

平成 24 年度環境測定分析統一精度管理調査結果に基づく 環境測定分析方法等に関する提言等について

「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 23 年 5 月 23 日)の「4. 重点的な取組(2) 調査結果の積極的な活用」において、「(略) 精度管理調査の結果を踏まえ、公定法の改定等へ向けた「提言」を行う等により、調査結果を積極的に活用する。」と定めているところである。

そこで、平成 24 年度の調査結果の積極的な活用に関する検討結果は下記のとおりとする。

記

平成 24 年度における環境測定分析統一精度管理調査の結果を踏まえ、その積極的な活用について検討を行った結果としては、今後の環境測定分析において、留意し改善していくべき事項(「留意・改善事項」) また、原因がはっきりしなかったこと等により、留意・改善事項とはならなかったものの、追跡調査等により検討を深めていった方がよい事項(「追跡調査事項」)が見受けられたことから、以下にそれらを明記し、留意・改善事項について、周知徹底を推し進めていくとともに、追跡調査事項について、本調査事業での対応を検討していくことにより、環境測定分析に関する精度の向上及び信頼性の確保に資するよう取り組むこととする。

留意・改善事項

土壌試料(カドミウム、銅)

今回の調査において、電気加熱原子吸光法は、他の方法(フレイム原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法)に比べ、外れ値の割合は大きく、3回の併行測定の精度もよくない結果が出ている(別紙参照)。

電気加熱原子吸光法を適用する場合には、カドミウム、銅とも、共存物質(マトリックス)の影響が大きいことから、標準添加法等の適切な測定を実施することが分析の精度を高めるためには重要となる。

また、ICP質量分析法では、銅において、絶対検量線法の平均値が内標準法の平均値と比べて低い結果が出ている(別紙参照)。

これは、絶対検量線法では共存物質(マトリックス)の影響がみられるためであり、内標準法等の適切な測定を実施することが分析の精度を高めるためには重要となる。

追跡調査事項

土壌試料(砒素)

今回の調査において、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質量分析法との間には、平均値に差があり、ICP質量分析法の方が水

素化物発生法よりも大きいという結果が出ている（別紙参照）。

水素化物発生法とICP質量分析法のどちらの結果が正しいかは不明であったため、土壌又は土壌と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）で調査（追跡調査）を実施することが望まれる。調査にあたっては、詳細な分析条件（水素化物発生法では予備還元、ICP質量分析法ではスペクトル干渉の低減）等を調べ、分析結果が離れている要因を解析することが必要である。

底質試料（有機塩素化合物）

今回の調査では、参加機関が少なく調査結果の回答も19～24機関と低い回収率であった。回答内容についても結果が全体的にばらつきが大きく、ばらつき具合も項目により大きく異なっている（別紙参照）。

これは、共存物質（硫黄や鉱物油等）が多い試料であり、これに対して、十分に検討されたクリーンアップが行われていなかったか、または、クリーンアップの実施が困難だったことが原因として考えられる。

結果として、分析精度の適正な実態把握につながっていないことから、今後は、多くの分析機関が参加でき、また、クリーンアップ方法の検討と操作が可能となるよう、十分な分析期間を設けて調査（追跡調査）を実施することにより、分析精度の実態や分析実施上の留意点等を調べる必要がある。

(別紙)

平成24年度環境測定分析統一精度管理調査結果から(参考資料)

土壌試料

カドミウム、銅

(留意・改善事項関係)

・電気加熱原子吸光法に関する共存物質(マトリックス)の影響

例えば、カドミウムに関する分析方法別の回答数を表1に示す。この表のとおり、カドミウムでは共存物質の影響により、電気加熱原子吸光法の9回答中で4(44.4%)が外れ値となっており、外れ値の割合は他の方法より多い(9回答中で1が標準添加法であり、外れ値の4回答を含めて8回答は絶対検量線法である)。

「JIS K 0102」では電気加熱原子吸光法の適用に関して、「この方法は、共存する酸、塩の種類及び濃度の影響を受けやすいので、これらの影響の少ない試料に適用する」となっており、カドミウムでは標準添加法による測定となっている。ただし、「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」では、カドミウム、銅(砒素も含めて)とも電気加熱原子吸光法は適用されていない。

表1 分析方法別回答数(土壌試料:カドミウム)

分析方法	回答数	棄却された回答数						
		n	3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
					小さな値	大きな値		
1. フルム原子吸光法	125	0	0	1	2	0	3	
2. 電気加熱原子吸光法	9	0	0	1	2	1	4	
3. ICP発光分光分析法	165	2	0	3	0	0	5	
4. ICP質量分析法	79	0	0	2	1	0	3	
5. その他	0	-	-	-	-	-	-	
合計	378	2	0	7	5	1	15	

・ICP質量分析法における共存物質(マトリックス)の影響

ICP質量分析法における定量方法に関する解析結果(銅)を表2に示す。

この表のとおり、絶対検量線法の平均値が内標準法の平均値に比べて小さく、共存物質の影響と考えられる。

表2 ICP質量分析法における定量方法に関する解析(土壌試料:銅)

定量方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.(mg/kg)	CV %
1. 絶対検量線	3	9.73	2.22	22.8
2. 標準添加	1	11.8	-	-
3. 内標準	60	11.8	3.13	26.5

砒素

(追跡調査事項関係)

外れ値棄却後の分析結果を対象として、分析方法別に解析し、表3に示す。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質量分析法との比較では、ICP質量分析法の平均値が大きく、統計的に有意となっている。どちらの結果が正しいか不明であった(平均値の離れている要因ははっきりわからなかった)。

表3 分析方法に関する解析(土壌試料:砒素)

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1.水素化物発生原子吸光法	170	0.774	0.208	26.9
2.水素化物発生ICP発光分光分析法	64	0.726	0.220	30.3
3.ICP質量分析法	66	1.00	0.281	28.0
4.ジエチルチオカバミド酸銀吸光光度法	1	0.839	-	-
5.その他 ICP発光分光分析法	1	1.74	-	-

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に認められる(危険率5%)。

平均値:1と3、2と3

精度:1と3

底質試料

有機塩素化合物

(追跡調査事項関係)

外れ値等棄却後の分析結果を対象として、詳細項目(p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD)について、回答数、平均値、室間精度を表4に示す。この表のとおり、回答数が非常に少なく、ばらつきが大きい。

これは、共存物質(硫黄や鉱物油等)の影響が大きく、クリーンアップ操作が難しく、また十分検討されたクリーンアップ操作でない結果もあったためであると考えられる。多くの分析機関の参加、適切なクリーンアップの可能な状況としては、「事前(平成24年度報告書、説明会等)に適応可能なクリーンアップ操作を説明する」、「クリーンアップ操作の検討が可能となるように、追跡調査試料の概要を事前に知らせる」、「クリーンアップ操作を検討し、適切なクリーンアップ操作が可能となるように分析期間を長く設定する」等が考えられる。

表4 回答数、平均値及び室間精度(底質試料:有機塩素化合物)

項目	回答数	外れ値等による棄却数	平均値 (外れ値を除く)	室間精度(CV) (外れ値を除く)
(詳細項目)				
p,p'-DDT	19	5	26.4 µg/kg	46.5 %
p,p'-DDE	24	1	31.0 µg/kg	27.5 %
p,p'-DDD	19	0	19.6 µg/kg	39.4 %

底質試料

PCB

(参考事項)

- ・ GC/ECD法（特にパックドカラム-GC/ECD）では、分析結果のばらつきが大きい。
- ・ 外れ値等棄却後の分析結果を対象として、分析方法別に解析し、表5に示す（H22の結果及びH24の結果を示す）。
- ・ いずれの結果も、測定操作別の室間精度（CV）は、パックドカラム-GC/ECDが大きな値であり、キャピラリーカラム-GC/ECD、キャピラリーカラム-GC/HRMSの順となっている。H22の結果では、パックドカラム-GC/ECDの精度が悪く、キャピラリーカラム-GC/ECDとキャピラリーカラム-GC/HRMS間に有意差がある。H24ではH22と比べ、キャピラリーカラム-GC/ECDの精度が悪くなっているが、概ね同様な傾向を示している。なお、キャピラリーカラム-GC/QMSについては、回答が少ないため、傾向は不明である。

表5 分析方法（測定操作）に関する解析（底質試料：PCB）

(H22)

分析方法（測定操作）	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
1. パックドカラム-GC/ECD	92	140	61.2	43.7
2. キャピラリーカラム-GC/ECD	46	134	37.8	28.3
3. キャピラリーカラム-GC/QMS	2	136	-	-
4. キャピラリーカラム-GC/HRMS	15	154	26.6	17.3
5, その他	0	-	-	-
全体	155	140	52.4	37.5

(注) 偏り（平均値の差）はみられないが、精度の違いは下記の水準間に認められる（危険率5%）。

精度：1と2、1と4

(H24)

分析方法（測定操作）	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
1. パックドカラム-GC/ECD	97	123	56.3	45.9
2. キャピラリーカラム-GC/ECD	53	115	46.3	40.4
3. キャピラリーカラム-GC/QMS	2	109	-	-
4. キャピラリーカラム-GC/HRMS	9	136	18.5	13.6
5, その他	0	-	-	-
全体	161	121	51.6	42.8

(注) 偏り（平均値の差）はみられないが、精度の違いは下記の水準間に認められる（危険率5%）。

精度：1と4、2と4