

大阪府水道水質検査外部精度管理結果と分析の留意点

- ジクロロメタン (平成 27 年度) -

小泉義彦* 木村明生*

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、府内の水道事業体及び試験研究機関を対象に実施している。平成 27 年度は有機物質項目としてジクロロメタンを対象とした。検査を実施した 27 機関のうち、変動係数が 20% を超えた機関は存在しなかったため、すべての検査値で評価を行った。その結果、誤差率と Z スコアの両方が許容範囲を超えて外れ値に該当した機関は 1 機関であった。外れ値の存在率は、3.7%(1/27)であったため、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、告示から逸脱しない方法で検量線を作成するなどの留意点が明らかになった。

キーワード：水道水、外部精度管理、ジクロロメタン

Key words : drinking water, external quality control, dichloromethane

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、府内水道事業体等の協力を得て実施されてきた¹⁾。平成 27 年度はジクロロメタンを有機物質の対象項目として実施した。

ジクロロメタンは、殺虫剤、塗料、ニス、塗料剥離剤、食品加工中の脱脂及び洗浄剤、プリント基板洗浄剤、金属脱脂洗浄剤、ウレタン発泡助剤、エアゾール噴射剤、ポリカーボネードの反応溶媒、冷媒、ラッカー、香料の抽出、分析用など、様々な用途に用いられる化学物質である²⁾。また、国際がん研究機関 (IARC) によって、Group2B(ヒトで発がんの可能性あり)に分類されている³⁾。

ジクロロメタンは、1992 年の水質基準に関する省令の改正(厚生省令第 69 号)において、発がん性の観点から水道水質基準項目に設定された。基準値は、TDI(6 μ g/kg 体重/day)に対する飲料水の寄与率を 10%、体重 50kg のヒトが 1 日 2L 飲むと仮定して、「0.02 mg/L 以下」となっている⁴⁾。

調査方法

1. 参加機関

表 1 に示す 27 機関が参加した。

表 1 外部精度管理参加機関

大阪市水道局	堺市上下水道局
池田市上下水道部	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	泉佐野市上下水道局
吹田市水道部	大阪広域水道企業団 (水質管理センター)
摂津市水道部	大阪広域水道企業団 (河内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	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
交野市水道局	大阪府藤井寺保健所
東大阪市上下水道局	大阪府立公衆衛生研究所
八尾市水道局	

2. 実施方法

2-1. 精度管理試料の調製方法

平成 27 年 9 月 28 日(月)に精製水約 60 L をステンレスタンクに採水し、ジクロロメタン標準液(和光純薬 : 1mg/mL)550 μ L、塩酸を 30mL 添加し、スターラーで 10 分間攪拌した。タンク下部のコックから、約 10L を捨てた後、500mL ガラス瓶に満水になるよう分注し、

* 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 - Dichloromethane (2015) -

by Yoshihiko KOIZUMI and Akio Kimura

70 本程度採取した。なお、上記精製水中のジクロロメタン濃度は 0.0001mg/L 未満であった。

2-2. 試料の均一性及び安定性

試料を分注順に等間隔で 8 本抜き取って測定したところ、試料間の変動係数は 2.40% で、均一性に問題がないことを確認した (表 2)。また、当所において冷暗所に保管した試料を、配布後 14 日まで定期的に測定した結果、試料間の変動係数は 3.8% であり、安定性に問題がないことを確認した (図 1)。

表 2 試料の均一性 (n=9)

平均値 (mg/L)	0.00467
標準偏差 (mg/L)	0.000112
変動係数 CV (%)	2.40

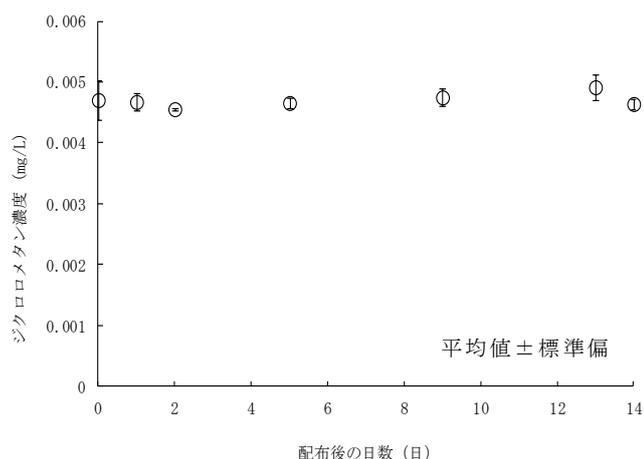


図 1 試料の安定性

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 27 年 3 月 12 日付け厚生労働省告示第 56 号]) (以下、告示) の別表第 14 (ページ・トラップ - ガスクロマトグラフ - 質量分析計による一斉分析法) (以下 PT 法) 及び別表第 15 (ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ - 質量分析計による一斉分析法) (以下 HS 法) とした。

配布試料は併行数 5 で測定を行い、その結果と分析法の分析条件を「外部精度管理結果報告書」に記入し、平成 27 年 10 月 30 日までに回収した。

2-4. 結果の検証方法

既報りに従い、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±20%以内とした。また、各機関の測定値の平均値を検査値とした。

結果及び考察

1. 分析方法

PT 法が 12 機関、HS 法が 15 機関であった。

2. 検査結果の検証

27 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 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、検査値の度数分布を図 2 に示した。

2-1. 変動係数

検査を実施した機関のうち変動係数 (CV) が 20% を超えた機関はなかった。このため全機関を評価対象とした。

2-2. 誤差率

有意水準 5% で Grubbs の棄却検定を行った結果、1 検査値 (番号 27) が棄却され、残りの 26 検査値を平均した 0.00530mg/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 機関 (番号 27) であった。

2-3. Z スコア

27 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 -2.64~4.75 となり、Z スコアが許容範囲を超えたのは 1 検査値 (番号 27) であった。

2-4. 外れ値

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のは 1 検査値 (番号 27) であった。

以上の結果より、外れ値に該当する機関は全体の 3.7% (1/27) となり、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。

2-5. フォローアップ調査

外れ値に該当した機関 27 に対するフォローアップ調査を実施した。

機関 27 は、PT 法を用いており、検査値は 0.00669 mg/L、Z スコアは 4.75、真値に対する誤差率は 31.5% であった。提出された資料、E-メール及び聞き取りをもとに検討したところ、検量線作成用の

表3 検査値と評価値

機関番号	報告値 (平均値) (mg/L)	変動係数 (%)	真値に対する 誤差率 (%)	Zスコア
1	0.00450	4.66	-15.2	-2.64
2	0.00474	1.94	-10.5	-1.90
3	0.00482	2.55	-9.08	-1.67
4	0.00487	2.40	-8.10	-1.52
5	0.00489	0.95	-7.69	-1.45
6	0.00490	2.49	-7.50	-1.42
7	0.00508	4.16	-4.14	-0.889
8	0.00510	1.50	-3.80	-0.836
9	0.00512	1.47	-3.35	-0.764
10	0.00515	2.75	-2.78	-0.674
11	0.00519	1.03	-2.18	-0.579
12	0.00520	1.67	-1.88	-0.531
13	0.00530	1.92	-0.0305	-0.239
14	0.00538	0.57	1.48	0.000
15	0.00544	1.44	2.69	0.191
16	0.00545	4.84	2.76	0.203
17	0.00546	2.63	2.95	0.233
18	0.00548	0.77	3.36	0.298
19	0.00548	1.37	3.44	0.310
20	0.00550	4.54	3.74	0.358
21	0.00559	4.87	5.36	0.615
22	0.00567	1.26	6.91	0.860
23	0.00573	4.96	8.00	1.03
24	0.00578	1.29	9.06	1.20
25	0.00586	0.60	10.5	1.43
26	0.00615	10.0	16.0	2.30
27*	0.00697	3.81	31.5	4.75
平均値	0.00536			
最大値	0.00697			
最小値	0.00450			
標準偏差	0.000495			
変動係数(%)	9.24			
n	27			

真値：0.00530 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

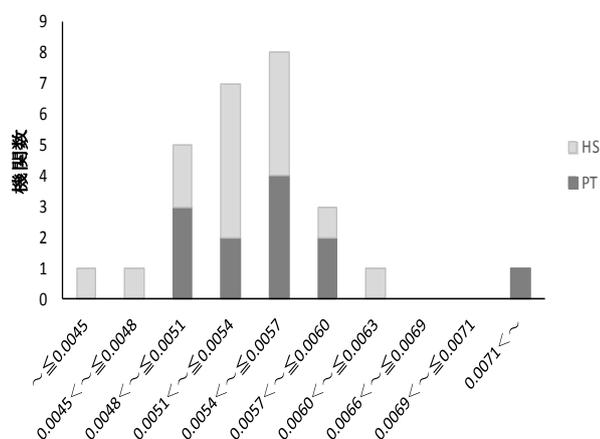


図2 検査値の度数分布図
(真値 0.00530mg/L)

試料調製方法に問題があることがわかった。

告示ではメスフラスコ中で精製水に混合標準溶液を添加し、各溶液を調製した後、バイアル瓶に移し調製する。しかし、この機関は、精製水を満たしたバイアル瓶に、マイクロシリンジを用いて混合標準溶液を、設定濃度に応じた体積(バイアル瓶あたり 2.1~4.2 μ L)で添加していた。

また、精製水を満たしたバイアル瓶にマイクロシリンジで標準溶液を添加する際、針先を浅く(1cm程度)差し添加していた。水中に放出されたメタノール混合標準溶液は上昇しながら拡散する。そのため蓋を閉めるまでの間に、水相と気相の界面付近にまで達し、水とともに一部が流出したと考えられた。したがって、実際より薄い水溶液で検量線を作成したことになり、精度管理試料の定量値が高く(誤差率：+31.5%)なったと推察された。

後日、機関27において、マイクロシリンジの針先を深く差しして調製した検量線を用いて、浅く差しして調製した添加試料(設定濃度 0.010mg/L)と、深く差しして調製した添加試料(設定濃度 0.010mg/L)を定量し、回収率を算出した。その結果、深く差した場合は107%の回収率が得られたが、浅く差した場合は77.4%に低下した。

機関27の用いた検量線作成方法は、告示と比べ、用いる混合標準溶液の種類が少なく、メスフラスコを用いた定容を省いた方法である。今後、告示に沿って検量線を作成する場合、操作が複雑になる分、ロスを生じる可能性が高まると考えられた。このため、告示に基づいた検量線作成方法の研修(フォローアップ研修)を実施した。

メスフラスコからバイアル瓶に移す際の損失の有無を比較するため、改正前の平成26年の告示(以下、旧告示)に従った方法も行った。同時に全操作を比較するため、機関27が用いた方法についても併行して実施した。各方法のフローを図3に示した。

得られた検量線を図4に示した。告示と旧告示では、いずれの検量点ともほぼ同じ値となった。メスフラスコによる定容を介しても、損失することなく、操作を実施することができた。告示法による水道水に対する添加回収試験を同時に行ったところ、添加濃度 0.005mg/Lにおける回収率は

91.1%であった。機関 27 は告示に従った方法で検量線を適切に調製できたことを確認した。この機関では標準検査手順書(SOP)を作成していなかったが、今後は告示に基づいた SOP を整備し、検査に用いることを確認した。

一方、機関 27 の方法においては、告示に比べ、濃度が低下した検量点が多かった。検量点 0.0001mg/L では設定濃度の 33%、0.0005mg/L では 72%、0.001mg/L では 105%、0.005mg/L では 91%、濃度 0.010mg/L では 81%の値になっていた。精製水 5mL に対する混合溶液の添加量は、告示及び旧告示が 2 μ L であるのに対し、機関 27 は 0.25~0.5 μ L であった。添加量が少なく、正確に添加されていないことが、検量点が乖離した原因であると考えられた。また、このことは、外れ値の原因の 1 つであると考えられた。

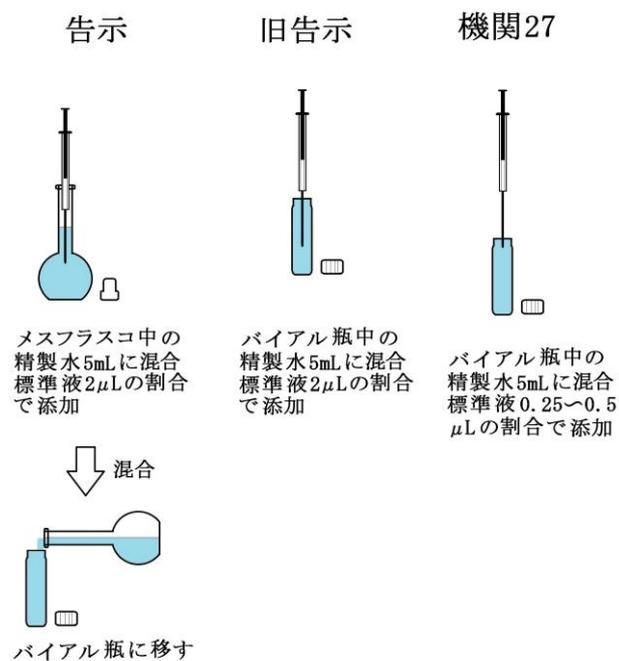


図 3 フォローアップ研修における検量線用試料の調製方法(番号 27)

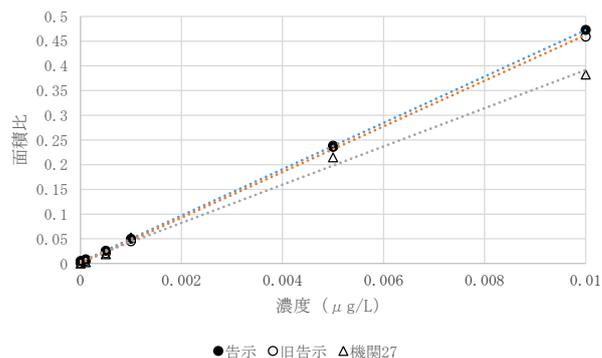


図 4 フォローアップ研修におけるジクロロメタン検量線の比較(番号 27)

2-6. 検量線に関する検証

告示では別表に記載された濃度範囲内で 4 段階以上の標準液を用いて検量線を作成するように記載されている⁵⁾。全ての機関において検量点を 4 点以上用いて検量線を作成していた。

告示では濃度 0 mg/L を検量点とはしないが、15 機関で、0 mg/L を検量点としており、改善が必要であると考えられた。

また、PT 法及び HS 法の告示における濃度範囲の上限は共に 0.010 mg/L であるが、2 機関で上限を超えていた。これらの機関では検量線の範囲を告示の範囲内に修正する必要がある。

告示では空試験の判定の際、空試験の値が測定法ごとの濃度範囲の下限値(PT 法及び HS 法、共に 0.0001 mg/L)を下回る必要がある。13 機関において報告書の検量線で空試験を判定することができなかった。これらの機関は検量線を告示の濃度範囲の下限値まで設定し、空試験の評価を行う必要がある。なお、所定の是正措置を講じたにもかかわらず、空試験の値が告示の濃度範囲の下限値を下回ることができなかった場合に限り、平成 25 年 3 月 6 日付の事務連絡に従い、「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて(平成 24 年 9 月 6 日付健水発 0906 第 1 号空 4 号)」を参考に定量下限値の見直しを行った後に空試験の判定基準の見直しを行うこととされている^{6~7)}。これら空試験の判定方法変更の経緯は、SOP 等に明記することが望ましい。

すべての機関で 1 次式を用いて検量線を算出していた。原点強制通過を行った機関は 1 機関存在

した。原点の強制通過は、濃度範囲の下限值以上の検量点における濃度と強度（面積）の関係から検量線を作成するものではなく、適当でないと考えられた。また、寄与率(R^2)の範囲は、0.9975～1.0000 と概ね良好であった。

2-7. 検査法別による検討

検査方法別の統計値を表 4 に、及び検査値の度数分布を図 2 に示した。その結果、測定法による検査値に与える影響はとくに認められなかった。

表 4 検査方法別統計値

	PT法	HS法
n	12	15
平均値 (mg/L)	0.00549	0.00526
標準偏差 (mg/L)	0.000559	0.000432
変動係数 (CV(%))	10.2	8.20

3. まとめ

平成 27 年度大阪府水道水質検査外部精度管理として、ジクロロメタン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 27 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 1 つであった。真値に対する誤差率で許容範囲を超えた検査値及び Z スコアで許容範囲を超えた検査値は 1 つであった。外れ値に該当する機関は 1 機関であり、全体の 3.7% であった。

以上のことから、ジクロロメタンに関して概ね良好

な外部精度管理結果が得られた。

検証の結果、検査精度を向上するためには、以下の留意点が考えられた。

- (1) 告示から逸脱しない方法で検量線を作成すること。
- (2) 空試験値の判定及び告示の上限を超えないように検量線の濃度範囲を設定すること。
- (3) 標準液は用時調製すること。

参考文献

- 1) 小泉義彦, 木村明生 : 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) -, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 54, 50-58(2016)
- 2) 水質基準の見直しにおける検討概要
整理番号 12021 ジクロロメタン(PDF)
厚生労働省ホームページ
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/k17.pdf>
- 3) 水道水質基準ガイドブック、pp68-69、丸善(2009)
- 4) 上水試験方法解説編 1993 年版、pp435-436、日本水道協会(1993)
- 5) 厚生労働省(2012)水質基準に関する規定に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一部を改正する件、資機材等の材質に関する試験の一部を改正する件並びに給水装置の構造及び材質の基準に係る試験の一部を改正する件等について、健水発 0228 第 1 号(平成 24 年 2 月 28 日)
- 6) 厚生労働省(2012)水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて、健水発 0906 第 1 号(平成 24 年 9 月 6 日)
- 7) 厚生労働省(2013)検査方法告示における空試験の取扱について、事務連絡(平成 25 年 3 月 6 日)