

(1) 公共用水域クロスチェックの測定結果について

松本 高次 松浦 元幹 山崎 八郎
光武 隆久 大窪かおり 高橋 秋彦

はじめに

公共用水域水質調査における佐賀県測定分については、従来から、測定計画に基づき県独自で行ってきたところですが、平成9年4月より、試料採取を含む測定については民間委託を実施しています。

そこで、データの信頼性の確保を目的として、当センターと民間検査機関Aとのクロスチェックを実施したので、その結果について報告する。

クロスチェックの概要

1. クロスチェック実施機関

佐賀県環境センター及び民間検査機関A

2. 実施機関

平成9年11月～平成10年3月

3. 分析試料及び項目

3-1 分析試料

①河川水

比較的汚濁されている地点・清浄な地点及び感潮域の河川等16地点。

②湖沼・海域水

県内の代表的湖沼及び海域の7地点。

3-2 分析項目

①生活環境項目

pH,DO,BOD,COD,SS,T-N,T-P

②健康項目

T-CN,Cd,Pb,Cr⁶⁺,As,T-Hg,PCB,トリクロロエチレン,四塩化炭素,ジクロロメタン,1,2-ジクロロエタン,1,1,1-トリクロロエタ

ン,1,1,2-トリクロロエタン,1,1-ジクロロエチレン,シス-1,2-ジクロロエチレン,1,3-ジクロロプロパン,チウラム,シマジン,チオベンカルブ,ベンゼン,セレン

③特殊・その他の項目

Cu,Zn,Fe,Mn,T-Cr,F,Cl⁻,陰イオン界面活性剤,Chl-a,NH₄-N,NO₂-N,NO₃-N,PO₄-P

4. 分析方法

平成9年度公共用水域水質測定計画の「測定方法一覧」に準ずる方法。

5. クロスチェック結果の検討会

各月毎のクロスチェック分析結果について、環境保全課・環境センター及び検査機関Aの担当者により6回の検討会を開催した。

①1回目検討結果(表-1)

・百貫橋、本庄橋のBOD(COD)の値が両検査機関で大幅に違うのは、SS分が多いため試料水分取方法が異なっているためと思われる、有明海浮泥の影響を受ける試料については、別途、検査方法マニュアルを作成すべきという意見がでた。

・検査機関AのBOD(COD)の値が環境センターに比べて全体的に低いので、BOD(COD)については12月及び1月にも、追加してクロスチェックを実施することになった。

②2回目検討結果(表2-1～2-2)

・BOD(COD)の検査結果については、11月同様検査機関Aの値が全体的に低かった。

・有明海のNO₃-Nの値において検査機関Aが1桁低い値となり、大幅に異なったため、1月のクロスチェック時に湖沼・海域の窒

素・リンの項目を追加して実施することになった。

③ 3回目検討結果 (表3-1~3-3)

- ・12月のNO₃-Nの値で、検査機関Aが大幅に低かった原因は、還元カラムの還元率低下に気づけなかったため、との報告があった。しかし、他の項目を含めて分析結果の信頼性を確保するために、検査機関A内部でのデータ管理、データチェック体制等をどのように整備していったらよいのか、検査機関Aにおいて早急に検討することになった。
- ・Chl-aの値において全体的に検査機関Aが低いので、1月のクロスチェックに追加実施することになった。

④ 4回目検討結果 (表4)

- ・pHについては、北山ダムサイトでの結果に双方0.7の違いがあり、前回までもpHについては差が見られたので、環境センターにおいて、双方所有の機器を使用してpHを測定することになった。
- ・PO₄-Pについては、双方で測定波長が異なっていることが判明したため、2月に再度クロスチェックを実施することになった。
- ・CODについては、双方に若干差があったため、2月に再度クロスチェックを実施することになった。
- ・Chl-aについては双方に差はみられなかった。
- ・健康・特殊項目については、Znを除いて全項目において、双方の機関とも検出限界値未満であった。
- ・BODについては、双方で若干異なっているため、測定法の違い(滴定法と電極法)によるものかどうかの検討を検査機関Aにおいて実施することとなった。

⑤ 5回目検討結果 (表5)

- ・pHについては、双方の結果に差は見られなかった。
- ・PO₄-Pについては、双方の結果に差は見られなかった。

・BODについては、滴定法と電極法の結果に差は見られなかった。

・CODについては、双方の結果に大差は見られないものの、硝酸銀法と硫酸銀とで若干の違いが見られると共にバラツキが見られるため、3月に硝酸銀法と硫酸銀法の比較検討を双方で実施することになった。

⑥ 6回目検討結果 (分析結果表-6)

- ・双方の結果に若干の差が見られた。
- ・硫酸銀粉末のほうがブランク値が高くなった。しかし、硫酸銀の方が終点が見やすい。
- ・検水50mlは100mlに比べバラツキが大きいことがわかった。

まとめ

今回の2分析機関間のみクロスチェックであり、しかも、濃度未知の測定試料を使用したため、どちらの機関が真の値に近いのか不明であり、値の評価はできなかった。

しかし、同一の試験方法を用いても値が一致しないことが多かったため、双方の操作上の不備な点を互いに改善するために役立つと思われる。

今回のクロスチェックで次のことがわかった。

1) 生活環境項目

BOD(COD)においては、比較的きれいな試料の場合に値が異なることが多いが、その明確な原因はつかめなかったため、さらに数多くの試料でのクロスチェックが必要と思われる。

さらに、濃度既知の物質を添加しての共通試料でのクロスチェックも必要と考えられる。

また、浮泥を含む感潮域河川水質測定方法は統一・整備する必要があると思われる。

2) 健康・特殊, その他の項目

重金属, VOC及び農薬等の検出されることが少ない試料でのクロスチェックは評価することが難しいため、標準物質添加を行った共通試料でのクロスチェックを実施する必要がある。

公共用水域での水質調査は、県のみならず国、市町村においても実施されており、その分析機関とのクロスチェックも必要と考えられる。

表1 クロスチェック分析結果 (11月実施分)

測定地点名	採取日		pH	DO	COD		BOD	SS	塩素イオン
					酸性法	アルカリ法			
神野上水取水	H9.11.1	環境センター	6.9	11	2.2	-	1.8	3	-
		A	7.7	11	1.8	-	1.4	3	-
長松橋	H9.11.1	環境センター	6.9	9.1	5.3	-	5.4	4	-
		A	7.3	9.3	5.1	-	4.2	5	-
六間橋	H9.11.1	環境センター	7.2	9.9	14	-	11	50	-
		A	7.5	9.9	14	-	12	48	-
本庄橋	H9.11.1	環境センター	7.4	7.3	*13	-	*2.9	1500	-
		A	7.3	7.3	29	-	4.4	1000	-
有明海A-1	H9.11.1	環境センター	8.7	7.3	3.2	-	-	7	17000
		A	8.2	8.6	2.3	-	-	6	17000
有明海B-1	H9.11.1	環境センター	8.3	7.5	-	1.3	-	30	16000
		A	7.8	7.6	-	1.5	-	30	17000
協和橋	H9.11.5	環境センター	7.1	10	1.5	-	0.9	2	-
		A	7.3	10	1.3	-	<0.5	3	-
北山ダムサイ	H9.11.6	環境センター	8.0	11	3.2	-	-	4	-
		A	7.8	11	2.5	-	-	5	-
百貫橋	H9.11.11	環境センター	7.4	4.6	*10	-	*1.5	16000	-
		A	7.2	4.7	*11	-	10	19000	-

*: 30分間静置後上澄み液の分析結果 単位: mg/l

表2 クロスチェック分析結果 (12月実施分)

採水日	測定地点名		pH	BOD	COD
12/1	神野上水取水口	環境センター	7.0	0.7	
		A	7.4	<0.5	
12/1	協和橋	環境センター	7.0	0.7	
		A	7.2	<0.5	
12/1	念仏橋	環境センター	6.8	0.8	
		A	6.9	0.8	
12/1	広円橋	環境センター	7.0	0.9	
		A	7.1	0.6	
12/1	有明海A-1	環境センター	8.1		2.4
		A	8.0		2.7
12/1	有明海A-2	環境センター	8.2		2.7
		A	7.9		2.5
12/1	有明海A-3	環境センター	8.2		1.5
		A	8.0		1.5
12/3	北山ダムサイト	環境センター	6.9		2.3
		A	7.3		2.1
12/3	北山ダム中央	環境センター	6.9		2.7
		A	7.2		2.5
12/10	中牟田頭首工	環境センター	7.5	0.6	
		A	7.5	<0.5	

単位: mg/l

表2-2 クロスチェック分析結果 (12月実施分)

採水日	測定地点名	T-N	T-P	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	PO ₄ -P	Cd	Pb	Cr ⁶⁺	As	Hg	CN	Chl-a	界面活性剤
12/1	環境センター 神野上水取水口 A	0.67	0.033												
12/1	環境センター 協和橋 A	0.75	0.033												
12/1	環境センター 長松橋 A	2.1	0.11												
12/1	環境センター 六間橋 A	1.8	0.13												
12/1	環境センター 六間橋 A	2.2	0.081												
12/1	環境センター 本庄橋 A	2.1	0.12												
12/1	環境センター 本庄橋 A	4.3	1.2												
12/1	環境センター A	3.0	1.5												
12/1	環境センター 有明海A-1 A	0.65	0.078	0.043	0.062	0.28	0.060							3.8	
12/1	環境センター 有明海B-1 A	0.64	0.071	0.043	0.059	*1 0.038	0.046							1.5	
12/1	環境センター 有明海B-1 A	0.85	0.11	0.12	0.05	0.380	0.082								
12/1	環境センター 有明海B-1 A	0.79	0.10	0.026	0.041	*2 0.094	0.066								
12/1	環境センター 佐賀江大橋 A							ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.15
12/1	環境センター 新郷橋 A							ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.06
12/1	環境センター 新郷橋 A														0.02
12/3	環境センター 北山ダムサイト A	0.57	0.020	0.038	0.005	0.34	0.009							6.7	
12/3	環境センター 北山ダムサイト A	0.47	0.020	0.033	0.003	0.34	0.002							1.6	
12/9	環境センター 百貫橋 A	4.3	0.77												
12/9	環境センター 百貫橋 A	3.5	0.34												
12/9	環境センター 長崎線下 A							ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
12/9	環境センター 長崎線下 A							ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
報告日	報告下限値	0.006	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.005	0.02	0.005	0.0005	0.1	0.1	0.02

単位: mg/l (但しchl-aはmg/m³)

○12月26日訂正
*1 0.038→0.23
*2 0.094→0.32

表2 クロスチェック分析結果 (1月実施分)

測定地点名	飯田橋	切通橋	神野上水 取水口	協和橋	又川井堰	塩田橋上井堰	有明海B-2	有明海C	長崎線下
採水日	1月7日	1月7日	1月7日	1月7日	1月12日	1月13日	1月12日	1月12日	1月12日
ジクロロメタン 環境センター A			<0.002 <0.002	<0.002 <0.002					
四塩化炭素 環境センター A			<0.0002 <0.0002	<0.0002 <0.0002					
1,2-ジクロロエタン 環境センター A			<0.0004 <0.0004	<0.0004 <0.0004					
1,1-ジクロロエチレン 環境センター A			<0.002 <0.002	<0.002 <0.002					
シス1,2-ジクロロエチレン 環境センター A			<0.004 <0.004	<0.004 <0.004					
1,1,1-トリクロロエタン 環境センター A			<0.1 <0.1	<0.1 <0.1					
1,1,2-トリクロロエタン 環境センター A			<0.0006 <0.0006	<0.0006 <0.0006					
トリクロロエチレン 環境センター A			<0.003 <0.003	<0.003 <0.003					
テトラクロロエチレン 環境センター A			<0.001 <0.001	<0.001 <0.001					
1,3-ジクロロプロペン 環境センター A			<0.0002 <0.0002	<0.0002 <0.0002					
チウラム 環境センター A					<0.0006 <0.0006	<0.0006 <0.0006			
シマジン 環境センター A					<0.0003 <0.0003	<0.0003 <0.0003			
チオベンカルブ 環境センター A					<0.002 <0.002	<0.002 <0.002			
ベンゼン 環境センター A			<0.001 <0.001	<0.001 <0.001					
セレン 環境センター A	<0.002 <0.002	<0.002 <0.002							
P C B 環境センター A							<0.0005 <0.0005	<0.0005 <0.0005	
水銀 環境センター A									<0.0005 <0.0005
銅 環境センター A	<0.01 <0.01	<0.01 <0.01							
亜鉛 環境センター A	<0.01 0.01	<0.01 <0.01							
鉄 環境センター A	<0.3 <0.3	<0.3 <0.3							
マンガン 環境センター A	<0.2 <0.2	<0.2 <0.2							
総クロム 環境センター A	<0.05 <0.05	<0.05 <0.05							
フッ素 環境センター A	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1							
塩化イオン 環境センター A	26 23	67 66							

表3-2 クロスチェック分析結果(1月実施分)

測定地点名	神野上水取水口	協和橋	念仏橋	広円橋	中牟田頭首工	有明海A-1	有明海A-2	有明海A-3	有明海B-1	北山ダムサイト	北山ダム中央
採水日	1月7日	1月7日	1月7日	1月7日	1月13日	1月12日	1月12日	1月12日	1月12日	1月13日	1月13日
pH	7.8	7.1	6.7	7.2	7.2	8.1	8.1	8.2		6.9	7.0
COD	7.7	7.2	7.0	7.2	7.4	8.0	8.0	8.0		7.8	7.2
BOD	1.6	0.9	1.2	0.8	0.6	2.0	2.4	1.4		2.6	2.3
T-N	0.8	0.7	<0.5	0.5	<0.5	1.6	1.6	1.3		2.0	1.9
T-P						0.62	0.77	0.45	1.0		
NH ₄ -N						0.59	0.77	0.50	1.1		
NO ₂ -N						0.075	0.084	0.063	0.13		
NO ₃ -N						0.075	0.095	0.060	0.14		
PO ₄ -P						0.014	0.055	0.009	0.065		
Chl-a						0.024	0.082	0.005	0.070		
						0.010	0.010	0.009	0.010		
						0.009	0.009	0.009	0.010		
						0.31	0.44	0.24	0.61		
						0.30	0.44	0.28	0.81		
						0.057	0.066	0.051	0.083		
						0.042	0.052	0.037	0.067		
						2.6				12	9.0
						2.2				11	

表3-1 クロロフィルル a チェックテスト1結果 (A)

(環境センター)

試料	ろ過量	抽出量	Chl-a
No.1	1 L	10ml	0.780
No.1	1 L	10ml	0.780
No.1	1 L	10ml	0.660
No.2	1 L	10ml	1.450
No.2	1 L	10ml	1.560
No.2	1 L	10ml	1.550
No.3	1 L	10ml	3.020
No.3	1 L	10ml	3.130
No.3	1 L	10ml	3.130

単位: mg/m³

試料	ろ過量	抽出量	Chl-a
No.1	1 L	10ml	0.784
No.1	1 L	10ml	0.784
No.1	1 L	10ml	0.784
No.2	1 L	10ml	1.554
No.2	1 L	10ml	1.554
No.2	1 L	10ml	1.554
No.3	1 L	10ml	3.123
No.3	1 L	10ml	3.123
No.3	1 L	10ml	3.123

単位: mg/m³

* チェックテスト

Chl-a標準液を使用して、1 mg/m³、2 mg/m³、4 mg/m³の標準列を作り、各々3回ずつ測定する

表4 クロスチェック分析結果 (2月実施分)

測定地点名		有明海A-1	有明海A-2	有明海A-3	
採水日		2月12日	2月12日	2月12日	
pH	環境センター	8.2	8.2	8.2	
	A	8.1	8.1	8.1	
PO ₄ -P (710nm)	環境センター	0.049	0.050	0.045	
	A	0.041	0.040	0.032	
PO ₄ -P (885nm)	環境センター	0.045	0.044	0.042	
	A	0.037	0.036	0.030	
COD	検水50ml, 硝酸銀5g	環境センター	1.2	2.2	1.4
	検水50ml, 硝酸銀5g	A	1.6	1.9	1.1
	検水100ml, 硝酸銀10g	環境センター	1.7	2.6	1.3
	検水100ml, 硝酸銀10g	A	1.6	1.8	1.4
	検水50ml, 硝酸銀5g	環境センター	2.2	1.6	1.3
	検水50ml, 硝酸銀20%25ml	A	2.2	2.5	1.7
	検水100ml, 硝酸銀10g	環境センター	2.2	1.4	1.6
	検水100ml, 硝酸銀50%20ml	A	2.0	2.2	1.4

*1 環境センター PO₄-P (710nm) はNP自動分析計, 885nmは10mmセル法

表5 クロスチェック分析結果 (3月実施分)

測定地点名	採水日		検水100ml 硝酸銀50%20ml	検水50ml 硝酸銀20%25ml	検水50ml 硝酸銀5g	検水50ml 硝酸銀5g	検水100ml 硝酸銀10g	検水100ml 硝酸銀10g
A-1	3月12日	環境センター	4.1	3.8	3.4	4.0	3.3	3.8
		A	2.8	※1 2.8			2.8	
A-2	3月12日	環境センター	5.5	4.9	5.0	5.2	3.9	4.5
		A	3.1	※2 3.1			3.4	
A-3	3月12日	環境センター	3.1	2.4	2.0	3.0	2.0	2.5
		A	2.5	※3 2.3			2.2	
C	3月12日	環境センター	6.5	6.2	5.8	6.2	5.5	5.9
		A	4.2	※4 4.2			3.7	

単位: mg/l