

日時 令和4年7月29日（金）13:30-15:30

会場 環境省

Web会議室（Webex）

1 開会 (司会進行 石川県保健環境センター)

2 開催の挨拶

石川県保健環境センター

次長 橋場 久雄 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）

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) 模擬大気試料（模擬PM2.5粒子）（無機元素）

国立研究開発法人産業技術総合研究所 環境創生研究部門

上級主任研究員 中里 哲也 氏

5 質疑応答

(1) 模擬排水試料（一般項目等）

Q1 事前質問①

ATU-BOD と BOD に大きな違いがなかったことについて、模擬排水試料は、硝化菌が存在していた場合に、硝化されることを予め確認していたのか教えていただきたい。また、調査結果（本編）p55「糖類・有機窒素化合物・無機窒素化合物を含む複雑な試料であり、各物質の BOD への寄与（酸化率）ははっきりとわからなかった」とあるが、全国統一調査の結果のみから各物質の BOD への寄与（酸化率）を導出することは困難と考えられる。BOD 操作の前後において各物質の濃度を測定するなどの分析で、把握可能と考えられるが、この様な追加の調査は行わないのか教えていただきたい。

A1（日本環境衛生センター）

日本環境衛生センターにおいて下水処理場の曝気槽の水を使用して今回の共通試料1-1のBODを測定したところ、ATU-BODの値はBODに比べて1割程度低値となりました。一方で、河川水等を植種とした際には、下水処理場の曝気槽の水と異なり、測定結果に差が無い結果となりました。今後行うBOD調査の内容については、今回のご意見も含めて様々な観点から詳細な調査方法の検討を行います。

Q2 事前質問②

植種液に市販品を用いると、市販品以外（河川水等）よりBOD値が低くなることわかっている。市販品の適用について、今後、公定法の改定などの対応は考えているか教えていただきたい。

A2（環境省）

公定法の改正に関しましては、これまでの知見及び最新の情報を踏まえて検討中です。なお、市販品の使用に当たっては、環境基準、排水基準におけるBODには硝化によるBOD（N-BOD）が含まれること及びJIS K 0102 21の記載内容を十分踏まえた上、個々の試料の性状に合わせてご判断ください。

Q3 当日質問①

事前質問①において、ATU-BODの値はBODに比べて1割程度低値となりましたとあるが、これは硝化の影響があったと考えてよろしいか。

A3（日本環境衛生センター）

そのように考えている。曝気槽の水というのは、硝化菌が多くあるので、硝化抑制してない場合は高く出て、硝化抑制した場合に差が出たのではないかと考えている。

Q4 当日質問②

事前質問①において、河川水を用いると硝化菌がいないから硝化作用がなかったと考えればよろしいか。

A4（日本環境衛生センター）

そのように考えている。

（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

LASの分析において、ブランク対策に苦慮している。器具類は事前にメタノール洗浄、ブランク用と試料用で区別する等行っているが、なかなかブランク値の低減につながらない。当所では、試料の保存容器にポリ瓶を用いているが、そのことがブランク検出の原因となり得るのかご教示願いたい（ポリ瓶は、ガラス瓶に比べてLASのコ

ンタミがあった場合に吸着し、洗浄しても残存しやすい等。) また、検査時に用いる手袋の材質について、LAS を含む可能性のあるものがあれば（出来れば製品名を挙げて）ご教示願いたい。

A1（小林専門員）

器具をブランク用と試料用で区別しても、ブランク用の器具からLASが高濃度で検出されるということでしょうか？コンタミの要因と考えられる器具・操作を一つずつ変更して、要因を特定することが必要と思います。

なお、器具をブランク用と試料用で区別することは、本来のブランクの評価方法として適切ではありません。試料用の器具でブランク値を評価して下さい。

保存容器がガラスとポリ瓶でブランク値が異なるという知見はありませんが、使用している製品に問題があるかも知れないので、他の容器を用いてブランク確認をされてはどうでしょうか？

また、今回の調査で、ポリエチレン製手袋を使用、あるいは手袋を使用しない方がニトリル製あるいはラテックス製の手袋を用いるよりも平均値が低い結果となり、実験手袋の材質によって汚染を受けている可能性が考えられましたが、特定の製品を推奨することは控えさせていただきます。現在使用されている手袋に不安がありましたら、他のメーカーのものを購入して試されてはいかがでしょうか？

（渡辺専門員）

LAS の水中存在形態は、9割以上溶存体であるという報告があります。容器がガラス製であるか樹脂製であるかによる容器への吸着による試料濃度への影響は小さいと思われます。さらに前に入れておいた試料由来の溶出の影響はさらに小さいと推測されます。容器由来のコンタミを回避する上でキーになるのは、試料容器を洗剤で洗浄しないで、精製水とメタノール又はアセトンで洗浄することです。

実験手袋については、十分な数の試験を行っていないので製品名を上げることができませんが、手袋の材質については本試験においてラテックス、ニトリルゴム、ポリエチレンで比較しているので参考にしてください。

Q2 事前質問②

LAS について、汚染防止について、どのような工夫をされているか知見を知りたい。

A2（渡辺専門員）

使用器具の洗浄や、実験中のコンタミに気を付けることが重要と思います。詳細は今回の調査結果の要因別の解析をご参考にして頂きたいと思います。

ガラス器具の洗浄方法、固相の洗浄方法、LC 溶離液の品質、リテンションギャップカラムを使用する方法でブランク低減効果が報告されています。

Q3 事前質問③

LASについて、内部標準の回収率が低い場合など絶対検量線法により定量した場合と、内部標準法とで結果が乖離している場合でも、内部標準法を採用する方が望ましいか？

A3 (渡辺専門員)

内部標準液を添加するタイミングは、試料抽出液を乾固させた後です。したがって、内部標準の回収率が問題になることは通常ありません。もし、質問がこうして添加した内部標準と標準液に添加した内部標準のLC/MS/MS応答値の比を回収率とし、両者の違いが大きい場合にどうすればよいかということであれば、違いの原因を特定し解消する必要があると考えます。

例えば、原因として添加量の再現性に問題がないか、試料マトリックスによってC8-LASのイオン化抑制が起きていないか、が考えられます。なお、後者に関して本調査の配布試料にはマトリックスを添加してないので原因とは考えにくいと言えます。

Q4 当日質問①

事前質問③において、試料については特にマトリックスはなかったがMDLと一緒に測る時にマトリックスにおいてイオン化抑制等がおきて絶対検量線との内部標準法と回収率が違うということがあった。実際のサンプルでマトリックスが多い場合、結果が乖離してしまう場合があるかもしれないが、どのようにするのがよいか。

A4 (小林専門員)

質問のようなことは実際に起こることで、内部標準としてC8-LASがあまり良くないのではないかという懸念をもたれているということでしょうか。絶対検量線法の方が良いのではと思われているかもしれないが、来年、LASのLC/MS/MS法が厚労省の告示に掲載される予定で、その時にC8-LASが良くないということで、告示には掲載しないことにしている。内部標準として代わりに13CのLASを使う、C12-LAS両方使った方が補正としては効果が大きいので、厚労省としてはそちらの方を推奨するという事になりそうである。別の13CのLASが使われてはいかがでしょうか。

Q5 当日質問②

ノニルフェノールについて、GC/FIDで組成比を求めるということだがGC/MS/MSで組成比を求められている方はいるか。

A5 (小林専門員)

MS/MSの方で求めている方はいないかということだが、ノニルフェノールの組成比を選択性のないGC/FIDで各成分の構成量を求めることと、GC/MSもしくはGC/MS/MSでフラグメントとして検出される強度比が違うということがあるので

GC/FID で出てくるピークの大きさと GC/MS もしくは GC/MS/MS で出てくる開裂されたフラグメントのピークの大きさの強度を補正するということが組成比をきちんと測定したうえで定量するのが精度管理のポイントと説明があった内容である。GC/MS/MS だけで組成比を測定するという事は、考え方として発想が違うということになる。GC/MS/MS のみで組成比を求められている方はいないと考えられる。

(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

試料を分解する際に、完全に分解できたかどうか判断する目安がありましたらご教示ください。分解液が透明にならず、黒い沈殿が見られることがありましたが、この場合は分解が不十分ということでしょうか。

A1 (越川専門員)

完全に分解できたかどうか判断する目安について：

試料が完全に分解できたかを判断する簡便な目安はないと思います。ある分解法が有効かどうかを確認するためには、試料と同じ手順で濃度既知の標準試料を分解し、その回収率を確認します。

黒い沈殿について：

大気粉塵試料の場合、ブラックカーボン (無機炭素) が多い試料では、分解温度が十分高くない場合に分解不十分で黒い微粉が残る場合があります。

分解温度が高くない原因の一つとして、マイクロ波加熱分解装置の分解容器のメンテナンスが不十分である可能性があります。

Q2 当日質問①

試料によっては分解した後に黒い粉が残ることがよくあり、特に工業地帯で試料を採取した際に、それを分解すると黒い沈殿が溶液に残ることがあるが、完全に分解できていないとも限らないのでしょうか。

A2 (中里専門員)

極めて難しいところで、サンプルによって、もしくは酸条件によって未分解になるケースは考えられる。分解できるような酸条件を見つけていただくということになる。分解率を上げるには温度も影響が大きいと思われる。また、サンプル量を減らして酸の相対量を増やすといったことも分解率を上げるのも一つの手ではある。

(4) その他、全般的

Q1 事前質問①

分析上、明らかな異常値が確認された場合 (サロゲート回収率の不良、併行試験内の 1 検体のみの外れ値の検出、BOD 測定の際の参考値 (COD, TOC) との乖離、QC の異

常等)は、報告すべきか再分析すべきか、統一精度管理上のルールがあれば教えていただきたい。

A1 (日本環境衛生センター)

報告すべきか再分析すべきかは、参加機関の判断となりますが、原因が明らかで、再分析することによって、改善する見込みがある場合には、期限内に再分析した結果をご報告ください。

Q2 当日質問①

併行試験を5回している中で、一つ異常値が見つかった時、それを報告すべきかどうか、対応について教えていただきたい。精度管理上のルールは特に定めていないのか。

A2 (日本環境衛生センター)

5回やっている内で、一つが異常値となった場合の判断だと思われるが、参加機関の方で判断してください。ただし、改善するようであれば、工夫していただきたい。もしくは異常値が出た場合は外していただいても結構ですので参加機関で判断してください。

6 次期開催機関挨拶

京都府保健環境研究所 水質・環境課

課長 坂 雅宏 氏

7 閉会