

東京都水道水質外部精度管理調査結果（平成27年度）

－鉄及びフェノール類－

小杉 有希^a, 木下 輝昭^a, 渡邊 喜美代^a, 富士栄 聡子^a, 鈴木 俊也^a, 保坂 三継^b

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り、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。本稿においては、平成27年度に実施した鉄及びフェノール類に関する外部精度管理の概要を報告する。鉄では、参加39機関の全ての機関で評価基準を満たしていた。一方、フェノール類では、参加36機関のうち1機関がGrubbsの棄却検定で棄却され、6機関が評価基準を満たさなかった。その原因は、定量下限値未満の測定値の報告、前処理過程における不十分な固相カラムの乾燥、結果の誤記載、キャピラリーカラムの付け替えの際にリテンションタイムの変更を行わなかったこと、誘導体化操作の不備、通常の検査で使用している水道検査ソフトを精度管理時には使用せず、個別項目をフェノールに換算しないまま合算したことであった。配付試料の一部に不備が認められたことから、今后再発防止に向けて対策を講じる予定である。また、各検査機関の水質検査実施標準作業書（SOP）が告示法に準拠していない機関、実際の分析操作をSOPどおりに実施していない機関がみられた。これらの機関は、SOPの改定及びSOPを遵守した適正な検査を実施する必要がある。

キーワード：外部精度管理、水道水、鉄、フェノール類、告示法

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程度など、分析結果の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。

本稿は、平成27年度に実施した鉄及びフェノール類に関する外部精度管理の概要を報告する。

実験方法

1. 参加機関

平成27年度の外部精度管理には、東京都内の水道事業者3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37機関の合計40機関が参加した。

2. 実施項目

平成27年度の外部精度管理は、鉄及びフェノール類について実施した。

3. 実施日程

平成27年度の外部精度管理は、以下の日程で実施した。
試料配付：平成27年10月5日（参加機関への到着日）
報告書等の提出期限：平成27年11月2日（必着）
講評会：平成28年3月7日

4. 配付試料の調製

配付試料の調製は、試薬メーカーに依頼し、平成27年9月30日及び10月1日に以下のように行った。試料調製にあたり、標準液を除いた使用試薬は特級を用いた。

1) 鉄

水道水300 Lに硝酸3 L、鉄標準液（化学分析用、1 mg/mL）75 mLを加えて配付試料を調製し、3 Lのポリエチレン瓶に分注した。鉄の最終目標濃度は、0.25 mg/Lとした。

2) フェノール類

フェノール類の配付試料の調製は、製造容器の都合上2ロットで実施することとし、1ロット毎に以下のように調製した。アスコルビン酸ナトリウムを添加し残留塩素を除去した後、硫酸銅（Ⅱ）五水和物及び（1+9）リン酸を添加してpHを約4にした水道水200 Lに、2,4-ジクロロフェノール標準液及び2,4,6-トリクロロフェノール標準液（環境分析用及び水質試験用、各1 mg/mL）をそれぞれ0.13 mL及び0.16 mL添加して調製し、3 Lのガラス容器に分注した。フェノール類の最終目標濃度は、2,4-ジクロロフェノール

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部環境衛生研究科
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薬事環境科学部

0.00087 mg/L及び2,4,6-トリクロロフェノール0.00105 mg/Lとした。

5. 配付試料の均質性及び濃度の経時変化

配付試料のばらつきを把握するため、以下の検討を実施した。なお、各項目の分析は、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²⁾（以下告示法と略す）に従った。

1) 配付試料の均質性及びロット差

鉄は、配付試料からランダムに10本を抜き取り、1本ごとに2回ずつ測定して平均値を算出し、その標準偏差Ssを算出した。フェノール類は、各ロットの配付試料からランダムに5本を抜き取り、1本ごとに2回ずつ測定して平均値を算出し、その標準偏差Ssを算出した。

配付試料が均質であることを確認するために、Ssと検査機関間標準偏差 σ_R の0.3倍を比較した³⁾。また、フェノール類のロット差がないことを確認するために、均質性の試験で得られた値（1ロットあたりn=10）を用いてt検定を行った。

2) 配付試料濃度の経時変化

告示法では、試料を速やかに試験できない場合、冷暗所に保存し、鉄は2週間以内に、フェノール類は72時間以内に試験することとしている²⁾。そこで、冷蔵保存している配付試料について、鉄は試料配付日（0日目）、2日目、8日目及び15日目、フェノール類は0日目、1日目及び3日目に1本ずつ抜き取り、5回ずつ測定し、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してDunnettの検定^{4,5)}を行った。

6. 実施方法

1) 試料の配付

試料は、各検査機関宛に、到着日を10月5日に指定して冷蔵配送した。

2) 分析開始日

分析開始日は、10月5日とした。

3) 分析方法

鉄は、告示法²⁾の別表第3：フレームレス原子吸光度計による一斉分析法、別表第4：フレーム原子吸光度計による一斉分析法、別表第5：誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法及び別表第6：誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法のいずれかを、フェノール類は告示法²⁾の別表第29：固相抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフィー質量分析法及び別表第29の2：固相抽出-液体クロマトグラフィー質量分析法のいずれか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、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標準作業書（以下SOPと略す）及びSOPに準じた操作手順を示したフローシート、本分析に係る作業記録、分析結果の計算過程を記載したメモの提出を求めた。なお、フェノール類については、6成分（フェノール、2-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,6-ジクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェノール）の個別測定値と、告示法に従い6成分の測定値をフェノールに換算後合計した値（水質検査項目の「フェノール類」）の両方を報告することとした。

5) データ解析及び評価方法

データ解析と評価は、以下のとおりに行った。各機関の5回の分析値の平均値（検査機関内平均値）を用いてGrubbsの棄却検定⁶⁾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い、全機関の報告値についてzスコア^{7,10)}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（%）（以下誤差率と略す）の計算を行った。

評価基準は以下の①から③とした。フェノール類の評価は、水質検査項目の「フェノール類」の報告値を用いた。各分析項目において評価基準のいずれかを満たさなかった検査機関には、原因究明及び改善報告書の提出を求めた。

① 鉄の場合、検査機関のzスコアが $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が10%以下であること。フェノール類の場合、検査機関のzスコアが $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が20%以下であること。

② 検査機関内変動係数が、鉄は10%、フェノール類は20%以下であること。

③ 添加していない化合物が不検出であること。

結果及び考察

1. 配付試料の結果

1) 配付試料の均質性及びロット差

実施方法5.1) によって得られた標準偏差Ss、検査機関間標準偏差 σ_R 及び σ_R の0.3倍（ $0.3\sigma_R$ ）の値を表1に示す。Ss $\leq 0.3\sigma_R$ を満たせば配付試料の濃度が均質であると判断できる³⁾。Ssと $0.3\sigma_R$ を比較したところ、両項目でSsの方が低かったため、配付試料は均質であったと判断した。なお、フェノール類のロット差について、ロット1及びロット2のt検定による有意差は認められなかった（ $p < 0.05$ ）。

2) 配付試料濃度の経時変化

実施方法5.2) によって測定された経時変化を図1に示す。試料配付日の濃度を対照とするDunnett検定の結果、両項目で有意差が認められなかった（ $p < 0.05$ ）ことから、時間経過による濃度の変化は無かったものと判断した。

2. 精度管理結果

解析結果の概要を表2に、各検査機関の平均値、機関内変動係数、zスコア及び誤差率を表3に、zスコアのヒストグラムを図2に、各検査機関の結果を図3に示す。

表 1. 配付試料の均質性

	鉄	フェノール類
σ_R	0.00631	0.000219
$0.3\sigma_R$	0.00189	0.000066
Ss	0.00151	0.000064

Ss : 2回測定値の平均値の標準偏差 (n=10)

σ_R : 検査機関間標準偏差

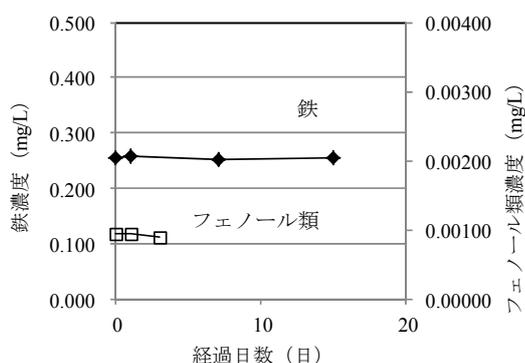


図 1. 配付試料濃度の経時変化

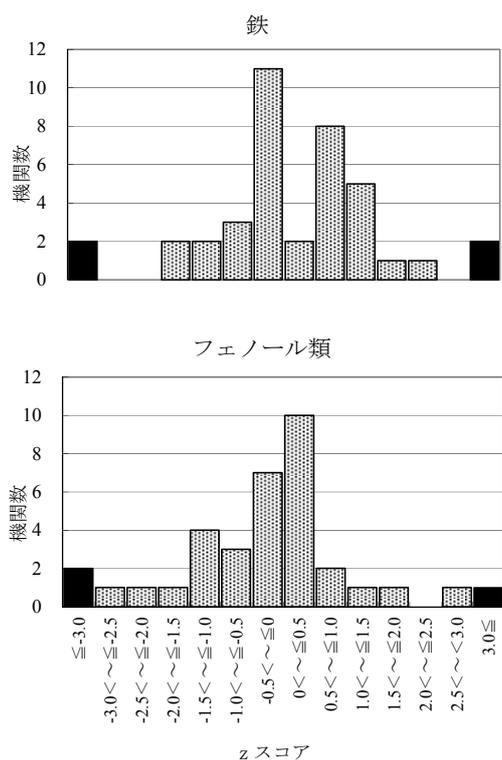


図 2. z スコアのヒストグラム

1) 鉄

(1) 解析結果

参加機関数は 39 機関で、各機関の検査機関内平均値を用いて統計処理を行った。中央値 $\pm 10\%$ の濃度範囲の方が z スコア $=\pm 3$ の濃度範囲より広がった。また、機関内及び機関間の変動係数は共に 10%以内であり、良好な結果であった。

(2) 評価基準を満たさなかった検査機関

Grubbs の棄却検定により棄却された機関はなかった。また、評価基準を満たさなかった機関もなく、良好な結果であった。

2) フェノール類

(1) 解析結果

参加機関数は 36 機関で、Grubbs の棄却検定で 1 機関が棄却されたため、35 機関の検査機関内平均値を用いて統計処理を行った。 z スコア $=\pm 3$ の濃度範囲の方が中央値 $\pm 20\%$ の濃度範囲より広がった。また、機関内及び機関間の変動係数は 20%以内であり、良好な結果であった。

(2) 評価基準を満たさなかった検査機関

Grubbs の棄却検定により 1 機関 (No.20) が棄却された。また、3 機関 (No.9、No.36、No.38) は、 z スコアが $|z| \geq 3$ かつ誤差率が $\pm 20\%$ を超えたことにより、3 機関 (No.7、No.18、No.19) は添加していない物質を検出したために評価基準を満たさなかった。

(3) 原因究明及び改善報告書の内容

検査機関No.7が評価基準を満たさなかった原因は、精度管理試料に添加されていなかったフェノールを、当該機関の定量下限値 (0.0008 mg/L) 未満の測定値であったにもかかわらず報告したためであった。フェノールの値が高かった原因は、通水速度の低下であった。また、2,4-ジクロロフェノール及び2,4,6-トリクロロフェノールの個別報告値が z スコアと誤差率が評価基準を満たしていなかった。この原因は、これらの値をフェノール換算後の値で報告していたこと、固相カラムの乾燥工程において通気時間が短く、乾燥が不十分であったためであった。改善策として、報告における分析値のより確実な確認の実施、実施内容に則した報告値であるかの確認の徹底、固相カラムの通気速度に注意すること、脱水乾燥時間を65分とすること、窒素ガスの送気と同時にカラムの出口側から吸引を行うことであった。しかし、フェノールの値が高かった原因について改善策が示されておらず、通水速度がSOPを逸脱していた可能性があるため、通気時間を含めたSOPの改定を行ったうえで、SOPを遵守した適正な検査を実施する必要があると助言した。

検査機関No.9が評価基準を満たさなかった原因は、前処理過程において、窒素ガスの流量不足により固相カラムの乾燥が不十分であったためであった。その根拠は、窒素ガスの流量の増加及び通気時間を20分から30分に延ばすことにより評価基準を満たすことを確認したことであった。改善策として、固相カラムの乾燥についてSOPに詳しく記述するよう改定することであった。フェノール類の告示法では固相カラムの乾燥時間は30分以上と規定されていることから²⁾、SOPを改定しこれを遵守した適正な検査を実施する必要がある。

検査機関 No.18 が評価基準を満たさなかった原因は、2,4-ジクロロフェノールの結果を2,6-ジクロロフェノールの欄に誤って入力したことにより、2,6-ジクロロフェノール

表 2. 解析結果の概要

項目	鉄	フェノール類
検査機関数	39 機関	36 機関
棄却検定後の機関数	39 機関	35 機関
検査機関内 平均値 ¹⁾	最大値	0.272 mg/L 0.00185 mg/L (0.0814 mg/L)
	最小値	0.237 mg/L 0.000291 mg/L
	中央値	0.253 mg/L 0.000969 mg/L
	平均値	0.254 mg/L 0.000950 mg/L
	標準偏差	0.006 mg/L 0.000219 mg/L
	機関間変動係数	2.5 % 23.0 %
	z スコアの±3 の範囲	0.241 ~ 0.265 0.000764 ~ 0.00117
	中央値の±10% ^(a) 又は±20% ^(b) の範囲	0.228 ~ 0.279 ^(a) 0.000775 ~ 0.00116 ^(b)
	z スコアの範囲	-4.23 ~ 4.73 -9.94 ~ 12.9
	誤差率 ²⁾ の範囲 (%)	-6.6 ~ 7.3 -69.9 ~ 90.6
検査機関内変動係数 最大値	3.7 % 14.5 %	
評価基準① ³⁾ を満たさなかった検査機関数	0 機関	3 機関
評価基準② ⁴⁾ を満たさなかった検査機関数	0 機関	0 機関
評価基準③ ⁵⁾ を満たさなかった検査機関数	0 機関	3 機関
水質基準値	0.3 mg/L	0.005 mg/L

1) 最大値の () 内は棄却した検査機関内平均値. 中央値, 平均値, 標準偏差は棄却データを除外して算出.

2) 誤差率: 検査機関間中央値に対する各検査機関内平均値の割合.

3) 評価基準①: z スコアが $|z| < 3$, もしくは誤差率が±10% (鉄), ±20% (フェノール類) 以下であること.

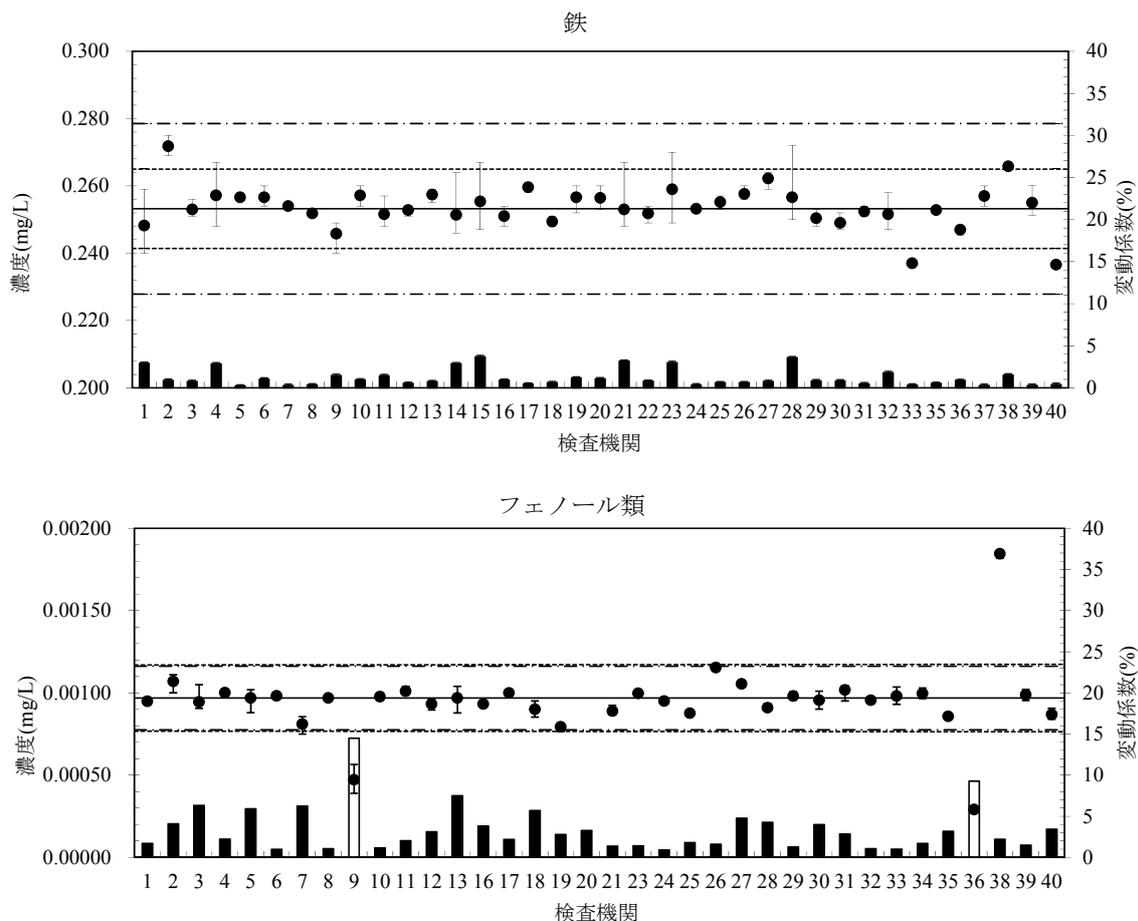
4) 評価基準②: 検査機関内変動係数が, 鉄は10%、フェノール類は20%以下であること.

5) 評価基準③: 添加していない化合物が不検出であること.

表 3. 各検査機関の平均値, 変動係数, z スコア及び中央値に対する誤差率

検査機関 番号	鉄				フェノール類			
	平均値 (mg/L)	変動係数 (%)	z スコア	誤差率 (%)	平均値 (mg/L)	変動係数 (%)	z スコア	誤差率 (%)
1	0.248	2.9	-1.27	-2.0	0.000949	1.7	-0.29	-2.0
2	0.272	0.9	4.73	7.3	0.00107	4.1	1.49	10.5
3	0.253	0.7	-0.05	-0.1	0.000944	6.3	-0.36	-2.5
4	0.257	2.8	1.02	1.6	0.00100	2.2	0.48	3.3
5	0.257	0.2	0.87	1.3	0.000969	5.9	0.00	0.0
6	0.257	1.0	0.87	1.3	0.000982	1.0	0.20	1.4
7	0.254	0.3	0.20	0.3	0.000810	6.2	-2.32	-16.3
8	0.252	0.3	-0.36	-0.6	0.000969	1.0	0.01	0.0
9	0.246	1.4	-1.88	-2.9	0.000472	14.5	-7.29	-51.3
10	0.257	0.9	1.02	1.6	0.000976	1.2	0.11	0.8
11	0.252	1.4	-0.41	-0.6	0.00101	2.0	0.60	4.2
12	0.253	0.5	-0.10	-0.2	0.000932	3.1	-0.53	-3.7
13	0.257	0.7	1.07	1.7	0.000969	7.5	0.00	0.0
14	0.251	2.8	-0.46	-0.7	-	-	-	-
15	0.255	3.7	0.56	0.9	-	-	-	-
16	0.251	0.9	-0.56	-0.9	0.000932	3.8	-0.54	-3.8
17	0.260	0.4	1.63	2.5	0.000999	2.2	0.45	3.2
18	0.249	0.6	-0.97	-1.5	0.000901	5.7	-1.00	-7.0
19	0.257	1.2	0.87	1.3	0.000794	2.8	-2.57	-18.0
20	0.256	1.1	0.81	1.3	0.0814	3.3	/	/
21	0.253	3.1	-0.05	-0.1	0.000889	1.3	-1.16	-8.2
22	0.252	0.8	-0.36	-0.6	-	-	-	-
23	0.259	3.0	1.48	2.3	0.000997	1.4	0.42	2.9
24	0.253	0.3	0.00	0.0	0.000950	0.9	-0.27	-1.9
25	0.255	0.6	0.51	0.8	0.000876	1.8	-1.35	-9.5
26	0.258	0.6	1.12	1.7	0.00115	1.6	2.72	19.1
27	0.262	0.7	2.29	3.6	0.00105	4.8	1.25	8.8
28	0.257	3.6	0.87	1.3	0.000909	4.3	-0.87	-6.2
29	0.250	0.8	-0.71	-1.1	0.000981	1.2	0.18	1.3
30	0.249	0.8	-1.07	-1.7	0.000955	4.0	-0.21	-1.4
31	0.252	0.5	-0.20	-0.3	0.00102	2.8	0.71	5.0
32	0.252	1.8	-0.41	-0.6	0.000955	1.0	-0.20	-1.4
33	0.237	0.3	-4.12	-6.4	0.000980	1.0	0.17	1.2
34	-	-	-	-	0.000996	1.7	0.41	2.9
35	0.253	0.5	-0.10	-0.2	0.000857	3.1	-1.64	-11.5
36	0.247	0.9	-1.58	-2.4	0.000291	9.3	-9.94	-69.9
37	0.257	0.3	0.97	1.5	-	-	-	-
38	0.266	1.5	3.21	5.0	0.00185	2.2	12.88	90.6
39	0.255	0.3	0.46	0.7	0.000989	1.5	0.29	2.1
40	0.237	0.4	-4.23	-6.6	0.000869	3.4	-1.46	-10.3

- : 不参加, / : Grubbs 棄却検定により棄却



●: 各検査機関内平均値±標準偏差, 実線: 中央値, 一点鎖線: 中央値±10% (上図), 中央値±20% (下図), 破線: $|z|=3$ となる値, 棒グラフ: 変動係数
 フェノール類 No.20 の検査機関内平均値は, 0.0814 mg/L と他の値から大きくかけ離れているためグラフ上に記載していない。

図3. 各参加機関の平均値及び変動係数

ルの誤検出となったことであった。改善策として分析チャートに記載している化合物名の順番を, リテンションタイム順から測定項目の順に変更することであった。この改善策に加えて, チェック体制の強化が必要であると考えられる。二人以上による読み合わせを行うことや, チェック用紙を作成し転記ミスなどが無いか確認する項目を追加すること等を検討すべきである。

検査機関No.19が評価基準を満たさなかった原因は, キャピラリーカラムの付け替えの際にリテンションタイムの変更を行わなかったことにより, 2,4-ジクロロフェノールのピークを2,6-ジクロロフェノールと誤判定したためであった。また, 標準液と試料の抽出操作を同時に行わず, 通水速度及び固相カラムの乾燥時間が異なったことから, 2,4,6-トリクロロフェノールの回収率が低下していた。改善策として, 2,4-ジクロロフェノールの誤判定についてはカラム変更時に単一スタンダードでピーク位置の確認を行うこと, 2,4,6-トリクロロフェノールの回収率低下については標準液と試料の抽出操作を同操作・同時刻で行うこと及び定期的に添加回収試験を行い, 回収率を確認すること

であった。通水速度及び固相乾燥時間について当該機関のフローシートと精度管理実施時に実施した条件を比較したところ, 通水速度は順に10 mL/min (フローシート), 8 mL/min (精度管理時・標準液), 16 mL/min (精度管理時・サンプル) であり, 乾燥時間は30分程度 (フローシート), 1時間 (精度管理時・サンプル) と異なっていた。水質検査は適正なSOPに従い実施すべきであることから, 今回の改善案を盛り込んだSOPに改定し, 周知徹底するよう助言した。

検査機関No.20が棄却検定により棄却された原因は, 配付したフェノール類の試料に何らかの異常があったためであった。経緯は以下のとおりである。配付した精度管理試料を当該検査機関が分析したところ, 分析結果が極めて高濃度であった。分析手順等の精査をしたうえで繰り返し分析したところ同様の結果となることを確認したため, 原因究明及び改善報告書の提出依頼に対して疑義が表明された。当該機関に配付した試料の残液を当センターで分析したところほぼ同じ結果が得られたことから, この試料に異常があることがわかった。その後, 調液委託業者及び当該機関

に対してそれぞれ聴取及び実地調査したが、この原因は不明であった。当該機関の水質検査精度を確認する必要があることから、当該機関と当センターでクロスチェックを実施した。その結果、2機関の分析結果における検出成分は同じで、また測定濃度に有意差は認められなかった。以上のことから当該機関の水質検査における信頼性は確保されていることを確認した。

検査機関No.36が評価基準を満たさなかった原因は、誘導体化操作の不備であることが推察された。改善策として、誘導体化試薬の添加量について、現行のアンブルごとに加え測定ごとの管理を実施し確認の徹底をはかることが挙げられた。また、精度管理時のクロマトグラムを確認したところ、2,4,6-トリクロロフェノールにおけるピークの積分区間が不適切であったため、今後改善を要する。

検査機関No.38が評価基準を満たさなかった原因は、通常の検査で使用している水道検査ソフトを精度管理時には使用せず、個別成分をフェノールに換算しないまま合算したためであった。改善策として、各成分の値を水質検査ソフトに入力し、その結果を元に報告を行うこと、SOPに具体的な換算係数を明示することが挙げられた。

本精度管理において異常な値の配付試料が認められたことから、再発防止に向けて、今後の精度管理では以下の対策を講じる予定である。

- ・ 試料配付の宛先を、部署宛から検査担当者宛へと変更する。
- ・ 試料の開封は検査担当者が行い、異常が認められた場合は検査実施前に速やかに当センターへ連絡するよう周知する。

3. 告示法に基づく検査の実施状況

本精度管理に参加した機関において、水質試験が告示法に基づいて実施されているか否かを判断できる事項を水質精度管理報告書の内容から抜き出して、整理した。

1) 鉄における試験の実施状況

(1) 試験開始までの日数

告示法では、試料は速やかに試験し、速やかに試験できない場合は冷暗所に保存し、2週間以内に試験することとしているが、39機関中3機関が2週間を超えて試験をしていた。

(2) 前処理

告示法では、加熱操作を実施することとしているが、39機関中1機関が加熱操作を実施していなかった。

(3) 標準液の調製

告示法では、鉄標準液の調製は使用の都度調製することとしているが、39機関中2機関が測定開始日の前日に標準液を調製していた。

(4) 検量線の濃度範囲

参加機関は、フレームレス原子吸光光度計による一斉分析法、誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法、誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法

の3方法のいずれかを使用していた。

告示法では、各分析法における検量線の濃度範囲がそれぞれ0.01~1 mg/L, 0.001~0.1 mg/L, 0.001~0.3 mg/Lと定められており、4段階以上に調製した標準液を用いることとしているが、39機関中2機関が検量線濃度範囲の上限値を超過した標準液を用いていた。また、検量線にゼロを含んでいる機関が14機関あった。

(5) 空試験の実施

告示法では、空試験を実施し、鉄濃度が検量線範囲の下限値を下回ることをしている。参加機関の全機関が空試験を実施していたが、2機関が検量線範囲の下限値を上回っていた。

2) フェノール類における試験の実施状況

(1) 試験開始までの日数

告示法では、試料は速やかに試験し、速やかに試験できない場合は、冷暗所に保存し、72時間以内に試験することとしている。37機関中4機関が72時間を超えて試験をしていた。

(2) 標準液の調製

告示法では、標準液の調製は使用の都度調製することとしているが、37機関中4機関が測定開始日の前日までに標準液を調製していた。

(3) 検量線の濃度範囲

告示法では、検量線の濃度範囲が0.0005~0.01 mg/Lと定められており、4段階以上に調製した標準液を用いることとしているが、検量線濃度範囲の上限値を超過した標準液を用いていた機関はなかった。また、検量線にゼロを含んでいる機関が12機関あった。

(4) 空試験の実施

告示法では、空試験を実施し、その濃度が検量線範囲の下限値を下回ることをしている。全参加機関が空試験を実施しており、その値は検量線範囲の下限値を下回っていた。

ま と め

今年度は、鉄及びフェノール類について精度管理を実施した。各項目の測定値の評価は、Grubbsの棄却検定後、zスコア及び誤差率、検査機関内変動係数で行い、結果は次のとおりであった。

1. 鉄は、39機関について統計処理を行った。全ての機関で評価基準を満たしていた。ただし、告示法に基づいて試験しているかどうか調査した結果、試験開始までの日数で3機関、前処理で1機関、標準液の用時調製で2機関、検量線の濃度範囲で2機関で告示法と異なっていた。また、検量線の濃度範囲でゼロを含んでいる機関が14機関あった。

2. フェノール類は、36機関について統計処理を行った。1機関がGrubbsの棄却検定で棄却された。評価基準を満たさなかった機関は6機関で、内訳は、3機関がzスコアが $|z| \geq 3$ かつ誤差率が $\pm 20\%$ を超えたことにより、3機関が添加していない物質を検出したためであった。その原因は、定量下限値未満の測定値の報告、前処理過程における不十

分な固相カラムの乾燥, 結果の誤記載, キャピラリーカラムの付け替えの際にリテンションタイムの変更を行わなかったこと, 誘導体化操作の不備, 通常の検査で使用している水道検査ソフトを精度管理時には使用せず, 個別成分をフェノールに換算しないまま合算したことであった。これらを改善するためには, 報告における分析値のより確実な確認の実施, 実施内容に則した報告値であるかの確認の徹底, 固相カラムの十分な乾燥, 分析チャートに記載の化合物名の順番をリテンションタイム順から測定項目の順に変更すること, チェック体制の強化, カラム変更時における単一スタンダードでのピーク位置の確認, 定期的な添加回収試験の実施, 誘導体化試薬の添加量の確認の徹底, 水質検査ソフトの使用及びSOPに具体的な換算係数を明示することが必要であった。配付試料の一部に異常が認められたことから, 今後再発防止に向けて対策を講じる予定である。

また, SOPの内容が告示法に準拠していない機関, 実際の分析操作をSOPどおりに実施していない機関がみられた。これらの機関は, SOPの改定及びSOPを遵守した適正な検査を実施する必要がある。

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) 厚生労働省告示第261号, 平成27年3月12日改正
- 3) ISO/IECガイド43-1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」, 1997.
- 4) Dunnett, C. W.: *J. American Statistical Association*, **50** (272), 1096-1121, 1955.
- 5) Dunnett, C. W.: *Biometrics*, **20** (3), 482-491, 1964.
- 6) JIS Z 8402-2, 測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度) — 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, 日本規格協会, 東京.
- 7) JIS Q 17043, 適合性評価—技能試験に対する一般要求事項, 2011, 日本規格協会, 東京.
- 8) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27** (2), 51-56, 2000.
- 9) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27** (3), 42-44, 2000.
- 10) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27** (5), 56-60, 2000.

External Quality Control Program for Drinking Water Analysis in 2015
–Iron and Phenols–

Yuki KOSUGI^a, Teruaki KINOSHITA^a, Kimiyo WATANABE^a, Satoko FUJIE^a, Toshinari SUZUKI^a, and Mitsugu HOSAKA^a

Since 2003, the Tokyo Metropolitan Government has conducted an external quality control program for laboratories that examine drinking water, to evaluate and improve their analytical performance. In 2015, we selected iron and phenols as targets. The iron analyses showed that all of the 39 laboratories that participated in this program obtained good accuracy and reproducibility. For the phenols analyses, we found that seven laboratories submitted a result that did not meet our evaluation standard. These failures were due to reporting of data below the limit of quantification in the laboratory, insufficient drying of the column for extraction, transcription errors in the test result, neglect of the retention time modification after exchange of the analytical column, insufficient derivatization, and reporting total values calculated without converting individual phenols into a total phenolic concentration. One laboratory reported a high concentration of phenols that was statistically rejected; however, the cause was not identified. To overcome this problem, we will request the report of the situation of the sample at the time of the arrival to the laboratories in the next quality control program. We compared the laboratories' standard operating procedures (SOP) with the official method notified by the Ministry of Health, Labor and Welfare. Some of the laboratories used SOPs that were different from the official method, and some of the laboratories used different methods of analysis from those in the SOP. These laboratories were advised that their SOP should be improved to follow the official method.

Keywords: external quality control program, drinking water, iron, phenols, official method

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