

平成 24 年度環境測定分析統一精度管理ブロック会議議事録

- 九州支部 -

日時：平成 24 年 7 月 26 日（木）13:30～16:00

場所：福岡市保健環境研究所 2 階会議室

1 開会

2 挨拶

福岡市保健環境研究所 環境科学課長 山下 雄二

3 議事

(1) 環境測定分析精度管理調査について

環境省 水・大気環境局総務課環境管理技術室室長補佐 大久保 敦

(2) 平成 23 年度環境測定分析統一精度管理調査結果について

(一財)日本環境衛生センター 環境科学部主査 西尾 高好

(3) 環境測定分析における留意点及び精度管理について

東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻准教授 吉永 淳

環境省環境調査研修所教官 四ノ宮 美保

愛媛大学農学部環境計測学助手 松田 宗明

4 ディスカッション

(参): 参加者 (助): 助言者・有識者

(1) 農薬関係の分析について

(参) 昨年度の九州ブロック会議においても質問された事項であるが、ジクロロボスの分析において、市販品の混合標準液を用いた場合、製造メーカーにより得られる値に差が出る懸念がある。

そのことについて、あるメーカーの混合標準液にはトリクロロホンと一緒に混合されているものと、混合されていないものがある。トリクロロホンが混合された標準液を使用した場合、GC の設定によっては、注入時にトリクロロホンがジクロロボスへと分解され、ジクロロボスの濃度が実際よりも高くなり、結果的に検水中に含まれるジクロロボスの濃度が、実際よりも低く定量される恐れがある。

そこで、昨年度と今年度の結果で、以下の点について教えて欲しい。

トリクロロホンを含む混合標準液を用いたデータ、トリクロロホンを含まない混合標準液を用いたデータの回答数について。

トリクロロホンを含む混合標準液を用いたデータ、トリクロロホンを含まない混合標準液を用いたデータそれぞれの平均値に差があるか。

トリクロロホンを含む混合標準液を用いたデータを除外した場合の、メーカー別の平均値に差が生じるか。

(助) 昨年度は残念ながら、混合標準液のメーカーのみの調査であったため、ご質問の解析を行うことはできなかった。

今年度の調査については、記入していただいた標準液の Product No. と Lot. No. から追跡可能であった試薬に関し標準液の内容を調べ、質問の から について解析を行った。

A 社については、トリクロロホンとジクロロボスが共存している標準液の使用はなかった。E 社に関しては、トリクロロホンとジクロロボスが共存している標準液を使用している回答が 7 回答 (資料編の表 1 - 2 - 1 - 2 3 (2) におけるロット No. 23 と 25 に相当) があった。この 7 回答以外は、共存していない標準液の使用と想定される (ただし、不明が 11 回答)。

E 社内でトリクロロホンを含む標準液を使用したデータ (7 回答) と含まない標準液を使用したデータ (54 回答) 間で、平均値及び室間精度に有意差は認められなかった。

E 社のデータから、トリクロロホンを含む標準液を使用した機関のデータを除き (不明も除き)、A 社と E 社の標準液を使用したデータ間 (95 回答及び 54 回答) で解析を行ったところ、除かなかった場合と同様、平均値に有意な差がみられた。

表 1 標準液に関する解析 (標準原液の調製: メーカー別)

資料編の表 1 - 2 - 1 - 2 3 (1) の抜粋

標準原液	メーカー	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
				S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 購入	1.1. A	102	1.12	0.219	19.5
	1.5. E	65	1.00	0.214	21.4
	1. 全体	168	1.08	0.224	20.8
2. 自作	2.1. A	8	1.15	0.301	26.1
	2.5. E	10	1.12	0.236	21.2
	2. 全体	19	1.14	0.253	22.2

(注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り (平均値の差) は以下の水準間に認められる (危険率 5%)

平均値: 1.1 と 1.5

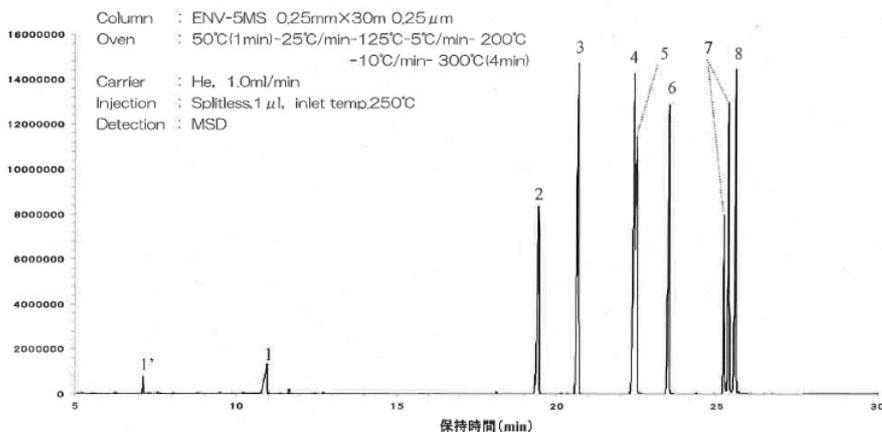
表 2 標準液に関する解析 (標準原液の調製: メーカー別)

標準原液	メーカー (ロット)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度		
				S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %	
1. 購入	A	1.1.1 トリクロロホン含まない	95	1.12	0.210	18.8
		1.1.2 トリクロロホン含む	0	-	-	-
		1.1.3 不明	7	1.18	0.332	28.0
	E	1.5.1 トリクロロホン含まない	54	1.01	0.213	21.1
		1.5.2 トリクロロホン含む	7	1.00	0.198	19.8
		1.5.3 不明	4	0.880	0.275	31.3

(注)精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)

平均値: 1.1.1 と 1.5.1

(参考...トリクロロホンの分解 注入口 250、試薬メーカーカタログより)



<農薬混合標準液47の溶出順位>

Peak	農薬名	RT (min)	1st	2nd	3rd	製品番号	包装	価格(¥)
1'	Trichlorophon metabolite (Dichlorvos)	7.13	79	109	185	10181-96	200mg	7,500
1	Trichlorophon (DEP)	10.97	109	79	185	49801-77	250mg	12,000
2	Malaoxon	19.45	127	195	99	49827-57	100mg	16,000
3	Chlorpyrifos-oxon	20.69	270	242	298	49831-53	50mg	25,000
4	Procymidone	22.45	283	96	285	49802-73	250mg	15,000
5	Butamifos-oxon	22.53	244	216	287	-	-	-
6	Isoxathion oxon	23.54	161	105	125	49834-08	10ppm/ 1mL Cy	28,000
7	Propiconazole-1	25.25						
	Propiconazole-2	25.40	259	173	261	32588-96	200mg	13,000
8	EPN oxon	25.62	141	169	306	-	-	-

なお、トリクロロホンは、熱分解しやすく、分解物としてジクロロボスが検出されると文献等で報告されている。GC/MS による測定においても注入口温度が高いと分解し、ジクロロボスのピークが出現する(上記の試薬メーカーのカタログ参照)。今回、この影響が見られなかった理由として、共存している標準液を使用した機関が、できるだけトリクロロホンが分解しないような GC/MS 条件で測定を行ったことも理由の一つであると考えられる。7 回答の中には、注入口温度を 150 に設定している機関が 1 機関、パルスドブレット注入により高温にさらされる時間を短くした機関が 2 機関あった。

(参) 検量線を内部標準法で引く場合、アントラセンやテルフェニル、クリセン等の重水素体などを使用していると思うが、内部標準物質の違いが測定値に有意な差を及ぼしているかどうかの検討を行っていただければ、その点について示してほしい。

(助) ジクロロボスについて、質問の「内標準物質の違いが測定値に有意な差を及ぼしているか」について解析を行ったところ、表 1(2) に示してあるように内標準物質(シリンジスパイク)の種類によって平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

フェノブカルブにおいても解析を行ったところ(表 2(2)参照) ジクロロボスと同様、シリンジスパイクの種類において平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

表1(1)資料編の表1-2-1-27:シリジスパイクの使用(ジクロロボス)

シリジスパイク	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D.($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.使用	112	1.09	0.219	20.2
2.使用しない	75	1.08	0.239	22.1

(注)偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間にみられない(危険率5%)

表1(2)シリジスパイク使用112回答の内容(ジクロロボス)

シリジスパイクの種類	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D.($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.アトレン-d10	35	1.04	0.251	24.0
2.フェナトレン-d10	30	1.07	0.181	17.0
3.アセフェン-d10	15	1.10	0.196	17.8
4.9-プロアトレン	13	1.13	0.280	24.9
5.ナフルン-d8	9	1.10	0.185	16.8
6.フルオレン-d10	2	1.18	-	-
7.シジン-d10	2	1.22	-	-
8.その他	6	1.16	0.239	20.6

(注1)偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間にみられない(危険率5%)

(注2)「その他」としては、ニロベンソンd5、1-クロアトレン、HCB-13C6、ピレン-d10、1,4-ジクロロベンソン等となっている。

表2(1)資料編の表1-2-2-27:シリジスパイクの使用(フェノバルブ)

シリジスパイク	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D.($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.使用	112	3.29	0.429	13.0
2.使用しない	74	3.45	0.642	18.6

(注)偏り(平均値の差)は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる

(危険率5%)

精度:1と2

表2(2)シリジスパイク使用112回答の内容(フェノバルブ)

シリジスパイクの種類	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D.($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.アトレン-d10	37	3.38	0.409	12.1
2.フェナトレン-d10	32	3.22	0.479	14.9
3.アセフェン-d10	17	3.14	0.480	15.3
4.9-プロアトレン	13	3.36	0.319	9.5
5.ナフルン-d8	3	3.23	0.551	17.0
6.フルオレン-d10	2	3.48	-	-

7.メジソ-d10	2	3.58	-	-
8.その他	6	3.24	0.336	10.4

(注1) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間にみられない(危険率5%)

(注2) 「その他」としては、ニトベンゼン_{d5}、1-クロロベンゼン、HCB-13C6、ピレン-d10、1,4-ジクロロベンゼン等となっている。

(参) 要監視項目はあまり分析していないが、環境基準の場合は報告下限値を特に設定されていないものについては10分の1となっているかと思う。今回ジクロロボス等の検出下限値を指針値の30分の1までに設定した方がよいと言われたのは、やはり本当はもっと低く見た方がよいということなのか。

(助) 環境基準項目の農薬では、環境基準値の10分の1を目標定量下限と見ており、この値が報告下限値ということになる。そこで、検出下限値は定量下限値の3分の1ということであり、環境基準値の30分の1となる。したがって、要監視項目においても環境基準値の取扱いと同様に、検出下限としては指針値の30分の1まで見てほしいということである。

(2) COD分析について

(参1) CODの分析で使う銀の種類としては硫酸銀を主に使用している。以前、海水のブランクとして純粋に塩を溶かしたものを使用したが、ブランク値が相当高い値でばらつくということが発生し、その時の条件をいろいろ検討したところ、攪拌時間や攪拌方法に問題があるのではないかと考えた。岡山県のデータでは、攪拌時間や攪拌の回転数を変え、それがブランク値に与える影響というのを見ており、それを参考にしながらいろいろ検討した。その結果、一番ばらつきが小さくなったのが、最後に超音波洗浄機で1,2分処理をすることで、非常に低い値で安定した。硫酸銀は溶けにくいというところがあり、その攪拌方法が結果に影響したのではないかと今では考えている。

(参2) 現在では攪拌しているということか。

(参1) そのとおり。

(参2) 攪拌は何分くらいか。

(参1) 10分程度スターラーで攪拌し、そのあと1,2分超音波洗浄機で行う。

(参2) スターラーの回転速度も気を使っているということか。

(参1) 今は確か600回転でやっていたと思う。

(参2) その後に、1,2分超音波洗浄を行うということか。

(参1) そのとおり。一見溶けていて、その液に塩酸をポトッと落とすと白濁するくらい銀も過剰に入っていることは確認できるが、もう一回超音波洗浄機に入れて超音波をかけるとまた白濁するような状況になった。塩化銀か、塩自体に内包されているのか、よく分からないが、攪拌が不十分ではないかという印象は持った。

(参2) 試料も全部されているのか。

(参1) そのとおり。これはやらざるを得ないと思っている。

(参2) ありがとうございます。

5 閉会