

平成23年度 東京都水道水質外部精度管理調査結果について

—陰イオン及びハロ酢酸—

小杉 有希^a, 栃本 博^a, 五十嵐 剛^a, 小西 浩之^a, 岡本 寛^a
富士栄 聡子^a, 鈴木 俊也^a, 保坂 三継^a, 小縣 昭夫^b, 中江 大^b

東京都では、「東京都水道水質管理計画」に基づき、東京都健康安全研究センターが中心となり、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。平成23年度は、陰イオン（硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素、フッ素及びその化合物、塩化物イオン）及びハロ酢酸（クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸）について外部精度管理を実施した。陰イオンでは参加45機関のうち、6機関が判定基準外となった。判定基準外となった原因は、分離カラムの劣化、不適切な検量線、不適切なピークの積分操作であった。またその改善策は、分離カラムの交換、適切な濃度範囲の検量線の使用、ピークの積分操作の改善、機材の消耗品管理記録簿の作成、標準液とサンプルについて解析の方法の統一、溶離液の変更であった。ハロ酢酸では参加44機関のうち、4機関が判定基準外となった。判定基準外となった原因は、不適切な検量線、検出感度が悪い状態での分析、検量線作成と試料分析を異なる日に実施していたこと、標準作業書の不備及びその不徹底であった。またその改善策は、ハロ酢酸の成分ごとに濃度範囲を設定した検量線の使用、分離カラムの変更、検量線作成と試料分析の同日実施、標準作業書及び社内検査の内容の見直しであった。

キーワード：外部精度管理、水道水、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素、フッ素及びその化合物、塩化物イオン、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸

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23年度は、陰イオン（硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素、フッ素及びその化合物、塩化物イオン）及びハロ酢酸（クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸）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。

調査方法

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43機関の合計48機関。

2. 実施項目

陰イオン（硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素、フッ素及びそ

の化合物、塩化物イオン）及びハロ酢酸（クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸）について実施した。

3. 実施日程

以下の日程で実施した。

試料配付：平成23年10月3日（参加機関到着日）

報告書等の提出期限：平成23年10月24日必着

講評会：平成24年3月16日

4. 配付試料の調製

配付試料の調製は関東化学株式会社が行った。平成23年9月29日及び30日に以下のように調製した。

1) 陰イオン

水道水に塩化ナトリウム（特級）、硝酸カリウム（特級）、フッ化物イオン標準液（化学分析用）を添加し、100 mLのポリエチレン瓶に分注した。添加物の最終目標濃度は、硝酸態窒素3 mg/L、フッ化物イオン0.16 mg/L、及び塩化物イオン40 mg/Lとした。

2) ハロ酢酸

超純水にクロロ酢酸（特級）、ジクロロ酢酸（特級）、トリクロロ酢酸（特級）を添加して調製し、500 mLのガラス瓶に分注した。添加物の最終目標濃度は、クロロ酢酸10 µg/L、ジクロロ酢酸20 µg/L、及びトリクロロ酢酸30 µg/L

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部環境衛生研究科
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

とした。

5. 配付試料の均一性及び濃度の経時変化

以下の検討における分析は、6.3)と同様に行った。

1) 配付試料の均一性

作成した陰イオン及びハロ酢酸の試料からランダムに10本抜き取り、1本ごとに2回ずつ測定した。各2回の測定値の平均値を算出した後、この標準偏差 S_s を算出した。 S_s と検査機関間標準偏差 σ_R の0.3倍を比較し、

$$S_s \leq 0.3\sigma_R$$

を満たせば配付試料の濃度が均一であると判断した²⁾。

2) 配付試料濃度の経時変化

冷蔵保存している陰イオン及びハロ酢酸の残りの配付試料を、試料配付日(0日目)から14日後までに4回、1本ずつ抜き取り、1本ごとに5回ずつ測定した。経時変化の有無を判断するために、試料配付日の濃度を対照とするDunnettの検定を行った。

6. 実施方法

1) 試料の配付

試料は各検査機関に冷蔵便、検査機関到着10月3日指定で郵送した。

2) 分析開始日

分析開始日は10月3日とした。

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³⁾(以下、公定法と略す)に従い、陰イオンは公定法の別表第13に定めるイオンクロマトグラフ法、別表第21に定める滴定法(塩化物イオンのみ)、ハロ酢酸は公定法別表第17に定める溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析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、本分析に係る作業記録、分析結果の計算過程を記載したメモの提出を求めた。

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外部精度管理⁴⁾に準じて行った。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⁵⁾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⁶⁻⁹⁾及び検査機関間中央値に対する各検査機関内平均値の割合(単位は%, 以下誤差率と略す)の計算を行った。各項目の検査機関内の平均値及び変動係数が、以下の

判定基準①から③のいずれかに当てはまる場合は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 $|z| \geq 3$ 、かつ誤差率が陰イオンは $\pm 10\%$ 、ハロ酢酸は $\pm 20\%$ を超えること($|z|$ は z スコアの絶対値)。

②検査機関内変動係数が陰イオンは 10% 、ハロ酢酸は 20% を超えること。

③添加していない化合物を基準値の1/10以上検出した場合

結果及び考察

1. 配付試料の結果

1) 配付試料の均一性

5.1)によって得られた標準偏差 S_s 、検査機関間標準偏差 σ_R 、及び σ_R の0.3倍($0.3\sigma_R$)の値を表1に示す。 $0.3\sigma_R$ と S_s を比較したところ、両項目とも S_s の方が小さいため、配付試料間のばらつきは無いと判断した。

2) 配付試料濃度の経時変化

5.2)によって測定された経時変化を図1に示す。その結果、両項目とも有意差が認められなかった($p < 0.05$)ため、経時変化は無いと判断した。

2. 精度管理結果

1) 陰イオン

(1) 解析結果

参加機関数は48機関中、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素、フッ素及びその化合物が44機関、塩化物イオンが45機関で、これらの機関の測定値について統計処理を行った。解析結果の概要を表2に、各検査機関の z スコア、誤差率及び変動係数を表3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3に示す。

各機関からの硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の報告濃度範囲は $2.96 \sim 3.80$ mg/Lで、Grubbsの棄却検定で1機関が棄却され、棄却検定後の濃度範囲は $2.96 \sim 3.59$ mg/Lであった。中央値は 3.27 mg/L、中央値 $\pm 10\%$ の濃度範囲は $2.94 \sim 3.59$ mg/L、 z スコア ± 3 の濃度範囲は $3.01 \sim 3.52$ mg/Lで、中央値 $\pm 10\%$ の濃度範囲の方が z スコア ± 3 の濃度範囲より広がった。各機関の z スコアの範囲は $-3.59 \sim 6.24$ 、誤差率の範囲は $-9.4 \sim 16.3\%$ であった。機関内変動係数は最大 3.1% で、厚生労働省の求める精度 10% の範囲内であった。また、棄却した機関を除いた検査機関間の変動係数は 3.8% であった。

フッ素及びその化合物の報告濃度範囲は $0.095 \sim 0.181$ mg/Lで、棄却された検査機関はなかった。中央値は 0.139 mg/L、中央値 $\pm 10\%$ の濃度範囲は $0.125 \sim 0.153$ mg/L、 z スコア ± 3 の濃度範囲は $0.106 \sim 0.171$ mg/Lで、 z スコア ± 3 の濃度範囲の方が中央値 $\pm 10\%$ の濃度範囲より広がった。各機関の z スコアの範囲は $-4.08 \sim 3.87$ 、誤差率の範囲は $-31.9 \sim 30.2\%$ であった。機関内変動係数は最大 7.9% で、厚生労働省の求める精度 10% の範囲内であった。

表1. 配付試料の均一性

	硝酸態窒素 及び 亜硝酸態窒素 (mg/L)	フッ素及び その化合物 (mg/L)	塩化物 イオン (mg/L)	クロロ 酢酸 (μ g/L)	ジクロロ 酢酸 (μ g/L)	トリクロロ 酢酸 (μ g/L)
σ R	0.12	0.017	1.08	0.94	1.30	2.50
0.3 \times σ R	0.04	0.005	0.32	0.28	0.39	0.75
Ss	0.01	0.001	0.09	0.23	0.10	0.40

Ss : 2回測定値の平均値 (n=10) の標準偏差, σ R : 検査機関間標準偏差

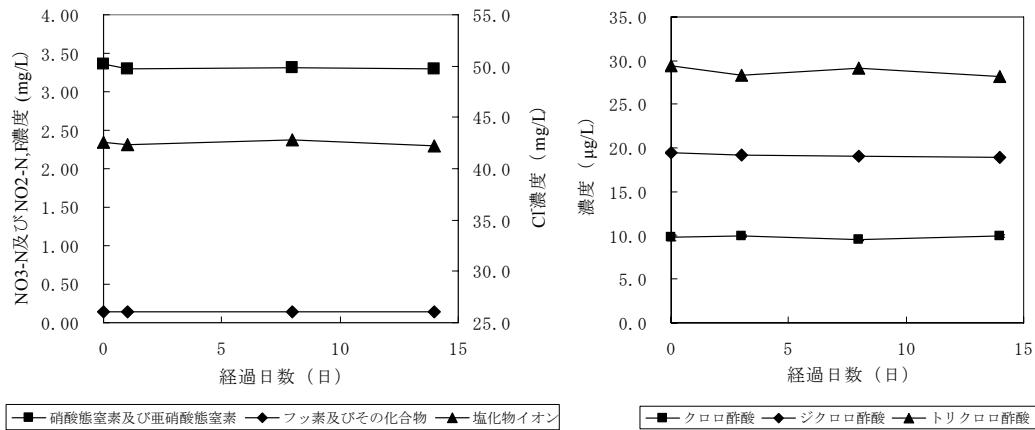


図1. 配付試料濃度の経時変化

表2. 解析結果の概要

項目	硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素	フッ素及びその化合物	塩化物イオン	クロロ酢酸	ジクロロ酢酸	トリクロロ酢酸
検査機関数	44 機関	44 機関	45 機関	44 機関	44 機関	44 機関
棄却検定後の機関数	43 機関	44 機関	45 機関	43 機関	44 機関	44 機関
最大値	3.59 mg/L (3.80 mg/L)*	0.181 mg/L	43.6 mg/L	11.7 μ g/L	22.6 μ g/L	35.7 μ g/L
最小値	2.96 mg/L	0.095 mg/L	38.2 mg/L	6.45 μ g/L (0.00 μ g/L)*	16.1 μ g/L	23.6 μ g/L
機関内変動係数 最大値	3.1 %	7.9 %	3.5 %	10.7 %	7.5 %	11.9 %
平均値	3.26 mg/L	0.139 mg/L	40.8 mg/L	9.63 μ g/L	20.0 μ g/L	30.1 μ g/L
標準偏差	0.12 mg/L	0.017 mg/L	1.1 mg/L	0.94 μ g/L	1.3 μ g/L	2.5 μ g/L
機関間変動係数	3.8 %	11.9 %	2.6 %	9.8 %	6.5 %	8.3 %
中央値	3.27 mg/L	0.139 mg/L	40.8 mg/L	9.74 μ g/L	20.0 μ g/L	30.3 μ g/L
zスコアの±3の範囲	3.01 ~ 3.52 mg/L	0.106 ~ 0.171 mg/L	38.6 ~ 43.0 mg/L	7.86 ~ 11.6 μ g/L	17.5 ~ 22.5 μ g/L	24.5 ~ 36.1 μ g/L
中央値の±10%又は±20%の範囲	2.94 ~ 3.59 mg/L	0.125 ~ 0.153 mg/L	36.7 ~ 44.9 mg/L	7.80 ~ 11.7 μ g/L	16.0 ~ 24.0 μ g/L	24.2 ~ 36.3 μ g/L
zスコアの範囲	-3.59 ~ 6.24	-4.08 ~ 3.87	-3.61 ~ 3.80	-15.5 ~ 3.15	-4.65 ~ 3.06	-3.47 ~ 2.81
誤差率の範囲	-9.4 ~ 16.3 %	-31.9 ~ 30.2 %	-6.4 ~ 6.8 %	-100.0 ~ 20.3 %	-19.6 ~ 12.9 %	-22.0 ~ 17.9 %
判定基準外の機関数①	1 機関	5 機関	0 機関	4 機関	0 機関	1 機関
判定基準外の機関数②	0 機関	0 機関	0 機関	0 機関	0 機関	0 機関
水質基準値	10 mg/L	0.8 mg/L	200 mg/L	20 μ g/L	40 μ g/L	200 μ g/L

* : 棄却検定前

誤差率 : 検査機関間中央値に対する各検査機関内平均値の割合

判定基準① : 検査機関内平均値が $|z| \geq 3$, かつ誤差率が陰イオンは±10%, ハロ酢酸は±20%を超えること ($|z|$ はzスコアの絶対値).

判定基準② : 検査機関内変動係数が陰イオンは10%, ハロ酢酸は20%を超えること.

表3. 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（陰イオン）

検査機関 番号	硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素			フッ素及びその化合物			塩化物イオン		
	zスコア	誤差率(%)	変動係数	zスコア	誤差率(%)	変動係数	zスコア	誤差率(%)	変動係数
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0.61	1.6	0.3	1.12	8.7	3.9	-1.07	-1.9	0.3
3	-0.40	-1.0	0.2	0.16	1.2	0.4	0.00	0.0	0.2
4	-0.16	-0.4	0.5	-1.01	-7.9	0.3	-1.90	-3.4	1.4
5	2.06	5.4	0.6	0.08	0.6	0.4	3.47	6.2	0.5
6	-0.05	-0.1	0.3	0.05	0.4	0.6	0.17	0.3	0.2
7	0.33	0.9	0.2	-0.60	-4.7	0.3	0.55	1.0	0.2
8	0.00	0.0	0.1	1.58	12.3	1.3	0.00	0.0	0.2
9	-1.36	-3.5	1.3	-0.05	-0.4	0.9	-0.30	-0.5	0.3
10	-1.15	-3.0	0.2	-0.25	-1.9	1.7	-0.08	-0.1	0.1
11	1.55	4.0	0.6	1.38	10.7	1.3	0.72	1.3	0.5
12	0.05	0.1	0.6	-1.80	-14.1	0.4	0.41	0.7	0.0
13	-2.79	-7.3	1.1	-3.37	-26.3	1.6	-0.52	-0.9	0.2
14	1.36	3.5	0.2	0.14	1.1	0.3	1.54	2.7	0.1
15	-3.59	-9.4	2.2	-1.01	-7.9	2.0	0.91	1.6	2.3
16	-2.98	-7.8	2.7	-0.69	-5.4	5.2	-0.83	-1.5	2.9
17	0.23	0.6	2.8	3.06	23.9	2.1	-0.55	-1.0	2.6
18	-1.24	-3.2	0.3	1.89	14.8	1.6	-2.62	-4.7	0.2
19	0.87	2.3	0.1	0.99	7.7	0.4	-0.41	-0.7	0.0
20	3.80	9.9	1.9	0.27	2.1	0.8	1.21	2.2	1.1
21	0.45	1.2	0.6	1.23	9.6	0.9	-0.69	-1.2	0.9
22	-3.21	-8.4	0.2	0.66	5.1	1.3	0.36	0.6	0.2
23	6.24	16.3	0.5	-0.64	-5.0	0.6	0.69	1.2	0.2
24	0.68	1.8	0.2	0.23	1.8	0.6	0.61	1.1	0.1
25	-0.47	-1.2	0.4	0.40	3.1	0.5	1.54	2.7	0.6
26	-0.99	-2.6	0.4	0.19	1.5	1.3	-0.47	-0.8	0.1
27	-0.70	-1.8	0.4	-0.73	-5.7	2.8	-2.37	-4.2	0.6
28	0.05	0.1	0.6	-1.60	-12.5	2.1	0.72	1.3	0.6
29	-0.14	-0.4	1.3	-0.30	-2.4	1.4	0.94	1.7	0.9
30	0.26	0.7	0.7	-0.27	-2.1	0.3	-0.63	-1.1	0.7
31	2.53	6.6	0.9	-3.39	-26.5	7.9	2.53	4.5	1.0
32	0.19	0.5	0.2	-0.05	-0.4	1.4	0.52	0.9	0.3
33	0.96	2.5	0.2	1.25	9.7	0.3	3.80	6.8	1.0
34	-0.28	-0.7	0.3	-0.32	-2.5	1.0	-0.52	-0.9	0.1
35	-0.12	-0.3	0.1	-0.47	-3.7	0.7	-1.16	-2.1	0.2
36	0.47	1.2	0.8	0.45	3.5	1.3	1.05	1.9	1.6
37	1.15	3.0	0.3	-0.43	-3.4	1.4	0.36	0.6	0.7
38	-0.21	-0.6	0.2	-0.21	-1.7	1.2	0.00	0.0	0.3
39	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-2.16	-5.6	0.5	-0.45	-3.5	4.0	-0.03	0.0	0.6
41	-1.03	-2.7	0.0	2.32	18.1	0.3	-3.44	-6.1	0.0
42	0.28	0.7	0.7	0.25	1.9	0.4	-0.41	-0.7	0.3
43	-0.23	-0.6	0.1	3.87	30.2	1.8	1.10	2.0	0.2
44	-0.91	-2.4	0.7	2.47	19.3	0.9	-3.61	-6.4	0.3
45	0.66	1.7	3.1	-4.08	-31.9	4.4	-1.46	-2.6	3.5
46	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47	0.38	1.0	0.2	-0.66	-5.1	0.4	-1.38	-2.5	1.3
48	-	-	-	-	-	-	0.41	0.7	0.0

—：不参加

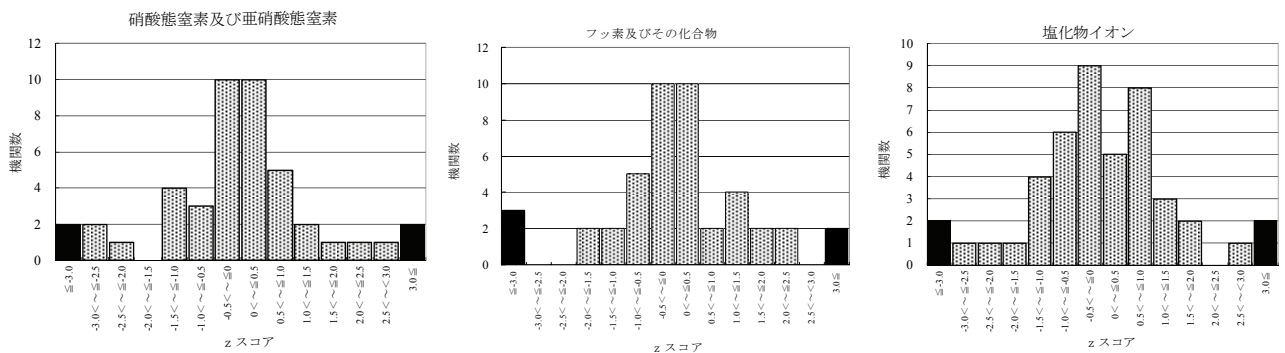


図2. zスコアのヒストグラム（陰イオン）

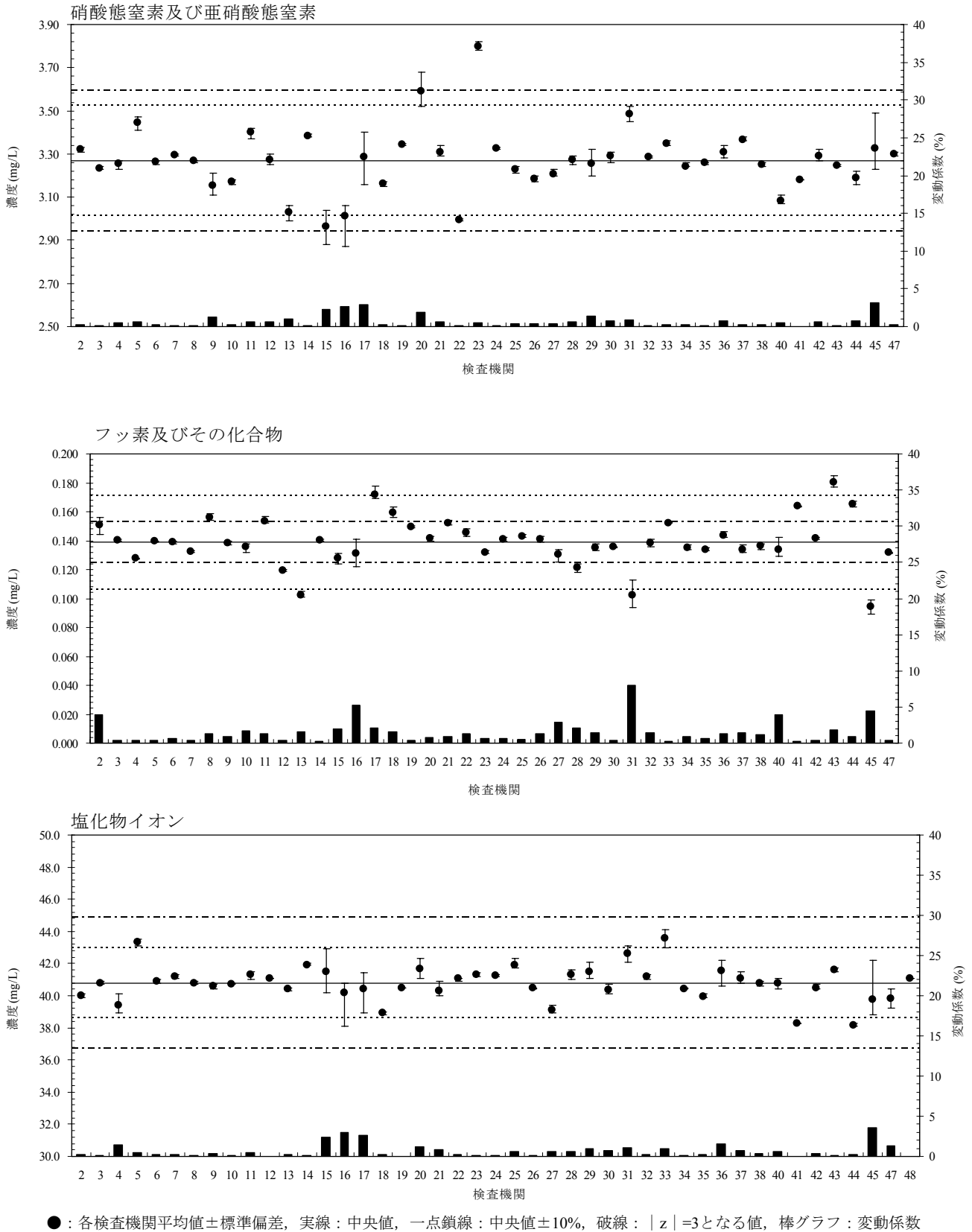


図3. 参加機関の測定値及び変動係数 (陰イオン)

働省の求める精度10%の範囲内であった。検査機関間の変動係数は11.9%であった。

塩化物イオンの報告濃度範囲は38.2~43.6 mg/Lで、棄却された検査機関はなかった。中央値は40.8 mg/L, 中央値

±10%の濃度範囲は36.7~44.9 mg/L, zスコア±3の濃度範囲は38.6~43.0 mg/Lで、中央値±10%の濃度範囲の方がzスコア±3の濃度範囲より広がった。各機関のzスコアの範囲は-3.61~3.80, 誤差率の範囲は-6.4~6.8%であった。

機関内変動係数は最大3.5%で、厚生労働省の求める精度10%の範囲内であった。検査機関間の変動係数は2.6%であった。なお、参加した45機関のうち43機関がイオンクロマトグラフ法、2機関（No.40及び48）が滴定法により分析を行った。

(2) 判定基準外の検査機関

判定基準外の機関は6機関で、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素が1機関（No.23）、フッ素及びその化合物が5機関（No.13, 17, 31, 43, 45）であった。いずれの機関も、zスコア及び誤差率が判定基準外であった。

これらの検査機関に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

ア 硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素

機関No.23から提出された原因は、カラムの劣化によりピークの分離が不十分で、塩化物イオンピークのテーリング部分に存在していた亜硝酸イオンピークを垂直分割して定量したため、亜硝酸イオンの濃度を高めに見積もったことであった。また改善策としては、塩化物イオンと亜硝酸イオンの分離をよくするために分離カラムを交換することであり、この改善策は妥当と考えられた。さらに、亜硝酸イオンのピークを正しく積分しなかったこと、試料を希釈して測定したため痕跡程度しか存在しない亜硝酸イオンを過大に定量したことの2点を本質的な問題点として挙げ、その改善を当センターから助言した。

イ フッ素及びその化合物

機関No.13の原因は、範囲の広い検量線（2.5～20 mg/L）の使用及び手動積分の不備（ピークとテーリングの混同）であり、検査機関から提出された改善策は範囲の狭い検量線（0.05～0.5 mg/L）の使用、ピークの始点と終点を良く見極めて積分することであった。この改善策は妥当であった。

機関No.17の原因は、ガードカラム及び分離カラムの劣化による分離性能の悪化、クロマトグラムのピークの積分を手動で行ったことであり、提出された改善策は、機材の消耗品管理記録簿を作成し部品を交換すること、ベースラインに合わせて積分することであった。この改善策は妥当であった。

機関No.31の原因は、標準液とサンプルの解析方法に統一性がなかったことであり、提出された改善策は標準液とサンプルについて解析の方法を統一することであった。当センターからは、検量線の低濃度領域における分析値が設定値と比較して10%以上低い数値であったことから、正確な定量ができる検量線の濃度範囲の設定について再検討が必要であることを指摘した。

機関No.43の原因は、検量線の濃度範囲が広いこと（0.05～5 mg/L）であり、提出された改善策は、一斉分析の際に標準液を細かい濃度間隔で作製しておき、項目ごとに適正な濃度範囲を選択して検量線を作製できるようにすることであった。この改善策は妥当であった。

機関No.45の原因は、ウォーターディップ付近にピークが出現するためピーク面積を少なく積分してしまったことであり、提出された改善策は、溶離液を炭酸系から水酸化物系に変更することであった。さらに精度を向上させるため、より分離の良いカラムに変更することも検討していた。この改善策は妥当であった。

フッ素イオンは溶出時間が早く、ウォーターディップや有機酸等の影響を受けやすい。そのため低濃度では自動で適切に積分できない場合があるので、必ず目視によりフッ素イオンのピークの積分状況を確認する必要がある。手動で積分する場合には、各機関で使用しているカラムの特性を十分検討し、測定者の主観によらない適切なルール作りをする必要がある。なお、確認する際はピーク形状が確認できる程度までクロマトグラムを拡大しなくてはならない。

また、検量線を作成したとき、基準値の10分の1付近における値が標準液の設定値どおりに定量できるかどうか確認する必要がある。

2) ハロ酢酸

(1) 解析結果

参加機関数は48機関中44機関であり、これらの機関の測定値について統計処理を行った。解析結果の概要を表2に、各検査機関のzスコア、誤差率及び変動係数を表4に、zスコアのヒストグラムを図4に、各検査機関の結果を図5に示す。

クロロ酢酸の報告濃度範囲は0.00～11.7 µg/Lで、Grubbsの棄却検定で1機関が棄却され、棄却検定後の濃度範囲は6.45～11.7 µg/Lであった。中央値は9.74 µg/Lで、中央値±20%の濃度範囲は7.80～11.7 µg/L、zスコア±3の濃度範囲は7.86～11.6 µg/Lで、中央値±20%の範囲の方がzスコア±3の濃度範囲よりわずかに広がった。各機関のzスコアの範囲は-15.5～3.15、誤差率の範囲は-100.0～20.3%で、判定基準外の機関は4機関であった。機関内変動係数は全ての機関において10.7%以下で、厚生労働省の求める精度20%の範囲内であった。また、検査機関間の変動係数は9.8%であった。

ジクロロ酢酸の報告濃度範囲は16.1～22.6 µg/Lであった。中央値は20.0 µg/Lで、中央値±20%の濃度範囲は16.0～24.0 µg/L、zスコア±3の濃度範囲は17.5～22.5 µg/Lで、中央値±20%の範囲の方がzスコア±3の濃度範囲より広がった。各機関のzスコアの範囲は-4.65～3.06、誤差率の範囲は-19.6～12.9%であった。機関内変動係数は全ての機関において7.5%以下で、厚生労働省の求める精度20%の範囲内であった。また、検査機関間の変動係数は6.5%であった。

トリクロロ酢酸の報告濃度範囲は23.6～35.7 µg/Lであった。中央値は30.3 µg/Lで、中央値±20%の濃度範囲は24.2～36.3 µg/L、zスコア±3の濃度範囲は24.5～36.1 µg/Lで、中央値±20%の範囲の方がzスコア±3の濃度範囲よりわずかに広がった。各機関のzスコアの範囲は-3.47～2.81、誤差率の範囲は-22.0～17.9%で、判定基準外の機関は1機

表4. 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 (ハロ酢酸)

検査機関 番号	クロロ酢酸			ジクロロ酢酸			トリクロロ酢酸		
	zスコア	誤差率(%)	変動係数	zスコア	誤差率(%)	変動係数	zスコア	誤差率	変動係数(%)
1	-1.30	-8.4	2.4	-0.60	-2.5	1.4	-0.29	-1.8	2.2
2	0.62	4.0	2.7	0.27	1.1	2.6	0.55	3.5	2.1
3	-0.75	-4.8	0.9	-0.63	-2.6	0.8	0.08	0.5	0.9
4	0.09	0.6	1.6	0.84	3.5	0.8	0.63	4.0	1.5
5	1.68	10.8	3.4	0.53	2.2	3.2	0.40	2.5	3.0
6	0.43	2.8	0.9	0.53	2.2	0.3	0.50	3.2	0.4
7	-0.24	-1.6	0.5	-1.08	-4.5	0.8	-0.67	-4.3	0.9
8	-1.73	-11.1	1.7	-2.97	-12.5	1.3	-2.09	-13.3	1.5
9	0.00	0.0	2.0	0.46	1.9	1.2	0.66	4.2	1.6
10	0.66	4.3	0.9	0.41	1.7	0.8	0.73	4.7	1.7
11	-0.73	-4.7	3.2	-0.82	-3.4	2.6	-0.24	-1.6	1.4
12	0.48	3.1	2.6	-0.84	-3.5	2.7	-1.18	-7.5	3.1
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	-0.68	-4.4	0.5	-0.32	-1.3	0.6	0.02	0.1	0.5
15	3.15	20.3	4.9	2.92	12.3	1.0	2.81	17.9	4.4
16	0.56	3.6	1.9	0.01	0.0	3.8	0.32	2.0	5.1
17	-0.25	-1.6	3.5	-0.72	-3.0	2.3	-1.06	-6.7	3.9
18	-0.59	-3.8	1.1	-0.01	0.0	1.0	0.32	2.0	1.2
19	-1.05	-6.8	0.5	-0.20	-0.8	1.3	-0.51	-3.3	0.7
20	-1.95	-12.6	3.5	-2.31	-9.7	3.5	-1.27	-8.1	2.8
21	1.33	8.6	2.3	2.64	11.1	2.5	1.15	7.3	3.0
22	1.08	7.0	5.4	0.18	0.7	3.8	-0.32	-2.0	4.0
23	1.59	10.2	1.1	0.86	3.6	0.4	-0.37	-2.3	0.4
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-0.46	-3.0	2.8	-0.84	-3.5	0.6	-2.08	-13.2	0.9
26	-0.24	-1.5	4.3	0.89	3.7	2.8	1.38	8.7	2.8
27	1.33	8.6	2.4	1.86	7.8	2.1	1.71	10.9	2.8
28	-2.98	-19.2	10.7	-0.56	-2.3	7.5	-2.07	-13.2	11.9
29	-1.43	-9.2	1.3	-0.72	-3.0	1.2	-0.44	-2.8	1.1
30	0.05	0.3	2.1	-0.08	-0.3	1.1	-0.09	-0.6	2.6
31	-1.60	-10.3	1.7	-0.32	-1.3	1.7	-0.86	-5.4	2.3
32	-3.64	-23.4	9.4	-4.65	-19.6	2.1	-3.47	-22.0	2.2
33	0.40	2.6	0.1	0.37	1.5	0.4	2.29	14.6	0.2
34	-0.54	-3.5	1.4	-2.50	-10.5	1.1	-1.67	-10.6	1.0
35	1.14	7.3	4.8	3.06	12.9	4.1	2.30	14.6	5.0
36	-5.25	-33.8	5.6	2.62	11.0	1.8	0.43	2.7	3.0
37	0.47	3.1	0.9	0.01	0.0	1.5	0.06	0.4	1.3
38	0.55	3.6	1.6	0.56	2.3	0.9	0.18	1.2	0.4
39	0.83	5.4	2.7	1.10	4.6	1.2	-0.33	-2.1	1.9
40	-0.58	-3.7	0.4	-0.39	-1.6	1.6	-0.02	-0.1	2.1
41	-15.52	-100.0	-	-2.17	-9.1	4.3	-2.69	-17.1	3.1
42	-0.45	-2.9	3.4	-1.74	-7.3	1.6	-1.10	-7.0	1.7
43	-0.48	-3.1	7.1	-0.04	-0.1	5.4	1.00	6.4	3.5
44	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	0.28	1.8	6.0	0.27	1.1	6.6	-0.25	-1.6	6.7
46	0.85	5.5	1.3	1.03	4.3	1.1	0.64	4.1	1.5
47	1.78	11.5	3.0	2.07	8.7	2.4	1.43	9.1	1.8
48	-	-	-	-	-	-	-	-	-

— : 不参加

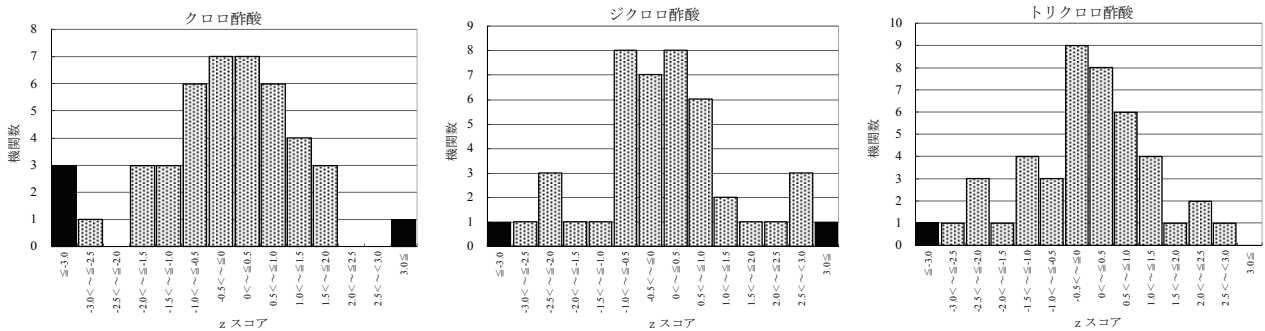
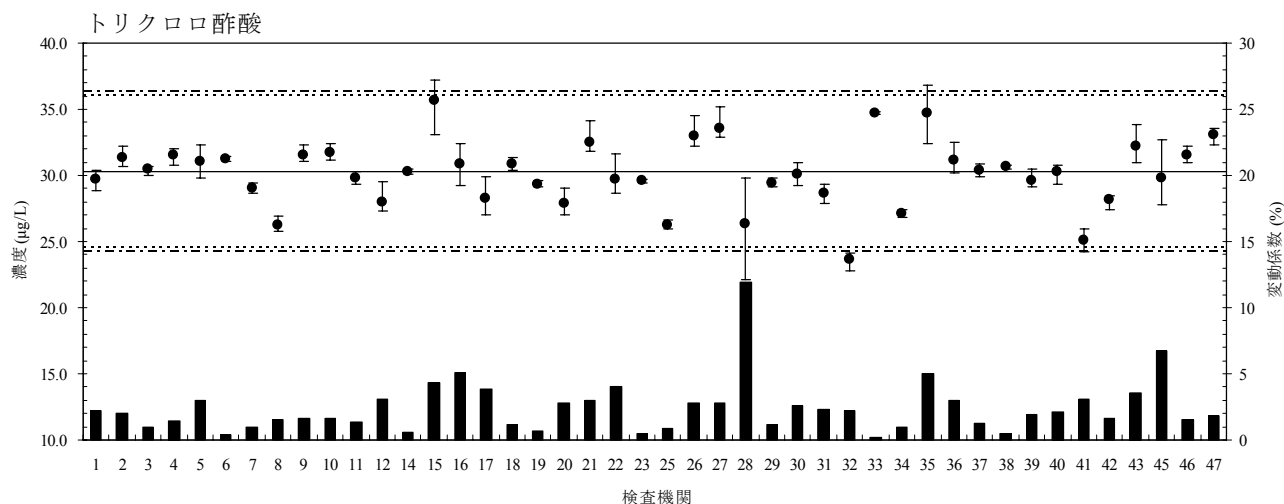
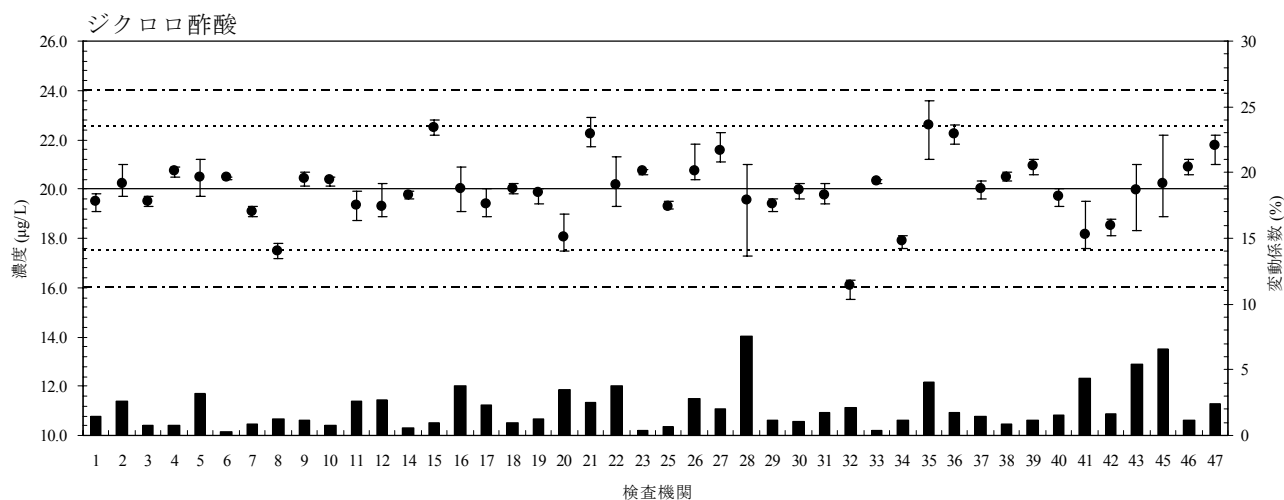
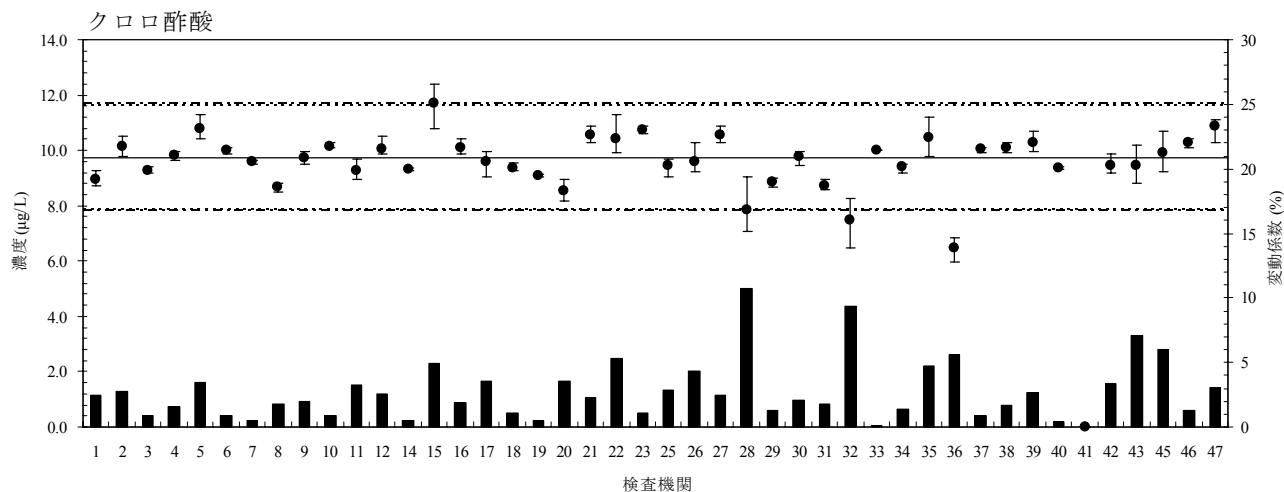


図4. zスコアのヒストグラム (ハロ酢酸)



●：各検査機関平均値±標準偏差，実線：中央値，一点鎖線：中央値±20%，破線： $|z|=3$ となる値，棒グラフ：変動係数

図5. 参加機関の測定値及び変動係数（ハロ酢酸）

関であった。機関内変動係数は全ての機関において11.9%以下で、厚生労働省の求める精度20%の範囲内であった。また、検査機関間の変動係数は8.3%であった。

(2) 判定基準外の検査機関

判定基準外の機関は4機関で、クロロ酢酸だけが3機関(No.15, 36, 41)、クロロ酢酸とトリクロロ酢酸とも判定基準外だったのが1機関(No.32)であった。いずれの機関も、

zスコア及び誤差率が判定基準外であった。

(3) 原因究明及び改善報告書の内容

判定基準外の4機関から当初に提出された原因究明及び改善報告書はいずれも不十分なものであった。4機関とも提出資料そのものが不十分で、2機関は原因究明ができていなかったため、当センターから助言を行うと共に、原因究明及び改善報告書の再提出を求めた。判定基準外であった検査機関に共通しているのは、①3種類のハロ酢酸の基準値が大きく異なるため、検量線は個別に濃度範囲を設定すべきところ、同じ濃度範囲の検量線を使用していること、②検査員が分析の基本事項を把握していないこと、であった。検査員の教育訓練、水質検査部門による結果等のクロスチェック、信頼性確保部門による精度管理状況の把握が急務である。

判定基準外となった機関から提出されたその他の原因及び原因に対する改善報告書の内容を以下に示す。

機関No.36は近接ピークの影響でベースラインの設定が不正確であったこと、検出感度が悪いことであった。分離カラムの膜厚を厚くすることで溶出時間を遅くし、検出感度を上げることにより改善された。

クロロ酢酸とトリクロロ酢酸が判定外であった機関No.32は異なる日に検量線作成と試験溶液測定をしたため、測定日を同じにすることにより改善された。

クロロ酢酸が全く検出されなかった機関No.41は、標準作業書を遵守していなかった。また、検査作業の工程表に測定イオンm/z108しか記載されておらず、測定イオンと確認イオンの両方でクロロ酢酸を同定していなかったためにクロロ酢酸とブロモ酢酸とを同定し間違えた。改善策として、標準作業書及び社内検査の内容を見直すことなどが報告された。

ま と め

平成23年度は陰イオン及びハロ酢酸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) 陰イオンでは参加45機関のうち、6機関が判定基準外の検査機関となった。検査機関内変動係数は、最も大きい値を示したフッ素及びその化合物でも最大7.9%と良好であった。検査機関間変動係数は棄却された検査機関を除き硝酸態窒素3.8%、フッ素及びその化合物11.9%、塩化物イ

オン2.6%であった。

2) 陰イオンが判定基準外となった各検査機関の原因は、カラムの劣化、検量線の不備、ピークの積分操作の不備であった。またその改善策は、分離カラムの交換、適切な濃度範囲の検量線の使用、ピークの積分操作の改善、機材の消耗品管理記録簿の作成、標準液とサンプルについて解析の方法の統一、溶離液の変更であった。

3) ハロ酢酸では参加44機関のうち、4機関が判定基準外の検査機関となった。検査機関内変動係数は、最も大きい値を示したトリクロロ酢酸でも最大11.9%と良好であった。検査機関間変動係数は棄却された検査機関を除きクロロ酢酸で9.8%、ジクロロ酢酸で6.5%、トリクロロ酢酸で8.3%であった。

4) ハロ酢酸が判定基準外となった原因は、検量線の不備、検出感度が悪い状態での分析、検量線試料と分析試料で異なる日に測定していたこと、標準作業書の不備及びその不徹底であった。またその改善策は、ハロ酢酸の成分ごとに濃度範囲を設定した検量線の使用、分離カラムの変更、検量線作成と試料分析の同日実施、標準作業書及び社内検査の内容の見直しであった。

文 献

- 1) 東京都水道水質管理計画, 平成22年3月23日改正.
- 2) ISO/IECガイド43-1 (JISQ00430-1) 付属書A「技能試験プログラムにおける安定性試験・均質性試験手順書」
- 3) 厚生労働省告示第261号, 平成15年7月22日.
- 4) 厚生労働省健康局水道水質管理室: 平成22年度水道水質検査の精度管理に関する調査結果
http://www.nihs.go.jp/dec/water_h24/_src/sc200/H22report.pdf (2012年7月19日現在, なお, 本URLは変更または抹消の可能性がある).
- 5) 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, 日本規格協会, 東京.
- 6) 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, 日本規格協会, 東京.
- 7) 藤井賢三: 環境と測定技術, 27(2), 51-56, 2000.
- 8) 藤井賢三: 環境と測定技術, 27(3), 42-44, 2000.
- 9) 藤井賢三: 環境と測定技術, 27(5), 56-60, 2000.

External Quality Control Program on Drinking Water Analysis in 2011: Anions and Haloacetic Acids

Yuki KOSUGI^a, Hiroshi TOCHIMOTO^a, Tsuyoshi IGARASHI^a, Hiroyuki KONISHI^a, Yutaka OKAMOTO^a, Satoko FUJIE^a, Toshinari SUZUKI^a, Mitsugu HOSAKA^a, Akio OGATA^a, and Dai NAKAE^a

Since 2003, the Tokyo Metropolitan Government has conducted an external quality control program for laboratories that examine drinking water in order to evaluate and improve their analytical performances.

In 2011, we selected anions (nitrate and nitrite, fluoride, and chloride ions) and haloacetic acids (chloroacetic acid, dichloroacetic acid, and trichloroacetic acid) as target items. Forty-eight laboratories participated in this program.

We found that 6 laboratories had poor accuracy in anion analysis because their absolute values of z-scores were >3 and the error rates to the median were $>10\%$. The causes of poor analysis were deterioration of the separation columns, use of inappropriate calibration curves, and unsuitable integration of peak areas. The improvements proposed were changing the separation columns, using calibration curves of an appropriate range, alteration of the integration of peak areas, establishing an expendable supplies management book for the instruments, simultaneous analysis of standard solutions and samples, and changing the eluate.

Four laboratories were revealed to have poor accuracy in haloacetic acid analysis because their absolute values of z-scores were >3 and the error rates to the median were $>20\%$. The causes of their poor analysis were use of inappropriate calibration curves, analysis with poor detection sensitivity, measurement of standard and sample solutions on different days, and use of inadequate standard operating procedure. The improvements proposed were using calibration curves that set a separate density range, changing the separation column, measuring standard and sample solutions on the same day, and reviewing the standard operation procedures and laboratory inspections.

Keywords: external quality control program, drinking water, nitrate and nitrite, fluoride, chloride ion, chloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid

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