

日時 令和4年7月15日（金）13:30-15:30

会場 環境省

Web会議室（Webex）

1 開会 (司会進行 秋田県健康環境センター)

2 開催の挨拶

秋田県健康環境センター

所長 佐藤 和彦 氏

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室

室長 鈴木 延昌 氏

3 令和3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) 模擬排水試料（一般項目等）

(元) 一般財団法人日本環境衛生センター

西尾 高好 氏

(2) 模擬水質試料（ノニルフェノール等）

(元) 環境省環境調査研修所

主任教官 渡辺 靖二 氏

(3) 模擬大気試料（模擬PM2.5粒子）（無機元素）

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

5 質疑応答

(1) 模擬排水試料（一般項目等）について

Q1 事前質問①

銀塩の添加量を決める予備試験として、具体的にどのような試験が考えられるか、ご教示いただきたい。

A1（西尾専門員）

銀塩の添加量としては、塩化物イオンの当量まで必要な銀塩の量を求め、その当量よりも多い量を加えます(例えば、硝酸銀溶液（200 g/L）では5 mL過剰に加えます)。そのための予備試験の方法としては、例えば硝酸銀溶液では試料に滴加して、塩化銀の生成状態から当量を定性的に判断するのが簡便です。硫酸銀でも、試料に粉末を少しずつ滴加して硝酸銀溶液と同様に行えます。

銀塩の添加量が当量になると、生成される塩化銀が凝集します。この塩化銀の生成

状態から銀塩の添加量の当量を定性的に判断できるため参考としていただきたいと思います。

今回の試料では、塩化物イオンがほとんど含まれていないため、当量までの硝酸銀溶液の必要量は微量であり、結果的には、例えば硝酸銀溶液（200 g/L）では5 mL 添加でよいと考えられます。

なお、試料中の塩化物イオンを定量することにより当量を算出できますが、煩雑であり、現実的ではないと考えられます。

Q2 事前質問②

「JIS K 0102 34.1 ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法」におけるカルシウムを多量に含む排水試料の測定について、半導体製造業など、ふっ化水素を使用する事業所の排水処理では、石灰乳が使用される。このようなカルシウムを多量に含む排水試料では、前処理の濃縮工程で結晶（フッ化カルシウム）が析出し、ふっ素の回収率が低下する。JISにはこのような場合の対処方法について記載がないことから、今後の対応の参考として、カルシウムを多量に含む水質試料の適切な測定方法についてご教授いただきたい。

A2（秀平専門員）

カルシウムなどアルカリ土類金属が含まれる試料のふっ素分析においては、試料の濃縮時に10 %EDTA 溶液 10mL を添加することで、妨害が除去できるとの報告があります。（出典：広島市衛生研究所年報第21号（2002））

実施に当たっては、事前に添加回収試験を行うようにしてください。

Q3 事前質問③

連続流れ分析法でふっ素の測定を行う際、時間経過でベースラインが徐々に減少する現象が起き、検体数が多い時など難儀している。対応策として何か有効な手法があればご教示願う。

A3（西尾専門員）

CFAの装置メーカーのニュース中にベースラインの乱れ原因と対策の説明があり、その内容を主として示しますので、参考としてください。

- ・ベースラインの乱れにはノイズ、ドリフト、シフトがあります。質問では「時間経過でベースラインが徐々に減少する現象」であることから、乱れはドリフトに該当すると考えられます。なお、いずれの乱れであっても、原因と対策は概略同じであり、次のようになります。
- ・まず、電気回路系の不具合であるか、流路の汚染や試薬の不具合であるかを見極めます。その方法としては、ポンプを停止して注射器でフローセル内を純水で満たし、乱れが回復しなければ、電気回路系の不具合であると判断できます。逆に

安定すれば、流路に何らかの異常が見られるということになります。

- ・電気回路系の不具合であれば、通常、専門家による修理等が必要と考えられます（メーカー等への依頼となります）。
- ・流路の汚染や試薬の不具合としては、乱れの状況とともにフローセルの劣化又は汚れ、ポンプチューブの劣化、試薬やボトルの汚染等が考えられます。これらの対策としては、部品・消耗品の交換、汚染か所の洗浄、試薬の調製等となります（これらは、交換用の消耗品の保存等を含めて、日常の点検や定期的な点検で対処可能なことが多いと思われます）。

Q4 事前質問④

BOD について、前年度の調査と同じく、植種液として市販の植種菌製剤を用いた場合は低値となる結果でしたが、河川水や下水を植種液として適切に維持していくことが現実的に難しいです。河川水や下水を使用して平均値付近の結果を提出した機関の、植種液の入手から維持、使用前の活性度の確認といった一連の流れの具体例を示していただけると大変助かります。

A4（西尾専門員）

質問内容に沿って示しますが、全体的には報告書「本編」の 47～52 ページを参照してください。

・河川水や下水では、適切な BOD 濃度のものを採取できれば、植種液として維持することは難しくないと考えられます。と考えられます。植種液は冷所保存し、植種希釈水は必要時に調製するのがよいと考えられます。

・調査結果からは「植種希釈水の BOD 濃度が 0.6～1 mg/L」及び「標準希釈水の活性度 (210～230 mg/L)」のふたつが重要であり、どちらもこの規定濃度よりも低いとよくない傾向でした。

・河川水や下水を植種液として使用する方法としては、参加機関の報告内容では詳細になっていませんが、その流れは「採取する」→「BOD 濃度を測定する」→「希釈水で希釈して植種希釈水を調製する（適切な BOD 濃度 0.6～1 mg/L になるように植種液を希釈水で希釈する）」→「植種希釈水を用いて混合標準液を測定して活性度を確認する（210～230 mg/L であることを確認する）」のようになる。

Q5 事前質問⑤

植種液として河川水や下水を用いた場合でも、硝化抑制の有無で結果に大きな違いが見られませんが、この解釈について教えて頂きたい。

A5（西尾専門員）

質問のように市販品以外（河川水や下水）を使用した場合でも、調査結果では硝化抑制の有無で結果に大きな違いがみられず、ATU-BOD 測定での硝化抑制が十分で

ない及びBOD測定での酸化（特に硝化）が十分でない等が考えられます。これは、植種液として河川水や下水中に含まれている好気性微生物の種類や量が適切でない結果も含まれていたことが考えられますが、推定の域を超えません（植種液中の微生物の種類や量の適切性を調べるのは難しいと思われます）。

参考として申し上げますと、「BODの平均値」から「ATU-BODの平均値」を引いた値は6 mg/Lと小さい値であり（報告書「本編」の52ページの表2-2-1-2(6)を参照）、個々のデータではBODよりもATU-BODが大きい値もみられます。このように逆になる原因としては、硝化抑制がほとんど無効な操作となっている、硝化抑制剤（溶液）が影響している（例えば汚染されている）等が考えられます。

Q6 当日質問①

BOD分析試料のうち、一部のレンズ研磨業者及び精密機器製造業者の排水で、臭いがほとんどなくSSが非常に低いにも関わらず、BOD測定値が基準値以上（100 mg/L～150 mg/L程度）と高いものがある。この要因として考えられることについて知見があれば、ご教示いただきたい。

A6（西尾専門員）

レンズ研磨や精密機器製造にはきれいな水を使用していると考えられるため、有機物すなわち事業場で使用している薬剤等が要因として考えられる。事業場で使用している薬剤等がわからないため、明確な物質は答えられない。現場で、製造工程について聴き取り調査されるとよいと思う。

（別機関より）

当所でも同様の事例があった。レンズ研磨施設において、洗浄工程でアルコール洗浄剤（イソプロピルアルコール）を使用し、排水にそのまま流しており、イソプロピルアルコールがBOD測定値に影響したと推察された。アルコール洗浄剤を疑うとよいと思われる。

（2）模擬水質試料（ノニルフェノール等）について

Q1 事前質問①

ノニルフェノールのピークの重なりと対処（分析結果報告書【7】6/10）について、各機関の対処状況を教えていただきたい。

A1（日本環境衛生センター）

ピークに重なりがあった場合は、約60～82%の回答でピークの垂直分割を行い、約13～23%の回答でピークの谷を結んでベースラインとしていました。一本のピークとした回答は0～19%と多くありませんでした。

Q2 事前質問②

LAS について、送付された検体を前処理（希釈、固相抽出）せずに測定した場合と、前処理をして測定した場合とで結果に差はなかったが、Z 値が全体的に負の値になりました。波形の切り方に要因があると考えています。ODS カラムを使用した場合の波形の切り方の基準などがあればご教授頂きたいです。また、他に考えられる要因（分析カラムの種類、標準液のメーカーなど）があったら教えて頂きたい。

A2（岩村専門員）

クロマトグラムを拝見しないと何とも言えませんが、ピークの波形処理については、環境庁告示 59 号付表 12 の別図クロマトグラムをご確認ください。

その他精確度に影響を及ぼす要因として、ブランクレベルの低減化、LC カラム充填剤の種類や粒径等があります。詳しくは報告書本編 p88～91（b）要因別の解析・結果評価の概要（LAS 及び LAS 同族体(C10-LAS～C13-LAS)）を参照してください。

(3) 模擬大気試料（模擬 PM2.5 粒子）（無機元素）について

Q1 事前質問①

今回の共通試料の分取量（実施要領では 50mg 程度と記載されていた。）では、通常の PM2.5 の試料前処理（分解）条件で処理したものの残渣が生じる等、いつもの分析測定と異なる状況がみられ、十分に分解できていなかったのではとの反省がある。このような場合に、必要な工夫のポイントをご教示願いたい。

A1（藤森専門員）

PM2.5 の分解条件で指定されている試薬の量は、大過剰であり、50 mg の固体試料を分解することを想定しても過剰な量であると考えられます。

粉体試料を分取する際には、成分の偏在を防止するために事前に軽く振り混ぜてください。次に秤取の際の静電気の影響を防止するために、天秤や分解容器の静電気除去装置の使用が推奨されます。分解に使用する酸は、試料や目的成分によって適切に選択し（有機物を含むか、ケイ酸塩を含むか、難分解性酸化物を含むかなど）、加熱温度や加熱時間等も試料ごとに最適化する必要があります。分解条件については、文献やメーカー等の技術資料を参照してください。

Q2 事前質問②

日常的な分析精度の管理・向上のため、内部精度管理及び外部精度管理として取り組まれている有効事例についてご教示願いたい。また、精度管理に活用可能な濃度既知試料資材等について、併せて紹介願いたい。

A2（越川専門員）

日常的な分析精度の管理については、「大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」の「無機元素測定法 第2版（2019年5月）」の「8. 精度管理」に基本的

な方法が記載されております。精度管理に活用可能な濃度既知試料について、「8.6 条件の検討及び測定値の信頼性の確認」に、PM2.5 に相当するものとして、NIST SRM1648a、NIST SRM2783、NIES CRM No. 8、NIES CRM No. 28、AIST NMIJ CRM 7308-a が挙げられていますが、現在入手可能であるのは NIES CRM No. 28 だけのようです。

PM2.5 ではありませんが、似た組成をもち入手可能なものに、土壌試料（例えば NIES CRM No. 30（黄砂）、JSAC0411（土壌））や石炭灰（JSAC0521, JSAC0522）があります。

6 閉会