

水道水質検査の外部精度管理実施結果

藤原正方 二宮千秋 井上 智 武智拓郎* 金本 昭 井上博雄

Result of External Quality Control of Tap Water Examination

Masakata FUJIWARA, Chiaki NINOMIYA, Satoshi INOUYE
Takuro TAKECHI*, Akira KANAMOTO, Hiroo INOUYE

The external quality control of tap water examination concerning the measured values of arsenic, simazine, thiobencarb, nitrate- and nitrite-nitrogen was carried out in eight participating laboratories, which have been implemented by Ehime prefectural Institute of Public Health and Environmental Science being based on the drinking water quality management plan developed in ehime prefecture at 1993.

As the result, in all statistical data, the variation coefficient of arsenic No.2 and simazine were inadequate, and the measured values of thiobencarb showed large variation. In each laboratories statistics value, inadequate recovery rates were found in each one laboratory in both arsenic No.1 and No.2, and in each two laboratories in both simazine and thiobencarb. Nitrate-and nitrite-nitrogen was nearly adequate.

In the meeting for further discussion, the difference of instrument using for quantitative analysis, the maintenance of them and the methods to make up calibration curve and solvent extraction were considered as factors for unsuitable result.

Keywords : tap water, external quality control

はじめに

水質検査は、測定機器の操作方法、分析条件、試薬、器具、湿度、室温、天候等多種多様の要因によって、誤差やばらつきを生じることがあるが、検査結果は、水道水の安全性を保障する基礎となるものであり、測定値は正確で信頼性の高いことが要求される。

測定値の誤差やばらつきを客観的に判断する方法として、精度管理で評価する手法が有効である。

愛媛県では、平成5年度に策定された愛媛県水道水質管理計画に基づき、愛媛県立衛生環境研究所が実施主体となり「外部精度管理」を実施しており、水道水質基準全項目試験が実施可能な検査機関が参加している。

平成14年度は、分析誤差が生じやすいと考えられる項目のうち、金属、農薬、陰イオン類について実施したのでその概要を報告する。

方 法

1. 実施内容

調査項目は、金属類、農薬、陰イオン類とし、その中からヒ素、シマジン、チオベンカルブ、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の合計4項目を選定し実施した。

参加機関に配付した試料は、いずれも薬品会社が調製したものを使用し、「平成14年度水道水質検査外部精度管理実施要領」に示した手順に従い各機関同様の方法で希釈し、分析用の試料を調製して測定することとした。

希釈倍率は、希釈誤差を最小限にするため、各分析項目とも同一とした。

試料は到着後直ちに分析できない場合は、冷蔵庫等で冷暗所保存することとし、分析者は日常の分析を行っている者とした。

また、分析回数は、各項目について5回の併行測定を行うこととした。

なお、調査終了後、次の項目について協議するため検討会を開催することとした。

- 1) 分析機関におけるデータのばらつきの程度と正確性
- 2) 各分析法についての特性

愛媛県立衛生環境研究所 松山市三番町8丁目234番地

* 現 保健福祉部健康衛生局薬務衛生課

- 3) 分析手法と分析技術の改善点
- 4) その他分析実施上の具体的な問題点

2. 実施期間

平成 14 年 11 月～12 月とし、測定日は特に指定しなかった。

3. 参加検査機関

本調査には、水道事業者及び下水道事業者が共同で保有している水質検査機関が 5 機関、水道法第 20 条第 3 項により厚生労働大臣が指定した検査機関が 1 機関、地方公共団体が有する衛生研究所又は保健所が 2 機関の計 8 検査機関が参加した。

4. 分析方法及び参加人数

分析方法は特に指定せず、「上水試験方法(2001 年版日本水道協会編)」又は「水道水質に関する基準の制定について(平成 4 年 12 月 21 日衛水第 264 号厚生省水道環境部長通知)」に定められたいずれかの方法によるものとした。

なお、各項目ごとに適用された分析方法及び参加人数を表 1 に示した。

5. 配付試料

1) 分析試料

各機関に配付した分析試料の内容を表 2 に示した。

2) 分析試料の濃度

分析試料を規定の手順に従い希釈した場合の分析用試料の濃度を表 3 に示した。

なお、分析結果は有効数字 3 桁の最小表示値で示すこととしたが、参考値として最小表示値の 1 桁下まで記入することとした。

6. 判定基準

1) 変動係数

変動係数の適正值は、金属及び陰イオンが 10%以下、農薬が 20%以下とした。

2) 回収率

回収率の適正範囲は、金属及び陰イオンが 0.9～1.1、農薬が 0.8～1.2 として評価した。

3) 分散比の検定

試験結果の分散比の評価は、危険率 5%で F 検定により有意差を求めた。

4) Z スコア

Z スコアの評定基準は、ISO/IEC ガイド 43-1 に従い次のとおりとした。

$|Z| \leq 2$: 満足

$2 < |Z| < 3$: 質疑有り

$|Z| \geq 3$: 不満足

表 1 各項目ごとの分析方法及び参加人数

分析項目	分析方法	参加人数
ヒ素	フレイムレス-原子吸光光度法	8
シマジン	固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法	8
チオベンカルブ	固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法	8
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	イオンクロマトグラフ法	8

表 2 分析試料の内容

名称	送付量	容器	個数	濃度 (mg/L)	備考
ヒ素 No 1, 2	No1・100ml No2・ 50ml	ポリエチレン瓶	各1	100 10	塩酸酸性溶液
シマジン チオベンカルブ	1.5ml	アンプル	5	3 20	アセトン溶液
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	100ml	ガラス瓶	1	100	水溶液

表 3 分析用試料の濃度

名称	分析濃度 (mg/L)	最小表示値 (mg/L)
ヒ素 No 1	0.01	0.0001
ヒ素 No 2	0.001	0.0001
シマジン	0.0003	0.00001
チオベンカルブ	0.002	0.0001
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	1.0	0.02

表4 全データ統計値

項目	ヒ素No1	ヒ素No2	シマジン	チオベンカルブ	硝酸性窒素及び 亜硝酸性窒素
データ数	40	40	40	40	40
平均値	0.00993	0.00095	0.000350	0.00203	0.998
標準偏差	0.00067	0.00010	0.000074	0.00038	0.026
最大値	0.01121	0.00110	0.000550	0.00285	1.050
最小値	0.00835	0.00067	0.000269	0.00156	0.945
範囲	0.00286	0.00043	0.000281	0.00129	0.105
変動係数(%)	6.8	10.5	21.3	18.5	2.6
回収率	0.993	0.946	1.166	1.016	0.998

結果と考察

1. 全データの統計値

全データの統計値を表4に、ヒストグラムを図1-1-5に示した。

1) ヒ素No1

希釈後の設定濃度は0.01mg/Lであり、測定値の平均値0.0099mg/Lとほぼ一致し、変動係数・回収率とも適正範囲であり、ヒストグラムもほぼ良好な分布を示した。

2) ヒ素No2

希釈後の設定濃度は0.001mg/Lであり、測定値の平均値0.00095mg/Lとほぼ一致していた。一方、変動係数は10.5%で適正範囲を超えており、ヒストグラムで明らかかなように幾分ばらつきが見られ、測定値もやや広がりを示したが、回収率は適正範囲であった。

3) シマジン

希釈後の設定濃度は、0.0003mg/Lであり測定値の平均値0.000350mg/Lとほぼ一致していた。一方、変動係数は21.3%で適正範囲を超えており、ヒストグラムで明らかかなように、低濃度側への片寄りが見られ測定値の分布幅もやや広がりを示したが、回収率は適正範囲であった。

4) チオベンカルブ

希釈後の設定濃度は、0.002mg/Lであり測定値の平均値0.00203mg/Lとほぼ一致し、変動係数・回収率とも適正範囲であったが、ヒストグラムで明らかかなように測定値にばらつきが見られた。

5) 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素

希釈後の設定濃度は1.0mg/Lであり、測定値の平均値0.998mg/Lとほぼ一致し、変動係数・回収率とも適正範囲であり、ヒストグラムもほぼ良好な分布を示した。

2. 室間精度

1) 各検査機関の統計値

各検査機関ごとの検査項目別統計値を表5-1~5に示した。

a ヒ素No1

各機関とも変動係数は適正範囲であったが、回収率が判定基準の0.9~1.1の範囲外となったのは、C機関の1機関であった。

b ヒ素No2

C機関が、変動係数の適正值10%以下を10.1とわずかではあるが適正範囲外となり、回収率も0.77で0.9~1.1の適正範囲外であったが、その他の機関は適正範囲であった。

c シマジン

各機関とも変動係数は適正範囲であったが、回収率が判定基準の0.8~1.2の範囲外となったのは、F・Gの2機関であった。

d チオベンカルブ

各機関とも変動係数は適正範囲であったが、回収率が判定基準の0.8~1.2の範囲外となったのは、B・Fの2機関であった。なお、B機関は0.797とわずかに外れただけであった。

e 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素

全ての機関が、変動係数・回収率とも適正範囲であった。

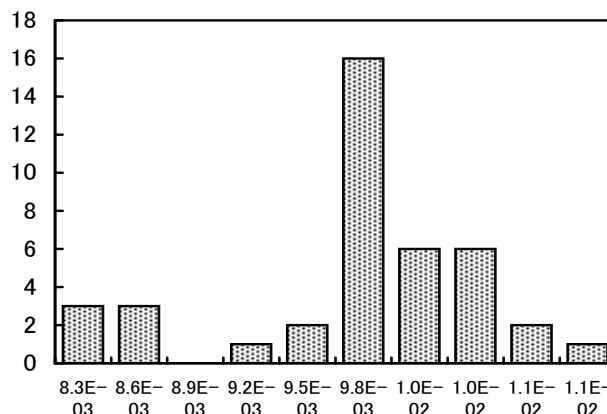


図1-1 ヒ素No1 ヒストグラム

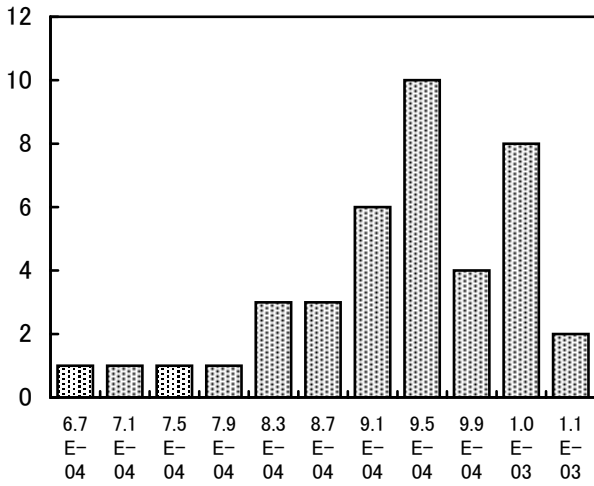


図1-2 ヒ素 No 2 ヒストグラム

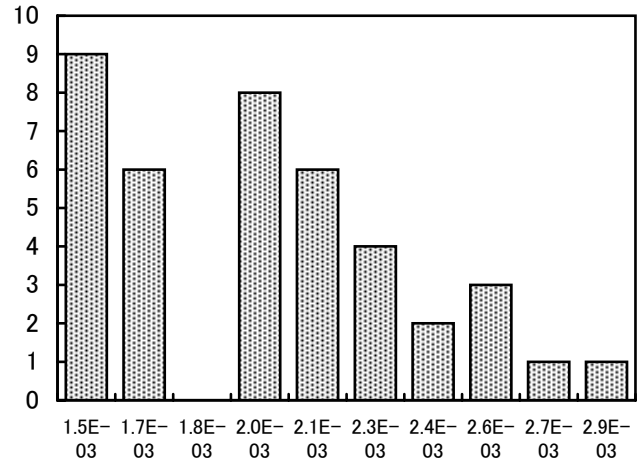


図1-4 チオベンカルブ ヒストグラム

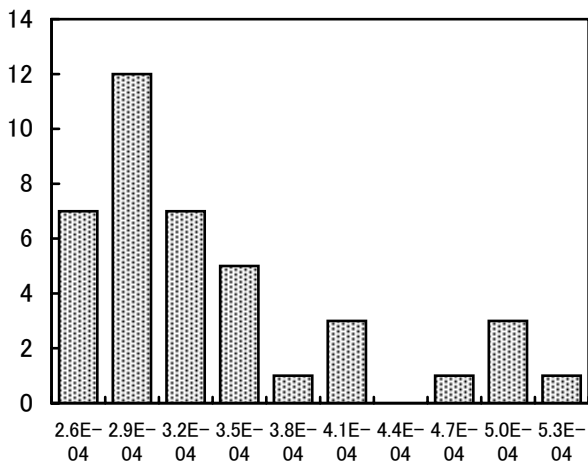


図1-3 シマジン ヒストグラム

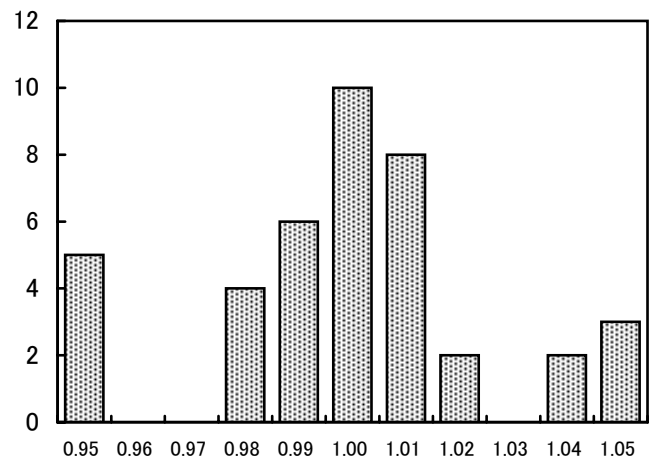


図1-5 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素 ヒストグラム

表5-1 検査機関別の統計値 (ヒ素 No 1)

項目	A	B	C	D	E	F	G	H
平均値(mg/l)	0.01026	0.00992	0.00862	0.01026	0.01068	0.00960	0.01003	0.01008
標準偏差	0.00049	0.00019	0.00012	0.00022	0.00032	0.00080	0.00010	0.00015
変動係数(%)	4.7	1.9	1.4	2.1	3.0	8.3	1.0	1.5
最大値(mg/l)	0.01092	0.01004	0.00876	0.01061	0.01121	0.01042	0.01016	0.01025
最小値(mg/l)	0.00984	0.00960	0.00844	0.01003	0.01043	0.00835	0.00990	0.00993
範囲(mg/l)	0.00108	0.00044	0.00032	0.00058	0.00078	0.00207	0.00026	0.00032
誤差(mg/l)	0.00026	0.00008	0.00138	0.00026	0.00068	0.00040	0.00003	0.00008
誤差率	2.6	0.8	13.8	2.6	6.8	4.0	0.3	0.8
回収率	1.026	0.992	0.862	1.026	1.068	0.960	1.003	1.008

表5-2 検査機関別の統計値（ヒ素 No 2）

項目	A	B	C	D	E	F	G	H
平均値(mg/l)	0.00088	0.00097	0.00077	0.00107	0.00097	0.00095	0.00095	0.00102
標準偏差	0.00007	0.00006	0.00008	0.00003	0.00002	0.00006	0.00006	0.00003
変動係数(%)	7.6	6.3	10.1	2.6	2.0	6.8	6.8	2.7
最大値(mg/l)	0.00096	0.00105	0.00085	0.00110	0.00099	0.00105	0.00105	0.00105
最小値(mg/l)	0.00080	0.00091	0.00067	0.00103	0.00094	0.00088	0.00088	0.00099
範囲(mg/l)	0.00016	0.00014	0.00018	0.00007	0.00005	0.00017	0.00017	0.00006
誤差(mg/l)	0.00012	0.00003	0.00023	0.00007	0.00004	0.00005	0.00005	0.00002
誤差率	12.2	2.6	23.2	6.8	3.5	5.0	5.0	1.6
回収率	0.88	0.97	0.77	1.07	0.97	0.95	0.95	1.02

表5-3 検査機関別の統計値（シマジン）

項目	A	B	C	D	E	F	G	H
平均値(mg/l)	0.000297	0.000282	0.000352	0.000316	0.000337	0.000402	0.000513	0.000299
標準偏差	0.000018	0.000005	0.000009	0.000008	0.000033	0.000037	0.000023	0.000005
変動係数(%)	6.2	1.6	2.5	2.5	9.9	9.2	4.5	1.6
最大値(mg/l)	0.000316	0.000289	0.000359	0.000326	0.000374	0.000436	0.000550	0.000306
最小値(mg/l)	0.000269	0.000278	0.000338	0.000306	0.000287	0.000347	0.000488	0.000293
範囲(mg/l)	0.000047	0.000011	0.000021	0.000020	0.000087	0.000089	0.000062	0.000013
誤差(mg/l)	0.000003	0.000018	0.000052	0.000016	0.000037	0.000102	0.000213	0.000001
誤差率	0.9	5.9	17.4	5.3	12.3	33.9	70.9	0.3
回収率	0.991	0.941	1.174	1.053	1.123	1.339	1.709	0.997

表5-4 検査機関別の統計値（チオベンカルブ）

項目	A	B	C	D	E	F	G	H
平均値(mg/l)	0.00214	0.00159	0.00168	0.00204	0.00234	0.00271	0.00211	0.00164
標準偏差	0.00006	0.00004	0.00003	0.00006	0.00021	0.00008	0.00010	0.00001
変動係数(%)	2.9	2.6	2.0	3.1	9.1	3.0	4.9	0.9
最大値(mg/l)	0.00225	0.00166	0.00171	0.00213	0.00251	0.00285	0.00228	0.00166
最小値(mg/l)	0.00209	0.00156	0.00163	0.00197	0.00199	0.00265	0.00202	0.00162
範囲(mg/l)	0.00016	0.00010	0.00008	0.00016	0.00052	0.00020	0.00026	0.00004
誤差(mg/l)	0.00014	0.00041	0.00032	0.00004	0.00034	0.00071	0.00011	0.00036
誤差率	7.1	20.3	15.8	2.0	16.9	35.5	5.7	18.0
回収率	1.071	0.797	0.842	1.020	1.169	1.355	1.057	0.820

表5-5 検査機関別の統計値（硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素）

項目	A	B	C	D	E	F	G	H
平均値(mg/l)	0.948	0.984	1.012	0.993	1.044	0.998	1.008	0.996
標準偏差	0.002	0.006	0.005	0.006	0.006	0.004	0.003	0.005
変動係数(%)	0.2	0.6	0.5	0.6	0.6	0.4	0.2	0.5
最大値(mg/l)	0.950	0.993	1.015	1.001	1.050	1.005	1.011	1.002
最小値(mg/l)	0.945	0.977	1.004	0.987	1.037	0.995	1.006	0.991
範囲(mg/l)	0.005	0.016	0.011	0.014	0.013	0.010	0.005	0.011
誤差(mg/l)	0.052	0.016	0.012	0.007	0.044	0.002	0.008	0.004
誤差率	5.2	1.6	1.2	0.7	4.4	0.2	0.8	0.4
回収率	0.948	0.984	1.012	0.993	1.044	0.998	1.008	0.996

2) 各機関相互の差

各検査機関の相互の差を比較検討するため、分散比のF検定及びZスコアを用いた評価を行った。

なお、各試験機関の試験結果を相互にF検定を行い、危険率5%で室間有意差を求めた結果を表6-1~5に示し、全測定データの項目別Zスコアの結果を図2-1~5に示した。

a 分散比

表6-1~5に示すとおり、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素を除く各検査項目において統計上室間に厳密な意味での相互有意差のある例が多くなった。

しかし、全測定項目において各機関とも標準偏差が小さいうえ、ヒ素・硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素で誤差率が10%を超えたのはヒ素No1で1機関、ヒ素No2で2機関、農薬で誤差率20%を超えたのはシマジンで2機関、チオベンカルブで2機関であり、誤差の幅も比較的小さいことから、実質的には各機関内に有意差はないと考えられる。

b Zスコア

a) A機関は、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素でZスコアの絶対値が3を超え不満足の結果となった。

b) C機関は、ヒ素No1及びヒ素No2でZスコアの絶対値が3を超え不満足の結果となった。

c) D機関は、ヒ素No2でZスコアの絶対値が2~3の間となり質疑ありの結果となった。

d) E機関は、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素でZスコアの絶対値が3を超え不満足の結果となった。

e) G機関は、シマジンでZスコアの絶対値が3を超え不満足の結果となった。

f) B・F・H機関は、Zスコアの絶対値が2以下となり良好な結果となった。

表6-1 室間有意差（ヒ素No1）

機関	A	B	C	D	E	F	G	H	有意差数
A	—	*	*				*	*	4
B	*	—			*				2
C	*		—			*			2
D				—		*			1
E					—	*	*		2
F		*	*	*	*	—	*	*	6
G	*				*	*	—		3
H	*					*		—	2

表6-2 室間有意差（ヒ素No2）

機関	A	B	C	D	E	F	G	H	有意差数
A	—				*				1
B		—		*	*				2
C			—	*	*			*	3
D		*	*	—					2
E	*	*	*		—	*	*		5
F					*	—			1
G					*		—		1
H			*					—	1

表6-3 室間有意差 (シマジン)

機関	A	B	C	D	E	F	G	H	有意差数
A	-	*						*	2
B	*	-			*	*	*		4
C			-		*	*	*		3
D				-	*	*	*		3
E		*	*	*	-			*	4
F		*	*	*		-		*	4
G		*	*	*			-	*	4
H	*				*	*	*	-	4

表6-5 室間有意差 (硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素)

機関	A	B	C	D	E	F	G	H	有意差数
A	-	*		*	*				3
B	*	-							1
C			-						
D	*			-					1
E	*				-				1
F						-			
G							-		
H								-	

表6-4 室間有意差 (チオベンカルブ)

機関	A	B	C	D	E	F	G	H	有意差数
A	-				*			*	2
B		-			*			*	2
C			-		*		*		2
D				-	*			*	2
E	*	*	*	*	-	*		*	6
F					*	-		*	2
G			*				-	*	2
H	*	*		*	*	*	*	-	6

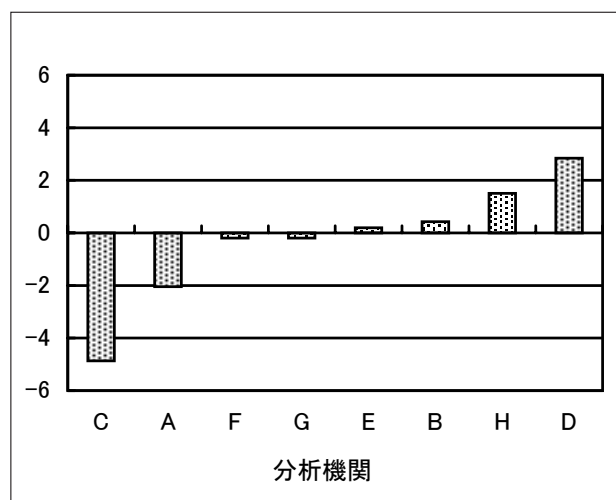


図2-2 ヒ素 No 2 Zスコア

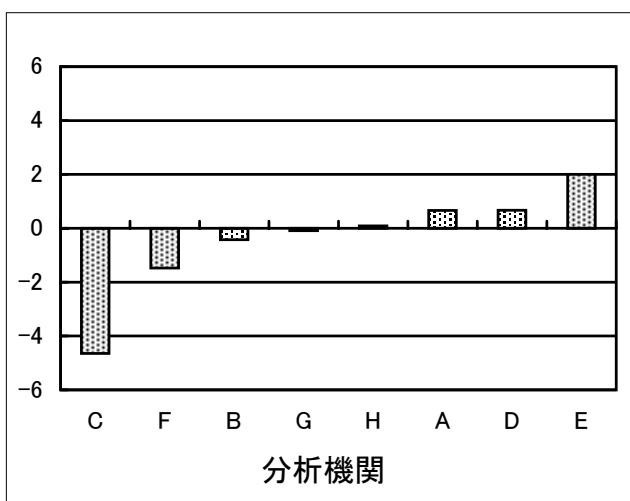


図2-1 ヒ素 No 1 Zスコア

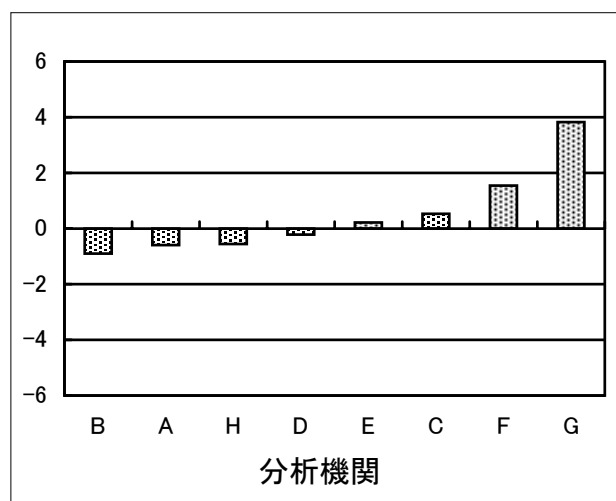


図2-3 シマジン Zスコア

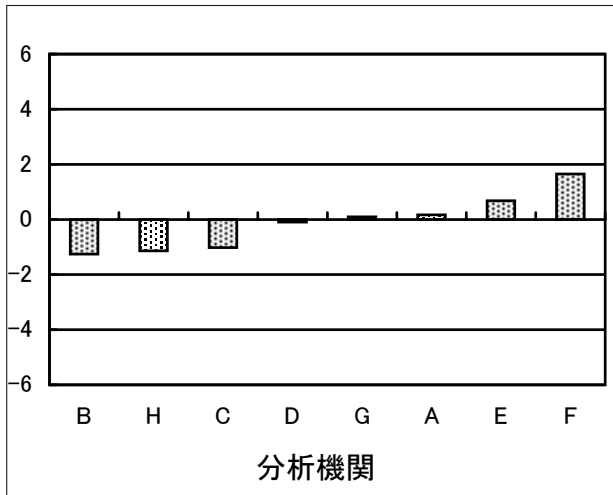


図2-4 チオベンカルブ Zスコア

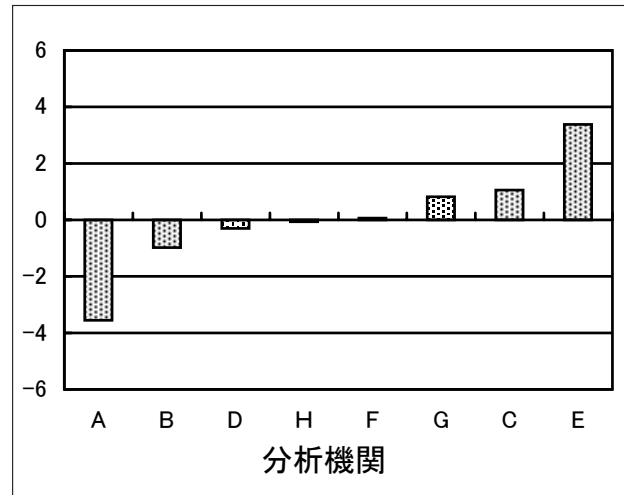


図2-5 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素 Zスコア

まとめ

愛媛県内の水道水質検査機関を対象として、ヒ素、シマジン、チオベンカルブ、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素について外部精度管理を実施したが、その結果は以下のとおりであった。

1. 全データ統計値において、ヒ素 No 2 及びシマジンの変動係数が適正値を外れ、チオベンカルブの測定値にばらつきが見られた。
2. 室内精度において、変動係数が判定基準の適正値を外れた機関はヒ素 No 2 の 1 機関であり、回収率が判定基準の適正値を外れた機関はヒ素 No 1・ヒ素 No 2 で各 1 機関、シマジンで 2 機関、チオベンカルブで 2 機関、Zスコアが判定基準の 2 を超えた機関はヒ素 No 1 で 1 機関、ヒ素 No 2 で 2 機関、シマジンで 1 機関、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素で 2 機関であった。

なお、Zスコアが 2 を超えた機関のうち、ヒ素 No 2 の 1 機関及び硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の 2 機関については、変動係数及び回収率がともに適正範囲であり特に問題ではないが、より一層の精度の向上が求められる。

3. 判定基準の適正値から外れた機関は、検査活動を検

証し原因究明を行い、内部精度管理の一層の充実を図る必要がある、調査結果取りまとめ後に開催した検討会において、ヒ素・農薬の測定結果が判定基準の適正値を外れた要因が討議され、主に次の事項が示された。

- 1) ヒ素においては、検量線用標準液の調製方法と測定に用いる検量線の確認方法。
- 2) 農薬においては、検量線の有効濃度範囲と直線性の確認、適正な積分条件の設定、固相抽出操作における溶出液の水分含有による誤差、定量容器による誤差、注入口等の農薬吸着による誤差防止のためメンテナンスの重要性。

文献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法解説編（2001）
- 2) 日本規格協会：J I S Q 0043-1（1998）
試験所間比較による技能試験
- 3) 日本規格協会：J I S Z 8402（1999）
測定方法及び測定結果の正確さ
- 4) 日本規格協会：J I S Z 9041（1999）
データの統計的な解釈方法