

# 化学物質環境実態調査実施の手引き (平成 20 年度版)

平成 21 年 3 月

環境省総合環境政策局  
環境保健部環境安全課



## はじめに

化学物質環境実態調査は、昭和 49 年以来一般環境中における化学物質の残留状況を継続的に把握することを目的に実施され、その調査結果は、各種化学物質対策に活用されてきた。

本調査は、地方自治体の協力を得て実施されてきたが、その内容は、試料の採取、試料調製、調査対象物質の分析、精度管理の実施及び分析結果の報告等多岐にわたっており、複雑化した調査体系をマニュアル化してほしいとの要望が多数寄せられていた。一方、調査の主要な実施主体となっている地方環境研究所でも、技術力の高いベテラン職員の大量定年退職に直面し、長年培ってきたノウハウや技能を継承することが大きな課題となってきているとともに、分析・測定では民間分析機関の果たす役割も大きくなってきている。このため、環境省では、従来の「化学物質環境実態調査実施の手引き」及び「モニタリング調査マニュアル」の内容を大幅に見直し、両者を統合して新たに「化学物質環境実態調査実施の手引き（平成 17 年度版）」を作成するとともに、「試料の採取及び検体の調製等」の項について具体的にわかりやすく説明し、関連する技術を伝承することを目的に、平成 18 年 9 月に動画を用いた DVD マニュアル（化学物質環境実態調査実施の手引き 試料の採取及び検体の調製方法）を作成した。平成 17 年度版では、「モニタリング調査マニュアル」を基礎として改訂したことから、モニタリング調査を実施する上で必要な項目について詳細な記述がなされていたが、「初期環境調査」、「詳細環境調査」及び「分析法開発調査」を行うための情報は不十分な面があった。このため、今回の改訂では、「初期環境調査」及び「詳細環境調査」を実施していく上で必要な情報をできる限り盛り込むとともに、明文化されていなかった取り決め、暗黙の了解とされていた事項等についても明文化する方向で改訂し、自治体等の職員が初めて本調査に従事する場合でもすみやかに対応できるように配慮した。また、「分析法開発調査」についても、報告書に記載すべき内容を明確化し、分析法が環境調査に適用された際に問題を生じることがないように配慮した。

本書は、第 1 章 化学物質環境実態調査の概要、第 2 章 試料の採取及び検体の調製等、第 3 章 分析・測定、第 4 章 分析法開発調査の 4 章の構成となっており、化学物質環境実態調査に携わる多くの研究者が、各々の目的に沿って読み進められるような編集とした。

本書が、化学物質環境実態調査の円滑な推進に活用されることを祈念するとともに、本書の作成にあたり、地方環境研究所等を中心として、多くの専門家からの多大なるご協力とご理解を頂き、とりまとめることができた次第であり、ここに深く感謝の意を表するものである。

なお、本書中に用いられている分析関係の語句のうち、商品名で示しているものは、適当な一般名が見あたらなかったためであり、環境省においてその商品の使用を推薦することを意味するものではない。

平成 21 年 3 月

環境省総合環境政策局  
環境保健部環境安全課



# 化学物質環境実態調査実施の手引き (平成 20 年度版)

## 目次

第 1 章 化学物質環境実態調査の概要.....	1
1 調査の経緯.....	1
2 調査の目的.....	1
2.1 分析法開発調査.....	1
2.2 初期環境調査.....	1
2.3 詳細環境調査.....	1
2.4 モニタリング調査.....	2
3 調査・検討の流れ.....	2
第 2 章 試料の採取及び検体の調製等.....	5
1 調査計画.....	6
1.1 調査対象物質及び調査対象媒体.....	6
1.2 調査地点及び採取点等.....	6
1.2.1 水質.....	6
1.2.2 底質.....	7
1.2.3 生物.....	8
1.2.4 大気.....	10
1.3 採取時期.....	11
1.3.1 水質・底質.....	11
1.3.2 生物.....	12
1.3.3 大気.....	12
1.4 その他留意事項.....	12
1.4.1 水質・底質・大気.....	12
1.4.2 生物.....	12
2 採取機材、試料容器、試薬等の準備.....	12
2.1 採取に用いる機材等.....	13
2.1.1 水質.....	13
2.1.2 底質.....	14
2.1.3 生物.....	14
2.1.4 大気.....	14
2.2 採取機材の保守・点検.....	14
2.2.1 水質.....	14
2.2.2 底質.....	15
2.2.3 生物.....	15
2.2.4 大気.....	15
2.3 採取機材、試料容器、捕集材等の洗浄・保管.....	15
2.3.1 水質・底質・生物.....	16
2.3.2 大気.....	17
2.4 試薬類の準備.....	19

<b>3</b>	<b>試料の採取</b>	<b>19</b>
3.1	水質	21
3.1.1	採取方法	21
3.1.2	採取試料量	22
3.1.3	採取時の測定及び記録	22
3.2	底質	23
3.2.1	採取方法	23
3.2.2	採取試料量	24
3.2.3	採取時の測定及び記録	24
3.3	生物	24
3.3.1	採取方法	24
3.3.2	採取試料量	26
3.3.3	採取時の測定及び記録	26
3.4	大気	28
3.4.1	採取方法	28
3.4.2	採取検体数及び採取試料量	38
3.4.3	採取時の測定及び記録	39
<b>4</b>	<b>検体の調製等</b>	<b>40</b>
4.1	水質	40
4.1.1	試料の調製・保存	40
4.1.2	水素イオン濃度 (pH)	40
4.1.3	生物学的酸素要求量 (BOD)	40
4.1.4	化学的酸素要求量 (COD)	40
4.1.5	溶存酸素 (DO)	40
4.1.6	塩分	40
4.2	底質	42
4.2.1	試料の調製	42
4.2.2	水分含量 (乾燥減量) の測定	42
4.2.3	強熱減量の測定	43
4.2.4	泥分率 (粒度組成) の測定	44
4.2.5	全有機炭素の測定	44
4.2.6	硫化物濃度の測定	47
4.3	生物	51
4.3.1	体重、体長等の測定	51
4.3.2	年齢の査定	53
4.3.3	性の判別	55
4.3.4	前処理	56
4.3.5	水分含量 (%) の測定	60
4.3.6	脂質重量 (%) の測定	60
4.4	大気	60
4.4.1	粉じん量の測定	60
<b>5</b>	<b>試料の保存</b>	<b>61</b>
5.1	水質	61
5.2	底質	62
5.3	生物	62
5.3.1	検体調製前の保管	62
5.3.2	検体調製後の保管	62
5.4	大気	63

<b>6</b>	<b>他機関への試料送付</b>	<b>63</b>
6.1	水質	64
6.2	底質	64
6.3	生物	64
6.3.1	検体調製前の試料	64
6.3.2	検体調製後の試料	65
6.4	大気	65
<b>7</b>	<b>報告書の作成</b>	<b>65</b>
<b>第3章</b>	<b>分析・測定</b>	<b>67</b>
<b>1</b>	<b>調査計画</b>	<b>68</b>
1.1	調査対象物質及び調査対象媒体	68
1.2	分析方法	68
1.3	測定・分析時期	68
<b>2</b>	<b>試薬、器具等の準備及び分析装置の調整</b>	<b>68</b>
2.1	試薬、器具等の準備	69
2.2	標準物質（溶液）の調製	69
2.3	分析装置の調整	69
<b>3</b>	<b>分析方法の確認</b>	<b>69</b>
3.1	検量線の作成	69
3.1.1	絶対検量線法	70
3.1.2	内標準法	71
3.1.3	サロゲート法	72
3.1.4	相対感度係数法（RRF法）	74
3.1.5	標準添加法	75
3.2	装置検出下限値（IDL）及び装置定量下限値（IQL）	76
3.2.1	IDL及びIQLの測定及び算出の目的	76
3.2.2	IDL及びIQLの測定及び算出方法	77
3.2.3	水質、底質及び生物の測定におけるIDLの算出事例	79
3.2.4	大気系におけるIDL試料換算値の算出方法	80
3.3	分析方法の検出下限値（MDL）及び定量下限値（MQL）の測定及び算出	81
3.3.1	MDL及びMQLの測定及び算出の目的	81
3.3.2	MDLの測定及び算出を省略しても良い条件	81
3.3.3	MDL及びMQLの測定及び算出方法	82
3.3.4	初期環境調査及び詳細環境調査におけるMDLの取り扱い	82
3.4	添加回収試験	85
3.4.1	試験の目的	85
3.4.2	試験方法	85
3.5	操作ブランク試験	87
3.5.1	試験の目的	87
3.5.2	試験方法	88
3.5.3	ブランク水	88
3.5.4	ブランクが検出された場合の取り扱い	88
3.5.5	ブランクの汚染源と低減方法等	89
<b>4</b>	<b>検体の分析</b>	<b>90</b>
4.1	分析方法	90

4.2	同定及び定量	90
4.2.1	ピークの検出	90
4.2.2	調査対象物質の同定	91
4.2.3	調査対象物質の定量	91
4.3	精度管理	91
4.3.1	装置の安定性	91
4.3.2	操作ブランク試験	93
4.3.3	トラベルブランク試験	93
4.3.4	二重測定	94
4.3.5	サロゲート回収率	94
4.4	ラウンドロビン試験	94
4.4.1	試験の目的	94
4.4.2	試験方法	95
5	データの評価	96
6	データの管理	96
7	報告書の作成	97
<b>第4章</b>	<b>分析法開発調査</b>	<b>101</b>
1	調査計画	101
1.1	調査対象物質及び調査対象媒体	101
1.2	情報収集	101
1.3	開発計画	102
2	採取機材、試料容器、試薬等の準備	103
2.1	採取に用いる機材等	103
2.2	採取機材、試料容器、捕集材等の洗浄・保管	103
2.3	試薬類の準備	103
2.3.1	標準物質（溶液）	103
2.3.2	その他の試薬類	104
3	測定機器条件の最適化	104
3.1	機器の調整	104
3.2	検量線の作成	104
3.2.1	絶対検量線法	105
3.2.2	内標準法	106
3.2.3	サロゲート法	107
3.2.4	相対感度係数法（RRF法）	109
3.2.5	標準添加法	110
3.3	検出機器の性能確認（IDL及びIQLの測定及び算出）	111
3.3.1	IDL及びIQLの測定及び算出の目的	111
3.3.2	IDL及びIQLの測定及び算出方法	112
3.3.3	水質、底質及び生物の測定におけるIDLの算出事例	113
3.3.4	大気系におけるIDL試料換算値の算出方法	115
3.3.5	IDLの確認試験	116
4	分析方法の検討	116
5	分析方法の確認	116
5.1	MDL及びMQLの測定及び算出	116



5.1.1	MDL 及び MQL の測定及び算出の目的	116
5.1.2	MDL 及び MQL の測定及び算出方法	117
5.2	添加回収試験	119
5.2.1	試験の目的	119
5.2.2	試験方法	119
5.3	操作ブランク試験	122
5.3.1	試験の目的	122
5.3.2	試験方法	122
5.3.3	ブランク水	123
5.3.4	ブランクの汚染源と低減方法等	123
5.3.5	トラベルブランク	124
5.3.6	MDL を超えるブランクが検出される場合の定量方法	125
5.4	分解性スクリーニング試験（簡便法）	126
5.4.1	試験の目的	126
5.4.2	試験方法	126
5.5	試料保存性試験	127
5.5.1	試験の目的	127
5.5.2	試験方法	127
5.6	再現性の確認方法	129
6	報告書の作成	129



# 第1章 化学物質環境実態調査の概要

## 目次

第1章 化学物質環境実態調査の概要.....	1
1 調査の経緯.....	1
2 調査の目的.....	1
2.1 分析法開発調査.....	1
2.2 初期環境調査.....	1
2.3 詳細環境調査.....	1
2.4 モニタリング調査.....	2
3 調査・検討の流れ.....	2



# 第1章 化学物質環境実態調査の概要

## 1 調査の経緯

昭和49年度から、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」（以下「化審法」という。）制定時の附帯決議を踏まえ、一般環境中の既存化学物質の残留状況の把握を目的として「化学物質環境調査」が開始された。昭和54年度には、「プライオリティリスト」（優先的に調査に取り組む化学物質の一覧）に基づく「化学物質環境安全性総点検調査」の枠組みが確立され、化学物質環境調査はその一部に組み込まれたほか、関連調査として生物モニタリング、非意図的生成化学物質汚染実態追跡調査、水質・底質モニタリング、指定化学物質等検討調査等が拡充されてきたところである。

一方、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」（以下「化管法」という。）の施行、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」（以下「POPs条約」という。）の発効等、環境中の化学物質に係る問題を巡る状況の変化、今日的な政策課題へのより迅速かつ適切な対応のため、「プライオリティリスト」に基づく調査の枠組みについては、平成13年度に抜本的な見直しが行われたところである。

現在では、調査の結果が環境中の化学物質施策により有効活用されるよう、各担当部署からの要望物質を中心に調査対象物質を選定する方式に変更され、「初期環境調査」、「詳細環境調査」及び「モニタリング調査」という目的別の調査から構成される「化学物質環境実態調査」として実施している。

## 2 調査の目的

### 2.1 分析法開発調査

分析法開発調査は、化学物質環境実態調査対象候補物質の物理化学的性状等を把握するとともに、ある一定の要求感度を満たす分析方法を開発するための調査である。

### 2.2 初期環境調査

初期環境調査は、化管法における指定化学物質の指定について検討が必要とされる物質及び社会的要因から調査が必要とされる物質等の環境残留状況を把握するための調査である。

### 2.3 詳細環境調査

詳細環境調査は、化審法における特定化学物質及び監視化学物質並びに環境リスク初期評価を実施すべき物質等の環境残留状況を把握するための調査である。

## 2.4 モニタリング調査

モニタリング調査は、POPs 条約の対象物質及びその候補となる可能性のある物質並びに化審法の特定化学物質及び監視化学物質等のうち、環境残留性が高く環境残留実態の推移の把握が必要な物質を経年的にモニタリングするための調査である。

## 3 調査・検討の流れ

化学物質環境実態調査の流れについては、[図 1-1](#) に示すとおりである。

化学物質環境実態調査は、分析法の開発、試料の採取及び検体の調製並びに分析・測定等は、地方公共団体の試験研究機関等の協力を得て実施している。

なお、地方公共団体の試験研究機関等の協力により実施される事項のうち、試料の採取及び検体の調製並びに分析・測定等の流れについては、[図 1-2](#) に示すとおりである。

[図 1-2](#) に示す事項のうち、試料採取及び検体の調製等に係る実施内容及び実施に当たっての留意点を本書の**第 2 章**に、分析・測定に係る実施内容及び実施に当たっての留意点を**第 3 章**に取りまとめた。

また、分析法の開発に係る実施内容及び実施に当たっての留意点は**第 4 章**に取りまとめた。

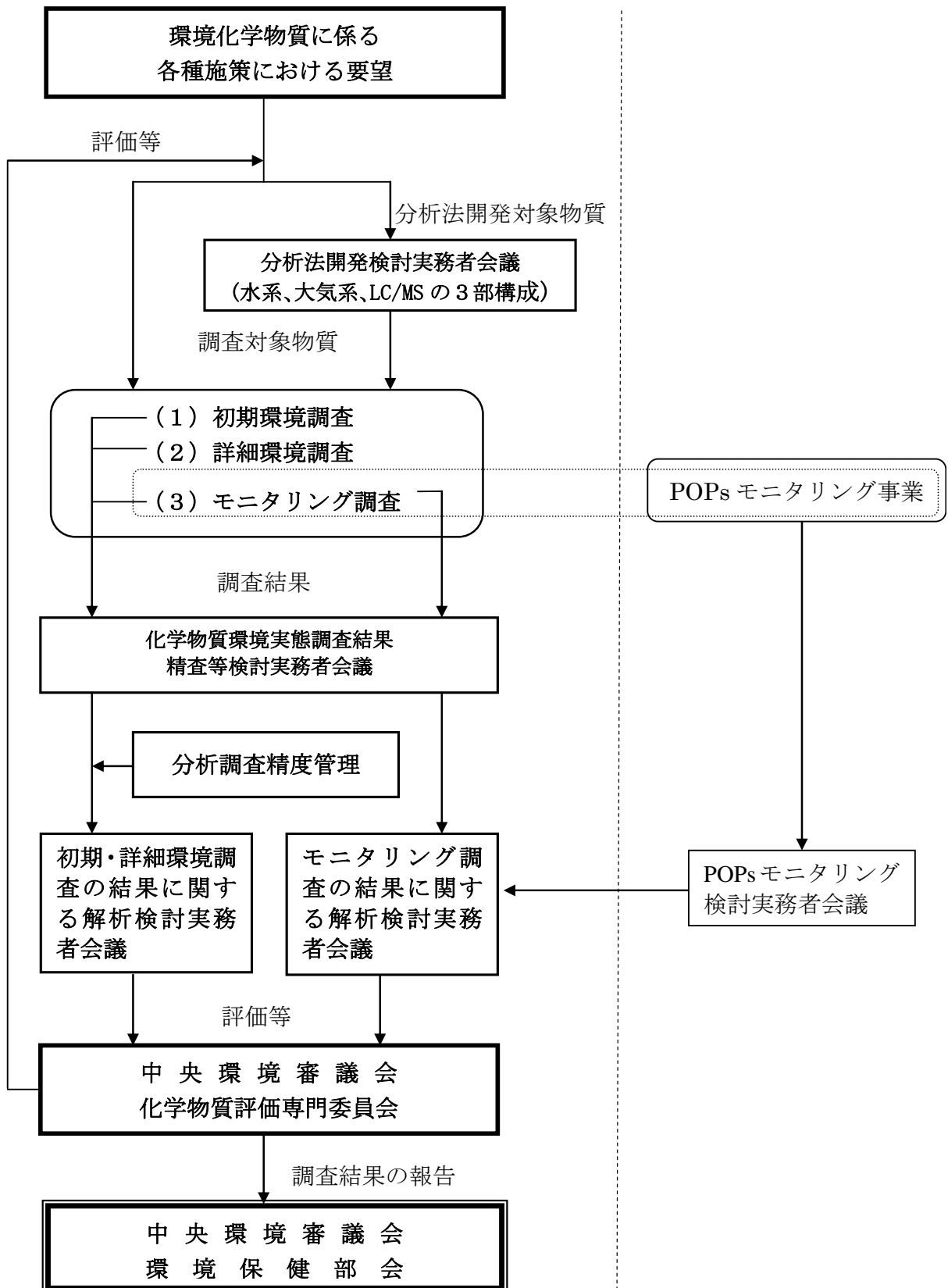


図 1-1 化学物質環境実態調査の検討体系

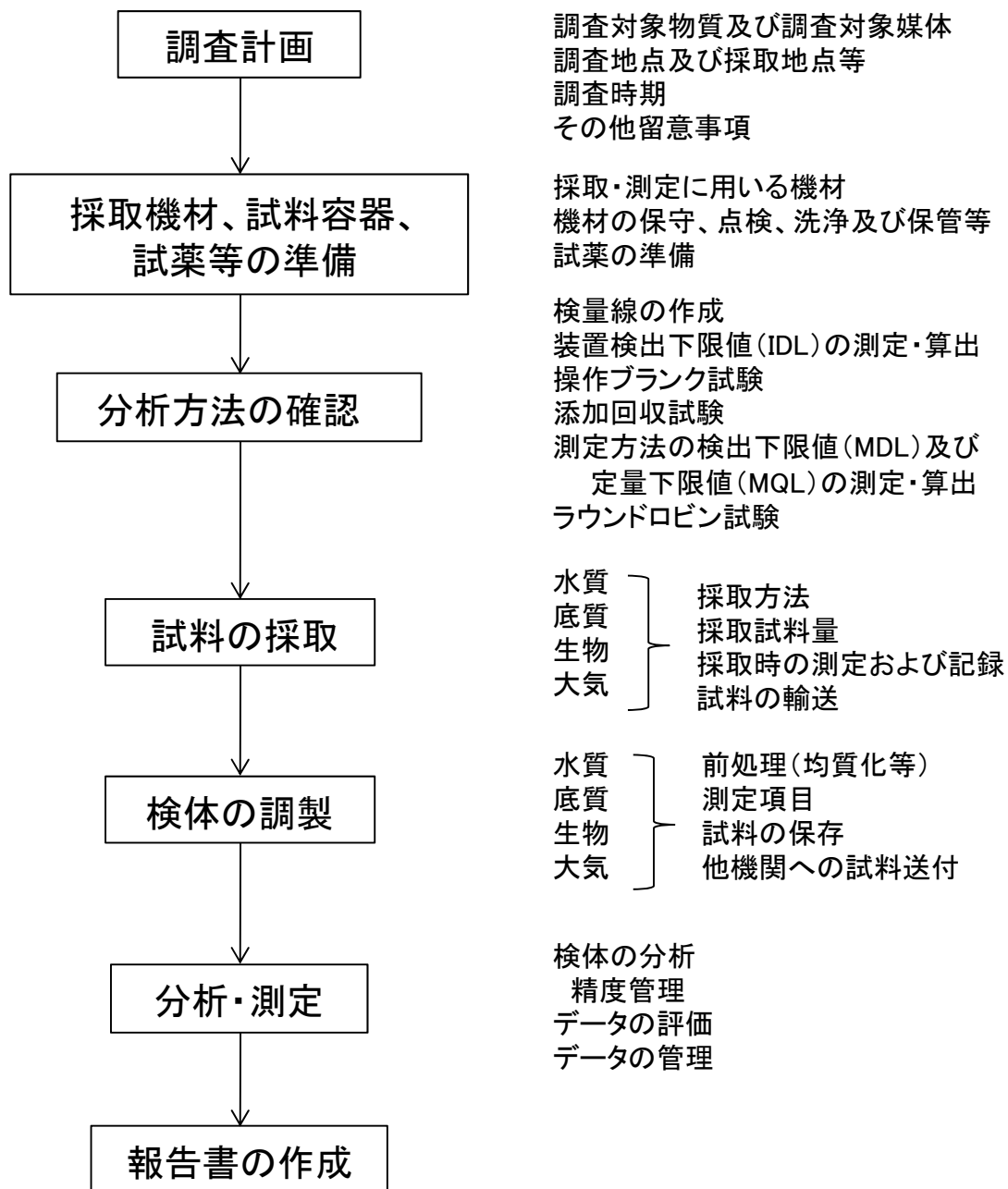


図 1-2 試料の採取及び検体の調製並びに分析・測定等の流れ



## 第2章 試料の採取及び検体の調製等

### 目次

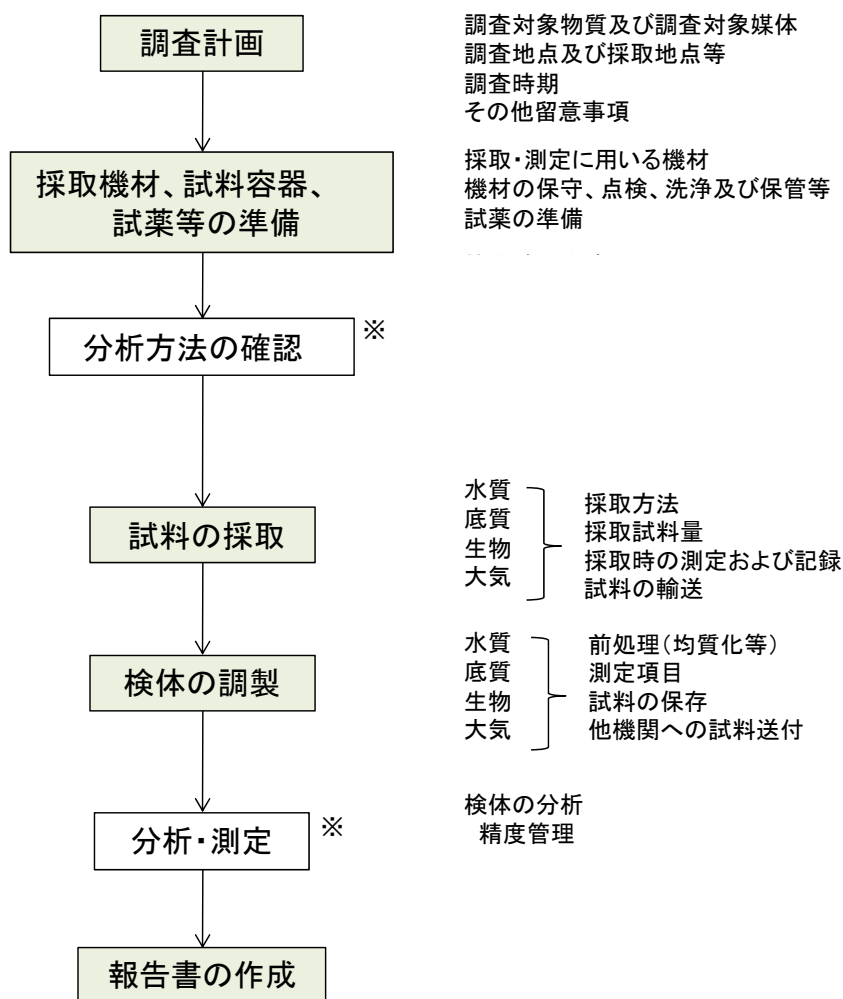
第2章 試料の採取及び検体の調製等	5
1 調査計画	6
1.1 調査対象物質及び調査対象媒体	6
1.2 調査地点及び採取点等	6
1.2.1 水質	6
1.2.2 底質	7
1.2.3 生物	8
1.2.4 大気	10
1.3 採取時期	11
1.3.1 水質・底質	11
1.3.2 生物	12
1.3.3 大気	12
1.4 その他留意事項	12
1.4.1 水質・底質・大気	12
1.4.2 生物	12
2 採取機材、試料容器、試薬等の準備	12
2.1 採取に用いる機材等	13
2.1.1 水質	13
2.1.2 底質	14
2.1.3 生物	14
2.1.4 大気	14
2.2 採取機材の保守・点検	14
2.2.1 水質	14
2.2.2 底質	15
2.2.3 生物	15
2.2.4 大気	15
2.3 採取機材、試料容器、捕集材等の洗浄・保管	15
2.3.1 水質・底質・生物	16
2.3.2 大気	17
2.4 試薬類の準備	19
3 試料の採取	19
3.1 水質	21
3.1.1 採取方法	21
3.1.2 採取試料量	22
3.1.3 採取時の測定及び記録	22
3.2 底質	23
3.2.1 採取方法	23
3.2.2 採取試料量	24
3.2.3 採取時の測定及び記録	24

3.3	生物	24
3.3.1	採取方法	24
3.3.2	採取試料量	26
3.3.3	採取時の測定及び記録	26
3.4	大気	28
3.4.1	採取方法	28
3.4.2	採取検体数及び採取試料量	38
3.4.3	採取時の測定及び記録	39
<b>4</b>	<b>検体の調製等</b>	<b>40</b>
4.1	水質	40
4.1.1	試料の調製・保存	40
4.1.2	水素イオン濃度 (pH)	40
4.1.3	生物学的酸素要求量 (BOD)	40
4.1.4	化学的酸素要求量 (COD)	40
4.1.5	溶存酸素 (DO)	40
4.1.6	塩分	40
4.2	底質	42
4.2.1	試料の調製	42
4.2.2	水分含量 (乾燥減量) の測定	42
4.2.3	強熱減量の測定	43
4.2.4	泥分率 (粒度組成) の測定	44
4.2.5	全有機炭素の測定	44
4.2.6	硫化物濃度の測定	47
4.3	生物	51
4.3.1	体重、体長等の測定	51
4.3.2	年齢の査定	53
4.3.3	性の判別	55
4.3.4	前処理	56
4.3.5	水分含量 (%) の測定	60
4.3.6	脂質重量 (%) の測定	60
4.4	大気	60
4.4.1	粉じん量の測定	60
<b>5</b>	<b>試料の保存</b>	<b>61</b>
5.1	水質	61
5.2	底質	62
5.3	生物	62
5.3.1	検体調製前の保管	62
5.3.2	検体調製後の保管	62
5.4	大気	63
<b>6</b>	<b>他機関への試料送付</b>	<b>63</b>
6.1	水質	64
6.2	底質	64
6.3	生物	64
6.3.1	検体調製前の試料	64
6.3.2	検体調製後の試料	65
6.4	大気	65
<b>7</b>	<b>報告書の作成</b>	<b>65</b>

## 第2章 試料の採取及び検体の調製等

第2章では、化学物質環境実態調査実施機関の担当者を対象に、試料の採取方法、検体の調製方法等の実施内容及び留意点についてまとめている。ただし、試料採取については、委託契約内容を示した「化学物質環境実態調査委託業務詳細要領」（以下「詳細要領」という。）に定められた調査対象物質及び調査対象媒体に係る分析方法（通常「化学物質と環境 化学物質分析法開発報告書」の方法。以下「白本」の方法という。）に基づき実施することとし、「詳細要領」及び「白本」に記載がない事項については、「化学物質環境実態調査実施の手引き（平成20年度版）」（以下「手引き」という。）に基づく実施を原則とする。

なお、本章の内容は一部動画として「化学物質環境実態調査実施の手引き 試料の採取及び検体の調製方法」（DVD版）にまとめられているので参照されたい。



※試料採取のみの場合は不要。説明は「第3章 分析・測定」を参照。

図2-1 試料の採取及び検体の調製並びに分析・測定等の流れ

## 1 調査計画

試料採取機関は、調査実施に先立ち、調査対象物質及び調査対象媒体、調査地点及び採取点並びに試料の採取方法及び検体の調製方法等について調査実施計画書を作成する。

作成した調査実施計画書に従って、採取場所、採取日時、採取方法及び採取機材等について、事前に確認し、準備する。

また、「詳細要領」、「白本」及び「手引き」に従って、以下の項目等について作業手順書を作成する。

- ① 試料採取・運搬用具等の準備、メンテナンス、保管及び取扱い方法
- ② 前処理用試薬類の準備、精製、保管及び取扱い方法
- ③ 分析用試薬、標準物質等の準備、標準溶液の調製・保管及び取扱い方法
- ④ 水質、底質及び生物試料における前処理操作の手順
- ⑤ 分析装置の測定条件の設定、調整、操作手順
- ⑥ 分析方法全工程の記録（使用するコンピューターのハード及びソフトを含む）

### 1.1 調査対象物質及び調査対象媒体

調査対象物質及び調査媒体は、「詳細要領」に基づくものとする。

### 1.2 調査地点及び採取点等

- 化学物質環境実態調査は、一般環境中における化学物質の残留状況を把握することを原則とするため、当該調査対象物質の排出源近傍など特異な地点を調査地点とすることは避け、調査地点を含む周辺地域の環境及び化学物質の残留状況を代表する地点を調査地点とする。
- 調査を実施する地域又は水域は、調査対象物質の排出源近傍にあるなど特段の理由がある場合を除き、既往の調査地点及び採取点で調査を行うことを原則とする。特に、モニタリング調査は、経年的な環境残留実態推移の把握を目的とすることから、調査地点及び採取点は、やむを得なき理由により調査の継続が困難な場合を除き、既往の調査地点及び採取点とする。

#### 1.2.1 水質

- 地理的な広がりに対応し、地域全体の環境の状況を代表するよう調査水域を選ぶ。
  - ◇ 地理的な代表性を考慮する。
  - ◇ 集水域又は近接陸域における、人間活動の種類と密集度の違い等についての代表性を考慮する。
- 調査水域は湖若しくは湾、内海等の閉鎖性水域、又は河川を主とする。
  - ◇ 一般に閉鎖性水域は、相対的に環境中へ残留する化学物質濃度が高いため、濃度レベルの

推移把握により適していると考えられる **注1**。

- 水質の調査地点においては、海域や大型湖沼では、およそ 500 m 四方の範囲を一つの地区として、できるだけ分散された状態となるように一つの地区から 3 ヶ所の採取点を選び、採取点毎に 1 検体を採取する (図 2-2)。
- 河川では、上流から下流までの 500 m の流域を一つの地区として、海域等と同様に 3 ヶ所の採取点を選び採取する。ただし、500 m 四方の範囲を一つの地区として選ぶことができない河川や小型湖沼では、採取可能な範囲内で試料採取を実施する (図 2-3)。河川幅が 500 m を越える河川においては、左岸、流心 (又は中央部)、右岸における 3 ヶ所から試料採取を実施してもよい **注2**。
- 採取点については、GPS **注3** 等により緯度経度を記録し、採取点を固定化する。これまで継続して環境調査を実施してきた地点が当該地区内にある場合は、原則として、その地点とする。

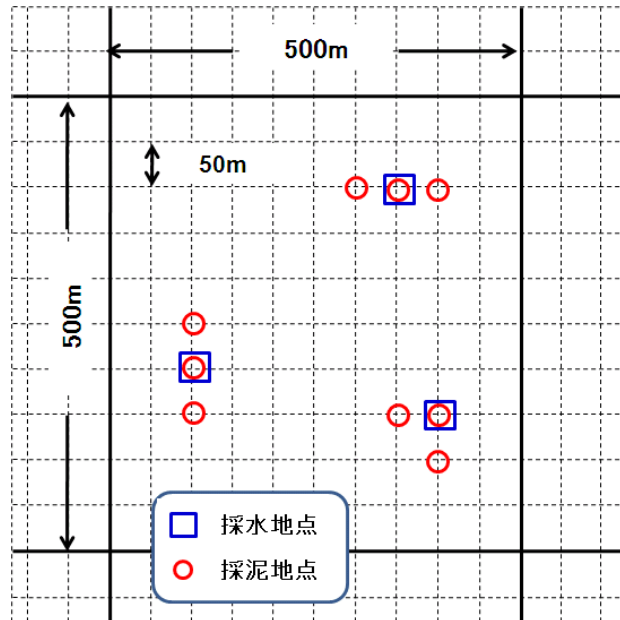


図 2-2 海湾・湖沼における採水・採泥地点 (例)

### 1.2.2 底質

- 媒体間の濃度関係を評価することを考慮して、原則として、水質と同じ調査水域及び地点とする。
- 地点の特性が試料に反映するよう配慮しながら、可能な限り泥分率が高く、有機物に富む底質が確保できる場所を選ぶ。

**注1** 農薬が調査対象の場合、この考え方は必ずしも適切でない可能性がある。農薬については採取時期も含めて別途サンプリング計画を策定することが望ましい。

**注2** 採取点番号や試料番号は、左岸、流心、右岸の順で番号を付すことを基本とし、報告書も同じ順で記載する。

**注3** 携帯 GPS の基本的精度は数 m (GPS 信号に影響してくる電離層や大気圏通過時の遅延等による誤差源によるものでは 4.5~9.0 m) とされているが、受信状態 (衛星の配置状況 (時間や季節で異なる)、受信衛星数) や受信感度性能によって測定誤差は大きくなり、性能の良い受信機で受信状況が良い場合の測定誤差は 9~30 m 程度であり、悪い受信状態では、精度は 60 m 以上にもなることを念頭においておく必要がある。例えば、日本では午前では精度が良く、午後になると精度が悪く不安定な状況になり、季節では、7月が最も精度が良く、10月と2月を中心に精度が悪くなることが知られている。そのため、精度の高い測定を行うためには、4衛星以上から測定値を取ることが重要となる。

○ 採泥は、原則として同一採取点で3回以上行い、均質に混合したものを一検体として調製する。海域や大型湖沼では、水質と同様に、およそ500m四方の範囲を一つの地区として、できるだけ分散された状態となるように3ヶ所の採取点を選び、その採取点を中心に50m間隔の3ヶ所で採泥し、底質を均質に混合したものを一検体として調製することが望ましい(図2-2)。

○ 河川については、上流から下流までの500mの流域を一つの地区として、海域、湖沼と同様に3ヶ所の採取点を選び、採取点を中心に50m間隔の3ヶ所で採泥して、均質に混合したものを1検体として調製することが望ましい(図2-3(a)、(b))。ただし、上記範囲を一つの地区、間隔として選ぶことができない小型湖沼や河川においては、採取可能な範囲内で試料採取を実施する。一般に底質の性状は流れの速さで異なるため、河川では流心(又は中央部)と両岸の3ヶ所で採泥し、均質に混合したものを試料としてもよい(図2-3(a))。また河川幅が500mを超える河川においては、左岸、流心(又は中央部)、右岸における3ヶ所からの試料採取を実施してもよい(図2-3(c))。

○ 水質同様、これまで継続して環境調査を実施してきた地点が当該地区内にある場合は、原則として、その地点とする。

### 1.2.3 生物

水、底質及び大気環境試料については、前述した調査地点及び採取点の選定が試料の代表性を確保する上で最も重要であるが、生物試料については、調査対象物質によっては、生物の成長に伴って濃度が変化することが知られている。年齢により採取個体の大きさが異なると、それが変動の原因となり、経年変化や地域差に関する知見を得ることが難しくなる。また、卵生の魚類などでは産卵期に脂溶性物質が卵に移行して性差が生じたり、季節によって脂肪含量が異なり濃度も変化する。そのため、採取する生物種、成長段階、採取時期及び性なども試料の代表性とい

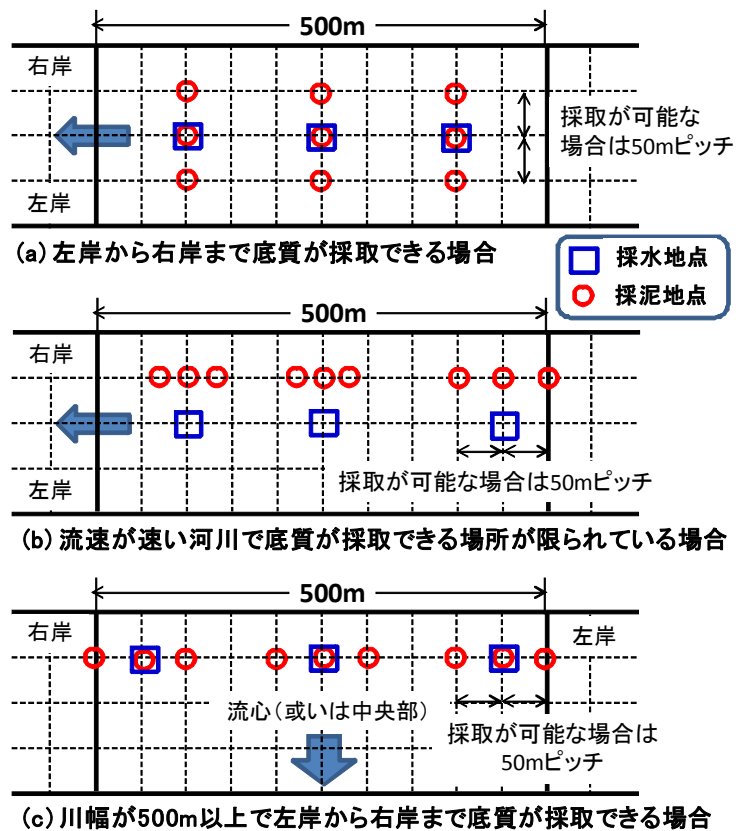


図2-3 河川における採水・採泥地点(例)

う観点から重要な因子である。さらに、それらが同一であっても個体の行動範囲の違いによって濃度に相当な個体差が見られる場合もある。そこで、以下に生物試料の選定上の留意点について示す。

### (1) 生物種の選定

- 調査地点及びその周辺で再生産される水生生物（魚類、甲殻類及び貝類）並びに鳥類を調査対象生物とすることが望ましい。
- 調査対象とする生物種は、調査対象物質の生物への蓄積の有無を知る観点から、次の条件を満たすことが望ましい。
  - ① 物質を蓄積する性質があり、体内濃度が比較的速やかに平衡に達すること。
  - ② 年齢と成長の関係、生殖時期及び食性に関する知見が得られていること。
  - ③ 全生活史にわたる生活領域が明確であり、それが比較的狭いこと。
  - ④ 日本各地に広く分布し、採取が容易なこと。
  - ⑤ 単年度に限らず、毎年十分な試料量を確保できること。
  - ⑥ 人工の餌など人の意図的な影響を受けていないこと。
- これらの全てを兼ね備えた生物種の選定は困難な面があるが、比較的適した水生生物種の例を次にあげる。ただし、コイなどは場所によって人為的な影響を受けている可能性があるもので注意が必要である。
  - ① 淡水産魚類： ウグイ、フナ類、コイ、オイカワ、オオクチバス、チチブ
  - ② 淡水産甲殻類： アメリカザリガニ、スジエビ
  - ③ 淡水産貝類： カワニナ、ヤマトシジミ
  - ④ 海産魚類： スズキ、ボラ、コノシロ、マハゼ、マコガレイ
  - ⑤ 海産甲殻類： ガザミ、シヤコ
  - ⑥ 海産貝類： ムラサキイガイ<sup>注4</sup>、イガイ、マガキ、ムラサキインコガイ、ミドリイガイ、アサリ

### (2) 成長段階

- 環境の変化に対する応答は一般に若齢のものほど速いので、若齢のものを採取することが望ましい<sup>注5</sup>。例えばスズキであれば、セイゴと呼ばれる当歳から2歳の20~30cm程度の大きさのものを採取するのがよい。
- 生物種と成長段階（体長、殻長など）を可能な限り固定することが重要であり、採取個体は、大きさと分類し、1検体は個体の大きさが同一な10個体以上とすることが望ましい。
- 採取時期や性も可能な限り固定することが重要である。

<sup>注4</sup> ムラサキイガイとムラサキインコガイは、非常によく似ているので識別に注意が必要。

<sup>注5</sup> 成長に伴って濃度が増加する物質については、著しい体重増加により濃度が低くなるデメリットはある。

### (3) その他留意事項

モニタリング調査の魚類及び貝類の採取にあたっては、次のような点に留意して行う。

#### 1) 特定の汚染源の影響の排除

- 調査の主な目的が、指標生物を用いた調査対象物質の環境中での挙動や汚染レベルの推移の把握など環境汚染の監視であるので、採取場所・時期等特定の汚染源の影響を受けず、その地域の一般的な環境を代表すると考えられる個体を採取する必要がある。

#### 2) 方法の統一

- モニタリング調査では経年的・地域的な比較を行う必要があることから、ある時、ある地域での分析結果の検体間変動をできるだけ小さくすることが望ましい。そのためには、濃度に影響を与える要因となる採取場所、採取時期、生物種、採取個体の大きさ、一検体当たりの個体数、性、採取部位など、時間以外の採取方法を一定に統一することが極めて重要である。
- 採取場所は、原則として毎年同じ地区に設定することが望ましい。

### 1.2.4 大気

- 試料採取場所としては、以下の類別が可能な場所を選定する。

#### ① 都市部

政令指定都市のような大都市の場合は、さらに以下のとおり類別する。

- A 中心部の商業地
- B ビジネス街
- C 周辺の居住地域
- D 工業地帯

#### ② 農村地帯

#### ③ 山岳や海岸、離島等のバックグラウンド地帯

- 採取点は、上記の分類した地域において汚染状況を代表する地点であり、かつ電源事情が良いなど長期間にわたり試料採取可能な場所とする。
- 調査地点及びその周辺における大気の状態を把握出来る場所とし、特定の発生源からの影響を強く受けたり、直接交通機関等の影響を受けたりするような場所は避ける。
- サンプラーの設置については、原則として、地面から 150 cm 程度の場所に吸気口が位置するように設定することが望ましい。しかし、周囲に大きなビルが立ち並ぶ地域は、その地域で人が呼吸する大気の採取場所として、建屋の屋上などに設置すること、また常時監視局内等の屋内から採気管を分岐して採取することを妨げるものではない。
- これまで継続して環境調査を実施してきた地点が当該地区内にある場合は、原則として、その地点とする。



- サンプラーの固定については、プラスチック類やガムテープなどの化学合成品を安易に利用せず、原則として針金など金属製品を用いて固定する。木材製品は、シロアリ防除目的等の薬剤が塗布されていることがあるので、原則として、使用を避ける。
- 採取点では、室内空気や近くの排気口の影響を受けないよう、設置場所の選択や構成を工夫する。また、空調機の屋外設備からは冷媒として使用されるガスの漏洩がしばしばあるため、空調機の屋外設備付近に設置しないこと。
- 複数のエアサンプラーを設置する場合、各サンプラー自体からの排気を互いに再度吸引しないように注意する必要がある<sup>注6</sup>。

### 1.3 採取時期

化学物質環境実態調査の試料採取は、原則として、初期環境調査及び詳細環境調査の全ての媒体並びにモニタリング調査の大気を除く媒体では秋期（9～11月）の一期に、モニタリング調査の大気では温暖期（8～9月）と寒冷期（11～12月）の二期に試料採取を行う。なお、農薬を調査対象物質とする調査では散布時期に試料を採取する等、その調査目的に鑑み採取時期を設定することもある。その他、試料採取時期についての留意点は以下のとおりである。

#### 【共通事項】

- 採取日については、雨の確率が高い秋雨前線の時期や、台風の後3日間は避けるなど、天候の安定した時期に設定する。
- 採取場所については、周辺の工事などにより採取に影響がないか確認するなど、事前に状況を把握する。

#### 1.3.1 水質・底質

- 試料採取は、河川管理事務所や国土交通省の水質データベースなどで流量や濁度の情報を確認し、平均濁度の3倍を超えることが予想される日には行わない。
- 採取日時は、採取点が感潮域の場合、潮汐等を考慮の上設定し、汽水域にあつては、海水が遡上しない時間帯（例えば、干潮時及び引潮時）とする。
- 海上における作業は、作業許可申請が必要となる等、採取場所及び採取媒体によって許可申請手続きが異なるので、日程が決まりしだい当該申請を行う。また、当該申請が許可されるまで、1～2ヶ月近く要することもあるため、調査時期が予め決定している際には、調査の1～2ヶ月前に、申請手続きを行う。
- 底質は原則として水質と同時に実施し、採水の後に採泥する。

---

**注6** 吸引ポンプ用モーターの発熱により漏出した化学物質を吸引してしまった事例も発生している。

### 1.3.2 生物

- 採取時期は、水質及び底質と同時期に試料を採取することが望ましい。ただし、脂肪含量が生殖周期や季節によって変化したり、移動性が異なるので、一般的に毎年生物の活動が活発となる4月から11月までの範囲で、過年度と同一時期に採取することとする。
- 試料採取が産卵期の場合、化学物質によってはその多くが母体から卵へ移行する可能性があるため、オスの個体を検体とすることが望ましい。
- 魚介類の試料採取に伴う特別採取捕獲許可や海上作業に伴う作業許可等が必要となることもあるため、採取場所等によって許可申請手続きが異なるので、採取日程が決まり次第速やかに申請手続きを行う。
- 干潮時に採取を行う貝類等は、事前に汐見表などで干潮時間を確認する。
- 漁協等に採取を依頼する場合は、可能な限り、採取日時や採取場所、採取方法、輸送方法等について事前に打合せておく。

### 1.3.3 大気

- 採取時間は、詳細要領等において開始時刻の指定がない場合には、原則として午前10時から採取を開始する。

## 1.4 その他留意事項

### 1.4.1 水質・底質・大気

- 分解性の高い調査対象物質の試料採取については、「白本」等に従い、分解防止剤などによる安定化剤の使用や試料採取後に必要な措置を講じる等注意が必要である。分析機関は、試料採取後の測定計画も立て、採取した試料を直ちに分析できるように計画する。

### 1.4.2 生物

- 必要に応じて、船を手配し、特殊な採取道具等、採取計画に従い準備する。
- 試料採取後、体長、体重の測定や試料調製を行う。

## 2 採取機材、試料容器、試薬等の準備

試料採取機関は、必要な採取機材、試料保管容器、試薬等の準備については、調査実施計画に従い、また、採取機材の保守・点検手順、試料保管容器の洗浄方法、試薬の準備等については、作業手順書に従い実施する。

## 2.1 採取に用いる機材等

### 【共通事項】

- 安全性確保のため、必要に応じてライフジャケットや命綱、ヘルメット等を用意する。
- 採取器具及び試料容器は、ガラス、ステンレス、合成樹脂又は四フッ化エチレン樹脂フィルムコーティング材等の材質から製造されているが、採取に用いる器具等については、調査対象物質や測定を妨害する物質が溶出しない材質や調査対象物質が内壁に付着し難い材質等を選ぶ。
- 原則として、有機化学物質の試料採取には合成樹脂製のものの使用を避け、また、重金属類の試料採取には金属製の材質のものの使用を避ける。
- 採取点によって有害物質の含量が大きく異なる場合は、採取機材等に起因する二次汚染が生じないように複数の採取器具を準備する。
- 採取機材に付着した調査対象物質による汚染を防ぐため、使用する機材を事前に洗浄する。
- 採取機材の保管及び運搬時に周囲環境から採取機材に付着する調査対象物質による汚染を防ぐため、適切な措置を講じる。
- ガラス製試料容器については、輸送時に破損することを考慮して予備を用意する。
- 「手引き」及び「白本」に記載されている採取機材及び捕集材のチェックリストを作成し、試料採取に先立ち、必要な機材等の準備が完了していることを確認する。

### 2.1.1 水質

- 採水器具は、調査地点の状況に応じ、バケツ、柄付きの採水器（ひしゃく）、ハイロート等を使い分ける。なお、試料容器で直接採水することもできる。
- 採取用バケツ等にロープを装着する場合には、可能な限り天然素材のロープを使用する。
- 装着するロープやワイヤー等も含めて調査対象物質等の汚染や溶出がないことを予め確認する。
- 試料採取時に、ロープにしみこんだ水が試料水に混入しないようにステンレスバケツに混入防止傘を装着することが望ましい（[図 2-4](#)）。
- 揮発性物質を調査対象物質とする水質の試料容器は、四フッ化エチレン樹脂でコーティングしたシリコンゴムセプタム等で密封できる無色又は褐色のガラス製ねじ口びんなどを用いる。
- 中・難揮発性有機物質を調査対象物質とする水質の試料容器は、無色又は褐色の硬質ガラス製の共栓付

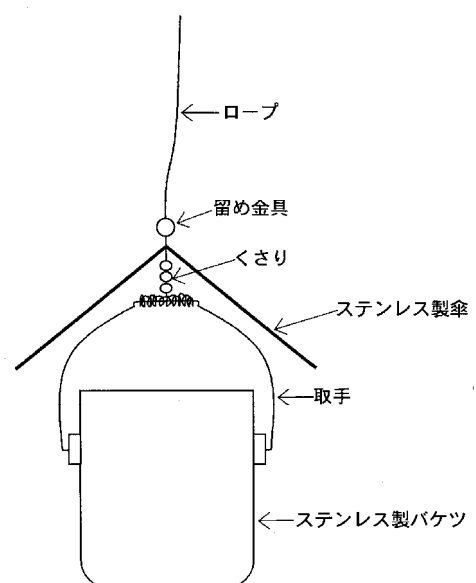


図 2-4 試料採取用バケツ（例）

試薬瓶又はねじ口試薬瓶を用いる。

### 2.1.2 底質

- 採泥器具は、調査地点の状況に応じ、エクマンバージ型採泥器又はこれに準ずる採泥器、例えば SK 式採泥器、スミスマッキンタイヤー型採泥器などを使用する。深度別の柱状サンプルが必要な時は柱状試料採泥器を用いる。浅い河川等の徒渉（としょう）による試料採取の場合、ひしゃく、スコップ等を使い分ける。
- 使用する試料容器の材質は、水質の試料容器に準じるが、容器の形状については、水質よりも広い口径のものが試料の入れ易さから良く使用される。

### 2.1.3 生物

- 魚類は定置網、投網、刺網など、甲殻類はタモ網やカニ籠などを用いて採捕する。
- 貝類はタモ網等で採捕し、ムラサキイガイやマガキなどの付着性の貝類にあっては手捕りするか、又は金属製ヘラ等を用いる。
- 試料容器は、底質に準じる。

### 2.1.4 大気

- 大気試料の捕集は、調査対象物質の「白本」に記載された捕集材又は捕集法（容器採取法、ろ紙捕集法等）を用いる。
- 有害大気汚染物質等及び揮発性有機化合物（VOC）の採取に使用する試料採取容器（キャニスター）並びに固相捕集で使用する捕集材、マスフローコントローラ、バルブ及びポンプ等の機材を事前に準備する。
- ポンプ等採取機材は「白本」等に記載されている機材と同等かそれ以上の性能を有する機材を用いる。代表的な採取機材については、**3.4 大気 3.4.1 採取方法**を参照すること。
- 大量捕集が必要な調査対象物質は、ハイボリューム（HV）エアーサンプラー又はミドルボリューム（MV）エアーサンプラー等を使用する。

## 2.2 採取機材の保守・点検

### 2.2.1 水質

- バケツについては、取手や混入防止傘がスムーズに動くか確認する。
- 採取機材の点検後、不具合があった場合には、採取時まで修理する。
- 大容量固相抽出装置を使用する場合は、予め流量ポンプの校正を実施する。校正実施日のラベルを貼り、次回校正日時がわかるようにしておく。

### 2.2.2 底質

- エクマンバージ型採泥器では、ジョーの部分がスムーズに開閉するか、メッセージャーのロック機構がスムーズに回転するか、ロックがきちんとしてできるか、部品の固定ねじがゆるんでいないか、ロープは緩みなく接続されているか等を確認する。
- 採取機材の点検後、不具合があった場合には、採取時までには修理する。

### 2.2.3 生物

- 網や籠類は、穴やほつれがないか確認し、投網では、錘がしっかり固定されているか等も確認する。

### 2.2.4 大気

- 積算流量計又はその他の流量計を備えたサンプラーやポンプの流量校正は、原則として1年に1回以上行う。校正は、メーカーによる校正又は基準流量計を用いた校正により行う。なお、基準流量計を用いる場合、基準流量計の校正についても1年に1回以上行う。
- 校正後、採取機材に校正日を付す。
- 吸引漏れを防止するガスケットやオーリングなどが劣化していないかを確認し、必要があれば交換する。

## 2.3 採取機材、試料容器、捕集材等の洗浄・保管

### 【共通事項】

- 採取機材、試料容器等の洗浄及び保管の目的は、調査対象物質による汚染や、分析の妨害となる物質による汚染を除去すること、また、機材を保管している間の再汚染を防止するためである。
- 採取機材及び試料容器等の汚れ具合によって、理化学用洗剤や溶媒による洗浄方法を選択する。
- 採取器具や試料容器の洗浄は、洗浄後の保管中の再汚染を避けるために、採取日前日に行うことが望ましい。
- 採取器具に装着する天然素材のロープ等も十分に洗浄する。

### (1) 調査対象物質が有機化学物質の場合

- ガラス・ステンレス製器具の洗浄手順は、原則として、理化学用洗剤による洗浄、水洗、精製水による洗浄、有機溶媒による洗浄の順で行う（[図 2-5](#)）。
- 調査対象物質に応じて、アセトン等の水溶性有機溶媒による洗浄、風乾後、ヘキサン等の抽出用有機溶媒による洗浄後、ドラフト内で十分に風乾させる。

## (2) 調査対象物質が重金属類の場合

- ガラス・ポリエチレン製器具の洗浄手順は、原則として、水洗、理化学用洗剤による洗浄、水洗、酸洗浄、精製水の順で洗浄する（図 2-5）。
- 重金属等無機物質用の試料容器は、ポリエチレン、ポリカーボネートなどの合成樹脂製又は硬質ガラス製の容器を用い、理化学用洗剤による洗浄、水洗した後、硝酸（1+10）や塩酸（1+5）などに浸け置きし、その後直ちに精製水で洗浄する。



図 2-5 試料採取器具等の洗浄方法

### 2.3.1 水質・底質・生物

- 蓋のセプタム等は、洗浄の際には可能な限り取り外し、蓋と別々に洗浄する<sup>注7</sup>。また、蓋及びセプタム等を有機溶剤にて洗浄する際は、溶解などしないよう蓋及びセプタム等の材質に注意し溶媒を選択する。
- 調査対象物質が揮発性有機物質の場合、水洗、有機溶媒洗浄した器具等は、使用直前に 105 °C で 3 時間程度加熱し、デシケータなどに入れて室内空気からの再汚染がないように注意する。
- 耐熱ガラス、又は同等品の器具は、400 °C で 2 時間以上の条件において加熱処理することが望ましい。ただし、有機物による汚れを残したまま加熱処理する場合、分解中間体が残存したり、残存した炭化物が吸着点となる等のおそれがあるため、加熱前に十分な洗浄が必要である。
- 試料容器は、洗浄後、採取点番号、調査対象物質名等を付し、ジッパー付きアルミバックに入れたり、アルミ箔で包んで採取日まで保管する。

**注7** 蓋の裏側のシリコンセプタムの裏に洗剤などが残り、かえって汚染の原因になるケースがある。セプタムをはずせる場合ははずして洗い、精製水洗浄まで行い、乾燥させてから組み立てること。なお、PTFE 張りの場合でも、ビンに有機溶媒を入れて蓋を締め、振り回して洗浄すると、ビン口とテフロンとの隙間から溶媒が漏れて蓋の樹脂部分に付着し、樹脂から化学物質の溶出がおり、かえって各種の有機汚染物質による汚染を引き起こすケースがある。漏れの状態などを確認しながら洗浄操作を行い、漏れが止められない場合は蓋の内側の有機溶媒洗浄を省く。

- 初期環境調査及び詳細環境調査において、分析機関と試料採取機関が異なる場合、分析機関は、試料採取機関へ、試料送付用容器（分析用試料に係るもののほか、保存用試料に係るものを含む。）又は捕集材及び送付に関する説明書を送付する。
- 上記試料容器には、調査の名称、地方公共団体の名称、試料送付年月日及び検体番号等を記載したラベル（下記の例を参照）を貼付する。同じ採取点、採取方法で調査対象物質が複数ある場合などは、必要に応じて、調査対象物質等の記入欄も追加する。

#### （初期環境調査及び詳細環境調査におけるラベル（例））

平成〇〇年度環境省黒本調査  
（初期環境調査（水質））  
〇〇都道府縣市  
送付年月日： 年 月 日  
地点： 〇〇川河口（〇〇市）  
検体番号：水質-1

平成〇〇年度環境省黒本調査  
（詳細環境調査（生物））  
〇〇都道府縣市  
送付年月日： 年 月 日  
地点： 〇〇川（〇〇市）  
検体番号：生物-1

### 2.3.2 大気

#### (1) 試料採取容器（キャニスター）

試料採取容器（キャニスター）は、原則として、分析機関で洗浄し、調査対象物質の安定性が確認されたキャニスターを用いる。キャニスターは以下の手順で洗浄し、調査対象物質によるコンタミがないことを確認する。

- キャニスターを 13 Pa（約 0.1 mmHg）以下に減圧した後、加湿ゼロガスを大気圧まで導入する操作を 3 回以上繰り返すことによって洗浄する。
- 洗浄の際、キャニスターは 100 °C 程度に加温する。
- 洗浄後、加湿ゼロガスを充てんして 24 時間放置した後、その一定量を GC/MS で分析して各調査対象物質の大気濃度への換算値が定量下限値以下であることを確認する。
- その後、容器を 13 Pa（約 0.1 mmHg）以下に減圧して保管する。

#### (2) 捕集材

分析機関は、「白本」の記載に従い捕集材洗浄を実施する。以下に一般的操作方法を示す。

##### 1) 加熱脱着に用いる捕集管

- 加熱脱着用の捕集管は、大気吸入口側から毎分 50 mL 程度の高純度窒素ガス等を流しながら、捕集管内の空気を十分置換する。さらに高純度窒素ガス等を流し、高温（捕集材の使用最高温度以下：例えば Tenax GC の場合 300 °C で 3 時間程度）で空焼きし、両端を密栓する。空試験を行い分析対象成分の汚染が認められた場合は、この操作を繰り返す。
- カーボンモレキュラシーブ等の捕集材は、酸素の存在下で加熱するとブランクが増加したり、



吸着性能が変化するなどのおそれがあることから、内部の空気を高純度窒素ガス等で十分置換した後、空焼きや加熱脱着の操作を行う必要がある。

- 高温（例えば、300℃を超える温度）で長時間空焼きすると、捕集材の性能が変化（炭素系では酸化、ポリマー系捕集材では熱分解と酸化、無機捕集材では転位等による表面の変化）することがあるので注意する。

## 2) 溶媒脱離に用いる捕集管、捕集材

- 固相カートリッジ等の捕集管や固相ディスク等の捕集材について事前洗浄が必要な場合は、通常、溶出に使用する溶媒を用い、溶出量の2倍程度の量を通液して洗浄する。洗浄後は、高純度窒素ガス等を用いて乾燥後、両端を密栓し、使用時まで汚染しないように密閉容器等に保存する。必要に応じて活性炭等の吸着剤を入れて保存する。
- 捕集管を洗浄及び調製してから試料採取までの保管期間は、保管期間中の汚染や捕集性能の変化がない範囲とし、洗浄及び調製した後、1週間以内に使用する。

## 3) 石英繊維ろ紙（QFF）

### ① 調査対象物質が有機化学物質の場合

- 使用直前に600℃で6時間程度加熱して有機物分解処理をし、清浄なアルミ箔等で包み、ステンレス製の平型密閉管等に保管する。

### ② 調査対象物質が重金属類の場合

- 使用に先立ってブランク試験を行い、ブランク値を確認する。特に、有害大気汚染物質モニタリング調査等では、ニッケル等一部の重金属のブランク値が高く、目標定量下限値を満足できない場合が多いので注意が必要である。
- 原則として洗浄や加熱処理等を行わない。

### ③ 粉じん量を測定する必要がある場合

- 粉じん捕集前後のろ紙重量の差及び通気量から粉じん量を求める。

## 4) ポリウレタンフォーム（PUF）、活性炭素繊維フェルト（ACF）、活性炭ろ紙等

- PUFは使用前に湯で十分もみ洗いした後、熱水を入れたビーカー内で繰り返し洗浄後、水を良く切りアセトンで予備洗浄し水を除いた後、アセトンを用いて約16～24時間ソックスレー抽出する。
- ACFはサンプラー等の規格に合わせて切断し<sup>注8</sup>、初めにアセトンで約2～3時間ソックスレー抽出を行い、次いで約16～24時間トルエンを用いたソックスレー抽出により洗浄後、再びアセトンで2時間程度ソックスレー洗浄することにより、トルエンをアセトン溶媒に置換

---

**注8** 設置の際に壁との間に隙間ができないよう、サイズに注意する。



する。

- これらの捕集材は、洗浄後、溶媒を除いた後、真空乾燥器又は減圧デシケータを用いて減圧乾燥する。
- これらの捕集材は保管中にバックグラウンドが増えるので、洗浄・乾燥後は速やかに使用する。
- 大形の高圧流体抽出装置など、ソックスレー抽出器と同等の前処理システムが利用可能な場合は、前洗浄後一度抽出を行い、バックグラウンドとして検出可能な妨害ピークの出ないことを確認して使用することができる。

## 2.4 試薬類の準備

- 採取機材の洗浄に使用する試薬並びに試料の保存安定化剤、pH 調整剤及びサロゲート標準物質等の試料採取後の測定に使用する試薬については、「白本」で確認し、準備する。
- 化審法や国際法に抵触する試薬類は、購入手続きに数カ月を要する場合もあるので注意が必要である。
- 可塑剤や酸化防止剤等のように身近に汚染源が多様に存在する物質を調査対象物質とする場合は、調査や測定に使用する試薬も汚染されている可能性があるため、「白本」の注意事項を確認し、事前にブランク試験を行う。
- 調査対象物質が測定に支障となるレベルでブランクが存在する場合には、ブランクレベルの低いメーカーの試薬を探索したり、蒸留や吸着剤などで精製することが必要になることもあるので注意する。
- 試薬及び捕集材等は、ロットにより、不純物濃度や性質が異なる場合があるので、調査に必要とする分量を同じロットで揃えることが望ましい。

## 3 試料の採取

### 【共通事項（水質・底質）】

#### (1) 採取方法

- 安全性を確保するため、2人1組で実施し、必要に応じてライフジャケットや命綱を装着し、転倒や落下の危険性がある場所では、ヘルメットも着用する。
- 採取点に到着したら、GPSを用いて、採取場所が目的の場所であるか確認する。特に経年的に試料採取を実施している地点については、前年度と採取点がずれていないか十分に確認し、野帳に記録する。
- 十分に手洗いした後、素手で、又は理化学用洗剤で洗い水道水、精製水で十分に水洗いして乾燥させた天然素材の手袋<sup>注9</sup>をはめて操作しながら、試料水に直接接触しないよう注意しつ

---

**注9** 通常の軍手など繊維くずの出やすいものは避け、例えば無塵室用手袋などで綿など天然素材のものを選んで

つ採取を行う。調査対象物質が有機化合物である場合の試料採取には、ゴム手袋及びプラスチック製品等の合成樹脂製のものの使用はできるだけ避ける。

- 採取操作は素早く行い、ほこりや繊維くず等が混入しないよう十分に注意する。
- 原則として、採取器具及び試料容器は、2～3回試料水で共洗いしてから使用する（調査対象物質によっては、調査対象物質が試料容器壁面等に付着してしまう等の理由から、試料容器を共洗いしない場合もあるので、「白本」に従うこと）。
- ロートをを用いる場合、内側はもとより、出口外側についても共洗いしてから採取するよう心掛ける。
- 同じ河川で、上流と下流の採取を実施する場合には、底質の巻き上げ等による汚染を防止するため、下流の採取後に上流を行う。
- 採取点によって有害物質の含量が大きく異なると予想される場合は、試料採取器具等に起因する二次汚染が生じないように、採取する順番は、低濃度域を最初にし、高濃度域を最後にするようにする。

## (2) 採取試料量

- 検体数及び採取試料量は、調査目的、調査対象物質によって決まるが、予備保存用及び二重測定も考慮した数量とする。

## (3) 測定項目

- 調査の目的によって、試料採取時及び採取後に測定する項目が異なるので、「詳細要領」等を事前に十分確認する。

## (4) 記録

- 主な記録事項を表 2-1 に示す。試料採取時には、試料に関する記録をとり、試料採取時の状況について写真撮影（近景、遠景）を行う。

---

使用する。洗濯を繰り返して繊維がけばだってきたら、新しいものに交換する。

表 2-1 サンプルング記録 (例)

採取者：

媒体			
地点番号			
地点名 (東経・北緯) <b>注10</b>			
採取年月日			
時刻			
天候			
気温 (°C)			
水温 (°C)			
透視度 (cm) 河川			
透明度 (m) <b>注11</b> 海・湖沼			
色相 <b>注12</b>			
底質温度 <b>注13</b> (°C)			
採取水深 (m)			
備考 (外観、色、臭気、流況、 浚渫などの特記すべき事項等)			

### 3.1 水質

#### 3.1.1 採取方法

- 採水部位は、原則として表層水 (水面下 0~50 cm) をバケツ又はひしゃく、試料容器等を用いて採取する。
- 採取時には、水域表面に浮遊しているゴミ、油膜等が混入しないように留意し、可能な限り表層 0~2 cm を避けて採取する。
- 水深が極浅い地点においては、浮泥の混入がないよう注意して採水する **注14**。
- 試料の中にゴミや生物の死骸、枯れ葉等が混入すると、腐敗や分解が生じ、分析に影響が出るので、採水器やバケツの中に、ゴミなどが入った場合は、採水をやり直す。
- 採水にロープを用いる場合には、ロープに付着した水が試料水に混入しないように操作する。
- 湖沼等では、潮流、風等による採用水船舶の移動に注意するとともに、船舶からの排気ガス、冷却水等の影響を受ける位置での試料採取は避ける。
- 揮発性有機物質の分析試料は、予め試料容器を共洗いした後に、泡立てないよう静かに容器に流し入れて満水にし、直ちに密栓する。密栓後、容器中に気泡が無いことを確認する。
- 中・難揮発性有機物質及び重金属等無機性物質についても揮発性有機物質と同様に採取して試料容器に流し入れ満水にして栓をする。ただし、試料容器の内壁への付着が想定される疎水性有機物質等が測定対象となる場合は、試料容器の共洗いは行わない **注15**。

**注10** 地点の位置 (経緯) は、位置情報システム (GPS) 等を用いて測定し、60 進法で表記する。

**注11** 透明度は、「海洋観測指針」<sup>7)</sup>又は「上水試験法」<sup>8)</sup>に準拠した透明度板を用いて測定する。

**注12** 色相は、JIS Z 8721 (色の表示方法—三属性による表示)<sup>9)</sup>に準拠した色名帳を用いて判定する。

**注13** 採取水深は、「海洋観測指針」に準拠して、音響測深器を用いるか、採泥時に索測深法により測定する。

**注14** 採水時に混入したゴミを除去する場合には、ろ過、遠心分離等の処理は行わない。

**注15** 分析にあたっては、壁面への付着を十分考慮して作業を進める。

- 試料容器は、試薬用ガロン瓶等厚手のガラス瓶ではほとんど問題にならないが、比較的薄手の大型のガラス瓶の場合、空隙のない満水状態で輸送及び保管する間の温度変化により、水とガラスの膨張率の違いで破損することがあるため、上部に空間を残して採取する。
- 調査対象物質の安定化のための還元剤又は酸の添加若しくはサロゲート内標準の添加が必要な場合は、「白本」の分析法に従って適切に処理する。
- POPs のような調査対象物質濃度が低いと予想される試料の採取にあたっては、必要に応じて PUF など適当な吸着材を用いた大量採水システムを適用する<sup>注16</sup>。

### 3.1.2 採取試料量

- 初期環境調査及び詳細環境調査では水質の検体数は 3 検体／地点、モニタリング調査の検体数は 1 検体／地点である。
- 初期環境調査及び詳細環境調査の試料量は、検体毎に 3 回の測定が可能な量を基本とし、試料を分析する機関（請負分析機関）が別に定める量を採取することとなっている。モニタリング調査では、POPs 等を分析するのに必要となる量が、検体毎に 40 L（試料容器（ガロン瓶：約 3.5 L）12 本に分けて分析機関へ送付）である。

### 3.1.3 採取時の測定及び記録

- 試料採取時に下記の項目について測定及び記録を行う。
  - ① 色相<sup>注17 9)</sup>
  - ② 濁度<sup>注18 2)</sup>
  - ③ 水素イオン濃度（pH）<sup>注19 3)</sup>
  - ④ 溶存酸素（DO：試料採取時に固定を行う<sup>注18 3)</sup>）
  - ⑤ 透視度（cm）<sup>注19 3)</sup>（海域の場合は透明度（m）<sup>注20 6,7)</sup>）
  - ⑥ 潮汐の状態（感潮域に限る）

**注16** PUF を用いる大量採水の場合は、1,000 L 程度まで適用できる専用の捕集装置を用いる。PUF ならびに前段のガラス繊維ろ紙は、あらかじめアセトンでソックスレー抽出を行い洗浄しておく。大形高速溶媒抽出装置など同等の抽出機器が使える場合は、それを用いても良い。捕集の際の通水速度は 1.2L/分を超えないこと。HCB や HCH 類、ヘプタクロル、低塩素化 PCB など破過しやすい化合物の捕集に際しては通水量を 50 L にとどめる。それ以外の化合物の捕集には 250 L 通水を基本とし、いずれも 1 試料ずつを採取する。なお、通水型の捕集装置の操作については装置に大きく依存するため、具体的な前処理、捕集操作については各装置のマニュアル、説明書を熟読し、十分理解した上で実際の捕集操作に取りかかること。

**注17** 色相は、JIS Z 8721（色の表示方法—三属性による表示）<sup>8)</sup>に準拠した色名帳を用いて判定する。

**注18** 測定法は、JIS K0101（工業用水試験方法）<sup>2)</sup>に準拠する。

**注19** 測定法は、JIS K0102（工場排水試験方法）<sup>3)</sup>に準拠する。

**注20** 透明度は、「海洋観測指針」<sup>7)</sup>又は「上水試験法」<sup>8)</sup>に準拠した透明度板を用いて測定する。

## 3.2 底質

### 3.2.1 採取方法

- 採泥は、原則として底質表面から 10 cm 程度の表層泥を試料とする。
- 試料採取器具は、採取直前に採取対象の水面に数回投入して十分に洗浄してから使用する。また試料採取容器は、試料を採取する直前に採取予定地点の試料水を採取容器に 10 分の 1 量程度採取し、十分に振とうして洗浄する。この共洗い操作を合計 3 回程度行ってから、底質を採取する。その際、水を十分に切ること。
- エクマンバージ採泥器等を用いる採泥作業は、同一採取点において 3 回以上行い、それらを混合し、試料とするが、採取点を中心に、50 m 程度の間隔の 3 ヶ所で採泥した試料を均一化することが望ましい。
- 水深が浅く、流れが遅い場所では、柄杓やスコップなどを用いた採取が容易である。
- 表層泥は、ポリエチレン製（重金属分析用）、ステンレス製（有機物質分析用）又は珐瑯引き（重金属及び有機物質分析用）バットに集め、直ちに、泥温、外観、色相、臭気、夾雑物等について記録する。
- バットと同じ材質のカップや竹べら、竹製ピンセットなどで静かにかき混ぜ、小石、貝殻、動植物片などの明らかな夾雑物や混入した不要な水を除く **注21**（**図 2-6**）。揮発性有機物質測定用の試料については、この時点の底質を速やかに試料採取容器に移し入れ、直ちに密栓し **注22** 冷蔵状態で実験室に持ち帰る。
- 調査対象物質が中・難揮発性物質であり、採取した底質に固まりがある場合には、スコップ等で押しつぶして 2 mm 以下（目視判定）に砕き、十分混ぜ合わせる。なお、目視で小石など 2 mm 以上のサイズの異物が多数混入していることが確認できた場合は、あらかじめ十分洗浄したステンレス製のふるい（2 mm メッシュ

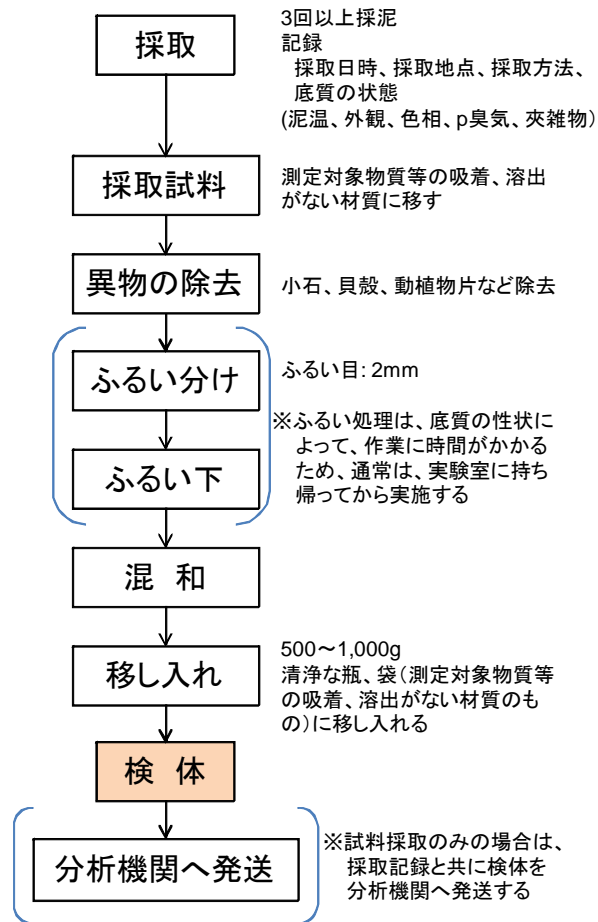


図 2-6 底質の採取フロー<sup>5)</sup>

**注21** ピンセットなどステンレス製の器具を十分に洗浄して用いる。

**注22** ふるい処理は、揮発性物質のロスを引き起こすので行わない。揮発性物質用の底質試料は、ふるい処理及び遠心分離を行わず、容器内の表層の水を捨て、表層部分をかき取った下層とし、固形物を含まない所定量を分析に供する。

ユ) を使って、必要に応じてスコップ等で押しながらふるい分け操作を行う。その場合、ふるい分けによって砂質成分と粘土質成分の分離などがおきないように注意しながら操作を行う

**注23**。

- 上記試料は均等に混合した後、寸胴鍋等の試料容器に移し入れ、冷蔵状態で実験室に持ち帰る**注24**。

### 3.2.2 採取試料量

- 初期環境調査及び詳細環境調査並びにモニタリング調査では、底質の検体数は3検体/地点である。底質の1検体は同一採取点において3回以上採取した試料の混合試料とする。
- 採泥量は、初期環境調査及び詳細環境調査の試料量については、検体毎に3回の測定が可能な量を基本とし、試料を分析する機関（請負分析機関）が別に定める量を採取することとなっている。モニタリング調査では、POPs等を分析するのに必要となる量が、検体毎に1,000g（試料容器4本に分けて分析機関へ送付、内1本は長期保存用）である。

### 3.2.3 採取時の測定及び記録

- 天候、気温（℃）、採取点に係る表層の水温（℃）、透明度（湖沼及び海域、m）又は透視度（河川、cm）、色相、底質温度（泥温、℃）及び採泥水深（m）を測定し、試料の一般的状況（外観、色相、臭気、夾雑物）と共に記録する。

## 3.3 生物

### 3.3.1 採取方法

#### (1) 魚類及び貝類

- 魚類は定置網、投網、刺網など、甲殻類はタモ網やカニ籠などを用いて採捕する。
- 貝類はタモ網等で採捕し、ムラサキイガイやマガキなどの付着性の貝類にあつては手捕り又は金属製ヘラ等を用いて殻が壊れないよう注意しながら剥ぎ取る。
- 採取にあつては合成樹脂製品の使用をなるべく控える。
- 採捕日と水域が特定できれば、漁業者が捕獲した魚介類を購入し、試料とすることができる。
- 採取方法等の概要は**表 2-2**を参照。

#### (2) 鳥類

##### 1) 採取方法及び対象種

- 採取方法等の概要は**表 2-2**を参照。なお、鳥類については基本的にこれまでの化学物質環境

**注23** 底質をふるいにかける作業は底質の性状によっては長時間を要するため、通常、実験室へ持ち帰って処理する。ただし、実験室に持ち帰った後、可能な限り、速やかに処理を行い、実験室での二次汚染にも注意する。

**注24** ふるいをかけた底質を保存する容器としてステンレス製寸胴鍋がよく利用されている。

実態調査（モニタリング調査）における採取方法及び対象種を継続する。

### ① ムクドリ

- 昭和 53 年以来、岩手県盛岡市郊外で捕獲を行ってきた。
- 採集時期は、市内に生息する個体が他の地域に移動したり、他地域の個体が市内に移入する前（5～6 月）に実施する。
- 雛を巣箱内で採集したり、巣立ち間もない時期に幼鳥を捕獲することにより、採集地周辺地域で生まれた個体を分析対象個体とする。このため事前準備として、巣箱の架設や鳥獣捕獲許可証の申請を行う必要がある。

### ② ウミネコ

- 青森県八戸市蕪島の集団繁殖地では、しばしば隣接する他の親につつき殺される雛がみられるため、この死亡した雛を利用する。
- サンプルは可能な限り、翼長の長い個体を利用する。なお、蕪島には少数だがオオセグロカモメが繁殖しているため、その死亡雛をサンプルに含まないように注意すること。

## 2) 注意事項

- ムクドリ、ウミネコなど個体識別用の金属足環は、鳥類標識調査で放鳥された個体であり、回収者は、回収報告を行う必要がある。後日、その個体の放鳥時のデータや年齢などの情報が得られる。
- 報告先は、国内の鳥類標識調査のセンターである山階（やましな）鳥類研究所標識研究室である（〒270-1145 千葉県我孫子市高野山 115、TEL 04-7182-1107、FAX 04-7182-4342、E-mail BMRC@yamashina.or.jp、[http://www.yamashina.or.jp/hp/ashiwa/ashiwa\\_index.html](http://www.yamashina.or.jp/hp/ashiwa/ashiwa_index.html)）。

### ① ムクドリ

- 巣箱内の雛や巣立ち後の幼鳥捕獲には、環境省の学術研究による鳥獣捕獲許可証が必要となるので注意を要する。
- 事前に捕獲地の都道府県の鳥獣担当部局と打ち合わせをし、許可申請を行うこと。採集後に捕獲個体数などの報告義務がある。

### ② ウミネコ

- 採集場所が集団繁殖地であり、また国の天然記念物に指定されている。
- 採集には、十分注意を払って実施すること。
- 蕪島では許可（文化庁、環境省）を得て、本種の雛の鳥類標識調査が戦前から行われている。
- 繁殖地周辺で死亡した足環付き個体（成鳥、亜成鳥など）は、雛の採集とは別の扱いを行っており、年齢既知個体として現在保存している。後日、年齢との対応を検討することができる貴重なサンプルである。



### 3.3.2 採取試料量

- 初期環境調査及び詳細環境調査の検体数は 3 検体／地点・生物種、モニタリング調査では 5 検体／地点・生物種である。
- 初期環境調査及び詳細環境調査の試料量については、検体毎に 3 回の測定が可能な量を基本とし、試料を分析する機関（請負分析機関）が別に定める量を採取することとなっている。モニタリング調査では、POPs 等を分析するのに必要となる量が、検体毎に 1,000g（試料容器 10 本に分けて分析機関へ送付、内 4 本は長期保存用）である。分析用、保存用試料共に、1 検体を均一化した試料（1,000 g 以上）からガラス瓶等試料保存容器に 100 g ずつ分取して保存する。
- 1 検体当たりの個体数は 10 以上が望ましいが、生物種によって個体サイズが異なるので、1 検体当たりの個体数は、分析必要量に応じて調整する。モニタリング調査における生物種 1 検体当たりに必要とされる個体数等の目安を表 2-2 に例示する。

### 3.3.3 採取時の測定及び記録

#### (1) 魚類及び貝類

- 標準和名、採取日時、採取地域の名称と正確な位置（図面を添える）、地域区分、天候等気象条件、潮汐の状態、周辺環境、水深(m)、汚染の状況等を記録する。

#### (2) 鳥類

- 標準和名、採取日時、採取地域の名称と位置、地域区分、天候等気象条件、周辺環境、汚染の状況等を記録する。



表 2-2 生物採取方法等の概要

	生物種	各生物体の 大きさ等 <sup>注25</sup>	採取部位	採取地域	検体 数	採取時期	採取方法	備考 (2006年度) <sup>注26</sup>
1	サンマ	2 kg 程度を 1 検体とする。 (1 尾 100 g 程度)	筋肉 (可食部)	常磐沖	5	10～12 月	棒受網	10 月
2	シロサケ	4 kg 程度のもの 2 尾を 1 検体とする。	筋肉 (可食部)	北海道釧路沖	5	10 月	定置網等	10 月
3	ウサギア イナメ	1 kg 程度のもの 5 尾を 1 検体とする。	筋肉 (可食部)	北海道釧路沖	5	冬季	定置網等	10～11 月
4	アイナメ	200～1000 g 程度のもの 5～10 尾程度を 1 検体とする。	筋肉 (可食部)	北海道岩内沖 岩手県山田湾	5	9～11 月	定置網等	11～12 月
5	スズキ	20～50 cm 程度 (1～2 歳) のもの (セイゴ) 数尾を 1 検体とする。	筋肉 (可食部)	仙台湾 (松島湾) 東京湾 川崎港扇島沖 大阪湾 兵庫県姫路沖 鳥取県中海 広島湾 四万十川河口 薩摩半島西岸	5	10 月前後	定置網等	9 月 9 月 9 月 8 月 11 月 12 月 11 月 10 月 11 月
6	ミナミク ロダイ	1 kg 程度のもの 3k～4 尾を 1 検体とする。	筋肉 (可食部)	沖縄県中城湾	5	12 月～ 翌 1 月	建干網、 三枚網、 底延縄等	1～2 月
7	ウグイ	100～500 g 程度のもの 20～30 尾を 1 検体とする。	筋肉 (可食部)	琵琶湖安曇川	5	3～4 月	ヤナ	4 月
8	ムラサキ イガイ	3 kg 程度を 1 検体とする。	むき身	山田湾内 横浜港 能登半島沿岸 島根半島沿岸七類湾 洞海湾	5		付着物より かき取り	11 月 1 月 11 月 9 月 8 月
9	イガイ	3 kg 程度を 1 検体とする。 (1 個 20～900 g 程度)	むき身	鳴門海峡付近 高松港	5		付着物より かき取り	10 月 10 月
10	ムクドリ	50 羽程度を 1 検体とする。(巣箱内の雛又は巣立ちまもない時期の幼鳥)	胸筋	盛岡市郊外	5	繁殖期 (5～6 月)	手捕り又は銃	10 月
11	ウミネコ	30～50 羽程度を 1 検体とする。 (なるべく当歳の幼鳥を検体とする)	胸筋	八戸市蕪島	5		斃死個体の拾得	7 月

<sup>注25</sup> 検体は分析用 (100 g 程度) のほか、環境省保存用 (500 g) を含むため、表に示す重量が必要となる。

<sup>注26</sup> 2006 年度の採取時期

### 3.4 大気

「白本」又は分析機関の説明書等の方法に従って調査対象物質を捕集する。調査対象物質の物性に応じた主な大気試料捕集方法を以下に記載する。

#### 3.4.1 採取方法

##### (1) 容器採取（キャニスター採取）

- 揮発性有機化合物（VOC）の採取に使用する。
- あらかじめ減圧（13 Pa（約 0.1 mmHg）以下）した試料採取容器を用いる。
- 機械式マスフローコントローラ又はサーマルマスフローコントローラを用いて一定流量で試料を容器に採取する。
- 大気圧以下で採取を終了する減圧採取法と、加圧ポンプを用いて 200 kPa（約 1500 mmHg）程度まで採取する加圧採取法がある。試料採取装置の構成は図 2-7 に示すとおりである。

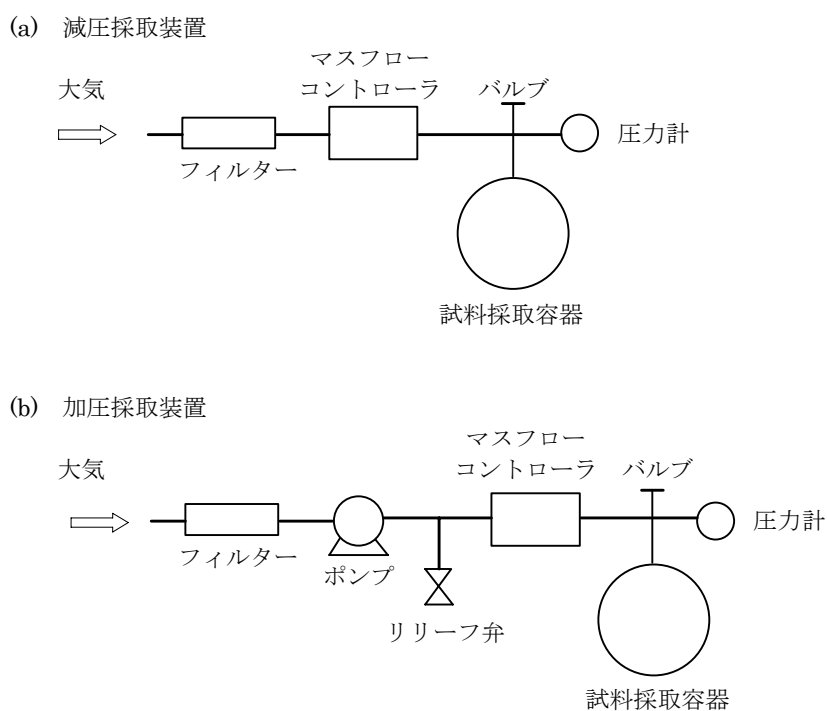


図 2-7 容器採取法による試料採取装置の構成（例）<sup>15)</sup>

（有害大気汚染物質測定方法マニュアル、平成 9 年 2 月、環境庁大気保全局大気規制課より引用）

- 屋外で採取する場合、通気性に配慮し、キャニスターが直射日光に曝されて高温にならないようように日除け等の対策を講じる。また、ガス採取口に直接、雨や雪等が当たらないように注意する。屋外における試料採取装置の設置例を図 2-8 に示す。なお、試料採取装置を設置する台や日除け等に使用するものの材質は、調査対象物質及びその分析に影響を及ぼす物

質を含まず、断熱性のよいものを選定し、二重測定を行う場合にはキャニスター2個を設置する空間が確保できるものとする。

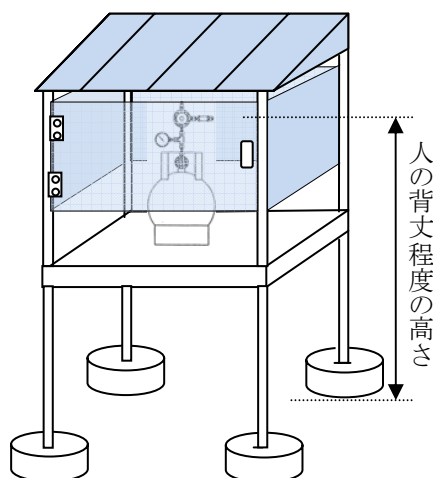


図2-8 容器採取法による試料採取装置の設置(例)<sup>16)</sup>

(環境大気中の揮発性有機化合物(VOC)濃度モニタリングに係る測定方法マニュアル、平成20年、環境省 水・大気環境局 大気環境課より引用)

- 監視局内等の屋内で採気管から分岐して採取する場合は、室内汚染の影響を避けるためポンプで通気しながら、その一部をキャニスターに捕集する。採気管を用いた採取の設置例を図2-9に示す。配管の材質は、内面を不活性処理又は電解研磨したステンレス若しくはこれと同等以上の性能を有するものとする。また、配管同士の接続部は、互いの配管接面を合わせたうえで、Swagelok<sup>®</sup>又はシリコンゴム等で隙間のないように接続する。シリコンゴムの使用は極力避けるべきであるが、他に適当な接続方法がない場合に限り、管の内面が試料大気と直接接しないように注意し、あらかじめ空試験を行い、シリコンゴムに由来する汚染や分析への影響がないことを確認してから使用する。
- 配管類と同様、試料採取装置の調査対象物質が接する部分の材質は、内面を不活性処理又は電解研磨したステンレス若しくはこれと同等以上の性能を有するものとする。なお、金属以外の部材が使用されている場合は、あらかじめ調査対象物質に対して影響のないことを確認する必要がある。特にふっ素樹脂以外の材質については使用を避ける<sup>注27</sup>。
- キャニスターは、使用前に添加回収試験を行い、調査対象物質の回収率が80%以下の試料容器は使用してはならない<sup>注28</sup>。
- 試料採取に当たっては、装置を組み立てた後、漏れを確認し、試料採取点で採取容器以外の

<sup>注27</sup> 調査対象物質が有機フッ素系化合物の場合には、フッ素樹脂の使用も避ける。

<sup>注28</sup> 回収試験の結果、「白本」に記載されている回収率よりも低く、かつ回収率が80%をわずかに上回る程度にある場合は、キャニスターの劣化が疑われるため、さらに24時間室温で放置した後、再分析して、回収率に変化がないことを確認する。

採取装置を通気することにより、採取点の大気に置換して汚染や吸着を極力低減する。

- 減圧採取法では試料採取完了後できるだけ速やかに加湿ゼロガス<sup>注29</sup>で 200 kPa (約 1500 mmHg) 程度まで加圧する。

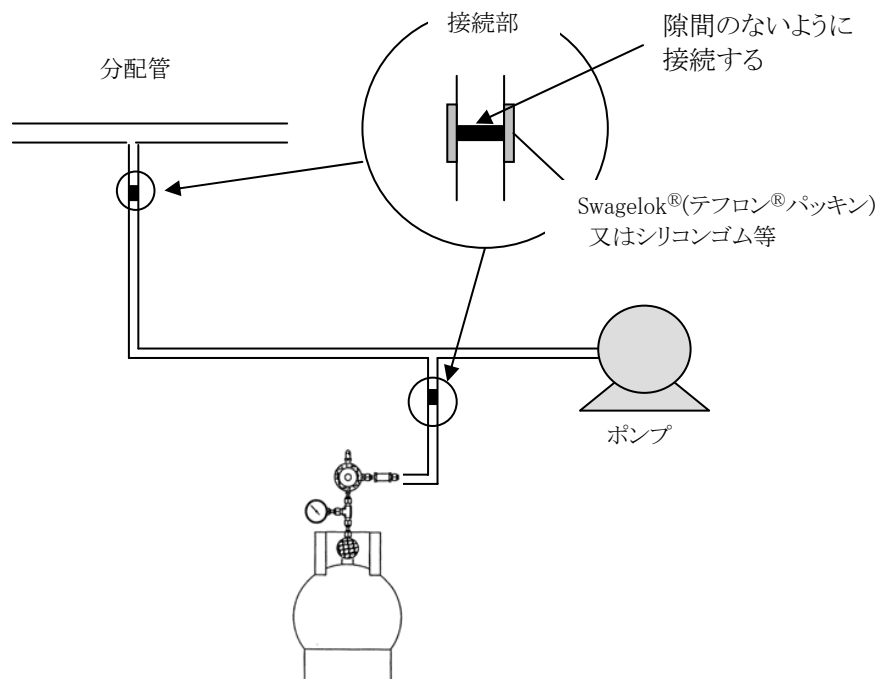


図 2-9 容器採取法による配管接続採取の設置(例)<sup>16)</sup>

(環境大気中の揮発性有機化合物 (VOC) 濃度モニタリングに係る測定方法マニュアル、  
平成20年、環境省 水・大気環境局 大気環境課より引用)

### 1) 減圧採取法の概要

- 試料採取装置は、フィルター、マスフローコントローラ、バルブ、圧力計及び試料採取容器から構成され、圧力計により試料採取容器内部の圧力を確認する。
- 採取終了時の圧力は、マスフローコントローラが一定流量を確保できる範囲内であることが必要であり、この圧力は一般に 80 kPa (絶対圧：大気圧の 80%) 程度である。
- 6 L の試料採取容器を用いる場合の 24 時間採取における採取流量は、約 3.3 mL/min である。
- マスフローコントローラは、設定流量に対して±10%以内の流量に制御できる性能を有すること。

### 2) 加圧採取法の概要

- 試料採取装置は、フィルター、ポンプ、マスフローコントローラ、バルブ、圧力計及び試料

**注29** あらかじめ減圧にした採取容器にゼロガス (高純度窒素又は精製空気) を流しながら、シリンジで水 (6 L 容器で約 100 µL 程度) 加圧した時の 25 °C での相対湿度として約 50 %) を注入して調製する。ただし、加湿時の汚染に注意する。

採取容器から構成され、圧力計により試料採取容器内部圧力を確認する。

- 採取時間を自動で設定できる装置では、バルブをポンプの後に配置する。
- 採取終了時の圧力は、200 kPa（約 1500 mmHg）程度とする。
- 6 L の試料採取容器を用いる場合の 24 時間採取における採取流量は、約 8.3 mL/min である。  
また、マスフローコントローラは設定流量に対して±10%以内で制御できる性能を有すること。

### 3) 試料採取装置の仕様

#### ① 試料採取容器

- 内面を不活性化処理（電解研磨、酸化皮膜処理又はシリカコーティング等）したステンレス容器で、内容積が 3 L から 15 L 程度のもの又はこれと同等以上の性能を有するもの。
- 回収率が確認されたもの。
- 漏れがなく、容器は 300 kPa（約 2200 mmHg）程度の加圧、かつ大気圧下で 13 Pa（約 0.1 mmHg）以下の減圧に耐えること。

#### ② マスフローコントローラ

- 流量を 2～50 mL/min の範囲で制御でき、差圧 20 kPa（約 150 mmHg）以上における流量の制御精度が設定流量に対して±10%以内のもの。
- 耐圧は 300 kPa（約 2200 mmHg）程度、かつ大気圧下で 13 Pa（約 0.1 mmHg）以下の減圧に耐えること。
- 漏れがなく、接ガス部にステンレス又は酸化皮膜処理がされたアルミニウムが用いられているもの若しくはこれと同等以上の性能を有するもの。

#### ③ ポンプ

- 加圧採取に使用するポンプの構造はメタルベローズ又はメタルダイヤフラム型で漏れがなく、接ガス部にステンレス又は酸化皮膜処理がされたアルミニウムが用いられているもの若しくはこれと同等以上の性能を有するもの。

#### ④ バルブ

- 全閉時に漏れがなく、構造はメタルベローズ又はメタルダイヤフラム型で、接ガス部にステンレス又は酸化皮膜処理がされたアルミニウムが用いられているもの若しくはこれと同等以上の性能を有するもの。
- 300 kPa（約 2200 mmHg）程度の加圧及び大気圧下で 13 Pa（約 0.1 mmHg）以下の減圧に耐えること。

#### ⑤ フィルター

- ステンレス製でメッシュ・サイズが 7 μm 以下であること。通常は 2 μm 程度のものが用いられる。

#### ⑥ 圧力計

- ステンレス製で漏れがなく、ゲージ圧で-100kPa から 300 kPa 程度の圧力範囲が表示できるもの。

## (2) 固相捕集法

- カーボンモレキュラーシープ、グラファイトカーボン、ポーラスポリマー（パラフェニレンオキサイドポリマー等）及び LC 分析用充填剤等の捕集材を充てんした捕集管を用いて、必要に応じて除湿等を行いながら大気中の調査対象物質を一定流量で吸引捕集する<sup>注30</sup>。
- 試料採取装置の構成を図 2-10 及び図 2-11 に示す。捕集管の後部に、流量調整装置、ポンプ、ガスメータを順に接続する。必要に応じて捕集管の前部に除湿管等を接続する。

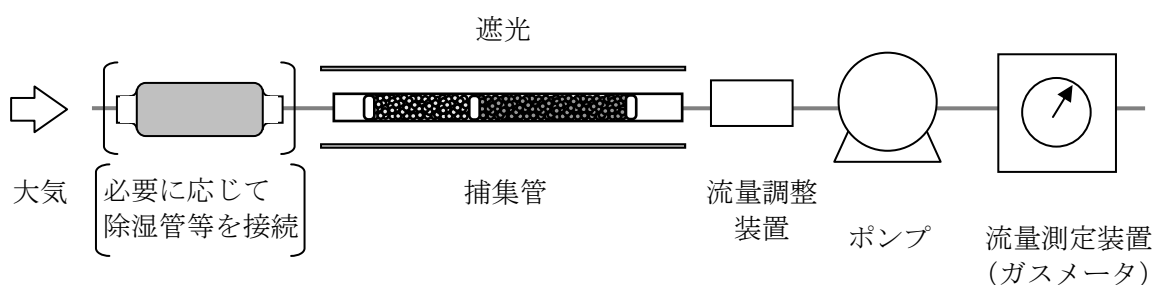


図 2-10 固相捕集 - 加熱脱着法による試料採取装置の構成（例）<sup>17)</sup>

（有害大気汚染物質測定法マニュアル 排出ガス中の指定物質の測定法マニュアル、

平成 20 年 10 月、環境省水・大気環境局大気環境課の図を一部変更）

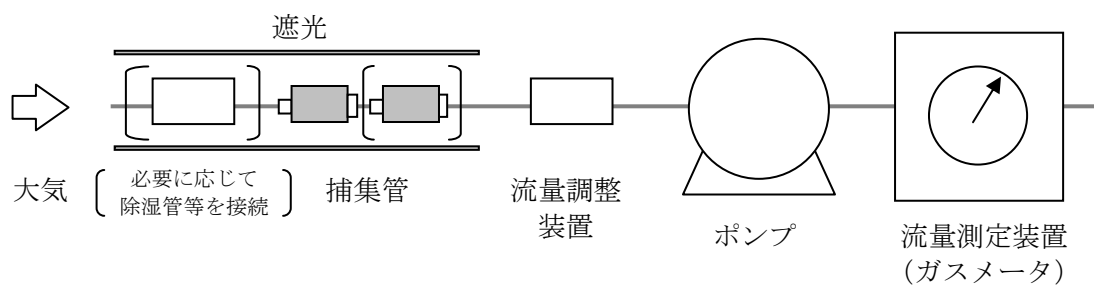


図 2-11 固相捕集 - 溶媒脱離法を用いた試料採取装置（例）<sup>17)</sup>

（有害大気汚染物質測定法マニュアル 排出ガス中の指定物質の測定法マニュアル、平成 20 年 10 月、環境省水・大気環境局大気環境課の図を一部変更）

- 流量制御は、捕集管の後部にマスフローコントローラ等の定流量装置を接続して行う。
- 大気は、捕集管に直接通気する。止むを得ず大気を捕集管に導入する配管等を用いる場合は、接ガス部の材質を調査対象物質が吸着するおそれのないものとする。例えば、調査対象物質

**注30** 捕集後の測定方法には、加熱脱着法と溶媒脱離法の 2 通りがある。前者は、捕集した調査対象物質を加熱脱着し、コールドトラップ等により再濃縮した後、GC/MS に導入して分析する方法である。後者は、捕集した調査対象物質を適切な溶媒で抽出（又は溶出）し、GC/MS や LC/MS で分析する方法である。

が酸性物質でない場合は、ガラス管、ガラスライニングステンレス管、内面を不活性処理又は電解研磨したステンレス管若しくは酸化皮膜処理を行ったアルミニウム管等を使用する。

- 導管等に金属以外の部材が使用されている場合は、あらかじめ調査対象物質の測定値に影響のないことを確認する必要がある。特に、フッ素樹脂及びポリイミド以外の材質については、可能な限り使用を避ける **注31**。
- 除湿管等と捕集管の接続部に捕集する空気が接触すると、接続部への調査対象物質の吸着や接続部からの汚染を引き起こす恐れがあるので、捕集管と除湿管等が極力密着するよう接続する。
- 試料採取に当たっては、装置を組み立てた後、漏れを確認し、試料採取点で採取容器以外の採取装置を通気することにより、採取点の大気に置換して汚染や吸着を極力低減する。
- 24時間の連続捕集が不可能な場合は、短時間捕集を選択する。その場合、連続して試料採取を行い、24時間平均値を算出する。
- 捕集管は、試料採取後速やかに両端を密栓し、活性炭入りの密閉容器等に保管する。

## 1) 捕集管

### ① 固相捕集—加熱脱着法用捕集管

- 内径 3mm 程度のガラス製の管で、両端を密閉できるものに、多孔質ポリマービーズや粒状グラファイトカーボン又は粒状カーボンモレキュラーシーブ等の捕集材を充填し、両端を石英ウールで固定したもの。
- 加熱脱着法では、使用する加熱脱着装置によって捕集管のサイズは異なる。

### ② 固相捕集—溶媒脱離法用捕集管

- 市販されているスチレンジビニルベンゼン共重合体が充填された捕集管（PS2 等）、ODS（Octa Decyl Silyl）で表面が修飾されたシリカゲルが充填された捕集管（C<sub>18</sub>等）及び活性炭等のカートリッジカラム等が一般的に用いられている。
- 加熱脱着法及び溶媒脱離法に使用する捕集管の洗浄方法については、**2.3.2 大気 (2) 捕集材の洗浄方法**に記載したとおりである。

## 2) 除湿管

- 除湿管は、空気中の水分による捕集材の性能変化及び分析時の水による妨害等を防止する目的で用いる。調査対象物質の損失がないことを確認の上使用すること。
- 除湿管の例を **図 2-12** に示す。両端を外径 4~6 mm に絞ったガラス管（内径 20 mm 程度、長さ 100 mm 程度）等に過塩素酸マグネシウム（元素分析用粒状）を適量充てんし、両端を石英ウールで押さえたものが多く用いられている。

---

**注31** 調査対象物質が有機フッ素系化合物の場合には、フッ素樹脂の使用も避ける必要がある。





図 2-12 除湿管 (例)

### (3) HV エアサンプラー、MV エアサンプラー及び LV エアサンプラーによる採取方法

- 大気中の浮遊粉じん中の重金属や大気中濃度が非常に低濃度である POPs 等を捕集する場合には、HV エアサンプラー、MV エアサンプラー又は LV エアサンプラーを用いて、石英繊維フィルター (QFF)、ポリウレタンフォーム (PUF) 及び活性炭繊維ろ紙等に捕集する。
- MV エアサンプラーのように 7 日間 (100 L/min 等) の連続運転を行う場合は、粒子状物質の多い大気試料では QFF が目詰まりをおこして流速が途中から急激に変化したり、ポンプに負荷がかかって故障の原因になる場合もあるので定期的に流速のチェックを行い、運転状況を監視する。
- 目詰まりのために目標値の 70%以下しか捕集できなかった場合は、捕集材を新しいものに交換し、追加捕集する。最初の捕集材と追加した捕集材をそれぞれ抽出し、各々の抽出液を混合したものをそれ以後の分析操作に供する。
- LV エアサンプラーによる試料捕集には、試料採取流量が 10 L/min 以下で実施される固相捕集法 (一加熱脱着法、一溶媒脱離法) が含まれる。捕集材としては、石英又はガラス繊維ろ紙の他に固相カートリッジカラム、固相ディスク及び捕集管などがある。
- 装置の設置方法や捕集材の取り付け、回収、交換等の操作方法とそれらの留意点については、DVD (化学物質環境実態調査実施の手引き 試料の採取及び検体の調製方法、平成 18 年 9 月) も参照すること。

#### 1) HV エアサンプラー及び MV エアサンプラー

- HV エアサンプラー及び MV エアサンプラーの構成例を図 2-13 及び図 2-14 に示す。HV エアサンプラー及び MV エアサンプラーは、フィルターホルダ、ポンプ、流量測定部及び保護ケースから構成されている。

##### ① フィルターホルダ及びフィルター

- フィルターホルダの構成例を図 2-15 に示す。約 20×25 cm の寸法のろ紙を破損することなく、漏れのないように装着でき、ポンプに連結できるものであること。
- フィルターは、粒径 0.3 μm の粒子状物質に対し 99%以上の捕集率を有し、圧力損失が低く、吸湿性が低く、ガス状物質の吸着が少なく、かつ分析の妨害となる物質を含まないこと。通常、大気粉じん捕集用の石英又はガラス繊維製フィルター等を用いるが、使用に先立ってブランク試験を行い、調査に使用可能であることを確認する。



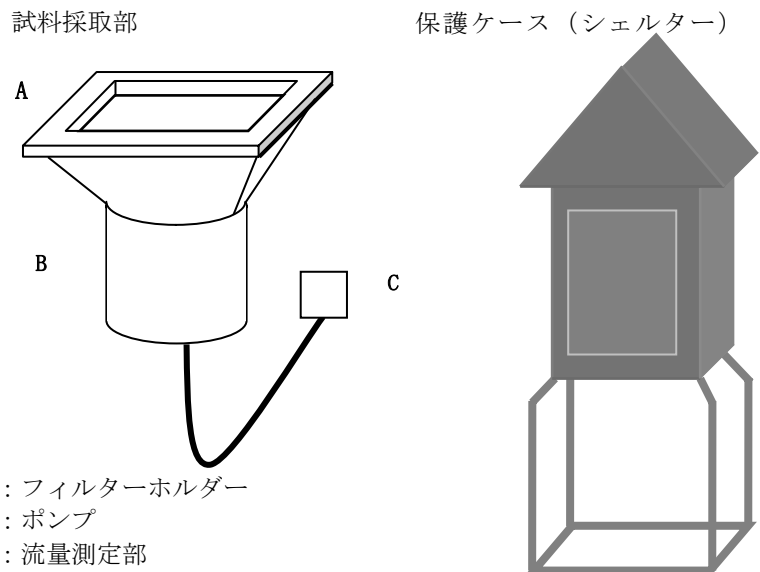


図 2-13 HV エアサンプラー及び MV エアサンプラーの構成 (例) <sup>15)</sup>

(有害大気汚染物質測定方法マニュアル、平成 9 年 2 月、環境庁大気保全局大気規制課より引用)

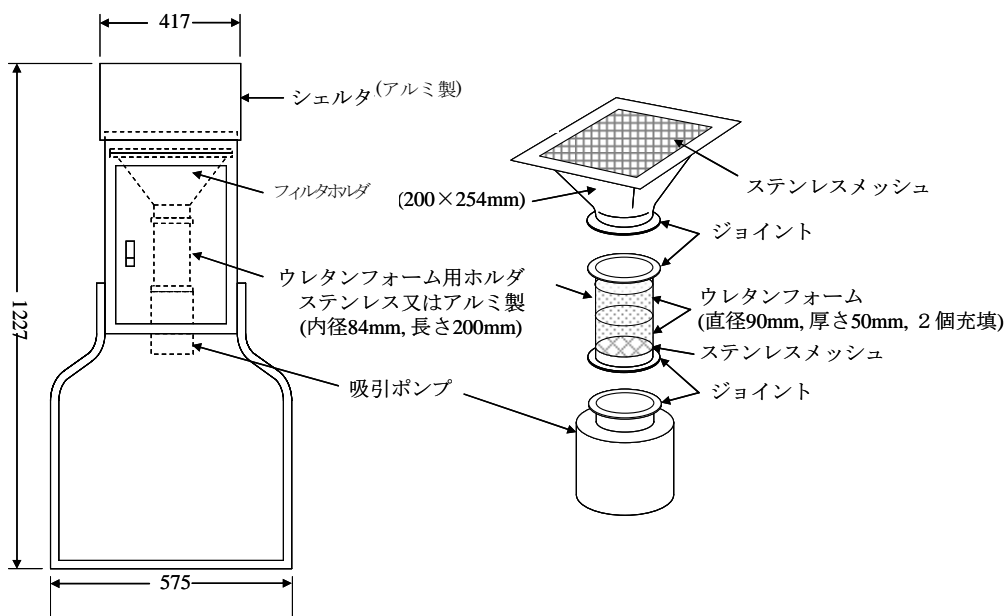


図 2-14 ダイオキシン類捕集用の HV エアサンプラー及び MV エアサンプラーの構成 (例) <sup>18)</sup>

(ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル、平成 20 年 3 月、

環境省水・大気環境局総務課ダイオキシン対策室大気環境課より引用)

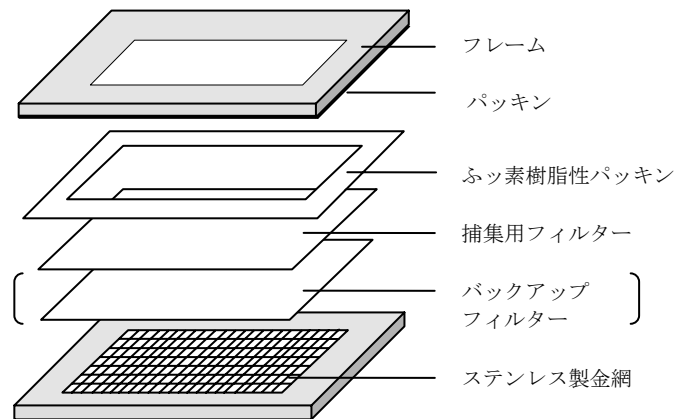


図 2-15 浮遊粒子状物質捕集用のフィルターホルダの構成 (例) <sup>15)</sup>

(有害大気汚染物質測定方法マニュアル、平成 9 年 2 月、環境庁大気保全局大気規制課より引用)

## ② 流量測定部

- 指示流量計としては、フロート型面積流量計、熱線方式流量計又は差圧検出方式等を用い、流量を設定流量の 5% の流量 (例えば、設定流量が  $1.0 \text{ m}^3/\text{min}$  の場合、 $0.05 \text{ m}^3/\text{min}$  の流量) まで測定できるもの。HV エアサンプラー及び MV エアサンプラーの指示流量計の目盛は、通常の使用状態における基準流量計を用いた校正又はメーカーでの校正により、定期的に校正しておく必要がある。

## ③ ポンプ

- フィルター装着時に、所定の吸引量以上の流量 (例えば、MV エアサンプラーでは  $0.10 \text{ m}^3/\text{min}$ 、HV エアサンプラーでは、 $0.50$ 、 $0.70$ 、 $1.0 \text{ m}^3/\text{min}$  等) で吸引できる能力を持ち、流量調整機能を有し、設定流量に対して  $\pm 10\%$  以内の流量に制御でき、24 時間以上連続的に使用できるもの。

## ④ 保護ケース

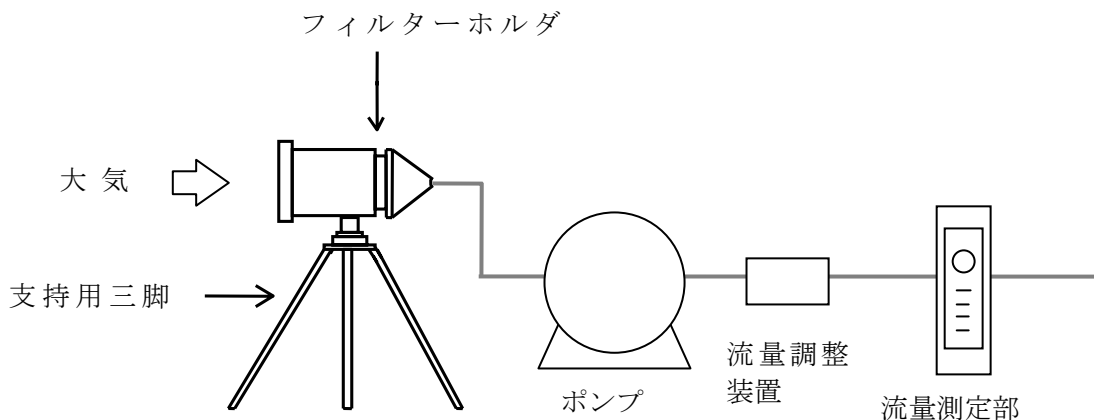
- フィルター捕集面を上にして水平に固定でき、風雨によりフィルターが破損されない構造で耐蝕性を有する材質で作られているもの。

## 2) LV エアサンプラー

- LV エアサンプラーの構成例を [図 2-16](#) に示す。LV エアサンプラーは、フィルターホルダ、ポンプ、流量調整装置及び流量測定部より構成される。
- 破過しやすい揮発性物質等の LV エアサンプラーによる小容量捕集については、一分間あたり  $3 \text{ L}$  程度の安定した通気量が確保でき、24 時間以上連続運転できるポンプであること。また、信頼できる流量計が附属する又はポンプからの排気側に外部の流量計を接続できる構造であること [注32](#)。

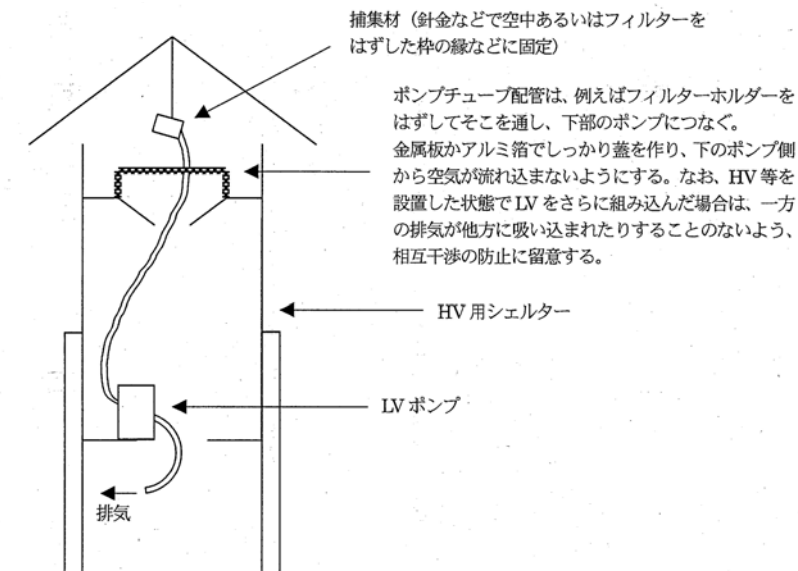
**注32** ポンプからの排気を外部の流量計に接続する場合は、設定流量 (例えば  $3 \text{ L}/\text{min}$ ) をフルスケールとするフロート式流量計などを用意し、少なくとも捕集開始時と終了時に流量測定を行って通気量を計算する。捕集を

- 複数のエアサンプラーにより捕集を行う場合に、他のサンプラーの排気を吸引したり、室内空気や近くの排気口の影響を受けたりすることのないように、エアサンプラーを設置する場所や構成を工夫する。
- LV エアサンプラーを用いた捕集システムの構成例を **図 2-17** に示す。捕集材及びポンプの設置には HV エアサンプラー用のシェルター等を利用し、風雨及び降下煤じん等の影響を受けないように配置する。



**図 2-16 LV エアサンプラーの構成 (例) <sup>15)</sup>**

(有害大気汚染物質測定方法マニュアル、平成 9 年 2 月、環境庁大気保全局大気規制課より引用)



**図 2-17 LV サンプラーを用いた捕集システムの構築 (例)**

開始してから 10 分後に流量計をポンプの排気系につなぎ込み、2 分間隔で流量を 5 回測定し、平均値と変動を計算する。同じ操作を終了 10 分前にも実施し、得られた 2 つの平均値から平均流速を計算して通気量を求める。なお、別に現場で捕集材をつなぎ込んだ状態で予備運転を行い、気温の変化、又はポンプの運転に伴う熱的变化などによってどの程度流速が変化するかをあらかじめ測定しておくことよい。その結果次第では、さらに流量測定の頻度をあげてグラフに記載し、その折れ線グラフからより正確な通気量の計算を行う。

### ① フィルターホルダ及びフィルター

- フィルターホルダの組立例を図 2-18 に示す。通常、直径 110 mm 又は 47 mm の大きさのフィルターを破損することなく、漏れのないように装着できるものが多く用いられる。
- 重金属類の捕集には、粒径 0.3  $\mu\text{m}$  の粒子状物質に対し 99%以上の捕集率を有し、圧力損失が低く、吸湿性が少なく、ガス状物質の吸着が少なく、かつ分析の妨害となる物質を含まないフィルターを使用する。
- 重金属類のフィルターとして、ふっ素樹脂製フィルター、ニトロセルロース製メンブレンフィルター又は石英繊維製フィルター等を用いるが、使用に先立ってブランク試験を行い、測定可能であることを確認する。

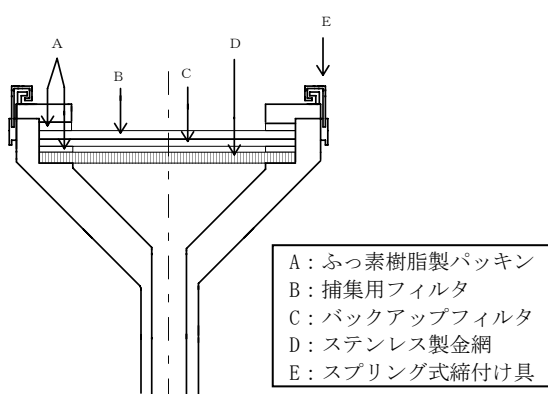


図 2-18 フィルターホルダの組立 (例) 15)

(有害大気汚染物質測定方法マニュアル、平成 9 年 2 月、環境庁大気保全局大気規制課より引用)

### ② 流量測定部

- 指示流量計としては、フロート型面積流量計、マスフローメータ又はガスメータ等を用いる。流量を設定流量の 5%の流量 (例えば、設定流量が 10 L/min の場合、0.5 L/min の流量) まで測定できる精度のもの。指示流量計の目盛は、通常の使用状態における基準流量計を用いた校正又はメーカーでの校正により、定期的に校正しておく必要がある。

### ③ ポンプ

- フィルター装着時に、所定の吸引量以上の流量で吸引できる能力を持ち、流量調整機能を有し、設定流量に対して $\pm 10\%$ 以内の流量に制御でき、24 時間以上連続的に使用できるもの<sup>注33</sup>。

#### 3.4.2 採取検体数及び採取試料量

- 初期環境調査及び詳細環境調査では、原則として、平日に 3 日間連続して採取することにより、3 検体/地点を採取する。採取試料量は、調査対象物質の「白本」の記載に従う。

注33 圧力損失による吸引量の低下を起しにくく、脈動の少ないもの。

- モニタリング調査の POPs 測定では、HV エアサンプラー及び MV エアサンプラーの 1 試料あたりの捕集量は 1,000 m<sup>3</sup> を目安とし、HV エアサンプラー（流量：700 L/min）の場合は 24 時間×3 日間、MV エアサンプラー（流量：100 L/min）の場合は 7 日間の連続運転による捕集を行う。

### 3.4.3 採取時の測定及び記録

#### (1) 測定項目

- 気温（℃）、湿度（%）、気圧（kPa）、風向及び風速（m/s）を試料採取期間中に測定する。気圧、風向及び風速については、採取点又は採取点近傍で常時監視測定局がある場合は、そこで得られたデータを利用する（これらのデータを用いて試料濃度を補正する場合には、測定時間内の平均値を用いる）。
- これらの情報は少なくとも採取開始時と終了時に記録する。また 24 時間以上の長期採取の場合は、少なくとも 24 時間に 1 度データを記録する。

#### (2) 記録

以下の情報を記録し、整理・保管しておく。

- 試料採取に使用する装置や器具の調整、校正及び操作の状況。
- 容器、捕集用フィルター及び捕集材等の準備、取り扱い及び保管の状況。
- 調査地点に関する詳細な情報
  - ① 調査地点の名称
  - ② 調査地点の所在地（市区郡町村字、地番等、緯度及び経度）
  - ③ 調査担当者の氏名及び職名
  - ④ 調査対象物質の名称
  - ⑤ 分析結果に影響を与え得る事象（試料採取時）
  - ⑥ 採取年月日（曜日）、採取時刻（採取開始及び終了時）、天候、気温（℃）、湿度（%）、気圧（kPa）、風向、風速（m/s）、採取流量（L/min）、採取流量の補正方法、採取空気量並びに周辺の地形・道路等の状況（例：主要な道路からのおおよその距離（m）及び交通量等）
  - ⑦ 試料採取点の写真（近景、遠景）

## 4 検体の調製等

### 4.1 水質

試料採取機関は、以下の項目について測定を行う。

- ① 水素イオン濃度 (pH)
- ② 生物学的酸素要求量 (BOD)
- ③ 化学的酸素要求量 (COD)
- ④ 溶存酸素 (DO)
- ⑤ 塩分 (感潮域のみ)

#### 4.1.1 試料の調製・保存

採取した水質試料は、次項の項目について測定を行うと共に、調査対象物質の分析に供するものは、調査対象物質の「白本」の記載に従い、必要に応じて pH 調整や酸化防止剤の添加等の処理を直ちに行い、冷暗所 (4 °C) に保存する。

#### 4.1.2 水素イオン濃度 (pH)

「日本工業規格」JIS K0102 (2008)<sup>3)</sup>に準拠して測定する。

#### 4.1.3 生物学的酸素要求量 (BOD)

「日本工業規格」JIS K0102 (2008)<sup>3)</sup>に準拠して測定する。ただし、調査地点が海域又は湖沼である場合、測定は不要である。

#### 4.1.4 化学的酸素要求量 (COD)

「日本工業規格」JIS K0102 (2008)<sup>3)</sup>に準拠して測定する。

#### 4.1.5 溶存酸素 (DO)

「日本工業規格」JIS K0102 (2008)<sup>3)</sup>に準拠して測定する。

#### 4.1.6 塩分

感潮域で採取した水質については、以下の方法で塩分を測定する。

##### (1) 導電率を測定する方法

- 塩分計 (サリノメーター) を用いて測定する場合は、0~50 %の範囲を測定できる計器を使用する。
- 塩分として表示されない導電率計については、以下の計算式で導電率を塩分(S)に換算する<sup>7)</sup>。

この換算値 S は無次元で表示され、 $2 \leq S \leq 42$  で有効である。

$$S = a_0 + a_1 K_{15}^{1/2} + a_2 K_{15} + a_3 K_{15}^{3/2} + a_4 K_{15}^2 + a_5 K_{15}^{5/2}$$

ここで、 $K_{15}$  : 15 °C、1 気圧における、KCl 標準溶液 (1kg 中に 32.435 g の KCl を含んだ水溶液) に対する試料海水の電導比

$$\left. \begin{array}{ll} a_0 = 0.0080 & a_1 = -0.1692 \\ a_2 = 25.3851 & a_3 = 14.0941 \\ a_4 = -7.0261 & a_5 = 2.7081 \end{array} \right\} \sum_{i=0}^5 a_i = 35.0000$$

任意の温度  $t$  °C、1 気圧における、KCl 標準溶液に対する試料海水の電導比  $R_t$  を測定した場合の換算式は以下のとおり。

$$S = a_0 + a_1 R_t^{1/2} + a_2 R_t + a_3 R_t^{3/2} + a_4 R_t^2 + a_5 R_t^{5/2} + \Delta S$$

$$\text{ここで、} \Delta S = \frac{t - 15}{1 + k(t - 15)} (b_0 + b_1 R_t^{1/2} + b_2 R_t + b_3 R_t^{3/2} + b_4 R_t^2 + b_5 R_t^{5/2})$$

$$\left. \begin{array}{ll} b_0 = 0.0005 & b_1 = -0.0056 \\ b_2 = -0.0066 & b_3 = -0.0375 \\ b_4 = 0.0636 & b_5 = -0.0144 \end{array} \right\} \sum_{i=0}^5 b_i = 0.0000$$

$$k = 0.0162$$

## (2) 塩化物イオン <sup>注34</sup> を測定する方法

- JIS K 0102 (2008) <sup>3)</sup> の硝酸銀滴定法 <sup>注35</sup> 等を用いて、塩化物イオン濃度 (mg/L) を測定し、以下の計算式で塩分に換算する。

$$\begin{aligned} S(\%) &= 1.80655 \times \text{Cl}(\%) \text{ <sup>注36 19)</sup> } \\ &= 1.80655 \times \text{Cl}(\text{mg/L}) / 1000 \end{aligned}$$

ここで、S : 塩分

Cl : 塩素量又は塩化物イオン濃度

**注34** 以前は塩素イオンとも呼ばれていたが、現在では、陰イオンは「～化物イオン」もしくは「～酸イオン」、陽イオンは「～イオン」と区別して表記される。

**注35** 試料の pH を約 7 に調節し、ウラニン (フルオレセインナトリウム) [9-(2-カルボキシフェニル)-6-ヒドロキシ-3H-キサンテン-3-オンナトリウム塩] 溶液を指示薬として、硝酸銀溶液で滴定して塩化物イオンを定量する。定量範囲は Cl<sup>-</sup> 5 mg 以上。

**注36** UNESCO (1962) の勧告による海水の塩分と塩素量の関係式。

## 4.2 底質

採取した底質試料は、採取点でふるい分けをしていない場合には、2 mm メッシュのふるいでふるい分け操作を行った後、4 °C以下の低温に静置して、過剰な上澄み水を除去する。その後、試料を均一に混合し、ガラス製又はステンレス製容器（容量：500 mL 程度）に分取する。他機関にて分析を行う場合は、分取した試料を冷蔵便にて分析機関に送付する。分析機関は **4.2.1 試料の調製**を行った後、下記の項目(A)の測定を行う。必要に応じて項目(B)の測定も行う。

### 【測定項目(A)】

- ① 水分含量 (必須) <sup>注37 5)</sup>
- ② 強熱減量 (必須) <sup>5)</sup>

### 【測定項目(B)】

- ③ 泥分率 (又は粒度組成) <sup>6)</sup>
- ④ 全有機炭素濃度 <sup>5)</sup>
- ⑤ 硫化物濃度 <sup>5)</sup> 等

### 4.2.1 試料の調製

- 湿泥試料の調製手順を **図 2-19** に示す。

試料泥は、分析直前に遠心分離 (3,000回転、20分程度) を行い、間隙水等を除去して過剰な水分を取り除き、よく混和した後、調査対象物質の測定や【測定項目(A)】の測定等を実施する。ただし、硫化物分析用の試料は、この操作を行わず、直接分析に供する、又は固定処理後、分析機関に送付する。

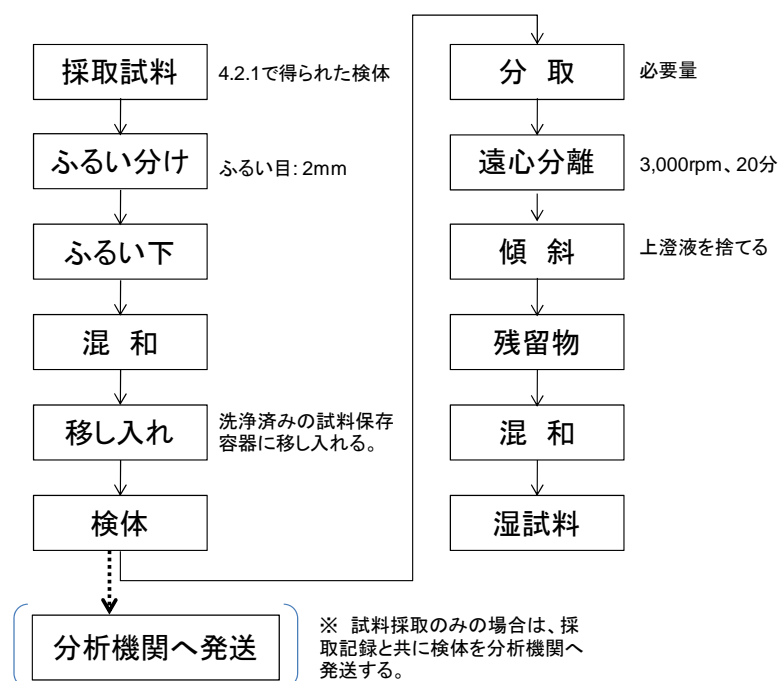


図 2-19 湿泥試料の調製手順<sup>5)</sup>

(底質調査方法、平成 13 年 3 月、環境省水環境部水環境管理課の図を基に作図)

- VOC 分析用の試料はふるい処理と遠心分離は行わず、容器内の表層の水を捨て、表層部分を掻き取った下層とし、小石、貝類、動物片などの固形物を含まない底質を分析に供する。

### 4.2.2 水分含量 (乾燥減量) の測定<sup>5)</sup>

#### (1) 器具及び装置

**注37** 水分含量については、乾燥重量当たりの化学物質の測定値を算出するために、分析試料の採取の都度、その試料状態での水分含量を求める。すなわち、塩化ビニル等揮発性化学物質は未脱水、その他の化学物質は遠心脱水後、上澄間隙水を捨てた固形物について 105~110 °C で 2 時間程度乾燥し、含水率を求める。



- 1) 乾燥器：105～110℃に調節できるもの。
- 2) 磁製皿：105～110℃の乾燥器で加熱乾燥<sup>注38</sup>した後、デシケータ中で約40分間放冷し、質量を0.001gの桁まで測定したもの。

## (2) 操作

- 1) 4.2.1 試料の調製に記載した方法で処理された湿泥5g以上を磁製皿に採取し、厚さ1cm以下になるように湿泥を広げ、0.001gの桁まで重量を測定する。
- 2) 105～110℃の乾燥器中で2時間乾燥した後、デシケータ中で約40分間放冷し、0.001gの桁まで重量を測定する。
- 3) 次式で水分含量(%)を算出する。

$$\text{水分含量(\%)} = 100(a - b) / a$$

ここで、a：分取した分析試料の重量(g)

b：乾燥後の分析試料の重量(g)

含水比(%)を算出する場合は次式による

$$\text{含水比(\%)} = 100(a - b) / b$$

## 4.2.3 強熱減量の測定<sup>5)</sup>

### (1) 器具及び装置

- 1) 電気炉：600℃±25℃に調節できるもの。
- 2) 磁製皿：磁器製のもの。電気炉を用いて600℃±25℃で約2時間加熱した後、デシケータ中で約40分間放冷し質量を0.001gの桁まで測定したもの。

### (2) 操作

- 1) 4.2.2 (2) 2)で得た乾燥試料5g以上を磁製皿に0.001gの桁まではかり取る。
- 2) 電気炉を用いて600℃±25℃で約2時間強熱した後、デシケータ中で放冷し、質量を0.001gの桁まで測定する。
- 3) 次式で強熱減量(%)を算出する。

$$\text{強熱減量(\%)} = 100(b - c) / b$$

ここで、b：分取した乾燥試料の重量(g)

c：強熱後の分析試料の重量(g)

---

**注38** 同一磁製皿で水分含量測定後に強熱減量を測定する場合には、磁製皿を電気炉(600℃±25℃)で約2時間加熱処理した後、デシケータ中で約40分間放冷し、質量を0.001gの桁まで測定する。

#### 4.2.4 泥分率（粒度組成）の測定<sup>6)</sup>

底質試料中に含まれるシルト、粘土の微細粒子を泥分とし、次の操作により、泥分率を求める。

- (1) 泥分率の測定に用いる試料は、分析試料と同様に 2 mm の篩を通過した底質とし、湿泥約 50 g を重量既知の蒸発皿等にはかり取り、110±5 °C で一定重量になるまで乾燥して得られた乾泥を分析試料とする。
- (2) 乾泥に水を加え、十分に攪拌・分散した後、0.075 mm（200 メッシュ）のふるいの上に水をを用いて全量を移し、さらに流水を用いてふるい上の泥を十分に洗い流す。
- (3) ふるい上に残った泥分を重量既知の秤量皿に移し、110±5 °C で乾燥し、恒量を求める。
- (4) 0.075 mm（200 メッシュ）のふるいを通過した試料の割合（泥分率）は、次式で求める。

$$\text{泥分率 (\%)} = 100 (a - b) / a$$

ここで、a : 供試した試料の乾燥重量 (g)

b : 0.075 mm（200 メッシュ）のふるい上に残った砂分の乾燥重量 (g)

- (5) 各粒子径範囲の名称は次のとおりであり、砂と泥分の割合が粒度組成となる。

砂 : 2 mm ~ 0.075 mm（200 メッシュ）に含まれる粒子

砂分の割合 (%) :  $100 (b / a)$

シルト : 0.075 mm（200 メッシュ） ~ 0.005 mm に含まれる粒子

粘土 : 0.005 mm 以下の粒子

篩による分別が困難なシルトより小さい粒子を泥分として扱う。

#### 4.2.5 全有機炭素の測定<sup>5)</sup>

##### (1) 測定方法の概要

試料に塩酸（1+11）を添加して無機の炭酸塩と炭酸水素塩を二酸化炭素に変えて除去した後、全有機炭素を元素分析装置（CHN 分析計）<sup>注39</sup>で測定する。

##### (2) 試薬

- 1) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水又は同等品
- 2) 塩酸（1+11）: JIS K 8180 に規定する塩酸を用いて調製
- 3) アセトアニリド（C: 71.09 %、N: 10.36 %）: 元素分析用
- 4) *p*-ニトロアニリン（C: 52.17 %、N: 20.28 %）: 元素分析用
- 5) スルファニル酸（C: 41.6 %、N: 8.1 %）: 元素分析用

<sup>注39</sup> 試料を熱分解し、有機物を構成する主要元素である水素、炭素、窒素を定量的に水、二酸化炭素、窒素ガスに変換し、これらを熱伝導度法によって検出する。検出方法には大きく分けて自己積分方式とガスクロマトグラフ方式がある。

- 6) 酸化銅（ワイヤー）： 元素分析用
- 7) 還元銅（ワイヤー）： 元素分析用
- 8) ヘリウム：高純度ヘリウム（99.999%以上）
- 9) 酸素： 高純度酸素（99.999%以上）
- 10) 水素： 高純度水素（99.999%以上）

### (3) 器具及び装置

- 1) 乾燥器
- 2) 磁製乳鉢
- 3) 磁製乳棒
- 4) ミル
- 5) ふるい
- 6) 共栓付き遠沈管
- 7) デシケータ
- 8) 天秤： 0.001 mg の桁まで秤量できる天秤
- 9) 遠心分離器
- 10) 元素分析計本体

次に示す仕様であること。

- 試料の有機物質が、酸素又は空気気流中の燃焼炉で完全に二酸化炭素と水に分解すること。
- 乾燥重量当たりの有機炭素として、0.1 mg/g を測定できること。

### (4) 前処理操作

- 1) 試料の作製（[図 2-20](#) 参照）
  - ① 乾燥：乾燥器（100～105 °C 設定）で乾燥する。
  - ② 粉砕：磁製の乳鉢を使い粗く粉砕後、ミルで更に粉砕する。
  - ③ ふるい分け：ふるいは 250 μm を用いる。250 μm に規定はなく、その程度に粉砕されていればよい（サンプリングによる誤差を考慮したもの）。スチロール棒瓶に、乾燥試料として保管する。

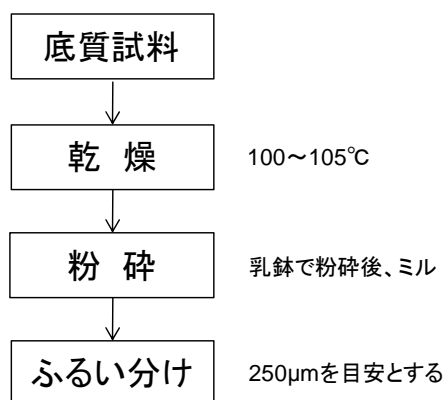


図 2-20 有機炭素濃度の測定のための試料調製<sup>5)</sup>

（底質調査方法、平成 13 年 3 月、環境省水環境部水環境管理課の図を基に作図）

## 2) 試料の前処理 (炭酸塩除去、[図 2-21](#) 参照) 注40

- ① (4) 1) で作製した乾燥試料約 1 g を、磁製乳鉢、次にメノウの乳鉢で良くすりつぶし、あらかじめ 0.01 mg の桁まで重量を測定した 10 mL の共栓付遠沈管に入れ、再び 100~105 °C で乾燥させた後重量を測定する。
- ② 塩酸 (1+11) 5 mL を注意深く加え、超音波発生装置などを利用して良く混合する。フィルムシートでふたをして一晩放置する。この操作を無機態のものが全て気化 (例: 貝中の炭酸カルシウムが二酸化炭素となる) し、完全に有機態のみが残るまで、繰り返す。泡が出なくなるのを目安とする。
- ③ 放置後、二酸化炭素が発生しないことを確かめた後、遠心分離 (2,500 rpm、10 分) を行い上澄水を捨てる。3 mL の水を加え、振り混ぜて、遠心分離 (2,500 rpm、10 分) を行い、上澄水を捨てる。この操作を 2~3 回行い、塩酸を除去する。
- ④ 沈殿している泥を 100~105 °C で乾燥した後、秤量し、塩酸処理による重量の減少量分を求める。乾燥した試料を良く混合し、測定に供する。

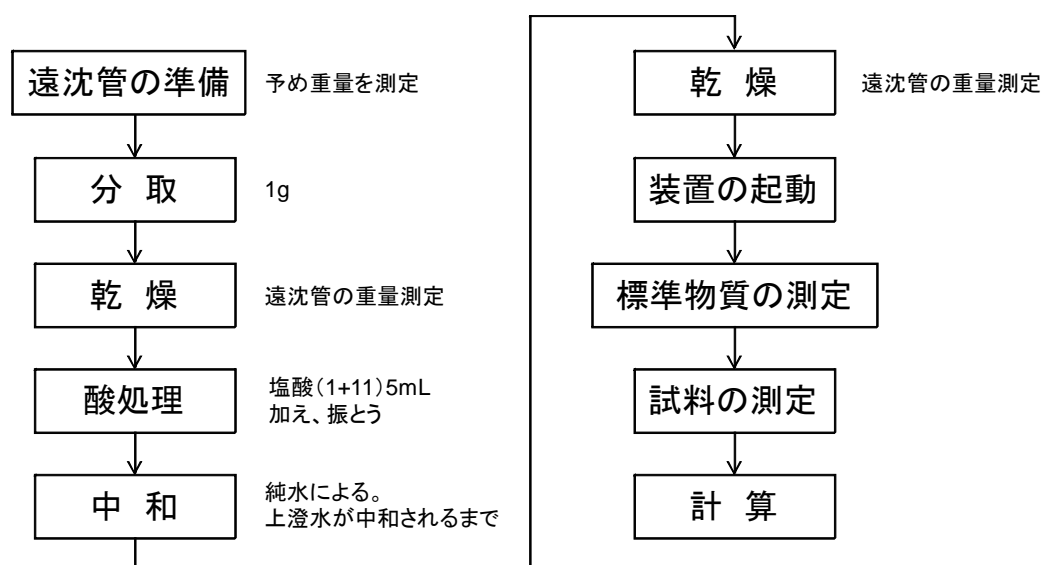


図 2-21 有機炭素 (TOC) 前処理・測定 <sup>5)</sup>

(底質調査方法、平成 13 年 3 月、環境省水環境部水環境管理課の図を基に作図)

## (5) 測定

### 1) 測定装置の調整

分析装置は数種類あり、操作方法はそれぞれ異なっているので、それぞれの機種についての構造を良く理解したうえで、添付されている使用説明書に従って、測定前の諸調整、測定操作を行う。流路のガス漏れは直ちに測定に異常をもたらす。絶えず、ガス漏れに留意し、特に燃焼管、

**注40** 炭酸カルシウムは 825°C で分解して二酸化炭素を発生する。内湾・外洋などの底質試料の場合は試料をあらかじめ希塩酸又はリン酸処理をして、無機性の炭酸塩を除去しておく必要がある。

還元管又は吸尿管を交換した際は必ずガス漏れテストを行う。

ウォーミングアップは、30 分間行う。

## 2) 検量線

装置の取扱説明書に従って、検量線（ブランクと標準物質）を作成する。例えば、アセトアニリド 0.1～6.0 mg を 0.001 mg の桁まで正確にはかり取り、測定を行って炭素量と指示値との関係線を作成する。標準物質は、炭素量と窒素量との比率が底質試料に近いものを使用する。

## 3) 試料の測定

(4) 2)の前処理試料の適量（10～100 mg 程度）を 0.001 mg の桁まで、サンプルボード又はカプセルにはかり取る。

サンプルボードを、オートサンプラーに設置し、又は手動で分析装置により測定する。カプセルの場合は、ピンセットを用いて、試料を包み込む。なるべく空隙に窒素が残らないようにし、オートサンプラーに設置し測定する。感度変化チェックサンプル、ブランク（空試験）、試料 10 検体、3 重測定用試料、感度変化チェックサンプル、ブランクの順に測定を行い、感度変化チェックサンプルの変動が 20%以内であることを確認する。

3 重測定で測定した場合は 3 回の平均値を報告値とする。

## 4) 計算

炭素量のパーセント値とは別に、**4.2.2 水分含量**で求めた水分含量（%）を用いて、乾燥試料 1g 当たりの全有機炭素の濃度（mg/g）を算出する（全有機炭素の場合、酸処理における消失分も計算に組み込む）。

$$\text{全有機炭素 (mg / g)} = ((a - b) \times 10 \times W2) / W1$$

ここで、a：前処理試料中の全有機炭素（%）

b：空試験の全有機炭素（%）

W1：前処理にかけた乾燥試料量（g）

W2：前処理後の乾燥試料量（g）

### 4.2.6 硫化物濃度の測定

#### (1) よう素滴定法<sup>5)</sup>

##### 1) 測定方法の概要

亜鉛アンミン溶液で硫化亜鉛アンミン錯塩として現地固定<sup>注41</sup>した後、水蒸気蒸留により硫化

---

**注41** 固定方法は次のとおりとする。試料採取に先立って、ポリエチレンびん 300mL に亜鉛アンミン溶液を満たしておく（亜鉛アンミン溶液の調製方法は **4.2.6 (1) 2) ②**による）。採取した試料を均一に混ぜ、約 50g をポリエチレンびんにとり、亜鉛アンミン溶液をあふれさせ、容器中に空隙が残らないように密栓して良く混和した後、4℃以下に保存する。遊離の硫化物を測定する場合は、試料はふるいに通さず、容器内の表層の水を捨て、表層部分をかき取った下層とし、固形物を含まない試料を分析に供する。固定せず、中性で蒸留すれば、その測定時の状

水素を分離し、よう素滴定法により定量する。

## 2) 試薬

- ① 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水又はそれと同等品。
- ② 亜鉛アンミン溶液: JIS K 8953 に規定する硫酸亜鉛七水和物 5 g を水約 500 mL に溶かし、これに JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 6 g を水約 300 mL に溶かした溶液を加える。次いで JIS K 8960 に規定する硫酸アンモニウム 70 g をかき混ぜながら加え、水酸化亜鉛の沈殿を完全に溶かし、水を加え 1L とする。
- ③ 酢酸亜鉛溶液 (100 g/L) : JIS K 8356 に規定する酢酸亜鉛二水和物 12g を水に溶かして 100mL とする。
- ④ よう素溶液 (10 mmol/L) : JIS K 8920 に規定するよう素 1.27 g を JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 5 g とともに、約 50 mL の水に溶かし、水を加えて 1L とする。
- ⑤ 0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液: JIS K 8637 に規定するチオ硫酸ナトリウム五水和物 26 g 及び JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.2 g を水に溶かして 1 L とし、気密容器に入れて少なくとも 2 日間放置する。標定は使用時に以下のとおり行う。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のよう素酸カリウムを 130 °C で約 2 時間加熱し、デシケータ中で放冷する。その約 0.72 g を 0.001 g の桁まではかりとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 200 mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20 mL を共栓三角フラスコ 300 mL に入れ、JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 2 g 及び硫酸 (1+5) 5mL を加え、直ちに密栓して静かに混ぜ、暗所に約 5 分間放置する。

水約 100 mL を加えた後、遊離したよう素をこのチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の黄色が薄くなってから、指示薬としてでんぷん溶液 (10g/L) 1 mL を加え、生じたよう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定する。

別に、水について同一条件で空試験を行って補正した mL 数から、次の式によって 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター (f) を算出する。

$$f = a \times b / 100 \times 20 / 200 \times 1 / (\chi \times 0.003567)$$

ここで、a : よう素酸カリウムの量 (g)

b : よう素酸カリウムの純度 (%)

$\chi$  : 滴定に要した 0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 (補正した値) (mL)

0.003567: 0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1 mL のよう素酸カリウム相当量(g)

- ⑥ 10 mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液: 0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 20 mL を全量フラ

---

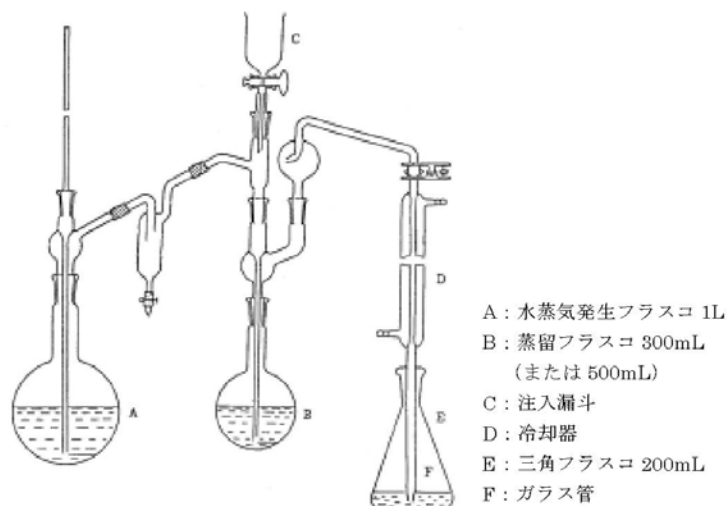
態の遊離の硫化物を測定することはできる。

スコ 200 mL にとり、水を標線まで加える。この溶液は使用時に調製し、12 時間経過したものは使用しない。ファクターは、0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のものを用いる。

- ⑦ **でんぷん溶液 (10 g/L)** : JIS K 8659 に規定するでんぷん (溶性) 1 g を水約 10 mL に混ぜ、熱水 100 mL 中に、かき混ぜながら加え、約 1 分間煮沸した後、放冷する。使用時に調製する。

### 3) 器具及び装置

蒸留装置の構成例を **図 2-22** に示す。冷却器の管の先端には、先を細長く引いたガラス管をゴム管で連結し、交換できるようにする。水蒸気発生フラスコは丸底フラスコ 1L、蒸留フラスコは丸底フラスコ 300~500 mL、受器は三角フラスコ 200 mL を用いる。



**図 2-22 蒸留装置の構成 (例) <sup>5)</sup>**

(底質調査方法、平成 13 年 3 月、環境省水環境部水環境管理課より引用)

### 4) 前処理操作 ( **図 2-23** 参照)

- ① 現地で亜鉛アンミン固定した試料を良く混和した後、その一部を孔径約 1  $\mu\text{m}$  のガラス繊維ろ紙を孔径約 1  $\mu\text{m}$  のガラス繊維ろ紙 **注42** を用いて手早く吸引ろ過し、ろ紙上の残留物の適量 **注43** を 0.01 g の桁まで蒸留フラスコ 300~500 mL にはかり取る **注44, 45**。
- ② 別にろ紙上の残留物について **4.2.2 水分含量** により水分含量 (%) を測定する。
- ③ ①の蒸留フラスコ 300~500 mL に水 20~30 mL を加えて混和する。
- ④ 受器に酢酸亜鉛溶液 (100 g/L) 20 mL を入れ、ガラス管の先端を受液中に浸す。
- ⑤ 注入漏斗から硫酸 (1+5) 5 mL を加えた後、蒸留フラスコを加熱し、沸騰し始めたら水蒸気を蒸留フラスコに送って水蒸気蒸留を行う。
- ⑥ 受器の内容液が約 100 mL になったら、ガラス管の先端を内容液から離して蒸留を止める **注46**。
- ⑦ ガラス管をはずして受器に入れる **注47**。これを試験溶液とする。
- ⑧ 別に水 30 mL を用いて③~⑦の操作を行う。これを空試験溶液とする。

**注42** ろ過は分離型ろ過器を用いて行い、ろ紙はあらかじめ水で良く洗浄しておく。

**注43** 湿泥で 2~5 g を目途に採取する。

**注44** ろ過により空気にさらされるので、手早く操作して硫化物の消失を防ぐ。

**注45** 試料が砂質の時は突沸することがあるので、フラスコ容量の大きいものを用いる。

**注46** 留出速度 2.5~3 mL/min で蒸留を行う。留出速度が速すぎると硫化水素が完全に吸収されない。特に蒸留開始時は留出速度を遅くして損失を防ぐ。

**注47** ガラス管は 1 回ごとに交換する。留出過程でガラス管に付着した硫化物は、滴定操作において塩酸酸性にすれば溶解するので、一緒に滴定する。



## 5) 測定

- ① 4) で調製した試験溶液による素溶液 (10 mmol/L) 25 mL、塩酸 (1+1) 2 mL を加えて良く振り混ぜる **注48**。
- ② 残ったよう素を 10 mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、よう素の黄色が薄くなったら、指示薬としてでんぷん溶液約 1 mL を加え、よう素でんぷんの青色が消えたときを終点とする **注49**。
- ③ 空試験は 4) で調製した空試験溶液について①～②の操作を行う **注50**。
- ④ 別に、4.2.2 水分含量で求めた水分含量 (%) を用いて、乾燥試料 1g 当たりの硫化物の濃度 (mgS/g) を算出する。

$$S = (b - a) \times f \times 0.1603 \times 1 / W$$

ここで、S : 硫化物態硫黄 (mg S/g)

a : 試料の滴定に要した 10 mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 (mL)

b : 空試験の滴定に要した 10 mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 (mL)

f : 10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

W : (4) 1) ではかりとった試料量 (乾燥試料に換算した量) (g)

0.1603 : 10 mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の硫化物態硫黄相当量 (mg)

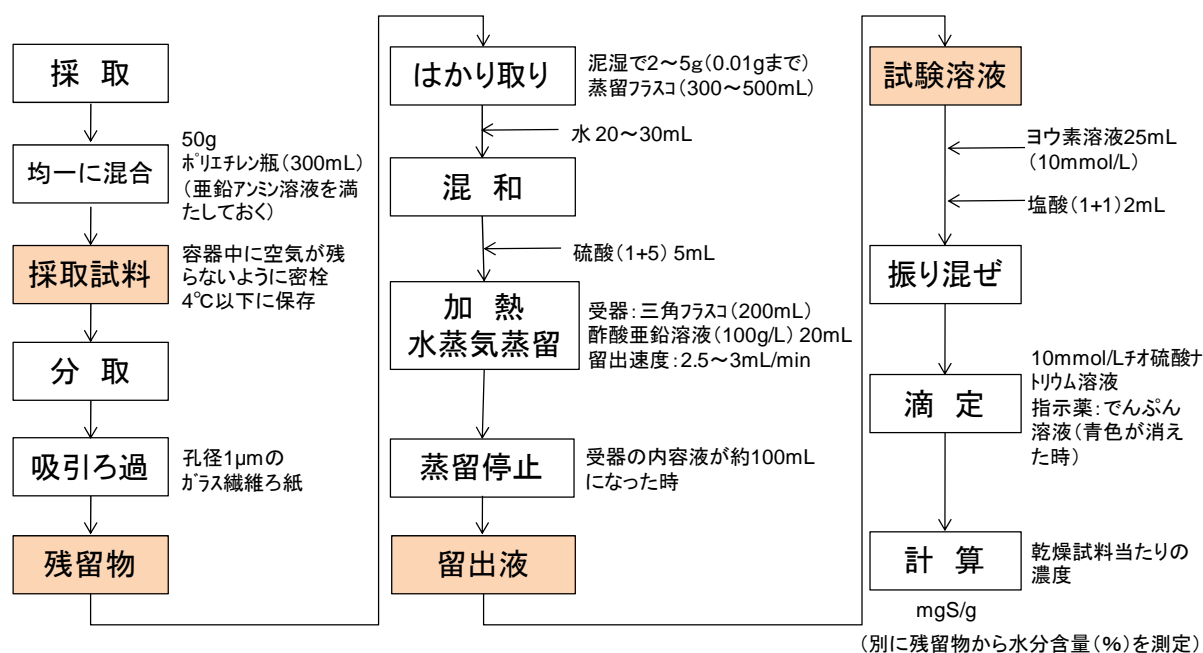


図 2-23 硫化物濃度の前処理・測定

(底質調査方法、平成 13 年 3 月、環境省水環境部水環境管理課の図を基に作図) <sup>5)</sup>

**注48** よう素溶液を加えてから塩酸を加える。逆に行うと硫化水素として損失するおそれがある。

**注49** 硫化物が多量に含まれる場合は、よう素溶液 (0.1 mol/L) 及びチオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1 mol/L) を用いる。

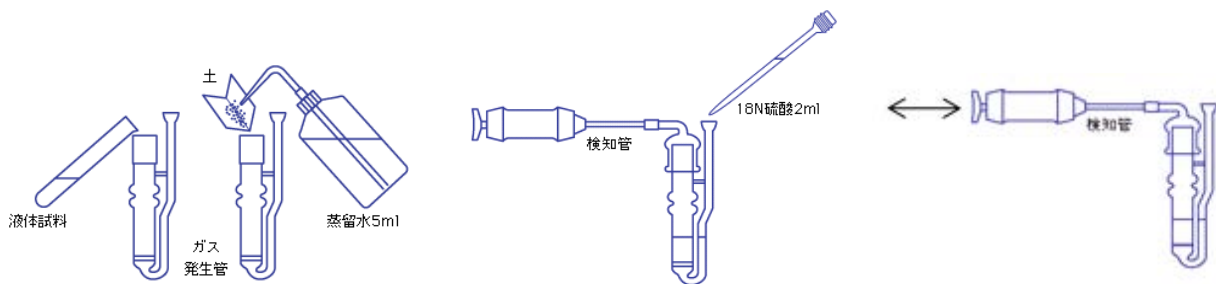
**注50** 空試験は蒸留操作を省き、滴定のみでもよい。



## (2) 検知管法

検知管による硫化物質測定手順を **図 2-24** に示す。底質に硫酸を加え、発生した硫化水素（酸性揮発硫化物）を検知管で測定する。操作手順は以下のとおりである。

- 1) 秤量した底質試料を蒸留水 5mL 程度でガス発生管に流し込む。
- 2) ガス発生管のキャップをする。
- 3) 検知管の両端を折り取り、片端をガス発生管に、他の片端を気体採取器に接続する。
- 4) 9 mol/L 硫酸 2 mL をガス発生管に添加する。
- 5) 気体採取器のハンドルを引き発生する硫化水素をサンプリングする。数回繰り返して硫化物を全て硫化水素に置換させる。
- 6) 検知管の目盛を読み取り、試料中の硫化物濃度を計算する。



**図 2-24 検知管法による硫化物測定手順**

(ガステック社ホームページの図を一部変更、<http://www.gastec.co.jp/reference/frame.php?place=c11.htm>)

## 4.3 生物

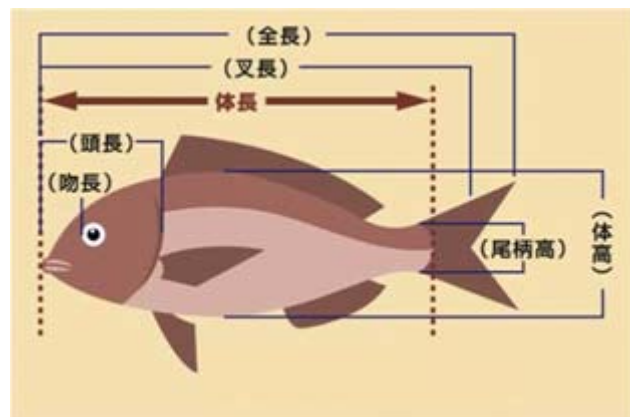
### 4.3.1 体重、体長等の測定

#### (1) 魚類

- 検体とした個体の体重及び体長（標準体長、以下同じ）の測定を行う。

#### 1) 体重

- はかりを用いて 0.1 g（体重 100 g 以上の検体については 1 g）の単位まで計測する。なお、1 検体の個体数が 20 を超えるものについては、無作為に 20



**図 2-25 魚類の体長等**

個体を取り出して測定を行い、その最大及び最小並びに平均値をまとめるのみでよい。ただし、全体の個体数は明らかにするものとする。

#### 2) 体長

- 体長とは魚の頭の前から尾びれのつけ根（尾びれを曲げた時にくぼみができる部分）までの長さであり、ものさし等を用いて 1 mm の単位まで計測する（**図 2-25** 参照）。

## (2) 貝類

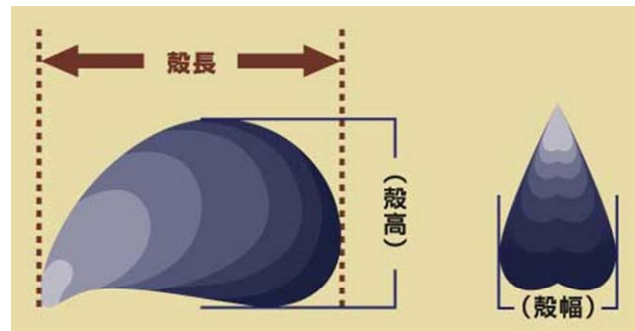
- 原則として、検体とした全ての個体の重量及び殻長の測定を行う。なお、1 検体の個体数が 20 を超えるものについては、無作為に 20 個体を取り出して測定を行い、その最大及び最小並びに平均値をまとめるのみでよい。ただし、全体の個体数は明らかにするものとする。

### 1) 重量

- 重量とは、貝類の殻付きの重さであり、はかりを用いて 0.1 g の単位まで計測する。
- 貝殻に付着物がある場合には、可能な限り取り除く。

### 2) 殻長

- イガイ及びムラサキイガイ等の殻長等を **図 2-26** に示す。殻長とは貝類の最長の径の長さであり、ものさし等を用いて 1 mm の単位まで計測する。なお、殻幅及び殻高は測定を要さない。

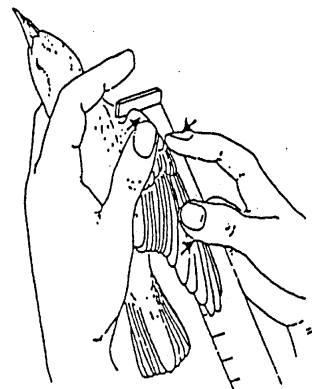


**図 2-26** イガイ及びムラサキイガイ等の殻長等

## (3) 鳥類

鳥類の外部形態の測定や年齢推定については、Svensson<sup>20)</sup>や山階鳥類研究所<sup>21)</sup>、栃木県立博物館<sup>22)</sup>の図書等が参考となる。実施にあたっては、野外で実際に鳥類を捕獲し、測定などを行っている研究者の協力を得ることが望ましい。

- 体重は g 単位で記録する。体長（鳥類では翼長の意）は、3 種類の方法が知られているが、従来同様に最大翼長（Maximum Wing Length）を測定する。**図 2-27** に示すように翼角をものさしの 0 点にあわせ、風切羽に力を加え測定する。読み取りは mm 単位まで行う。なお、鳥体各部の名称は、**図 2-28** に示すとおりである<sup>23)</sup>。
- ムクドリ、ウミネコとも雛や幼鳥を採取するため、体重や翼長は成鳥個体に比べてその値は小さいことが予想されるので注意すること。



**図 2-27** 翼長（最大翼長）の測定法<sup>21)</sup>

### 1) ムクドリ

- 全長約 24~25 cm、翼長 12~14 cm、体重 75~90 g<sup>24)</sup>
- 嘴峰長 23~29 mm、翼長 121~135 mm、ふ蹠長 28~32 mm、尾長 60~70 mm、体重 74~102g<sup>25)</sup>

## 2) ウミネコ

- 全長 46.5 cm、翼開帳 120 cm、翼長雄約 37 cm、雌約 36 cm、体重雄約 680 g、雌約 530 g<sup>26)</sup>
- 成鳥の平均翼長（伸ばして測定）は、雄 38.5 cm、雌 37.0 cm（約 400 個体を測定<sup>27)</sup>
- 嘴峰長 44~56 mm、翼長 340~390 mm、ふ蹠長 50~61mm、尾長 129~155 mm、体重雄 500~642 g・雌 480~630 g<sup>28)</sup>

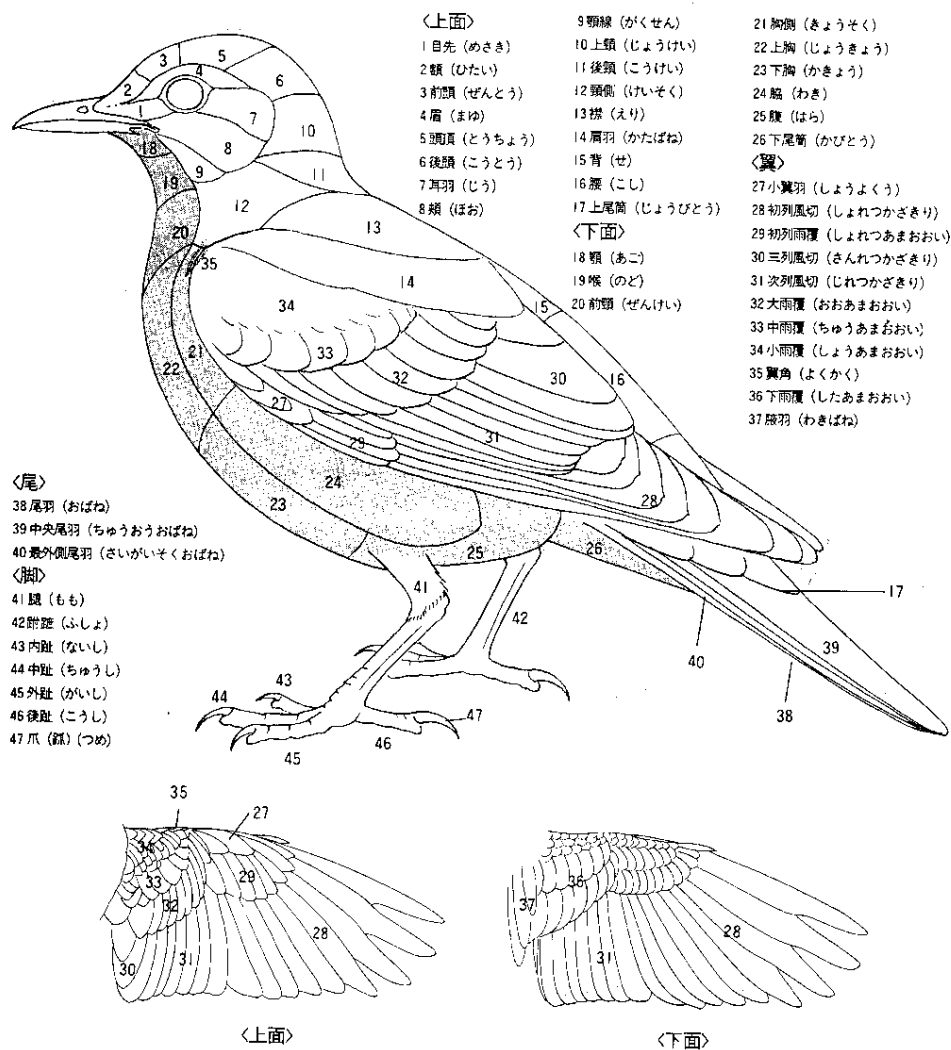


図 2-28 鳥体各部の名称<sup>23)</sup>

### 4.3.2 年齢の査定

有機塩素系化合物の多くがそうであるように、脂溶性で生物体外への排泄速度が遅い化学物質は、暴露時間（年齢）が蓄積に大きな影響を及ぼす。したがって、比較的寿命の長い生物種については年齢を知ることが結果の解釈に重要な手がかりとなる。

年齢査定の方法が確立している種については、その方法によって個体ごとに年齢を査定し、記録する。ただし、年齢査定の方法が確立していても、年齢の読み取りは一般に熟練を要するので、研究者の協力が得られる場合以外は困難である。したがって、化学物質の経年変化等の把握には、個体の大きさが毎年同じであることが望ましく、若い個体で大きさを一定とすることを第一に考えるべきである。

## (1) 魚類

- 魚類の年齢は、鱗、耳石（三半規器官基底部にある石）、脊椎骨及び鱗条等々の硬組織によって査定する。
- 鱗は、樹木の年輪のように夏には鱗紋の間隔が広く、冬には狭くなることから、年齢が読み取れる。耳石は、一般的に夏に不透明帯が、冬に透明帯が形成されることから、年齢が読み取れる。ただし、耳石は厚いので研磨したり、切片を作成したりする手間を要する。また、万能投影機などによって拡大して検査するが、熟練した読み手でないと査定は困難である。
- いずれの形質による年齢の査定も、絶対年齢との対比が行われることが不可欠であり、従来の研究報告には信頼性が乏しいものもあるので、留意する必要がある。

## (2) 貝類

- イガイの年齢査定は、殻の表面の輪脈（段差が顕著な部分）で行った例がある。
- イガイの年齢査定のために、鳴門海峡で垂下飼育試験が行われたことがある。
- ムラサキイガイについては、岸壁などに付着した個体の殻長組成の変化を追跡して成長が推定されている。
- 同一の海域にあっても、年によって成長速度が大きく変動することが指摘されている。

## (3) 鳥類

### 1) ムクドリ

- 幼鳥は翌春になると、外部形態から成長羽の個体と区別できない。
- スズメ目の鳥類の年齢推定は、本種の頭骨の気質化が有効である<sup>20)</sup>。頭部の羽毛を立てて、その下にある皮膚を水で濡らし張ると、又は皮膚を剥いで開くと、頭蓋骨の表面を観察できる（[図 2-29](#) 参照）。この骨は、初め、一層の骨（図中の A）からなるが、成長する過程で二層の骨（図中の E）になる。図中の A-D 段階ならば、幼鳥と判断できる。

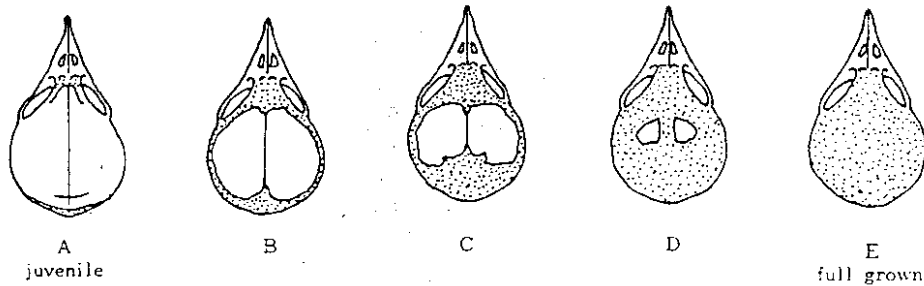


図 2-29 鳥類（スズメ目）頭骨の骨化の発育段階<sup>18)</sup>

- またスズメ目の鳥類では、巣立ち後秋季近くまで幼鳥の虹彩の色が成鳥の虹彩に比べて暗いことが知られている<sup>21)</sup>。ムクドリでもこの手法が利用できる。一般にこの方法が利用できる種類は、成鳥の虹彩が褐色ないし赤褐色であり、幼鳥の虹彩は灰色又は灰褐色である。秋以降になると幼鳥の虹彩も、成鳥と区別がつかなくなる例が多い。

## 2) ウミネコ

- 蕪島でのサンプルは、基本的にはつつき殺された雛又は巣立ち前後に死亡した個体である。このため、サンプルは当該年生まれの個体である。
- 成田<sup>27)</sup> は、成鳥羽になるのが満3歳の春であると報告している。

### 4.3.3 性の判別

魚類などの卵生生物は、産卵期に脂溶性化学物質が母体から卵へ移行し、産卵期の体内濃度に性差（オス>メス）が生じることが報告されている。また、オスとメスで、その成長の差異により、重金属や放射性核種の濃度が異なる例が知られている。

以上から、化学物質環境実態調査の調査対象物質についても性が濃度に影響する可能性もある。したがって、個体ごとの性を判別し、記録することが望ましい。

#### (1) 魚類

- 魚類の中には、成体、特に繁殖期に、雌雄の形態、色彩又は斑紋等が異なり（コイ科の追星や婚姻色及びアイナメの産卵期の体色変化等）、外見的に性の判別が行える場合もあるが、一般には、外部形態で雌雄を区別することは難しい。その場合、解剖した際に生殖腺を調べて性の判別を行うことになる。この場合も、未成熟個体及び成熟個体であっても、繁殖期以外は生殖腺の外見からだけでは判別が難しいことが多い。
- 産卵期は、卵巣と精巣との区別が容易だが、その他の時期及び未熟個体では判別不能の場合も少なくない。

## (2) 貝類

- 貝類は、一般的には外見での性の判別が不可能で、解剖して生殖巣を観察する必要がある。
- 産卵時は、卵巣と精巣との区別が容易だが、その他の時期及び未熟個体では判別不能の場合も少なくない。

## (3) 鳥類

- ムクドリ及びウミネコの検体に供する個体は、雛や巣立ち前後のため性の判別が困難であると考えられる。
- 成鳥及び幼鳥個体は、外部形態から性を判別できないが、内部性器である卵巣又は精巣を確認することにより判定できる。

### 4.3.4 前処理

#### (1) 魚類及び貝類

##### 1) 前処理

- 生物試料の分析部位は、原則として魚類では筋肉部、甲殻類及び貝類は軟体部とする。
- 前処理に先立ち、魚類は精製水で水洗する。なお、採取した個体は可能な限り凍結せず、採取後速やかに前処理を行う。
- 前処理時に、器具その他の環境からの汚染がないよう十分に注意を払う。

##### ① 魚類

- 魚類は、可食部（筋肉）を検体とする。採取部分は問わないが、約 100 g 以上を削ぎ、ホモジナイズした後、検体として用いる（POPs モニタリング調査の場合は、前述したとおり 1000 g 以上/検体）。100 g 以下の魚類にあつては数匹の可食部を削ぎホモジナイズして検体とする。さらに、小魚の場合には、100 g 以上になるように魚体全体を何匹かとりホモジナイズしたものを検体とする。この場合、採取個体は、大きさで分類し、1 検体の中では個体の大きさや年齢、性をなるべく揃える（[図 2-30](#) を参照）。

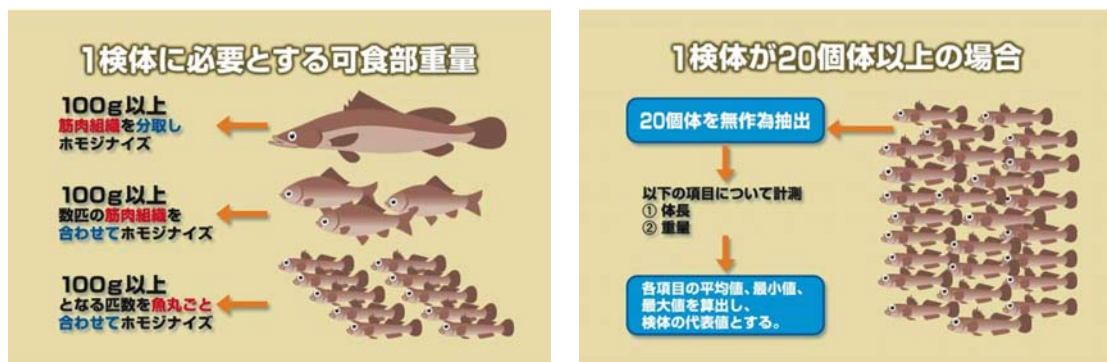


図 2-30 魚類の検体調製方法



- 通常、個体間の濃度に変動が大きい場合が多いので、通常は 10 個体以上を合わせて 1 検体とする混合試料 (composite sample) が望ましいが、大型の魚や多くの個体の確保が困難な場合は、1 個体を 1 検体としても差し支えない。また、モニタリング調査など従来から個体サイズや 1 検体当たりの個体数が決まっている場合は、従来通りとする。ただし、採取部位は、検体とした全個体間で同じ部位を採取し、同等量を混合後、均質化する。
- モニタリング調査では大きさを分類して、5 検体を調製することとされており、調製されたサイズの小さい検体から順に検体番号を付す。モニタリング調査の検体を初期環境調査及び詳細環境調査に流用する場合には、検体番号 1~5 のうち、分析には番号が 2、3、4 の検体を用いる。
- 調査対象物質が有機化学物質の場合は、例えば、まな板はヘキサソで洗浄したステンレス製バットを裏返しにして使用する等により、調査対象物質等の汚染がないよう注意する。重金属測定用の試料の場合は、金属製の包丁ではなく、セラミック製の包丁を、まな板はポリエチレン製やガラス板等を使用する等、目的元素によって用具を選択する。洗浄したまな板と洗浄した包丁を用いて頭部と内臓を除き、三枚におろし骨を除いた後、皮を取り除いて細切りする。次に、全体をよく混和 (複数個体で 1 検体とする場合は、各個体から等量を取り混和) し、ホモジナイズした後、ガラス容器 (容量 250 mL) に分取して冷凍保存する。保存した試料のうち、必要量をとって分析用試料とする。検体として用いた個体数、個体別の大きさ、重量、試料の採取部位、採取量・採取点・採取年月日などを明確に記録しておくこと。ただし、1 検体の個体数が 20 を超えるものについては、無作為に 20 個体を取り出して測定を行い、その最大及び最小並びに平均値をまとめるのみでよい。ただし、全体の個体数は明らかにするものとする。

## ② 貝類

- 所要の重量分の個数の軟体部を集め、ホモジナイズしたのち検体とする。この際、貝類中の含有泥質を含めないようにできるだけ取除くこと。
- シジミやアサリなどの底棲貝類は餌とともに底質を取り込むため、これらの貝類を測定用試料とする場合は、3%程度の食塩水に一晩浸け置き、消化管中の底質を体外に排出させる。
- ムラサキイガイやカキの場合、水に浸けずに低温下 (凍らせない) でも 2、3 日は生きた状態で保存できるが、保管中の代謝や排泄により化学物質の体内濃度が変化する恐れがあるので、採取後速やかに前処理を行う。
- むき身作製は、安全のため事前洗浄した軍手などの手袋を使用するが、極力、軟体部に触れないように注意する。
- 清浄なナイフなどを用いてむき身をビーカー等を集め、これをステンレス製の 2 mm の目の

ふるい(径 20 cm)にあけて、10 分間静置して海水などの水切りを行ったものを試料とする。その際、砂粒等の異物を可能な限り除去する。作業は、洗浄済みのステンレス製ピンセット等を使用し、素手や手袋で直接試料に触れることのないよう注意して行う。

- 個体を大きき順に並べるなどにより、1 検体の中では個体の大ききをなるべく揃え、二枚貝の場合は 1 群の最低個体数を 25 とする。大型の貝でも、総重量にかかわらず最低 10 個体はむき身にした上で均質化して測定用試料を作製する(図 2-31)。
- 検体として用いた個体数、個体別の大きさ、重量、試料の採取部位、採取量などを明確に記録しておくこと。ただし、1 検体の個体数が 20 を超えるものについては、無作為に 20 個体を取り出して測定を行い、その最大及び最小並びに平均値をまとめるのみでよい。ただし、全体の個体数は明らかにする。



図 2-31 貝類の検体調製方法

## 2) 検体数の調製

- 複数個体をもって 1 検体とする場合は、魚類の場合は体長(大→小)、体重、雌雄の順にそろえて調製することが望ましい。

## 3) 試料の均一化

### ① ホモジナイザー

- 試料を分析に供するに当たって、試料を粉砕・均一化する必要がある。試料をあらかじめよく混和し、必要に応じて適当なホモジナイザー等を用いるが、磨砕に用いた金属器具により、重金属汚染をうけるおそれが多いので、この過程でも汚染が生じないようにステンレススチール製器具等を選び、なるべく短時間に行う<sup>注51</sup>。
- ホモジナイザーの粉砕容器の材質は、調査対象物質が有機化学物質の場合にはステンレススチール製、重金属の場合にはガラス製で、刃の回転軸の部分がオイルレスのものを使用する。

**注51** ホモジナイザーを用いる場合、先端の軸受け部分に銅等別の金属やテフロン等有機高分子を使用するケースがある。使用する機器について、あらかじめ十分な情報を得ておくこと。



## ② 操作手順

- ホモジナイザーの粉碎容器を氷水で冷やす<sup>注52</sup>。
- 分解容器に、筋肉部を包丁で細かく切った魚の試料を入れ、蓋を閉める<sup>注53</sup>。
- ホモジナイザーに粉碎容器をセットし、ホモジナイズを開始する。
- 1回当たり、数十秒程度ホモジナイズし、十分にホモジナイズされているか確認する。
- 粉碎が不十分な場合には、洗浄済みのスプーン等でよく混ぜた後、再度ホモジナイズする。
- 試料が十分に均質化されるまで、この操作を繰り返す<sup>注54</sup>。
- 均質化したのち、試料を分解容器からスプーン等を用いて洗浄済みの試料保存容器に移す。
- 試料の保存容器は、調査対象物質が有機化学物質の場合にはガラス製又は金属製、重金属類の場合にはガラス製又は塩化ビニル以外の合成樹脂製のものを用いる。

## (2) 鳥類

### 1) ムクドリ

- 雛や巣立ち後の幼鳥をサンプルにするため、翼長の長さ順とした後、5つの検体グループに分ける。ただし、性別が判定できる場合は、性別を優先する。
- 検体ごとに抜羽し、消化器官（食道・そ嚢・小腸など）中の内容物を取り除いた全身を分析用のサンプルとする。
- グループごとに試料を均一化するため、ホモジナイザーなどで粉碎し、よく混和する。

### 2) ウミネコ

- 採集時期が限られているので、サンプルは翼長の大きさから雛の発育ステージに分ける。ステージ順とした後、5つの検体グループに分配する。
- 分析部位が胸筋であるので、抜羽し解体後、胸筋部分から正肉を集め、細切りし試料とする。検体ごとに試料を均一化するため、ホモジナイザーなどでよく混和する。

### 3) その他

- ムクドリ及びウミネコの各 5 検体は、検体に含まれた個体数、性、翼長、体重、採集日、採集場所及び許可証番号を記録する。
- 均質化した試料の一部を使って水分含量（%）及び脂質重量（%）を求める。

---

**注52** 氷水等で冷却ができないホモジナイザーの場合は、ホモジナイズにより発熱し、揮発性物質濃度や水分含量などが変動する可能性があるため、温度が上がらないようにホモジナイズの時間を調節する。

**注53** 粉碎容器の蓋がプラスチック製の場合は、洗浄済みのアルミ箔で、2重に覆い使用する。

**注54** 魚試料の多くの場合、十分に均質化されるとペースト状になる。

#### 4.3.5 水分含量 (%) の測定

- 均質化した試料を 4.2 底質 4.2.2 水分含量 (%) の測定と同じ方法に従い測定する。

#### 4.3.6 脂質重量 (%) の測定

- 試料 5 g をホモジナイザーカップにとり、クロロホルム 20 mL、メタノール 40 mL を加えて 2 分間ホモジナイズする。
- さらに、20 mL のクロロホルムを加えて 2 分間ホモジナイズする。
- ブフナーロートでろ過し、沈渣を再びクロロホルム・メタノール (1:1) 80 mL を加えてホモジナイズする。
- 全てのクロロホルム及びメタノール層を分液ロートにとり、60 mL の蒸留水を加えてゆるく振り混ぜる。下層のクロロホルム層を集め無水硫酸ナトリウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、残液を五酸化リンデシケーター中で乾燥し、秤量する。

### 4.4 大気

大気中の粉じん中の重金属等の調査対象物質については、必要に応じて粉じん量を測定する。粉じん量は、捕集用フィルターの試料採取前後の重量差から求める。ただし、フィルターの汚染や破損には十分注意が必要である。

#### 4.4.1 粉じん量の測定<sup>29)</sup>

##### (1) ろ紙の秤量方法

- 調査対象物質が有機化学物質の場合には、高温（ガラス繊維ろ紙：400 °C、石英繊維ろ紙：600 °C）でろ紙に付着した有機物を分解除去する。高温で処理したろ紙は静電気が発生するので、静電気除去を行う。
- 試料採取用ろ紙は、恒温恒湿（例えば、20 °C、50%）の条件下の天秤室で最低 2 時間以上放置する。その後、天秤でろ紙重量を測定し、一定重量に達するまでろ紙重量の時間経過を測定し、ろ紙の重量 (a) を求める。
- 試料捕集したろ紙についても、恒温恒湿の天秤室に最低 2 時間以上放置した後、一定重量に達するまで時間経過を測定し、粉じん量が付着したろ紙の重量 (b) を求める。粉じん量は次式で表される。

$$\text{粉じん量} = (b - a)$$

##### (2) 天秤の操作手順

天秤の操作は、可能な限り手早く進めることが大切である。計量に時間が掛かり過ぎると、振動、空気の流れ、温度変化、湿気及び試料の反応等の外的誤差要因が入り込む可能性が増加して

誤差発生の確率が高くなる。電子天秤で秤量する場合の留意点は以下のとおり。

- 1) 計量開始より 30 分以上前に天秤のスイッチを入れてウォームアップをしておく。天秤のスイッチは、常に入れておいた方がよい結果が得られる。
- 2) 風防ドアを開ける前に、表示値が正しくゼロを示していることを確認する。天秤のゼロ点がずれたまま計量を行うと測定誤差が生じる原因となる。
- 3) 風袋容器及びろ紙には、指を触れないこと。また風防内にはできるだけ手を入れないこと。風袋容器又はろ紙に体の一部が触れると温度が変化して対流が起こり、誤差が生ずるおそれがある。
- 4) 風防ドアは、風袋容器又はろ紙を秤量皿に載せるときだけ開け、それ以外のときは必ず閉めておくこと。風防ドアを開けておくと内部の温度が変化し、空気の乱れが生じて誤差が発生するおそれがある。
- 5) ろ紙は秤量皿の中央に載せること。
- 6) 風防ケースと秤量皿は、常に清潔に保つこと。
- 7) プラスチック製風防ケースの使用は避けること。
- 8) 1 年に 1 回以上は、天秤の校正を行う必要がある。また天秤を置く設置場所が変わったときには、改めて天秤の校正を行う必要がある。
- 9) 天秤の設置場所に空気清浄器等による気流の影響が及ぶと考えられるときは、電子天秤全体を覆うようなカバーを設置することで、気流の影響を防ぐことができ、安定した秤量が可能となる。

## 5 試料の保存

### 5.1 水質

- 「白本」等の分解性スクリーニング試験や試料保存性試験結果に基づき、試料採取後、安定性が確保されている期間内に前処理及び分析を行う。原則として、有機化学物質は水中で不安定な物質が多く、できるだけ早期（概ね 1 週間以内）に前処理を行う必要がある。
- 輸送を含め、採取後抽出までの間は冷暗所（4℃）で保存する。
- 水中で不安定な化学物質でも、溶媒中では安定な場合が多いため、多数の項目を同時に分析することが不可能な場合は、前処理操作のみを実施し、最終処理液として冷暗所に保存する。ただし、抽出後の保存性が悪い物質もあるので、「白本」に従う。
- ダイオキシン類、PCB 等の疎水性化合物は試料水中の懸濁物質(SS)に吸着する傾向があり、また、有機スズ化合物のようにガラス容器の内面に吸着することが報告されている物質もあるので、「白本」の注意事項を確認すること。

## 5.2 底質

- 試料は早急に分析に供することが望ましいが、やむをえず保存する場合は、湿泥状態で冷暗所（4℃、1週間以上長期に保存する場合は-20℃以下で凍結）に保存する。
- 冷暗所に保存した場合は、保存中に間隙水が底質上部に浮いてきて、上澄み水となるが、これを除去すると試料泥の酸化が進行するので分析直前まで除去しない。
- その他の試料保存に関する留意事項は水質に準じる。

## 5.3 生物

### 5.3.1 検体調製前の保管

#### (1) 魚類及び貝類

- 生物試料には種類名、採取日時、採取場所、採取場所の環境調査の記録、採取日時、採取者名、採取法、採取後の保存、輸送の条件、検体番号及び個数等の正確な記録を付し、輸送及び保存にあたっては、各生物体の識別が確実に行われるよう注意する。
- 実験室に搬入された生物は、種類及び数量に誤りのないことを確認の上、できるだけ速やかに前処理にとりかかることが望ましい。やむを得ず前処理まで保存が必要な場合は、試料を汚染することのない冷暗所（4℃以下）で保存する。ただし、試料採取から24時間以内に試料の調製ができない場合には、冷凍保存する。
- 生物検体の前処理は速やかに行う必要があるが、試料調製まで一定期間の保存が必要な場合は、分析に必要な一定量の試料を別の容器に移し替え、凍結して保存することが望ましい。保存期間終了後は凍結した試料を解凍してそのまま全体を次の操作、例えば均一化に使用する。

#### (2) 鳥類

##### 1) ムクドリ

- 繁殖期に盛岡市内で捕獲された雛や幼鳥は、採集日、採集場所、採集方法別に冷凍保存する。また、鳥獣捕獲許可証番号も記録しておく。

##### 2) ウミネコ

- 蕪島のウミネコは、繁殖期間中、八戸市教育委員会により24時間の監視が行われている。監視員の協力で採集が行われ、死亡個体が発見されると、監視小屋で一時冷凍保存する。
- 青森県担当者が定期的にこれらの保存個体を回収し、冷凍保存し、その後年度毎に分析機関へ輸送する。

### 5.3.2 検体調製後の保管

- 分析開始時まで-20℃以下で凍結して保存する。

- 生物試料は凍結と解凍を繰り返すと組織が破壊され、水分含量が変化したり、腐敗が進行するため、できるだけ少量のロットで複数の保管容器に入れて冷凍保存することが望ましい。

#### 5.4 大気

採取試料は可能な限り速やかに抽出し、測定することが望ましいがすぐに測定できない場合には、気密性の高い容器（例えば、ステンレス製又はガラス製の保存容器等）に入れ冷暗所で保存する。

### 6 他機関への試料送付

#### 【共通事項】

- 採取した試料は、冷蔵保存して実験室に持ち帰る。
- 試料採取機関と分析機関が異なる場合には、円滑な調査実施のため、試料採取機関の担当者は、試料の送付先（分析機関）の担当者と、採取時期、送付方法の詳細等について十分な打合せを行っておくこと。
- 試料採取機関と分析機関とが異なる場合には、分析機関は、試料採取機関に試料送付用容器（分析用試料に係るもののほか、保存用試料に係るものを含む。）又は捕集材並びに送付に関する説明書並びに試料採取記録用紙を送付する。
- 上記試料容器には、調査の名称、地方公共団体の名称、試料送付年月日及び検体番号等を記載したラベル（下記の例を参照）を貼付する。同じ採取点、採取方法で調査対象物質が複数ある場合などは、必要に応じて、調査対象物質等の記入欄も追加する。

#### （初期環境調査及び詳細環境調査におけるラベル（例））

平成〇〇年度環境省黒本調査  
（初期環境調査（水質））  
〇〇都道府県市  
送付年月日： 年 月 日  
地点： 〇〇川河口（〇〇市）  
検体番号：水質-1

平成〇〇年度環境省黒本調査  
（詳細環境調査（生物））  
〇〇都道府県市  
送付年月日： 年 月 日  
地点： 〇〇川（〇〇市）  
検体番号：生物-1

- 試料の送付に当たっては、以下の事項を記載した紙（A4）を添付すること。
  - ① 調査名
  - ② 試料送付地方公共団体名、所在地、担当者の氏名、職名及び連絡先（電話等）
  - ③ 試料送付年月日
  - ④ 試料送付先（分析機関の名称）

- ⑤ 調査対象物質の名称
- ⑥ 検体番号
- ⑦ 試料採取年月日

## 6.1 水質

- 必要に応じてトラベルブランク試料を準備する。
- トラベルブランク試料は、試料採取用と全く同じ方法で洗浄、保管を行った試料容器（又はブランク水を入れた試料容器）を実験室から採取点、採取点から実験室まで採取操作以外は試料と全く同様に扱い、移送、保管する。サロゲート内標準や酸化防止剤等を添加する採取方法の場合には、トラベルブランクにも同様に添加する。詳細については**第3章 4.2.4 トラベルブランク試験**で後述する。
- 他機関で分析を実施する場合は、試料採取後、前処理が必要な場合には、処理後直ちに4℃に冷却して、冷蔵便で分析機関に送付する。試料水を満水にすると、凍結により破損する可能性があるため、満水にしないで送付する。

## 6.2 底質

- 初期環境調査及び詳細環境実態調査においては、トラベルブランク試験は実施しなくても良い。
- 他機関で分析を実施する場合は、試料採取後、実験室に持ち帰り、前処理が必要な場合は、処理後直ちに4℃に冷却して、冷蔵便で分析機関に送付する。

## 6.3 生物

### 6.3.1 検体調製前の試料

- 初期環境調査及び詳細環境調査においては、トラベルブランク試験は実施しなくても良い。
- 採取した生物試料は、原則として試料容器に入れて、氷又はドライアイスの入った汚染のない適切な運搬容器に入れて、遮光及び保冷を行って分析機関に輸送する。
- 魚類及び貝類は、凍結すると解凍に際し組織が破壊されることがあり、また水分含量が変化して誤差の原因になり易いので凍結は避け、輸送時も保冷剤を入れる場所に配慮して、試料が凍結しないように保管及び輸送を行う。
- 調査対象物質が有機化学物質であり、かつ生物試料は種類によって濃度差が著しい場合には、接触によるクロスコンタミネーションを起こす可能性があるため、種類別にそれぞれアルミ箔に包み区分する。

### 6.3.2 検体調製後の試料

- 検体調製後の試料を他機関へ送付する場合は、試料は凍結保存 (-20 ℃以下) し、送付も冷凍便で行う。ただし、調査対象物質が揮発性有機化合物である試料の送付方法については、「白本」に従い、通常は、検体の調製は行わず、試料採取時の状態で、遮光及び保冷を行って送付する。

### 6.4 大気

- 必要に応じて複数のトラベルブランク試料を準備する。
- トラベルブランク試料は、試料採取用と全く同じ方法で洗浄、保管を行った捕集材を準備し、実験室から採取点、採取点から実験室まで採取操作以外は試料と全く同様に扱い、移送、保管する。内標準や酸化防止剤等を添加する採取方法の場合には、トラベルブランク試料にも同様に添加する。詳細については**第3章 4.2.4 トラベルブランク試験**を参照のこと。
- 採取した試料は、周辺空気からの汚染を防ぐために密閉した状態で輸送する。
- 試料は、遮光、4 ℃程度に冷却して輸送する。冷蔵便を利用できない場合には、保冷剤を同封して輸送する。

## 7 報告書の作成

試料採取機関は、分析機関に試料発送後、採取記録及び採取試料の調製記録等を「詳細要領」に従い、記載漏れがないよう報告書としてまとめる。種々の記録類については、調査終了後、最低2年間は保管しなければならない。

### 【参考文献】

- 1) 日本工業規格 (JIS) K0094 (工業用水・工場排水の試料採取方法)、日本規格協会 (1994)
- 2) 日本工業規格 (JIS) K0101 (工業用水試験方法)、日本規格協会 (1998)
- 3) 日本工業規格 (JIS) K0102 (工場排水試験方法)、日本規格協会 (2008)
- 4) 並木博：詳解 工場排水試験方法改訂3版、日本規格協会 (1999)
- 5) 環境庁水質保全局水質管理課編：底質調査方法 (2001)
- 6) 日本工業規格 (JIS) A1204 (土の粒度試験方法)、日本規格協会 (2000)
- 7) 気象庁編：海洋観測指針、日本気象協会 (2000)
- 8) 厚生省生活衛生局水道環境部編：上水試験方法、日本水道協会 (2001)
- 9) 日本工業規格 (JIS) Z8721 (色の表示方法—三属性による表示)、日本規格協会 (1993)
- 10) 日本海洋学会編：海洋環境調査方法改訂版、恒星社厚生閣 (1985)
- 11) 日本水質汚濁研究協会：湖沼環境調査指針、公害対策技術同友会 (1982)
- 12) 環境庁水質保全局環水第30号 (昭和46年9月30日)：水質調査方法 (1971)
- 13) 日本工業規格 (JIS) K0312 (工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPC

- Bの測定方法)、日本規格協会(2005)
- 14) 環境庁水質保全局水質管理課及び規制課通知:ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル(2000)
  - 15) 環境庁大気保全局大気規制課、有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成9年2月)
  - 16) 環境省水・大気環境局大気環境課、環境大気中の揮発性有機化合物(VOC)濃度モニタリングに係る測定方法マニュアル(平成20年2月)
  - 17) 環境省水・大気環境局大気環境課、有害大気汚染物質測定法マニュアル 排出ガス中の指定物質の測定法マニュアル(平成20年10月)
  - 18) 環境省水・大気環境局総務課ダイオキシン対策室大気環境課、ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル(平成20年3月)
  - 19) UNESCO(1962). Report of the Joint Panel on the equation of state of seawater. NS/9/114B. Paris, 4th December.
  - 20) Svensson, Lars 1992 Identification Guide to European Passerines. Sweden
  - 21) 山階鳥類研究所 1991 鳥類標識マニュアル 135頁
  - 22) 栃木県立博物館 1986 鳥類と哺乳類の計測マニュアル(I) 78頁
  - 23) 黒田長久 1984 決定版 生物大図鑑鳥類 世界文化社 399頁
  - 24) 齊藤 隆 1997 ムクドリ 日本動物大百科鳥類II 樋口広芳ほか編 平凡社
  - 25) 清棲幸保 1978a 増補改訂版 日本鳥類大図鑑I 講談社 652頁
  - 26) 綿貫 豊 1996 ウミネコ 日本動物大百科鳥類I 樋口広芳ほか編 平凡社
  - 27) 成田憲一 1985 蕪島のウミネコ 文化財シリーズ26号 八戸市教育委員会 55頁
  - 28) 清棲幸保 1978b 増補改訂版 日本鳥類大図鑑II 講談社 654頁
  - 29) 経済産業省原子力安全・保安院鉦山保安課、鉦山における粉じん濃度測定マニュアル(平成17年7月)



# 第3章 分析・測定

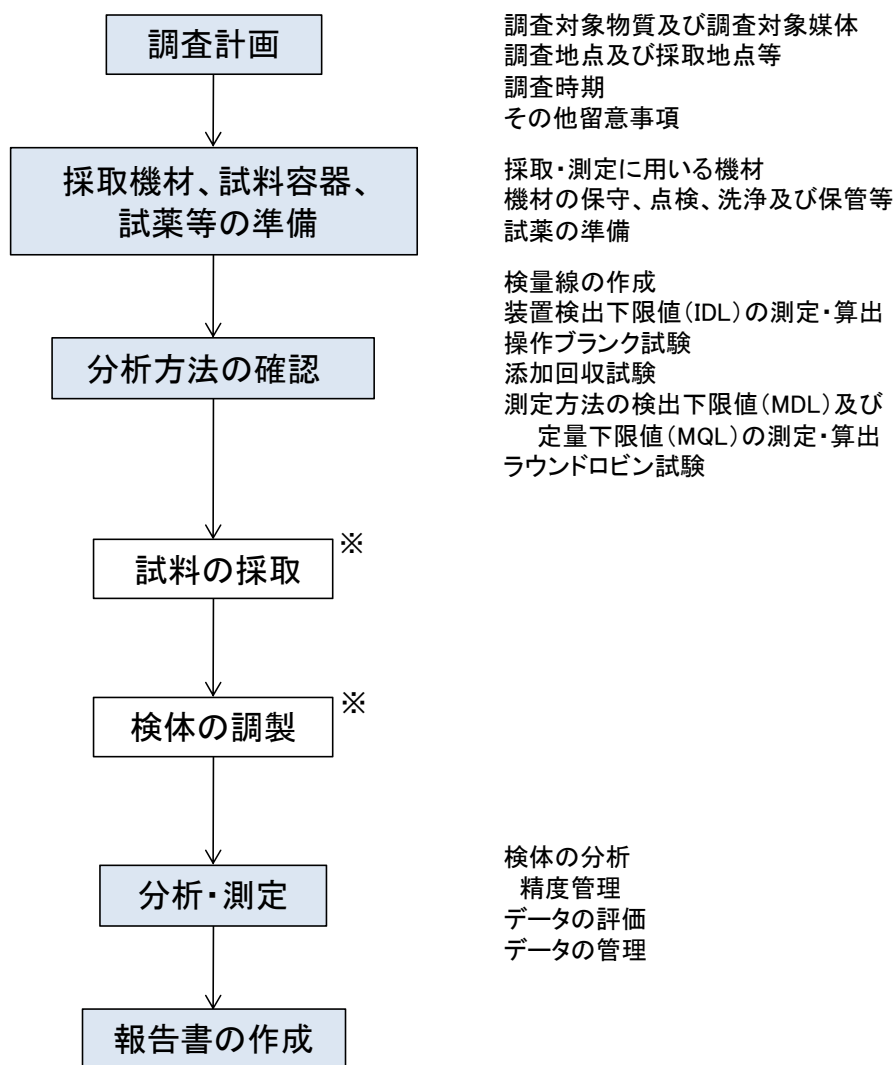
## 目次

第3章 分析・測定	67
1 調査計画	68
1.1 調査対象物質及び調査対象媒体	68
1.2 分析方法	68
1.3 測定・分析時期	68
2 試薬、器具等の準備及び分析装置の調整	68
2.1 試薬、器具等の準備	69
2.2 標準物質（溶液）の調製	69
2.3 分析装置の調整	69
3 分析方法の確認	69
3.1 検量線の作成	69
3.1.1 絶対検量線法	70
3.1.2 内標準法	71
3.1.3 サロゲート法	72
3.1.4 相対感度係数法（RRF法）	74
3.1.5 標準添加法	75
3.2 装置検出下限値（IDL）及び装置定量下限値（IQL）	76
3.2.1 IDL及びIQLの測定及び算出の目的	76
3.2.2 IDL及びIQLの測定及び算出方法	77
3.2.3 水質、底質及び生物の測定におけるIDLの算出事例	79
3.2.4 大気系におけるIDL試料換算値の算出方法	80
3.3 分析方法の検出下限値（MDL）及び定量下限値（MQL）の測定及び算出	81
3.3.1 MDL及びMQLの測定及び算出の目的	81
3.3.2 MDLの測定及び算出を省略しても良い条件	81
3.3.3 MDL及びMQLの測定及び算出方法	82
3.3.4 初期環境調査及び詳細環境調査におけるMDLの取り扱い	82
3.4 添加回収試験	85
3.4.1 試験の目的	85
3.4.2 試験方法	85
3.5 操作ブランク試験	87
3.5.1 試験の目的	87
3.5.2 試験方法	88
3.5.3 ブランク水	88
3.5.4 ブランクが検出された場合の取り扱い	88
3.5.5 ブランクの汚染源と低減方法等	89
4 検体の分析	90
4.1 分析方法	90

4.2	同定及び定量	90
4.2.1	ピークの検出	90
4.2.2	調査対象物質の同定	91
4.2.3	調査対象物質の定量	91
4.3	精度管理	91
4.3.1	装置の安定性	91
4.3.2	操作ブランク試験	93
4.3.3	トラベルブランク試験	93
4.3.4	二重測定	94
4.3.5	サロゲート回収率	94
4.4	ラウンドロビン試験	94
4.4.1	試験の目的	94
4.4.2	試験方法	95
5	データの評価	96
6	データの管理	96
7	報告書の作成	97

### 第3章 分析・測定

第3章では、化学物質環境実態調査の分析担当者を対象に、採取した試料の分析・測定の手順や精度管理についてまとめている。



※分析・測定のみの場合には不要。説明は第2章 試料の採取及び検体の調整等を参照。

図3-1 試料の採取及び検体の調製並びに分析・測定等の流れ

## 1 調査計画

分析機関は、調査実施に先立ち、調査対象物質、調査対象媒体及び分析方法を確認し、調査実施計画書を作成する。

作成した調査実施計画書に従って、測定機材及び試薬等を準備する。また、使用する測定機器の性能が、「詳細要領」の要求感度を満たしているか等について試料受け入れまでに確認し、試料受け入れ後速やかに分析に着手できるよう準備する。

分析機関は、以下の項目等について作業手順書を作成する。

- ① 前処理用試薬類の準備、精製、保管及び取扱い方法
- ② 分析用試薬、標準物質等の準備、標準溶液の調製・保管及び取扱い方法
- ③ 水質、底質、生物及び大気試料における前処理操作の手順
- ④ 分析装置の測定条件の設定、調整、操作手順
- ⑤ 分析精度管理
- ⑥ 分析方法全工程の記録（使用するコンピューターのハード及びソフトを含む）

### 1.1 調査対象物質及び調査対象媒体

調査対象物質及び調査対象媒体は、「詳細要領」に基づくものとする。

### 1.2 分析方法

「詳細要領」で指定された分析方法（通常、「白本」の方法。）に従って実施する。「白本」に従って分析操作を行い<sup>注55</sup>、要求された感度及び分析精度を満たしていることを予め確認しておく必要がある。確認方法については、**3 分析方法の確認**を参照すること。

### 1.3 測定・分析時期

初期環境調査及び詳細環境調査における試料採取時期は通常 9 月～11 月であり、試料採取後又は試料受け入れ後速やかに測定・分析に着手し、抽出操作を伴う分析では、少なくとも抽出操作はすぐに実施する。特に分解性が懸念される物質については直ちに抽出操作を行うよう配慮する。

## 2 試薬、器具等の準備及び分析装置の調整

調査実施計画に従い、必要な測定装置・器具、試薬等を準備し、試薬の準備等については、事前に作成した作業手順書に従い実施する。

---

**注55** 「白本」に従うことを原則とするが、例えば GC のスプリット採用やメインでない  $m/z$  採用など通常と異なる指示が記載されている場合はその理由を読み取り、用いる測定機器及び環境試料、試薬などに最適な条件を探索する必要がある。

## 2.1 試薬、器具等の準備

第2章2 採取機材、試料容器、試薬等の準備を参照のこと。

## 2.2 標準物質（溶液）の調製

初期環境調査及び詳細環境調査に使用する調査対象物質等の標準物質及び内標準物質については、原則として、環境省が分析機関へ配布している。ただし、既に分析機関で保有している場合等は、その標準物質等の有効期限内であれば、自機関のものを使用しても構わないが、配布された標準物質等と等濃度であることを確認すること。

## 2.3 分析装置の調整

- 注入口や分離カラム及びイオン源等を清浄にし、ブリード等による干渉がないことを確認するとともに、分析機器を最適に調整して調査に要求される感度を満たしていることを確認する。
- 標準溶液とマトリクスを含む実試料に標準物質を添加した試験液との両方を測定して、検出ピークの強度、保持値、形状に差がないことを確認する。
- 適切なデータポイントを確保できるような走査（スキャン）速度に設定する必要があり、精度良い定量を行うため、少なくとも1ピーク当たり10個以上のデータポイントを取得できるように dwell time（特定イオンの検出時間）を設定する。また、ゲインやオフセット値なども確認しておく。
- データ処理に際して、スムージング処理条件は、特別の理由がない限り、一連のデータ処理作業が完了するまで変更しないこと。

## 3 分析方法の確認

### 3.1 検量線の作成

#### 【共通事項】

- 検量線作成は、原則として「白本」に従い実施することとするが、濃度範囲は環境試料の測定値によく対応したものとなるよう、想定される環境試料の測定値前後の狭い範囲に適宜変更する。
- S/N=10程度（IDLの5倍程度）の濃度を検量線の最低濃度の目安とする。
- 環境試料濃度が検量線最低濃度以上の場合は、直線性が成立する濃度範囲（ $R^2$ で判定）において5段階以上の濃度の標準液を調製し、検量線データから最小二乗法により一次回帰直線を求め、切片は限りなく0（ゼロ）に近づける（ブランクが検出される場合と標準添加法を除く）。5段階の濃度間隔は、なるべく等間隔となるように設定する。
- 環境試料濃度が検量線最低濃度以下の場合は、最低濃度付近の標準溶液測定点数を増やし、

一次回帰直線よりも二次回帰曲線の切片が小さく、回帰が良好な場合（ $R^2$ で判定）は二次曲線の使用も妨げない。

- 検量線の  $R^2$  は 0.990 以上（0.995 以上が望ましい）であることを確認する。
- 検量線作成用標準試料の測定時には、可能な場合、調査対象物質を添加していない溶液（検量線ブランク溶液）についても測定を実施する。ただし、この測定は測定装置状況の確認が目的であり、ブランクが検出される場合以外は、検量線作成用の測定値として使用しないこと **注56**。
- 分析機器の故障で検量線を作成し直す等、検体によって定量に用いた検量線が異なる場合は、各々の検量線データと定量した測定値との対応がわかるように測定日時や装置の状態等、必要な情報を提出する。

### 3.1.1 絶対検量線法

- 5段階以上の濃度（又は量）の標準溶液（又は標準物質）を分析装置に同一量注入、測定し、調査対象物質の濃度（又は量、x 軸）と得られたピーク強度（y 軸）の関係から検量線を作成する。
- 実試料を分析する場合は、標準溶液を一連の試料分析に対して開始、中間及び終了時の 3 回程度（連続測定数が多い場合には 5 試料に 1 回程度）分析し、調査対象物質のピーク強度の変動が 20%以内であることを確認する。
- 試料中の調査対象物質の濃度（又は量）は以下の計算式で算出する。

$$C_s = (A_s - b) / a$$

ここで、 $C_s$ ：試料中の調査対象物質の濃度（又は量）

$A_s$ ：試料のピーク強度

$a$ ：検量線の一次回帰式の傾き

$b$ ：検量線の一次回帰式の y 切片

---

**注56** 検量線ブランク溶液の測定結果は、検量線作成用の測定値として使用しない場合も、測定装置状況を確認するためのデータとして、報告書には記載すること。

### 3.1.2 内標準法

「手引き」では、分析装置の感度変動や注入誤差を補正する目的で、最終試料液に内標準物質（シリンジスパイク内標準<sup>注57</sup>）を添加して検量線を作成し定量する方法を内標準法とし、後述するサロゲート法と区別する。サロゲート法であっても、精度管理上、添加したサロゲート内標準の回収率を算出する必要があり、この算出は最終試験液にシリンジスパイク内標準を添加して内標準法で検量線を作成し定量することが多い。

- 調査対象物質の量を5段階以上用意し、その中に一定量のシリンジスパイク内標準を加えて、標準液を調製する。それらを測定し、調査対象物質とシリンジスパイク内標準の濃度（又は量）比（調査対象物質の濃度（又は量）／シリンジスパイク内標準の濃度（又は量）、x 軸）と得られたピーク強度比（調査対象物質のピーク強度／シリンジスパイク内標準のピーク強度、y 軸）との関係から検量線を作成する（表 3-1、図 3-2）。検量線には、内標準法の場合も、検量線の横軸（x 軸）に濃度比と共に、使用した内標準濃度に対応する標準物質の濃度を明記する。
- 内標準法においては、一般的に内標準と調査対象物質の保持時間が離れるに従って相対標準偏差が大きくなる。そのため、内標準は調査対象物質の保持時間に近い物質を使用すべきであり、保持時間が大きく異なる多数の物質を同時に測定する場合は、複数の内標準を使用することが望ましい。
- 試料中の調査対象物質の濃度（又は量）は以下の計算式で算出する。

$$Cs = Crs \times (As / Ars - b) / a$$

ここで、Cs：試料中の調査対象物質の濃度（又は量）

Crs：シリンジスパイク内標準の濃度（又は量）

As：試料のピーク強度

Ars：シリンジスパイク内標準のピーク強度

a：検量線の一次回帰式の傾き

b：検量線の一次回帰式の y 切片

---

**注57** 試料中に存在せず、分析機器で吸着や分解がなく安定して測定でき、対象物質と保持時間が可能な限り近接し、対象物質の測定を妨害しない物質の中から選定する。<sup>2</sup>H や <sup>13</sup>C などラベルされた安定同位体が適しているが、サロゲート法で使用する場合には、サロゲート内標準と区別できる物質でなければならない。

表 3-1 検量線作成用データ一覧 (例)

標準試料濃度 (単位: ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ars)
	調査物質(As) 【名称】 (m/z=###)	内標準物質(Ars) 【名称】 (m/z=###)*	
50	0.75	17.02	0.044
100	1.34	16.73	0.080
300	3.84	16.23	0.237
600	7.76	16.03	0.484
1000	13.0	16.26	0.797

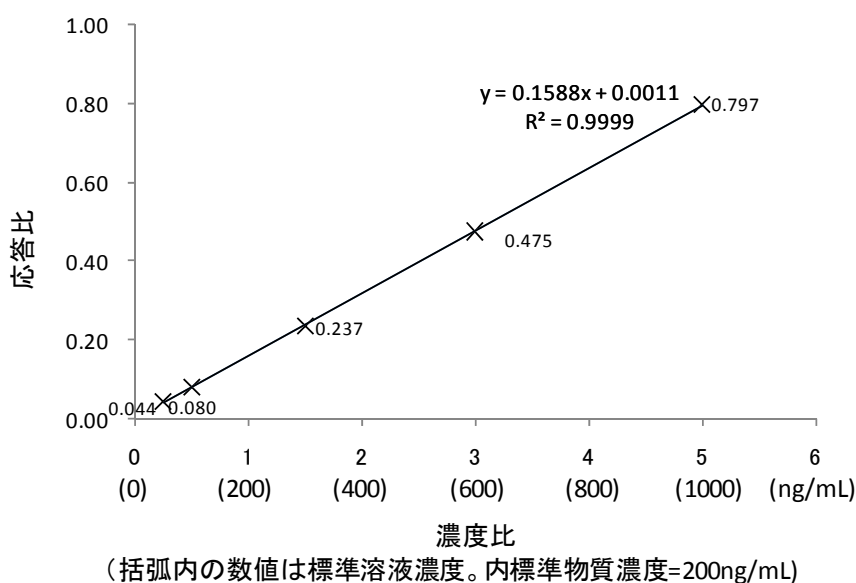


図 3-2 内標準法の検量線 (例)

### 3.1.3 サロゲート法

サロゲート法は、抽出から測定に至る分析操作全般の変動を補正する目的で、試料に既知量の標準物質（調査対象物質の安定同位体標識物質）を添加して分析し、調査対象物質の定量に利用する方法である<sup>注58</sup>。この目的で用いる標準物質をサロゲート内標準<sup>注59</sup>という。ここで、調査対象物質の安定同位体標識物質を用いたとしても、試料そのものではなく、最終試料液にシリンジスパイク内標準として添加して分析した場合は、定量は内標準法に拠るところとなりサロゲート法には含まれない。

○ 5段階以上の濃度の標準液を調製し、それぞれにサロゲート内標準を一定量添加する。これ

<sup>注58</sup> POPsのように安定な物質で分解や破過のないことが確認されている場合は、試料採取前にサロゲート内標準を添加することで捕集効率も含めた回収率の補正が可能である。

<sup>注59</sup> 抽出から測定に至る全分析操作過程の変動を補正する目的で使用する標準物質であり、その選定にあつては内標準物質の選定条件に加えて、分析操作過程の挙動が対象物質と同一であることが必要不可欠となる。従つて、対象物質の異性体も選定対象となるが、一般には対象物質を<sup>2</sup>H又は<sup>13</sup>Cの安定同位体で標識した標準物質を用いることが多い。



を検量線作成用の標準系列とし、各濃度の標準溶液を測定する。サロゲート内標準に対する調査対象物質の濃度（又は量）比（調査対象物質濃度（又は量）／サロゲート内標準濃度（又は量））とサロゲート内標準に対する標準物質のピーク強度比（調査対象物質のピーク強度／サロゲート内標準のピーク強度）との関係から検量線を作成し、以下の計算式により試料中の調査対象物質の濃度（又は量）を算出する。

$$C_s = C_{ss} \times (A_s / A_{ss} - b) / a$$

ここで、 $C_s$ ：試料中の調査対象物質の濃度（又は量）

$C_{ss}$ ：サロゲート内標準の濃度（又は量）

$A_s$ ：試料のピーク強度

$A_{ss}$ ：サロゲート内標準のピーク強度

$a$ ：検量線の一次回帰式の傾き

$b$ ：検量線の一次回帰式の  $y$  切片

- サロゲート内標準の回収率の算出は、シリンジスパイク内標準を添加しない方法においては、検量線のサロゲート内標準のピーク強度比に対する試料中のサロゲート内標準のピーク強度比から回収率を算出する。また、別のシリンジスパイク内標準を添加している場合は、標準試料中のシリンジスパイク内標準のサロゲート内標準に対する濃度（又は量）の比とピーク強度比を用いて相対感度係数（RRF<sub>ss</sub>）を算出し、この RRF<sub>ss</sub> と試料中のシリンジスパイク内標準のピーク強度とサロゲート内標準のピーク強度の比を用いて以下の計算式によりサロゲート内標準の回収率を求める。サロゲート内標準の回収率は、50~120%以内の範囲内にある必要がある。

$$R_{ss} (\%) = (A_{ss} / A_{rs}) \times (Q_{rs} / RRF_{ss}) \times (100 / Q_{ss})$$

ここで、 $R_{ss}$ ：サロゲート内標準の回収率

$A_{ss}$ ：試料中のサロゲート内標準のピーク強度

$A_{rs}$ ：試料中のシリンジスパイク内標準のピーク強度

$Q_{ss}$ ：サロゲート内標準の試料への添加量

$Q_{rs}$ ：シリンジスパイク内標準の試料への添加量

RRF<sub>ss</sub>：シリンジスパイク内標準に対するサロゲート内標準の相対感度係数

$$RRF_{ss} = C_i(rs) / C_i(ss) \times A_i(ss) / A_i(rs)$$

$A_{ss}$ ：標準溶液中のサロゲート内標準のピーク強度

$A_{rs}$ ：標準溶液中のシリンジスパイク内標準のピーク強度

$C_i(ss)$ ：標準溶液中のサロゲート内標準の濃度（又は量）

$C_i(rs)$ ：標準溶液中のシリンジスパイク内標準（又は量）

### 3.1.4 相対感度係数法 (RRF 法)

内標準法及びサロゲート法において、物質数が多いなど、検量線を毎測定時に作成することが実質的には困難な場合等に、相対感度係数 (RRF : Relative Response Factor) を算出し、その係数から試料中の濃度 (又は量) を算出する方法である。算出条件及び算出方法は以下のとおりである。

- 個々の標準液を 3 回以上繰り返し分析して RRF を求める<sup>注60</sup>。RRF は調査対象物質及び内標準物質 (サロゲート内標準を含む) の濃度比とピーク強度比から、次式により算出し、濃度毎に求めた RRF を平均し、その平均値を定量に用いる (表 3-2)。また、内標準法やサロゲート法で作成した検量線において、最小二乗法で求めた一次回帰直線の y 切片がほぼ 0 (ゼロ) であれば、RRF の算出例にある平均値 (表 3-2) と回帰直線の傾きがほぼ一致することになり、検量線の回帰直線の傾きをそのまま RRF とみなすことができる。
- RRF は以下の計算式で算出する。

$$RRF_{is} = ( C_{is} / C_s ) \times ( A_s / A_{is} )$$

ここで、 $C_{i(s)}$  : 標準溶液中の内標準物質の濃度 (又は量)

$C_s$  : 標準溶液中の調査対象物質の濃度 (又は量)

$A_{i(s)}$  : 標準溶液中の内標準物質のピーク強度

$A_s$  : 標準溶液中の調査対象物質のピーク強度

- 試料中の調査対象物質の濃度 (又は量) は以下の計算式で算出する。

$$C_s = ( A_s / A_{is} ) \times ( C_{is} / RRF_{is} )$$

ここで、 $C_{is}$  : 試料溶液中の内標準物質の濃度 (又は量)

$C_s$  : 試料溶液中の調査対象物質の濃度 (又は量)

$A_{is}$  : 試料溶液中の内標準物質のピーク強度

$A_s$  : 試料溶液中の調査対象物質のピーク強度

$RRF_{is}$  : 調査対象物質と内標準物質との相対感度係数の平均値

- 求めた 15 点の RRF の相対標準偏差が 10%以内 (5%以内が望ましい) であることを確認する。
- RRF は日常的には検量線の直線範囲の中央付近の濃度の標準溶液を分析し、得られた RRF 値の変動が 20%以内であることを確認する。この範囲を超える場合は検量線を再度作成する。

<sup>注60</sup> 検量線用標準溶液の各濃度段階における RRF の変動がないことを確認するため、3 回以上の繰り返し分析が必要である。

- サロゲート内標準の回収率を **3.2.3 サロゲート法**の項に記載した方法で算出し、回収率が50~120%以内の範囲内にあるか確認する。もし、範囲を超えている場合には、再度試料を前処理し、測定する。

**表 3-2 相対感度係数の算出（例）**

標準試料濃度 (単位: ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)	相対感度係数 (RRF) (Cis/Cs)*As/Ais)
	調査物質 (As) 【名称】 (m/z=###)	内標準物質 (Ais) 【名称】 (m/z=###)*		
50	0.75	2.54	0.295	1.18
50	0.74	2.50	0.296	1.18
50	0.76	2.53	0.300	1.20
100	1.34	2.55	0.525	1.05
100	1.33	2.58	0.516	1.03
100	1.32	2.51	0.526	1.05
300	3.84	2.56	1.500	1.00
300	3.86	2.57	1.502	1.00
300	3.88	2.58	1.504	1.00
600	7.76	2.51	3.092	1.03
600	7.80	2.53	3.083	1.03
600	7.85	2.50	3.140	1.05
1000	13.0	2.52	5.143	1.03
1000	12.8	2.53	5.059	1.01
1000	13.2	2.50	5.280	1.06
相対感度係数の平均値				1.06
相対感度係数の相対標準偏差 (%)				6.5

※ 内標準物質濃度:200ng/mL(Cis)

### 3.1.5 標準添加法

ヘッドスペース法や重金属測定のように、試料中のマトリクスの影響により検量線の傾きが試料と標準試料で異なる場合に有効な方法である。一定量の未知試料に段階的に異なる濃度（又は量）の標準物質を添加した検量線用の試料を作成し、添加した標準溶液濃度（又は量）とピーク強度との関係から調査対象物質の定量を行う。

- **図 3-3** は、試料溶液に 0（無添加試料）、10、20、30、40 及び 50 ng/mL 添加した試料を使用した検量線の例である。この検量線上でピーク強度が 0 になる濃度の絶対値（10 ng/mL）が試料溶液中の調査対象物質の濃度（又は量）となる。
- 試料中の調査対象物質の濃度（又は量）は以下の計算式で算出する。

$$Cs = |b| / a$$

Cs : 試料中の調査対象物質の濃度（又は量）

a : 標準添加検量線の一次回帰式の傾き

b : 標準添加検量線の一次回帰式の y 切片

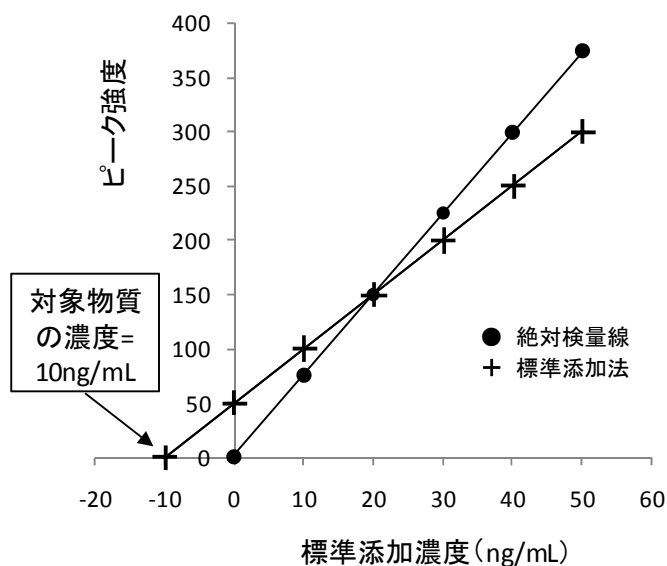


図 3-3 標準添加法の検量線 (例)

## 3.2 装置検出下限値 (IDL) 及び装置定量下限値 (IQL)

### 3.2.1 IDL 及び IQL の測定及び算出の目的

初期環境調査及び詳細環境調査においては、利用しようとしている分析機器の感度性能が参照する分析法開発時と同等かどうか、また、分析法開発調査においては提示された要求検出感度を満足するかどうかを見極めるためのパラメータとして IDL を使用している。

化学物質環境実態調査の IDL は Currie (1997) の定義を採用し、危険率 5% (片側) を適用している (図 3-4) <sup>注61</sup>。

#### 【Currie の定義に基づく IDL 算出の前提条件】

- Currie の定義は、ブランク信号と検出信号はともに正規分布し、等しい標準偏差をもつと仮定している。
- ブランク信号の平均値と標準偏差を求めて、この分布と有意に異なる検出信号の分布を推定し、その平均値を IDL としている。しかし、ブランク信号は装置からランダムに発生する信号であり、直接的には把握できないので、低濃度の検量線作成用標準液を繰り返し測定することによって間接的に推定する。

**注61** 低濃度又はブランク試験液の繰り返し測定で得られる分析値の標準偏差に基づいて検出下限値を求める際の考え方に、検出下限値にバラツキを考慮しない Kaiser と考慮する Currie の定義がある。化学物質環境実態調査では、過去 (平成 16 年度版白本以前) に Kaiser の定義で危険率 1% (片側) を適用して IDL を算出していたが、検出下限値には IDL だけでなく、分析方法や試料測定時の検出下限値もあり、これらも含めて検出下限値をある程度統一性のある考え方でまとめるべきとの指摘があり、これを受けて、実際には検出下限値は誤差を含む数値であり、Currie の定義で危険率 5% (片側) を適用する方向で検出下限値をまとめることが適当との判断から、本調査においても、IDL の算出方法を上記に変更した。ちなみに、公定法等で示されている標準偏差の”3”倍について、Kaiser と Currie のいずれの考え方もは明らかでないが、数回の繰り返しを行い Kaiser の定義で危険率 1% (片側) を適用するか、t 分布を正規分布とみなし Currie の定義で危険率 5% (片側) を適用すると約 3 の値が得られることが根拠と推察される。

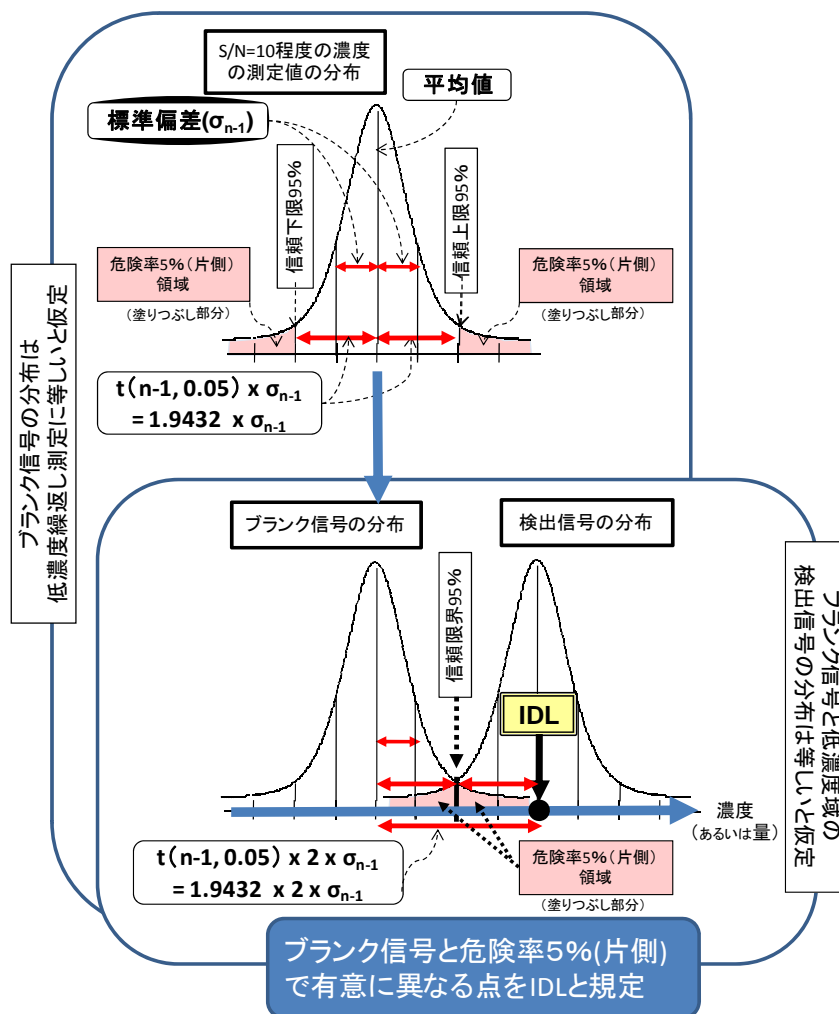


図 3-4 Currie の方法による IDL の概念図

### 3.2.2 IDL 及び IQL の測定及び算出方法

IDL 及び IQL は、検量線に用いる最低濃度の標準液を繰り返し分析し、得られた測定値の標準偏差を用いて算出する。

初期環境調査及び詳細環境調査では、試料の分析担当機関は IDL 及び IDL 試料換算値を算出し、測定結果と共に報告する。

#### (1) IDL 及び IQL の算出方法

- IDL の算出には、検量線作成用の最低濃度（S/N=10 程度<sup>注62</sup>）の標準溶液を用いる。
- この標準溶液を繰り返し（7 回程度）分析機器に導入して分析し、一連の分析値の標準偏差を求める。

**注62** 従来（平成 17 年以前）S/N=5~15 の標準溶液を用いることとしていたが、S/N=5 は系統誤差の影響を受けやすいこと、S/N=15 はblank 信号レベルの濃度とのかい離が大きいかを理由として見直しを行い、平成 17 年度版から S/N=10 の標準溶液に修正した。

- キャニスター法（又は固相捕集－加熱脱着法）のように、標準ガスを試料容器（又は捕集管）に添加して分析機器に導入し分析する方法では、同様の操作で繰り返し測定した値を用いて標準偏差を算出する。
- ブランクが検出される場合（目安として  $S/N > 5$ ）は、検量線ブランク溶液を繰り返し（7回程度）分析し、得られた測定値の標準偏差を求める。標準溶液の最低濃度から求めた標準偏差と比較して、大きい標準偏差を IDL 及び IQL の算出に用いる。
- 得られた標準偏差はブランク信号の分布を示す値であり、これを用いて次式により IDL 及び IQL を決定する。すなわち、ブランクと検出信号の分布は等しいと仮定したことにより標準偏差を 2 倍とし、有意水準とした 95%信頼上限（片側）の値を乗じて IDL を求める。また、IQL は標準偏差の 10 倍値と規定する。

$$IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1, I} \times 2$$

$$IQL = 10 \times \sigma_{n-1, I}$$

ここで、IDL : Instrument Detection Limit（装置検出下限値）

IQL : Instrument Quantification Limit（装置定量下限値）

$t(n-1, 0.05)$  : 危険率 5%、自由度  $n-1$  の  $t$  値（片側）

$n = 7$  の場合は 1.9432

$\sigma_{n-1, I}$  : IDL 算出のための測定値の標本標準偏差

なお、危険率 5%の  $t$  値は表 3-3 のとおりである。

表 3-3 Student の  $t$  分布で危険率 5%での各自由度における  $t$  値

繰り返し回数(n)	自由度(n-1)	$t(n-1, 0.05)$ 、片側
5回	4	2.1318
6回	5	2.0150
7回	6	1.9432
8回	7	1.8946
9回	8	1.8595
10回	9	1.8331

## (2) 試料濃度への換算

試料量、最終液量及び装置注入量等を勘案し、IDL を試料濃度に換算した値（IDL 試料換算値）を求める。

### 【水質試料の場合の例】

$$IDL \text{ 試料換算値 (ng/L)} = IDL \text{ (pg)} \times \text{最終液量 (mL)} / \text{装置注入量 (\mu l)} / \text{試料量 (L)}$$

- IDL 試料換算値は、初期及び詳細環境調査における MDL 測定の必要有無判定に適用するために算出するものであり、報告時の検出下限値とはならない（大気分析のうちキャニスター法及び固相捕集 - 加熱脱着法において、MDL 測定が純窒素等ゼロガスにより実施されているものは除く）。

### 3.2.3 水質、底質及び生物の測定における IDL の算出事例

#### (1) 装置の最適化

- 装置（分析システム）を調査対象物質の分析に最も適した条件に設定及び調整する。
- カラム等の GC、LC 条件、MS のチューニング等を行う。

#### (2) 検量線の作成

検量線作成手順の例を以下に示す。

- ① 調査対象物質の感度によるが、多くの場合  $0.1 \mu\text{g}/\text{mL}$  程度の標準溶液を作成し、内標準添加 → 測定 → ピーク検出 → 5~10 倍に標準溶液を希釈 → 内標準添加 → 測定 → … の順に操作を繰り返し、ピークが観察できなくなるか ( $S/N < 5$ )、調査対象物質の検量線ブランク溶液と強度（内標準を用いる場合にはピーク強度比）が等しくなった時点で操作を終了する。装置に注入する液量は、全ての測定において一定量とする。
- ② 測定したクロマトグラム（定量イオン）を参考に、 $S/N=10$  程度となる標準溶液の濃度を決定する。
- ③  $S/N=10$  程度の標準溶液を最低濃度とする 5 段階以上の検量線用標準溶液を作成する（**3.1 検量線の作成**を参照）。

#### (3) 標準偏差 ( $\sigma_{n-1}$ ) の算出

- (2) で作成した最低濃度の検量線用標準溶液を 7 回程度繰り返し測定し、得られた分析値の標本標準偏差 ( $\sigma_{s, n-1}$ ) を計算する。
- 検量線ブランク溶液に調査対象物質のピークが観察されない場合は、前述の  $\sigma_{s, n-1}$  を繰り返し試験の標本標準偏差 ( $\sigma_{n-1}$ ) とする。
- 検量線ブランク溶液に明瞭な調査対象物質のピーク ( $S/N > 5$ ) が観察された場合は、検量線ブランク溶液を 7 回程度繰り返し測定し、その標準偏差 ( $\sigma_{b, n-1}$ ) を計算する。この場合、 $\sigma_{s, n-1}$  と  $\sigma_{b, n-1}$  を比べ大きい方を  $\sigma_{n-1}$  とする。

#### (4) 装置検出下限値 (IDL) の算出

n 回繰り返し試験を行った時の IDL (pg 又は  $\text{pg}/\mu\text{L}$ ) は、次式により算出する。

$$IDL = t(n-1, \alpha) \times \sigma_{n-1} \times 2$$

ここで、 $\alpha$  : 危険率 5% (片側)

$t(n-1, \alpha)$  : 自由度  $n-1$ 、 $\alpha=0.05$  における  $t$  値 (表 3-3 の  $t$  分布表参照)

$\sigma_{n-1}$  : (4) で計算した繰り返し試験の標準偏差

**【IDL 算出例】** 例えば、7 回の繰り返し試験で標準偏差が 2.2 pg の場合では、 $n=7$ 、自由度=6、 $t(6,0.05) = 1.9432$  となるため、IDL は  $1.9432 \times 2.2 \times 2 = 8.6$  pg となる。

### 3.2.4 大気系における IDL 試料換算値の算出方法

3.2.3 で前述した水質、底質及び生物の IDL の算出手順に準じる。

#### (1) 固相捕集／溶媒脱離法、ろ紙捕集／溶媒脱離法などの場合

① IDL の単位が質量 (pg) の場合の計算式

$$IDL \text{ 試料換算値 (ng/m}^3) = IDL \times V_l / V_i \times 1/V_g$$

② IDL の単位が濃度 (pg/ $\mu$ L) の場合の計算式

$$IDL \text{ 試料換算値 (ng/m}^3) = IDL \times V_l \times 1/V_g$$

ここで、 $V_l$  : 最終液量 (mL)

$V_i$  : 装置注入量 ( $\mu$ L)

$V_g$  : 20 °C、101.3 kPa に換算した採取試料量 ( $m^3$ )

#### (2) 固相捕集／加熱脱着法 (標準ガスによる検量線作成) の場合

① IDL の単位が質量 (pg) の場合の計算式

$$IDL \text{ 試料換算値 (ng/m}^3) = IDL / 1000 \times 1/V_g$$

② IDL の単位が濃度 (pg/mL) の場合の計算式

$$IDL \text{ 試料換算値 (ng/m}^3) = IDL \times V_a \times 1 / 1000 \times 1/V_g$$

ここで、 $V_g$  : 20 °C、101.3 kPa に換算した採取試料量 ( $m^3$ )

$V_a$  : 捕集管に吸着させた容量 (mL)

#### (3) 固相捕集／加熱脱着法 (標準溶液による検量線作成) の場合

① IDL の単位が質量 (pg) の場合における計算式

$$IDL \text{ 試料換算値 (ng/m}^3) = IDL \times 1000 / V_g$$



- ② IDL の単位が濃度 (pg/μL) の場合の計算式

$$\text{IDL 試料換算値 (ng/m}^3\text{)} = \text{IDL} \times \text{Vi} \times 1000 / \text{Vg}$$

ここで、Vi : 装置注入量 (μL)

Vg : 20 °C、101.3 kPa に換算した採取試料量 (m<sup>3</sup>)

#### (4) 容器捕集法の場合

- ① IDL の単位が質量 (pg) の場合における計算式

$$\text{IDL 試料換算値 (ng/m}^3\text{)} = \text{IDL} / 1000 \times 1 / \text{Va}$$

ここで、Va : 20 °C、101.3 kPa に換算した試料導入装置 (濃縮装置) への導入容量 (m<sup>3</sup>)

- ② IDL の単位が濃度 (pg/L) の場合における計算式

$$\text{IDL 試料換算値 (ng/m}^3\text{)} = \text{IDL}$$

ここで、標準ガスの濃度は 20 °C、101.3 kPa における値に換算する

### 3.3 分析方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL) の測定及び算出

#### 3.3.1 MDL 及び MQL の測定及び算出の目的

- MDL は、各分析方法で調査対象物質を安定した精度で検出できる最低濃度又は最小量を、MQL は、安定した精度で定量できる最低濃度又は最小量を言う。IDL が分析機器の変動のみであるのに対し、MDL は分析機器の変動以外に、試料採取時の捕集効率や抽出効率、マトリクスによる影響等による変動も含む値である。
- MDL は、測定装置の性能、前処理の方法、ブランクレベル、分析者等により異なるが、化学物質環境実態調査では「白本」の MDL と極力同じレベルに近づけることが求められる。
- 一般に分析担当機関は、試料の分析に先立ち、自機関における MDL を求め、調査に使用する分析法の MDL が達成できることを確認しなければならない。ただし、初期環境調査及び詳細環境調査において、地方環境研究所等が「白本」の方法により分析を行い、かつ次項に述べる条件を全て満足する場合に限り、MDL の測定及び算出を省略しても良いこととなっている。

#### 3.3.2 MDL の測定及び算出を省略しても良い条件

地方環境研究所等が「白本」の方法により分析を行い、かつ以下の条件を全て満足する場合にのみ、MDL の測定及び算出を省略しても良いこととなっている (図 3-5 参照)。

- ① 算出された IDL 又は IDL 試料換算値 (以下「分析機関 IDL」という。) が、「白本」の IDL 又は IDL 試料換算値 (以下「白本 IDL」という。) を満足する。
- ② 操作ブランクが検出されない若しくは操作ブランクが S/N=5 未満又は「白本」の操作ブラ

ンク以下である。

- ③「白本」の方法から分析法の変更を行っていない。

なお、以下の方法の変更については、「分析機関 IDL」が「白本 IDL」を満たす場合は、MDL 試験実施の要件には含まない。

- 試料量：固相カートリッジやフィルター等を用いる場合は破過がない量まで
- 濃縮率：100  $\mu\text{L}$  程度まで
- 注入量：装置に適した範囲内
- 分析カラム、昇温条件、グラディエント条件、 $m/z$  等：ピーク形状や面積比、直線性が適正である範囲内

### 3.3.3 MDL 及び MQL の測定及び算出方法

定量下限値付近の濃度を持つ試料（MDL 測定用試料）を用いて、「白本」又は変更した分析方法に従って、試料の前処理操作（捕集、抽出、クリーンアップ、濃縮等）、試験液の調製を行い、分析値を求める。この操作を 7 回程度繰り返し、得られた分析値を試料濃度に換算して標本標準偏差 ( $\sigma_{n-1, M}$ ) を求め、次式により MDL を算出する。また、 $\sigma_{n-1, M}$  を 10 倍して得られる数値を MQL とする。

$$\text{MDL} = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1, M} \times 2$$

$$\text{MQL} = 10 \times \sigma_{n-1, M}$$

ここで、MDL：Method Detection Limit（分析方法の検出下限値）

MQL：Method Quantification Limit（分析方法の定量下限値）

$t(n-1, 0.05)$ ：危険率 5%、自由度  $n-1$  の  $t$  値（片側）

$n = 7$  の場合は、1.9432

$\sigma_{n-1, M}$ ：MDL 算出のための測定値の標準偏差

- 「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」の検出下限値 ( $\sigma_{n-1,1} \times 3$ ) と「手引き」における MDL の算出方法は異なるので注意する。
- MDL 測定用試料の選定や試料調製については、**第 4 章 5.1.3 MDL 算出用試料の選定及び調製方法**を参照のこと。

### 3.3.4 初期環境調査及び詳細環境調査における MDL の取り扱い

- 初期環境調査及び詳細環境調査では、**3.3.2 MDL の測定及び算出を省略しても良い条件**を満足し、かつ添加回収試験の結果が 70%以上 120%以下の回収率である場合は、「白本」の MDL を検出下限値とすることができる（**図 3-5 参照**）。
- 「白本」の MDL を検出下限値とすることができない場合、「手引き」に記載された方法に基

づき MDL を求め、検出下限値とする (図 3-5 参照)。

- 以上に係わらず、分析担当機関が「手引き」に記載された方法により MDL を測定及び算出した場合は、その MDL を検出下限値とする。なお、測定及び算出された MDL が、「詳細要領」に記載された要求感度を満足しない場合、調査は実施することができない (図 3-5 参照)。

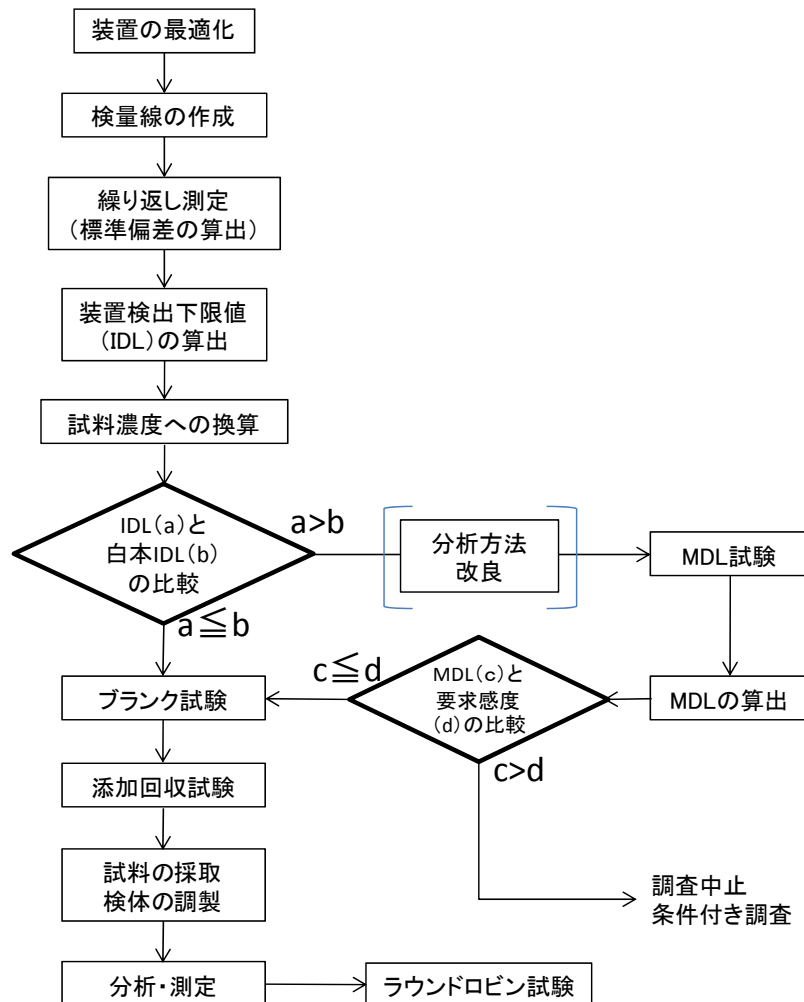


図 3-5 初期環境調査及び詳細環境調査における IDL 及び MDL の取り扱い

- 2 機関以上の分析機関から複数の検出下限値が報告された場合は、統一の検出下限値<sup>注63</sup>を設定して、分析値を取りまとめることとなる。報告する検出下限値が、他機関の検出下限値より高い場合、統一の検出下限値を設定することで、他機関で検出された結果が不検出扱いとなることがあり得ることに注意すること (図 3-6 参照)。

**注63** 通常は「白本」の MDL が統一検出下限値として使用されるが、分析担当機関から報告された MDL が統一検出下限値として採用される場合もある。例えば、分析担当機関が 3 機関の調査において、3 機関全てから「白本」の MDL を下回る MDL が報告され、かつ「白本」の MDL 未満の測定値の報告があった場合には、報告された MDL の中で最も大きい MDL が統一下限値として採用される等。

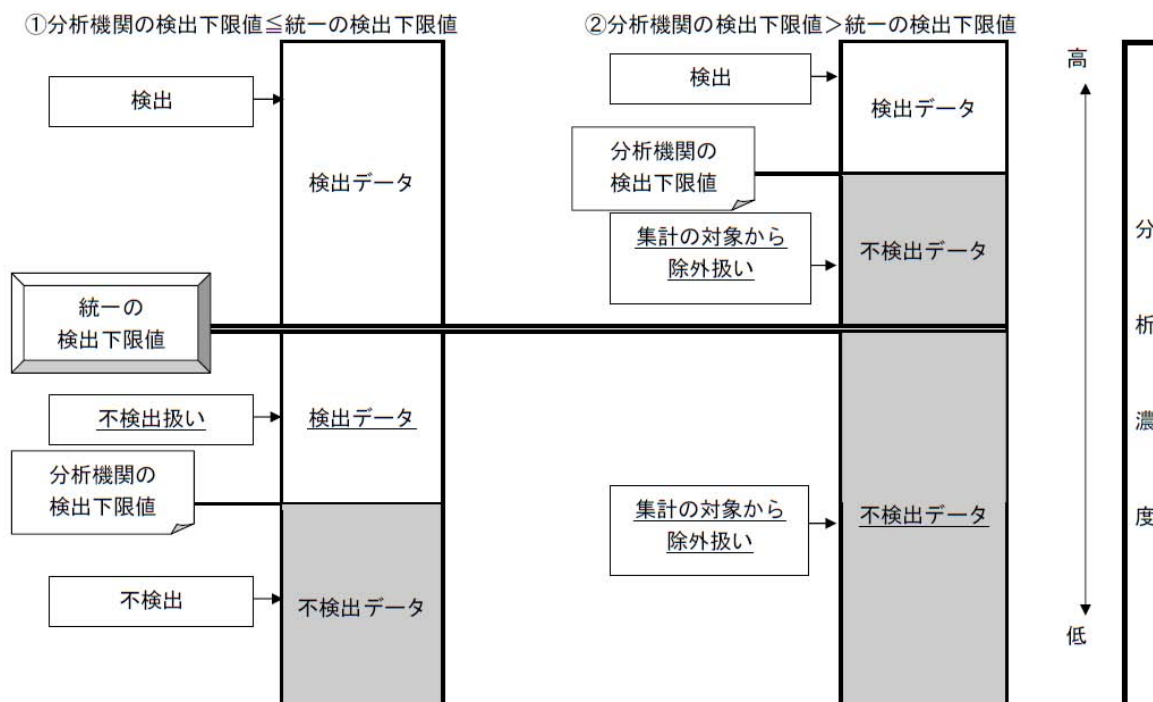


図 3-6 初期環境調査及び詳細環境調査における分析値を取りまとめる際の概念図

○ 底質試料の検出下限値は、底質を乾燥重量に換算して表記する。乾燥重量に換算する場合、一つの機関内においても含水率によって数値は変動するので、以下に記す方法により検出下限値及び検出値を報告する。

① 乾燥重量換算による検出下限値を求める。**3.3.2 MDL の測定及び算出を省略しても良い条件**を満足し、かつ添加回収試験の結果が 70%以上 120%以下の回収率である場合は、次式により検出下限値を算出する。

$$\text{検出下限値} = \frac{\text{「白本」の MDL} \times \text{「白本」で用いられた底質の乾燥重量に換算した試料量}}{\text{分析に供した底質の乾燥重量に換算した試料量}}$$

② 上記①で求めた検出下限値のうち値の最も大きいものをその調査地点の検出下限値とする（1つの分析機関において、複数の調査地点の底質を分析する場合は、調査地点毎に検出下限値を算出する）。

**【ある調査地点 X の検出下限値の決定例】**

表 3-4 のような場合の調査地点の検出下限値は、精査の段階で、通常、最大値である 2.0 ng/g-dry に統一され、その結果、採取点 B の値は、検出下限値未満として処理される。しかし、採取点 B の値は、本来、検出下限値以上、定量下限値未満の値であることから、検出数が少ない調査対象物質等によっては、tr 値としてデータを採用する場合もあるので、報告書には tr 値として数値を記載する（表 3-5）。

表 3-4 ある調査地点 X の検出下限値

調査地点 X	含水率 (%)	検出下限値 (ng/g-dry)	定量下限値 (ng/g-dry)	検出値 (ng/g-dry)
採取点 A	50	2.0	3.0	<2.0
採取点 B	25	1.3	2.0	1.6
採取点 C	30	1.4	2.1	3.2

表 3-5 報告すべき検出値、検出下限値及び検出数／検体数

調査地点 X	検出値 (ng/g-dry)	検出数／検体数
採取点 A	<2.0	1/3
採取点 B	tr(1.6)	
採取点 C	3.2	

### 3.4 添加回収試験

#### 3.4.1 試験の目的

添加回収試験とは、試料に調査対象物質の標準物質を一定量加え、添加した量が正確に定量されているかどうかを検証する試験である。例えば、HCB（ヘキサクロロベンゼン）の濃度（測定値）が、10 ng/g の底質に、20 ng/g の HCB を添加した試料を測定し、28 ng/g の結果が得られた場合の回収率は、90%になる。

#### 3.4.2 試験方法

- 回収率の測定は実試料の測定に先立って行う。また、用いる器具若しくは試薬類のメーカー又はロットを変更することにより、回収率が変化する可能性がある時は、変更する毎に添加回収試験を行い、回収率を確認する必要がある。
- 添加回収試験はその変動を確認するために 3 回以上行う。
- 標準物質を添加した MDL 試験を実施し、その添加量と測定結果から算出される回収率が許容範囲（70%以上 120%以下）である場合は、添加回収試験を省略しても構わない。
- 添加試料と同時に無添加試料（1 検体以上）も分析する。
- サロゲート内標準を使用する分析方法においては、調査対象物質の回収率（サロゲート回収率補正後）及びサロゲート内標準の回収率の両方を提示する。サロゲート内標準の回収率は、シリンジスパイク内標準を添加しない方法においては、検量線のサロゲート内標準のピーク強度に対する試料中のサロゲート内標準のピーク強度比から回収率を算出する。また、シリンジスパイク内標準を添加している場合には、サロゲート内標準とシリンジスパイク内標準の濃度（又は量）比（サロゲート内標準の濃度（又は量）／シリンジスパイク内標準の濃度（又は量））とピーク強度比（サロゲート内標準のピーク強度／シリンジスパイク内標準のピーク強度）との関係から、サロゲート内標準の分析値を求め、添加量との比較から回収率を

算出する（計算式は、**3.1 検量線の作成**を参照）。

- 調査対象物質の回収率の許容範囲の目安は 70～120%である。これに加え、サロゲート法ではサロゲート内標準の回収率は 50～120%の範囲が目安である。

添加回収試験は実施が困難な場合を除き、全ての媒体について以下に示す手順により行う。

### (1) 水質、底質及び生物における添加回収試験

- 水質については、添加回収用試験水として、分析する環境試料が河川水であれば河川水について、分析する環境試料が海水であれば海水について、検討する。
- 底質については、分析する環境試料の泥分率及び強熱減量と同程度かそれより高い試料について検討することが望ましい。

#### 1) 試料中に調査対象物質が検出されない又は MDL 以下の場合

- 選定した試料に標準物質を MDL の 30 倍程度の濃度となるよう添加したもの（n=3 以上）と無添加のもの（n=1 以上）を用意し、必要に応じて所定量のサロゲート内標準を添加して、各々の試料を十分に混合し均一化させ、「白本」に従って前処理、試験液の調製を行い、分析値を求める。

#### 2) 試料中に調査対象物質が MDL 以上検出される場合

- 試料から検出された濃度の 5～10 倍程度の濃度になるように標準物質を添加した試料（n=3 以上）と無添加試料（n=1 以上）との回収量の差を添加量で除算して回収率とする。

### (2) 大気における添加回収試験

- 捕集材に標準溶液を添加する場合には、捕集材への直接添加は行わず、捕集管入口に入れた石英ウール等に添加した後、大気を通気し、調査対象物質が気体又は粒子状で捕集材に到達するように行い、標準添加に用いた石英ウール等を入れた状態<sup>注64</sup>で抽出（又は溶出）、分析する。サロゲート内標準の添加は、抽出（又は溶出）の直前に捕集材に添加する。
- 添加回収試験に用いる空気は、原則として、一般環境大気とする。

#### 1) 試料中に調査対象物質が検出されないか MDL 以下の場合

- カートリッジカラムや加熱脱着管、キャニスターを使用する場合は、添加回収用の捕集材や容器に MDL の 30 倍程度になるよう標準物質を添加したもの（n=3 以上）と無添加のもの（n=1 以上）を用意し、マニホールド等を使用して、「白本」の方法に従って試料採取を行い、測定する。

#### 2) 試料中に調査対象物質が MDL 以上検出される場合

##### ① 環境大気を用いる方法

- カートリッジカラムや加熱脱着管、キャニスターを使用する場合は、添加回収用の捕集材や

---

**注64** 標準物質が揮発しないで残存している場合があるため。

容器に予想される大気濃度の5～10倍程度になるように標準物質を添加したもの(n=3以上)と無添加のもの(n=1以上)を用意し、マニホールド等を使用して、「白本」の方法に従って所定量の大気を並行採取し、測定する。添加した試料の回収量と無添加試料の回収量との差を添加量で除算して回収率とする。

- 予想される大気濃度から添加する標準物質の濃度がMDLの30倍よりも著しく高くなる場合には、以下の方法を用いて試験を実施する。

## ② 対象成分を除いた空気又は希釈大気を用いる方法

- カートリッジカラムや加熱脱着管を使用する場合には、捕集材を充填したカラムを2連で連結し、ポンプ側のカラムに想定されるMDLの30倍程度になるよう標準物質を添加したもの(n=3以上)と無添加のもの(n=1以上)を準備し、「白本」の方法に従って試料採取を行い、測定する。
- ディスクフィルターについては、フィルターを3枚重ね、ポンプ側に最も近い最後段のフィルターにMDLの30倍程度の標準物質を添加した試料(n=3以上)と無添加試料(n=1以上)を準備し、所定時間の試料採取を行い、吸引口に最も近い(最前段)のフィルターを除く、2枚のフィルターを分析に供する。
- キャニスターについては、MDLの5倍以内の濃度になるように採取大気量を縮小(例えば1/5～1/10程度)し、試料採取後にMDLの30倍程度の濃度となるように標準物質を添加した試料(n=3以上)と無添加の試料(1検体以上)を準備し、各々を200 kPa(約1500 mmHg)程度まで加湿ゼロガスで加圧後、分析に供する。添加した試料の回収量と無添加試料の回収量との差を添加量で除算して回収率とする。

調査対象物質を除いた空気を用いた試験の結果、調査対象物質と共に分析上の妨害成分も除去されるなど添加回収試験の妥当性が危ぶまれる調査対象物質については、前述した① **環境大気を用いる方法**の検討も考慮する。

## 3.5 操作ブランク試験

### 3.5.1 試験の目的

操作ブランク試験は空試験とも言い、試験液の調製又は分析装置への導入操作等に起因する汚染を確認するもので、試料の分析に支障がない測定状態に設定し、分析値の信頼性を確保するために行う。操作ブランク値は、試料採取から分析までの全工程のブランクである。

操作ブランク値が大きいと、検出下限値及び定量下限値が高くなるばかりでなく、人為的な原因による異常値が出現する可能性が高くなり、分析値の信頼性が低下する。したがって、操作ブランク値は分析値に影響を及ぼさないよう極力低減を図り、試料濃度への換算値が目標定量下限(要求感度等)値以下になるよう管理する。



### 3.5.2 試験方法

- 試料マトリクスのみがない状態で「白本」に記載された方法に従い、調製した試験液のブランク値を定量する。

#### (1) 水質

- 実試料と同量のブランク水 (3.5.3 ブランク水参照) を用い、実試料と同じ方法で分析する。
- ブランク値の十分低いブランク水を得ることができない場合には、使用するブランク水の量をブランク値が分析に影響を及ぼさない量 (例えば、実試料の 1/10 程度) に縮小し、実試料と同じ方法で分析する。

#### (2) 底質・生物

- 実試料が含有すると推定される量のブランク水を用いて実試料と同じ方法で分析する。

#### (3) 大気

- 環境大気を通じていない捕集材を実試料と同じ方法で分析する。
- キャニスターの場合、加湿ゼロガスを充填したものを実試料と同じ方法で分析する。

### 3.5.3 ブランク水

- 精製水とする。ただし、精製水中に調査対象物質が存在する場合は、精製水を溶媒で洗浄するか、固相吸着剤を通過させるなどの処理をして低減を図り、ブランク試験に使用する。
- 調査対象物質が VOC の場合は、煮沸又は清浄な窒素ガスによるパージにより、ブランクレベルを低減できる場合がある。また、調査対象物質の種類によっては、精製水よりも市販のミネラルウォーター等の方が含有量の少ない場合もあるので、必要に応じて、精製水以外をブランク水として使用することを検討する。

### 3.5.4 ブランクが検出された場合の取り扱い

- 初期環境調査及び詳細環境調査では、実試料の分析を行う前に、前述した IDL の測定及び算出と共に操作ブランク試験 (n=2 以上) を実施し、その結果、ブランクが検出された場合には、操作ブランクの低減を図るとともに、ブランク試験値から予想される MDL が「白本」の MDL 以下であるか確認する。もし、「白本」の MDL を超える可能性がある場合は操作ブランク試験 (n=7 程度) を実施し、操作ブランクから算出した標準偏差と環境試料から算出した標準偏差とを比較し、値が大きい方を用い MDL を算出する (図 3-5 参照)。
- 試料の分析値は、通常、ブランク値を差し引くことで分析値を補正することができるが、化学物質環境実態調査においては、ブランク値を差し引かず、実測値 (ブランク値も含む) と操作ブランク値を個別に報告することとなっている点に注意すること。



### 3.5.5 ブランクの汚染源と低減方法等

#### (1) 装置ブランク

- フタル酸エステル類及び酸化防止剤等は、GC のセプタム、オートサンプラーのバイアル、ゴム又は合成樹脂製の器具等が汚染源となることがある。
- 調査対象物質が GC/MS から検出される場合は、GC/MS のエージングや高品質のバイアルセプタムを使用することで、ある程度ブランク値を低減化することが可能である。
- GC/MS のエージング等を行ってもブランクの濃度レベルが下がらない場合は、装置から検出される調査対象物質の濃度レベルを測定し、装置ブランク値が環境試料の分析に支障がないことを確認する。
- LC/MS では、オートサンプラーに起因するブランクが生じた場合には、オートサンプラーの操作条件を変更することで低減化できる場合がある。また、ジョイント等にデッドボリュームがある場合は、ゴーストピークの原因となるので、配管をチェックする。
- LC/MS で試料を注入しないでグラジエント分析を開始した場合でもゴーストピークが検出される場合は、LC カラムへの先端吸着が原因となっていることから、アイソクラティック分析に変更するとゴーストピークを低減化できる場合がある。

#### (2) 試薬等のブランク

##### 1) 溶媒

- 分析に使用する溶媒量と等量の溶媒を、実際の分析と同様に濃縮し、ブランク値を測定することにより、溶媒に汚染がないかをチェックする。
- 溶媒が汚染されている場合は、試薬メーカーや溶媒のグレードを変えるか蒸留等により精製する。

##### 2) 固相吸着剤

- 抽出や捕集に用いる固相吸着剤には、LAS やフタル酸エステル類等を含んでいるものがある。
- 固相吸着剤から調査対象物質が検出される場合は、できるだけ多種類の固相吸着剤を検討し、その中からブランク値が低くロット間でばらつきの小さいものを選択する。

##### 3) クリーンアップ用吸着剤

- シリカゲル等のカートリッジタイプの吸着剤は、使用する溶媒量も少量で済むが、ブランク値がメーカーやロットにより変動することがあるので注意する。
- オープンカラムに用いるシリカゲルやフロリジル等の吸着剤からブランクや妨害物質が検出される場合は、ソックスレー抽出器を用いて、メタノール等の親水性溶媒、次にヘキサン等の疎水性溶媒で吸着剤を洗浄する。ソックスレー抽出器は、不純物の少ない蒸留溶媒で繰り返し洗浄するため洗浄効果が高い。一方、デカンテーションは、吸着剤が溶媒中の不純物を吸着し、汚染を増加させる場合があるので注意する。洗浄した吸着剤は、減圧下で溶媒を完

全に除去してから活性化を行う。

### (3) 器具ブランク

- ガラス器具の洗浄は、水道水→洗剤→水道水→アセトン等の親水性溶媒→抽出溶媒→乾燥（乾燥による汚染が懸念される場合は行わない）、の順で行い、使用前に再度溶媒で洗浄する。
- ガラス器具が汚染されやすい場合は、ガラス器具を溶媒槽に浸しておき、分析に使用する直前に溶媒層から取り出し、活性炭等で浄化した窒素ガスを吹き付け乾燥させてから使用する。

## 4 検体の分析

### 4.1 分析方法

- 「白本」に記載された方法に従って、IDL 及び MDL 等の分析精度を確認した後、前処理操作（捕集、抽出、クリーンアップ、濃縮等）、試験液の調製を行い、検体分析を行う。
- 分析精度に問題が認められた場合は、環境試料の分析を実施することに関して環境省と協議する。
- 試料については、「白本」に記載されている分解性や試料保存性が保証されている期間内で試料採取から定量までを終了する。
- 試料中の調査対象物質の濃度は、「白本」に記載されている方法に従い算出する。

### 4.2 同定及び定量

#### 4.2.1 ピークの検出

##### 1) ピークの検出

クロマトグラム上において、 $S/N=3$  以上となるピークについて、次の同定及び定量の操作を行う<sup>注65</sup>。なお、得られたクロマトグラムのベースラインは、必ず装置のゼロ点よりも高くならなければノイズを計測することはできないので、測定に先立ってベースラインを確認し、必要に応じてオフセット等を適切に調節しなければならない。

##### 2) ピーク強度の算出

1) で検出されたピークについて、そのピーク面積等、ピーク強度を求める。内標準法の場合は、シリンジスパイク内標準のピーク強度が標準溶液におけるシリンジスパイク内標準のピーク面積の 70%以上であることを確認する。この範囲から外れた場合には、原因を調査し、その原因を取り除いて再度測定する。

---

**注65** ノイズ幅 (N) 及びピーク高さ (S) は、一般に次のようにして求める。まず、ピーク近傍（ピーク半値幅の 10 倍程度の範囲）のノイズを計測し、その標準偏差の 2 倍をノイズ幅 (N) とするか、経験的にノイズの最大値と最小値との幅はおおよそ標準偏差の 5 倍となるため、その幅の 2/5 をノイズ幅 (N) とする。一方、ノイズの中央値をベースラインとし、ベースラインのノイズを基にピークトップを決めてこの幅をピーク高さ (S) とする。

#### 4.2.2 調査対象物質の同定

- 1) 調査対象物質の測定イオンと 1 つ以上の確認イオンのクロマトグラム上のピーク面積比が標準物質のものとはほぼ同じ（±20%以下を目安とする）であることを確認する。
- 2) クロマト上のピークの保持時間が標準物質とはほぼ同じ（±5 秒以内）であることを確認し、内標準法の場合には、対応する内標準物質との相対保持時間が標準物質と一致することで同定する。
- 3) 塩素原子等、天然同位体が存在する元素を含む化合物については、同位体存在比から推定されるイオン強度比（理論比）に対して、ピーク面積比の変動が±15%以内（下限値濃度では±25%以内）を目安として同定する。

#### 4.2.3 調査対象物質の定量

検量線から試料の検出量を求め（3.1 検量線の作成の項を参照）、分析した試料量から試料中の濃度を計算する。計算方法については「白本」に従うこと。

### 4.3 精度管理

初期環境調査及び詳細環境調査における精度管理の概要について図 3-7 に示す。

#### 4.3.1 装置の安定性

1 日に 1 回以上、定期的に検量線の間程度濃度の標準溶液を測定して、調査対象物質及び内標準物質（シリンジスパイク内標準、サロゲート内標準）の感度が検量線作成時に比べ大きく変動していないことを確認する。調査対象物質と内標準物質との強度比である相対感度（RRF）が検量線作成時に比較して±20%の範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

- ① 感度変動：±20%以内
- ② 保持時間変動：±5%以内
- ③ 内標準物質との保持比：±2%以内

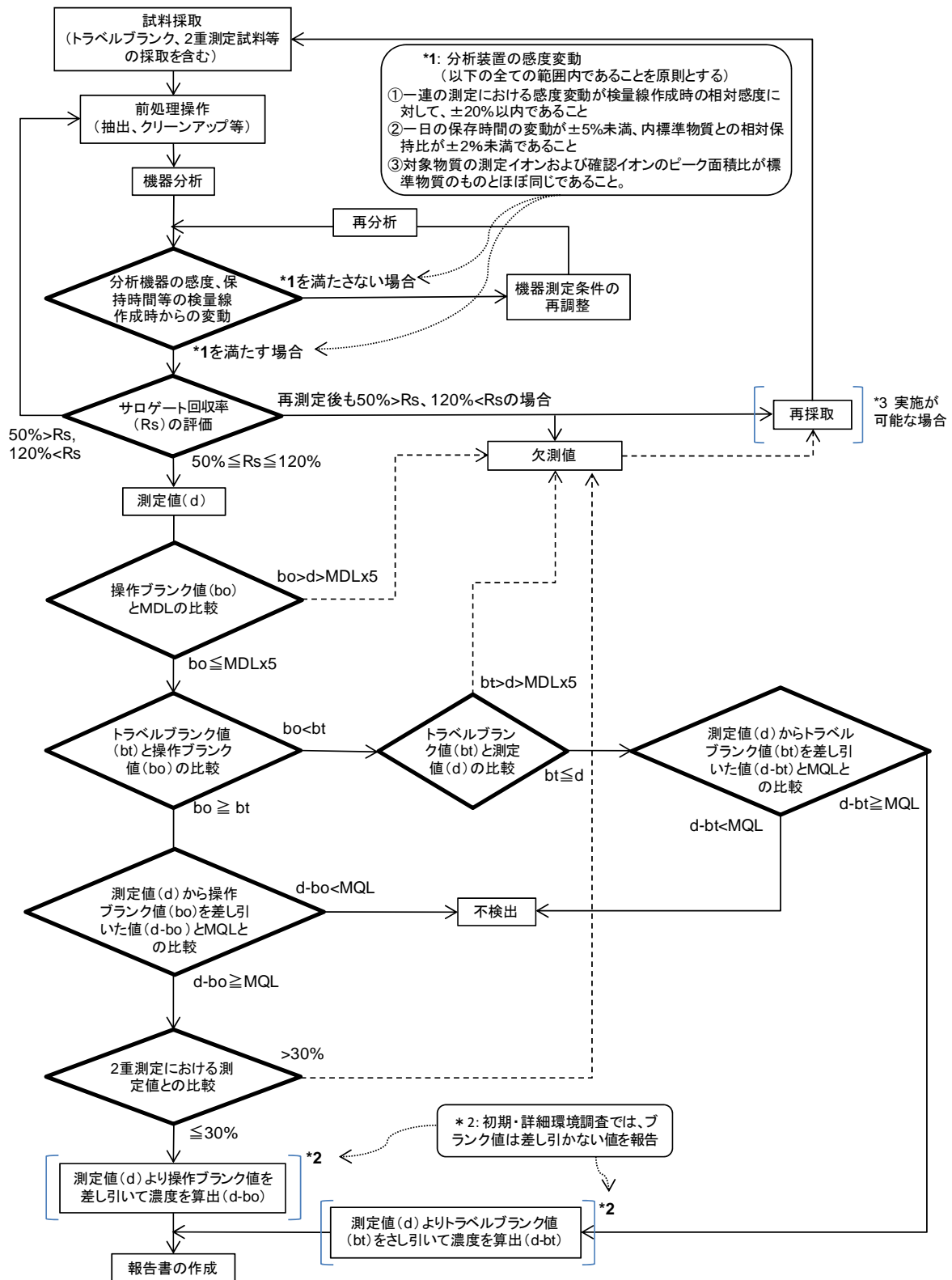


図 3-7 初期環境調査及び詳細環境調査における精度管理の概要

### 4.3.2 操作ブランク試験

- 分析精度の管理上、操作ブランク試験は、10 試料毎に 1 回又は 1 日に 1 回（測定試料が 10 試料／日以下の場合）の試験頻度を目安に実施する（n=2 以上）。
- 操作ブランク値が MDL の 5 倍以上検出された場合には、同時に処理及び分析を行った一連の試料を再測定する。
- 操作ブランクは、分析操作が適切に行われているならば、一定のゲタをはいた測定値（相加誤差）となる場合が多い。この相加誤差は、標準添加法によって補正することはできないため、操作ブランク試験の繰り返し試験を実施し、ブランク値が安定していることを確認できた場合にのみ、ブランク値を差し引くことで分析値を補正することが可能である。ただし、化学物質環境実態調査においては、ブランク値を差し引かず、実測値（ブランク値も含む）と操作ブランク値を個別に報告することとなっていることに注意する。
- 共存成分が目的成分である調査対象物質と分析操作において同一の挙動をとることで、調査対象物質の測定に妨害が生ずるときは、共存成分の濃度に応じた正又は負の誤差を与え、妨害の程度によりその誤差の大きさが異なる。このような場合には、一般的な解決方法はなく、どのような試料であっても正確な値が得られるような特異性の高い分析方法を、新たに開発する必要が生じる。

### 4.3.3 トラベルブランク試験

#### (1) 試験の目的

トラベルブランク試験は、試料採取準備時から試料測定時までの汚染の有無を確認するためのものであり、採取操作以外は試料と全く同様に扱い持ち運んだものを測定し、トラベルブランク値とする。

化学物質環境実態調査における水質試料及び大気試料の採取に対しては、調査対象物質によってトラベルブランク試験の実施が求められる場合がある。

#### (2) 試験の方法

- 水質試料の場合には試料容器（ブランク水を入れる場合もある）を、また大気試料の場合には、捕集材を、実験室から採取点、採取点から実験室まで採取操作以外は試料と全く同様に扱い、移送、保管する。水質の試料容器については、試料採取時に短時間だけ蓋の開閉を行う。また、密閉保管されている大気の捕集材等も試料採取時に一度開封後、再度密閉する。しかし、著しい二次汚染が生じる可能性がある場合には、開閉作業を行わない場合もあるので、試験方法については、「白本」や「詳細要領」に記載がある場合にはその方法に従い、記載されていない場合には環境省の指示に従う。

- サロゲート内標準や酸化防止剤等を添加する採取方法の場合は、トラベルブランク試験においても試料と同じ方法で添加する。
- 調査地点が広範囲にわたる場合は、トラベルブランクの採取点は、東西又は南北における遠隔地と都市部の採取点を組み合わせるなど、調査を実施する全地点を代表できるよう、可能な限り広範囲にカバーすることが望まれる。
- トラベルブランク試験を実施する場合は、一連の試料採取において試料数の 10%程度の頻度を目安とし、少なくとも 3 試料以上行う。
- トラベルブランクが検出された場合は、その値が MDL の 5 倍を超え、試料濃度よりも高い場合には、異常値と判定される。トラベルブランク値 (bt) が MDL の 5 倍を超える場合でも、試料濃度が bt よりも高く、かつ bt から算出した標準偏差から推定される MQL よりも、試料濃度から bt を差し引いた値が大きい場合には、試料濃度から bt を差し引いた値を定量値とできる (図 3-7 参照)。

#### 4.3.4 二重測定

##### (1) 測定の目的

試料採取、前処理操作及び装置分析における総合的な信頼性を確保することが目的である。

##### (2) 測定の方法

- 大気試料に関しては、同一条件で採取した 2 試料について同様に分析し、その他の試料については、同一試料を用い、抽出操作から 2 回分析を行う。
- 二重測定の頻度は、年度内の調査で 10 試料毎に 1 回を目安に実施する。年度内の調査が 10 試料以内の場合も 1 回は必ず実施 (1 試料の場合も実施) し、MQL 以上の測定値について平均値を求め、各々の測定値の差が平均値の 30%以下であることを確認する。
- 測定値の差が平均値の 30%よりも大きい場合は、その原因を精査して取り除き、再測定する。
- 測定値の差の原因が採取時汚染などによると予測される場合は、報告書にその旨を記載し、当該試料の測定値は欠測とする。

#### 4.3.5 サロゲート回収率

- サロゲート法では、サロゲート内標準の回収率が 50~120%の範囲内にあるか確認し、この範囲を超える場合は、再測定する。

### 4.4 ラウンドロビン試験

#### 4.4.1 試験の目的

一般的に、ラウンドロビン試験は各分析機関それぞれにおいて測定された調査結果が、他の機関で測定された結果に対して、どれぐらいの差異があり、その差異の原因を究明するために行わ

れている。

初期環境調査及び詳細環境調査においては、提示された共通の分析法によって、異なる機関が測定を実施することになる。そのため、機関間の差異及びばらつきを把握することにより、測定結果に対する見直しを促すと共に、当該環境調査の集約された結果に対する信頼性を付与することを目的として実施されるものである。

#### 4.4.2 試験方法

- ラウンドロビン試験は、調査年度の初期環境調査及び詳細環境調査の測定対象となっている化学物質及び媒体について、標準物質を添加した抽出液や捕集材等を分析機関に配布し、分析機関から報告された分析結果を集計し、評価する。
- ラウンドロビンの測定結果は以下の手順に従って初期環境調査及び詳細環境調査結果に対する信頼性の評価を行う。
  - ① 定量結果算出に至る過程でのパラメータの誤記載の確認  
測定機関に連絡し、誤記の確認と修正を求める。
  - ② ロバスト法により  $z$  スコアを算出し、ISO/IEC. Guide43-1. (JIS Q0043-1)<sup>注66</sup>の評価基準に従い  $z$  スコアが 2 を超える機関に対して、その状況を連絡する。
- 以上の評価過程を経た後、各調査対象物質の室間精度を求め、初期環境調査及び詳細環境調査結果に対する信頼性データとする。
- $z$  スコアの計算方法は以下のとおり。

$$z = (x - X) / NIQR$$

$x$  : 分析機関の報告値

$X$  : 参加分析機関全報告値の中央値

NIQR : Normalized Interquartile Range (正規四分位範囲)

$$NIQR = IQR (\text{四分位範囲}) \times 0.7413$$

IQR : Inter Quartile Range (四分位範囲)

$$IQR = \text{第3四分位点} - \text{第1四分位点}$$

- ISO/IEC Guide43-1 に従った評価は以下のとおり。

$|z| \leq 2$  : 満足

$2 < |z| < 3$  : 疑わしい

$|z| \geq 3$  : 不満足

---

**注66** ISO/IEC. Guide43-1. (JIS Q0043-1). Proficiency testing by interlaboratory comparisons -. Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes.(試験所間比較による技能試験第1部：技能試験スキームの開発及び運営)

## 5 データの評価

操作ブランク値が大きい、二重測定の結果が大きく異なる、トラベルブランク値が大きいなど、精度管理上の基準を満たさない場合は、測定値の信頼性に問題があると考えられるため、欠測扱いとして再測定を行う<sup>注67</sup>。また異常値や欠測値が出現した経緯を十分に検討し、記録に残して、以後の再発防止に役立てることが重要である<sup>注68</sup>。

### 異常値、欠測値と扱われる基準

- ① ブランク値：MDLの5倍以上検出される場合
- ② 二重測定：差が30%以上
- ③ 回収率：70%未満 120%以上  
(サロゲート内標準の回収率では50%未満 120%以上)

## 6 データの管理

試料採取及び運搬から試料調製、抽出、測定に至る過程の操作に関し、以下のデータを整理し、記録する。

初期環境調査及び詳細環境調査では、これらの記録について2年間は保管しておくことが義務付けられている。

### (1) 試料採取、保管、運搬の方法

- 装置や器具の特定（器具ロット番号など）、調整及び操作の状況
- 採取対象の条件及び状況（採取方法、採取点、採取点の緯度及び経度、採取日時等）
- 気象条件
- 容器等の取扱い及び保管の状況
- 試料の保存方法
- 運搬の方法

### (2) 試料に関する付加情報

- 水質：pH、溶存酸素（DO）及び懸濁物質（SS）等
- 底質：外観、臭気、夾雑物、水分含量及び強熱減量等
- 生物：種、生物計測データ、生育段階及び脂質含量等

---

**注67** 再測定には、多大な労力、時間、コストがかかるだけでなく、試料の採取時期が異なることから解析上の支障も生じ、調査全体の評価に影響することになる。したがって、事前のチェックを十分に行い、異常値や欠測値を出さないように注意する。

**注68** 大気採取機材の部品が製造過程で汚染され、その部品が汚染源となって、特定の時期に製造された機材のみ、調査対象物質が高濃度に検出された事例等もあるので異常値には注意を払う必要がある。



### (3) 検体の調製の条件と方法

- 水質：ろ過の有無及びその方法等
- 底質：間隙水除去の有無及びその方法並びに乾燥の有無及びその方法等
- 生物：試料を採取した部位及びその方法等、ホモジナイザー機種等

### (4) 検体の前処理法（抽出、クリーンアップ、濃縮操作等）

- 変更、改良、改善点及びその検証結果
- 抽出操作日、分析日等、前処理及びその測定記録
- 粗抽出液及び試験液の保存方法
- その他特記事項

### (5) 前処理・分析装置の操作条件及び校正記録

- 製造メーカー、製品番号及び動作状況等
- 維持管理記録

### (6) 測定値を得るまでの各種の数値

- 分析試料量、抽出液量及び濃縮率等
- 各装置の設定条件等

## 7 報告書の作成

- 「詳細要領」に従い、記載漏れがないように、報告書を作成する。図 3-8 に報告結果を精査するために整理されたワークシートの例を示す。
- 化学物質環境実態調査の分析結果については、デジタル報告では数値は丸めずに報告し、印刷物は有効数字二桁に丸めて報告する。
- 操作ブランクが検出されている場合には、ブランク値を差し引かず、実測値（ブランク値も含む）と操作ブランク値を個別に報告することとなっているので注意すること。
- 平均値を算出する場合に、MDL 未満の値を含む場合は、MDL 未満の試料の値を MDL の 1/2 として算出し、MDL 以上 MQL 未満の値を含む場合は、そのままの値を用いて平均値を算出する。
- 調査地点を構成する数ヶ所<sup>注69</sup>の採取点の測定値に大きな差が見られるときは、発生源の影響、汚染/交叉汚染等、可能性のある原因について考察する。
- 分析機関においては、「手引き」に記載されている分析精度を維持・管理し、自機関内で運用されている品質管理手順書等に従い、結果報告書についても品質の確保に努める。

**注69** 初期環境調査及び詳細環境調査では水質及び底質、大気、生物試料について各 3 検体、モニタリング調査では、水質 1 検体、底質 3 検体、大気 2 検体、生物 5 検体となっている。

【初05水質】キノリン											〇〇〇〇									
基本情報	調査名	1 初期環境調査			要求感度	0.0025	μg/L	捕集・採取量	水1L、サロゲート添加(キノリン-d7)											
	物質	初05	キノリン			IDL	0.72	ng/mL	粗抽出	ジクロロメタン 振とう抽出										
	媒体	1	水質			IDL-C	0.72	ng/L	抽出	脱水・濃縮										
	分析機関	〇〇〇〇			MDL	1.07	ng/L	クリーンアップ等	フロリジルカラム											
	指定分析法	H18年分析法開発調査			I-15	ページ	MQL	2.75	ng/L	前処理										
	開発自治体等	いであ株式会社											測定機器	GC/MS-SIM						
項目		内容		単位	分析基準		評価		備考											
分析情報	分析方法	H18年分析法開発調査			ページ				コメント (1/8) 操作BLの生じた原因ははっきり分かりませんが、当研究所で行った結果では (1) 水(1L)、塩化ナトリウムを用いて抽出+カラム操作にて BL 3.9ng/mL (2) カラム操作のみにて BL 2.6ng/mL が検出されました。											
	変更点	なし																		
	試料量	1	L		1															
	最終液量	1	mL		1															
	換算倍率	1	倍		1															
	注入量	2	μL		1															
	測定機器	GC/MS-SIM			GC/MS-SIM															
検量線	濃度点数	7	点		5点以上		〇			1点目	2点目	3点目	4点目	5点目	6点目	7点目	8点目			
	濃度範囲	5-500	ng/mL		最低:0.4ng/mL程度					5	10	25	50	100	250	500				
	クロマト有無	有(7点)						適正と判断される。		〇	〇	〇	〇	〇	〇	〇	〇			
	適用試験							直線性良好												
	S/N(最低濃度)	84						切片小さい		84	160	470	930	2300	5700	12000				
	直線性(R2)	1			>0.99		〇	RRFのRSDは1.1%												
	傾き	0.0216						傾き												
	切片	-0.0007			限りなく0に近い			傾き変動範囲												
操作ブランク	測定数	不明			回		5回以上				1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	7回目	8回目		
	クロマト有無	有(1点)						操作ブランク値は環境濃度に換算すると測定法のMQLを越えると思われる。												
	適用試験	環境試料測定時						定量情報から計算すると4.5ng/L。報告値(1.3ng/L)との違いを要確認。(1/8回答)4.5ng/L		操作ブランクテスト										
	検出状況	4.5	ng/L		2.75ng/L以下		×			抽出+カラム操作を合わせたBL 3.9 ng/mL										
	S/N	50			50 - 120%					カラム操作のみのBL 2.6 ng/mL										
	サロゲート回収率				50 - 120%															
添加回収	測定数	不明			回		5回以上				1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	7回目	8回目		
	添加濃度	75	ng/L		32ng/L程度			回収率不明、繰り返し試験の回数などのデータが記載されていない。												
	クロマト有無	有(1点)								0	0	0	0	0	0	0	0	0	ng/L	
	S/N	2000																		
	RSD																			
	回収率	不明			70 - 120%															
	サロゲート回収率				50 - 120%															
操作ブランク				BL>0時、1回以上																
IDL測定	測定数	7	回		7回以上		〇			1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	7回目	8回目			
	注入濃度	1	ng/mL		1ng/mL程度			適正と判断される。0.22 < 0.72ng/mL(分析法)		測定値	0.91	0.91	1.06	1.01	1.02	1.01	1.00			
	クロマト有無	有(1点)								ng/mL										
	S/N	11			10程度															
	RSD	5.8%								5.8%	←実測値からの計算値									
	IDL	0.223	ng/mL		0.72					0.2233	← "									
IDL試料換算値	0.223	ng/mL		0.72					0.2233	← "										
MDL測定	測定数	回			7回以上					1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	7回目	8回目			
	添加濃度	ng/L			1.1程度					測定値										
	クロマト有無									(含BL)										
	S/N																			
	RSD							なし。(IDL<分析法IDLで不要)												
	MDL	1.07	ng/L		1.07															
	MQL	2.75	ng/L		2.75					← "										
	サロゲート回収率				50 - 120%					← "										
要求感度	2.5	ng/L																		
操作ブランク				BL>0時、1回以上																
環境試料	検体数	3	自治体		地点		抽出日	分析日	調査日	試料番号	測定値	検出下限値	クロマト有無	S/N	サロゲート回収率	操作ブランク	評価			
	検出検体数	3	三重県		四日市港				1	1	7.5	1.1	〇	170		4.5				
	地点数	1							1	2	5.3	1.1	〇	90		4.5				
	検出地点数	1							1	3	7.3	1.1	〇	200		4.5				
	最小値 ng/L	5.3																		
	最大値 ng/L	7.5																		
	S/N	:90~200																		
	クロマト有無	:有(3点)																		

図 3-8 初期環境調査及び詳細環境調査における報告結果精査シート (例)

## 【参考資料】

- L.A. Currie (1997), Detection: International update, and some emerging di-lemmas involving calibration, the blank, and multiple detection decisions. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37: 151-181
- U.S. EPA (2003), Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants: Procedures for Detection and Quantitation. *Federal Register*, Vol.68, No.48, pp.11770-11790, Wed., Mar. 12, 2003 / Proposed Rules.
- U.S. EPA (2003), Technical Support Document for the Assessment of Detection and Quantitation Concepts. *Federal Register*, Vol.68, No.48, pp.11791-11793, Wed., Mar. 12, 2003 / Proposed Rules.
- U.S. EPA (2003), Technical Support Document for the Assessment of Detection and Quantitation Approaches. EPA-821-R-03-005, Feb. 2003, Engineering and Analysis Division, Office of Science and Technology, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC 20460.
- ISO/IEC. Guide43-1. (JIS Q0043-1). Proficiency testing by interlaboratory comparisons -. Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes.(試験所間比較による技能試験第 1 部 : 技能試験スキームの開発及び運営)



# 第4章 分析法開発調査

## 目次

第4章 分析法開発調査	101
1 調査計画	101
1.1 調査対象物質及び調査対象媒体	101
1.2 情報収集	101
1.3 開発計画	102
2 採取機材、試料容器、試薬等の準備	103
2.1 採取に用いる機材等	103
2.2 採取機材、試料容器、捕集材等の洗浄・保管	103
2.3 試薬類の準備	103
2.3.1 標準物質（溶液）	103
2.3.2 その他の試薬類	104
3 測定機器条件の最適化	104
3.1 機器の調整	104
3.2 検量線の作成	104
3.2.1 絶対検量線法	105
3.2.2 内標準法	106
3.2.3 サロゲート法	107
3.2.4 相対感度係数法（RRF法）	109
3.2.5 標準添加法	110
3.3 検出機器の性能確認（IDL及びIQLの測定及び算出）	111
3.3.1 IDL及びIQLの測定及び算出の目的	111
3.3.2 IDL及びIQLの測定及び算出方法	112
3.3.3 水質、底質及び生物の測定におけるIDLの算出事例	113
3.3.4 大気系におけるIDL試料換算値の算出方法	115
3.3.5 IDLの確認試験	116
4 分析方法の検討	116
5 分析方法の確認	116
5.1 MDL及びMQLの測定及び算出	116
5.1.1 MDL及びMQLの測定及び算出の目的	116
5.1.2 MDL及びMQLの測定及び算出方法	117
5.2 添加回収試験	119
5.2.1 試験の目的	119
5.2.2 試験方法	119
5.3 操作ブランク試験	122
5.3.1 試験の目的	122
5.3.2 試験方法	122
5.3.3 ブランク水	123

5.3.4	ブランクの汚染源と低減方法等 .....	123
5.3.5	トラベルブランク .....	124
5.3.6	MDLを超えるブランクが検出される場合の定量方法.....	125
5.4	分解性スクリーニング試験（簡便法） .....	126
5.4.1	試験の目的.....	126
5.4.2	試験方法 .....	126
5.5	試料保存性試験 .....	127
5.5.1	試験の目的.....	127
5.5.2	試験方法 .....	127
5.6	再現性の確認方法 .....	129
6	報告書の作成 .....	129

## 第4章 分析法開発調査

第4章では、化学物質環境実態調査分析法開発調査における開発担当者を対象に、分析法開発の計画から報告書作成までの手順及び注意点についてまとめている。

化学物質環境実態調査における分析法開発調査の流れは図4-1に示したとおりである。

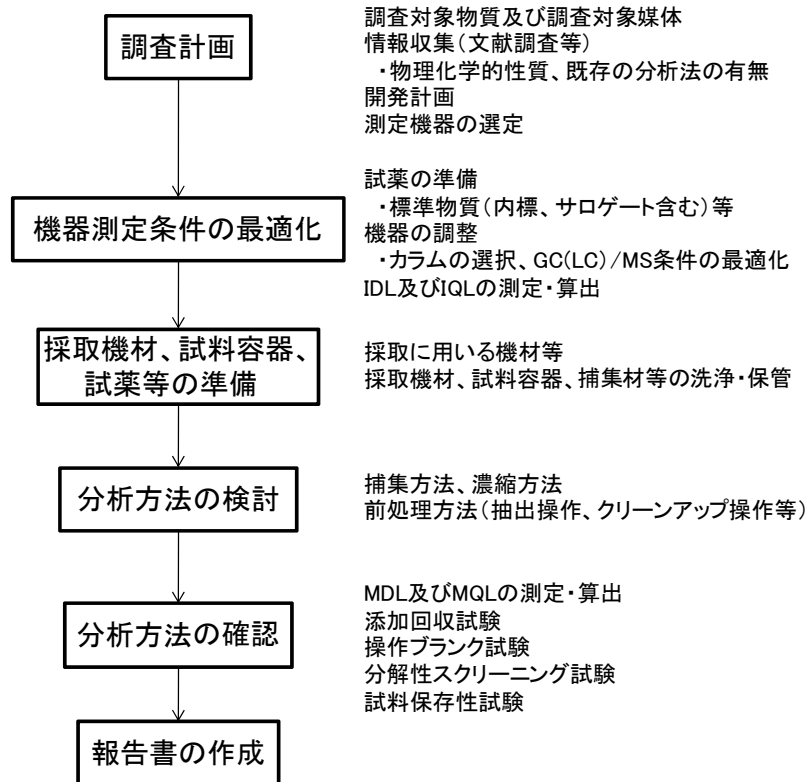


図4-1 化学物質環境実態調査に係る分析法開発の流れ

### 1 調査計画

#### 1.1 調査対象物質及び調査対象媒体

調査対象物質及び調査媒体は、「詳細要領」に基づくものとする。

#### 1.2 情報収集

- 調査対象物質の物理化学的性質、毒性情報、用途、既存の分析方法等について文献調査等情報収集して開発計画を立てる。
- 物理化学的性質や毒性情報の情報収集には、国立環境研究所の「WebKis-Plus 化学物質データベース」(<http://db-out3.nies.go.jp/kis-plus/>)が有用である。
- 化学構造、物理化学的性質等を調べる際に有用なその他のサイトは以下のとおり。
- ◇ 物理化学的性質を調べる際に有用なサイト

SRC PhysProp Database (<http://www.syrres.com/what-we-do/databaseforms.aspx?id=386>)

- ◇ 化学構造式を調べる際に有用なサイト  
ChemBioFinder.com (<http://chembiofinderbeta.cambridgesoft.com/Default.aspx>)
- ◇ 化学構造式を smiles 形式に自動変換してくれるサイト  
Online SMILES Translator and Structure File Generator  
(<http://cactus.nci.nih.gov/services/translate/>)
- ◇ LogKow について、計算による予測及び実験値を確認できるサイト  
Interactive LogKow (KowWin) Demo (<http://www.srcinc.com/what-we-do/databaseforms.aspx?id=385>)
- ◇ イオンエネルギー等を調べる際に有用なサイト  
NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)
- 既存の分析法については、国立環境研究所「EnvMed 環境測定法データベース」(<http://db-out3.nies.go.jp/emdb/>) 等が有用である。

### 1.3 開発計画

- 新規開発される分析法は調査を実施する地方自治体の分析機関等で幅広く実施できる方法で高感度であることが望ましい。
- 調査目的によって調査対象物質の分析方法に要求される感度は異なり、初期環境調査及び詳細環境調査では調査対象物質の MDL、モニタリング調査では MQL が、環境省から要望された検出感度（要求感度）を満たさなければならない。ただし、調査対象物質が環境中に十分検出できる濃度で存在し、定量可能である場合は、MDL、MQL が要求感度を満たさなくても良いが、測定値からブランク値を引いた値は、MQL を超える必要がある。このような場合は、その根拠とデータを添付して報告する。
- 分析に供する試料量の目安は、水質：100 mL～1000 mL、底質：5～10 g（乾燥重量）、大気：144 L～1440 L（採取流量：0.1 L/min～1 L/min、24 時間採取）、生物：5～20 g（湿重量）とし、妥当でないと考えられる場合は、調査対象物質の物性や要求感度、試料の状況、分析方法の制約などを勘案して採取量を決定する。
- 異性体が存在する場合は、調査対象物質と分離可能なことを確認するとともに、可能な限り同時に分析法の検討を行うのが望ましい。
- 複数の調査対象物質が分析法開発の対象となる場合については、同時に分析が可能な一斉分析法の検討を可能な限り行う。
- 分析法開発は、調査対象物質によっては（物理化学的性質から、分析法開発が困難であることが予想される物質等）多くの時間と労力を必要とするため、開発を効率的に実施できるよう開発計画を立てる。
- 初期環境調査及び詳細環境調査の対象となる化学物質には、分解性や反応性の高い物質も多く含まれているため、分解性スクリーニング試験や保存性試験結果から分析法開発が困難と



判断される化学物質もある。分析法開発が困難と判断される要件は以下のとおりであり、開発中止の最終判断は分析法開発検討実務者会議で決定する。

- ✧ 分解性が高く、試料採取から分析までの時間内で分解する物質で、酸化防止剤等の安定化剤による分解防止効果も認められない物質
- ✧ 抽出（底質）・捕集（大気）が困難な物質
- ✧ ブランク試料から高濃度に検出され、低減化の効果が得られず、予想される環境濃度がブランク値と同等か低いレベルである物質（妨害物質との分離が困難な場合を含む）

## 2 採取機材、試料容器、試薬等の準備

### 2.1 採取に用いる機材等

分析法開発段階でも検討に使用する環境試料の採取や大気試料の添加回収試験、MDL 試験の実施に用いる機材の準備が必要となる。環境試料採取用機材、試料容器等については**第2章 2 採取機材、試料容器、試薬等の準備**を参照の上準備すること。

### 2.2 採取機材、試料容器、捕集材等の洗浄・保管

試薬ブランク、装置ブランク、器具ブランク等（**5.3 操作ブランク試験**参照）の汚染低減の方法を確立することが必要な場合を考慮し、生じるかも知れない汚染について、機材・器具の洗浄、保管方法などを分析法開発時に考慮しておく。

### 2.3 試薬類の準備

#### 2.3.1 標準物質（溶液）

- 標準物質、標準溶液は可能な限り純度の高い標準物質を用い、製造機関、ロット、供給元、調製方法及び日時などの記録を適切に行い、調製した標準溶液の有効期限を明確にしておく。長期に保管している場合は使用前に濃度を確認する。
- 内標準物質の選定に当たっての条件は以下のとおり。
  - ① 調査対象物質と区別できること
  - ② 試料マトリクス中に存在しないこと
  - ③ マトリクスによる感度変動を受けにくいこと
  - ④ 分析対象成分の定量性に影響を及ぼさないこと
  - ⑤ 検出感度が高いこと
  - ⑥ 分析される量（濃度）付近で相対感度係数（RRF）が一定であることまた、サロゲートとして用いる場合は、さらに以下の条件が求められる。
- ⑦ 分析操作の全過程で調査対象物質と同じ挙動をとること
- GC/MS の場合は、 $^2\text{H}$  又は  $^{13}\text{C}$  をラベルした安定同位体標識物質の利用が多いが、不純物と

なる非標識体の存在は避けられないので、可能な限り純度の高い標準物質を使用し、また測定値に影響しない濃度に添加する。

- LC/MS 法はソフトなイオン化であるため、共存物質のイオン抑制効果により目的物質のイオン化率が変動し、定量精度が極端に悪化する場合があるので、内標準法を採用する場合は可能な限りサロゲート内標準を使用することが望ましい。
- サロゲート内標準は、調査対象物質の安定同位体標識物質を使用する（調査対象物質と異なる化学組成、化学構造の物質はサロゲート内標準として使用しない）。

### 2.3.2 その他の試薬類

- 調査対象物質が測定の支障となるレベルで存在する場合には、ブランクレベルの低いメーカー試薬を探索する、又は蒸留や吸着剤などで精製する。
- 試薬やクリーンアップに使用するシリカゲルなどの充填剤、捕集剤などは、ロットにより不純物濃度や性質が異なる場合もあるので、調査に必要とする十分量を同じロットで揃えることが望ましい。
- 化審法や国際法に抵触する試薬類は、購入手続きに数ヶ月を要する場合もある。分析法開発を受託する場合には注意が必要である。

## 3 測定機器条件の最適化

### 3.1 機器の調整

調査対象物質の物理化学的性質、既存の測定条件等を参考にしながら、以下の図 4-2 のとおり、測定機器の最適化を行う。

### 3.2 検量線の作成

#### 【共通事項】

- 分析法開発調査においては、ダイナミックレンジを確認するた

めの検量線と低濃度試料の定量（IDL の 10 倍程度<sup>注70</sup>）のための検量線の 2 通りの検量線を

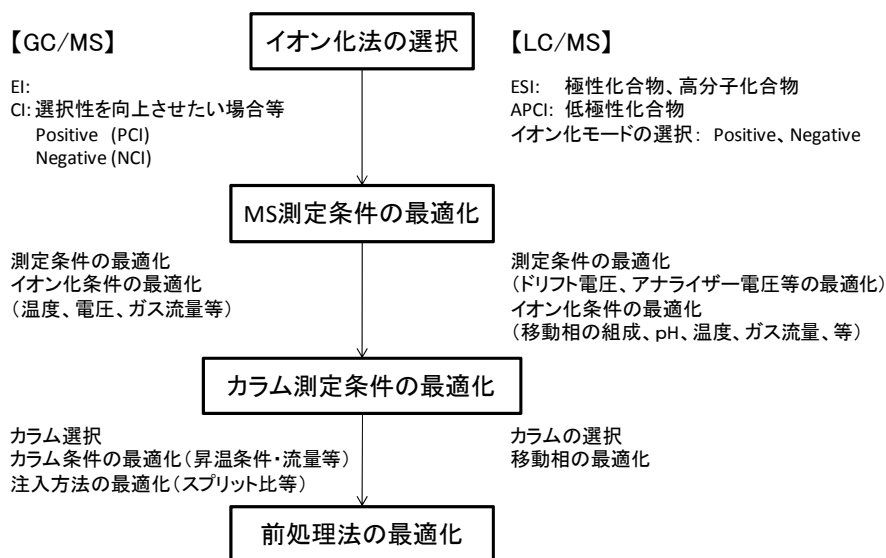


図 4-2 GC/MS 及び LC/MS の測定条件の検討フロー

**注70** 最小二乗法で求めた広範囲の検量線を適用した場合、低濃度側の測定に誤差が生じやすい可能性があり、想定される試料中濃度に対応させた等濃度間隔の検量線を作成する必要がある。そのため、分析法開発調査においても、ダイナミックレンジの確認と共に IDL の 10 倍程度を目安とした低濃度領域の検量線を作成することとする。重みづけ最小二乗法で求めた回帰式の利用も一法であるが、必ずしも根拠が明快でないため化学物質環境

作成する。

- S/N=10 程度 (IDL の 5 倍程度) の濃度を検量線の最低濃度の目安とする。
- 環境試料濃度が検量線最低濃度以上の場合、直線性が成立する濃度範囲 ( $R^2$  で判定) において 5 段階以上の濃度の標準液を調製し、検量線データから最小二乗法により一次回帰直線を求め、切片は限りなく 0 (ゼロ) に近づける (ブランクが検出される場合と標準添加法を除く)。5 段階の濃度間隔は、なるべく等間隔となるように設定する。
- 環境試料濃度が検量線最低濃度以下の場合、最低濃度付近の標準溶液測定点数を増やし、一次回帰直線よりも二次回帰曲線の切片が小さく、回帰が良好な場合 ( $R^2$  で判定) は二次曲線の使用も妨げない。
- 検量線の  $R^2$  は 0.990 以上 (0.995 以上が望ましい) であることを確認する。
- 複数の異性体が存在し、全ての異性体の標準物質が入手できない場合には、異性体の感度は変わらないものとして、標準物質のある異性体とその他の異性体のピーク面積比から、各々の異性体の換算濃度を算出する。この点については分析法開発検討実務者会議で決定する。
- 異性体が多種ある物質について、入手できる異性体の標準物質が限られている場合には、標準物質がない異性体の定量は、各々の保持時間に近い標準物質など、感度に差違が少ないと思われる標準物質を極力用いて定量する。また総濃度の MDL を求めることは難しいため、異性体の中で最も大きな値を示した異性体の MDL 値で代用し、結果の分かりやすい部分に明記することとするが、この点については分析法開発検討実務者会議で決定する。

### 3.2.1 絶対検量線法

- 5 段階以上の濃度の標準液を分析装置に同一量注入、測定し、調査対象物質の濃度 (又は量、x 軸) と得られたピーク強度 (y 軸) の関係から検量線を作成する。
- 実試料を分析する場合は、標準溶液を一連の試料分析に対して開始、中間及び終了時の 3 回程度 (連続測定数が多い場合には 5 試料に 1 回程度) 分析し、調査対象物質のピーク強度の変動が 20%以内であることを確認する。
- 試料中の調査対象物質の濃度 (又は量) は以下の計算式で算出する。

$$C_s = (A_s - b) / a$$

ここで、 $C_s$  : 試料中の調査対象物質の濃度 (又は量)

$A_s$  : 試料のピーク強度

$a$  : 検量線の一次回帰式の傾き

$b$  : 検量線の一次回帰式の y 切片

---

実態調査では当面これを採用しない。

### 3.2.2 内標準法

「手引き」では、分析装置の感度変動や注入誤差を補正する目的で、最終試料液に内標準物質（シリンジスパイク内標準<sup>注71</sup>）を添加して検量線を作成し定量する方法を内標準法とし、後述するサロゲート法と区別する。サロゲート法であっても、精度管理上、添加したサロゲート内標準物の回収率を算出する必要があり、この算出は最終試験液にシリンジスパイク内標準を添加して内標準法で検量線を作成し定量することが多い。

- 調査対象物質の量を5段階以上用意し、その中に一定量のシリンジスパイク内標準を加えて、標準液を調製する。それらを測定し、調査対象物質とシリンジスパイク内標準の濃度（又は量）比（調査対象物質の濃度（又は量）／シリンジスパイク内標準の濃度（又は量））と得られたピーク強度比（調査対象物質のピーク強度／シリンジスパイク内標準のピーク強度）との関係から検量線を作成する（表4-1、図4-3）。検量線には、内標準法の場合も、検量線の横軸（x軸）に濃度比と共に、使用した内標準濃度に対応する標準物質の濃度を明記する。
- 内標準法においては、一般的に内標準と調査対象物質の保持時間が離れるに従って相対標準偏差が大きくなる。そのため、内標準は調査対象物質の保持時間に近い物質を使用すべきであり、保持時間が大きく異なる多数の物質を同時に測定する場合は、複数の内標準を使用することが望ましい。
- 試料中の調査対象物質の濃度（又は量）は以下の計算式で算出する。

$$C_s = C_{rs} \times (A_s / A_{rs} - b) / a$$

ここで、 $C_s$ ：試料中の調査対象物質の濃度（又は量）

$C_{rs}$ ：シリンジスパイク内標準の濃度（又は量）

$A_s$ ：試料のピーク強度

$A_{rs}$ ：シリンジスパイク内標準のピーク強度

$a$ ：検量線の一次回帰式の傾き

$b$ ：検量線の一次回帰式のy切片

**注71** 試料中に存在せず、分析機器で吸着や分解がなく安定して測定でき、対象物質と保持時間が可能な限り近接し、対象物質の測定を妨害しない物質の中から選定する。<sup>2</sup>Hや<sup>13</sup>Cなどでラベルされた安定同位体が適しているが、サロゲート法で使用する場合には、サロゲート内標準と区別できる物質でなければならない。

表 4-1 検量線作成用データ一覧 (例)

標準試料濃度 (単位: ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ars)
	調査物質(As) 【名称】 (m/z=###)	内標準物質(Ars) 【名称】 (m/z=###)*	
50	0.75	17.02	0.044
100	1.34	16.73	0.080
300	3.84	16.23	0.237
600	7.76	16.03	0.484
1000	13.0	16.26	0.797

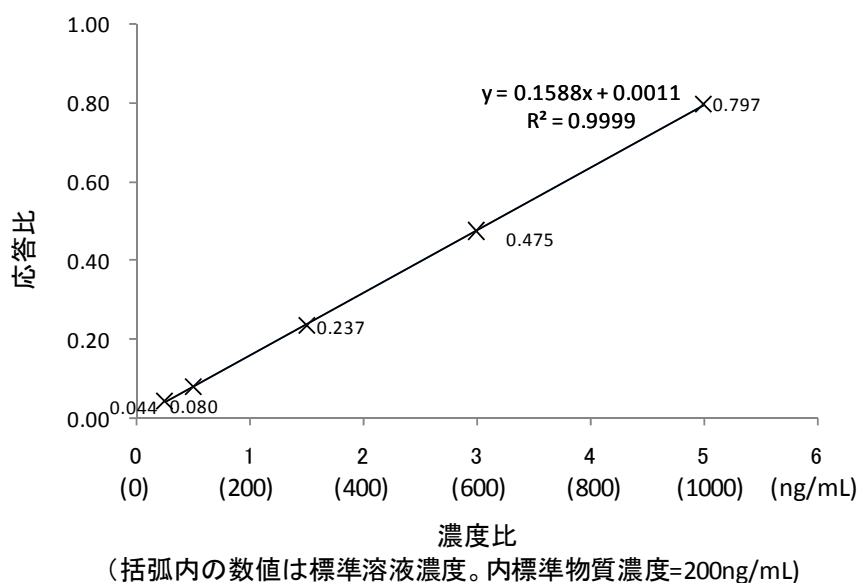


図 4-3 内標準法の検量線 (例)

### 3.2.3 サロゲート法

サロゲート法は、抽出から測定に至る分析操作全般の変動を補正する目的で、試料に既知量の標準物質（調査対象物質の安定同位体標識物質）を添加して分析し、調査対象物質の回収率を補正できる<sup>注72</sup>。この目的で用いる標準物質をサロゲート内標準<sup>注73</sup>という。ここで、調査対象物質の安定同位体標識物質を用いたとしても、試料ではなくシリンジスパイク内標準として最終試料液に添加して分析した場合は、定量は内標準法に拠るところとなりサロゲート法には含まれない。

○ 5段階以上の濃度の標準液を調製し、それぞれにサロゲート内標準を一定量添加する。これ

**注72** POPsのように安定な物質で分解や破過のないことが確認されている場合は、試料採取前にサロゲート内標準を添加することで捕集効率も含めた回収率の補正が可能である。

**注73** 抽出から測定に至る全分析操作過程の変動を補正する目的で使用される標準物質であり、その選定にあつては内標準物質の選定条件に加えて、分析操作過程の挙動が対象物質と同一であることが必要不可欠となる。従って、対象物質の異性体も選定対象となるが、一般には対象物質を<sup>2</sup>H又は<sup>13</sup>Cの安定同位体で標識した標準物質を用いることが多い。

を検量線作成用の標準系列とし、各濃度の標準溶液を測定する。サロゲート内標準に対する調査対象物質の濃度（又は量）比（調査対象物質濃度（又は量）／サロゲート内標準濃度（又は量））とサロゲート内標準に対する調査対象物質の強度比（調査対象物質のピーク強度／サロゲート内標準のピーク強度）との関係から検量線を作成し、以下の計算式により試料中の調査対象物質の濃度（又は量）を算出する。

$$C_s = C_{ss} \times (A_s / A_{ss} - b) / a$$

ここで、 $C_s$ ：試料中の調査対象物質の濃度（又は量）

$C_{ss}$ ：サロゲート内標準の濃度（又は量）

$A_s$ ：試料のピーク強度

$A_{ss}$ ：サロゲート内標準のピーク強度

$a$ ：検量線の一次回帰式の傾き

$b$ ：検量線の一次回帰式の  $y$  切片

- サロゲート内標準の回収率の算出は、シリンジスパイク内標準を添加しない方法においては、検量線のサロゲート内標準のピーク強度比に対する試料中のサロゲート内標準のピーク強度比から回収率を算出する。また、別のシリンジスパイク内標準を添加している場合は、標準試料中のシリンジスパイク内標準のサロゲート内標準に対する濃度（又は量）の比とピーク強度比を用いて相対感度係数（RRF<sub>ss</sub>）を算出し、この RRF<sub>ss</sub> と試料中のシリンジスパイク内標準のピーク強度とサロゲート内標準のピーク強度の比を用いて以下の計算式によりサロゲート内標準の回収率を求める。サロゲート内標準の回収率は、50~120%以内の範囲内にある必要がある。

$$R_{ss} (\%) = (A_{ss} / A_{rs}) \times (Q_{rs} / RRF_{ss}) \times (100 / Q_{ss})$$

ここで、 $R_{ss}$ ：サロゲート内標準の回収率

$A_{ss}$ ：試料中のサロゲート内標準のピーク強度

$A_{rs}$ ：試料中のシリンジスパイク内標準のピーク強度

$Q_{ss}$ ：サロゲート内標準の試料への添加量

$Q_{rs}$ ：シリンジスパイク内標準の試料への添加量

RRF<sub>ss</sub>：シリンジスパイク内標準に対するサロゲート内標準の相対感度係数

$$RRF_{ss} = C_i(rs) / C_i(ss) \times A_i(ss) / A_i(rs)$$

$A_i(ss)$ ：標準溶液中のサロゲート内標準のピーク強度

$A_i(rs)$ ：標準溶液中のシリンジスパイク内標準のピーク強度

$C_i(ss)$ ：標準溶液中のサロゲート内標準の濃度（又は量）

$C_i(rs)$ ：標準溶液中のシリンジスパイク内標準（又は量）

### 3.2.4 相対感度係数法 (RRF 法)

内標準法及びサロゲート法において、物質数が多いなど、検量線を毎測定時に作成することが実質的には困難な場合等に、相対感度係数 (RRF : Relative Response Factor) を算出し、その係数から試料中の濃度 (又は量) を算出する方法である。算出条件及び算出方法は以下のとおりである。

- 個々の標準液を 3 回以上繰り返し分析して RRF を求める<sup>注74</sup>。RRF は調査対象物質及び内標準物質 (サロゲート内標準を含む) の濃度とピーク強度比から、次式により算出し、各濃度ごとに求めた RRF を平均し、その平均値を定量に用いる (表 4-2)。また、内標準法やサロゲート法で作成した検量線において、最小二乗法で求めた一回帰直線の y 切片がほぼ 0 (ゼロ) であれば、RRF の算出例にある平均値 (表 4-2) と回帰直線の傾きがほぼ一致することになり、検量線の回帰直線の傾きをそのまま RRF とみなすことができる。
- RRF は以下の計算式で算出する。

$$RRF_{is} = ( C_{is} / C_s ) \times ( A_s / A_{is} )$$

ここで、RRF<sub>is</sub> : 調査対象物質と内標準物質との相対感度係数

C<sub>i(is)</sub> : 標準溶液中の内標準物質の濃度

C<sub>i(s)</sub> : 標準溶液中の調査対象物質の濃度

A<sub>i(is)</sub> : 標準溶液中の内標準物質のピーク強度

A<sub>i(s)</sub> : 標準溶液中の調査対象物質のピーク強度

- 試料中の調査対象物質の濃度 (又は量) は以下の計算式で算出する。

$$C_s = ( A_s / A_{is} ) \times ( C_{is} / RRF_{is} )$$

ここで、C<sub>s</sub> : 試料溶液中の調査対象物質の濃度 (又は量)

C<sub>is</sub> : 試料溶液中の内標準物質の濃度 (又は量)

A<sub>s</sub> : 試料溶液中の調査対象物質のピーク強度

A<sub>is</sub> : 試料溶液中の内標準物質のピーク強度

RRF<sub>is</sub> : 調査対象物質と内標準物質との相対感度係数の平均値

- 求めた 15 点の RRF の相対標準偏差が 10%以内であることを確認する。
- RRF は日常的には検量線の直線範囲の中央付近の濃度の標準液を分析し、得られた RRF の値の変動が 20%以内であることを確認する。この範囲を超える場合は、検量線を再度作成

<sup>注74</sup> 検量線用標準溶液の各濃度段階における RRF の変動がないことを確認するため、3 回以上の繰り返し分析が必要である。

する。

- サロゲート内標準の回収率を **3.2.3 サロゲート法**の項に記載した方法で算出し、回収率が50～120%以内の範囲内にあるか確認する。もし、範囲を超えている場合には、再度試料を前処理し、測定する。

**表 4-2 相対感度係数の算出 (例)**

標準試料濃度 (単位: ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)	相対感度係数 (RRF) (Cis/Cs)*As/Ais)
	調査物質(As) 【名称】 (m/z=###)	内標準物質(Ais) 【名称】 (m/z=###)*		
50	0.75	2.54	0.295	1.18
50	0.74	2.50	0.296	1.18
50	0.76	2.53	0.300	1.20
100	1.34	2.55	0.525	1.05
100	1.33	2.58	0.516	1.03
100	1.32	2.51	0.526	1.05
300	3.84	2.56	1.500	1.00
300	3.86	2.57	1.502	1.00
300	3.88	2.58	1.504	1.00
600	7.76	2.51	3.092	1.03
600	7.80	2.53	3.083	1.03
600	7.85	2.50	3.140	1.05
1000	13.0	2.52	5.143	1.03
1000	12.8	2.53	5.059	1.01
1000	13.2	2.50	5.280	1.06
相対感度係数の平均値				1.06
相対感度係数の相対標準偏差 (%)				6.5

※ 内標準物質濃度:200ng/mL(Cis)

### 3.2.5 標準添加法

ヘッドスペース法や重金属測定に利用され、試料中のマトリクスの影響により検量線の傾きが試料と標準試料で異なる場合に有効な方法である。一定量の未知試料に段階的に異なる濃度（又は量）の標準物質を添加した検量線用の試料を作成し、添加した標準物質濃度（又は量）とピーク強度との関係から調査対象物質の定量を行う。

- **図 4-4** は、試料溶液に 0（無添加試料）、10、20、30、40 及び 50 ng/mL 添加した試料を使用した検量線の例である。この検量線上でピーク強度が 0 になる濃度の絶対値（10 ng/mL）が試料溶液中の調査対象物質の濃度となる。
- 試料中の調査対象物質の濃度（又は量）は以下の計算式で算出する。

$$Cs = |b| / a$$

ここで、Cs：試料中の調査対象物質の濃度（又は量）

a：標準添加検量線の一次回帰式の傾き

b：標準添加検量線の一次回帰式の y 切片



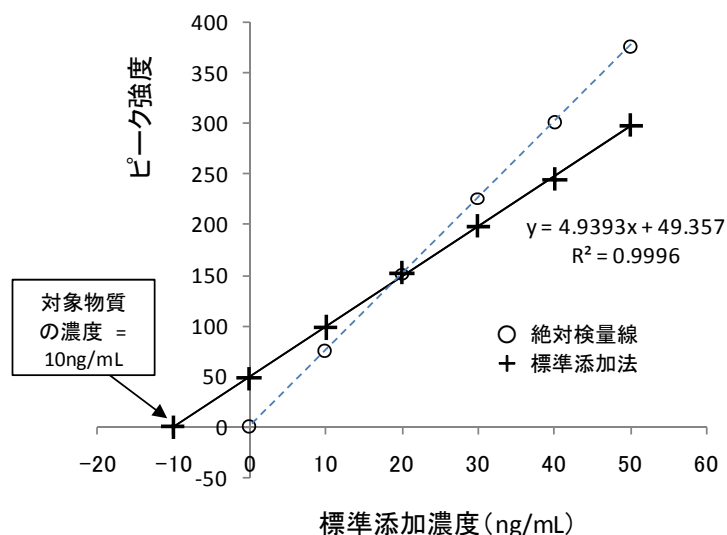


図 4-4 標準添加法の検量線 (例)

### 3.3 検出機器の性能確認 (IDL 及び IQL の測定及び算出)

#### 3.3.1 IDL 及び IQL の測定及び算出の目的

分析法開発調査においては提示された要求検出感度を満足するかどうかを見極めるためのパラメータとして IDL を使用している。

化学物質環境実態調査の IDL は Currie (1997) の定義を採用し、危険率 5% (片側) を適用している (図 4-5) <sup>注75</sup>。

#### 【Currie の定義に基づく IDL 算出の前提条件】

- Currie の定義は、ブランク信号と検出信号はともに正規分布し、等しい標準偏差をもつと仮定している。
- ブランク信号の平均値と標準偏差を求めて、この分布と有意に異なる検出信号の分布を推定し、その平均値を IDL としている。しかし、ブランク信号は装置からランダムに発生する信号であり、直接的には把握できないので、低濃度の検量線作成用標準液を繰り返し測定することによって間接的に推定する。

**注75** 低濃度又はブランク試験液の繰り返し測定で得られる分析値の標準偏差に基づいて検出下限値を求める際の考え方に、検出下限値にバラツキを考慮しない Kaiser と考慮する Currie の定義がある。化学物質環境実態調査では、過去 (平成 16 年度版白本以前) に Kaiser の定義で危険率 1% (片側) を適用して IDL を算出していたが、検出下限値には IDL だけでなく、分析方法や試料測定時の検出下限値もあり、これらも含めて検出下限値をある程度統一性のある考え方でまとめるべきとの指摘があり、これを受けて、実際には検出下限値は誤差を含む数値であり、Currie の定義で危険率 5% (片側) を適用する方向で検出下限値をまとめることが適当との判断から、本調査においても、IDL の算出方法を上記に変更した。ちなみに、公定法等で示されている標準偏差の”3”倍について、Kaiser と Currie のいずれの考え方もは明らかでないが、数回の繰り返しを行い Kaiser の定義で危険率 1% (片側) を適用するか、t 分布を正規分布とみなし Currie の定義で危険率 5% (片側) を適用すると約 3 の値が得られることが根拠と推察される。

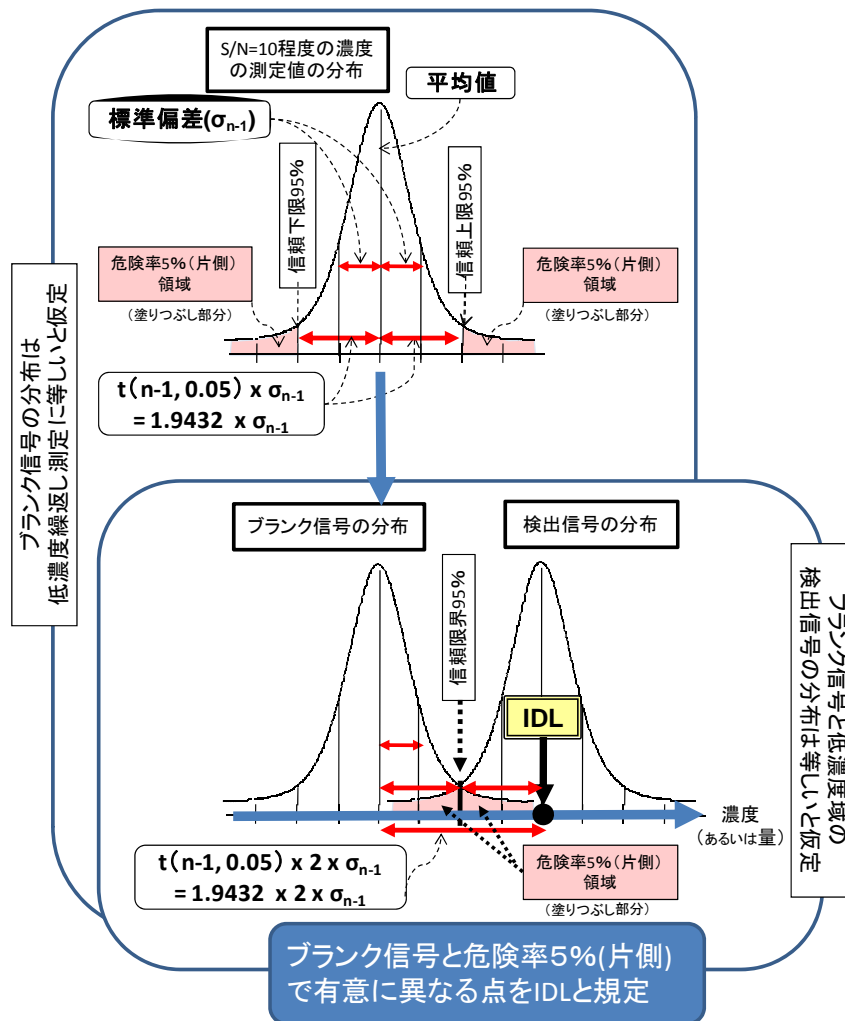


図 4-5 Currie の方法による IDL の概念図

### 3.3.2 IDL 及び IQL の測定及び算出方法

IDL 及び IQL は、検量線に用いる最低濃度の標準液を繰り返し分析し、得られた測定値の標準偏差を用いて算出する。

#### (1) IDL 及び IQL の算出方法

- IDL 及び IQL の算出には、検量線作成用の最低濃度（S/N=10 程度<sup>注76</sup>）の標準溶液を用いる。
- この標準溶液を繰り返し（7 回以上）分析機器に導入して分析し、一連の分析値の標準偏差を求める。
- キャニスター法（又は固相捕集-加熱脱着法）のように、標準ガスを試料容器（又は捕集管）に添加して分析機器に導入し分析する方法では、同様の操作で繰り返し測定した値を用いて標準偏差を算出する。

**注76** 従来（平成 17 年以前）S/N=5~15 の標準溶液を用いることとしていたが、S/N=5 は系統誤差の影響を受けやすいこと、S/N=15 はブランク信号レベルの濃度とのかい離が大きいことを理由として見直しを行い、平成 17 年度版から S/N=10 の標準溶液に修正した。

- ブランクが検出される場合（目安として  $S/N > 5$ ）は、検量線ブランク溶液を繰り返し（7回以上）分析し、得られた測定値の標準偏差を求める。標準溶液の最低濃度から求めた標準偏差と比較して、大きい標準偏差を IDL 及び IQL の算出に用いる。
- 得られた標準偏差はブランク信号の分布を示す値であり、これを用いて次式により IDL 及び IQL を決定する。すなわち、ブランクと検出信号の分布は等しいと仮定したことにより標準偏差を 2 倍とし、有意水準とした 95%信頼上限（片側）の値を乗じて IDL を求める。また、IQL は標準偏差の 10 倍値と規定する。

$$IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1, I} \times 2$$

$$IQL = 10 \times \sigma_{n-1, I}$$

ここで、IDL : Instrument Detection Limit (装置検出下限値)

IQL : Instrument Quantification Limit (装置定量下限値)

$t(n-1, 0.05)$  : 危険率 5%、自由度  $n-1$  の  $t$  値（片側）

$n = 7$  の場合は 1.9432

$\sigma_{n-1, I}$  : IDL 算出のための測定値の標本標準偏差

なお、危険率 5%の  $t$  値は表 4-3 のとおりである。

表 4-3 Student の  $t$  分布で危険率 5%での各自由度における  $t$  値

繰り返し回数(n)	自由度(n-1)	$t(n-1, 0.05)$ 、片側
5 回	4	2.1318
6 回	5	2.0150
7 回	6	1.9432
8 回	7	1.8946
9 回	8	1.8595
10 回	9	1.8331

## (2) 試料濃度への換算

試料量、最終液量、装置注入量などを勘案し、IDL を試料濃度に換算した値（試料換算値）を求める。

### 【水質試料の場合の例】

$$\text{試料換算値 (ng/L)} = \text{IDL (pg)} \times \text{最終液量 (mL)} / \text{装置注入量 (μL)} / \text{試料量 (L)}$$

## 3.3.3 水質、底質及び生物の測定における IDL の算出事例

### (1) 装置の最適化

- 装置（分析システム）を調査対象物質の分析に最も適した条件に設定及び調整する。

- カラム等の GC、LC 条件、MS のチューニング等。

## (2) 検量線の作成

検量線作成手順の例を以下に示す。

- ① 調査対象物質の感度によるが、多くの場合 0.1  $\mu\text{g/mL}$  程度の標準溶液を作成し、内標準添加 → 測定 → ピーク検出 → 5~10 倍に標準溶液を希釈 → 内標準添加 → 測定 → …の順に操作を繰り返し、ピークが観察できなくなるか ( $S/N < 5$ )、調査対象物質の検量線ブランク溶液と強度 (内標準を用いる場合にはピーク強度比) が等しくなった時点で操作を終了する。装置に注入する液量は、全ての測定において一定量とする。
- ② 測定したクロマトグラム (定量イオン) を参考に、 $S/N=10$  程度となる標準溶液の濃度を決定する。
- ③  $S/N=10$  程度の標準溶液を最低濃度とする 5 段階以上の検量線用標準溶液を作成する (3.1 検量線の作成を参照)。

## (3) 標準偏差 ( $\sigma_{n-1}$ ) の算出

- (2) で作成した最低濃度の検量線用標準溶液を 7 回程度繰り返し測定し、得られた分析値の標本標準偏差 ( $\sigma_{s, n-1}$ ) を計算する。
- 検量線ブランク溶液に調査対象物質のピークが観察されない場合は、前述の  $\sigma_{s, n-1}$  を繰り返し試験の標準偏差 ( $\sigma_{n-1}$ ) とする。
- 検量線ブランク溶液に明瞭な ( $S/N > 5$ ) 調査対象物質のピークが観察された場合は、検量線ブランク溶液を 7 回以上繰り返し測定し、その標準偏差 ( $\sigma_{b, n-1}$ ) を計算する。この場合、 $\sigma_{s, n-1}$  と  $\sigma_{b, n-1}$  を比べ大きい方を  $\sigma_{n-1}$  とする。

## (4) 装置検出下限値 (IDL) の算出

n 回繰り返し試験を行った時の IDL (pg 又は  $\text{pg}/\mu\text{L}$ ) は、次式により算出する。

$$\text{IDL} = t(n-1, \alpha) \times \sigma_{n-1} \times 2$$

ここで、 $\alpha$  : 危険率 5% (片側)

$t(n-1, \alpha)$  : 自由度  $n-1$ 、 $\alpha=0.05$  における t 値 (表 4-3 の t 分布表参照)

$\sigma_{n-1}$  : (4) で計算した繰り返し試験の標準偏差

**【IDL 算出例】** 例えば、7 回の繰り返し試験で標準偏差が 2.2 pg の場合では、 $n=7$ 、自由度=6、 $t(6,0.05) = 1.9432$  となるため、IDL は  $1.9432 \times 2.2 \times 2 = 8.6\text{pg}$  となる。

### 3.3.4 大気系におけるIDL 試料換算値の算出方法

IDL の算出は、3.3.3 で前述した水質、底質のIDL の算出手順に準じる。

#### (1) 固相捕集／溶媒脱離法、ろ紙捕集／溶媒脱離法などの場合

- ① IDL の単位が質量 (pg) の場合の計算式

$$\text{IDL 試料換算値 (ng/m}^3\text{)} = \text{IDL} \times V_l / V_i \times 1 / V_g$$

- ② IDL の単位が濃度 (pg/μL) の場合の計算式

$$\text{IDL 試料換算値 (ng/m}^3\text{)} = \text{IDL} \times V_l \times 1 / V_g$$

ここで、 $V_l$  : 最終液量 (mL)

$V_i$  : 装置注入量 (μL)

$V_g$  : 20 °C、101.3 kPa に換算した採取試料量 (m<sup>3</sup>)

#### (2) 固相捕集／加熱脱着法（標準ガスによる検量線作成）の場合

- ① IDL の単位が質量 (pg) の場合の計算式

$$\text{IDL 試料換算値 (ng/m}^3\text{)} = \text{IDL} / 1000 \times 1 / V_g$$

- ② IDL の単位が濃度 (pg/mL) の場合の計算式

$$\text{IDL 試料換算値 (ng/m}^3\text{)} = \text{IDL} \times V_a \times 1 / 1000 \times 1 / V_g$$

ここで、 $V_g$  : 20 °C、101.3 kPa に換算した採取試料量 (m<sup>3</sup>)

$V_a$  : 捕集管に吸着させた容量 (mL)

#### (3) 固相捕集／加熱脱着法（標準溶液による検量線作成）の場合

- ① IDL の単位が質量 (pg) の場合における計算式

$$\text{IDL 試料換算値 (ng/m}^3\text{)} = \text{IDL} \times 1000 / V_g$$

- ② IDL の単位が濃度 (pg/μL) の場合の計算式

$$\text{IDL 試料換算値 (ng/m}^3\text{)} = \text{IDL} \times V_i \times 1000 / V_g$$

ここで、 $V_i$  : 装置注入量 (μL)

$V_g$  : 20 °C、101.3 kPa に換算した採取試料量 (m<sup>3</sup>)

#### (4) 容器捕集法の場合

- ① IDL の単位が質量 (pg) の場合における計算式

$$\text{IDL 試料換算値 (ng/m}^3\text{)} = \text{IDL} / 1000 \times 1 / V_a$$

ここで、 $V_a$ : 20 °C、101.3 kPa に換算した試料導入装置 (濃縮装置) への導入容量 ( $\text{m}^3$ )

② IDL の単位が濃度 ( $\text{pg/L}$ ) の場合における計算式

$$\text{IDL 試料換算値 (ng/m}^3\text{)} = \text{IDL}$$

ここで、標準ガスの濃度は 20 °C、101.3 kPa における値に換算する

### 3.3.5 IDL の確認試験

算出された IDL の濃度の標準溶液を作成し、ピークが検出できるか確認すること。ピークが確認できない場合は、*dwelt time* (特定イオンの検出時間) やスムージング処理条件等に問題がないか再確認した後、IDL について再測定を行う。

## 4 分析方法の検討

- 調査媒体が異なる、又は要求感度を満たしていない既存の方法があり、それらを改良できると思われる場合には、使用されている前処理方法について検討し、分析法の問題点、改善点等を抽出し、その改良を行う。
- 既存の方法はないが、物理化学的性状が似ている物質の方法がある場合には、その方法で用いられている前処理方法等について検討する。
- 上記のいずれの分析法もない場合には、調査対象物質の物理化学的性質から、[図 4-1](#) の開発フローに従い、分析法の開発を行う。
- 捕集、抽出、クリーンアップ、濃縮操作等の基礎情報については、分析法開発検討実務者会議で配布される参考資料等を参照すること。
- 分解性が疑われる調査対象物質については、分析法がある程度決まった時点で、試料マトリクスがない状態で標準物質の分解性スクリーニング試験や添加回収試験を実施し、その結果について分析法開発検討実務者会議で協議する。

## 5 分析方法の確認

### 5.1 MDL 及び MQL の測定及び算出

#### 5.1.1 MDL 及び MQL の測定及び算出の目的

MDL は、各分析方法で調査対象物質を安定した精度で検出できる最小濃度 (又は量) を、MQL は安定した精度で定量できる濃度 (又は量) を言う。MDL は試料採取時の捕集効率や抽出効率、マトリクスによる影響等による変動も含む値である。

開発する分析方法の MDL (モニタリング調査対象物質では MQL) が、「詳細要領」に指定されている要求感度を満たさなければならない。ただし、調査対象物質が環境中に十分検出できる濃度で存在し、定量可能である場合は、MDL、MQL が要求感度を満たさなくても良いが、測

定値からブランク値を引いた値は、MQL を超える必要がある。このような場合は、その根拠とデータを添付して報告する。

### 5.1.2 MDL 及び MQL の測定及び算出方法

定量下限値付近の濃度を持つ試料（MDL 測定用試料）を用いて、「白本」に従って、試料の前処理操作（捕集、抽出、クリーンアップ、濃縮等）、試験液の調製を行い、分析値を求める。この操作を 7 回以上繰り返し、得られた分析値を試料濃度に換算し、得られた標本標準偏差 ( $\sigma_{n-1, M}$ ) から次式により MDL を求める。また、 $\sigma_{n-1, M}$  を 10 倍して得られる数値を MQL とする。

$$\text{MDL} = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1, M} \times 2$$

$$\text{MQL} = 10 \times \sigma_{n-1, M}$$

ここで、MDL : Method Detection Limit (分析法の検出下限値)

MQL : Method Quantification Limit (分析法の定量下限値)

$t(n-1, 0.05)$  : 危険率 5%、自由度  $n-1$  の  $t$  値 (片側)

$n=7$  の場合は 1.9432

$\sigma_{n-1, M}$  : MDL 算出のための測定値の標準偏差

- 操作ブランク試験 ( $n=2$  以上) を実施し、その結果、ブランクが検出された場合には、操作ブランクの低減を図るとともに、操作ブランク試験 ( $n=7$  以上) を実施し、操作ブランクから計算した標準偏差と環境試料から算出した標準偏差を比較し、大きい方の値を用いて MDL を算出する。
- 標準物質を添加した場合の MDL 試験は、低濃度の添加回収試験でもあることから、試験の結果、回収率が悪い場合には、調査対象物質の分解性が高い可能性等が疑われるため、分析法開発検討実務者会議で、その後の検討方針について十分協議すること。
- MDL を測定する際に、試料中の含有濃度が高すぎたり、低すぎたりする場合は適切な MDL が算出できないので、試料の選定や試料調製は次項に従う。

### 5.1.3 MDL 算出用試料の選定及び調製方法

- MDL の算出に用いる試料は原則として一般環境試料（河川水、海水、海底泥、魚介類、大気）を用いる。
- 水質であれば環境基準 B 又は C ランクの環境水、底質は泥分率が高く有機物に富む底質を用い、生物は脂肪含量が高い（通常 5%以上）魚種を用いることが望ましい。
- 調査対象物質の含有量が不明の場合は、分析に供する実試料と同量の試料を供試して、開発した分析法に従い、前処理、試験液の調製を行い、実測で確認する。

- MDL の算出は 7 回以上繰り返し分析の結果が根拠となるので、調製試料の均一性が重要となり、一連の繰り返し分析に供試出来る十分量を一時期に調製することが望ましい。
- 標準物質を添加して試験を実施する場合は、操作ブランク試料と共に無添加試料（1 検体以上）も同時に分析する。
- 操作ブランク値も含め、一般環境試料中の調査対象物質の含有濃度が IDL 試料換算値の 5 倍以内であれば、その試料を MDL 測定及び算出に用いることができる。

## (1) MDL 算出用試料の分析の結果、調査対象物質が検出されない (IDL 試料換算値以下) の場合

### 1) 水質、底質及び生物

- 選定した試料に調査対象物質を IDL 試料換算値の 5 倍程度の濃度となるよう添加し、必要に応じて所定量のサロゲート内標準を添加して、十分に混合し均一化させ、所定の前処理、試験液の調製を行い、分析値を求める。
- 底質については、標準溶液を添加して十分に混合し、原則として室温で一晩放置後、前処理操作を行う（サロゲート内標準の添加も同様）。

### 2) 大気

- 添加回収用の捕集材や容器に IDL 試料換算値の 5 倍になるように標準物質を添加したもの（n=5 以上）と無添加（n=1 以上）のものを用意し、マニホールド等を使用して、分析法に採用した採取流量で所定量の大気を並行採取し、測定に供する。
- 捕集材に標準溶液を添加する場合には、捕集材への直接添加は行わず、捕集管入口に入れた石英ウール等に添加した後、大気を通気し、調査対象物質が気体又は粒子状で捕集材に到達するように行い、標準添加に用いた石英ウール等を入れた状態<sup>注77</sup>で抽出（又は溶出）、分析する。サロゲート内標準の添加は、抽出（又は溶出）の直前に捕集材に添加する。

## (2) 試料中に IDL 試料換算値の 5 倍以上の調査対象物質が検出される場合

### 1) 水質試料

- 一般環境水をブランク水（5.3.3 ブランク水の項を参照）で IDL 試料換算値の 5 倍以内の濃度に希釈して用いる。

### 2) 底質試料

- 環境汚染の影響を受けていないと考えられる地域の海域、河川等の底質又は土壌を用いる。
- 代用試料においても IDL 試料換算値の 5 倍以上の調査対象物質が検出される場合には、分析に供する試料量を減じて、IDL の 5 倍以内の濃度になるよう調製する。

### 3) 生物試料

- 市販の外洋魚などを用いる。ただし、外洋魚で濃度が高い物質もあるので、食性や生息域

<sup>注77</sup> 標準物質が揮発しないで残存している場合があるため。



等から適当な魚種を選定する。

- 代用試料においても IDL 試料換算値の 5 倍以上の調査対象物質が検出される場合には、分析に供する試料量を減じて、IDL の 5 倍以内の濃度になるよう調製する。

#### 4) 大気試料

- カートリッジカラムや加熱脱着管を使用する場合には、捕集材を充填したカラムを 2 連で連結し、ポンプ側のカラムに IDL 試料換算値の 5 倍程度になるよう標準物質を添加し、所定時間の試料採取を行い、測定に供する。
- ディスクフィルターについては、フィルターを 3 枚重ね、ポンプ側に最も近い最後段のフィルターに IDL 試料換算値の 5 倍程度の標準物質を添加し、所定時間の試料採取を行い、吸引口に最も近い（最前段）のフィルターを除く、2 枚のフィルターを分析に供する。
- キャニスターの場合は、IDL 試料換算値の 5 倍以内の濃度になるよう、採取する大気量を所定の量より縮小（例えば 1/5～1/10 程度）し、200 kPa（約 1500 mmHg）程度まで高純度窒素ガスなど加湿ゼロガスで加圧後、分析に供する。

## 5.2 添加回収試験

### 5.2.1 試験の目的

添加回収試験とは、検体に調査対象物質を一定量加え、開発した方法により添加した量が正確に定量されるかどうかを検証する方法である。

### 5.2.2 試験方法

- 添加回収試験はその変動を確認するために 5 回以上行う。
- 添加試料（n=5 以上）と同時に無添加試料（n=1 以上）も同時に分析する。
- 回収率の許容範囲の目安は 70～120%であり、サロゲート法ではサロゲート内標準の回収率は 50～120%の範囲を目標とする。
- サロゲート内標準を使用する分析法においては、調査対象物質の回収率（サロゲート回収率補正前及び補正後）及びサロゲート内標準の回収率を各々提示する。絶対回収率は、シリンジスパイク内標準を添加しない方法におけるサロゲート内標準の回収率は、検量線のサロゲート内標準のピーク強度比に対する試料中のサロゲート内標準のピーク強度比から算出する。またシリンジスパイク内標準を添加している場合には、回収率を算出したい物質（調査対象物質又はサロゲート内標準）とシリンジスパイク内標準の濃度比（調査対象物質（又はサロゲート内標準濃度）／シリンジスパイク内標準濃度）とピーク強度比（調査対象物質（又はサロゲート内標準）のピーク強度／シリンジスパイク内標準のピーク強度）との関係から調査対象物質及びサロゲート内標準の回収量を算出し、添加量との比較から回収率を求める（計算式は、3.2 検量線の作成を参照）。

- 標準物質を添加した MDL 試験において良好な回収率が得られた場合は、MDL 試験の回収率を記載しても良い（下記(1)に記すように、回収率は河川水、海水の両方で求めることに注意）
- 添加回収試験の結果、回収率が悪い場合には、調査対象物質の分解性が高い可能性等が疑われるため、その後の検討方針等を分析法開発検討実務者会議で協議する。

添加回収試験は実施が困難な場合を除き、適用可能な媒体すべてについて以下に示す手順により行う。

### (1) 水質、底質及び生物における添加回収試験

- 水質については、添加回収用試験水として、河川水及び海水の両方の環境水について、検討する。例えば、河川水に標準物質を添加して MDL 試験を実施し、良好な回収率が得られている場合には、海水を用いて、MDL の 30 倍程度の濃度で回収試験を実施する。
- 底質については、泥分率及び強熱減量が高い試料について検討することが望ましい。特に、砂質の底質試料に標準物質を添加して MDL 試験を実施した場合には、泥分率及び強熱減量の高い試料について、MDL の 30 倍程度の濃度で回収試験を実施する。
- 標準物質を添加して十分に攪拌混合し、容器を密栓した状態で一定時間静置した後、前処理操作を行う。静置時間は、原則として水質については室温で 1 時間以上、底質と生物については冷暗所で 12 時間以上（概ね一晩）とする。サロゲート法におけるサロゲート内標準添加後の操作も同様とする。
- 試験の結果、調査対象物質の回収率が 70%(サロゲート内標準は 50%)を下回る場合には、抽出法や試料中での保存性について検討する必要がある。

#### 1) 試料中に調査対象物質が検出されないか MDL 以下の場合

- 選定した試料に標準物質を MDL の 30 倍程度の濃度となるよう添加したものと (n=5 以上) と無添加のもの (n=1 以上) を用意し、必要に応じて所定量のサロゲート内標準を添加して、各々の試料を十分に混合し均一化させ、前処理、試験液の調製を行い、分析値を求める。

#### 2) 試料中に調査対象物質が MDL 以上検出される場合

- 試料から検出された濃度の 5~10 倍程度の濃度になるように標準物質を添加した試料 (n=5 以上) と無添加試料 (n=2 以上) との回収量の差を添加量で除算して回収率とする。

### (2) 大気における添加回収試験

- MDL と同様な操作で実施する。
- 添加回収試験に用いる空気は、一定温度で実施しなければならない試験など特別な事情がなければ、一般環境大気を使用する。

### 1) 試料中に調査対象物質が検出されないか MDL 以下の場合

- カートリッジカラムや加熱脱着管、キャニスターを使用する場合には、添加回収用の捕集材や容器に MDL の 30 倍程度になるよう標準物質を添加した試料 (n=5 以上) と無添加試料 (n=1 以上) を用意し、マニホールド等を使用して、分析法に採用した採取時間、採取流量で試料採取を行い、測定に供する。

### 2) 試料中に調査対象物質が MDL 以上検出される場合

#### ① 環境大気を用いる方法

- カートリッジカラムや加熱脱着管、キャニスターを使用する場合には、添加回収用の捕集材や容器に予想される大気濃度の 5~10 倍程度になるように標準物質を添加した試料 (n=5 以上) と無添加試料 (n=2 以上) を用意し、マニホールド等を使用して、分析法に採用した採取流量で所定量の大気を並行採取し、測定に供する。無添加試料との分析値の差を添加量で除算して回収率とする。
- 予想される大気濃度から添加する標準物質の濃度が MDL の 30 倍よりも著しく高くなる場合には、以下の方法を用いて試験を実施する。

#### ② 対象成分を除いた空気又は希釈大気を用いる方法

- カートリッジカラムや加熱脱着管を使用する場合には、捕集材を充填したカラムを 2 連で連結し、ポンプ側のカラムに想定される MDL の 30 倍程度になるよう標準物質を添加したもの (n=5 以上) と無添加のもの (n=1 以上) を準備し、所定時間の試料採取を行い、測定に供する。
- ディスクフィルターについては、フィルターを 3 枚重ね、ポンプ側に最も近い最後段のフィルターに MDL の 30 倍程度の標準物質を添加した試料 (n=5 以上) と無添加試料 (n=1 以上) を準備し、所定時間の試料採取を行い、吸引口に最も近い (最前段) のフィルターを除く、2 枚のフィルターを分析に供する。
- キャニスターについては、MDL の 5 倍以内の濃度になるように採取大気量を縮小 (例えば 1/5~1/10 程度) し、試料採取後に MDL の 30 倍程度の濃度となるように標準物質を添加した試料 (n=3 以上) と無添加の試料 (1 検体以上) を準備し、各々を 200 kPa (約 1500 mmHg) 程度まで高純度窒素ガスなどの加湿ゼロガスで加圧後、分析に供する。添加した試料の回収量と無添加試料の回収量との差を添加量で除算して回収率とする。
- 調査対象物質を除いた空気を用いた試験の結果、調査対象物質と共に分析上の妨害成分も除去されるなど添加回収試験の妥当性が危ぶまれる調査対象物質については、前述した①環境大気を用いる方法の検討も考慮する。

### 3) 高温高湿時に対応した添加回収試験

低温低湿時 (例えば、冬季) に行った添加回収試験結果が良好でも、気温、湿度が高い時期には、破過や分解などにより良好な回収率が得られない場合があり、気温と破過容量の関係 (捕

集可能な通気量の対数は絶対温度の逆数に比例) や分解性などの基礎的なデータを測定する必要がある。そのため、前述した**1)**又は**2)**の添加回収試験と併せて、以下の条件の添加回収試験も実施することが望ましい。試験に用いる試料濃度や試験方法は、前述した**1)**又は**2)**の添加回収試験に準じる。

- 可能な限り、気温35～40℃程度、湿度70%以上の条件下における添加回収試験も併せて実施する (n=3以上)。
- 気温35～40℃程度、湿度70%以上の条件下の実験が困難な場合は、夏季の高温高湿時の添加回収試験<sup>注78</sup>の結果を添付する。

### 5.3 操作ブランク試験

#### 5.3.1 試験の目的

- 操作ブランク試験は空試験ともいい、試験液の調製又は分析装置への導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障がない測定環境に設定し、分析値の信頼性を確保するために行う。
- 操作ブランク値が大きいと検出下限値及び定量下限値が高くなるばかりでなく、人為的な原因による異常値が出現する可能性が高くなり、分析値の信頼性が低下する。したがって、操作ブランク値は分析値に影響がないよう極力低減を図り、試料濃度への換算値が目標定量下限(要求感度等)値以下になるよう管理する必要がある。
- 試薬ブランク、装置ブランク、器具ブランク等の汚染低減の方法を確立することが分析法開発の重要な検討課題である場合も多いので、汚染低減のために実施した検討結果についても報告書に詳細に記載する。

#### 5.3.2 試験方法

- 試料マトリクスのみがない状態で調製した試験液の測定値を定量する。
- IDL の測定・算出と共に以下に述べる方法で操作ブランク試験 (n=2 以上) を実施し、その結果、ブランクが検出された場合には、操作ブランクの低減を図るとともに、ブランク試験値から予想できる MDL が環境試料から算出した MDL 以下であることを確認する。もし、環境試料から算出した MDL を超える可能性がある場合は操作ブランク試験 (n=7 以上) を実施し、操作ブランクから算出した標準偏差と環境試料から算出した標準偏差とを比較し、値が大きい方を用い MDL を算出する。

---

**注78** 分析法開発における大気汚染物質の添加回収試験は、通常、開発依頼者や開発担当者の都合により、その試験検討時期は異なる。しかし、気温や湿度が汚染物質の捕集率や捕集時の分解率に影響を及ぼすため、例えば、冬季に検討された試験結果が梅雨の時期では再現できない可能性がある。本来、開発される分析法は高温高湿の厳しい条件にも耐え得る方法が理想であり、また近年、越境移動など地球規模での評価が必要とされる物質もあり、熱帯、亜熱帯域など高温高湿の地域でも適用可能な捕集方法であることが望まれる。

### (1) 水質

- 実試料と同量のブランク水 (**5.3.3 ブランク水**の項を参照) を用い、実試料と同じ方法で分析する。
- ブランク値の十分低いブランク水を得ることができない場合には、使用するブランク水の量をブランク値が分析に影響を及ぼさない量 (例えば、実試料の 1/10 程度) に縮小し、実試料と同じ方法で分析する。

### (2) 底質・生物

- 実試料が含有すると推定される量のブランク水を用いて実試料と同じ方法で分析する。

### (3) 大気

- 環境大気を通じていない捕集材を実試料と同じ方法で分析する。
- キャニスターの場合、加湿ゼロガスを充填したものを実試料と同じ方法で分析する。

## 5.3.3 ブランク水

- 精製水とする。ただし、精製水中に調査対象物質が存在する場合は、精製水を溶媒で洗浄するか、固相吸着剤を通過させるなどの処理をして低減を図り、ブランク試験に使用する。
- 調査対象物質が VOC の場合は、煮沸や清浄な窒素ガスでパージすることでブランクレベルを低減できる場合がある。また調査対象物質の種類によっては、精製水よりも市販のミネラルウォーターの方が含有量の少ないものもあるのでブランク水としての使用を検討する。

## 5.3.4 ブランクの汚染源と低減方法等

ブランクが検出される場合には、以下の内容を参考に汚染源の究明と低減対策について検討を行い、その検討結果について報告書に記載する。

### (1) 装置ブランク

- フタル酸エステル類や酸化防止剤などは、GC のセプタム、オートサンプラーのバイアル、ゴムや合成樹脂製の器具などが汚染源となることがある。
- 調査対象物質が GC/MS から検出される場合は、GC/MS のエージングや高品質のバイアルセプタムを使用することで、ある程度ブランク値を低減化することが可能である。
- GC/MS のエージング等を行ってもブランクの濃度レベルが下がらない場合は、装置から検出される調査対象物質の濃度レベルを測定し、装置ブランク値が分析に支障がないことを確認する。
- LC/MS では、オートサンプラーに起因するブランクが生じた場合には、オートサンプラーの操作条件を変更することで低減化できる場合がある。また、ジョイント等にデッドボリュ

ームがある場合は、ゴーストピークの原因となるので、配管をチェックする。

- LC/MS で試料を注入しないでグラジエント分析を開始した場合でもゴーストピークが検出される場合は、LC カラムへの先端吸着が原因となっていることから、アイソクラティック分析に変更するとゴーストピークを低減化できる場合がある。

## (2) 試薬等のブランク

### 1) 溶媒

- 分析に使用する溶媒量と等量の溶媒を実際の分析と同様に濃縮し、ブランクをチェックする。
- 溶媒が汚染されている場合は、試薬メーカーや溶媒のグレードを変えるか蒸留等により精製する。

### 2) 固相吸着剤

- 抽出や捕集に用いる固相吸着剤には、LAS やフタル酸エステル類などを含んでいるものがある。
- 固相吸着剤から調査対象物質が検出される場合は、できるだけ多種類の固相吸着剤を検討し、その中からブランク値が低くロット間でばらつきの小さいものを選択する。

### 3) クリーンアップ用吸着剤

- シリカゲルなどカートリッジタイプの吸着剤は、使用する溶媒量も少量で済むが、ブランク値がメーカーやロットにより変動するので注意する。
- オープンカラムの吸着剤からブランクや妨害物質が検出される場合は、ソックスレー抽出器を用いて、メタノール等の親水性溶媒、次にヘキサン等の疎水性溶媒で吸着剤を洗浄する。ソックスレー抽出器は、不純物の少ない蒸留溶媒で繰り返し洗浄するため洗浄効果が高い。一方、デカンテーションは、吸着剤が溶媒中の不純物を吸着し、汚染を増加させる場合があるので注意する。洗浄した吸着剤は、減圧下で溶媒を完全に除去してから活性化を行う。

## (3) 器具ブランク

- ガラス器具の洗浄は、水道水→洗剤→水道水→アセトン等の親水性溶媒→抽出溶媒→乾燥（乾燥による汚染が懸念される場合は行わない）、の順で行い、必要であれば使用前に再度溶媒で洗浄する。
- ガラス器具が汚染されやすい場合は、ガラス器具を溶媒槽に浸しておき、分析に使用する直前に溶媒層から取り出し、活性炭等で浄化した窒素ガスを吹き付け乾燥させてから使用する。

### 5.3.5 トラベルブランク

輸送中の汚染が予想される場合には、その対処法とトラベルブランク試験の実施方法等についても報告書に記載すること。

### 5.3.6 MDL を超えるブランクが検出される場合の定量方法

操作ブランクについて、低減対策を講じた後もなお MDL を超える操作ブランクが検出される分析法の場合は、以下に示す事項を検討し、定量上の留意点を報告書に記載する。

以下、MDL 等を算出するための操作ブランク試験（7 回以上）を「分析法操作ブランク」、実試料と同時に処理・分析した操作ブランクを「確認操作ブランク」とする。

#### (1) 確認操作ブランク値が MDL の 5 倍以内である場合

##### 1) 確認操作ブランクが分析法操作ブランクの変動内であった場合

- 確認操作ブランク（2 検体以上）の値が、分析法操作ブランクの変動（最小値～最大値）の範囲内である場合で、試料測定値が MQL 値と分析法操作ブランクの平均値との合計値よりも高い場合には、試料測定値から分析法操作ブランクの平均値を差し引いた値を定量値とする。トラベルブランク試験を実施する調査対象物質の場合も、トラベルブランクの値が分析法操作ブランクの変動内であれば同様。
- 以下、定量値の算出例

##### ① 実試料の測定値 $\geq$ (MQL + 分析法操作ブランク平均値) の場合

$$\text{定量値} (\geq \text{MQL}) = \text{測定値} - \text{分析法操作ブランク平均値}$$

##### ② (MDL + 分析法操作ブランク平均値) $\leq$ 実試料の測定値 $<$ (MQL + 操作ブランク試験平均値) の場合

$$\text{参考値} (\text{MDL} \leq x < \text{MQL}) = \text{測定値} - \text{分析法操作ブランクの平均値}$$

##### ③ 実試料の測定値 $<$ (MDL + 分析法操作ブランクの平均値) の場合

$$\text{不検出 (ND)} = \text{測定値} - \text{分析法操作ブランクの平均値}$$

##### 2) 確認操作ブランクが分析法操作ブランクの最大値よりも大きい場合

- 確認操作ブランク（2 検体以上）の値が、分析法操作ブランクの最大値よりも大きい場合で、試料濃度が MQL 値と確認操作ブランクの平均値（又は最大値）との合計値よりも試料測定値が高い場合には、その試料測定値から確認操作ブランクの平均値（又は最大値）を差し引いた値を定量値とする。トラベルブランク試験を実施する調査対象物質の場合は、確認操作ブランク、分析法操作ブランクよりもトラベルブランク値が大きい場合には、トラベルブランクの平均値（又は最大値）を差し引いた値を定量値とする。

#### (2) 確認操作ブランク値が MDL の 5 倍を超える場合

分析法操作ブランク値が MDL の 5 倍を超える場合は、異常値と判断し、同時に分析した一連の試料について再測定を実施する。

## 5.4 分解性スクリーニング試験（簡便法）

### 5.4.1 試験の目的

化学物質は各種環境条件下において分解するものがある。環境中における分解では、微生物分解を除けば、水中の水素イオン濃度（pH）又は光によるものが大きな要因と考えられることから、この両条件を同時に設定して、スクリーニング試験を行う。この試験で調査対象物質が速やかに分解してしまう場合には、環境中に存在しない可能性が高いことから、開発を中止する、又は予想される分解物の毒性や環境中での残留性が高い場合には、分解物の分析法開発に変更する等の判断材料とする。

### 5.4.2 試験方法

水質試料を対象として、環境水中における pH 又は光分解によるスクリーニング試験を行う（表 4-4）。

#### (1) 準備

- 揮発性有機化合物（VOC）以外については、分液ロートやあらかじめガラス製攪拌子（マグネティック・スターラー用）を入れたバイアルに pH を 5、7 及び 9 に調製した各々の蒸留水を試験に必要とされる量を加え、ついでこれらの容器中へアセトンなどの親水性溶媒に溶解した標準品（ $\mu\text{g}/\text{mL}$  オーダー程度の濃度が望ましい）をマイクロシリンジ等により溶解度以下の濃度（MDL の 10～100 倍程度が望ましい）とするように加え、密栓後、10 分間振とう、又は攪拌する。
- ヘッドスペース法やパージ&トラップ法で分析を行う VOC については、あらかじめガラス製攪拌子を入れたバイアルを用い、上述した手順で試験溶液を調製後、試験必要数の分析用バイアルに分注後、密栓し、保存する。

#### (2) 実験

- 1) 調製 1 時間後にそれぞれの pH 値の検液を保存容器から取り出し（VOC については直接）直ちに分析する（濃度 A）。
- 2) さらに暗所にて 7 日間放置後、同様に分析する（濃度 B）。
- 3) 光による分解の有無をみるため、pH7 の検液については、明所<sup>注79</sup>に 7 日間放置したものを分析する（濃度 C）。

以上の実験は  $20\pm 5$  °C の温度条件下で行う。なお、抽出率が pH により変動する物質の場合は、抽出時の pH を適切に調整して分析する必要がある。

---

**注79** 例えば、室内の窓際等に放置する。ただし、検液の温度が  $20\pm 5$  °C の範囲を超えないように、直射日光が入らない北側の窓際や冷却水循環装置で一定温度に保った水に検液を入れた容器を浸けた状態で窓際に置くなど検液の温度変動に留意する。また恒温室等で自然光が照射できない場合は、蛍光灯スタンド等の人工照明を用いても良い。



### (3) 結果

それぞれの pH について  $B/A \times 100$ 、 $C/A \times 100$  を算出し、分解性を検討する。

実験の組み合わせは以下のとおりである。

表 4-4 分解性スクリーニング試験実施条件

pH	試験数(n)	初期濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	1 時間放置後 の残存率(%)	7 日間放置後の残存率(%)	
				暗所	明所
5	各 2	○	○	○	—
7	各 2	○	○	○	○
9	各 2	○	○	○	—

## 5.5 試料保存性試験

### 5.5.1 試験の目的

初期環境調査及び詳細環境調査については、原則として、地方公共団体において試料採取から分析まで一貫して行うこととしているが、試料採取のみの受託も可能である。従って、試料採取から分析（前処理を含め）までには日数を必要とする<sup>注80</sup>。そのため、試料採取から抽出操作等、前処理操作を実施するまでに調査対象物質が分解する可能性について事前に評価することにより、分解が確認された物質については、分解の影響が無視できる期間内で前処理操作を実施する等の対策を講じる必要がある。

### 5.5.2 試験方法

以下の表 4-5 に示すとおり、水質試料については、河川水、海水での保存性試験、大気試料においては、キャニスター捕集試料及びカートリッジ、フィルター等捕集材のまま輸送・保管する物質については、試料採取後のキャニスター及び捕集材を用いた保存性試験を行う。

- 環境水及び捕集材は冷暗所（4℃）で、またキャニスターは室温で最低 7 日間保存する。
- 環境水及び捕集材の保存性試験の結果、保存性が悪い（残存率 70%以下）と判定された調査対象物質については、粗抽出液を用いた保存性試験（原則 14 日間）も実施する。
- 底質及び生物試料については、分析法検討実務者会議で保存性が悪いと判断された調査対象物質については、粗抽出液について保存性試験（原則 14 日間）を実施する。
- 試験用の試料は、採取後、又は調製後可能な限り短い時間で抽出した後（2 時間以内が望ましい）、分析した初期濃度を 100%とし、保存後の残存率（%）で評価する。

<sup>注80</sup> 例えば、北海道で採取した試料を東京にある分析機関が分析する場合、水曜日に試料を採取し、その日に宅配便で試料を発送（陸送）した場合、分析機関への試料の到着は金曜日となる。到着時刻が遅くなった場合には、その日の前処理が実施できず、月曜日に処理を行うことも想定される。そのような場合には、試料採取から抽出操作までには 5 日間が経過することになる。

表 4-5 試料保存性試験実施条件

媒体名	保管時の状態 (冷暗所保管)	試験数 (n)	初期濃度 (又は量)	残存率 (%)		
				7 日間	14 日間	1 ヶ月間
水質	新鮮環境水	各 2	○	○	-	-
大気	キャニスター、捕集材	各 2	○	○	-	-
全媒体	粗抽出液	各 2	○	△*	○*	△*
標準溶液	検量線用標準溶液	各 2	○	△*	△*	○*

\*：保存期間については、調査対象物質の保存性に応じて変更してもよい。

## (1) 試料

### 1) 水質試料

- 必ず新鮮な環境水（河川水等淡水及び海水）を用い、MDL の 10 倍程度（試料濃度が低い場合には、標準溶液を添加してもよい）を目安とし、試料と同じ状態（通常満水）で冷暗所に 7 日間保存する。
- 塩分の存在、塩基性での分解が予想される場合は、新鮮海水を用いた保存性試験を実施することが望ましい。

### 2) キャニスター

- 試験濃度は MDL の 10 倍程度（試料濃度が低い場合には、標準溶液を添加してもよい）を目安とし、試料と同じ状態（加湿ゼロガスで 2 気圧に加圧した状態等）で室温に 7 日間保存する。

### 3) 捕集材

- 試験濃度は MDL の 10 倍程度（試料濃度が低い場合には、標準溶液を添加してもよい）を目安とし、試料と同じ保管方法で冷暗所に 7 日間保存する。

## (2) 粗抽出液

- 粗抽出液については、試料の濃縮倍率（分析量／最終試験溶液量）と同等か、その 1/10 程度の倍率で濃縮したものを保存試料とする。試験濃度は、MDL の 10 倍程度（試料濃度が低い場合には、標準溶液を添加してもよい）を目安とし、冷暗所でまず 14 日間保存し、残存率について確認する。この時点で 70%以下の調査対象物質については、抽出後も速やかに測定を行う必要がある物質と判断される。なお、残存率が 70%以下の場合には保存期間 7 日間又はそれ以下に短縮した試験を実施し、その残存率を確認する。図 4-6 に 1 日当たりの分解率が一定であると仮定した場合の保存日数と残存率 (%) の関係について例示する。

## (3) 標準溶液

- 検量線作成時の検量線用標準溶液を暗所に冷蔵、又は冷凍保存し、保存してから 1 ヶ月間

以上経過してから、別の検討試験（例えば、MDL 試験や添加回収試験など）の測定の際に、再調製した検量線標準溶液や試験溶液と共に再測定し、分析値を比較する。再測定する検量線溶液は、MDL の 10 倍付近及び最高濃度の検量線用標準溶液が望ましい。

- 粗抽出液と同様に、1 ヶ月後の残存率によって、14 日間、又はそれ以下に短縮した試験を実施し、その残存率を確認する。

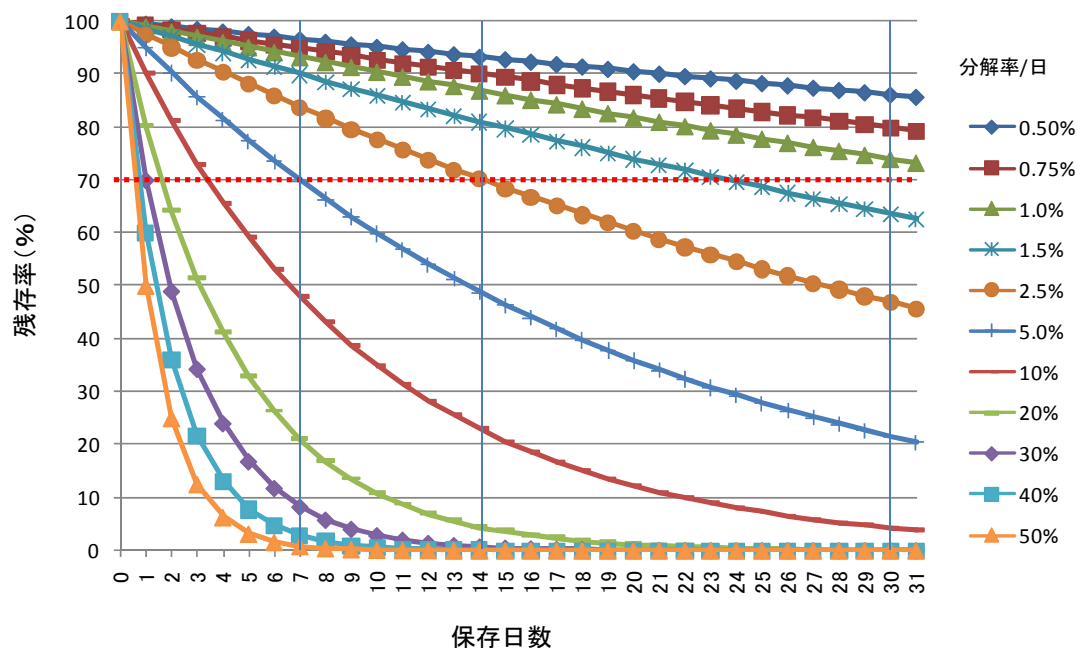


図 4-6 1 日当たりの分解率が一定であると仮定した場合の保存日数と残存率 (%) の関係

### 5.6 再現性の確認方法

- 再現性の確認は、MDL を測定する際に行われた 7 回の繰り返し測定の結果を用いて、平均値及び標本標準偏差を求める。
- さらに標本標準偏差を平均値で除したものを変動係数として併せて求めておく。

## 6 報告書の作成

- 分析法開発調査報告書「白本」は、分析法開発検討実務者会議での検討結果をふまえて作成し報告する。