

環境測定分析統一精度管理調査に関する平成22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22年度においては、均一に調製された重金属類（鉛、銅、ふっ素及びカルシウム）を測定対象とした土壌試料、揮発性有機化合物（詳細項目（注1）：ベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トリメチルベンゼン類（注2）及び四塩化炭素の4項目、参照項目（注1）：トリクロロエチレン等の多くの項目）を調査対象とした模擬大気試料、農薬等（農薬（ジクロルボス及びフェノプロカルブの2項目）及びその他の物質（ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA）の2項目）を調査項目とした模擬水質試料、PCBを調査対象とした底質試料の4種類の環境試料とした。

全体で465機関（うち公的機関が94機関、民間機関が371機関）の参加があり、回答は457機関、回収率としては98.3%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	52	52	100.0
	市	42	42	100.0
民間機関		371	363	97.8
合計		465	457	98.3

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

重金属類（鉛、銅、ふっ素及びカルシウム）＜土壌試料＞

（試料）

汚染土壌の処理施設において土壌（汚染土壌）を採取し、50gにおいて乾燥後、夾雑物を除去する。その後、100メッシュのふるいを通した部分を集め、さらに混合・均質化して、250mLのポリエチレン製の瓶に約80g入れる。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)
鉛	409	17	226 mg/kg	7.4 %
銅	399	14	109 mg/kg	8.2 %
ふっ素	277	18	43.3 mg/kg	19.9 %
カルシウム	339	25	24400 mg/kg	5.1 %

（まとめ）

分析方法は、「土壌汚染対策法」に定める土壌含有量であり、検液（1mol/L塩酸による溶出液）を作成

し、その中の重金属類を分析し、結果は土壤中の濃度 (mg/kg) とする。しかし、外れ値等として棄却 (注 3) された回答中には、検液中の濃度での報告がみられた。

鉛及び銅については、ICP 発光分光分析法、フレイム原子吸光法による測定が多く、ICP 質量分析法、電気加熱原子吸光法の順となっていた。分析操作においてマトリックスの影響であるものがみられた。特に、鉛では影響があり、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の必要性が考えられた。ふっ素については「土壌汚染対策法」の含有量基準 4000mg/kg の 2 桁低い濃度の分析であり、定量できているにも関わらず「ND(不検出)」とした外れ値が多くみられた。分析方法としては、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光度法とイオンクロマトグラフ法であるが、方法により平均値及び室間精度(注 4)に違いがみられ、イオンクロマトグラフ法を選択する機関は極端に少なく、精度は良くなく、また棄却率が高いことから、イオンクロマトグラフ法適用における測定の困難さ(検液中に共存する多量の塩化物イオン等によるふっ素への影響)があると考えられた。カルシウムについては、ICP 発光分光分析法、フレイム原子吸光法による測定が多く、イオンクロマトグラフ法、キレート滴定法は少なかった。ICP 発光分光分析法では「検量線の適切な範囲で定量していない」、フレイム原子吸光法では「干渉抑制剤であるランタンを添加していないために低値となる」により外れ値となった結果がみられた。

揮発性有機化合物(詳細項目(注 1):ベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トリメチルベンゼン類(注 2)及び四塩化炭素の 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 50 μ L 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 100 μ L 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	74	1	1.12 μ g/m ³	13.8 %	1.14 μ g/m ³
1,2-ジクロロエタン	76	2	0.242 μ g/m ³	19.9 %	0.226 μ g/m ³
トリメチルベンゼン類	43	0	1.50 μ g/m ³	29.1 %	1.50 μ g/m ³
四塩化炭素	51	2	0.321 μ g/m ³	25.0 %	*

(*)四塩化炭素については、試料ガス調製時の問題か(原因は明確でないが)分析結果との違いがみられているため、調製濃度(設定値)は「不明」としている。

・参照項目を含めたすべての項目

区分	室間精度 (CV) (外れ値を除く)	H21		H22	
		詳細項目	参照項目	詳細項目	参照項目
添加している項目	20%未満	ベンゼン、 1,3-ブタジエン、 CFC12	トリクロロエレン、テトラクロロエレン、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、HCFC22、CFC114、HCFC141b、CFC113、CFC11、ブロメタン	ベンゼン、 1,2-ジクロロエタン	トリクロロエレン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,3-ブタジエン、エチルベンゼン、塩化メチル、1,2-ジクロロエタン、p-ジクロロベンゼン、トルエン、HCFC22、CFC12、CFC114、HCFC141b、CFC113、CFC11、ブロメタン
	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、クロロエタン	トリメチルベンゼン類、 四塩化炭素	テトラクロロエレン、アクリロニトリル、キシレン類、クロロエタン、スレン、1,3-ジクロロエタン
	30～40%	トリメチルベンゼン類			<i>HCFC142b</i>
	40%以上		キシレン類、スレン		
添加していない項目		クロロベンゼン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエレン、1,1-ジクロロエレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2,4-トリクロロベンゼン、二臭化エレン、n-ヘキサン、 <i>HCFC142b</i> 、HCFC123、1,3-ジクロロエタン、HCFC225ca、HCFC225cb		クロロベンゼン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエレン、1,1-ジクロロエレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2,4-トリクロロベンゼン、二臭化エレン、n-ヘキサン、HCFC123、HCFC225ca、HCFC225cb	

(注) 〃は、優先取組物質の9項目を示す。

*斜字体*は、H21 添加せず、H22 添加している3項目を示す。

(まとめ)

揮発性有機化合物については昨年度調査し、その調査結果を踏まえ(追跡調査として)昨年度精度の良くなかった項目(1,2-ジクロロエタン、トリメチルベンゼン類及び四塩化炭素)及びベンゼンを詳細項目とした(ベンゼンはこれまでの調査での共通の項目としている)。全体的には昨年度より若干低濃度とし、添加物質も若干変え、例えば、トリメチルベンゼン類では昨年度はひとつの物質(1,2,4-トリメチルベンゼン)であったが、ふたつの物質(1,2,4-トリメチルベンゼン及び1,3,5-トリメチルベンゼン)を添加した。

詳細項目では、ベンゼン及び1,2-ジクロロエタンについては室間精度 CV13.8～19.0%、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 29.1%、四塩化炭素 25.0%と他の項目に比べて良くなかった。なお、1,2-ジクロロエタン及びトリメチルベンゼン類では昨年度に比べて室間精度が若干良くなっているが、四塩化炭素はほとんど変わっていなかった。

参照項目では、多くの項目については室間精度 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。しかし、昨年度ではスチレン(室間精度 44.0%)及びキシレン類(42.1%)(注2)は特に悪かったが、いずれも 20%台と良くなっていた。

なお、2年間の調査結果から(上記の表のとおり)室間精度の良くない項目等の傾向をみることができ、一斉分析には注意が必要と考えられる。

農薬等（農薬（ジクロロボス及びフェノブカルブ）及びその他の物質（PFOS 及び PFOA）

< 模擬水質試料 >

（試料）

試料には、農薬（ジクロロボス及びフェノブカルブ）分析用の試料 3-1、その他の物質（PFOS 及び PFOA）分析用の試料 3-2 のふたつの試料がある。

・ 試料 3-1（農薬分析用）

ジクロロボス（残留農薬試験用）及びフェノブカルブ（残留農薬試験用）の所定量をアセトンに溶かす。その後、混合・均一化し、5mL アンプルに約 5mL を入れる。参加機関へはアンプル各 2 個送付する。

なお、分析試料は参加機関において 1000 倍となるように水で希釈して混合・調製する。

・ 試料 3-2（その他の物質分析用）

L-PFOS（Sodium perfluoro-1-octanesulfonate、50 µg/L、99% linear）及び PFOA（Perfluoro-n-octanic acid、50 µg/L、99% linear）の所定量をメタノールに溶かす。その後、混合・均一化し、5mL アンプルに約 5mL を入れる。参加機関へはアンプル 1 個送付する。

なお、分析試料は参加機関において 1000 倍となるように水で希釈して混合・調製する。

（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)
ジクロロボス	182	4	3.45 µg/L	29.5 %	3.50 µg/L
フェノブカルブ	184	7	4.14 µg/L	16.0 %	4.20 µg/L
PFOS	37	1	6.02 ng/L	23.9 %	5.74 ng/L
PFOA	37	1	9.25 ng/L	11.2 %	8.98 ng/L

（まとめ）

農薬（ジクロロボス及びフェノブカルブ）の分析方法については、固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法が多く（80%以上）、他は溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法等であった。平均値は調製濃度に近い値であり、分析方法での違いもなく、2 項目とも良好な結果であったが、ジクロロボスに関して室間精度 29.5%であり、フェノブカルブ 16.0%に比べて良くなかった。ジクロロボスは分解しやすく、揮発しやすい農薬であること、クロマトグラムが良好でない機関が多くあったこと等が影響を与えた可能性があった。また、標準原液の購入メーカーにより、平均値に違いがみられたことがばらつきの一因となった可能性も考えられた。

PFOS 及び PFOA の分析方法については、すべてが固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法であり、そのうち LC/MS/MS が 80%程度、他の多くは LC/MS であり、平均値・室間精度とも分析方法間（LC/MS/MS と LC/MS）に違いはみられなかった。全体の平均値は調製濃度に近い値（若干高め）であるが、室間精度は PFOS が 23.9%、PFOA が 11.2%であり、PFOA に比べて PFOS は良くなかった。標準原液の調製では、自作の室間精度 CV が購入に比べて良くななく、また平均値も購入の方が調製濃度に近かったことから、標準原液の濃度のばらつきを改善することにより精度向上が期待できると考えられた。

PCB < 底質試料 >

（試料）

海域において底質を採取し、50 において乾燥後、夾雑物を除去する。その後、100 メッシュのふるい

を通過した部分を集め、さらに混合・均質化して、100mL のガラス製の瓶に約 50g 入れる。参加機関へは瓶を各 1 個送付する。

(結果)

分析方法(測定操作)別に PCB の結果を示す。

分析方法(測定操作)	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)
パケットカラム-GC/ECD	93	1	140 μg/kg	43.7 %
キャピラリーカラム-GC/ECD	48	2	134 μg/kg	28.3 %
キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)	2	0	136 μg/kg	- %
キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)	15	0	154 μg/kg	17.3 %
全体	158	3	140 μg/kg	37.5 %

(まとめ)

測定操作別の回答数としては、パケットカラム-GC/ECD が 58.9%、キャピラリーカラム-GC/ECD が 30.4%であり、GC/ECD 全体で 90%近くとなっていた。キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)は 9.5%、キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)は 1.2%であり、GC/MS は約 10%と少なかった。測定操作別の結果としては、パケットカラム-GC/ECD での室間精度 CV(43.7%)に比べて、キャピラリーカラム-GC/ECD(28.3%)やキャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)(17.3%)において良好な室間精度となっていた。

測定操作以外では、抽出操作の方法、クリーンアップ操作の方法、スパイク(サロゲート及びシリジスパイク)添加の有無、標準物質の種類(KC-300~KC-600の混合物、1~10塩素化物を各ひとつ以上含む混合物)、定量方法(絶対検量線法、内標準法)等により、室間精度に違いがみられた。しかし、これらの違いは、測定操作の結果を反映したものであった(例えば、抽出操作の方法では、アルカリ分解・ヘキサン抽出はパケットカラム-GC/ECD及びキャピラリーカラム-GC/ECDで、トルエン(ソックスレー等)抽出はキャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)で適用されており、そのためかトルエン(ソックスレー等)抽出での室間精度が良くなっていた)。なお、測定操作の結果を反映しない例としては試料量があり、試料量の増加とともに室間精度が大きくなり、分析結果は小さい値となる傾向があり、試料量については多くならないように注意する必要があると考えられた。

2. 環境測定分析検討会による講評

平成 22 年度の環境測定分析統一精度管理調査は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、良好もしくは相応な精度であった。特に、土壌試料中の鉛、銅及びカルシウムについては、いずれの項目とも良好な結果であった。また、追跡調査であった大気試料中の揮発性有機化合物では、大部分の項目は前年度程度の精度であったが、昨年度には室間精度 40%を超えた項目は改善されて、ひとつの項目を除き 30%以内となっていた。しかし、農薬(ジクロロボス及びフェノカルブ)や PFOS 及び PFOA では標準原液の調製方法・購入メーカーでの結果の違い、PCB では測定操作での違い等があり、今後検討する必要性が考えられた。なお、これまでの調査と同様、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。これらについては、複数人による確認等により防ぐことができるもの、適切な操作(技術的な操作)が必要なもの等があり、本報告書に分析実施上の留意点等として示したので参考されたい。

本調査は、その時々ニーズ（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。

（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、1,3-ジクロロプロペン

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、1,3-ジクロロプロペンはcis-1,3-ジクロロプロペンとtrans-1,3-ジクロロプロペ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、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。また、3回の室内変動（変動係数）が大きく、上記（イ）及び（ロ）を棄却した後の室間変動（変動係数）を超えるものを外れ値等とした。

（ ）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。