

平成24年度環境測定分析統一精度 管理調査結果について

(平成25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) 試料
- (4) 追跡調査
- (5) 分析方法(推奨方法)
- (6) 測定回数
- (7) 分析結果の回答方法
- (8) 参加機関数と回答機関数
- (9) 分析結果の解析方法

2. 結果

- (1) 土壌(農用地土壌)試料(重金属類)
- (2) 底質試料1(PCB)
- (3) 底質試料2(有機塩素化合物)

1. 概要

(1) 調査の経過

参照する報告書とページ
(本編の2ページを参照)

- ・参加機関の募集 平成24年7月3日～8月3日
- ・試料等の送付 平成24年9月4日～6日
- ・参加機関による分析実施 平成24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)
土壌試料及び底質試料2(有機塩素化合物)
平成24年10月19日(平成24年10月12日)
- 底質試料2(PCB)
平成24年11月15日(平成24年11月8日)
- ・中間報告書(暫定版)の公開 平成24年12月7日
- ・中間報告書の送付 平成25年1月15日
- ・外れ値等のアンケート 平成25年1月15日～2月8日
- ・説明会資料(最終報告書)の送付 平成25年6月10日
- ・調査結果説明会の参加者募集 平成25年6月10日～7月5日
- ・調査結果説明会 東京会場 平成25年7月12日
大阪会場 平成25年7月29日
福岡会場 平成25年7月23日

(2) 調査対象

(本編の2ページを参照)

基本精度管理調査

土壌(農用地土壌)試料(重金属類分析用)・・・共通試料1

Cd

Cu

As

高等精度管理調査

底質試料1(PCB分析用)・・・共通試料2

PCB

ただし、GC/MSでは同族体濃度

(一塩素化ビフェニル～十塩素化ビフェニル)濃度

GC/ECDでも可能であれば同族体濃度も

調査対象

高等精度管理調査

(本編3ページ参照)

底質試料2(有機塩素化合物分析用)・・・共通試料3

有機塩素化合物

・詳細項目(3項目)

DDT類(p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD)

・参照項目(16項目)

HCH類(α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH(リンデン)、 δ -HCH)

ドリソ類(アルドリソ、ディルドリソ、エンドリソ)

クオルデン類(cis-クオルデン、trans-クオルデン、オキシクオルデン、
cis-ノナクオル、trans-ノナクオル)

HCB(ヘキサクロロベンゼソ)

DDT類(o,p'-DDT、o,p'-DDE、o,p'-DDD)

基本精度管理調査 (3) 試料

土壌(農用地土壌)試料・・・共通試料1
(重金属類分析用)

(本編3ページ参照)

- ・ 農用地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125 g 入れる
- ・ 参加機関へは瓶を各 1 個送付
- ・ 「農用地土壌汚染対策地域の指定要件としての基準」の濃度
(特にカドミウムの基準：米0.4 mg/kg) を考慮し、
土壌中のカドミウム濃度0.4 mg/kg以上とする

試料

(本編3ページ参照)

高等精度管理調査

底質試料1・・・**共通試料2**

PCB分析用

- ・海域において底質を採取
- ・試料の調製
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入れる
- ・参加機関へは瓶を1個送付する

試料

(本編4ページ参照)

高等精度管理調査

底質試料2・・・**共通試料3**
有機塩素化合物分析用

- ・海域において底質を採取
- ・試料の調製
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入れる
- ・参加機関へは瓶を1個送付する
- ・対象項目を高濃度に含む試料とする
有機物を（油分、硫黄分も）多く含む
（強熱減量として15.2%）

(4) 追跡調査

高等精度管理調査：原則として、2か年の調査

底質試料2 (PCB分析用) …… **共通試料2**

H22の追跡調査

(本編3ページ参照)

平成22年度の追跡調査 (その概要)

年度	H22	H24
概要	分析方法によって精度の違いがみられた (パッドカラム-GC/ECDの精度は良くなかった)	同左の確認を行う
試料	海域底質 (水分:2.1%、強熱減量:12.8%、 PCB:140 µg/kg)	海域底質(H22と類似した底質を採取し、同様に調製する) (水分:1.1%、強熱減量:10.1%、 PCB:121 µg/kg)
分析方法 (推奨方法)	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	同左

(5) 分析方法 (推奨方法)

(本編5～7ページ参照)

土壌(農用地土壌)試料(重金属類分析)

「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」(「農用地土壌に係る測定方法」)

・「試料液の調製」+「検定の操作(各項目の分析)」

・「試料液の調製」は

「農用地土壌に係る測定方法」のとおり

Cd&Cu 0.1mol/L塩酸による溶出

As 1mol/L塩酸による溶出

・「検定の操作」は

「農用地土壌に係る測定方法」又は「JIS K 0102(工場排水試験方法)」

例(銅及び砒素)

「農用地土壌に係る測定方法」 原子吸光法

「JIS K 0102」 原子吸光法の他にICP発光分光分析法、ICP質量分析法等

(5) 分析方法 (推奨方法)

(本編5～7ページ参照)

底質試料1 (PCB分析)

「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(水質、底質、水生生物)」

アルカリ分解、ヘキサン抽出後、

- ・パックドカラム-GC/ECD
- ・キャピラリーカラム-GC/ECD
- ・キャピラリーカラム-GC/QMS
- ・キャピラリーカラム-GC/HRMS

底質試料2 (有機塩素化合物分析)

「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」

ただし、この方法に定めていない3項目(o,p -DDT、o,p -DDE及びo,p -DDD)についても、この方法に準じて分析する。

溶媒抽出後、

- ・GC/QMS
- ・GC/HRMS

(6) 測定回数

基本精度管理調査と高等精度管理調査

(本編 8 ページ参照)

基本精度管理調査

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

測定回数は 1 ~ 5 回

複数回測定では、すべての結果を報告

(7) 分析結果の回答方法

(本編 8 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

(8) 参加機関数と回答機関数

(本編 8 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	41	37	90.2
	市	35	35	100.0
民間機関		355	338	95.2
合計		431	410	95.1

(注)報告が遅いため、集計・解析等に含まれない3機関の回答を含む。

参加機関数と回答機関数

(本編9ページ参照)

区分		共通試料1 土壌(農用地土壌)試料 (重金属類)		共通試料2 底質試料1 (PCB)		共通試料3 底質試料2 (有機塩素化合物)	
		参加機関	回答機関	参加機関	回答機関	参加機関	回答機関
公的 機関	都道 府県	38	33 (2)	17	13 (0)	9	4 (0)
	市	32	32 (0)	11	11 (1)	4	2 (0)
民間機関		344	329 (12)	159	138 (1)	40	21 (0)
合計		414	392 (14)	187	162 (2)	53	27 (0)

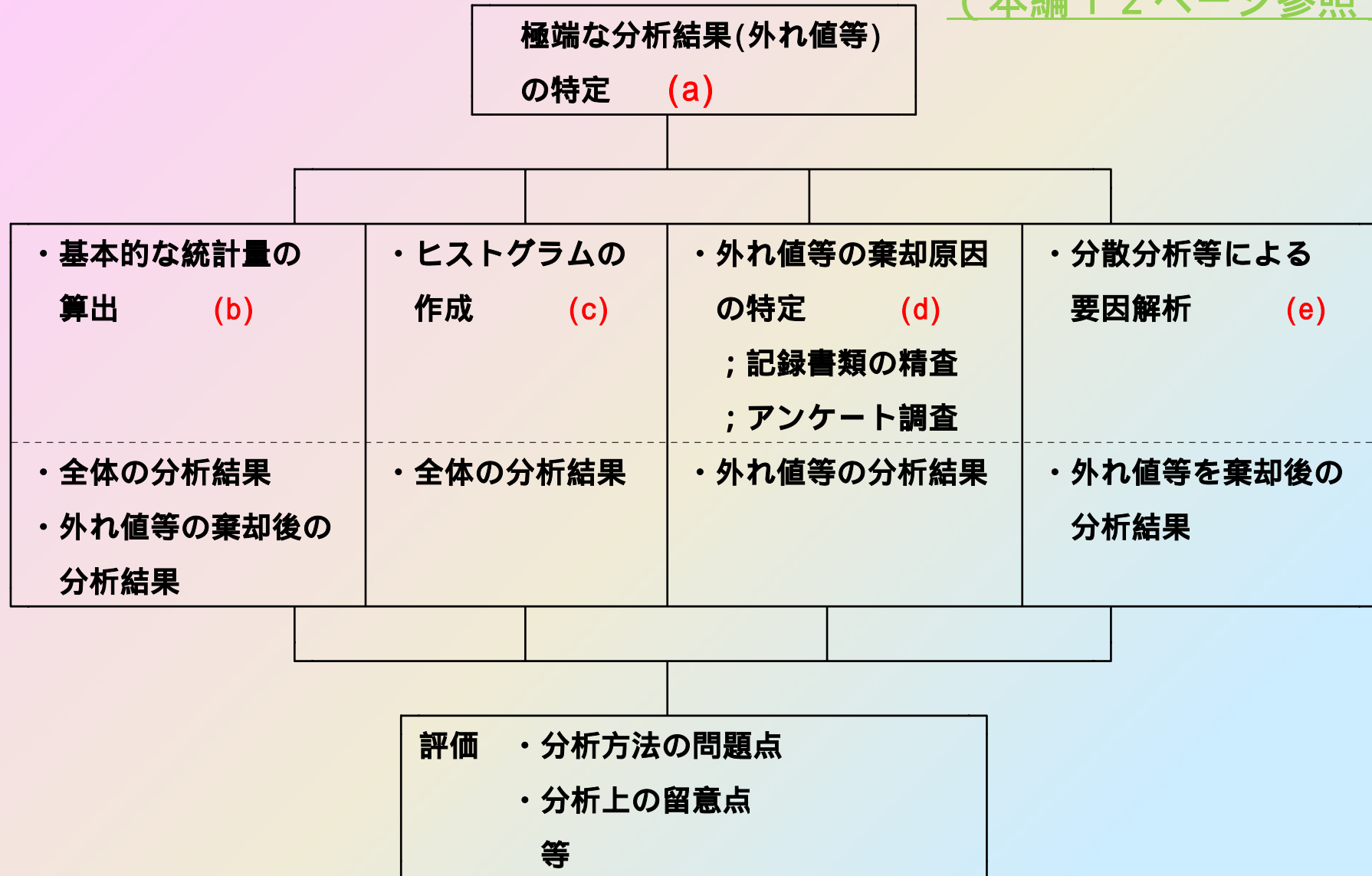
(注1) 回答方法にはホームページ、用紙があり、()内は用紙による回答数を示す。

(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。

(注3) 報告が遅いため、集計・解析等に含まれない3機関の回答を含む。

(9) 分析結果の解析方法

(本編12ページ参照)



分析結果の解析方法

(本編 1 3 ページ参照)

(a) 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

基本精度管理調査では、以下も含める

- ・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

(b) 基本的な統計量の算出 (本編 2 1 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)

(c) ヒストグラムの作成 (本編 3 0 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(%))

(d) 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 (本編 1 2 ページ参照)
記録書類(分析条件、クロマトグラム、検量線等)の精査
参加機関への
アンケート調査

分析結果の解析方法

(e) 要因別の解析・評価結果

(本編 12 ページ参照)

(本編 39 ページ参照)

外れ値等を棄却後の分析結果に関する要因解析

要因ごとに、水準間の偏り（平均値の差の検定）及び精度の違いの検定を危険率 5 % で行う。

2 水準では 1 回の検定であるが、3 水準以上では 2 水準ずつの検定を繰り返して多重比較の方法を行う（多重比較の方法としては、平均値の差の検定は Tukey の方法、精度の違いの検定は Bonferroni の方法を適用する）

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

(1) 土壌(農用地土壌)試料(重金属類)

・・ 共通試料1 (本編22ページ他参照)

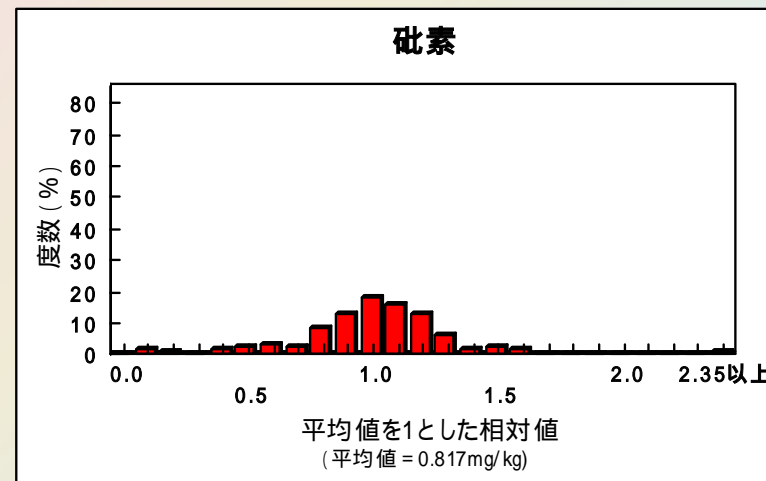
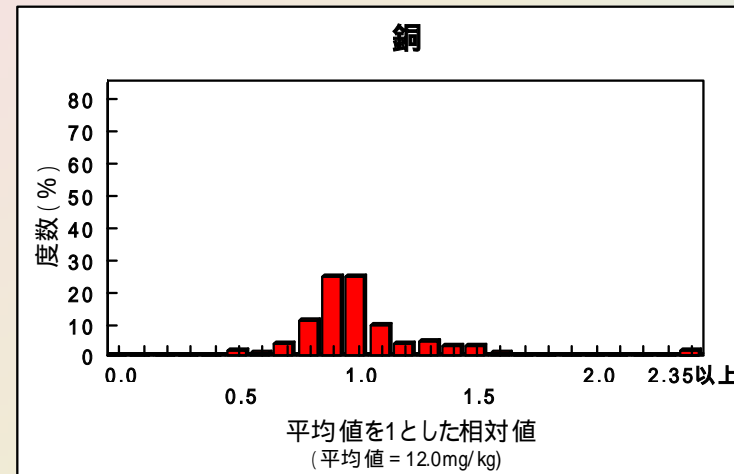
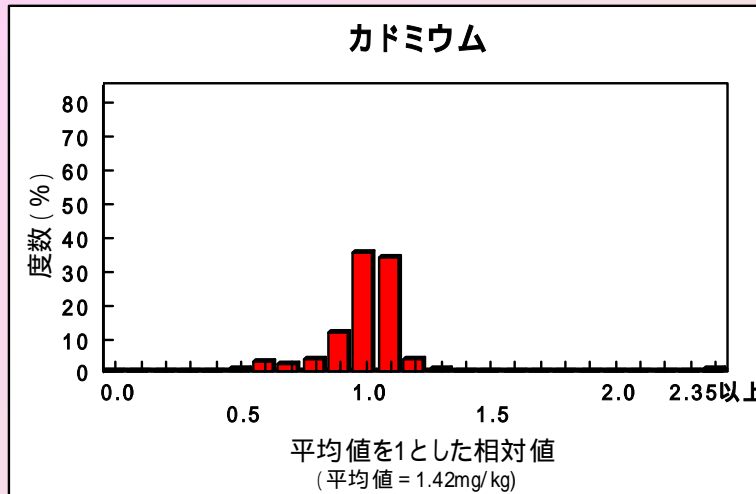
項目	区分	回答数	外れ値	外れ値を除く		外れ値の割合
				平均値 mg/kg	室間精度 C V %	
		A	B			B/A
カドミウム	全体	378	15	1.42	13.5	4.0
	公的	61	0	1.43	14.8	0.0
銅	全体	375	18	12.0	22.1	4.8
	公的	55	3	12.4	20.4	5.5
砒素	全体	308	6	0.817	31.2	1.9
	公的	45	0	0.909	26.7	0.0

室間精度CVはカドミウム、銅、砒素の順であり、砒素が30%を超えている。カドミウム、銅については、平均値、室間精度は、公的(地方公共団体)と全体との違いはほとんどない。

砒素については、公的の平均値は全体よりも大きい。分析方法によると考えられる(ICP質量分析法の割合は公的40.9%、全体21.4%)。

(本編31ページ参照)

土壌(農用地土壌)試料・・・ヒストグラム(全体の結果)



(2) 底質試料1 (PCB) … 共通試料2

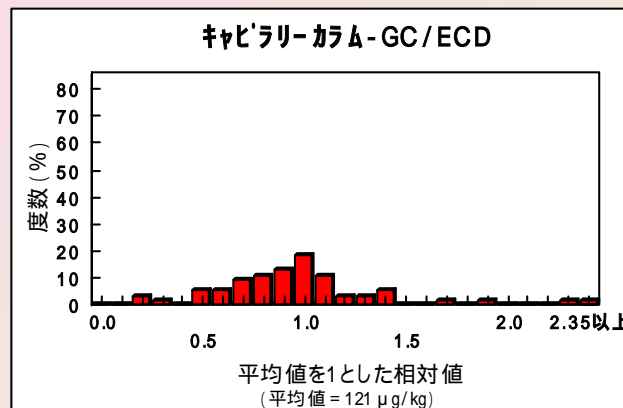
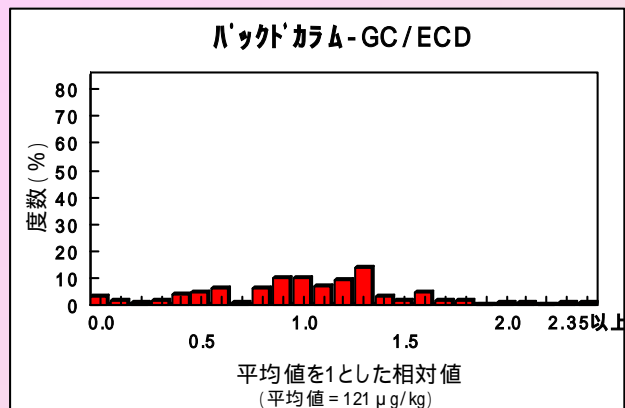
(本編23～27ページ他参照)

分析方法 (測定操作)	区分	回 答 数	外れ値	外れ値を除く		外れ値の 割合 %
				平均値 μ g/kg	室間精度 C V %	
		A	B			B/A
パケットカラム-GC/ECD	全体	98	1	123	45.9	1.0
	公的	8	0	137	43.1	0.0
キャピラリーカラム-GC/ECD	全体	54	1	115	40.4	1.9
	公的	13	0	104	30.8	0.0
キャピラリーカラム-GC/QMS (四重極型)	全体	2	0	109	-	0.0
	公的	1	0	148	-	0.0
キャピラリーカラム-GC/HRMS (高分解能型)	全体	9	0	136	13.6	0.0
	公的	2	0	129	-	0.0
全体	全体	163	2	121	42.8	1.2
	公的	24	0	119	36.7	0.0

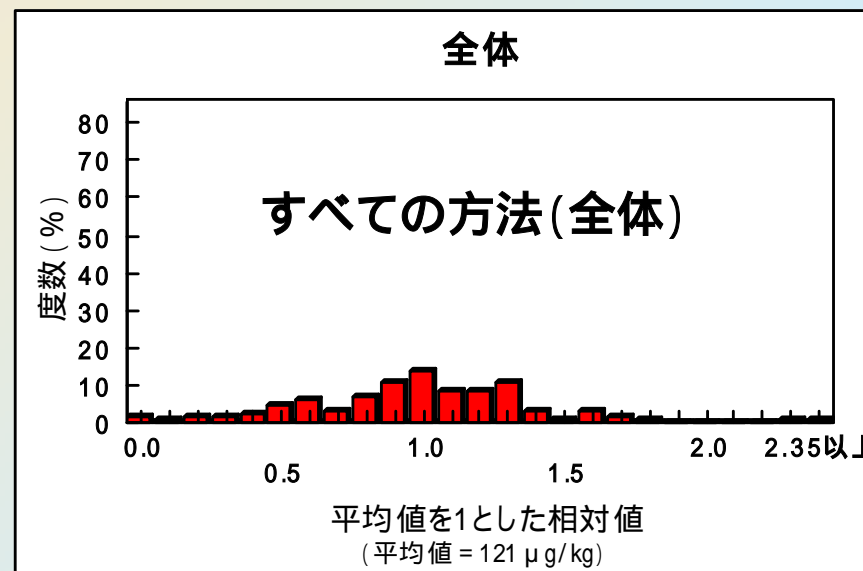
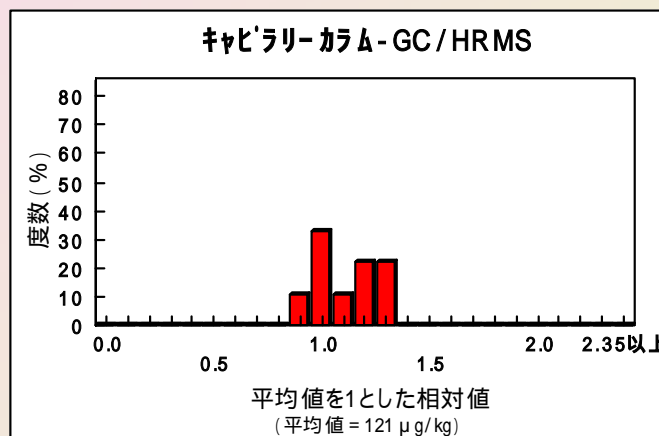
室間精度については、＜パケットカラム-GC/ECD＞、＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞が悪く、＜キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)＞と有意な違いとなっている。
 平均値、室間精度、外れ値の割合とも、ばらつきが大きく、公的(地方公共団体)と全体との違いはわからない(違いはないと考えられる)。

底質試料1 (PCB) のヒストグラム(全体の結果)

(本編 32 ~ 36 ページ参照)



キャピラリーカラム-GC/QMS
(回答数が少ないため省略)



底質試料1 (PCB) ・ヒストグラム(全体の結果)

(本編 32 ~ 36 参照)

81 ~ 83 ページ他参照)

追跡調査 (H22とH24の比較)

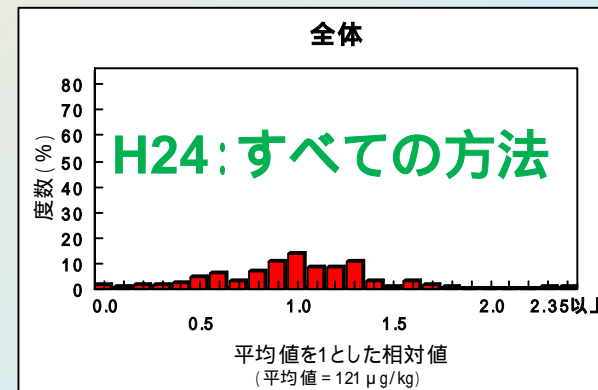
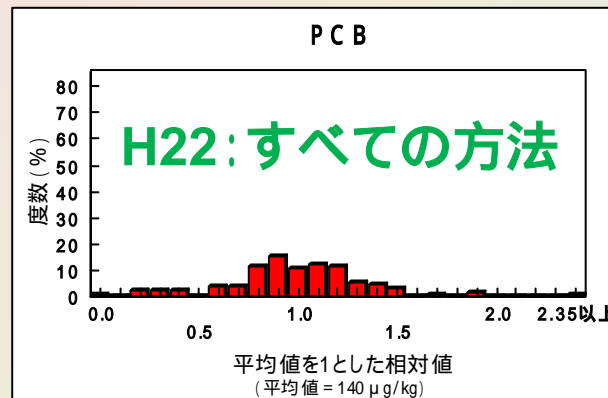
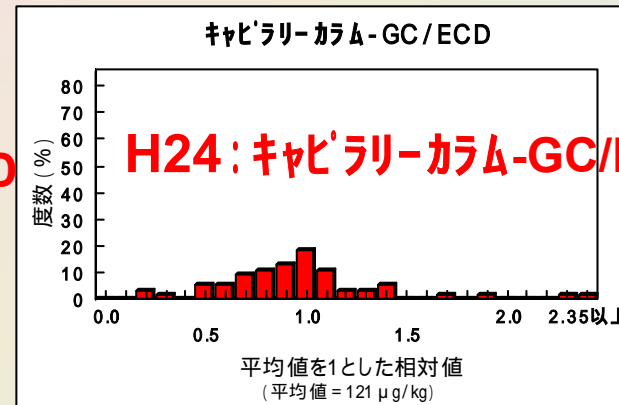
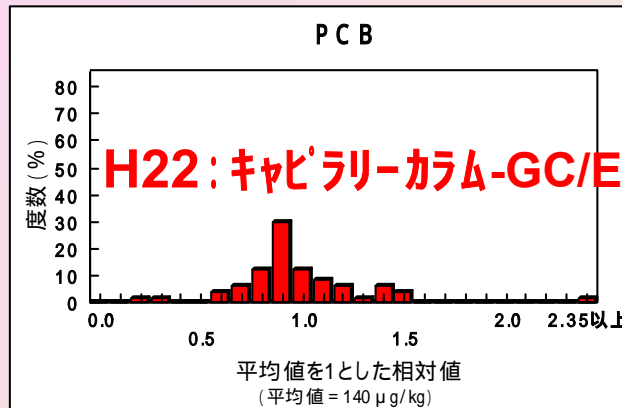
パッド・カラム-GC/ECD・・・(H22とH24)同様な結果である

キャピラリー・カラム-GC/ECD・・・(H22よりもH24は)室間精度悪くなる・・・下図参照

キャピラリー・カラム-GC/QMS・・・(H22、H24)回答が少なく、わからない

キャピラリー・カラム-GC/HRMS・・・(H22とH24)同様な結果である

すべての方法(全体)・・・(H22とH24)同様な結果である・・・下図参照



(3) 底質試料2 (有機塩素化合物)

… 共通試料3

(本編28ページ他参照)

詳細項目 の結果

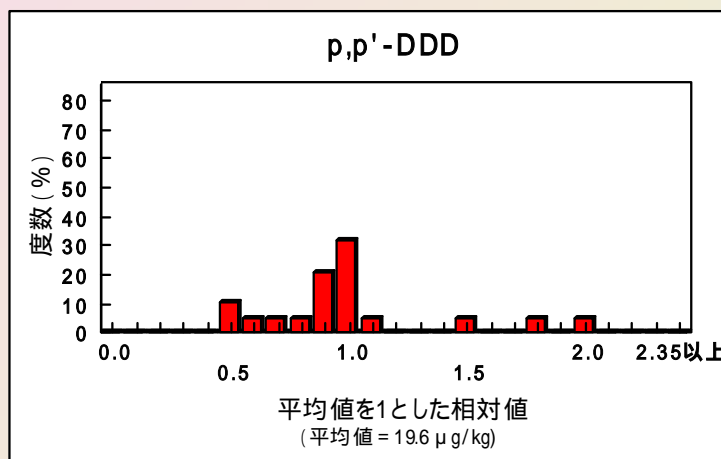
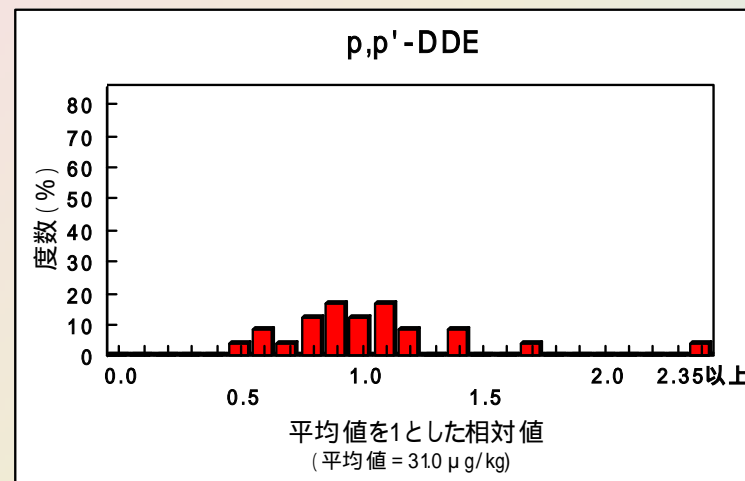
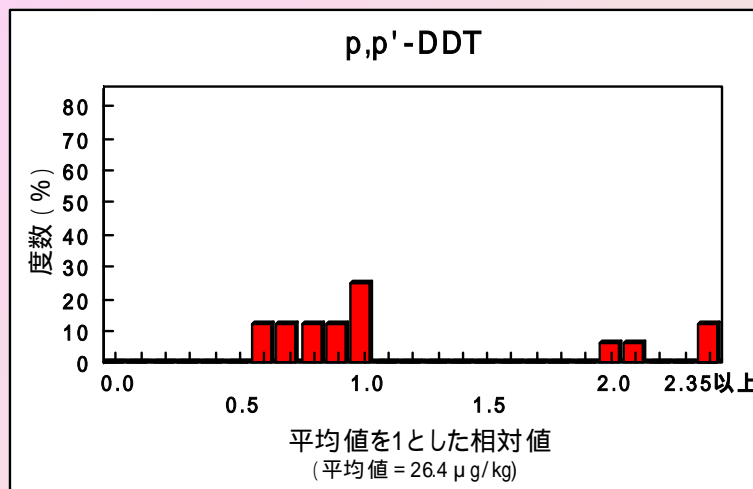
項目	区分	回答 数	外れ 値	外れ値を除く		外れ値の 割合 %
				平均値 μg/kg	室間精度 C V %	
		A	B			B/A
p,p'-DDT	全体	19	5	26.4	46.5	26.3
	公的	2	0	23.2	-	0.0
p,p'-DDE	全体	24	1	31.0	27.5	4.2
	公的	6	1	33.0	8.4	16.7
p,p'-DDD	全体	19	0	19.6	39.4	0.0
	公的	3	0	22.4	29.4	0.0

3項目とも室間精度はよくない(CVは30%程度～40%台である)。
全体的に回答数が少なく、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。

底質試料1 (有機塩素化合物)

・ヒストグラム(全体の結果)

(本編37ページ参照)



外れ値(Gurbbs)の数は、
p,p'-DDTが2、p,p'-DDEが1、
p,p'-DDDが0である。
全体の回答数は少なく、ばら
ついているためか、外れ値の
数は少ない。

p,p'-DDTの外れ値の数は5
であるが、そのうち3は「ND」

参照項目の結果

いずれの項目とも回答数は少ない

外れ値等が多い
精度は項目により大きく異なる(CV2.1 ~ 43.9%)

底質試料2(有機塩素化合物)

(全体の結果) (本編28、29ページ他参照)

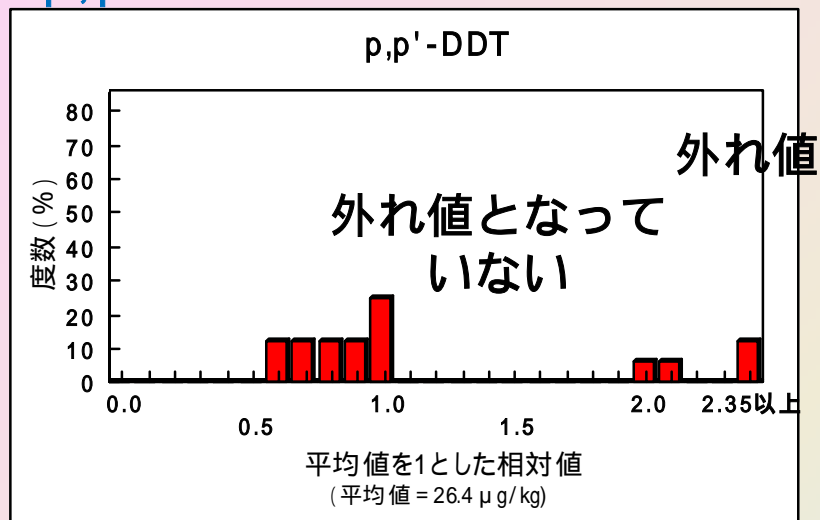
項目	回答数	外れ値等による棄却数			平均値 (外れ値を除く) μg/kg	室間精度(CV) (外れ値を除く) %
		ND等	Grubbs	計		
-HCH	7	2	2	4	0.611	14.6
-HCH	7	2	2	4	0.897	22.7
-HCH(リンデン)	7	2	2	4	0.706	29.9
-HCH	7	2	2	4	0.130	20.1
アルドリ	6	5	0	5	-	-
デルトリ	7	2	1	3	2.82	15.0
エンドリ	6	5	0	5	-	-
cis-カルデン	7	2	1	3	5.39	13.5
trans-カルデン	7	1	1	2	6.37	10.5
オキサカルデン	5	3	0	3	-	-
cis-ナカール	7	2	2	4	3.02	2.1
trans-ナカール	7	2	1	3	4.61	13.5
ヘキサカロベンゼン(HCB)	9	1	1	2	12.2	43.9
o,p'-DDT	8	1	1	2	2.18	9.8
o,p'-DDE	8	1	2	3	1.91	21.3
o,p'-DDD	7	0	1	1	8.10	12.7

(注) アルドリ、エンドリ及びオキサカルデンについては、大部分の回答が「ND」であり、平均値及び室間精度は示していない。

底質試料2 (有機塩素化合物)

(今後の課題)

例 : p,p' -DDT



(本編 85 ページ参照)

回答数が少ないため、平均値の2倍程度の2回答は、外れ値となっていない
2回答を除くと、精度は大きく異なった結果となる

回答数が少ない 実態把握は難しい?

摘要	回答数	平均値 (µg/kg)	室間精度	
			S.D. (µg/kg)	CV %
外れ値となっていない2回答を含む	14	26.4	12.2	46.5
外れ値となっていない2回答を除く	12	21.8	4.32	19.8