

平成 23 年度環境測定分析統一精度管理調査結果に基づく 環境測定分析方法等に関する提言について

「今後の環境測定分析統一精度管理調査のあり方について」(平成 23 年 5 月 23 日)の「4. 重点的な取組(2) 調査結果の積極的な活用」において、「(略) 精度管理調査の結果を踏まえ、公定法の改定等へ向けた「提言」を行う等により、調査結果を積極的に活用する。」と定めているところである。

そこで、平成 23 年度の調査結果の積極的な活用に関する検討結果は下記のとおりとする。

記

平成 23 年度における環境測定分析統一精度管理調査の結果を踏まえ、その積極的な活用について検討を行った結果としては、今後の環境測定分析において、留意するとともに、改善していくべき事項が見受けられたことから、以下にそれらを明記し、平成 24 年度の本調査事業における「結果説明会」及び「ブロック会議」の場等において、それらの周知徹底を推し進めていくことにより、環境測定分析に関する精度の向上及び信頼性の確保に資するよう取り組むこととする。

排水試料(BOD)について

排水基準告示(排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法：昭和49年環境庁告示64号)としてJIS K 0102に例示されていない植種液(市販品の植種菌製剤等)については、事前の検討(馴化、試料への適否等)を行い、適切と判断した場合に使用する。

排水試料(ふっ素)について

排水基準告示としてJIS K 0102に規定されている蒸留操作については、添加回収試験を行って適切な条件(蒸留温度、留出速度等)の設定を行う(または、必要に応じて測定値の補正を考慮する)ことが望ましい。なお、特に分析精度が低い場合には、添加回収試験は、試料ごとに行うことが望ましい。

水質試料(ジクロロボス、フェノブカルブ)について

以下に示す2つの事項は、環境基準告示や排水基準告示として示されているシマジン、その他の農薬においても該当すると考えられる。

・内標準物質(シリンジスパイク)の使用

分析精度が低い場合には、ナフタレン-d8、フェナントレン-d10、フルオランテン-d10、クリセン-d10等の内標準物質(シリンジスパイク)を用いた定量により分析精度が向上する(JIS K 0128に規定されている、ガスクロマトグラフ質量分析法による多成分分析において、ナフタレン-d8、フェナントレン-d10、フルオランテン-d10、クリセン-d10などの内標準物質(シリンジスパイク)を用いた方法による定量も示されている)。

・固相の脱水とその効果の確認

試料抽出後の固相の脱水方法（脱水方法、時間等）は装置等で異なるが、クロマトグラムをみて脱水の効果確認を行う。例えば、クロマトグラムにおいてピーク割れやリーディング、過度なテーリングがみられた場合には、脱水不足の可能性があり、脱水方法の再検討を行う（ただし、同様なクロマトグラムでも、分析機器やカラムの調整不足等の他の原因の場合も考えられるので、これらも合わせて検討する）。

「平成23年度環境測定分析統一精度管理調査結果に基づく
環境測定分析方法等に関する提言について」の作成にあたって

排水試料

BOD

(とりまとめ事項)

適切な植種液の選定が重要である。特に、排水基準告示(排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法：昭和49年環境庁告示64号)としてJIS K 0102の21に例示されていない市販品の使用にあたっては、検討(馴化、試料への適否等)が必要である。

これは、植種菌製剤として市販品(BOD seed及びpolyseed)が多くの機関で植種液の調製に使用されていること、市販品の場合に排水・環境水等よりも平均値が小さくて室間精度がよいことへの対応である。

(概要)

今年度の試料では植種を行わないと小さい値となる。90%を超える回答は植種を行っており、使用していた植種液としては、排水や環境水等(下水、処理水、排水処理水、河川水、湖沼水、土壌抽出液)と市販品(BOD seed、polyseed)の2種類に分けられた。排水・環境水等では、その種類と分析結果との関係はみられなかったが、市販品の場合には排水・環境水等よりも平均値が小さくなり、若干室間精度がよい傾向であった。

なお、排水基準告示(JIS K 0102の21)における植種液としては、排水や環境水である下水、河川水、湖沼水、土壌抽出液等が例示されており、試料により適宜使用する。市販品については、例示されていない。

(参考)

・植種液の種類に関する解析結果は、資料編の表1-1-2-11を参照する。

排水・環境水等、市販品の2水準として解析した結果は、表1、図1に示す(平均値に違いがみられている)。

表1 植種液の種類に関する解析(BOD)

植種液の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
排水、環境水等	195	274	40.0	14.7
市販品	168	248	42.5	17.1

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

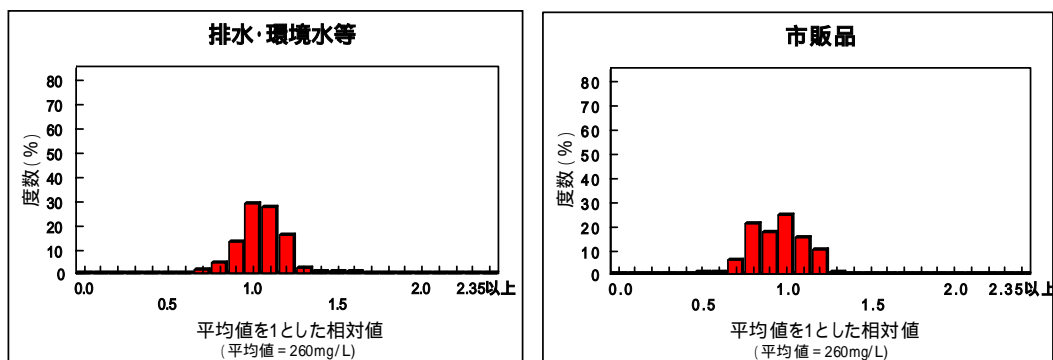


図1 植種液の種類別のヒストグラム (BOD)

- ・排水基準告示における植種液の例示としては、「JIS K 0102」の「21.生物化学的酸素消費量(BOD)」の「a)試薬」の「11)植種液」のとおりであり、その内容を以下に示す(下水の上澄み液、河川水、土壤抽出液などが例示されている)。

(JIS K 0102)

下水の上澄み液(4)(5)、河川水(6)、土壤抽出液(7)などを用いる。

注(4)植種液には、家庭生下水がよく用いられる。新鮮な生下水を20 又は室温)で24~36時間放置後、その上澄み液を用いる。下水中に硝化生物(アンモニウムイオン及び亜硝酸イオンを酸化する生物)の多いもの及び十分な生物化学的平衡に達していない新鮮な下水は好ましくない。

注(5)植種液として下水を用いた場合に、正常なBODを示さない試料には、植種液として土壤抽出液を用いるか、又は試験室でこの試料にならした微生物を培養し、この培養液を用いる。

注(6)常時この試料の放流を受けている河川の放流地点から500~1000m下流の水を植種に用いると良好な結果を得ることがある。試料中に生物化学的反応に有害な物質が共存しても、その試料の放流を受けている河川、湖沼などには、耐性をもった生物相が発達していることが多いからである。

注(7)土壤(植物の生育している土壤)約200gを水2L中に加えてかき混ぜた後、その上澄み液を用いる。

ふっ素

(とりまとめ事項)

蒸留による回収率低下の結果がみられるので、蒸留温度、留出速度等の適切な条件の設定、蒸留での添加回収試験による測定値の補正(試料ごとの添加回収試験が望ましい)等の検討が必要である。

これは、吸光光度法、イオン電極法、イオンクロマトグラフ法とも、蒸留した場合の平均値が小さくなっていること、それは蒸留による損失と考えられることへの対応である。

(概要)

蒸留した場合の平均値は、吸光光度法、イオン電極法、イオンクロマトグラフ法とも、蒸留しない場合の平均値よりも小さくなっていた。これは、蒸留によって、回収のよくない回答があるために結果として平均値が小さくなっていると考えられる。

(参考)

・蒸留の実施の有無に関する解析結果(資料編の表1-1-3-11~表1-1-3-13)によると、吸光光度法、イオン電極法、イオンクロマトグラフ法とも、蒸留した場合の平均値は小さくなっている。そこで、これらの3方法全体として「蒸留する」と「しない」の2水準で解析した結果を表2、図2に示す(平均値に違いがみられている)。

表2 蒸留の実施の有無に関する解析(ふっ素)

(吸光光度法、イオン電極法及びイオンクロマトグラフ法)

蒸留の実施	回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
実施する	161	9.23	0.579	6.3
実施しない	152	9.59	0.556	5.8

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

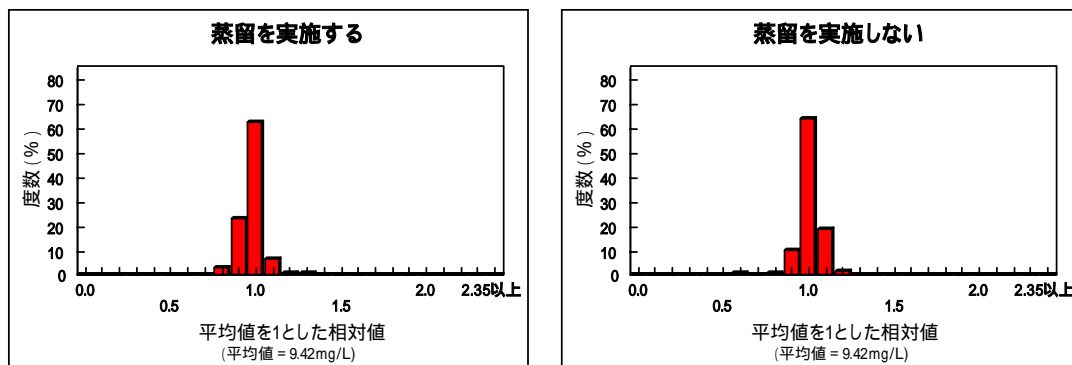


図2 蒸留の実施の有無に関するヒストグラム(ふっ素)

・なお、排水基準告示では、吸光光度法、イオン電極法、イオンクロマトグラフ法とも、蒸留した後に測定することとなっている。しかし、今年度の試料では蒸留を行わなくても測定に問題がないためか、半数近くの回答は蒸留をしていなかった(吸光光度法及びイオン電極法ではほとんどの回答は蒸留していたが、イオンクロマトグラフ法では蒸留している回答は少なかった)。各種の排水試料へ適用するためには、蒸留操作は実施すべきである。

・排水基準告示におけるふっ素の検定方法を以下に示す。

規格三十四・一若しくは三十四・二に定める方法又は規格三十四・一C)(注(6)第三文を除く。)に定める方法及び告示付表六に掲げる方法

「規格」: JIS K 0102

水質試料

ジクロロボス、フェノカルブ

事例 1

(とりまとめ事項)

農薬（ジクロロボス、フェノカルブ等）のガスクロマトグラフ質量分析において、内標準物質（シリンジスパイク）を使用することで測定精度が向上する。今回の結果としては、フェノカルブについて、内標準物質の使用による室間精度の向上がみられた。また、内標準物質を用いることで、ガスクロマトグラフ（キャピラリーカラム）への注入量や装置の感度変動に関して補正ができる。

(概要)

昨年度・今年度とも、ジクロロボス及びフェノカルブのガスクロマトグラフ質量分析法による定量では内標準物質の使用が多くなっており、分析項目によっては、内標準物質を用いた定量により室間精度が向上する。

「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）における要監視項目（ジクロロボス、フェノカルブ等の農薬）以外に、「水質汚濁に係る環境基準について」（昭和46年12月、環境庁告示第59号）での農薬（シマジン及びチオベンカルブ）分析及び「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」（昭和49年9月、環境庁告示第64号）での農薬（シマジン及びチオベンカルブ）の分析も、ガスクロマトグラフ質量分析法での多成分分析となっており、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において、内標準物質としてナフタレン-d8、フェナントレン-d10、フルオランテン-d10、クリセン-d10などを用いた定量の方法についても示されている。

(参考)

内標準物質の使用の有無に関する解析結果（例えば、ジクロロボスでは資料編の表1-2-1-27：シリンジスパイク、表1-2-1-28：サロゲート）によると、約60%の回答がシリンジスパイクを使用していた（サロゲートの使用は約3%と少なかった）。使用されていたシリンジスパイクとしては、アントラセン-d10（32%の回答）、フェナントレン-d10（29%）、アセナフテン-d10（14%）、9-プロモアントラセン（12%）、ナフタレン-d8（8%）の順となっていた。

分析結果についてはフェノカルブに関して、スパイク使用で室間精度が良い結果がみられた。また、使用により、ガスクロマトグラフへの試料液の注入量や装置の感度変動補正ができることなどもあり、分析精度向上のためには、内標準物質の使用が効果的である。

事例 2

(とりまとめ事項)

農薬（ジクロロボス、フェノカルブ等）の前処理（固相抽出）について、抽出後の固相カートリッジの脱水は重要である。脱水方法（条件）の適用方法は各機関の手順（脱水方法、時間等）によるとして、クロマトグラムで脱水の効果の確認を行う。

今回の結果では、多くの機関が分析上の留意点として記載しており、脱水の方法・時間等が機関で異なるが、不十分な水分除去に起因する不適切なクロマトグラムがまだ数機関から提出されている。なお、JIS K0128に固相カートリッジの水分除去の根拠について説明がなされている。

(概要)

上記のとおり、昨年度・今年度調査とも、多くの機関が分析上の留意点として脱水を取り上げており、不十分な水分除去に起因する不適切なクロマトグラムがまだ数機関から提出されている。

なお、昨年度・今年度とも、ジクロロボス及びフェノブカルブの前処理としては、固相抽出が多くなっている。

(参考)

・公定法及びJIS K 0128における脱水方法を以下に示す。

<p><u>(公定法)</u></p> <p>水10mlを流し、カラムを洗浄した後、約10分間吸引又は遠心分離等で水分を分離除去する。</p> <p><u>(JIS K 0128)</u></p> <p>固相カラムに水10mlを流し、洗浄した後、約30分間吸引などで水分を分離除去する(18)。</p> <p>注(18)溶出液の濃縮を容易にするため及びキャピラリーガスクロマトグラフに注入する溶液への水分の混入を少なくするための操作である。試料を固相カラムに通水後、アスピレーターなどによる吸引を行い、できるだけ水分を除去する。</p>
--

・脱水方法としては、吸引、遠心分離、窒素の通気とそれらの組み合わせとなっていた。その中でも、吸引が70.2% (吸引49.6%、吸引と他の方法の組み合わせ20.6%)が多かった。なお、分析結果については、脱水方法との関係ははっきりしなかった(例えば、ジクロロボスでは資料編の表1-2-1-14(3)を参照)。

・脱水の時間としては、吸引10~60分程度、遠心分離10~30分程度が多く、最大では吸引180分、遠心分離30分であった。分析結果については、脱水時間との関係ははっきりしなかった(例えば、ジクロロボスでは資料編の表1-2-1-14(4)を参照)。

(参考)

資料編の表

・ジクロロボス・固相抽出(固相の脱水方法・時間)に関する解析

表1-2-1-14(3) 固相抽出(固相の脱水方法)に関する解析(ジクロロボス)

脱水	回答数	平均値 (µg/L)	室間精度	
			S.D. (µg/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1) 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

(注2)脱水を行っていない回答及び不明の回答については、区別できないために除いている。

表1-2-1-14(4) 固相抽出(固相の脱水時間)に関する解析(ジクロロボス)

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	29	1.07	0.283	26.5
2.3 30~60分	6	1.08	0.163	15.0
2.4 60分以上 (最大30分)	1	1.34	-	-

(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。

・フェノバルブ・・固相抽出(固相の脱水方法・時間)に関する解析

表1-2-2-14(3) 固相抽出(固相の脱水)に関する解析(フェノバルブ)

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) 脱水を行っていない回答及び不明の回答については、区別できないために除いている。

表1-2-2-14(4) 固相抽出(固相の脱水時間)に関する解析(フェノバルブ)

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	3.38	0.496	14.7
1.2 10~30分	45	3.27	0.557	17.0
1.3 30~60分	40	3.25	0.457	14.1
1.4 60分以上 (最大180分)	17	3.38	0.462	13.7
2. 遠心分離				
2.1 10分未満	6	3.51	0.770	21.9
2.2 10~30分	34	3.37	0.423	12.6
2.3 30~60分	1	3.30	-	-
2.4 60分以上 (最大30分)	0	-	-	-

(注1) 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: 2.1と2.2

(注2) 検定は同じ脱水方法間で行っている。