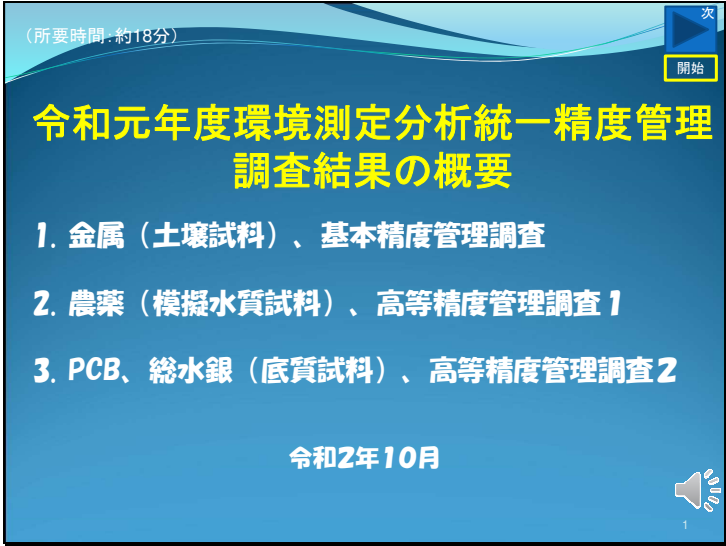


スライド 1



(所要時間: 約18分)

次
開始

令和元年度環境測定分析統一精度管理 調査結果の概要

1. 金属（土壌試料）、基本精度管理調査
2. 農薬（模擬水質試料）、高等精度管理調査 1
3. PCB、総水銀（底質試料）、高等精度管理調査 2

令和2年10月

1

ここでは令和元年度 環境測定分析 統一精度管理調査 結果の概要を説明します。

令和元年度の調査では、ここに挙げた3つの試料を調査しました。

このうち1.の土壌試料については基本精度管理調査として調査を実施し、2.の模擬水質試料と、3.の底質試料については高等精度管理調査として調査を実施しました。

目次	
● 調査の対象	3
● 室間精度など	6
● 過年度調査との比較	10
● 調査結果のまとめ	14
● ヒストグラム	15
● 国際的認証等と精度	19
● 分析担当者の経験等と精度	20
● 令和元年度調査結果の提言	21

2

前 次 開始

1.基本精度管理調査の対象

共通試料1:土壌試料（金属分析用）

- 分析対象項目
 - (1) 鉛及びその化合物
 - (2) 砒素及びその化合物
- 3回の併行測定が必須

試料の均質性

項目	平均値 (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	試料間精度 (CV%)
鉛及びその化合物	9.75	0.109	1.12
砒素及びその化合物	5.07	0.0825	1.63

試料の作製手順

- ・ 土壌の処理施設において土壌を採取
- ・ 30℃を超えない温度で風乾し、夾雑物を除去
- ・ 100メッシュのフルイを通過した部分を採取
- ・ Vブレンダーで混合・均質化
- ・ ポリエチレン製の瓶に約60gを入れて発送

3

基本精度管理調査における、測定対象について説明します。

共通試料1では、土壌試料中の鉛及びその化合物と、砒素、及びその化合物を分析対象の項目としました。

測定の際の注意点としては、基本精度管理調査では3回の繰り返し測定を必須としていることがあります。

統計解析の際に、この3回の繰り返し測定の精度、すなわち室内精度が、参加機関全体の室間精度よりも大きな測定結果については、外れ値として扱われ、外れ値アンケートの対象となります。

配布した試料の作成手順については次の通りです。

まず、土壌の処理施設において土壌を採取し、それを30℃を超えない温度で風乾し、小石や小枝などの共雑物を除去して、100メッシュのふるいを通過した部分を採取しました。

この土壌をVブレンダーにかけて混合、均質化して、ポリエチレン製の瓶に約60グラムを入れ、共通試料1として発送しました。

各試料からランダムに5個の試料瓶を抽出して、それぞれ分析対象項目を分析した結果、変動係数CVとして、1.12から1.63%であり、実用上、均質であると考えられました。

前 次

2. 高等精度管理調査の対象-1

共通試料2: 模擬水質試料(農薬分析用)
 ○各参加機関において、配布試料(アセトン溶液、5 mLアンプル2本)を1000倍に希釈して濃度報告用試料を調製

・**分析対象項目**
 ○各種モニタリングにおける検出状況やリスク評価の状況等を勘案して選定
詳細項目: イプロベンホス、フェニトロチオン
 ✓ 分析結果と共に分析条件、クロマトグラムなども提出
参照項目: シマジン、イソプロチオラン、フェノブカルブ、アセタミプリド、グリホサート、クロチアニジン、ジノテフラン、フィプロニル
 ✓ 分析結果の提出のみ

測定回数: 1~5回
 試料の均質性

項目	イプロベンホス	フェニトロチオン	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	アセタミプリド	グリホサート	クロチアニジン	ジノテフラン	フィプロニル
平均値 ($\mu\text{g/L}$)	4.39	1.91	1.86	4.55	1.86	3.03	1.98	3.03	4.86	0.395
標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.197	0.0391	0.0391	0.185	0.129	0.125	0.0589	0.0823	0.204	0.0275
試料間精度 (CV%)	4.48	2.05	2.10	4.08	6.92	4.14	2.97	2.71	4.20	6.96

高等精度管理調査の対象の一つ目である、共通試料2の農薬測定用の模擬水質試料について説明します。

配布した試料は、測定する試料に対して1000倍濃い濃度のアセトン溶液となっています。

5 mL入りの褐色アンプル瓶2本をそれぞれの参加機関に郵送しました。

参加機関は、この配布試料を各自、水で1000倍に希釈して、濃度報告用試料を調製し、測定を行いました。

分析対象項目は、各種のモニタリングにおける検出状況やリスク評価の状況などを勘案して選定しています。

今回は、イプロベンホスとフェニトロチオンを詳細項目として選定しています。

詳細項目では、測定値だけでなく、提出された分析条件とクロマトグラムとを付合わせて検討委員が精査し、測定精度の現状や分析法に関する課題、参加機関の分析技能の課題を見つけ出します。

そして、そこから導き出された課題や提言などを発信して、モニタリングデータを使って環境の状況を解析している機関、公定法を策定している環境省、あるいは環境モニタリングを実施している機関である参加機関にフィードバックすることがこの調査の目的です。

また、シマジン、イソプロチオラン、フェノブカルブ、アセタミプリド、グリホサート、クロチアニジン、ジノテフラン、フィプロニルの8成分については参照項目として選定しました。

参照項目では分析条件等の詳細は検討しません。分析値のばらつきや、設定ちからのずれなどから、判断して、分析法になんらかの課題があるか、次年度以降に詳細項目としてさらなる調査を行うべきか、などを幅広く調査します。

高等精度管理調査での留意点としまして、複数回測定されている場合には、室内精度を確認して問題点がないかを検討しますが、基本精度管理調査とは異なり、室内精度が悪くても外れちとしては扱いません。

また、統計解析における除外の対象にもしません。

各試料からランダムに5個の試料瓶を抽出して、それぞれ分析対象項目を分析した結果、変動係数CVとして、2.05から6.96%であり、実用上、均質であると考えられました。

前

次

開始

3.高等精度管理調査の対象-2

共通試料3(底質試料:PCB、総水銀分析用)

- ・分析対象項目が測定可能な海底質を採取
- ・約50℃で乾燥
- ・夾雑物を除去
- ・ふるいを通過した部分を収集
- ・混合・均質化し
- ・100 mL褐色ガラス製の瓶に約60 gを充填
- ・参加機関へは瓶を1個送付
- ・試料の均質性

項目	平均値 (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	試料間精度 (CV%)
総PCB	0.0829	0.00159	1.92
総水銀	0.519	0.0254	4.89



5

高等精度管理調査の対象のふたつめである、共通試料3のPCBと総水銀測定用のていしつ試料について説明します。

試料の作製方法につきましては次の通りです。

分析対象項目が測定可能な、海底質を採取し、約50℃で乾燥後、共雑物を除去しました。

その後、ふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化し、100 mLのガラス製の褐色瓶に約60 gをいれました。

参加機関へは、この瓶を1個送付しました。

各試料からランダムに5個の試料瓶を抽出して、それぞれ分析対象項目を分析した結果、変動係数CVとして、1.92から4.89%であり、実用上、均質であると考えられました。

4. 室間精度等(共通試料1)								
分析項目	回答数	棄却数					計	棄却率 %
		N≠3	ND	Grubbs	平均値の0.113倍以下	室内精度		
鉛及びその化合物	335	0	0	15	0	4	19	5.67
砒素及びその化合物	330	0	0	7	0	4	11	3.33

分析項目	棄却	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)
				S.D. (mg/kg)	CV %			
鉛及びその化合物	前	335	9.42	3.05	32.4	0.254	46.7	9.37
	後	316	9.32	0.868	9.31	6.10	12.2	9.37
砒素及びその化合物	前	330	5.15	1.93	37.5	0.791	25.9	5.00
	後	319	4.97	0.515	10.3	3.12	6.91	5.00

基本精度管理調査である共通試料1の土壤中の鉛、および砒素の測定結果について説明します。

基本精度管理調査では3回の繰り返し測定が必須となっていますので、測定回数が3回に満たない結果は、外れ値とされて除外されますが、今年度調査では該当する回答はありませんでした。

また、不検出のNDもありませんでした。

Grubbsの検定で、外れ値とされた結果は鉛で15回答、砒素で7回答ありました。

全体の測定結果が非常にばらついているような場合には、Grubbsの検定では低い濃度側の検定が甘くなるという欠点を補う目的で、平均値の0.113倍以下で棄却するという条件がありますが、こちらも該当する結果はありませんでした。

なお、この条件は回答数を50としたときに、変動係数が30%までを許容するとしたときの、危険率片側5%の棄却限界の下限值となることから採用されています。

室内精度が全体の結果の室間精度よりも悪かった報告はそれぞれ4回答ありました。

主要な統計量についてはこの表に示した通りで、全体としての室間精度CVは鉛もヒ素も10%前後となっていて、良好な結果となっています。

スライド 7

5. 室間精度等(共通試料2)									
分析項目	棄却 ¹	回答数 ²	室間精度			最小値 (μg/L)	最大値 (μg/L)	中央値 (μg/L)	調製濃度 (設定値) (μg/L)
			平均値 (μg/L)	SD (μg/L)	CV%				
イプロベンホス	前	164	11.7	94.3	807	7.74	1213	4.40	5.00
	後	161	4.29	0.72	17.0	1.74	6.10	4.40	
フェニトロチオン	前	171	4.37	34.4	786	0.00672	451	1.77	2.00
	後	167	1.73	0.31	18.2	0.760	2.52	1.77	
シマジン	前	142	1.87	0.325	17.4	0.0482	2.74	1.88	2.00
	後	140	1.89	0.275	14.5	0.14	2.74	1.89	
イソプロチオラン	前	115	4.52	0.857	18.9	0.65	6.45	4.69	5.00
	後	115	4.52	0.857	18.9	0.65	6.45	4.69	
フェノブカルブ	前	109	1.93	0.448	23.3	0.710	4.99	1.93	2.00
	後	107	1.91	0.319	16.7	0.913	2.98	1.93	
アセタミプリド	前	29	2.95	0.310	10.5	2.06	3.66	2.95	3.00
	後	29	2.95	0.310	10.5	2.06	3.66	2.95	
グリホサート	前	14	2.06	0.344	16.7	0.42	2.89	1.98	2.00
	後	14	2.06	0.344	16.7	0.42	2.89	1.98	
クロチアニジン	前	29	2.92	0.317	10.9	2.15	3.89	2.92	3.00
	後	28	2.89	0.261	9.06	2.15	3.40	2.91	
ジノテフラン	前	21	4.85	0.441	9.11	0.76	5.67	4.83	5.00
	後	21	4.85	0.441	9.11	0.76	5.67	4.83	
フィプロニル	前	23	0.317	0.097	30.7	0.135	0.656	0.315	0.400
	後	22	0.301	0.064	21.4	0.135	0.384	0.312	

* 1: Grubbs検定によるもの。「棄却前」には統計的 outliers は含むが、分析結果が「ND等」であるものは含まない。
 * 2: 測定結果の入力が無かった回答を棄却前の回答数から除外している。

次に共通試料2、模擬水質中の農薬の測定結果について説明します。

表中にボードで表記した、外れ値を除いて計算した、設定値に対する平均値の回収率は、フィプロニルを除けば設定濃度に対して85.8%～103%であり、設定値と良く一致していました。

フィプロニルの設定値は他の農薬と比べて、概ね10分の1程度の濃度となっていますので、このことが数値に影響した可能性があります。

ただし、フィプロニルの農薬登録基準は設定値の10分の1以下であり、実際の現場では、より低い濃度レベルでの、より高い測定精度が求められています。

室間精度については全体的にCV%で10～20でした。

6. 室間精度等(共通試料3 PCB)								
分析項目	棄却	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/kg}$)	最大値 ($\mu\text{g/kg}$)	中央値 ($\mu\text{g/kg}$)
				SD($\mu\text{g/kg}$)	CV (%)			
総PCB	前	121	85.5	62.2	72.7	0.0278	411	79.4
	後	109	82.7	36.6	44.2	0.97	204	80.8

二つ目の高等精度管理調査の試料である、海底質中のPCBの測定結果については、外れ値を除いて計算した室間精度CVは44.2%となっており、機関によって報告値が大きく異なる結果となっています。

7. 室間精度等(共通試料3 総水銀)						
分析項目	回答数	棄却数				棄却率 %
		ND	Grubbs	平均値の0.113倍以下	計	
総水銀	192	0	12	0	12	6.25

分析項目	棄却*	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)
				SD(mg/kg)	CV(%)			
総水銀	前	192	0.624	1.40	224	0.0614	19.5	0.506
	後	180	0.513	0.0512	9.99	0.332	0.689	0.506

二つ目の高等精度管理調査の試料である、海底質中の総水銀の測定結果について説明します。

回答数は**192**で、外れ値などで棄却した回答数は**12** 回答で棄却率**6.25%**でした。棄却した回答の内訳は、**Grubbs**の方法による外れ値のみで、小さい値が8回答で、大きい値が4回答でした。

なお、**ND**等の検出不足、および平均値の**0.113**倍以下は **ゼロ** 回答でした。外れ値等棄却後の回答については、分析結果の平均値は**0.513 mg/kg**、室間精度**CV**は**9.99%**と良好でした。

分析値のヒストグラムでは、ほとんどの回答が平均値の相対値である、**1.0**を中心に、相対値、**0.75～1.25**の範囲に、ほぼ均等に分布していました。

前 次

8. 過年度調査との比較

(土壌中の鉛・砒素)

土壌中の鉛

室間精度CV (%)

年度	試料	鉛 (mg/kg)	室間精度CV (%)
H4	汚染土壌	376	5.60
H7	汚染土壌	69.0	12.0
H14	火山灰土壌	116	14.4
H15	火山灰土壌	28.8	17.1
H22	汚染土壌	226	7.40
R1	土壌	9.32	9.31

土壌中の砒素

室間精度CV (%)

年度	試料	砒素 (mg/kg)	室間精度CV (%)
H16	下水汚泥の焼却残さ	16.0	32.8
H18	土壌	4.27	26.2
H24	土壌	0.817	31.2
H25	底質(海域)	6.02	17.4
R1	土壌	4.97	10.3

10

今年度調査のうち、基本精度管理調査である、土壌試料中の鉛と砒素に関して、過年度調査との比較について説明します。

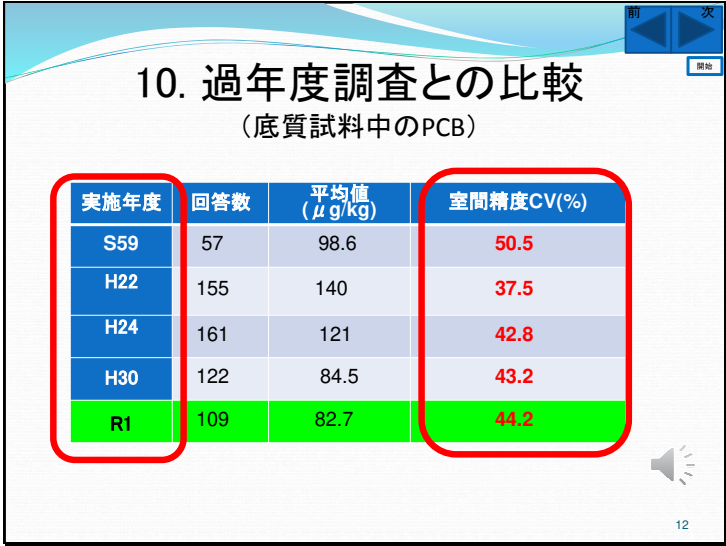
鉛については、全般的に土壌中の濃度が高いほど、室間精度CVは小さくなる傾向が見られるのですが、今年度は濃度が低いにもかかわらず、小さな値の室間精度CV となりました。

さらに、近年分について改善の傾向がみられ、良好な数値となっています。

また、土壌試料中の砒素については近年改善の傾向がみられ、良好な数値となっています。

9. 過年度調査との比較 (模擬水質試料中の農薬)							
物質名	年度	試料	回答数	平均値	室間精度	調製濃度 ($\mu\text{g/L}$)	平均値と調製濃度の比 (%)
				($\mu\text{g/L}$)	CV%		
イソプロチオラン	H10	模擬水質	281	36.2	33.9	40	90.5
	R1	模擬水質	115	4.52	18.9	5.00	90.4
フェノブカルブ	H22	模擬水質	177	4.14	16.0	4.20	101
	H23	模擬水質	190	3.36	15.9	3.30	102
	R1	模擬水質	107	1.91	16.7	2.00	95.5

模擬水質試料中の農薬について、過年度調査との比較について説明します。
 イソプロチオランとフェノブカルブについて、近年、改善の傾向はみられますが、鉛やヒ素などの今年度の他の項目と比較すると、室間精度CVIはやや大きめとなっています。本調査の結果から示唆される測定上の注意点を参照していただき、室間精度の改善に向けた取り組みを続けていただければと思います。



実施年度	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度CV(%)
S59	57	98.6	50.5
H22	155	140	37.5
H24	161	121	42.8
H30	122	84.5	43.2
R1	109	82.7	44.2

過年度調査との比較において、底質中のPCBについては、残念ながら昭和59年の調査時から比較して、室間精度CVについて改善は見られません。

本調査に参加した方々におかれましては、本調査の結果から示唆される測定上の注意点をぜひとも参照していただき、室間精度の改善に向けた取り組みをしてください。

11. 過年度調査との比較 (総水銀)							
年度	試料	主な水銀源	回答数	平均値*	室間精度		棄却率 (%)
					SD	CV %	
H12	模擬水質(硫酸酸性水溶液)	無機水銀イオン	377	0.000682	0.000107	15.8	4.1
H14	土壌(火山灰土壌)	不明	307	0.0483	0.0102	21.1	6.4
H18	土壌(火山灰土壌)	不明	347	0.0583	0.0118	20.2	3.3
H30	底質試料	不明	65	0.489	0.056	11.5	9.0
	模擬排水	無機水銀イオン(0.001)+ アルキル水銀(0.0001)	333	0.0011	0.0000959	8.74	6.4
R1	底質試料	不明	180	0.513	0.0512	9.99	6.3

*: 単位は水質についてはmg/L、土壌・底質試料についてはmg/kg

過年度調査との比較において、底質中の総水銀については近年に改善傾向がみられています。

前 次

12. 調査結果のまとめ

項目(共通試料1:土壌)	室間精度 CV(%)	過年度調査との 比較	平均値と調製 濃度の比(%)
鉛及びその化合物	9.31	改善	—※
砒素及びその化合物	10.3	改善	—※

項目(共通試料2:模擬水質)	室間精度 CV(%)	過年度調査との 比較	平均値と調製 濃度の比(%)
イソプロチオラン	17.0	改善の傾向	90.4
フェノブカルブ	18.2	改善の傾向	95.5
参照項目	9.06~21.4	(該当なし)	78.0~99.0

項目(共通試料3:底質)	室間精度 CV(%)	過年度調査との 比較	平均値と調製 濃度の比(%)
総PCB	44.2	改善なし	—※
総水銀	9.99	改善	—※

※ 試料は環境中から採取してきたため、「調製濃度」が存在しない。

14

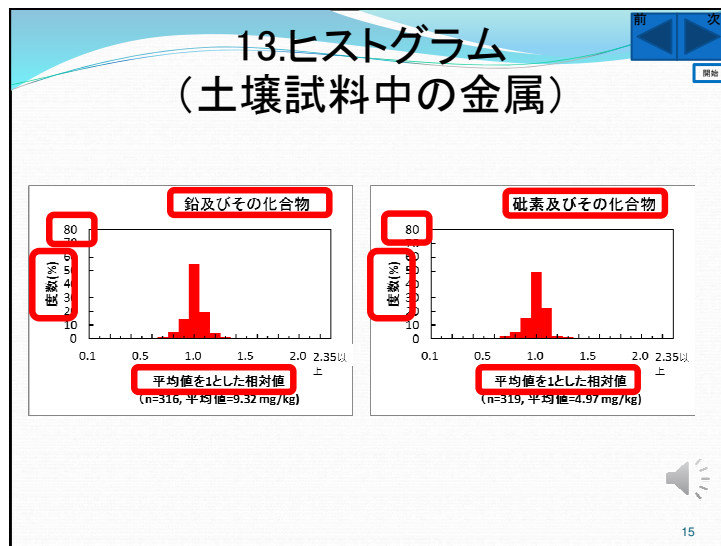
令和元年度の調査結果をまとめますと、次の通りです。

共通試料1土壌中の金属類に関しましては、室間精度CV は10%前後と良好で、過年度の調査と比較して改善していました。

共通試料2模擬水質中の農薬に関しましては、室間精度CVは10から20%の範囲で、過年度の調査と比較して改善している傾向が見えました。

共通試料3底質中の総PCBに関しましては、室間精度CVは40%を超えており、また過年度の調査として、改善している傾向は見えませんでした。

共通試料3底質中の総水銀に関しましては、室間精度CVは10%程度であり、過年度調査と比較して改善していました。

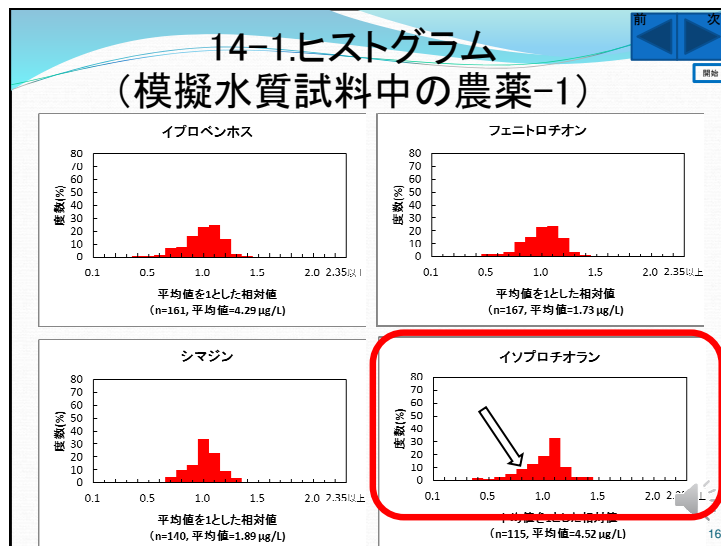


共通試料1、土壌試料中の鉛及びその化合物、砒素及びその化合物について、ヒストグラムを示します。

横軸は、分析結果の外れ値等棄却後の平均値を「1」とした場合の相対値を示しています。

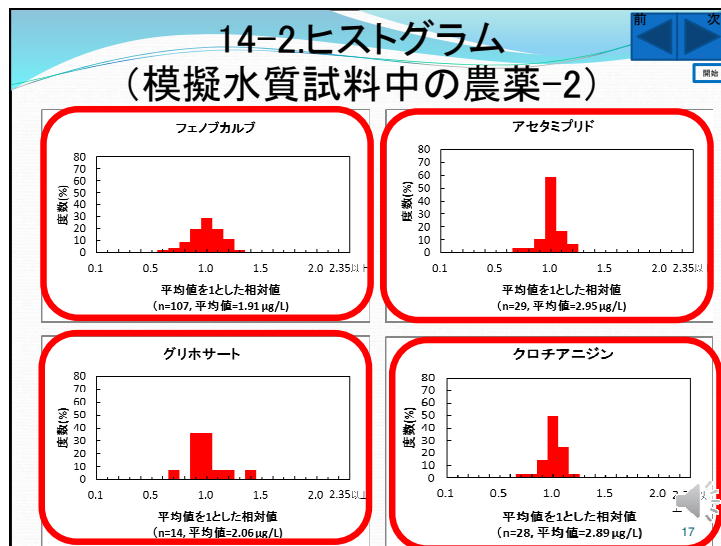
縦軸は、各級の度数の全回答数(外れ値等を含めた回答数)に対する割合(いわゆる相対度数)を示します。いずれのヒストグラムとも、縦軸で示す相対度数の最大値は、**80%**とします。

鉛、ヒ素ともにシャープなヒストグラムとなっています。



共通試料2、模擬水質試料中の農薬のヒストグラムを示します。

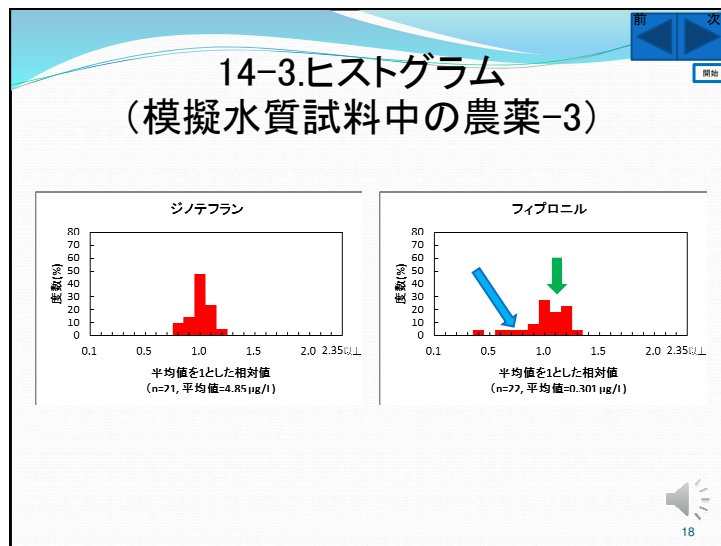
この中でも特にイソプロチオランにつきましては、低濃度側にすそ野が長く伸びている、歪んだ形状を示しています。



ヒストグラムのつづきです。

グリホサートにつきましては回答数が20より少なく、正規分布から逸脱しているかどうかについて判断は出来ません。

主に、LC/MS/MS法で測定されたアセタミプリド、グリホサート、クロチアニジン、ジノテフラン、フィプロニルのうち、グリホサートとフィプロニルを除く、3種の農薬の報告値のヒストグラムは、相互に似た形状を示しており、これら3種の農薬は同程度の精度で分析されていたと推察されます。



フィプロニルについては低濃度側に長いすそ野が見られ、二峰性を示しているようにも見える形状をしており、分析精度に問題がある可能性を示唆しています。

前 次

15. 国際的認証等と精度

分析項目	ISO9001-9003		ISO/IEC 17025		MLAP		環境省 受注資格		QMSのみ	
	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%
共通試料1(土壌)										
鉛	x	x	x	○	—	—	—	—	x	x
砒素	x	○	x	x	—	—	—	—	x	x
共通試料2(農薬)										
イプロベンホス	x	x	x	○	x	○	x	○	x	x
フェントロチオン	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
共通試料3(底質)										
PCB	x	○	x	x	x	○	x	x	x	○
総水銀	x	x	x	x	—	—	x	x	x	x

○有無で有意差(危険率5%)が認められる。
 ×有無で有意差(危険率5%)は認められない。
 —:該当なし。

国際的認証の有無は平均値には影響を及ぼしていませんが、室間CV%には影響があると考えられます。

16. 分析担当者の経験等と精度

前

次

開始

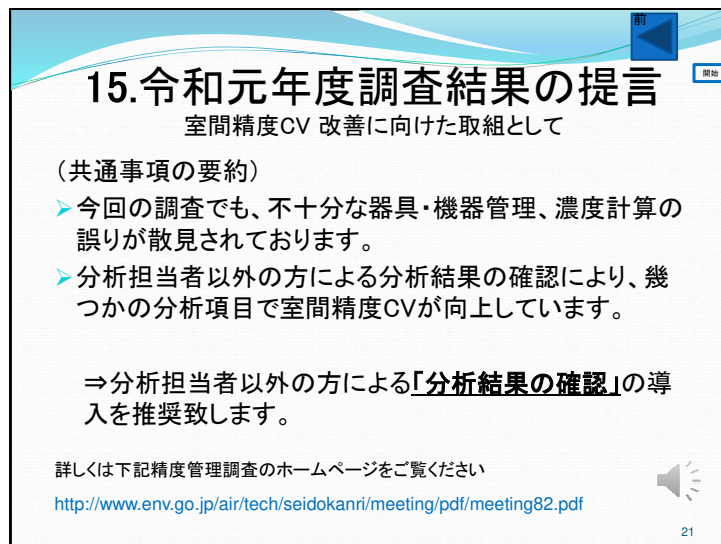
分析項目	経験年数		年間の分析数		分析担当者以外の結果の確認		経験の有無	
	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%
共通試料1(土壌)							廃棄物○	×
鉛	×	○	×	○	×	○	土壌○	×
							水質×	×
砒素	×	×	○	×	×	×	廃棄物×	×
							土壌×	×
							水質×	×
共通試料2(農業)							環境媒体×	○
イプロベンホス	×	×	×	×	×	○	水道水×	×
							食品○	×
							環境媒体×	×
フェニトロチオン	×	×	×	×	×	×	水道水×	×
							食品×	○
共通試料3(底質)							環境媒体×	×
PCB(前処理)	×	○	○	×			水道水×	×
PCB(測定)	×	○	×	×	×	×	食品×	×
							環境媒体×	×
総水銀	×	○	×	×	×	×	廃棄物×	×
							土壌×	×

○有無で有意差(危険率5%)が認められる。
×有無で有意差(危険率5%)は認められない。
—:該当なし。

 80

分析担当者の経験の深さは、平均値や室間CV%に影響を及ぼしていると考えられます。

ただし、分析担当者以外の方による、測定結果の確認については、測定者の経験に依存するものではないので、どこの機関でも実施可能な項目となっています。



15.令和元年度調査結果の提言
室間精度CV 改善に向けた取組として

(共通事項の要約)

- 今回の調査でも、不十分な器具・機器管理、濃度計算の誤りが散見されております。
- 分析担当者以外の方による分析結果の確認により、幾つかの分析項目で室間精度CVが向上しています。

⇒分析担当者以外の方による「**分析結果の確認**」の導入を推奨致します。

詳しくは下記精度管理調査のホームページをご覧ください
<http://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/meeting/pdf/meeting82.pdf>

21

令和元年度の調査では、幾つかの測定項目で、室間精度の改善の必要性が示されました。

このことは令和元年度の提言という形でホームページに記載されております。

(共通事項の要約)

今回の調査でも、不十分な器具や機器の管理、濃度計算の誤りが散見されております。

分析担当者以外の方による分析結果の確認により、幾つかの分析項目で室間精度**CV**が向上しています

これは分析担当者以外の方によって、その分析結果が確認されているかどうかで測定値を比較すると、室間精度**CV**が明らかに良好になっておりました。

このことにおいて、環境測定分析を実施している、すべての研究機関において、分析担当者以外の方による分析結果の確認を実施することが望まれます。

詳しくは、下記、本調査のホームページをご覧ください。

以上で、調査結果の概要説明は終わりです。