

土壤環境の計測と評価に関する統計学的研究

——特に重金属について——

Statistical Studies on Methods of Measurement and Evaluation of Chemical Conditions of Soil

—With Special Reference to Heavy Metals—

環境情報部

Environmental Information Division

廣崎昭太

Shota HIROSAKI

環境庁 国立公害研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

は し が き

人間を取り巻く環境の中で土壌圏（岩石圏）の汚染は、人間の健康に直接、間接に影響を与える。特に重金属等による土壌汚染は作物を通じて人間の体内に健康上好ましくない物質が進入する原因となるので重要である。

大気圏、水圏と異なり、土壌中では拡散や混合による汚染物質の希釈や移動が極めて緩慢である。そこで対象となる地域の測定を行う時にサンプルの抽出やその個数をどのようにするかを決めることは土壌のモニタリングによる環境監視、ならびに制御の面からも極めて重要である。データの測定値の誤差は、分析計測の誤差と標本採集方法による誤差、すなわちサンプリング誤差よりなっている。一般にサンプリング誤差はサンプルを増やすとそれに伴って減少することが知られているが、サンプル数をいかに増やしても分析誤差よりも精度を高くすることは理論上不可能である。そこで、分析誤差を考慮してどのようにサンプルを採取するかを決めておくことは、土壌環境の監視上も行政的にも極めて重要な問題である。

原則的にはデミング理論によって母集団である対象地域を層別し、バラツキの大きな層からは多くのサンプルを、バラツキの少ない層からは少数のサンプルを取るようになるのがよい。

本研究では、水田、底質、畑地の3種の土壌環境を選び、それぞれの環境におけるサンプリング誤差を実測のデータから推定し、また、数か所の研究室に協力を求めて独立に分析を行い、一方では、分析の精度を室内精度と室間精度に分けて評価した。これらのデータを統計的手法、主として分散分析によって解析した結果、現在の測定方法で得られる精度の限界を決め、それによってモニタリング方法、すなわち層別とサンプル数の割りあての合理的な指針を与えたものである。

この研究は以上述べたように実際の土壌環境のモニタリングの理論的根拠として実用的な価値があるものと思われる。

本研究は1971年以来10年間に亘って継続的に行ってきたもので、前半は農林水産省の農業技術研究所において、後半は著者の転勤に伴って国立公害研究所において経常研究「環境情報のデータベース作成と利用に関する基礎的研究」の一環として行ってきたものである。本研究の過程において所外の多くの方々より御指導を載き、また分析、測定等に関して所外の多くの研究者からの御協力を得たことを付記して、厚く感謝の意を表する次第である。

昭和58年1月

国立公害研究所

所長 近藤 次郎

目 次

第1章 序 章

1.1 本研究の対象と目的	1
1.2 計測値に伴う誤差の分類	1
1.3 許容差の評価方法	4
1.4 サンプルング誤差の評価と必要精度の確保	5
1.5 土壌環境の評価手法	7
1.5.1 環境基準設定における問題点	7
1.5.2 土壌環境モニタリングシステムの考え方	8
1.6 本研究の構成	9

第2章 水田土壌中の重金属の分析精度

2.1 目 的	11
2.2 溶出法における分析精度	11
2.2.1 実験1：溶出法における変動要因の解析	11
2.2.2 実験2：溶出法によるCdとCuの分析精度の推定	16
2.2.3 実験3：溶出法によるひ素の分析精度	20
2.2.4 実験4：溶出法による土壌分析における標準試料の利用	23
2.3 酸分解法における分析精度	31
2.3.1 実験5：硝酸・過塩素酸分解法の分析精度	31
2.3.2 実験6：公定法によるCdとCuの分析精度	36
2.3.3 実験7：酸分解法による土壌分析における標準試料の利用	39

第3章 水田土壌中の重金属の測定におけるサンプルング誤差

3.1 目 的	45
3.2 実験8：銅汚染田における重金属の水田内分布	45
3.2.1 実験方法	45
3.2.2 分析精度の推定	46
3.2.3 サンプルング精度の推定方法	48

3.2.4	水田内の重金属のサンプリング精度	53
3.3	実験9：都市近郊水田における重金属濃度の水田内・水田間変動	55
3.3.1	実験方法	55
3.3.2	室内精度の検討	56
3.3.3	水田地域における重金属濃度の変動	59
3.3.4	統計解析	63
3.4	実験10：同一水系の水田における重金属の分布	74
3.4.1	実験方法	74
3.4.2	一枚の水田における重金属の分布	75
3.4.3	用水路沿いの水田における重金属濃度の変動	82
3.5	水田における重金属測定のためのサンプリング方法	89
3.5.1	単一水田におけるサンプリング方法	89
3.5.2	水田団地におけるサンプリング方法	94
第4章	諏訪湖底質中の重金属の分布と測定精度	
4.1	目 的	97
4.2	サンプリングと分析方法	97
4.2.1	諏訪湖の概要	97
4.2.2	サンプリングの位置と方法	97
4.2.3	測定項目と測定法	98
4.3	実験結果の統計解析	98
4.3.1	データ	98
4.3.2	室内精度の推定	99
4.3.3	分散分析	101
4.3.4	許容差の推定	102
4.4	考 察	103
〔補注〕	繰り返し数の異なる混合模型における平方和の期待値	103
第5章	下水汚泥を施用した畑・園地における重金属の分布	
5.1	目 的	107
5.2	畑土壌中の重金属の分析精度	107
5.2.1	実験方法	107
5.2.2	統計解析	108
5.2.3	元素別分析精度の推定	109
5.3	汚泥埋立地における重金属の分布	112

5.3.1	実験方法	112
5.3.2	統計解析	113
5.3.3	考 察	115
5.4	汚泥コンポスト施用ほ場における重金属の計測精度	116
5.4.1	実験方法	116
5.4.2	解析結果	117
5.5	汚泥コンポストを施用した農家ほ場における重金属の計測精度	123
5.5.1	実験方法	123
5.5.2	統計解析	124
5.6	畑土壌のモニタリングにおける統計的管理の考え方	129
5.6.1	畑土壌のモニタリングにおける統計的問題点	129
5.6.2	畑土壌の分析精度	130
5.6.3	畑土壌中の重金属の測定におけるサンプリング精度	133
第6章 土壌モニタリングシステムの配置とモニタリング結果の評価		
6.1	土壌モニタリングの目的	137
6.2	土壌モニタリングにおける測定点の配置	137
6.3	土壌モニタリング結果の評価	139
要 約		141
参考文献		153
Summary		155

第1章 序 章

1.1 本研究の対象と目的

本研究の対象とする「土壤環境」とは、作物の生育・収量に好適あるいは阻害的な影響を及ぼす土壤条件のうち、主として化学的な計測値により評価されるいくつかの特性値により表わされるものとする。とくに、銅やカドミウムのような土壤中の重金属を問題とする。土壤環境をこのような阻害要因の側面から研究する目的は、土壤環境が単に作物の生育・収量に影響を及ぼすという観点から重要であるのみでなく、人間をも含む生態系の中で、作物生育が阻害される条件は、人間にとっても好ましくない条件であり、作物は人間に対する危険予知の指標となりうるからである。また、作物生育自体は阻害されなくとも、その生産物を食用とする人間にとっては有害な物質—例えばカドミウム—もある。自然界における物質循環の cycle が正常に機能するような状態を維持するためにも、人間環境の指標(indicator)としても、土壤環境を計測し、評価することは極めて重要である。

本研究では、①上述の意味での土壤環境の計測に伴う誤差を、それを生起する要因別に分類し、②それぞれの誤差の大きさを評価し、③一定の計測方式の下で最適な分析点数およびサンプリング方法を提案するとともに、④環境基準設定における統計学的問題点を明らかにし、⑤土壤環境のモニタリングシステム構築のための統計的問題点を考究する。

本研究において考究する統計的方法は、単に重金属等の阻害要因に関するモニタリングにおいて有用であるのみでなく、作物生産を目的とする土壤管理のための、無機養分を含む土壤の理化学性のモニタリング方式の構築においても適用できるものであり、土壤環境管理において、土壤条件の評価と制御の基礎となるものである。

1.2 計測値に伴う誤差の分類

土壤や水の化学分析によって得られる計測値の変動については、古くから多くの文献で論じられている [1][2][3][4][5][6][28]。JIS Z-8402 [7]などを参照しながらも、本稿では独自に「誤差(Error)」を次のように分類する。

A. 偏り (Bias) — 計測値の期待値^{注1)}と真値^{注2)}との差

Kempthorne, O. and R. R. Allmaras [8]によれば、真値はScientific true value, 期待値はStatistic true value とよばれ、その差が生じる理由として次の三つをあげている。

① 科学的偏り (Scientific bias) : 計測方法の規定に欠陥があるために、測るべきものの一部

注1), 2) は次頁。

しか取出されていなかったり、あるいは、過剰のものがふくまれたりするために生じる。可溶性窒素と規定しながら可溶性のものの一部しか溶出していない場合が、その一つの例である。

② 計測の偏り (Measurement bias): 計測に用いられる装置や試薬に欠陥があるために生じる。使用した直示天秤の偏りもその一例である。

③ サンプリングの偏り (Sampling bias): 計測対象の全体を代表するようなサンプルがとれないために生じる。試験区全体からサンプルをとりたいのに周辺部分からしかとれない場合がその例である。

このような偏りの大きさを評価することは、一般には、不可能であるか、困難である。しかし、もしその存在に気づいたならば、より適切な計測方法、サンプリング方法を開発すべきであろう。

B. 分析・測定誤差 (Measurement error) — 一定の計測方法で、同一試料について測定を繰り返したときに得られるデータの間の差 (このとき試料は変化しないものと仮定する)。

測定を n 回繰り返すとき、各測定値 x_i と、得られたデータの平均 $\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i / n$ との差を、偏差 (deviation) または残差 (residual) と呼び、その 2 乗和の平均を (標本) 分散、その正の平方根を標準偏差 (standard deviation) と呼び、次の記号で表す。

$$S = \sum (x_i - \bar{x})^2 \text{ (偏差平方和)}, \quad V = S / (n-1) \text{ (分散)}, \quad s = \sqrt{V} \text{ (標準偏差)} \quad (1.1)$$

平均をとるとき、 n で割らずに、自由度 $n-1$ で割るのは、Fisher [9] の推測理論による。

ここで、繰り返し測定といっても、人や日時や装置がすべて同一の場合もあれば、異なる場合もある。JIS Z 8402[7]では、測定条件について、表 1.1 に示すように区別し、その各々について許容差を定義している。

表 1.1 許容差の種類 (JIS Z 8402)[7]

許容差の種類		測定条件		計 算 式*
室	平行許容差	室	平行	$D_2(0.95)\sigma_{w1}$
	繰返し許容差		繰返し	$D_2(0.95)\sigma_{w2}$
内	再現許容差	内	再現	$D_2(0.95)\sigma_{w3}$
室間許容差	室間**	再	現	$D_2(0.95)\sqrt{\sigma_{b1}^2 + \sigma_{w1}^2/n}$
対標準試料許容差	室内	再	現	$1.96\sigma_{w3}/\sqrt{n}$

注) *) §1.3 (4頁) 参照

**) ここでいう室間とは、それぞれ独立な試験室の間の場合である。また、 $D_2(0.95)$ は、試験室の数 l によって決まる。通常 $l=2$ であるから、 $D_2(0.95)=2.77$ となる。

注1) 計測値の期待値とは、ひとつの計測対象と計測方法を規定したとき、その計測を無限にくりかえし行うとしたら得られるであろうデータの平均値である。

2) 真値とは、その計測対象のもつ真の値である。真値が、計測方法とは独立に存在しうるか否かについては、議論のわかれるところであるが、ここでは、測りたい真の値というものは、現行の計測方法とは離れて存在すると仮定する。あるいは、もっと適切な計測方法が開発されれば、その期待値こそが真値であると考えてもよい。

①平行測定： 試験（“試料の化学的又は物理的特性を測定すること”）において、人・日時・装置がすべて同じ場合の測定。

②繰り返し測定： 試験において、人・日時・装置の一つ又は二つが異なる場合の測定。

③再現測定： 試験において、人・日時・装置のすべてが異なる場合の測定。

これらの測定条件に対し、次のように、精度（“ばらつきの程度、例えば標準偏差で表す”。精度という定義からは、標準偏差の逆数で定義するほうがよいが、ここではJISに従って標準偏差そのもので表す）を定めている。

①室内精度： 同一試験室内において、平行、繰り返し又は再現測定を行ったときの精度(σ_w)。

②室間精度： 各試験室における最終値（“測定値の最終の平均値 \bar{x} ”）の精度(σ_x)。例えば $\sigma_x^2 = \sigma_0^2 + \sigma_w^2/n$ 、ここで σ_0^2 は室間準精度とよばれ、異なる試験室間における各試験室の再現精度で、平行、繰り返し、又は再現精度を含まない精度。例えば同一試験室内の測定回数 n の場合は、 $\sigma_0^2 = \sigma_x^2 - \sigma_w^2/n$ 。

従来の土壌分析においては、ここで言う平行測定における精度はよく検討されているけれども、繰り返し測定や再現測定における誤差はあまり取上げられていない。まして、室間許容差については、ほとんど触れられていないのが現状である。これは、これまでの土壌分析値の利用は、一つの研究室（試験室）が測定したデータの範囲で、比較検討されるという場合が多かったためと考えられる。しかし環境公害データの分析については、大学、試験研究機関、民間企業等、多くの試験室で分析されたデータについて、相互に比較しなければならない機会が多くなっており、環境基準に適合しているかどうかの判定も、それぞれの試験室で得られたデータにより行われるので、室間精度や室間許容差を評価しておく必要がある。一般に環境基準合否の判定は、法令により定められた分析法[10][11][12]により得られたデータについて行われるので、真値がわからなくても、精度の評価は可能である。

本研究では、主として日本科学技術連盟「環境保全サンプリング研究会」が数年来集めて来たデータ[13][14][15][16][17]に基づき、表 1.1 に示す許容差を検討する。

C. サンプリング誤差 (Sampling error) — 計測対象である土壌の全部を分析・測定するのは、一般に非現実的であり、不可能であることが多い。そこからごく一部の試料を採取して分析するのが普通である。このとき、もし複数個の試料を抽出すれば、計測誤差を完全に零にできたとしても、試料間の非類似性のために、それらの測定値の間にばらつきを生じる。これをサンプリング誤差と呼ぶ。このサンプリング誤差も対象の均質性、あるいは、異質性の程度によって、次のように分類して考えることができる。

①サンプリング・コア (インクリメント^{注)}) 間のばらつき： きわめて近接した位置で同時に採取した試料間の違い (インクリメント間誤差)、あるいは、一つの試料を四分法などで縮分したときの各試料間の違い (縮分誤差) によって生じる。これらの試料間の差は、つきとめられる原

注) インクリメント (increment) とはサンプリングの際に単体位として取扱われない場合のサンプリング単位 [27]。

因 (assignable cause) によっては説明できない種類のもので、純然たるサンプリング誤差である。通常の土壌分析では、縮分誤差は平行測定における誤差と同程度と考えられるが、インクリメント間誤差は、室内（繰り返し）誤差に比べてはるかに大きい場合がある（第3章参照）。

②試料採取場所の違い：水田土壌を例にとると、次のような位置の違いは、当然認識されているから、位置を指定するか、または層別して、各層から試料を採取する。

- a. 水源（または汚濁源）からの距離による差
- b. 一筆の水田における水口，中央，水尻の差
- c. 作物個体（株）からの距離
- d. 土壌表面からの深さ（表層，下層）の差

③試料採取時期の違い：土壌中のN, P, KやCu, Cdの量と形態は、作物の生育段階や水管理の方式により、絶えず変化しているので、比較可能 (comparable) なデータを得るためには、これらの条件を指定することが大事である。これらは層別因子 [18] となりうるので、変動の生起する構造を明らかにしてなんらかの補正の可能性を明らかにするか、構造が確定できない場合には、これらの条件によるデータのばらつきを評価する。

1.3 許容差の評価方法

土壌環境の計測にともなう誤差は、前述のように、偏り (bias) と精度 (precision) について、いくつかの水準を設定できる。本報では、このうち、特に精度に関係する誤差要因について議論しようとするものであり、偏りについては、統計的取扱いが可能な範囲でのみ論ずる。

分析・測定誤差の大きさは、標準偏差又は分散で表され、JIS Z 8402に従って「精度」と呼ぶ。前述の各水準の精度は分析法ごとに、同一試料（小分けした各試料間の標準偏差が平行測定における標準偏差より小さいときは同一と見なす）について、 l か所の試験室で、繰り返し測定を m 回行い、各繰り返しごとに、 n 個の平行測定を行ったデータの分散分析より推定される。

表 1.2 分析精度の検討のための共同実験結果の分散分析表

変 動 因	自 由 度	平方和	分 散	分散比	分散の期待値
室 間 L	$l - 1$	S_L	V_L	V_L/V_R	$\sigma_e^2 + n\sigma_R^2 + mn\sigma_L^2$
室 内 W	$l(mn - 1)$	S_W			
繰返し $R(L)$	$l(m - 1)$	$S_{R(L)}$	V_R	V_R/V_e	$\sigma_e^2 + n\sigma_R^2$
平 行 e	$lm(n - 1)$	S_R	V_e		σ_e^2

ただし

$$S_L = mn \sum_{i=1}^l (\bar{x}_{i..} - \bar{x}_{...})^2 \quad \bar{x}_{...} = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n x_{ijk} / lmn$$

$$S_W = \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n (x_{ijk} - \bar{x}_{i..})^2 \quad \bar{x}_{i..} = \frac{1}{mn} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n x_{ijk} / mn$$

$$S_{R(L)} = \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^m n (\bar{x}_{ij.} - \bar{x}_{i..})^2 \quad \bar{x}_{ij.} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_{ijk} / n$$

$$S_e = \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n (x_{ijk} - \bar{x}_{ij.})^2 \quad \text{以下では } \sigma_L^2 \text{ を } \sigma_e^2 \text{ と表すことがある}$$

分散分析は、「各組内の標本の大きさが等しい枝分れ実験」[18]として解析できる。分散分析表は、表1.2に示すようになる。表1.2の分散の期待値より、分散成分の推定値が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \hat{\sigma}_e^2 &= V_e \\ \hat{\sigma}_R^2 &= (V_R - V_e)/n \\ \hat{\sigma}_L^2 &= (V_L - V_R)/mn \end{aligned} \right\} (1.2)$$

ここで定義した $\hat{\sigma}_e$ は JIS Z 8402 の σ_{w1} に相当するが、JISでは、室内精度の推定は、反復が平行測定であるか、繰り返し測定であるかによって σ_{w1} とするか σ_{w2} とするかを定めており、本報における場合と推定方法が異なっている。 $\hat{\sigma}_R^2$ は、JISでは定義されておらず、JISで云う σ_{w2} は $\sqrt{\sigma_e^2 + \sigma_R^2}$ に相当する。(以下、分散分析の形によって σ_e^2 と σ_R^2 を別々に推定せず σ_w^2 として推定する場合がある)。またJISでは σ_{w3} を定義しているが、実際の共同実験で、同一試験室で、人・日時・装置のすべてが異なる再現測定を行うことは、一般に困難であるので、本研究においては室内再現精度の推定は行わないこととする。 $\sqrt{\sigma_e^2}$ はJISでは室間準精度 σ_b と呼ばれているもので、室間の場合は、当然、人・日時・装置がすべて異なるので、再現測定であり σ_{b3} となる。しかし、ひとつの分析値のもつ誤差は、 σ_e^2 のみで成立つものではなく、当然 σ_R^2 や σ_e^2 も入って来るので、ある試験室での分析値と比較する場合の精度 $D(x)$ は

$$D(x) = \sqrt{\hat{\sigma}_e^2 + \hat{\sigma}_R^2 + \hat{\sigma}_L^2} = \sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_b^2} \quad (1.3)$$

となる。この時、試験室内の平行測定が n 回で、繰り返し回数が m 回であるときの平均値の精度 $D(\bar{x})$ は

$$D(\bar{x}) = \sqrt{\hat{\sigma}_e^2/mn + \hat{\sigma}_R^2/m + \hat{\sigma}_L^2} \quad (1.4)$$

となる。

標準正規分布 $N(0, 1^2)$ より n 個の標本を取出したときの範囲(Range) $R = x_{max} - x_{min}$ の分布のパーセント点は、統計数値表[19] C6「範囲Rのパーセント点」で与えられ、 $n=2$ 、 $\alpha=0.05$ では2.772である。したがって、同一試験室で2回繰り返し測定を行ったときの差 $|d|$ が $2.772\sqrt{\hat{\sigma}_e^2 + \hat{\sigma}_R^2}$ 以内であれば、その試験室の精度は統計的管理下にあると云えるが、この値以上であれば、分析操作に何らかの異常があったと考えてよいことになる。したがって $2.772\sqrt{\hat{\sigma}_e^2 + \hat{\sigma}_R^2}$ を室内許容差と定義できる。

同様にして、室間許容差は $2.772\sqrt{\hat{\sigma}_e^2 + \hat{\sigma}_R^2 + \hat{\sigma}_L^2}$ で与えられるが、各室で2回繰り返し測定を行った場合の平均値については $2.772\sqrt{\hat{\sigma}_e^2/2 + \hat{\sigma}_R^2/2 + \hat{\sigma}_L^2}$ が室間許容差となる。土壌中の重金属の分析における、室内、室間許容差については、第2章で推定する。

1.4 サンプリング誤差の評価と必要精度の確保

多くの文献で指摘されているように、土壌の理化学性は、ほ場ごとに大きな変動を示し、一枚のほ場内でも、サンプリングの場所により変化する。例えば、水田において、重金属等の土壌汚

染物質を対象とする場合、それが農業用水に由来する場合は、発生源よりの距離により濃度が変化し、一枚の水田では、水口部が高濃度となることが多い。また、汚染が大気由来の場合は、風向と発生源よりの距離により一定の傾向を示すことが報告されている[20][21]。

土壤汚染防止法に基づく政令[10][11][12]では、土壤汚染対策地域の指定にあたっては、2.5ヘクタールにつき1点の割合で試料を採取することが定められているが、こうして得られたサンプルにより、2.5haの水田の平均濃度を推定するのか、あるいは、2.5haが何個か含まれる水田圃地全体の平均濃度を推定するのか明らかでない。また、こうして得られた推定値について、信頼区間を設定するという概念はない。土壤分析法や土壤サンプリング法に関する教科書やハンドブックには、必ず「目的に応じたサンプリング法」を考慮すべきであると書かれているが、Peterson & Calvin [22]以外は、その内容を統計学的に考察したものは見当たらない。ここでは、土壤サンプリングの目的を、「土壤環境制御のための土壤の理化学性の定量的評価」に限定し、土壤分類のための形態学的な調査などの場合は除外する。すなわち、“土壤環境のモニタリング^註”のためのサンプリング方法について、検討することとする。

土壤環境のモニタリングにおいては、無機塩類や重金属等について、いろいろな地理的範囲で、その範囲内の平均濃度または総量を推定する必要が生じる。この場合、モニタリングの目的によりその範囲が限定される。たとえば、農家が肥培管理のために土壌中の塩類濃度を調べる場合は、管理単位（多くは各筆ごと）がその範囲になり、施肥基準の設定の場合は、土壌統またはいくつかの類似土壌統がその範囲である。特定汚染源から流出した重金属の総量を推定する場合は、水系全体をその範囲とする必要があるかも知れない。Jackson [3] は、試験区と農家のほ場に分けて、平面的、断面的に層別(Stratification)[23]の基準や混合試料(composite sample)とする場合のsampling pointの数と位置の決定法について議論しているが、それらを決定するための基礎データである、ブロック間、ブロック内試験区間、試験区内等の各段階における変動の大きさを評価した結果は示していない。

本研究においては、Peterson & Calvinの考え方を拡張して、ある地域または用水系に属する農用地を対象としてサンプリングを行う場合に付随するサンプリング誤差を、以下のように区分し、それぞれの大きさを推定することにより、必要な精度を得るためのサンプリング計画の基礎資料を得ようとするものである。

①インクリメント誤差 σ_i ： あるサンプル点の極めて近い距離内における変動、鉢試験における鉢内の変動やほ場試験で株の両側における変動(Increment間変動)。

②試験区内誤差 σ_p ： 同一試験区内におけるサンプリング点による変動、ほ場試験や坪刈調査後のサンプリングの際、 σ_i とともに考慮しなければならない変動(Sampling Points間変動)。

③ほ場内誤差 σ_B ： 一枚のほ場を水口部、中央部および水尻部に分けてサンプリングしたとき、

注) 「モニタリング」という言葉は、いろいろな意味で用いられているが、本稿では「制御または管理のための情報の獲得」の意味で用いる。すなわち、モニタリング結果により、その対象に働きかけるために計測することである。

それらの平均値の間の変動、ほ場試験ではブロック間変動として、試験結果の比較の際は除去できる(Blocks間変動)。また、これらの三つの区分間の変動の構造が明らかにされれば、ほ場試験の場合と同様に、各区分の平均効果は母数と考えることができる。

④ほ場間誤差 σ_f ：あるほ場団地の平均値を推定する場合に生ずるほ場平均値の間の変動。政令で定めるように2.5ヘクタールを推定の対象とする場合に考慮しなければならない。しかし、ほ場平均値の間に変量模型[18]を仮定することに無理がある場合には、ほ場間の差の原因を考慮してほ場を選定することにより、団地平均の推定精度を向上することができる。

⑤団地間誤差 σ_d ：ある地域または水系全体の平均値を推定する場合に考慮しなければならないが、通常このような変動は、ランダムな変動と考えるよりも、それぞれの団地に特有の値(母教)をもつと考えるほうが合理的であり、サンプリングの際には層(Strata)として取扱うべきである。

以上のように、土壌サンプリングに伴う誤差変動は、種々の段階に存在するので、分析結果を評価する際には、そのデータがどの段階の誤差をもつかを十分考慮しなければならない。

土壌サンプリングにおいては、上述の平面的な変動と共に、断面における層間の変動が存在するが、その変動は層間の性質の差を表わすものと考えられ、層を固定してそのなかでのサンプリング変動を考慮すべきであろう。

第3章において、上述の誤差変動の大きさを、いくつかの事例について推定し、必要な精度を得るために、どのような層別をすべきか、また、混合試料は、どの範囲から、何点を混合すべきかについて考究する。

1.5 土壌環境の評価手法

1.5.1 環境基準設定における問題点

作物環境の悪化を防止し、人間に安全な食物を供給するために、環境基準を設定し、土壌中の汚染物質の量を基準以下に維持することは、土壌汚染防止の基本である。現在までの土壌環境基準の設定の経緯と、土壌-作物の因果関係における問題点については、吉池[24]の報告で述べられている。しかし多くの変動要因をもつ生物現象を対象に環境基準を設定する場合、その基準により、人の健康や作物の収量が、どの程度の確率で保証されるかについて、十分な考慮が拂われているとは言えない。

竹内[25][26]は、許容基準の定め方として、汚染物質の量 x が増加すれば、人の非健康状態を表わす量 Y が増加する場合、 Y がある値 c を越えると人に危険をもたらすとき、 x が x_0 以下であれば、 Y が c を越える確率

$$P_r\{Y \geq c \mid x \leq x_0\} \quad (1.5)$$

が十分小さくなることをある信頼率で保証できるように定めるべきであると述べている。

土壌汚染の場合には、作物の収量 Y を問題とするときは式(1.5)は $Y \leq c$ となり、汚染物質が存

在しない、あるいは、無害な状態における収量 c 以下になる確率が十分小さいことが保証できる汚染物質の量 x_0 を求めることであり、また、収穫物中の有毒成分の含量を Y とすると、 Y がある含量 c 以上となる確率を一定値以下に保つ x の量 x_0 を定めることである。

多くの場合、 Y の x に対する 関係は、線形回帰式で表され

$$Y = \alpha + \beta x + \varepsilon \quad (1.6)$$

というモデルを仮定できる。ここで ε は平均 0、分散 σ^2 の正規分布に従うとする。何組かのデータ (Y_i, x_i) から、最小 2 乗法により、 α と β の推定値 a と b を求め

$$\hat{Y} = a + bx \quad (1.7)$$

により、 $Y=c$ のときの $x=x_0$ を

$$x_0 = (c - a) / b \quad (1.8)$$

より求め、この x_0 を基準値とすることがある。このとき x_0 における \hat{Y} の分布は、平均 $E[\hat{Y}] = c$ であるが、分散は、

$$V[\hat{Y}] = \left[\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum (x - \bar{x})^2} \right] \sigma^2 \quad (1.9)$$

であり、 x_0 を基準値とすれば \hat{Y} が c 以下になる確率は $1/2$ である。このとき、式 (1.5) の確率を一定値以下にするような基準の決定方法が与えられている。

このとき、標本データが § 1.3 および § 1.4 に述べたすべての条件を満たして得られたものであれば、式 (1.9) で安全を保証する適当な確率を与えて、基準を求めることができるが、データが同一試験室だけの測定結果であれば、当然第 2 章で明らかにする室間変動を考慮しなければならない。同様にサンプリングについても、サンプルを取り出した条件を考慮して、式 (1.9) が適用できるかどうかを決めなければならない。この点からも、分析誤差やサンプリング誤差の検討が重要である。

1.5.2 土壌環境モニタリングシステムの考え方

土壌モニタリングは、1 時間ごとの測定による常時監視が行われている大気環境のモニタリングと異なり、年 1 回しか測定されない場合が多い。また、調査地点数も少く、全農用地を対象に行われる「概況調査」は水田 1,000ha に 1 点、畑 2,000ha に 1 点の割合である。したがって、土壌環境の変化は、直接土壌を分析測定することにより追跡するよりも、作物生育 — 主として水稻の収量 — の低下により検出し、その変化の原因を究明するために土壌調査が行われるという場合が多かった。したがって、農業被害調査も土壌モニタリングシステムの一部となっており、重要な役割を果たしているといえる。

土壌汚染物質のうち、直接作物の生育収量に影響を与える Cu や As 等の重金属については、

作物によるモニタリングの効果は大きいですが、収量に対する影響は小さいが収穫物中の有毒成分の含量が高くなる Cd のような汚染物質のモニタリングは、直接土壌や作物体を分析しなければならない。また、農用地における汚染物質の増加を抑制するためには、作物体に反応が現れる以前に検出し、土壌中濃度を低下させるような制御を加える必要があろう。

以上のような観点から、作物環境のモニタリングの重要性は今後も変わることはなく、むしろ、より合理的なモニタリング・システムを構築する必要がある。本研究で構築しようとするモニタリング・システムの概要は以下のとおりである。

①全国農用地の層別：全国農用地を、利用形態、土壌分類学的知見、用水系、汚濁源等により層別する。層別の単位は、§1.4で述べたように、汚染の構造を考慮して決定する必要がある。

②各層より、調査対象とする団地を、必要な数だけ調査対象地として指定する。この場合も汚染の構造を知るための予備調査等が必要である。

③指定された団地について、さらに層別が可能ならば、いくつかの層に分割する。

④細分された各層より、調査対象農地をいくつか選定し、モニタリングポイントとして固定する。

⑤一枚の農地より、数点～数十点のサンプリングを行い Composite sample とする。このときは場内の変動に一定の傾向がある場合はその傾向を考慮して、ほ場内を層別する。

以上の調査は、毎年行うことが望ましいが、土壌の変化は急激でないので、隔年調査も考えられる。

このとき推定したい平均値の性質によっては、④の同一団地、同一層内のサンプルすべてを混合できるかも知れない。本研究においては、このようなシステムの構築の可能性と、そこで観測されるデータについて、その精度を推定し、必要なサンプル数を決定する。

1.6 本研究の構成

前節までに述べたような、土壌環境の計測と評価に関する問題点を解明するために、以下の各章で研究する内容は次の通りである。

第2章 土壌中の重金属の測定精度： 土壌分析に伴う各種の誤差の大きさを、特に公定法について明らかにし、全国的に共通の分析精度で土壌汚染の状況を議論するための基礎資料を準備する。

第3章 水田土壌のサンプリング誤差： 水田団地について、用水路の上流、中流、下流において、それぞれ何枚かの水田について、多くの地点で試料を採取し、水田土壌のサンプリングにおいて、各サンプリング単位の変動の大きさを評価し、必要精度を確保するための試料数の最適割当てを求め、混合試料の得失を論議する。

第4章 諏訪湖底質中の重金属の分布と測定精度： 長野県諏訪湖の4地点で、底質を採取し、底質の分析誤差と対比して、サンプリングによる変動を評価し、層別の方法と各層におけるサンプリング方法を明らかにする。

第5章 下水汚泥を施用した畑・園地土壌における重金属の分布： 畑土壌の分析誤差とサンプリング誤差を明らかにして畑土壌中の重金属モニタリング方式確立のための基礎資料を得る。

第6章 土壌モニタリングシステム確立に関する統計学的検討： 以上の研究結果を総合的に考察して、土壌環境モニタリングシステムの構築方法とそのシステムによる計測精度を明らかにするとともに、土壌環境変化の検出法を検討する。

第2章 水田土壌中の重金属の分析精度

2.1 目的

土壌中の重金属のうち、すでに環境基準が設定されているカドミウム、銅およびヒ素については、政令 [10][11][12] により、サンプリング方法と分析方法が定められている。その他の重金属に関しても、農林水産省 [29][30] や環境庁 [31] などで分析方法が定められている。これらの分析法は、方法間の偏りについては十分な検討が行われており、また、室内精度について検討されているものもあるが [6]、室間精度については定量的な検討はほとんど行われていない。

特定の重金属について、ただ一つの指定された試験室が、所定の方法で分析して環境基準と比較するという場合を除いて、通常行われているように、多くの試験室が分析した結果について、個々に環境基準と比較する場合には、試験室間の分析値のバラツキ、すなわち、室間精度を評価しなければ、一定の確率の下で、安全性を保証することができない。そこで、本章においては、土壌中の重金属の測定に関して公定法やそれに相当するいくつかの方法による分析値の変動の大きさを変動要因別に分解し、それぞれの大きさを評価する。この結果は土壌環境のモニタリングにおける評価方法の確立と環境基準の設定のために基本的な情報となるものである。

2.2 溶出法における分析精度

農用地土壌汚染対策地域の指定のための重金属の分析法は、政令によりカドミウムおよび銅については、0.1規定塩酸で溶出し、直接原子吸光分光光度計にかけて測定するものとされている [10][11]。ヒ素については、1規定塩酸で溶出し、微量ヒ素測定附属装置付きの原子吸光分光光度計により測定することが定められている [12]。これらの分析法のうち、室内・室間精度について検討されたものは、増島 [32] によるヒ素の分析精度以外には見当たらない。

本節においては、①溶出法における変動要因を解析し、②カドミウム、銅について、政令法による室内・室間許容差を推定する。次いで、③ヒ素について変動要因の解析と許容差の推定を行い、最後に④政令法による測定における標準試料の準備のため、0.1規定塩酸溶出法によるCd、Cu、ZnおよびPbについて、対標準試料許容差を求める。

2.2.1 実験1：溶出法における変動要因の解析

(1) 実験方法

溶出法における変動要因を明らかにするため、1972年12月、表2.1に示す因子と水準により、環境保全サンプリング研究会土壌分科会に参加している2試験室で、同一の実験が行われた。汚

表2. 1 実験1における因子と水準

因子名	因子記号	水準 1	水準 2	水準 3
1 溶出液	A	N/5 HCl	N/10 HCl	N/20 HCl
2 土壌：溶出液比	B	1 : 2.5	1 : 5	1 : 10
3 サンプル	C	汚染土 I (渡良瀬水口)	汚染土 II (渡良瀬水尻)	非汚染土 (鴻巣水田)
4 振り混ぜ時間	D	1.0時間	1.5時間	2.0時間
5 ブロック	R	1日目	2日目	3日目

わりつけ： L_{11} 直交表により、DとRを交絡させる。

染土 I は渡良瀬川の被害田の水口部より採取した試料であり、汚染土 II は同じ圃場の水尻部の試料である。溶出法において土壌の種類による溶出率の違いは、30℃程度では、低温の場合より小さくなるので [6]、本実験に供試した土壌による実験結果の適用範囲はわが国の水田土壌であればかなり広いと考えられる。

測定した成分は、Cd、Cu および Pb であり、溶出液をろ過後、直接原子吸光分光光度計により測定したものである。

(2) 実験結果の解析

i) Cd

Cd についての測定結果は、表2.2に示すとおりである。全データについて、 L_{11} 直交表の解析を行った結果、Dの水準間に有意差がなかったため、Dを無視して、サンプル別に2元配置の分散分析を行った。分散分析における誤差は試験室×処理交互作用となるため、サンプルごとに、9処理の試験室間差について等分散性を検討した。その結果、異常に大きい処理内分散は認められなかった。

試料別の分散分析の結果は表2.3に示すとおりであり、試験室間の分散のみが有意となった。ここで推定した誤差分散は、 $L \times A$ と $L \times B$ の2因子交互作用と $L \times A \times B$ の3因子交互作用をpoolしたものである。この実験では、 $L \times A \times B$ は室内誤差と考えてよく、 $L \times A$ や $L \times B$ は $L \times A \times B$ に比べて有意ではなく、塩酸濃度 (A) や溶出液の量 (B) が、試験室により偏った効果を示すとは云えないのでpoolして誤差分散の推定に用いた。

溶出液の濃度 (A) や土壌と溶出液との混合比 (B) は何れも有意とはならず、本実験に供した土壌と塩酸濃度および液量の範囲では、Cdの溶出率は安定していることを示した。

分析精度は、上述のように、室内精度は $L \times A$ 、 $L \times B$ および $L \times A \times B$ をpoolして推定し、室間精度は、2室のみではあるが、室間分散より推定した。その結果は、表2.3下段に示すように、室内精度の標準偏差は、汚染土では、0.25~0.24ppm であり、非汚染土では0.07ppm である。室間精度の標準偏差は、汚染土では0.39~0.32ppm で、室内精度の2倍以内であり、非汚染土でも0.11ppm で室内精度の2倍程度である。したがって、酸溶出法によるCdの測定の室内許容差は

表 2.2 実験1の結果 (Cd)

No	処理組合せ ¹⁾		L ₁	L ₂	計	差
	R=D	A B C				
1	1	1 1 1	2.75	3.15	5.90	-0.40
2	1	1 2 2	0.75	1.60	2.35	-0.85
3	1	1 3 3	0.30	0.44	0.74	-0.14
4	1	2 1 2	1.25	1.35	2.60	-0.10
5	1	2 2 3	0.10	0.34	0.44	-0.24
6	1	2 3 1	2.90	3.28	6.18	-0.38
7	1	3 1 3	0.22	0.26	0.48	-0.04
8	1	3 2 1	2.60	3.05	5.65	-0.45
9	1	3 3 2	1.40	1.48	2.88	-0.08
10	2	1 1 3	0.35	0.35	0.70	0.00
11	2	1 2 1	3.00	3.39	6.39	-0.39
12	2	1 3 2	1.20	1.58	2.78	-0.38
13	2	2 1 1	2.52	2.95	5.47	-0.43
14	2	2 2 2	0.75	1.53	2.28	-0.78
15	2	2 3 3	0.10	0.36	0.46	-0.26
16	2	3 1 2	0.95	1.08	2.03	-0.13
17	2	3 2 3	0.05	0.32	0.37	-0.27
18	2	3 3 1	2.60	3.29	5.89	-0.69
19	3	1 1 2	1.48	1.27	2.75	0.21
20	3	1 2 3	0.35	0.38	0.73	-0.03
21	3	1 3 1	2.55	3.71	6.26	-1.16
22	3	2 1 3	0.25	0.34	0.59	-0.09
23	3	2 2 1	2.70	2.50	5.20	0.20
24	3	2 3 2	1.20	1.62	2.82	-0.42
25	3	3 1 1	2.22	2.50	4.72	-0.28
26	3	3 2 2	1.05	1.34	2.39	-0.29
27	3	3 3 3	0.20	0.32	0.52	0.12
平	均		1.324	1.623	1.474	

1) 因子記号は、表2.1による。

非汚染土で0.19ppm, 汚染土で0.7ppm程度と推定された。室間許容差はその2倍以内であるが、これらの値は、2試験室によるものであり、より安定した推定値を求めるためにはさらに試験室を増して実験する必要がある。

ii) Cu

Cuについても、Cdと同様にDについては大きな差がなかったので、試料別に常異値の検討を

表 2.3 実験1：Cdによる解析結果

変 動 因	C ₁ 汚 染 土 I				C ₂ 汚 染 土 II				C ₃ 非 汚 染 土			
	自由度	分 散			自由度	分 散			自由度	分 散		
全 体	17				17				17			
処 理	8				8				8			
溶 出 液 (A)	2	0.235617			2	0.014689			2	0.031022		
土 ・ 液 比 (B)	2	0.209117			2	0.096422			2	0.002439		
A × B	4	0.071084			4	0.030139			4	0.002056		
試 験 室 (L) ¹⁾	1	0.880022** ¹⁾			1	0.441800*			1	0.078672		
誤 差 (e) ²⁾	8	0.063997			8	0.058100			8	0.004742		
処 理 平 均 ppm	B ₁ B ₂ B ₃ 平均				B ₁ B ₂ B ₃ 平均				B ₁ B ₂ B ₃ 平均			
A ₁	2.95	3.20	3.13	3.09	1.38	1.18	1.39	1.31	0.35	0.37	0.37	0.36
A ₂	2.74	2.60	3.09	2.81	1.30	1.14	1.41	1.28	0.30	0.22	0.27	0.25
A ₃	2.36	2.83	3.00	2.73	1.02	1.20	1.44	1.22	0.24	0.19	0.26	0.23
平均	2.68	2.87	3.07	2.870	1.23	1.17	1.41	1.271	0.30	0.26	0.29	0.279
分 散 成 分 σ_L^2	0.090669				0.042633				0.008214			
室 内 精 度	0.253ppm (8.8%)				0.241ppm (19.0%)				0.069ppm (24.7%)			
室 間 精 度 ⁴⁾ (CV)	0.393ppm (13.7%)				0.317ppm (25.0%)				0.114ppm (40.8%)			
室 内 許 容 差 ⁵⁾	0.701ppm				0.668ppm				0.191ppm			
室 間 許 容 差 ⁶⁾	1.089ppm				0.879ppm				0.316ppm			

注 1) *は5%、**は1%危険率で有意を示す。無印は有意差なし。以下の表、本文において同じ。

2) $E[V_L] = \sigma_e^2 + 9\sigma_L^2$

3) $\hat{\sigma}_e^2 = (S_{A \times L} + S_{B \times L} + S_{A \times B \times L}) / (f_{A \times L} + f_{B \times L} + f_{A \times B \times L})$ 但し S は平方和、f は自由度。

4) $\sqrt{\hat{\sigma}_e^2 + \hat{\sigma}_L^2}$

5) $2.772\hat{\sigma}_e$

6) $2.772\sqrt{\hat{\sigma}_e^2 + \hat{\sigma}_L^2}$

行い、実験No 2 が異常と判定されたので、室別の A×B 2 元表の値より L_i の値を欠測とし、誤差の自由度を1減じた。

分散分析の結果は表 2.4 に示すとおりで、Cu は Cd と異なり、溶出液の濃度 (A) とその土壌との混合比 (B) により、測定値が著しく変化し、塩酸濃度が高いほど Cu の値は高くなり、また、溶出液の量が多いほど高くなる。

この結果から、政令で定められている土壌10.0g に、50ml の0.1規定塩酸を加えるという条件は、厳密に守られないと、測定値の変動は大きくなると考えられる。

Cd と同様に考えて、室内精度と室間精度を推定し、それぞれの許容差を求めた。室内精度は、汚染土 I では19.7ppm (変動係数(CV)=5.9%)、汚染土 II では4.0ppm (CV=3.9%) であり、Cu 濃度が100ppm 以上では CV は小さい。これに対し、非汚染土では、平均11.8ppm で、室内精度は、2.27ppm (CV=19.3%) で、汚染土より標準偏差は小さいが、CV はかなり大きい。

室間精度は、汚染土 I は室内と同じであるが、汚染土 II では5.4ppm、非汚染土で2.6ppm であ

表 2.4 実験1 : Cuに関する解析結果

変 動 因	C ₁ 汚 染 土 I				C ₂ 汚 染 土 II				C ₃ 非 汚 染 土				
	自由度	分 散			自由度	分 散			自由度	分 散			
全 体	17				16				17				
処 理	8				8				8				
溶 出 液 (A)	2	66.846.65**			2	10.753.16**			2	152.3472*			
土 : 溶 比 (B)	2	47.780.80**			2	13.222.39**			2	89.1822*			
A × B	4	3.960.18**			4	263.73**			4	1.3322			
試 験 室 (L)	1	42.32			1	128.534**			1	18.8089			
誤 差 (e)	8	386.43			7	16.299			8	5.1552			
処 理 平 均 ppm		B ₁	B ₂	B ₃	平 均	B ₁	B ₂	B ₃	平 均	B ₁	B ₂	B ₃	平 均
A ₁		395	436	482	437	102.0	159.9	180.5	147.5	12.4	19.0	20.0	17.2
A ₂		222	366	428	337	49.2	103.1	156.8	103.0	7.3	12.3	13.7	11.1
A ₃		114	210	356	226	19.1	55.0	114.5	62.8	2.9	7.5	11.2	7.2
平均		243	336	422	333.7	56.7	106.0	150.6	104.43	7.5	12.9	15.0	11.79
分 散 成 分 σ _L ²		0.0				12.471				1.5171			
室 内 精 度 (CV)		19.7ppm (5.9%)				4.037ppm (3.9%)				2.27ppm (19.3%)			
室 間 精 度 (CV)		19.7ppm (5.9%)				5.364ppm (5.1%)				2.58ppm (21.9%)			
室 内 許 容 差		54.6ppm				11.19ppm				6.29ppm			
室 間 許 容 差		54.6ppm				14.87ppm				7.15ppm			

注) 表 2.3 に同じ。

り、通常の化学分析においては、室間精度は室内精度の3倍程度と考えられるので、本実験における室間変動は小さいと云える。したがって、室間許容差は汚染土 I で55ppm、汚染土 II では15ppm、非汚染土では7ppmであり、Cuの環境基準である125ppm程度の土壌の分析における室内許容差は、汚染土 II を参考にすれば、10~15ppm程度と推定される。この結果から、10%程度の濃度変化に関しては、サンプリングによる変動を別にすれば、政令法による分析で検出が可能である。

iii) Pb

Pb に関しては、環境基準が設定されていないので、政令で定められた公定法はない。農林水産省は、土壤環境基礎調査における Pb の溶出法として、1 規定の酢酸アンモニウムによる溶出後、直接原子吸光法により測定する方法を示している [30]。本実験では、Pb についても HCl による溶出で測定されているけれども、参考のため Cd と同様な解析を試みた。

解析結果を表 2.5 に示した。分散分析の結果では、Cu と同様に、溶出液の濃度や量により大きな差を示し、何れの試料においても、A₁B₃(N/5, 1:10) が最も高く、A₃B₁(N/20, 1:2.5) が最も低い。後者では、前者の 3~4% しか溶出されない。したがって、HCl 溶出による Pb の測定では、溶出条件の設定を厳密に定めなければ、データの比較可能性が失われるであろう。

表 2.5 実験1：Pbに関する解析結果

変 動 因	C ₁ 汚 染 土 I				C ₂ 汚 染 土 II				C ₃ 非 汚 染 土				
	自由 度 分 散				自由 度 分 散				自由 度 分 散				
全 体	17				16				17				
処 理	8				8				8				
溶 出 液 (A)	2	947.4428**			2	59.8428**			2	92.3362**			
土 : 液 比 (B)	2	564.3367**			2	86.4914**			2	38.0451**			
A × B	4	26.1896*			4	11.2914*			4	1.4261			
試 験 室 (L)	1	6.1718			1	0.1105			1	6.2540**			
誤 差 (e)	8	3.3817			7	0.5599			8	0.3240			
処 理 平 均	ppm	B ₁	B ₂	B ₃	平 均	B ₁	B ₂	B ₃	平 均	B ₁	B ₂	B ₃	平 均
A ₁		18.63	32.27	42.36	31.09	3.44	5.53	15.10	8.02	7.21	11.44	12.07	10.24
A ₂		3.50	13.58	26.42	14.59	1.10	3.12	8.24	4.15	2.39	5.05	8.09	5.17
A ₃		1.42	4.90	12.94	6.42	0.39	1.50	3.40	1.76	0.53	1.98	5.05	2.52
	平均	7.85	17.01	27.24	17.363	1.64	3.38	8.91	4.646	3.37	6.16	8.40	5.976
分 散 成 分	σ_i^2	0.3100				0.0				0.6589			
室 内 精 度	(CV)	1.84ppm (10.6%)				0.75ppm (15.8%)				0.57ppm (9.5%)			
室 間 精 度	(CV)	1.92ppm (21.2%)				0.75ppm (15.8%)				0.99ppm (16.6%)			
室 内 許 容 差		5.10ppm				2.07ppm				1.58ppm			
室 間 許 容 差		5.33ppm				2.07ppm				2.74ppm			

注) 表 2.3に同じ。

Cdと同様にして、室内、室間精度を推定し許容差を求めた結果、CuやCdに比べると室内・室間とも精度が悪い。室間許容差を求めると、平均濃度が、17ppmで許容差は5ppmであり、平均が4～6ppmでは許容差は2.0～2.7ppmである。Cuと比べると相対精度(変動係数)はやや大きい、非汚染土のCdのCVより小さい。

2.2.2 実験2：溶出法によるCdとCuの分析精度の推定

実験1の解析の結果、塩酸溶出法によるCdの測定は安定した方法であるが、Cuの測定については溶出条件による変動が大きいことが示された。この結果と、政令で定められている方法を考慮して、以下の標準的分析法を定め、その精度と許容差を求めた。

(1) 実験方法

実験は1974年8月に行われた。試料10.0gに30℃の0.1規定塩酸100mlを加え、水平振り混ぜ機で1時間振り混ぜ、直ちにろ過した液を直接原子吸光法により測定した。

試料は汚染土と非汚染土を用い、日をかえて4回繰り返した。参加試験室は10室であった。

表 2.6 溶出法の室内分散($\hat{\sigma}_w^2$)
—Cd—

試験室	汚染土	非汚染土
L_1	0.01923	0.000625
L_2	0.04357	0.001558
L_3	0.01303	0.000833
L_4	0.04563	0.002292
L_5	0.00417	0.000067
L_6	0.00729	0.000225
L_7	0.00000	0.000000
L_8	0.01283	—
L_9	0.00449	0.000000
L_{10}	0.06167	0.000158
計	0.21191	0.005758

(2) 解析結果

i) Cd

試験室ごとに4回繰り返して測定されているので、自由度3の誤差分散が室ごとに推定できる。Cdについて、試料別に室内分散を示すと表2.6のとおりである。表2.6で、汚染土については、室内分散($\hat{\sigma}_w^2$)の最大は、 L_{10} の0.06167であり、Cochranの検定

$$g = \frac{V_{\max}}{\sum_{i=1}^k V_i} = \frac{0.06167}{0.21191} = 0.2910 < g_{0.05}(10, 3) = 0.3733$$

で、有意とならないので、これらの分散を併合すれば、 $\hat{\sigma}_w^2 = 0.02119$ となる。同様に、非汚染土では、最大が L_4 の0.002292であり、 $g = 0.3981$ で $g_{0.05}(9, 3) = 0.4027$ より小さいので、(L_8 が欠測のため試験室数は9となる)、非汚染土においても等分散性が保たれているとして併合すれば、 $\hat{\sigma}_w^2 = 0.000640$ となる。

以上の検討の結果、実験に参加した10または9の試験室の間には、異常に大きい誤差変動を示す試験室はないので、Cdについての政令法における許容差を推定できると考えて、表2.7に示す分散分析を行った。

JIS Z 8402に従って、 $\hat{\sigma}_w^2$ と $\hat{\sigma}_b^2$ (JIS Z 8402では $\hat{\sigma}_b$ を準精度という)を求め、室内・室間精度を求めた。表2.7より、汚染土では平均が4.83ppmであり、その際の室内精度は0.15ppm、室間精度は0.47ppmであり、変動係数はそれぞれ、3.0%と9.7%で、測定値のバラツキに関しては標準化の進んだ分析法であるといえる。推定した精度による室内許容差は0.41ppm、室間許容差は1.30ppmであり、1点の分析値で30%程度のCd濃度の変化を検出できることになる。また、試験室の精度管理の上からもこの程度の許容差による管理は実行可能と考えられる。

非汚染土は、平均が0.24ppmと低濃度であるため、室内・室間精度は0.025ppmおよび0.077ppmと極めて小さいが、変動係数は、10%、および32%と大きくなった。しかし、Cdのバックグラウン

表 2.7 溶出法によるCdの分析精度

変 動 因	汚 染 土		非 汚 染 土		分散の期待値
	自由度	分散	自由度	分散	
室 間	9	0.811288	8	0.022050	$\sigma_w^2 + 4\sigma_s^2$
室 内	30	0.021188	27	0.000640	σ_w^2
分散成分 $\hat{\sigma}_s^2$	0.197525		0.00535		
室内精度 $\hat{\sigma}_w$ (CV)	0.146ppm (3.0%)		0.025ppm (10.4%)		
室内精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_s^2}$ (CV)	0.468ppm (9.7%)		0.077ppm (31.9%)		
室内許容差	0.405ppm		0.069ppm		
室間許容差	1.297ppm		0.213ppm		
平 均	4.832ppm		0.243ppm		

ド値を測定する場合、これ以上精度を向上させる必要性は小さく、室内許容差0.069ppm、室間許容差0.213ppmは、土壤環境のモニタリングにおいて、十分な精度であると考えられる。例えば、1点の分析値で、バックグラウンド値が2倍に増加すれば検出可能である。

以上の結果から、政令法における室内許容差は、バックグラウンド値で0.2ppm、汚染の進んだ土壤で1.3ppmと考えられるので、土壤汚染防止のためモニタリングにおける分析方法として、当分の間は、実用性は十分あると云える。

ii) Cu

Cuについても、Cdと同様に汚染土について10室、非汚染土について9室のデータが得られた。各試験室で日を変えて4回繰り返し測定が行われたので、室内分散の均一性を表2.8により検討した。

汚染土について、室内分散の最大は、 L_{10} の334.333であり、Cochranの検定で $g = 0.2999$ となり $\alpha = 0.05$ で等分散性は否定できない。非汚染土では最大は L_9 の0.2131であり、 $g = 0.3236$ で等分散性を否定できないので、試料ごとに全試験室を併合して分散分析を行った。

Cuについての分散分析の結果は表2.9に示すとおりである。汚染土の平均は522ppmで環境基準の3倍以上を示し、汚染の著しい土壤である。このような高濃度における室内・室間精度は、それぞれ10.6ppm、46.4ppmで、変動係数は2.0%、8.9%で、実験1の汚染土に比べ、室間はほぼ同じであるが、室内では精度が向上した。実験1では、室内精度の推定は繰り返し測定の結果ではなく、交互作用項を用いたため、室間精度の一部が推定値に加わっていると考えられる。室間精度は安定した値を示し、Cuに関し、実験1では、測定条件による変動が大きく、標準化を進める必要があると考えられたけれども、実験2と総合して考察すれば、政令法は安定した測定法と

表 2.8 溶出法の室内分散
—Cu—

試 験 室	汚 染 土	非 汚 染 土
L_1	206.250	0.000000
L_2	68.000	0.050625
L_3	223.333	0.213100
L_4	56.916	0.015833
L_5	25.333	0.187500
L_6	14.666	0.083333
L_7	66.666	0.020833
L_8	38.250	—
L_9	81.000	0.000000
L_{10}	334.333	0.087292
計	1,114.747	0.658516

云える。

非汚染土では、平均が 8.64ppm の土壤で室内精度 0.27ppm、室間精度 1.16ppm であり変動係数はそれぞれ、3%と13%である。実験1の非汚染土は、平均が11.8ppmで、室内精度は2.26ppm (CV19%)、室間精度2.58ppm (CV21.9%)であり、汚染土IIの精度と比べても、実験1の値が過大な推定値となっていると考えられる。しかし実験1の汚染土IIは実験2の非汚染土と同程度の精度を示した。

以上の結果から、政令法によるCuの分析精度は、変動係数で示すと、室内では汚染土で2~3%、非汚染土で3~7%、室間はその3倍程度であり、Cdと同様、精度のよい分析法と云え

表 2.9 溶出法によるCuの分析精度

変 動 因	汚 染 土		非 汚 染 土	
	自由度	分 散	自由度	分 散
室 間	9	8,287.7472	8	5,178.222
室 内	30	111.4750	27	0.073169
分散成分 σ_s^2		2,044.0681		1,276.263
室内精度 σ_w (CV)	10.56ppm (2.0%)		0.270ppm (3.1%)	
室間精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_s^2}$ (CV)	46.43ppm (8.9%)		1.162ppm (13.4%)	
室内許容差	29.27ppm		0.748ppm	
室間許容差	128.70ppm		3.221ppm	
平 均	522.3ppm		8.637ppm	

る。これらの精度より求めた室内許容差は、汚染土で30ppm、非汚染土で0.75ppmであり、室間許容差は、汚染土で129ppm、非汚染土で8.6ppmと推定される。これらの値は土壌モニタリングの精度として、実用的に十分であり、精度管理上も実行可能な値と考えられる。

2.2.3 実験3：溶出法による砒素の分析精度

農用地土壌の特定有害物質として砒素が追加されたのは、1975年であり、同時にサンプリング方法、分析方法が総理府令により定められた [12]。環境保全サンプリング研究会土壌分科会では、1975年、政令法における分析精度の検討と変動要因の解明のため共同実験を行った。その結果より、1規定塩酸溶出法による砒素の分析精度を検討する。

(1) 実験方法

実験は1975年8月に行われた。実験で取上げた因子と水準は表2.10に示すとおりである。これらの因子は、政令法では特に指定されていないが、測定精度に影響する可能性があるため、その水準を変えて分析精度を検討した。共同実験に参加した試験室は8室であった。

表 2.10 実験3の因子と水準

因子名	因子記号	水準 1	水準 2
1. 試料	S	非汚染土	汚染土
2. 振り混ぜ方向	E	水平	垂直
3. ろ液の処理	D	無処理	H ₂ O処理
4.* ろ過・測定の間隔	P	ろ過直後測定	1週間後
5. くりかえし	R	1	2

*) Pの水準はS₂についてのみ取上げる。

1 規定塩酸溶出 (30℃, 30分)、微量砒素測定付属装置つき原子吸光法。

表 2.11 溶出法によるAsの分析精度 (非汚染土)

	自由度	E ₁ D ₁	E ₁ D ₂	E ₂ D ₁	E ₂ D ₂	全体
室間分散	4	0.01313	0.04047	0.01994	0.07514	0.08563
室内分散	5	0.01447	0.02494	0.00706	0.02208	0.01714
平均	ppm	1.155	1.092	1.104	1.052	1.101
室内精度	$\hat{\sigma}_w$ ppm	0.120	0.158	0.084	0.149	0.131
CV%		10.4	14.5	7.6	14.1	11.9
室間精度	$\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_b^2}$ ppm	0.120	0.181	0.116	0.220	0.160
CV%		10.4	16.6	10.5	21.0	14.6
室内許容差 0.363ppm ; 室間許容差 0.444ppm						

(2) 実験結果の解析

解析は試料ごとに行い、 S_2 (汚染土) については、 P_1 (ろ過直後測定) と P_2 (1週間後測定) に分けて行った。異常値の検出は、処理ごとに繰り返し間の差について、室間の均一性を Cochran の検定により行い、さらに、処理効果についても均一性を検討した。これらの検定の結果、異常値が検出された試験室については以後の解析より除外した。

S_1 (非汚染土) については3室で異常値が検出されたので、これを除いた5室のデータについて解析した。処理ごとに分散分析を行い、室内・室間精度を推定した結果は表2.11に示すとおりである。

表2.11より、室間分散、室内分散とも、処理による差は認められず、本実験で取上げた因子については、その水準が変わっても、測定値の変動に与える影響は小さいと考えられる。

処理ごとの平均は、 E_1D_1 (水平振り混ぜ、ろ液無処理) が最も高く、 E_2D_2 (垂直振り混ぜ、 H_2O_2 処理) が最も低い、その差は有意ではない。処理により、室内・室間分散に差が認められなかった、全体を併合して精度を求めた結果、室内で0.13ppm (CV 11.9%)、室間で0.16ppm (CV 14.6%) であり、平均濃度1.10ppm の場合、室内許容差は0.36ppm、室間許容差は0.44ppm と推定される。

表 2.12 溶出法による A_s の分析精度 (汚染土)

(P_1 直後測定)	自由度	E_1D_1	E_1D_2	E_2D_1	E_2D_2	全体
室間分散	5	3.1833	1.0953	3.3175	3.5395	9.49233
室内分散	6	0.1117	0.7217	0.4458	1.0408	0.58000
平均 ppm		11.53	11.63	11.03	11.53	11.43
室内精度 σ_w ppm		0.334	0.850	0.668	1.020	0.762
〃 CV%		2.9	7.3	6.1	8.9	6.7
室間精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$ ppm		1.284	0.953	1.882	1.513	1.302
〃 CV%		11.1	8.2	17.1	13.1	11.4
室内許容差 2.112ppm ; 室間許容差 3.609ppm						
(P_2 1週間後測定)	自由度	E_1D_1	E_1D_2	E_2D_1	E_2D_2	全体
室間分散	5	1.0613	3.7573	1.5788	0.6068	7.05333
室内分散	6	0.9000	0.5000	1.2592	1.4092	3.27633
平均 ppm		11.37	11.17	10.64	10.33	10.88
室内精度 σ_w ppm		0.949	0.707	1.122	1.187	1.009
〃 CV%		8.3	6.3	10.5	11.5	9.3
室間精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$ ppm		0.990	1.459	1.191	11.187	1.140
〃 CV%		8.7	13.1	11.2	11.5	10.5

汚染土 (S_2) については P_1 (ろ過直後測定), P_2 (1週間後測定) 別に解析した。 S_1 と同様に異常値の有無を検討し, 異常と判定された2室を除いて解析した。その結果は表 2.12 に示すとおりであり, P_1 では, 室内分散は $E_1 D_1$ が 0.1117, $E_1 D_2$ が 1.0408 で F_{\max} は 9.3 であるが有意とは云えない。室間分散は, $E_1 D_2$ が最も小さいが, 有意ではない。また, 処理平均は 11.63~11.03 ppm で有意差は認められない。以上の結果から, 振り混ぜの方向や, H_2O_2 による有機物の除去などの操作は, 測定値の偏りやばらつきに大きな影響を与えなかったと考えられる。 P_2 における解析結果も, P_1 における場合と大差なく, ろ液の保存も1週間位では, 大きな影響はなかった。 P_1 の結果より, 平均濃度 11.4 ppm における許容差を求めると, 室内で 2.11 ppm, 室間で 3.61 ppm となった。

(3) 考 察

以上の結果は, 異常値を除いた後のデータについて解析したものであり, 分析技術的には, 異常値が発生する原因の追求が必要である。しかし, 何が異常値であるかを判断するためには, 室内・室間許容差について, 妥当な推定値を求める必要がある。

増島[32]は平均農度 12.07 ppm の汚染土について, 11 試験室による共同実験の結果より, 室内精度 0.811 ppm (CV 6.7%), 室間精度 1.807 ppm (CV 15.0%) であることを示し, 土壤中の As 濃度と精度の関係を調べた。著者は, 増島の好意により, 5 試料について原データを入力することができたので, 異常値を除いた場合について, 室内・室間精度を求めた結果, 表 2.13 に示すような値を得た。

表 2.13 N-HCl 溶出による As の分析精度

試 料	No.	No.1	No.15*	No.11	No.12	No.16*
平 均	ppm	118.2	48.03	12.07	6.384	1.409
室 内 精 度	ppm	3.82	2.254	0.810	0.464	0.086
	CV%	3.2	4.7	6.7	7.3	6.1
室 間 精 度	ppm	9.77	4.136	1.808	1.229	0.301
	CV%	8.3	8.6	15.0	19.2	21.4
室 内 許 容 差	ppm	10.59	6.25	2.25	1.29	0.238
室 間 許 容 差	ppm	27.08	11.46	5.01	3.41	0.834

参加室数=11, ただし*については10; 繰り返し数=2

本実験で求めた値と表 2.13 の値を比べると, バックグラウンドの分析では, 増島の場合が室内精度が小さく, 室間精度がやや大きい。平均濃度がほぼ等しい No.11 と表 2.12 のデータを比較すると増島の場合が室内・室間ともやや大きい, ほぼ似た値を示している。

以上の比較によっても本分析法の分析精度に関し、おおむね安定した数値が得られたので、政令法の許容差を次のように推定できる。

土壌中の濃度	室内許容差	室間許容差
非汚染土 (1~6.4ppm)	0.2~1.3ppm	0.4~3.4ppm
汚染土 (11~12ppm)	2.1~2.3ppm	3.6~5.0ppm

2.2.4 実験4：溶出法による土壌分析における標準試料の利用

(1) 目的

標準試料 (Standard Reference Materials) の定義または目的には、いくつかの立場がある [34]。本稿では、土壌モニタリングにおける重金属の分析値、特に政令法または公定法による分析値の室間精度の管理のために、標準試料を用いる場合の対標準試料許容差あるいは標準試料を政令法により分析した場合の保証限界を求める。

前項までに述べたように、室間精度は室内精度の2~3倍であり、測定値の精度を向上させるためには、同一試料について何か所かの試験室で分析すれば、精度のよい値が得られる。しかし、土壌モニタリングにおける分析では、分析点数が多く、2か所以上の試験室で分析することは、実際には不可能である。したがって、モニタリングデータの精度を向上させるためには、室間精度の向上が必要である。

室間精度は、試験室の主効果 (標準液のわずかなズレ等によりすべての測定値が他の試験室の値と平行的に違う部分) と室×試料の交互作用効果 (ある試験室で特定の試料について高いあるいは低い値を出す部分) により構成されるが、前項までに述べたように、室×試料の交互作用は、室内誤差と同程度のことが多く、試験室の主効果による部分を減少することにより室間精度の向上が期待できる。

本項では、環境保全サンプリング研究会土壌分科会が、政令法または公定法により分析する場合の室ごとの偏りの補正のために利用することができる標準試料作成を目的に行った共同実験 [36] の結果を解析した。

(2) 材料と方法

標準試料として備えなければならない性質のうち、重要なものは、①小分けした瓶間の変動が小さいこと。このためには縮分の際に十分混合することはもちろんであるが、材料全体が均質であることが望ましい。②長期間の使用に耐えるだけの量を確保すること。ここで問題としている土壌モニタリングのための標準試料としては、全国の試験室で10年間程度は分析値と比較し得だけの量が必要である。したがって、③保存性がよいことが、必要条件となるが、保存性については風乾土壌を密閉容器で冷蔵することにより解決できる。

問題は均質な土壌を多量に採取することであるが、本実験では汚染物質としての重金属が一定

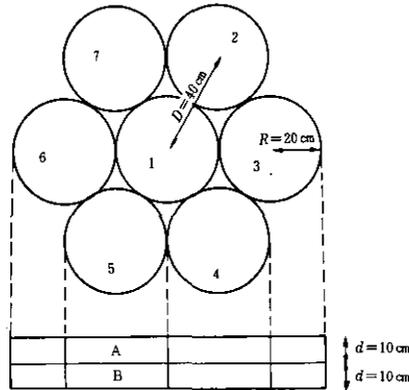


図 2.1 サンプルング方法

数字はインクリメント番号

A：表層、B：下層

の水準で含まれ、かつ洪水による沖積土である渡良瀬遊水池の土壌を使用することとした。

サンプルングは、1981年5月27日に、群馬県藤岡市郊外の渡良瀬遊水池で行った。現地はヨシが密生していたので、直径2mの円形に刈取り、リターや地表に近い根を取除いて水平とし、図2.1に示すように直径40cmの円を7個画き、各円について、地表より10cmまでを試料Aとし、その下10cmを試料Bとして採取しそれぞれをインクリメントとした。

採取後直ちに6mmのふるいを通して、根や小石を除き、ビニール袋に入れて持ち帰った。その後の調製は農事試験場で行った。各インクリメントごとに、風乾し、ゴム栓でつぶして2mmのふるいを通した。

共同実験は2回に分けて行われた。第1回はインクリメント間の変動を明らかにするため、各インクリメントより、約50gの試料1点ずつを、共同実験に参加した7試験室に分けた。各試験室では、政令法に従って、0.1N-HCl溶出—原子吸光法により、日を変えて2回繰り返し測定を行った。

測定項目は、Cd、Cu、ZnおよびPbであった。CdとCuの分析法は政令で定められたとおりであり、Znは環境基準はないが、農林水産省で、土壤環境基礎調査で用いられる方法である。Pbについては、同調査では、1N-酢酸アンモン溶出液を用いているが、ここでは参考のため0.1N-HCl溶出液について直接原子吸光法により測定した。

第2回実験は、標準試料の保証値(Certified values)を決定する目的で、試料A、B別に各インクリメントを十分混合して、Aについては約0.6mm、Bについては0.2mmの篩を通して、瓶間の変動をできるだけ小さくするよう配慮し、参加7試験室にそれぞれ4瓶ずつを配付した。各試験室では第1回と同様に2回繰り返し測定を行った。

表 2.14 室内誤差分散の均一性の検討

試験室	Cd		Cu		Zn		Pb		
	平均	分散	平均	分散	平均	分散	平均	分散	
試料 A	L_1	0.526	0.000129	91.14	8.0964	16.18	1.1036	9.02	0.01377
	L_2	1.054	0.047514	97.47	14.3329	32.03	0.5314	12.19	0.21286
	L_3	0.461	0.000243	82.74	7.6829	13.55	0.2800	7.54	0.19575
	L_4	0.544	0.000421	87.76	11.1879	16.76	1.3936	9.39	0.05904
	L_5	0.506	0.000757	92.89	4.2679	16.79	0.2271	9.14	0.24179
	L_6	0.490	0.000329	87.53	2.8829	14.30	1.0029	8.17	0.06401
	L_7	0.439	0.002157	91.10	21.0829	14.12	1.3021	7.84	0.31482
	平均(計)	0.574	0.051550	90.06	69.5338	17.68	5.8407	9.04	1.10204
試料 B	L_1	0.151	0.0	51.71	2.2857	8.46	0.26376	7.55	0.03055
	L_2	1.135	0.013650	56.03	6.8029	18.21	0.08071	9.50	0.09339
	L_3	0.118	0.000107	45.86	6.8514	6.93	0.31474	6.27	0.23903
	L_4	0.174	0.000271	50.37	5.3786	9.53	1.12759	7.97	0.05322
	L_5	0.139	0.000550	54.04	1.3393	8.74	0.07125	7.90	0.03286
	L_6	0.129	0.000957	48.86	2.4029	7.55	1.30094	7.24	0.05535
	L_7	0.104	0.000307	47.54	1.5979	7.82	0.08071	6.90	0.17982
	平均(計)	0.279	0.015842	50.63	26.6587	9.61	3.23970	7.62	0.68422

注) **は1%水準, *は5%水準で有意。

(3) 実験結果の解析

i) インクリメント間変動について

7 試験室より報告されたデータについて、まず、室内誤差の等分散性を検討した結果を表2.14

表 2.15 インクリメント間の分散分析表

変 動 因	Cd		Cu		Zn		Pb		
	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散	
試料 A 室内	インクリメント I	6	0.098097	6	776.7945	6	52.60472	6	5.768616
	室 間 $L(I)$	35	0.003795	42	51.1990	35	5.13852	42	4.924151
	$(L$	5	0.021698	6	304.2795	5	29.60506	6	33.780685
	$L \times I$	30	0.000811	36	9.0190	30	1.06077	36	0.114728
室 内 w	42	0.000673	49	9.9334	42	0.88488	49	0.157434	
試料 B 室内	インクリメント I	6	0.004011	6	409.1810	6	200.91469	6	0.820692
	室 間 $L(I)$	35	0.001501	42	28.7653	35	3.36598	42	2.149929
	$(L$	5	0.008724	6	180.7955	5	12.07764	6	14.548101
	$L \times I$	30	0.000297	36	3.4270	30	1.91404	36	0.083567
室 内 w	42	0.000365	49	3.8084	42	0.52650	49	0.097746	

に示した。等分散性の検定はCochranの検定により、各項目、試料別に、表の下段に示す合計と最大分散の比を求めた。その結果、Cdについては、 L_2 が試料A、Bとも有意となったので、以後の解析より除外した。

Znに関しては、 L_2 が試料A、Bとも平均値に関して異常と判定されたので、除外した。Znの室内分散は試料Bの L_6 で5%有意となったが、Bの L_4 やAの L_4 、 L_7 等の室内分散と大差ないので除外しなかった。

CuとPbについては異常値はなく、全データを解析に用いた。

以上の検討を行った後のデータについて分散分析を行った結果を表2.15に示した。

表2.15において、室間分散は2通りの方法で推定した。第1は、この実験をインクリメント(I)一試検室(L(I))一室内繰り返し(w)の枝分れ分類とする方法であり、このときの分散の期待値は

$$\left. \begin{aligned} E[V_i] &= \sigma^2 + r\sigma_b^2 + r l \sigma_l^2 \\ E[V_{L(i)}] &= \sigma^2 + r\sigma_b^2 \\ E[V_w] &= \sigma^2 \end{aligned} \right\} (2.1)$$

ただし、 r は各室における繰り返し数、 l は室数

となり、これより各分散成分の推定値が求められる。

表 2.16 各段における精度の推定

項 目		Cd	Cu	Zn	Pb
試料A	総平均 ppm (l =室数)	0.494 ($l=6$)	90.009 ($l=7$)	15.28 ($l=6$)	9.04 ($l=7$)
	分散成分				
	室内 σ_w^2 (%)	0.000673 (0.7)	9.9334 (12.1)	0.88488 (12.7)	0.15743 (6.1)
	室間 σ_b^2 (%)	0.003794 (3.7)	20.6328 (25.0)	2.12682 (30.5)	2.38336 (91.6)
	インクリメント σ_l^2 (%)	0.098097 (95.6)	51.8282 (62.9)	3.95552 (56.8)	0.06032 (2.3)
	精 度 ppm				
	室内 σ_w (CV%)	0.0259 (5.3)	3.152 (3.5)	0.941 (6.2)	0.397 (4.4)
	室間 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$ (CV%)	0.0668 (13.5)	5.529 (6.1)	1.735 (11.4)	1.594 (17.6)
	インクリメント $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_l^2}$ (CV%)	0.3203 (64.8)	9.077 (10.1)	2.640 (17.3)	2.601 (28.8)
	試料B	総平均 ppm (l =室数)	0.136 ($l=6$)	50.63 ($l=7$)	8.17 ($l=6$)
分散成分					
室内 σ_w^2 (%)		0.000365 (32.0)	3.8084 (7.2)	0.52650 (2.9)	0.097746 (8.7)
室間 σ_b^2 (%)		0.000568 (49.7)	12.4785 (29.2)	1.22027 (6.7)	1.026091 (91.3)
インクリメント σ_l^2 (%)		0.000209 (18.3)	27.1725 (63.6)	16.58339 (90.4)	0.0 (0.0)
精 度 ppm					
室内 σ_w (CV%)		0.0191 (14.0)	1.755 (3.5)	0.726 (8.9)	0.313 (4.1)
室間 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$ (CV%)		0.0305 (22.5)	3.944 (7.8)	1.322 (16.2)	1.060 (13.9)
インクリメント $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_l^2}$ (CV%)		0.0338 (24.8)	6.537 (15.3)	4.281 (52.4)	1.060 (13.9)

第2の方法は、インクリメント(I)と試験室(L)の因子をもつ繰り返しのある2元配置としての解析である。すなわち S_{Ll} を S_L と $S_{L \times I}$ に分解する方法である。このように $L(I)$ の平方和を分解したのは、室間変動がL自体の主効果によるものか、 $L \times I$ 交互作用によるものかを見るためである。その結果、L間分散は極めて大きい、 $L \times I$ 交互作用による分散は小さく、室内分散と同じ程度であることが判る。

式(2.1)により求めた分散成分の推定値、および、各段における精度を表2.16に示した。CdおよびCuについて、室内・室間精度は表2.7(18ページ)および表2.9(19ページ)とほぼ同じ値を示し、この方法による精度は、Cdでは平均濃度が0.5ppmの土壌で室内は5%、室間は10%程度であり、非汚染土では、室内10~15%、室間20~30%である。Cuでは、100ppm程度の土壌の分析で室内3%、室間は10%以下である。Znについては、A(平均15ppm)、B(平均8ppm)とも、相対精度(CV%)はCuより大きい。PbはCVで見るとCuとZnの間である。

表2.16で、試料による平均値の差が大きいCdやCuでは、Aのインクリメント間の分散成分が大きく、A、B間の差が小さいPbでは室間の分散成分がインクリメント間より大きい。この結果から考えると、灌漑水による汚染の進んだ土壌では、たかだか数10cmの距離でも、インクリメント間差が室間差を上廻ることがあるので、サンプリング点数を多くして、混合試料を作ることにより精度の向上が期待できるが、反面混合試料作成の際の縮分方法に十分注意が必要であると云える。

インクリメント間変動が大きいので、各インクリメントに濃度の偏りがあるかどうかを見るために、インクリメントの平均値を表2.17に示した。

表2.17では、A試料(表層)のNo.3でCd、ZnおよびPbが高濃度を示し、Cuは、No.5でA、Bとも高い。この原因は洪水中の汚染物質の拡散の状態によることも考えられるが、年次の異なる洪水で沈澱したと見られるA、B層で似た動きを示す場合もあるので微地形の影響も考えられる。何れにせよ因果関係は不明であるので、サンプリングの際にはランダムな変動と考えて取扱わざるを得ない。

表 2.17 インクリメント平均 ppm

インクリメント	Cd		Cu		Zn		Pb	
	A	B	A	B	A	B	A	B
No.1	0.46	0.12	85.6	△42.9	15.2	△6.2	△8.3	△7.2
2	0.46	0.14	△80.7	48.4	15.7	6.9	8.5	7.3
3	*0.70	*0.16	82.9	51.3	*19.6	6.5	*10.2	8.0
4	0.45	△0.11	95.4	55.4	15.0	6.3	9.1	*8.0
5	△0.45	0.15	*101.4	*58.2	△13.4	*17.4	9.3	7.9
6	0.45	0.14	95.1	52.6	13.5	6.5	9.2	7.8
7	0.50	0.15	90.6	45.5	14.5	7.5	8.5	7.2
平均	0.494	0.136	90.09	50.63	15.28	8.17	9.04	7.62

注) *: 最大値, △: 最小値

表 2.18 標準試料の保証値確定のための室内精度の検討

試験室	Cd		Cu		Zn		Pb		
	平均	平方和	平均	平方和	平均	平方和	平均	平方和	
試料 A (0.6mm)	L_1	0.549	0.00115	83.0	5.4375	13.7	0.0306	8.76	0.7750
	L_2	0.594	0.00045	90.4	11.7500	16.4	0.2300	9.56	0.6350
	L_3	0.530	0.01860	85.5	7.0150	13.5	1.1750	8.94	0.6795
	L_4	0.553	0.04830**	81.7	9.9900	12.6	0.2100	8.36	0.1677
	L_5	0.523	0.00090	81.2	2.4900	13.2	0.1550	8.37	0.0645
	L_6	0.534	0.00035	86.2	15.3750	15.0	0.0	9.00	0.0
	L_7	0.505	0.01010	82.1	5.0050	11.8	4.5450**	9.04	0.1812
平均(計)	0.541	0.07985	84.29	57.0625	13.75	6.3456	8.86	2.5029	
試料 B (0.2mm)	L_1	0.123	0.00260	43.1	0.7025	7.06	0.07755	7.22	0.0812
	L_2	0.183	0.00010	49.8	2.2500	9.04	0.18375	8.07	0.2538
	L_3	0.139	0.00865	45.4	1.5950	7.18	0.68470	7.59	0.6592
	L_4	0.139	0.00525	45.0	5.2300	6.53	0.23305	6.82	0.0207
	L_5	0.142	0.00050	42.2	1.1700	6.82	0.05025	6.90	0.1773
	L_6	0.149	0.00005	45.6	1.5000	8.16	0.09130	7.50	0.0
	L_7	0.155	0.00190	42.4	25.4000**	6.19	0.55960	7.67	0.7262
平均(計)	0.147	0.01905	44.77	37.8475	7.28	1.88020	7.39	1.9184	

ii) 対標準試料許容差の確定

本試料は、公定法における室間精度の管理のために考えられているのであるから、一般の標準試料におけるように、方法間の片寄りの吟味のために、真値（第1章で述べた Scientific true value）を追求することは省略できる。したがって、第2回共同実験においては、公定法による期待値の推定と推定値の変動の大きさを求めることを目的とした。

以上の考え方に立てば、公定法による期待値の信頼区間がJISで定義する対標準試料許容差に相当すると云える。JISの規定では、標準試料は真値が既知としているが、本稿では、標準試料の平均もまたSampleより推定すると云う立場をとる。

参加7試験室の室内精度を表 2.18によって検討した結果、Cdでは試料Aで L_4 が、Cuでは試料Bで L_7 が、Znでは試料Aで L_7 が異常と判定された。Pbでは異常な分散は検出されなかった。

異常と判定された試験室のデータを除外して分散分析を行った結果は、表2.19に示すとおりである。この分散分析は、式(2.1)に示したモデルと異なり、試験室一室内サンプル(瓶)一繰り返しの順で枝分れとなっている。何故なら、 L_1 に配付した4個のサンプルと L_2 のそれとの間には対応関係は考えられないからである。したがって、表 2.15におけるように、 $L \times S$ 交互作用は計算できない。

各分散の期待値は、式(2.1)と順序が変わり、

表 2.19 保証値確定のための分析

変 動 因	Cd		Cu		Zn		Pb	
	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散
試 料 A								
室 間 L	5	0.007407	6	86.214524	5	15.447708	6	1.405388
室内サンプル S(L)	18	0.002470	21	1.372560	18	0.127436	21	0.052506
室 内 w	24	0.001315	28	2.037946	24	0.075025	28	0.089389
試 料 B								
室 間 L	6	0.002779	5	55.701833	6	7.870331	6	1.594498
室内サンプル S(L)	21	0.000060	18	0.373056	21	0.037550	21	0.050060
室 内 w	28	0.000680	24	0.518646	28	0.067150	28	0.068518

$$\left. \begin{aligned}
 E[V_L] &= \sigma_w^2 + r\sigma_s^2 + rn\sigma_0^2 \\
 E[V_{S(L)}] &= \sigma_w^2 + r\sigma_s^2 \\
 E[V_w] &= \sigma_w^2
 \end{aligned} \right\} (2.2)$$

ただし、 r は繰返し数、 n はサンプル数

となる。表 2.19で見るとサンプル間分散は室内分散と同程度かまたは小さく、縮分誤差は、無視できる位小さい。これに対し、室間分散は極めて大きく、精度管理のためには、室間の偏りを取除くことが極めて重要であることを示している。

室間変動の大きさを室内と比較し、さらに、一つのサンプル(瓶)を、ある試験室で分析したときの精度を求めため、表 2.20に分散成分と標準試料の許容限界(母平均の信頼区間)を示した。

室内・室間精度に関しては、表 2.16 とほぼ同様な傾向を示すが、同一濃度のサンプルを使用しているため、表 2.16 では室間変動として σ_0^2 に含めた $I \times L$ 交互作用は、表 2.20 では存在しないので、サンプル変動(多くの場合推定できなかった)を含んだ室間精度は、A、B ともに小さくなっている。

表 2.20より、この標準試料Aを1回分析した場合、その値がCdで0.637~0.441 ppmの間であれば、その試験室の精度は統計的管理下にあると言える。これより外れる場合は、何らかの異常があると考えられるので、分析装置や手順を検討しなければならない。

多くの場合、1個の測定値でこのような検討を行うことは少く、2個以上のデータにより行うので σ_w^2 や σ_s^2 が1/2以下になり、より精度の高い管理が可能となる。

(4) 溶出条件による室間精度の変動

第2回実験においては、溶出温度や振り混ぜ機の振幅と回数も調査した。その結果は、政令で定められているように、恒温水平振り混ぜ機によるものはなく、溶出温度は最低26℃から最高33℃までであった。また、ひ素については、振幅と回数は、10cm、100回/分と定められているが、本共同

表 2.20 本試料を標準試料とする場合の許容限界(保証値)

項 目		Cd	Cu	Zn	Pb
試料 A	総平均 ppm (l=室数)	0.539 (l=6)	84.29 (l=7)	14.06 (l=6)	8.86 (l=7)
	分散成分				
	室内 σ_w^2	0.001315	2.037946	0.075025	0.089389
	サンプル σ_s^2	0.000578	0.0	0.026206	0.0
	室間 σ_b^2	0.000617	10.522072	1.915034	0.164500
	精 度 ppm				
	室内 σ_w (CV%)	0.0363 (6.7)	1.428 (1.7)	0.274 (1.9)	0.299 (3.4)
	サンプル $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_s^2}$ (CV%)	0.0435 (8.1)	1.428 (1.7)	0.318 (2.2)	0.299 (3.4)
	室間 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_s^2 + \sigma_b^2}$ (CV%)	0.0501 (9.3)	3.544 (4.2)	1.420 (10.1)	0.504 (5.7)
	対標準試料許容限界 上限~下限 $\pm 1.96\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_s^2 + \sigma_b^2}$ ppm	0.637~0.441	91.24~77.34	16.84~11.28	9.85~7.87
試料 B	総平均 ppm (l=室数)	0.147 (l=7)	45.17 (l=6)	7.82 (l=7)	7.39 (l=7)
	分散成分				
	室内 σ_w^2	0.000680	0.518846	0.067150	0.068518
	サンプル σ_s^2	0.0	0.0	0.0	0.0
	室間 σ_b^2	0.000262	6.897898	0.975398	0.190748
	精 度 ppm				
	室内 σ_w (CV%)	0.0261 (17.7)	0.720 (1.6)	0.259 (3.6)	0.262 (3.5)
	サンプル $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_s^2}$ (CV%)	0.0261 (17.7)	0.720 (1.6)	0.259 (3.6)	0.262 (3.5)
	室間 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_s^2 + \sigma_b^2}$ (CV%)	0.0307 (20.9)	2.723 (6.0)	1.021 (14.0)	0.509 (6.9)
	対標準試料許容限界 上限~下限 $\pm 1.96\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_s^2 + \sigma_b^2}$ ppm	0.207~0.087	50.51~39.83	9.28~ 5.28	8.39~ 6.39

実験で用いられている振幅は 5 cm~10cm の間にあり、回数は 100~260 回/分の間にあった。

このような溶出条件が、室間精度に影響すると考えられるので、7 室の 2 回繰り返しのデータを用いて重回帰分析を行い、各成分別に予測残差平方和を最小にするという基準で最良回帰式 [37]

表 2.21 溶出条件による室間精度の補正(最良回帰式による)

項 目	Cd		Cu		Zn		Pb		
	試料 A	試料 B	試料 A	試料 B	試料 A	試料 B	試料 A	試料 B	
説明	温度	0.0079*	0.0046**	1.4667**	1.0054**	0.7814**	0.5036**	0.1887**	0.1891**
変 数	振 幅	—	—	—	—	0.2713**	0.1645**	—	—
	回 数	—	—	—	—	0.0053**	0.0033**	—	—
	定 数	0.3143	0.0145	42.0733	15.8272	-11.5652	-8.9369	3.4304	1.9493
決定係数 R^2	0.077	0.124	0.769	0.554	0.727	0.748	0.638	0.616	
自由度調整済 R^{*2}	0.060	0.108	0.764	0.546	0.711	0.734	0.631	0.609	
自由度 2 重調整 R^{**2}	0.044	0.092	0.760	0.538	0.696	0.719	0.625	0.602	

注) **は 1%, *は 5% 有意水準を示す。

を求めた。

その結果は、表2.21に示すとおりであり、Cdは温度のみ有意となったが、寄与率は、8～12%で、回帰係数も小さく、§2.2.1で述べたように、溶出条件に関して安定した結果を示した。

Cuは、温度により大きな影響を受け、室間分散（繰り返しにより温度が異なる場合は、室内分散の一部も含まれる）の50～70%が溶出温度により決定されている。

Znはすべての溶出条件に敏感で、室間変動の70%以上が、この三つの条件で決定される。

Pbは、Cuと同様に温度のみが大きな影響を与えている。

以上の結果は、表2.16や表2.20において、Znについての分析精度が他の成分より大きいことの原因の一つとなっているものと考えられるので、溶出条件の標準化は、室間精度の管理上極めて重要である。

現実のモニタリングにおいて、溶出条件の標準化が困難な場合は、液温の測定等の補助データによる補正方法を公的に確立する必要がある。

2.3 酸分解法における分析精度

土壌中の重金属の全量測定法として、酸分解法が指定されている[29][30][31]。これらの分析法は農林水産省や環境庁において、土壌汚染対策調査で用いることが指定されているものであるから、公定法に準ずるものである。したがって、酸分解法による重金属測定の精度を明らかにすることは、土壌環境モニタリング方法を検討するために基本的な問題である。

本節では、環境保全サンプリング研究会土壌分科会が行った共同実験の結果より、酸分解法における分析精度を推定する。

酸分解法による重金属の定量法は全量測定とは異なるが、分解に用いる酸の種類や土壌の種類による違いについては渋谷ら[6]により検討されている。本節においては水田土壌（沖積土）についてバラツキの程度を明らかにするもので、カタヨリについては議論しない。

2.3.1 実験5：硝酸・過塩素酸分解法の分析精度

(1) 実験方法

実験は1971年10～12月に行われた。供試土壌は、A. 群馬県安中市（Cd、Zn汚染、Sandy

表 2.22 実験5の因子と水準

因子	因子記号	水準 1	水準 2	水準 3
試料	S	A (Cd, Zn汚染)	B (Cu, Zn汚染)	C (非汚染)
分析法	M	ADDC-MIBK抽出	ジチゾンクロロホルム抽出	(溶出法) ^{注)}
試料粒度	D	1mm以下	2mm以下	—
反復	R	1	2	—

注) 実験では溶出法も同時に行ったが、ここでの解析は分解法について行う。

Loam), B. 群馬県太田市 (Cu, Zn汚染, Sandy Loam) および C. 埼玉県鴻巣市 (非汚染, Clay Loam) のいずれも水田土壌である。分解法は農林省法[29]に準じたが, 同一分解液を用いて Pb の測定も行ったので, 硫酸は使用しなかった。

本実験における因子と水準は, 表 2.22 に示すとおりである。共同実験に参加した試験室は 6 室であった。

(2) 結果の解析

本実験では, 同一分解液より, Cd, Cu, Zn および Pb の 4 成分を測定した。試料により, これらの重金属の含量は大きく異なり, また分析法 (抽出剤) によっても精度が変化すると考えられるので, 試料別, 分析法別に室内精度を検討し, 異常と判定された試験室を除いて分散分析を行い, 室内・室間精度を推定した。

Cd について, 試料 A, ADDC 抽出の原データは, 表 2.23 のとおりである。表の下段には繰り返しの差 ($R_1 - R_2$) を示した。R 管理図における $D_4\bar{R}$ (上方管理限界)[33] は 2.61 となり, $|R_1 - R_2|$ が最大の L_2 の D_1 でも 2.36 であるので, $D_4\bar{R}$ では, L_2 が異常とは云えない。しかし, 試験室ごとに室内分散を求めると, L_2 は

$$S_w = (2.36^2 + 2.33^2) / 2$$

$$V_w = S_w / 2 = 2.7496 \text{ (自由度 2)}$$

となり, Cochran の検定では, $g = 0.7340$ で, $\alpha = 0.01$ で有意である。したがって, L_2 では他の試験室と異なる何らかの変動要因が存在したものと考え, この分析法における精度の推定は, L_2 のデータを除外して行うこととする。 L_2 除去後は Cochran の検定では異常を検出しなかった。

表 2.23 試料 A—ADDC 抽出における Cd のデータ

処 理		L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6	平 均
D_1	R_1	6.34	6.61	6.86	6.65	7.69	7.04	7.108
	R_2	6.35	8.97	7.92	6.34	6.75	7.69	
D_2	R_1	6.35	6.34	6.60	6.34	7.45	7.03	6.938
	R_2	6.35	8.67	7.59	6.39	6.80	7.35	
平 均		6.35	7.65	7.24	6.45	7.17	7.28	7.023
$R_1 - R_2$	D_1	-0.01	-2.36	-1.06	-0.22	0.94	-0.65	$ \bar{R} $
	D_2	0.00	-2.33	-0.99	-0.05	0.65	-0.32	0.798

$$D_4\bar{R} = 3.27 \times 0.798 = 2.609$$

上と同様な検討を他の試料・分析法についても行い, 異常と判定された試験室を除いて分散分析を行った。分散の期待値は,

表 2.24 Cdについての分散分析表と精度の推定

変 動 因	$S_1 - M_1$		$S_2 - M_2$		$S_3 - M_3$		$S_4 - M_4$		$S_5 - M_5$		$S_6 - M_6$	
	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散
試 験 室 L	4	0.839570	5	0.922370**	3	0.451042*	3	0.399123**	4	0.008258	3	0.064440**
繰 返 し $R(L)$	5	0.385025**	6	0.025680	4	0.056313	4	0.014731	5	0.005770**	4	0.006856
粒 度 D	1	0.108045*	1	0.000817	1	0.046225	1	0.010563	1	0.002000	1	0.000306
誤 差 e	9	0.013006	11	0.127680	7	0.032282	7	0.015378	9	0.001278	7	0.003649
総 平 均 ppm	6.899		6.453		5.921		6.128		0.431		0.446	
D_1 平 均	6.972		6.447		5.975		6.103		0.441		0.441	
D_2 平 均	6.825		6.458		5.868		6.154		0.421		0.450	
平行精度 $\hat{\sigma}_e$ ppm	0.114 (1.7%)		0.357 (5.5%)		0.180 (3.0%)		0.124 (2.0%)		0.0357 (8.3%)		0.0604 (13.6%)	
室内精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_e^2 + \hat{\sigma}_R^2}$	0.446 (6.5%)		0.210 (3.6%)		0.0594 (13.8%)		0.0725 (16.3%)		0.1402 (31.5%)			
室間精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_e^2 + \hat{\sigma}_R^2 + \hat{\sigma}_D^2}$	0.559 (8.1%)		0.378 (6.4%)		0.334 (5.4%)		0.0644 (14.9%)		0.2010		0.3886	
室内許容差	1.235		0.990		0.582		0.344		0.1647		0.2010	
室間許容差	1.548		1.583		1.048		0.926		0.1785		0.3886	

注) 1) () 内はCV% ; 2) *は5%、**は1%水準で有意となることを示す。

$$\left. \begin{aligned}
 \text{試 験 室 : } E[V_i] &= \sigma_e^2 + 2\sigma_R^2 + 4\sigma_L^2 \\
 \text{繰 り 返 し : } E[V_{R(L)}] &= \sigma_e^2 + 2\sigma_R^2 \\
 \text{粒 度 : } E[V_D] &= \sigma_e^2 + 2 \times l \times \sigma_D^2 \\
 \text{誤 差 : } E[V_e] &= \sigma_e^2
 \end{aligned} \right\} (2.3)$$

ただし l は試験室数

となる。

誤差分散 V_e は、 $L \times D$ 、 $R \times D$ 、 $L \times R \times D$ の3種の交互作用をpoolしたものであり、これらの内容から、平行精度と同じ誤差要因と考えることができる。分散分析の結果より、式(2.3)に従って、分散成分を求め、室内(繰り返し)精度を推定し、それぞれ許容差を求めた。その結果は、表2.24に示すとおりである。

表2.24によれば、粒度 D の効果は、試料A、ADDC抽出の場合のみ有意であり、 D_1 (1mm) が D_2 (2mm) に比べて0.5ppm高い。これは安中土壌では粒径により分解の程度が異なることを示しているが、その差は小さい。

抽出剤については、試料AではADDCが高く、試料Bではジチゾンが高い。したがって、抽出剤による偏りは認められず、試料×抽出剤の交互作用が存在するものと考えられる。

試料別に分析精度を検討すれば、試料A (S_1) は、平均値が高く、かつ分析精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_e^2 + \hat{\sigma}_R^2}$ 、 $\sqrt{\hat{\sigma}_e^2 + \hat{\sigma}_R^2 + \hat{\sigma}_D^2}$ も大きい。

抽出剤別では、室内(繰り返し)精度はジチゾン抽出がやや小さいが、室間精度は大差なく、室間許容差は1.5~1.6ppmと推定される。試料B (S_2) は、異常を示した2室を除いたためか、試料Aに比べて、約1/2の精度となり室内許容差は0.5ppm、室間許容差は1.0ppmであり抽出剤による

表 2.25 Cuについての分散分析表と精度の推定

変 動 因	$S_1 - M_1$		$S_2 - M_2$		$S_3 - M_3$		$S_4 - M_4$		$S_5 - M_5$		$S_6 - M_6$	
	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散
試 験 室 L	5	267.9640**	5	184.0507**	5	58264.97**	5	80915.67**	5	55.7518	4	980.2743**
繰 返 し R(L)	6	60.1742**	6	11.1375**	6	988.83	6	2819.75	4	30.4515*	5	31.6835
粒 度 D	1	2.6667	1	1.7067	1	1261.50	1	1980.17	1	10.5125	1	22.2600
誤 差 e	11	7.0776	11	6.6176	11	1211.50	11	1020.98	9	7.0614	9	32.9816
総 平 均 ppm	76.57		71.09		1196.6		1108.4		44.15		47.76	
D_1 平 均	76.91		71.36		1189.3		1117.5		44.87		46.70	
D_2 平 均	76.24		70.83		1203.8		1099.3		43.42		48.81	
平行精度 σ_p ppm	2.660 (3.5%)		2.572 (3.6%)		34.81 (2.9%)		31.95 (2.9%)		2.657 (6.0%)		5.743 (12.0%)	
室内精度 $\sqrt{\sigma_e^2 + \sigma_D^2}$	5.799 (7.6%)		2.980 (4.2%)		"		43.82 (4.0%)		4.331 (9.8%)		"	
室間精度 $\sqrt{\sigma_e^2 + \sigma_D^2 + \sigma_L^2}$	9.251 (12.1%)		7.218 (10.2%)		124.40 (10.4%)		146.44 (13.2%)		5.008 (11.3%)		16.426 (34.4%)	
室内許容差	16.06		8.26		96.5		121.5		12.01		15.92	
室間許容差	25.64		20.01		344.8		405.9		13.88		45.53	

注) 表2.24に同じ

差は小さい。試料C (S_3)は、バックグラウンド値のためCVは大きいですが、室内許容差は0.2ppm、室間許容差はADDCで、0.2ppm、ジチゾンで0.4ppm程度である。

以上の結果から、本分析法において、標準化が十分行われると、室内精度のCVは汚染土で3~6%、非汚染土で14~16%であり、室間精度は、汚染土で10%以下、非汚染土で15~30%であり、溶出法に比べて、汚染土の室内精度が2倍程度となったが、他はほぼ同程度であり、安定した精度をもっているといえる。

Cuについても、Cdと同様に室内誤差分散を検討したが、試料C (S_3)で1室が両抽出剤とも異常を示したのみであった。Cdと同様に、分散分析を行って、分散成分を求め、室内・室間精度を推定した結果は表2.25に示すとおりである。

表2.25より、Cuについては、いずれの試料においても粒度による差は認められない。また、試料A、Bでは、ADDC抽出が、ジチゾン抽出より高い値を示したが、試料Cではジチゾンが高い値を示した。分析精度は極端な汚染土である試料Bでは、室内精度のCVは3~4%で、室間精度のCVは10~13%であり、ジチゾンがやや大きい値を示したが、実用的には十分な精度と云える。許容差は室内で100~120ppm、室間で350~400ppmであるので、1点の分析値の変動はかなり大きい。試料Aは平均77ppmであり、全量でも溶出法による値で定められた環境基準以下であるが、この場合の分析精度は室内で7.6%~4.2%でADDCが大きく、室間でも12~10%である。許容差は室内で16~8ppm、室間で26~20ppmでありジチゾン抽出で精度が小さい。しかし、変動係数では、高濃度の試料Bと同程度である。試料Cはバックグラウンド値であるが、室内精度で10~12%、室間精度では11~30%を示し、ジチゾンで誤差が大きい。ジチゾンで特に室間精度が大きいのは、分析方法の標準化がADDCによる抽出より難しい面があることを示している。

Znについても、Cdと同様に室内誤差分散の検討を行ったが、室内誤差分散で異常を示すもの

表 2.26 Znについての分散分析表と精度の推定

変 動 因	$S_1 - M_1$		$S_1 - M_2$		$S_2 - M_1$		$S_2 - M_2$		$S_3 - M_1$		$S_3 - M_2$	
	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散
試 験 室 L	4	8790.58	3	3786.06	4	4126.20	3	9286.92	3	449.3225	3	905.1667
繰 返 し R(L)	5	24191.70**	4	2153.56**	5	4301.65	4	1577.25	4	854.3725	4	337.1250
粒 度 D	1	1843.20	1	0.56	1	530.45	1	784.00	1	1.3225	1	12.2500
誤 差 e	9	395.98	7	43.71	7	1852.10	7	1159.14	7	52.0939	7	63.6786
総 平 均 ppm	725.9		731.9		880.7		886.1		135.7		137.5	
D_1 平 均	735.5		731.8		875.5		879.1		136.0		136.6	
D_2 平 均	716.3		732.1		885.8		893.1		135.4		138.4	
平行精度 σ_e ppm	19.90 (2.7%)		6.61 (0.9%)		43.04 (4.9%)		34.05 (3.8%)		7.22 (5.3%)		7.98 (5.8%)	
室内精度 $\sqrt{\sigma_e^2 + \sigma_L^2}$	110.88 (15.3%)		33.15 (4.5%)		55.47 (6.3%)		36.99 (4.2%)		21.29 (15.7%)		14.16 (10.3%)	
室間精度 $\sqrt{\sigma_e^2 + \sigma_D^2 + \sigma_R^2}$	307.4		91.9		153.8		102.5		59.0		39.3	
室内許容差	307.4		91.9		153.8		102.5		59.0		39.3	
室間許容差	307.4		105.9		153.8		159.1		59.0		51.3	

注) 表2.24に同じ

が多く、すべてのケースで1~2室を除外したがそれでもR(L)の分散が大きい場合が多い。Cdと同様な解析を行った結果は表2.26に示すとおりである。これによれば、試料Aでは、繰り返しによる分散が大きく、また、ADDCによる抽出では、室間分散より室内の繰り返しによる変動が大きい。Znは他の重金属に比べて、土壌中の含量が高く、非汚染土でも130ppm以上であり、Cdにおけるように、検出限界に近い含量での測定ではないため、濃度によるCVの変動は小さい。ADDCがジチゾンに比べて室内精度 $\sqrt{\sigma_e^2 + \sigma_L^2}$ はやや大きく、かつ、分析値も低い傾向がある。室間精度は

表 2.27 Pbについての分散分析表と精度の推定

変 動 因	$S_1 - M_1$		$S_1 - M_2$		$S_2 - M_1$		$S_2 - M_2$		$S_3 - M_1$		$S_3 - M_2$	
	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散	自由度	分 散
試 験 室 L	4	60.8493	4	148.2558	4	272.5683	3	393.1117*	3	7.4105	3	70.2823*
繰 返 し R(L)	5	107.8110**	5	36.4415	5	84.7350**	4	32.7338**	4	13.7588	4	6.8206
粒 度 D	1	29.2800	1	26.2205	1	15.1380	1	6.5025	1	0.0025	1	7.9806
誤 差 e	9	8.3209	9	15.3394	9	7.1780	7	3.2782	7	6.0111	7	6.3663
総 平 均 ppm	60.17		54.39		105.26		101.1		24.55		22.13	
D_1 平 均	58.96		53.24		106.13		100.5		24.56		21.43	
D_2 平 均	61.38		55.53		104.39		101.7		24.54		22.84	
平行精度 σ_e ppm	2.885 (4.8%)		3.917 (7.2%)		2.679 (2.5%)		1.81 (1.8%)		2.452 (10.0%)		2.523 (11.4%)	
室内精度 $\sqrt{\sigma_e^2 + \sigma_L^2}$	7.620 (12.7%)		5.088 (9.4%)		6.779 (6.4%)		4.24 (4.2%)		3.144 (12.8%)		2.568 (11.6%)	
室間精度 $\sqrt{\sigma_e^2 + \sigma_D^2 + \sigma_R^2}$	21.12		14.10		18.79		11.8		8.72		7.12	
室内許容差	21.12		14.10		18.79		11.8		8.72		7.12	
室間許容差	21.12		20.34		26.72		28.8		8.72		13.14	

注) 表2.24に同じ

ADDCで6～15%，ジチゾンで5～13%程度であり，室間許容差はADDCで汚染土150～300ppm，非汚染土60ppmであり，ジチゾンでは，汚染土で100～150ppm，非汚染土50ppmである。

Pbについても同様な解析を行った結果を，表2.27に示した。Pbの測定値においても，粒度による差は有意でなく，繰り返しRの分散が大きい点はZnと似ている。しかし，Znと反対に，ADDCがジチゾンよりやや高い値を示した。また，分析精度も室間ではジチゾンがやや大きい場合が多いが，ほとんど変わらず，汚染土で10～13%，非汚染土で13～20%である。

以上の解析結果より，硝酸・過塩素酸分解後に，ADDCまたはジチゾンにより，重金属を抽出して測定する場合，CdとCuについては室内精度，室間精度とも安定しており，何れの抽出剤を用いても，実用的に安定した分析値を得ることができるが，ZnとPbについては室内精度に異常を示す試験室が多く，かつ，繰り返しによる変動も大きい。室間精度は15%以内で，室内精度に比べて小さく，両者の関係は通常分析精度が，室間が室内の2～3倍であるのに比べると傾向を異にしている。この点から考えると，酸分解法に関しては，標準化の余地があり，とくに室内繰り返し精度の安定を考えなければならない。安定化が進むまでは，特にZn, Pbに関しては，室内の繰り返し測定の変動が大きいので，2回以上の繰り返し測定を行うことにより，酸分解法による重金属の分析精度を室内で5%以下，室間で10%以下に保つことは可能であると考えられる。

2.3.2 実験6：公定法によるCdとCuの分析精度

(1) 実験方法

前項において，酸分解法における分析精度を検討して，この分析法の許容差を求めた。しかし，分解に硫酸を用いない点や，異常な値を示す試験室が出現するなどの問題があるので，前記土壤

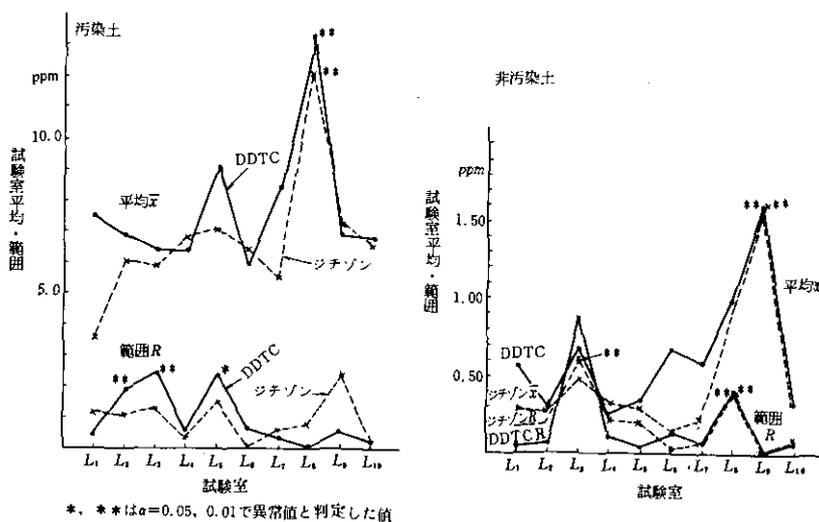


図2.2 Cdの試験室別平均と範囲($\bar{x}-R$ 管理図)

分科会では、土壌中の重金属の標準的な分析法として、硫酸・硝酸・過塩素酸により分解後、①DDTC-MIBKで抽出する方法と、同じ分解液より、②ジチゾン-MIBK液で抽出する方法について、分析精度を確認するために共同実験を行った。

実験は1974年秋に、10試験室が参加して行われた。供試土壌は汚染土、非汚染土の2試料とし、繰り返しは日を変えて4回行った。

(2) 結果の解析

Cd: 試料別に試験室ごとの平均と範囲(Range)を示すと、図2.2のとおりである。汚染土では、DDTCの範囲で、 L_2 , L_3 および L_5 が異常に大きい値を示し、Cochranの検定によって、これらは異常と判定された。室内精度に関して異常値を除去した後、平均値について、Grubbsの検定を行った。その結果DDTCでは、 L_3 が、ジチゾンでは、 L_1 と L_5 が異常と判定された。

非汚染土についても、上と同様な検討を行った結果、DDTC、ジチゾンの両方とも、 L_3 , L_8 , L_9 の3室が室内精度または平均値で異常と判定された。

分析方法の標準化のためには、このような異常を生ずる原因を追求し、分析手順の細部に亘って標準化が必要である。しかし本実験の目的は、公定法における室内・室間精度について、安定した推定値を得て、許容差を確定し、土壌モニタリングにおける分析精度の統計的管理に必要な情報を得ることであるので、ここでは、異常と判定された試験室を除外したデータについて解析を行った。

分散分析は、試料別、分析法別に行ったので、データの総数は室数 $l \times$ 繰り返し数 r である。分散の期待値は、JIS Z 8402に従って、

$$\left. \begin{aligned} E[V_b] &= \sigma_w^2 + 4\sigma_b^2 \\ E[V_w] &= \sigma_w^2 \end{aligned} \right\} (2.4)$$

であり、室内分散は繰り返し測定によるものであるもので、室内精度はJISの σ_{w_2} に相当する。

表2.28 酸分解法における許容差(Cd)

試料 抽出剤	汚 染 土		非 汚 染 土	
	DDTC	ジチゾン	DDTC	ジチゾン
変 動 因	自由度 分 散	自由度 分 散	自由度 分 散	自由度 分 散
試 験 室 b	5 2.914010	6 1.221340	6 0.118320	6 0.016262
室 内 w	18 0.046308	21 0.181649	21 0.001265	21 0.002501
総 平 均 ppm	7.020	6.354	0.420	0.255
室内精度 σ_w (CV%)	0.215 (3.1%)	0.426 (6.7%)	0.0356 (8.5%)	0.0500 (19.6%)
室間精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$ (CV%)	0.874 (12.4%)	0.665 (10.5%)	0.1747 (41.6%)	0.0771 (32.0%)
室内許容差 ppm	0.596	1.181	0.099	0.139
室間許容差 σ	2.423	1.843	0.484	0.214

分散の期待値より室内・室間精度を求め、許容差を推定した結果は、表2.28に示すとおりである。表より、汚染土、非汚染土ともにDDTCがジチゾンより高い値を示し、前項の表2.24（33ページ）におけるADDCとジチゾンの差より、大きな差を示し、とくに、非汚染土でジチゾンが著しく低い値を示す試験室が多かった。

分析精度に関しては、室内精度(σ_w)は、DDTCはジチゾンより小さく、平均が6~7 ppmの汚染土でDDTCがCV 3%に対し、ジチゾンは6%以上となり、非汚染土(平均0.3~0.4 ppm)では9%と20%であるが、室間準精度(σ_b^2)はジチゾンが小さく、室間精度($\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$)ではジチゾンが小さくなった。

以上の結果と、表2.24の結果を総合すれば、酸分解法によるCdの許容差は、平均が5~7 ppmの土壌ではDDTC抽出で室内許容差は0.5~1.0 ppm、室間許容差は1.5~2.4 ppmであるので、同一試料について室内繰り返し測定値の差が1 ppm以上、2室間の測定値の差が2.4 ppmを超える場合は、分析工程のチェックが必要である。

非汚染土のCd含量は1 ppm以下であり、本研究で用いた平均0.5 ppm程度の土壌ででは、室内許容差は0.2 ppm以下、室間許容差は0.5 ppm以下である。この結果から考えると、非汚染土において、Cdの蓄積が進行しているかどうかを判定するための分析においては後に第6章で論ずるような統計学的取扱いが必要である。

Cu: Cdと同様な方法により、室内、室間の異常値を検出し、異常を検出した試験室は、分析精度の推定より除外した。除外した試験室は、図2.3に示すように、汚染土で L_3 、 L_6 （ジチゾンのみ）、 L_7 （DDTCのみ）および L_9 （ジチゾンのみ）の4室であり、非汚染土についても同じ試験室を除外した。このように、異常値が特定の試験室に集中することは、本実験で検討した分析法の標準化が不十分であるというよりも、異常を生じた試験室においては一般的な分析操作の標準化が

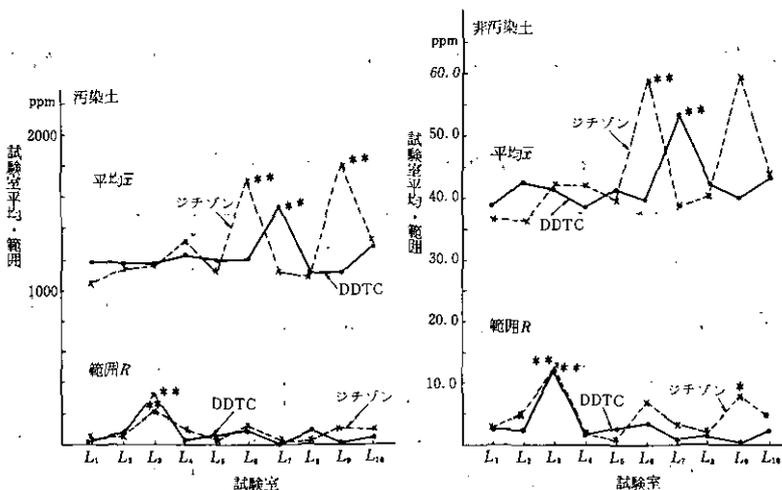


図2.3 Cuの試験室別平均と範囲($\bar{x}-R$)管理図

遅れているためと考えられる。したがって、分析精度の推定はこれらの試験室のデータを除外することが妥当であるといえる。

分散分析の結果より、式(2.4)によって、分散成分を推定し、室内・室間精度と許容差を求めた結果は、表2.29に示すとおりである。

Cuについても、DDTCによる測定値が、ジチゾンによる値よりも高いが、その程度はCdにおけるより小さい。分析精度は、DDTCと、ジチゾンで大きな差はないが、後者が、やや大きく、とくに汚染土の室間精度はジチゾンが大きい。しかし、その場合でも、室間精度のCVは10%であり、土壌中の重金属の分析法として十分な精度を示している。

汚染土(平均1,000ppm以上)における許容差は、室内繰り返しの場合、80ppm、室間許容差は200~300ppmであるので、2室間の測定値の差は、30%以下になるよう管理すべきである。非汚染土(平均40ppm)では、室内許容差は3~4ppm、室間許容差は6~8ppmと考えられるので、わが国の水田土壌(11~120ppm、平均32ppm[33])のモニタリングにおいて、同一試料について室内繰り返し測定値の差は3ppm以内、2室間の差は8ppm以内で管理すべきである。

表2.29 酸分解法における許容差(Cu)

変 動 因	試 料 抽 出 剤	汚 染 土		非 汚 染 土					
		DDTC	ジチゾン	DDTC	ジチゾン				
		自由度	分散	自由度	分散				
試 験 室	b	7	12967.77	6	50814.70	7	13.5328	6	31.1520
室 内	w	24	807.10	21	869.27	24	1.0841	21	1.9561
総平均	ppm		1173.7		1150.0		40.81		39.65
室内精度	$\hat{\sigma}_w$ (CV%)		28.41 (2.4%)		29.48 (2.6%)		1.041 (2.6%)		1.399 (3.5%)
室間精度	$\sqrt{\frac{\sigma_b^2 + \sigma_w^2}{b}}$ (CV%)		62.03 (5.3%)		115.57 (10.0%)		2.048 (5.0%)		3.042 (7.7%)
室内許容差	ppm		78.8		81.7		2.89		3.88
室間許容差	ppm		171.9		320.4		5.68		8.43

2.3.3 実験7：酸分解法による土壌分析における標準試料の利用

(1) 実験方法

本章前節(§2.2.4 23ページ)において、溶出法による土壌分析の統計的管理のため、標準試料の利用について論じた。本項では、同一試料を用いて、酸分解法における標準試料の作成の可能性を検討し、酸分解法による土壌分析の統計的管理法を確立するため、前出の土壌分科会で行った共同実験の結果を解析する[36]。

実験は§2.2.4と同時にわれ、溶出法による測定に用いた、表層4点、下層4点、計8点の試料について、5試験室が2回繰り返し測定を行った。測定した成分は、Cd、CuおよびZnである。分析方法は、前項実験6で行った方法による。すなわち、硫酸・硝酸・過塩素酸分解後DDTC-MIBKで抽出し、原子吸光法で測定した。

(2) 実験結果の解析

共同実験の結果、5試験室において、試料A(表層)、試料B(下層)ごとに、4試料を2回繰返し測定を行ったデータが得られた。これらのデータについて、成分ごとに、繰返し精度、試料間変動および試験室平均を検討するため、Cdについては図2.4に、Cuについては図2.5に、Znについては図2.6に $\bar{x}-R$ 管理図を示した。

Cdについては、図2.4より、平均と比べて繰返しの差が大きく、この傾向は試料Bで著しい。これは、Cdは極めて低濃度であるため相対的に分析誤差が大きくなったためである。試料Aでは L_3 が他の試験室より繰返しの差が大きく表2.30に示すように、Cochranの検定で有意になった。試

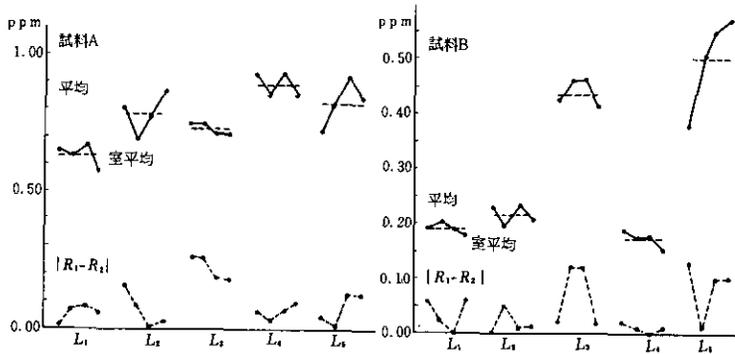


図2.4 酸分解法におけるCdの $\bar{x}-R$ 管理図

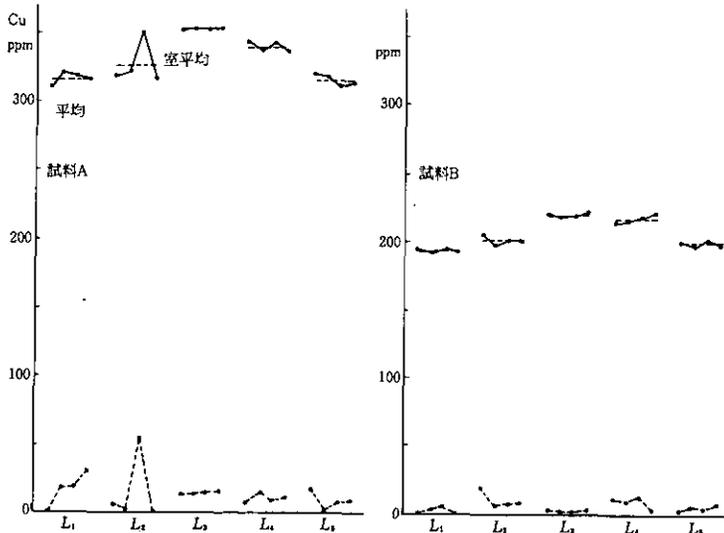


図2.5 酸分解法におけるCuの $\bar{x}-R$ 管理図

料Bでは、 L_5 において、試料間の差が大きく、試料間変動が有意に大きい。 L_5 を除くと L_3 の平均は L_1 , L_2 , および L_4 に比べて大きく、Grubbsの検定で有意である。以上の検討の結果、Cdについての解析では、試料Aでは、 L_1 , L_2 , L_4 , L_5 の4試験室、試料Bでは、 L_1 , L_2 , L_4 の3室のデータを使用した。

Cuについては、図2.5によれば、試料Aは特に高濃度であり、試料Bも環境基準より高い。したがって、繰り返しの差も相対的には小さいが、試料Aで L_2 は繰り返し、試料間とも大きい変動を示した。室内試料間分散は、表2.30に示すように、 L_2 が有意に大きいので、解析より除外する。試料Bは、繰り返し、試料間とも分散の大きさは各試験室間で有意な違いはない。

Znは、図2.6によれば、Cuと同様な傾向を示し、繰り返し、試料間の変動は、各室とも大きな違いがなく、表2.30でも有意となる試験室はなかったので全データを用いて分析精度を推定した。

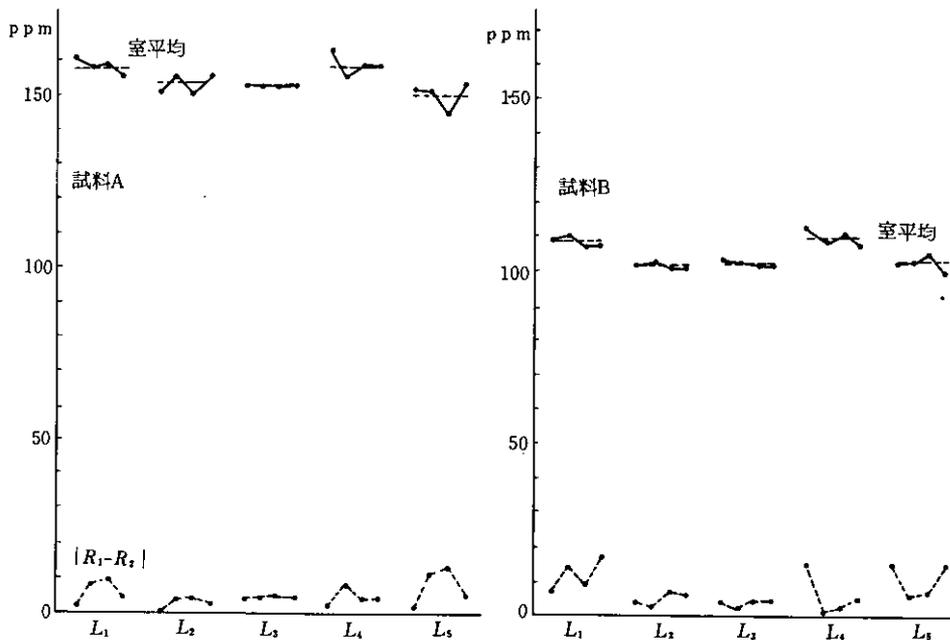


図2.6 酸分解法におけるZnの \bar{x} -R管理図

以上の吟味の結果、異常を検出した試験室を除いて、分散分析を行った。分散の期待値は式(2.2) (29ページ)に示す通りであり、これより、分散成分の推定値を求めた。その結果は、表2.31に示すとおりである。分散成分の推定値より、室内・室間精度を求め、さらに、この試料の平均値の信頼区間(許容限界)を求めた。ここで用いた分析法の標準化に問題がなく、かつ推定に用いたデータ数が十分であれば、この値は保証値となるべきものであるが、前述のように、本共同実験の結果においてもいくつかの異常な値を示す試験室が存在し、推定に用いた室数も3~5であ

表 2.30 室内分散の均一性の検討

成分	試験室	試料 A			試料 B		
		平均	試料間	繰返し	平均	試料間	繰返し
Cd	L ₁	ppm			ppm		
		0.628	0.010850	0.007500	0.190	0.000400	0.003800
		0.784	0.031338	0.047250	0.216	0.002238*	0.001350
		0.730	0.003200	0.100000	0.435*	0.005000	0.014800
		0.893	0.012850	0.009700	0.175	0.001300	0.000300
		0.825	0.042700	0.016500	0.500	0.046100**	0.180500
計 (総平均)	0.772	0.100938	0.180950	0.303	0.055038	0.038750	
Cu	L ₁	316.3	113.500	774.00	193.0	13.000	23.000
		327.1	1508.220**	1515.44	201.2	41.680	270.800
		352.8	5.500	366.00	219.6	5.375	10.500
		341.1	66.375	252.50	217.0	76.000	228.000
		316.6	106.375	217.50	198.5	13.000	55.000
		計 (総平均)	330.8	1799.970	3125.44	205.9	149.055
Zn	L ₁	157.3	80.5000	81.0000	108.5	7.0000	299.0000
		153.9	32.1048	18.6912	101.8	3.4048	49.0240
		153.0	0.0000	32.0000	102.4	1.3750	28.5000
		158.8	53.5000	50.0000	109.9	31.3750	127.5000
		150.3	93.5000	158.0000	102.7	24.3400	273.3200
		計 (総平均)	154.6	256.6048	339.6912	105.0	67.4948

注) *, **は $\alpha=0.05, 0.01$ で等分散性が否定されることを示す。

表 2.31 酸分解法における標準試料の許容差

項	目	Cd	Cu	Zn	
試料 A	総平均	ppm 0.782	331.7	154.6	
	分散成分	室内	σ_w^2 0.0050594	100.6250	16.9846
		サンプル	σ_s^2 0.0015427	0.0	0.1612
		室間	σ_b^2 0.0011626	320.0521	9.3791
	精度室内	$\hat{\sigma}_w$ (CV%)	0.0711 (9.1%)	10.03 (3.0%)	4.12 (2.7%)
		室間	$\sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_s^2}$ (CV%)	0.1292 (16.5%)	20.51 (6.2%)
	標準試料精度	$\sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_s^2 + \sigma_w^2}$ (CV%)	0.1350 (17.3%)	20.51 (6.2%)	5.15 (3.3%)
	同上許容限界 (上限~下限)		1.047~0.517	371.9~291.5	164.7~144.5
	試料 B	総平均	ppm 0.194	205.9	105.0
		分散成分	室内	σ_w^2 0.0004542	29.3650
サンプル			σ_s^2 0.0	0.0	0.0
室間			σ_b^2 0.0003792	135.0393	9.8719
精度室内		$\hat{\sigma}_w$ (CV%)	0.0213 (11.0%)	5.42 (2.6%)	6.23 (5.9%)
		室間	$\sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_s^2}$ (CV%)	0.0289 (14.9%)	12.82 (6.2%)
標準試料精度		$\sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_s^2 + \sigma_w^2}$ (CV%)	0.0289 (14.9%)	12.82 (6.2%)	6.98 (6.6%)
同上許容限界 (上限~下限)			0.251~0.137	231.0~180.8	118.7~91.3

るので、保証値として確定するために、今後データの蓄積を計る必要がある。

以上の条件の下で、各成分ごとに、分析精度と許容限界を推定すると以下の通りである。

Cd：試料Aの室内精度は、9.1%、室間精度は16.5%であり、溶出法に比べると、精度は悪いが、前項で推定した精度（表2.28の非汚染土）に比べると、小さく、試料Bでは、室内11%、室間15%で溶出法より精度がよい。これらの結果から酸分解法によるCdの分析精度は、非汚染土壌では、室内で10%、室間で15%以上に精度を上げることは困難であると考えられる。したがって、ここで試験した試料を標準試料として用い、試料Aで1.0~0.5ppm、試料Bで0.25~0.14ppmの測定値が得られれば、その試験室の精度は統計的管理下にあると云える。

なお、試料間の変動は極めて小さく、試料Bでは推定できなかった。

Cu：前述のように、本試料は、Cuの汚染土壌であるので、試料Aで300ppm、試料Bで200ppmと高濃度である。しかし、溶出法による値は表2.20(30ページ)に示したように、試料Aで84ppm、試料Bで45ppmで環境基準以下である。(0.1 N HCl による溶出率は20~25%で、Cd(70~75%)に比べて低い)。室内精度は、A、Bとも3%程度であり、溶出法よりやや悪いが、前項(表2.29、39ページ)と同程度である。また、室間精度は、A、Bとも6%程度であり、本分析法によるCuの測定は十分標準化されているといえる。また、試料間(瓶間)の変動は本実験では認められず、縮分精度は十分であるので、試料Aの信頼区間370~290ppm、試料Bの信頼区間230~180ppmにより室間精度の管理を行うことができる。

Zn：試料Aの平均は154.6ppm、試料Bの平均は105ppmであり、表2.20と比べると、Znの0.1 N HCl による溶出率は、Cuよりも低い。室内・室間精度のCVは試料Bの室内精度以外は何れも溶出法より小さく、Znは、CdやCuと異なり、分解法による精度と溶出法による精度に差がないと云える。瓶間の変動も小さいので、ここで示した許容区間を用いることにより、精度管理は可能である。

以上の結果から、Cd、Cu、Znの3成分について酸分解法による分析精度の管理のために、本試料を標準試料として用いることは有効であり、今後データが蓄積されることにより、より正確な保証値を定めることができよう。ただし、試料の経年変化についての検討は行われていないので、今後本試料の追跡調査が必要である。

第3章 水田土壤中の重金属の測定におけるサンプリング誤差

3.1 目的

水田土壤のモニタリングにおける測定値の変動要因は、分析誤差とサンプリング誤差であり、前者については、第2章で、Cd, Cu, Zn, As および Pb について、塩酸溶出法と酸分解法のいくつかの実験結果を解析して、安定した推定値を得ることができた。後者については、§1.2.3において、①インクリメント間変動、②水田内の地点による変動、及び③サンプリング時期による変動などの要因に分解して考察すべきであるという考え方を提示し、水田土壤のサンプリング誤差に関する従来の研究について概観した。

本章においては、水田土壤中の重金属の測定において、用水路における水田の位置、水田内のサンプリング点の近傍（インクリメント）等における重金属濃度について、測定値の変動の大きさを評価して、公定法 [11], [12] によるサンプリングに伴う変動の大きさを推定するとともに、必要精度を確保するためのサンプリング方法を考究する。

まず、§3.2において、渡良瀬川流域のCu汚染田について、一枚の水田内の重金属の分布を調べて、水口部、中央部および水尻部における重金属の分布の異同を明らかにする。次に、§3.3において、埼玉県与野市の鴻沼用水に沿った水田について、1.5km間隔で3か所の水田についてサンプリングを行い、水口からの距離による変動と用水路の位置による違いを調べる。§3.4においては、栃木県小山市外において、特定の工場より排出した重金属による土壤汚染の状態を用水路沿いの水田団地について追跡し、汚染源からの距離による重金属濃度の変化の状態を明らかにする。以上の結果より、§3.5において水田土壤の重金属のモニタリングにおけるサンプリング方法を考察する。

本章で解析するデータは、前章と同じく、日本科学技術連盟環境保全サンプリング研究会土壤分科会における共同実験の結果である。

3.2 実験8：銅汚染田における重金属の水田内分布

3.2.1 実験方法

前記土壤分科会は、1974年11月28日に、群馬県農業試験場の協力を得て、太田市郊外の渡良瀬川流域の銅汚染田において、土壤サンプリングに関する共同実験を行った[38]。サンプリングは、図3.1に示すように、1枚の水田について、ほぼ等間隔に8点を選び、水口部については、さら

に2点を追加したので合計10地点について行った。各地点では、稲株の両側で30cm×30cmの穴を掘り、表層と下層に分けて約1kgを採取しインクリメントとした。表層、下層別に、東西に約30cm離れた穴よりインクリメントをとり、これをEとWと呼ぶ。作土（表層）の深さは、12～15cmであった。

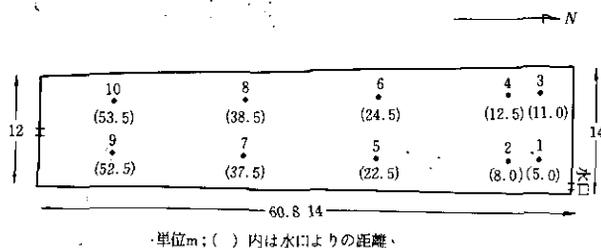


図 3.1 太田市水田におけるサンプリング位置

採取した土壌は、風乾後2mmの篩を通して、混合し、約50gづつポリ瓶に入れて、参加試験室に配布した。

分析は、政令法に従って、0.1NHClにより30℃で1時間振り混ぜ、ろ液を直接原子吸光法により測定した。測定した成分はCd、CuおよびZnであった。

3.2.2 分析精度の推定

共同実験に参加した試験室は8室であった。これらの試験室における室内・室間の分析精度を推定するため、各地点ごとに共通のインクリメント(表層W)について2回繰り返し測定を行った。Cdについて繰り返し間の差($R_1 - R_2$)を示すと表3.1のとおりである。試験室ごとの検定では、特定の試料で異常な差を示すものはないが、試料ごとにCochranの検定を行った結果 P_9 では L_9 が、 P_{10} では L_9 が、それぞれ危険率5%で有意となった。 L_9 は試験室ごとにpoolした Σd^2 (室内誤差平方和の2倍)の検定においても有意であり、これを除くと L_9 がHartleyの検定で5%有意となる。これらの結果から L_9 と L_8 は他の試験室と異なる分析精度を示すものと考えて、Cdの分析精度の推定から除外した。

同様な検討をCuとZnについても行い、それぞれ4室のデータより分析精度を求めた。異常な試験室のデータを除いて分散分析を行った結果は表3.2に示すとおりである。式(2.1)(26ページ)に準じて分散成分を求め、室内・室間精度を推定した結果を、表3.2の下段に示した。ただし、表3.2における分散の期待値は、

注) §1.2-C参照

$$\begin{aligned}
 E(V_s) &= \sigma_w^2 + 2\sigma_{S \times L}^2 + 2 \times l\sigma_s^2 \\
 E(V_L) &= \sigma_w^2 + 2\sigma_{S \times L}^2 + 2 \times n\sigma_s^2 \\
 E(V_{S \times L}) &= \sigma_w^2 + 2\sigma_{S \times L}^2 \\
 E(V_w) &= \sigma_w^2
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

ただし、 l は試験室数、 n はサンプル数

表 3.1 室内繰り返し精度の均一性の検討

	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6	L_7	L_8	$\Sigma d $	Σd^2 ($df=8$)	s_w
P_1	0.12	-0.09	-0.05	-0.10	-0.22	0.23	-0.30	-0.45	1.56	0.4288	0.1637
P_2	-0.22	-0.04	-0.09	-0.15	0.38	-0.24	-0.13	-0.15	1.40	0.3220	0.1419
P_3	-0.15	-0.10	-0.10	-0.20	0.24	-0.04	-0.26	-0.10	1.19	0.2193	0.1171
P_4	-0.07	-0.06	-0.07	0.05	-0.38	-0.14	-0.23	0.00	1.00	0.2328	0.1206
P_5	-0.02	-0.07	-0.11	-0.15	0.55*	0.05	-0.14	-0.20	1.29	0.4045	0.1590
P_6	0.02	-0.07	-0.09	-0.20	-0.17	0.00	-0.20	-0.05	0.80	0.1248	0.0883
P_7	0.12	-0.02	-0.07	-0.05	0.04	-0.17	-0.13	-0.05	0.65	0.0721	0.0671
P_8	-0.01	-0.08	-0.07	-0.15	0.22	-0.15	-0.10	0.05	0.83	0.1173	0.0856
P_9	-0.04	-0.02	-0.08	-0.15	0.02	-0.30	-0.09	-0.10	0.80	0.1394	0.0933
P_{10}	0.08	-0.08	-0.09	-0.10	0.02	-0.05	-0.16	-0.40	0.98	0.2194	0.1171
$\Sigma d $	0.85	0.63	0.82	1.30	2.24	1.37	1.74	1.55	10.50		
Σd^2 ($df=10$)	0.1135	0.0467	0.0700	0.1950	0.7770**	0.2781	0.3476	0.4525*		2.2804 (1.5034) ²⁾	
s_w	0.0753	0.0483	0.0592	0.0987	0.1971	0.1179	0.1318	0.1504			0.1194 (0.1036) ³⁾

- 注) 1) *, **は5%, 1%水準で異常と判定
 2) L_5 を除いた Σd^2 の値
 3) L_5 を除いてpoolした標準偏差
 4) L_5 と L_6 を除くと s_w は0.0936となる

表 3.2 太田市水田サンプリング実験における室内・室間精度の推定

変 動 因	Cd		Cu		Zn	
	自 由 度	分 散	自 由 度	分 散	自 由 度	分 散
試 料 間 S	9	3.173265	9	39888.8611	9	3008.4994
室 間 L	5	0.166651	3	201.3500	3	293.4903
S × L	45	0.006488	27	22.1833	27	4.4113
室 内 w	60	0.008758	40	23.1500	40	3.0500
総平均 ppm	1.659		238.6		69.18	
室内精度 σ_w^2 (CV%)	0.0936	(5.6%)	4.81	(2.0%)	1.746	(2.5%)
室間精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_{L \times S}^2 + \sigma_L^2}$	0.1290	(7.8%)	5.62	(2.4%)	4.264	(6.2%)

であり、 $\sigma_{s_{xL}}^2 + \sigma_i^2$ が式(2.1)における σ_b^2 に対応する。

表3.2より本共同実験における分析精度は、Cdについては、室内精度($\hat{\sigma}_w$)で0.094ppm、室間($\sqrt{\sigma_w^2 + \hat{\sigma}_{s_{xL}}^2 + \hat{\sigma}_i^2}$)で0.129ppmであった。これを前章の結果(表2.7, 18ページ)と比較すれば、平均値は汚染土と非汚染土の間にあるが、精度は非汚染土に近く、変動係数では室内精度は中間にあるが、室間精度は汚染土より小さく、本共同実験の室間精度は実験2に比べてかなり小さい。

Cuについては、平均238.6ppmで、前章の表2.9(19ページ)の汚染土より低く、実験4における(表2.20, 30ページ)より高い。分析精度は室内で4.81ppm、室間で5.62ppmであり、実験2の汚染土と非汚染土の間であり、室内精度のCVは汚染土と等しいが、室間精度のCVは表2.9に比べると著しく低く、表2.20の3.54ppm(CV4.2%)と比べると、標準偏差では大きい、CVでは小さい。これらの比較の結果、本共同実験における室内精度の推定値は妥当であるが、室間については、分析操作に馴れたためかCdと同様やや低い値を推定しているようである。

Znについては、室内精度1.75ppm(CV2.5%)、室間精度4.26ppm(CV6.2%)であり、表2.20の試料Aの室内0.27ppm(CV1.9%)、室間1.42ppm(CV10.1%)と比べると、標準偏差では大きい、平均値が表2.20の約5倍であるので、Znの分析精度としては、妥当な範囲にあるものと考えられる。

以上の結果から、本共同実験における分析精度は、室内に関しては、十分に標準化された状態であり、室間に関しては通常の管理状態よりも高精度であり、本共同実験の目的であるサンプリング精度の評価のためには、十分な精度であると言える。

3.2.3 サンプリング精度の推定方法

本実験においてサンプリングの対象とした水田は、Cuの汚染を受けながら長年にわたって耕作を続けて来たものであるから、毎年耕耘し、攪拌される作土と鋤床層より下の耕起されない下層土とは別々に取扱うのが適当である。統計学的に云えば、表層と下層の差は母数模型として取扱うことが妥当である。したがって、以下の解析は層別に行うこととする。以下Cdの場合について解析の考え方と手順を述べる。

表層について、インクリメント間の差を試験室別に示すと表3.3のとおりである。表層のWは前項で分析精度の推定のため繰り返し測定を行ったが、ここではEと同時に測定した R_1 のデータのみを用いた。表3.3より P_8 が他の地点より大きな変動を示したが、これは L_7 と L_8 で異常に大きな差を示したため、サンプリングによる変動と言うより、分析誤差によるものと考えられる。

下層におけるインクリメント効果は、表3.4に示すとおりである。下層では P_2 が他の地点に比べて異常に大きな変動を示したが、この地点は全ての試験室でEがWより高い値を示していることから、地点の異質性を示すものと言える。しかし、地点ごとに試験室における変動を調べると、 L_7 が P_4 と P_{10} で他の室より異常に大きな値を示している。

以上の結果から、 L_7 と L_8 はいずれも異常値を含む場合があると考えられるので、再現性の高い

表 3.3 表層におけるインクリメント効果 $d=E-W$ (Cd)

$k=2$	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_7	L_8	Σd	Σd^2 ($df=7$)
P_1	-0.39	0.11	0.02	0.10	-0.17	0.17	0.15	-0.01	0.2549
P_2	0.03	0.00	-0.06	0.10	-0.21	0.13	-0.05	-0.06	0.0780
P_3	0.40	0.06	0.06	0.10	-0.16	0.21	0.00	0.67	0.2469
P_4	0.10	0.23	0.19	0.70	0.40	-0.60	0.20	1.22	1.1490
P_5	0.13	0.05	0.02	0.20	-0.07	0.04	-0.05	0.32	0.0688
P_6	-0.16	-0.22	-0.16	-0.10	-0.08	-0.10	-0.25	-1.07	0.1885
P_7	-0.06	0.06	0.10	0.10	0.04	0.13	-0.20	0.17	0.0857
P_8	0.00	-0.06	-0.03	0.20	0.00	0.77	0.85***	1.73	1.3599***)
P_9	-0.10	0.00	0.13	0.05	0.16	0.08	0.10	0.42	0.0714
P_{10}	-0.02	0.00	-0.05	0.00	-0.15	0.00	0.05	-0.17	0.0279
Σd ($df=10$)	-0.07	0.23	0.22	1.45	-0.24	0.83	0.80	3.22	(3.5952) ^b
	0.3795	0.1267	0.1000	0.6225	0.3196	1.0777	0.9050	(6.4154) ^c	3.5310

注) 1) **は1%水準で有意を示す。

2) L 内の検定で有意

3) L ごとの $(\Sigma d)^2$ の和

4) P ごとの $(\Sigma d)^2$ の和

表 3.4 下層におけるインクリメント効果 $d=E-W$ (Cd)

$k=2$	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_7	L_8	Σd	Σd^2 ($df=7$)
P_1	0.13	0.05	0.20	0.10	0.19	0.17	-0.05	0.79	0.1369
P_2	1.84	1.43	1.69	1.40	1.52	1.22	1.35	10.45	15.8679***)
P_3	0.04	0.16	0.08	0.10	-0.01	0.06	0.05	0.48	0.0498
P_4	-0.11	0.00	-0.02	-0.10	-0.05	0.62***)	0.05	0.39	0.4119
P_5	-0.01	0.05	-0.02	0.00	0.01	0.16	0.05	0.24	0.0312
P_6	0.05	-0.16	-0.01	0.05	-0.22	0.00	0.10	-0.19	0.0891
P_7	-0.30	-0.11	0.00	-0.15	-0.07	-0.16	-0.15	-0.94	0.1776
P_8	0.00	0.16	0.08	0.05	0.00	-0.07	0.00	0.22	0.0394
P_9	-0.21	-0.11	-0.21	-0.15	-0.06	-0.21	-0.15	-1.10	0.1930
P_{10}	-0.10	-0.06	-0.03	0.00	-0.25	-0.76***)	0.00	-1.20	0.6546
Σd ($df=10$)	1.33	1.41	1.76	1.30	1.06	1.03	1.25	9.14	(12.2916) ^b
	3.5629	2.1545	2.9548	2.0400	2.4686	2.5831	1.8875	(113.8848) ^c	17.6514

注) 1) 1%水準で有意を示す

2) 地点 (P) ごとの検定で有意

3) L ごとの $(\Sigma d)^2$ の和

4) P ごとの $(\Sigma d)^2$ の和

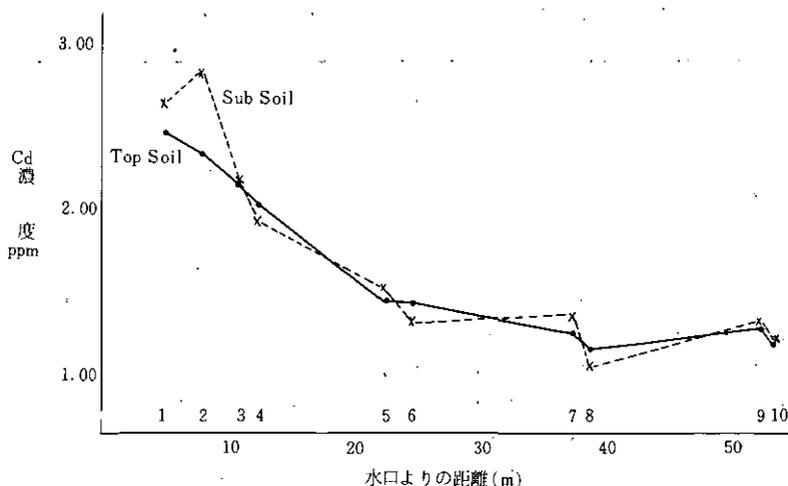


図 3.2 水田内の Cd 濃度の変動

結果を得るために以後の解析より除外することとする。

異常値と判定した 2 室を除外し、6 室の測定値の平均で、サンプリング地点の平均と水口よりの距離の関係を示すと図 3. 2 のとおりであり、表層と下層により濃度低下の傾向に若干の差異があり、特に P_2 において下層のインクリメントの一つが異常に高い値を示したため、水口部で層間の差が大きいが、表層、下層ともおおむね指数的に減少し、用水由来の汚染の特徴を示している。とくに水口部の 4 地点で地点間の変動も表層、下層の差も大きく、中央部や水尻部では変動が少い。

図 3. 2 の結果から、用水に由来する重金属汚染のモニタリングにおいては、一枚の水田全体を等質な母集団と考えることは無理であり、重金属濃度の水口よりの距離による回帰を仮定することが妥当であると言える。

しかし、回帰曲線として

$$y = \alpha e^{-\beta x} (1 + \epsilon') \quad (3.2)$$

を仮定し、両辺の対数をとる

$$\ln y = \ln \alpha - \beta x + \epsilon \quad (3.3)$$

として、 α や β を推定しても、これらの値は水田ごとに異なるものであるから、すべての水田で共通の $\hat{\alpha}$ や $\hat{\beta}$ を見出すことは不可能である。

したがって、本実験においては、一枚の水田を水口部、中央部および水尻部に 3 分（政令法では、水口と水尻を結ぶ線を 3 等分）して層別し、層内においては、ランダム・サンプリングを行うという方法をとることとし、層間は母数模型を、層内は変量模型を仮定することにより、サンプリング精度を向上する方法を検討する。（一枚のは場全体より、ランダムに 3 点とるのではなく、

3分してそれぞれより1点をとる)。この方法によれば、政令法におけるサンプリング精度および一枚の水田の平均値の推定精度を求めることができる。

以上の考え方により、分散分析を行った結果を表3.5に示した。表3.5は、水口部、中央部、水尻部別に、表層、下層のそれぞれについて分散分析を行ったものである。ただし、分析誤差はこの程度の濃度範囲では変わらないものとして、全体をpoolし、試験室×試料の交互作用を室内誤差とした。これは、全試料を同時に分析したのであれば、平行精度に相当し、表層・下層を別の日に分析するなど、日を変えて分析した結果であれば、繰り返し精度に相当する。ここで推定された σ_w は0.096ppmであり、表3.2で推定した室内精度とほぼ等しいので、繰り返し誤差と考えられる。室間精度は0.126ppmで、表3.2の推定値とほぼ等しいので、これらの値を分析精度と考えてよい。

表3.5では、当然のことながら群別（水口、中央、水尻）の差は極めて大きいですが、表層下層の差はいずれも有意でない。群内の変動は水口部下層で、地点、インクリメントとも極めて大きく、その他でも下層が表層より大きいのは、表層では耕耘により重金属濃度が均一化されたためであろう。

CuとZnについても、Cdと同様にインクリメント間の変動を検討し、異常と判定された試験室を除いたので、解析に用いた試験室はCu、Znともに4室であった。

水口よりの距離によるCuおよびZnの濃度変化を図3.3および図3.4に示した。

図3.3より、Cu濃度の変化はCdとよく似た様相を示し、水口より水尻まで直線的に低下し、式(3.2)における β が小さいことを示している。しかし、Cdと異なり、表層濃度が下層に比べるとわずかながら常に高い。

図3.4に示したZnはCdやCuより水口よりの距離による低下が目立ち、ZnはCdやCuより

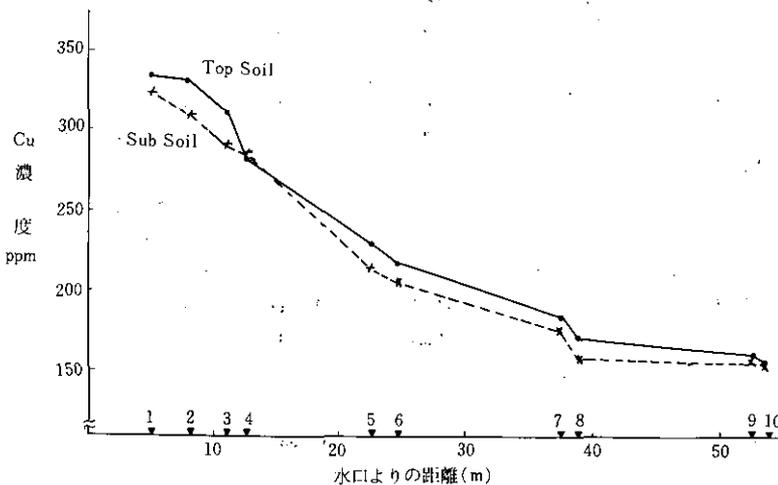


図 3.3 水口よりの距離によるCu濃度の変化

表 3.5 太田市水田サンプリング実験Cdの分散分析表

変 動 因	自 由 度	平 方 和	平均平方	分 散 の 期 待 値
全 体	199	72.05276		
全 試 料 S	39	69.52432		
群 別 G	2	53.61925	26.80962	
水 口 部 G ₁	15	13.76189		
層 間 S ₁	1	0.50086	0.50086	
表 層	7	1.48644		
地 点 P ₁₁	3	1.18999	0.39666	$\sigma_w^2 + 8\sigma_b^2 + 5\sigma_{i11}^2 + 10\sigma_{p11}^2$
インクリメント I ₁₁	4	0.29645	0.07411	$\sigma_w^2 + 8\sigma_b^2 + 5\sigma_{i11}^2$
下 層	7	11.77459		
地 点 P ₁₂	3	5.49873	1.83291	$\sigma_w^2 + 8\sigma_b^2 + 5\sigma_{i12}^2 + \sigma_{p12}^2$
インクリメント I ₁₂	4	6.27586	1.56897	$\sigma_w^2 + 8\sigma_b^2 + 5\sigma_{i12}^2$
中 央 部 G ₂	15	1.18987		
層 間 S ₂	1	0.00162	0.00162	
表 層	7	0.70124		
地 点 P ₂₁	3	0.63154	0.21051	$\sigma_w^2 + 8\sigma_b^2 + 5\sigma_{i21}^2 + 10\sigma_{p21}^2$
インクリメント I ₂₁	4	0.06970	0.01743	$\sigma_w^2 + 8\sigma_b^2 + 5\sigma_{i21}^2$
下 層	7	1.19584		
地 点 P ₂₂	3	1.13924	0.37975	$\sigma_w^2 + 8\sigma_b^2 + 5\sigma_{i22}^2 + 10\sigma_{p22}^2$
インクリメント I ₂₂	4	0.05660	0.01415	$\sigma_w^2 + 8\sigma_b^2 + 5\sigma_{i22}^2$
水 尻 部 G ₃	7	0.24448		
層 間 S ₃	1	0.00900	0.00900	
表 層	3	0.05478		
地 点 P ₃₁	1	0.04418	0.04418	$\sigma_w^2 + 4\sigma_b^2 + 5\sigma_{i31}^2 + 10\sigma_{p31}^2$
インクリメント I ₃₁	2	0.01060	0.00530	$\sigma_w^2 + 4\sigma_b^2 + 5\sigma_{i31}^2$
下 層	3	0.18070		
地 点 P ₃₂	1	0.10658	0.10658	$\sigma_w^2 + 4\sigma_b^2 + 5\sigma_{i32}^2 + 10\sigma_{p32}^2$
インクリメント I ₃₂	2	0.07412	0.03706	$\sigma_w^2 + 4\sigma_b^2 + 5\sigma_{i32}^2$
試 験 室 L	4	1.08593	0.27148	$\sigma_w^2 + 40\sigma_b^2$
L × S	156	1.44251	0.00925 ¹⁾	σ_w^2
L × G	8	0.13876	0.01735	
L × G ₁	60	0.90678	0.01511	
L × G ₂	60	0.19713	0.00329	
L × G ₃	28	0.19984	0.00714	

注) 1) L×G_i (i=1, 2, 3) および L×Gの間に大きな差がないのでpoolしてσ_w²とする。

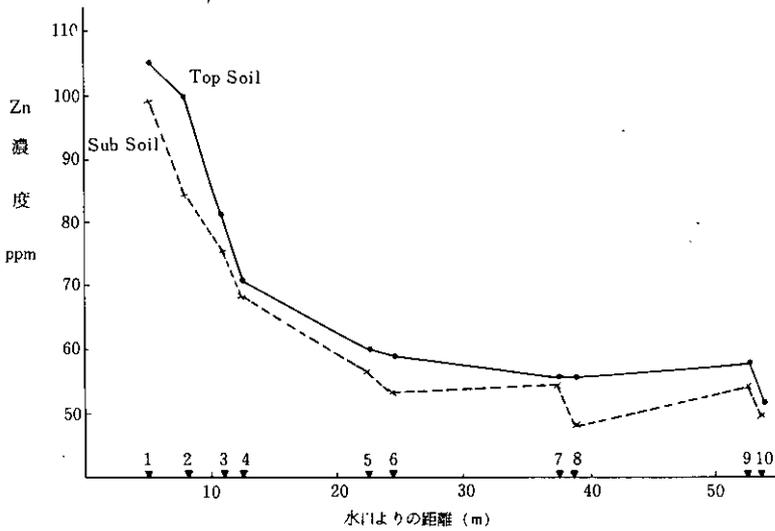


図 3.4 水口よりの距離による Zn 濃度の変化

大きな β をもつと考えられる。したがって、Znは水口部のサンプリング変動が中央部や水尻部に比べて大きいと考えられる。表層、下層の差はCuより大きく、下層が常に低濃度である。水尻部において低濃度を示すのは、Znが水口近くに沈澱しやすいためと考えるより、水尻部で早く溶脱することによるもの [20] と考えられる。

図3.5および図3.4より、CuとZnについても、Cdと同様な考え方で、層別して分散分析を行い、サンプリング精度を推定することが妥当であるといえる。

3.2.4 水田内の重金属のサンプリング精度

前項で述べた方法に従って、Cd、CuおよびZnについて分散分析を行い、分散成分を推定して、水田土壤中の重金属の測定値の計測精度を求めた結果は、表3.6に示すとおりである。本稿で計測精度という場合は測定（または分析）精度とサンプリング精度を合せた測定値のもつ全体の精度とする。

インクリメントの分散成分の推定値はほとんどの場合、室内のそれより小さいが、Cdでは水口部の下層において異常に大きな値を示した。これは、前述のように、 P_2 のE点が異常に高い値を示したためであるが、異常の原因について明らかに出来なかったので、これを含めてインクリメント精度を推定した。

地点間の分散成分の推定値 $\sigma_{P_i}^2$ ($i=1, 2, 3$)は、3成分とも水口部が最も大きく、Cdでは室間の分散成分の3倍程度であり、Cuでは、表層で13倍、下層で7倍であった。Znは、表層で16倍、下層で11倍となり、分析精度に比べて、サンプリング精度が分散で1ケタ大きいといえる。

水尻部における地点間の分散成分は、室間の分散成分にほぼ等しく、表層より下層がやや小さ

い。中央部における変動は成分により異なり、Cdでは、水口部と水尻部の中間にあるが、Cuでは中央部が表層、下層とも大きな変動を示し水口部よりも分散成分は大きな値を示した。一方Znでは、中央、水尻部における地点間の分散は室間分散と同程度またはそれ以下である。

分散成分の推定値は変動が大きく、一例のみで定安した推定値を得ることは困難であり、水田におけるサンプリング方法を標準化するためには事例の蓄積が必要であるが、本実験の範囲では、水口部附近が変動が大きく、水尻部では比較的均一となっていると考えられる。重金属の平均濃度は水口部で高く、水尻部で低い。層別サンプリングに際しては、水口部のサンプリング点数を水尻部より多くすることにより、層ごとの推定値の計測精度を揃えることができよう。

分散成分の推定値より、各層における測定値の計測精度を求め、表3.6の中段に示した。水口部の計測精度はCdでは、表層で0.23ppm (CV 10.0%)、下層で0.59ppm (CV 24.4%)であり、ZnでもCVが10%以上を示すが、Cuでは表層8.1%、下層5.6%である。水尻部ではCuで4.6%、Cdは13%であり、Znは8%程度である。したがって、水尻部では、室間精度を若干上廻る程度であるが、水口部や中央部では、かなり大きな変動をもっている。

表 3.6 水田土壌分析値の計測精度

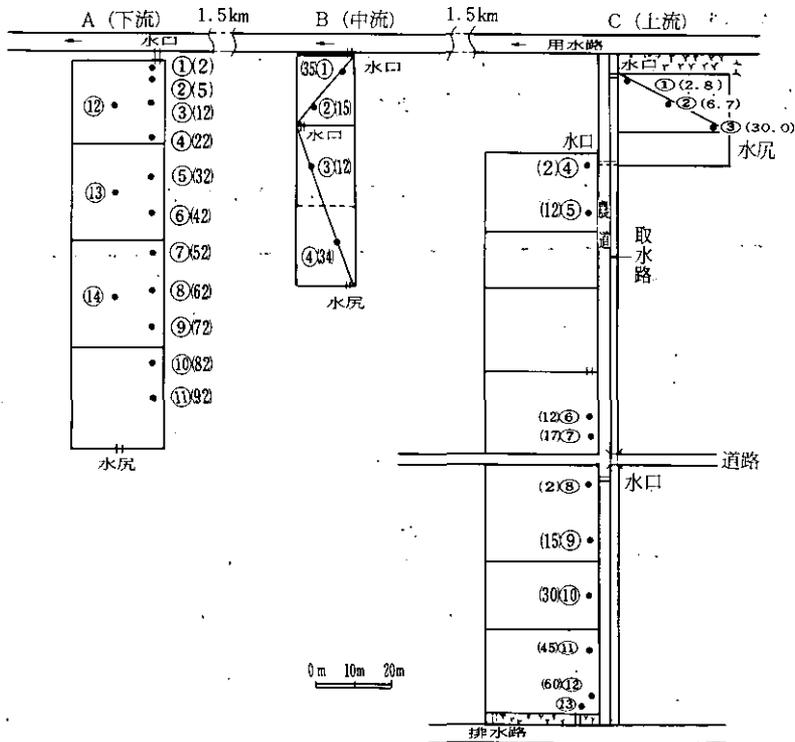
	Cd		Cu		Zn	
	表 層	下 層	表 層	下 層	表 層	下 層
分散成分						
室内 σ_w^2	0.00925		43.9588		3.8525	
室間 σ_b^2	0.00656		9.1831		15.4564	
水口部 インクリメント $\sigma_{t_1}^2$	0.00248	0.30145	0.0	0.5894	0.0	0.0
地 点 $\sigma_{p_1}^2$	0.03226	0.02639	594.6137	299.3021	248.8967	169.7149
中央部 インクリメント $\sigma_{t_2}^2$	0.0	0.0	0.0	7.9097	0.0	0.0
地 点 $\sigma_{p_2}^2$	0.01488	0.03181	749.8260	667.4141	0.0	0.0
水尻部 インクリメント $\sigma_{t_3}^2$	0.0	0.00159	0.0	0.0	0.0	0.0
地 点 $\sigma_{p_3}^2$	0.00871	0.00695	0.0	0.0	11.2435	5.0515
計測精度	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
水口部 $\sigma_1 = \sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_{t_1}^2 + \sigma_{p_1}^2}$	0.225	0.586	25.45	16.82	16.377	13.749
中央部 $\sigma_2 = \sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_{t_2}^2 + \sigma_{p_2}^2}$	0.175	0.218	28.34	26.99	4.394	4.394
水尻部 $\sigma_3 = \sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_{t_3}^2 + \sigma_{p_3}^2}$	0.157	0.156	7.29	7.29	5.527	4.936
水田平均 $\sigma_w = \sqrt{(\sigma_{t_1}^2 + \sigma_{t_2}^2 + \sigma_{t_3}^2) / 3^2}$	0.1084	0.2149	12.93	10.88	5.945	5.085
平 均	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
水口部	2.243	2.402	315.1	303.0	89.33	82.01
中央部	1.297	1.288	199.3	188.3	57.48	53.27
水尻部	1.201	1.231	158.9	154.6	54.68	51.70
全 体	1.656	1.722	237.5	227.4	69.66	64.45

これらの推定値から、政令法によりサンプリングを行った場合の3点平均の計測精度は、3点が別々の試験室で分析されると仮定すれば、表層では、Cdで0.11ppm (CV6.5%), Cuで12.9ppm (CV5.4%), Znで5.9ppm (CV8.5%)となり、いずれも10%以下となるので、母平均の差が20%以上ある場合は政令法により差が検出できることになる。しかし、通常、同一水田からサンプリングした3点は同一試験室で分析されるので、室間精度は平均値においてもそのまま残る。この点を考慮すれば、Cdで0.15ppm (CV9.0%)程度となり、水田平均の推定精度は、やや低下するが、その場合でも表層で10%程度の精度は得られるものと考えられる。

3.3 実験9：都市近郊水田における重金属濃度の水田内・水田間変動

3.3.1 実験方法

前記土壌分科会では、1975年12月、埼玉県与野市の鴻沼用水に沿った水田の3地区でサンプリング実験を行った [15]。対象地域は用水沿いの中小工場よりの排水によりCd汚染米を産出した地域である。



図・3.5 埼玉県与野市水田におけるサンプリング地点
()内は水口よりの距離m

サンプリングは、図3.5に示すように、約1.5kmずつ離れたA、B、Cの3地区で行い、下流のA地区では、同一水田における変動を調べるために、縦方向の11地点については、相接して2個のインクリメントを採取し、水田の中央3点については1インクリメントを採取した。中流のB地区については、政令法に準じたサンプリング方法で4点を採取した。上流のC地区は、水路より取り込んだ小水路沿いに並ぶ一つづきの水田について、13点を採取した。B、C地区はいずれも1インクリメントであったので、インクリメントの総数は42であった。

採取した試料は農事試験場水質研究室において乾燥調製し、各インクリメントから七つずつの分析試料を作り、共同実験に参加した7試験室に配付されている。

分析方法は、政令法に従い、0.1NHCl溶出後、直接原子吸光法により推定した。測定した成分はCd、Cu、PbおよびZnの4成分であった。各試験室では日を変えて2回繰り返し測定を行った。

3.3.2 室内精度の検討

本実験においては、全試料について繰り返し測定が行われているので、室内精度の等分散性を検討し、共同実験に参加した試験室における分析技術の標準化が同じ水準にあることを確認して、試料間の変動を検討する。

分析精度は、第2章において検討したように、濃度により異なるものであるので、厳密には、水田内の位置——水口か水尻か——によって、別々に検討しなければならないが、実際のモニタ

表 3.7 実験9におけるCdの室内精度 (分散)

試 験 室	A 地 区 df=25	B 地 区 df=4	C 地 区 df=13	全 地 区 df=42
L ₁	0.008750	0.008750	0.015481	0.010833
L ₂	0.002500	0.005938	0.018942	0.007917
L ₃	0.008038	0.003900	0.032573	0.015238
L ₄	0.005846	0.015125 ^{**1)}	0.019092	0.010830
L ₅	0.002090	0.001463	0.007327	0.003651
L ₆	0.016522	0.008283	0.111515 ^{**1)}	0.045136 ^{**1)}
L ₇	0.002400 ^{**1)}	0.002550	0.048077	0.002414
計	0.046146	0.045963	0.253008	0.093605
標準偏差 ¹⁾	0.070 ppm	0.079 ppm	0.154 ppm	0.090 ppm
C V	5.0 %	4.6 %	4.2 %	4.2 %
平 均	1.387 ppm	1.734 ppm	3.700 ppm	2.136 ppm

注) 1) Cochranの検定: **1%有意, ns5%有意なし

2) L₄を除いてpoolした標準偏差

リングでは、一枚の水田より採取した試料は同時にかつ、同一操作で分析する機会が多いので、本実験における室内精度の検討は、A、B、Cの各地区ごとに行い、水田内の濃度との関係は、室間精度の検討を含めて、必要性が生じた場合に検討する。

(1) Cd

Cdについて、地区ごとに各室の室内繰り返し精度を分散で示すと表3.7のとおりである。

地区別にCochranの検定を行った結果、A地区では、 L_6 が、C地区でも L_6 が異常と判定されたが、B地区は自由度が小さいため、最大の L_4 でも有意とはならない。3地区を自由度の重みをつけてpoolした結果 L_6 が有意に大きいので、 L_6 のデータはCdの解析から除外することとした。

L_6 を除外した6室について、室内精度をpoolした結果は、表3.7の下段に示すように低濃度のA、B地区では標準偏差は0.070、0.079ppm、高濃度のC地区では0.154ppmであり、変動係数は4~5%となった。この値は、第2章の表2.7(18ページ)や表2.20(30ページ)の値と比較して妥当な値であり、サンプリング精度の検討のために必要な分析精度を確保しているといえる。

(2) Cu

Cuについても、Cdと同様に、地区別に室内精度を検討した結果を表3.8に示した。Cuの室内

表 3.8 実験9におけるCuの室内精度 (分散)

試 験 室	A 地 区 df=25	B 地 区 df=4	C 地 区 df=13	全 地 区 df=42
L_1	0.936000	0.485000	1.160385	0.962500
L_2	0.075000	0.125000	0.221154	0.125000
L_3	4.176178*** ¹⁾	2.000600*** ¹⁾	2.164738*** ²⁾	3.346392*** ¹⁾
L_4	0.426882	0.033013	0.329346	0.359181
L_5	0.132650	0.617813	0.195673	0.120275
L_6	2.400550*** ²⁾	0.309063	2.943846*** ¹⁾	2.369524*** ²⁾
L_7	1.215200	0.130000	0.271154	0.819643
計	9.362460	3.700489	7.286296	8.102515
標準偏差 ¹⁾	0.746 ppm	0.527 ppm	0.660 ppm	0.691 ppm
CV	5.6 %	5.2 %	6.2 %	5.7 %
平 均	13.263 ppm	10.072 ppm	10.581 ppm	12.129 ppm

注) 1) Cochranの検定: *** 1%有意

2) 最大分散を除いた6室の検定で1%有意

3) L_1 , L_4 を除いてpoolした標準偏差

精度は室により大きく異なり、地区ごとに Cochran の検定を行い、最大の分散を示す試験室を取り除いても、なお大きな分散を示す室があるので、表3.8に示すように、 L_3 、 L_6 の2室のデータを除外することとした。この2室を除くと、標準偏差は0.5~0.7ppm、CVは5~6%となり、表2.9の非汚染土の場合よりやや大きい。表2.20の試料Bと同程度の標準偏差となった。しかし、本実験の場合はCu濃度は10ppm前後であるので、CVは表2.20より大きい。Cu濃度がバックグラウンド値に近いことから、室内精度をこれ以上小さくすることは現実的でない。これらの値よりサンプリング精度を推定する。

(3) Pb

Pbの室内精度は、表3.9に示すとおりである。Pbは地区により異常な分散を示す試験室が異なり、室内精度の安定した推定値を得るのが困難である。しかし、3地区とも平均濃度があまり変わらないことや、分散の大きさを考慮して、全地区で異常と判定された L_3 、 L_4 の2室を除外した。その結果、室内精度の標準偏差は0.187~0.282ppm、CVは5.3~9.3%となり、表2.5(16ページ)の C_2 試料(平均4.65ppm、標準偏差0.75ppm)に比べると小さく、表2.20の試料Bとほぼ同程度である。室内精度に関しては、5室での標準化は一応の水準にあると言える。

表 3.9 実験9におけるPbの室内精度(分散)

試験室	A 地区 df=25	B 地区 df=4	C 地区 df=13	全地区 df=42
L_1	0.036650	0.021875	0.075192	0.047173
L_2	0.043150	0.027500	0.017692	0.033780
L_3	0.048408	0.066538	0.290858 ^{**2)}	0.125179 ^{**2)}
L_4	0.100952	0.405937 ^{**1)}	0.300762 ^{**1)}	0.191844 ^{**1)}
L_5	0.051300	0.091250	0.040577	0.051786
L_6	0.152600 ^{**1)}	0.026875	0.053077	0.109821
L_7	0.114800 ^{*2)}	0.007500	0.033077	0.079286
計	0.547860	0.647475	0.811235	0.638869
標準偏差 ¹⁾	0.282 ppm	0.187 ppm	0.210 ppm	0.322 ppm
CV	9.3 %	5.3 %	6.6 %	10.3 %
平均	3.052 ppm	3.500 ppm	3.188 ppm	3.137 ppm

注) 1)、2)、表3.8に同じ

3) L_3 、 L_4 を除いてpoolした

(4) Zn

Znの室内精度を表3.10に示した。ZnもPbと同様に異常に大きな分散を示す室や地区が見られ、 L_6 は3地区とも大きな分散を示したので、除外することとした。 L_6 を除くと、 L_2 と L_4 の分散が大きい。B、C地区と全地区で大きい値を示した L_4 を除外した。 L_2 や L_7 も L_1 、 L_3 、 L_5 に比べると2倍程度の分散を示すが、ここでの検討では除外しなかった。後に室間精度との関係で再検討することとする。

L_4 、 L_6 を除外して、標準偏差を求めると、2.62~3.33ppmとなり、CVは3.5~4.4%である。この値は表2.20の試料A（平均14.06ppm、標準偏差0.274ppm）とは平均値が異なるので直接比較できないが、CVでも大きく、土壌中の重金属の分析では、平均濃度が高くなれば、CVは低下する傾向があることから考えると、本実験の室内精度は他の実験より悪いようである。しかし、室内精度がCVで4%程度であれば、分析法としては十分実用的であると考えて、室内精度の検討では、これ以上除外しないこととする（表2.20のZnのCV1.9~3.6%がむしろ低すぎると考えられる）。

3.3.3 水田地域における重金属濃度の変動

本実験のサンプリングは、前節のように一枚の水田内の分布を調べるといふより、地区ごとに、一つの取水口より灌漑する何枚かの水田を対象としているので、データに仮定する構造は前節と

表 3.10 実験9におけるZnの室内精度（分散）

試験室	A 地区 df=25	B 地区 df=4	C 地区 df=13	全地区 df=42
L_1	7.1616	4.4363	2.1769	5.3592
L_2	12.9350 ^{**2)}	29.8750	11.1827	14.0060
L_3	6.2324	4.5812	3.3819	5.1929
L_4	4.3764	40.9662 ^{**2), 1)}	58.9027 ^{**2)}	24.7383 ^{**2)}
L_5	1.5968	3.2550	16.2319	6.2846
L_6	49.4096 ^{**1)}	25.2613	93.6546 ^{**1)}	60.8046 ^{**1)}
L_7	6.3800	13.1250	20.5385	11.4048
計	88.0918	121.5000	206.0692	127.7904
標準偏差 ¹⁾	2.619 ppm	3.325 ppm	3.271 ppm	2.907 ppm
CV	4.4 %	3.8 %	3.5 %	4.0 %
平均	59.54 ppm	88.04 ppm	93.32 ppm	72.40 ppm

注) 1), 2), 表3.8に同じ

3) L_4 、 L_6 を除いてpoolした

やや異なる。3地区のうち、サンプル点数の多いA地区とC地区について、地区内の変動の状態を調べ、分散分析のためのモデルを検討する。

(1) A地区

前項の検討により、異常を示した試験室を除外したデータについて試料ごとの平均を求め、Cdについて図3.6に示した。サンプリング点は、図3.5に示したように、低いあぜにより4枚に区切られているが、水口は1か所であるので、前節の太田市水田の場合と同様に考え、水口より1番目の仕切りまでを水口部、次の仕切りを中央部(1)、次を中央部(2)、水尻のある仕切りを水尻部とすることができる。図3.6を見れば、サンプリング点間の変動は、水口部において大きく、他の三つは、平均もインクリメント間の変動も大差ないように見える。これは、図3.2の場合と似ており、用水由来のCd汚染の特徴と考えられる。したがって、前節で述べたように、水田土壌のモニタリング精度の推定のためには、同一水田内でも、サンプリング場所（水口部、中央部、水尻部ごとに規定される範囲）の違いは母数を、場所内は変量を仮定することが合理的であるので、統計解析は、前節の考え方に従い、四つの区画ごとにサンプリング変動の大きさを推定することとする。

Cu濃度の変動は図3.7に示すとおり、Cdに比べて、水口よりの距離により急速に低下し、太田市の場合（図3.3）より、極めて低濃度であるが、水口部での集積の程度は大きく、用水による汚染が比較的短い年月に起こったことを示している。このような場合は、水口部で地点間やインクリメント間の変動が大きく、太田市の水田より偏った分布を示している。

Pb濃度の変動は、図3.8に示すように、Cdとよく似ている。しかし、中央部や水尻部ではインクリメント間変動はCdより小さく、Pbの用水による汚染は水口近くで大きいと考えられる。

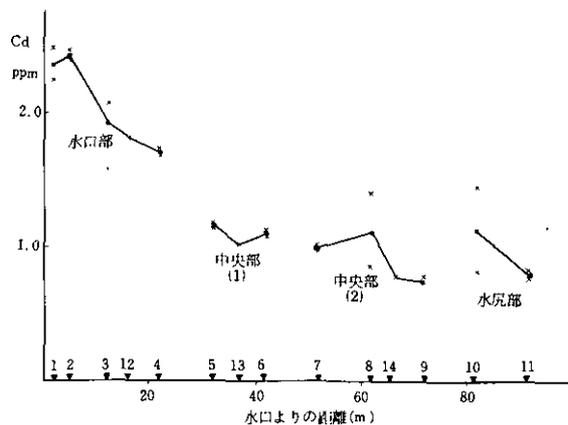


図 3.6 A地区におけるCd濃度の変動
 × インクリメント平均 ● 地点平均 (図3.9まで同じ)

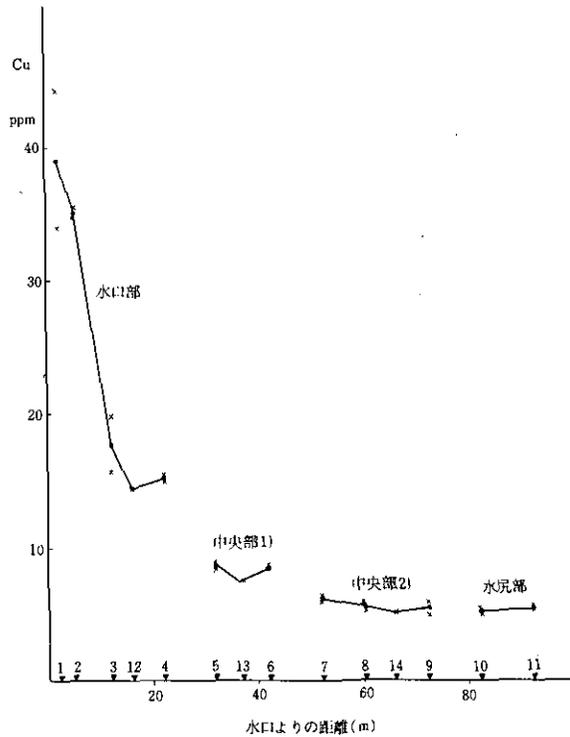


図 3.7 A地区におけるCu濃度の変動

Zn濃度の変動は図3.9に示した。Znの分布はCuとよく似ており、水口部で高く、水口より遠くなるにつれて急に低下する。中央部(2)や水尻部ではバックグラウンドに近いと考えられるので、水口部の汚染が著しいことを示している。

以上の結果から、A地区におけるサンプリング変動の解析は、前節の太田市の場合と同様なモデルで行うことができると考えられる。

B地区はサンプル数が少ないので、変動の評価はできない。

(2) C地区

C地区は、図3.5に示すように、かなり長い取水路に沿った一連の水田より採取した試料であるので、水田内のサンプリング変動と水田間の変動の評価が可能であるが、前節やA地区におけるように1枚の水田内を層別して、層(群)内の変動を評価することはできない。しかし、1本の取水路に沿って、水田内の分布や水田ごとの平均がどのように変わるかを知ることができる。

Cdについて、試料ごとの平均を示すと、図3.10のとおりである。水田単位でのCd濃度の変化の状態は、水田eを除けば、水田内の分布とよく似ており、水路長が長くなるにつれてCdの流入は少なくなっている。かつ、高濃度を示す取水口近くの水田では、一枚の水田内の変動も大き

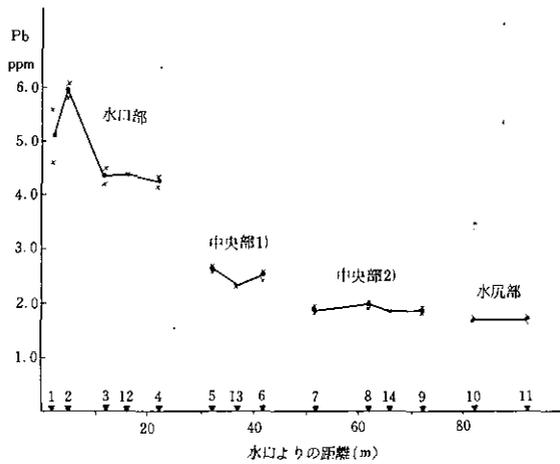


図 3.8 A地区におけるPb濃度の変動

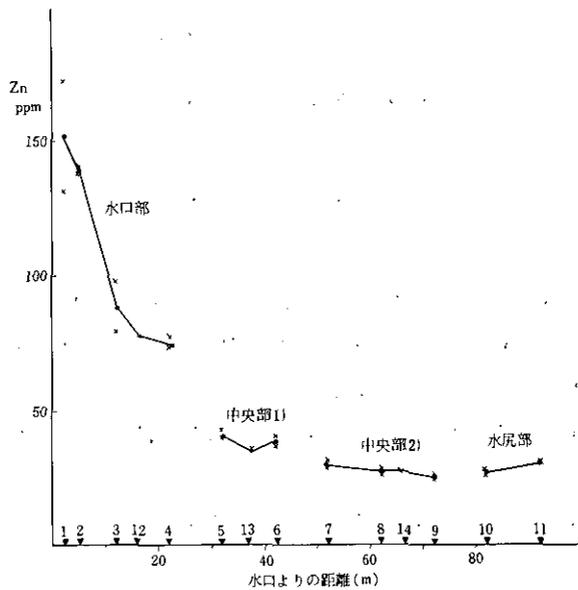


図 3.9 A地区におけるZn濃度の変動

く、とくにb水田においては、水口と水尻の差が大きい。これは、図3.5に示したように、b水田の用水は、a水田より流入するものの他、直接取水路より流入した可能性を示唆する。

水田eで著しい高濃度を示したのは、過去に排水路よりの逆流があったため、この水田のみの特殊性と言える。

Cuの試料ごとの平均を図3.11に示した。CuもCdと同様、取水口近くの水田で比較的高濃度

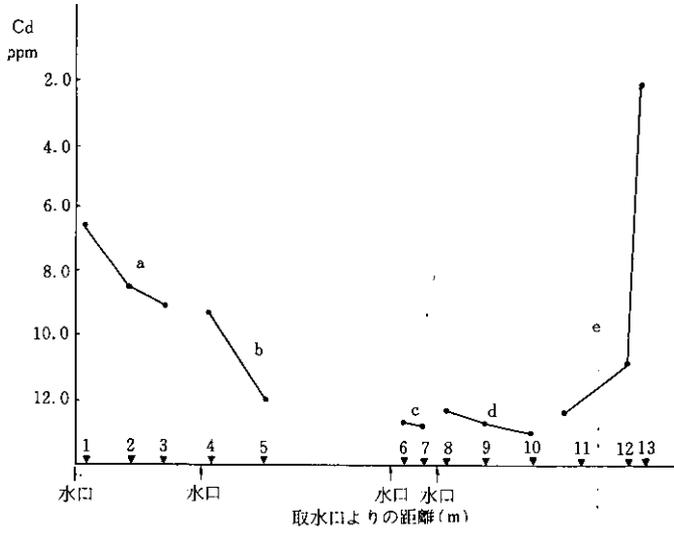


図 3.10 C地区におけるCd濃度の変動

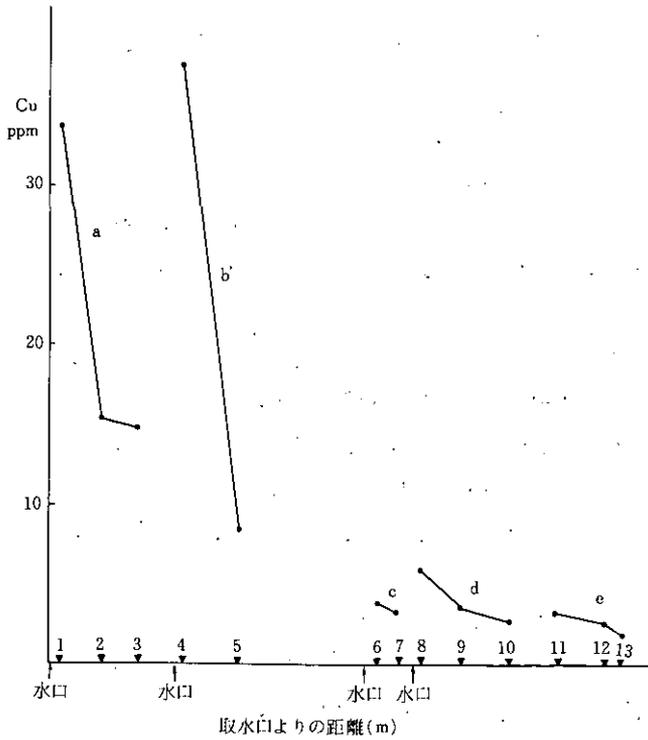


図 3.11 C地区におけるCu濃度の変動

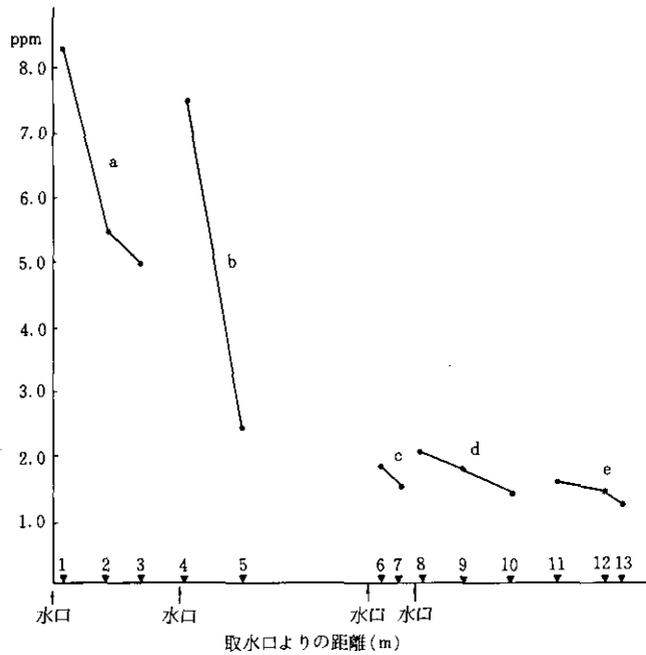


図 3.12 C地区におけるPb濃度の変動

であり、c, d, eの各水田はバックグラウンド値と考えてよいであろう。b水田で水口の値が著しく高いのは、Cdで述べたように直接取水路よりの流入があったものと考えてよからう。また、水田eは、Cdと異なり、汚染が認められない。これは、大雨で排水路より逆流した際の排水中にはCd以外の重金属がほとんど含まれておらず、専らCdのみを排出する汚染源が排水路側に存在したものと考えられる。

Pbについては、図3.12に示すとおり、Cuとよく似た傾向を示し、c, d, eをバックグラウンドとすれば、取水口では4倍以上の汚染質の蓄積があることになる。

Znについては、図3.13に示した。Znも、Cu, Pbとほぼ同様な変動を示し、この3種の成分が、同一の汚染源に由来するか、用水中に同時に排出されたか、いずれにせよ、この地区に流入した灌漑水中に共存していたものと考えられ、かつ、サンプリング当時までに、比較的短い年月の汚染であったと考えられる。

以上に述べたように、この地区では、重金属による汚染の期間は比較的短く、一枚の水田では水口近くに、一連の水田では取水口近くに蓄積が多く、かつ高濃度の場合はサンプルごとの変動が大きい。次項では、その変動の大きさを統計的に推定し、この種の土壌のモニタリングにおける試料の採取方法を確立するために基礎となる情報を得ることとする。

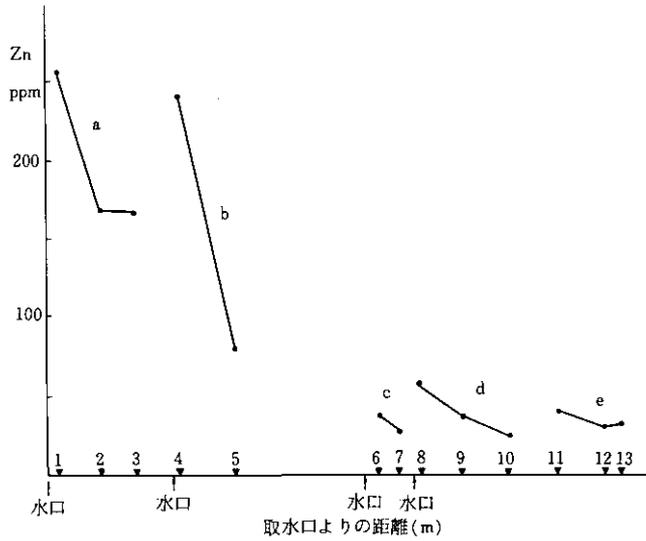


図 3.13 C地区における Zn濃度の変動

3.3.4 統計解析

前項で調べた各試料平均値の変動の状態を考慮して、以下では、地区別に分散分析を行い、分散成分を推定して、水田土壌のモニタリングにおける測定値の変動の大きさを推定する。

(1) A地区

Cdのデータについて、水口部、中央部、中央部(1)、(2)および水尻部の4群に分けて、分散分析を行った結果は、表3.11に示すとおりである。

水口部については、図3.5のA地区の用水に近い水田で、No.1, 2, 3, 4と12の5地点について1~4は2インクリメントを、12は1インクリメントを採取したので、試料数は9である。9個の試料を L_6 を除く6室で2回ずつ測定したので、データ数は $(2 \times 4 + 1) \times 6 \text{室} \times 2 \text{反復} = 108$ となり、これを式(3.4)のモデルにより、枝分れ分類として、分散分析を行った。

$$x_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_{ij} + \gamma_{ijk} + \epsilon_{ijkl} \quad (3.4)$$

μ : 群平均

α_i : 地点による変動 ($i = 1, \dots, 5$) $\sim N(0, \sigma_p^2)$

β_{ij} : インクリメント変動 $\left\{ \begin{array}{l} j=1, 2 ; i=1 \sim 4 \text{ のとき} \\ j=1, \quad i=5 \text{ のとき} \end{array} \right\} \sim N(0, \sigma_i^2)$

γ_{ijk} : 室間変動 ($k = 1, \dots, 6$) $\sim N(0, \sigma_b^2)$

ϵ_{ijkl} : 室内変動 ($l = 1, 2$) $\sim N(0, \sigma_w^2)$

式 (3.4) のモデルによれば、分散の期待値は、表3.11に示すようになる。ここで、 $\sigma_{b_i}^2$ の係数は

$$\frac{1}{a-1} \left(N - \frac{\sum n_i^2}{N} \right) = \frac{1}{4} \left(108 - \frac{24^2 \times 4 + 12^2}{108} \right) = \frac{1}{4} \left(108 - \frac{2448}{108} \right) = 21.3333$$

より求めた。

室間平方和 S_{bi} は、地点ごとのインクリメントについて、室間平方和を pool したものであるが、試験室の効果を考慮すれば、試験室による平方和 S_L と室×地点、室×インクリメントの平方和 $S_{L \times P}$ 、 $S_{L \times I}$ に分割することができる。その結果も表3.11に示したが、各群とも、室による効果が大きく、 $L \times P$ や $L \times I$ の分散は室内分散と同程度であり、特定の室が、特定の試料のみを偏って測定することはないので、式 (3.4) の枝分れ分類による分散分析が妥当であると云える。

分散の期待値より、分散成分の推定値を求めた結果は、表3.12に示すとおりであり、水口部では、地点間の変動が最も大きく、全変動の76%を占め、次いで、インクリメント変動が大きく、12%で、室間変動より大きい。Cdでは、図3.8に示したように、中央部(2)や水尻部ではインクリメント間変動が大きく、地点間変動を上回っており、相接するインクリメント間のバラツキが意外に大きいことを示している。

室間変動を考慮した分析精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$ は、群による違いは小さく、0.12~0.14ppm の間にあり、§3.3.2で地区ごとに室内精度を検討した方法は適当であったといえる。その時の室内精度は、0.070ppmであったので、室間精度は室内精度の2倍以内で、本共同実験における室間の標準化は十分であったと言える。

各群ごとに1インクリメントを採取し、ある試験室で1回測定したときのデータの精度は、平均濃度が2ppmの水口部ではCVで17%、平均が1ppm以下の水尻部は36%であり、水田土壌の測定値1個の誤差はかなり大きい。政令法に準じて、各群より1点ずつ試料を採取し、4点の試料を平行測定して、その平均値で水田の平均濃度を推定するときの誤差は、4群が等面積とすれば、表3.12下段に示すように、0.19ppm (CV14.7%) となり、4点平均値の信頼区間は $\bar{x} \pm 1.96 \times 0.19$ ppm であるので、水田土壌中のCd濃度が0.37ppm以上変化すれば検出可能である。言い換えれば、本実験の状況下で1試験室の4点平均の測定値で0.37ppm以上の差があれば、水田中の濃度が変化したものと言える。

Cuについては、表3.8の結果より、5試験室のデータについて、表3.11と同様に分散分析を行い、分散成分を推定した結果を、表3.13に示した。表3.13より、Cuの分析精度は、室間精度で20%以上となり、表3.8の室内精度5~6%に比べて、3倍以上となった。そのため、地点間やインクリメント間の分散成分は、図3.7で大きな変動が見られた水口部においてのみ検出され、その他の群では推定できない。これは L_2 のA地区平均が8.91ppmで総平均の13.26ppmよりかなり低いためである。 L_2 の平均はGrubbsの検定では有意でないが、室内精度の検討でも問題があったので、これを除いて、分散分析を行うと、表3.14に示すように、室間精度も9.5~12.8%と

表 3.11 A地区のCdデータの分析

変 動 因	自 由 度	平 方 和	分 散	分 散 の 期 待 値
水 口 部				
地 点 P_1	4	9.177298	2.294324	$\sigma_w^2 + 2\sigma_b^2 + 12\sigma_{P_1}^2 + 21.33\sigma_{P_1}^2$
インクリメント I_1	4	0.816788	0.204197	$\sigma_w^2 + 2\sigma_b^2 + 12\sigma_{I_1}^2$
室 間 $b_1 = L_1(P_1, I_1)$	45	1.095075	0.024335	$\sigma_w^2 + 2\sigma_b^2$
室 L_1	5	0.784371	0.156874	
$P_1 \times L_1$	20	0.167466	0.008373	
$I_1 \times L_1$	20	0.143238	0.007162	
室 内 w_1	54	0.347450	0.006434	σ_w^2
中 央 部 (1)				
地 点 P_2	2	0.164640	0.082820	$\sigma_w^2 + 2\sigma_b^2 + 12\sigma_{P_2}^2 + 19.20\sigma_{P_2}^2$
インクリメント I_2	2	0.054167	0.027083	$\sigma_w^2 + 2\sigma_b^2 + 12\sigma_{I_2}^2$
室 間 $b_2 = L_2(P_2, I_2)$	25	0.831833	0.033273	$\sigma_w^2 + 2\sigma_b^2$
室 L_2	5	0.783240	0.156648	
$P_2 \times L_2$	10	0.019810	0.001981	
$I_2 \times L_2$	10	0.028783	0.002878	
室 内 w_2	30	0.173900	0.005797	σ_w^2
中 央 部 (2)				
地 点 P_3	3	2.068874	0.689625	$\sigma_w^2 + 2\sigma_b^2 + 12\sigma_{P_3}^2 + 20.57\sigma_{P_3}^2$
インクリメント I_3	3	1.927521	0.642507	$\sigma_w^2 + 2\sigma_b^2 + 12\sigma_{I_3}^2$
室 間 $b_3 = L_3(P_3, I_3)$	35	1.155333	0.033010	$\sigma_w^2 + 2\sigma_b^2$
室 L_3	5	1.079543	0.215909	
$P_3 \times L_3$	15	0.052237	0.003482	
$I_3 \times L_3$	15	0.023554	0.001570	
室 内 w_3	42	0.165500	0.003940	σ_w^2
水 尻 部				
地 点 P_4	1	1.330002	1.330002	$\sigma_w^2 + 2\sigma_b^2 + 12\sigma_{P_4}^2 + 24\sigma_{P_4}^2$
インクリメント I_4	2	2.522721	1.261360	$\sigma_w^2 + 2\sigma_b^2 + 12\sigma_{I_4}^2$
室 間 $b_4 = L_4(P_4, I_4)$	20	0.656908	0.032845	$\sigma_w^2 + 2\sigma_b^2$
室 L_4	5	0.572619	0.114524	
$P_4 \times L_4$	5	0.014485	0.002897	
$I_4 \times L_4$	10	0.069804	0.006980	
室 内 w_4	24	0.053750	0.002240	σ_w^2

表 3.12 A地区Cdの分散成分の推定値と平均値の精度

	水 口 部 i = 1	中 央 部 (1) i = 2	中 央 部 (2) i = 3	水 尻 部 i = 4	計 i = .
分 散 成 分	%	%	%	%	
地 点 $\sigma_{p_i}^2$	0.097975(76.3)	0.002555(11.6)	0.002290(3.2)	0.002860(2.3)	0.105680
インクリメント $\sigma_{i_i}^2$	0.014988(11.7)	0.0 (0.0)	0.050791(71.0)	0.102376(83.4)	0.168155
室 間 $\sigma_{b_i}^2$	0.008950(7.0)	0.013738(62.2)	0.014535(20.3)	0.015303(12.5)	0.052526
室 内 $\sigma_{w_i}^2$	0.006434(5.0)	0.005797(26.2)	0.003940(4.1)	0.002240(1.8)	0.018411
平均値 \bar{x}	2.077 ppm	1.109 ppm	0.941 ppm	0.964 ppm	
分析精度 $\sqrt{\sigma_{w_i}^2 + \sigma_{b_i}^2}$	0.124 (6.0)	0.140 (12.6)	0.136 (14.4)	0.132 (20.7)	
計測精度 $\sqrt{\sigma_{w_i}^2 + \sigma_{b_i}^2 + \sigma_{i_i}^2 + \sigma_{p_i}^2}$	0.358 (17.2)	0.149 (13.4)	0.267 (28.4)	0.350 (36.3)	

同一試験室における4点平均 $\bar{x} = 1.273$; 精度 $\sqrt{\frac{1}{16}(\sigma_{p_i}^2 + \sigma_{i_i}^2) + \frac{1}{4}(\sigma_{b_i}^2 + \sigma_{w_i}^2)} = 0.1867$ (14.7%)

表 3.13 A地区Cuの分散成分と精度 (5 試験室)

	水 口 部 i = 1	中 央 部 (1) i = 2	中 央 部 (2) i = 3	水 尻 部 i = 4	計 i = .
分 散 成 分	%	%	%	%	
地 点 $\sigma_{p_i}^2$	132.2743(76.9)	0.0 (0.0)	0.0219(1.3)	0.0 (0.0)	132.2962
インクリメント $\sigma_{i_i}^2$	9.5818(5.6)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	9.5818
室 間 $\sigma_{b_i}^2$	28.7324(16.7)	2.9013(95.5)	1.5373(92.9)	1.5381(95.1)	34.7091
室 内 $\sigma_{w_i}^2$	1.1670(4.6)	0.1383(4.5)	0.0952(5.8)	0.0785(4.9)	1.4790
平均値 \bar{x}_i	25.40 ppm	8.41 ppm	5.63 ppm	5.38 ppm	
分析精度 $\sqrt{\sigma_{w_i}^2 + \sigma_{b_i}^2}$	5.49 (21.6)	1.74 (20.7)	1.28 (22.7)	1.27 (23.6)	
計測精度 $\sqrt{\sigma_{w_i}^2 + \sigma_{b_i}^2 + \sigma_{i_i}^2 + \sigma_{p_i}^2}$	13.11 (51.6)	1.74 (20.7)	1.29 (22.8)	1.27 (23.6)	

4点平均 $\bar{x} = 11.21\text{ppm}$; $\sqrt{\frac{1}{16}(\sigma_{p_i}^2 + \sigma_{i_i}^2) + \frac{1}{4}(\sigma_{b_i}^2 + \sigma_{w_i}^2)} = 4.233\text{ppm}$ (37.8%)

なり、表2.9 (19ページ) の非汚染土の室間CVとはほぼ同程度である。表3.14では、水尻部を除いて、地点間、インクリメント間の分散成分が推定でき、一つの測定値の計測精度は水口部で48.5%、水尻部で12.8%となり、各群より1点ずつサンプリングを行い、同一試験室で平行測定を行って平均値を求めた場合の計測精度は29.8%となった。この結果より、Cuのサンプリング変動は水口部で特に大きく、中央部や水尻部では、分析精度以下であるので、平均値の計測精度の向上には、水口部でサンプル数を多くとることと分析精度の向上、とくに、室間精度の向上を計

表 3.14 A地区 Cuの分散成分と精度 (4 試験室)

	水 口 部 $i = 1$	中 央 部 (1) $i = 2$	中 央 部 (2) $i = 3$	水 尻 部 $i = 4$	計 $i = \cdot$
分 散 成 分	%	%	%	%	
地 点 σ_{p_i}	153.0382(86.5)	0.1679(18.4)	0.1043(14.6)	0.0 (0.0)	153.3104
インクリメント σ_{i_i}	15.7027(8.9)	0.0 (0.0)	0.0968(13.6)	0.0 (0.0)	15.7995
室 間 σ_{s_i}	6.4826(3.7)	0.5721(62.7)	0.4119(57.7)	0.4782	7.9448
室 内 σ_{w_i}	1.6676(0.9)	0.1728(18.9)	0.1011(14.1)	0.0903	2.0318
平均値 \bar{x}	27.429 ppm	9.112 ppm	6.127 ppm	5.868 ppm	
分析精度 $\sqrt{\sigma_{w_i}^2 + \sigma_{s_i}^2}$	2.855 (10.4)	0.863 (9.5)	0.716 (11.7)	0.754 (12.8)	
計測精度 $\sqrt{\sigma_{w_i}^2 + \sigma_{s_i}^2 + \sigma_{i_i}^2 + \sigma_{p_i}^2}$	13.300 (48.5)	0.955 (10.5)	0.845 (13.8)	0.754 (12.8)	

$$4 \text{ 点平均 } \bar{\bar{x}} = 12.134 \text{ ppm} ; \sqrt{\frac{1}{16}(\sigma_{p_i}^2 + \sigma_{i_i}^2) + \frac{1}{4}(\sigma_{s_i}^2 + \sigma_{w_i}^2)} = 3.614 \text{ ppm (29.8\%)}$$

る必要がある。

Pbについて、上と同様な解析を行った結果は、表3.15に示すとおりである。Pbの平均は、水口部で4.84ppm、水尻部で1.71ppmであり、表2.20 (30ページ) の試料に比べると水口部でも低濃度である。分析精度は室間で0.41~1.04ppmとなり、表2.20よりやや大きいので、変動係数は20%以上となった。分析精度が十分でないため、サンプリング精度の推定は困難であり、地点間の分散成分のみが推定できた。これらの結果より、Pbでは、水口部における地点間の変動はかなり大きいですが、データの計測精度向上のためには、0.1NHCl溶出による本分析法は検討の余地が

表 3.15 A地区 Pbの分散成分と精度 (5 試験室)

	水 口 部 $i = 1$	中 央 部 (1) $i = 2$	中 央 部 (2) $i = 3$	水 尻 部 $i = 4$	計 $i = \cdot$
分 散 成 分	%	%	%	%	
地 点 σ_{p_i}	0.430795(28.6)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.430795
インクリメント σ_{i_i}	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0
室 間 σ_{s_i}	0.998597(66.2)	0.272988(77.2)	0.163929(63.1)	0.113719(67.8)	1.549233
室 内 σ_{w_i}	0.079333(5.2)	0.080700(22.8)	0.095786(36.9)	0.054125(32.2)	0.309944
平均値 \bar{x}_i	4.839 ppm	2.518 ppm	1.901 ppm	1.710 ppm	
分析精度 $\sqrt{\sigma_{w_i}^2 + \sigma_{s_i}^2}$	1.038 (21.5)	0.595 (23.6)	0.510 (26.8)	0.410 (24.0)	
計測精度 $\sqrt{\sigma_{w_i}^2 + \sigma_{s_i}^2 + \sigma_{i_i}^2 + \sigma_{p_i}^2}$	1.228 (25.4)	0.595 (23.6)	0.510 (26.8)	0.410 (24.0)	

$$4 \text{ 点平均 } \bar{\bar{x}} = 2.742 \text{ ppm} ; \sqrt{\frac{1}{16}(\sigma_{p_i}^2 + \sigma_{i_i}^2) + \frac{1}{4}(\sigma_{s_i}^2 + \sigma_{w_i}^2)} = 0.701 (25.6\%)$$

あるといえる。(L₂を除くことにより、水口部では9.4%、サンプリング精度も含めた計測精度は17.7%となったが、中央(2)や水尻部では、L₂を除いても地点間、インクリメント間の分散成分は推定できなかった)。

Znについて、分散成分と精度を推定した結果を表3.16に示した。Znは、図3.9でみたように、水口部では、地点間、インクリメント間の変動が大きい、その他の群ではこれらの変動は小さい。表3.16における分散成分の比率を見ても、水口部では地点による変動が80%を占めるのに対し、水尻部では室間の変動が65%を占めている。

Znの分析精度は室間精度で8.4~11%であり、表2.20と比べると、平均値では4~10倍高いが、室間標準偏差はほぼ同程度から3倍までであり、CVはほぼ等しい。したがって、Znのデータについては、おおむね安定した推定値が得られていると考えてよく、サンプリング精度を含めた計測精度は、水口部で36%その他で12~13%である。

(2) B地区

B地区では、4点のサンプリングを行ったのみであるので、地点間の変動は母数と考えて分散分析を行ったので、この地点のデータではサンプリング変動を評価できない。成分別に平均値と分析精度を示すと表3.17のとおりである。

B地区では、地点1、2(水口より1枚目の水田)が高濃度であり、地点3、4は低い。分析精度は室内で3.8~5.8%で、第2章で明らかにした室内精度と同程度の水準にあると云える。室間精度はPb以外は10%程度であり前節に比べるとやや大きい、室内精度の3倍以内である。PbのみはA地区の場合と同様室間精度が大きい。

表 3.16 . A地区 Znの分散成分と精度

	水 口 部 i = 1	中 央 部 (1) i = 2	中 央 部 (2) i = 3	水 尻 部 i = 4	計 i = .
分 散 成 分	%	%	%	%	
地 点 $\sigma_{p_i}^2$	1237.3330 (79.1)	5.5909 (25.2)	4.0665 (31.9)	3.6926 (27.4)	1250.6830
インクリメント $\sigma_{i_i}^2$	241.5620 (15.4)	2.1139 (9.6)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	243.6759
室 間 $\sigma_{b_i}^2$	69.2245 (4.4)	12.1221 (54.7)	7.8881 (61.8)	8.7958 (65.4)	98.0305
室 内 $\sigma_{w_i}^2$	16.7004 (1.1)	2.3294 (10.5)	0.8127 (6.3)	0.9715 (7.2)	20.8140
平均値 \bar{x}_i	110.13 ppm	38.35 ppm	27.14 ppm	28.24 ppm	
分析精度 $\sqrt{\sigma_{w_i}^2 + \sigma_{b_i}^2}$	9.27 (8.4)	3.802 (9.8)	2.95 (10.9)	3.13 (11.1)	
計測精度 $\sqrt{\sigma_{w_i}^2 + \sigma_{b_i}^2 + \sigma_{i_i}^2 + \sigma_{p_i}^2}$	35.56 (35.9)	4.707 (12.1)	3.57 (13.2)	3.67 (13.0)	

$$4 \text{ 点平均 } \bar{\bar{x}} = 50.965 \text{ ppm} ; \sqrt{\frac{1}{16}(\sigma_{p_i}^2 + \sigma_{i_i}^2) + \frac{1}{4}(\sigma_{b_i}^2 + \sigma_{w_i}^2)} = 11.095 \text{ ppm (21.8\%)}$$

表 3.17 B地区平均と分析精度

	Cd l = 5	Cu l = 4	Pb l = 5	Zn l = 5
平均 地点 1	2.36 ppm	20.21 ppm	4.97 ppm	158.8 ppm
2	2.71	15.29	5.48	134.1
3	1.08	3.75	1.74	33.5
4	0.78	3.74	1.81	25.8
地区平均	1.734	10.466	3.500	88.04
精度 室内 $\hat{\sigma}_w(CV)$	0.080 (4.8) %	0.626 (5.8) %	0.187 (5.3) %	3.325 (3.8) %
室間 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_b^2}(CV)$	0.152 (8.8)	1.084 (10.1)	0.688 (19.7)	9.546 (10.8)

(3) C地区

C地区は、一続きの水田について、サンプリングを行ったので、取水口よりの距離によって、1枚の水田内での変動がどうなっているかを検討できる。したがって、分散分析は、1枚の水田ごとに行い、それぞれについて、地点間の変動を評価する。水田間の変動を評価しないのは、水田間の変動は、§3.2.3で述べたと同様に、構造をもって変化するものであり、層別(Stratify)した上で、始めて変量として取扱うことが出来るからである。

Cdについて水田別に分散分析を行い、分散成分を推定した結果を表3.18に示した。

Cd濃度は、3地区の中では、C地区が最も高く、図3.10に示したように10ppm以上の地点が見られ、この地点より上流に汚濁源があったことを示唆している。水田ごとの分析精度は、bでやや大きいがおおむね妥当な値を示している。これに対し、サンプリング精度を加えた群(水田)内計測精度は、a、b水田で大きく、c、dでは小さい。eが大きいのは、前述のように、この水田の特殊事情と考え、a～dの4枚の水田より各1点ずつサンプリングを行い、平行測定したデータの平均値で、この水田団地の平均濃度を推定する場合の精度は23.5%であり、前節の太田市水田の1枚の測定精度より大きく、A地区の4点平均の精度より、標準偏差で、3倍以上となり、平均値が高いにもかかわらず、CVも1.6倍となった。しかし、a、b水田では地点間変動が大きく、c、dでは小さいので、a、bでサンプル数を増すことにより、総平均の推定精度を向上できる余地がある。

Cuについては、A地区で異常を示した試験室を除いた4室のデータについて分散分析を行い、分散成分を推定した結果を表3.19に示した。

分析精度のCVは室間で8.3～22.5%であり、表3.14に示したA地区に比べてC～cでやや大きい、標準偏差で0.876ppmであり、室間精度としては妥当な範囲にあると言えよう。サンプリング精度を $\hat{\sigma}_b$ と比較すれば、C～bで極端に大きく、A地区における水口部より大きい。これは、C地区では、水田単位の評価であり、前述のように、群間の差として評価すべきものを、変

表 3.18 C地区Cdの計測精度

群 (地点)	データ数	平均	σ_w^2	σ_b^2	σ_p^2	分析精度		群内計測精度	
						$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$ (CV)	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_p^2}$ (CV)	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_p^2}$ (CV)	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_p^2}$ (CV)
C-a(1~3)	36	ppm 6.042	0.034583	0.123593	1.673097	ppm % 0.4000 (6.6)	ppm % 1.354 (22.4)	ppm % 1.999 (60.1)	ppm % 0.1737 (13.4)
C-b(4, 5)	24	3.328	0.030200	0.440392	3.524224	0.6860 (20.6)	1.999 (60.1)	0.1737 (13.4)	0.3049 (22.6)
C-c(6, 7)	24	1.295	0.005088	0.023027	0.002066	0.1677 (12.9)	0.1737 (13.4)	0.3049 (22.6)	5.6538(101.7)
C-d(8~10)	36	1.350	0.002117	0.020614	0.070243	0.1508 (11.1)	0.3049 (22.6)	5.6538(101.7)	
C-e(11~13)	36	5.559	0.041964	0.247341	31.676280	0.5379 (9.7)	5.6538(101.7)		
計(eを除く)	(4)	12.015 ($\bar{x}=3.004$)	0.071988 ($=\sigma_w^2$)	0.607626 ($=\sigma_b^2$)	5.269630 ($=\sigma_p^2$)	$\sqrt{(\sigma_w^2 + \sigma_b^2)}/4$ =0.4122(13.7)	$\sqrt{(\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_p^2)}/4$ =0.7066(23.5)		

表 3.19 C地区Cuの計測精度

群 (地点)	データ数	平均	σ_w^2	σ_b^2	σ_p^2	分析精度		群内計測精度	
						$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$ (CV)	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_p^2}$ (CV)	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_p^2}$ (CV)	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_p^2}$ (CV)
C-a(1~3)	24	ppm 22.85	0.837083	2.720208	131.751719	ppm % 1.886 (8.3)	ppm % 11.632 (50.9)	ppm % 22.364 (89.7)	ppm % 1.290 (33.1)
C-b(4, 5)	16	24.92	1.903256	3.833838	494.416891	2.395 (9.6)	22.364 (89.7)	1.290 (33.1)	1.818 (41.5)
C-c(6, 7)	16	3.90	0.068806	0.698741	0.896688	0.876 (22.5)	1.290 (33.1)	1.818 (41.5)	0.875 (28.6)
C-d(8~10)	24	4.38	0.100371	0.207514	2.998879	0.555 (12.7)	1.818 (41.5)	0.875 (28.6)	
C-e(11~13)	24	3.06	0.047858	0.021761	0.695778	0.264 (8.6)	0.875 (28.6)		
計	(5)	59.11 ($\bar{x}=11.822$)	2.957374 ($=\sigma_w^2$)	7.482062 ($=\sigma_b^2$)	630.759955 ($=\sigma_p^2$)	$\sqrt{(\sigma_w^2 + \sigma_b^2)}/5$ =1.445(12.2)	$\sqrt{(\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_p^2)}/5$ + $\sigma_p^2/25$ =5.227(44.2)		

量として変動を推定したためである。しかし、水尻近くの水田では、1枚の水田内の変動が、かなり小さくなっているの、水田単位にサンプリングを行うことにより、水田団地全体の平均値の推定が可能な場合があると考えられる。

Pbに関する解析結果は、表3.20に示すとおりで、Cuと同様に取水口近くの水田で水田内の変動が大きい。Pbでは、A地区でも見られたように、分析精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$ が大きいので、cやe水田では、地点間の分散成分が推定できない。したがって、本分析法を用いる場合には、計測精度の向上にはサンプル点数を増すより、分析回数を増すことが必要であるといえる。とくにPb濃度がバックグラウンドに近い場合に分析精度の向上が必要である。

Znに関する解析結果は、表3.21に示すとおりである。Znの分析精度は室間で10%程度で、A

表 3.20 C地区 Pbの計測精度

群 (地点)	データ数	平均	σ_w^2	σ_b^2	σ_p^2	分析精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$ (CV)	群内計測精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_p^2}$ (CV)
C-a(1~3)	30	ppm 6.21	0.085000	1.536750	3.655563	ppm % 1.273 (20.3)	ppm % 2.297 (36.6)
C-b(4, 5)	20	4.94	0.028750	1.132188	15.842359	1.077 (21.8)	4.125 (83.4)
C-c(6, 7)	20	1.66	0.015750	0.223844	0.0	0.489 (29.5)	0.489 (29.5)
C-d(8~10)	30	1.72	0.030750	0.224292	0.053342	0.505 (29.3)	0.555 (32.2)
C-e(11~13)	30	1.42	0.044917	0.223542	0.0	0.518 (36.6)	0.518 (36.6)
計	(5)	15.95 ($\bar{x}=3.190$)	0.205167 (= σ_w^2 .)	3.340616 (= σ_b^2 .)	19.551264 (= σ_p^2 .)	$\sqrt{(\sigma_w^2 + \sigma_b^2)}/5$ =0.842(26.4)	$\sqrt{(\sigma_w^2 + \sigma_b^2)}/5$ + $\sigma_p^2/25$ =1.221(38.3)

地区の結果と同程度であり、室間精度の変動係数は、4成分中最も小さい。地点間変動の分散成分は、e水田では室間の分散成分と同程度であるが、その他の水田では大きく、とくにb水田では異常に大きな値を示した。これは図3.13において、bの水口部が高濃度を示しているためであり、Cuと似ているが、Cuより高濃度のため σ_p^2 の値も大きくなった。

以上の結果から、取水路沿いの水田について、全体の平均を推定しようとする場合には、水田の枚数が少なく、水田ごとのサンプリングが可能であれば、各々の水田について、水口よりの距離により層別することにより、全体の平均値の推定精度を向上させるためのサンプリング地点の最適割当てを求めることが可能である。

表 3.21 C地区 Znの計測精度

群 (地点)	データ数	平均	σ_w^2	σ_b^2	σ_p^2	分析精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$ (CV)	群内計測精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_p^2}$ (CV)
C-a(1~3)	30	ppm 197.3	27.3000	110.7417	2559.6917	ppm % 11.749 (6.0)	ppm % 51.940(26.3)
C-b(4, 5)	20	162.8	21.3095	42.1886	14356.2541	7.969 (4.9)	120.082(73.7)
C-c(6, 7)	20	32.03	0.6900	9.0225	31.9107	3.117 (9.7)	6.452(20.1)
C-d(8~10)	30	39.16	2.3257	14.7775	285.6560	4.136 (10.6)	17.400(44.4)
C-e(11~13)	30	33.67	2.0850	12.7898	15.5771	3.857 (11.5)	5.518(16.4)
計	(5)	464.96 ($\bar{x}=92.992$)	74.6415 (= σ_w^2 .)	189.5201 (= σ_b^2 .)	17249.0869 (= σ_p^2 .)	$\sqrt{(\sigma_w^2 + \sigma_b^2)}/5$ =6.975 (7.5)	$\sqrt{(\sigma_w^2 + \sigma_b^2)}/5$ + $\sigma_p^2/25$ =27.177(29.2)

3.4 実験10：同一水系の水田における重金属の分布

3.4.1 実験方法

1976年11月に、栃木県小山市前新田地区において、1本の用水路に沿った16枚、1.26haの水田について、図3.14に示す地点でサンプリング調査が行われた [16]。この地区は、2.5km上流の電気工場のメッキ排水により汚染したものであり、汚染金属はCdとNiであるとされている。

試料の採取は、二つの目的で行われた。

第1は、前節までに検討した水田内分布について、より詳細なデータを得るため、No50とNo62の2枚の水田について、それぞれ21点の試料を採取した。試料数は21点×2枚=42点である。この他に、No44に隣接し、井戸水灌漑のため非汚染と考えられる水田の中央より1kgの試料を採取し、バックグラウンド (B.G.) 試料とした。

第2は、水田間の変動を明らかにするために、政令に定めるサンプリング方法に準じて、水田ごとに水口から水尻へ対角線を引き、これを3等分した線分の中央で表土を約1kg採取した。試料点数は $16 \times 3 = 48$ 点である。

試料の調製は、農事試験場水質研究室で行われ、風乾後2mmの篩を通して縮分し、約100gずつポリエチレン瓶に分取した。

分析方法は政令法により、0.1N HClで溶出後、直接原子吸光法によりCdとNiを測定した。

共同実験に参加した試験室は8室であるが、試料を分担し、水田間変動の評価と水田内変動の評価に分けて、各々5室ずつが測定した。

測定はそれぞれの試料について1回のみ行ったが、一部の試料は室内精度を推定するため繰り

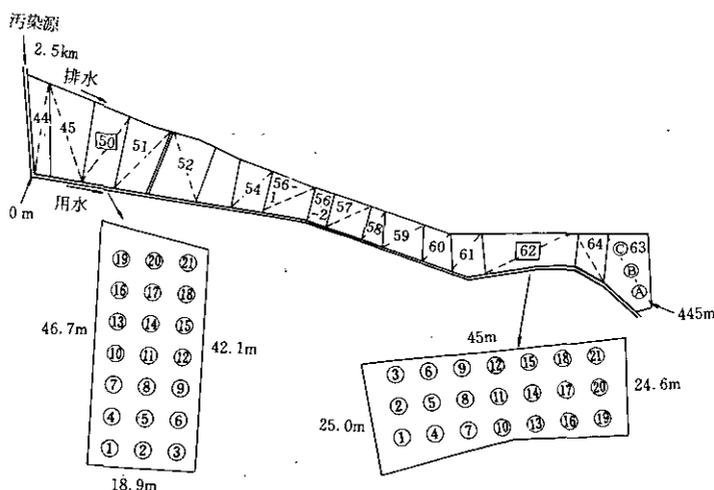


図 3.14 小山地区のサンプリング地点

返し測定を行った。

3.4.2 一枚の水田における重金属の分布

(1) 分析精度の検討

No.50とNo.62の水田より採取した各21点の試料のうち、それぞれ7点について繰り返し測定を行ったので、室内・室間精度が評価できる。室内精度の均一性を検討するために、Cdについて繰り返しの差 $d=R_1-R_2$ を表3.22に示した。

表3.22より、高濃度の水田No.50 (平均7.446ppm) では、差の最大は0.30ppmであり、各試験室内の誤差分散 $V_w = \frac{1}{7} |\Sigma d^2|$ の等分散性をCochranの検定により検定した結果、有意性が認められなかったので、全体をpoolして、

$$S_w = 0.6200/2, \quad df = 7 \times 5 = 35, \quad s_w = \sqrt{S_w/35} = 0.094, \quad CV = 1.3\%$$

より、室内精度の標準偏差は、前節表3.7の値と同程度であるが、平均値が高いため、CVは小さくなった。

No. 62は平均が1.667ppmで低濃度であり、 L_2 の室内分散は $g=0.6091$ で1%水準で有意であるが、標準偏差は0.089ppmで技術的には異常とは言えないので、 L_2 のデータも含めて室内精度を求めると

表 3.22 Cdの室内精度 ($d=R_1-R_2$)

試料	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	Σd^2	
No.50	1	0.00	0.00	0.02	0.05	-0.04	0.0045
	5	0.12	-0.10	0.15	0.10	0.07	0.0618
	9	0.12	0.00	0.07	-0.15	0.14	0.0614
	11	0.23	-0.10	-0.11	0.10	-0.03	0.0859
	13	-0.08	0.20	-0.12	0.10	-0.01	0.0709
	17	0.30	0.00	0.08	-0.30	0.05	0.1889
	21	0.20	-0.25	-0.04	-0.20	0.05	0.1466
Σd^2	0.2181	0.1225	0.0623	0.1850	0.0321	0.6200	
No.62	1	0.00	0.20	-0.09	0.07	0.13	0.0699
	5	0.05	0.15	0.01	0.01	-0.03	0.0261
	9	-0.02	0.15	0.02	0.00	0.01	0.0234
	11	0.08	0.10	0.01	0.09	0.06	0.0282
	13	-0.03	0.05	-0.06	0.00	0.00	0.0070
	17	0.00	0.10	0.03	0.00	0.02	0.0113
	21	0.08	0.05	-0.07	0.00	-0.03	0.0147
Σd^2	0.0166	0.1100	0.0181	0.0131	0.0228	0.1806	

$$s_w = \sqrt{0.1806 / (2 \times 35)} = 0.051, \quad CV = 3.0\%$$

となり、平均値がほぼ等しい表3.7のA、B地区の室内精度より小さい。したがって、No.62においてもCdの分析で各室とも異常な事態は生じなかったものと考えられる。

Niについて繰り返しの差を表3.23に示した。Niの平均は、No.50で8.316ppm、No.62では4.037ppmで、Cdと同様No.50が高濃度である。室内精度はNo.62がNo.50よりやや小さい。試験室ごとの室内分散は、No.50、No.62ともに L_4 と L_5 が大きく、この2室と他室との差はNo.62で大きい、しかし、最大の L_5 もCochranの検定では有意でないので、poolして室内精度を求めると、

$$\text{No. 50} \quad s_w = \sqrt{1.2760 / (2 \times 35)} = 0.135\text{ppm}, \quad CV = 1.6\%$$

$$\text{No. 62} \quad s_w = \sqrt{1.0016 / (2 \times 35)} = 0.120\text{ppm}, \quad CV = 3.0\%$$

となり、おおむね妥当な精度を確保できたと考えられる。

室間精度の検討の1方法として、繰り返し計($R_1 + R_2$)を、Cdについて、表3.24に示した。試料別の平方和は、No.50の11が最も大きい。有意ではないので、一枚の水田内では室間分散の試料による違いはないと言える。試験室ごとの平方和は、 L_4 が最大であるが、最小の L_5 と比較しても、1.3倍程度であり、試験室による試料間変動の大きさに有意な差はないと言えよう。No.62についても、試料別にも異常に大きい平方和はないので、これらのデータをpoolして解析してもよいと

表 3.23 Niの室内精度 ($d = R_1 - R_2$)

試料	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	Σd^2	
No.50	1	0.10	0.30	0.20	0.00	-0.47	0.3609
	5	-0.36	-0.15	0.04	0.05	-0.12	0.1706
	9	-0.05	0.15	0.21	-0.05	0.24	0.1292
	11	-0.08	-0.15	0.02	-0.15	0.00	0.0518
	13	-0.21	-0.15	0.06	0.20	0.00	0.1102
	17	-0.22	-0.15	-0.23	-0.35	-0.30	0.3363
	21	-0.11	0.00	-0.18	-0.25	0.10	0.1170
	Σd^2	0.2531	0.2025	0.1750	0.2525	0.3929	1.2760
No.62	1	0.28	0.00	-0.01	0.50	0.24	0.3861
	5	0.01	0.00	0.10	0.00	-0.12	0.0245
	9	0.23	0.20	-0.20	0.12	0.23	0.2002
	11	-0.03	0.00	-0.02	0.15	0.11	0.0359
	13	-0.04	-0.15	-0.03	0.00	0.36	0.1546
	17	0.00	0.00	-0.10	-0.06	0.00	0.0136
	21	0.15	-0.15	-0.11	0.00	-0.36	0.1867
	Σd^2	0.1564	0.0850	0.0735	0.2905	0.3962	1.0016

表 3.24 Cdの室間精度 (R_1+R_2)

試料	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	平均	平方和	
No. 50	1	11.96	12.80	12.54	13.35	13.48	6.413	0.76736
	5	8.84	9.50	9.39	10.30	10.07	4.810	0.67030
	9	14.68	15.50	15.31	15.85	15.76	7.710	0.43330
	11	15.27	16.70	16.31	18.10	16.43	8.281	2.06734
	13	12.52	13.40	13.19	14.40	13.45	6.696	0.91034
	17	15.80	17.20	17.08	17.70	17.39	8.517	1.06136
	21	18.60	19.65	19.26	20.60	18.83	9.694	1.24314
	平均	6.976	7.428	7.363	7.879	7.529	7.446	$S_{L(5)}$
平方和	29.71867	33.62179	2.27969	35.07107	25.99864		=7.15314	
No. 62	1	4.04	4.00	4.03	4.65	4.73	2.145	0.26870
	5	3.05	2.95	2.93	3.49	3.45	1.587	0.15056
	9	3.48	3.35	3.44	4.20	4.09	1.856	0.31994
	11	3.12	2.90	2.89	3.53	3.30	1.574	0.14894
	13	2.03	2.25	2.10	2.62	2.58	1.158	0.14746
	17	1.80	1.90	1.81	2.36	2.34	1.021	0.16124
	21	4.28	4.45	4.35	5.10	5.07	2.322	0.32290
	平均	1.557	1.557	1.539	1.854	1.826	1.667	$S_{L(5)}$
平方和	2.62839	2.45929	2.63844	3.07357	3.19994		=1.51974	

考えられる。

表3.22および表3.23のデータを併せて、分散分析を行い、分散成分を推定し、室内精度、室間精度を求めると

Cd	No. 50	No. 62
平均	7.446ppm	1.667 ppm
室内精度	0.094ppm (1.3%)	0.051ppm (3.0%)
室間精度	0.364ppm (4.9%)	0.169ppm(10.1%)
計測精度	1.644ppm(22.1%)	0.504ppm(30.3%)

となり、第2章で推定した室内・室間精度より、やや小さく、前節の表3.12、表3.18などの値とほぼ同程度である。

計測精度は、地点間の変動も含めて、一つの測定値の精度を評価したものであり、サンプル間変動が、分析精度より著しく大きいことを示している。サンプリング変動は後に他のデータと併せて議論する。

Niについても、Cdと同様に、繰り返し計(R_1+R_2)の試料別、試験室別の平方和を示すと、表3.25のとおりである。表3.25の試料別の室間平方和は、No. 50では地点5が小さく、No. 62では地点5が大きい。しかし、Hartleyの検定ではいずれも有意とは言えない。試験室別の平方和も、 L_5

と L_3 でやや大きい有意ではない。したがって、表3.23と表3.25を併せて分散分析を行い、分散成分を推定した。その推定値より、室内・室間の精度を求めると、

Ni		No. 50	No. 62
平均		8.316 ppm	4.037 ppm
室内精度		0.135 ppm (1.6%)	0.120 ppm (3.0%)
室間精度		0.817 ppm (9.8%)	0.562 ppm (13.9%)
計測精度		1.509 ppm (18.1%)	1.460 ppm (36.2%)

であり、Cdよりやや大きい室内・室間精度となり、No. 62の室間精度のCVは10%以上となった。試料間変動は、No. 50ではCdより小さいが、No. 62ではCdよりやや大きく、CVは36.2%となった。しかし、前節におけるCd, Cu, PbおよびZn等の群内計測精度との比較では、CVで30%程度の精度であれば、異常値を含んでいるとは考えられない。

(2) サンプリング精度の検討

Cd: 以上の結果より本実験のデータには、極端な異常値は含まれていないと考えられるので、試料別に全室のデータを平均した。その結果をCdについて示すと、図3.15のとおりである。No. 50の水田においては、水口より水尻に向かって、実験8や実験9と異なり、Cd濃度は高くなり、地

表 3.25 Niの室間精度($R_1 + R_2$)

試料	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	平均	平方和	
No.50	1	14.14	15.30	17.20	15.80	18.49	8.093	5.72836
	5	11.68	12.75	13.76	13.05	14.58	6.582	2.37346
	9	13.49	14.45	15.79	14.35	17.54	7.562	5.00196
	11	13.62	14.45	16.06	15.45	17.78	7.736	5.07374
	13	14.21	15.45	16.86	15.80	18.96	8.128	6.36006
	17	17.42	18.55	20.35	18.55	21.30	9.617	4.87006
	21	19.11	20.40	21.90	19.65	23.90	10.496	7.48714
	平均	7.405	7.954	8.709	8.046	9.468	8.316	36.89478
平方和	19.53320	20.98107	23.45967	15.78607	26.34459			
No.62	1	11.72	11.90	12.91	12.10	14.70	6.333	2.99936
	5	8.91	9.50	10.12	10.10	12.68	5.131	4.15084
	9	7.67	8.00	8.52	8.52	10.19	4.290	1.88190
	11	6.67	6.80	7.10	7.27	8.65	3.649	1.25514
	13	5.18	5.25	5.55	5.90	7.70	2.958	2.15106
	17	3.80	4.10	4.14	4.30	5.92	2.226	1.41224
	21	6.25	6.65	7.07	7.12	9.60	3.669	3.44654
	平均	3.586	3.729	3.958	3.951	4.960	4.037	17.29708
平方和	20.19674	20.71607	25.70009	20.41484	26.59130			

点20の試料が最も高い。地点20は排水口に近く、排水路に沈澱した重金属を溝浚のとき、底質と共に畦に積上げたものが流入したためと考えられる。同時にこの水田は灌漑水による汚染もあり、水口寄りの地点1のCd濃度は、B. G. の10倍以上の6.4ppmであり、中央部に向って濃度の低下が見られる。

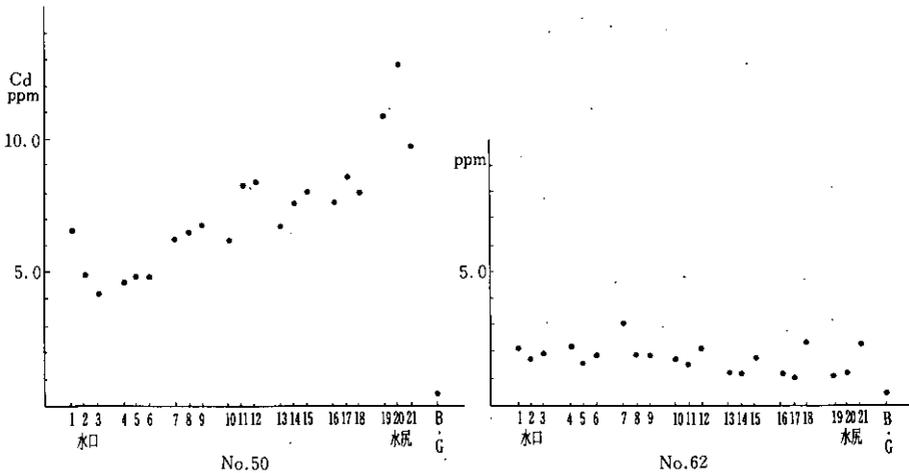


図 3.15 一枚の水田内における Cd 濃度の変動

したがって、No. 50 の水田は、灌漑水による影響の強い部分（試料1～6）と底質の影響の強い部分（試料16～21）、および中央部（試料7～15）の3群に層別することが適当と考えられる。

No.62水田においては、底質の影響はほとんど見られず、灌漑水の影響が強く、水尻に向って低下し、水尻では、B. G. の3倍程度の濃度である。したがって、No.62では、実験9で用いたモデル式(3.4)により、水口部（試料1～6）、中央部（試料7～15）、および水尻部（試料16～21）に層別して分散分析を行う。ただし、本実験では、インクリメント効果は地点効果に含まれ、試料間変動として推定される。

分散分析の結果は、表3.26に示すとおりである。この分散分析では、表3.22および表3.24のデータも含めて解析したので、7点の試料は、2反復で、残りの試料は反復なしである。水口部と水尻部の試料は6点であり、中央部は9点であるので、分散の期待値はSnedecor [39]によれば、水口部と水尻部では、

$$\begin{aligned}
 \text{試料間 } (df=5) \quad E[V_p] &= \sigma_w^2 + 1.3000\sigma_b^2 + 6.5000\sigma_s^2 \\
 \text{室 間 } (df=24) \quad E[V_{L(p)}] &= \sigma_w^2 + 1.3333\sigma_b^2 \\
 \text{室 内 } (df=10) \quad E[V_w] &= \sigma_w^2
 \end{aligned}$$

となり、中央部では、

$$\begin{aligned} \text{試料間 (df=8)} \quad E[V_p] &= \sigma_w^2 + 1.3125\sigma_b^2 + 6.5625\sigma_p^2 \\ \text{室間 (df=36)} \quad E[V_{L(p)}] &= \sigma_w^2 + 1.3333\sigma_b^2 \\ \text{室内 (df=15)} \quad E[V_w] &= \sigma_w^2 \end{aligned}$$

となる。これより分散成分の推定値を求めて表3.26に示した。

表3.26によれば室間精度は、No50で約5%，No62で約10%で、分析精度の検討の結果とほぼ等しい。しかし、サンプリング変動 σ_p^2 を加えた計測精度はNo50では水尻部が最も大きく、19.2%であり、中央部は9.2%となった。No62は、水尻部で43.9%となったが、これは図3.15に示したように、排水溝寄りの18と21の地点のみが高濃度を示し、かつ平均が低いことによる。この結果は、§3.2や§3.3 A地区における変動の状態とかなり異なっており、当然のことながら、汚染の形態により、水田内の濃度分布は異なるが、いずれにせよ、一枚の水田を層別してサンプリングすることにより、推定値の精度の向上が期待できることを示している。

Ni：試料別の5試験室の平均を図3.16に示した。Niの水田内の変動はCdとよく似ているが、No62の水田においては、水田内変動がCdより大きく、水口と水尻の差は畦からの影響による差よりも大きい。

Cdと同様に分散分析の結果より、分散成分の推定値を求め、測定値の計測精度を推定した結果は、表3.27に示す通りである。Niの分析における室間精度は、平均8.309ppmのNo50では10.1%、平均4.064ppmのNo62水田では14.1%であり、表3.25で推定した結果とほぼ等しい。しかし、サンプリング変動を含む計測精度は、表3.25の場合よりかなり小さく、一枚の水田を大きく三つに層別することにより、濃度変動のかんりの部分を減少できる。層(群)内の変動(分散成分)は

表 3.26 小山地区における Cd濃度の水田内変動

水田 群	平均	σ_w^2	σ_b^2	σ_p^2	室間精度		計測精度		
					$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$	CV	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_p^2}$	CV	
No50	水口	5.128	0.003315	0.072512	0.721222	0.275	5.4	0.893	17.4
	中央	7.570	0.007273	0.119470	0.354874	0.356	4.7	0.694	9.2
	水尻	9.456	0.016775	0.169964	3.111750	0.432	4.6	1.816	19.2
	計(平均)	7.385	0.027363	0.361946	4.187846	0.360 ¹⁾	4.9	0.771 ²⁾	10.4
No62	水口	1.879	0.004800	0.021528	0.063869	0.162	8.6	0.300	16.0
	中央	1.740	0.001953	0.024884	0.299694	0.164	9.4	0.327	18.8
	水尻	1.569	0.001300	0.023641	0.449541	0.158	10.1	0.689	43.9
	計(平均)	1.729	0.008053	0.070053	0.813104	0.161 ¹⁾	9.3	0.341 ²⁾	19.7

注 1) $\sqrt{(\sigma_w^2 + \sigma_b^2)/3}$
 2) $\sqrt{(\sigma_w^2 + \sigma_b^2)/3 + \sigma_p^2/9}$

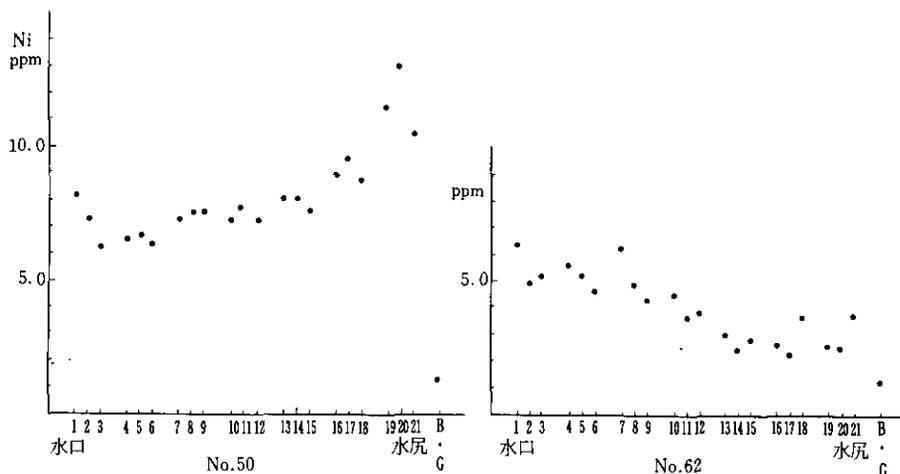


図 3.16 一枚の水田内におけるNi濃度の変動

No.50では、水尻部が最も大きく、中央部では、分析精度以下になったのに対し、No.62では、中央部が最も大きく、水口、水尻は、室間精度と同程度である。

以上述べたように、一枚の水田における重金属の分布は、汚染の形態により大きく異なり、重金属濃度の高い汚染源近くで変動が大きい場合が多いが、汚染質の流入経路やほ場の形状により、安定したパターンを示さない場合もあるので、一枚の水田の平均濃度や蓄積した汚染質の総量を求める場合には、サンプリング点数の割当てについて注意が必要となる。

表 3.27 小山地区におけるNi濃度の水田内変動

水田 群	平均	σ_w^2	σ_b^2	σ_p^2	室間精度		計測精度		
					$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$	CV	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_p^2}$	CV	
	ppm				ppm	%	ppm	%	
No.50	水口	6.966	0.026575	0.510779	0.516972	0.733	10.5	1.027	14.7
	中央	7.669	0.009707	0.697565	0.0	0.841	11.0	0.841	11.0
	水尻	10.293	0.022665	0.842667	1.916220	0.930	9.0	1.668	16.2
	計(平均)	8.309	0.058947	2.051011	2.433193	0.839 ¹⁾	10.1	0.987 ²⁾	11.9
No.62	水口	5.410	0.020530	0.400557	0.348120	0.649	12.0	0.877	16.2
	中央	3.882	0.013023	0.280127	1.100201	0.541	13.9	1.180	30.4
	水尻	2.900	0.010015	0.258767	0.399224	0.518	17.9	0.817	28.2
	計(平均)	4.064	0.043568	0.939451	1.847545	0.572 ¹⁾	14.1	0.730 ²⁾	18.0

注 1), 2) 表3.26に同じ

3.4.3 用水路沿いの水田における重金属濃度の変動

(1) 室内精度の検討

§3.4.1で述べたように、重金属濃度の水田間の変動を明らかにするために、16枚の水田から3点ずつ試料を採取した。そのうち、No51, 56-1, 57, 64の4枚の水田の12点の試料については繰り返し測定を行った。そのデータについて室内・室間精度を推定する。

Cd： 繰り返しの差を表3.28に示した。差の最大は、試料56-1 Cの L_2 で0.45ppmであり、試験室ごとの誤差分散の均一性を Σd^2 を用いて、Cochranの検定を行えば、最大の L_2 では、

$$g = 0.3575/1.1400 = 0.3136 < g_{0.05}(df=12, k=5) = 0.3920$$

で有意ではない。また、試料別の検定では、 Σd_2 の最も大きい56-1 Cで

$$g = 0.2289/1.1400 = 0.2008 < g_{0.05}(df=5, k=12) = 0.2624$$

となり有意ではない。したがって、Cdの分析では、試料間でも試験室間でも室内誤差分散に有意な差はないと考えて、全体をpoolすれば、室内精度は0.097 ppmでCVは2%であり、平均4.87 ppmの試料の分析精度としては十分小さいと考えられる。

Ni： Cdと同様に繰り返しの差を表3.29に示した。Niでは差の最大は51 Cの L_2 で2.2ppmと異常に大きな値を示した。したがって室間の検定で L_2 は、

表 3.28 小山地区水田間変動評価のためのCdの室内精度 $d = R_1 - R_2$ (ppm)

試料	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	Σd	Σd^2	s_w	CV	平均
51	A	0.16	0.00	0.00	0.00	0.10	0.26	0.0356	2.2	2.742
	B	0.00	0.00	0.00	0.10	0.15	0.25	0.0325	1.4	4.069
	C	0.14	0.10	0.20	-0.04	0.10	0.50	0.0812	0.8	11.894
56-1	A	0.03	0.25	0.00	0.20	0.15	0.63	0.1259	2.5	4.553
	B	-0.05	0.20	0.00	-0.10	0.00	0.05	0.0525	2.3	3.125
	C	0.08	0.45	0.00	-0.10	-0.10	0.33	0.2289	3.2	4.667
57	A	0.07	0.00	-0.10	-0.40	0.15	-0.28	0.1974	2.2	6.482
	B	0.02	0.00	0.35	0.00	0.13	0.50	0.1398	2.7	4.342
	C	-0.01	-0.10	-0.30	0.20	0.10	-0.11	0.1501	1.1	11.369
64	A	0.13	0.00	0.00	0.20	0.05	0.38	0.0594	4.7	1.622
	B	0.00	-0.15	0.00	0.00	-0.04	-0.19	0.0241	3.3	1.465
	C	0.01	-0.10	0.00	0.00	-0.05	-0.14	0.0126	1.4	2.610
Σd	0.58	0.65	0.15	0.06	0.74	2.18				
Σd^2	0.0774	0.3575	0.2625	0.3116	0.1310		1.1400			
s_w ppm	0.057	0.122	0.105	0.114	0.074			0.097		
CV %	1.2	2.4	2.0	2.4	1.5				2.0	
平均 ppm	4.632	5.081	5.227	4.764	4.854					4.912

$$g=9.5075/14.0099=0.6786^{**}>g_{0.01}(df=12, k=5)=0.4446$$

となり、他の室に比べて異常であると判断される。また、 L_2 を含めてpoolした場合の室内精度は標準偏差で0.342ppm (CV5.2%)であり、Cdに比べてかなり大きい。 L_2 を除いた4室間の検定では、最大の L_1 は $g=0.6702$ で1%で有意であるが、4室をpoolした室内精度は、 $s_w=0.217$ ppm (CV3.3%)となり、この種の分析における精度としては一応の水準にあると考えられるので、 L_1 は除外しないこととする。 $(L_4$ の室内精度が過小に評価されている可能性もある)。

(2) 室間精度の検討

Cdについて、試料別に室間精度を検討した結果を、表3.30に示す。上で検討したように、室内精度は標準偏差で最大が56-1C (平均4.67ppm) の0.151ppmであり、最小は64 C (平均2.61 ppm) の0.035ppmである。一方、平均は11.894~1.465ppmの間にあり、試料による違いが大きい。しかし、試料平均と室内精度の間には一定の傾向は認められない。

室間精度は、最も高濃度の51Cで室間準精度 σ_d で0.62487であり、他の試料に比べて異常に大きい。しかし、室間精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_d^2}$ は、51Cでは0.796ppmでやや大きい、その他は0.440~0.124ppmの間にあり、試料による違いは小さい。したがって全体をpoolすれば、標準偏差は

表 3.29 小山地区水田間変動評価のためのNiの室内精度 $d=R_1-R_2$ (ppm)

試料	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	Σd	Σd^2	s_w ppm	CV %	平均 ppm	
51	A	-0.10	-1.55	-0.15	0.25	-0.10	-1.65	2.5075	0.501	9.7	5.155
	B	-0.06	0.75	-0.30	0.00	-0.20	0.19	0.6961	0.264	4.8	5.451
	C	-0.95	2.20	0.00	0.00	0.20	1.45	5.7825	0.760	7.0	10.805
56-1	A	-0.68	0.00	0.15	0.25	0.20	-0.08	0.5874	0.242	3.2	7.672
	B	-0.27	-0.80	0.00	0.10	0.00	-0.97	0.7229	0.269	4.8	5.627
	C	-0.27	0.00	0.15	-0.25	-0.10	-0.47	0.1679	0.130	2.3	5.663
57	A	-0.79	0.80	0.60	-0.10	-0.15	0.36	1.6566	0.407	4.0	10.236
	B	-0.45	0.00	0.00	0.00	0.15	-0.30	0.2250	0.150	2.1	7.080
	C	-0.57	0.00	0.00	0.00	-0.10	-0.67	0.3349	0.183	1.9	9.607
64	A	-0.02	0.00	0.30	0.00	0.05	0.33	0.0929	0.096	2.7	3.517
	B	-0.46	0.65	-0.50	0.10	-0.10	-0.31	0.9041	0.301	10.0	3.013
	C	-0.36	0.00	0.00	0.00	0.45	0.09	0.3321	0.182	4.1	4.401
Σd	-4.98	2.05	0.25	0.35	0.30	-2.03					
Σd^2	3.0174	9.5075	0.8575	0.2175	0.4100		14.0099 (4.5024)				
s_w ppm	0.355	0.629	0.189	0.095	0.131			0.342 (0.217)			
CV %	5.8	9.4	2.9	1.5	1.9				5.2 (3.3)		
平均 ppm	6.093	6.869	6.590	6.306	6.938						6.519 (6.481)

注) ()内は L_2 を除いた値

表 3.30 水田間変動評価のためのCdの分析精度

試料	データ (R ₁ +R ₂) ppm					平均	室内精度			室間精度			
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅		s _w ²	標準偏差	CV	s _b ²	$\sqrt{s_{w}^2+s_{b}^2}$	CV	
51	A	5.10	5.80	6.00	5.00	5.52	2.742	0.00356	0.060	2.2	0.04504	0.220	8.0
	B	8.02	7.70	8.60	8.50	7.87	4.069	0.00325	0.057	1.4	0.03726	0.201	4.9
	C	22.50	25.10	25.80	22.24	23.30	11.894	0.00812	0.090	0.8	0.62487	0.796	6.7
56-1	A	8.53	9.55	10.00	8.80	8.65	4.553	0.01259	0.112	2.5	0.09556	0.329	7.2
	B	5.85	6.50	6.30	6.10	6.50	3.125	0.00525	0.072	2.3	0.01675	0.148	4.7
	C	8.75	9.75	9.60	9.10	9.50	4.667	0.02289	0.151	3.2	0.03250	0.235	5.0
57	A	12.17	13.50	13.60	12.40	13.15	6.482	0.01974	0.140	2.1	0.09481	0.440	6.8
	B	8.22	9.10	9.45	8.60	8.05	4.342	0.01398	0.118	2.7	0.07952	0.306	7.0
	C	21.79	22.90	23.90	22.80	22.30	11.369	0.01501	0.123	1.1	0.14693	0.402	3.5
64	A	2.77	3.50	3.50	3.00	3.45	1.622	0.00594	0.077	4.8	0.02564	0.178	11.0
	B	2.64	3.15	3.20	2.80	2.86	1.465	0.00241	0.049	3.4	0.01300	0.124	8.5
	C	4.85	5.40	5.50	5.00	5.35	2.610	0.00126	0.035	3.0	0.01893	0.142	5.4
全体pool	4.632	5.081	5.227	4.764	4.854	4.912	0.00950	0.097	2.0	0.10257	0.335	6.8	

0.335ppm, CV=6.8%となり、高い精度で実験が行われたと言える。

Niについて、L₂を除外して、室内・室間精度を試料別に示すと、表3.31のとおりである。Niの平均濃度は3.210~10.481ppmで、変動の幅は、Cdより小さい。Cdで高濃度であった51Cは、Ni濃度も高いが、57の水田では、CdはC地点が高く、NiはA地点が高い。室内精度 s_wは0.108~0.343ppmで、Cdと比較して、標準偏差、変動係数ともにNiが大きい。

室間準精度 (s_b²) の試料による差は、Cdよりやや小さく、室間精度 $\sqrt{s_{w}^2+s_{b}^2}$ は0.255~0.835 ppmであり、全体をpoolすれば0.503ppm, CV7.8%となる。CVで比較すれば、Cdより1%大きいですが、共同実験において、室間精度が10%以下であれば、十分管理された状態にあると考えられ、本分析法の標準化は必要な水準に達していると言える。

(3) 水田内・水田間の変動

① Cd: Cdについて、5試験室の試料平均を、各水田については水路の上流より、水田内については、用水路側よりA, B, Cの順に並べて、図3.17に示した。本実験で調査した水田は、水尻が水口よりCd濃度が高い。特に、52Cでは、35ppmという極端な値を示した。図3.14で見れば、この地点は、排水溝より水口があり、用水による汚染と排水溝側の畦に積上げた底質による汚染が重なっているためと考えられる。流路長による水田間の濃度差は小さいが、最も下流のNo62, 64, 63では明らかに低濃度である。しかし、No51より60までは、用水による直接の汚

表 3.31 水田間変動評価のための Ni の分析精度

試料	データ ($R_1 + R_2$) ppm				平均	室内精度			室間精度			
	L_1	L_2	L_3	L_4		σ_w^2	標準偏差	CV	σ_b^2	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$	CV	
51	A	9.30	10.15	10.25	10.70	5.050	0.01313	0.115	2.3	0.07885	0.303	6.0
	B	10.66	10.60	11.50	11.40	5.520	0.01670	0.129	2.3	0.04825	0.255	4.6
	C	20.35	22.00	19.00	22.50	10.481	0.11781	0.343	3.3	0.58000	0.835	8.0
56-1	A	14.12	15.15	15.25	15.90	7.553	0.07343	0.271	3.6	0.09873	0.415	5.5
	B	10.17	11.50	10.60	12.10	5.546	0.01036	0.102	1.8	0.18438	0.441	8.0
	C	10.73	11.65	10.75	12.40	5.691	0.02099	0.145	2.5	0.15056	0.414	7.3
57	A	19.01	20.00	20.60	21.55	10.145	0.12708	0.356	3.5	0.22031	0.589	5.8
	B	12.95	14.70	13.50	15.15	7.038	0.02813	0.168	2.4	0.24781	0.525	7.5
	C	17.77	20.60	17.50	19.80	9.459	0.04186	0.205	2.2	0.55704	0.774	8.2
64	A	6.82	6.30	7.50	8.05	3.584	0.01161	0.108	3.0	0.14108	0.391	10.9
	B	5.78	6.50	6.60	6.80	3.210	0.06020	0.245	7.6	0.01930	0.282	8.8
	C	8.56	9.00	8.30	10.15	4.501	0.04150	0.204	4.5	0.14642	0.434	9.6
全体 pool	6.093	6.590	6.306	6.938	6.481	0.04690	0.217	3.3	0.20606	0.503	7.8	

染よりも、排水溝の底質による二次的な汚染の影響が強いと見られる。一枚ごとに水田内の変動を推定した結果を、表3.32に示した。

3地点間の分散 ($df=2$) は、水田により著しい差があり、図3.17で異常な値を示したNo.52では、著しく大きい地点間分散を示した。この結果からも、§3.2および§3.3で述べたように、一枚の水田全体を同一母集団として、その中での変動を推定することは無理であり、汚染質の流入形態により、適当な層別を行うことが合理的であると言える。

水田内の3地点は、水口、中央、水尻から選ばれているので、層(群)内の変動のみがサンプリング精度に影響すると考えると、前項(表3.26)の結果より、No50の平均値の標準誤差は、0.771ppmであるので、異常値を含むNo52以外では、水田ごとの平均値の標準誤差は1ppm以下と推定される。

水田間の変動に関しては、当然のことながら、変量模型を仮定する、すなわち、水田団地の平均濃度を推定するために、ランダムに必要な数の水田を選んでサンプリングを行うという方法を採用することは現実的でない。水田平均に母数模型を仮定することは、汚染質が用水により運ばれ、汚染源近くでは、高濃度であり、遠くでは低濃度になるという多くの事実からも、合理的であると言える。この場合には、調査ほ場の選定にあたって、水利慣行や用水管理技術より、サンプリングを行うほ場が団地全体の濃度変化のどの部分に位置するかを推定しなければならない。

最も簡単なモデルは、汚染質濃度が、汚染源よりの距離の1次式で表わされる場合である。§

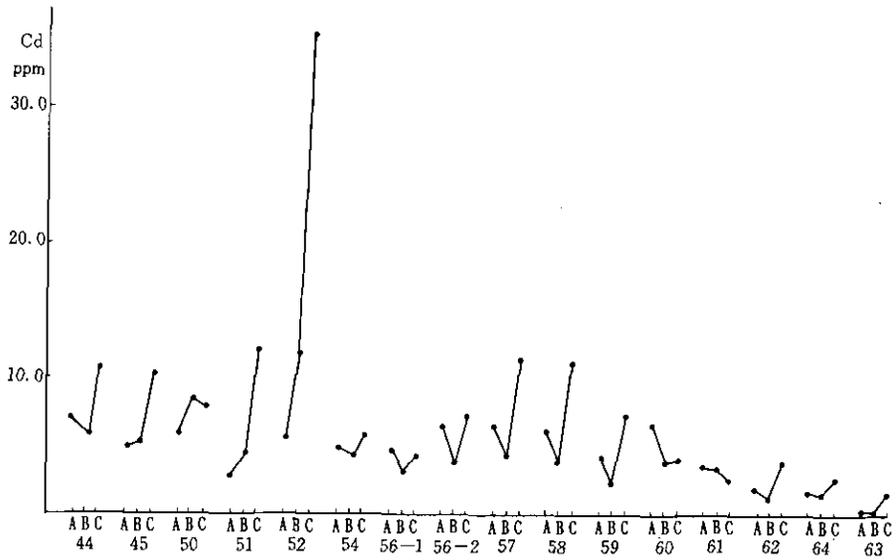


図 3.17 用水路に沿った水田における Cd 濃度の変動

表 3.32 Cd に関する水田別分散分析

水 田 No.	平 均 ppm	地点間分散 V_p	室間分散 V_b	室内分散 V_w	分析精度	
					$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$	CV %
44	7.68	33.5793	0.22143	—	0.471	6.1
45	6.71	43.1138	0.17091	—	0.413	6.2
50	7.31	7.9611	0.19319	—	0.440	6.0
51	6.24	244.5843	0.47642	0.00498	0.491	7.9
52	17.34	1233.7612	1.23475	—	1.111	6.4
54	4.88	3.1699	0.05433	—	0.233	4.8
56-1	4.12	7.3832	0.11012	0.01358	0.249	6.0
56-2	5.79	15.6497	0.09603	—	0.310	5.3
57	7.40	129.7352	0.23041	0.01624	0.351	4.7
58	7.01	70.2907	0.10846	—	0.329	4.7
59	4.61	32.1883	0.06977	—	0.264	5.7
60	4.91	12.2973	0.81142	—	0.901	18.3
61	3.21	1.2225	0.04337	—	0.208	6.4
62	2.41	9.4862	0.08575	—	0.293	12.1
64	1.90	3.8530	0.04158	0.00320	0.150	7.9
63	1.06	1.0454	0.00427	—	0.065	6.1
pool	5.610	115.5826	0.20475	0.00950	0.407	7.3
(52を除く)	4.992	41.0373	0.13608	0.00950	0.331	6.6

3.2.3の式(3.2)を水田間に拡張しても β が非常に小さい場合で、調査対象とする水田団地が汚染源よりかなり離れた距離にある場合は、よい近似が得られるであろう。

以上の考え方から、Cdについても、表3.32の水田別の平均濃度(No52を除く)の流路長(図3.14の0mより445mまでを考える)に対する1次回帰を求めると

$$\hat{y} = 7.665 - 0.0133x, \quad r^2 = 0.7092 \quad (3.5)$$

となり、平均値の全変動(平方和)63.32996の71%は、流路長により決定される。このとき残差分散は1.41663であるので、 $x = \bar{x}$ における \bar{y} の推定精度は、

$$s_{\bar{y}} = \sqrt{1.41663/15} = 0.307\text{ppm}, \quad CV = 6.1\%$$

となる。しかし、式(3.5)の標本回帰式は、一般的に成り立つことは期待出来ないので、新たに調査する場合は、調査結果にもとづいて、精度を推定しなければならない。

なお、本実験では、式(3.3)のモデルにより、対数変換して回帰式を求めた結果、 r^2 は0.7142であり、変換前と変らないことから、直線性は十分成り立っていると考えられる。

② Ni : Niについて、全試験室平均を、Cdと同様に、図3.18に示した。NiもCdと同様に、No52の水田のみ他の水田と異なる変化を示し、このほ場の異常性が示されている。水田間の変動傾向については、Cdとよく似た動きを示すが、水田内の変動は、前項でも見られたように、Cdでは、排水口側のC点が高濃度の水田が多いのに対し、Niは、特に中流において、用水路寄りのA点が高濃度の傾向にある。

水田別の分散分析の結果は、表3.33に示すとおりである。水田別の平均濃度は、NiがCdよりやや高いが、その傾向はおおむね一致しており、同一汚染源によるものであることを示している。室内分散は、表3.31に示したものであるが、室間分散は、全水田について示し、poolした分析精

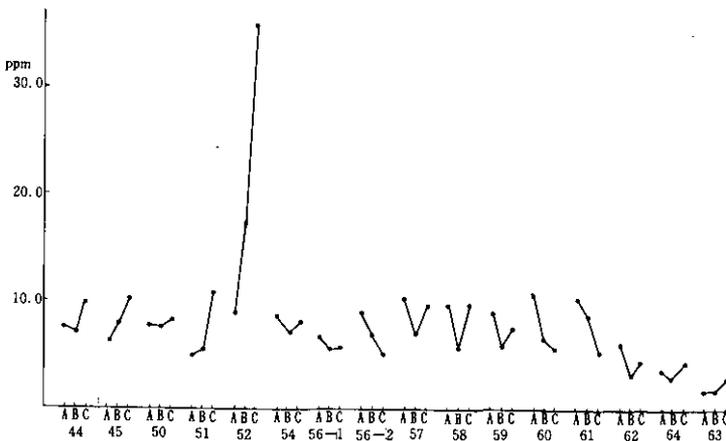


図 3.18 用水路に沿った水田における Ni 濃度の変動

表 3.33 Niに関する水田別分散分析

水田 No.	平均 ppm	地点間分散 V_p	室間分散 V_b	室内分散 V_w	分析精度	
					$\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_b^2}$	CV %
44	8.04	10.60698	0.54232	—	0.736	9.2
45	7.99	12.33941	0.55985	—	0.748	9.4
50	7.60	0.31281	0.41543	—	0.645	8.5
51	7.02	72.44450	0.52062	0.004922	0.513	7.3
52	20.60	760.24591	0.37873	—	0.615	3.0
54	7.73	2.25963	0.38482	—	0.620	8.0
56-1	6.26	10.01375	0.32404	0.034925	0.424	6.8
56-2	6.93	12.60066	0.51769	—	0.720	10.4
57	8.88	21.31993	0.74913	0.065688	0.638	7.2
58	8.38	18.02026	0.44440	—	0.667	8.0
59	7.44	8.98866	0.24158	—	0.492	6.6
60	7.59	31.72766	0.36502	—	0.604	8.0
61	8.20	27.18893	0.49485	—	0.703	8.6
62	4.60	8.70813	0.20327	—	0.451	9.8
64	3.77	3.53176	0.24231	0.037775	0.320	8.5
63	2.30	0.79501	0.15556	—	0.394	17.1
pool	7.462	62.56900	0.40725	0.046900	0.580	7.8
(52を除く)	6.771	16.05721	0.41075	0.046900	0.578	8.5

度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_b^2}$ は0.58ppm となり、Cdより0.1ppm 以上大きい。平均はCdより約2ppm 高いが、CVでもCdより大きい。地点間分散は、No61でCdより大きい、それ以外では、Cdより小さい。水田による地点間分散の変動はCdとよく似ている。

No52を除いてpoolした地点間分散は、室間分散の39倍であり、前に述べたように、一枚の水田内の重金属濃度に変量模型を仮定することは、現実的でないことを示している。

Cdについて述べたように水田平均は母数模型を仮定すべきである。Niについて、濃度の流路長に対する一次回帰は、

$$\hat{y} = 8.705 - 0.0093x, \quad r^2 = 0.4503 \quad (3.6)$$

であり、平均値の平方和 ($df=14$) 48.86737の45%を説明できる。 r^2 はCdより小さく、全変動はCdより小さいけれども残差分散は2.06636でCdより大きい。 \bar{y} の推定精度 $s_{\bar{y}}$ は0.371ppm(CV=5.5%)でCVではCdと同程度であり、分析精度の標準偏差が大きい分だけ推定精度も悪い。

以上の結果から、水田団地の平均濃度または汚染物質の総量を推定するときの精度は、一枚の水田の汚染のメカニズムと、水田間の汚染質の動きについてどれだけ正確なモデルを仮定できるかにより決定されると云える。

3.5 水田における重金属測定のためのサンプリング方法

3.5.1 単一水田におけるサンプリング方法

前節までで、1枚の単位水田（一筆の水田）内の重金属濃度の変動に関し、渡良瀬川流域のCu汚染田（実験8）、都市近郊のCd汚染田（実験9）、および特定汚染源によるCd、Niの汚染田（実験10）のサンプリング共同実験の結果を解析して、水田内の重金属分布の特徴を明らかにした。

その結果、灌漑水による重金属の汚染を受けた水田では、重金属は一様に分布するのではなく、水口部で高濃度であり、水尻部では低濃度となる。その変化は水口よりの距離と関係があるが、栽植方法やうねの方向によっても変化し、また栽培管理によっても異なるので、一定のパターンを仮定することができない。したがって、本章においては、1枚のほ場を適当に分割して層（群）とし、層ごとに平均値を推定する方法を採用した。これはほ場試験において、地力変動を制御するために、地力の大きな違いはブロック間差として試験結果の評価から除外し、除去できないブロック内の変動については、処理をランダムに割当てることにより確率化することに対応している。

1枚のほ場をいくつに層別するのが適当であるかは、ほ場の状態により異なるが、一般的に云えば層間分散／層内分散の比を最大にする分割が最適であると言える。しかし、実用的には、水口より水尻に向って、面積で3等分すればよいと考えられる。こうすれば、政令法で定めるサンプリングに対応し、環境基準の判定で、誤差の評価が可能となる。

こうして分割された層内のサンプリング精度を一覧表にして、表3.34に示した。表にはサンプリング精度を求めた際の室間精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$ も、平均値とともに示した。以下、金属の種類ごとに、層内のサンプリング精度を検討する。なお表中の数字はすべて、0.1N HCl 溶出—直接原子吸光法による値である。

(1) Cd

Cdについては、3回の実験で、20群について層（群）内変動を推定した。群平均の最低は、非汚染土に近い0.94であり、（水田におけるCdの全国平均は、0.45ppm、範囲は0.12～1.41ppm [21]）、最高は、9.46ppmである。分析精度を室間精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$ で見れば、最小は、実験9—A地区の水口で、平均2.08ppmのとき0.124ppmであり、最大は、実験9—C地区bで、平均3.33ppmのとき0.686ppmである。平均と室間精度との関係は直線的ではないが、平均が2.5ppmまでは室間精度は0.2ppm以下であり、平均がそれ以上の場合は0.3～0.7ppmである。この結果を、第2章、表2.7（18ページ）と比べると、低濃度でやや大きいのが、高濃度ではほぼ等しく、溶出法によるCdの分析精度は室間精度で0.5ppm程度と考えてよい。

群内のサンプリング変動を含む計測精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_f^2}$ は0.16ppm～2.0ppmの範囲にあり、平均濃度との関係よりも、汚染のメカニズムによるところが大きい。しかし、§3.2、§3.3で

表 3.34 1枚の水田に

実験番号	群名	Cd			Cu		
		平均	室間精度	計測精度	平均	室間精度	計測精度
8 (表層)	水口	2.24	0.126	0.225	315	7.29	25.45
	中央	1.30	0.126	0.175	199	7.29	28.34
	水尻	1.20	0.126	0.157	159	7.29	7.29
8 (表層)	水口	2.40	0.126	0.586	303	7.29	16.82
	中央	1.29	0.126	0.218	188	7.29	26.99
	水尻	1.23	0.126	0.156	155	7.29	7.29
9-A (表層)	水口	2.08	0.124	0.358	27.43	2.855	13.300
	中央	1.11	0.140	0.149	9.11	0.863	0.955
	中央(2)	0.94	0.136	0.267	6.13	0.716	0.845
	水尻	0.95	0.132	0.350	5.87	0.754	0.754
9-C (表層)	a	6.04	0.400	1.354	28.85	1.886	11.632
	b	3.33	0.686	1.999	24.92	2.395	22.362
	c	1.30	0.168	0.174	3.90	0.876	1.290
	d	1.35	0.151	0.305	4.38	0.555	1.818
	e ¹⁾	(5.56)	(0.538)	(5.654)	3.06	0.264	0.875
10 (50) (表層)	水口	5.13	0.275	0.893			
	中央	7.57	0.356	0.694			
	水尻	9.46	0.432	1.816			
10 (62) (表層)	水口	1.88	0.162	0.300			
	中央	1.74	0.164	0.327			
	水尻	1.57	0.158	0.689			

注) 1) 9-C-e のCdは、異常のため参考値とする。

述べたように、高濃度の水口では、濃度勾配が大きいのが普通であるので、汚染形態について情報がない場合は、濃度によって、サンプリング精度を推定せざるを得ない。この点から表3.34のCdのデータを見ると、平均濃度が3 ppm以上になると計測精度が1 ppmを超える場合が多い。9-Cで大きい値を示すが、この地区はすでに述べたように、層(群)間の変動の一部が群内変動として評価されているためである。灌漑水による汚染の場合(実験8と実験9-A地区)では、水口部で0.2~0.6 ppm、中央や水尻では0.15~0.27 ppmである。9-A水尻でやや大きな値を示したのは、すでに述べたように、インクリメント間変動が大きいためであり、その理由については明らかでないので、水尻部でも変動が大きくなる可能性があることは注意しなければならない。

実験10は、畦畔よりの汚染のため、やや大きな値を示し、実験8や実験9に比べ、計測精度が大きい。

以上の結果より、Cdの計測精度に関しては、2段階に分割して標準的な値を推定する必要があるが、第2章で得られた分析精度を参考にして、低汚染(1~2 ppm)と高汚染(2~6 ppm)に

おける重金属の群内変動

(ppm)

Ni			Pb			Zn		
平均	室間精度	計測精度	平均	室間精度	計測精度	平均	室間精度	計測精度
						89.33	4.39	16.38
						57.48	4.39	4.39
						54.68	4.39	5.53
						82.01	4.39	13.75
						53.27	4.39	4.39
						51.70	4.39	4.94
			4.84	1.038	1.228	110.13	9.27	39.56
			2.52	0.595	0.595	38.35	3.80	4.71
			1.90	0.510	0.510	27.14	2.95	3.57
			1.71	0.410	0.410	28.24	3.13	3.67
			6.21	1.273	2.297	197.3	11.75	51.94
			4.94	1.077	4.125	162.8	7.97	120.08
			1.66	0.489	0.489	32.03	3.12	6.45
			1.72	0.505	0.555	39.16	4.14	17.40
			1.42	0.518	0.518	33.67	3.86	5.52
6.97	0.733	1.027						
7.67	0.841	0.841						
10.29	0.930	1.668						
5.41	0.649	0.877						
3.88	0.541	1.180						
2.90	0.518	0.817						

区分して計測精度を推定し、表3.35に示した。

表3.35の推定値は、本研究に用いたデータの範囲で推定したものであり、全国的に適用できる値として妥当であるかどうかは不明である。しかし、室間精度を考慮した適当な値が提案されていないので、測定者の異なるデータの比較の際に参考となるであろう。表には、水口、中央、水尻に分けて1点ずつ採取した試料を平行測定して3点の平均で水田平均を推定したときの精度（この値を2倍すれば信頼区間となる）と各群より2点の試料をとり、混合試料として、その中より1点をとって平行測定したときの3点平均の精度を示した。この結果からも判るように、水田内を3群に層別し、何点かの混合試料を利用することにより、サンプリング精度の向上は比較的容易であるが、サンプリング変動を含む計測精度は室間精度による部分が大きいので、正確な推定値を必要とする場合は同一試料を2室以上で分析しなければ、精度の向上は期待できない。

(2) Cu

Cuについては汚染の著しい渡良瀬のデータと、比較的低濃度の与野のデータが得られた。室

間精度は、前者で7 ppm、後方で2 ppm 以下であり、第2章の場合よりかなり小さい。サンプリング精度は水口部と中央部がほぼ等しく、水尻部では小さい。しかし、与野では水口のみ大きい。他に比較できる適当なデータがないので、ここでは、水口と中央は同程度の変動を示すと仮定し、分析精度については第2章の結果を考慮して、Cuの計測精度を推定した結果を表3.36に示した。この値を用いると、政令法によるCuの水田平均の精度は23ppmで、環境基準の125 ppmの95%信頼区間は79~171ppmであり、100ppm以下の測定値が得られた場合にも環境基準を超過している危険性がある。この精度を向上させるために、各部位より2点ずつ試料をとっても計測精度は22ppmであり、サンプリング点数の増加のみでは20ppm以下の精度を得ることは困難である。

(3) Ni, Pb

NiとPbはデータ数が少いので、サンプリング精度に関する推定値を提案できないが、Niの室間精度はCdの2倍~3倍であり、サンプリング精度はCdと大差ないと考えられる。

Pbの室間精度は、Cuの室間精度に比べて、変動係数では2倍程度であるが、群内の地点内変動は小さい。この点を考慮すれば、Cuの推定値を用いて、サンプリング計画を作ることが可能と考えられる。

表 3.35 水田土壌中のCdの計測精度(推定値) (ppm)

		低汚染土 (1~2 ppm)	高汚染土 (2~6 ppm)
室内精度	σ_w^2	0.005	0.04
室間準精度	σ_b^2	0.036	0.21
サンプリング 準精度	水口 σ_{p1}^2	0.20	0.8
	中央 σ_{p2}^2	0.05	0.2
	水尻 σ_{p3}^2	0.05	0.2
室間精度	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$	0.20	0.50
計測精度	水口 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_{p1}^2}$	0.49	1.02
	中央 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_{p2}^2}$	0.30	0.67
	水尻 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_{p3}^2}$	0.30	0.67
政令法による精度(3点平均)			
(平行測定)	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + (\sigma_{p1}^2 + \sigma_{p2}^2 + \sigma_{p3}^2) / 9}$	0.27	0.62
各部2点混合試料の3点平均			
(平行測定)	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + (\sigma_{p1}^2 + \sigma_{p2}^2 + \sigma_{p3}^2) / 18}$	0.24	0.56

表 3.36 水田土壤中のCuの計測精度 (推定値) ppm

		非汚染土 (20~100ppm)	汚染土 (100~300ppm)
室内精度	σ_w^2	9	100
室間準精度	σ_b^2	16	300
サンプリング 準精度	水口 σ_{P1}^2	150	600
	中央 σ_{P2}^2	50	600
	水尻 σ_{P3}^2	10	100
室間精度	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$	5.0	20
計測精度	水口 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_{P1}^2}$	13.2	32
	中央 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_{P2}^2}$	8.7	32
	水尻 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_{P3}^2}$	7.0	22
政令法による精度 (3点平均)			
(平行測定) $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + (\sigma_{P1}^2 + \sigma_{P2}^2 + \sigma_{P3}^2) / 9}$		7.0	23
各部2点混合試料の3点平均			
(平行測定) $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + (\sigma_{P1}^2 + \sigma_{P2}^2 + \sigma_{P3}^2) / 18}$		6.1	22

表 3.37 水田土壤中のZnの測定精度 (推定値) ppm

		非汚染土 (30~100ppm)
室内精度	σ_w^2	5
室間準精度	σ_b^2	20
サンプリング 準精度	水口 σ_{P1}^2	200
	中央 σ_{P2}^2	50
	水尻 σ_{P3}^2	50
室間精度	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$	5
計測精度	水口 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_{P1}^2}$	15
	中央 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_{P2}^2}$	8.7
	水尻 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_{P3}^2}$	8.7
3点平均 (平行測定)		
$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + (\sigma_{P1}^2 + \sigma_{P2}^2 + \sigma_{P3}^2) / 9}$		7.6
2点混合試料の3点平均		
(平行測定) $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + (\sigma_{P1}^2 + \sigma_{P2}^2 + \sigma_{P3}^2) / 18}$		6.4

(4) Zn

Znは平均濃度が30~200ppmの範囲でデータが得られ、室間精度は3~12ppm、サンプリング精度は25~50ppm(9-C-bを除く)となった。これらのデータより、Znの計測精度を推定した結果を表3.37に示した。この結果では、Znの計測精度は、分析、サンプリングともにCuとほぼ同程度であると考えられる。

3.5.2 水田団地におけるサンプリング方法

水中土壌中の重金属のモニタリングは、いろいろな目的で行われる。モニタリングの目的によってサンプリング方法も異なってくる。

モニタリングの目的の第1は、土壌中の特定有害物質の量が環境基準を超えているかどうかの判定である。このためには、その物質が、本章で検討したような用水由来の重金属等であれば発生源に最も近い利水点の水田について調査すればよい。このときの水田内のサンプリングは水口部に集中すべきで、中央や水尻より採取した試料と混合してはいけない。本章4節で調べたように、この状態での重金属濃度は、汚染源より遠くなるに従って減少するので、上流で汚染が発見されたとき、遂次下流に調査ほ場を設定すればよい。

第2は、上と反対に、あるほ場で発見された汚染の発生源を推定するための調査は、発見地点より上流に向って調査ほ場を設定することになる。本章3節のように、中小発生源より用水路に排水が流入する場合は、流入する排水口と取水点の位置より調査ほ場を設定することになる。いずれにせよ、このような場合の調査ほ場の選定は、2.5haに1点というような機械的な選定ではなく、用水、排水の関係を考慮して、用水系全体を対象として調査ほ場を設定しなければならない。

第3は最も困難な場合で、ある用水系に流入した有害物質の総量を推定する場合である。このときは、用水系全体を調査対象母集団として、ランダムに必要な個所数を選定するという方法では、平均値の推定精度は極めて悪くなる。

この目的に対して、§3.4で述べたように、用水路に沿って何枚かのほ場を選びその測定値により回帰式を作成して、調査しないほ場の値を補間で推定すべきである。濃度の推定は1枚ごとに行い、その平均(ほ場面積による重みをつけた)を団地全体の推定値として用いるべきである。このとき、汚染源より、かなり離れていれば、直線回帰で精度の高い推定ができる。

この方法は、用水路の途中で中小発生源が散在するときは、短い区間で分割しなければならないので、調査点数が多くなる。そのような場合には、それぞれの発生源よりの排出量を考慮したより複雑なモデルによって推定するか、推定精度を犠牲にすることになる。

以上要するに、用水由来の汚染のモニタリングは、排出源の位置と用水路の状態によって、できるだけ細かく層別することにより、用水系全体の汚染状況の推定をより精度よく行うことができるが、そのためには、より詳細な予備調査が必要となる。水田団地の平均について一般的な推定精度を求めることは、本研究の範囲では極めて困難と考えられる。しかし、実際のモニタリングでは、層ごとに複数の調査を行うことにより、団地全体を代表する値(平均や合計)について

も、その精度の推定は可能である。

第4章 諏訪湖底質中の重金属の 分布と測定精度

4.1 目的

本章の研究は、日本科学技術連盟「環境保全サンプリング研究会」土壌分科会が、1977年に実施した、諏訪湖底質のサンプリング調査結果を解析したものである[17]。第2章で明らかにした、水田土壌中の重金属の分析法を湖沼底質に適用した場合の測定精度と許容差を推定し、さらに、湖沼沿岸における土地利用と、底質との関連、およびインクリメント間分散を明らかにし、適切な湖沼サンプリング方法を確立する。

次節で述べる方法に従って採取された各インクリメントの試料は、風乾調製後、共同研究に参加した7か所の試験室に送付された。このうち、5か所の試験室では日をかえて2回繰り返し測定が行われたので、後述のモデルによる分散分析より、次の分散成分を推定する。

σ^2 = 誤差変動 (平行測定)

σ_R^2 = 室内変動 (繰り返し測定)

σ_b^2 = 室間変動 (再現測定)

σ_f^2 = インクリメント間変動

これらの分散成分の推定値より、測定の各段階における許容差を明らかにする。

4.2 サンプリングと分析方法

4.2.1 諏訪湖の概要

諏訪湖は長野県のほぼ中央に位置する海拔 769mの断層湖で、面積は約 141km²、最大深度 7.6 mである。底質は八ヶ岳火山灰を主とする堆積物である。諏訪湖に流入する河川は18あるが、流出は天竜川だけである。1966年頃より、次第に汚濁がはじまり、下諏訪を中心とする精密機械工業、上諏訪を中心とする観光開発で汚濁は急速に進んだ。夏季にはアオコの発生が多く、本調査を行った1977年頃にはCODは10~30ppmに達することもあった。近年、工業排水の処理と流域下水道の設置は進んではいるが、水質の改善は進まず、1980年にはCODの最大は90ppmに達している。

4.2.2 サンプリングの位置と方法

サンプリングは1977年8月26日に行った。サンプリングの位置は図 4.1に示す4地点であった。

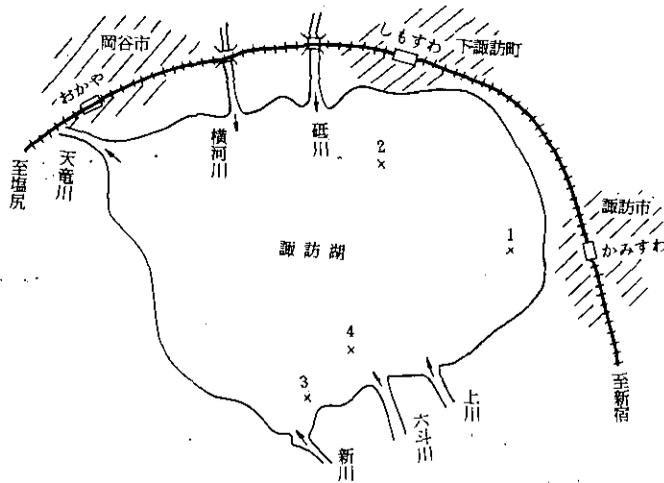


図 4.1 諏訪湖底質のサンプリング地点

サンプリングはエックマンサンプラーを用い、①上諏訪沖で4点、②下諏訪沖、③新川沖および④六斗川沖では各3点を採取し、1回に採取した底質を1インクリメントとした。④六斗川沖ではコアサンプラーによるサンプルも採取した。コアサンプラーによるサンプルは上・中・下層(各20cm)に区分してインクリメントとした。

採取したサンプルは遠心分離脱水の上、風乾し、2mmのふるいを通して縮分し、共同研究に参加した各試験室に送付した。

4.2.3 測定項目と測定法

測定対象項目は Cd, Zn, Cu, P, N および強熱減量であった。

測定方法は、Cd, Zn, Cu および P については、§ 2.3 で用いた土壤分析法により試料 5g を過塩素酸分解後、MIBK-DDTC 抽出により、Cd, Zn, Cu を原子吸光法で測定した。P は同じ分解液よりバナドモリブデン酸法によって測定した。N は試料 1g をケルダール分解蒸溜法により測定した。強熱減量はサンプル 1g を磁製のつぼにとり、電気マッフル炉で 1000℃ 2 時間加熱して減量を測定し、さらに 1 時間加熱して減量を測定した。

いづれの項目も、試験室ごとに 2 回繰り返して測定した。参加試験室数は、項目により異なり、Cd, Cu および P は 7 室、Zn は 6 室であったが、これらのうち 2 室は繰り返しを行わなかった。強熱減量と N は採取量の多い試料 6 点について、3 室で測定した。

4.3 実験結果の統計解析

4.3.1 データ

Cd について、7 試験室の測定結果を表 4.1 に示した。その他の項目については、インクリメ

表 4.1 諏訪湖底質中の Cd 含量

ppm

地点	インクリメント No.	L ₁		L ₂		L ₃		L ₄		L ₅		L ₆	L ₇	平均	平均 (L ₂ を除)
		R ₁	R ₂												
1. 上諏訪沖	1	1.30	1.21	2.03	1.84	1.70	1.53	1.36	1.39	1.47	1.42	1.28	1.18	1.476	1.384
	2	1.16	0.98	1.95	1.73	1.40	1.00	1.17	1.17	1.20	1.28	1.28	0.97	1.274	1.161
	3	1.02	0.85	1.82	1.81	1.30	1.10	1.16	1.16	1.29	1.20	1.24	1.08	1.253	1.140
	4	<u>1.12</u>	<u>1.43</u>	<u>1.95</u>	<u>2.01</u>	<u>1.80</u>	<u>1.60</u>	<u>1.14</u>	<u>1.20</u>	<u>1.33</u>	<u>1.34</u>	<u>1.44</u>	<u>1.16</u>	<u>1.460</u>	<u>1.356</u>
平均	1.15	1.12	1.94	1.85	1.55	1.31	1.21	1.23	1.32	1.31	1.31	1.10	1.366	1.260	
2. 下諏訪沖	5	5.73	5.75	9.60	6.40	6.40	5.27	5.87	5.92	7.43	7.55	4.96	5.04	6.327	5.992
	6	7.00	7.62	10.56	7.92	6.50	6.00	6.90	6.95	7.15	6.83	4.72	5.99	7.012	6.566
	7	<u>5.95</u>	<u>5.99</u>	<u>9.68</u>	<u>7.33</u>	<u>6.00</u>	<u>5.63</u>	<u>6.39</u>	<u>6.54</u>	<u>5.91</u>	<u>6.45</u>	<u>5.28</u>	<u>5.47</u>	<u>6.385</u>	<u>5.961</u>
	平均	6.23	6.45	9.95	7.22	6.30	5.63	6.39	6.47	6.83	6.94	4.99	5.50	6.575	6.173
3. 新川沖	8	2.35	2.31	3.44	2.43	1.90	1.83	2.30	2.37	2.65	2.66	2.36	1.98	2.382	2.271
	9	2.80	2.34	4.56	3.20	3.90	3.23	2.86	2.90	2.38	2.30	2.36	2.47	2.942	2.754
	10	<u>3.10</u>	<u>2.59</u>	<u>3.52</u>	<u>3.49</u>	<u>3.90</u>	<u>3.47</u>	<u>3.10</u>	<u>3.17</u>	<u>2.66</u>	<u>2.78</u>	<u>2.56</u>	<u>2.70</u>	<u>3.087</u>	<u>3.003</u>
	平均	2.75	2.41	3.84	3.04	3.23	2.84	2.75	2.81	2.56	2.58	2.43	2.38	2.804	2.676
4. 六斗川沖	11	0.57	0.28	0.88	0.68	1.40	0.99	0.33	0.36	0.44	0.40	0.88	0.44	0.638	0.609
	12	0.40	0.36	0.75	0.62	1.90	1.54	0.49	0.54	0.59	0.55	0.60	0.39	0.728	0.736
	13	0.35	0.36	0.56	0.61	1.40	1.00	0.44	0.50	0.53	0.40	0.60	0.39	0.595	0.597
	14	0.54	0.29	0.83	0.64	1.10	0.87	0.56	0.56	0.57	0.53	0.88	0.48	0.654	0.638
	15	0.61	0.63	0.82	0.88	1.70	1.33	0.49	0.53	0.49	0.51	0.72	0.46	0.764	0.747
	16	<u>0.45</u>	<u>0.26</u>	<u>0.96</u>	<u>0.84</u>	<u>1.50</u>	<u>1.10</u>	<u>0.54</u>	<u>0.49</u>	<u>0.43</u>	<u>0.42</u>	<u>0.76</u>	<u>0.39</u>	<u>0.678</u>	<u>0.634</u>
	平均	0.49	0.36	0.80	0.71	1.50	1.14	0.48	0.50	0.51	0.47	0.74	0.43	0.676	0.660
総平均	2.15	2.08	3.37	2.65	2.74	2.34	2.19	2.23	2.28	2.29			2.3533	2.222	
		2.116		3.011		2.540		2.214		2.286	1.995	1.912			

ント平均を表4.2 に示した。これらの結果から、沿岸に機械工業が多い下諏訪沖には、Cd, Zn, Cu 等の重金属が4地点中最も多く、新川沖にはPやNが多く重金属も六斗川沖に比べると多い。上諏訪沖も新川沖と同様な傾向を示し、これらの地点の沿岸で観光地化が進んでいることと関係があるように見える。六斗川沖は調査地点の中では最も汚染されていない。

4.3.2 室内精度の推定

重金属については5試験室で、N, P および強熱減量については全試験室で繰り返し測定が行われているので、試験室ごとに室内精度が推定できる。Cd について、試験室ごとでは、試料による繰り返しの分散は等分散を否定できない場合が多いので、室ごとにpoolして分散分析を行った結果を表4.3 に示した。

表4.3 で、L₂は各変動因とも他の試験室に比べて大きな分散を示し、とくに、誤差分散は、Cochran の検定で $\alpha=0.01$ で有意となり、他の試験室と室内精度は明らかに異なり、何らかの事故があったものと考えられるので、以後の解析より除外した。

表 4.2 項目別分析結果 (全試験室平均)

地点	インクリメント No.	Cd ppm	Zn ppm	Cu ppm	P ppm	N ppm	強熱減量 %
1. 上諏訪沖	1	1.476	295.7	145.0	2110		
	2	1.274	309.6	154.4	2294		
	3	1.253	309.2	146.3	2129		
	4	<u>1.460</u>	<u>295.6</u>	<u>147.0</u>	<u>2163</u>	4173	21.60
	平均	1.366	302.5	148.2	2174		
2. 下諏訪沖	5	6.327	399.0	199.3	2815	4953	22.16
	6	7.012	366.6	187.6	2521	4723	21.79
	7	<u>6.385</u>	<u>397.2</u>	<u>202.2</u>	<u>2680</u>	<u>4918</u>	<u>21.93</u>
	平均	6.575	387.6	196.4	2672	4865	21.96
3. 新川沖	8	2.382	297.0	157.7	3485		
	9	2.942	322.0	174.0	3323		
	10	<u>3.087</u>	<u>333.2</u>	<u>171.4</u>	<u>3330</u>	5265	22.14
	平均	2.804	317.4	167.7	3379		
4. 六斗川沖	11	0.638	133.3	70.7	1600	3100	20.60
	12	0.728	129.1	75.5	1728		
	13	<u>0.595</u>	<u>117.9</u>	<u>76.2</u>	<u>1656</u>		
	平均	0.654	126.8	74.1	1661		
	14	0.654	126.5	80.9	1563		
	15	0.764	139.7	88.6	1676		
	16	<u>0.678</u>	<u>98.7</u>	<u>70.9</u>	<u>1477</u>		
平均	0.699	121.6	80.1	1572			
総 平 均		2.353	254.4	134.2	2284		

表 4.3 Cdの試験室別分散分析 (分散のみ示す)

変 動 因	自 由 度	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5
試 料	15	10.25227	17.39753	7.01330	10.27502	11.71985
繰 り 返 し	1	0.04500	4.11845	1.24425	0.01320	0.00031
誤 差	15	0.03733	0.58558	0.02968	0.00094	0.01560

他の項目についても、同様な検討を行った結果、Cuにおいても L_2 は異常に大きい誤差分散を示したので、Cuの解析からも除外した。Znは L_2 が欠測であり、 L_1 がやや大きい誤差分散を示したが、室内分散としては有意差がなかったので、5試験室のデータを用いた。その他の項目については異常に大きな誤差分散を示す試験室はなかった。

4.3.3 分散分析

室内誤差分散が等しいと判断された試験室のデータを用いて、全体の分散分析を行った。Cdについて分散分析表を示すと、表4.4のとおりである。分散比FはA×L, I×Lに関しては、反復数が不揃いであるため、近似的なものである。

分散成分の係数は補注で示すモデルに従って求めたものである。ここで地点については、母数模型を、インクリメント、試験室および繰り返しについては変量模型を仮定した。分散比から、I×Lはeに対して有意であり、IはI×Lに対して有意であるので、同一地点のインクリメント間分散は、誤差分散に比べて有意に大きく、かつその程度は試験室により異なると言える。同一試験室の繰り返しによる分散は有意であるが、室間分散は有意とならなかった。これはR(L)が大きかったためと考えられる。地点間の差は極めて有意であり、§4.3.1で示したように、沿岸の土地利用形態により底質のCd含量が影響を受けているといえる。

表 4.4 Cdの全データの分散分析

変 動 因	自由度	平方和	平均平方	F	分散成分の係数 (補注参照)							
					σ^2	$\sigma_{I \times L}^2$	$\sigma_{A \times L}^2$	σ_R^2	σ_L^2	σ_i^2	x_A^2	
全 体	159	692.5522										
試 料	15											
地点 A	3	657.8534	219.2845	269**	1	18/10	96/10	—	—	10	480/13	
インクリメント I	12	5.7904	0.4825	3.62**	1	18/10	—	—	—	10		
測 定	9											
試験室 L	5	6.0993	1.2199	3.75	1	41/25	—	16	656/25			
室内繰り返し R(L)	4	1.3028	0.3257	15.6**	1	—	—	16				
交互作用	75											
A×L	15	12.2445	0.8163	6.12**	1	41/25	656/75					
I×L	60	8.0084	0.1335	6.39**	1	41/25						
誤 差	60	1.2532	0.0209		1							

注) **は1%有意を示す

表 4.5 各項目の分散成分

	Ca	Cu	Zn	P
σ^2	0.0209	24.490	139.17	3545.9
$\sigma_{I \times L}^2$	0.0687	13.712	478.72	3596.1
$\sigma_{A \times L}^2$	0.1041	20.198	418.19	4303.3
σ_R^2	0.0191	3.083	4.71	47.2
σ_L^2	0.0298	90.496	3014.07	19844.4
σ_i^2	0.0338	39.459	114.26	9228.8
x_A^2	5.9056	3235.748	15734.28	607750.8

分散成分の係数を用いて、それぞれの分散成分の推定値が得られる。表4.5には、同様にして求めた他の項目も併せて示した。

4.3.4 許容差の推定

前項で求めた分散成分より、1個の測定値のもつ精度を、各段階で求めると以下の通りである。

①室内平行精度 $\hat{\sigma}$: 表4.3の誤差分散の期待値 σ^2 は、 $A \times R(L)$ 、 $I \times R(L)$ より推定されたものであり、これは繰り返しによる差を除いた偶然変動である。JIS Z 8402では、 $R(L)+e$ の平方和より求める標準偏差を室内繰り返し精度としているが、本章では、繰り返し効果を区別して、繰り返しと試料との交互作用に相当する部分を平行測定に伴う誤差(精度)と呼ぶ。

②室内繰り返し精度 $\hat{\sigma}_w = \sqrt{\sigma^2 + \sigma_R^2}$: JIS Z 8402で定義する σ_{wz} と同じ意味をもち、同一試験室において、1個の測定値のもつ標準誤差である。

③室間再現精度 $\hat{\sigma}_b = \sqrt{\sigma^2 + \sigma_R^2 + \sigma_{I \times L}^2 + \sigma_L^2}$: JIS Z 8402で定義する σ_{b3} に相当するものである。この精度は試験室による変動を考慮するものであるから、 σ_L^2 が加わるのは当然であるが、表3.3で示したように、 $\sigma_{I \times L}^2$ が有意であり、同一地点の試料でも、インクリメントにより、高い値を出しやすい試験室と低い値を出し易い試験室があるので、個々の測定値の誤差を考える場合は当然考慮しなければならない。 $A \times L$ 交互作用を室間再現精度に取り込んでいないのは今回の解析では A を母数と考えたためである。

④インクリメント精度 $\hat{\sigma}_i = \sqrt{\sigma^2 + \sigma_{I \times L}^2 + \sigma_j^2}$: 前述のように、インクリメント間の変動はサンプリング地点の近傍において評価するものであり、同一試験室の同一時期のデータについて考慮

表 4.6 各段階における標準誤差と許容差

成分	Cd	Cu	Zn	P
平均 ppm	2.22	134.2	254.4	2284
平行精度 $\hat{\sigma}$ ppm	0.145	4.95	11.8	60
〃 CV %	6.5	3.7	4.6	2.6
繰り返し精度 $\hat{\sigma}_w$ ppm	0.200	5.25	12.0	60
〃 CV %	9.0	3.9	4.7	2.6
室間精度 $\hat{\sigma}_b$ ppm	0.372	11.48	60.3	164
〃 CV %	16.8	8.6	23.7	7.2
インクリメント精度 $\hat{\sigma}_i$ ppm	0.351	8.81	27.1	128
CV %	15.8	6.6	10.6	5.6
許容差 ppm				
平行 $2.77\hat{\sigma}$	0.402	13.7	32.7	165
繰り返し $2.77\hat{\sigma}_w$	0.554	14.5	33.2	166
室間 $2.77\hat{\sigma}_b$	1.030	31.8	167.0	455
インクリメント間 $2.77\hat{\sigma}_i$	0.972	24.4	75.0	354

することになる。

以上の精度から、二つの測定値の許容差を推定すれば表4.6 に示すとおりである。

4.4 考察

前節において、底質の測定における各段階の誤差の大きさ（精度）を推定し、計測の各段階における許容差を求めた。これらの値は今後、底質計測における測定値の統計的管理のための基礎的な情報となるであろう。すなわち、平均2 ppm程度の底質中のCdの測定において、2回繰り返し測定した場合、その差が0.55ppm以上であれば、その試験室において、分析操作上何らかの異常が発生している危険性があるので、分析操作の全過程を再吟味する必要がある。室間許容差については、2室間のデータで同様な管理が可能となる。インクリメント間許容差を超えるデータが存在する場合には、サンプリング方法の異常や夾雑物の混入等について吟味が必要である。

したがって、これらの許容差が、分析データの統計的管理に役立つためには、現在の分析手法の標準的な精度を反映したものでなければ、反って計測の現場に混乱をもちこむことになる。

この観点から、許容差を推定した4成分の誤差を検討すれば、Cdは水田土壌等の分析精度に比べるとやや大きいと見られるが、室間精度で17%程度であり、平均値の30%程度の変化を検出できるので、実用上必要な精度に達している。Cuについては、室間で10%以下の精度であり、本実験では、Cuの測定は安定した結果が得られている（CdもCuも異常値を除外したデータより求めた）。Znについては、室間精度が悪く、分析操作に標準化の余地があるものと考えられる。Pについては他の成分より1ケタ高濃度であるため、変動係数は小さく、底質のモニタリングのためには十分な精度を保っている。

インクリメント精度は各成分とも室間精度より小さく、エッマン型サンプラーによる底質のサンプリング精度は、室内精度と室間精度の中間にあるので、ある地点の平均値の推定精度を高めるためには、同一試験室のデータで評価するのか、いくつかの試験室のデータを同時に評価するのかにより、インクリメント数とクロスチェック実験の最適割当てを考慮すべきであろう。

〔補注〕 繰返し数の異なる混合模型における平方和の期待値

本章における分散分析では、地点を母数に、インクリメント、試験室及び繰返しを変量とする混合模型を仮定した。地点ごとにインクリメント数が異なり、繰返しも2回の試験室と1回の試験室があったので、分散の期待値における分散成分の係数は、表3.3 に示すように複雑となった。これらの係数は以下に示すようにして、平方和の期待値より求めた。

構造模型

$$x_{ijkl} = \mu + \alpha_i + c_{ij} + b_k + r_{kl} + \eta_{ik} + f_{jk} + e_{ijkl} \quad (1)$$

ただし α_i : 地点の効果, $i=1, \dots, a$; $\sum n_i \alpha_i = 0$, $\frac{1}{a-1} \sum n_i \alpha_i^2 = n_0 k_A^2$, $n_0 = \frac{a}{\sum \frac{1}{n_i}}$

c_{ij} : インクリメント効果, $j=1, \dots, n_i$

$$V\{c_{ij}\} = \sigma_i^2 \quad (n_1=4, n_2=n_3=3, n_4=6)$$

b_k : 試験室効果, $k=1, \dots, b$, $V\{b_k\} = \sigma_b^2$ ($b=6$)

r_{kl} : 反復効果, $l=1, \dots, m_k$; $V\{r_{kl}\} = \sigma_R^2$ ($m_1=m_2=m_3=m_4=2, m_5=m_6=1$)

η_{ik} : 地点×試験室交互作用, $V\{\eta_{ik}\} = \sigma_{A \times L}^2$, $\sum n_i \bar{\eta}_{ik} = 0$,

f_{ijk} : インクリメント×試験室交互作用, $V\{f_{ijk}\} = \sigma_{i \times L}^2$

e_{ijkl} : 誤差, $V\{e_{ijkl}\} = \sigma^2$

平均値の構造

$$\bar{x}_{ijk.} = \mu + \alpha_i + c_{ij} + b_k + \bar{r}_{k.} + \eta_{ik} + f_{ijk} + \bar{e}_{ijk.} \quad (2)$$

$$= \sum x_{ijkl} / m_k$$

$$\bar{x}_{ij..} = \mu + \alpha_i + c_{ij} + \bar{b}_{.} + \bar{r}_{..} + \bar{\eta}_{i.} + \bar{f}_{ij.} + \bar{e}_{ij..} \quad (3)$$

$$= \sum m_k \bar{x}_{ijk.} / \sum m_k$$

$$\bar{x}_{i...} = \mu + \alpha_{i.} + \bar{c}_{i.} + \bar{b}_{.} + \bar{r}_{..} + \bar{\eta}_{i.} + \bar{f}_{i..} + \bar{e}_{i...} \quad (4)$$

$$= \sum \bar{x}_{ij..} / n_i$$

$$\bar{x}_{...} = \mu + \bar{c}_{.} + \bar{b}_{.} + \bar{r}_{..} + \bar{f}_{...} + \bar{e}_{...} \quad (5)$$

$$= \sum n_i \bar{x}_{i...} / \sum n_i$$

$$\bar{x}_{i..k.} = \mu + \alpha_i + \bar{c}_{i.} + b_k + \bar{r}_{k.} + \eta_{ik} + \bar{f}_{i..k} + \bar{e}_{i..k.} \quad (6)$$

$$= \sum \bar{x}_{ijk.} / n_i$$

$$\bar{x}_{..k.} = \mu + \bar{c}_{.} + b_k + \bar{r}_{k.} + \bar{f}_{..k} + \bar{e}_{..k.} \quad (7)$$

$$= \sum n_i \bar{x}_{i..k.} / \sum n_i$$

$$\bar{x}_{..kl} = \mu + \bar{c}_{.} + b_k + r_{kl} + \bar{f}_{..k} + \bar{e}_{..kl} \quad (8)$$

$$= \sum \sum x_{ijkl} / \sum n_i$$

$$N = \sum n_i = 16, \quad M = \sum m_k = 10, \quad \sum m_k^2 = 18$$

平方和の期待値

地点:

$$S_A = M \sum n_i (\bar{x}_{i...} - \bar{x}_{...})^2$$

$$= M \sum n_i (\alpha_i^2 + \bar{c}_{i.} - \bar{c}_{.} + \bar{\eta}_{i.} + \bar{f}_{i..} - \bar{f}_{...} + \bar{e}_{i...} - \bar{e}_{...})^2$$

$$E\{S_A\} = M \left\{ \sum n_i \alpha_i^2 + \left(\sum n_i \frac{1}{n_i} - N \frac{1}{N} \right) \sigma_i^2 + N \frac{1}{M^2} \sum m_k^2 \sigma_{A \times L}^2 \right.$$

$$\begin{aligned}
 & +(a-1) \frac{\sum m_k^2}{M^2} \sigma_{i \times L}^2 + (a-1) \frac{1}{M} \sigma^2 \} \\
 = & (a-1) \left\{ \sigma^2 + \frac{1}{M} (\sum m_k^2) \sigma_{i \times L}^2 + \frac{N}{a-1} \frac{1}{M} (\sum m_k^2) \sigma_{A \times L}^2 + M \sigma_i^2 + M n_o \kappa_A^2 \right\} \quad (9) \\
 = & 3 \left\{ \sigma^2 + \frac{18}{10} \sigma_{i \times L}^2 + \frac{96}{10} \sigma_{A \times L}^2 + 10 \sigma_i^2 + 10 n_o \kappa_A^2 \right\}
 \end{aligned}$$

インクリメント：

$$\begin{aligned}
 S_i & = M \sum \sum (\bar{x}_{i..} - \bar{x}_{i...})^2 \\
 & = M \sum \sum (c_{ij} - \bar{c}_{i.} + \bar{f}_{j.} - \bar{f}_{i..} + \bar{e}_{ij..} - \bar{e}_{i...})^2 \\
 E(S_i) & = M \sum (n_i - 1) \left(\sigma_i^2 + \frac{1}{M^2} \sum m_k^2 \sigma_{i \times L}^2 + \frac{1}{M} \sigma^2 \right) \\
 & = (N-a) \left(\sigma^2 + \frac{1}{M} (\sum m_k^2) \sigma_{i \times L}^2 + M \sigma_i^2 \right) \quad (10) \\
 & = 12 \left\{ \sigma^2 + \frac{18}{10} \sigma_{i \times L}^2 + 10 \sigma_i^2 \right\}
 \end{aligned}$$

試験室：

$$\begin{aligned}
 S_L & = N \sum m_k (\bar{x}_{..k} - \bar{x}...)^2 \\
 & = N \sum m_k (b_k - \bar{b} + \bar{r}_k - \bar{r}.. + \bar{f}_{..k} - \bar{f}... + \bar{e}_{..k} - \bar{e}....)^2 \\
 E(S_L) & = N \left\{ \left(\sum m_k - \frac{\sum m_k^2}{M} \right) \sigma_L^2 + \left(\sum m_k \frac{1}{m_k} - M \frac{1}{M} \right) \sigma_R^2 \right. \\
 & \quad \left. + \left(\sum m_k - \frac{\sum m_k^2}{M} \right) \frac{1}{N} \sigma_{i \times L}^2 + (b-1) \frac{1}{N} \sigma^2 \right\} \\
 & = (b-1) \left\{ \sigma^2 + \left(\sum m_k - \frac{\sum m_k^2}{M} \right) \sigma_{i \times L}^2 + N \sigma_R^2 + \left(\sum m_k - \frac{\sum m_k^2}{M} \right) \frac{N}{b-1} \sigma_L^2 \right\} \quad (11) \\
 & = 5 \left\{ \sigma^2 + \frac{41}{25} \sigma_{i \times L}^2 + 16 \sigma_R^2 + 16 \times \frac{41}{25} \sigma_L^2 \right\}
 \end{aligned}$$

反復：

$$\begin{aligned}
 S_{R(L)} & = N \sum \sum (\bar{x}_{..k1} - \bar{x}_{..k.})^2 \\
 & = N \sum \sum (r_{k1} - \bar{r}_{k.} + \bar{e}_{..k1} - \bar{e}_{..k.})^2 \\
 E(S_{R(L)}) & = N \sum (m_k - 1) \left(\sigma_R^2 + \sigma^2 / N \right) \\
 & = (M-b) (\sigma^2 + N \sigma_R^2) \quad (12) \\
 & = 4 (\sigma^2 + 16 \sigma_R^2)
 \end{aligned}$$

地点×試験室 (A×L) 交互作用：

$$S_{A \times L} = \sum \sum n_i m_k (\bar{x}_{i..k} - \bar{x}_{i...} - \bar{x}_{..k} + \bar{x}....)^2$$

$$\begin{aligned}
&= \sum \sum n_l m_k (\eta_{lk} - \bar{\eta}_l + \bar{f}_{l \cdot k} - \bar{f}_{l \cdot} - \bar{f}_{\cdot k} + \bar{f}_{\cdot} + \bar{e}_{l \cdot k} - \bar{e}_{l \cdot} - \bar{e}_{\cdot k} + \bar{e}_{\cdot})^2 \\
E\{S_{A \times L}\} &= \sum n_i (\sum m_k - \sum m_k^2/M) \sigma_{A \times L}^2 + (a-1) (\sum m_k - \sum m_k^2/M) \sigma_{I \times L}^2 + (a-1)(b-1) \sigma^2 \\
&= (a-1)(b-1) \left\{ \sigma^2 + \frac{1}{b-1} \left(M - \frac{\sum m_k^2}{M} \right) \sigma_{I \times L}^2 + \frac{N}{(a-1)(b-1)} \left(M - \sum m_k^2/M \right) \sigma_{A \times L}^2 \right\} \\
&\hspace{15em} (13)
\end{aligned}$$

$$= 15 \left\{ \sigma^2 + \frac{41}{25} \sigma_{I \times L}^2 + \frac{16}{3} \times \frac{41}{25} \sigma_{A \times L}^2 \right\}$$

インクリメント×試験室(I×L) 交互作用:

$$\begin{aligned}
S_{I \times L} &= \sum \sum \sum m_k (\bar{x}_{ljk} - \bar{x}_{l \cdot} - \bar{x}_{\cdot k} + \bar{x}_{\cdot})^2 \\
&= \sum \sum \sum m_k (f_{ljk} - \bar{f}_{l \cdot} - \bar{f}_{\cdot k} + \bar{f}_{\cdot} + \bar{e}_{ljk} - \bar{e}_{l \cdot} - \bar{e}_{\cdot k} + \bar{e}_{\cdot})^2 \\
E\{S_{I \times L}\} &= (N-a) (M - \sum m_k^2/M) \sigma_{I \times L}^2 + (N-a)(b-1) \sigma^2 \\
&= (N-a)(b-1) \left\{ \sigma^2 + \frac{1}{b-1} \left(M - \sum m_k^2/M \right) \sigma_{I \times L}^2 \right\} \\
&= 60 \left(\sigma^2 + \frac{41}{25} \sigma_{I \times L}^2 \right) \\
&\hspace{15em} (14)
\end{aligned}$$

誤差:

$$\begin{aligned}
S_e &= \sum \sum \sum \sum (x_{ijkl} - \bar{x}_{ljk} - \bar{x}_{\cdot k l} + \bar{x}_{\cdot k})^2 \\
&= \sum \sum \sum \sum (e_{ijkl} - \bar{e}_{ljk} - \bar{e}_{\cdot k l} + \bar{e}_{\cdot k})^2 \\
E\{S_e\} &= (N-1) \sum (m_k - 1) \sigma^2 \\
&= (N-1) (M-b) \sigma^2 \\
&= 60 \sigma^2 \\
&\hspace{15em} (15)
\end{aligned}$$

第5章 下水汚泥を施用した畑・園地における重金属の分布

5.1 目的

下水汚泥（およびそのコンポスト等）を施用する圃場や樹園地について、土壤の理化学性を定期的に調査して、土壤環境の保全と改良を計ることは、自然生態系と調和を保ちながら、合理的に汚泥を処理するために極めて重要である。下水汚泥等の施用に当たって留意すべき重要な問題の一つに重金属の土壤への集積がある。汚泥の施用に伴って、土壤中に重金属が集積しつつあるか、平衡状態に維持されているかを調べるためには、いくつかの方法が考えられるが、本章においては、直接土壌を採取して、化学分析の結果より、重金属濃度の変化を推定する場合の問題について、統計学的考察を行う。

一枚のほ場における重金属の全量または平均濃度の変化を推定する場合に考えられる誤差要因は、第3章で水田について述べたように分析誤差とサンプリング誤差に大別できる。本章では、まず、分析誤差について、JIS Z 8402に準じて室内精度、室間精度を推定して許容差を求め、次いで、2、3のほ場におけるサンプリング調査の結果より、サンプリング誤差を推定して、必要な精度を得るためのサンプリング方法を検討する。

本章で解析するデータは、主として、日本下水道事業団が、日本土壤協会に委託して行った「下水汚泥の処理・処分に關する調査」の一部である[41]。

5.2 畑土壌中の重金属の分析精度

5.2.1 実験方法

日本下水道事業団は、下水汚泥を施用した畑土壌の分析精度を確認するため、1981年に日本土壤協会に委託して共同実験を実施した。

分析試料としては、汚泥コンポストを施用したほ場より採取した5種類の土壌が用いられた。

この試料について3試験室で、同一分析方法により、1週間おいて、2回反復で分析が行われた。

分析方法は、「下水汚泥分析法」[42]および「土壌、水質及び作物体分析法」[29]に準じて、以下の方法により行った。

As：硝酸・過塩素酸分解後、ジエチルジチオカルバミン酸銀法により発色後分光光度計により測定した。

Cd, Ni: 硝酸・過塩素酸分解後, DDTC-MIBK で抽出し, 原子吸光法により測定した。

Cu, Zn: 硝酸・過塩素酸分解後, 溶媒抽出を行わず, 直接原子吸光法により測定した。

Hg: 硫・硝酸過マンガン酸カリウム分解後, 還元気化—無炎原子吸光法により測定した。

5.2.2 統計解析

(1) 異常値の検討

実験や調査から得られたデータには, 時々他のデータと著しくかけ離れたデータが混入していることがある。それらのデータをそのままにして解析を行えば, 本調査のように, 精度評価のための実験では, 実験誤差を過大に評価し, 室内・室間許容差が大きくなり, 計測対象の評価が粗くなる。一方, あまりにデータを厳選すれば, 再現性が保証されなくなる。したがって, 本章では以下の手順で異常値をチェックした。

① 室内における繰り返し誤差については, Cochranの検定(分散の和に対する最大分散の比)により, $\alpha=0.05$ に対応する値より大きいときは, 全試験室による平均より離れた値を, 他の回復の値でおきかえ, 誤差の自由度を1減じた。

② こうして推定した試験室ごとの室内分散について, Cochranの検定を行ったが, ①で異常値を除去した後では, 室内分散が異常に大きい試験室はなかった。

③ 試験室平均については, Smirnov-Grubbsの異常値の棄却検定を行ったが, 有意となったものはなかった。異常値除去後の試験室, サンプル別の平均を表5.1に示した。

(2) 分散分析

JIS Z 8402に準じて, 室内・室間精度を推定するため, サンプル(S), 室間 $L(S)=b$ 室内 w の枝分れ分類により分散分析を行い, その結果を, 自由度と分散について, 表5.2に示した。 α 個のサンプルについて, b カ所の試験室で, r 回繰り返し測定を行った場合の分散の期待値は,

$$\text{サンプル間分散} \quad E[V_s] = \sigma_w^2 + r\sigma_b^2 + rb\sigma_s^2$$

$$\text{サンプル内室間分散} \quad E[V_b] = \sigma_w^2 + r\sigma_b^2$$

$$\text{室内分散} \quad E[V_w] = \sigma_w^2$$

となる。これより室間分散の分散成分 (JISでは準精度) σ_b^2 の推定値を求め, 1個の分析値の精度を求めた。なお, この実験を2元配置と考えると, サンプル内室間平方和 $S_{L(S)}$ は, 室間平方和 S_L とサンプル×試験室の交互作用平方和 $S_{s \times L}$ に分解できる。標準サンプル等により, 室間の補正が可能な場合は, 室間のばらつきとして, $S_{s \times L}$ のみを考えることもできるので, 分散分析表には, これらの分散 V_L および $V_{s \times L}$ も示した。

(3) 許容差の推定

分散成分の期待値より, 室内・室間精度 (標準偏差で表わす) を求め, 二つの標本の差の分布の95%値である 2.772を乗じて, 室内および室間許容差を求めた。したがって, ここで示した室

表 5.1 畑土壌中の重金属の試験室平均

試料		ppm					平均
元素	番	1	2	3	4	5	
As	A	5.40	6.65	4.60	2.25	4.90	4.760
	B	5.39	7.95	9.17	6.35	12.10	8.189
	C	5.69	6.10	6.08	4.69	6.21	5.751
	平均	5.492	6.898	6.613	4.427	7.737	6.233
Cd	A	0.35	0.40	0.60	0.35	0.65	0.470
	B	0.45	0.40	0.59	0.25	0.58	0.450
	C	0.45	0.40	0.61	0.40	0.59	0.488
	平均	0.413	0.397	0.600	0.332	0.605	0.469
Cu	A	29.0	22.5	86.0	80.4	83.8	60.32
	B	30.8	24.4	80.1	72.9	80.5	57.71
	C	28.2	22.5	90.0	87.9	91.0	63.91
	平均	29.32	23.10	85.37	80.38	85.07	60.65
Hg	A	0.12	0.10	0.11	0.05	0.11	0.094
	B	0.17	0.14	0.20	0.12	0.19	0.161
	C	0.12	0.11	0.15	0.11	0.16	0.130
	平均	0.133	0.115	0.150	0.092	0.152	0.128
Ni	A	6.30	6.25	34.2	32.3	32.6	22.30
	B	6.84	6.61	37.3	35.1	39.7	25.10
	C	6.19	5.55	37.0	39.7	41.3	25.93
	平均	6.442	6.135	36.133	35.67	37.83	24.44
Zn	A	89.8	80.7	79.7	51.1	78.5	75.94
	B	131	120	114	65.2	108	107.43
	C	128	117	125	79.0	124	114.4
	平均	116.3	105.6	106.2	65.1	103.2	99.26

内許容差は、同一サンプルを同一試験室で繰り返し測定（日又は人をかえた測定）を2回行った場合、その差がこの範囲内であれば、その分析は統計的管理下にあるといえる。同様に、室間許容差は、同一サンプルを二つの試験室で、それぞれ1回ずつ測定した場合の許容差である。これらの値は、表 5.2 の下段に示した。

5.2.3 元素別分析精度の推定

(1) As

3室をpoolした室内精度は、1.288ppmで、変動係数 (CV) は、19.7%であり、Asについては測定誤差がかなり大きいことを示している。渋谷ら [6] は、過塩素酸分解 - Ag DDC 比色法による室内平行精度は0.2~0.4ppmであり、分解と測定における誤差はほぼ等しくCVは6.8%であると推定している。しかし、そのデータより枝分れ分類により分散分析を行えば平行精度はCV4.0%である。通常の分析操作では、室内繰り返し精度は、室内平行精度の3倍程度（分散で

表 5.2 畑土壌中の重金属の分析精度の推定

変 動 因	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
	自由度 分散	自由度 分散	自由度 分散	自由度 分散	自由度 分散	自由度 分散
試料間 S	4 9.9911	4 0.094272	4 5982.408	4 3841.67	4 1651.7497	4 2340.892
室 間 $b=L(S)$	10 10.1254	10 0.004380	10 45.423	10 2590.00	10 15.5760	10 907.723
(室 L $S \times L$)	2 31.1399	2 0.003613	2 96.900	2 11243.33	2 36.1252	2 4198.954
	8 4.8718	8 0.004572	8 32.554	8 42.67	8 10.4387	8 84.915
室 内 W	15 1.5078	14 0.001836	14 3.466	15 143.33	15 2.2853	15 15.800
総平均 ppm	6.233	0.469	60.65	128 (ppb)	24.44	99.26
室内精度 $\hat{\sigma}_w$ ppm	1.228	0.0428	1.862	12.0(ppb)	1.512	3.795
〃 CV %	19.7	9.1	3.1	9.4	6.2	4.0
室内許容差 ppm	3.404	0.1186	5.165	33.2(ppb)	4.190	11.018
室間精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_b^2}$ ppm	2.412	0.0557	4.944	37.0(ppb)	2.988	21.489
〃 CV %	38.7	11.9	8.2	28.9	12.2	21.6
室間許容差 ppm	6.685	0.1545	13.71	102.5(ppb)	8.284	59.567

10倍)程度と考えられるので、本調査における繰り返し精度のCV19.7%は、渋谷らのデータに比べるとやや大きい。標準化の進んだ分析法の室内繰り返し精度は、CV3%前後であるので、Asの分析法については、さらに標準化を進める必要がある。本実験より推定した室内許容差は3.4ppmであるので、かなり大きな差でなければ、同一試験室の分析結果からも有意差を検出できないことになる。

室間精度は、2.41ppmであり、CVは38.7%となった。通常、室間精度は、室内(繰り返し)精度の3倍程度とされているので、本実験においては、室内精度が室間に比べても悪いといえる。室間許容差6.7ppmは、Asに関する環境基準の15ppm(ただし、1N-HCl溶出法による)とは、分解法による値であるので、直接比較はできないが、第2章で明らかにした溶出法におけるAsの室間許容差の最大は0.8ppmであることを考慮すれば、土壌環境のモニタリングのための分析法としては、標準化の余地が大きいと言える。なお、室間精度の大部分は、室間差が大きいことによるものであるから、分析装置や標準液等の標準化を進めることによる改良の余地はあるものと考えられる。

(2) Cd

Cdについては、試料No.5の反復の差が異常と判定された試験室のデータについて、平均より離れた1個を欠測とした。室内精度は、0.043ppmで、変動係数は9.1%である。渋谷ら[6]によれば、本法による室内繰り返し精度は、標準偏差で0.01~0.92ppm、変動係数で1~4%とされているので、本実験の値はやや大きい。渋谷らの場合は、同一実験室における結果であり本実験のように、いくつかの試験室の室内精度をpoolする場合と異なる。この結果より、平均濃度が

1 ppm 以下の試料の分析では、室内精度は、0.05ppm 程度と推定される。したがって、バックグラウンド値のCdの測定における室内許容差は、0.12ppm 程度であると言える。この結果は、表2.28の水田の非汚染土に比べるとやや大きい。

室間準精度は、室内精度とほぼ等しいので、室間精度は室内精度の $\sqrt{2}$ 倍である0.056ppm(CVで12%)程度であり、室間許容差は、0.15ppm となり、水田土壌の場合より小さい。したがって、Cdに関しては、分析法の標準化は十分であり、サンプリングが適当に行われれば、土壌モニタリングの精度を十分小さくできる。

(3) Cu

Cuにおいても、試料No. 3 で1室が異常な差を示したので、欠測とした。室内精度は1.86 ppm で変動係数は 3.1%であり、分析精度は高いと言える。前出の渋谷らの結果では、室内繰り返し精度は0.7~11.3ppm、変動係数は1.1~6.2%であり、3試験室の室内分散をpoolした今回の結果でも、同程度又はそれ以下になった。室内許容差は5.2 ppm と推定される。

室間精度は、4.9ppm で変動係数 8.2%であるので、室間についても標準化は進んでいる。室間許容差の推定値は13.7ppm である。

これらの値は、水田土壌の分析における精度(表2.29)と比較すればやや大きいですが、平均も高いので、水田土壌と畑土壌で分析精度の差は小さいと考えられる。

(4) Hg

Hgはサンプル中の濃度が極めて低いので室内精度は12ppb 変動係数は94%となった。Hgの測定法について、精度を評価した結果がないので、他の値と比較できないが、このような低濃度の分析では、室内許容差が33ppb という値はやむを得ないものと言える。

室間精度は、37 ppb であり、室間準精度が特に大きいとは言えない。しかし、2元配置の分散分析で、 V_L が $V_{s \times L}$ に比べ著しく大きいことは、この分析法では、気化Hgの捕集等の試験室ごとの装置等による偏りに問題があることを示している。したがって、室間許容差は平均値と同じ程度の0.1ppmとなっている。

(5) Ni

室内精度は1.5ppm、変動係数6.2%であり、前出の渋谷らの標準偏差0.57~9.5ppm、変動係数1.2~7.9%と同程度である。室内許容差は、4.2ppm であり、平均値24.4ppm に対してはやや大きいですが、24.4ppm はバックグラウンドとしても高い値ではないので、20%の許容差はやむを得ないと考えられる。

室間精度は3.0ppm であり変動係数は12%で、室間の標準化は十分である。2元配置の分散分析でも V_L は $V_{s \times L}$ の3倍程度であり、室による偏りは他の元素に比べて大きくない。室間許容差は8.3 ppm であるので、モニタリングの精度としては利用可能な値であると考えられる。

(6) Zn

室内精度は 3.8ppm, 変動係数 4% であり, 渋谷らのデータと大差なく, その分析法も室内では Cd や Cu および Ni などと同程度の精度をもつと考えられる。室内許容差は 11 ppm であり, 平均濃度の 10% 位と考えられる。

しかし, 室間精度は大きく, 21.5 ppm に達した。この原因は, 2元配置の分散分析において, V_L が異常に大きく, 1 試験室で特に低い値を示した。このように, 試験室による偏りが大きいことは, モニタリングのための分析法としては問題であり, 標準化をより進める必要がある。同一サンプルについて, どの試験室でも, 平均値の 10~20% 程度の範囲で推定できることが望ましいので, 本実験における許容差 60ppm を 20ppm 以下にできるよう標準化の努力が必要である。

5.3 汚泥埋立地における重金属の分布

5.3.1 実験方法

H市においては, 水田埋立て地の公園内に図5.1 に示すような試験区を設け, クロガネモチ,

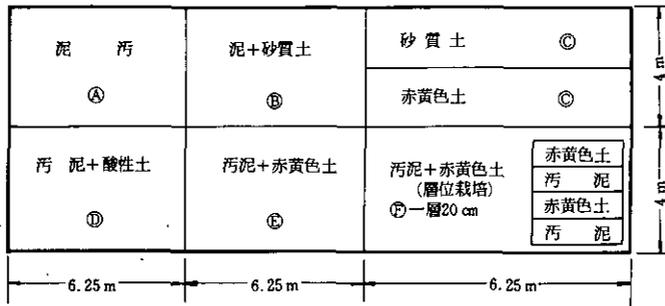


図 5.1 H市埋立て地の汚泥試験区の構成

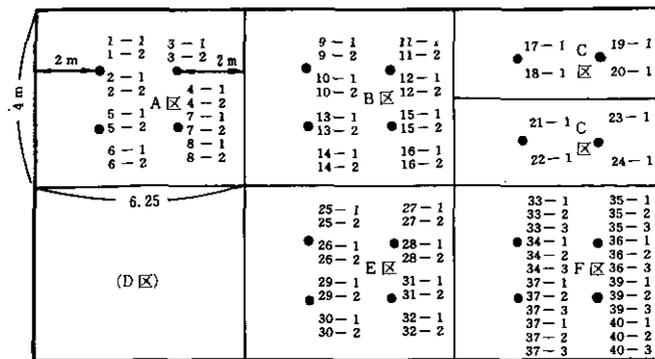


図 5.2 H市試験区のサンプリング地点

サンゴジュ、ヤマモモの若木を植え付けている。

この試験区より、A、B、C、E及びFの5区について、図5.2に示す地点で、表層（0～20cm）、下層（40～60cm）より約2kgずつの土壌を採取した。C区とF区については、検出限界以下のデータが多かったので、解析より除外した。

分析はCdとZnについて行い、過塩素酸分解後、CdについてはDDTC-MIBK抽出後、Znについてはろ液を直接、原子吸光法で測定した。

分析は2回繰り返して行ったので、各区について、8地点×2層×2反復=32のデータが得られた。

5.3.2 統計解析

(1) 分散分析のモデル

試験区は埋立て地であり、埋立て後は耕起等の操作を加えていないので、分散分析のモデルは、式(5.1)に示すように試験区ごとのサンプリング地点、層位、反復の枝分れ分類と見なすことができる。

$$x_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_{ij} + \gamma_{ijk} \quad (5.1)$$

ここで、

x_{ijk} : i 地点 ($i=1, \dots, 8$), j 層 ($j=1, 2$), k 反復 ($k=1, 2$) のデータ

μ : 総平均

α_i : i 地点の効果, $\alpha_i \sim N(0, \sigma_\alpha^2)$

β_{ij} : i 地点における j 層の効果, $\beta_{ij} \sim N(0, \sigma_\beta^2)$

γ_{ijk} : 誤差, $\gamma_{ijk} \sim N(0, \sigma_w^2)$

第3章で述べたような水田の場合には、層の効果は母数模型を仮定し、層ごとにサンプリング精度を調べるのが現実的であるが、ここでは、表層・下層に質的な差異はないという仮定のもとに解析する。

(2) 分散分析

A区、B区およびC区について、区ごとに分散分析を行った結果をCdについて表5.3に示した。表5.3の結果より、3区とも層間の分散は、誤差分散に比べて、有意に大きい。地点間分散は、層間分散に比べていずれも有意にならなかった。

Znについても、同様に分散分析を行い、表5.4に示した。Znも、Cdと同様層間分散が著しく大きく、地点間分散は小さい。

分散の期待値は、表5.3の下段に示した。これより、CdとZnについて、分散成分の推定値を求め、室内（繰り返し）精度と、サンプリング変動を含んだ計測精度を求めた結果を、Cdについては表5.5に、Znについては表5.6に示した。

表 5.3 H市データの分散分析表 Cd

変 動 因	自 由 度	平 方 和	平均平方	F
A区 (汚泥単用)				
全 体	31	6.835722		
地点間 A	7	2.070797	0.295828	< 1
地点内層間 B(A)	8	4.751675	0.593959	717 **
誤 差 w	16	0.013250	0.0008281	
B区 (汚泥+砂質土)				
全 体	31	0.295088		
地点間 A	7	0.154420	0.022060	1.27
地点内層間 B(A)	8	0.138734	0.017342	56.24 **
誤 差 w	16	0.004934	0.000308	
E区 (汚泥+赤黄色土)				
全 体	31	0.243421		
地点間 A	7	0.146992	0.020999	1.90
地点内層間 B(A)	8	0.085585	0.010698	15.78 **
誤 差 w	16	0.010844	0.000678	

分散の期待値

地点間 $E[V_A] = \sigma_w^2 + 2\sigma_B^2 + 4\sigma_A^2$

地点内層間 $E[V_{B(A)}] = \sigma_w^2 + 2\sigma_B^2$

地点層内反復 $E[V_w] = \sigma_w^2$

表 5.4 H市データの分散分析表 Zn

変 動 因	自 由 度	平 方 和	平均平方	F
A区 (汚泥単用)				
全 体	31	95097.88		
地点間 A	7	38267.88	5466.84	< 1
地点内層間 B(A)	8	55279.00	6909.88	71.28 **
誤 差 w	16	1551.00	96.94	
B区 (汚泥+砂質土)				
全 体	31	543456.72		
地点間 A	7	185291.47	26470.21	< 1
地点内層間 B(A)	8	347629.75	43453.72	65.99 **
誤 差 w	16	10535.50	658.47	
E区 (汚泥+赤黄色土)				
全 体	31	113309.875		
地点間 A	7	27976.875	3996.696	< 1
地点内層間 B(A)	8	83043.000	10380.375	527.71**
誤 差 w	16	2290.000	18.125	

5.3.3 考察

(1) Cd

Cdの室内精度(繰り返し精度)は、標準偏差で0.02~0.03ppm程度であり、分解法によるCdの測定精度としては、極めて小さく、前節で推定した室内精度0.04ppm以下である。変動係数は、最も低濃度(平均0.27ppm)のB区でも6%程度である。これに比べて、層間の分散は大きく、室内精度と比較すれば分散比は16~700である。これは、表層・下層をランダムな変動と仮定したモデル式(5.1)が無理であり層間に質的な差がある可能性もあるが、地点ごとの層の差に一定の傾向はないので、層間の変動と地点間の変動が同程度であることは埋立地の特徴であると考えられる。

表5.5 H市におけるCdの分散成分と計測精度

試 験 区	A 区 (汚 泥)	B 区 (汚泥+砂土)	C 区 (汚泥+赤黄色土)
分 散 地 点 間 σ_a^2	0.	0.001180	0.002575
成 分 層 間 σ_b^2	0.149066	0.008517	0.005010
誤 差 σ_w^2	0.000828	0.000308	0.000678
計 $\sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \sigma_w^2$	0.149894	0.010005	0.008263
平 均 (ppm)	1.933	0.275	0.911
繰り返し精度 (ppm)(CV%)	0.029 (1.5)	0.018 (6.4)	0.02 (2.9)
1回の測定に伴う計測精度 $\sqrt{\sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \sigma_w^2}$ (ppm)(CV%)	0.387 (20.0)	0.100 (36.4)	0.091 (10.0)

したがって、H市の場合は、式(5.1)のモデルが適当で試験区の中で、ランダムに1地点を選び、一つの層をサンプリングして、1回分析した場合は、分析値の変動は0.1~0.4ppmとなり、その試験区の真の値が95%の確率で存在する範囲は±0.2~0.8ppm程度である。この変動の下で真の値を±50%の範囲(重金属の濃度が、1.5倍に増加するか、半分に減少したとき検出できればよい場合)で推定するためのデータ数は最も低濃度のB区でも2点でよいことになる。したがってモニタリングのためのデータ数は2~4程度が実用的であろう。このとき混合サンプルを考えると、一枚のほ場より2地点で、表層・下層各1点を取り、地点別に十分混合して、これについて2回分解—測定を繰り返すと、A区の計測精度は、

$$\sqrt{\sigma_a^2/2 + \sigma_b^2/4 + \sigma_w^2/4} = 0.1936 (10.0\%)$$

となる。A区以外はさらに精度はよくなる。ただし、この場合は、室間精度を考慮していないことを注意すべきである。

(2) Zn

表 5.6に示すように、Znの室内精度は標準偏差で12~98 ppmとなり、試験区により大きく異なり、平均濃度が、2470 ppmのA区で最も大きく、1000 ppm以下のB、C区では小さい。しかし、変動係数を見ると1.5~5.5%であり、相対精度は小さい。室内精度に比べて、層間の変動は極めて大きく、3区とも地点間分散より大きい。したがって、地点間の分散成分は3試験区とも推定できなかった。

表 5.6 H市におけるZnの分散成分と計測精度

試 験 区	A 区 (汚 泥)	B 区 (汚泥+砂土)	C 区 (汚泥+赤黄色土)
分散 地点間 σ_A^2	0.	0.	0.
成分 層 間 σ_B^2	340646.9	21397.63	5118.625
誤 差 σ_w^2	9693.8	658.47	143.125
計 $\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_w^2$	350340.6	22056.10	5261.750
平 均 (ppm)	2470.6	462.91	779.94
繰り返し精度 (ppm) (CV%)	98.46 (4.0)	25.66 (5.5)	11.96 (1.5)
1回の測定に伴う計測精度 $\sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_w^2}$ (ppm) (CV%)	591.90 (24.0)	148.51 (32.1)	72.54 (9.3)

サンプリングにあたっては、水平方向より上下方向にサンプル数を多くし、混合サンプルとして、分析点数を少なくすることにより必要な精度を確保できるであろう。そのためには、サンプリング点ごとに必ず、表・下層より試料を採取すべきである。1点の計測精度は、73~591 ppmと平均値により差があるが、変動係数の最大はB区の32%であるので、95%信頼区間は64%となる。2地点で表・下層より試料をとり、四つの試料を混合して1回分析すれば、計測精度は $\sqrt{\sigma_A^2/2 + \sigma_B^2/4 + \sigma_w^2} = 77.5\text{ppm}$ (16.7%) となり95%信頼区間は33%となる。

5.4 汚泥コンポスト施用ほ場における重金属の計測精度

5.4.1 実験方法

S市において畑作物に対して汚泥コンポストを0 ton/10a より20ton/10a まで施用した試験区について、図5.3に示す地点で試料を採取した。図5.3で対応する点は同一地点で約30cm離れているので、インクリメントと見なすことができる。地点の枝番1は表土(0~15cm)を示し、2は心土(15~25cm)を示す。A、B試験区とも各plotで6インクリメントについては表土・心土を採取し、残りの4インクリメントは表土のみを採取した。

分析は、Cd、Zn、AsおよびHgについて行った。CdとZnについては、全サンプルについて2回繰り返し測定を行ったが、AsとHgについては、A区では対照区(0t)と9t区、B区では0t区と10t区について繰り返し測定を行った。

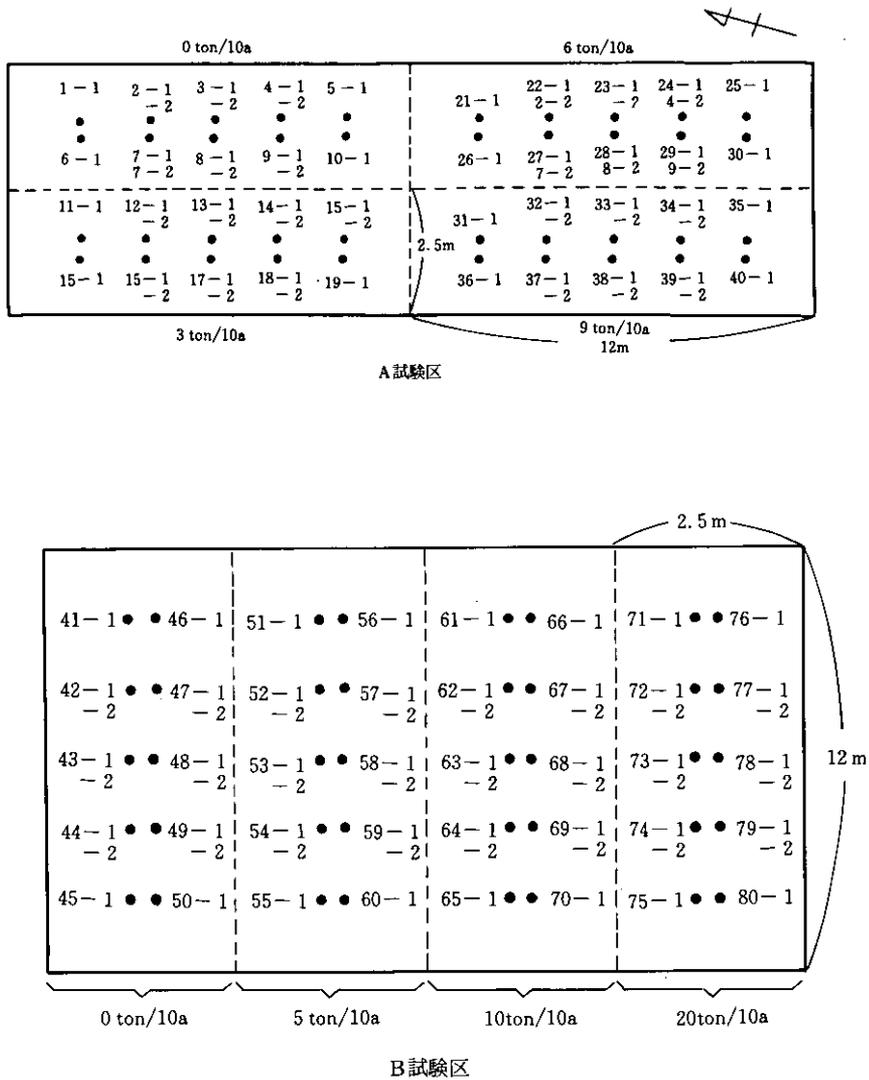


図 5.3 S市試験ほ場におけるサンプリング点

5.4.2 解析結果

(1) Cd

A, B 試験区とも各plotについて、表土で10点、心土で6点のサンプルについて、繰り返し測定が行われているので、 $(10+6) \times 2 = 32$ のデータが得られた。このデータを表土、心土に2分し、それぞれについて地点間変動を分散分析により評価した。その結果は表5.7 に示すとおりである。

表 5.7 S市データ Cdの分散分析表

変 動 因	自 由 度	A 区		B 区	
		平均平方	F	平均平方	F
		A-0t		B-0t	
全 体	31				
層 間 L	1	0.159068	39.04	0.431700	91.87
L ₁ 内地点P(L ₁)	9	0.002221	< 1	0.005924	1.261
L ₂ 内地点P(L ₂)	5	0.009197	2.26	0.022373	4.761
誤 差 w	16	0.004075		0.004699	
		A-3t		B-5t	
全 体	31				
層 間 L	1	0.374139	64.28	1.635668	707.7
L ₁ 内地点P(L ₁)	9	0.037102	6.37	0.005429	2.349
L ₂ 内地点P(L ₂)	5	0.028292	4.86	0.002054	< 1
誤 差 w	16	0.005820		0.002311	
		A-6t		B-10t	
全 体	31				
層 間 L	1	0.256595	163.02	0.473638	>1000
L ₁ 内地点P(L ₁)	9	0.000997	< 1	0.004070	21.07
L ₂ 内地点P(L ₂)	5	0.005453	3.46	0.011116	57.56
誤 差 w	16	0.001574		0.0001931	
		A-9t		B-20t	
全 体	31				
層 間 L	1	0.114454	17.16	0.826680	127.9
L ₁ 内地点P(L ₁)	9	0.003941	< 1	0.014341	2.219
L ₂ 内地点P(L ₂)	5	0.006114	< 1	0.014232	2.202
誤 差 w	16	0.006670		0.006464	

表5.7 では、各区とも層間分散が大きく、表土が心土に比べて高濃度である。地点間の変動は下層で大きい場合が多く、表土の混合は十分に行われているものと考えられる。

地点間分散の期待値は、表層、下層とも

$$E[V_p] = \sigma_w^2 + 2\sigma_{L_i}^2 \quad (i=1, 2)$$

であるので、これより層ごとに分散成分を推定し、表層・下層別に計測精度を求めた結果は、表5.8に示すとおりである。

表5.8よりCdの平均濃度は、0.15~0.71ppmの間にあり、表層が下層に比して高濃度である。また、汚泥の施用量の増加に伴い、Cd濃度は漸増の傾向にあるが、その程度は小さい。

室内分析精度は、0.014~0.082ppmの間にあり、濃度とは直接的な関係は認められない。H市の場合に比べてCVは若干大きいですが、標準偏差はほぼ同じである。

表 5.8 S市試験ほ場におけるCdの分散成分と計測精度

	A-0	A-3ton	A-6ton	A-9ton	B-0	B-5ton	B-10ton	B-20ton
分散誤差 $\hat{\sigma}_w^2$	0.004075	0.005820	0.001574	0.006114	0.004699	0.002311	0.0001931	0.006464
成分地点 L_1 $\hat{\sigma}_{L_1}^2$	0.	0.015641	0.	0.	0.000613	0.001559	0.0019385	0.003939
地点 L_2 $\hat{\sigma}_{L_2}^2$	0.002561	0.011236	0.001940	0.	0.008837	0.	0.0054615	0.003884
試験区平均 ppm	0.530	0.595	0.529	0.667	0.493	0.441	0.486	0.539
$\hat{\sigma}_w$ (CV%)	0.064(12.0)	0.076(12.8)	0.040(7.5)	0.082(12.2)	0.069(13.9)	0.048(10.9)	0.014(2.9)	0.080(14.9)
表層平均 ppm	0.585	0.679	0.598	0.714	0.583	0.616	0.580	0.663
$\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_1}^2}$ (CV%)	0.064(10.9)	0.147(21.6)	0.040(6.6)	0.082(11.4)	0.073(12.5)	0.062(10.1)	0.046(8.0)	0.102(15.4)
下層平均 ppm	0.439	0.456	0.413	0.590	0.343	0.149	0.329	0.331
$\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_2}^2}$ (CV%)	0.082(18.6)	0.131(28.6)	0.059(14.4)	0.082(13.8)	0.116(33.9)	0.048(32.3)	0.074(22.5)	0.102(30.7)
推定精度10% に必要な n	L_1 5 L_2 14	18 32	2 8	5 8	6 45	4 40	3 20	10 37

表層における地点間分散成分の推定値 $\hat{\sigma}_{L_1}^2$ は、0~0.15641の範囲であり、室内精度の分散 $\hat{\sigma}_w^2$ と大差ない。したがって、表層の計測精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_1}^2}$ は、A-3t区の0.147ppm (CV 21.6%) が最大で、他はそれ以下である。以上の結果は本実験におけるような30㎡程度の試験区では、サンプリング精度と室内分析精度はほぼ等しいことを示している。

下層における地点間分散成分の推定値 $\hat{\sigma}_{L_2}^2$ は0~0.011236であり、表層と同程度である。計測精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_2}^2}$ は0.048ppm (32.3%) (B-5t区) より0.131ppm (28.6%) (A-3t区) であり、Cd濃度が低いため、変動係数は30%を超える場合がある。

表5.8には、10%の精度で母平均を推定するために必要なサンプル数 n を示した。いま

$$s = \sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_i}^2}$$

とすると、10%の精度に必要な n は

$$0.1\bar{y} \leq 1.96s/\sqrt{n}$$

$$n = 1.96^2 \times \left(\frac{s}{y}\right)^2 \times 100$$

として求められる。この n は、各サンプルをそれぞれ1回ずつ分析して平均するときのサンプル数であるが、通常は、 n 個のサンプルを平行測定するか、 n 個のサンプルを混合して、composite sampleとして分析する。しかし、本実験におけるような低濃度の分析では、室内精度 $\hat{\sigma}_w$ がCV 10%以上の場合が多いので、分析回数の繰り返しが必要となる。

バックグラウンドまたはそれに近いほ場における土壌中の重金属の変化を母平均の10%の精度で検出することは、酸分解-原子吸光法による分析では、極めて困難であると同時に、作物生育への影響やそれを通じて家畜や人間に対する影響が現われるまでには、ある程度の幅がある場合が多いので、計測精度は、30~50%でもモニタリングの目的は達せられると考えられる。目標精度を50%とすれば、 $50 \leq 1.96 \times CV / \sqrt{n}$ が成り立つ n でよいので、表層は1点でよく、下層では、

2点 ($1.96 \times 33.9 / \sqrt{2} = 47.0$) でよいことになる。

これらの結果より、本実験のように、十分均一化された試験区では、サンプリング点は2か所とし、表層、下層よりそれぞれ1点の試料をとり層別に十分混合して2回繰り返し測定を行うことにより、表層では、CV11%以下、下層でも17%以下となり、95%信頼区間は、表層で20%、下層で35%程度となる。

しかし、この値は、同一試験室で、継続してモニタリングを行う場合の計測精度であり、モニタリングの途中で試験室が変わる場合は、§5.2 で述べた室間精度を考慮しなければならない。

(2) Zn

Znについて、Cdと同様に、plot別に分散分析を行った結果を、表5.9に示した。ZnもCdと同様に、表層、下層間の差が大きく各区とも表層が高濃度であるが、その傾向はB区で大きい。

表 5.9 S市データ Znの分散分析表

変 動 因	自 由 度	A 区		B 区	
		平均平方	F	平均平方	F
		A - 0 t		B - 0 t	
全 体	31				
層 間 L	1	639.8701	99.52	6289.3880	>1000
L ₁ 内地点P(L ₁)	9	4.5972	< 1	101.6944	20.55
L ₂ 内地点P(L ₂)	5	40.5388	6.31	204.2328	41.28
誤 差 w	16	6.4294		4.9478	
		A - 3 t		B - 5 t	
全 体	31				
層 間 L	1	3187.8521	409.68	25418.8521	>1000
L ₁ 内地点P(L ₁)	9	110.8278	14.24	110.8056	29.56
L ₂ 内地点P(L ₂)	5	78.4413	10.08	85.3153	22.76
誤 差 w	16	7.7813		3.7481	
		A - 6 t		B - 10 t	
全 体	31				
層 間 L	1	6825.2083	>1000	13446.1255	>1000
L ₁ 内地点P(L ₁)	9	37.5556	7.68	247.5833	35.05
L ₂ 内地点P(L ₂)	5	91.8413	18.77	239.1168	33.85
誤 差 w	16	4.8925		7.0641	
		A - 9 t		B - 20 t	
全 体	31				
層 間 L	1	6442.3380	732.99	33642.3797	>1000
L ₁ 内地点P(L ₁)	9	152.0889	17.30	650.2222	116.27
L ₂ 内地点P(L ₂)	5	132.9208	15.12	118.9855	21.28
誤 差 w	16	8.7891		5.5922	

また、下層平均は汚泥コンポストの施用量による差は認められないが、表層平均は、A、B区とも、施用量が多いほど高濃度となっている。したがって、施用量の多い、B-10t区やB-20t区では、表層、下層の差が著しい。サンプリング地点間変動の層による違いは顕著でなく、ほぼ同程度と考えられ、室内（繰り返し）分散との比は、Cdに比べて明らかに大きく、Znでは、分析誤差に比べて、サンプリング誤差が大きいことを示している。

分散分析表より推定した分散成分の推定値とそれより求めた室内精度 $\hat{\sigma}_w$ と計測精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_1}^2}$ を表5.10に示した。

Znの室内精度は、1.94~2.97ppmで、変動係数は1.9~2.7%である。この値は、§5.2（表5.2）における室内精度3.80ppm（CV40%）に比べると約半分であり、本実験の室内精度は高いと言える。

表層における地点間の分散成分の推定値 $\hat{\sigma}_{L_1}^2$ は、A区では0~71.64でA-9t区が最も大きく、B区では、48.37~322.32と施用量が多くなるとともに $\hat{\sigma}_{L_1}^2$ も大きくなっており、Znの試験区内変動は、濃度が高くなるにつれて大きくなる傾向がある。

表層の計測精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_1}^2}$ は2.54~18.10ppmと濃度により、かなり異なるが、最も大きいB-

表 5.10 S市試験ほ場におけるZnの分散成分と計測精度

	A-0	A-3 ton	A-6 ton	A-9 ton	B-0	B-5 ton	B-10ton	B-20ton
分散 誤差 $\hat{\sigma}_w$	6.4294	7.7813	4.8925	8.7891	4.9478	3.7481	7.0641	5.5922
成分 地点 L_1 $\hat{\sigma}_{L_1}^2$	0.	51.5233	16.3316	71.6499	48.3733	53.5288	120.2596	322.3150
地点 L_2 $\hat{\sigma}_{L_2}^2$	17.0547	35.3300	43.4744	62.0659	99.6425	40.7836	116.0264	56.6967
試験区平均 ppm	98.33	105.22	110.19	126.61	102.89	102.92	114.37	122.88
$\hat{\sigma}_w$ ppm (CV%)	2.54(2.6)	2.79(2.7)	2.21(2.0)	2.97(2.3)	2.22(2.2)	1.94(1.9)	2.66(2.3)	2.37(1.9)
表層平均 ppm	101.80	112.95	121.50	137.60	113.75	124.75	130.25	148.00
$\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_1}^2}$ (CV%)	2.54(2.5)	7.70(6.8)	4.61(3.8)	8.97(6.5)	7.30(6.4)	7.57(6.1)	11.28(8.7)	18.11(12.2)
下層平均 ppm	92.56	92.33	91.33	108.29	84.79	66.53	87.91	81.03
$\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_2}^2}$ (CV%)	4.85(5.2)	6.57(7.1)	6.96(7.6)	8.42(7.8)	10.23(12.1)	6.67(10.0)	11.10(12.6)	7.89(9.7)
推定精度10% } L_1	1	2	1	2	2	2	3	6
に必要なn } L_2	2	2	3	3	6	4	7	4

20t区でもCVは12%であり、Znの試験区内変動は相対的には小さいと言える。

下層における地点間の分散成分の推定値 $\hat{\sigma}_{L_2}^2$ は17.05~116.03でB-20t区を除いて、表層と大差ない。したがって、下層における計測精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_2}^2}$ は4.85~11.10ppmで標準偏差は表層とほぼ等しいが、変動係数は、下層では平均値が低いので、やや大きくなった。

平均値の95%信頼区間を10%以上に保つための標本数nは1~7であり、Cdと同様に、試験区内の2か所よりサンプルをとり混合して1回分析したとき、B-20t区の表層では、

$$1.96 \times \sqrt{5.5922 + 322.3150/2} = 25.31 \text{ ppm (17.1\%)}$$

表 5.11 S市試験ほ場におけるAsの分散分析と計測精度の推定

変 動 因	自 由 度	A-0 t区	A-9 t区	B-0 t区	B-10 t区
		分 散	分 散	分 散	分 散
全 体	31				
層 間	1	11.10208	5.94075	40.89169	95.31919
表層地点 L_1	9	3.32472	2.37228	1.38783	2.35450
（地点間 P_1	4	4.92875	3.36075	2.77200	3.52825
地点間 I_1					
下層地点間 L_2	5	2.13883	0.70350	2.55800	1.54800
（地点間 P_2	2	2.14583	0.42250	3.49750	1.54750
地点間 I_2					
誤 差 w	16	1.08938	0.49875	0.70156	0.71969
分散 誤 差	$\hat{\sigma}_w^2$	1.08938	0.49875	0.70156	0.71969
成分 表層地点	$\hat{\sigma}_{L_1}^2$	1.11767	0.93677	0.34314	0.81741
（インクリメント	$\hat{\sigma}_{P_1}^2$	0.47606	0.54138	0.0	0.34791
地点					
下層地点	$\hat{\sigma}_{L_2}^2$	0.52473	0.10238	0.92822	0.41416
（インクリメント	$\hat{\sigma}_{P_2}^2$	0.52240	0.0	0.61505	0.41432
地点					
試験区平均	ppm	5.969	7.331	6.059	5.328
室内精度 $\hat{\sigma}_w$ ppm (CV%)		1.044(17.5)	0.706(9.6)	0.838(13.8)	0.848(15.9)
室内許容差 $D_s \hat{\sigma}_w$ ppm(CV%)		2.894(48.5)	1.957(26.7)	2.323(38.3)	2.351(44.1)
表層平均	ppm	6.425	7.665	6.935	6.665
表層精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_1}^2}$ ppm(CV%)		1.486(23.1)	1.198(15.6)	1.022(14.7)	1.240(18.6)
下層平均	ppm	5.208	6.775	4.600	3.100
下層精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_2}^2}$ ppm(CV%)		1.270(24.4)	0.775(11.4)	1.277(27.8)	1.065(34.3)
目標精度10% 表 層		21	10	9	14
に必要な n 下 層		23	5	30	46

となり、20%以内の精度で母平均を推定できる。このとき、分析誤差はサンプリング誤差に比べて、極めて小さいので、計測精度向上のため分析を繰り返す必要はない。

(3) As

Asの測定はA-0 t区、A-9 t区、B-0 t区およびB-10 t区で行われている。Cdと同様に、plotごとに分散分析を行った結果を、表5.11に示した。表5.11では、参考のため、10個（下層は6個）のサンプリング点を、地点間と地点内に分割して変動の大きさを評価した。表層では地点間の分散成分は地点内（インクリメント）の分散成分の約2倍であるが、下層ではほとんど差がないので、インクリメントを区別せず、各サンプル点はランダムに選ばれたと仮定して、サンプリング精度を求めた。

表5.11により、四つの試験区を通じて、室内精度は、CVで9.6~17.5%の間にあり、室内許容差は2~3 ppmで表5.2の結果とほぼ同程度であり、この分析法では、Asの室内精度は15%程度、室内許容差は2~3 ppmと推定される。表層、下層別に計測精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{Li}^2}$ (一つの分析値のもつ誤差) を評価した結果は、表5.11の下段に示すように、表層で1.0~1.5 ppmであり、分析精度 $\hat{\sigma}_w$ の2倍以内となり、変動係数は最も大きい無処理で23%であるので、この試験ほ場はAs濃度に関して均一であると言える。前項までのCdやZnでも、サンプリング精度は、分析精度の2倍程度であり、本試験ほ場における土壌の均一性は高い。

土壌中の重金属含量が10%変動したときに検出できるためには、このほ場では表層で21個、下層で46個のサンプルを必要とするが、Cdの項で述べたように、2か所で表土、心土を採取し、層別に混合して2回繰り返し測定を行えば、その信頼区間はA-0 t区の下層では、 $1.96 \times 1.486 / \sqrt{2} = 2.06 \text{ ppm}$ (32%)、B-10 t区の下層では1.48 ppm (48%)である。なお、Asの測定では、分散成分の大きさは、分析誤差(室内精度)と地点間(サンプリング精度)であまり変わらないので、混合する試料点数を増しても計測精度の向上は小さい。

(4) Hg

分散分析の結果は、表5.12に示すとおりである。Hgの濃度は極めて低く、0.2 ppm以下であるので、ppbのオーダーで示した。室内精度は5~7 ppbで、表5.2で推定した12 ppbに比べると約半分である。ここでの室内精度の推定は同一試験室のみのデータによったためであろう。サンプリング誤差を含む計測精度は7~27 ppbであり、B-0 t区でとくに大きい。この試験区以外では、計測精度は室内精度の3倍程度である。目標精度を10%とすると、必要なnは3~21であり、Hgは本実験の対象とした成分の中では、Znについて高精度で測定できる。Cdで行ったように2点の混合試料を2回分析するときの信頼区間は最もCVの大きいB-0 t区下層で $\pm 1.96 \times 27.43 / \sqrt{2} = \pm 38.02 \text{ ppb}$ (32%)である。Hgでは分散成分の推定値は室内精度 $\hat{\sigma}_w$ に比べて、サンプリング精度 $\hat{\sigma}_{Li}$ が大きいので、混合試料による精度の向上が期待できる。

5.5 汚泥コンポストを施用した農家ほ場における重金属の計測精度

5.5.1 実験方法

T市において、農家の管理する汚泥施用区(約5 a)と無施用区(対照区)(約3 a)について、サンプリングが行われている。ほ場の来歴は表5.13に示すように、施用区と対照区では、栽培した作物が異なっている。サンプリングは、図5.4に示すように、施用区、対照区ごとに9か所について、各2インクリメントを設け、インクリメントごとに図5.4下段の図のように、表層・下層より約1 kgの土壌を採取した。施用区と対照区は作土の深さが異なっている。

試料の調製は常法により風乾後2 mmの篩を通した。分析は、水分、As、Cd、Cu、Hg及び、Znについて行った。分析方法は、§5.2と同様である。

表 5.12 S市試験ほ場におけるHgの分散分析と計測精度の推定

変 動 因	自 由 度	A-0 t区	A-9 t区	B-0 t区	B-10 t区
		分 散	分 散	分 散	分 散
全 体	31				
層 間	1	1548.008	23088.000	46511.72	90146.008
表層地点 L_1	9	202.717	1018.561	1344.694	385.161
（地点間 P_1	4	450.425	253.700	361.375	819.175
地点間 I_1					
下層地点 L_2	5	264.483	433.734	1466.800	68.083
（地点間 P_2	2	305.583	361.080	3267.750	116.583
地点間 I_2					
誤 差 w	16	48.313	28.844	37.531	31.938
分散 誤 差	$\hat{\sigma}_w^2$	48.313	28.844	37.531	31.938
成分 表層地点	$\hat{\sigma}_{L_1}^2$	77.202	494.859	653.582	176.612
（インクリメント $\hat{\sigma}_{I_1}^2$	0.0	111.469	0.0	0.0	195.306
地点 $\hat{\sigma}_{P_1}^2$					
下層地点	$\hat{\sigma}_{L_2}^2$	108.085	202.445	714.635	18.073
（インクリメント $\hat{\sigma}_{I_2}^2$	94.385	17.125	0.0	114.318	1.906
地点 $\hat{\sigma}_{P_2}^2$					
試験区平均	ppb	135.6	162.3	166.7	142.4
室内精度 $\hat{\sigma}_w$ ppb (CV%)		6.95(5.1)	5.37(3.3)	6.13(3.7)	5.65(4.0)
室内許容差 $D_s \hat{\sigma}_w$ ppb (CV%)		19.27(14.2)	14.89(9.2)	16.98(10.2)	15.66(11.0)
表層平均	ppb	141.0	183.2	196.3	183.6
表層精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_1}^2}$ ppb (CV%)		11.20(7.9)	22.88(12.5)	26.29(13.4)	14.44(7.9)
下層平均	ppb	126.6	127.7	117.5	73.9
下層精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_2}^2}$ ppb (CV%)		12.51(9.9)	15.21(11.9)	27.43(23.3)	7.07(9.6)
目標精度10% 表層		3	6	7	3
に必要な n 下層		4	6	21	4

5.5.2 統計解析

2区×9点×2インクリメント×2層=72点の試料は繰り返し測定が行われているので、繰り返し
の差 ($R_1 - R_2$) およびインクリメント間の差について異常値の有無を検査し、危険率5%で異常
と判定されたデータは欠測とした。分散分析は、表層・下層別に、地点間、地点内インクリメン
ト間および室内繰り返し(誤差)の枝分れ分類により行った。その結果は、表5.14に示すとおりで
ある。インクリメント間分散成分と地点間分散成分は、試験区によっても、成分によってもその
大小は一定でなく、前章で述べた水田の場合と異なり、前節で取扱ったように各インクリメント
をサンプリング点として取扱う方が安定した推定値が得られるので、表5.14における計測精度は
表層、下層別に、各区とも18点のサンプルを採取したとして推定した。以下、成分別に各段の精
度を推定する。

表 5.13 T市試験ほ場の来歴

	対 照 区	し尿・下水 汚泥施用区
昭和54年 9月		第1回目 し尿・下水汚泥施用 2 t/10a
昭和55年 5月	カボチャ	キュウリ (トンネル栽培)
8月	化学肥料 ハクサイ	化学肥料
9月		第2回目 し尿・下水汚泥施用 2 t/10a イチゴ育苗床 化学肥料
12月		土壌サンプリング

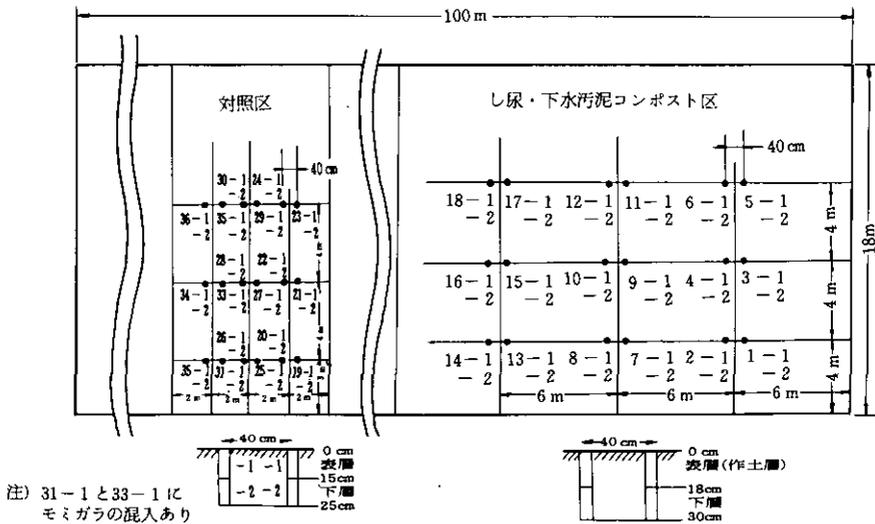


図 5.4 T市ほ場におけるサンプリング位置とサンプリング穴の断面

(1) As

As についての総平均は、施用区で 5.11ppm, 対照区で 5.50ppm で対照区がやや高い。したがって、汚泥施用による As の増加は認められない。室内精度は、0.68~0.54ppm で、表 5.2 における 1.23ppm より小さく、表 5.11 の 1.04~0.71ppm に比べてもやや小さい。表層における計測精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_{L1}^2}$ は、施用区で 0.88ppm, 対照区で 0.87ppm であり、1 点の分析値で、母集団平均が、2.0 ppm の差があれば検出できることになる。下層では、施用区の計測精度は 0.87ppm, 対照区は 0.82ppm で、表層と大差なく、1 点の分析で 2 ppm の差が検出できる。表 5.11 と同様に分析精度 σ_w^2 とサンプリング準精度 σ_{L1}^2 はほぼ同程度でありほ場内の As の分布は均一であったことを示している。したがって、微小な差を検出するためには、サンプル数を増すと同時に、分析回数を増す必要があり、目標精度を 10% とすれば、 n は 10~14 が必要となるが、2 点より試料を採取して

表 5.14 T市農家ほ場における

変 動 因	自由度	As		Cd	
		施 用 区	対 照 区	施 用 区	対 照 区
層 間	1	12.658835	28.476089	0.052488	0.016200
表 層 L_1	17	1.092979	1.218729	0.001131	0.005015
地 点 間 P_1	(8	(1.50978	(1.275142	(0.001680	(0.006997
地 点 内 I_1	(9	(1.041425	(1.168583	(0.000642	(0.003253
下 層 L_2	17	1.044809	1.044119	0.002250	0.003962
地 点 間 P_2	(8	(1.523438	(1.712434	(0.002665	(0.005540
地 点 内 I_2	(9	(0.619361	(0.450061	(0.001881	(0.002558
誤 差 w	36 ²⁾	0.458824	0.288697	0.001591	0.001189
分散成分					
表 層 $\hat{\sigma}_{L_1}^2$		0.317078	0.465016	0.0	0.001913
地 点 内 $\hat{\sigma}_{I_1}^2$		(0.291301	(0.439943	(0.0	(0.001032
地 点 間 $\hat{\sigma}_{P_1}^2$		(0.027388	(0.026640	(0.000022	(0.000936
下 層 $\hat{\sigma}_{L_2}^2$		0.292993	0.377711	0.000329	0.001386
地 点 内 $\hat{\sigma}_{I_2}^2$		(0.080269	(0.080617	(0.000145	(0.000685
地 点 間 $\hat{\sigma}_{P_2}^2$		(0.226019	(0.315593	(0.000196	(0.000745
総 平 均	ppm	5.110	5.497	0.322	0.295
室内精度 $\hat{\sigma}_w$	ppm	0.677(13.3)	0.537(9.8)	0.040(12.4)	0.034(11.7)
表層平均	ppm	5.530	6.126	0.349	0.310
表層精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_1}^2}$ (CV%)		0.881(15.9)	0.868(14.2)	0.040(11.5)	0.056(18.0)
下層平均	ppm	4.691	4.868	0.295	0.280
下層精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_2}^2}$ ppm(CV%)		0.867(18.5)	0.816(16.8)	0.044(14.9)	0.051(18.1)
目標精度10%に必要な					
表層		10	8	6	13
下層		14	11	9	13

注： 1) 分散分析は分散のみを示す。
 2) 全データを用いた場合の自由度、()内は異常値除去後の自由度

混合し、1回分析するときの精度は、表層で0.79ppm、下層で0.78ppmで1ppm以下である。

(2) Cd

Cdでは、施用区の下層で異常値が1個検出されたので一方を欠測とし誤差の自由度を35とした。総平均は施用区で0.32ppm、対照区で0.30ppmであり、いずれも自然賦存量の範囲であるがわずかに施用区が高く、表層と下層の比は、施用区で1.18、対照区で1.11で施用区でやや大きく表層のCdの集積は施用区で大きい可能性がある。室内精度は、施用区で0.040ppm、対照区で0.034ppmであり大差ない。表5.2における室内精度0.043ppmに比べるとやや小さい。

サンプリング準精度 $\hat{\sigma}_{L_i}^2$ は、施用区では、表層が極めて小さく、下層がやや大きいのに比べて対照区ではあまり差がない。計測精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{L_i}^2}$ は 0.040~0.056ppm でサンプリングによる変動は小さい。したがって、一つのデータの信頼区間は0.10~0.12ppmであり、検出の精度は平均

重金属の分散分析と計測精度¹⁾

Cu		Hg($\times 10^{-3}$)		Zn	
施用区	対照区	施用区	対照区	施用区	対照区
1470.6272	1750.34722	7917.0139	44551.1250	1191.6806	601.4668
12.0499	6.72876	356.9935	589.0735	23.4199	21.1912
(21.0426	(12.78674	(616.5486	(409.8750	(26.7361	(41.0000
4.0564	1.34889	(¹⁵ 126.2778	(748.3611	(20.4722	(3.5833
5.5372	12.20412	732.4583	1061.0588	80.0000	104.6944
(7.4719	(21.92250	(1450.3393	(1730.8750	(111.000	(140.2878
3.8175	(³³ 3.56556	(³³ 104.3125	(³⁴ 465.6667	(³⁵ 52.4444	(73.0558
0.4675	0.96242	204.1970	443.9559	9.9857	16.5116
5.7954	2.88317	76.3982	72.5588	8.3752	2.3398
(1.7986	(0.19073	(0.0	(152.2026	(5.2433	(0.0
4.2465	(2.86071	(103.0879	(0.0	(1.5660	(6.1221
2.5390	5.62085	264.1307	308.5515	35.0071	44.0914
(1.6792	(1.30156	(0.0	(10.8554	(21.2294	(28.2721
0.9136	(4.58924	(311.5356	(316.3021	(14.6389	(16.8080
25.19	25.06	115.1(ppb)	125.2(ppb)	128.2	120.7
0.68(2.7)	0.98(3.9)	14.29(12.4)	21.07(16.8)	3.16(2.5)	4.06(3.4)
29.71	29.99	128.9	150.1	133.3	123.6
2.50(8.4)	1.96(6.5)	16.75(13.0)	22.73(15.1)	4.28(3.2)	4.34(3.5)
20.68	20.13	108.0	100.3	123.0	117.8
1.73(8.4)	2.57(12.7)	21.64(20.0)	27.43(27.3)	6.71(5.5)	7.78(6.6)
3	2	7	9	1	1
3	7	16	29	2	2

値の1/3程度である。もし目標精度を10%とすれば、平均値が低いので6~13個のデータが必要となる。そのときサンプリング精度 $\hat{\sigma}_{L_i}^2$ に比べて分析精度 $\hat{\sigma}_w^2$ が大きいので、composite の効果はほとんどない。

(3) Cu

Cuは、施用区では異常値が検出されなかったが、対照区では、表層で2点、下層で1点が異常と判定されたので欠測とし、誤差の自由度を33とした。異常値除去後の総平均は、施用区で25.2 ppm、対照区で、25.1ppmでほとんど差がなく、いずれもバックグラウンド値の範囲内にある。しかし両区とも、表層が下層に比べて若干高濃度を示した。

室内精度 σ_w^2 は、施用区で0.68ppm、対照区で0.98ppmであり、対照区がやや大きい。これは、対照区で異常値が検出されたことと併せて考えれば、対照区の分析の際、分析環境の影響があつ

たかも知れないが、0.98ppm, CV 3.9%は、表5.2におけるCuの室内精度 1.862ppm, CV 3.1%と比べてそれほど異常とは考えられない。

計測精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{Li}^2}$ は、上述のAsやCdに比べてサンプリング点によるばらつきが大きい傾向がある。表層の計測精度は、施用区で2.50ppm, 対照区で1.96ppmであり、1点の分析値による母平均の推定精度はおよそ20%である。下層ではこの範囲に入らない場合もあるが、2点以上をサンプリングし、1回以上分析すれば、20%の差の検出は可能である。

(4) Hg

Hgは施用区で繰り返しの差が異常であったものが3点、地点平均が異常のものが1か所(4点)あったので施用区下層内の自由度を15とし、誤差の自由度は33とした。異常値除去後の解析結果を表5.14に示した。Hgの濃度は極めて低く、0.1ppm程度であるのでppb単位で表示した。総平均は施用区で115ppb, 対照区で125ppbで、両区とも表層が下層よりやや高濃度である。

室内精度は表層で14ppb, 下層で21ppbで、下層がやや大きい。表5.2では、12ppbであったので、本実験の精度はやや悪い。とくに、対照区においては、異常値除去後でも、反復間の差が、表5.2で求めた許容差を上廻るものが、6サンプルあるので、Hgの室内許容差33ppbが厳しすぎるか分析操作に標準化の余地があるか検討を要する課題である。

サンプリング変動 $\hat{\sigma}_{Li}$ は、室内変動 $\hat{\sigma}_w^2$ とほぼ同程度であり、表層に比べて下層の変動が大きい。表層における計測精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{Li}^2}$ は、施用区で17ppb, 対照区で23ppbであり、100~120ppb程度の土壌で40ppbの差は検出できる。母平均の10%の差を検出するためには、7~9個のデータが必要となり、compositeの効果は小さい。下層ではサンプリング変動が大きく、計測精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{Li}^2}$ は22~27ppbであり1データによる信頼区間は50ppb以上である。目標精度10%を得るためには、16~29個のデータが必要であるが、サンプル点数を増しても分析回数が1回であれば20%の差を検出することは困難である。

(5) Zn

Znでは、施用区、対照区で各1個ずつ異常値が検出された。表5.2で求めたZnの室内許容差は11ppmであるが、異常値除去後この値を超えたサンプルは、施用区で2、対照区で1であった。総平均は、施用区で128ppm, 対照区で121ppmで、施用区がやや高い。この傾向は、表層、下層とも変わらないが、表層/下層比は施用区では1.08で、対照区の1.05に比べてやや高い。

室内精度は、施用区で3.2ppm, 対照区で4.1ppmで、Znでも対照区がやや大きい。表5.2の室内精度は3.8ppmであるので、安定した条件下で分析が行われたと考えてよい。

サンプリング変動 $\hat{\sigma}_{Li}$ は両区とも表層では室内の繰り返し変動 $\hat{\sigma}_w$ より小さく、下層ではおよそ3倍である。したがって、圃場内のZn濃度は比較的均一であるといえる。表層の計測精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{Li}^2}$ は施用区、対照区とも4.3ppmであり、平均より10%の変化は1点で検出できることになる。下層の計測精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_{Li}^2}$ はやや大きく、施用区で6.8ppm, 対照区で7.8ppmであ

り、10%以上の差の検出のためには2個のサンプルを独立に分析する必要がある。

5.6 畑土壌のモニタリングにおける統計的管理の考え方

5.6.1 畑土壌のモニタリングにおける統計的問題点

わが国の土壌モニタリングは、土壌における環境基準が水田を対象として設定されているために、水田における重金属の分布や移動などに関する研究は多い[20][21]が、畑、草地等の非灌漑土壌におけるモニタリングに関しては、研究の事例が少ない。また、畑土壌のサンプリング方法や分析方法に関しても、偏りを小さくするという観点からの研究が多く、測定値の精度に関し、統計的管理が可能となるような定量的研究はほとんど行われていない。

本章では、前節までに、汚泥やそのコンポストを施用したほ場より採取した土壌について、主として、酸分解-原子吸光法による分析精度を検討し、その分析法により測定する場合のサンプリング精度を条件の異なる3回の実験結果について明らかにした。本節では、これらの結果より畑土壌のモニタリングの精度について、統計学的観点より考察する。

畑土壌のモニタリングは、本来、生産力の推移を事前に察知し、適切な土壌管理を行うために必要であるが[40]、本研究で取り上げるモニタリングは、第1章で述べたように、土壌中に有害物質が蓄積することによる作物収量の低下やそのような土壌で生産された作物が直接、又は家畜等を経由して、人の健康に被害を及ぼすことを未然に防止するために、土壌中の有害物質、特に重金属の蓄積を監視しようとするものである。

灌漑施設のない畑、草地において、有害物質が蓄積するのは、肥料や農薬等の農業資材とともに持ち込まれる場合、大気中の浮遊物質が降下する場合、その一部である降水中の有害物質（酸性雨）などがある。これらの物質の土壌中における移動は、土壌の構造、水分状態、および植生により規制されると考えられるが、畑における水分の移動は、表面流去水以外は主として上下方向の移動であり、水田におけるように、用水系による群分けが意味を持たない。したがって、モニタリングの対象とする農地集団を分割する規準を求めることは困難な場合が多い。大気由来の汚染であれば、磐梯東部地域で調査されているように[20]、風道により区分することが有効と考えられるが、風道内の分布、とくに主風向と直角方向における分布について、何らかの母数モデルを仮定できるだけの情報は得られていないのが現状である。

したがって、大気由来の汚染を受けた畑や草地において、サンプリングの単位となる等質集団の規定は、土壌区分を基礎とし、気象条件や発生源の状態によるシミュレーションの結果を加味して、その範囲を推定することが現実的である。

農業資材による土壌変化のモニタリングにおいては、投入量が推定できる場合が多いので、農地に付加された有害物質の総量が推定可能である。しかし、土壌中における変化は多様であるので、投入量と溶脱量や収獲物による持出し量が平衡状態にあるか、蓄積の方向にあるかを監視することは、重要である。この目的のためのモニタリングにおける母集団規定、いかえれば調査ほ場選定のためのリストの作成の範囲は、地理的な連続性ととも、栽培慣行や作付けされた作物

の種類等を加味して行われるべきであろう。

以上述べたように、畑や草地において1枚のほ場を調査したとき、その測定値が代表する母集団がどの範囲をカバーしているかを推定する問題については、未解決の部分が多く、調査対象により様々な状況が考えられるので、現状では固有技術の情報により決められる部分が多く、耕地集団の母平均の信頼区間を統計的に推定することは困難である。

しかし、調査ほ場が決定すると、そのほ場の平均値を推定する問題については、本章の研究により、おおむね妥当な推定値が得られた。その要点を整理すると以下の通りである。

5.6.2 畑土壌の分析精度

土壌中の重金属の分析精度については、第2章において、主として水田土壌について、室内・室間精度を検討した。本章においては、畑土壌について、バックグラウンドに近いと考えられる土壌を分析した結果について、分析精度を検討したが、室間精度が検討出来たものは、§5.2における実験のみである。

本章において、分析した全データについて、試験区別に、分析精度を整理すれば、表5.15のとおりである。表5.15の分析精度は $\hat{\sigma}_w$ の推定値が多いが、試験室間のデータを問題にする場合の精度は $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_s^2}$ によって評価されなければならないので、モニタリング精度としては、表5.15の $\hat{\sigma}_w$ の2~3倍の値を用いるべきであろう。以下成分別にその特徴を述べる。

表 5.15 畑土壌中の重金属の

試 験 区	As			Cd		
	平均	$\hat{\sigma}_w$	CV	平均	$\hat{\sigma}_w$	CV
§ 5.2 ($\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_s^2}$)	ppm 6.23	ppm 1.23 (2.41)	% 19.7 (38.7)	ppm 0.47	ppm 0.04 (0.06)	% 9.1 (11.9)
§ 5.3 A				1.93	0.03	1.5
B				0.27	0.02	6.4
C				0.91	0.03	2.9
§ 5.4 A-0	5.97	1.04	17.5	0.53	0.06	12.0
A-3	—	—	—	0.60	0.08	12.8
A-6	—	—	—	0.53	0.04	7.5
A-9	7.33	0.71	9.6	0.67	0.08	12.2
B-0	6.06	0.84	13.8	0.49	0.07	13.9
B-5	—	—	—	0.44	0.05	10.9
B-10	5.33	0.85	15.9	0.49	0.01	2.9
B-20	—	—	—	0.54	0.08	14.9
§ 5.5 施用区	5.11	0.68	13.3	0.32	0.04	12.4
対照区	5.50	0.54	9.8	0.30	0.03	11.7

(1) As

Asは、平均が5.11~7.33ppmの土壌について分析値が得られその室内精度は変動係数で9.6~19.7%である。Cdと比べると平均濃度では10倍程度であるにも拘らず、変動係数は、やや大きくなっており、Asの分析方法はCdに比べて、室内精度は劣るものと考えられる。

この値は、§2.2.3で検討した溶出法による非汚染土の室内精度7.6~14.5%とほぼ同程度であるが、平均値は本章における値が高いので分解法による測定は、政令で定めた溶出法に比べて測定誤差が大きいと考えられる。

(2) Cd

Cdは、平均が0.3~1.9ppmの土壌を分析し、変動係数は1.5~14.9%であった。本章で検討した成分の中では、Hgに次いで低濃度である。§2.3における非汚染土のCV8.5~19.6%と平均、CVともによく似た値を示し、Cdのバックグラウンド値の分析精度は、水田でも畑でも室内精度で0.05ppm、CV10%程度であり、室間精度はその2倍程度と推定される。

(3) Cu

Cuは、平均濃度が25~60ppmの土壌を分析し、室内精度2.7~3.9%、室間精度8.2%と推定した。この値は、第2章の表2.29で得られた値とほぼ同程度であり、Cuのバックグラウンド値の

分析精度 ($\hat{\sigma}_w$)

Cu			Hg			Ni			Zn		
平均	$\hat{\sigma}_w$	CV	平均	$\hat{\sigma}_w$	CV	平均	$\hat{\sigma}_w$	CV	平均	$\hat{\sigma}_w$	CV
ppm	ppm	%	ppb	ppb	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%
60.7	1.9	3.1	128	12	9.4	24.4	1.51	6.2	99	3.8	4.0
	(4.94)	(8.2)		(37)	(28.9)		(2.99)	(12.2)		(21.5)	(21.6)
									2471	98.5	4.0
									463	25.7	5.5
									780	12.0	1.5
			136	7.0	5.1				98	2.5	2.6
			—	—	—				105	2.8	2.7
			—	—	—				110	2.2	2.0
			162	5.4	3.3				127	3.0	2.3
			167	6.1	3.7				103	2.2	2.2
			—	—	—				103	1.9	1.9
			142	5.7	4.0				114	2.7	2.3
			—	—	—				123	2.4	1.9
25.2	0.68	2.7	115	14	12.2				128	3.2	2.5
25.1	0.98	3.9	129	17	13.2				121	4.1	3.4

分析精度は、水田、畑とも室内3%、室間8%程度である。

(4) Hg

Hgは、0.1 ppm程度の低濃度の土壌を分析したにもかかわらず、室内精度のCVはCdと同程度以下であり、本実験で用いたHgの分析法の室内精度はAsやCdの分析法に比べて、安定した方法であると言える。室間精度も室内精度の3倍程度であり、統計的に見れば、標準化の進んだ方法である。

(5) Ni

Niの分析例は1例のみであるので、一般的な誤差のオーダを推定するまでに至っていないが、Cuに比べると室内・室間精度ともやや劣り、バックグラウンド土壌の分析精度は、室内で6%、室間で12%程度である。

表 5.16 畑土壌中の重金属の

試 験 区	As			Cd			
	平均	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$	CV	平均	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$	CV	
§ 5.3 A	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	
				1.93	0.39	20.0	
				0.27	0.10	36.4	
			0.91	0.09	10.1		
§ 5.4 A-0	表土	6.43	1.49	23.1	0.59	0.06	10.9
	心土	5.21	1.27	24.4	0.44	0.08	18.6
A-3	表土	—	—	—	0.68	0.15	21.6
	心土	—	—	—	0.46	0.13	28.6
A-6	表土	—	—	—	0.60	0.04	6.6
	心土	—	—	—	0.41	0.06	14.4
A-9	表土	7.67	1.20	15.6	0.71	0.08	11.4
	心土	6.78	0.78	11.4	0.59	0.08	13.8
B-0	表土	6.94	1.02	14.7	0.58	0.07	12.5
	心土	4.60	1.28	27.8	0.34	0.12	33.9
B-5	表土	—	—	—	0.62	0.06	10.1
	心土	—	—	—	0.15	0.05	32.3
B-10	表土	6.67	1.24	18.6	0.58	0.05	8.0
	心土	3.10	1.07	34.3	0.33	0.07	22.5
B-20	表土	—	—	—	0.66	0.10	15.4
	心土	—	—	—	0.33	0.10	30.7
§ 5.5 施用区	表土	5.53	0.88	15.9	0.35	0.04	11.5
	心土	4.69	0.87	18.5	0.30	0.04	14.9
対照区	表土	6.13	0.87	14.2	0.31	0.06	18.0
	心土	4.87	0.82	16.8	0.28	0.05	18.1

(6) Zn

Znについては、多くの試料を分析し、安定した室内精度の推定値を得ることが出来た。その結果、100ppm程度のバックグラウンドの分析で、室内精度は2～3%であり、Cuとほぼ同じ精度で測定できる。これに対し、室間精度は1例のみであるが、21.6%で、第2章表2.31で求めた精度(室内で2.7～5.9%、室間で3.3～6.6%)と比較してかなり大きい値となった。

以上、本章において明らかにした分析精度は、第2章の結果と多くの場合ほぼ同じ結果が得られた。土壌も参加試験室も全く異なる2群の実験において、ほぼ同じ精度が得られたことは、これらの推定値の妥当性を裏付けるものと言える。

5.6.3 畑土壌中の重金属の測定におけるサンプリング精度

畑土壌中の重金属の測定におけるサンプリング精度を求めるため、本章においては、3か所の試験区における重金属の分布の調査を行い、ほ場内の変動の特徴を明らかにした。

§5.6.1で述べたように、畑土壌の分析では、水田と異なり、地理的關係による層別が困難な場

計測精度 ($\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_s^2}$)

Cu			Hg			Zn		
平均	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_s^2}$	CV	平均	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_s^2}$	CV	平均	$\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_s^2}$	CV
ppm	ppm	%	ppb	ppb	%	ppm 2471	ppm 591.9	% 24.0
						463	148.5	32.1
						780	72.5	9.3
			141	11.2	7.9	102	2.5	2.5
			126	12.5	9.9	93	4.8	5.2
			—	—	—	113	7.7	6.8
			—	—	—	92	6.6	7.1
			—	—	—	122	4.6	3.8
			—	—	—	91	7.0	7.6
			183	22.9	12.5	138	9.0	6.5
			128	15.2	11.9	108	8.4	7.8
			196	26.3	13.4	114	7.3	6.4
			118	27.4	23.2	85	10.2	12.1
			—	—	—	125	7.6	6.1
			—	—	—	67	6.7	10.0
			184	14.4	7.9	130	11.3	8.7
			74	7.1	9.6	88	11.1	12.6
			—	—	—	148	18.1	12.2
			—	—	—	81	7.9	9.7
29.7	2.50	8.4	129	16.8	13.0	133	4.3	3.2
20.7	1.73	8.4	108	21.6	20.0	123	6.7	5.5
30.0	1.96	6.5	150	22.7	15.1	124	4.3	3.5
20.1	2.57	12.7	100	27.4	27.4	118	7.8	6.6

合が多く、調査ほ場の選定にあたっては、固有技術的情報により、サンプリング点を決定すべきであると考えられる。

本研究においては、調査ほ場が選定された段階で、一枚のほ場の平均濃度を求める場合の精度について検討した。一枚のほ場内の重金属の分布は、水田におけるように、水口、水尻の差といった一定の傾向をもって分布しているのではなく、一様な分布をしていると仮定してサンプリング計画を立てることが合理的な場合が多いことが明らかとなった。

また、一枚のほ場内では、サンプリング地点間の変動とサンプリング点の近傍における変動（インクリメント変動）とはほぼ等しく、下層土の採取を行う場合、1か所のサンプル点で2個のインクリメントを採取しても、独立なサンプルと考えてよいことも明らかとなった。したがって、一枚のほ場の平均値の精度は、分析点数とサンプル数により推定できる。

サンプリング変動を含む計測精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_s^2}$ に関し、本章で得られた結果をまとめると、表5.16のとおりである。以下成分別に計測精度を推定する。

(1) As

Asの計測精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_s^2}$ は、11.4~34.3%で、表層より下層で大きい値を示すことが多い。したがって、1点の測定値の信頼区間は22~67%であり、精度10%で母平均を推定するためには、5~45個のデータが必要である。このとき分析精度は室内で9.6~19.7%であるので、混合試料を多くのサンプルより合成しても1回の分析によっては、10%の精度は確保できない。とくに、室間精度を考慮する場合は、数ppmの土壌における母平均の95%信頼区間を平均値の50%以下とすることは極めて困難である。

(2) Cd

Cdの計測精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_s^2}$ は6.6~36.4%であり、Asとほぼ同程度である。室内精度もほぼ同じであるので、同一試験室ではAsと同程度の精度でモニタリングが可能である。しかし、CdはAsより室間精度がよいので母平均の推定精度を50%以内とすることは、比較的容易である。

(3) Cu

Cuは室内精度のCVも小さく、室間精度とサンプリング精度は同程度と考えられるので、1点の分析値によっても50%の精度は確保できる。

(4) Hg

計測精度は7.9~27.4%でAsやCdよりもCuに近い精度を示し母平均の推定精度50%の確保は容易であるが、室間精度を考慮すれば、すなわち、2試験室のデータを比較して母平均の変化を推定しようという場合には、判定できる差は50%以上になるであろう。

(5) Zn

Znの計測精度は2.5~32.1%であり、同一試験室のデータで母平均の10%の差を推定する場合のデータ数は、最大で40である。この数字はOlson [40] が引用している最大114に比べて小さく、最小では1点でもよいので、Olsonの最小個数30に比べると著しく低い。これは本実験の調査ほ場の管理が均一に行われているためであろう。

以上の結果より、畑土壌のモニタリングにおいては、固定した試験室で継続して測定する場合は、通常2点のサンプルを混合して、1回分析することにより母平均が10~50%変化すれば検出できるが、試験室の異なるデータの比較では、50%以上の差がなければ、有意な差とならないことがあるので、試験室間のデータを比較する場合は十分な注意が必要である。

第6章 土壤モニタリングシステムの配置と モニタリング結果の評価

6.1 土壤モニタリングの目的

わが国における土壤汚染に関する調査は、「農用地の土壤の汚染防止等に関する法律」にもとづいて、汚染対策地域の指定要件の判定のために行われて来た。鉱山や工場等の排水、排煙による農作物被害が顕著であった1960年代においては、土壤における環境基準の設定と基準に適合しない農地の解消という緊急課題の対応に迫られたため、十分な統計学的検討を経ないで、土壤モニタリングが実施された。したがって、モニタリング結果の取扱いにおいて、統計的推論を適用する余地は少なかった。

土壤汚染に関する応急的対策がおおむね完了した現在における土壤モニタリングは、土壤を物質とエネルギーの循環における重要なコンパートメントとして位置づけ、有害物質の土壤への蓄積を回避しつつ、生産力の維持増進を管理するために行われなければならない。

本研究で取り上げた土壤中の重金属についても、その濃度が環境基準以下であるかどうかという観点から評価されるのみでなく、生態系の中にあつて、重金属が土壤、とくに、農耕地に偏在しないように監視することも土壤モニタリングの主要な目的の一つとなる。

この目的のためには、モニタリングにおける測定値の代表する母集団をどの範囲に設定するかを明らかにし、農耕地全体の負荷が評価できるように測定点を配置することが重要である。

6.2 土壤モニタリングにおける測定点の配置

第3章および第5章で明らかにしたように、水田と灌漑設備のない畑地や草地では、サンプリングの対象となる母集団の規定方法が異なる。

水田にあつては、評価単位（統計学的な母集団ではなく、いくつかの異なる母平均をもつ集団の混合体）は、用水系により分割することが必要であり、大気由来の負荷があるときは、地形、気象条件による再分割を行うことが合理的である。

用水系による水田の分割は、第1段として、水源の異なるごとに行うべきであるが、用水系の途中に発生源のある場合は、さらに分割する。発生源としては、大規模な特定発生源のみでなく不特定発生源、すなわち、都市や集落の農業用水への汚濁負荷を考慮すべきである[43]。

用水系により分割された評価単位について、少くとも2個以上の副次集団に分割する。用水体系によって、副次集団の数を増す場合と、副々次集団に分割する場合があるが、第3章の結果より考えると、用水系により樹枝状に分割することにより、総平均の推定精度は向上すると考えられ

る。言いかえれば、ある段における分割は、分割された群の間では、重金属濃度の変化が直線となる区間とする。第3章、図3.19および、図3.20における例では、No.52水田を異常とすれば、三つの区間を考えれば直線性は十分成り立っている。

この区間内では、調査ほ場は最低2か所以上を選定する必要がある、2か所の場合は最上流と最下流を選ぶべきである。各水田について、後述の方法で水田平均を求め、その平均値の平均をこの区間の平均濃度としたときの平均値($\bar{\bar{x}}$)の推定精度は、近似的に

$$V[\bar{\bar{x}}] = \sigma_w^2 / 2$$

を仮定できるであろう。このとき σ_w^2 の推定値は、水田平均の分散を用いる。したがって、上流の水田の平均も、下流の水田の平均も等しい分散となるよう、水田内のサンプル数を考慮する必要がある。Cdでは、 σ_w^2 は表3.6では0.11~0.21であり、表3.12では0.19、表3.26では0.34~0.77であるので、本研究で測定したデータの範囲では、総平均の推定精度は0.1~0.5ppm程度である。3枚以上の水田を選ぶ場合は、総平均は流路長の加重平均とし、 σ_w^2 の除数は調査水田数となる。

以上の推定は、水田平均の流路長に対する直線回帰を仮定しているもので、区間のとり方は、回帰残差が水田平均の精度と同程度であるという条件を満足する範囲としなければならない。また面積を考慮する必要があるれば、各々の水田について回帰推定を行い、面積を重みとして平均する。このときの総平均の誤差は、回帰推定値の推定誤差に重みの2乗を乗じて加えたものとなる。調査ほ場内のサンプリング方法については第3章で詳しく検討した結果より、水口、中央、水尻に3分割し、バックグラウンドに近い水田では、水口部については2点以上(表3.6では、水口の分散はその他のほぼ2倍である)、中央、水尻部については1点以上の土壌を採取し、群ごとに分析する。しかし、前述のように、水田平均の精度は区間内では等しいことを前提としているので、高濃度汚染の水田では、表3.26の例からも分かるように、水田内の変動も大きいので、各部の、とくに水口部の、サンプル数を多くとる必要がある。分析精度は地区内では変わらないと考えられるので、高濃度水田では、composite sample を各部について作り、必要精度の分析回数を考える。

モニタリングの目的が、土壌中の有害物質濃度の変化傾向を検出するのみである場合は、水口部のみ分析で十分である。しかし、平均や総量を推定する場合には、水田内を群分けし、各群ごとの分析値が必要である。

畑地、園地や草地等の評価単位の分割は、地形、気象等の自然条件と、栽培慣行等の社会経済的条件により行わなければならない。しかし、調査ほ場が選定されれば、傾斜などの異質性がなければ、1枚のほ場を母集団として、ランダムに、必要点数を採取し、混合試料とする。

このとき、ほ場平均の推定精度は、第5章の結果(表5.15、表5.16)によれば、バックグラウンド近くの濃度では、AsとCdについては、室内精度は3~15%であり、計測精度は10~30%程度であるが、これには、室間変動が考慮されていないので、室間変動は、サンプル地点間の変動と同程度と仮定すれば、おおむね30~40%と考えてよい。低濃度の場合の変動係数は40%程度とす

ればよいので、これを変動要因別に分割すれば、計測精度 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2 + \sigma_s^2} = \sqrt{0.16}$, $\sigma_w^2 = 0.01$, $\sigma_b^2 = 0.075$, $\sigma_s^2 = 0.075$ と推定される。このとき、4点のサンプルを混合して1回分析すれば、

$$CV = \sqrt{0.01 + 0.075 + 0.075} / 4 \times 100 = 32\%$$

となり、サンプリング変動を0に近づけてもCVを30%以下とすることは困難である。したがって、AsとCdのほ場平均の精度は30%と考える。HgはCVでAsやHgの1/2程度であるので、計測精度はサンプル数が2～4で15%程度、Znは同じようなサンプリングで8%程度である。

河川、湖沼の底質のモニタリングは、第4章で検討したように、湖沼については、水田と同様に、湖内をいくつかの群に分割し、必要精度に応じた点数を採取し、混合試料とする。しかし、インクリメント間変動は、室間変動と同程度であるので、モニタリング全体の精度を向上させるためには、サンプル点数を増加するとともに、標準試料等による室間変動の減少が必要である。

6.3 土壌モニタリング結果の統計的評価

前節で述べたように、測定点を配置することにより、モニタリング結果の統計的取扱いが可能となる。その手順は以下の通りである。

①試験室の分析精度の管理：モニタリングのための分析を行う試験室は、定期的に標準試料(Standard or Certified Reference Materials)の繰り返し測定を行い、室内精度、室間精度の管理を行うことが必要である。この際、本研究で示した各種の許容差は、重要な情報を提供する。許容差を越えた値を出した試験室は、分析操作の点検が必要である。さらに、標準試料による室間のカタヨリが補正できれば σ_s^2 の値は σ_{ix}^2 のみで考えることができるので、室間精度は著しく向上する。

②個々の測定値の精度評価：個別の試料であるか、混合試料であるか、平行測定の平均か、繰り返し測定の平均か、などにより精度が異なるので、各測定値には、それらに関する情報を付加する。それにより、第3章、第5章で得られた測定精度に関する推定値を用いて、個々のデータの精度を求めることができる。

③ほ場別平均の評価：水田では、1枚のほ場を水口、中央、水尻に等面積となるよう3分しそれぞれよりランダムに必要な点数をとり、混合サンプルとする。前述のように各群内のサンプル数は、水口部はその他の2倍とする。こうして得られた3点について面積加重の平均を求める。政令法のように、水口のデータを2倍することは、平均値に偏りを生じ、かつ変動の大きい値に重みをつけるので精度は悪くなる。ここに提案した方法は、分析操作の面からは政令法と大差ないが、測定値の信頼性の面からは、基本的な差があり、政令法では、水田平均の精度に関して評価できないのに比べ、本法では、水田平均値に信頼区間をつけることができる。畑地等では、必要点数のサンプルをとり、混合して分析する。

④水田群平均の評価：群内の調査水田の平均について用水路の流路長を重みとして、総平均を求める。このときの総平均の標準誤差は、前述のように水田平均の誤差より求められるが、そ

のとき、水田ごとの精度を揃えるよう③のサンプル数を決める。畑地等では評価単位の規定方法により、群平均の求め方も異なるが、単純平均が一般的であろう。ただし、その場合は、水田に比べて精度は劣る。

⑤全体の評価：④の方法の繰り返しにより集計単位が大きくなるが、この段階では集団の代表値として、算術（単純）平均のみを用いるのではなく、95%値、4分位数、メジアン等も必要である。

⑥濃度変化の検出：上述の評価法は、主として汚染物質の平均、または総量を求める場合であるが、モニタリングの目的によっては単に汚染物質の濃度の変化を知ればよいという場合がある。このときは、最も汚染を受けやすい地点を定め、定期的にサンプリングを行う。このような場合は、同一試験室のデータを比較すればよい場合が多いので、測定点平均の精度は、 n 個のサンプルより composite sample を作り、それを r 回分析して平均を求めると、 $\sqrt{\sigma_w^2/r + \sigma_b^2/n}$ となる。この2倍の差が生ずれば、測定点の濃度は変化したことになるが、測定値の差がそれ以下であっても、続けて何回か一定の（増または減）の傾向を示せば、上昇、下降の連の長さの検定 [19] によって、変化傾向を判定することができる。

本研究においては、土壌中の有害物質とくに重金属に関し、政令法および農林水産省等が定めた公定法に関し、室内・室間精度を推定し、いくつかのほ場について、ほ場内、ほ場間の変動を評価した。

その結果、水田においては、一枚の圃場においても濃度差が著しいので、水田全体の平均を精度よく推定するためには、一枚の水田を濃度差により3分割し、それぞれの平均値を推定して、その推定精度を基礎にして、広域的な平均値を推定する方法を提案した。提案した方法では、一つの用水系に属する数haの水田団地の母平均を10～25%の精度で推定できる。

畑土壌では、畑団地の概念を確定できなかったが、一枚のほ場については、平均値の精度を推定した。その結果、バックグラウンドに近い場合の精度は、CVで30%程度であり、推定値の精度を向上するためには、サンプル数の増加のみでなく、分析精度の向上が必要である。

要 約

土壤環境を自然生態系における物質循環の重要な一場面として位置づけ、土壤環境の計測と評価のための統計学的問題点を考究し、土壤モニタリングシステム構築のための統計学的基礎理論を明らかにするため本研究を行った。

本研究で取り上げた問題は、人間の健康に直接的、間接的に影響を与えるという面から、主として、土壤中の重金属等の阻害要因に関する計測と評価における統計学的問題であるが、ここで明らかにした統計的方法は、作物生産を目的とする土壤管理のための、無機塩類を含む土壤の理化学性のモニタリングにおいても適用できるものであり、土壤環境の予測と制御のための基礎となるものである。

1. 土壤環境の計測と評価における統計学的問題点

第1章においては、化学分析によって得られる計測値の変動を、A. 偏り、B. 分析・測定誤差、C. サンプルング誤差に区分し、B、Cに関して、その発生要因別に分割して統計学的評価を行う方法を検討した。

A. 偏りに関しては、計測技術上の問題が多いので、本研究の対象から除外した。ただし、サンプルングによる偏りの一部については、Cで検討した。

B. 分析・測定誤差については、試験室内と試験室間の変動に区分し、前者は平行測定と繰り返し測定について、後者は再現測定について、それぞれ精度と許容差を定義した。

C. サンプルング誤差に関しては、インクリメント間、サンプルング点間、ほ場内、ほ場間の各段における変動を定義した。

土壤中の重金属の測定値は、上述の誤差をもっているので、土壤の環境基準の設定にあたっては、設定に用いたデータの誤差とモニタリングの結果得られるデータの誤差が同じ分布に従うという条件がなければ、安全性が保証されないことを指摘した。

2. 水田土壤中の重金属の分析精度

土壤中の重金属で、環境基準が定められているCd、CuおよびAsについては、政令によりサンプルング方法、分析方法が定められており、これ以外の重金属についても、農林水産省等で分析方法が定められている。第2章においては、政令法である溶出法と全量測定法として指定されている酸分解法について、7回の共同実験の結果を解析して、室内精度、室間精度を求め、許容差を推定した。

本研究において解析した室内・室間精度と平均値の関係を溶出法に関して付図1に、分解法に

関しては付図2に示した。

(1) 溶出法の精度

溶出法は、政令法に準じて、0.1規定塩酸溶出後、直接原子吸光で測定した場合の精度を求めた。Asについては1規定塩酸溶出である。Cd, Cu, Pb, As, Znについて、非汚染土と汚染土に分けて、室内・室間精度を推定し、下表に示す許容差を提案した。

溶出法における分析精度と許容差

成分	濃度水準	平均	室内繰返し測定		室間再現測定	
			精度	許容差	精度	許容差
Cd	非汚染土	1.0以下 (0.13~0.54)	0.07 (0.02~0.07)	0.19	0.21 (0.03~0.21)	0.58
	汚染土	1.0以上 (1.27~4.83)	0.20 (0.16~0.41)	0.55	0.50 (0.27~1.30)	1.39
Cu	非汚染土	100以下 (9~104)	3.0 (0.7~3.2)	8.0	5.0 (1.2~5.5)	13.9
	汚染土	300以上 (334~522)	15 (11~18)	42	40 (18~46)	110
Pb	非汚染土	10以下 (4.6~9.0)	0.5 (0.3~0.7)	1.4	1.0 (0.5~1.6)	2.8
	汚染土	10以上 (17.4)	1.3 (1.3)	3.6	1.6 (1.5)	4.2
As	非汚染土	5.0以下 (1.1~6.4)	0.5 (0.09~0.46)	1.4	1.0 (0.30~1.23)	2.8
	汚染土	10.0以上 (11.4~12.1)	1.0 (0.76~0.81)	2.8	2.0 (1.30~1.81)	5.5
Zn	非汚染土	15 (7.3~15.3)	0.9 (0.26~0.94)	2.5	1.7 (1.02~1.74)	4.7

注) ()内は本研究で得られた範囲

対標準試料許容差： 渡良瀬遊水池の土壌を、標準試料とする目的で、溶出法による保証値を求め、許容差を定めた結果は次の通りである。

渡良瀬試料の保証値

成分	試料A(表層土)ppm	試料B(下層土)ppm
Cd	0.637~0.441	0.207~0.087
Cu	91.24~77.34	50.51~39.83
Zn	16.84~11.28	9.28~5.28
Pb	9.85~7.87	8.39~6.39

溶出法における変動要因： 上に示したように、同一試料を溶出法により測定した場合、試験室間でかなり大きな変動をもつので、溶出温度、振り混ぜ機の回数と振幅について重回帰分析により検討した結果、Cdでは、これらの影響は小さいが、Cuについては温度が、Znについては温度、振巾、回数とも測定値に影響を与えることが明らかになった。

(2) 酸分解法の精度

土壤中の重金属の全量測定法として、農林水産省等において、酸分解—直接または溶媒抽出—原子吸光法が指定されている。この分析法について変動要因を解析するために行った共同実験の結果より、Cd, Cu, Pb, およびZnについて、室内・室間精度を求め、次表に示す許容差を提案した。

酸分解法における分析精度と許容差

成分	濃度水準	平均	室内繰り返し測定		室間再現測定	
			精度	許容差	精度	許容差
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Cd	非汚染土	0.20 (0.19~0.78)	0.07 (0.02~0.07)	0.19	0.17 (0.03~0.17)	0.47
	汚染土	7.0 (5.92~7.02)	0.45 (0.21~0.45)	1.25	0.87 (0.33~0.87)	2.41
Cu	非汚染土	80 (40~77)	5.0 (1.0~5.8)	13.9	9.0 (2.0~16.4)	24.9
	汚染土	1000 (206~1300)	30 (5.4~43.8)	83	120 (13~146)	332
Pb	非汚染土	25 (22.1~24.6)	3.1 (2.6~3.1)	8.6	6.0 (3.1~4.7)	16.6
	汚染土	100 (60~105)	7.0 (4.2~7.6)	19.4	10.0 (7.6~10.4)	27.7
Zn	非汚染土	150 (105~155)	5.0 (4.1~21.3)	13.9	20.0 (5.1~21.3)	55.4
	汚染土	800 (726~880)	50 (33~111)	139	110 (55~111)	305

注) ()内は本研究で得られた範囲

対標準試料許容差(参考値)： 溶出法で用いた標準試料と同一の試料について、分解法における許容差を推定した。しかし、まだ安定した推定値が得られたとはいえないので参考値として示す。

成 分	試 料 A ppm	試 料 B ppm
Cd	1.047— 0.517	0.251— 0.137
Cu	372 —292	331 —181
Zn	165 —145	119 — 91

3. 水田土壌中の重金属の分布

第3章においては、水田内における重金属の分布を調査して、水田土壌におけるサンプリング誤差を、3回の共同実験の結果より推定し、分析精度と比較した。サンプリングにおける変動を①インクリメント間、②サンプリング地点間、③同一水田内における水口、中央、水尻間の変動、および④水田間等に区分し、各段の精度を推定した。

水田中の重金属の濃度は、水口が高く、水尻が低い傾向が明らかであるので、1枚の水田全体よりランダムにサンプルを採取するとサンプル間変動は極めて大きく、水田平均の精度が低下するので、1枚の水田を、水口部、中央部、水尻部に層別して、それぞれより、ランダムにサンプルをとるときの精度は下の表に示す値になるものと推定された。

溶出法による水田土壌の計測精度の推定 (ppm)

	Cd		Cu		Zn
	低汚染	汚 染	非汚染	汚 染	低汚染
平 均	1～2	2～6	20～100	100～300	30～100
分散成分					
1) 室内 $\hat{\sigma}_w^2$	0.005	0.04	9	100	5
2) 室間 $\hat{\sigma}_b^2$	0.036	0.21	16	300	20
3) サンプル間					
a) 水口部 $\hat{\sigma}_{p1}^2$	0.200	0.80	150	600	200
b) 中央部 $\hat{\sigma}_{p2}^2$	0.050	0.20	50	600	50
c) 水尻部 $\hat{\sigma}_{p3}^2$	0.050	0.20	10	100	50
室間精度 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_b^2}$	0.20	0.50	5.0	20	5
計測精度					
a) 水口部 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_b^2 + \hat{\sigma}_{p1}^2}$	0.49	1.02	13.2	32	15
b) 中央部 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_b^2 + \hat{\sigma}_{p2}^2}$	0.30	0.67	8.7	32	8.7
c) 水尻部 $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_b^2 + \hat{\sigma}_{p3}^2}$	0.30	0.67	7.0	22	8.7
水田平均の精度					
a) 政令法	0.27	0.62	7.0	23	7.6
b) 改良法 ¹⁾	0.24	0.56	6.1	22	6.4

- 1) 改良法では水口、中央、水尻の各部よりサンプルを2点採取する
2) 分析方法は溶出法

ほ場平均の精度を向上させるためには、変動の大きい水口部でサンプル数を増やすことが効率的で、水口部は他の2倍以上のサンプルをとるべきである。しかし、特に低濃度の場合には、分析精度（特に室間精度）も大きな割合を占めるので、クロスチェックや標準試料による室間精度の向上が必要である。

水田間の変動も上流が高濃度で下流は低濃度となり、直線性が認められた。

4. 諏訪湖底質のサンプリング精度

第4章においては、長野県諏訪湖の4か所より、数点のインクリメントを採取し、7試験室で分析した結果について統計解析を行い、分析精度とサンプリング精度を推定した。

測定値の変動要因の分散成分を、①誤差変動（平行測定） σ^2 、②室内変動（繰り返し測定） σ_w^2 、③室間変動（再現測定） σ_s^2 、および④インクリメント間変動 σ_i^2 に分割して推定し、各段の精度を求めた。その結果、室間変動はインクリメント間変動より大きく、変動係数で示すと、次の通りである。

%	Cd	Cu	Zn	P
室間精度	16.8	8.6	23.7	7.2
インクリメント精度	15.8	6.6	10.6	5.6

5. 畑土壌における重金属の分布

第5章では、下水汚泥またはそのコンポストを施用した畑地や園地土壌におけるモニタリング方法を確立するために、静岡県、埼玉県および山形県の3か所のほ場で採取した土壌を分析した結果を解析して、畑土壌におけるサンプリング変動を含む計測精度を推定した。その結果を要約すれば、次表のとおりである。

	As	Cd	Cu	Hg	Zn
平均 ppm	3.10~7.67	0.15~1.93	20.1~60.0	0.074~0.196	81.0~2470
精度 ppm					
室内 σ_w	0.54~1.23	0.014~0.082	0.68~1.86	0.005~0.017	1.9~98.5
〃 (CV %)	(10~20)	(2~15)	(3~4)	(3~13)	(2~6)
室間 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_s^2}$	2.41	0.056	4.94	0.037	21.5
〃 (CV %)	(29)	(12)	(8)	(29)	(22)
計測 $\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_s^2}$	0.78~1.49	0.04~0.38	1.73~2.57	0.007~0.027	4.61~5.92
〃 (CV %)	(11~34)	(7~36)	(7~13)	(8~27)	(3~32)

畑土壌では、主としてバックグラウンドについて調査した。このlevel では、ほ場内の分布は比較的均一であり、1枚のほ場を層別する必要はない。また、測定値の精度を向上させるためには分析精度（特に室間）の向上が必要である。

6. 土壌モニタリングシステムに関する一試案

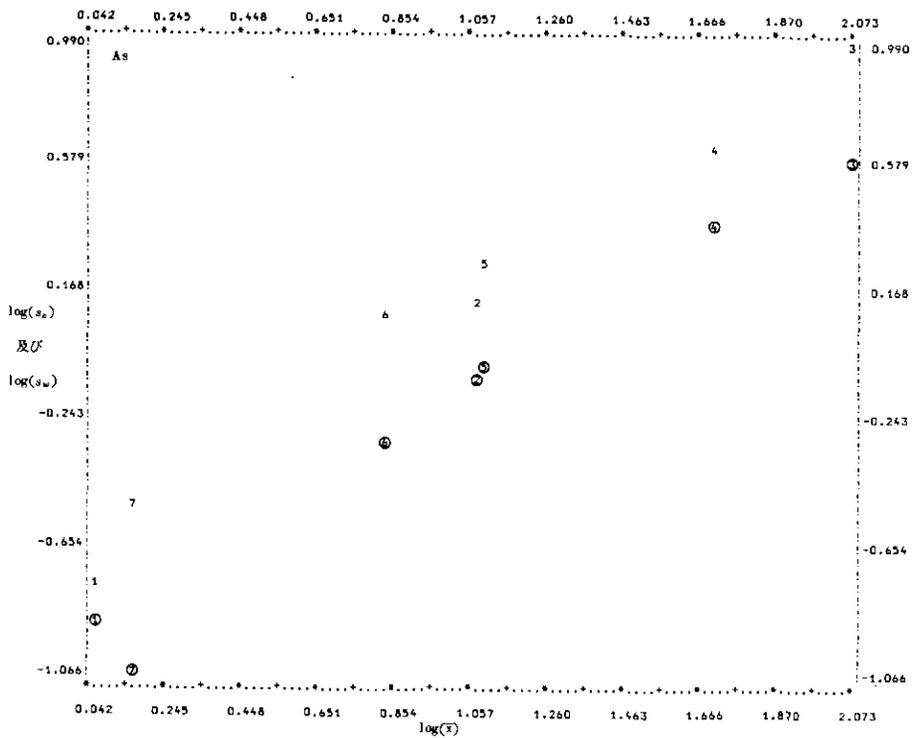
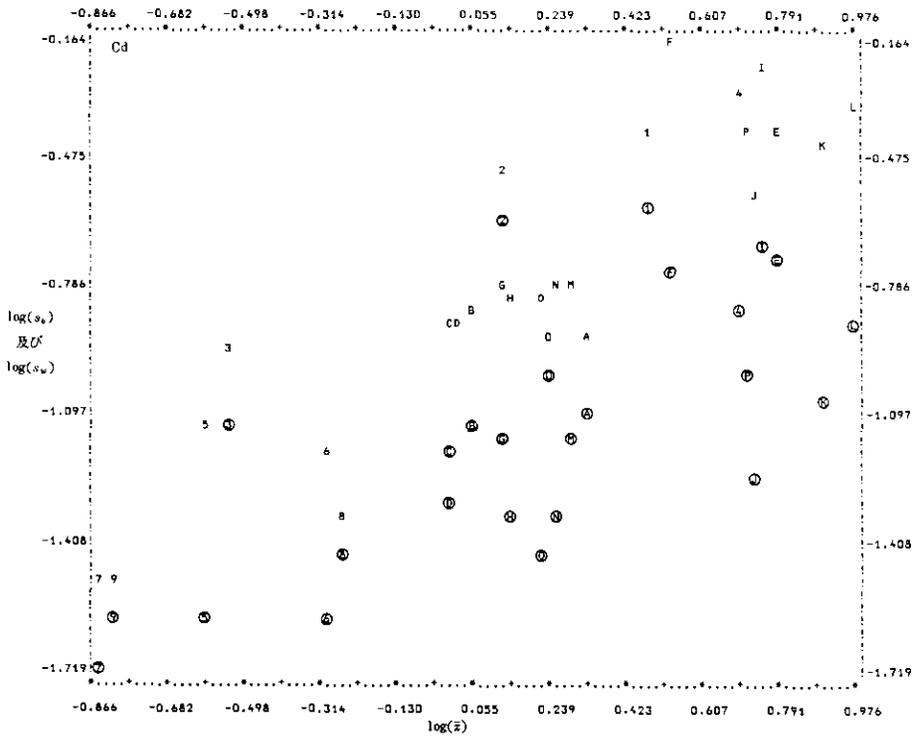
以上の結果より、測定値の統計的評価が可能となるように、土壌モニタリングシステムを構築する方法について、第6章で提案した。その骨子は以下の通りである。

- ①調査対象地域の設定： 主として固有技術の情報により地域を限定する。
- ②調査ほ場の選定： 水田の場合、重金属等の濃度変化が直線的である範囲で、用水路の上下端を調査ほ場とする。畑地では、固有技術による判断を加える必要がある。
- ③ほ場内のサンプリング： 水田では、水口、中央、水尻に分割し、畑地ではほ場全体より、ランダムに必要な個数のサンプルをとり、混合する。水口部は他の2倍以上のサンプルが必要である。また、上流では下流より多くのサンプルを取る。
- ④分析回数： バックグラウンドのモニタリングでは、分析精度を向上させるため、標準試料等を利用して、室間精度を管理するとともに、繰り返し測定が必要である。

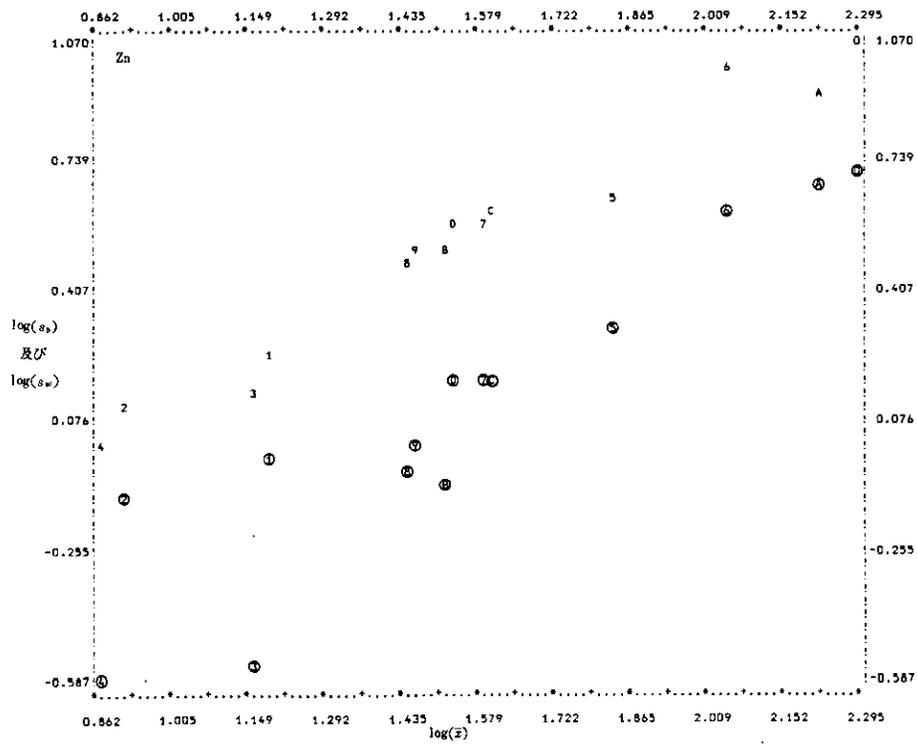
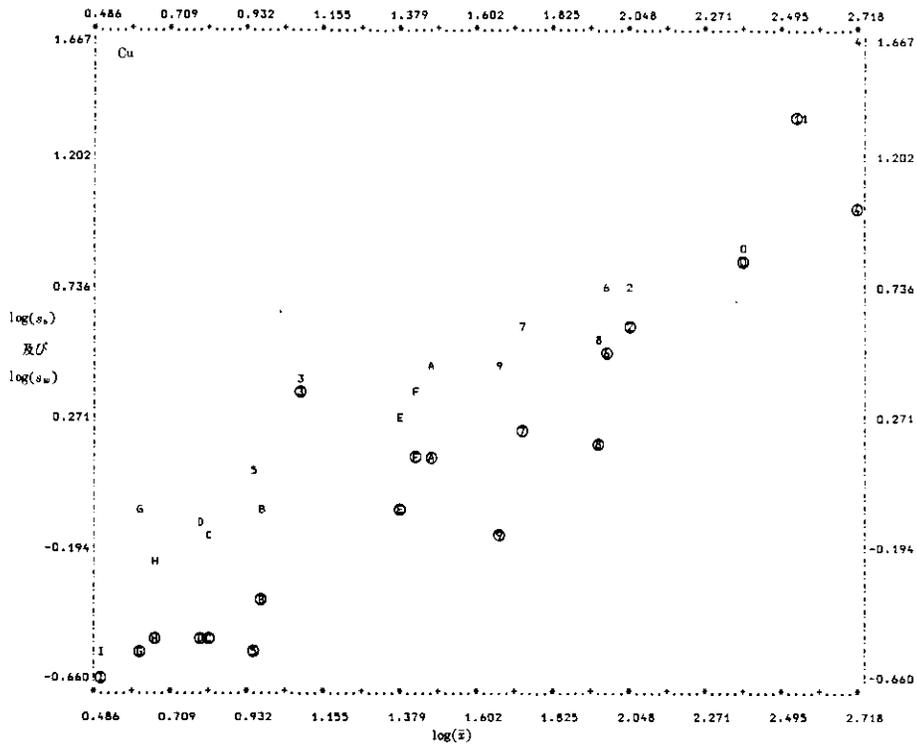
以上の方法で測定したほ場平均の精度の変動係数は、水田では、非汚染土で30%、汚染土で10%程度と推定される。

この精度より、地域全体の平均についても、その精度が推定できる。

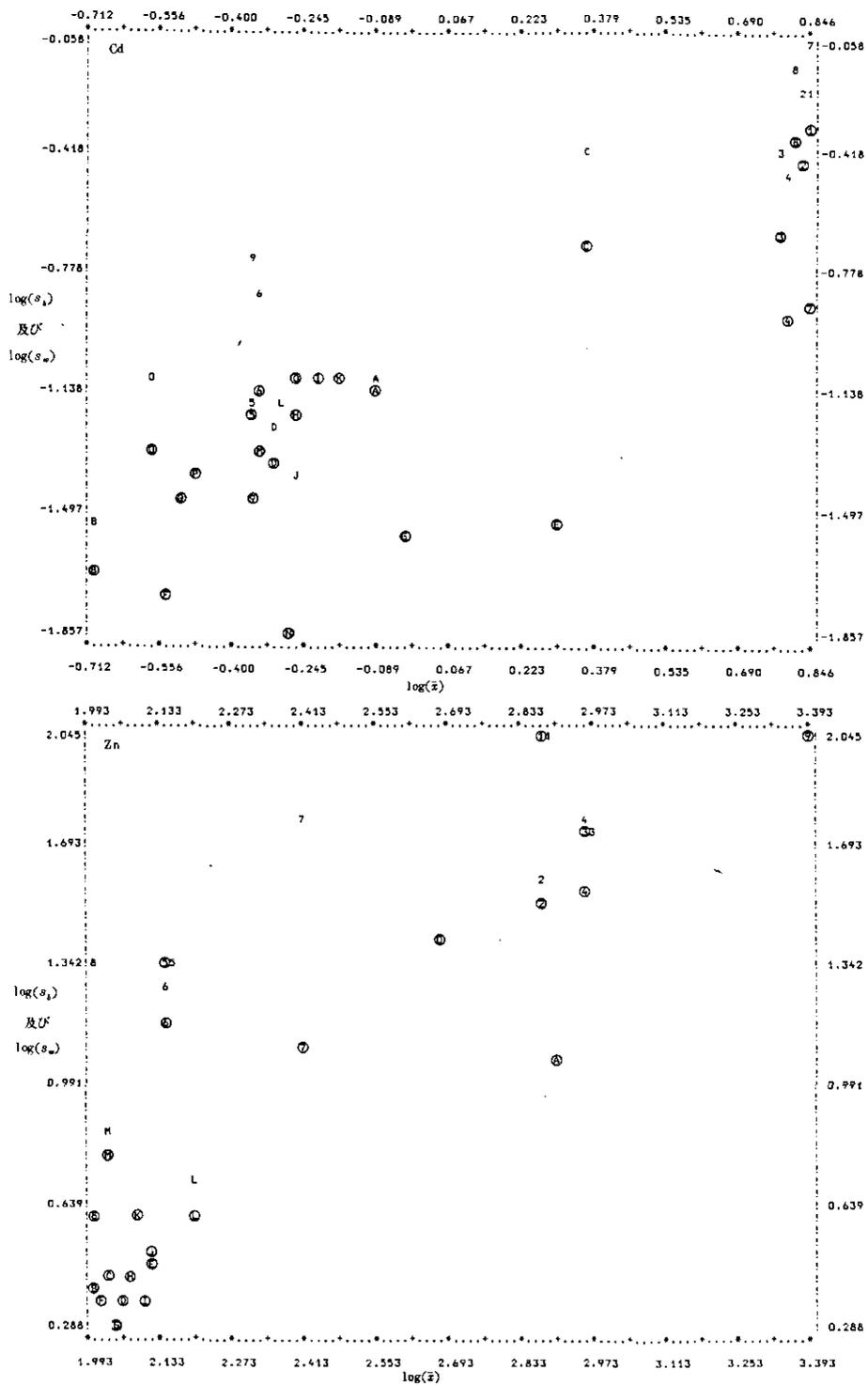
本研究において、明らかにした上述の方法は、無機塩類等の土壌の理化学性のモニタリングにも拡張できるものであり、土壌環境における理化学性の変化を定量的に評価するための方法論を明らかにしたものと考えられる。



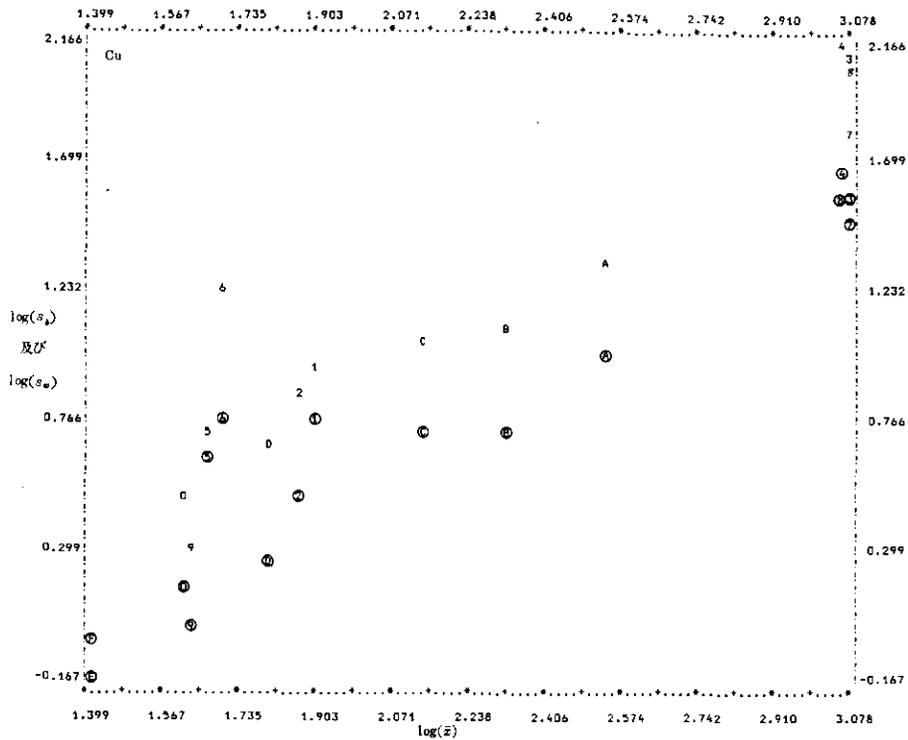
付図1 溶出法における平均濃度 (\bar{x}) と室内 (s_w)・空間 (s_b) 精度(1)
 ○で囲んだ記号は s_w を示す。以下同じ。



付図1 溶出法における平均濃度 (\bar{x}) と室内 (s_w) ・ 室間 (s_b) 精度(2)



付図2 酸分解法における平均濃度 (\bar{x}) と室内 (s_w) ・ 室間 (s_b) 精度(1)



付図2 酸分解法における平均濃度 (\bar{x}) と室内 (s_w) ・ 室間 (s_b) 精度(2)

謝 辞

本研究は、1971年より、1982年にわたって行われた。1978年までは、農業技術研究所において1979年以降は、国立公害研究所において行われた。この間、東京大学教授奥野忠一博士より研究の機会を与えられ、終始懇切な指導を戴き、研究の取纏めについても種々御教示を得た。本研究の大部分は、日本科学技術連盟環境保全サンプリング研究会土壌分科会における共同研究の結果であり、農業研究センター水質保全研究室長増島博博士の指導によるものである。また、同研究会のメンバー各位は分析を担当され、研究会の運営には、事務局関係者の努力が大きかった。長崎大学教授藤森利美博士は、分科会幹事として、共同研究に参加された。

本研究の完成にあたり、東京大学教授熊沢喜久雄博士より多くの貴重な御意見をいただいた。農業技術研究所物理統計部試験設計研究室ならびに国立公害研究所環境情報部情報調査室の各位には、データ整理、原稿の浄書等で多くの御協力をいただいた。

以上の方々に対し、心から感謝の意を表します。

参 考 文 献

- [1] 西垣晋・渋谷政夫 (1957) : 新しい角度からみた分析法. 作物試験法, 戸刈義次ら編, 農業技術協会, 東京, 553pp, 389-445.
- [2] 東京大学農学部農芸化学教室 (1962) : 実験農芸化学 (上巻). 東京, 朝倉書店, 396pp.
- [3] M.L.Jackson(1965) : Soil Chemical Analysis, Prentice-Hall, 498pp.
- [4] Black,C.A.ed. (1965) : Methods of Soil Analysis, American Society of Agronomy,1569pp.
- [5] 土壤養分測定法委員会編 (1971) : 肥沃度測定のための土壤養分分析法. 東京, 養賢堂, 430pp.
- [6] 渋谷政夫・小山雄生・渡辺久男 (1978) : 重金属測定法, 土壤汚染元素と定量法の解説. 博友社, 東京, 331pp.
- [7] JIS Z 8402 (1974) : 分析・試験の許容差通則. 日本規格協会, 東京.
- [8] Kempthorne,O. and R.R.Allamaras (1965) : Errors of Observation. Methods of Soil Analysis [4], 1-23.
- [9] Fisher,R.A. (1958) : Statistical Methods for Research Workers, 13th ed. Oliver and Boyd, London.
- [10] 農林省令47 (1971) : 農用地土壤汚染対策地域の指定要件に係るカドミウムの量の検定の方法を定める省令. (改正. 総理府令65 (1972)).
- [11] 総理府令66 (1972) : 農用地土壤汚染対策地域の指定要件に係る銅の量の検定の方法を定める総理府令.
- [12] 総理府令31 (1975) : 農用地土壤汚染対策地域の指定要件に係る砒素の量の検定の方法を定める総理府令.
- [13] 日本科学技術連盟 (1973) : 環境保全サンプリング研究会資料第6号, 土壤分科会第一回共同実験報告—土壤中の銅, 亜鉛, カドミウム, 鉛の分析—.
- [14] 日本科学技術連盟 (1975) : 環境保全サンプリング研究会資料第9号.
- [15] 日本科学技術連盟 (1977) : 環境保全サンプリング研究会資料第12号, 土壤分科会共同実験報告—水田土壤中の重金属の分布について—
- [16] 日本科学技術連盟 (1981) : 環境保全サンプリング研究会資料第14号, 土壤分科会共同実験報告—水田土壤中の重金属の分布について (その2) —
- [17] 日本科学技術連盟 (1982) : 環境保全サンプリング研究会資料第15号, 土壤分科会共同実験報告—諏訪湖底質中の重金属測定法について—
- [18] 応用統計ハンドブック編集委員会編 (1978) : 応用統計ハンドブック. 東京, 養賢堂, 827pp.
- [19] 山内二郎編 (1972) : 統計数値表JSA-1972. 日本規格協会, 東京, 451+266+7pp.
- [20] 渋谷政夫編 (1979) : 土壤汚染の機構と解析—環境科学特論—. 産業図書, 東京, 317pp.
- [21] Kitagishi,K.and I.Yamane ed. (1981) : Heavy Metal Pollution in Soil of Japan. Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 302pp.
- [22] Peterson, R.G. and L.D.Calvin (1965) : Sampling. Methods of Soil Analysis[4],54-72.
- [23] Cochran,W.G. (1977) : Sampling Techiques third edition. John Wiley & Sons, New York, 428pp.
- [24] 吉池昭夫 (1979) : 土壤汚染の現状と対策. 土壤汚染の機構と解析[19], 129-160.
- [25] 竹内 啓 (1973) : 許容基準の定め方—汚染に関する安全基準の問題—. 応用統計学Vol 3,1-14.
- [26] 竹内 啓 (1980) : 行動と現象のなかの数理統計. 新興社, 東京, 211pp.
- [27] 新版品質管理便覧編集委員会編 (1977) : 新版品質管理便覧. 日本規格協会, 938pp.
- [28] 木羽敏泰他 (1982) : 環境分析の手法と評価. 東京大学出版会, 244pp.
- [29] 農林水産省農林水産技術会議事務局編 (1971) : 土壤および作物体中の重金属の分析法.

- [30] 農林水産省農蚕園芸局農産課編 (1979) : 土壤環境基礎調査における土壤, 水質及び体物体分析法. 201pp.
- [31] 環境庁水質保全局 (1973) : 水銀等汚染対策環境調査における土壤及び農作物等中の水銀等の分析法.
- [32] 増島 博 (1975) : 土壤中の一規定塩酸可溶と素の測定精度. 日土肥雑, 47, 8—9.
- [33] JIS Z 9021 (1954) : 管理図法, 日本規格協会, 東京.
- [34] Okamoto, K. ed. (1980) : Preparation, Analysis and Certification of Pepperbush Standard Reference Material, Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud. No.18, 102pp.
- [35] Iimura, K. (1981) : Background Contents of Heavy Metals in Japanese Soils. Heavy Metal Pollution in Soil of Japan, [21] chap.2, 19—26.
- [36] 日本科学技術連盟 (1982) : 環境保全サンプリング研究会資料第17号, 土壤分科会共同実験報告—環境標準試料 (土壤) の作成について. 42pp.
- [37] 芳賀敏郎・橋本茂司 (1980) : 回帰分析と主成分分析. 日科技連出版, 東京, 228pp.
- [38] 日本科学技術連盟 (1975) : 環境保全サンプリング研究会第4年度研究成果報告会資料, 土壤分科会.
- [39] Snedecor, G.W. and W.G. Cochran (1967) : Statistical Methods, 6th editfon. Iowa State Univ. Press, 593pp.
- [40] Olson, G.W. (1981) : Soils and the Environment. Chapman and Hall, New York, 178pp.
- [41] 日本下水道事業団 (1981) : 下水汚泥の農業利用に関する調査(I).
- [42] 日本土壤協会 (1979) : 下水汚泥分析法.
- [43] 広崎昭太・諏訪隆之 (1973) : 河川・用水の水質汚濁と都市化との関係についての多変量解析. 数理科学No. 117, 44—50.

**Statistical Studies on Methods of Measurement
and Evaluation of Chemical Conditions of Soil
—With Special Reference to Heavy Metals—**

Shota HIROSAKI

SUMMARY

It is very important to establish statistical methods for the evaluation of chemical condition of soil in order to maintain the normal function of eco-system.

Therefore, in the present paper, I suggest to construct an optimum soil monitoring system by estimating the errors of measurement in chemical analysis of soil and the variation between soil samples per field.

Errors of measurement obtained by chemical analyses are classified as follows :

- 1) Bias - difference between estimate by measurement and scientific true value.
- 2) Measurement error - variation of the data when the measurement is repeated in a fixed measurement process for the same samples.

This is evaluated, utilizing the two effective experimental levels such as within laboratory and between laboratories.

- 3) Sampling error - three variations due to heterogeneity of soils :
 - a) variation between increments (sampling core)
 - b) variation between sampling volumes collected in each field
 - c) variation between fields

In order to estimate these b) and c), several collaborative experiments were carried out. The results are analyzed statistically in the following chapters.

I. Evaluation of measurement in chemical analysis of heavy metal in paddy soils

For chemical analysis for heavy metals in soil such as Cd, Cu and As, governmentally authorized standard methods are ordinarily used, although the precision within laboratory and between laboratories are not yet studied quantitatively. And for other metals, governmentally recommended methods are used.

In this chapter, I evaluate the precisions of measurement within and between laboratories. Table 1 indicates the summary of the results from the collaborative experiments related to the estimation of the precision of these methods. The maximum permissive difference will be obtained by multiplying the precisions represented in ppm by 2.77, where this factor corresponds to 95% point of distribution of the differences between two independent members obtained from the standard normal distribution. As it is obvious in Table 1, the precision of measurement of each acid-soluble metal (authorized method) stays in nearly equal rate to the precision of its total metal. The precisions of within-laboratory range from 3 to 20%, and the those of between-laboratories from 5 to 40%. Then, it can be considered that the precision within laboratory could be

controlled within 3 to 10% and the one between laboratories within 10 to 30% in measurements of both acid-soluble metals and total metals if the standardization of analyzing procedure is promoted.

Table 1 Precision of measurement of heavy metal

	Acid - Soluble Metal (ppm)			Total Metal (ppm)		
	Average	Within lab.	Between lab.	Average	Within lab.	Between lab.
Cd -non-polluted	0.13 - 0.54	0.02 - 0.07	0.03 - 0.21	0.19 - 0.78	0.02 - 0.07	0.03 - 0.17
-polluted	1.27 - 4.83	0.16 - 0.41	0.27 - 1.30	5.92 - 7.02	0.21 - 0.45	0.33 - 0.87
Cu -non-polluted	8.6 - 104	0.7 - 3.2	1.2 - 5.5	40.8 - 76.6	1.04 - 5.80	2.0 - 16.4
-polluted	334 - 522	11 - 18	18 - 46	206 - 1,300	5.4 - 43.8	13 - 146
Pb -non-polluted	4.6 - 9.0	0.3 - 0.7	0.5 - 1.6	22.1 - 24.6	2.6 - 3.1	3.1 - 4.7
-polluted	17.4	1.3	1.5	60 - 105	4.2 - 7.6	7.6 - 10.4
As -non-polluted	1.1 - 6.4	0.09 - 0.46	0.30 - 1.23			
-polluted	11.4 - 12.1	0.76 - 0.81	1.30 - 1.81			
Zn -non-polluted	7.3 - 15.3	0.26 - 0.94	1.02 - 1.74	105 - 155	4.1 - 21.3	5.1 - 21.3
-polluted				726 - 880	33 - 111	55 - 111

II. Sampling error in measuring heavy metal in paddy soils

The characteristics of distribution of heavy metals in paddy fields are clarified by the results of three experiments, that is :

- 1) Cu in polluted paddy fields allocated in the Basin of the Watarase River
- 2) Cd in polluted paddy fields in the vicinity of an urban area
- 3) Cd and Ni in polluted paddy fields by the specific emission source.

The results of these experiments will be summarized in Table 2.

- 1) Heavy metal concentration of each sampling point per paddy field indicates high level at water entrance, reducing its level towards water exit.
- 2) The measuring precision was estimated on the 2 different pollution levels for Cd and Cu. However, Zn was estimated only on a low level.

The precision between laboratories ($\sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2}$) is shown there.

- 3) I divided each paddy field into 3 parts as water entrance, center and water exit and applied the fixed model to variation between those parts, and the random model to variation within each part, because it showed large differences of concentration of heavy metals between water entrance and water exit.
- 4) The precision of mean concentration per paddy field based on the authorized method is estimated and shown in Table 2. The samples obtained by the authorized method were gathered from the center of the 3 equal parts of the line divided equally from water entrance to water exit.

We propose an alternative method, which is to collect 2 samples at random from the 3 parts of the area divided equally from water entrance to water exit, and then the 2

samples are composited.

The precisions of mean concentration by the proposed method is estimated as 0.24 ppm (Cd), 6.1 ppm (Cu) and 6.4 ppm (Zn) on non-polluted field and 0.56 ppm (Cd) and 22 ppm (Cu) on polluted field, The reason of a small difference in precision between the authorized method and the proposed method is due to that analytical errors are relatively large and dominant in the total precision, especially in the case of between-laboratories ($\hat{\sigma}_b^2$).

Table 2 The estimates of precision of measurement of acid soluble heavy metal in paddy fields

Average content	Cd		Cu		Zn	
	non-polluted (1-2ppm)	polluted (2-6ppm)	non-polluted (20-100ppm)	polluted (100-300ppm)	non-polluted (30-100ppm)	
Variance Component:						
1) within lab.	$\hat{\sigma}_w^2$	0.005	0.04	9	100	5
2) between lab.	$\hat{\sigma}_b^2$	0.036	0.21	16	300	20
3) sampling: -water entrance	$\hat{\sigma}_{p_1}^2$	0.20	0.8	150	600	200
-center	$\hat{\sigma}_{p_2}^2$	0.05	0.2	50	600	50
-water exit	$\hat{\sigma}_{p_3}^2$	0.05	0.2	10	100	50
Precision:						
1) measurement-between lab.	$\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_b^2}$	0.20	0.50	5.0	20	5
2) sampling: -water entrance	$\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_b^2 + \hat{\sigma}_{p_1}^2}$	0.49	1.02	13.2	32	15
-center	$\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_b^2 + \hat{\sigma}_{p_2}^2}$	0.30	0.67	8.7	32	8.7
-water exit	$\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_b^2 + \hat{\sigma}_{p_3}^2}$	0.30	0.67	7.0	22	8.7
Precision of mean concentration						
1) by authorized method	$\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_b^2 + (\hat{\sigma}_{p_1}^2 + \hat{\sigma}_{p_2}^2 + \hat{\sigma}_{p_3}^2)/9}$	0.27	0.62	7.0	23	7.6
2) by proposed method	$\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_b^2 + \frac{1}{2}(\hat{\sigma}_{p_1}^2 + \hat{\sigma}_{p_2}^2 + \hat{\sigma}_{p_3}^2)/9}$	0.24	0.56	6.1	22	6.4

III. Precision of measurement of heavy metal in mud of the Lake Suwa

A collaborative programme of measuring heavy metals was exercised in mud of the Lake Suwa.

As seen from the statistical analysis of the results of the experiment, we estimated following four variance components :

- σ^2 : between measurements variability,
- σ_r^2 : within laboratory variability (repeatability),
- σ_b^2 : between laboratories variability (reproducibility), and
- σ_i^2 : between increments variability.

Using these estimated values we calculated precisions in the following four stages :

- 1) measurement : $\hat{\sigma}$
- 2) within laboratory : $\sqrt{\hat{\sigma}^2 + \hat{\sigma}_R^2}$
- 3) between laboratories : $\sqrt{\hat{\sigma}^2 + \hat{\sigma}_R^2 + \hat{\sigma}_b^2}$
- 4) increments : $\sqrt{\hat{\sigma}^2 + \hat{\sigma}_R^2 + \hat{\sigma}_I^2}$

Between laboratories precisions were 16.8% for Cd, 8.6% for Cu, 23.7% for Zn, and between increment, precisions 15.8%, 6.6% and 10.6% for Cd, Cu and Zn respectively. Multiplying 2.77 by these values, maximum permissive differences will be obtained.

IV. Precision of measurement and sampling error of heavy metal in unirrigated fields

Samplings were carried out at 3 different fields, with sewage sludge or its compost being applied into, located in Shizuoka, Saitama and Yamagata Prefectures, and then heavy metals in the samples were measured. These data obtained by this experiment were analyzed statistically in order to determine the precisions of measurement of heavy metal in unirrigated fields. The results are summed up in Table 3.

- 1) The average content of each material, as shown in Table 3, is considered as the background level, excluding one of the values in Zn.
- 2) The precisions of measurement of within laboratory indicated almost the same range as in the case of paddy fields. The coefficients of variation were less than 5% for Cu and Zn, and less than 15% for Cd and Hg, but for As it showed occasionally up to 20%.
- 3) On the precision of measurement between laboratories only one example was available, showing two or three times as large as the one of within-laboratory.
- 4) The variation between the sampling points in one field should be assumed as random different from paddy fields. As the measurement was made in only one laboratory, the precision of sampling is evaluated as $\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_s^2}$

As referred in Table 3, the maximum CV is less than 30%, so 35 samples are necessary in maximum to estimate the mean of the population with 10% accuracy using a 95% confident interval.

Table 3 Precision of measurement of heavy metals in unirrigated fields

	As	Cd	Cu	Hg	Zn
Average content (ppm)	3.10 - 7.67	0.15 - 1.93	20.1 - 60.0	0.074 - 0.196	81.0 - 2,470.0
Precision : (ppm)					
within lab. ($\hat{\sigma}_w$)	0.54 - 1.23	0.014 - 0.082	0.68 - 1.86	0.005 - 0.017	1.9 - 98.5
within lab. (CV) %	(10 - 20)	(2 - 15)	(3 - 4)	(3 - 13)	(2 - 6)
between lab. ($\sqrt{\hat{\sigma}_b^2 + \hat{\sigma}_s^2}$)	2.41	0.056	4.94	0.037	21.5
between lab. (CV) %	(29)	(12)	(8)	(29)	(22)
sampling ($\sqrt{\hat{\sigma}_w^2 + \hat{\sigma}_s^2}$)	0.78 - 1.49	0.04 - 0.38	1.73 - 2.57	0.007 - 0.027	4.61 - 592
sampling (CV) %	(11 - 34)	(7 - 36)	(7 - 13)	(8 - 27)	(3 - 32)

V. A proposal on the soil monitoring system

- 1) Now we can discuss a method for developing the soil monitoring system.
As obvious in the previous chapters, we collect at random the necessary number of samples out of each area divided into 3 parts in order to examine the mean concentration of unit of paddy field. At that time, samples at water entrance are necessary twice as many as ones at the other parts.
- 2) In the case of the fields in the upper part, because of large variation, the total number of samples should be collected more than those in the lower part. Thus, standard errors for the field mean should be kept within 30%.
- 3) The estimation of standard errors of the mean of the group of fields along an adequate length of a drain should be made hereunder :
 - a) select fields at both sides fixed above.
 - b) estimate the mean of each field previously mentioned.
 - c) average the estimates on both fields.
 - d) estimate standard errors for the mean by the following approximate formula

$$s(\bar{x})/\sqrt{2},$$

where $s(\bar{x})$ denotes a standard error of the mean in each field
(assuming the same error variance).

- 4) In unirrigated fields, we collect the certain number of samples at random out of one field, and then analyze repeatedly the composite samples until they reach to the optimum precisions. When the field mean is close to the background level, provided that high precision is required, it is necessary to repeat analyses at the same time according to the increase of the number of samples.

Following these proposals, it was clarified that the precisions of measurement in soil monitoring can be estimated quantitatively.

国立公害研究所特別研究成果報告

- 第1号 陸水域の富栄養化に関する総合研究—霞ヶ浦を対象域として—昭和51年度. (1977)
第2号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究 — 昭和51/52年度研究報告 (1978)

(改称)

国立公害研究所研究報告

- 第3号 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus*(Diptera, Chironomidae). (1978)
(日本産ユスリカ科 *Chironomus* 属9種の成虫, サナギ, 幼虫の形態の比較)
- 第4号 スモッグチャンバーによる炭化水素—窒素酸化物系光化学反応の研究—昭和52年度 中間報告. (1978)
- 第5号 芳香族炭化水素—窒素酸化物系の光酸化反応機構と光酸化二次生成物の培養細胞に及ぼす影響に関する研究—昭和51/52年度 研究報告. (1978)
- 第6号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅲ) — 霞ヶ浦を中心として. —昭和53年度 (1979)
- 第7号 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae(Diptera). (1979)
(日本産ユスリカ科20種の成虫, サナギ, 幼虫の形態学的研究)
- 第8号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和52/53年度 研究報告. (1979)
- 第9号 スモッグチャンバーによる炭化水素—窒素酸化物系光化学反応の研究 — 昭和53年度中間報告. (1979)
- 第10号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究 — 昭和51/53年度特別研究報告. (1979)
- 第11号 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
(大気汚染物質の植物影響およびその植物毒性の機構に関する研究)
- 第12号 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
(コンピュータ制御装置を利用したフレイムおよび誘導結合プラズマ分光法による多元素同時分析)
- 第13号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
(多摩に発生するユスリカの研究
— 第1報 その一支流に見出されたユスリカ各種の分布と下水による汚染度との関係 —
— 第2報 その一支流に見出された Chironominae 亜科の20種について —)
- 第14号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和53, 54年特別研究報告. (1980)
- 第15号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和54年度特別研究報告. (1980)
- 第16号 計測車レーザーレーダーによる大気汚染遠隔計測. (1980)
- 第17号 流体の運動および輸送過程に及ぼす浮力効果 — 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究 — 昭和53/54年度特別研究報告. (1980)

- 第18号 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
(環境標準試料「リョウブ」の調製, 分析および保証値)
- 第19号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅲ) — 霞ヶ浦(西浦)の湖流 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第20号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅳ) — 霞ヶ浦流域の地形, 気象水文特性およびその湖水環境に及ぼす影響 — 昭和53/54年度. (1981)
- 第21号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅴ) — 霞ヶ浦流入河川の流出負荷量変化とその評価 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第22号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅵ) — 霞ヶ浦の生態系の構造と生物現存量 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第23号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅶ) — 湖沼の富栄養化状態指標に関する基礎的研究 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第24号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅷ) — 富栄養化が湖利用に及ぼす影響の定量化に関する研究 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第25号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅸ) — Microcystis (藍藻類)の増殖特性 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第26号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(X) — 藻類培養試験法によるAGPの測定 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第27号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(XI) — 研究総括 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第28号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和54~55年度特別研究報告. (1981)
- 第29号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)
Part 3. Species of the subfamily Orthocladiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.
Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
(多摩川に発生するユスリカ類の研究
— 第3報 夏期の調査で見出されたエリユスリカ亜科 Orthocladiinae 各種の記載と, その分布の下水汚染度との関係について —
— 第4報 南浅川の冬期の調査で見出された各種の分布と記載 —)
- 第30号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和54/55年度特別研究報告. (1982)
- 第31号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に及ぼす影響に関する実験的研究 — 昭和55年度特別研究報告. (1981)
- 第32号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究1) — 昭和54年度特別研究中間報告. (1982)
- 第33号 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究 — 大気運動と大気拡散過程のシミュレーション — 昭和55年度特別研究報告. (1982)
- 第34号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和55年度特別研究報告. (1982)
- 第35号 環境面よりみた地域交通体系の評価に関する総合解析研究. (1982)
- 第36号 環境試料による汚染の長期モニタリング手法に関する研究 — 昭和55/56年度特別研究報告 (1982)
- 第37号 環境施策のシステム分析支援技術の開発に関する研究. (1982)
- 第38号 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference

material. (1982)

(環境標準試料「地底質」の調製, 分析および保証値)

第39号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和56年度特別研究報告. (1982)

第40号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に与える影響に関する実験的研究 — 昭和56年度特別研究報告. (1983)

第41号 土壌環境の計測と評価に関する統計学的研究. (1983)

Report of Special Research the National Institute for Environmental Studies

- No. 1* Man activity and aquatic environment—with special references to Lake Kasumegaura—
Progress report in 1976. (1977)
- No. 2* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants—Progress report in
1976–1977. (1978)

[Starting with Report No.3, the new title for NIES Report was changed to:]

Research Report from the National Institute for Environmental Studies

- No. 3 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus
Chironomus (Diptera, Chironomidae). (1978)
- No. 4* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system
—Progress report in 1977. (1978)
- No. 5* Studies on the photooxidation products of the alkylbenzene-nitrogen oxides system, and on
their effects on Cultured Cells—Research report in 1976–1977. (1978)
- No. 6* Man activity and aquatic environment—with special references to Lake Kasumigaura—Pro-
gress report in 1977–1978. (1979)
- No. 7 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family
Chironomidae(Diptera). (1979)
- No. 8* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants—
Research report in 1977–1978. (1979)
- No. 9* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system
—Progress report in 1978.(1979)
- No. 10* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants—Progress report in
1976–1978.(1979)
- No. 11 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity.
(1980)
- No. 12 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy
utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
- No. 13 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree
of pollution with sewage water.
Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
- No. 14* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem—Progress report in
1978–1979. (1980)
- No. 15* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants—
Research report in 1979. (1980)
- No. 16* Remote measurement of air pollution by a mobile laser radar. (1980)
- No. 17* Influence of buoyancy on fluid motions and transport processes—Meteorological charac-
teristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region—Progress report in
1978–1979. (1980)
- No. 18 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material.
(1980)
- No. 19* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Lake current of
Kasumigaura(Nishiura)—1978–1979. (1981)

- No. 20 Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Geomorphological and hydrometeorological characteristics of Kasumigaura watershed as related to the lake environment—1978—1979. (1981)
- No. 21* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Variation of pollutant load by influent rivers to Lake Kasumigaura—1978—1979. (1981)
- No. 22* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Structure of ecosystem and standing crops in Lake Kasumigaura—1978—1979. (1981)
- No. 23* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Applicability of trophic state indices for lakes—1978—1979. (1981)
- No. 24* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Quantitative analysis of eutrophication effects on man's utilization of lake water resources—1978—1979. (1981)
- No. 25* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Growth characteristics of blue-green-algae, microcystis—1978—1979. (1981)
- No. 26* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Determination of algal growth potential by algal assay procedure—1978—1979. (1981)
- No. 27* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Summary of researches—1978—1979. (1981)
- No. 28* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Progress report in 1979—1980. (1981)
- No. 29 Studies on chironomid midges of the Tama River (1981)
 Part 3. Species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.
 Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
- No. 30* Eutrophication and Red Tides in the coastal marine environment—Progress report in 1979—1980. (1982)
- No. 31* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants—Research report in 1980. (1981)
- No. 32* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system—Progress report in 1979—Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 1).(1982)
- No. 33* Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region—Simulation of atmospheric motions and diffusion processes—Progress report in 1980. (1982)
- No. 34* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution—Research report in 1980. (1982)
- No. 35* Comprehensive evaluation of environmental impacts of road and traffic. (1982)
- No. 36* Studies on the method for long term environmental monitoring—Progress report in 1980—1981. (1982)
- No. 37* Study on supporting technology for systems analysis of environmental policy. —The evaluation laboratory of Man-Environment—Systems (1982)
- No. 38 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)
- No. 39* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution.

tion—Research report in 1981. (1983)

No. 40* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants—
Research report in 1981. (1983)

No. 41* Statistical studies on methods of measurement and evaluation of chemical conditions of
soil. (1983)

RESEARCH REPORT FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

No. 41

国立公害研究所研究報告 第41号

(R-41-'83)

昭和58年3月30日発行

編集 国立公害研究所編集委員会
発行 環境庁国立公害研究所

茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

印刷 勝美印刷株式会社
東京都文京区小石川1-3-7

Published by the National Institute for Environmental Studies

Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

March 1983