

平成22年度 東京都水道水質外部精度管理調査結果について

－水銀及びトリハロメタン－

小杉 有希，栃本 博，小西 浩之，富士栄 聡子，小輪瀬 勉，
鈴木 俊也，保坂 三継

External Quality Control Program on Analysis in Drinking Water in 2010 - Mercury and Trihalomethanes -

Yuki KOSUGI, Hiroshi TOCHIMOTO, Hiroyuki KONISHI, Satoko FUJIE, Tsutomu KOWASE,
Toshinari SUZUKI and Mitsugu HOSAKA

平成22年度 東京都水道水質外部精度管理調査結果について

ー水銀及びトリハロメタンー

小杉 有希^a, 栃本 博^a, 小西 浩之^a, 富士栄 聡予, 小輪瀬 勉^b,
鈴木 俊也^a, 保坂 三継^a

東京都では、「東京都水道水質管理計画」に基づき、東京都健康安全研究センターが中心となって、水道事業者及び厚生労働大臣の登録を受けた水道水質検査機関を対象とした外部精度管理を実施している。平成22年度は、水銀及びトリハロメタン（クロロホルム、ジブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタン及びブロモホルム）について外部精度管理を実施した。

水銀では参加46機関のうち、4機関が判定基準外となった。機関内変動係数は、1機関が10.1%と判定基準外であったが、他の機関は7%以下であった。判定基準外となった原因は、不良な器具や機器の使用、標準液と測定条件が異なる状態での試験溶液の測定、再現性で劣るピーク面積による定量計算であった。

トリハロメタンでは参加46機関のうち、3機関が判定基準外となった。機関内変動係数は、全ての機関でクロロホルム、ブロモジクロロメタンとも6%以下であった（ジブロモクロロメタン、ブロモホルムは無添加.）。判定基準外となった原因は、ジブロモジクロロメタンとブロモジクロロメタンの取り違い、カラムの劣化又は機器の整備不良であった。

キーワード：外部精度管理、水道水、水銀、トリハロメタン、クロロホルム、ジブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタン、ブロモホルム、zスコア、誤差率、変動係数

はじめに

東京都では、「東京都水道水質管理計画」¹⁾に基づき、東京都健康安全研究センター（以下当センターと略す）が中心となって、水道事業者及び厚生労働大臣の登録を受けた水道水質検査機関（以下検査機関と略す）を対象とした外部精度管理を実施している。これは、対象となる検査機関が同一の統一試料を分析し、それらのデータから分析実施上の問題点やデータのばらつきの程度と正確さに関する実態を把握、解析し、それに基づいて各検査機関が分析技術の改善を図ることにより、検査機関の水質検査の信頼性を一層高めることを目的としている。

平成22年度は、水銀及びトリハロメタン（クロロホルム、ジブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタン及びブロモホルム）について外部精度管理を実施したので、その概要を報告する。

調査方法

1. 参加機関

東京都内の水道事業者5機関及び都内を営業区域とする厚生労働大臣登録検査機関44機関の合計49機関。

2. 実施項目

水銀及びトリハロメタン（クロロホルム、ジブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタン及びブロモホルム）につ

いて実施した。

3. 実施日程

以下の日程で実施した。

試料配布：平成22年9月30日（参加機関到着日）

参加機関報告書等の提出期限：平成22年10月20日必着

結果中間報告発送：平成22年11月26日

4. 配布試料の調製

配付試料の調製は関東化学株式会社が行った。平成22年9月24日に以下のように調製した。

1) 水銀

超純水に硝酸（有害金属測定用）、L-システイン塩酸塩（特級）、水銀標準液（1 mg/mL）を添加して調製し、500 mLのガラス容器に分注した。添加物の最終目標濃度は、水銀0.1 µg/L、硝酸1%、L-システイン1 mg/Lとした。

2) トリハロメタン

ミネラルウォーター（evian）にクロロホルム標準液（水質試験用 1 mg/mL）、ブロモジクロロメタン標準液（水質試験用 1 mg/mL）を冷却しながら添加して調製し、500 mLのガラス容器に分注した。添加物の最終目標濃度は、クロロホルム16 µg/L、ブロモジクロロメタン12 µg/Lとした。なお、ジブロモクロロメタン及びブロモホルムは添加しなかった。

^a 東京都健康安全研究センター環境保健部環境衛生研究科
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター環境保健部環境衛生研究科（当時）

5. 配布試料濃度変化の検討

以下の検討において、水銀の分析は還元気化－原子吸光光度法、トリハロメタンの分析はバージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法（以下PT法と略す）を用いた。

1) 配布試料の均一性

作成した試料からランダムに10本抜き取り、1本ごとに2回ずつ水銀及びトリハロメタンを測定した。各2回の測定値の平均値を算出した後、この標準偏差Ssを算出した。Ssと検査機関間標準偏差σRの0.3倍を比較し、

$$Ss \leq 0.3\sigma R$$

を満たせば配付試料の濃度が均一であると判断した²⁾。

2) 配付試料濃度の経時変化

冷蔵保存している残りの配付試料は、試料配布日（0日目）、1、7、14日後に1本ずつ抜き取り、1本ごとに5回ずつ水銀及びトリハロメタンを測定した。経時変化の有無を判断するために、試料配付日の濃度を対照とするダネットの検定を行った。

6. 実施方法

1) 試料の配布

試料の配布は22年度より郵送にて行った。調製した配布試料を当センターにて濃度の確認を行った後に各検査機関に郵送（冷蔵便、検査機関到着9月30日指定）した。

2) 分析開始日

分析開始日は9月30日とした。

3) 分析方法

水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法³⁾（以下公定法と略す）に従い、水銀は公定法の別表第7に定める還元気化－原子吸光光度法、トリハロメタンは公定法の別表第14に定めるPT法又は別表第15に定めるヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法（以下HS法と略す）を用いて測定することとした。測定は、日常業務における当該分析項目の担当者が行うものとした。配付試料から5回分の検体を分取し、それぞれについて分析を行い、5回の分析値を全て報告することとした。

4) 報告書等の提出

5回の分析値、測定条件、検量線、分析チャート、検査機関の水質検査実施作業書及び作業書に準じた操作手順を示したフローシートなどの提出を求めた。

5) データ解析及び評価方法

データ処理と評価は、厚生労働省の水道水質検査外部精度管理⁴⁾に準じて行った。すなわち、各機関の5回測定の平均値（検査機関内平均値）を用いてGrubbsの棄却検定⁵⁾を行い、棄却率1%に入る検査機関の値を外した後、データの第1四分位数、第2四分位数（中央値）及び第3四分位数の算出を行なった。その後、全機関の報告値についてzスコア⁶⁻⁹⁾及び検査機関間中央値に対する各検査機関内平均値の割合（単位は%、以下誤差率と略す）の計算を行っ

た。各項目の検査機関内の平均値及び変動係数が、以下の判定基準1から3のいずれかに当てはまる場合、当該項目において判定基準外とし、原因究明及び改善報告書の提出を求めることとした。

1. 検査機関内平均値が $|z| \geq 3$ かつ、誤差率が水銀は±10%、トリハロメタンは±20%を超えること（ $|z|$ はzスコアの絶対値）。
2. 検査機関内変動係数が水銀は10%、トリハロメタンは20%を超えること。
3. 添加していない化合物を検出すること。

結果及び考察

1. 配付試料の結果

1) 配布試料の均一性

調査方法5.1) によって得られた標準偏差Ss、検査機関間標準偏差σR、及びσRの0.3倍0.3σRの値を表1に示す。0.3σRとSsを比較したところ、両項目ともSsの方が小さいため、配布試料間のばらつきは無いと判断した。

2) 配付試料濃度の経時変化

調査方法5.2) によって測定された経時変化を図1に示す。結果、両項目とも有意差が見られなかった（ $p < 0.05$ ）ため、経時変化は無いと判断した。

表1. 配布試料の均一性（単位：μg/L）

	水銀	クロロホルム	ブロモジクロロメタン
Ss	0.0022	0.28	0.18
σR	0.0132	1.86	1.26
0.3σR	0.0040	0.56	0.38

Ss：2回測定値の平均値（n=10）の標準偏差、σR：検査機関間標準偏差

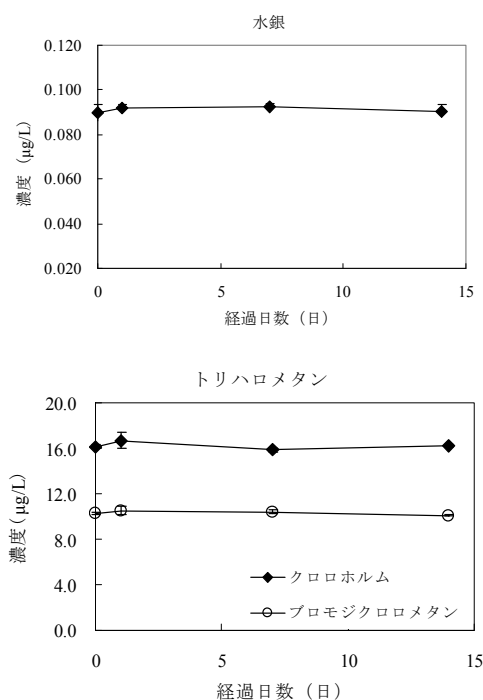


図1. 配布試料濃度の経時変化

2. 精度管理結果

1) 水銀

(1) 解析結果

参加機関数は49機関中46機関で、この46機関について統計処理を行った。解析結果の概要を表2に、zスコアのヒストグラムを図2に、各検査機関のzスコア、誤差率及び変動係数を表3に、各検査機関の結果を図3に示した。全参加機関の測定値（5回測定平均値濃度）の範囲は0.08656～0.2558 µg/Lであった。Grubbsの棄却検定で1機関（No.14）が棄却され、棄却後の範囲は0.08656～0.1498 µg/Lであった。棄却後の中央値は0.1006 µg/L、中央値±10%の範囲は0.0905～0.1107 µg/L、zスコア=±3の範囲は0.0632～0.1380 µg/Lで、zスコア=±3の範囲の方が中央値±10%の範囲より広がった。各検査機関のzスコアの範囲は－1.13～+12.45、中央値に対する誤差率の範囲は－14～+154%であった。検査機関内変動係数は1機関（No.37）で10.1%となり、判定基準の10%を超過した。他の検査機関は6.9%以下であった。また、棄却した機関を除いた検査機関間の変動係数は12.5%であった。

(2) 判定基準外の検査機関

4機関（No.14, 25, 37及び47）が判定基準外となり、No.14, 25, 47の3機関はzスコア及び誤差率が、No.37の1機関は検査機関内変動係数が判定基準外であった。

これらの検査機関に原因究明及び改善報告書の提出を求めた。

表2. 水銀における解析結果の概要

検査機関数	46 機関
棄却検定後の機関数	45 機関
最大値	0.1498 µg/L (0.2558) µg/L
最小値	0.08656 µg/L
機関内変動係数 最大値	10.1 %
平均値	0.1062 µg/L
標準偏差	0.0132 µg/L
機関間変動係数	12.5 %
中央値	0.1006 µg/L
中央値の－10%または－20%	0.0905 µg/L
中央値の＋10%または＋20%	0.1107 µg/L
誤差率の範囲 (%)	－14～＋154
zスコアの-3値	0.0632 µg/L
zスコアの+3値	0.1380 µg/L
zスコアの範囲	－1.13～＋12.45
変動係数が10%以上の機関数	1 機関
判定基準外の機関数	4 機関
水質基準値	0.5 µg/L

(): 棄却検定前

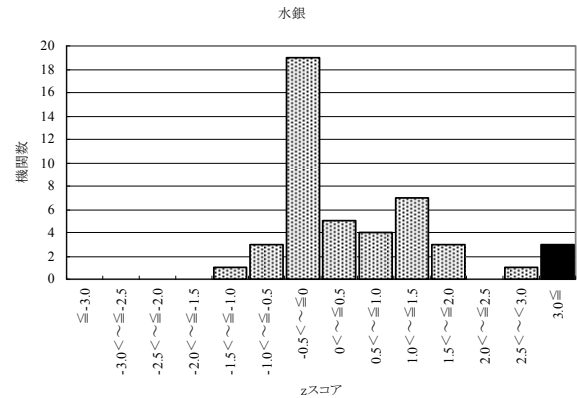


図2. zスコアのヒストグラム（水銀）

表3. 水銀における各検査機関のzスコア、中央値に対する誤差率及び検査機関内変動係数

検査機関 番号	zスコア	誤差率 (%)	変動係数 (%)
1	-0.08	-1	3.6
2	0.87	11	3.1
3	-0.50	-6	0.0
4	-0.05	-1	6.6
5	-0.98	-12	3.5
6	1.84	23	1.7
7	-0.11	-1	4.3
8	0.14	2	3.5
9	-0.26	-3	3.6
10	1.83	23	1.1
11	-0.14	-2	0.6
12	-0.82	-10	1.4
13	-0.40	-5	3.1
14	12.45	154	2.1
15	-0.05	-1	1.4
16	0.04	0	1.1
17	1.41	17	6.9
18	-0.25	-3	0.0
20	0.56	7	0.9
21	-0.38	-5	5.8
22	-0.05	-1	5.4
23	1.43	18	0.4
24	1.30	16	5.9
25	3.03	38	3.3
26	1.38	17	2.2
27	-0.10	-1	0.0
28	2.52	31	0.9
29	1.15	14	0.9
30	0.00	0	2.8
31	-0.27	-3	1.2
32	-0.23	-3	1.0
33	1.51	19	1.5
34	0.43	5	1.7
35	0.26	3	6.2
36	-0.88	-11	10.1
37	0.19	2	0.0
39	0.83	10	5.7
40	-0.17	-2	3.2
41	1.12	14	1.4
42	0.00	0	2.4
43	-0.20	-3	0.5
44	-0.30	-4	3.1
45	0.58	7	1.3
46	-1.13	-14	1.5
47	3.95	49	5.3
48	1.04	13	0.0

No.19, 38, 49 は不参加

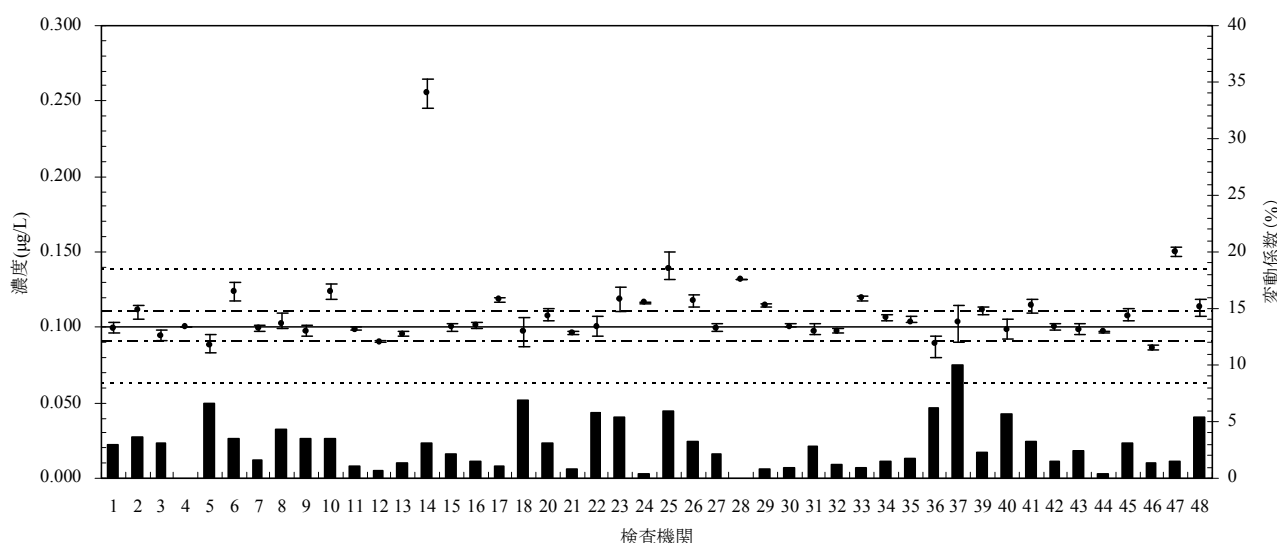


図3. 参加機関の水銀の測定値及び変動係数

●：各検査機関平均値±標準偏差，実線：中央値，一点鎖線：中央値±10%，破線： $|z|=3$ となる値，棒グラフ：変動係数

(3) 原因究明及び改善報告書の内容

z スコア及び誤差率が判定基準を上回った機関 No.14 からの回答では，原因は，標準液を測定した後に装置に異常を認め，フィルターを交換したが，フィルター交換によって測定条件が異なったにもかかわらず，そのまま継続して試験溶液を測定したためであった。改善策は，測定途中に装置の消耗品の交換を行った際には作業工程の最初からやり直すとのことであった。当センターからは試験溶液の測定前後に濃度既知の標準液を測定し，分析値が許容誤差の範囲内であるかを調べる方法を提案した。

z スコア及び誤差率が判定基準を上回った機関 No.25 からの回答では，原因は，不正確なマイクロピペットを標準液の調製に用いたためであった。改善策は，標準液の作成にホールピペットを使用すること，検量線の値が前回の測定値と比較して 10%以上の差があった場合には，標準液を再調製するとのことであった。当センターからは，マイクロピペットの使用を否定するものではなく，使用する際にはマイクロピペットの使用時点検を徹底すること，またフィルターの定期的な交換も行うことを助言した。

z スコア及び誤差率が判定基準を上回った機関 No.47 からの回答では，原因は，水銀計内部の光学的な不具合であった。メーカーに水銀計の調整を依頼し，光学系の修正を行い改善した。当センターからは，再現性を確認する手段として，二重測定や回収率試験の定期的な実施を助言した。

検査機関内変動係数が10%を上回った機関No.37からの回答では，原因は，再現性で劣っていたピーク面積に基づく定量計算を行ったためであった。改善策は，定量計算に使用するパラメータをピーク面積からピーク高さに変更するとのことであった。当センターからは，機関

No.47と同様の内部精度管理の実施を助言した。

2) トリハロメタン

(1) 解析結果

参加機関数は49機関中47機関であった。1機関は公定法以外の分析法による参加であるため統計処理から除外した。解析結果の概要を表4に，zスコアのヒストグラムを図4に，各検査機関の結果を図5に，各検査機関のzスコア，誤差率及び変動係数を表5に示す。

クロロホルムの測定値（5回測定平均値濃度）の範囲は13.18～22.64 µg/Lであった。中央値は16.90 µg/Lで，中央値±20%の範囲は13.52～20.28 µg/L，zスコア±3の範囲は11.79～22.01 µg/Lで，zスコア±3の範囲の方が中央値±20%の範囲より広がった。各機関のzスコアの範囲は-2.18～+3.37，中央値に対する誤差率の範囲は-22～+34%で，判定基準外の検査機関は1機関（No.36）であった。検査機関内変動係数は全ての機関において6.0%以下であった。また，検査機関間の変動係数は10.9%であった。

ジブロモクロロメタンの測定値（5回測定の平均値）は，2機関（No.12, 35）が11.04, 12.00 µg/Lで他の機関はすべて水道水質基準値の1/10未満であった。

ブロモジクロロメタンの測定値（5回測定の平均値）の範囲は0～14.64 µg/Lで，2機関（No.12, 35）が棄却検定で棄却された。棄却後の範囲は8.94～14.64 µg/Lであった。棄却後の中央値は11.43 µg/Lで，中央値±20%の範囲は9.14～13.72 µg/L，zスコア±3の範囲は8.26～14.60 µg/Lで，zスコア±3の範囲の方が中央値±20%の範囲より広がった。各機関のzスコアの範囲は-2.36～+3.04，中央値に対する誤差率の範囲は-22～+28%で，判定基準外の検査機関は3機関（No.12, 35, 36）であった。検査機関

表4. トリハロメタンにおける解析結果の概要

項目	クロロホルム	ジブロモクロロメタン	ブロモジクロロメタン	ブロモホルム
検査機関数	46 機関	46 機関	46 機関	46 機関
棄却検定後の機関数	46 機関	44 機関	44 機関	46 機関
最大値	22.64 µg/L	0.17 µg/L (12.00) µg/L	14.64 µg/L	0 µg/L
最小値	13.18 µg/L	0 µg/L	8.94 µg/L (0.00) µg/L	0 µg/L
機関内変動係数 最大値	6 %	-	5.4 %	-
平均値	17.03 µg/L	0.00 µg/L	11.43 µg/L	0 µg/L
標準偏差	1.86 µg/L	0.026 µg/L	1.26 µg/L	0 µg/L
機関間変動係数	10.9 %	-	11.0 %	-
中央値	16.9 µg/L	0 µg/L	11.43 µg/L	0 µg/L
中央値の-10%または-20%	13.52 µg/L	0 µg/L	9.144 µg/L	0 µg/L
中央値の+10%または+20%	20.28 µg/L	0 µg/L	13.716 µg/L	0 µg/L
誤差率の範囲 (%)	-22~+34	-	-22~+28	-
zスコアの-3値	11.79 µg/L	0.00 µg/L	8.26 µg/L	0 µg/L
zスコアの+3値	22.01 µg/L	0.00 µg/L	14.60 µg/L	0 µg/L
zスコアの範囲	-2.18~+3.37	-	-2.36~+3.04	-
変動係数が10%以上の機関数	0 機関	0 機関	0 機関	0 機関
判定基準外の機関数	1 機関	2 機関	3 機関	0 機関
水質基準値	60 µg/L	100 µg/L	30 µg/L	90 µg/L

(): 棄却検定前

内変動係数は全ての検査機関において5.4%以下であった。また、棄却した機関を除いた検査機関間の変動係数は11.0%であった。

ブロモホルムは、すべての検査機関で水道水質基準値の1/10未満であった。

検査機関からの報告値を用いてPT法及びHS法における分析値の差異について検討した。概要を表6に示す。全46機関のうちPT法は16機関、HS法は30機関で使用していた。判定基準外の検査機関を除いたクロロホルムのPT法16機関の平均値は、16.8 µg/L (変動係数10.7%)、HS法29機関の平均値は17.0 µg/L (変動係数9.6%) であった。ブロモジクロロメタンのPT法16機関の平均値は11.4 µg/L (変動係数13.1%)、HS法27機関の平均値は11.3 µg/L (変動係数8.4 %) であった。クロロホルム、ブロモジクロロメタンとも分析法による有意差はなかった ($p < 0.05$)。検査機関全体の測定値の変動係数は、両項目ともPT法に比べてHS法の方が小さかった。この傾向は、大阪府の精度管理結果¹⁰⁾と同様であった。

(2) 判定基準外の検査機関

判定基準外の検査機関は、3機関 (No.12, 35, 36) であり、いずれもzスコア及び誤差率が判定基準外であった。その内訳は、クロロホルムが1機関 (No.36)、ジブロモクロロメタンが2機関 (No.12, 35)、ブロモジクロロメタンが3機関 (No.12, 35, 36) であった。

(3) 原因究明及び改善報告書の内容

判定基準外となった原因は、2機関 (No.12, 35) がデータの転記ミスであった。2機関ともブロモジクロロメタンとジブロモクロロメタンのデータを取り違えており、精度管理報告書への記入を間違えたうえ、報告書確認作業で記入間違いを発見できなかった。改善策は、検査員以外の職員によるチェックの実施、検査項目確認から検査結果書の発行における各手順の具体的な注意事項を列挙したマニュアル (チェックリスト) を作成し、担当者に周知させることなどであった。

クロロホルム及びブロモジクロロメタンが共にzスコア及び誤差率が判定基準を上回った1機関 (No.36) の原因は、カラムの劣化又は機器の整備不良であった。標準液及び機器のメンテナンス等は管理基準に従い管理していたが、分離カラムの劣化が予想以上に早かったこと、及び質量分析計のイオン源が汚れていたことが測定データに誤差を与えたとの回答であった。分離カラムを新しくし、イオン源の洗浄を行うことで改善された。改善策としては、毎回の測定検体数とEM電圧値の記録、カラムの管理条件設定、イオン源の定期的な洗浄及びトリハロメタンをコントロールとした回収率の記録等の実施があげられた。

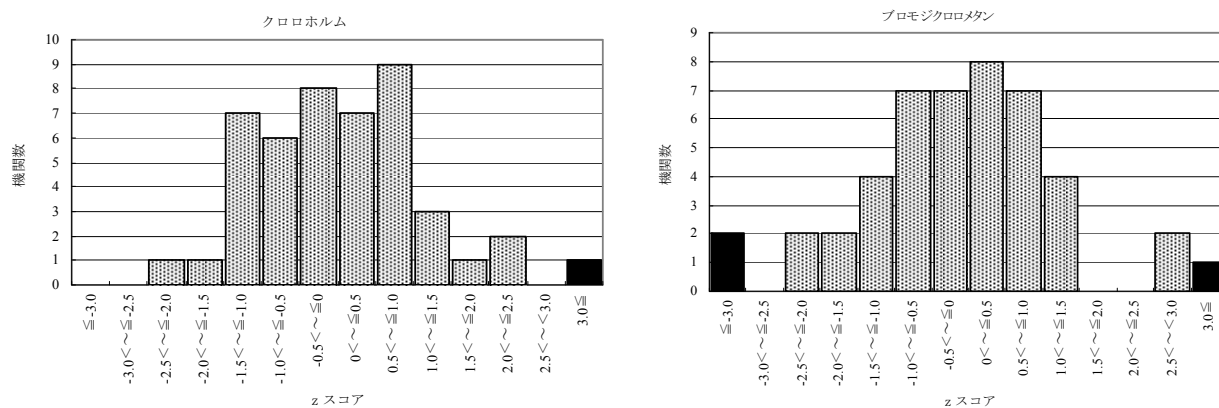


図4 トリハロメタンのzスコアのヒストグラム

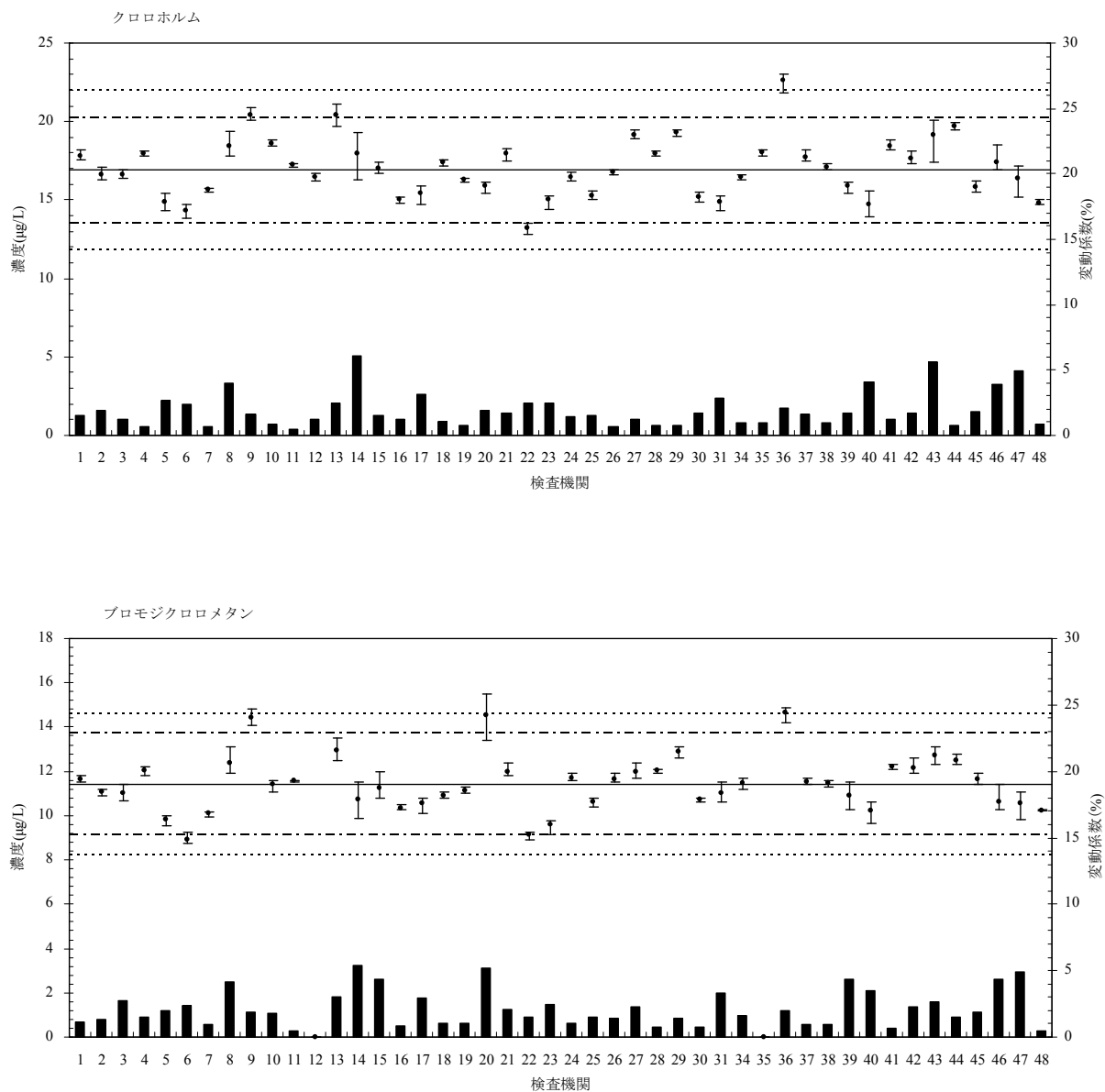


図5 参加機関のトリハロメタンの測定値及び変動係数

● : 各検査機関平均値±標準偏差, 実線 : 中央値, 一点鎖線 : 中央値±20%, 破線 : $|z| = 3$ となる値, 棒グラフ : 変動係数

表5. トリハロメタンにおける各検査機関のzスコア, 中央値に対する誤差率及び検査機関内変動係数

クロロホルム				ブロモジクロロメタン			
検査機関 番号	zスコア	誤差率 (%)	変動係数 (%)	検査機関 番号	zスコア	誤差率 (%)	変動係数 (%)
1	0.54	5	1.9	1	0.18	2	0.2
2	-0.15	-2	1.2	2	-0.35	-3	0.3
3	-0.15	-2	0.6	3	-0.37	-3	0.2
4	0.61	6	2.6	4	0.56	5	0.2
5	-1.20	-12	2.4	5	-1.54	-14	0.2
6	-1.51	-15	0.7	6	-2.36	-22	0.1
7	-0.75	-8	4.0	7	-1.27	-12	0.5
8	0.89	9	1.6	8	0.92	8	0.3
9	2.06	21	0.9	9	2.81	26	0.2
10	1.00	10	0.5	10	-0.03	0	0.1
11	0.19	2	1.3	11	0.12	1	0.0
12	-0.27	-3	2.5	12	-10.82	-100	-
13	2.06	21	6.0	13	1.45	13	0.6
14	0.60	6	1.5	14	-0.64	-6	0.5
15	0.08	1	1.2	15	-0.16	-1	0.1
16	-1.11	-11	3.1	16	-1.01	-9	0.3
17	-0.84	-9	1.0	17	-0.82	-8	0.1
18	0.28	3	0.8	18	-0.48	-4	0.1
19	-0.35	-4	1.9	19	-0.27	-3	0.8
20	-0.57	-6	1.7	20	2.94	27	0.3
21	0.60	6	2.5	21	0.54	5	0.1
22	-2.18	-22	2.5	22	-2.18	-20	0.2
23	-1.08	-11	1.4	23	-1.76	-16	0.1
24	-0.27	-3	1.6	24	0.26	2	0.2
25	-0.95	-10	0.7	25	-0.79	-7	0.2
26	-0.08	-1	1.3	26	0.18	2	0.3
27	1.33	13	0.7	27	0.52	5	0.1
28	0.63	6	0.8	28	0.58	5	0.2
29	1.43	14	1.7	29	1.37	13	0.1
30	-1.02	-10	2.9	30	-0.67	-6	0.4
31	-1.17	-12	0.0	31	-0.37	-3	0.0
34	-0.27	-3	0.9	34	0.03	0	0.0
35	0.66	7	2.1	35	-10.82	-100	-
36	3.37	34	1.6	36	3.04	28	0.1
37	0.49	5	1.0	37	0.10	1	0.1
38	0.13	1	1.7	38	0.05	0	0.5
39	-0.60	-6	4.1	39	-0.52	-5	0.4
40	-1.27	-13	1.2	40	-1.12	-10	0.1
41	0.92	9	1.7	41	0.71	7	0.3
42	0.42	4	5.6	42	0.67	6	0.3
43	1.33	13	0.8	43	1.20	11	0.2
44	1.64	17	1.8	44	1.01	9	0.2
45	-0.65	-7	3.8	45	0.18	2	0.5
46	0.28	3	5.0	46	-0.79	-7	0.5
47	-0.29	-3	0.8	47	-0.82	-8	0.0
48	-1.23	-12	0.0	48	-1.15	-11	0.0

No.32, 33 は不参加, No.49は任意参加のため統計処理から除外

表6. PT法とHS法における分析値の比較

	クロロホルム	ブロモジクロロメタン
PT法	16.8	11.4
HS法	17.0	11.3
全体の中央値(μg/L)	(16.9)	(11.4)
PT法	10.7	13.1
HS法	9.6	8.4

判定基準外の値は除く. PT法: n=16, HS法: n=29 (クロロホルム), n=27 (ブロモジクロロメタン)

ま と め

平成22年度は水銀及びトリハロメタンについて精度管理を実施した. 各項目の測定値の評価は厚生労働省の精度管理調査に準じてGrubbsの棄却検定後, zスコア及び中央値の誤差率で行った. 結果は次のとおりであった.

1) 水銀では参加46機関のうち, 4機関が判定基準外の検査機関となった. 検査機関内変動係数は, 1機関が10.1%と判定基準外であったが, 他の検査機関は7%以下であった. 検査機関間変動係数は棄却された検査機関を除き12.5%であった.

2) 水銀が判定基準外となった各検査機関の原因は, 不良な器具や機器の使用, 標準液と測定条件が異なる状態での試験溶液の測定, 再現性で劣るピーク面積による定量計算であった.

3) トリハロメタンでは参加46機関のうち, 3機関が判定基準外の検査機関となった. 検査機関内変動係数は, クロロホルム, ブロモジクロロメタンとも6%以下であった. 検査機関間変動係数はクロロホルムで10.9%, ブロモジクロロメタンでは棄却された検査機関を除き11.0%であった.

4) トリハロメタンが判定基準外となった原因は, ジブロモジクロロメタンとブロモジクロロメタンの取り違い, カラムの劣化又は機器の整備不良であった.

文 献

- 1) 東京都水道水質管理計画, 平成22年3月23日改正.
- 2) ISO/IECガイド43-1 (JISQ00430-1) 付属書A「技能試験プログラムにおける安定性試験・均質性試験手順書」
- 3) 厚生労働省告示第261号, 平成15年7月22日.
- 4) 平成21年度水道水質検査の精度管理に関する調査結果: 厚生労働省健康局水道水質管理室
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kentoukai/dl/h21report.pdf> (2011年7月14日現在, なお, 本URLは変更または抹消の可能性がある).
- 5) JIS Z 8402-2, 測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度) 一第2部: 標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本的な方法, 7-27, 1999.
- 6) JIS Q 0043-1, 試験所間比較による技能試験 第1部: 技能試験スキームの開発及び運営, 12-15, 1998.
- 7) 藤井賢三: 環境と測定技術, 27, 51-56, 2000.
- 8) 藤井賢三: 環境と測定技術, 27, 42-44, 2000.
- 9) 藤井賢三: 環境と測定技術, 27, 56-60, 2000.
- 10) 小泉義彦, 宮野啓一, 渡邊功: 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 46, 75-90, 2008.

**External Quality Control Program on Analysis in Drinking Water in 2010
- Mercury and Trihalomethanes -**

Yuki KOSUGI^a, Hiroshi TOCHIMOTO^a, Hiroyuki KONISHI^a, Satoko FUJIE^a, Tsutomu KOWASE^b,
Toshinari SUZUKI^a and Mitsugu HOSAKA^a

Tokyo Metropolitan Government has conducted the external quality control program for drinking water examination laboratories since 2003, in order to evaluate and improve their analytical performances. In 2010, we selected mercury and trihalomethanes (chloroform, dibromochloromethane, bromodichloromethane, bromoform) as target items. Forty nine laboratories participated in this program.

As a result, four laboratories were revealed to have poor accuracy in mercury analysis, because their absolute values of z-scores were more than 3 and the error rates to the median were more than 10% (three laboratories), or CV in the laboratory was above 10% (one laboratory). The causes of their poor analysis were due to the use of defective instrument, the measurement of standard and sample solution under different condition, and the determination by less-quantitative peak area method.

Three laboratories were revealed to have poor accuracy in trihalomethanes analysis, because their absolute values of z-scores were more than 3 and the error rates to the median were more than 20%. The causes of their poor analysis were due to the mistaking dibromodichloromethane with bromodichloromethane, and the deterioration of column and/or poor maintenance of the instruments.

Keywords: external quality control program, drinking water, mercury, trihalomethane, chloroform, dibromochloromethane, bromodichloromethane, bromoform, z-score, the error rate to the median, CV

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan

^b Tokyo Metropolitan Institute of Public Health, at the time when this work was carried out,