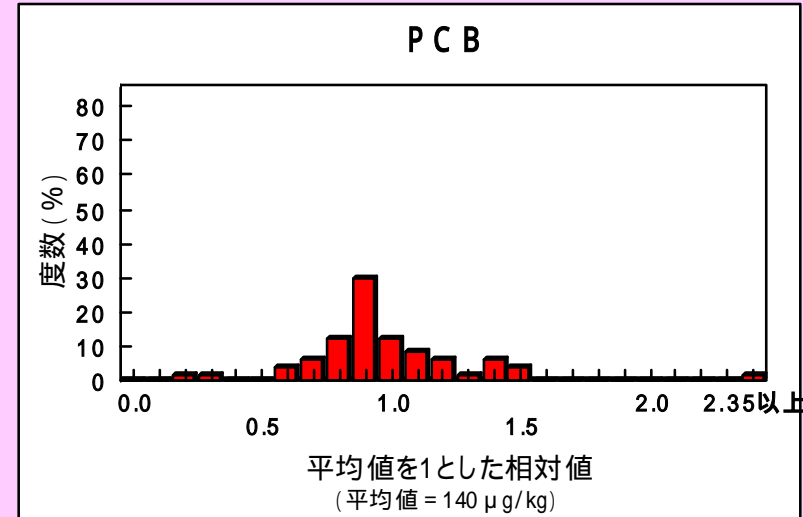
ヒストグラムの例 (PCB)

(本編44～47ページ参照)

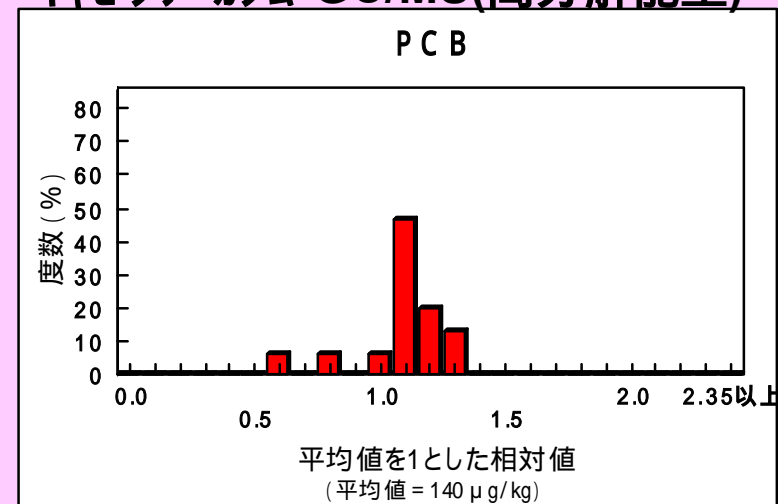
パケットカラム-GC/ECD



キャピラリーカラム-GC/ECD



キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)



キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)
回答数が少ない(2回答)ため、
ヒストグラムは省略

ヒストグラムの例 (P C B)

(本編 4 8 ページ参照)

全体(すべての方法を含む)

