

北海道内の水道水質検査機関を対象とした ハロ酢酸類の外部精度管理

Round Robin Test for Determination of Haloacetic Acids
at the Tap Water Quality Inspectional Laboratories in Hokkaido

高野 敬志 大塚 侑

Keishi TAKANO and Yu OTSUKA

Key words : round robin test (外部精度管理) ; haloacetic acids (ハロ酢酸類) ;
tap water quality test (水道水質検査)

緒 言

令和4年において、北海道の全179市町村では、上水道、簡易水道及び専用水道を合わせて805の水道事業を営んでいる¹⁾。これらの事業で供給される水道水の安全を確保するため、水道水質が51項目の水道基準²⁾に適合していることを確認し、水道の需要者に情報を公開することは重要である。水道水質検査は北海道内外の水道事業者、水道用水供給事業者及び水道法第20条に基づく登録検査機関で担われており、検査機関には正確で精度の高い分析技術が求められている。近年は高感度な機器分析が多項目で採用されており、機器の維持管理のため、保守点検や内部精度管理等が必要となってきた。平成7年度から、北海道立衛生研究所（以下、道衛研）は指導機関として、水道水質検査機関を対象に水道水質基準から測定項目を選定して外部精度管理を行ってきた³⁾。令和5年度はハロ酢酸類を分析項目として外部精度管理を実施したので、その結果を報告する。

方 法

1. 参加検査機関及び分析試料

外部精度管理に参加した検査機関は、水道事業者11、水道用水供給事業者2及び登録検査機関12の計25機関である。分析試料の調製は富士フイルム和光純薬(株)に依頼した。分析試料は、クロロ酢酸(14 µg/L)及びジクロロ酢酸(8 µg/L)の水溶液とし、トリクロロ酢酸は試料に加えなかった。なお、水道水質基準はクロロ酢酸が20 µg/L以下、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸は30 µg/L以下である。

2. 分析方法

分析方法は厚生労働省告示⁴⁾を基本とし、各検査機関が日常採用している方法により分析・測定を行うこととした。各検査機関は令和6年2月13日に分析用試料を購入後、任意日に分析を開始し、測定値及び分析条件を同年3月15日までに道衛研に報告した。

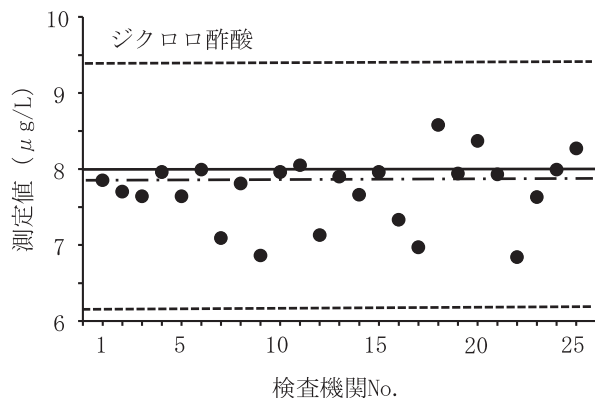
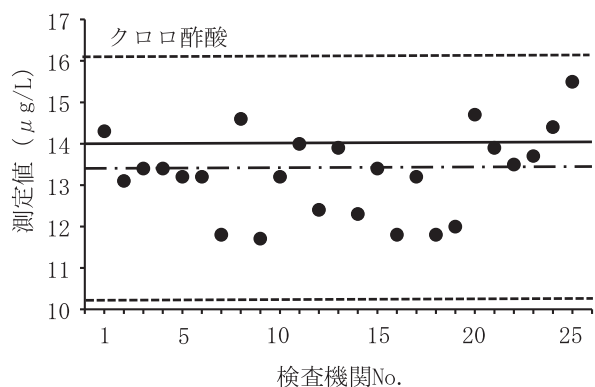
結 果

1. 分析結果

検査機関のクロロ酢酸及びジクロロ酢酸の測定値の分布、試料設定濃度及び中央値からの20%誤差値を図1に示した。環境省による水道水質検査精度管理の評価方法では、有機物の分析では中央値からの20%誤差未満の測定値を「良好」と判断しており⁵⁾、今回もそれに準じた。クロロ酢酸の測定値の範囲は11.7~15.5 µg/L、中央値は13.4 µg/Lであった。ジクロロ酢酸の測定値の範囲は6.84~8.58 µg/L、中央値は7.85 µg/Lであった。トリクロロ酢酸はすべての検査機関で検出せずと報告された。中央値からの誤差20%範囲はクロロ酢酸が10.7~16.1 µg/L、ジクロロ酢酸が6.28~9.42 µg/Lであった。従って、クロロ酢酸及びジクロロ酢酸の測定値は中央値から20%以内であり、すべての検査機関において「良好」と判断された。

2. 測定値に影響を及ぼす要因について

北海道においてハロ酢酸類の分析では、使用機器、前処理及び標準物質の調製等、各分析機関で違った条件で作業を行っているのが現状である。それらの影響を調べることは、注意すべき要点を特定できる可能性がある。先の報告^{6,7)}では精度管理において測定値に差が生じる要因を明らかにするため、分析方法、分析機器メーカー、標準原液メーカー、分析者の経験年数等の違いの影響について調べ



— 設定値 --- 中央値中央値からの20%誤差値

図1 ハロ酢酸類測定値の分布

た。本報告においても測定値に影響及ぼす可能性がある要因を考慮し、解析を行った。

本報告のハロ酢酸類の分析方法は、15 検査機関が GC/MS 法、10 検査機関が LC/MS 法により行っていた。LC/MS 法のすべての検査機関は、質量分析計の検出器の条件として選択反応測定 (SRM) を選択していた。両分析法によるクロロ酢酸及びジクロロ酢酸測定値の平均値を Welch t 検定により比較した。その結果、2 項目とも両分析法による平均値の間に有意差は認められなかった ($p > 0.05$ 、表 1)。

水道原水及び浄水中のハロ酢酸類は、保存日数が長くなると分解等により濃度が減少する可能性がある⁸⁾。各分析機関のハロ酢酸類測定値と測定終了日の関係を図 2 に示した。両者の関係について回帰分析を行った結果、有意性は認められなかった ($p > 0.05$)。

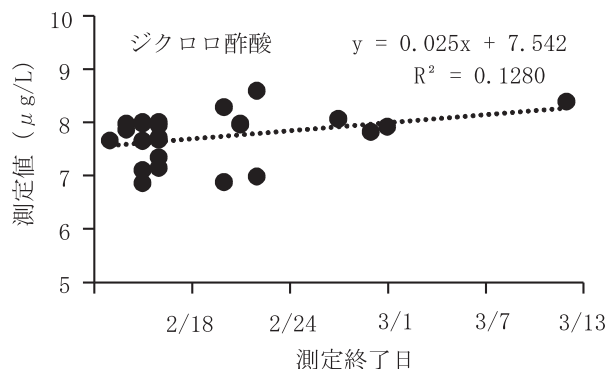
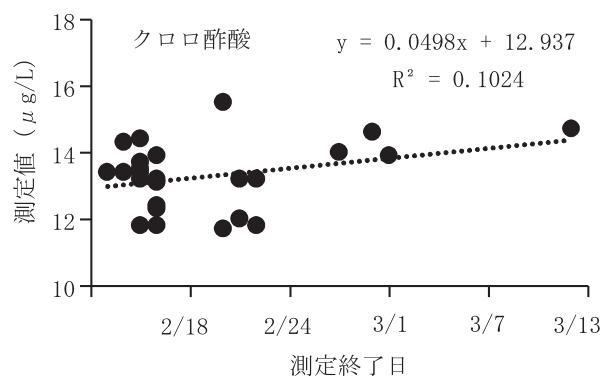


図2 ハロ酢酸類測定値と測定終了日の関係

GC/MS 法によりハロ酢酸類を分析した検査機関では、3 メーカーの GC-MS が使用されていた。そのうち 3 検査機関以上が使用していた 2 メーカー (A 社及び B 社) によるクロロ酢酸及びジクロロ酢酸測定値の平均値を Welch t 検定により比較した。その結果、両項目とも機器メーカーによる平均値の間に有意差は認められなかった ($p > 0.05$ 、表 2)。LC/MS 法により分析した検査機関では、5 メーカーの機器が使用されていた。このうち 3 機関以上が使用していた LC-MS は 1 メーカーのみであり、機器メーカーの違いによる測定値の影響は解析できなかった。

各検査機関が使用している GC-MS 及び LC-MS は 2005 年から 2024 年の間に購入したものであった。測定機器の購入年による測定値への影響を明らかにするため、購入年と測定誤差 (測定値と中央値との差) の関係について回帰分析を行った (図 3)。その結果、クロロ酢酸において、購入年と測定誤差の間に負の関係が認められた ($p < 0.05$)。

表1 分析方法によるハロ酢酸類測定値に対する影響

分析方法	クロロ酢酸					ジクロロ酢酸				
	検査機関数	測定値			有意差*1	検査機関数	測定値			有意差*1
		平均 (μg/L)	不偏分散	変動係数 (%)			平均 (μg/L)	不偏分散	変動係数 (%)	
GC/MS	15	13.0	1.11	8.1	無*2	15	7.68	0.28	6.9	無*2
LC/MS	10	13.7	0.78	6.5		10	7.79	0.12	4.5	

*1 Welch t 検定

*2 $p > 0.05$

表2 GC-MS メーカーによるハロ酢酸類測定値に対する影響

メーカー	検査機関数	クロロ酢酸 測定値				有意差 ^{*1}	検査機関数	ジクロロ酢酸 測定値				有意差 ^{*1}
		平均 ($\mu\text{g/L}$)	不偏分散	変動係数 (%)				平均 ($\mu\text{g/L}$)	不偏分散	変動係数 (%)		
A 社	7	12.6	0.63	6.3			7	7.72	0.27	6.7		
B 社	6	13.2	1.52	9.3		無 ^{*2}	6	7.75	0.30	7.1		無 ^{*2}

^{*1} Welch t 検定^{*2} $p > 0.05$

表3 標準原液メーカーによるハロ酢酸類測定値に対する影響

メーカー	検査機関数	クロロ酢酸 測定値				有意差 ^{*1}	検査機関数	ジクロロ酢酸 測定値				有意差 ^{*1}
		平均 ($\mu\text{g/L}$)	不偏分散	変動係数 (%)				平均 ($\mu\text{g/L}$)	不偏分散	変動係数 (%)		
C 社	11	13.6	1.28	8.3			11	7.67	0.32	7.4		
D 社	8	12.8	0.75	6.7		無 ^{*2}	8	7.79	0.17	5.3		無 ^{*2}
E 社	5	13.3	1.03	7.6			5	7.69	0.13	4.7		

^{*1} Welch 補正一次元分散分析^{*2} $p > 0.05$

表4 検量線点数によるハロ酢酸類測定誤差に対する影響

点数	検査機関数	クロロ酢酸 測定値				有意差 ^{*1}	検査機関数	ジクロロ酢酸 測定値				有意差 ^{*1}
		平均 ($\mu\text{g/L}$)	不偏分散	変動係数 (%)				平均 ($\mu\text{g/L}$)	不偏分散	変動係数 (%)		
4	10	0.8	0.52	96			10	0.25	0.05	90		
5	10	0.8	0.34	72		無 ^{*2}	11	0.37	0.12	96		無 ^{*2}
6 以上	5	0.8	0.56	93			4	0.52	0.20	86		

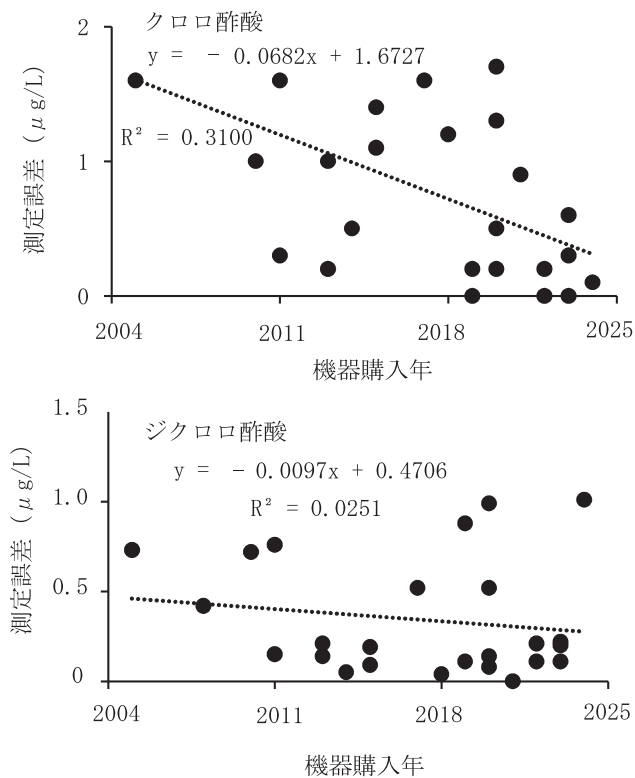
^{*1} Welch 補正一次元分散分析^{*2} $p > 0.05$ 

図3 機器購入年とハロ酢酸類測定誤差*の関係

*ハロ酢酸類測定値と中央値との差

しかしながら、ジクロロ酢酸では購入年と測定誤差の間に関係が認められなかった。このことから、クロロ酢酸の測定において、購入年が古い機械を使用した場合に測定誤差が大きくなることが示唆された。

検量線を作成するための標準原液として、すべての検査機関が市販の単品を用いていた。標準原液メーカーはC社が11検査機関、D社が8検査機関、E社が5検査機関、そのほかのメーカーが1検査機関で使用されていた。統計処理が可能である3検査機関以上で使用されていた標準原液メーカーを対象に、ハロ酢酸類測定値の平均値をWelch補正一次元分散分析により比較した。その結果、クロロ酢酸及びジクロロ酢酸ともに、標準原液メーカーの違いによる平均値の間に有意差は認められなかった ($p > 0.05$ 、表3)。

各検査機関が作成した検量線点数は原点を除くと4~7点であった。検量線点数を4、5及び6以上に分け、点数の違いによるハロ酢酸類の測定誤差の平均をWelch補正一次元分散分析により比較した。その結果、クロロ酢酸及びジクロロ酢酸ともに、検量線点数の違いによる測定誤差平均の有意差は認められなかった ($p > 0.05$ 、表4)。

各検査機関で分析の測定回数は1回から5回の範囲で行われていた。測定回数を1回及び2回以上に分け、それぞれの測定誤差平均をWelch t 検定により比較した。その結果、クロロ酢酸及びジクロロ酢酸ともに、測定回数の違いに

表5 測定回数によるハロ酢酸類測定誤差に対する影響

測定回数	クロロ酢酸					ジクロロ酢酸				
	検査機関数	測定値			有意差 ^{*1}	検査機関数	測定値			有意差 ^{*1}
		平均 ($\mu\text{g/L}$)	不偏分散	変動係数 (%)			平均 ($\mu\text{g/L}$)	不偏分散	変動係数 (%)	
1回	11	0.7	0.49	95	無 ^{*2}	11	0.26	0.06	97	無 ^{*2}
2回以上	14	0.8	0.39	76		14	0.41	0.13	89	

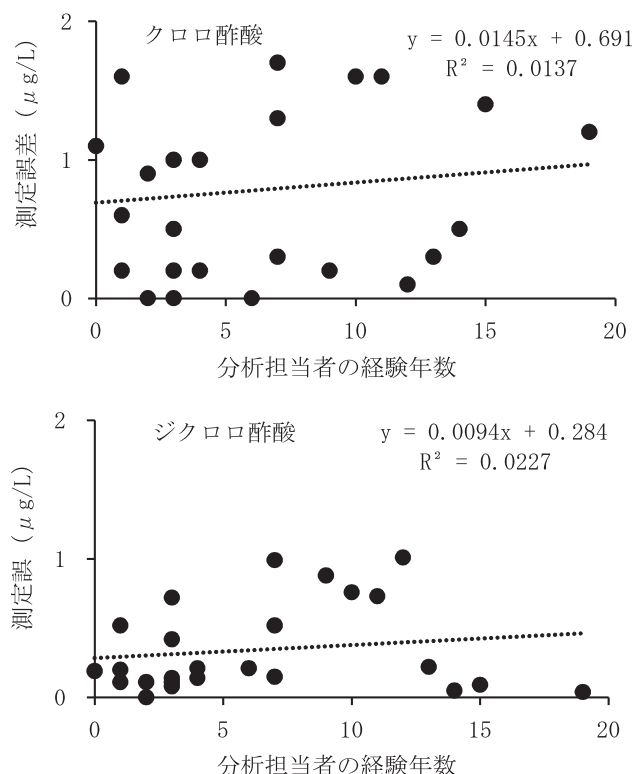
^{*1} Welch t 検定^{*2} $p > 0.05$ 

図4 分析担当者の経験年数とクロロ酢酸及びジクロロ酢酸の測定値と中間値との差の関係

よる測定誤差平均の有意差は認められなかった ($p > 0.05$ 、表5)。

試験担当者のハロ酢酸類分析の経験年数は1年以下～19年であった。担当者の経験年数と測定誤差の関係について回帰分析により調べた(図4)。その結果、両者の関係に有意性は認められなかった ($p > 0.05$)。

考 察

平成15年にハロ酢酸類測定方法としてGC/MS法が定められ⁹⁾、平成24年にLC/MS法が加えられた¹⁰⁾。GC/MS法では溶媒抽出及び誘導体化の前処理が必要であることに對し、LC/MS法で前処理は特に必要としない。前処理の工程の違いが測定値に影響する可能性が考えられたが、今回はそのような影響はないことに加え、測定装置の違いによる影響も無視できると考えられた(表1)。

過去の水道水質精度管理に関する報告では、トリクロロエチレンの定量において、標準物質の調製法の違いによっ

て、測定値の平均値に差が認められた⁶⁾。さらに鉄の定量において、標準溶液のメーカーの違いによって測定値の平均値に差が認められた⁷⁾。試薬メーカーによる標準溶液の濃度誤差が検量線の傾きに影響することで、測定値が高めまたは低めになる可能性があるが、今回のハロ酢酸類の測定値の平均値に差は認められなかったので、濃度誤差は無視できると考えられた。

ハロ酢酸類の測定値に影響を及ぼす可能性があると検討した項目のうち、クロロ酢酸の測定値において、分析機器の購入年と測定誤差との間に負の関係があることが回帰分析により確認された。すなわち、分析機器が古いほど測定誤差が大きくなることが示唆された。分析機器が新しいほど正確な分析が可能であると考えられるが、分析機器を頻繁に新規購入することは実質的に困難であることから、正常な機器の状態を保持するため、日常点検及び定期点検によるきめ細やかな保守点検が重要である。しかしながら、すべての検査機関のクロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の測定に問題がないことが明らかとなったことは、北海道において水道水質分析が適切に行われており、安全な水道水を供給することに貢献していることを示唆している。

本報告における外部精度管理には、北海道環境生活部環境保全局環境政策課の方々に調整作業を行っていただきました。ご協力に感謝いたします。

文 献

- 1) 北海道環境生活部環境保全局環境政策課：令和4年度北海道の水道、<https://www.pref.hokkaido.lg.jp/ks/ksk/64482.html> (確認：令和6年5月20日)
- 2) 日本水道協会：上水試験方法2020年版 I，総説・資料編，日本水道協会，東京，2001，pp.21-22
- 3) 上田祥久，鈴木智宏，伊藤八十男，都築俊文：北海道内の水道水質検査機関を対象とした揮発性有機化合物に関する外部精度管理について，道衛研所報，**46**，51-54 (1996)
- 4) 厚生労働省告示第261号「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，最終改正令和6年3月21日厚生労働省告示第99号
- 5) 国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部：環境省水道水質検査精度管理のための統一試料調査評価方法，<https://www.nihs.go.jp/dec/water/evaluation.html> (確認：令和6年5月21日)
- 6) 伊藤八十男，泉 敏彦：北海道内の水道水質検査機関を対象としたトリクロロエチレンに関する外部精度管理について，道衛研所報，**63**，35-38 (2013)

- 7) 高野敬志, 伊藤八十男, 小島弘幸: 水道水質検査機関を対象とした鉄の定量に関する精度管理 (平成 28 年度). 道衛研所報, **67**, 27-30 (2017)
- 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 - ハロ酢酸 (平成 26 年度) -. 大阪府立公衛研所報, **54**, 50-58 (2016)
- 9) 厚生労働省告示第 261 号「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
- 10) 厚生労働省告示第 66 号「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告示」, 平成 24 年 2 月 28 日