

令和3年度環境測定分析統一精度管理調査結果の概要

1. 調査の目的等

本調査は、環境測定分析の精度の確認、向上及び信頼性の確保に資することを目的として、昭和50年度より長期にわたり継続的に実施している。近年では、500前後の分析機関が参加する我が国でも最大規模の調査であり、また多様な環境試料及び排水等を調査対象とするとともに、測定法の細部にまで踏み込んだ詳細な統計解析・評価を行い、公定法を含む測定手法の改善策についてホームページや説明会等において提言するなど、他の精度確認調査にはない特徴を有している。

本調査では、全国の環境測定分析機関に対して参加を募り、応募のあった環境測定分析機関（以下「参加機関」という。）に対して、均質に調製した共通試料を配布している。各参加機関は推奨された分析方法等によって測定を行い、測定結果及び測定条件等の詳細な記録を提出する。環境測定分析等の専門家で構成された調査部会・検討会が測定結果について前処理条件、測定機器の使用条件等との関係等の詳細を検討することにより、①参加分析機関及び分析データを利用する機関が全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度を把握し、②参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、環境測定分析技術の一層の向上を図る契機とするとともに、③調査部会が分析手法の改善すべき点等を指摘している。

調査結果については、毎年度、「調査結果報告書」をとりまとめて参加機関や行政機関に配布するとともに、「調査結果説明会」等を開催し、分析上の留意点や分析結果に関して参加機関に技術的な問題点等をフィードバックしている。また、環境測定分析統一精度管理調査専用ホームページ (<https://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/index.html>) において、「調査結果報告書」等の環境測定分析の精度向上に資する情報などを提供している。

2. 調査試料及び対象項目の概要

調査試料については、環境省水・大気環境局に設置の環境測定分析検討会が策定した「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28年5月23日）において、「調査計画」として「基本精度管理調査」と「高等精度管理調査」に区分している。基本精度管理調査は分析の頻度が高い一般項目等を中心とした試料を優先的に実施し、高等精度管理調査は、環境省において、公定法の策定等を目的として試料を選定し実施する。

なお、分析項目は詳細項目と参照項目に分類され、詳細項目は分析結果のほか分析条件やクロマトグラム等の提出も求めて調査・詳細な解析を行い、参照項目とは、分析結果のみの提出を求めている項目である。本年度試料の概略を下記に示す。

なお、課題や改善策については、「令和3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法等に関する提言などについて」に記載する。

(1) 基本精度管理調査

分析機関において分析頻度が高い項目として、令和3年度は以下の1試料とした。

- ・模擬排水試料（一般項目等）

COD、BOD（硝化抑制有り）、TOC、全燐、ふっ素及びその化合物、ほう素及びその化合物の6項目を調査対象とした。

(2) 高等精度管理調査

高等精度管理調査については、以下の2試料とした。

- ・模擬水質試料（ノニルフェノール等）

模擬水質試料中のノニルフェノール及びLAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩）の2項目を調査対象とした。ただし、ノニルフェノールについては、4-ノニルフェノール

ルの 13 本のピークを測定して、その合計値からノニルフェノールの濃度を求めた（調査対象はノニルフェノールとし、各ピークについては参考値として報告した）。LAS については、C10-LAS～C14-LAS の同族体を測定して、それぞれの同族体の濃度及び同族体の合計値として LAS の濃度を求めた（C10-LAS～C14-LAS 及び LAS を調査対象とした）。

- ・模擬大気試料（模擬 PM2.5 粒子）（無機元素）
試料中のニッケル、亜鉛、鉄、鉛、アルミニウム、カルシウムの 6 項目を詳細項目として、マンガン、銅、ナトリウム、カリウムの 4 項目を参照項目として調査対象とした。

3. 調査の経過と参加機関

- ・調査への参加機関募集 令和 3 年 6 月 29 日～7 月 30 日
- ・試料及び関係文書・用紙（実施要領等）の送付 令和 3 年 8 月 25 日
- ・分析結果報告の提出期限（括弧内は用紙による期限） 令和 3 年 10 月 8 日（10 月 1 日）
- ・調査結果（中間報告）の公表 令和 3 年 12 月 17 日
- ・外れ値に関する調査 令和 3 年 12 月 10 日～12 月 20 日
- ・調査結果報告書の公表 令和 4 年 3 月

（令和 3 年度調査の参加機関及び回答機関数）

令和元年度より機関名を伏せた上で Z-スコアを結果報告書（資料編）に併記する事としている。下表では参加機関数に合わせて Z-スコアの記載を希望した機関数を併記した。

| 区分 | | 参加機関数 | | 回答機関数 | 回収率(%) |
|------|------|-------|-------------|-------|--------|
| | | | Z-スコア記載希望数* | | |
| 公的機関 | 都道府県 | 76 | 71 | 76 | 100 |
| | 市 | 61 | 59 | 60 | 98.4 |
| 民間機関 | | 370 | 355 | 368 | 99.5 |
| 合計 | | 507 | 485 | 504 | 99.4 |

*: Z-スコア記載希望数は内数。

4. 調査の結果及び精度管理

(1) 共通試料 1（模擬排水試料：一般項目等）

① 試料

共通試料 1 は、共通試料 1-1 と共通試料 1-2 に分けて調製した。

共通試料 1-1 は、ラクトース水合物、グリシン、亜硝酸ナトリウム、硝酸カリウム及び塩化アンモニウムの所定量を超純水に溶かし、混合・均質化し、1000 mL ガラス製瓶に約 1000 mL を入れた。参加機関へは瓶を各 1 本送付した。試料の調製は、関東化学（株）に依頼し行った。また、BOD（硝化抑制有り）を分析する機関には、ガラス製バイアルに東京化成（株）製 N-アリルチオ尿素を約 500 mg を入れ配布した。

共通試料 1-2 は、リン標準液、アデノシンーリン酸、ふっ素標準液、ほう素標準液及びテトラフルオロホウ酸カリウムの所定量を超純水に溶かし、混合・均質化し、100 mL ポリエチレン製瓶に約 100 mL を入れた。参加機関へは瓶を各 1 本送付した。各参加機関は配布試料を水で 10 倍希釈し、測定用試料とした。試料の調製は、関東化学（株）に依頼し行った。

共通試料 1-1 及び 1-2（模擬排水試料中の一般項目等）については、環境庁告示第 64 号（最終改定平成 31 年）に定める方法により分析することとした。ただし、TOC については、JIS K 0102-1（工業用水・工場排水試験方法—第 1 部：一般理化学試験方法）又は JIS K 0102（工場排水試験方法）に定める方法により分析することとした。^{注)}

注) TOC の分析方法について：2021 年 5 月 20 日に JIS K 0102-1（工業用水・工場排水試験方法—第 1 部：一般理化学試験方法）が制定された。今回の調査項目では、COD、BOD、TOC の内容を含む。COD、BOD の分析

方法である環境庁告示 64 号では JIS K 0102 が参照されている。一方で、TOC の分析方法は環境庁告示 64 号に規定されていない。JIS K 0102-1 が制定されて間もないこと、又、JIS K 0102 が廃止されていないことより、TOC については JIS K 0102 又は JIS K 0102-1 に定める方法を分析方法とした。

② 結果

共通試料 1 の調査結果を以下に示す。

| 分析項目 | 棄却 * | 回 答 数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 | | 最小値 (mg/L) | 最大値 (mg/L) | 中央値 (mg/L) | 設定濃度 (mg/L) |
|-------------|---------|-------------|---------------|---------------|-------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| | | | | SD (mg/L) | CV% | | | | |
| COD | 前 | 435 | 165 | 7.38 | 4.47 | 108 | 220 | 166 | - |
| | 後 | 429 | 165 | 5.87 | 3.55 | 143 | 182 | 166 | |
| BOD(硝化抑制有り) | 前 | 346 | 165 | 40.9 | 24.9 | 20.4 | 513 | 162 | - |
| | 後 | 343 | 165 | 34.9 | 21.2 | 48.6 | 274 | 162 | |
| TOC | 前 | 269 | 115 | 12.6 | 10.9 | 5.68 | 164 | 115 | 116 |
| | 後 | 261 | 116 | 4.62 | 3.99 | 98.9 | 132 | 115 | |
| 全燐 | 前 | 403 | 6.02 | 11.1 | 185 | 3.84 | 193 | 4.70 | 4.77 |
| | 後 | 375 | 4.69 | 0.131 | 2.79 | 4.31 | 5.05 | 4.69 | |
| ふっ素及びその化合物 | 前 | 355 | 6.36 | 5.82 | 91.5 | 0.427 | 56.0 | 5.81 | 6.00 |
| | 後 | 331 | 5.72 | 0.444 | 7.76 | 4.02 | 6.97 | 5.82 | |
| ほう素及びその化合物 | 前 | 389 | 2.21 | 2.07 | 93.8 | 0.198 | 21.6 | 2.00 | 2.00 |
| | 後 | 361 | 2.00 | 0.0811 | 4.06 | 1.69 | 2.30 | 2.00 | |

*:Grubbs の検定及び統計的外れ値 (室内精度) の棄却によるもの。「棄却前」、「棄却後」とともに、測定回数が基本精度管理調査として実施要領に定められた併行測定回数の 3 回に満たないものは含まない。

・ COD

回答数 436 機関に対し外れ値等の棄却数は 7 機関だった (並行測定回数が 3 回に満たない 1 回答を含む)。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 165 mg/L 及び 3.55% であった。

・ BOD (硝化抑制有り)

回答数 349 機関に対し外れ値等の棄却数は 6 機関だった (並行測定回数が 3 回に満たない 3 回答を含む)。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 165 mg/L 及び 21.2% であった。

・ TOC

回答数 269 機関に対し外れ値等の棄却数は 8 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 116 mg/L 及び 3.99% であった。

・ 全燐

回答数 404 機関に対し外れ値等の棄却数は 29 機関だった (並行測定回数が 3 回に満たない 1 回答を含む)。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 4.69 mg/L 及び 2.79% であった。

・ ふっ素及びその化合物

回答数 358 機関に対し外れ値等の棄却数は 27 機関だった (並行測定回数が 3 回に満たない 3 回答を含む)。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 5.72 mg/L 及び 7.76% であった。

・ ほう素及びその化合物

回答数 389 機関に対し外れ値等の棄却数は 28 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 2.00 mg/L 及び 4.06% であった。

(2) 共通試料 2 (模擬水質試料：ノニルフェノール等)

① 試料

詳細項目 2 項目 (ノニルフェノール及び LAS) のアセトニトリル溶液、5 mL アンプル、2 本を配布用の模擬水質試料とした。各参加機関は配布試料を水で 1000 倍希釈し、測定用試料とした。試料の調製は関東化学 (株) に依頼し行った。

共通試料 2 (模擬水質試料：ノニルフェノール等) の分析方法については、環境庁告示第 59 号 (最終改定平成 31 年) 付表 11、付表 12、あるいは上記に加えて同等以上の (例えば、MS/MS や TOF-MS を用いる) 方法により分析してもよいとした。

② 結果

共通試料 2 (模擬水質試料：ノニルフェノール等) の調査結果を以下に示す。

| 分析項目 | 棄却*1 | 回答数 | 平均値 ($\mu\text{g/L}$) | 室間精度 | | 最小値 ($\mu\text{g/L}$) | 最大値 ($\mu\text{g/L}$) | 中央値 ($\mu\text{g/L}$) | 設定濃度 ($\mu\text{g/L}$) |
|---------------|------|-----|----------------------------|---------------------------|-------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | | | | SD ($\mu\text{g/L}$) | CV% | | | | |
| ノニルフェノール | 前 | 109 | 7.71 | 57.8 | 749 | 0.0470 | 551 | 0.328 | 0.300 |
| | 後 | 106 | 0.320 | 0.0867 | 27.1 | 0.0470 | 0.558 | 0.327 | |
| C10-LAS | 前 | 115 | 1.03 | 1.12 | 109 | 0.000894 | 8.57 | 0.872 | 1.00 |
| | 後 | 107 | 0.875 | 0.148 | 16.9 | 0.439 | 1.36 | 0.872 | |
| C11-LAS | 前 | 115 | 3.26 | 2.73 | 83.6 | 0.00309 | 26.0 | 3.05 | 3.40 |
| | 後 | 104 | 3.02 | 0.387 | 12.8 | 2.03 | 4.16 | 3.05 | |
| C12-LAS | 前 | 115 | 3.40 | 2.91 | 85.8 | 0.00327 | 27.0 | 3.16 | 3.40 |
| | 後 | 105 | 3.15 | 0.393 | 12.5 | 2.21 | 4.40 | 3.17 | |
| C13-LAS | 前 | 115 | 2.24 | 2.25 | 100 | 0.00204 | 18.9 | 2.00 | 2.30 |
| | 後 | 106 | 2.00 | 0.338 | 16.9 | 0.932 | 3.10 | 2.00 | |
| C14-LAS *2 | 前 | 47 | 0.0521 | 0.272 | 523 | 0.00000581 | 1.88 | 0.00666 | <0.1 |
| | 後 | 38 | 0.00799 | 0.00421 | 52.7 | 0.00120 | 0.0186 | 0.00659 | |
| LAS | 前 | 115 | 9.80 | 8.75 | 89.3 | 0.00518 | 79.9 | 9.10 | 10.1 |
| | 後 | 103 | 9.07 | 1.07 | 11.8 | 6.03 | 12.7 | 9.12 | |

*1: Grubbs の検定によるもの。「棄却前」、「棄却後」ともに分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

*2: LAS の公定法 (告示 59 号付表 12) では、 $0.1 \mu\text{g/L}$ の定量下限が定められている。本調査では C14-LAS は定量下限未満の試料であることから、ND と報告した 68 機関については正しい測定を行ったと言える。参考値として、ND 以外の報告値について統計量を算出した。

・ノニルフェノール

回答数 109 機関に対し外れ値等の棄却数は 3 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は $0.320 \mu\text{g/L}$ 及び 27.1% だった。

・C10-LAS

回答数 115 機関に対し外れ値等の棄却数は 8 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は $0.875 \mu\text{g/L}$ 及び 16.9% だった。

・C11-LAS

回答数 115 機関に対し外れ値等の棄却数は 11 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間

精度CVは3.02 $\mu\text{g/L}$ 及び12.8%だった。

- C12-LAS

回答数 115 機関に対し外れ値等の棄却数は 10 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 3.15 $\mu\text{g/L}$ 及び 12.5%だった。

- C13-LAS

回答数115機関に対し外れ値等の棄却数は9機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度CVは2.00 $\mu\text{g/L}$ 及び16.9%だった。

- C14-LAS

設定濃度が告示（環告 59 号付表12）に記載されている定量下限 0.1 $\mu\text{g/L}$ 未満であるため、告示に則った測定を行った場合、一般的には報告値は定量下限未満（ND）となる。分析方法は1回答を除き全て告示に基づいた高速液体クロマトグラフ・タンデム質量分析計法（LC/MS/MS）で、その内の 68 回答が ND とする回答であった。

一方で、測定値を回答した機関が 47 あった。参考として、これらの報告値を用いて算出した外れ値等棄却後の平均値及び室間精度CVは、0.00799 $\mu\text{g/L}$ 及び52.7%だった。

- LAS

回答数115機関に対し外れ値等の棄却数は12機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度CVは9.07 $\mu\text{g/L}$ 及び11.8%だった。

(3) 共通試料3 (模擬大気試料: 無機元素)

① 試料

認証値が付与された大気粉塵試料を模擬 PM2.5 粒子としてポリエチレン瓶に封入し、参加機関あてに配布した。

共通試料3の分析法については、「大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル」の「無機元素測定法 第2版 (2019年5月)」に定める方法 (ICP-MS 法) により分析する。試験液の分析は他の方法 (ICP-AES 等) も可とするが、試験液の調製操作は上記方法に従うこととした。

② 結果

共通試料3 (模擬大気試料: 無機元素) の調査結果を以下に示す。

| 分析項目 | 棄却* | 回答数 | 平均値 (mg/kg) | 室間精度 | | 最小値 (mg/kg) | 最大値 (mg/kg) | 中央値 (mg/kg) | 認証値 (mg/kg) |
|--------|-----|-----------|----------------|---------------|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | | SD (mg/kg) | CV% | | | | |
| ニッケル | 前 | 82 | 63.2 | 31.7 | 50.2 | 0.0000485 | 312 | 62.1 | 63.8±3.4 |
| | 後 | 76 | 61.6 | 5.16 | 8.38 | 44.8 | 77.9 | 62.2 | |
| 亜鉛 | 前 | 78 | 1120 | 271 | 24.1 | 0.000950 | 1580 | 1160 | 1140±100 |
| | 後 | 72 | 1180 | 101 | 8.51 | 954 | 1480 | 1160 | |
| 鉄 | 前 | 77 | 26700 | 7150 | 26.8 | 0.0293 | 36700 | 28800 | 29200±1700 |
| | 後 | 72 | 28600 | 2640 | 9.25 | 21200 | 36700 | 29000 | |
| 鉛 | 前 | 82 | 384 | 79.1 | 20.6 | 0.000415 | 509 | 398 | 403±32 |
| | 後 | 78 | 399 | 33.4 | 8.35 | 293 | 509 | 399 | |
| アルミニウム | 前 | 75 | 43500 | 15200 | 35.0 | 0.0528 | 87700 | 48900 | 50400±1000 |
| | 後 | 72 | 45300 | 12600 | 27.9 | 4940 | 87700 | 49000 | |
| カルシウム | 前 | 69 | 61600 | 14200 | 23.1 | 2350 | 78200 | 65700 | 66900±2400 |
| | 後 | 62 | 65800 | 4140 | 6.29 | 53400 | 78200 | 66100 | |
| マンガン | 前 | 72 | 668 | 144 | 21.6 | 0.000696 | 926 | 690 | 686±42 |
| | 後 | 66 | 693 | 42.3 | 6.10 | 605 | 790 | 692 | |
| 銅 | 前 | 72 | 141 | 383 | 272 | 0.0000742 | 3340 | 101 | 104±12 |
| | 後 | 67 | 100 | 9.69 | 9.65 | 73.7 | 125 | 101 | |
| ナトリウム | 前 | 65 | 7710 | 1730 | 22.4 | 722 | 9840 | 8090 | 7960±650 |
| | 後 | 60 | 8170 | 618 | 7.57 | 6370 | 9840 | 8140 | |
| カリウム | 前 | 65 | 12900 | 2820 | 21.8 | 1340 | 19800 | 13300 | 13700±600 |
| | 後 | 59 | 13500 | 1050 | 7.77 | 11400 | 16700 | 13400 | |

*:Grubbs の検定によるもの。

・ニッケル

回答数 82 機関に対し外れ値等の棄却数は 6 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 61.6 mg/kg 及び 8.38% であった。

・亜鉛

回答数 78 機関に対し外れ値等の棄却数は 6 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間

精度 CV は 1180 mg/kg 及び 8.51%であった。

- ・鉄

回答数 77 機関に対し外れ値等の棄却数は 5 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 28600 mg/kg 及び 9.25%であった。

- ・鉛

回答数 82 機関に対し外れ値等の棄却数は 4 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 399 mg/kg 及び 8.35%であった。

- ・アルミニウム

回答数 75 機関に対し外れ値等の棄却数は 3 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 45300 mg/kg 及び 27.9%であった。

- ・カルシウム

回答数 69 機関に対し外れ値等の棄却数は 7 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 65800 mg/kg 及び 6.29%であった。