

埼玉県の水道水質検査における外部精度管理結果について

(平成25年度～平成29年度)

渡邊弘樹 坂田脩 清野弘孝 吉田栄充 三宅定明

External quality control surveys for drinking water analysis by Saitama prefecture (2013-2017)

Hiroki Watanabe, Osamu Sakata, Hiroataka Seino, Terumitsu Yoshida and Sadaaki Miyake

はじめに

埼玉県では、「埼玉県水道水質管理計画」¹⁾に基づき、埼玉県衛生研究所が中心となって、分析精度の向上を目的として、県内で水道水質検査を実施している公的機関及び水道法第20条の登録を受けた水質検査機関（以下、登録検査機関）を対象に外部精度管理を実施している。

今回、平成25年度から平成29年度の5年間の実施結果をまとめ、一定の知見が得られたので報告する。

方法

1 実施項目

平成25年度から平成29年度に実施した項目について、表1に示す。

表1 精度管理実施項目（平成25年度～平成29年度）

年度	無機項目	有機項目
H25	蒸発残留物	陰イオン界面活性剤 (以下、LAS)
H26	濁度、臭素酸 アルミニウム及び	-
H27	その化合物（以下、 アルミニウム）	色度
H28	塩素酸	フェノール類
H29	濁度	トリクロロ酢酸

2 参加機関

埼玉県内の保健所等公的検査機関、水道事業者、登録検査機関の合計29～44機関が参加した（表2）。

3 配付試料

(1) 概要

調製は外部委託とした。水質基準値の1/20から2倍の範囲の濃度を設定濃度とし、標準物質又は標準液と精製水を設定濃度付近となるように混合し、容器に分注したものを試料とした。なお、保存試薬として、アルミニウムでは

硝酸を、塩素酸ではエチレンジアミンを、フェノール類ではリン酸及び硫酸銅（Ⅱ）五水和物をそれぞれ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（以下、告示法）²⁾で定められた濃度となるように添加した。

(2) 配付方法

郵送又は直接配付とし、郵送による場合は分析開始日の午前中に到着するようにチルド便で送付し、直接配付の場合は同日午前中に埼玉県衛生研究所で配布した。

4 分析方法

分析方法は、告示法によるものとし、配付試料について告示法に示された前処理以降の全ての試験操作を5回行い、測定結果を全て報告することとした。

また、分析は日常の試験業務において当該項目を担当している者が行い、各検査機関での日常の試験業務と同様に行うこととした。

5 報告書

測定結果や分析条件等を記載した報告書及び検量線や分析チャート等、測定結果を得るために使用した情報の原本について提出を求めた。

6 評価方法

分析結果の評価は、以下に示すとおり行った。なお、評価は測定結果のみに基づいて行い、告示法に基づく検査の実施状況については評価の対象としなかったが、参考情報として結果及び考察で報告する。

まず、報告書未提出又は測定回数が5回未満の機関（以下、無効機関）を評価から除外することとした。また、5回測定の機関内変動係数が、無機項目で10%、有機項目で20%を超過した機関及びフェノール類において定量した個別物質が試料中に添加した物質と異なる機関については、これ以降の統計解析から除外することとした。

次に、残った機関の平均値（以下、機関内平均値又は \bar{x} ）に対してGrubbs検定を行い、検定統計量が5%棄却限界値を超過した機関内平均値を外れ値として棄却した後、中央値や z スコア等の機関間基本統計量を算出した。なお、 z スコアは四分位数法で算出した。

その結果、①～③のいずれかに該当する機関については検査精度が「良好でない」と判断し、改善報告対象機関とした。

- ① 5回測定の間変動係数が、無機項目で10%、有機項目で20%を超過した機関及びフェノール類において定量した個別物質が試料中に添加した物質と異なる機関。
- ② Grubbs検定で棄却された機関。
- ③ z スコアの絶対値（以下、 $|z|$ ）が3以上かつ中央値からの誤差率（以下、誤差率）が無機項目で±10%、有機項目で±20%を超過した機関。

ただし、濁度（H29）については、各機関の報告値が設定値に集中することで、 z スコアが算出できない可能性が考えられたため、 z スコアによる評価は行わないものとした。また、平成28年度の調査では、誤差率は評価の対象外とした。

改善報告対象機関に対しては、精度不良の原因及び改善策の報告と改善の実施を求め、必要に応じて埼玉県水道水質管理計画精度管理部会から助言等のフォローアップを実施することとした。

結果及び考察

1 統計解析結果

解析結果の概要を表2に、 z スコアのヒストグラムを図1に示す。

なお、色度については、各機関の報告値が設定値に集中した。このため、機関内平均値が中央値と同値であってもGrubbs検定で棄却されてしまう事例が見られたため、Grubbs検定を行わなかった。また、 z スコアについては、四分位数法によって算出することが不可能であった。

いずれの項目においても、無効機関及び①に該当する機関はなかった。

Grubbs検定の結果、②に該当する機関数は、蒸発残留物で1機関、LASで1機関、濁度（H26）で3機関、臭素酸で2機関、アルミニウムで2機関、塩素酸で1機関、フェノール類で2機関であった。

$|z|$ が3以上となったのは、蒸発残留物で6機関、LASで1機関、臭素酸で1機関、アルミニウムで1機関、塩素酸で1機関、トリクロロ酢酸で2機関であった。また、誤差率が③に示す目標値を超過した機関は、蒸発残留物で2機関、濁度（H26）で1機関、濁度（H29）で1機関であった。このうち、③に該当する機関数は、蒸発残留物で2機関、塩素酸で1機関、濁度（H29）で1機関であった。

①～③のいずれかに該当し、改善報告対象となった機関数は、蒸発残留物で3機関、LASで1機関、濁度（H26）で3機関、臭素酸で2機関、アルミニウムで2機関、塩素酸で2機関、フェノール類で2機関、濁度（H29）で1機関であった。

2 精度不良の原因及び改善策

改善報告対象となった機関から、精度不良の原因及び改善策について、表3に示す報告があった。

挙げられた原因を大別すると、以下の4種類に分類された。

(1) 標準作業手順書の不備

前処理の操作における時間や採取量等が具体的に記載されていない標準作業手順書が散見された。

標準作業手順書は、どの検査員が検査を行っても同一の結果が得られるよう、操作方法を可能な限り具体的に記載する必要がある。また、操作方法の流れのみを記載するのではなく、試験操作にあたって注意すべき点等を記載するのも有効である。

(2) 検量線の不備

検量線の濃度範囲については、狭すぎるケースと広すぎるケースの両方が確認された。狭すぎる場合には、希釈操作が必要となることが多くなるため、希釈による誤差を生じやすくなり、広すぎる場合には、検量線が高濃度側に引っ張られるため、特に低濃度側で定量性が悪くなりやすい。

そのため、検量線の濃度範囲は、告示法に定められた範囲内で適切に設定する必要がある。なお、濃度点の設定にあたっては、水道水質分析方法の妥当性評価ガイドライン³⁾（以下、妥当性評価ガイドライン）を参照し、各機関で設定した検量線をガイドラインに従って評価を行う必要がある。

(3) 機器の整備不良

機器については、適切な頻度で機器の部品交換や洗浄等の必要な整備を行う必要がある。定期的な整備と併せて、分析を開始する前に予備分析としてブランク試料や標準試料を測定することは、汚染によるバックグラウンドの上昇や感度の変動を評価することができ、整備の必要性の有無を判断する指標となるため、有効な手段であると考えられる。

機器の整備方法に関しては、標準作業手順書に記載しておくことが望ましい。

(4) データチェック体制の不備

データの取扱いについては、1)サンプルに名称や管理番号等、確実に識別可能なコードを付し、生データにも識別コードが明記されるようにする、2)サンプルをバイアル等の器具に移す際、器具にも識別コードを明記し、同じコードのものかを2回以上確認する、3)生データを報告書に転記する際、2人以上で転記ミスがないかをチェックする等の手段が有効であると考えられた。

3 改善状況

改善報告対象機関のうち、精度不良の原因を特定できた機関については、改善策を講じた上で試料の再測定を行ったところ、良好な結果を得ることができた。また、原因を特定できなかった機関については、再測定の結果良好な結

果が得られたこと、内部精度管理の実施や検査担当者の研修への参加等を行うことによる検査精度の維持向上を図る旨の回答があったため、適切な措置が行われたと判断した。

4 告示法に基づく検査の実施状況

各機関から提出された報告書の記載内容から、以下に示す告示法の逸脱事項が確認された。本精度管理調査においては評価の対象外であるが、基準値の適合判定に用いることを目的とする検査については、告示法に準拠して実施する必要があるため、該当する機関は改善する必要がある。

(1) 試験開始までの日数

告示法では、表4のとおり試料の保存期限が定められており、保存期限内に分析を開始することとしているが、複数の機関が定められた試料の保存期間を超過した後に分析を開始していた。

表4 試料の保存期限

項目	保存期限
蒸発残留物	2週間
LAS	72時間
濁度	12時間
臭素酸	2週間
アルミニウム	2週間
色度	12時間
塩素酸	2週間
フェノール類	72時間
トリクロロ酢酸	72時間

(2) 標準原液

標準原液は原則自己調製となっているが、平成27年度から国家計量標準にトレーサビリティが確保された市販の標準原液、平成28年度からは標準原液に加えて標準液及び混合標準液についても使用が認められている。これらの試薬をは、証明書が添付されているものを使用する必要があるが、複数の機関で証明書が添付されていない市販品を使用していた。

(3) 検量線

告示法では、「標準液を段階的にメスフラスコ4個以上に採り」、妥当性評価ガイドラインでは、「ブランク試料を含まない4点以上の濃度点を設定」とそれぞれ定められているが、複数の機関が4点以上の濃度点を設定していない、もしくは、ブランクを含めて4点としていた。

(4) 前処理

蒸発残留物の検査において、蒸発乾固させたあとの蒸発皿は2～3時間乾燥させることとなっているが、この時間を超過した機関があった。

また、塩素酸の検査において、検水をろ過することとなっているが、ろ過を実施していない機関があった。

まとめ

平成25年度から平成29年度の5年間に行った精度管理調査では、毎年度1～4機関が改善報告対象機関となったが、精度不良の原因の究明、改善策の実施後に再測定を行ったところ、良好な結果を得ることができた。このことから、本精度管理の目的である県内水道水質検査機関の分析精度の向上が達せられたといえる。

今回挙げたような精度不良の原因を共有し、各機関が実践することで、分析精度の維持及び更なる向上が達せられると考えられるため、今後も精度管理調査を継続していく必要がある。

謝辞

本調査は、埼玉県水道水質管理計画に基づき設置された精度管理部会により実施されたものである。調査を実施するにあたり協力していただいた埼玉県保健医療部生活衛生課をはじめ、関係者各位に感謝いたします。

文献

- 1) 埼玉県保健医療部生活衛生課：埼玉県水道水質管理計画（平成6年3月31日〔最終改正：平成31年4月1日〕）
- 2) 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日厚生労働省告示第261号〔最終改正：平成30年3月28日厚生労働省告示第138号〕）
- 3) 厚生労働省：水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン（平成24年9月6日付け健水発0906第1号別添〔最終改正：平成29年10月18日付け薬生水発1018第1号〕）

表 2 解析結果の概要

年度	H25			H26			H27			H28			H29		
	蒸発残留物 mg/L	LAS µg/L	濁度 度	臭素酸 µg/L	アルミニウム µg/L	色度 度	塩素酸 µg/L	フェノール類 µg/L	濁度 度	トリクロロ酢酸 µg/L					
参加機関数	40	37	43	36	36	44	33	29	40	34					
無効機関数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
①該当機関数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
②該当機関数	1	1	3	2	2	-	1	2	0	0					
水道水質基準値	500	200	2	10	200	5	600	5	2	30					
設定値	100	50.0	1.5	7.0	202	7	200	1.98	1.5	25					
最大値*1	117.0 (117.0)	54.94 (54.94)	1.58 (1.70)	7.40 (7.74)	215 (251)	8	211 (211)	1.91 (2.13)	1.60 (1.60)	27.79 (27.79)					
最小値*1	89.6 (74.0)	39.88 (35.62)	1.30 (1.10)	6.72 (5.80)	185 (185)	7	184 (174)	1.63 (1.32)	1.26 (1.26)	21.40 (21.40)					
平均値*1	99.6 (99.0)	48.90 (48.55)	1.46 (1.44)	6.98 (6.97)	199 (202)	7	197.5 (196.8)	1.812 (1.806)	1.43 (1.43)	25.10 (25.10)					
標準偏差*1	4.7 (6.1)	3.57 (4.14)	0.06 (0.10)	0.14 (0.27)	6.73 (13.2)	0.24	6.05 (7.26)	0.07 (0.13)	0.062 (0.062)	1.502 (1.502)					
変動係数 (%) *1	4.67 (6.19)	7.29 (8.52)	3.9 (6.9)	2.0 (3.9)	3.38 (6.54)	3.35	3.06 (3.69)	4.12 (7.25)	4.34 (4.34)	5.98 (5.98)					
中央値*1	99.8	49.21	1.47	7.00	199	7	197.9	1.834	1.40	25.14					
$ z < 3$ 範囲	$93.2 < x < 106.4$	$40.60 < x < 57.82$	$1.25 < x < 1.69$	$6.69 < x < 7.31$	$184 < x < 214$	-	$184.7 < x < 211.1$	$1.59 < x < 2.08$	$1.18 < x < 1.62^{*2}$	$22.17 < x < 28.11$					
$ z \geq 3$ 機関数	6	1	0	1	1	-	1	0	0	2					
誤差率許容範囲	$89.8 \leq x \leq 109.8$	$39.37 \leq x \leq 59.05$	$1.32 \leq x \leq 1.62$	$6.30 \leq x \leq 7.70$	$179 \leq x \leq 219$	$6 \leq x \leq 8$	$178.1 \leq x \leq 217.7^{*2}$	$1.47 \leq x \leq 2.20^{*2}$	$1.26 \leq x \leq 1.54$	$20.11 \leq x \leq 30.17$					
誤差率超過機関数	2	0	1	0	0	0	0 ^{*2}	0 ^{*2}	1	0					
③該当範囲	$x < 89.8$ または $x > 109.8$	$x < 39.37$ または $x > 59.05$	$x \leq 1.25$ または $x \geq 1.69$	$x < 6.30$ または $x > 7.70$	$x < 179$ または $x > 219$	$x < 6$ または $x > 8$	$x \leq 184.7$ または $x \geq 211.1$	$x \leq 1.59$ または $x \geq 2.08$	$x < 1.26$ または $x > 1.54$	$x < 20.11$ または $x > 30.17$					
③該当機関数	2	0	0	0	0	0	1	0	1	0					
改善報告対象機関数	3	1	3	2	2	0	2	2	1	0					

① : 5 回測定の変動係数が、無機項目で 10 %、有機項目で 20 % を超過及びフェノール類において定量した個別物質が添加した物質と異なる

② : Grubbs 検定によって棄却 (検定統計量 5 %) ③ : $|z|$ が 3 以上かつ誤差率が無機項目で $\pm 10\%$ 、有機項目で $\pm 20\%$ を超過

*1 いずれも機関内平均値を用いて算出した機関間の数値 *2 評価の対象外であるため、参考値として算出 () 内は Grubbs 検定による棄却前の数値

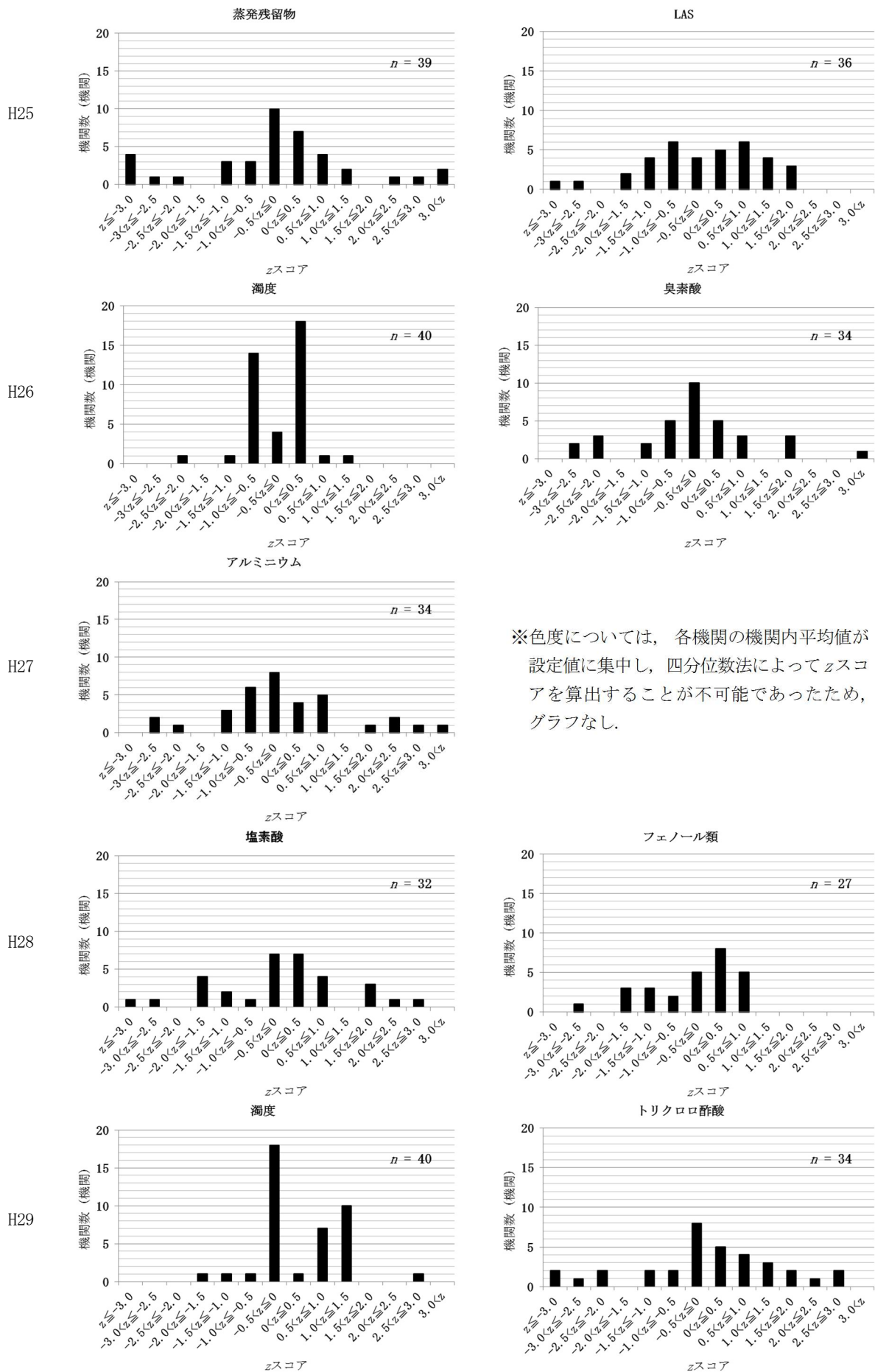


図1 zスコアのヒストグラム

表3 精度不良の原因及び改善策

項目	原因	改善策
蒸発残留物	乾燥後、デシケータ内で放置	デシケータでの放冷時間を指定
	デシケータを試薬の保管と共用し、放冷中に開放した	専用のデシケータを用意する
	天秤の水平がずれていた	秤量前に水平を確認する
LAS	コンディショニング等の固相カラムの取扱いの問題	固相カラムの取扱いの適正化
濁度	セル透過面の汚れ	セル透過面の汚れを確認
	ゼロ校正が適切に行われてなかった	SOPの改善
	分析着手が遅かった	
	試料攪拌が適切に行われてなかった	
直前に行った別試料の測定データとの取違い	チェック体制の強化	
臭素酸	検量線及び内部精度管理試料の調製操作上の問題	検量線範囲の変更 市販の標準原液から内部精度管理試料を調製
	内部精度管理試料から検量線の濃度の評価の誤り	各濃度点の面積値を前回データと比較
	希釈操作ミス	SOPの改善
アルミニウム	試料の酸加熱分解時にビーカーから混入した	洗浄方法の変更
	希釈倍率が高く誤差が増幅した	試料の希釈は必要最低限にする
	誘導結合プラズマ質量分析装置の汚染によるバックグラウンドの上昇	測定機器を変更する
塩素酸	分析機器のメンテナンス不足	日常メンテナンスの強化
	検量線の濃度範囲が広すぎた	適切な検量線範囲へ変更
フェノール類	下記項目等の複合要因による検量線の不良	①同時処理する固相カラムではコンディショニング条件を統一する
	①固相カラムのコンディショニング不良	②通気後に充填剤の動きを確認し、確認後さらに30分間通気
	②通水後の乾燥不足	③溶媒注入口に目盛をつけ、一定量を確実に注入
	③溶出溶媒量の不足	④溶出後、直ちに誘導体化
	④溶出後、誘導体化までの経過時間	DPD試薬の疑似反応の周知
	アスコルビン酸ナトリウムの過剰添加による回収率の低下	検水の保存処理の目的、順番等の確認 教育が少ない者への指導・教育 SOPの改善