

平成19年度東京都水道水質外部精度管理調査結果について
－ 臭素酸, TOC －

富士栄 聡子, 栃本 博, 小輪瀬 勉, 小西 浩之, 小杉 有希,
五十嵐 剛, 岡本 寛, 保坂 三継, 矢口 久美子

平成19年度東京都水道水質外部精度管理調査結果について

— 臭素酸, TOC —

富士栄 聡^{*}, 栃本 博^{*}, 小輪瀬 勉^{*}, 小西 浩之^{*}, 小杉 有希^{*},
五十嵐 剛^{*}, 岡本 寛^{*}, 保坂 三継^{**}, 矢口 久美子^{*}

東京都水道水質管理計画に基づき、水道事業者及び厚生労働大臣の登録を受けた機関に対し外部精度管理を行った。平成19年度は臭素酸とTOCの2項目について実施した。

判定基準は $|Z| < 3$ ($|Z|$ はZスコアの絶対値) または中央値に対する誤差率 $\leq 10\%$, かつ機関内変動係数 $\leq 10\%$ であることとし、判定基準を外れた検査機関には原因についてレポートの提出を求めた。判定基準を外れた検査機関は、臭素酸では2機関、TOCでは1機関であり、2項目とも判定基準内であった機関は31機関中28機関であった。判定基準から外れた原因は、臭素酸では古い標準液の使用、検量線作成ミスによるもの、TOCでは機器のメンテナンス不良によるものであった。

キーワード: 外部精度管理, 水道水, 臭素酸, TOC, 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、東京都福祉保健局健康安全室（現：健康安全部）及び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19年度は、臭素酸及びTOCの2項目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。

方法

1. 参加機関

東京都内の水道事業者5機関及び厚生労働大臣登録検査機関30機関の合計35機関。

2. 実施項目

臭素酸及びTOCの2項目

3. 実施日程

試料配布：平成19年10月2日

報告書等の提出期限：平成19年10月16日必着

4. 試料の調製

試料配布日前日の平成19年10月1日に以下のように調製

した。

1) 臭素酸

ステンレス製容器に精製水を入れ、これに臭素酸標準原液（関東化学、イオンクロマトグラフ用 1 mg/mL）を概ね 4 μ g/Lとなるように添加し、攪拌して均一な溶液にした。初めの約1 Lを捨て、それ以降の溶液を精製水で洗浄した褐色100 mLガラス容器の口まで分注、密栓し、配布試料とした。試料は配布時まで冷蔵保存した。

2) TOC

ステンレス製容器に当センターの水道水を入れ、これにフタル酸水素カリウム（関東化学、特級）を溶解したTOC標準原液1 mg/mLを概ね2 mg/Lとなるよう添加し、攪拌して均一な溶液にした。初めの約1 Lを捨て、それ以降の溶液を洗浄済み新品褐色500 mLガラス容器の口まで分注、密栓し、配布試料とした。試料は配布時まで冷蔵保存した。

3) 試料間のばらつき

臭素酸の同一試料を連続5回測定し、分析装置におけるばらつきの程度を調べた。

また、試料10本ごとに抜き取り、臭素酸及びTOC濃度を測定し、試料間のばらつきの有無を確認した。

4) 試料の経時変化

冷蔵保存している残りの配付試料よりそれぞれ1本を取り、臭素酸及びTOCを測定し、分析結果の提出締め切りまでのこの試料についての経時変化の有無を確認した。

5. 実施方法

1) 試料の配布

当センターで実施方法の説明を行い、参加機関に配付試料を手渡した。

^{*} 東京都健康安全研究センター環境保健部水質・環境研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^{**} 東京都健康安全研究センター微生物部病原細菌研究科

2) 分析開始日

分析は速やかに開始することとし、速やかに開始できない場合は冷暗所に保存することとした。

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²⁾に従い、臭素酸は告示の別表第18に定めるイオンクロマトグラフーポストカラム吸光度法、TOCは別表第30に定める全有機炭素計測定法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。

配付試料は5回分としてそれぞれ分析し、5回分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回測定した分析値、測定条件、検量線、分析チャート、操作手順書の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の外部精度管理に準じて行った³⁾。すなわち、各機関の5回測定の平均値（機関内平均値）を用いてGrubbsの棄却検定⁴⁾を行い、棄却率1%に入る検査機関の値を外した後、Zスコア⁵⁻⁸⁾及び中央値に対する誤差率（以下誤差率と略す）の計算を行った。

判定基準は $|Z| < 3$ （ $|Z|$ はZスコアの絶対値）または誤差率 $\leq 10\%$ 、かつ検査機関内変動係数 $\leq 10\%$ ⁹⁾であることとした。判定基準を外れた検査機関には、その原因についてレポートの提出を求めた。

結果及び考察

1. 配付試料の結果

1) 試料間のばらつき

臭素酸用の同一試料を連続5回測定した際における分析装置のばらつきの結果を表1に、臭素酸及びTOCの試料を10本ごとに抜き取り、1回測定した結果を表2に示す。

臭素酸の変動係数は、分析装置の5.24%に対し試料間の変動係数が3.78%と小さく、試料間のばらつきは認められなかった。

TOCの試料間の変動係数は0.89%であり、TOCにおいても試料間のばらつきは認められなかった。

表1. 臭素酸同一試料の分析における
分析装置のばらつき

回数	($\mu\text{g/L}$)		
1回目	3.95		
2回目	4.08		
3回目	4.22	平均値($\mu\text{g/L}$)	4.01
4回目	4.11	標準偏差	0.210
5回目	3.67	変動係数(%)	5.24

表2. 試料間のばらつき

試料	臭素酸 ($\mu\text{g/L}$)	TOC (mg/L)
始め	3.99	2.12
10本目	3.91	2.08
20本目	3.71	2.11
30本目	3.79	2.10
40本目	4.08	
最後	4.06	2.13
平均値	3.92	2.11
標準偏差	0.148	0.019
変動係数(%)	3.78	0.89

2) 試料の経時変化

表3に配布後21日目までの臭素酸、配布後13日目までのTOCの経時変化を示す。

表3. 経時変化

臭素酸		TOC	
配布後日数	($\mu\text{g/L}$)	配布後日数	(mg/L)
当日	4.01	当日	2.08
8日後	4.00	6日後	2.07
21日後	4.01	13日後	2.10
平均値	4.01		2.08
標準偏差	0.0036		0.0173
変動係数(%)	0.089		0.830

それぞれの測定日の結果は、臭素酸は3～5回測定の平均値、TOCは2回測定の平均値を表す。

変動係数は臭素酸、TOCいずれも1%未満であり、経時変化は認められなかった。

2. 精度管理結果

1) 臭素酸

(1) 解析結果

参加した検査機関は、水道事業体2機関と厚生労働大臣登録検査機関30機関の合計32機関で、水道事業体3機関が不参加であった。

解析結果の概要を表4に、各検査機関の結果を図1に、各検査機関のZスコア、誤差率及び変動係数を表5に、Zスコアのヒストグラムを図2に示す。

全検査機関における機関内平均値の範囲は3.54～4.77 $\mu\text{g/L}$ で、棄却検定によりNo.12の検査機関は棄却された。棄却検定後の全検査機関の機関内平均値の範囲は3.54～4.15 $\mu\text{g/L}$ 、全検査機関の平均値は3.94 $\mu\text{g/L}$ 、検査機関間変動係数は2.9%であった。中央値は3.96 $\mu\text{g/L}$ 、中央値 $\pm 10\%$ の範囲は3.56～4.36 $\mu\text{g/L}$ 、 $|Z| = 3$ となる値の範囲は3.74～4.18 $\mu\text{g/L}$ であり、中央値 $\pm 10\%$ の範囲の方が $|Z| = 3$ となる値の範囲より広がった。

Zスコアのヒストグラムは、概ね正規分布を示した。
各検査機関の中央値に対するZスコアの範囲は-5.58～
+10.79、誤差率の範囲は-11～+20%であった。

検査機関内変動係数は、すべての機関とも6.8%以下で、
厚生労働省の求める精度10%の範囲内であった。

イオンクロマトグラフのサプレッサーの使用の有無では、
使用した検査機関が18機関、使用しない検査機関が14機関
であり、平均値±変動係数は、サプレッサー使用が3.94±0.12
µg/L、不使用が4.00±0.25 µg/Lで有意な差がみられなかった。

表4. 臭素酸における解析結果の概要

参加検査機関数	32	機関
棄却検定後の機関数	31	機関
最小値	3.54	µg/L
最大値	4.15	µg/L
	(4.77)	µg/L
全検査機関の平均値	3.94	µg/L
標準偏差	0.12	µg/L
機関間変動係数	2.9	%
中央値	3.96	µg/L
中央値の-10%	3.56	µg/L
中央値の+10%	4.36	µg/L
Zスコアの-3値	3.74	µg/L
Zスコアの+3値	4.18	µg/L
判定基準外の機関数	2	機関
変動係数が10%以上の機関数	0	機関
水質基準値	10	µg/L

() : 棄却検定前

表5. 臭素酸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機関内変動係数

検査機関	Zスコア	中央値に対する 誤差率(%)	機関内 変動係数(%)
1	-5.58	-11	6.8
2	-1.71	-3	2.6
3	-0.37	-1	1.5
4	-2.78	-5	1.2
5	0.77	1	2.1
6	0.80	2	0.5
7	0.05	0	0.4
8	1.07	2	1.1
9	0.00	0	0.3
10	0.45	1	0.3
11	0.00	0	2.9
12	10.79	20	1.9
13	-0.69	-1	3.3
14	1.44	3	0.8
15	0.56	1	0.4
16	1.02	2	1.1
17	0.24	0	0.3
20	-2.56	-5	0.8
21	1.15	2	1.9
22	-0.16	0	1.3
23	-0.67	-1	1.3
24	-0.19	0	0.5
25	-0.03	0	3.0
26	-1.82	-3	1.2
27	0.77	1	0.5
28	2.59	5	0.9
29	-0.91	-2	1.2
30	-0.11	0	1.8
31	-2.27	-4	3.0
32	0.51	1	0.3
33	0.35	1	1.1
35	-0.48	-1	0.3

No.18, 19, 34 は不参加

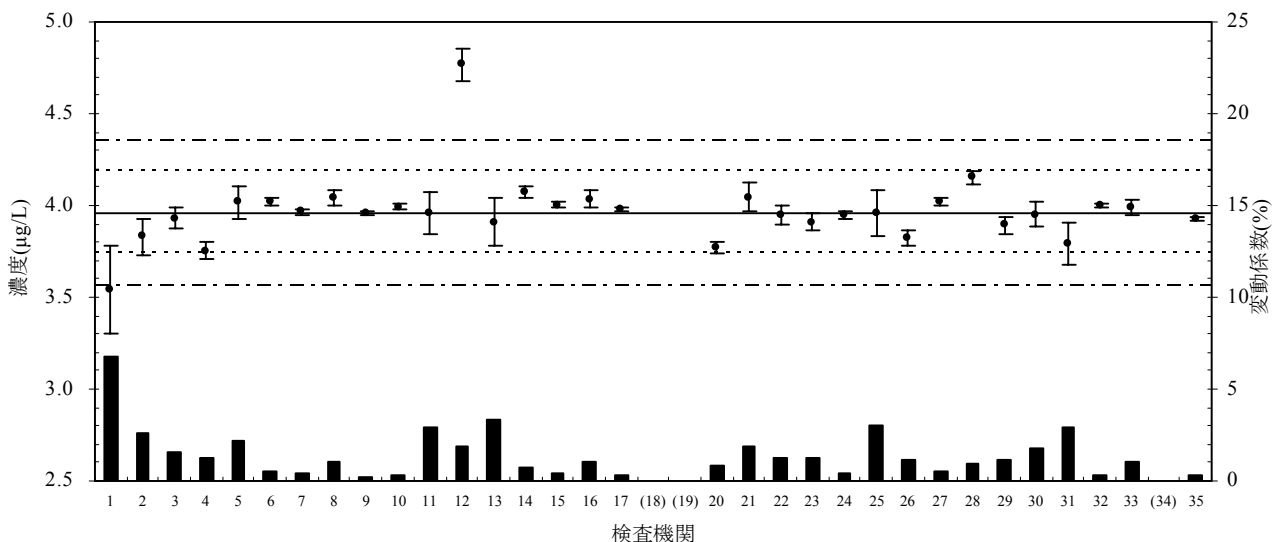


図1. 各検査機関における臭素酸の測定値

● : 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
検査機関の () 内は当該項目不参加機関

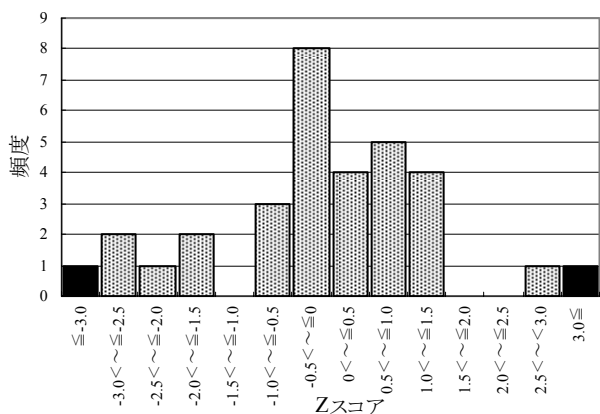


図2. 各検査機関における臭素酸のZスコアのヒストグラム

(2) 判定基準外の検査機関

No.1の検査機関は判定基準濃度を下回り、Zスコアが-5.58、誤差率が-11%で判定基準外であった。No.12の検査機関は判定基準濃度を上回り、Zスコアが10.79、誤差率が20%で判定基準外であった。検査機関内変動係数が判定基準を越える検査機関はなかった。

(3) レポートの内容及び対応

判定基準外の検査機関に対して、その原因についてのレポートの提出を求めた。

判定基準を下回ったNo.1の検査機関は、サブレッサーの脈動によるベースラインの変動により、ピーク面積値が影響され、定量値が大きく変化したことが原因であるとの回答であった。しかし、ベースラインの変動は分析値のパラッキの原因とはなるものの、定量値が判定基準から外れた主な原因になるとは必ずしも言えない。そこで著者らは、提出された分析データを再度チェックした結果、検量線の作成においてブランクのピークが若干認められたにもかか

わらず面積値を0.0000として検量線の1点として加え、かつ原点通過の直線として試料測定データが計算されていた。著者らは提出されている標準液の4点のデータを用いて検量線を作成し、それにより再計算したところ、判定基準内のZスコアが得られた。このため、報告書の分析結果が判定基準から外れた原因は、検量線を作成する時のブランクの取扱いの誤りによるものと考えられた。

判定基準を上回ったNo.12の検査機関は、現在使用していない1年前に作成した標準液を間違えて使用したことが原因であるとの回答であった。標準液を室温で長期間保存したときの経年的な劣化を示す文献がないため正確な判断はできないが、およそ妥当な回答と推察された。公定法では標準液は標準原液から使用の都度調製しなければならないとなっており、古い標準液の使用は公定法の検査手順から逸脱していた。また、検査工程におけるチェック体制の不備も認められた。

さらに、これら判定基準外の2機関とも標準液について低濃度（基準値の10分の1）まで測定⁸⁾していなかった。そこで、ベースラインの変動を低く抑えるように日頃から機器のメンテナンスを十分行い、基準値の10分の1まで測定して検量線を作成することが必要であることを指摘した。

2) TOC

(1) 解析結果

参加した検査機関は、水道事業者5機関と厚生労働大臣登録検査機関29機関の合計34機関で、厚生労働大臣登録検査機関1機関が不参加であった。

解析結果の概要を表6に、各検査機関の結果を図3に、各検査機関のZスコア、誤差率及び変動係数を表7に、Zスコアのヒストグラムを図4に示す。

全検査機関における機関内平均値の範囲は1.92~2.36 mg/Lで、棄却検定によりNo.30の検査機関は棄却された。

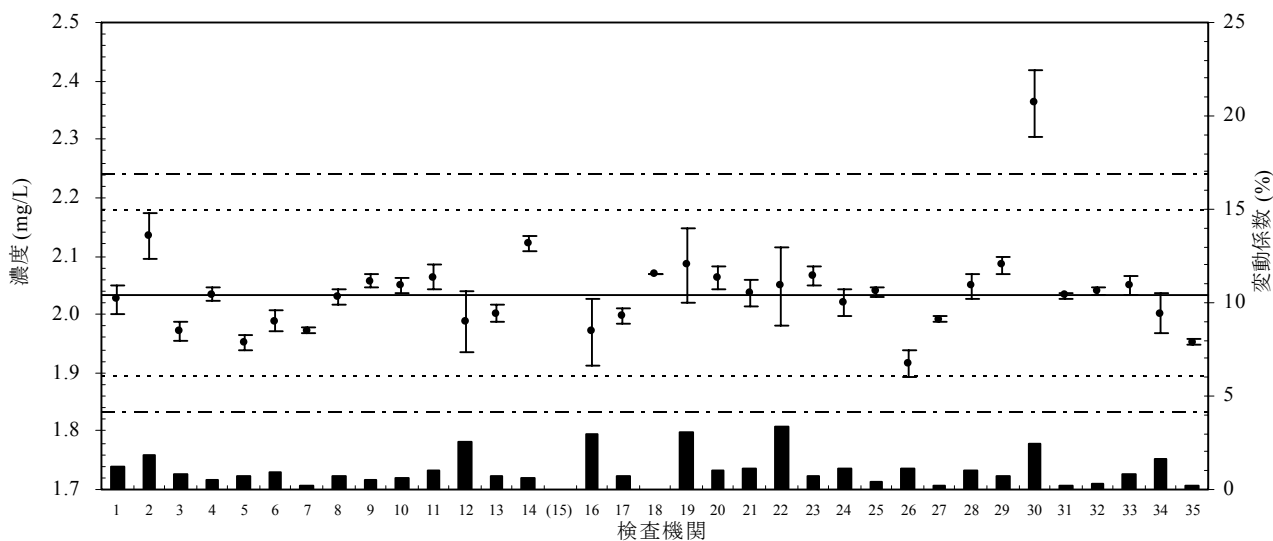


図3. 参加機関のTOCの測定値

●: 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
検査機関の()内は当該項目不参加機関

表6. TOCにおける解析結果の概要

参加検査機関数	34	機関
棄却検定後の機関数	33	機関
最小値	1.92	mg/L
最大値	2.13	mg/L
	(2.36)	mg/L
全検査機関の平均値	2.03	mg/L
標準偏差	0.05	mg/L
機関間変動係数	2.4	%
中央値	2.03	mg/L
中央値の-10%	1.83	mg/L
中央値の+10%	2.24	mg/L
Zスコアの-3 値	1.89	mg/L
Zスコアの+3 値	2.18	mg/L
判定基準外の機関数	1	機関
変動係数が 10%以上の機関数	0	機関
水質基準値	5	mg/L

(): 棄却検定前

棄却検定後の全検査機関の機関内平均値の範囲は1.92～2.13mg/L, 全検査機関の平均値は2.03 mg/L, 検査機関間変動係数は2.4%であった. 中央値は2.03 mg/L, 中央値±10%の範囲は1.83～2.24 mg/L, |Z|=3となる値の範囲は1.89～2.18 mg/Lであり, 中央値±10%の範囲の方が|Z|=3となる値の範囲より広がった.

Zスコアのヒストグラムは, 概ね正規分布を示した.

各検査機関の中央値に対するZスコアの範囲は-2.49～+6.91, 誤差率の範囲は-6～+16%であった.

検査機関内変動係数は, すべての機関とも3.3%以下で, 厚生労働省の求める精度10%の範囲内であった.

定量法は燃焼式が30機関, 湿式が4機関であり, 平均値±標準偏差は, 燃焼式が2.03±0.08 mg/L, 湿式が2.05±0.04 mg/Lと有意な差がみられなかった.

(2) 判定基準外の機関

No.30の検査機関は判定基準濃度を上回り, Zスコアが6.91, 誤差率が16%で判定基準外であった. 検査機関内変動係数が判定基準を越える検査機関はなかった.

(3) レポートの内容及び対応

判定基準を上回ったNo.30の検査機関からの回答は, TOC計のメンテナンスを長期間行っておらず, メーカーに修理を依頼した後の測定結果は良好であったというものであった. 今後は定期的に触媒, 部品交換等のメンテナンスを行うこと, メンテナンス後に標準液を測定し, 面積値, 検量線等を控え, 定期的にこれらのデータと比較検討して異常に早期に気づくことが必要であることを指摘した.

表7. TOC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機関内変動係数

検査機関	Zスコア	中央値に対する誤差率(%)	機関内変動係数(%)
1	-0.17	0	1.2
2	2.11	5	1.9
3	-1.35	-3	0.8
4	0.00	0	0.6
5	-1.73	-4	0.7
6	-0.97	-2	0.9
7	-1.31	-3	0.2
8	-0.08	0	0.7
9	0.46	1	0.6
10	0.34	1	0.6
11	0.63	1	1.1
12	-0.97	-2	2.6
13	-0.67	-2	0.7
14	1.85	4	0.6
16	-1.35	-3	2.9
17	-0.80	-2	0.7
18	0.76	2	0.0
19	1.05	2	3.1
20	0.59	1	1.0
21	0.04	0	1.1
22	0.30	1	3.3
23	0.67	2	0.7
24	-0.30	-1	1.2
25	0.08	0	0.4
26	-2.49	-6	1.1
27	-0.89	-2	0.2
28	0.30	1	1.1
29	1.05	2	0.7
30	6.91	16	2.4
31	-0.04	0	0.2
32	0.13	0	0.3
33	0.30	1	0.8
34	-0.67	-2	1.6
35	-1.73	-4	0.2

No.15 は不参加

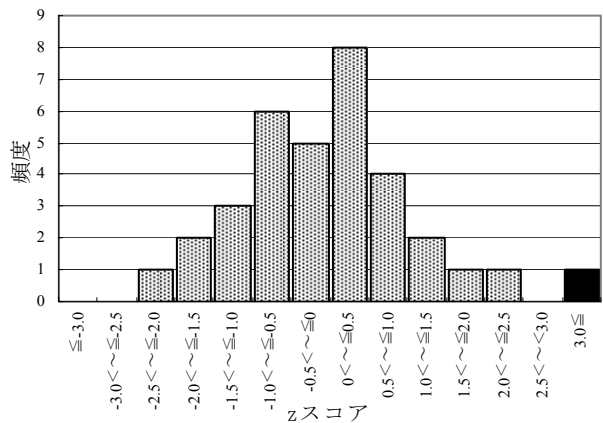


図4. 各検査機関におけるTOCのZスコアのヒストグラム

ま と め

今年度は、臭素酸とTOCの2項目について外部精度管理を実施した。

各項目の測定値の評価は、厚生労働省が行っている精度管理調査に準じて行い、棄却検定後、Zスコアと誤差率及び機関内変動係数で行った。

臭素酸の参加機関は32機関、判定基準外の検査機関は2機関、TOCの参加機関は34機関、判定基準外の検査機関は1機関であった。臭素酸とTOCの2項目とも判定基準内であった検査機関は31機関中28機関であり、良好であった。各項目の検査機関内変動係数は10%未満であり、厚生労働省の求める精度10%の範囲内であった。検査機関間変動係数は、臭素酸は2.9%、TOCは2.4%であった。

臭素酸が判定基準から外れた原因は、古い標準液の使用及び検量線作成ミスによるものであった。良好なデータを得るためには、機器のメンテナンスを十分行い、ベースラインの変動を低く抑え、基準値の1/10の濃度まで測定することが必要であることが示唆された。

TOCが判定基準から外れた原因は、TOC計のメンテナンス不良であり、定期的なメンテナンスの必要性が示唆された。また、メンテナンス後に標準液を測定したデータを保存しておき、定期的に以後の測定データをチェックすることが重要であると考えられた。

文 献

- 1) 東京都水道水質管理計画, 平成16年7月5日改正.
- 2) 厚生労働省告示第261号 "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.
- 3) 平成18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/jouhou/suisitu/pdf/o10.pdf> (2008年7月31日現在, なお, 本URLは変更または抹消の可能性がある) .
- 4) 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 p.7-27, 1999.
- 5) 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 p.12-15, 1998.
- 6) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27**, 51-56, 2000.
- 7) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27**, 42-44, 2000.
- 8) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27**, 56-60, 2000.
- 9) 厚生労働省健康局水道課長通知健水発1010001号「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」, 平成15年10月10日.

Report of External Quality Assurance on Tap Water in Tokyo in 2007
- Bromate and TOC -

Satoko FUJIE*, Hiroshi TOCHIMOTO*, Tustomu KOWASE*, Hiroyuki KONISHI*, Yuki KOSUGI*,
Tsuyoshi IGARASHI*, Hiroshi OKAMOTO, Mitsugu HOSAKA* and Kumiko YAGUCHI*

According to the Tokyo Tap Water Quality Management Plan, we executed External Quality Assurance on the water utilities and companies licensed by the Ministry of Health, Labor, and Welfare. In 2007, we investigated the following two items: bromate and total organic carbon (TOC).

Criteria for judgment were $|Z| < 3$ ($|Z|$ = absolute value of Z score) or error ratio against the median $\leq 10\%$, and intraorganizational variance $\leq 10\%$. Of the 31 organizations tested, 28 organizations satisfied those criteria, but the remaining 3 were disqualified, two for bromate and one for TOC. The causes of disqualification were the use of old, deteriorated reagents, an error in determining the bromate calibration curve, and inadequate maintenance of equipment for TOC.

Keywords: External Quality Assurance, tap water, bromate, TOC, Z score, percent of error, CV

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