

環境測定分析統一精度管理調査に関する平成23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23年度においては、均質に調製された一般項目(COD、BOD、ふっ素及びTOC)を測定対象とした模擬排水試料、農薬等(農薬(ジクロロ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、ダイオキシン類を調査対象とした土壌試料の3種類の環境試料とした。

全体で514機関(うち公的機関が117機関、民間機関が397機関)の参加があり、回答は496機関、回収率としては96.5%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 | 64 | 63 | 98.4 |
| | 市 | 53 | 52 | 98.1 |
| 民間機関 | | 397 | 381 | 96.0 |
| 合計 | | 514 | 496 | 96.5 |

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

(1) 一般項目(COD、BOD、ふっ素及びTOC) < 模擬排水試料 >

(試料)

D(+)-グルコース、グリシン、ふっ化ナトリウム、硝酸カリウム、燐酸二水素カリウム及び塩化ナトリウムの所定量を超純水に溶かす。その後、混合・均一化し、500mLポリエチレン瓶に約500mLを入れる。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CV (外れ値を除く) (注1) | 調製濃度 (設定値) |
|-----|-------|------------------|-----------------|----------------------------|---------------|
| COD | 424 | 3 | 225 mg/L | 6.1 % | - (*) |
| BOD | 414 | 6 | 260 mg/L | 17.0 % | - (*) |
| ふっ素 | 379 | 14 | 9.42 mg/L | 6.1 % | 9.95 mg/L |
| TOC | 276 | 17 | 159 mg/L | 3.7 % | 161 mg/L |

(*) 有機物としては、D(+)-グルコース360mg/L、グリシン54mg/Lを含む。

(まとめ)

CODについては、外れ値等として棄却(注2)された理由として、試料量が不適(適切な滴定量4.5~6.5mLとならない)であったことが想定され、また、試料量(滴定量)は分析結果への影響がみられた。このため予備試験を行うことにより、適切な量の試料を試験に用いることが望まれた。

BODについては、試料の希釈・植種、5日間の培養、溶存酸素の測定となっており、酸化・測定の過程が複雑であることから、他の項目（COD、TOC）よりも室間精度CV（注1）は大きくなった。分析結果との関係では、希釈方法や培養方法（培養瓶の種類、20℃恒温の方法等）では違いがみられなかった。植種では、植種しない場合には低値となっており、植種は必要であった。植種する場合、植種液としては河川水や下水のような実際の水の使用は市販のものより若干多かったが、市販品は実際の水よりも低値となっており、市販品の使用では注意（馴化、試料への適否等）が必要と考えられた。なお、溶存酸素の測定方法としては、よう素滴定法よりも隔膜電極法の回答が多かったが、植種等の影響もあり、測定方法間の分析結果の違いははっきりしなかった。

ふっ素については、ランタン・アリザリンコンプレキソン吸光光度法、イオンクロマトグラフ法の測定方法が多く、他にイオン電極法、オートアナライザー・CFC法（多くは吸光光度法と同じ原理）であった。排水基準告示では、前処理（水蒸気蒸留）を行った後に測定することとなっているが、今回の試料は模擬試料のため水蒸気蒸留を行わなくても測定可能と考えたためか、半数程度は水蒸気蒸留を実施していなかった。いずれの測定方法とも水蒸気蒸留を行った場合は、行わない場合に比べて低値となり、調製濃度よりも低値であった。また、吸光光度法とイオンクロマトグラフ法では、吸光光度法が低値となっていたが、これは吸光光度法では大部分が水蒸気蒸留を行っており、イオンクロマトグラフ法では多くが行っていないためと考えられた。なお、外れ値等の原因として想定されるものとして水蒸気蒸留でのばらつきや回収不足等があり、適切な蒸留温度、留出速度等が望まれた。

TOCについては、平均値は調製濃度とほぼ一致し、室間精度CV（注1）は3.7%と4項目中でも一番良好であった。しかし、外れ値等では、希釈倍率の間違い、標準液の濃度や保存等があり、イメージミスをなくすことが重要と考えられた。

（2）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）

試料は、農薬（ジクロロボス及びフェノブカルブ）分析用の試料2-1、その他の物質（PFOS及びPFOA）分析用の試料2-2のふたつとした。

・試料2-1（農薬分析用）

ジクロロボス、フェノブカルブ、シマジン、プロビザミド、ダイアジノン及びクロロタロニルジクロロボス（いずれも残留農薬試験用の試薬）の所定量をアセトンに溶かす。その後、混合・均一化し、5mLアンブルに約5mLを入れる。参加機関へはアンブル各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2-2（その他の物質分析用）

C6～C12の8種類のPFC（Perfluorinated Compound）の所定量をメタノール（残留農薬試験用）に溶かす。その後、混合・均一化し、5mLアンブルに約5mLを入れる。参加機関へはアンブル1個送付する。

使用するPFCのうちC8の2種類は分析対象項目であり、PFOS-K（Potassium perfluorooctanesulfonate、50µg/L、67% linear・33% branched）及びPFOA（Perfluorooctanoic acid、50µg/L、99%以上 linear）を用いる。他のPFCとしては、C6：PFHxS-Na、C7：PFHpA、C9：PFNA、C10：PFDA、C11：PFUdA、C12：PFDoAであり、すべて99%以上 linear のものを用いる。

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 C V (外れ値を除く) | 調製濃度 (設定値) |
|---------|-------|------------------|-----------------|----------------------|---------------|
| ジクロロボス | 193 | 5 | 1.08 µg/L | 20.9 % | - (*) |
| フェノブカルブ | 197 | 7 | 3.36 µg/L | 15.9 % | 3.30 µg/L |
| PFOS | 39 | 0 | 1.39 ng/L | 21.5 % | 1.39 ng/L |
| PFOA | 40 | 2 | 2.65 ng/L | 11.4 % | 2.49 ng/L |

(*)ジクロロボスについては、調整濃度(設定値)は1.4 µg/Lであったが、試料調製時の問題等の可能性が否定できなかったため「-」としている。

(まとめ)

農薬等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)、全体的には昨年度より若干低濃度とし、共存物質も加えて実施した。なお、PFOSについては、昨年度は直鎖体であったが、今年度は直鎖体と側鎖体の混合物とした。

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(90%近く)、他は溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法であったが、結果は分析方法での違いはなかった。ジクロロボスに関して室間精度 CV20.9%(昨年度 29.5%)であり、フェノブカルブ 15.9%(昨年度 16.0%)に比べて良くなかった。また、今回の試料は低濃度・共存物質の添加があったにも関わらず昨年度より良くなっていた。これは、クロマトグラムの形状が良好でないもの(ピーク割れ、リーディング、過度なテーリング)は昨年度より減少し、固相の脱水の不足、機器やカラムの調整不足等への対応(配慮)と考えられた(各種の脱水方法、脱水時間等と工夫されていたが、分析結果との関係ははっきりしなかった)。また、標準原液の購入メーカーによる平均値の違いも昨年度より小さくなったことも一因と考えられた。なお、多くの機関では内標準物質(シリンジスパイク)を使用して定量を行っていた。

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 は1回答のみであり、残りは LC/MS/MS(昨年度は LC/MS/MS が 80%程度)であった。室間精度 CV は PFOS が 21.5%(昨年度 23.9%)、PFOA が 11.4%(昨年度 11.2%)であり、低濃度・共存物質の添加があったが昨年度と同等以上であった。なお、標準液として、PFOS は直鎖体の使用が多かったが、直鎖体と側鎖体の混合物も使用されており、平均値に違いがみられた。PFOA は、大部分は直鎖体の使用であった。

(3) ダイオキシン類<土壌試料>

(試料)

土壌(関東ローム土)を採取し、風乾後、夾雑物を除去する。その後、150 µm(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、100mLのガラス製の瓶に約 30g 入れる。参加機関へは瓶を各 1 個送付する。

(結果)

分析方法別にダイオキシン類(TEQ:注3)の結果を示す。

| 分析方法 | 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) |
|---------------|-------|------------------|-----------------|----------------------|
| 簡易測定法マニュアルの方法 | 5 | - (*) | 193 pg/g | 15.0 % |
| 土壌マニュアルの方法 | 103 | 4 | 162 pg/g | 9.1 % |
| その他の方法 | 2 | - (*) | 170 pg/g | - % |

(*)「土壤マニュアルの方法」以外は回答数が少ないため、棄却検定を行っていない。

(まとめ)

分析方法としては、「簡易測定法マニュアル」法による測定は5回答と少なく、「土壤マニュアル」法による測定は103回答であった。「簡易測定法マニュアル」法及び「土壤マニュアル」法以外の方法(「その他」の方法)としては回答数2であった。これらのいずれの回答ともGC/HRMS法(注4)であり、GC/QMS法(注4)及びGC/ITMS/MS法(注4)により測定した回答はなかった。

「簡易測定法マニュアル」法の結果については、TEQとして平均値193pg/g、室間精度CV15.0%であった。室間精度CVは「土壤マニュアル」法の結果より若干大きく、その平均値は「土壤マニュアル」法の結果よりも大きかった。しかし、平均値の比は1.19であり、「土壤マニュアル」法の結果に近い値と考えられた(注5)。

「土壤マニュアル」法の結果については、分析対象のダイオキシン類の異性体は1~10000pg/gレベル程度と定量可能な濃度であり、「ND」等の検出不足による分析結果はPCDFの1異性体(1,2,3,7,8,9-HxCDF)の1回答のみであった。外れ値の回答数はTEQとしては5回答であり、それらを除くと室間精度CV9.1%(平均値162pg/g)と良好な結果であった。外れ値等により棄却された異性体では、定量イオンのピーク分離が不十分、共存物ピークとの分離が不十分等が多くみられた。これは、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、3,4,4',5-TeCB(#81)、2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)等にみられ、クリーンアップ不足(不適)又はGC/MS測定操作における不適切なピーク処理等に関わる内容であり、適切な操作が望まれる。

なお、過去の土壤試料では、平成11年度:室間精度CV21.2%(平均値79.2pg/g)、15年度:19.0~21.0%(50.5~101pg/g)、16年度:14.6%(46.6pg/g)の結果であり、試料の濃度レベルは大きく変わっていないが、11年度、15年度から16年度、23年度へ室間精度が良くなっていることから、これまでの分析技術の向上がみられる。

2. 平成23年度調査の総括

平成23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、結果は全体的に良好もしくは相応な精度であった。特に、排水試料中のCOD、ふっ素及びTOCについては、良好な結果であった(BODは、酸化・測定の過程が複雑であることから、CODやTOCよりも室間精度CVは大きくなった)。また、追跡調査であった水質試料中の農薬等については、昨年度よりも低濃度・共存物質の添加となったにも関わらず、前年度程度かそれ以上の精度となった。土壤試料中のダイオキシン類については、「簡易測定法マニュアル」法による回答は少なかったが、その結果は「土壤マニュアル」法の結果に近い値であった。「土壤マニュアル」法の結果については、TEQとしては良好な結果であったが、異性体の中にはピーク分離が不十分とした外れ値もみられ、適切なクリーンアップや適切なピーク処理等が望まれた。

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。最後に、平成23年度の調査結果のうち、分析精度の向上のため、特に留意すべき事項を以下に示す。

・排水(BOD)

適切な植種液の選定が重要である。特に、市販品(植種菌製剤)の使用にあたっては、検討(馴化、試料への適否等)が必要である(排水基準告示の方法(JIS K 0102の21)には植種液として市販品は例示されていない)。

・排水（ふっ素）

蒸留による回収率低下の結果がみられるので、蒸留温度、留出速度等の適切な条件による蒸留が重要である。蒸留での添加回収試験による測定値の補正（特に分析精度が低い場合には、試料ごとの添加回収試験を行うこと）の検討が望ましい。

・水質（農薬）

分析精度が低い場合には、ガスクロマトグラフ質量分析において内標準物質（シリンジスパイク）の使用により、分析精度が向上する。

・水質（農薬）

前処理（固相抽出）について、抽出後の固相カートリッジの脱水は重要である。各種の脱水方法（条件）があり、その適用は各機関の手順（脱水方法、時間等）によるとして、クロマトグラムで脱水の効果の確認を行うことが望ましい。

なお、上記の水質（農薬）における2つの事項については、平成23年度の対象項目（ジクロロボス及びフェノカルブ）の他に、環境基準告示や排水基準告示として示されているシマジン、その他の農薬においても該当すると考えられる。

（注1）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。

（注2）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、模擬排水試料中の一般項目については、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である。

（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である。

（注4）GC/HRMS法、GC/QMS法、GC/ITMS/MS法

GC/HRMS法は高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法、GC/QMS法はガスクロマトグラフ四重極形質量分析法、GC/ITMS/MS法はガスクロマトグラフ三次元四重極形質量分析法を示す。

（注5）ダイオキシン類に関する環境基準告示（平成11年環境庁告示第68号）では、「土壌中に含まれるダイオキシン類を簡易測定法により測定した値（簡易測定値）に2を乗じた値を上限、簡易測定値に0.5を乗じた値を下限とし、その範囲内の値を土壌マニュアル法により測定した値とみなす」とされている。