

平成19年度環境測定分析統一精度管理調査結果の概要

環境測定分析は、環境の汚染状況を客観的に把握するための手段として、環境保全政策上重要であり、データの正確性とそれを実現するための的確な分析技術や適正な業務管理等が求められる。

環境省では、環境測定分析の信頼性の確保及び精度の向上等を目的として、環境測定分析統一精度管理調査を昭和50年度から実施してきている。

平成19年度においては、均一に調製された塩化水素及びふっ素化合物を調査対象とした模擬排ガス吸収液試料、硫黄酸化物及び窒素酸化物を調査対象とした模擬排ガス試料、芳香族化合物（ベンゾ(a)ピレン）を調査項目とした底質試料、ダイオキシン類を調査項目とした底質試料、有機スズ化合物（トリブチルスズ化合物：TBT、トリフェニルスズ化合物：TPT）及び有機塩素化合物（p,p'-DDE、p,p'-DDD）を調査対象とした模擬水質試料の5種類の環境試料を用意し、参加分析機関に配付し、その測定分析結果をとりまとめた。

調査結果の概要は以下のとおり。

なお、全体で455機関（うち公的機関が86機関、民間機関が369機関）の参加があった。

1. 試料別の結果

塩化水素及びふっ素化合物 < 模擬排ガス吸収液試料 >

（試料）

排出基準値程度の濃度の塩化水素及びふっ素化合物を吸収液（0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液）に吸収させた溶液を想定し、水に塩化ナトリウム及びふっ化ナトリウムを加え、0.1mol/Lアルカリ性の溶液とした。なお、硫酸ナトリウム（硫黄酸化物を想定）及び硝酸カリウム（窒素酸化物を想定）も加えた。試料は、約500mLを500mLポリエチレン製容器に入れて配布した。

（結果）

項目	回答機関数	外れ値等による 棄却機関数	平均値 (外れ値を除く)	室間精度(CV) (外れ値を除く)	調製濃度 (設定値)
塩化水素	367	14	120mg/L	5.6%	124mg/L
ふっ素化合物	288	18	1.68mg/L	9.8%	1.8mg/L

（まとめ）

外れ値等として棄却（注1）された要因としては、塩化水素については希釈倍率による計算間違いが多く見られた。ふっ素化合物については、計算間違いの他に、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光度法では試料のpH調整を行わなかったもの、イオンクロマトグラフ法ではウォーターディップの影響によるものが見られた。

塩化水素、ふっ素化合物とも、室間精度(CV)（注2）は良好であり、平均値も調製濃度と概略一致していた。

硫黄酸化物及び窒素酸化物 < 模擬排ガス試料 >

（試料）

硫黄酸化物として二酸化硫黄（SO₂）、窒素酸化物として一酸化窒素（NO）を用いて、排出基準値等を考慮して窒素ベースのガス試料として調製した。なお、試料ガスには二酸化炭素も加えた。その後、約1L

のアルミニウム製容器（スプレー缶）に試料ガスを約 7L 充填した。

（結果）

項目	回答機関数	外れ値等による 棄却機関数	平均値 (外れ値を除く)	室間精度 (CV) (外れ値を除く)	調製濃度 (設定値)
硫黄酸化物	226	5	244ppm	26.8%	350ppm
窒素酸化物	181	19	188ppm	8.5%	210ppm

（まとめ）

硫黄酸化物については、配布試料が保存中に経時変化（濃度低下）したために、平均値が調製濃度よりも著しく小さくなり、室間精度も 26.8%と大きな値となった。

窒素酸化物については、外れ値等として棄却された要因としては、計算や報告の間違いの他に、試料ガスの採取等と回答したもの（ガスのリークや酸化・吸収不足）が多く見られた。室間精度は 8.5%と良好であったが、試料ガスの採取時における酸化や吸収液への吸収が十分でなかったためか、平均値は調製濃度よりも小さい値となった。

芳香族化合物（ベンゾ(a)ピレン） <底質試料>

（試料）

海域において底質を採取し、50 で乾燥して夾雑物を除去後、100 メッシュのふるいを通過した部分を集めて、混合・均質化し、約 50g を 100mL のガラス製の瓶に入れた。

（結果）

項目	回答機関数	外れ値等による 棄却機関数	平均値 (外れ値を除く)	室間精度 (CV) (外れ値を除く)
ベンゾ(a)ピレン	65	1	322 μg/kg	23.8%

（まとめ）

昨年度の結果は平均値が 1,660 μg/kg、室間精度が 37.4%であり、今年度はより低濃度試料としたが、室間精度の向上が見られた。これは、今年度は追跡調査として、分析操作がすべての参加機関で同一となるようにし、また今年度の試料も検出下限よりは十分に高い濃度（目標検出下限の 60 倍程度）であったためと考えられる。

ダイオキシン類 <底質試料>

（試料）

海域において底質を採取し、50 で乾燥して夾雑物を除去後、100 メッシュのふるいを通過した部分を集めて、混合・均質化し、約 50g を 100mL のガラス製の瓶に入れた。

（結果）

項目	回答 機関数	外れ値等による 棄却機関数	平均値 (外れ値を除く)	室間精度 (CV) (外れ値を除く)
TEQ(PCDDs 及び PCDFs)	145	2	38.0pg/g	8.4%
TEQ(DL-PCB)	145	0	14.4pg/g	8.4%
TEQ	145	2	52.4pg/g	7.1%

（まとめ）

昨年度は TEQ (PCDDs 及び PCDFs) の平均値が 123pg/g、室間精度が 9.4%、TEQ (DL-PCB) が 40.9pg/g、9.7%、全体の TEQ が 164pg/g、8.6%であった(注3)。今年度は追跡調査として、濃度は約 1/3 程度としたが、結果、室間精度は 10%以下と昨年度と同様に良好な結果であった。

外れ値等により棄却された原因としては、クリーンアップ不足によるもの(除去しきれなかった夾雑物と分析対象の異性体ピークの重なり等)、GC/MS 測定における不適切なもの(カラムの種類選択の不適切によるピーク分離の不十分等)等であった。

有機スズ化合物 (TBT、TPT) 及び有機塩素化合物 (p,p'-DDE、p,p'-DDD) < 模擬水質試料 >
(試料)

エタノールに塩化トリ-n-ブチルスズ、塩化トリフェニルスズ、p,p'-DDE 及び p,p'-DDD 加えた後、混合・均質化して、10mL のガラス製アンプルに約 10mL 分注した。参加機関へはアンプルを各 3 個送付した。分析試料としては、参加機関が配布試料を水で 1000 倍希釈して調製することとした。

(結果)

項目	回答機関数	外れ値等による 棄却機関数	平均値 (外れ値を除く)	室間精度 (CV) (外れ値を除く)	調製濃度 (設定値)
TBT	57	8	0.0696 µg/L	21.8%	0.069 µg/L
TPT	58	8	0.0949 µg/L	21.5%	0.095 µg/L
p,p'-DDE	41	0	0.173 µg/L	17.5%	0.18 µg/L
p,p'-DDD	41	1	0.118 µg/L	17.7%	0.12 µg/L

(まとめ)

有機スズ化合物については、外れ値等として棄却された要因として希釈倍率による計算間違いが多く見られた。これらの分析は、誘導体化の操作を含んでいるが、室間精度は 22%程度と過去の同様な分析項目の結果よりも良好であった(例えば、昭和 63 年度、平成元年度における TBT の調査では、今年度より高濃度であったが、室間精度は 36.9%、43.3%であった)。

有機塩素化合物については、計算間違いと想定されるような外れ値もなく、誘導体化の操作を含んでいないためか、室間精度は有機スズ化合物よりも良好であった。

なお、有機スズ化合物、有機塩素化合物とも、平均値は調製濃度と概略一致していた。

2. 環境測定分析検討会による講評

今年度の環境測定分析統一精度管理調査にも多くの分析機関の参加があり、各機関及び分析担当者等の精度向上の積極的な取り組みに感謝する。また、今回の調査結果を踏まえ、各々の技術が客観的に認識され、環境測定分析技術の一層の向上に繋がるものと期待する。

全体的な結果として、今年度は良好もしくは相応な精度であった。特に、追跡調査であった底質試料では、昨年度よりも低濃度であったにもかかわらず、報告された結果の精度は昨年度並みか良くなっており、分析技術の向上が見られた。一方、依然として、多くの項目で計算間違い等による単純な外れ値の他、不適切な分析操作による外れ値も見られた。本報告書に分析実施上の留意点等を示したので、分析技術向上の参考とされたい。

今回、排ガス試料の硫酸化物については、アルミニウム製スプレー缶内での吸着等が原因と思われる経時変化(濃度低下)が生じたため、精度管理調査結果の解析及び評価が困難になったことをご了承

いただきたい。このような配付試料の分析期間内における想定以上の変質は、永年にわたる本調査において初めてであり、今後、配布試料の選定・調製に当たっては、十分に検討し、細心の注意を払うこととしたい。なお、参考までに分析開始又は分析終了までの日数ごとの平均値等を掲載しているため、必要に応じて利用されたい。

(注1) 外れ値等の棄却

分析結果については、次のように外れ値を棄却した((イ)を除いた後、(ロ)を除き、あわせて「外れ値等」とした。

(イ)「ND」、「以下」又は「0」で示されているもの

(ロ) Grubbsの方法()により、両側確率5%で棄却されるもの

なお、塩化水素及びふっ素化合物については、室内の併行測定回数を3回としており、2回以下の結果は外れ値等として取り扱った。

数値的な外れ値の検定方法であり、JIS Z 8402 及び ISO 5725 に規定されている一般的な方法。

(注2) 室間精度(CV)、室内精度(CV)

室間精度は同一試料の測定において、異なる機関・試験室における測定値の精度をいう。一方、室内精度は同じ試験室における測定値の精度をいう。精度は、測定値のばらつきの程度であり、通常は標準偏差(SD)及び変動係数(相対標準偏差、CV)で表す。なお、過去の調査事例等を考慮し、室間精度(CV)が20%台までの場合は「良好な結果」であると考えられる。

(注3) 毒性当量(TEQ)

ダイオキシン類の量を、ダイオキシン類の中で最強の毒性を有する2,3,7,8-四塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(2,3,7,8-TeCDD)の量に換算した量として表していることを示す記号。