東京都における水道水質検査の外部精度管理調査結果（令和3年度）

山崎　貴子[a]，小杉　有希[b]，渡邊　喜美代[a]，栗田　翔[a]，木下　輝昭[a]，中嶋　順一[a]，猪又　明子[c]

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，令和3年度に実施した「ナトリウム及びその化合物」（以下，「ナトリウム」とする）及び「有機物（全有機炭素（TOC）の量）」（以下，「TOC」とする）に関する外部精度管理の概要を報告する．ナトリウムは35機関が参加し，全ての検査機関が評価基準を満たしていた．一方，TOCは39機関が参加し，このうちGrubbs棄却検定で棄却された検査機関が1機関あった．棄却された機関は，検量線標準液の調製において国が定めた検査方法（以下，「告示法」とする）を遵守していなかった．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，検査実施標準作業書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，ナトリウム及びその化合物，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」[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」とする）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」とする）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，令和3年度に実施した「ナトリウム及びその化合物」（以下，「ナトリウム」とする）及び「有機物（全有機炭素（TOC）の量）」（以下，「TOC」とする）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

ナトリウム及びTOCについて外部精度管理を実施した．

2. 参加検査機関

検査機関の対象は，東京都内の水道事業者及び都内を営業区域とする厚生労働大臣登録検査機関とした．参加した検査機関数は，ナトリウムが35機関，TOCが39機関であった．

3. 実施日程

以下の日程で実施した．

試料配付：令和3年10月4日（参加検査機関への到着日）
報告書等の提出期限：令和3年10月29日（必着）
講評会：令和4年3月2日（書面開催）

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，令和3年9月29日及び9月30日に以下のとおり行った．

1) ナトリウム

あらかじめ，塩化ナトリウム38.1 gを超純水に溶解させ，全容を15 Lとして1,000 mg/Lのナトリウム標準液を調製する．この15 L全量を，水道水約300 Lに添加してよく混合し，3 Lのポリ容器に分注した．本試料の最終濃度は，50 mg/Lを目安とした．

2) TOC

水道水約100 LにJCSS（校正事業者登録制度)認定を受けたTOC標準原液（1,000 mg/L）を100 mL添加してよく混合し，500 mLのガラス容器に分注した．本試料の最終濃度は，1 mg/Lを目安とした．

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」とする）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本あたり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．

[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医薬品研究科
[c] 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

2) 配付試料濃度の経時変化

告示法の「試料の採取及び保存」において，試料を速やかに試験できない場合は冷暗所に保存し，ナトリウムでは，別表第20で72時間以内，別表第3, 4, 5, 6で2週間以内に，TOCでは，72時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，ナトリウムについては0日目（試料配付日），1日目，2日目，3日目及び14日目に，TOCについては0日目（試料配付日），1日目，2日目及び3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，0日目の平均値に対する各経過日数の平均値の割合を評価した．

6. 実施方法

1) 試料の配付

試料は，各検査機関へ令和3年10月4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，令和3年10月4日とした．

3) 分析方法

ナトリウムでは，告示法の別表第3（フレームレス–原子吸光光度計による一斉分析法），別表第4（フレーム–原子吸光光度計による一斉分析法），別表第5（誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法），別表第6（誘導結合プラズマ–質量分析装置による一斉分析法）及び別表第20（イオンクロマトグラフ（陽イオン）による一斉分析法）のいずれかを選択し，測定することとした．TOCでは，別表第30（全有機炭素計測定法）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項目の分析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，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」とする）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[3)]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[4–7)]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」とする）の計算を行った．また，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及び②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 ナトリウムの場合，検査機関のzスコアが$|z|<3$，もしくは誤差率が±10%以内であること．TOCの場合，検査機関のzスコアが$|z|<3$，もしくは誤差率が±20%以内であること．

② 検査機関内変動係数が，ナトリウムは10%以下，TOCは20%以下であること．

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，水質検査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

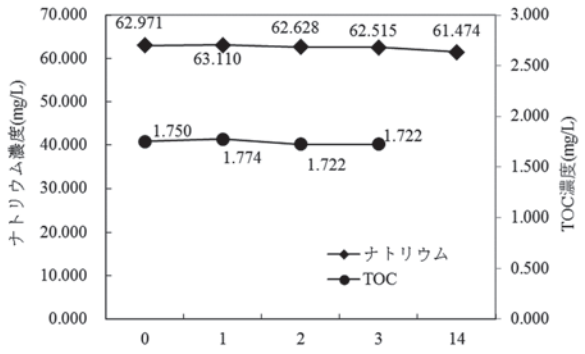
実験方法5. 1) によって得られた各項目の平均値，標準偏差及び変動係数を表1に示す．ナトリウム及びTOCの変動係数は，0.67%及び1.4%であった．これは，無機物であるナトリウムが10%以下，有機物であるTOCが20%以下の評価基準と比べても，非常に低い値であり，良好な結果であった．よって，配付試料は均質であったと判断した．

表 1. 配付試料の均質性

試料 (n=2)	ナトリウム (mg/L)	TOC (mg/L)
1	63.632	1.735
2	63.559	1.720
3	62.677	1.755
4	63.586	1.740
5	63.035	1.740
6	63.918	1.755
7	63.518	1.765
8	62.660	1.765
9	63.580	1.785
10	63.270	1.805
平均値	63.343	1.757
標準偏差	0.424	0.025
変動係数(%)	0.67	1.4

2) 配付試料濃度の経時変化

実験方法5. 2) により，各経過日数におけるナトリウム濃度及びTOC濃度の平均値の変化を図1に示す．0日目の濃度の平均値を対照として，その後の各経過日数の濃度の平均値の割合を求めたところ，ナトリウムは1, 2, 3及び14日目で0.22, -0.54, -0.72及び-2.38%，TOCは1, 2及び3日目で1.37, -1.60及び-1.60%であった．無機物であるナトリウムが±10%以内，有機物であるTOCが±20%以内で，非常に低い値であったため，経時による濃度の変化は無かったものと判断した．



グラフ内の数値は n=5 の平均値を示す

図 1. 配付試料濃度の経時変化

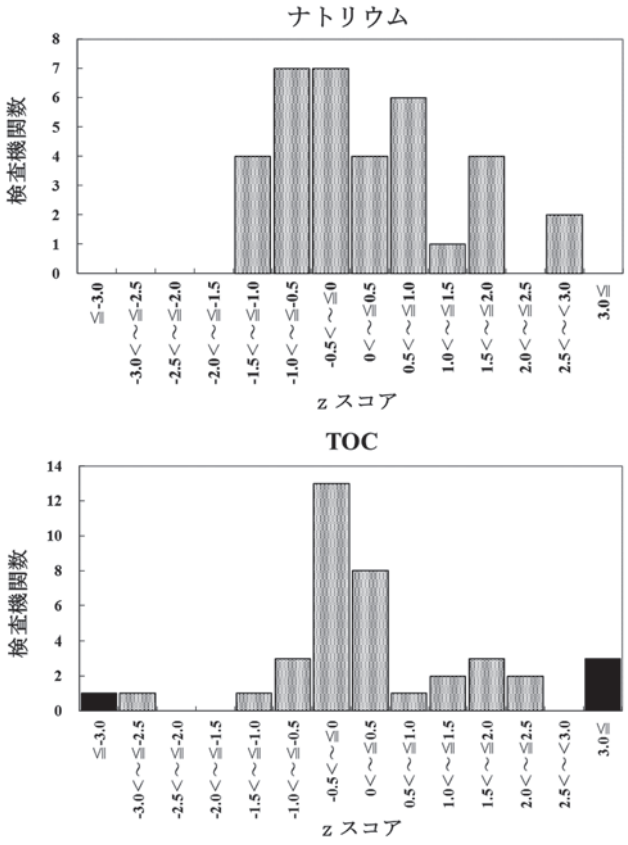


図 2．z スコアのヒストグラム

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，各検査機関における濃度の平均値 (mg/L)　及び変動係数を図3に示す.

1) ナトリウム

(1) 解析結果　参加検査機関数は35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．検査機関間中央値は62.0 mg/Lであり，平均値は62.3 mg/Lであった．また，検査機関内変動係数の最大値は4.1%，検査機関間の変動係数は2.8%と共に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) TOC

(1) 解析結果　参加検査機関数は39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ところ，検査機関間中央値は1.72 mg/Lであり，平均値は1.73 mg/Lであった．また，検査機関内変動係数の最大値は4.4%，検査機関間の変動係数は4.1%と共に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.39）が棄却された.

(3) 原因究明及び改善報告書の内容　Grubbs 棄却検定で棄却された検査機関 No.39 に原因究明及び改善策の報告を求めたところ，評価基準を満たさなかった原因について，検量線の作成に使用した標準液の不適切な使用とのことであった．また，検量線の作成に使用した標準原液が納品後 1 年を経過していたことから，改善策として標準原液を適切な時期に購入するとのことであった.

しかし，当センターで原因及び改善報告書について精査したところ，検量線標準液の調製を告示法に準じて行っておらず，検量線の作成に問題点が見られた．当該機関では，標準原液から 1 ppm の標準液を調製し，装置に 1 mL，2 mL，3 m 及び 5 mL を注入することで検量線用標準液を測定していた．そして，ブランク水の電位（0.605 V/5 mL）を各注入量で換算し，それぞれの標準液の電位から減算して検量線を作成していた.

以上を踏まえ，当センターの見解として改良点を 3 点提示した.

①ブランク水による補正方法について，補正の際，ブランクのバラつきを考慮し，装置への注入量を一定にして差し引く方が精度が向上する可能性があるため，注入量を検討する必要がある.

②濃度点の設定について，当該機関ではブランクを含んでいた．ブランクを強制的にゼロにはしていないが，含まない方が望ましい．また，炭素量 5000 ngC の電位は，サチュレーション（飽和）を起こし，検量線の傾きが低くなっている可能性があるため，検量線用標準液として使用する際には注意が必要である.

③検量線用標準液の調製について，告示法の別表第 30 では，検量線の作成は「全有機炭素標準液を段階的にメスフラスコ 4 個以上に採り，それぞれに精製水を加えて一定量とする．」と記載があるため，告示法に準拠する必要がある.

以上 3 点を踏まえ，段階的な濃度の標準液の作製と，ブランクを含まない検量線の作成を推奨した.

3. 告示法に基づく検査の実施状況

1) ナトリウムにおける試験の実施状況

(1) 検査方法　告示法では，フレームレス–原子吸光光度計による一斉分析法（別表第3），フレーム–原子吸光光度計による一斉分析法（別表第4），誘導結合プラズマ発

光分光分析装置による一斉分析法（別表第5），誘導結合プラズマ–質量分析装置による一斉分析法（別表第6）及びイオンクロマトグラフ（陽イオン）による一斉分析法（別表第20）が規定されている．

35機関の内訳は，別表第4が5機関，別表第5が5機関，別表第6が17機関，別表第20が8機関であった．なお，別表第3にて検査を行っている参加検査機関はなかった．

(2) 試験開始までの日数　告示法において，イオンクロマトグラフ（陽イオン）による一斉分析法（別表第20）では「試料は，速やかに試験する．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．」としているが，8機関全てが72時間以内に試験していた．それ以外の検査方法（別表第4，5及び6）では「試料は，速やかに試験する．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．」としているが，27機関のうち2機関が2週間を超過して試験していた．

(3) 標準液の調製　標準原液は，35機関中2機関が自己調製標準原液を，33機関が市販標準原液を使用していた．また，標準液の調製について，フレーム–原子吸光光度計による一斉分析法（別表第4）及びイオンクロマトグラフ（陽イオン）による一斉分析法（別表第20）では，使用の都度調製することとしているが，13機関中2機関が試験開始日より後に調製していた．

(4) ろ過操作　イオンクロマトグラフ（陽イオン）による一斉分析法（別表第20）では，検水をメンブランフィルターろ過装置でろ過し，初めのろ液約10 mLは捨て，次のろ液を試験溶液とすることとしており，8機関すべてがろ過操作を実施していた．

(5) 検量線の作成　告示法では，検量線の濃度範囲の上限が検査方法毎に定められており，いずれの検査方法も4段階以上に調製した標準液を用いることとしている．今回，全参加検査機関が濃度範囲の上限を超えていなかった．また，35機関中2機関が検量線にブランクを含んでいた．

(6) 空試験の実施　告示法では，空試験を行うこととしており，全参加検査機関が実施していた．

表 2. 解析結果の概要

項目		ナトリウム	TOC
検査機関数		35	39
棄却検定後の検査機関数		35	38
検査機関内平均値[1)]	最大値	66.3 mg/L	1.94 mg/L (2.21 mg/L) *
	最小値	59.7 mg/L	1.57 mg/L
	検査機関間中央値	62.0 mg/L	1.72 mg/L
	平均値	62.3 mg/L	1.73 mg/L
	標準偏差	1.74 mg/L	0.0718 mg/L
	検査機関間変動係数	2.8 %	4.1 %
	zスコア=±3の範囲	57.2 ～ 66.8	1.58 ～ 1.86
	中央値の±10%又は±20%の範囲	55.8 ～ 68.2	1.37 ～ 2.06
zスコアの範囲		-1.44 ～ 2.71	-3.10 ～ 4.77
誤差率[2)]の範囲(%)		-3.7 ～ 7.0	-8.4 ～ 13.0
検査機関内変動係数　最大値		4.1 %	4.4 %
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
水質基準値		200 mg/L	3 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%（ナトリウム），±20%（TOC）以下であること．
4) 評価基準②：検査機関内変動係数が，ナトリウムは10%，TOCは20%以下であること．
*棄却検定前

2)TOCにおける試験の実施状況

(1) 検査方法　告示法では，全有機炭素計測定法（別表第30）のみが規定されており，全参加検査機関がこの検査方法で検査を行っていた．

(2) 試験開始までの日数　告示法では，「試料は，速やかに試験する．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．」としているが，未回答の1機関を除いた38機関のうち，1機関が72時間を超過して試験していた．

(3) 標準液の調製　標準原液は，39機関中18機関が自己調製標準原液を，21機関が市販標準原液を使用していた．また，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，未回答の2機関を除いた37機関のうち，9機関が試験開始日より前に，1機関が試験開始日より後に調製していた．

ま　と　め

令和3年度は，ナトリウム及びTOC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，誤差率及び検査機関内変動係数で行い，結果は次のとおりであった．

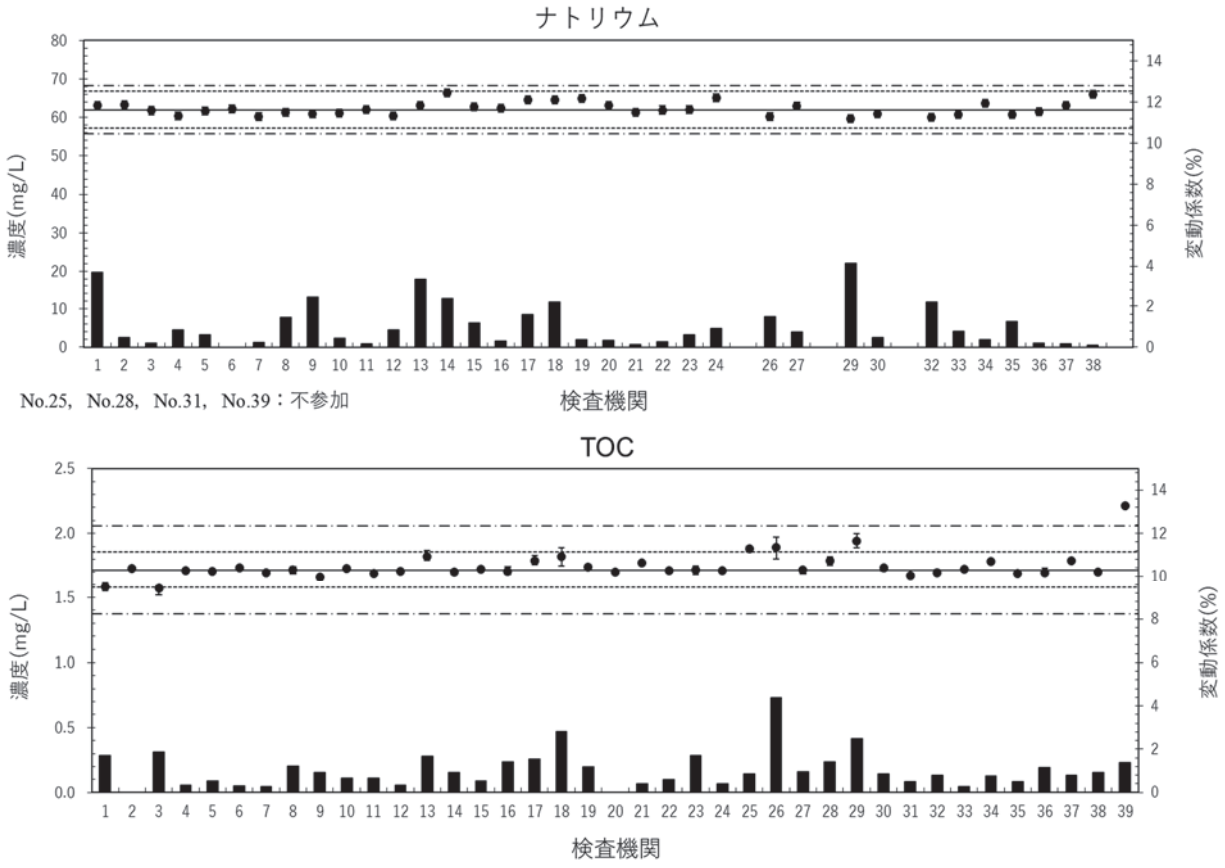
ナトリウムは，35機関について統計処理を行ったところ，全参加検査機関が評価基準を満たしており，良好な結果であった．

TOCは，39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．棄却された機関については，検量線標準液の調製を告示法に準じて行っていなかったため，改良点を提示した．

また，両項目において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) JIS Z 8402-2, 測定方法及び測定結果5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方法，7–27, 1999, 日本規格協会，東京．



●：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%（ナトリウム）又は中央値±20%（TOC），破線：z スコアが|z|=3 となる値

図 3. 各検査機関における濃度の平均値 (mg/L)　及び変動係数

4) 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.
5) 藤井賢三：環境と測定技術, **27**, 51–56, 2000.
6) 藤井賢三：環境と測定技術, **27**, 42–44, 2000.
7) 藤井賢三：環境と測定技術, **27**, 56–60, 2000.

External Quality Control Program for the Analysis of Drinking Water Conducted from April 2021 to March 2022

Takako YAMAZAKI[a], Yuki KOSUGI[a], Kimiyo WATANABE[a], Shou KURITA[a], Teruaki KINOSHITA[a], Jun'ichi NAKAJIMA[a], and Akiko INOMATA[a]

Since 2003, the Tokyo Metropolitan Government has been conducting an external quality control program to evaluate and improve the analytical performance of laboratories that examine drinking water. In 2021, "Sodium and compounds" and "Organic substances (Total Organic Carbon)" were selected as the targets for quality control and were evaluated in 35 and 39 laboratories, respectively. All laboratories met the evaluation standard for "Sodium and compounds." However, one laboratory failed to meet the standard for "Organic substances (Total Organic Carbon)" due to inappropriate preparation of the standard solution for making the calibration curve. We compared standard operating procedures (SOPs) of all the laboratories with the requirements suggested by the Ministry of Health, Labor and Welfare. It was found that some laboratories used SOPs that differed from the official method and therefore needed to modify their SOPs to meet the official requirements.

Keywords: external quality control program, drinking water, sodium and compounds, organic substances (total organic carbon), official method