

令和2年度環境測定分析 統一精度管理調査 模擬水質試料

農薬 (詳細項目及び参照項目)

各説明項目の後ろに括弧で本編の関連ページを記載しました
(追加資料)としているものは本編に記載のない資料です

目次

- 1. 調査結果の概要 ・ ・ ・ ・ 3
- 2. 分析方法 ・ ・ ・ ・ 16
- 3. 外れ値の原因 ・ ・ ・ ・ 22
- 4. 要因別の解析 ・ ・ ・ ・ 29
- 5. 過去の結果との比較 ・ ・ ・ 42
- 6. 総括 ・ ・ ・ ・ 43

1. 調査結果の概要

1.調査結果の概要

1.1調査対象

- 高等精度管理調査(本編8頁)

測定回数1～5回

- 共通試料2: 模擬水質試料(本編3頁)

各参加機関において、配布試料を水で1000倍に希釈して測定用試料を調製(配布した試料はアセトン溶液)

- 分析対象項目(本編3頁)

各種モニタリングにおける検出状況やリスク評価の状況等を勘案して選定

詳細項目: シマジン、イソプロチオラン、フェノブカルブ、及びフィプロニル

✓ 分析結果と共に分析条件、クロマトグラムなども提出

参照項目: アセタミプリド、クロチアニジン、ジノテフラン

✓ 分析結果の提出のみ

1.2 試料(本編8頁)

物質名	設定値 (mg/L)	基準値・指針 値(mg/L)	基準名	過年度調査の設定値 (mg/L)
(詳細項目)				
シマジン	0.001	0.003 0.03	環境基準 排水基準	(H5) 0.0050 (H7) 0.024(模擬排水) (H23) 0.0020(添加のみ) (R01) 0.0020
イソプロチオラン	0.0025	0.04	要監視項目	(H10) 0.040 (R01) 0.005
フェノブカルブ	0.001	0.03	要監視項目	(H22) 0.0042 (H23) 0.0033 (R01) 0.0020
フィプロニル	0.00002	0.000024 0.0005	農薬登録(水域)*1 農薬登録(汚濁)*2	(R01) 0.0004
(参照項目)				
(参照項目)	設定値 (mg/L)	基準値・指針 値(mg/L)	基準名	過年度調査の設定値 (mg/L)
アセタミプリド	0.0015	0.0025 0.18	農薬登録(水域)*1 農薬登録(汚濁)*2	(R01) 0.003
クロチアニジン	0.0015	0.0028 0.25	農薬登録(水域)*1 農薬登録(汚濁)*2	(R01) 0.003
ジノテフラン	0.002	0.012 0.58	農薬登録(水域)*1 農薬登録(汚濁)*2	(R01) 0.005

*1: 水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準

*2: 水質汚濁に係る農薬登録基準

1.3 分析方法

1.3.1 分析方法-1 (シマジン) (本編26頁)

分析方法	回答数	ND等	Grubbus		平均値の 0.113倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法	5	0	1	0	0	1
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	170	0	5	7	0	12
3. 固相抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	15	0	0	1	0	1
4. 固相抽出又は固相抽出による液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	5	0	0	0	0	0
5. 液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法 (直接注入法)	12	0	0	0	0	0
6. 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (シングル)	1	0	0	0	0	0

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g/L}$)	CV%
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法	4	1.03	0.170	16.6
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	158	0.939	0.130	13.9
3. 固相抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	14	0.953	0.102	10.7
4. 固相抽出又は固相抽出による液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	56	0.934	0.0626	6.70
5. 液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法 (直接注入法)	12	0.945	0.0689	7.29
6. 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (シングル)	1	0.917	—	—

* 分析方法間に、統計的な平均値の偏りや精度の違いは見られなかった

1.3.2 分析方法-2 (イソプロチオラン)(本編27頁)

分析方法	回答数	ND等	Grubbus		平均値の 0.113倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法	2	0	0	0	0	0
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	114	0	1	1	0	2
3. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	16	0	0	1	0	1
4. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	3	0	0	0	0	0
5. 液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法(直接注入法)	13	0	0	0	0	0

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g/L}$)	CV%
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法	2	2.71	—	—
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	112	2.31	0.410	17.8
3. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	15	2.37	0.298	12.6
4. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	3	2.53	0.154	6.11
5. 液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法(直接注入法)	13	2.57	0.226	8.79

* 分析方法間に、統計的な平均値の偏りや精度の違いは見られなかった

1.3.3 分析方法-3

(フェノブカルブ)(本編27、28頁)

分析方法	回答数	ND等	Grubbus		平均値の 0.113倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法	0	0	0	0	0	0
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	109	0	1	2	0	3
3. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	16	0	0	1	0	1
4. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	3	0	0	0	0	0
5. 液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法(直接注入法)	12	0	0	0	0	0

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g/L}$)	CV%
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法	0	—	—	—
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	106	1.02	0.152	14.9
3. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	15	0.953	0.119	12.5
4. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	3	0.942	0.0752	7.98
5. 液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法(直接注入法)	12	1.01	0.0678	6.71

* 分析方法間に、統計的な平均値の偏りや精度の違いは見られなかった

1.3.4 分析方法-4 (フィプロニル)(本編28頁)

分析方法	回答数	ND等	Grubbus		平均値の 0.113倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法	0	0	0	0	0	0
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	6	0	0	2	0	2
3. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	2	0	0	0	0	0
4. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	27	0	0	1	0	1
5. 液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法(直接注入法)	17	0	0	1	0	1

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g/L}$)	CV%
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ分析法	0	—	—	—
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	4	0.0248	0.00192	7.75
3. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析法	2	0.0195	—	—
4. 固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法	26	0.0209	0.00361	17.3
5. 液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法(直接注入法)	16	0.0215	0.00309	14.4

* 分析方法間に、統計的な平均値の偏りや精度の違いは見られなかった

1.4 回答数等(本編14頁)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
シマジン	208	0	14	14	6.73
イソプロチオラン	148	0	3	3	2.03
フェノブカルブ	140	0	4	4	2.86
フィプロニル	52	0	4	4	7.69
アセタミプリド	49	0	0	0	0
クロチアニジン	51	0	1	1	1.96
ジノテフラン	38	0	0	0	0

1.5 棄却限界値と平均値(本編14頁)

分析項目	Grubbsの検定		上限値 / 下限値	(参考)外れ値等 棄却後の平均値 (μ g/L)
	下限値 (μ g/L)	上限値 (μ g/L)		
シマジン	0.495	1.39	2.81	0.942
イソプロチオラン	0.981	3.72	3.79	2.35
フェノブカルブ	0.512	1.51	2.95	1.01
フィプロニル	0.0108	0.0319	2.95	0.0214
アセタミプリド	0.756	2.33	3.08	1.54
クロチアニジン	0.874	2.20	2.52	1.54
ジノテフラン	0.695	3.22	4.63	1.96

1.6 空間精度等(本編17頁)

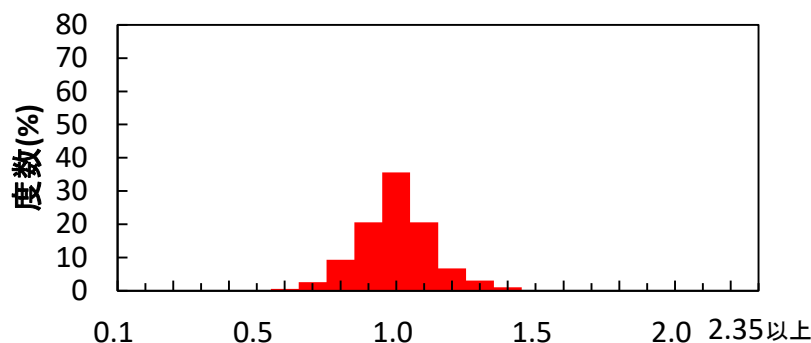
分析項目	棄却*1	回答数 *2	平均値 (μ g/L)	空間精度		最小値 (μ g/L)	最大値 (μ g/L)	中央値 (μ g/L)	調製濃度 (設定値) (μ g/L)
				SD (μ g/L)	CV%				
シマジン	前	208	7.48	81.1	1080	0.246	1150	0.943	1.00
	後	194	0.942	0.124	13.2	0.554	1.36	0.943	
イソプロチオラン	前	148	2.40	0.797	33.2	0.641	10.5	2.38	2.50
	後	145	2.35	0.39	16.6	1.19	3.71	2.38	
フェノブカルブ	前	140	1.05	0.346	33.1	0.446	4.31	1.00	1.00
	後	136	1.01	0.143	14.2	0.640	1.51	1.00	
フィプロニル	前	52	0.0253	0.0186	73.6	0.0127	0.147	0.0213	0.0200
	後	48	0.0214	0.00339	15.9	0.0127	0.0296	0.0207	
アセタミプリド	前	49	1.54	0.252	16.4	0.916	2.32	1.55	1.50
	後	49	1.54	0.252	16.4	0.916	2.32	1.55	
クロチアニジン	前	51	1.56	0.268	17.2	1.00	2.73	1.54	1.50
	後	50	1.54	0.212	13.8	1.00	1.98	1.53	
ジノテフラン	前	38	1.96	0.419	21.4	0.989	2.67	2.04	2.00
	後	38	1.96	0.419	21.4	0.989	2.67	2.04	

* 1:Grubbs検定によるもの。「棄却前」には統計的外れ値は含むが、分析結果が「ND等」であるものは含まない。

* 2:測定結果の入力が無かった回答を棄却前の回答数から除外している。

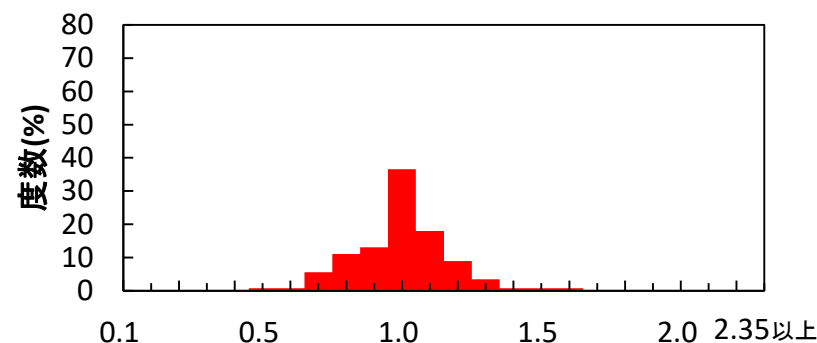
1.7 ヒストグラム－1(本編19頁)

シマジン



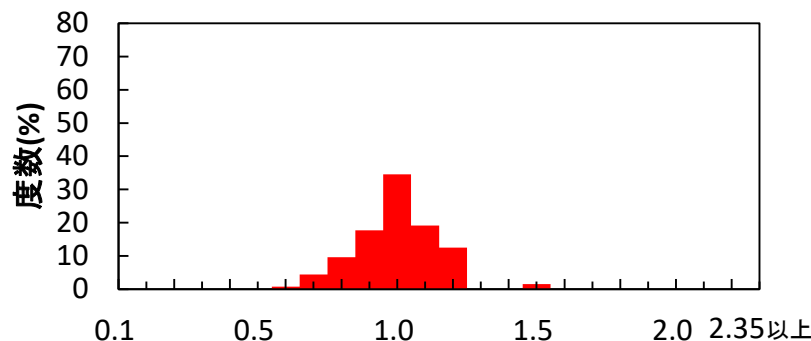
平均値を1とした相対値
(n=194, 平均値=0.942($\mu\text{g/L}$))

イソプロチオラン



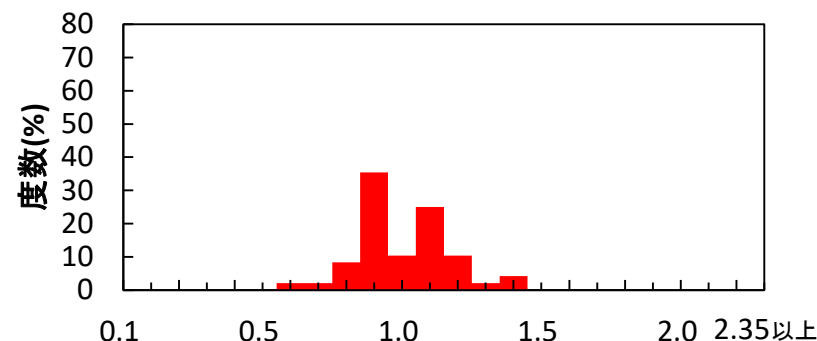
平均値を1とした相対値
(n=145, 平均値=2.35($\mu\text{g/L}$))

フェノブカルブ



平均値を1とした相対値
(n=136, 平均値=1.01($\mu\text{g/L}$))

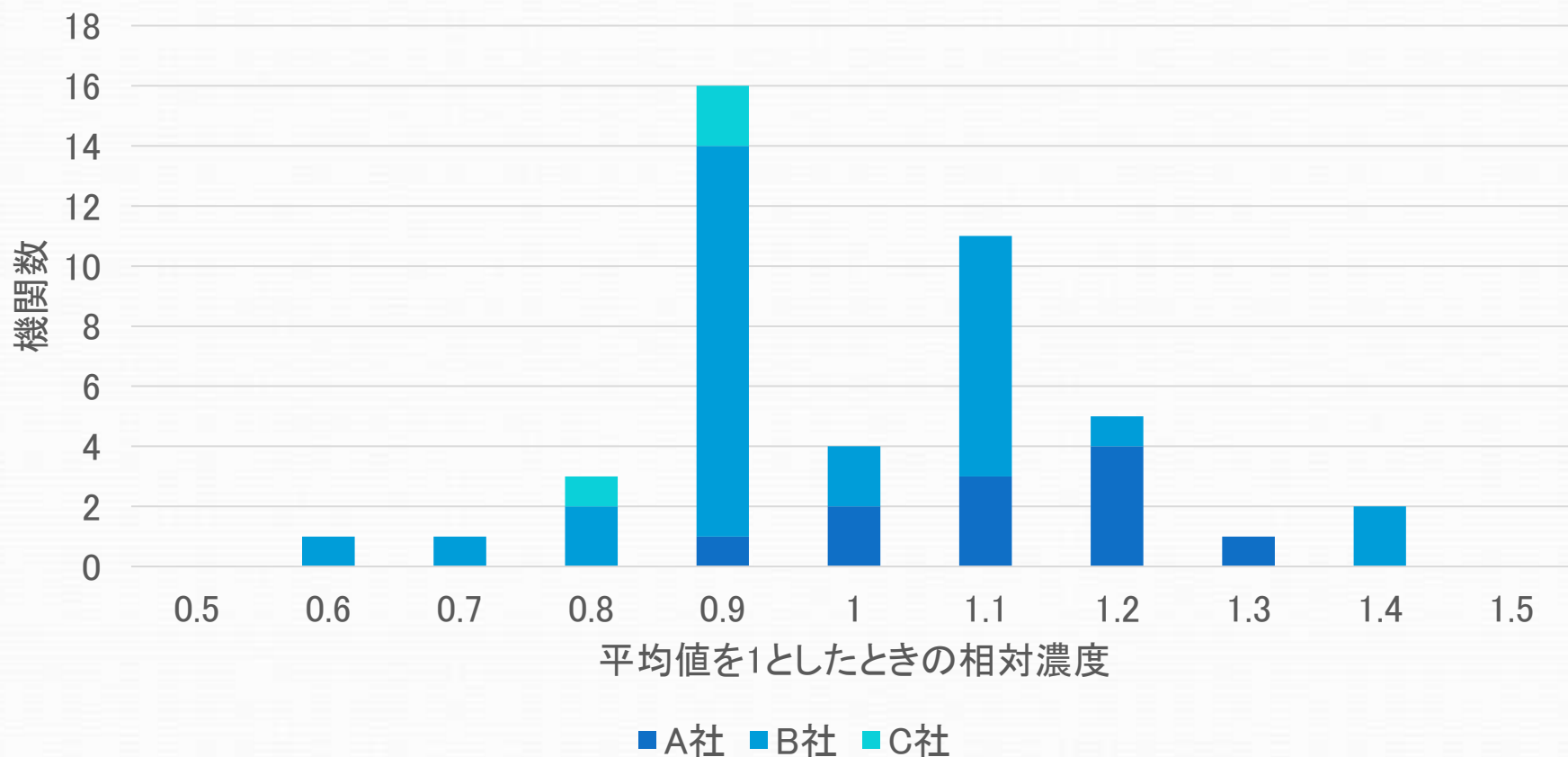
フィプロニル



平均値を1とした相対値
(n=48, 平均値=0.0214($\mu\text{g/L}$))

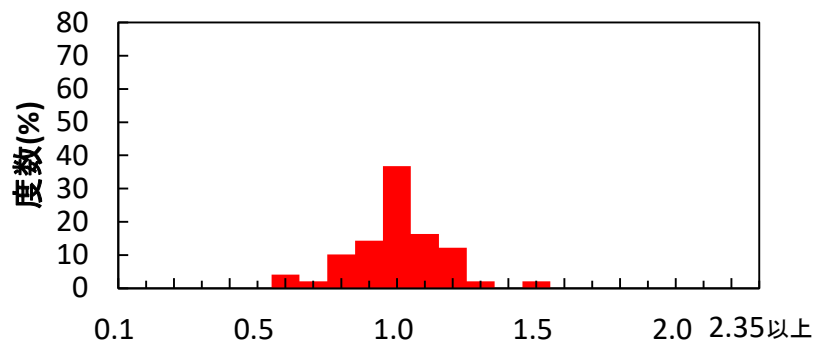
フィプロニル報告値分布に関する解析結果

標準品メーカー別報告値の分布

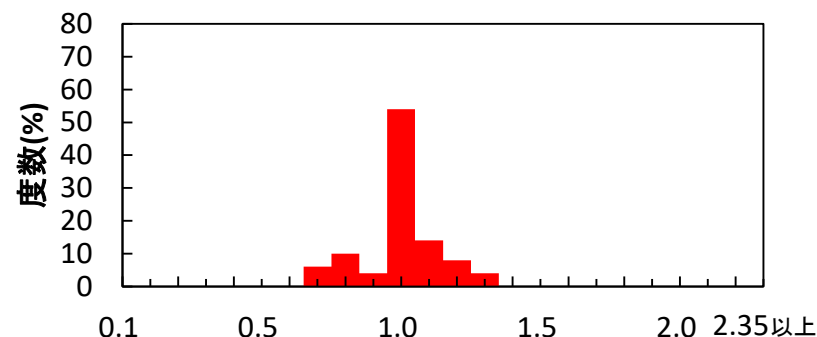


1.8 ヒストグラム－2（本編19頁）

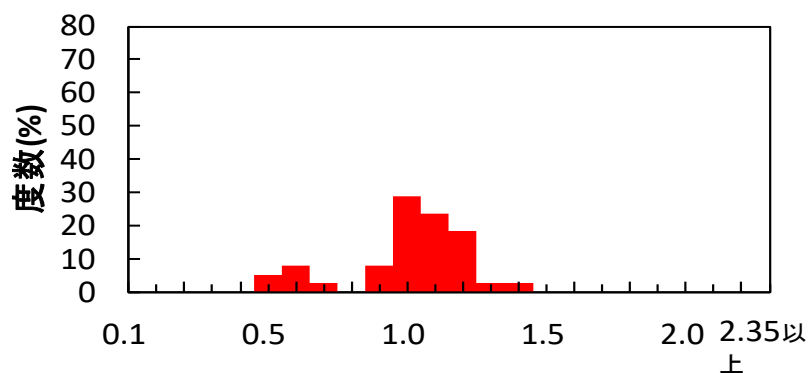
アセタミプリド



クロチアニジン



ジノテフラン



2.分析方法

2.1 推奨分析方法の概要(詳細項目)

(本編7頁)

分析方法	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
溶媒抽出又は固相抽出ガスクロマトグラフ質量分析法 注1)	○	○	○	○
溶媒抽出又は固相抽出ガスクロマトグラフ法 注2)	○	○	○	—
固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法 注3)	—	—	—	○
固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法 注4)	○	○	—	—
紫外分光光度型検出器付高速液体クロマトグラフ法 注5)	—	—	—	—
(参考)液体クロマトグラフ質量分析法 注6)	□	□	□	□

○:環境水への適用あり、□上水への適用のみ、—:適用なし

注1～6)出典を本編7頁に記載

2.1 推奨分析方法の概要(参照項目) (本編7頁)

分析方法	アセタミプリド	クロチアニジン	ジノテフラン
溶媒抽出又は固相抽出ガスクロマトグラフ質量分析法 注1)	—	—	—
溶媒抽出又は固相抽出ガスクロマトグラフ法 注2)	—	—	—
固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法 注3)	○	○	○
固相抽出-液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析法 注4)	○	○	—
紫外分光光度型検出器付高速液体クロマトグラフ法 注5)	—		○
(参考)液体クロマトグラフ質量分析法 注6)	□	□	□

○:環境水への適用あり、□上水への適用のみ、—:適用なし

水中農薬の前処理(固相抽出)法



別添方法 18 固相抽出—液体クロマトグラ フ—質量分析計による—斉分析法

コンディショニング

- 1) アセトニトリル10mL
- 2) メチルアルコール10mL
- 3) 精製水10mL

検水

500mL (+EDTA溶液10mL、pH3.5)

固相カラム

ジビニルベンゼン—メタクリレート共重
合体

通水

流速10～20mL/min

水分除去

窒素ガス吹付

溶出

アセトニトリル5mL

窒素吹きつけ濃縮

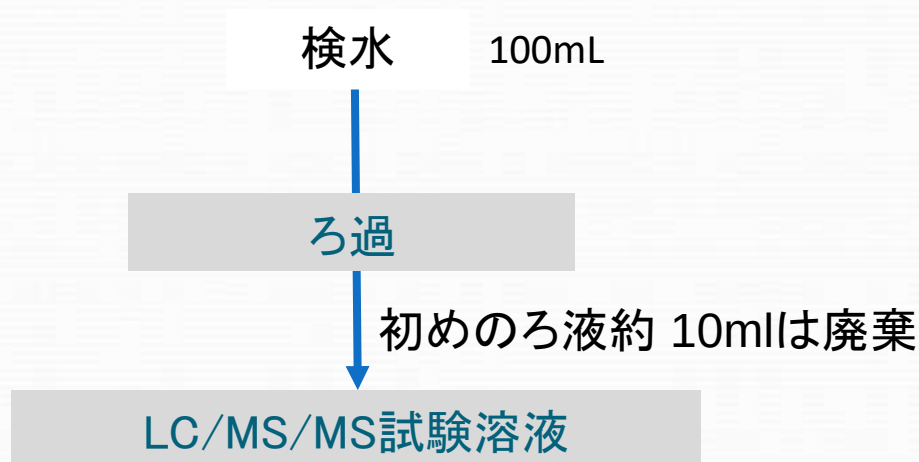
0.2mL

定容

+精製水→1mL

LC/MS試験溶液

別添方法 20 の2 液体クロマトグラフ—質量分析計による— 斉分析法



3.外れ値の原因

3.1 棄却された結果と外れ値の原因－1

(本編124頁)

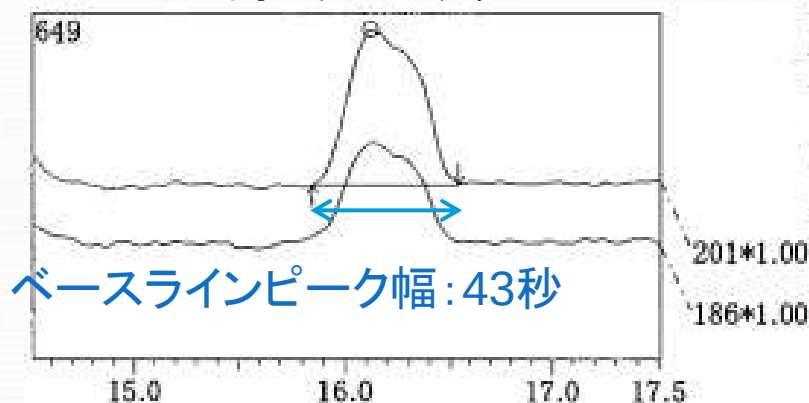
機関	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル	推定された外れ値の原因
A	0.35	不参加	不参加	不参加	原因不明
B	1.9	不参加	不参加	不参加	原因不明
C	(0.99)	(0.95)	(0.73)	2.1	フィプロニルに関して検量濃度範囲外(低濃度側)で定量
D	2.1	1.7	(1.5)	不参加	希釈倍率代入計算ミス
E	2.6	(0.61)	(0.99)	不参加	シマジンに関してGC/MS(SIM)で作成した検量線(検量濃度10, 100, 1000ng/mL)でピーク形状が悪く(左右非対称、ブロードピーク)、キャピラリーカラムを含めたGC-MSの調整に問題あった。イソプロチオランに関しては、GC/MS/MSで作成した5点検量線を報告、フェノブカルブに関しては、検量線データ報告なし

数値: 外れ値と外れ値を除いた平均値の比

(数値): 外れ値とならなかった報告値と外れ値を除いた平均値の比

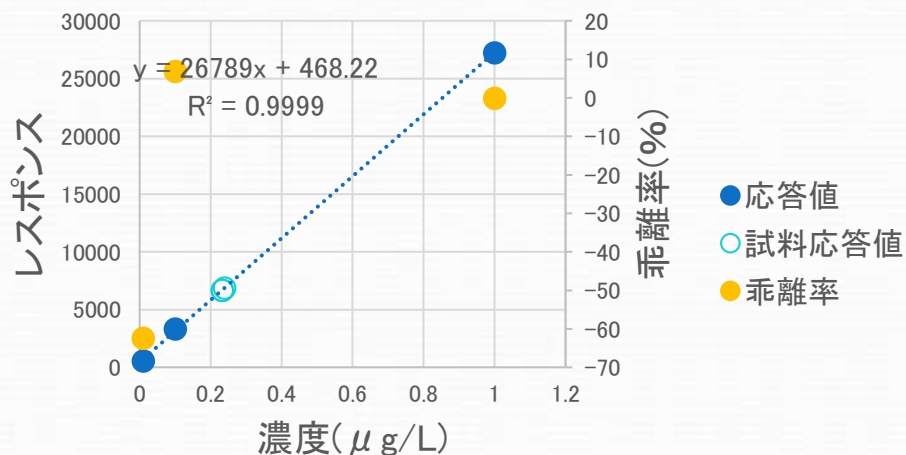
外れ値となった 機関Eの測定結果

シマジンのイオンクロマトグラム

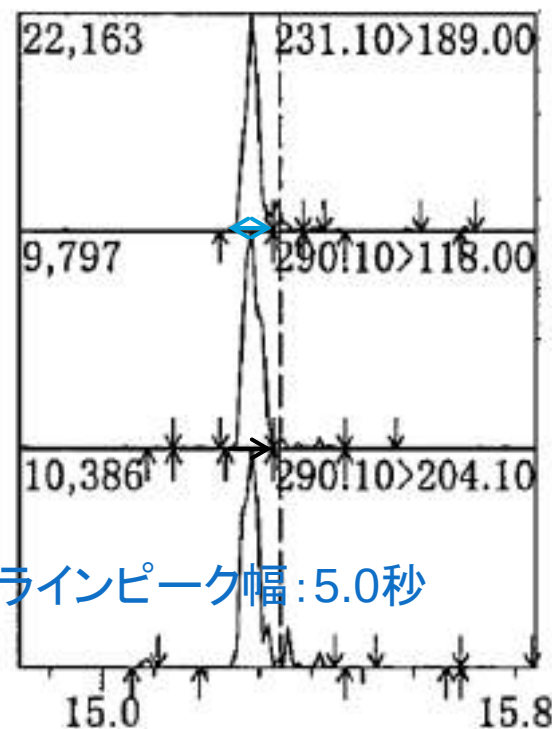


ベースラインピーク幅: 43秒

シマジン検量線

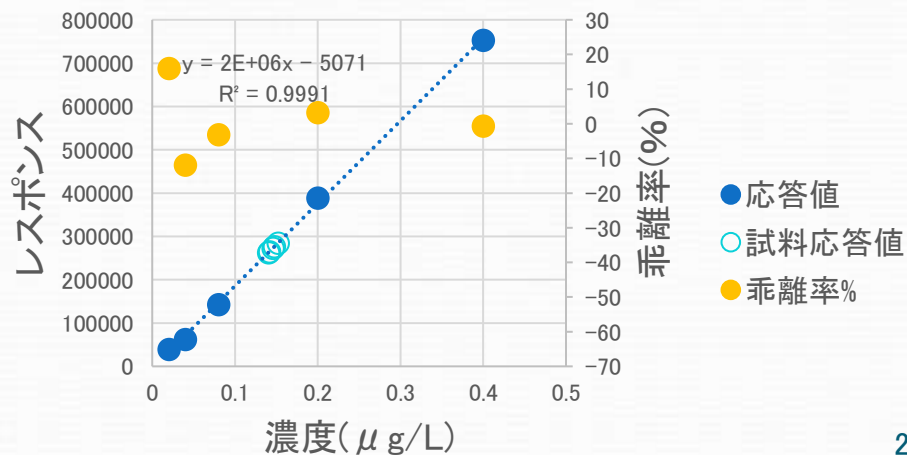


イソプロチオランのイオンクロマトグラム



ベースラインピーク幅: 5.0秒

イソプロチオラン検量線



3.1 棄却された結果と外れ値の原因－2

(本編124頁)

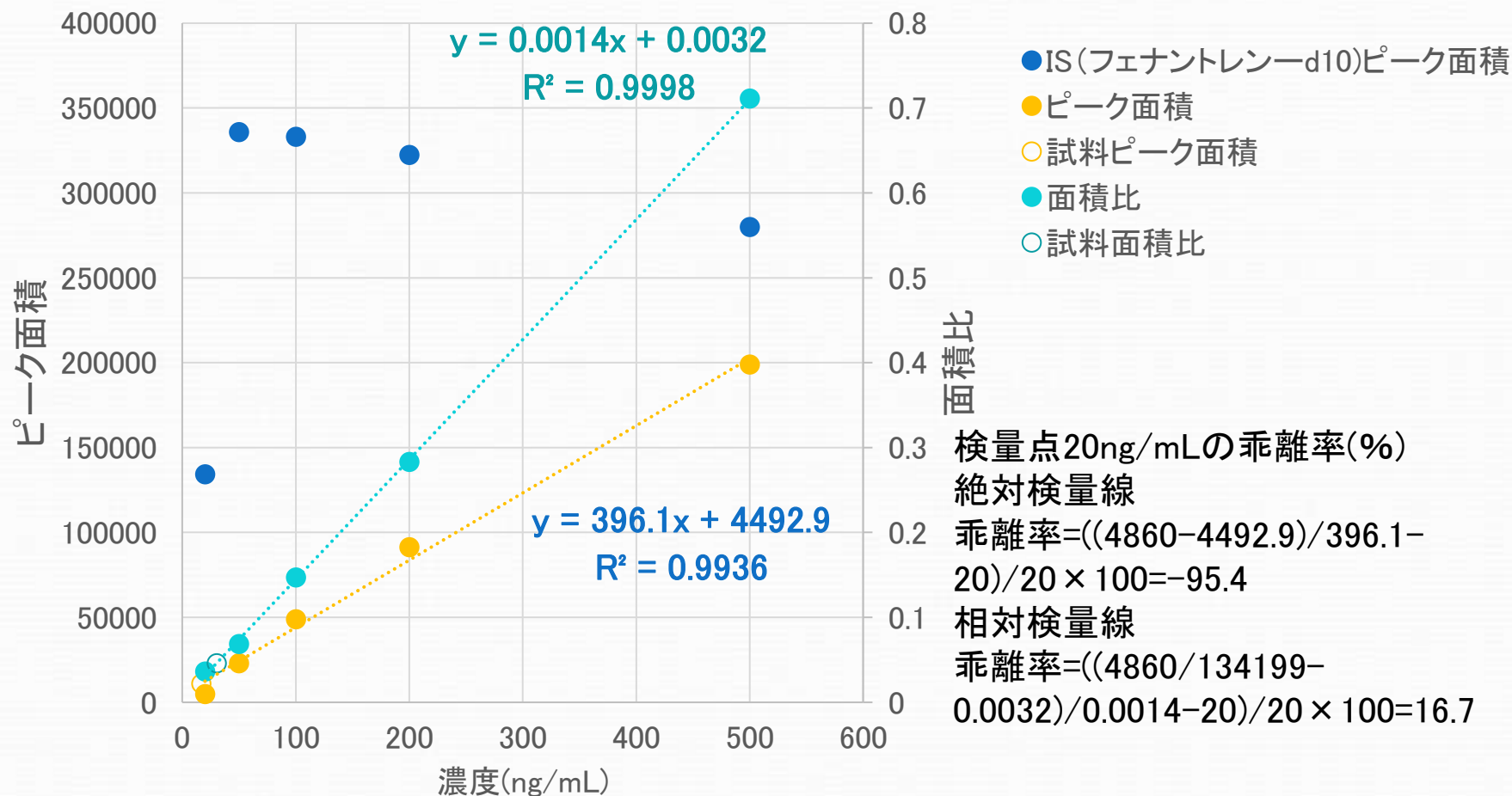
機 関	シマジン	イソプロチ オラン	フェノブカ ルブ	フィプロニ ル	推定された外れ値の原因
F	(0.83)	(1.3)	1.9	不参加	GC条件(スプリットレス法で過大(5 μ L)注入)の影響が疑われたが、同じ注入量で分析した農薬間で報告値の平均値からの偏り方が違っており、他にも原因があると考えられるが、不明
G	0.26	(1.0)	(0.85)	不参加	原因不明
H	(1.2)	(1.1)	(1.2)	2.0	フィプロニルに関しては、標準液調製(原体から調製)ミス、他3種農薬に関しては市販の混合農薬標準液から調製しており、標準液検量線作成用標準液濃度の錯誤
I	0.44	0.27	0.44	(1.4)	固相抽出における回収不足(室内空気50分間吸引乾燥・ジクロロメタン3mL溶出)、フィプロニルに関しては、アセトニトリル5mLで溶出していた
J	4.8	4.5	4.3	2.6	検量線作成用標準液濃度の錯誤
K	0.42	不参加	不参加	不参加	報告データが少なく推測不能

3.1 棄却された結果と外れ値の原因ー3

(本編124頁)

機 関	シマジン	イソプロチ オラン	フェノブカ ルブ	フィプロニ ル	推定された外れ値の原因
L	210	不参加	不参加	不参加	希釈倍率代入計算ミス
M	0.48	不参加	不参加	不参加	GC/MS感度が不安定
N	1.8	不参加	不参加	不参加	原因不明
O	7.3	不参加	2.5	不参加	希釈倍率代入計算ミス
P	0.32	不参加	不参加	不参加	クロマトグラムが添付されておらず推測不能
Q	(1.1)	(1.0)	(0.78)	6.9	アンケート回答は濃縮による汚染であったが、配布試料及び空試験試料のクロマトグラムが報告されておらず追認不能
R	1200	不参加	不参加	不参加	希釈倍率代入計算ミス

機関Mの添付データを基に 作成したシマジンの検量線



第3者による分析データチェックのポイント

1. SOPで規定した情報が全て記載されていることを確認する
2. クロマトグラムデータを目視により、ピーク形状及び測定対象ピークにオーバーラップする妨害物質の有無を確認する。妨害ピークが認められる場合は、妨害成分の定量結果への影響が評価されていることを確認する
3. 試料最終検液のラフ濃度(=標準液濃度×試料の指示値/標準液の指示値)を算出し、ラフ試料濃度(試料最終検液のラフ濃度×検液容量/供試試料容量×希釈倍率)が報告値と一定以上(例えば±20%未満)乖離していないことを確認する

4.要因別の解析

4.1 参加機関の分類(本編125頁)

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
機関分類	平均値:フィプロニルと同様の傾向無 室間精度CV:フェノブカルブと同様の傾向無	平均値:フィプロニルと同様の傾向有 室間精度CV:フェノブカルブと同様の傾向無	平均値:フィプロニルと同様の傾向無 室間精度CV:都道府県>民間	平均値:市<民間 室間精度CV:フェノブカルブと同様の傾向無
国際的な認証の取得(ISO9001～9003)の有無	室間精度CV:イソプロチオランと同様の傾向無	室間精度CV:有<無	室間精度CV:有<無	室間精度CV:イソプロチオラン・フェノブカルブと同様の傾向有
分析(主)担当者以外の分析結果の確認の有無	室間精度CV:フィプロニルと同様の傾向無	室間精度CV:フィプロニルと同様の傾向無	室間精度:フィプロニルと同様の傾向有	室間精度CV:有<無
環境水等の分析経験の有無	平均値:イソプロチオランと同様の傾向無	平均値:有>無	平均値:イソプロチオランと同様の傾向無	平均値:イソプロチオランと同様の傾向無
水道水の農薬成分の有無	室間精度CV:フェノブカルブと同様の傾向無	室間精度CV:フェノブカルブと同様の傾向無	室間精度CV:有<無	室間精度CV:フェノブカルブと同様の傾向有
食品の農薬成分の有無	室間精度CV:フェノブカルブと同様の傾向有	室間精度CV:フェノブカルブと同様の傾向無	室間精度CV:有<無	室間精度CV:フェノブカルブと同様の傾向有

4.2 室内精度(本編126頁)

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
繰り返し測定回数	平均値:フィプロニルと同様の傾向 無	平均値:フィプロニルと同様の傾向 有	平均値:フィプロニルと同様の傾向 無	平均値:2回>3回;3回<5回
3回以上測定した機関の室内CV%	平均値:イソプロチオランと同様の傾向 無 室間精度CV: 0~2.5%<2.5~5%	平均値:0~2.5%>2.5~5.0%;0~2.5%>7.5~10% 室間精度CV:シマジンと同様の傾向 有	平均値:イソプロチオランと同様の傾向 無 室間精度CV:シマジンと同様の傾向 有	平均値:イソプロチオランと同様の傾向 無 室間精度CV:シマジンと同様の傾向 無

4.3 分析試料調製(本編127頁)

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
希釈方法	室間精度CV: 水で希釈後分注 ＜その他	室間精度CV:シ マジンと同様の 傾向有	室間精度CV:シ マジンと同様の 傾向無	同左
共通試料2の分 取量	室間精度CV:フェ ノブカルブと同様 の傾向無	同左	室間精度CV: 0.5mL未満＞0.5 ～1mL	室間精度CV:フェ ノブカルブと同様 の傾向有
共通試料2の希 釈倍率	室間精度CV:フェ ノブカルブと同様 の傾向無	室間精度CV:フェ ノブカルブと同様 の傾向無	室間精度CV: 1000倍＜その他	室間精度CV:そ の他の水準の回 答無
希釈に使用した 水の種類	平均値:フェプロ ニルと同様の傾 向無	同左	同左	平均値: 蒸留水＞超純水

4.4 分析方法(本編127頁)

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
分析方法	室間精度CV:フェノブカルブと同様の傾向有	同左	室間精度CV:抽出-GC/MS>抽出操作無-LC/MS/MS	室間精度CV:フェノブカルブと同様の傾向無

4.5 分析スケジュール(本編128頁)

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
配布試料の保管 期間(日数)	室間精度CV: 10 日未満<30日以 上	室間精度CV: 10 日未満>20~30 日、20~30日< 30日以上	室間精度CV: 20 ~30日<30日以 上	室間精度CV: 他3 種の農薬と同様 の傾向無
希釈試料の保管 方法	平均値: フィプロ ニルと同様の傾 向無	平均値: 同左	平均値: 同左	平均値: 冷蔵< その他
前処理(抽出・定 容)に要した期間 (日数)	平均値: 0日>3 日以上	平均値: シマジン と同様の傾向無	平均値: シマジン と同様の傾向無	平均値: シマジン と同様の傾向無
機器分析に要し た期間(日数)	室間精度CV: フェ イプロニルと同様 の傾向無	同左	同左	室間精度CV: 0日 >1日

4.6 前処理操作—1(本編128、129頁)

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
前処理実施の有無	平均値: イソプロチオランと同様の傾向無 室間精度CV: 有 > 無	平均値: 有 < 無 室間精度CV: シマジン・フィプロニル同様の傾向有	平均値: イソプロチオラン同様の傾向無 室間精度CV: シマジン・フィプロニル同様の傾向有	平均値: イソプロチオラン同様の傾向無 室間精度CV: 有 > 無
固相充填剤の種類	室間精度CV: イソプロチオランと同様の傾向無	室間精度CV: メタクリレートSDB > N含有メタクリレートSDB、N含有メタクリレートSDB < その他	室間精度CV: イソプロチオランと同様の傾向有	室間精度CV: イソプロチオランと同様の傾向有
コンディショニング溶媒の種類	室間精度CV: 極性溶媒 + 精製水 > 無極性溶媒 + 極性溶媒 + 精製水 室間精度: フェノブカルブと同様の傾向無	室間精度CV: シマジン及びフェノブカルブと同様の傾向無	室間精度CV: シマジンと同様の傾向有 室間精度CV: 無極性溶媒 + 極性溶媒 + 精製水 < その他	無極性溶媒 + 極性溶媒 + 精製水のデータ数2 室間精度: フェノブカルブと同様の傾向有
試料容器洗い込みの有無	室間精度CV: イソプロチオランと同様の傾向有	室間精度CV: 有 < 無	室間精度CV: イソプロチオランと同様の傾向無	室間精度CV: イソプロチオランと同様の傾向有

4.6 前処理操作－2(本編128、129頁)

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
通液後の固相カートリッジ脱水・乾燥方法	平均値: イソプロチオランと同様の傾向無 室間精度CV: フェノブカルブと同様の傾向無	平均値遠心分離+吸引しながら窒素ガス通気<その他 室間精度CV: フェノブカルブと同様の傾向無	平均値: イソプロチオランと同様の傾向無 室間精度CV: 遠心分離>その他	平均値: イソプロチオランと同様の傾向有 室間精度CV: データ数不足
通液後の固相カートリッジ脱水・乾燥-遠心分離時間	平均値: フェノブカルブと同様の傾向無	平均値: フェノブカルブと同様の傾向無	平均値: 10分～20分>20分以上	平均値: 当該水準の回答無
溶出溶媒	室間精度CV: アセトン>ジクロロメタン、アセトン>その他	室間精度CV: シマジンと同様の傾向有	室間精度CV: アセトン>ジクロロメタンの傾向有 アセトン>その他の傾向無	ジクロロメタンの回答無。 室間精度CV: アセトン>その他の傾向有
溶出試料の脱水処理の有無	室間精度CV: 有<無	室間精度CV: シマジンと同様の傾向無	室間精度CV: シマジンと同様の傾向無	室間精度CV: シマジンと同様の傾向無
クリーンアップ操作の有無	平均値: 有>無	有の回答数無	同左	同左
定容溶媒の種類	室間精度CV: アセトン>ジクロロメタン、アセトン>その他	室間精度CV: アセトン>ジクロロメタンの傾向無 アセトン>その他の傾向有	室間精度CV: アセトン>ジクロロメタンの傾向有 アセトン>その他の傾向無	アセトンの回答数2のためCV%の検定不能

4.7 機器分析条件－1(本編131、132頁)

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
MSメーカー	室間精度CV: イソプロチオランと同様の傾向有	室間精度CV: アジレント<日本電子	室間精度CV: イソプロチオランと同様の傾向有	省略
GC/MS(/MS)装置型式	室間精度CV: 四重極>タンデム四重極、イオントラップ>タンデム四重極	室間精度CV: 四重極>タンデム四重極の傾向有 イオントラップ回答数2	室間精度CV: 同左	省略
MSイオン検出法の種類	平均値: イソプロチオランと同様の傾向有、フェノブカルブと同様の傾向有 室間精度CV: SIM>SRM	平均値 SIM>マスクロマトグラム、フェノブカルブと同様の傾向有 室間精度CV: シマジンと同様の傾向有	平均値 SIM>SRM、イソプロチオランと同様の傾向無 室間精度CV: シマジンと同様の傾向有	省略
定量イオン・トランジションの種類	室間精度CV: m/z 201> m/z 201>173, m/z 186> m/z 201>173, m/z 201>173<その他	室間精度CV: m/z 118 < m/z 290>189, m/z 290>189 < m/z 231>189	室間精度CV: 定量イオン及び定量トランジションの種類による差は不明瞭	省略

4.7 機器分析条件－2(本編131、132頁)

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
LC/MS(/MS) －移動相A液 の種類	室間精度CV:フィプロニルと同様の傾向無	同左	室間精度CV:フィプロニルと同様の傾向有	室間精度CV: ギ酸>酢酸アンモニウム
LC/MS(/MS) －移動相混合 条件	アイソクラティック回答数0	同左	同左	室間精度CV: アイソクラティック> グラジエント

4.8 標準液調製、検量線作成-1(本編132、133頁)

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
標準液調製-標準液に含まれる農薬数	平均値: イソプロチオランと同様の傾向有 室間精度CV: 10~20>30以上	平均値: 2~10>30以上、10~20>30以上 室間精度CV: シマジン・フェノブカルブと同様の傾向有	平均値: イソプロチオランと同様の傾向有 室間精度CV: 10~20>30以上	平均値: イソプロチオランと同様の傾向無 室間精度CV: 10~20の回答数2のため検定不能
標準液調製溶媒の種類	室間精度CV: ジクロロメタン<アセトン、アセトン>その他	室間精度CV: アセトン>その他	室間精度CV: ヘキサン>アセトン、ヘキサン>その他	室間精度CV: ヘキサン及びジクロロメタンの回答無、シマジンと同様の傾向無
内標準使用・不使用	室間精度CV: 使用<不使用	室間精度CV: シマジンと同様の傾向有	室間精度CV: 同左	室間精度CV: 同左
内標準液調製溶媒の種類	平均値: イソプロチオランと同様の傾向有	平均値: ジクロロメタン<アセトン	平均値: イソプロチオランと同様の傾向有	ジクロロメタンの回答数1
内標準液調製からの経過時間	室間精度CV: 30~90日<180~360日	室間精度CV: シマジンと同様の傾向無	室間精度CV: シマジンと同様の傾向無	回答数不足

4.8 標準液調製、検量線作成-2(本編132、133頁)

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
装置検出下限値 の試料換算値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度CV: 0.01未満<0.1~1	室間精度CV: 0.01未満<0.1~1	室間精度CV:シマ ジン・イソプロチオ ランと同様の傾向 有	回答数不足
分析法検出下限 値算出	室間精度CV 実施<無実施	室間精度CV:シマ ジンと同様の傾向 有	室間精度CV 実施<無実施	室間精度CVにつ いて、シマジンと同 様の傾向有
分析法検出下限 値($\mu\text{g/L}$)	室間精度CV:フェ ノブカルブと同様 の傾向無	室間精度CV:同左	室間精度CV 0.1~1<1~10	回答数不足

4.8 標準液調製、検量線作成-3(本編132、133頁)

条件	シマジン	イソプロチオラン	フェノブカルブ	フィプロニル
定量方法	室間精度CV: 絶対検量線法> 内標準法	室間精度CV:同左	室間精度CV:シマジン・イソプロチオランと同様の傾向不明瞭	室間精度CV:シマジン・イソプロチオランと同様の傾向有
定量に用いた検量線の位置*	平均値:イソプロチオランと同様の傾向有	平均値:0.25~ 0.5<0.5~0.75	平均値:イソプロチオランと同様の傾向無	平均値:イソプロチオランと同様の傾向有
検量線の種類	平均値:フェノブカルブと同様の傾向有 室間精度CV: 直線(重みづけあり)<二次曲線	平均値:フェノブカルブと同様の傾向無 室間精度CV:シマジンと同様の傾向無	平均値: 直線(重み付けなし)<二次曲線 室間精度CV:シマジンと同様の傾向有	平均値:フェノブカルブと同様の傾向無 室間精度CV:シマジンと同様の傾向無
検量線の切片(近似における原点の取り扱い方法)	平均値:イソプロチオランと同様の傾向有	平均値: 原点を通す>原点を通さない	平均値:イソプロチオランと同様の傾向無	平均値:イソプロチオランと同様の傾向有

*内部標準法を採用した機関が定量に用いた検量線の位置は、内標準との指示値の比を使って算出する必要があるが、この解析では、標準液と試料で内標準の指示値が同じであったと仮定している。

5.過去の結果との比較

(本編86、93、103頁)

物質名	年度	回答数	平均値	室間精度	調製濃度	平均値と調製濃度の比
			($\mu\text{g/L}$)	CV%	($\mu\text{g/L}$)	(%)
シマジン	R01	142	1.89	14.5	2.00	94.5
	R02	208	0.942	13.2	1.00	94.2
イソプロチオラン	H10	281	36.2	33.9	40	90.5
	R01	115	4.52	18.9	5.00	90.4
	R02	145	2.35	16.6	2.50	94.0
フェノブカルブ	H22	187	4.14	16.0	4.20	98.6
	H23	197	3.36	15.9	3.30	102
	R01	109	1.91	16.7	2.00	95.5
	R02	140	1.01	14.2	1.00	101
フィプロニル	R01	22	0.301	21.4	0.400	75.3
	R02	48	0.0214	15.9	0.0200	107

6.総括

まとめ-1

- 要監視項目農薬に関して、令和元年度の調査に比べて参加機関数が10～20機関減少した。国内の環境分析機関において本調査への関心が下がっている兆候ではないか注視していく必要がある
- 外れ値に関しては、分析者以外の確認した機関であっても計算間違いによるものが複数あった。
 - 計算間違いを分析者以外の者が気付きやすくするための方策がとられる必要がある
 - 報告書の様式の例を「調査結果(本編)」の中で提案した
 - 分析者が、提案した様式の報告書を作成する段階で計算間違いに気づく効果を期待する
- 本年度調査結果の解析において、分析法として直接導入-LC/MS/MSが抽出操作+GC/MS(/MS)に比べて精度管理上のアドバンテージが認められた
- 機器分析法の比較では、GC/MS/MSがGC/MSに比べてアドバンテージ(室間CV%値を下げる)が示唆された。
- GC/MS(/MS)分析では、内標準法が有効であった。

まとめ-2

- 抽出操作に関しては、希釈試料をいれた容器の洗い込みが重要である
- 固相抽出操作に関しては、様々な固相抽出の脱水・乾燥方法が採用されていたが、それらと定量精度の解析では、整合性がある関係性を見つけられなかった
 - 水中農薬の固相抽出-機器分析の室間精度を向上させるには、告示法において固相の脱水・乾燥方法が規定される必要があるが、その際には固相カラムの水分残存量自体を計測して乾燥の終点を決めるような方法が検討されることを期待する
- 固相カラムの溶出溶媒として約7割の機関がアセトンを使用し、そのうちの約9割の機関が脱水を実施しないでGC/MS(/MS)分析を行っていた。本調査では、抽出液に残存する水分量を推定できないが、水分はGC/MS(/MS)分析の感度変動を招いたり、MSやカラムにダメージを与えたりするという報告があるので、アセトン抽出液の脱水方法については告示法の中で詳細に規定される必要がある
- 本調査において、市販の農薬混合標準原液に含まれる農薬の種類数が、主にGC/MS(/MS)で定量した農薬の平均値と室間精度に影響することが確認された。昨年度の農薬の調査でも同様の影響が確認されており、標準液に含まれる農薬の種類数が分析精度に及ぼす影響について、今後検討が進むことを期待したい。

今後の課題

- 実環境水試料に残留する分析では、水中の溶解性有機物で農薬と一緒に抽出されるマトリックスの影響により分析値の精度が低下することが指摘されているが、本年度を含めこれまでの水中農薬を対象にした精度管理調査では、水中マトリックスが分析精度に与える影響の把握、評価が見落とされている。そこで、疑似環境試料マトリックスを添加した試料を使った調査が実施されることを期待する。