

平成25年度環境測定分析統一精度 管理調査結果について

(平成26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. 結果の概要

- (1) 水質試料1、底質試料(重金属類)
- (2) 水質試料2(ノニルフェノール等)
- (3) 底質試料(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25年7月5日～8月6日
- ・試料等の送付 9月3日～5日
- ・参加機関による分析実施 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)
水質試料1(重金属類)、水質試料2(ノニルフェノール等)
底質試料(重金属類:砒素) 10月17日(10月10日)
底質試料(有機塩素化合物) 11月14日(11月7日)
- ・報告書(速報版)の公開 12月6日
- ・中間報告書の送付 平成26年1月16日
- ・外れ値等のアンケート 1月16日～2月7日
- ・説明会資料(最終報告書)の送付 6月6日
- ・調査結果説明会の参加者募集 6月6日～7月4日
- ・調査結果説明会 東京会場 7月10日 福岡会場 7月22日
大阪会場 7月30日
- ・ブロック会議 関東・甲信・静支部 7月15日
北海道・東北支部 7月16日 九州支部 7月24日
東海・近畿・北陸支部 7月31日 中国・四国支部 7月5日

(2) 調査対象

(本編の2～3ページを参照)

① 基本精度管理調査

○ 模擬水質試料1(重金属類分析用)……共通試料1

Cd

Pb

As

Zn

② 高等精度管理調査

○ 模擬水質試料2(ノニルフェノール等分析用)……共通試料2

ノニルフェノール

4-t-オクチルフェノール

LAS(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩)

(LAS及びC10-LAS～C14-LASの各同族体)

調査対象

②高等精度管理調査

○底質試料(有機塩素化合物及び重金属類分析用)

・・・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)

クロルデン類(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)

HCB(ヘキサクロロベンゼソ)

DDT類(o,p'-DDT、o,p'-DDE、o,p'-DDD)

重金属類

砒素

(3) 試料

① 基本精度管理調査

○ 模擬水質試料1……共通試料1

(重金属類分析用)

(本編4～6ページ参照)

項目等	試料中の濃度	備考
カドミウム	0.0025 mg/L	環境基準値 程度の濃度
鉛	0.0088 mg/L	
砒素	0.0075 mg/L	
亜鉛	0.015 mg/L	
塩化ナトリウム (NaCl)	2.35 g/L	海水の1/10 程度の濃度
塩化マグネシウム (MgCl ₂)	0.50 g/L	
硫酸ナトリウム (Na ₂ SO ₄)	0.39 g/L	
塩化カルシウム (CaCl ₂)	0.11 g/L	
塩化カリウム (KCl)	0.07 g/L	
炭酸水素ナトリウム (NaHCO ₃)	0.02 g/L	

試料

②高等精度管理調査

○模擬水質試料2……共通試料2

(ノニルフェノール等分析用)

項目等	分析試料中の濃度	基準値(類型により異なる)
ノニルフェノール	0.75 $\mu\text{g/L}$	0.6~2 $\mu\text{g/L}$ (環境基準値)
4- <i>t</i> -オクチルフェノール	0.31 $\mu\text{g/L}$	0.4~4 $\mu\text{g/L}$ (指針値)
LAS	5.40 $\mu\text{g/L}$	6~50 $\mu\text{g/L}$ (環境基準値)
C10-LAS	0.65 $\mu\text{g/L}$	
C11-LAS	1.8 $\mu\text{g/L}$	
C12-LAS	1.7 $\mu\text{g/L}$	
C13-LAS	0.85 $\mu\text{g/L}$	
C14-LAS	0.40 $\mu\text{g/L}$	

試料

②高等精度管理調査

○底質試料……共通試料3

有機塩素化合物分析用及び砒素分析用

・海底質

- ・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

(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(有機塩素化合物分析用及び砒素分析用)

……共通試料3

H24の追跡調査

有機塩素化合物

(例えば、本編5ページ参照)

H24とH25の比較

年度	H24	H25
概要	回答数が少なく、精度の実態が明らかとはいえなかった(項目により室間精度は大きく異なっており、全体的に室間精度は良くなかった)。	回答数の増加に対処した調査を行う。
試料	海域底質 (水分:2.6%、強熱減量:15.2%)	海域底質(H24と類似した底質を採取し、同様に調製する) (水分:2.5%、強熱減量:11.9%)
分析方法 (推奨方法)	・ 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	・ 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル ・ モニタリング調査マニュアル ・ 底質調査方法

- ・ クリーンアップ操作例等を平成24年度の調査結果(本編)に示す。
- ・ 調査結果説明会(平成25年7月実施)等において追跡調査を説明し、クリーンアップ操作の検討やサロゲート等の標準品の準備を可能とする。
- ・ 参加機関での分析期間を長くし、クリーンアップの検討等を可能とする。
- ・ 推奨方法を増やす(クリーンアップ操作の方法例等を増やす)。

追跡調査

底質試料(有機塩素化合物分析用及び砒素分析用)

……共通試料3

H24の追跡調査

砒素

試料	項目	追跡調査の概要
底質試料	砒素	平成24年度の結果（農用地土壌試料での結果）は、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質量分析法の平均値が異なっていたが、その原因等は明らかでなかった。今年度は、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）である底質試料で調査を行う。

(5) 分析方法(推奨方法)

(本編6～9ページ参照)

模擬水質試料1……**共通試料1**(重金属類分析用)

「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和46年環境庁告示第59号)に定める方法

分析方法	カドミウム	鉛	砒素	亜鉛
フレイム原子吸光法		○		○
水素化物発生原子吸光法			○	
電気加熱原子吸光法	○	○		○
ICP発光分光分析法	○	○		○
水素化物発生ICP発光分光分析法			○	
ICP質量分析法	○	○	○	○

(注)○：水質環境基準告示の方法

分析方法(推奨方法)

模擬水質試料2……**共通試料2**(ノニルフェノール等分析用)

○ノニルフェノール及びLAS

「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和46年環境庁告示第59号)に定める方法)

○4-*t*-オクチルフェノール

「水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について」(平成25年3月環水大水発第1303272号)

ノニルフェノールとの同時分析は「要調査項目等調査マニュアル」(平成22年10月環境省 水・大気環境局水環境課)

分析方法	ノニルフェノール	4- <i>t</i> -オクチルフェノール	LAS
固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (固相抽出-GC/MS)	○ ○1	○1	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (溶媒抽出-GC/MS)	○ ○1	○1	
固相抽出-高速液体クロマトグラフタンデム 質量分析法 (固相抽出-LC/MS/MS)			○ ○1

(注)○：水質環境基準告示の方法

○1：「要調査項目等調査マニュアル」(平成22年10月)に規定する方法

分析方法(推奨方法)

ノニルフェノールは、4-ノニルフェノールの13異性体を測定して求める。
標準物質(ノニルフェノール)は、異性体の混合物であり、GC/FIDによって異性体の組成比を求め、その組成比を用いて試料中の各異性体を定量する。

ノニルフェノールの測定対象物質

項目	物質名	備考
異性体 番号	1 4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	(参考値として報告)
	2 4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
	3 4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
	4 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
	5 4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
	6 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
	7 4-(3-エチル-2-メチルヘキサン-2-イル)フェノール	
	8 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	
	9 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
	10 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	
	11 4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
	12 4-(3-メチルオクタン-3-イル)フェノール	
	13 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
(計)	ノニルフェノール	(測定対象として報告)

(*)異性体番号4と6、8と10、9と13は、それぞれ立体異性体である。

異性体番号は、保持時間の順である。

分析方法(推奨方法)

底質試料……**共通試料3**(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(水質、底質、水生生物)」(平成10年10月環境庁水質保全局水質管理課)
- ・「モニタリング調査マニュアル」(環境省環境保健部環境安全課)
- ・「底質調査方法」(平成24年8月水・大気環境局)

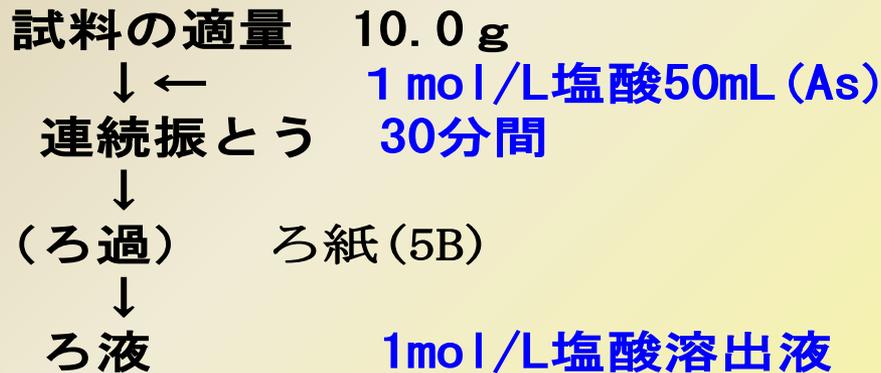
分析方法	抽出操作 (適宜、選択)	クリーナップ [®] 操作 適宜、組み合わせ等を行う	測定方法 (適宜、選択)
外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	アセトン(振とう/超音波)	フロリザラムによる処理	GC/QMS
		シリカゲル [®] ラムによる処理 還元銅による処理	GC/HRMS
底質調査方法	同上	同上 亜硫酸テトラブチルアンモニウムによる処理	同上
モニタリング調査マニュアル	アセトン/トルエン(ソックスレー)	フロリザラム及びシリカゲル [®] ラムによる処理	GC/HRMS
	アセトン/トルエン(ASE)	活性炭ラムによる処理 亜硫酸テトラブチルアンモニウムによる処理 GPC その他	GC/NCI-MS

分析方法(推奨方法)

底質試料……**共通試料3**(砒素分析用)

底質試料であるが、「農用地土壌に係る測定方法」によって砒素を測定する。
(ただし、検定の方法はJIS K 0102の方法も可能とする)

(試料液の調製)



(検定の方法)

分析方法	砒素
水素化物発生原子吸光法	○
水素化物発生ICP発光分光分析法	○1
ICP質量分析法	○1
ジエチルジチオカルバミト酸銀吸光光度法	○1

(注) ○ : 「農用地土壌に係る測定方法」、JIS K 0102 に規定する方法

○1 : JIS K 0102 に規定する方法

(6)測定回数

基本精度管理調査と高等精度管理調査

(本編9ページ参照)

①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)

②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

(8) 参加機関数と回答機関数

(本編10～11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	51	51	100.0
	市	54	53	98.1
民間機関		372	350	94.1
合計		477	454	95.2

(注) 報告が遅いため、集計・解析等に含まれない4機関の回答を含む。

参加機関数と回答機関数

区分		共通試料1 模擬水質試料1 (重金属類)		共通試料2 模擬水質試料2 (ノニフェノール等)		共通試料3 底質試料 (有機塩素化合物及び砒素)	
		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	51	51 (2)	21	18 (0)	19	18 (1)
	市	53	52 (3)	13	12 (0)	18	16 (1)
民間機関		361	339 (12)	132	99 (4)	219	195 (6)
合計		465	442 (17)	166	129 (4)	256	229 (8)

(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4機関の回答を含む。

(9) 分析結果の解析方法

極端な分析結果(外れ値等)

の特定 (a)

(例えば、本編14、21、
26、33ページ参照)

<ul style="list-style-type: none">・ 基本的な統計量の算出 (b)	<ul style="list-style-type: none">・ ヒストグラムの作成 (c)	<ul style="list-style-type: none">・ 外れ値等の棄却原因の特定 (d)<ul style="list-style-type: none">； 記録書類の精査； アンケート調査	<ul style="list-style-type: none">・ 分析分析等による要因解析 (e)
<ul style="list-style-type: none">・ 全体の分析結果・ 外れ値等の棄却後の分析結果	<ul style="list-style-type: none">・ 全体の分析結果	<ul style="list-style-type: none">・ 外れ値等の分析結果	<ul style="list-style-type: none">・ 外れ値等を棄却後の分析結果

評価

- ・ 分析方法の問題点
- ・ 分析上の留意点

等 (f)

分析結果の解析方法

(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≠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

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、空間精度(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

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) 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

参加機関への

アンケート調査

分析結果の解析方法

(e)要因解析

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

(f)評価

専門家による

(a)～(e)の結果に基づき、分析方法の問題点、分析上の留意点等のとりまとめ

2. 結果の概要

(注)ここでは、試料、項目別の「結果の概要」を示します。
分析方法別の結果等、詳細な結果は、
「環境測定分析における留意点及び精度管理について」
において示します。

(1)水質試料1、底質試料(重金属類)

共通試料1、3

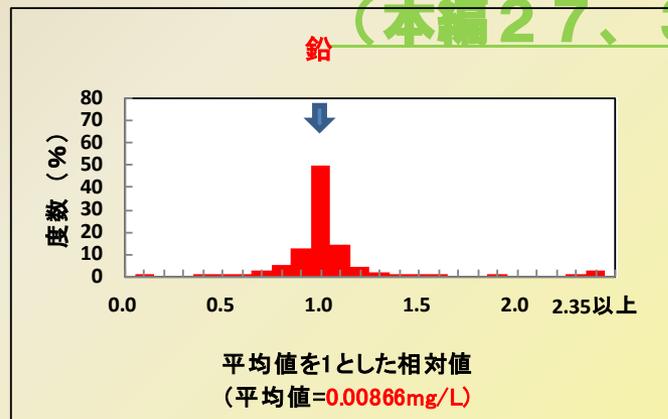
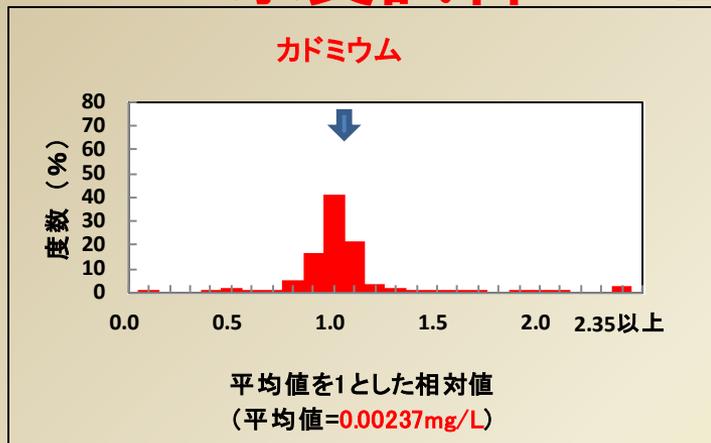
(本編22、25ページ他参照)

試料	項目	区分	回答数	外れ値	外れ値を除く		設定値 (調製濃度) mg/L:水質 mg/kg:底質 B	外れ値 の割合 % a/A	平均値 の割合 % b/B
					平均値 mg/L:水質 mg/kg:底質 b	室間精度 C V % C V %			
水質試料1	カドミウム	全体	399	26	0.00237	13.1	0.0025	6.5	94.8
		公的	87	4	0.00235	12.7		4.6	94.0
	鉛	全体	2392	29	0.00866	12.6	0.0088	7.4	98.4
		公的	88	7	0.00848	12.2		8.0	96.4
	砒素	全体	384	24	0.00761	12.1	0.0075	6.3	101.5
		公的	88	5	0.00755	11.5		5.7	100.7
	亜鉛	全体	376	25	0.0151	15.7	0.015	6.6	100.7
		公的	80	4	0.0146	15.2		5.0	97.3
底質試料	砒素	全体	218	11	6.02	17.4	-	5.0	-
		公的	28	2	5.95	14.3		7.1	-

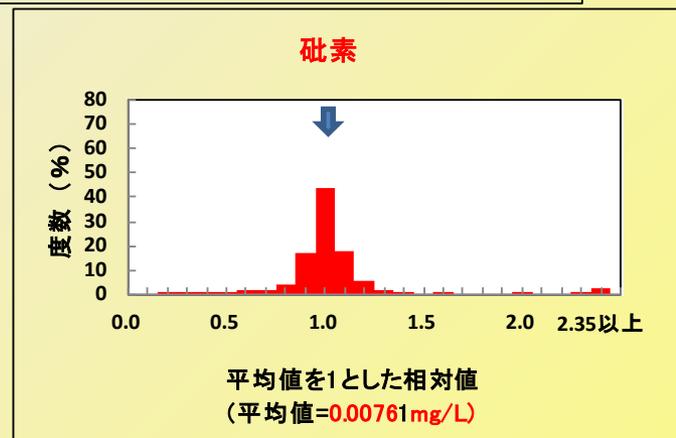
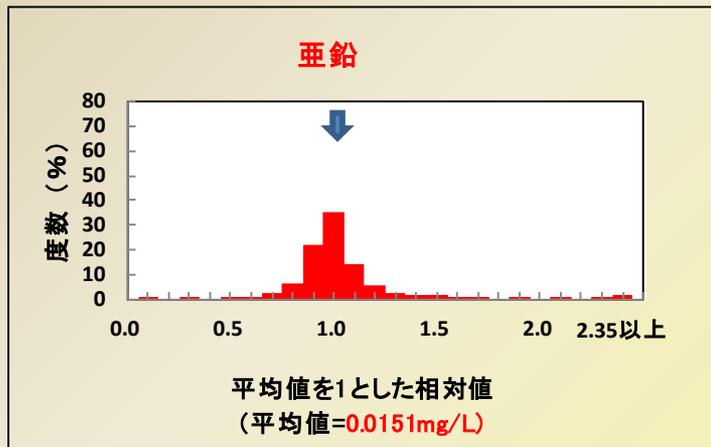
- ・室間精度CVは、全体では水質が12.1~15.7%、底質が17.4%である。
- ・水質の平均値は、設定値と概略合っている(カドミウムは設定値の94.8%と若干低い)。
- ・平均値、室間精度、外れ値の割合とも、公的(地方公共団体)と全体との違いはほとんどない。

水質試料1・・・ヒストグラム(全体の結果)

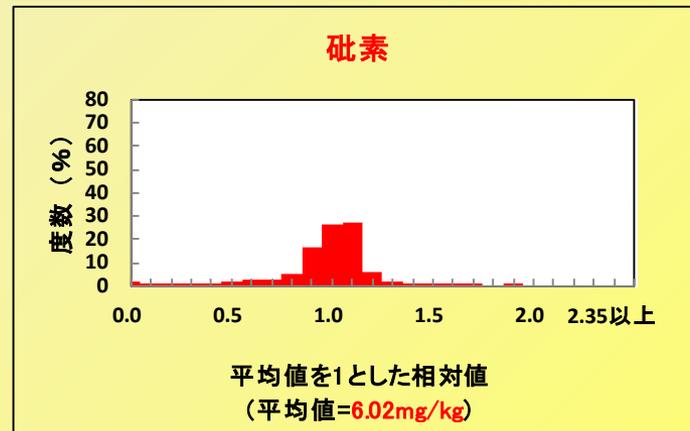
(本編27、32ページ参照)



←水質



←水質



←底質

(2) 水質試料2(ノニルフェノール等) .. 共通試料2 (本編23ページ他参照)

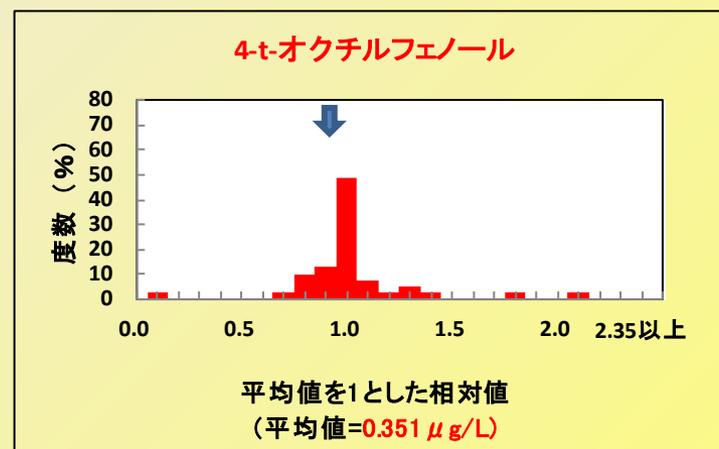
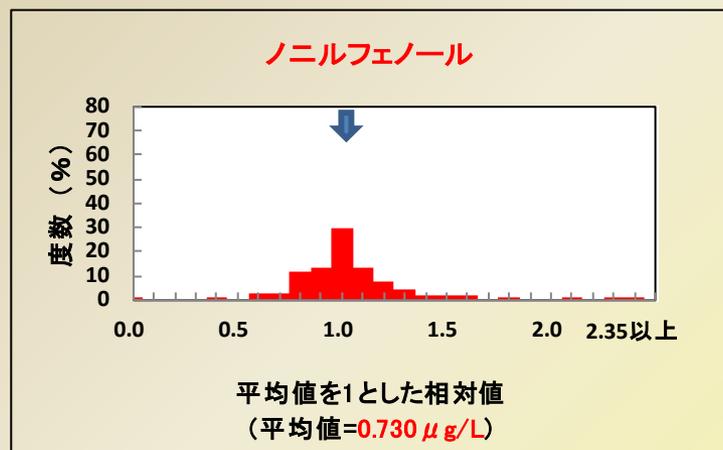
項目	区分	回答数 A	外れ値 a	外れ値を除く		設定値 (調製濃度) μg/L B	外れ値 の割合 % a/A	平均値 の割合 % b/B
				平均値 μg/L b	室間精度 CV %			
ノニルフェノール	全体	94	5	0.730	20.6	0.76	5.3	93.6
	公的	20	1	0.711	15.9			
4-tert-オクチルフェノール	全体	39	3	0.351	14.0	0.31	7.7	113.2
	公的	5	1	0.334	12.4			
C10-LAS	全体	72	2	0.641	11.1	0.65	2.8	98.6
	公的	12	1	0.607	12.5			
C11-LAS	全体	72	2	1.76	11.6	1.8	2.8	97.8
	公的	12	1	1.64	11.2			
C12-LAS	全体	72	2	1.66	12.8	1.7	2.8	97.6
	公的	12	1	1.53	13.1			
C13-LAS	全体	72	2	0.807	16.9	0.86	2.8	93.8
	公的	12	0	0.753	23.8			
C14-LAS	全体	72	3	0.346	21.7	0.40	2.8	86.5
	公的	12	0	0.300	22.0			
LAS	全体	72	2	5.22	12.2	5.40	2.8	96.7
	公的	12	1	4.77	11.6			

- ・室間精度については、11.1～21.7%であり、ノニルフェノールとC14-LASが20%を超えている。
- ・平均値については、設定値よりも若干低値の項目が多く、C14-LASは90%を下まわっている。
- ・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。ただし、外れ値の割合については、回答数の少ない項目は違いがわからない。

水質試料2(ノニルフェノール等)・・・ヒストグラム(全体の結果)

(本編28～29ページ参照)

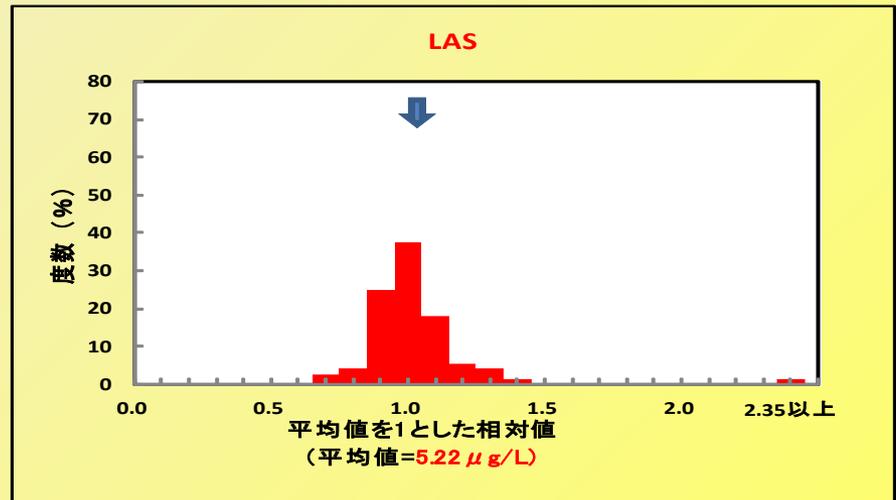
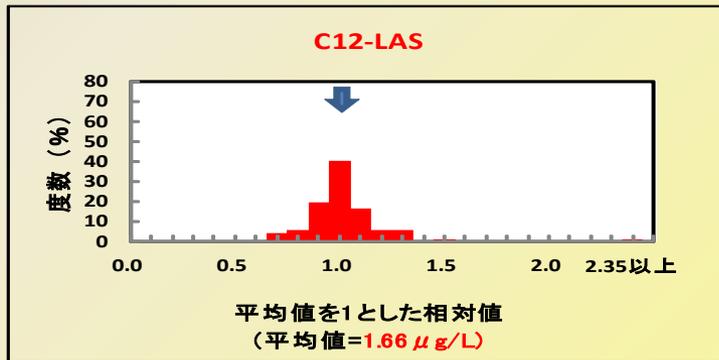
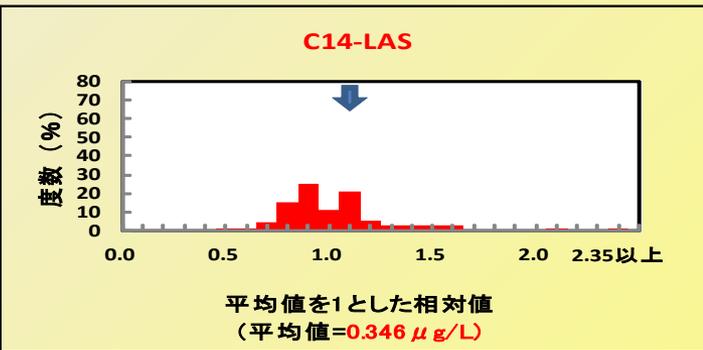
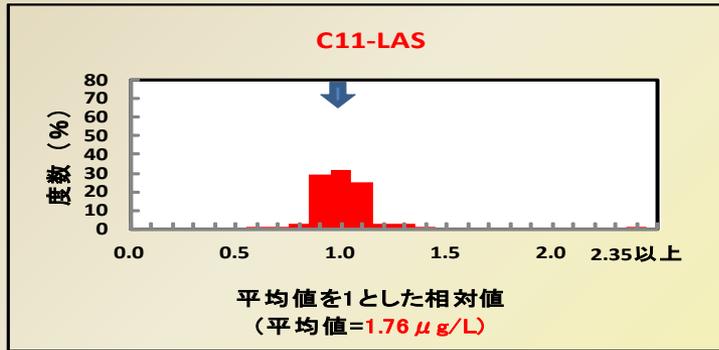
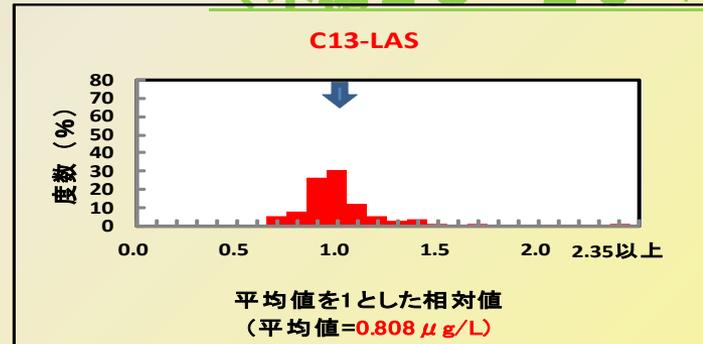
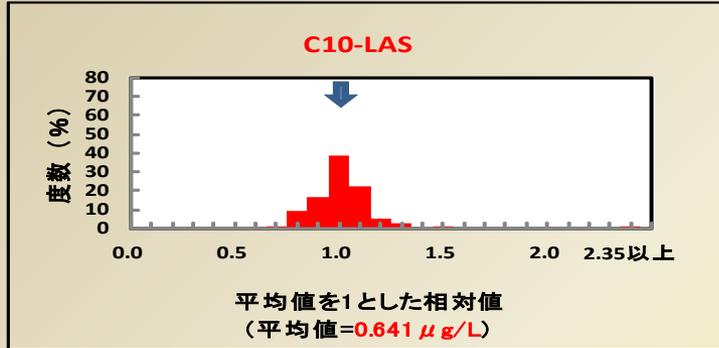
アルキルフェノール類



水質試料2(ノルフェノール等)・・ヒストグラム(全体の結果)

(本編28~29ページ参照)

LAS



(3) 底質試料(有機塩素化合物)

・・ 共通試料3 (本編24ページ他参照)

詳細項目 の結果

項目	区分	回答数 A	外れ値 B	外れ値を除く		外れ値の割合 % B/A
				平均値 $\mu\text{g}/\text{kg}$	室間精度 C V %	
p, p' -DDT	全体	18	3	9.48	20.7	23.1
	公的	4	2	10.8	-	50.0
p, p' -DDE	全体	20	2	13.0	17.6	10.0
	公的	7	1	11.9	17.8	14.3
p, p' -DDD	全体	20	2	7.98	33.4	10.0
	公的	6	1	7.21	26.5	16.7

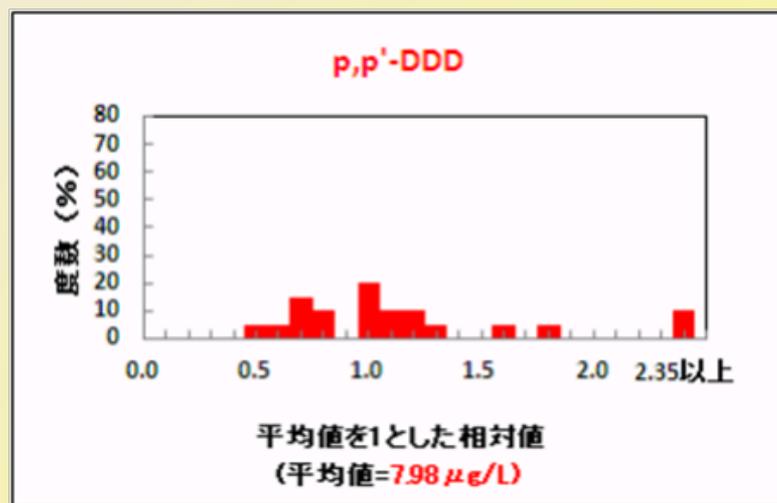
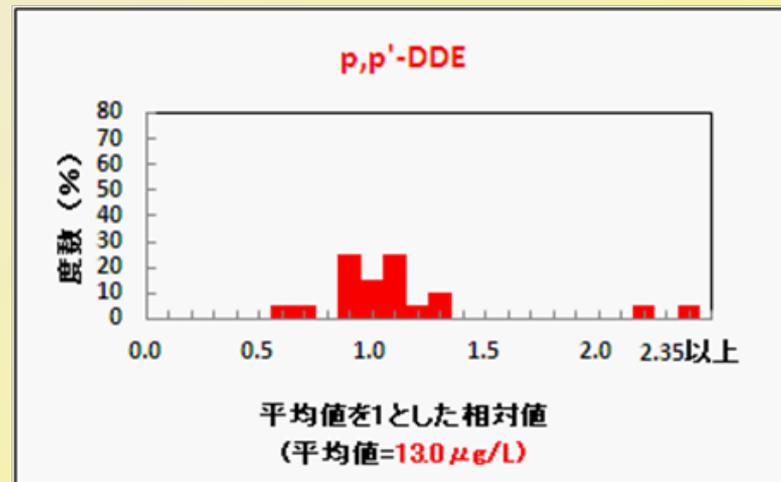
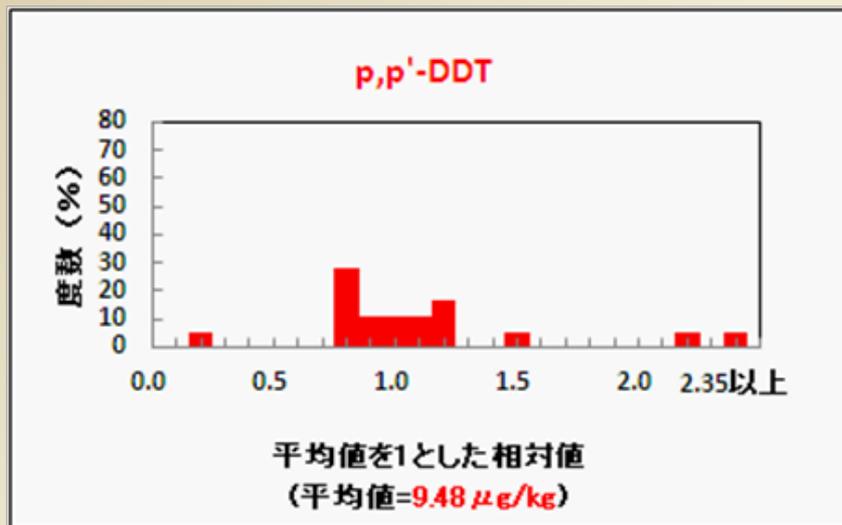
- ・ 室間精度は17.6～33.4%である。
- ・ 全体的に回答数が少なく、ばらつきがあり、公的(地方公共団体)と全体との違いはわからない。

詳細項目 の結果

底質試料(有機塩素化合物)

・ヒストグラム(全体の結果)

(本編30ページ参照)



詳細項目 の結果

(追跡調査)

底質試料(有機塩素化合物)

(例えば、本編126ページ参照)

年度	分析項目	試料形態	回答数 (注1)	Grubbsの 検定によ る棄却数	平均値 (μ g/kg)	室間精度 (CV%)	目標検出下限 (μ g/kg) (注2)
24	p, p' -DDT	海底質	16	2	26.4	46.5	5
	p, p' -DDE		24	1	31.0	27.5	5
	p, p' -DDD		19	0	19.6	39.4	5
25	p, p' -DDT	海底質	18	3	9.48	20.7	5
	p, p' -DDE		20	2	13.0	17.6	5
	p, p' -DDD		20	2	7.98	33.4	5

(注1) 回答数には「ND」の回答は含まない。

(注2) 推奨方法の基となった「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)」(平成10年環境庁水質保全局水質管理課)に記載されている目標検出下限値であり、GC/QMSを使用した方法による。

※平均値及び室間精度(CV%)は外れ値を棄却後の値である。

- ・回答数は増えていない(ほとんど変わらない)。
- ・室間精度はH24が27.5~46.5%、H25が17.6~33.4%であり、良くなっている。

参照項目 の結果

底質試料(有機塩素化合物)

(本編24~25ページ他参照)

項目	回答数	外れ値等による棄却数			平均値 (外れ値等を除く) μg/kg	室間精度(CV) (外れ値等を除く) %
		ND等	Grubbs検定	計		
α-HCH	4	0	0	0	0.282	40.4
β-HCH	4	0	0	0	0.388	42.8
γ-HCH(リンデン)	4	0	0	0	0.497	28.7
δ-HCH	4	0	0	0	0.0666	33.9
アルドリン	5	5	-	-	-	-
デルタリン	5	1	0	1	1.19	19.6
エンドリン	5	2	-	-	-	-
cis-クロルデン	6	0	0	0	1.74	25.7
trans-クロルデン	6	0	0	0	2.54	15.1
オキクロルデン	5	5	-	-	-	-
cis-ノナクロル	6	0	0	0	1.13	25.3
trans-ノナクロル	6	0	0	0	1.62	16.8
ヘキサクロロベンゼン(HCB)	5	0	0	0	3.99	53.5
o, p'-DDT	9	1	0	1	1.36	64.0
o, p'-DDE	8	0	0	0	1.37	35.7
o, p'-DDD	9	0	0	0	4.41	22.7

(注)アルドリン、エンドリン及びオキクロルデンについては、回答の多くが「ND等」であり、これらの項目については棄却検定を行っていない(表には「ND等」の回答数は示しているが、「平均値」、「室間精度」等は示していない)。

- ・外れ値等のすべては「ND等」である
- ・いずれの項目とも回答数は4~9と少なく、室間精度は項目により大きく異なる(H24と概略同様である)