

## 14. 分析評価モニタリング3 (5-RM3)

# 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おり、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、令和元年度（2019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29年度から令和元年度までの結果を報告する。

また、平成29年度（2017年度）および平成30年度（2018年度）の実績<sup>1-2)</sup>に引き続き、令和元年度（2019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排水等調査、地下水概況調査および地下水継続監視調査と、県琵琶湖保全再生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（2009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（2013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（2014年度）からは県琵琶湖政策課（現県琵琶湖保全再生課）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29年度（2017年度）から令和元年度（2019年度）までの過去3ヶ年分の結果を報告する。

### 2.1. 方法

平成29年度（2017年度）～令和元年度（2019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および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29年度	COD、鉛、テトラクロエチレン
平成30年度	全りん、ほう素、シス-1, 2-ジクロロエチレン
令和元年度	全窒素、砒素、トリクロエチレン

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預かった採水瓶に採取し、実試料として引渡した。なお、COD、全りん、全窒素およびほう素については、統計処理における標本数を確保するため、工場排水等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、試料の均一性および保存性に問題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。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

$X_{\text{mean}}$ : 各報告値の平均値

$\sigma$ : 各報告値の不偏標準偏差

## 2.2. 結果

### 2.2.1. 平成29年度 (2017年度) 結果

平成29年度 (2017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。

各項目について平均値との相対誤差を算出すると、CODは-8.5~5.7%、鉛は-11.4~13.6%、テトラクロエチレンでは-24.3~12.2%であった。COD、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。

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。

### 2.2.2. 平成30年度 (2018年度) 結果

平成30年度 (2018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。

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-7.4~4.9%、ほう素は-11.7~7.2%、シス-1,2-ジクロ

エチレンでは-12.6~16.5%であった。

Grubbs 検定では、1機関においてほう素の結果が棄却されたが、分析値のばらつきは小さく、不偏標準偏差  $\sigma$  が小さくなるため、統計量  $T_i$  が大きくなったため、問題となる報告値は認められなかった。

表2 精度管理調査における各機関の報告値等 (平成29年度分 (2017年度分))

項目	センター		機関				Xmean	不偏標準偏差	
	センター	センター	機関1	機関2	機関3	機関4			
COD	7.9	7.1	8.2	8.0	—	—	7.6	7.8	0.43
鉛	0.047	0.043	0.040	0.050	0.039	0.045	0.044	0.044	0.0042
テトラクロエチレン	0.034	0.042	0.042	0.029	0.043	0.040	0.038	0.038	0.0056

単位:mg/L

表3 各機関の報告値のGrubbs検定結果 (平成29年度分 (2017年度分))

項目	$T_i$						5%片側有意点 $t$	
	センター	センター	機関1	機関2	機関3	機関4		
COD	0.3273	1.5428	1.0286	0.5610	—	—	0.3740	1.671
鉛	0.7151	0.2384	0.9535	1.4302	1.1918	0.2384	1.822	1.822
テトラクロエチレン	0.7725	0.6537	0.6537	1.6638	0.8319	0.2971	1.822	1.822

表4 精度管理調査における各機関の報告値等 (平成30年度分 (2018年度分))

項目	センター		機関				Xmean	不偏標準偏差	
	センター	センター	機関1	機関2	機関3	機関4			
全りん	1.7	1.7	1.6	1.6	—	—	1.5	1.6	0.08
ほう素	1.6	1.6	1.6	1.6	1.7	1.4	1.6	1.6	0.09
シス-1,2-ジクロエチレン	0.060	0.047	0.048	0.045	0.059	0.050	0.052	0.052	0.0064

単位:mg/L

表5 各機関の報告値のGrubbs検定結果 (平成30年度分 (2018年度分))

項目	センター		機関				Xmean	不偏標準偏差
	センター	センター	機関1	機関2	機関3	機関4		
全りん	0.9562	0.9562	0.2390	0.2390	—	—	1.4343	1.671
ほう素	0.1588	0.1588	0.1588	0.1588	1.2702	2.0641	0.1588	1.938
シス-1,2-ジクロエチレン	1.3259	0.7019	0.5459	1.0139	1.1699	0.2340	1.822	1.822

### 2.2.3. 令和元年度 (2019年度) 結果

令和元年度 (2019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。

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-1.2~1.8%、砒素は-11.6~19.2%、トリクロエチレンは-22.8~12.9%となり、平成29年度と同様に揮発性有機化

合物における分析報告値のバラつきが大きかった。

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。砒素とトリクロエチレンの報告値について統計量  $T_i$  が上限値に近い機関が1機関ずつあったが、これらも不偏標準偏差  $\sigma$  が小さくなったためである。

表 6 精度管理調査における各機関の報告値等（令和元年度分（2019年度分））

項目	センター		機関1		機関2		機関3		機関4		Xmean	不偏標準偏差
	センター	センター	機関1	機関1	機関2	機関2	機関3	機関3	機関4	機関4		
全窒素	6.7	6.9	6.8	6.7	—	—	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	0.08
砒素	0.047	0.045	0.050	0.049	0.043	0.058	0.049	0.052	0.049	0.049	0.049	0.0052
トリクロエチレン	0.018	0.016	0.018	0.013	0.019	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.0021

単位:mg/L

表 7 各機関の報告値の Grubbs 検定結果（令和元年度分（2019年度分））

項目	Ti					5%片側有意点 $t$		
	センター	センター	機関1	機関2	機関3		機関4	
全窒素	0.9562	1.4343	0.2390	0.9562	—	—	0.2390	1.671
砒素	0.3180	0.6996	0.2544	0.0636	1.0812	1.7809	1.822	1.822
トリクロエチレン	0.5459	0.3900	0.5459	1.7938	1.0139	0.0780	1.822	1.822

## 2.3. 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 29 年度（2017 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 30 年度（2018 年度）の結果ではほう素が1機関で棄却された。また、令和元年度の結果では砒素とトリクロエチレンの報告値が棄却されなかったものの上限值に近い機関が1機関ずつあった。

平成 24 年度（2012 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各機関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。

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てみたが、標本数の確保には限りがあり、統計的に実効性のある結果は得られなかった。

調製した模擬試料では機関間の相対評価のみであることから、今後は真値が値付けされた試料を用いることで絶対評価を行うことや、適切なダブルチェックの併用等で精度確認調査の効果的な実施を検討することが必要と考えられる。

## 3. 令和元年度（2019年度）における行政機関からの依頼分析の実績

平成 29 年度（2017 年度）および平成 30 年度（2018 年度）における行政機関からの依頼分析の実績報告<sup>1-2)</sup>に引き続き、令和元年度（2019 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な排水等の水質分析を行うこととしている。

令和元年度（2019 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：令和元年（2019 年）7 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 検体で環境基準値を超過した。

#### ②アンチモン調査

調査時期：令和元年度（2019 年度）は実施なし（次回令和 2 年度予定）

調査対象：米原市対象地区の地下水

#### ③PCB 調査

調査時期：令和元年（2019 年）5 月および令和元年（2019 年）8 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：令和元年（2019 年）5 月

調査対象：旧鉱山からの浸出水および河川水

検体数等：3 検体（pH、懸濁物質、カドミウム、銅、鉄、マンガン、鉛、亜鉛）

調査結果：カドミウム、鉛 環境基準の超過無し。

### 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。調査した項目について、すべて不検出であった。

調査時期：令和元年（2019年）5月～令和2年（2020年）3月

調査地点および結果

- ・南部環境事務所管内  
有機塩素系化合物5項目 3地点  
(テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、クロロエチレン)
- ・湖北環境事務所管内  
鉛 4地点
- ・甲賀環境事務所管内  
鉛 3地点
- ・東近江環境事務所管内  
鉛 3地点

### 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：令和元年（2019年）9月～12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30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6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. 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。

①南部環境事務所依頼の河川水の水質分析

調査時期：令和元年（2019年）10月

調査対象：河川水

検体数等：3検体（カドミウム）

結果：全て不検出であった。

②琵琶湖保全再生課依頼の河川水の水質分析

調査時期：令和元年（2019年）12月

調査対象：河川水

検体数等：4検体（カドミウム、全亜鉛）

結果：河川環境基準調査で検出される範囲内で亜鉛が1検体検出。

### 3.6. 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<sup>3)</sup>」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31年（2019年）4月（生物）、令和元年10～12月

調査対象：琵琶湖水質、琵琶湖底質、生物（ウグイ）、大気

調査物質：チアムリン等の化学物質および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：当センターで分析を実施したチアムリンは不検出であった。

### 4. 引用文献

1) 環境監視部門化学環境係、公共用水域係、生物圏係（2018）：水士環境の発生源モニタリング、琵琶湖環境科学研究センター研究報告書，14

[https://www.lberi.jp/app/webroot/files/03yomu/03-01kankoubutsu/03-01-03research\\_report/no9/files/14\\_h30\\_bunseki3.pdf](https://www.lberi.jp/app/webroot/files/03yomu/03-01kankoubutsu/03-01-03research_report/no9/files/14_h30_bunseki3.pdf)

2) 環境監視部門化学環境係、公共用水域係、生物圏係（2019）：水士環境の発生源モニタリング、琵琶湖環境科学研究センター研究報告書，15

<https://www.lberi.jp/wysiwyg/file/download/1/368>

3) 環境省：化学物質と環境

<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/index.html>