平成20年度東京都水道水質外部精度管理調査結果について

ー マンガン及びその化合物，1,4-ジオキサン ー

小杉 有希，栃本 博，鈴木 俊也，冨士栄 聡子，
矢口 久美子，栗田 雅行

External Quality Control Program for Analysis of Drinking Water, in 2008
- manganese and 1,4-dioxane -

Yuki KOSUGI, Hiroshi TOCHIMOTO, Toshinari SUZUKI, Satoko FUJIE,
Kumiko YAGUCHI and Masayuki KURITA

東京都健康安全研究センター研究年報　第60号　別刷
2009

東京健安研セ年報　*Ann. Rep. Tokyo Metr. Inst. Pub. Health*, **60**, 293-299, 2009

平成20年度東京都水道水質外部精度管理調査結果について

－ マンガン及びその化合物，1,4-ジオキサン －

小　杉　有　希*，栃　本　　博*，鈴　木　俊　也*，冨士栄　聡　子*，
矢　口　久美子**，栗　田　雅　行*

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20年度はマンガン及びその化合物（以下マンガンと略す）と1,4-ジオキサンの2項目について実施した．判定基準はzスコア，中央値に対する誤差率，機関内変動係数を用いた．判定基準を外れた検査機関は，マンガンでは0機関，1,4-ジオキサンで3機関あり，2項目とも判定基準内であった機関は33機関中30機関であった．判定基準から外れた原因は，低感度の機器の使用，不適切な検量線，内部標準物質の回収率の低下によるものであった．

キーワード：外部精度管理，水道水，マンガン及びその化合物，1,4-ジオキサン，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20年度は，マンガン及びその化合物（以下マンガンと略す）及び1,4-ジオキサンの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．

実 験 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31機関の合計36機関.

2. 実施項目

マンガン及び1,4-ジオキサンの2項目

3. 実施日程

試料配布：平成20年10月7日
報告書等の提出期限：平成20年10月21日必着

4. 配布試料の調製

試料配布日前日の平成20年10月6日に以下のように調製した.

1) マンガン

ポリエチレン製容器に当センターの水道水を入れ，これにマンガン標準原液（関東化学, 原子吸光分析用 1 mg/mL）を概ね11 μg/Lとなるように添加し，撹拌して均一な溶液にした．初めの約500 mlを捨て，それ以降の溶液を硝酸（和光純薬，特級）及び精製水で洗浄した500 mLポリエチレン容器の口まで分注，密栓し，配布試料とした．試料は配布時まで4℃にて冷蔵保存した.

2) 1,4-ジオキサン

ステンレス製容器に当センターの水道水を入れ，これに1,4-ジオキサン標準原液（和光純薬，水質試験用 1 mg/mL）を概ね14 μg/Lとなるよう添加し，撹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1L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4℃にて冷蔵保存した.

5. 配布試料についての検討

以下の検討において，マンガンの分析は誘導結合プラズマー質量分析装置による一斉分析法（以下ICP-MS法と略す），1,4-ジオキサンの分析は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- GC/MS法と略す）を用いた。

1) 試料間のばらつき

マンガン及び1,4-ジオキサンの同一試料を連続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，マンガン及び1,4-ジオキサン濃度を測定し，試料間のばらつきの有無を調べた.

2) 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，マンガン及び1,4-ジオキサンを測定し，分析結果の提出期限までの2週間, この試料についての経時変化の有無を調べた.

* 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
** 東京都健康安全研究センター精度管理室　169-0073　東京都新宿区百人町 3-24-1

3) 水試料中1, 4-ジオキサンの揮散性

1,4-ジオキサンの配布試料を用いた．満水状態の配布試料から200 mLを捨てて気相部分を作り，次の4条件下で保存し，実験開始日及び1週間，2週間後に試料中の1,4-ジオキサンの濃度を測定した．① 冷蔵（4℃）・密封，② 室温・密封，③ 室温・開封，④ 室温・開封（ドラフト内で気流下に静置）

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．

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，マンガンは告示の別表第3に定めるフレームレス－原子吸光光度計による一斉分析法（以下「フレームレス－原子吸光光度法と略す），別表第4に定めるフレーム－原子吸光光度計による一斉分析法,別表第5に定める誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法（以下ICP法と略す）又は別表第6に定めるICP-MS法のいずれかを用いることとし、1,4-ジオキサンは別表第14に定めるパージ・トラップ－ガスクロマトグラフ－質量分析計による一斉分析法（以下PT-GC/MS法と略す），別表第15に定めるHS- GC/MS法又は別表第16に定める固相抽出－ガスクロマトグラフ－質量分析法（以下固相抽出-GC/MS法と略す）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．各項目の機関内平均値において，以下の判定基準①又は②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｜z｜≧3（｜z｜はzスコアの絶対値）かつ誤差率＞±10%（マンガン），＞±20%（1,4-ジオキサン）

②検査機関内変動係数＞10%（マンガン），＞20%（1,4-ジオキサン）[9)]

結 果 及 び 考 察

1. 配付試料の結果

1) 試料間のばらつき

マンガン及び1,4-ジオキサンの同一試料をそれぞれ連続5回及び7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に示す．また，配布試料間のばらつきをみるために，試料を10本ごとに抜き取り，測定した結果を表2に示す．いずれの項目においても試料間の変動係数が分析装置の変動係数よりも小さいため，試料間のばらつきはほとんど無いと判断した．

表1. 分析装置のばらつき（単位：μg/L）

回数	マンガン	1,4-ジオキサン
1	10.5	12.6
2	10.4	13.6
3	10.7	13.3
4	10.6	14.2
5	10.6	14.2
6	-	13.6
7	-	13.4
平均値	10.6	13.6
標準偏差	0.1	0.6
変動係数(%)	1.1	4.1

表2. 試料間のばらつき（単位：μg/L）

試料	マンガン	1,4-ジオキサン
始め	10.7	13.4
10本目	10.8	13.8
20本目	10.8	13.3
30本目	10.8	13.7
40本目	10.8	13.4
50本目	-	14.2
60本目	-	13.7
最後	-	13.8
平均値	10.8	13.7
標準偏差	0.0	0.3
変動係数(%)	0.4	2.1

2) 試料の経時変化

表3に配布後14日目までのマンガン及び1,4-ジオキサンの経時変化を示す．それぞれの測定日の結果は，マンガンは5回測定の平均値，1,4-ジオキサンは2回測定の平均値を表す．変動係数は，マンガンにおいては1.2%と小さく，1,4-ジオキサンにおいては3.1%と高かったが分析装置のばらつきより小さく，経時変化は認められなかった．

表3. 配布試料の経時変化

マンガン		1,4-ジオキサン	
配布後日数	(μg/L)	配布後日数	(μg/L)
当日	10.8	当日	13.7
2日後	10.7	3日後	14.6
9日後	10.8	8日後	14.6
14日後	11.0	14日後	14.1
平均値	10.8		14.3
標準偏差	0.1		0.4
変動係数(%)	1.2		3.1

3)水試料中1,4-ジオキサンの揮散性

試料中の1,4-ジオキサン濃度の経時変化を図1に示す．それぞれの測定日の結果は，5回測定の平均値を示す．1,4-ジオキサンの減少が認められたのは室温開封（ドラフト稼動）の場合のみであった．この結果より，試料中の1,4-ジオキサン濃度は強制的に換気をしない限り容器内に気相がある状態でも保存温度にかかわらずほとんど変化しないことが示唆された．

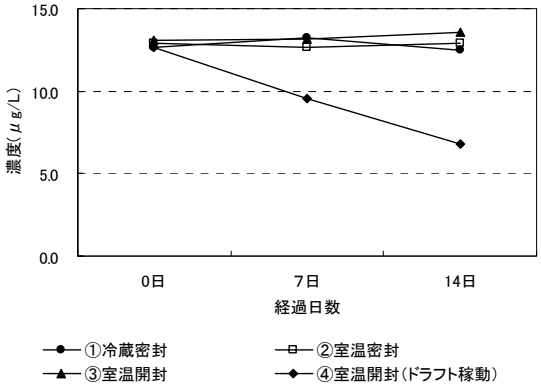


図1. 1,4-ジオキサンの揮散性

2. 精度管理結果

1) マンガン

(1) 解析結果

参加した検査機関は，水道事業体5機関と厚生労働大臣登録検査機関31機関の合計36機関であったが，1機関は公定法でない方法（比色法：ホルムアルドキシム法）での任意参加であるため統計処理から除いた．

解析結果の概要を表4に，zスコアのヒストグラムを図2に，各検査機関の結果を図4上図に，各検査機関のzスコア，誤差率及び変動係数を表6に示す．全検査機関における機関内平均値の範囲は9.76～11.80 μg/Lで，Grubbsの棄却検定で棄却された機関はなかった．全検査機関の平均値は10.94 μg/L，検査機関間変動係数は5.1%であった．中央値は11.00 μg/L，中央値±10%の範囲は9.90～12.10 μg/L，｜z｜=3となる値の範囲は9.31～12.69 μg/Lであり，｜z｜=3の範囲の方が中央値±10%となる値の範囲より広かった．各検査機関の中央値に対するzスコアの範囲は-2.20～+1.42，誤差率の範囲は-11～+7%であった．検査機関内変動係数は，すべての機関とも5%以下で，厚生労働省の求める[9]精度10%の範囲内であった．検査法は，フレームレス－原子吸光光度法が2機関，ICP法が11機関，ICP-MS法が22機関であった。各分析法の測定値は，フレームレス－原子吸光光度法の平均値が10.18μg/L，ICP法及びICP-MS法の平均値±標準偏差は，それぞれ10.91±0.55 μg/L，11.03±0.53 μg/Lであった．

2) 1,4-ジオキサン

(1) 解析結果

水道事業体2機関と厚生労働大臣登録検査機関1機関が不参加であったため，参加した検査機関は，水道事業体3機関と厚生労働大臣登録検査機関30機関の合計33機関であった．

表4. マンガンにおける解析結果の概要

参加検査機関数	36	機関*
棄却検定後の機関数	35	機関
最大値	11.80	μg/L
最小値	9.76	μg/L
平均値	10.94	μg/L
標準偏差	0.56	μg/L
機関間変動係数	5.1	%
中央値	11.00	μg/L
中央値に対する誤差率-10%値	9.90	μg/L
中央値に対する誤差率+10%値	12.10	μg/L
zスコアの-3値	9.31	μg/L
zスコアの+3値	12.69	μg/L
判定基準外の機関数	0	機関
水質基準値	50	μg/L

＊：うち1機関はホルムアルドキシム法による参加で，検定には入れていない

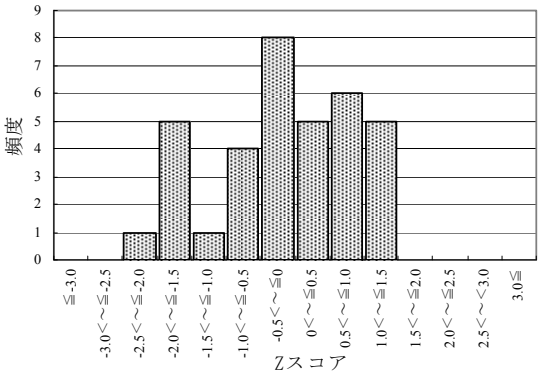


図2. 各検査機関におけるマンガンのzスコアのヒストグラム

解析結果の概要を表5に，zスコアのヒストグラムを図3に，各検査機関の結果を図4下図に，各検査機関のzスコア，誤差率及び変動係数を表7に示す．全検査機関における機関内平均値の範囲は10.86～23.28 μg/Lで，Grubbsの棄却検定によりNo.30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10.86～16.58μg/L，全検査機関の平均値は13.75μg/L，検査機関間変動係数は7.0%であった．中央値は13.68μg/L，中央値±20%の範囲は10.94～16.42μg/L，｜z｜=3となる値の範囲は11.83～15.53μg/Lであり，中央値±20%の範囲の方が｜z｜=3となる値の範囲より広かった．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-4.58～+15.60，誤差率の範囲は-21～+70%であった．検査機関内変動係数は，すべての機関とも10%以下，棄却された機関を除くと6%以下で，厚生労働省の求める[9]精度20%の範囲内であった．

定量法はPT-GC/MS法が8機関，HS-GC/MS法が3機関，固相抽出-GC/MS法が22機関であった。また，判定基準内の検査機関を対象とした場合，PT-GC/MS法の平均値±標準偏差

は13.64±0.53 μg/L，HS-GC/MS法の平均値は13.62 μg/L，固相抽出-GC/MS法の平均値±標準偏差は13.81±0.72 μg/Lであった．

表5. 1,4-ジオキサンにおける解析結果の概要

参加検査機関数	33	機関
棄却検定後の機関数	32	機関
最大値	16.58	μg/L
	(23.28)	μg/L
最小値	10.86	μg/L
平均値	13.75	μg/L
標準偏差	0.96	μg/L
機関間変動係数	7.0	%
中央値	13.68	μg/L
中央値に対する誤差率-20%	10.94	μg/L
中央値に対する誤差率+20%	16.42	μg/L
z スコアの-3 値	11.83	μg/L
z スコアの+3 値	15.53	μg/L
判定基準外の機関数	3	機関
判定基準 1) を外れた機関数	3	機関
判定基準 2) を外れた機関数	0	機関
水質基準値	50	μg/L

(　)：棄却検定前

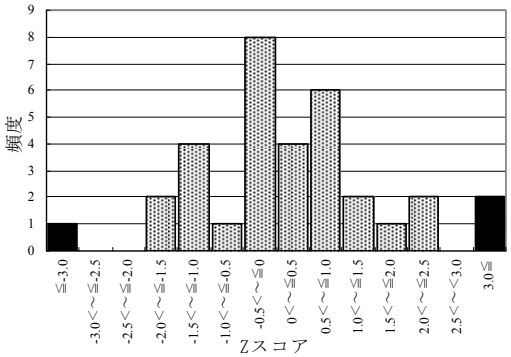


図3. 各検査機関における1,4-ジオキサンのzスコアのヒストグラム

(2) 判定基準外の機関

Zスコア及び誤差率で判定基準外になった機関はNo.16（zスコア：-4.58，誤差率：-21%），No.24（zスコア：4.71，誤差率：21%），No.30（zスコア：15.60，誤差率：70%）の3機関であった. 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) 原因究明及び改善報告書の内容

判定基準を下回ったNo.16の検査機関からは, 瓶の開閉及び試料の分取によりできた気層により，試料中の1,4-ジオキサンが揮発したことが原因であるとの回答があった.

1,4-ジオキサンの物理化学的性状によれば，その揮発性は比較的低い[10]. また健康安全研究センターによる1,4-ジオキサンの揮発性の試験では試料容器を何回か開閉した程度では1,4-ジオキサンは揮発しないことが明らかとなった（図1）. そこで当該機関にこの旨を伝え，原因究明を再度依頼した．その結果，分析に通常使用している機器の不具合のため，代替機器である感度の低い機器で分析を行ったことによりノイズが相対的に大きくなり，標準液と試料とで1,4-ジオキサンのピーク面積のとり方に違いが生じたことが原因であるとの回答であった．また今後の改善策として，今回のようなトラブルが発生しても十分対処できるよう時間的余裕のある計画を立てる，定期的な部品交換の期日を決めチェックリストの点検項目に加える, の2点が挙げられた．しかし，測定データの内部標準物質の面積をチェックすること等，更なる改善が必要と考えられた.

判定基準を上回ったNo.24の検査機関の回答では, 検量線の使用ミスにより過去の検量線を用いて定量したことが原因であり, 改善策として自動計算装置の出力内容を改良し, 検量線が正しく更新されているか確認できるようにしたとのことであった．この機関においては，実地調査により改善点を確認した.

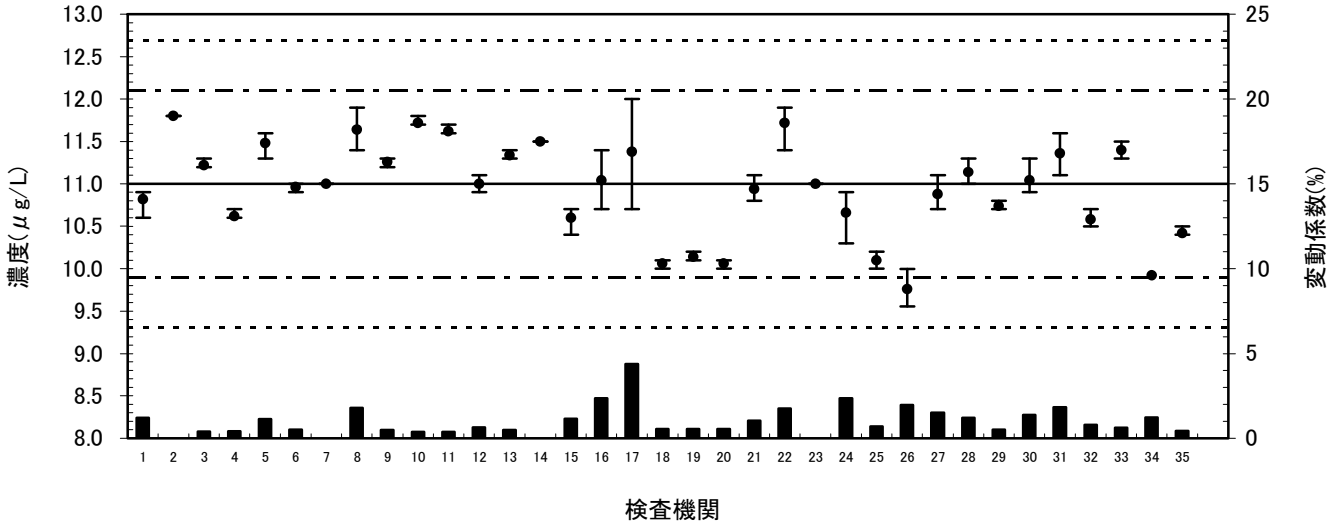
判定基準を上回ったNo.30の検査機関の回答では, 内部標準物質の回収率が約10%と極端に低下していたにもかかわらず定量計算したことが原因であったが，内部標準物質の低回収率の原因は特定されなかった．また改善策として，試料毎に内部標準物質の回収率を確認し回収率が低い場合は再検査すること，器具は有機溶媒による洗浄を行なわないこと，固相カラムの乾燥時間を30分に最適化したことが挙げられた．これらの改善策は妥当であったが，再現性の良い分析を行うには固相カラムの乾燥時間だけでなく窒素ガスの流量もフローメーター等を使用して常に同じ条件で行えるよう改善が必要と考えられた.

ま　と　め

今年度はマンガン及び1,4-ジオキサンの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スコアと中央値に対する誤差率及び機関内変動係数で行った.

マンガンの参加機関は36機関，1,4-ジオキサンの参加機関は33機関，判定基準外の検査機関は1,4-ジオキサンのみで3機関あった．マンガン及び1,4-ジオキサンの2項目とも判定基準内であった検査機関は33機関中30機関であり，良好な結果であった．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[9]精度10%（マンガン）, 20%（1,4-ジオキサン）の範囲内にあった．棄却された検査機関を除いた検査機関間変動係数は，マンガンは5.1%，1,4-ジオキサンは7.0%であった.

1,4-ジオキサンが判定基準から外れた原因は，低感度の機器の使用，不適切な検量線，内部標準物質の回収率の低下であった．検査機関からの改善策として，時間的余裕がある計画の立案，機器の定期的な部品交換，検量線や内部標準物質の回収率の確認等が挙げられた.



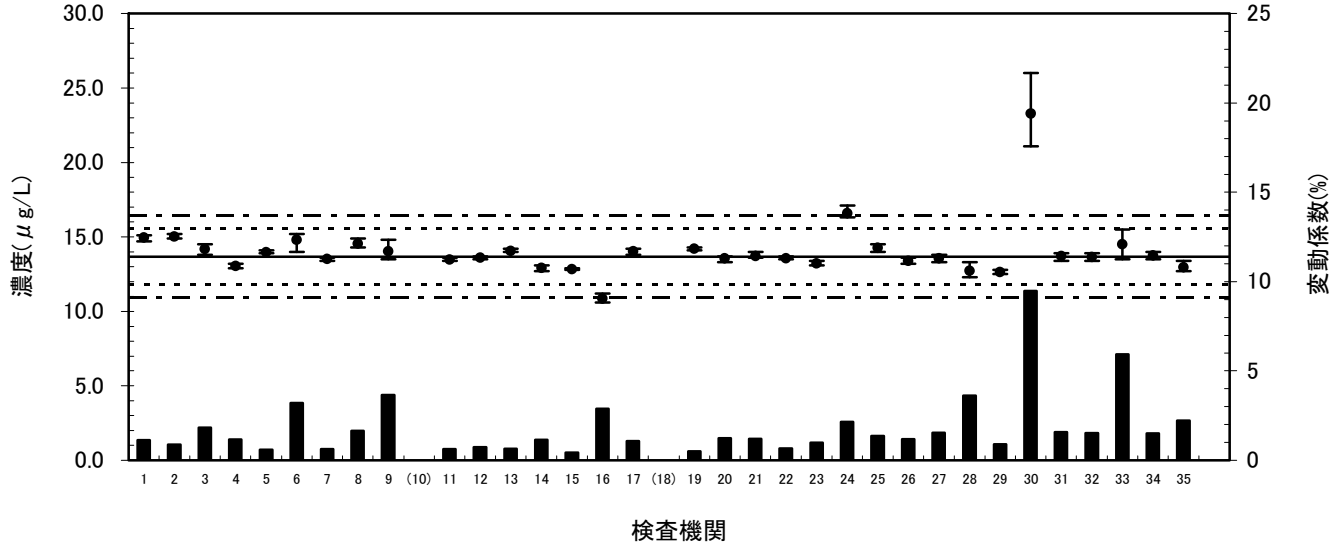


図4. 参加機関のマンガン及びその化合物（上図）及び1,4-ジオキサン（下図）の測定値
●：各機関平均値±標準偏差，実線：中央値，一点鎖線：中央値±10%（マンガン）20%（1,4-ジオキサン），
破線：｜z｜=3となる値，棒グラフ：変動係数，検査機関の（ ）内は当該項目不参加機関

表6. マンガン及びその化合物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	-0.32	-2	1.2
2	1.42	7	0.0
3	0.39	2	0.4
4	-0.67	-3	0.4
5	0.85	4	1.1
6	-0.07	0	0.5
7	0.00	0	0.0
8	1.14	6	1.8
9	0.46	2	0.5
10	1.28	7	0.4
11	1.10	6	0.4
12	0.00	0	0.6
13	0.60	3	0.5
14	0.89	5	0.0
15	-0.71	-4	1.2
16	0.07	0	2.4
17	0.67	3	4.4
18	-1.67	-9	0.5
19	-1.53	-8	0.5
20	-1.67	-9	0.5
21	-0.11	-1	1.0
22	1.28	7	1.7
23	0.00	0	0.0
24	-0.60	-3	2.4
25	-1.60	-8	0.7
26	-2.20	-11	2.0
27	-0.21	-1	1.5
28	0.25	1	1.2
29	-0.46	-2	0.5
30	0.07	0	1.4
31	0.64	3	1.8
32	-0.75	-4	0.8
33	0.71	4	0.6
34	-1.92	-10	1.2
35	-1.03	-5	0.4

No. 36 は任意参加のため不掲載

表7. 1,4-ジオキサ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	2.08	9	1.1
2	2.18	10	0.9
3	0.81	4	1.8
4	-1.04	-5	1.2
5	0.49	2	0.6
6	1.82	8	3.2
7	-0.26	-1	0.6
8	1.43	6	1.7
9	0.59	3	3.7
11	-0.33	-1	0.6
12	-0.13	-1	0.7
13	0.62	3	0.6
14	-1.24	-6	1.1
15	-1.37	-6	0.4
16	-4.58	-21	2.9
17	0.59	3	1.1
19	0.85	4	0.5
20	-0.20	-1	1.2
21	0.07	0	1.2
22	-0.20	-1	0.7
23	-0.75	-3	1.0
24	4.71	21	2.1
25	0.94	4	1.4
26	-0.46	-2	1.2
27	-0.20	-1	1.5
28	-1.56	-7	3.6
29	-1.69	-8	0.9
30	15.60	70	9.5
31	0.07	0	1.6
32	-0.07	0	1.5
33	1.33	6	5.9
34	0.13	1	1.5
35	-1.17	-5	2.2

No.10, 18, 36 は不参加

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19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（2009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方法，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，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.
10) 中西準子，牧野良次，川崎一，他：詳細リスク評価書シリーズ2　1,4-ジオキサン，13, 2005，丸善，東京.

External Quality Control Program for Analysis of Drinking Water, in 2008
- manganese and 1,4-dioxane -

Yuki KOSUGI*, Hiroshi TOCHIMOTO*, Toshinari SUZUKI*, Satoko FUJIE*,
Kumiko YAGUCHI* and Masayuki KURITA*

Since 2003, the Tokyo Metropolitan Government has conducted an external quality control program for drinking water laboratories, in order to evaluate and improve their analytical performances. In 2008, we investigated the following two items: manganese and 1,4-dioxane. Thirty-six laboratories participated in the program. Three laboratories were revealed to perform the analysis with poor accuracy with respect to 1,4-dioxane; this was because their absolute values of z-scores were greater than 3, and errors in estimating the median were greater than 20%. These inaccuracies were due to the use of low sensitivity instruments, the use of inadequate calibration curves, and the low recovery rate of the internal standards.

Keywords: external quality control program, drinking water, manganese, 1,4-dioxane, z-score, the error rate to the median, CV

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