

平成21年度東京都水道水質検査外部精度管理調査結果について

－塩素酸，有機物（全有機炭素（TOC）の量）－

小杉 有希，栃本 博，小西 浩之，富士栄 聡子，小輪瀬 勉，
岡本 寛，鈴木 俊也，栗田 雅行，保坂 三継

External Quality Control Program for Analysis of Drinking Water, in 2009

- Chlorate and Organic Substances (Total Organic Carbon: TOC) -

Yuki KOSUGI, Hiroshi TOCHIMOTO, Hiroyuki KONISHI, Satoko FUJIE, Tsutomu KOWASE,
Hiroshi OKAMOTO, Toshinari SUZUKI, Masayuki KURITA and Mitsugu HOSAKA

平成 21 年度東京都水道水質検査外部精度管理調査結果について

— 塩素酸, 有機物 (全有機炭素 (TOC) の量) —

小杉 有希*, 枈本 博*, 小西 浩之*, 富士栄 聡子*, 小輪瀬 勉*,
岡本 寛*, 鈴木 俊也*, 栗田 雅行**, 保坂 三継*

東京都では、「東京都水道水質管理計画」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。目的は、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程度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である。

平成21年度は、塩素酸及び有機物 (全有機炭素 (TOC) の量) 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。

キーワード : 外部精度管理, 水道水, 塩素酸, 有機物 (全有機炭素 (TOC) の量), 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 (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程度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21年度は、塩素酸及び有機物 (全有機炭素 (TOC) の量 : 以下TOCと略す) 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 機関及び都内を営業区域とする厚生労働大臣登録検査機関 35 機関の合計 40 機関。

2. 実施項目

塩素酸及び TOC の 2 項目。

3. 実施日程

試料配布 : 平成 21 年 10 月 7 日

参加機関報告書等の提出期限 : 平成 21 年 10 月 21 日必着

結果中間報告発送 : 平成 21 年 12 月 4 日

講習会 : 平成 22 年 3 月 12 日

4. 配布試料の調製

試料配布日前々日の平成 21 年 10 月 5 日に以下のように調製した。

1) 塩素酸

ポリエチレン製容器に当センターの水道水を入れ、塩素酸濃度が概ね 120 µg/L となるように塩素酸イオン標準原液 (関東化学, イオンクロマトグラフィー用 1 mg/mL) 及び 5 (w/v) %エチレンジアミン溶液 (和光純薬, 和光特級を精製水にて希釈したもの) を添加し、攪拌して均一な溶液にした。初めの約 100 mL を捨て、それ以降の溶液を精製水で洗浄した 100 mL ポリエチレン製容器の口まで分注、密栓し、配布試料とした。試料は配布時まで 4°C にて冷蔵保存した。

2) TOC

当センターの水道水をステンレス製容器に入れ、攪拌して均一な TOC の溶液とした。初めの約 500 mL 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 4°C にて冷蔵保存した。

5. 配布試料濃度変化の検討

以下の検討において、塩素酸の分析はイオンクロマトグラフ法、TOCの分析は全有機炭素計測定法を用いた。また、各測定値の検定はExcel統計 Ver.6 を用いて行った。

1) 試料間濃度のばらつき

作成した配布用試料からランダムに4本抜き取り、1本ごとに4回ずつ塩素酸及びTOC濃度を測定した。ばらつきの有無を判断するために母平均の差の検定を行った。

2) 試料濃度の経時変化

* 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医薬品部微量分析研究科

冷蔵保存している残りの配付試料は、試料配布日（0 日目）、1、2、7、14 日後に 1 本ずつ抜き取り、1 本ごとに 5 回ずつ塩素酸及び TOC を測定した。経時変化の有無を判断するためにダネットの検定を行った。

6. 実施方法

1) 試料の配布

当センターで精度管理調査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

試料採取日時は 10 月 7 日（水）15 時とし、報告書の試験開始日時欄には、配布した容器から試験溶液を取り出した時刻を記入することとした。

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⁾（以下公定法と略す）に従い、塩素酸は別表第 16 の 2 に定めるイオンクロマトグラフ法、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作業書及び作業書に準じた操作手順を示した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（検査機関内平均値）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、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なった。その後、全機関の報告値について 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。各項目の検査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検査機関内平均値が $|z| \geq 3$ ($|z|$ は z スコアの絶対値) かつ誤差率が ±10% を超えること

②検査機関内変動係数が 10% を超えること⁹⁾

結果及び考察

1. 配付試料の結果

1) 試料間の濃度

配布試料からランダムに 4 本抜き取り各 4 回測定した 1 本ごとの平均値を表 1 に示す。両項目とも有意な差は見られなかったため、試料間のばらつきは無いと判断した。

2) 試料濃度の経時変化

試料配布当日から 2 週間目までの経時変化を表 2 に示す。

表 1. 配布試料の濃度（単位：μg/L）

試料	塩素酸	TOC
1	119.8	701.1
2	120.0	694.7
3	120.0	696.6
4	120.1	692.7
平均値	120.0	696.3
標準偏差	0.1	3.6
変動係数(%)	0.1	0.5

表 2. 配布試料濃度の経時変化（単位：μg/L）

配布後日数	塩素酸	TOC
当日	122.1	692.5
1 日後	123.4	685.4
2 日後	122.0	700.2
7 日後	122.3	692.1
14 日後	122.6	686.9
平均値	122.5	691.4
標準偏差	0.6	5.8
変動係数(%)	0.5	0.8

表 3. 塩素酸における解析結果の概要

検査機関数	39 機関
棄却検定後の機関数	38 機関
最小値	51.6 μg/L
最大値	151.6 μg/L
	(195.6) μg/L
平均値	116.2 μg/L
標準偏差	16.4 μg/L
検査機関間変動係数	14.1 %
中央値	118.3 μg/L
中央値に対する誤差率-10%値	106.5 μg/L
中央値に対する誤差率+10%値	130.1 μg/L
z スコアの-3 値	96.3 μg/L
z スコアの+3 値	140.3 μg/L
判定基準外の検査機関数	8 機関
水質基準値	600 μg/L

() : 棄却検定前

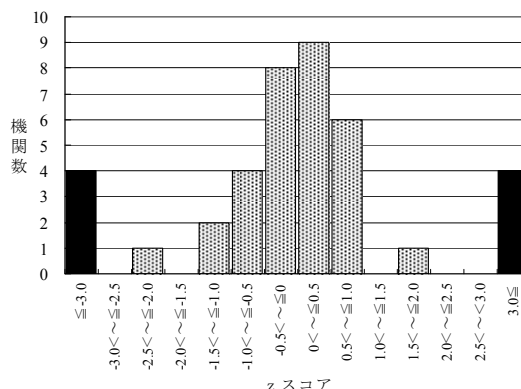


図 1. 各検査機関における塩素酸濃度の z スコア

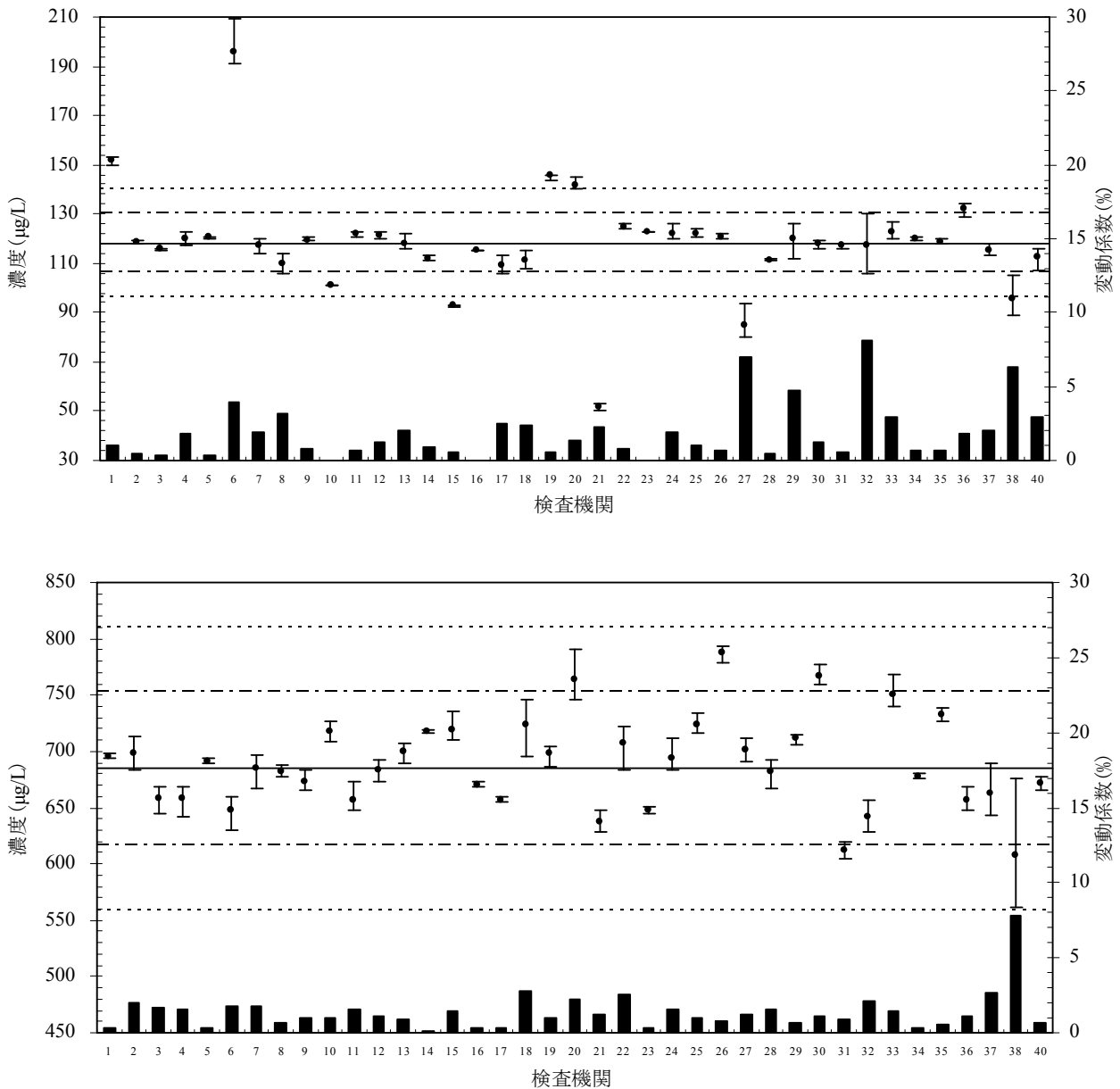


図2. 参加機関の塩素酸（上図）及び TOC（下図）の測定値

●: 各機関平均値±標準偏差, 実線: 中央値, 一点鎖線: 中央値±10%, 破線: $|z| = 3$ となる値, 棒グラフ: 変動係数

経時変化の有無を判断するために配布当日の試料濃度を対照としたダネットの検定を行った。その結果、両項目とも有意な変化は見られなかったため、経時変化は無いと判断した。

2. 精度管理結果

1) 塩素酸

(1) 解析結果

参加機関数は39機関で、この39機関について統計処理を行った。解析結果の概要を表3に、zスコアのヒストグラムを図1に、各検査機関の結果を図2上図に、各検査機関のzスコア、誤差率及び変動係数を表4に示す。全参加機関の測定値（5回測定平均値濃度）の範囲は51.6～195.6 µg/Lであった。Grubbsの棄却検定で1機関（No.6）が棄却

され、棄却後の範囲は51.6～151.6 µg/Lであった。棄却後の中央値は118.3 µg/L、中央値±10%の範囲は106.5～130.1 µg/L、zスコア=±3の範囲は96.3～140.3 µg/Lで、zスコア=±3の範囲の方が中央値±10%の範囲より広がった。各機関のzスコアの範囲は-9.09～+10.53、中央値に対する誤差率の範囲は-56～+65%であった。検査機関内変動係数は8.1%以下で、厚生労働省の求める精度10%の範囲内であった。また、検査機関間の変動係数は14.1%であった。

(2) 判定基準外の検査機関

8機関（No.1, 6, 15, 19, 20, 21, 27及び38）が判定基準外であったため、原因究明及び改善報告書の提出を求めた。

(3) 原因究明及び改善報告書の内容

報告書の回答によると判定基準外となった原因は、塩素酸イオンと他の共存イオンとの分離不良（6機関）、及び不

適切な標準液の調製（2機関）であった。

塩素酸イオンと他の共存イオンが分離不良となった原因とその問題点については別に詳しく報告したのでそちらを参照されたい¹⁰⁾。

標準液の調製が不適切となった原因は、標準原液の作製にあたって滴定ブランクをとらなかつた（1機関）、どの操作で調製不備となったか特定できない（1機関）であった。

主な改善策として次の4点が挙げられた。

①標準原液の標定時に滴定ブランクをとり濃度を算出する。

②検量線の良否を判定するため市販の標準液を用い、検量線の確認をする。

③検量線の良否を判定する基準として検量線の傾きが適正な範囲を外れた場合は検量線をつくり直すこととする。

④検査毎に回収試験を行い、検量線の濃度設定が適正であることを確認する。

なお今回判定基準外とならなかつた7機関についても塩素酸イオンと他の共存イオンとの分離不良が認められた。

この問題については、平成20年度に厚生労働省が実施した精度管理に関する調査においてすでに指摘されている。検査機関は精度管理結果報告書等から常に情報を収集し、必要な内部精度管理について検討すべきである。

2) TOC

(1) 解析結果

参加機関数は40機関であった。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2下図に、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。配付試料を公定法の時間内に分析できない1機関を除く39機関で統計処理を行ったところ、測定値（5回測定平均値濃度）の範囲は607.0~787.0 µg/Lであった。中央値は684.4 µg/Lで、中央値±10%の範囲は616.0~752.8 µg/L、zスコア=±3の範囲は559.0~809.8 µg/Lで、zスコア=±3の範囲の方が中央値±10%の範囲より広がった。各機関のzスコアの範囲は-1.85~+2.45、中央値に対する誤差率の範囲は-11~+15%で、判定基準外の検査機関はなかつた。検査機関内変動係数は全ての機関において7.9%以下で、厚生労働省の求める精度10%の範囲内であった。また、検査機関間の変動係数は5.8%であった。

測定法は燃焼式酸化法が33機関、湿式酸化法が6機関で、燃焼式酸化法の平均値±標準偏差は、687.0±9.7 µg/L、湿式酸化法は、682.3±9.6 µg/Lで有意な差はなかつた。

TOCの試験開始時間については、設定した採水時間から24時間以内に試験を開始した機関が28機関、24時間-48時間が6機関、48時間以後が4機関、未回答1機関であった。時間区分ごとの検査機関間平均値には有意な差が見られなかつた。

(2) 判定基準外の検査機関

判定基準外の検査機関はなかつたが、誤差率が10%以上の検査機関が6機関で、測定法の内訳は燃焼式が4機関、湿式が2機関であった。

表4. 塩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検査機関内変動係数

検査機関	zスコア	中央値に対する誤差率(%)	検査機関内変動係数(%)
1	4.54	28	1.0
2	0.01	0	0.5
3	-0.34	-2	0.4
4	0.26	2	1.8
5	0.34	2	0.4
6	10.53	65	3.9
7	-0.10	-1	2.0
8	-1.13	-7	3.2
9	0.15	1	0.7
10	-2.36	-15	0.0
11	0.53	3	0.7
12	0.42	3	1.2
13	-0.01	0	2.0
14	-0.86	-5	0.9
15	-3.50	-22	0.6
16	-0.45	-3	0.0
17	-1.21	-8	2.5
18	-0.99	-6	2.4
19	3.69	23	0.6
20	3.20	20	1.4
21	-9.09	-56	2.2
22	0.91	6	0.8
23	0.64	4	0.0
24	0.53	3	1.9
25	0.53	3	1.1
26	0.34	2	0.7
27	-4.59	-28	7.0
28	-0.94	-6	0.5
29	0.26	2	4.7
30	-0.04	0	1.2
31	-0.18	-1	0.6
32	-0.12	-1	8.1
33	0.59	4	2.9
34	0.26	2	0.7
35	0.07	0	0.7
36	1.87	12	1.8
37	-0.37	-2	2.0
38	-3.08	-19	6.4
40	-0.80	-5	2.9

No.39は不参加

表5. TOCにおける解析結果の概要

検査機関数	39 機関
棄却検定後の機関数	39 機関
最小値	607 µg/L
最大値	787 µg/L
平均値	688.9 µg/L
標準偏差	40 µg/L
検査機関間変動係数	5.8 %
中央値	684.4 µg/L
中央値に対する誤差率-10%値	616 µg/L
中央値に対する誤差率+10%値	752.8 µg/L
zスコアの-3値	559 µg/L
zスコアの+3値	809.8 µg/L
判定基準外の検査機関数	0 機関
水質基準値	3,000 µg/L

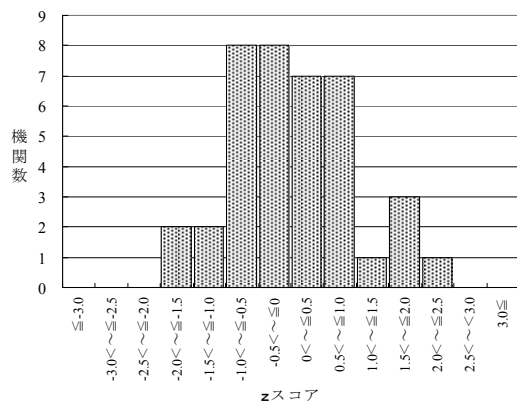


図3 各検査機関におけるTOC濃度のzスコア

表6. 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検査機関内変動係数

検査機関	zスコア	中央値に対する誤差率(%)	検査機関内変動係数(%)
1	0.28	2	0.3
2	0.32	2	2.0
3	-0.64	-4	1.7
4	-0.62	-4	1.6
5	0.14	1	0.3
6	-0.87	-5	1.8
7	0.00	0	1.8
8	-0.04	0	0.6
9	-0.28	-2	1.0
10	0.78	5	1.0
11	-0.66	-4	1.6
12	-0.03	0	1.1
13	0.36	2	0.9
14	0.78	5	0.2
15	0.82	5	1.5
16	-0.33	-2	0.3
17	-0.66	-4	0.3
18	0.94	6	2.8
19	0.34	2	1.0
20	1.90	12	2.3
21	-1.11	-7	1.2
22	0.53	3	2.6
23	-0.88	-5	0.4
24	0.22	1	1.6
25	0.93	6	1.0
26	2.45	15	0.8
27	0.42	3	1.2
28	-0.04	0	1.6
29	0.66	4	0.6
30	1.97	12	1.1
31	-1.72	-10	0.9
32	-1.02	-6	2.1
33	1.57	10	1.4
34	-0.15	-1	0.3
35	1.16	7	0.6
36	-0.66	-4	1.2
37	-0.54	-3	2.7
38	-1.85	-11	7.9
40	-0.30	-2	0.6

No.39は統計処理から除外(公定法に定められた時間内に分析が不可能であったため)

ま と め

平成21年度は塩素酸とTOCの2項目について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の精度管理調査に準じてGrubbsの棄却検定後、zスコア及び中央値の誤差率で行った。結果は次のとおりであった。

1) 塩素酸では参加39機関のうち、判定基準外の検査機関は8機関であった。

2) TOCでは統計処理を行った39機関(参加40機関、公定法に定められている時間内に試験が不可能な1機関を除く)のうち、判定基準外の検査機関はなかった。また、分析法及び分析開始時間の違いによる測定値の差は見られなかった。

3) 両実施項目ともに測定値の検査機関内変動係数は±10%の範囲内にあり、良好であった。検査機関間変動係数は塩素酸が棄却された検査機関を除き14.1%、TOCが5.8%であった。

4) 塩素酸が判定基準外であった8機関に対して、原因究明及び改善報告書の提出を求めた。判定基準外となった原因は、塩素酸イオンと他の共存イオンとの分離不良、不適切な標準液の調製であった。

5) 検査機関は、精度管理結果報告書等から常に情報を収集し、必要な内部精度管理について検討すべきである。

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21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/suishitsu/dl/02a2009.pdf> (2010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, 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) 小西浩之, 栃本 博, 鈴木俊也, 他: 東京健安研七 年 報, 61, 383-388, 2010

External Quality Control Program for Analysis of Drinking Water, in 2009
- Chlorate and Organic Substances (Total Organic Carbon: TOC) -

Yuki KOSUGI*, Hiroshi TOCHIMOTO*, Hiroyuki KONISHI*, Satoko FUJIE*, Tsutomu KOWASE*,
Hiroshi OKAMOTO*, Toshinari SUZUKI*, Masayuki KURITA* and Mitsugu HOSAKA*

Tokyo Metropolitan Government has been conducting the external quality control program for drinking water examination laboratories since 2003, in order to evaluate and improve their analytical performances. In 2009, we selected chlorate ion and organic substances (Total Organic Carbon: TOC) as target items. Forty laboratories participated in the program. As a result, eight laboratories were revealed to have poor accuracy in chlorate ion analysis, because their absolute values of z-scores were more than 3, and the error rates to the median were more than 10%. The causes of this poor analysis were insufficient separation of chlorate ion and other anions and preparation of an unsuitable reference solution. On the other hand, all laboratories showed good result in TOC analysis.

Keywords: external quality control program, drinking water, chlorate, organic substances (Total Organic Carbon), 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