

大阪府水道水質検査外部精度管理結果と分析の留意点

- 1,4-ジオキサン (平成 23 年度) -

小泉義彦* 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 23 年度は有機物質項目として 1,4-ジオキサンを対象項目とし、28 機関から回答のあった 32 検査値を解析した。外れ値になった機関は 1 機関 (全体の 3.2%) であり、概ね良好な結果が得られた。外れ値になった機関に対してフォローアップを行ったところ、内部標準物質の自動添加装置に不良があり、サロゲートを使わずに定量していたことがわかった。また、検量線は 1 次回帰であったが、重み付け法で作成され、高濃度側において真の検量点との乖離を認めた。そこで重み付けを外し再計算すると、許容範囲に収まることがわかった。これらのことから、外れ値の原因はサロゲートの不使用及び検量線の作成ミスであることが判明した。

キーワード : 水道水、外部精度管理、1,4-ジオキサン

Key words : drinking water, external quality control, 1,4-dioxane

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 年度より大阪府健康医療部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きた¹⁻⁶⁾。平成 23 年度は 1,4-ジオキサンを有機物質の対象項目として実施した。

1,4-ジオキサンは、洗剤、合成皮革用、反応用の溶剤、塩素系溶剤用、医薬品用、農薬用等として広く用いられる化学物質であり、平成 22 年の生産量は約 4500 トン⁷⁾、平成 21 年の排出・移動量は約 1522 トンに上る⁷⁾。1,4-ジオキサンの毒性は、IARC (国際がん研究機関) により Group 2B (ヒトに対して発がん性がある可能性がある) に分類され⁸⁾、WHO では飲料水質ガイドライン値として 0.05 mg/L が設定されている⁸⁾。わが国では、平成 16 年 4 月より水道水質基準項目に追加され 0.05 mg/L の基準値が設定されている⁹⁾。

調査方法

1. 参加機関 表 1 に示す 28 機関であった。

表 1 外部精度管理参加機関

大阪市水道局	和泉市上下水道部
箕面市上下水道局	岸和田市上下水道局
豊中市上下水道局	貝塚市上下水道部
吹田市水道部	大阪広域水道企業団(水質管理センター)
茨木市水道部	大阪広域水道企業団(村野浄水場)
高槻市水道部	大阪広域水道企業団(庭窪浄水場)
島本町上下水道部	堺市衛生研究所
枚方市上下水道局	高槻市保健所
寝屋川市水道局	大阪市立環境科学研究所
守口市水道局	東大阪市環境衛生検査センター
八尾市水道局	大阪府茨木保健所
柏原市藤井寺市水質共同検査室	大阪府藤井寺保健所
河内長野市上下水道部	社団法人 大阪府薬剤師会
堺市上下水道局	大阪府立公衆衛生研究所

2. 実施方法

2-1. 精度管理試料の調製方法

平成 23 年 9 月 26 日 (月) に大阪府立公衆衛生研究所 (大阪市東成区中道 1 丁目 3 番 69 号) に給水されている水道水 110L をステンレス製タンクに採水した (水道水中の 1,4-ジオキサン濃度は 0.1 μg/L 未満)。ここに 1,4-ジオキサン標準液 (和光純薬: 水質試験用 1 mg/mL メタノール溶液) を設定濃度が 15.5 μg/L となるように、1.7 mL 添加した。その後、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌し、褐色ガラス瓶 (1L) に分

* 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—1,4Dioxane (2011)—

by Yoshihiko KOIZUMI and Shinichi ADACHI

注したものを試料として、平成23年9月28日（水）に検査実施機関に配布した。

2-2. 試料の均一性及び安定性

試料の均一性を調べるために、分注した約100本の試料から、調製した順に5～10本間隔で10本の試料を抜き取り、固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法（以下、SPE）を用いて2回ずつ測定した。一元配置分散分析の結果、各試料間に有意水準5%で差は認められなかった。安定性については4℃の冷蔵庫内で保管した試料を、配布から2週間後まで測定し、その濃度推移を図1に示した。その結果、全ての測定値の変動係数は2.9%であり、濃度変化は認められなかった。以上により、配布試料の均一性及び冷蔵庫にて保管した場合、2週間後まで安定であることを確認した。

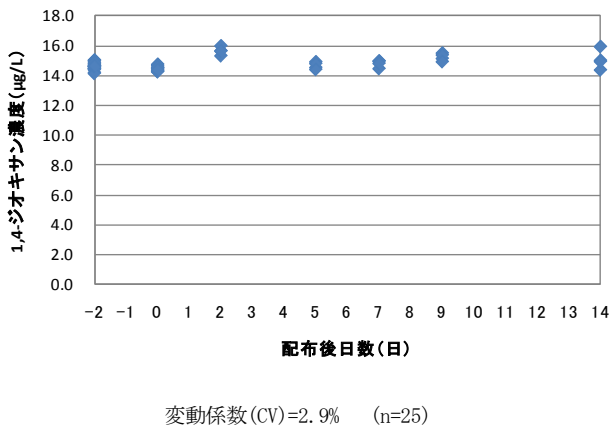


図1 精度管理試料の安定性の確認

2-3. 結果の検証方法

既報²⁾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、±20%以内であることとした。

結果及び考察

1. 分析方法

参加機関の分析法は、ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法（以下、PT）が12機関、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法（以下、HS）が11機関、固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法（SPE）が9機関であった。4機関は2法を実施したため、検査結果は32となった。

2. 検査結果の検証

2-1. 誤差率、Zスコア及び外れ値

28機関から報告された5回の検査値の平均値、変動

係数、真値に対する誤差率およびZスコアを表2に、度数分布を図2に示した。なお、表2の機関番号は表1と対応していない。また、同一機関で複数の測定方法により得られた結果には、検査値毎に機関番号を付与している。

検査値の最小値は14.2 µg/L、最大値は18.4 µg/L、平均値は15.4 µg/Lで、その標準偏差は0.908 µg/L、変動係数は5.9%であった。

誤差率及びZスコアの両方の許容範囲を超え、外れ値に該当する機関は1機関（No. 32）であった。その割合は、全体の3.1%（32機関中1機関）となり、結果は概ね良好であると考えられた。

表2 検査値と評価値

機関番号	検査値 (平均値) (µg/L)	変動係数 (%)	真値に対する 誤差率(%)	Zスコア
No. 1	14.2	1.9	-7.0	-1.62
No. 2	14.4	1.4	-6.0	-1.38
No. 3	14.4	0.3	-5.8	-1.32
No. 4	14.5	1.5	-5.1	-1.15
No. 5	14.7	1.4	-3.9	-0.84
No. 6	14.7	0.5	-3.9	-0.84
No. 7	14.7	3.9	-3.8	-0.81
No. 8	14.8	5.1	-3.2	-0.64
No. 9	14.8	1.0	-3.0	-0.61
No. 10	14.9	0.3	-2.5	-0.47
No. 11	14.9	2.2	-2.5	-0.47
No. 12	14.9	7.2	-2.4	-0.44
No. 13	15.0	5.6	-1.9	-0.30
No. 14	15.1	4.4	-1.2	-0.13
No. 15	15.1	1.2	-1.2	-0.13
No. 16	15.2	2.3	-0.9	-0.07
No. 17	15.2	2.5	-0.4	0.07
No. 18	15.3	6.6	-0.2	0.13
No. 19	15.3	2.0	0.0	0.17
No. 20	15.4	1.2	0.4	0.27
No. 21	15.4	3.0	0.5	0.30
No. 22	15.4	1.4	0.5	0.30
No. 23	15.5	2.4	1.5	0.57
No. 24	15.6	3.9	2.1	0.71
No. 25	15.7	5.3	2.5	0.81
No. 26	15.7	1.2	2.5	0.81
No. 27	16.1	1.2	5.2	1.52
No. 28	16.5	1.5	7.6	2.12
No. 29	16.7	2.7	8.9	2.46
No. 30	16.9	1.9	10.4	2.87
No. 31	17.3	2.6	13.0	3.54
No. 32 *	18.4	2.2	20.2	5.40
平均値	15.4			
最大値	18.4			
最小値	14.2			
標準偏差	0.908			
変動係数(%)	5.90			
n	32			

真値：15.3 µg/L

* 真値に対する誤差率が±20%を超え、Zスコアが±3以上の機関

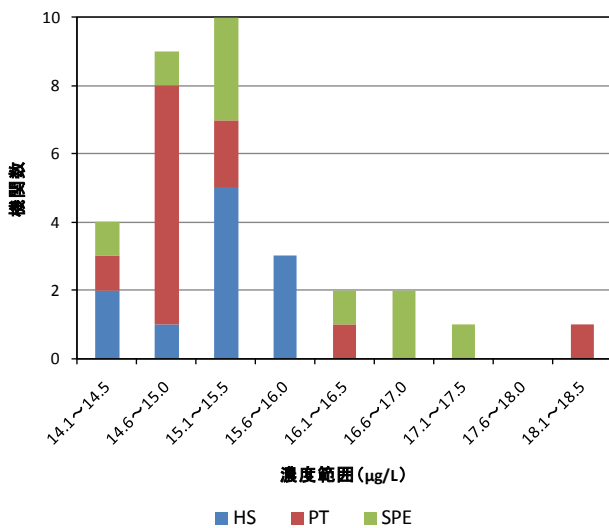


図2 検査値とその度数分布図

2-2. 外れ値になった原因

上記1機関の検査値が外れ値になった原因についてフォローアップした検証結果を以下に示す。

No. 32の検査値は18.4 µg/L、誤差率は20.1%、Zスコアは5.40、検査方法はPT法で、グラブズの棄却検定により棄却された。提出された資料をもとに検討したところ、内部標準物質の自動添加装置に不良があったため、内部標準を使わずに、絶対検量線法で定量していた。1,4-ジオキサンは水溶性が高いため、相対的に感度が低い。また分析機器の経路内で共存する水分の影響を受けやすい。このため、内部標準物質1,4-ジオキサン-d8（サロゲート）を用いなければ精度が低下する。告示に示された方法¹⁰では、分析にサロゲートを使用することが記され、他の機関は全て使用していた。これらのことから、定量にサロゲートを用いなかったことが、外れ値の原因の一つであると考えられた。

また、検量線には重み付け検量線を使用していた。これは濃度の低い検量点ほど重視して検量線を作成する方法である。今回の検量線は、濃度の大きい検量点ほど、検量線が離れていた。したがって、重み付けをしたことにより、傾きが小さくなり、結果として定量値が高くなったものと考えられた。

そのため、重み付けを外した直線検量線を用いて再定量を依頼した。図3に両者の検量線を示す。再定量の結果、検査値は17.5 µg/L、誤差率は

14.6%、Zスコアは3.95となり、誤差率が20%以下になったため、外れ値ではなくなった。

以上の調査により、今回の外れ値の原因は、サロゲートを使用しなかったこと、及び、重み付け検量線法で定量したためであったと判断した。

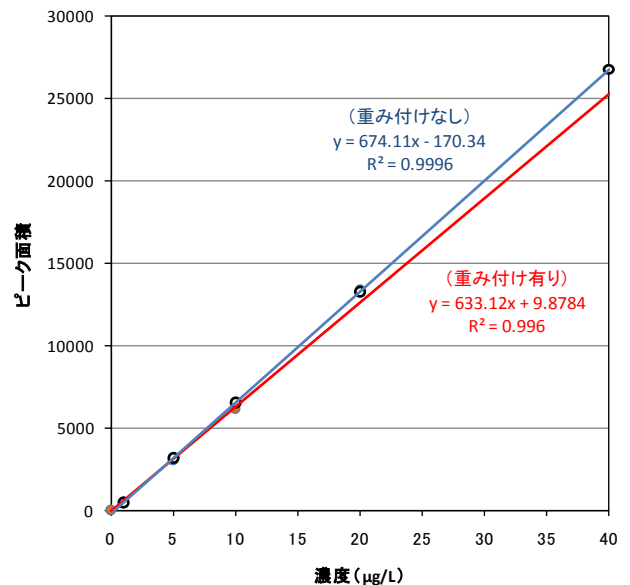


図3 No. 32の検量線

2-3. 検査法別による検討

検査方法別の各機関の濃度、平均濃度、標準偏差および変動係数を表3に示した。

1) PT

平均値は15.2 µg/Lとなり、真値(15.3 µg/L)と同程度の値であった。標準偏差は1.10 µg/L、変動係数は、7.2%であった。

2) HS

平均値は15.2 µg/Lとなり、真値と同程度の値であった。標準偏差は0.447 µg/L、変動係数は2.9%であった。

3) SPE

平均値は15.8 µg/Lとなり、真値と同様の値であった。標準偏差は1.04 µg/L、変動係数は、6.6%であった。

4) 検査法の比較

PT、HS及びSPEにおける測定方法の違いを検討するために、ノンパラメトリック多重比較法であるクラスカル・ウォリス検定を行ったところ、3法の間有意水準5%で有意差は認められなかった。

表3 検査方法別結果

検査方法	PT	HS	SPE
	14.2	14.4	14.4
	14.7	14.5	14.8
	14.7	15.0	15.1
	14.7	15.1	15.3
	14.8	15.2	15.4
検査値 ($\mu\text{g/L}$)	14.9	15.4	16.5
	14.9	15.4	16.7
	14.9	15.5	16.9
	15.2	15.6	17.3
	15.3	15.7	
	16.1	15.7	
	18.4		
平均値	15.2	15.2	15.8
最大値	18.4	15.7	17.3
最小値	14.2	14.4	14.4
標準偏差	1.10	0.447	1.04
変動係数(%)	7.20	2.94	6.56
n	12	11	9
PT	: パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析法		
HS	: ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析法		
SPE	: 固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法		

3. まとめ

平成 23 年度大阪府水道水質検査外部精度管理として、1,4-ジオキサンを検査結果を真値に対する誤差率と Z スコアの 2 つの方法で評価を行った。報告された 32 検査値のうち、変動係数が 20% を超えた機関はなかった。32 検査値のうち、真値に対する誤差率が許容範囲を超えたのは 1 機関であった。また、Z スコアが許容範囲を超えたのは 2 機関であった。両方法で許容範囲を超えた検査値を外れ値と評価したが、この外れ値に該当したのは 1 機関であった。外れ値の存在率は、3.1% (32 機関中 1 機関) であり、1,4-ジオキサンに関する外部精度管理は概ね良好な結果であったと考えられた。

外れ値等の原因を検証した結果、検査精度の向上を図るため、以下の留意点が考えられた。

(1) 1,4-ジオキサンはサロゲートを用いなければ精度が低下する。サロゲートの添加を自動添加装置で行う場合は、装置の保守を十分にしておくことが重要であると考えられる。

(2) 検量線は直線回帰式を用いる。重み付け検量線は低濃度の検量点が重視されるので注意を要する。

参考文献

- 1) 小泉義彦, 宮野啓一, 足立伸一, 高木総吉, 安達史恵, 渡邊功: 大阪府水道水質検査外部精度管理結果と分析の留意点-フェノール類(平成 17 年度)-, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 46, 61-73 (2008)
- 2) 小泉義彦, 宮野啓一: 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)
- 3) 宮野啓一, 小泉義彦, 高木総吉, 安達史恵, 渡邊功: 大阪府水道水質検査外部精度管理結果-陰イオン界面活性剤(平成 18 年度)-, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 47, 81-88 (2009)
- 4) 田中榮次, 安達史恵, 渡邊功: 大阪府水道水質検査外部精度管理結果-ナトリウム及びその化合物(平成 19 年度)-, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 48, 50-57 (2010)
- 5) 田中榮次, 安達史恵, 小川有理, 吉田直志, 木村直昭, 足立伸一: 大阪府水道水質検査外部精度管理-蒸発残留物(平成 21 年度)-, 水道協会雑誌, 80, 10, 12-22 (2011)
- 6) 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結果と分析の留意点-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(平成 21 年度)-, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 49, 61-72 (2011)
- 7) 化学工業日報社: 16112 の化学商品, 835-836 (2012)
- 8) 日本環境管理学会: 水道水質基準ガイドブック, 64-65 (2001)
- 9) 平成 15 年 5 月 30 日付け厚生労働省令第 101 号
- 10) 平成 15 年厚生労働省告示第 261 号