

# 水道水質検査機関を対象とした分析精度管理調査結果

## — 平成 22 年度、臭素酸とハロ酢酸類 —

宇野 玲子 近藤 博文 田口 寛

### Interlaboratory Quality Assurance of Tap Water Chemical Analyses, 2010 — Bromic Acid and Halogenated Acetic Acids —

Reiko UNO Hirohumi KONDO Hiroshi TAGUCHI

京都府内の水道水について水質検査を行っている検査機関を対象に、共通試料の分析による精度管理調査を実施した。調査項目は、「臭素酸」と「クロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸（以下、「ハロ酢酸類」という。）」とした。両項目とも 31 機関が参加した。「臭素酸」は、設定濃度 0.00550 mg/L に対して、報告値が 0.00504 ~ 0.00648 mg/L、平均値は 0.00566 mg/L、中央値は 0.00563 mg/L であった。室間変動係数は、4.57% と良好な結果であったが、Grubbs-Smirnov の検定により、1 機関の報告値が統計的外れ値とされ、この機関については、ベースラインの安定性に問題が考えられた。「ハロ酢酸類」のうち、「クロロ酢酸」は、設定濃度 0.01 mg/L に対して、報告値が 0.00532 ~ 0.0180 mg/L、平均値 0.00976 mg/L、中央値 0.00989 mg/L、室間変動係数は 21.9% で、1 機関が統計的外れ値とされた。同様に、「ジクロロ酢酸」は、設定濃度 0.005 mg/L に対して、報告値が 0.00394 ~ 0.00940 mg/L、平均値 0.00549 mg/L、中央値 0.00523 mg/L、室間変動係数は 21.4% で、2 機関が統計的外れ値とされた。「トリクロロ酢酸」は、設定濃度 0.05 mg/L に対して、報告値が 0.0380 ~ 0.0730 mg/L、平均値 0.0507 mg/L、中央値 0.0498 mg/L、室間変動係数は 13.2% で、1 機関が統計的外れ値とされた。これらの原因として、検量線の妥当性に関する問題点が推測された。

キーワード：水道水質検査、臭素酸、ハロ酢酸類、精度管理

key words：Chemical analysis of tap water, Bromic acid, Halogenated acetic acids, Quality assurance

## はじめに

飲料水に係る水質検査は、その安全性を保証するため、結果が正確であり、信頼性が高いことが要求される。また、水道施設の維持管理を適正に行う上でも重要であり、水道水質検査を行う検査機関においては、その分析精度を客観的に評価するための精度管理が極めて重要となる。当研究所では、平成 6 年度から京都府水道水質検査計画に基づき、府内の水道水について水質検査を行っている検査機関を対象として、共通試料の分析による外部精度管理調査を実施してきた。更に、調査結果から得られた知見を検査業務に反映させるべく、検討会を開催して測定上の問題点を指摘するとともに、その改善についての技術指導を行ってきた。平成 22 年度は、「臭素酸」及び「クロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸（以下、「ハロ酢酸類」という。）」を選定し、精度管理調査を行ったので、その概要を報告する。

## 材料と方法

### 1. 調査対象機関

京都府内の水道事業者である公的検査機関及び水道事業者から検査を委託されている民間の登録検査機関を対

(平成23年7月31日受理)

象に本精度管理調査への参加を募り、公的機関 3 機関、登録検査機関 28 機関の合計 31 機関が参加した。

### 2. 共通試料の組成及びその調製方法

#### 2-1. 臭素酸

臭素酸標準原液（関東化学（株）製、イオンクロマトグラフィー用、1000 mg/L）を臭素酸濃度として 0.00550 mg/L となるよう精製水で希釈し、調製した。初流を一定量廃棄した後、容量 100 mL のポリエチレン製容器に空気が入らないように分注し、満水密栓したものを共通試料とした。

#### 2-2. ハロ酢酸類

クロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸（各和光純薬工業（株）製、特級）を精製水に溶解し、各 1 mg/mL の標準原液を調製した。この標準原液を精製水で 10 倍希釈して 0.1 mg/mL の溶液を調製し、各測定項目が設定濃度（クロロ酢酸：0.01 mg/L、ジクロロ酢酸：0.005 mg/L、トリクロロ酢酸：0.05 mg/L）となるように精製水で希釈、混合した溶液を調製した。初流を一定量廃棄した後、500 mL ガラス製ねじ口瓶に分注し、アスコルビン酸ナトリウムを 0.02 g 添加、満水密栓したものを共通試料とした。

### 3. 共通試料の均一性及び安定性

共通試料は、調製日当日に当所で受け渡し、又は冷蔵

便にて各参加機関に配布した。また、共通試料の均一性を確認するため、試料を分注順に等間隔で5本抜き取り、調製日翌日に測定対象物質の濃度を測定した。併せて、試料の安定性を確認するために3本の試料を無作為に抜き取り、調製日翌日、3日後及び10日後に1本ずつ測定した。いずれも試料は冷暗所(4℃)で保管し、分析は後述する方法により行った。調製日翌日の測定結果では、いずれの項目とも設定濃度に対する誤差は10%以内、試料間の変動係数は臭素酸で1.9%、ハロ酢酸類で2.6~6.2%であり、共通試料間の濃度のばらつきは、調査結果に影響を与えないことを確認した。また、保存中の共通試料濃度の変動係数は、臭素酸で3.2%、ハロ酢酸類で0.4~6.6%であり、測定対象物質の経時的な濃度変化も本調査結果に影響を与えないことが確認された。

#### 4. 分析方法

分析方法は、「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」という。)で定められた方法、すなわち、臭素酸はイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法、ハロ酢酸類は溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析法を指定した。

いずれの項目においても、測定は5回の並行分析とし、その平均値をもって報告データとした。また、データの誤差要因を検討する際の資料とするため、分析手順、機器の測定条件、検量線等の提出を求めた。

#### 5. 統計解析

Grubbs-Smirnovの検定(有意水準5%)により、統計的外れ値の有無を確認し、外れ値が計算ミス等に起因する明らかな異常値と判断される場合には、これを解析対象データから除外することとした。各測定値の精度評価の指標には、JIS Q 0043-1<sup>2)</sup> からZスコアによる方法を採用した。なお、その算出は、 $(\text{測定値} - \text{中央値}) \div \{(\text{第3四分位数} - \text{第1四分位数}) \times 0.7413\}$ により求め、その絶対値が2以下であれば「満足」、3以上であれば「不満足」、それ以外は「疑義あり」と判定した。

## 結果及び考察

### 1. 臭素酸

共通試料については、受け取り後、速やかに分析を開始することを指示していたが、14機関が試料配布後1週間以上経って分析を開始していた。告示法では、試料の保存について、「速やかに試験する」と規定されている。また、上水試験方法2001年版<sup>3)</sup>で臭素酸の試料保存期間は、「採水当日」、最新の同2011年版<sup>4)</sup>でも「24時間以内」と規定されている。共通試料については、調査期間中の安定性を別途確認しているが、臭素酸は酸化作用を持っているため、共存物質によっては分解することもある。迅速な検査を行うよう認識を共有していくことが必要と

考えられた。

前処理について、告示法では、試料を孔径0.2 μmのメンブランフィルターを備えたる過装置でろ過することが定められている。告示通り前処理を行っていたのは16機関に留まり、0.45 μmのフィルターを使用していた機関が4機関、前処理を行っていなかった機関が11機関であった。実際の試料においては、懸濁物質除去のため、告示法どおりの前処理を実施する必要がある。

定量時に原点を強制的に通過させた検量線を作成していた機関が複数あった。検量線は、基本的に原点を除く既知濃度の標準列をプロットして作成し、必ずしも原点を通過する必然性はないことの理解が必要である。また、標準液については、3機関が自家調製、他は市販の標準原液を使用していたが、両者の報告データに差は認められなかった。なお、告示法では、「この溶液は、使用の都度調製する。」とあり、28機関が分析開始日に調製していた。しかし、最大で分析開始の2週間前に調製した標準液を使用している機関もあった。提出される結果の信頼性に疑義が生じる恐れがあり、改善することが必要である。

参加機関から報告された測定結果に関する統計データ値は表1に示すとおりであった。各検査機関の5回並行分析時の室内変動係数は、0.081~6.3%と、機関内での臭素酸分析における並行精度は良好な結果であった。また、設定濃度0.00550 mg/Lに対して、全報告値の平均値は0.00566 mg/L、中央値は0.00563 mg/L、室間変動係数も4.57%で、全体的には良好な結果であった。しかし、Grubbs-Smirnovの検定により1機関が統計的外れ値とされ、Zスコアでは、「不満足」又は「疑義あり」と判定された機関が各3機関あった。「不満足」と判定されたデータは、プラス側に1点、マイナス側に2点であり、「疑義あり」と判定されたのは、全てプラス側であった。統計的外れ値とされたデータは、全データ中の最大値を示すものであった。当該機関から提出された資料により、外れ値となった原因について検討を行ったところ、測定条件、検量線の直線性及び濃度範囲に関しては、特に大きな問題点はなかった。しかし、提出されたクロマトグラムは、他機関のものと比較して臭素酸のピーク周辺でのベースラインが不安定であり、特に臭素酸ピークの直後でベースラインの落ち込みが見られた。このことにより、定量値に影響が出た可能性が考えられた。適正なデータを得るためには、機器等のメンテナンスを含め、ベースラインの変動を極力低く抑えること、得られたクロマトグラムを適切に評価することが必要である。

### 2. ハロ酢酸類

共通試料については、臭素酸同様、受け取り後、速やかに分析を開始することを指示していたが、11機関が試料配布後1週間以上経過してから分析を開始していた。告示法では、試料の保存について、「速やかに試験する。速やかに試験できない場合は、冷蔵保存する。」と規定されている。また、上水試験方法2001年版<sup>3)</sup>でハロ酢酸類

表 1. 平成 22 年度水道水質検査精度管理調査における「臭素酸」と「ハロ酢酸類」の測定結果に関する統計データ (Grubbs-Smirnov の検定により統計的外れ値とされたデータも含めて算出)

統計値	臭素酸	ハロ酢酸類		
		クロロ酢酸	ジクロロ酢酸	トリクロロ酢酸
設定値 (mg/L)	0.00550	0.0100	0.00500	0.0500
平均値 (mg/L)	0.00566	0.00976	0.00549	0.0507
中央値 (mg/L)	0.00563	0.00989	0.00523	0.0498
最頻値 (mg/L)	0.00563	0.0100	0.00496	0.0484
最小値 (mg/L)	0.00504	0.00532	0.00394	0.0380
最大値 (mg/L)	0.00648	0.0180	0.00940	0.0730
標準偏差 (mg/L)	0.000259	0.00214	0.00117	0.00669
室間変動係数 (%)	4.57	21.9	21.4	13.2
Grubbs-Smirnov 検定の結果 (有意水準 5%) により統計的外れ値と判定された機関数	1	1	2	1
Zスコアにより「不満足」と判定された機関	3	5	7	5
Zスコアにより「疑義あり」と判定された機関数	3	1	2	2

の試料保存期間は、「採水翌日まで」、最新の同 2011 年版<sup>4)</sup>でも「24 時間以内」と規定されている。先述のとおり、共通試料については、調査期間中の安定性を別途確認しているものの、ハロ酢酸類は、消毒副生成物であるため、塩素がなくなっても、時間とともに、塩素と有機物が反応した中間生成物の分解が進行する場合もあり、この場合も迅速な検査に対する理解が必要と考えられる。

また、各機関の分析方法を確認したところ、告示法では、検水に含まれるそれぞれの対象物質の濃度が 0.1 mg/L を超える場合には、0.001 ~ 0.1 mg/L となるように精製水で希釈することが規定されている。今回の共通試料濃度では、特に希釈の必要はなかったが、2 機関が全ての項目を希釈し、6 機関がトリクロロ酢酸のみを希釈していた。また、脱水工程を省略している機関が 2 機関あった。これらによる報告結果への影響はみられなかった。

次に、参加機関から報告された測定結果に関する統計データ値は表 1 に示すとおりであった。項目毎に結果を解析すると、クロロ酢酸では、Grubbs-Smirnov の検定により 1 機関が統計的外れ値とされ、Zスコアでは、1 機関が「疑義あり」、5 機関が「不満足」と判定された。なお、クロロ酢酸は、他の 2 つの項目と比較して回収率が低く、カラムの保持も悪い。このため、分析に当たっては、昇温条件、カラム選択、注入量等の検討が必要である。ジクロロ酢酸では、2 機関が統計的外れ値とされ、2 機関が「疑義あり」、7 機関が「不満足」と判定された。トリクロロ酢酸では、1 機関が統計的外れ値とされ、2 機関が「疑義あり」、5 機関が「不満足」と判定された。そして、3 機関が全ての項目で「不満足」、2 機関が 2 項目で「不満足」、4 機関が 1 項目で「不満足」、4 機関が 1 項目で「疑義あり」と判定され、全ての項目で Zスコア評価が「満足」と判定された機関は 18 機関と半数程度に留まった。このように、多くの参加機関で測定値の精度に問題のある結果が提出された。その原因として、検量線の作成方法やその妥当性に関する問題が考えられた。告示法及び上水試験方法<sup>3), 4)</sup>においては、検量線に関する詳細な記述はなく、各機関でそれぞれの装置に適した方法で作成する

必要がある。特に、多成分同時分析時には、感度、定量下限値を考慮して、検量線範囲を適切に設定する必要がある。全ての項目で Zスコア評価が「不満足」となった 3 機関のうち 1 機関は、不適当な重み付けを行って検量線を作成していた。2 機関目は、検量線の濃度範囲が 100 倍と大きいプロット数が 4 点と少なく、さらに、検量線最低濃度における実際の標準液濃度と実測値を検量線式に代入して導かれる濃度との乖離が 133% と非常に大きかった。3 機関目は、検量線の切片の値が大きく、かつ、相対感度係数の変動係数も 20% 以上となっていた。また、Zスコアが 2 項目で 3 を超えた機関では、検量線が多項式になっていた事例、原点を強制的に通過させた検量線を作成していた事例があった。また、Zスコアでは「満足」とされたものの、3 点で検量線を作成するなど、検量線の妥当性に問題があると考えられる機関もあった。

正確で信頼性の高い結果を得るためには、検量線作成の段階で、上述の諸点について十分な検討が必要である。原則として検量線は、ゼロ点を除く 5 点以上、直線性が確認された範囲で用いること、また、その妥当性を検査機関が自ら確認することが必要である。なお、検査を委託する水道事業体にあつては、検査結果を評価する際には検量線の妥当性についても検討することが必要と考える。

### 引用文献

- 1) 辻厚男, 坂雅宏, 田口寛. 2010. 水道水質検査機関を対象とした分析精度管理調査結果 - 平成 21 年度、ナトリウム及びその化合物と陰イオン界面活性剤 -. 京都府保健環境研究所年報, 55, 84-87.
- 2) 日本規格協会. 1998. 試験所間比較による技能試験. 第一部: 技能試験スキームの開発及び運営. 日本規格協会, 東京.
- 3) 日本水道協会. 2001. 上水試験方法 2001 年版, 社団法人日本水道協会, 39-43 東京.
- 4) 日本水道協会. 2011. 上水試験方法 2011 年版, I 総説編, 社団法人日本水道協会, 60-65, 東京.