

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4年度）

岡 優香^a, 立石 恭也^a, 山崎 貴子^a, 栗田 翔^a, 相原 三菜子^a, 大貫 文^a, 木下 輝昭^a, 猪又 明子^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、令和4年度に実施した「フッ素及びその化合物」（以下、「フッ素」とする）及び「シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン」（以下、「1,2-ジクロロエチレン」とする）に関する外部精度管理の概要を報告する。フッ素には37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、1,2-ジクロロエチレンには36機関が参加し、このうち1機関が評価基準を満たさなかった。その原因は、分析に使用した機器の不具合によるものであった。また、検査実施状況において、国の標準検査方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国の標準検査方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、フッ素及びその化合物、シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン、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、参加した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4年度に実施した無機物「フッ素及びその化合物」（以下、「フッ素」とする）及び有機物「シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン」（以下、「1,2-ジクロロエチレン」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

フッ素及び1,2-ジクロロエチレン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、フッ素が37機関、1,2-ジクロロエチレンが36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4年10月3日（参加検査機関への到着日）

報告書等の提出期限：令和4年10月28日（必着）

講習会：令和5年3月1日

4. 配付試料の調製

配付試料の調製は、「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）の試料の採取及び保存に則り行った。なお、調製作業は試薬メーカーに依頼し、令和4年9月28日及び9月29日に以下のとおり実施した。

1) フッ素

水道水約20 Lにふっ化物イオン標準液（F⁻：1,000）（富士フイルム和光純薬株式会社製，JCSS，1,000 mg/L）を7 mL添加してよく混合し、100 mLのポリエチレン容器に分注し、90本を調製した。本試料の最終濃度は、0.4 mg/Lを目安とした。

2) 1,2-ジクロロエチレン

pH値が約2となるように塩酸（1+10）を添加した超純水約100 Lにcis-1,2-ジクロロエチレン標準原液（関東化学株式会社製，水質試験用，1,000 mg/L）を1 mL添加してよく混合し、500 mLの褐色ガラス容器に分注し、90本を調製した。本試料の最終濃度は、0.01 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、告示法に従った。

^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

1) 配付試料の均質性

各項目について、調製した試料90本の中から、約10本ごとに1本、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、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と全検査機関における標準偏差 (検査機関間標準偏差) σ_R の0.3倍を比較し、 $Ss \leq 0.3\sigma_R$ を満たしているか評価した³⁾。

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、フッ素では2週間以内、1,2-ジクロロエチレンでは24時間以内に試験することとしている。そこで、冷蔵保存している試料のうち、フッ素については0日目 (試料配付日)、1日目、2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た。1,2-ジクロロエチレンについては、24時間超過後の試料濃度を把握するため、0日目 (試料配付日) に加えて、1日目、2日目、3日目及び8日日もランダムに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。そして、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との差を求め、無機物であるフッ素は $\pm 10\%$ 以内、有機物である1,2-ジクロロエチレンは $\pm 20\%$ 以内を満たしているか評価した。

6. 外部精度管理の実施方法

1) 試料の配付

試料は、各検査機関へ令和4年10月3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4年10月3日とした。

3) 分析方法

フッ素は、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) を用いて測定することとした。1,2-ジクロロエチレンは、別表第14 (ページ・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) 又は別表第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) のいずれかを選択し、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検体分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。なお、数値の取扱いは有効数字3桁とした。

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。各検査機関の5検体分の平均値 (検査機関内平均値) を用いて

Grubbsの棄却検定⁴⁾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 (検査機関間中央値) 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⁵⁻⁸⁾及び検査機関間中央値に対する各検査機関内平均値との差 (%) (以下、「誤差率」とする) を計算した。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、②及び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 検査機関の z スコアが $|z| < 3$ 、又は誤差率がフッ素では $\pm 10\%$ 以内、1,2-ジクロロエチレンでは $\pm 20\%$ 以内であること。
- ② 検査機関内変動係数が、フッ素では 10% 以下、1,2-ジクロロエチレンでは 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

本外部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。なお、標準液等の調製日については、報告書に記載された日付が試験開始日と同日であった場合に、使用の都度調製したと判断した。

結果及び考察

1. 配付試料の均質性及び濃度の経時変化

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Ss, 検査機関間標準偏差 σ_R 及び σ_R の0.3倍 ($0.3\sigma_R$) の値を表1に示す。それぞれのSs, σ_R , $0.3\sigma_R$ は、フッ素では0.00171, 0.0156, 0.00468であり、1,2-ジクロロエチレンでは0.0000546, 0.000674, 0.000202であった。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ことから³⁾、Ssと $0.3\sigma_R$ を比較したところ、いずれの項目もSs $\leq 0.3\sigma_R$ を満たしていたため、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) により、各経過日数におけるフッ素濃度及び1,2-ジクロロエチレン濃度の平均値の変化を表2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

表 1. 配付試料の均質性

評価項目	フッ素	1,2-ジクロロエチレン
Ss	0.00171	0.0000546
σ_R	0.0156	0.000674
$0.3\sigma_R$	0.00468	0.000202
$Ss \leq 0.3\sigma_R$	満足	満足

Ss: 標準偏差, σ_R : 検査機関間標準偏差

表 2. 配付試料濃度の経時変化

		経過日数 (日)					
		0	1	2	3	8	14
フッ素	試料濃度 (mg/L) *	0.464	0.447	0.448	-	0.460	0.459
	0日目の濃度との差 (%)	-	-3.67	-3.49	-	-0.91	-1.12
1,2-ジクロロエチレン	試料濃度 (mg/L) *	0.00976	0.00961	0.00976	0.00982	0.00976	-
	0日目の濃度との差 (%)	-	-1.56	-0.02	0.61	-0.02	-

* n=5 の平均値

日数の濃度の平均値との差を求めたところ、フッ素は1, 2, 8及び14日目でそれぞれ-3.67, -3.49, -0.91及び-1.12%, 1,2-ジクロロエチレンは1, 2, 3及び8日目でそれぞれ-1.56, -0.02, 0.61及び-0.02%であった。フッ素が±10%以内、1,2-ジクロロエチレンが±20%以内を満たす良好な結果であったことから、経時による濃度の変化は無かったと判断した。

2. 外部精度管理結果

解析結果の概要を表3に、各検査機関における検査機関内平均値及び変動係数を図1に、zスコアのヒストグラムを図2に示す。

1) フッ素

(1) 解析結果 参加検査機関数は37機関であり、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0.436 mg/Lであり、平均値は0.437 mg/Lであった。各検査機関のzスコアの範囲は-1.92~2.31, 誤差率の範囲は-7.1~8.6%であった。また、検査機関内変動係数の最大値は1.9%, 検査機関間変動係数の最大値は3.6%と共に10%以下であった。

(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) 1,2-ジクロロエチレン

(1) 解析結果 参加検査機関数は36機関であり、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0.00921 mg/Lであり、平均値は0.00926 mg/Lであった。各検査機関のzスコアの範囲は-2.61~3.73, 誤差率の範囲は-14.8~21.2%であった。また、検査機関内

表 3. 解析結果の概要

項目	フッ素	1,2-ジクロロエチレン
検査機関数	37	36
棄却検定後の検査機関数	37	36
最大値 (mg/L)	0.474	0.0112
最小値 (mg/L)	0.405	0.00785
検査機関間中央値 (mg/L)	0.436	0.00921
検査機関内 平均値 (mg/L)	0.437	0.00926
標準偏差 (mg/L)	0.0156	0.000674
検査機関間変動係数 (%)	3.6	7.3
zスコア=±3の範囲	0.388 ~ 0.485	0.00764 ~ 0.0108
中央値の±10%又は±20%の範囲	0.393 ~ 0.480	0.00737 ~ 0.0111
zスコアの範囲	-1.92 ~ 2.31	-2.61 ~ 3.73
誤差率 ¹⁾ の範囲 (%)	-7.1 ~ 8.6	-14.8 ~ 21.2
検査機関内変動係数 最大値 (%)	1.9	6.7
Grubbs棄却検定により棄却された検査機関数	0	0
評価基準① ²⁾ を満たさなかった検査機関数	0	1
評価基準② ³⁾ を満たさなかった検査機関数	0	0
評価基準③ ⁴⁾ を満たさなかった検査機関数	0	0
水質基準値 (mg/L)	0.8	0.04

1) 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

2) 評価基準①：検査機関のzスコアが $|z| < 3$, 又は誤差率がフッ素では±10%以内、1,2-ジクロロエチレンでは±20%以内であること。

3) 評価基準②：検査機関内変動係数が、フッ素では10%以下、1,2-ジクロロエチレンでは20%以下であること。

4) 評価基準③：添加していない化合物が不検出であること。

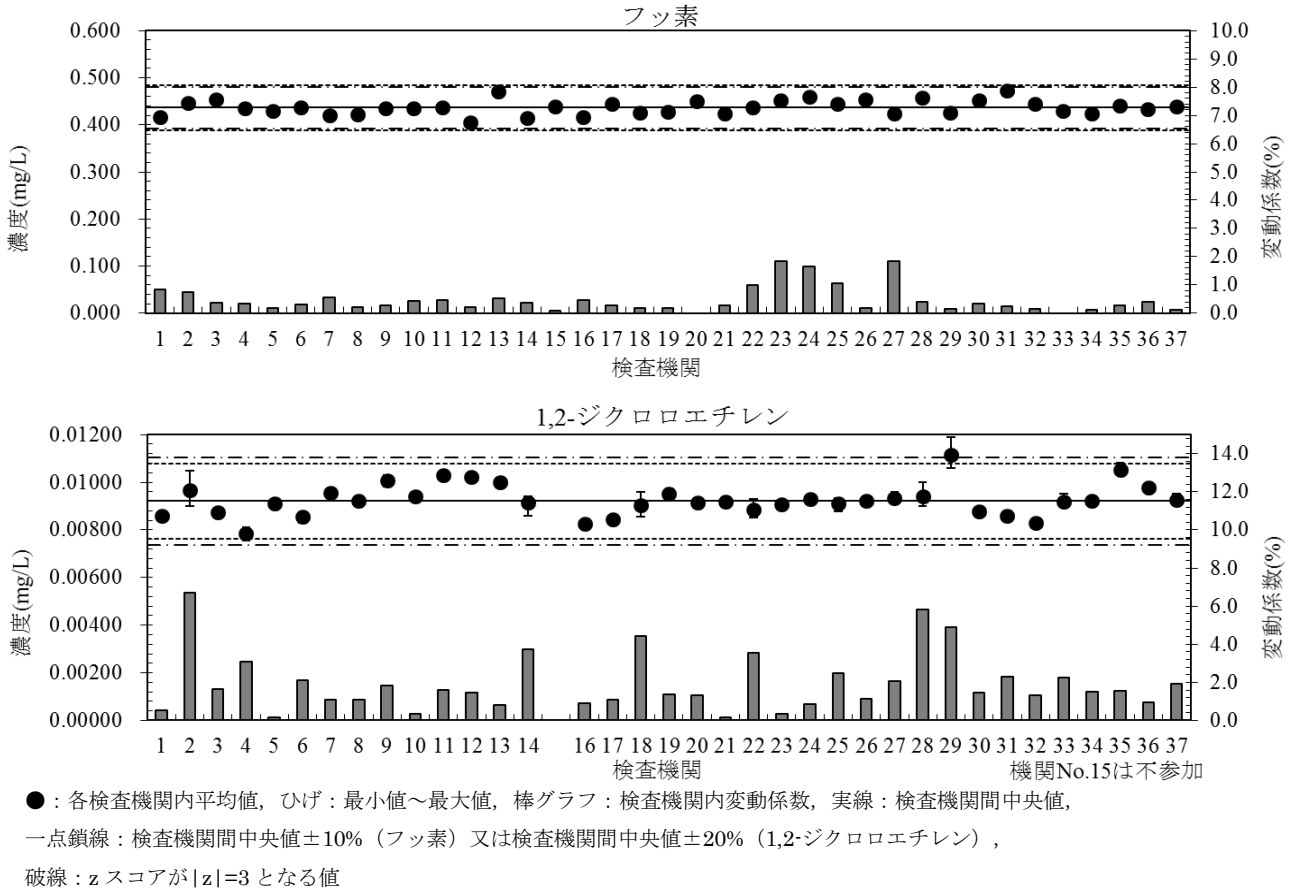


図1. 各検査機関における検査機関内平均値及び変動係数

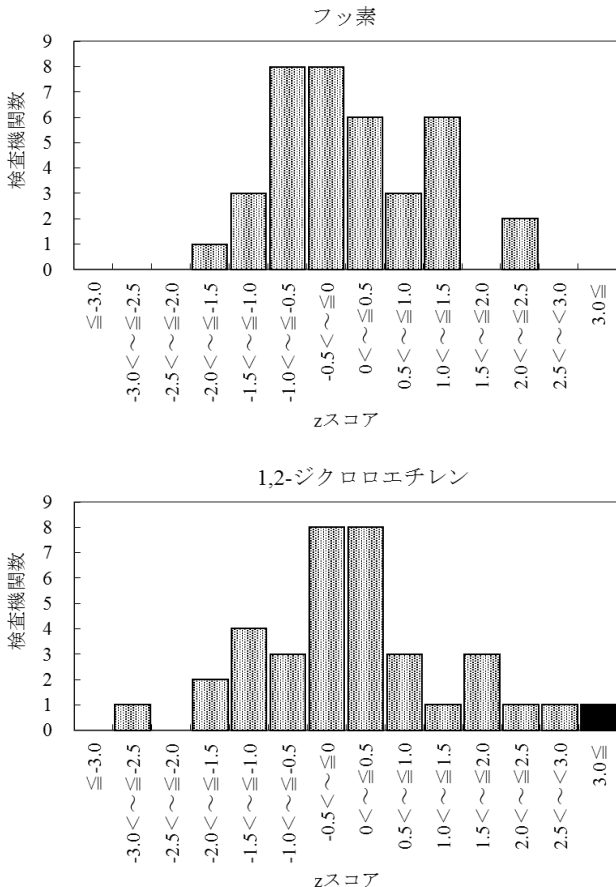


図2. zスコアのヒストグラム

変動係数の最大値は6.7%, 検査機関間変動係数の最大値は7.3%と共に20%以下であった。

本外部精度管理試料にはトランス-1,2-ジクロロエチレンは無添加であったが, 実験方法4に示したcis-1,2-ジクロロエチレン標準原液に, 不純物としてトランス-1,2-ジクロロエチレンが混在していた可能性が考えられた. 36機関中7機関は, トランス-1,2-ジクロロエチレンが定量下限値未満であったにもかかわらず, 測定値をシス-1,2-ジクロロエチレンの測定値と合算し, 報告値としていた。

(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が, 36機関中1機関 (No. 29) がzスコアが|z|<3かつ誤差率が±20%を超えたことにより評価基準①を満たさなかった。

(3) 原因究明及び改善報告書の内容 評価基準①を満たさなかった検査機関No. 29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は機器の不具合によるものと報告された. 当該検査機関は, 本外部精度管理試料の測定後にメーカーによる機器点検を実施したところ, バイアル加圧用バルブの劣化が発覚し, 部品交換を行った. 部品交換後に行った内部精度管理で良好な結果が得られたことから, 改善策としてメーカーによる機器メンテナンスを計画的に実施するとともに, 機器の更新準備を進めるとしていた。

しかし, 当センターで原因究明及び改善策について精査したところ, 原因は機器の不具合であったが, 報告内容の

表 4. 検査機関 No. 29 の報告内容

(本外部精度管理試料)	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	平均値	標準偏差	変動係数 (%)
1,2-ジクロロエチレンのピーク面積	15,316	27,276	7,739	8,818	23,719	16,574	8,738	53
内部標準物質のピーク面積	22,125	35,485	11,317	12,329	31,889	22,629	11,015	49
ピーク面積比 (測定物質/内部標準物質)	0.692	0.769	0.684	0.715	0.744	0.721	0.0356	4.9
1,2-ジクロロエチレンの濃度 (mg/L)	0.0107	0.0119	0.0106	0.0111	0.0115	0.0112	0.000546	4.9

(検量線用標準液)	標準液1	標準液2	標準液3	標準液4	標準液5	標準液6
設定濃度 (mg/L)	0.5	1	2	5	10	20
1,2-ジクロロエチレンのピーク面積	344	1,033	240	14,799	17,112	34,091
内部標準物質のピーク面積	9,074	15,061	1,362	45,984	26,918	26,582
ピーク面積比 (測定物質/内部標準物質)	0.037	0.069	0.175	0.322	0.636	1.282

確認作業やその後の対応に改良点があると考えられた。当該検査機関の報告内容を表4に示す。当該検査機関は、検量線の直線性が良好であり、本外部精度管理試料測定時のピーク面積比及び濃度の変動係数が20%以下であったために、分析結果は問題ないと判断し、本外部精度管理の報告書を提出したと考えられる。しかしながら、検量線用標準液の測定時において、内部標準物質のピーク面積値が、1,362～45,984と30倍以上の差が見られた。加えて、1,2-ジクロロエチレンのピーク面積値を見てみると、低濃度標準液の方が高濃度標準液よりも大きい等の異常な事象が生じていた。このことから、検量線作成の段階で、機器の感度や導入量のばらつき等の不具合が予想できたと考える。また、本外部精度管理試料測定時においては、1,2-ジクロロエチレン及び内部標準物質のピーク面積値の変動係数は、いずれも50%程度であった。それに対し、当該検査機関と同じ分析方法で分析を行った検査機関(n=17)の1,2-ジクロロエチレン及び内部標準物質のピーク面積値の変動係数は、いずれも2～6%と当該機関の50%より非常に低い値であった。「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン⁹⁾」において、精度は濃度の変動係数によって評価することとしているが、ピーク面積値の変動係数も精度の判断指標となりうると考える。したがって、濃度の変動係数が良好であっても、ピーク面積値の変動係数が日常の検査時よりも高い場合は異常と判断し、本外部精度管理の報告書を提出する前に、報告内容を精査するとともに機器等の状態を確認すべきであったと考えられる。

以上の考察から、当センターの見解として改良点を3点提示した。

- ① 検査の都度、機器のチューニング結果や対象物質のピーク形状及び面積値等を確認して機器の状態を良好に維持していくとともに、内部標準物質のピーク面積値の変動係数が日常の検査時よりも大きい等の事象を発見した際には、異常として認識する。

- ② 異常が見られた場合は、速やかに機器の状態等を確認し、問題があった際は適切に処置する。
- ③ 機器のメンテナンスを定期的実施し、異常発生の未然防止に努める。

上記3点を踏まえ、異常の発生を未然に防ぎつつ、異常発生時には速やかに対処する体制を整えることを推奨した。

3. 告示法に基づく検査の実施状況

1) フッ素における試験の実施状況

(1) 検査方法 告示法では、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）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、2週間以内に試験する。」としており、全参加検査機関が2週間以内に検査を行っていた。

(3) 標準液の調製 標準原液は、37機関中36機関が市販標準原液を、1機関が市販混合標準原液を使用していた。

(4) ろ過操作 告示法では、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いるが、37機関4機関がろ過操作を実施していなかった。

(5) 検量線の作成 告示法では、検量線の濃度範囲は0.05～5 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、37機関中1機関が濃度範囲の上限を超えていた。また、37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。

2) 1,2-ジクロロエチレンにおける試験の実施状況

(1) 検査方法 告示法では、ページ・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（別表第14）及び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（別表第15）が規定されている。36機関中

18機関が別表第14の方法で、18機関が別表第15の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、24時間以内に試験する。」としているが、36機関中4機関が24時間を超過して試験をしていた。

(3) **標準液の調製** 標準原液は、36機関中30機関が市販混合標準原液を、6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、36機関中3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。

(4) **内部標準液の調製** 告示法では、内部標準液は使用の都度調製することとしているが、36機関中3機関が試験開始日前に、2機関が試験開始日後に調製していた。

(5) **検量線の作成** 告示法では、検量線の濃度範囲は0.0001~0.1 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。今回、全参加検査機関が濃度範囲を超えていなかった。また、36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。

ま と め

令和4年度は、フッ素及び1,2-ジクロロエチレンについて外部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。

フッ素は、37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。

1,2-ジクロロエチレンは、36機関について統計処理を行ったところ、Grubbsの棄却検定で棄却された機関はなかったが、1機関が評価基準を満たさなかった。評価基準を満たさなかった機関については、機器の不具合が原因としていたため、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7月22日，厚生労働省告示第261号，令和5年3月24日改正。
- 3) Dunnett, C. W.: *J. Amer. Stat. Ass.*, 50, 1096-1121, 1955.
- 4) 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な方法，7-27, 1999, 日本規格協会，東京。
- 5) 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。
- 6) 藤井賢三：環境と測定技術，27, 51-56, 2000.
- 7) 藤井賢三：環境と測定技術，27, 42-44, 2000.
- 8) 藤井賢三：環境と測定技術，27, 56-60, 2000.
- 9) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン，平成24年9月6日，健水発0906第1号別添，平成29年10月18日改正。

External Quality Control Program for the Analysis of Drinking Water Conducted (April 2022–March 2023)

Yuka OKA^a, Yukinari TATEISHI^a, Takako YAMAZAKI^a, Shou KURITA^a, Minako AIHARA^a, Aya ONUKI^a, Teruaki KINOSHITA^a,
and Akiko INOMATA^a

The Tokyo Metropolitan Government has been conducting an external quality control program since 2003 to evaluate and improve the analytical performance of laboratories that examine drinking water. In 2022, “fluorine and compounds” and “*cis*-1,2-dichloroethylene and *trans*-1,2-dichloroethylene” were selected as the targets for quality control and were evaluated in 37 and 36 laboratories, respectively. All laboratories met the evaluation standard for “fluorine and compounds.” However, one laboratory failed to meet the standard for “*cis*-1,2-dichloroethylene and *trans*-1,2-dichloroethylene” due to analytical instrument part deterioration. We compared standard operating procedures (SOPs) of all the laboratories with the requirements indicated 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, fluorine and compounds, *cis*-1,2-dichloroethylene and *trans*-1,2-dichloroethylene, official method

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