

大阪府水道水質検査外部精度管理結果と分析の留意点

- ハロ酢酸（平成26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、府内の水道事業者及び試験研究機関を対象に実施している。平成26年度は有機物質項目としてハロ酢酸（クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸）を対象項目とし、23機関から回答のあった23検査値を解析した。クロロ酢酸及びトリクロロ酢酸では、それぞれ1機関が外れ値（全体の4.3%）となったが、ジクロロ酢酸では外れ値はなかった。今回の外部精度管理に参加した機関は、概ね良好な結果であった。検証の結果、検査精度を向上するには、液々抽出時の漏れ、誘導体試薬の濃さなどに留意すべきことが明らかになった。

キーワード：水道水、外部精度管理、ハロ酢酸

Key words : drinking water, external quality control, halo acetic acid

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されてきた¹⁻⁸⁾。平成26年度はハロ酢酸（クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸）を有機物質の対象項目として実施した。

クロロ酢酸は2,4-PA（除草剤）、BPBG（チューインガム用可塑剤及び塩化ビニル可塑剤）、医薬品、パーマネント液、香料、キレート剤及び界面活性剤などの原料に使用され、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の工業的用途はほとんどない⁹⁾。

水道水に含まれるハロ酢酸は、主として、原水に含まれる有機物質と消毒剤（塩素）が反応して生じる消毒副生成物である。一方、天然に存在するハロゲンにはフッ素、塩素、臭素及びヨウ素があるが、水道水中に見出される主なハロ酢酸は、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ブロモ酢酸、ジブロモ酢酸、トリブロモ酢酸、ブロモクロロ酢酸、ブロモジクロロ酢酸及びジブロモクロロ酢酸の9種である。このうち、

クロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の3種が水道水質基準に指定され、他の6種は要検討項目に指定されるが、目標値の設定はない¹⁰⁾。

クロロ酢酸の基準値は0.02mg/Lである。これは、耐容1日摂取量を3.5μg/kg体重/日として設定されたものである。

ジクロロ酢酸の基準値は、平成27年4月1日より0.04mg/Lから0.03mg/Lに強化された。これは、非発がん毒性を指標とした場合の耐容1日摂取量を12.5μg/kg体重/日、発がん性を指標とした場合の耐容1日摂取量を12.9μg/kg体重/日、発がんユニットリスクを $7.8 \times 10^{-3}/(\text{mg/kg 体重/日})$ として設定された¹¹⁾。

トリクロロ酢酸の基準値についても同じく4月1日より、0.2mg/Lから0.03mg/Lに強化された。これは耐容1日摂取量を6μg/kg体重/日として設定されたものである¹¹⁾。

調査方法

1. 参加機関

表1に示す23機関であった。

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

表 1 外部精度管理参加機関

大阪市水道局	貝塚市上下水道部
豊中市上下水道局	大阪広域水道企業団（水質管理センター）
吹田市水道部	大阪広域水道企業団（河南水質管理ステーション）
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
交野市水道局	東大阪市環境衛生検査センター
堺市上下水道局	大阪府藤井寺保健所
和泉市上下水道部	大阪府立公衆衛生研究所
岸和田市上下水道局	

2. 実施方法

2-1. 精度管理試料の調製方法

平成 26 年 9 月 22 日（月）に精製水約 70L をステンレスタンクに採取し、クロロ酢酸標準液（和光純薬：1 mg/mL）を 0.6mL、ジクロロ酢酸標準液（和光純薬：1 mg/mL）を 0.8mL、トリクロロ酢酸標準液（和光純薬：1 mg/mL）を 2mL 添加した。調製に用いた精製水中のクロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸はいずれも定量下限値（0.001mg/L）未満であった。精度管理試料の設定濃度は、クロロ酢酸 0.00857mg/L、ジクロロ酢酸 0.0114mg/L 及びトリクロロ酢酸 0.0286mg/L とした。

上記調製試料をマグネチックスターラーで 30 分間攪拌後、500 mL ガラス瓶に 80 本分注し（満水）、配布まで冷暗所で保管した。平成 26 年 9 月 24 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、分注した試料から、調製した順に一定間隔で 5 本の試料を抜き取り、測定した。変動係数はクロロ酢酸で 0.477%、ジクロロ酢酸で 1.97%、トリクロロ酢酸で 1.99% であり、均一性に問題はなかった（表 2）。安定性に関して、配布後 14 日まで定期的に測定した結果を図 1 に示した。クロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸とも危険率 5% としたクラスカル・ウォリス検定の結果、有意差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。

2-3. 試料の測定方法

配布試料は前処理を含め、併行数 5 で測定を行い、その結果と分析法の分析条件を「外部精度管理報告書」

表 2 配布試料の均一性

統計値	クロロ酢酸	ジクロロ酢酸	トリクロロ酢酸
n	5	5	5
平均値 (mg/L)	0.00821	0.0107	0.0265
標準偏差 (mg/L)	0.0000391	0.000210	0.000528
変動係数 CV (%)	0.477	1.97	1.99

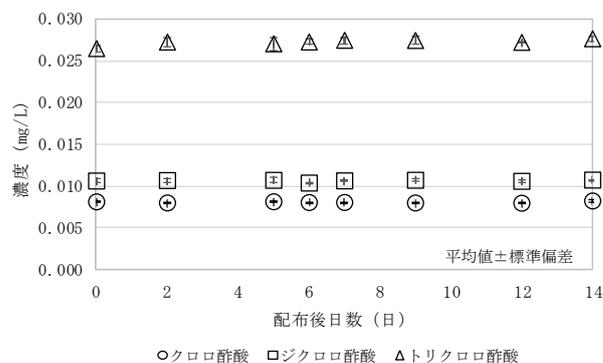


図 1 配布試料の安定性

に記入し、平成 26 年 10 月 24 日（金）までに回収した。

2-4. 結果の検証方法

各機関から報告された測定値（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。測定値の平均値を検査値とした。

次に、Z スコアの許容範囲は絶対値が 3 未満、誤差率の許容範囲は、真値 ± 20% 以内とし、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¹²⁾、誤差率は有意水準を 5% とした Grubbs の棄却検定¹³⁾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

「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 26 年 3 月 31 日付け厚生労働省告示第 147 号]) (以下、告示) の別表第 17 (溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法) (以下、GC/MS 法) 及び別表第 17 の 2 (液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析

法) (以下、LC/MS 法) のいずれかとした。参加機関の分析法は、GC/MS 法が 22 機関、LC/MS 法が 1 機関であった。

2. 検査結果の検証

2-1. 誤差率、Zスコア及び外れ値

23 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及び Z スコアを表 3~5 に、検査値の度数分布を図 2~4 に示した。なお、表 3~5 の機関番号は表 1 と対応しない。

クロロ酢酸では、変動係数が 20% を超えた機関は存在しなかった。真値を算出するため、検査値を有意水準 5% で Grubbs の棄却検定を行った。その結果、2 機関(機関 1, 2) が棄却され、残りの 21 検査値を平均した 0.00819 mg/L を真値とした。真値に対する誤差率の許容範囲を超えたのは 1 検査値(機関 1) であった。また、23 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 -4.17~2.59 となり、Z スコアが許容範囲を超えたのは 1 検査値(機関 1) であった。以上の結果より、誤差率及び Z スコアの両方の許容範囲を超えた外れ値に該当するのは 1 検査値(機関 1) であった。

ジクロロ酢酸では、変動係数が 20% を超えた機関は存在しなかった。Grubbs の棄却検定で棄却された機関はなく、全ての 23 検査値を平均した 0.0110 mg/L を真値とした。真値に対する誤差率の許容範囲を超えた検査値はなかった。23 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 -2.16~1.84 となり、Z スコアが許容範囲を超えた検査値はなかった。以上の結果より、外れ値に該当する機関はなかった。

トリクロロ酢酸では、変動係数が 20% を超えた機関は存在しなかった。Grubbs の棄却検定では 2 機関(機関 2,5) が棄却され、残りの 21 検査値を平均した 0.0275 mg/L を真値とした。真値に対する誤差率の許容範囲を超えたのは 1 検査値(機関 2) であった。23 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 -5.74~3.35 となり、Z スコアが許容範囲を超えたのは 3 検査値(機関 2,5,8) であった。以上の結果より、外れ値に該当するのは 1 検査値(機関 2) であった。

「外れ値」の存在率は、クロロ酢酸では 4.3% (1/23)、ジクロロ酢酸では 0% (0/23)、トリクロロ酢酸では 4.3% (1/23) であり、概ね良好な結果であった。

表 3 検査値と評価値 (クロロ酢酸)

機関番号	検査値 (平均値) (mg/L)	変動係数 (%)	真値に対する 誤差率 (%)	Zスコア
1**	0.00650	11.9	-21.1	-4.17
2	0.00734	1.4	-10.8	-1.92
3	0.00759	2.9	-7.81	-1.26
4	0.00780	3.4	-5.21	-0.69
5	0.00783	8.0	-4.90	-0.62
6	0.00787	4.7	-4.43	-0.52
7	0.00793	2.4	-3.63	-0.35
8	0.00801	4.6	-2.64	-0.13
9	0.00804	1.8	-2.37	-0.07
10	0.00805	10.3	-2.20	-0.03
11	0.00805	5.5	-2.15	-0.02
12	0.00806	1.1	-2.05	0.00
13	0.00813	1.8	-1.25	0.18
14	0.00817	3.3	-0.69	0.30
15	0.00827	2.9	0.52	0.57
16	0.00833	6.3	1.15	0.70
17	0.00839	3.8	1.88	0.86
18	0.00842	4.1	2.35	0.97
19	0.00856	3.8	4.02	1.33
20	0.00861	2.5	4.58	1.46
21	0.00884	3.9	7.35	2.06
22	0.00887	4.5	7.74	2.15
23	0.00903	9.6	9.73	2.59
平均値	0.00812			
最大値	0.00903			
最小値	0.00650			
標準偏差	0.00054			
変動係数 (%)	6.7			
n	23			

真値 : 0.00819 mg/L

**真値に対する誤差率が±20%を超え、Zスコアの絶対値が3以上の機関

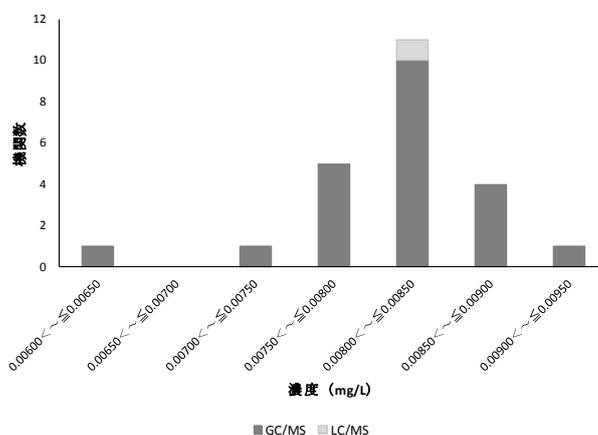


図 2 検査値の度数分布 (クロロ酢酸)

表4 検査値と評価値（ジクロロ酢酸）

機関番号	検査値 (平均値) (mg/L)	変動係数 (%)	真値に対する 誤差率 (%)	Zスコア
2	0.00957	0.8	-13.3	- 2.16
7	0.0100	2.7	- 9.24	- 1.53
1	0.0101	12.8	- 8.48	- 1.41
5	0.0102	5.4	- 7.57	- 1.27
12	0.0102	1.6	- 7.43	- 1.25
14	0.0107	2.4	- 3.44	- 0.64
13	0.0107	1.5	- 3.08	- 0.58
9	0.0108	1.4	- 2.53	- 0.50
6	0.0109	1.4	- 1.63	- 0.36
16	0.0109	2.4	- 1.45	- 0.33
18	0.0110	4.8	- 0.54	- 0.20
17	0.0111	3.1	0.73	0.00
19	0.0111	4.6	0.91	0.03
4	0.0113	5.2	2.18	0.22
15	0.0113	0.6	2.36	0.25
21	0.0114	3.2	3.44	0.42
10	0.0116	2.9	5.26	0.70
8	0.0117	1.6	5.80	0.78
3	0.0117	2.0	5.80	0.78
11	0.0117	3.9	6.16	0.83
22	0.0117	2.5	6.34	0.86
20	0.0118	2.2	7.07	0.97
23	0.0124	7.6	12.7	1.84
平均値	0.0110			
最大値	0.0124			
最小値	0.00957			
標準偏差	0.00070			
変動係数(%)	6.4			
n	23			

真値：0.0110 mg/L

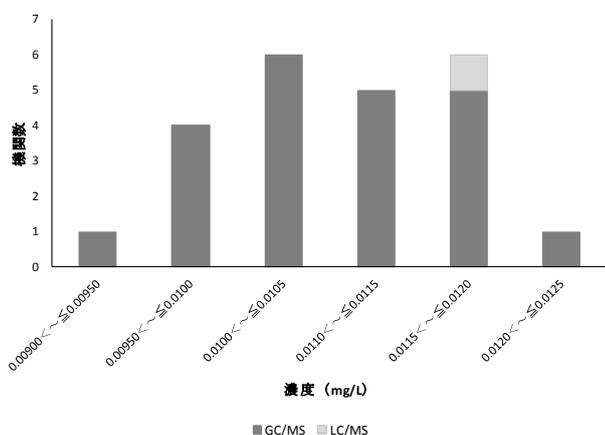


図3 検査値の度数分布（ジクロロ酢酸）

表5 検査値と評価値（トリクロロ酢酸）

機関番号	検査値 (平均値) (mg/L)	変動係数 (%)	真値に対する 誤差率 (%)	Zスコア
2**	0.0215	2.4	-21.6	- 5.74
5*	0.0228	12.0	-17.1	- 4.48
7	0.0253	1.8	- 8.02	- 1.92
11	0.0258	7.5	- 5.91	- 1.33
9	0.0260	1.8	- 5.48	- 1.21
6	0.0264	1.6	- 3.73	- 0.72
19	0.0266	3.3	- 3.29	- 0.59
14	0.0268	1.6	- 2.49	- 0.37
22	0.0270	1.7	- 1.69	- 0.14
18	0.0270	5.7	- 1.54	- 0.10
10	0.0271	1.3	- 1.32	- 0.04
13	0.0271	1.8	- 1.18	0.00
17	0.0272	2.0	- 0.89	0.08
16	0.0274	3.4	- 0.09	0.31
12	0.0275	1.5	0.13	0.37
15	0.0277	0.8	0.79	0.55
4	0.0278	7.4	1.22	0.67
20	0.0278	1.9	1.37	0.72
21	0.0285	2.4	3.85	1.41
1	0.0288	10.1	4.79	1.68
23	0.0291	7.6	6.03	2.02
3	0.0293	1.3	6.69	2.21
8*	0.0304	2.5	10.8	3.35
平均値	0.0275			
最大値	0.0304			
最小値	0.0215			
標準偏差	0.00195			
変動係数(%)	7.1			
n	23			

真値：0.0275 mg/L

*Zスコアが±3を超えた機関

**真値に対する誤差率が±20%を超え、Zスコアの絶対値が3以上の機関

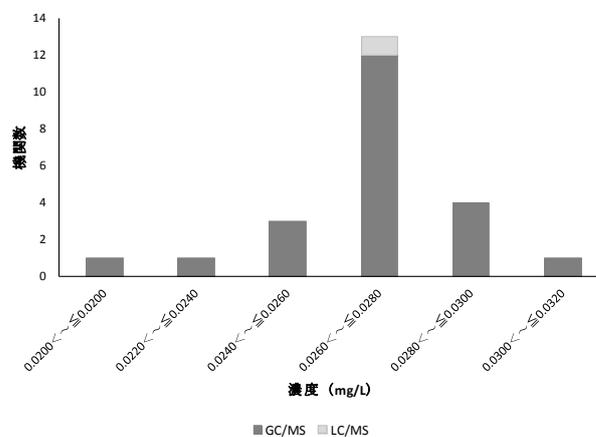


図4 検査値の度数分布（トリクロロ酢酸）

2-2. 外れ値の原因

1) 機関1

機関1ではクロロ酢酸が外れ値となった。誤差率は、クロロ酢酸が -21.1%、ジクロロ酢酸が -8.5%、トリクロロ酢酸が 4.8%であった。検量線の寄与率 (R^2) は、クロロ酢酸が 0.989、ジクロロ酢酸が 0.996、トリクロロ酢酸が 0.997 であり、クロロ酢酸の寄与率は、参加機関の中で最も小さかった。液々抽出を行う器具に 50mL 試験管を使用しており、原因を担当者に確認すると、塩析時に塩化ナトリウムの結晶が、栓の擦りの部分に挟まり、液漏れが生じていたとのことであった。

表6にハロ酢酸の物性を示した¹⁴⁾。蒸気圧は、ジクロロ酢酸が最も高く、次いでクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の順である。水相と気相の存在比は、ヘンリー定数が目安となり、値が大きい方ほど、液相よりも気相に多く分配されることになる。ヘンリー定数はトリクロロ酢酸が最も大きく、次いでクロロ酢酸、ジクロロ酢酸の順であり、気相にはこの順に多く分配される。一方、水溶解度はジクロロ酢酸で最も高く、次いでクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の順である。また、トリクロロ酢酸の水溶解度はクロロ酢酸やジクロロ酢酸に比べて1桁低い。これらのことから、特に水溶液が漏れると、クロロ酢酸やジクロロ酢酸が失われやすい状況にある。このため、再調査では抽出時の漏れに留意するよう求めた。

表6 ハロ酢酸の物性

物質名	沸点 (°C)	蒸気圧 (mmHg)	ヘンリー定数 (atm/mol)	水溶解度 (g/L)
クロロ酢酸	189	6.5×10^{-2} (25°C)	9.26×10^{-9} (25°C)	858 (25°C)
ジクロロ酢酸	194	1.79×10^{-1} (25°C)	8.38×10^{-9} (25°C)	1000 (20°C)
トリクロロ酢酸	198	6.0×10^{-2} (25°C)	1.35×10^{-8} (25°C)	54 (25°C)

2) 機関2

機関2ではトリクロロ酢酸が外れ値となった。誤差率は、クロロ酢酸が -10.8%、ジクロロ酢酸が -13.3%、トリクロロ酢酸が -21.6%であった。

聞き取りの結果、誘導体化試薬であるジアゾメタン溶液の濃さ(黄色の着色)が十分とは言えず、

試薬量が不足していたと考えられた。

このため、再調査においては、ジアゾメタン溶液の着色に留意するよう求めた。

2-3. 再調査

外れ値に該当した2機関に対して、新たに調製した精度管理試料を配布した。設定濃度は、クロロ酢酸 0.0100mg/L、ジクロロ酢酸 0.0129 mg/L 及びトリクロロ酢酸 0.0214mg/L とした。検証は、検査値 (n=5) の変動係数 (CV) 20%を許容範囲とし、これを超えた場合は、評価の対象外とした。次に、「設定値」を真値とし、誤差率の許容範囲 ($\pm 20\%$) を超えた検査値を再検査における外れ値と評価した。

検査値の平均値、変動係数、真値に対する誤差率を表7~9に示した。クロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸のいずれにおいても、変動係数が20%を超えた機関は存在せず、真値に対する誤差率が許容範囲を超えた機関はなく、外れ値に該当する機関はなかった。

1) 機関1

本調査では不透明擦りの共栓付き試験管を使用した。再調査においては、透明擦りの試験管を用い、液々抽出時の液漏れがなくなった。誤差率はクロロ酢酸が -8.6%、ジクロロ酢酸が -0.47%、トリクロロ酢酸が 3.64%となった。検量線の寄与率 (R^2) は、クロロ酢酸が 1.000、ジクロロ酢酸が 1.000、トリクロロ酢酸が 0.999 であり、クロロ酢酸の直線性が改善した。検水やガスの流出が減少した結果、クロロ酢酸の直線性が良好になり精度が向上したと考えられた。

2) 機関2

再調査においては、十分に着色したジアゾメタン溶液を使用した。誤差率は、クロロ酢酸が -3.58%、ジクロロ酢酸が -6.36%、トリクロロ酢酸が -4.21%となった。誘導体化試薬を濃くすることで、メチル化反応が十分に進行し、トリクロロ酢酸の分析精度が向上したと考えられた。

以上のことから、2機関とも分析精度が向上し、すべての項目で外れ値に該当することなく、良好な結果が得られた。

表 7 再調査の結果（クロロ酢酸）

機関番号	検査値 (平均値) (mg/L)	変動係数 (%)	真値に対する 誤差率 (%)
1	0.00914	3.8	-8.6
2	0.00964	0.8	-3.6
公衆衛生研究所	0.0104	2.6	3.6
平均値	0.00971		
最大値	0.0104		
最小値	0.00914		
標準偏差	0.000613		
変動係数(%)	6.3		
n	3		

真値：0.0100mg/L

表 8 再調査の結果（ジクロロ酢酸）

機関番号	検査値 (平均値) (mg/L)	変動係数 (%)	真値に対する 誤差率 (%)
1	0.0128	3.4	-0.5
2	0.0121	2.7	-6.4
公衆衛生研究所	0.0125	1.7	-3.4
平均値	0.0125		
最大値	0.0128		
最小値	0.0121		
標準偏差	0.000380		
変動係数(%)	3.0		
n	3		

真値：0.0129mg/L

表 9 再調査の結果（トリクロロ酢酸）

機関番号	検査値 (平均値) (mg/L)	変動係数 (%)	真値に対する 誤差率 (%)
1	0.0222	3.6	3.6
2	0.0205	1.4	-4.2
公衆衛生研究所	0.0211	1.1	-1.3
平均値	0.0213		
最大値	0.0222		
最小値	0.0205		
標準偏差	0.000850		
変動係数(%)	4.0		
n	3		

真値：0.0214mg/L

2-4. 前処理までの保存期間

配布から前処理までの保存期間と検査値の関係を図 5 に示した。告示では 72 時間（3 日）以内と定められているが、5 機関で超過した。

外れ値になった機関では、機関 1 において 5 日であり超過していた。前述のように当所の保管試料では配布後 14 日まで濃度変化を認めなかったこと（図 1）、超過した他の 4 機関が、外れ値にならなかったことから、保存期間が外れ値の原因と

して考慮する必要はないものと考えられた。

最も遅かったのは 15 日要した機関であった。報告書とともに提出されたチェックシートの、“すみやかに分析を行いましたか” という問いには“チェック” が記されていた。

今回の試料は、精製水で調製したために生分解はなかった。しかし、原水中や浄水中では、ハロ酢酸は生分解することがあるので保存期間には注意が必要である。すみやかに分析できない場合は、告示に従い、冷暗所に保管し 72 時間以内に前処理しなければならない。

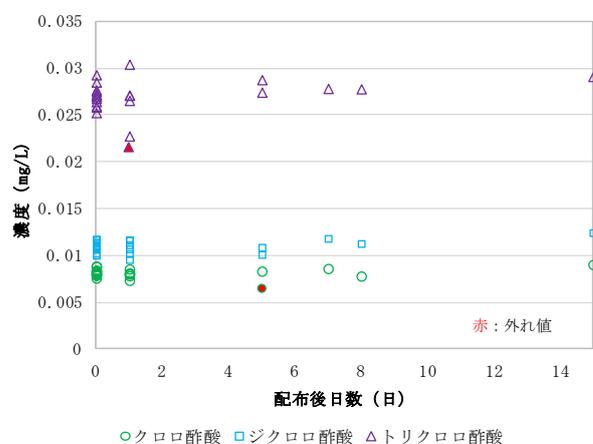


図 5 前処理までの保存期間と検査値の関係

2-5. 検量線

検量線の次数は、1 次が 22 機関、2 次が 1 機関であった。寄与率は概ね良好であり、1 次式の機関では、検量線は、ほぼ直線を示していた。2 次を用いたある機関では、「1 次式では検量線がうまく乗らないため」と、検量線に関するコメントが記されていた。定量は検出器が直線性を示す範囲で行うのが基本であるため、1 次回帰で定量が行えるように機器を調整することが望ましい。

告示では、0.001～0.1mg/L の濃度範囲内の 4 点以上で検量線を作成する必要があり、検量点には 0mg/L を含まないこととしている。検量点数の範囲は 4 点～8 点、検量点の濃度範囲は、0mg/L～0.1mg/L であった。最大検量点濃度及び検量点数は全ての機関で告示を満たしていた。0mg/L を検量点とした機関は 13 機関存在した。ある機関から、理由として、「水道 GLP では、検量線に濃度ゼロ

を含めることとされている」とのコメントがあった。告示からの乖離はあるが、GLPに従った SOP (0mg/L を検量点とした検量線を使用) で妥当性評価を実施し、信頼性は担保されている。

平成 26 年度のクロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の基準値は、それぞれ、0.02 mg/L、0.04 mg/L 及び 0.2 mg/L であった。通知⁴⁾により 1/10 まで定量する必要があるが、0mg/L を除く最小検量点濃度が基準値の 1/10 より高かった機関が 1 機関存在した。

また、告示が示す濃度範囲の最小値 (0.001mg/L) を最小検量点 (0mg/L を除く) としなかった機関は 12 機関存在した。これ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、告示が求める空試験値 (0.001mg/L 未満) を判定するには不十分であると考えられた。

日々の検査に使用する検量線は、告示に示された濃度範囲内 (0.001~0.1 mg/L) において、検査試料の濃度をはさむ 4 点以上の濃度で作成しなければならない。

また、空試験値を判定するには、検量点として 0.001 mg/L (定量下限値がこれ以下である場合は、定量下限値に対応する検量点) を使用しなければならない。

その他、原点を通過させている機関が 1 機関あった。データを再解析したところ、原点通過させた検量線とさせないものの傾きは、クロロ酢酸で 17.101 及び 16.940、ジクロロ酢酸で、96.121 及び 93.547、トリクロロ酢酸で、54.734 及び 54.406 であり、かなり近い値であった。また、原点通過させないものの切片はクロロ酢酸で 0.0055、ジクロロ酢酸で 0.0924、トリクロロ酢酸で 0.0118 と小さかった。寄与率はクロロ酢酸で、0.9988 及び 0.9989、ジクロロ酢酸で、0.9985 及び 0.9998、トリクロロ酢酸では、0.9998 が及び 0.9998 であった。原点通過の有無の違いを図 6 に示した。いずれの項目も 2 種類の検量線には大差がなかった。

重み付け法を用いた機関は 1 機関あり、この機関は 2 次式を用いていた。データを再解析し、重み付けをしない 1 次の検量線を作成し、図 7 に併せて示した。重み付けをしない 1 次式と、重み付けをした 2 次式で寄与率を比較すると、クロロ酢

酸では、0.9981 及び 1、ジクロロ酢酸では、0.9997 及び 1、トリクロロ酢酸では、0.9993 が及び 1 であった。寄与率だけで比較すると 2 次式の方が良く見えるが、この値は、作成した回帰曲 (直) 線と検量点間の隔たりから算出した数値であり、直線性を示すものではない。

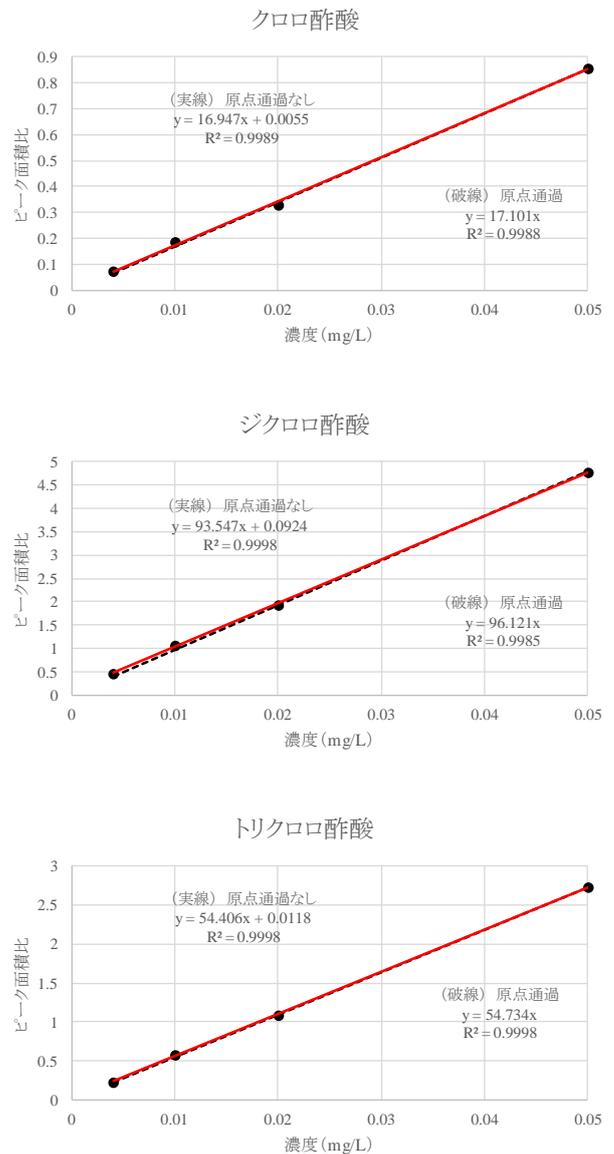


図 6 検量線の検討 (原点通過の有無)

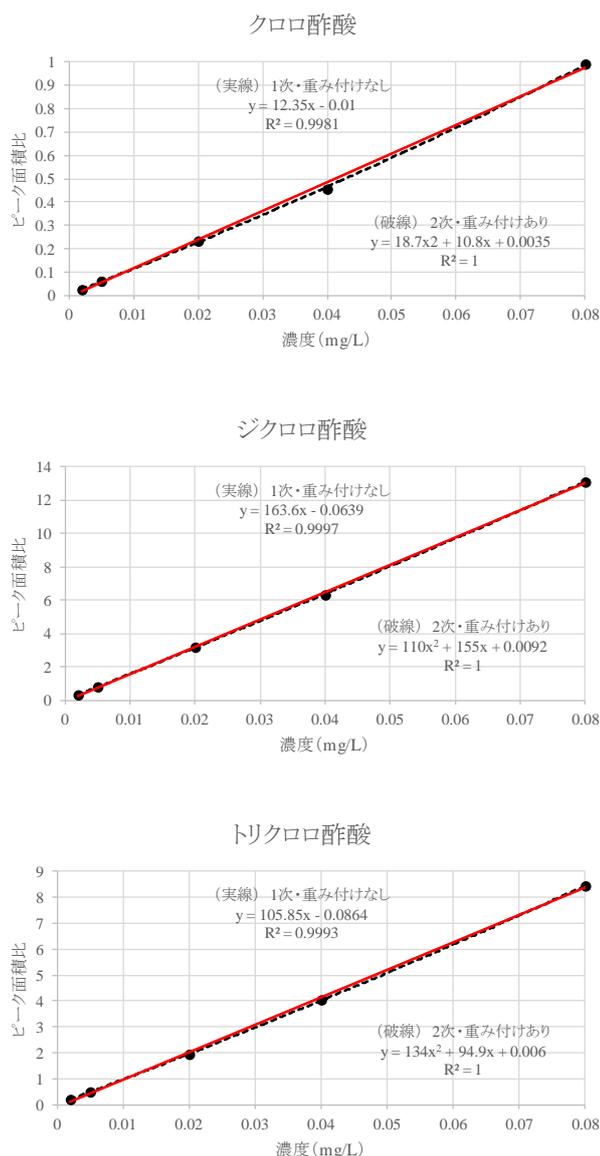


図7 検量線の検討 (次数・重み付け)

2-6. 検査法別による検討

GC/MS法を用いた機関は22機関、LC/MS法を用いた機関は1機関であった。検査方法別の度数分布は図2~4に示した。LC/MS法を用いた結果は、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸とも全体の間中~後半付近に存在していた。なお、機関数が非常に少ないため、統計的手法を用いた比較はしなかった。

2-7. その他

告示と異なる操作の事例としては、GC/MS法を用いた機関において、標準原液の濃度が異なる機関が5機関、混合標準溶液の調製を用時調製しなかった機関が3機関、内部標準原液の濃度が異なる

機関が23機関(全機関)、内部標準溶液の調製を用時調製しなかった機関が3機関、内部標準溶液の濃度と添加量が異なる機関が4機関、液々抽出の水量を減じた機関が1機関、抽出溶媒量を増した機関が1機関、誘導体化反応の静置時間を短縮した機関が1機関、反応後の加熱処理を省略した機関が2機関、液々抽出の振盪時間を延長した機関が3機関みられた。告示から逸脱しないように留意し分析する必要がある。

3. 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、ハロ酢酸(クロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸)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。検査が実施された23機関(23検査値)のうち変動係数(CV)が20%を超えた機関は、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸のいずれにおいても存在せず、全て評価対象とした。

クロロ酢酸は、真値に対する誤差率で許容範囲を超えたのは1機関で、Zスコアが許容範囲を超えたのは1機関であった。誤差率とZスコアとの両方の許容範囲を超えた外れ値は1つであった。

ジクロロ酢酸では、誤差率及びZスコアで許容範囲を超えた機関はなく、外れ値に該当する機関はなかった。

トリクロロ酢酸では、誤差率で許容範囲を超えたのは1機関で、Zスコアが許容範囲を超えたのは3機関であった。外れ値に該当する機関は1つであった。

「外れ値」の存在率は、クロロ酢酸で4.3%(1/23)、ジクロロ酢酸で0%(0/23)、トリクロロ酢酸では4.3%(1/23)であり、概ね良好な結果であった。

なお、外れ値等の原因及び添付資料を検証した結果、検査精度を維持、向上する上で、次の留意点が考えられた。

- 1) 液々抽出を行う際、ガラス器具の栓の擦り合わせに注意を払うこと。塩化ナトリウムを飽和量以上に添加するため、擦り合わせに塩化ナトリウムの結晶が挟まり、液漏れやガス漏れを生じやすい。
- 2) 誘導体化に用いるジアゾメタン溶液は十分に着色したものをを用いること。
- 3) 告示から逸脱しないように留意すること。

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) 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)
- 8) 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-全有機炭素(TOC)の量(平成24年度)-, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, **52**, 53-57 (2014)
- 9) 16313の化学商品 PDF、pp640-642、化学工業日報社(2013)
- 10) 厚生労働省 水質基準項目と基準値(51項目)
(<http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html> 平成27年4月10日現在)
- 11) 食品健康影響評価の結果の通知について、平成26年10月7日付け、府食第775号
- 12) 藤井賢三: 試験所認定制度における技能試験(1), 環境と測定技術, **27**(2), 51-56 (2000)
- 13) JIS Z8402-2: 測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度) - 第2部: 標準測定方法の併行精度及び再現性を求めるための基本的な方法, 日本規格協会(1999)
- 14) Pubchem OPEN CHEMISTRY DATABASE (NIH: 米国国立衛生研究所)
(http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/trichloroacetic_acid#section=Top,
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6597#section=Top>,
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/300#section=Top> 平成27年4月10日現在)
- 15) 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年)(<http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-1090000-Kenkoukyoku/0000055184.pdf> 平成27年3月27日現在)