

平成23年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

水質試料
(農薬等の分析)

平成24年7月12日 東京
平成24年7月18日 大阪
平成24年7月25日 福岡

調査対象

・高等精度管理調査
測定回数 1 ~ 5 回

・分析対象項目と調製濃度(分析試料中)
農薬(要監視項目)

ジクロルボス 1.08 μ g/L

フェノブカルブ 3.30 μ g/L

要調査項目等

ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS) 1.39ng/L

ペルフルオロオクタン酸(PFOA) 2.49ng/L

(注)ジクロルボスは参加機関の平均値を示す(分析結果との違いがみられているため、調製濃度(設定値)は不明としている。
PFOS、PFOAはアニオンとしての濃度を示す。

試料

・模擬水質試料(農薬等分析用)

……共通試料2

共通試料2 - 1

農薬(ジクロルボス、フェノブカルブ)分析用

共通試料2 - 2

PFOS、PFOA分析用

分析試料は、参加機関において共通試料を1000倍となるように水で希釈して混合・調製する。

分析方法(推奨方法)

- ・農薬(ジクロロボス、フェノブカルブ)

「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」

(平成5年4月、環水規第121号、環境庁水質保全局水質規制課)

ただし、追跡調査であり、ガスクロマトグラフ質量分析法に限る。

- ・PFOS、PFOA

「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)」

(平成20年3月、環境省水・大気環境局水環境課)

分析方法(推奨方法)

分析方法	農薬		その他
	ジクロロベンズ	フェノール	PFOS、PFOA
溶媒抽出法又は固相抽出法			
ガスクロマトグラフ質量分析法	○	○	
ガスクロマトグラフ法(FTD)	○*	○*	
ガスクロマトグラフ法(FPD)	○*		
ガスクロマトグラフ法(ECD)	○*		
固相抽出法			
液体クロマトグラフ質量分析法(LC/MS)			○1
液体クロマトグラフ質量分析法(LC/MS/MS)			○1

(注) ○ : 要監視項目の測定方法に規定する方法

○* : 要監視項目の測定方法に規定する方法であるが、今回の調査では適用しない。

○1 : 要調査項目等調査マニュアルに規定する方法

農薬(要監視項目) の結果

- ・ジクロルボス
- ・フェノブカルブ

追跡調査(概要)

農薬(ジクロロボス、フェノブカルブ)

区分		H23		H22		備考
		調製濃度 (設定値) *	指針値との 比	調製濃度 (設定値)	指針値との 比	
試料	ジクロボス	1.08 μg/L	0.14	3.5 μg/L	0.44	指針値 8 μg/L 30 μg/L
	フェノブカルブ	3.3 μg/L	0.11	4.2 μg/L	0.14	
	共存物質	あり(シジソン、プロピザミド、 ダイズ、知知コル含む)		なし		-
適用する分析方法		GC/MS		GC/MS GC(FTD、FPD、ECD)		-
報告内容		標準液（標準原液）に関して、H23はH22よりも詳細とする				-

(注)*:ジクロボスについては、分析方法又は試料調製時の問題か(原因は明確ではないが)、分析結果との違いがみられているため、外れ値等棄却後の参加機関の平均値を示している。

分析方法(推奨方法)

農薬(溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法)

試料 分液漏斗

↓ ← 塩化ナトリウム 50g

↓ ← ジクロロメタン 100mL

振とう 約10分間

(2回抽出)

↓

ジクロロメタン層

↓

脱水 硫酸ナトリウム

↓

約7mLまで濃縮

↓ ← ヘキサン 約50mL

濃縮

↓ ← ヘキサン

5mLとする(定容)

|

GC/MS

クリ

(妨害物質がない時は省略)

ーンアップ

フロリジルカラムクロマトグラフ法

又は

シリカゲルカラムクロマトグラフ法

分析方法(推奨方法)

試料

↓

固相カラムに通水

↓

水で洗浄

↓

水分を分離除去 吸引又は遠心分離等

↓

アセトン 3 mLで溶出

↓

濃縮 窒素ガス

↓

2 mLとする(定容)

(妨害物質がない時は省略)

← ヘキサン 約 50 mL

濃縮

← ヘキサン

2 mLとする(定容)

クリーンアップ

フロリジルカラムクロマトグラフ法

又は

シリカゲルカラムクロマトグラフ法

GC / MS

回答数等 (農薬)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率
		ND等	Grubbs	計	%
ジクロルボス	193	2	3	5	2.6(1.6)
フェノブカルブ	197	0	7	7	3.6(3.6)

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

() 内は統計的外れ値 (Grubbsの検定による外れ値) の棄却率を示す。

棄却限界値と平均値 (農薬)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値	上限値	外れ値等棄却後の平均値
ジクロルボス	0.204	1.96	1.08
フェノブカルブ	1.44	5.27	3.36

(注)単位については「ng/L」である。

室間精度等 (農薬)

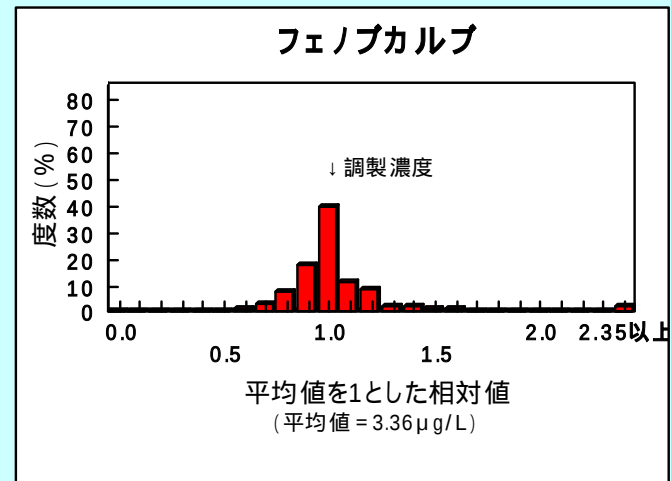
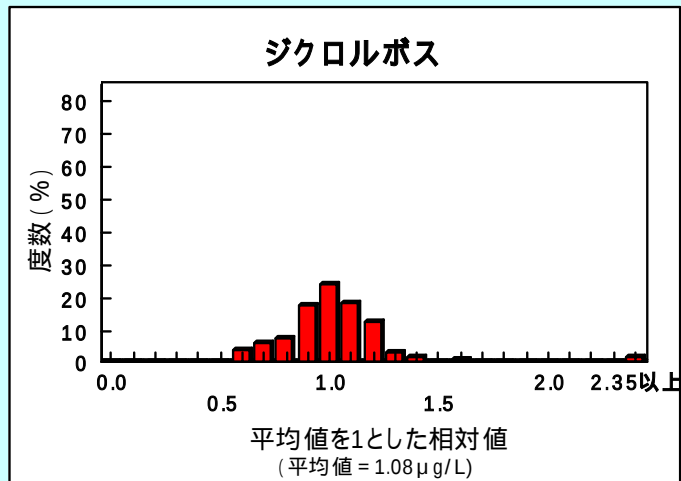
分析項目	棄却	回答数	平均値	室間精度		最小値	最大値	中央値	調製濃度 (設定値)
				S.D.	CV %				
ジノパルス	前	191	8.26	84.5	1020	0.317	1160	1.03	(-)
	後	188	1.08	0.226	20.9	0.317	1.96	1.08	
フェブカルブ	前	197	23.9	245	1030	1.02	3410	3.34	3.30
	後	190	3.36	0.534	15.9	1.86	5.26	3.33	

(注1)「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

(注2)平均値、S.D.、最小値、最大値、中央値及び調製濃度の単位については、「 $\mu\text{g/L}$ 」である。

(注3)ジノパルスについては、分析方法又は試料調製時の問題か(原因は明確ではないが)、分析結果との違いがみられているため、調製濃度(設定値)は「-」としている。

ヒストグラム (農薬)



分析方法別回答数(農薬)

ジクロルボス

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. 溶媒抽出 - GC/MS	23	1	0	0	1
2. 固相抽出 - GC/MS	169	1	0	3	4
3. その他 固相抽出 - GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	193	2	0	3	5

フェノブカルブ

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. 溶媒抽出 - GC/MS	23	0	0	0	0
2. 固相抽出 - GC/MS	173	0	1	6	7
3. その他 固相抽出 - GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	197	0	1	6	7

外れ値等の原因(農薬)

ジクロルボス

- ・外れ値等 5回答

ND

2回答

外れ値(大きい値)

3回答

- ・ND

指針値 $8\mu\text{g/L}$ 、試料濃度(平均値) $1.08\mu\text{g/L}$ であり、
下限値は指針値より低い、試料濃度程度($1\mu\text{g/L}$ 又は $2\mu\text{g/L}$)としている。

- ・外れ値(大きい値)

いずれもケアレスミス

標準液濃度の間違い

濃縮率を計算に反映していない

単位間違い

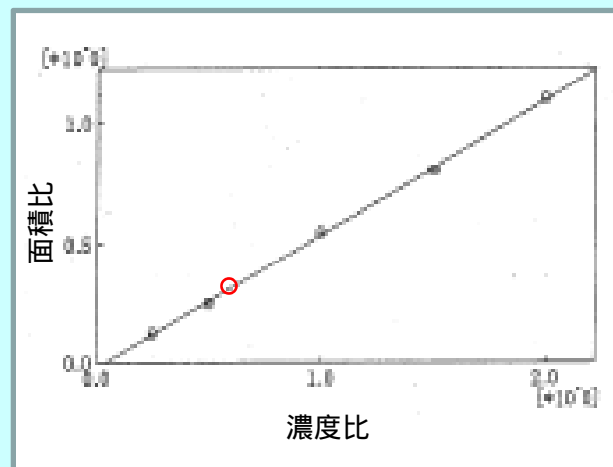
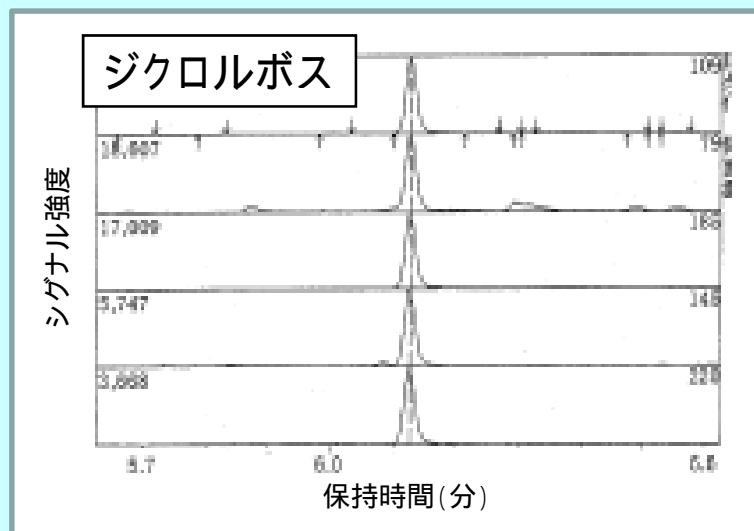
外れ値等の原因(農薬)

フェノバルブ

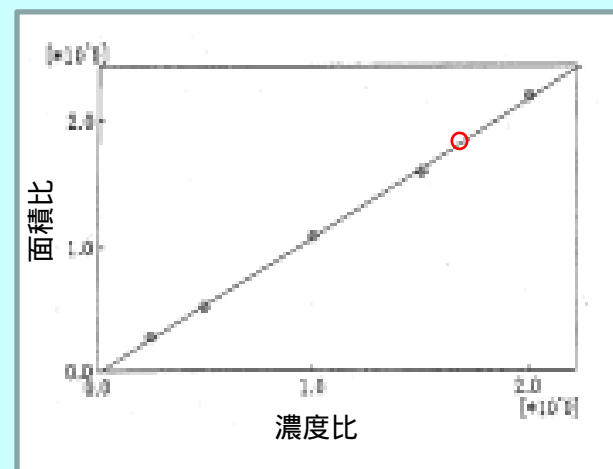
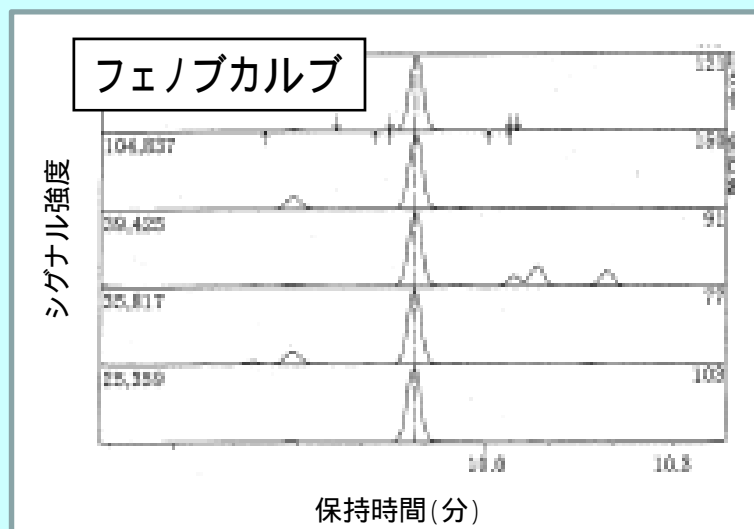
- ・外れ値等 7回答
 - 外れ値(大きい値) 6回答
 - 外れ値(小さい値) 1回答
- ・外れ値(大きい値)
 - 3回答はケアレスミス
 - 標準液濃度の間違い
 - 濃縮率を計算に反映していない
 - 単位間違い
 - 2回答は検量線の濃度設定が不適切と想定
- ・外れ値(小さい値)
 - 複数回測定でのばらつきが大きい(測定装置か、前処理によるかは不明)

クロマトグラム等の例1(農薬)

良い例



カラム: Rtx5 (MS)
(0.25mm × 30m, 0.25μm)
昇温条件: 50 (1 min)-
25 /min-125 (0 min) -
10 /min- 300 (10 min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 250



固相カートリッジ脱水
窒素吹き付け45分
ジクロロメタン溶出
無水硫酸ナトリウムに
よる脱水

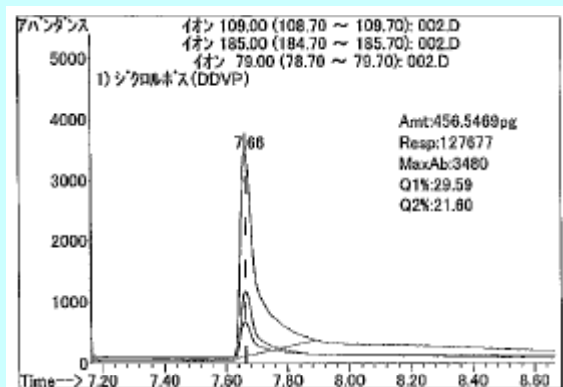
精度管理試料

標準液も良好なピーク形状

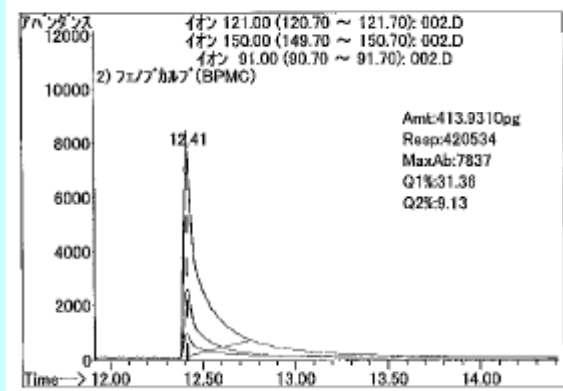
クロマトグラム等の例2(農薬)

テーリング1

外れ値 G 高 ただし、計算間違い



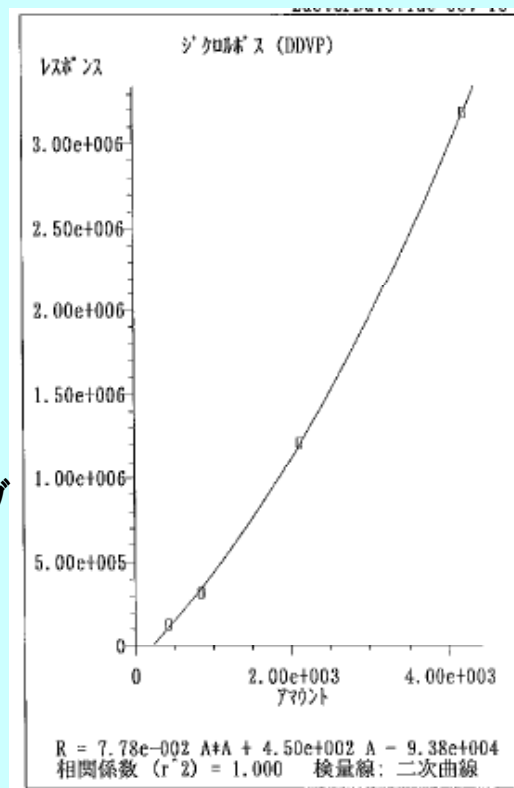
ジクロルボス



フェノブカルブ

標準液 (400 ng/mL)
精度管理試料も同様に
テーリング

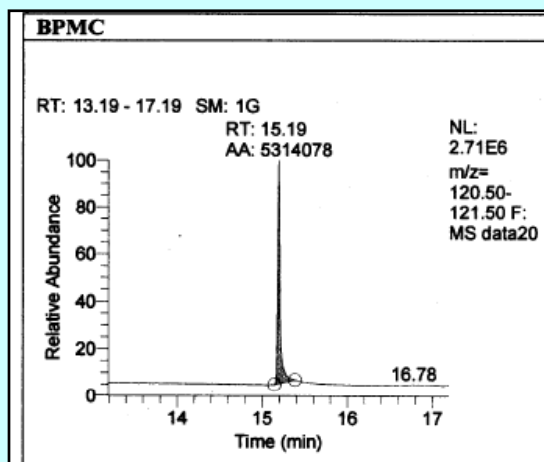
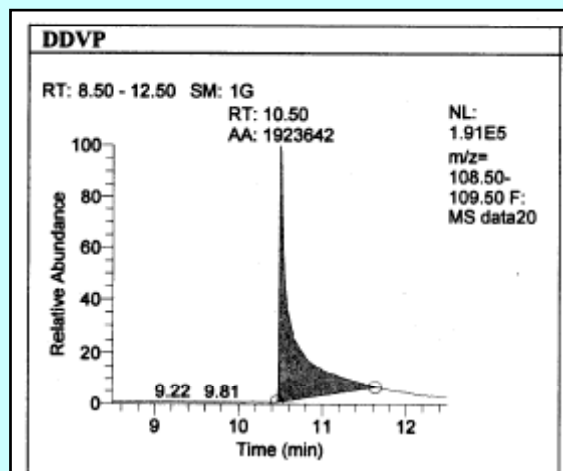
カラム: HP5 (MS)
(0.32mm × 30m, 0.25µm)
昇温条件: 60 (1 min)-
10 /min-280 (0 min)
注入量: 1 µL
注入口温度: 250



検量線は二次曲線
となる

クロマトグラム等の例3 (農薬)

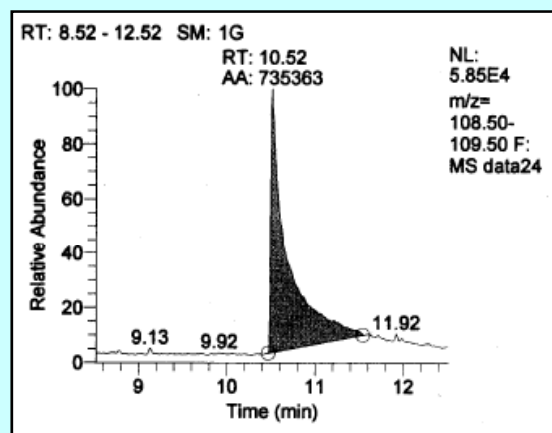
テーリング2



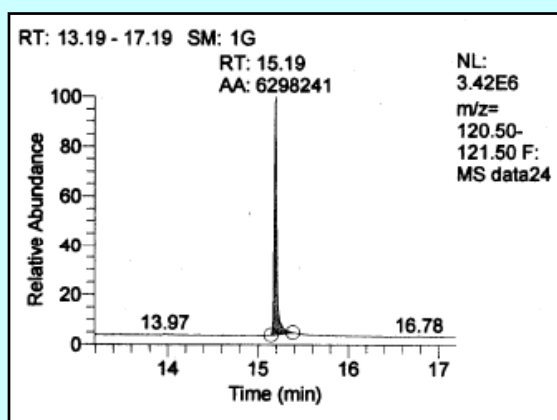
外れ値ではない

カラム: ZB5MS
(0.25mm × 30m, 0.25μm)
昇温条件: 50 (2 min)-
10 /min-250 (0 min)
注入量: 2 μL
注入口温度: 220

標準液 (300 ng/mL)



ジクロルボス



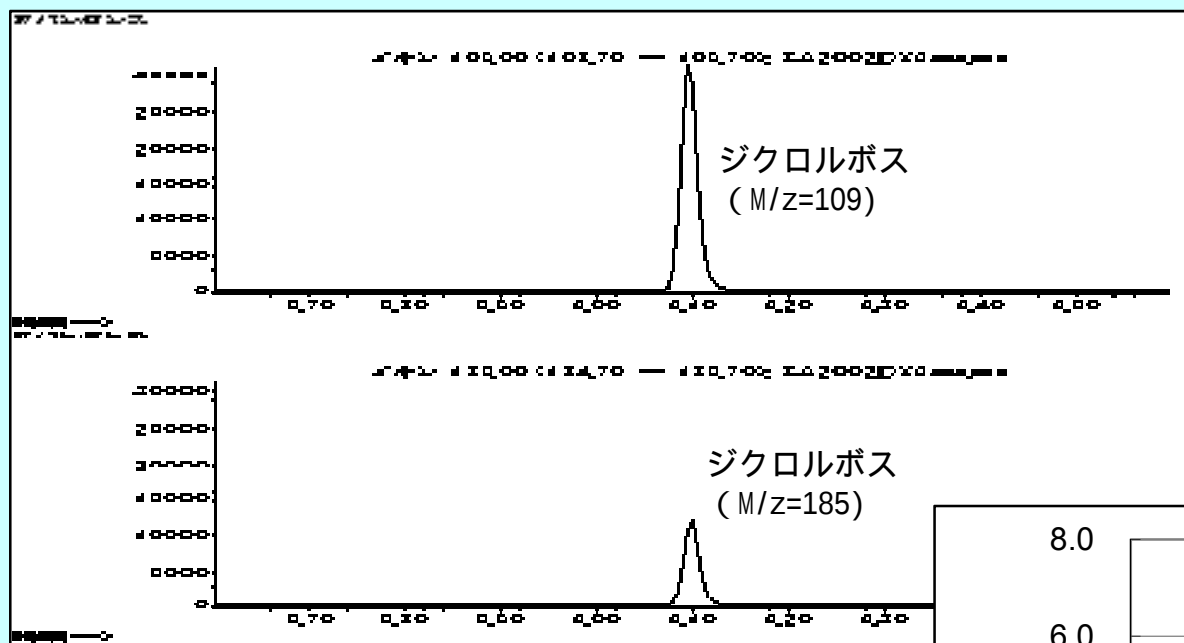
フェノブカルブ

固相カートリッジ脱水
窒素ガス通気
アセトン溶出

精度管理試料

クロマトグラム等の例4(農薬)

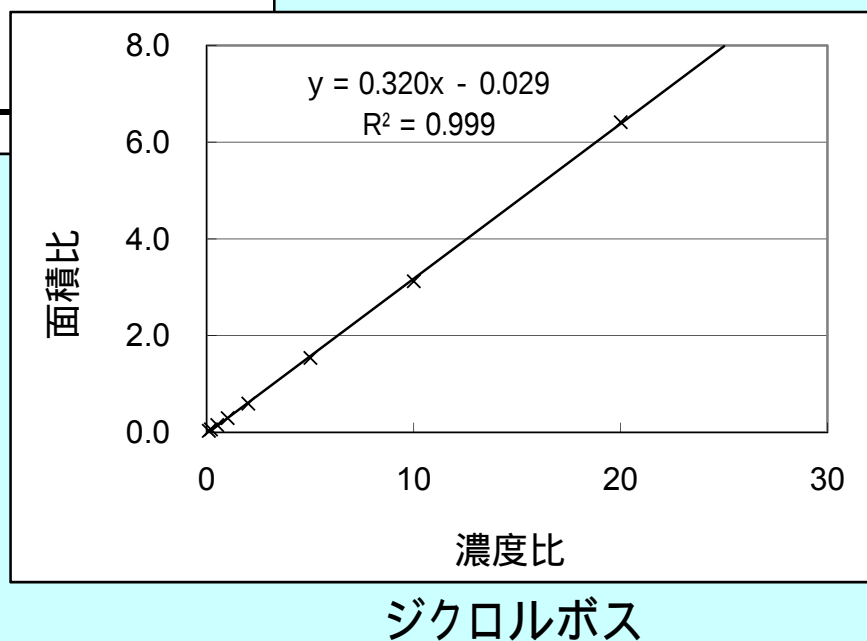
テーリングの対応策(ポリエチレングリコール (PEG)を入れた例)



精度管理試料

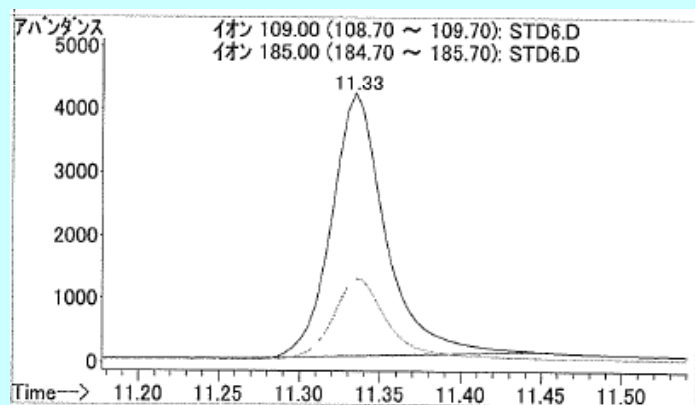
標準液も同様にPEGを添加
ピーク形状も良好

カラム: DB5 (MS)
(0.25mm × 30m, 0.25μm)
昇温条件: 50 (1.5 min)-
30 /min-150 (0 min) -
6 /min- 270 (3 min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 250

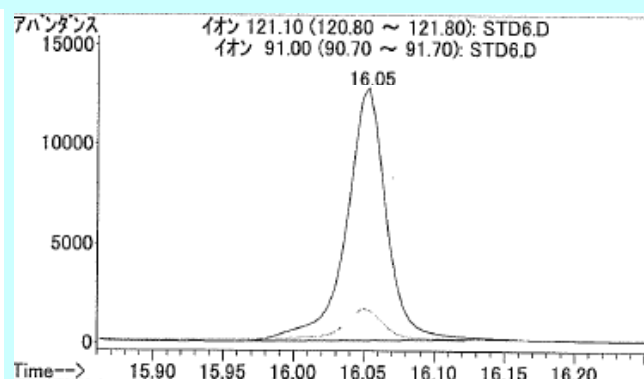


クロマトグラム等の例5 (農薬)

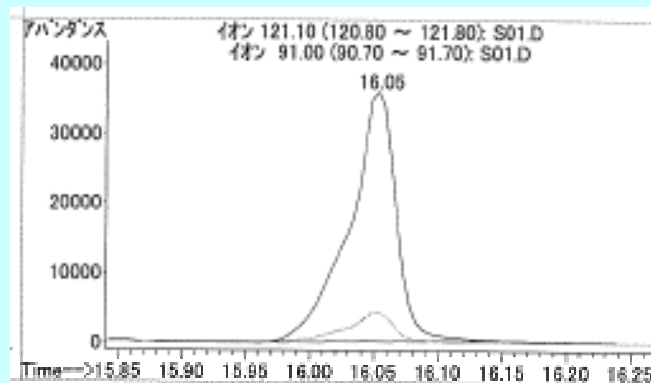
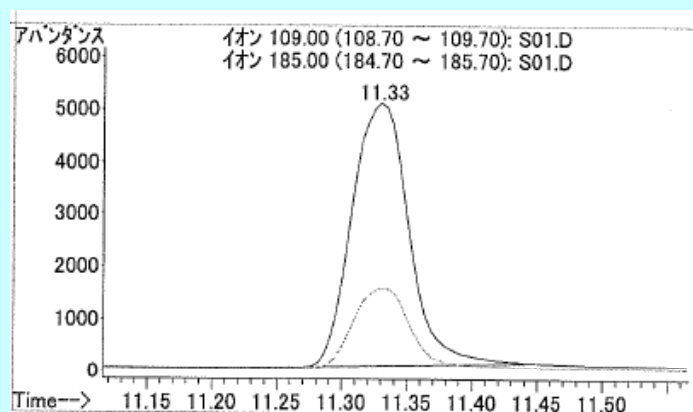
ピーク幅が広い&リーディング



ジクロルボス



フェノブカルブ



外れ値ではない

カラム: InertCap5 (MS)
(0.25mm × 30m, 0.25μm)
昇温条件: 50 (2 min)-
10 /min-200 (0 min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 250
注入方式: パルスドスプリット

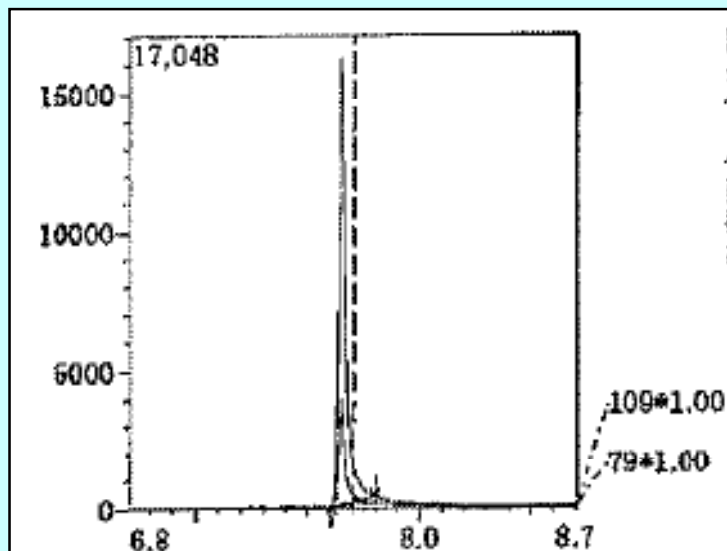
標準液 (100 ng/mL)

固相カートリッジ脱水
吸引20分
アセトン溶出

精度管理試料

クロマトグラム等の例6 (農薬)

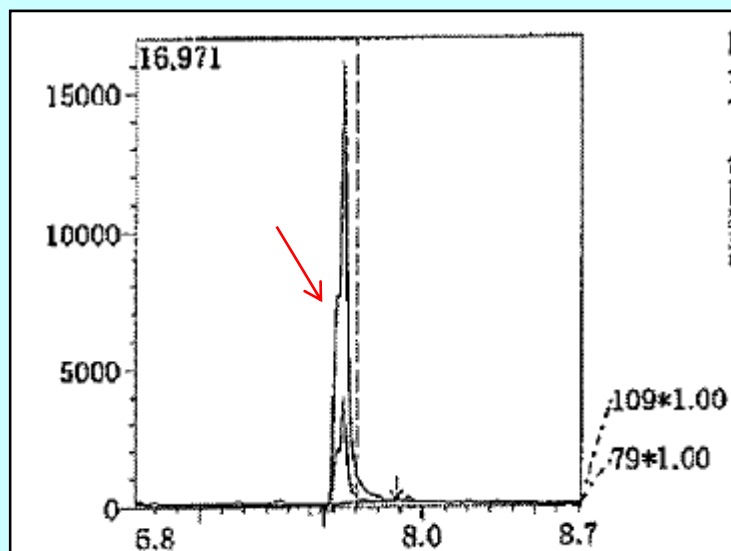
リーディング(フロンティング) 1



外れ値ではない

カラム: Rtx5 (MS) (記載なし)
昇温条件: 50 (1 min)-
20 /min-120 (0 min) -
5 /min-280 (3 min)
注入量: 1 μ L
注入口温度: 250

標準液 (200 ng/mL)



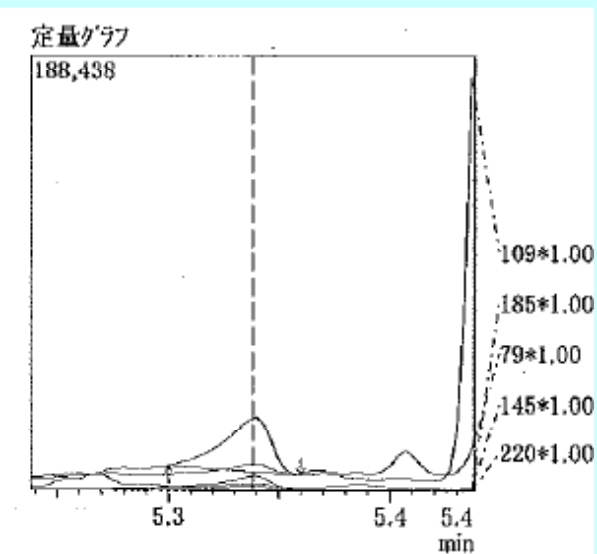
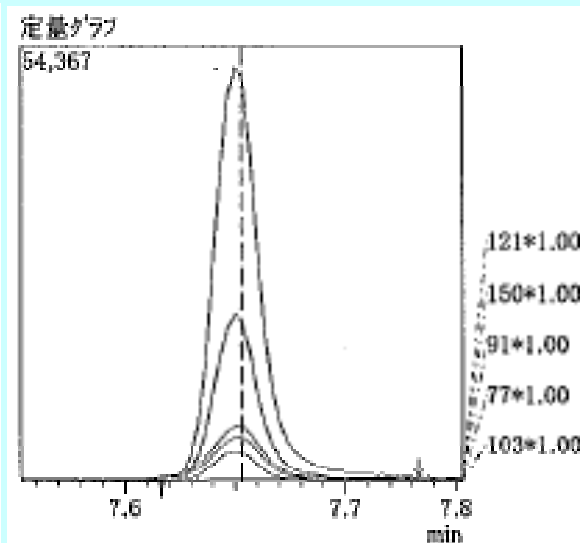
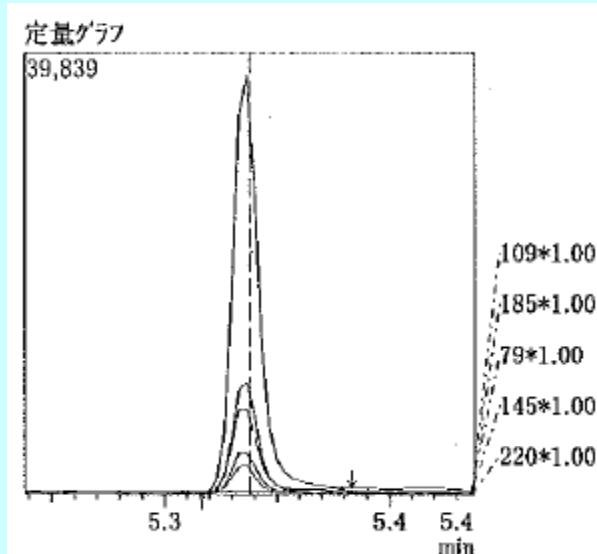
昨年度も同様のクロマトグラム
フェノブカルブは問題なし

固相カートリッジ脱水
窒素吹き付け40分
アセトン溶出

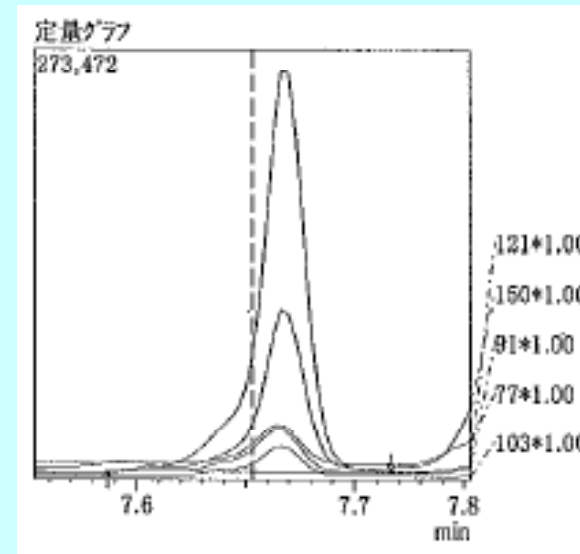
精度管理試料

クロマトグラム等の例7(農薬)

リーディング(フロンティング)2



ジクロルボス



フェノブカルブ

外れ値ではない

カラム: DB5 (MS)
(0.25mm × 30m, 0.25μm)
昇温条件: 50 (1 min)-
30 /min-180 (0 min) -
5 /min-200 (0 min) -
20 /min-270 (3 min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 記載なし

標準液 (100 ng/mL)

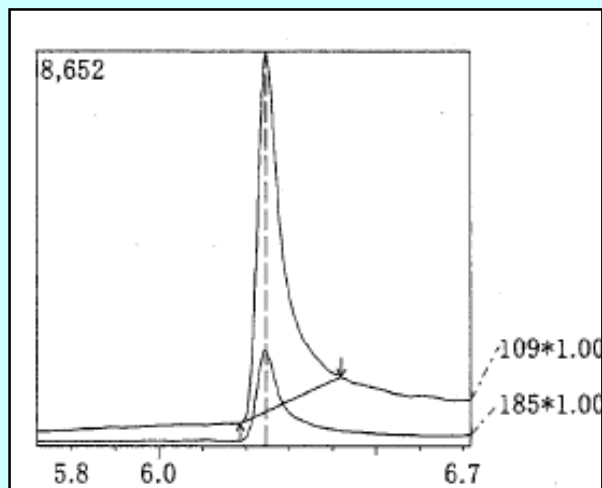
固相カートリッジ脱水
吸引20分
アセトン溶出

精度管理試料

クロマトグラム等の例 8 (農薬)

ピーク割れ or 妨害成分?

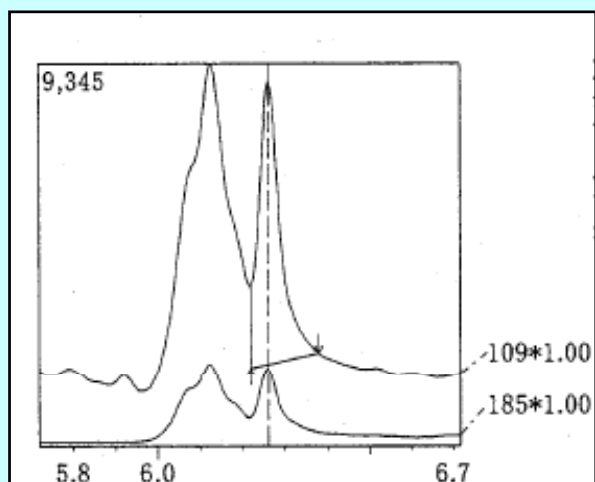
ジクロルボス



外れ値ではないが、平均値の0.60倍

カラム: DB5 (MS) (0.25mm × 30m, 0.25μm)
昇温条件: 50 (1 min)-20 /min-140 (0 min) -10 /min-250 (2 min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 250

標準液
(50 ng/mL)



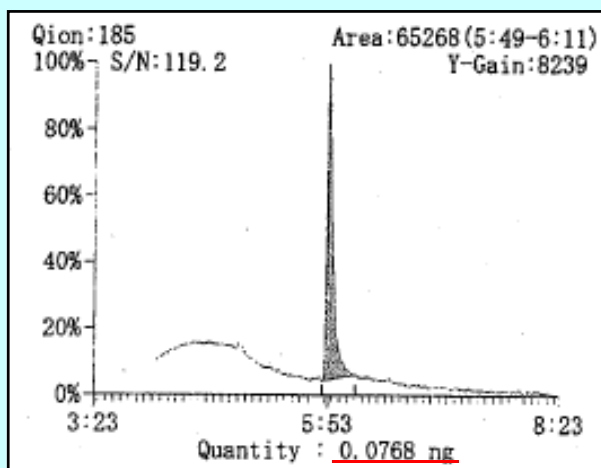
固相カートリッジ
脱水吸引30分
アセトン溶出

精度管理試料

クロマトグラム等の例9 (農薬)

ベースラインの乱れ& 妨害成分

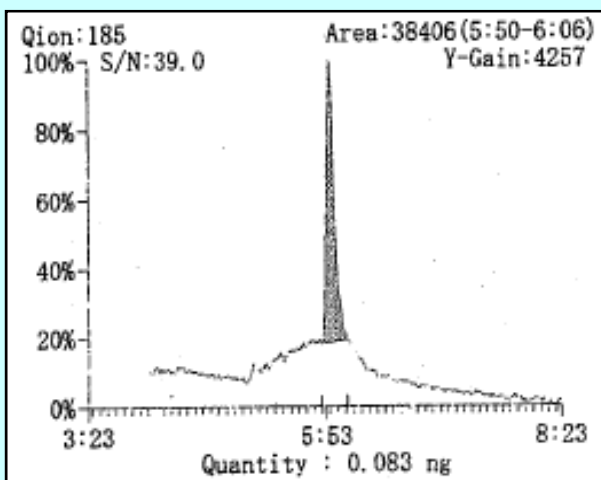
ジクロルボス



外れ値ではない

標準液
(100 ng/mL)

カラム: HP5 (MS) (0.32mm × 30m, 0.25μm)
昇温条件: 50 (2 min)-20 /min-120 (0 min)-5 /min-265 (0 min)-20 /min-280 (3 min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 210

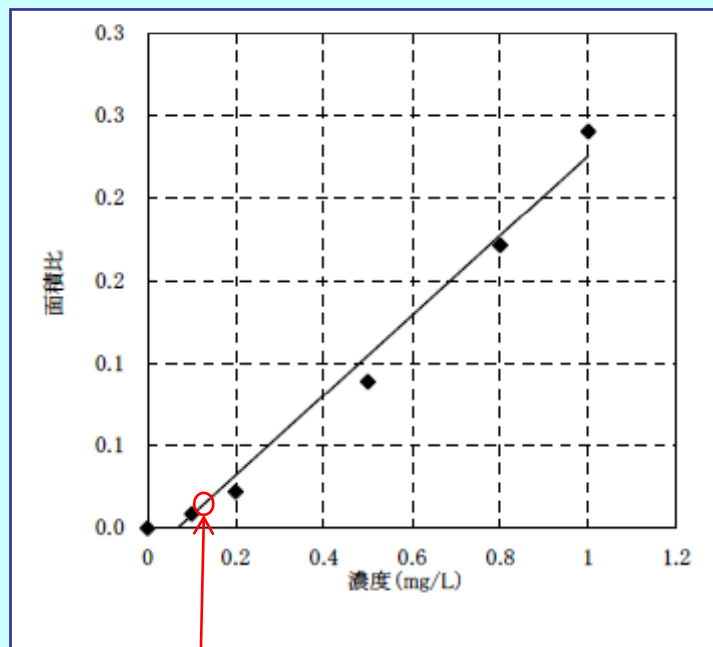


精度管理試料

固相カートリッジ脱水
窒素吹き付け
アセトン溶出

検量線等の例 1 (農薬)

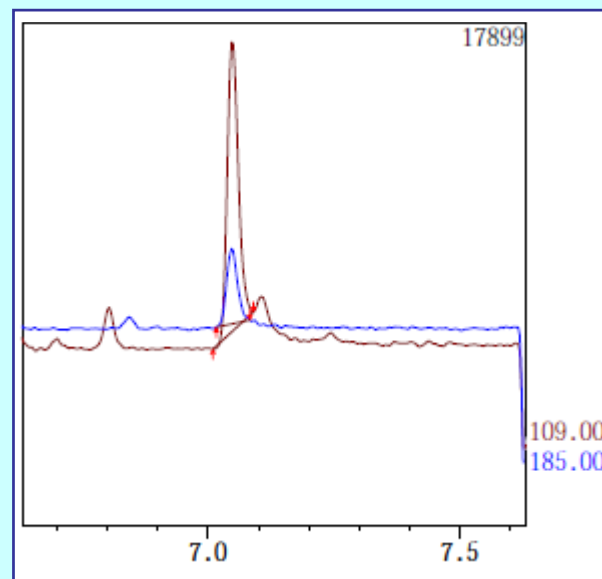
ジクロロボス



精度管理試料

原点を含む1次検量線を作成

外れ値ではないが、平均値の0.57倍



精度管理試料

ピーク分割は適切か？

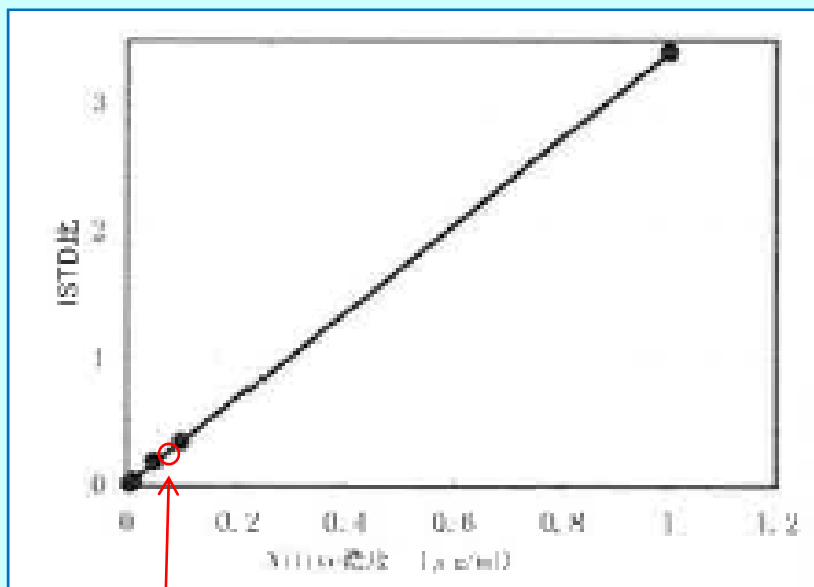
固相カートリッジ脱水
遠心分離15分
吸引30分
アセトン溶出

カラム: DB5 (MS) (0.32mm × 60m, 0.25μm)
昇温条件: 50 (1 min)-30 /min-200 (0 min) -5 /min-230 (0 min) -
20 /min-270 (8 min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 250

検量線等の例2(農薬)

濃度間隔が均一ではない

ジクロロボス

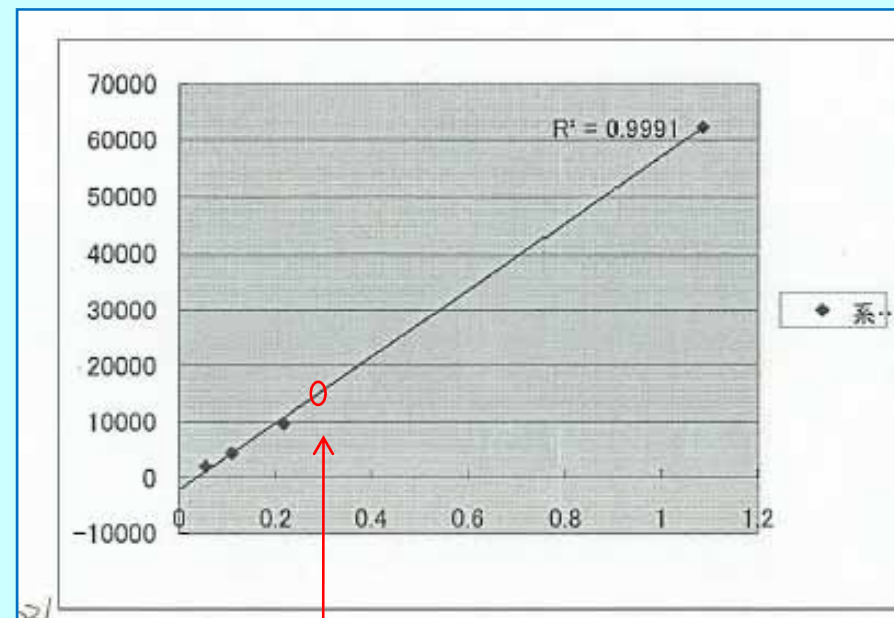


精度管理試料

カラム: InertCap 5 (MS) (0.25mm × 30m, 0.25μm)
昇温条件: 50 (1 min)-30 /min-180 (0 min)-5 /min-
200 (0 min)-20 /min-270 (4min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 260

ジクロロボス

外れ値ではない



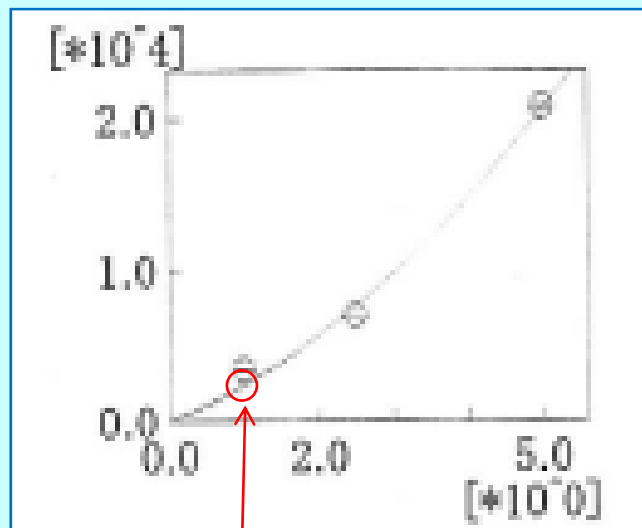
精度管理試料

カラム: HP5 (MS) (0.32mm × 30m, 1 μm)
昇温条件: 100 (5 min)-10 /min-250 (0 min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 250

検量線等の例3 (農薬)

ジクロルボス

外れ値ではない

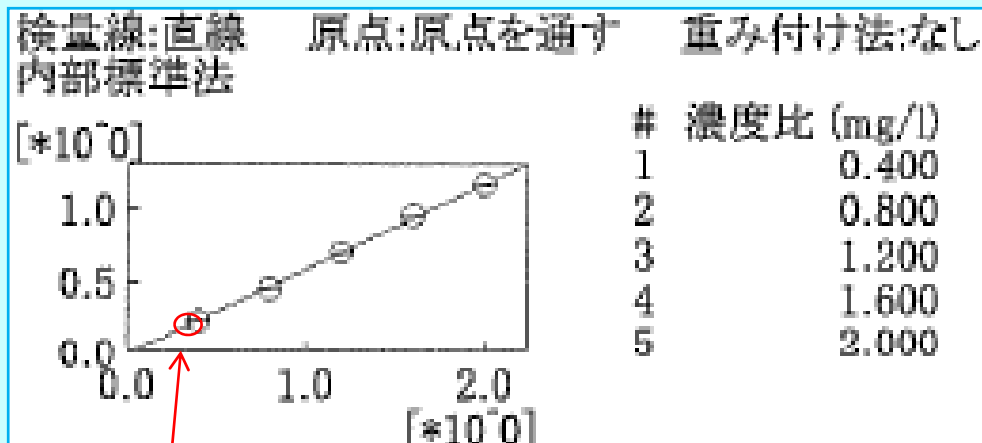


カラム: Rtx5 (MS) (0.25mm × 30m, 0.25μm)
 昇温条件: 80 (2 min)-20 /min-180 (0 min)-
 5 /min-280 (0 min)
 注入量: 2 μL
 注入口温度: 250

2次曲線でありながら、3点検量線
 最低濃度付近での定量

精度管理試料

外れ値ではない



原点を通す検量線を作成
 最低濃度 (0.1 μg/mL) 未満で定量

カラム: Rtx-1 (0.25mm × 30m, 1 μm)
 昇温条件: 50 (2 min)-20 /min-180 (0 min)-
 2 /min-210 (0 min) -10 /min-280 (4.5 min)
 注入量: 1 μL
 注入口温度: 200

精度管理試料

ジクロルボス

要因別の解析(農薬)

外れ値等を棄却後の解析
(分析結果に影響のあった要因の例)

- ・ 室内測定精度
- ・ 標準原液の調製 (購入メーカー)
- ・ 標準原液の調製 (購入メーカー別のロット)
(分析結果に影響はみられていない)

参考 (分析結果に影響はみられていない)

- ・ 固相の脱水方法
- ・ 内標準物質の使用

室内測定精度に関する解析(農薬)

(分析結果に影響のあった要因の例)

ジクロロボス

C V (%)	回 答 数	平 均 値 (μ g / L)	室 間 精 度	
			S . D . (μ g / L)	C V %
1 . 2 未 満	44	1 . 1 2	0 . 2 2 6	20 . 2
2 . 2 以 上 5 未 満	80	1 . 0 9	0 . 2 0 1	18 . 4
3 . 5 以 上 10 未 満	35	1 . 0 3	0 . 2 3 5	22 . 8
4 . 10 以 上	11	1 . 1 4	0 . 3 9 7	34 . 7

(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 : 2 と 4

フェノカルブ

C V (%)	回 答 数	平 均 値 (μ g / L)	室 間 精 度	
			S . D . (μ g / L)	C V %
1 . 2 未 満	56	3 . 3 0	0 . 3 7 8	11 . 4
2 . 2 以 上 5 未 満	76	3 . 3 9	0 . 5 5 6	16 . 4
3 . 5 以 上 10 未 満	32	3 . 4 0	0 . 5 7 6	17 . 0
4 . 10 以 上	7	3 . 1 3	0 . 7 1 5	22 . 8

(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、1 と 3

標準原液の調製に関する解析(農薬)

ジクロルボス

(購入メーカー:回答数の少ないA、E以外は省略)

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

(分析結果に影響のあった要因の例)

フェノブカルブ

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	97	3.31	0.427	12.9
	1.5. E	70	3.34	0.571	17.1
	1. 全体	169	3.33	0.504	15.1
2. 自作	2.1. A	7	3.28	0.820	25.0 -
	2.5. E	8	3.75	0.674	18.0
	2. 全体	19	3.59	0.728	20.3

(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、1.1と1.5

(平均値に影響はみられない)

標準原液の調製に関する解析(農薬)

(ロット:回答数の少ないロットは省略)

ジクロボス

標準原液			回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室内精度	
メーカー	ロットNb,				S.D.($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.購入	1. A	2	9	1.14	0.177	15.5
		10	29	1.05	0.243	23.1
		12	35	1.13	0.197	17.5
	2. E	24	29	1.02	0.182	17.9

固相の脱水方法に関する解析(農薬)

ジクロロボス

脱水	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 吸引	82	1.07	0.205	19.1
2. 遠心分離	13	1.02	0.261	25.6
3. 窒素の通気	25	1.11	0.174	15.7
4. 上記 1 & 2	18	1.10	0.375	34.0
5. 1 & 3	14	1.03	0.254	24.6
6. 2 & 3	11	1.09	0.146	13.5
7. 1、2 & 3	2	1.12	-	-

(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4、3と4

分析結果に影響はみられない
(各種の脱水方法が使用されている)

フェノブカルブ

脱水	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 吸引	82	3.28	0.475	14.5
2. 遠心分離	12	3.42	0.481	14.1
3. 窒素の通気	27	3.32	0.471	14.2
4. 上記 1 & 2	18	3.36	0.617	18.4
5. 1 & 3	14	3.23	0.481	14.9
6. 2 & 3	11	3.46	0.530	15.3
7. 1、2 & 3	2	3.47	-	-

(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 %)

固相の脱水方法に関する解析(農薬)

分析結果に影響はみられない
(各種の脱水時間となっている)

ジクロルボス

脱水方法と脱水時間	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 吸引				
1.1 10分未満	11	1.12	0.325	29.1
1.2 10～30分	46	1.09	0.253	23.1
1.3 30～60分	40	1.07	0.232	21.7
1.4 60分以上 (最大180分)	16	1.01	0.171	16.9
2. 遠心分離				
2.1 10分未満	6	1.11	0.445	40.1
2.2 10～30分	35	1.07	0.264	24.7
2.3 30～60分	1	1.34	-	-
2.4 60分以上 (最大30分)	0	-	-	-

(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) 検定は同じ脱水方法間で行っている。

内標準物質の使用に関する解析(農薬)

例示：ジクロルボス

シリンジスパイク	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 %)

サロゲート	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 使用	6	1.20	0.118	9.8
2. 使用しない	176	1.08	0.230	21.2

(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 %)

分析結果に影響はみられない

- ・ シリンジスパイクは多くの機関で使用されている。
- ・ サロゲート (サンプルスパイク) の使用は少ない。
- ・ JIS K 0128 「用水・排水中の農薬試験方法」の「ガスクロマトグラフ質量分析法による多成分分析」では内標準物質 (シリンジスパイク) が例示されている。

過去との比較(農薬)

外れ値等棄却後

年 度	調査物質	回答 数	設定濃度	平均値	変動係数 (%)	備考
10	フェニトロチオン イソプロチオラン イプロベンホス	285	0.0040mg/L	0.00331mg/L	35.6	
		281	0.040 mg/L	0.0362 mg/L	33.9	
		226	0.011 mg/L	0.00942mg/L	32.5	
11	ピリブチカルブ ジチオピル アセフェート	152	0.025 mg/L	0.0223 mg/L	29.5	
		205	0.0085mg/L	0.00825mg/L	26.5	
		55	0.070 mg/L	0.0528 mg/L	45.3	
14	エンドスルファン	24	0.034 μg/L	0.0384 μg/L	33.2	
19	<i>p,p'</i> -DDE	41	0.18 μg/L	0.173 μg/L	17.5	
	<i>p,p'</i> -DDD	40	0.12 μg/L	0.118 μg/L	17.5	
20	<i>p,p'</i> -DDE	48	0.084 μg/L	0.0756 μg/L	12.0	(H19追跡調査) フミン酸0.1mg/L
	<i>p,p'</i> -DDD	49	0.066 μg/L	0.0625 μg/L	17.3	
22	ジクロルボス	178	3.5 μg/L	3.45 μg/L	29.5	
	フェノブカルブ	177	4.2 μg/L	4.14 μg/L	16.0	
23	ジクロルボス フェノブカルブ	188	-	1.08 μg/L	20.9	(H22追跡調査) 共存物質(シメジ、 プロピザミド、ダイ ジ、およびクロロピル)
		190	3.3 μg/L (注)	3.36 μg/L	15.9	

(注)ジクロルボスについては、分析方法又は試料調製時の問題か(原因は明確ではないが)、分析結果との違いがみられているため、調製濃度(設定値)は「-」としている。

分析実施上の留意点等(農薬)

参加機関の主なコメント等

[GC/MSの性能チェック]

- ・ 標準溶液の測定で感度及びピーク形状が良好でない場合は、原因を究明して改善する
 - ・ カラムの劣化
 - ・ インサート(ライナー) などの汚れ
 - ・ カラムの接続
 - ・ 測定条件の確認

[汚染への配慮]

- ・ 汚染のないように器具をアセトンで洗ってから使用する (参加機関のコメント)

[固相抽出での注意]

- ・ 固相カートリッジのコンディショニングを确实に行う
- ・ 溶出前の乾燥を十分に行う (参加機関のコメント)
 - ・ 水分が試料液に残存しているとジクロロボスのピーク形状が悪化
 - ・ アセトン溶液での無水硫酸ナトリウム(ボウショウ)による乾燥は効果なし

分析実施上の留意点等(農薬)

参加機関の主なコメント等

[濃縮]

- 乾固させないように注意する (参加機関のコメント)

[前処理全般]

- 分解、揮散、吸着等避けるために、すみやかに抽出を行う (参加機関のコメント)
 - 特に、ジクロロボスは分解しやすい

[GC/MS測定]

- マトリックス効果低減のため、ポリエチレングリコール添加する (参加機関のコメント)
- 適切な検量線範囲と点数を選択する
- クロスコンタミネーションを避ける
 - シリンジの洗浄回数と溶媒の最適化

[その他]

- 添加回収試験を行い、回収率を確認する (参加機関のコメント)

要調査項目等 の結果

- ・PFOS

- ・PFOA

追跡調査(概要)

PFOS、PF0A

区分		H23		H22		備考
		調製濃度 (設定値)	検出下限値と の比	調製濃度 (設定値)	検出下限 値との比	
試 料	PFOS	1.39 ng/L	35	5.74ng/L	154	検出下限0.04ng/L 0.07ng/L
	PFOA	2.49 ng/L	36	8.98ng/L	128	
	添加物質	<u>PFOS(67%直鎖・33%側鎖)</u> PFOA(99%以上直鎖)		PFOS(99%以上直鎖) PFOA(99%以上直鎖)		-
	共存物質	PFHxS、PFHpA、PFNA、 PFDA、PFUdA、PFDoA		なし		-
その他		H23の標準液（標準原液）に関する報告内容は、 H22よりも詳細とする				-

PFOSは直鎖と側鎖の混合物
を調製 → 混合物として定量

分析方法(推奨方法)

PFOS及びPFOA(固相抽出による液体クロマトグラフ質量分析法)

試料

↓ ← サロゲート溶液 (10ng/mL) 100 μ L

↓ ← 4mol/L塩酸 500 μ L (pH約3.5とする)

試料を固相カラムに通水

↓

洗浄 水 5mL、メタノール/水 (1:4v/v) 5mL

↓

水分を分離除去 吸引又は遠心分離等

↓

メタノール 10mLで溶出

↓

濃縮 窒素ガス

↓

0.1mL 程度まで

↓ ← メタノール/水 (1:1v/v)

0.5mLとする(定容)

↓

LC/MS又はLC/MS/MS

回答数等 (PFOS & PFOA)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
PFOS	39	0	0	0	0.0(0.0)
PFOA	40	0	2	2	5.0(5.0)

(注)棄却率= (棄却数÷回答数) × 100。

()内は統計的外れ値(Grubbsの検定による外れ値)の棄却率を示す。

棄却限界値と平均値 (PFOS & PFOA)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値	上限値	外れ値等棄却後の平均値
P F O S	0.486	2.30	1.39
P F O A	1.74	3.56	2.65

(注) 単位は「ng/L」である。

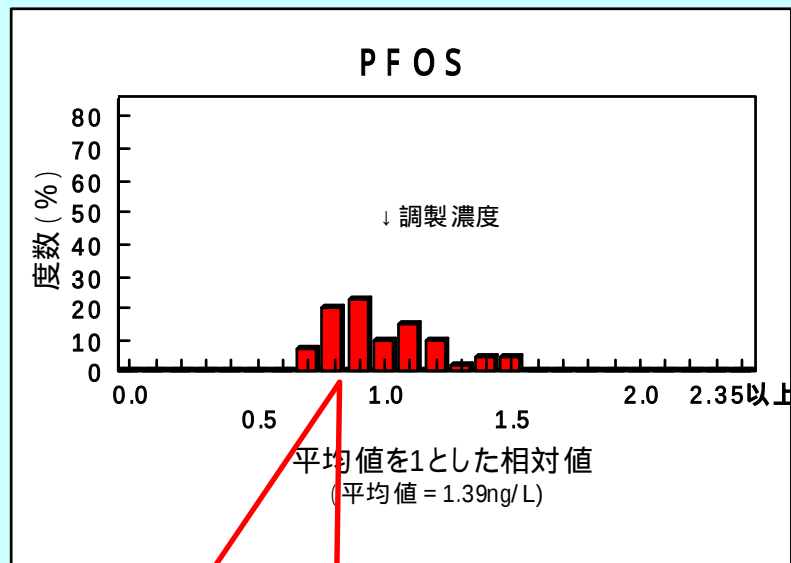
室間精度等 (PFOS & PFOA)

分析項目	棄却	回答数	平均値	室間精度		最小値	最大値	中央値	調製濃度 (設定値)
				S.D.	CV %				
PFOS	前	39	1.39	0.300	21.5	1.01	2.13	1.31	1.39
	後	39	1.39	0.300	21.5	1.01	2.13	1.31	
PFOA	前	40	2.75	0.568	20.7	2.05	5.46	2.61	2.49
	後	38	2.65	0.301	11.4	2.05	3.44	2.61	

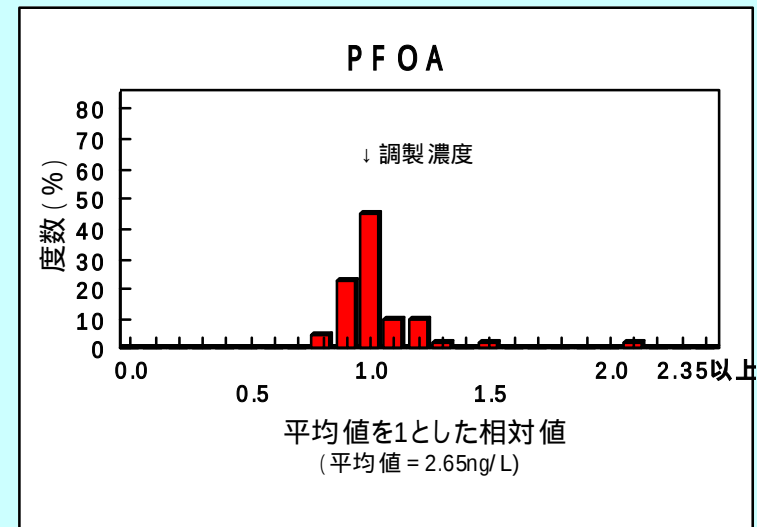
(注1) 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

(注2) 平均値 S.D.、最小値 最大値 中央値及び調製濃度の単位は「ng/L」である。

ヒストグラム (PFOS & PFOA)



調製濃度よりも低い値が
多いのは何故か？
→ 検量線の問題の可能性



分析方法別回答数(PFOS & PFOA)

PFOS

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1.LC/MS	1	0	0	0	0
2.LC/MS/MS	38	0	0	0	0
3.その他	0	0	0	0	0
合計	39	0	0	0	0

(注) すべての回答とも、固相抽出法である。

PFOA

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1.LC/MS	1	0	0	0	0
2.LC/MS/MS	39	0	0	2	2
3.その他	0	0	0	0	0
合計	40	0	0	2	2

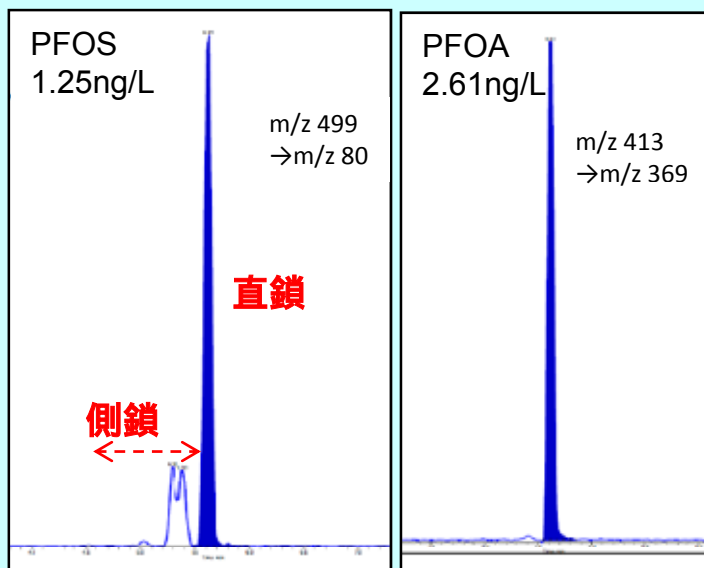
(注) すべて回答とも、固相抽出法である。

外れ値等の原因(PFOS & PFOA)

機 関	項目 分析結果	アンケートでの理由	添付資料などから推測した理由	備考
A	PFOA Grubbs (大きい 値)	サンプルコーンの汚れ が主な原因と思われ る。	報告書や添付資料から濃度を求めた ところ約4.0ng/Lと報告値に近いY値で あった。クロマトグラム等を確認し たところ若干感度が悪かったが、原 因は不明である。	外れ値ではな いが、PFOSも 大きいY値であ る
B	PFOA Grubbs (大きい 値)	直前まで、高濃度試料 を測定しており、その 影響により分析結果に プラスの誤差が出た。	報告書や添付資料から濃度を求めた ところ約5.3ng/Lと報告値に近いY値で あった。クロマトグラム等に問題は なく原因は不明である。	

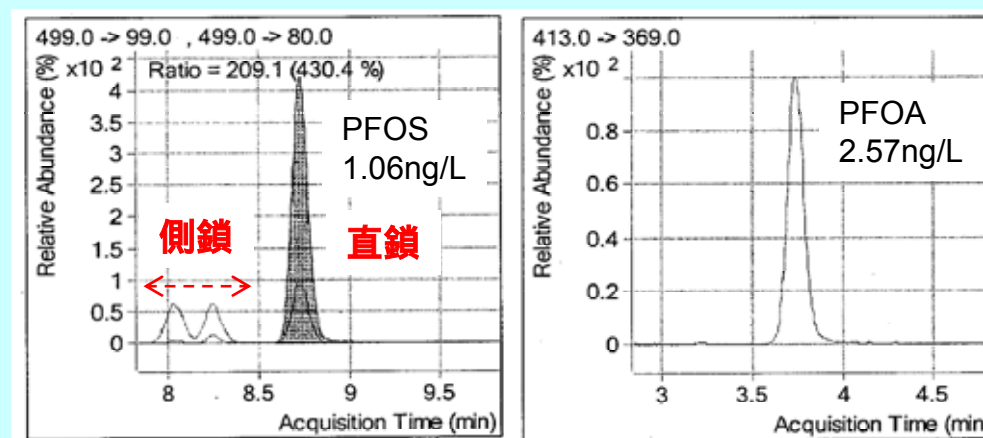
クロマトグラム等の例1 (PFOS & PFOA)

良いクロマトグラムの例



精度管理試料

カラム: 2mmx100mm, ODS
 移動相: A: 10mM NH₄OAc, B: AcCN
 グラジエント: B: 0→10min 40% , 10→15min 90%
 流速: 0.2ml/min



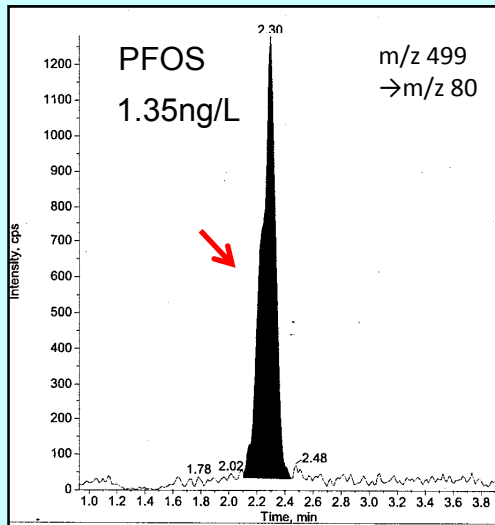
精度管理試料

カラム: 2.1mmx150mm, ODS
 移動相: A: 10mM NH₄OAc, B: AcCN
 グラジエント: B: 45%(3min)-10min-80%(5min)
 流速: 0.2ml/min

「要調査項目等調査マニュアル」の条件例に同じ

クロマトグラム等の例2 (PFOS & PFOA)

側鎖のある異性体が分離していない

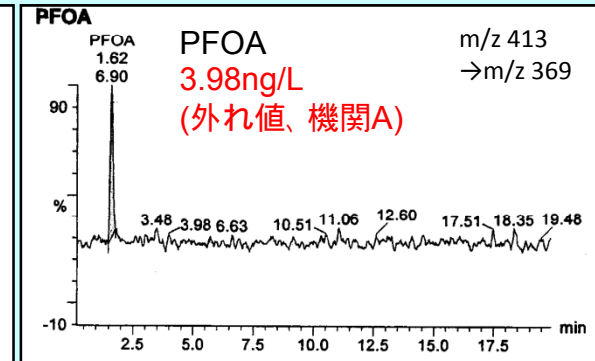
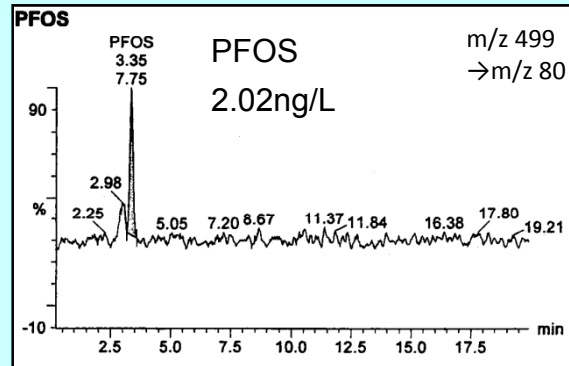


精度管理試料

カラム: 2.1mmx100mm, C_8
移動相: A:10mM NH_4OAc , B:AcCN
グラジエント: なし(A:B=1:4)
流速: 0.2mL/min

カラムの固定相がODSでなく、グラジエント分析でないため分離しなかった可能性がある

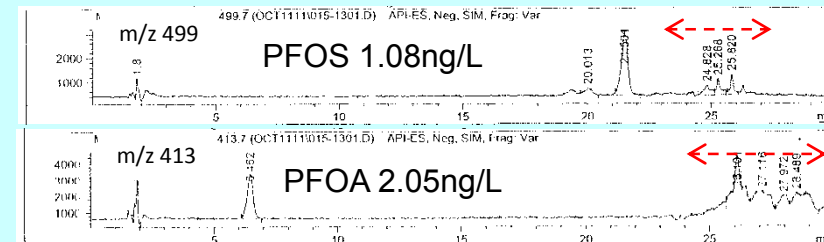
S/N比が良くない



精度管理試料

カラム: 2.1mmx50mm, ODS 移動相: A:10mM NH_4OAc , B:AcCN
グラジエント: B:50→80%(1→10min) 流速: 0.2mL/min

対象物質以外のピークが検出されている

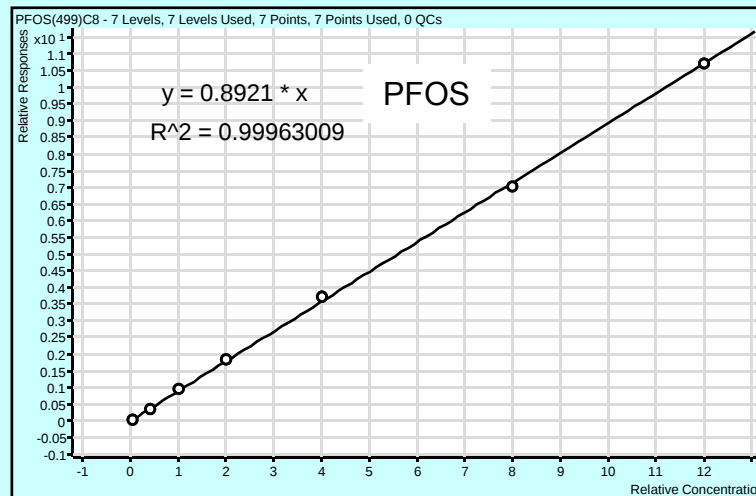


精度管理試料

LC/MS/MSでなくLC/MSで測定しているため妨害を受けた可能性がある

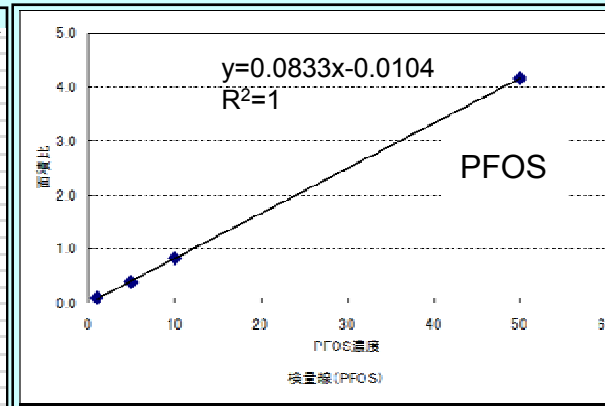
クロマトグラム等の例3 (PFOS & PFOA)

良い検量線の例

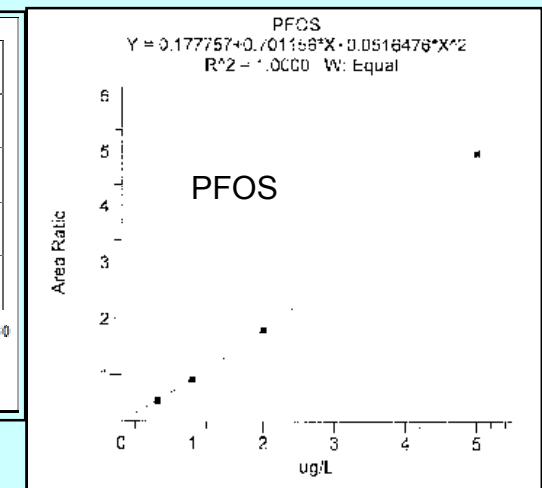


濃度点数が多く、間隔も適当

良くない検量線の例



濃度点数が少なく、最大濃度と次の濃度の間隔が適当でない



検量線が二次曲線

要因別の解析(PFOS & PFOA)

外れ値等を棄却後の解析
(分析結果に影響のあった要因の例)

- ・ 標準物質の種類 (化学的形態)

標準物質の種類(化学的形態)に関する解析 (PFOS & PFOA)

PFOS

種類	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 直鎖	29	1.37	0.283	20.6
2. 直鎖と側鎖(枝分かれ)の混合	5	1.72	0.282	16.4
3. 側鎖(枝分かれ)	0	-	-	-
4. その他	0	-	-	-

(注1)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と2

検出対象は直鎖のみか?
側鎖も含んでいるのか?

(注2)「直鎖と側鎖(枝分かれ)の混合」では、直鎖67%が多いが、不明のものも含む。

PFOA

PFOAについては、分析結果に影響はみられない

種類	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 直鎖	30	2.64	0.306	11.6
2. 直鎖と側鎖(枝分かれ)の混合	2	2.82	-	-
3. 側鎖(枝分かれ)	0	-	-	-
4. その他	0	-	-	-

(注)「直鎖と側鎖(枝分かれ)の混合」では、その割合は不明である。

検量線に使用した標準物質の組成と、試料の定量方法 から見た定量値変動の要因 (PFOS)

標準品	定量方法	機関数	平均値	CV(%)
直鎖	直鎖の検量線で直鎖 + 側鎖を定量	5	1.62	10.6
直鎖	直鎖の検量線で直鎖のみ定量	20	1.25	19.0
直鎖	不明	4	1.67	11.8
直鎖 + 側鎖	直鎖 + 側鎖の検量線で直鎖 + 側鎖を定量	3	1.76	22.0
直鎖 + 側鎖	直鎖の検量線で直鎖のみ定量	2	1.67	—

- 直鎖の検量線で直鎖のみを定量すると、側鎖型が欠測となって平均値が下がるが、全体としての設定値の67%よりは大きな値となった
- 側鎖を含めて定量した場合には、全体的に平均値が高めとなる
 - 直鎖型と側鎖型のピークの分離は適切か？
 - 側鎖型ピーク位置にコンタミの影響はないか？
 - **側鎖型の精度管理が重要**

過去との比較 (PFOS & PFOA)

外れ値等棄却後

調査物質	年 度	回答 数	設定濃度 A ng/L	平均値 B ng/L	B/A	CV %	備考
P F O S	22	36	5.74	6.02	1.05	23.5	(H23はH22の追跡調査) ・H23は共存物質(PFHxS、PFHpA、PFNA、PFDA、PFUdA、PFDoA) ・PFOSはH22(直鎖)、H23(直鎖と側鎖の混合) ・PFOAはH22、H23とも直鎖
	23	39	1.39	1.39	1.00	21.5	
P F O A	22	36	8.98	9.25	1.03	11.2	
	23	38	2.49	2.65	1.06	11.4	

分析実施上の留意点等 (PFOS & PFOA)

参加機関の主なコメント等

○ 汚染

- 使用する器具はメタノール洗浄してから使用した。
- 器具・容器からの汚染に注意した。
 - * 特に、テフロン製の器具類の使用は避けて、テフロン製品に触れないように注意したという回答が複数あった。
- 市販超純水にブランクがあったので、固相カートリッジに通水してから使用した。

分析実施上の留意点等 (PFOS & PFOA)

参加機関の主なコメント等

○ 抽出

- 通水速度に留意した。

感度が同等かどうかは
重要な因子

○ 測定

- PFOSの側鎖については、直鎖と同等感度と仮定して、直鎖と側鎖のピーク面積を総和して定量した。
- 側鎖も含めたトータルのPFOS濃度と直鎖のみのPFOS濃度を表記した。
- 推奨方法にある目標検出下限値 (PFOS 0.04ng/L、PFOA 0.07ng/L) は、ブランク値と装置感度からみると困難であった。

その他

カラム長が短いと、C₈以外の同族体との分離に問題がある