

令和 7 年度環境測定分析統一精度管理調査 中国・四国ブロック会議 議事録

日時 令和 7 年 8 月 21 日（木）13:30-16:00

会場 山口グランドホテル 末広

（Webex併用）

1 開会 （司会進行 山口県環境保健センター）

2 開催の挨拶

山口県環境保健センター

環境省水・大気環境局環境管理課

所長 調 恒明 氏

課長補佐 福田 功 氏

3 令和 6 年度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 環境科学部

係長 梶 史生 氏

4 各共通試料の分析上の留意点等について

（1）共通試料 1 模擬排水試料（一般項目等）

東京薬科大学

客員教授 藤森 英治 氏

（2）共通試料 2 模擬水質試料（農薬）

国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部第三室

室長 小林 憲弘 氏

（3）共通試料 3 模擬大気試料（揮発性有機化合物）

（元）環境省環境調査研修所

主任教官 渡辺 靖二 氏

5 質疑応答

（1） 令和 6 年度統一精度管理調査結果について

Q1 当日質問①

全体的な話で今後の予定している試験項目がもしわかればご教示ください。

A1 （事務局）

令和 8 年から 5 年間はこれから決めますので、未定です。令和 7 年度について、説明してよろしいでしょうか。今年は、模擬排水中の BOD、COD、TOC を行いまして、模擬排ガス吸収液中の塩化水素、ふっ素化合物です。そして、もう 1 つは、ばいじん試料中の六価クロム、鉛、セレン、全クロムです。8 年度以降は未定でございますので、7 年分だけご説明させていただきました。

Q2 当日質問②

海外におけるこのような精度管理試験について、今回の環境省の精度管理で対象とされないものであっても、例えばご紹介とかしていただけないでしょうか。

A2 (環境省)

今答えを持ち合わせていません。あんまり大規模のものは聞いたことが無いように思います。ダイオキシンについては、海外の機関でそういった精度管理試験をやられているというのは存じ上げているのですが、他の項目についてはちょっと存じ上げません。(国際的な指針に関して、日本環境測定分析協会のホームページで紹介されていた画面を参考に共有)

(2) 共通試料 1 模擬排水試料 (一般項目等) について

Q1 当日質問①

カドミウムや鉛の測定の際なのですが、今回のようなカルシウムなど、マトリックスの影響を受けそうな試料を測定する際に、例えば希釈以外などの方法で何か測定精度を上げるような方法というのはあるのでしょうか。

A1 (藤森委員)

希釈以外ということになると、夾雑成分の分離・除去ということになるのですが、基本的には固相抽出や、溶媒抽出、そういった方法になります。この辺りは、アルカリ土類金属を除去して、重金属を濃縮するというのが、一般的な固相抽出や溶媒抽出の方法なので、そういった方法が挙げられると思います。

Q2 事前質問① 項目：鉛

ICP 質量分析法で使用した内標準元素について、「インジウム及びイットリウムでタリウムよりも平均値が有意に低くなった。」とあるが、インジウムとイットリウムが夾雑物の干渉により内部標準元素が高回収率になったのが要因でしょうか。そうであれば、何に起因するスペクトル干渉が生じたのか、教えていただきたい。(山口県環境保健センター)

A4 (越川委員、藤森委員)

内標準元素は、質量数(正確には m/z 比) および化学的性質が測定元素に近い元素が適していますので、インジウム、イットリウム、タリウムのうち、質量数が鉛に最も近いタリウムで最善の結果が出たと考えられます。ICP 質量分析法の感度は質量数によって異なります。チューニングを低質量、中質量、高質量の3つの元素で実施するのはそのためです。インジウムとイットリウムで値がずれた原因は、干渉というよりは、高質量(鉛やタリウム)における感度変化と、中質量(インジウムやイットリウム)における感度変化が異なっていたためと考えられます。

(藤森委員)

これは装置にもよるのですが、この中質量域と高質量域で、マトリックスの影響がかなり違う装置があります。具体的な名前はあげにくいのですが、よく購入されている装置のメーカーが割と中質量と高質量で、マトリックスの影響の受け方が違います。ですので、インジウムの方で減感しているのに、鉛まで減感しているというのはあり得えます。そうするとどうしても内標準をかけても、補正しきれない、低めに出るっていう傾向があって、そういったことがありますので、必ずその中質量の元素には中質量の内標準を使う、高質量のときには高質量のものを使う、そういうふうにしてもらわないと、内標準としてきちんと機能しないので注意をしてください。この質量分析計の特性にもよるのですが、汎用されているメーカーのものが、結構そういった傾向にあって特に気をつけていただければいいかと思います。

(3) 共通試料2 模擬水質試料（農薬）について

Q1 当日質問①

チオベンカルブについて、添加が 14ppb に対して分析の平均値が 12ppb 程度と少し低くなっているのですが、これはどう解釈したらよいのでしょうか。

A1 (小林委員)

私が思っているのはその回収率自体が 100%ではなく、ロスによる分もあるために、中央値、平均値としては若干低い値になったのではないかなというふうに思っています。

⇒ (広島県) 例えば固相抽出とか分析法としてそういうものだというふうにとらえた方がいいということでしょうか。

⇒ (小林委員) 分析方法として、そうですね。もちろん 100%になることが望ましいのですが、その固相抽出の過程で、ロスしている機関であったり、或いは内標準の補正なども使っていない機関もありましたので、そういった機関を含めた平均値としては、添加濃度とはまったく同じにはならなかった結果なのかなというふうに思います。

⇒ (広島県) シマジンとチオベンカルブではまた傾向が違ったりすると思うのですが、物質によって傾向が違ったりがあるのでしょうか。シマジンの方が添加に対する平均値が少し低いような気がするのですが、割合とかどうでしょうか。

⇒ (小林委員) 着目していなかったのですが、チオベンカルブの方が中央値の割合としては、若干低いというのは、この場ではっきりとしたデータを持ってないのですが、ちょっと回収率とかそういった影響があるのではないかなと思います。

Q2 事前質問②

シマジン、チオベンカルブの前処理の固相抽出カラムの脱水について、ひと続きの時間データと時間の長短による結果への影響があるのか教えてください。

A2（事務局）

一続きの時間データについて、こちらシマジンとチオベンカルブそれぞれお示しした通り、一番多かったのは、この水準ですと 30 分から 60 分の間です。室間 精度の違いに有意差は出ていませんでした。チオベンカルブについては、長いほうがいいようにも見えますが、はっきりとした有意差は出ていないので、長くやったほうがいいとは言いきれないと思います。脱水に関しましては、遠心分離を併せた方がはっきり良い結果が出ていますので、そちらをやっていただきたいと思います。

（小林委員）

回答の補足をさせていただきます。確かに時間だけで見ていくと差はないのですが、事務局からもお話があったように、遠心分離を組み合わせると良くなるということと、あと、これ使っているカラム或いは通気するガスの速度とか、流量によっても変わってきますので、純粹にこの結果だけを見て、時間を何分やればいいのかという結論は出せないのかなと思います。ただ、固相の乾燥をしっかりと行うというところが重要であるという点には変わりはないので、固相が乾燥できているかどうかというところを、先ほどの例でお話したのは、重量を測るってというような方法もありますし、あとは温度を計っている人もいます。もちろん毎回の試験で測るというよりは、事前の妥当性評価試験でしっかり乾燥できるような条件っていうのを作った上で、同じようにやるという意味なのですが、使っているカラム自体の形によっても全然違ってきますので、駒形の固相とか、シリンジ型の固相とか、充填剤の量とか断面積とか、そういうのでも変わってくるので、これは傾向としてとらえた上で、実際に使っている固相で、どういうふうにやれば乾燥できるかっていうの、最初に、決めてというか、設定していただく必要があると思います。

Q3 事前質問②

GC/MS 測定で、実試料よりも標準液の方がピークのテーリングが顕著になることが多く、このような場合、カラムやインサートの汚れよりもマトリックス効果による影響が大きいのではないかと考えますが、どのような対策が有効か教えていただきたい。

A3（木村委員、小林委員）

マトリックス効果はカラムやインサート等ラインの活性点での吸着や分解によっておこるため、カラムやインサートの汚れも原因となる。まずは適切なメンテナンスを行った上で測定するようにしていただきたい。その他の対策としてよく行うのは、実試料等夾雑成分が多い試料を先に打ち、標準溶液を測定する前に活性点をふさぐ（いわゆる起爆注入）、PEG 等をマトリックスとして添加する、内標準による補正を行う、濃度の濃い標準液から薄いものへ順に測定する（低濃度の方が影響が大きいので、高濃度標準液で活性点をふさぎ低濃度への影響を小さくする）などがある。

(小林委員)

マトリックス効果に対する対策として、回答資料には、環境調査研修所の木村先生がやられている方法を書いているのですが、まず、やはり一番重要なところとして、やはり吸着がしにくいような材質のインサートであるとか、そういう GC-MS のパーツを使用する必要があると思います。その上で、吸着点を、これは最初に標準液を何回か測定して、塞ぐ、新品だと吸着しやすい。非常に汚れてくるとまたちょっと違う悪影響も出てくるので、最初に、いくつか標準液を打って慣らしていくとか、あとはポリエチレングリコールを毎回試料マトリックス添加するというような方法もあります。私はポリエチレングリコールを使うと、逆に装置が汚れるので良くないという話もあって、ちょっと好みが分かれ、私は使わないのですが、やろうとしていることは同じだと思います。あとは内標準の補正もデータで補正できるのであれば、補正を行う。その場合は、吸着しやすいものであれば、物性が似ているようなもので内標準補正をすることが必要になります。そのほか、濃度の高い標準液から順番に打っていくというのは、私はちょっと気持ちが悪ような感じがしてやらないのですが、要するに吸着点を塞いでいくというような対策として、ここで挙げているようなものが参考になるのかなと思います。

(4) 共通試料 3 模擬大気試料（揮発性有機化合物）について

Q1 事前質問①

1,3-ブタジエンの測定において、ピークの重なりによる過大評価を避けるため、クロマトグラムの確認が必要であるとの記載があるが、現在定量イオンと確認イオンの比を確認するようにしているが、その他に留意すべき点があるでしょうか。

A2 (渡辺委員)

今の使用している大方の GC では、1,3-ブタジエンと、1-ブテンとか 2-ブテンとかの夾雑物とベースラインで分離することができないというふうに考えられます。なので、 $m/z54$ と $m/z53$ の比をとることをお勧めするのですがもう一つですね、1,3-ブタジエンがイオンとして持ってなくて、夾雑物の 1-ブテンとか 2-ブテンが、持っているイオンの $m/z56$ を一緒に測っていただいて、 $m/z56$ のピークが、もし 1,3-ブタジエンのみだったら、 $m/z56$ のところにピークがあるので、この $m/z56$ のところの縦軸の強度を見てもらうと、一番上の $m/z54$ に比べてかなり大きな値になっていますので、妨害としてたくさん入っているのですね。なので、 $m/z56$ がどれぐらいかぶっているかというのを見ていただく。この場合だと、かぶっているのはわかるのだけれども、オーバーラップしている部分のどこで垂直分割しますかと言っても、ちょっとこれでは、どこで分割したらいいかわからないですね。これで見ると、ピーク 3-1 とピーク 3-2 とピーク 3-3 で、3 本ピークが出ているはずなのですね。ピーク 3-2 が、おそらく 1,3-ブタジエンです。なので、もう少しピーク 3-3 はそんなに量としては多くないので、

ピーク 3-1 とピーク 3-2 がもう少し分かれる条件を、なかなか 30 度もしくは 35 度からの昇温ではなかなか難しいのだけれども、もう少し最初の保持時間を長く取るなどしていただいて、ここの分離をもう少し良くするという事で谷が見えるぐらいまで分けるというところを目指されたら、どうかなというふうに考えております。

Q2 事前質問②

分析に使用するカラムの種類ごとの室間精度 CV に有意差は見られたでしょうか。

A2 (事務局)

使用するカラムの種類ごとの室間精度に有意差はみられませんでした。こちらの表がその結果です。1,3-ブタジエンは詳細項目ではありませんので、分析条件の集計はしておりません。それで、1,3-ブタジエンと同時に測った他の物質の分析条件をここに示しております。AQUATIC1、AQUATIC2、DB-1、RTX-624 がありますが、室間精度に違いはありませんでした。

(渡辺委員)

今回の試料の場合はですね、夾雑物が入っていませんので、カラムによる差はあったとしても出ないので、当然の結果かなというふうに思います。

1,3-ブタジエンと夾雑物とを分けるためには、オーブンを冷やして、0℃から昇温する 0℃昇温 GC というのがありますけれども、ちょっとお金かかるのですが、冷却するために液体窒素を使いますので、それがあれば、分かれるのでその解析によると大体 2 割ぐらい過大評価しているのではないかなというふうに言われています。

他には、ここだけフォーカスして測って、他のものを測らなくていいというのであれば、私の経験だと SCOT カラム、今、皆さんすべて WCOT カラムだと思うのですが、サポートコーティッドオープンチューブラを使うと、分かります。

ただし、他のものが一緒に測れませんので、なかなか難しいかなというふうに思いまして、その後の発展については、あまりここ研究されてないということで、そんなに進展していないのではないかなということでした。

6. 意見交換等

Q1 (岡山県環境保健センター)

環境省にお伺いしたいのですが、今回の精度管理とやや外れるのですが、4 月に測定方法が改訂されたことについて、その際パブリックコメントがなされた中で、今後、宿題の形で検討というようなものがいろいろあったのですが、今後のスケジュール的なことを、差支えない範囲で教えていただけると助かります。

A1 (環境省)

今、担当から情報を得ていないので、今ここですぐお答えすることができないのですが、帰って調べた上で回答させていただいていいでしょうか。1 点だけ、今回 JIS の番

号が変わったというので、古い JIS 番号 0102 の廃止の話が今進んでおりますので、その辺もまた情報を流させてもらおうと思っています。

Q2（高知県衛生環境研究所）

農薬についてお聞きしたい。今回、農薬で当所は間違っただ量方法を内標準法で回答してしまったのですが、実際はサロゲート内標準法で、内標準を使って濃度を出してそのあとサロゲートで補正しているような形になるのですが、それ自体があまり一般的でないように今回思えて、皆さん、サロゲートは使うけど、回収率だけ確認して、内標準法で答えを出しているのかその辺りが、もし、結果でおわかりになるのであれば教えていただきたいのですが。

A2（事務局）

今、手元にデータを持ってないので、はっきりとしたことはお答えできないのですが、シマジンやチオベンカルブの d 体は今のところは使っている機関は多くないです。よって、サロゲート法で濃度補正している機関は、多くはないです。PAHs の d 体などを使って、それで注入量の補正をしているだけだと思います。

⇒（高知県）注入量の補正だけ。はいありがとうございます。シマジンだったら 7 機関ぐらいだったので、7 以上、実際は内標準法で回答しているところも、あまり d 体をサロゲートとしては添加しているかもしれないけど、その確認だけぐらいで、そこまではわからないというところでしょうか。

⇒（事務局）多分、使用しているというのも、本当に 7 機関ぐらいだと思います。ちなみに、貴県はシマジンとチオベンカルブはどのようなサロゲートを使用されているのですか。

⇒（高知県）シマジンが d12、チオベンカルブが d10 なのですが、両方原体から調製しており、結構毎年原体からの調製に苦労していたので、今一般的でないのかなというふうな印象を受けましたので、お聞きさせていただきました。

A2（補足 小林委員）

もちろんサロゲート内標準法で設定するのが一番、正確に測定できると思うのですが今おっしゃられた入手の困難さであるとか、そういったところで最初のフローを示した最後に内標準を添加しているやり方が一番多いのかなと思います。もちろんサロゲート法でやっていただければその方が、正確な結果が出ると思います。

我々も普段は、水道水の分析を行っているのですが、水道水も同じように、この最後定容のところで、定容の量は水道の通知でまた違うのですが、ここで水道だと PAHs のアントラセン、9-ブromoアントラセン、クリセンの d 体を最後に入れていて、我々もちょっとその方法でやっています。回収率の話で広島県からいただいた質問いただいた内容に関係するところで、ほぼ 100%或いは水道だとか 70%以上というガイドラ

インがあるので、70%を満たしていれば、この方法でも問題はないかと思うのですが、もちろん回収率低い農薬に対しては、サロゲート法で補正するのが有効だと思います。

⇒（高知県）わかりました。では、物質を選んで、サロゲートを入れたり、入れなかったりという考え方もありかなと。当所では、7種類ぐらいd体を入れているんです。

⇒（小林委員）そうですね。実際の試料中のマトリックスによって回収率が落ちたりということもありますので、最初にサロゲートとして入れるっていうのは一番いい方法だと思います。

⇒（高知県）わかりました。ありがとうございました。

7 次期開催機関挨拶

愛媛県立衛生環境研究所 環境研究課長 青木 紀子 氏

8 閉会