

令和4(2022)年度試験検査精度管理調査結果

試験検査機関で行う試験検査の検査精度の信頼性の確保及び試験検査技術の確認と向上を目的として、体系的な精度の管理を行う必要がある。

令和3(2021)年12月20日に開催された試験検査精度管理委員会において、令和4(2022)年度試験検査精度管理調査の協議がなされて、細菌試験と水質試験を実施することとなった。実施に関する業務は保健環境センターが行うこととなった。

令和4(2022)年12月5日に開催した試験検査精度管理委員会(委員は表1のとおり)の結果は次のとおりであった。

表1 試験検査精度管理委員会委員(令和4(2022)年度)

氏名	所属・職名	氏名	所属・職名
切替 照雄	順天堂大学大学院医学研究科 教授 (同大学医学部微生物学講座 教授)	林 恭子	保健福祉部感染症対策課長
柳原 尚久	帝京大学理工学部 教授	八木沢 和夫	保健福祉部参事兼生活衛生課長
前田 勇	宇都宮大学農学部 教授	小林 由典	保健福祉部薬務課長
工藤 香織	県南健康福祉センター次長兼 地域保健部長(県南保健所長)	石岡 真緒	宇都宮市衛生環境試験所長
栗野 哲実	参事兼県北健康福祉センター所長 (県北保健所長)	仲山 浩正	計量検定所長
福士 宏樹	環境森林部環境保全課長	新井 有明	栃木県計量協会 環境計量証明部会長
齋藤 利也	環境森林部資源循環推進課長	高梨 弘幸	参事兼保健環境センター所長

細菌試験（担当：微生物部）

1 実施機関

試料の調製および配布は保健環境センター微生物部が実施した。

2 参加機関

当該精度管理には次の7機関が参加した。参加機関には次のとおり番号が付与され、以降当該番号を用いて記述する。

- 1：県西健康福祉センター
- 2：県東健康福祉センター
- 3：県南健康福祉センター
- 4：県北健康福祉センター
- 5：安足健康福祉センター
- 6：栃木県食肉衛生検査所
- 7：宇都宮市衛生環境試験所

3 試験方法、実施項目及び配布機関

供試菌株は、表1のとおり参加機関に配布された。菌株の同定は、「栃木県における食品衛生検査施設に係る検査等の基本業務管理要領」に規定された検査実施標準作業書（SOP）、またはこれに準ずる術式で実施された。

4 実施期間

被検菌株は保健環境センター微生物部において令和4年9月6日10:00～12:00の間に配布した。

試験結果は記入表（報告用様式）に記載し、電子メールで9月30日までに保健環境センター微生物部に報告することとした。

5 試料の調製及び配布

5.1 試料の調製

供試菌株A, B, Eは、Mueller Hinton Agarに接種(9/2)：35±1℃・24時間好気培養した後、供試菌株Cは、Modified CCDA-Preston Agarに接種(9/1)：42℃・48時間微好気培養した後、供試菌株Dは、カナマイシン不含CW卵黄寒天培地に接種(9/1)：35℃・24時間嫌気培養した後、供試菌株Fは、ビブリオ寒天培地に接種(9/1)：35±1℃・24時間好気培養した後、配布前日(9/5)まで4℃で冷蔵保存した。

平板上に形成された集落は、10μlループ・ニードルを用いてリン酸緩衝生理食塩水（PBS）中に懸濁し、2回のCell-Wash実施後、PBS中に再懸濁した。これら菌液は波長630nmで吸光度を計測し、予め作成しておいた検量線から菌数を求め、菌数が1.0×10⁶ CFU/mlになるよう菌株母液を調整した。これら菌液は滅菌試験管に分注し、配布試料として4℃で冷蔵保管した。

5.2 試料の配布

参加機関には2種類の検査試料が配布され、搬送には漏出防止対策を講じた容器を用い、冷蔵状態で運搬し、搬入後も冷蔵状態を維持し、速やかに供試すること等を指示した。また、配布時に各菌株がヒトに引き起こす主たる臨床症状を次のとおり添付した。

菌株A：激しい腹痛と水様性下痢、発症後血便を呈する。

菌株B：虫垂炎様の疼痛・腹痛と嘔吐。

菌株C：発熱、悪寒、嘔吐、頭痛、腹痛、下痢、便中の鮮血。

菌株D：比較的軽度（一過性）の下痢。

菌株E：悪心、嘔吐、発熱、激しい腹痛と持続する下痢。

菌株F：悪心、嘔吐、発熱、激しい上腹部痛（胃痛）、下痢（便中に血液）。

6 調査結果

6.1 使用された分離培地

各機関は、表2-1, 2に記載された選択分離培地を使用した。（以下※は未実施項目の意）

急性胃腸炎を惹起する下痢原性大腸菌、サルモネラ属、カンピロバクター属、ウェルシュ菌、ビブリオ属、エルシニアエンテロコリチカ、黄色ブドウ球菌、セレウス菌に対応する選択分離培地が全機関で使用された。

検出精度の向上には、選択性の強弱、標的となる代謝産物の相違等、性質の異なる2種類以上の選択分離培地（陰性確認培地を除く）併用が望ましい。特に選択性、視認性、特異性が高い合成酵素基質培地の使用が推奨される。今回、EHEC、*Salmonella*、*Vibrio parahaemolyticus*において選択分離培地の2種併用が、全ての機関で実践された。

近年カナマイシン感受性 *Clostridium perfringens* の分離が増加していることから、従来使用してきたカナマイシン含有 CW 卵黄寒天培地からサイクロセリン含有 CW 卵黄寒天培地への変更を推奨したい。糞便からの分離にカナマイシン不含 CW 卵黄寒天培地を用いた場合、夾雑菌のため分離は相当の労力を強いられる。

非選択性培地は、糞便等夾雑菌が多い検体には不適であるが、加工食品、血液、髄液等の場合、有効と思慮される。

6.2 同定結果

表3に各機関の回答と判定結果を示した。全ての機関で判定結果は適正であった。

6.2.1 Enterohemorrhagic *Escherichia coli* (EHEC) に係る検査

表4-1, 2に菌株の鑑別（グラム染色、血清型別、性状等）結果を示した。

全ての配布機関で、選択分離培地上に形成された集落の鑑別が実施され、VP、SC、血清型別、毒素産生性試験において、同一の結果が得られた。

機関7においては、グラム染色、TSIのガス産生性、オキシダーゼが未実施であった。また、LIMでリジン脱炭酸試験の判定が±、CLIGの高層が赤色と他機関と異なる結果となった。未記入であった3項目は、菌種の性状を確認するうえで重要な情報となるため実施することが望ましいと考える。また、結果に乖離があった項目についての原因として考えられるものをまとめる。

- ・リジン脱炭酸試験：高層上部は好気状態であるため下層部の色調変化を優先して読み取る。
- ・CLIGの高層が赤色：高層部は乳糖分解による酸が生成され黄変する。白金線での接種ではまず高層部を穿刺してから斜面部に画線するが、斜面画線から行うと高層部の穿刺で十分量の菌量が接種されない可能性がある。

6.2.2 *Yersinia enterocolitica* に係る検査

表5-1, 2に菌株の鑑別（グラム染色、血清型別、性状等）結果を示した。

全ての配布機関で、選択分離培地上に形成された集落の鑑別が実施され、グラム染色、VP、オキシダーゼ試験において、同一の結果が得られた。

2機関でTSIのガス産生が見られたが本菌株は非産生株である。各機関に確認したところ記載ミスであり、実際は陰性であったとの回答を得た。LIM、VP試験では、36℃と25℃の2温度帯での培養が実施され、温度帯別で運動性とVP反応の結果に差異を呈した。当該菌は36℃培養では運動性陰性（鞭毛不形成）：VP反応陰性を呈するが、25℃培養では運動性陽性（鞭毛形成）：VP反応陽性を呈する。この性状は他の腸内細菌科細菌には無いものだが、*Listeria monocytogenes*（グラム陽性桿菌）でも認められる。

結果不定に起因する誤同定等を回避する手段の一つとして、簡易同定キットの使用が推奨される。

6.2.3 *Campylobacter coli* に係る検査

表6に菌株の鑑別（グラム染色、性状等）結果を示した。

全ての配布機関で、選択分離培地上に形成された集落の鑑別が実施され、グラム染色、オキシダーゼ、カタラーゼで同一の結果が得られた。

カンピロバクターは微好気培養（5-10% O₂）が至適であるため、O₂濃度が生育に影響を及ぼす恐れがある。1機関で、炭酸ガス培養（10% CO₂）を実施していたが、炭酸ガス培養におけるO₂濃度の管理は必要であると考えられる。

また、1機関で2温度帯における微好気培養が実施されたが、カンピロバクター属分離の精度向上には実施すべき試験と思慮される。

6.2.4 *Clostridium perfringens* に係る検査

表7に菌株の鑑別（グラム染色、性状等）結果を示した。

近年カナマイシン感受性 *Clostridium perfringens* の分離が増加していることから、サイクロセリン含有 CW 卵黄寒天培地の使用を推奨したい。糞便からの分離にカナマイシン不含 CW 卵黄寒天培地を用いた場合、夾雑菌のため分離は相当の労力を強いられると思慮される。

1機関でグラム染色が陰性と判定された。グラム陽性菌はグラム陰性化しやすいため、同一スライドの中に陽性に染色されている菌が少しでも鏡検できる場合は陽性菌を疑う必要がある。当該機関に確認したところ記載ミスであり、実際は陽性であったとの回答を得た。

6.2.5 *Salmonella Choleraesuis* に係る検査

表8-1, 2に菌株の鑑別（グラム染色、血清型別、性状等）結果を示した。

全ての機関で、選択分離培地上に形成された集落の鑑別が実施され、グラム染色、LIM、オキシダーゼ、血清型別試験において同一の結果が得られた。

1 機関で TSI のガス産生が見られたが本菌株は非産生株である。

1 機関では H 型別も実施された。

6.2.6 *Vibrio parahaemolyticus* に係る検査

表 9-1, 2 に菌株の鑑別（グラム染色、血清型別、性状等）結果を示した。

選択分離培地上に形成された集落の鑑別が実施され、簡易同定キットが使用された。

6.3 検査実施標準作業書 (SOP)

平成 8 (1996) 年 5 月の食品衛生法施行令の一部改正により、翌年 4 月 1 日から都道府県が設置する衛生検査施設は、試験検査業務の適正管理運営基準 (Good Laboratory Practice : GLP) に基づき食品等の検査を行うことが義務付けられた。本県の場合、食中毒事件に係る試験品までその範疇が拡大されている。

GLP に基づく標準作業書 (Standard Operating Procedures : SOP) は、試料作製、菌染色、培地作製、性状確認試験等が記載された総論、食中毒起因菌の詳細な分離方法が記載された各論から構成される。SOP は、検査結果の再現性と科学的根拠 (妥当性) を担保するものである。

Campylobacter 属の SOP で、補助的検査として行われるラテックス凝集検査試薬の「カンピロバクター LA」(デンカ生研) が令和 4 (2022) 年 7 月で販売終了となった。代替試薬もないため、令和 4 (2022) 年 10 月に県生活衛生課から各保健所へ SOP の改訂が通達された。

7 総括

- (1) 今回の試験検査精度管理は、全機関で良好な結果を得ることが出来た。
- (2) 検出精度の向上には、選択性の強弱、標的となる代謝産物の相違等、性質の異なる 2 種類以上の選択分離培地の併用が望ましい。特に選択・視認・特異性が高度な合成酵素基質培地の使用が推奨される。
- (3) 腸内細菌科の同定にあつてはグラム染色、オキシダーゼ、TSI、LIM、VP、SC 試験は必須であると提唱してきたが、おおむね履行されていた。
- (4) 一般論として細菌の同定は、①グラム染色(染色性と形態)、②オキシダーゼ・カタラーゼ試験による代謝系の確認、③推定試験・確認試験を原則とする。一連の同定過程で簡易同定キットは、性状確認試験結果の誤差修正に優れており、術者の経験を問わない点でも有用である。積極的な活用が推奨される。

表 1 供試菌株と配布機関

菌株記号	供試菌株	配布機関
A	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) 0121, H19, VT2+	3, 6, 7
B	<i>Yersinia enterocolitica</i> 03	1, 2, 4, 5
C	<i>Campylobacter coli</i>	4, 7
D	<i>Clostridium perfringens</i> カナマイシン感受性 (KM+)	1, 3
E	<i>Salmonella Choleraesuis</i> {07:c:1} H ₂ S(-)	5, 6
F	<i>Vibrio parahaemolyticus</i> 03, K6 耐熱性溶血毒遺伝子 (<i>tdh</i>) +	2

表 2-1 各機関で用いた選択分離培地 (菌株が選択の標的で、陰性確認を除く)

菌株 培地	<i>Yersinia enterocolitica</i> 03		<i>Campylobacter coli</i>		
	STEC	DHL+SSB	CIN	選択培地	mCCDA/CCDA
機関 No. 1			○ (25°C48h)	※	
2			○ (25°C48h)	DHL・SSB (36°C24h)	
3	○	DHL			
4			○ (25°C48h)	※	○ (炭酸ガス)
5			○ (25°C48h)	クロモアガーエルシニア (30°C36h)	
6	○	○			
7	○	DHL			○ (微好気)

表 2-2 各機関で用いた選択分離培地（菌株が選択の標的で、陰性確認を除く）

菌株 培地	<i>Clostridium perfringens</i> (カマイソ感受性)		<i>Salmonella Choleraesuis</i> {07:c:1} H ₂ S(-)			<i>Vibrio parahaemolyticus</i> 03, K6, <i>tdh</i> +		非選択 培地
	サイコロセリン 含有 CW	カマイソ 不含 CW	X-SAL	DHL	SSB	TCBS	ビブリア 寒天	
1	○(嫌気)	○(好気)						○
2						○	○	○
3	○(嫌気)	○(好気)						○
4								○
5			○	○	○			○
6			※	○	○			○
7								※

表 3 同定及び判定

機関	回 答		菌株 記号	判定
	No.	同定菌種名		
1	1-1	<i>Y. enterocolitica</i>	B	適正
	1-2	<i>Clostridium</i> 属	D	適正
2	2-1	<i>Yersinia enterocolitica</i>	B	適正
	2-2	<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	F	適正
3	3-1	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) 0121 VT2+	A	適正
	3-2	<i>Clostridium perfringens</i>	D	適正
4	4-1	<i>Yersinia enterocolitica</i> 03	B	適正
	4-2	<i>Campylobacter</i> 属	C	適正
5	5-1	<i>Yersinia enterocolitica</i>	B	適正
	5-2	<i>Salmonella enterica/enterica Choleraesuis</i>	E	適正
6	6-1	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) 0121 VT2+	A	適正
	6-2	<i>Salmonella Choleraesuis</i> {07:c:1,5} H ₂ S(-)	E	適正
7	7-1	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> 0121:H19 VT2	A	適正
	7-2	<i>Campylobacter coli</i>	C	適正

表 4-1 Enterohemorrhagic *Escherichia coli* (EHEC)

機関	グラム染色	TSI			LIM			VP	SC	CLIG		Oxidase
		斜面/高層	Gas	H ₂ S	Lys.	Ind.	Mot.			斜面/高層	MUG	
3	陰性桿菌	赤/黄	+	-	+	+	+	-	-	赤/黄	+	-
6	陰性桿菌	赤/黄	+	-	+	+	-	-	-	赤/黄	+	-
7	※	赤/黄	※	-	±	+	+	-	-	赤/赤	+	※

表 4-2 Enterohemorrhagic *Escherichia coli* (EHEC)

機関	血清型別	毒素産生試験	簡易同定 キット	同定結果
3	0121 (デッカ生研)	VT1(-) VT2(+) デュオパ・ス・ペ・ロトキソ	ID テスト EB-20	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) 0121 VT2+
6	0121 (デッカ生研)	VT1(-) VT2(+) デュオパ・ス・ペ・ロトキソ	ID テスト EB-20	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) 0121 VT2(+)
7	0121:H19 (デッカ生研)	VT2(+) Loopamp VT (栄研)	Api 20E	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> 0121:H19 VT2(+)

表 5-1 *Yersinia enterocolitica*

機関	グラム染色	TSI			LIM			VP		SC
		斜面/高層	Gas	H ₂ S	Lys.	Ind.	Motility	VP 反応	Motility	
1	陰性桿菌	黄/黄	+	-	-	-	-	36°C- 25°C+	※	-
2	陰性桿菌	黄/黄	-	-	-	-	36°C-/25°C-	36°C- 25°C-	※ 25°C+	-
4	陰性短桿菌	黄/黄	+	-	-	-	-	36°C- 25°C+	※	※
5	陰性桿菌	黄/黄	-	-	-	-	-	36°C- 25°C+	※	※

表 5-2 *Yersinia enterocolitica*

機関	Oxidase	血清型別	簡易同定キット	同定結果
1	-	※	ID テスト EB-20	<i>Yersinia enterocolitica</i>
2	-	※	ID テスト EB-20	<i>Yersinia enterocolitica</i>
4	-	03 「生研」	ID テスト EB-20	<i>Yersinia enterocolitica</i> 03
5	-	※	ID テスト EB-20	<i>Yersinia enterocolitica</i>

表 6 *Campylobacter coli*

機関	グラム染色	Oxidase	Catalase	微好気培養			鑑別試薬	同定結果
				25°C	37°C	42°C		
4	陰性 湾曲～S 状桿菌	+	+	※	※	+	カンピロバクター-LA (ラテックス試薬)	<i>Campylobacter</i> 属
7	陰性 らせん小桿菌	+	+	-	※	+	PCR Api Campy	<i>Campylobacter coli</i>

表 7 *Clostridium perfringens*

機関	グラム染色	嫌気培養	サイクロレリン含有 CW		カマイシン不含 CW		簡易同定 キット	同定結果
			集落	リッチナーゼ	集落	リッチナーゼ		
1	陽性大桿菌	+	乳白色	+	※	※	※	<i>Clostridium</i> 属
3	陰性桿菌	+	乳白色	+	※	※	※	<i>Clostridium perfringens</i>

表 8-1 *Salmonella Choleraesuis*

機関	グラム染色	TSI			LIM			VP	SC	Oxidase
		斜面/高層	Gas	H ₂ S	Lys.	Ind.	Mot.			
5	陰性桿菌	赤/黄	-	-	+	-	+	-	-	-
6	陰性桿菌	赤/黄	+	-	+	-	+	-	-	-

表 8-2 *Salmonella Choleraesuis*

機関	血清型別	簡易同定キット	同定結果
5	07 (テノンカ生研)	ID テスト EB20	<i>Salmonella Choleraesuis</i> 07
6	07 (テノンカ生研)	ID テスト EB20	<i>Salmonella Choleraesuis</i> 07:c:1,5

表 9-1 *Vibrio parahaemolyticus*

機関	グラム染色	TSI			LIM			VP	SC	Oxidase	NaCl 濃度依存発育性			
		斜面/高層	Gas	H ₂ S	Lys.	Ind.	Mot.				0%	3%	8%	10%
2	陰性桿菌	赤/黄	-	-	+	+	+	-	※	+	-	+	+	-

表 9-2 *Vibrio parahaemolyticus*

機関	血清型別	簡易同定キット	同定結果
2	K 混合型 I (生研)	ID テスト EB-20	<i>Vibrio parahaemolyticus</i>

水質試験 (担当: 水環境部)

1 実施機関

試料の調製・配布及び結果の取りまとめは、栃木県保健環境センターが行った。

2 実施項目

実施項目は、水質汚濁防止法(昭和45年12月25日法律第138号)第3条第1項で定められた排水基準項目からふっ素及びその化合物(F)と溶解性マンガン含有量(Mn)を選択した。

3 実施期間

令和4(2022)年9月6日に試料原液を配布し、試験結果の回答期限を10月7日とした。

4 参加機関

栃木県県南健康福祉センター、栃木県県北健康福祉センター、栃木県保健環境センター及び宇都宮市衛生環境試験所の公的機関4機関並びに民間環境計量証明事業所14機関、合計18機関が参加した。以下の報告では、それぞれの参加機関をA~Rと表記した。機関0はふっ素及びその化合物のみ、機関B、H及びJは溶解性マンガン含有量のみのものであった。

5 試料原液の調製

試料Aと試料Bの2種類の原液を以下のとおり調製し、各約110 mLを配布した。各参加機関において、配布した試料A原液と試料B原液をそれぞれ50倍に希釈したものを試験試料とし、試験を実施することとした。

【試料A】 ふっ素化合物イオン標準液1,000 mg/L(関東化学株式会社 値付け値:1,002 mg/L) 50 mLを1 Lメスフラスコにとり、全量を超純水でメスアップした。同様の手順で1 Lの溶液を3本調製し、これらを均一に混合した溶液を試料A原液(合計3 L)とした。この原液を50倍希釈した試験試料のふっ素及びその化合物濃度(以下、「設定値A」という。)は、1.00 mg/Lである。

【試料B】 マンガン標準液1,000 mg/L(関東化学株式会社 値付け値:999 mg/L) 20 mL、硝酸(61%) 10 mLを1 Lメスフラスコにとり、全量を超純水でメスアップした。同様の手順で1 Lの溶液を3本調製し、これらを均一に混合した溶液を試料B原液(合計3 L)とした。この原液を50倍希釈した試験試料の溶解性マンガン含有量濃度(以下、「設定値B」という。)は、0.400 mg/Lである。

6 試験方法

試験方法は、「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30日環境庁告示64号)」に定める方法とした。具体的には、ふっ素及びその化合物については、「JIS K0102 34 ふっ素化合物(F)」の「34.1 ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法」、「34.2 イオン電極法」、「34.4 流れ分析法」及び「34.1 c) 蒸留操作及び水質汚濁に係る環境基準について(昭和46年12月28日環境庁告示59号、以下、「告示」という。)付表7イオンクロマトグラフ」とし、溶解性マンガン含有量については、「JIS K0102 56 マンガン(Mn)」の「56.2 フレーム原子吸光法」、「56.3 電気加熱原子吸光法」、「56.4 ICP発光分光分析法」及び「56.5 ICP質量分析法」とした。

各機関は、2試料について併行試験を5回ずつ行い、その結果及び分析条件等を指定の様式に記入し、電子メールにて回答することとした。なお、それぞれの分析結果は濃度(mg/L)を用い、「JIS Z 8401」に従った数値の丸め方により、有効数字3桁で回答することとした。

7 結果

7.1 ふっ素及びその化合物

7.1.1 概要

ふっ素及びその化合物の試験を行っている15機関から回答を得た。それらの結果一覧を表1-1に、採用した分析方法を表1-2に示す。参加15機関のうち、「JIS K0102 34.1 ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法(UV)」を採用したのは6機関、「JIS K0102 34.4 流れ分析法」は5機関、「JIS K0102 34.1 c) 蒸留操作及び告示付表7イオンクロマトグラフ(IC)」は4機関で、分析方法による差は見られなかった。5回併行試験の報告値(有効数字3桁)の平均(以下、「平均報告値」という。)について、統計ソフト「エクセル統計 Ver.3」を用いて解析を行った。

表1-1に示すとおり、各機関における平均報告値の最小値は0.745 mg/L、最大値は1.04 mg/Lであった。また、同

一機関内の変動係数を比較すると、最小値は0.16%、最大値は6.21%で、おおむね良好な結果であった。

7.1.2 度数分布図

平均報告値の度数分布図(階級幅0.05 mg/L)を図1-1に示す。平均報告値は0.975~1.025 mg/Lを最大度数とし、15機関中9機関が集まっていた。最大度数に隣接する0.925~0.975 mg/L及び1.025~1.075 mg/Lの階級に5機関、4階級離れた0.725~0.775 mg/Lに1機関(機関0)の平均報告値があった。設定値A(1.00 mg/L)は、最大度数の階級(0.975~1.025 mg/L)にあった。

7.1.3 外れ値の棄却

外れ値を検出するために、外れ値検定を行った。その結果を表1-3に示す。全平均報告値について、Smirnov-Grubbs検定を用いて有意水準5%の両側検定を実施したところ、1機関(機関0)の平均報告値が外れ値となった。機関0においては棄却限界値との差が大きく、中央値との差が20%以上低かった。

7.1.4 基本統計

平均報告値から算出された基本統計データを表1-4に示す。

全平均報告値の室間変動係数は、6.98%であった。また、Smirnov-Grubbs検定での外れ値を除いた場合は、2.78%であり、おおむね良好な結果であった。

7.1.5 設定値に対する分析値の評価

設定値Aに対する各機関の平均報告値の百分率、及び5回併行試験のデータ範囲を図1-2に示す。この図から明らかのように、平均報告値の設定値Aに対する百分率は、機関0のみが74.5%と低い値を示しているが、他の14機関は92.8~104%と、おおむね良好な結果であった。

7.1.6 数値の取扱い(丸め方)

いずれの機関も、「JIS Z8401」に従って、有効数字3桁で報告されていた。

7.2 溶解性マンガン含有量

7.2.1 概要

溶解性マンガン含有量の試験を行っている17機関から回答を得た。それらの結果一覧を表2-1に、採用した分析方法を表2-2に示す。参加17機関のうち、「JIS K0102 56.2 フレーム原子吸光法」を採用したのは6機関、「JIS K0102 56.4 ICP 発光分光分析法」は8機関、「JIS K0102 56.5 ICP 質量分析法」は3機関で、分析方法による差は見られなかった。5回併行試験の平均報告値について、ふっ素及びその化合物と同様に解析を行った。

フレーム原子吸光法では、マンガンを一定量含み、試験試料と同じ酸濃度にして測定した標準液の指示値を、マンガンを含まない水を試験試料と同じ酸濃度にして測定した空試験(濃度ゼロ)の指示値で補正し、検量線を作成することとされている。しかし、機関Aは空試験(濃度ゼロ)を最低濃度として、検量線を作成していた。また、試験試料濃度は、試験試料の指示値を空試験(操作ブランク)の指示値で補正した値を用いて算出することとされているが、機関Aは試験試料と空試験(操作ブランク)の各指示値からそれぞれ濃度を算出し、これら算出濃度を用いて補正していた。そのため、機関Aが採用している試験方法に基づいて、解析者が濃度を再計算したものを表2-1に併記した。

表2-1に示すとおり、各機関における平均報告値の最小値は0.383(機関A再計算後0.357) mg/L、最大値は0.423 mg/Lであった。また、同一機関内の変動係数を比較したところ、最小値及び最大値はそれぞれ0.11%と2.32%で、おおむね良好な結果であった。

7.2.2 度数分布図

平均報告値の度数分布図(階級幅0.01 mg/L)を図2-1に示す。この図から、0.395~0.405 mg/Lを最大度数として、17機関中8機関が集まっていたことが明らかとなった。また、隣接する0.385~0.395 mg/Lの階級に3機関、0.405~0.415 mg/Lの階級に2機関の平均報告値があった。設定値(0.400 mg/L)は、最大度数の階級(0.395~0.405 mg/L)にあった。

7.2.3 外れ値の棄却

外れ値を検出するため外れ値検定を行った。その結果を表2-3に示す。

全平均報告値について、Smirnov-Grubbs検定を用いて有意水準5%の両側検定を実施したところ、外れ値に該当した機関は無かった。しかしながら、7.2.1において解析者が再計算した報告値を用いると、機関Aが外れ値となった。

7.2.4 基本統計

平均報告値から算出された基本統計データを表2-4に示す。

全平均報告値の室間変動係数は、2.80%であった。一方、7.2.1において解析者が再計算した機関Aの報告値を用いると、3.74%になった。また、Smirnov-Grubbs検定に基づいて、機関Aの報告値を外れ値として除外した場合、2.69%となり、おおむね良好な結果であった。

7.2.5 設定値に対する分析値の評価

設定値Bに対する各機関の平均報告値の百分率、及び5回併行試験のデータ範囲を図2-2に示す。この図から明らか

かなように、平均報告値の設定値に対する百分率は、機関Aを除く16機関で95.9～106%の範囲にあり、おおむね良好な結果であった。しかし、再計算後の機関Aの値は、89.3%と低い値を示している。

7.2.6 数値の取扱い（丸め方）

いずれの機関も、「JIS Z8401」に従って、有効数字3桁で報告されていた。

8 調査結果から判明した問題点

8.1 検量線について

ふっ素及びその化合物の試験において、流れ分析法では検量線は5点以上と定められているが、機関Iは4点で作成していた。

溶解性マンガン含有量の試験において、7.2.1で述べたとおり機関Aは、定められた方法ではなく、独自の方法で検量線の作成や濃度の算出を行っていた。

8.2 定量について

ふっ素及びその化合物の試験において、機関Oは、標準液の値付け値を検量線濃度に反映させずに定量していた。

8.3 測定結果の補正について

ふっ素及びその化合物の試験において、機関Qは、定められた方法ではなく、独自の方法で、測定値補正を行っていた。

8.4 分析結果の確認について

参加全機関において、今回の分析結果について、分析担当者以外による分析結果の内部確認を実施したとの回答があった。しかしながら、回答項目の記入ミス（機関A、E、O及びQの4機関）と未記入（機関F及びIの2機関）が確認されているため、回答が形式的になっているように思われる。日常の分析においても、これらのケアレスミスによる誤報告を起こさないよう、注意が必要である。

9 総括評価

今回の精度管理調査の結果は、おおむね良好であった。しかしながら、Smirnov-Grubbs検定において平均報告値が棄却された機関A（上記8.1）と機関O（上記8.2）においては、棄却された要因について、それぞれの機関で十分に検討する必要があると思われる。

なお、これまでの当委員会の調査結果に基づくと、分析において、希釈、標準液の調製及び検量線の作成等の操作で、人為的なミスが多いことが報告されている。各機関においては、データの管理、結果報告における、より確実な複数人による確認作業（クロスチェック）の実施が必要であると思われる。

表 1-1 ふっ素及びその化合物の結果一覧

機関コード		A	C	D	E	F	G	I	K
試料調製日		9月15日	9月8日	9月15日	9月6日	9月22日	9月16日	9月15日	9月12日
蒸留操作日		9月16日	9月8日	9月15日	9月7日	-	-	-	9月12日-22日
分析日		9月21日	9月9日	9月16日	9月9日	9月22日	9月16日	9月15日	9月27日
報告値(mg/L)	1回目	0.967	0.970	0.982	0.996	1.03	0.959	1.00	1.05
	2回目	0.998	0.949	0.994	1.01	1.04	0.973	0.999	0.941
	3回目	0.995	0.973	0.987	1.01	1.05	0.983	0.997	1.11
	4回目	1.00	0.969	0.944	1.04	1.04	0.995	0.999	1.00
	5回目	0.978	0.952	0.961	0.989	1.04	0.985	0.996	1.00
平均報告値		0.988	0.963	0.974	1.01	1.04	0.979	0.998	1.02
標準偏差		1.44E-02	1.12E-02	2.06E-02	1.96E-02	7.07E-03	1.36E-02	1.64E-03	6.33E-02
変動係数(%)		1.46	1.16	2.12	1.94	0.68	1.39	0.16	6.21
分析に用いた水		超純水	超純水	超純水	蒸留水	RO水	蒸留水	超純水	超純水
分析法		34.1 c)+付表7	34.1	34.1	34.1	34.4	34.4	34.4	34.1 c)+付表7
JIS K0102及び告示		イオンクロマトグラフ	吸光度法	吸光度法	吸光度法	流れ分析法	流れ分析法	流れ分析法	イオンクロマトグラフ
蒸留操作	試料採取量(mL)	250	100	250	100	-	-	-	250
	濃縮実施の有無	有	有	有	有	-	-	-	有
	添加した酸の種類	過塩素酸	過塩素酸	過塩素酸	過塩素酸	-	-	-	過塩素酸
	添加した酸の量(mL)	40	40	40	40	-	-	-	40
	受け器への水酸化ナトリウム水溶液の添加	有	有	有	有	-	-	-	有
	留出液の定容量(mL)	250	250	250	250	-	-	-	250
UV	留出液(または試料)の採取量(mL)	-	30	30	25	-	-	-	-
	発色操作の定容量(mL)	-	50	50	50	-	-	-	-
IC	留出液(または試料)の希釈倍率	1	-	-	-	-	-	-	1
	溶離液の種類	炭酸ナトリウム・炭酸水素ナトリウム溶液	-	-	-	-	-	-	炭酸ナトリウム・炭酸水素ナトリウム溶液
流れ分析法	回収率補正の有無	-	-	-	-	無	有	無	-
	決定係数	0.999894	0.9998	0.9998	0.999596	0.9998	0.99996	0.99995	0.999935
	検量点数	4	5	5	5	6	5	4	5
	最低添加量(mL)又は濃度(mg/L)	0.402	2.0	1	2.0	0.0000	0.1002	0.08016	0.802
	最高添加量(mL)又は濃度(mg/L)	2.010	25.0	30	15.0	2.0040	2.0040	2.004	2.505
	添加回収試験の回収率(%)	99.1	96.2	95.2	95.3	99.6	101	100.1	108
機関コード		L	M	N	O	P	Q	R	
試料調製日		9月9日	9月21日	9月7日	10月4日	9月27日	9月27日	9月7日	
蒸留操作日		-	9月21日	9月7日	10月4日,5日	9月27日	-	9月7日~13日	
分析日		9月9日	9月21日	9月8日	10月5日	9月28日	9月28日	9月19日	
報告値(mg/L)	1回目	0.992	0.988	0.993	0.758	0.914	0.953	0.942	
	2回目	1.01	0.987	0.993	0.771	0.931	0.965	1.00	
	3回目	1.01	0.957	1.00	0.717	0.920	0.974	0.989	
	4回目	1.01	0.960	0.996	0.740	0.942	0.978	0.942	
	5回目	0.980	0.983	1.00	0.740	0.931	0.984	1.00	
平均報告値		1.00	0.975	0.996	0.745	0.928	0.971	0.975	
標準偏差		1.38E-02	1.52E-02	3.51E-03	2.05E-02	1.09E-02	1.21E-02	3.01E-02	
変動係数(%)		1.38	1.56	0.35	2.75	1.17	1.25	3.09	
分析に用いた水		蒸留水	蒸留水	超純水	蒸留水	超純水	蒸留水	イオン交換水	
分析法		34.4	34.1 c)+付表7	34.1 c)+付表7	34.1	34.1	34.4	34.1	
JIS K0102及び告示		流れ分析法	イオンクロマトグラフ	イオンクロマトグラフ	吸光度法	吸光度法	流れ分析法	吸光度法	
蒸留操作	試料採取量(mL)	-	250	250	250	200	-	50	
	濃縮実施の有無	-	有	有	有	有	-	有	
	添加した酸の種類	-	過塩素酸	硫酸	過塩素酸	硫酸	-	硫酸	
	添加した酸の量(mL)	-	40	30	40	30	-	30	
	受け器への水酸化ナトリウム水溶液の添加	-	有	無	有	有	-	有	
	留出液の定容量(mL)	-	250	250	250	250	-	250	
UV	留出液(または試料)の採取量(mL)	-	-	-	25	30	-	30	
	発色操作の定容量(mL)	-	-	-	50	50	-	50	
IC	留出液(または試料)の希釈倍率	-	1	2	-	-	-	-	
	溶離液の種類	-	炭酸ナトリウム・炭酸水素ナトリウム溶液	炭酸ナトリウム・炭酸水素ナトリウム溶液	-	-	-	-	
流れ分析法	回収率補正の有無	無	-	-	-	-	有	-	
	決定係数	0.9991	0.9996	1.00	0.999415	0.999959	0.9979	0.9991935422	
	検量点数	6	4	4	4	4	6	5	
	最低添加量(mL)又は濃度(mg/L)	0.08016	0.2004	0.100	0.08	1.0	0.00	1.0	
	最高添加量(mL)又は濃度(mg/L)	2.004	2.004	1.00	2.00	25.0	2.00	5.0	
	添加回収試験の回収率(%)	97.1	93.1	97.8	90.25	93.2	99.0	101	

※ 計算値(平均報告値、標準偏差および変動係数)以外は、参加機関からの報告をそのまま掲載。

※※ 流れ分析法では測定機器で蒸留操作を実施しているため「-」とした。

表 1-2 ふっ素及びその化合物において採用した分析方法

		JIS K0102 34及び告示
	分析法	機関数
34.1	ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法(UV)	6
34.4	流れ分析法	5
34.1 c)	蒸留操作 + 告示付表 7 イオンクロマトグラフ(IC)	4

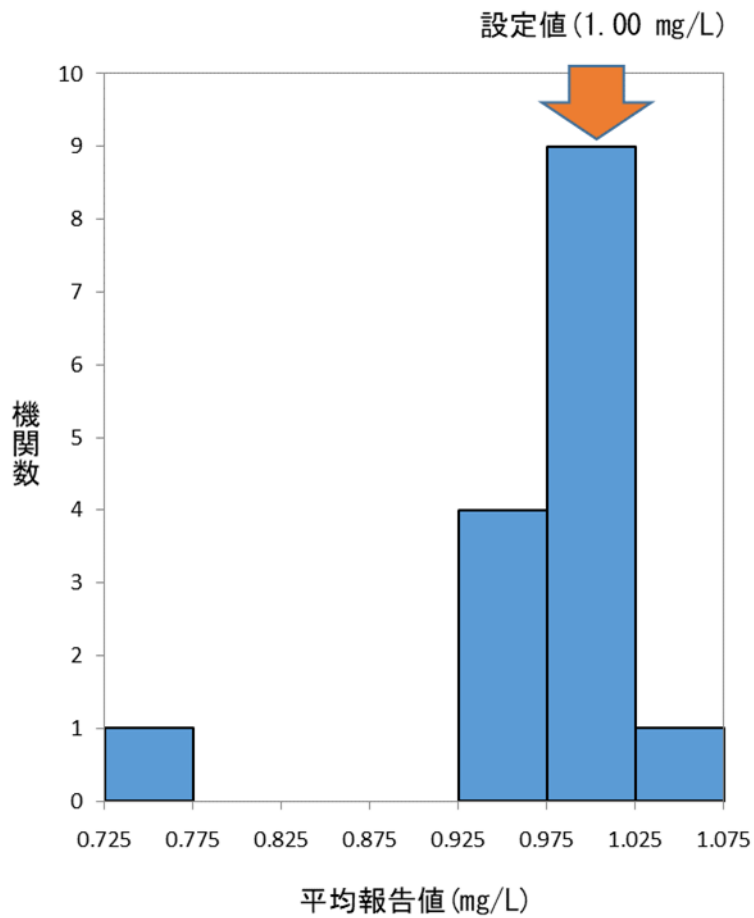


図 1-1 ふっ素及びその化合物の度数分布

表 1-3 ふっ素及びその化合物の外れ値検定

Smirnov-Grubbs検定 (両側検定、 $\alpha = 0.05$)				
検定対象とした値	標本数	平均報告値(mg/L)	標準偏差(mg/L)	外れ値
全報告値平均	15	0.971	6.78E-02	1

表 1-4 ふっ素及びその化合物の基本統計

	Smirnov-Grubbs検定 (両側検定、 $\alpha=0.05$)	
	全平均報告値	外れ値除外後
データ数	15	14
平均値(mg/L)	0.971	0.987
最大値(mg/L)	1.04	1.04
最小値(mg/L)	0.745	0.928
範囲 (最大値 - 最小値)	0.295	0.112
標準偏差(mg/L)	6.78E-02	2.74E-02
室間変動係数(%)	6.98	2.78
中央値(mg/L)	0.979	0.984
設定値(mg/L)	1.00	

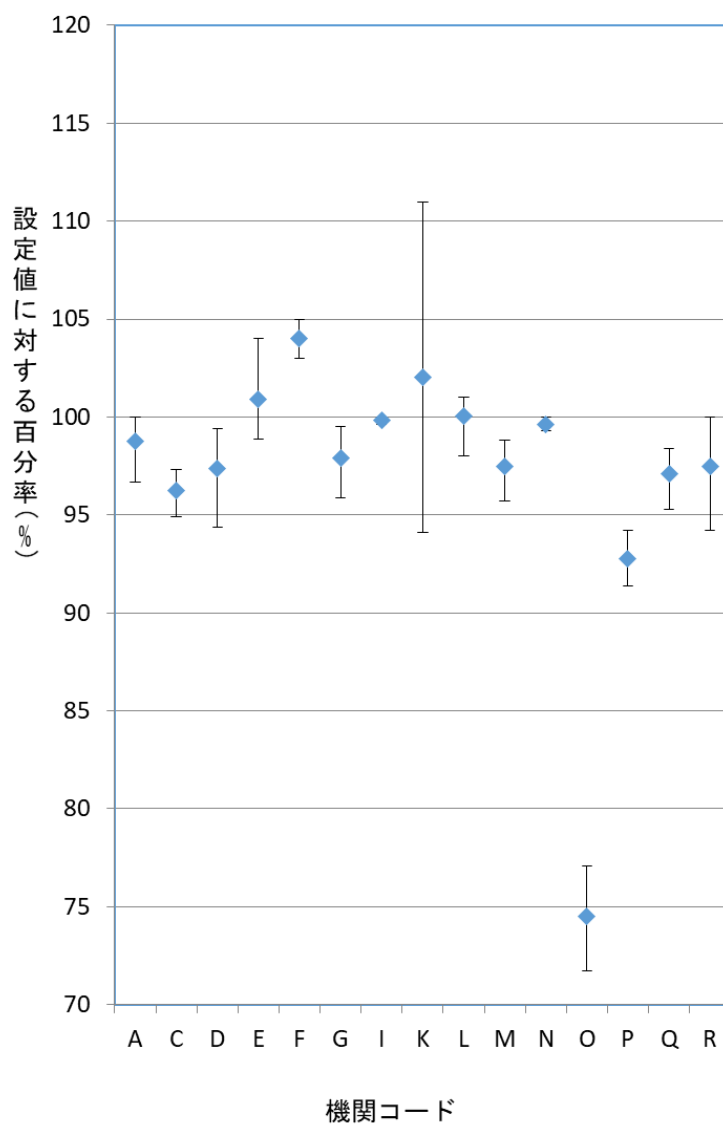


図 1-2 ふっ素及びその化合物の設定値に対する平均報告値の百分率

表2-1 溶解性マンガン含有量の結果一覧

機関コード	A		B	C	D	E	F	G	H	
試料調製日	9月12日		9月7日	9月13日	9月20日	9月7日	10月4日	9月21日	9月7日	
前処理日	9月13日		9月7日	9月13日	9月20日	9月7日	10月4日	9月21日	9月7日-8日	
分析日	9月14日	(再計算後)	9月8日	9月14日	9月20日	9月8日	10月4日	9月21日	9月9日	
報告値(mg/L)	1回目	0.390	0.364	0.392	0.392	0.386	0.399	0.412	0.390	0.420
	2回目	0.379	0.353	0.393	0.396	0.381	0.399	0.406	0.393	0.421
	3回目	0.382	0.355	0.394	0.396	0.382	0.396	0.405	0.392	0.418
	4回目	0.385	0.358	0.392	0.393	0.377	0.399	0.403	0.387	0.431
	5回目	0.382	0.356	0.395	0.399	0.391	0.396	0.407	0.396	0.426
平均報告値		0.384	0.357	0.393	0.395	0.383	0.398	0.407	0.392	0.423
標準偏差		4.03E-03	4.21E-03	1.30E-03	2.77E-03	5.32E-03	1.64E-03	3.36E-03	3.36E-03	5.26E-03
変動係数(%)		1.05	1.18	0.33	0.70	1.39	0.41	0.83	0.86	1.24
分析に用いた水	蒸留水		蒸留水	超純水	超純水	蒸留水	RO膜	超純水	蒸留水	
前処理法	5.1		5.2	5.2	5.2	5.2	5.1	5.1	5.2	
JIS K0102	塩酸又は硝酸酸性で煮沸		塩酸又は硝酸による分解	塩酸又は硝酸による分解	塩酸又は硝酸による分解	塩酸又は硝酸による分解	塩酸又は硝酸酸性で煮沸	塩酸又は硝酸酸性で煮沸	塩酸又は硝酸による分解	
分析法	56.2		56.2	56.2	56.5	56.4	56.4	56.4	56.2	
JIS K0102	フレイム原子吸光法		フレイム原子吸光法	フレイム原子吸光法	ICP質量分析法	ICP発光分光分析法	ICP発光分光分析法	ICP発光分光分析法	フレイム原子吸光法	
定量法	検量線法		検量線法	検量線法	内標準法	発光強度法	内標準法	内標準法	検量線法	
内標準元素名	-		-	-	イットリウム	-	イットリウム	イットリウム	-	
決定係数	0.99840064		0.99937	0.9999	1.0000	1.0000	0.999	0.999943	0.99979230	1.0000
検量線の点数	5		4	5	5	5	6	4	5	
最低濃度(mg/L)	0.0000		0.2000	0.10	0.1004	0.000596	0.04995	0.01	0.2004	0.10
最高濃度(mg/L)	1.0000		1.0000	1.80	4.0160	0.01988	0.999	0.50	0.8016	4.00
試料調製時の酸添加	有		有	有	有	有	有	有	有	
酸の種類	硝酸		硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	
添加量(mL)	1		5	5	5	5	4.98	5	5	
ろ過の方法	5種C 自然ろ過		5種C 自然ろ過	5種C 自然ろ過	5種C 自然ろ過	5種C 自然ろ過	5種C 自然ろ過	5種C 自然ろ過	5種C 自然ろ過	
干渉抑制剤	無		有	有	無	無	無	無	有	
添加回収試験の回収率(%)	101		96.9	99.5	100	93.0	99.5	101.9	102	106.1

機関コード	I	J	K	L	M	N	P	Q	R	
試料調製日	9月9日	10月4日	9月20日	9月9日	9月13日	9月6日	9月20日	10月2日	9月7日	
前処理日	9月9日	10月4日	9月20日	9月9日	9月13日	9月16日	9月20日	10月3日	9月7日	
分析日	9月9日	10月5日	9月21日	9月16日	9月13日	9月16日	9月20日	10月3日	9月8日	
報告値(mg/L)	1回目	0.393	0.405	0.402	0.399	0.399	0.413	0.402	0.423	0.394
	2回目	0.393	0.401	0.402	0.401	0.399	0.413	0.390	0.421	0.392
	3回目	0.394	0.399	0.402	0.402	0.392	0.413	0.408	0.426	0.395
	4回目	0.397	0.398	0.402	0.403	0.404	0.413	0.385	0.419	0.394
	5回目	0.396	0.401	0.403	0.402	0.398	0.414	0.395	0.419	0.395
平均報告値		0.395	0.401	0.402	0.401	0.398	0.413	0.396	0.422	0.394
標準偏差		1.82E-03	2.68E-03	4.47E-04	1.52E-03	4.28E-03	4.47E-04	9.19E-03	2.97E-03	1.22E-03
変動係数(%)		0.46	0.67	0.11	0.38	1.07	0.11	2.32	0.70	0.31
分析に用いた水	超純水		蒸留水	超純水	蒸留水	超純水	超純水	超純水	蒸留水	超純水
前処理法	5.1		5.1	5.1	5.2	5.1	5.1	5.1	5.2	5.1
JIS K0102	塩酸又は硝酸酸性で煮沸		塩酸又は硝酸酸性で煮沸	塩酸又は硝酸酸性で煮沸	塩酸又は硝酸による分解	塩酸又は硝酸酸性で煮沸	塩酸又は硝酸酸性で煮沸	塩酸又は硝酸酸性で煮沸	塩酸又は硝酸による分解	塩酸又は硝酸酸性で煮沸
分析法	56.4		56.4	56.4	56.4	56.5	56.2	56.5	56.4	56.2
JIS K0102	ICP発光分光分析法		ICP発光分光分析法	ICP発光分光分析法	ICP発光分光分析法	ICP質量分析法	フレイム原子吸光法	ICP質量分析法	ICP発光分光分析法	フレイム原子吸光法
定量法	内標準法		内標準法	発光強度法	発光強度法	内標準法	検量線法	内標準法	発光強度法	検量線法
内標準元素名	イットリウム		イットリウム	-	-	コバルト	-	ガリウム	-	-
決定係数	1.0000		0.9999	0.999920	0.9999	0.9999	1.00	0.999756	0.9999	0.9993726573
検量線の点数	4		5	5	5	5	5	7	5	5
最低濃度(mg/L)	0.05010		0.0100	0.1998	0.0198	0.09990	0.0996	0.000999	0.10	0.2985
最高濃度(mg/L)	0.5010		0.802	0.9990	0.79200	2.498	0.996	0.199800	2.00	1.4925
試料調製時の酸添加	有		有	有	有	有	有	有	有	有
酸の種類	硝酸		硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸
添加量(mL)	5		5	5	5	5	5	5	5.0	5
ろ過の方法	5種C 自然ろ過		5種C 自然ろ過	5種C 自然ろ過	5種C 自然ろ過	5種C 自然ろ過	5種C 自然ろ過	5種C 自然ろ過	5種C 自然ろ過	5種C 自然ろ過
干渉抑制剤	無		無	無	無	無	無	無	無	無
添加回収試験の回収率(%)	98.4		102	99.5	99.0	99.0	99.2	102.6	104.4	102

※ 計算値(平均報告値、標準偏差および変動係数)以外は、参加機関からの報告をそのまま掲載。

表 2-2 溶解性マンガン含有量において採用した分析方法

JIS K0102 56	
分析法	機関数
56.2 フレーム原子吸光法	6
56.4 ICP発光分光分析法	8
56.5 ICP質量分析法	3

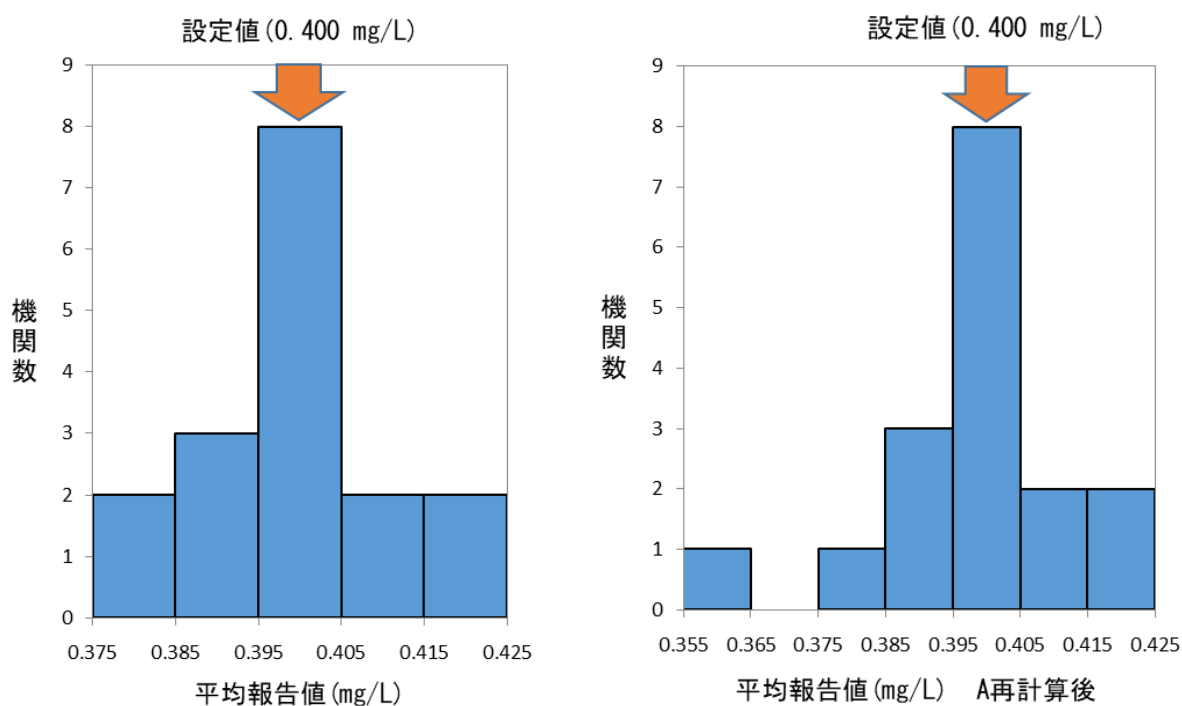


図 2-1 溶解性マンガン含有量の度数分布

表 2-3 溶解性マンガン含有量の外れ値検定

Smirnov-Grubbs検定 (両側検定、 $\alpha = 0.05$)				
検定対象とした値	標本数	平均報告値(mg/L)	標準偏差(mg/L)	外れ値
全報告値平均	17	0.400	1.12E-02	0
全報告値平均(A再計算後)	17	0.398	1.49E-02	1

表 2-4 溶解性マンガン含有量の基本統計

	Smirnov-Grubbs検定 (両側検定、 $\alpha=0.05$)			
	A再計算前		A再計算後	
	全平均報告値	外れ値除外後	全平均報告値	外れ値除外後
データ数	17		17	16
平均値(mg/L)	0.400		0.398	0.401
最大値(mg/L)	0.423	外れ値なし	0.423	0.423
最小値(mg/L)	0.383		0.357	0.383
範囲 (最大値 - 最小値)	0.040		0.066	0.040
標準偏差(mg/L)	1.12E-02		1.49E-02	1.08E-02
室間変動係数(%)	2.80		3.74	2.69
中央値(mg/L)	0.398		0.398	0.398
設定値(mg/L)		0.400		

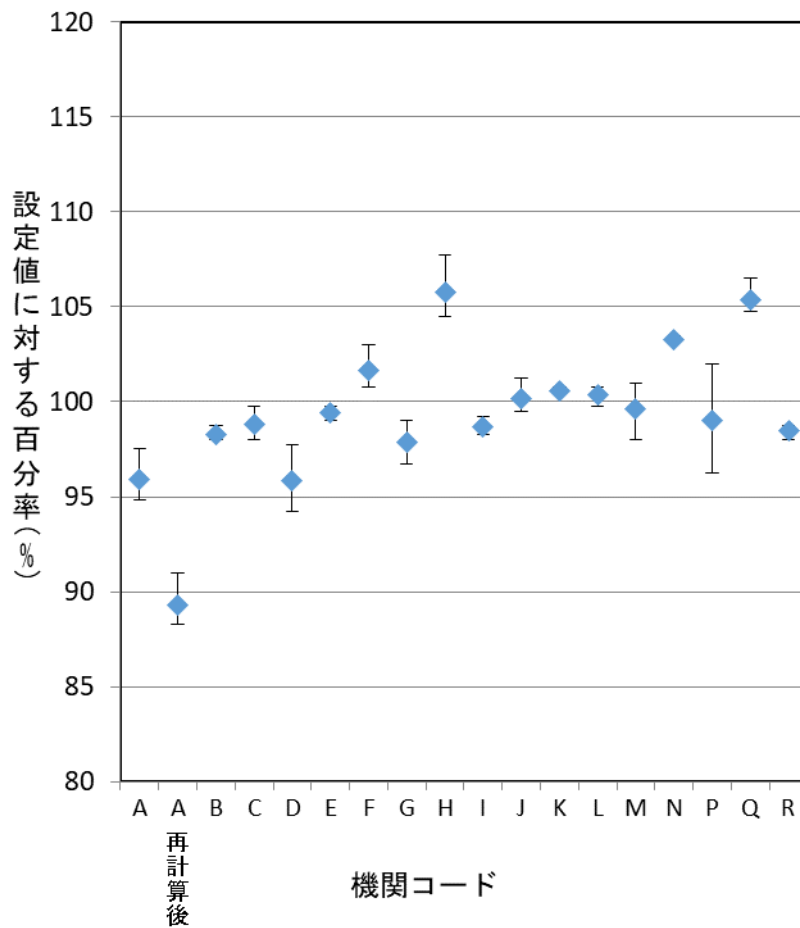


図 2-2 溶解性マンガン含有量の設定値に対する平均報告値の百分率