

平成30年度埼玉県水道水質外部精度管理調査結果

渡邊弘樹 坂田脩 清野弘孝 吉田栄充 三宅定明

External quality control survey for drinking water analysis by Saitama prefecture (2018)

Hiroki Watanabe, Osamu Sakata, Hirotaka 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。

平成30年度は、鉄及びその化合物（以下、鉄）、有機物の量（全有機炭素（TOC））（以下、TOC）の2項目を対象項目として実施した。その結果について概要を報告する。

方法

1 実施項目

無機項目として鉄を、有機項目としてTOCを選定した。

2 配付試料の概要

試料調製は外部委託とした。

(1) 鉄

設定濃度は0.150 mg/Lとした。鉄標準液、硝酸1.38（微量金属測定用）及び超純水を混合し、1 Lポリエチレン瓶に分注した。

(2) TOC

設定濃度は1.0 mg/Lとした。全有機体炭素標準液及び超純水を混合し、500 mL褐色ガラス瓶に分注した。

(3) 配付方法

郵送又は直接配付とし、郵送による場合は平成30年8月28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付した。

3 参加機関

埼玉県内の保健所等公的検査機関4機関、水道事業体7機関、登録検査機関29機関の合計40機関が参加した。

4 分析方法

分析方法は、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（以下、告示法）²⁾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、分析は当該項目の検査担当者が行い、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

平成30年9月12日を提出期限とし、測定結果や分析条件等を記載した報告書とともに、検量線や分析チャート等の測定結果を得るために使用した情報についても提出を求めた。

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。

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回測定の間変動係数が、鉄で10%、TOCで20%を超過した機関を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、鉄で10%、TOCで20%を超過した機関。

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）が鉄で10%、TOCで20%を超過した機関。

結果及び考察

1 統計解析結果

解析結果の概要を表1に、機関内平均値のヒストグラムを図1に、 z スコアのヒストグラムを図2に示す。

(1) 鉄

参加機関数は34機関(保健所等2機関, 水道事業体5機関, 登録検査機関27機関)であった。

2機関が告示法別表第3「フレームレス—原子吸光光度計による一斉分析法」, 7機関が告示法別表第5「誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法」, 25機関が告示法別表第6「誘導結合プラズマ—質量分析装置による一斉分析法」を採用していた。

無効機関はなく, 5回測定 of 機関内変動係数の最大値は2.70%であり, ①に該当する機関もなかった。

機関内平均値について Grubbs 検定を行ったところ, ②に該当する機関はなかった。

機関内平均値における中央値は0.1490 mg/Lであり, 中央値±10%に該当する濃度は0.1341 mg/L 及び0.1639 mg/Lであった。また, $|z|=3$ に該当する濃度は0.1381 mg/L 及び0.1599 mg/Lであった。③に該当する機関はなく, 参加34機関全てを「検査精度が良好である」と判断した。

(2) TOC

参加機関数は39機関(保健所等4機関, 水道事業体6機関, 登録検査機関29機関)であった。

無効機関はなく, 5回測定 of 機関内変動係数の最大値は2.93%であり, ①に該当する機関もなかった。

機関内平均値について Grubbs 検定を行ったところ, ②に該当する機関はなかった。

機関内平均値における中央値は1.076 mg/Lであり, 中央値±20%に該当する濃度は0.861 mg/L 及び1.291 mg/Lであった。また, $|z|=3$ に該当する濃度は0.969 mg/L 及び1.183 mg/Lであった。 $|z|$ が3以上の機関が1機関あったが, 当該機関の中央値からの誤差率は±20%の範囲内であったため, ③には該当しなかった。このため, 参加39機関全てを「検査精度が良好である」と判断した。

2 告示法に基づく検査の実施状況について

各機関から提出された報告書の記載内容より, 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) 鉄

1) 標準原液

告示法では, 標準原液は自己調製または値付け証明書が添付された市販の標準原液を使用することと定められているが, 34機関中1機関が値付け証明書が添付されていない市販の標準原液を使用していた。

2) 前処理

告示法では, 加熱処理をすることと定められているが, 34機関中1機関が加熱処理を行っていなかった。また, 告示法別表第3では, 冷後に10 mLに定容することと定められているが, 2機関中1機関が100 mLに定容していた。

3) 内部標準液濃度

告示法では, 別表第5で5~500 mg/L, 別表第6で1~100 mg/Lと定められているが, 別表第5を採用していた7機関中1機関が, 別表第6を採用していた25機関中18機関が異なる濃度に調製していた。

4) 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」と定められているが, 34機関中1機関が濃度0以外に3点しか調製していなかった。

(2) TOC

1) 標準原液

告示法では, 標準原液は自己調製または値付け証明書が添付された市販の標準原液を使用することと定められているが, 39機関中6機関が値付け証明書が添付されていない市販の標準原液を使用していた。

2) 標準液

告示法では, 標準液の濃度は10 mg/Lと定められているが, 39機関中5機関が異なる濃度に調製していた。

以上に挙げた逸脱事項に該当する機関は, 告示法に則した標準作業手順書に修正する必要がある。

特に, 鉄の内部標準液濃度については, 平成30年4月1日付けで告示法の改正があり, 多くの機関で改正前の濃度を使用しているのが見受けられた。告示法の改正の際には, 標準液等の濃度に変更になることがあるので, 特に注意が必要である。

まとめ

鉄はGrubbs検定(有意水準5%)で棄却された機関, $|z|$ が3以上の機関及び誤差率が10%を超過した機関はなかった。

TOCはGrubbs検定(有意水準5%)で棄却された機関はなかったが, $|z|$ が3以上の機関が1機関あった。しかし, 当該機関の誤差率は±20%以内であったため, 良好であると判断した。

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]

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]

表1 解析結果の概要

項目	鉄	TOC
参加機関数	34	39
無効機関数	0	0
機関内変動係数最大値 (%)	2.70	2.93
①該当機関数	0	0
②該当機関数	0	0
水道水質基準値 (mg/L)	0.3	3
設定値 (mg/L)	0.150	1.00
最大値 (mg/L)*	0.1586	1.190
最小値 (mg/L)*	0.1400	1.010
平均値 (mg/L)*	0.1490	1.081
標準偏差 (mg/L)*	0.0041	0.038
変動係数 (%)*	2.78	3.51
中央値 (mg/L)*	0.1490	1.076
$ z < 3$ 範囲 (mg/L)	$0.1381 < x < 0.1599$	$0.9693 < x < 1.183$
$ z \geq 3$ 機関数	0	1
誤差率許容範囲 (mg/L)	$0.1341 \leq x \leq 0.1639$	$0.8608 \leq x \leq 1.291$
誤差率超過機関数	0	0
③該当範囲 (mg/L)	$x < 0.1341$ または $0.1639 < x$	$x < 0.8608$ または $1.291 < x$
③該当機関数	0	0
改善報告対象機関数	0	0

①：5回測定の変動係数が、鉄で10%，TOCで20%を超過 ②：Grubbs検定によって棄却（検定統計量5%）

③： $|z|$ が3以上かつ誤差率が鉄で±10%，TOCで±20%を超過

*いずれも機関内平均値を用いて算出した機関間の数値

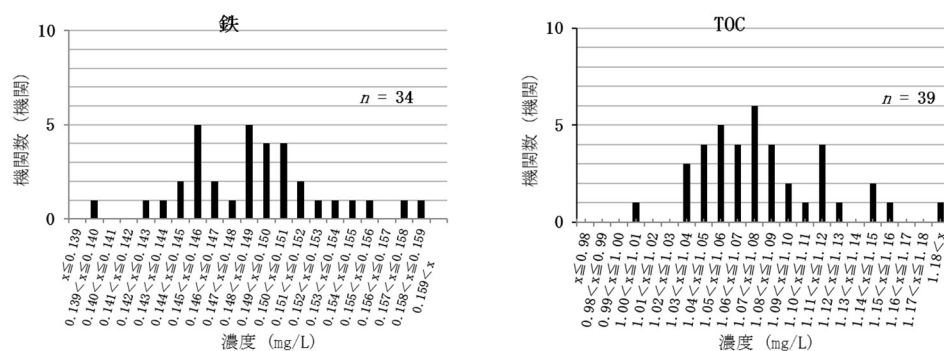


図1 機関内平均値のヒストグラム

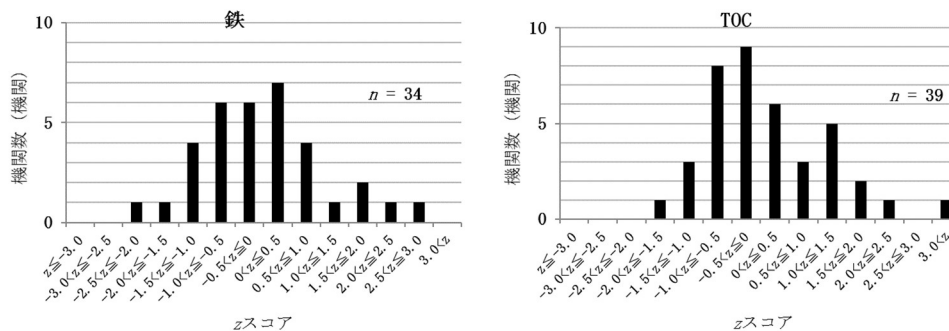


図2 zスコアのヒストグラム