

鳥取県環境等分析精度管理事業の概要

【化学衛生室】

西田 英生、渡邊 知美、福田 武史

1 はじめに

水質汚濁防止法等の環境関係法令の規定により、地方公共団体は環境水の汚濁状況の常時監視、特定事業場からの排水の水質測定を行うこととされている。こうした常時監視及び水質測定に係る水質検査（以下、行政検査）は、かつては県内の保健所の検査室及び鳥取県衛生研究所（現鳥取県衛生環境研究所。以下、当所）で行われていたが、業務の効率化（行政事務の減量化）による民間分析機関への委託が進み、近年では試験の検体数が減少している。（表1）

効率化の一方で、これらの行政検査を委託した民間分析機関（以下、委託機関）の検査結果が十分な信頼性を持つものであるか確認することが課題となっている^{1,2)}。鳥取県では、平成17年に「鳥取県環境等分析精度管理実施要領」（以下、実施要領）（表2）を策定し、同年度より当所が主体となって実施要領に基づく精度管理事業（以下、本事業）を実施している。ここに、これまでの本事業の概要について報告する。

2 事業の実施方法

本事業は、実施要領に基づき、概ね次の内容で実施している。

2.1 対象機関

委託機関及び県内の計量証明事業所等の水質試験機関（水道局検査室は除く）を対象とするほか、当所も対象機関として本事業に参加する。

2.2 検討委員会

本事業は各年度に一回の頻度で実施しているが、実施にあたっては、計画の策定及び分析結果の解析等を行うための検討委員会を開催する。委員の構成は表2に示す実施要領第4条のとおりである。

2.3 実施手順

2.3.1 計画の策定

計画策定のための検討委員会は、平成21年度まで開催していたが、平成22年度以降は委員からの申し出により開催しておらず、計画策定の事務は事務局（当所の担当者。以下同じ）が行っている。

2.3.2 試料の配布

共通試料は計画に従って事務局が調製し、運送会社を利用して参加機関へ配布する。調製した共通試料は、基本的に配布前に均質性及び安定性の確認試験を行う。

2.3.3 結果の解析

参加機関から提出された共通試料の分析結果及び事前に報告を求めた分析条件等の記録は事務局でとりまとめ、結果の傾向やその要因等について解析する。

表1 鳥取県衛生環境研究所における水質検査に係る試験実施状況（検体数）

年度	H15	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22	H23	H24	H25	H26	H27	H28	H29	H30
① 公共用水域(湖沼)の常時監視調査	374	372	372	276	276	390	96	144	144	144	168	172	172	172	172	172
② 公共用水域(地下水)の常時監視調査	198	232	158	84	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
③ 特定事業場排水検査	298	348	283	212	122	129	28	45	35	34	40	36	31	26	26	32
④ 廃棄物最終処分場排水検査	199	166	159	166	150	140	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
⑤ 浄化槽放流水検査	170	167	178	141	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
⑥ 海水浴場水質検査	116	110	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
⑦ 公共用水域の大腸菌群調査	312	312	312	216	276	276	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
⑧ 海水浴場のふん便性大腸菌群検査	116	116	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

① 水質汚濁防止法第16条に規定する水質測定計画に基づいて行う水質分析。

② 水質汚濁防止法第16条の規定に基づき、地下水の水質汚濁の状況を監視するため行う水質分析。

③ 水質汚濁防止法第3条の排出基準に係る規定に基づき、特定事業場の排水について行う水質分析。

④ 廃棄物の処理及び清掃に関する法律第19条、ならびに一般廃棄物最終処分場及び産業廃棄物処分場に係る技術上の基準を定める省令に基づき、処分場の放流水、周辺水域及び浸出水について行う水質分析(pH,BOD,COD等)。

⑤ 浄化槽法第11条の規定に基づき浄化槽放流水について行う水質分析。

⑥ 海水浴場の開設前水質調査として、環境省の定める水浴場水質判定基準項目(COD、透明度等)の水質検査を行うもの。

⑦ 水質汚濁防止法第16条に規定する水質測定計画に基づいて行う大腸菌群数の検査。

⑧ 海水浴場の開設前水質調査として、環境省の定める水浴場水質判定基準項目(ふん便性大腸菌群数)の水質検査を行うもの。

表2 鳥取県環境等分析精度管理実施要領

鳥取県環境等分析精度管理実施要領	
(目的)	
第1条 鳥取県生活環境部衛生環境研究所（以下「衛生環境研究所」という。）と鳥取県生活環境部から環境試料等の試験検査を受託した機関（以下「試験検査受託機関」という。）等において、定められた方法等により均一に調製された試料を分析し、それにより得られた結果を解析、検討することにより、互いの測定分析に関する信頼性の確保及び精度の向上を図ることを目的とする。	
(実施主体)	
第2条 衛生環境研究所が試験検査受託機関等の協力を得て実施するものとする。	
(実施対象機関)	
第3条 実施対象機関は、次に掲げるものとする。	
(1) 試験検査受託機関 (2) 衛生環境研究所 (3) その他の試験検査機関	
(検討委員)	
第4条 実施計画の策定、分析結果の解析等を行う機関として精度管理検討委員会（以下「委員会」という。）を設置する。	
(1) 委員会の委員は、衛生環境研究所長、試験検査受託機関に試験検査を委託する鳥取県生活環境部の担当課長、試験検査受託機関の担当部署の長とする。 (2) 委員長は、衛生環境研究所長とする。 (3) 委員会は、衛生環境研究所長が招集する。 (4) 委員会の事務局は、衛生環境研究所に置く。	
(精度管理の実施)	
第5条 分析項目、分析方法等の具体的な実施計画は委員会で行うとともに、分析に用いる試料は均一性等を確保するため衛生環境研究所が調製し実施対象機関に送付する。	
(分析結果の解析等)	
第6条 分析結果は、衛生環境研究所が集計、解析を行い、委員会において検討を行う。	
2 衛生環境研究所は検討結果を取りまとめ実施対象機関に送付する。	
附則	
この要領は、平成17年6月16日から施行する。	

表3 分析精度管理事業の実施状況

年度	対象項目	試料数	参加機関数
平成17	COD	1	5
	ふん便性大腸菌	2	4
平成18	COD	2	7
	ふん便性大腸菌	2	5
平成19	COD	2	8
	BOD	1	7
	ふん便性大腸菌	2	5
	全窒素	2	8
平成21	全りん	2	8
	硝酸性窒素	1	6
平成22	カドミウム	1	6
	六価クロム	2	6
平成23	ひ素	2	5
	亜鉛	1	5
平成24	ふっ素	1	5
	1,4-ジオキサン	1	4
平成25	COD	1	7
平成26	全窒素	1	7
	全りん	1	7
平成27	亜鉛	2	6
	アンモニア性窒素	2	5
平成28	COD	2	8

となった流れ分析法についての検証を目的として選定したものである。

その他、精度のよい分析が困難と思われる項目等を選定している。

3.2 共通試料の調製

3.2.1 試料の性状

配布する共通試料は、純水に対象項目のみ、又は対象項目及び塩類等を加えて調製することが多い。この場合、対象項目の濃度が明確になり、結果の検討を行う際に一定の目安となる。

一方、環境試料又は環境試料に対象項目を添加したものを共通試料とすることもある。平成28年度の亜鉛は、試料マトリックスの影響を検証するため、採取した海水を純水で2倍に希釈したものに亜鉛標準液を加えて調製した。この場合、もともと含まれる対象項目の濃度が未知であるため、各機関の報告値が真値にどれほど近いものか判断できかねるという問題はある。しかしながら、環境試料による共通試料の調製は参加機関からの要望もあり、また分析精度の向上を図る上で非常に有効であると考えられる。

これまでに配布した共通試料（全31件）の性状の割合を図1に示す。

3.2.2 調製方法

試料は大型の容積計（5Lのメスフラスコ等）を用いて調製したものを20L容ポリタンク等に入れ、よく攪拌混合したのち、配布用容器（ポリ容器又はガラス瓶）に分注する。

調製濃度は、COD、全窒素等のいわゆる生活環境項目の場合、一般の環境中において検出される濃度と

3 実施状況

本事業の実施状況を表3に示す。例年、6月から9月にかけて実施している。なお、平成20年度は共通試料の配布を行わず、精度管理に関する意見交換会を開催した。

3.1 対象項目

対象項目の選定にあたっては、基準値が改正された項目、新たな試験法が公定法に追加された項目を優先している。例えば、平成25年度の1,4-ジオキサンについては、平成21年に環境基準項目に追加された法改正を踏まえて対象にした項目である。また、平成27年度的全窒素、全りんは、その前年に公定法（「水質汚濁に係る環境基準について」環境庁告示第59号）

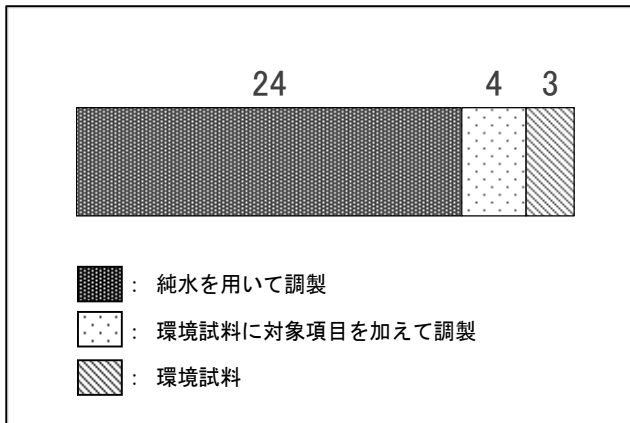


図1 共通試料の性状

なるように設定する。また、カドミウム、ひ素等のいわゆる健康項目の場合は基準値以下となるように設定する。

過去に外部機関により実施された技能試験（一般社団法人日本環境測定分析協会）や環境測定分析統

一精度管理調査（環境省）で配布された模擬水質試料を参考に調製することもある。

3.2.3 均質性確認と安定性確認

調製した共通試料は、分注したもののの中から5検体を無作為に抜き取り、各2件で試験してF検定による均質性確認を行う。また、調製から約2週間後の安定性の確認試験を行い、調製から試験開始までの濃度変化がないことを確認する。

3.3 参加機関数

参加機関の数は、その年度の対象項目によって変動するが、5～6機関であることが多い。COD等の一般的な項目であれば8機関が参加したこともあるが、質量分析計のように高価な測定機器を必要とする項目の場合は参加機関が少ない傾向にある。

3.4 結果のとりまとめ

結果の報告期限は共通試料の配布からおおよそ2～3週間とし、参加機関からの報告値だけでなく報告を求めた測定記録、試験条件（操作フロー、標準溶液の

表4 精度管理調査の結果概要

年度	対象項目	試料識別	データ数	平均値	最大値	最小値	室間変動(%)
平成17	COD	試料A	50	5.18	5.70	4.82	4.9
		試料B	8	0	0	0	0
		試料C	8	25	32	20	16.6
平成18	COD	試料A	70	5.05	5.30	4.76	2.4
		試料B	35	3.33	3.71	2.82	6.5
		試料C	10	20	28	16	17.2
		試料D	10	0	0	0	0
平成19	COD	試料A	40	8.4	8.9	7.6	3.7
		試料B	40	3.5	4.0	2.6	9.8
	BOD	試料C	24	21.5	25.8	18.3	9.2
		試料D	-	-	-	-	-
		試料E	-	-	-	-	-
平成21	全窒素	試料A	41	0.44	0.56	0.35	14.2
		試料B	42	1.93	2.17	1.72	6.5
	全りん	試料A	41	0.15	0.16	0.14	1.8
		試料B	41	0.037	0.046	0.020	14.0
平成22	硝酸性窒素	試料A	30	0.211	0.239	0.158	11.8
	カドミウム	試料B	30	0.00893	0.0110	0.00778	10.9
平成23	六価クロム	試料A	25	0.00564	0.00806	0.00402	19.1
		試料B	25	0.0392	0.0457	0.0304	8.6
	ひ素	試料C	25	0.00515	0.00615	0.00430	11.1
		試料D	25	0.00820	0.00932	0.00720	8.5
平成24	亜鉛	試料A	25	0.0149	0.0164	0.0138	4.1
	ふっ素	試料B	25	0.376	0.431	0.346	6.6
平成25	1,4-ジオキサン	試料A	20	0.0292	0.0336	0.0245	10.8
平成26	COD	試料A	35	39.4	43.6	35.4	6.1
平成27	全窒素	試料A	35	0.51	0.61	0.48	7.4
	全りん	試料A	35	0.065	0.070	0.060	4.9
平成28	亜鉛	試料A	25	0.00773	0.0118	0.00809	33.3
		試料B	25	0.00942	0.0114	0.00965	10.1
平成29	アンモニア性窒素	試料A	25	0.125	0.135	0.126	6.1
		試料B	25	1.64	1.95	1.41	9.8
平成30	COD	試料A	35	4.83	5.23	4.57	3.3
		試料B	45	130	144	131	3.9

* 平均値、最大値及び最小値の単位は「mg/L」。ただしふん便性大腸菌については「個/100mL」。
 * 平成19年度のふん便性大腸菌の結果については、記録が逸失して不明だったため「-」と表記。

調製濃度、検量線の点数等)についてとりまとめる。

また、予想される濃度に対して高値又は低値の試験結果を報告した機関、あるいはばらつきの大きい試験結果を報告した機関についての原因推定、各機関の試験法の適切性(公定法に準拠した方法、検量線の範囲等)について検討を行っている。

なお、平成19、21～24年度にはzスコアを算出していたが、参加機関数が少ないこともあり、現在では全体の平均値との差、あるいはばらつき(室間精度)などを示すにとどめている。

3.5 検討委員会の開催

結果のとりまとめ後、参加機関の試験担当者及び試験責任者、ならびに業務委託を行う本庁の担当者が一堂に会する検討委員会を開き、試験結果等に関する検討を行う。また、共通試料の試験とは別に、通常の試験検査業務での疑問や技術的な問題について協議し、課題解決へ向けた取り組みを行っている。

4 結果

これまでの調査結果の概要を表4に示す。室間変動は10%前後又はそれ以下であり、ばらつきの少ない概ね良好な結果が得られている。

しかし、室間変動が10%を大きく超えるケースも見られ、また、全体の報告値と比べて明らかに高い値が報告され、Grubbs検定(JIS Z 8402-2(ISO 5725-2)に準拠)により統計的外れ値として扱い、結果のとりまとめから棄却したケースもある。こうしたいわゆる異常値に対しては、可能な限りその原因を追究し、参加機関への情報共有を図って再発防止に努めている。(主な内容を表5に示す。)

異常値が発生する原因としては、①前処理操作等におけるコンタミネーションや対象物質のロス、②不適切な検量線を用いての定量、③計算ミス、④試料分取量が少ない、あるいは希釈倍率が不適当だったことによる不適切な定量、⑤機器の性能(感度、安定性等)が十分でなかった一などが挙げられる。これらのことは一般的に指摘されることばかりであるが、改めて重要なことであると気付かされる。

5 成果と課題

5.1 事業の成果

分析結果の品質管理は重要性を増しており、試験所内で日常的に行う内部品質管理はもちろんのこと外部機関が実施する外部精度管理試験に参加することも重要である。しかしながら、これらの外部精度

管

表5 異常値等に対する検討内容

(1) 結果の棄却	
平成19年度 BOD	原液配布した試料を50倍希釈して試験試料とすることを指示していたにもかかわらず、原液を試験試料として報告がなされた。
平成28年度 亜鉛	予想される配布試料1及び2の濃度に対して3倍及び9倍の値を報告した機関があった。予想される濃度の定量が困難と思われる分析法(フレーム原子吸光法)を採用していた。
平成30年度 COD	設定濃度に対して約100倍の値を報告した機関があった。計算ミスであることが確認された。
(2) ばらつきの大きい結果	
平成21年度 全窒素	高値を示した機関では空試験値も高く、試験環境からの汚染によるものと考えられた。
平成23年度 六価クロム	ICP-MS法を採用した機関が低値を示した。硝酸を加えて加熱する前処理操作の過程でロスした疑いがあった。 検量線の濃度範囲を下回る濃度で定量していた機関がばらつきの大きい結果を報告していた。
平成28年度 亜鉛	試料マトリックスによる干渉を受けて低値となった機関、キレート分離濃縮操作の過程でのコンタミネーションにより高値となった機関があった。
平成30年度 COD	設定濃度に対して高めの値であり、かつ、報告を求めた繰り返し5回の結果が大きくばらついていた機関があった。試料分取量が少ない、銀塩の添加量が少ないといった操作上の問題が見られた。

理試験は数万円程度の参加費が必要であり、県内の分析機関で参加しているのは数社ほどである。本事業は参加費が無料であり、県内分析機関にとっては自社の分析精度を把握する機会となっている。データ数が少ないため、分析法の違いによる試験結果のばらつき等の傾向をつかみ切れない面はあるが、機関ごとの試験結果や分析手順の精査、検討委員会における十分な議論や意見交換を行うことで各機関に具体的な助言ができものとする。

例えば平成28年度の本事業において、電気加熱原子吸光法により亜鉛の分析を行っていた機関が試料マトリックスによる妨害を受けて低値となったが、当該機関に対して妨害を抑えるための修飾剤(硝酸パラジウム溶液)の添加を助言したところ、後日、精

度良く分析できるようになったとの報告があった。
これなどは、単独では解決し難い課題も情報を共有
することで改善された好個の例と言える。

5.2 今後の課題

現下の厳しい財政状況の中、本事業は限られた予算と人員で実施している。また、委託機関においても同様に厳しい状況にあり、検査結果の信頼性の確保に費やすコストも負担になっていると思われる。しかし、適正な環境行政を進めるうえで検査結果の信頼性は損なうことができないものであり、そのためには限られた資源のもと、適切な精度管理を行う（要所で適切な判断ができ、真に必要なかつ十分な精度を確認する）ことが求められる。そのための知識と技能を当所も含めた県内分析機関に広めていけるかが本事業の課題と言えるだろう。今後も本事業を継続し、県内分析機関の分析精度の向上と試験結果の信頼性確保に資するものとしていきたい。

6 参考文献

- 1) 水質汚濁防止法に基づく常時監視の環境測定を外部に委託する場合の信頼性の確保に関する指針（平成 21 年 3 月、環境省水・大気環境局）
- 2) 環境測定分析を外部に委託する場合における精度管理に関するマニュアル（平成 22 年 7 月、環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室）