

令和元年度環境測定分析  
統一精度管理調査結果  
(本編)

令和2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	2
(1) 分析対象項目	2
(2) 対象試料	3
(3) 分析方法	5
(4) 測定回数	9
(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	16
(4) ヒストグラム	19
(5) 分析方法別の回答数と解析結果	23
2. 分析項目毎の結果	27
2. 1 共通試料1（土壌試料：金属）	27
(1) 鉛及びその化合物	27
(2) 砒素及びその化合物	35

(3) 共通試料1 (土壌試料) のまとめ .....	47
2. 2 共通試料2 (模擬水質試料: 農薬) .....	51
(1) イプロベンホス .....	51
(2) フェニトロチオン .....	59
(3) 参照項目 .....	64
(4) 共通試料2 (模擬水質試料) のまとめ .....	67
2. 3 共通試料3 (底質試料: PCB 及び総水銀) .....	73
(1) PCB .....	73
(2) 総水銀 .....	88

# 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等の詳細を検討することにより、①参加分析機関及び分析データを利用する機関が全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度を把握し、②参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、環境測定分析技術の一層の向上を図る契機とするとともに、③調査部会が分析手法の改善すべき点等を指摘している。

調査結果については、毎年度、「調査結果報告書」（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元年度の試料は、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、土壌試料中の金属等（鉛及びその化合物、砒素及びその化合物の2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10項目、並びに底質中のPCB及び総水銀の2項目を分析対象とした。

## (2) 調査の経過

・調査計画の立案	令和元年6月
・実施方法の検討	令和元年6月
・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領等）の作成	令和元年6～7月
・調査への参加機関募集	令和元年7月12日～8月9日
・水質、底質試料及び実施要領等の送付	令和元年8月26日～29日
・分析結果報告の提出期限（括弧内は用紙による期限）	令和元年10月7日（9月30日）
・調査結果の考察	令和元年12月～令和2年2月
・調査結果（中間報告）の公表	令和2年1月
・外れ値に関する調査	令和2年1月
・調査結果のとりまとめ	令和2年1月～令和2年2月
・調査結果報告書の公表	令和2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2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) 分析対象項目

#### 1) 基本精度管理調査

##### a. 土壌試料（金属分析用）

試料中の鉛及びその化合物、砒素及びその化合物の2項目を測定対象とする。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

#### 2) 高等精度管理調査

##### a. 模擬水質試料（農薬分析用）

試料中のイプロベンホス、フェニトロチオンの2項目を測定対象（詳細項目）とする。なお、詳細項目以外のシマジン、イソプロチオラン、フェノブカルブ、アセタミプリド、グリホサート、クロチアニジン、ジノテフラン、フィプロニルの8項目については参照項目として測定対象とする（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する）。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

##### b. 底質試料（PCB・総水銀分析用）

底質試料中の総 PCB 及び塩化ビフェニル～十塩化ビフェニルの 11 項目、総水銀の 1 項目の計 12 項目を詳細項目として測定対象とする。

## (2) 対象試料

参加機関に配布する試料は、金属の共通試料 1 (土壌試料)、農薬の共通試料 2 (模擬水質試料) 及び PCB・総水銀の共通試料 3 (底質試料) の 3 試料とした。

表 1-3-2(1)に共通試料の概要を示し、試料の調製方法等については以下に示す。

### 1) 共通試料 1 (土壌試料：金属)

#### ・試料の調製

土壌の処理施設において土壌を採取し、30℃を超えない温度で風乾し夾雑物を除去した。その後、100 メッシュのふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化して、ポリエチレン製の瓶に約 60 g 入れた。参加機関へは瓶を各 1 本送付した。

### 2) 共通試料 2 (模擬水質試料：農薬)

#### ・試料の調製

詳細項目 2 項目 (イプロベンホス、フェニトロチオン) 及び参照項目 7 項目 (シマジン、イソプロチオラン、フェノブカルブ、アセタミプリド、クロチアニジン、ジノテフラン、及びフィプロニル) 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 1 とし、また参照項目の 1 項目 (グリホサート) の水溶液、10 mL アンプル、1 本を配布用の模擬水質試料 2 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。なお、配布試料の調製は関東化学 (株) に依頼を行った。

試料を均質性試験のため前処理操作を行わずに測定した結果、イプロベンホスを除き、設定濃度に対し 91.0%～101%の値であった。イプロベンホスについては設定濃度 5.0  $\mu\text{g/L}$  に対して 4.39  $\mu\text{g/L}$  (87.8%) の値であった。この結果は参加機関からの報告値の中央値 (4.40  $\mu\text{g/L}$ ) に近く、分析結果と設定濃度には違いが見られた。なお、全ての農薬について統計値の算出にあたっては設定値ではなく、参加機関からの報告値の平均値あるいは中央値を用いている。

### 3) 共通試料 3 (底質試料：PCB・総水銀)

#### ・試料の調製

分析対象項目が測定可能な海底質を採取し、約 50℃において乾燥後、夾雑物を除去した後、ふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化し、100 mL のガラス製の瓶に約 60 g を入れたものとして、国立研究開発法人産業技術総合研究所 (以下、「産総研」という。) より入手した試料を共通試料 3 とした。

参加機関へは 60 g 入り褐色ガラス瓶 1 本を送付した。

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	備考
共通 試料 1	土壌試料	鉛及びその化合物 砒素及びその化合物	(含まれている濃度)	(分析対象)
共通 試料 2	模擬水質 試料	イプロベンホス フェニトロチオン	5.0 $\mu\text{g/L}^*$ 2.0 $\mu\text{g/L}^*$	(分析対象) 詳細項目 1000 倍希釈後 の濃度を示す。
		シマジン イソプロチオラン フェノブカルブ アセタミプリド グリホサート クロチアニジン ジノテフラン フィプロニル	2.0 $\mu\text{g/L}^*$ 5.0 $\mu\text{g/L}^*$ 2.0 $\mu\text{g/L}^*$ 3.0 $\mu\text{g/L}^*$ 2.0 $\mu\text{g/L}^*$ 3.0 $\mu\text{g/L}^*$ 5.0 $\mu\text{g/L}^*$ 0.40 $\mu\text{g/L}^*$	参照項目 1000 倍希釈後 の濃度を示す。
共通 試料 3	底質試料	塩化ビフェニル 二塩化ビフェニル 三塩化ビフェニル 四塩化ビフェニル 五塩化ビフェニル 六塩化ビフェニル 七塩化ビフェニル 八塩化ビフェニル 九塩化ビフェニル 十塩化ビフェニル 総 PCB 総水銀	(含まれている濃度)	(分析対象) 詳細項目

\*:表中に示した濃度は調製メーカーの仕様である。なお、事務局で前処理操作を行わずに実測した値は、それぞれイプロベンホス：4.39  $\mu\text{g/L}$ 、フェニトロチオン：1.91  $\mu\text{g/L}$ 、シマジン：1.86  $\mu\text{g/L}$ 、イソプロチオラン：4.55  $\mu\text{g/L}$ 、フェノブカルブ：1.86  $\mu\text{g/L}$ 、アセタミプリド：3.03  $\mu\text{g/L}$ 、グリホサート：1.98  $\mu\text{g/L}$ 、クロチアニジン：3.03  $\mu\text{g/L}$ 、ジノテフラン：4.86  $\mu\text{g/L}$ 、及びフィプロニル：0.395  $\mu\text{g/L}$ であった。

#### 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、試料間のばらつきに関する確認を行った。

分析対象項目の試料間のばらつきに関して試料間精度 CV で示すと、共通試料 1（土壌試料；金属等測定用）では鉛（1.12%）、砒素（1.63%）であった。

共通試料 2（模擬水質試料；農薬測定用）ではイプロベンホス（4.48%）、フェニトロチオン（2.05%）、シマジン（2.10%）、イソプロチオラン（4.08%）、フェノブカルブ（6.92%）、アセタミプリド（4.14%）、グリホサート（2.97%）、クロチアニジン（2.71%）、ジノテフラン（4.20%）、及びフィプロニル（6.96%）であった。

共通試料 3（底質試料；PCB、総水銀測定用）では塩化ビフェニル（3.67%）、二塩化ビフェニル（6.10%）、三塩化ビフェニル（5.30%）、四塩化ビフェニル（4.45%）、五塩化ビフェニル（3.68%）、六塩化ビフェニル（7.63%）、七塩化ビフェニル（5.68%）、八塩化ビフェニル（6.29%）、九塩化ビフェニル（4.93%）、十塩化ビフェニル（10.8%）、総 PCB（1.92%）、総水銀（4.89%）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（土壌試料：金属）の分析方法については、土壌汚染対策法に規定されている土壌含有量調査に係る測定方法（以下、「土壌含有量調査に係る測定方法」もしくは「環告19号」という）により分析する。

共通試料2（模擬水質試料：農薬）については、環境庁告示59号（昭和46年、最終改正平成31年）（以下、環告59号という。）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。

共通試料3（底質試料：PCB・総水銀）については、「底質調査方法」（平成24年8月環境省水・大気環境局）又は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成10年10月、環境庁水質保全局水質管理課）に定める方法等により分析する。上記に加えて「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル（第3版）」（平成23年5月環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課）、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」（平成20年3月環境省水・大気環境局水環境課）に準拠した方法により分析してもよい。

総水銀については「底質調査方法」（平成24年8月環境省水・大気環境局）もしくは「水銀分析マニュアル」（平成16年3月環境省）に定める方法により分析する。

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（土壌試料：金属）に関する分析方法の概要

分析方法	Pb	As
フレイム原子吸光法	○	
電気加熱原子吸光法	○	
ICP発光分光分析法	○	
ICP質量分析法	○	○
ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法		○
水素化物発生原子吸光法		○
水素化物発生ICP発光分光分析法		○

○：環告19号に規定する方法。

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	イプロベンホス	フェニトロチオン	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ
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 <sup>注1)</sup>	○	○	○	○	○
溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ法 <sup>注1)</sup>	○	○	○	○	○
固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法 <sup>注2)</sup>		○	○	○	
誘導体化-固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法 <sup>注3)</sup>					
紫外分光高度型検出器付高速液体クロマトグラフ法 <sup>注4)</sup>					
固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 <sup>注5)</sup>					
固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 <sup>注6)</sup>					
固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 <sup>注7)</sup>					
(参考) 液体クロマトグラフ質量分析法 <sup>注8)</sup>	△	△	△	△	△

分析方法	アセタミプリド	グリホサート	クロチアジン	ジノテフラン	フィプロニル
固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 <sup>注1)</sup>					
固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法 <sup>注1)</sup>	○		○		
固相抽出-ガスクロマトグラフ法 <sup>注2)</sup>					
誘導体化-固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法 <sup>注3)</sup>		○			
紫外分光光度型検出器付高速液体クロマトグラフ法 <sup>注4)</sup>				○	
固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法 <sup>注5)</sup>					○
固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法 <sup>注6)</sup>	○		○	○	
固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法 <sup>注7)</sup>	○		○	○	○
(参考) 液体クロマトグラフ質量分析法 <sup>注8)</sup>	△		△	△	△

○：環境水への適用あり、△：上水への適用のみ、斜体は参照項目

注 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 又は第 2 に掲げる方法、もしくは環告第 59 号付表 6 「シマジン及びチオベンカルブの測定方法」

注 2) 「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 3) 「要調査項目等調査マニュアル (水質、底質、水生生物) 平成 14 年 IV. 分析法 xv. グリホサートの分析法」

注 4) 「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(2)フィブロンル試験法

注6) 佐藤ら, 水環境学会誌, Vol. 39, No. 5, pp153-162 (2016)

注7) 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8) 「水質管理目標設定項目の検査方法 別添20-2」(厚労省)

表 1-3-3(3) 共通試料3 (底質試料: PCB・総水銀)に関する分析方法の概要

分析方法	PCB	総水銀
パックドカラムーガスクロマトグラフ法	○1	
キャピラリーカラムーガスクロマトグラフ法	○1	
キャピラリーカラムーガスクロマトグラフ四重極型質量分析法	○1, 2	
キャピラリーカラムーガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法	○1, 2	
還元気化原子吸光法		○1

○1: 底質調査方法に規定する方法

○2: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)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 (土壌試料) 鉛及びその化合物 砒素及びその化合物	150 mg/kg 150 mg/kg	環告19号	
共通試料 2 (模擬水質試料) イプロベンホス フェニトロチオン	0.008 mg/L(指針値) 0.003 mg/L(指針値)	環告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。	
シマジン イソプロチオラン フェノブカルブ アセタミプリド グリホサート クロチアニジン ジノテフラン フィプロニル	0.003 mg/L(環境基準) 0.04 mg/L(指針値) 0.03 mg/L(指針値) (該当なし) (該当なし) (該当なし) (該当なし) (該当なし)		
共通試料 3 (底質試料) 総PCB  総水銀	10ppm(暫定除去基準値)  25ppm(暫定除去基準値・河川及び湖沼) C*(暫定除去基準値・海域)	底質調査方法に定める方法等 底質調査方法又は、水銀分析マニュアル	

斜体の項目は参照項目

\* : C は次式により算出

$$C=0.18 \cdot (\Delta H/J) \cdot (1/S) \text{ (ppm)}$$

$\Delta H$ =平均潮差(m)

J=溶出率

S=安全率

平均潮差 $\Delta H$ (m)は、当該水域の平均潮差とする。ただし、潮汐の影響に比して副振動の影響を強く受ける海域においては、平均潮差に代えて次式によって算出した値とする。

$$\Delta H=\text{副振動の平均振幅(m)} \times (12 \times 60(\text{分})) / (\text{平均周期(分)})$$

溶出率 J は、当該水域の比較的高濃度に汚染されていると考えられる四地点以上の底質について、「底質調査方法」の溶出試験により溶出率を求め、その平均値を当該水域の底質の溶出率とする。

安全率 S は、当該水域及びその周辺の漁業の実態に応じて、次の区分により定めた数値とする。なお、地域の食習慣等の特殊事情に応じて安全率を更に見込むことは差し支えない。

漁業が行われていない水域においては、10 とする。

漁業が行われている水域で、底質及び底質に付着している生物を摂取する魚介類(エビ、カニ、シャコ、ナマコ、ボラ、巻貝類等)の漁獲量の総漁獲量に対する割合が、おおむね2分の1以下である水域においては50、おおむね2分の1を超える水域においては100とする。

#### (4) 測定回数

共通試料1の金属の分析(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の模擬水質試料中の農薬の分析(高等精度管理調査)及び共通試料3の底質試料中のPCB・総水銀の分析(高等精度管理調査)については、測定回数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た。なお、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。ただし、海外施設に分析操作を委託する機関も、対象機関に含める。

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421機関である。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411、回収率は97.6%であった。また、今年度より機関名を伏せた上でZスコアを結果報告書(資料編)に併記する事とした。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。

なお、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	50	42	49	98.0
	市	49	43	48	98.0
民間機関		322	277	314	97.5
合計		421	362	411	97.6

\*: 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）

区分		共通試料 1 土壌試料：金属			共通試料 2 模擬水質試料：農薬			共通試料 3 底質試料：PCB 及び総水銀		
		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	
			用紙による 回答数			用紙による 回答数			用紙による 回答数	
公的 機関	都道府県	31	29	0	39	39	0	15	15	0
	市	19	18	0	37	37	0	9	9	0
民間機関		306	299	2	138	117	0	188	177	0
合計		356	346	2	214	193	0	212	201	1

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土壌試料（金属）については、室内精度（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（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

試料	項目	アンケート数	回収数（回収率）
土壌試料（金属）	鉛及びその化合物	19	17（89.5%）
	砒素及びその化合物	11	9（81.8%）
	計	30	26（86.7%）
模擬水質試料（農薬）	イプロベンホス	3	3（100%）
	フェニトロチオン	5	4（80.0%）
	計	8	7（87.5%）
底質試料（PCB） （総水銀）	総 PCB	12	12（100%）
	総水銀	12	10（83.3%）
	計	24	23（91.7%）

## 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

##### (a) 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（添付のない回答数は項目により異なる）。以降の集計・解析においては、クロマトグラム及び検量線の添付がない回答も含めた。

なお、本調査では海外施設に分析操作を委託する機関も対象としているが、該当する回答はなかった（表 2-1-1(2)参照）。

表 2-1-1(1) クロマトグラム、検量線等の添付状況（回答数）

報告書	分析項目	回答数		
		検量線等の添付		検量線等の添付がない
		HP より送付	用紙による	
[0] 土壌試料*	検液の作製	-	-	-
[1] 土壌試料	鉛及びその化合物	295	4	36
[2] 土壌試料	砒素のその化合物	293	2	35
[3] 模擬水質試料	農薬	174	6	13
[4] 底質試料	PCB	111	0	10
[5] 底質試料	総水銀	169	2	21

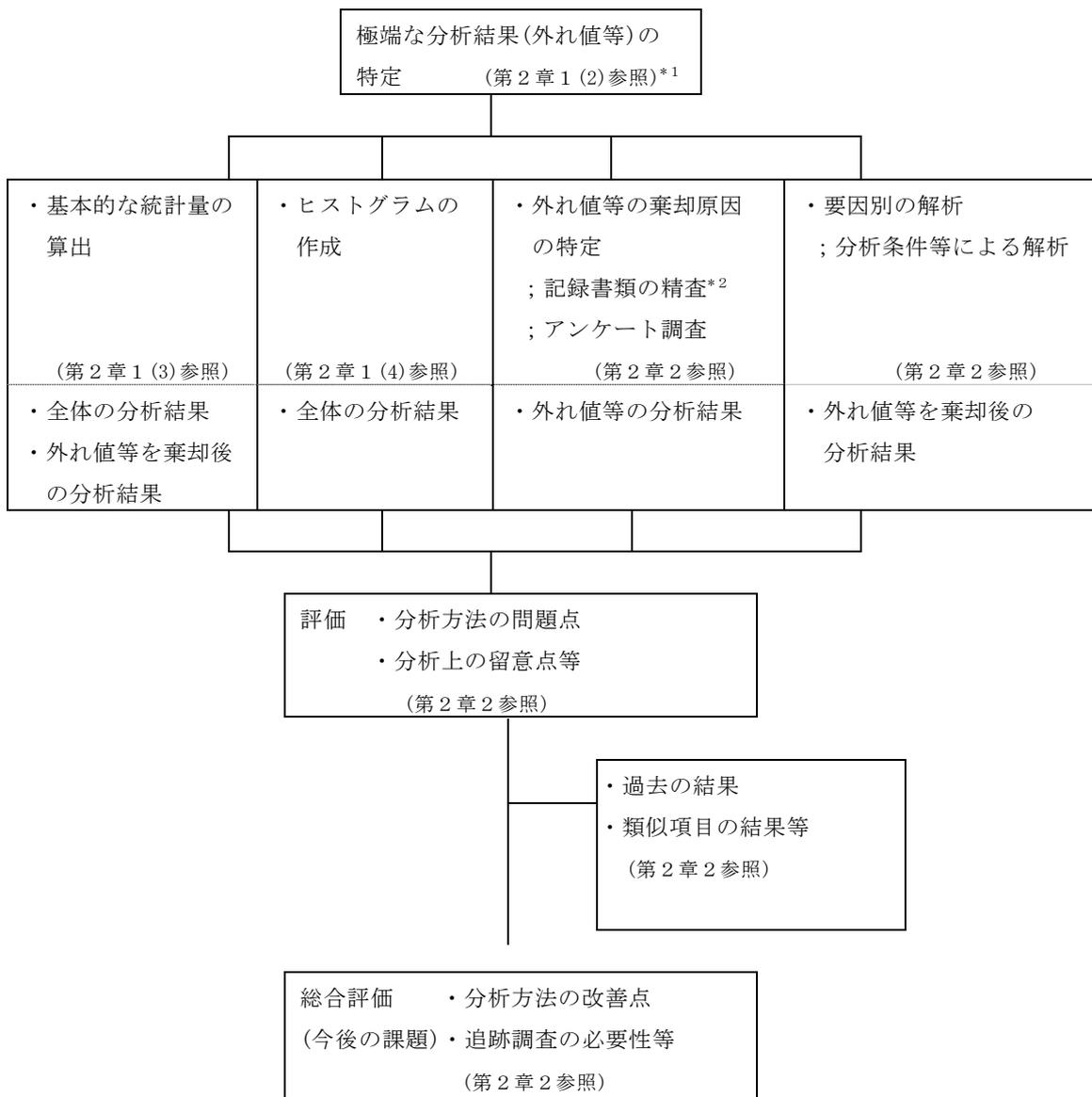
\*: [0] 土壌試料については検液の作製のためチャート等はない。

表 2-1-1(2) 海外施設に分析操作を委託する回答数

報告書	分析項目	海外施設に委託する回答数
[0] 土壌試料	検液の作製	0
[1] 土壌試料	鉛及びその化合物	0
[2] 土壌試料	砒素のその化合物	0
[3] 模擬水質試料	農薬	0
[4] 底質試料	PCB	0
[5] 底質試料	総水銀	0

## (b) 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元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。

(イ) 結果が「ND」<sup>(注1)</sup>、「〇〇以下」又は「0 (ゼロ)」で示されているもの(「ND等」)

(ロ) 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<sup>(注2)</sup>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)」)

(ハ) 平均値の0.113倍以下の値

なお、土壌試料(金属)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。

(ニ) 結果(併行測定回数)が2回以下のもの(「n≠3」)

(ホ) 3回の室内精度(変動係数)が大きく、上記(イ)及び(ロ)を棄却した後の室間変動(変動係数)を超えるもの<sup>(注3)</sup>(「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、室内精度ではその上限値を示す)。共通試料1(土壌試料:金属)については表2-1-2(1)~(2)、共通試料2(模擬水質試料:農薬)については表2-1-2(3)~(4)、共通試料3(底質試料:PCB・総水銀)については表2-1-2(5)~(8)に示す。

(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:土壌)

分析項目	回答数	棄却数						棄却率 %*
		N≠3	ND	Grubbs	平均値の 0.113倍以下	室内精度	計	
鉛及びその化合物	335	0	0	15	0	4	19	5.67
砒素及びその化合物	330	0	0	7	0	4	11	3.33

\*: 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:土壌)

分析項目	Grubbsの検定		室内精度	(参考)
	下限値	上限値	上限値	外れ値等棄却後の平 均値(mg/kg)
	(mg/kg)	(mg/kg)	CV%	
鉛及びその化合物	6.03	12.6	9.47	9.32
砒素及びその化合物	3.03	6.92	10.4	4.97

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)

分析項目	回答数	棄却数				棄却率
		ND	Grubbs	平均値の 0.113 倍以下	計	%*
イプロベンホス	164	0	3	0	3	1.83
フェニトロチオン	172	1	4	0	5	2.91
シマジン	143	1	2	0	3	2.10
イソプロチオラン	115	0	0	0	0	0.00
フェノブカルブ	109	0	2	0	2	1.83
アセタミプリド	29	0	0	0	0	0.00
グリホサート	14	0	0	0	0	0.00
クロチアニジン	29	0	1	0	1	3.45
ジノテフラン	21	0	0	0	0	0.00
フィプロニル	23	0	1	0	1	4.35

\* : 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)

分析項目	Grubbs の検定		(参考)
	下限値 ( $\mu\text{g/L}$ )	上限値 ( $\mu\text{g/L}$ )	外れ値等棄却後の 平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )
イプロベンホス	1.71	6.87	4.29
フェニトロチオン	0.614	2.85	1.73
シマジン	0.930	2.85	1.89
イソプロチオラン	1.59	7.46	4.52
フェノブカルブ	0.824	3.00	1.91
アセタミプリド	2.05	3.84	2.95
グリホサート	1.19	2.92	2.06
クロチアニジン	2.13	3.64	2.89
ジノテフラン	3.64	6.05	4.85
フィプロニル	0.124	0.479	0.301

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

分析項目	回答数	棄却数				棄却率
		ND	Grubbs	平均値の 0.113 倍以下	計	%*
総 PCB	121	0	4	8	12	9.92

\* : 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 : 底質)

分析項目	Grubbs の検定		(参考)
	下限値* ( $\mu\text{g/kg}$ )	上限値 ( $\mu\text{g/kg}$ )	外れ値等棄却後の 平均値 ( $\mu\text{g/kg}$ )
総 PCB	-63.7	218	82.7

\* : Grubbs の検定の下限値は、報告値のばらつきが大きいため、マイナスの値になっている

表 2-1-2(7) 外れ値等により棄却した回答数（共通試料 3：底質）

分析項目	回答数	棄却数				棄却率
		ND	Grubbs	平均値の 0.113 倍以下	計	%*
総水銀	192	0	12	0	12	6.25

\*：棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100

表 2-1-2(8) 棄却限界値（共通試料 3：底質）

分析項目	Grubbs の検定		(参考)
	下限値 (mg/kg)	上限値 (mg/kg)	外れ値等棄却後 の平均値 (mg/kg)
総水銀	0.330	0.696	0.513

### (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(土壌試料:金属)については、表2-1-3(1)に示す。

共通試料2(模擬水質試料:農薬)については、表2-1-3(2)に示す。

共通試料3(底質試料:PCB・総水銀)については、表2-1-3(3)~(4)に示す。

各分析項目とも、統計量としては平均値、室間精度(標準偏差及び変動係数)(注1)、最小値、最大値及び中央値を示す。なお、共通試料2については、設定値(調製濃度)も併記する。

共通試料1(土壌試料:金属)については、3回の室内併行測定を行っており、室内精度(注2)も併記する。統計量としては、室内精度(標準偏差及び変動係数)(注2)、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。

なお、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(土壌試料:金属)については、「n≠3」のものも除いた。

(注1)「室間精度」は、試験所間のばらつきの程度であり、標準偏差(SD)、変動係数(CV%)等で表される。室間精度としては、分析結果(複数回を分析している場合には平均値)のSD、CV%を算出している。

(注2)「室内精度」は、試験所内のばらつきの程度であり、室間精度と同様に標準偏差(SD)、変動係数(CV%)等で表される。室内精度としては、分散分析を行ってSD、CV%を算出している。

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:土壌試料)  
(室間精度等)

分析項目	棄却*	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)
				SD(mg/kg)	CV%			
鉛及びその化合物	前	335	9.42	3.05	32.4	0.254	46.7	9.37
	後	<b>316</b>	<b>9.32</b>	<b>0.868</b>	<b>9.31</b>	<b>6.10</b>	<b>12.2</b>	<b>9.37</b>
砒素及びその化合物	前	330	5.15	1.93	37.5	0.791	25.9	5.00
	後	<b>319</b>	<b>4.97</b>	<b>0.515</b>	<b>10.3</b>	<b>3.12</b>	<b>6.91</b>	<b>5.00</b>

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

(室内精度等)

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/kg)	CV%	最小値	最大値	中央値
鉛及びその化合物	後	3	316	0.207	2.22	0	8.96	1.23
砒素及びその化合物	後	3	319	0.0993	2.00	0	8.09	1.20

\*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)

	棄却 *	回 答 数	平均値 ( $\mu$ g/L)	室間精度		最小値 ( $\mu$ g/L)	最大値 ( $\mu$ g/L)	中央値 ( $\mu$ g/L)	調製濃度 (設定濃度) ( $\mu$ g/L)
				SD( $\mu$ g/L)	CV%				
イプロベン ホス	前	164	11.7	94.3	807	1.74	1213	4.40	5.00
	後	<b>161</b>	<b>4.29</b>	<b>0.729</b>	<b>17.0</b>	<b>1.74</b>	<b>6.10</b>	<b>4.40</b>	
フェニト ロチオン	前	171	4.37	34.4	786	0.00672	451	1.77	2.00
	後	<b>167</b>	<b>1.73</b>	<b>0.315</b>	<b>18.2</b>	<b>0.760</b>	<b>2.52</b>	<b>1.77</b>	
シマジン	前	142	1.87	0.325	17.4	0.0482	2.74	1.88	2.00
	後	<b>140</b>	<b>1.89</b>	<b>0.275</b>	<b>14.5</b>	<b>1.14</b>	<b>2.74</b>	<b>1.89</b>	
イソプロ チオラン	前	115	4.52	0.857	18.9	1.65	6.45	4.69	5.00
	後	<b>115</b>	<b>4.52</b>	<b>0.857</b>	<b>18.9</b>	<b>1.65</b>	<b>6.45</b>	<b>4.69</b>	
フェノブ カルブ	前	109	1.93	0.448	23.3	0.710	4.99	1.93	2.00
	後	<b>107</b>	<b>1.91</b>	<b>0.319</b>	<b>16.7</b>	<b>0.913</b>	<b>2.98</b>	<b>1.93</b>	
アセタミ プリド	前	29	2.95	0.310	10.5	2.06	3.66	2.95	3.00
	後	<b>29</b>	<b>2.95</b>	<b>0.310</b>	<b>10.5</b>	<b>2.06</b>	<b>3.66</b>	<b>2.95</b>	
グリホサ ート	前	14	2.06	0.344	16.7	1.42	2.89	1.98	2.00
	後	<b>14</b>	<b>2.06</b>	<b>0.344</b>	<b>16.7</b>	<b>1.42</b>	<b>2.89</b>	<b>1.98</b>	
クロチア ニジン	前	29	2.92	0.317	10.9	2.15	3.89	2.92	3.00
	後	<b>28</b>	<b>2.89</b>	<b>0.261</b>	<b>9.06</b>	<b>2.15</b>	<b>3.40</b>	<b>2.91</b>	
ジノテフ ラン	前	21	4.85	0.441	9.11	3.76	5.67	4.83	5.00
	後	<b>21</b>	<b>4.85</b>	<b>0.441</b>	<b>9.11</b>	<b>3.76</b>	<b>5.67</b>	<b>4.83</b>	
フィプロ ニル	前	23	0.317	0.0972	30.7	0.135	0.656	0.315	0.400
	後	<b>22</b>	<b>0.301</b>	<b>0.0645</b>	<b>21.4</b>	<b>0.135</b>	<b>0.384</b>	<b>0.312</b>	

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

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：底質試料（PCB））

分析項目 *1*2	棄却 *3	回答 数	平均値 ( $\mu$ g/kg)	室間精度		最小値 ( $\mu$ g/kg)	最大値 ( $\mu$ g/kg)	中央値 ( $\mu$ g/kg)
				SD( $\mu$ g/kg)	CV%			
総 PCB	前	121	85.5	62.2	72.7	0.0278	411	79.4
	後	109	<b>82.7</b>	<b>36.6</b>	<b>44.2</b>	<b>9.97</b>	<b>204</b>	<b>80.8</b>
塩化ビフェニル	前	6	0.459	0.195	42.3	0.0794	0.608	0.503
	後	5	<b>0.535</b>	<b>0.0631</b>	<b>11.8</b>	<b>0.473</b>	<b>0.608</b>	<b>0.532</b>
二塩化ビフェニル	前	8	2.46	0.841	34.3	0.967	3.87	2.50
	後	8	<b>2.46</b>	<b>0.841</b>	<b>34.3</b>	<b>0.967</b>	<b>3.87</b>	<b>2.50</b>
三塩化ビフェニル	前	8	11.3	3.55	31.4	5.03	15.3	11.4
	後	8	<b>11.3</b>	<b>3.55</b>	<b>31.4</b>	<b>5.03</b>	<b>15.3</b>	<b>11.4</b>
四塩化ビフェニル	前	8	30.1	8.18	27.2	18.7	47.4	30.3
	後	8	<b>30.1</b>	<b>8.18</b>	<b>27.2</b>	<b>18.7</b>	<b>47.4</b>	<b>30.3</b>
五塩化ビフェニル	前	8	15.8	2.76	17.5	10.2	18.4	16.2
	後	8	<b>15.8</b>	<b>2.76</b>	<b>17.5</b>	<b>10.2</b>	<b>18.4</b>	<b>16.2</b>
六塩化ビフェニル	前	8	12.0	1.34	11.1	10.0	13.6	12.4
	後	8	<b>12.0</b>	<b>1.34</b>	<b>11.1</b>	<b>10.0</b>	<b>13.6</b>	<b>12.4</b>
七塩化ビフェニル	前	8	7.78	1.17	15.0	6.44	9.80	7.64
	後	8	<b>7.78</b>	<b>1.17</b>	<b>15.0</b>	<b>6.44</b>	<b>9.80</b>	<b>7.64</b>
八塩化ビフェニル	前	8	2.21	0.581	26.2	1.25	2.83	2.31
	後	8	<b>2.21</b>	<b>0.581</b>	<b>26.2</b>	<b>1.25</b>	<b>2.83</b>	<b>2.31</b>
九塩化ビフェニル	前	6	0.152	0.0724	47.5	0.0369	0.235	0.165
	後	6	<b>0.152</b>	<b>0.0724</b>	<b>47.5</b>	<b>0.0369</b>	<b>0.235</b>	<b>0.165</b>
十塩化ビフェニル	前	6	0.171	0.0167	9.72	0.147	0.196	0.169
	後	6	<b>0.171</b>	<b>0.0167</b>	<b>9.72</b>	<b>0.147</b>	<b>0.196</b>	<b>0.169</b>

\*1: 同族体は、機器測定方法が GC/MS（塩化ビフェニル毎にモニタリングイオンを変えて定量）の場合のみ集計した。

\*2: 前処理でアルカリ分解を行っている機関があるが、該当機関は十塩化ビフェニルを測定対象としていない。

\*3: Grubbs の検定及び平均値の 0.113 倍以下の数値の棄却によるもの。ただし「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(4) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（共通試料 3：底質試料（総水銀））

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)
				SD(mg/kg)	CV%			
総水銀	前	192	0.624	1.40	224	0.0614	19.5	0.506
	後	180	<b>0.513</b>	<b>0.0512</b>	<b>9.99</b>	<b>0.332</b>	<b>0.689</b>	<b>0.506</b>

\*: Grubbs の検定及び平均値の 0.113 倍以下の数値の棄却によるもの。ただし、「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（土壌：金属）については図2-1-4(1)に示す。

共通試料2（模擬水質：農薬）については図2-1-4(2)に示す。

共通試料3（底質：PCB・総水銀）については、図2-1-4(3)～(8)に示す。なお、PCB（キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)）に関するヒストグラムは回答数が少ないため示していない。

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。各級は、相対値「0.05未満」、「0.05～0.15」、「0.15～0.25」、・・・、「0.85～0.95」、「0.95～1.05」、「1.05～1.15」、・・・、「2.25～2.35」、「2.35以上」に区分し、級幅は「0.1」とする。

縦軸は、各級の度数の全回答数（外れ値等を含めた回答数）に対する割合（%）（いわゆる相対度数%）を示す。いずれのヒストグラムとも、縦軸（相対度数）の最大値は80%とする。

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（土壌：金属）については、「n≠3」のもの（前記（2）参照）も除いた。

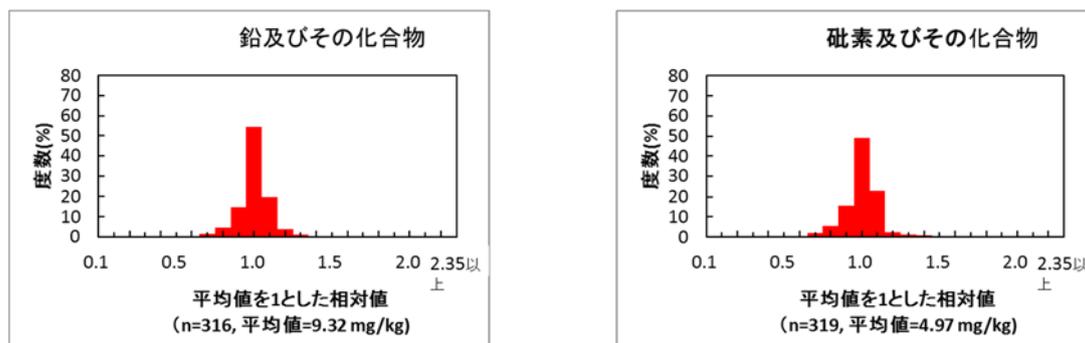


図2-1-4(1) 共通試料1（土壌：金属）に関するヒストグラム

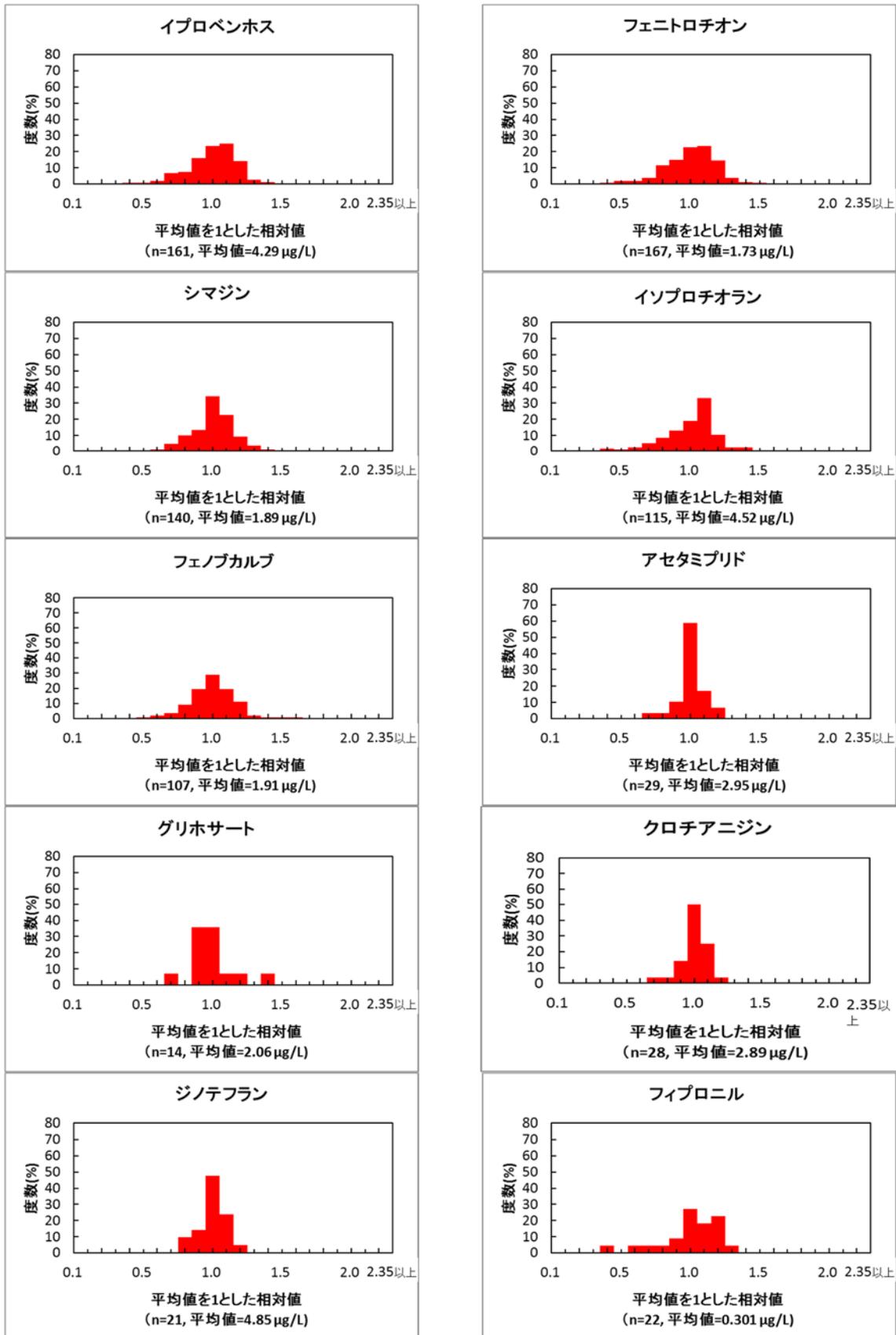


図 2-1-4(2) 共通試料 2 (模擬水質：農薬) に関するヒストグラム

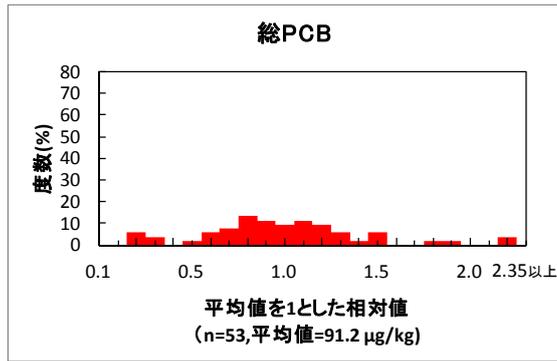


図 2-1-4(3) 共通試料 3 (底質：総 PCB (パックドカラム-GC/ECD 法)) に関するヒストグラム

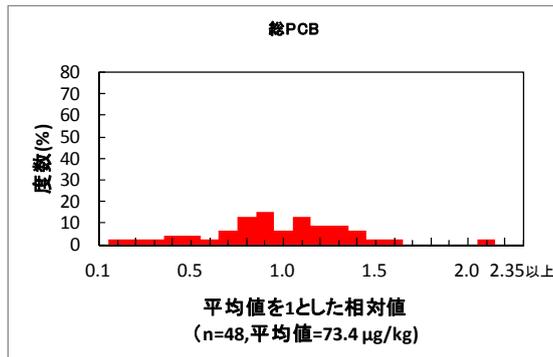


図 2-1-4(4) 共通試料 3 (底質：総 PCB (キャピラリーカラム-GC/ECD 法)) に関するヒストグラム

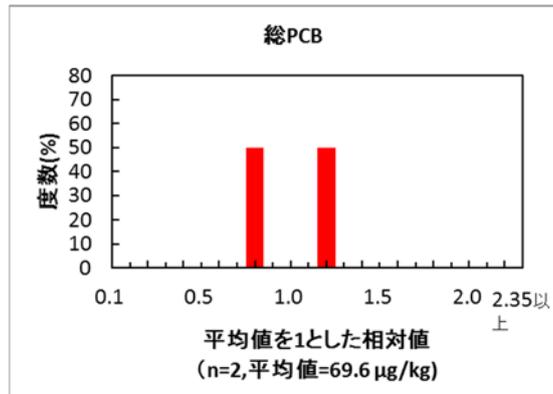


図 2-1-4(5) 共通試料 3 (底質：総 PCB (キャピラリーカラム-GC/QMS 法)) に関するヒストグラム

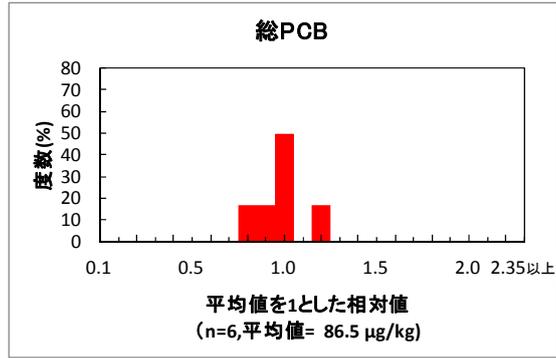


図 2-1-4(6) 共通試料 3 (底質：総 PCB (キャピラリーカラム-GC/HRMS 法)) に関するヒストグラム

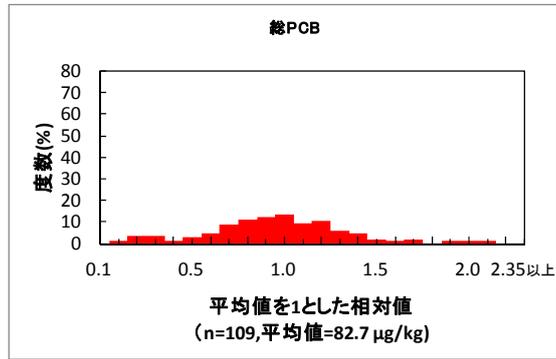


図 2-1-4(7) 共通試料 3 (底質：総 PCB (全体)) に関するヒストグラム

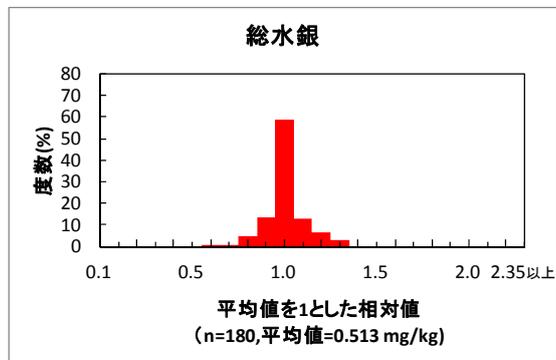


図 2-1-4(8) 共通試料 3 (底質試料：総水銀) に関するヒストグラム

### (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 (土壌：金属) は表 2-1-5(1-1)~(2-2)、(b) 共通試料 2 (模擬水質：農薬) は表 2-1-5 (3-1) ~ (3-4)、(c) 共通試料 3 (底質：PCB・総水銀) は表 2-1-5(4-1)~(5-2) 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)、解析結果の表下にその結果を示している。

(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 (土壌：金属)

表 2-1-5(1-1) 分析方法別回答数 (共通試料 1 (土壌)：鉛及びその化合物)

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. フレーム原子吸光法	40	0	0	1	0	0	0	1
2. 電気加熱原子吸光法	19	0	0	0	0	0	1	1
3. ICP 発光分光分析法	104	0	0	6	4	0	2	12
4. ICP 質量分析法	172	0	0	2	2	0	1	5

表 2-1-5(1-2) 分析方法別回答数 (共通試料 1 (土壌)：鉛及びその化合物) 外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室内精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. フレーム原子吸光法	39	9.31	0.836	8.98
2. 電気加熱原子吸光法	18	9.84	1.09	11.0
3. ICP 発光分光分析法	92	8.92	1.03	11.6
4. ICP 質量分析法	167	9.49	0.644	6.78

(注) 偏り (平均値の差) と精度の違いは以下の水準間に認められる。(危険率5%)

平均値：2と3、3と4 精度：2と4、3と4

表 2-1-5(2-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（土壌）：砒素及びその化合物）

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. ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	2	0	0	0	0	0	0	0
2. 水素化物発生原子吸光法	110	0	0	0	2	0	1	3
3. 水素化物発生 ICP 発光分光分析法	71	0	0	1	1	0	0	2
4. ICP 質量分析法	146	0	0	1	2	0	3	6
5. その他	1	0	0	0	0	0	0	0

表 2-1-5(2-2) 分析方法別回答数（共通試料 1（土壌）：砒素及びその化合物）外れ値棄却後の解析

	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD (mg/kg)	CV%
1. ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	2	4.69	—	—
2. 水素化物発生原子吸光法	107	4.93	0.461	9.34
3. 水素化物発生 ICP 発光分光分析法	69	4.84	0.510	10.5
4. ICP 質量分析法	140	5.08	0.527	10.4
5. その他	1	3.60	—	—

注) 偏り（平均値の差）と精度の違いは以下の水準間に認められる。（危険率 5%）

平均値：3と4

(b) 共通試料 2（模擬水質試料：農薬）

表 2-1-5(3-1) 分析方法別回答数（共通試料 2（模擬水質）：イプロベンホス）

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質量分析法	137	0	0	2	0	2
2. 溶媒抽出又は固相抽出ガスクロマトグラフ法	0	0	0	0	0	0
3. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	0	0	0	0	0	0
4. 液体クロマトグラフ質量分析法（直接注入法）	5	0	0	1	0	1
5. （その他）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	22	0	0	0	0	0

表 2-1-5(3-2) 分析方法別回答数（共通試料 2（模擬水質）：イプロベンホス）外れ値棄却後の解析

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質量分析法	135	4.25	0.733	17.3
2. 溶媒抽出又は固相抽出ガスクロマトグラフ法	0	—	—	—
3. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	0	4.38	—	—
4. 液体クロマトグラフ質量分析法（直接注入法）	4	4.80	0.151	3.16
5.（その他）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	22	4.48	0.717	16.0

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(3-3) 分析方法別回答数（共通試料 2（模擬水質）：フェニトロチオン）

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質量分析法	143	1	1	3	0	5
2. 溶媒抽出又は固相抽出ガスクロマトグラフ法	2	0	0	0	0	0
3. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	2	0	0	0	0	0
4. 液体クロマトグラフ質量分析法（直接注入法）	2	0	0	0	0	0
5.（その他）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	23	0	0	0	0	0

表 2-1-5(3-4) 分析方法別回答数（共通試料 2（模擬水質）：フェニトロチオン）外れ値棄却後の解析

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質量分析法	138	1.72	0.308	17.9
2. 溶媒抽出又は固相抽出ガスクロマトグラフ法	2	2.06	—	—
3. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	2	1.91	—	—
4. 液体クロマトグラフ質量分析法（直接注入法）	2	1.92	—	—
5.（その他）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	23	1.73	0.264	15.3

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) 底質試料 (PCB・総水銀)

表 2-1-5(4-1) 分析方法別回答数 (共通試料 3 (底質) : 総 PCB)

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. パックドカラム-GC/ECD	64	0	0	4	7	11
2. キャピラリーカラム-GC/ECD	49	0	0	0	1	1
3. キャピラリーカラム-GC/QMS	2	0	0	0	0	0
4. キャピラリーカラム-GC/HRMS	6	0	0	0	0	0

表 2-1-5(4-2) 分析方法別回答数 (共通試料 3 (底質) : 総 PCB) 外れ値棄却後の解析

機器測定方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	室間精度	
			SD ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	CV%
1. パックドカラム-GC/ECD	53	91.2	40.5	44.4
2. キャピラリーカラム-GC/ECD	48	73.4	32.6	44.4
3. キャピラリーカラム-GC/QMS	2	69.6	—	—
4. キャピラリーカラム-GC/HRMS	6	86.5	9.97	11.5

(注) 偏り (平均値の差) と精度の違いは以下の水準間に認められる。(危険率 5%)

平均値 : 1 と 2 精度 : 1 と 4、2 と 4

表 2-1-5(5-1) 分析方法別回答数 (共通試料 3 (底質) : 総水銀)

分析方法 (前処理)	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. 硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム分解	120	0	4	3	0	7
2. 硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解	53	0	3	1	0	4
3. 硝酸・塩化ナトリウム分解	0	0	0	0	0	0
4. 硝酸・過塩素酸・硫酸分解	8	0	0	0	0	0
5. その他 (1~4 以外の前処理)	4	0	0	0	0	0
6. その他 (1~5 の湿式前処理を行わずに加熱気化原子吸光分析)	7	0	1	0	0	1

表 2-1-5(5-2) 分析方法別回答数 (共通試料 3 (底質) : 総水銀) 外れ値棄却後の解析

分析方法 (前処理)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD (mg/kg)	CV%
1. 硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム分解	113	0.512	0.0501	9.77
2. 硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解	49	0.524	0.0489	9.33
3. 硝酸・塩化ナトリウム分解	0	—	—	—
4. 硝酸・過塩素酸・硫酸分解	8	0.461	0.0723	15.7
5. その他 (1~4 以外の前処理)	4	0.494	0.0231	4.68
6. その他 (1~5 の湿式前処理を行わずに加熱気化原子吸光分析)	6	0.518	0.0392	7.56

(注) 偏り (平均値の差) は以下の水準間に認められるが、精度の違いは認められない。(危険率 5%)

平均値 : 1 と 4、2 と 4

## 2. 分析項目毎の結果

### 2. 1 共通試料 1 (土壌試料 : 金属)

#### (1) 鉛及びその化合物

##### (a) 外れ値等の棄却原因の解析

###### 1) 全体の傾向

回答数は 335 で、このうち Grubbs の検定による外れ値が 15 回答 (小さい値 9、大きい値 6)、大きな室内精度 CV による外れ値が 4 回答、検出下限値未満が 0 回答あった。棄却率は全体で 5.67% (19 回答)、Grubbs の検定による棄却率は 4.48%であった。棄却後 (316 回答) の平均値は 9.32 mg/kg で、標準偏差は 0.868 mg/kg、室間精度 CV は 9.31%であった。Grubbs の検定の下限値は 6.03 mg/kg で、上限値は 12.6 mg/kg と下限値の 2 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、フレイム原子吸光法が 40 回答で、外れ値が 1 回答 (Grubbs の小さい値)、電気加熱原子吸光法が 19 回答で外れ値が 1 回答 (大きな室内精度 CV 1 回答)、ICP 発光分光分析法は 104 回答で、外れ値が 12 回答 (小さい値 6 回答、大きい値 4 回答、大きな室内精度 CV 2 回答) と最も多く、ICP 質量分析法は 172 回答と最も多く使用され、外れ値は 5 回答 (小さい値 2 回答、大きい値 2 回答、大きな室内精度 CV 1 回答) であった。なお、計算間違い、誤って他元素の結果を入力、および溶出・前処理操作の不備 (疑い含む) を除くと、外れ値は、フレイム原子吸光法で 0 回答、電気加熱原子吸光法で 0 回答、ICP 発光分光分析法で 7 回答、ICP 質量分析法が 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。計算間違いが 6 回答あり、このうち 5 回答は計算を修正した後の値は外れ値ではなかった。1 回答は計算を修正した後も外れ値であって、その原因は不明であった。計算間違いには、希釈・濃縮倍率の勘違い、溶出液中の鉛量を入力するべきところに溶出液中鉛濃度を入力、測定液中鉛濃度を入力するべきところに機器の生カウントを入力、などがあった。計算間違いではないミスとして、1 回答では鉛の報告欄に誤って砒素の結果を報告していた。

溶出および前処理操作の不備 (原因と断定できない場合も含む) には、溶出に用いる塩酸の濃度が 0.1 mol/L (1 回答)、沈殿が生成して鉛が減少 (2 回答)、希釈時の混合が不十分 (1 回答)、容器の汚染 (1 回答) があった。土壌中の鉛を分析する際の前処理では、硫酸の使用を避ける (硫酸鉛が沈殿するため)、土壌の主要成分 (Si、Al、Fe など) が沈殿する高 pH 条件を避ける (鉛が共沈するため) という注意が必要である。

機器分析における不備として、バックグラウンド補正を実施しなかった (1 回答)、波長の選択が不適切 (1 回答)、高濃度の標準液を測定した直後に試料を測定したことによる鉛の残存 (1 回答) があった。計算修正後も外れ値となった 1 回答を含めると、5 回答が原因不明であった。

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 発光分光分析	バックグラウンド補正を行っていなかったため、バックグラウンド補正を行って再測定し	バックグラウンド補正を行っていなかった。

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
			たところ、平均値付近の結果が得られた。	
B	Grubbs 大	ICP 発光分光分析	固相抽出法などで、マトリックスの分離及び目的成分の濃縮を行わなかったこと。 (Fe、Ni が測定波長に近く、改めてチャートを確認すると STD よりもピークがブロードになっていた。)	抽出液全量に含まれる鉛量を入力すべき箇所に、抽出液中濃度を入力していた。計算を修正すると外れ値ではなかった。
C	Grubbs 大	ICP 質量分析法	部署異動直後に今回の精度管理を行い、濃度計算に慣れていなかった。計算の確認が不足していた。	抽出液全量に含まれる鉛量を入力すべき箇所に、抽出液中濃度を入力していた。計算を修正すると外れ値ではなかった。
D	Grubbs 大	ICP 質量分析法	考えられる原因として、溶出検液振とう時の気温が 25℃以上だったこと、振とう後に 10～30 分静置すべきところを直ちにろ過してしまったこと、希釈時にメスフラスコではなく、メスシリンダーを使用したことが挙げられる。	100 倍希釈時の混合が不十分であったためと考えられる。振とう時の気温および振とう後の静置時間は、原因である可能性は低い(気温 27-30℃で、振とう後ただちに濾過した 7 回答は外れ値になっていないため)。
E	Grubbs 大	ICP 発光分光分析	JIS に記載されている波長 (220.351 nm) ではなく、別の波長 (216.999 nm) で分析したため。(分析者の選択ミス、考査者のチェック漏れ) 原因究明のために再試験を行ったところ、216.999 nm では共存物質の影響で過大評価になることが分かった。220.351 nm で再試験を行ったところ、7.7 mg/kg となり、棄却後の最小値～最大値の範囲に入った。 なお、前処理として試料の分解を行っていなかったため、硝酸分解を実施し、確認したが、上記の状況は改善しなかった。	波長の選択が適切でなかった。217 nm には Fe による分光干渉があり、土壤抽出液は、通常、大過剰の Fe を含む。したがって、土壤抽出液中の鉛の定量には 220.353 nm が適切である。
F	Grubbs 小	ICP 質量分析法	断定は出来ないが、塩酸の濃度が 0.1 mol/L だった可能性が高い。	溶出操作で用いた塩酸の濃度が低すぎたためである可能性がある。ほかの点では、溶出操作・測定操作・計算式に問題はなかった。

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
G	Grubbs小	ICP 質量分析法	報告値と結果報告書を紙面に手書きした際、鉛のページに砒素の情報を書いた。 Web 報告前に修正したが、入力時にそれが反映されなかった（砒素の値で報告した）。	誤って砒素の結果を報告した。
H	Grubbs小	ICP 発光分光分析	検液 25 mL を分取し、酸分解を行い 25 mL にメスアップしたのに、計算時に 25 を掛けてしまった。	測定液中濃度を入力すべき箇所に機器の指示値を入力、および希釈倍率の勘違い、による計算間違いである。計算を修正すると外れ値ではなかった。
I	Grubbs小	ICP 発光分光分析	高濃縮による BG の影響が増大した。	報告された測定液中濃度を使用して再計算すると外れ値ではなかった。なお、重量体積比が 10%、ろ紙の型式が回答なし、など、通常と異なる回答があった。
J	Grubbs小	ICP 発光分光分析	前処理が不十分で、共存物質の影響を除去していなかった。	溶出操作・測定操作・計算式に問題はなかった。希釈倍率の記録ミスや標準液の作成ミスの可能性がある。
K	Grubbs小	ICP 発光分光分析	不明	報告された測定液中濃度を使用して再計算すると土壤中濃度は 0.82 mg/kg となり、報告値とは一致しなかったため、計算式に間違いがある。また、再計算値が外れ値（平均値の約 1/10）となったので、1) 10 倍希釈したことを報告し忘れた、2) 標準液濃度が間違っていた、可能性が考えられる。なお、重量体積比が 18%、測定波長が 228.812 nm、など、通常と異なる回答があった。
L	Grubbs小	ICP 発光分光分析	抽出不足（振とう不足）	200 回/分、4 cm 幅で 2 時間振とう、との回答であり、振とう不足であったかどうかは不明である。装置の生データも、測定液中濃度も、報告がないため、再計算ができない。溶出試験と測定条件はおおむね正常であり、外れ値の原因になりそうな点はなかった。
M	Grubbs小	フレイム原子吸光	濃縮の希釈倍率を、機器のソフト内で設定していたにもかかわらず、含有量計算の際、再度入力してしまった。	機器のソフトウェアが測定液中濃度の 1/5 倍を報告するように設定されていることに気付かず、機器の報告値をさらに 1/5 倍にしたため。計算を修正すると外れ値ではなかった。
N	室内大	ICP 発光分光分析	回答なし	溶出試験と溶出液の前処理に不備がある。土壌量が 1.8 g (6 g 未満)、重量体積比が 0.4%、であり、溶出試験の条件を守っていない。前処理で硫酸を使用したために、硫酸鉛の沈殿や、硫酸カルシウムや硫酸バリウムへの鉛の共沈がおり、3 回の測定値がばらついたと考えられる。
O	Grubbs小	ICP 発光分光分析	何らかの夾雑物による干渉が起こったためだと考えられる。	溶出操作・測定操作・計算式に問題はなかった。希釈倍率の記録ミスや標準液の作成ミスの可能性がある。

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
P	室内大	ICP 発光分光分析	使用したポリ容器や器具類が汚染されていたと思われる。	1 回目と 2 回目の測定値はほぼ一致するが、3 回目の測定値だけが高い。提出されたチャートによると、3 回目の測定において、内標準 Y の強度は 1 回目および 2 回目とほぼ一致し、Pb の強度だけが高い。溶出試験と測定の方法はおおむね正常であり、高い室内精度の原因になりそうな点はなかった。3 回目の測定に用いた器具が鉛で汚染されていた可能性はある。
Q	室内大	電気加熱原子吸光	ガラス器具使用前に酸洗いを行っていないため。	前処理中の試料変質により、室内精度が大きいと考えられる。イミノ二酢酸キレート樹脂を用いた前処理にあたり、アンモニア水を加えて pH5.6 に調整すると沈殿が生じたとの報告があり、沈殿に鉛の一部が共沈したために、3 回の測定値がばらついた可能性がある。アンモニア水を加えて pH5.6 に調整してマトリックス分離する方法は、海水などに含まれる重金属の濃縮分離には適しているが、土壌の塩酸抽出液のようにケイ素や鉄の沈殿が生じる系には適さないことに注意が必要である。
R	Grubbs 大	ICP 発光分光分析	検液の作製時、環告 19 号では必要に応じ遠心分離となっている。その操作を省いたためと推測される。	今回の調査では、遠心分離の有無の影響は明確でなかった。溶出操作・測定操作・計算式に問題はなかった。希釈倍率の記録ミスや標準液の作成ミスの可能性がある。
S	室内大	ICP 質量分析法	回答なし	試料 1 だけ、試料の 15 倍以上の濃度の標準液を測定した直後に試料を測定しており、その後の流路洗浄が不十分であって残存した鉛により過大評価となった可能性がある。

## (b) 要因別の解析

### 1) 分析機関の国際的な認証等の取得

ISO 等の認証・資格を有する場合、分析の精度管理が行われているため、室間精度 CV が小さくなるのが期待される。今回は平均値には明確な違いがないものの、ISO/IEC 17025 の取得有りの回答で、無しに比べて室間精度 CV が小さくなる傾向にあり、認証・資格等の取得による効果が見られた。

### 2) 担当者の経験度及び結果の確認

廃棄物・土壌・水質のいずれかについて重金属分析の経験がある回答が大半であり、いずれも経験なしとの回答は 2 回答のみであった。廃棄物または土壌の重金属分析の経験有りの回答では、無しの回答より全体の平均値 9.32 により近く、より正確な値が得られた。経験年数が 2 年以上の回答では 2 年未満の回答より室間精度 CV が小さく、実績が年間 500 件以上の回答では 10 件未満の回答より室間精度 CV が小さかった。したがって、担当者の重金属分析の経験がある方が、より正確な値が得られるという結果を得た。分析担当者以外の分析結果の確認は、実施することによ

り計算ミスなどを防ぐ効果が期待される。今回は期待に反して確認実施有りの方が室間精度 CV が大きい結果となったが、87%の回答で確認を実施したことは歓迎される。

### 3) 室内精度 CV

室内精度 CV が 2%未満であった回答は約 8割で、5%以上は 9 回答であった。多くの回答で良好な室内精度を得たといえる。室内精度が 5%以上の場合には 5%未満の場合より室間精度が大きかったが、室内精度が 2%未満の場合には 2%以上 5%未満の場合と違いがなかった。過去の重金属類の調査で指摘されているとおり、併行測定の内室精度が 5%未満であることが、精度管理の一つの目安になる（室内精度が 5%以上の場合には、何か問題がある）と考えられる。

### 4) 溶出操作

溶出に用いた容器は、大半がポリエチレン製（263 回答）又はポリプロピレン製（44 回答）であり、合わせて 97%であった。このほか、ポリスチレン製（2 回答）、ガラス製（3 回答）、テフロン製（3 回答）、ポリカーボネート製（2 回答）が使用されたが、容器の材質の影響は見られなかった。

試料量は、環境省告示 19 号では 6 g 以上と定められているが、15 回答で 6 g 未満であった。しかし、6 g 未満、6 g 以上 10 g 未満、10 g 以上 20 g 未満を比較しても、平均値および室間精度 CV に明確な違いはなかった。

溶出に用いる土壌試料と塩酸の比は、環境省告示 19 号では、重量体積比 3%（固液比 1:33）と定められており、303 回答がそれに従っていたが、重量体積比 2%以下（8 回答）および重量体積比 4%以上（3 回答）の回答があり、2 回答は抽出に用いた塩酸量の報告がなかった。重量体積比による明確な違いは見られなかった。

溶出に用いる容器は、環境省告示 19 号では、溶媒（塩酸）の 1.5 倍以上の溶液を持つものと定められており、301 回答がそれに従っていたが、1.5 倍未満が 13 回答あった。容器と溶媒の体積比による明確な違いは見られなかった。

溶出操作における振とうの向きは、縦置き/横振りが 177 回答で最も多く、横置き/横振りが 113 回答、縦置き/縦振りが 16 回答、横置き/縦振りが 9 回答、その他（斜めにおいて横振り）が 1 回答であった。縦置き/縦振りで室間精度が大きい以外は、振とうの向きによる違いはなかった。

環境省告示 19 号では、振とう回数を毎分約 200 回に、振とう幅を 4 cm 以上 5 cm 以下に調整したものをを用いて 2 時間連続して振とうすると定められており、大半の回答がこれに従っていた。従わなかった回答が少ないため、明確な違いは見られなかった。

### 5) 濾過

環境省告示 19 号では、振とう後 10 分から 30 分程度静置後、必要に応じ遠心分離してから濾過と定めている。振とう後の遠心分離は約半数の回答が実施していたが、遠心分離の有無による違いはなかった。振とう後濾過までの時間が 1 時間未満の回答は、1 時間以上の回答よりも、平均値が全体の平均値に近く、室間精度が小さかった。振とう後濾過までの時間は 1 時間未満が望ましいと言える。

濾過に用いるフィルターは、環境省告示 19 号では孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターと定められており、大半（296 回答）がそれに従っていたが、0.2-0.4  $\mu\text{m}$ （3 回答）、フィルター型式から孔径を確認できなかったもの（6 回答）、フィルター型式の回答がなかったもの（11 回答）があった。

## 6) 分析に要した日数

前処理から機器測定までの一連の操作にかかった日数は、1日未満から39日までの範囲であり、3日未満が199回答と多かった。分析に要した日数による平均値や精度の違いは見られなかった。

## 7) 分析方法

外れ値棄却後の316回答のうち、ICP質量分析法は167回答と半数以上であり、次いでICP発光分光分析法が92回答で、2つの原子吸光法は合わせて18%であった。平均値は、ICP発光分光分析法(8.92 mg/kg)が、電気加熱原子吸光法(9.84 mg/kg)およびICP質量分析法(9.49 mg/kg)より低かった。室間精度CVは、ICP質量分析法(6.78%)が、ICP発光分光分析法(11.6%)および電気加熱原子吸光法(11.0%)より小さかった。フレーム原子吸光法の平均値および室間精度は、他の分析法との間に明確な違いがなかった。

ICP発光分光分析法における測定波長は、入力ミスと考えられる2回答(220 nm、220.035 nm)を除くと、220.3 nmから220.422 nmの範囲であった。ICP発光分光分析法における測定波長は、ほぼ同じ条件が選択されており、波長選択の影響は見られなかった。ICP質量分析法における測定質量数は、入力ミス1回答(75)を除くと、206が1回答、207が1回答で、208が160回答であった。ICP質量分析法における測定質量数も、大半で208が選択されており、質量数の影響は解析できなかった。

## 8) 溶出液の前処理・分離操作

溶媒抽出等前処理については、165回答(9.33 mg/kg)が実施なし、1回答(7.81 mg/kg)がキレート樹脂による分離、30回答(9.30 mg/kg)が溶媒抽出であった。溶媒は酢酸ブチル(23回答)が大半であり、その他はMIBK、DIBKなどであった。キレートは26回答がDDTCを使用し、ほかの回答ではキレートの記載がなかった。

フレーム原子吸光法では、溶媒抽出実施が11回答(9.33 mg/kg)、溶媒抽出等実施なしが18回答(9.22 mg/kg)で、10回答が溶媒抽出に関する記載がなかった。電気加熱原子吸光法では、溶媒抽出実施が2回答(8.87 mg/kg)、溶媒抽出等実施なしが13回答(10.03 mg/kg)で、3回答が溶媒抽出に関する記載がなかった。ICP発光分光分析法では、溶媒抽出実施が15回答(9.24 mg/kg)、キレート樹脂分離実施が1回答(7.81 mg/kg)、溶媒抽出等実施なしが39回答(8.87 mg/kg)で、37回答が溶媒抽出に関する記載がなかった。ICP質量分析法では、溶媒抽出実施が2回答(10.0 mg/kg)、溶媒抽出等実施なしが95回答(9.45 mg/kg)で、70回答が溶媒抽出に関する記載がなかった。一般に、溶媒抽出を実施しない場合は実施した場合よりもマトリックスの妨害により濃度が低くなると指摘されているが、溶媒抽出を実施した回答が少ないため、明確な違いは見られなかった。

## 9) 定量方法

フレーム原子吸光法はすべて絶対検量線法であった。電気加熱原子吸光法は絶対検量線法が8回答(平均値9.91 mg/kg)、標準添加法が10回答(9.79 mg/kg)であった。ICP発光分光分析法は、絶対検量線法が25回答(8.90 mg/kg)、標準添加法が9回答(9.58 mg/kg)、内標準法が58回答(8.82 mg/kg)であった。内標準元素の内訳は、Yが40回答(8.75 mg/kg)、Inが9回答(9.22 mg/kg)、Ybが6回答(8.91 mg/kg)、Tlが2回答(7.98 mg/kg)であった。ICP質量分析法は164回答が内標準法で、残りの3回答は定量方法について回答がなかった。内標準元素の内訳は、Yが

2 回答 (9.74 mg/kg)、In が 23 回答 (9.57 mg/kg)、Yb が 2 回答 (8.60 mg/kg)、Tl が 109 回答 (9.51 mg/kg)、Bi が 17 回答 (9.36 mg/kg)、その他が 10 回答 (9.55 mg/kg) であった。一般に、絶対検量線法ではマトリックスの妨害が強いため標準添加法よりも濃度が低くなると指摘されているが、標準添加法を実施した回答が少ないため、明確な違いは見られなかった。内標準法では、内標準元素による明確な違いは見られなかった。一般的な注意点として、試料中の内標準元素および内標準元素に干渉する元素の濃度をあらかじめ測定し、どちらも無視できる濃度であることを確認する必要がある。今回は、分析にあたって留意した点として、半定量分析を実施したところ試料中に内標準元素が一定量存在したため標準添加法を実施した、との回答が複数存在したが、推奨される対応である。

#### 10) バックグラウンド補正

フレーム原子吸光法のバックグラウンド補正は、重水素ランプの 11 回答 (平均値 8.79 mg/kg) が偏向ゼーマンの 24 回答 (9.54 mg/kg) より低く、SR 補正が 1 回答 (9.15 mg/kg)、実施なしが 1 回答であった。電気加熱原子吸光法のバックグラウンド補正は、重水素ランプが 3 回答 (平均値 9.83 mg/kg)、偏向ゼーマンが 12 回答 (9.91 mg/kg)、SR 補正が 1 回答 (9.85 mg/kg) であり、明確な違いはなかった。ICP 発光分光分析法では、バックグラウンド補正の有無による明確な違いは見られなかったが、これは大半の回答で実施しているためと考えられ、バックグラウンド補正は必要である。

#### 11) その他

以上で触れなかった項目については、外れ値棄却後の 316 回答の要因解析において鉛濃度の平均値に明確な違いは見られなかった。

##### (c) 過去の結果との比較

土壌中の鉛を対象とした最近 6 回の調査の中では濃度が最も低い試料であったが、外れ値棄却後の室間精度 CV は 3 番目に小さかった。外れ値の棄却率を最近 3 回の調査と比較すると、今回は過去 2 回よりわずかに Grubbs 棄却率が大きい、ND の回答はなく、室内変動大による棄却率は平成 22 年度調査より小さくなった。全体に、過去の結果と比較して良い結果が得られたといえる (表 2-2-1-1(2)、(3))。

今回の土壌試料は、重量体積比 3% を 1 mol/L 塩酸に溶出させたときの鉛濃度 (約 0.28 mg/L) が、排水 (平成 30 年度 0.0145 mg/L、平成 25 年度 0.00866 mg/L) と比較すれば十分に高く、分析しやすい濃度であったと言える。特に ICP 質量分析法 (定量範囲 0.0003~0.5 mg/L) では、100 倍程度の希釈を実施することにより、塩酸や共存元素の影響が小さい条件で定量が可能であった。

用いられた分析法を平成 22 年度調査と比較すると、ICP 質量分析法が大幅に増加し、フレーム原子吸光法と ICP 発光分光分析法が減少した。電気加熱原子吸光法はやや増加したが、4 つの分析法のなかで回答数が最も少ないのは同じであった。外れ値棄却後平均の鉛濃度は、平成 22 年度も今回も、ICP 発光分光分析法が最も低いことが共通していた (表 2-2-1-1(4))。

表 2-2-1-1 (2) 過去の結果（外れ値棄却後）との比較

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
H4	汚染土壌	299	376	21.1	5.6
H7	汚染土壌	378	69.0	8.31	12.0
H14	火山灰土壌	405	116	16.6	14.4
H15	火山灰土壌	396	28.8	4.94	17.1
H22	汚染土壌	392	226	16.7	7.4
R1	土壌	316	9.32	0.868	9.3

表 2-2-1-1 (3) 過去の結果（外れ値棄却過程）との比較

実施年度	試料	棄却前 回答数	棄却率%	Grubbs 棄 却率%	ND 回答 率%	室内変動大によ る棄却率%
H15	火山灰土壌	415	4.6	4.3	0.2	実施なし
H22	汚染土壌	409	4.2	2.7	0	1.5
R1	土壌	335	5.7	4.5	0	1.2

表 2-2-1-1 (4) 過去の結果との比較（分析方法別）

分析方法	H22 外れ値 棄却前回答 数	H22 外れ値棄 却数	H22 外れ値棄 却後平均値 (mg/kg)	R1 外れ値棄 却前回答数	R1 外れ値棄 却数	R1 外れ値 棄却後平 均値 (mg/kg)
フレーム原子 吸光法	144 (35%)	4	232	40 (12%)	1	9.31
電気加熱原子 吸光法	14 (3%)	2	222	19 (6%)	1	9.84
ICP 発光分 光分析法	192 (47%)	9	220	104 (31%)	12	8.92
ICP 質量分 析法	59 (14%)	2	231	172 (51%)	5	9.49

## (d) 総括評価・今後の課題

今回の調査では、配布された土壌試料を 1 mol/L で溶出させる操作（環告 19 号）を行い、その溶出液に含まれる鉛およびその化合物を定量する操作（JIS K 0102 54）を行った。

溶出操作については、試料量、塩酸量、振とう方法や時間、ろ過のフィルター孔径などが詳細に指定されており、大半の回答が指定に従っていた。今回は指定に従わない影響は明確でなかったが、溶出操作の指定を守ることは重要であるため、今後は試料量 6 g 以上、重量体積比 3 %、容器と溶媒の容量比 1.5 倍以上、などを守っていただきたい。

定量操作には、4つの分析方法（フレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法）があり、各々についてさらに、溶媒抽出実施の有無、定量方法（絶対検量線法、標準添加法、内標準法）など多くの選択肢があるため、ひとつの要因の効果が明確に示され

ることは稀であった。しかし、過去の調査結果も踏まえると、フレーム原子吸光法では溶媒抽出あり絶対検量線法、電気加熱原子吸光法ではマトリックスモディファイヤー使用で標準添加法、ICP 発光分光分析法では標準添加法、ICP 質量分析法では内標準法(Tl または Bi)が良い結果を出すといえそうである。ICP 発光分光分析法は、他の3つの方法より低濃度になる傾向が、過去および今回の調査でみとめられている。その原因として、共存元素の妨害が指摘されているが、妨害を回避する様々な方法（抽出、定量方法など）のうち、どれが有効であるかは調査毎に異なっており、ICP 発光分光分析法の偏りの要因については、今後も注視が必要である。

## (2) 砒素及びその化合物

### (a) 外れ値等の棄却原因の解析

#### 1) 全体的な傾向

土壌試料中の砒素及びその化合物（以下、「砒素」と記載する）の回答数は330で、Grubbs 検定による外れ値が7回答（小さい値2、大きい値5）、大きな室内精度 CV の外れ値が4回答あり、検出下限値未満とした回答はなかった。棄却率は全体で3.33%（11回答）、Grubbs の検定による棄却率は2.12%であった。棄却後（319回答）の平均値4.97 mg/kgは中央値（5.00 mg/kg）と概略同じ値であり、また室間精度 CV は10.3%であり、全体的には良好な結果であった。

土壌中の砒素の分析は、「土壌含有量調査に係る測定方法」による。その方法は、溶出操作（1 mol/L 塩酸による溶出してろ液（試料液）を調製）後、試料液中の砒素分析を行う。分析結果は、この溶液中の砒素濃度（mg/L）から土壌試料中の濃度（mg/kg）を算出する。

溶出操作については、土壌に1 mol/L 塩酸を重量体積比が3%となるように加え混合、振とう機で2時間連続振とう、孔径0.45 μm のメンブランフィルターでろ過してろ液（試料液）を調製すると、具体的に規定されている。しかし、一部に規定と異なる不適切な溶出操作を行った回答がみられた（規定とおりに操作しなければならない）。

試料液中の砒素の分析については、JIS K 0102 に規定されている方法（4方法）であり、そのうちの ICP 質量分析法は146回答と最も多く使用され、外れ値は6回答（小さい値1回答、大きい値2回答、大きな室内精度3回答）であった。次いで、水素化物発生原子吸光法（HG-AAS 法）は110回答、外れ値が3回答（Grubbs の大きい値2回答、大きな室内精度1回答）であり、水素化物発生 ICP 発光分光分析法（HG-ICP-AES 法）は71回答で外れ値が2回答（Grubbs の小さい値1回答、大きい値1回答）であった。ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光度法（DDTC-Ag-ABS 法）は2回答と少なく、外れ値はなかった。なお、その他の方法としては水素化物発生のない ICP 発光分光分析法（ICP-AES 法）1回答であった。

#### 2) 個別機関の外れ値等の評価

Grubbs 検定で棄却された7回答、室内変動が大きかった4回答の計11へのアンケート結果の概要等を表2-2-1-2(1)に示す。なお、アンケートの回答数は9であった。

外れ値の原因として明らかになった例としては、単純な間違いである計算間違い又は報告間違いが各1回答、溶出操作が不適切（間違った低濃度の塩酸による溶出）により小さい値となったものが1回答、機器の不適切として機器の調製不足又はホローカソードランプの劣化による室内精度 CV が大きくなったものが各1回答であった。なお、残りの回答は添付資料から原因が明確とならなかったが、計算間違い等があると思われる。

以上の外れ値の原因が特定できず不明としたもの（原因を推定したものを含めて）については、これらの外れ値の該当の機関では必要に応じて再分析等を行って、原因の確認作業をすることが望まれる。

表 2-2-1-2(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	水素化物発生原子吸光法	不明	添付資料からは計算間違いはなく、原因は不明（分析結果は4～5倍の値であり、希釈倍率等に間違いはないか再確認するとよい）。なお、アセチレン-空気フレームを用いた水素化物での測定は高温で不安定であり（不適であり）、原因の可能性とも考えられる（通常の水素-アルゴン、水素-窒素のフレームにする）。
B	Grubbs 大	ICP 質量分析法	部署異動直後に今回の精度管理を行い、濃度計算に慣れていなかった。計算の確認が不足していた。	添付資料からは計算間違いの確認はできなかったが、約5倍の値であり、アンケートとおりに思われる。
C	Grubbs 大	水素化物発生原子吸光法	ICP 質量分析法での結果（参考値）と前処理なしで測定した水素化物フレーム法の結果（参考値）は良好であったが、前処理を実施して水素化物フレーム法で測定した数値（報告値）が外れ値となった。このことより、前処理の過程で数値が高くなった原因があったと考える。前処理のどの部分で不具合があったかについては、検証がアンケート回答期限にまでに間に合わず特定までには至らなかった。	添付資料からは計算間違いはなく、原因不明。砒素の空試験値は通常大きくなり、不適切な前処理では低値になるのが一般的である（約2倍の値であり、前処理での希釈倍率等に間違いはないか再確認するとよい）。
D	室内大	ICP 質量分析法	今回用いた ICP 質量分析装置はコリジョンリアクションセルを採用している。今回の砒素 75 は、キャリアガス Ar 40、溶出に用いた HCl の塩素 35、つまり 75 の干渉多原子イオンが存在するため、コリジョンリアクションの原理で干渉を除去し測定結果を算出した。しかし、コリジョンリアクションがメンテナンス不足及び装置の老朽化によって干渉除去がうまくいかなかったため、数値のバ	3 個の結果のばらつきが大きく（CV11.5%）、アンケートのとおり分析機器の調整不足が原因と考えられるが、添付資料からは確認はできない。

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
			ラつきとなったと思われる。	
E	Grubbs 小	ICP 質量分析法	断定は出来ないが、塩酸濃度が 0.1 mol/L だった可能性が高い。	「溶出からやり直して測定したところ、平均値程度の結果になった」ことから、アンケートのとおり溶出液（溶出操作）が不適切であったと考えられる。
F	室内大	ICP 質量分析法	入力担当者による記載ミス（3 回目の数値：報告値 4.16 mg/kg 正 5.16 mg/kg）。	添付資料からの確認はできないが、アンケートのとおり 3 回目の結果の報告ミス（記載間違い）と思われる。
G	室内大	水素化物発生原子吸光法	ランプの劣化により、ピークが安定しないといった状況であるにもかかわらず、締め切りに間に合わせるために無理矢理測定してしまった。	「ピークがフラットでない(安定しない)チャートであり」、「ホローカソードランプを交換して状態は改善した」ことから、アンケートのとおりランプの劣化が原因と思われる。
H	Grubbs 大	水素化物発生 ICP 発光分光分析法	(回答なし)	添付資料からは計算間違い等はなく、原因は不明。なお、試料と溶媒量は規定と異なっており、不適切である（試料 1.5～2 g 程度とり、500 mL 溶媒としている）。
I	Grubbs 小	水素化物発生 ICP 発光分光分析法	・ 検量線範囲 0.001～0.05 mg/L に対して、試料の指示値が 0.006 mg/L で、検量線の下の方を見ているため、感度不足による誤差がある。 ・ 試料液の分取量 2 mL に対して前処理後の溶液が 20 mL であるため、個々の誤差(分解時の揮散、予備還元の不十分)の係数が 10 倍となってしまう事。	計算間違いはなく、クロマトグラム添付がないため、原因は不明 (0.006 mg/L の測定は検量線の下の方であるが、定量範囲と考えられる。また、今回の試料では前処理や予備還元の不十分さは結果に大きな影響はないと考えられる)。
J	Grubbs 大	ICP 質量分析法	不明（共存物質の影響）	原因不明（分析条件等の報告内容が少ないため、コリジョン・リアクションセルの使用の有無や共存物質の影響、計算間違い等も確認できない）。
K	室内大	ICP 質量分析法	(回答なし)	3 個の結果のばらつきが大きい (CV12.2%) が、添付資料からは原因不明。

## (b) 要因別の解析

### 1) 分析機関区分

公的機関は回答数 44、平均値 4.86 mg/kg、室間精度 CV11.4%、民間機関は回答数 319、平均値 4.97 mg/kg、室間精度 CV は 10.3%であり、公的機関と民間機関の違いはみられなかった。

### 2) 分析機関の国際的な認証等の取得

参加機関の資格 (ISO 9001～9003、ISO/IEC 17025 等) の取得の有無と分析結果の関連については、ISO 9001～9003 に関して室間精度に違いがみられたが、他では室間精度、平均値とも違いはみられなかった。

### 3) 室内測定精度

室内精度 CV は 2% 未満が多く（回答の 70.8%）、2～5%（25.7%）、5～10%（3.5%）の順に回答は少なくなっていた。室内精度 CV が悪化する（CV が 2% 未満、2～5%、5～10% と大きくなる）に従い室間精度 CV は 9.24% から 12.0%、16.5% と明らかに悪化し、2% 未満と 2～5%、5～10% の間で有意な違いがみられた（ただし、平均値への影響はみられなかった）。なお、このような室内精度と室間精度との間の関連は、例年多くの項目でも観察されている。

### 4) 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（80.0% 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、室間精度に違いはみられなかった。

### 5) 担当者の経験度

経験年数は 2 年未満、2～5 年、5～10 年、10～25 年、25 年以上と回答は広く分布していた。平均値、室間精度とも水準間に違いはみられなかった。

昨年度の分析試料数についても、10 未満、10～50、50～250、250～500、500 以上と広く分布していた。試料数が少ないと平均値は小さい傾向が若干みられたが、室間精度には大きな違いはみられなかった。

なお、土壌試料、廃棄物試料、排水試料中の重金属分析に関する経験の有無については、経験有りの回答はそれぞれ 90.6%、90.1%、99.1% であり、いずれの試料とも分析の経験有りが多かった。平均値、室間精度とも分析の経験の有無による違いはみられなかった。

### 6) 分析に要した日数

分析に要した日数（分析開始日から終了日までの日数）は 3 日未満の回答が多く、3～10、10～20、20 日以上順に回答は少なくなっていた。平均値の一部水準間に違いはみられたが、全体的には、分析に要した日数と平均値、室間精度には一定の傾向はみられなかった。

### 7) 使用した水

使用した水としては、超純水の回答が 74.1% と多く、次いで蒸留水 13.3%、イオン交換水 10.1%、その他（大部分は RO 水）2.5% であった。水の種類による平均値、室間精度の違いはみられなかった。

### 8) 含水率（試料中の水分）

土壌試料中の砒素濃度（mg/kg）は、試料中の水分を用いて乾燥試料あたりの砒素濃度を算出する。したがって、試料中の水分を測定する必要があり、その水分の測定結果は 0～2.9% の範囲にあり（離れていた 3 回答を除いている）、中央値 1.8% であった。このように試料中の水分は小さい値であり、試料中の砒素濃度を乾燥試料あたりに換算する際には、水分の値の影響は小さいと考えられ、また、水分と砒素の分析結果の関係（平均値、室間精度）には一定の傾向はみられなかった（平均値、室間精度とも違いはみられなかった）。

### 9) 試料液（検液）の調製（1 mol/L 塩酸による溶出）

土壌試料中の砒素の分析は「土壌含有量調査に係る測定方法」とおりとして、1 mol/L 塩酸による溶出を行って検液を調製した後、この溶液中の砒素を分析する（砒素の分析方法については10）以降に示す）。試料液（検液）の調製方法の操作手順は、①「土壌試料 6 g 以上をとり、試料 (g) と 1 mol/L 塩酸 (mL) とを重量体積比 3 % の割合で混合する（容器はポリエチレン製容器又は測定の対象とする物質が吸着若しくは溶出しない容器であって、溶媒の 1.5 倍以上の容積を持つものを用いる）」、②「室温（おおむね 25℃）常圧（おおむね 1 気圧）で振とう機（振とう回数約 200 回/分、振う幅を 4~5 cm）で 2 時間連続して水平に振とうする」、③「振とうにより得られた試料液を 10~30 分程度静置後、必要に応じ遠心分離し、上澄み液を孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過してろ液をとり、検液とする」となっている。

#### ・溶出操作（試料液）

試料液の調製に使用する試料の質量、溶媒（1 mol/L 塩酸）の容量、容器の容量については各種の回答があり、その中で一番多かった回答は試料 6 g、溶媒 200 mL を 500 mL の容器に入れる（試料と溶媒の重量容量比 3%、溶媒と容器の容量比 2.5 程度として）であった。

試料量については、上記の 6 g の他、9 g、15 g、30 g 等もあり（規定の 6 g 程度より少ない 2 g、3 g 等の回答も数例みられたが）、試料量と分析結果との関係については平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

試料と溶媒の重量容量比については大部分が 3% であったが、規定と異なる 1%（試料 6 g、溶媒 600 mL）、1%（試料 2 g、溶媒 200 mL）のような回答も若干みられた。

溶媒と容器の容量比については 2.5 程度（試料 6 g、溶媒 200 mL、容器 500 mL）の他に 1.67 程度（同じく 9 g、300 mL、500 mL）、2.0 程度（7.5 g、250 mL、500 mL、または 15 g、500 mL、1000 mL）、3.33 程度（9 g、300 mL、1000 mL）、5.0 程度（6 g、200 mL、1000 mL）等の比 1.5 以上が大部分であったが、規定の 1.5 より小さい 1.25 程度（試料 6 g、溶媒 200 mL、容器 250 mL）とした回答も若干みられた。この比と分析結果との関係については平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

溶媒（1 mol/L 塩酸）については、多くは塩酸から調製しており（85.0%）、購入した 1 mol/L 塩酸は 14.4% と少なく、他の濃度の塩酸の購入はほとんどなかった。調製と購入の間には平均値、室間精度とも、違いはみられなかった。

容器の種類としては、ポリエチレン瓶（84.6%）、ポリプロピレン瓶（12.9%）であり、他の容器（ガラス瓶、ポリカーボネイト瓶等）は少なかった。分析結果との関係については平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

#### ・溶出操作（振とう）

上記の試料液の振とうまでの放置時間は、調製後直ちに振とう（放置時間 0）が 88.7% であり、放置時間 0 を含めて大部分は 1 時間未満（98.1%）であった。この放置時間と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

溶出時の容器の置き方/振とう方法は、全体の 92.5% が規定の水平振りの回答（横置き/水平振りが 35.8%、縦置き/水平振りが 56.7%）であり、その他（縦振り等）は少なかった。容器の置き方/振とう方法と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

溶出時の振とう回数は、回答の 91.2% と多くが 200 回/分であり、その他では 200 回/分前後の回答であり、200 回/分と大きく異なる回答（例えば 100 回/分は 2 回答）は少なかった。振とう回数と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

溶出時の振とう幅についても、回答の94.7%が規定の4~5cmであり、4cm未満及び5cmを超える回答は少なかった(10cmの回答が2.5%であった)。振とう幅と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

溶出時の振とう時間については、回答の95.9%が規定の2時間であり、2時間未満及び2時間を超える回答は少なかった(6時間の回答が2.5%であった)。振とう時間と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

振とう時の温度については若干の回答を除くと18~32℃であり、全体的には室温(おおむね25℃)と考えられた。気圧については、1気圧、101.3 kPa、1013hPa前後の回答であり、全体的には常圧(おおむね1気圧)と考えられた(なお、0℃、0気圧との回答もあったが、「加温がない、加圧がないを意味している」と考えられ、室温、常圧と同じと思われる)。

なお、すべての回答が連続振とうであった。

#### ・溶出操作(ろ過等)

振とう後の試料液の放置時間(遠心分離、ろ過までの時間)は、放置時間1未満が92.2%の回答であり(このうち放置時間0(直ちに)が30.4%、30分以内が91.5%)、放置しても大部分は30分以下となっていた。この放置時間と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

土壌含有量調査に係る測定方法では、振とう後の試料液を必要に応じ遠心分離し、上澄み液を孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過してろ液(検液)を調製する。この規定のように、遠心分離後にろ過した方法が半数近くあり(48.1%)、ろ過のみが51.9%であったが、両者間には分析結果に違いはみられなかった。ろ過の方法の多くは吸引ろ過(91.0%)であり、加圧ろ過8.0%及び自然ろ過1.0%と少なく、ろ過方法間に違いはみられなかった。

調製したろ液の保存期間(分析までの期間)は、直ちに分析(保存期間0)及び6時間未満が約1/3(33.8%)、6時間から3日が約1/3(34.3%)、3日以上が約1/3(31.9%)と広く分布し、なかには30日以上と長い保存もあったが、保存期間による分析結果への影響はみられなかった。次に分析までの保存方法としては、冷暗所保存(0~10℃程度として保存)の回答が約60%と多く、室内(室温)保存が約40%であったが、保存方法による分析結果への影響もみられなかった。

#### ・溶出操作(全体として)

溶出操作(試料液調製の方法)は規定された条件での操作であるが、上記のように規定と異なる操作を行った回答も一部みられた。今回の調査では、溶出操作(試料液調製の方法)は砒素の分析結果に影響しなかったが、規定とおりに操作することが重要である(規定とおりに操作しなければならない)。

### 10) 分析方法の概要

上記9)で調製した1 mol/L塩酸による溶出液(検液)中の砒素の分析方法は「土壌含有量調査に係る測定方法」(JIS K 0102に規定されている方法)であり、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法(DDTC-Ag-ABS法)、水素化物発生原子吸光法(HG-AAS法)、水素化物発生ICP発光分光分析法(HG-ICP-AES法)及びICP質量分析法の4方法のいずれかを適用する。

今回の調査で用いられた分析方法は、ICP質量分析法が146回答(棄却前の回答330中の44.2%)、HG-AAS法が110回答(33.3%)、HG-ICP-AES法が71回答(21.5%)であり、DDTC-Ag-ABS法は2

回答 (0.6%) と少なかった。その他の方法としては、ICP-AES 法 (水素化物を発生のない ICP 発光分光分析法) 1 回答であった。外れ値の回答数は、ICP 質量分析法が 6、HG-AAS 法が 3、HG-ICP-AES 法が 2、DDTC-Ag-ABS 法が 0 であり、分析方法による棄却率 (外れ値の割合) は大差ないと考えられた。適用の多かった 3 法の外れ値等を棄却後の平均値は、ICP 質量分析法が 5.08 mg/kg、HG-AAS 法が 4.93 mg/kg、HG-ICP-AES 法が 4.84 mg/kg であり、ICP 質量分析法の平均値は HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法よりも大きい値であった (ICP 質量分析法と HG-ICP-AES 法の間には有意な差がみられた)。これは、ICP 質量分析法は全体の平均値 4.97 mg/kg よりも高値の分析結果が多く含まれているためと考えられる (図 1 のヒストグラムのように、3 法とも最大頻度は全体の平均値の 0.95~1.05 倍の階級にあるが、ICP 質量分析法は平均値の 1.05~1.15 倍の大きい値の回答が他の方法に比べて多くなっている)。なお、一般的に知られているように、ICP 質量分析法では干渉の低減 (あるいは補正) が不十分のために高値になる可能性、また、水素化物発生法では適切な操作 (特に前処理、予備還元の操作) でないと低値になる可能性が考えられる。

上記 3 法の分析方法について、水素化物発生法 (HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法) の操作手順は前処理、予備還元、定量であり、ICP 質量分析法は前処理、定量となっている。これらの各操作の詳細として各種の分析操作 (各種要因) と分析結果との関連を調べ、11) 「水素化物発生法 (HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法)」と 12) 「ICP 質量分析法」に分けて示す。

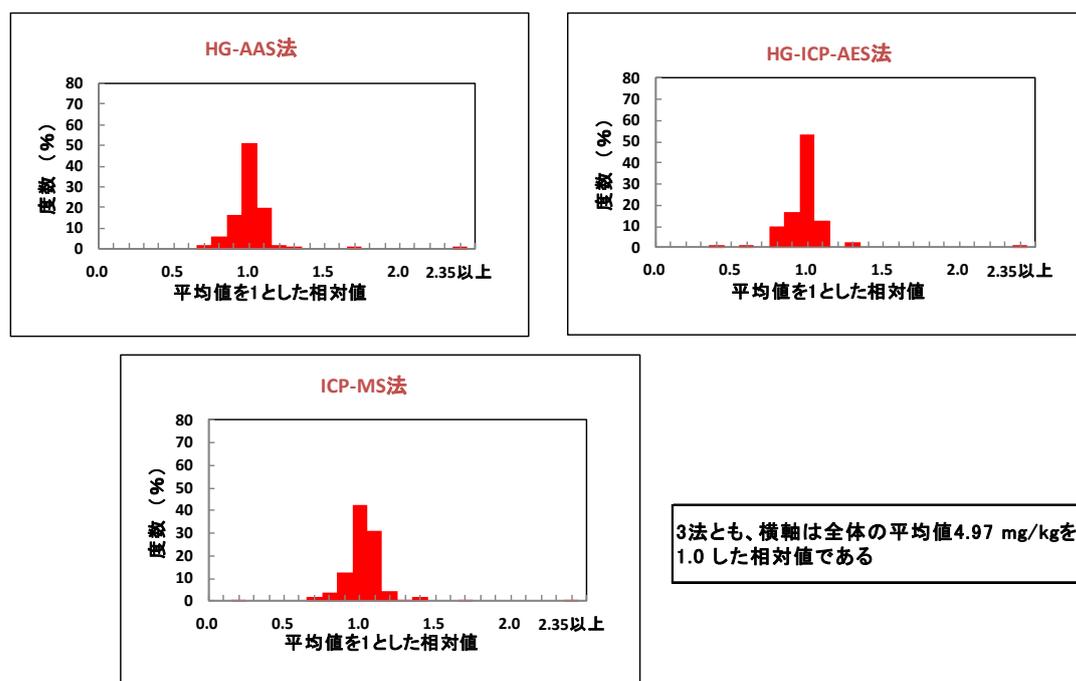


図 2-2-1-2(1) 分析方法別のヒストグラム

#### 11) 水素化物発生法 (HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法)

##### ・前処理

HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法による砒素の分析方法では、有機物分解とともに砒素を無機砒素イオンの形に変換する必要があり、そのために JIS K 0102 では試料液を硝酸・硫酸・過マンガン酸 (または硝酸・硫酸・過塩素酸) 等の混合酸化剤を加えて加熱し、最終的に硫酸白煙まで加熱して、砒素を As(V) まで酸化する (なお、硝酸が残存すると分解生成物の窒素酸化物によって水素化物発生が阻害されるので、十分に硫酸白煙を発生させて硝酸を除去する)。最近の調査 (水質試料) では、前処理をしない回答数は数例程度と少なくなってきた。しかし、今回の土壌試料は上

記9)に示したように酸性溶液(1 mol/L 塩酸による溶出液)になっているためか、前処理をしない回答数は30(全体の20%近く)と多かった。

前処理した回答では、使用した酸は硝酸、硫酸、過マンガン酸カリウム、過塩素酸が多く、それらの酸を組み合わせた「硝酸・硫酸分解」、「硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解」、「硝酸・硫酸・過塩素酸分解」が多かったが、「塩酸のみ(塩酸による煮沸)」とした前処理、また上記の「前処理をしなかった」とした回答(1 mol/L 塩酸による溶出液であり塩酸処理と同様とみられる)もあった(表2-2-1-2(2)参照)。ただし、いずれの前処理を行っても、また行わなくても分析結果(平均値)に違いはみられなかった。なお、塩酸には酸化作用がないので、水素化物発生法による砒素分析の前処理での効果が小さいことに注意が必要である(ただし、塩酸による前処理は有機物を含まない試料には簡便でよい方法と考えられる)。

以上のように今回の試料では前処理による分析結果への大きな影響はみられなかった。しかし、水素化物発生法では原理的に必要な操作であり、適切な前処理をすることが望まれる。

表2-2-1-2(2) 前処理方法に関する解析(HG-AAS法及びHG-ICP-AES法)

前処理	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. 塩酸による煮沸	9	5.13	0.497	9.69
2. 硝酸・硫酸分解	40	4.95	0.427	8.63
3. 硝酸・硫酸・過マンガン酸分解	62	4.90	0.525	10.7
4. 硝酸・硫酸・過塩素酸分解	24	4.69	0.577	12.3
5. 実施しない	30	4.96	0.291	5.87

(注1) 水準間に偏り(平均値の差)はみられないが、3と5、4と5に精度の違いがみられる(危険率5%)。

(注2) 回答数3以上の前処理を抜粋している。

#### ・予備還元

HG-AAS法、HG-ICP-AES法では前記「前処理」をした後、その溶液中の砒素を塩酸酸性下でよう化カリウムやアスコルビン酸の還元剤によってAs(III)まで還元し(予備還元)、その後別の還元剤(テトラヒドロホウ酸ナトリウム等を使用)によって水素化物(アルシン)を生成し、原子化部または励起部に導入する。

予備還元時の試薬については(表2-2-1-2(3)参照)、よう化カリウムとアスコルビン酸の併用が85.9%と多く、よう化カリウム単独も12.9%となっていたが(ごく少数であるが他の試薬又は予備還元を行っていなかったと思われる回答もあった)、予備還元剤による分析結果への影響はみられなかった(また、塩酸、よう化カリウム及びアスコルビン酸の使用量や反応時の濃度に関しても、分析結果への影響はみられなかった)。

予備還元時の反応時間と温度については、室温では60分が多かったが、60分未満の回答も約20%あり、その場合には加温している回答が多かった(50℃程度の加温が多かった)。しかし、この反応時間と温度の分析結果への影響はみられなかった。

以上のように今回の試料では予備還元による分析結果への影響はみられなかったが、原理的には(水素化物発生法では)必要な操作であり、適切な予備還元をすることが望まれる(適切でない又は実施しないと低値になる場合が多い)。

表2-2-1-2(3) 予備還元時の試薬に関する解析 (HG-AAS法及びHG-ICP-AES法)

予備還元時の試薬	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. 塩酸、よう化カリウム、アスコルビン酸	142	4.88	0.474	9.70
2. 塩酸、よう化カリウム	22	4.91	0.503	10.2
3. よう化カリウム、アスコルビン酸	4	5.00	0.293	5.86
4. アスコルビン酸	1	4.58	-	-
5. 塩酸	1	4.75	-	-

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いはみられない(危険率5%)。

(注) 3、4は塩酸を含む可能性があり、5は予備還元をしていない回答の可能性がある。

#### ・ 定量

HG-AAS法、HG-ICP-AES法では前記「予備還元」をした後、還元剤を用いて水素化物(アルシン)を発生させて、原子吸光法(AAS法)又はICP発光分光分析法(ICP-AES法)で砒素を測定する。

水素化物発生のための還元剤としては、すべてテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液が使用されていた。テトラヒドロホウ酸ナトリウムの濃度はJISに規定された10 g/Lが59.8%、10 g/L以外の濃度としては4~6 g/Lが多かった。テトラヒドロホウ酸ナトリウム濃度と分析結果の関係については、平均値、室間精度に違いはみられなかった。還元反応とアルシンの導入方法としては、すべてが連続式であり、試料溶液とともにテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液、塩酸溶液の3液を定量的に導入する方法が多く、試料溶液とテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の2液の方法は少なかったが、両者間には平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

HG-AAS法による測定では、原子化方法としては約3/4が加熱石英セルであり、他は水素-アルゴンフレーム(又は窒素-アルゴンフレーム)等の使用であった。バックグラウンドの補正については、実施が多く(重水素ランプ補正42.3%、偏光ゼーマンによる補正36.5%等)、実施しなかったは20.2%であった。これらの原子化の方法やバックグラウンド補正の有無及びその方法による分析結果への影響はみられなかった。なお、定量の方法はすべてが絶対検量線法であり、測定波長はほとんどが194 nmであった。

HG-ICP-AES法による測定では、バックグラウンド補正については、実施が86.6%、実施しなかったは13.4%と少なく、両者間には平均値、室間精度とも違いはみられなかった。測定波長については、多くの回答は194 nm付近(全回答の66.7%)と189 nm付近(25.8%)であり、ふたつの波長による平均値に違いはみられなかったが、室間精度に違いがみられた(189 nmのCVが大きかった)。なお、定量の方法は大部分が絶対検量線法であった。

装置検出下限値(ILOD)は、0.00001~2.0 mg/kg(中央値0.010 mg/kg)と広い範囲に分布した報告がされていた。分析方法検出下限値(MLOQ)もILODと同様の傾向で0.00007~10 mg/kg(中央値0.040 mg/kg)と広い範囲に分布した報告がされていた。ILODの算出方法としては3 $\sigma$ 法、MLOQは10 $\sigma$ 法が多いが、その値の比(MLOQ/ILOD)は1~10程度であり(10を超えるものもあったが)、1倍、3.3倍が多くみられた。ただし、MLOQの値と算出方法、ILODの値と算出方法に関して、砒素の分析結果(平均値、室間精度)との関係はみられなかった。なお、ILOD、MLOQとも広い分布となっていたのは、測定する溶液(試料液)中の濃度(mg/L)で示した結果が含まれていた可能性(通常ILODは試料液中の濃度(mg/L)、MLOQは土壌試料中の濃度(mg/kg)として表示)や、ILODとMLOQを同じ値(MLOQ/ILOD比が1)と表示した結果が多かったこと等が考えられる。

## 12) ICP 質量分析法

### ・前処理

原理的には HG-AAS 法や HG-ICP-AES 法のように硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム等による酸化分解は必要としないものの、ICP 質量分析法で定量する場合も JIS K 0102 では前処理として試料液に酸を添加し、加熱あるいは分解することが求められている。しかし、34 回答は前処理を行っていなかった。適用していた前処理方法は、ほとんどが硝酸の使用（硝酸による煮沸又は硝酸による分解）であった（表 2-2-1-2(4) 参照）。

結果をみると、いずれの前処理を行っても、また行わなくても、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

表2-2-1-2(4) 前処理方法に関する解析（ICP質量分析法）

前処理	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. 硝酸による煮沸	42	5.03	0.497	9.88
2. 硝酸分解	49	5.06	0.444	8.77
3. 塩酸・硝酸分解	3	4.90	0.119	2.42
4. 実施しない	34	5.29	0.648	12.2

(注1) 水準間に偏り(平均値の差)及び精度の違いはみられない(危険率5%)。

(注2) 回答数3以上の前処理を抜粋している。

### ・定量

ICP 質量分析法では、上記の前処理をした後に砒素を定量する。

砒素測定 of ICP 質量分析法では、多原子イオン ( $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$ ) 及び希土類 2 価イオン ( $\text{Nd}^{++}$ 、 $\text{Sm}^{++}$ ) によるスペクトル干渉が知られており、その低減（あるいは補正）しないで測定すると高値となる。土壌試料ではカルシウムは多く含み、1 mol/L 塩酸溶出による分析であるために塩素も多く含み（1 mol/L から試算すると試料液中では Cl 35.5 g/L）、また、土壌にはネオジム及びサマリウムも含まれている（参加機関での測定（1 回答）：試料液中 Nd 0.15 mg/L（土壌中 4.8 mg/kg）、Sm 0.033 mg/L（2.2 mg/kg） 事務局測定：Nd 0.21 mg/L（6.8 mg/kg）、Sm 0.048 mg/L（1.6 mg/kg））。したがって、多原子イオン及び希土類 2 価イオンのスペクトル干渉はあると考えられる。その低減・補正の方法としては（主として多原子イオンに対して）、「コリジョン・リアクションセルを使用する」、「補正式を用いて補正する」、「二重収束形の MS で測定する」、「砒素を水素化物として ICP へ導入して測定する」、これらが JIS K 0102 に記載されている。

これらのスペクトル干渉の低減・補正の方法のうち、コリジョン・リアクションセルによる低減については 4 回答を除き、多く（97.1%）が使用していた。補正式による補正については、6 回答と少なく、そのうち 5 回答はコリジョン・リアクションセルとの併用であった。二重収束形の MS を用いた測定はなく、すべての回答は四重極形の質量分析装置であり（その他の質量分析とする 1 回答があったが、型式から四重極と考えられた）、また、水素化物として導入する方法もなかった。

コリジョン・リアクションセルを使用（多原子イオンへの対応）では、ヘリウムによるコリジョンモードを採用が 91.0% であり、リアクションモードの採用（水素や酸素を使用した回答）を大きく上回っていた。ガス量については、ほとんどの回答が 3~10 mL/分（多くは 3~7 mL/分）と十分な量であり、使用したガスと分析結果の関係については、平均値、室間精度とも違いはみら

れなかった。なお、コリジョン・リアクションセルを使用しなかった回答数は4と少ないため、使用の有無に関しても違いはみられなかった（違いはわからなかった）。

補正式による補正については、6回答（5回答はコリジョン・リアクションセルとの併用）であり、そのうち2回答は希土類（Nd、Sm）2価イオン対応、その他4回答（「Cl及びSeの同位体存在度による補正」、「Se(82)とSe(77)を分析してArClの干渉を補正」、「空試験のカウント値を差し引く」、不明（無記入））であった。このように補正式を使用した回答は少なく、その方法も異なっており、分析結果との関係については平均値、室間精度とも違いはわからなかった。

希土類への対応に関しては上記の補正2回答の他に、コメントとして記入のあった回答もあり、それらを含めると全体としては6回答であった。そのうち5回答は半定量後にNd及びSmの影響を補正（除去）していた（1回答は半定量を行ったが補正していなかった）。補正方法の多くは補正式によるものであり、1回答は陽イオン交換樹脂の処理であった。なお、補正前後の値が明示されていた2回答の結果から試算すると、補正前の砒素の値1.0とすると補正後の値は0.984、0.965となっていた。

上記のスペクトル干渉の他に、非スペクトル干渉（マトリックス干渉）の補正も行われていた。その補正法としては、内標準法が用いられていた。内標準元素としては8元素の使用があり、多い順にインジウム（回答数52）、ガリウム（44）、ゲルマニウム（13）、イットリウム（11）、ロジウム（11）、コバルト（3）、テルル（3）、レニウム（1）であった。ただし、内標準元素の選択による分析結果への影響は確認できなかった（平均値、室間精度とも違いはみられなかった）。なお、イットリウムについては、これまでの調査では水質試料に多く使用されていた（例えば、平成30年度ではインジウムと同程度の回答と多かった）が、この元素は土壌中に含まれているために今回は使用が少なくなったと考えられる。土壌試料ではイットリウムの使用は検討が必要である（砒素濃度によるが、避けることが望ましい場合も考えられる）。

装置検出下限値（ILOD）は0.000001～10 mg/kg（中央値0.0050 mg/kg）と広い範囲に分布、また分析方法検出下限値（MLOQ）もILODと同様の傾向で0.000084～15 mg/kg（中央値0.020 mg/kg）と広い範囲に分布した報告がされていた。ILODの算出方法としては3 $\sigma$ 法、MLOQは10 $\sigma$ 法が多く、その比（MLOQ/ILOD）は1倍から10倍を超えるものもあったが、1倍、3.3倍程度としたものが多くみられた。ただし、MLOQの値と算出方法、ILODの値と算出に関して、砒素の分析結果（平均値、室間精度）との関係はみられなかった。なお、ILOD、MLOQとも広い分布となったのは、測定する溶液（試料液）中の濃度（mg/L）で示した結果が含まれていた可能性（通常ILODは試料液中の濃度（mg/L）、MLOQは土壌試料中の濃度（mg/kg）として表示）や、ILODとMLOQと同じ値と表示した結果も多かったこと等が考えられる。

### （c）過去の結果との比較

最近実施された砒素関連の調査結果の概要は、表2-2-2-2(5)のとおりである。この表中の水質試料の調査では（試料中の共存物質の種類及び濃度の違いはあるが）室間精度CVは19.6%（平成17年度）から7.2%（平成30年度）と小さくなり、固形試料（ばいじん、土壌、底質等試料）も32.8%（平成16年度）から10.3%（今年度）と年度とともに小さい値となっている。この傾向から、分析機関における砒素の分析技術は向上していると考えられる。

最近の砒素の分析方法（主なもの）は、水素化物発生法（HG-AAS法、HG-ICP-AES法）の2法とICP質量分析法であり、これらの方法別の土壌試料での含有量調査（1 mol/L塩酸による溶出の方法）の結果を表2-2-1-2(6)に示す。分析方法について、ICP質量分析法の適用は平成24年度に比べて今年度は多くなった。分析方法別の分析結果については、どちらの年度ともHG-AAS法

と HG-ICP-AES 法の水素化物発生法間に平均値の違いはなかったが、ICP 質量分析法は水素化物発生法より高めとなった。ICP 質量分析法が高値の主な原因としては、スペクトル干渉（多原子イオン(ArCl、CaCl) 及び希土類元素 (Nd、Sm) )の影響があり、スペクトル干渉の低減(あるいは補正)が不十分な結果があったと考えられた。なお、平成 24 年度の試料中の砒素濃度は今年度よりも低いため、その影響が大きく現れたと思われる。

表2-2-2-2(5) 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（全体）

年度	試料	砒素濃度 (平均値)	室間精度 CV%	備考
H16	下水汚泥の焼却残さ	16.0 mg/kg	32.8	底質調査方法
H17	模擬水質	0.00328 mg/L	19.6	NaCl 15 mg/L
H18	土壌	4.27 mg/kg	26.2	底質調査方法
H20	廃棄物(ばいじん) 溶出液	0.0392 mg/L	13.3	水による溶出液
H24	土壌	0.817 mg/kg	31.2	農用地土壌汚染防止法(農用地土壌)
H25	模擬水質	0.00761 mg/L	12.1	人工海水の1/10 (NaCl 2350 mg/L、その他の化合物)
	底質(海域)	6.02 mg/kg	17.4	H24追跡調査(農用地土壌での分析)
H30	模擬排水	0.0802 mg/L	7.2	NaCl 3000 mg/L
R1	土壌	4.97 mg/kg	10.3	土壌汚染対策法(土壌含有量調査)

表2-2-1-2(6) 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（1 mol/L塩酸による溶出の方法）

分析方法	H24 土壌 農用地土壌としての分析			R1 土壌 土壌含有量調査		
	回答数	平均値 mg/kg	室間精度 CV%	回答数	平均値 mg/kg	室間精度 CV%
1. HG-AAS法	170	0.774	26.9	107	4.93	9.4
2. HG-ICP-AES法	64	0.726	30.3	69	4.84	10.5
3. ICP質量分析法	66	1.00	28.0	140	5.08	10.4

(注) H24（土壌農用地土壌としての分析）と R1（土壌土壌含有量調査）は、いずれも 1 mol/L 塩酸による溶出による含有量試験であるが、溶出の条件（試料と溶媒の比、振とう時間等）は異なる。

#### (d) 総括評価・今後の課題

土壌試料中の砒素の結果は、外れ値の 11 回答を棄却すると、回答数は 319、平均値 4.97 mg/kg、室間精度 CV10.3%であり、全体的には良好であった。しかし、外れ値の原因としては、計算間違い、報告間違い、間違った低濃度の塩酸による溶出、不適切な機器の使用（機器の調製不足又は劣化したホローカソードランプの使用）等の単純なミス又はそれに類するものがみられ、これらを回避するためには各機関で作成されている操作手法や分析結果の確認の体制を見直すことが望まれる。

今回の土壌試料は、試料液を調製（1 mol/L 塩酸による溶出）して、その溶液中の砒素を測定する。試料液を調製については、規定された条件での溶出操作であるが、規定と異なる操作を行った回答も一部にあった。今回の調査では試料液調製の方法は分析結果に影響しなかったが、規定とおりに操作することが重要であり、規定とおりに操作しなければならない。

溶液中の砒素測定については、ICP 質量分析法を使用して砒素を分析する回答が一番多く、次いで HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法であり、これらの 3 法で 99.0%となっていた。砒素の ICP 質量分析法ではスペクトル干渉（ArCl、CaCl）の問題があったが、コリジョン・リアクションセルを用いた方法によって幅広く用いられるようになったと考えられる。今回の調査でも、ICP 質量分析法としたほとんどの回答はコリジョン・リアクションセルを使用していた。

しかし、ICP 質量分析法では、水素化物発生法（HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法）と違いがみられ、大きい平均値となっていた。ヒストグラムをみると、ICP 質量分析法は大きめの値が水素化物発生法よりも多く含まれており、スペクトル干渉が必ずしも確実に除去できていないことを疑わせる結果が含まれていたと考えられる。土壌試料では、多原子イオン（ArCl、CaCl）の他に希土類 2 価イオン（Nd、Sm）によるスペクトル干渉に留意する必要がある、これらの適切な干渉の低減又は補正（コリジョン・リアクションセルによる適切な操作等）が望まれる。

なお、水素化物発生法（HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法）では、HG-AAS 法と HG-ICP-AES 法に違いはみられなかったが、一般的に水素化物発生法では操作により低値になる傾向があり、JIS K 0102 61 に準拠した適切な前処理や予備還元の実施等が重要と考えられる。

### （3）共通試料 1（土壌試料）のまとめ

#### 1) 試料液の調製

今回の調査では、「土壌含有量試験」に規定された 1 mol/L 塩酸による抽出により検液を調製した。この方法では、比較的抽出力の大きい 1 mol/L 塩酸を用い、均質化のために微粉碎・混合された土壌試料を使用したことから、抽出操作が分析値に与える影響は認められなかった。ただし、実際の試料の場合は、2 mm のふるいを通した土壌を使用するため、振とう方向や空隙率によって試料と溶媒の混合状態が変わり、分析値に影響があることが考えられる。また、表 2-2-1-3(1) に主な試験法による試料調製条件の違いを示したが、「土壌溶出量試験」では、溶出力の小さい水を溶媒として用いるため、溶出操作の様々なパラメータが結果に大きく影響すると考えられる。今回の調査でも公定法の規定と異なる不適切な溶出操作を行った回答が散見されたが、試験法によりそれぞれ目的に応じた溶出条件が規定されているので、溶出液の調製条件は厳密に順守していただきたい。

表 2-2-1-3(1) 主な試験法による試料調製条件の違い

試験法	試料・溶媒量例	振とう条件	ろ過材
土壌含有量試験 (平成 15 年環境 省告示第 19 号)	試料 6 g 1 mol/L 塩酸 200 mL	常温・常圧 2 時間 水平振とう 振とう回数 200 rpm 振とう幅 4-5 cm	遠心分離 (必要に応 じ) 孔径 0.45 $\mu$ m メン ブランフィルター
土壌環境基準 (平成 3 年環境庁 告示第 46 号) 土壌溶出量試験 (平成 15 年環境 省告示第 18 号)	試料 50 g A3 又は A4 の水 500 mL	常温・常圧 6 時間 水平振とう 振とう回数 200 rpm 振とう幅 4-5 cm	3000×G で 20 分遠心 分離 孔径 0.45 $\mu$ m メン ブランフィルター (90 mm)
農用地土壌 (昭和 50 年総理 府令第 31 号)	試料 10.0 g 1 mol/L 塩酸 50.0 mL	30°C 0.5 時間 水平振とう 振とう回数 100 rpm 振とう幅 10 cm	5 種 B ろ紙

## 2) 鉛及びその化合物

鉛の分析結果については、ICP 発光分光分析法の平均値がフレーム原子吸光法や ICP 質量分析法の平均値と比較して低値となり、これは近年の調査と同様の傾向である。フレーム原子吸光法や ICP 質量分析法においては特筆すべき注意点はないので、ここでは ICP 発光分光分析法における注意点について詳細に説明する。

ICP 発光分光分析法においては、まず分析対象元素の測定波長の選択が重要となる。ICP 発光分光分析法における鉛の測定には、一般的に 220.353 nm と 217.000 nm が主に用いられるが、217.000 nm には鉄によるスペクトル干渉が問題となるので、土壌試料の分析には適用できない。同様に、ほう素やカドミウムにも鉄のスペクトル干渉が問題となるので、実際試料を測定する際にはスペクトルプロファイルを確認し、分光干渉の有無を判断することが重要となる。なお、JIS K 0102 に例示されている鉛、ほう素、カドミウムの波長はそれぞれ 220.353 nm, 249.773 nm 214.438 nm であり、ほう素 249.773 nm とカドミウム 214.438 nm においては鉄による分光干渉が問題となるので、干渉問題となる場合には他の波長 (ほう素 208.959 nm やカドミウム 228.802 nm) を選択するとよい。

次に考慮すべき点は、内標準元素の選択である。今回の調査において、ICP 発光分光分析法で内標準法を使用した 58 回答のうち、イットリウムを使用していたのが 40 回答と最も多かった。これは、JIS K0102 において従前からイットリウムが内標準元素として例示されていたためと思われる。ICP 発光分光分析法における内標準は、分析線と線種 (中性原子線又はイオン線) を一致させるのが一般的である。鉛の 220.353 nm はイオン線であり、JIS K 0102 に例示の内標準元素 (波長) のうち、インジウム 230.606 nm、イットリウム 371.029 nm、イッテルビウム 369.420 nm がそれに対応する。ICP 発光分光分析法における夾雑成分による信号強度の変動は、装置構成やプラズマ条件、光観測方式などによって異なるため、実際の測定条件において分析対象元素と挙動

の近い内標準を選択することが重要となる。ただし、土壌試料においてはイットリウム及びイッテルビウムが試料中に mg/kg レベルで含まれているため、塩酸抽出液に数 100～数 10  $\mu$ g/L レベルの濃度となる。そのため、試料溶液の希釈率が小さくて内標準元素濃度が充分でない場合は、イットリウムやイッテルビウムを使用した内標準補正が機能しないので注意が必要である。そこで、ICP 発光分光分析法においては、定量分析に先立って定性分析（半定量分析）を実施し、内標準元素の候補となる元素の測定溶液中濃度を確認し、内標準元素及びその濃度を決定することが重要である。また、内標準元素の強度が標準液の 80%以下となるような場合には、内標準と分析目的元素の減感率が異なり、内標準法による補正が十分機能しないことが多い。このような場合は、試料溶液の希釈や、溶媒抽出等の化学分離により総塩濃度を低下させることが有効である。分析目的元素の波長に分光干渉がないことが確認できる場合には、標準添加法の適用も非常に有効である。

### 3) 砒素及びその化合物

砒素の分析結果については、ICP 質量分析法による回答が最も多く、外れ値棄却後の 319 回答のうち約半数の 140 回答を占めていた。その他、水素化物発生法原子吸光法が 108 回答、水素化物発生 ICP 発光分光分析法が 69 回答、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法が 2 回答であった。分析法別の平均値を比較すると、ICP 質量分析法では水素化物発生法と比較して高値であり、またそのヒストグラムから高い値となる回答が他の分析法よりも多いことが示唆された。水素化物発生法の値が低い可能性もあるが、前処理や予備還元法による影響があまり見られないことから、ICP 質量分析法が高値である可能性が考えられる。ここでは、ICP 質量分析法における砒素の測定の際に問題となるスペクトル干渉とその対策法について詳細に述べる。

土壌抽出液の砒素を ICP 質量分析法で測定する場合、 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{150}\text{Nd}^{2+}$ 、 $^{150}\text{Sm}^{2+}$ によるスペクトル干渉が考えられる。ICP 質量分析法を用いた 140 回答のうち、136 回答がコリジョン・リアクションセルを使用しており、何らかの干渉対策を実施していることが分かる。先に挙げたスペクトル干渉のうち、 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ と  $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ は He コリジョンによりほぼ完全に除去できる。一方で、 $^{150}\text{Nd}^{2+}$ 及び  $^{150}\text{Sm}^{2+}$ の二価イオン干渉は通常のコリジョン・リアクションセルでは干渉除去が完全に達成できない。土壌試料中にはネオジウム及びサマリウムが数～数 10 mg/kg レベルで含まれており、その二価イオン干渉により砒素換算でサブ mg/kg レベルの正の偏りが生じる。今回の共通試料 1 においては、試料中の砒素濃度はおよそ 5 mg/kg であり、二価イオン干渉がそれほど大きな偏りを与えるほどではなかった。ただし、砒素の濃度が 1 mg/kg 未満の試料においては、二価イオン干渉は砒素の分析値に非常に大きな影響を与え、実際に平成 24 年度の調査においては、農用地土壌の砒素の分析において、水素化物発生法原子吸光法 (0.774 mg/kg) と ICP 質量分析法 (1.00 mg/kg) の平均値に大きな違いが認められた。

このような二価イオンの干渉が問題となる場合には、コリジョン・リアクションセルを使用したとしても、他の方法による干渉の低減（又は補正）が必要である。以下にその方法例を示す（参加機関での実施していた方法及び JIS K0102 に示されている方法を示す）。なお、いずれの方法においても、適用にあたってはその効果・有効性等に関し事前の検討が必要と考えられる。

#### ・補正式を用いて補正する

JIS K0102 に示されている補正式は ArCl の干渉を想定しているため、ネオジウム及びサマリウムの二価イオン干渉の補正には以下のような補正式を用いる。

$$I_{As} = I_{75} - \left\{ \left( I_{75(Nd^{2+})} / I_{143(Nd)} \right)_{std} \times I_{143(Nd)} + \left( I_{75(Sm^{2+})} / I_{147(Sm)} \right)_{std} \times I_{147(Sm)} \right\}$$

ここで、 $I_{As}$ は補正後の砒素の信号強度で、測定で得られた  $m/z$  75 の信号強度 ( $I_{75}$ ) からネオジウム及びサマリウムの2価イオンの信号強度を差し引いて求める。2価イオンの信号については、ネオジウム及びサマリウムの標準液をそれぞれ  $m/z$  143 と 147 で測定して  $m/z$  75 における補正係数 ( $(I_{75(Nd^{2+})} / I_{143(Nd)})_{std}$  及び  $(I_{75(Sm^{2+})} / I_{147(Sm)})_{std}$ ) を算出し、試料中のネオジウム及びサマリ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2価イオンの干渉分を見積もることができる。なお、2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。

- ・化学分離により除去する

ネオジウムおよびサマリウムを陽イオン交換樹脂により分離した後測定する。

- ・水素化物発生法により測定する

水素化物発生原子吸光法や水素化物発生 ICP 発光分光分析法と同様に水素化砒素を発生させて測定する。この方法は JIS K0102 に示されており、多原子イオン (ArCl、CaCl) 及び希土類2価イオン (Nd、Sm) に対処していると考えられる。

- ・その他

二重収束型の質量分析計により測定する方法も考えられ、上記の水素化物発生法による測定と同様に JIS K0102 に示されている。

## 2. 2 共通試料 2 (模擬水質試料：農薬)

### (1) イプロベンホス

#### (a) 外れ値等の棄却原因の解析

##### 1) 全体の傾向

Grubbs の方法で棄却された回答は 3 で、すべてが Grubbs 検定の上限値を超えた測定値を回答していた。「ND」と回答した機関はなかった。棄却率は 1.83%であり、棄却された 3 回答を除いた 161 回答の平均値は 4.29  $\mu\text{g/L}$ 、室間精度 CV は 17.0%であった。分析結果と設定濃度には差がみられた(平均値は設定値の 85.8%)が、原因が分析中のロスによるのか、試料調製に問題があったのかを明確にすることはできなかった。なお、測定結果の正確度に関する解析は、外れ値を除いた後の平均値又は中央値を用いている。

##### 2) 個別機関の外れ値等の評価

外れ値の 3 回答に対して行った棄却原因に関するアンケート調査の回答と添付された報告書を基に棄却原因を推定した結果を下表に示す。

表 2-2-2-1(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当該機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 大	前処理無し - LC/MS/MS	通常は調製された市販の標準原液を使用しているが、今回は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。調製した一連の標準液は廃棄しており検証はできない。	当該機関は、希釈した試料を直接 LC/MS/MS で分析していることから、原因は標準液調製操作、もしくは LC-MS-MS のコンディションが考えられる。当該機関は、標準液を標品から用時調製しており、報告値が平均値の 1.7 倍であることから、調製標準原液の濃度が実際よりも高かった可能性が強く疑われた。当該機関の装置コンディションに関しては、クロマトグラムの形状、検量線の直線性他の精度管理に関するデータに問題は認められなかった。
B	Grubbs 大	固相抽出 - GC/MS	固相カラムの乾燥時間が長かった。(約 60 分)【短い時間で乾燥したら、対象ピークの近傍に妨害ピークが出現したため、水分除去不足と考え、乾燥時間を増やした。】	当該機関が報告した固相抽出操作の各工程のパラメータからは、定量値が過大評価になる原因を見つけることができなかった。アンケートにある固相カートリッジの乾燥時間についても、室温下で通気ガス流速が 1 L/分程度であれば(流速については報告書に記載を求めていなかった) 60 分間乾燥でイプロベンホスの揮散ロスが起きたとは経験的に考えられない。さらに、ロスがあった場合は、定量値は過小評価になるので、このことは、外れ値の原因にならない。当該機関は、標準液に関して、

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	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
				標品から用時調製しており、調製標準原液の濃度が実際よりも高かった可能性が考えられる。当該機関の装置コンディションに関しては、クロマトグラムがリーディングピークになっていたものの、検量線の直線性他の精度管理に関するデータに問題は認められなかった。
C	Grubbs 大	固相抽出 - GC/MS	処理した試料のヘキサン溶液の濃度を報告してしまった。	報告された検量線に試料の指示値を代入して導出した濃度が報告されていた。試料濃度に変換するには、最終検液の濃度を前処理での濃縮率(250倍)で除する必要があったが、当該機関はこの処理をしなかったと推測された。ちなみに報告値を250で除すると4.85 $\mu\text{g/L}$ で、平均値の1.1倍に相当する。

### (b) 要因別の解析

Grubbsの方法により棄却された測定値を除いた値に関して、種々の要因が測定値に与える影響を解析、評価した。

#### 1) 国際的な認証等の取得に関する解析

ISO 17025 他2つの分析認証は、主に分析作業に関するルールの整備と作業の記録・保管を対象にしている。分析精度管理システム(QMS)は、さらに分析に関するルールの運用実態を検証し、その結果に基づいて改善するラボの体制までを対象にしている。解析結果では、分析認証「有」の室間精度CVが有意に小さかった。設問の分析認証を取得した分析対象物質はイプロベンホスそのものではないと推定されるが、他の分析種であってもイプロベンホスの分析精度管理に有効な部分があったと推察される。QMSの構築に関しては、室間精度に有意差は認められなかった。構築していると回答した機関数が少なかったことが影響した可能性が考えられた。

#### 2) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の分析結果の確認は、「有」が134回答あり、「無」と回答した水準との間で平均値に関しては有意な差はみられなかったが、室間精度については、確認「有」のばらつきが有意に小さかった。

#### 3) 分析経験に関する解析

環境媒体、水道水、及び食品に残留する農薬の分析経験と分析精度の関連を調べた結果、平均値に関しては、3種の媒体の分析経験の「有」、「無」の間で有意差は見られなかった。室間精度CVは、環境媒体試料の分析経験「無」が、食品の分析経験「有」で有意に小さかった。以上の結果からは、農薬の分析経験がイプロベンホス分析精度向上に有効であるとはいえなかった。

#### 4) 試験試料の調製に関する解析

希釈に使用するマイクロシリンジ、全量ピペット、メスシリンダー、全量フラスコ等の容量器具は、種類と容量によって公定誤差が異なるので、精度に差がでることも予想されたが、結果は、希釈方法について設定した4水準の平均値、室間精度に有意差は認められなかった。

本調査では、配布試料を精製水で1000倍希釈し、その一部を分析に供試することを想定していたが、200倍以下の希釈を行った機関があった。

供試試料中の有機溶媒（アセトン）濃度は、固相担体の農薬保持、農薬の水/溶媒の分配比に影響するだけでなく、試料容器への吸着の程度にも影響する。解析結果では、「有機溶媒濃度0.5以上5%未満」の室間精度CVが「0.1以上0.5未満」に比べて有意に大きいこと、有意ではないが有機溶媒濃度が高いと平均値が低くなる傾向が認められた。イプロベンホスのオクタノール/水分配係数（logPow）は、3.37（pH7.1、20℃）であり、有機溶媒の影響で抽出効率が低下した可能性が考えられる。

#### 5) 試料調製・分析に要した日数に関する解析

希釈調製した試料の保存期間は、水準「1：7日未満」が最も多く147回答（全体の9割強）、水準「4：21日以上」が8機関あった。「1」の室間精度CVは「4」に比べて有意に小さかった。

イプロベンホスの安定性に関する文献値では、水中光分解半減期11.6日（滅菌蒸留水、25℃）、水中加水分解276日（pH7、25℃）が報告されている。水準間で平均値に有意差が認められなかったものの、イプロベンホスの希釈試料は、測定直前に希釈することがのぞましかつたといえる。

前処理に要した日数の回答は、0日から4日間の幅があり、「1日以内」の回答が149で最も多かった。前処理に要した日数に関して設けた水準間で平均値、室間精度に有意差は認められなかったが、前処理に2日以上要する場合には、処理途中の試料の保存方法が農薬の回収率に影響する可能性があることに留意する必要がある。

機器分析に要した日数の回答は、0.5日から15日間の幅があり、「1日以内」の回答が111で最も多かった。機器分析に要した日数に関して設けた水準間で平均値、室間精度に有意差は認められなかった。

#### 6) 分析方法に関する解析

参加機関のほとんどが、機器分析をGC/MS(/MS)で行っていた。LC/MS/MSを採用したのは、5回答（内1回答が外れ値を報告）あった。前処理方法としては、固相抽出を行ったのが147回答（外れ値を報告した2回答を含む）、溶媒抽出を行ったのが12回答あった。希釈試料を直接LC/MS/MSで定量したのが5回答（外れ値を報告した1回答を含む）あった。分析方法に関して設けた水準間で、平均値及び室間精度に有意差は認められなかった。

#### 7) 溶媒抽出法に関する解析

12機関が溶媒抽出法を採用していた。そのうちの3機関が、環告59号付表6第1の溶媒抽出法に準拠していた。その他の機関では、供試試料量が少ない50～500 mL、塩析用塩化ナトリウム濃度が0～5.2%、1回答が抽出溶媒に酢酸エチルを使用、抽出溶媒/試料体積比が0.12以上、抽出回数が3回等の修正を行っていた。

溶媒抽出操作に係るパラメータについて設けた水準間で平均値と室間精度を検定した。その結果、唯一有意差が認められたのは、試験用試料容器の洗い込み回数による室間精度で、洗い込み回数2回の室間精度CVが18.3%、3回が4.1%だった。容器の洗い込みに伴うイプロベンホスの

挙動を想定すると、試料容器の洗い込み回数が1回違うことが測定結果にシビアに影響することは想定し難いが、前処理操作全体を通してみると、測定対象化合物を含む試料を別の容器に移し替える操作が数回含まれるので、この結果は、洗い込み作業の精度管理上の重要性を示唆しているとも解釈できる。

#### 8) 固相の種類に関する解析

抽出固相は、形状からカートリッジ型（シリンジバレル型とルアーデバイス型）とディスク型に大別できる。145回答中139回答がカートリッジ型を使用した。その他の1回答は、その種類をシリンジバレル型としているので「1：カートリッジ型」の水準に含めて検定した。ディスク型固相を使用した5回答のうち4回答が通液速度として10 mL/分、1回答が100 mL/分としていることから、前者はシリンジにディスク型（メンブラン）固相を装着したタイプの固相を、後者は直径90 mmのディスク型固相を使用したと推測される。

充填剤の種類としては、スチレンジビニルベンゼンポリマーが98回答で最も多く、次いでメタクリレート・スチレンジビニルベンゼンポリマーが21回答で多かった。オクタデシルシリカゲルが6回答で、その他で回答があった充填剤を含めてイプロベンホスの固相抽出には主にポリマータイプの充填剤が使用されていた。充填剤の種類で設定した水準間で平均値と室間精度ともに有意差は認められなかった。

#### 9) 固相のコンディショニング（洗浄、活性化）に関する解析

市販の固相充填剤は、乾燥しているので、そのまま水試料を流すと水を弾いてしまい、農薬との間に疎水性相互作用がおきないために農薬を保持することができない。そこで固相は使用前に極性溶媒（水と混和する）を流して、弾かないようにする必要がある。この工程により、充填剤の官能基が農薬を保持しやすい状態になることから、この工程を活性化と呼ぶ。また、固相充填剤とフリット等は、その後の機器分析を妨害する物質を含んでいる可能性がある。そこで活性化のために極性溶媒を流す前に、溶媒で洗浄する。このように固相抽出操作は、固相の洗浄、活性化、さらに活性化のために流した極性溶媒を充填剤から取り除くために精製水を流す操作からなる。報告書の設問では、洗浄と活性化に使用した溶媒を尋ねたが、溶出溶媒に極性溶媒を使用する場合（例えばアセトン）には、アセトンを流すことが洗浄と活性化を兼ねることになる。こうした場合の回答として、洗浄の選択肢を「無」、活性化の選択肢を「アセトン」とするのか、両方「アセトン」にするのが曖昧だったために、回答がこれらの操作の実態を反映しているかを判別することができなかつたので、洗浄溶媒と活性化溶媒の種類に関する集計結果については解析しなかつた。

#### 10) 固相への試料通液に関する解析

固相内を減圧状態にして通水すると、充填剤ベッドの中に気泡が入りやすくなる結果、チャネリングが発生するために、固相充填剤全体が農薬の保持に使われず、農薬が破過することが知られている。そこで、減圧通水、加圧通水、固相抽出工程がほとんど自動化された固相抽出装置を使用した場合、ほとんど手動で行うマニホールドを使用した場合について水準を設けて解析した。その結果、各水準間の平均値と室間精度に有意差は認められなかった。

試料の通液速度は、環告59号付表6第1他の方法では10~20 mL/分と規定されているが、固相メーカーのいくつかは、カートリッジ型の場合1、2滴/秒（1滴の体積を0.05 mLとすると3~6 mL/分）を、ディスク型固相場合100 mL/分を推奨している。本調査では、約10 mL/分の回答

が全回答の60%、20 mL/分が全回答の25%を占めていた。また、本調査では、水準「4：その他」の中に、カートリッジ型の固相を使用し30 mL/分が1回答（報告値2.32  $\mu\text{g/L}$ ）同じくカートリッジ型固相を使用して100 mL/分が1回答（報告値5.27  $\mu\text{g/L}$ ）あったが、これら2回答に共通して報告値が低いとはいえなかった。

試料容器の洗い込みは、107/145回答が実施した。洗い込みは、有機溶媒を添加した精製水で実施したという回答が1、他は精製水を用いていた。洗い込みの回数は、1回が46回答、2回が41回答、3回が21回答だった。試料容器の洗い込みに関する3つの設問それぞれについて設定した水準間で平均値、室間精度に有意差は認められなかった。

イプロベンホスの固相抽出では、117/144回答が固相の洗浄を実施した。そのうちの111回答が、溶媒として精製水を、6回答が有機溶媒を添加した精製水を用いていた。使用した溶媒の量は、1~100 mLであった。実施の有無、洗浄溶媒の種類、洗浄溶媒量に関してそれぞれ設けた水準間で平均値と室間精度に有意差は認められなかった。通液する洗浄溶媒の量は、固相充填剤体積の20倍量が一般的なもので、回答の100 mLは目的物質の破過に注意が必要な量と考えられる。

#### 11) 固相抽出（固相の脱水）に関する解析

農薬溶出前の固相の乾燥は、溶出溶媒に水と混和しない疎水性有機溶媒（ジクロロメタン等）流したときに、充填剤の表面に水が残っていると溶出溶媒をはじめ農薬と接触するチャンスが減るのを防止するために必須の工程である。固相の乾燥を実施した：144回答、実施しなかった：1回答で、平均値に有意差は見られなかった。乾燥方法の遠心分離操作と通気操作についてそれぞれ実施時間の違いで設けた水準間で検定を行った。その結果、平均値に有意差は認められず、室間精度に関して遠心分離時間0.1時間未満の室間精度CVが0.1以上0.2時間未満に比べて有意に大きく、通気時間が0.1時間未満の室間精度CVが0.1以上0.2時間未満に比べて有意に小さかった。

#### 12) 固相抽出（溶出溶媒）に関する解析

溶媒抽出に用いた有機溶媒の種類で設けた「5：その他」に分類されていたうちの1回答は、アセトンで抽出後ヘキサンに転溶したと記入していたので、水準「1：アセトン」として再検定を行った。水準「5」の残りの内訳は、酢酸エチルが2回答、ジエチルエーテルが1回答、アセトンとヘキサンの組み合わせが3回答、アセトンとジクロロメタンの組み合わせが2回答、ジクロロメタンとヘキサンの組み合わせが1回答だった。これら溶媒の組み合わせに関して、2種類の溶媒を混合して用いたのか、順次用いたのかを判別することはできなかった。水準間で平均値と室間精度に有意差は認められなかった。言い換えると、理論上水と混和しない有機溶媒（ジクロロメタン、酢酸エチル、ジエチルエーテル、ヘキサン）を使って固相から農薬を溶出させる際に固相担体表面に水が残っていると回収率が低下する現象が、本調査において認められなかった。

#### 13) クリーンアップ方法に関する解析

156回答中4回答が実施、残りが実施しなかった。実施の有無で平均値、室間精度に有意差は認められなかった。採用されていたクリーンアップの方法は、全てカラムクロマトグラフィーで、充填剤としてはフロリジル、シリカゲルが使われていた。

#### 14) 抽出液の脱水方法について

抽出溶媒と脱水方法のちがいで設定した9水準間で、平均値、室間精度に有意差は認められなかった。脱水方法について注意が必要と思われるポイントとしては、水準「1：アセトンで抽出して無水硫酸ナトリウムを使って脱水」は、適用できない（脱水反応が起きない）。水準「3：アセトン溶出、脱水操作なし」及び「6：ジクロロメタン溶出、脱水操作なし」は、固相の乾燥具合によっては溶出液に水分が残存する可能性がある。水分を含む試料をLC/MS/MS分析に供することには問題ないが、GC/MS分析に供すると、カラム劣化の促進や、測定中のMSの感度低下・不安定化が懸念される2点である。機器分析をGC/MSを使って行う場合は、確実に脱水可能な脱水方法を採用する必要がある。

#### 15) GC/MS 装置、検出方法に関する解析

GC及びMSのメーカーに関して設けた水準間で、平均値と室間精度に有意差は認められなかった。使用されたMSの型式としては、四重極型が最も多く126回答、次いでタンデム四重極型が26回答、イオントラップ型が3回答、飛行時間型1回答、磁場型が1回答だった。MSの型式で設けた水準間で平均値、室間精度に有意差は認められなかった。MSのイオン化は、全ての機関でEI法だった。MSの検出法としては、SIM法が122回答、SRM法が22回答、マスクロマトグラム法が13回答だった。イオン検出法で設けた水準間で平均値、室間精度に有意差は認められなかった。

#### 16) GC/MS 条件に関する解析

半揮発性物質に分類される農薬のGC/MS分析に使用されるキャピラリーカラムは、サイズとしては内径0.25 mm、長さ30 m、膜厚0.25  $\mu\text{m}$ が、液相の種類としては5%フェニル95%メチルシロキサン又は5%フェニレン95%メチルシロキサンが一般的であり、本調査でもこうしたサイズと液相に該当する水準の回答数が最も多かった。農薬分析での使用例が少ない種類の液相やカラムサイズを使用した機関が報告したイプロベンホスクロマトグラムを精査したがピーク形状に異常は認められなかった。

近年、ヘリウムガスが入手困難な状況が続いており、分析機関は、代替GC/MS用キャリアガスに対して関心が高いと推測される。本調査では、1機関が窒素ガスを、1機関が水素ガスを使用していた。これらの機関が採用したGC条件、MS条件は、ヘリウムガスを使用した大方の機関のそれらと比較して特記する事項がみあたらなかった。代替キャリアガスを使用した機関が報告したピーク形状に問題は認められなかった。

注入法ではスプリットレスが120回答、パルスド（高圧）スプリットレス35回答、大量注入が2回答で、スプリットレス法に比べてパルスドスプリットレス法の平均値が有意に高く、室間精度CVが有意に小さかった。GC注入口に注入した試料が注入口ライナーに滞留する時間は、スプリットレス法がパルスドスプリットレス法に比べて長く、ライナーへの吸着等の悪影響を受けやすいことと関係している可能性が窺われた。

#### 17) LC/MS/MS 装置、検出方法に関する解析

参加機関が提出した報告書のLC/MSに係る条件についての記入欄には、9回答があったが、そのうちの5回答がLC/MS/MSによる定量値を採用し、残りの4回答がGC/MSによる定量値を採用していた。前者の5回答のうち外れ値を除く4回答のLC条件、MS条件について設定した水準の間で平均値、室間精度を検定するのに必要な回答のバリエーションがなかった。5回答が採用したLC条件を整理しておくとして、分離カラムは、内径2.1 mm又は3 mm、長さ50 mm又は10 mmのC18、充填剤の粒形は1.7~2  $\mu\text{m}$ だった。ガードカラムの装着は、参加機関によってちがっていた。カ

ラムオープン温度は、30℃又は 40℃だった。溶離液は種々の 2 種の混合液をグラジェントで 0.2 mL/分で流していた。MS 条件としては、イオン化が APCI ポジティブ、検出法は SRM (前駆イオン  $m/z$  289、生成イオン  $m/z$  205 又は 91) だった。

#### 18) 標準液に関する解析

標準原液の調製法に関する報告書の集計では、160 回答中 148 回答が農薬混合標準液を、4 回答がイプロベンホス標準液を購入し、8 回答が購入したイプロベンホス原体から標準原液を調製していた。調製方法について設けたこれら 3 水準の解析では、平均値、室間精度に有意差が見られなかった。

標準原液に関して、7/157 回答が、濃度保証期間を過ぎていたとしていた。濃度保証期間内・外で設けた 2 水準間では平均値、室間精度に有意差は見られなかったが、測定結果のトレーサビリティを確保するために、濃度保証期間を守ることは必須条件といえる。また、調製した混合農薬標準液の保証期間は、6 ヶ月間が目安とされていることにも留意する必要がある。

標準液に含まれる農薬の種類数が 10 種未満の平均値は、50 種以上 100 種未満に比べて有意に高かった。GC/MS による農薬分析では、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ために、多くの種類の農薬で検量線が二次曲線 (下に凸) になることが知られている。このことが、本調査で認められた上記の有意差と関係したと推察される。

購入あるいはラボで調製した標準原液の溶媒の種類について設定した水準「ヘキサン」の室間精度 CV が「ジクロロメタン」及び「アセトン」に比べて小さかった。一方、検量線作成用標準液調製溶媒の種類間では、室間精度 CV に有意差は認められなかった。この違いを合理的に説明することはできなかった。

#### 19) 検量線に関する解析

内標準を使用した回答は、107/157 回答あった。内標準を使用したかどうかで設定した水準間で平均値、室間精度に有意差は認められなかった。サロゲートを使用した回答は、4/138 回答あった。そのうち 1 回答がイプロベンホス-*d*<sub>6</sub>を使用し、他 3 機関は別種の農薬のラベル化体を使用していた。サロゲート使用の有無で設定した水準間で平均値、室間精度に有意差は認められなかった。サロゲート添加は、マトリックス効果を補正する最も効果的な方法である。この解析でサロゲート添加の効果が統計的に認められなかったのは、回答数が少なかったことと関係していると考えられる。

検量点の数は、3 又は 4 が 57 回答、5 又は 6 が 88 回答、7 以上が 15 回答あった。これら 3 水準の間で平均値、室間精度に有意差は認められなかったが、検量点数が増えると平均値が設定濃度に近くなる傾向が見られた。二次近似を行う場合は検量点を 7 点以上設け、線形を確認することが望ましいとされているが、参加機関がクロマトグラムに添付した検量線データからは、5 点以下の検量点で二次近似を採用している機関が多くみられた。

試料濃度と検量線の最高濃度比について設けた水準「0.25 未満」の平均値は「0.75 以上 1 未満」に比べて有意に小さかった。「0.75 以上 1 未満」の室間精度 CV は、小さかった。こうした結果は、検量点の数に関する解析で指摘したように、検量線の線形が十分に確認されていないことが、検量線の低濃度側を使って定量したときに精度の悪さ (平均値との差が大きくなる、室間精度 CV が大きくなる) として反映されたとはいえるが、標準液の濃度と応答値との関係が下に凸の二次曲

線関係を見逃して一次近似検量線で定量した場合には、定量値が過大評価されることになるので、本調査の解析結果を理論的に解釈することができなかった。

検量線の濃度範囲外で定量したという回答が6あった。これらの機関については、検量線の濃度範囲外で定量できないようにSOPを修正することを期待する。

#### (c) 過去の結果との比較

イプロベンホスは平成10年に模擬水質試料として本調査の対象項目となっている。これら過去の調査結果について、表2-2-2-1(2)にまとめた。

表2-2-2-1(2) 過去の結果（外れ値等棄却後）との比較

調査年度	試料	棄却	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	室間精度 CV%	設定濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	平均値の設定濃度比
H10	模擬水質	前	235	11.8	213.3	11.0	1.07
		後	220	9.42	32.5		0.856
R1	模擬水質	前	164	11.7	807	5.0	—
		後	161	4.29	17.0		—

H10年度調査の外れ値棄却前回答数は235で、明らかな濃度計算の間違いや記載の誤りが6回答、NDを回答した機関は無く、分析結果について棄却された異常値が9回答あった。前回の調査結果と比較すると、記載の誤りが1回答に減り、棄却率は、6.38%から1.83%に減少した。

測定精度に関して、H10年度の調査の外れ値を除いた後の室間精度CVは32.5%であった。今回の調査では、室間精度CVは17%に減少した。棄却率と室間精度に関して、ここ20年の間にイプロベンホスの分析精度が向上したと推量される。

分析方法に関して、H10年度は、GC/MSが205回答、GC/FTD(NPD)が14回答、GC/FPDが16回答あった。本年度の調査では、MS以外の検出器を装備したGC法を採用した回答は無く、GC/MS/MSが5回答、LC/MS/MSが4回答あった。また、本年度は溶媒抽出法が12回答(7.45%)だったのに対して平成10年度には33回答(16.8%)あった。さらに、今回の調査では前処理無しの回答がでてきており、前処理法にも変化が見られた。

#### (d) 総括評価・今後の課題

主に固相抽出—GC/MS法で分析して得られた正確度、室間精度は、これまでの調査結果と比べて良好だった。今回の分析方法の解析・評価において問題が認められた以下の事項を分析方法の改善点として反映させれば、分析精度をさらに向上させるが可能になると考えられる。

- ✓ 水試料を負荷した後の固相の乾燥方法（時間を含む）を規定する
- ✓ 固相溶出液の脱水方法を規定する
- ✓ 検量線の近似方法（一次、二次）に応じて検量点の数を規定する

今後の課題としては、試料マトリックス影響について調査されていないことを上げることができる。環境水質中農薬の測定の精度をより実状に近い形で把握し、合わせてマトリックス効果を制御する技術を向上させるために、マトリックスを添加した試料を用いた精度管理調査が必要と考える。

## (2) フェニトロチオン

### (a) 外れ値等の棄却原因の解析

#### 1) 全体の傾向

回答数は172であり、そのうち検出下限未満は1回答、Grubbsの検定による棄却は4回答（大きい値3、小さい値1）あった。Grubbsの検定による棄却限界値は下限値が0.614  $\mu\text{g/L}$ 、上限値が2.85  $\mu\text{g/L}$  となった。棄却後の167回答の平均値は1.73  $\mu\text{g/L}$ （中央値1.77  $\mu\text{g/L}$ ）であり、設定値（2.0  $\mu\text{g/L}$ ）の86.5%（88.5%）に相当する値となった。また、室間精度CVは18.2%であった。前処理操作を行わずに濃度測定した結果は、設定濃度2.0  $\mu\text{g/L}$ に対して1.91  $\mu\text{g/L}$ （95.5%）の値であった。以後の測定結果の正確度に関する解析は、外れ値を除いた後の平均値又は中央値を用いた。

#### 2) 個別機関の外れ値等の評価

検出下限未満が1回答、Grubbsの検定による外れ値が4回答あった。これらの回答について、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2-2-2-2(1)に示す。

表2-2-2-2(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大	GC/MS	(回答なし)	検量線を5、10、15 $\mu\text{g/L}$ の3点で作成しており、今回の試料の濃度は検量線の下限濃度以下であるため、正確な定量値を算出できなかったと考えられる。必ず検量線の濃度範囲内で定量する必要がある。また、農薬の検量線は濃度範囲が広いと2次曲線となる場合が多いため、直線性が確保できる範囲内に4点以上の濃度点を設定することが望ましい。
B	Grubbs大	GC/MS	$m/z$ 125の定量イオンにコンタミした物質のピークが重なったことが原因であり、前処理時に $m/z$ 125の物質が混入したと考えられる。	添付されたクロマトグラムでは、明らかに妨害ピークが重なっており、二山のピーク形状が確認できる。このような場合は、カラム昇温条件の変更によって、ピークが分離できる分析条件を検討するか、妨害を受けない他のモニターイオンを用いて定量するべきである。
C	Grubbs小	GC/MS	・計算式への前処理液量の入力ミスにより計算結果が2倍高い値になった。 ・報告値の単位は「 $\mu\text{g/L}$ 」での報告となっていたが、分析者は基準値との比較で通常使用している「 $\text{mg/L}$ 」と思い込んでしまったため、1/1000倍の値で算出してしまった。また、報告者はその値を「 $\mu\text{g/L}$ 」であると思い込み、確認をせずに報告してしまったことが誤報告の原因である。	チャートや計算方法の記録が添付されていなかったため詳細は不明だが、報告単位を「 $\text{mg/L}$ 」とし、回答にあるように入力ミスを補正しても濃度は3.36 $\mu\text{g/L}$ であり、棄却上限値を超える値となることから、回答以外にも外れ値となった原因が存在すると考えられる。
D	Grubbs大	GC/MS	処理した試料のヘキサン溶液の濃度を報告してしまった。	前処理方法は固相抽出により250mLを1 mLに濃縮しており（250倍濃縮）、抽出後のヘキサン溶液を試料中の濃度に換算すると1.804 $\mu\text{g/L}$ とな

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
				り、中央値に近い値であることから計算ミスによるものと考えられる。
E	ND	GC/MS	検出器の汚れなどにより、感度低下が考えられる。	アンケート調査への回答がないため前処理方法等の詳細が不明。仮に2 $\mu\text{g/L}$ の試料を500倍濃縮後にGC/MSに2 $\mu\text{L}$ 注入した場合の機器への注入量は2 ngになるが、添付資料では50 ng、100 ngの注入量の検量線データ（原点を含む3点検量）しか示されておらず、装置の検出感度が不明である。添付された100 ng注入時のクロマトグラムにおいても、テーリングが酷く、十分な感度が得られていないことから、水質検査が不可能な装置状態であると考えられる。

### (b) 要因別の解析

検出下限未満1回答およびGrubbsの検定による外れ値4回答を除いた167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14項目であった。

#### 1) 食品の農薬成分の分析経験

食品の農薬成分の分析経験の有無を比較した結果、平均値の差は見られなかったが、室間精度CVは分析経験「有」（13.7%）の方が、「無」（18.6%）よりも小さく、統計検定により有意差が見られた。

#### 2) 前処理-試料量

前処理に用いた試料量を溶媒抽出法は3水準、固相抽出法は5水準に区分して比較した。溶媒抽出法、固相抽出法ともに、試料の量が多いほど平均値が低くなる傾向がみられた。溶媒抽出法では各水準で回答数が4回答ずつと少なく、統計検定による有意差は見られなかったが、固相抽出法では「300 mL以上1000 mL未満」の平均値（1.57  $\mu\text{g/L}$ ）が、「100~200 mL未満」および「200 mL以上300 mL未満」の平均値（それぞれ1.80、1.76  $\mu\text{g/L}$ ）と比べて統計検定により有意差が見られた。

#### 3) 前処理-溶媒抽出-溶媒量（2回目）

溶媒抽出の溶媒量（2回目）を4水準に区分して比較した結果、「100 mL以上500 mL未満」の平均値（1.47  $\mu\text{g/L}$ ）が、「50 mL未満」の平均値（2.00  $\mu\text{g/L}$ ）よりも低く、統計検定により有意差が見られた。なお、溶媒量（1回目）においても、「100 mL以上500 mL未満」の平均値（1.47  $\mu\text{g/L}$ ）は低い傾向があったが、「50 mL未満」の平均値（1.86  $\mu\text{g/L}$ ）との有意差は見られなかった。

溶媒量が多い場合、濃縮操作により多くの時間が掛かるため、濃縮過程でのロスが大きかったことが考えられる。

#### 4) 前処理-固相抽出-洗い込み回数

固相抽出時の試料容器の洗い込み回数（1～3回）を比較した結果、平均値の差は見られなかったが、洗い込み回数が少ない方が室間精度CVが大きい傾向が見られ、1回（20.6%）と3回（11.9%）では統計検定により有意差が見られた。容器の洗い込みは2回以上行った方が望ましいと考えられる。

#### 5) 前処理-固相抽出-固相の脱水・乾燥

固相抽出時の乾燥の有無を比較した結果、平均値の差は見られなかったが、アセトン溶出で乾燥を行った機関の室間精度CV（19.0%）と2種の溶媒等を用いて溶出したその他に属して乾燥を行った機関の室間精度CV（8.8%）では統計検定により有意差が見られた。この検定結果は、固相の乾燥の有無よりも溶出溶媒の種類の違いを反映していると考えられる（後述の6）参照）。

#### 6) 前処理-固相抽出-抽出溶媒

固相抽出時の抽出溶媒を比較した結果、平均値の差は見られなかったが、室間精度CVは「その他」（8.76%）が「アセトン」（18.9%）と比べて小さく、有意差が見られた。「その他」には、アセトン+ジクロロメタン、アセトン+ヘキサン、ジクロロメタン+ヘキサン、酢酸エチル、ジエチルエーテル等が含まれており、単一の溶媒による試験結果を解析したものではないため、単純な比較はできないが、複数の溶媒を用いることにより抽出効率が高まった可能性が考えられる。

#### 7) GC/MS-注入量

GC/MS注入量を4水準に区分して比較した結果、161回答中152回答が「1  $\mu$ L以上2.5  $\mu$ L未満」（実際には1  $\mu$ Lか2  $\mu$ L）であった。精度の違いは水準間に見られなかったが、「5  $\mu$ L以上」の平均値（1.37  $\mu$ g/L）は、「1  $\mu$ L以上2.5  $\mu$ L未満」の平均値（1.73  $\mu$ g/L）よりも低く、統計検定により有意差が見られた。「5  $\mu$ L以上」の回答数が少ないため（5回答）、この水準において平均値が低くなった要因を特定することはできなかった。

#### 8) 定量用イオン

定量用イオンを比較した結果、精度の違いは水準間に見られなかったが、「109」の平均値（1.26  $\mu$ g/L）が「277>109」を除く他の全ての水準の平均値（1.70～1.87  $\mu$ g/L）よりも低く、統計検定により有意差が見られた。 $m/z$  109は、多くの農薬のフラグメントとして生成するイオンであるため、選択性が低いと考えられる。125、277、260等の他のフラグメントイオンを定量用イオンとすることが望ましいと考えられる。

#### 9) 確認用イオン1

確認用イオンを比較した結果、平均値の違いは水準間に見られなかったが、「278>125」の室間精度CV（3.09%）が他の水準と比べて小さく、有意差が見られた。定量用イオン（表1-2-2-3-83）においても、有意差は見られなかったが、LC/MS/MSによる測定 of 室間精度CV（6.16%）は他の水準と比べて小さかった。

#### 10) 標準液の作成-標準原液-調製方法

標準液の調製方法を比較した結果、精度の違いは水準間に見られなかったが、「混合標準液を購入」の平均値（ $1.70 \mu\text{g/L}$ ）が「単品標準液を購入」および「原体を購入」の平均値（それぞれ $2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $1.92 \mu\text{g/L}$ ）よりも低く、統計検定により有意差が見られた。

#### 11) 検量線作成用標準液-混合種類数

検量線作成用標準液の混合種類数を4水準に区分して比較した結果、精度の違いは水準間に見られなかったが、混合種類数が多いほど平均値が低くなる傾向が見られ、「10未満」は「10以上50未満」および「50以上100未満」と、「10以上50未満」は「50以上100未満」と有意差が見られた。

#### 12) 検量線作成用標準液-調製溶媒

検量線作成用標準液の調製溶媒を比較した結果、平均値の差は水準間に見られなかったが、「ヘキサン」（20.0%）と「ジクロロメタン」（10.4%）、「ジクロロメタン」（10.4%）と「アセトン」（18.9%）で室間精度CVの違いが見られ、有意差が見られた。検量線作成用標準液の調製溶媒は、試料の抽出溶媒と同一にすべきであるが、溶媒抽出（表1-2-2-3-20）および抽出溶媒（表1-2-2-3-41）で用いられた各抽出溶媒の数と、検量線作成用標準液の調製溶媒の数が一致しておらず、検量線と試料で溶媒が異なることが、精度の違いが見られた要因ではないかと考えられる。

#### 13) 検量線検出下限値-算出方法

装置検出下限値の算出方法別に比較した結果、精度の違いは水準間に見られなかったが、「標準液の繰り返し測定値の標準偏差 $\sigma$ を用いた方法」の平均値（ $1.70 \mu\text{g/L}$ ）の方が「装置ブランク試料繰り返し測定の標準偏差 $\sigma$ を用いた方法」の平均値（ $2.15 \mu\text{g/L}$ ）よりも低く、有意差が見られた。定量下限値の算出方法と定量値の算出には直接的な関係がなく、「装置ブランク試料繰り返し測定の標準偏差 $\sigma$ を用いた方法」の回答数も3と十分ではないことから、偶発的な統計解析結果と思われる。

#### 14) 定量方法

定量方法別に比較した結果、平均値の差は水準間に見られなかったが、「内部標準法」（15.5%）の方が「絶対検量線法」（20.9%）よりも室間精度CVが小さく、有意差が見られた。内部標準法を用いることにより、測定時の装置感度の変動およびGC注入量の変動を補正することができることから、絶対検量線法に比べて測定精度が良好になったと考えられる。

#### 15) 内標準の使用

内標準の使用の有無で区分して比較した結果、平均値の差は水準間に見られなかったが、「有」（15.2%）の方が「無」（21.2%）よりも室間精度CVが小さく、有意差が見られた。この結果は、前の定量方法の解析を支持する。

#### 16) 内標添加量

内標添加量を4水準に区分して比較した結果、平均値の差は水準間に見られなかったが、「1.0 ng未満」(10.8%)および「10 ng以上100 ng未満」(8.12%)の方が「1000 ng以上」(18.4%)よりも室間精度CVが小さく、有意差が見られた。しかし、「1.0 ng以上10 ng未満」(14.2%)では「1.0 ng未満」および「10 ng以上100 ng未満」よりも室間精度CVは大きく、明確な傾向はみられなかった。

#### 17) 試料の指示値と検量線最高濃度の指示値の比

試料の指示値と検量線最高濃度の指示値の比を5水準に区分して比較した結果、平均値の差及び精度の違いは水準間にみられなかったが、「1以上」が2回答あった。「1以上」は試料の指示値が検量線の最高濃度よりも高いため、検量線の範囲内で定量をしていないことを意味しており、定量方法として不適切である。この表からは読み取ることができないが、反対に、外れ値となった1回答は、試料の指示値が検量線の最低濃度よりも低く、検量線の範囲内で定量を行っていなかった。正確な定量値を得るために、検量線の濃度範囲内で試料を定量する必要がある。

#### (c) 過去の結果との比較

模擬水質試料中のフェニトロチオンについては、これまで平成10年度に調査を実施している。平成10年度と今回の調査結果を、表2-2-2-2(2)に示した。

今回の調査は、過去の調査と比べて調査結果の平均値が半分であるにも関わらず、室間精度CVは小さく、全体的には測定精度が向上していると考えられる。

表2-2-2-2(2) 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	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
H10	模擬水質 試料	285	3.31	35.6	4.00	0.828
R1	模擬水質 試料	167	1.73	18.2	2.00	0.875

#### (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167回答の平均値は1.73  $\mu\text{g/L}$ (中央値1.77  $\mu\text{g/L}$ )で、室間精度CVは18.2%であった。

平成10年度に実施した調査結果と比較したところ、回答数は大きく減少したものの、設定濃度が半分と低い濃度であるにも関わらず、室間精度CVおよび平均値と設定濃度との比のいずれも良好であったことから、参加者の測定精度は過去と比較して向上していると考えられる。

今回の調査では、検出下限未満が1回答、Grubbsの検定による棄却が4回答あった。そのうち2回答では、測定結果から試料中の濃度に換算する際の計算ミスが原因であった。他の1回答と、検出下限未満となった1回答は装置の管理あるいは測定条件の設定が不適切と考えられた。残りの1回答は検量線の作成方法が不適切であり、検量線の最低濃度が指示値よりも高く、検量線の範囲内で定量を行っていなかった。なお、測定結果に統計的な差は見られなかったものの、

検量線の最高濃度が試料の指示値よりも低く、検量線の範囲内で定量をしていないとの回答が2回答あった。正確な定量値を得るために、検量線の濃度範囲内で試料を定量する必要がある。今回、外れ値となった機関はいずれも、試料の前処理および測定方法だけでなく、濃度換算に至るまでの一連の正しい手順を標準作業手順書（SOP）に記載し、装置状態を適切に管理することで、良好な結果な試験結果が得られると考えられる。

### （3）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8項目の項目別回答数は、最も少なかったのはグリホサートの14、最も多かったのはシマジンの143であり、いずれも詳細項目より少なかった。参照項目の中では、環境基準項目であるシマジンの他、要監視項目であるイソプロチオラン及びフェノブカルブの回答数がそれぞれ115、109と比較的多かった。参照項目のうち、ND等による棄却はシマジンの1回答のみであり、他の7項目ではND等による外れ値はなかった。また、Grubbsの検定による外れ値は、参照項目全体で6回答あり、8項目中4項目でそれぞれ1～2回答が棄却された。測定結果の正確度に関する解析は、外れ値を除いた後の平均値又は中央値を用いた。

室間精度CVは、フィプロニルが21.4%であった他は、9.06～18.9%といずれも20%を下回った。LC/MS(/MS)での測定結果が多くを占めたアセタミプリド、クロチアニジン、ジノテフランの室間精度CVは10%前後であり、参照項目の中でも特に良好であった。これら3項目は、水で希釈した試料を前処理なしで直接注入して分析した機関が多く、前処理操作がない分、室間精度が良好となったと考えられる。誘導體化-固相抽出-LC/MS/MS法、誘導體化-LC/MS法及び誘導體化-HPLC-FL法によったグリホサートの室間精度CVは、16.7%と前述の3項目よりは大きいものの、誘導體化処理が比較的煩雑でないためか、結果は良好であった。一方フィプロニルについては、外れ値を棄却した全報告値のうち、1データを除きすべて調製濃度を下回っていた。測定機器はLC/MS/MSが多くを占めており、アセタミプリド等3項目と同様に前処理なしで測定したと思われる回答が約半数あったにもかかわらず、LC/MS/MSでの直接分析が多かったアセタミプリド等3項目と比較して大きかった。

##### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

参照項目に対する回答のうち、定量下限値未満であった回答及びGrubbsの棄却検定の結果棄却された回答について、個別の原因・理由を推測した結果を表2-2-2-3(1)に示す。しかし、参照項目のため分析条件の詳細やクロマトグラム等の提出を求めておらず、要因の検討は困難であった。

表 2-2-2-3(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由(参照項目)

機関	棄却された物質	棄却理由	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	シマジン	ND 等	調製濃度は環境基準値の 1/10 を上回っていることに加え、測定には LC/MS/MS 法を用いており、添加濃度においてピークが検出されないとは考えにくい、前処理法が不明であり、添付資料もなかったため原因は不明。
B	シマジン	Grubbs 小	添付されたクロマトグラムはややテーリングしていたが、検量線の直線性、検量点の間隔は良好であった。測定試料液の濃度は検量線の最低濃度よりも低く、検量線濃度範囲外であったことが原因の一つと考えられるが、前処理条件及び測定条件が不明なため、解析することができなかった。
C	シマジン	Grubbs 小	当該機関は GC-FTD 法での測定結果を報告している。感度変動の原因として、カラム、インサート、セプタムの状態の他、キャリアガスの汚染、検出器の状態（ジェットの話まりや検出器ビードの劣化）が考えられるが、添付資料がなかったため特定には至らなかった。
D	フェノブカルブ	Grubbs 小	詳細項目に添付されていたクロマトグラムは、2 項目ともピークのテーリングが見られ、検量線の繰り返し測定結果もばらついていた。詳細項目と一斉分析したと仮定すると、分析機器の調整不足が一因と考えられる。当該機関は、フェニトロチオン外れ値は GC/MS 検出器の汚れ等による感度低下と回答しており、加えて GC 側（カラム、インサートライナーの汚れまたは劣化）の要因も大きいと考えられた。
E	フェノブカルブ	Grubbs 大	詳細項目の操作ブランク及び試料のクロマトグラムに妨害ピークが見られており、詳細項目との一斉分析を行っていたとすると、器具または装置の汚染による測定時のピーク面積の増大が疑われる。
F	クロチアニジン	Grubbs 大	添付資料がなく詳細は不明であるが、5 回測定の結果のうち、1 データのみ他の 4 データの約 1/2 の値であり、計算間違いまたは転記ミスの可能性が考えられた。ただし、低い方の値は調製濃度の約 75% で棄却下限値付近、高い方の値は調製濃度の約 1.3 倍であり、棄却上限値を超える。
G	フィプロニル	Grubbs 大	報告値が外れ値除外後の平均値の約 2.2 倍であり、計算間違いの可能性はある。しかし、報告値の室内精度 CV が約 20% と高く、他の要因も存在すると考えられるが、添付資料がなく詳細は不明。

(b) 過去の結果との比較

今回調査対象とした参照項目 8 項目のうち、過去の調査実績があるのはイソプロチオラン及びフェノブカルブの 2 項目のみである。シマジンは、平成 23 年度調査において配布試料に添加されたが、共存物質としての添加であったため、調査対象としてカウントされていない。過去の調査結果を、今回の調査結果と併せて表 2-2-2-3(2) に示す。

イソプロチオランは、平成 10 年度以来 21 年ぶりに調査を実施し、回答数が 281 から 115 へと大きく減少した。調製濃度は 1/8 に低下したが、平均値と調製濃度との比に差はなく、室間精度 CV が小さくなっていった。平成 10 年度調査での使用分析機器は、287 回答中 263 回答が GC/MS、24 回答が GC/ECD による測定結果であり、GC/ECD による測定結果が GC/MS よりも低い傾向が見られていた。また、平成 10 年度調査では溶媒抽出法と比較して固相抽出法の平均値が有意に低く、室間精度 CV も固相抽出の方が大きい傾向にあった。前回の調査から 21 年間の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、室間精度が向上したと考えられる。

フェノブカルブは、平成 22 年度及び 23 年度に詳細項目として調査を実施した。回を重ねるごとに添加濃度が下がり、今回の調製濃度は平成 22 年度の調製濃度の約半分であった。室間精度 CV については、過去 2 回の調査と同程度であったが、平均値と調製濃度の比は過去の調査結果よりやや低い値となった。回答数は、平成 22 年度調査時の約 60%に減少した。フェノブカルブの測定機器について、平成 23 年度調査時は 190 回答中 189 回答が GC/MS 法、1 回答が GC/MS/MS 法であったが、今回は 107 回答中 GC/MS/MS 法が 16 回答、LC/MS 法が 6 回答あり、使用測定機器の内訳に変化が見られた。

表 2-2-2-3(2) 過去の結果(外れ値等棄却後、H10 年度以降)との比較(参照項目)

	年度	試料	回答数	平均値	室間精度	調製濃度	平均値と調製濃度の比
				( $\mu$ g/L)	CV%	( $\mu$ g/L)	(%)
イソプロチオラン	H10	模擬水質	281	36.2	33.9	40	90.5
	R1	模擬水質	115	4.52	18.9	5.00	90.4
フェノブカルブ	H22	模擬水質	177	4.14	16.0	4.20	101
	H23	模擬水質	190	3.36	15.9	3.30	102
	R1	模擬水質	107	1.91	16.7	2.00	95.5

#### (c) 総括評価・今後の課題

参照項目のうち、環境基準項目であるシマジンの回答数が 143、要監視項目のイソプロチオラン及びフェノブカルブの回答数がそれぞれ 115 及び 109 であり、詳細項目には及ばないものの比較的多かった。一方、これら以外の 5 物質は 14~29 回答と大幅に少なかった。また、グリホサートは、14 回答すべてが民間機関からであった。

ND による棄却は、シマジンの 1 回答のみであった。

Grubbs の検定で外れ値と判定された回答は、シマジン、フェノブカルブ、クロチアニジン及びフィプロニルにおいて項目別に 1~2 回答あった。参照項目に関する報告事項が分析方法と用いた装置、定量イオン、確認イオンの質量のみであったため、棄却要因の検討は困難であった。

室間精度 CV は、参照項目全体で 9.06%~21.4%であり、概ね良好な結果であった。

過去の調査結果との比較では、室間精度については、イソプロチオランは調査結果の平均値が 1/8 となったにもかかわらず室間精度 CV が小さくなり、測定機器の性能向上や分析技術の進歩が窺えた。フェノブカルブについては、調査結果の平均値は過去の調査とほぼ同等であり、室間精度に変化はみられなかった。

LC/MS(/MS)法による分析結果がほとんどを占めたアセタミプリド、クロチアニジン、ジノテフランの調製濃度との比、室間精度 CV とともに良好であったが、今回はマトリックスを含まない試料が配布されたため、試料由来のイオン化抑制やイオン化促進が問題となりにくかったと考えられる。LC/MS/MS 法では、イオン化効率を変化させる物質の共溶出があっても、その選択性の高さから妨害ピークが出現しないことが多く、イオン化抑制やイオン化促進による影響に気づきにくいことがある。実試料分析の際は、試料液に標準を添加して調製したマトリックス標準液を用いての回収率の確認、試料に応じてクリーンアップ操作を含めた適切な前処理操作を行う等の対処が必要であることに留意する必要がある。

GC/MS(/MS)が主に用いられたシマジン、イソプロチオラン及びフェノブカルブは、環境基準値、要監視項目指針値が設定されており、モニタリング実績も多いと考えられる。GC(/MS)測定においては、マトリックス効果による正確度への影響への懸念はあるが、歴史とともに蓄積された技術・ノウハウを今後も維持・向上することが望まれる。

#### (4) 共通試料 2 (模擬水質試料) のまとめ

模擬水質試料中の農薬分析を対象にした調査は、平成 10 年以降 7 回実施されている。詳細項目及び参照項目を合わせると、19 種類の農薬が対象になっている。本年度の調査は、詳細項目 2 種類、参照項目 6 種類と対象農薬の種類数が多かったことが特徴的で、それだけに回答機関が採用した分析方法の種類も多かった。

これまでの参加機関数は、調査年度、対象農薬の種類によって変動している。過去の詳細項目対象物質の中では、アセフェート、トリブチルスズ化合物、トリフェニルスズ化合物、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD が 50 機関程度で少なかったのに対して、要監視項目農薬及びゴルフ場農薬では 100 から 250 機関の参加があった。要監視項目農薬については、経年的に参加機関数が減少する傾向が見られる。本年度調査の回答機関の内訳をみると、前回平成 23 年度の調査から公的機関は 14 増え、民間機関は 33 減少していた。将来的に公共水域の農薬モニタリングの品質を確保していく上で、参加機関数の推移を注視しながら本調査の在り方を検討する必要があるだろう。

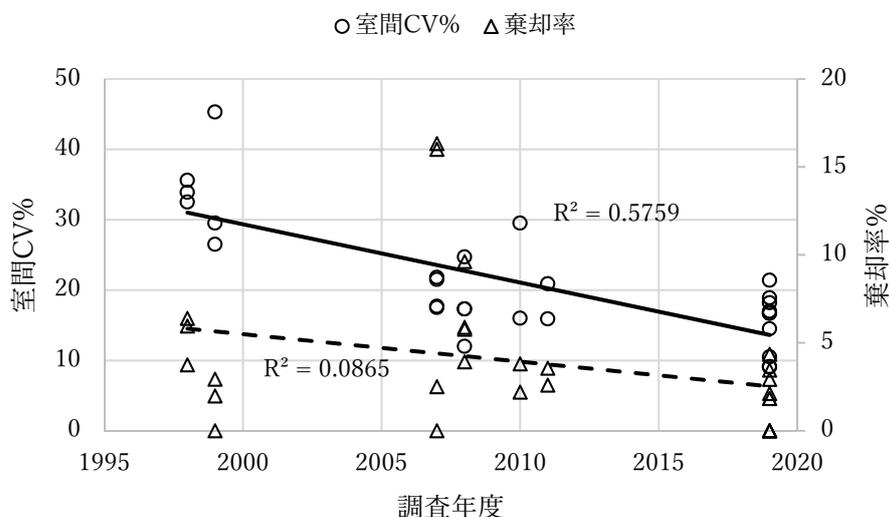


図 2-2-2-4(1) 室間精度及び棄却率の変化

これまでに実施された 7 回の調査における室間精度 CV と棄却率の変化を上図に示す。室間精度 CV は、徐々に減少する傾向が見られる。一方、棄却率は、減少傾向は不明瞭だった。本年度の調査で室間精度 CV が 20% を超えたのはフィプロニル (回答数 23) のみで、この農薬の設定濃度が他年度の調査を含めた設定濃度の約 1/10 だったことが原因と推察される。

上述のとおり、本年度調査では、採用された分析法の種類が多かった。とくに機器分析に LC/MS (/MS) を用いた農薬分析の精度を調査したのは、初めてだった。結果は、回答数の 95% 以上が固相抽出又は溶媒抽出 GC/MS (/MS) で分析したイプロベンホス、フェニトロチオン、シマジン、イソ

プロチオラン、フェノブカルブの室間精度 CV に比べて、回答数の 95%以上が固相抽出又は前処理無-LC/MS(/MS)で分析したフィプロニルを除くアセタミプリド、クロチアジニン、ジノテフランの室間精度 CV は小さかった。この結果は、濃度レベルが同じ農薬の分析法として、固相抽出又は前処理無-LC/MS(/MS)は、固相抽出又は溶媒抽出-GC/MS(/MS)に比べて精度を比較的確保しやすいことを示唆していると解釈することができる。ちなみに 13 回答中 11 回答で誘導体化-固相抽出又は抽出操作無-LC/MS 法又は HPLC で分析したグリホサートの室間精度 CV は 17%で比較的大きかった。

本年度の調査で得られたイプロベンホスとフェニトロチオンの濃度の平均値（外れ値を除く）は、設定濃度の 85.8%と 86.5%だった。150 を超える機関がいくつかの方法を用いて分析し、その結果から外れ値を除いて算出した平均値には、一定の信頼性があると考えられることから、これらのズレは偶然に起きたとは考えにくい。この原因に関して現時点でいえることは、事前に実施した共通試料 2 の均質性試験及び安定性試験の結果において均質性と保存安定性に問題はなかったもので、これらのことは原因ではなかった。また、共通試料 2 の濃度は、量り取った標準品の重量に各標準品の純度（純度 95.7~100%）を乗じアセトンの体積で除して算出してあり、純度の問題でもなかった。今後は、配布試料の濃度の事前確認方法を改善する必要がある。

共通試料 2 の詳細項目について外れ値又は ND を報告した機関数は、イプロベンホスが 3 機関、フェニトロチオンが 5 機関であった。1 機関は両農薬で外れ値を報告し、試料濃度換算処理の誤りが原因と推量された。残りの 6 機関のうちの 2 機関が、どちらか一方の農薬のみを、4 機関が両農薬を分析していた。後者のうちの 3 機関では、両農薬の報告値が平均値から同じ側に偏りがあり、1 機関では両農薬の報告値が平均値から異なる側に偏っていた。外れ値を報告した機関数の差は、フェニトロチオンの設定濃度がイプロベンホスの設定濃度の 2/5 倍だったために、GC/MS 分析において妨害成分の影響を受け易く、検量線のより低濃度側を使って定量する必要があったことが関係していると推量される。

詳細項目の分析に関する様々な要因に関して、結果との解析・評価においてどちらかの農薬あるいは両農薬で統計的な有意差が見られた項目の概要を下表にまとめて示す。

表 2-2-2-4(1) 平均値又は室間精度 CV で有意差が認められた分析に係る要因  
(有意差が見られた統計値：水準を不等号で示す)

要因と水準	イプロベンホス	フェニトロチオン	評価
環境媒体の農薬成分の分析経験有無	室間精度 CV : 「有」 < 「無」	室間精度 CV : 有意差なし、イプロベンホスと同様の傾向はみられる。	両農薬で回答数「無」が 4 しかなく、該当する機関の結果が偶発的に影響した可能性が考えられる。
食品の農薬成分の分析経験有無	室間精度 CV : 「有」 < 「無」	室間精度 CV : 「有」 < 「無」	食品中農薬分析の経験は水中農薬分析の精度向上に効果があった可能性がある。
試料中有機溶媒濃度 (%)	室間精度 CV : 「0.1 以上 0.5 未満」 < 「0.5 以上 5 未満」	室間精度 CV : 有意差なし、イプロベンホスと同様の傾向はみられる。	対象農薬と同程度の疎水性を有する農薬では制御が重要な要因と考えられる。
希釈後保存日数(日)	室間精度 CV : 「7 未満」 < 「21 以上」	室間精度 CV : 有意差なし、イプロベンホスと同様の傾向はみられる。	
抽出操作実施の有無	平均値 : 「有」 < 「無」	平均値 :	前処理「無」は機器測定を LC/MS/MS で行ったことを意味するが、無の回答数

		有意差なし、イプロベンホスと同様の傾向はみられない	が一桁であり、有意差は偶発的に起こった可能性が考えられる。
固相抽出法、前処理-試料量	平均値： 「300 mL以上1000 mL未満」 未満<「100~200 mL未満」	平均値： 「300 mL以上1000 mL未満」 未満<「100~200 mL未満」 ・「200 mL以上300 mL未満」	有意差が見られた水準の回答数は25を超えており、低い濃度あるいは高い濃度を報告した機関が各水準に偶発的に含まれたとは考えにくい、固相抽出の原理及び操作性の視点からは説明できない現象である。
溶媒抽出法： 前処理-溶媒抽出-溶媒量（2回目）	平均値： 有意差なし、溶媒量を多くすると低くなる傾向が見られる	平均値： 「100 mL以上500 mL未満」 <「50 mL未満」	この結果は、水試料と無極性有機溶媒の体積比及び回数が抽出効率に影響することの証左と考えられる。
溶媒抽出前処理-洗い込み回数	室間精度 CV： 「2」>「3」	室間精度 CV： 有意差なし、回数を増やすと小さくなる傾向が見られる	
固相抽出前処理-固相の脱水・乾燥の有無	室間精度 CV： 有意差なし、フェニトロチオンと同様にその他乾燥「有」の室間精度 CV はアセトン抽出乾燥「有」に比べて小さい	室間精度 CV： アセトン抽出・固相乾燥「有」>その他抽出・固相乾燥「有」	固相乾燥を行わなかった機関数が1機関しかなかったため、左記は溶出溶媒の種類がちがいを反映していると考えられる。
固相抽出前処理-洗い込み回数	室間精度 CV： 有意差なし、回数を増やすと小さくなる傾向は見られない	室間精度 CV： 1回>3回	フェニトロチオンで認められた結果は、偶発的なものだった可能性がある。
固相抽出前処理-固相乾燥-遠心分離時間 (hr)	室間精度 CV： 「0.1未満」>「0.3以上0.5未満」	室間精度 CV： 有意差なし、イプロベンホスと同様の傾向が見られる	固相抽出法では、通液後の固相カートリッジの乾燥が精度管理上重要なことの証左と考える。とくに通気乾燥時間では「0.5以上」の室間精度 CV が最も小さかったことは精度向上のヒントになる。
固相抽出前処理-固相乾燥-通気時間 (hr)	室間精度 CV： 「0.1以上0.2未満」>「0.5以上」	室間精度 CV： 有意差なし、イプロベンホスと同様の傾向が見られる	
前処理-固相抽出-抽出溶媒の種類	室間精度 CV： 有意差なし、フェニトロチオンと同様の傾向が見られる	室間精度 CV： 「その他」<「アセトン」	2種類の抽出溶媒を用いることで抽出効率が安定した可能性が考えられる。
GC/MS-注入量	平均値： 有意差なし、フェニトロチオンで見られる傾向は見られない	平均値： 「5 μL以上」<「1 μL以上2.5 μL未満」	合理的な説明ができない。
GC/MS-注入方式	平均値： 「スプリットレス」<「パルスドスプリットレス」 室間精度 CV： 「スプリットレス」>「パルスドスプリットレス」	平均値： 有意差なし、平均値・室間精度 CV 共にイプロベンホスと同じ傾向が認められる	イプロベンホスがフェニトロチオン以上に注入口汚染の影響を受けやすい農薬であることとの関連が疑われる。
定量用イオン (m/z) 及びトランジション	平均値： 有意差なし	平均値： 「109」<「277」>「109」を除く他種のイオン及びトランジション	設定濃度のちがいが夾雑ピークの影響の受け方のちがいとして現れた可能性が考えられる。
確認用イオン (m/z) 及びトランジション	室間精度 CV：	室間精度 CV： 「LC/MS/MS:278」>「125」	定量イオンに関しても LC/MS/MS 法の室間精度 CV

	有意差なし、フェニトロチオンと同様に 「LC/MS/MS: 289>91」 ＜他のイオンという傾向が見られた	＜他のトランジション及びイオン	が小さい傾向が両農薬で認められた。分析方法の種類に関して行った解析でLC/MS/MS法の室間精度CVに関する優位性が認められず、ここでトランジション又はイオンについて設けた水準間で認められた理由は、分析法についての回答に実際に行った分析法と異なる回答があったためと考えられる（添付データから確認できた）。
標準液の作製-標準原液-調製方法	平均値： 有意差なし、フェニトロチオンと同様の傾向が見られる	平均値： 「混合標準液を購入」＜「単品標準液を購入」および「原体を購入」	「混合標準液を購入」では原液の調製、保管状態の影響を受けにくいことの効果が表れた可能性がある。
標準原液調製溶媒の種類	室間精度 CV： 「ヘキサン」＜「ジクロロメタン」；「ヘキサン」＜「アセトン」	室間精度 CV： 有意差なし、イプロベンホスと同様の傾向はみられない	合理的な説明はできなかった。
検量線作成用標準液-混合種類数	平均値： 「10未満」＞「50以上100未満」、他水準間の大小関係はフェニトロチオンと同様	平均値： 「10未満」＞「10以上50未満」および「50以上100未満」；「10以上50未満」＞「50以上100未満」	この解析結果は、標準液中の農薬相互のマトリックス効果が発生し定量結果に影響したことを暗示している。この種のマトリックス効果を回避、あるいは補正可能な定量方法の確立が望まれる。
検量線作成用標準液-調製溶媒	室間精度 CV： 有意差なし、フェニトロチオンと同様の傾向	室間精度 CV： 「ヘキサン」＞「ジクロロメタン」；「ジクロロメタン」＜「アセトン」	検量線作成用標準液と検体試料の溶媒種類を同じにすること室間精度向上に有効である。
内標準調製からの経過日数(日)	平均値： 「30未満」＜「180以上」	平均値： 有意差なし、イプロベンホスと同様の傾向なし	内標準調製からの経過日数と定量値の算出には直接的な関係がなく、偶発的な統計解析結果と思われる。
検量線検出下限値-算出方法	平均値： 有意差なし、フェニトロチオンの傾向とは逆の関係がみられた	平均値： 「標準液の繰り返し測定値の標準偏差σを用いた方法」＜「装置ブランク試料繰り返し測定値の標準偏差σを用いた方法」	定量下限値の算出方法と定量値の算出には直接的な関係がなく、「装置ブランク試料繰り返し測定値の標準偏差σを用いた方法」の回答数も3と十分ではないことから、偶発的な統計解析結果と思われる。
定量方法	室間精度 CV： 有意差なし、フェニトロチオンと同様の関係がみられた	室間精度 CV： 「内部標準法」＜「絶対検量線法」	内標準使用のメリット（注入量変化の補正、GC/MS感度変動補正）が発揮されたと推察される。
内標準の使用の有無	室間精度 CV： 有意差なし、フェニトロチオンと同様の傾向が認められた	室間精度 CV： 「有」＜「無」	この解析結果は、定量方法で認められた傾向を支持する。

内標添加量	室間精度 CV : 有意差なし、フェニトロチオンと同様の傾向が認められた	室間精度 CV : 「1.0 ng 未満」および「10 ng 以上 100 ng 未満」 < 「1000 ng 以上」	両農薬で「1.0 ng 以上 10 ng 未満」では「1.0 ng 未満」および「10 ng 以上 100 ng 未満」よりも室間精度 CV は大きく、明確な傾向はみられなかった。
試料の指示値と検量線最高濃度の指示値の比	平均値 : 「0.75～1」 > 「0.25 未満」  室間精度 CV : 「0.25 未満」、「0.25 以上 0.5 未満」、「0.5 以上 0.75 未満」及び「1 以上」 > 「0.75～1 未満」	平均値 : 有意差なし、イプロベンホスで見られた傾向は認められなかった  室間精度 CV : 有意差なし、イプロベンホスで見られた傾向は認められなかった	本要因に対して2種の農薬で異なる傾向が認められた原因は不明。検量線作成に用いた近似方法（一次、二次、重みづけの有無）で試料の指示値を分けて検定すれば、この比と精度との関係が見えてくる可能性がある。

要因としての分析経験で認められた有意差に関して、食品中の農薬の分析は複雑な抽出及びクリーンアップ工程で構成され、加えて、マトリックス効果対応が求められる。こうした経験は、水道水中の農薬の分析経験以上に水中農薬の分析の室間精度 CV を低下させるのに有効であると考えられる。

本調査において、農薬の固相抽出の操作の中で、通水後の固相カートリッジの乾燥操作と溶出溶媒の選択が室間精度に密接に関係するという解析結果が得られた。分析技術習得のために実施する添加回収試験で満足な回収率が得られない場合は、乾燥方法と時間、抽出溶媒の種類について検討することを推奨したい。このことは、多成分農薬の一斉分析法に対しても当てはまると考える。

GC/MS 法を採用した機関の約 1/4 が GC 注入法にパルスドスプリットレス法を採用していた。それらの機関の室間精度 CV はスプリットレス注入を行った機関よりも低い傾向が見られた。パルスドスプリットレス注入法には、注入量を増やすことができる、注入ロライナーへの吸着・分解を低下させる効果があるので、注入方法の変更が期待される。ただし、パルスドスプリットレス注入法に変更する場合、スプリットレス注入ではピークをシャープにするために用いている溶媒効果を利用することはできないので、GC オープン昇温条件の初期温度を使用溶媒の沸点以上に設定する必要がある。

標準液の調製方法に関する解析では、原液調製方法（入手元）、調製溶媒、測定対象農薬と溶存する農薬の種類数が平均値、室間精度 CV に強く影響するという結果が得られた。参加機関には、機器分析に供する試料溶液の主（80%以上）溶媒と検量線作成用標準液の溶媒の種類を同じにすること、共存する農薬も試料マトリックスとして対象農薬のレスポンスに影響することを注意喚起したい。

検量線の濃度範囲外で定量した機関が複数あった。今後、参加機関が自主的に検量線の適正を評価する際には検量点の数（直線近似の場合 5 点以上、2 次近似の場合 7 点以上）、 $r^2$  値が 1 に近い（0.995 以上）こと、全検量点の乖離率が 15%以下になっていることのチェックを期待したい。本調査では、イプロベンホスの検量線に両対数近似曲線を用いた機関が 1 回答あった。両対数近似曲線の適正について知見が集積されているとは思われないので、この分野の研究の進展に注視したい。ちなみに、当該機関が報告した平均値、室内精度に問題はみられなかった。

今回の調査では、試料にマトリックスを添加しておらず、これまでもマトリックスの定量値の精度への影響についての調査はされていない。環境水質中の農薬分析の精度をより実状に近い形で把握し、合わせてマトリックス効果を制御する技術を向上させるために、今後、マトリックスを添加した試料を用いた調査を実施する必要がある。

## 2. 3 共通試料3（底質試料：PCB及び総水銀）

### （1）PCB

#### （a）外れ値等の棄却原因の解析

##### 1) 全体の傾向

分析試料は、海域において底質を採取し、約50℃において乾燥して調製したものであり、ふるいを通した部分を集め、さらに混合・均質化し、100 mLのガラス製の瓶に約60 gを入れたものとして、国立研究開発法人産業技術総合研究所（以下、「産総研」という。）より入手した試料を、参加機関には共通試料3として配布した。乾燥減量は3%前後である。

分析方法は、「底質調査方法」（平成24年8月、環境省水・大気環境局）又は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成10年10月、環境庁水質保全局水質管理課）に定める方法により分析する。また、上記に加えて「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル（第3版）」（平成23年5月環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課）（注）、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」（平成20年3月環境省水・大気環境局水環境課）に準拠した方法により分析する。

具体的には、前処理（抽出、クリーンアップ）操作、ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)又はガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)による測定操作となっている。

前処理操作及び測定操作の内容は、「底質調査方法」又は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル」で若干異なる部分もあり、それぞれの方法の概要を表2-2-3-1(1)に示す。

「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル」は目標定量下限値を0.15 mg/kgに設定している。共通試料3に適用するには、試料量を増やす、最終検液の濃縮率を大きくするなど、定量下限値を小さくする必要がある。しかし、そうした場合にクリーンアップ処理が機能しなくなる（例えば、マトリックスの量がカラムクロマトグラフの容量をオーバーする）ことが問題になる可能性があるため、分析法を一部変更するときは、PCBの回収率、クリーンアップ効果を本分析前に確認しておく必要がある。

前処理については、抽出操作は事前にアルカリ分解を行った後、ヘキサンによるPCBの抽出を行う。次のクリーンアップ操作は、硫酸処理を行った後、シリカゲルカラムによる分画処理を行う。その後、必要に応じて、還元銅等を用いて硫黄処理等を行う。

測定操作については、＜パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)＞、＜キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)＞、＜キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)＞又は＜キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)＞を行う。なお、ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)については、パックドカラム、キャピラリーカラムとも係数法により定量する。

表2-2-3-1(1) PCBの分析方法（推奨方法）

分析方法	前処理		機器測定	定量
	抽出操作	クリーンアップ操作（注） （ ）内の処理は必要に応じて行う		
底質調査方法	アルカリ分解 ヘキサン抽出	硫酸処理 シリカゲルカラムによる処理 (硫黄処理)	パックドカラム-GC/ECD	係数法
			キャピラリーカラム-GC/ECD	係数法、内部標準法
			キャピラリーカラム-GC/QMS キャピラリーカラム-GC/HRMS	
外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	アルカリ分解 ヘキサン抽出	硫酸処理 シリカゲルカラムによる処理 (HPLCによる処理) (硫黄処理)	キャピラリーカラム-GC/QMS キャピラリーカラム-GC/HRMS	内部標準法
絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル	規定されていない	硫酸処理 シリカゲルカラムによる処理 (加熱) 多層シリカゲルカラムによる処理 アルミナカラムによる処理 ジビニルベンゼン-メタクリレートポリマーカラムによる処理 ゲルパーミエーションクロマトグラフによる処理 スルホキシドカートリッジカラムによる処理	キャピラリーカラム-GC/ECD	係数法、内部標準法
			キャピラリーカラム-GC/MS/MS	内部標準法
			キャピラリーカラム-GC/NCI-MS	係数法、内部標準法
			キャピラリーカラム-GC/HRMS	内部標準法

（注）底質の前処理（クリーンアップ操作）については、「底質調査方法」（平成24年8月）、「底質調査方法」（平成13年8月）、「底質調査方法」（昭和63年9月）、外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルにより若干の異なる部分があり、表には全ての操作を示している。

回答数は総PCBで121であり、鉛等の基本精度管理調査の項目に比べて少なかった。分析方法別の回答数は表2-2-3-1(2-1)～(2-3)のとおりである。

抽出操作については、大部分(90.9%)は推奨方法のアルカリ分解-ヘキサン抽出であった。他に、トルエンによるソックスレー抽出などがあり、このトルエンによるソックスレー抽出は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定されている方法と同様である。

液-液抽出を採用した機関は、1回60分間のアセトン振とう抽出を行っていた。当該機関の報告値は、外れ値等棄却後の平均値に比べ3割強低値になった(53.5 μg/kg)。その原因としては、測定時にS/Nが低い成分を定量対象から除外した影響も考えられたが、抽出効率に問題があった可能性も考えられた。

表 2-2-3-1(2-1)分析方法別回答数(抽出操作:PCB)

分析方法(抽出操作)	回答数
1. アルカリ分解-ヘキサン抽出	110
2. ソックスレー抽出	6
3. 液-液抽出	1
4. 高速溶媒抽出	3
5. その他	1
合計	121

(注) 表中の「液-液抽出」とは、底質から溶媒で直接振とう抽出することである。

クリーンアップ操作については、78.5%が硫酸処理、61.2%がシリカゲルクロマトグラフィーによる処理を行ったという回答であった。多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー、硫黄処理がそれらに次いで多く、他にフロリジル、アルミナ等を組み合わせてクリーンアップが行われていた。

表 2-2-3-1(2-2) 分析方法別回答数(クリーンアップ操作:PCB)

分析方法(クリーンアップ操作)	回答数
1. 硫酸処理	95
2. シリカゲルカラムクロマトグラフィー	74
3. 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー	36
4. 硫黄処理	34
5. アルミナカラムクロマトグラフィー	11
6. フロリジルカラムクロマトグラフィー	9
7. ゲルろ過クロマトグラフィー	1
8. その他	4

測定方法については、パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)52.9%、キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)40.5%であり、これら2方法で90%以上となっていた。キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)は1.7%、キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)は5.0%と若干であった。

表2-2-3-1(2-3) 分析方法別回答数 (測定操作)

分析方法 (測定操作)	回答数
1. パックドカラム-GC/ECD	64
2. キャピラリーカラム-GC/ECD	49
3. キャピラリーカラム-GC/QMS	2
4. キャピラリーカラム-GC/HRMS	6
合計	121

PCBの分析結果 (参加機関の平均値) は、検出下限未満は無く、Grubbsの検定による外れ値は4回答 (大きい値)、平均値の0.113倍以下の値による外れ値は8回答であった。外れ値を除くと、回答数109、平均値82.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度CVは44.2%であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

Grubbsの方法による外れ値4 (いずれも大きい値) は、いずれもパックドカラム-GC/ECDを採用していた。極端に小さい値 (平均値の0.113倍以下) の8回答全てが、単位の誤り ( $\text{m g}/\text{kg}$ ) で報告したとアンケートで回答した。

表2-2-3-1(3) 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 ・抽出・クリーンアップ ・測定	アンケート調査での 当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値 の原因・理由
A	平均値の 0.113 倍 以下	・アルカリ分解-ヘキサ ン抽出 ・硫酸処理、シリカゲル カラム ・ パックドカラム-GC/ECD	濃度の算出 (計算間 違い) について、濃 度計算時のメスアッ プ量の間違い。 結果の報告 (記載間 違い) について、濃 度換算の間違い。	・報告値は3桁ずれており、単位間 違いはアンケートのとおり。 ・添付されたKC-mix標準液のOV-1 クロマトグラムから、GC-ECDのコン ディション及び分析者のピーク同 定に問題はないと判定した。 ・底質試料のクロマトグラムから、 前処理・クリーンアップ操作に問題 はないと判定した。 ・試料のピーク同定に関して、 <i>p, p'</i> -DDEをピーク#12として誤同定し ていたが、他ピークの同定に明白な 問題は認められなかった。 <i>p, p'</i> -DDE 分の過大評価分は、単位修正後の濃 度では、+11%程度と見積もられる ことから、報告値が低値になった原 因ではない。 ・以上から、報告値が低値になった 原因としては、最終濃度計算式の誤 り、KC-mix標準液濃度の誤りが考え られる。
B	平均値の 0.113 倍 以下	・アルカリ分解-ヘキサ ン抽出 ・硫酸処理、フロリジル カラム ・ パックドカラム-GC/ECD	単位の間違い( $\text{mg}/\text{kg}$ の値で報告) 標準液の溶媒が揮散 し、濃度が高くなっ ていた可能性がある 水分が8%と多めだ った。	・報告値は3桁ずれており、単位間 違いはアンケートのとおり。 ・底質試料のクロマトグラムから、 ピーク#8以前より早く溶出する成 分を定量するには、より効果的に夾 雑物を除去可能なクリーンアップ 法の適用が必要だったと考えられ る。 ・当該機関のピーク同定には誤り がないことから、計算ミス (単位変 換の誤り) が疑われた。 ・また、当該機関は、ピークが検出

機関	分析結果	分析方法 ・抽出・クリーンアップ ・測定	アンケート調査での 当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値 の原因・理由
				されなかったPCB成分のピーク高さに一律500を代入している。そのため、総濃度は若干(1.4%) 過大評価になっている。
C	平均値の 0.113 倍 以下	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・キャピラリーカラム-GC/ECD	通常、分析結果をmg/kgで報告しているため、 $\mu\text{g/kg}$ ではなく通常の単位(mg/kg)で報告してしまった。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・報告値は3桁ずれており、単位間違いと思われる。</li> <li>・底質試料のクロマトグラムから、GC-ECD のコンディション、前処理・クリーンアップ操作に致命的な問題はなかったと判定する。</li> <li>・標準試料のクロマトグラムが添付されていないので、底質試料のピーク同定の誤りを0V-1カラム装着ECDクロマトグラムのパターンを基に評価を試みた結果、明白な誤りはなかったと推測された。</li> <li>・以上から、報告値が低値になった原因としては、最終濃度計算式の誤り、KC-mix標準液濃度の誤りが考えられる</li> </ul>
D	平均値の 0.113 倍 以下	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・シリカゲルカラム ・バックドカラム-GC/ECD	報告値の単位は「 $\mu\text{g/kg}$ 」での報告となっていたが、分析者は基準値との比較で通常使用している「mg/kg」と思い込んでしまったため、1/1000倍の値で算出してしまった。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・報告値は3桁ずれており、単位間違いはアンケートのとおり。</li> <li>・クロマトグラムが提出されておらず、原因を推測することができなかった。</li> </ul>
E	Grubbs大	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・バックドカラム-GC/ECD	汚染、標準液濃度の差異、チャート類の読み間違い。 再分析実施予定	<ul style="list-style-type: none"> <li>・KC-mix標準試料のピーク同定に関して、リファレンスクロマトグラムに比べてピーク分離が不十分だった#5、#10を定量対象から除外したのは、やむを得なかったと判断する(カラム交換等を行い、リファレンスと同等の分離を実現することが望ましい)。</li> <li>・底質試料に関して、ズレ時間が前後のピーク以上に大きかった#3は同定しない、保持時間のズレが他のピークに比べて大きかった#19、20は同定しないのが適当だったと判定する。</li> <li>・定量対象ピーク修正後の濃度は、5%増になり、当該機関が外れ値となった原因ではない。</li> <li>・したがって、報告値が大きくなった原因としては、最終濃度計算式の誤り、KC-mix標準液濃度の誤りが考えられる。</li> </ul>
F	Grubbs大	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理 ・バックドカラム-GC/ECD	サンプル採取量を少なく取りすぎた	<ul style="list-style-type: none"> <li>・試料量が少ないとクロマトグラムの感度が小さいため、定量値が不正確になる可能性がある。</li> <li>・クロマトグラムは提出されていないため確認できず。</li> </ul>
G	Grubbs大	・アルカリ分解-ヘキサン抽出	クリーンアップ(硫	当該機関の同定結果におけるKC-

機関	分析結果	分析方法 ・抽出・クリーンアップ ・測定	アンケート調査での 当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値 の原因・理由
		ン抽出 ・硫酸処理、シリカゲル カラム ・バックドカラム- GC/ECD	酸処理)の不足 検出器がECDのため、 残存した共存物質が PCBとして算出され た	mix標準との保持時間差は、#9で 0.004分短かったのに対して#10で 0.16分遅くなっており#10は夾雑 ピークと判定される。 ・また、PCB製品の中で存在割合 (CB0%)が比較的大きい#4が不検 出で存在割合が3割程度少ない#2 と5が底質試料から検出される可 能性は低いので#2と5は夾雑ピー クであるとみなす方が適当である。 ・このようなクロマトグラムが得 られた場合は、クリーンアップ法を 修正(追加)して再分析する必要あ る。試料量等の制限があって再分析 できない場合は、ピーク#15~21に ついて定量するしかない。 ・この場合の7本のピークのΣ CB0%28.8、ΣCB2%8.39を用いて濃 度を算出するとGC-ECD 供試試料の 濃度は、170μg/kgと見積もること ができる(報告値の平均値は286 μ g/kg)。
H	平均値の 0.113 倍 以下	・アルカリ分解-ヘキサ ン抽出 ・硫酸処理、シリカゲル カラム ・バックドカラム- GC/ECD	濃度はmg/kgで算出 していたため、指定 された濃度表示の 1000倍の数値を結果 報告として算出し た。	・報告値は3桁ずれており、単位間 違いはアンケートのとおり。 ・当該機関は、PCBと同定した22本 のピーク高さの合計を用いて総PCB 濃度の算出していた。 ・PCBのECD感度(単位注入重量で当 たりのピーク高さ)は、ピーク毎に、 また昇温条件等のGC条件によって 変化するので、ピーク毎に濃度を求 め、次にそれらを合算して総濃度を 算出する必要があった。
I	平均値の 0.113 倍 以下	・アルカリ分解-ヘキサ ン抽出 ・硫酸処理、シリカゲル カラム ・バックドカラム- GC/ECD	単位をmg/kgで報告 した。	・報告値は3桁ずれており、単位間 違いと思われる。単位修正後の報告 値はやや小さい。 ・クロマトグラムは提出されてい ないため確認できず。
J	Grubbs大	・アルカリ分解-ヘキサ ン抽出 ・硫酸処理、シリカゲル カラム ・バックドカラム- GC/ECD	原因不明	・参加機関は、KC-mix標準試料のピ ーク#2以降の同定を間違えていた (一ずれていた)。底質試料につい て、同じくピークパターンを基に同 定したピーク#16~18について、標 準との間に保持時間に+0.78分ズレ があり、GC-ECDのコンディション及 び試料のクリーンアップが不十分 だったといえる。 ・#16以前に溶出するピークの保 持時間は0.78×保持時間/11.77 (分)程度の遅れが、#18以降に溶 出するピークの保持時間は、0.78分 以上の遅れが生じると仮定して再 同定した。また、ピーク#4と#9は 前後のピークに比べて大きいパタ ーンが見られることを基準に同定

機関	分析結果	分析方法 ・抽出・クリーンアップ ・測定	アンケート調査での 当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値 の原因・理由
				した。 ・その結果、底質試料のピーク#1～14は、KC-mixのパターンと異なるので、PCBピーク判定に信頼を置けず同定しないこととして、再計算した濃度は、159 $\mu\text{g}/\text{kg}$ となった。
K	平均値の 0.113 倍 以下	・アルカリ分解-ヘキサ ン抽出 ・硫酸処理、多層シリカ ゲルカラム ・パックドカラム- GC/ECD	単位の間違い(mg/kg の値で報告)	・報告値は3桁ずれており、単位間 違いはアンケートのとおり。 ・KC-mix標準試料と底質試料と保 持時間のずれから、当該機関が同定 したピーク#2, 3, 6, 11, 23, 24 は定量対象としない。保持時間が0. 157分ずれていた#20に関しては、 このピークを構成する異性体・同族 体の組成がKC-mix標準と底質試料 とで変化した可能性があるので同 定した。 ・また、#12は <i>p, p'</i> -DDEの溶出位 置であり、#13との大小関係がKC- mix標準と異なるので、同定しな かった。 ・再同定したピークの濃度は当該 機関が報告した濃度から約25%少 なくなった。
L	平均値の 0.113 倍 以下	・アルカリ分解-ヘキサ ン抽出 ・硫酸処理、シリカゲル カラム ・パックドカラム- GC/ECD	通常報告の単位を mg/kgで行っていた ため、 $\mu\text{g}/\text{kg}$ である ことに気が付かなか った。	・報告値は3桁ずれており、単位間 違いはアンケートのとおり。 ・クロマトグラムは提出されてい ないため確認できず。

### (b) 要因別の解析

分析結果の解析については、総PCB濃度を対象とし、同族体（1～10塩素化物）別濃度は実施していない。

分析方法（測定操作）別の解析結果は、表2-2-3-1(4)のとおりであり、平均値は、パックドカラムGC/ECDが91.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、キャピラリーカラムGC/ECDが73.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ であり、これら二方法の間で有意差を示した。室間精度CVは測定操作により大きく異なる結果であった。パックドカラムGC/ECDが44.4%、キャピラリーカラムGC/ECDが44.4%であり、これらの方法に比べ有意差を示したのが、キャピラリーカラムGC/HRMSの室間精度であり、11.5%と小さく、測定値にバラツキが少ないことを示していた。

パックドカラムGC/ECDとキャピラリーカラムGC/ECDを採用して、棄却後の総PCBの中央値(80.8 mg/kg)付近の値を報告した各1回答に添付されたクロマトグラム等のデータを比較した結果、それぞれで定量可能なPCBピークのCB0%の総和は、66%と98%だった。対象ピークのCB0%の総和の差は、分析精度に影響すると考えられる（総和が大きければ精度が高い）。底質試料でPCBと同定したピークのKC-mix標準試料との保持時間差の総和は、パックドカラムGC/ECDで平均1.66分（範囲0.16～9.4分、中央値1.21分）だったのに対して、キャピラリーカラムGC/ECDで平均0.56分（範囲0～6.40分、中央値0.56分）だった。この結果は、後者の高いクロマト分離能力が、誤同定の回避に発揮されたことを示唆している。例えば、底質試料からPCBと共抽出される*p, p'*-DDEとPCBピークの分離がキャピラリーGCでは可能だった。

分離能力の違いがPCB濃度には反映されたと推測されるのに対して、室間精度には反映されなかった原因は不明であるが、キャピラリーカラムの液相、GC動作条件に応じてピーク番号ごとにCB0%を割り振る作業が煩雑なことと関係していることが考えられる。

表 2-2-3-1(4) 分析方法（測定操作）による解析（PCB）

分析方法（測定操作）	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/kg}$ )	室間精度	
			SD ( $\mu\text{g/kg}$ )	CV%
1. パックドカラム-GC/ECD	53	91.2	40.5	44.4
2. キャピラリーカラム-GC/ECD	48	73.4	32.6	44.4
3. キャピラリーカラム-GC/QMS	2	69.6	—	—
4. キャピラリーカラム-GC/HRMS	6	86.5	9.97	11.5
	109	82.7	36.6	44.2

以下の要因別解析結果では、測定操作により<パックドカラム-GC/ECD>、<キャピラリーカラム-GC/ECD>、<キャピラリーカラム-GC/QMS(四重極型)>及び<キャピラリーカラム-GC/HRMS(高分解能型)>の4つに分類し、また、分類せず、すべての測定操作をまとめたものを<全体>としている。水準間に平均値、室間精度に違いが見られた内容について、コメントを行った。

#### 1) 分析機関区分

公的機関（都道府県及び市）と民間機関に区分して比較した。<全体>では公的機関11回答のうち、外れ値となった回答は無く、民間機関で110回答のうち12回答（棄却率10.9%）が外れ値となった。外れ値棄却後の平均値は、公的機関（77.0  $\mu\text{g/kg}$ ）と民間機関（83.4  $\mu\text{g/kg}$ ）で差が見られたが、公的機関のうち市の機関の平均値（66.2  $\mu\text{g/kg}$ ）が低いことが影響していた。

公的機関では、ECDを使用した10回答のうち、<パックドカラム-GC/ECD>及び<キャピラリーカラム-GC/ECD>がそれぞれ6回答、4回答であり、これに比べMSを使用した<キャピラリーカラム-GC/HRMS>が1回答と少なかった。民間機関においても、ECDを使用した回答が91回答と大部分を占め、MSによる回答は7回答と少なく、<キャピラリーカラム-GC/QMS>が2回答、<キャピラリーカラム-GC/HRMS>が5回答であった。

#### 2) 国際的な認証等の取得

<全体>では、いずれの水準においても平均値に違いは認められなかったが、室間精度CVについては、ISO 9001~9003（有：34.7%、無：50.1%）、MLAP（有：33.7%、無：49.1%）、品質マネジメント（QMS）（有：11.1%、無：44.8%）の水準においていずれも認証等の取得有で室間精度CVが小さい結果となった。

<パックドカラム-GC/ECD>及び<キャピラリーカラム-GC/ECD>のECDを使用した回答では、ISO/IEC 17025、MLAP及び環境省受注資格などの認証を有とした回答は、有していないとした回答に比べて少なかった。その内訳は、ISO/IEC 17025ではパックド（有：13、無：40）、キャピラリー（有：13、無：35）MLAPではパックド（有：14、無：39）、キャピラリー（有：16、無：32）環境省受注資格ではパックド（有：12、無：41）キャピラリー（有：8、無：40）となった。<キャピラリーカラム-GC/HRMS>のMSによる回答では、MLAP（有：6、無：0）及び環境省受注資格（有：4、無：2）を有している機関が多かった。

#### 3) 分析者の経験度

分析者（前処理担当者と測定担当者）の経験度として、これまでの経験年数を区分して平均値及び室間精度を比較した。〈全体〉では、前処理担当者と測定担当者両者での経験年数（年）が5以上10未満の水準の室間精度CVが、2未満に対して有意に小さくなっていた。同様の傾向が、前処理担当者での〈パックドカラム-GC/ECD〉及び〈キャピラリーカラム-GC/ECD〉のECDを使用した回答に見受けられた。

#### 4) 試料量

試料量2 g未満、2 g以上5 g未満、5 g以上10 g未満、10 g以上20 g未満、20 g以上の水準に分け、分析結果を解析したところ、〈全体〉において試料量の増加に従って、室間精度CVがやや大きくなる傾向にあった。平均値については、やや小さくなる傾向にあった。試料量の増加に従って、ヘキサン転溶時に発生するエマルジョンの量が多くなり、抽出効率が低下する可能性があるが、平均値の偏り、室間精度CVのいずれも統計的に有意な差は認められなかった。

#### 5) 室内分析回数

〈全体〉及び各測定操作において、室内測定回数と分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

#### 6) 分析日数

〈全体〉及び各測定操作において、分析に要した日数と分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

#### 7) CB1%

KC-mix 標準を測定して得られる PCB ピークの重量濃度（CB0%）をピーク高さで除した K 値に試料のピーク高さを乗じた値の表記は、「底質調査法」の表中ではCB1、脚注の計算式ではCB2となっている。JIS K0093「工業用水・工場排水中のポリクロロビフェニル（PCB）試験方法」では、CB2%となっている。「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」の係数法による PCB 定量方法では使用されていない。このため、報告書のCB1%の回答欄に何を記入すればよいかわからなかった機関があった可能性がある。

〈全体〉において、75 以上 100 未満の水準が最も室間精度 CV が小さく（28.7%）なっている。特に 100 以上の水準に対して有意であった。試料のクロマトグラムが標準液のものと近い感度である時にCB1%が100に近づくので、試料は標準液と同じくらいの濃度（感度）で測定することが望ましいと思われる。

#### 8) 分析方法（抽出操作）

抽出方法の多くは「アルカリ分解-ヘキサン抽出」（98回答）であるため、他の水準との比較は難しいが、〈全体〉において、「アルカリ分解-ヘキサン抽出」の室間精度CV(46.7%)に対して「トルエン（ソックスレー等）抽出」（6回答）の室間精度CVが小さく（10.4%）なっている。このことは、「トルエン（ソックスレー等）抽出」は〈キャピラリーカラム-GC/HRMS〉で主に適用されており、「アルカリ分解-ヘキサン抽出」は〈パックドカラム-GC/ECD〉や〈キャピラリーカラム-GC/ECD〉で主に適用されているため、抽出方法の違いが、間接的に室間精度の有意差に反映されたと考えられる。

## 9) 分析方法（クリーンアップ操作）

クリーンアップ操作としては各種の方法があり、回答数の少ないものも多かった。

〈パックドカラム-GC/ECD〉において、シリカゲルカラム処理を実施した回答では室間精度 CV がやや大きく (49.2%)、実施しなかった回答では室間精度 CV が小さかった (25.6%)。逆に多層シリカゲルカラム処理を実施した回答では室間精度 CV が小さく (26.4%)、実施しなかった回答では室間精度 CV が大きかった (47.2%)。多層シリカによる分画処理は不純物を取り分けるのに有効であることが分かる。

〈キャピラリーカラム-GC/ECD〉において、多層シリカゲルカラム処理を実施した回答では室間精度 CV が 48.7%、実施しなかった回答では室間精度 CV が 35.9% であった。アルミナカラム処理を実施した回答では室間精度 CV が 65.0%、実施しなかった回答では室間精度 CV が 39.0% であった。アルミナカラムクロマト処理を実施した 8 回答は、採用した分析法に関して「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル」に準拠したと回答していることから、アルミナカラムは、加熱多層シリカゲルカラムとの組み合わせで使用したと予想される。この組み合わせのクリーンアップ処理工程は、底質抽出液の定容、分取、多層シリカゲルカラムへの負荷、ヘキサン溶出と 2 段階目のアルミナカラムで保持、トルエン溶出からなり、定量計算の式に反映させる必要がある工程が含まれることが、この処理を行った水準の室間精度 CV を大きくした要因になった可能性が考えられる。

## 10) 事前溶出試験

〈パックドカラム-GC/ECD〉において、シリカゲルカラムクロマト処理を実施した 39 回答のうち、事前溶出試験を実施したとしていた回答は 41.0% の 16 回答だった。シリカゲルカラムからの PCB の溶出パターンは、室温や試薬のロットに加えて分析者がシリカゲルをパッキングする癖によっても変化する。「底質調査法」他のマニュアルにおいて事前の溶出試験は不可避と注意喚起されている。事前検討を実施しなかったことがシリカゲルカラムクロマト処理を実施した回答における室間精度 CV を大きくした要因として考えられる。多層シリカゲルカラムクロマト処理を実施した 9 回答のうち、事前溶出試験を実施したのは 22.2% の 2 回答だった。処理実施と室間精度の関係に関してシリカゲルカラムと反対の結果になった原因を追究することはできなかったが、多層シリカゲルカラムについては市販品が普及していることと関係している可能性が考えられた。

一方で、〈キャピラリーカラム-GC/ECD〉において、多層シリカゲルカラムクロマト処理を実施した 19 回答のうち、事前溶出試験を実施したのは 26.3% の 5 回答であり、事前検討を実施しなかったことが多層シリカゲルカラムクロマト処理を実施した回答における室間精度 CV を大きくした要因として考えられる。

## 11) サロゲート内標準物質及びシリンジスパイク内標準物質に関する解析

〈全体〉において、サロゲート内標準物質の種類は、#189 (5 回答)、#169 (4 回答)、13C 標識 PCB (6 回答) の 3 種類であり、#189 と 13C 標識 PCB の室間精度 CV に違い (51.2% と 17.3%) が見られた。

シリンジスパイク内標準物質の種類は、#209 (11 回答)、13C 標識 PCB (7 回答)、ヘキサクロロベンゼン (1 回答) の 3 種類であり、#209 と 13C 標識 PCB の室間精度 CV に違い (60.9% と 16.5%) が見られた。いずれの内標準物質においても、13C 標識 PCB を使用したものが、室間精度 CV が小さかった。

機器測定方法別では、サロゲート内標準物質は、〈キャピラリーカラム-GC/ECD〉では 49 回答中 9 回答、〈キャピラリーカラム-GC/QMS〉では 2 回答中 2 回答 (キャピラリーカラム-GC/MS/MS (M

RS)含む)、<キャピラリーカラム-GC/HRMS>では6回答中5回答が使用していた。

シリンジスパイク内標準物質は、<キャピラリーカラム-GC/ECD>では49回答中11回答、<キャピラリーカラム-GC/QMS>では2回答中2回答(キャピラリーカラム-GC/MS/MS(MRS)含む)、<キャピラリーカラム-GC/HRMS>では6回答中5回答が使用していた。

<キャピラリーカラム-GC/ECD>では、サロゲート内標準物質として#189又は#169が、シリンジスパイク内標準物質として#209又はヘキサクロロベンゼンが使用されていた。その他の質量分析計での回答では、サロゲート内標準物質及びシリンジスパイク内標準物質として13C標識が使用されていた。

<全体>において、サロゲート内標準物質及びシリンジスパイク内標準物質の種類は、機器測定方法とひもづけされていたため、物質の種類に関して設けた水準間で室間精度CVに有意差が認められる結果になった。

## 12) 標準物質

<全体>において、標準物質として、KC-300~KC-600の等量混合物の使用が100回答、1~10塩素化物を各ひとつ以上含む混合物を使用が9回答であった。これらの水準間において、平均値、室間精度とも統計的違いは見られなかったが、GC/MS法を採用した回答数は外れ値等を除くと8回答(表2-2-3-1(4)参照)で、GC/MS法を採用した回答の室間精度CVは有意に小さくなるはずなので、ここでの結果は整合性がとれていない。室間精度CVで有意差が認められなかった理由は、GC/ECD法を採用して「1~10塩素化合物を各ひとつ以上含む混合物を使用」の回答を含めて検定したためであり、この1回答を除いて検定した結果では、KC-300~KC-600の等量混合物の使用における室間精度CVが44.9%、1~10塩素化物を各ひとつ以上含む混合物を使用における室間精度CVが17.4%となり、有意差が見られた。

## 13) 定量方法

<全体>において、定量方法として、絶対検量線法、内標準法あるいはサロゲートを用いた内標準法の3者において、平均値、室間精度とも統計的違いは見られなかった。

## 14) 分析カラムの液相に関する解析

<パックドカラム-GC/ECD>でのカラムは、OV-1(33回答)又はOV-17(15回答)であり、約2:1の割合でOV-1が多く使用されていた。平均値、室間精度とも、液相種類の違いによる有意の差はみられなかった。

<キャピラリーカラム-GC/ECD>では、DB-5、Rtx5等の各種のカラムが使用されており、平均値、室間精度とも、カラム間に有意の差はみられなかった。

<キャピラリーカラム-GC/QMS>では、InertCap 5MS/Sil、Rtx-PCBを使用していた。

<キャピラリーカラム-GC/HRMS>では、HT8-PCBが6回答。平均値、室間精度とも、液相種類の違いによる有意差はみられなかった。

## 15) キャピラリーカラム長さ(m)に関する解析

キャピラリーカラム長さの区分は、20m未満、20m、30m、60mとなっており、60mを使用の大半は<キャピラリーカラム-GC/HRMS>(全体8回答のうち6回答)であり、他はGC/ECDでの使用で20m未満(3回答)、20m(6回答)、30m(37回答)であった。この<キャピラリーカラム-GC/ECD>では、平均値が20m未満(40.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )、20m(105  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )、30m(69.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )で

あり 20 m 未満と 20 m の水準間と、20 m と 30 m の水準間で有意差が見られた。また室間精度 CV でも、20 m (44.9%) と 30 m (32.8%) の水準間で有意差が見られた。理論的にカラムのクロマト分離性能は長さの平方根に比例することから、長いカラムを使用することで、夾雑ピークと PCB ピークの判別が比較的容易になり誤同定を防止できた可能性が考えられた。

#### (c) 過去の結果との比較

PCBの調査の始まりは、昭和59年度に実施された海域底質の乾燥試料からであり、平成22、24年度と継続されている。昭和59年度の結果と比較すると、昭和59年度の<パックドカラム-GC/ECD>での室間精度は、クリーンアップ操作により多少の違いは見られるが室間精度CVは43.4~52.2%の範囲にある。平成22年度の調査においても、同じくパックドカラム-GC/ECD>を用いた場合の室間精度CVは43.7%で、昭和59年の結果と同等の精度である。本年度の調査においても、同じくパックドカラム-GC/ECD>を用いた場合の室間精度CVは44.8%で、昭和59年の結果と同等の精度である。平成22年度の調査では、<キャピラリーカラム-GC/ECD>が用いられるようになっており、その場合の室間精度CVは28.3%と小さくなる。さらに、<キャピラリーカラム-GC/HRMS(高分解能型)>が適用されると、室間精度CVは17.3%まで小さくなる。平成24年度、平成30年度、令和元年度の<キャピラリーカラム-GC/HRMS>の室間精度CVは、順に13.6%、9.15%、11.5%であった。平成24年度からは、良い精度を維持していると考えられる。

表 2-2-3-1 (4) 過去の結果との比較

実施 年度	分析方法		回答数	平均値 ( $\mu$ g/kg)	室間精度 CV%	
	前処理					
	抽出	クリーンアップ				
S59	アルカリ分解 -ヘキサン抽出	シリカゲルクロマト	パックドカラム- GC/ECD (係数法)	43	101	52.2
		アセトニトリル・ヘキサン 分配-シリカゲルクロマト		4	75.6	46.5
		硫酸処理-シリカゲルクロ マト		10	97.3	43.4
		全体		57	98.6	50.5
		シリカゲルクロマト	パックドカラム- GC/ECD (パターン合わ せ法)	1	98.7	-
	前処理					
H22	アルカリ分解-ヘキサン抽出～ 「硫酸処理-シリカゲルクロマト」または「シ リカゲルクロマト」	パックドカラム- GC/ECD (係数法)	92	140	43.7	
		キャピラリーカラム- GC/ECD (係数法)	46	134	28.3	
		キャピラリーカラム- GC/QMS	2	136	-	
	ソックスレー抽出～ 「硫酸処理-多層シリカゲルクロマト」または 「多層シリカゲルクロマト」	キャピラリーカラム- GC/HRMS	15	154	17.3	
	全体		155	140	37.5	
H24	アルカリ分解-ヘキサン抽出～ 「硫酸処理-シリカゲルクロマト」または「シ リカゲルクロマト」	パックドカラム- GC/ECD (係数法)	97	123	45.9	
		キャピラリーカラム- GC/ECD (係数法)	53	115	40.9	
		キャピラリーカラム- GC/QMS	2	109	-	
	ソックスレー抽出～ 「硫酸処理-多層シリカゲルクロマト」または 「多層シリカゲルクロマト」	キャピラリーカラム- GC/HRMS	9	136	13.6	
	全体		161	121	42.8	
H30	アルカリ分解-ヘキサン抽出～ 「硫酸処理-シリカゲルクロマト」または「シ リカゲルクロマト」	パックドカラム- GC/ECD (係数法)	76	88.1	44.8	
		キャピラリーカラム- GC/ECD (係数法)	39	76.9	42.5	
		キャピラリーカラム- GC/QMS	2	94.5	-	
	ソックスレー抽出～ 「硫酸処理-多層シリカゲルクロマト」または 「多層シリカゲルクロマト」	キャピラリーカラム- GC/HRMS	5	85.8	9.15	
	全体		122	84.5	43.2	
R1	アルカリ分解-ヘキサン抽出～ 「硫酸処理-シリカゲルクロマト」または「シ リカゲルクロマト」	パックドカラム- GC/ECD (係数法)	53	91.2	44.4	
		キャピラリーカラム- GC/ECD (係数法)	48	73.4	44.4	
	ソックスレー抽出～ 「硫酸処理-多層シリカゲルクロマト」または 「多層シリカゲルクロマト」	キャピラリーカラム- GC/QMS	2	69.6	-	
		キャピラリーカラム- GC/HRMS	6	86.5	11.5	
	全体		109	82.7	44.2	

表2-2-3-1(5) 過去の結果(外れ値等棄却後)(模擬試料:有機溶媒の試料)

実施年度	分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 CV%	平均値と設定濃度の比	設定濃度 (mg/L)
S50	パックドカラム-GC/ECD (係数法)	32	0.87	17	0.87	1
	パックドカラム-GC/ECD (パターン合わせ法)	76	0.90	13	0.90	
S51	パックドカラム-GC/ECD (係数法)	67	0.577	12	0.96	0.6
	パックドカラム-GC/ECD (パターン合わせ法)	54	0.562	11	0.94	

(d) 総括評価・今後の課題

回答数としては 121 であり、測定操作別には<パックドカラム-GC/ECD>が 52.9%、<キャピラリーカラム-GC/ECD>が 40.5%であり、この2方法で、全体の 90%以上となっていた。<キャピラリーカラム-GC/HRMS(高分解能型)>は 5.0%、<キャピラリーカラム-GC/QMS(四重極型)>は 1.7%であり、GC/MS は全体で約 7%と少なかった。

PCB の分析結果としては、「ND」の回答は無く、Grubbs の方法による外れ値は 4 回答(いずれも大きい値)、平均値の 0.113 倍以下の値による外れ値は 8 回答であった。Grubbs の方法による外れ値は 2 回答(いずれも大きい値)であった。外れ値を除いた回答数は 109、平均値は 82.7  $\mu$ g/kg、室間精度 CV は 44.2%であった。

また、外れ値等となった結果については、「記入間違い」、「計算間違い」が主であった。これらは分析結果の確定作業を慎重に行うことによって、回避することができる。具体的には、確認体制等の内部精度管理を整えることにより、間違い等に気づき、大部分の改善は可能になると考えられる。

クリーンアップ操作については、78.5%が硫酸処理、61.2%がシリカゲルクロマトグラフィーによる処理を行うという回答であった。多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー、硫黄処理がそれらに次いで多く、他にフロリジル、アルミナ等を組み合わせてクリーンアップが行われていた。

測定操作別の結果としては、<パックドカラム-GC/ECD>での室間精度 CV (44.4%) に比べて、<キャピラリーカラム-GC/ECD> (44.4%) は同等の室間精度であったが、<キャピラリーカラム-GC/HRMS(高分解能型)> (11.5%) において良好な室間精度が得られている。昭和 59 年の調査で用いられたパックドカラム-GC/ECD での室間精度 CV (43.4~52.2%) と比較するなら、今年度の<パックドカラム-GC/ECD>での室間精度 CV (44.4%) と同様の値であった。パックドカラム-GC/ECD と、キャピラリーカラム-GC/ECD における大きい室間精度 CV の一因として、妨害ピークの影響が懸念され、十分なクリーンアップと的確なピークアサインが望まれる。ピークアサインで留意すべきポイントとして、「定量対象の PCB ピークの保持時間が標準と試料でずれる場合は、全体に早くなる又は遅くなること」、「底質に残留する PCB ピークパターンは、KC-mix 標準のパターンから大きく逸脱しないこと」、「底質中には DDT 化合物が残留しており、アルカリ分解により  $p, p'$ -DDT が  $p, p'$ -DDE に変化して  $p, p'$ -DDE のピークが現れるので、可能であれば採用した GC 条件下で  $p, p'$ -DDE が溶出する位置を確認しておき、 $p, p'$ -DDE ピークを PCB ピークとして同定しないこと」、をあげることができる。

要因別の解析では、上記の測定操作 (<パックドカラム-GC/ECD>、<キャピラリーカラム-GC/ECD>、<キャピラリーカラム-GC/HRMS(高分解能型)>) の他に、<全体>では分析機関区分(平均値の偏り)、国際的な認証等の取得(室間精度 CV)、前処理担当者及び測定担当者(室間精

度 CV)、CB1% (室間精度 CV)、分析方法 (抽出操作) (室間精度 CV)、サロゲート内標準物質及びシリンジスパイク内標準物質 (室間精度 CV) に有意差がみられた。このうち、抽出操作及び内標準物質で室間精度 CV が小さくなった水準は、測定方法で<キャピラリーカラム-GC/QMS>または<キャピラリーカラム-GC/HRMS>を採用しており、測定方法の違いが室間精度 CV に反映されたものと推察される。

また、<パックドカラム-GC/ECD>では前処理担当者の経験年数 (室間精度 CV)、シリカゲル処理の有無 (室間精度 CV)、多層シリカゲルカラム処理の有無 (室間精度 CV) に有意差が見られ、<キャピラリーカラム-GC/ECD>では分析者の経験度 (室間精度 CV)、多層シリカゲル処理の有無 (室間精度 CV)、アルミナカラム処理の有無 (室間精度 CV)、キャピラリーカラム長さ (m) (平均値の偏り及び室間精度 CV) に有意差が見られた。

<全体>と各測定方法に共通して有意差が見られた項目は前処理担当者の経験年数 (室間精度 CV) であった。

## (2) 総水銀

### (a) 外れ値等の棄却原因の解析

#### 1) 全体の傾向

回答数は192で、外れ値などで棄却した回答数は12回答で棄却率6.25%であった。棄却した回答の内訳は、Grubbsの方法による外れ値のみで、小さい値が8回答、大きい回答が4回答であった。なお、「ND」等の検出不足および平均値の0.131倍以下は0回答であった。外れ値等棄却後の回答については、分析の平均値は0.513 mg/kg、室間精度CVは9.99%であった。分析値のヒストグラムでは、ほとんどの回答が1.0（平均値の相対値）を中心に相対値0.75~1.25の範囲にほぼ対等に分布した。また、分析方法の前処理法については、硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法が最も多く113回答、硝酸・過マンガン酸カリウム分解法が49回答、硝酸・過塩素酸・硫酸分解法が8回答、その他として推奨法の湿式前処理法以外の前処理法が4回答、湿式前処理法を全く行わない加熱気化原子吸光分析のみが6回答であった。

#### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

Grubbsの方法で棄却された12回答へのアンケート結果を表2-2-3-2(1)に示す。

外れ値により棄却した回答数を分析方法の前処理法別で見ると、Grubbs法の小さい値で棄却された8回答は、硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法は4回答、硝酸・過マンガン酸カリウム分解法は3回答、湿式前処理法を全く行わない加熱気化原子吸光分析のみが1回答であった。また、Grubbs法の大きい値で棄却した4回答は、棄却された回答は、硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法は3回答、硝酸・過マンガン酸カリウム分解法は1回答であった。

主な棄却の原因には、前処理時と水銀測定時との分取量比や試料重量換算などの濃度計算の誤りがあった。計算において特に留意すべき数値は、前処理後の試験溶液量(定容量)、水銀測定時の試料溶液の分取量と測定試料量、試料含水率と思われる。含水率については乾燥重量率と取り違えた回答もあった。また、水銀測定では水銀重量単位で定量することもあるが、濃度換算する計算も注意する必要がある。さらに、原子吸光の測定指示値の有効数字桁が2桁しかなく精度が悪くなったと思われる回答もあった。

この他に、小さい値で棄却された中では、分析方法検出下限値が高いため、定量性が不十分と考えられた回答もあった。また、水銀標準液の長期間保管も報告されているが、低濃度での保管は損失の可能性もあるため、水銀濃度の保存性を確認しておく方が良いと考えられる。さらに、加熱気化原子吸光法を選択した場合、試料条件および分析条件によっては高感度分析が可能となることもある。この場合は試料量が非常に少なくなるため、分析データの試料代表性を確認する必要があると思われる。

表 2-2-3-2(1)

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	還元気化原子吸光法 ・硝酸・過マンガン酸カリウム還元分解	塩化物イオンを除去するため、塩化ヒドロキシルアンモニウムを過剰に加え、窒素を注入した際に水銀が揮散したと推察する。	回答データが少なく、また、濃度計算式の記述が無いため、原因は特定できなかったが、アンケート回答の可能性もあると思われる。

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
B	Grubbs 小	・還元気化原子吸光法 ・硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解	(回答なし)	回答データが少なく、また、濃度計算式の記述が無いため、原因は解析できなかった。
C	Grubbs 大	・還元気化原子吸光法 ・硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム分解	分析機器の調整不足 分析器の再調製からの再測定を行う	アンケート回答が原因の可能性もあるが、その他に、回答データからは、標準溶液や検量線溶液の保管日数が経過しており、水銀の濃度変化がないか確認した方がよいと思われる。
D	Grubbs 小	・加熱気化原子吸光法 ・前処理を行わずに加熱気化原子吸光法による分析	(回答なし)	回答データが少なく、また、濃度計算式の記述ができていないため、原因の推定ができなかった。分析方法検出下限値が高いため定量性が不十分の可能性もある。また、試料量が非常に少ないため、分析データの試料代表性も確認する必要があると思われる。
E	Grubbs 小	・還元気化原子吸光法 ・硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム分解	試料溶液を5倍希釈、塩化スズ(Ⅱ)添加量を2倍としたところ、分析値が改善した。報告値は共存物質の影響により、水銀の還元が不十分であったと推測される。	回答データが少なく、また、濃度計算式も説明が不足していて、原因は特定できなかった。アンケート回答が原因の可能性もあると思われる。
F	Grubbs 小	・還元気化原子吸光法 ・硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム分解	分解時間が短かったかもしれない。 試料をもう一度試験しなおし、水銀の前処理時間について確認する。	回答データからは原因は特定できなかったが、空試験値が高く、また、ピーク高さ値の有効数字桁が少ないため定量性が低下する可能性があるため確認したほうが良いと思われる。
G	Grubbs 小	・還元気化原子吸光法 ・硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解	検量線の吸光度が前後の同じ分析の吸光度と差異があった。標準液濃度の調整が間違っていた可能性が高い。	回答データが少なく、また、濃度計算式が無いため、原因は特定できなかった。アンケート回答から標準液濃度の調整不良の可能性もあるが、その他に装置検出下限値が高く定量への影響を確認したほうが良いと思われる。
H	Grubbs 大	・還元気化原子吸光法 ・硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム分解	実際の希釈倍率と野帳に記載した内容が異なっていた可能性がある	回答データが少ないため原因特定はできなかったが、アンケート回答の可能性もあると思われる。
I	Grubbs 小	・還元気化原子吸光法 ・硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム分解	2時間の加熱中に過マンガン酸カリウムの色が消失してしまった	回答データが少なく、また、濃度計算式の説明が不足のため、原因の推定

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
				ができなかった。アンケート回答の可能性もあると思われるが、その他に、標準液調製から長期間経過しており濃度の確認が必要と思われる。
J	Grubbs 大	・還元気化原子吸光法 ・硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解	調製した濃度より 10 倍高い数値で検量線を作成した。	濃度計算式の説明不足などがあり、データからは原因の特定ができなかった。アンケート回答の可能性もあると思われるが、その他に、検量線上限を超えて定量している点も確認すると良いと思われる。
K	Grubbs 小	・還元気化原子吸光法 ・硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム分解	前処理後の定容量を 50 mL から 100 mL に変更したが、計算時に定容量 50 mL のままで計算してしまった。	回答データが少なく、また、濃度計算式が検証できず原因特定できなかった。アンケート回答の可能性もあるが、その他に含水率値が乾燥重量率値と思われる値と置き換わっている点も確認すると良いと思われる。
L	Grubbs 大	・還元気化原子吸光法 ・硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム分解	濃度算出時の計算式が誤っていた（蒸留後の定容量と分取量の計算が正しく反映されていなかった）。	アンケートで回答された濃度計算の誤りが原因と思われる。測定チャートの方の計算式に誤りがあると思われる。なお、アンケートの濃度計算式で計算すると 0.3 mg/kg 程度と平均値に近づいた。

## (b) 要因別の解析

### 1) 分析機関区分

偏り(平均値の差)及び室間精度に関する検定は行っていないが、棄却後の平均値および室間精度については水準間で大きな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

偏りは水準間で見られないが、全ての資格において有資格の方が無資格より室間精度 CV が小さかった。

### 3) 昨年度の試料数、分析担当者の経験年数

昨年度の試料数については、偏りおよび室間精度の違いは水準間で見られなかった。分析担当者の経験年数については、偏りは水準間で見られないが、室間精度は、原因が推定できないが経験年数の増加に従い大きくなった。

### 4) 分析担当者以外の分析結果の確認、重金属の経験等(廃棄物、土壌、環境水、排水など)

偏り及び室間精度の違いは水準間に見られなかった。

5) 試料量、分析開始までの試料の保存日数、機器測定開始までの試験溶液の保存日数

偏り及び室間精度の違いは水準間に見られなかった。最も多い回答は、試料量は 2 g 未満、試料の保存日数は 7 以上 14 日未満、試験溶液の保存日数は 1 日未満であった。

6) 分析日数

偏りは見られないが、室間精度 CV の違いは見られた。2 日未満は 2 日以上水準よりも大きくなる傾向に分かれた。

7) 分析方法

分析方法は還元気化原子吸光法がほとんどで(約 97%)、残りは加熱気化原子吸光法であった。

8) 測定に使用した水

偏り及び室間精度の違いは水準間に見られなかった。最も多い回答は蒸留水であった。

9) 前処理

最も多い回答数は硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム分解(回答数率 63%)で、次は硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解(23%)で、この二つで回答数率は 90%とほとんどを占めた。これらの水準間では偏りや室間精度の違いは見られなかった。また、硝酸・過塩素酸・硫酸分解や、水準 1~4 以外の前処理、および水準 1~5 の湿式前処理を行わない加熱気化原子吸光分析(水準 6.)は、室間精度 CV は他の水準との違いがあるものの、回答数が少なく明確な傾向は見られなかった。

10) 硝酸、硫酸、過マンガン酸カリウム、ペルオキシ二硫酸カリウムの添加量(前処理)

各試薬の添加量については、添加濃度だけでなく添加体積量によっても変化するため、mol または重量の水準で評価した。硝酸の添加量(mol)については、回答数が少ないが 0.4 mol 以上の平均値がやや大きくなった。そのほとんどが硝酸-過マンガン酸カリウム還流分解法を選択しているが、その中の一部の回答の分析値が 0.65 mg/kg を超える高値で平均値を上昇させたと考えられる。ただし、分解反応に影響する底質試料量当たりの硝酸添加量の比率と分析値の関係は明確な傾向はみられなかった。また、硝酸の添加量が 0.1 mol 未満の場合、室間精度がやや大きくなった。そのほとんどが硝酸-硫酸-過マンガン酸カリウム分解法を選択しているが、底質試料量当たりの硝酸の添加量の比率と分析値との関係に明確な傾向はみられなかった。一方、硫酸の添加量(mol)、過マンガン酸カリウムおよびペルオキシ二硫酸カリウムの添加量(g)については、偏り(平均値の差)及び精度の大きな違いは水準間に見られなかった。

11) 加熱方法、過マンガン酸カリウムの分解(前処理)

加熱方法による偏り及び室間精度の違いは水準間に見られなかった。回答数は水浴が最も多く、次に熱板であった。また、過マンガン酸カリウムの分解はすべての回答で塩化ヒドロキシルアンモニウムが用いられた。

12) 塩化スズ(II) (10%)添加量、硫酸(1+1)添加量(測定)

塩化スズ添加量において、偏りは水準間に見られなかった一方で、室間精度 CV は添加量 0.3 以上 1 mL 未満が小さかった。また、硫酸添加量では、偏りは水準間に見られなかった一方で、室間精度 CV は 0.5 以上 1 mL 未満が小さくなった。これらの水銀の気化反応条件に関わる添加試薬量が過不足なく適量であれば室間精度は小さくなると思われる。

#### 13) 測定方式(測定)

測定方式は、密閉方式と開放送気式にほぼ二分された。水準間の偏りおよび室間精度の違いは見られなかった。

#### 14) 検量線(測定)

検量線用標準液の調製からの測定までの経過日数は、1 日未満がほとんどで(127 回答)、標準液調製溶媒は、希硝酸と L-システイン溶液にほぼ二分された。また、検量線の作成点数のほとんどは 4 点以上であった。これらの項目については、偏り及び精度の違いは水準間に見られなかった。

#### 15) 試料指示値/検量線最高濃度指示値、空試験の指示値/試料指示値

試料指示値/検量線最高濃度指示値は、大きな偏り及び精度の違いは水準間に見られなかったが、0.3 未満で室間精度 CV がやや大きく、1 以上では平均値がやや小さくなり定量性が低くなる傾向にある。また、空試験の指示値/試料指示値は、0.02 以上は平均値や室間精度 CV が大きくなった。当然であるが、空試験は水銀の汚染を抑制して行った方が良いと思われる。

#### 16) 装置検出下限値および算出方法

偏り及び室間精度の違いは水準間に見られなかった。今回は試料中の水銀濃度が分析法検出下限値および装置検出下限値と比較して高く、装置検出下限値およびその算出方法による影響は小さかったと思われる。装置検出下限値の算出方法は、 $3\sigma$  で計算したものが最多であった。

#### 17) 分析法検出下限値および算出方法

偏り及び室間精度の違いは水準間に見られなかった。上記の通り、今回は試料中の水銀濃度が分析法検出下限値と比較して高く、分析法検出下限値およびその算出方法による影響は小さかったと思われる。分析法検出下限値の算出方法は、 $3\sigma$  で計算したものが最多であった。 $\sigma$  の算出方法の濃度や繰り返し回答の一部に、水準間で室間精度に差がみられたが回答が少なく、また、濃度および繰り返し回数が増減による明確な傾向は見られなかった。

#### (c) 過去の結果との比較

過去に底質試料を対象とした調査は参考調査として平成 30 年度で行われた。また、水質試料は平成 12、30 年度、土壌試料は平成 14、18 年度に行われた。過去の結果との比較を表 2-2-3-2(2) に示す。今年度の結果を平成 30 年度と比較すると、同種類の試料および同程度の濃度条件下において室間精度 CV は小さくなり、外れ値による棄却率は低下した。今年度は前年度に比べ、やや良好な結果を得た。また、平成 14 年度の土壌試料の調査と比較すると室間精度 CV は小さくなった。今年度試料の水銀濃度が高いことの影響を考慮しても、分析技術の向上が窺えた。

表 2-2-3-2(2) 過去の結果(外れ値等棄却後)との比較

実施年度	試料	主な水銀源	棄却	回答数	平均値(注)	室間精度		棄却率(%)
						SD(注)	CV%	
H12	模擬水質(硫酸酸性水溶液)	無機水銀イオン	前	393	0.00225	0.013	577.1	4.1
			後	377	0.000682	0.000107	15.8	
H14	土壌(火山灰土壌)	不明	前	328	0.618	5.9	954.8	6.4
			後	307	0.0483	0.0102	21.1	
H18	土壌(火山灰土壌)	不明	前	359	0.101	0.501	494	3.3
			後	347	0.0583	0.0118	20.2	
H30	底質試料	不明	前	72	0.489	0.182	37.2	9.0
			後	65	0.489	0.056	11.5	
	模擬排水	無機水銀イオン(0.001) アルキル水銀(0.0001)	前	356	0.0147	0.125	853	6.4
			後	333	0.0011	0.0000959	8.74	
R1	底質試料	不明	前	192	0.624	1.4	224	6.3
			後	180	0.513	0.0512	9.99	

(注)水質試料は mg/L、土壌、底質試料は mg/kg

(d) 総括評価・今後の課題

分析方法については、推奨法である底質調査法などで定められている還元気化原子吸光法の回答が約 97%を占めた。また、前処理は、硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法と硝酸・過マンガン酸カリウム分解法にほぼ二分して、その総和は約 90%であった。両分析方法の間では水銀分析値の平均値の偏りや室間精度の違いは見られなかった。この前処理における硝酸の添加量(mol)について、回答数が少ないながら 0.4 mol 以上の平均値が大きく、また、0.1 mol 未満は室間精度 CV が大きくなった。ただし、底質試料量当たりの硝酸添加量の比率と分析値との間に明確な傾向はみられなかった。また、回答数は少ないが(全体で 7 回答、棄却後は 6 回答)、分析方法として加熱気化原子吸光法を選択し、前処理を行わない回答があった。この方法は固体試料中の水銀を高感度に直接分析が可能で、試料及び装置条件によっては 1~10 mg レベルといった非常に少ない試料量で分析可能となる。しかし、試料が不均質であると分析値がばらつく可能性がある。今回の試料は比較的均質性が高いため、少量の試料でも分析値に影響が生じた回答はほとんどなかったが、一般的には、試料の均質性を確認し、分析データの試料代表性を確保する必要がある。この他にも試料からの水銀の加熱気化や金アマルガム上での濃縮・再気化が着実に行われていることにも留意する必要があると思われる。

外れ値はすべて Grubbs の方法で棄却されたものであった。主な棄却原因には、濃度計算の誤り、原子吸光分析指示値の有効数字桁が少ないことなどがあった。濃度計算では、固体試料特有の前処理後の試験溶液量(定容量)、水銀測定時の試料溶液の分取量、試料含水率、水銀の重量測定値からの濃度換算が不十分な回答もあった。

今年度の調査結果を過去の調査と比較すると、平成 30 年度の同種類試料および同程度の濃度条件であったが、室間精度 CV は小さくなり、また、外れ値による棄却率は低下した。今年度は前年度と比べ、やや良好な結果を得た。また、平成 14 年度の土壌試料の調査と比較すると室間精度 CV は小さくなり、今年度試料の水銀濃度が高いことを考慮しても分析装置性能や分析技術の向上が窺えた。