

資料

## 水道水中の金属類(カドミウム, 鉛) 及びホルムアルデヒドの外部精度管理

寺内 正裕, 桑山 勝, 井手吉 範久, 上堀 慎也\*

### Analytical Quality Control of Metals (Cd, Pb) and Formaldehyde in Tap-Water

MASAHIRO TERAUCHI, MASARU KUWAYAMA,  
NORIHISA IDEYOSHI and SHIN-YA UEBORI\*

(Received Oct. 18, 2002)

県内の水道検査機関10機関を対象に、カドミウム及び鉛(10機関)、ホルムアルデヒド(5機関)の3項目について精度管理を実施した。各検査機関の分析結果について、異常値の有無の検定をGrubbsの方法で行ったところ、カドミウムで1機関のデータが5%の危険率で異常値と見なされた。また、回収率で上水試験法が示す良好の範囲を超える機関が、鉛で1機関、ホルムアルデヒドで1機関あった。そこで、各機関の分析結果から、各項目について問題点の抽出と改善策の検討を試みた。その結果、昨年度と同様に、試料の希釈ミスか計算ミス、又は、標準溶液の調製ミス等による誤差が生じたと思われる機関があった。この機関では、精度管理実施時の分析操作の再現ができず、問題点の検証が不可能であった。「実験終了後、使用した器具の容量や試薬の使用量等、実際に行った操作や計算が確認・検証できるよう、詳細な実験記録を残す」、「分析された結果をチェックできる組織・体制を確立する」等の対策を講じる必要があると考える。

キーワード：水道水, 精度管理, 金属, カドミウム, 鉛, ホルムアルデヒド。

#### 緒 言

平成4年12月の水道法の水質基準改正に伴い、厚生省から水道水質検査における精度管理の実施を徹底するよう指示がなされた。広島県では、平成6年度に精度管理委員会を設置し、水道事業者等を中心とする検査機関を対象に外部精度管理を実施している。当センターは、外部精度管理の分析結果の取りまとめを担当しており、これまでの結果を前報で報告した[1, 2, 3, 4, 5, 6]。今回は、水道法に基づく水質基準の改正(平成11年6月)により、新たにICP-MS法が追加されたことから金属類(カドミウム, 鉛)について実施した。さらに、監視項目のホルムアルデヒドについても実施したのでその結果を報告する。

#### 調査方法

##### 1 参加試験機関

広島県内の水道事業者, 指定検査機関, 衛生研究所の10機関(内ホルムアルデヒドは5機関)が参加した。

##### 2 試料

分析用の試料は、広島県保健環境センターが調製し、各機関へ送付した。

分析用試料として、カドミウム, 鉛用試料は、市販のカドミウム, 鉛標準液(原子吸光分析用1 mg/mL)を、1Lにつき硝酸10mLを添加した水道水で希釈し、各濃度が、カドミウム0.003 mg/L, 鉛0.3 mg/Lになるよう調製した。

ホルムアルデヒド用試料は、市販のホルムアルデヒド標準原液(水質試験用1 mg/mL)をメタノールで希釈し、濃度が10 mg/Lになるよう調製した。その溶液約5 mLをアンプルに注入後、窒素置換し密封した。なお、ホルム

\* 広島県福祉保健部 衛生・被爆者総室生活衛生室：Hiroshima Prefectural, Public Sanitation Office, Sanitation and Atomic Bomb Victims Management Office, Welfare and Health Affairs Department.

アルデヒド用試料は各検査機関で検査実施時に 1,000倍 (0.01 mg/L) に希釈し分析用試料とした。

### 3 分析方法

各検査機関において、水質基準に関する省令(平成4年12月12日厚生省令第69号)で定める方法により、1試料につき5回の平行試験を実施した。

### 4 分析結果の評価

各検査機関が実施した5回の平行試験の分析値を統計処理し評価した。分析結果は、異常値の有無(Grubbsの方法, 危険率5%), 平行試験の変動係数, 全データの平均値との比較, 回収率(期待値に対する測定値の割合), により評価・検討した。評価に当たっては、上水試験法にしたがって回収率は、カドミウム及び鉛(金属類)は0.9~1.1の範囲, ホルムアルデヒドは0.8~1.2の範囲を, 変動係数は, 金属類が10%以下, ホルムアルデヒドが20%以下を良好とした[7]。

検査方法による影響は、各方法について平均値, 標準偏差及び変動係数を比較し評価した。

## 調査結果

各検査機関の結果を図1, 2及び3に示した。また, 各検査機関の平均値を基に算出した全体の平均値, 検査機関間の変動係数を表1に示した。

### 1 カドミウム, 鉛

試料は、各検査機関へ配布後、引き続き保健環境センターで1ヶ月間の保存試験を実施した。その結果、試料中のカドミウム及び鉛の濃度はいずれも試料配布1ヶ月後も変動は見られなかった。したがって、各検査機関へ配布した試料による差異はないものと考えられた。

各検査機関の測定値(平行試験の平均値)について、異常値の有無の検定をGrubbsの方法によって行った結果、カドミウムでG機関, 鉛でK-f1(保健環境センターの結果)のデータが異常値と見なされた。

#### (1) カドミウム(図1)

カドミウムの設定値0.003 mg/Lに対し、G機関を除く全検査機関の平均値は0.0030 mg/Lであった(表1)。

各検査機関の分析結果は、検査機関内の変動係数が0.0~2.8%と10%以下であり、また、回収率も図1に示すとおりG機関を除き0.9~1.1の範囲内であり良好であった。異常値とみなされたG機関は、フレイムレス原子吸光光度法により分析を行っている。そこで、フレイムレス原子吸光光度法により分析を行った他の機関(B, E, F, K-f1, K-f2)と、分析結果及び分析条件について比較検討を行った。カドミウムはフレイムレス原子吸光光度法を用いて分析する場合、試料中にNaCl, MgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>等の塩化物が高濃度(10<sup>-1</sup> mol/L以上)に共存すると干渉を受けることは知られている[7]。また、これらの干渉除去にアスコルビン酸やEDTA及びマトリクス修飾剤の添加が有効であることも報告されている[7]。そこで、試料中の共存物質の影響を除くために使用されるマトリクス修飾剤添加の有無の影響について比較した。今回の試料は水道水で希釈し調製した物であるが、水道水中の共存物質の濃度は表2示す通り、共存物質の濃度は低濃度であった。また、図1に示すように、マトリクス修飾剤未添加のB, E, K-f1と添加したF, K-f2の分析結果に差は見られなかった。したがって、共存物質の干渉による影響は無いと思われる。次に、試料の希釈倍率について比較した。異常値とみなされたG機関は、配布試料を4倍に希釈し分析を行っている。それに対し、良好な結果が得られた、Bは未希釈, Eは10倍, F, K-f1, K-f2は5倍に蒸留水で希釈して分析を行っている。Eのように10倍希釈でも十分な感度が得られていることから、希釈による感度的

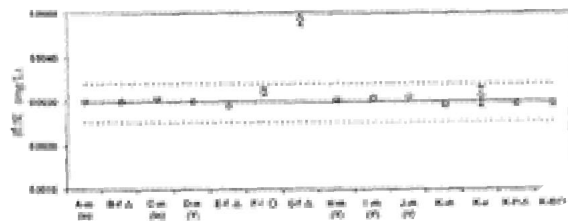


図1 検査機関別のカドミウムの分析結果

m: ICP-MS(内標), f: フレイムレス原子吸光法, a: ICP  
マトリクス修飾剤 : 添加(硝酸/ラジウム), : 未添加  
K: 保健環境センターの分析結果

注) グラフ中の直線と破線は、それぞれ設定値とその0.9-1.0の範囲を示す

表1 全検査機関の分析結果

	カドミウム (n=9) <sup>*1</sup>	鉛 (n=10)	ホルムアルデヒド(n=5)
設定値(mg/L)	0.0030	0.30	0.010
平均値(mg/L)	0.0030	0.31	0.011
標準偏差(mg/L)	0.0000937	0.0193	0.00188
変動係数(%)	3.1	6.3	17
回収率	1.0	1.0	1.1

\*1: 機関G及び保健環境センターの値を除く

表2 試料調製に使用した水道水中の金属濃度

金属	濃度(mg/L)
Cd	0.0001>
Pb	0.0001>
Cl	11.6
Na	8.0
Mg	1.0
Ca	6.0
Fe	0.02

な影響は無いと思われる。その他、フレイムレス原子吸光度法の機器分析条件も、G機関と他の機関と比較して大きな差は見られなかった。このことから、G機関の誤差の原因は、標準溶液の調製ミスや、計算ミス等の単純ミスが疑われが、今回のデータからは明確な結論は得られなかった。

(2) 鉛 (図2)

鉛の設定値0.3 mg/Lに対し、全検査機関の平均値は0.31 mg/Lであった (表1)。検査機関内の変動係数は0.0~3.6%と全て10%以下であり良好であった。

各検査機関の分析結果は、図2に示すように、K-f1 (保健環境センターの結果) 以外は、異常値とみなされる機関は無かったが、F機関が回収率0.9~1.1の範囲を超えていた。異常値とみなされたK-f1はマトリクス修飾剤を添加せずにフレイムレス原子吸光度法により測定した結果である。鉛は、フレイムレス原子吸光度法を用いて分析する場合、先のカドミウムの場合とは異なり、試料中に少量のNaCl, MgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>等の塩化物が共存すると干渉を受けやすく、感度が低下する。このことは、平成8年度に実施した鉛の精度管理でも明らかになっており、また、これらの干渉除去にマトリクス修飾剤の添加が有効であることも報告している [1]。G, K-f2は、マトリクス修飾剤を添加しフレイムレス原子吸光度法で測定した結果であるが、今回もマトリクス修飾剤の有効性が示された。また、フレイムレス原子吸光度法を使用した4機関の内、B, Eの2機関はマトリクス修飾剤を添加せずに測定を行っているが、良好な結果が得られている。これは、配布試料をBは25倍、Eは100倍に蒸留水で希釈して測定を行っているため、水道水中の共存物質の影響が押さえられたと考えられる。なお、回収率が0.9~1.1の範囲を超えたF機関は、試料を40倍希釈し、さらにマトリクス修飾剤も使用されていた。また、フレイムレス原子吸光度法の機器分析条件も、F機関と他の機関と比較して大きな差は見られなかった。このことから、F機関の誤差の原因は、カドミウム同様、標準溶液の調製ミスや、計算ミス等の単純ミスが疑われるが、今回のデータからは明確な結論は得

られなかった。

ICP-MS法による分析では、図2に示すとおり内部標準法により分析したK-m2に比べ、内部標準を使用していないK-m1は大きなバラツキを示している。このことから、ICP-MS法で精度の高い分析を実施するためには、内部標準法が有効であると考えられる。なお、今回ICP-MS法により分析した機関は全て内部標準法で行っており、いずれの機関も平均値、標準偏差、変動係数、回収率ともに非常に良好であった。

2 ホルムアルデヒド (図3)

ホルムアルデヒドは希薄溶液では室内環境中からの汚染を受けやすい [8]。したがって、今回は濃厚な溶液をアンプルに密封した試料を配布し、分析の実施時に各検査機関で1,000倍に希釈し使用することとした。なお、試料のアンプルは、各検査機関へ配布するとともに、保健環境センターで1ヶ月間の保存試験を実施した。その結果、配布試料中のホルムアルデヒドの濃度に変動は見られなかった。

各検査機関の測定値 (平行試験の平均値) について、異常値の有無の検定をGrubbsの方法によって行った結果、異常値と見なされる機関は無かった。

ホルムアルデヒドの設定値0.01 mg/Lに対し、検査機関の平均値は0.011 mg/Lであった (表1)。検査機関内の変動係数は0.0~10.9%と全ての機関が20%以下と良好であった。

各検査機関の分析結果は、図3に示すようにD機関で回収率が0.8~1.2の範囲を超えていた。また、C機関は、回収率が0.8~1.2の範囲内ではあるが高めの値を示した。この2機関は標準物質としてホルムアルデヒドの特級試薬を上水試験法に従って、標定して使用していた。他の機関では、濃度が保証された水質分析用ホルムアルデヒド標準溶液を使用していた。したがって、標準溶液の純度の違いが誤差の原因と考えられる。

次に、回収率が0.8~1.2、変動係数が20%の範囲内ではあるが、I, Jの2機関が、他の機関比ベ大きなバラツキを示している、この2機関はいずれもGC-MSにより

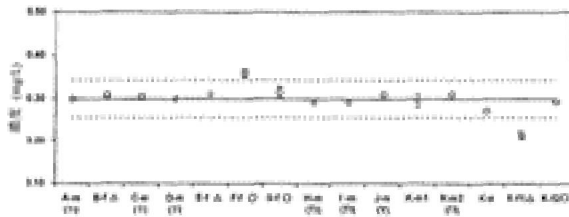


図2 検査機関別の鉛の分析結果

図1に同じ

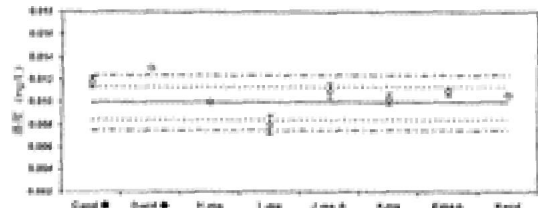


図3 検査機関別のホルムアルデヒドの分析結果

ms:GC-MS(内標), ecd:ECD K:保健環境センターの分析結果  
 :標準品特級試薬を使用, :内部標準(1-クロロデン)使用  
 注) グラフ中の直線, 破線及び二重破線は、それぞれ設定値とその0.9-1.1, 0.8-1.2の範囲を示す

分析を行っている。ECD-GCにより分析した機関では比較的バラツキが小さいので、これは、GC-MSとECD-GCの感度の差によるものとも考えられ、今後検討が必要である。

なお、ホルムアルデヒドの分析において、実験室環境からの汚染を受けやすい希釈水や試薬類については、いずれの機関でも、新品を使用するなど適切な処置が講じられていた。

### 3 分析法

カドミウム及び鉛の分析は、いずれも4機関がフレームレス原子吸光光度法、6機関がICP-MS法(いずれも保健環境センターを除く)により実施されていた。フレームレス原子吸光光度法とICP-MS法の結果を比較すると、カドミウム、鉛共にフレームレス原子吸光光度法が若干バラツキが大きかった。フレームレス原子吸光光度法は、カドミウムではG、鉛ではFの1機関を除き、平均値、標準偏差、変動係数、回収率ともに良好であった。ICP-MS法は、全ての機関が内部標準法で分析を行っており、平均値、標準偏差、変動係数、回収率ともに非常に良好であった。その他に、保健環境センターでICP発光分光分析法により分析を行った。その結果、カドミウムでは非常にバラツキ大きい結果となった。これは、超音波ネブライザーを使用していないので、今回の濃度では十分な感度が得られなかったためと考えられる。

ホルムアルデヒドについては、2機関がECD-GC法、3機関がGC-MS法(保健環境センターを除く)により実施されていた。今回の結果では、図3に示すように、GC-MS法がECD-GC法に比べ若干バラツキが大きい結果となった。また、今回GC-MS法で内部標準を使用した機関は1機関であるが、内部標準添加によるバラツキの改善は見られなかった。今後さらに検討が必要である。

### ま と め

県内の水道検査機関10機関を対象に、カドミウム及び鉛(10機関)、ホルムアルデヒド(5機関)の3項目について精度管理を実施した。

異常値の有無の検定をGrubbsの方法で行った結果、カドミウムで1機関のデータが5%の危険率で異常値と見なされた。また、回収率で上水試験法が示す良好の範囲を超える機関が、鉛で1機関、ホルムアルデヒドで1機関あった。

昨年度と同様に、試料の希釈ミスが計算ミス、又は、

標準溶液の調製ミス等による誤差が生じたと思われる機関があった。また、精度管理実施時の分析操作の再現ができず、問題点の検証も不可能であった。このような単純なミスは起こりうることである。他の機関の問題と見過ごさず、「実験終了後、使用した器具の容量や試薬の使用量等、実際に行った操作や計算が確認・検証できるよう、詳細な実験記録を残す」、「分析された結果をチェックできる組織・体制を確立する」等の対策を講じる必要がある。

平成8年度に実施した水道水に添加した鉛の精度管理では、いくつかの機関で水道水に含まれる塩化物等の共存物質の干渉による鉛の分析値の低減が見られたが、今回の精度管理では、干渉による影響を除去するためのマトリクス修飾剤の使用や十分な希釈など、改善が見られた。また、いずれの機関もカドミウム、鉛及びホルムアルデヒドともに、適切な濃度範囲の検量線が使用されていた。

最後に、今回の精度管理では、分析法、分析機器等の精度や感度などの特性を十分理解した操作が行われており、カドミウム、鉛及びホルムアルデヒドともに平均値、標準偏差、変動係数、回収率ともに非常に良好であった。また、担当者検討会において、独自で検討されたことについて報告されるなど、分析精度の向上に向けた積極的な取り組みが伺われた。これからも、参加各機関が相互に、問題点の抽出・提示や、その解決策について検討することにより、さらに精度の向上が期待される。

### 文 献

- [ 1 ] 日浦盛夫, 高田久美代, 信宗正男: 広島県保健環境センター研究報告, 5, 23-26, 1997
- [ 2 ] 寺内正裕, 高田久美代, 日浦盛夫, 井手吉範久: 広島県保健環境センター研究報告, 7, 5-10, 1999
- [ 3 ] 寺内正裕, 中川裕将, 井手吉範久, 伊豫浩司: 広島県保健環境センター研究報告, 8, 7-10, 2000
- [ 4 ] 寺内正裕, 中川裕将, 井手吉範久, 伊豫浩司: 広島県保健環境センター研究報告, 8, 11-14, 2000
- [ 5 ] 寺内正裕, 杉村光永, 井手吉範久, 伊豫浩司: 広島県保健環境センター研究報告, 9, 55-59, 2001
- [ 6 ] 寺内正裕, 杉村光永, 井手吉範久, 伊豫浩司: 広島県保健環境センター研究報告, 9, 61-65, 2001
- [ 7 ] 寺内正裕, 桑山 勝, 井手吉範久, 上堀慎也: 広島県保健環境センター研究報告, 10, 35-38, 2002
- [ 8 ] 日本水道協会: 上水試験法2000年版。