

大阪府水道水質検査外部精度管理結果

— 臭素酸（平成26年度） —

中島孝江* 足立伸一*

大阪府水道水質検査外部精度管理事業は、本府環境衛生課が、大阪府立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体を対象に実施している。平成26年度は無機物質項目として臭素酸を対象とし、27機関から回答のあった検査値を解析した。外れ値になった機関は2機関（全体の7.4%）であり、概ね良好な結果が得られた。外れ値の原因は、2機関共チェック体制の不備であると考えられた。

キーワード：水道水、外部精度管理、臭素酸

Key words : drinking water, external quality control, bromic acid

大阪府水道水質検査外部精度管理事業は、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体等の協力を得て実施されてきた¹⁻⁸⁾。平成26年度は、臭素酸を無機項目の対象項目として実施した。

臭素酸は、オゾン処理による消毒副生成物として生成される⁹⁾他、消毒用に添加される次亜塩素酸ナトリウムに不純物として含まれることが知られており¹⁰⁾、平成25年度の大阪府内における臭素酸(HBrO₃)の浄水中濃度は<0.001~0.003mg/Lであった¹¹⁾。国際がん研究機関(IARC)が、Group2B(ヒトに対して発がんの可能性があると分類するなど¹²⁾、発がん性が指摘されたことから、人体に害がある物質として水質基準値(0.01mg/L)が設定された¹³⁾。

調査方法

1. 対象物質

臭素酸を対象物質とした。

2. 参加機関

*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—Bromic acid (2014)—

by Takae NAKAJIMA and Shinichi ADACHI

表1に示す27機関であった。

表1 外部精度管理参加機関

大阪市水道局	岸和田市上下水道局
池田市上下水道部	貝塚市上下水道部
箕面市上下水道局	大阪広域水道企業団（水質管理センター）
豊中市上下水道局	大阪広域水道企業団 （河南水質管理ステーション）
吹田市水道部	
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）
枚方市上下水道局	堺市衛生研究所
寝屋川市上下水道局	高槻市環境科学センター
守口市水道局	大阪市立環境科学研究所
門真市上下水道局	東大阪市環境衛生検査センター
交野市水道局	大阪府茨木保健所
堺市上下水道局	大阪府泉佐野保健所
和泉市上下水道部	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

平成26年9月22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約30Lをポリタンクに採水し、臭素酸イオン標準液(2000mg/L、和光純薬)を0.045mL添加し調製した。当所で測定した添加前の水道水の臭素酸濃度は0.00257mg/Lであった。この調製試料は、250mLポ

リエチレン製瓶 50 本に分注し、配布まで 4℃で冷蔵保存した。

3-2. 試料の均一性及び安定性

精度管理試料を分注順に等間隔で 5 本抜き取って測定したところ、平均値 0.00523 mg/L、標準偏差 0.00009 mg/L、変動係数 1.76%で均一性に問題がないことが確認された。また、この試料を 4℃で冷蔵保存し、安定性の確認のため配布後 27 日まで定期的に測定した結果、臭素酸濃度は 0.00513~0.00552 mg/L で保存期間による有意差は認められなかった（クラスカル・ウォリス検定）（図 1）。

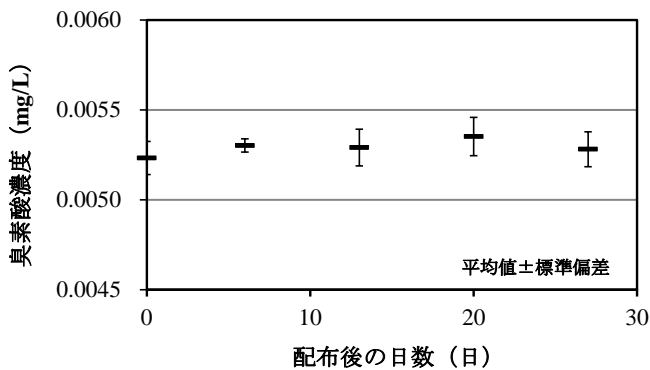


図 1 試料の安定性

3-3. 試料の配布方法

精度管理試料は、平成 26 年 9 月 24 日（水）に当所上水試験室において各検査実施機関に配布した。

3-4. 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」の別表第 18 に定める方法の「イオンクロマトグラフィーポストカラム吸光光度法」（公定法）¹⁴⁾とした。

参加機関は配布試料について併行数 5 で分析を行い、その測定値と分析法の分析条件を「外部精度管理結果報告書」に記入することとした。

検査結果として、外部精度管理結果報告書（試料検査結果、検量線結果、分析条件調査票）、分析チャート、検量線、標準作業手順書、作業記録、計算過程記載メモ等を平成 26 年 10 月 24 日（金）までに回収した。

3-5. 結果の検証方法

報告された測定値 (n=5) の変動係数 (CV) は 10%

を許容範囲とし、10%の許容範囲を超えたものについては外部精度管理の評価の対象外とした。

測定値の平均値を検査値とした。

1) 「真値」と「真値」に対する誤差率の算出

各機関からの検査値を用いて、有意水準を 5%として Grubbs の棄却検定¹⁵⁾を行い、棄却された検査値を除いた検査値から平均を求め、これを「真値」とし、以下の式から誤差率を算出した。

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

2) Z スコアの算出

Z スコアは、四分位法で算出した^{16~18)}。以下に計算式を示す。

$$Z = (x - X) / s$$

ここで、x = 各検査値

X = 検査値の第 2 四分位数（中央値）

s = 0.7413 × (検査値の第 3 四分位数 - 検査値の第 1 四分位数)

3) 「外れ値」の評価

検査値は「真値」に対する誤差率の許容範囲を ±10% とする方法と Z スコアの許容範囲を絶対値が 3 未満とする方法の 2 つの方法で評価し、両方法で許容範囲を超えた検査値のみを「外れ値」と評価した。

結果

1. 検査結果の検証

誤差率および Z スコアを表 2 に示した。検査値のヒストグラムを図 2 に、Z スコアのヒストグラムを図 3 に示した。なお、表 2 の検査機関番号は表 1 と対応しない。

1-1. 変動係数

27 機関のうち 5 つの測定値の変動係数が 10% を超えた機関は存在しなかったため、全機関を評価対象とした。

1-2. 「真値」と誤差率

Grubbs の棄却検定で 2 検査値 (A-26、27) が棄却され、残りの 25 検査値を平均した 0.00533 mg/L を「真値」とした。誤差率の許容範囲を超えたのは 2 機関 (A-26、27) であった。

1-3. Z スコア

全機関の検査値を用いて Z スコアを求めた結果、Z スコアの範囲は -2.81~3.2282 となり、Z スコアが許容

範囲を超えたのは2機関(A-26、27)であった。

1-4. 「外れ値」

検証方法で示した誤差率およびZスコアの両方の許容範囲を超えた「外れ値」に該当する機関は2機関(A-26、27)で、全体の7.4%(2/27)となり、多くの機関が良好な分析結果であった。

表2 臭素酸に関する各機関の結果

検査機関番号	検査値 (mg/L)	変動係数 (%)	誤差率 (%)	Zスコア
A-1	0.00489	1.9	-8.26	-2.81
A-2	0.00508	2.5	-4.81	-1.68
A-3	0.00513	2.0	-3.80	-1.36
A-4	0.00517	6.3	-2.97	-1.09
A-5	0.00519	1.3	-2.63	-0.98
A-6	0.00520	0.7	-2.52	-0.94
A-7	0.00521	3.6	-2.37	-0.89
A-8	0.00530	2.4	-0.68	-0.34
A-9	0.00530	2.5	-0.65	-0.33
A-10	0.00530	1.3	-0.57	-0.31
A-11	0.00533	1.3	0.03	-0.11
A-12	0.00534	0.8	0.14	-0.07
A-13	0.00535	1.9	0.33	-0.01
A-14	0.00535	2.4	0.37	0.00
A-15	0.00538	2.3	0.93	0.18
A-16	0.00540	0.4	1.27	0.29
A-17	0.00540	0.3	1.27	0.29
A-18	0.00542	0.9	1.57	0.39
A-19	0.00543	1.0	1.79	0.46
A-20	0.00544	1.7	1.98	0.52
A-21	0.00551	1.7	3.25	0.94
A-22	0.00552	4.5	3.52	1.03
A-23	0.00553	0.3	3.74	1.10
A-24	0.00555	0.8	4.15	1.23
A-25	0.00560	1.9	4.94	1.49
A-26 *	0.552	1.1	10248	3336
A-27 *	5.29	1.2	99178	32282
n	27			
平均値**	0.00533			
最大値**	0.00560			
最小値**	0.00489			
標準偏差**	0.000164			
変動係数(%)**	3.1			
n**	25			

「真値」：0.00533 mg/L

*：「真値」に対する誤差率が±10%を超え、Zスコアの絶対値が3以上の機関（外れ値）

**：「外れ値」を除いて求めた値

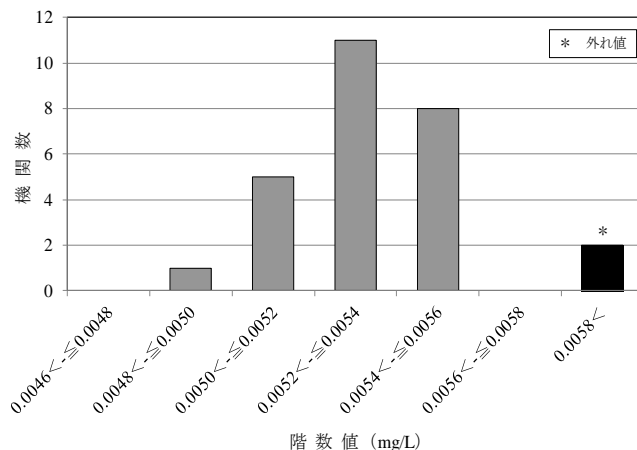


図2 検査結果の分布図

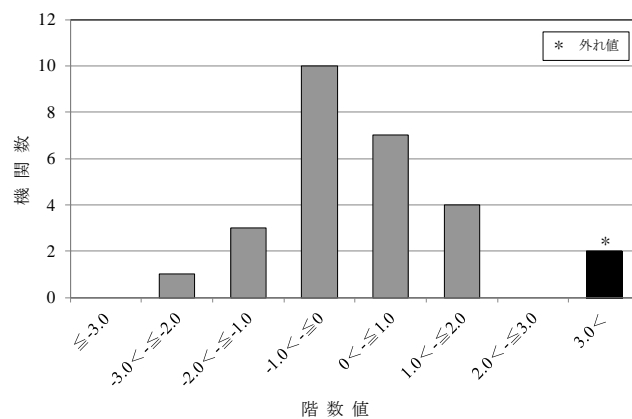


図3 Zスコアの分布図

なお、「外れ値」が桁外れの値であったので、表2の平均値、最大値、最小値、標準偏差、変動係数、は「外れ値」を除いて求め、それぞれ0.00533 mg/L、0.00560 mg/L、0.00489 mg/L、0.000164 mg/L、3.1%であった。

1-5. 「外れ値」になった原因

機関 A-26 の検査値は 0.552 mg/L、誤差率は 10248%、Zスコアは 3336、変動係数は 1.1%であった。提出された資料、『計算過程記載メモ』の値 (n=5) は 0.00543 ~ 0.00558 であったが、報告書にはその 100 倍の値が記載されており、原因は報告書に転記する際のミスであると考えられた。

機関 A-27 の検査値は 5.29 mg/L、誤差率は 99178%、Zスコアは 32282、変動係数は 1.2%であった。提出された資料の、『検量線』の単位が μg/L になっており、

この検量線を用いて得られた値をそのまま転記したことが 1000 倍の値になった原因であると考えられた。

両機関共、転記ミスがなかった場合の検査値の誤差率は、それぞれ 3.48%と -0.72%で「真値」に近い値となっており、測定方法に問題はないと考えられた。

1-6. 使用機器およびカラム

使用機器のメーカーはサーモフィッシャーサイエンティフィック（旧日本ダイオネクスを含む）（以下 TF）が 11 機関、島津製作所（以下 SM）が 13 機関、その他が 3 機関であった。使用カラムは TF 製が 11 機関、SM 製が 14 機関、その他が 2 機関であった。

「外れ値」を除き、使用機器に TF 製と SM 製を用いた検査値について差の検定を行った。東ソーおよび日立ハイテクノロジーズの機器を使用していたのはそれぞれ 1 機関と少なかったため比較の対象外とした。比較の結果、検査値に使用機器による差がみられ、TF 製で有意に低い値であった（マン・ホイットニーの U 検定）（図 4）。原因についてはそれぞれの機器で用いるカラムの分離能の違いが疑われるが、「外れ値」を除いた全検査値の変動係数は 3.1%（表 2）であるので、どちらの機器を使用して測定しても問題はないと考えられる。

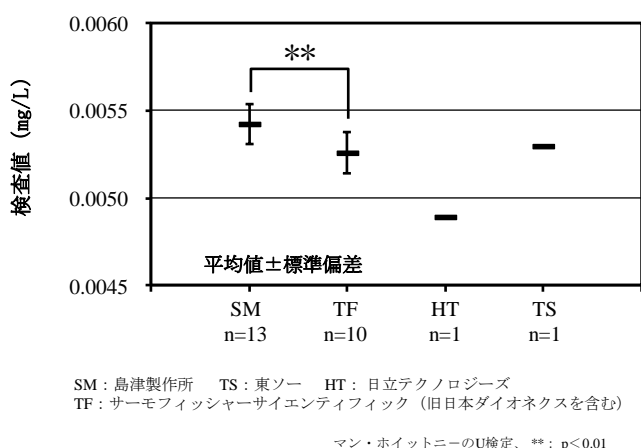


図 4 検査値と分析機器メーカーとの関係

1-7. 前処理

公定法では試料を孔径 0.2 μm のメンブランフィルターでろ過することになっているが、ろ過していなかった機関が 3 機関あり、公定法どおりの前処理を行う

必要がある。

1-8. 検量線

すべての機関の検量線は、公定法に定められた検水の濃度範囲を超えない範囲で 4 点以上の検量点を用い、寄与率(R²)は 0.99 以上であり、直線性は概ね良好であった。

しかし、4 点以上の標準溶液を測定しているにもかかわらず、検量線の作成の際、強制的に原点を通過させている機関が 1 機関存在した。このように作成された検量線は原点の影響を受けるため不適切である。

また、検量線の作成に使用した標準溶液の最小濃度が 0.001 mg/L より高かった機関が 3 機関存在した。空試験値は公定法に定められた検水の濃度範囲の下限値を下回ることを確認することになっているので、最小濃度を測定していないと空試験の判定を行うことが出来ないため不適切である。

さらに、臭素酸の基準値は 0.01 mg/L であり、その 1/10 の 0.001 mg/L まで定量することが通知されている¹⁹⁾。すべての機関の濃度範囲は、今回の外部精度管理試料を定量するには問題ない濃度範囲ではあったが、最小濃度が 0.001 mg/L より大きい標準液で作成された検量線を用いて、0.001 mg/L 未満を判定することは不適切であるので、検査に使用する検量線は、公定法に示された濃度範囲内 (0.001~0.02 mg/L) において、最小濃度を含む検査試料の濃度をはさむ 4 点以上の濃度で作成することに留意する必要がある。

また、外部精度管理を実施した時点で、公定法では臭素酸カリウムを秤量して、標準原液を調製することになっていたが、1 機関以外の検査機関において市販の標準液を標準原液としていた。これに関して、公定法の一部改正により、平成 27 年 4 月 1 日から、標準原液は、計量法の規定に基づく証明書が添付された公定法に定める標準原液と同濃度のものが用いることができることになった²⁰⁾が、今回使用されていた標準液はこの規格に適合したものではなかった。市販の標準液は製造元により濃度が保証されていることから、秤量の操作を省略できるなど利便性が高いことが使用されている大きな理由と考えられるので、公定法の規格に適合した市販品ができることが望まれる。

1-9. その他

報告書への結果が有効数字 3 桁で入力されていない機関、『分析チャート』、『本分析に係る作業記録』およ

び『分析結果の計算過程を記録したメモ』が未提出の機関が数機関見受けられた。

『分析チャート』、『本分析に係る作業記録』および『分析結果の計算過程を記録したメモ』については日々の検査においても重要な書類である。整備が不十分な機関においては早急に対応しなければならない。

まとめ

平成 26 年度大阪府水道水質検査外部精度管理として、臭素酸の検査結果を「真値」に対する誤差率 $\pm 10\%$ と Z スコアの絶対値 3 未満を許容範囲とする 2 つの方法で評価を行った。27 の機関の内、測定値の変動係数が 10% を超えた機関は存在しなかった。「真値」に対する誤差率が許容範囲を超えたのは 2 機関、Z スコアが許容範囲を超えたのは 2 機関であった。両評価方法で許容範囲を超え、「外れ値」に該当したのは 2 機関であった。「外れ値」の存在率は 7.4% (2/27) で、多くの機関が良好な分析結果であった。

なお、添付資料等を検証し、「外れ値」の原因を検討した結果、検査精度を維持、向上する上で、次の留意点が考えられた。

- 検査結果を複数人で確認を行う等、チェック体制を整備、強化すること。

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報, 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報, 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報, 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報,

48, 50-57 (2010)

- 5) 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 -ホルムアルデヒド (平成 20 年度) -, 大阪府立公衆衛生研究所報, 48, 40-49 (2010)
- 6) 田中榮次, 安達史恵, 小川有里, 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結果 -蒸発残留物 (平成 21 年度) -, 水道協会雑誌, 80(10), 12-22 (2011)
- 7) 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 22 年度) -, 大阪府立公衆衛生研究所報, 49, 61-72 (2011)
- 8) 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)
- 9) 上水試験方法解説編 2001 年版, pp210-213, 社団法人日本水道協会 (東京) (2001)
- 10) 厚生労働省健康局水道課事務連絡, 次亜塩素酸ナトリウム等水道用薬品の使用に当たっての留意事項について (平成 16 年 6 月 16 日) (2004)
- 11) 平成 25 年度 大阪府の水道の現況, pp83-123, 大阪府健康医療部環境衛生課 (2015)
- 12) 厚生労働省, 水質基準の見直しにおける検討概要 (整理番号 13104 臭素酸) (<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/konkyo0303.html>, 2015 年 1 月 6 日現在)
- 13) 厚生労働大臣, 水道法施行規則の一部を改正する省令 (平成 15 年 9 月 29 日) (厚生労働省令第 142 号) (2003)
- 14) 「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 [一分改正 平成 26 年 3 月 31 日付け厚生労働省告示第 147 号])
- 15) ISO 5725-2 (JIS Z 8402-2) (1994)
- 16) 藤井賢三: 試験所認定制度における技能試験(1)-付与された値,Zスコア,ロバストな方法,そして四分位数法-, 環境と測定技術, 27(2),51-56(2000)
- 17) 藤井賢三: 試験所認定制度における技能試験 (2) -四分位数法による Z スコア算出の実例-, 環

境と測定技術, 27(3),42-44(2000)

18) ISO/IEC GUIDE 43-1 (JIS Q 0043-1) (1997)

19) 厚生労働省健康局水道課長, 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について(平成 15 年 10 月 10 日)(健水発第 1010001 号)(2003)
(<http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-1090-0000-Kenkoukyoku/0000055184.pdf>, 2015 年 3 月 27 日現在)

20) 厚生労働省, 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[一分改正平成 27 年 3 月 12 日付け厚生労働省告示第 56 号])(2015)