

## 技術報告

## 土壌・底質分析法のクロスチェック\*

山 県 登\*\*

(1981年8月31日受理)

環境庁では1975年度以来環境分析法のクロスチェックを、全国約200箇所の分析機関を対象に行っているが、はじめの3年間は水試料につき、次の3年間は土壌・底質につき実施された。後者について実施の概要と結果の一部を紹介する。試料は関東ローム、河川しゅんせつ物、干潟の表土で、重金属とヒ素、総窒素、総リン及び溶出試験が取り上げられた。信頼性の評価は結果の統計的処理により、外れたデータの棄却率と棄却後の室間変動係数により行われ、分析者の技術の習熟により前者の、分析方法及び機器の改良により後者を小さくすることにより信頼性の向上が目されている。

## 1 はじめに

環境庁では1975年度から環境測定分析法の精度管理調査、いわゆるクロスチェックを行っており、その発端と第3年目までの水分析に関する概要は既に紹介し<sup>1)</sup>、内容の詳細については別に報告<sup>2)3)</sup>した。ここではその後の1978年度から3年にわたって実施された土壌・底質関係のクロスチェックの結果を報告する。調査の実施は(財)日本環境衛生センターが担当し、計画及び結果の検討は環境庁企画調整局に設置された環境測定分析検討委員会の下で統一精度管理調査専門部会が担当、著者はその部会長として本稿を草するもので、年度ごとに環境庁から出される報告書<sup>4)</sup>を基に私見を加えたものである。次に同専門部会の昭和55年度構成メンバーと日本環境衛生センターの担当者を紹介しておく。環境庁公害研修所 柏平伸幸、同渡部欣愛、国立公衆衛生院 葛原由章、同 山県 登、海上保安庁水路部 背戸義郎、国立公害研究所 相馬光之、公害資源研究所 番匠賢治、農事試験場 増島 博、日本環境衛生センター 早川亮太、同 秋月祐司。

## 2 調査の概要

調査の目的は、「環境測定分析の実務に当たる諸機関が、同一試料の測定分析を行い、その分析値に係る実態

把握を通じて、各種分析手法の特性、相互点検の有効性などを総合的に調査解明することにより、各機関の測定分析の精度向上、信頼性の確保のため講ずべき対策の今後の指針とするとともに、環境測定分析業務の進歩に寄与しようとするものである。そして参加機関数は年度により若干異なっているが、概数は都道府県50、政令市50、民間100計200となっており、民間機関は各都道府県の勧奨による参加である。

環境試料の種類については、既知量の成分を添加して均一な試料が作製できる水試料についてまず3年間実施され、次いで土壌・底質が採り上げられた。この種の試料では、既知量の成分を添加して均一な試料を作製すること自体がほとんど不可能であるから、実物そのものを均一に混合し、しかも全国各地への輸送と分析実施に要する(2~3)か月間に変質を来さないことが試料作製の必要条件となる。本来は有機物の多いヘドロのような底質が試料として望ましいのであるが、最初の1978年度にはまず無難と思われる関東ローム心土を模擬底質として採用した。

試料の調製方法は次のとおりである。採取した土壌・底質を(80±5)°Cで約2昼夜乾燥し、あらかじめ木づちでたたいて(1~2)cmの塊状にした後、ウィレー型粉碎機を用いて粉碎し、更に100メッシュ(0.149mm)の標準ふるいでふるい別けする。ふるいを通過した約60kgの試料を二分し、それぞれVブレンダーで混合、それぞれ二分器で分けたものを組み合わせを変えて再びVブレンダーで混合、分割を繰り返し、ロータリデバイ

\* 環境測定分析統一精度管理調査 1978-80

\*\* 国立公衆衛生院放射線衛生学部：東京都港区白金台4-6-1

ダーによる 12 分割と二分器を組み合わせ最終的に 288 等分とし、ポリエチレン瓶に詰める。ポリエチレン瓶間の均一性の確認は数成分について行っているが、ロット間のばらつきは変動係数でおおむね 1% 程度と推定された。

3 年度分の分析対象成分その外の要点を Table 1 にまとめて示す (1978 年度にはこの外模擬排水の化学的酸素要求量測定が実施されたが、ここでは省略する)。分析方法は指定したもの、及び/あるいは任意の方法により 3 回の繰り返し測定を要請し、分析手順のフローシート、原子吸光のチャート、その外留意点や問題点なども詳しく付記してもらっている。指定方法とは、各成分につき次のとおりである。

カドミウム、銅、鉛、亜鉛：塩硝酸分解-ジエチルジチオカルバミン酸塩 (DDTC)-原子吸光法 {底質調査方法 (1975)2 の 7)、8) 及び解説の 6}

ヒ素：硫硝酸分解-ヒ化水素発生-DDTC 銀-吸光光度法又は原子吸光法 {底質調査方法 (1975)2 の 11) 及び解説の 9}

総クロム：フッ化水素酸分解-炭酸ナトリウム + 硝酸ナトリウム融解又は過酸化ナトリウム融解-吸光光度法又は原子吸光法 {底質調査方法 (1975)2 の 9) 及び解説の 7}

Table 1 Outline of the interlaboratory comparison study on the reliability of environmental analyses and measurements conducted by the environment agency (1978~1980)

Year	Circulated amount(g)	Analysed element	Indicated concentration (ppm)	Matrix
1978	150	Cd	< 2	Kantō Loam (Volcanic ash soil)
		Zn	< 200	
		Pb	< 20	
		Cu	< 200	
		As	< 10	
1979	130~150	Cd	none	River Sediment (City zone)
		Pb	"	
		As	"	
		Total-Cr	"	
		Total-N	"	
Total-P	"			
1980	200	As	none	Surface soil of dry beach
		Total-Cr	"	
		Leach test	"	
		Total-N	"	
		Total-P	"	

総窒素：前処理-吸光光度法又は滴定法 {土壤養分分析法, JIS K 0101-1979 39}

総リン：参考として JIS K 0101-1979. 43. 3, 日本近海海洋汚染実態調査のための水質等試験方法 [12], 土壤養分分析法, 瀬戸内海栄養塩類収支挙動調査のための水

質等試験方法 IV. 2.

### 3 結果の評価

分析結果を報告してきた分析機関の総数 (回収率) は各年度ごとに次のとおりである。1978 年度 173 (97.7%), 1979 年度 184 (95.3%), 1980 年度 226 (93.8%)。データについては、まず異常値の棄却を次の方法で行う。

(1) 測定回数が 3 ではないもの：欠測, ND 又は — と表示されたもの。

(2) 明らかに誤りと判断されるもの：計算, 換算, 表示単位などの間違い。

これらに該当するデータを除いた後, 次の (3), (4) により棄却する。

(3) 3 回の測定値の範囲 R が  $D_4\bar{R}$  を超えるもの。

(4) (3) を除いた 3 測定値の平均値  $\bar{x}$  を求め, Grubbs の方法 ( $\alpha=0.05$ ) を用いて外れたデータ (機関) を棄却する。

この時点までに棄却された機関数の全報告機関数に対する割合を棄却率 (%) で示す。合格した多数の  $\bar{x}$  について平均値  $\bar{x}$  を求め, 通例の方法により空間変動係数 (%) (以下 cv と略記) を求める。棄却率と cv の大きさを絶対的に評価することは困難であるが, 年度ごとあるいは分析方法別や対象成分相互で相対的に評価ができ, 環境分析の信頼性を高める対策としては, 技術者自身の習練によって棄却率を, 分析方法又は機器の改良によって cv を減らすことに努めればよいと考えられる。

3 年分の調査結果を取りまとめて Table 2 に示すが, 任意の方法を用いたデータは例数が少ないので指定方法のみについて評価したものである。ただし, 1979 年度の総リンだけは方法を指定していないので, すべてが任意の方法となっている。Table 2 に示す cv の数値をみてすぐ気付くことは, カドミウムと鉛について 1978 年度の値が特に大きいことである。これは初年度であるにもかかわらず, 試料作製の理由から汚染のないバックグラウンドと考えられる関東ローム心土を選んだため, カドミウムや鉛のレベルが極めて低かったことによる。

### 4 各 論

各成分について得られた結果の一部を紹介する。

(1) カドミウム, 亜鉛, 鉛, 銅: 亜鉛, 鉛, 銅のように 100 ppm のオーダーで存在する場合には, 特に溶媒抽出操作を加えることなく直接噴霧法を採用するか, 溶媒抽出後, 溶媒の直接噴霧を行った機関が多く, 又カ

Table 2 Reliability of the analyses of soil and sediment

Element	Total number of laboratories	Outlying laboratories (%)	Mean concentration (ppm except†)	Coefficient of variation (%)	Year
Cd	128	22.4	0.18	61	1978
	163	12.4	8.6	9.6	1979
Zn	154	9.4	102	11	1978
Pb	149	11.8	7.4	34	1978
	159	14.0	315	8.3	1979
Cu	157	8.2	120	9.0	1978
As	145	11.0	4.0	25	1978
	152	12.1	10.1	17	1979
	214	9.3	21.9	19	1980
Total-Cr	130	17.6	282	12	1979
	219	13.6	227	12	1980
Total-N	153	14.0	3.36†	5.7	1979
Total-P	167	14.8	2.36†	9.8	1979
Leach test					
Total-N					
Extract	217	9.1	4.40	23	1980
Residue	217	12.8	1.67†	11	1980
Total-P					
Extract	217	12.8	0.537	16	1980
Residue	206	11.7	1.31†	16	1980

† g kg<sup>-1</sup>

ドミウムも数 ppm であれば、これらの重金属は土壌や底質の分析で cv 10% 内外を示している。水試料の分析における cv は 1975~1977 年度の結果をみると、カドミウム {(0.07~0.1) ppm} では (5.4~8.5)%, 亜鉛 (約 1 ppm) では (3.3~6.9)%, 鉛 (0.7~5 ppm) では (7.4~9.9)% となっているので、土壌・底質の分析でも若干大きい場合もあるがこれと同程度の信頼性が期待できる。棄却率の大小の原因説明は特別の場合を除いて困難であるが、水試料でも土壌・底質でも数% から十数% の間である。

(2) ヒ素：土壌・底質中のヒ素の分析に任意の方法を用いた機関数は極めて少なく（以下例数は 1980 年度）、指定法のうち吸光光度法 190 例、原子吸光法 26 例であった。棄却率は吸光光度法で 7.4%, 原子吸光法では 23% の差があり、棄却の理由として原子吸光の場合 3 回の測定のばらつきが大きいというのが大部分であった。しかし、棄却後の cv には大差はない。

棄却後のすべての分析値の平均値  $\bar{x}$  を仮りに真値に近いものと考え、多くの分析機関において、これに比べて過大値を与えやすいか、過小値を与えやすいかを調べてみる。例えば  $\bar{x} + 2\sigma_{\bar{x}}$  を超えるデータの発現率は 1%,  $\bar{x} - 2\sigma_{\bar{x}}$  に満たないデータの発現率は 6% で、過小値を与えやすいことが分かるが、これをヒストグラムで示せば一目瞭然である。Fig. 1, a は棄却されたデータも含めて全報告数 230 の分布を示すもので、 $\bar{x}$  (21.9 ppm) を 1.0 として 0.1 きざみで相対的に表してある。左側（低値）に肩を持つひずみが明らかで、例えば総ク

ロム（同年度）では過大値発現率 2.0%, 過小値発現率 2.5% とほぼ左右対称である (Fig. 1, b) のと対比されよう。

このように低い値を出しやすいことには原因があるはずで、次のようなものが考えられよう。(1) 酸分解-抽出の不十分、(2) 分解時のヒ素の揮散、(3) 硝酸の追い出し不十分でヒ素の発色を妨害、など。このような誤差要因の解析は、最終的には種々の条件を設定して実験的に求めるのが常道であるが、クロスチェックに際して操作の詳細がそれぞれの分析機関から報告されていれば、これを解析して予備的な見当をつけることは有用である。例えば、酸分解-抽出の十分さは供試量と使用する酸の量（及び添加や加熱の仕方）に関係してくる。そして実際の解析の例を示すと（1980 年度）、供試量 (g) を段階別に分け（括弧内回答機関数）、<2 (28), 2~5 (61), 5~8 (55), >8 (52)、それぞれのグループの平均値や cv を比較すると、<2 のグループと 5~8 及び >8 のグループ、並びに 2~5 と >8 の間では、平均値、室間準精度ともに有意な差、すなわち供試量が多いと分析値が低く精度も悪くなる傾向が認められた。

ヒ素の分析で低い値が出やすい傾向は 1978 年度以来毎年観察されたことで、その原因の探究は更に続けなければならない。又試料分解時の損失については、放射化分析などの利用によって非破壊での含量をチェックすることも必要であろう。Table 2 にも示しているように、ヒ素分析における cv は重金属に比べてかなり大きく 20% 前後なので、改善の必要があると考えられる。

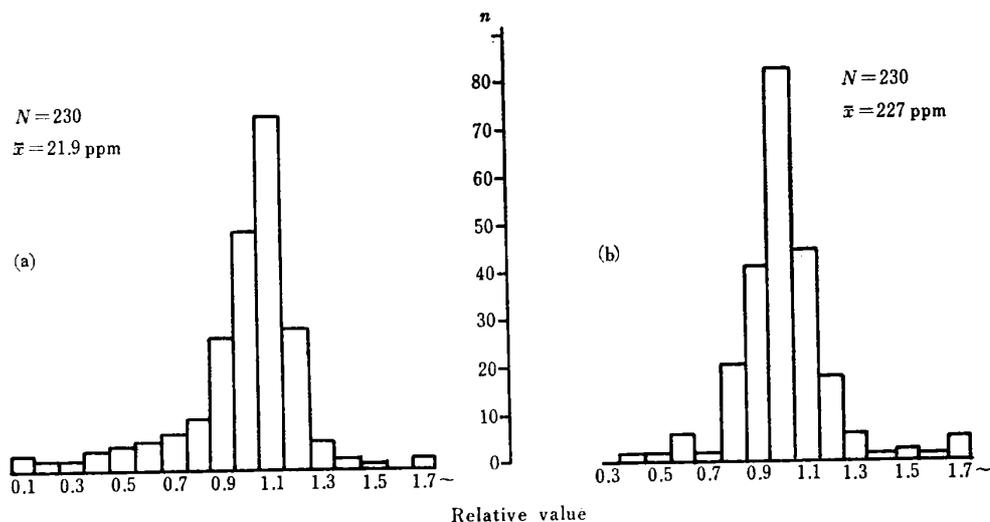


Fig. 1 Histograms showing variations of data in determining arsenic (a) and total chromium (b) in a soil sample.

Negative skewness is found in arsenic in contrast to normal distribution in chromium.

(3) 総クロム：指定された分析方法は、分解に炭酸ナトリウム (A) を用いるか過酸化ナトリウム (B) を用いるか、定量に吸光度法 (C) を用いるか原子吸光法 (D) を用いるかの組み合わせで四つに分かれるが、1980 年度では AC の組み合わせを用いた機関が 77, AD 37, BC 48, BD 28 となっていた。これら 4 法について棄却率、分析値、空間精度などの統計的解析を行った結果、分析値の平均はそれぞれ 229 ppm, 228 ppm, 221 ppm, 230 ppm でほとんど差は認められなかったが、精度については場合により有意の差が認められた。又、任意の方法のうちアルカリ融解の代わりに酸分解を用いたものは、例数が 5 と少なかったが、その分析値の平均は 189 ppm でアルカリ融解によるものより明らかに低い値が得られている。

その外、前処理の最初に行う灰化や融解の条件についての詳しい報告に基づく解析の結果、次のような知見が得られている。すなわち、底質調査方法では灰化を 550 °C、2 時間と規定しているが、2 時間は少なくとも必要と解釈すべきで、クロム分析値平均は灰化時間が長いほど高くなる傾向が認められ、炭素の残留によるクロムの酸化不十分が推定される。このことは分析精度を悪くする一つの原因と考えられる。融解時間についても同様で、炭酸ナトリウムの場合、<15 分、(15~30) 分、>30 分の三つのグループに分けて解析すると、分析値の平均は融解時間が長くなるほど高くなり、空間精度は逆に小さくなることが示された。融解後の温浸の操作も重要で、Grubbs の方法で棄却されたデータ 17 のうち 16 が指定法によるものであるが、13 は温浸の不十分による

ものと推察されている。従ってクロム分析の信頼性を高めるための方策は、有機物の十分な除去と完全な融解、そして丁寧な温浸という前処理技術の習熟にあるといえよう。

(4) 総窒素及び総リン：工場排水や産業廃棄物をクロスチェックの共通試料として要望する声は以前から高かったが、種類が雑多で選びようがないことや、試料の安定性に問題がありいまだに実現していない。ただ窒素、リンは富栄養化の問題に関連して広く分析が実施されていること、又農科関係では昔から分析方法が確立されているが、環境分析としては確たる公定法（特にリン）もないことから取り上げられたものである。特に 1980 年度には産業廃棄物の溶出試験を模し、土壌の水による振とう抽出を細かい条件を定めて実施した後、溶出液と残留物の双方について総窒素及び総リンが求められた。Table 2 に結果を示したが、1980 年度の残留物における cv が 1979 年度の底質そのものの分析における cv よりかなり大きいのは、抽出という操作が加わったためと考えられる。

総窒素はいわゆるケルダール法によるが、定量には二法があり吸光度法と滴定法に分かれる。溶出液の場合前者を選んだ機関が 162、後者が 38 で、棄却率はそれぞれ 5.3%、22% と滴定法のほうが高い。これとは対照的に残留物の総窒素で吸光度法を選んだのは 96 機関、滴定法は 94 機関でほぼ等しく、棄却率はそれぞれ 19.3%、5.1% と溶出液の場合とは逆になっている。これはおよそ 3 けたもある濃度の違いに基づくものと考えられる。

一般に吸光度の測定はゼロや1に近いところを避けるのが常識で、溶出液中の総窒素の分析で吸光度法を選んだ162機関の吸光度は大部分が0.1~0.4の範囲にあったが、最低は0.03、最高は0.91であった。吸光度の区分別にデータを解析した結果をTable 3に示しておく。吸光度0.1以上では平均値に差はないが、精度は吸光度が高いほど良いことが示されている。

総リン、特に溶出液の分析法は、酸分解に用いる酸と還元剤との組み合わせ（発色はすべてモリブデン青）が様々であるが、次に各方法を略記し、これを用いた機関数（括弧内）を挙げる。

Table 3 Over-all mean of reported total nitrogen data and precisions as grouped by magnitude of absorbance

Absorbance	Number of laboratories	Mean $\bar{x}$ (ppm)	Standard deviation $\sigma_{\bar{x}}$ (ppm)	Coefficient of variation (%)
<0.1	8	3.55	1.12	31
0.1~0.2	65	3.77	0.99	26
0.2~0.3	52	3.73	0.75	20
>0.3	37	3.73	0.49	13

①硝酸-過塩素酸-スズ (49), ②同前-溶媒抽出 (3), ③硝酸-過塩素酸-アミノナフトールスルホン酸 (0), ④硫酸-硝酸-スズ (43), ⑤同前-溶媒抽出 (4), ⑥硫酸-硝酸-アミノナフトールスルホン酸 (1), ⑦過硫酸カリウム-アスコルビン酸 (90)。すなわち、機関の約半数が⑦法を用いており、JIS法を用いたものはわずかであった。棄却率、平均値及び室内準精度に方法による有意の差は認められなかったが、室内精度では⑦法が比較的良好で、①法及び④法との間に有意の差が認められた。

## 5 終わりに

環境要因に基づく疾病の研究に疫学的研究と病理学的研究とがあって車の両輪を形成しているのと全く同じように、ここに示したような多数の機関の参加で得られたデータの統計的取り扱い、どのような結果が示唆されようとも、それだけで終わるものではなく、必ず実験的

研究がこれを追試、確認しなければならない。それは地道で日の当たらない研究ではあっても、環境の質の管理を合理的に進めていくうえで欠くことのできないものと考えられる。

## 文 献

- 1) 山県 登：ふんせき, 1979, 254.
- 2) N. Yamagata: *Bull. Inst. Public Health*, 27, 153 (1978).
- 3) 山県 登：環境情報科学, 7 (2), 38 (1978).
- 4) 環境庁企画調整局研究調整課：昭和55年度環境測定分析統一精度管理調査結果 (1981).

☆

**Interlaboratory comparison study on the reliability of environmental analyses; soil and sediment, 1978-80.** Noboru YAMAGATA (Department of Radiological Health, Institute of Public Health, 4-6-1, Shirokanedai, Minato-ku, Tokyo)

A review has been made on the interlaboratory comparison study on the reliability of environmental analyses conducted by the Environment Agency through 1978-80 FY. Data on Cd, Zn, Pb, Cu, As, total-N and -P in soil and sediment obtained by ca. 200 laboratories including prefectural, municipal and commercial ones were analyzed statistically. Evaluation of data was made in terms of the coefficient of variation (CV) after the rejection of outlying results. The rejection was made according to the combination of Dixon's and Grubbs' methods. Zn, Pb and Cu present in soil in an order of 100 ppm can easily be determined by direct atomic absorption, while Cd in an order of 1 ppm requires solvent extraction. In all of these cases CV was around 10%. The CV for As was larger than for heavy metals by a factor of about two. Distribution of data showed negative skewness that indicates lower values being liable to be obtained, suggesting the complete decomposition and extraction are a key point for obtaining good results. This is valid also in the determination of total-Cr.

(Received Aug. 31, 1981)

## Keyword phrases

reliability of environmental analysis; interlaboratory comparison; heavy metal analysis of soil.