

東京都水道水質外部精度管理調査結果（平成29年度）

一亜硝酸態窒素及びトリハロメタン一

小杉 有希^a, 木下 輝昭^a, 三関 詞久^a, 飯田 春香^a,
富士栄 聡子^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29年度に実施した亜硝酸態窒素及びトリハロメタンに関する外部精度管理の概要を報告する。参加した検査機関数は、亜硝酸態窒素には41機関、トリハロメタンには39機関で、このうち評価基準を満たさなかった検査機関数は、亜硝酸態窒素で1機関、トリハロメタンで7機関であった。その原因は、不適切なピークの積分、結果報告書への桁数の誤記入、検量線用標準液の調製における不具合、分析上の保持時間による項目順序と報告書の項目順序の違いによる誤記入及び報告書記入における実施要領の確認不足であった。また、各検査機関の水質検査実施標準作業書（SOP）が告示法に準拠していない機関が見られた。これらの機関は、SOPの改定とSOP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，亜硝酸態窒素，トリハロメタン，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。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29年度に実施した亜硝酸態窒素及びトリハロメタ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

亜硝酸態窒素及びトリハロメタ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38機関の合計42機関で、亜硝酸態窒素、トリハロメタンのいずれか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29年9月25日（参加機関への到着日）

報告書等の提出期限：平成29年10月23日（必着）

講評会：平成30年3月7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29年9月20日及び9月21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) 亜硝酸態窒素

水道水約20 Lにエチレンジアミン溶液（500 mg/mL）を2 mL添加後、亜硝酸性窒素標準液（0.1 mg/mL、化学分析用（JCSS））を1.6 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、0.008 mg/Lとした。

2) トリハロメタン

市販ミネラルウォーター約80 Lに塩酸（1+10）を加えpHを約2にした後、クロロホルム標準原液（1 mg/mL、水質試験用）1.6 mL及びジブromokロロメタン標準原液（1 mg/mL、水質試験用）3.2 mLを添加してよく混合し、500 mLのガラス容器に分注した。本試料の最終目標濃度は、クロロホルム0.02 mg/L及びジブromokロロメタン0.04 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

^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

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) を算出した。配付試料が均質であることを確認するために、Ssと検査機関標準偏差 σ_R の0.3倍を比較した³⁾。

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、亜硝酸態窒素及びトリハロメタンのいずれも24時間以内に試験することとしている²⁾。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日目及び3日目に1本ずつ抜き取り、それぞれ5回ずつ測定した。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日目の濃度を対照としてDunnnett検定^{4,5)}を行った。

6. 実施方法

1) 試料の配付

試料は、各検査機関へ9月25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、9月25日とした。

3) 分析方法

亜硝酸態窒素は、告示法の別表第13：イオンクロマトグラフ（陰イオン）による一斉分析法を、トリハロメタンは告示法の別表第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及び別表第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

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の提出を求めた。なお、トリハロメタンについては、4成分（クロロホルム、ジブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタン、ブロモホルム）の個別分析値と、告示法に従い4成分の分析値を合計した値（水質検査項目の「総トリハロメタン」）を報告することとした。

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⁶⁾を行い、危険率1%に入る検査機関の値を棄却した後、データの第1四分位数、第2四分位数（中央値）及び第3四分位を算出した。これらの値を用いて全機関の報告値についてzスコア^{7,10)}及び検査機関中央値に対

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。

評価基準は以下の①から③とした。トリハロメタンは、個別の成分及び水質検査項目の「総トリハロメタン」のそれぞれの分析値について評価した。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 亜硝酸態窒素は、検査機関のzスコアが $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が $\pm 10\%$ 以下であること。トリハロメタンは、検査機関のzスコアが $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が $\pm 20\%$ 以下であること。

② 検査機関内変動係数が、亜硝酸態窒素は10%、トリハロメタンは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。

結果及び考察

1. 配付試料の結果

1) 配付試料の均質性

実施方法5.1) によって得られた標準偏差Ss、検査機関標準偏差 σ_R 及び σ_R の0.3倍 ($0.3\sigma_R$) の値を表1に示す。Ss $\leq 0.3\sigma_R$ を満たせば配付試料の濃度が均質であると判断できる³⁾。Ssと $0.3\sigma_R$ を比較したところ、いずれの項目もSsの値の方が小さかったため、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

	亜硝酸態窒素	クロロホルム	ジブロモクロロメタン
σ_R	0.00069	0.00234	0.00455
$0.3 \times \sigma_R$	0.00021	0.00070	0.00136
Ss	0.00011	0.00026	0.00123

Ss：2回測定値の平均値の標準偏差（n=10）

σ_R ：検査機関標準偏差

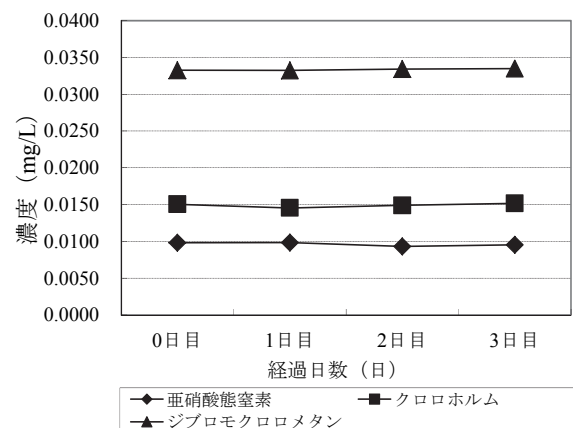


図 1. 配付試料濃度の経時変化

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。

0日目の濃度を対照とするDunnett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。

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及び変動係数を図2に、 z スコアのヒストグラムを図3に示す。

1) 亜硝酸態窒素

(1) 解析結果 参加検査機関数は41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 = ± 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機関はなかった。1機関 (No.6) が、 z スコアが $|z| \geq 3$ かつ誤差率が $\pm 10\%$ を超えたことにより、評価基準を満たさなかった。

(3) 原因究明及び改善報告書の内容 検査機関 No.6 が評価基準を満たさなかった原因は、亜硝酸態窒素のピークが塩化物イオンのピークのテーリング部分と重なったことで、亜硝酸態窒素のピークを正確に積分できなかったことであった。改善策は、積分範囲の設定を適切に行うことや亜硝酸態窒素のピークにスケールを合わせて拡大し、積分範囲を確認することであった。その結果、亜硝酸態窒素の濃度が 0.00770 mg/L から 0.00930 mg/L となり、誤差率が 19.8% から 3.2% 、 z スコアが -3.26 から -0.52 に改善された。

2) トリハロメタン

(1) 解析結果 参加検査機関数は39機関で、Grubbsの棄却検定よりクロロホルムで1機関、ジブロモクロロメタンで3機関、総トリハロメタンで1機関が棄却された。棄却された機関を除いて再び統計処理を行った。 z スコア = ± 3 の濃度範囲の方が中央値 $\pm 20\%$ 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。なお、配付試料に添加していない化合物 (プロモジクロロメタン及びプロモホルム) について、検出したと報告した機関がそれぞれ2機関及び1機関あった。

(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3機関 (No.3, No.24 及び No.29) が棄却され、1機関 (No.13) は z スコアが $|z| \geq 3$ かつ誤差率が $\pm 20\%$ を超えたことで、3機関 (No.3, No.21 及び No.24) は添加していない化合物を検出したことにより評価基準を満たさなかった。

(3) 原因究明及び改善報告書の内容 検査機関 No.29 が Grubbs 棄却検定で棄却された原因は、結果報告書へ桁数を間違えて入力したためであった。改善策は、結果値入力後の確認の強化、測定者や確認者へのデータ確認の重要性の再認識、確認者による確認後の再度の読み合わせであった。検査機関 No.13 が評価基準を満たさなかった原因は、検量線用標準液の調製における不具合が考えられた。改善策は、基準値レベルの高濃度の測定において、検査工程をはじめ、解析ソフトのメソッド設定に十分に注意を払い検査を行うとしていた。当該機関の検量線濃度範囲は、 $0.0001 \sim 0.002 \text{ mg/L}$ としており、基準値 (0.01 mg/L) レベ

表 2. 解析結果の概要

項目	亜硝酸態窒素	クロロホルム	ジブロモクロロメタン	総トリハロメタン
検査機関数	41	39	39	39
棄却検定後の検査機関数	41	38	36	38
最大値	0.0108 mg/L	0.0243 mg/L	0.0600 mg/L	0.0843 mg/L
最小値	0.00770 mg/L	0.0139 mg/L (0.00209 mg/L)	0.0308 mg/L (0.00422 mg/L)	0.0482 mg/L (0.00631 mg/L)
検査機関内 平均値 ¹⁾	0.00960 mg/L	0.0176 mg/L	0.0376 mg/L	0.0557 mg/L
標準偏差	0.00069 mg/L	0.00234 mg/L	0.00455 mg/L	0.00606 mg/L
検査機関間変動係数	7.3 %	12.9 %	11.9 %	10.7 %
z スコアの ± 3 の範囲	0.00785 ~ 0.0114	0.00961 ~ 0.0255	0.0306 ~ 0.0446	0.0435 ~ 0.0679
中央値の $\pm 10\%$ 又は $\pm 20\%$ の範囲	0.00864 ~ 0.0106	0.0140 ~ 0.0211	0.0301 ~ 0.0451	0.0446 ~ 0.0668
z スコアの範囲	-3.26 ~ 2.09	-1.39 ~ 2.56	-2.92 ~ 9.58	-1.83 ~ 7.01
誤差率の範囲 (%)	-19.8 ~ 12.7	-21.0 ~ 38.6	-18.1 ~ 59.5	-13.4 ~ 51.3
検査機関内変動係数 最大値	5.9 %	6.9 %	5.5 %	5.2 %
Grubbs棄却検定により棄却された検査機関数	0 機関	1 機関	3 機関	1 機関
評価基準① ³⁾ を満たさなかった検査機関数	1 機関	1 機関	2 機関	1 機関
評価基準② ⁴⁾ を満たさなかった検査機関数	0 機関	0 機関	0 機関	0 機関
評価基準③ ⁵⁾ を満たさなかった検査機関数	0 機関	0 機関	2 機関	0 機関
水質基準値	0.04 mg/L	0.06 mg/L	0.1 mg/L	0.1 mg/L

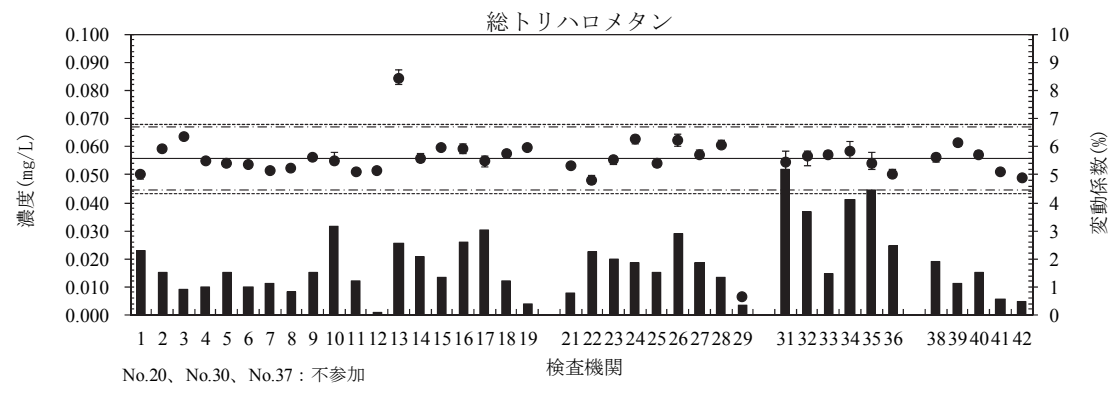
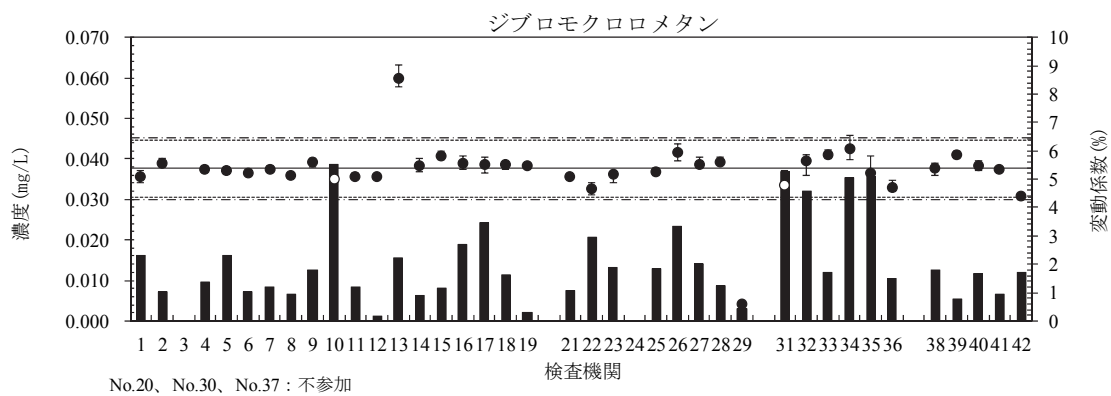
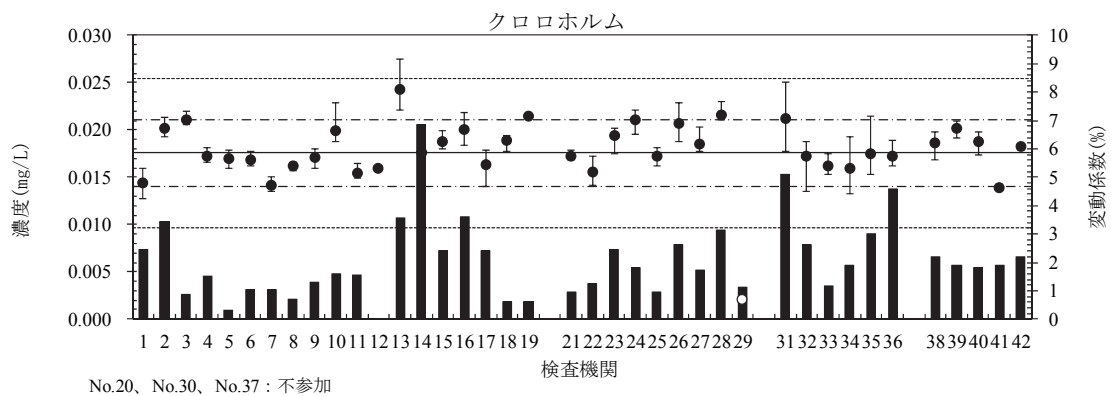
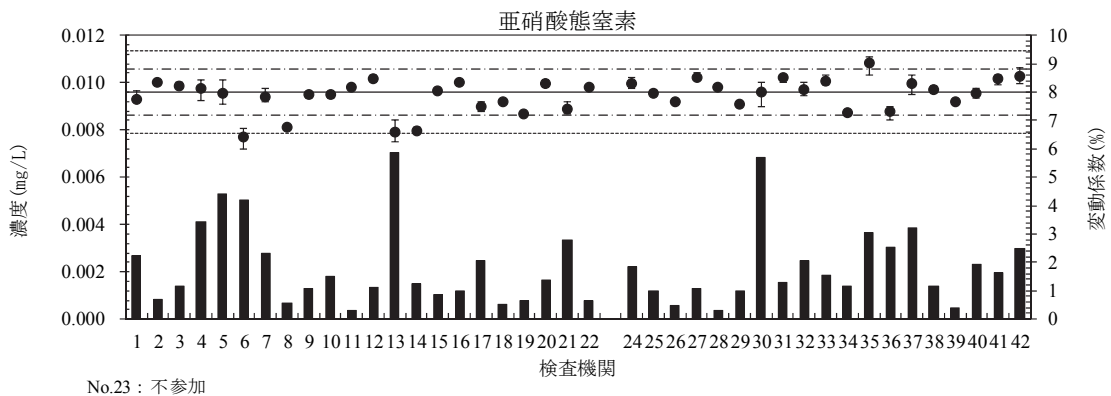
1) 最大値、最小値は棄却データを含んだもの。平均値、中央値、標準偏差、変動係数は棄却データを除いたもの。

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 $\pm 10\%$ (亜硝酸態窒素) $\pm 20\%$ (トリハロメタン) 以下であること。

4) 評価基準②：検査機関内変動係数が、亜硝酸態窒素は 10% 、トリハロメタンは 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。



● : 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% (亜硝酸態窒素), 中央値±20% (トリハロメタン), 破線: $|z|=3$ となる値, 棒グラフ: 変動係数

図2. 各検査機関の平均値及び変動係数

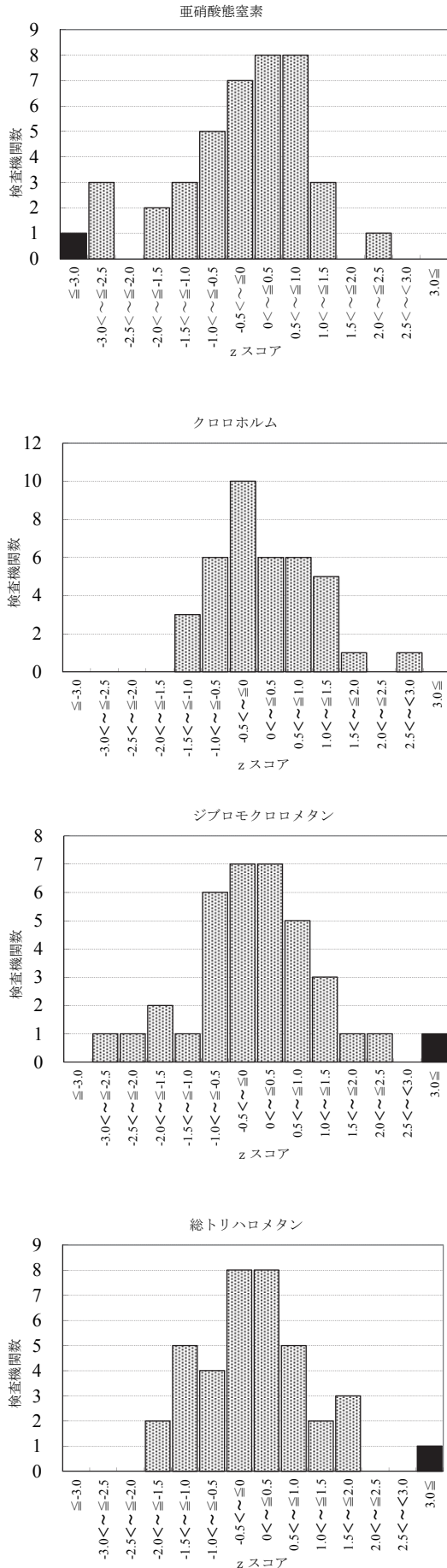


図 3. z スコアのヒストグラム

ルの高濃度での測定では濃度範囲を変更したうえで検証が必要である。検査機関No.3及びNo.24がGrubbs棄却検定で棄却され、評価基準を満たさなかった原因は、分析上の保持時間による項目順序と報告書の項目順序が異なっていたことにより、プロモジクロロメタンの記入欄にジブロモクロロメタンの結果を誤って記入したためであった。改善策としては、結果提出時に記載事項を再確認すること、分析者のほかに管理職や他部門の管理担当による確認を行うことなどが挙げられた。検査機関No.21が評価基準を満たさなかった原因は、プロモホルムについて、実施要領で「分析結果が基準値の1/10未満の場合は報告書の記入欄に「0」と記入する」と指定があったにもかかわらず、基準値の1/10未満であった測定値を記入したためであった。改善策としては、実施要領及び記入上の留意点を十分確認した上で報告書を作成し、報告書に不備がないか再度チェックすることであった。当該機関の日常業務において測定上の問題は見られないが、技能試験などの検査においては、測定値の取り扱いなどにも注意が必要である。

3. 告示法に基づく検査の実施状況

1) 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、41機関中3機関が24時間を超えて試験をしていた。

(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、41機関中7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、41機関中4機関が分析開始日の約1週間前に調製していた。標準原液については、自己調製している検査機関が3機関、市販標準原液を使用している検査機関が31機関、市販混合標準原液を使用している検査機関が7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0.4 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。参加検査機関の全機関において、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機関が41機関中6機関あった。

2) トリハロメタ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、24時間以内に試験すること」としている。39機関中2機関が24時間を超えて試験をしていた。

(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、39機関中7機関が分析開始日の約1週間前に調製していた。標準原液については、全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、検量線の濃度範囲上限

は0.01 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。39機関中4機関が上限値を超過した標準液を用いていた。このうち2機関は報告書に記載する際に単位をmg/Lで記載すべきところ、 $\mu\text{g/L}$ と誤認して1000倍の値を記載したことが原因であった。他の2機関は、検量線上限を0.02 mg/L及び0.0455 mg/Lに設定していた。また、検量線にブランク値を用いている機関が39機関中8機関あった。

ま と め

平成29年度は、亜硝酸態窒素及びトリハロメタ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。

1. 亜硝酸態窒素は、41機関について統計処理を行ったところ、1機関が z スコアが $|z| \geq 3$ かつ誤差率が $\pm 10\%$ を超えたことにより評価基準を満たさなかった。塩化物イオンのピークのテーリング部分と亜硝酸態窒素のピークが重なったことで、亜硝酸態窒素のピークを正確に積分できなかったことが原因であった。これらを改善するためには、積分範囲の設定を適切に行うことや亜硝酸態窒素のピークにスケールを合わせて拡大し積分範囲を確認することが必要であった。

2. トリハロメタンは、39機関について統計処理を行ったところ、3機関がGrubbsの棄却検定で棄却され、1機関が z スコアが $|z| \geq 3$ かつ誤差率が $\pm 20\%$ を超えたことで、3機関が添加していない化合物を検出したことにより評価基準を満たさなかった。その原因は、結果報告書への桁数の誤記入や検量線用標準液の調製における不具合、分析上の保持時間による項目順序と報告書の項目順序の違いによる誤

記入、報告書記入における実施要領の確認不足であった。これらを改善するためには、結果値入力後の確認の強化や解析ソフトのメソッド設定への十分な注意、結果提出時の確認事項の周知徹底や分析者のほかに管理職や他部門の管理担当による確認及び実施要領及び記入上の留意点の十分な確認であった。

また、各検査機関の水質検査実施標準作業書(SOP)が告示法に準拠していない機関が見られた。これらの機関は、SOPの改定とSOP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28年3月30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) 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.
- 7) 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.
- 8) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27** (2), 51–56, 2000.
- 9) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27** (3), 42–44, 2000.
- 10) 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 April 2017 - March 2018
-Nitrite Nitrogen and Trihalomethanes-

Yuki KOSUGI, Teruaki KINOSHITA, Norihisa MISEKI, Haruka IIDA, Satoko FUJIE, Hiroyuki KONISHI and Takako MORIYASU

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 2017, we selected nitrite nitrogen and trihalomethanes as the targets for quality control; these were evaluated in 41 and 39 laboratories, respectively. One laboratory did not meet the evaluation standard for nitrite nitrogen and seven laboratories for trihalomethanes. These failures were due to the following reasons: inappropriate integration of peak of analyte substance, mistyped digits in a results report, a fault in the preparation of the standard solution, transcription errors in test results, and insufficient confirmation of implementation procedure in a report entry. We compared the laboratories' standard operating procedures with those required by the Ministry of Health, Labour and Welfare. Some used standard operating procedures that differed from the official method and were therefore advised to improve these so that they met the official requirements.

Keywords: external quality control program, drinking water, nitrite nitrogen, trihalomethanes, official method

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

