

資料

水道水中の陰イオン界面活性剤及び農薬 (シマジン, チオベンカルブ) の外部精度管理

寺内 正裕, 杉村 光永, 井手吉 範久, 伊豫 浩司*

Analytical Quality Control of Anionic Surfactant and Agricultural Chemicals (simazine, thiobencarb) in Tap-Water

MASAHIRO TERAUCHI, MITSUNORI SUGIMURA, NORIHISA IDEYOSHI and KOUJI IYO*

(Received Sep. 30, 2001)

県内の水道水質検査機関10機関を対象に、陰イオン界面活性剤及び農薬のシマジン、チオベンカルブの3項目について精度管理を実施した。各検査機関の分析結果について、異常値の有無の検定をGrubbsの方法で行ったところ、陰イオン界面活性剤で1機関、シマジン、チオベンカルブで1機関のデータが5%の危険率で異常値と見なされた。また、その他の機関についても、陰イオン界面活性剤、農薬のいずれも、回収率で上水試験法が示す良好の範囲を超えるものがあった。そこで、各機関の分析結果から、各項目について問題点の抽出と改善策の検討を試みた。その結果、陰イオン界面活性剤は、グレードが低く、古い試薬を用いて標準溶液を調製したために誤差が生じたと考えられる機関があった。このことから、目的に合わせたグレードの試薬の選択や、保管方法、使用期限の設定、廃棄方法等十分な試薬管理が重要であると考えた。また、農薬は、両農薬ともに他の機関に比べ、バラツキの大きい機関があった。これは、固相抽出の操作における固相の乾燥法、溶出速度などが影響していると考えられた。また、昨年度と同様に、試料の希釈ミスか計算ミス、または標準溶液の調製ミス等による誤差が生じたと思われる機関があった。分析された結果をチェックできる組織・体制を確立することにより、このようなミスは防げると考える。

キーワード：水道水, 精度管理, 陰イオン界面活性剤, 農薬, シマジン, チオベンカルブ。

緒 言

平成4年12月の水道法の水質基準改正に伴い、厚生省から水道水質検査における精度管理の実施を徹底するよう指示がなされた。広島県では、平成6年度に精度管理委員会を設置し、水道事業者等を中心とする検査機関を対象に外部精度管理を実施している。当センターは、外部精度管理の分析結果の取りまとめを担当しており、これまでの結果を前報で報告した[1, 2, 3, 4]。今回は、陰イオン界面活性剤、農薬（シマジン、チオベンカルブ）について実施したのでその結果を報告する。

調査方法

1 参加試験機関

広島県内の水道事業者、指定検査機関、衛生研究所の10機関が参加した。

2 試料

分析用の試料は、広島県保健環境センターが調製し、各機関へ送付した。

分析用試料として、蒸留水に陰イオン界面活性剤及び農薬（シマジン、チオベンカルブ）をそれぞれ添加した2試料を調製した。

陰イオン界面活性剤用試料は、市販の直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準品（ABS測定用）を、蒸留水で溶解し、濃度が0.06mg/Lになるよう調製した。

農薬用試料は、市販のシマジン及びチオベンカルブ標準品（水質分析用）の2種をアセトンで溶解し、各農薬の濃度がシマジン3mg/L、チオベンカルブ5mg/Lになるよう調製した。その溶液約5mLをアンプルに注入後、窒素置換し密封した。なお、農薬用試料は、各検査機関で検査実施時に1,000倍（シマジン：0.003mg/L、チオベンカルブ0.005mg/L）に希釈し分析用試料とした。

*広島県福祉保健部環境衛生課：
Environmental Sanitation Division, Welfare and Health Affairs Department, Hiroshima Prefectural Government.

3 分析方法

各検査機関において、水質基準に関する省令(平成4年12月12日厚生省令第69号)で定める方法により、1試料につき5回の平行試験を実施した。

4 分析結果の評価

各検査機関が実施した5回の平行試験の分析値を統計処理し評価した。分析結果は、異常値の有無(Grubbsの方法, 危険率5%), 平行試験の変動係数, 全データの平均値との比較, 回収率(期待値に対する測定値の割合), により評価・検討した。評価に当たっては、上水試験法にしたがって回収率は、陰イオン界面活性剤は0.9~1.1の範囲, 農薬は0.8~1.2の範囲を, 変動係数は、陰イオン界面活性剤が10%以下, 農薬が20%以下を良好とした[5]。

検査方法による影響は、各方法について平均値, 標準偏差及び変動係数を比較し評価した。

調査結果

各検査機関の結果を図1, 2及び3に示した。また、各検査機関の平均値を基に算出した全体の平均値, 検査機関間の変動係数を表1に示した。

表1 全検査機関の分析結果

	陰イオン界面活性剤 n=11*1	シマジン n=7*2	チオベンカルブ n=7*2
平均値 (mg/L)	0.060	0.0031	0.0050
標準偏差 (mg/L)	0.0076	0.00042	0.00047
変動係数 (%)	13	14	9.5
回収率	1.0	1.0	1.0

*1: 機関 A 及び保健環境センターの値を除く
*2: 機関 H 及び保健環境センターの値を除く

1 陰イオン界面活性剤 (図1)

試料は、各検査機関へ配布後、引き続き保健環境センターで1ヶ月間の保存試験を実施した。その結果、試料中の陰イオン界面活性剤の濃度は、試料配布1ヶ月後も変動は見られなかった。したがって、各検査機関へ配布した試料による差異はないものと考えられた。

各検査機関の測定値(平行試験の平均値)について、異常値の有無の検定をGrubbsの方法によって行った結果、A機関のデータが異常値と見なされた。

陰イオン界面活性剤の設定値0.06mg/Lに対し、A機関を除く全検査機関の平均値は0.060mg/L(保健環境センターを含む場合:0.060mg/L)であった。検査機関内の変動係数は全て10%以下であり良好であった。

各検査機関の分析結果は、別紙の表1, 図1に示すようにA, C, E, Fの4機関が回収率0.9~1.1の範囲を超えていた。このうち異常値とみなされたA機関は、検量線の作成に、陰イオン界面活性剤の標準品として、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1級試薬(含有量表示90%以上)を使用していた。さらに、この試薬の購入及び開封が約2年前であった。他の機関はすべて標準品としてABS測定用(含有量表示99%以上)の新しい物を使用していた。このことから、標準溶液中の陰イオン界面活性剤の実濃度が、分解などにより秤量値より低くなっていることが予測され、これが誤差の原因と推察された。

次にC機関は、通常業務として陰イオン界面活性剤の分析を行っていない。また、F機関は今回、メチレンブルー法により分析しているが、通常は高速液体クロマトグラフィー法で分析を実施している。メチレンブルーによる吸光度法は、分析操作が煩雑であり、正確な分析を行うためには、かなりの熟練を要すると思われる。したがって、このことが誤差の原因の一つと推察された。

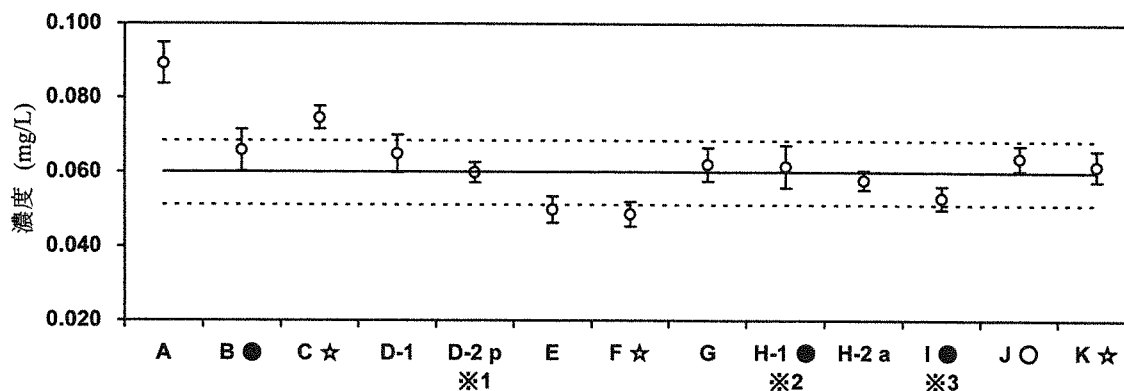


図1 検査機関別の陰イオン界面活性剤の分析結果

p: ボナールキット, a: オートアナライザー, K: 保健環境センターの分析結果.
試料の濃縮 ※1: 100→6 mL, ※2: 50→40 mL, ※3: 100→30 mL, その他: 100→50 mL.
使用セル ●: 50 mm, ○: 20 mm, その他: 10 mm.
☆: 使用器具の洗浄に洗剤を使用
注) グラフ中の直線と破線は、それぞれ設定値とその0.9-1.1の範囲を示す。

これは、メチレンブルー法に比べ比較的操作が簡便な、ポナルキット法 (D-2) やオートアナライザー (H-2) を使用して分析を行った機関の結果が、同時に行ったメチレンブルー法の結果 (D-1, H-1) に比べ、平均値、標準偏差、変動係数、回収率ともにきわめて良好であったことから、煩雑な分析操作による影響が誤差の一因となる可能性を示している。

次にE機関は、対象の濃度を含む検量線ではあるが、2点のみで検量線を作成し定量を行っていた。検量線を作成するためには、少なくとも4から5点をとる必要があると考える。

その他、各検査機関の5回の平行試験のバラツキは、大きな機関と小さな機関があった。このことについて、各機関の使用セル長や濃縮率等を比較検討したが、明確な結論は得られなかった。このことは、煩雑な分析操作による影響が大きいと考える。

さらに、陰イオン界面活性剤の分析で最も注意する必要があることは、洗剤の影響である[6]。器具洗浄に使用

した洗剤の影響について検討した結果、洗剤を使用している機関 (C, F, K) は、水又は溶媒を用いてメチレンブルーの色が消えるまでよくすすぐ等、洗剤の影響が出ないように適切に処理されていた。また、その他の機関では洗剤を使わず、水や酸による洗浄を行っていた。

2 農薬 (図2, 3)

上水試験法は、試料をガラス容器に採取し、分析1回につき試料200~500mLを使用することとなっている。さらに、農薬類は希薄溶液では分解し易い。したがって、大量の希薄溶液をガラス容器で配布することは困難であるため、今回は濃厚な溶液をアンプルに密封した試料を配布し、分析の実施時に各検査機関で1,000倍に希釈し使用することとした。なお、試料のアンプルは、各検査機関へ配布とともに、保健環境センターで1ヶ月間の保存試験を実施した。その結果、共通試料中のシマジン及び、チオベンカルブの濃度に変動は見られなかった。

各検査機関の測定値 (平行試験の平均値) について、

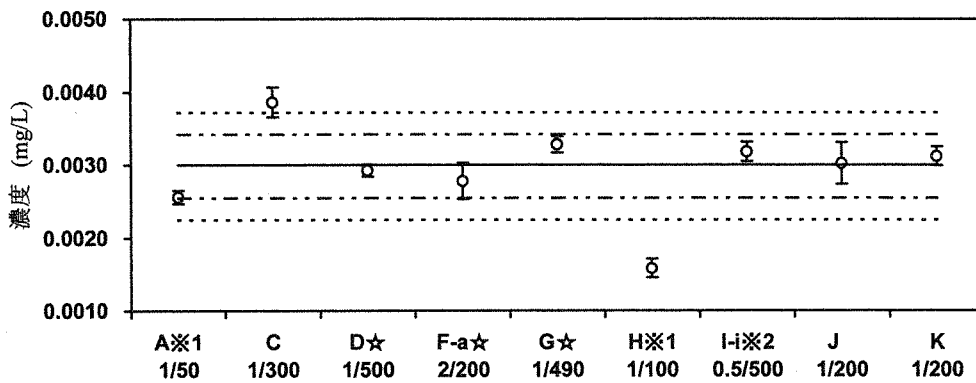


図2 検査機関別のシマジンの分析結果

a: アセトン溶出, i: イオントラップ, K: 保健環境センターの分析結果。
 ※1: GLサイエンスPLS-2, ※2: Sep-pak C₁₈, その他: Sep-pak SP-2。
 ☆: 内部標準法 (D, F: 9-プロモアントラセン, 100 μ L, G: アセナフテン-d10, 10 μ L)
 注) グラフ中の直線, 破線, 二重破線は, それぞれ設定値とその0.8-1.2, 0.9-1.1の範囲を示す。

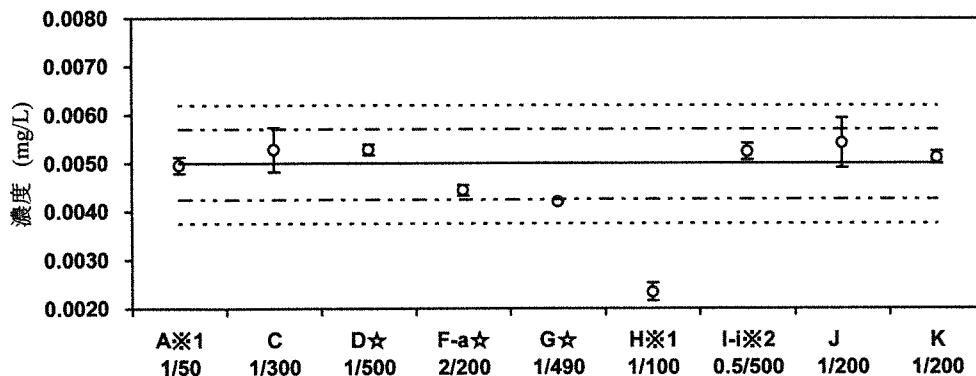


図3 検査機関別のチオベンカルブの分析結果

図2に同じ

異常値の有無の検定をGrubbsの方法によって行った結果、シマジン、チオベンカルブのいずれもH機関のデータは異常値と見なされた。

シマジンの設定値0.0030mg/L、チオベンカルブの設定値0.0050mg/Lに対し、棄却された機関のデータを除く検査機関の平均値は、シマジンは0.0031mg/L(保健環境センターを含む場合:0.0031mg/L)、チオベンカルブは0.0050mg/L(保健環境センターを含む場合:0.0050mg/L)であった。検査機関内の変動係数は、全ての機関が20%以下と良好であった。

各検査機関の分析結果は、別紙の表1、図2に示すようにH機関がシマジン、チオベンカルブともに、またC機関がシマジンで回収率が0.8~1.2の範囲を超えていた。このうち棄却されたH機関はシマジン、チオベンカルブの平均値がいずれも設定値の1/2(回収率:0.5)であったことから、試料の単純な希釈ミスか計算ミスが疑われた。

次に、C機関は、通常業務として農薬の分析を行っていない。したがって、固相抽出操作(農薬の吸着、乾燥、溶出操作)に対する習熟度に問題があるものと考えられる。その他に、C、Jの2機関は、シマジン、チオベンカルブとも、またF機関はシマジンが、偏差がその他の機関に比べ大きかった。これも、固相の乾燥方法、固相からの溶出方法や溶出時間など固相抽出操作による影響が考えられたが[6]、今回のデータからは明確な結論は得られなかった。

このように、いくつかの問題はあるが、H機関(シマジン、チオベンカルブ)、C機関(シマジン)を除くすべての機関の回収率は0.9~1.1の範囲内(上水試験法では、農薬は0.8~1.2の範囲を良好とする)であり、非常に良好であった。

3 分析法

陰イオン界面活性剤の分析は、全機関がメチレンブルー法により実施されていた。また、メチレンブルー法と同時にポナルキット法を併用した機関、メチレンブルー法と同時に上水専用オートアナライザーを用いて分析した機関があった。ポナルキット法及び上水専用オートアナライザーによる分析結果は、メチレンブルー法に比べ、平均値、標準偏差、変動係数、回収率ともに非常に良好であった。このことは、先にも述べたが、分析操作が煩雑なメチレンブルー法は誤差を生じる要素が大きい。したがって、分析頻度の少ない機関では、メチレンブルー法と十分な相関が取れば、ポナルキット法やオートアナライザー等、比較的操作が簡便で技術的な差が生じない分析法が、分析精度向上のために非常に有効な方法であると思われる。

農薬については、全ての機関が固相抽出-GC-MSによる多成分同時分析法により実施されていた。図2に示

すように、各機関によって固相の製造メーカー、充填剤の種類、抽出溶媒、濃縮率等に違いはあるが、分析値に大きな差異は認められなかった。

ま と め

県内の水道検査機関10機関を対象に、陰イオン界面活性剤(10機関)、農薬のシマジン及びチオベンカルブ(8機関)の3項目について精度管理を実施した。

異常値の有無の検定をGrubbsの方法で行った結果、陰イオン界面活性剤で1機関、シマジン、チオベンカルブで1機関のデータが、5%の危険率で異常値と見なされた。また、その他の機関についても、陰イオン界面活性剤、農薬のいずれも、回収率で上水試験法が示す良好の範囲を超えるものがあった。

今回の外部精度管理の結果、陰イオン界面活性剤については、グレードが低く、古い試薬を用いて標準溶液を調製したために、誤差が生じたと考えられる事例があった。標準品及び溶媒等、実験で使用する試薬・試液については、目的に合わせたグレードの選択や、保管方法、購入・開封年月日の記録、対象化合物の安定性を検討した上での使用期限の設定、廃棄方法等十分な試薬管理の方法を各機関で確立する必要がある。

農薬については、上水試験法の良好とする回収率の範囲0.8~1.2に対し、シマジンで2機関、チオベンカルブで1機関を除く全ての機関が、0.9~1.1の範囲内と非常に良好な結果であった。しかし、両農薬ともに他の機関に比べ、バラツキの大きい機関があった。これは、固相抽出の操作における固相の乾燥法、溶出速度などが影響していると考えられ、今後検討する必要がある。

その他、昨年度と同様に、試料の希釈ミスか計算ミス、又は、標準溶液の調製ミス等による誤差が生じたと思われる機関があった。このような単純なミスは起こりうることである。他の機関の問題と見過ごさず、「実験終了後、使用した器具の容量や試薬の使用量等、実際に行った操作や計算が確認・検証できるよう、詳細な実験記録を残す」、「分析された結果をチェックできる組織・体制を確立する」等の対策を講じる必要がある。

また、検量線は、一般に、濃度間隔を0, 1, 3, 5, 10, 20mg/Lのように、高濃度側を広く取ると相関係数は高くなる。多くの機関は、このように低濃度側で狭く、高濃度側で広い検量線を使用していた。標準列2点のみの検量線を使用していた機関や、相関係数が高いという理由で、2次曲線の検量線を使用していた機関等が見られた。しかし、いずれの機関も陰イオン界面活性剤、農薬ともに、適切な濃度範囲の検量線が使用されていた。

最後に、今回の精度管理では、陰イオン界面活性剤、農薬ともにおおむね良好な結果であった。また、担当者

検討会において、一部の機関が、独自で検討されたことについて、資料を用いながら報告されるなど、分析精度の向上に向けた積極的な取り組みが伺われた。これからも、参加各機関が相互に、問題点の抽出・提示や、その解決策について検討することにより、さらに精度の向上が期待される。

文 献

- [1] 日浦盛夫, 高田久美代, 信宗正男: 広島県保健環境センター研究報告, **5**, 23-26, 1997
- [2] 寺内正裕, 高田久美代, 日浦盛夫, 井手吉範久: 広島県保健環境センター研究報告, **7**, 5-10, 1999
- [3] 寺内正裕, 中川裕將, 井手吉範久: 広島県保健環境センター研究報告, **8**, 7-10, 2000
- [4] 寺内正裕, 中川裕將, 井手吉範久: 広島県保健環境センター研究報告, **8**, 11-14, 2000
- [5] 日本水道協会: 上水試験法1993年版, 43-44
- [6] 寺内正裕, 杉村光永, 井手吉範久: 広島県保健環境センター研究報告, **9**, -, 2001

