

環境測定分析統一精度管理調査に関する平成21年度の調査結果の概要

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年度から実施している。

平成21年度においては、均一に調製されたCOD等(COD、全窒素及び硝酸性窒素)を測定対象とした模擬排水試料、重金属類(溶出試験:鉛、銅及びカルシウム)を測定対象とした廃棄物(ばいじん)試料、ダイオキシン類を調査項目とした廃棄物(ばいじん)試料、揮発性有機化合物(詳細項目(注1):ベンゼン、1,3-ブタジエン、トリメチルベンゼン類(注2)及びジクロロジフルオロメタン(CFC12)の4項目、参照項目(注1):トリクロロエチレン等の38項目)を調査対象とした模擬大気試料の4種類の環境試料とした。

全体で522機関(うち公的機関が116機関、民間機関が406機関)の参加があり、回答は514機関、回収率としては98.5%であった。

(調査結果の回収状況)

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	63	62	98.4
	市	53	53	100.0
民間機関		406	399	98.3
合計		522	514	98.5

回答の得られた分析結果については、試料別・分析項目別に調査結果をとりまとめ、その概要を以下に示す。

1. 試料別の結果

COD等(COD、全窒素及び硝酸性窒素) < 模擬排水試料 >

(試料)

ラクトース水溶液(70g/L)、グリシン溶液(37.8g/L)、硝酸カリウム溶液(63g/L)、トリポリリン酸ナトリウム溶液(10.5g/L)及び塩化ナトリウム溶液(1050g/L)を調製した後、各1Lを合わせて混合し、水を加えて350Lとする。その後、混合・均質化し、500mlポリエチレン製の瓶に約500mLを入れ、試料とする。参加機関へは瓶を各1個送付する。

(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)
COD	459	5	133 mg/L	5.5 %	- mg/L
全窒素	401	11	44.6 mg/L	4.9 %	45 mg/L
硝酸性窒素	400	12	24.3 mg/L	3.9 %	25 mg/L

(まとめ)

外れ値等として棄却(注3)された回答としては、CODについては試料量の不適と想定されるもの、

全窒素については紫外吸光光度法での空試験値の補正をしないために大きな値となったもの、硝酸性窒素については硝酸イオンの値（硝酸性窒素に換算していない）として報告したもの等がみられた。各項目で外れ値等は5～12と少なかったが、計算間違い等は3項目に共通した要因となっていた。

なお、COD、全窒素及び硝酸性窒素とも、室間精度(CV)は3.9～5.5%（注4）と非常に良く、全窒素及び硝酸性窒素については調製濃度とも良く一致していた。

重金属類（溶出試験：鉛、銅及びカルシウム）＜廃棄物（ばいじん）試料＞

（試料）

廃棄物焼却施設においてばいじんを採取し、50 において乾燥後、夾雑物を除去後、100 メッシュのふるいを通した部分を集めて、混合・均質化し、500mL のポリエチレン製の瓶に約 160g 入れ、試料とする。参加機関へは瓶を各 1 個送付する。

（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 C V (外れ値を除く)
溶出試験：鉛	389	15	10.4 mg/L	14.3 %
溶出試験：銅	329	16	0.0506 mg/L	37.8 %
溶出試験：カルシウム	334	10	6780 mg/L	6.5 %

（まとめ）

平成 20 年度は、廃棄物（ばいじん）溶出液試料を調製して調査し、鉛では平均値 12.3mg/L、室間精度 10.0%、カルシウムでは平均値 5620mg/L、室間精度 4.4%、（カドミウムでは平均値 0.0364mg/L、室間精度 18.5%）であり、平成 21 年度は追跡調査として、溶出操作も含めて調査した。濃度的には同レベルであるが、鉛では室間精度 14.3%、カルシウムでは室間精度 6.5%、（銅では室間精度 37.8%）となった。平成 20 年度と平成 21 年度では一部項目（カドミウムと銅）の違いはあるが室間精度を比較すると、いずれの項目も溶出操作を含む平成 21 年度の方が悪くなっており、低濃度の項目においてその傾向は著しい。

外れ値等として棄却（注3）された要因としては、鉛及び銅については、溶出操作が不適であったもの（溶出液作成におけるろ紙としてはガラス繊維ろ紙（GFP）が規定されているが、メンブランフィルター（MF）やセルローズ製ろ紙の使用があり、セルローズでは低値となる）また平成 20 年度と同様に分析操作においてマトリックスの影響であるものが多くみられた（溶出液中には塩類をマトリックスとして高濃度に含んでいる）。特に、低濃度である銅ではマトリックスの影響が顕著であり、フレーム原子吸光法や ICP 発光分光分析法では溶媒抽出による塩類の除去の操作等が必要と考えられた（なお、銅では「ND」等の結果もあり、感度の点からも、濃縮操作として溶媒抽出が必要と考えられた）。カルシウムについては、ろ紙による明確な影響等はみられなかったが、報告時の桁数の間違い等があり、これらは鉛・銅と共通していた。

ダイオキシン類＜廃棄物（ばいじん）試料＞

（試料）

廃棄物焼却施設においてばいじんを採取し、50 において乾燥後、夾雑物を除去後、100 メッシュのふるいを通した部分を集めて、混合・均質化し、100mL のガラス製の瓶に約 50g 入れ、試料とする。参加

機関へは瓶を各 1 個送付する。

(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+PCDFs	123	1	0.324 ng/g	7.1 %
	DL-PCB	123	4	0.00105 ng/g	12.2 %
	Total	123	1	0.325 ng/g	7.1 %

(まとめ)

平成 20 年度は、TEQ (PCDDs+PCDFs) (注 5) では平均値 1.09ng/g、室間精度 8.9%、TEQ (DL-PCB) では平均値 0.0239ng/g、室間精度 9.9%、TEQ (Total) では平均値 1.11ng/g、室間精度 9.0%であり、平成 21 年度は追跡調査として、1/3 程度の低濃度 (基準値 3ng/g の 1/10 程度) とし、TEQ (PCDDs+PCDFs) では平均値 0.324ng/g、室間精度 7.1%、TEQ (DL-PCB) では平均値 0.00105ng/g、室間精度 12.2%、TEQ (Total) では平均値 0.325ng/g、室間精度 7.1%となった。平成 20 年度と平成 21 年度を比較すると、TEQ (PCDDs+PCDFs) 及び TEQ (Total) の室間精度は大きく変わらなかったが、TEQ (DL-PCB) については濃度が約 1/20 に低くなったためか、平成 21 年度の室間精度は悪くなった。

分析対象のダイオキシン類の異性体は、平成 20 年度は 0.001~1ng/g レベル程度であり、ばいじんとしては概して低濃度でないためか異性体に「ND」等の検出不足による分析結果はなかったが、平成 21 年度は 0.0001~0.1ng/g レベル程度であり、「ND」等の回答数は増えた。「ND」等の回答は、0.001ng/g 程度以下の濃度である PCDF (1,2,3,7,8,9-HxCDF)、ノンオルトの DL-PCB (3,3',4,4',5,5'-HxCB) 及びモノオルトの DL-PCB (2,3',4,4',5,5'-HxCB、2,3,3',4,4',5'-HxCB、2,3,3',4,4',5,5'-HpCB、2',3,4,4',5-PeCB、2,3,4,4',5-PeCB) にみられた。また、異性体に関する外れ値の回答数も増え、特に DL-PCB に多かった。

外れ値等により棄却 (注 3) された主な原因としては、抽出・クリーンアップ操作では、試料量の不足 (定量下限値の設定が大きくなる) クリーンアップが不十分、器具からの汚染、カラムからの溶出不足等であった。GC/MS 測定操作では、ピークの分離不良とクロスコンタミ (直前の試料中の高濃度 PCB の影響等) 感度不足であった。同定・計算では、ピーク面積の取り方 (共存物質の影響がある) 等となっていた。

これまでのばいじん試料に関する TEQ に関する室間精度では、平成 21 年度が 7.1% (平均値 0.325ng-TEQ/g)、平成 20 年度が 9.0% (1.11ng-TEQ/g)、平成 14 年度が 20.2~32.3% (0.0129~0.0288ng-TEQ/g)、平成 13 年度が 9.0% (74.5ng-TEQ/g)、平成 10 年度が 22.7% (25.9ng-TEQ/g) であり、平成 10 年度、平成 14 年度の精度は良くなかった。このような傾向は、異性体の結果についても同様であった。濃度としては、平成 10 年度及び平成 13 年度は基準値 (3ng/g) を超えており、平成 20 年度が基準値と同レベル、平成 21 年度が 1/10 レベル、平成 14 年度がそれを下回っている。平成 10 年度と平成 20・21 年度との比較では、濃度が低くなっている平成 20・21 年度の精度の方が良くなっており、分析技術の向上がみられる。

揮発性有機化合物 (詳細項目 (注 1): ベンゼン、1,3-ブタジエン、トリメチルベンゼン類 (注 2) 及びジクロロジフルオロメタン (CFC12) の 4 項目、参照項目 (注 1): トリクロロエチレン等の 38 項目)
< 模擬大気試料 >

(試料)

・試料ガスの調製

質量比混合法により調製した原料ガス（1,3-ブタジエン等）と質量比混合法により調製した液体混合原料（ベンゼン等）を用い、質量比混合法によりそれぞれの成分を設定濃度の1000倍含む中間原料ガス（容器10L）を調製する。この中間原料をさらに質量比混合法により10倍希釈する工程を3回行い、人工空気ベースの試料ガスを調製する（容器47L、充填圧力10MPa）。また、純水を容器容量10Lあたり50μL添加する。なお、調製濃度は、全国における環境大気の平均的な濃度レベル程度とし、大気中で微量の検出となっている項目については、試料ガス中での安定性等を考慮して、添加していない。

・試料採取容器（キャニスター）への充填

参加機関より送付された試料採取容器（6L）について、容器内の真空度を圧力計で確認し、容器に純水を100μL注入した後、試料ガスを150kPaに充填する。

（結果）

・詳細項目（4項目）

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)
ベンゼン	77	3	1.85 μg/m ³	12.7 %	1.79 μg/m ³
1,3-ブタジエン	76	2	0.241 μg/m ³	14.0 %	0.248 μg/m ³
トリメチルベンゼン類	42	2	1.61 μg/m ³	34.3 %	1.65 μg/m ³
CFC12	51	2	2.32 μg/m ³	13.8 %	2.31 μg/m ³

・参照項目（添加した項目）

室間精度(CV) (外れ値を除く)	該当する項目 (___ は優先取組物質)
20 % 未満	トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、塩化メチル、クロロエタン、トルエン、クロロフルオロメタン(HCFC22)、ジクロロテトラフルオロエタン(CFC114)、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC141b)、トリクロロフルオロエタン(CFC113)、トリクロロフルオロメタン(CFC11)、ブromoメタン(臭化メチル)
20 ~ 30 %	アクリロニトリル、1,2-ジクロロエタン、エチルベンゼン、四塩化炭素、p-ジクロロベンゼン
30 ~ 40 %	-
40 % 以上	キシレン類(注2)、スレン

（まとめ）

詳細項目では、ベンゼン、1,3-ブタジエン及びCFC12については、室間精度CV12.7~14.0%、平均値は調製濃度に近い値であり、良好な結果であったが、トリメチルベンゼン類については、室間精度34.3%と他の3項目に比べて良くなかった。なお、これらの項目では、2、3の外れ値(注3)であったが、計算間違いの例が多かった。

参照項目については、多くの項目は室間精度20%未満と良好な結果であったが、20%を超える項目もみられた。特に、スチレン(室間精度44.0%)、キシレン類(42.1%)、アクリロニトリル(27.1%)は良くなく、詳細項目のトリメチルベンゼン類も含めて、その物質の特性(極性、沸点、蒸気圧等)が他の項目との室間精度の差に関与している可能性もあり、一斉分析には注意が必要と考えられる。

2. 環境測定分析検討会による講評

平成21年度の環境測定分析統一精度管理調査は、前年度以上の多くの参加機関があり、各機関及び分

析担当者等の精度向上の積極的な取組に感謝する。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は、平成 21 年度は良好もしくは相応な精度であった。特に、排水試料中の COD、全窒素及び硝酸性窒素については、いずれの項目とも良好な結果であった。また、追跡調査であった廃棄物（ばいじん）試料中のダイオキシン類では、前年度よりも低濃度にもかかわらず、精度は前年度並みとなっていた。また、追跡調査であった廃棄物（ばいじん）試料中の重金属類（溶出試験）については、昨年度の溶出液試料に比べ溶出操作が加わったことにより精度は悪くなるが、低濃度でない項目では相応な結果であった。大気試料中の揮発性有機化合物では、大部分の項目は室間精度 20%未満と良好な結果であった。しかし、廃棄物の溶出液作成においてセルロースのろ紙を使用する等、多くの項目では不適切な分析操作による外れ値があり、また多くの項目では計算間違い等による単純な外れ値もみられた。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。

本調査は、その時々でのニーズ（測定項目等）や測定分析方法等を踏まえて長年実施しており、以上のような積み重ねから、環境測定分析の精度の向上や環境測定データの信頼性の確保に役立っていると考えられる。例えば、ダイオキシン類に関する調査は平成 10 年度より実施し、その時々での分析実施上の留意点等から、全体的な精度の向上は明らかとなっている。

（注 1）揮発性有機化合物（詳細項目、参照項目）

詳細項目とは、分析結果の他、分析条件やクロマトグラム等の提出も求めて調査対象としている項目を示す。参照項目とは、分析結果のみの提出としている対象項目を示す。

（注 2）トリメチルベンゼン類、キシレン類

トリメチルベンゼン類は 1,2,4-トリメチルベンゼンと 1,3,5-トリメチルベンゼンの濃度の和、キシレン類は m,p-キシレンと o-キシレンの濃度の和を示す。

（注 3）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、COD 等及び重金属類については、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 4）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、異なる試験室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5) 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。