

平成11年度環境測定分析  
統一精度管理調査結果  
- 模擬水質試料 -

平成12年3月

環境庁企画調整局環境研究技術課

## ま え が き

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、環境保全政策にとって重要であり、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。このため、環境庁では環境測定分析の信頼性を確保し、精度の向上を図るための施策として、「環境測定分析統一精度管理調査」を昭和50年度より実施してきた。

今年度は、硝酸性窒素等の窒素類、ウラン、ノニルフェノール等の環境ホルモン類、ピリブチカルブ等の農薬類を分析対象とした模擬水質試料及びダイオキシン類を分析対象としたノナン溶液調製試料及び土壌試料を調査対象として実施したが、本報告書は、このうちの模擬水質試料の調査結果を取りまとめたものである。

本報告書が全国の環境測定分析機関における分析技術の一層の向上、業務管理の一層の適正化に寄与すれば幸いである。

最後に、本調査の実施に当たり、専門的な見地から助言をいただいた「環境測定分析検討会」及び「同統一精度管理部会」の学識経験者の方々並びに財団法人日本環境衛生センターその他の関係機関に対し、深く感謝の意を表する次第である。

平成12年3月

環境庁企画調整局環境研究技術課長 勝 又 宏

## 目 次

第 1 部 本編	1
第 1 章 調査計画	1
1 . 調査の目的	1
2 . 対象試料	1
3 . 分析対象項目	1
4 . 分析方法	2
5 . 対象機関	3
6 . 調査の手順	3
7 . 調査の実施機関	3
第 2 章 調査結果	4
1 . 調査の経過	4
2 . 参加機関と回答数	4
3 . 結果の概要	5
4 . 硝酸性窒素	9
5 . 亜硝酸性窒素	14
6 . アンモニア性窒素	18
7 . 全窒素	24
8 . ウラン	29
9 . ノニルフェノール	33
10 . 4-t-オクチルフェノール	38
11 . フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	43
12 . ビスフェノール A	48
13 . ピリプチカルブ	53
14 . ジチオピル	58
15 . アセフェート	63
第 2 部 資料編	68
第 1 章 平成 11 年度環境測定分析統一精度管理調査実施要領 - 水質試料 -	68
第 2 章 調査の概要	110
1 . 分析対象項目	110
2 . 共通試料の概要	110
3 . 試料	111
4 . 分析方法	114

5 . 分析結果	1 1 7
6 . 分析項目別、分析方法別の回答数	1 4 9
第 3 章 調査の結果	1 5 3
1 . 明らかな計算間違い等の訂正	1 5 3
2 . 分析結果に関するヒストグラム	1 5 4
3 . 異常値等の棄却	1 6 7
4 . 分析結果の解析	1 7 3
4 . 1 硝酸性窒素	1 7 4
4 . 2 亜硝酸性窒素	1 8 1
4 . 3 アンモニア性窒素	1 8 7
4 . 4 全窒素	1 9 3
4 . 5 ウラン	2 0 0
4 . 6 ノニルフェノール	2 0 7
4 . 7 4-t-オクチルフェノール	2 1 6
4 . 8 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	2 2 5
4 . 9 ビスフェノール A	2 3 3
4 . 1 0 ピリプチカルブ	2 4 3
4 . 1 1 ジチオピル	2 5 0
4 . 1 2 アセフェート	2 5 8
第 4 章 参考資料	2 6 6
1 . 分析機関の国際的な認証の取得状況	2 6 6
2 . 分析結果の評価方法例	2 6 8
3 . 昨年度の結果との比較	2 7 0
4 . 分析実施にあたって留意した点及び問題と感じた点	2 7 1
第 5 章 調査協力機関の一覧	3 0 4
第 6 章 平成 1 1 年度環境測定分析検討会検討員名簿	3 0 9
第 7 章 平成 1 1 年度環境測定分析検討会統一精度管理調査部会検討員名簿	3 1 0

## 第 1 部 本編

### 第 1 章 調査計画

#### 1 . 調査の目的

本調査は、環境測定分析に従事する諸機関が、均一に調製された環境試料を指定された方法又は、任意の方法により分析することによって得られる結果と前処理条件、測定機器の使用条件等との関係その他分析実施上の具体的な問題点等の調査を行うことにより、全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度に関する実態を把握し、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、各分析法についての得失を明らかにして、分析手法、分析技術の改善を図り、もって、環境測定分析の精度の向上を図り、環境測定データの信頼性の確保に資することを目的とする。

#### 2 . 対象試料

参加機関に配布し、分析の対象とする試料は、共通試料 1：模擬排水試料（窒素類分析用）、共通試料 2：模擬水質試料 1（ウラン分析用）、共通試料 3：模擬水質試料 2（内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン類）分析用）、共通試料 4：模擬水質試料 3（農薬類分析用）の 4 試料とする。それらの調製方法は、次のとおりである。

共通試料 1 は、水に硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、塩化アンモニウム及びグリシンの所定量を加えて、混合・均一化して調製し、100ml ガラス製の瓶に分注する。

共通試料 2 は、水にウランを含む標準液（U、Be、Co、In、Bi 各 1mg/l）、塩化ナトリウム及び硝酸の所定量を加えて、混合・均一化する。その後、50ml ポリエチレン瓶に分注する。

共通試料 3 は、メタノールにノニルフェノール、4-t-オクチルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル及びビスフェノール A の所定量を加えて、混合・均一化する。その後、20ml ガラス製のアンプルに分注する。

共通試料 4 は、アセトンにピリプチルカルブ、ジチオピル及びアセフェートの所定量を加えて、混合・均一化する。その後、20ml ガラス製のアンプルに分注する。

表 1 - 2 - 1 に共通試料中の分析対象項目等の濃度を示す。

#### 3 . 分析対象項目

##### ( 1 ) 共通試料 1：模擬排水試料（窒素類分析用）

試料中の硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、アンモニア性窒素及び全窒素の 4 項目を測定対象とする。

##### ( 2 ) 共通試料 2：模擬水質試料 1（ウラン分析用）

試料中のウランを測定対象とする。

##### ( 3 ) 共通試料 3：模擬水質試料 2（内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン類）分

析用)

試料中のアルキルフェノール類(ノニルフェノール及び4-t-オクチルフェノール)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル及びビスフェノールAの3種類(4項目)のうち1項目以上を測定対象とする。

(4) 共通試料4: 模擬水質試料3(農薬類分析用)

試料中のピリプチカルブ、ジチオピル及びアセフェートの3項目のうち1項目以上を測定対象とする。

表1-2-1 共通試料の設定濃度

区分	分析対象項目等	共通試料濃度 (添加量) (mg/l)	(参考)	分析試料*	
				希釈倍率	濃度
共通 試料 1	硝酸性窒素	50	(Nとして 20mg/l)	100	0.50 mg/l
	亜硝酸性窒素	5.0		100	0.050 mg/l
	アンモニア性窒素	60		100	0.60 mg/l
	全窒素 (ケリシ)	135 (108)		100	1.35 mg/l
共通 試料 2	ウラン (NaCl)	0.18 (7500)		500	0.00036mg/l (15mg/l)
	(Be、Co、In、Bi)	(各0.18)			
共通 試料 3	ノニルフェノール	9.0		10000	0.90 µg/l
	4-t-オクチルフェノール	1.5		10000	0.15 µg/l
	DEHP**	50		10000	5.0 µg/l
	ビスフェノールA	1.2		10000	0.12 µg/l
共通 試料 4	ピリプチカルブ	25		1000	0.025 mg/l
	ジチオピル	8.5		1000	0.0085mg/l
	アセフェート	70		1000	0.070 mg/l

注) \*: 分析試料は、参加機関が共通試料を水で希釈して調製する。

\*\* : DEHPは、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルを示す。

#### 4. 分析方法

共通試料1については、「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和46年環境庁告示

第59号)に定める方法、「排水基準を定める総理府令の規定に基づく環境庁長官が定める排水基準に係る検定方法」(昭和49年環境庁第64号)又は、「JIS K 0102」に定める方法により分析する。

共通試料2については、「水質基準を補完する項目にかかる測定方法(平成5年衛水第104号)に準じて分析する。

共通試料3については、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」(平成10年環境庁水質保全局水質管理課)に定める方法により分析する。

共通試料4については、「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針について」(平成2年環水土第77号)に定める方法により分析する。

## 5. 対象機関

対象機関は、環境測定分析を実施している地方公共団体及び民間機関とする。ただし、海外施設に分析操作を委託する機関も、対象機関に含める。

## 6. 調査の手順

ア. 対象機関に調査への参加を募る。

イ. 参加の連絡があった対象機関(「参加機関」という)に対象試料を送付する。

この際、分析対象項目の濃度は参加機関に示さない。

ウ. 参加機関が対象試料について分析対象項目の測定を行う。

エ. 参加機関が分析結果及び関連する情報を返送する。

オ. 環境庁に設置する環境測定分析検討会及び同統一精度管理調査部会において解析・評価する。

カ. 調査結果については、地域ブロックごとに質疑応答を行うとともに、参加機関に報告書を送付し、そのフィードバックを行う。

## 7. 調査の実施機関

(財)日本環境衛生センターが環境庁の委託を受けて実施する。

## 第 2 章 調査結果

### 1 . 調査の経過

( 1 ) 調査計画の立案	平成 1 1 年 7 月
( 2 ) 実施方法の検討	平成 1 1 年 8 月
( 3 ) 試料調製及び関係文書・用紙の作成	平成 1 1 年 8 月
( 4 ) 同上の送付	平成 1 1 年 8 月
( 5 ) 参加機関による分析実施	平成 1 1 年 8 月より 9 月
( 6 ) 本調査委員及び日本環境衛生センターによる試料に関する諸検討	平成 1 1 年 8 月より 9 月
( 7 ) 報告書の回収 ( 提出期限 )	平成 1 1 年 9 月 2 7 日
( 8 ) 報告書の整理・集計	平成 1 1 年 1 0 、 1 1 月
( 9 ) 電算機による解析	平成 1 1 年 1 1 月
( 10 ) 解析結果等の検討 ( 中間報告 )	平成 1 1 年 1 2 月
( 11 ) 中間報告書の提出	平成 1 1 年 1 2 月
( 12 ) 報告書のとりまとめ	平成 1 1 年 1 2 月より 平成 1 2 年 3 月
( 13 ) 調査結果報告書の提出	平成 1 2 年 3 月

### 2 . 参加機関と回答数

あらかじめアンケートによって本調査への参加の意志を確認したのち、共通試料を送付した機関数は 5 5 7 機関である。参加機関の内訳を示すと、表 2 - 2 - 1 のとおりである。上記の 5 5 7 機関のうち、所定の分析を行い、結果を回答してきた機関数は 5 1 4、回収率は全体で 9 2 . 3 % であった。

表 2 - 2 - 1 調査結果の回収状況

区分		参加申し込み機関数	回 答 機関数	回収率 ( % )
公的機関	都道府県	5 1	5 1	1 0 0 . 0
	市	4 2	3 9	9 2 . 9
民間機関		4 6 4	4 2 4	9 1 . 4
合計		5 5 7	5 1 4	9 2 . 3

### 3 . 結果の概要

#### 3 . 1 明らかな計算間違い等の訂正

解析を開始するに当たって、回答（分析結果）の中に計算間違い等により、そのまま解析を行うには不適当な数値が認められたため、これらを訂正し、後の解析はこの訂正した数値を用いて行った。数値を訂正した回答数を分析項目別にまとめると表 2 - 3 - 1 のとおりである。

計算間違い等の大部分は、次のとおりであった。

- ①希釈した分析試料中の濃度（mg/l）とすべきところを希釈前の共通試料中の濃度（mg/l）としていた。
- ②濃度の単位が誤っていた。
  - ・濃度（mg/l）とすべきところを濃度（ $\mu$ g/l）に相当する結果としたもの
  - ・濃度（ $\mu$ g/l）とすべきところを濃度（mg/l）に相当する結果としていたもの
- ③試料中の濃度とすべきところを前処理後の溶液（例えば、抽出液）中の濃度としていた。

表 2 - 3 - 1 計算間違い等を訂正した回答数

分析項目	公的機関	民間機関	合計
硝酸性窒素	2	17	19
亜硝酸性窒素	2	17	19
アンモニア性窒素	2	13	15
全窒素	1	11	12
ウラン	1	6	7
ノニルフェノール	1	4	5
4-t-オクチルフェノール	1	4	5
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0	2	2
ビスフェノール A	0	5	5
ピリプチカルブ	1	5	6
ジチオピル	2	10	12
アセフェート	0	2	2
合計	13	94	109

### 3.2 分析結果に関するヒストグラム

分析結果を用いて全体、公的機関及び民間機関別にヒストグラムを作成した（資料編図3-2-1～資料編図3-2-12）。

12の分析項目のうち、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、全窒素及びウランの4項目が特に良好であり、次いでアンモニア性窒素が良好であった。

硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、全窒素及びウランのヒストグラムでは、平均値に対する相対値「0.95～1.05」の階級に最大度数があり、この階級における回答数は、硝酸性窒素58.2%、亜硝酸性窒素62.1%、全窒素53.1%、ウラン57.7%となった。アンモニア性窒素については、平均値に対する相対値「0.95～1.05」の階級に最大度数があり、この階級における回答数は37.7%であった。アンモニア性窒素の最大度数は、硝酸性窒素などの4項目に比べて小さくなり、またヒストグラムの分布の幅は広がっていた。

環境ホルモン類及び農薬類の7項目については、窒素類及びウランの5項目に比べて、分布の幅は広がった。平均値に対する相対値「0.95～1.05」の階級の回答数は、ノニルフェノール12.7%、4-t-オクチルフェノール16.8%、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル12.2%、ビスフェノールA24.8%、ピリプチルカルブ21.3%、ジチオピル24.2%、アセフェート3.6%であり、いずれの項目も小さな値となった。これらの項目の中でも、ノニルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル及びアセフェートの3項目は、平均値に対する相対値「0.95～1.05」の階級が最大度数とならず、他の項目よりばらつきが大きいと考えられる。また、アセフェートのヒストグラムは山が存在しないような形であり、ばらつきは特に大きいと考えられる。

### 3.3 異常値等の棄却

各分析項目とも、

(イ) 結果が「N.D.」、「以下」又は「0(ゼロ)」で示されているもの  
(以下、「ND」等という)

を除いた後、「JIS Z 8402-2:1999(ISO 5725-2:1994)」に準じて、

(ロ) 結果がGrubbsの方法により、両側確率5%で棄却されるもの  
(以下、「統計的異常値」という)

を異常値として棄却した。

以上の方法によって、異常値等として棄却された回答数を示すと資料編表3-3-1のとおりである。上記(ロ)による棄却の限界値は資料編表3-3-2のとおりである。

### 3.4 統計量の算出

分析結果が上記3.3の(イ)に該当するものを除いた全回答について、分析項目別に平均値及び精度をまとめ、結果を表2-3-2に示す。

室間精度としては、硝酸性窒素の変動係数(CV)が8.5%、亜硝酸性窒素が7.1%、全窒素が9.3%、ウランが8.4%であり、農薬類に比べてこれらの4項目が特に良好であり、次いでアンモニア性窒素がCV20.4%と良好であった。

また、これらの5項目については、試料調製時の設定値(調製濃度、表1-2-1参照)と平均値はほぼ一致していた。

環境ホルモン類については、窒素類及びウランの5項目に比べて、室間精度は良くなかった。4-t-オクチルフェノールのCVが29.2%、ビスフェノールAが29.5%、ノニルフェノールが32.3%、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルが34.7%であった。

農薬類の3項目についても、窒素類及びウランの4項目に比べて、室間精度は悪く、環境ホルモン類と同程度であった。ピリブチカルブのCVが29.5%、ジチオピルが26.5%、アセフェートが45.3%であり、特にアセフェートは悪かった。

環境ホルモン類、農薬類の7項目とも、平均値は試料調製時の設定値に比べて小さかった。ジチオピルの平均値は、設定値より若干小さい程度であったが、他の6項目では設定値から10%程度以上に離れていた。

表 2 - 3 - 2 異常値棄却前後の平均値及び精度

区分	分析項目	棄却	回答数	平均値	室間精度	
					S.D.	CV %
模擬排水 試料	硝酸性窒素	前	504	0.509	0.211	41.5
		後	471	0.500	0.0423	8.5
	亜硝酸性窒素	前	498	0.0536	0.0401	74.8
		後	451	0.0505	0.00361	7.1
アンモニア性窒素	前	490	0.619	0.181	29.2	
	後	485	0.613	0.125	20.4	
全窒素	前	501	1.45	0.917	63.3	
	後	480	1.37	0.128	9.3	
模擬水質 試料 1	ウラン	前	78	0.000384	0.0000651	17.0
		後	74	0.000371	0.0000311	8.4
模擬水質 試料 2	ノニルフェノール	前	89	0.899	0.814	90.6
		後	86	0.763	0.246	32.3
	4-t-オクチルフェノール	前	101	0.200	0.430	215.1
		後	95	0.135	0.0393	29.2
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	前	115	21.8	129	592.0	
	後	107	4.38	1.52	34.7	
ビスフェノール A	前	109	0.148	0.224	151.9	
	後	99	0.103	0.0305	29.5	
模擬水質 試料 3	ピリプチカルブ	前	155	0.0278	0.0633	227.3
		後	152	0.0223	0.00658	29.5
	ジチオピル	前	211	0.00883	0.00478	54.2
後		205	0.00825	0.00219	26.5	
アセフェート	前	55	0.0528	0.0239	45.3	
	後	55	0.0528	0.0239	45.3	

注 1) 「棄却前」には統計的異常値は含むが、結果が「ND」等で示されているものは含まない。

注 2) 平均値及びS.D.の単位は、「mg/l」ある。ただし、水質試料 2 については  $\mu\text{g/l}$  である。

## 4 . 硝酸性窒素

### 4 . 1 分析方法の概要

硝酸性窒素測定用に作成された共通試料 1 を正確に100倍に希釈した液を試料溶液とする。試料溶液は硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、塩化アンモニウムが溶解し、グリシンが共存している。この溶液をJIS K 0102の43.2に定める方法により分析を行う。すなわち還元蒸留 - インドフェノール青吸光光度法、還元蒸留 - 中和滴定法、銅・カドミウムカラム還元 - ナフチルエチレンジアミン吸光光度法、ブルシン吸光光度法、イオンクロマトグラフ法により測定する。

### 4 . 2 調査結果の概要

#### (1)分析機関区分及び結果の概要

回答数は全体で505機関で、公的機関90機関、民間機関415機関であり、回答数の多さは今回対象とした分析項目の中で2番目であり、全参加機関512中の98.6%とほとんどの機関が硝酸性窒素の分析を選択している。分析結果について検出限界以下として棄却されたのは民間機関1機関であり、統計的に異常値として棄却されたのは公的機関1機関、民間機関32機関であった。棄却された総数は全体で34機関であり、棄却率は6.7%であった。棄却後の平均値は公的機関0.502mg/l、民間機関0.499mg/l、全体で0.500 mg/lであり、設定値0.50 mg/lと一致した。室間精度は公的機関7.8%、民間機関8.6%、全体で8.5%である。

ヒストグラム（資料編図 3 - 2 - 1）は平均値に対する相対値「0.95～1.05」の階級に58.2%の度数が集中しており、非常に鋭くて良い正規分布を示している。

#### (2)各種要因の解析

##### （ア）分析者の経験度

昨年度の検体数及び経験年数とも、平均値、室間精度において、一部の水準間で差がみられたが一定の傾向は認められなかった。

##### （イ）分析方法別の傾向

分析方法別にはイオンクロマトグラフ法が253（53.7%）で最も多く、銅・カドミウムカラム還元 - ナフチルエチレンジアミン吸光光度法が133（28.3%）、還元蒸留 - インドフェノール吸光光度法が59（12.5%）であり、この3方法で94.5%と大半を占めた。この中で銅・カドミウムカラム還元 - ナフチルエチレンジアミン吸光光度法については、自動分析装置を用いたと報告したのが22機関あった。イオンクロマトグラフ法は操作が容易なこと、他の陰イオンとの同時定量が可能なことなどの特徴があり最も回答が多かった。銅・カドミウムカラム還元 - ナフチルエチレンジアミン吸光光度法は操作が容易であり高感度で呈色の安定性も優れているためイオンクロマトグラフ法に次いで報告が多かったが、廃液にカドミウムが含まれる難点がある。インドフェノール吸光光度法やブルシン吸光光度法はやや精度が落ちるといわれている。

参考方法以外のその他の方法としてUV二次微分、硫酸ヒドラジル - NEDA吸光光度、キャピラリー電気泳動、サリチル酸ナトリウム吸光光度、亜鉛還元 - NEDA吸光光度の各方法があった。検出限界以下または統計的に異常値として棄却された割合を回答数の多い三つの

方法で比較すると還元蒸留 - インドフェノール吸光光度法が16（各方法別の総数に対して21.3%）、銅・カドミウムカラム還元 - ナフチルエチレンジアミン吸光光度法が4（2.9%）、イオンクロマトグラフ法が10（3.8%）であり、還元蒸留 - インドフェノール吸光光度法が他の方法と比較して棄却された割合が非常に高かった。

表2 - 4 - 1に分析方法別の結果を示した。平均値については還元蒸留 - インドフェノール青吸光光度法、Cu・Cdカラム還元 - NEDA吸光光度法の平均がやや大きくブルシン吸光光度法、イオンクロマトグラフ法の平均値がやや小さかった。室間精度はブルシン吸光光度法と還元蒸留 - インドフェノール青吸光光度法が悪い傾向がみられた。Cu・Cdカラム還元 - NEDA吸光光度法中の自動分析法は平均値、室間精度とも非常に良かった。

比較のため昨年度の模擬水質試料の分析結果と比較したのが表2 - 4 - 2である。この表において、昨年度は硝酸カリウムと亜硝酸ナトリウムの混合溶液について硝酸態窒素と亜硝酸態窒素の合計量を求めるのが目的であり、本年度は両者の個別の値を求めることが目的であるので分析方法の分類の意味が多少異なるが全体の傾向は読みとることができる。回答数はイオンクロマトグラフ法が最も多く、銅・カドミウムカラム還元 - ナフチルエチレンジアミン吸光光度法、還元蒸留 - インドフェノール青吸光光度法と続く傾向は両年度で同じである。室間精度についても還元蒸留 - インドフェノール青吸光光度法が両年度とも10%を越えており他の方法よりも精度が相対的に劣る点も同様の傾向である。

図2 - 4 - 1に分析方法別にみたヒストグラムを示した。この図から明らかなようにCu・Cdカラム還元 - NEDA吸光光度法のヒストグラムが最も中央の値によく集中しており、次にイオンクロマトグラフ法の分布が中央に集中している。これに対して還元蒸留 - インドフェノール青吸光光度法は両側に広がった分布を示しており、ブルシン吸光光度法は非常にばらついた分布を示している。したがって、本年度の試料に対してはCu・Cdカラム還元 - NEDA吸光光度法とイオンクロマトグラフ法が硝酸性窒素の分析に対してより精度の高い方法であるといえる。

#### （ウ）装置のサプレッサーの有無による解析

イオンクロマトグラフ法のサプレッサーの有無については、表2 - 4 - 3に示したように今回の測定結果においては両イオンクロマトグラフ装置間に差が認められなかった。

#### （エ）試料の安定性

亜硝酸イオンは空気中で酸化して容易に硝酸イオンに変化するが、試料の安定性をみるために各方法別に分析開始日と測定濃度の関係を図2 - 4 - 2に示した。11月の1点を除きほとんどが8月と9月に測定が行われ、その間は測定濃度に対して一定の傾向はほとんどない。したがって、測定期間を通して硝酸性窒素は十分に安定であったと考えられるが、測定はいずれにしても速やかに行うのが原則である。

### 4.3 まとめ

本年度の模擬排水試料に対する回答は全体で505機関からあり、98.6%の機関が硝酸性窒素の分析を選択した。検出限界以下または統計的に異常値として棄却されたのは34機関であり棄却率は6.7%であった。棄却後の平均値は全体で0.500 mg/lであり、設定値0.50 mg/lと良く一致した。室間精度は8.5%である。ヒストグラムは平均値に対する相対値「0.95～1.05」の階級に58.2%の度数が集中しており、非常に良い正規分布を示している。

分析方法別にはイオンクロマトグラフ法が53.7%で最も多く、銅・カドミウムカラム還元 - ナフチルエチレンジアミン吸光光度法が28.3%、還元蒸留 - インドフェノール吸光光度法が12.5%であり、この3方法で94.5%と大半を占めた。検出限界以下または統計的に異常値として棄却された割合は還元蒸留 - インドフェノール吸光光度法が21.3%と他の方法と比較して非常に高かった。平均値は還元蒸留 - インドフェノール青吸光光度法とCu・Cdカラム還元 - NEDA吸光光度法がやや大きく、ブルシン吸光光度法、イオンクロマトグラフ法はやや小さかった。室間精度はブルシン吸光光度法と還元蒸留 - インドフェノール青吸光光度法が相対的に悪い傾向がみられた。これらの傾向は昨年度の模擬水質試料の分析結果と同様であった。自動分析の値は平均値、室間精度とも非常に良かった。分析方法別のヒストグラムではCu・Cdカラム還元 - NEDA吸光光度法とイオンクロマトグラフ法が中央の値に分布が集中しているが、還元蒸留 - インドフェノール青吸光光度法は両側に広がった分布を示しており、ブルシン吸光光度法は非常にばらついた分布を示している。従って、Cu・Cdカラム還元 - NEDA吸光光度法とイオンクロマトグラフ法が本年度の試料の硝酸性窒素の分析に対してはより精度の高い方法であるといえる。

硝酸イオン（亜硝酸イオン）の分析にあたって注意すべき点は器具や雰囲気からの汚染を受けやすいので注意することである。直前に生成した純水を使用することはもちろん、器具は使用直前に十分に純水で洗浄するなどの注意をすることが重要である。また、Cu・Cdカラムの還元率のチェックと流出速度などへの注意も必要である。試料の安定性については今回は微生物や有機物の混入がないためあまり問題にならないと考えられるが十分な注意が必要である。今回の試料の測定はほとんどが8月と9月に行われ、その間は測定濃度に対して一定の傾向は明らかでなく、測定期間を通して硝酸性窒素は十分に安定であったと考えられる。

表 2-4-1 分析方法別の結果

分析方法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D.	CV%
還元蒸留-インドフェノール青吸光光度	59	0.519	0.0693	12.2
還元蒸留-中和滴定	2	0.481	-	-
Cu・Cd カラム還元-NEDA 吸光光度	133	0.505	0.0364	7.2
ブルシン吸光光度	17	0.491	0.0700	14.3
イオンクロマトグラフ	253	0.494	0.0352	7.1
その他-UV 二次微分	2	0.505	-	-
硫酸ヒドラジル-NEDA 吸光光度	1	0.447	-	-
キャピラリー電気泳動	1	0.464	-	-
サリチル酸ナトリウム吸光光度	1	0.490	-	-
亜鉛還元-NEDA 吸光光度	2	0.458	-	-
(自動分析)	(22)	0.502	0.0185	3.7

表 2-4-2 昨年度の試料の分析方法別の結果との比較

分析方法	平成 10 年 (硝酸+亜硝酸)			平成 11 年 (硝酸)		
	回答数	平均値 (mg/l)	CV%	回答数	平均値 (mg/l)	CV%
還元蒸留-インドフェノール青吸光光度	22	0.793	10.7	59	0.519	12.2
還元蒸留-中和滴定	1	0.671	-	2	0.481	-
Cu・Cd カラム還元-NEDA 吸光光度	102	0.803	5.2	133	0.505	7.2
ブルシン吸光光度	-	-	-	17	0.491	14.3
イオンクロマトグラフ	178	0.788	4.8	253	0.494	7.1
その他-UV 二次微分				2	0.505	2
硫酸ヒドラジル-NEDA 吸光光度				1	0.447	1
キャピラリー電気泳動				1	0.464	1
サリチル酸ナトリウム吸光光度				1	0.490	1
亜鉛還元-NEDA 吸光光度	1	0.802		2	0.458	2
イオンクロマトグラフ+NEDA 吸光光度	21	0.776	4.2			
自動分析	6	0.785	3.6			
設定濃度		0.80			0.50	

表 2-4-3 装置のサブレッサーの有無による分析結果

装置の型式	回答数	平均値 (mg/l)	室間 精度	
			S.D.	CV%
サブレッサー	203	0.495	0.0359	7.3
ノンサブレッサー	43	0.493	0.0330	6.7

図 2-4-1 分析方法別のヒストグラム

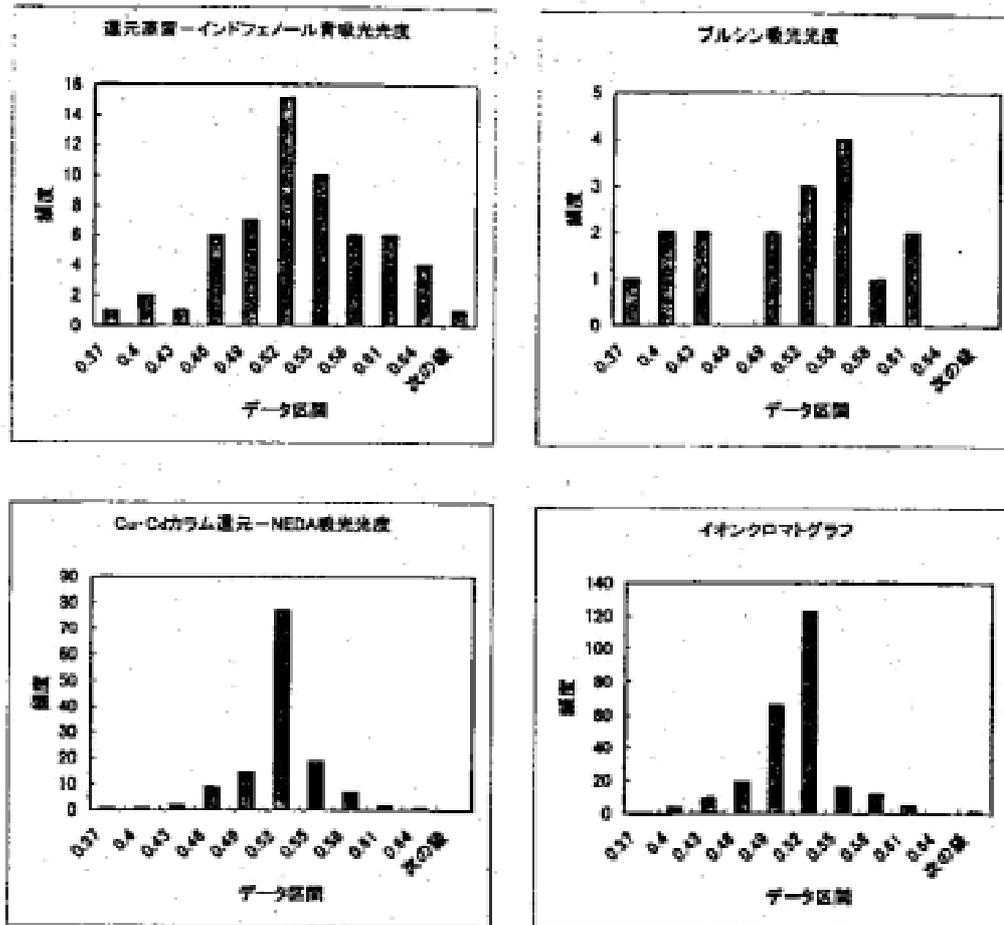
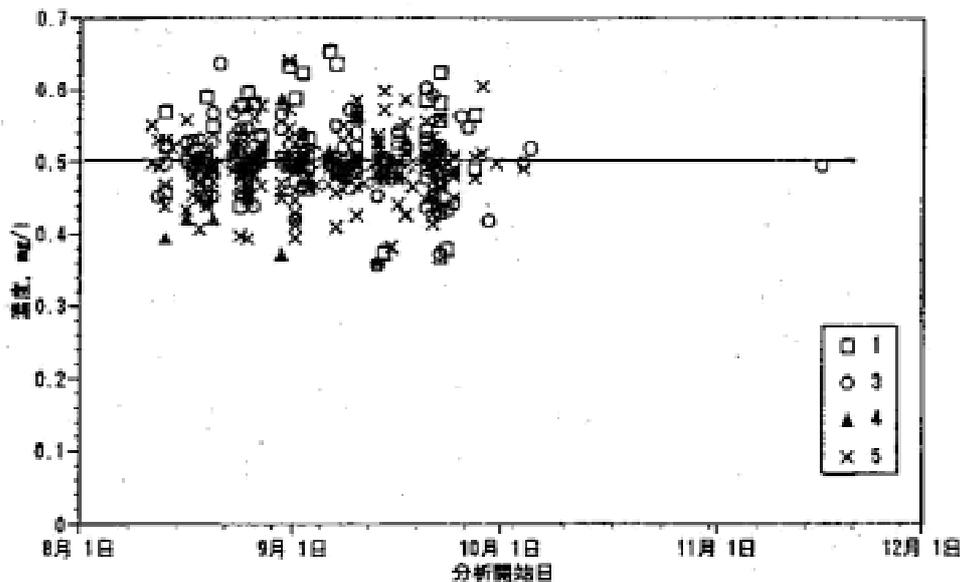


図 2-4-2 分析開始日に対する測定濃度

1: 還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法 3: Cu-Cd カラム還元-NEDA 吸光光度法 4: ブルシン吸光光度法 5: イオンクロマトグラフ法



## 5 . 亜硝酸性窒素

### 5 . 1 分析方法の概要

亜硝酸性窒素測定用に作成された共通試料Iを正確に100倍に希釈した液を試料溶液とする。試料溶液は硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、塩化アンモニウムが溶解し、グリシンが共存している。この溶液をJIS K 0102の43.1に定める方法により分析を行う。すなわちナフチルエチレンジアミン吸光光度法、イオンクロマトグラフ法により測定する。

### 5 . 2 調査結果の概要

#### (1)分析機関区分及び結果の概要

回答数は全体で506機関で、公的機関89機関、民間機関417機関であり、回答数の多さは今回対象とした分析項目の中で最も多く、全参加機関512中の98.8%とほとんどの機関が亜硝酸性窒素の分析を選択している。分析結果について検出限界以下として棄却されたのは民間機関8機関であり、統計的に異常値として棄却されたのは公的機関5、民間機関42であった。棄却された総数は全体で55機関であり、棄却率は10.9%で全項目の中で最も棄却率が高かった。棄却後の平均値は公的機関0.0503mg/l、民間機関0.506mg/l、全体で0.505 mg/lであり、設定値0.050 mg/lと良く一致した。室間精度は公的機関6.2%、民間機関7.3%、全体で7.1%である。

ヒストグラム（資料編図3 - 2 - 2）は平均値に対する相対値「0.95～1.05」の階級に62.1%の度数が集中しており、非常に鋭くて良い正規分布を示している。

#### (2)各種要因の解析

##### (ア)分析者の経験度

昨年度の検体数及び経験年数とも、平均値、室間精度において、一部の水準間で差がみられたが一定の傾向は認められなかった。

##### (イ)分析方法別の傾向

分析方法別にはナフチルエチレンジアミン吸光光度法が288機関（63.9%）で最も多く、イオンクロマトグラフ法が161機関（35.7%）であり、この2方法で99.6%となった。参考方法以外のその他の方法としてキャピラリー電気泳動等を用いたのが2機関あった。ナフチルエチレンジアミン吸光光度法は高感度で呈色の安定性も優れており最も報告が多かった。このうち自動分析装置を用いたと報告があったのが19機関であった。イオンクロマトグラフ法は硝酸イオンとの同時測定が可能であるが、感度が劣っており今回の試料では難しかったとする報告も多く報告数は約半分であった。検出限界以下または統計的に異常値として棄却された割合を比較するとナフチルエチレンジアミン吸光光度法が13（各方法別数の4.3%）、イオンクロマトグラフ法が42（20.7%）であり、イオンクロマトグラフ法が棄却された割合が非常に高かった。

表2 - 5 - 1に分析方法別の結果を示した。平均値についてはナフチルエチレンジアミン吸光光度法の平均値がやや大きかった。室間精度はナフチルエチレンジアミン吸光光度法が良かった。また、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法のうち自動分析装置を用いたと報告があったのが19機関で、平均値は同一であるが室間精度は通常の方法よりやや良か

った。

図2-5-1に分析方法別にみたヒストグラムを示した。この図から明らかなようにナフチルエチレンジアミン吸光光度法のヒストグラムは中央の値にほぼ集中しているが、イオンクロマトグラフ法のヒストグラムは両側に広がり、ばらついた分布を示している。イオンクロマトグラフ法では今回の試料では亜硝酸イオンの濃度が低いために感度的に厳しかったことと、共存する濃度の高い塩素イオンの大きなピークと重なって分離が困難な場合があったことが原因と考えられる。これを避けるためにイオンクロマトグラフ法ではなくナフチルエチレンジアミン吸光光度法を採用したとする回答があったほか、イオンクロマトグラフ法では塩素イオンを分離したり、検出器を電気伝導度検出器からUV検出器に変えたり、分離の良いカラムに変えるか組み合わせたり、溶出速度を変えるなどの報告があった。したがって、本年度の試料の亜硝酸性窒素の分析に対してはナフチルエチレンジアミン吸光光度法の方が棄却率も低くヒストグラムも鋭くより精度の高い方法であるといえる。

#### (ウ) 装置のサプレッサーの有無による解析

イオンクロマトグラフ法のサプレッサーの有無については、表2-5-2に示したように平均値はノンサプレッサーの方がやや低い値であったが全体としては今回の測定結果においては両イオンクロマトグラフ装置間に差が認められなかった。

#### (エ) 試料の安定性

亜硝酸イオンは空気中で酸化して容易に硝酸イオンに変化したり、還元されてアンモニウムイオンに変化するため、試料の安定性に注意する必要がある。試料中の亜硝酸イオンの安定性をみるため各方法別に分析開始日と測定濃度の関係を図2-5-2に示した。11月の1点を除きほとんどが8月と9月に測定が行われ、その間は測定濃度に対して一定の傾向はない。回帰分析を行っても傾きはほとんどなかったので濃度変化はほとんどなく安定であったと考えてよい。

### 5.3 まとめ

本年度の模擬排水試料に対する回答数は506機関で今回対象とした分析項目の中で最も多く98.8%の機関が亜硝酸性窒素の分析を選択している。検出限界以下として棄却されたのは全体で55機関であり、棄却率は10.9%で全項目の中で最も棄却率が高かった。棄却後の平均値は0.0505 mg/lであり設定値0.050 mg/lと良く一致した。室間精度は7.1%である。ヒストグラムは平均値に対する相対値「0.95～1.05」の階級に62.1%の度数が集中しており、非常に良い分布を示している。

分析方法別にはナフチルエチレンジアミン吸光光度法が63.9%で最も多く、イオンクロマトグラフ法が35.7%であり、この2方法で99.6%となった。検出限界以下または統計的に異常値として棄却された割合はナフチルエチレンジアミン吸光光度法が4.3%、イオンクロマトグラフ法が20.7%であり、イオンクロマトグラフ法が棄却された割合が非常に高かった。平均値についてはナフチルエチレンジアミン吸光光度法の平均がやや大きく室間精度はナフチルエチレンジアミン吸光光度法が良かった。分析方法別のヒストグラムはナフチルエチレンジアミン吸光光度法では中央の値にほぼ集中しているが、イオンクロマトグラフ法では両側に広がり、ばらついた分布を示している。これはイオンクロマトグラフ法では亜硝酸イオンの濃度が低いために感度的に厳しかったことと、共存する濃度の高い塩素イオン

の大きなピークと重なって分離が困難な場合があったことが原因と考えられる。これを避けるためにナフチルエチレンジアミン吸光光度法を採用したとする回答があったほか、イオンクロマトグラフ法では塩素イオンを分離したり、検出器を電気伝導度検出器からUV検出器に変えたり、分離の良いカラムに変えるか組み合わせるなどの報告があった。したがって、本年度の試料における亜硝酸性窒素の分析に対してはナフチルエチレンジアミン吸光光度法の方が棄却率も低くヒストグラムも中央に集中し、より精度の高い方法であるといえる。また、例年問題となることであるが、濃度が低いために測定が困難として希釈率が100倍と指定されているにもかかわらず10倍や50倍として測定し報告した例が少なくとも5機関あり問題を残した。

硝酸イオンの分析と同様に亜硝酸イオンの分析にあたっては、器具や雰囲気からの汚染を受けやすいので注意が必要である。直前に生成した純水を使用することはもちろん、器具は使用直前に十分に純水で洗浄するなどの注意をすることが重要である。試料の安定性については、ほとんどが8月と9月に測定が行われ、その間は測定濃度に対して一定の傾向はなく安定であったと考えられる。

表 2-5-1 分析方法別の結果

分析方法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D.	CV%
ナフチルエチレンジアミン吸光光度	288	0.0511	0.00255	5.0
イオンクロマトグラフ	161	0.0496	0.00483	9.7
その他-キャピラリー電気泳動 (自動分析)	2 (19)	0.0480	-	- 3.4

表 2-5-2 装置のサブレッサーの有無による分析結果

装置の型式	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D.	CV%
サブレッサー	131	0.0496	0.00500	10.1
ノンサブレッサー	28	0.0485	0.00381	7.7

図 2-5-1 分析方法別のヒストグラム

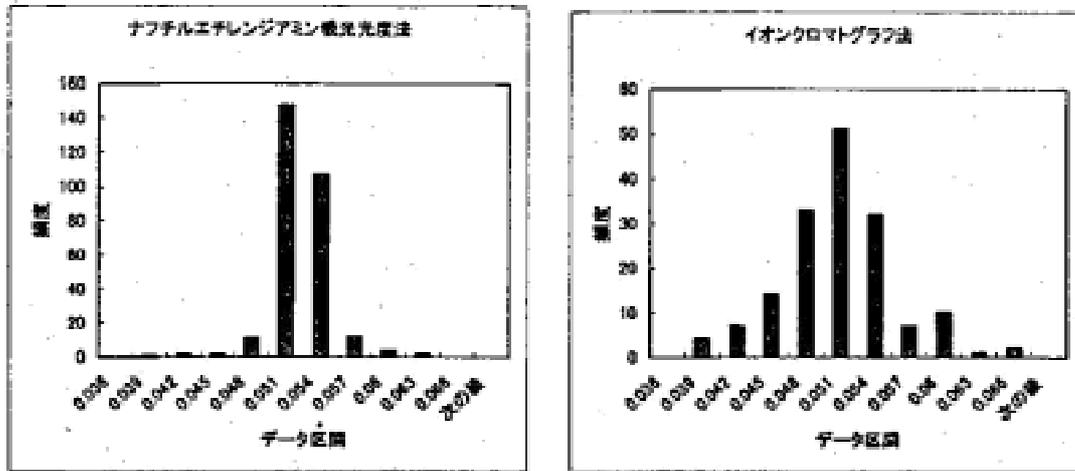
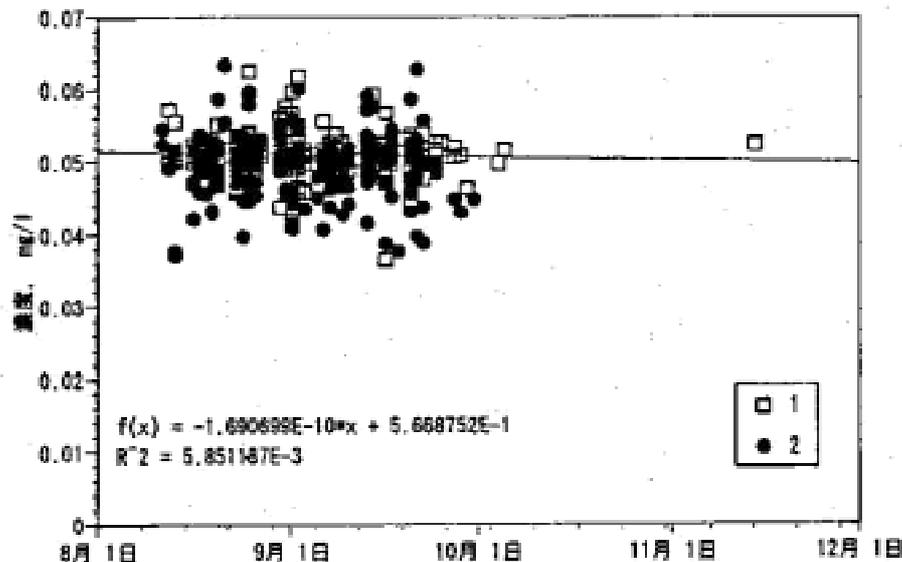


図 2-5-2 分析開始日に対する測定濃度

1: ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 2: イオンクロマトグラフ法



## 6 . アンモニア性窒素

### 6 . 1 分析方法の概要

アンモニア性窒素は、平成12年3月時点では「水質汚濁防止法」（昭和45年法律第138号）にもとづく水質環境基準に含まれていない。分析方法については、「水質汚濁に係わる環境基準について」（昭和46年環境庁告示第59号）及び「排水基準定める総理府令の規定に基づく環境庁長官が定める排水基準に係る検定方法」（昭和49年環境庁第64号）、又は、「JIS K 0102」に定める方法に従った。配布された共通試料1は、所定量の硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、塩化アンモニウム及びグリシンを含んでいる。分析に当たっては、配布された100mlガラスビンから所定量を100倍希釈して分析用試料液とする。この試料液の設定濃度は0.60 mg/lとした。

### 6 . 2 調査結果の概要

#### （1）機関別及び分析方法別の回答割合

回答数は公的機関84,民間機関407,全体で491機関であった。回答のあった機関数は、他の窒素類とほぼ同程度で他の共通試料2～4より明らかに多かった。用いられた分析方法は、インドフェノール青吸光光度法が361機関(74.5%)、中和滴定法が16機関(3.3%)、イオン電極法が8機関(1.6%)、イオンクロマトグラフ法が98機関(20.0%)、その他の吸光光度法が3機関(0.6%)であった。(資料編表2-6-3)。公的機関および民間機関ともにインドフェノール青吸光光度法が多かったが、2番目に多用されたイオンクロマトグラフ法は民間機関より公的機関で使用割合が高く、公的機関ではインドフェノール青吸光光度法とイオンクロマトグラフ法で98.8%を占めた。

#### （2）棄却検定

回答された分析結果のうち棄却された件数は6件その棄却率は1.2%で昨年度の全分析12項目の中で最低の値を示した。棄却された回答はいずれも民間機関で、うち5件はGrubbsの方法により両側確立5%(下限値 0.132、上限値 1.09)で棄却されたもの、及びその他の異常値が1件である。(資料編表3-3-1)。明らかに濃度計算の間違いや記録の誤りと分かった回答は15機関あった(資料編表3-1-1)。分析方法別の棄却件数は、棄却された回答6件のうち、5件がインドフェノール青吸光光度法、1件がイオンクロマトグラフ法であった。異常値棄却後の平均値については公的機関0.629mg/l、民間機関0.609mg/lであり公的機関で若干高かった。室間精度(CV%)は公的機関16.6%、民間機関21.1%であり、公的機関の値が若干小さかった。棄却後の全体の平均値は0.613mg/l、室間精度は20.4%であった。

#### （3）ヒストグラム解析

全回答のヒストグラムの最大度数は、平均値に対する相対値「0.95-1.05」の階級にあるが、この階級における回答割合は37.7%であり、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、全窒素に比べて小さくなり、分布の幅も広がった。(資料編図3-2-3)

#### （4）分析者の昨年度の検体数との関係

分析者の昨年のアンモニア性窒素の分析検体数で4階層に分類し解析を行った(資料編表3-4-3-b)。回答全体では、検体数500以上の階層の室間精度は16CV%前後で良好であった。回答全体および民間機関の検体数50以上100未満の階層では他の階層に比べて室間精

度のばらつきが多かったが、平均値においては他の階層と変わらなかった。また、平均値において検体数50未満の階層で0.62mg/lと若干高い値となった。

#### (5) 分析者の経験年数との関係

分析者の分析業務経験年数で4階層に分類し、解析を行った(資料編表3-4-3-c)。経験年数2年未満の階層は、全体に平均値が若干低かったが、室間精度では民間の場合にややバラツキがみられたものの、全体として平均値も室間精度も一定の傾向がみられなかった。

#### (6) 室内測定精度に関する解析

室内測定精度については、測定回数が3回以上の回答を対象としCV%で表し、4階層に分けて平均値と室間精度との関係を求めその結果を資料編表3-4-3-dに示す。解析対象となった回答の8割以上が室内測定精度5%未満である。室内測定精度と分析結果の関係については、平均値は一定の傾向はみられなかった。室間精度は、一部の水準間で差がみられ、室内測定精度が大きいと室間精度も大きくなった。

#### (7) 分析方法に関する解析

回答割合の高い順に、インドフェノール青吸光光度法(74.4%)、イオンクロマトグラフ法(20.2%)、中和滴定法(3.3%)で、この3方法で97.9%に達した。アンモニア性窒素分析のヒストグラムについて、主に用いられた3方法にイオン電極法を加え4方法別に解析し図2-6-1に示す。この図からバラツキの小さい順にするとイオンクロマトグラフ法<インドフェノール青吸光光度法<中和滴定法<イオン電極法となり、室内精度はイオンクロマトグラフ法において良い傾向が見られた。分析結果の平均値は、インドフェノール青吸光光度法に比べてイオンクロマトグラフ法が大きな値となる傾向がみられた。(資料編表3-4-3-e)

#### (8) イオンクロマトグラフの装置に関する解析

装置をサプレッサー型とノンサプレッサー型に分け、分析結果との関係について解析すると、平均値については、サプレッサー型がノンサプレッサー型より大きかった。全体でみた室間精度は、サプレッサー型(18.6CV%)がノンサプレッサー型(15.1CV%)よりやや劣る傾向がみられたが有意差(危険率5%)はなかった。(資料編表3-4-3-f)

#### (9) 分析方法別の定量法に関する解析

イオンクロマトグラフ法で平均値が若干大きくなった点について検討した。図2-6-2に5種成分を添加した標準液のイオンクロマトグラムを示した。この図を見ればわかるようにNaとNH<sub>4</sub>のピークが近接している。ここでは両ピークは完全に分離しているが、Na濃度、使用カラム、溶離液組成等の条件によっては、アンモニアのピークが干渉を受け、測定値が高めに出ることが想定される。

#### (10) 分析機関と分析値の関係

分析機関番号と分析値の関係を散布図として図2-6-3に示す、分析機関番号100-300番台が公立機関、400番台以上が民間機関である。本図からわかるように公立機関の分析値は民間機関に比べて、バラツキが小さく平均値は高めに表示されている傾向が見られる。これは、上述したようにイオンクロマトグラフ法で若干平均値が高い傾向が得られたが、公的機関のイオンクロマトグラフ法の使用割合が民間機関より高かったことを反映している。

### ( 1 1 ) 分析機関の国際的な認証の取得と分析結果

今回回答があった491機関の中で公的機関の取得は1機関だけで、民間機関は65機関が単一もしくは複数の認証を取得している。うち棄却されなかった65機関の分析結果の平均値は0.602mg/lであり、棄却後の全体の平均値0.613mg/lにほぼ一致した。室間精度も20.2CV%で全体の室間精度20.4CV%と一致した。

### 6 . 3 まとめ

棄却検定について、全回答数491に含める棄却件数は6件、その棄却率は1.2%で、今回の12分析項目中で最も低く良好であった。異常値棄却後の分析平均値は、0.613mg/lであり設定値0.60mg/lとほとんど一致した。

ヒストグラム解析の結果、平均値に対する相対値「0.95-1.05」の階級に最大度数があり、この階級における回答率は37.7%であり良好であった。

主として用いられた分析法は、インドフェノール青吸光光度法(74%)、イオンクロマトグラフ法(20%)および中和滴定法(3%)であった。その他の方法のイオン電極法は、その分析の平均値と室内精度は多用された3方法に比べ劣った。

室間精度はイオンクロマトグラフ法が最も優れていたが、サプレッサー型による平均値(0.661mg/l)は、ノンプレッサー型(0.612mg/l)よりやや高かった。

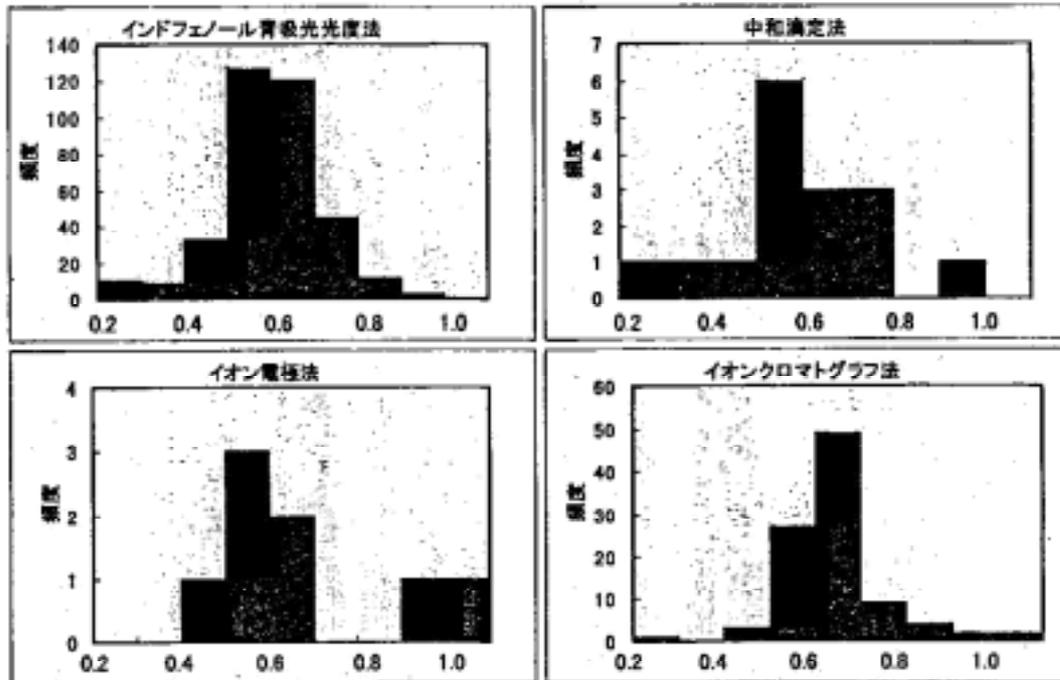
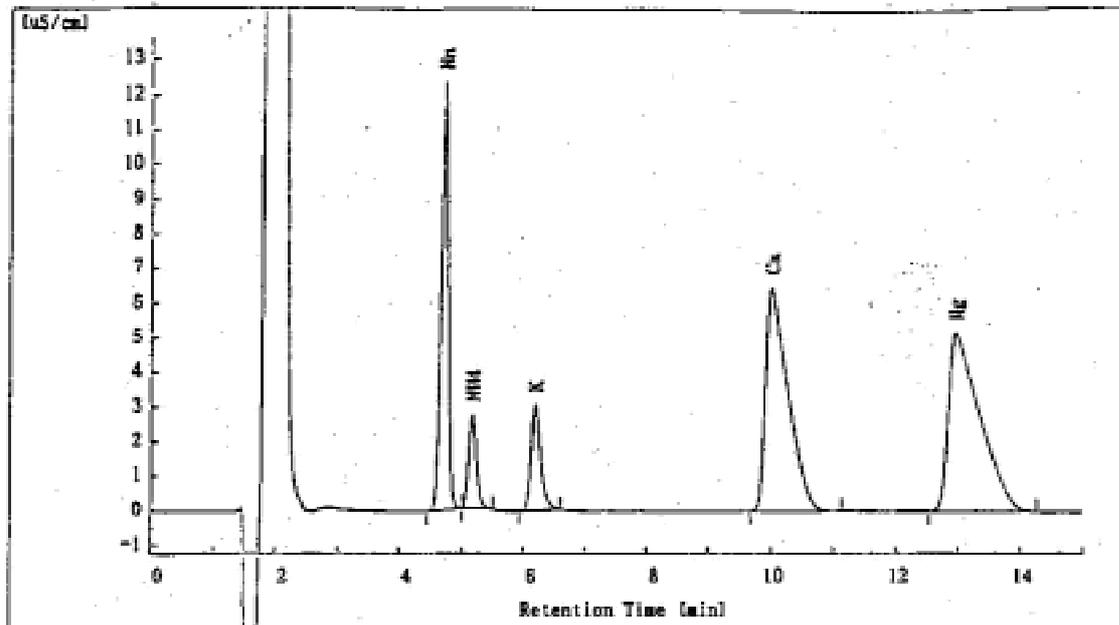


図2-6-1 分析方法別のヒストグラム



< 分析条件 >

サンプル名 : 34  
 (補足) : Cation  
 注入量 : 1.00 (μl) 希釈率 : 1.00 (倍)  
 分析時間 : 15.00 (分) 平衡時間 : 0.00 (分)  
 カラム名 : C-25  
 プレカラム名 :  
 溶離液 : シェリコンサン-シタキサン  
 除去液 : H2O  
 ポンプ2 流量 : 1.00 (ml/min)  
 ポンプ3 流量 : 1.00 (ml/min)  
 恒温槽温度 : 40.0 (°C)  
 分析日時 : 1999-12-28 22:53:36

< 定量・定性結果 > Sample No. 40 Inj No. 1

No	成分名	濃度 (ppm)	時間 (分)	積分 タイプ	ピーク 指定	ピーク面積 (uS/cm・秒)	ピーク高さ (uS/cm)
1	Na	3.93	4.71	BB		96.14	12.34
2	NH4	0.91	5.17	BB		24.04	2.7425
3	K	2.82	6.19	BB		33.77	3.0495
4	Ca	7.64	9.99	BB		161.80	6.5067
5	Mg	4.28	12.95	BB		179.23	5.2110

図2-6-2 ノンサプレッサー型イオンクロマトグラム測定例

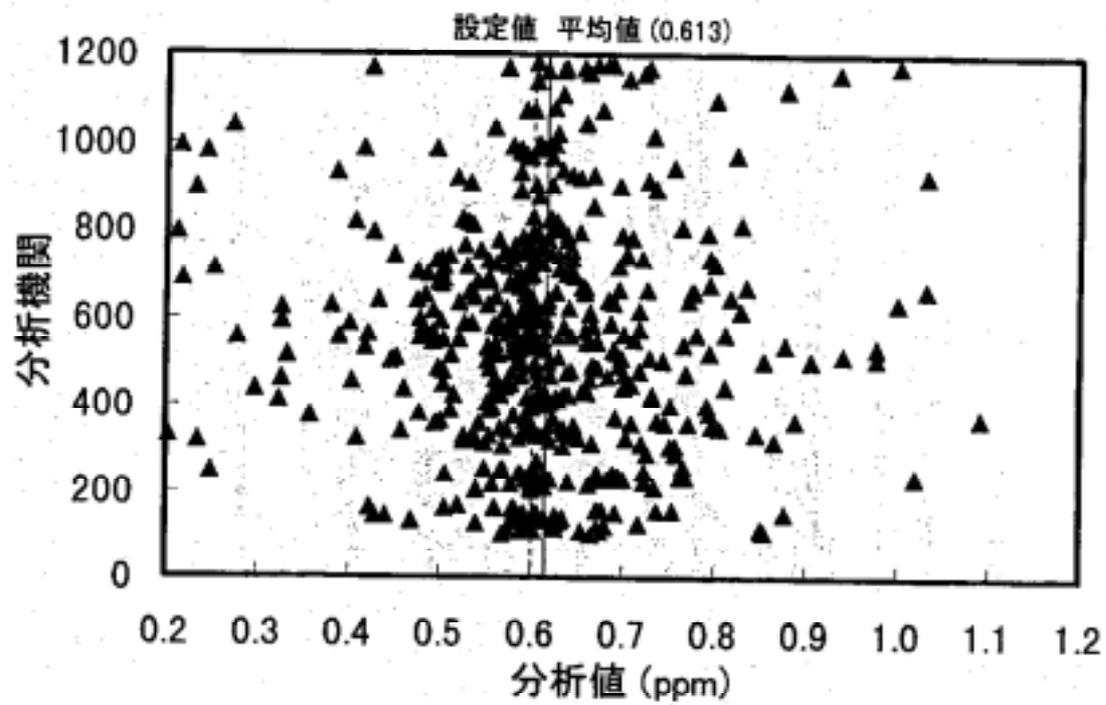


図 2 - 6 - 3 分析値の分布

## 7. 全窒素

### 7.1 分析方法の概要

#### (1) 全窒素の水質基準

環境基本法（平成5年法律第91号）第16条による公共用水域の水質汚濁に係る環境上の条件につき人の健康を保護し及び生活環境（同法第2条第3項で規定、以下同じ）を保全するうえで維持することが望ましい基準（以下「環境基準」という）の中で、表2-7-1のとおり基準が定められた。

「排水基準を定める総理府令」（昭和46年総理府令第35号）の規定に基づく排水の全窒素基準は付則別表第2に業種ごとに定められた。

表2-7-1(1) 生活環境保全に関する環境基準 1. 河川

類型	利用目的の適応性	全窒素基準値
	自然環境保全及び 以下の欄に掲げるもの	0.1 mg/l以下
	水道1,2,3級（特殊な物を除く。）	0.2 mg/l以下
	水道3級（特殊なもの）及び 以下の欄に掲げるもの	0.4 mg/l以下
	水産2種及び 以下の欄に掲げるもの	0.6 mg/l以下
	水産3種、工業用水、農業用水 環境保全	1 mg/l以下
<b>測定方法</b>		規格45.2、45.3又は 45.4に定める方法

備考：1.基準値は年間平均値とする。2.水域類型の指定は、湖沼植物プランクトンの著しい増殖を生ずるおそれがある湖沼について行うものとし、全窒素の項目の基準値は、全窒素が湖沼植物プランクトンの増殖の要因となる湖沼について適用する。

表2-7-1(2) 生活環境保全に関する環境基準 2. 海域

類型	利用目的の適応性	全窒素基準値
	自然環境保全及び 以下の欄に掲げるもの （水産2種及び3種を除く）	0.2 mg/l以下
	水産1種、水浴及び 以下の欄に掲げるもの （水産2種及び3種を除く）	0.3 mg/l以下
	水産2種及び 以下の欄に掲げるもの （水産3種を除く）	0.6 mg/l以下
	水産3種、工業用水 生物生息環境保全	1.0 mg/l以下
<b>測定方法</b>		規格45.4に定める方法

備考：1.基準値は年間平均値とする。2.水域類型の指定は、海洋植物プランクトン

## ( 2 ) 分析方法

「排水基準に定める総理府令の規定に基づく環境庁長官が定める排水基準に係る検定方法」(昭和49年環境庁第64号)、または「JIS K 0102」に定める方法に従い、分析することにした。配布された模擬排水試料(共通試料1)は、所定量の硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、塩化アンモニウム及びグリシンを含んでいる。分析に当たっては、配布された100mlガラスビンから所定量を100倍希釈して分析用試料液とする。この試料液の設定濃度は、1.35 mg/lとした。

## 7.2 調査結果の概要

### ( 1 ) 機関別及び分析方法別の回答割合

回答数は公的機関90,民間機関411,全体で501機関であった。回答のあった機関数は、他の窒素類とほぼ同程度で他の共通試料2-4より明らかに多かった。用いられた分析方法は、総和法が69機関(13.8%)、紫外吸光光度法が380機関(75.8%)、その他では、銅・カドミウム還元法が28機関(5.6%)、化学発光法が6機関(1.2%)、熱分解法が12機関(2.4%)、総和法の変法が3機関(0.6%)であった。(資料編表2-6-4)。公的機関および民間機関ともに紫外吸光光度法が多かったが、2番目に多用された方法は公的機関ではその他の銅・カドミウム還元法であったが、民間機関では総和法、次いで銅・カドミウム還元法の順に使用割合が高かった。

### ( 2 ) 棄却検定

回答があった分析結果のうち棄却されたものは21件であり、その棄却率は4.2%であった。このうち公的機関が1件、民間機関が20件で公的機関の棄却割合が低かった。これらはすべてGrubbsの方法により両側確立5%(下限値 0.877、上限値 1.86)で棄却されたものだけである。(資料編表3-3-1、表3-3-2)。明らかに濃度計算の間違いや記録の誤りと分かった回答は12機関あった(資料編表3-1-1)。異常値棄却後の平均値は、公的機関1.34mg/l、民間機関1.38mg/lであり両者の差はほとんどなかった。室間精度(CV%)は公的機関8.4%、民間機関9.5%であり、公的機関の値が小さかった。棄却後の全体平均値は1.37 mg/l室間精度は9.3%であった(資料編表3-3-3)。

### ( 3 ) ヒストグラム解析

全回答のヒストグラムの最大度数は、平均値に対する相対値「0.95~1.05」の階級にあり、この階級における回答割合は53.1%であり、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、ウランとともにバラツキの少ない良好なヒストグラム解析の結果が得られた(資料編図3-2-4)。

### ( 4 ) 分析方法別の棄却件数

棄却された回答21件のうち、総和法が8件、紫外吸光光度法が10件、その他が3件でこれはいずれも銅・カドミウム還元カラム吸光光度法であった。用いられた分析方法の回答数に対して、棄却件数割合が高かったのは総和法(12%)、銅・カドミウム還元カラム法(11%)、およびイオンクロマトグラフ法(3%)の順であった。すなわち主な全窒素の分析法の中でイオンクロマトグラフ法が最も棄却割合が低かった。この理由としては、操作が単純であること、操作過程において汚染されにくいことが考えられる。

### ( 5 ) 分析者の昨年度の検体数との関係

分析者の昨年の全室素の分析検体数で4階層に分類し解析を行った(資料編表3-4-4-b)。回答全体および民間機関では検体数50未満の階層では検体数が50以上の階層に比べて室間精度のばらつきがやや多く、また、平均値(1.39mg/l)も若干高めであった。公的機関では室間精度はいずれの階層も良好であったが、検体数50未満と500以上の階層で平均値が1.32mg/lと若干小さい値となった。

#### (6) 分析者の経験年数との関係

分析者の分析業務経験年数で4階層に分類し、解析を行った(資料編表3-4-4-c)。経験年数10年以上の階層は、全体に平均値と室間精度が若干高めであったが、全体として平均値も室間精度も一定の傾向がみられなかった。

#### (7) 室内測定精度に関する解析

室内測定精度については、測定回数が3回以上の回答を対象としCV%で表し、4階層に分けて平均値と室間精度との関係を求めその結果を資料編表3-4-4-dに示す。解析対象となった回答の9割近くが室内測定精度5%未満である。室内測定精度と分析結果の関係については、一部の水準間で差がみられるが、一定の傾向はみられなかった。室内測定精度が大きいと室間精度も大きくなる傾向がみられた。

#### (8) 分析方法に関する解析

回答割合の高い順に、紫外吸光光度法(77.1%)、総和法(12.7%)で、この2方法で89.8%に達した。その他の方法では、銅・カドミウム還元吸光光度法が多く5.2%であった。分析結果の平均値は、総和法が紫外吸光光度法と銅・カドミウム還元吸光光度法に比べて大きな値となる傾向があるとともに、その室間精度は他の方法より劣った。(資料編表3-4-4-e)

#### (9) 分析方法別のヒストグラム解析

全室素分析のヒストグラムを、主に用いられた4方法別に解析し図2-7-1に示す。バラツキの小さい順にすると、紫外吸光光度法<銅・カドミウム還元法 熱分解法<総和法となる傾向が見られた。紫外吸光光度法は設定値に最大度数のある正規分布を示し最も良好であった。

#### (10) 紫外吸光光度法における分解瓶の種類に関する解析

分解瓶の種類をテフロン、ガラス、その他に分け、分析結果との関係について解析すると、平均値については、3種間で差はなかった。全体でみた室間精度について、回答数の多かったテフロンとガラスで比較すると、テフロン(6.5CV%)がガラス(9.1CV%)よりややよい傾向がみられたが有意差(危険率5%)はなかった。(資料編表3-4-4-e)なお、その他の分解瓶として回答のあった8件のうち、テフロンを使用したものが3件あり、そのうち内容の記載が明かなものが3件(ガラスカラム、ポリプロピレン、アンプル管)あった。

#### (11) 分析機関の国際的な認証の取得と分析結果

今回回答があった425機関の中で公的機関の取得は1機関(ISO 14001)だけで、民間機関の68機関が単一もしくは複数の認証を取得している。うち棄却されなかった65機関の分析結果の平均値は1.39mg/lであり、棄却後の全体の平均値1.37mg/lにほぼ一致した。室間精度も9.4CV%で全体の室間精度9.3CV%と一致した。

### 7.3 まとめ

棄却検定において、全回答数501機関、棄却数21機関で棄却率は4.2%であった。異常値棄却後の分析平均値は、1.37mg/lであり設定値とほとんど一致した。

ヒストグラム解析において、平均値に対する相対値「0.95-1.05」の段階に最大度数があり、この段階における回答数は53.1%で良好であった。

多用された分析法は、紫外吸光光度法(77%)、総和法(13%)、銅・カドミウム還元吸光光度法(5%)の順であった。

総和法について、平均値(1.42mg/l)は、紫外吸光光度法(1.33mg/l)及び設定値(1.35mg/l)より高かった。その室間精度(12.7cv%)は、紫外吸光光度法(8.7cv%)及び銅・カドミウム還元吸光光度法(7.3cv%)より高く、総和法は分析精度においてやや劣った。

その他、回答用紙のコメントから微量窒素類のクリーンアナリシスのための操作上の留意点をまとめると下記の通りである。

操作中は、硝酸やアンモニアなどの試薬を使用しない

器具類は使用直前に十分に純水等で洗浄する

手早い操作で雰囲気からの汚染を防ぐ

空実験データは必要十分な数を行う

コンタミネーションの少ない良質な試薬を使う(ペルオキソ二硫酸カリウム)

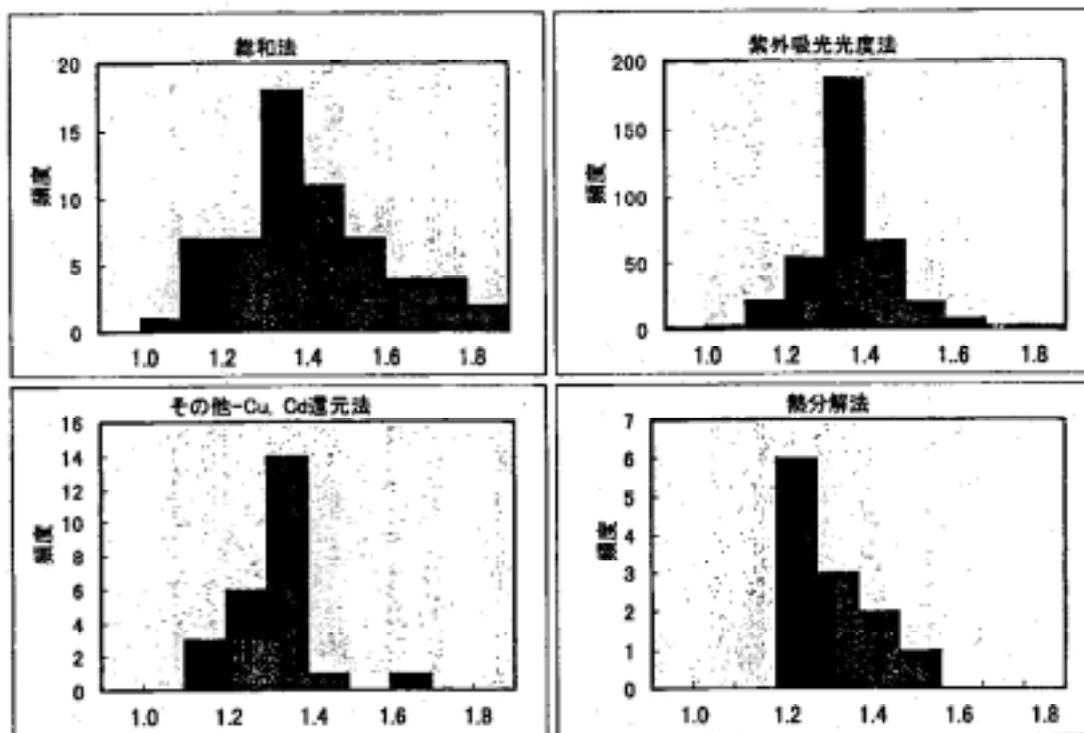


図 2-7-1 分析方法別のヒストグラム

## 8 . ウラン

### 8 . 1 分析方法の概要

ウランは、水道水質基準の監視項目の一つであり、水道水質基準指針値は0.002mg/lとなっている。「水質基準を補完する項目に係る測定方法」(平成5年衛水第104号)に規定されている測定方法に従い、分析することにした。配布された模擬水質試料1を500倍に希釈し、ICP質量分析法により分析した。模擬水質試料中のウランの設定濃度は、0.00036mg/lとした。

### 8 . 2 調査結果の概要

回答数は、公的機関13機関、民間機関65機関、全体で78機関であった。用いられた分析方法は、ICP質量分析法が76機関、ICP発光分析法が2機関であった(資料編表2-6-5)。回答された分析結果のうち、[N.D.]等の検出能力が不足したために棄却された回答はない。Grubbsの方法による両側確率5%で棄却されたものだけである(資料編表3-3-1)。計算間違い等が訂正された回答は、7機関あった(資料編表3-1-1)。分析結果について異常値として棄却された機関は、公的機関0、民間機関4(棄却率5.2%)である。棄却の上限値は0.000473mg/l、下限値は0.000269mg/lである(資料編表3-3-2)。異常値棄却後の平均値は、全機関で0.000371mg/lで、公的機関では0.000369mg/l、民間機関では0.000372mg/lであり、両者の差はほとんどない。室間精度は、全機関で8.4%であり、公的機関で13.6%、民間機関で7.0%である。全回答のヒストグラムは、平均値に対する相対値「0.95~1.05」の階級に最大度数があり、この階級における回答数は57.7%となった。試料調製時の設定値と平均値がほぼ一致している。

### 8 . 3 異常値などの棄却原因

棄却された回答4件は、すべて上限値を超えていた。ICP発光分析法による分析が1件含まれていた。残りはすべてICP質量分析法であり、このうちの2件は濃度計算の誤りによると考えられる。

### 8 . 4 分析結果に影響した要因

(1)分析者の昨年度の検体数および経験年数との関係：分析者の昨年のウランの分析検体数および経験年数で4階層に分類し、解析を行った(資料編表3-4-5)。昨年度の検体数および経験年数とも、平均値、室間精度において、一部水準間で差がみられたが、一定の傾向は認められなかった。

(2)室内測定精度に関する解析：室内精度については、測定回数が3回以上を対象とし、標準偏差で(CV%)で示した。解析対象となった回答の9割以上が室内測定精度5%未満であり、また8割以上が2%未満であった。室内測定精度と分析結果との関係は、一定の傾向は認められなかった。

(3)分析方法に関する解析：回答数としては、ICP質量分析法が98.6%、ICP発光分析法が1.4%(1回答)であった(資料編表3-4-5)。回答の大部分がICP質量分析法であり、分析結果との関係は分からない。また測定に際して採用されたウラ

ンの質量数は、205を用いた機関は1機関のみで、その他はすべて質量数238が用いられていた。なお、ICP発光分析法は2回答あったが、そのうちの1回答は異常値となり、棄却されている。

(4) 前処理方法に関する解析：回答数として「希釈」が37.9% (25機関)、「前処理を行わない」が30.3% (20機関)、「硝酸による煮沸」が29.6% (21機関)、「硝酸による分解」が7.0% (5機関)であった(資料編表3-4-5)。分析結果との関係は、室間精度で一部の水準間に差がみられるが、平均値および室間精度とも一定の傾向は認められなかった。

(5) 分析方法別の定量法に関する解析：分析方法はICP質量分析法であり、定量法の回答としては内標準法が79.9% (51機関)と多く、検量線法が20.1% (22機関)であり、標準添加法はゼロであった(資料編表3-4-5)。検量線法が内標準法に比べて大きな値となり、室間精度(CV%)も検量線法が大きくなる傾向が認められた。検量線法による回答の中で、前処理法として「硝酸による煮沸または加熱」、「希釈」および「前処理を行わない」による回答は、5機関、7機関、8機関である。一方内標準法による回答の中で、それぞれの前処理の比率は、16機関、18機関、12機関であった。この間の平均値、室間精度においても一定の傾向は認められなかった。従って、検量線法を採用した場合には、前処理の影響とは異なる原因で精度の低下があったと考えられる。

(6) 使用した水の純度に関する解析：使用した水の純度は、超純水76.0% (31機関)が最も多く、次いでイオン交換水26.0% (19機関)、蒸留水17.8% (13機関)であり、その他として逆浸透水が使用された(表2-8-1)。使用した水の純度と分析結果との関係は、平均値および室間精度とも一定の傾向は認められなかった。

(7) バックグラウンド補正に関する解析：ICP質量分析法でバックグラウンド補正有の回答は、12.5% (9機関)であり、バックグラウンド無の回答は87.5% (63機関)で、大部分の回答がバックグラウンド補正は行われなかった(表2-8-2)。バックグラウンド補正の有無と分析結果には、平均値および室間精度とも一定の傾向はみられなかった。

(7) チューニングに用いた元素に関する解析：ICP質量分析法でチューニングに用いた元素は、Li,Y,Tlの組合わせが63.9% (46機関)と大部分であったが、その他として他の3~6元素の組合わせも用いられた(表2-8-3)。しかし分析結果との関係では、一定の傾向はみられなかった。

(8) 内標準物質に関する解析：指定されたICP質量分析法では、内標準物質としてタリウムが規定されており、内標準法を採用した全回答の90.0% (45機関)がタリウムを使用している。残りの5機関は、Y (3機関)、Pt、Rhを用いていた(表2-8-4)。分析結果との関係は、タリウム以外の内標準の回答数が少ないため、分からない。

## 8.5 まとめ

異常値棄却後の分析平均値は、設定値とほとんど同じであり、多くの機関で分析操作が正しく行われたと言える。今回の分析結果からは、分析結果に影響を与える要因のほとんどは、分析結果と一定の傾向は認められなかった。しかし分析法の定量法に関する解析では、検量線法は内標準法に比べて平均値が高くなり、室間精度も大きくなった。この原因

として、他の要因、特に前処理法の影響が考えられるが、解析した結果ではその影響はなかった。今回の試料ではウランに対してNaClが約40000倍程度共存しており、このために質量分析において精度の低下が生じたと推定した。その結果、検量線法ではこれらの影響を補正できずに分析結果がやや高くなり、また室間精度も大きくなったと考えられる。

表 2 - 8 - 1 使用した水の純度に関する解析 (公的機関)

水	回答数	平均値 m g / l	室間精度	
			S . D .	C V %
蒸留水	2	0.000365	-	-
イオン交換水	2	0.000361	-	-
その他	9	0.000372	0.000046	12.4

(民間機関)

水	回答数	平均値 m g / l	室間精度	
			S . D .	C V %
蒸留水	11	0.000361	0.0000211	5.8
イオン交換水	17	0.000373	0.00002	5.3
その他	32	0.000376	0.0000288	7.7

(全体)

水	回答数	平均値 m g / l	室間精度	
			S . D .	C V %
蒸留水	13	0.000362	0.0000193	5.3
イオン交換水	19	0.000372	0.000033	8.9
その他	41	0.000375	0.0000327	8.7

表 2 - 8 - 2 バックグラウンド補正に関する解析 (公的機関)

補正	回答数	平均値 m g / l	室間精度	
			S . D .	C V %
バックラウンド補正有	2	0.000402	-	-
バックラウンド補正無	11	0.000363	0.00005	13.7

(民間機関)

補正	回答数	平均値 m g / l	室間精度	
			S . D .	C V %
バックラウンド補正有	7	0.00036	0.0000207	5.7
バックラウンド補正無	52	0.000374	0.0000259	6.9

(全体)

補正	回答数	平均値 m g / l	室間精度	
			S . D .	C V %
バックラウンド補正有	9	0.000369	0.0000321	8.7
バックラウンド補正無	63	0.000372	0.000311	8.4

表 2 - 8 - 3 チューニングに用いた元素に関する解析 ( 公的機関 )

元素	回答数	平均値 m g / l	室間精度	
			S . D .	C V %
Li, Y, Tl	8	0.00038	0.0000578	15.2
Be, Y, Tl, 又は Bi	-	-	-	-
その他	5	0.000352	0.0000333	9.5

( 民間機関 )

元素	回答数	平均値 m g / l	室間精度	
			S . D .	C V %
Li, Y, Tl	38	0.000374	0.0000235	6.3
Be, Y, Tl, 又は Bi	1	0.00037	-	-
その他	20	0.000371	0.0000304	8.2

( 全体 )

元素	回答数	平均値 m g / l	室間精度	
			S . D .	C V %
Li, Y, Tl	46	0.000375	0.0000313	8.4
Be, Y, Tl 又は Bi	1	0.00037	-	-
その他	25	0.000367	0.00031.3	8.5

表 2 - 8 - 4 内標準物質に関する解析 ( 公的機関 )

内標準物質	回答数	平均値 m g / l	室間精度	
			S . D .	C V %
タリウム	6	0.000346	0.0000361	10.4
その他	2	0.00037	-	-

( 民間機関 )

内標準物質	回答数	平均値 m g / l	室間精度	
			S . D .	C V %
タリウム	39	0.000368	0.0000138	3.7
その他	3	0.000349	0.000011	3.2

( 全体 )

内標準物質	回答数	平均値 m g / l	室間精度	
			S . D .	C V %
タリウム	45	0.000365	0.0000193	5.3
その他	5	0.000357	0.0000141	3.9

## 9 . ノニルフェノール

### 9 . 1 分析法の概要

ノニルフェノールの分析は、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」(平成10年環境庁水質保全局水質管理課、以下、「環境ホルモン測定方法通知」と表記)に示された方法に従うものとした。配布された模擬水質試料をメタノール及び水で10000倍に希釈して、測定試料を調製する。これを溶媒で抽出するか固相で抽出して濃縮後、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で直接、あるいは硫酸ジエチルでエチル化したものを測定する。模擬水質試料中の設定濃度は0.90 µg/l(全異性体)とした。

### 9 . 2 調査結果の概要

回答数は公的機関19件、民間機関72件、合計91件であった。この回答数は、他の環境ホルモン物質と同様な数字であった。用いられた分析方法を資料編表2 - 6 - 6に示す。回答された分析結果のうち、「ND」など検出能力の不足による棄却が2件あった。また、Grubbsの方法により棄却されたものが3件あり、いずれも上限値(1.58 µg/l)を超えたものであった(資料編表3 - 3 - 1(1))。これらの異常値を棄却した後の分析値の平均は、公的機関で0.797 µg/l(16件、CV: 31.1%)、民間機関で0.755 µg/l(70件、CV: 32.7%)、全体で0.763 µg/l(86件、CV: 32.3%)であった(資料編表3 - 3 - 3)。これらの値は設定濃度よりも低いものであった。回答された分析値のヒストグラムは、分布の幅の広いものであった(資料編図3 - 2 - 6)。頻度が最大となる階級は、「1.15~1.25」と設定濃度に近いが、全体としては低濃度側に裾を引く分布となっている。

### 9 . 3 分析結果に影響した要因

(1)分析者の経験度に関する解析：分析者の昨年度の分析検体数と、分析結果との関係について解析を行った(資料編表3 - 4 - 6 - b)。多くが50検体未満の階層に該当するためか(78.0%)、平均値、室間精度とも有意差はなく、一定の傾向は見られなかった。また、分析者の分析業務経験年数と分析結果との関係について解析を行った(資料編表3 - 4 - 6 - c)。平均値、室間精度とも有意差は認められず、一定の傾向は見られなかった。

(2)室内測定精度に関する解析：測定を3回以上行っている回答を対象に、室内測定精度と分析結果との関係を解析した(資料編表3 - 4 - 6 - d)。平均値には有意差は認められなかった。室間精度では、2%以上5%未満(CV: 27.2%)と10%以上(CV: 47.8%)の間に有意差が見られたが、一定の傾向があるとまでは言えなかった。

表 2 - 9 - 1 測定方法と分析結果との関係

測定方法	件数	平均 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV (%)
直接	58	0.781	0.278	38.6
エチル化	21	0.719	0.161	22.4
TMS化	7	0.751	0.113	15.1

表 2 - 9 - 2 抽出方法と分析結果との関係

抽出方法	件数	平均 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV (%)
溶媒抽出	43	0.773	0.254	34.8
固相抽出	43	0.753	0.236	31.3

(3)分析方法に関する解析：分析方法に関する解析結果を資料編表 3 - 4 - 6 - e に示す。分析方法と分析結果との関係については、平均値にはほとんど差は見られなかった。室間精度は固相抽出-GC/MS(エチル化)が、溶媒抽出-GC/MS、固相抽出-GC/MS及び溶媒抽出-GC/MS(エチル化)に比べて有意に良好であった。また、TMS化して測定する方法も、誘導体化せずに分析する方法に比べて、室間精度が有意に良好であった(表 2 - 9 - 1)。よって、何らかの誘導体化を検討した方が、精度を上げるのには有利であると考えられる。抽出方法に関しては、溶媒抽出と固相抽出の間に平均値と室間精度に有意な違いは見られなかった(表 2 - 9 - 2)。溶媒抽出に使用された溶媒は、いずれもジクロロメタンであった。

(4)クリーンアップの方法に関する解析：クリーンアップの方法に関する解析結果を資料編表 3 - 4 - 6 - f に示す。回答のほとんど(94.2%)はクリーンアップを行っておらず、クリーンアップの方法と分析結果の関係については解析できなかった。

(5)固相抽出法に関する解析：固相の種類及び充填材の材質に関する解析結果を資料編表 3 - 4 - 6 - g に示す。固相の種類はカラム型がディスク型よりも多かった。カラム型とディスク型の間に、平均値及び室間精度に有意差は見られなかった(表 2 - 9 - 3)。充填材の材質はポリスチレン系のものが多かった。また、固相の脱水方法について解析を行った結果を表 2 - 9 - 4 にまとめた。脱水方法として、吸引を採用したという回答が最も多かった。これらの間で、平均値はシリンジ加圧や脱水操作を省いたものがやや低いようにも見られたが、有意差はなかった。室間精度は遠心分離が吸引及びシリンジ加圧よりも劣っていた。

表 2 - 9 - 3 固相抽出に使用する固相の種類と分析結果との関係

固相の種類	件数	平均 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV (%)
カラム型	29	0.729	0.246	33.8
ディスク型	14	0.805	0.222	27.6

表 2 - 9 - 4 固相抽出における脱水方法と分析結果との関係

脱水方法	件数	平均 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV (%)
遠心分離	5	0.723	0.414	57.2
吸引	22	0.763	0.214	28.0
シリンジ加圧	7	0.685	0.157	23.0
窒素ガス通気	5	0.853	0.305	35.8
脱水操作省略	1	0.550	-	-

表 2 - 9 - 5 定量方法と分析結果との関係

定量方法	件数	平均 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV (%)
検量線	8	0.762	0.373	49.0
標準添加	2	0.876	-	-
内標準	72	0.765	0.234	30.5

(6)定量方法に関する解析：分析方法別の定量方法に関する解析結果を資料編表 3 - 4 - 6 - h に示す。溶媒抽出-GC/MS及び固相抽出-GC/MSにおいて、検量線法を採用した比率は17.5%、標準添加法は3.2%、内標準法は79.3%であった。分析結果の平均値については、溶媒抽出、固相抽出とも、検量線法と内標準法に差が見られなかった。室間精度については、固相抽出において、内標準法が検量線法よりも有意に良好であった。GC/MS(エチル化)及びGC/MS(TMS化)では、全ての回答が内標準法であった。すべての分析法を通して定量方法毎に解析を行った結果を表 2 - 9 - 5 に示す。平均値には有意差は見られなかったが、室間精度は内標準法が検量線よりも有意に良好であった。このことから、定量方法と

しては、検量線法よりも内標準法を選択した方がよいと考えられる。

(7)GCカラムに関する解析：ノニルフェノールは多くの異性体の混合物であり、GCカラムの選択やその状態に定量結果が左右されるおそれがある。カラムの液相の種類とカラム長について解析を行った。液相の種類で最も多かったものは、5%フェニル\*であり(76件、平均値：0.765 μg/l、CV：30.1%)、次に100%メチルであった(6件、平均値：0.632 μg/l、CV：48.8%)。他に50%フェニル(2件)や14%シアノプロピル(1件)があった。平均値、室間精度共に100%メチルで若干劣っているようにも見えるが、有意差はなかった。カラム長で最も多かったのは30mであり(74件、平均値：0.746 μg/l、CV：29.6%)、次に25m(8件、平均値：1.005 μg/l、CV：28.5%)、15m(4件、平均値：0.593 μg/l、CV：64.0%)であった。平均値では30mと25mの間に有意差が観察された。室間精度では有意差はなかったが、15mのカラムではCVが比較的高く、カラム長の短さが異性体の分離に悪影響を与えている可能性がある。

(8)分析ブランクと分析結果との関係：試料の応答値と分析ブランクの応答値の比を、いくつかの階層に分類して分析値との関係を検討した(表2-9-6)。ブランクの応答値の最も高いものは、試料の応答値の52%に達した。一部の階層間で分析結果の平均値に有意差が観察されたが、一定の傾向は確認されなかった。

表2-9-6 ブランクの応答値のサンプルの応答値に対する比率と分析結果との関係

ブランクの 応答値の比(%)	件数	平均(μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV (%)
~1	24	0.768	0.251	32.6
1~2	8	0.776	0.138	17.8
2~5	11	0.877	0.173	19.7
5~10	10	0.741	0.155	20.9
10~	18	0.699	0.253	36.2

(9) その他：報告書に添付されたクロマトグラムを見ると、明らかにカラムやインサートの状態が悪いと考えられるもの(ピークの分離が悪い、テーリング、カラムブリードが多い)があった。カラム等の状態によってクロマトグラムがどのように変わるかを図2-9-1に例示した。

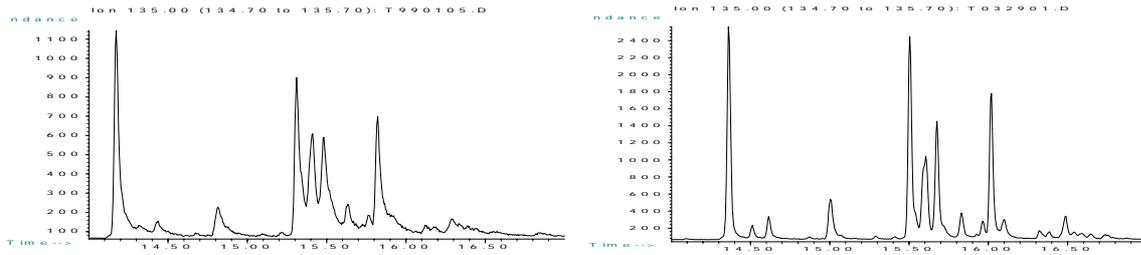


図 2 - 9 - 1 カラム等の状態によるSIMクロマトグラムの違い

(1ng/μl標準溶液、直接測定、m/z=135)

左...カラム等の状態が悪い場合、右...カラム等の状態が良い場合

#### 9.4 まとめ

異常値棄却後の分析平均値は0.763 μg/lであり、設定値の84.8%となった。室間精度はCV値で32.3%と大きい値となった。本調査では複数の分析方法が指定されているため、誤差要因が多岐にわたって特定が困難である。しかし、いくつか誤差に関係すると思われる要因が見えており、例えば試料を直接GC/MSで測定するよりも、誘導體化を試みた方が室間誤差が改善される。また、定量方法として検量線法よりも内標準法を採用した方が、室間精度が改善される傾向にある。分析平均値が設定値よりも低くなるのは、抽出に関わる様々な要因から回収率が低くなるためと推測される。

ノニルフェノールは界面活性剤原料等として用いられており、分析に使用した水や器具からの汚染が問題となる。ブランクの応答値の試料のそれに対する比率を見たところ、最も高い例で52%という回答があり、分析を行う上でブランクを下げるために十分注意を払う必要がある。また、ノニルフェノールは多数の異性体の混合物であり、ピークの分離が悪かったり、小さなピークが観察されないなどの現象が起こりうる。こうした現象を避けるために、GC/MSの調整を十分に行う必要がある。

(\*) カラム液相の表記：5%フェニル = 5%ジフェニル95%ジメチルシロキサン、100%メチル = ジメチルシロキサン、50%フェニル = 50%ジフェニル-50%ジメチルシロキサン、14%シアノプロピル = 14%シアノプロピルフェニル-86%ジメチルシロキサン。

## 10.4-t-オクチルフェノール

### 10.1 分析法の概要

4-t-オクチルフェノールの分析法は、環境ホルモン測定方法通知に示された方法に従うものとした。配布された模擬水質試料をメタノール及び水で10000倍に希釈して測定試料を調製する。これを溶媒で抽出するか固相で抽出して濃縮後、GC/MSで直接、あるいは硫酸ジエチルでエチル化したものを測定する。模擬水質試料中の設定濃度は0.15 µg/lとした。

### 10.2 調査結果の概要

回答数は公的機関21件、民間機関80件、合計101件であった。この回答数は、他の環境ホルモン物質と同様な数字であった。用いられた分析方法を資料編表2-6-7に示す。回答された分析結果のうち、「ND」など検出能力の不足により棄却されたものはなかった。Grubbsの方法により棄却されたものは6件あり、いずれも上限値(0.267 µg/l)を超えたものであった(資料編表3-3-1(1))。これらの異常値を棄却した後の分析値の平均は、公的機関で0.132 µg/l(19件、CV: 32.1%)、民間機関で0.135 µg/l(76件、CV: 28.6%)、全体で0.135 µg/l(95件、CV: 29.2%)であった(資料編表3-3-3)。これらの値は、設定濃度よりも低いものであった。回答された分析値のヒストグラムは、分布の幅の広いものであった(資料編図3-2-7)。頻度が最大となる階級は「0.95~1.15」であり、低濃度側に裾を引く分布を示した。

### 10.3 分析結果に影響した要因

(1)分析者の経験度に関する解析：分析者の昨年度の分析検体数と、分析結果との関係について解析を行った(資料編表3-4-7-b)。多くが50検体未満の階層に該当するためか(81.3%)、平均値、室間精度とも有意差は認められず、一定の傾向は見られなかった。また、分析者の分析業務経験年数と、分析結果との関係について解析を行った(資料編表3-4-7-c)。平均値については有意差が見られなかった。室間精度において、2年未満(CV:33.1%)と10年以上(CV: 23.3%)に有意差が見られたが、全体としては一定の傾向は見られなかった。

(2)室内測定精度に関する解析：測定を3回以上行っている回答を対象に、室内測定精度と分析結果との関係を解析した(資料編表3-4-7-d)。平均値には有意差は認められなかった。室間精度では、10%以上(CV: 48.1%)とその他の階層の間に有意差が見られ、室内精度が悪化すると室間精度も悪化するように見受けられたが、一定の傾向があるとは言えなかった。

表 2 - 1 0 - 1 測定方法と分析結果との関係

測定方法	件数	平均 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV (%)
直接	66	0.139	0.0442	31.7
エチル化	22	0.125	0.0223	17.8
TMS化	9	0.120	0.0220	18.4

表 2 - 1 0 - 2 抽出方法と分析結果との関係

抽出方法	件数	平均 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV (%)
溶媒抽出	49	0.137	0.0435	31.8
固相抽出	46	0.133	0.0346	26.1

(3)分析方法に関する解析：分析方法に関する解析結果を資料編表 3 - 4 - 7 - e に示す。分析方法と分析結果との関係については、平均値はエチル化、TMS化など誘導体化して測定する方法が低いように見えたが、有意差はなかった。室間精度は、固相抽出-GC/MS(エチル化)が、溶媒抽出GC/MS、固相抽出GC/MS及び溶媒抽出-GC/MS(エチル化)に比べて有意に良好であった。TMS化して測定する方法は、誘導体化せずに分析する方法に比べて室間精度が良好であるように見えたが、有意差はなかった(表 2 - 1 0 - 1)。抽出方法に関しては、溶媒抽出と固相抽出の間に、平均値及び室間精度に有意差は見られなかった(表 2 - 1 0 - 2)。溶媒抽出に使用された溶媒は、いずれもジクロロメタンであった。

(4)クリーンアップの方法に関する解析：クリーンアップの方法に関する解析結果を資料編表 3 - 4 - 7 - f に示す。回答数のほとんど(94.7%)はクリーンアップを行っておらず、クリーンアップの方法と分析結果の関係については解析できなかった。

(5)固相抽出法に関する解析：固相の種類及び充填材の材質に関する解析を資料編表 3 - 4 - 7 - g に示す。固相の種類は、カラム型がディスク型よりも多かった。カラム型とディスク型の間に、平均値及び室間精度に有意な違いは見られなかった(表 2 - 1 0 - 3)。充填材の材質はポリスチレン系のものが多かった。充填材の材質による平均値及び室間精度の違いは観察されなかった。また、固相の脱水方法について解析を行った結果を表 2 - 1 0 - 4 にまとめた。脱水方法として、吸引を採用したという回答が最も多かった。平均値は脱水操作を省いたものがやや低かったが、全体としては大きな差はなかった。また、室間精度は吸引が他の操作に比べて劣っているようにも見受けられたが、有意差はなかった。ノニルフェノールの結果と合わせて考えると、特定の脱水操作を取ると室間精度が悪化すると見るよりは、回答件数が少なかったために統計誤差が大きくなったと考えるべき

である。

表 2 - 1 0 - 3 固相抽出に使用した固相の種類と分析結果との関係

固相の種類	件数	平均 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV (%)
カラム型	30	0.134	0.0390	29.2
ディスク型	15	0.128	0.0248	19.3

表 2 - 1 0 - 4 固相抽出における脱水方法と分析結果との関係

脱水方法	件数	平均 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV (%)
遠心分離	4	0.129	0.0192	14.9
吸引	25	0.131	0.0406	31.0
シリンジ加圧	8	0.137	0.0272	19.9
窒素ガス通気	3	0.123	0.0121	9.86
無水硫酸ナトリウム	1	0.144	-	-
脱水操作無し	1	0.112	-	-

(6)定量方法に関する解析：分析方法別の定量方法に関する解析結果を資料編表 3 - 4 - 7 - h に示す。溶媒抽出-GC/MS及び固相抽出-GC/MSにおいて、検量線法を採用した比率が17.5%、標準添加法が3.2%、内標準法が79.3%であった。分析結果の平均値については、溶媒抽出、固相抽出とも、検量線法が内標準法よりも有意に高かった。室間精度については、内標準法と検量線法で差は見られなかった。GC/MS(エチル化)及びGC/MS(TMS化)では、全ての回答が内標準法であった。すべての分析法を通して定量方法毎にまとめた結果を表 2 - 1 0 - 5 に示す。平均値は検量線法が有意に高かった。個々の分析結果を見ると、検量線法による結果にはGrubbsの方法による棄却上限値に近いものが多く含まれており、これらが平均値を引き上げたものと推測される。室間精度には有意差は認められなかった。

表 2 - 1 0 - 5 定量方法と分析結果との関係

定量方法	件数	平均 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV (%)
検量線	11	0.170	0.0511	30.1
標準添加	2	0.141	-	-
内標準	77	0.129	0.0351	27.2

(7)GCカラムに関する解析：フェノール類は極性の高い物質であり、GCカラムの選択やその状態によって定量結果が左右されるおそれがある。ここでは、液相の種類とカラム長について解析を行った。液相の種類で最も多かったものは、5%フェニルであり(82件、平均値：0.136 μg/l、CV：27.3%)、次に100%メチルであった(8件、平均値：0.136 μg/l、CV：35.4%)。他に50%フェニル(3件)や14%シアノプロピル(1件)があった。室間精度で100%メチルが若干劣っているようにも見られるが、有意差はなかった。カラム長についての解析であるが、最も多かったのは30m(82件、平均値：0.135 μg/l、CV：27.8%)、次に25mであった(8件、平均値：0.121 μg/l、CV：41.9%)。他に15m(4件)、60m(1件)があった。平均値、室間精度共に有意差は見られなかった。

(8)分析ブランクと分析結果との関係：試料の応答値と分析ブランクの応答値の比を、いくつかの階層に分類して分析値との関係を検討した(表 2 - 1 0 - 6)。ブランクの応答値の最も高いものは、サンプルの応答値の40%に達した。平均値及び室間精度に有意差はなかった。

表 2 - 1 0 - 6 ブランクの応答値のサンプルの応答値に対する比率と分析結果との関係

ブランクの 応答値の比 (%)	件数	平均 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV (%)
~ 1	45	0.132	0.0331	25.1
1 ~ 2	9	0.134	0.0452	33.7
2 ~ 5	10	0.121	0.0294	24.4
5 ~ 10	6	0.130	0.0356	27.4
10 ~	4	0.136	0.0148	10.9

(9) その他：報告書に添付されたクロマトグラムを見ると、明らかにカラムやインサートの状態が悪い(テーリング、カラムブリードが多い)と考えられるものがあった。

#### 10.4 まとめ

異常値棄却後の分析平均値は $0.135 \mu\text{g/l}$ であり、設定値( $0.15 \mu\text{g/l}$ )の90.0%となった。室間誤差はCV値で29.2%と大きい値であった。本調査では複数の分析方法が指定されているため、誤差要因が多岐にわたって特定が困難である。しかし、いくつか誤差に関係すると思われる要因が見えており、例えば試料を直接GC/MSで測定するよりも、エチル化して測定した方が室間誤差が改善される。分析平均値が設定値よりも低くなるのは、抽出に関わる様々な要因から回収率が低くなるためと推測される。

4-t-オクチルフェノールは界面活性剤原料等として用いられており、分析に使用した水や器具からの汚染が問題となる。ブランクの応答値の試料のそれに対する比率を見たところ、最も高い例で40%という回答があり、分析を行う上でブランクを下げるために十分注意を払う必要がある。

## 11. フタル酸ジ-2-エチルヘキシル

### 11.1 分析方法の概要

配付試料（共通試料3）に含まれるフタル酸ジ-2-エチルヘキシルを「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」（平成10年環境庁水質保全局水質管理課、以下「環境ホルモン測定方法通知」という）に定める方法に従って分析した。配布された模擬水質試料をメタノールおよび水で10,000倍に希釈したものを測定用試料とし、含まれるフタル酸ジ-2-エチルヘキシルを塩化ナトリウムを加えてヘキサンへと溶媒抽出・濃縮する。このヘキサン中に含まれるフタル酸ジ-2-エチルヘキシルをガスクロマトグラフ質量分析法により分析する。

### 11.2 調査結果の概要

回答数は公的機関25、民間機関90、全体で115であり、他の環境ホルモン物質とほぼ同数であった。用いられた分析方法は指定した方法である溶媒抽出の後にGC/MSにより測定したものが113機関（98.3%）であり、その他に指定外の方法として固相抽出の後にGC/MSで測定したものが2機関（1.7%）あった（資料編表2-6-8参照）。明らかに濃度計算の間違いや記述の誤りと認められるもの（民間機関2件）を訂正した後に（資料編表3-1-1参照）分析結果について異常値の検定を行った。Grubbsの方法により両側確率5%で統計的異常値と判定されたものが8件（棄却率7.0%）あった（資料編表3-3-1参照）。回答された分析結果のヒストグラムは分布の幅が広いが、平均値からの相対値が1.05から1.15の間で最大値を示しており、この区分内に設定値も含まれていた。

### 11.3 調査結果に及ぼす個別要因の考察

#### （1）分析者の昨年度の検体数との関係

分析者の昨年度のフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの分析検体数を4階層に分別して、分析経験と結果との相関を検討した（資料編表3-4-9-b参照）。平均値と室間精度には一定の傾向は認められない。しかし各階層の中で3回以上測定を行った機関の標準偏差を抜き出して平均した結果（表2-11-1）を比較すると危険率5%で50未満と50-100間で有意な差があった。50未満の階の値が高めであることも考えると、経験量が乏しい機関では室内精度が低下している可能性がある。

#### （2）分析者の経験年数との関係

分析者の経験年数を4階層に分別して分析経験と結果との相関を検討した。資料編表3-4-9-cに示す。民間機関および全体の結果で10年以上の階層で他の階層よりも室間精度がいくらか高い値となった。一方各階層の中で3回以上測定を行った機関の標準偏差を抜き出して平均したが（表2-11-2）大きな差はなかった。

#### （3）室内測定精度に関する解析

測定回数が3回以上の機関の結果について室間測定精度の解析を行った（資料編表3-4-9-d参照）。標準偏差（CV%）の値を基に4階層に分別してそれぞれの階層における分析結果の平均値を求めたが大きな差はなかった。

#### （4）分析方法との関係

分析方法に関する解析結果を資料編表 3 - 4 - 9 - e に示す。1 機関 (0.9%) が固相抽出 - GC/MS法を用いており、残り106機関 (99.1%) は指定された溶媒抽出 - GC/MS法で測定していた。

#### (5) クリーンアップの方法との関係

107機関いずれもクリーンアップを行っておらず、クリーンアップの方法と結果との相関は分からなかった (資料編表 3 - 4 - 9 - f 参照)。

#### (6) 溶媒の濃縮方法の解析

目的物質を抽出した有機溶媒を濃縮する操作法をKD法、ロータリーエバポレ - タ (RE) 法、その他の方法に分けて検討した (表 2 - 11 - 3)。その他の方法では56機関が窒素ガスの吹きつけによっており、4機関がこれら以外またはこれらの方法の併用、そしてその他の内の38機関はコンタミネーションを避けるために濃縮操作を行っていなかった。KD法と窒素ガス吹きつけ法には危険率5%で有意差が見られたが、それ以外には明確な差は認められなかった。

#### (7) 試料の濃縮比に関する検討

平成11年度の実施要領では10,000倍希釈した試料を95mL使用して最終的にはヘキサンの1mL試料へと濃縮することが指定されているが、実際には使用した試料水の量および濃縮率はまちまちであった。そこで濃縮率を要領で指定した95倍、1から50倍未満、50倍から95倍未満、および95倍を越えるものの4階層に分けて解析した (表 2 - 11 - 4)。濃縮率と定量値および室間精度には有意差は見られなかった。一方それぞれの階層の結果で3回以上の測定を行って標準偏差を報告しているものについて平均値を求めて室内精度を検定したが、有意な差は見られなかった (表 2 - 11 - 5)。

#### (8) 使用した水のバックグラウンド値との関係

測定に使用する水からの汚染を検討するために、各機関が希釈水として使用した水のバックグラウンド濃度を5階層に分別して検討した (表 2 - 11 - 6)。一方、各階層の結果で3回以上の測定を行ったものの標準偏差を抜き出して室内精度の平均を求めた (表 2 - 11 - 7)。平均値と室間精度には一定の傾向は見られなかったが、室内精度はバックグラウンド値の上昇と共に悪くなるように見える。

#### (9) 分析方法別の定量法に関する解析

分析方法別の定量法に関する解析結果を資料編表 3 - 4 - 9 - g に示す。いずれの方法でも有意差は認められなかった。内標準に使用されていた物質としてはナフタレン - d8、フェナントレン - d10、フルオランテン - d10、クリセン - d10、ピレン - d10、アントラセン - d10、ニトロベンゼン、フタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル - d4であった。

#### (10) 標準物質の調製法に関する解析

検量線に使用する標準原液を購入した場合と自作した場合について比較を行った (表 2 - 11 - 8)。自作の平均値が僅かに高いが、平均値、室間精度ともに危険率5%で有意差は認められなかった。

#### (11) サロゲート物質の使用に関する解析

サロゲート物質の使用の有無に関する解析結果を資料編表 3 - 4 - 9 - h に示す。危険率5%で室間精度に有意差があり、サロゲート物質を使用している機関の値の精度がよい傾向を示した。

(12) 分析機関の国際的認証の取得との関係

国際的認証の取得と測定値との相関を表2-11-9に示した。

(13) 分析結果と使用機器メーカーの関係

測定に使用されたGC/MSのGC部およびMS部についてメーカー別に結果を比較した。GC部とMS部の組み合わせはGC部が6社、MS部が5社で8つの組み合わせが使用されていた。この内で使用機関が多かった上位4組とその他の分析結果を表2-11-10に示す。

(14) 分析に要した日数と結果の関係

報告書に記載された分析開始日と分析終了日から測定に要した日数を求めて5階層に分類し、結果との関係を検討した(表2-11-11)。平均値は日数の上昇とともに僅かに減少しているが、危険率5%での検定では有意差は認められなかった。一方これらの結果の中で3回以上の測定を行ったものの標準偏差を抜き出して平均した(表2-11-12)。誤差が大きいため明確な議論はできないが、測定に要した日数が長くなると室内精度が幾らか減少しているようにも見える。

(15) その他

報告書に記載されたコメントはおおむね以下のような内容であった。

- ・ 実験に使用する水の洗浄法に関するもの(活性炭カラムによる洗浄など)
- ・ 器具の洗浄に関するもの(有機溶媒による洗浄後、乾熱器で空焼きするなど)
- ・ 抽出操作に関するもの(メスフラスコ-攪拌子での抽出操作の信頼性など)
- ・ 濃縮操作に関するもの(コンタミネーションの危険性など)

#### 11.4 まとめ

異常値棄却後の平均値は4.38 μg/Lであり、設定値の88%となった。また室間精度もCV値で34.7%と大きめの値となった。本調査では前処理と測定法について単一の方法を提示しているが、回答を見ると抽出方法や濃縮倍率などを各分析担当者が様々にアレンジしており、誤差要因は複雑で特定することは難しい。しかし全体として分析値が設定値よりも低く求められていることから、前処理操作全体での回収率が一因であると思われる。特にコメントで幾つかの機関から指摘されたように、メスフラスコを用いて攪拌子で攪拌して抽出するという操作は回転速度やメスフラスコの首径などで試料水相とヘキサン相との接触面積が大きく変化するため抽出効率が均一にならない可能性がある。また試料の希釈に使用する水の汚染度に関しても注意を要すると考えられる。定量法ではサロゲート物質を使用することで室間精度が上昇し、また室内精度も幾らか上昇しているようにも見られた。これら以外の定量操作には大きな誤差要因は見あたらなかった。

表 2-11-1 昨年度の検体数と測定値の標準偏差との関係

昨年度検体数	件数	平均値	S. D.	CV%
50未満	46	0.344	0.258	75.0
50以上100未満	3	0.211	0.052	24.6
100以上500未満	13	0.200	0.216	108.0
500以上	1	0.037	-	-

表 2-11-2 分析者の経験年数と測定値の標準偏差との関係

経験年数	件数	平均値	S. D.	CV%
2年未満	17	0.300	0.206	68.7
2年以上5年未満	19	0.316	0.275	87.0
5年以上10年未満	14	0.299	0.257	86.0
10年以上	16	0.336	0.314	93.5

表 2-11-3 溶媒の濃縮方法と測定値との関係

濃縮方法	件数	平均値	S. D.	CV%
KD法	3	3.56	0.771	21.7
RE法	5	3.93	1.44	36.6
ガス吹き付け法	56	4.56	1.60	35.2
その他	4	5.36	-	-
濃縮操作無し	38	4.19	1.43	34.1

表 2-11-4 溶媒の濃縮比と測定値との関係

濃縮比	件数	平均値	S. D.	CV%
50倍未満	31	4.33	1.73	39.8
50倍-95倍未満	15	4.27	1.25	29.2
95倍	38	4.50	1.29	28.6
95倍超	22	4.41	1.76	39.9

表 2-11-5 溶媒の濃縮比と測定値の標準偏差との関係

濃縮比	件数	平均値	S. D.	CV%
50倍未満	20	0.323	0.291	90.1
50倍-95倍未満	10	0.276	0.225	81.5
95倍	25	0.316	0.241	76.3
95倍超	11	0.321	0.304	94.7

表 2-11-6 使用した水のバックグラウンド値と測定値との関係

BG値 ( $\mu\text{g/L}$ )	件数	平均値	S. D.	CV%
0.2未満	24	4.53	1.41	31.1
0.2-0.5未満	28	4.40	1.34	30.5
0.5-1.0未満	17	4.33	1.26	29.1
1.0-5.0未満	19	4.15	1.98	47.7
5.0超	9	4.68	1.42	30.3

表 2-11-7 使用した水のバックグラウンド値と測定値の標準偏差との関係

BG値 ( $\mu\text{g/L}$ )	件数	平均値	S. D.	CV%
0.2未満	15	0.184	0.198	107.6
0.2-0.5未満	17	0.261	0.191	73.2
0.5-1.0未満	13	0.441	0.214	48.5
1.0-5.0未満	13	0.345	0.359	104.1
5.0超	4	0.432	0.253	58.6

表 2-11-8 標準溶液の調製方法と測定値との関係

調製方法	件数	平均値	S. D.	CV%
購入	59	4.22	1.44	34.1
自作	47	4.62	1.58	34.2

表 2-11-9 国際認証と測定値との関係

認証の有無	件数	平均値	S. D.	CV%
認証有	21	4.37	1.05	24.0
認証無	73	4.37	1.61	36.8

表 2-11-10 使用機器メーカーと測定値との関係

メーカー	件数	平均値	S. D.	CV%
A社	45	4.44	1.54	34.7
B社	29	4.44	1.61	36.3
C社	18	4.11	1.33	32.4
D社	7	4.74	0.968	20.4
その他	8	4.09	-	-

表 2-11-11 分析に要した日数と測定値との関係

日数	件数	平均値	S. D.	CV%
1日未満	27	4.50	1.71	38.0
1日	31	4.44	1.25	28.2
2日	10	4.41	1.82	41.3
3日以上8日未満	23	4.27	1.60	37.5
8日以上	13	4.27	1.53	35.8

表 2-11-12 分析に要した日数と測定値の標準偏差との関係

日数	件数	平均値	S. D.	CV%
1日未満	16	0.176	0.111	63.1
1日	18	0.355	0.257	72.4
2日	5	0.181	0.111	61.3
3日以上8日未満	15	0.368	0.274	74.5
8日以上	11	0.449	0.357	79.5

## 12. ビスフェノールA

### 12.1 分析方法の概要

配付試料（共通試料3）に含まれるビスフェノールAを「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」（平成10年環境庁水質保全局水質管理課、以下「環境ホルモン測定方法通知」という）に定める方法に従って分析した。配布された模擬水質試料をメタノールおよび水で10,000倍に希釈したものを測定用試料とし、含まれるビスフェノールAを塩化ナトリウムを加えてジクロロメタンへと溶媒抽出するか、固相に吸着させた後にジクロロメタンまたは酢酸メチルにより溶出することで抽出・濃縮し、これに修飾試薬を添加することでトリメチルシリル基またはエチル基を導入し、これらの誘導体をガスクロマトグラフ質量分析法により分析した。

### 12.2 調査結果の概要

回答数は公的機関20、民間機関89、全体で109であり、他の環境ホルモン物質とほぼ同数であった。用いられた分析方法は、溶媒抽出の後にトリメチルシリル誘導体化してGC/MSにより測定したものが53機関（48.6%）、固相抽出の後にトリメチルシリル誘導体化してGC/MSにより測定したものが27機関（24.8%）、溶媒抽出の後にエチル誘導体化してGC/MSで測定したものが7機関（6.4%）、固相抽出の後にエチル誘導体化してGC/MSにより測定したものが17機関（15.6%）であった。その他に指定外の方法として溶媒抽出の後に誘導体化せずに直接GC/MSで測定したものが1機関（0.9%）、固相抽出の後に誘導体化せずに直接GC/MSで測定したものが2機関（1.8%）、溶媒抽出の後にHPLCで測定したものが2機関（1.8%）あった（資料編表2-6-9参照）。濃度計算の間違いや記述の誤りと認められるもの（民間機関5件）を訂正した後に（資料編表3-1-1参照）分析結果について異常値の検定を行った。Grubbsの方法により両側確率5%で統計的異常値と判定されたものが10件（棄却率9.2%）あった（資料編表3-3-1参照）。回答された分析結果のヒストグラムは分布の幅が広く、最大値をとる階級は実際の設定濃度よりも小さい値となっていた。

### 12.3 調査結果に及ぼす個別要因の考察

#### （1）分析者の昨年度の検体数との関係

分析者の昨年度のビスフェノールAの分析検体数を4階層に分別して分析経験と結果との相関を検討した。解析結果を資料編表3-4-8-bに示す。平均値および室間精度には一定の傾向は認められない。しかし各階層の中で3回以上測定を行った機関の標準偏差を抜き出して平均した結果（表2-12-1）を比較すると、危険率5%で50未満と100-500間および50-100と100-500間で有意な差があり、経験量と共に室内精度が上昇していることが分かった。

#### （2）分析者の経験年数との関係

分析者の分析業務経験年数を4階層に分別して、分析経験と結果との相関を検討した。結果を資料編表3-4-8-cに示す。2-5年の階層で他の階層よりも平均値が幾らか低い値となったが、明瞭な傾向は認められない。一方、各階層の中で3回以上測定を行った機関の標準偏差を抜き出して平均した結果（表2-12-2）を比較したが誤差が大きく、一

定の傾向も示さなかった。

#### (3) 室内測定精度に関する解析

測定回数が3回以上の機関の結果について室間測定精度の解析を行った。(資料編表3-4-8-d)標準偏差(CV%)の値を基に4階層に分別してそれぞれの階層における分析結果の平均値を求めたが大きな差はなかった。各階層の平均値の室間精度は個別結果のCV%が10%以上の階層のみ13.6%で他の階層(約30%)と差を示した。しかし回答数に差があることなどから一定の傾向を持つとは認められなかった。

#### (4) 分析方法との関係

分析方法に関する解析結果を資料編表3-4-8-eに示す。回答数としては、溶媒抽出-GC/MS法(TMS誘導体化法)が50.5%、固相抽出-GC/MS法(TMS誘導体化法)が21.2%であり、GC/MS法(TMS誘導体化法)としては71.7%となった。溶媒抽出-GC/MS法(エチル誘導体化法)が7.1%、固相抽出-GC/MS法(エチル誘導体化法)が17.2%であり、GC/MS法(エチル誘導体化法)としては24.3%となった。その他の方法としては誘導体を用いないGC/MS法およびHPLC法が4.0%であった。分析結果との関係については分析方法間において平均値は差が見られなかったが、室間精度は固相抽出-GC/MS法(TMS誘導体化法)が他の方法に比べて最もよくなく、溶媒抽出-GC/MS法(TMS誘導体化法)でもあまりよくなかった。一方エチル誘導体化法を用いた測定では抽出法に依らず室間精度はよい値で安定していた。

#### (5) クリーンアップの方法との関係

クリーンアップは大部分(92.7%)が行っていなかった。従ってクリーンアップの方法と結果との相関は分からなかった(資料編表3-4-8-f参照)。

#### (6) 固相抽出法に使用する固相の種類に関する解析

固相抽出法に使用する固相の種類について解析した(資料編表3-4-8-g参照)。カラム型が61.8%でディスク型が38.2%であった。カラム型、ディスク型いずれもポリスチレン系の固相剤が大部分であった。固相の種類は平均値、室間精度共に一定の傾向を示さなかった。

#### (7) 固相の脱水方法に関する解析

固相抽出を行った後の固相の脱水方法を比較した。(表2-12-3)脱水操作としては遠心によるものが4機関、吸引によるものが17機関、その他が14機関であり、その他の内で12機関が窒素ガス等を用いた吹きつけによるものであった。吸引による脱水が幾らか低い値となった。

#### (8) 溶媒の濃縮方法に関する解析

目的物質を抽出した有機溶媒の濃縮法をKD法、ロータリーエバポレータ(RE)法、その他の方法に分けて検討した(表2-12-4)。その他の方法は窒素ガスの吹きつけがほとんどであった。いずれの方法でも有意の差は認められなかった。

#### (9) 試料の濃縮比に関する検討

平成11年度の実施要領では10,000倍希釈した試料を1,000mL使用して、最終的にはジクロロメタンの1mL試料へと濃縮することが指定されているが、実際には使用した試料水の量および濃縮率はまちまちであった。そこで濃縮率を要領で指定した1,000倍、それ未満、およびそれを越えるものの3階層に分けて解析した。結果を表2-12-5に示す。濃縮率が少

ない場合には定量値が幾らか低く室間精度も幾らかよくないようにも見えるが、危険率5%での検定では有意差は見られなかった。一方それぞれの階層の結果で3回以上の測定を行って標準偏差を報告しているものについて平均値を求めて室内精度を検定した(表2-12-6)。濃縮率が増すと室内精度が悪くなるようにも見えるが、誤差が大きいため危険率5%の検定では有意差は認められなかった。

#### (10) 分析方法別の定量法に関する解析

分析方法別の定量法に関する解析結果を資料編表3-4-8-hに示す。いずれの方法でも検量線法の室間精度が内標準法の値よりも大きい、回答数が少ないことから一定の傾向を認めるには至らなかった。内標準に使用されていた物質としてはフェナントレン-d10、ピレン-d10、フルオランテン-d10、クリセン-d10、ターフェニル-d14、アントラセン-d10、ビスフェノールA-d16であった。

#### (11) 標準物質の調製法に関する解析

検量線に使用する標準原液を購入した場合と自作した場合について比較を行った(表2-12-7)。自作の値が僅かに低いが、平均値、室間精度ともに危険率5%の検定では有意差は認められなかった。

#### (12) サロゲート物質の使用に関する解析

サロゲート物質の使用の有無に関する解析結果を資料編表3-4-8-iに示す。サロゲート物質の使用の有無と分析結果との関係は平均値、室間精度とも一定の傾向は認められなかった。

#### (13) 分析機関の国際的認証の取得との関係

認証の有無と分析結果を比較したが、これらには相関は見られなかった(表2-12-8)。

#### (14) 分析結果と使用機器メーカーの関係

測定に使用されたGC/MSのGC部およびMS部についてメーカー別に結果を比較した。GC部とMS部の組み合わせはGC部が7社、MS部が7社で8つの組み合わせが使用されていた。この内で使用機関の多かった上位3組とその他に分けて解析した結果を表2-12-9に示す。

#### (15) 分析に要した日数と結果の関係

報告書に記載された分析開始日と分析終了日から測定に要した日数を求めて5階層に分類し、結果との関係を検討した(表2-12-10)。平均値は日数の上昇とともに微増し最終的に1日未満と8日以上の間には危険率5%で有意差が認められた。一方これらの結果の中で3回以上の測定を行ったものの標準偏差を抜き出して平均したものを表2-12-11に示す。1日未満と1日の間、1日未満と3-7日の間には有意差が認められ、日数の上昇とともに室内精度が低下しているように見えるが、誤差が大きいため明確な議論はできなかった。

#### (16) その他

報告書に記載されたコメントはおおむね以下のような内容であった。

- ・ 実験に使用する水の洗浄法に関するもの(活性炭カラムによる洗浄など)
- ・ 器具の洗浄に関するもの(有機溶媒による洗浄後、乾熱器で空焼きするなど)
- ・ 固相抽出の回収率に関するもの(流速や脱水操作での影響など)

#### 12.4 まとめ

異常値棄却後の平均値は0.103 µg/Lであり、設定値の86%となった。また室間精度もCV値で29.5%と大きめの値となった。本調査では前処理と測定法にいずれも複数の方法を提示しており、分析担当者はそれぞれを自由選択して使用しているため誤差要因は複雑で特定することは難しい。しかしいずれの方法でも分析値が設定値よりも低く求められていることから、前処理操作全体での回収率が一因であると思われる。資料編図3-2-9のヒストグラムを見ると分布の形は他の環境ホルモン物質に比べて正規分布に近いが、ピークが設定値よりも低値側にずれている。これは本法で用いる抽出系の回収率が理論的に100%にならないことを意味している可能性がある。また個別の方法に関しては特に固相抽出では抽出後の脱水操作の手法により僅かながら差が生じていた。一方定量操作ではTHS誘導体を用いるGC/MS法の室間精度がエチル誘導体を用いるGC/MS法よりもいくらか低くなっていた。定量法など、それ以外の定量操作には大きな誤差要因は見あたらなかった。

表2-12-1 昨年度の検体数と測定値の標準偏差との関係

昨年度検体数	件数	平均値	S. D.	CV%
50未満	40	0.0066	0.0075	113.6
50以上100未満	6	0.0066	0.0047	71.2
100以上500未満	7	0.0026	0.0017	65.4
500以上	—	—	—	—

表2-12-2 分析者の経験年数と測定値の標準偏差との関係

経験年数	件数	平均値	S. D.	CV%
2年未満	10	0.0062	0.0046	74.2
2年以上5年未満	16	0.0028	0.025	892.9
5年以上10年未満	16	0.0080	0.010	125.0
10年以上	17	0.0044	0.0041	93.2

表2-12-3 固相の脱水濃縮方法と測定値との関係

脱水方法	件数	平均値	S. D.	CV%
遠心	4	0.122	0.0169	13.9
吸引	17	0.0952	0.0338	35.5
その他	14	0.115	0.0276	24.0

表2-12-4 溶媒の濃縮方法と測定値との関係

濃縮方法	件数	平均値	S. D.	CV%
KD法	3	0.115	—	—
RE法	51	0.106	0.0234	22.1
その他	33	0.105	0.0333	31.7

表 2-12-5 溶媒の濃縮比と測定値との関係

濃縮比	件数	平均値	S. D.	CV%
1,000倍未満	15	0.0950	0.0385	40.5
1,000倍	74	0.104	0.0273	26.3
1,000倍超	6	0.110	0.0253	23.0

表 2-12-6 溶媒の濃縮比と測定値の標準偏差との関係

濃縮比	件数	平均値	S. D.	CV%
1,000倍未満	8	0.0038	0.0037	97.4
1,000倍	43	0.0061	0.0049	80.3
1,000倍超	5	0.0104	0.0182	175.0

表 2-12-7 標準溶紙の調製方法と測定値との関係

調整方法	件数	平均値	S. D.	CV%
購入	28	0.112	0.0317	28.3
自作	66	0.0994	0.0276	27.8

表 2-12-8 国産認証と測定値との関係

認証の有無	件数	平均値	S. D.	CV%
認証有	25	0.102	0.0303	29.7
認証無	74	0.104	0.0308	29.6

表 2-12-9 使用機器メーカーと測定値との関係

メーカー	件数	平均値	S. D.	CV%
A社	50	0.105	0.0286	27.2
B社	30	0.0984	0.0309	31.4
C社	17	0.106	0.0267	25.2
その他	10	0.0933	-	-

表 2-12-10 分析に要した日数と測定値との関係

日数	件数	平均値	S. D.	CV%
1日未満	12	0.0819	0.0440	53.7
1日	30	0.103	0.0262	25.4
2日	17	0.103	0.0222	21.6
3日以上8日未満	27	0.106	0.0248	23.4
8日以上	9	0.119	0.0283	23.8

表 2-12-11 分析に要した日数と測定値の標準偏差との関係

日数	件数	平均値	S. D.	CV%
1日未満	7	0.0024	0.0012	50.0
1日	17	0.0049	0.0033	67.3
2日	7	0.0048	0.0049	102.1
3日以上8日未満	18	0.0074	0.0052	70.3
8日以上	7	0.011	0.015	136.4

### 1 3 . ピリプチカルブ

#### 1 3 . 1 分析方法の概要

ピリプチカルブは、「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針について」（平成2年環水土第77号）に定める測定方法を参考にして分析することとした。配布された模擬水質試料に塩化ナトリウムを加えて、ヘキサンにより溶媒抽出し、ガスクロマトグラフ質量分析法（以下GC/MSと省略）またはガスクロマトグラフ法（FTD,NPD）（以下GC/ FTD,NPDと省略）により分析する方法である。

暫定指導指針値は0.2mg/l以下とされている。1000倍希釈した分析用模擬試料水中の濃度の設定値は、0.025mg/lである。

#### 1 3 . 2 調査結果の概要

回答数は公的機関37、民間機関118、全体で155機関であった。用いられた分析方法は、溶媒抽出GC/MSが108機関（69.7%）、溶媒抽出GC/FTD,NPDが11機関（7.1%）であった。その他として、固相を用いて抽出を行った機関が34機関（固相抽出GC/MSが33機関（21.3%）、固相抽出GC/FTD,NPDが1機関（0.6%））あった（資料編表2-6-10参照）。公的機関および民間機関ともGC/MSにより分析が行われた割合が高い。

報告された分析結果のうち、「N.D.」等の検出能力が不足したために棄却された回答は1件もなく、Grubbsの方法により両側確立5%で棄却された回答のみであった（資料編表3-3-1参照）。明らかに濃度計算の間違いや記載の誤りとわかった回答数は、6機関であった。この中には、分析試料中の濃度とすべきところを、抽出溶液中の濃度としたものも多く見られた。分析結果について異常値として棄却されたのは、公的機関0（0%）、民間機関2（1.3%）、総計3（1.9%）である。棄却の上限値は0.0445mg/lであり、下限値は0mg/lである（資料編表3-3-2参照）。

異常値棄却後の平均値については、公的機関0.0206mg/l、民間機関0.0228mg/lであり、両者の差はほとんどない。室間精度（CV%）は、公的機関28.4%、民間機関29.5%であり、両者ともばらつきは大きくなっていった。棄却後の全体の平均値は0.0223mg/l、標準偏差は0.00658mg/lである。分析結果のヒストグラムの最大度数階級は「0.95～1.05」で平均値階級と一致していたが設定値からははずれていた。最大度数階級の回答数は21.3%であり、全体の分布は広がっている（資料編図3-2-10参照）。室間精度は、異常値棄却後も29.5 CV%とばらついている（資料編表3-3-3参照）。

#### 1 3 . 3 異常値などの棄却原因

棄却された回答3件は、はすべて上限値を超えていた。この中のいくつかは、標準液の濃度レベルの間違いか、濃度計算の間違いによると考えられる。

#### 1 3 . 4 分析結果に影響した要因

（1）分析者の昨年度の検体数との関係：分析者が昨年ピリプチカルブの分析を行った検体数で4階層に分類し、解析を行った（資料編表3-4-10-b参照）。検体数50以上100未満の検体数を取り扱った階層の平均値が特に低く、室間精度のばらつきが大きい傾向が見

られる。この傾向は、公的機関、民間機関及び全体に共通して見られる。また、全体の平均値を見ると、50未満の検体数の階層との間には有意差が認められる。その他の階層との間では有意差はないが、差が認められることは留意すべきである。

(2) 分析者の経験年数との関係：分析者の分析業務経験年数で4階層に分類し、解析を行った(資料編表3-4-10-c参照)。公的機関及び全体で経験年数2年以上5年未満の階層では、平均値が低く出ている。しかし、一部の水準間で有意差がみられたが、全体として見た場合に顕著な差は見られず、検体数の分類と平均値、室間精度の間には一定の傾向は認められなかった。

(3) 室内測定精度に関する解析：全体を室内精度の変動係数(CV)の値で4群に分けると、室内測定精度5%以内にほぼ6割、室内測定精度2%以内にほぼ2.5割が入っており、10%未満では約9割が入り、良好の結果であった。室内測定精度と平均値の関係については、群間では有意な差は認められず、一定の関係は見られなかった。しかし、室間精度には、一部の郡間で差が見られ、CV%が大きくなると室間精度も悪くなる傾向が見られた(資料編表3-4-10-d参照)。

(4) 分析方法に関する解析：回答数としては、溶媒抽出GC/MSが69.5%、溶媒抽出GC/FTD、NPDが8.6%であった。固相抽出GC/MSが21.9%であった。固相抽出による試料調製法が溶媒抽出法に比べ、平均値が低く出ている傾向が見られるが、分析結果と分析方法の間には、平均値及び室間精度とも差は認められなかった(資料編表3-4-10-e参照)。

(5) クリーンアップの方法に関する解析：今回送付した模擬水質試料2には特に測定に妨害を及ぼす物質を添加していなかったことから、大部分(81.6%)の分析者がクリーンアップを行っていないかった。資料編表3-4-10-fに解析結果を示すが、クリーンアップを行っている回答数は18.4%であり、ケイ酸マグネシウムカラムを使用した回答が16.3%、その他のカラムを使用した回答が2.1%であった。今回の調査では回答数が少ないこともあるが、クリーンアップの方法と分析結果の関係については、差が見られなかった。

(6) 分析方法別の定量法に関する解析：GC/MSの場合、検量線によるものが71.2%、内標準法によるものが28.8%であり、標準添加法の回答はなかった。平均値は検量線法と内標準法との間に有意な差は見られなかったが、室間精度は内標準法が検量線法に比べCV%が小さかった。GC/FTD、NPDでは、すべての回答が検量線法であり、定量法と分析結果の関係についてはわからなかった(資料編表3-4-10-g参照)。

(7) 測定回数に関する解析：全体の86.1%が複数回の測定をしていた。測定回数と平均値および室間精度の間には差は見られなかった(表2-13-1)

表2-13-1 測定回数と分析結果の解析

測定回数	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D (mg/l)	CV%
1	21	0.0212	0.0080	37.7
2	30	0.0237	0.0071	30.0
3	65	0.0216	0.0051	23.6
4	14	0.0223	0.0049	22.0
5	19	0.0223	0.0084	37.7
6	1	0.0270		
7	1	0.0242		

( 8 ) 抽出溶媒の種類に関する解析：抽出溶媒としてほとんどヘキサンを用いていたが、ヘキサン以外の溶媒を使用した回答が9 ( 7.6% ) あった。平均値および室間精度に差は見られなかった(表 2 - 1 3 - 2 )。抽出回数は2回が最も多く、全体の95.8%であった。

表 2 - 1 3 - 2 抽出溶媒の種類と分析結果の解析

抽出溶媒の種類	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV%
ヘキサン	109	0.0229	0.0064	27.9
その他	9	0.0217	0.0043	19.8

( 9 ) ガスクロマトグラフー質量分析法の測定質量数に関する解析：GC/MSの回答で、選択質量数による分類をして解析した結果、質量数165を用いた回答数が最も多かった。しかしながら、平均値は他の質量数を用いて測定した場合に比べ低い値であった(表 2 - 1 3 - 3 )。

表 2 - 1 3 - 3 GC/MS の測定質量数と分析結果の解析

測定質量数	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV%
100	1	0.0185		
108	14	0.0265	0.0075	28.3
165	96	0.0189	0.0065	34.4
181	5	0.0247	0.0029	11.7
188	1	0.0251		
300	1	0.0262		
330	1	0.0181		

( 1 0 ) 質量分析計の装置型式に関する解析：GC/MSにより測定した結果を分類すると、四重極型を使用した回答数が多く ( 81.5% )、イオントラップ型 ( 12.6% )、二重収束型 ( 5.9% ) の順であった。表 2 - 1 3 - 4 に示すように、3種の装置の型にかかわらず、平均値および室間精度に差は見られなかった。

表 2 - 1 0 - 4 質量分析計の種類と分析結果の解析

質量分析計の型	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV%
二重収束型	8	0.0232	0.0059	25.4
四重極型	110	0.0219	0.0067	30.6
イオントラップ型	17	0.0231	0.0069	29.9

( 1 1 ) 質量分析計のイオン検出法に関する解析：GC/MSにより測定した結果を分類すると、

SIM法を用いた測定が82.0%、マスクロマトグラム法を用いた測定が18.0%であった。表2 - 13 - 5に示すように、質量分析計のイオン検出法にかかわらず、平均値および室間精度に差は見られなかった。

(12) 標準原液の調製方法に関する解析：表2 - 13 - 6に検量線法と内標準法とに区分し、標準原液を購入した場合と自作した場合について解析を行った結果を示す。平均値および室間精度に差は見られなかった。

(13) 検量線法での作成点数に関する解析：ほとんど全ての回答が複数の作成点により検量線を作成していた。点数が1点の場合は平均値が低く、2点の場合は高く、共に精確な測定ができていないと思われる(表2 - 13 - 7)。検量線の作成点の最高濃度が調製した試料濃度を下回ったままで、検量線を作成し、試料濃度を算定した回答(不適切な設定)が150回答中38回答あった。表2 - 13 - 8に示すようにこの群の平均値はそれ以外の群の平均値よりも有意に低い。

この結果からも直線性のある範囲内に測定濃度が来るように検量線を作成することが大切である。検量線を作成する場合3点以上が望ましいと考えられる。また、多すぎても検量線が直線性を失うことが多く、必ずしも精確な測定ができるとは言いがたく、適切な作成点数を用いて検量線を引くことが大切であろう。

(14) その他の解析：試料量、抽出回数、濃縮方法等と分析結果との間には、平均値および室間精度に差は見られなかった。

表2 - 13 - 5 質量分析計のイオン検出法と分析結果の解析

イオン検出法	回答数	平均値 (mg/l)	室 間 精 度	
			S.D. (mg/l)	CV%
SIM 法	100	0.0218	0.0068	31.2
マスクロマトグラム法	22	0.0228	0.0070	30.7

表2 - 13 - 6 標準原液の作製方法と分析結果の解析

標準原液		回答数	平均値 (mg/l)	室 間 精 度	
				S.D. (mg/l)	CV%
検量線法	購入	34	0.0229	0.0086	37.6
	自作	70	0.0224	0.0064	28.6
内標準法	購入	15	0.0232	0.0039	16.8
	自作	29	0.0212	0.0052	24.5

表 2 - 1 3 - 7 検量線における作成点数と  
分析結果の解析

作成点数	回答数	平均値 (mg/l)	室 間 精 度	
			S.D. (mg/l)	CV%
1	1	0.0194		
2	3	0.0317	0.0089	28.1
3	2 6	0.0215	0.0079	36.7
4	2 6	0.0220	0.0063	28.6
5	2 9	0.0234	0.0078	33.3
6	1 7	0.0219	0.0046	21.0
7	1	0.0242		
8	2	0.0256	0.0014	5.5

表 2 - 1 3 - 8 検量線の作成点の設定範囲と分析結果の解析

設定範囲	回答数	平均値 (mg/l)	室 間 精 度	
			S.D. (mg/l)	CV%
適切な設定	1 1 2	0.0233	0.0062	26.6
不適切な設定	3 8	0.0190	0.0063	33.2

### 1 3 . 5 まとめ

全体の平均値は0.0223mg/lであり、設定値の89.2%であった。分析結果のヒストグラムの最大度数階級は平均値の階級と一致していたが、室間精度はCV%が29.5%と大きく、全体にばらついていた。

室内精度が10%以上では、室間精度も悪く、機器の維持管理を含めて内部精度管理の重要性が大きいといえる。検量線を正しく引いていても、直線性のない範囲で測定値を算出している、検量線の作成点の設定範囲が不適切な例が多く、平均値も設定値と大きく外れた結果となっている。

内部精度管理を含め、単に測定するだけではなく、常に基本に立ち返って分析を行うと、さらに精度の高い正確な分析値を得ることができるものと考えられる。

## 14. ジチオピル

### 14.1 分析方法の概要

ジチオピルは、「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針について」（平成2年環水土第77号）に定める測定方法を参考にして分析することとした。配布された模擬水質試料に塩化ナトリウムを加えて、ヘキサンにより溶媒抽出し、ガスクロマトグラフ質量分析法（以下GC/MSと省略）ガスクロマトグラフ法（FTD,NPD）（以下GC/FTD,NPDと省略）またはガスクロマトグラフ法（ECD）（以下GC/ECDと省略）により分析した。

暫定指導指針値は0.08mg/l以下とされている。1000倍希釈した分析用模擬試料水中の濃度の設定値は、0.0085mg/lである。

### 14.2 調査結果の概要

回答数は公的機関45、民間機関166、全体で211機関であった。用いられた分析方法は、溶媒抽出GC/MSが148機関（70.1%）、溶媒抽出GC/FTD,NPDが11機関（5.2%）、溶媒抽出GC/ECDが5機関（2.4%）であった。その他として、固相を用いて抽出を行った機関が47機関（固相抽出GC/MSが45機関（21.3%）、固相抽出GC/FTD,NPDが1機関（0.5%）、固相抽出GC/ECDが1機関（0.5%））あった（資料編表2-6-11参照）。公的機関および民間機関ともGC/MSにより分析が行われた割合が高い。

明らかに濃度計算の間違いや記載の誤りとわかった回答数は、12機関であった。この中には、分析試料中の濃度とすべきところを、抽出溶液中の濃度としたものも多く見られた。報告された分析結果のうち、「N.D.」等の検出能力が不足したために棄却された回答は1件もなく、Grubbsの方法により両側確立5%で棄却されたものだけである（資料編表3-3-1参照）。分析結果について異常値として棄却されたのは、公的機関2（0.9%）、民間機関4（1.9%）、総計6（2.8%）である。棄却の上限値は0.0161mg/lであり、下限値は0mg/lである（資料編表3-3-2参照）。

異常値棄却後の平均値については、公的機関0.00817mg/l、民間機関0.00827mg/lであり、両者の差はほとんどない。室間精度（CV%）は、公的機関27.3%、民間機関26.4%であり、ばらつきは大きくなっていった。棄却後の全体の平均値は0.00825mg/l、標準偏差は0.00219mg/lである。分析結果のヒストグラムの最大度数階級は相対値「0.95～1.05」の階級であり、その回答数は24.2%で平均値の階級と一致しているが、分布の幅は広がっている（資料編図3-2-11参照）。室間精度は、異常値棄却後も26.5CV%とばらついている。（資料編表3-3-3参照）。環境ホルモン類や農薬類の中で、ジチオピルのみが試料調製時の設定値とヒストグラムの最大度数階級が一致していた。

### 14.3 異常値などの棄却原因

棄却された回答6件は、はすべて上限値を超えていた。この中のいくつかは、標準液の濃度レベルの間違いか、濃度計算の間違いによると考えられる。

### 14.4 分析結果に影響した要因

( 1 ) 分析者の昨年度の検体数との関係：分析者が昨年ジチオピルの分析を行った検体数で4階層に分類し、解析を行った(資料編表3 - 4 - 11 - b参照)。検体数50以上100未満の検体数を取り扱った階層の平均値が特に低く、室間精度のばらつきが大きい傾向が見られる。有意差はないが、この傾向が公的機関、民間機関及び全体に共通して見られることは留意すべきである。

( 2 ) 分析者の経験年数との関係：分析者の分析業務経験年数で4階層に分類し、解析を行った(資料編表3 - 4 - 11 - c参照)。公的機関及び全体で経験年数2年未満の階層では、平均値が低く出ている。平均値では民間機関では2年未満の階層と2年以上5年未満および5年以上10年未満の階層との間には有意差が認められる。しかし、一部の水準間で有意差がみられたが、全体として見た場合に顕著な差は見られず、検体数の分類と平均値、室間精度の間には一定の傾向は認められなかった。

( 3 ) 室内測定精度に関する解析：全体を室内精度の変動係数(CV)の値で4群に分けると、室内測定精度5%以内にほぼ4.5割、室内測定精度2%以内にほぼ2割が入っており、10%未満では約8.5割が入り、良好の結果であった。CV%が5%以上10%未満の群では平均値が低く出ている傾向が見られた。また、室間精度は、CV%が大きくなると、特に10%以上になると室間精度も悪くなる傾向が見られた。室内測定精度と平均値の関係については、一部の郡間では有意な差が見られたが、一定の関係は見られなかった(資料編表3 - 4 - 11 - d参照)。

( 4 ) 分析方法に関する解析：回答数としては、溶媒抽出GC/MSが70.9%、溶媒抽出GC/FTD、NPDが5.4%、溶媒抽出GC/ECDが2.0%であった。固相抽出法では全てがGC/MSで測定され、21.7%であった。室間精度において一部の群間に差が見られ、固相抽出による試料調製法が溶媒抽出法に比べ、平均値が低く出ている傾向が見られるが、分析結果と分析方法の間には、平均値及び室間精度とも一定の関係は認められなかった(資料編表3 - 4 - 11 - e参照)。

( 5 ) クリーンアップの方法に関する解析：今回送付した模擬水質試料2には特に測定に妨害を及ぼす物質を添加していなかったことから、大部分(91.5%)の分析者がクリーンアップを行っていない(資料編表3 - 4 - 11 - f)。今回の調査では、クリーンアップの方法と分析結果の関係については、わからなかった。

( 6 ) 分析方法別の定量法に関する解析：GC/MSの場合、検量線によるものが75.5%、内標準法によるものが24.4%であり、標準添加法の回答はなかった。平均値および室間精度について、検量線法と内標準法との間に有意な差は見られなかった(資料編表3 - 4 - 10 - g参照)。

( 7 ) 測定回数に関する解析：全体の82.9%が複数回の測定をしていた。測定回数、1回、4回および5回の平均値は低い傾向が見られる。測定回数と平均値および室間精度の間には差は見られなかった(表2 - 14 - 1)。

表 2 - 1 4 - 1 測定回数と分析結果の解析

測定回数	回答数	平均値 (mg/l)	室 間 精 度	
			S.D. (mg/l)	CV%
1	3 5	0.00757	0.00235	31.0
2	4 7	0.00865	0.00240	27.7
3	8 3	0.00862	0.00185	21.5
4	1 8	0.00768	0.00196	25.5
5	2 1	0.00752	0.00225	33.9
7	1	0.00882		

( 8 ) 抽出溶媒の種類に関する解析：抽出溶媒としてほとんどヘキサンを用いていたが、ヘキサン以外の溶媒を使用した回答が10 ( 6.3% ) あった。ヘキサンを用いない方法で抽出した場合、有意に平均値の低下が見られた。今回からの結果では回答数に偏りがあり、結論は出せないが、ヘキサン以外の抽出溶媒を用いることは不適切であるとの考えができる。(表 2 - 1 4 - 2 )。抽出回数は2回が最も多く、全体の93.7%であった。

( 9 ) ガスクロマトグラフー質量分析法の測定質量数に関する解析：ガスクロマトグラフー質量分析法の回答で、選択質量数による分類をして解析した結果、質量数354を用いた回答数が最も多かった。平均値は質量数306を用いた場合は、低い傾向が見ら得るが、主として用いられた286および354の間では差は見られなかった。(表 2 - 1 4 - 3 )。

( 1 0 ) 質量分析計の装置型式に関する解析：GC/MSにより測定した結果を分類すると、四重極型を使用した回答数が多く ( 84.6% )、イオントラップ型 ( 10.9% )、二重収束型 ( 4.5% ) の順であった。表 2 - 1 4 - 4 に示すように、イオントラップ型が低い平均値となり二重集束型が高い平均値となっている。型により測定値に多少の高低が見られる傾向がある。

( 1 1 ) 質量分析計のイオン検出法に関する解析：GC/MSにより測定した結果を分類すると、SIM法を用いた測定が85.5%、マスクロマトグラム法を用いた測定が14.5%であった。表 2 - 1 4 - 5 に示すように、質量分析計のイオン検出法にかかわらず、平均値および室間精度に差は見られなかった。

( 1 2 ) 標準原液の調製方法に関する解析：表 2 - 1 4 - 6 に検量線法と内標準法とに区分し、標準原液を購入した場合と自作した場合について解析を行った結果を示す。標準原液を購入した場合と自作した場合では、平均値および室間精度に差は見られなかった。しかし、検量線法に比べ内標準法の平均値が有意に低い値である。これは検量線法での濃度算定が高めになると共に、内標準法での濃度算定が低く見積もられた結果であろうと考えられる。

( 1 3 ) 検量線法での作成点数に関する解析：全ての回答が複数の作成点により検量線を作成していた。点数が3点の場合は平均値が低く、5点の場合は高くなっている (表 2 - 1 4 - 7 )。検量線の作成点の最高濃度が調製した試料濃度を下回ったままで、検量線を作成し、試料濃度を算定した回答が206回答中24回答あった。表 2 - 1 4 - 8 に示すようにこの群の平均値はそれ以外の群の平均値よりも有意に低い。この結果からも直線性のある範囲内に測定濃度が来るように検量線を作成することが大切である。また、検量線を作成する場合3点以上が望ましいと考えられる。多すぎても検量線が直線性を失うことが多く、必ずしも

精確な測定ができるとは言いがたく、適切な作成点数を用いて検量線を引くことが大切である。

(14) その他の解析：試料量、抽出回数、濃縮方法等と分析結果との間には、平均値および室間精度に差は見られなかった

表 2 - 4 - 2 抽出溶媒の種類と分析結果の解析

抽出溶媒の種類	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV%
ヘキサン	109	0.00851	0.00220	25.9
その他	9	0.00683	0.00154	22.5

表 2 - 14 - 3 GC/MS の測定質量数と分析結果の解析

測定質量数	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV%
188	1	0.00899		
237	1	0.0120		
281	1	0.00981		
286	23	0.00851	0.00234	
300	1	0.00804		
306	9	0.00750	0.00259	
353	3	0.0105	0.00106	
354	121	0.00810	0.00224	

表 2 - 14 - 4 質量分析計の種類と分析結果の解析

質量分析計の型	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV%
二重収束型	7	0.00848	0.00301	35.5
四重極型	132	0.00819	0.00216	26.4
イオントラップ型	17	0.00798	0.00259	32.5

表 2 - 14 - 5 質量分析計のイオン検出法と分析結果の解析

イオン検出法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV%
SIM 法	124	0.00822	0.00237	28.8
マスクロマトグラム法	21	0.00836	0.00208	24.9

表 2 - 1 4 - 6 標準原液の作製方法と分析結果の解析

標準原液		回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
				S.D. (mg/l)	CV%
検量線法	購入	4 2	0.00834	0.00306	36.7
	自作	7 1	0.00865	0.00199	23.0
内標準法	購入	1 7	0.00736	0.00159	21.6
	自作	2 9	0.00749	0.00159	21.2

表 2 - 1 4 - 7 検量線法における作成点数と  
分析結果の解析

作成点数	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV%
2	6	0.00822	0.00311	37.8
3	4 2	0.00785	0.00239	30.4
4	4 0	0.00847	0.00240	28.3
5	4 6	0.00902	0.00175	19.4
6	1 4	0.00889	0.00214	24.1
7	2	0.00834	0.0048	57.6

表 2 - 1 4 - 8 検量線の作成点の設定範囲  
と分析結果の解析

設定範囲	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV%
適切な設定	1 8 2	0.00833	0.00213	25.6
不適切な設定	2 4	0.00760	0.00242	31.8

#### 1 4 . 5 まとめ

全体の平均値は0.00825mg/lであり、設定値の97.1%であり、良く一致していた。また、分析結果のヒストグラムの最大度数階級は平均値の階級と一致していた。しかし、室間精度はCV%が26.5%と大きく、全体にばらついていた。

室内精度が10%以上では、室間精度も悪く、機器の維持管理を含めて内部精度管理の重要性が大きいといえる。検量線を正しく引いていても、直線性のない範囲で測定値を算出している、検量線の作成点の設定範囲が不適切な例が多く、平均値も設定値と大きく外れた結果となっている。

内部精度管理を含め、単に測定するだけではなく、常に基本に立ち返って分析を行うと、さらに精度の高い正確な分析値を得ることができるものと考えられる。

## 15 . アセフェート

### 15 . 1 分析法の概要

平成9年4月にゴルフ場農薬に係る暫定指導指針が改訂、新たにアセフェート、ジチオピル、ピルブチカルブ等5物質が追加され、排水に係る標準分析方法（個別分析法、多成分同時分析法）にこれらの分析方法が追加された。今回のアセフェートの分析方法は本方法に基づき、参考方としてガスクロマトグラフ質量分析法を記載した。

アセフェートは水に易溶で、有機溶媒に可溶であるため、個別分析法では試料を50以下で減圧濃縮し、クリーンアップ処理を行う方法が採用されている。また、分解物であるメタミドホスも個別分析法、多成分同時分析法の両方で同時に測定することになっている。

各分析機関に配布した農薬分析用模擬水質試料3（約20ml）は、ピルブチカルブ25mg/l、ジチオピル8.5mg/l、アセフェート70mg/lが添加されたアセトン溶液で、分析用試料とする場合は、まずアセトンで10倍希釈し、次に水で100倍に希釈することとした。1000倍希釈された分析用試料の濃度は各農薬とも暫定指導指針値のほぼ1/10の値である。

### 15 . 2 調査結果の概要

#### (1) 参加機関

アセフェートの回答機関数は56機関で、模擬排水試料の回答数約500機関の約11%、他の農薬の回答数と比較しても1/3～1/4であり、ウラン（回答数78）に次ぐ最も低い回答数であった。この原因は分析法にあるものと考えられる。すなわち、他の2種類の農薬は、ヘキサンでの溶媒抽出法で処理する事が可能であるが、アセフェートの場合は水試料を濃縮する必要があり、非常に時間を要する行程が必要となる。また、固相抽出を行う場合においても、活性炭カラムを用いる必要がある。また、分解産物であるメタミドホスの同時分析が要求される。このような理由から敬遠されたものと考えられる。

#### (2) 調査結果のとりまとめ及び概要

調査結果のとりまとめにあたり、例年と同じように回答（分析結果）の中に計算間違いや単位の取り違い等により、そのまま解析を行うには不適切な数値の有無を点検した。その結果、2例の不適切な数値が認められ、以後の解析は、訂正した数値で行っている。また、アセフェートでは $< 0.144$  mg/lと回答し棄却された機関が1件あったが、GC/MS装置の取り扱い等に問題があるものと考えられた。

図2-15-1に機関別の分析結果（棄却値を除く）を示した。今回の分析結果では上限値、下限値での棄却は無く、全体の平均値は0.0528で、設定値の75.4%であり、ピルブチカルブの89.2%、ジチオピルの97.1%に比較し低い結果となった（資料編表3-4-12-a）。

#### (3) 分析結果に及ぼす要因

ア．経験年数、昨年度の検体数、室内測定精度

機関数も少なく、一定の関係は認められなかった（資料編表3-4-12-b、c、d）。

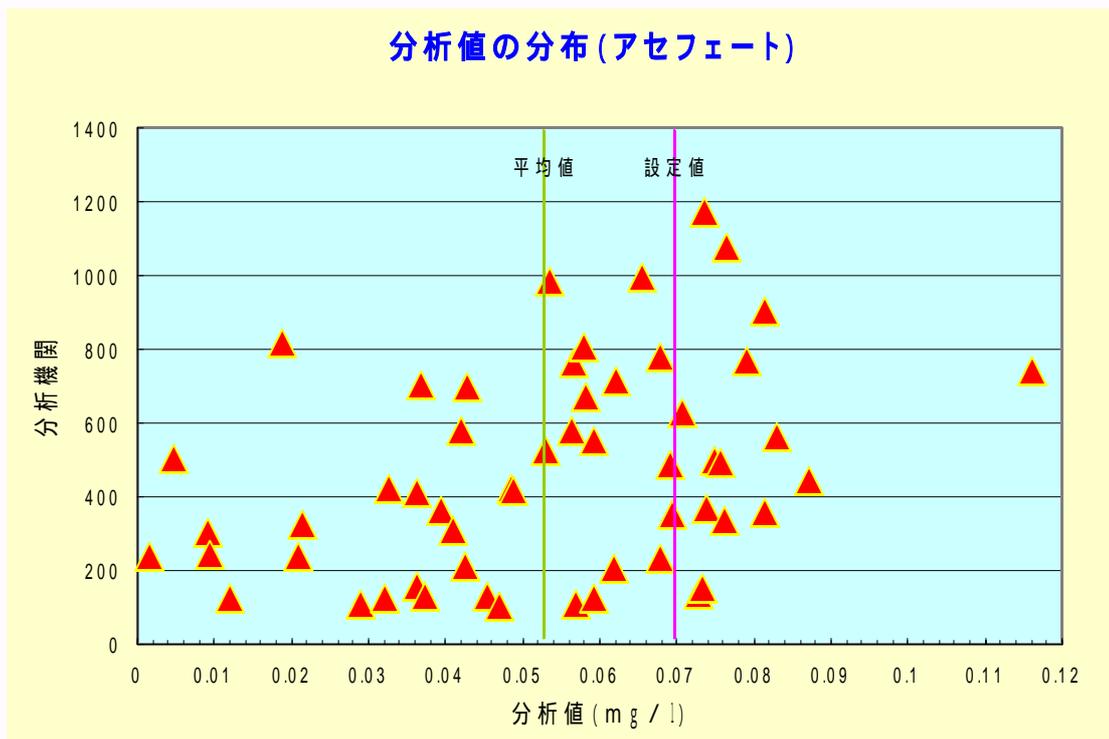


図 2 - 1 5 - 1 分析値の分布

#### イ．分析方法

資料編表 3 - 4 - 1 2 - e の分析法の違いによる分類は実際の分析方法の違いによる分析結果を反映しているものではないため、各機関から提出された報告書を見直し、分析方法についてまず、GC / MS 法と GC / FPD、GC / NPD 法について解析を行い (表 2 - 1 5 - 1)、次いで GC / MS 法 (参考法: 濃縮法)、GC / MS 法 (溶媒抽出法)、GC / MS 法 (固相抽出法)、GC / FPD 法 (参考法: 濃縮法)、GC / FPD 法 (固相抽出法)、GC / NPD 法 (固相抽出法) に分けて検討を行った (表 2 - 1 5 - 2)。

この結果、GC / MS 法と GC 法との差は認められなかった。これに対し、抽出 (濃縮) 方法の違いにより測定結果がが大きく異なる結果となった。すなわち、参考法 (試料を 20ml まで濃縮する方法) での平均値は GC / MS 法、GC 法とも平均値の設定値に対する割合の 88 ~ 90% であるのに対し、固相抽出法では 65 ~ 68% であった。また、ジクロロメタン抽出を行った結果を報告した機関が 1 件あった。

アセフェートの固相抽出は環水土 77 号局長通達の多成分同時分析法で C<sub>18</sub> シリカゲルミニカラムと活性炭カラムを連結して試料を通し、乾燥した後 C<sub>18</sub> シリカゲルミニカラムと活性炭カラムを分離し、活性炭カラムをメタノールで展開し、この溶出液からアセフェートとトリクロロホンを同時分析する方法が記載されている。表 2 - 1 5 - 3 は固相抽出を行う場合の固相の種類による影響をみたもので、活性炭カラム (AC-2) で平均値の設定値に対する割合は 86.4% であるのに対し、その他及び記載なしでは 51.6% であった。これはポリスチレン系ゲルのミニカラムや C<sub>18</sub> シリカゲルミニカラムではアセフェートは回収されず (飽和量の NaCl を加えても約 30

%の回収率との報告がある)、このため、アセフェートの測定には活性炭カラムを用いなければ、よい回収率は得られない。また、今回用いた農薬試料には1%のアセトンが含まれており、この影響が気になる。

表2-15-1 分析方法(機器)による解析

分析方法	回答数	平均値	S . D .	C V %	設定値に対する割合 (%)
GC / MS法	39	0.0525	0.0237	45.3	74.8
GC法	16	0.0538	0.0250	46.5	76.9

表2-15-2 分析法に関する解析

分析方法	回答数	平均値	S . D .	C V %	設定値に対する割合 (%)
GC / MS (参考法)	15	0.0617	0.0238	38.7	88.1
GC / MS (溶媒抽出)	1	0.0738	-	-	105.4
GC / MS (固相抽出)	23	0.0452	0.0215	47.6	64.6
GC / NPD (固相抽出)	1	0.0393	-	-	56.1
GC / FPD (参考法)	7	0.0629	0.0160	25.5	89.8
GC / FPD (固相抽出)	8	0.0476	0.0311	65.3	68.0

表2-15-3 固相の種類による解析

固相の種類	回答数	平均値	S . D .	C V %	設定値に対する割合 (%)
AC - 1	3	0.0511	0.00929	18.2	73.0
AC - 2	12	0.0605	0.0237	31.7	86.4
その他及び記載なし	16	0.0361	0.0191	62.8	51.6

アセフェートの分析法としてはこの他に、試料水をエバポレータで濃縮し乾固する前に止め無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、これにジクロロメタンを加え抽出する方法がある。前述の溶媒抽出を行った機関はこの方法で行ったのでは・・・。

#### ウ．クリーンアップ

水試料をエバポレーター等で濃縮した機関について、ケイソウ土カラムクロマトグラフによるクリーンアップを実行したか否かについての解析を行った(表2-15-4)。この結果、クリーンアップ操作を行った機関はほぼ半数で、残りの機関は妨害物質が添加されていないことを見越してか、クリーンアップ操作を行わなかった。

ケイソウ土カラム操作を行った機関の平均値は設定値の85.0%であるのに対し、クリーンアップ操作を行わなかった機関では99.6%であり、ケイソウ土カラム操作により15%程度のロスがでるものと考えられる。

表 2 - 1 5 - 4 クリーンアップに関する解析

クリーンアップ法	回答数	平均値	S . D .	C V %	設定値に対する割合 ( % )
ケイソウ土カラム	11	0.0595	0.0212	35.7	85.0
クリーンアップ操作なし	10	0.0697	0.0206	29.5	99.6

## エ . 定量法

前処理方法を濃縮法（参考法）と固相法（活性炭カラムのみ）に分けそれぞれの定量法の違いによる解析を行った。この結果、参考法、固相法とも絶対検量線法に比較し平均値が低くなる傾向を示した。内部標準物質としてはフェナントレン - d<sub>10</sub>、アントラセン - d<sub>10</sub>、アセナフテン - d<sub>10</sub>等機関により異なったものを用いていた。内標準物質としては測定物質とほぼ同じ保持時間を持ち、ピーク形状がほぼ同じであり、イオン化効率が同じであることの条件を満たすものが理想的なものである。内標準法では測定物質に適した内標準物質の選択が重要である。

表 2 - 1 5 - 5 分析方法別の定量法に関する解析

定量方法	回答数	平均値	S . D .	C V %	設定値に対する割合 ( % )
参考法：絶対検量線法	19	0.0643	0.0217	33.8	91.9
内標準法	3	0.0479	0.0131	27.3	68.4
固相法：絶対検量線法	10	0.0593	0.0230	38.8	84.7
標準添加法	1	0.0410	-	-	58.6
内標準法	4	0.0489	0.0219	44.7	69.9

## 1 5 . 3 まとめ

今回のアセフェートの測定は全体として平均値、精度ともあまり良い結果ではなかった。この原因は抽出（濃縮）法にあり、ポリスチレン系、C<sub>18</sub>シリカゲル系の固相カラムでは十分な回収が得られないため、固相抽出を行う場合は活性炭カラムを用いなければならないことが挙げられる。固相抽出法を採用した機関は31機関あり、このうち15機関は活性炭カラムを使用していたが、他の機関は使用カラムが明記されていないものが多くポリスチレン系等のカラムも使用しているものと考えられた。これらの機関が平均値を大きく下げているものと考えられる。参考法以外の方法で行う場合は、その分析方法が参考法と同等以上の分析結果が得られることを確認しなければならない。

図 2 - 1 5 - 2 は参考法と固相法のヒストグラムを示したもので固相法では設定値よりも低濃度側に分布し、最高度数は設定値をはずれ、ヤマが認められない状態であった。これに対し参考法では、設定値に度数のピークが認められ、比較的良い結果が得られている。

資料編に分析結果の評価方法例としてISOガイド43-1のz値評価方法が示されている。これに基づき今回のアセフェートの結果を評価した。ここでは、x：各機関の分析結果、X

：設定値（0.0700mg/l）、s：分析結果の標準偏差（0.0239）とした。この結果、疑わしいと評価された機関は8機関（棄却値は除く）あり、すべてz値が-2以下でのものであった。抽出法をみると、7機関は固相抽出法であり、1機関は参考（濃縮）法であった。ここでも平均値が低めに出た原因が固相抽出にあることが裏付けられる。また、定量方法についてみると7機関は絶対検量線法であり、内標準法は1機関であった。表2-15-6に疑わしいと評価された機関を除いた結果を示した。

表2-15-6 z値評価結果

分析機関	回答数	平均値	S . D .	C V %	設定値に対する割合 (%)
全体	47	0.0597	0.0179	29.9	85.3

\* 疑わしいと評価された機関を除いた結果

## アセフェートのヒストグラム

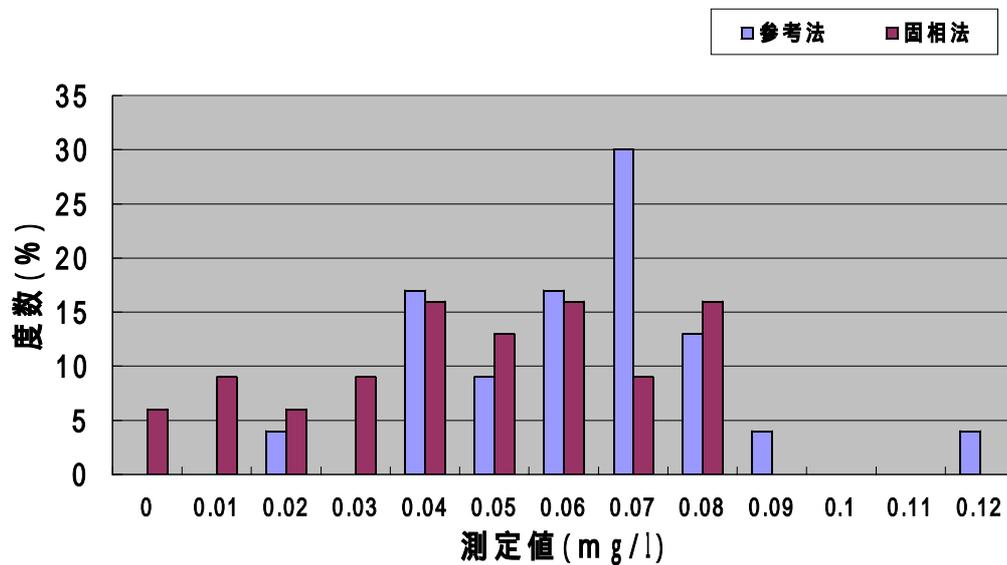


図2-15-2 参考法と固相法のヒストグラム