

## 大阪府水道水質検査外部精度管理結果と分析の留意点

### — ホルムアルデヒド (平成 20 年度) —

小泉義彦\* 宮野啓一\* 足立伸一\*

大阪府水道水質検査外部精度管理は、本府環境衛生課が公衆衛生研究所の協力を得て、府内の試験研究機関及び水道事業者を対象に実施している。平成 20 年度はホルムアルデヒドを有機物質の対象項目とした。参加機関(府内 22 事業者)に対して、検査対象物質を一定濃度に調製した精度管理試料を配布し、参加機関で検査を実施し、その回答結果を検証する方法で行った。今回の調査では、告示で定められた溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析法が用いられた。

その結果、1 機関において誤差率が許容範囲(±20%)を超えたが、Z スコアの許容範囲(±3)を超えた機関は無かった。誤差率及び Z スコアの両方が許容範囲を超える「外れ値」は無く、概ね良好な外部精度管理結果であった。

ここではこれらを検証することにより、検査精度を向上するための留意点が明らかになったので報告する。

**キーワード** : 水道、外部精度管理、ホルムアルデヒド

**key words** : drinking water, external quality control, formaldehyde

大阪府水道水質検査外部精度管理は、水道水質検査精度の向上を図ることを目的として、平成 5 年度より本府環境衛生課と共同で、府内水道事業者等の協力を得て実施している。平成 20 年度はホルムアルデヒドを有機物質の対象項目として実施した。

ホルムアルデヒドは、平成 16 年 4 月 1 日の水質基準に関する省令<sup>1)</sup>の施行により、それまでの監視項目から、基準項目(基準値: 0.08 mg/L)になった。また「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」<sup>2)</sup>(平成 15 年 7 月 22 日付け厚生労働省告示第 261 号[一部改正 平成 19 年 11 月 14 日厚生労働省告示第 386 号])(以下、告示)では、溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析法が指定された。

\* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

Results of External Quality Control on the Analytical Measures for Tap Water in Osaka Prefecture — Formaldehyde (2008) —

by Yoshihiko KOIZUMI, Keiichi MIYANO and Shinichi ADACHI

### 調査方法

#### 1. 対象物質

ホルムアルデヒドを対象項目とした。

#### 2. 参加機関

表 1 に示す 22 機関であった。

表 1 外部精度管理参加機関

大阪市水道局	大阪府水道部(村野浄水場)
堺市上下水道部	大阪府水道部(庭窪浄水場)
豊中市水道局	大阪府水道部(水質管理センター)
吹田市水道部	大阪府水道サービス公社
茨木市水道部	堺市衛生研究所
高槻市水道部	高槻市保健所
枚方市水道局	東大阪市環境衛生検査センター
寝屋川市水道局	大阪府茨木保健所
守口市水道局	大阪府泉佐野保健所
河内長野市水道局	社団法人大阪府薬剤師会
岸和田市上下水道局	大阪府立公衆衛生研究所

### 3. 実施方法

#### 3-1. 精度管理試料の調製方法

配布した精度管理試料は、平成 21 年 1 月 5 日～6 日に、公衆衛生研究所（大阪市東成区中道 1 丁目 3 番 69 号）に給水されている大阪市の水道水に含まれる残留塩素を除去したのち、標準溶液を添加し調製した。

容量が 100 L のステンレスタンクに水道水約 100 L 入れ、残留塩素 1 mg/L 当たり 3%(w/v)チオ硫酸ナトリウム水溶液を 14.9 mL 添加することで定量的に残留塩素を消去した。ここにホルムアルデヒド標準液（1 mg/mL メタノール溶液：和光純薬製）を 1.2 mL 添加し、密栓してマグネチックスターラーで 30 分間攪拌した。これを容量が約 1117 mL の褐色ガラス瓶に分取し、満水にしてポリテトラフルオロエチレン張りのキャップで密栓し、精度管理試料とした。

添加前水道水（残留塩素を消去したもの）を当所で測定したところ、含まれるホルムアルデヒド濃度は 1.58 µg/L であった。そのため、標準の添加量から推定されるホルムアルデヒド濃度は、13.6 µg/L であると考えられた。なお、水道水の採取は平成 20 年 1 月 5 日（月）の午後に行い、精度管理試料の調製は、6 日の午前に行い、配布までの間は汚染のない冷蔵庫内で低温・遮光保存した。

#### 3-2. 結果の検証方法

既報<sup>3)</sup>に従い、Z スコア及び誤差率の両方が許容範囲を超えた検査値を「外れ値」と評価した。Z スコアによる許容範囲は、その絶対値が 3 未満であることとし、誤差率の許容範囲は、真値に対する誤差率が±20%以内であることとした。

#### 3-3. 留意点の検討に用いた分析方法

図 4、図 5 及び図 6 の検討に用いた分析方法は告示に示す方法を用いた。機器の条件は表 2 に示す。

### 結果および考察

#### 1. 分析方法

参加した全ての機関で、告示に示す溶媒抽出－誘導体化－ガスクロマトグラフ－質量分析法が用いられた。

#### 2. 検査結果の検証

表 3 に 22 機関の検査値及び基礎統計値を示した。また図 1 に度数分布図を示した。なお、機関番号は検査値の昇順に付した。

Z スコアの絶対値が 3 を超過した機関はなかった。グループズの棄却検定で棄却を受けたのが 1 機関（B-22）、「仮の真値」±20%を超過したものが 1 機関（B-22）であった。「真値」は 13.7 µg/L であった。誤差率が±20%を超過したものは、1 機関（B-22）であった。しかし、Z スコア及び誤差率の両方が許容範囲を超えた「外れ値」はなく、検査結果は良好であった。

B-22 は、誤差率が 36.5%になり、許容範囲（±20%）を越えていた。原因として市販標準原液から標準液を調製する際の希釈ミスが考えられた。容量 50～250 µL のマイクロピペットを用いて 1000 mg/L の市販標準原液から 100 µL 採取し、容量 10 mL の共栓付き比色管に移し、メタノールで 10 mL の標線に合わせて、10 mg/L の標準液を調製していた。マイクロピペットにはエアクションが存在するため、一般に有機溶媒には不向きである。また精度を確保するには定期的に検定を受ける必要がある。このように有機溶媒を用いた標準原液から一定量を採取するには、ホールピペットなど、誤差が小さい体積計を用いることが望ましい。なお、定容に用いられた比色管は化学用体積計ではないため、メスフラスコを用いることが望ましい。

表 2 留意点の検討に用いた GC 及び MS 条件

条件		
GC	機種	6890N (アジレント)
	カラム	DB-1 (0.32mm×0.5 µm×60m)
	昇温	60°C (2min)→10°C/min→200°C (10min)
	注入口	200°C
	注入量	2 µL
	注入法	スプリットレス (2min)
MS	機種	JMS-Q1000GC K9 (日本電子)
	イオン源	230°C
	インターフェース	250°C
	測定モード	スキャン
	測定質量数 (m/Z)	ホルムアルデヒド
	1-クロロデカン (内標)	91 (定量) 105 (確認)

表3 検査値及び基礎統計値

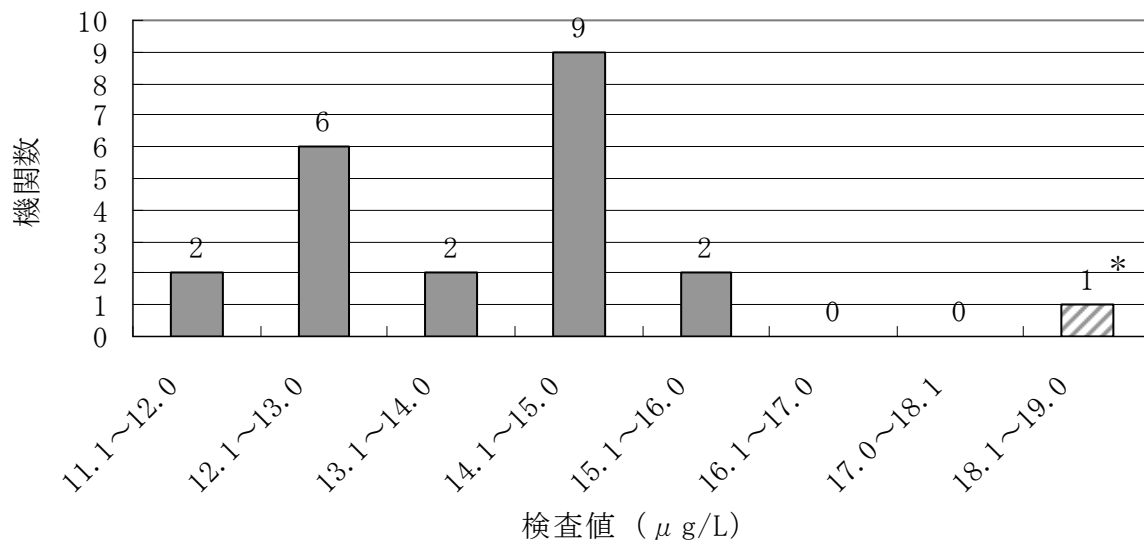
検査機関番号	検査値 (平均値) ( $\mu$ g/L)	変動係数 (%)	仮の真値に 対する 誤差率 (%)	真値に対する 誤差率 (%)	Zスコア
B-1	11.8	1.5	-14.0	-14.0	-1.34
B-2	12.0	2.2	-12.6	-12.6	-1.22
B-3	12.1	2.2	-11.5	-11.5	-1.15
B-4	12.2	1.1	-11.1	-11.1	-1.11
B-5	12.6	1.3	-8.2	-8.2	-0.89
B-6	12.6	1.6	-8.0	-8.0	-0.87
B-7	12.6	0.9	-7.7	-7.7	-0.85
B-8	13.0	0.0	-5.1	-5.1	-0.65
B-9	13.3	2.8	-2.8	-2.8	-0.47
B-10	13.8	3.1	0.6	0.6	-0.21
B-11	14.1	0.6	2.6	2.6	-0.05
B-12	14.2	0.8	3.9	3.9	0.05
B-13	14.4	0.9	4.8	4.8	0.12
B-14	14.4	10.3	5.3	5.3	0.15
B-15	14.8	0.6	8.3	8.3	0.39
B-16	14.9	2.4	9.1	9.1	0.45
B-17	15.0	2.7	9.6	9.6	0.49
B-18	15.0	2.8	9.6	9.6	0.49
B-19	15.0	2.4	9.8	9.8	0.50
B-20	15.2	3.9	10.7	10.7	0.57
B-21	15.4	3.4	12.6	12.6	0.72
B-22 *1 *2 *3	18.7	4.2	36.2	36.2	2.55
最大値	18.7	-	-	-	-
平均値	14.0	-	-	-	-
最小値	11.8	-	-	-	-
標準偏差	1.59	-	-	-	-
変動係数 (%)	11.4	-	-	-	-
n	22	-	-	-	-

注) 仮の真値 : 13.7 $\mu$ g/L 真値 : 13.7 $\mu$ g/L

\*1 グラップズの棄却検定において有意差 ( $p < 0.05$ ) で棄却される検査値

\*2 仮の真値から誤差率が $\pm 20\%$ を超えたため、真値を求める時に除外された検査値

\*3 真値からの誤差率が $\pm 20\%$ を超えた検査値



\* 真値からの誤差率が±20%を超えた検査値

図1 検査結果の度数分布図

### 3. ホルムアルデヒドの分析における留意事項

今回の精度管理について検証した結果、検査精度を向上するための留意事項を以下に示す。

#### 3-1. 適切な計量器の使用

上水試験方法では、化学用体積計には、マイクロシリンジ、マイクロピペット、ホールピペット、メスフラスコ、マイクロビュレット、メスピペット、駒込ピペット、メスシリンダー及び分注器が挙げられているが、体積許容量は各体積計の容量ごとに決められているため、必要に応じて適した体積計を用いることとされている。

特に有機溶媒を用いた標準原液から一定量を採取するには、誤差が最も小さいホールピペットなどを用いることが望ましい。

#### 3-2. 保存期間

図2に検査値と配布から前処理までの保存日数の関係を示した。日数が増加しても検査値の濃度変化は認められなかった。また公衆衛生研究所で保存試料の安定性を追跡調査したところ、汚染の無い冷蔵庫(4℃、遮光)では14日目までは分析値に変化はなかった。このことから各機関が測定を終えるまで濃度変化はなかったと考えられる。

告示には「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。」とされ、上水試験方法には試料保

存期間は「採水翌日まで」とされている。測定はできる限り早期に行なうのが望ましい。また、やむを得ず保管しなければならない時は汚染の恐れのない冷暗所に保管し、記録をつけておく必要がある。残留塩素が含まれている場合には、チオ硫酸ナトリウム溶液(0.3w/v%) 0.1~0.2 mLを定量的に加え残留塩素を除去しておく。

#### 3-3. 標準品の信頼性

全機関で市販標準溶液を使用していた。標準溶液を使用する場合はメーカーが推奨する保管方法で保管し、保証する期限を遵守する。また、他社の標準溶液と比較するなどして濃度を確認することも重要である。

なお告示では、標準原液にはメタノールで希釈したホルマリンを用いることになっている。ホルマリンは、ホルムアルデヒドが水和したメチレングリコール〔CH<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>〕およびその重合体〔OH(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H〕の形で存在する。しかし不溶性になって析出しやすいため、メチルアルコールを10~15%添加してCH<sub>2</sub>(OH)OCH<sub>2</sub>の形で安定化している。ホルマリンを標準原液として使用する時には、必ずホルムアルデヒド含量を算定する。

#### 3-4. 検量線

各機関の検量点数はブランク(濃度ゼロ)を含め4点~6点であった。直線性は概ね良好であった。次数は1

次が 21 件、2 次が 1 件であった。寄与率 ( $R^2$ ) は概して良好であった。2 次を採用している機関 (B-6) でも検量線が湾曲している程度は小さく、良好な結果が得られていた。検量線は直線を示す範囲において、検量点 5 点以上の 1 次回帰で作成することが望ましい。

なお、検量線の範囲を上回って定量した機関はなかった。

### 3-5. 試料調製用水

試料調製用水にはミネラルウォーターを使用した機関が多かった (表 4)。ミネラルウォーターを用いた機関では、精製水を用いた機関に比べて、検査値が高くなる傾向が認められた。第一の原因としてミネラルウォーターを用いた機関ではブランク値が低いいため検量線が下がり、検査値が逆に高くなったと考えられた。ブランク値を差し引いた最低濃度の検量点を用いた 1 点検量線法により各機関のブランク値を算出し、表 4 及び図 3 に示した。ミネラルウォーターでは平均  $0.2 \mu\text{g/L}$  (標準偏差  $0.08 \mu\text{g/L}$ )、精製水では平均  $0.5 \mu\text{g/L}$  (標準偏差  $0.21 \mu\text{g/L}$ ) であった。

ブランク値の扱いは、全ての機関で差し引かずそのまま計算していた。告示及び上水試験方法に従えば差し引かずに計算を行なうが、前述のようにブランク値の影響が現れたものと推定される。告示には「測定対象成分を含まないもの」と記載されている。なお、上水試験方法では「 $0.001 \text{ mg/L}$  以下」としているが、ブランク値は可能な限り低く抑えることが重要であるものと考えられる。

上水試験方法では精製水とは、「蒸留法又はイオン交換法によって精製した水、又は蒸留法、イオン交換法、逆浸透法などを組み合わせた方法によって精製した水」とされている。超純水を用いる場合、超純水装置には膜が使われており保存剤としてのホルムアルデヒドが溶出してくることが知られている。表 5 に数種のミネラルウォーターと超純水装置で調製した精製水および亜硫酸ナトリウム還元蒸留法で調製した精製水のホルムアルデヒド濃度の実測値を示した。ミネラルウォーターでは低濃度のものから、かなり高い値を示すものがある。超純水装置では、2 L 捨ててから採取したものと、20 L 捨ててから採取したものを比較すると、前者の方が高い値を示した。超純水装置で調製する場合は、装置内で滞留していたものを捨ててから採取する方がよい。

第二の原因として、試料調製用水に精製水を用いる場

合に比べて、ミネラルウォーター (E) を用いた場合の検量線の強度比が約 20% 小さいこと (図 4) が原因であると推測される。このように検量線の傾きが変化する原因は特定できないが、試料調製用水は告示に定めるように、精製水を用いることが望ましい。ミネラルウォーターを試料調製用水として使用する場合には、上記のことを前提に検討しておくことが必要であると考えられた。

### 3-6. 器具洗浄

誘導体化反応に用いる容器の洗浄用の溶媒には、5 機関 (B-2、B-3、B-4、B-7 及び B-9) でアセトンが用いられていた。アセトンにはカルボニル基があり、ホルムアルデヒド同様にペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン (PFBOA) と誘導体化物を作る。そのため、器具洗浄にアセトンを用いた場合は、加熱乾燥などをしてアセトンを除き、PFBOA に対するホルムアルデヒドとの競合反応を防止する必要がある。

図 5 に誘導体化反応に及ぼすアセトンの影響を示した。超純水 50 mL に対してホルムアルデヒドが  $10 \mu\text{g/L}$  になるよう調製した検水に、アセトンを  $10 \mu\text{L}$  添加すると、ホルムアルデヒドの回収率が 11.3% 低下し、 $50 \mu\text{L}$  では 49.0% 低下した。告示及び上水試験方法では、試料は精製水及びアセトンで洗浄したガラス瓶に採取するとされているので、採取容器の洗浄後にアセトンが残存しないように留意しなければならない。今回、アセトン洗浄をした 5 機関では、良好な測定結果が得られ (グラブツズの棄却検定で棄却されず、Z スコアの絶対値も 3 を超過せず、誤差率が  $\pm 20\%$  の範囲を越えなかった)、その変動係数も良好であったのでアセトンの残存は無かったと考えられる。

### 3-7. 塩化ナトリウムの混合操作

告示では、誘導体化反応後、硫酸と塩化ナトリウムを添加、混合し、ヘキサンを用いて振とう抽出する。塩化ナトリウム添加時の混合操作は、混合しない機関が 6 機関 (B-9、B-11、B-15、B-17、B-18 及び B-20)、混合した機関は 16 機関であった。最も長く混合した機関は 5 分間振とうした 2 機関 (B-6 及び B-19) であった。

図 6 に塩化ナトリウムを添加した後の混合操作が、回収率に及ぼす影響を示した。精製水 50 mL に対してホルムアルデヒドが  $10 \mu\text{g/L}$  になるよう調製した検水に、塩化ナトリウム 20 g を添加した。塩化ナトリウム添加後に

振とう器で5分間振とう混合したのち、ヘキサン5 mLを添加し振とう抽出すると、塩化ナトリウム添加後に混合しないものに比べて、容器に分液ロートを用いた場合は5.8%回収率が低下した。また、容器にねじロバイアルを用いた場合は8.7%回収率が低下した。いずれも混合操作で誘導体化物が気相に揮発したことで回収率が低下したと考えられる。なお分液ロートとねじロバイアルの差は用いた器具の気密性の差によると考えられる。また、混合操作をしない場合でも、その後のヘキサンによる振とう抽出時間が5分の場合と10分の場合で、差が無かったことから、混合操作は必要ないと考えられる。

添加混合によって気相に揮発することに留意し、標準溶液と検水は同じ条件で操作することが重要である。

### 3-8. 内部標準

全ての機関で内部標準として1-クロロデカンが用いられた。内標の添加時期は19機関では、ヘキサン抽出液

の一定量に添加していたが、3機関(B-11、B-14、B-15)では抽出前のヘキサンにあらかじめ添加していた。告示ではヘキサン抽出後に添加するが、抽出前のヘキサンに添加した3機関でも良好な測定結果が得られていた(グラブズの棄却検定で棄却されず、Zスコアの絶対値も3を超過せず、誤差率が±20%の範囲を越えなかった)。このことより、1-クロロデカンの添加する時点の差による分析値への影響は認められなかった。

### 4. 外部精度管理結果のまとめとホルムアルデヒド分析における留意事項

Zスコアの絶対値が3を超過した機関はなく、「真値」に対する誤差率が±20%を越えたのは1機関であった。これらより、Zスコア及び誤差率の両方が許容範囲を超え、「外れ値」になった機関はなく、概ね良好な外部精度管理結果であった。ホルムアルデヒド分析における留意事項を表6に示す。

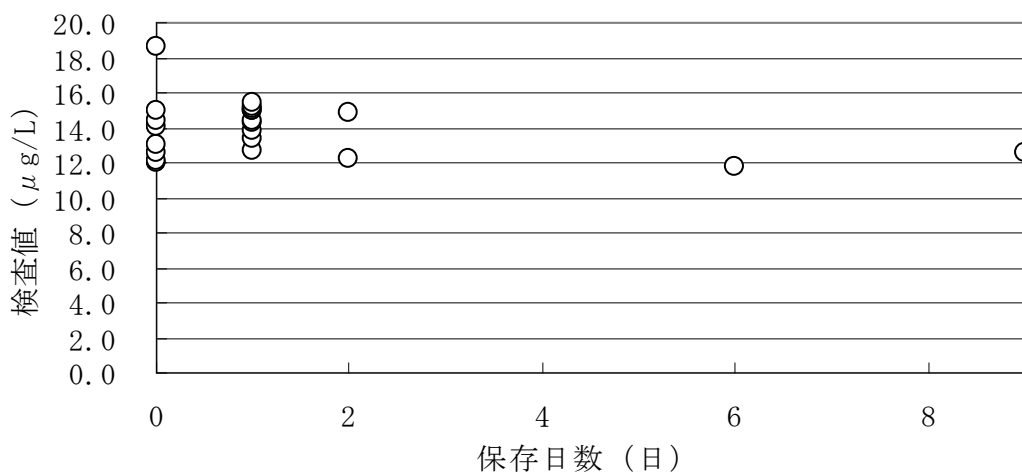


図2 前処理までの経過日数と検査値の関係

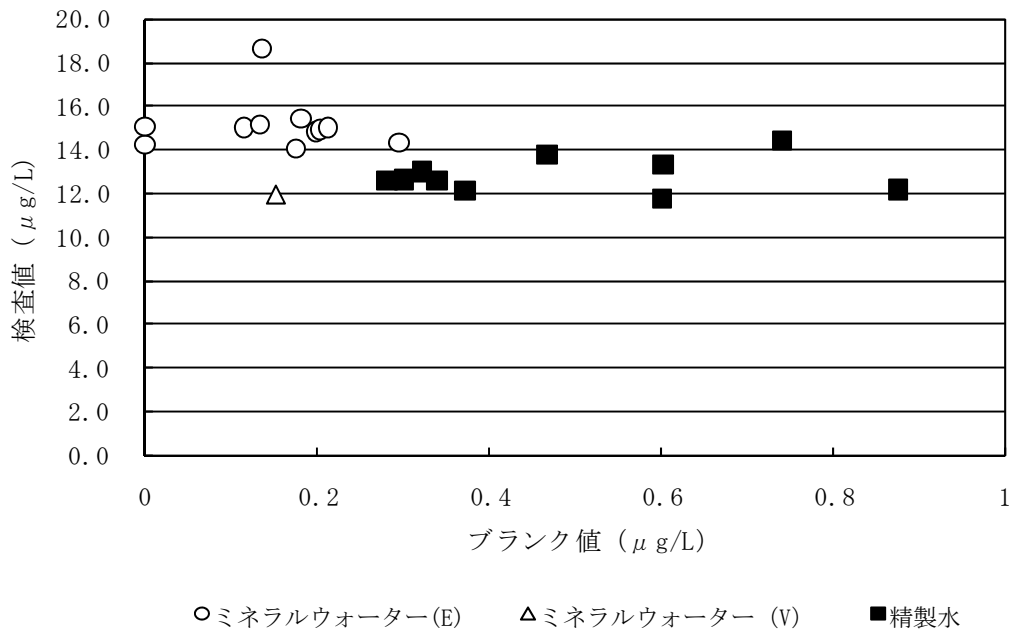


図3 試料調製用水とブランク値及び検査値

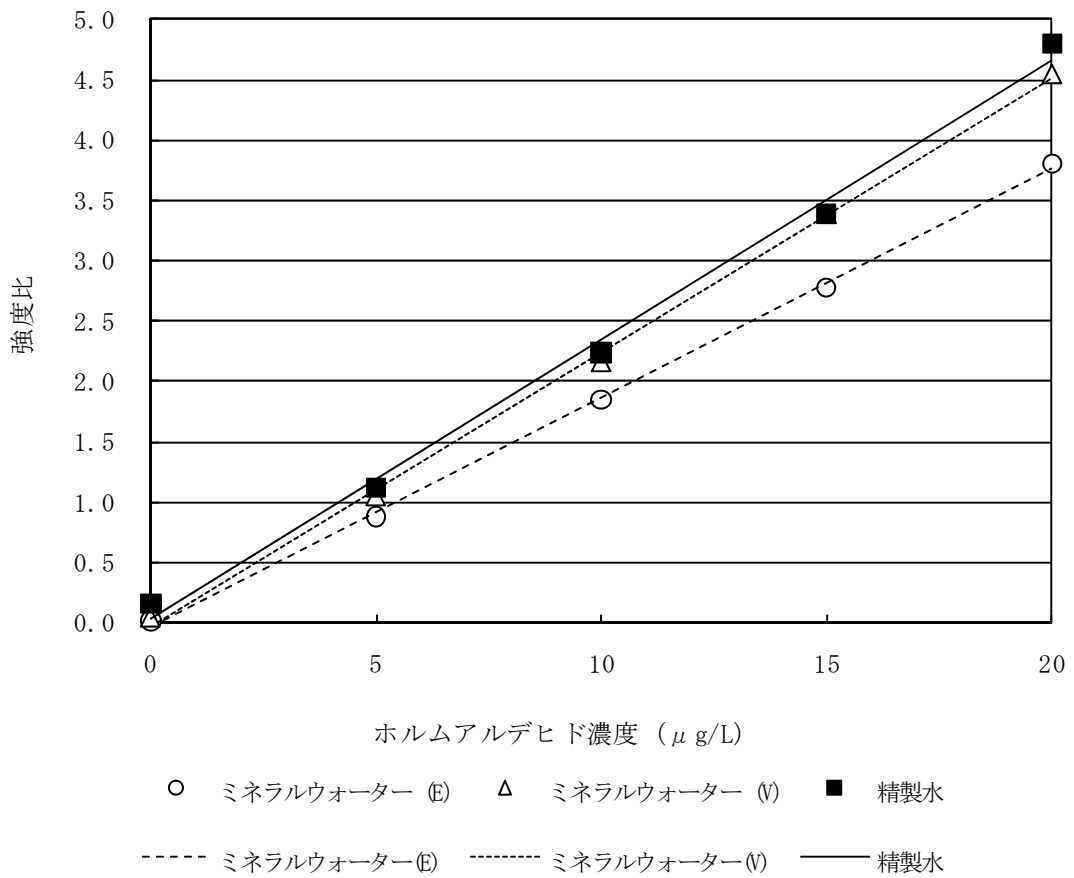


図4 試料調製用水と検量線の傾きの違い

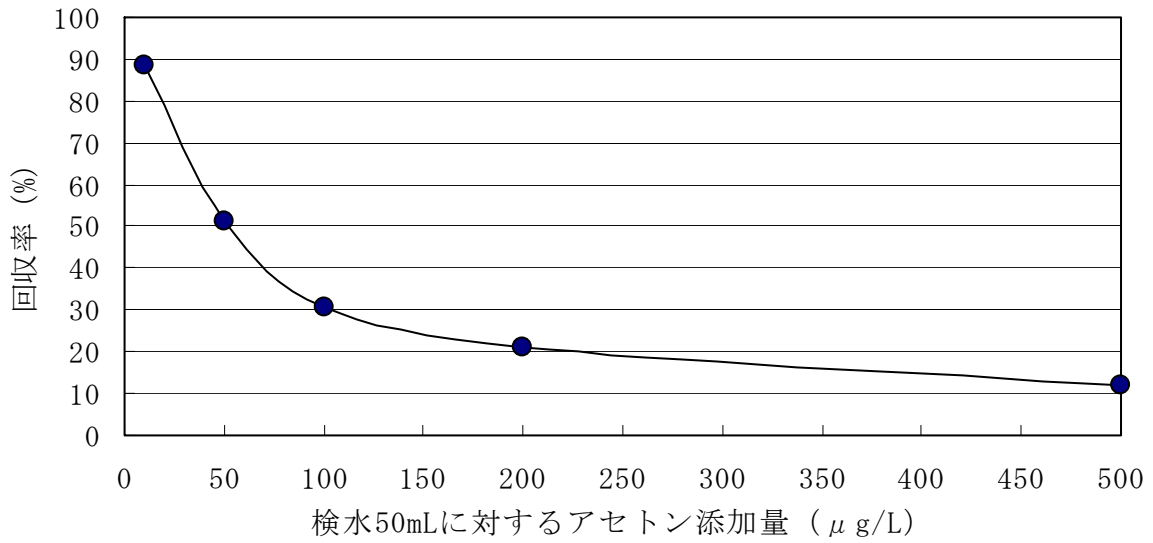
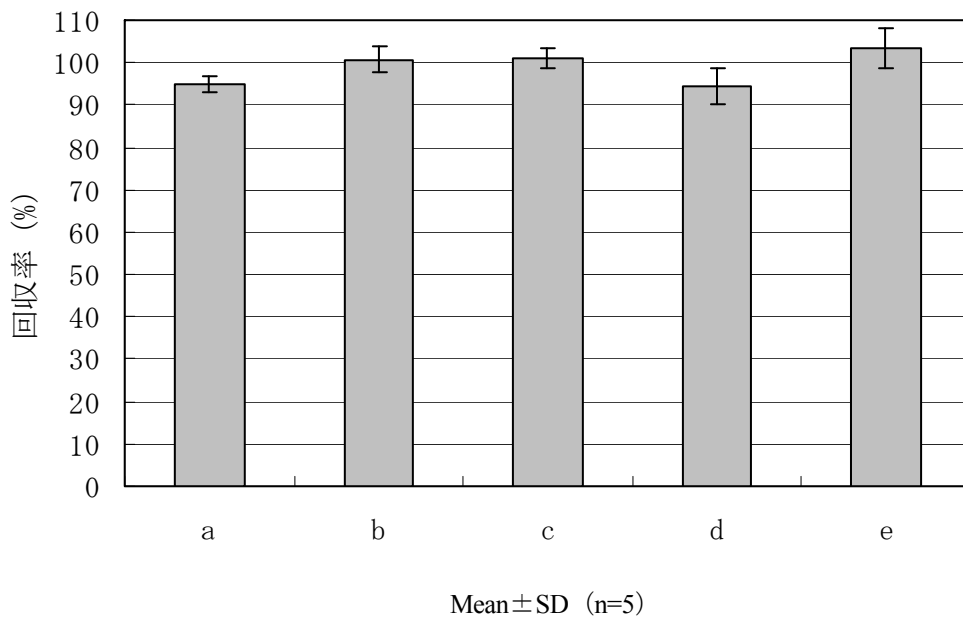


図5 回収率に及ぼすアセトンの影響



- a : 5分振とう混合 ヘキサン添加後5分振とう抽出 (分液ロート)
- b : 混合なし ヘキサン添加後5分振とう抽出 (分液ロート)
- c : 混合なし ヘキサン添加後10分振とう抽出 (分液ロート)
- d : 5分振とう混合 ヘキサン添加後5分振とう抽出 (ねじロバイヤル)
- e : 混合なし ヘキサン添加後5分振とう抽出 (ねじロバイヤル)

図6 回収率に及ぼす塩化ナトリウム混合操作の影響



表4 試料調製用水とブランク値及び検査値

検査機関番号	試料調製用水	ブランク値 ( $\mu\text{g/L}$ )	検査値 ( $\mu\text{g/L}$ )
B-1	精製水 (Milli-Q)	0.6	11.8
B-2	ミネラルウォーター (V)	0.2	12.0
B-3	精製水 (MILLIPORE製装置：膜-イオン交換-活性炭)	0.4	12.1
B-4	精製水 (Milli-Q水を活性炭カートリッジに通す)	0.9	12.2
B-5	精製水 (MILLIPORE製 EQシステム)	0.3	12.6
B-6	精製水 (Milli-Q Gragient A10)	0.3	12.6
B-7	精製水 (超純水製造装置にて20Lを捨水後に採取)	0.3	12.6
B-8	精製水	0.3	13.0
B-9	精製水 (Milli-Q Gragient A10)	0.6	13.3
B-10	精製水 (超純水製造装置)	0.5	13.8
B-11	ミネラルウォーター (E)	0.2	14.1
B-12	ミネラルウォーター (E)	<0.1	14.2
B-13	ミネラルウォーター (E)	0.3	14.4
B-14	精製水 (Milli-QElement水を再蒸留)	0.7	14.4
B-15	ミネラルウォーター (E)	0.2	14.8
B-16	ミネラルウォーター (E)	0.2	14.9
B-17	ミネラルウォーター (E)	0.2	15.0
B-18	ミネラルウォーター (E)	0.1	15.0
B-19	ミネラルウォーター (E)	<0.1	15.0
B-20	ミネラルウォーター (E)	0.1	15.2
B-21	ミネラルウォーター (E)	0.2	15.4
B-22	ミネラルウォーター (E)	0.1	18.7

表5 ミネラルウォーター及び精製水ブランク値の一例

試料調製用水	ブランク値 ( $\mu\text{g/L}$ )
ミネラルウォーター (E)	0.1
ミネラルウォーター (K)	9.5
ミネラルウォーター (V)	0.1
ミネラルウォーター (国産R)	9.5
精製水 (超純水製造装置にて2Lを捨水後に採取)	1.5
精製水 (超純水製造装置にて20Lを捨水後に採取)	0.5
精製水 (超純水製造装置にて20Lを捨水後に採取した超純水を亜硫酸ナトリウム還元蒸留法で蒸留)	0.2

表6 ホルムアルデヒドの分析における留意事項

1	計量器	(1) 定容にはメスフラスコを用いる（比色管を用いてはならない）
		(2) 採取にはホールピペットを用いる（マイクロピペットは有機溶媒には不向きであり、使用には定期的な検定を受ける）
2	保存期間	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） 上水試験方法には『採水翌日まで』とされているので早期に測定する
3	標準品	(1) ホルマリンは析出しやすいため、使用時には、必ずホルムアルデヒド含量を算定する
		(2) 市販標準を使用する場合は使用前に濃度を確認しておく
4	検量線	(1) 直線性のある範囲を使用する
		(2) 5点以上で定量する
		(3) 検量線の範囲内で定量する
5	試料調製用水	(1) 定量下限値以下で、可能な限りブランク値が低いものを使用する
		(2) 精製水を用いることが望ましい。ミネラルウォーターを使用する場合は、ブランク値及び検量線の傾きを十分に検討しておく必要がある
6	器具洗浄	器具洗浄に用いるアセトンは、誘導体化反応で競合し妨害を受けるので、残存しないようにする
7	前処理における混合操作	生成された誘導体化物は揮発するので、ヘキサン抽出前の塩化ナトリウム等の混合操作は、標準と検体の条件を統一する

## 文献

- 1) 水質基準に関する省令（平成 15 年 5 月 30 日厚生労働省令第 101 号）
- 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 日付け厚生労働省告示第 261 号〔一部改正 平成 19 年 11 月 14 日厚生労働省告示第 386 号〕）
- 3) 小泉義彦, 宮野啓一, 渡辺 功: 大阪府水道水質検査外部精度管理結果と分析の留意点 - トリハロメタン（平成 19 年度） -, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 46, 75-90 (2008)