

水土壤環境の発生源モニタリング

環境監視部門 化学環境係、公共用水域係、生物圏係

要約

県では、事業場等の固定発生源からの汚濁物質の削減および琵琶湖流域の安全安心な水環境を確保するため、水質汚濁防止法等に基づく発生源のモニタリング・監視を行い、環境基準等の適合状況を確認している。河川水、地下水および工場事業場等排水の調査分析委託について、分析受託機関からの分析報告値の信頼性を確保するために精度確認調査を実施している。今回、過去3ヶ年に実施した精度確認調査結果について報告する。また、平成28年度における行政機関からの依頼に基づく水質分析等の実績についても報告する。

1. はじめに

事業場等の固定発生源からの汚濁物質の削減および琵琶湖流域の安全安心な水環境を確保するため、水質汚濁防止法に基づく公共用水域・地下水の常時監視のほか、同法および県公害防止条例等に基づく規制対象事業場および廃棄物の処理及び清掃に関する法律に基づく廃棄物処分場の監視業務を県が行っている。これらの環境監視業務に関連して、県の行政機関からの依頼に基づき、環境試料や排水試料の水質分析を当センターで実施している。

また、環境監視業務における水質分析の一部については、県が分析受託機関に委託しており、分析受託機関からの分析報告値（以下「報告値」という。）の信頼性を確保するため精度確認（以下「精度確認調査」という。）を実施している。当センターでは、試料調製から水質分析および結果の解析等を担当しており、今回、平成26年度から平成28年度までの結果を報告する。

また、平成26年度および平成27年度の実績¹⁻²⁾に引き続き、平成28年度における行政機関からの依頼に基づく水質分析等の実績についても報告する。

2. 精度確認調査について

本調査は、県環境政策課が分析受託機関に分析を委託した工場等排水調査、地下水概況調査および地下水継続監視調査と、県琵琶湖政策課が分析受託機関に分析を委託した河川環境基準監視調査に係る報告値の信頼性を確保するために実施するものであり、各課からの依頼に基づき平成21年度から実施している。

精度確認の実施当初は、当センターと分析受託機関が同一実試料を用いた分析のダブルチェックを行い、2つのデータを比較評価していたが、平成25年度からは、県環境

政策課の委託する3調査について、当センターで調製した模擬試料を実試料として分析受託機関に引き渡す方法（以下「ブラインドチェック」という。）に変更した。

ブラインドチェックは、模擬試料中の物質濃度を調整できる上、各機関が同一試料を分析することから統計処理による評価が可能であるため、平成26年度からは県琵琶湖政策課の委託分を加え、すべての分析受託機関を対象にブラインドチェックに変更し本調査を実施した。

ここでは平成28年度までの過去3ヶ年分の結果を報告する。

2.2. 方法

平成26～28年度の調査対象項目を表1に示す。これらについては、公共用水域の水質汚濁に係る環境基準、地下水の水質汚濁に係る環境基準が設定され、かつ水質汚濁防止法等に基づく排水規制対象となっている物質から、県内における地下水等からの検出状況、関係法令の改正状況等を勘案して選定している。

表1 調査対象項目

	調査対象項目
平成26年度	全りん、鉛、1,1-ジクロロエチレン、1,4-ジオキサン
平成27年度	全りん、鉛、トリクロロエチレン
平成28年度	全窒素、砒素、トリクロロエチレン

調査対象項目の物質を含む試薬または標準試料を用いて模擬試料を調製後、あらかじめ分析受託機関から受領した採水瓶に採取し、当日中に実試料として引渡した。なお、全りんと全窒素については、統計処理における標本数を確

保するため、工場等排水調査の分析受託機関に対して 2 つの実試料を引渡した。

また、引渡し用試料の採取前後および採取途中に、当センターの分析用試料を複数採取し冷蔵保存等した。試料引渡し日から 2 週間を分析受託機関での分析期間と仮定し、この間保存した試料についての水質分析を経時的に行い、試料が均一であり、かつ変性がないことを確認した。

分析受託機関からの報告値については、当センターの分析値を含め、スミルノフ・グラブス (Smirnov-Grubbs) 検定 (以下「Grubbs 検定」という。) を行った。

Grubbs 検定では、以下の計算式から、各報告値の統計量 T_i を求め、これが片側有意点 (5%) t よりも大きい場合、当該報告値は 5% 有意水準で外れ値として棄却される。

$$T_i = \frac{|X_i - X_{\text{mean}}|}{\sigma}$$

T_i : 各報告値の統計量

X_i : 各報告値

X_{mean} : 各報告値の平均値

σ : 各報告値の普遍標準偏差

2.3. 結果

2.3.1. 平成 26 年度結果

平成 26 年度調査における当センター分析値および分析受託機関からの報告値等を表 2 に、各報告値についての Grubbs 検定の結果を表 3 に示す。いずれの項目においても棄却された報告値は認められなかった。

各項目について平均値との相対誤差を算出すると、全りんは -7.2~10% であった。鉛は、機関 1 を除く 4 機関で 1.4~4.7% と分析値に大きな差はなかったが、機関 1 については -16% と他の分析値と比べて低い値となった。また、1,1-ジクロロエチレンでは -13~39%、1,4-ジオキサンでは -19~15% となり、全りん、鉛の結果に比べて揮発性有機化合物における分析値のバラつきが大きかった。

2.3.2. 平成 27 年度結果

平成 27 年度調査における当センター分析値および分析受託機関からの報告値等を表 4 に、各報告値についての Grubbs 検定の結果を表 5 に示す。なお、Grubbs 検定において、当センターの分析値は、分析期間中の最大値と最小値の 2 データとした。

Grubbs 検定の結果、全りんとトリクロロエチレンでは棄却された分析報告値は認められなかったが、鉛では機関 2 の報告値が棄却された。鉛の棄却値を除外した後、再度 Grubbs 検定を行ったところ、棄却された報告値は認められなかった。

表 2 精度管理調査における報告値等 (平成 26 年度分)

項目	センター	機関1	機関2	機関3	機関4	平均値 X_{mean}	普遍 標準偏差 σ
全りん	1.6	1.9	1.8	—	—	1.7	0.15
鉛	0.30	0.25	0.31	0.31	0.31	0.30	0.026
1,1-ジクロロエチレン	0.15	0.17	0.13	0.24	—	0.17	0.048
1,4-ジオキサン	0.12	0.17	0.13	—	0.17	0.15	0.026

単位 : mg/L

表 3 Grubbs 検定結果 (平成 26 年度分)

項目	統計量 T_i					5% 片側 有意点 t	
	センター	機関1	機関2	機関3	機関4		
全りん	0.8333	1.1667	0.5000	—	—	0.8333	1.462
鉛	0.1534	1.7640	0.5369	0.5369	0.5369	1.671	1.671
1,1-ジクロロエチレン	0.4700	0.0522	0.8878	1.4100	—	1.462	1.462
1,4-ジオキサン	1.0456	0.8555	0.6654	—	0.8555	1.462	1.462

表 4 精度管理調査における報告値等 (平成 27 年度分)

項目	センター	機関1	機関2	機関3	機関4	平均値 X_{mean}	普遍 標準偏差 σ	
全りん	0.98	0.97	0.95	0.95	—	1.0	0.97	0.021
鉛	0.19	0.18	0.20	0.099	0.19	0.20	0.18	0.039
トリクロロエチレン	0.032	0.029	0.030	0.031	0.035	0.031	0.031	0.0021

表 5 Grubbs 検定結果 (平成 27 年度分)

項目	統計量 T_i					5% 片側 有意点 t		
	センター	機関1	機関2	機関3	機関4			
全りん	0.4714	0.0000	0.9428	0.9428	—	—	1.4142	1.671
鉛	0.3489	0.0904	0.6073	2.0027*	0.3489	0.6073	1.822	1.822
トリクロロエチレン	0.3227	1.1296	0.6455	0.1614	1.7751	0.1614	1.822	1.822

*棄却値

鉛の棄却値を除外した後、各項目について平均値との相対誤差を算出すると、全りんは -2.1~3.1%、鉛は -6.3~4.2%、トリクロロエチレンは -7.5~12% であり、平成 26 年度と同様に揮発性有機化合物における報告値でバラつきが大きい傾向を示した。

鉛の棄却値は 0.099mg/L であり、他の 4 機関の報告値 0.18~0.20mg/L と比べると約半分の値であった。結果判明後、委託元の県環境政策課に報告し、同課において原因の確認や是正措置が行われた。

2.3.3. 平成 28 年度結果

平成 28 年度調査における当センター分析値および分析受託機関からの報告値等を表 6 に、各報告値についての Grubbs 検定の結果を表 7 に示す。いずれの項目においても棄却された報告値は認められなかった。

各項目について平均値との相対誤差を算出すると、全窒素は-5.2~3.4%、砒素は-7.0~8.5、トリクロエチレンは-9.0~16%となり、前2年と同様揮発性有機化合物における分析報告値のバラつきが大きかった。

表6 精度管理調査における報告値等（平成28年度分）

項目	センター		機関1	機関2	機関3	機関4	平均値 X _{mean}	普通 標準偏差 σ
	11	12	12	11	-	-		
全窒素	11	12	12	11	-	-	12	0.55
砒素	0.049	0.044	0.042	0.046	0.042	0.048	0.045	0.0030
トリクロエチレン	0.037	0.042	0.041	0.039	0.047	0.038	0.041	0.0036

単位：mg/L

表7 Grubbs 検定結果（平成28年度分）

項目	統計量Ti					5%片側 有意点 t	
	センター		機関1	機関2	機関3		機関4
全窒素	1.0954	0.7303	0.7303	1.0954		0.7303	1.671
砒素	1.2802	0.3896	1.0575	0.2783	1.0575	0.9462	1.822
トリクロエチレン	1.0144	0.3689	0.0922	0.4611	1.7521	0.7377	1.822

2.4. 結論

分析委託に係る分析報告値の信頼性を確保するため、当センターで調製した模擬試料を実試料として分析受託機関に引き渡し、当センターでの分析値を含めた各報告値についてGrubbs検定を行い評価した。

平成26年度および平成28年度の結果では棄却された報告値は認められなかったが、平成27年度の結果では1機関において鉛の報告値が棄却され、委託元の県環境政策課において原因の確認や是正措置が行われた。

平成25年度以前に実施していたダブルチェックによる精度確認調査に比べて、ブラインドチェックは同一の模擬試料についての分析値を統計処理することができ、委託分析機関からの報告値を評価しやすくなった。しかし、作業を進めるにあたり、統計処理するために必要十分な標本数が得られないケースがある等の課題が認められた。

今後は、これらの課題に対応するため、県内の公的試験研究機関への試料配布による標本数の確保等を検討し、より実効性のある精度確認調査としたい。

3. 平成28年度における行政機関からの依頼分析の実績

平成26年度および平成27年度における行政機関からの依頼分析の実績報告¹⁻²⁾に引き続き、平成28年度の実績について報告する（前述の精度確認調査を除く）。

3.1. 規制対象事業場排水監視調査

水質汚濁防止法等に基づく規制対象事業場を対象とし

た排水の監視調査において、排水基準を超える等の理由により再確認調査が必要のある排水等の水質分析を行うこととしている。

平成28年度は本調査に基づく水質分析の実績はなかった。

3.2. 特定公害水環境調査

過去の大規模な公害事案（①六価クロムによる地下水汚染、②アンチモンによる地下水汚染、③PCBによる河川水汚染、④旧鉱山からの河川水汚染）について長期的に監視を行っており、当事案発生地域での調査を実施した。

①六価クロム調査

調査時期：平成28年6月

調査対象：草津市矢倉地区の地下水

検体数等：8検体（六価クロム）

調査結果：3検体で六価クロムが環境基準値を超過した。

②アンチモン調査

調査時期：今年度は実施なし（次回平成32年度予定）

調査対象：米原市一色地区の地下水

③PCB調査

調査時期：平成28年5月および7月

調査対象：草津市野路町地先水路の河川水

検体数等：3検体（PCB）

調査結果：全ての検体において不検出であった。

④旧鉱山水質監視調査

調査時期：本年度は実施なし（次回平成29年度予定）

調査対象：旧鉱山からの浸出水および河川水

3.3. 検出井戸周辺水質分析調査

水質汚濁防止法に基づく地下水概況調査等において、監視の対象となる物質が新たに地下水から検出された場合等にその範囲を確認するため、検出井戸周辺の地下水について水質分析を行った。

調査時期：平成28年4月～平成29年3月

調査地点および結果

・南部環境事務所管内

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素 1地域1地点

（環境基準値以下で検出）

3.4. 廃棄物処理施設排水等監視調査

最終処分場の処理水および地下水等、し尿処理施設の処理放流水について監視調査にかかる水質分析を行った。

調査時期：平成28年9月～10月

調査対象：最終処分場の処理水および地下水等、

し尿処理施設の処理水

検体数等：最終処分場29検体（pH、COD、塩化物イオ

ン、大腸菌群数、重金属、揮発性有機化合物等)

し尿処理施設 7 検体 (pH、COD、塩化物イオン、大腸菌群数、形態別窒素等)

調査結果：処理水および地下水の対象項目について、排水基準等を超過するものはなかった。

3.5. 廃棄物不適正処理監視調査

廃棄物に係る不適正処理に関して、現場の状況や周辺への影響を確認することとしている。

平成 28 年度は本調査に基づく水質分析等の実績はなかった。

3.6. 緊急事故等に係る調査

緊急事故、苦情対応等に係る状況確認や原因確認のために水質分析を行った。

①A 重油流出事故に係る水質分析

調査時期：平成 28 年 6 月

調査対象：河川水

検体数等：6 検体 (ノルマルヘキサン抽出物質)

結果：全て不検出であった。

②廃棄物処分場地下水の水質分析

調査時期：平成 28 年 9 月～10 月

調査対象：地下水

検体数等：6 検体 (pH、EC、溶解性鉛等)

結果：溶解性鉛は不検出であった。

③旧工場跡地からの放流水調査に係る水質分析

調査時期：平成 28 年 11 月に係る水質分析

調査対象：旧工場跡地からの放流水

検体数等：1 検体 (エンドリンおよびピルトリン)

結果：いずれの項目とも不検出であった。

④河川における苦情対応に係る水質等分析

調査時期：平成 29 年 3 月

調査対象：河川水 (有害金属、イオン類)

河床の石への付着物 (蛍光 X 線、FTIR による定性分析)

結果：河川水から有害金属は検出されなかった。

付着物には、ケイ素、鉄、アルミニウム、カルシウム等の元素 (一般環境中に存在する元素) の含有が認められた。

3.7. 特定環境追跡調査 (化学物質環境実態調査)

環境省が実施する化学物質環境実態調査を受託し、試料採取および分析を行った。なお、本調査結果は次年度の環境省年次報告書「化学物質と環境³⁾」にて公表され、化学

物質のリスク評価等に幅広く活用される。

調査時期：平成 28 年 4 月、10～12 月

調査対象：琵琶湖水質、琵琶湖底質、生物 (ウグイ、カワウ)

調査物質：安息香酸ベンジルおよび COD 等の一般項目 (当センターでの分析項目)

検体数等：計 14 検体

調査結果：安息香酸ベンジルは不検出であった。

4. 引用文献

- 1) 琵琶湖環境科学研究センター研究報告書 (2015), 11.
http://www.pref.shiga.lg.jp/d/biwako-kankyo/lberi/03yomu/03-01kankoubutsu/03-01-03research_report/no9/files/h26bunsekimoni3.pdf
- 2) 琵琶湖環境科学研究センター研究報告書 (2016), 12.
http://www.pref.shiga.lg.jp/d/biwako-kankyo/lberi/03yomu/03-01kankoubutsu/03-01-03research_report/no9/files/h27bunsekimoni3.pdf
- 3) 環境省：化学物質と環境
<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/index.html>