

令和 2 年度環境測定分析
統一精度管理調査結果
(本編)

令和 3 年 3 月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室

目次

第1章 調査の概要	1
1. 調査の目的等	1
2. 調査方法の概要	1
(1) 方法	1
(2) 調査の経過	2
(3) 手順	2
3. 分析の概要	3
(1) 試料及び分析対象項目	3
(2) 試料の調製方法等	3
(3) 分析方法	5
(4) 測定回数	8
(5) 分析結果等の回答方法	9
4. 参加機関数と回答機関数	9
5. 外れ値等に関する調査	10
6. その他	10
第2章 調査結果の概要	11
1. 統計結果	11
(1) はじめに	11
(2) 外れ値等の棄却	13
(3) 統計量	15
(4) ヒストグラム	18
(5) 分析方法別の回答数と解析結果	21
2. 分析項目毎の結果	31
2. 1 共通試料1 (模擬排水試料：一般項目等)	31
(1) COD	31
(2) BOD	42
(3) 全窒素	54
(4) 亜硝酸性窒素	60
(5) 硝酸性窒素	66
(6) アンモニア性窒素	73
2. 2 共通試料2 (模擬水質試料：農薬)	80
(1) シマジン	80
(2) イソプロチオラン	88
(3) フェノブカルブ	94

(4) フィプロニル.....	105
(5) 参照項目	121
(6) 共通試料2 (模擬水質試料) のまとめ.....	123
2.3 共通試料3 (模擬大気試料：無機元素)	137
(1) ニッケル	137
(2) 亜鉛	142
(3) 鉄	148
(4) 鉛	151
(5) アルミニウム.....	159
(6) 参照項目	162
(7) 共通試料3 (模擬大気試料) のまとめ.....	165

本編

第1章 調査の概要

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優れた特徴を有している。

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」（本編・資料編合わせて400～500ページ程度）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（<http://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. 調査方法の概要

(1) 方法

調査に関しては環境測定分析検討会において策定した「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）に基づいて、基準値、公的な分析方法等が規定されている測定項目に関して調査する「基本精度管理調査」と、基準値、公的な分析方法等が確立されていない（又は規定されて間もない）又は高度な分析技術を要する測定項目等に対して調査する「高等精度管理調査」とされている。また、「調査のあり方」の調査計画において令和2年度の試料は、基本精度管理調査1試料及び高等精度管理調査2試料の計3試料となっており、今年度は調査計画及び試料の選定基準に従い、以下に示

す3試料を選定することとした。

- ・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である1試料とし、模擬排水試料中の一般項目等6項目を分析対象項目とした。

- ・高等精度管理調査

高等精度管理調査については、「調査のあり方」調査計画及び試料の選定基準に従い、模擬水質試料中の農薬7項目、並びに模擬大気試料中の無機元素10項目を分析対象とした。

(2) 調査の経過

・調査計画の立案	令和2年6月
・実施方法の検討	令和2年6月
・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領等）の作成	令和2年6～7月
・調査への参加機関募集	令和2年6月23日～7月17日
・共通試料及び実施要領等の送付	令和2年7月22日～23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2年9月7日（8月31日）
・調査結果の考察	令和2年10月～令和3年2月
・調査結果（中間報告）の公表	令和2年12月18日
・外れ値に関する調査	令和2年12月～令和3年1月
・調査結果のとりまとめ	令和3年1月～令和3年2月
・調査結果報告書の公表	令和3年3月

(3) 手順

- ・対象機関に調査への参加を募る。
- ・参加の連絡があった対象機関（「参加機関」という）に対象試料及び関係文書・用紙（実施要領等）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。
- ・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。
- ・参加機関が分析結果及び関連する情報を報告する。
- ・環境省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・検討を行う。
- ・調査結果を取りまとめ、参加機関に報告書を送付する。
- ・調査結果は、翌令和3年度に調査結果説明会を実施しフィードバックを行い、地方自治体については、地域ブロックごとの会議にて報告を行う。

3. 分析の概要

(1) 試料及び分析対象項目

1) 基本精度管理調査

a. 模擬排水試料（一般項目等分析用）

試料中の COD、BOD、全窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、アンモニア性窒素の 6 項目を測定対象とした。参加機関は最低 1 項目以上を選択し、分析を行うこととした。

2) 高等精度管理調査

a. 模擬水質試料（農薬分析用）

試料中のシマジン、イソプロチオラン、フェノブカルブ、フィプロニルの 4 項目を詳細項目として、アセタミプリド、クロチアニジン、ジノテフランの 3 項目を参照項目として測定対象とした（参照項目の分析条件等については、詳細な調査は実施せず、分析結果の報告のみとした）。参加機関は最低 1 項目以上を選択し、分析を行うこととした。

b. 模擬大気試料(PM2.5の模擬分解液)（無機元素分析用）

試料中のニッケル、亜鉛、鉄、鉛、アルミニウムの 5 項目を詳細項目として、マンガ、銅、カルシウム、ナトリウム、カリウムの 5 項目を参照項目として調査対象とした（参照項目の分析条件等については、詳細な調査は実施せず、分析結果の報告のみとした）。参加機関は最低 1 項目以上を選択し、分析を行うこととした。

(2) 試料の調製方法等

表 1-3-2(1)に共通試料の調製及び設定濃度を示し、共通試料の調製方法等について以下に示す。

1) 共通試料 1（模擬排水試料：一般項目等）

ラクトースー水和物、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。

2) 共通試料 2（模擬水質試料：農薬）

詳細項目 4 項目（シマジン、イソプロチオラン、フェノブカルブ、フィプロニル）及び参照項目 3 項目（アセタミプリド、クロチアニジン、ジノテフラン）のアセトン溶液、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。

3) 共通試料3 (模擬大気試料(PM2.5の模擬分解液):無機元素)

ニッケル標準液、亜鉛標準液、鉄標準液、鉛標準液、アルミニウム標準液、マンガン標準液、銅標準液、カルシウム標準液、ナトリウム標準液、カリウム標準液、ストロンチウム標準液、硝酸の所定量を超純水で希釈した。その後、混合・均質化し、50 mL ポリエチレン製瓶に約 50 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。

表 1-3-2(1) 共通試料の調製及び設定濃度

区分		分析対象項目等	共通試料濃度 (添加量)	備考
共通 試料 1	模 擬 排 水 試料	ラクトースー水和物	250 mg/L	(分析対象)
		グリシン	50.0 mg/L	
		亜硝酸ナトリウム	4.90 mg/L	
		硝酸カリウム	72.0 mg/L	
		塩化アンモニウム	45.8 mg/L	
共通 試料 2	模 擬 水 質 試料*	シマジン	1.00 μg/L	(分析対象) 詳細項目
		イソプロチオラン	2.50 μg/L	
		フェノブカルブ	1.00 μg/L	1000 倍希釈後の 濃度を示す。
		フィプロニル	0.0200 μg/L	
		アセタミプリド	1.50 μg/L	参照項目
		クロチアニジン	1.50 μg/L	
		ジノテフラン	2.00 μg/L	
共通 試料 3	模 擬 大 気 試料	ニッケル	5.00 ng/mL	(分析対象) 詳細項目
		亜鉛	12.0 ng/mL	
		鉄	48.0 ng/mL	
		鉛	1.00 ng/mL	
		アルミニウム	55.00 ng/mL	
		マンガン	1.00 ng/mL	参照項目
		銅	7.00 ng/mL	
		カルシウム	90.0 ng/mL	
		ナトリウム	110 ng/mL	
		カリウム	100 ng/mL	
ストロンチウム	10.0 ng/mL	(共存物質)		
硝酸	0.303 mol/L			

*: アセトン溶液として配布、各参加機関が水で 1000 倍希釈して測定用試料とした。

4) 共通試料の均質性

各試料中からランダムに 5 個の試料瓶を抽出して、それぞれ分析対象項目を分析する事により、試料間のばらつき(試料間精度 CV%) について確認を行った。

共通試料 1 では COD(1.54%)、BOD(6.71%)、全窒素(2.12%)、亜硝酸性窒素(0.0731%)、硝酸性窒素(0.0272%)、アンモニア性窒素(0.0503%)であった。

共通試料 2 ではシマジン(0.562%)、イソプロチオラン(0.756%)、フェノブカルブ

(0.213%)、フィプロニル (0.632%)、アセタミプリド (1.24%)、クロチアニジン (1.22%)、ジノテフラン (1.22%) であった。

共通試料 3 ではニッケル (0.716%)、亜鉛 (4.88%)、鉄 (1.48%)、鉛 (0.774%)、アルミニウム (1.60%)、マンガン (1.33%)、銅 (0.681%)、カルシウム (1.48%)、ナトリウム (3.03%)、カリウム (2.50%) であった。

各試料の均質性確認の結果についての詳細は報告書(資料編)に記載する。

(3) 分析方法

共通試料 1 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。

共通試料 2 については、環境庁告示第 59 号(最終改正平成 31 年)付表 6 の第 1 又は第 2、「水質管理目標設定項目の検査方法 (平成 15 年、最終改正令和 2 年)」別添方法 5 あるいは 5 の 2 (溶媒抽出又は固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法)、同別添方法 18 (固相抽出ー液体クロマトグラフー質量分析計による一斉分析法)、同別添方法 20 の 2 (液体クロマトグラフー質量分析計による一斉分析法)、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。

共通試料 3 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) により分析することとした。ただし、他の方法 (ICP-AES 等) も可とした。

以上が今年度調査の「推奨方法」であり、それらの概要を試料ごとに表 1-3-3(1)～表 1-3-3(3)に示す。なお、表 1-3-3(4)には関連する基準値等を示す。

表1-3-3(1) 共通試料1 (模擬排水試料：一般項目等)に関する分析方法の概要

分析方法	COD	BOD(溶存酸素の測定)
滴定法	○	
よう素滴定法		○
ミラー変法		○
隔膜電極法		○
光学式センサ法		○

○：環境庁告示第64号に定める方法

1-3-3(1) 共通試料1 (模擬排水試料：一般項目等)に関する分析方法の概要

(つづき)

分析方法	全窒素	亜硝酸性窒素	硝酸性窒素	アンモニア性窒素
総和法	○			
紫外吸光光度法	○			
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			○注)	
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			○注)	
インドフェノール青吸光光度法				○
中和滴定法				○
イオンクロマトグラフ法		○	○	○
流れ分析法	○	○	○	○
サリチル酸-インドフェノール青吸光光度法				○

○：環境庁告示第64号に定める方法

注) 環境庁告示第64号では亜硝酸性窒素との合計値を求める方法となっている。

表 1-3-3(2) 共通試料 2 (模擬水質試料：農薬)に関する分析方法の概要

分析方法	詳細項目				参照項目		
	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル	アセタミプリド	クロチアニジン	ジノテフラン
溶媒抽出又は固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 注1)	○	○	○	○			
溶媒抽出又は固相抽出-ガスクロマトグラフ法 注2)	○	○	○				
固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法 注3)				○	○	○	○
固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法 注4)	○	○			○	○	
紫外分光光度型検出器付高速液体クロマトグラフ法 注5)							○
(参考) 液体クロマトグラフ質量分析法 注6)	△	△	△	△	△	△	△

○：環境水への適用あり、△：上水への適用のみ

注1)・環境庁告示第59号付表6「シマジン及びチオベンカルブの測定方法」第1

・「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」付表1の第1

・水質汚濁に係る農薬登録保留基準 農薬取締法第3条第2項の規定により定められた同条第1項第4号から第7号までに掲げる場合に該当するかどうかの基準を定める等の件(昭和46年農林省告示第346号)第4号の環境庁長官の定める基準 2試験法(2)フィプロニル試験法

注2)・環境庁告示第59号付表6「シマジン及びチオベンカルブの測定方法」第2

・「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」付表1の第2

注3)・国立環境研究所が実施している平成30年度II型実施共同研究「高リスクが懸念される微量化学物質の実態解明に関する研究」に参加している以下の機関で一斉分析の報告がある：東京都環境科学研究所、神奈川県環境科学研究所、尼崎衛生研究所、神戸市環境保健研究所/神戸市環境局自然環境共生課、兵庫県環境研究センター、国環研、堺市衛生研究所、埼玉県環境科学国際センター、名古屋市環境科学調査センター

注4)・「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 別添II(排水に係る標準分析方法(多成分同時分析法) 1)」

注5)・水質汚濁に係る農薬登録保留基準 農薬取締法第3条第2項の規定により定められた同条第1項第4号から第7号までに掲げる場合に該当するかどうかの基準を定める等の件(昭和46年農林省告示第346号)第4号の環境庁長官の定める基準 2試験法(124)ジノテフラン試験法

注6)・「水質管理目標設定項目の検査方法 別添20の2」(厚労省)

表 1-3-3(3) 共通試料 3 (模擬大気試料:無機元素)に関する分析方法の概要

分析方法	無機元素
ICP 質量分析法 (ICP-MS 法)	○

○ : 大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアルに規定する方法

表 1-3-3(4) 各項目の基準値等

項目	基準値等	測定方法	備考
共通試料 1 (模擬排水試料) COD BOD 全窒素 亜硝酸性窒素 硝酸性窒素 アンモニア性窒素	160 mg/L (日間平均 120mg/L) 160 mg/L (日間平均 120mg/L) 120 mg/L (日間平均 60 mg/L) ----- アンモニア性窒素×0.4+硝酸性窒素 +亜硝酸性窒素として 100 mg/L	環境庁告示第 64 号に 定める方法	
共通試料 2 (模擬水質試料) シマジン イソプロチオラン フェノバルブ フィプロニル ----- アセタミプリド クロチアジソン ジノテフラン	0.003 mg/L (環境基準) 0.04 mg/L (指針値) 0.03 mg/L (指針値) 0.024 μg/L (農薬登録基準) ----- 0.0025 mg/L (農薬登録基準) 0.0028 mg/L (農薬登録基準) 0.0012 mg/L (農薬登録基準)	注)	詳細項目 参照項目
共通試料 3 (模擬大気試料) ニッケル 亜鉛 鉄 鉛 アルミニウム ----- マンガン 銅 カルシウム ナトリウム カリウム	全国平均値 (中央値) 0.76 ng/mL (0.42 ng/mL) 12 ng/mL (7.7 ng/mL) 39 ng/mL (25 ng/mL) 2.3 ng/mL (1.6 ng/mL) 25 ng/mL (12 ng/mL) ----- 2.5 ng/mL (1.7 ng/mL) 1.3 ng/mL (1.0 ng/mL) 21 ng/mL (12 ng/mL) 51 ng/mL (40 ng/mL) 45 ng/mL (33 ng/mL)	大気中微小粒子状物 質 (PM2.5) 成分測定 マニュアルに規定す る方法	詳細項目 参照項目

注) 環境庁告示第 59 号付表 6 の第 1 又は第 2、「水質管理目標設定項目の検査方法 (平成 15 年、最終改正平成 30 年)」別添方法 5 (固相抽出ーガスクロマトグラフ質量分析計による一斉分析法)、同別添方法 18 (固相抽出ー液体クロマトグラフ質量分析計による一斉分析法)、同別添方法 20ー2 (液体クロマトグラフ質量分析計による一斉分析法)、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。

(4) 測定回数

共通試料 1 (基本精度管理調査) については、分析試料のはかり採りから測定までの一連の操作を行う回数 (測定回数) を 3 回とした (すなわち、同量の試料を 3 個採り、併行測定を行う)。なお、異なる分析担当者、分析方法、分析条件による分析結果の報告を可能としており、その場合でも方法ごとに測定回数 3 回とした。

共通試料 2 及び共通試料 3 (高等精度管理調査) については、測定回数を 1 回以上 5 回以内とした。なお、異なる分析担当者、分析方法、分析条件による分析結果の報告を可能とした。

(5) 分析結果等の回答方法

分析結果等の回答は、原則ホームページに入力して作成することとし、ホームページによる作成が難しい場合のみ、用紙に記入して郵送等による回答も可能とした。ただし、提出期限については、用紙に記入して作成する場合、ホームページに比べて1週間早くした。

4. 参加機関数と回答機関数

対象機関は、環境測定分析を実施している地方公共団体（都道府県、市）、民間機関、大学、独立行政法人等である。あらかじめ本調査への参加の意志を対象機関に確認したのち、共通試料を送付した機関（参加機関）は504機関であった。参加機関は、「公的機関」と「民間機関」に区分している。「公的機関」は地方公共団体（都道府県、市）の機関及び全国環境研協議会所属の機関であり、「民間機関」は公的機関以外（民間、大学、独立行政法人等）を示し、その内訳は、表1-4(1)のとおりであった。

これらの参加機関のうち、所定の分析を行い、何らかの項目についての分析結果を回答してきた機関数は499、回収率は99.0%であった。表1-4(1)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。

試料別の参加機関数と回答機関数を、表1-4(2)に示した。

表1-4(1) 調査結果の回収状況（参加機関と回答機関数）

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	68	76	100
	市	61	57	61	100
民間機関		367	341	362	98.6
合計		504	466	499	99.0

*: Z-スコア記載希望数は内数。

表1-4(2) 試料別の調査結果の回収状況（参加機関と回答機関数）

		共通試料1（模擬排水 試料：一般項目等）			共通試料2（模擬水質 試料：農薬）			共通試料3（模擬大気 試料：無機元素）		
区分	参加 機関数	回答機関数		参加 機関数	回答機関数		参加 機関数	回答機関数		
			用紙での 回答数			用紙での 回答数			用紙での 回答数	
公的 機関	都道 府県	74	74	3	35	34	0	41	38	0
	市	59	59	1	30	29	0	15	14	0
民間機関		355	351	5	161	148	0	89	78	0
合計		488	484	9	226	211	0	145	130	0

注) 複数の分析方法等により複数の分析結果を報告し、一つがホームページによる報告であった場合には、その機関の報告はホームページによるものとする。用紙による回答数は内数。

5. 外れ値等に関する調査

極端な分析結果（外れ値等）を示した機関及び測定項目を対象として、その原因又は想定される原因を調査するために、アンケート調査を実施する。

極端な分析結果としては、「Grubbs の検定による外れ値（棄却限界の下限を下回る値、上限を超える値）」、「ND 等」及び「平均値の 0.113 倍以下の値」とする。また、3回の室内併行測定を行っている共通試料 1 については、室内精度 CV（変動係数）が大きく、Grubbs の検定による外れ値を棄却した後の室間精度 CV（変動係数）を超えるものも調査対象とした。アンケート調査の実施状況は、表 1-5(1)のとおりである。

表 1-5(1) 外れ値等に関するアンケート調査の実施状況（案）

試料	項目	アンケート数	回収数（回収率）
共通試料 1 （模擬排水試料）	COD	13	10 (76.9%)
	BOD	6	6 (100%)
	全窒素	7	5 (71.4%)
	亜硝酸性窒素	21	18 (85.7%)
	硝酸性窒素	25	16 (64.0%)
	アンモニア性窒素	19	15 (78.9%)
	計	91	70 (76.9%)
共通試料 2 （模擬水質試料）	シマジン	14	9 (64.3%)
	イソプロチオラン	3	2 (66.7%)
	フェノブカルブ	4	3 (75.0%)
	フィプロニル	4	4 (100%)
	計	25	18 (72.0%)
共通試料 3 （模擬大気試料）	ニッケル	6	3 (50.0%)
	亜鉛	3	2 (66.7%)
	鉄	10	7 (70.0%)
	鉛	16	12 (75.0%)
	アルミニウム	7	5 (71.4%)
	計	41	29 (70.7%)

6. その他

本調査は、（一財）日本環境衛生センターが環境省からの請負を受けて実施した。

本調査結果の他に、別冊として解析結果等をより詳細に記載した「資料編」も発行する。また、本調査結果の元となるデータは国会図書館の環境測定分析統一精度管理調査結果報告書にて閲覧可能とする。

第2章 調査結果の概要

1. 統計結果

(1) はじめに

1) 解析対象とした回答

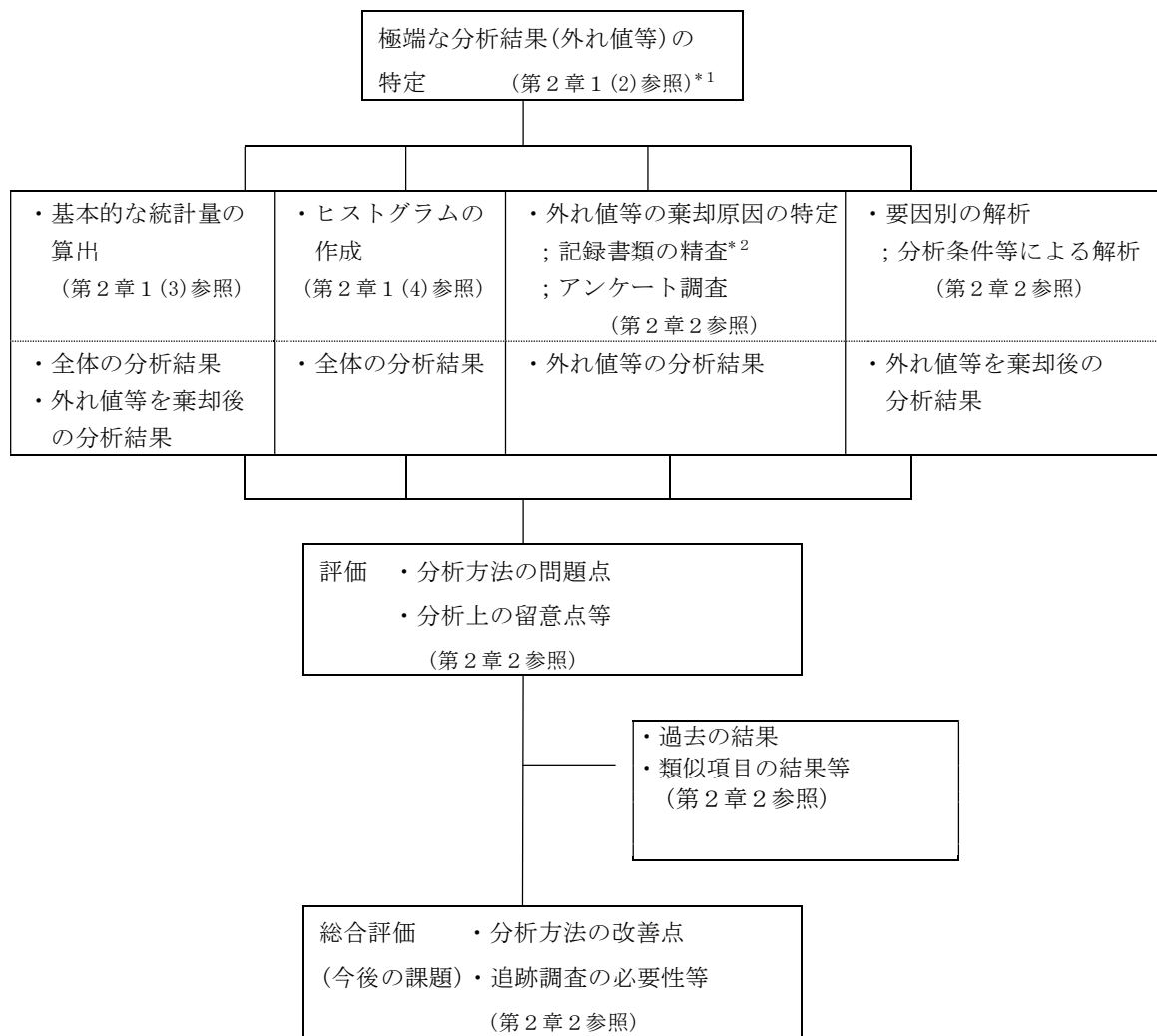
各参加機関が分析結果を回答するに当たって、報告書にクロマトグラム、検量線等を添付することとしていたが、表 2-1-1(1)に示すように添付のない回答があった。以降の集計・解析においては、クロマトグラム及び検量線等の添付がない回答も含めた。

表 2-1-1(1) クロマトグラム及び検量線等の添付状況 (回答数)

報告書	分析項目	回答数	
		クロマトグラム 及び検量線等の 添付有り	クロマトグラム 及び検量線等の 添付無し
[1] 模擬排水試料	COD	153	296
[2] 模擬排水試料	BOD	104	254
[3] 模擬排水試料	全窒素	309	97
[4] 模擬排水試料	亜硝酸性窒素	338	73
[5] 模擬排水試料	硝酸性窒素	328	77
[6] 模擬排水試料	アンモニア性窒素	287	91
[7] 模擬水質試料	シマジン	198	10
[8] 模擬水質試料	イソプロチオラン	139	9
[9] 模擬水質試料	フェノブカルブ	131	9
[10] 模擬水質試料	フィプロニル	52	0
[11] 模擬水質試料	その他農薬	32	21
[12] 模擬大気試料	ニッケル	104	14
[13] 模擬大気試料	亜鉛	99	16
[14] 模擬大気試料	鉄	97	16
[15] 模擬大気試料	鉛	104	16
[16] 模擬大気試料	アルミニウム	93	15
[17] 模擬大気試料	その他無機元素	79	30

2) 解析方法の概要

すべての分析項目とも、以下のフローに従って解析を行った。



参加機関のなかで掲載を希望する機関については、参加機関に配布する令和2年度環境測定分析統一精度管理調査結果(資料編)にZ-スコアを掲載する。

図2-1-1(1) 解析方法の概要

*1: 「(…参照)」は、記載している項を示す(例えば「(第2章1(2)参照)」は、主として第2章の1の(2)の項に記載していることを示す)。

*2: 記録書類とは、分析条件、クロマトグラム等のチャート類、検量線等を示す。

(2) 外れ値等の棄却

分析結果について、各分析項目とも以下を外れ値として棄却した。

- (a) 結果が「ND」^(注1)、「〇〇以下」又は「0 (ゼロ)」で示されているもの(「ND 等」)
- (b) 分析結果(複数回分析している場合には平均値)について、「JIS Z 8402-2 (ISO 5725-2)」に準じて、Grubbs の検定^(注2)を行い、検定統計量が5%棄却限界値を超えるもの(「統計的外れ値 (Grubbs)」)
- (c) 平均値の0.113倍以下の値

なお、共通試料1の分析については、室内の併行測定回数を3回としており、以下を外れ値として棄却した。

- (d) 結果(併行測定回数)が2回以下のもの(「n≠3」)
- (e) 3回の室内精度 CV (変動係数)が大きく、上記(a)～(d)を棄却した後の室間精度 CV (変動係数)を超えるもの^(注3)(「統計的外れ値 (室内精度)」)。

以上の方法によって、外れ値等として棄却された回答数及び統計的な検定による棄却の限界値を試料(項目)別に表にまとめた(棄却限界値としては、Grubbs の検定では分析結果の下限值及び上限値を示し、室内精度 CV ではその上限値を示す)。共通試料1については表 2-1-2(1)～(2)、共通試料2については表 2-1-2(3)～(4)、共通試料3については表 2-1-2(5)～(6)に示す。表中の棄却率は、 $\text{棄却率} = (\text{棄却数} \div \text{回答数}) \times 100$ で表す。

(注1)「ND」は、「検出されない」を示す。

(注2)「Grubbs の検定」は、分析結果に関する数値的な外れ値の検定方法である。JIS Z 8402 及び ISO 5725 に規定されている一般的な方法である。

(注3)室内精度に関する外れ値の検定については、JIS Z 8402 では室内の精度(分散)を Cochran 検定する方法となっているが、これまでの検討では本調査への適用には問題があり、室間精度を利用する方法としている。なお、検討の経緯やその結果等については、平成21年度報告書(本編)第2章 3. 参考 に示している。

表 2-1-2(1) 外れ値等により棄却した回答数(共通試料1: 模擬排水試料)

分析項目	回答数*1	棄却数						計	棄却率 %*3
		N≠3	ND	Grubbs	平均値の 0.113倍以下	室内精度 *2			
COD	449	1	0	7	0	6(1)	14	3.12	
BOD	358	1	0	4	0	2	7	1.96	
全窒素	406	1	0	3	0	4	8	1.97	
亜硝酸性窒素	411	0	0	15	0	6(1)	21	5.11	
硝酸性窒素	405	0	0	17	0	8(2)	25	6.17	
アンモニア性窒素	378	1	0	16	0	3	20	5.29	

*1: N が 3 に満たない回答を含む

*2: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す

*3: 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100

表 2-1-2(2) 棄却限界値 (共通試料 1 : 模擬排水試料)

分析項目	Grubbs の検定		室内精度	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 CV%	外れ値等棄却後の平均値 (mg/L)
COD	141	190	3.82	166
BOD	34.9	303	20.7	169
全窒素	25.0	38.8	5.62	31.9
亜硝酸性窒素	0.841	1.16	4.09	0.998
硝酸性窒素	8.89	11.0	2.79	9.95
アンモニア性窒素	8.94	15.1	6.68	12.0

表 2-1-2(3) 外れ値等により棄却した回答数 (共通試料 2 : 模擬水質試料)

分析項目	回答数 *1	棄却数				棄却率 %*2
		ND	Grubbs	平均値の 0.113 倍以下	計	
シマジン	208	0	14	0	14	6.73
イソプロチオラン	148	0	3	0	3	2.03
フェノブカルブ	140	0	4	0	4	2.86
フィプロニル	52	0	4	0	4	7.69
アセタミプリド	49	0	0	0	0	0
クロチアニジン	51	0	1	0	1	1.96
ジノテフラン	38	0	0	0	0	0

*1: 分析結果が ND の回答を含む

*2: 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100

表 2-1-2(4) 棄却限界値 (共通試料 2 : 模擬水質試料)

分析項目	Grubbs の検定		(参考)
	下限値 (μ g/L)	上限値 (μ g/L)	外れ値等棄却後 の平均値 (μ g/L)
シマジン	0.495	1.39	0.942
イソプロチオラン	0.981	3.72	2.35
フェノブカルブ	0.512	1.51	1.01
フィプロニル	0.0108	0.0319	0.0214
アセタミプリド	0.756	2.33	1.54
クロチアニジン	0.874	2.20	1.54
ジノテフラン	0.695	3.22	1.96

表 2-1-2(5) 外れ値等により棄却した回答数（共通試料 3：模擬大気試料）

分析項目	回答数 *1	棄却数				棄却率 %*2
		ND	Grubbs	平均値の 0.113 倍以下	計	
ニッケル	118	1	5	0	6	5.08
亜鉛	115	0	3	0	3	2.61
鉄	113	0	10	0	10	8.85
鉛	120	1	15	0	16	13.3
アルミニウム	108	0	7	0	7	6.48
マンガン	101	1	6	0	7	6.93
銅	99	0	5	0	5	5.05
カルシウム	82	1	1	2	4	4.88
ナトリウム	78	2	6	0	8	10.3
カリウム	77	1	4	0	5	6.49

*1: 分析結果が ND の回答を含む

*2: 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100

表 2-1-2(6) 棄却限界値（共通試料 3：模擬大気試料）

分析項目	Grubbs の検定		(参考)
	下限値 (ng/mL)	上限値 (ng/mL)	外れ値等棄却後 の平均値 (ng/mL)
ニッケル	4.26	5.60	4.93
亜鉛	5.56	20.0	12.8
鉄	41.8	53.4	47.6
鉛	0.854	1.14	0.996
アルミニウム	46.2	61.9	54.0
マンガン	0.833	1.15	0.990
銅	5.99	7.79	6.89
カルシウム*	-24.2	230	106
ナトリウム	89.6	128	109
カリウム	78.2	122	100

*: 分析結果のばらつきが大きいとため、Grubbs の検定の下限値が負の値となっている。

(3) 統計量

前記 (2) で統計的外れ値となった分析結果の棄却前後の統計量を算出し、試料 (項目) 別に表にまとめた。

共通試料 1 については表 2-1-3(1) に、共通試料 2 については表 2-1-3(2) に、共通試料 3 については表 2-1-3(3) に示す。

各分析項目とも、統計量として平均値、室間精度 CV、最小値、最大値、中央値、及び、設定値 (設定濃度) を示す。「室間精度 CV」は、試験所間のばらつきの程度であり、分析結果 (複数回を分析している場合には平均値) の標準偏差 (SD)、変動係数 (CV%) を算出している。

共通試料 1 については、3 回の室内併行測定を行っており、室内精度も併記する。「室

内精度」は、試験所内のばらつきの程度であり、分散分析を行って SD、CV%を算出している。統計量としては、室内精度（標準偏差及び変動係数）、3回の室内併行測定精度（変動係数）の最小値、最大値及び中央値を示す。

棄却は、Grubbs の検定の棄却によるものとした。共通試料 1 については、統計的外れ値（室内精度）による棄却も行った。

「棄却前」、「棄却後」ともに、分析結果に「ND 等」が含まれている場合、平均値、室間精度等の算出にあたっては、これらの結果を除いた。また共通試料 1 については、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 回に満たないものも除いた。

表 2-1-3(1) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（共通試料 1：模擬排水試料）
（室間精度等）

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	448	165	14.6	8.88	7.80	212	166	-
	後	435	166	6.33	3.82	144	187	166	
BOD	前	357	167	38.9	23.3	6.85	241	171	-
	後	351	169	35.1	20.7	64.6	241	172	
全窒素	前	405	31.9	2.02	6.32	23.6	46.2	32.0	32.3
	後	398	31.9	1.79	5.62	25.3	38.7	32.0	
亜硝酸性窒素	前	411	1.04	0.952	91.7	0.175	20.2	1.00	1.00
	後	390	0.998	0.0408	4.09	0.846	1.13	1.00	
硝酸性窒素	前	405	10.4	9.66	93.1	1.88	203	9.96	10.0
	後	380	9.95	0.278	2.79	8.89	11.0	9.96	
アンモニア性窒素	前	377	11.9	1.62	13.6	0.800	19.1	12.0	12.0
	後	358	12.0	0.803	6.68	9.11	14.8	12.0	

*: 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、また分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

（室内精度等）*1

分析項目	棄却*1	室内測定回数	回答数	室内精度*2		室内精度 CV%		
				SD (mg/L)	CV%	最小値	最大値	中央値
COD	後	3	435	1.67	1.01	0	3.81	0.617
BOD	後	3	351	6.66	3.94	0	17.4	2.33
全窒素	後	3	398	0.457	1.43	0	5.21	0.823
亜硝酸性窒素	後	3	390	0.00878	0.880	0	4.01	0.535
硝酸性窒素	後	3	380	0.0651	0.654	0	2.44	0.360
アンモニア性窒素	後	3	358	0.211	1.75	0	6.61	0.820

*1: Grubbs の検定によるもの。

*2: 分散分析の結果を示す

表 2-1-3(2) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (共通試料 2 : 模擬水質試料)

分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (μ g/L)	室間精度		最小値 (μ g/L)	最大値 (μ g/L)	中央値 (μ g/L)	設定濃度 (μ g/L)
				SD (μ g/L)	CV%				
シマジン	前	208	7.48	81.1	1080	0.246	1150	0.943	1.00
	後	194	0.942	0.124	13.2	0.554	1.36	0.943	
イソプロ チオラン	前	148	2.40	0.797	33.2	0.641	10.5	2.38	2.50
	後	145	2.35	0.390	16.6	1.19	3.71	2.38	
フェノブ カルブ	前	140	1.05	0.346	33.1	0.446	4.31	1.00	1.00
	後	136	1.01	0.143	14.2	0.640	1.51	1.00	
フィプロ ニル	前	52	0.0253	0.0186	73.6	0.0127	0.147	0.0213	0.0200
	後	48	0.0214	0.00339	15.9	0.0127	0.0296	0.0207	
アセタミ プリド	前	49	1.54	0.252	16.4	0.916	2.32	1.55	1.50
	後	49	1.54	0.252	16.4	0.916	2.32	1.55	
クロチア ニジン	前	51	1.56	0.268	17.2	1.00	2.73	1.54	1.50
	後	50	1.54	0.212	13.8	1.00	1.98	1.53	
ジノテフ ラン	前	38	1.96	0.419	21.4	0.989	2.67	2.04	2.00
	後	38	1.96	0.419	21.4	0.989	2.67	2.04	

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

表 2-1-3(3) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (共通試料 3 : 模擬大気試料)

分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (ng/mL)	室間精度		最小値 (ng/mL)	最大値 (ng/mL)	中央値 (ng/mL)	設定濃度 (ng/mL)
				SD (ng/mL)	CV%				
ニッケル	前	117	4.84	0.827	17.1	0.00479	7.95	4.91	5.00
	後	112	4.93	0.196	3.99	4.39	5.54	4.91	
亜鉛	前	115	12.8	3.31	25.9	0.0141	34.0	12.3	12.0
	後	112	12.8	2.12	16.6	5.74	19.7	12.3	
鉄	前	113	47.7	8.29	17.4	0.0526	93.4	47.8	48.0
	後	103	47.6	1.71	3.60	44.1	53.2	47.6	
鉛	前	119	1.01	0.223	22.1	0.00153	2.42	1.00	1.00
	後	104	0.996	0.0421	4.22	0.872	1.11	1.00	
アルミニウ ム	前	108	54.2	6.56	12.1	5.50	75.0	54.3	55.0
	後	101	54.0	2.31	4.28	46.4	59.0	54.2	
マンガン	前	100	0.974	0.187	19.2	0.00115	1.67	0.989	1.00
	後	94	0.990	0.0466	4.71	0.864	1.14	0.989	
銅	前	99	6.94	2.00	28.8	0.00895	23.5	6.88	7.00
	後	94	6.89	0.269	3.90	6.41	7.53	6.88	
カルシウム	前	81	105	41.8	39.8	0.190	254	91.8	90.0
	後	78	106	35.4	33.6	18.5	215	91.9	
ナトリウム	前	76	108	19.8	18.3	0.105	162	108	110
	後	70	109	5.83	5.37	96.6	127	108	
カリウム	前	76	97.9	17.7	18.1	0.0996	142	99.7	100
	後	72	100	6.75	6.73	79.9	122	99.9	

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

(4) ヒストグラム

分析項目別に分析結果に関するヒストグラムを作成し、共通試料1については図 2-1-4(1)に、共通試料2については図 2-1-4(2)に、共通試料3については図 2-1-4(3)に示す。各ヒストグラムは、分析項目間の比較を容易にするために、横軸・縦軸とも同一として作成しており、その概要を以下に示す。

横軸は、分析結果の外れ値等棄却後の平均値を「1.0」とした場合の相対値を示す。(いわゆる相対度数)を示す。

なお、ヒストグラムを作成にあたっては、分析結果のうち「ND 等」(前記(2)参照)は除いた。また、共通試料1については、「n≠3」のもの(前記(2)参照)も除いた。

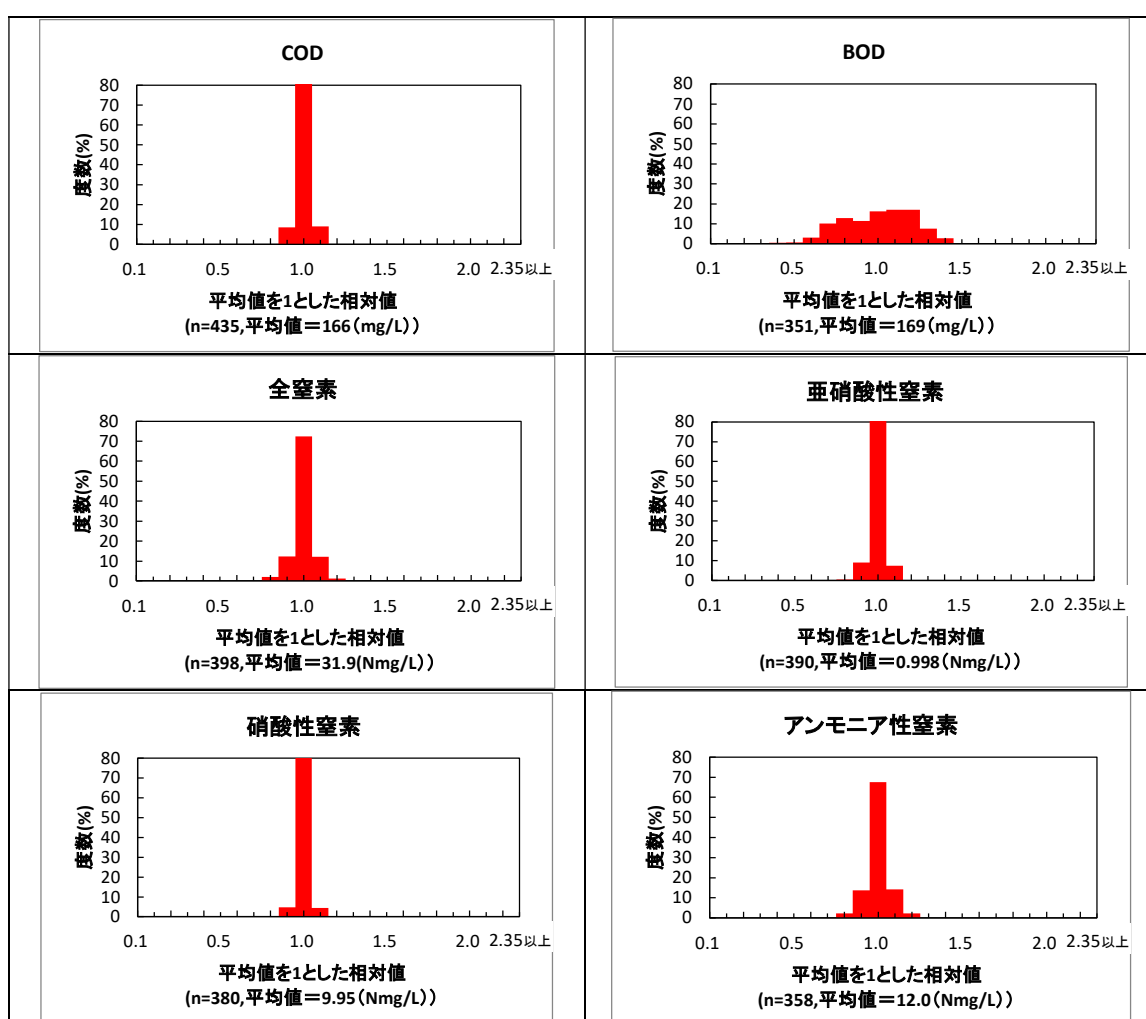


図 2-1-4(1) 共通試料1 (模擬排水試料：一般項目等)に関するヒストグラム

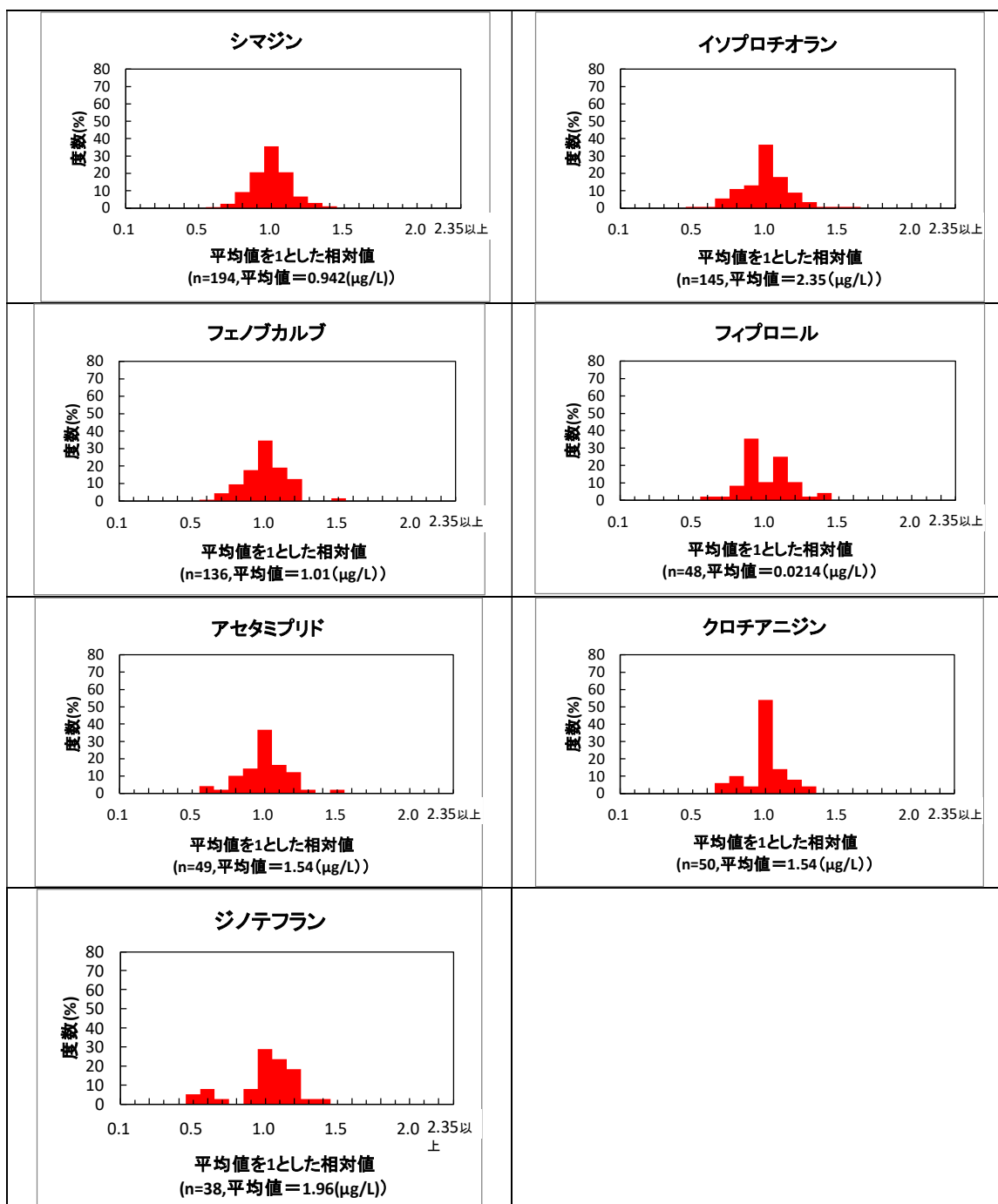


図 2-1-4(2) 共通試料 2 (模擬水質試料：農薬) に関するヒストグラム

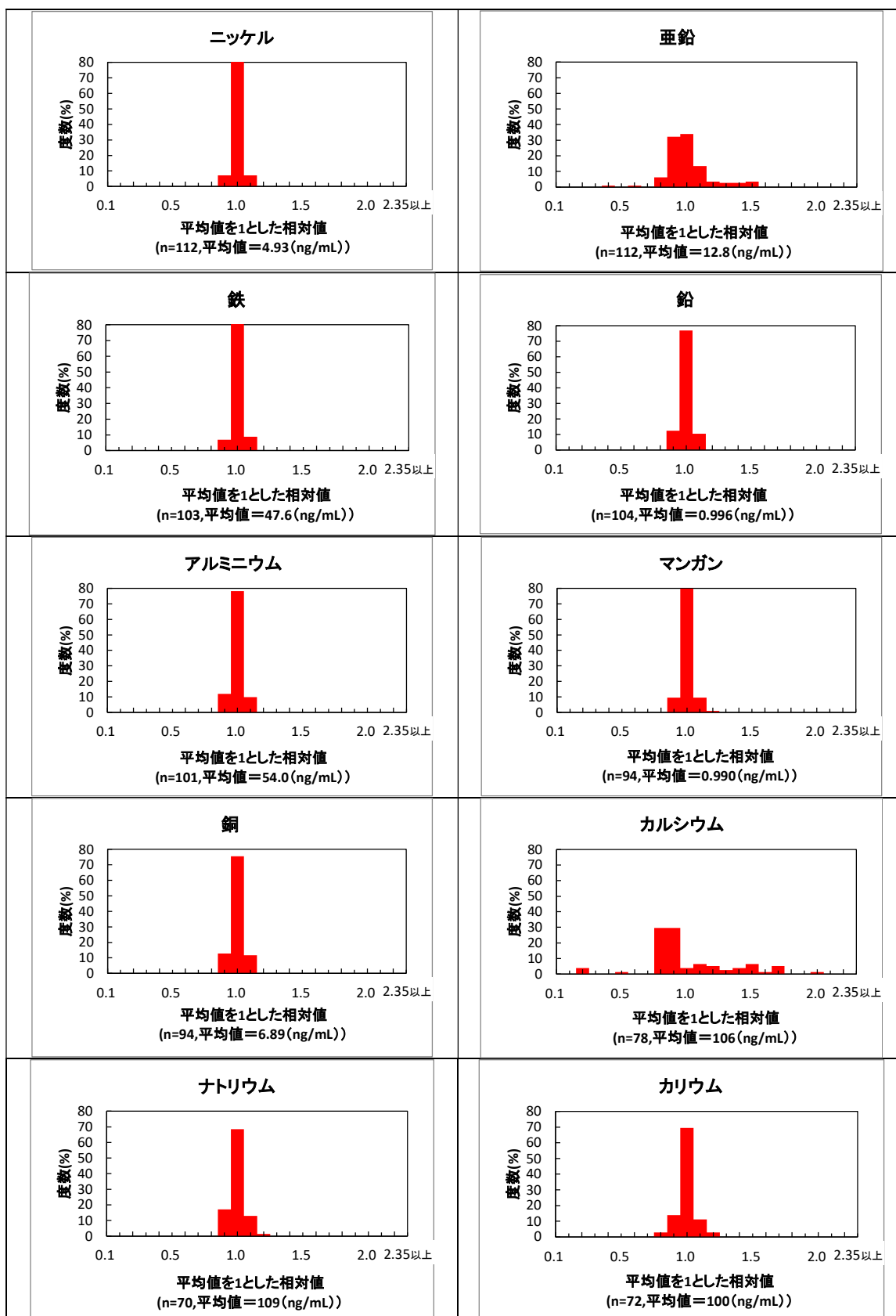


図 2-1-4 (3) 共通試料 3 (模擬大気試料：無機元素) に関するヒストグラム

(5) 分析方法別の回答数と解析結果

試料・分析項目ごとに、分析方法別の回答数及び分析方法に関する解析結果を示す。

結果は試料別に (a) ~ (c) に分け、それぞれを項目別とする。(a) 共通試料 1 は表 2-1-5(1-1)~(6-2)、(b) 共通試料 2 は表 2-1-5 (7-1) ~ (10-2)、(c) 共通試料 3 は表 2-1-5(11-1)~(15-2)に示す。

分析方法別の回答数については、全体の回答数及び棄却された回答数(外れ値等の回答数)を示す。

分析方法に関する解析結果については、外れ値等を棄却後の分析結果を対象とし、回答数、平均値及び室内精度(標準偏差:SD、変動係数:CV%)を示す。また、分析方法間の偏り(平均値の差)及び精度の違いの検定を危険率5%で行い(注)、解析結果の表下に検定の結果を示す。

(注) 2つの分析方法ごとに検定し、3方法以上では2方法ごとの検定を繰り返す。3方法以上の検定は多重比較の方法を適用し、その方法としては平均値の差の検定は Tukey の方法、精度の違いの検定は Bonferroni の方法を適用している。

(a) 共通試料 1 (模擬排水試料:一般項目等)

表 2-1-5(1-1) 分析方法別回答数(共通試料 1 (模擬排水):COD)

分析方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbus		平均値の 0.113倍以下	室内精度 大きい値	計
				小さい値	大きい値			
1. 滴定法(手分析)	421	1	0	5	2	0	5	13
2. 滴定法(自動分析)	28	0	0	0	0	0	1	1

表 2-1-5(1-2) 分析方法に関する解析結果(共通試料 1 (模擬排水):COD)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室内精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. 滴定法(手分析)	408	166	6.40	3.86
2. 滴定法(自動分析)	27	165	5.18	3.14

注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない。(危険率5%)

表 2-1-5(2-1) 分析方法別回答数(共通試料 1 (模擬排水):BOD)

分析方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbus		平均値の 0.113倍以下	室内精度 大きい値	計
				小さい値	大きい値			
1. JIS K 0102 の 21 の方法(手分析)	255	1	0	3	0	0	1	5
2. JIS K 0102 の 21 の方法(自動分析)	103	0	0	1	0	0	1	2

表 2-1-5(2-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 1（模擬排水）：BOD）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. JIS K 0102 の 21 の方法 (手分析)	250	170	35.1	20.7
2. JIS K 0102 の 21 の方法 (自動分析)	101	168	35.2	21.0

注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない。（危険率 5%）

表 2-1-5(2-3) 分析方法別回答数（植種液）（共通試料 1（模擬排水）：BOD）

植種液	回答数	n≠3	ND等	Grubbus		平均値の 0.113 倍以 下	室内精度 大きい値	計
				小さい値	大きい値			
1. 下水(家庭下水、下水排水(処理水) 又はその上澄み液等	63	0	0	0	0	0	0	0
2. 排水処理でのばっき槽水又はその上澄み液等	8	0	0	0	0	0	0	0
3. 河川水	77	0	0	1	0	0	0	1
4. 湖沼水	4	0	0	0	0	0	0	0
5. 土壌抽出液（土壌と水）	5	0	0	0	0	0	0	0
6. 市販品の植種菌製剤を用いて調製	184	1	0	3	0	0	1	5
7. その他	11	0	0	0	0	0	0	0
8. 不明	1	0	0	0	0	0	0	0
9. 植種なし	5	0	0	0	0	0	1	1

表 2-1-5(2-4) 分析方法に関する解析結果（植種液）（共通試料 1（模擬排水）：BOD）

植種液	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. 下水(家庭下水、下水排水(処理水) 又はその上澄み液等	63	191	25.9	13.6
2. 排水処理でのばっき槽水又はその上澄み液等	8	171	12.5	7.31
3. 河川水	76	192	27.2	14.2
4. 湖沼水	4	172	22.1	12.9
5. 土壌抽出液（土壌と水）	5	130	19.8	15.2
6. 市販品の植種菌製剤を用いて調製	179	153	30.6	20.0
7. その他	11	191	32.9	17.3
8. 不明	1	102	-	-
9. 植種なし	4	130	61.1	47.0

注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に見られる。（危険率 5%）

平均値の差：1と5、1と6、1と9、3と5、3と6、3と9、5と7、6と7、7と9

精度の違い：2と9

表 2-1-5(2-5) 分析方法別回答数（溶存酸素（DO）の測定方法）

（共通試料 1（模擬排水）：BOD）

溶存酸素（DO）の測定方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbus		平均値の 0.113 倍以下	室内精度 大きい値	計
				小さい値	大きい値			
1. よう素滴定法（ウインクラー・アジ化ナトリウム変法）	46	0	0	1	0	0	0	1
2. ミラー変法	0	0	0	0	0	0	0	0
3. 隔膜電極法	280	1	0	3	0	0	2	6
4. 光学式センサ法	31	0	0	0	0	0	0	0

表 2-1-5(2-6) 分析方法に関する解析結果（溶存酸素（DO）の測定方法）

（共通試料 1（模擬排水）：BOD）

溶存酸素（DO）の測定方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. よう素滴定法（ウインクラー・アジ化ナトリウム変法）	45	174	36.6	21.0
2. ミラー変法	0	-	-	-
3. 隔膜電極法	274	169	34.0	20.1
4. 光学式センサ法	31	163	40.6	25.0

注）偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない。（危険率 5%）

表 2-1-5(3-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（模擬排水）：全窒素）

分析方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbus		平均値の 0.113 倍以下	室内精度 大きい値	計
				小さい値	大きい値			
1. 総和法	6	0	0	0	0	0	1	1
2. 紫外吸光光度法	250	0	0	1	1	0	3	5
3. 流れ分析法	145	1	0	1	0	0	0	2
4. 熱分解法	3	0	0	0	0	0	0	0
5. その他	2	0	0	0	0	0	0	0

表 2-1-5(3-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 1（模擬排水）：全窒素）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. 総和法	5	33.4	13.6	40.6
2. 紫外吸光光度法	245	32.2	2.70	8.41
3. 流れ分析法	143	31.4	2.95	9.39
4. 熱分解法	3	30.0	14.5	48.5
5. その他	2	31.1	-	-

注）偏り（平均値の差）は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる。（危険率 5%）

精度の違い：1と2、1と3、2と4、3と4

表 2-1-5(4-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（模擬排水）：亜硝酸性窒素）

分析方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbus		平均値の 0.113 倍以 下	室内精度 大きい値	計
				小さい値	大きい値			
1. ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	77	0	0	1	1	0	0	2
2. イオンクロマトグラフ法	241	0	0	5	5	0	5	15
3. 流れ分析法	91	0	0	3	0	0	1	4
4. その他	2	0	0	0	0	0	0	0

表 2-1-5(4-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 1（模擬排水）：亜硝酸性窒素）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	75	1.01	0.0304	3.02
2. イオンクロマトグラフ法	226	0.997	0.0459	4.60
3. 流れ分析法	87	0.992	0.0323	3.25
4. その他	2	0.983	-	-

注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に見られる。（危険率 5%）

平均値の差：1と3 精度の違い：1と2、2と3

表 2-1-5(5-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（模擬排水）：硝酸性窒素）

分析方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbus		平均値の 0.113 倍以 下	室内精度 大きい値	計
				小さい値	大きい値			
1. 還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法	13	0	0	1	2	0	0	3
2. 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	11	0	0	0	0	0	1	1
3. イオンクロマトグラフ法	281	0	0	6	3	0	7	16
4. 流れ分析法	98	0	0	3	1	0	0	4
5. その他	2	0	0	0	1	0	0	1

表 2-1-5(5-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 1（模擬排水）：硝酸性窒素）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. 還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法	10	10.1	0.345	3.40
2. 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	10	9.95	0.389	3.91
3. イオンクロマトグラフ法	265	9.94	0.275	2.77
4. 流れ分析法	94	9.96	0.262	2.63
5. その他	1	10.0	-	-

注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない。（危険率 5%）

表 2-1-5(6-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（模擬排水）：アンモニア性窒素）

分析方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbus		平均値の 0.113 倍以下	室内精度 大きい値	計
				小さい値	大きい値			
1. インドフェノール青吸光光度法	149	0	0	4	4	0	1	9
2. 中和滴定法	22	0	0	1	0	0	2	3
3. イオンクロマトグラフ法	126	0	0	4	1	0	0	5
4. 流れ分析法	80	1	0	1	1	0	0	3
5. サリチル酸-インドフェノール青吸光光度法	1	0	0	0	0	0	0	0

表 2-1-5(6-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 1（模擬排水）：アンモニア性窒素）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. インドフェノール青吸光光度法	140	12.0	0.877	7.33
2. 中和滴定法	19	11.8	0.815	6.93
3. イオンクロマトグラフ法	121	12.0	0.699	5.84
4. 流れ分析法	77	12.2	0.785	6.42
5. サリチル酸-インドフェノール青吸光光度法	1	12.7	-	-

注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない。（危険率 5%）

(b) 共通試料 2 (模擬水質試料：農薬)

表 2-1-5(7-1) 分析方法別回答数 (共通試料 2 (模擬水質)：シマジン)

分析方法	回答数	ND 等	Grubbus		平均値の 0.113 倍以下	計
			小さい 値	大きい 値		
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法	5	0	1	0	0	1
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	170	0	5	7	0	12
3. 固相抽出又は溶媒抽出-ガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	15	0	0	1	0	1
4. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	5	0	0	0	0	0
5. 液体クロマトグラフ質量分析法 (直接注入法)	12	0	0	0	0	0
6. 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (シングル)	1	0	0	0	0	0

表 2-1-5(7-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 2 (模擬水質)：シマジン)

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g/L}$)	CV%
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法	4	1.03	0.170	16.6
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	158	0.939	0.130	13.9
3. 固相抽出又は溶媒抽出-ガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	14	0.953	0.102	10.7
4. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	5	0.934	0.0626	6.70
5. 液体クロマトグラフ質量分析法 (直接注入法)	12	0.945	0.0689	7.29
6. 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (シングル)	1	0.917	-	-

注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間に見られない。(危険率 5%)

表 2-1-5(8-1) 分析方法別回答数（共通試料 2（模擬水質）：イソプロチオラン）

分析方法	回答数	ND 等	Grubbus		平均値の 0.113 倍以下	計
			小さい 値	大きい 値		
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法	2	0	0	0	0	0
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	114	0	1	1	0	2
3. 固相抽出又は溶媒抽出-ガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	16	0	0	1	0	1
4. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	3	0	0	0	0	0
5. 液体クロマトグラフ質量分析法（直接注入法）	13	0	0	0	0	0

表 2-1-5(8-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 2（模擬水質）：イソプロチオラン）

分析方法	回答数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			SD (μ g/L)	CV%
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法	2	2.71	-	-
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	112	2.31	0.410	17.8
3. 固相抽出又は溶媒抽出-ガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	15	2.37	0.298	12.6
4. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	3	2.53	0.154	6.11
5. 液体クロマトグラフ質量分析法（直接注入法）	13	2.57	0.226	8.79

注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない。（危険率 5%）

表 2-1-5(9-1) 分析方法別回答数（共通試料 2（模擬水質）：フェノブカルブ）

分析方法	回答数	ND 等	Grubbus		平均値の 0.113 倍以下	計
			小さい 値	大きい 値		
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法	0	0	0	0	0	0
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	109	0	1	2	0	3
3. 固相抽出又は溶媒抽出-ガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	16	0	0	1	0	1
4. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	3	0	0	0	0	0
5. 液体クロマトグラフ質量分析法（直接注入法）	12	0	0	0	0	0

表 2-1-5(9-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 2（模擬水質）：フェノブカルブ）

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g/L}$)	CV%
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法	0	-	-	-
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	106	1.02	0.152	14.9
3. 固相抽出又は溶媒抽出-ガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	15	0.953	0.119	12.5
4. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	3	0.942	0.0752	7.98
5. 液体クロマトグラフ質量分析法（直接注入法）	12	1.01	0.0678	6.71

注) 偏り（平均値の差）は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる。（危険率 5%）

精度の違い：2 と 5

表 2-1-5(10-1) 分析方法別回答数（共通試料 2（模擬水質）：フィプロニル）

分析方法	回答数	ND 等	Grubbus		平均値の 0.113 倍以下	計
			小さい 値	大きい 値		
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法	0	0	0	0	0	0
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	6	0	0	2	0	2
3. 固相抽出又は溶媒抽出-ガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	2	0	0	0	0	0
4. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	27	0	0	1	0	1
5. 液体クロマトグラフ質量分析法（直接注入法）	17	0	0	1	0	1

表 2-1-5(10-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 2（模擬水質）：フィプロニル）

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g/L}$)	CV%
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法	0	-	-	-
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	4	0.0248	0.00192	7.75
3. 固相抽出又は溶媒抽出-ガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	2	0.0195	-	-
4. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	26	0.0209	0.00361	17.3
5. 液体クロマトグラフ質量分析法（直接注入法）	16	0.0215	0.00309	14.4

注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない。（危険率 5%）

(c) 共通試料3 (模擬大気試料：無機元素)

表 2-1-5(11-1) 分析方法別回答数 (共通試料3 (模擬大気)：ニッケル)

分析方法	回答数	ND等	Grubbus		平均値の 0.113倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1. ICP 質量分析法	115	0	3	2	0	5
2. ICP 発光分光分析法	3	1	0	0	0	1

表 2-1-5(11-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料3 (模擬大気)：ニッケル)

分析方法 (前処理)	回答数	平均値 (ng/mL)	室間精度	
			SD(ng/mL)	CV%
1. ICP 質量分析法	110	4.93	0.197	3.99
2. ICP 発光分光分析法	2	4.86	-	-

表 2-1-5(12-1) 分析方法別回答数 (共通試料3 (模擬大気)：亜鉛)

分析方法	回答数	ND等	Grubbus		平均値の 0.113倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1. ICP 質量分析法	112	0	2	1	0	3
2. ICP 発光分光分析法	3	0	0	0	0	0

表 2-1-5(12-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料3 (模擬大気)：亜鉛)

分析方法 (前処理)	回答数	平均値 (ng/mL)	室間精度	
			SD(ng/mL)	CV%
1. ICP 質量分析法	109	12.9	2.03	15.8
2. ICP 発光分光分析法	3	10.1	3.91	38.7

注) 精度の違いは見られないが、偏り (平均値の差) は以下の水準間に見られる。(危険率5%)
平均値の差：1と2

表 2-1-5(13-1) 分析方法別回答数 (共通試料3 (模擬大気)：鉄)

分析方法	回答数	ND等	Grubbus		平均値の 0.113倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1. ICP 質量分析法	108	0	2	6	0	8
2. ICP 発光分光分析法	5	0	1	1	0	2

表 2-1-5(13-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料3 (模擬大気)：鉄)

分析方法 (前処理)	回答数	平均値 (ng/mL)	室間精度	
			SD(ng/mL)	CV%
1. ICP 質量分析法	100	47.5	1.71	3.60
2. ICP 発光分光分析法	3	48.8	1.67	3.43

注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間に見られない。(危険率5%)

表 2-1-5(14-1) 分析方法別回答数 (共通試料 3 (模擬大気) : 鉛)

分析方法	回答数	ND等	Grubbus		平均値の 0.113 倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1. ICP 質量分析法	118	0	4	11	0	15
2. ICP 発光分光分析法	1	1	0	0	0	1
3. 原子吸光光度法	1	0	0	0	0	0

表 2-1-5(14-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 3 (模擬大気) : 鉛)

分析方法 (前処理)	回答数	平均値 (ng/mL)	室間精度	
			SD (ng/mL)	CV%
1. ICP 質量分析法	103	0.996	0.0419	4.21
2. ICP 発光分光分析法	0	-	-	-
3. 原子吸光光度法	1	1.05	-	-

表 2-1-5(15-1) 分析方法別回答数 (共通試料 3 (模擬大気) : アルミニウム)

分析方法	回答数	ND等	Grubbus		平均値の 0.113 倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1. ICP 質量分析法	103	0	1	4	0	5
2. ICP 発光分光分析法	5	0	1	1	0	2

表 2-1-5(15-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 3 (模擬大気) : アルミニウム)

分析方法 (前処理)	回答数	平均値 (ng/mL)	室間精度	
			SD (ng/mL)	CV%
1. ICP 質量分析法	98	54.1	2.20	4.06
2. ICP 発光分光分析法	3	51.6	4.91	9.51

注) 偏り (平均値の差) は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる。(危険率 5%)

精度の違い : 1 と 2

2. 分析項目毎の結果

2. 1 共通試料 1 (模擬排水試料：一般項目等)

(1) COD

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な傾向

回答数は 449 であり、全分析項目中で最も多かった。

分析結果には「ND 等」の検出不足による結果はなかったが、この COD については基本精度管理調査として 3 回の室内併行測定の結果を必要としていたが、1 回としたひとつの回答があった。Grubbs の検定による外れ値 (141~190 mg/L の範囲外の値) は 7 回答であった (低値側に棄却されたもの 5 回答、高値側に棄却されたもの 2 回答であった)。また、3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 6 回答であった。これら 14 回答の外れ値等を除くと、回答数 435、平均値 166 mg/L、室内精度 CV は 3.82% であり、ばらつきは非常に小さく、ヒストグラム (図 2-1-4(1)参照) は分布幅の狭い形であり (平均値付近の分析結果が多く、平均値の 0.95~1.05 倍の分析結果が全体の 80%を超えている)、良好な結果であった。

分析方法は、排水基準に係る検定方法 (昭和 49 年環境庁告示第 64 号) に定める方法である (この方法では、JIS K 0102 の 17 によると規定されている)。この方法は、試料を硫酸酸性とし、塩化物イオンのマスティング剤として硝酸銀 (又は硫酸銀) を添加し、酸化剤として過マンガン酸カリウムを加え、沸騰水浴中で 30 分間反応させる。そのときに消費した過マンガン酸の量を滴定法で求め、COD は相当する酸素の量 (濃度) として「mg/L」で表す。この分析の一連操作について、多くは手分析であったが (回答の 90%以上)、一部では自動分析 (試料採取から滴定まで自動) が行われていた (両者間に精度等の違いはなかった)。

なお、基本精度管理調査 (3 回の室内併行測定の結果報告) であり、上記のように室内精度 CV が大きいと外れ値としている。外れ値等を除いて作成した一元配置の分散分析から室内測定精度を算出し、CV で表すと 1.01%と小さな値であり、室内測定精度も良好であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

Grubbs の検定で棄却された 7 回答 (小さい値の 5 回答、大きい値の 2 回答)、室内精度 CV が大きかったものが 6 回答の計 13 へのアンケート結果の概要等を表 2-2-1-1(1)に示す。なお、アンケートの回答数は 10 (76.9%) であった。

Grubbs の検定で小さい値として棄却された 5 回答については、計算間違い 3 回答、試料量が多い 2 回答であった。計算間違いについては、希釈した試料溶液の濃度で報告したものの (報告された値は平均値の 1/20 程度の値) 2 回答と、濃度計算に希釈倍率を含めなかったもの (報告された値は平均値の 1/10 程度の値) 1 回答であった。試料量が多い 2 回答

は、試料量をそれぞれ 8 mL、10 mL としており（試料量の適量は 5~6 mL 程度）、分析結果は小さな値の外れ値となっていた（後記（b）9）に示すように、COD の値は試料量が適量よりも多いと小さい値、少ないと大きい値となる傾向がある）。なお、Grubbs の検定で大きい値として棄却された 2 回答については（分析結果は平均値の 1.2~1.3 倍程であったが）、分析条件等をみる限りでは、原因ははっきりしなかった。

次に、室内精度 CV が大きいとため棄却された 6 回答のうち 2 回答については、水浴中の温度をみると、その温度が低い又は容器の位置による温度のばらつきが原因と考えられた（水浴中に試料を入れたときに沸騰が止まらないようにすることは重要である）。なお、他の 4 回答の室内精度 CV が大きい結果については、分析条件等から原因ははっきりしなかった。

表 2-2-1-1(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析方法	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	滴定法（手分析）	室内精度	不明（対応・改善例では、「沸騰水浴中の位置による温度の違い」を原因と推定している）	室内精度 CV5.5%と若干大きい値程度であり、沸騰水浴中の温度記載が詳細でなく、分析条件等からは原因は不明である（対応・改善例「ウォーターバス(4×3 箇所)の中央列に三角フラスコを入れ沸騰水浴中で加熱温度の僅かの違いをなくし加熱する」の沸騰水浴中の温度の違いの原因も可能性としては考えられる）。
B	滴定法（手分析）	室内精度	不明（確認例では、「分注器やオートビュレットの器具による差異」を原因と推定している）	室内精度 CV4.5%と若干大きい値であり、分析条件等からは原因は不明である（確認例「分注器やオートビュレットへの気泡の混入がないか、あらかじめよく確認する。これらの器具をホールピペットや手操作ビュレットに変え標準液の分析を行い器具による差異が出ないか確認し、原因究明を行う」のように、器具による差異も原因の可能性として考えられる）。
C	滴定法（手分析）	Grubbs 小	計算間違い(希釈前の濃度に換算することを忘れてしまった)	アンケートのとおりと考えられる。
D	滴定法（手分析）	室内精度	温度管理、滴定時間	室内精度 CV4.7%と若干大きい値であり、分析条件等からは原因は不明である（なお、水浴中の温度データは正常である。滴定までの時間が異なるとばらつきの原因の可能性としては考えられる）。
E	滴定法（手分析）	Grubbs 大	(回答なし)	分析条件等からは原因は不明である（試料の分取、空試験等は一般的な方法となっている）。
F	滴定法（自動分析）	室内精度	(回答なし)	室内精度 CV4.2%と若干大きい値であるが、分析条件等からは原因は不明である。

機関	分析方法	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
G	滴定法 (手分析)	Grubbs 小	分析着手までに約 2 週間経っており、COD 値が減衰したと考える。	試料量 8 mL と多過ぎが原因である (試料の適量は 5~6 mL であり、多いと COD 値は小さくなる)。
H	滴定法 (手分析)	Grubbs 小	計算間違い(10 倍希釈した試料で測定を実施し、その測定値をそのまま報告したこと(10 倍の希釈係数を掛け忘れた)及び結果報告時の確認が不足していた)	アンケートのとおりと考えられる。
I	滴定法 (手分析)	Grubbs 小	計算間違い(「分析実施上の注意、20 倍程度の希釈を目安とする」に関して、誤解し 20 倍希釈後の濃度を報告した)	アンケートのとおりと考えられる。
J	滴定法 (手分析)	室内精度	試料受領後 1 ヶ月経過してから行った分析データを採用していた。	室内精度 CV3.9%と若干大きい値であり、分析条件から水浴中の温度が少し低いこと(又は位置による温度のばらつき)が原因と考えられる(最初~30 分後では 94~96℃)。アンケートのように早めに分析することは望まれるが、室内精度と関係しないと考えられる(低値になる可能性はあると考えられる)。
K	滴定法 (手分析)	Grubbs 大	硝酸銀水溶液の添加不足。 湯煎時の温度変化。 これらの確認不足。	分析条件等からは原因は不明である(硝酸銀溶液(200 g/L)の添加量は 1 mL と規定量の 5 mL より少ないが、塩化物イオンが少量のため、結果には影響しないと考えられる(ただし、塩化物イオンが少量でも規定の 5 mL にすべきである)。また、沸騰水浴の温度管理がよくないと、ばらつきが大きくなることや低値になることが想定される)。
L	滴定法 (手分析)	Grubbs 小 室内精度	沸騰段階で、酸化還元反応による色落ちがあり、その時点で希釈倍率の考察が必要であったが、十分に希釈せずそれにより結果の外れ値につながったと思われる。	試料量 10 mL と多過ぎが原因である(試料の適量は 5~6 mL であり、多いと COD 値は小さくなり、ばらつきも大きくなる)。
M	滴定法 (手分析)	室内精度	(回答なし)	室内精度 CV 5.1%と若干大きい値であり、分析条件から水浴中の温度が低い又は位置による温度のばらつきが原因と考えられる(最初 25.2℃と極端に低く、15 分後 93.2℃及び 30 分後 93.2℃)。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析機関区分 (公的機関 (都道府県・市)、民間機関)

偏り及び室間精度 CV に関する検定は行っていないが、棄却後の平均値については公的機関 165 mg/L、民間機関 166 mg/L とほとんど差はみられなかったが、室間精度 CV につい

ては公的 4.38%、民間 3.58%とわずかな違いであった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得 (ISO9001~9003・ISO/IEC17025 等)

認証のある場合とない場合で平均値及び室間精度 CV にほとんど違いはなかった。

3) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析担当者以外の分析結果の確認は多くの機関 (80%以上) で行われていた。この確認の有無と分析結果との関係について解析した結果、平均値、室間精度 CV とも確認のあり・なしに違いはみられなかった。

4) 分析者の経験度 (経験年数、年間の分析試料数)

分析者の経験年数、年間の分析試料数については、いずれも 5 水準として検定したところ、平均値及び室間精度 CV ともに水準間に一定の傾向はみられなかった。

5) 室内精度 CV

室内測定回数は 3 回であり、室内精度 CV が大きい 6 回答は棄却した。そのため棄却後ではすべての回答における室内精度 CV は、室間精度 CV の 5%を下回り (最大値 3.82%)、その多くは 2%未満であった (「1%未満」の回答は 77.5%、「1~2%」は 16.1%、「2~3%」は 4.6%、「3~5%」は 1.8%であった)。

分析結果との関係としては、室内精度 CV が「1%未満」から「3~5%」へと悪くなると、室間精度 CV も悪くなる傾向があり、室内精度 CV 「1%未満」と「1~2%」の間、「1%未満」と「3~5%」の間に有意な違いがみられた。また、平均値にも違いがみられ、室内精度が悪くなると平均値が大きくなる傾向があり、室間精度 CV 「1~2%」と「3~5%」の間に有意な違いがみられた)。

6) 試料の受取日及び分析に要した日数

試料の受取日については、7 月 27~31 日がほとんどであり (98.5%)、それ以前 (0.5%) 及びその後 (1.0%) は少なかった。平均値、室間精度 CV とも受取日との間に一定の傾向はみられなかった。

分析日数については 1 日が最も多く、平均値、室間精度 CV とも日数間に違いはみられなかった。

7) 使用した水

使用した水は、超純水が最も使用され、次に蒸留水、イオン交換水の順であった。

分析結果との関係については、超純水、蒸留水、イオン交換水を比較すると、平均値については違いがみられなかった。室間精度 CV については、超純水は蒸留水、イオン交換水を使用した場合よりも小さくなった (蒸留水、イオン交換水は採取から長時間経過する

と有機物濃度が増加することも考えられ、分析結果に影響した可能性があるかも知れない)。

8) 分析方法

分析方法は JIS K 0102 の 17 の滴定法であり、この方法は試料を硫酸酸性とした後に過マンガン酸カリウムを加えて、沸騰水浴中で 30 分間反応させ、この反応で消費した過マンガン酸の量を滴定法で求めて、分析結果を相当する酸素量(mgO/L)で表すものである。

分析操作としては、多くの回答(93.8%)は手分析であったが、一部(6.2%)は自動分析(試料採取から滴定まで自動、また滴定値が不適であれば自動的に試料量を変えて自動的に測定)が行われていた。平均値、室間精度 CV とともに両者間に違いはみられなかった。

9) 試料量 (共通試料の分取量)

JIS K0102 の滴定法では、COD 値が 11 mg/L 以上であれば過マンガン酸カリウムの残留量が 4.5~6.5 mL になるように試料量を調整して分取する必要があり、通常は予備試験を行って試料の COD 値を確認する(この値が 11 mg/L 以下の場合、試料量は最大 100 mL とする必要がある)。予備試験を行えば COD 値は平均値の 166 mg/L 程度であることが明らかとなり、試料量は 5~6 mL 程度を分取して使用することとなる(5 mmol/L 過マンガン酸カリウムを 10 mL 使用した場合の反応予想量を 4.5 mL (反応量 3.5~5.5 mL の中央値)として試料量を試算すると、 $4.5 \times 1000 \times 0.2 \div 166 = 5.4$ mL とする)。

大部分の回答(77.2%)は試料量「5 mL 以上 6 mL 未満」となっていた。その前後の「6 mL 以上 7 mL 未満」が 14.0%及び「4 mL 以上 5 mL 未満」が 6.0%であり、「4 mL 未満」は 0.7%、「7 mL 以上」の回答は 2.1%と少なかった。

今回では適切な試料量は 5~6 mL 程度であり、その付近では平均値は 161~170 mg/L であったが、それよりも少ない「4 mL 未満」では平均値は 179 mg/L と大きな値であり、それよりも多い「7 mL 以上」では平均値は 155 mg/L と小さい値となっていた。このように COD 分析では、試料量が多すぎると小さな値、少ないと大きい値となる傾向があるため、適切な試料量を予備試験などで確認することが必要である。

10) 予備試験 (試料分取量、銀塩の添加量の確認)

予備試験としては、COD の概略値(試料分取量)、塩化物イオンの定性的な測定又は塩化物イオンの定量的な測定があり、これらの予備試験のうちいずれかを実施した回答は 93.8%と多かった。実施の有無による平均値及び室間精度 CV に違いはみられなかった。

COD の概略値(試料分取量)に関する予備試験は 88.0%と多くが実施していた。実施の有無による平均値及び室間精度 CV に違いはみられなかった。

塩化物イオンの測定に関する予備試験は、定性では 11.0%の実施、定量では 41.4%の実施、であった。定性、定量のいずれの測定とも、その実施の有無による平均値及び室間精

度 CV に違いはみられなかった。

11) 銀塩の使用

・使用した銀塩の種類

COD 分析では、塩化物イオンのマスキングが必要であり、そのために銀塩を使用する。その種類としては、多くの回答 (78.8%) では硝酸銀溶液 (200 g/L) の使用であった。他に、硝酸銀の粉末 (7.8%の回答) や硫酸銀の粉末 (5.5%)、濃度の異なった硝酸銀溶液 (500 g/L) (7.4%) 等が使用されていた。

分析結果との関係については、硫酸銀粉末を添加した場合、硝酸銀溶液や硝酸銀粉末に比べて平均値が大きくなった (平均値は硫酸銀粉末 172 mg/L に対して、硝酸銀溶液及び硝酸銀粉末では 165 mg/L であった)。なお、硝酸銀溶液 (200 g/L) 165 mg/L、硝酸銀の粉末 168 mg/L、硝酸銀溶液 (500 g/L) 167 mg/L であり、硝酸銀の種類 (溶液と粉末、溶液濃度) による COD 値の違いはみられなかった。また、過去の結果 (例えば、平成 29、26、23、21 年度) も同様であり、硫酸銀粉末の使用は平均値が大きかった (ただし、室間精度 CV については違いがみられなかった)。

ヒストグラム (図 2-2-1-1(1)) をみても、硝酸銀 (硝酸銀溶液又は硝酸銀粉末) では、平均値の 0.95~1.05 倍の階級を中心として (0.95~1.05 倍の度数は大きく)、0.95 倍より小さい値と 1.05 倍より大きい値の両方に少し分布している。しかし、硫酸銀粉末では、平均値の 0.95~1.05 倍の階級は最大度数になっているが、0.95 倍より小さい値はほとんどなく、1.05 倍より大きい値に偏っている。このように、いずれの銀塩でも平均値の 0.95~1.05 倍の階級は最大頻度であるが、硫酸銀粉末では 1.05 倍より大きい値に多く分布し、そのことが平均値を大きな値としていと考えられる。なお、硝酸銀溶液と硫酸銀粉末の平均値の差は約 4% (硝酸銀 165 mg/L と硫酸銀粉末 172 mg/L との差は 7 mg/L) であり、統計的な違いとなっているが、数値的には大きな差ではないと考えられる。

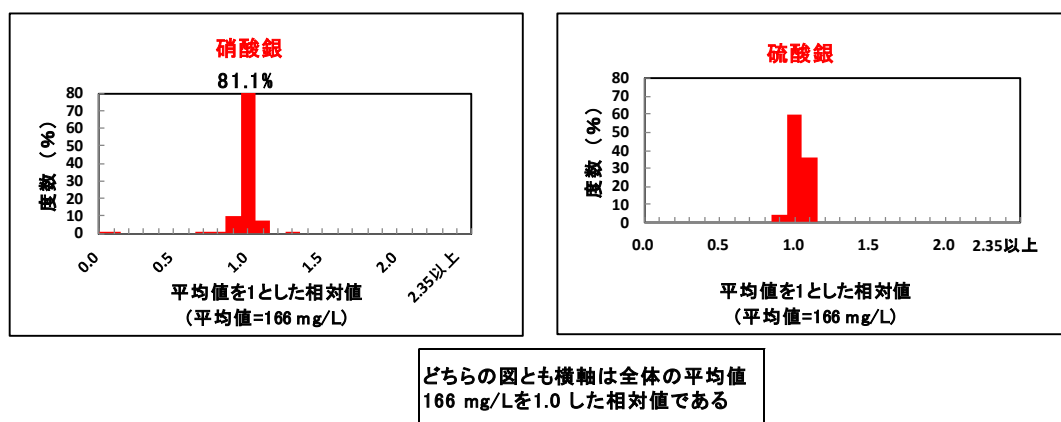


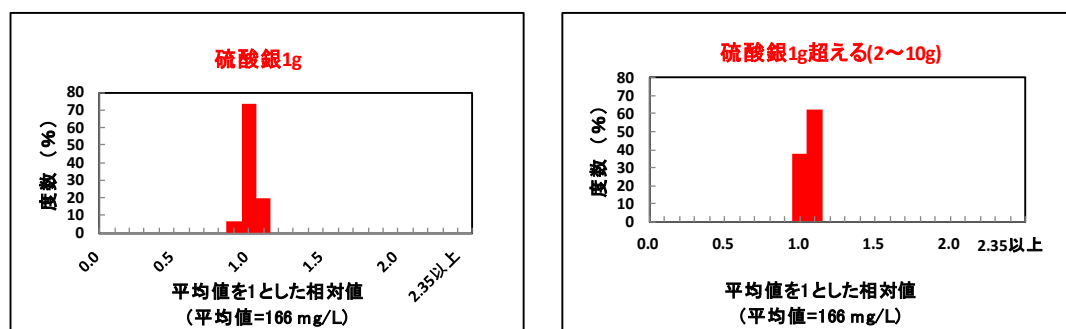
図 2-2-1-1(1) 使用した銀塩の種類別のヒストグラム

・銀塩の使用量（添加量）

試料中の塩化物イオンは 30.4 mg/L（塩化アンモニウムとして 45.8 mg/L）であり、試料を適量（例えば 5 mL とすると）分取した場合塩化物イオン約 0.15 mg 含むこととなる（この試験における試料の最大量 100 mL としても、塩化物イオンは約 3 mg となる）。塩化物イオン 1 g に対する硝酸銀の当量は 4.8 g（硫酸銀は 4.4 g）であり、この試料の COD 分析では通常に使用する硝酸銀溶液（200 g/L）では 5 mL（硝酸銀の粉末 1 g 相当量）、または硫酸銀の粉末では 1 g で十分であり、それを越えた量の添加は必要ない。しかし、硝酸銀溶液（200 g/L）で 5 mL を超える添加、硝酸銀又は硫酸銀の粉末で 1 g を超える添加を行っている例もみられた（例えば、硝酸銀溶液（200 g/L）では 10.7%、硫酸銀粉末では 33.3%の回答が超えていた）。

銀塩の添加量と分析結果との関係については、硝酸銀（硝酸銀溶液又は硝酸銀粉末）では、平均値、室間精度 CV とともに違いがみられなかった。硫酸銀粉末における解析結果では、添加量と分析結果との関係として室間精度 CV に違いがみられなかったが、平均値に差がみられた。硫酸銀粉末の添加量が 1 g より多くなると平均値は大きくなる傾向であった（硫酸銀粉末の添加量が「1 g」で平均値 169 mg/L、「2 g」175 mg/L、「2 g を超える（2～10 g）」178 mg/L であり、平均値の増加は 4～5%程度となっていた）。図 2 に示すように、硫酸銀粉末の添加量が「1 g」では平均値の 0.95～1.05 倍の階級に回答は集まっているが、「2～10 g」と添加量が増えると平均値の 1.05 倍を超える階級の回答が多くなっている。

以上のように、硫酸銀粉末が硝酸銀溶液又は硝酸銀粉末に比べて平均値が大きくなったことは、硫酸銀粉末を多く添加した結果が影響していたと考えられる。



・硫酸銀 1 g 未満については、2 回答(いずれも 0.5 g)と少ないため図は省略している。
 ・どちらの図とも横軸は全体の平均値 166 mg/L を 1.0 した相対値である。

図2-2-1-1(2) 硫酸銀の添加量別のヒストグラム

・銀塩を添加後の攪拌

銀塩添加後の攪拌方法としては、手動が多く（71.6%）、次がマグネチックスターラー

(27.0%) であり、その他（振とう機等）は少なかった。攪拌方法と分析結果との関係については、平均値及び室間精度 CV に違いはみられなかった（攪拌回数についても、分析結果との関係はみられなかった）。

次に、硫酸銀粉末について調べてみると、手動（50.0%）、マグネチックスタラー（47.1%）とほぼ同じ回答数であった。分析結果との関係については、攪拌方法間に平均値及び室間精度 CV の違いはみられなかった（攪拌回数についても、分析結果との関係はみられなかった）。

以上のように硫酸銀粉末で平均値が大きくなったことについて、攪拌方法とは関連がみられなかった。

12) 水浴中の温度（最初、15分後、30分後）

水浴中の温度は分析結果を左右することが多く管理は重要である。温度は終始 95～100℃を維持している回答が 90%以上で最も多かった（一方、95℃以下の回答は 10%未満と少なかった）。水浴中の温度と分析結果との関係については、平均値、室間精度 CV とも、一定の傾向はみられなかった。

なお、前記のように外れ値（室内精度 CV が大きい）の原因として、水浴中の温度が低い又は容器の位置による温度のばらつきが上げられており、水浴中に試料を入れたときに沸騰が止まらないようにすることは重要である。

13) 過マンガン酸カリウム溶液（標準原液又は標準液）の種類

市販品を購入とした回答は全体の 77.1%であり、自作とした回答よりも多かった。分析結果との関係については、両者間に平均値、室間精度 CV とも違いはみられなかった。

14) 試料の滴定量

COD の分析では、過マンガン酸カリウムの残留量が 4.5～6.5 mL になるようにするため、試料の滴定値としては（空試験値を考慮しないと）3.5～5.5 mL になるように試料量（試料の分取量）をとって分析する。したがって、試料の滴定値は「9) 試料の分取量」と密接に関係している。

多くの回答は滴定値「4～5 mL」（74.2%の回答）及び滴定値「5～6 mL」（21.4%）となっており、他の水準の回答は少なかった。分析結果としては「3～4 mL」（平均値 168 mg/L、室間精度 CV 7.36%）、「4～5 mL」（166 mg/L、3.52%）、「5～6 mL」（164 mg/L、3.73%）、「6 mL 以上」（159 mg/L、4.50%）であり、滴定値が多くなるに従い平均値が小さくなる傾向がみられた。また、滴定値「4～5 mL」及び「5～6 mL」の水準の室間精度に比べて、多い滴定値や少ない滴定値の水準の室間精度 CV は大きい傾向がみられた。

一般に COD は上記 9)にも示したように、試料量が多い（滴定値が多くなる）と分析結果

は小さな値となり、試料量が少ない（滴定値が少なくなる）と分析結果は大きな値となる傾向がある。COD の分析では試料量は適量として（適切な試料量を取り）、適切な滴定値とすることが望まれる。

15) 空試験の滴定量

空試験の滴定値（滴定量）については、0～2.5 mL の範囲にあり、一番多い回答の水準は「0.2～0.4 mL」（43.9%）であった。なお、2 mL を超える 3 回答を除くと、0～1.5 mL の範囲であった。

「0.2 mL 未満」、「0.2～0.4 mL」、「0.4～0.6 mL」、「0.6～0.8 mL」、「0.8 mL 以上」の 5 水準として、分析結果を解析したところ、空試験の値と分析結果との関係については、平均値、室間精度 CV とも一定の傾向はみられなかった。このことは、空試験の滴定値の最大が 1.5 mL（一部を除く）であり、極端な空試験値となっていなかったためと考えられる。

16) 試料の保存状況

試料の保存時間については、0～900 時間と広く分布していた。分析結果との関係については、平均値、室間精度 CV とも違いはみられなかった。

試料の保存温度については、0～10℃の冷所であり、4～6℃が多かった。分析結果との関係については、平均値に違いはみられなかった。室間精度 CV については一部水準間（「5～6℃」と「7～10℃」）に違いがみられたが、全体的には一定の傾向はみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

今回の調査結果を平成 21、23、26、29 年度に行った結果と比較し、表 2-2-1-1(2)に示す。

試料としては、環境水を想定した試料と排水を想定した試料があり、環境水では濃度 10 mg/L 以下となっているが、排水を想定した試料では濃度 100 mg/L を超えている。また、試料中の主な COD 源（有機物質）としては、年度によりラクトース又はグルコースと異なっている。このように各年度では、想定している試料の COD 濃度や COD 源とする有機物質は異なっているが、外れ値を除くと室間精度 CV は 3.8～6.1%であり、いずれも良好な結果となっている。また、年度により塩化物イオンを共存するが、その濃度の影響もみられていないと考えられる。

(参考) 今回と同様のラクトースを添加した試料について、分析結果から COD 濃度 (B) とラクトースー水和水濃度 (A) の比を算出し、表 2-2-1-1(3)に B/A 値として示す。この値は 0.66 程度といずれの試料とも概略同じ値であり、またグリシンは COD 値への寄与（酸化）はほとんどないとされていることから、COD 値への寄与はラクトースが主であると考えられる。そこで、今回の試料中のラクトースの理論的酸素

要求量(ThOD)266 mg/L を用いて、ラクトースの酸化率を試算すると約 62%となる（亜硝酸ナトリウム（亜硝酸塩）については、第 1 鉄塩、硫化物、チオ硫酸塩等とともに無機の還元性物質であり、過マンガン酸カリウムに酸化され COD 値へ寄与するが、添加濃度が小さい（ThOD 1.1 mg/L）ため試算では無視している）。

表2-2-1-1(2)最近のCODの調査（外れ値等を棄却後の結果）

区分	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		想定している試料	試料中の主なCOD源
			SD(mg/L)	CV %		
H21年度	454	133	7.83	5.5	排水	ラクトース
H23年度	421	225	13.6	6.1	排水	グルコース
H26年度	453	8.27	0.344	4.2	環境水	ラクトース
H29年度	437	200	10.6	5.3	排水	グルコース
R02年度	435	166	6.33	3.8	排水	ラクトース

表2-2-1-1(3)最近のCODの調査最近のCODの調査（ラクトースを主としたCODの調査）

区分	試料中の濃度 (mg/L)		COD平均値 (mg/L) B	B/A
	ラクトース一水和物 A(mg/L)	その他の主な有機物等濃度 (mg/L)		
H21年度	200	グリシン 塩化ナトリウム 108 3000	133	0.655
H26年度	12.5	グリシン 塩化ナトリウム 1.0 150	8.27	0.662
R02年度	250	グリシン 亜硝酸ナトリウム 塩化アンモニウム 50 4.9 45.8	166	0.664

(d) 総括評価・今後の課題

回答数は 449 であり、全分析項目中で最も多かった。分析結果については、3 回の室内併行測定をしていなかった 1 回答、統計的な外れ値等として棄却されたのは 13 回答（Grubbs の検定による外れ値は 7 回答、3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 6 回答）であった。これらの 14 回答を棄却後の平均値は 166 mg/L、室間精度 CV は 3.82%であり、全体としては良好な結果であった。

外れ値の原因としては、試料量が不適切（適量よりも多いために小さい値となった）、水浴中の温度が低い又は位置による温度のばらつき（室内測定でのばらつきが大きくなった）、計算間違い（濃度計算に希釈倍率を含めていないために小さい値となった）が、それぞれ複数みられた。これらは、COD 分析での基本的な事項であり、報告前の確認を含めて内部精度管理体制の整備が必要と考えられる。

分析条件として、試料量（試料の分取量）、銀塩の使用（塩化物イオンのマスクング方法）、試料の滴定値、空試験の滴定値等を取りあげ、分析結果との関係を解析したところ、試料量、塩化物イオンのマスクング方法、試料の滴定値については、分析結果への影

響がみられた。ただし、空試験の滴定値については、極端な空試験値がなく（最大が 1.5 mL 程度）であり、分析結果への影響はみられなかった。

試料量と試料の滴定量は密接な関係にあり、試料量が多い（滴定値が多くなる）と分析結果は小さな値となり、試料量が少ない（滴定値が少なくなる）と分析結果は大きな値となる傾向であった（試料量の不適は、上記のように外れ値になる例もみられる）。したがって、適切な試料量を取り、適切な滴定値とすることが必要であり、予備試験を実施して適切な試料量とすることが重要である。

塩化物イオンのマスキング方法（添加する銀塩の種類、添加量）については、添加する銀塩の種類による影響はこれまでの結果と同様であり、硝酸銀と硫酸銀で平均値に違いがみられ、硫酸銀の添加で COD が高値となる傾向がみられた。硫酸銀を添加した分析結果をみると、その添加量が影響しており、規定された量よりも多量添加した場合に大きな値となっていた。硫酸銀を使用する場合には、添加量に留意することが望まれる。

なお、これまでの調査では、試料中の主な COD 源である有機化合物は糖類の 2 種類であり（共存させている塩化物イオンも COD 値に対して多量でなく）、良好な結果が得られている。今後、他の各種の有機化合物とした試料や、海水程度のような塩化物イオンを含む試料を用いた調査を実施して精度確認するとよいと思われる。

(2) BOD

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な傾向

回答数は 358 であり、共通試料 1 (模擬排水試料) 中の分析項目中で最も少なかった。

分析結果には「ND 等」の検出不足による結果はなかったが、この BOD については基本精度管理調査として 3 回の室内併行測定の結果を必要としていたが、測定回数 2 の分析結果が 1 回答であった。Grubbs の検定による外れ値 (34.9~303 mg/L 範囲外の値) は 4 回答であった (いずれも低値側の回答であった)。また、3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 2 回答であった。これら 7 回答の外れ値等を除くと、回答数 351、平均値 169 mg/L、室間精度 CV20.7%であり、同じ試料中の他項目に比べてばらつきは大きくなっていた。また、ヒストグラム (図 2-1-4(1)参照) は、平均値にも明確なピークはみられず、全体としてはなだらかな山型であった。

分析方法は、排水基準に係る検定方法 (昭和 49 年環境庁告示第 64 号) に定める方法である (この方法では、JIS K 0102 の 21 によると規定されている)。BOD は水中の好気性微生物によって消費される溶存酸素量であり、この方法では試料を水で希釈して 20℃、5 日間で消費された溶存酸素を測定する。分析の一連操作としては、多くは手分析であり (回答の約 70%)、自動分析 (試料の希釈、5 日間の培養、溶存酸素の測定等を自動) も行われていたが、両者間に結果の違いはみられなかった。溶存酸素の測定方法としては、よう素滴定法、隔膜電極法、光学式センサー法の 3 法が適用されていたが、そのうちの 3/4 程度が隔膜電極法であり、これらの測定方法間に結果の違いはみられなかった。

なお、基本精度管理調査 (3 回の室内併行測定の結果報告) であり、上記のように室内精度 CV が大きいと外れ値としている。外れ値等を除いて作成した一元配置の分散分析から室内精度 CV を算出すると 3.94%であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

Grubbs の検定で棄却された 4 回答 (小さい値 4 回答、大きい値 0)、室内精度 CV が大きかったものが 2 回答の計 6 回答へのアンケート結果の概要等を表 1 に示す。なお、アンケートはすべて回収された。

Grubbs の検定で小さい値として棄却された 4 回答のうち 3 回答は、計算間違いであった。そのうち事前に 20 倍希釈した試料液を調製し希釈試料中の濃度で報告したもの (報告された値は平均値の 1/20 程度の値) 2 回答、P 値 (試料/希釈試料の比) を間違えて計算していたと考えられたもの 1 回答であった。残りの小さい値として棄却された 1 回答については、分析条件をみると溶存酸素消費率等が不適切な状態での測定であり、正常な生物活性となっていないこと等が原因と考えられる。なお、室内測定でのばらつきが大きいため棄却された 2 回答についても、分析条件等からは原因は明らかでなかった。

表 2-2-1-2(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析方法 (溶存酸素)	分析結果	アンケート調査での当該機関の 回答	分析条件等から推測された外れ値の 原因・理由
A	よう素滴定 法	Grubbs 小	計算間違い(20 倍希釈した試料 について検査を実施したが、 希釈倍率を計算に入れていな かった。)	アンケートのとおりと考えられ る。
B	隔膜電極法	Grubbs 小	植種が不適切だったかもしれ ない。	P(試料/希釈試料)は 0.05 とし て計算していたが、0.5 の間違 いと考えられる(例えば 1 段階 目の P 値をみると、1 回目と 2 回目 P=0.5、3 回目 P=0.05 となっていた。そのため 1/10 程度の BOD となったと考え られる)。
C	隔膜電極法	Grubbs 小	溶存酸素の消費率が小さな値 だったため P 値を大きくして 再分析したが、溶存酸素の消 費率が大きくなり過ぎた。 再々分析は残試料が足りず実 施できなかった。	分析条件等からは原因は不明 である(P 値による溶存酸素消 費率は大きく変わらず、その 値は 40~70%でなく、正常 な生物活性となっていない と考えられる。また、1 段階 目の P 値をみると、1 回目 0.05、2 回目 0.0625、3 回目 0.1 と併行測定でな かった。今回の調査では併 行測定であり、BOD 値は適 正な溶存酸素消費率 40~70% として算出しなければならない)。
D	隔膜電極法	室内精度	不明	分析条件等からは原因は不明 である(1 回目の分析結果が 小さかった)。
E	隔膜電極法	室内精度	分析担当者は、今回初めて BOD の測定を担当した。事 前にベテラン技術者と予備 試験を実施し、その結果は 151 mg/L であった。その 後、担当者単独で作業を実 施し、上記の報告結果を得 たが、試料到着後 20 日ほ ど経過しており、その間に 他の分析項目で試料の使用 も行ってた。これらのこと から、外れ値が出た原因は、 試料到着から分析までの保 存期間が長かったこと、他 の分析に試料を使用し、で きた空隙の酸素の影響があ ったためと考えられる。	分析条件等からは原因は不明 である(予備試験の結果が 151 mg/L であったことか ら、アンケートのように保 存期間が長い、保存方法が よくなかったことが低値で ばらついた可能性もあると 考えられる。)
F	隔膜電極法	Grubbs 小	計算間違い(2 回希釈を行っ たが、1 回目の 20 倍希釈 を計算に入れ忘れていた。 ※今回仕様書に「20 倍程 度に希釈して分析一」とい う文があったものを「20 倍」に希釈したものを試料 とする」と分析担当者が 勘違いしてしまった。)	アンケートのとおりと考えられ る。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析機関区分（公的機関（都道府県・市）、民間機関）

偏り及び室間精度 CV に関する検定は行っていないが、棄却後の平均値については公的機関 172 mg/L、民間機関 168 mg/L とほとんど差はみられず、室間精度 CV についても公的 22.2%、民間 20.2% とほとんど違いはなかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得（ISO9001～9003・ISO/IEC17025 等）

認証のある場合とない場合で平均値及び室間精度 CV に違いはなかった。

3) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析担当者以外の分析結果の確認は多くの機関（80%以上）で行われていた。確認の有無と分析結果との関係について解析した結果、平均値、室間精度 CV とも確認のあり・なしに違いはみられなかった。

4) 分析者の経験度（経験年数、年間の分析試料数）

分析者の経験年数、年間の分析試料数については、いずれも 5 水準として検定したところ、平均値及び室間精度 CV ともに水準間に一定の傾向はみられなかった。

5) 室内精度

室内測定回数は 3 回であり、室内精度 CV が大きい 2 回答は外れ値として棄却した。外れ値を棄却後での室内精度 CV の最大値は 17.5% になり、室内精度 CV が 5% 以上の回答は全体の 12.1% であった。

分析結果との関係としては、室間精度 CV に違いはみられなかったが、平均値に違いがみられ、室内精度 CV が悪くなると平均値が小さくなる傾向がみられた（「5%以上」の平均値 154 mg/L は小さく、「%未満」179 mg/L、「1～2%」175 mg/L の間に有意な違いがみられた）。

6) 試料の受取日及び分析に要した日数

試料の受取日については、7 月 27～31 日がほとんどであり（98.2%）、それ以前（0.5%）及びその後（1.2%）は少なかった。平均値、室間精度 CV とも受取日との間に一定の傾向はみられなかった。

分析日数については、BOD 測定は培養期間が 5 日間となっていることから、5 日が最も多かった。平均値、室間精度 CV とも分析日数間に違いはみられなかった。

7) 使用した水

使用した水は、蒸留水が最も多く使用され、次に超純水、イオン交換水の順であった。

分析結果との関係については、蒸留水、超純水、イオン交換水を比較すると、平均値、室間精度 CV とも違いがみられなかった。

8) 分析方法

分析方法は、排水基準に係る検定方法（昭和 49 年環境庁告示第 64 号）に定める方法であり、その方法は JIS K 0102 の 21 によると規定されている。BOD は水中の好気性微生物によって消費される溶存酸素量であり、この方法では試料を水で希釈して 20℃、5 日間で消費された溶存酸素を測定する。分析結果はこの消費された酸素量(mgO/L)で表す。

この分析の一連操作としては、通常は手分析で多く行われており（手分析の回答は 71.2%であった）、他は自動分析（試料の希釈、5 日間の培養、溶存酸素の測定等を自動）であった。両者間には、平均値、室間精度 CV とも違いはみられなかった。

9) 植種液

① 植種液の種類

今回の試料は試薬を用いて調製した模擬試料であるため、植種を行うことが基本であり、大部分は植種液を使用していた（植種をしていなかったものは 5 回答であった）。植種液としては、市販の植種菌製剤から調製したもの（市販品）184 回答及び市販品以外（河川水、下水等）164 回答が多く、両者を組み合わせたもの（混合物）は 4 回答と少なかった。

・ 植種あり：市販品

平均値は 152 mg/L であり、市販品以外や混合物の平均値よりも小さい値であった。

市販品にはふたつあり、その種類は BOD Seed（回答数 149）と POLYSEED（回答数 33）であった。平均値については、両者に違いはみられなかった。

・ 植種あり：市販品以外

平均値は 187 mg/L であり、市販品の平均値 152 mg/L よりも 35 mg/L 大きい値であった。

市販品以外には各種あり、河川水、下水（家庭下水、下水排水等）の適用が多く、他に排水処理でのばっ気槽水又はその上澄み液、湖沼水、土壌抽出液等の適用があった。これらの種類別の平均値として、河川水、下水、排水処理でのばっ気槽水又はその上澄み液、湖沼水は 171～191 mg/L であり、いずれも市販品の平均値よりも大きい値であった（土壌抽出液とした回答は少なく、平均値は小さい傾向であった）。

・ 植種あり：混合物（市販品以外と市販品の組み合わせ）

上記の市販品以外と同様に、平均値 195 mg/L は市販品よりも大きい値であった。

・ 植種なし

平均値は 130 mg/L であり、植種あり（市販品、市販品以外、混合物）よりも小さかった。また、室間精度 CV は 47.0%と大きな値であった。

表2-2-1-2(2) 植種液の種類に関する解析結果

植種		回答数		外れ値棄却後			
		全体	外れ値	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
						SD(mg/L)	CV %
植種あり	1. 市販品以外(河川水等)	164	1	163	187	28.4	15.1
	2. 市販品	184	4	180	152	30.6	20.1
	3. 混合物	4	0	4	195	29.8	15.3
4. 植種なし		5	1	4	130	61.1	47.0

(注) 平均値の差が有意 (危険率5%) : 1と2、1と4、2と3、3と4

精度の違いが有意 (危険率5%) : 1と4

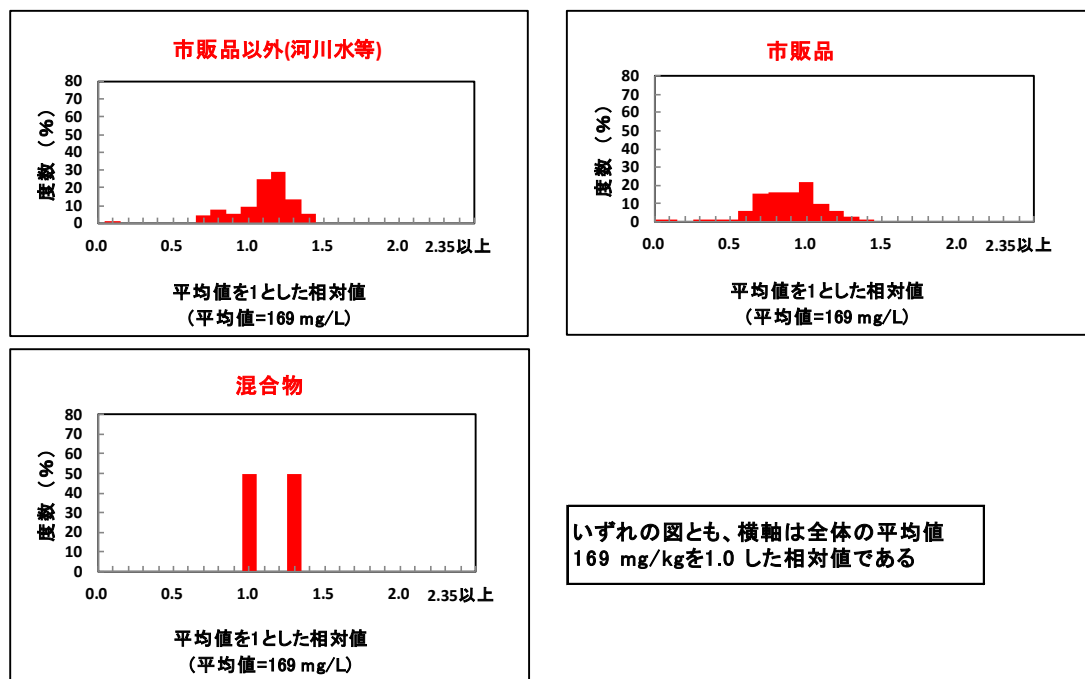


図 2-2-1-2(1) 植種液の種類ヒストグラム

②市販品を用いた植種液の調製

植種液については、市販品以外は採取した河川水や下水等を植種液として使用するが、市販品を用いた植種液は市販の植種菌製剤と水を混合して調製する。この市販品を用いた植種液の調製方法に関する解析結果を以下に示す。

植種液の調製に使用された水は、希釈水 (pH 緩衝液等が添加された水) が 159 回答と大部分であり、水は少なかった。両者間に分析結果への影響はみられなかった。

植種菌製剤と水の混合割合は、1 カプセルに対して多くは 400~600 mL (500 mL が多い) の希釈水で行われていた。混合割合と分析結果に一定の傾向はみられなかった。

混合液のぼっ気・攪拌は、5 回答を除き多くで行われており、1 時間とした回答が多かった。このぼっ気・攪拌の時間による分析結果への影響はみられなかった。

ばっ気・攪拌後の植種希釈水調製までの時間は、3 時間以内が多かったが、24 時間以上とする回答もみられた。この時間と分析結果に一定の傾向はみられなかった。

以上のように、市販品を用いた植種液の調製に関しては、使用した水、植種菌製剤（市販品）と水の混合割合、混合液のばっ気・攪拌の時間、その後の植種希釈水調製までの時間のいずれの操作とも、分析結果に影響がみられなかった。

③植種液の BOD

植種液の BOD の測定は、331 回答と大部分で行われていた。全体的には植種液の BOD 値が大きくなるに従って平均値が小さくなる傾向であった（植種液の BOD 「1 未満」（平均値 184 mg/L）及び「1～20」（平均値 179 mg/L）の平均値と、「80～100」（平均値 156 mg/L）及び「100 以上」（平均値 159 mg/L）との間で平均値の差がみられた）。植種液の BOD 「20 未満」では市販品以外の回答が多く（市販品 22 回答、市販品以外 111 回答）、BOD 「20～80」では同程度の回答（市販品 43 回答、市販品以外 33 回答）、BOD 「80 以上」では市販品の回答が多く（市販品 107 回答、市販品以外 15 回答）、このように植種液の BOD 値が大きくなると市販品の比率が多くなり、平均値は小さくなったと考えられる。

④植種希釈水の BOD

植種液を水（希釈水）へ添加して植種希釈水を調製する。このときの植種液の添加は、植種希釈水の BOD が 0.6～1 mg/L になるよう加える。報告された植種液 BOD 及び希釈水への植種液の添加量に基づき植種希釈水中の BOD 濃度を算出すると、この範囲 0.6～1 mg/L で行っていた回答の平均値は 165 mg/L、室間精度 CV は 20.9%であった。

市販品については（表 2-2-1-2(3)参照）、植種希釈水の BOD 「0.6～1 mg/L」の範囲にあるもの（87 回答、平均値 154 mg/L、室間精度 CV20.0%）であった。平均値、室間精度 CV とも植種希釈水の BOD による違いはみられなかった（植種希釈水の BOD は 0.6～1 mg/L の範囲よりも大きい値が多かったが、大きくても小さくても平均値は市販品以外より小さい値であった）。

市販品以外については（表 2-2-1-2(3)参照）、植種希釈水の BOD 「0.6～1 mg/L」の範囲にあるもの（32 回答、平均値 196 mg/L、室間精度 CV12.0%）であり、平均値は比較的に大きく、室間精度 CV は小さかった。平均値については、植種希釈水の BOD が「0.1 mg/L 未満」では小さく、他の水準と有意な違いがみられた。

以上のことから（市販品以外の結果から）、植種希釈水の調製に関しては、適切な BOD になるようにすることが重要と考えられる。（なお、市販品については、植種希釈水の BOD に関わらず、平均値は市販品以外よりも小さい値であった）。

表2-2-1-2(3) 植種希釈水のBOD値に関する解析結果

植種希釈水のBOD mg/L	市販品以外(河川水等)				市販品			
	回答 数	平均値 mg/L	室間精度		回答 数	平均値 mg/L	室間精度	
			SD mg/L	CV %			SD mg/L	CV %
1. 0.1未満	50	177	28.9	16.3	16	151	26.5	17.5
2. 0.1以上0.6未満	54	194	22.5	11.6	34	153	29.6	19.4
3. 0.6以上1未満	32	196	23.6	12.0	87	154	30.7	20.0
4. 1以上2未満	11	204	22.6	11.0	26	146	34.4	23.5
5. 2以上	2	186	-	-	6	145	26.4	18.2

(注) 植種液の種類内での検定：平均値の差が有意（危険率5%）
：市販品以外(河川水等)の1と2、1と3、1と4

⑤植種希釈水の活性度

JIS K 0102 では、植種液、植種希釈水などの使用の適否又は試験操作を確認するために、グルコース-グルタミン酸混合標準液（後記の表 2-2-2(7)参照）の BOD を測定することが推奨されており、235 回答（約 69%）でこの測定が行われていた。JIS に記載されている混合標準液の BOD は 220 ± 10 mg/L であり、この範囲に入る回答は 151（回答の 62.3%）であった。範囲外で「210 mg/L 未満」の回答は 77（32.8%）であり、「230 mg/L を超える」の回答は 7（3.0%）と少なかった。

市販品については（表 2-2-1-2(4)参照）、混合標準液の BOD 「210～230 mg/L」の範囲にあるもの 72 回答であったが、「210 mg/L 未満」も 49 回答と多かった。平均値について、「210 mg/L 未満」の平均値は小さかったが、有意な差となっていなかった。なお、「230 mg/L を超える」回答は 3 と少なかった。

市販品以外については（表 2-2-1-2(4)参照）、混合標準液の BOD 「210～230 mg/L」の範囲にあるもの（79 回答、平均値 198 mg/L、室間精度 CV10.2%）に比べて、BOD が「210 mg/L 未満」では平均値は小さく（有意な違いであり）、室間精度 CV は大きかった。なお、「230 mg/L を超える」回答は 4 と少なかったが、平均値、室間精度 CV とも水準「210～230 mg/L」と同程度であった。

以上のことから、植種希釈水の活性度を確認すること（混合標準液の BOD 210～230 mg/L、低濃度はよくない）は重要と考えられる

表2-2-1-2(4) 植種希釈水の活性度に関する解析結果

グルコース-グルタミン酸混合標準液のBOD (mg/L)	市販品以外(河川水等)				市販品			
	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度		回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%			SD(mg/L)	CV%
1. 210未満	26	175	26.1	14.9	49	150	25.8	17.2
2. 210～230	79	198	20.2	10.2	72	159	28.5	17.9
3. 230超える	4	203	15.7	7.74	3	174	51.0	29.3

(注) 植種液の種類内での検定：平均値の差が有意（危険率5%）：市販品以外の1と2、1と3

⑥まとめ（全体をとおして）

植種液には、市販の植種菌製剤から調製したもの（市販品）と市販品以外（河川水、下水等）があり、その平均値は市販品 152 mg/L、市販品以外 187 mg/L であり、両者の差は 35 mg/L（市販品が低値）となっていた。分析結果に影響する事項としては、前記④⑤に示したように「植種希釈水の BOD を 0.6~1 mg/L とする（低濃度は特によくはない）」、「活性度を確認する（混合標準液の BOD は 210~230 mg/L）」が挙げられ、植種希釈水は重要と考えられた。

活性度を確認するための混合標準液には糖類（炭素質）のグルコース及び窒素化合物のグルタミン酸を含んでおり（後記の表 2-2-2-2(7)参照）、この確認は糖類と窒素化合物の両方に対応しているため、市販品・市販品以外に関わらず活性度が良好であれば、どちらの植種でも試料における平均値は同一となる（良好な結果）と考えられる。しかし、活性度（混合標準液の BOD が 210~230 mg/L）、植種希釈水の BOD (0.6~1 mg/L) とも良好な回答を取り出してみると、市販品（平均値 153 mg/L、室間精度 CV24.0%）、市販品以外（平均値 196 mg/L、室間精度 CV10.3%）の結果であり、平均値は植種で異なり、その差は有意（市販品が低値）である。このことは、混合標準液と今回の試料中の有機物が異なり、また試料中には無機物も含むことによとも考えられる。

今回の試料中には BOD に関連する成分として糖類（ラクトース）、有機窒素化合物（グリシン）、無機窒素化合物（亜硝酸ナトリウム及び塩化アンモニウム）の 4 物質を含んでいる（後記の表 2-2-1-2(7)参照）。各物質の BOD への寄与（酸化率）は明確ではなく、今回の限られた結果からはいずれの物質により市販品が低値になったかははっきりわからず、複数の物質が関係している可能性も考えられる。

10) 前処理・硝化抑制

前処理としては、JIS では pH 調整、残留塩素等の酸化性物質の確認・処理、ばっ気・攪拌の 3 つが示されている。今回報告された前処理は、多い順に pH 調整（313 回答）、ばっ気・攪拌（26 回答）、残留塩素等の酸化性物質の確認・処理（23 回答）であった（複数の前処理を行った回答もあった）。分析結果との関係については、何らかの前処理を行った場合と前処理を行わない場合との違いはみられなかった。個別では、pH 調整及び残留塩素等の酸化性物質の確認・処理については、その前処理を行った場合と行わない場合との違いはみられなかった。ばっ気・攪拌については、その有無により平均値（有:155 mg/L、無:170 mg/L）に差がみられたが、ばっ気・攪拌が「無」では植種液の種類として市販品の使用割合が少なかったために平均値が大きくなったと考えられる。なお、ばっ気・攪拌は溶存酸素が過飽和であった場合の処理であり、今回の試料では必要ないと考えられる（この操作による有機物分解等の可能性もあり、不必要な場合にはすべきでないと考えられる）。

硝化の抑制については、実施した回答はなかった。

11) 希釈段階、溶存酸素消費率、希釈方法

希釈段階については、1～12 段階と広く分布していた。3、4 段階が 213 回答と多く、1、2 段階が 60 回答、5、6 段階が 68 回答であり、7 段階以上は 6 回答と少なかった。今回は COD が調査項目に入っていたことから、この結果を参考に希釈倍率を決めていることが多く、3、4 段階で行ったところが多かったものと思われる。希釈段数の違いによる分析結果への影響はみられなかったが、BOD は適切な溶存酸素消費率の範囲で測定する必要があり、そのためには数段階の希釈を行うことは必須である。なお、適切な溶存酸素消費率は 40～70%であり、ほとんどの回答はこの範囲で BOD 濃度を算出していた。

希釈方法は、有栓形メスシリンダーを使用したところが 202 回答と多く、培養瓶で直接希釈が 60 回答、自動希釈装置が 43 回答、メスフラスコが 21 回答であった。これらの希釈方法による分析結果への影響はみられなかった。

12) 培養の方法

培養瓶の容量は大部分が 100 mL 程度であり、200 mL 程度以上は 14 回答と少なかった。この容量による分析結果への影響はみられなかった。

恒温 (20±1℃) とする方法としては、恒温器 (室) が多く (326 回答)、恒温水槽は 23 回答と少なかった。この恒温の方法による分析結果への影響はみられなかった。

13) 溶存酸素 (D0) の測定方法

・ D0 測定方法

D0 測定方法としては、よう素滴定法 (ウインクラー・アジ化ナトリウム変法)、隔膜電極法、光学式センサー法の 3 法が適用されており、ミラー変法の回答はなかった。そのうち隔膜電極法の適用は全体の約 3/4 と多かった。

過去の調査ではよう素滴定法と隔膜電極法で平均値に違いがみられていたため、植種の種類 (市販品、市販品以外) 別の解析した結果を表 2-2-1-2(5)に示す。市販品以外、市販品とも D0 測定方法間に平均値、室間精度 CV とも違いはみられなかった (市販品の場合ではよう素滴定法の平均値が若干小さかったが、回答が少なく有意な違いではなかった)。

表2-2-1-2(5) 溶存酸素(D0)の測定方法に関する解析結果

D0の測定方法	市販品以外(河川水等)				市販品			
	回答数	平均値(mg/L)	室間精度		回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%			SD(mg/L)	CV%
1. よう素滴定法 (ウインクラー・アジ化ナトリウム変法)	32	189	29.4	15.6	13	139	28.4	20.4
2. ミラー変法	0	-	-	-	0	-	-	-
3. 隔膜電極法	125	188	27.5	14.6	144	154	29.3	19.1
4. 光学式センサー法	9	189	32.1	17.0	21	155	37.9	24.4

(注) 植種液の種類内での検定：平均値、精度とも違いなし (危険率 5%)

・溶存酸素測定時の補正・校正（隔膜電極法、光学式センサー法）

水中の飽和溶存酸素の表の修正及び気圧の導入に係る補正は 101 回答（約 1/3）で行われ、塩分補正は 21 回答（1/10 以下）で行われていたが、修正・補正の有無による分析結果への影響はみられなかった。

試料測定前の機器校正は、ほとんどの回答で行われていた。校正方法は、空気飽和水による校正（130 回答、平均値 172 mg/L）が最も多く、空気飽和水と亜硫酸ナトリウム溶液による校正（106 回答、平均値 166 mg/L）であり、両者に違いによる分析結果への影響はみられなかった。他に空気による校正、亜硫酸ナトリウム溶液のみによる校正もあったが、校正方法の分析結果への影響はみられなかった。

14) 試料の保存状況（時間・温度）

試料の保存時間については、0～888 時間と広く分布していた。分析結果との関係については、平均値、室間精度 CV とともに違いはみられなかった。

試料の保存温度については、0～10℃の冷所であり、4～6℃の回答が多かった。分析結果との関係については、平均値、室間精度 CV とともに一定の傾向はみられなかった。

（c）過去の結果との比較

BOD を対象とした調査は、平成 23、29 年度に今回と同様の模擬排水について行われており、それらを比較した結果を表 2-2-2-2(6)、表 2-2-2-2(7)に示す。試料中の主な BOD 源（有機物質）としては、23、29 年度はグルコース、今年度はラクトースと異なっている。しかし、いずれの年度とも排水を想定した試料（外れ値を除くと平均値 169～260 mg/L と同オーダー）であり、室間精度 CV は 15.1～20.7%と大きな差のない結果であった。

前記「(b) 9) 植種液」で示したように分析結果は植種液の種類の影響が大きく、23、29 年度も同様のことが示されていた。いずれの年度とも、市販の植種菌製剤から調製したもの（市販品）と市販品以外（河川水、下水等）では平均値が異なり（市販品は小さい平均値となり）、その差は年度によって異なり 18～35 mg/L であった。今回では市販品が 35 mg/L 低値となり、過去よりも大きな差であった。今回の試料中には BOD に関連する成分として糖類（ラクトース）、有機窒素化合物（グリシン）、無機窒素化合物（亜硝酸ナトリウム及び塩化アンモニウム）の 4 物質を含み、過去と成分は異なり（追加された成分もあり）、調査結果からはいずれの物質により市販品が低値となったかははっきりわからず、複数の物質が関係している可能性も考えられる。

（参考 1）過去の 23、29 年度では、グルコースを主としてグリシンを添加した同成分の試料であった。市販品と市販品以外の平均値の差は 24 mg/L（23 年度）から 18 mg/L（29 年度）と小さくなっていた。このことは、グルコース濃度が 360 mg/L（23 年度）から 320 mg/L（29 年度）に減ったことによると考えられる。

(参考2) グルコースとラクトースのBOD値への寄与(酸化)が同程度と仮定すると、今回の調査における市販品と市販品以外の平均値の差は35 mg/Lと過去よりも大きいことから、試料中の無機窒素化合物(亜硝酸ナトリウム、塩化アンモニウムの2物質)が酸化に関与している可能性が考えられる。試料中の無機窒素化合物2物質の理論的酸素要求量(ThOD)は56 mg/L(亜硝酸ナトリウムのThOD 1 mg/L、塩化アンモニウムのThOD 55 mg/L)であり、市販品と市販品以外の平均値の差35.0 mg/Lより大きい。この差のすべてが無機窒素化合物2物質によるものと仮定して酸化率を試算すると約63%となるが、実際は更に小さいと考えられる(差35.0 mg/Lにはラクトース及びグリシンの酸化の差による部分も含まれていると考えられる)。

表2-2-2-2(6) これまでのBOD調査の結果(外れ値等を棄却後の結果)

区分	回答数	平均値 mg/L	室間精度		想定している試料
			SD(mg/L)	CV%	
H23年度	408	260	44.0	17.0	排水
H29年度	382	239	36.1	15.1	排水
R02年度	351	169	35.1	20.7	排水

表2-2-2-2(7) これまでのBOD調査の結果(主な成分等)

区分	試料中の成分と濃度			BOD(平均値) mg/L (注)			濃度差 mg/L B-C
	主な有機物等	濃度 mg/L	全体 A	市販品 以外 B	市販品 C		
H23年度	糖類(炭素質)	グルコース	360	260	272	248	24
	有機N化合物	グリシン	54				
H29年度	糖類(炭素質)	グルコース	320	239	248	230	18
	有機N化合物	グリシン	54				
R02年度	糖類(炭素質)	ラクトース-水合物	250	169	187	152	35
	有機N化合物	グリシン	50				
	無機N化合物	亜硝酸ナトリウム	4.9				
	無機N化合物	塩化アンモニウム	46				
(参考)							
JIS K 0102 混合標準液	糖類(炭素質)	グルコース	150	220±10			—
	有機N化合物	グルタミン酸	150				

(注) BOD平均値としては全体の結果の他に、植種の種類別の結果(市販品以外、市販品)を示す。

(d) 総括評価・今後の課題

回答数は 358 であり、共通試料 1 (模擬排水試料) の分析項目中で最も少なかった。分析結果については、3 回の室内併行測定をしていなかった 1 回答、統計的な外れ値等として棄却されたのは 6 回答(Grubbs の検定による外れ値は 4 回答、3 回の室内測定精度 CV が大きいことによる外れ値は 2 回答)であった。これらの 7 回答を棄却後の回答数 351、

平均値 169 mg/L、室間精度 CV は 20.7%であり、同じ試料中の他項目に比べてばらつきは大きくなっていった。

分析方法は JIS K 0102 の 21 のとおりに操作する手分析が多く（回答の約 70%）、自動分析（試料の希釈、5 日間の培養、溶存酸素の測定等を自動）も行われていたが、両者に違いはみられなかった。また、溶存酸素の測定方法としては、よう素滴定法、隔膜電極法、光学式センサー法の 3 法が適用されており（多くは隔膜電極法であったが）、これらの方法間に分析結果の違いはみられなかった。

今回の試料は模擬排水試料（試薬を用いて調製した試料）であるため、植種を行うことが基本であり、大部分は植種液を使用していた（植種をしなかった回答は少なかったが、低値、ばらつき大きい結果であった）。植種液としては、市販の植種菌製剤から調製したもの（市販品）と市販品以外（河川水、下水等）に大別され、市販品の回答の方が若干多かった。市販品と市販品以外の結果を比べると市販品は低値であり、過去（平成 23、29 年度）と同様の傾向であった。解析結果からでは、植種液から植種希釈水の調製にあたって「適切な BOD (0.6~1 mg/L) とする」、「適切な活性度であることを確認する（混合標準液の BOD が 210~230 mg/L）」が重要と考えられた（ただし、市販品では適切な BOD・活性度であっても市販品以外より低値の傾向もみられた）。以上のように市販品は低値であることから、市販品を使用するにあたっては事前の検討（植種希釈水の調製方法、試料への適否等）を行い、適切と判断した場合に使用することが重要と思われる（なお、JIS では植種液として市販品以外の下水や河川水等の使用については植種希釈水の調製方法等を含めて例示されているが、市販品についての例示はない）。

これまでの調査では糖類（炭素質のグルコース又はラクトース）と窒素化合物（グリシン等）を含んだ試料であった。今後の調査における試料に関して、①植種液（市販品）の適用に関する調査としては、まず基本的な確認として、糖類（炭素質）のみの単純な試料（又は標準液）を用いることが考えられる。また、②各種の試料における BOD 測定の精度確認の調査（これまでのような調査）としては、実際の環境試料等に含まれる各種の糖類やアルコール・有機酸等の有機物や各種の窒素化合物等を含む試料を用いることが考えられる。

(3) 全窒素

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な傾向

全報告数 406 のうちデータが棄却されたものは 8、棄却後のデータ数は 398 であった。全体の平均値は 31.9 mg/L(棄却後)であり、設定濃度 32.3 mg/L と大きな差はなかった。外れ値は全部で 8 件あり、その原因の内訳は Grubbus の検定が 3 件(小さい値:2、大きい値:1)、室内精度 CV の大きな値 4 件、3 回測定を実施していなかったもの 1 件であった。測定方法別で見ると総和法で 1 件、紫外吸光光度法で 5 件、流れ分析法で 2 件であった。分析機関別では公的機関で 1 件、民間の機関で 6 件であった(n≠3 は含まない)。全窒素は排水試料や環境試料では基本的な項目であり、日常的に実施されている項目である。

2) 個別機関の外れ値等の評価

外れ値は全部で 8 あり、その原因の内訳は Grubbus の検定が 3 (小さい値:2、大きい値:1)、室内精度 CV の大きな値 4、3 回測定を実施していなかったもの 1 である。表 2-2-1-3(1)に棄却されたデータの個別の原因・理由を挙げた。各機関の個別の原因・理由では試薬調製の精度に問題があったとの回答が 2 件、標準液の異常が 1 件、用いた器具の不備が 1 件、器具の設定間違いが 1 件、試料間汚染が 1 件であった。この原因・理由から標準液や試薬の使用期限の遵守或いは見直し、操作前の器具などのチェックなど基本的な管理項目の欠如が原因であることと考えられる。各機関の標準作業手順書に従って、標準液や試薬の調製や有効期限の管理を行うことは非常に重要である。また、試料間汚染については、ルーチンワークで実施している試料については濃度や夾雑成分などある程度は把握していると思うが、スポット試料では分析方法を選択する上でも細心の注意が必要である。

表 2-2-1-3(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
A	室内精度	紫外吸光光度法	塩酸(1+16)を添加する際に使用するオートビューレットの吐出量にばらつきがあったため。	pH 調整ばかりではなく、全般的な操作手順を遵守することが必要である。
B	室内精度	紫外吸光光度法	不明	全般的な操作手順を遵守することが必要である。
C	Grubbs 大	紫外吸光光度法	・前処理(希釈、有機物の分解、機器の校正等)	操作手順の見直しが必要である。
D	Grubbs 小	紫外吸光光度法	・分析方法が不適當	操作手順の見直しが必要である。
E	Grubbs 小	流れ分析法	標準液を新たに購入	室内精度が悪くなければ、標準原液、或いは標準原液からの希釈操作に問題があった可能性がある。新しい標準液との比較を行うべきである。
F	室内精度	総和法	試料希釈時に可変式ピペット	可変ピペットの設定が動いたことが

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
			を使用したが見間 違えたと考える。	原因であると考えられる。設定値を 固定して操作する必要がある。
G	室内精度	紫外吸光光度法	高濃度試料と同一日に処理を 行った為、試料が汚染したこ とが考えられる。	様々な種類・濃度の試料を同じ器具 を用いて測定している可能性があ る。特に分解容器のブランクを確認 する必要がある。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析機関区分 (公的機関 (都道府県・市)、民間機関)

平均値は 31.7~32.0 mg/L とほぼ同等の結果が得られており、差は認められなかった。公的、民間を問わず、測定・分析業務の精度管理が実施されていると考えられる。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得 (ISO9001~9003・ISO/IEC17025 等)

ISO 9001~9003 の取得率は約 40%、ISO/IEC17025 の取得率は 22%、MLAP の取得率は 13%と国際的な認証の取得率は高くはないものの、ほぼ同等の計測結果が得られていた。むしろ、取得している機関の室間精度 CV が若干悪い傾向が認められた。民間はほぼ環境計量証明事業所と考えられるため、国際認証の取得は一般の分析精度には関係せず、計量証明事業所としての精度管理が有効であると考えられる。

3) 分析者の経験度 (経験年数、年間の分析試料数) 及び分析(主)担当者以外の分析結果の確認

本調査では、経験年数や年間の分析試料数などによる測定精度の差は認められなかった。本調査では、実際の排水等ではなく調製試料であることと、主に紫外吸光光度法および流れ分析法が実施されていたことを考慮すると、経験年数よりも、各機関で準備されている標準手順書(SOP)などに準じた測定を実施していることが重要であると考えられる。また、測定結果の確認は必ず必要であり、「有り」の方が室間精度 CV が小さく、主担当者以外でも機能している結果が認められた。

4) 試料の受取日及び分析に要した日数

本調査では試料は 2020 年 7 月 22 日から 23 日に送付され、98%の機関が送付後 1 週間以内に試料を受領している。全窒素の場合、「短い日数であれば、保存処理を行わずそのままの状態 で 0~10℃の暗所に保存してもよい(JIS K 0094)」とされている。発送直後に受領した機関での室間精度 CV が悪く、その要因は不明である。しかし、発送後 1 週間受領した機関の室間精度 CV は他の項目における室間精度 CV と遜色はないことから、1 週間程度であれば全窒素に関して時間経過は大きな問題とはならないことが認められた。また、測定に 2 日以上要した場合には室間精度 CV が悪化していることから、測定中の作業

中断による測定精度の悪化が示唆されている。作業を中断せずに測定することは、精度の向上に寄与していると考えられる。

5) 分析方法

本調査では、主に紫外吸光光度法と流れ分析法が実施されており、外れ値棄却後はそれぞれ、245 回答(62%)と 143 回答(36%)で 97%となる。この両者では室間精度 CV も 8.41%と 9.39%と有意な差は認められなかった。総和法および熱分解法においては室間精度 CV が 40%を超過しており、測定値は類似しているものの、安定した分析は期待できない。

6) 使用した水

ほとんどの機関で超純水を使用しており、窒素分析における室間精度 CV は 8.37%と良好であった。蒸留水あるいはイオン交換水を用いた機関では室間精度 CV は 10%を超過し、有意な差が見られた。さらに、「その他」では平均値では類似した値が得られているものの、室間精度 CV は 20%を超過した。「その他」の水の品質が安定していないと考えられる。全窒素では「JIS K 0557 に規定する A3の水」と規定している。測定を実施する際には、調製や希釈に用いる水の品質にも配慮する必要がある。

7) 総和法

総和法は 5 機関が採用した。測定値(平均値)を比較すると、ばらつきが認められたものの、分取量、蒸留方法、フラスコの大きさ、蒸留時のアンモニア除去のための留出液量、還元を用いるデバルタ合金の添加量、蒸留時のアンモニアの吸収液の種類、吸収液の量など、測定数が少ないため有意差を見出すまでには至らなかった。

8) 紫外吸光光度法

分析に使用した試料量 (mL) では 2 以上 3 mL 未満が最も室間精度 CV が良好であった。近年ではデジタルマイクロピペッターなどが普及しており、メスピペットなどよりも精度が高いことが考えられる。また、高圧蒸気滅菌器による分解条件では多くの機関で公定法 (JIS K 0102 45.2) に準じており、計測結果(平均値)および室間精度 CV も良好であった。この公定法では、分解瓶には「耐圧の四ふっ化エチレン樹脂瓶又は、耐熱・耐圧のガラス瓶」を用いることが規定されている。本調査の結果では、四ふっ化エチレン樹脂瓶は 54 回答(22%)、耐熱・耐圧のガラス瓶は 187 回答(77%)で使用されているが、有意差は認められなかったもののガラス製の瓶の方が室間精度 CV は良好であった。加熱分解時間は公定法よりも短い 20 分とした機関が 3 回答あったが、室間精度 CV が非常に大きく、有機物の分解や窒素の酸化が十分に行われていないことが示唆された。さらに、希釈倍率は 10 倍未満、50 倍以上で室間精度 CV が大きく、測定時には窒素(硝酸イオン)濃度に合わせた希釈が必要であると考えられる。

9) 流れ分析法

注入量(μL)で100以上250μL未満と250以上500μL未満で有意差が認められたものの、250μL未満の注入量ではそれよりも多い注入量に比べて室間精度 CV が悪いため、250μL未満の試料の計量する精度が悪い可能性が考えられる。流れ分析は大きく2種類の測定方法、フローインジェクション分析(FIA)と連続流れ分析(CFA)がある。今回、両方法でペルオキシ二硫酸カリウム分解-紫外検出法とペルオキシ二硫酸カリウム分解-カドミウム還元吸光度法が実施されたが、CFA法とFIA法で室間精度 CV に有意な差が認められた。また、装置メーカーにおいても2社で室間精度 CV に有意な差が認められた。流れ分析法の2つの種類と測定装置のメーカーはリンクしており、装置メーカーの差というより測定方法の差が出たものと考えられる。この流れ分析では一連の流れの中で、分解・蒸留・呈色反応などを行うものである。測定に際しては、測定の妨害をする有機物の分解効率やこの窒素分析では還元効率などを検討する必要がある。この調査では29機関で還元効率、26機関で分解率の検討を実施している。その結果、90%以上の分解効率、90%以上の還元率が得られており、良好な結果であった。繰り返し測定では、流れ分析が自動測定装置のため、5~6回の測定が最も多く、室間精度 CV は若干悪い(21.9~48.4%)ものの有意な差は認められなかった。測定波長は220 nmが36(26%)、540 nmが19(14%)、550 nmが83(59%)で220 nmでは紫外検出法、540 nm或いは550 nmではカドミウム還元吸光度法で規定されている波長であった。

10) 全般

標準液はその分析の正確さを確保するために必要不可欠である。本調査では試薬メーカーから供給されている標準液を用いた機関が314回答(92%)であり、メーカーにより差は測定値(平均値)にも室間精度 CV にも認められなかった。その他および自作の標準液では室間精度 CV が大きく、標準液については市販のJCSSの認証がついた標準液を用いることが精度の向上につながる。また、標準液については保証期間も重要である。測定値(平均値)には差は認められないものの、室間精度 CV は明らかに悪化した。測定機関の内部精度管理において有効期間の厳守は必須である。

検量線については5~6点(濃度)が最も多く227回答(59%)、次いで3~4点86回答(22%)であった。検量線の点数により有意差が認められたが、多くの点数であれば良好、というわけではなかった。検量線については、適切は範囲を適切な点数で作成することが重要である。濃度範囲についても検討すべきであろう。

空試験の指示値と試料の指示値の比では0.02未満、即ち空試験値よりも50倍以上高い濃度で測定している機関が最も多く145回答(40%)、0.1以上、つまり10倍程度かそれよりも小さい濃度で測定している機関も66回答(18%)機関あった。室間精度 CV は0.02未満が最も小さく、空試験値の影響が小さいことが認められた。

試料の指示値/検量線最高濃度指示値の比では試料の測定が検量線の濃度範囲で実施さ

れているかを判断できる。最も多かったのは 0.5 以上 1 未満で 236 回答(65%)、検量線の中間から高濃度の範囲で定量していた。室間精度 CV も一番小さく、他の測定範囲と有意な差が認められた。実際には検量線の範囲内である 0.2 以上 1 未満で測定されており、室間精度 CV も良好であった。検量線の低濃度域或いは検量線を超過した場合は室間精度 CV が悪くなり定量精度に問題が出る可能性も考えられる。検量線の範囲内での定量が必須である。

11) 試料の保存状況 (処理・時間・温度)

試料の保存については、前処理をせずに 10℃以下の冷暗所に保存した機関がほとんどであり、保存日数は 2 日から 20 日以上と保存時間について大きく異なっていた。全窒素の測定では、「短い日数であれば、保存処理を行わずそのままの状態でも 0~10℃の暗所に保存してもよい(JIS K 0094)」とされている一方で、「なるべく早くに試験に供する(JIS K 0094)」とも記述されている。保存処理を行った機関が 2 機関なのでその影響(効果)は不明であるが、20 日以上保管している機関も 88 回答(23%)あり、有意な差が認められなかった。保存時の温度については 4 以上 6℃未満がもっと多く、冷蔵庫に保管していることが考えられた。室間精度 CV を見ると 4 以上 6℃未満が最も安定しており、10℃以上では室間精度 CV が 20%以上に上昇していた。4℃未満の低温でも室間精度 CV が悪化しており、溶質の溶解度の影響や常温に戻し切らないうちでの試料採取などが考えられる。以上の結果から、全窒素の測定については、窒素の形態が変化してもアンモニアなどガス状成分として損失がなければ測定値やその測定精度には大きな影響がないと考えられる。

(c) 過去の結果との比較

全窒素の過去結果を表 2-2-1-3(2)に示す。調査年により高濃度の時と低濃度の時があるが、室間精度 CV は 10%以下であり、平成 11 年度、平成 13 年度の調査では 9%台であったものが平成 21 年度以降ではおよそ 5%程度で測定精度が向上し、良好な結果である。

表 2-2-1-3(2) 過去の結果との比較

区分	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		設定濃度 (mg/L)	窒素の形態
				SD(mg/L)	CV%		
H11 年度	模擬水質	501	1.37	0.128	9.3	1.35	有機窒素、硝酸塩、亜硝酸塩、アンモニウム塩
H13 年度	模擬水質	491	0.415	0.0384	9.3	0.40	有機窒素、硝酸塩
H21 年度	模擬排水	401	44.6	2.20	4.9	45	有機窒素、硝酸塩
H26 年度	模擬水質	421	0.472	0.0279	5.9	0.47	有機窒素、硝酸塩
R02 年度	模擬水質	398	31.9	1.79	5.6	32.3	有機窒素、硝酸塩、亜硝酸塩、アンモニウム塩

(d) 総括評価・今後の課題

全窒素の測定は排水や環境水において基本的な測定項目であり、いずれの機関でも日常的に測定している項目である。JIS K 0102 における分析方法は総和法(45.1)、紫外線吸光度法(45.2)、硫酸ヒドラジニウム還元法(45.3)、銅・カドミウムカラム還元法(45.4)、熱分解法(45.5)、流れ分析法(45.6)があるが環境省告示 64 号では、総和法、紫外線吸光度法および流れ分析法とされている。本調査では紫外吸光光度と流れ分析法による測定がほとんどであり、総和法および熱分解法、その他の報告が 11 回答ほどあった。全体を通して検出下限以下(ND)はなかった。棄却後の測定結果(平均値)を見ると、設定濃度とも大きなズレはなく概ね良好な結果が得られていた。

今後の課題は、実際の排水或いは環境水を用いた試料による調査の実施であり、より現実近づけることであろう。その場合、試料水の適格性(適正濃度)や安定性の確保が重要であると考えられる。

(4) 亜硝酸性窒素

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は411で、外れ値などで棄却した回答数は21回答で棄却率5.11%であった。棄却した回答の内訳は、Grubbsの検定による外れ値は15回答であった。また、室内精度CVにおける外れ値は6回答であった。なお、結果が2回以下のもの、「ND」等の検出不足、平均値の0.131倍以下は0回答であった。外れ値等棄却後の回答は、分析の平均値は0.998 mg/Lと調製した濃度1 mg/Lに極めて近く、室間精度CVは4.09%であった。分析値のヒストグラム分布では、ほとんどの回答が1.0（平均値の相対値）を中心に相対値0.85～1.15の範囲にほぼ対等に分布した。分析方法は、イオンクロマトグラフ法が最も多く226回答、流れ分析法が87回答、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法は75回答、その他が2回答であった。

2) 個別機関外れ値等の評価

棄却された21回答へのアンケート結果を表2-2-1-4(1)に示す。

Grubbsの小さい値で棄却した回答は最も多く9回答であった。次いで、Grubbsの大きい値による回答は7回答、室内精度CVによる回答は5回答であった。棄却数は分析方法でみるとイオンクロマトグラフ法が最も多く14回答であった。

主な棄却の原因は、各分析方法に共通するのは窒素換算のところを亜硝酸換算による誤った濃度計算、希釈操作の倍率の誤り、検量線の下限付近での定量によるばらつき、器具や使用する水由来の汚染、などであった。分析方法個別の原因は、イオンクロマトグラフ法は、カラムなど装置の整備不良による検量線の直線性が低い回答があった。また、高感度に測定できる場合、試料の高倍率希釈操作を行うが、試料調製時のばらつきや、水、器具、装置の汚染の影響が大きくなることが見られた。ナフチルエチレンジアミン吸光光度法は精度が低い目盛り付き試験管を用いた回答があった。また、流れ分析法は空試験値が高い回答が見られた。

表2-2-1-4(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法	亜硝酸性窒素濃度で検量線濃度が作成されているにもかかわらず、得られた濃度に0.3045を乗じたため外れ値となった。	左記の原因と思われる。濃度計算の確認が必要。
B	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法	元より亜硝酸性窒素としての検量線を作成して定量していたが、さらに換算係数を乗じてしまったため。	左記の原因と思われる。濃度計算の確認が必要。
C	Grubbs 小	流れ分析法	5倍希釈したものを試料とするところを、10倍希釈してしま	左記の原因と思われる。ご提示の対応も有効と思われる。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
			った。亜硝酸性窒素と硝酸性窒素は同じサンプルを用いて測定した。	
D	Grubbs 小	流れ分析法	他の項目の分析のために容器を開封し、試料が半分程度残った状態で約1週間保存した後に亜硝酸等の測定を行ったことが原因ではないかと考える。	左記の原因と思われるが、それ以外には空試験値が高く汚染の有無を確認していただきたい。
E	Grubbs 小	ナフチルエチレンジアミン吸光度法	適切な器具を用いて希釈を行わなかったこと。 手技が悪かったこと。	左記の原因以外には、検量線の低濃度域での定量の影響があるかもしれない。
F	室内精度	流れ分析法	不明	回答が無いため原因特定が難しいが、空試験値が高く汚染の有無を確認した方が良いと思われる。
G	室内精度	イオンクロマトグラフ法	水道の水質検査を同じ機器で行っているため、検量線濃度を低く設定している。今回のような高濃度試料については、希釈倍率を高くする必要があるので、希釈した試料ごとのばらつきが大きくなった。	左記の原因と思われます。ご提示の対応も有効と思われる。
H	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法	・測定 ・共存物質の影響	検量線の下限近くでの定量による影響の可能性があるとと思われる。
I	Grubbs 大	イオンクロマトグラフ法	測定試料の希釈倍率が高すぎたこと	左記の回答のように、検量線の下限近くでの定量による影響の可能性があるとと思われる。
J	室内精度	イオンクロマトグラフ法	ICカラムのNO ₂ の分離の悪い種類のを誤って選定していた。	左記の原因と思われるが、検量線の直線性が低い。
K	Grubbs 大	ナフチルエチレンジアミン吸光度法	全量10 mLを有栓メスシリンダーではなく、10 mL試験管の目もりに合わせてためではないかと考えられる。	左記の原因と思われる。この吸光度法の定容には試験管は避けた方が良い。
L	Grubbs 大	イオンクロマトグラフ法	通常希釈を行わないが、今回希釈を行っており、ブランクの亜硝酸イオンのピーク近くに共存物質のピークがあり、今回ピークとして判断したが、亜硝酸としてBLを差し引いた方がよかった。	亜硝酸イオンのブランクの差し引きは有効だが、保持時間が一致しているか確認する必要がある。また、ブランクを下げるため、使用する水の純度や器具からの汚染も確認したほうが良いと思う。
M	Grubbs 小	流れ分析法	試料希釈時に可変式ピペットを使用したが見間違えたと考える。	左記の原因の可能性もあるが、空試験値が高いので、水、器具、流れ分析計の汚染を確認したほうが良い。
N	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法	希釈試料の乗じ忘れ	報告いただいた希釈倍率は2倍で補正しても濃度が低いので他の原因が

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
				あるかもしれない。例えば、検量線 の下限近くで定量している影響もあ るかもしれません。
O	Grubbs 大	イオンクロマト グラフ法		回答がないため原因特定は難しい が、高値の理由は、希釈倍率が高い ためかもしれない。
P	Grubbs 小	イオンクロマト グラフ法	カラムの性能の低下により、 C1 - とのベースが重なり、低 い値になってしまった。	左記の原因もあるかもしれないが、 検量線の下限近くで定量している影 響もあると思われる。
Q	Grubbs 大	イオンクロマト グラフ法	試料の再希釈、軽量線の濃度 範囲の再調製を怠った	左記の原因かもしれませんが、検量 線の情報が報告されていないので原 因解析は難しい。
R	Grubbs 大	イオンクロマト グラフ法		回答がなく、報告データも乏しいた め原因特定は難しい。
S	室内精度	イオンクロマト グラフ法		回答がなく、原因特定は難しいが、 高倍率希釈のため定量への影響と、 報告値の桁数が少なく精度が低くな った影響もあると思われる。
T	室内精度	イオンクロマト グラフ法	イオンクロマトの不調	左記の原因もあると思うが、検量線 情報の一部やチャートが無いため、 原因解析は難しい。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関（公的機関（都道府県・市）、民間機関）

平均値の差及び室間精度CVに関する検定は行っていないが、棄却後における平均値は水準間で大きな差は見られなかったが、室間精度CVは市がやや大きかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得（ISO9001～9003・ISO/IEC17025等）

平均値の差は水準間で見られなかった。室間精度CVは、ISO 9001～ISO9003およびMLAPの資格において有資格の方が無資格より小さかった。一方、QMSを構築している水準の方が、無構築の機関よりも室間精度CVは大きかった。

3) 分析主担当者の実績（年間の分析試料数）

平均値の差は水準間で見られなかった。一方、室間精度CVは、年間の分析試料数が900以上の水準が他の水準より小さく、分析試料数がかなり多くなると高精度な分析が行われていたと思われる。

4) 分析主担当者の経験年数、分析担当者以外の分析結果の確認、分析経験（PM2.5抽出液）、分析経験（環境水）、分析経験（土壌）、試料受取日、分析日数

平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

5) 分析方法

イオンクロマトグラフ法が最も多く226回答、次いで、流れ分析法が87回答、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法は75回答、その他が2回答であった。平均値の差は、流れ分析法がわずかに低い試料設定濃度に極めて近い値であった。室間精度CVは、イオンクロマトグラフ法が流れ分析法やナフチルエチレンジアミン吸光光度法よりもやや大きかった。

6) 使用した水

超純水が最も多い回答であった。平均値の差は水準間に見られなかったが、室間精度CVは蒸留水が大きかった。蒸留水はイオン種を十分除去されていない可能性があるため、できるだけイオン交換水や超純水を用いる方が良い。

7) ナフチルエチレンジアミン吸光光度法

共通試料分取量、発色試薬の種類、酸化性物質の存在の確認、測定波長については、平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。ただし、今回の試料は酸化性物質が含まれておらず確認の有無による差は生じないと考えられる。酸化性物質が含有する可能性がある場合は確認する方が良い。

8) イオンクロマトグラフ法

試料の希釈倍率については、20倍以上100倍以下の水準は室間精度CVが非常に大きくなった。過剰な倍率の希釈は試料調製時のばらつきや、定量範囲からの逸脱が起こりうるため避けるべきである。検出器の種類については、電気伝導度の方が分光度よりも室間精度CVが大きかった。原因の一つとしては高倍率が考えられる。20倍以上100倍以下および10倍以上20倍以下の水準は全体の回答の21%、12%を占めており、各室間精度CVが6.9%および5.8%であった。一方、10倍未満の水準は計67%を占め3.7~4.2%であった。サプレッサー付電気伝導度計は高感度分析が可能で希釈倍率が高くできる。しかし、高倍率希釈は上記の試料調製や検量線の問題を生じるのに加えて、電気伝導度法では低濃度分析時は移動相や配管の不純物由来のイオン量の変化に鋭敏に応答しベースラインの変動が大きく室間精度CVが大きくなる可能性があるため注意が必要である。もし分析の感度に問題なければ、亜硝酸イオンについては紫外吸光光度法を選択するのも良いと思われる。

移動相については、炭酸塩緩衝液が最も多く、次いで水酸化カリウムであり、これらがほとんどの回答を占めた。室間精度CVは水酸化カリウムの方が炭酸塩緩衝液の方よりも大きかった。原因の一つとしては、移動相が水酸化カリウム溶液の場合、試料の高倍率希釈の可能性がある。20倍以上100倍以下の高倍率希釈の水準は全体の27%を占め、室間精度CVが8.6%と大きくなっていた。また、水酸化カリウム溶液が移動相の場合、その回答の内80%が検出器は電気伝導度計であった。特にサプレッサー電気伝導度法は水酸化カリウム溶液を移動相とした場合はベースラインが低く低濃度分析が可能であるが、長期的には移動相は周辺大気からの汚染などによりベースライン変動が生じる可能性も

あるため注意する必要がある。なお、試料注入量、メーカー、サプレッサーの有無・種類・再生液の種類、流量、カラム温度については、平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

9) 流れ分析法

試料注入量については、室間精度CVは32~200 μ Lの水準が非常に小さかった。原因は特定できないが、検量線の定量範囲内であれば少量導入の方がテーリングや試料履歴など精度への影響を小さくすることが可能である。一方、試料希釈倍率、測定方法、装置メーカー、繰り返し回数、繰り返し性CV%、測定波長については、平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

10) 標準液（標準液メーカー、使用時の濃度保証）

平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

11) 検量線

定量方法は絶対検量線法がほとんどであった。試料の指示値/検量線最高濃度指示値については、0.2未満の水準は室間精度CVが大きかった。検量線下限に近く、定量値がばらつく可能性があるため避けるべきである。一方、検量線の点数、空試験の指示値/試料の指示値については、平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

12) 試料の保存状況（方法・処理・時間・温度）

保存時間については、384時間以上の水準は平均値が低くなった。長期保存での損失や酸化による化学形態の変化などが生じる可能性があるため、採取後できるだけ早期の分析が望ましい。保存方法および処理については平均値の偏り及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかったが、保存温度には違いがみられた。保存温度は4℃以上では温度上昇に従い概ね室間精度CVが大きかった。特に7以上から10℃未満が室間精度CVが最大となった。

(c) 過去の結果との比較

今年度は模擬排水試料を用いた調査であったが、平成10年、平成11年に模擬水質試料を用いた調査が行われた。過去の結果との比較を表2-2-1-4(2)に示す。平成10年度の結果は硝酸性窒素と合算した調査のため単純な比較はできない。平成11年度と比較したところ、今年度の方が外れ値による棄却率は低下し、棄却後の室間精度CVは小さくなった。改善した理由として今年度は高濃度試料であったことが考えられるが、その他として、分析方法が今年度は操作が簡便なイオンクロマトグラフ法や新たに普及した流れ分析法の割合が増えている一方で、操作が複雑なナフチルエチレンジアミン吸光光度法の割合が減少したことも影響を与えている可能性もある。平成11年度は低濃度試料であったため、当時のイオンクロマトグラフ法では感度が不足し、また、共存する高濃度の塩素イオンの大

きなピークと重なり分離が困難な場合があったため、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法を選択した例もあった。

2-2-1-4(2)過去の結果との比較 (H10 は硝酸性窒素との合算値として解析)

実施年度	試料	棄却*	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		棄却率 (%)
					SD (mg/L)	CV%	
H10	模擬水質	前	390	0.978	1.61	164.7	10.8
		後	348	0.792	0.0452	5.7	
H11	模擬水質	前	498	0.0536	0.0401	74.8	9.44
		後	451	0.0505	0.00361	7.1	
R02	模擬水質	前	411	1.04	0.952	91.7	5.11
		後	390	0.998	0.0408	4.09	

*:N が 3 に満たない回答を含まない

(d) 総括評価・今後の課題

排水試料を想定された高濃度試料であったため、分析の平均値は設定濃度に極めて近く、室間精度 CV も小さいなど、亜硝酸窒素分析は他成分と比較して高い正確性と精度で行われていた。主な棄却の原因は、窒素換算関係の濃度計算の誤り、分析試料調製の器具の精度によるばらつき、検量線下限付近での定量によるばらつき、器具や使用する水由来の汚染、などがあった。分析方法については、イオンクロマトグラフ法が最も多く、次いで普及が進んでいる流れ分析法、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法の順番であった。各分析方法について、イオンクロマトグラフ法の室間精度 CV は他の方法よりも大きかった。特に試料の 20 倍以上の高倍率希釈の条件で大きくなっており、上記の棄却原因で述べた試料調製時の操作によるばらつきや検量への影響が大きくなることがあるため注意が必要である。また、検出器について、電気伝導度は分光光度法より室間精度 CV が大きくなっている。特にサプレッサー付電気伝導度法は高感度分析が可能であることもあり、高倍率希釈を行うことになり、上記の希釈によるばらつきの影響が大きくなると思われる。移動相については水酸化カリウムの場合の室間精度 CV は炭酸塩緩衝液の方よりも大きかったが、検出器のほとんどが電気伝導度であり、試料の高倍率希釈を行っていたことが要因の一つと思われる。また、高感度分析時にはカラム、サプレッサー、溶離液生成器など装置の整備不良による安定性や分離性能を損なうことがあるため注意が必要である。ナフチルエチレンジアミン吸光光度法については、有栓形メスシリンダーではなく精度が低い目盛り付き試験管を用いて不正確となった回答もあった。流れ分析法については空試験値が高い回答があった。装置の整備・管理にも留意してほしい。

この他に、使用する水が蒸留水の場合にしばしば汚染が見られた。また、試料保管温度が 5℃以上であれば濃度変動が生じやすいと思われる。ただし、亜硝酸性窒素分析は採取後直ちに行うことが原則であり、試料の保存期間はできるだけ短くすべきである。今回の調査では排水試料を想定した高濃度試料であったが、低濃度試料の分析では本項で述べた分析への影響は大きくなるため注意してほしい。

(5) 硝酸性窒素

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は405で、外れ値などで棄却した回答数は25回答で棄却率6.17%であった。棄却した回答の内訳は、Grubbsの検定による外れ値は17回答であった。また、室内精度CVにおける外れ値は8回答であった。なお、結果が2回以下のもの、「ND」等の検出不足、平均値の0.131倍以下は0回答であった。外れ値等棄却後の回答は、分析の平均値は9.95 mg/Lと調製した濃度10 mg/Lに極めて近く、室間精度CVは2.79%であった。分析値のヒストグラム分布では、ほとんどの回答が1.0（平均値の相対値）を中心に相対値0.85～1.15の範囲にほぼ対等に分布した。分析方法は、イオンクロマトグラフ法が最も多く281回答、流れ分析法が98回答、還元蒸留-インドフェノール青吸光度法が13回答、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度法は11回答、その他が2回答であった。

2) 個別機関外れ値等の評価

棄却された25回答へのアンケート結果を表2-1-1-5(1)に示す。

Grubbsの小さい値で棄却した回答は最も多く10回答であった。次いで、Grubbsの大きい値による回答は7回答、室内精度CVによる回答数は10回答(内、Grubbsでの外れ値となっている2回答含む)であった。棄却数は分析方法で見るとイオンクロマトグラフ法が最も多く16回答であった。

主な棄却の原因は、各分析方法に共通するのは、硝酸換算による濃度計算の誤り、高倍率希釈による試料調製操作によるばらつきと検出強度不足、器具・装置由来と思われる汚染による高い空試験値、検量線上限を超えた定量、などがあつた。分析方法個別の原因は、イオンクロマトグラフ法は、検量線標準液に硝酸イオンのピーク近傍の硫酸イオンなど共存イオンとの分離が不十分で影響が出ている回答があつた。また、検量線が曲線近似式で定量性が低くなっていたものや、装置のコンディショニング不足もあつた。流れ分析法は試料量が少なすぎて十分な検出強度が得られない場合もあつた。還元蒸留-インドフェノール青吸光度法は、生成させたアンモニアの蒸留が不足または汚染が生じるなど管理不足によるものと思われる回答が見られた。

表2-2-1-5(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs小	イオンクロマトグラフ法	硝酸性窒素濃度で検量線濃度が作成されているにもかかわらず、得られた濃度に0.2259を乗じたため外れ値となった。	原因は左記の通りと思われる。濃度計算の確認が必要。
B	Grubbs小	イオンクロマト	元より、イオンではなく硝酸	原因は左記の通りと思われます。濃

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
		グラフ法	性窒素としての検量線を作成して定量していたが、さらに換算係数を乗じてしまったため。	度計算の確認が必要。
C	Grubbs 大	イオンクロマト グラフ法	測定後に希釈倍率を割り戻す際に、計算式 (EXCEL) が誤ったセルを参照していた。	原因が左記の通りであれば、濃度計算の確認が必要。
D	Grubbs 小	流れ分析法	5 倍希釈したものを試料とするところを、10 倍希釈してしまった。亜硝酸性窒素と硝酸性窒素は同じサンプルを用いて測定した。	アンケート回答では希釈率は 25 倍となっていた。実際の希釈倍率を確認し、それに応じた濃度計算が必要。
E	Grubbs 小	イオンクロマト グラフ法		回答が無いため原因の特定が難しいが、検量線上限を超えた濃度域の定量、標準液の共存イオンの硫酸イオンとの分離が不十分により影響が生じている可能性がある。
F	室内精度	イオンクロマト グラフ法	希釈操作における、ハンドリングの差によるもの。 感度不足による、ピーク値のばらつきによるもの。	希釈倍率が 100 倍と高く、操作によるばらつき、検出強度不足の可能性もあると思われる。
G	室内精度	イオンクロマト グラフ法		回答がなく、チャートも無く、報告データも乏しいため原因特定は難しい。
H	室内精度	イオンクロマト グラフ法	希釈時に、何らかの形で汚染してしまった。(空試験値は正常)	原因が左記の通りであれば、器具や希釈水などの汚染が生じないように対策を行ってください。
I	Grubbs 小	流れ分析法	試料希釈時に可変式ピペットを使用したか、設定値を見間違えたか考える。	左記の原因の可能性もあるが、空試験の値が高いので、水、器具、流れ分析計の汚染を確認してほしい。
J	Grubbs 大	イオンクロマト グラフ法	試料を希釈し過ぎて、低濃度の検量線で測定した。 ・イオンクロマトグラフ更新直前の測定であり、検量線の相関係数が良くなかった。	左記の原因と思われます。ご提示の対応も有効と思われますが、検量線は直線近似式となるような濃度範囲で分析すると良いと思います。
K	Grubbs 小	還元蒸留-イン ドフェノール青 吸光光度法		回答がないため原因特定は難しい。別途行ったアンモニア分析値も低いので、アンモニア蒸留操作が不十分の可能性もあるかもしれない。また、検量線の点数が少ないのもう少し増やすと良い。
L	室内精度	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		回答がないため原因特定は難しい。試料量はもう少し増やした方が溶液調製時の精度はよくなると思われる。
M	Grubbs 小	流れ分析法	不明	回答がないため原因特定は難しい。試料量はもう少し増やした方が溶液調製時の精度はよくなると思われる。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
N	Grubbs 小	イオンクロマト グラフ法	希釈が大きく、検量線の下 のほうで定量してしまい、精 度、感度ともに不十分であ ったと思われる。希釈倍数の違 いにより、12%くらい変動が あることは知っていた。希釈 が大きくなると数値は低くな る傾向があった。もっと希釈 を小さくするべきであった。	左記の原因とともに空試験値が高い と思われる。ご提示の対応も有効と 思われます。
O	Grubbs 小	イオンクロマト グラフ法	希釈倍率の乗じ忘れ	報告いただいた希釈倍率は2倍で補 正しても濃度が低いので他の原因が あるかもしれません。また、検量線 上限を超えた濃度域で定量している 影響もあるかもしれません。
P	Grubbs 大	イオンクロマト グラフ法		回答がないため原因特定は難しい。 希釈倍率が非常に高く操作によるば らつきが生じやすい。また、濃度計 算の確認も必要である。
Q	Grubbs 大	還元蒸留-イン ドフェノール青 吸光光度法		回答がないため原因特定は難しい。 検量線の下限近くで定量しているた めばらつきが生じやすいと思われ る。なお、差分を取るために行った アンモニアおよび亜硝酸の分析値は 問題が無いと思われる。
R	Grubbs 大 室内精度	その他（還元蒸 留-中和滴定 法）		回答がなく、チャートも無く、報告 データも乏しいため原因特定は難し い。差分計算のため行ったアンモニ ア分析値も高いので、アンモニア蒸 留操作に汚染があるかもしれない。
S	Grubbs 小	イオンクロマト グラフ法	採用する検量線に対して模擬 試料を希釈する倍率を上げず ぎた	左記が原因かもしれないが、この他 に校正用試料の濃度値がやや低値で あるため、イオンクロマトグラフの 安定性も確認したほうが良いかもし れません。
T	Grubbs 大 室内精度	還元蒸留-イン ドフェノール青 吸光光度法	蒸留において管理不足か器具 の汚れ。	チャートが無いので原因特定が困難 だが、差分を取るために別途行った アンモニア分析値は問題が無いた め、ご提示のこの分析の蒸留操作の 汚染が生じている可能性がある。
U	Grubbs 大	流れ分析法		回答がないため原因特定は難しい。 空試験値が高いので、器具や希釈水 などの汚染を確認した方が良いと思 われる。
V	室内精度	イオンクロマト グラフ法		回答がないため原因特定は難しい。 希釈倍率が高く、検量線下限近くで 定量しているためばらつきの影響が 生じる可能性がある。
W	室内精度	イオンクロマト グラフ法	不明	回答がないため原因特定は難しい。 繰り返し分析の再現性や汚染の有無 を確認してほしい。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
X	室内精度	イオンクロマト グラフ法	前処理(希釈、有機物の分 解、機器の校正等)、共存物 質の影響	回答がないため原因特定は難しい。 チャート例ではベースラインの変動 がみられるため確認してほしい。ま た、検量線上限にやや近いのもう 少し低い濃度域で定量したほうがよ い。
Y	室内精度	イオンクロマト グラフ法	イオンクロマトの不調	左記の原因もあると思うが、検量線 情報の一部やチャートが無いため、 原因解析は難しい。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分 (公的機関 (都道府県・市)、民間機関)

偏り及び室間精度CVに関する検定は行っていないが、棄却後における平均値は水準間で大きな差は見られなかったが、室間精度CVは市が大きかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得 (ISO9001~9003・ISO/IEC17025等)

平均値の差は水準間で見られなかった。室間精度CVは、ISO 9001~ISO9003、ISO/IEC 17025(ガイド25)、およびMLAPの資格において有資格の方が無資格より小さかった。

3) 分析主担当者の実績(年間の分析試料数)

平均値の差は水準間で見られなかった。一方、室間精度CVは、年間の分析試料数が1000以上の水準が小さく、分析試料数がかなり多くなると高精度な分析が行われていると思われる。

4) 分析主担当者の経験年数、分析担当者以外の分析結果の確認、分析経験(PM2.5抽出液)、分析経験(環境水)、試料受取日、および分析日数

平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

5) 分析経験(土壌)

平均値の差は水準間で見られなかった。一方、室間精度CVは、土壌試料の分析経験がある方が小さかった。

6) 分析方法

イオンクロマトグラフ法が最も多く265回答、次いで、流れ分析法が94回答、還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法が13回答、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11回答、その他が2回答であった。平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。今回の試料濃度が高く、各分析方法の定量が容易であったことも要因の一つと思われる。

7) 使用した水

超純水が最も多い回答であった。平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。今回の試料濃度が高く、水の種類による汚染の違いによる影響は見られなかったと思われる。

8) 還元蒸留（インドフェノール青吸光光度法、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）

共通試料分取量、蒸留方法、アンモニウムイオン除去留出液量、試薬添加量、など調査したが、各分析法の回答数が少ないため、平均値の差及び室間精度CVの違いは明らかにできなかった。

9) イオンクロマトグラフ法

試料の希釈倍率については、10倍以上の水準は室間精度CVが大きくなる傾向が見られた。高倍率希釈は注意を払う必要がある。また、移動相については、炭酸塩緩衝液が最も多く、次いで水酸化カリウムであり、これらがほとんどの回答を占めた。また、これらの移動相間で平均値の偏りおよび室間精度CVの違いはなかった。

一方、試料注入量、メーカー、サプレッサーの有無・種類・再生液の種類、検出器、流量、カラム温度については、平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

10) 流れ分析法

測定方法はカドミウム還元・塩酸酸性ナフチルエチレンジアミン発色CFA法がほとんどで回答の約90%を占めた。試料導入量、装置メーカー、繰り返し回数、繰り返し性CV%、測定波長については、平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。試料の希釈倍率については、室間精度CVが1以上10倍未満で大きかったが回答数が少なく傾向は判断できなかった。

11) 標準液（標準液メーカー、使用時の濃度保証）

平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

12) 検量線

定量方法は絶対検量線法がほとんどの回答を占めていた。試料の指示値/検量線最高濃度指示値については、0.2未満の水準は室間精度CVが大きかった。検量線下限に近く、定量値がばらつく可能性があるため避けるべきである。一方、検量線の点数、標準液濃度の表示、空試験の指示値/試料の指示値については、平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

13) 試料の保存状況（方法・処理・時間・温度）

平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。高濃度試料のため保存

による影響が小さかったと思われる。長期保存での損失や化学形態変化が生じる可能性があるため、早期の分析が望ましい。

(c) 過去の結果との比較

平成 21 年に今年度と同様に模擬排水試料を用いて、かつ硝酸性窒素が今年度よりも高濃度条件で調査が行われた。また、平成 10 年、平成 11 年に低濃度条件の模擬水質試料を用いた調査が行われた。過去の結果との比較を表 2-1-1-5(2)に示す。平成 10 年度の結果は亜硝酸性窒素と合算した調査のため比較から除外した。平成 21 年度と比較すると、今年度の方が低濃度条件であったが棄却後の室間精度 CV は小さくなった。分析方法について、今年度は新たに普及した流れ分析法の割合が 4%から 24%に増えた一方で、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の割合が 17%から 3%に減少した。この流れ分析法とイオンクロマトグラフ法の 69%とを合わせて 94%となり、これらの分析操作や装置の整備が簡便な分析方法が回答のほとんどを占めるようになったことが、室間精度 CV の改善につながった可能性があると思われる。また、平成 11 年度と比較すると、今年度の方が室間精度 CV は小さくなった。これは硝酸性窒素の濃度が高く、定量が比較的容易だったからと思われる。また、簡便なイオンクロマトグラフ法および流れ分析法の割合が著しく増えていることも一因かもしれない。

表 2-2-1-5(2)過去の結果との比較

実施年度	試料	棄却*	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		棄却率 (%)
					SD(mg/L)	CV%	
H10	模擬水質	前	390	0.978	1.61	164.7	10.8
		後	348	0.792	0.0452	5.7	
H11	模擬水質	前	504	0.509	0.211	41.5	6.55
		後	471	0.500	0.0423	8.5	
H21	模擬排水	前	400	24.7	7.75	31.3	3.00
		後	388	24.3	0.956	3.9	
R02	模擬排水	前	405	10.4	9.66	93.1	6.17
		後	380	9.95	0.278	2.79	

*:N が 3 に満たない回答を含まない

(d) 総括評価・今後の課題

排水試料を想定された高濃度試料であったため、分析の平均値は設定濃度に極めて近く、室間精度 CV も小さいなど、他成分と比較して亜硝酸性窒素と同様に高い正確性と精度で行われていた。平成 11 年度と比較すると、操作が簡便で装置管理が容易なイオンクロマトグラフ法の割合が増加し、さらに流れ分析法の割合が著しく増えたことも寄与している可能性もある。

分析方法については、イオンクロマトグラフ法が最も多く、次いで流れ分析法、還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法、銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジア

ミン吸光光度法と続いた。平均値の差及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。

棄却やばらつきが大きくなる原因は、各分析方法に共通するのは、窒素換算すべきところを硝酸換算による濃度計算、検量線範囲外での定量、試料の高倍率希釈による試料調製時・分析時のばらつき、器具、装置の汚染の影響、があった。この他にばらつきが生じる原因として、試料保管温度があるが、今回は濃度が高いこともありほとんど影響はなかった。

分析方法特有の原因としては、イオンクロマトグラフ法は共存イオンとの不十分な分離、装置のコンディショニング不足、検量線が曲線近似式、などがあった。また、流れ分析法は少なすぎる試料導入量による検出強度不足、還元蒸留ーインドフェノール青吸光光度法は蒸留の不足や汚染といった管理不足と思われる回答があった。また、本法は共存するアンモニアの蒸留除去および亜硝酸の定量の操作を別途行う差分法で、操作も複雑であるためばらつきが生じやすいので、蒸留含めた各操作に注意を払う必要がある。

(6) アンモニア性窒素

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は378で、外れ値などで棄却した回答数は20回答で棄却率5.29%であった。棄却した回答の内訳は、Grubbsの検定による外れ値は16回答であった。また、室内精度CVにおける外れ値は3回答であった。なお、結果が2回以下のものは1回答、「ND」等の検出不足、平均値の0.131倍以下は0回答であった。外れ値等棄却後の回答は、分析の平均値は12.0 mg/Lと設定濃度11.99 mg/Lに極めて近く、室間精度CVは6.68%であった。分析値のヒストグラムの分布は、ほとんどの回答が1.0（平均値の相対値）を中心に相対値0.75～1.25の範囲にほぼ対等に分布した。分析方法は、インドフェノール青吸光光度法が最も多く149回答、次いでイオンクロマトグラフ法が126回答、流れ分析法は80回答、中和滴定法は22回答、サリチル酸-インドフェノール青吸光光度法は1回答であった。

2) 個別機関外れ値等の評価

棄却された20回答へのアンケート結果を表2-1-1-6(1)に示す。

Grubbsの小さい値で棄却した回答は最も多く10回答であった。次いで、Grubbsの大きい値による回答は6回答、室内精度CVによる回答数は3回答、結果が2回以下のものは1回答であった。棄却数は分析方法でみるとインドフェノール青吸光光度法が最も多く9回答であった。

主な棄却の原因は、共通するのは、アンモニア換算による濃度計算の誤り、検量線濃度などのデータ入力ミス、可変式ピペットなどによる試料調製時の容量のばらつきがあった。分析方法個別の原因は、イオンクロマトグラフ法は、定量下限付近または検量線上限を超えた濃度域での定量、ナトリウムイオンなどの保持時間が近い共存イオンとの分離が不十分、があった中和滴定法は試料の過剰な希釈による滴定終点の不明確化、滴定操作のばらつきなどがあった。流れ分析法は、試料の高倍率希釈や少ない試料導入量などによる定量性の低下があった。インドフェノール青吸光光度法は、報告データから明示ではないがアンケート回答からは器具や水由来と思われる高い空試験値や蒸留操作の不正確さが示された。

表2-2-1-6(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 大	イオンクロマトグラフ法	測定(滴定、吸光度測定等) ・不適切な検量線	具体的な原因に関する回答が無い ため原因特定が困難であるが、定量を 検量線の下限近くで行っているため 影響が生じている可能性があると思 われる。
B	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法	標準液濃度の間違い及びNH4+ からNH4-Nへの換算ミス	原因が左記であるかは報告データか らは確認できなかったが、検量線の 濃度と濃度計算を確認いただいた

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
				い。
C	Grubbs 小	中和滴定法	試料の希釈倍率が高すぎて、中和滴定法の測定精度よりも低い濃度範囲での測定となり、適正な滴定ができていなかったことが考えられる。	左記の原因の可能性があるとと思われる。希釈率をいくつか変えて確認されると良いかと思います。
D	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法	窒素換算をしないで報告してしまった。	左記の原因と思われます。濃度計算を確認してほしい。
E	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法		回答が無いため原因特定は難しい。検量線上限を超えたところの定量と、検出ピークが隣接するNa+などの共存イオンとの不十分な分離により影響が生じている可能性がある。
F	Grubbs 小	中和滴定法	酸を入れずに保存したため、アンモニア性窒素が少なくなった。	保存期間が長期ではなく、共存物質の影響も少なく保存処理の効果は小さいと思われる。他の要因としては検出下限が高いことが影響している可能性がある。
G	Grubbs 大	インドフェノール青吸光度法	前処理(希釈、有機物の分解、機器の校正等) ・分析方法が不適当	具体的な原因に関する回答が無く、また、チャートからも空試験データなどもないため原因特定は難しいが、左記の対応で改善されるか確認してほしい。
H	Grubbs 大	インドフェノール青吸光度法	不明	具体的な原因に関する回答が無いいため、原因特定は難しい。空試験値が高いため定量に影響を与える可能性があるかもしれない。
I	室内精度	中和滴定法		回答がないため、原因特定は難しい。繰り返し滴定操作の中でばらつきが生じている可能性があるかもしれない。
J	Grubbs 大	インドフェノール青吸光度法	使用器具からの汚染	報告データから空試験値はそれほど高くはないが、もし左記が原因の場合、汚染を抑制する必要がある。
K	Grubbs 小	流れ分析法	試料希釈時に可変式ピペットを使用したが、設定値を見間違えたと考える。	左記の原因の可能性もあるが、他の要因としては空試験の値が高いので、器具、装置などの汚染を確認してほしい。また、希釈倍率が高く、試料導入量が小さいので、倍率を低くするか、または導入量を増やすなど条件最適化した方が良いと思われる。
L	室内精度	インドフェノール青吸光度法	明確ではありませんが、考えられるとしたら蒸留操作時の不備と思われます。	報告データからは推定できませんでしたが、左記の原因とすれば蒸発操作を確認してください。
M	Grubbs 小	インドフェノール青吸光度法		チャートから原因推定はできず、また、左記の回答も無いため、原因推定が困難であった。
N	Grubbs 大	インドフェノール青吸光度法	希釈した時の、入力値に誤り	報告データからは推定できなかった

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
		ール青吸光光度法	が有り、実際は報告値の0.8倍の14.1 mg/Lでした。	が、左記の原因とすれば、希釈濃度計算に注意してほしい。
0	Grubbs 小	インドフェノール青吸光光度法		チャートから原因推定はできず、また、左記の回答も無いため、原因推定が困難であった。高倍率希釈しているが影響しているかもしれない。
P	Grubbs 大	流れ分析法	蒸留前の試料と蒸留後の試料を同一測定で分析しており、蒸留前の試料の分析結果は中央値と同値(12.0mg/L)であった。結果を受けて再度同条件で蒸留操作を行い分析すると、蒸留前は11.6 mg/L、蒸留後は12.5 mg/Lとなり良好な結果が得られた。そのため、はっきりとした原因は分かりませんでした。	チャートおよび先の回答からは原因特定は困難であった。再実験して概ね良好な結果が得られているので、こちらの操作条件を選択した方が良いと思われる。また、蒸留操作については、今回の試料は短期間で分析を行う場合、共存の有機窒素化合物などの妨害物質の影響が小さいため蒸留の効果が小さいと思われる。
Q	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法	・前処理(希釈、有機物の分解、機器の校正等) ・不適切な検量線	具体的な原因に関する回答が無いため、原因特定は難しい。隣接するNa ⁺ などの共存イオンとの分離が不十分のため影響が生じている可能性があるかもしれない。
R	Grubbs 小	インドフェノール青吸光光度法	濃度算出時の検量線濃度入力の間違い	チャートが無く、報告データからも確認できなかった。もし左記が原因であれば、検量線濃度値を確認してほしい。
S	Grubbs 小	インドフェノール青吸光光度法	検量線濃度の記入間違い	チャートが無く、報告データからも確認できなかった。もし左記が原因であれば、検量線濃度値を確認してほしい。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分(公的機関(都道府県・市)、民間機関)

平均値の差及び室間精度CVに関する検定は行っていないが、棄却後における平均値は水準間で大きな差は見られなかったが、室間精度CVは市がわずかに大きかった。

2) 室内精度CV

室内精度CVが3%以上の平均値は設定濃度より低値となった。また、室内精度CVが5%以上の区分では室間精度CVは大きくなった。

3) 分析機関の国際的な認証等の取得(ISO9001~9003・ISO/IEC17025等)

室間精度CVの違いは、水準間で見られなかった。平均値の差は、QMS構築において有る場合は設定濃度よりわずかに高値となった。

4) 分析主担当者の実績(年間の分析試料数)

平均値の差は水準間で見られなかった。一方、室間精度CVは、年間の分析試料数が300以上700未満の水準が小さかった。分析試料数がかなり多くなると精度はよくなるが、700以上となると増加に転じた。

5) 分析主担当者の経験年数、分析担当者以外の分析結果の確認、分析経験 (PM2.5抽出液)、分析経験 (土壌)、および分析日数

平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

6) 分析経験 (環境水・地下水・排水)

室間精度CVは分析経験がある方が小さかった。

7) 試料受取日

平均値の差については、回答数が少なく明確な傾向とは言えないが、受取日が8/4～8/6と遅い方が低い値となった。一方、室間精度CVは水準間で違いはなかった。

8) 分析方法

インドフェノール青吸光光度法が最も多く149回答、次いでイオンクロマトグラフ法が126回答、流れ分析法は80回答、中和滴定法は22回答、サリチル酸-インドフェノール青吸光光度法は1回答であった。平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。今回の試料濃度が高く、各分析方法の定量が容易であったことも要因の一つと思われる。

8) 使用した水

超純水が最も多い回答であった。平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった

9) インドフェノール青吸光光度法

共通試料分取量について、平均値の差は水準間で違いはなかったが、室間精度CVは、20mL未満は大きいものに対して、その後の分取量の増加に従い概ね低下傾向にあり、最小は100 mL以上の水準であった。分取量が多い方が高精度に測定できると思われる。一方、吸収液、測定波長、およびナトリウムフェノキシドとの反応温度や反応時間については、特定の水準に偏っていて水準間の違いが見えなかった。

10) 中和滴定法、サリチル酸-インドフェノール青吸光光度法

回答数が少なく水準間の違いは明らかにできなかった。

11) イオンクロマトグラフ法

試料の希釈倍率については、20倍以上の水準は室間精度CVが大きくなる傾向が見られた。高倍率希釈は注意を払う必要がある。また、サプレッサーの有無・種類については、

電解型電気的サプレッサーの室間精度CVは、電気透析型サプレッサー、ノンサプレッサーよりも大きかった。これはこのサプレッサーの種類に特有ではなく、試料の希釈倍率が20倍以上の場合に室間精度CVが大きくなっているためと思われる。また、サプレッサー用の再生液については、水を使用した場合の室間精度CVは、溶離液使用、再生液不使用よりも大きくなった。これも再生液の種類に特有ではなく、試料の希釈倍率が20倍以上の場合に室間精度CVが大きくなっているためと思われる。電解型電気的サプレッサーおよび再生液の水使用は低濃度分析が可能となる一方で、高倍率希釈の試料を分析することから、試料調製時のばらつきや器具、使用する水、イオンクロマトグラフ装置の汚染による影響を受けやすくなる。

移動相については、メタンスルホン酸溶液が最も多く、次いでしゅう酸溶液であった。移動相間で平均値の差および室間精度CVについて違いはなかった。また、試料注入量、メーカー、検出器、18-クラウン-6の添加の有無、流量、カラム温度については、平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

12) 流れ分析法

測定方法はフェノールによるインドフェノール青発色CFA法が回答の約98%を占めた。試料の希釈倍率については、回答数が少ないが、5未満の水準の平均値は設定濃度より小さく、また、50以上100以下の水準では大きくなる傾向が見られた。一方、試料導入手量、繰り返し回数、繰り返し性CV%、測定波長については、平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

13) 蒸留法(前処理)

環境省告示法が引用するJIS K0102では、イオンクロマトグラフ法以外は蒸留操作による妨害物質から分離する前処理を行う。なお、流れ分析法は妨害物質がなければ省略できるとされている。今回の調査では告示法に沿った回答が多く、インドフェノール青吸光度法、中和滴定法はほとんどが蒸留操作を行っていた。回答数が少ないため原因は明確ではないが、蒸留操作無しの場合の平均値は設定濃度よりもわずかに大きい値となった。また、試料希釈率が20以上、または共通試料の分取量が20ml未満であると室間精度CVが大きかった。一方、流れ分析法は蒸留操作を行っていない回答がほとんどであった。

14) 標準液(標準液メーカー、使用時の濃度保証)

平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

15) 検量線

定量方法は絶対検量線法のみであった。空試験の指示値/試料の指示値については、0.1以上の未満の水準は室間精度CVが大きかった。器具や希釈水による汚染を抑制する必要がある。試料の指示値/検量線最高濃度指示値については、0.005未満の水準は室間精度CVが大きかった。検量線下限に近く、定量値がばらつく可能性があるため避けるべ

きである。一方、検量線の点数については、平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

16) 試料の保存状況 (方法・処理・時間・温度)

保存は冷暗所保存がほとんどであった。保存の方法、処理の有無、保存時間については平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。一方、保存温度は4以上7℃未満が最も多かったが、20℃以上の保存では室間精度CVが大きかった。長期保存は損失や化学形態変化、および共存有機窒素化合物の分解による汚染の可能性があるため、試料採取後のできるだけ早期の分析が望ましい。

(c) 過去の結果との比較

平成 11 年に模擬水質試料を用いて、アンモニア性窒素が低濃度条件で調査が行われた。過去の結果との比較を表 2-1-1-6(2)に示す。平成 11 年度と比較すると、今年度の方が棄却後の室間精度 CV は小さくなった。これはアンモニア濃度が高いためと思われる。また、分析方法による変化も影響したと思われる。今年度は新たに普及した流れ分析法の割合がほぼ 0%から 22%に増えた。また、イオンクロマトグラフ法も 20%から 34%に増加した。一方で、インドフェノール青吸光光度法の割合が 75%から 39%に減少した。この流れ分析法とイオンクロマトグラフ法を合わせると 55%となり、分析操作や装置の整備が簡便な分析方法が回答の半数を占めるようになったことも、室間精度 CV の改善につながった可能性があると思われる。

表 2-2-1-6(2)過去の結果との比較

実施年度	試料	棄却*	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		棄却率 (%)
					SD	CV%	
H11	模擬水質	前	490	0.619	0.181	29.2	1.02
		後	485	0.613	0.125	20.4	
R02	模擬排水	前	377	11.9	1.62	13.6	5.04
		後	358	12.0	0.803	6.68	

*:N が 3 に満たない回答を含まない

(d) 総括評価・今後の課題

今年度調査は、排水試料を想定した高濃度試料であったため、分析の平均値は設定濃度に極めて近く、室間精度 CV も小さいなど比較的高い精度で分析が行われたと思われる。平成 11 年度と比較すると、操作が簡便で安定性があるイオンクロマトグラフ法の割合が増加し、さらに流れ分析法の割合が著しく増えたことも寄与している可能性もある。分析方法については、インドフェノール青吸光光度法の回答が最も多く、次いでイオンクロマトグラフ法、流れ分析法、中和滴定法の順番であった。分析精度はこれらの分析方法の間で違いはなかった。

棄却やばらつきが大きくなる原因は、各分析方法に共通するのは、窒素換算すべきとこ

ろをアンモニア換算による濃度計算、可変式ピペット容量など器具由来のばらつき、検量線範囲外での定量、試料の高倍率希釈による試料調製時や測定時のばらつき、器具やイオンクロマトグラフの汚染の影響、があった。分析方法別の原因としては、イオンクロマトグラフ法は共存イオンとの不十分な分離、電解型電氣的サプレッサーおよび水を再生液として用いた高感度分析の場合の試料の高倍率希釈に由来する上述のばらつきや汚染の影響、などがあった。中和滴定法は、高倍率希釈による滴定終点の不明確化や操作ばらつき、流れ分析法は高倍率希釈試料の少量試料導入によるばらつき、インドフェノール青吸光光度法は、汚染や蒸留操作の不正確さ、共通試料の分取量の少量化によるばらつき、があった。また、イオンクロマトグラフ法以外の分析方法の前処理として行う蒸留法は、試料の高倍率希釈は室間精度 CV が大きくなる傾向にあった。今回の試料では共存する有機窒素化合物による影響はなかったため、蒸留操作は必須ではなかったが、もし共存する有機窒素化合物が分解しアンモニアを発生し正の偏りを生じる場合は、アンモニアを分離回収できる蒸留法が前処理として有効となる。この他にばらつきが生じる原因として、試料保管温度がある。20℃以上であれば室間精度 CV は大きくなり、汚染、損失、窒素の化学形態変化が生じやすいため試料採取後のできるだけ早期の分析が望ましい。

2. 2 共通試料2（模擬水質試料：農薬）

（1）シマジン

（a）外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は208あり、そのうち検出下限未満はなかったが、Grubbsの検定による棄却が14回答（棄却率6.73%）あった。Grubbsの検定による棄却限界値は、下限値が0.495 $\mu\text{g/L}$ 、上限値が1.39 $\mu\text{g/L}$ であり、小さい値での棄却が6回答、大きい値での棄却が8回答あった。棄却後の194回答の平均値は0.942 $\mu\text{g/L}$ （中央値0.943 $\mu\text{g/L}$ ）であり、設定値（1.00 $\mu\text{g/L}$ ）の94.2%（94.3%）に相当する値となった。また、室間精度CVは13.2%であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

Grubbsの検定による外れ値となった14回答について、アンケート調査に記載された当該機関の回答および添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果を表2-2-2-1(1)に示す。

表2-2-2-1(1) 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs小	溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法		分析条件などからは原因の特定はできなかった。
B	Grubbs大	溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	・標準液濃度の差異 ・不適切な検量線 ・試料への内標準物質の添加が不適切であり、想定より低濃度になっていたと思われる。また、検量線について、濃度範囲が広く、二次曲線で近似したためと考える。	分析条件などからは原因の特定はできなかった。
C	Grubbs大	溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	指定された方法に従い、配布試料を1000倍希釈して分析に用いたが2000倍希釈したものと思い込み、濃度を算出する際に2倍してしまった。	回答のとおり、希釈倍率の算出ミスと思われる。
D	Grubbs大	溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	保管していた標準液の劣化	検量線を.01, 0.1, 1.0 mg/Lの3点で作成しており、フィッティングができていないことが一因と考えられる。
E	Grubbs小	溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	検量線作成時の希釈ミス	分析条件などからは原因の特定はできなかった。
F	Grubbs小	溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法		分析条件などからは原因の特定はできなかった。
G	Grubbs大	固相抽出又は溶	・不適切な検量線	分析条件などからは原因の特定はで

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
		媒抽出-ガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	・検量線の作成手順に誤りがあり、本来作成すべき濃度の1/5で作成した。	きなかった。
H	Grubbs小	溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法		クロマトグラム等が添付されておらず、アンケート回答もないため推測不能。
I	Grubbs大	溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法		報告濃度は設定濃度の約200倍高い値であったことから、前処理の濃縮倍率200倍で割るのを忘れたものと推測される。
J	Grubbs小	溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法		添付されている検量線は、STD1 (20 μ g/L) とSTD2 (50 μ g/L) で濃度差以上にレスポンスの差が大きいことから、装置の感度不足により、検量線の直線性が確保できている範囲内で定量できていないと考えられる。
K	Grubbs大	溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法		分析条件などからは原因の特定はできなかった。
L	Grubbs大	溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	測定のばらつきが大きかった。	クロマトグラム等が添付されておらず推測不能だが、報告濃度は設定濃度の6~7倍高い値となっていることから、ばらつきの問題ではないと考えられる。
M	Grubbs小	溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法		クロマトグラム等が添付されておらず、推測不能。
N	Grubbs大	溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法		報告濃度は設定濃度の約1000倍高い濃度であった、前処理の濃縮倍率で割るのを忘れたものと考えられる。

(b) 要因別の解析

Grubbsの検定による外れ値14回答を除いた194回答を対象に、分析に関する様々な要因と結果との解析・評価を行った。

要因別の結果に統計的な有意差が見られたのは、以下の21項目であった。

1) 分析用試料の作製-希釈方法

「1. マイクロシリンジ」、「2. 全量ピペット」、「3. 水で希釈後分注」、「4. その他」の4水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「3. 水で希釈後分注 (11.5%)」が最も良好であり、「4. その他 (21.3%)」と比べて有意差がみられた。「4. その他」には、「1Lの水を入れた容器にホールピペットを使って直接添加全量使用」、「全量ピペットで共通試料2を全量フラスコに加え

て定容後に分注」、「2の方法でメスアップ後メスシリンダー等で試料容器に分注」等、基本的には「2. 全量ピペット」と同様の方法で調製しており、ピペットによる分注の精度が影響した可能性が考えられた。

2) 配布試料受け取りから希釈までの日数

「1. 10日未満」、「2. 10以上15日未満」、「3. 15以上20日未満」、「4. 20以上30日未満」、「5. 30日以上」の5水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは、「1. 10日未満 (11.4%) 」と「5. 30日以上 (17.8%) 」では有意差がみられた。試料受け取り後、一定期間内に分析を行った方が、良好な結果が得られている。

3) 機器測定開始日

「1. 8/1以前」、「2. 8/2~8/8」、「3. 8/9~8/15」、「4. 8/16~8/22」、「5. 8/23以降」の5水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「2. 8/2~8/8 (9.52%) 」が最も良好であり、「5. 8/23以降 (15.7%) 」と比べて有意差がみられた。「1. 8/1以前」を除き、試料到着後、できるだけ早く分析を行った方が、良好な結果が得られている。

4) 分析終了日

「1. 8/1以前」、「2. 8/2~8/8」、「3. 8/9~8/15」、「4. 8/16~8/22」、「5. 8/23以降」の5水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「2. 8/2~8/8 (8.34%) 」が最も良好であり、「5. 8/23以降 (15.4%) 」と比べて有意差がみられた。「1. 8/1以前」を除き、試料到着後、できるだけ早く分析を行った方が、良好な結果が得られていると考えられる。

5) 前処理開始から機器分析までの日数

「1. 0日」、「2. 1日」、「3. 2日」、「4. 3日以上」の4水準に区分して比較した。各水準に精度の有意差はみられなかったが、日数が短い程、平均値が設定濃度 (1.00 $\mu\text{g/L}$) に近く、「1. 0日 (平均値0.953 $\mu\text{g/L}$) 」と「4. 3日以上 (平均値0.854 $\mu\text{g/L}$) 」では有意差がみられた。前処理開始後、できるだけ早く分析を行った方が、良好な結果が得られている。

6) 前処理-抽出操作の有無

平均値の差はみられなかったが、室間精度CVは「2. 実施しなかった (7.63%) 」の方が良好であり、「1. 実施した (13.6%) 」と比べて有意差がみられた。前処理を実施しなかったのは、液体クロマトグラフ質量分析法 (直接注入法) による分析を行った

ことを意味しているが、前処理による回収率のばらつきがない分、精度が良好であったと思われる。ただし、今回の調査は標準液を1000倍希釈して測定するものであり、試料中の夾雑物（マトリックス）がないため直接注入法でも問題ないが、夾雑物の多い環境水試料では前処理が必要となる場合もある。

7) 前処理-固相抽出-コンディショニング方法

「1. 極性溶媒（アセトン又はメタノール）-精製水」、「2. 無極性溶媒（ジクロロメタン）-極性溶媒（アセトン又はメタノール）-精製水」、「3. その他」の3水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「2. 無極性溶媒（ジクロロメタン）-極性溶媒（アセトン又はメタノール）-精製水（9.41%）」が最も良好であり、「1. 極性溶媒（アセトン又はメタノール）-精製水（14.8%）」と比べて有意差がみられた。ジクロロメタンを用いてコンディショニングを行った機関は、溶出溶媒にもジクロロメタンを用いており、ジクロロメタンで溶出を行った機関の方が、室間精度CVが良好であったことと関係していると考えられる。

8) 前処理-固相抽出-溶出溶媒

「1. アセトン」、「2. ジクロロメタン」、「3. その他」の3水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「2. ジクロロメタン（9.49%）」と「3. その他（7.74%）」の方が、「1. アセトン（15.3%）」よりも良好であり、有意差がみられた。なお、「3. その他」には、アセトニトリル+超純水等、LC/MSによる分析用の溶出溶媒が主に含まれていた。

9) 前処理-抽出液の脱水の有無

平均値の差はみられなかったが、室間精度CVは「1. 実施した（10.7%）」の方が良好であり、「2. 実施しなかった（14.2%）」と比べて有意差がみられた。GC/MSによる分析では、抽出液に水分が含まれていると分析に影響を与えることがあるため、上記のような差がみられたものと考えられる。

10) 前処理-定容に用いた溶媒

「1. アセトン」、「2. ジクロロメタン」、「3. その他」の3水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「2. ジクロロメタン（8.53%）」と「3. その他（8.97%）」の方が、「1. アセトン（15.6%）」よりも良好であり、有意差がみられた。なお、「3. その他」には、アセトニトリル等、LC/MSによる分析用の溶出溶媒が主に含まれていた。

11) GC/MS(/MS)-MS装置型式

「1. 二重収束」、「2. 四重極」、「3. イオントラップ」、「4. タンデム四重極」、「5. Tof/QTof」、「6. その他」の6水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「4. タンデム四重極 (8.46%)」が最も良好であり、「2. 四重極 (14.1%)」、「3. イオントラップ (21.3%)」と比べて有意差がみられた。タンデム四重極は選択性が高い検出器であるため、他の装置と比べて良好な結果が得られたものと考えられる。なお、「1. 二重収束」と「5. Tof/QTof」の回答はなく、「6. その他 (1回答)」は磁場形であった。

12) GC/MS(/MS)-MSイオン検出法

「1. SIM」、「2. マスクロマトグラム」、「3. SRM」の3水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「3. SRM (7.54%)」が最も良好であり、「1. SIM (14.2%)」、「2. マスクロマトグラム (12.2%)」と比べて有意差がみられた。SRMは選択性が高いイオン検出法であるため、他の方法と比べて良好な結果が得られた可能性が考えられる。

13) GC/MS(/MS)-定量用イオン(m/z)

「1. m/z 201」、「2. m/z 186」、「3. m/z 173」、「4. m/z 44」、「5. m/z 201 >173」、「6. それ以外」の6水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「5. m/z 201 >173 (4.89%)」が最も良好であり、「1. m/z 201 (13.8%)」、「2. m/z 186 (18.3%)」、「6. それ以外 (16.2%)」と比べて有意差がみられた。「3. m/z 173」および「4. m/z 44」はそれぞれ1解答ずつであり、室間精度は算出できなかった。「5. m/z 201 >173」はSRMによる測定であり、SRMは選択性が高いイオン検出法であるため、他のSIM測定による定量用イオンと比べて良好な結果が得られたものと考えられる。

14) 標準液の作製-検量線作成用標準液-含まれる農薬の種類数

「1. 1種類」、「2. 2以上10種類未満」、「3. 10以上20種類未満」、「4. 20以上30種類未満」、「5. 30種類以上」の5水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「5. 30種類以上 (9.98%)」が最も良好であり、「3. 10以上20種類未満 (14.3%)」と比べて有意差がみられた。

15) 標準液の作製-検量線作成用標準液-調製溶媒

「1. ヘキサン」、「2. ジクロロメタン」、「3. アセトン」、「4. その他」の4水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「2. ジクロロメタン (8.63%)」と「3. その他 (6.90%)」の方が、「3. アセトン (15.4%)」よりも良好であり、有意差がみられた。なお、「4. その他」にはアセト

ニトリル、メタノール等、LC/MS測定用の溶媒が主であった。

16) 標準液の作製-内標準液-内標準物質の使用の有無

平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「1. 使用した (11.6%)」が「2. 使用しなかった (14.7%)」よりも良好であった。内標準物質の使用により装置感度の変動が補正され、良好な結果が得られたものと考えられる。

17) 標準液の作製-内標準液-調製・購入からの経過日

「1. 30日未満」、「2. 30日以上90日未満」、「3. 90日以上180日未満」、「4. 180日以上360日未満」、「5. 360日以上」の5水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「2. 30日以上90日未満 (6.16%)」が最も良好であり、「5. 360日以上 (14.7%)」と比べて有意差がみられた。

18) 検出下限値及び定量下限値-装置検出下限値の試料換算値 ($\mu\text{g/L}$)

「1. $0.01\mu\text{g/L}$ 未満」、「2. 0.01 以上 $0.1\mu\text{g/L}$ 未満」、「3. 0.1 以上 $1\mu\text{g/L}$ 未満」、「4. 1 以上 $10\mu\text{g/L}$ 未満」、「5. $10\mu\text{g/L}$ 以上」の5水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは検出下限値が低い程良好であり、「1. $0.01\mu\text{g/L}$ 未満 (9.26%)」は「3. 0.1 以上 $1\mu\text{g/L}$ 未満 (20.1%)」と比べて有意差がみられた。

19) 検出下限値及び定量下限値-分析法検出下限値の算出の有無

平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「1. 実施した (9.21%)」が「2. 実施しなかった (14.1%)」よりも良好であり、有意差がみられた。

20) 検量線の作成-定量方法

「1. 絶対検量線」、「2. 内標法」、「3. サロゲート内標準」、「4. その他」の4水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「2. 内標法 (11.5%)」の方が「1. 絶対検量線 (14.8%)」よりも良好であり、有意差がみられた。内標準物質の使用により装置感度の変動が補正され、良好な結果が得られたものと考えられる。なお、「3. サロゲート内標準」および「4. その他」の回答はなかった。

21) (試料の指示値) / (検量線最高濃度の指示値)

「1. 0.001未満」、「2. 0.001以上0.01未満」、「3. 0.01以上0.1未満」、「4. 0.1以上1未満」、「5. 1以上」の5水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「4. 0.1以上1未満 (12.6%)」の方が「3. 0.01以上0.1未満 (17.7%)」よりも良好であり、有意差がみられた。0.1未満の12回答は、平均

値も低い傾向にあり (0.851 µg/L)、試料の指示値付近で検量線が十分にフィッティングできていない可能性がある。また、平均値および室間精度CVには差がみられていないが、1以上（すなわち試料の指示値が検量線最高濃度を超える）の2回答は、検量線の範囲外で定量しており、不適切な検量線となっている。

22) 検量線の作成-検量線-種類

「1. 直線（重み付けなし）」、「2. 直線（重みづけあり）」、「3. 2次曲線」、「4. 折れ線」、「5. 平均係数」、「6. その他」の6水準に区分して比較した。各水準に平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVは「2. 直線（重みづけあり）（8.03%）」が最も良好であり、「3. 2次曲線（15.2%）」と比べて有意差がみられた。なお、「4. 折れ線」、「5. 平均係数」、「6. その他」の回答はなかった。

(c) 過去の結果との比較

模擬水質試料中のシマジンについては、令和元年度にも調査を実施している。令和元年度と今回の調査結果を、表2-2-2-1(2)に示した。

今回の調査は、令和元年度と比較して設定濃度が半分（2.00 µg/Lから1.00 µg/L）と低い濃度になっており、棄却数が増えているが、棄却後の室間精度CVおよび平均値と設定濃度との比のいずれも令和元年度と同等であった。

表2-2-2-1(1) 過去の結果（外れ値等棄却後）との比較

実施年度	試料	回答数	棄却数	棄却後回答数	平均値 (µg/L)	室間精度 CV%	設定濃度 (µg/L)	平均値と設定濃度の比
R01年度	模擬水質試料	142	2	140	1.89	14.5	2.00	0.945
R02年度	模擬水質試料	208	14	194	0.942	13.2	1.00	0.942

(d) 総括評価・今後の課題

今回の調査でGrubbsの検定による棄却後の194回答の平均値は0.942 µg/L（中央値0.943 µg/L）であり、設定濃度(1.00 µg/L)の94.2% (94.3%)に相当する値となった。また、室間精度CVは13.2%であった。

令和元年度に実施した調査結果と比較したところ、設定濃度が半分と低い濃度であったためか、棄却数は増加したが、棄却後の室間精度CVおよび平均値と設定濃度との比のいずれも令和元年度と同等であった。

今回の調査では、検出下限未満の回答はなかったが、Grubbsの検定による棄却が14回答あった。原因が特定できたもののうち、3回答は測定結果から試料中の濃度に換算する際の計算ミス（試料の希釈倍率あるいは前処理の濃縮倍率を考慮するのを忘れたため）であると考えられた。他の2回答は、不適切な検量線作成あるいは装置の感度不足により、検

量線の直線性が確保できている範囲内で定量できていなかったためであると考えられた。昨年度の調査と比べて設定濃度が半分であったことから、棄却されたこれらの機関は、適切な検量線作成および濃縮倍率を設定できていなかったものと考えられる。

また、要因別の解析では、機器分析開始日および分析終了日までの日数が早い程、前処理開始から機器分析までの日数が短い程、室間精度CVが良好であり、試料到着後、できるだけ早く分析を行い、前処理後にできるだけ早く分析を行った方が、良好な結果が得られる傾向にあった。前処理方法に関しては、抽出溶媒の種類、抽出後の脱水の有無、定容に用いた溶媒で、室間精度CVに有意差がみられたことから、適切な前処理条件の設定が、検査制度のポイントの一つであることが今回の結果から明らかになった。また、機器分析に関しては、SIMよりもSRM、絶対検量線法よりも内標準法、直線（重み付けなし）や二次曲線よりも直線（重み付けあり）の検量線を用いた方が室間精度CVが良好であった。今回のアンケート回答は、より良好な検査精度を得るため、機器分析条件設定の参考になると考えられる。

(2) イソプロチオラン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

外れ値棄却後の平均値は2.35 µg/L、中央値は2.38 µg/Lであり、設定濃度である2.50 µg/Lに近似した結果となった。また、室間精度CV%も16.6%と良好であった。

回答数は全体で148であった。このうち、Grubbsの検定により統計的に外れ値として棄却されたものは3回答（小さい値として1回答、大きい値として2回答）であった。Grubbsの検定による棄却限界値は、下限値が0.981 µg/L、上限値が3.72 µg/Lであった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

今回の調査では、3回答がGrubbsの検定により外れ値として棄却された。これらの回答に対して行った棄却原因に関するアンケート結果と、報告書を基に推定した棄却原因の概要を、表 2-2-2-2(1)に示す。

表 2-2-2-2(1) 棄却された結果の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
A	Grubbs 大	固相抽出- GC/MS	指定された方法に従い、配布試料を1000倍希釈して分析に用いたが2000倍希釈したものと思いつ込み、濃度を算出する際に2倍してしまった。	分析結果報告書においても希釈倍率が2000倍と書かれていることから、回答にある通り、希釈に関する操作や計算が原因と推測される。各分析プロセスを行ったときに、詳細を記録するようにすれば操作のミスが改善される可能性がある。なお、希釈に関する点を考慮しなかった場合でも定量値は低め(2 µg/L程度)であることから、この原因についても別途考察が必要であると考え(報告書からは、この原因を明らかにできなかった)。
B	Grubbs 小	固相抽出- GC/MS	(回答なし)	室内空気を50分間吸引することで、固相の脱水・乾燥を行ったと報告されているが、充填剤の空隙に水が残っていた可能性が考えられる。その場合、溶出溶媒として使用されたジクロロメタンでイソプロチオランを回収できず、報告値が低くなった可能性がある。また、注入口温度が80℃と記入されているが、ピーク形状に問題が見られないことから、報告ミスと推測される。
C	Grubbs 大	固相抽出- GC/MS/MS	検量線の作成手順に誤りがあり、本来作成すべき濃度の1/5で作成した。	分析結果報告書を確認すると、分析試料は検量線の範囲内で定量されており、また検量線のクロマトグラムも問題なかった。濃度計算を実施してみたところ、検量線の濃度の計算または記載の間違いが原因であると推測された。複数人でデータを確認していると回答されているが、機能していない可

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
				能性があることから、システムの再確認が必要である。

(b) 要因別の解析・結果評価の概要

Grubbs の検定で棄却された測定値を除いた回答を対象として、測定値に影響を与えると考えられる様々な要因について解析・評価を行った。

1) 分析機関区分（公的機関（都道府県・市）、民間機関）

「民間」が 97 回答ともっとも多く、次いで「都道府県」の 25 回答、「市」の 23 回答であった。平均値、室間精度 CV とも有意差は見られなかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得（ISO9001～9003・ISO/IEC17025 等

室間精度 CV について、「ISO 9001～9003」の有（12.9%）と無（18.6%）で有意差が見られた。

3) 分析（主）担当者以外の分析結果の確認の有無

平均値、室間精度 CV とも有意差は見られなかった。

4) 分析担当者の経験（環境水・地下水・土壌、水道水、食品の分析経験）

環境水・地下水・土壌の、農薬成分の分析経験の有無において、平均値に有意差が見られた。経験無（2.16 µg/L）と比較すると、経験有の結果がより設定濃度に近似した値（2.37 µg/L）であった。一方で、水道水や食品の農薬分析の経験の有無では分析値に有意差が見られなかったことから、本データのみからは経験の有無が必ずしも分析値に影響があるとは言えないと考えられる。

5) 分析用試料の調製

「希釈に使用した水の種類」、「試料の分取量」、「希釈方法と倍率」について結果を比較したところ、どの項目にも平均値および室間精度 CV に有意差は見られなかった。

6) 試料の分析に関する作業日や日数

「試料受取日」、「試料希釈日」、「前処理開始日」、「機器測定開始日」、「分析終了日」について、それぞれの平均値および室間精度 CV を水準間で比較したところ、有意差は見られなかった。また同様に、「前処理開始日から機器分析までの日数」、「機器分析開始から終了までの日数」、「配布試料希釈から前処理開始までの日数」についても比較したが、有意差は見られなかった。「配布試料受け取りから希釈までの日数」について、「10 日未満」

と「20 以上 30 未満」および「20 以上 30 未満」と「30 以上」の平均値に有意差が見られたが、日数と平均値には一定のトレンドが見られるわけではなく、「配布試料受け取りから希釈までの日数」が分析値に影響するか否かは、今回の結果のみでは明確には結論できないと考えられる。ただし、本農薬は事務局による保存性試験で安定性が確認されているが、種類によっては分解等で濃度が減少する可能性があることから、分析作業の日や、分析に要する日数については事前にしっかりと計画する必要がある。

7) 分析方法

「溶媒抽出又は固相抽出-GC 分析法」、「溶媒抽出又は固相抽出-GC/MS 分析法」、「溶媒抽出又は固相抽出-GC/MS/MS 分析法」、「固相抽出-LC-MS/MS 分析法」、「LC-MS/MS (直接注入法)」のそれぞれで得られた分析結果の平均値及び室間精度 CV を比較したところ、有意差は見られなかった。なお、もっとも多かったのは「溶媒抽出又は固相抽出-GC/MS 分析法」の 112 回答であった。

8) 抽出操作の有無と方法

抽出操作を「実施した」が 130 回答、「実施しなかった」が 12 回答であった。この 2 水準において得られた結果のそれぞれの平均値は、「実施した」が 2.33 $\mu\text{g/L}$ 、「実施しなかった」が 2.57 $\mu\text{g/L}$ となり、有意差が見られた。「実施しなかった」の濃度値は、設定濃度の 2.50 $\mu\text{g/L}$ とほぼ一致していた。一方で、「実施した」の濃度値が設定濃度より低くなったのは、抽出過程等でのロスが影響していると考えられる。例えば、対象物質のラベル化体を用いた同位体希釈質量分析法 (IDMS) を適用すれば回収率によらない分析値が得られるが、今回は IDMS を使用した回答はなかったため、適切に回収率補正が行われていなければ、得られる定量値は対象農薬の回収率が低いと低値になることが、この結果に反映された可能性があるだろう。なお、IDMS は非常にコストがかかる分析法であるため、分析値の改善のためにどこまで実施するかは各分析者の分析の目的等によって判断する必要がある (とにかく IDMS を用いれば信頼性が高い分析値が得られるわけではなく、絶対検量線法や内標法と同様に、抽出、精製や機器測定の状態の最適化等も当然必要である)。なお抽出方法としては、溶媒抽出が 7 回答、固相抽出が 123 回答であり、方法間の平均値と室間精度 CV に有意差は見られなかった。

9) 溶媒抽出法の条件

「塩化ナトリウムの添加量」、「溶媒の種類」、「抽出回数」、「抽出溶媒量」、「試験試料容器の洗込回数」について、平均値および室間精度 CV を水準間で比較したところ、有意差は見られなかった。

10) 固相抽出法の条件

固相の脱水・乾燥方法において、「遠心分離+マニホールドを使って吸引しながら窒素ガス通気」と「その他」に対して、平均値に有意差が見られた。その他には、「窒素ガス通気」や「シリンジを用いた通気」、「マニホールドを使っての室内空気吸引」等が含まれていた。昨年度の本調査の調査結果（本編、55 ページ 11）にも記されているように、農薬の回収率を上げるためにも本工程を確実に行うことが必須である。室間精度 CV では、「充填剤の種類」、「試験試料容器の洗い込み」に有意差が見られた。用いられた充填剤の種類は、「スチレンジビニルベンゼン」が 79 回答でもっとも多く、次いで「N 含有メタクリレート・スチレンジビニルベンゼン」が 21 回答、「メタクリレート・スチレンジビニルベンゼン」が 18 回答等と続いていた。試験試料容器の洗い込みでは、「実施した」の室間精度 CV が 15.6%、「実施しない」が 22.0%となり、精度の向上には洗い込みの実施が望ましいという結果となった。なお、洗い込み回数と室間精度 CV の有意な関連は見られなかった。

11) GC/MS 装置と測定条件

GC/MS のメーカーについて、MS メーカーの室間精度 CV で有意差が見られたものがあったが、原因は不明であった。MS の型式としては、四重極が 103 回答でもっとも多く、次いでタンデム四重極が 22 回答、イオントラップが 2 回答、その他（磁場型）が 1 回答であり、平均値および室間精度に水準間で有意差は見られなかった。イオン化法は、すべての回答が EI であった。MS 検出法としては、SIM が 99 回答、SRM が 15 回答、マスクロマトグラムが 13 回答、その他（scan）が 1 回答であり、SIM とマスクロマトグラムの平均値に有意差が見られた。この有意差の原因は明らかではないが、マスクロマトグラムでも m/z を適切に選択することで単一成分のピークのみを取り出せることがあるが、SIM の方が感度が良いため、多くの回答がそうであったように一般的に定量に用いられている。また「オーブンの初期温度設定」において、平均値に水準間で有意差が見られた。具体的には「60 以上 70 未満」のみが他よりも高めの平均値となっていたが、他の条件も考慮すると平均値に温度依存性は見られなかった。個別データを確認すると、この「60 以上 70 未満」の水準では 3/9 回答が、平均値を 3 $\mu\text{g/L}$ 以上と報告していることが、高い平均値の原因であると考えられる（これら 3 回答の平均値が高いのは、他の要因によると考えられる）。「定量用イオン (m/z)」の室間精度 CV でも水準間で有意差が見られたが、これは「 m/z 290>118」の室間精度 CV が他の水準に比べて良かった（5.04%、他は 13.2~21.9%。原因は不明）ためである。

12) LC/MS 装置と測定条件

メーカーは異なるが、16 回答すべてがタンデム四重極を使用していた。イオン化法には、ESI ポジティブを用いていた。平均値および室間精度 CV で、水準間に有意差が見られた要因はなかった。

13) 標準液

調製に用いた標準品は、128回答が混合標準液、4回答が単品標準液、11回答が原体であった。標準品の使用において8回答が保証期間を超過し、22回答が購入・調製から12か月以上経過したものを使用していた。今回の結果においては、平均値および室間精度CVに水準間で有意差は見られなかったが、PCBのような安定な物質と比較すると、農薬は場合によっては分解しやすいため、標準品の保証期間を守り、調製後はなるべく早く使用することが推奨される。また、検量線作成用標準液に含まれる農薬の種類が「30以上」になると、他の条件と比べて平均値が有意に低くなった。イソプロチオランに他の農薬ピークが重なっていないかどうかを確認し、もし重なっているようであれば、測定条件や混合標準液と一緒に含まれる農薬の種類や数を再度検討した方が良いであろう。また、昨年度の本調査の調査結果にも記されているように、「標準液に含まれる農薬の種類が多くなるにつれて、さらにそれらの濃度が高くなるにつれて農薬によるマトリックス効果が強くなる」ということも、本結果と関連している可能性がある。内標準物質については、78回答が使用し、57回答が使用しなかった。もっとも多く使われた内標準物質は9-ブロモアントラセンで、次いでフェナントレン- d_{10} 、アントラセン- d_{10} 、アセナフテン- d_{10} 等であった。内標準物質の使用の有無および種類によって、平均値および室間精度CVに水準間で有意差は見られなかった。内標準液の調製溶媒において、平均値に水準間（「ジクロロメタン (2.17 $\mu\text{g/L}$)」と「アセトン (2.40 $\mu\text{g/L}$)」) で有意差が見られたが、この原因はわからなかった。

14) 検出下限値および定量下限値

「装置や分析法の検出下限値算出の有無」、「検出下限値や定量下限値の算出方法」、「検出下限値、定量下限値」等について、平均値および室間精度 CV を水準間で比較したところ、有意差は見られなかった。

15) 検量線

絶対検量線が 66 回答、内標法が 78 回答、サロゲート内標準が 1 回答であった。内標法 (14.6%) と絶対検量線 (18.8%) の室間精度 CV に有意差が見られた。これは内標を用いることにより、装置の感度変動等を低減することができたためであると考えられる。また、「(試料の指示値-検量線最低濃度の指示値)/(検量線の最高濃度の指示値-検量線の最低濃度の指示値)」においては、「0.25 以上 0.5 未満」と「0.5 以上 0.75 未満」の平均値に有意差が見られた。平均値および室間精度に水準間で有意差は見られなかったが、「(試料の指示値)/(検量線最低濃度の指示値)」の 1 未満 (3 回答) および「(試料の指示値)/(検量線最高濃度の指示値)」の 1 以上 (8 回答) については、検量線の範囲外で定量をしたことを示しているため、信頼性が高い定量値を得るためにも改善が望まれる。また検量線の切片では、13 回答が「原点を通す」、131 回答が「原点を通さない」として報告さ

れており、平均値に有意差が見られた（原点を通す：2.66 µg/L，通さない：2.32 µg/L）。検量線は必ずしも原点を通す必要はなく、原点を除く既知濃度の適切な点数をプロットして作成することが望ましい。

（c）過去の結果との比較

イソプロチオランは、平成 10 年度と令和元年度に模擬水質試料として調査対象項目となっている。これら過去の結果を、今回の結果と合わせて表 2-2-2-2(2)に示す。

表 2-2-2-2(2) 模擬水質試料でのイソプロチオランの調査結果（外れ値等棄却後）

年度	回答数	平均値 (µg/L)	室間精度 CV (%)	設定濃度 (µg/L)	平均値と設定濃度の比 (%)
H10 年度	281	36.2	33.9	40	90.5
R01 年度	115	4.52	18.9	5.00	90.4
R02 年度	145	2.35	16.6	2.50	94.0

今年度は詳細項目であるためか、参照項目として実施された昨年度と比較して回答数が増えた。回を重ねるごとに設定濃度は低くなっているが、室間精度 CV は小さくなっている。昨年度の本調査の調査結果（本編，65 ページ）にも記されているように、測定機器や前処理技術の向上、測定装置の変化、各機関でのノウハウの蓄積等により、室間精度 CV が向上したと考えられる。

（d）総括評価・今後の課題

今回のイソプロチオランの調査は、回答数が 148、外れ値として棄却された回答は 3 であった。外れ値棄却後の平均値は 2.35 µg/L であり、設定値の 2.50 µg/L に近似した結果となった。また室間精度 CV は 16.6%であった。模擬水質試料中のイソプロチオラン分析においては、いずれの年度もアセトンに溶解したものを模擬水質試料として配布し、各参加機関において水で 1000 倍希釈したものを測定試料とした。今回の調査では、過去と比較してもっとも設定値が低かったが、令和元年度と同様に室間精度 CV は良好であった。

今回の調査において、結果が外れ値となった回答の原因には、計算や分析操作の勘違いが含まれていた。このようなミスを防ぐためにも、各々においてチェック体制の再検討・確認をすることが必要である。また、分析条件が不適切であったために外れ値になったと推測される回答も見られたが、日頃より内部精度管理を行う等の対策により結果が改善される可能性があると考えられる。本調査の結果が、各参加機関における分析精度管理の更なる向上に反映されることを期待する。

(3) フェノブカルブ

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

フェノブカルブの分析精度管理調査には、140機関が参加した。内訳は、都道府県が23機関、市が21機関、民間が96機関だった。分析方法については、139機関が回答しており、多い順に固相抽出-GC/MS 98機関、固相抽出-GC/MS/MS 17機関、直接導入（抽出操作なし）-LC/MS/MS 12機関の順だった。前処理に溶媒抽出法を採用した機関は、6機関であった。外れ値を除いた濃度の平均は、1.01 $\mu\text{g/L}$ 、室間精度CVは、14.2%だった。設定値との一致及び室間精度CVに関しては、他3種類の詳細項目農薬と明瞭な違いはなかった。

Grubbの検定で、大きな値と判定されたのが3機関、小さな値と判定されたのが1機関あった。外れ値を報告した4機関は、全て民間機関だった。外れ値を報告した機関数の参加機関数に対する割合は3%弱で、フェノブカルブと同様に主にGC/MS(/MS)で定量されていた詳細項目農薬と比較すると、シマジンより低くイソプロチオランと同程度だった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

外れ値を報告した4機関が採用していた分析法は、3機関が固相抽出-GC/MS、1機関が固相抽出-GC/MS/MSだった。外れ値となった機関が報告した試料調製方法、固相抽出条件、GC-MS(/MS)条件、計算工程、検量線、添付クロマトグラムのピーク形状をまとめて下表に示す。

表 2-2-2-3(1) 棄却された結果の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
A	Grubbs 大	固相抽出-GC/MS	内部標準液のバラツキによる 不適切な検量線	試料調製・固相抽出操作に問題はみられなかった。内径0.25mm、膜厚が1 μm 、長さ30mのキャピラリーカラムを使用していた。汎用の膜厚0.25 μm のカラムに比べるとカラムブリードが増え、カラムの耐用期間が短くなる恐れがある。報告された再構成TICには、妨害ピークが多かった。定量イオンクロマトグラムが添付されておらず、再構成TICで認められた妨害ピークが、フェノブカルブの定量にどの程度影響したかを推定することはできなかった。GC注入方法をスプリットレス、注入量を5 μL と報告していた。この条件では、注入試料の気化体積が注入ライナー容量をオーバーする。定量結果に対しては、過大・過小の両方に作用する可能性が考えられたが、検量線の直線性には問題がなかった。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
				報告された前処理操作条件を用いて見積もった最終検液濃度と最終検液及び最小濃度標準液と最高濃度標準液のレスポンスを用いて算出した粗定量結果を以下の手順で算出した。最終検液濃度=1000 ng/mLの標準液を/希釈率(1検体当たり添加した送付試料量報告値/検体量報告値)×検体量報告値/最終検液試料量報告値 粗定量濃度=検量線最小濃度と指示値の報告値と最高濃度と指示値の報告値の2点絶対検量線(解析者計算)に試料指示値報告値を代入 粗定量濃度は、最終検液濃度の1.3倍で、報告値は平均値の約2倍だったので、定量値に対する寄与が比較的小さい、例えば内標準添加量のばらつきが疑われた。
B	Grubbs 小	固相抽出-GC/MS	なし	試料調製に関する問題はみられなかった。試料通液後の固相の乾燥方法を、室内空気50分間通気、溶出方法をジクロロメタン3 mLと報告していたが、室内空気の湿度によっては、50分間通気しても、充填剤の空隙に水が残っていた可能性がある。その場合は、ジクロロメタンを流してもフェノバルブを回収できず、報告値が低くなった可能性がある。 スプリットレス注入でGC注入口温度を80℃と報告している。この条件は、半揮発性農薬分析に明らかに不適だが、添付されたクロマトグラムのピーク形状に問題が認められないので、報告ミスと推測される。検量線に問題はみられなかった。
C	Grubbs 大	固相抽出-GC/MS/MS	検量線の作成手順に誤りがあり、本来作成すべき濃度の1/5で作成した。	試料の調製方法、固相抽出法、機器分析条件、クロマトグラムに問題はみられなかった。 機関Aと同様の手順で算出した粗定量濃度は、最終検液濃度の約1/25倍で、報告値は平均値の4倍強だったので、定量値への寄与が大きな要因、例えば1000倍濃度試料の濃度算出に用いた希釈率の錯誤が疑われた。
D	Grubbs 大	固相抽出-GC/MS	分析機器の調整不足により、測定の際のばらつきが大きかった。	配布試料の保管期間、希釈方法に問題はみられなかった。希釈から抽出開始までの期間を5日間と報告していた。一般的にあって、農薬は水希釈試料中で不安定になり易いので、

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
				希釈は測定直前に行うのが望ましい。ただし、報告値が高い外れ値なので、このことが主原因とはいえなかった。固相抽出操作及びGC/MS条件に問題はみられなかった。機関Aと同様の手順で算出した粗定量濃度は、最終検液濃度の約1/2倍で、報告値は平均値の約2.5倍だったので、定量値への寄与が大きな要因、例えば1000倍濃度試料の濃度算出に用いた希釈率の錯誤が疑われた。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分（公的機関（都道府県・市）、民間機関）

都道府県の室間精度 CV が、民間に比べて有意に大きかった。公的機関（都道府県と市を合わせた）と民間で比べた場合は、市の室間精度 CV の小ささを反映して有意差は認められなかった。都道府県の室間精度 CV が大きかった原因を解析することはできなかった。

2) 繰り返し測定回数

繰り返し測定回数について 140 機関から回答があった。回答では、3 回が最も多く 5 割弱、5 回が 3 割強、2 回が 1 割、次いで 1 回、4 回の順であった。繰り返し測定回数で設けた水準で外れ値を除いて計算した測定値の平均値、室間精度 CV に有意差はなかった。興味深いことに、外れ値を報告した 4 機関は、1 回が 2 機関、2 回が 2 機関で、機関数として 8 割強を占めた 3 回以上測定した機関の測定結果には、外れ値がなかった。

3) 分析機関の国際的な認証等の取得（ISO9001～9003・ISO/IEC17025 等）

ISO 9001～9003 で取得有の室間精度 CV が、取得無に比べて有意に小さかった。機関の区分別に ISO 9001～9003 取得状況をみると、公的機関で取得している機関がなかったのに対して、民間機関は、約 6 割が取得していた。機関区分で設けた水準間で都道府県の室間精度 CV が民間に比べて有意に大きかったことが、ISO 9001～9003 取得の有無で認められた室間精度の有意差に影響している可能性が考えられた。民間の分析機関に限って国際認証取得の有無で測定結果の平均値と室間精度 CV を比較すると、国際認証のうち ISO 9001～9003 に関して認証を取得していない水準の室間精度 CV が取得している水準に比べて大きく、他の認証に関しては取得の有無で室間精度 CV に差が認められなかった。このことから、参加機関全体で検定した時に ISO9001～9003 取得無で室間精度 CV が有意に大きかった原因は、都道府県の測定結果が取得無に含まれたことに加えて、民間機関でも無で室間精度 CV が大きかったことによると考えられた。ISO 9001～9003 認証取得の有無で

認められた室間精度 CV への影響が、他の国際認証取得の有無で認められなかったことが偶然の結果なのかを確認することはできなかった。

4) 分析担当者の経験（環境水・地下水・土壌、水道水、食品の分析経験）

水道水と食品で分析経験があれば室間精度 CV が有意に小さかった。環境水・地下水・土壌では、経験の有無で有意差はないものの、分析経験が無ければ室間精度 CV が小さい傾向が見られた。

環境水・地下水・土壌中の農薬分析経験を参加機関の区分ごとに比較すると、都道府県の 19 機関が経験有、4 機関が経験無、市の 19 機関が経験有、2 機関が経験無、民間の 85 機関が経験有、6 機関が経験無で、報告値の平均値はどの区分でも差がなく、室間精度 CV は、都道府県有が 20.8%、無が 6.0%、市の有りが 11.6%、民間の有が 13.3%、無が 12.5%だった。したがって、環境水、地下水、土壌中の分析経験有の室間精度 CV を押し上げた原因は、都道府県で経験有のデータが含まれたことによると推察される。

一方、水道水の分析経験有と食品の分析経験無の水準には、都道府県の機関のデータがそれぞれ 21 個含まれていたことが、都道府県で経験有のデータが 2 個含まれる経験有の水準に比べて、室間精度 CV を有意に大きくする要因になったと考えられる。

5) 希釈方法

報告書の希釈方法に関する選択肢 1 の不確かさは、 $(\text{マイクロシリンジ公定誤差}^2 + \text{マイクロシリンジ量り取り} \cdot \text{添加誤差}^2)^{0.5}$ 、選択肢 2 の不確かさは、 $(\text{全量ピペットの公定誤差}^2 + \text{全量ピペット量り取り} \cdot \text{添加操作誤差}^2 + \text{全量フラスコ公定誤差}^2 + \text{全量フラスコメスアップ誤差}^2 + \text{全量ピペットの公定誤差}^2 + \text{全量ピペット量り取り} \cdot \text{添加操作誤差}^2)^{0.5}$ 、選択肢 3 の不確かさは、 $(\text{全量ピペットの公定誤差}^2 + \text{全量ピペット量り取り} \cdot \text{添加操作誤差}^2 + \text{全量フラスコ公定誤差}^2 + \text{全量フラスコメスアップ誤差}^2 + \text{メスシリンダーの公定誤差}^2 + \text{メスシリンダー量り取り} \cdot \text{添加操作誤差}^2)^{0.5}$ となると想定できる。アセトン濃度に関しては、選択肢 1 と 3 が 0.1%、選択肢 2 が希釈した配布試料 2 の分取量/分析試料量分析試料×100%になると想定される。回答は、水準 3. “水で希釈後分注” が最も多く、次に多かったのが水準 2. で、水準間で平均値と室間精度 CV に有意差は認められなかった。

分析試料当たりの添加量と分析試料体積の両方を回答した 123 機関について算出した試料中のアセトン濃度は、0.01%から 100%になった。希釈倍率についての回答では、129 機関が実施要領通りの 1000 倍、6 機関が 400~5000 倍希釈と回答しているので、分析試料当たりの添加量に記入ミスがあったと推量される。

6) 分析方法

直接導入-LC/MS/MS の室間精度 CV は、溶媒抽出-GC/MS (5 機関) と固相抽出-GC/MS (98 機関)、前処理法記載なし-GC/MS (3 機関) に比べて小さかった。有意差には、前処

理の有無が影響したと推察され、実際に前処理―抽出操作の有無で設けた 2 水準の検定においても、実施しなかった 11 機関の室間精度 CV が実施した 121 機関に比べて有意に小さかった。

固相抽出-LC/MS/MS を採用した 3 機関の室間精度 CV は、前処理を行い GC/MS で定量した機関に比べて小さかったことから、機器分析における精度の違いも影響した可能性も考えられた。

7) 試料受取日、試料希釈日、前処理開始日、機器測定開始日、分析終了日

配布試料の保存安定性に係る試料受取日から希釈するまでの期間（日数）は、最短で 0 日、最長で 39 日だった。低濃度かつ水中での保存性に係る希釈日から測定開始までの期間（日数）は、最短で 0 日、最長で 10 日だった。抽出試料の保存安定性に係る前処理開始に要した期間及び抽出試料の保管期間は、それぞれ 0 日から 20 日、0 日から 33 日だった。それぞれで保存期間の長さで設けた水準間で濃度及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。

8) 固相カラム充填剤の形状・種類

固相抽出で使用された固相の形状は、97%がカートリッジタイプだった。充填剤の種類は、スチレンジビニルベンゼンが最も多く約 60%、次いで N 含有メタクリレートスチレンジビニルベンゼンとメタクリレートスチレンジビニルベンゼンで共に約 15%を占めていた。固相の形状及び充填剤の種類で設けた水準間で平均濃度、室間精度 CV に有意差は認められなかった。

9) 固相カラムコンディショニング方法

コンディショニングに採用されていた溶媒の組み合わせは、水準 1. 極性溶媒（アセトン又はメタノール）と精製水が最も多く約 70%、次いで水準 2. 無極性溶媒＋極性溶媒＋精製水で約 25%だった。水準 3. その他は、アセトニトリル＋精製水が 2 機関、アセトン・ヘキサン混液＋アセトン＋精製水の 1 機関とジクロロメタン・ヘキサン混液＋メタノール＋精製水の 1 機関だった。水準間で検定した結果、水準 2. の室間精度 CV が水準 3. に比べて有意に低かった。その他の水準のジクロロメタン・ヘキサン混液＋メタノールを流した機関では、ヘキサンとメタノールが混和しないので、試料通液前に固相カラム充填剤からヘキサンを完全に除去することができなかったことの影響が疑われる。

コンディショニングは、固相の洗浄を兼ねているので、固相溶出溶媒を流すのが基本だが、溶出溶媒の回答と同種の溶媒を使ってコンディショニングしなかった機関が 8 機関あったことを記しておく。

10) 固相抽出-試料容器洗い込み回数

分析試料容器の洗い込み方法に係る水準及び試料通液後の固相の洗浄に係る水準間で、測定結果の平均値、室間精度 CV に有意差は認められなかった。

11) 前処理-固相抽出-固相の脱水・乾燥方法

その他と回答した機関には、固相カラムに残っている水滴を通気前に除く操作を実施しなかった機関と遠心分離以外の方法で除滴した機関で含まれる。

遠心分離のみで脱水・乾燥したと回答した 7 機関中、溶出溶媒にジクロロメタンを用いた機関が 1 機関、ジクロロメタンとヘキサンの混合液を用いた機関が 1 機関、残りの 5 機関はアセトンを使用していた。溶出溶媒に無極性溶媒を用いた 2 機関は、遠心分離のみでは固相カラムから除去しきれなかった水分によりフェノバルブを完全に回収できなかった可能性がある。

この設問に対する回答から、参加機関が固相カラムの脱水方法を様々に工夫していることが分かった。固相の乾燥方法について以下の注意点を改めて整理しておく。

- ・ 室内空気の通気を行う場合は、測定対象農薬が酸化分解しないことを確認する必要がある。また、室内空気の湿度が高いと脱水・乾燥できない。
- ・ 減圧下で通気する方が加圧下に比べて脱水・乾燥する時間を短縮できる。

12) 前処理-固相抽出-通液した固相の乾燥-遠心分離時間 (分)

遠心分離を 20 分以上行った機関の平均値は、10 分以上 20 分未満だった機関の平均値に比べて有意に低いという検定結果が得られた。遠心分離操作によりフェノバルブが固相カラムからロスすることを報告した事例を見たことがなく、ここで認められた有意差には、20 分以上行ったと回答した機関数が他の水準に比べて少なかったことの影響が考えられる。

13) 前処理-固相抽出-通液した固相の乾燥-通気時間 (分)

固相カラム充填剤を完全に乾燥するのに要する通気時間は、充填剤の重量、通気ガスの湿度、流量、固相カラム内圧力等によって変化するので、これらを統一しないで適当な通気時間を推奨することができない。経験的には、一般的な充填量 (250 mg 程度) の固相カラムにドライ窒素ガスを 1 L/min 程度で 1 時間程度通気してもフェノバルブをロスすることはなかったので、参考に記しておく。

14) 前処理-固相抽出-溶出 (溶出溶媒の種類、流す量)

平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。

15) 前処理-抽出液の脱水

溶出溶媒にアセトンを使用したと回答した 69 機関中脱水を行ったと回答した機関が 8 機関あった。そのうちの 1 機関は、溶出液をヘキサン転溶後に無水硫酸ナトリウムを使用

していたが、残りは直接無水硫酸ナトリウムを使用したと回答していた。アセトン溶液中の水分を無水硫酸ナトリウムで除去することはできないので、転溶後に無水硫酸ナトリウムを加えるなどの方法に変更する必要がある。脱水しなかったと回答した 61 機関については、GC/MS の感度変動、GC/MS を保護するために、アセトン溶出液中の水分濃度の制御が必要と考えられる。

16) 前処理-定容に用いた溶媒

抽出液の定容には、数種類の溶媒が使用されていた。定量分析に GC/MS (/MS) を使用した機関のうち、濃度系列標準液の調製に用いた溶媒と同じ種類の溶媒を抽出液の定容に用いた機関は 71 機関、別種の溶媒を用いた機関は 47 機関あった。溶媒の種類が違えば、GC スプリット・スプリットレス注入口で気化した時の膨張率（気化体積/注入量）が異なるために、注入量に対する分離化カラムに導入される試料の割合に違いが生じ、農薬の濃度が同じ試料でも測定して得られるクロマトグラムのピークの大きさが異なる。したがって、カラムに導入される割合の補正に内標準が有効ではあるが、ディスクリミネーションの可能性もあるので、標準液と試料の主（全体の 8 割以上を占める）溶媒の種類を統一することが、精度管理上有効と考えられる。

17) GC/MS (/MS)-MS イオン検出法

今年度の調査において 93 機関が採用していた SIM 法で定量した報告値の平均値が、15 機関が採用した SRM の定量結果の平均値に比べて有意に大きく、室間精度 CV も有意ではないがやや大きかった。一般的に、定量に用いる各クロマトグラムピークの S/N は、SRM 法 > SIM 法 > マスクロ法になる。本年度の配布試料には、フェノブカルブの定量を妨害する夾雑物が添加されていないので、各測定方法の S/N に関する性能の違いが、ここで認められた有意差の原因には、なりえなかったと考えられる。それぞれの機関が使用した装置のコンディション等の影響が考えられるが、原因を推定することはできなかった。

18) 標準液の作製-標準原液-調製溶媒

検量線作成用濃度系列標準液の標準原液の希釈にヘキサンを用いた 4 機関の室間精度 CV は、アセトンを用いた 118 機関及びその他（すべてアセトニトリル）を用いた 3 機関の室間精度 CV に比べて有意に大きかった。ヘキサンを用いた 4 機関に Grubbs の検定の上限值近くの濃度を回答した 1 機関と全体の平均値の 8 割弱の濃度を回答した 1 機関が含まれたために室間精度 CV が大きくなったと考えられる。検量線作成用標準液の調製にヘキサンをを用いることに問題があったとはいえない。

19) 標準原液メーカー、保管期間及び検量線作成用標準液-含まれる農薬の種類

標準原液メーカーで設けた水準間、標準原液の保管期間及び検量線作成用標準液の保管

期間で設けた水準間で、平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。検量線作成用混合農薬標準液に含まれる農薬の種類数に関しては、最も回答数が多かった 10 種以上 20 種未満の室間精度 CV が、2 番目に回答数が多かった 30 種以上に比べて有意に大きかった。これらの水準をさらに分析法と関連付けて分類すると、農薬の種類数が 10 種以上 20 種未満の水準では 82 機関が GC/MS(/MS)法を採用し、その室間精度 CV が 15.2%であり、残り 2 機関が LC/MS/MS 法を採用していた。農薬の種類数が 30 種以上の水準のうち 29 機関が GC/MS(/MS)法を採用し、その室間精度 CV が 15.2%であり、11 機関が LC/MS/MS 法を採用し、その室間精度 CV が 8.28%だった。このことから、ここで認められた室間精度 CV の有意差は、農薬の種類数が 30 以上の水準には、分析法として室間精度 CV が小さい傾向を示した LC/MS/MS 法で得られたデータが比較的多数含まれたことに加えて、GC/MS(/MS)法でも標準液に含まれる農薬の種類数が多いと室間精度 CV が小さかったことが要因と考えられる。後者の原因については、多成分の農薬の中に GC のコンディションがピーク形状に反映されやすい農薬が含まれていることが多いので、多成分農薬の一斉分析をすることで、GC のコンディションを良好に保つ取り組みができていたことも考えられる。

20) 装置検出下限値の算出及び分析方法検出下限の算出

装置検出下限値算出作業の実施について 134 機関から回答があり、4 割弱が実施していた。分析法検出下限値算出作業の実施については 129 機関から回答があり、2 割弱の機関が実施していた。装置検出・分析法検出下限値及び分析法検出・定量下限値を把握した上で、分析・定量することは精度管理上不可欠であるが、これらの作業を行うことが室間精度の向上と関係するとは言いえない検定結果が示された。

なお、設定濃度 $1.0 \mu\text{g/L}$ で、定量値 2 桁の精度を確保して定量するには、設定値の $1/10$ の分析法の定量下限値が必要になる。報告された分析法の定量下限値で、この要件を満たした機関は、回答数の $1/4$ に過ぎなかった。

21) 定量に用いた検量線の位置

定量濃度範囲における定量位置に基づいて設けた水準では、 $0\sim 0.2$ が最も多く 56 回答、次いで $0.2\sim 0.4$ が 37 回答、 $0.4\sim 0.6$ が 22 回答、 $0.6\sim 0.8$ と $0.8\sim 1$ を合わせて 6 回答、1 超が 4 回答あった。これらの水準間の平均濃度及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。一般的に、重みづけなし一次検量線を用いて、定量濃度範囲の下方領域で定量すると定量精度が悪くなる傾向があるが、室間精度 CV にはそういった傾向が認められなかった。

分析精度管理上検量濃度範囲内で定量することは、定量分析の基本だが、8 機関が範囲外で定量していた。精度管理上は、検量線の間濃度付近で定量することが望ましいことに留意されたい。

22) 検量線の作成-検量線-種類

直線（重み付けなし）検量線を用いた機関が報告した濃度の平均値は、二次検量線を用いた機関の報告値の平均値に比べて有意に低かった。ただし、二次検量線と回答した中には、標準液濃度及びピーク面積値を対数変換した後に一次近似して作成した検量線を使用した1機関（報告値 1.16 $\mu\text{g/L}$ ）が含まれる。

重み付けなし一次近似直線を用いた90機関では、検量濃度範囲の最小濃度より低い濃度範囲の下方側で定量した1機関を合わせると71機関が、検量濃度範囲の0.5未満で定量していた。これらの機関の濃度の平均値は、0.979 $\mu\text{g/L}$ で、重み付けなし一次近似直線の検量濃度範囲の0.5以上の位置で定量した12機関の濃度の平均値は、1.04 $\mu\text{g/L}$ だった。このことから、検量線の種類により認められた平均値の有意差は、重み付けなし一次近似直線の検量濃度範囲の0.5未満の位置で定量した機関の定量結果を反映したことが分かる。

農薬のGC/MS(/MS)分析で作成する重み付けなし一次検量線では、低濃度側の検量点の乖離率が負側で大きくなる傾向が、反対にLC/MS/MS分析で作成する重み付けなし一次検量線では、低濃度側の検量点の乖離率が正側で大きくなる傾向がある。したがって、検量濃度範囲の定量に用いる位置付近の検量点の乖離率を一定以下になる近似を行うことが、検量線作成の精度管理上のポイントになる。

表 2-2-2-3(2) 検量線の種類と定量に用いた位置

検量線の種類	機関数	検量線の定量位置	機関数	平均 ($\mu\text{g/L}$)	室間 CV%
直線（重み付けなし）	90	～0	1	0.841	
		0～0.25	45	0.982	13.2
		0.25～0.5	25	0.977	12.5
		0.5～0.75	7	1.03	12.2
		0.75～1.0	1	0.839	
		1.0～	4	1.10	5.91
		不明	7	0.944	17.8
直線（重み付けあり）	9	～0	0	—	—
		0～0.25	4	1.049	7.29
		0.25～0.5	4	0.993	10.7
		0.5～0.75	0	—	—
		0.75～1.0	0	—	—
		1.0～	0	—	—
		不明	1	0.858	—
二次曲線*	36	～0	0	—	—
		0～0.25	17	1.02	12.4
		0.25～0.5	13	1.13	16.9
		0.5～0.75	4	1.17	6.09
		0.75～1.0	1	1.01	—
		1.0～	0	—	—
		不明	1	0.733	—

23) LC/MS(/MS)条件

15 機関が定量に LC/MS/MS を採用していた。これらの機関で主に使用されていた LC カラムは、充填剤が C18、粒径 3 μm 以下、サイズが内径 2.1 mm、長さ 100 mm で、ガードカラムを付けていなかった。溶離液は、A 液：ギ酸アンモニウム、B 液：メタノールをグラディエントで流していた。MS/MS のモニタートランジションは、208>95 又は 208>152 であった。これらの条件について設けた水準間で、平均値、室間精度 CV に有意差はみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

フェノブカルブは、平成 22 年度と平成 23 年度に詳細項目として、令和元年度に参照項目として調査されている。結果の概要を下表に示す。本年度の参加機関数は、最も多かった平成 23 年度に比べて約 3 割減少した。設定濃度は、調査の度に下げられているが、外れ値を報告した機関の割合には減少傾向が認められ、室間精度 CV は 15% 前後でほぼ一定であった。

平成 22 年度調査の解析では、主に使用されていた 2 社製の標準原液間で平均値に有意差が認められた。平成 23 年度の調査の解析においても、同様の標準原液使用実態が窺われ、平均値に有意差は認められなかったが、室間精度 CV には有意差が認められた。本年度は、農薬標準原液メーカーと原液に含まれる農薬の種類数を調べた。その結果、標準原液に含まれる種類数が 10~20 (84 回答) と 40 種以上 (40 回答) で、室間精度 CV が後者で有意に小さかった。従前の調査において認められた有意差に関しても標準原液に含まれる農薬の種類数の影響が疑われる。

表 2-2-2-3(3) 過去の模擬水質試料中フェノブカルブの調査結果

調査年度*	機関数	外れ値**	平均濃度 ($\mu\text{g/L}$)	室間 CV%	設定濃度 ($\mu\text{g/L}$)	棄却率%	設定値とのズレ%
H22 年度	184	7	4.14	16	4.20	3.8	-1.4
H23 年度	197	7	3.36	15.9	3.30	3.6	1.8
R01 年度	109	2	1.91	16.7	2.00	1.8	-4.5
R02 年度	140	4	1.01	14.2	1.00k	2.9	1

令和元年度は参照項目としての調査、それ以外は詳細項目としての調査

**すべて Grubbs の検定で外れ値となった。ND を報告した機関は無かった

平成 22 年、23 年の調査では、フェノブカルブの分解物ピークを使って定量している機関があったことが指摘されている。本年度 GC/MS(/MS)を採用した 123 機関のクロマトグラムのフェノブカルブとシマジンの保持時間を調べたところ、2 機関が分解物ピークで定量していると推定された。マススペクトルで判別できない分解物ピークがオリジンピークの数分前にみられること、さらに GC 注入口等の汚染が進むとオリジンピークに対する分解

物ピークの割合が増加することは、カーバメイト系農薬に共通する現象として留意してほしい。

(d) 総括評価・今後の課題

フェノブカルブの分析方法としては、直接導入（前処理なし）-LC/MS/MS が普及してきてはいるが、依然固相抽出-GC/MS(/MS)が主流である。固相抽出-GC/MS(/MS)の室間精度をさらに向上させるには、固相から溶出する前の乾燥状態をコントロールすること、固相のアセトン溶出液に含まれる水分を除去する方法を確立すること、試料検液溶媒と検量線作成用標準液の溶媒の種類を統一すること、GC/MS(/MS)ピークが左右対称でシャープな形状になるようにGCをメンテナンスすることがキーになる。

(4) フィプロニル

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

模擬水質試料におけるフィプロニルの回答数は 52 で、農薬類を対象とした詳細項目の中では最も少なく、参照項目と同程度であった。

ND 等による棄却はなく、Grubbs の検定による外れ値は 4 回答で、いずれも大きい値として棄却された。棄却率は 7.69%であり、今回の調査対象である農薬類の中では最も高かった。外れ値棄却後の平均値は 0.0214 $\mu\text{g/L}$ で、設定濃度 0.0200 $\mu\text{g/L}$ に対して 107%であった。外れ値棄却後の室間精度 CV は 15.9%あり、概ね良好であった。ヒストグラムは、前回の令和元年度調査結果と同様に二峰性となる傾向が見られた。

2) 個別機関の外れ値の評価

Grubbs の検定の結果、棄却上限値を超えたため棄却された 4 回答について、アンケート調査の結果及び添付された資料等から個別の棄却原因・理由を推定した結果を表 2-2-2-4(1)に示す。なお、フィプロニルに関しては、アンケートの回収率は 100%であった。

表 2-2-2-4(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由(フィプロニル)

機関	分析方法	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 大	固相抽出-LC/MS/MS	装置の感度不足により、検量線の最も低い濃度未満で定量していることが原因と思われる。	測定試料の面積値が検量線最低濃度の面積値を下回っていた点はアンケート回答のとおりであるが、装置の感度不足と検量線濃度範囲外で試料を定量したことは別問題である。試料のクロマトグラムの添付はなかったが、繰り返し分析のばらつきが大きく、検量線最低濃度の標準液の繰り返し測定クロマトグラムのピーク形状に問題があった。また、添付された検量線を用いて、繰り返し試験における標準液濃度を計算すると、設定値との乖離率が 21~33%と全て+側にシフトしており、精確な定量に支障がある装置状態であったと考えられた。
B	Grubbs 大	固相抽出-GC/MS	フィプロニルのみ標準原液を自家調製しており、秤量時のミスが考えられる。定量下限付近の濃度で検量線の範囲が的確でなかった。	標準液の調製ミスであったと仮定すると、実際の標準液濃度が設定値よりも低かったことになる。アンケート回答のとおり、試料の応答値は検量線最低濃度の応答値付近ではあったが、検量線範囲外ではなかった。添付されたクロマトグラムにおいて、ピークがテーリングしており、カラム等の装置状態が良好でなかったと推察される。
C	Grubbs 大	直接注入-	不明	当該機関は直接注入-LC/MS/MS 法を用

機関	分析方法	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
		LC/MS/MS		いており、標準液調製または機器分析に何らかの原因があると推察される。標準液の濃度が設定値よりも低かった場合、定量値は実際よりも高い値を示す。添付されたクロマトグラム及び検量線には特段の問題は見られなかったことから、標準物質の分解または標準液の調製ミスが考えられるが、原因の特定には至らなかった。
D	Grubbs 大	溶媒抽出 又は固相抽出によるGC/MS	NIST ライブラリと比較して、マススペクトルのイオン化率が異なっていたことから、濃縮作業を繰り返して濃くなったコンタミがSIM 設定したイオンと重なりピークとして大きく出てしまったと考えられる。	応答値から濃度を計算した結果は報告値と一致し、計算間違いではなかった。アンケート回答にある妨害については、クロマトグラムが添付されていなかったため、追認することができなかった。

(b) 要因別の解析

フィプロニルの全回答数 52 のうち、Grubbs の検定の結果外れ値として棄却された 4 回答を除く 48 回答に関して、各種要因が分析結果に及ぼす影響について解析した。

1) 分析機関区分（公的機関（都道府県・市）、民間機関）

回答数は都道府県：6、市の機関：3、民間機関：39 で民間機関からの回答が多くを占めていた。統計解析の結果、市と民間機関の間で平均値に有意差が見られ、民間機関の方が有意に高い値であった。

2) 繰り返し測定回数

外れ値を除いた 48 回答のうち、44 回答が 2 回以上の測定を実施していた。測定回数（2 回～5 回）別に 4 水準を設けて平均値、室間精度 CV を比較した結果、平均値に有意差が認められ、測定回数 2 回>3 回、3 回<5 回であった。また、室間精度 CV には有意差は見られず、回数が多くなるほど室間精度 CV が良好になるといった一定の傾向も見られなかった。

3) 室内精度

測定回数が 3 回以上であった回答について、室内精度 CV を求め、「0 以上 2.5%未満」、「2.5 以上 5%未満」、「5 以上 7.5%未満」、「7.5 以上 10%未満」及び「10%以上」の 5 水準を設け、回答数が 3 未満であった「10%以上」を除いた 4 水準について統計解析を行った。その結果、平均値、室間精度 CV とともに有意差は見られなかった。なお、室内精度 CV は、0 以上 2.5%未満であった機関が最も多く、2.5 以上 5%未満の水準において最も室間精度が

良好であった。

4) 分析機関の国際的な認証等の取得 (ISO9001~9003・ISO/IEC17025 等)

いずれも平均値の差、精度の違いは見られなかった。なお、認証等取得以外の QMS の構築の有無において、構築「有」(回答数:6)及び「無」(回答数:42)の室間精度 CV はそれぞれ 7.12%及び 16.8%であり、QMS の構築「有」の方が小さい値を示した。

5) 分析(主)担当者以外の分析結果の確認に関する解析

確認「有」が 43 回答、「無」が 5 回答あり、水準間に平均値の有意な差は見られなかったが、室間精度 CV には有意差が見られ、確認「有」の室間精度 CV(14.3%)が「無」の CV(28.9%)の約 1/2 であった。第 3 者による測定結果の確認は、精度位管理上重要であるため、実施する体制を整えていただきたい。

6) 分析担当者の経験に関する解析 (環境水・地下水・土壌、水道水、食品の分析経験)

平均値、室間精度 CV とともに有意差は見られなかったが、平均値に関しては、環境試料に関する分析経験を除き、経験「無」の方が設定濃度値に若干近かった。一方、室間精度 CV の値は、いずれも経験「有」の方が経験「無」よりも 4.2%~5.2%小さい値を示した。

7) Z スコアの報告書資料編への記載に関する解析

外れ値を含めた全 52 回答が記載「有」であった。

8) 分析用試料の調製に関する解析

試料の希釈に使用した水については、超純水が 39 回答と最も多く、次いで蒸留水 6 回答、イオン交換水 2 回答であり、「その他」と回答した機関はなかった。回答数が 3 以上であった水準間で、室間精度 CV には有意差は認められなかったが、平均値は蒸留水の方が有意に高い値であった。なお、蒸留水を用いた回答における報告値は、すべて設定濃度を上回っていた。文献によると、蒸留水中の TOC 値は、超純水の 10 倍から 100 倍程度高いと予想され、希釈水に含まれるマトリックスの違いが定量値の差に影響した可能性がある。

希釈方法は、「水で希釈後分注」が 18 回答、次いで「全量ピペット使用」が 16 回答であり、「マイクロシリンジ」9 回答、「その他」4 回答であった。統計解析の結果、平均値、室間精度 CV とともに有意差は見られなかった。

分取した共通試料 2 の量は、0.001 mL~300 mL (外れ値を含めると 500 mL) の範囲で回答があり、0.5 mL 未満、0.5 mL 以上 1 mL 未満、1 mL 以上 2 mL 未満、2 mL 以上 5 mL 未満及び 5 mL 以上の 5 水準に区分して比較検討した。うち、回答がなかった「2 mL 以上 5 mL 未満」を除く 4 水準間において、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

なお、配付した共通試料 2 の分取量について、100 mL 以上の値の回答が外れ値を含めて 8 回答あったが、いずれも別に回答欄を設けていた前処理に供した試料量と同一の値であり、記載ミスであった可能性が高い。

9) 分析方法に関する解析

外れ値を除いた 48 回答のうち、LC/MS(/MS)による回答が 42 回答で全体の約 80%を占めた。一方 GC/MS(/MS)による回答は 6 回答と少なく、GC 法を用いた回答はなかった。抽出操作の有無と機器分析法の組み合わせに関して、「抽出-GC」、「抽出-GC/MS」、「抽出-GC/MS/MS」、「抽出-LC/MS/MS」、「直接注入-LC/MS/MS」及び「その他」の水準を設け、該当する回答がなかった 2 水準を除いた 4 水準間で統計解析を行ったが、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

分析方法を区別したヒストグラムを図 2-2-2-4(1)に示すが、抽出操作の有無により形状が異なるものの、LC/MS(/MS)法において二峰性が見られた。平均値は抽出-LC/MS(/MS) < 直接注入-LC/MS(/MS)であり、ヒストグラムの分布傾向も同様で、直接注入法では前処理によるロスがないことが一因と考えられた。また、GC/MS 法による回答は全体の平均値より高い値に分布し、GC/MS/MS 法による回答は設定値付近に位置していた。回答数は少ないものの、共存物質の影響を低減できる GC/MS/MS 法の有用性を示唆していると推察された。

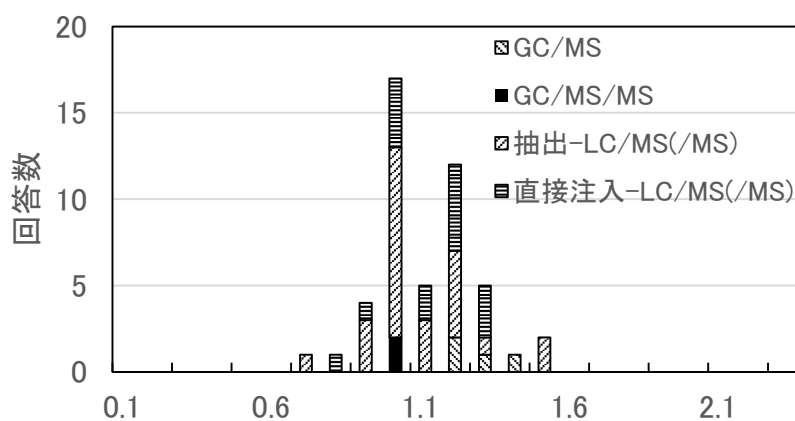


図 2-2-2-4(1) フィプロニルの分析法別ヒストグラム (平均値 = 1)

10) 配布試料受取から分析終了までの日数に関する解析

配付試料受取から希釈までの日数、配付試料希釈から前処理までの日数、前処理開始から機器分析までの日数及び機器分析開始から終了までの日数に関しては、平均値、室間精度 CV とともに設けた水準間で有意差は認められなかった。また、日数の経過と平均値、室間精度 CV の間に一定の傾向は見られなかった。フィプロニルは、加水分解に対しては比較的安定であるが、比較的光分解しやすい物質であり、実試料分析の際は、試料受取または採取後できるだけ早く分析に着手することが望ましい。

11) 抽出操作の有無及び抽出方法に関する解析

抽出を行った回答数は 32 回答、抽出操作を行わなかった回答数は 15 回答であった。抽出操作の有無に関しては、平均値及び室間精度 CV の有意差は見られなかった。

抽出を実施した 32 回答の内訳は、固相抽出法が 30 回答と 93.8%を占めており、残り 2 回答が溶媒抽出によっていた。

12) 試料量に関する解析

前処理に供した試料量を、1 mL (直接注入法の用いた機関からの回答)、100 mL、200 mL、300 mL、500 mL 及び 1000 mL の 6 水準を設けて解析した。100 mL 及び 200 mL がそれぞれ 10 回答、500 mL が 9 回答で、1 mL 及び 300 mL が 2 回答、1000 mL が 1 回答であった。回答数 3 以上の水準間では、試料量 200 mL において、室間精度 CV が他 2 水準よりも良好な値を示したものの、平均値、室間精度 CV の統計的有意差は見られなかった。

13) 溶媒抽出法に関する解析

溶媒抽出法を用いた回答は、外れ値を除いて 2 回答、外れ値を含めても 3 回答にとどまり、抽出条件に関する統計解析を行うことができなかった。方法の概要としては、抽出溶媒は、ジクロロメタンと酢酸エチルがそれぞれ 1 回答あり、両者の報告値の室内平均値は同一の値であった。なお、Grubbs の検定の結果大きい値として棄却された 1 回答の抽出溶媒はヘキサンであった。

2 回答とも希釈試料 200 mL を用いて 2 回抽出を行っており、1 回目の抽出溶媒量は 2 回答ともに 30 mL、2 回目は 30 mL または 20 mL を用いていた。また、塩化ナトリウム添加量は 3.6 g または 4 g、試料容器の洗い込み回数は 1 回または 2 回であった。

14) 固相抽出 (固相の形状及び充填剤の種類) に関する解析

固相の形状は、固相抽出を使用した 30 回答中 29 回答がカートリッジ型を用いており、1 機関のみでディスク型を使用していた。充填剤の種類は、スチレンジビニルベンゼンとメタクリレートスチレンジビニルベンゼンがそれぞれ 10 回答、次いで N 含有メタクリレート・スチレンジビニルベンゼンが 8 回答、オクタデシルシリカゲル (ODS) が 2 回答で

あり、オクチルシリカゲル及びその他については回答がなかった。平均値及び室間精度については、メタクリレート・スチレンジビニルベンゼンが平均値、室間精度 CV とともに他 2 水準よりも若干大きい値を示していたが、いずれの水準間も統計的な有意差は認められなかった。

15) 固相抽出（コンディショニング方法）に関する解析

コンディショニング方法は、アセトンまたはメタノール通液後精製水でコンディショニングした回答が 22 回答と最も多かった。その他は、無極性溶媒→極性溶媒→精製水を通液する方法は 2 回答、その他 6 回答であったが、いずれの水準間も平均値、室間精度 CV に有意差は見られなかった。固相抽出において、コンディショニングはその後の回収率を左右する非常に重要な工程であるため、SOP に手順を詳しく記載する等、担当者間で手順を確実に共有し、適切に行う必要がある。

16) 固相抽出（試料通液方法及び通液速度）に関する解析

試料通液は、固相抽出装置を用いた加圧法が 19 回答と最も多く、次いでマニホールドを使用しての減圧が 8 回答、固相抽出装置による減圧送液が 3 回答であり、シリンジを用いたマニュアル加圧については回答がなかった。回答のあった 3 水準間では、平均値、室間精度 CV とともに有意差は見られなかった。平均値はマニホールドによる減圧が若干高く、室間精度 CV は固相抽出装置による減圧法がやや小さい値であった。

通液速度は、10 mL/min 以下が 1 回答、10 mL/min 以上 20 mL/min 未満が 16 回答、20 mL/min 以上 50 mL/min 未満が 12 回答で、50 mL/min 以上と回答した機関はなかった。報告された最小値は 3 mL/min、最大値は 20 mL/min であった。通液速度が大きくなるにつれて平均値が高くなり、室間精度 CV が小さくなっているように見えたが、統計解析の結果では平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。

17) 固相抽出（試料容器の洗い込み）に関する解析

試料容器の洗い込みに関しては、実施したとの回答が 30 回答中 26 回答を占め、残り 4 回答は実施していなかった。洗い込み溶媒は、1 機関が有機溶媒（種類は説問を設けておらず不明）を使用し、その他 25 回答は精製水での洗い込みを実施していた。洗い込み回数は、1 回が 14 回答と最も多く、次いで 3 回以上：9 回答、2 回：3 回答であった。

洗い込み実施の有無、洗い込み溶媒及び洗い込み回数については、いずれも平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。なお、洗い込み回数については、2 回実施した 3 回答の室間精度 CV が 6.41%と、洗い込み 1 回（19.9%）及び 3 回以上（12.7%）よりもやや低い値を示した。

18) 固相抽出（通液後の固相の洗浄）に関する解析

通液後の固相の洗浄は、実施したとの回答が 22 回答あり、実施なしが 8 回答であった。室間精度 CV は、洗浄実施が 14.5%、未実施が 23.6%であったが、統計解析の結果、平均値、室間精度 CV とともに有意差は見られなかった。洗浄溶媒は、22 回答すべてが精製水を使用していた。洗浄溶媒量は、10 mL 以上 20 mL 未満が 17 回答で、その他は 10 mL 未満が 4 回答、20 mL 以上 50 mL 未満が 2 回答で、50 mL 以上の回答はなかった。また、最小値は 5 mL、最大値は 20 mL であった。洗浄溶媒量に関しても、平均値、室間精度 CV の有意差は認められなかった。

19) 固相抽出（固相の脱水・乾燥）に関する解析

固相の脱水・乾燥については、28 回答が実施しており、2 回答は未実施であった。未実施の回答が少ないため統計解析は行っていない。脱水・乾燥の方法に関し、「遠心分離」、「遠心分離+マニホールドを使って室内空気吸引」、「遠心分離+マニホールドを使って吸引しながら窒素ガス通気」、「その他」を設けたところ、「その他」が 21 回答と最も多かった。「その他」における回答は、「マニホールドを用いて室内空気吸引」「窒素ガス通気」「マニホールドを使って吸引しながら窒素ガス通気」「シリンジによる通気+窒素通気」などであった。水準間で平均値、室間精度 CV とともに有意差は見られず、「その他」に種々の脱水・乾燥方法が区分されたことが影響し、有意差を検出できなかった可能性が考えられた。

遠心分離時間については、5 分未満が 3 回答、5 分以上 10 分未満が 4 回答、10 分以上 20 分未満が 2 回答、20 分以上は回答なしであった。各水準の回答数が少ないことも影響していると考えられるが、平均値、室間精度 CV に有意差は見られなかった。

通気時間は、10 分未満が 4 回答、10 分以上 30 分未満が 10 回答、30 分以上 60 分未満が 6 回答、60 分以上が 7 回答であり、水準間に平均値及び室間精度 CV の有意差は認められなかった。

固相の乾燥については、非極性溶媒を用いて溶出する場合は、乾燥が不十分だと溶出溶媒と固相との接触効率が落ちるため回収率の低下につながる。一方親水性溶媒での溶出では、対象物質にもよるが、シリンジによる通気で間隙水を除く程度で十分な場合もあり、分析対象物質や機器分析法に応じて適した方法を選択すればよい。

20) 固相抽出（溶出溶媒、溶出溶媒量）に関する解析

溶出溶媒の種類は、アセトン 7 回答、ジクロロメタン 2 回答、その他 21 回答であり、水準間に平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。今回、フィプロニルの分析に最も多く採用されていた固相抽出-LC/MS(/MS)法において、溶出溶媒として多く用いられるアセトニトリルやメタノールを選択肢として設けていなかったため、必然的に「その他」の回答数が多くなった。使用溶媒の内訳は、アセトニトリル 16 回答、メタノール 3 回答（うち 1 回答は分析方法が GC/MS）、ジクロロメタン+アセトン 1 回答、アセトン：ア

セトニトリル(1:1)が1回答であった。

21) 抽出液の脱水に関する解析

抽出液の脱水については、実施したのは3回答のみであり、30機関が「実施しなかった」と回答した。GC または GC/MS(/MS)法では、装置へのダメージや測定結果への悪影響が懸念されるため、抽出液の十分な脱水が必要であるが、LC/MS (/MS)法では水分が残っていても測定上支障はないため、実施しなかった機関が多かったと考えられる。なお、GC/MS(MS)法を用いる場合でも、固相を十分に乾燥すれば脱水操作を省略できる場合がある。また、アセトン及びアセトニトリルについては、無水硫酸ナトリウムによる脱水効果はないことに留意する。

22) クリーンアップ方法

48回答すべてがクリーンアップを実施していなかった。なお、外れ値を含めた52回答では、1回答のみフロリジルによるクリーンアップを実施していた。

23) 濃縮操作

前処理を実施した32回答すべてが濃縮操作を実施していた。なお、濃縮操作未実施との回答が1件あったが、これは直接注入-LC/MS/MS法を用いた機関からの回答であった。

24) 定容に用いた溶媒

報告書様式において、定容溶媒の選択肢を「アセトン」「ジクロロメタン」「その他」としており、LC/MS(/MS)法を用いた機関からの回答は、すべて「その他」に区分された。この3水準間で統計解析を行った結果、平均値、室間精度 CV に関して有意差は認められなかった。なお、「その他」における主な回答は、アセトニトリル、メタノール、精製水、アセトニトリル：水=1：1、メタノール：水=1：1などであったが、今回の調査ではこれらを水準に加えての解析はできなかった。

25) GCに関する解析

フィプロニルについては、GC法による分析結果の回答はなかった。

26) GC/MS(/MS)装置メーカー及び装置型式に関する解析

GC 及び MS(/MS)装置のメーカー及び装置型式については、水準毎の回答数が少なく有意差検定を行うことができなかった。なお、装置型式の内訳は、四重極型が3回答、イオントラップ型が1回答、タンデム四重極が2回答であった。

27) GC/MS(/MS)イオン化法及びイオン検出法に関する解析

GC/MS(MS)法を用いたすべての機関は、イオン化法にEI法を用いていた。

5 イオン検出法については、SIM法が3回答、マスクロマトグラム法が1回答及びSRM法が2回答であった。

28) GC/MS(/MS)測定条件に関する解析

GC/MS(/MS)測定条件に関しては、設定したすべての項目・水準について平均値及び室間精度CVの有意差は認められなかった。以下は、回答内容の概要である。

使用カラムは、6回答すべてにおいて、農薬分析において広く使用されている長さ30 m、内径0.25 mm、膜厚0.25 μ m、液相5%ジフェニル95%ジメチルポリシロキサンのカラムであった。

注入口温度は、200°Cが1回答、250°Cが4回答、270°Cが1回答であった。

注入方法は、6回答ともスプリットレス法を使用していた。

キャリアガスの種類は、すべての機関がヘリウムを使用しており、窒素や水素その他の代替キャリアガスを使用した機関はなかった。

キャリアガス制御モードは、圧力一定モードが1回答あった他はすべて流速一定モードを用いていた。

キャリアガス流量については、1 mL/min以上10 mL/min未満が5回答であった。20 mL/min以上50 mL/min未満との回答が1件あったが、当該機関が使用したカラムサイズを勘案すると、トータルフローまたは線速度(cm/sec)の値を回答したものと思われる。

29) LC/MS(/MS)装置メーカー及び装置型式に関する解析

LCメーカー、MS(/MS)メーカーについては、水準間で平均値及び室間精度CVの有意差は認められなかった。また、LC/MS(/MS)法を用いた42回答中の装置型式の内訳は、TOF・QTOFが1回答あった以外は、すべてタンデム四重極であった。

30) LC/MS(/MS)イオン化法に関する解析

LC/MS(/MS)イオン化法は、すべての回答がエレクトロスプレー(ESI)法であり、大気圧化学イオン化(APCI)法その他のイオン化法を用いた回答はなかった。また、ESIポジティブモードを用いた回答が2回答あったが、添付資料を確認したところ、両者とも実際はESIネガティブモードで測定していたことが判明した。そのため、LC/MS(/MS)法を用いた機関は、すべてESIネガティブモードで測定を行っていたこととなる。

31) LC/MS(/MS)-MSイオン検出法に関する解析

イオン検出法は、SRM法がほとんどを占め、マスクロマトグラム法を用いた回答はなかった。SIM法は3回答あったが、うち2回答は定量・確認イオンとしてトランジションを回答しており、入力間違いであると推察された。

32) LC/MS(/MS)測定条件（分離カラム）に関する解析

分離カラムは、42 回答中逆相が 41 回答であり、順相との回答が 1 回答あった。

カラム基材は、シリカゲルベースが 42 回答、ポリマーベースが 2 回答であった。

カラム充填剤官能基は、フェニル基が 1 回答あった以外は、すべて C18 を使用していた。

カラム内径は、2.1 mm が 33 回答、3.0 mm が 2 回答であった。

分離カラムの長さは、100 mm が 27 回答、150 mm が 11 回答で、水準間で平均値、室間精度に有意差は認められなかった。

分離カラム粒子径は、3.0 μm が 15 回答で最も多かった。次いで 1.8 μm 及び 1.9 μm がそれぞれ 6 回答あり、5.0 μm が 3 回答、1.7 μm 2 回答、2.6 μm が 1 回答であった。平均値、室間精度 CV のいずれも水準間に有意差は見られなかった。

粒子径 2.0 μm を下回る高圧対応のカラムを使用した機関が約半数を占めており、高圧対応の LC を備えた装置の普及が進んでいることが窺えた。

33) LC/MS(/MS)測定条件（ガードカラムの使用）に関する解析

ガードカラムを使用したのは 12 回答で、残りの 30 回答はガードカラムを使用していなかった。ガードカラム使用の有無で平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

なお、ガードカラムは、高価な分析カラムの保護に有効であるが、接続箇所が増えるため漏れの原因となる場合があり、使用の際は漏れないように十分注意する必要がある。

34) LC/MS(/MS)測定条件（カラム温度）に関する解析

カラム温度は、40°C とした回答が 34 回答で最も多く、その他は 35°C、50°C がそれぞれ 1 回答あった。なお、カラム温度に関する回答数が LC/MS(/MS)法による回答数 42 に満たないのは、カラム温度の回答がなかった機関が複数存在したためである。

35) LC/MS(/MS)測定条件（移動相の種類）に関する解析

移動相 A 液（水系移動相）については、ギ酸 22 回答、酢酸アンモニウム 17 回答、精製水 1 回答、その他 2 回答であり、平均値に有意差はなかったが、ギ酸と酢酸アンモニウムの間で室間精度の違いが認められ、酢酸アンモニウムの方が有意に良好であった。逆相カラムを用いた LC/MS(/MS)法における水系移動相への添加剤には、ギ酸、酢酸アンモニウムの他ギ酸アンモニウムやギ酸-ギ酸アンモニウム緩衝液等が用いられるが、ESI 法では、添加剤の種類や濃度が感度に影響を及ぼすことが知られており、添加剤使用の有無及び使用する添加剤の種類を、対象物質に応じて適切に選択する必要がある。

移動相 B 液（有機溶媒系移動相）に関しては、アセトニトリル及びメタノールがそれぞれ 12 回答で、その他 18 回答では、5 mmol/L 酢酸アンモニウムメタノール等、有機溶媒に添加剤を加えたものが使用されていた。統計解析の結果、平均値、室間精度 CV とともに水準間に有意差は認められなかった。

36) LC/MS(/MS)移動相混合条件に関する解析

移動相混合条件は、アイソクラティックが 3 回答、グラジエントが 38 回答であった。水準間で平均値に有意差は認められなかった一方、室間精度 CV に有意差が見られ、グラジエントを用いた方が有意に良好な値であった。アイソクラティック法を用いた機関のピーク形状は、検量点として採用しなかった高濃度において、定量イオンのみにピークの広がりが見られた機関があった他は特段の問題はなかった。グラジエントを用いることによりピークがシャープになり、積分誤差が少なくなることが室間精度 CV を良好にした可能性が考えられた。

37) LC/MS(/MS)移動相流速に関する解析

移動相流速は、0.2 mL/min 以上 0.3 mL/min 未満が約半数を占め、0.3 mL/min 以上 0.4 mL/min 未満及び 0.4 mL/min 以上 0.5 mL/min 未満が同程度の回答で、0.2 mL/min 未満、0.5 mL/min 以上との回答はなかった。平均値は、0.2 mL/min 以上 0.3 mL/min 未満が設定濃度に最も近く、他 2 水準の値は 1 割程度高い値であった。一方、室間精度 CV は、0.3 mL/min 以上 0.4 mL/min 未満でやや劣っているように見えたが、平均値、室間精度 CV ともに統計的有意差は認められなかった。

38) LC/MS(/MS)注入量に関する解析

注入量に関しては、2 μ L 未満、2 μ L 以上 5 μ L 未満、5 μ L 以上 10 μ L 未満、10 μ L 以上 25 μ L 未満、25 μ L 以上 50 μ L 未満及び 50 μ L 以上の水準を設けて解析した。5 μ L 以上 10 μ L 未満が 15 回答、10 μ L 以上 25 μ L 未満が 13 回答と多くを占めた、なお、注入量 50 μ L 以上は、直接注入法を用いた機関からの回答であり、50 μ L または 100 μ L が採用されていた。水準間で平均値、室間精度 CV に有意差は見られなかったものの、平均値については 10 μ L 未満の 3 水準の方が 10 μ L 以上の 4 水準よりも設定濃度に近く、室間精度 CV は、10 μ L 以上 25 μ L 未満で 9.90%と他の水準 (17.0%~19.3%) よりも良好な値を示した。

39) LC/MS(/MS)定量イオン・確認イオンに関する解析

定量イオン (トランジション) として 435>330 を選択した回答が 36 回答とほとんどを占めていた。その他のイオンは、回答数が 3 を下回っており、統計解析は行わなかった。

確認イオン (トランジション) は、435>330 が 3 回答、435>250 が 18 回答、437>330 が 3 回答、434>329 が 1 回答、その他 4 回答であった。(このうち、434>329 は転記ミスであり、実際は 434.9>329.9 であった。) 統計解析の結果、平均値及び室間精度に有意差は見られなかった。なお、LC/MS/MS-SRM 法を用いた機関のうち、13 回答において確認イオンを設定していなかった。SRM 法は選択性が高い方法ではあるが、誤同定の可能性はゼロではないため、確認用のトランジションを設定して確実に同定することが望ましい。

40) 標準液の調製に関する解析

標準液の調製方法は、32 回答が混合標準液を使用し、5 回答はフィプロニル単品の標準液を用いていた。原体から自作とした回答は 11 回答あった。室間精度 CV について、単品標準液を用いた結果が 23.1%で若干悪かったが、統計解析の結果、平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

標準液または原体のメーカーに関しては、B 社製を使用した回答が 30 回答で最も多く、次いで A 社 10 回答、C 社 4 回答、D 社 1 回答の順であった。B 社製品を使用した回答において、他社と比較して室間精度 CV が大きかったが、統計解析の結果では、平均値、室間精度 CV ともに有意差は認められなかった。

使用した標準液または原体のメーカーを区別したヒストグラムを図 2-2-2-4(2)に示す(D 社は回答 1 件のため割愛)。今回の調査結果では、A 社標準液を用いた回答は平均値の 1.2 倍をピークとして前方に歪んだ形状、回答の最も多かった B 社標準液による定量結果は、全体のヒストグラムに近い形状を示した。また、C 社標準液は、設定値に近い値またはやや低い値であった。使用する標準液の濃度の確認方法の 1 つとして、別ロットや別メーカーの標準液との比較が挙げられる。自作または認証値が付与されていない市販の標準液を用いる場合や、標準原液を再調製または再購入した際に実施すると、精確度向上の一助となる。

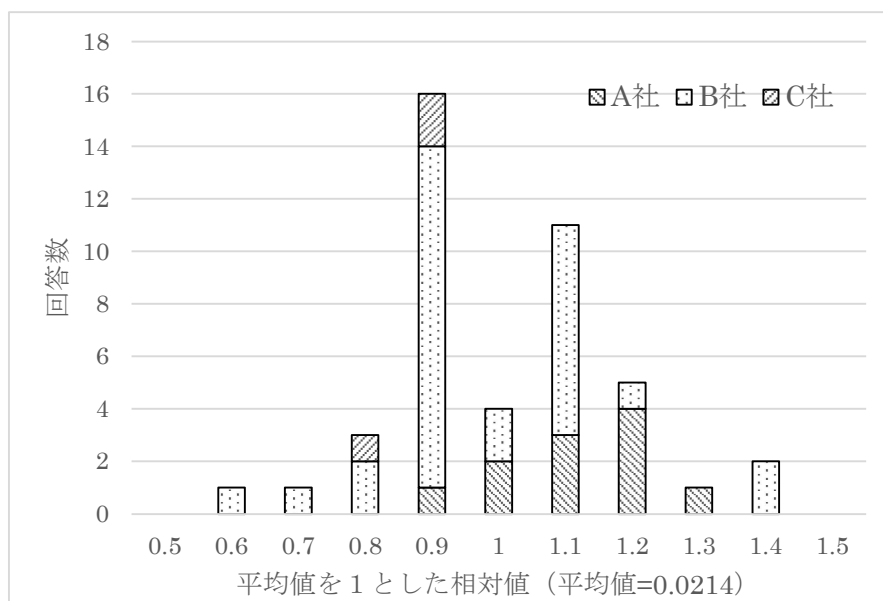


図 2-2-2-4(2) フィプロニル報告値と標準液または原体のメーカー

標準原液の濃度保証に関しては、保証期間内が 43 回答、保証期間超過が 3 回答であった。平均値、室間精度 CV に有意差は見られなかったが、平均値は保証期間内<保証期間超過であり、かつ保証期間内の方が設定濃度に近い値を示し、標準液の経時劣化が示唆さ

れた。また、有意差はなかったが室間精度 CV は保証期間内の方が良好な値を示しており、濃度保証期間に留意しつつ、適切な保存期間で標準液を管理することが必要である。

標準原液の調製溶媒については、ヘキサン（回答数 0）、ジクロロメタン（回答数 1）、アセトン（回答数 7）及びその他（回答数 36、うちアセトニトリル 30 回答、メタノール 5 回答、アセトン/ヘキサン=（1:1） 1 回答）の水準を設けて解析した結果、アセトンとその他の間で平均値に有意差が見られ、アセトンの方が有意に高い値を示した。室間精度 CV に関しては、水準間で有意差は見られなかった。アセトンを用いた 7 回答のうち 5 回答は GC/MS (MS) 法によるものであった。一方 LC/MS (MS) を用いた 2 回答は、直接注入法を用いていた。アセトンを調製溶媒とした場合に定量値が高い値を示した理由については、溶媒の種類による影響よりも、測定方法の違いによる影響が大きかったと考えられる。

標準原液調製・購入からの経過月、検量線作成用標準液の調製方法、混合標準液に含まれる農薬の数、調製溶媒及び調製からの経過日について解析した結果、いずれも設定した水準間では平均値、室間精度 CV に有意差は認められなかった。

41) 定量方法及び検量線に関する解析

定量方法は、絶対検量線法が 42 回答と最も多かった。内標準法については 4 回答あり、うち 3 回答が GC/MS (MS) 法によるものであった。また、サロゲート法は固相抽出-LC/MS/MS 法を用いた機関における 2 回答のみであった。水準間で、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかったが、室間精度 CV の値は、内標準法が 9.05%と良好であった。

指示値の種類については、全回答が面積を用いていた。

サロゲート物質法を用いた 2 機関は、サロゲート物質としてチアクロプリド- d_4 を使用し、購入した標準原液をメタノールまたはアセトニトリルで希釈して使用していた。

内標準物質は、多環芳香族炭化水素の重水素ラベル化物または臭化物が 3 回答で、内標準原液を購入または自作にて、ジクロロメタンまたはアセトンで希釈して使用していた。残り 1 回答は固相抽出-LC/MS/MS 法にて市販のシマジン- d_{10} 標準液をアセトンで希釈して用いていた。

検量線の近似方法は、重み付けなし直線回帰が 34 回答と最も多く、次いで重み付けありの直線回帰が 10 回答で、重みの種類は 10 回答すべてで濃度の逆数を用いていた。2 次曲線による近似は 4 回答であった。統計解析の結果は、平均値及び室間精度 CV に関して、水準間で有意差は認められなかった。

原点を通す検量線を採用した回答は 2 回答で、それ以外は原点を通さない検量線を使用していた。

空試験の指示値に関しては、不検出と回答した機関が大半を占めていたが、空試験の指示値が検量線最低濃度に対して 20~30%と高めの値を回答した機関があった。フィプロニルは、試験室の雰囲気中に常在する類の物質ではないため、試薬や別の妨害物質からの汚染、測定時のキャリーオーバー（直前に測定した試料からの汚染）の可能性が考えられた。

試料の指示値と検量線の指示値との関係については、(試料の指示値－検量線最低濃度の指示値) / (検量線最高濃度の指示値－検量線最低濃度の指示値) を算出し、全回答を用いた解析及び検量線の近似方法別の解析を行った。その結果、設けた水準間では平均値、室間精度 CV とともに水準間で有意差は見られなかったが、全回答を用いた解析結果における平均値は、検量線濃度範囲の上限値に近いほど定量値が高くなる傾向が見られ、室間精度 CV は「0.25 以上 0.5 未満」において最も良好であった。微量化学物質の分析において検量線を作成する際は、適切な濃度範囲（直線範囲の確認を含む）、検量点数、濃度間隔及び近似方法の設定に加え、必要に応じて重み付けの採用について検討し、決定係数 (r^2) 及び乖離率（作成した検量線を用いて検量点を定量した際の設定濃度に対するズレ）を用いて評価を行うとよい。

定量は、検量線の濃度範囲内で行うことが大前提であるが、試料の指示値が検量線最低濃度の指示値を下回った回答や、試料の指示値が検量線最高濃度を上回った回答がいくつか見られ、明らかに検量線の濃度範囲外であり不適切である。測定終了後生データを確認し、検量線濃度範囲に入っていない場合は、濃縮倍率の調整、検量点の追加等を行い、検量線の濃度範囲内で定量し直す必要がある。ただし、内標準法またはサロゲート法を用いており、かつ抽出液を全量使用している場合は、最終試料液を濃縮または希釈しても濃度比が変わらないため、濃縮操作により検量線範囲に収めることができない。そのため、検量点の追加で対処することができない場合は、再試験が必要となる。

42) 検出下限値及び定量下限値に関する解析

装置検出下限値、分析法検出下限値及び分析法定量下限値に関しては、設定した全項目において、水準間で平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。

なお、標準液の繰り返し測定によって検出下限値・定量下限値を算出する際に、面積値等の応答値のみで標準偏差を計算すると、標準偏差の大小に気を取られ、繰り返し試験の測定結果が設定濃度から外れていることに気づかない場合がある。まずは検量線を用いて濃度を算出して、算出された濃度と設定濃度との乖離状況を確認し、問題があれば装置のメンテナンス等を行って原因を取り除いた上で、再度繰り返し試験を行う必要がある。

43) 試料の保存方法に関する解析

共通試料の保存方法は、冷蔵が 46 回答で、その他 2 回答は冷凍保存であった。

希釈試料の保存方法は、冷蔵 38 回答、その他 7 回答であり、水準間で平均値に有意差が見られ、冷蔵以外での保存方法における結果が有意に高かった。室間精度 CV については、有意差は見られなかったものの、「その他」の方が CV% が若干小さい値を示した。「その他」では、7 回答すべてにおいて希釈後保存せず、すぐに分析に供していた。試料を分析に供するまでの時間が短いほど、フィプロニルの分解が進行せず高い値となったと考えられるが、希釈試料の保存を行った水準の方が設定濃度に近い値を示した。フィプロニル

は、LC/MS(/MS)-ESI ネガティブモードにおいて、マトリックス効果によりイオン化が促進される機種が存在することから、前処理由来のマトリックス効果によるイオン化促進が起こった可能性も考えられる。

(c) 過去の結果との比較

フィプロニルは、前回の令和元年度調査で初めて参照項目として調査が実施された。前回の結果において、室間精度 CV が他の農薬類よりも劣っていたことや、ヒストグラムに二峰性が見られたことを受け、今回は詳細項目として調査を行った。回答数は前回調査の約 2 倍に増加した。令和元年度調査では、設定濃度が今回調査の 20 倍高かったが、設定濃度に対する平均値の比が 75.3%と低く、かつ室間精度 CV が 21.4%と他の農薬類と比較して高めの傾向が見られた。一方、今回の調査結果では、設定濃度を「水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準として環境大臣が定める基準」の値 (0.024 $\mu\text{g/L}$) レベルに合わせて低く設定したが、室間精度 CV、平均値と設定濃度との比ともに改善されていた。ESI 法は、検出器に到達したイオンが飽和していなくても検量線が“寝る”、すなわち上に凸の曲線になりやすい。前回の調査における設定濃度に対し、1/20 の濃度であったにもかかわらず、今回の調査結果では精確度が向上したことから、検量線の直線範囲の確認と適切な重み付け、検量線の濃度範囲内での定量を徹底することが精確度向上のヒントであると考えられる。また、ヒストグラムに二峰性が見られる傾向は、昨年度調査結果と同様であったが、今回の調査結果からは原因を明らかにすることはできなかった。

表 2-2-2-3(2) 過去の結果(外れ値等棄却後)との比較(フィプロニル)

年度	試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV%	設定濃度 ($\mu\text{g/L}$)	平均値と設定濃 度の比(%)
R01 年度	模擬水質試料	22	0.301	21.4	0.40	75.3
R02 年度	模擬水質試料	48	0.0214	15.9	0.020	107

(d) 総括評価・今後の課題

フィプロニルは、令和元年度調査において参照項目として調査が実施され、他の農薬類と比較して室間精度 CV が大きかったこと、ヒストグラムの形状に異常が見られたことから、今回の調査では詳細項目として位置づけ、分析条件等について解析を行った。

今回の調査結果では、外れ値として 4 回答が棄却され、ND 等による棄却はなく、いずれも Grubbs の大きい値としての棄却であった。外れ値を除いた平均値は 0.0214 $\mu\text{g/mL}$ で、設定濃度 0.0200 $\mu\text{g/mL}$ に対して 107% (前回調査では 75.3%) と大きく改善された。また、室間精度 CV についても、21.4%から 15.9%となり改善が見られた。

平均値に有意差が見られた要因は、機関分類、繰り返し測定回数、試料を希釈した水の種類、標準原液調製溶媒及び希釈試料保存方法であった。室間精度 CV に関しては、分析

(主) 担当者以外の分析結果の確認、LC/MS(MS)におけるイオン検出法、移動相 A 液及び移動相混合条件、検量線における「試料の指示値と検量線最高濃度指示値の比」において有意差が認められた。

ヒストグラムの形状は、前回の調査結果と同様に二峰性を示したが、今回はその原因を断定できるような結果ではなかった。

外れ値の原因としては、検量線最低濃度付近または検量線範囲外での定量、標準液の調製ミスが考えられた。

精確な定量値を得るためには、検量線範囲内で定量することは必須である。また、装置における自動積分結果や計算濃度の出力結果だけでなく、クロマトグラムを目視で確認することや、検量線の直線性、切片、傾き、決定係数に加えて乖離率が許容範囲内であるかを確認すること、分析担当者以外の第3者による確認体制を整備することなども有効である。

ミスを防ぎ、より精確な分析値を得るために、分析者・分析機関で分析手順・分析結果を十分に確認・精査し、精確度の向上に努めていただきたい。

(5) 参照項目

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

参照項目（アセタミプリド、クロチアニジンおよびジノテフラン）の分析精度管理調査には 53 機関が参加した。内訳は、アセタミプリドは都道府県が 8 機関、市が 4 機関、民間が 37 機関の計 49 機関、クロチアニジンは都道府県が 9 機関、市が 4 機関、民間が 38 機関の計 51 機関、ジノテフランは都道府県が 4 機関、市が 4 機関、民間が 30 機関の計 38 機関であった。

分析装置については、アセタミプリドは LC/MS/MS と回答したものが 47 機関であり、残り 2 機関についても定量イオンとして MRM トランジションが示されていることから、タンデム型質量分析計を用いていると推定される。クロチアニジンは LC/MS/MS と回答したものが 45 機関であり、その他に GC/MS/MS が 2 機関、LC/Q-ToFMS が 1 機関、定量イオンの記載内容からタンデム型質量分析を使用したと推定されるものが 2 機関あった。また、分析方法として高速液体クロマトグラフ法と記載したものが 1 機関あった。ジノテフランは LC/MS/MS と回答したものが 37 機関であり、残り 1 機関についても定量イオンの記載内容からタンデム型質量分析を使用したと推定される。

アセタミプリドについては Grubbs の検定で棄却されたものはなく、濃度の平均値は 1.54 $\mu\text{g/L}$ （設定濃度の 102.7%）、室間精度 CV は 16.4%であった。クロチアニジンは Grubbs の検定で棄却されたものが 1 回答あり、外れ値を除いた濃度の平均値は 1.54 $\mu\text{g/L}$ （設定濃度の 102.7%）、室間精度 CV は 13.8%であった。ジノテフランについては Grubbs の検定で棄却されたものはなく、濃度の平均値は 1.96 $\mu\text{g/L}$ （設定濃度の 98.0%）、室間精度 CV は 21.4%であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

クロチアニジンで外れ値を報告した 1 機関（棄却率 1.96%）は民間機関であり、分析方法としては固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法を採用していた。

(b) 要因別の解析

参照項目については分析条件等の報告を求めているため、分析結果の要因別の解析は行っていない。

(c) 過去の結果との比較

アセタミプリド、クロチアニジンおよびジノテフランについては、令和元年度の環境測定分析統一精度管理調査において、模擬水質試料の参照項目として本調査の対象項目となっている。表 2-2-2-5(1) に本年度および過去の調査結果をまとめた。

表 2-2-2-5(1) 過去の結果(外れ値等棄却後)との比較(参照項目)

	年度	回答数	平均値 (μ g/L)	室間精度		最小値 (μ g/L)	最大値 (μ g/L)	中央値 (μ g/L)	設定濃度 (μ g/L)
				SD(μ g/L)	CV%				
アセタミ プリド	R01	29	2.95	0.310	10.5	2.06	3.66	2.95	3.00
	R02	49	1.54	0.252	16.4	0.916	2.32	1.55	1.50
クロチア ニジン	R01	28	2.89	0.261	9.06	2.15	3.40	2.91	3.00
	R02	50	1.54	0.212	13.8	1.00	1.98	1.53	1.50
ジノテフ ラン	R01	21	4.85	0.441	9.11	3.76	5.67	4.83	5.00
	R02	38	1.96	0.419	21.4	0.989	2.67	2.04	2.00

令和元年度の設定濃度は今年度の 2 ないし 2.5 倍であり、回答数にも大きな差異があることから直接的な比較はできないものの、ほぼ同等の結果であるといえる。

(d) 総括評価・今後の課題

平均値および室間精度 CV については、ジノテフランの室間精度 CV が 21.4%と若干大きな値であったものの、それ以外は、詳細項目（シマジン、イソプロチオラン、フェノブカルブおよびフィプロニル）と比較して遜色の無いものであった。

詳細項目のうち、フィプロニルは、外れ値を除いた 48 回答のうち LC/MS (/MS) による回答が 42 回答で全体の約 80%を占めている。今回の調査では、フィプロニルの精度管理調査に参加した 52 機関のうち、36 機関がアセタミプリド、37 機関がクロチアニジン、33 機関がジノテフランの調査にも参加していることから、フィプロニルの報告値と各参照項目の報告値との間の相関についても検討を行ったが、いずれの参照項目についても有意な相関は認められなかった。

参照項目とした 3 種類のネオニコチノイド系農薬（アセタミプリド、クロチアニジンおよびジノテフラン）については、環境基準値、指針値は設定されていない。しかし、生活環境動植物に係る農薬登録基準の設定について検討されており、欧米各国で規制強化が進んでいるなど、社会的関心が強いことから、アセタミプリド、クロチアニジンおよびジノテフランについて、概ね満足できる精度の分析方法が存在することを確認できた点で、高等精度管理調査は有効であったと考えられる。

(6) 共通試料2 (模擬水質試料) のまとめ

詳細項目の4種類の農薬のうち、水質汚濁に係る環境基準値が設定されているシマジンには208機関、要監視項目として指針値が設定されているイソプロチオランとフェノブカルブにはそれぞれ148機関と140機関、水質汚濁に係る環境基準項目又は要監視項目の対象外で水質管理目標設定項目のフィプロニルには52機関の参加があった。水質に関連する行政モニタリング対象外で食品中の残留基準が設定されている参照項目アセタミプリド、クロチアニジン及びジノテフランには、それぞれ49機関、51機関、38機関の参加があった。農薬の種類による参加機関数の違いは、環境分析ラボにおいて分析対象になる頻度を反映したと推測される。

報告値が外れ値になった機関数は、シマジンが最も多い14機関で、アセタミプリドとジノテフランでは0だった。棄却率は、フィプロニルが最も高い7.7%、次いでシマジンで6.7%だった。外れ値を除外した後の平均値は、設定濃度に近かった。ズレ幅は、シマジンが最も大きく-6%だった。外れ値を除外した後の室間精度CVは、最も大きかったのがジノテフランの21.4%で、次いでイソプロチオランの16.6%、最も低かったのはシマジンの13.2%だった。

(a) 外れ値の数と原因

Grubbsの検定で棄却された結果及び棄却原因の一覧を下表にまとめて示す。1種又は複数種で外れ値を報告した機関が17機関あった。外れ値になった原因が計算間違いであることが確認された、あるいは推察された機関が4機関あった。それらの機関は分析者以外による測定結果の確認を行ったと回答していた。こうした機関で分析者以外による確認を機能させるには、チェックしやすい結果報告書の様式に変更することを期待する。

例えば、結果報告書に記載すべき情報としては、分析作業毎の実施日付、実施者名、近似方法、検量線の式、 r^2 値や各検量点の乖離率等の検量線が検量点にフィットしている程度を判定可能なパラメータ、試料のクロマトグラム(ベースラインを引いた定量イオンのイオンクロマトグラム、指示値を記入)、ピーク強度が試料に近い標準液のクロマトグラム(濃度、ベースライン、指示値を記入)、空試験試料のクロマトグラム、報告値算出の式と各要素の値、報告値が考えられる。

分析者以外が実施するチェック項目を以下に例示する。

1. SOPで規定された情報が記載されていることを確認する
2. クロマトグラムデータを目視し、ピーク形状、測定対象ピークにオーバーラップする妨害物質の有無を確認する。妨害ピークが認められる場合は、妨害成分の定量結果への影響が評価されていることを確認する
3. 試料最終検液のラフ濃度(=標準濃度×試料の指示値/クロマトグラムの指示値)を算出し、ラフ試料濃度(試料最終検液のラフ濃度×検液容量/供試試料容量×希釈倍率)が報告値と一定以上(例えば±20%未満)乖離していないことを確認する

表 2-2-2-6(1) 棄却された結果と個別棄却原因

機関	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル	推定された外れ値の原因
A	0.35	不参加	不参加	不参加	原因不明
B	1.9	不参加	不参加	不参加	原因不明
C	(0.99)	(0.95)	(0.73)	2.1	フィプロニルに関して検量濃度範囲外（低濃度側）で定量
D	2.1	1.7	(1.5)	不参加	希釈倍率代入計算ミス
E	2.6	(0.61)	(0.99)	不参加	シマジンに関して不適な検量線（検量濃度 10, 100, 1000ng/mL）、イソプロチオランに関しては、LC/MS/MS で作成した 5 点検量線を報告、フェノブカルブに関しては、検量線データ報告なし
F	(0.83)	(1.3)	1.9	不参加	GC 条件（スプリットレス法で過大（5 μ L）注入）の影響が疑われたが、同じ注入量で分析した農薬間で報告値の偏り方が違っており、他にも原因があると考えられるが、不明
G	0.26	(1.0)	(0.85)	不参加	原因不明
H	(1.2)	(1.1)	(1.2)	2.0	フィプロニルに関しては、標準液調製（原体から調製）ミス、他 3 種農薬に関しては市販の混合農薬標準液から調製
I	0.44	0.27	0.44	(1.4)	固相抽出における回収不足（室内空気 50 分間吸引乾燥・ジクロロメタン 3mL 溶出）、フィプロニルに関しては、アセトニトリル 5mL で溶出した
J	4.8	4.5	4.3	2.6	検量線作成用標準液濃度の錯誤
K	0.42	不参加	不参加	不参加	報告データが少なく推測不能
L	210	不参加	不参加	不参加	希釈倍率代入計算ミス
M	0.48	不参加	不参加	不参加	GC/MS 感度不足
N	1.8	不参加	不参加	不参加	原因不明
O	7.3	不参加	2.5	不参加	希釈倍率代入計算ミス
P	0.32	不参加	不参加	不参加	推測不能
Q	(1.1)	(1.0)	(0.78)	6.9	アンケート回答は濃縮による汚染であったが追認不能
R	1200	不参加	不参加	不参加	希釈倍率代入計算ミス

*: 数値：Grubbs の検定で棄却された報告値と外れ値を棄却した後の平均値との比
 (数値)：棄却されなかった報告値と外れ値を除外した後の平均値との比)

分析法は、機関 C：フィプロニルが固相抽出-LC/MS/MS でそれ以外の農薬が固相抽出-GC/MS、機関 J:フィプロニルが直接導入-LC/MS/MS でそれ以外の農薬が固相抽出-GC/MS、機関 C、J を除く機関はすべての農薬で固相抽出-GC/MS を採用していた

(b) 要因の解析

分析に係る条件毎に設定した水準間で検定を行い、いずれかの農薬で有意差が見られた条件の水準名、平均値又は室間精度 CV の大小関係を表示した。有意差が認められた水準間の関係が、有意差が認められなかった他の農薬において同様に認めることができたのかどうかを、合わせて表示した。分析に係る知見を基に有意差を誘起した原因を推定し、その推定が4種の農薬対しても適用可能を表使って確認し、矛盾がなければ、分析精度管理上の注意点とした。

1) 参加機関の分類

参加機関の体制等

表 2-2-2-6(2) 参加機関の体制に係る条件毎に設定した水準間の検定でいずれかの農薬で有意差が認められた条件

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
機関分類	平均値：フィプロニルと同様の傾向無 室間精度 CV：フェノブカルブと同様の傾向無	平均値：フィプロニルと同様の傾向有 室間精度 CV：フェノブカルブと同様の傾向無	平均値：フィプロニルと同様の傾向無 室間精度 CV：都道府県>民間	平均値：市<民間 室間精度 CV：フェノブカルブと同様の傾向無
国際的な認証の取得(ISO9001～9003)の有無	室間精度 CV：イソプロチオランと同様の傾向無	室間精度 CV：有<無	室間精度 CV：有<無	室間精度 CV：イソプロチオラン・フェノブカルブと同様の傾向有
分析(主)担当者以外の分析結果の確認の有無	室間精度 CV：フィプロニルと同様の傾向無	室間精度 CV：フィプロニルと同様の傾向無	室間精度：フィプロニルと同様の傾向有	室間精度 CV：有<無
環境水等の分析経験の有無	平均値：イソプロチオランと同様の傾向無	平均値：有>無	平均値：イソプロチオランと同様の傾向無	平均値：イソプロチオランと同様の傾向無
水道水の農薬成分の有無	室間精度 CV：フェノブカルブと同様の傾向無	室間精度 CV：フェノブカルブと同様の傾向無	室間精度 CV：有<無	室間精度 CV：フェノブカルブと同様の傾向有
食品の農薬成分の有無	室間精度 CV：フェノブカルブと同様の傾向有	室間精度 CV：フェノブカルブと同様の傾向無	室間精度 CV：有<無	室間精度 CV：フェノブカルブと同様の傾向有

参加機関の区分について設けた水準では、フェノブカルブで都道府県の室間精度 CV が民間に比べて有意に高かったが、他3種の農薬の都道府県の室間精度 CV は民間に比べて小さかった。参加機関の9割がシマジン、イソプロチオラン、フェノブカルブの分析にGC/MS(/MS)を採用していた。フィプロニルの分析には、参加機関の1割強がGC/MS(/MS)を採用し、9割がLC/MS/MSを採用していた。こうした分析法の採用状況は、参加機関の分類別で比較しても変わらなかったため、参加機関が採用した分析法がフェノブカルブで認められた都道府県における室間精度 CV の大きさと無関係であることは確認できたが、原因を推定することはできなかった。

フィプロニルで「市」の平均値が民間に比べて有意に小さかったが、他3種の農薬では同様の傾向が認められなかった。フィプロニルにおける水準「市」が3機関と少なかった

ので、有意差は、偶然による可能性が高いと考えられた。

シマジンを除く農薬で IS09001～9003 認証の取得有の室間精度 CV が、認証取得無に比べて小さい傾向が認められた。とくに、イソプロチオランとフェノブカルブでは、この差が有意だった。しかしながら、同様の傾向は、他の国際認証取得の有無との間で認められなかった。IS09001～9003 認証取得が他の認証取得に比べて、農薬分析の精度管理に有効であるとは考えられないので、IS09001～9003 認証取得で観察された有意差及び傾向は偶然によると考えられる。

全ての詳細項目の分析では、9 割程度の機関で分析担当者以外による分析結果の確認が行われていた。実施の有無で統計検定を行った結果は、全ての詳細項目に共通して平均値に有意差はみられなかったが、フィプロニルのみで実施有の室間精度 CV が実施無に比べて有意に小さかった。これは、フィプロニルで実施無のデータ数が 5 個で少なかったことが影響していると推量される。

分析担当者の分析媒体別分析経験の有無についての検定結果では、イソプロチオランで環境水・地下水・土壌の分析経験の平均値（有＞無）、フェノブカルブの水道水と食品の分析経験の室間精度 CV（無＞有）で有意差が認められた。この結果を合理的に説明することはできなかった。

2) 室内精度

表 2-2-2-6(3) 室内精度係る条件について設定した水準間の検定でいずれかの農薬で有意差が認められた条件

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
繰り返し測定回数	平均値：フィプロニルと同様の傾向無	平均値：フィプロニルと同様の傾向有	平均値：フィプロニルと同様の傾向無	平均値：2 回＞3 回；3 回＜5 回
3 回以上測定した期間の室内 CV%	平均値：イソプロチオランと同様の傾向無 室間精度 CV：0～2.5%＜2.5～5%	平均値：0～2.5%＞2.5～5.0%；0～2.5%＞7.5～10% 室間精度 CV：シマジンと同様の傾向有	平均値：イソプロチオランと同様の傾向無 室間精度 CV：シマジンと同様の傾向有	平均値：イソプロチオランと同様の傾向無 室間精度 CV：シマジンと同様の傾向無

繰り返し測定回数に関して、シマジン、イソプロチオラン、フェノブカルブでは 3 回が最も多く回答の 4 割から 5 割、次いで 5 回が 3 割から 4 割、1 回、2 回、4 回は 1 割で同程度だった。フィプロニルでは、3 回と 5 回が 3 割強でほぼ同じだった。

フィプロニルで、繰り返し測定回数の違いで平均値に有意差が認められ、イソプロチオランで同様の傾向が認められたが、シマジンとフェノブカルブではみられなかった。この結果を合理的に説明することはできず、有意差の原因を推定することができなかった。

イソプロチオランを除く 3 種の農薬の各水準の平均値は、繰り返し分析回数が増えるにつれて、全体平均値に近づく傾向が認められた。室間精度 CV は、繰り返し分析回数が増えると小さくなる傾向は認められなかった。

3 回以上繰り返し測定を行った機関の室内精度 CV に基づいて設定した水準間の平均値の

検定ではイソプロチオランで有意差が認められたが、他の農薬で同様の傾向は認められなかった。室間精度については、シマジン、イソプロチオラン、フェノブカルブで室内 CV 値 0~2.5%が 2.5~5.0%に比べて小さい傾向が見られたが、フィプロニルではみられなかった。室内精度 CV が 5%以上の 3つの水準の間では、室内精度 CV が大きくなるにつれて室間精度 CV が大きくなるという傾向はみられなかった。

本調査では、繰り返し分析を行うことによる精度管理上のメリット（平均値が全体の平均に近くなり、室間精度 CV が向上する）が不明瞭だった。

3) 分析試料調製

表 2-2-2-6(4) 分析試料調製に係る条件毎に設定した水準間の検定でいずれかの農薬で有意差が認められた条件

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
希釈方法	室間精度 CV : 水で希釈後分注く その他	室間精度 CV : シマジンと同様の傾向有	室間精度 CV : シマジンと同様の傾向無	同左
共通試料 2 の分取量	室間精度 CV : フェノブカルブと同様の傾向無	同左	室間精度 CV : 0.5mL 未満 > 0.5~1mL	室間精度 CV : フェノブカルブと同様の傾向有
共通試料 2 の希釈倍率	室間精度 CV : フェノブカルブと同様の傾向無	室間精度 CV : フェノブカルブと同様の傾向無	室間精度 CV : 1000 倍 < その他	室間精度 CV : その他の水準の回答無
希釈に使用した水の種類	平均値 : フェプロニルと同様の傾向無	同左	同左	平均値 : 蒸留水 > 超純水

分析試料調製条件のうちの 4 条件について平均値又は室間精度 CV で有意差が認められた。これらの有意差が見られた水準間の関係は、いずれも他種の農薬で同様の傾向がみられなかった。

4) 分析方法

表 2-2-2-6(5) 分析方法について設定した水準間の検定結果

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
分析方法	室間精度 CV : フェノブカルブと同様の傾向有	同左	室間精度 CV : 抽出-GC/MS > 抽出操作無-LC/MS/MS	室間精度 CV : フェノブカルブと同様の傾向有

フェノブカルブにおいて、抽出操作無-LC/MS/MS を採用した機関の報告濃度の室間精度 CV 値が抽出操作有-GC/MS に比べて有意に小さかった。シマジンとイソプロチオランについても、有意ではなかったが同様の傾向が認められた。フィプロニルについては、逆に抽出操作有-GC/MS の室間精度 CV の方が小さかったが、これはこの水準の回答数が 4 と少なかったことが影響していると考えられる。したがって、本年度調査試料のように前処理無で直接導入-LC/MS/MS を適用可能な試料の分析法として直接導入-LC/MS/MS はアドバンテージがあるといえる。

5) 分析スケジュール

表 2-2-2-6(6) 分析スケジュールに係る条件毎に設定した水準間の検定でいずれかの農薬で有意差が認められた条件

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
配布試料の保管期間 (日数)	室間精度 CV : 10 日未満 < 30 日以上	室間精度 CV : 10 日未満 > 20 ~ 30 日、20 ~ 30 日 < 30 日以上	室間精度 CV : 20 ~ 30 日 < 30 日 以上	室間精度 CV : 他 3 種の農薬と同様の 傾向無
希釈試料の保管方法	平均値 : フィプロ ニルと同様の傾向 無	平均値 : 同左	平均値 : 同左	平均値 : 冷蔵 < そ の他
前処理 (抽出・定 容) に要した期間 (日数)	平均値 : 0 日 > 3 日以上	平均値 : シマジン と同様の傾向無	平均値 : シマジン と同様の傾向無	平均値 : シマジン と同様の傾向無
機器分析に要した 期間 (日数)	室間精度 CV : フェ イプロニルと同様 の傾向無	同左	同左	室間精度 CV : 0 日 > 1 日

フィプロニルを除く 3 種の農薬では配布試料の保管期間で設けた水準のうち 30 日以上
の室間精度 CV が大きい傾向が認められたが、フィプロニルではこの水準が最も低く、他 3
種の農薬と同様の傾向が認められなかった。有意差が認められた 3 種の農薬の水準の平均
濃度が、保管期間が長くなるにつれて小さくなる傾向が見られなかったこと、保管方法が
適正だったこと (2 機関が冷凍、1 機関不明、残りの機関が冷蔵したと回答)、調査の前
に行った 30 日間の保存性試験では、参照項目を含めた 7 種の農薬の残存率が 98 ~ 105% だ
ったことを考慮すると、ここで認められた水準間の有意差は、農薬の保管中の安定性以外
の要因が影響したと推測される。

希釈試料の保管方法に関しては、フィプロニルで有意差がみられたが、設定した水準
「その他」のは、全て用時調製を行ったので保管しなかったという回答だった。希釈試料
の保存期間の違いで設定した水準間の検定では、平均濃度、室間精度 CV に有意差が認め
られなかったことから、保管方法でみられた有意差には合理性がないと判断するのが適
当である。

前処理に要した日数に関して、シマジンで「3 日以上」の平均値が「0 日」に比べて有
意に小さかったが、同様の傾向は他の農薬では見られなかった。この農薬の種類による検
定結果の違いを理論的に説明することはできなかった。

6) 前処理 (抽出・濃縮・定容)

表 2-2-2-6(7) 前処理に係る条件毎に設定した水準間の検定でいずれかの農薬で有意差が
認められた条件

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
前処理実施の有無	平均値 : イソプロ チオランと同様の 傾向無 室間精度 CV 有 > 無	平均値 有 < 無 室間精度 CV : シ マジン・フィプロ ニル同様の傾向有	平均値 : イソプロ チオラン同様の傾 向無 室間精度 CV : シ マジン・フィプロ	平均値 : イソプロ チオラン同様の傾 向無 室間精度 CV : 有 > 無

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
			ニル同様の傾向有	
固相充填剤の種類	室間精度 CV：イソプロチオランと同様の傾向無	室間精度 CV：メタクリレート SDB>N 含有メタクリレート SDB、N 含有メタクリレート SDB<その他	室間精度 CV：イソプロチオランと同様の傾向有	室間精度 CV：イソプロチオランと同様の傾向有
コンディショニング溶媒の種類	室間精度 CV：極性溶媒+精製水>無極性溶媒+極性溶媒+精製水 室間精度：フェノブカルブと同様の傾向無	室間精度 CV：シマジン及びフェノブカルブと同様の傾向無	室間精度無極性溶媒+極性溶媒+精製水<その他 室間精度 CV：シマジンと同様の傾向有	無極性溶媒+極性溶媒+精製水のデータ数2 室間精度 CV：フェノブカルブと同様の傾向有
試料容器洗い込みの有無	室間精度 CV：イソプロチオランと同様の傾向有	室間精度 CV：有<無	室間精度 CV：イソプロチオランと同様の傾向無	室間精度 CV：イソプロチオランと同様の傾向有
通液後の固相カートリッジ脱水・乾燥方法	平均値：イソプロチオランと同様の傾向無 室間精度 CV：フェノブカルブと同様の傾向無	平均値：遠心分離+吸引しながら窒素ガス通気<その他 室間精度 CV：フェノブカルブと同様の傾向無	平均値：イソプロチオランと同様の傾向無 室間精度 CV：遠心分離>その他	平均値：イソプロチオランと同様の傾向有 室間精度 CV：データ数不足
通液後の固相カートリッジ脱水・乾燥-遠心分離時間	平均値：フェノブカルブと同様の傾向無	平均値：フェノブカルブと同様の傾向無	平均値 10分~20分>20分以上	平均値：当該水準の回答無
溶出溶媒	室間精度 CV：アセトン>ジクロロメタン、アセトン>その他	室間精度 CV：シマジンと同様の傾向有	室間精度 CV：アセトン>ジクロロメタンの傾向有 アセトン>その他の傾向無	ジクロロメタンの回答無。室間精度 CV においてアセトン>その他の傾向有
溶出試料の脱水処理の有無	室間精度 CV：有<無	室間精度 CV：シマジンと同様の傾向無	室間精度 CV：シマジンと同様の傾向無	室間精度 CV：シマジンと同様の傾向無
クリーンアップ操作の有無	平均値：有>無	有の回答数無	同左	同左
定容溶媒の種類	室間精度 CV：アセトン>ジクロロメタン、アセトン>その他	室間精度 CV：アセトン>その他の傾向有 アセトン>ジクロロメタンの傾向無	室間精度 CV：アセトン>ジクロロメタンの傾向有、アセトン>その他の傾向無	アセトンの回答数2のため CV%の検定不能

前処理実施の有無についてイソプロチオランで平均値に有意差が認められたが、他の農薬においては同様の傾向が認められなかった。前処理とは、固相抽出が123機関、溶媒抽出7機関を指す。下表に示すイソプロチオランの水溶解度及びオクタノール水分配係数を基に考えると、イソプロチオランの前処理における回収率が他の農薬に比べて低くなりやすいとは考えられず、農薬間で観察された前処理有無と平均値との関係の違いを合理的に説明することはできなかった。

前処理実施の有無と室間精度 CV の関係に関しては、シマジンとフィプロニルで認められた室間精度 CV の有意差と同様の傾向が、イソプロチオランとフェノブカルブでも認め

られた。この検定結果は、前述の分析法の検定結果と整合性のある結果になっている。

固相充填剤の種類に関してイソプロチオランにおいて室間精度 CV の有意差が認められた。各農薬の固相抽出に主に使用されていた SDB（例えばイソプロチオランの使用機関数の割合 64%）、メタクリレート-SDB（15%）、N 含有メタクリレート-SDB(17%)の各農薬に対する保持力、コンディショニング条件の影響、溶出溶媒の種類等の溶出条件に関する知見を見つけることができなかつたので、イソプロチオランの固相抽出には、室間精度 CV が小さかつた N 含有メタクリレート-SDB が最適であると結論付けることはできなかつた。

コンディショニング溶媒の種類について設けた「その他」の水準に該当する回答数が、フィプロニルを除き 5 回答以下だったので、この水準と他の水準との間で認められた室間精度 CV の有意差はコンディショニング溶媒の影響ではない可能性が高い。シマジンで有意差が認められた室間精度 CV の「極性溶媒+精製水」>「無極性溶媒+極性溶媒+精製水」と同様の関係は、フェノブカルブで認められたが、イソプロチオランで認められなかつた。両コンディショニング溶媒の組み合わせを比較すると、後者の固相カラムの洗浄効果が高い。参加機関の多くで機器分析に用いたガスクロマトグラフィー分析において、イソプロチオランは保持時間が比較的長く、比較的妨害成分の影響を受けにくいと考えられるのに対して、フェノブカルブとシマジンは比較的保持時間が短く妨害成分の影響を受けやすいといえる。このことが、コンディショニング溶媒の組み合わせと室間精度 CV の関係が農薬間で違っていた理由の可能性がある。

下表に示すように農薬間の水溶解度及びオクタノール水分配係数の違いから、前処理における分析試料容器への吸着による消失の可能性が比較的高いのはフェプロニル、反対に可能性が低いのはフェノブカルブと予想できる。この予想と試料容器の洗い込みを行った機関の室間精度 CV が行わなかつた機関に比べて小さい傾向がフェノブカルブを除く 3 種の農薬で認められたことは、矛盾しない。このことから、フェノブカルブに比べて疎水性が強い農薬の分析では、試料容器に吸着する農薬を洗い込みによって回収する必要があるといえる。

通水後の固相カラムの乾燥方法及び遠心分離時間の平均値及び室間精度 CV の関係について、対象農薬に共通する傾向を見つけ出すことができなかつた。また、固相カラムの乾燥方法については全農薬で水準「その他」の回答が全回答の 3/4 以上を占め、報告書で用意した選択肢が参加機関の現況にマッチしていなかつた。固相カラムの脱水・乾燥後の水分量は、方法だけでなく実験室の温度や湿度が影響するので、精度管理に有効な脱水・乾燥方法を確立するより、水分含量自体を試料通水前の固相カラム重量と通水・脱水・乾燥後の重量差を使ってコントロールすることが精度管理に有効といえるかもしれない。

溶出溶媒にアセトンを用いた機関の室間精度 CV は、ジクロロメタンを用いた機関に比べて大きい傾向が認められた。この結果が、両溶媒の溶出効率の差を反映しているのか、溶出液に含まれる水分含量の違いが GC/MS の測定の精度に影響したことを反映しているのかを判定することはできなかつた。

溶出試料の脱水の有無と室間精度 CV との関係について、4種の農薬に共通する傾向はみられなかった。脱水操作としてアセトン溶出液を無水硫酸ナトリウムで脱水したと報告した機関が複数あった。アセトン溶出液は、無極性溶媒に転溶後に無水硫酸ナトリウムで脱水するように変更する必要がある。

シマジンで見られたクリーンアップ操作の「有」の平均値が「無」に比べて有意に高かったが、配布試料が夾雑物を含まないため、クリーンアップ効果は期待できないことに加えて「有」の回答数が4で少なかったことから、偶然の結果と考えられる。

抽出液の定容溶媒の種類で設けた水準の室間精度 CV の検定結果において、フィプロニルを除く3種の農薬に共通して、アセトンで室間精度 CV が大きい傾向が認められた。低濃度の対象農薬がアセトン溶液中で不安定になるという知見は報告例がないと思われることから、抽出液に含まれる水分の影響が疑われるが、参加機関の報告データを使ってこのことを追求することはできなかった。

表 2-2-2-6(8) 詳細項目農薬の物理化学的性質

パラメータ	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
水溶解度(mg/L 20℃)	5	48.5	420	3.97
Log Pow	1.96	2.80 (40℃)	2.78	4.0
蒸気圧 Pa(25℃)	8.1×10^{-7} (20℃)	4.93×10^{-4}	1.89×10^{-2}	$<2.0 \times 10^{-6}$

7) 機器分析

表 2-2-2-6(9) 機器分析条件に係る項目毎に設定した水準間の検定でいずれかの農薬で有意差が認められた条件（フェプロニルの GC/MS (MS) 分析については回答数が少ないので解析しなかった）

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
MS メーカー	室間精度 CV：イソプロチオランと同様の傾向有	室間精度 CV：アジレント<日本電子	室間精度 CV：イソプロチオランと同様の傾向有	省略
GC/MS(/MS)装置型式	室間精度 CV：四重極>タンデム四重極、イオントラップ>タンデム四重極	室間精度 CV：四重極>タンデム四重極の傾向有 イオントラップ回答数2	同左	省略
MS イオン検出法の種類	平均値：イソプロチオランと同様の傾向有、フェノブカルブと同様の傾向有 室間精度 CV：SIM>SRM	平均値 SIM>マスクロマトグラム、フェノブカルブと同様の傾向有 室間精度 CV：シマジンと同様の傾向有	平均値 SIM>SRM、イソプロチオランと同様の傾向無 室間精度 CV：シマジンと同様の傾向有	省略
定量イオン・トランジションの種類	室間精度 CV： m/z 201> m/z 201>173, m/z 186> m/z 201>173, m/z 201>173<その他	室間精度 CV： m/z 118 < m/z 290>189, m/z 290>189 < m/z 231>189	室間精度 CV：定量イオン及び定量トランジションの種類による差は不明瞭	省略

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
LC/MS(/MS)-移動相 A 液の種類	室間精度 CV：フィプロニルと同様の傾向無	同左	室間精度 CV：フィプロニルと同様の傾向有	室間精度 CV：ギ酸>酢酸アンモニウム
LC/MS(/MS)-移動相混合条件	アイソクラティック回答数 0	同左	同左	室間精度 CV：アイソクラティック>グラジエント

MS メーカーで設けた水準間でイソプロチオランの室間精度 CV に有意差が認められ、同様の傾向がシマジンとフェノブカルブでも認められたが、原因を推測することはできなかった。

MS の型式で設けた水準では、室間精度 CV についてタンデム四重極型がシングル四重極型に比べて小さい傾向が 3 種の農薬で認められた。タンデム四重極型 MS を使って SIM 法又はマスクロ法で定量している機関がシマジンとイソプロチオランで 8 機関、フェノブカルブで 9 機関あったが、イオン検出法で設けた水準の検定においても、SRM 法の室間精度 CV が SIM 法に比べて小さかった。このことは、シマジンとイソプロチオランの GC/MS(SIM)の定量イオンの種類、GC/MS/MS(SRM)のトランジションの種類を合わせて検定した室間精度にも反映されていた。これら 3 種の農薬の分析に対してイオン検出法としての GC/MS/MS-SRM 法の優位性が窺われた。

LC/MS/MS 条件に関しては、フィプロニルに対してグラジエント分析の水系移動相の種類で有意差が認められた。ギ酸を使用した機関数が少ないものの同様の傾向がフェノブカルブで認められたが、シマジンとイソプロチオランでは認められなかった。最終的に LC/MS/MS による農薬の一斉分析の水系移動相の種類の適性を判定することはできなかった。

本調査で、LC/MS/MS でアイソクラティック分析している機関はほとんどなく、グラジエント分析が主流になっていることを確認できた。

8) 標準液調製、検量線

表 2-2-2-6(10) 標準液調製、検量線係る項目毎に設定した水準間の検定でいずれかの農薬で有意差が認められた条件

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
標準液調製-標準液に含まれる農薬数	平均値：イソプロチオランと同様の傾向有 室間精度 CV：10~20>30 以上	平均値：2~10>30 以上、10~20>30 以上 室間精度 CV：シマジン・フェノブカルブと同様の傾向有	平均値：イソプロチオランと同様の傾向有 室間精度 CV：10~20>30 以上	平均値：イソプロチオランと同様の傾向無 室間精度 CV：10~20 の回答数 2 のため検定不能
標準液調製溶媒の種類	平均値：フィプロニルと同様の傾向無 室間精度 CV：ジクロロメタン<	平均値：同左 室間精度 CV：アセトン>その他	平均値：同左 室間精度 CV：ヘキサン>アセトン、ヘキサン>その他	平均値：アセトン>その他 室間精度 CV：

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
	アセトン、アセトン>その他			
内標準使用・不使用	室間精度 CV: 使用<不使用	室間精度 CV: シマジンと同様の傾向有	室間精度 CV: 同左	室間精度 CV: 同左
内標準液調製溶媒の種類	平均値: イソプロチオランと同様の傾向有	平均値: ジクロロメタン<アセトン	平均値: イソプロチオランと同様の傾向有	ジクロロメタンの回答数 1
内標準液調製からの経過時間	室間精度 CV: 30~90 日<180~360 日	室間精度 CV: シマジンと同様の傾向無	室間精度 CV: シマジンと同様の傾向無	回答数不足
装置検出下限値の試料換算値 (μ g/L)	室間精度 CV: 0.01 未満<0.1~1	室間精度 CV: 0.01 未満<0.1~1	室間精度 CV: シマジン・イソプロチオランと同様の傾向有	回答数不足
分析法検出下限値算出	室間精度 CV 実施<無実施	室間精度 CV について、シマジンと同様の傾向有	CV	室間精度 CV について、シマジンと同様の傾向有
分析法検出下限値 (μ g/L)	室間精度 CV について、フェノブカルブと同様の傾向無	室間精度 CV について、フェノブカルブと同様の傾向無	室間精度 CV 0.1~1<1~10	回答数不足
定量方法	室間精度 CV: 絶対検量線法>内標準法	室間精度 CV: 同左	室間精度 CV: シマジン・イソプロチオランと同様の傾向不明瞭	室間精度 CV: シマジン・イソプロチオランと同様の傾向有
定量に用いた検量線の位置*	平均値: イソプロチオランと同様の傾向有	平均値: 0.25~0.5<0.5~0.75	平均値: イソプロチオランと同様の傾向無	平均値: イソプロチオランと同様の傾向有
検量線の種類	平均値: フェノブカルブと同様の傾向有 室間精度 CV: 直線 (重みづけあり) <二次曲線	平均値: フェノブカルブと同様の傾向無 室間精度 CV: シマジンと同様の傾向無	平均値: 直線 (重み付けなし) <二次曲線 室間精度 CV: シマジンと同様の傾向有	平均値: フェノブカルブと同様の傾向無 室間精度 CV: シマジンと同様の傾向無
検量線の切片 (近似における原点の取り扱い方法)	平均値: イソプロチオランと同様の傾向有	平均値: 原点を通す>原点を通さない	平均値: イソプロチオランと同様の傾向無	平均値: イソプロチオランと同様の傾向有

*内部標準法を採用した機関が定量に用いた気検量線の位置は、内標準との指示値の比を使って算出する必要があるが、この解析では、標準液と試料で内標準の指示値が同じであったと仮定している。

農薬混合標準液に含まれる農薬の種類数に関して、30 種以上だと定量濃度の平均値が 30 種未満に比べて小さくなる傾向がフィプロニルを除く 3 種の農薬に共通して認められた。室間精度 CV は、10~20 種に比べて 30 種以上で小さくなる傾向がフィプロニルを除く 3 種の農薬に共通して認められた。フィプロニル以外の農薬で認められた水準間の平均値と室間精度 CV の違いは、標準液の GC/MS (/MS) 分析で農薬が誘起するマトリックス効果の影響と推察される。フィプロニルの分析には、4 機関が GC/MS、2 機関が GC/MS/MS、42 機関が LC/MS/MS を採用したと回答したのに対して、他の 3 種の農薬の分析には、9 割強の機関が GC/MS 又は GC/MS/MS を採用したと回答しており、混合農薬標準液に含まれる農薬の種類数

で設定した各水準の要素は異なる分析方法で得られたもので構成されている。GC/MS(/MS)分析でみられるマトリックス効果と、LC/MS/MS (ESI) 分析でみられるマトリックス効果は、発生のメカニズムが異なるので、検定結果においてフィプロニルが他3種の農薬と同様の傾向が認められなかったと考えられる。

標準液調製溶媒の種類によってフィプロニルで平均値に統計上有意差が認められたが、溶媒の影響を理論的に解釈することが難しく、アセトンの回答数が4と少なかったことの影響が疑われた。

4種の農薬に対して内標準を使用することで室間精度 CV が小さくなる傾向が認められた。定量方法で設けた水準間の検定結果においても、シマジンとイソプロチオランの内標準法による測定結果の室間精度 CV が絶対検量線法に比べて有意に小さく、同様の傾向がフェノバルブでも認められた。具体的な補正効果としては、GC/MS(/MS)用農薬標準液とGC/MS(/MS)供試試料検液で溶媒の種類が違っていた回答した機関でのGCカラムへの導入力の変動補正効果をあげることができる。

ジクロロメタンで調製した内標準液を使用して測定したイソプロチオランの平均濃度は、アセトンで調製した内標準液を使用して測定した場合に比べて有意に低かった。同様の傾向は、シマジンとフェノバルブで見られた。内標準調製溶媒の種類と定量結果との関係を合理的に説明することはできなかった。

内標準の調製からの経過時間に関しては、シマジンで室間精度 CV に有意差が見られた。同様の傾向は、イソプロチオランで見られたが、フェノバルブでは見られなかった。こうした検定結果を合理的に説明することはできなかった。

装置検出下限値が0.01~0.1 ng/Lの機器を使って分析したシマジンとイソプロチオランの室間精度 CV は、検出下限値が0.1~1.0 ng/Lの機器を使って分析した機関に比べて有意に小さかった。両農薬に関しては、定量下限値が大きい機器を使って分析すると、測定値の室間精度 CV が大きくなる傾向が見られた。一方、フェノバルブでは、こうした傾向が認められなかった。フェノバルブが、装置検出下限値が低い装置を使って分析すれば、精度を確保しやすいという原則に従わなかった原因を推定することはできなかった。

試料の機器分析の指示値が、検量線作成用最小濃度標準液の指示値より小さかった、または最大濃度標準液の指示値より大きかったと回答した機関が、シマジンで3/182、イソプロチオランで10/136、フェノバルブで6/127、フィプロニルで3/44あった。これらの機関には、内標準法を採用した機関が含まれるので、検量濃度範囲内で定量した機関が少しはあったと思われる。一応検量線の範囲外とした水準の濃度の平均値に偏りと室間精度 CV の大きさに有意差は認められなかったが、精度管理上問題があるので改善が必要である。

イソプロチオランで定量に用いた検量線の位置が0.25~0.5の水準の平均値が0.5~0.75に比べて有意に小さかった。同様の傾向がシマジンとフィプロニルで認められたが、フェノバルブでは認められなかった。検量線の不確かさは、検量濃度範囲の中心で小さ

くなる傾向があることが知られているが、本調査結果では、検量濃度の中心で検量線を用いて求めた濃度が全体の平均値に近くなる、あるいは、室間精度 CV が小さくなる傾向を認めることはできなかった。

総括評価

本年度は、昨年度と同様に要監視項目を対象にしていたが、参加機関数が 10～20 機関減少した。国内の環境分析機関において本調査への関心が下がっている兆候ではないか注視していく必要があると思われる。

外れ値に関しては、計算間違いによるものが複数あった。それらは、分析者以外の確認がなされていたので、計算間違いを分析者以外の者が気づきやすくするための方策がとられる必要がある。報告書の様式を本節の中で提案しているので参考にしてほしい。提案者としては、分析者が、提案した様式の報告書を作成する段階で計算間違いに気づくことも期待している。

試料希釈に関して、実施要領では 1000 倍希釈を要求していたが、それ以外の希釈を行った機関がシマジンで 6 機関、イソプロチオランで 5 機関、フェノブカルブで 6 機関あった（フィプロニル無）。これらのうちの 2 機関又は 1 機関は規定よりの低い倍率で希釈（400 倍又は 500 倍）していた。本調査は、設定濃度における分析精度を評価することを目的としているので、実際の分析で実施しない操作（この場合は抽出前の試料の濃縮）を行わないように注意してほしい。

本年度調査結果は、分析法として直接導入-LC/MS/MS が抽出操作+GC/MS(/MS)に比べて精度管理上アドバンテージがあることを示唆している。さらに、原因を推測することができなかったが、機器分析法の比較では、GC/MS/MS が GC/MS に比べてアドバンテージ（室間精度 CV を下げる）があることも示唆している。また、GC/MS(/MS)分析では、内標準法が有効であることが確認できた。今後の分析法選定の参考にさせていただきたい。

抽出操作に関しては、希釈試料をいれた容器の洗い込みが精度管理上重要であることが示唆された。

固相抽出操作に関しては、様々な固相抽出の脱水・乾燥方法が採用されていた。それらと定量精度の解析では、整合性がある関係性を見つけられず、適切な方法を提示することができなかった。今後、水中農薬の固相抽出-機器分析の室間精度を向上させるには、告示法の中で固相の脱水・乾燥方法が規定される必要があると考えるが、固相カラムの水分残存量自体を計測して乾燥の終点を決めるような方法も検討されることを期待する。

固相カラムの溶出溶媒として約 7 割の機関がアセトンを使用し、そのうちの約 9 割の機関が脱水を実施しないで GC/MS(/MS)分析を行っていた。本調査では、抽出液に残存する水分量を推定できなかったが、水分は GC/MS(/MS)分析の感度変動を招いたり、MS やカラムにダメージを与えたりするという報告があるので、アセトン抽出液の脱水方法については告示法の中で詳細に規定される必要があるだろう。

本調査において、市販の農薬混合標準原液に含まれる農薬の種類数が、主に GC/MS(/MS)

で定量した農薬の平均値と室間精度 CV に影響することが確認された。昨年度の農薬の調査でも同様の影響が確認されており、標準液に含まれる農薬の種類数が分析精度に及ぼす影響について、今後検討が進むことを期待したい。

(c) 今後の課題

本調査結果の解析では、配布試料を水で希釈した後の保管期間、固相抽出操作の通液後の固相カラムの脱水・乾燥方法、アセトン溶出液の脱水方法及び定量用農薬標準液に含まれる農薬の種類数が室間精度に関係することが示唆された。今後、精度管理対象農薬の種類を変えて実施する時に、これらの関係を明瞭することを目的に加えて調査することを期待する。

実環境水試料に残留する分析では、水中の溶解性有機物で農薬と一緒に抽出されるマトリックスの影響により分析値の精度が低下することが指摘されている。平成 7 年度の調査において、灯油 (0.4mg/L) を添加した模擬排水試料中のシマジンが取り上げられているが、河川水に遍在する可溶性有機化合物が分析精度に与える影響の把握、サロゲートの使用等のマトリックス効果軽減方法の評価は、実施されていない。

そこで、疑似環境試料マトリックスを添加した試料を使った調査が実施されることを期待する。

2.3 共通試料3（模擬大気試料：無機元素）

（1）ニッケル

（a）外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は 118 で、共通試料3の項目中で鉛に次いで多かった。「ND」等の検出不足が 1 回答、Grubbs の検定による外れ値は 5 回答（小さい値 3 回答、大きい回答 2 回答）であった。外れ値等棄却後の 112 回答の平均値は 4.93 ng/mL、室間精度 CV は 3.99 %であった。回答のヒストグラムは非常にシャープな分布で、平均値と中央値（4.91 ng/mL）はほぼ一致しており、また設定濃度（5.00 ng/mL）とも近い値であり、全体的には良好な結果であった。

分析方法は、「大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」に規定されている ICP 質量分析法が 115 回答とほとんどであったが、ICP 発光分光分析法が 3 回答でそのうち 1 回答が「ND」であった。ICP 質量分析法の 115 回答のうち、5 回答が Grubbs の検定による外れ値（棄却率 4.3%）であった。外れ値棄却後の平均値は、ICP 質量分析法と ICP 発光分光分析法でそれぞれ 4.93 ng/mL と 4.86 ng/mL であった。

2) 個別機関外れ値等の評価

棄却された回答へのアンケート結果の概要を表 2-2-3-1(1)に示した。118 回答のうち、外れ値となったのは 6 回答で、計算ミスや報告書の記入ミスが疑われるものが 3 回答と最も多く、ICP 発光分光分析法の感度不足のために ND となったものが 1 回答、原因不明が 2 回答であった。

表 2-2-3-1(1) 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 小	ICP 質量分析法	(回答なし)	試料を 20 倍希釈して測定しており、同一機関から報告されたマンガンの分析結果も同様に約 20 分の 1 の値となっていることから、希釈後の測定値をそのまま報告したと思われる。
B	Grubbs 大	ICP 質量分析法	検量線等について検討したが、原因の究明には至らなかった。	ニッケルと同様に鉛も高値であったが、その他の項目の分析結果は設定値とほぼ一致していた。標準原液や内標準が同一であることから、ニッケルの高値の原因は不明である。
C	ND	ICP 発光分光分析法	感度の良くない方法で測定した(ICP-OES)。	報告書の生データを確認したところ、試料溶液においてニッケルの発光強度が検出されておらず、感度不足により検出下限値以下となったと考えられる。
D	Grubbs 小	ICP 質量分析法	報告単位の記載間違い	アンケートの回答通り、ng/mL で分析値を報告すべきところを、mg/L で報告したことが理由であると考えられ

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
				る。
E	Grubbs 小	ICP 質量分析法	(回答なし)	他の項目の分析結果も設定値の約 10 分の 1 であることから、試料または標準原液の希釈率を 10 倍間違えていると考えられる。
F	Grubbs 大	ICP 質量分析法	(回答なし)	ニッケルの定量に m/z 58 を使用しているが、試料中に鉄が共存する場合には $^{58}\text{Fe}^+$ の同重体干渉が問題となるので、m/z 60 を使用すべきである。多元素混合標準液を用いており、アルミニウム、鉄、ニッケルは高値であるが、亜鉛と鉛は設定濃度とほぼ一致した値であった。検量線も問題なく、さらに濃度チェック用サンプルの測定も実施していると思われることから、希釈や単純な計算ミスが原因とは考えられず、原因は不明である。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分 (公的機関 (都道府県・市)、民間機関)

外れ値となった回答は、公的機関で 50 回答のうち 2 回答 (棄却率 4.0%)、民間機関で 67 回答のうち 3 回答 (棄却率 4.5%) であり、棄却率は同等であった。外れ値棄却後の平均値は、公的機関 (4.90 ng/mL) と民間機関 (4.95 ng/mL) でほぼ一致しており、室間精度 CV も同程度であった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得 (ISO9001~9003・ISO/IEC17025 等)

いくつかの水準間で平均値や室間精度 CV に違いは認められたが、分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

3) 分析者の経験度 (経験年数、年間の分析試料数)

いくつかの水準間で平均値や室間精度 CV に違いは認められたが、分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

4) 分析全体—その他

分析担当者以外の分析結果の確認、分析担当者の分析経験、分析に要した日数については、明確な影響を認められなかった。

5) 分析方法等—分析法

「ICP 質量分析法」の 110 回答に対して「ICP 発光分光分析法」がわずか 2 回答であり、平均値はそれぞれ 4.93 ng/mL 及び 4.86 ng/mL であった。

5) 分析方法等—使用した水

回答数が限られているために有意な差は認められなかったが、「蒸留水」の水準（4 回答）について、他の水準と比較して平均値が 4.79 ng/mL と若干低く室間精度 CV が 5.60%と若干悪い結果となった。

6) ICP 質量分析法の前処理—ろ過、希釈率

試料希釈率について、「2 以上 5 未満」の水準の室間精度 CV が「1（無希釈）」の水準と比較して有意に悪い結果となった。また同水準は、「5」及び「10」の水準と比較しても室間精度 CV が若干悪い結果であった。低倍率の希釈操作が室間精度 CV 悪化の原因となっていると考えられる。

ろ過等の操作については、明確な影響は認められなかった。

8) ICP 質量分析法の装置条件

いくつかの要因において水準間で平均値や室間精度 CV に有意な差が認められたが、明確な影響を与える要因は認められなかった。

9) ICP 質量分析法の測定条件

内標準の添加方法の要因において、「オンラインで添加」と「試験液に事前に添加」の水準間に室間精度 CV に有意な差が認められた（それぞれ 3.67%及び 5.14%）。一般的には、両者が同等あるいは「試験液に事前に添加」の水準で室間精度 CV が良好になることが予想され、ほかの項目（亜鉛、鉛、鉄、アルミニウム）ではそのような結果になったが、ニッケルにおいては逆の結果となった。

その他の測定条件に関する要因については、明確な影響は認められなかった。

11) 標準物質（標準物質の調製法、標準原液のメーカー及び調製・購入からの経過月）

明確な影響は認められなかった。

12) 検量線の作成等

空試験の指示値/試料の指示値について、「0.005 未満」、「0.005 以上 0.01 未満」、「0.01 以上 0.02 未満」、「0.02 以上 0.04 未満」、「0.04 以上」の 5 水準で比較をしたところ、「0.01 以上 0.02 未満」及び「0.02 以上 0.04 未満」の水準において、ほかの水準と比較して室間精度 CV が有意に悪い結果となった。

他の要因については、明確な影響は認められなかった。

13) IDL 及び MDL

明確な影響は認められなかった。

14) 試料の保存状況（方法・時間・温度）

明確な影響は認められなかった。

(c) 過去の結果との比較

ニッケルの調査は、平成 56 年、57 年、60 年にコールフライアッシュを、昭和 58 年、平成 3 年に下水汚泥を、昭和 59 年に海底質を、平成元年に茶葉を使用して含有量試験を実施しているが、前処理法や分析方法が今回の模擬大気試料と大きく異なるため、結果の比較は行わなかった。

試料の組成等が比較的類似した調査としては、平成 5 年度、12 年度に模擬水質試料中のニッケルの分析を実施している。今年度の調査結果と比較するため、ICP 質量分析法の結果のみを抜粋した結果を表 2-2-3-1(2)にまとめた。なお、表中の水質試料の結果については、比較を容易にするために mg/L を ng/mL に換算して記載している。回答数や試料の組成は異なるものの、同濃度レベルの調査結果において室間精度 CV が年々小さくなってきており、装置の改良と普及に伴って全体的な技能が向上していると考えられる。

表 2-2-3-1(2) 過去の結果との比較（ICP 質量分析法のみを抜粋）

年度	試料	回答数	平均値 (ng/mL)	室間精度		設定濃度 (ng/mL)
				SD(ng/mL)	CV%	
H05 年度	模擬水質試料	5 (153 中)	16.2	3.85	23.8	15
H12 年度	模擬水質試料	74 (362 中)	11.9	1.17	9.8	12
R02 年度	模擬大気試料	110	4.93	0.197	3.99	5.00

(d) 総括

今回のニッケルの調査については、平均値が設定濃度とほぼ一致し、室間精度 CV も 3.99%と非常に良好な結果であった。これは、今回の共通試料が共存成分を添加しない多元素混合溶液として調製され、さらに ICP 質量分析装置で直接測定が可能な濃度レベルであったため、種々の分析条件が分析値に及ぼす影響がほとんどなかったためであると考えられる。ただし、 m/z 58 を測定に使用している回答があったが、試料溶液に鉄が共存する場合には $^{58}\text{Fe}^+$ による同重体干渉が問題となる。環境分析においては、ニッケルを含む試料には一定程度の鉄が共存すると考えられるので、ニッケルの測定に m/z 58 を使用するの是不適切である。また、空試験値の影響が若干認められたが、これはニッケルがステンレスの構成成分として様々な用途で使用されていることを反映していると思われる。ニッケルの空試験値が高濃度に検出された場合、鉄やクロムが同時に検出された場合にはステンレスからの汚染が考えられるので、実験室環境の改善や使用器具類の変更が必要である。

最後に、棄却された回答の多くは、計算違いや記載ミスが原因であると思われるものであった。また、日常的な装置の点検やバリデーション（検量線の傾き、検量線の直線性、

装置検出下限値等の確認)を実施すれば防げられるケースも散見された。改めて指摘するまでもないが、分析目的に合致した分析法と前処理法を適切に選択し、最適化された分析条件を一定にしたうえで、得られた測定値について生データを含めて慎重に確認することが非常に重要である。

(2) 亜鉛

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は 115 で、共通試料 3 の項目中で 3 番目に多く、外れ値となったのは Grubbs の検定による 3 回答（小さい値 2 回答、大きい回答 1 回答）のみであった。外れ値等棄却後の 112 回答の平均値は 12.8 ng/mL、室間精度 CV は 16.6%であった。ヒストグラムは図 2-2-3-2(1)に示すように他の詳細項目と比較してブロードな分布であったが、平均値と中央値（12.3 ng/mL）はほぼ一致しており、また設定濃度（12.0 ng/mL）とも近い値となった。

分析方法は、ほかの項目と同様に「大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」に規定されている ICP 質量分析法が 112 回答とほとんどであったが、ICP 発光分光分析法が 3 回答であった。ICP 質量分析法の 112 回答のうち、3 回答のみが Grubbs の検定による外れ値（棄却率 4.3%）であったが、これは棄却限界値の下限值及び上限値がそれぞれ 5.56 ng/mL 及び 20.0 ng/mL と非常に幅広い分布であったためであると考えられる。外れ値棄却後の平均値は、ICP 質量分析法と ICP 発光分光分析法でそれぞれ 12.9 ng/mL と 10.1 ng/mL であり、回答数は限られるものの ICP 発光分光分析法の平均値は有意に低い値であった。

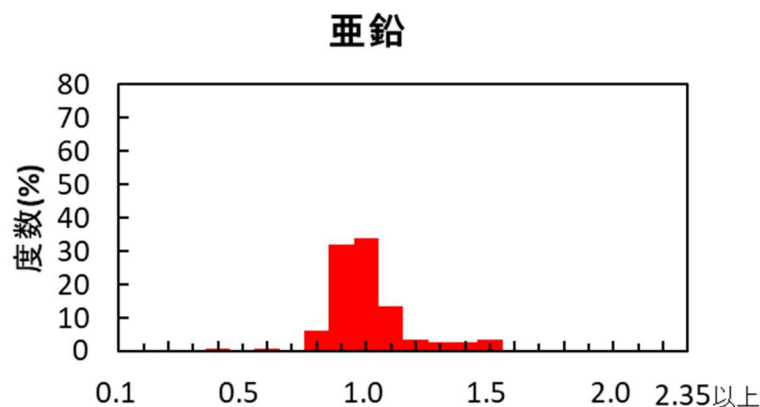


図 2-2-3-2(1) 亜鉛のヒストグラム

2) 個別機関外れ値等の評価

棄却された回答へのアンケート結果の概要を表 2-2-3-2(1)に示した。115 回答のうち、外れ値となったのは 3 回答で、計算ミスや報告書の記入ミスが疑われるものが 2 回答、原因不明が 1 回答であった。

表 2-2-3-2(1) 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 大	ICP 質量分析法	検量線作成時の高濃度標準液直後の測定だった為、装置内部に残留していた亜鉛が試料に上乗せされてしまった。	検量線作成用標準液の最大濃度は 100 ng/mL であり、アンケートの回答であるメモリーが主要因とは考えられない。また、定

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
				量法として絶対検量線法を使用したこともアンケートに言及されていたが、試料溶液の組成や他の項目の分析結果からも主要因ではないと考えられる。 5回の分析結果のいずれも設定値よりも2倍以上高値であり、またそのばらつきも非常に大きかったことから、検量線作成用標準液の調製ミスや、蒸留水使用による汚染などが疑われるが、詳細は不明である。
B	Grubbs 小	ICP 質量分析法	報告単位の記載間違い	アンケートの回答通り、ng/mLで分析値を報告すべきところを、mg/Lで報告したことが理由であるとされる。
C	Grubbs 小	ICP 質量分析法	(回答なし)	他の項目の分析結果も設定値の約10分の1であることから、試料または標準原液の希釈率を10倍間違えていると考えられる。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分 (公的機関 (都道府県・市)、民間機関)

外れ値となった回答は、公的機関の50回答では0回答、民間機関で65回答のうち3回答 (棄却率 4.6%) であった。外れ値棄却後の平均値は、公的機関 (12.6 ng/mL) と民間機関 (12.9 ng/mL) とほぼ一致しており、室間精度 CV は同程度に悪い (17.3%及び 16.1%) 結果であった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得 (ISO9001~9003・ISO/IEC17025 等)

ISO/IEC 17025 (ガイド 25) に関して「有り」の水準で「無し」の水準と比較して室間精度 CV が有意に小さい (10.1%及び 17.9%) 結果となったが、それ以外については明確な影響は認められなかった。

3) 分析者の経験度 (経験年数、年間の分析試料数)

いくつかの水準間で平均値や室間精度 CV に違いは認められたが、分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

4) 分析全体—その他

分析担当者以外の分析結果の確認、分析担当者の分析経験、分析に要した日数については、明確な影響を認められなかった。

5) 分析方法等—分析法

「ICP 質量分析法」の 112 回答に対して「ICP 発光分光分析法」がわずか 3 回答であり、平均値はそれぞれ 12.9 ng/mL 及び 10.1 ng/mL と「ICP 発光分光分析法」の水準で有意に小さい値となった。これは、ICP 発光分光分析法を使用した 1 機関の分析結果が 5.74 ng/mL であり、外れ値としては棄却されなかったものの非常に低値であったためである。なお、この機関の分析結果はほかの項目においても Grubbs の検定による小さい値として外れ値となっており、分析全体に問題があったと考えられる。

6) 分析方法等—使用した水

分析結果に影響は認められなかったが、「蒸留水」及び「イオン交換水」がそれぞれ 4 回答及び 3 回答であった。亜鉛は水の不純物として最も問題となる元素の一つであり、ng/mL レベルの分析には「超純水」を使用すべきである。

7) ICP 質量分析法の前処理—ろ過、希釈率

これらの操作については、明確な影響は認められなかった。

8) ICP 質量分析法の装置条件

いくつかの要因において水準間で平均値や室間精度 CV に有意な差が認められたが、明確な影響を与える要因は認められなかった。

9) ICP 質量分析法の測定条件

セリウムまたはバリウムによる酸化物イオン生成比 (%) の要因において、「0.5 %未満」、「0.5%以上 1.0%未満」、「1.0%以上 1.5%未満」、「1.5%以上 2.0%未満」、「2.0%以上」の水準間で比較したところ、「0.5%未満」の水準において「0.5%以上 1.0%未満」、「1.0%以上 1.5%未満」及び「1.5%以上 2.0%未満」の水準と比較して室間精度 CV に有意に小さい値となった。酸化物イオン生成比は、プラズマ温度の指標であり、その値が小さいほど高温なプラズマである。亜鉛はイオン化エネルギーが比較的大きいことから、低温のプラズマ条件では試料の液性（酸濃度）や主要成分の組成変化により感度が大きく変動することが知られており、とくに環境試料の分析においては高温のプラズマ条件を使用することが望ましい。なお、装置のメーカーの要素において平均値と室間精度 CV に有意な差が認められたが、メーカーにより酸化物生成比が若干異なる傾向であったことが一因であると思われる。

その他の測定条件に関する要因については、明確な影響は認められなかった。

10) 標準物質

検量線標準液調製からの経過日(日)の要因について、「30 日以上」の水準において「1 日未満」の水準と室間精度 CV に有意な差異が認められた (31.1%及び 13.5%)。亜鉛は溶液保管中における保管容器からの溶出や雰囲気からの汚染の影響を特に受けやすく、特にブ

ランク溶液の汚染に起因するバックグラウンド上昇が避けられない元素である。バックグラウンドの統一の観点からも、標準液は用時調製が望ましい。

その他の要因については明確な影響は認められなかった。

11) 検量線の作成等

明確な影響は認められなかった。

12) IDL 及び MDL

MDL の要因について、「0.04 ng/mL 未満」、「0.04 ng/mL 以上 0.1 ng/mL 未満」、「0.1 ng/mL 以上 0.4 ng/mL 未満」、「0.4 ng/mL 以上 1 ng/mL 未満」「1ng/mL 以上」の水準で比較したところ、室間精度 CV において「0.04 ng/mL 未満」及び「0.04 ng/mL 以上 0.1 ng/mL 未満」の水準（9.26%及び 5.49%）と、「0.1 ng/mL 以上 0.4 ng/mL 未満」及び「0.4 ng/mL 以上 1 ng/mL 未満」の水準（22.0 及び 23.0%）でそれぞれ有意な差が認められた。これらの結果は、MDL が 0.1 ng/mL を超える（平均値の 100 分の 1 を超える）場合に、測定値のばらつきが大きくなる傾向を示すものである。亜鉛のように、比較的操作用ブランクの大きい元素については、MDL の大きさは操作用ブランクの大きさを反映していると考えられるため、MDL が大きい水準で室間精度 CV が悪化するのとは妥当であると考えられる。

その他の要素については、明確な影響は認められなかった。

13) 試料の保存状況（方法・時間・温度）

明確な影響は認められなかった。

（c）過去の結果との比較

試料の組成や前処理法が比較的類似した調査としては、平成 17 年度、25 年度に模擬水質試料中の亜鉛の分析を実施している。今年度の調査結果と比較するため、ICP 質量分析法の結果のみを抜粋した結果を表 2-2-3-2(2)にまとめた。なお、表中の水質試料の結果については、比較を容易にするために mg/L を ng/mL に換算して記載している。

なお、過去の模擬水質試料には共存物質が添加されており、平成 17 年度試料には NaCl が 15 mg/L、平成 25 年度試料には NaCl が 23.5 mg/L、MgCl₂ が 5.0 mg/L、Na₂SO₄ が 3.9 mg/L、CaCl₂ が 1.1 mg/L、KCl が 0.7 mg/L、NaHCO₃ が 0.2 mg/L 含まれている。一方で今年度の模擬大気試料には共存物質が添加されていないことに加え、模擬水質試料の分析において実施される酸処理等の前処理を施さないにも関わらず、同濃度レベルの調査で室間精度の悪化が認められる。さらに、同様の比較を行ったニッケルや鉛では室間精度の改善が見られることから、亜鉛に関してはより一層の技能の向上が求められる。

表 2-2-3-2(2) 過去の結果との比較 (ICP 質量分析法のみを抜粋)

年度	試料	回答数	平均値 (ng/mL)	室間精度		設定濃度 (ng/mL)
				SD (ng/mL)	CV%	
H17 年度	模擬水質試料	106 (353 中)	26.1	2.45	9.4	26
H25 年度	模擬水質試料	168 (351 中)	14.6	2.01	13.8	15
R02 年度	模擬大気試料	109	12.9	2.03	15.8	12.0

(d) 総括

詳細項目 5 項目の中で顕著に室間精度 CV が悪く、ICP 質量分析法としては、その回答の室間精度 CV は 15.8% と非常に大きいものであった。特に今回の配布試料は、共存物質無添加の多元素混合溶液を直接分析することを前提にしており、PM2.5 の分析に限らず、環境分析全般の視点からも設定値の 12.0 ng/mL は特段低い値ではないことから、環境モニタリング全般に関わる大きな課題であると思われる。今回の調査においては、結果的に Grubbs の条件による外れ値が 3 回答のみであったが、全体的な分析法の課題は、共通試料 3 の詳細項目の中で最も大きいと考えられる。

ICP 質量分析法による亜鉛分析の課題としては、大きくブランクコントロールと装置条件の最適化の二つが挙げられる。まず、亜鉛は環境中に普遍的に存在する元素であり、また微量元素分析で汎用的に使用される樹脂やゴム製品（実験用手袋やポンプチューブなど）に不純物として含まれることから、操作ブランクの低減（ブランクコントロール）が困難な元素の代表例に挙げられる。空試験値を低減するためには、実験室環境を清浄に保ち、使用器具類の洗浄を十分に実施したうえで、使用する試薬や超純水を統一し、できるだけ希釈や前処理の手順を簡素化することが重要である。ICP 質量分析装置の測定条件に関しては、前述のように亜鉛は比較的イオン化エネルギーが高く、試料溶液の組成の変化（酸濃度を含む）や、プラズマ条件の変化により信号強度が大きく影響を受けることが知られている。そのため、検量線作成用標準液と試料溶液について酸濃度や主成分組成を厳密に統一することや、できるだけ高温のプラズマ条件を使用することが望ましい。今回の調査では、プラズマ温度の指標として酸化物の生成比を要因の一つとして解析を行ったが、実際に酸化物生成比 0.5% 未満の水準で室間精度 CV が良好な結果が得られている。したがって、一般的には環境分析においては高温のプラズマ条件（ロバスト条件と呼ばれる）を使用することが推奨される。ただし、ロバスト条件と測定感度はトレードオフの関係があるので、多元素分析を実施するには適切な条件の設定が重要となる。

最後に、棄却された回答の多くは、計算違いや記載ミスが原因であると思われるものであった。また、日常的な装置の点検やバリデーション（検量線の傾き、検量線の直線性、装置検出下限値等の確認）を実施すれば防げられると思われるケースも散見された。改めて指摘するまでもないが、分析目的に合致した分析法と前処理法を適切に選択し、最適化された分析条件を一定にしたうえで、得られた測定値について生データを含めて慎重に確認す

ることが非常に重要である。

(3) 鉄

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は 113、棄却数は 10 回答であり、棄却率は 8.85%であった。棄却されたのはすべて Grubbs の検定による外れ値（小さな値 3、大きな値 7）であった。棄却後（103 回答）の平均値は 47.6 ng/mL で、標準偏差は 1.71 ng/mL、室間精度 CV は 3.60%であった。Grubbs の検定の下限值は 41.8 ng/mL で、上限値は 53.4 ng/mL と下限値の 1.3 倍程度であった。ヒストグラムは、平均値をピークとしたシャープな山型であった。

分析方法は、ICP 質量分析法が 108 回答で、外れ値が 8 回答（小さな値 2 回答、大きな値 6 回答）、ICP 発光分光分析法が 5 回答で、外れ値が 2 回答（小さな値 1 回答、大きな値 1 回答）であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

棄却された機関へのアンケート結果や添付された生データ等から棄却原因を推定した。

生データから再計算した値が外れ値でなかった 7 回答の詳細は以下のとおりである。2 回答は検量線が上に凸であったために試料の濃度が過大評価されたケースで、対象試料に近い 0 から 100 ng/mL の範囲で検量線を再計算すると外れ値でなくなった。空試験値の引き忘れ、単位の間違い、希釈倍率の間違いが各 1 回答あった。1 回答は空試験の濃度を差し引くべきところで空試験の生カウントを差し引いたと推察された。1 回答は絶対検量線法で再計算すると外れ値でなくなったため、内標準元素(Sc)の濃度や測定条件が不適切で、内標準の変動と鉄の変動が合っていなかったと考えられる。

計算以外の原因により外れ値になったと考えられる 3 回答の詳細は以下のとおりである。1 回答は、10 倍希釈して ICP 発光分光分析法で測定したケースであり、装置の定量下限付近まで希釈したために正確に定量できなかったと考えられる。2 回答は検量線や希釈倍率に問題はなく、分析操作の過程で鉄が混入（コンタミ）したと考えられた。

表 2-2-3-3(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析方法	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	ICP 質量分析法	Grubbs 大	検量線の作成ミス	0-5000 ng/mL の検量線が上に凸であったために試料の濃度が過大評価された。100 ng/mL 以下の範囲で検量線を作成して再計算すると外れ値ではなくなった。
B	ICP 質量分析法	Grubbs 大	濃度算出の際にブランク値を差し引かなかったこと。	空試験値を差し引かなかったため試料の濃度が過大評価された。報告された生データから計算した値は外れ値ではなかった。
C	ICP 発光分光分析法	Grubbs 小	感度の良くない方法で測定した(ICP/OES)。検量線の濃度範囲が高かった。	報告された生データから計算すると、外れ値ではなかった。AES で測定して正しい値を出した機関はあ

機関	分析方法	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
				り、検量線も問題なかった。計算過程の記録がないので推測になるが、空試験値を差し引く際に、(試料中铁濃度) - (空試験値に相当する鉄濃度) を計算するべきところで、(試料中铁濃度) - (空試験値の生カウント) を計算した可能性がある。
D	ICP 発光分光分析法	Grubbs 大	ガラス器具使用による汚染	ガラスからの汚染があったかどうか不明。10 倍希釈したために AES で正確に定量困難なほど低濃度になった。
E	ICP 質量分析法	Grubbs 大	検量線作成時の高濃度標準液直後の測定だった為、装置内部に残留していた鉄が試料に上乗せてしまいました。	検量線は問題なし。鉄がコンタミした可能性がある。
F	ICP 質量分析法	Grubbs 小	報告単位の記載間違い	装置が表示する単位 mg/L のまま数値を報告した。
G	ICP 質量分析法	Grubbs 大	直前に分析したサンプルの影響かと思われる。	シーケンス (測定した順に、検体名と生カウントを記録した表) が提出されていないため、直前サンプルの影響があったかどうかは不明。100 ng/mL 以下の範囲で検量線を作成して再計算すると外れ値ではなくなった。0-2000 ng/mL の検量線が上に凸であったために試料の濃度が過大評価されたと考えられる。
H	ICP 質量分析法	Grubbs 大		報告された生データから絶対検量線法で計算すると外れ値でなくなった。内標準の濃度や測定条件が不適切で、内標準の変動と鉄の変動が合っていなかったと考えられる。
I	ICP 質量分析法	Grubbs 小		検量線の直線性などに問題はなかった。20 倍希釈と報告しているが 200 倍希釈の間違いであれば外れ値ではなくなる。
J	ICP 質量分析法	Grubbs 大		検量線は問題なし。鉄がコンタミした可能性がある。

(b) 要因別の解析

外れ値棄却後の 103 回答の要因解析において鉄濃度の平均値に明確な違いが見られた要因は、資料編に示した項目の中では分析主担当者の経験年数だけであった。1 年未満 (48.4 ng/mL) および 1 年以上 2 年未満 (48.1 ng/mL) の場合が 10 年以上 (46.6 ng/mL) より有意に高い値となった。僅かな差ではあるが、分析主担当者の経年年数が長い方が分析操作過程におけるコンタミネーションを防ぐことができた可能性がある。

なお、外れ値棄却後の 103 回答のうち ICP 質量分析法を選択した 100 回答は、すべてコリジョン・リアクションセルを使用していた。

(c) 過去の結果との比較

過去の類似の調査としては、昭和 61 年度に道路堆積物の調査が行われているが、鉄の分析方法が原子吸光光度法、吸光光度法、蛍光 X 線法であって、ICP 質量分析法や ICP 発光分光分析法を用いていないため、比較は行わなかった。

(d) 総括評価・今後の課題

分析値に悪影響を及ぼす要因は、外れ値の解析を見るとよくわかる。検量線の直線性が悪く、空試験値のばらつきが大きい場合に外れ値となることが多い。また、試料の直前の高濃度標準溶液の影響が残ったと疑われる場合もあったが、検量線のグラフと式だけではなく、シーケンス（測定した順に、検体名と生カウントを記録した表）を保存し、必要に応じて確認すると、そのようなトラブルに気づくことができる。

外れ値棄却後の回答についての解析では、鉄濃度の平均値に明確な違いが見られた要因がほとんどなかった。ICP 質量分析法でも ICP 発光分光分析法でも、どの内標準元素 (Co、Y、In、Ga、Ge、Rh、Sc) やコリジョンガス (He、H₂) を使用しても、器具や装置を清浄に保ち、装置を安定した状態に調整し、検量線の直線性や内標準元素の測定条件を最適化していれば、良い値が得られたといえる。

(4) 鉛

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な傾向

回答数は120であり、共通試料3（模擬大気試料）中では最も多かった。

これらの分析結果のうち Grubbs の検定による外れ値が15回答（小さな値4、大きな値11）、検出下限値未満が1回答であった。棄却率は全体で13.3%（16回答）、Grubbs の検定による棄却率は12.6%であった。棄却後の回答数は104、平均値は0.996 ng/mL と設定濃度1.00 ng/mL と概略一致し、また標準偏差は0.0421 ng/mL、室間精度 CV は4.22%であり、良好な結果であった。なお、Grubbs の検定の下限値は0.854 ng/mL、上限値は1.14 ng/mL と下限値の1.3倍程度であった。ヒストグラムは、平均値をピークとしたシャープな山型であった。

分析方法は、「大気中の微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアル」無機元素測定法で規定されている ICP 質量分析法が118回答であり、外れ値15回答であった。他の方法としては、ICP 発光分光分析法、原子吸光法が各1回答と少なかった（なお、ICP 発光分光分析法は外れ値となっていた）。

2) 個別機関の外れ値等の評価

Grubbs の検定で棄却された15回答（小さな値4、大きな値11）、検出下限値未満（ND）の1回答の計16へのアンケート結果の概要等を表2-2-3-4(1)に示す。なお、アンケートの回答数は12（75.0%）であった。

外れ値の原因としては（推定したものを含めて）、計算間違い等の単純な間違いによるもの3回答、試料の希釈が原因のもの4回答、汚染が原因のもの3回答、汚染と試料の両者が原因のもの1回答、感度の良くない方法が原因のもの1回答であり、残りの4回答は不明であった。

今回の試料は ICP 質量分析法として測定可能であるが、比較的に低濃度（設定濃度は1.00 ng/mL）であり、多くの回答では希釈せずに測定していた。しかし、希釈した場合には感度が足りない状態での定量（検量線の極端な低濃度付近での定量）となり、希釈が外れ値の原因となる例が多くみられた。ICP 質量分析法では多項目の同時測定が可能であるが、他項目の多くは鉛よりも高濃度であり、「他項目では希釈して測定しても鉛は希釈しない」また「鉛は低濃度での検量線を作成する」等の配慮が必要と考えられる。

汚染の場合には、空試験値が大きい値（空試験と試料の指示値の比が大きい値）になっており、この値等により原因と推定できた。汚染の具体例としては「ガラス器具」、「ペリスタリックポンプのチューブやコーン」が示されており、適切な対応（洗浄、交換や整備等）が必要と考えられる。

計算間違い等については、計算間違い2回答、報告時の単位間違い1回答であり、確認作業をすることが望まれる。

ND の 1 回答については、感度の良くない方法（ICP 発光分光分析法）の適用であり、今回の試料の鉛濃度（設定濃度は 1.00 ng/mL）では測定は難しいと考えられる。

以上の外れ値の原因を特定できたもの以外に、原因が不明のもの（原因を推定したものを含めて）があり、これらの外れ値の該当の機関では必要に応じて再検討（再分析等）を行って、原因の確認作業をすることが望まれる。

表 2-2-3-4(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析方法	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	ICP 質量分析法	Grubbs 大	不明	空試験値が大きく（空試験と試料の指示値の比 0.73）、汚染等の可能性が考えられる。
B	ICP 質量分析法	Grubbs 小	模擬大気試料濃度に対し、検量線の濃度範囲が高すぎたため。	試料を 10 倍希釈しており、アンケートのとおりと考えられる（多くの回答では希釈していない）。
C	ICP 質量分析法	Grubbs 大	・測定値が 0.1ppb に対して、検量線範囲が 1~25ppb と収まっていなかったこと。 ・内標準元素を Bi (209)ではなく Sc(45)を用いたこと。（使用した混合 STD に TI、Bi が入っていたため）	試料を 10 倍希釈しており、アンケートのとおりと考えられる（多くの回答では希釈していない、また多くの回答は T1 又は In であった）。
D	ICP 質量分析法	Grubbs 大	0.5~50 ng/mL の濃度範囲の検量線で定量したため。	分析条件や添付資料等からは原因は不明である（アンケートの可能性も考えられるが、多くの回答では検量線の最小濃度は 0.1 ng/mL であり、0.5 ng/mL も少なくない）。
E	ICP 質量分析法	Grubbs 大	検量線等について検討したが、原因の究明には至らなかった。	分析条件や添付資料等からは原因は不明であるが、対処した結果（12 月 25 日に同じ方法で再分析を実施したところ 1.01 ng/mL であり、本調査と再分析の間に ICP-MS のペリポンプのチューブ交換とコーンの洗浄を実施している）から、汚染の可能性も考えられる）。
F	ICP 発光分光分析法	ND	感度の良くない方法で測定した。	アンケートのとおりと考えられる。
G	ICP 質量分析法	Grubbs 大	希釈操作時に使用した分析器具の汚染	試料を 10 倍希釈して測定し、低濃度になったことが原因と考えられる。
H	ICP 質量分析法	Grubbs 大	サンプルバイアルをふだん使用していない古い物を使ってしまった。試料量が足りず、共洗いでできなかった。	分析条件や添付資料等からは原因は不明である。
I	ICP 質量分析法	Grubbs 大	ガラス器具使用による汚染	空試験値が大きく（空試験と試料の指示値の比 0.37）、アンケートのように、汚染の可能性が考えられる）。
J	ICP 質量分析法	Grubbs 大	（回答なし）	分析条件や添付資料等からは原因は不明である。
K	ICP 質量分	Grubbs 小	報告単位の記載間違い	アンケートのとおりと考えられる

機関	分析方法	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
	析法			(単位 mg/L として、約 1/1000 の値で報告していた)。
L	ICP 質量分析法	Grubbs 大	(回答なし)	空試験値が大きく(空試験と試料の指示値の比 0.60)、また試料を 10 倍希釈しており、汚染と希釈の可能性が考えられる。
M	ICP 質量分析法	Grubbs 小	(回答なし)	計算間違い(希釈倍率を考慮していない)の可能性が考えられる。
N	ICP 質量分析法	Grubbs 大	○標準液の希釈間違いの可能性 ○内標添加のため、試料を希釈したことによる感度不足・不適切な検量線(等間隔の検量線を引くことが困難な濃度範囲になった)	試料を 2.5 倍希釈し、感度不足が考えられる。なお、標準液の希釈間違い等の可能性も考えられるが、分析条件や添付資料等からは確認できない。
O	ICP 質量分析法	Grubbs 大	・使用器具の洗浄不足 ・標準液の調製方法	分析条件や添付資料等からは原因は不明である(アンケートのように汚染の可能性は考えられるが、空試験等からは確認できない)。
P	ICP 質量分析法	Grubbs 小	(回答なし)	計算間違い(検量線の濃度範囲が、分析条件では 0~0.5 ng/mL、検量線の図では 0~5 ng/mL となっている)の可能性が考えられる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析機関区分(公的機関(都道府県・市)、民間機関)

偏り及び室間精度 CV に関する検定は行っていないが、棄却後の平均値については公的機関(都道府県・市) 0.993 ng/mL、民間機関 0.999 ng/mL、室間精度 CV については公的 4.11%、民間 4.32%であり、平均値、室間精度 CV ともほとんど違いはなかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得(ISO9001~9003・ISO/IEC17025 等)

認証のある場合とない場合で平均値及び室間精度 CV に違いはなかった。

3) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析担当者以外の分析結果の確認は 85.6%の回答で行われていた。

この確認の有無と分析結果との関係について解析した結果、平均値、室間精度 CV とともに確認のあり・なしに違いはみられなかった。

4) 分析者の経験度

分析者の経験年数、年間の分析試料数については、いずれも 5 水準として検定したところ、平均値に関しては水準間に一定の傾向はみられなかった。室間精度 CV に関しては、経験の少ない水準(経験年数「1 年未満」、年間の分析試料数「20 未満」等)で室間精度 CV が小さい値であったが、全体的には水準間に一定の傾向はみられなかった。

分析の経験について、PM2.5 抽出液の試料は 46.2%の回答が経験あり、環境水・地下水・排水は 70.2%、土壌は 57.7%であり、半数程度以上の経験となっていた。いずれの試料とも、各試料に関する分析の経験の有無について、平均値、室間精度 CV とも違いはみられなかった。

5) 試料の受取日及び分析に要した日数

試料の受取日については、1 回答を除き、7 月 26～31 日（多くは 27 日）であった。

分析日数については、1～40 日の範囲に分布していたが、1 日の回答は 65.4%と多かった。平均値、室間精度 CV とも分析日数による違いはみられなかった。

6) 使用した水

使用した水は、ほとんどが超純水（回答の 92.3%）であり、蒸留水、イオン交換水等は少なかった。分析結果との関係については、平均値、室間精度 CV とも水の種類による違いがみられなかった。

7) 分析方法

分析方法は、前記のとおり「大気中の微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」無機元素測定法で規定されている ICP 質量分析法（ICP-MS 法）がほとんどであった。

なお、この調査では他の方法も適用可能としており、ICP 発光分光分析法と原子吸光法が各 1 回答であった。

8) ICP 質量分析法

・前処理（ろ過）

試料は大気中の模擬大気試料（PM2.5 の模擬分解液）として、硝酸 0.3 mol/L に鉛等を溶解した溶液である。この試料中には懸濁物質は存在せず、ろ過は必要としないと考えられたが、5 回答はろ過を実施していた。なお、ろ過による平均値への影響はみられなかった（ろ過ありの平均値は 1.00 ng/mL、なしは 0.996 ng/mL であった）。

・試料の希釈

試料は ICP 質量分析法として測定可能であるが、比較的到低濃度（設定濃度は 1.00 ng/mL、外れ値等を棄却後の平均値 0.996 ng/mL）であり、試料をそのまま（希釈倍率 1）測定した回答が約 80%と多かったが、希釈 20 倍までの回答もあった。ただし、外れ値等を棄却後の平均値及び室間精度 CV については、希釈倍率との関係はみられなかった。

希釈倍率別に外れ値の回答数（その割合）を示すと、希釈なし（1 倍希釈）では 6/88（88 回答中の外れ値 6、外れ値の割合 0.068）、2～5 倍希釈では 3/11（外れ値の割合 0.27）、5 倍希釈では 1/6（0.16）、10 倍希釈では 4/10（0.40）、20 倍希釈では 1/2

(0.50) であり、希釈した場合には外れ値になる割合は大きかった。したがって、測定においては定量下限等を考慮し、必要以上の希釈は避けるべきと考えられる（例えば、JIS K 0102 での定量下限値は 0.3 ng/mL であり、ICP 質量分析装置等によっては希釈すると感度不足になることも考えられる）。

・ ICP 質量分析装置

使用された ICP 質量分析装置の型式としては、1 回答を除いて四重極型であった。

ICP 質量分析装置の使用年数については、0～15 年の範囲で分布していた。使用年数による分析結果への影響はみられなかった。

・ 干渉の低減又は補正

ICP 質量分析法は、測定質量数が小さいとアルゴンや酸素、塩素、カルシウム等の多原子イオンによるスペクトル干渉を受けるが、鉛は大きい質量数 (208) の測定が一般的であり、スペクトル干渉は知られていない（ほとんどないと考えられる）。干渉対策として実施されていた操作としては（他元素では必要性もあるが）、コリジョン・リアクションセルの使用は約 90%と多く（大部分はヘリウムによるコリジョンモードであり）、その他の操作（補正式の使用、クールプラズマ等）は数回答であった。なお、これらの操作による分析結果（平均値）への影響はみられなかった。

次に、セリウム（又はバリウム）による酸化物イオンの生成比（ $(\text{CeO}/\text{Ce}, \%)$ ）については、生成比 1%未満の回答が多く（80%以上の回答であり）、生成比 2%以上は 10%程度と少ない回答であった。この生成比による分析結果（平均値）への影響はみられなかった。

・ ICP 質量分析の条件（質量数、超音波ネブライザー、洗浄方法等）

測定質量数については、すべての回答とも 208 であった。

超音波ネブライザーについては、使用は 5%程度と少なかった。使用の有無による分析結果への影響はみられなかった。

装置のメモリー低減対策としては、ほとんどの回答では酸による洗浄であり、他に超純水、酸と超純水の併用した洗浄であった。オートサンプラーの使用での洗浄液の交換頻度としては、多くは測定ごとに行われていた。ポンプチューブの交換については、2 週間、2 月、半年のように、一定期間ごととした回答が多かった。これらの洗浄対策と分析結果との関係はみられなかった（一定の傾向はみられなかった）。

・ 標準液

標準原液については、97.1%の回答が市販の標準原液の使用であり、自作は少なかった。この標準原液（又は標準物質）のメーカーについては、全体で 8 社程度あったが、回答数の多いメーカーは 2、3 社であった。購入からの経過日については、1 月未満～1 年以

上と広く分布していた。なお、標準原液の調製方法、メーカー、購入からの経過日に関しては、いずれも分析結果への影響はみられなかった。

標準液については、標準原液から調製してすぐ（0 日又は 1 日経過）の使用がほとんどであったが、最大 90 日経過もみられた。しかし、この経過日に関しても分析結果への影響はみられなかった。

・定量方法

定量方法としては、大部分（91.4%）が内標準法であり、絶対検量線法は 9.1%と少なかった。両者間に分析結果への影響はみられなかった。

内標準法において使用されていた内標準元素としては、全体で 10 種類以上であったが、1/2 程度がタリウム、1/4 程度がインジウムであった（他にビスマス、ロジウム、レニウム及びイリジウムが複数回答であった）。なお、内標準元素の種類による分析結果への影響はみられなかった。

・指示値（空試験、試料）

空試験については、試料の指示値との比「4%未満」が多い回答（約 85%）であった。試料の指示値との比「4%以上」の回答は室間精度 CV が大きく、空試験が大きいと室間精度 CV は大きい傾向であった。なお、平均値の違いはみられなかった。

試料の指示値については、検量線の最高濃度の指示値の比をみると、比「0.1 未満」が約半数の回答（51.5%）であった。分析結果との関係については、その比「0.1 未満」の平均値は 0.988 ng/mL と小さく、比「0.10~0.20」や「0.20~0.5」の水準との差がみられた。検量線の中央付近での定量が望ましいが、鉛の設定濃度は 1.00 ng/mL と定量範囲の下方のために、比「0.1 未満」が多くなったと考えられる。

9) ICP 発光分光分析法

ICP 質量分析法以外の方法も適用可能としており、ICP 発光分光分析法が 1 回答あり、その結果は ND「検出下限値（3 ng/mL）未満」であった。設定濃度は 1.00 ng/mL であり、この方法の適用では定量は難しいと考えられる。

10) 原子吸光法

ICP 質量分析法以外の方法も適用可能としており、原子吸光法も 1 回答であった。この方法は、原子吸光法の中でも感度のよい電気加熱原子吸光法であった。

11) 試料の保存状況（方法・時間・温度）

試料の保存時間は 0~936 時間と広く分布していた。試料の保存温度はほとんどが 0~10°C の冷所であった（10~24°C に 3 回答であった）。分析結果との関係については、保存

時間、保存温度とも分析結果への影響はみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

大気試料中の鉛を対象とした調査は最近実施されていない。今回は模擬大気試料（PM2.5の模擬分解液）として、硝酸0.3 mol/Lに鉛等の分析対象の金属を溶解したものであり、水質試料と同様な試料であると考えられる。最近の水質試料としては、表2のように平成17年度（模擬水質）、平成25年度（模擬水質）、平成30年度（模擬排水）に行われている。

これまでの水質試料中の鉛濃度は9.66～14 ng/mLと今回の10倍程度であった。試料中の共存物質については、25年度（海水の1/10程度の塩化ナトリウム等、塩類として概略3440 mg/L）及び30年度（塩化ナトリウム3000 mg/L）は多く、17年度（塩化ナトリウム15 mg/L）の約200倍であったが、室間精度CVは11.2～13.0%と大きな差はなかった。今回の模擬大気試料中の共存物質の濃度は少なく（17年度の水質試料とは測定上同程度と考えられ）、鉛濃度は1/10程度であったが、室間精度CVは4.22%であり、これまでの水質試料よりも室間精度CVは小さかった。このようになった理由としては、これまでの水質試料ではICP質量分析法の他に原子吸光法やICP発光分光分析法の結果を多く含み、また水質試料では前処理（酸分解）の操作を含むことによると考えられる。

次にICP質量分析法による結果をみると、水質試料では室間精度CVは7.8～8.3%であり、大気試料は4.2%と水質試料よりも小さかった。このことは、水質試料では前処理（酸分解）の操作を含むことが考えられる（その他に、25年度と30年度水質試料は共存物質の濃度が高かったこと、17年度から今回までの技術の向上の可能性もあるかも知れない）。

表2-2-3-4(2) 最近の鉛に関する調査結果（外れ値等を棄却後の結果）

区分	回答数	平均値 (ng/mL)	室間精度		想定している試料	備考(主な共存物質等)
			SD(ng/mL)	CV %		
H17年度	395	9.81	1.27	13.0	環境水質	NaCl 15 mg/L
H25年度	363	8.66	1.09	12.6	環境水質	海水の1/10の塩化ナトリウム等
H30年度	364	14.5	1.62	11.2	排水	NaCl 3000 mg/L
R02年度	104	0.996	0.0421	4.22	環境大気	(PM2.5の模擬分解液)

表2-2-3-4(3) ICP質量分析法による鉛に関する調査結果（外れ値等を棄却後の結果）

区分	回答数	平均値 (ng/mL)	室間精度	
			SD(ng/mL)	CV %
H17年度	130	9.75	0.773	7.9
H25年度	195	8.66	0.720	8.3
H30年度	219	14.8	1.15	7.8
R2年度	103	0.996	0.0419	4.21

(d) 総括評価・今後の課題

回答数は 120 であり、共通試料 3 (模擬大気試料) の分析項目中で最も多かった。外れ値等を棄却後の回答数は 104、平均値 0.996 ng/mL は設定濃度 1.00 ng/mL と概略一致し、また標準偏差は 0.0421 ng/mL (室間精度 CV は 4.22%) であり、良好な結果であった。ヒストグラムは、平均値をピークとしたシャープな山型であった。

分析方法は、「大気中の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル」無機元素測定法で規定されている ICP 質量分析法がほとんどであり、他の方法は ICP 発光分光分析法、原子吸光法が各 1 回答と少なかった (なお、ICP 発光分光分析法は、感度が良くないために外れ値となっていた)。

外れ値の原因 (推定) としては、試料の希釈、汚染、計算間違い (単位間違いを含む) が各々複数みられた。また、要因別の解析では、試料の希釈や ICP 質量分析法での指示値 (空試験、試料) の分析結果への影響がみられ、これらは外れ値の原因と関連するものであった。

今回の試料は ICP 質量分析法として測定可能であるが、比較的到低濃度 (設定濃度は 1.00 ng/mL) であった。このために多くの回答では希釈せずに測定していたが、希釈した場合には感度が足りない状態での定量 (検量線の極端な低濃度付近での定量) で外れ値となっていた (希釈なし (1 倍希釈) では外れ値の割合は少なかったが、希釈 (2~20 倍希釈) では外れ値の割合は多くなっていた)。外れ値を除いた解析でも、試料の指示値 (検量線の最高濃度の指示値の比) をみると、低濃度のために約半数は試料の指示値が小さく比「0.1 未満」であり、比が小さいと平均値は小さくなっていた。通常、検量線の中央付近での定量が望ましいが、鉛 1.00 ng/mL は希釈しなくても定量範囲の下方での定量となると考えられる。このようなことから、ICP 質量分析法では多項目の同時測定が可能であるが、多くは鉛よりも高濃度であり、「他の項目では希釈し測定しても鉛は希釈しない」、「鉛は他項目よりも低濃度での検量線の作成する」、「検量線の直線性に留意する」等の配慮が必要と考えられる。

汚染が外れ値の原因であった場合、空試験値が大きく、ガラス器具、ペリポンプのチューブやコーン等の汚染例が示めされていた。外れ値を除いた解析でも、空試験が大きいと室間精度 CV が大きい傾向であった。このようなことから、空試験値が大きい場合には、洗浄、交換等の適切な対応が必要と考えられる。

なお、計算間違いについては、報告前の確認が不十分であったことも一因であり、内部精度管理体制の整備の必要性も考えられる。

(5) アルミニウム

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は 108、棄却数は 7 回答であり、棄却率は 6.48%であった。棄却されたのはすべて Grubbs の検定による外れ値（小さな値 2、大きな値 5）であった。棄却後（101 回答）の平均値は 54.0 ng/mL で、標準偏差は 2.31 ng/mL、室間精度 CV は 4.28%であった。Grubbs の検定の下限值は 46.2 ng/mL で、上限値は 61.9 ng/mL と下限値の 1.3 倍程度であった。ヒストグラムは、平均値をピークとしたシャープな山型であった。

分析方法は、ICP 質量分析法が 103 回答で、外れ値が 5 回答（小さな値 1 回答、大きな値 4 回答）、ICP 発光分光分析法が 5 回答で、外れ値が 2 回答（小さな値 1 回答、大きな値 1 回答）であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

棄却された機関へのアンケート結果や添付された生データ等から棄却原因を推定した。

生データから再計算した値が外れ値でなかった 3 回答の詳細は以下のとおりである。1 回答は検量線が上に凸であったために試料の濃度が過大評価されたケースで、対象試料に近い 0 から 100 ng/mL の範囲で検量線を再計算すると外れ値でなくなった。1 回答は希釈倍率の間違いと推察された。1 回答は絶対検量線法で再計算すると外れ値でなくなったため、内標準元素(Be)の濃度や測定条件が不適切で、内標準の変動とアルミニウムの変動が合っていなかったと考えられる。

計算以外の原因により外れ値になったと考えられる 4 回答の詳細は以下のとおりである。1 回答は、10 倍希釈して ICP 発光分光分析法で測定したケースであり、装置の定量下限付近まで希釈したために正確に定量できなかつたと考えられる。1 回答は、希釈しないで ICP 発光分光分析法で測定したケースであるが、サンプルが空試験値の繰り返し変動範囲内であって定量できない条件であった。1 回答は検量線や希釈倍率に問題はなく、分析操作の過程でアルミニウムが混入（コンタミ）したと考えられた。1 回答は 0 から 100 ng/mL の範囲で検量線が上に凸であったために試料の濃度が過大評価されたケースであり、検量線の再計算による修正ができなかつた。

表 2-2-3-5(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析方法	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	ICP 質量分析法	Grubbs 大	内標準物質(Ga-71)が共存物質(Mn-55)の影響(Mn0-71)を受けたため。	Ga を内標準に用いて正しく測定できた 6 回答と条件はよく似ていたが、検量線に問題があった。検量線が上に凸であったために試料の濃度が過大評価された。
B	ICP 質量分析法	Grubbs 大	検量線の作成ミス	検量線が上に凸であったために試料の濃度が過大評価された。100 ng/mL 以

機関	分析方法	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
				下の範囲で検量線を作成して再計算すると外れ値でなくなった。
C	ICP 発光分光分析法	Grubbs 小	感度の良くない方法で測定した (ICP-OES)。検量線の濃度範囲が高かった。	サンプルが空試験値の繰り返し変動範囲内であり、定量できない条件だった。
D	ICP 発光分光分析法	Grubbs 大	ガラス器具使用による汚染	ガラスからの汚染があったかどうか不明。ICP 発光分光分析法で測定困難な濃度まで希釈しており、定量できない条件であった。
E	ICP 質量分析法	Grubbs 大	直前に分析したサンプルの影響かと思われる	直前サンプルの影響があったかどうかは不明。内標準の濃度や測定条件が不適切で、内標準の変動とアルミニウムの変動が合っていないと考えられる。絶対検量線法を用いて再計算すると外れ値でなくなった。
F	ICP 質量分析法	Grubbs 小		20 倍希釈と報告しているが 200 倍希釈の間違いであれば外れ値ではない。検量線の直線性などに問題はなかった。
G	ICP 質量分析法	Grubbs 大		5 倍希釈で測定しているが、希釈に用いた水が汚染していた可能性がある。検量線の直線性などに問題はなかった。

(b) 要因別の解析

外れ値棄却後の 101 回答の要因解析においてアルミニウム濃度の平均値に明確な違いが見られる要因は、資料編に示した項目の中では国際的な認証だけであった。取得有りの 7 回答 (平均 51.9 ng/mL) は、無しの 94 回答 (平均 54.2 ng/mL) より有意に低かった。国際的な認証がある方が分析操作過程におけるコンタミネーションを防ぐことができた可能性がある。

(c) 過去の結果との比較

過去の類似の調査としては、昭和 61 年度に道路堆積物の調査が行われているが、アルミニウムの分析方法が原子吸光度法であって、ICP 質量分析法や ICP 発光分光分析法を用いていないため、比較は行わなかった。

(d) 総括評価・今後の課題

分析値に悪影響を及ぼす要因は、外れ値の解析を見るとよくわかる。検量線の直線性が悪く、空試験値のばらつきが大きい場合に外れ値となることが多い。また、試料の直前の高濃度標準溶液の影響が残ったと疑われる場合もあったが、検量線のグラフと式だけではなく、シーケンス (測定した順に、検体名と生カウントを記録した表) を保存し、必要に応じて確認すると、そのようなトラブルに気づくことができる。

外れ値棄却後の回答についての解析では、アルミニウム濃度の平均値に明確な違いが見られた要因がほとんどなかった。ICP 質量分析法でも ICP 発光分光分析法でも、コリジヨ

ン・リアクションセルを使用してもしなくても、どの内標準元素 (Be、Co、Y、In、Ga、Ge、Li、Rh、Sc) やコリジョンガス (He、H₂) を使用しても、器具や装置を清浄に保ち、装置を安定した状態に調整し、検量線の直線性や内標準元素の測定条件を最適化していれば、良い値が得られたといえる。

(6) 参照項目

(a) 全体の傾向

今回の調査では、マンガン、銅、カルシウム、ナトリウム、カリウムの5項目が参照項目であり、回答数はそれぞれ100回答、99回答、81回答、76回答、76回答と、いずれも詳細項目よりも少なく、特にアルカリ・アルカリ土類金属類は詳細項目の3分の2程度であった。外れ値となった回答は、4~8回答であり、棄却率は詳細項目と同程度であった。ただし、カルシウムの室間精度 CV が非常に大きく、平均値の0.113倍以下で棄却された回答が2回答あった。

外れ値棄却後のマンガン、銅、カルシウム、ナトリウム、カリウムの平均値(設定濃度)は、それぞれ0.990 ng/mL (1.00 ng/mL)、6.89 ng/mL (7.00 ng/mL)、106 ng/mL (90.0 ng/mL)、109 ng/mL (110 ng/mL)、100 ng/mL (100 ng/mL)であり、カルシウムでやや大きい値となった以外は、平均値と設定濃度はほぼ一致していた。室間精度 CV については、カルシウムが33.6%と詳細項目を含めても著しく大きい値であったが、それ以外の項目については4.71% (マンガン)、3.90% (銅)、5.37% (ナトリウム)、6.73% (カリウム)と概ね良好なものであった。なお、カルシウムのヒストグラムは図2-2-3-6(1)の通りであり、一部の非常に大きい値のために分布の中心が低濃度側にシフトし、さらに中心付近でもブロードな分布となった。

以上の結果から、共通試料3の参照項目については、カルシウムの結果を中心に解析した。

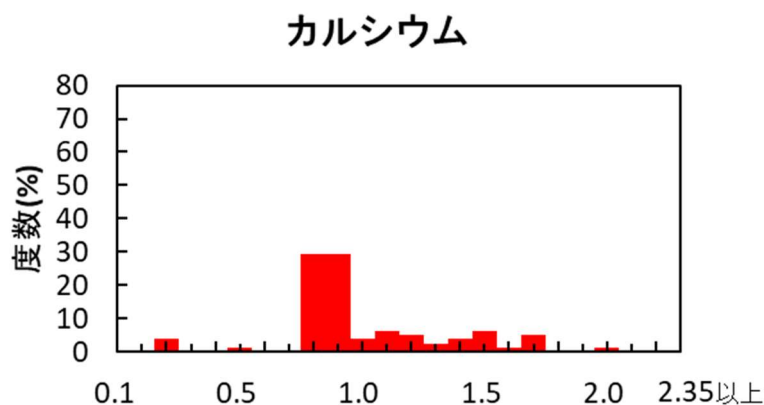


図2-2-3-6(1) 共通試料3のカルシウムのヒストグラム

(b) カルシウム

ICP 質量分析法によるカルシウムの分析においてもっとも大きな問題となるのは、共存成分に起因するスペクトル干渉である。カルシウム測定に用いられる m/z 40, 43, 44 には、それぞれ $^{40}\text{Ar}^+$, $^{86}\text{Sr}^{2+}$, $^{88}\text{Sr}^{2+}$ が干渉種としてスペクトル干渉を与える。今回の共通試料にはストロンチウムが共存物質として添加されており、 m/z 43 と 44 を測定に使用する

場合にはストロンチウムの二価イオン干渉に対する対策が必須となる。今回の調査でカルシウムの測定に ICP 質量分析法を使用した回答を抜粋し、測定に使用した m/z ごとに比較した結果について、関連情報を含めて表 2-2-3-6(1)にまとめた。

表 2-2-3-6(1) 測定 m/z によるカルシウムの平均値の違い

m/z	平均値 (ng/mL)	室間精度 CV (%)	回答数	同位体存在度 (%)	干渉イオン
40	91.0	7.77	32	96.9	$^{40}\text{Ar}^+$
43	101	41.8	12	0.135	$^{86}\text{Sr}^{2+}$
44	125	38.7	27	2.09	$^{88}\text{Sr}^{2+}$

コリジョン・リアクションガスとして水素を使用できる場合には、 m/z 40 における $^{40}\text{Ar}^+$ の干渉を大幅に低減できる。そのため、カルシウムの同位体存在度が高い（感度が高い） m/z 40 が使用可能であり、干渉低減と高感度分析の相乗効果により、精確な分析が可能となることが期待される。実際に、今回の調査でカルシウムの測定に m/z 40 を使用した 32 回答の結果については、その平均値は 91.0 ng/mL と設定濃度（90.0 ng/mL）とほぼ一致しており、また室間精度 CV も 7.77 %とまずまずの結果であった。一方、コリジョン・リアクションガスとしてヘリウムを使用する場合には、 $^{40}\text{Ar}^+$ の低減効果が小さく m/z 40 が使用不可能なため、カルシウムの測定に m/z 43 又は 44 を使用する必要がある。ただし、この m/z はカルシウムの同位体存在度が低く（感度が低く）、またストロンチウムの二価イオン干渉はヘリウムでは低減できないため、二価イオン干渉の影響が大きい。実際に、 m/z 43 と 44 を使用した回答の平均値はそれぞれ 101 ng/mL 及び 125 ng/mL であり、いずれも設定濃度よりも大きく、その室間精度 CV も非常に大きいものであった。ここで、ストロンチウムの同位体存在度は、質量数 86 が 9.86 %、質量数 88 が 82.6 %であるため、二価イオン干渉の影響は m/z 44 の方が顕著に受ける。そのため、ストロンチウムの二価イオン干渉が問題となる場合には、 m/z 43 の使用が比較的望ましい。

前述のように、ストロンチウムの二価イオン干渉はコリジョン・リアクションガスとしてヘリウムを使用しても低減できないため、下記のような干渉補正式を用いる数学的補正が必要となる。

$$I_{\text{Ca}} = I_{43} - (I_{43(\text{Sr}^{2+})} / I_{86(\text{Sr})})_{\text{std}} \times I_{86(\text{Sr})}$$

$$I_{\text{Ca}} = I_{44} - (I_{44(\text{Sr}^{2+})} / I_{88(\text{Sr})})_{\text{std}} \times I_{88(\text{Sr})}$$

ここで、 I_{Ca} は補正後のカルシウムの信号強度で、測定で得られた m/z 43 又は 44 の信号強度 (I_{43} 又は I_{44}) からストロンチウムの二価イオンの信号強度を差し引いて求める。二価イオンの信号強度については、ストロンチウムの単元素標準液をそれぞれ m/z 86 又は 88 で測定して m/z 43 又は 44 における補正係数 ($(I_{43(\text{Sr}^{2+})} / I_{86(\text{Sr})})_{\text{std}}$ 又は $(I_{44(\text{Sr}^{2+})} / I_{88(\text{Sr})})_{\text{std}}$) を算出し、試料中ストロンチウムの信号強度をそれぞれ乗じることで試料中における二価イオンの干渉分を見積もることができる。なお、二価イオンの生成割合は、プラズマ条件やインターフェイスの状態によって変動するため、測定ごとに算出する必要がある。今回

の調査で、 m/z 43 又は 44 を使用した回答のうち、ストロンチウムの二価イオン干渉を補正したと報告のあった機関の測定値はそれぞれ 93 ng/mL 又は 89.0 ng/mL と設定濃度とほぼ一致していることから、数学的補正の有効性が確認できる結果であった。

(c) その他の項目

マンガン、銅、ナトリウム、カリウムについては、前述のように平均値は設定濃度とほぼ一致しており、室間精度 CV も 10 %以下と概ね良好な結果であった。なお、マンガンと銅については、外れ値となった回答の機関は詳細項目とほぼ一致しており、同様の要因であると推察される。

ナトリウムとカリウムについては、他の項目よりも室間精度 CV が若干大きな値であった。これらのアルカリ金属は、ICP 質量分析装置のインターフェイス部（サンプリングコーン）へのメモリーが問題となることが知られており、一旦高濃度試料を噴霧すると、バックグラウンド信号がなかなか低下しないため、特に検量線作成前後におけるバックグラウンド信号の変化に十分注意する必要がある。なお、アルカリ金属のメモリーは、通常の洗浄液の噴霧による洗浄や一般的なサンプリングコーンのメンテナンスではバックグラウンド信号を低下させることは困難であり、バックグラウンド信号を低く保つためには高濃度試料の導入を極力控える以外の対処法はない。共通機器を使用する場合は、可能であれば試料導入系やサンプリングコーン等を PM2.5 試料専用とし、他の試料の分析時と使い分けると良い。

(d) 総括

今回実施した共通試料 3 の参照項目においては、カルシウム以外の項目は詳細項目と同様な結果であり、外れ値の原因として計算ミスや試料の調製ミスが疑われるケースが散見された。ただし、全体的には良好な結果であり、100～数 ng/mL の極微量レベルの分析においても、スペクトル干渉が問題とならない項目では室間精度 CV が 5 %程度の分析が可能であることが分かった。

カルシウムについては、ストロンチウムの二価イオン干渉により、測定に使用した m/z によって分析値に大きな差が認められた。PM2.5 の分析に限らず、カルシウムを含む環境試料には同族元素のストロンチウムは一定程度含まれることから、二価イオン干渉への対策は必須である。ただし、今回の調査では、カルシウムを参照項目として実施したため、詳細な分析条件等との関連が不明瞭であり、次年度以降の調査において詳細項目とすることが望まれる。

(7) 共通試料3 (模擬大気試料) のまとめ

(a) 調査結果の概説

今回の調査では、模擬大気試料として PM2.5 の模擬分解液を使用した。これは、微小粒子状物質の成分分析の精度向上を図るうえで、まず試料前処理を除く ICP 質量分析法による測定のための寄与を把握するためのものである。したがって、共通試料3については基本的には配布試料を酸分解等の前処理無しで ICP 質量分析法により直接測定を実施することを想定している。共通試料3では、「微小粒子状物質 (PM2.5) の成分分析ガイドライン」において測定が求められている無機元素成分のうち、これまでのモニタリング調査の結果から特に注目すべき項目として、ニッケル、亜鉛、鉄、鉛、アルミニウムの5項目を詳細項目として、マンガン、銅、カルシウム、ナトリウム、カリウムの5項目を参照項目として調査を実施した。

回答数は、詳細項目で 108~119 回答、参照項目で 76~100 回答であり、特にナトリウムとカリウムの回答数が少なかった。これは、一般的な環境分析ではアルカリ金属を ICP 質量分析法で測定することがあまりないためであると思われる。棄却率は鉛において 13.3% (16 回答) と若干大きい値となったが、これは鉛の設定濃度が非常に低濃度 (1.00 ng/mL) であるにも関わらず分布が非常に狭く、Grubbs の検定による外れ値が比較的多かったためである。なお、今回の共通試料3においては、分析値を ng/mL (ppb) で報告することが指定されていたが、一般的な環境測定分析では mg/L (ppm) が使用されることから、単位間違いで外れ値となる回答が全項目で散見された。このような単純なミスは、報告書作成時の再確認で防止できるので留意いただきたい。

外れ値棄却後の平均値と室間精度 CV は、概ね良好であったが、亜鉛及びカルシウムは外れ値棄却後の室間精度 CV がそれぞれ 16.6%、33.6%とばらつきが大きく、カルシウムについては平均値 (106 ng/mL) が設定濃度 (90 ng/mL) と比較して 1 割以上大きい値となった。また、ナトリウムとカリウムの室間精度 CV はそれぞれ 5.37%、6.73%と、設定濃度が比較的高いにも関わらず若干大きい値であった。

(b) ICP 質量分析法における注意点

ICP 質量分析法による多元素分析の実施において特に留意する点は、空試験値の低減と、スペクトル干渉への対策である。

1) 空試験値の低減

今回の調査では、「使用する水」、「装置のメモリー(バックグラウンド)低減対策」、「オートサンプラの使用における洗浄液の交換頻度」、「ポンプチューブの交換頻度」等が空試験値に関連する要因である。

「使用する水」については、超純水の使用はもちろんであるが、超純水製造装置のメンテナンスを怠ると特に亜鉛やアルカリ・アルカリ土類金属のブランク値が変動するため、定期的にブランク値をチェックし、必要に応じてメンテナンスを実施することが重要であ

る。

「オートサンプラの使用における洗浄液の交換頻度」は、ほとんどの回答で測定ごとに交換していたが、それほど手間ではないので必ず測定ごとに交換いただきたい。「ポンプチューブの交換頻度」については、メモリーの対策だけでなく信号強度の安定性にも寄与するため、信号強度の短時間安定性が悪化した際には交換が必要である。オンラインで内標準溶液を添加する場合には、一般的に内標準用のチューブの方が劣化しやすく、内標準元素の信号強度のみが変動が大きい場合があるため、測定元素の内標準補正後の信号強度や濃度だけでなく、生データの確認が重要である。なお、ポンプチューブ交換直後には亜鉛の溶出による信号強度の増大が問題となることがあるので、測定開始前に十分な洗浄が必要である。

「装置のメモリー(バックグラウンド)低減対策」に関連する事項としては、高濃度溶液を測定した際には、スプレーチャンバーやインターフェイスへのメモリーが問題となる。特に検量線溶液を測定した後には、洗浄液を十分に噴霧し、信号強度が充分低下したことを確認してから試料の測定を開始すると良い。また、一般的には多元素混合溶液が検量線作成用標準液に使用されると思われるが、例えばアルカリ・アルカリ土類金属の濃度に合わせて標準液の最高濃度を決定すると、元素によっては必要以上に高濃度の溶液が装置に導入されることとなり、メモリーによるバックグラウンド信号の上昇が大きな問題となる。そのため、多元素混合溶液を使用する場合の標準液は、10 ng/mL 程度までにとどめることが推奨され、これ以上の濃度の元素（例えばアルカリ・アルカリ土類金属や鉄など）については、単元素標準液等を適宜混合・希釈し、別系列の標準液を調製すると良い。なお、測定終了後の洗浄が不十分であると、次回の測定時に初期段階でのメモリーが問題となることがある。装置のバックグラウンドレベルを一定に保つためには、一連の測定終了後、各元素の信号強度が一定レベルに低下するまで洗浄を十分に実施することが望ましい。

2) スペクトル干渉への対策

共存成分に起因するスペクトル干渉は ICP 質量分析法におけるもっとも大きな問題である。表 2-2-3-7(1)に、今回の調査項目を ICP 質量分析法により測定する際に問題となる主なスペクトル干渉を例示した。ICP 質量分析法においては、共存成分の酸化物イオンに起因するスペクトル干渉が最も一般的に知られている。ここで「酸化物イオン生成比」が大きいと、酸化物イオンによる干渉が顕著となるため、一般的には装置調整において酸化物生成比の小さい条件に最適化される。また、酸化物イオン生成比はプラズマ温度の指標としても使用され、この値が小さいほど高温なプラズマ条件であり、マトリックスや酸濃度の変化に強い（ロバストな）条件と呼ばれる。環境試料では、スペクトル干渉の低減と共存成分による感度変化を抑制するために、ロバストなプラズマ条件（セリウムの酸化物生成比として 1 %未満）が推奨される。今回の共通試料 3 の酸濃度は 0.3 mol/L であり、成分測定マニュアルでは 0.3~1.0 mol/L と規定されている。亜鉛はイオン化エネルギーが

大きく、特にロバスト条件でない場合は酸濃度の違いにより感度が大きく変動する元素の一つである。今回の調査で亜鉛の室間精度が悪かった要因として、標準液と試料溶液の酸濃度の不一致が一因として推察されるが、標準液の酸濃度を調査していないために詳細は不明である。

スペクトル干渉への対策としては、近年ではコリジョン・リアクションセル技術の使用が主流となっている。今回の調査でも、項目により若干異なるが、8~9割程度の回答でコリジョン・リアクションセル技術が使用されていた。また、コリジョン・リアクションガスとしては、ヘリウム又は水素が主流であり、ヘリウム・水素混合ガスやメタンなどを使用している回答がいくつか見られた。

今回の共通試料においては、ニッケル、鉄、銅についてはコリジョン・リアクションセル技術が必須であり、実際の PM2.5 試料の分析においても適切な使用が望まれる。一方で、アルミニウムについては、コリジョン・リアクションガス使用による感度低下が著しい場合にはコリジョン・リアクションガスを使用しない方が良い。鉛はスペクトル干渉がほとんど問題とならないのでコリジョン・リアクションガスは必要ないが、質量数が大きく、コリジョン・リアクションガスによる感度低下があまり問題とならないので、他成分と同時測定する場合にはコリジョン・リアクションガスを使用しても差し支えない。

今回の共通試料で、コリジョン・リアクションセル技術の使用が測定値に最も顕著に影響を与えた項目はカルシウムであり、参照項目のために詳細は不明であるが、使用された m/z から以下のように推察される。環境省マニュアルにはカルシウムの測定 m/z として 40 と 43 が例示されており、それぞれ $^{40}\text{Ar}^+$ と $^{86}\text{Sr}^{2+}$ が干渉を与える。コリジョン・リアクションガスとして水素を使用できるのであれば、 $^{40}\text{Ar}^+$ の干渉を大幅に低減できるために m/z 40 の使用が望ましい。一方で、コリジョン・リアクションガスとしてヘリウムを使用する場合は、 m/z 40 が使用できないために、 m/z 43 を使用することとなる。ただし、この m/z に干渉を与える $^{86}\text{Sr}^{2+}$ はヘリウムガスでは除去できないため、数学的補正による干渉補正が必須である。ただし、今回の調査ではカルシウムの測定に m/z 43 を使用した回答で干渉補正を実施したものがあまりなかったため、結果として m/z 40 での平均値や設定濃度と比較して大きな値となった。 $^{88}\text{Sr}^{2+}$ が干渉を与える m/z 44 でも同様であり、これらの原因によりカルシウムの室間精度 CV が顕著に大きく、また平均値が設定濃度と比較して高い値となったと思われる。ストロンチウムは「微小粒子状物質 (PM2.5) の成分分析ガイドライン」において測定が求められる成分に指定されていないため、ストロンチウムの二価イオンに起因するスペクトル干渉とその対処法については十分に知られていないことが危惧される。PM2.5 試料に限らず、カルシウムを含む環境試料には必ずストロンチウムが一定程度含まれるため、ICP 質量分析法でカルシウムを測定する際には注意が必要である。検量線作成用標準溶液の調製に多元素混合溶液標準溶液を使用する場合にも、カルシウムとストロンチウムが共存する溶液を使用してはならない。

表 2-2-3-7(1) ICP 質量分析法において問題となる主な干渉イオン

項目	m/z	主な干渉イオン	備考
ニッケル	60	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	コリジョン・リアクションセルによりほとんど除去可能
	58	$^{58}\text{Fe}^+$	Fe が共存する場合使用不可
亜鉛	66	$^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$	コリジョン・リアクションセルにより一定程度低減可能
鉄	56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	コリジョン・リアクションセルによりほとんど除去可能
	57	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+ \text{H}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+ \text{H}^+$	コリジョン・リアクションセルを使用しない場合に選択
鉛	208		多原子イオン干渉はほとんど問題とならない
アルミニウム	27	$^{13}\text{C}^{14}\text{N}^+$	コリジョン・リアクションガスを使用した際に感度低下が顕著
マンガン	55	$^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$	コリジョン・リアクションセルによりほとんど除去可能
銅	63	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$	水素をコリジョン・リアクションガスとして使用した場合感度が低下
カルシウム	40	^{40}Ar	水素をコリジョン・リアクションガスとして使用すれば測定可能
	43	$^{86}\text{Sr}^{2+}$	ヘリウムをコリジョン・リアクションガスとして使用しても除去不可能
ナトリウム	23		コリジョン・リアクションガスを使用した際に感度低下が顕著
カリウム	39	$^{38}\text{Ar}^+ \text{H}^+$	コリジョン・リアクションガスの効果は限定的

(c) その他

多元素混合溶液を希釈して検量線作成用標準液を調製する場合は、メーカーや組成の異なる多元素混合溶液を元液とするチェック標準液の分析を測定ごとに実施し、検量線の妥当性をチェックすることが重要である。また、例えば河川水認証標準物質など、前処理なしで測定可能な認証標準物質を検量線確認用試料として利用するのも効果的である。

また、ICP 質量分析法におけるスペクトル干渉の影響は、装置や測定条件、コリジョン・リアクションガスの種類や流量により異なるため、可能であれば単元素標準液を用いて干渉の有無とその程度を把握し、その対処法について事前検討を行うことが理想的である。

なお、今回の調査では ICP 発光分光分析法や原子吸光分析法による回答も若干報告されていたが、回答数が少なく、詳細な解析は不可能であった。一般的な注意点としては、ICP 発光分光分析法を用いる場合には、通常の実験対象試料と比較して PM2.5 試料は低濃度であると思われるため、感度や汚染対策に特に留意が必要である。