

東京都建築物飲料水水質検査業外部精度管理結果

(平成26年度～平成28年度)

立石 恭也^a, 木下 輝昭^a, 小杉 有希^a, 大久保 智子^a, 小西 浩之^a, 守安 貴子^b

東京都では、平成26年度より「建築物における衛生的環境の確保に関する法律」に基づく建築物飲料水水質検査業登録事業者を対象に、外部精度管理事業を実施している。平成26年度は塩化物イオン、平成27年度は有機物（全有機炭素（TOC）の量）及び平成28年度は亜硝酸態窒素を対象とし、外部精度管理を実施したので、その概要を報告する。

参加した検査機関数は、塩化物イオン23機関、TOC19機関及び亜硝酸態窒素17機関であった。集計解析した結果、塩化物イオン及びTOCでは、数値に問題がある機関はなかった。一方、亜硝酸態窒素では、Grubbsの棄却検定により1機関が棄却され、別の2機関のzスコア、誤差率及び検査機関内変動係数が、あらかじめ設定した必要条件を満たさず不満足な結果となった。

また、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日付厚生労働省告示第261号）に基づく検査の実施状況では、平成26年度からの3年間を通して、告示法の遵守が徹底されていない機関が複数見られた。特に試験開始までの日数及び標準液の調製日については、半数近くの検査機関で告示法が遵守されていなかった。

キーワード：外部精度管理、水道水、塩化物イオン、有機物（全有機炭素（TOC）の量）、亜硝酸態窒素、告示法

はじめに

東京都では、建築物飲料水水質検査業登録事業者（以下検査機関と略す）を対象に、建築物飲料水水質検査業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など、分析結果の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に情報提供を行うことで、検査機関の水質検査の技術水準の向上と信頼性を一層高めることを目的としている。

この外部精度管理は、「水道事業者等及び水道法第20条第3項」に規定されている水質検査を受託できる機関（以下20条機関等と略す）が「水道法施行規則第15条の4」において外部精度管理を定期的に受けることとされているのに対し、「建築物における衛生的環境の確保に関する法律」に基づく建築物飲料水水質検査業登録事業者では、外部精度管理に関する特段の定めがないことから、上記の目標を達成するため、東京都で登録しているこれらの検査機関に対して参加を促し、平成26年度から実施しているものである。

本稿は、平成26年度から28年度までの3年間に実施した塩化物イオン（平成26年度）、有機物（全有機炭素（TOC）の量）（以下TOCと略す）（平成27年度）及び亜硝酸態窒素（平成28年度）に関する建築物飲料水水質検査業外部精度管理結果の概要を報告する。

なお、本外部精度管理事業は東京都健康安全研究センター（以下当センターと略す）の広域監視部建築物監視指導

課が実施主体となり、薬事環境科学部環境衛生研究科で精度管理試料の調製及び精度管理結果の集計解析を行ったものである。

調査方法

1. 参加機関

東京都知事の事業登録を受けた建築物飲料水水質検査業（ただし20条機関等を除く）の事業者を対象とした。平成26年度は登録38機関中23機関（60.5%）、平成27年度は37機関中19機関（51.4%）、平成28年度は37機関中17機関（45.9%）が参加した。

2. 実施項目

平成26年度の実施項目は塩化物イオン、平成27年度はTOC及び平成28年度は亜硝酸態窒素について実施した。

3. 実施日程

平成26年度から平成28年度までの実施日程は、以下のとおりである。

1) 塩化物イオン

試料配付：平成26年9月17日

報告書の提出期限：平成26年10月3日(必着)

講習会：平成27年3月4日

2) TOC

試料配付：平成27年9月15日

報告書の提出期限：平成27年10月2日(必着)

^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

講評会：平成28年3月3日

3) 亜硝酸態窒素

試料配付：平成28年10月18日

報告書の提出期限：平成28年11月11日(必着)

講評会：平成29年3月1日

4. 配付試料の調製

平成26年度から平成28年度までの配付試料の調製は、試料配付日前日に、以下のように行った。

1) 塩化物イオン

当センターの水道水20 Lをタンクに採水し、攪拌後、500 mLガラス瓶に分注した。塩化物イオンの目標濃度は、採水した水道水の測定値である13.4 mg/Lとした。

2) TOC

当センターの水道水20 Lに全有機炭素標準液（1 mg/mL、関東化学）20 mLを加えて調製し、500 mLの褐色ガラス瓶に分注した。TOCの最終目標濃度は1.0 mg/Lとした。

3) 亜硝酸態窒素

当センターの水道水5 Lにエチレンジアミン水溶液（50 mg/mL、関東化学）を5 mL添加し、亜硝酸態窒素標準液（100 mg/L 関東化学）0.4 mLを加えて調製し、100 mLのポリエチレン瓶に分注した。亜硝酸態窒素の最終目標濃度は0.008 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、以下の検討を行った。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（平成15年7月22日付厚生労働省告示第261号）（以下告示法と略す）¹⁻³⁾に従った。

1) 配付試料の均一性

配付試料から、塩化物イオンはいずれもランダムに4本、TOCは3本抜き取って、1回ずつ測定し、標準偏差及び変動係数を求めた。また、亜硝酸態窒素は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、その標準偏差を求めた。

配付試料が均一であることを確認するために、求めた標準偏差と各配付試料における検査機関間標準偏差の0.3倍を比較した⁴⁾。

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、塩化物イオンはイオンクロマトグラフ（陰イオン）による一斉分析法（別表第13）（以下IC法と略す）では24時間以内に、滴定法（別表第21）では2週間以内¹⁾に、TOCは72時間以内²⁾に、亜硝酸態窒素は24時間以内に試験することとしている³⁾。そこで、冷蔵保存している配付試料について、塩化物イオンは試料配付日（0日目）、1日目、2日目、3日目、8日目及び14日目、TOCは0日目、1日目、2日目及び3日目、亜硝酸態窒素は0日目、1日目、2日目及

び3日目に1本ずつ抜き取り、5回ずつ測定して平均値を求め、経時変化の有無を確認した。

6. 実施方法

1) 試料の配付

試料は、試料配付日当日に、当センターにおいて各検査機関に配付した。

2) 分析開始日

分析開始日は、試料配付日とした。

3) 分析方法

各実施項目について、告示法に定める分析方法を用いて測定することとした。

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) 報告書の提出

5回の分析値、測定条件等測定の詳細、検量線、分析チャート及び任意で検査機関の水質検査実施作業書もしくは作業書に準じた操作手順を示したフローシートの提出を求めた。

5) 解析及び検証方法

測定値の解析と検証は、以下のとおりに行った。各検査機関の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い、全検査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（%）（以下誤差率と略す）の計算を行った。今回、Grubbsの棄却検定で棄却されたものを「外れ値」とし、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①及び②の条件を共に満たさなかった場合は不満足な結果とした。

① 検査機関のzスコアが $|z| < 3$ 、かつ誤差率が、塩化物イオン及び亜硝酸態窒素は $\pm 10\%$ 、TOCは $\pm 20\%$ 以下であること。（ $|z|$ はzスコアの絶対値）。

② 検査機関内変動係数が塩化物イオン及び亜硝酸態窒素で10%、TOCで20%以下であること。

6) 告示法に基づく検査の実施状況調査

調査方法6. 4) で提出された報告書の記載内容をもとに、各検査機関の告示法に基づく検査の実施状況を調査した。調査は、分析方法、試験開始までの日数、標準液の調製及び検量線の作成について行った。

結果及び考察

1. 配付試料の結果

1) 配付試料の均一性

調査方法5. 1) によって得られた標準偏差Ss、検査機関間標準偏差 σ_R 及び σ_{OR} の0.3倍(0.3 σ_R)の値を表1に示す。Ss \leq 0.3 σ_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⁴⁾。Ssと0.3 σ_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。

表1. 配付試料の均一性

	塩化物イオン ^{*1} mg/L	TOC ^{*2} mg/L	亜硝酸態窒素 ^{*3} mg/L
σ_R	0.5	0.06	0.00277
$0.3\sigma_R$	0.15	0.018	0.000831
Ss	0.06	0.005	0.000605

Ss: 測定値の標準偏差 (n=4)^{*1}
 測定値の標準偏差 (n=3)^{*2}
 2回測定値の標準偏差 (n=10)^{*3}
 σ_R : 検査機関間標準偏差

2) 配付試料濃度の経時変化

調査方法5.2) によって測定された試料濃度の平均値の経時変化を図1に示す. 試料配付日より塩化物は14日目まで, TOC及び亜硝酸態窒素は3日目までの濃度を確認したところ, 大きな変化は見られなかった.

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, 各検査機関の測定値及び検査機関内変動係数を図3に示す.

1) 塩化物イオン

(1) 外れ値とした検査機関

参加した検査機関23機関の内, Grubbsの棄却検定により棄却され, 外れ値となった検査機関はなかった.

(2) 解析結果

各検査機関の5回測定の平均値を用いて統計処理を行った. zスコア=±3の範囲, 誤差率±10%の範囲であり, また, 検査機関内及び機関間の変動係数は10%以内と良好な結果であった.

2) TOC

(1) 外れ値とした検査機関

参加した検査機関19機関のうち, Grubbsの棄却検定により棄却され, 外れ値となった検査機関はなかった.

(2) 解析結果

各検査機関の5回測定の平均値を用いて統計処理を行った. zスコア=±3の範囲, 誤差率±20%の範囲であり, また, 検査機関内及び機関間の変動係数は20%以内と良好な結果であった.

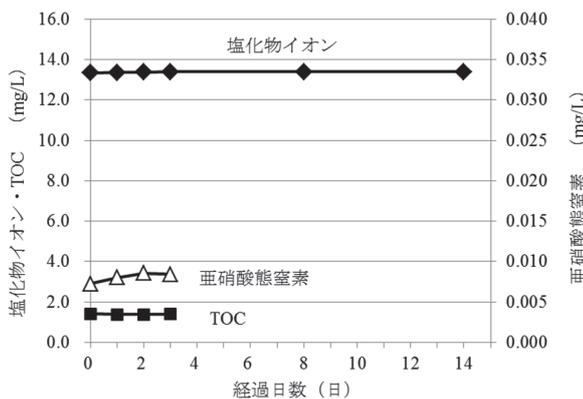


図1. 配付試料濃度の経時変化

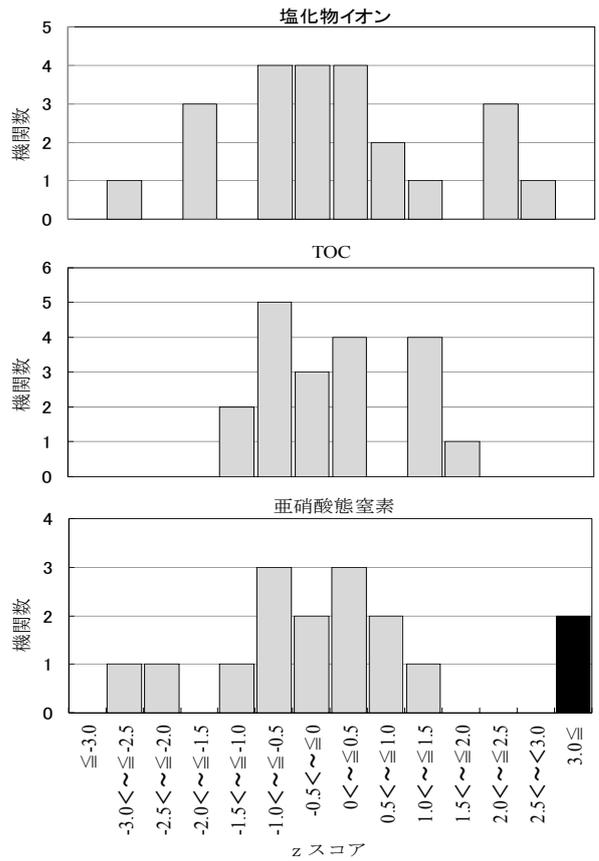


図2. zスコアのヒストグラム

3) 亜硝酸態窒素

(1) 外れ値とした検査機関

参加した検査機関17機関の内, Grubbsの棄却検定により棄却され, 外れ値となった検査機関が1機関 (検査機関番号:21) あった.

(2) 解析結果

Grubbsの棄却検定で棄却された1機関を除く16機関の5回測定の平均値を用いて, 統計処理を行った. zスコア=-2.54~4.35の範囲, 誤差率-45.5~78.0%の範囲であり, また機関内変動係数は最大で14.4%, 検査機関間変動係数は31.6%であり共に10%を超えていた. そのため2機関 (検査機関番号:6及び20) がzスコア, 誤差率及び検査機関内変動係数が調査方法6.5)の①及び②の条件を共に満たさず不満足な結果となった.

3. 告示法に基づく検査の実施状況

平成26年度から平成28年度までの外部精度管理における各検査機関の告示法に基づく検査の実施状況を以下に示す.

1) 塩化物イオンにおける試験の実施状況

(1) 分析方法

告示法では, IC法及び滴定法があるが, 23機関における分析法の内訳はIC法が19機関, 滴定法が4機関であった.

(2) 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, IC法は24時間以内, 滴定法

表2. 解析結果の概要

年度 項目	平成26年度 塩化物イオン	平成27年度 TOC	平成28年度 亜硝酸態窒素
検査機関数	23機関	19機関	17機関
棄却検定後の機関数	23機関	19機関	16機関
最大値 (mg/L)	14.1	1.53	0.0150 (0.0256)*
最小値 (mg/L)	11.9	1.32	0.00460
平均値 (mg/L)	13.0	1.41	0.00876
中央値 (mg/L)	12.9	1.41	0.00844
機関内変動係数最大値 (%)	3.3	3.0	14.4
標準偏差 (mg/L)	0.5	0.06	0.00277
機関間変動係数 (%)	4.2	4.6	31.6
zスコアの±3の範囲 (mg/L)	11.8~14.1	1.19~1.62	0.00390~0.01297
中央値の±10% ^(a) 又は±20% ^(b) の範囲	11.6~14.2 ^(a)	1.12~1.69 ^(b)	0.00759~0.00928 ^(a)
zスコアの範囲	-2.75~2.96	-1.20~1.70	-2.54~4.35
誤差率の範囲 (%)	-8.2~8.8	-6.1~8.7	-45.5~78.0
zスコア, 誤差率及び検査機関内変動係数が 条件を満たさなかった機関数	0機関	0機関	2機関
水質基準値 (mg/L)	200	3	0.04

(*) : 棄却検定前

表3. 各検査機関の平均値, zスコア及び中央値に対する誤差率

検査機関 番号	塩化物イオン				TOC				亜硝酸態窒素			
	平均値 (mg/L)	機関内 変動係数 (%)	zスコア	誤差率 (%)	平均値 (mg/L)	機関内 変動係数 (%)	zスコア	誤差率 (%)	平均値 (mg/L)	機関内 変動係数 (%)	zスコア	誤差率 (%)
1	14.1	0.9	2.96	8.8	1.36	1.0	-0.64	-3.3	—	—	—	—
2	11.9	0.7	-2.75	-8.2	1.53	0.9	1.7	8.7	—	—	—	—
3	13.2	0.0	0.67	2.0	1.35	0.4	-0.72	-3.7	0.00993	1.0	0.99	17.7
4	13.1	0.4	0.31	0.9	1.51	0.6	1.42	7.3	0.00816	3.0	-0.18	-3.3
5	12.6	0.0	-0.88	-2.6	—	—	—	—	0.00518	3.2	-2.15	-38.6
6	12.9	3.2	0.00	0.0	—	—	—	—	0.01440	14.4	3.94	70.7
7	13.9	0.4	2.39	7.1	1.35	0.4	-0.72	-3.7	—	—	—	—
8	13.7	0.4	2.08	6.2	—	—	—	—	—	—	—	—
9	12.9	0.4	-0.21	-0.6	1.42	0.4	0.15	0.8	0.00920	4.9	0.51	9.1
10	13.0	0.4	0.05	0.2	1.36	0.4	-0.70	-3.6	0.00998	3.7	1.02	18.3
11	13.0	0.4	0.26	0.8	1.39	1.1	-0.25	-1.3	0.00717	2.9	-0.84	-15.0
12	13.4	0.3	1.25	3.7	1.32	0.9	-1.20	-6.1	0.00823	1.5	-0.13	-2.4
13	12.7	0.0	-0.62	-1.9	1.42	0.9	0.17	0.9	0.00900	0.0	0.37	6.7
14	13.2	1.0	0.62	1.9	1.50	2.3	1.36	7.0	—	—	—	—
15	12.2	3.3	-1.82	-5.4	—	—	—	—	—	—	—	—
16	12.6	0.4	-0.78	-2.3	1.42	3.0	0.22	1.1	0.00685	6.9	-1.05	-18.8
17	13.8	0.4	2.13	6.3	1.41	0.6	0.00	0.0	0.00460	4.1	-2.54	-45.5
18	13.0	1.4	0.10	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—
19	12.3	1.2	-1.56	-4.6	1.35	0.8	-0.72	-3.7	0.00740	7.4	-0.69	-12.3
20	12.9	0.3	-0.16	-0.5	1.48	2.4	1.08	5.5	0.01502	10.6	4.35	78.0
21	12.7	0.4	-0.57	-1.7	1.33	1.2	-1.06	-5.4	/	/	/	/
22	12.3	0.9	-1.61	-4.8	—	—	—	—	—	—	—	—
23	12.8	0.7	-0.26	-0.8	1.48	0.7	1.06	5.4	0.00864	1.1	0.13	2.4
24	—	—	—	—	1.41	1.1	0.03	0.1	0.00740	7.4	-0.69	-12.3
25	—	—	—	—	1.38	0.5	-0.36	-1.8	—	—	—	—
26	—	—	—	—	—	—	—	—	0.00900	0	0.37	6.7

— : 不参加

/ : Grubbsの棄却検定により棄却されたもの

は2週間以内に試験することとしている。滴定法は4機関すべてが2週間以内に試験をしていたが、IC法では19機関中7機関が24時間を超えて試験をしていた。

(3) 陰イオン混合標準液の調製

告示法では、陰イオン混合標準液は使用の都度調製することとしているが、19機関中5機関は、使用日以前に調製した標準液を使用していた。

(4) 検量線の作成

IC法では、陰イオン混合標準液中の塩化物イオンの検量線は0.2~20 mg/Lの濃度範囲を超えてはならないこととしているが、19機関中3機関が告示法の濃度範囲を超えていた。また、検量線の点数は4点以上としているが、19機関中2機関が4点未満であった。

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

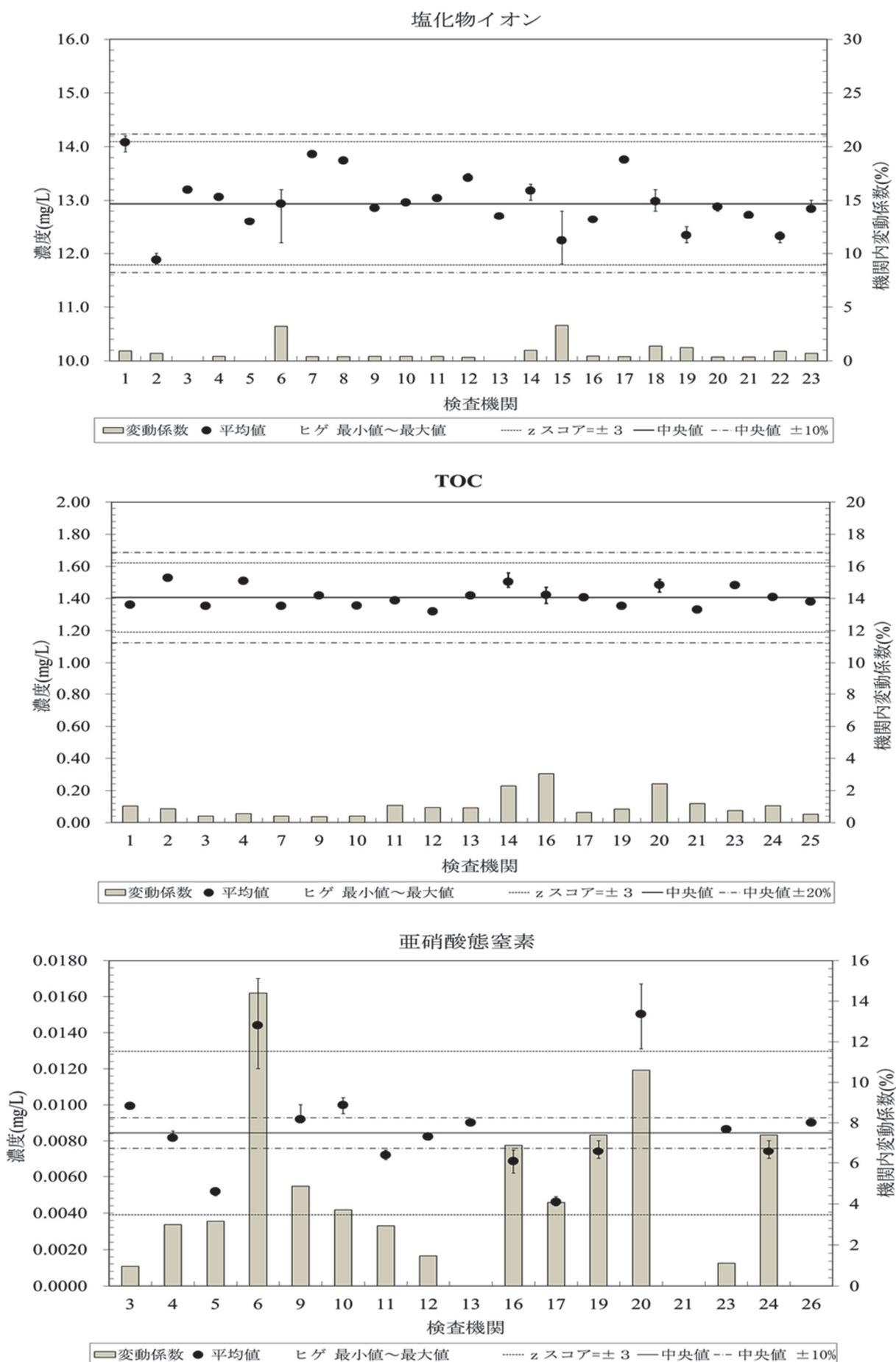


図3. 参加機関の測定値及び変動係数

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が、19機関中7機関が72時間を超えて試験をしていた。

(2) 全有機炭素標準液の調製

告示法では、全有機炭素標準液は使用の都度調製することとしているが、19機関中2機関は使用日以前に調製、また2機関は調製日不明の標準液を使用していた。

(3) 検量線の作成

告示法では、検量線の点数は4点以上としているが、19機関中6機関が4点未満であった。

3) 亜硝酸態窒素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、24時間以内に試験することとしているが、17機関中7機関が24時間を超えて試験をしていた。

(2) 陰イオン混合標準液の調製

告示法では、陰イオン混合標準液は使用の都度調製することとしているが、17機関中6機関は、使用日以前に調製した標準液を使用していた。

(3) 検量線の作成

告示法では、陰イオン混合標準液中の亜硝酸態窒素の検量線は0.004~0.4 mg/Lの濃度範囲を超えてはならないこととしているが、17機関中3機関が告示法の濃度範囲を超えていた。また、検量線の点数は4点以上としているが、17機関中3機関が4点未満であった。

ま と め

平成26年度は塩化物イオン、平成27年度はTOC及び平成28年度は亜硝酸態窒素について、建築物飲料水水質検査業登録事業者を対象に、外部精度管理を実施した。各項目の測定値の解析と検証は、Grubbsの棄却検定後、zスコア、中央値の誤差率及び検査機関内変動係数で行い、結果は以下の通りであった。

塩化物イオンは、23機関について解析を行ったところ、外れ値及び不満足な結果の機関はなかった。TOCは、19機関について解析を行ったところ、外れ値及び不満足な結果の機関はなかった。亜硝酸態窒素は、17機関の内Grubbsの棄却検定で棄却されて外れ値となった1機関を除く16機関について解析を行ったところ、2機関がzスコア、誤差率及び検査機関内変動係数があらかじめ設定した必要条件を満たさず、不満足な結果となった。

告示法に基づく検査の実施状況については、平成26年度からの3年間を通して、告示法の遵守が徹底されていない検査機関が複数見られた。特に、試験開始までの日数及び標準液の調製日については、半数近くの検査機関で告示法が遵守されていなかったことから、今後も告示法の遵守の必要性について情報提供していきたい。

文 献

- 1) 厚生労働省告示第261号，平成26年3月31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) 厚生労働省告示第261号，平成28年3月30日改正
- 4) 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.
- 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 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。
- 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

Result of External Quality Control Program for Analysis of Drinking Water between April 2014 and March 2017

Yukinari TATEISHI^a, Teruaki KINOSHITA^a, Yuki KOSUGI^a, Tomoko OKUBO^a,
Hiroyuki KONISHI^a, and Takako MORIYASU^a

Since 2014, The Tokyo Metropolitan Government has conducted external quality control programs for drinking water quality inspection laboratories for buildings. We conducted these programs for chloride ions in 2014, organic substances (total organic carbon: TOC) in 2015, and nitrite nitrogen in 2016.

For the first two programs, there were no problems with the results for chloride ion analysis in 23 laboratories and TOC analysis in 19 laboratories. On the other hand, for nitrite nitrogen analysis outliers were detected by the Grubbs' test for one of the 17 laboratories, and two laboratories obtained unsatisfactory results that did not meet our evaluation standard.

Also, several laboratories failed to comply with the official method with respect to the implementation of inspections between 2014 and 2016.

In particular, nearly half of the laboratories did not comply with the official method, regarding the number of days taken to start the test and the date of preparation of the standard solution.

Keywords: external quality control program, drinking water, chloride ion, organic substances (total organic carbon: TOC), nitrite nitrogen, official method

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

