

東京都水道水質外部精度管理調査結果（平成30年度）

－臭素酸及び1,4-ジオキサン－

飯田 春香^a, 木下 輝昭^a, 小杉 有希^a, 山崎 貴子^a, 立石 恭也^a, 小西 浩之^a, 守安 貴子^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。本稿においては、平成30年度に実施した臭素酸及び1,4-ジオキサンに関する外部精度管理の概要を報告する。臭素酸は、32機関が参加し、全ての検査機関で評価基準を満たしていた。一方、1,4-ジオキサンでは35機関が参加し、このうち評価基準を満たさなかった検査機関数は、1機関であった。その原因は、結果報告書への測定値の誤記入であった。また、検査実施状況が告示法に準拠していない検査機関が見られた。これらの検査機関は、SOPを見直すとともに告示法を遵守した適正な検査を実施する必要がある。

キーワード：外部精度管理、水道水、臭素酸、1,4-ジオキサン、告示法

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。本外部精度管理では、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の程度など、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30年度に実施した臭素酸及び1,4-ジオキサンに関する外部精度管理の概要を報告する。

実験方法

1. 実施項目

臭素酸及び1,4-ジオキサンについて実施した。

2. 参加検査機関

東京都内の水道事業者4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32機関の合計36機関が、臭素酸、1,4-ジオキサンのいずれか1つ又は両方の精度管理に参加した。

3. 実施日程

以下の日程で実施した。

試料配付：平成30年10月1日（参加検査機関への到着日）

報告書等の提出期限：平成30年10月26日（必着）

講評会：平成31年3月5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30年9月26日及び9月27日に以下のとおり行った。試料調製にあたり、標準液を除いた使用試薬は特級を用いた。

1) 臭素酸

水道水約20 Lにあらかじめ調製した臭素酸標準液(20 mg/L)を4 mL添加してよく混合し、100 mLのガラス容器に分注した。本試料の最終目標濃度は、0.004 mg/Lとした。

2) 1,4-ジオキサン

市販ミネラルウォーター約90 Lに1,4-ジオキサン標準原液(1 mg/mL)を8 mL添加し、ミネラルウォーターを加えて100 Lとした後よく混合し、1 Lのガラス容器に分注した。本試料の最終目標濃度は、0.08 mg/Lとした。

5. 配付試料の均質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²⁾（以下告示法と略す）に従った。

1) 配付試料の均質性

各項目について、調製した配付試料90本の中から、約10本ごとに計10本を抜き取り、1本ごとに2回ずつ測定して平均値を求め、試料間の標準偏差と変動係数を算出した。

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、臭素酸は2週間以内、1,4-ジオキサンは告示法

^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

の別表14, 15の方法による場合は24時間以内に, 別表16の方法による場合は2週間以内に試験することとしている。そこで, 冷蔵保存している配付試料について, 0日目(試料配付日), 1日目, 3日目, 8日目及び14日目にランダムに1本ずつ抜き取り, それぞれ5回ずつ測定し, 5回分の平均値を求め, それらの平均値から経過日数ごとの標準偏差を算出した。また, 得られたデータから経時変化の有無を判断するために, 各項目の0日目の濃度を対照として14日目の濃度とのDunnnett検定^{3,4)}を行った。

6. 実施方法

1) 試料の配付

試料は, 各検査機関へ平成30年10月1日午前着に指定して冷蔵配送した。各検査機関への到着日を試料配付日とした。

2) 分析開始日

分析開始日は, 10月1日とした。

3) 分析方法

臭素酸は, 告示法の別表第18: イオンクロマトグラフーポストカラム吸光光度法及び別表第18の2: 液体クロマトグラフー質量分析法のいずれかを, 1,4-ジオキサンは別表第14: パージ・トラップ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PT法と略す), 別表第15: 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法と略す)及び別表第16: 固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析法(以下固相抽出法と略す)のいずれかを用いて測定することとした。分析は, 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

各検査機関における5回の分析値及び測定条件を記載した報告書, 検量線, 分析チャート, 検査機関の水質検査実施標準作業書(以下SOPと略す)及びSOP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等の写しの提出を求めた。

5) データ解析及び評価方法

データ解析と評価は, 以下のとおりに行った。各検査機関の5回の平均値(検査機関内平均値)を用いてGrubbsの棄却検定⁵⁾を行い, 危険率1%に入る検査機関の値を除外した後, データの第1四分位数, 第2四分位数(中央値)及び第3四分位数を算出した。これらの値を用いて, 各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。また, 各検査機関の報告値から算出した検査機関内平均値及び標準偏差を用いて, 検査機関内変動係数の計算を行った。

評価基準は以下の①から③とした。各分析項目において, 評価基準のいずれかを満たさなかった検査機関には, 原因究明及び改善報告書の提出を求めた。

- ① 臭素酸の場合, 検査機関のzスコアが $|z| < 3$, もしくは誤差率が $\pm 10\%$ 以内であること。1,4-ジオキサンの場合, 検査機関のzスコアが $|z| < 3$, もしくは誤差率が $\pm 20\%$ 以内であること。
- ② 検査機関内変動係数が, 臭素酸は10%以下, 1,4-ジオキサンは20%以下であること。
- ③ 添加していない化合物が不検出であること。

6) 告示法に基づく検査の実施状況

本精度管理に参加した検査機関において, 水質試験が告示法に基づいて実施されているか否かを判断できる事項を報告書等の内容から抜き出して, 整理した。

結果及び考察

1. 配付試料の結果

1) 配付試料の均質性

実験方法5.1) によって得られた標準偏差及び変動係数の値を表1に示す。各項目の変動係数は臭素酸が2.2%, 1,4-ジオキサンが3.3%と10%未満であったため, 配付試料は均質であったと判断した。

2) 配付試料濃度の経時変化

実験方法5.2) によって測定された経時変化を図1に示す。経過日数ごとの平均値から算出した標準偏差は, 臭素酸が0.00009, 1,4-ジオキサンが0.0051と0に近い値であった。また, 0日目の濃度を対照として14日目の濃度とのDunnnett検定の結果, 両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。

表 1. 配付試料の均質性

試料 (n=2)	臭素酸 (mg/L)	1,4-ジオキサン (mg/L)
1	0.00557	0.0737
2	0.00564	0.0761
3	0.00592	0.0740
4	0.00584	0.0711
5	0.00567	0.0728
6	0.00581	0.0731
7	0.00577	0.0683
8	0.00596	0.0739
9	0.00568	0.0690
10	0.00579	0.0730
平均値	0.00576	0.0725
標準偏差	0.00012	0.0020
変動係数(%)	2.2	3.3

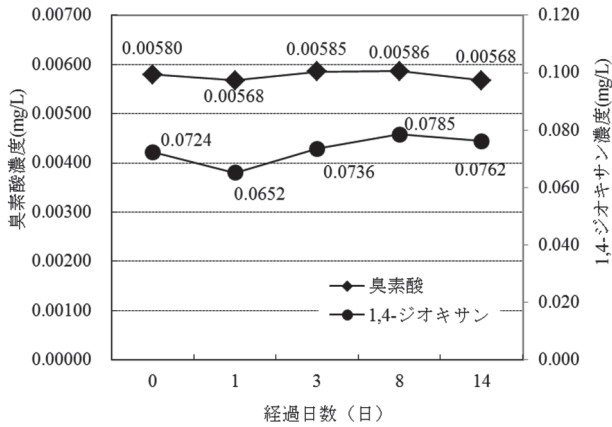


図 1. 配付試料濃度の経時変化

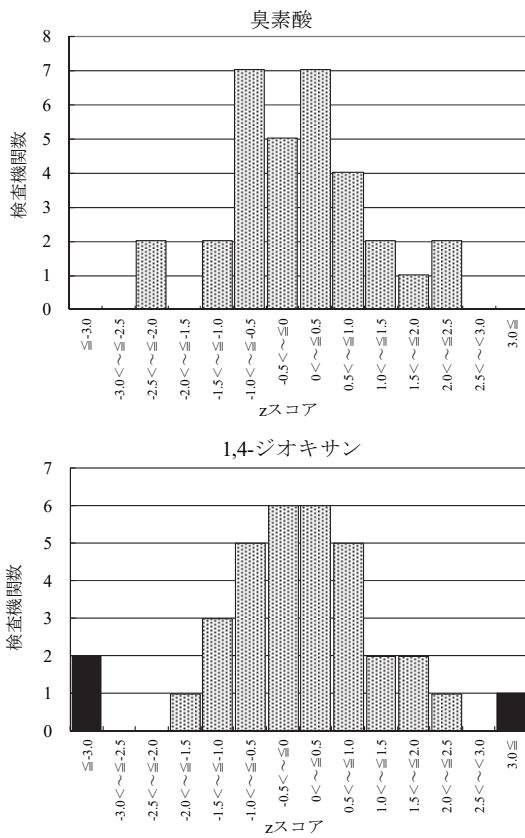


図 2. z スコアのヒストグラム

2. 精度管理結果

解析結果の概要を表2に、zスコアのヒストグラムを図2に、各検査機関の平均値及び変動係数を図3に示す。

1) 臭素酸

(1) 解析結果 参加検査機関数は32機関で、各検査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 ± 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) 評価基準を満たさなかった検査機関 Grubbsの棄却検定により棄却された検査機関はなかった。また、全参加

検査機関が評価基準を満たしており、良好な結果であった。

2) 1,4-ジオキサン

(1) 解析結果 参加検査機関数は35機関で、Grubbsの棄却検定により1機関が棄却された。棄却された検査機関を除いて再び統計処理を行った。中央値 $\pm 20\%$ 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20%以内であり、良好な結果であった。

(2) 評価基準を満たさなかった検査機関 Grubbs 棄却検定により 1 機関 (No.11) が棄却された。

(3) 原因究明及び改善報告書の内容 検査機関 No.11 が Grubbs 棄却検定で棄却された原因は、結果報告書へ測定値の桁数を間違えて入力したためであった。改善策は、測定値を入力後、Excel 上で平均値を算出し確認すること、測定値の部分拡大して印刷し入力値を確認すること、水質検査の各検査員に今回の入力ミスを知り、データ入力後の確認の重要性を再認識させること、確認者及び責任者によるクロスチェックを徹底することであった。

3. 告示法に基づく検査の実施状況

1) 臭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」としているが、全参加検査機関が2週間以内に試験をしていた。

(2) 前処理 告示法では、「検水をろ過処理し、初めのろ液は捨て、次のろ液を試験溶液とする」としているが、32機関中4機関がろ過処理を実施していなかった。

(3) 標準液の調製 告示法では、「標準液は使用の都度調製すること」としているが、全参加検査機関が使用時に調製していた。標準原液については、自己調製している検査機関が1機関、市販標準原液を使用している検査機関が31機関あった。

(4) 検量線の作成 告示法では、検量線の濃度範囲の上限は0.02 mg/Lと定められており、4段階以上に調製した標準液を用いることとしているが、全参加検査機関で濃度範囲の上限内、かつ4段階以上の標準液を用いていた。また、検量線にブランク値を用いている検査機関が32機関中2機関あった。

(5) 空試験の実施 告示法では、空試験を行うこととしているが、32機関中1機関が空試験を実施していなかった。

2) 1,4-ジオキサン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、PT法及びHS法は24時間以内に、固相抽出法では2週間以内に試験すること」としている。PT法で検査を実施した12機関中1機関、HS法で検査を実施した16機関中3機関が24時間を超えて試験をしていた。固相抽出法で検査を実施した7機関は全て2週間以内に試験をしていた。

表 2. 解析結果の概要

項目	臭素酸	1,4-ジオキサン
検査機関数	32	35
棄却検定後の検査機関数	32	34
最大値	0.00606 mg/L	0.0909 mg/L (172.3 mg/L)*
最小値	0.00463 mg/L	0.0656 mg/L
検査機関間中央値	0.00539 mg/L	0.0807 mg/L
検査機関内 平均値 ¹⁾	0.00537 mg/L	0.0804 mg/L
標準偏差	0.00033 mg/L	0.0049 mg/L
検査機関間変動係数	6.1 %	6.1 %
zスコア=±3の範囲	0.00448 ~ 0.00629	0.0713 ~ 0.0901
中央値の±10%又は±20%の範囲	0.00485 ~ 0.00592	0.0646 ~ 0.0968
zスコアの範囲	-2.50 ~ 2.26	-4.80 ~ 3.25
誤差率 ²⁾ の範囲(%)	-14.0 ~ 12.6	-18.7 ~ 12.7
検査機関内変動係数 最大値	7.8 %	4.8 %
Grubbs棄却検定により棄却された検査機関数	0	1
評価基準① ³⁾ を満たさなかった検査機関数	0	0
評価基準② ⁴⁾ を満たさなかった検査機関数	0	0
評価基準③ ⁵⁾ を満たさなかった検査機関数	0	0
水質基準値	0.01 mg/L	0.05 mg/L

1) 最大値、最小値は棄却データを含んだもの。平均値、中央値、標準偏差、変動係数は棄却データを除いたもの。

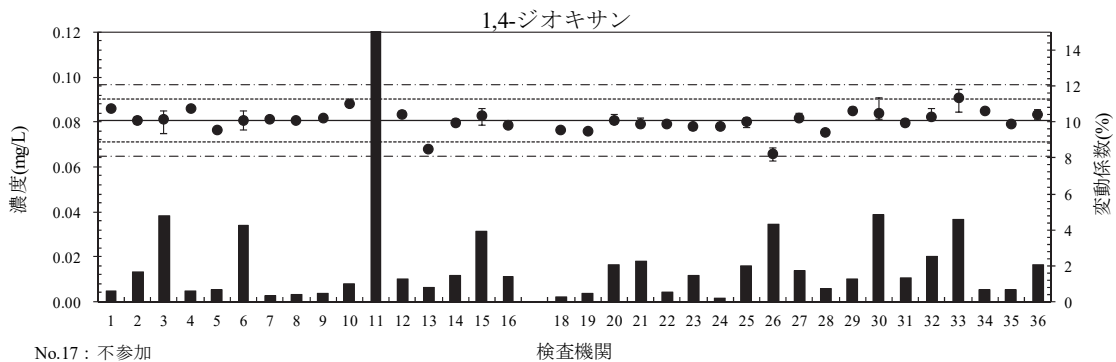
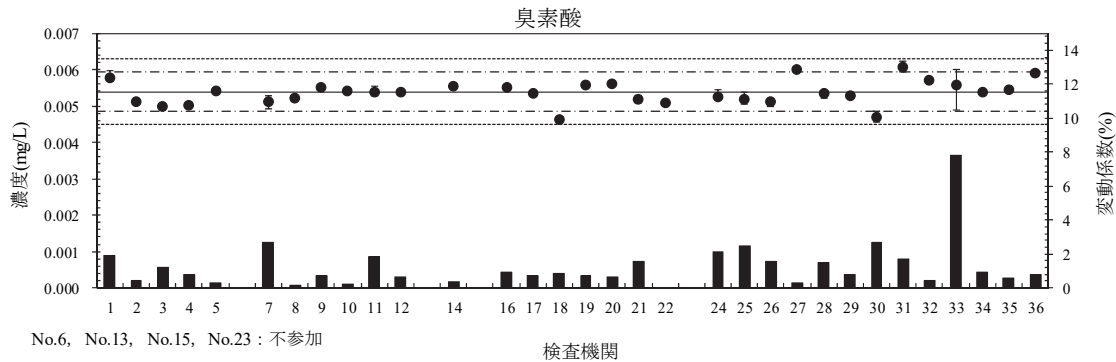
2) 誤差率：検査機関間中央値に対する各検査機関内平均値の割合

3) 評価基準①：zスコアが|z|<3、もしくは誤差率が±10%（臭素酸）、±20%（1,4-ジオキサン）以下であること。

4) 評価基準②：検査機関内変動係数が、臭素酸は10%、1,4-ジオキサンは20%以下であること。

5) 評価基準③：添加していない化合物が不検出であること。

*棄却検定前



●：各検査機関内平均値±標準偏差，棒グラフ：検査機関内変動係数，実線：中央値，
一点鎖線：中央値±10%（臭素酸），中央値±20%（1,4-ジオキサン），破線：zスコアが|z|=3となる値

図3. 各検査機関の平均値及び変動係数

(2) **標準液の調製** 告示法では、標準液は「使用の都度調製する」こととしているが、35機関中5機関が測定開始日より前に調製しており、その内訳は、4機関が1週間未満、1機関が1週間以上に標準液を調製していた。標準原液については、35機関中15機関が単一成分の市販標準原液を、20機関が市販混合標準原液を使用していた。

(3) **検量線の作成** 告示法では、4段階以上に調製した標準液を用いることとしているが、全参加検査機関で4段階以上の標準液を用いていた。また、検量線にブランク値を用いている検査機関が35機関中1機関あった。

(4) **空試験の実施** 告示法では、空試験を行うこととしているが、全参加検査機関が空試験を実施していた。

ま と め

平成30年度は、臭素酸及び1,4-ジオキサンについて精度管理を実施した。各項目の測定値の評価は、Grubbsの棄却検定後、 z スコア、誤差率、検査機関内変動係数及び未添加化合物の検出の有無で行い、結果は次のとおりであった。

臭素酸は、32機関について統計処理を行ったところ、全参加検査機関が評価基準を満たしており、良好な結果であった。

1,4-ジオキサンは、35機関について統計処理を行ったところ、1機関がGrubbsの棄却検定で棄却された。その原因は、結果報告書へ測定値の桁数を間違えて入力したためであった。この改善策としては、測定値を入力後、Excel上で平均値を算出し確認すること、測定値の部分を拡大して印刷し入力値を確認すること、水質検査の各検査員に今回の入力ミスを知りデータ入力後の確認の重要性を再認識させること、確認者及び責任者によるクロスチェックを徹底することが挙げられた。

また、検査実施状況が告示法に準拠していない検査機関が見られた。これらの検査機関は、SOPを見直すと共に告示法を遵守した適正な検査を実施する必要がある。

文 献

- 1) 東京都水道水質管理計画，平成5年12月14日，平成22年3月23日改正。
- 2) 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07月22日，厚生労働省告示第261号，平成30年3月28日改正。
- 3) Dunnett, C. W.: *J. Amer. Stat. Ass.*, **50** (272), 1096–1121, 1955.
- 4) Dunnett, C. W.: *Biometrics*, **20** (3), 482–491, 1964.
- 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.

External Quality Control Program for Drinking Water Analysis from April 2018 to March 2019**—Bromic acid and 1,4-Dioxane—**

Haruka IIDA^a, Teruaki KINOSHITA^a, Yuki KOSUGI^a, Takako YAMAZAKI^a, Kyoya TATEISHI^a, Hiroyuki KONISHI^a,
and Takako MORIYASU^a

Since 2003, the Tokyo Metropolitan Government has conducted an external quality control program to evaluate and improve the analytical performance of laboratories that examine drinking water. In 2018, bromic acid and 1,4-dioxane was selected as targets for quality control; these were evaluated in 32 and 35 laboratories, respectively. All laboratories met the evaluation standard for bromic acid. But, for 1,4-dioxane, one laboratory did not meet that standard because this laboratory mistyped digits in a results report. We compared standard operating procedures (SOPs) of all the laboratories with those required by the Ministry of Health, Labor and Welfare. Some of the laboratories used SOPs that differed from the official method and therefore need to improve their SOPs in order to meet the official requirements.

Keywords: external quality control program, drinking water, bromic acid, 1,4-dioxane, official method

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