

大阪府水道水質検査外部精度管理結果と分析の留意点

— シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン (平成22年度) —

小泉 義彦* 宮野 啓一* 足立 伸一*

大阪府水道水質検査外部精度管理は、本府環境衛生課が公衆衛生研究所の協力を得て、府内の試験研究機関及び水道事業体を対象に実施している。平成22年度は有機物質項目をシス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンとし、府内32機関の参加を得て実施した。評価はシス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンについて個別評価を行ったのち、「外れ値」となった機関を除き、合算値であるシス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンを評価した。

その結果、シス-1,2-ジクロロエチレンの個別評価では、Zスコア及び誤差率の両方が許容範囲を超えた「外れ値」は3機関であった。トランス-1,2-ジクロロエチレンでは4機関が「外れ値」となった。個別評価で外れ値になった5機関を除外して合算値を評価したところ「外れ値」はなかった。

平成22年度大阪府水道水質検査外部精度管理の有機項目シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンに関する外部精度管理は、概ね良好な結果であった。ここではこれらを検証することにより、検査精度を向上するための留意点が明らかになったので報告する。

キーワード : 水道水、外部精度管理、シス-1,2-ジクロロエチレン、トランス-1,2-ジクロロエチレン

Key words : drinking water, external quality control, cis-1,2-dichloroethylene, trans-1,2-dichloroethylene

大阪府水道水質検査外部精度管理は、水道水質検査精度の向上を図ることを目的として、平成5年度より本府環境衛生課と共同で、府内水道事業体等の協力を得て実施している。平成22年度はシス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンを有機物質の対象項目として実施した。

シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンは、平成16年4月1日の水質基準に関する省令¹⁾の施行により、シス-1,2-ジクロロエチレンが基準項目(基準値:0.04 mg/L)、トランス-1,2-ジクロロエチレンが水質管理目標設定項目(目標値:0.04 mg/L)に規定された。そして平成21年4月1日より、合算値であるシス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンが水質基準(基準値:0.04

mg/L)として規制されるようになった。

分析方法には「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⁾(平成15年7月22日付け厚生労働省告示第261号〔一部改正 平成22年2月17日厚生労働省告示第48号〕)(以下、告示)により、ページ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法(以下PT法)及びヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析法(以下HS法)が指定されている。

調査方法

1. 対象物質

シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンを対象項目とした。

2. 参加機関

表1に示す32機関であった。

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

表1 外部精度管理参加機関

大阪市水道局	河内長野市上下水道部
堺市上下水道局	和泉市上下水道部
池田市上下水道局	岸和田市上下水道局
箕面市上下水道局	泉佐野市上下水道局
豊中市上下水道局	大阪府水道部(村野浄水場)
吹田市水道部	大阪府水道部(庭窪浄水場)
摂津市水道部	大阪府水道部 (水質管理センター・試験管理課)
茨木市水道部	大阪府水道部 (水質管理センター・企画調査課)
高槻市水道部	堺市衛生研究所
島本町上下水道部	高槻市保健所
枚方市水道局	大阪市立環境科学研究所
寝屋川市水道局	東大阪市環境衛生検査センター
守口市水道局	大阪府茨木保健所
東大阪市上下水道局	大阪府藤井寺保健所
八尾市水道局	社団法人大阪府薬剤師会
柏原市上下水道部 (柏原市藤井寺市共同検査)	大阪府立公衆衛生研究所

3. 実施方法

3-1. 精度管理試料の調製方法

配布した精度管理試料は、大阪府立公衆衛生研究所(大阪市東成区中道1丁目3番69号)に給水されている大阪市の水道水に標準溶液を添加し調製した。

容量100Lのステンレスタンクに水道水を約90L入れ、アスコルビン酸ナトリウムを添加し、定量的に残留塩素を消去した。これを容量1118mLの褐色ガラス瓶に、ほぼ満水になるよう採取した。ここへ混合標準溶液(シス-1,2-ジクロロエチレン50mg/L及びトランス-1,2-ジクロロエチレン30mg/L)を全量250 μ Lのマイクロシリンジを用いて200 μ L添加した。満水になっていることを確認し、ポリテトラフルオロエチレン張りのキャップで密栓し、精度管理用試料とした。当所で測定した結果、添加前水道水(残留塩素を消去したもの)に含まれるシス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン濃度は、いずれも定量下限値未満(0.1 μ g/L未満)であった。標準の添加量から推定される精度管理試料中の濃度は、シス-1,2-ジクロロエチレン8.94 μ g/L及びトランス-1,2-ジクロロエチレン5.37 μ g/Lであった。

添加に用いた混合標準溶液は次のように調製した。容量50mLのメスフラスコに、関東化学製シス-1,2-ジクロロエチレン標準原液(1mg/mLメタノール溶液)2.5mL、及び関東化学製トランス-1,2-ジクロロエチレン標準原液(1mg/mLメタノール溶液)1.5mLを、各々

ホールピペットを用いて採取した。これをメタノールで50mLに定容し混合標準溶液とした。

添加前の水道水の採取は平成22年9月27日(月)午後に行った。精度管理試料の調製は、9月28日(火)午前に行い、配布までの間は汚染のない冷蔵庫内で低温・遮光保存した。

3-2. 結果の検証方法

既報³⁾に従い、Zスコア及び誤差率の両方が許容範囲を超えた検査値を「外れ値」と評価した。Zスコアによる許容範囲は、その絶対値が3未満であることとし、誤差率の許容範囲は、真値に対する誤差率が $\pm 20\%$ 以内であることとした。

結果及び考察

1. 分析方法

PT法を用いた機関が18機関、HS法は16機関であった。これらのうち2機関では両法が用いられた。

2. 検査結果の検証

2-1. シス-1,2-ジクロロエチレン

表2に32機関の検査値、Zスコア及び誤差率を示した。図1に度数分布図を示した。

Zスコアが ± 3 を超過した機関は4機関(B-1, B-7(2), B-31, B-32)であった。Grubbsの棄却検定で棄却を受けたのは、1機関(B-7(2))、「仮の真値」 $\pm 20\%$ を超過したものは、3機関(B-7(2), B-31, B-32)であった。これらの検証から得られた「真値」は8.55 μ g/Lとなった。真値に対する誤差率が $\pm 20\%$ を超過したものは、3機関(B-7(2), B-31, B-32)であった。Zスコア及び誤差率の両方が許容範囲を超えた「外れ値」は3機関(B-7(2), B-31, B-32)であった。「外れ値」の割合は8.8%(3/34)であり、シス-1,2-ジクロロエチレンに関する外部精度管理は、概ね良好な結果であった。

以下に「外れ値」となった3機関について原因を考察した。

B-7(2)のIS面積値を見ると精度管理試料の値と、標準系列の値に5倍近くの開きがあった。この点を検査機関に再確認してもらったところ、途中で計算ミスがあることがわかった。しかし、確認後の再計算値は、初めの値に比べ、約3分の1に低下した。Zスコアは+3を超過していたものが、逆に-3より小さくなり、依

然外れ値であった。結局、外れ値の原因は、計算ミスをしてきたことと、マイクロシリンジを用いた内部標準溶液の添加精度が良くなかったことが、複合したものであった。

B-31 は一連の分析中にキャリアガス (He) 用ポンペを交換し、交換後、そのまま分析していた。そのため、分析中にポンペを交換したことでガス圧の変動が生じたことが原因であると考えられた。後日、この検査機関によりガス圧が変化した場合の影響を調査いただいたところ、シス-1, 2-ジクロロエチレン(トランス-1, 2-ジクロロエチレン) と内部標準物質の存在比が変化することがわかった。これは内部標準の自動添加装置の添加量 (内標ボトル内圧の変動による)、パーズ流量、ドライパーズ流量、デソープ流量、スプリッター流量 (比) などに影響して、物質間に差が生じたものと考えられた。

B-32 は混合標準液の調製を精度管理試料測定の前日に行っていた。この混合標準液は不透明摺りのメスフラスコ中で保管されており、保管中にシス-1, 2-及びトランス-1, 2-ジクロロエチレンが揮散したことが原因であると推定された。すなわち標準液の濃度が低下し、定量値が高くなったと考えられた。

2-2. トランス-1, 2-ジクロロエチレン

表 3 に 32 機関の検査値、Z スコア及び誤差率を示した。図 2 に度数分布図を示した。

Z スコアが±3 を超過した機関は 4 機関 (B-1, B-2(1), B-7(2), B-32) であった。Grubbs の棄却検定で棄却を受けたのは、1 機関 (B-7(2))、「仮の真値」±20% を超過したものは、4 機関 (B-1, B-2(1), B-7(2), B-32) であった。これらの検証から得られた「真値」は $5.25 \mu\text{g/L}$ となった。誤差率が±20% を超過したものは、4 機関 (B-1, B-2(1), B-7(2), B-32) であった。Z スコア及び誤差率の両方が許容範囲を超えた「外れ値」は 4 機関 (B-1, B-2(1), B-7(2), B-32) であった。「外れ値」の割合は 11.8% (4/34) であり、トランス-1, 2-ジクロロエチレンに関する外部精度管理は、概ね良好な結果であった。

以下に「外れ値」となった 4 機関のうち、シス-1, 2-ジクロロエチレンで原因を推定した B-7(2) 及び B-32 を除く 2 機関 (B-1, B-2(1)) について原因を考察した。

B-1 は、本試験の前に予備試験などのため、複数回にわたって試料瓶からバイヤル瓶に分取していた。分

取や保管を繰り返す間に容器の空隙にシス-1, 2-及びトランス-1, 2-ジクロロエチレンが揮散し、再開封することで試料濃度が低下したと推測された。

B-2(1) は精度管理試料を開封する際、保冷库から出し、室温に戻してから 30 分後に開封していた。開封時の水温が室温であったため、開封の段階で、シス-1, 2-及びトランス-1, 2-ジクロロエチレンが揮散したことが原因であろうと推測された。なお、この機関は PT 法 (B-2(1)) 及び HS 法 (B-2(2)) の両法を実施し、B-2(2) では試料開封にあたって、保冷库から取り出して、ただちに開封・分析し、良好な結果を得ている。

2-3. シス-1, 2-ジクロロエチレン及びトランス-1, 2-ジクロロエチレン

水質基準では、シス-1, 2-ジクロロエチレン及びトランス-1, 2-ジクロロエチレンの合計値を求める必要があることより、個別評価で外れ値になった 5 機関 (B-1, B-2(1), B-7(2), B-31, B-32) を除く 29 機関を対象とし評価を行ってみた。表 4 に 29 機関の検査値、Z スコア及び誤差率を示した。図 3 に度数分布図を示した。

Z スコアが±3 を超過した機関はなかった。Grubbs の棄却検定で棄却を受けた機関、「仮の真値」±20% を超過した機関はなかった。これらの検証から得られた「真値」は $13.9 \mu\text{g/L}$ となった。誤差率が±20% を超過した機関はなかった。Z スコア及び誤差率の両方が許容範囲を超えた「外れ値」はなかった。個別評価で外れ値になった 5 機関を除く 29 機関で評価した場合、シス-1, 2-ジクロロエチレン及びトランス-1, 2-ジクロロエチレンに関する外部精度管理は良好な結果であった。

3. シス-1, 2-ジクロロエチレン及びトランス-1, 2-ジクロロエチレンの分析における留意事項

今回の精度管理について検証した結果、検査精度を向上するための留意事項を以下に示す。

3-1. 保存期間

図 4～図 6 に検査値と配布から前処理までの保存日数の関係を示した。日数が増加しても検査値の濃度変化は認められなかった。また大阪府立公衆衛生研究所で保存試料の安定性を追跡調査したところ、汚染の無い冷蔵庫 (4℃、遮光) では 14 日目までは分析値に変化はなかった。このことから各機関が測定を終えるまで濃度変化はなかったと考えられる。

しかし告示には「速やかに試験する」とされ、上水

表 2. シス-1, 2-ジクロロエチレンに関する各機関の結果

検査機関番号	検査方法	検査値 (平均値) ($\mu\text{g/L}$)	変動係数 (%)	仮の真値 に対する 誤差率 (%)	真値に 対する 誤差率 (%)	Zスコア	
B-1	**	HS	7.00	1.6	-19.4	-18.1	-3.11
B-2(1)		HS	7.32	7.7	-15.7	-14.3	-2.51
B-3		PT	7.47	3.7	-14.0	-12.6	-2.24
B-4		HS	7.56	2.7	-12.9	-11.5	-2.07
B-5		PT	7.58	1.7	-12.7	-11.3	-2.04
B-6		PT	7.96	3.9	-8.36	-6.91	-1.34
B-7(1)		PT	8.12	1.9	-6.54	-5.07	-1.05
B-8		HS	8.27	0.8	-4.76	-3.26	-0.768
B-9		HS	8.28	1.5	-4.65	-3.15	-0.750
B-10		HS	8.29	7.5	-4.56	-3.05	-0.735
B-11		HS	8.41	1.9	-3.20	-1.67	-0.518
B-12		PT	8.55	1.9	-1.54	0.0106	-0.252
B-13		HS	8.61	2.5	-0.803	0.759	-0.135
B-14		PT	8.63	1.0	-0.664	0.900	-0.112
B-15		HS	8.64	4.2	-0.549	1.02	-0.0940
B-16		PT	8.64	2.1	-0.503	1.06	-0.0866
B-17		PT	8.67	0.4	-0.135	1.44	-0.0276
B-18		HS	8.70	1.8	0.211	1.79	0.0276
B-19		HS	8.70	6.9	0.234	1.81	0.0313
B-20		PT	8.71	2.3	0.257	1.84	0.0350
B-21		PT	8.76	0.5	0.879	2.47	0.135
B-22		PT	8.82	0.9	1.59	3.19	0.249
B-2(2)		PT	8.85	1.4	1.94	3.54	0.304
B-23		HS	8.88	2.2	2.21	3.82	0.348
B-24		PT	8.89	2.3	2.42	4.03	0.381
B-25		PT	9.05	0.8	4.26	5.91	0.676
B-26		PT	9.07	0.6	4.43	6.07	0.702
B-27		HS	9.23	2.5	6.27	7.94	1.00
B-28		PT	9.47	2.1	9.01	10.7	1.44
B-29		HS	9.63	2.0	10.9	12.7	1.74
B-30	*	PT	10.3	2.0	18.2	20.0	2.90
B-31	***	PT	10.5	1.3	20.9	22.8	3.34
B-32	***	HS	11.0	0.5	27.1	29.1	4.34
B-7(2)	***	HS	13.1	8.7	50.9	53.2	8.13
最大値			13.1	-	-	-	-
平均値			8.81	-	-	-	-
最小値			7.00	-	-	-	-
標準偏差			1.14	-	-	-	-
変動係数 (%)			12.9	-	-	-	-
n			34	-	-	-	-

仮の真値 : 8.68 $\mu\text{g/L}$

真値 : 8.55 $\mu\text{g/L}$

*真値に対する誤差率が $\pm 20\%$ を超えた機関

**Zスコアが $\pm 3\%$ を超えた機関

***真値に対する誤差率が $\pm 20\%$ を超え、Zスコアが $\pm 3\%$ を超えた機関

表 3. トランス-1, 2-ジクロロエチレンに関する各機関の結果

検査機関番号	検査方法	検査値 (平均値) ($\mu\text{g/L}$)	変動係数 (%)	仮の真値 に対する 誤差率 (%)	真値に 対する 誤差率 (%)	Zスコア	
B-2(1)	***	HS	3.80	6.7	-27.1	-27.6	-3.96
B-1	***	HS	3.88	2.3	-25.7	-26.2	-3.76
B-5		PT	4.39	1.6	-15.9	-16.4	-2.37
B-4		HS	4.51	3.7	-13.5	-14.1	-2.04
B-3		PT	4.53	4.2	-13.2	-13.7	-1.98
B-9		HS	4.78	1.5	-8.46	-9.04	-1.32
B-8		HS	4.78	0.7	-8.43	-9.00	-1.31
B-10		HS	4.86	7.0	-6.78	-7.37	-1.08
B-22		PT	5.00	1.3	-4.17	-4.78	-0.711
B-12		PT	5.07	1.9	-2.75	-3.37	-0.510
B-7(1)		PT	5.08	2.2	-2.68	-3.29	-0.499
B-27		HS	5.12	3.6	-1.91	-2.53	-0.391
B-23		HS	5.14	1.8	-1.45	-2.07	-0.326
B-18		HS	5.16	2.0	-1.07	-1.69	-0.271
B-13		HS	5.24	2.8	0.506	-0.129	-0.0489
B-14		PT	5.25	2.5	0.583	-0.0527	-0.0380
B-6		PT	5.25	3.9	0.621	-0.0146	-0.0326
B-15		HS	5.27	4.0	1.08	0.442	0.0326
B-11		HS	5.33	3.6	2.19	1.55	0.190
B-2(2)		PT	5.33	2.3	2.23	1.59	0.195
B-20		PT	5.35	1.8	2.61	1.97	0.250
B-28		PT	5.38	2.0	3.15	2.50	0.326
B-21		PT	5.41	0.8	3.69	3.03	0.402
B-17		PT	5.49	1.1	5.30	4.63	0.630
B-24		PT	5.50	3.9	5.45	4.78	0.651
B-26		PT	5.52	1.2	5.80	5.13	0.700
B-25		PT	5.54	1.5	6.10	5.43	0.744
B-16		PT	5.60	3.9	7.41	6.73	0.928
B-19		HS	5.62	7.9	7.71	7.03	0.97
B-29		HS	5.72	1.8	9.71	9.01	1.25
B-30		PT	6.10	1.2	16.9	16.2	2.27
B-31		PT	6.17	1.7	18.3	17.5	2.47
B-32	***	HS	6.98	0.6	33.7	32.9	4.66
B-7(2)	***	HS	8.97	0.9	72.0	70.9	10.1
	最大値		8.97	-	-	-	-
	平均値		5.33	-	-	-	-
	最小値		3.80	-	-	-	-
	標準偏差		0.880	-	-	-	-
	変動係数 (%)		16.5	-	-	-	-
	n		34	-	-	-	-

仮の真値 : 5.22 $\mu\text{g/L}$

真値 : 5.25 $\mu\text{g/L}$

***真値に対する誤差率が $\pm 20\%$ を超え、Zスコアが $\pm 3\%$ を超えた機関

表 4. シス-1, 2-ジクロロエチレン及びトランス-1, 2-ジクロロエチレン
に関する各機関の結果

検査機関番号	検査方法	検査値 (平均値) ($\mu\text{g/L}$)	変動係数 (%)	仮の真値 に対する 誤差率 (%)	真値に 対する 誤差率 (%)	Zスコア
B-5	PT	12.0	1.7	-13.6	-13.6	-2.36
B-3	PT	12.0	3.9	-13.3	-13.3	-2.31
B-4	HS	12.1	3.0	-12.8	-12.8	-2.22
B-8	HS	13.1	0.7	-5.84	-5.84	-1.06
B-9	HS	13.1	1.6	-5.84	-5.84	-1.06
B-10	HS	13.1	7.3	-5.26	-5.26	-0.964
B-6	PT	13.2	3.8	-4.83	-4.83	-0.891
B-7(1)	PT	13.2	2.2	-4.83	-4.83	-0.891
B-12	PT	13.6	1.8	-1.66	-1.66	-0.361
B-11	HS	13.7	2.4	-0.935	-0.935	-0.241
B-22	PT	13.8	1.1	-0.214	-0.214	-0.120
B-13	HS	13.9	2.4	-0.0696	-0.0696	-0.0964
B-18	HS	13.9	2.0	-0.0696	-0.0696	-0.0964
B-14	PT	13.9	1.6	0.0746	0.0746	-0.0723
B-15	HS	13.9	4.2	0.507	0.507	0.00
B-23	HS	14.0	2.0	1.08	1.08	0.0964
B-20	PT	14.1	2.1	1.52	1.52	0.169
B-17	PT	14.2	0.6	2.24	2.24	0.289
B-2(2)	PT	14.2	1.8	2.24	2.24	0.289
B-21	PT	14.2	0.7	2.38	2.38	0.313
B-16	PT	14.2	1.7	2.67	2.67	0.361
B-19	HS	14.3	7.3	3.25	3.25	0.458
B-27	HS	14.4	2.9	3.54	3.54	0.506
B-24	PT	14.4	2.8	3.68	3.68	0.530
B-25	PT	14.6	1.2	5.12	5.12	0.771
B-26	PT	14.6	0.8	5.27	5.27	0.795
B-28	PT	14.8	1.9	7.00	7.00	1.08
B-29	HS	15.4	1.6	10.7	10.7	1.71
B-30	PT	16.4	1.6	18.0	18.0	2.91
最大値		16.4	-	-	-	-
平均値		13.9	-	-	-	-
最小値		12.0	-	-	-	-
標準偏差		0.936	-	-	-	-
変動係数 (%)		6.75	-	-	-	-
n		29	-	-	-	-

仮の真値 : $13.9 \mu\text{g/L}$

真値 : $13.9 \mu\text{g/L}$

B-1、B-2(1)、B-7(2)、B-31、B-32 はシス-1, 2-ジクロロエチレンあるいはトランス-1, 2-ジクロロエチレンの個別評価で外れ値になったため、合算値の評価をしなかった。

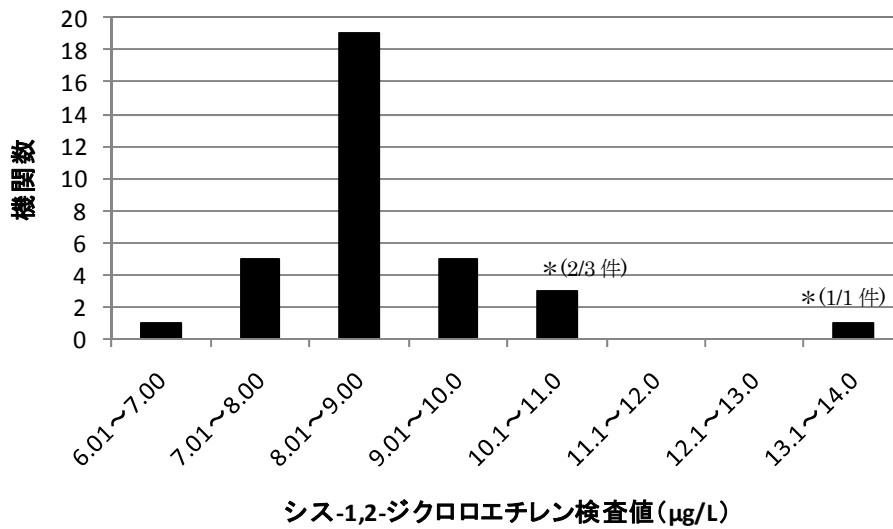


図1. シス-1,2-ジクロロエチレンに関する検査値の度数分布
* : 外れ値 (件数)

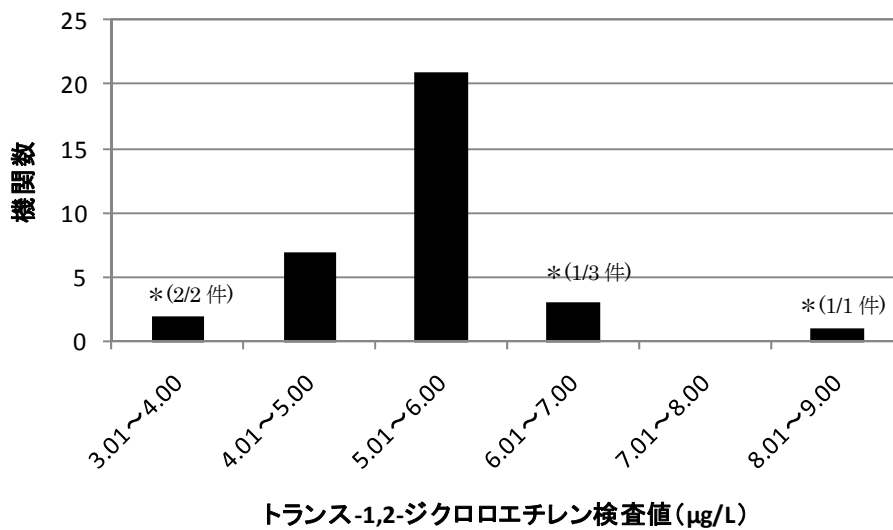


図2. トランス-1,2-ジクロロエチレンに関する検査値の度数分布
* : 外れ値 (件数)

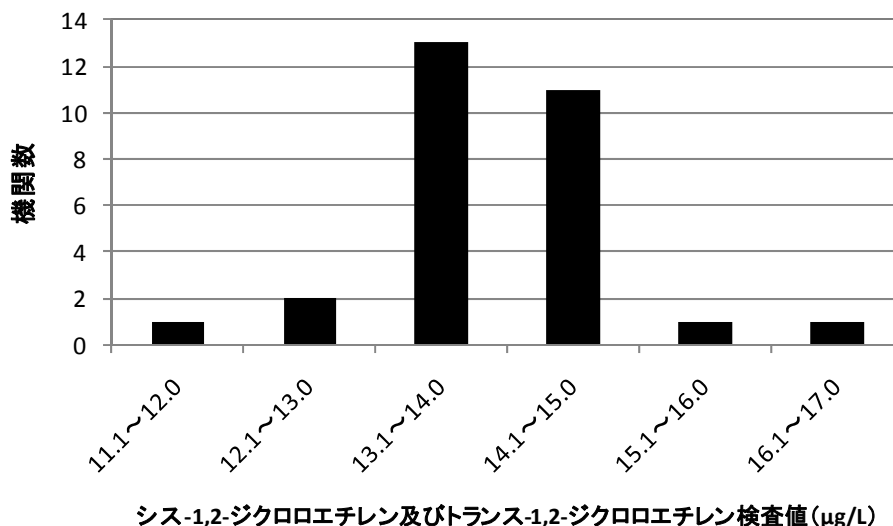


図3. シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンに関する検査値の度数分布

但しB-1、B-2(1)、B-7(2)、B-31、B-32 はシス-1,2-ジクロロエチレンあるいはトランス-1,2-ジクロロエチレンの個別評価で外れ値になったため、これらの検査値を含まない。

試験方法には試料保存期間は「採水当日」とされている。このため、測定はできる限り早期に行なうのが望ましい。

3-2. 標準品の信頼性

全機関で市販標準溶液を使用していた。標準溶液を使用する場合はメーカーが推奨する保管方法で保管し、保証する期限を遵守する。また、他社の標準溶液と比較するなどして濃度を確認することも重要である。

3-3. 検量線

各機関の検量点数はブランク（濃度ゼロ）を含め3点～9点であった。直線性は概ね良好であった。次数は1次が33件、2次が1件であった。寄与率（R2）は概して良好であった。2次を採用している機関（B-4）でも検量線が湾曲している程度は小さかったため、良好な結果が得られていた。検量線は直線を示す範囲において、検量点5点以上の1次回帰で作成することが望ましい。なお、検量線の範囲を超えて定量した機関はなく、検量点についてもかけ離れて大きなものはなかった。

3-4. 検査方法と検査値の関係

PT法は18機関で用いられ、HS法は16機関で用いられた。2機関ではPT及びHSの両法が実施された。表5に検査方法ごとの検査値及び統計値を示した。

マン・ホイットニーのU検定⁴⁾を用いて、両法の有

意差を検討したところ、シス-1,2-ジクロロエチレン、トランス-1,2-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンのいずれにおいても、U値はその5%下側有意点より大きく、PT法及びHS法間に有意差があるとは言えなかった。

3-5. 揮散の防止

シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンの蒸気圧はそれぞれ24 kPa (20℃)⁵⁾、35.3 kPa (20℃)⁶⁾、水に対する溶解度はそれぞれ3.5-5.1 g/L (20℃)⁵⁾、6.3 mg/L (20℃)⁶⁾であり、ヘンリー定数はそれぞれ413 Pa・m³/mol (25℃)⁵⁾、950 Pa・m³/mol (25℃)⁶⁾である。このために水相から気相への揮散は大きいと考えられる。分析においては、操作の各段階において、揮散に留意する必要がある。

1) 試料開封時

氷冷して開封し、速やかにバイアル瓶に採取することが望ましい。

2) 試料保管時

保管中に分取を繰り返すと揮散して濃度が低下する。予備の試料はあらかじめバイアル瓶に分取しておくことが望ましい。

3) 混合標準液

分析時に混合標準液を調製する。混合標準液は長時間保存して使用しないことが望ましい。

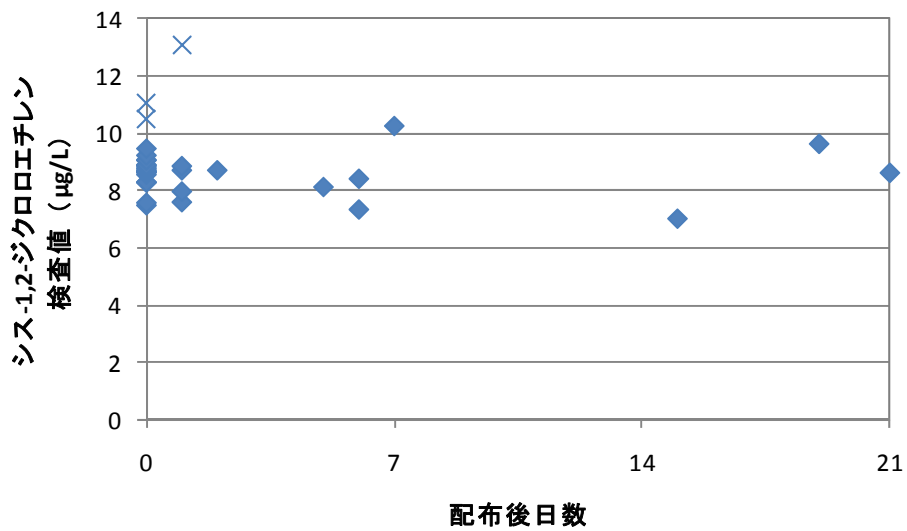


図4. 前処理までの配布後日数と検査値の関係
(シス-1,2-ジクロロエチレン)
× : 外れ値

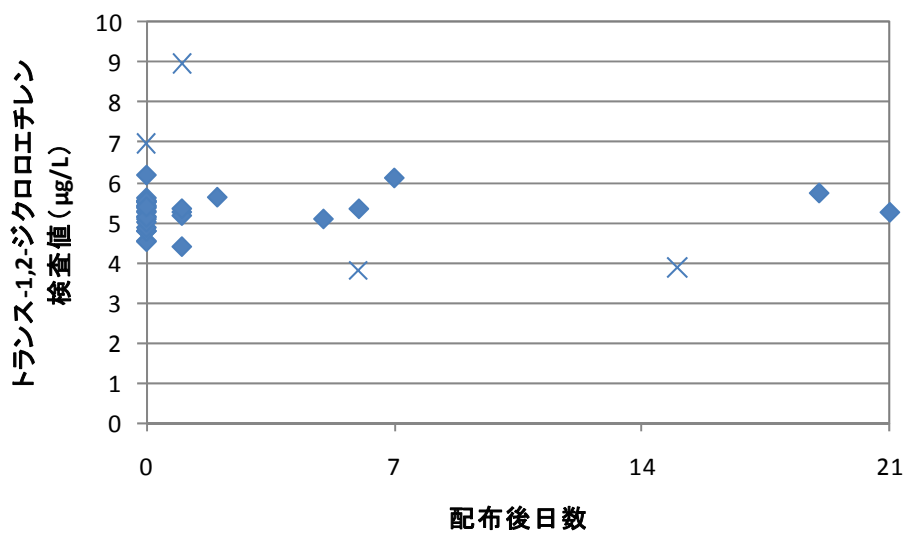


図5. 前処理までの配布後日数と検査値の関係
(トランス-1,2-ジクロロエチレン)
× : 外れ値

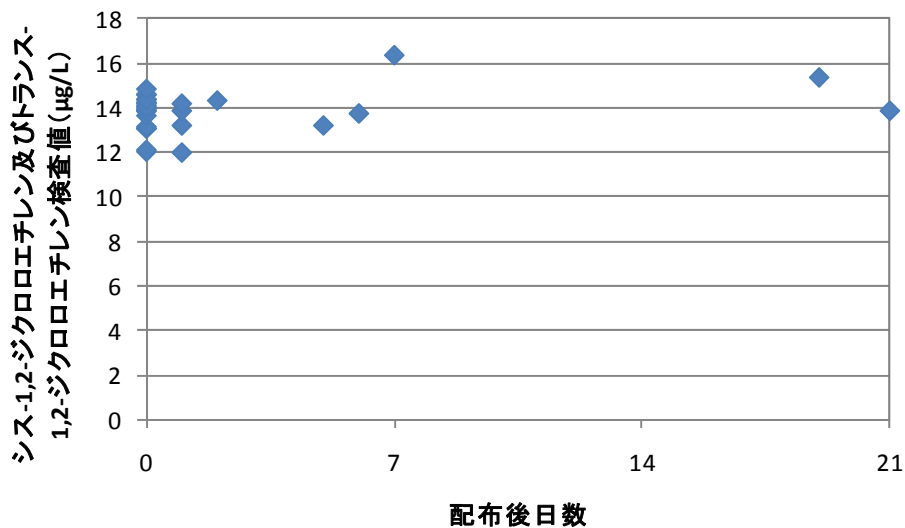


図6. 前処理までの配布後日数と検査値の関係
 (シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン)
 但し、個別評価で外れ値になったものを除いている

表5. 検査方法ごとの検査値及び統計値

項目 方法	シス-1,2-ジクロロエチレン		トランス-1,2-ジクロロエチレン		シス-1,2-ジクロロエチレン及び トランス-1,2-ジクロロエチレン	
	HS法	PT法	HS法	PT法	HS法	PT法
検査値	7.00	7.47	3.88	4.53	12.1	12.0
	7.32	7.58	3.80	4.39	13.1	12.0
	7.56	7.96	4.51	5.25	13.1	13.2
	8.27	8.12	4.78	5.08	13.1	13.2
	8.28	8.55	4.78	5.07	13.7	13.6
	8.29	8.63	4.86	5.25	13.9	13.9
	8.41	8.64	5.33	5.60	13.9	14.2
	8.61	8.67	5.24	5.49	13.9	14.2
	8.64	8.71	5.27	5.35	14.3	14.1
	8.70	8.76	5.16	5.41	14.0	14.2
	8.70	8.82	5.62	5.00	14.4	13.8
	8.88	8.85	5.14	5.33	15.4	14.2
	9.23	8.89	5.12	5.50		14.4
	9.63	9.05	5.72	5.54		14.6
	11.0	9.07	6.98	5.52		14.6
	13.1	9.47	8.97	5.38		14.8
	10.3		6.10		16.4	
	10.5		6.17			
n	16	18	16	18	12	17
平均値	8.85	8.78	5.32	5.33	13.74	13.96
標準偏差	1.47	0.77	1.22	0.44	0.82	1.02
U値	123		109		79	
Uの下側有意点 (5%)	86		86		51	

但し、シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンは、個別評価で外れ値になった検査値 (HS法 : 4, PT法 : 1) を除く

4. 外部精度管理結果のまとめと分析における留意事項

4-1. シス-1,2-ジクロロエチレン

検査結果の「真値」は8.55 $\mu\text{g/L}$ となり、予想値より若干低値であった。32 機関のうち検査値の変動係数が20%を超えた機関はなかった。Z スコアの絶対値が3 を超過したのは4 機関であった。「真値」に対する誤差率が $\pm 20\%$ を超過したものは4 機関であった。Z スコア及び誤差率の両方が許容範囲を超えた「外れ値」は3 機関であった。「外れ値」の割合は8.8%であり、概ね良好な結果であった。

4-2. トランス-1,2-ジクロロエチレン

検査結果の「真値」は5.25 $\mu\text{g/L}$ となり、予想値より若干低値であった。32 機関のうち検査値の変動係数が20%を超えた機関はなかった。Z スコアの絶対値が3 を超過したのは4 機関であった。「真値」に対する誤差率が $\pm 20\%$ を超過したものは、4 機関であった。Z スコア及び誤差率の両方が許容範囲を超えた「外れ値」は4 機関で

あった。「外れ値」の割合は11.8%であり、概ね良好な結果であった。

4-3. シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン

水質基準ではシス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンの合計値で示す必要があるため、個別の評価で外れ値になった5 機関を除外した29 機関について評価を行った。

検査結果の「真値」は13.9 $\mu\text{g/L}$ となり、予想値より若干低値であった。変動係数が20%を超えた機関はなかった。Z スコアの絶対値が3 を超過した機関はなかった。「真値」に対する誤差率が $\pm 20\%$ を超過したものはなかった。Z スコア及び誤差率の両方が許容範囲を超えた「外れ値」はなく、良好な結果であった。

4-4. 分析上の留意点

「外れ値」になった機関について検証の結果、明らかになった留意事項を表6に示す。

表6. シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン分析における留意事項

保存期間	速やかに試験する（速やかに試験できない場合は、冷蔵保存する） 上水試験方法には『採水当日』とされているので早期に測定する
標準品	市販標準を使用する場合は、以前のデータと比較したり、複数のメーカーの市販品と比較するなど、使用前に濃度を確認しておく
検量線	(1) 定量性のある範囲を使用する (2) 5点以上で定量する
揮散の防止	(1) 試料（検水）は氷冷してから開封する (2) 試料（検水）から分取する回数はできるだけ少なくする (3) 混合標準液は当日に調製する（長期間保管しないこと）
その他	(1) キャリアガス圧力の変動（分析中にボンベ交換しない） (2) マイクロシリンジの精度（あらかじめ確認しておく） (3) 第三者による確認（計算ミスの防止）

文献

- 1) 水質基準に関する省令(平成15年5月30日厚生労働省令第101号)
- 2) 「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」(平成15年7月22日付け厚生労働省告示第261号[一部改正 平成22年2月17日厚生労働省告示第48号])

- 3) 小泉義彦, 宮野啓一, 渡辺功:大阪府水道水質検査外部精度管理結果と分析の留意点-トリハロメタン(平成19年度)-, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 46, 75-90 (2008)
- 4) 市原清志: バイオサイエンスの統計学, 90-93, 南江堂, 東京 (1990)
- 5) 化学物質の初期リスク評価書 Ver.1.0 No.137

cis-1,2-ジクロロエチレン, 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (2008)

- 6) 化学物質の初期リスク評価書 Ver. 1.0 No.136
trans-1,2-ジクロロエチレン, 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (2008)