

## 東京都水道水質外部精度管理調査結果（平成26年度）

### －塩素酸及び有機物（全有機炭素（TOC）の量）－

小杉 有希<sup>a</sup>, 木下 輝昭<sup>a</sup>, 五十嵐 剛<sup>a</sup>, 長谷川 盛一<sup>a</sup>, 小西 浩之<sup>a</sup>, 富士栄 聡子<sup>a</sup>  
鈴木 俊也<sup>a</sup>, 保坂 三継<sup>b</sup>, 栗田 雅行<sup>b</sup>

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。本稿においては、平成26年度に実施した塩素酸及び有機物（全有機炭素（TOC）の量）に関する外部精度管理の概要を報告する。

塩素酸では、参加機関40機関のうち4機関が判定基準外となった。その原因は、塩素酸と硝酸のピークの分離が不十分で適切な積分が出来なかったこと、チューブ類の汚染やサブレッサーの劣化によりベースラインが不安定であったこと、溶離液の濃度が適切でなかったことであった。一方、TOCでは、参加機関38機関のうち判定基準外に該当する機関はなかった。試験方法が告示法に基づいているかどうかを調査した結果、試験開始までの日数、前処理、検量線濃度範囲で数機関が告示法とは異なった条件で試験を行っており、当該機関においては告示法の遵守を含めた標準作業書（SOP）の見直しが必要であった。

**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），告示法

#### はじめに

東京都では、「東京都水道水質管理計画」<sup>1)</sup>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など、分析結果の正確性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。

本稿は、平成26年度に実施した塩素酸及び有機物（全有機炭素（TOC）の量）（以下TOCと略す）に関する外部精度管理の概要を報告する。

#### 実験方法

##### 1. 参加機関

平成26年度の外部精度管理には、東京都内の水道事業者3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37機関の合計40機関が参加した。

##### 2. 実施項目

平成26年度の外部精度管理は、塩素酸及びTOCについて実施した。

##### 3. 実施日程

平成26年度の外部精度管理は、以下の日程で実施した。  
試料配付：平成26年9月29日（参加機関への到着日）  
報告書等の提出期限：平成26年10月20日（必着）  
講評会：平成27年3月11日

##### 4. 配付試料の調製

配付試料の調製は、試薬メーカーに依頼し、平成26年9月24日及び25日に以下のように調製した。

###### 1) 塩素酸

水道水50 Lにエチレンジアミン水溶液（50 mg/mL，関東化学）50 mL，塩素酸標準液（1 mg/mL，関東化学）15 mLを加えて配付試料を調製し、100 mLのポリエチレン瓶に分注した。塩素酸の最終目標濃度は、0.3 mg/Lとした。

###### 2) TOC

水道水100 Lに全有機炭素標準液（1 mg/mL，関東化学）50 mLを加えて配付試料を調製し、500 mLの褐色ガラス瓶に分注した。TOCの最終目標濃度は、0.5 mg/Lとした。

##### 5. 配付試料の均一性及び濃度の経時変化

配付試料のばらつきを把握するため、以下の検討を実施した。なお、各項目の分析は、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（以下告示法と略す）<sup>2)</sup>に従った。

###### 1) 配付試料の均一性

<sup>a</sup> 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

<sup>b</sup> 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

塩素酸及びTOCの配付試料からランダムに10本を抜き取り、1本ごとに2回ずつ測定して平均値を算出し、その標準偏差Ssを算出し、Ssと検査機関間標準偏差 $\sigma_R$ の0.3倍を比較した<sup>3)</sup>。

## 2) 配付試料濃度の経時変化

告示法では、試料を速やかに試験できない場合、冷暗所に保存し、塩素酸は2週間以内に、TOCは72時間以内に試験することとしている<sup>2)</sup>。そこで、冷蔵保存している配付試料について、塩素酸は試料配付日(0日目)、1日目、7日目及び15日目、TOCは0日目、1日目及び3日目に1本ずつ抜き取り、5回ずつ測定し、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してDunnettの検定<sup>4,5)</sup>を行った。

## 6. 実施方法

### 1) 試料の配付

試料は、各検査機関宛に、到着日を9月29日に指定して冷蔵配送した。

### 2) 分析開始日

分析開始日は、9月29日とした。

### 3) 分析方法

塩素酸は、告示法<sup>2)</sup>の別表第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、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

データ解析と評価は、厚生労働省の水質水質検査外部精度管理<sup>6)</sup>を参考に行った。具体的には、各機関の5回の分析値の平均値(検査機関内平均値)を用いてGrubbsの棄却検定<sup>7)</sup>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い、全機関の報告値についてzスコア<sup>8-11)</sup>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(%) (以下誤差率と略す)の計算を行った。

各検査機関の評価はつぎのとおりに行った。各項目の検査機関のzスコア、誤差率及び検査機関内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た。

(判定基準)

①検査機関のzスコアが $|z| \geq 3$ かつ検査機関内平均値と検査機関間中央値の誤差率が、塩素酸は $\pm 10\%$ を、TOCは $\pm 20\%$ をそれぞれ超えること ( $|z|$ はzスコアの絶対値)。

②検査機関内変動係数が塩素酸は10%を、TOCは20%を超えること。

③無添加の化合物が基準値の1/10以上検出されること。

## 結果及び考察

### 1. 配付試料の結果

#### 1) 配付試料の均一性

実施方法5.1)によって得られた標準偏差Ss、検査機関間標準偏差 $\sigma_R$ 及び $\sigma_R$ の0.3倍(0.3 $\sigma_R$ )の値を表1に示す。Ss  $\leq 0.3 \sigma_R$ を満たせば配付試料の濃度が均一であると判断できる<sup>3)</sup>。

Ssと0.3 $\sigma_R$ を比較したところ、全項目でSsの方が低かったため、配付試料は均一であったと判断した。

#### 2) 配付試料濃度の経時変化

実施方法5.2)によって測定された経時変化を図1に示す。試料配付日の濃度を対照とするDunnett検定の結果、全項目で有意差が認められなかった( $p < 0.05$ )ことから、時間経過による濃度の変化は無かったものと判断した。

### 2. 精度管理結果

解析結果の概要を表2に、各検査機関の平均値、機関内変動係数、zスコア及び誤差率を表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。

#### 1) 塩素酸

##### (1) 解析結果

参加機関数は40機関で、各機関の検査機関内平均値を用いて統計処理を行った。zスコア $\pm 3$ の濃度範囲の方が中央値 $\pm 10\%$ の濃度範囲より広がった。また、機関内及び機関間の変動係数は共に10%以内であり、良好な結果であった。

##### (2) 判定基準外の検査機関

Grubbsの棄却検定により棄却された機関はなかった。4機関(No.9, No.17, No.23, No.26)は判定基準①に当てはまったため判定基準外とし、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

検査機関No.9が判定基準外となった原因は、クロマトグラム上の塩素酸ピークと硝酸ピークの分離が不十分で、正確な積分が出来なかったためであった。改善報告書の内容は、溶離液の流量を1.5 mL/minから1.0 mL/minに変更したが、塩素酸ピークと硝酸ピークの分離は改善されなかったとのことであった。溶離液の種類や濃度に問題がなかったことから、分離カラムの再検討が必要である。使用しているカラムが劣化している場合には、各成分の保持時間が早くなり、分離が不十分になる可能性があるため、新しいカラムに交換することや、分離の良いカラムに変更するなどの助言をした。

検査機関No.17が判定基準外となった原因は、クロマトグラムのベースラインの乱れにより、塩素酸のピークとノイズの区別が付かなかったためであった。改善報告書の内

表 1. 配付試料の均一性

	塩素酸	TOC
$\sigma_R$	0.0232	0.0559
$0.3\sigma_R$	0.0069	0.0168
Ss	0.0037	0.0160

Ss : 2回測定値の平均値の標準偏差 (n=10)

$\sigma_R$  : 検査機関間標準偏差

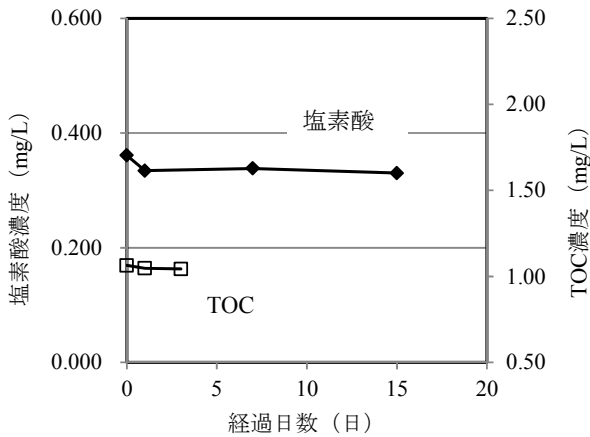


図1. 配付試料濃度の経時変化

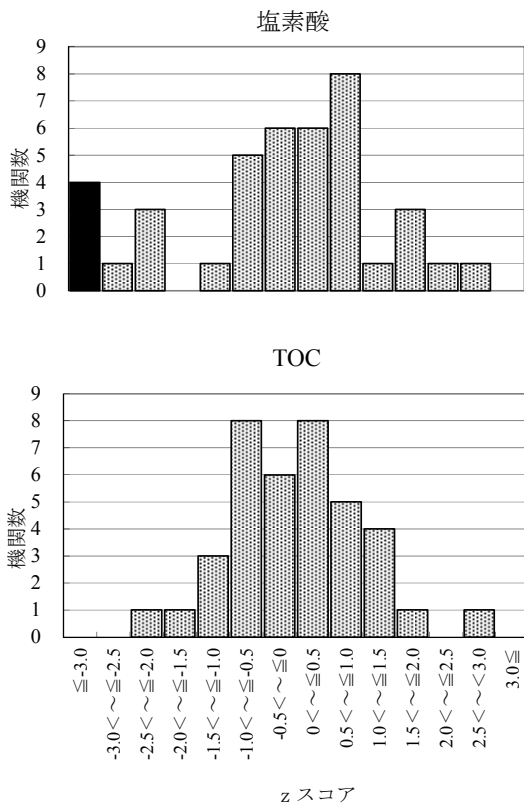


図 2. zスコアのヒストグラム

容は、装置のチューブ類を洗浄し、新しいサプレッサーに交換したところ、ベースラインが安定し、正確にピークの積分が可能となったとのことであった。分析を行う際には、装置状態が良好であることを確認すること、また、定期的なメンテナンスが必要である。

検査機関 No.23 が判定基準外となった原因は、検査機関 No.9 と同様に塩素酸と硝酸のピークの分離が不十分によるものであった。改善報告書の内容は、試料を2倍希釈したところ、ノイズや硝酸のピークの影響が小さくなり、塩素酸のピークとの分離が向上したとのことであった。試料によっては、希釈することにより感度が低くなり、正確な積分が出来なくなる可能性があるため、分離カラムや溶離液の組成、濃度の見直しを助言した。

検査機関 No.26 が判定基準外となった原因は、溶離液の濃度が最適な条件でなかったためであった。改善報告書の内容は、溶離液の濃度を炭酸ナトリウム 0.105 g/L、炭酸水素ナトリウム 0.840 g/L から、それぞれ 0.115 g/L、0.850 g/L に変更したところ、試料の塩素酸の面積値が増大し、正確な値に近づいたとの内容であった。また、溶離液変更後の空試験において塩素酸のピークは検出していなかった。以上のことから、今回の措置により検査精度が改善されたと考えられた。今後は検査実施標準作業書 (SOP) を変更し、最適な分析を行う必要がある。

2) TOC

(1) 解析結果

参加機関数は 38 機関で、各機関の検査機関内平均値を用いて統計処理を行った。中央値±20%の濃度範囲の方が zスコア=±3 の濃度範囲より広がった。また、機関内及び機関間の変動係数は共に 20%以内であり、良好な結果であった。

(2) 判定基準外の検査機関

判定基準外となった機関はなかった。

3. 告示法に基づく検査の実施状況

本精度管理に参加した機関の試験が告示法に基づいているか否かを判断できる事項を水質精度管理報告書の内容から抜き出して、整理した。

1) 塩素酸における試験の実施状況

(1) 試験開始までの日数

告示法では、試料は速やかに試験し、速やかに試験できない場合は、冷暗所に保存し2週間以内に試験することとしている。40 機関中 1 機関が 2 週間を超えて試験を開始していた。

(2) 前処理

告示法では、試料をメンブランフィルターろ過装置でろ過し、初めのろ液 10 mL は捨て、次のろ液を試験溶液とするとしている。40 機関中 5 機関がろ過を実施していなかった。

(3) 標準液の調製

告示法では、塩素酸標準液の調製は使用の都度調製する

表 2. 解析結果の概要

項目	塩素酸	TOC	
検査機関数	40 機関	38 機関	
棄却検定後の機関数	40 機関	38 機関	
検査機関内 平均値	最大値	0.364 mg/L	1.24 mg/L
	最小値	0.260 mg/L	0.947 mg/L
	中央値	0.329 mg/L	1.08 mg/L
	平均値	0.325 mg/L	1.08 mg/L
	標準偏差	0.023 mg/L	0.06 mg/L
	機関間変動係数	7.1 %	5.2 %
	z スコアの±3 の範囲	0.289 ~ 0.370	0.917 ~ 1.25
中央値の±10%(a)又は±20%(b)の範囲	0.296 ~ 0.362 <sup>(a)</sup>	0.866 ~ 1.30 <sup>(b)</sup>	
z スコアの範囲	-5.15 ~ 2.58	-2.46 ~ 2.77	
誤差率の範囲 (%)	-21.0 ~ 10.5	-12.5 ~ 14.1	
検査機関内変動係数 最大値	2.7 %	5.4 %	
判定基準外の機関数① <sup>1)</sup>	4 機関	0 機関	
判定基準外の機関数② <sup>2)</sup>	0 機関	0 機関	
水質基準値	0.6 mg/L	3 mg/L	

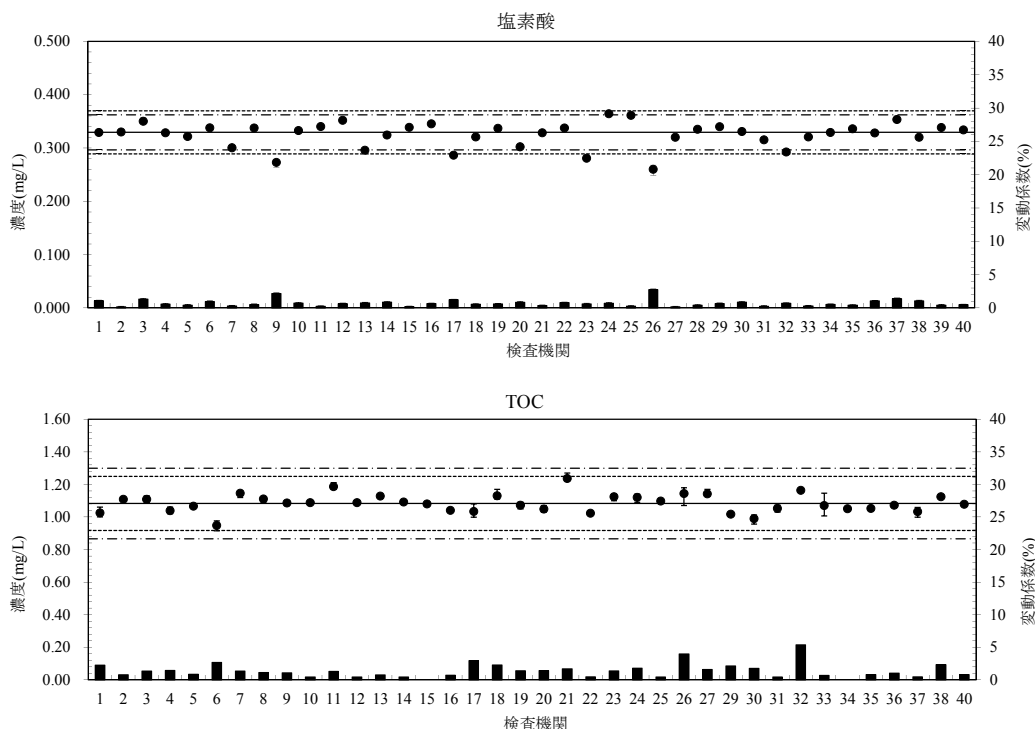
誤差率：検査機関間中央値に対する各検査機関内平均値の割合

- 1)：検査機関内平均値が z スコア及び誤差率で判定基準外であった検査機関数
- 2)：検査機関内変動係数が判定基準外であった検査機関数

表 3. 各検査機関の平均値、変動係数、z スコア及び中央値に対する誤差率

検査機関 番号	塩素酸				TOC			
	平均値 (mg/L)	変動係数 (%)	zスコア	誤差率 (%)	平均値 (mg/L)	変動係数 (%)	zスコア	誤差率 (%)
1	0.329	1.1	-0.04	-0.2	1.02	2.2	-1.07	-5.4
2	0.330	0.1	0.04	0.2	1.11	0.8	0.45	2.3
3	0.350	1.3	1.54	6.3	1.11	1.3	0.45	2.3
4	0.328	0.6	-0.07	-0.3	1.04	1.4	-0.81	-4.2
5	0.321	0.4	-0.59	-2.4	1.07	0.8	-0.31	-1.6
6	0.338	0.9	0.63	2.6	0.95	2.7	-2.46	-12.5
7	0.300	0.3	-2.16	-8.8	1.15	1.3	1.14	5.8
8	0.337	0.5	0.60	2.5	1.11	1.1	0.49	2.5
9	0.273	2.2	-4.18	-17.1	1.09	1.0	0.05	0.3
10	0.333	0.7	0.25	1.0	1.09	0.4	0.09	0.5
11	0.340	0.2	0.80	3.2	1.19	1.3	1.87	9.5
12	0.352	0.6	1.67	6.8	1.09	0.4	0.09	0.5
13	0.296	0.7	-2.49	-10.2	1.13	0.7	0.81	4.2
14	0.324	0.8	-0.39	-1.6	1.09	0.4	0.16	0.8
15	0.339	0.2	0.69	2.8	1.08	0.0	-0.05	-0.3
16	0.345	0.6	1.18	4.8	1.04	0.7	-0.78	-4.0
17	0.286	1.2	-3.19	-13.0	1.03	2.9	-0.89	-4.6
18	0.320	0.5	-0.66	-2.7	1.13	2.3	0.85	4.3
19	0.337	0.6	0.56	2.3	1.07	1.4	-0.20	-1.0
20	0.302	0.8	-2.01	-8.2	1.05	1.4	-0.63	-3.2
21	0.328	0.3	-0.08	-0.3	1.24	1.7	2.77	14.1
22	0.337	0.8	0.59	2.4	1.02	0.4	-1.10	-5.6
23	0.281	0.6	-3.60	-14.7	1.12	1.3	0.74	3.8
24	0.364	0.7	2.58	10.5	1.12	1.8	0.67	3.4
25	0.361	0.2	2.37	9.7	1.10	0.4	0.26	1.3
26	0.260	2.7	-5.15	-21.0	1.14	3.9	1.10	5.6
27	0.320	0.1	-0.71	-2.9	1.14	1.6	1.07	5.4
28	0.335	0.4	0.41	1.7	-	-	-	-
29	0.340	0.6	0.78	3.2	1.02	2.1	-1.20	-6.1
30	0.331	0.8	0.10	0.4	0.99	1.7	-1.71	-8.7
31	0.315	0.2	-1.06	-4.3	1.05	0.4	-0.56	-2.9
32	0.292	0.7	-2.74	-11.2	1.16	5.4	1.47	7.5
33	0.321	0.3	-0.65	-2.6	1.07	0.7	-0.24	-1.2
34	0.329	0.5	-0.04	-0.2	1.05	0.0	-0.60	-3.0
35	0.336	0.4	0.48	2.0	1.05	0.8	-0.56	-2.9
36	0.328	1.0	-0.10	-0.4	1.07	1.0	-0.20	-1.0
37	0.353	1.4	1.79	7.3	1.03	0.4	-0.92	-4.7
38	0.320	1.0	-0.71	-2.9	1.12	2.3	0.74	3.8
39	0.338	0.4	0.68	2.8	-	-	-	-
40	0.334	0.5	0.32	1.3	1.08	0.8	-0.09	-0.5

—：不参加



●：各検査機関内平均値±標準偏差，実線：中央値，一点鎖線：中央値±10%（上図），中央値±20%（下図），破線： $|z|=3$ となる値，棒グラフ：変動係数

図3. 各参加機関の平均値及び変動係数

こととしている。40 機関中 1 機関が測定開始日の前日に標準液を調製していた。また、標準原液は、40 機関中 2 機関が自己調製しており、他の機関は市販の標準原液を使用していた。

#### (4) 検量線の濃度範囲

告示法では、0.06~1.2 mg/L で4段階以上に調製した標準液を用いることとしている。40 機関中 1 機関が 2 mg/L を含んだ標準液を用いていた。また、検量線にゼロを含んでいる機関が 7 機関あった。

#### (5) 空試験の実施

告示法では、空試験を実施し、塩素酸濃度が検量線範囲 (0.06~1.2 mg/L) の下限値を下回ることとしている。参加機関の全機関が空試験を実施しており、検量線範囲の下限値を下回っていた。

### 2) TOCにおける試験の実施状況

#### (1) 試験開始までの日数

告示法では、試料は速やかに試験し、速やかに試験できない場合は、冷暗所に保存し、72 時間以内に試験することとしている。38 機関中 1 機関が記入漏れで確認できなかったが、その他の機関は 72 時間以内に試験していた。

#### (2) 前処理

告示法では、検水に懸濁物質が含まれている場合には、ホモジナイザー、ミキサー、超音波発生装置等で懸濁物質を破碎し、均一に分散させ、これを試験溶液とするとしている。38機関中3機関が前処理を行っていた。

#### (3) 標準液の調製

標準原液は、38 機関中 23 機関が自己調製し、他の機関は市販の標準原液を使用していた。告示法では、自己調製した標準原液は、冷暗所に保存すると 2 か月は安定としているが、23 機関中 2 機関が 2 か月以上経過した標準原液を使用していた。また、標準液は使用の都度調製することとしているが、38 機関中 2 機関が測定開始日前に調製していた。

#### (4) 検量線の作成

告示法では、検量線を4段階以上作成することとしているが、38機関中2機関が4段階以上作成していなかった。

## ま と め

平成26年度は、塩素酸、TOCについて外部精度管理を実施した。各項目の分析値の評価は、Grubbsの棄却検定後、 $z$ スコア及び誤差率、検査機関内変動係数で行い、結果は次のとおりであった。

1. 塩素酸は、40機関について統計処理を行った。判定基準外となった機関は4機関で、いずれの機関も $z$ スコアが $|z| \geq 3$ かつ誤差率が10%を超えたことによるものであった。その原因は、塩素酸と硝酸のピークの分離が不十分で、適切な積分が出来なかったこと、チューブ類の汚染やサブレッサーの劣化によりベースラインが不安定であったこと、溶離液の濃度が適切でなかったことであった。塩素酸と硝酸のピークの分離が不十分であったことについては、分離カラムの見直しや溶離液の組成・濃度の見直しが必要であり、チューブ類の汚染やサブレッサーの劣化については、

装置状態が良好であることの確認や、定期的なメンテナンスが必要である。溶離液の濃度が適切でなかったことについては、標準作業書（SOP）を見直し、適切な濃度への変更が必要である。告示法に基づいて試験をしているかどうかを判断できる項目を、水質精度管理報告書の内容から抜き出して整理した結果、試験開始までの日数で1機関、前処理のろ過の実施で5機関、検量線の濃度範囲で1機関が告示法と異なっていた。また、検量線の濃度範囲でゼロを含んでいる機関が7機関あった。当該機関においては標準作業書（SOP）の見直しが必要である。

2. TOCは、38機関について統計処理を行った。判定基準外となった機関はなく、測定における問題は見られなかった。ただし、告示法に基づいて試験しているかどうか調査した結果、検量線の作成において2機関が告示法と異なっていた。当該機関においては標準作業書（SOP）の見直しが必要である。

#### 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) 厚生労働省告示第261号，平成27年3月12日改正
- 3) ISO/IECガイド43-1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」,1997.
- 4) Dunnett, C. W.: *J. American Statistical Association*, **50** (272), 1096–1121, 1955.
- 5) Dunnett, C. W.: *Biometrics*, **20** (3), 482-491, 1964.
- 6) 厚生労働省：平成25年度水道水質検査の精度管理に関する調査結果  
<http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000078643.pdf> (2015年7月17日現在，なお，本URLは変更または抹消の可能性がある)。
- 7) 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。
- 8) JIS Q 17043, 適合性評価—技能試験に対する一般要求事項，2011, 日本規格協会，東京。
- 9) 藤井賢三：環境と測定技術，**27** (2), 51-56, 2000.
- 10) 藤井賢三：環境と測定技術，**27** (3), 42-44, 2000.
- 11) 藤井賢三：環境と測定技術，**27** (5), 56-60, 2000.

**External Quality Control Program for Drinking Water Analysis in 2014**  
**Chlorate and Organic Substances (Total Organic Carbon)**

Yuki KOSUGI<sup>a</sup>, Teruaki KINOSHITA<sup>a</sup>, Tsuyoshi IGARASHI<sup>a</sup>, Morikazu HASEGAWA<sup>a</sup>, Hiroyuki KONISHI<sup>a</sup>, Satoko FUJIE<sup>a</sup>,  
Toshinari SUZUKI<sup>a</sup>, Mitsugu HOSAKA<sup>a</sup>, and Masayuki KURITA<sup>a</sup>

Since 2003, the Tokyo Metropolitan Government has conducted an external quality control program for laboratories that examine drinking water to evaluate and improve their analytical performance. In 2014, we selected chlorate and organic substances [total organic carbon (TOC)] as targets. For the chlorate analyses, we found that four laboratories submitted a result that was not equal to our evaluation standard. The causes of these failures were insufficient separation of the chlorate ion and the nitrate ion, an unstable baseline due to contamination of tubes and deterioration of the suppressor, and the use of an inadequate concentration of the mobile phase in ion chromatography. For the TOC analyses showed that all of the 38 laboratories that participated in this program obtained good accuracy and reproducibility. We compared the testing methods used by the laboratories that participated in this program with the method notified by the Ministry of Health, Labour and Welfare. Some of the laboratories used a testing method different from the notified method in the duration until an examination start, the pretreatment of sample, and the range of calibration curve. These laboratories were advised that their standard operating procedures should be improved to follow the notified method.

**Keywords:** external quality control program, drinking water, chlorate, organic substances (total organic carbon: TOC), notified method

---

<sup>a</sup> Tokyo Metropolitan Institute of Public Health  
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan