

令和5年度環境測定分析統一精度管理調査 九州ブロック会議 議事録

日時 令和5年7月13日(木) 13:30-15:30

会場 環境省

Web会議室(Webex)

1 開会 (司会進行 熊本市環境総合センター)

2 開催の挨拶

熊本市環境総合センター

所長 近藤 芳樹 氏

環境省水・大気環境局環境管理課

課長補佐 桑原 厚 氏

3 令和4年度環境測定分析統一精度管理調査結果について

一般財団法人日本環境衛生センター環境事業第二部

係長 梶 史生 氏

4 環境測定分析における留意点及び精度管理について

(1) 模擬水質試料(一般項目等)

国立研究開発法人産業技術総合研究所エネルギー・環境領域

環境創生研究部門環境計測技術研究グループ 上級主任研究員 中里 哲也 氏

(2) 土壌試料(金属等)

国立研究開発法人国立環境研究所

地域環境保全領域

主幹研究員 越川 昌美 氏

(3) 模擬水質試料(PFOS等)

名城大学 薬学部 衛生化学研究室

教授 神野 透人 氏

5 質疑応答

(1) 模擬排水試料(一般項目等)

Q1 当日質問①

環境水と廃棄物の分析ではジフェニルカルバジド溶液の添加順が異なっているが、今回の精度管理調査で廃棄物の分析の添加順で実施した機関はあったでしょうか。また、今後、環境水についても廃棄物と同様の添加順とする方向で進むのでしょうか。

A1 (中里専門員)

今回の精度管理調査は、環境省の告示(JIS)の方法であり、JISの添加順となっています。この添加順が良いのか、環境水や排水に適用できるのかについては、お

そらく環境省の方で検討されていくのではないかと思います。JISK0102については、2023年に改正されましたが、添加順は変更されていません。ジフェニルカルバジド法は発色法なので、いろいろな影響を受けやすい分析法であり、操作が変わると発色条件が変わるので値も変わります。他の分析法、例えば原子吸光光度法と比較すると値が低くなることも想定されます。したがって、慎重に検討しないといけないと思います。ジフェニルカルバジド法でうまくいかない、感度が悪い、発色の悪いのであれば、他の方法を検討した方がよいかと思います。

Q2 当日質問②

今回の調査において、検量線の検液の発色がうまくいかず、何度かやり直したが、最終的に得られた濃度がサンプルの設定濃度よりも若干高めとなった。サンプル溶液は毎回同程度発色していたこともあり、おそらく検量線の検液で、還元物質をコンタミさせてしまったのではないかと推測している。その他に考えられる要因等がありますでしょうか。

A2 (中里専門員)

値が高い、検量線がおかしいのであれば、還元が考えられます。特に六価クロムは低い濃度の時に、プラスチック容器、例えばポリエチレン製の容器に保管するとポリエチレンと六価クロムが反応して、六価クロムの一部が還元してしまいます。ポリプロピレン製やテフロン製ではあまり還元は起こりません。いずれにしても低い濃度の時は、作り直した方がよいかもしれません。また、検量線の傾き、空試験の値などをチェックして、いつもの値と比較するなど、気を付けていただければよいと思います。

なお、サンプルを長期的に保存しておく、酸化もしくは還元が起こって、サンプリングした時と値が異なってしまうことも想定されます。そのため、0～10℃の低温で速やかに測定することが必要です。

(2) 土壌試料 (金属等)

Q1 当日質問①

ICP発光で若干低いというお話でしたが、今回の精度管理調査においてマルチやシーケンシャルでの差などは確認されていますでしょうか。

A1 (越川専門員)

回答は集計していると思いますが、明確な差があつて、報告書にその特徴を指摘することはなかったため、統計的に有意な差がなかったと思います。報告書の資料編に記載されているかと思います。

Q2 当日質問②

ICP-MSでの砒素の測定の際、ネオジウムとサマリウムのイオンが干渉することがあったようですが、土壌を測定する際は常にネオジウムとサマリウムを測定した方がよいのでしょうか。また、河川や地下水の水試料も、ネオジウムやサマリウムの干渉の影響を考慮して測定した方がよいのでしょうか。

A2 (越川先生)

土壌の場合は、共存するネオジウムとサマリウムを常に分析するべきと言えます。砒素の濃度が低くて、ネオジウムやサマリウムの濃度が高いケースが多いからです。河川や地下水の水の場合については、毎回確認するのが理想です。特に地下水は土壌の影響を受けているので、確認した方が良いと思います。しかし、土壌ほど大きく干渉が問題になることはないと考えられます。ネオジウムとサマリウムの濃度と砒素の濃度の関係に依存することなので、ネオジウムとサマリウムが高濃度であれば影響することになります。

Q3 当日質問③

ICPMSで砒素を測定する際に、ネオジウムやサマリウムを陽イオン交換樹脂で除去したという文献（環境調査研修所 藤森先生）があるようですが、今回の精度管理調査ではいかがでしたでしょうか。

A3 (越川専門員)

陽イオン交換樹脂でネオジウムとサマリウムを除去しておく、砒素が精度良く図れるというのはご指摘のとおりです。ご指摘の文献の方法で分析されると安心して分析できると思います。今回の精度管理調査において、樹脂で除去した機関があったかどうか、その機関は良い結果だったかどうかについて、報告書に記載されていたかは確認させてください。

(3) 模擬水質試料 (PFOS 等)

Q1 事前質問①

分岐異性体と直鎖体の濃度をそれぞれ定量下限値未満であっても手動波形処理でまとめて計算すれば定量下限値を上回る場合、その測定値を扱う方法が問題となっています。例えばPFOSの定量下限値が0.3 ng/Lの場合、直鎖体と分岐異性体の濃度が共に定量下限値未満である場合、手動波形処理で一つのピークとして面積を出して定量することで定量下限値を上回る値を得ることができます。片方だけ定量下限値未満の場合、その未満の部分を0.3として計算するべきか、手動波形処理で一つのピークとして定量可能なのでそのようにするべきでしょうか。

A1 (環境省)

通知法では、直鎖体と分岐異性体のピークを波形処理の段階で合わせて一つのピークとすることは排除されるものではありません。ただし、基本的には直鎖体と分岐異性体は完全に分離し、別ピークとしてそれぞれ積分するような分析条件の検討をお願いいたします。

なお、環水大水発第 2110073 号・環水大土発第 2110073 号「環境基本法に基づく環境基準の水域類型の指定及び水質汚濁防止法に基づく常時監視等の処理基準について」(<https://www.env.go.jp/content/900479388.pdf>) の、第 2 水質汚濁防止法関係 1. 常時監視 (法第 15 条関係) (2) 常時監視の結果の報告 4) 有効数字等 では、「… 2 物質の濃度の和とされている…項目については、… 2 物質の測定値のいずれか一方が報告下限値未満の場合は、その報告下限値未満に代えて報告下限値の数値を測定値として扱う。」とあります。これに倣うと、直鎖体と分岐異性体を完全に分離し個別に定量した上で、いずれか片方だけ定量下限値未満の場合には、定量下限値未満のものについてはその定量下限値の数値を測定値として取り扱い、計算処理することが相応しいと考えられます。

Q2 当日質問①

通知に記載されている検査方法において、濃度を算出する際、測定した濃度からブランク値を差し引くこととなっているが、作成した検量線によってはブランク値がマイナスになることもある。その場合でもブランク値を差し引いた上で濃度を算出する方が良いでしょう。また、ブランク値が定量下限値未満の場合はいかがでしょうか。

A2 (神野専門員)

ブランク値が「0」を下回る場合は、定量下限値を下回っているので、「ND」での対応が適切だと思います。そのため、差し引くとすれば、「0」を差し引くことにはなると思います。定量下限値未満でも同様になるかと思いますが、いずれも確認させていただきます。

Q3 当日質問②

検査方法において、通水した後の固相カラムについては、メタノールで溶出して、ある程度まで濃縮した後に、最後に溶媒で定容しますが、定容する溶媒はメタノールと水を 1:1 で混合したものとなっています。この溶出液はメタノールで、定容する溶媒は 1:1 のメタノールと水になっているのはどのような意図でしょうか。

A3 (神野専門員)

最終的な試料の組成と LC の組成が大きく異なってしまうと、注入時のピーク形状がかなり乱れることがあります。その時に、分岐異性体が混じって、その比率が高

いと、分離によって定量値が影響を受けるので、しっかり分離することが肝要です。そのため、LC の条件に近い組成になるようにということで、概ね1 : 1のメタノールと水の溶媒を使用することになっていると考えられます。

Q4 当日質問③

採水容器に採水するときに採水容器に満水になるまで採水してその全量を前処理することを推奨する文献を見かけますが、当センターの実務上、1Lの採水容器に満水にして、必要量である250mLを分取して前処理する場合があります。大きなサイズの容器から分取した場合と満水のまま前処理する場合で定量値に差が出るのでしょうか。

A4 (環境省)

通知法では、採取した水試料の全量を使用しない場合(試料容器から一部を分取して分析に供する場合)も想定されているため、問題はありません。

Q5 当日質問④

Q2の質問に関連しますが、LCMSMSの溶離液にアセトニトリルを使っている場合、アセトニトリルのみで定容してよいのでしょうか。

A5 神野先生回答

それぞれ精度が取れば大丈夫だと思います。アセトニトリルとメタノールでそれほどピーク形状が大きく乱れてしまうことはないと思いますが、もしもそういう傾向があるのであれば、アセトニトリルの方がよいかもしれません。

Q6 当日質問⑤

PFOS等について、報告下限値を保証できる範囲・条件が前提となりますが、検体の検水量をどの程度まで減らしても精度的な観点から問題がないのでしょうか。

A6 (神野専門員)

今回の精度管理調査の資料編P209やP227において、希釈試料の分取量を100~1000mLの間でいくつかに分けて解析されています。いずれも水準間に偏りや精度の違いは認められなかったとなっています。そのため、資料にある100mLまで減少させても十分に精度は担保できるのではないかと今回の結果からは言えると思います。

6 次期開催機関挨拶

福岡市保健環境研究所

課長 船越 吾朗 氏

7 閉会