

## 大阪府水道水質検査外部精度管理結果と分析の留意点

## - 全有機炭素 (TOC) の量 (平成 24 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 24 年度は有機物質項目として全有機炭素 (TOC) の量を対象とした。38 機関から回答のあった検査値を解析したところ、誤差率及び Z スコアの両方が許容範囲を超えた「外れ値」はなく、良好な結果が得られた。添付資料を検証した結果、検量線に相当する補正に、機器で元来設定されている検量機能を使用している機関があった。告示に示された方法では、分析のたびに検量線を作成 (補正) しなければならない、分析法を逸脱しないように留意する必要がある。

**キーワード** : 水道水、外部精度管理、全有機炭素 (TOC) の量

**Key words** : drinking water, external quality control, total organic carbon (TOC)

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<sup>1-2)</sup>。平成 24 年度は全有機炭素 (TOC) の量を有機物質の対象項目として実施した。

環境水中に含まれる有機物質濃度は、土壌由来のフミン質、し尿・下水及び工場排水の流入、湖沼でのプランクトンの異常増殖等に影響され、その上昇は水道水における異臭味問題や消毒副生成物量増加の要因と考えられる。水中の有機物質量の指標として長年にわたり過マンガン酸カリウム消費量が用いられてきたが、有機物質の指標としては不十分であり、測定精度が悪い等の観点から不適切であるとされ、見直しが図られた。その結果、平成 16 年 4 月に水道水質基準として過マンガン酸カリウム消費量に代わり、性状に関する項目として全有機炭素 (TOC) の量として「5mg/L 以下」が施行された。その後、第 6 回厚生科学審議会生活環境水道部会において、以前の水道基準である過マンガン酸カリウム消費量 10mg/L に対応する TOC の量は 3~

4mg/L 程度であること、トリハロメタン対策の観点から 3mg/L 程度以下にすることが必要とされたことから、平成 21 年 4 月より TOC の量で「3mg/L 以下」に基準値が強化された<sup>3)</sup>。

## 調査方法

## 1. 参加機関

表 1 に示す 38 機関であった。

表 1 外部精度管理参加機関

大阪市水道局	大阪狭山市水道局
池田市上下水道部	堺市上下水道局
箕面市上下水道局	和泉市上下水道部
豊中市上下水道局	岸和田市上下水道局
吹田市水道部	貝塚市上下水道部
茨木市水道部	熊取町上下水道部
高槻市水道部	大阪広域水道企業団 (水質管理センター)
島本町上下水道部	大阪広域水道企業団 (村野浄水場)
枚方市上下水道局	大阪広域水道企業団 (庭窪浄水場)
寝屋川市水道局	堺市衛生研究所
守口市水道局	高槻市環境科学センター
門真市水道局	大阪市立環境科学研究所
交野市水道局	東大阪市環境衛生検査センター
東大阪市上下水道局	大阪府茨木保健所
八尾市水道局	大阪府四條畷保健所
柏原市藤井寺市水質共同検査室	大阪府藤井寺保健所
松原市上下水道部	大阪府泉佐野保健所
羽曳野市水道局	社団法人 大阪府薬剤師会
河内長野市上下水道部	大阪府立公衆衛生研究所

\*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—TOC (2012)—

by Yoshihiko KOIZUMI and Shinichi ADACHI

## 2. 実施方法

### 2-1. 精度管理試料の調製方法

平成 24 年 9 月 24 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を用いて、以下の 2 種類の試料（低・高濃度用）を調製した。

（試料 A）

水道水 70 L をステンレス製タンク（90 L）に採取し、マグネチックスターラーで攪拌しながら亜硫酸ナトリウムで定量的に残留塩素を消去した。30 分間攪拌を続け、均一になったものを、550mL のガラス瓶に満水になるよう分注し試料 A とした。

当所による分析の結果より、0.770 mg/L を設定濃度とした。これは水道水質基準値の約 4 分の 1 の濃度である。

（試料 B）

水道水 70 L をステンレス製タンク（90 L）に採取し、マグネチックスターラーで攪拌しながら亜硫酸ナトリウムで定量的に残留塩素を消去した。ここに、フタル酸水素カリウム（和光純薬製 容量分析用標準物質ロット：TLP6237）より調製した標準原液（炭素濃度として 1000mg/L）を 50mL 添加した。30 分間攪拌を続け、均一になったものを、550mL のガラス瓶に満水になるよう分注し、試料 B とした。設定濃度は 1.49 mg/L とした。これは水道水質基準値の約 2 分の 1 の濃度である。

### 2-2. 試料の均一性及び安定性

試料 A、B とも、分注した約 90 本の試料から、調製順に 10 本ごと 9 試料を測定した。変動係数は、試料 A で 1.2%、試料 B で 0.3% であり、均一性を確認した（表 1）。また、当所において冷暗所に保管した試料について、燃焼酸化法を用いて 14 日後まで測定を行い、図 1 に示したように安定性を確認した。

表 1 試料の均一性 (n=9)

	試料A	試料B
平均値 (mg/L)	0.783	1.45
標準偏差 (mg/L)	0.00918	0.00413
変動係数 CV (%)	1.2	0.3

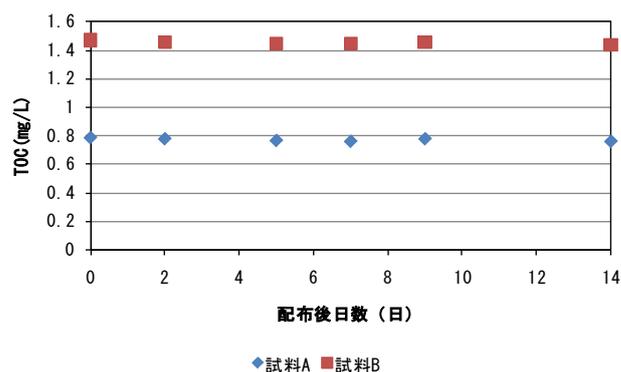


図 1 試料の安定性

### 2-3. 試料の検査方法

検査方法は「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 日付け厚生労働省告示第 261 号 [一部改正 平成 21 年 3 月 6 日付け厚生労働省告示第 386 号]) の別表第 30 (全有機炭素計測定法) とした。

配布試料については前処理を含めて 5 回の測定を行い、その結果と分析法の分析条件を「外部精度管理結果報告書」に記入し、平成 23 年 10 月 28 日までに、結果及び分析条件等に関する資料を回収した。

### 2-4. 結果の検証方法

最初に、各機関から報告された検査値 (n=5) の変動係数 (CV) 20% を許容範囲とし、20% を超えるものについては評価の対象外とした。

次に、Z スコアの許容範囲は ±3 (境界を含まない)、真値に対する誤差率の許容範囲は ±20% (境界を含む) とし、両方法で許容範囲を超えた検査値を「外れ値」と評価した。

Z スコアは、四分位数法で算出し<sup>2)</sup>、誤差率は有意水準を 5% とした Grubbs の棄却検定<sup>2)</sup>で棄却された検査値を除外した後の平均を「真値」とし、次式で算出した。

$$\text{誤差率 (\%)} = [(\text{各機関の検査値} - \text{真値}) / \text{真値}] \times 100$$

## 結果及び考察

### 1. 分析方法

全有機炭素計測定法のうち、燃焼酸化法が 33 機関、湿式酸化-非分散型赤外線ガス分析法が 1 機関、湿式酸化-ガス透過膜式導電率測定法が 4 機関であった。

## 2. 検査結果の検証

38 機関から報告された検査値の平均値、変動係数、「真値」に対する誤差率及び Z スコアを表 2 及び表 3 に示した。機関番号の順番は表 1 の順番とは異なる。また、測定値のヒストグラムを図 2 に示した。

表 2 検査値と評価値 (試料 A)

機関番号	検査値 (平均値) ( $\mu$ g/L)	変動係数 (%)	真値に対する 誤差率 (%)	Zスコア
T-1	0.751	0.9	-6.6	-1.42
T-2	0.755	2.7	-6.1	-1.32
T-3	0.759	1.9	-5.6	-1.21
T-4	0.769	0.6	-4.4	-0.93
T-5	0.770	2.0	-4.3	-0.90
T-6	0.770	0.2	-4.2	-0.89
T-7	0.771	5.1	-4.1	-0.85
T-8	0.773	4.7	-3.8	-0.80
T-9	0.777	0.8	-3.4	-0.71
T-10	0.778	0.8	-3.3	-0.68
T-11	0.781	0.5	-2.9	-0.59
T-12	0.781	1.3	-2.9	-0.59
T-13	0.781	1.9	-2.8	-0.57
T-14	0.784	2.7	-2.5	-0.49
T-15	0.789	0.5	-1.8	-0.35
T-16	0.790	1.2	-1.7	-0.33
T-17	0.796	3.7	-1.0	-0.16
T-18	0.800	0.7	-0.5	-0.06
T-19	0.801	1.2	-0.3	-0.02
T-20	0.802	2.1	-0.2	0.02
T-21	0.804	0.6	0.0	0.07
T-22	0.809	0.8	0.6	0.19
T-23	0.812	3.0	1.0	0.28
T-24	0.815	2.1	1.3	0.36
T-25	0.816	1.5	1.5	0.40
T-26	0.818	3.4	1.7	0.44
T-27	0.819	0.7	1.9	0.48
T-28	0.826	1.2	2.7	0.68
T-29	0.827	0.2	2.8	0.70
T-30	0.828	6.4	2.9	0.72
T-31	0.829	0.4	3.1	0.77
T-32 *	0.838	2.8	4.2	1.02
T-33	0.839	1.7	4.3	1.04
T-34	0.841	0.9	4.6	1.09
T-35	0.845	0.5	5.0	1.20
T-36	0.846	1.3	5.2	1.23
T-37	0.877	1.4	9.1	2.11
T-38	0.888	3.3	10.4	2.41
平均値	0.804			
最大値	0.888			
最小値	0.751			
標準偏差	0.033			
変動係数 (%)	4.0			
n	38			

真値 : 0.804mg/L

\* n=4の機関

### 2-1. 変動係数

試料 A では、検査を実施した 38 機関のうち変動係数 (CV) が 20% を超えた機関はなかった。

1 機関 (T-32) は n=4 の結果であった。この機関では 1 試料あたり 5 回の繰り返し測定を予定していたが、試料測定 4 回目で機器が停止した (原因不明)。後日、再測定を試みたが、機器の不調と、高圧ガス残量の不足が重なり、報告期限内に再測定することができな

かった。しかし、4 つの値のバラツキは、CV (%) = 2.8 と小さかったため、T-32 も評価対象とした。

試料 B では、検査が実施された 38 機関のうち変動係数 (CV) が 20% を超えた検査値はなかった。1 機関 (T-32) は、前述に示した理由により n=4 の結果であったが、CV (%) = 0.9 と変動が小さかったため評価対象とした。

表 3 検査値と評価値 (試料 B)

機関番号	検査値 (平均値) ( $\mu$ g/L)	変動係数 (%)	真値に対する 誤差率 (%)	Zスコア
T-7	1.39	6.7	-6.8	-1.85
T-3	1.41	1.1	-5.2	-1.37
T-1	1.42	0.3	-4.8	-1.25
T-5	1.42	0.3	-4.8	-1.25
T-2	1.43	0.6	-3.9	-0.97
T-17	1.43	1.3	-3.9	-0.97
T-8	1.43	1.6	-3.8	-0.93
T-4	1.44	0.6	-3.2	-0.77
T-9	1.45	0.3	-2.8	-0.64
T-12	1.45	0.6	-2.6	-0.56
T-11	1.46	0.4	-2.3	-0.48
T-20	1.47	0.4	-1.6	-0.28
T-25	1.47	1.0	-1.6	-0.28
T-18	1.47	1.0	-1.3	-0.20
T-13	1.47	0.8	-1.1	-0.12
T-23	1.48	1.4	-0.9	-0.08
T-14	1.48	1.0	-0.9	-0.08
T-19	1.48	0.3	-0.8	-0.04
T-6	1.48	1.6	-0.7	0.00
T-16	1.48	0.0	-0.7	0.00
T-15	1.48	1.2	-0.5	0.04
T-21	1.50	0.5	0.7	0.40
T-30	1.50	1.0	0.8	0.44
T-26	1.50	1.6	0.9	0.48
T-32 *	1.51	0.9	1.0	0.50
T-27	1.51	0.9	1.2	0.56
T-10	1.51	0.5	1.3	0.60
T-34	1.52	1.0	2.0	0.81
T-22	1.52	0.7	2.0	0.81
T-28	1.53	0.7	2.4	0.93
T-33	1.54	0.7	3.2	1.17
T-31	1.54	0.3	3.2	1.17
T-29	1.54	0.0	3.4	1.21
T-35	1.54	0.5	3.4	1.21
T-24	1.54	0.6	3.6	1.29
T-37	1.54	1.0	3.6	1.29
T-36	1.55	1.4	4.0	1.41
T-38	1.58	1.0	6.0	2.01
平均値	1.49			
最大値	1.58			
最小値	1.39			
標準偏差	0.046			
変動係数 (%)	3.1			
n	38			

真値 : 1.49mg/L

\* n=4の機関

### 2-2. 誤差率

試料 A、B とも、Grubbs の棄却検定で棄却された検査値はなかった。誤差率でも許容範囲を超えた検査値はなかった。

### 2-3. Zスコア

試料 A、B とも、Z スコアが許容範囲を超えた検査値

はなかった。

#### 2-4. 外れ値

試料 A、B とも、誤差率と Z スコアとの両方の許容範囲を超えた「外れ値」に該当する機関はなかった。

以上のことから、有機物（全有機炭素（TOC）の量）は良好な外部精度管理結果が得られた。

#### 2-5. 検量線に関する検証

全有機炭素計の形式で燃焼酸化法を用いた機関では、すべての機関が検量線を作成し、いずれも次数は 1 次であった。寄与率（R<sup>2</sup>）はいずれも良好な結果で、直線性は良かった。また、検量点の最大濃度は、T-12 の 10mg/L であったが、ほとんどの機関において 3~5mg/L であり、適切な濃度範囲で検量線を作成していた。検量点数は、4~7 点であり、告示に示された点数（4 点）を満たしていた。

湿式酸化-ガス透過膜式導電率測定法を用いた 4 機関（T-10、T-25、T-29、T-31）においては、検量線を作成していなかった。

T-29、T-31 では、試料を測定する際に、確認用標準液（T-29 及び T-31 共に 2mg/L）を測定し、標準液濃度と測定濃度との間に乖離がないことを確認していた。

T-10 は平成 23 年 11 月に業者による校正、T-25 は、平成 24 年 9 月 10 日に業者による校正のみで、試料測定の際の確認をしていなかった。機器の安定性を過信せず、測定のために検量線に相当する補正をする必要があると考えられた。

なお、機器のメーカーに問い合わせたところ、決められた 5 点（1、5、10、25、50mg/L）を用い、各濃度の標準液測定における期待値と実測値から多項式を作成して検量線作成に用いる係数を新たに算出し、多点校正を行うことができるとの回答を得ている。また、この機種は、測定強度を外部へ出力することができないので、分析担当者が表計算ソフトで検量線を作成することはできない。

#### 2-6. 検査法別による検討

全有機炭素計の形式には、燃焼酸化法、湿式酸化法-ガス透過膜式導電率測定法、湿式酸化法-非分散型赤外線ガス分析法の 3 つが使用された。形式別の平均値、標準偏差及び変動係数を表 4 及び

表 5 に示した。

#### 1) 燃焼酸化法

燃焼酸化法を用いたのは 33 機関であった。

試料 A では、平均値は 0.804mg/L となり、真値と同じ値であった。また変動係数は 4.2%であった。

試料 B では、平均値は 1.49mg/L となり、真値と同じ値であった。また変動係数は 2.9%となった。

#### 2) 湿式酸化法-ガス透過膜式導電率測定法

湿式酸化法-ガス透過膜式導電率測定法を用いたのは 4 機関であった。

試料 A では、平均値は 0.812mg/L となり、真値より僅かに高かった。また変動係数は、2.9%となった。

試料 B では、平均値は 1.51mg/L となり、真値より僅かに高かった。また変動係数は 2.3%となった。

#### 3) 湿式酸化法-非分散型赤外線ガス分析法

湿式酸化法-非分散型赤外線ガス分析法を用いたのは 1 機関であった。

試料 A では、0.771mg/L となり、真値より低かった。

試料 B では、1.39mg/L となり、真値より低く、全体の中で最も低い値であった。

#### 4) 検査法の比較

燃焼酸化法以外の方法を用いた機関が少ないため、統計手法を用いて有意差を評価することはできなかった。

表 4 形式別統計値（試料 A）

	燃焼酸化法	湿式酸化-ガス透過膜式導電率測定法	湿式酸化-非分散型赤外線ガス分析法
n	33	4	1
平均値	0.804	0.812	0.771
標準偏差	0.034	0.024	-
変動係数	4.2	2.9	-

表 5 形式別統計値（試料 B）

	燃焼酸化法	湿式酸化-ガス透過膜式導電率測定法	湿式酸化-非分散型赤外線ガス分析法
n	33	4	1
平均値	1.49	1.51	1.39
標準偏差	0.04	0.03	-
変動係数	2.9	2.3	-

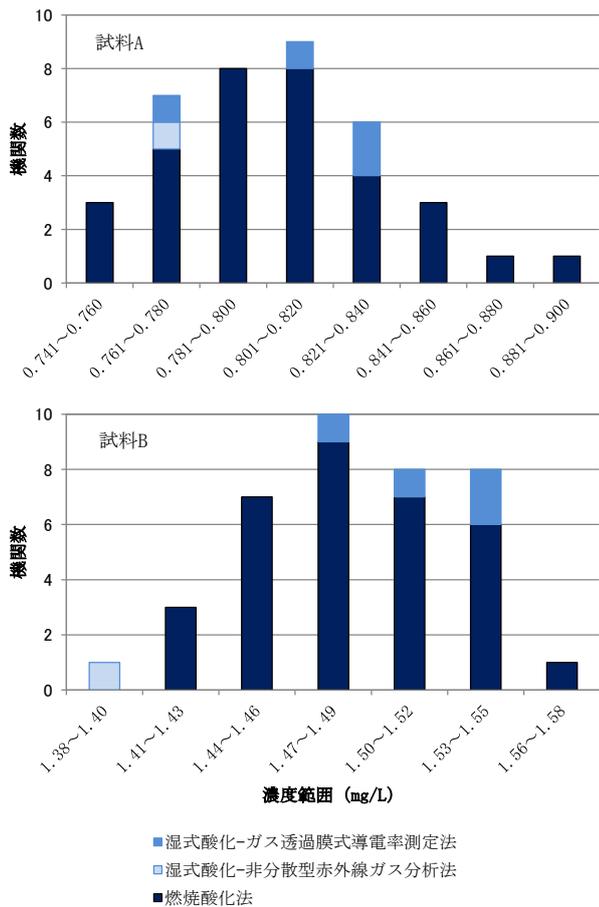


図2 試料A, Bの度数分布図  
 (真値 試料A : 0.804mg/L 試料B : 1.49mg/L)

### 3. まとめ

平成24年度大阪府水道水質検査外部精度管理として、有機物(全有機炭素(TOC)の量)の検査結果を「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。2試料を調査したが、A・Bどちらの試料においても、検査が実施された38機関のうち変動係数(CV)

が20%を超えた検査値はなかった。全ての検査値に対して評価を行ったところ、Grubbsの棄却検定で棄却された検査値はなかった。「真値」に対する誤差率で許容範囲±20%を超えた検査値及びZスコアで許容範囲±3を超えた検査値はなく、「外れ値」に該当する機関はなかった。

以上のことから、有機物(全有機炭素(TOC)の量)に関して良好な外部精度管理結果が得られた。

なお、添付資料を検証した結果、検査精度を維持する上で、次の留意点が考えられた。

検量線に相当する補正を、元来設定されている機能を使用している機関においては、精度の維持を図るため、確認用標準液を用いる等、告示に従って分析ごとに補正を行う必要があると考えられた。

### 参考文献

- 1) 中島孝江, 宮野啓一, 田中榮次: 大阪府水道水質検査外部精度管理 シアン化物イオン及び塩化シアン(平成22年度), 水道協会雑誌 82(5), 11-18, (2013)
- 2) 小泉義彦, 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-1, 4-ジオキササン(平成23年度)-, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 52, 49-52 (2014)
- 3) 日本環境管理学会: 水道水質基準ガイドブック, 130-132(2009)