

# 埼玉県における水道水質検査外部精度管理調査結果（令和 5 年度）

## —塩化物イオン及び金属類（亜鉛及びその化合物，マンガン及びその化合物）—

福永英史 坂田脩 峯岸俊貴 長島典夫 今井浩一 大村厚子

External quality control survey for drinking water analysis in Saitama Prefecture (2023)

-Chloride ion and Metals (Zn, Mn) -

Hidefumi Fukunaga, Osamu Sakata, Toshitaka Minegishi, Norio Nagashima, Koichi Imai and Atsuko Ohmura

### はじめに

埼玉県では、「埼玉県水道水質管理計画」<sup>1)</sup>に基づき、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検査機関、水道事業者及び水道法第 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。

令和 5 年度に塩化物イオン及び金属類（亜鉛及びその化合物，マンガン及びその化合物）を対象項目として実施した概要を報告する。

### 方法

#### 1 実施項目

塩化物イオン及び金属類（亜鉛及びその化合物，マンガン及びその化合物）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) 塩化物イオン

設定濃度は 80 mg/L とした。

##### (2) 金属類

設定濃度は、亜鉛及びその化合物を 0.2 mg/L，マンガン及びその化合物を 0.01 mg/L とした。

##### (3) 配付方法

郵送又は直接配付とし、郵送による場合は令和 5 年 8 月 30 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

##### (1) 塩化物イオン

埼玉県内の保健所等公的検査機関 3 機関，水道事業者 8 機関，登録検査機関 27 機関の合計 38 機関が参加した。

##### (2) 金属類

埼玉県内の保健所等公的検査機関 2 機関，水道事業者 4 機関，登録検査機関 26 機関の合計 32 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）<sup>2)</sup>によるものとし、配付試料について、告示法に示された試験操作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 報告書等

令和 5 年 9 月 22 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併せて提出を求めた。

#### 6 評価方法

評価は測定結果のみに基づいて行った。なお、告示法に基づく検査の実施状況は、参考情報として確認した。

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 回測定の機関内変動係数が 10% 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を検定棄却機関、その他の機関を検定採択機関とし、検定採択機関の機関内平均値を用いて中央値や  $z$  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。

評価は、以下の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 回測定の機関内変動係数が 10% を超過した機関。

② 検定棄却機関において、中央値からの誤差率（以下、誤差率）が  $\pm 10\%$  を超過した機関。

③ 検定採択機関において、 $z$  スコアの絶対値（以下、 $|z|$ ）が 3 以上かつ誤差率が  $\pm 10\%$  を超過した機関。

評価方法のフロー図を図 1 に示す。

改善報告対象機関に対しては、原因及び改善策の報告と

改善策に基づく検証を求め、必要に応じて埼玉県水道水質管理計画精度管理部会（以下、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 1 に、機関内平均値のヒストグラムを図 2 に、 $z$  スコアのヒストグラムを図 3 に示す。

#### (1) 塩化物イオン

検査方法は、全機関が告示法別表第 13 「イオンクロマトグラフ（陰イオン）による一斉分析法」を採用していた。

無効機関はなく、5 回測定の実験内変動係数の最大値は 2.48%であったため、「評価①」に該当する機関もなかった。

機関内平均値に対する Grubbs 検定により棄却された機関はなかった。

検定採択機関 38 機関の機関内平均値の中央値は 79.9 mg/L、 $|z|=3$  に該当する濃度は 77.07 mg/L 及び 82.69 mg/L であった。また、中央値 $\pm 10\%$ に該当する濃度は 71.89 mg/L 及び 87.87 mg/L であった。 $|z|\geq 3$  は 1 機関が該当したが、誤差率が $-4.06\%$ で $10\%$ を超過していなかったため「評価③」に該当する機関もなく、全 38 機関を「検査精度が良好」と判断した。

#### (2) 金属類

検査方法は、1 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」、31 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。

##### 【亜鉛及びその化合物】

無効機関はなく、5 回測定の実験内変動係数の最大値は 8.24%で「評価①」に該当する機関もなかった。

機関内平均値に対する Grubbs 検定により 1 機関が棄却された。

検定採択機関 31 機関の機関内平均値の中央値は 0.199 mg/L、 $|z|=3$  に該当する濃度は 0.1819 mg/L 及び 0.2165 mg/L であった。また、中央値 $\pm 10\%$ に該当する濃度は 0.1793 mg/L 及び 0.2191 mg/L であった。検定棄却機関である 1 機関が「評価②」に該当し、また検定採択機関のうち 3 機関が「評価③」に該当したため、これら 4 機関を「検査精度が良好でない」、28 機関を「検査精度が良好」と判断した。

##### 【マンガン及びその化合物】

無効機関はなく、5 回測定の実験内変動係数の最大値は 3.73%で「評価①」に該当する機関もなかった。

機関内平均値に対する Grubbs 検定一回目で 1 機関が、二回目で更に 1 機関が棄却された（検定棄却機関 2 機関）。

検定採択機関 30 機関の機関内平均値の中央値は 0.00998 mg/L、 $|z|=3$  に該当する濃度は 0.009279 mg/L 及び 0.010681 mg/L であった。また、中央値 $\pm 10\%$ に該当する濃度は 0.008982 mg/L 及び 0.010978 mg/L であった。

検定採択機関において「評価③」に該当する機関はなかったが、検定棄却機関である 2 機関が「評価②」に該当したため、これらを「検査精度が良好でない」、その他 30 機関を「検査精度が良好」と判断した。なお、当該 2 機関は、亜鉛及びその化合物においても「検査精度が良好でない」と判断されていた。

### 2 精度不良の原因及び改善策

改善報告対象機関から、精度不良の原因及びそれに対する改善策について、以下に示す報告があった。

#### (1) 金属類（亜鉛及びその化合物）

(原因 1) 試料を希釈する際、精製水で希釈し、適切な量の硝酸の添加を行わなかった。

(改善策 1) 試料の希釈方法を SOP に硝酸を添加する旨の記載がなかったため、妥当性評価を行った後 SOP を改訂する。

(原因 2) 検量線の濃度設定値が基準値に対し低濃度付近であったため、試料を 50 倍希釈した際に誤差が生じた。

(改善策 2) 検量線の濃度設定を適切な範囲に変更した。また、試料を希釈する際に誤差が生じにくいよう、試料の分取量を 1 mL から 5 mL 以上にした。

#### (2) 金属類（亜鉛及びその化合物、マンガン及びその化合物）

(原因 3) 検査の記録、確認及び報告方法の不備により、報告書の濃度欄に誤って希釈試料の測定値を転記した。

(改善策 3) 記録簿及び結果表に添付する資料を改善した。また、報告内容の確認を管理者のみでなく第三者も行うこととした。

(原因 4) 試料の採取に使用しているピペットが精度不良であったため、適切な試料の採取ができていなかった。

(改善策 4) ピペットの精度点検を 1 回/年から 2 回/年に変更した。また、濃度が既知の試料を用いてピペットも含めた検査全体の精度確認を定期的に行うこととした。

### 3 改善策の評価

改善報告対象機関から報告があった原因及び改善策と、改善策実施後の妥当性評価結果や精度管理試料残液の分析結果等を精査したところ、4 機関全てについて、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について

令和 4 年度及び令和 5 年度の「厚生労働省水道水質検査精度管理のための統一試料調査結果」<sup>3), 4)</sup>によると、厚生労働省が告示法の逸脱に該当すると判断する内容は、塩化物イオンは①検量線の濃度範囲の上限を超過しているこ

と、②空試験を実施していないことの 2 点、金属類は①検量線の濃度範囲の上限を超過していること、②空試験を実施していないこと、③内部標準物質が異なっていること、④加熱処理の操作を実施していないこと、⑤測定波長・質量数が異なっていることの 5 点である。

各機関から提出された報告書の記載内容より、これら項目について告示法からの逸脱がないことを確認した。

(1) 塩化物イオン

① 検量線の濃度範囲の上限を超過している機関

全ての機関が告示法で示す上限濃度 (200 mg/L) 以下で作成しており、該当する機関はなかった。

② 空試験を実施していない機関

全ての機関が空試験を実施しており、該当する機関はなかった。

(2) 金属類

【亜鉛及びその化合物】

① 検量線の濃度範囲の上限を超過している機関

全ての機関が告示法で示す上限濃度 (2 mg/L) 以下で作成しており、該当する機関はなかった。

② 空試験を実施していない機関

全ての機関が空試験を実施しており、該当する機関はなかった。

③ 内部標準物質が異なっている機関

全ての機関が告示法で示す内部標準物質を使用しており、該当する機関はなかった。

④ 加熱処理の操作を実施していない機関

全ての機関が告示法で示す加熱処理を実施しており、該当する機関はなかった。

⑤ 測定波長・質量数が異なっている機関

全ての機関が告示法で示す測定波長・質量数で実施しており、該当する機関はなかった。

【マンガン及びその化合物】

① 検量線の濃度範囲の上限を超過している機関

全ての機関が告示法で示す上限濃度 (0.1 mg/L) 以下で作成しており、該当する機関はなかった。

② 空試験を実施していない機関

全ての機関が空試験を実施しており、該当する機関はなかった。

③ 内部標準物質が異なっている機関

全ての機関が告示法で示す内部標準物質を使用しており、該当する機関はなかった。

④ 加熱処理の操作を実施していない機関

全ての機関が告示法で示す加熱処理を実施しており、該当する機関はなかった。

⑤ 測定波長・質量数が異なっている機関

全ての機関が告示法で示す測定波長・質量数で実施しており、該当する機関はなかった。

まとめ

塩化物イオンは、参加 38 機関のうち、機関内変動係数が 10% を超えた機関及び Grubbs 検定で棄却された機関はなかった。検定採択機関 38 機関において、 $|z|$  が 3 以上の機関が 1 機関あったが、誤差率が  $\pm 10\%$  未満であったため、「検査精度が良好でない」と判断した機関はなかった。

金属類のうち亜鉛及びその化合物については、参加 32 機関のうち、機関内変動係数が 10% を超えた機関はなかった。Grubbs 検定で棄却されかつ誤差率が  $\pm 10\%$  を超過した機関は 1 機関であった。検定採択機関 31 機関において、 $|z|$  が 3 以上かつ誤差率が  $\pm 10\%$  を超過した機関は 3 機関であった。このため、4 機関を「検査精度が良好でない」と判断し、改善報告書を求めた。

金属類のうちマンガン及びその化合物については、参加 32 機関のうち、機関内変動係数が 10% を超えた機関はなかった。Grubbs 検定で棄却されかつ誤差率が  $\pm 10\%$  を超過した機関は 2 機関であった。検定採択機関 30 機関のうち、 $|z|$  が 3 以上の機関はなかった。このため、2 機関を「検査精度が良好でない」と判断し、改善報告書を求めた。なお、当該 2 機関は、亜鉛及びその化合物においても「検査精度が良好でない」と判断されていた。

改善報告対象となった機関に対しては、改善措置の実施と報告を求め、報告内容を精査した結果、全ての機関で適切な措置が行われたと判断した。このことから、本精度管理調査の目的である分析精度の向上が達成されたといえる。

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。

参考資料

- 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：令和 5 年 3 月 24 日厚生労働省告示第 85 号])
- 3) 環境省：令和 4 年度厚生労働省水道水質検査精度管理のための統一試料料調査結果  
<https://www.env.go.jp/content/000210972.pdf> (令和 6 年 8 月 16 日確認)
- 4) 環境省：令和 5 年度厚生労働省水道水質検査精度管理のための統一試料料調査結果  
<https://www.env.go.jp/content/000210973.pdf> (令和 6 年 8 月 16 日確認)

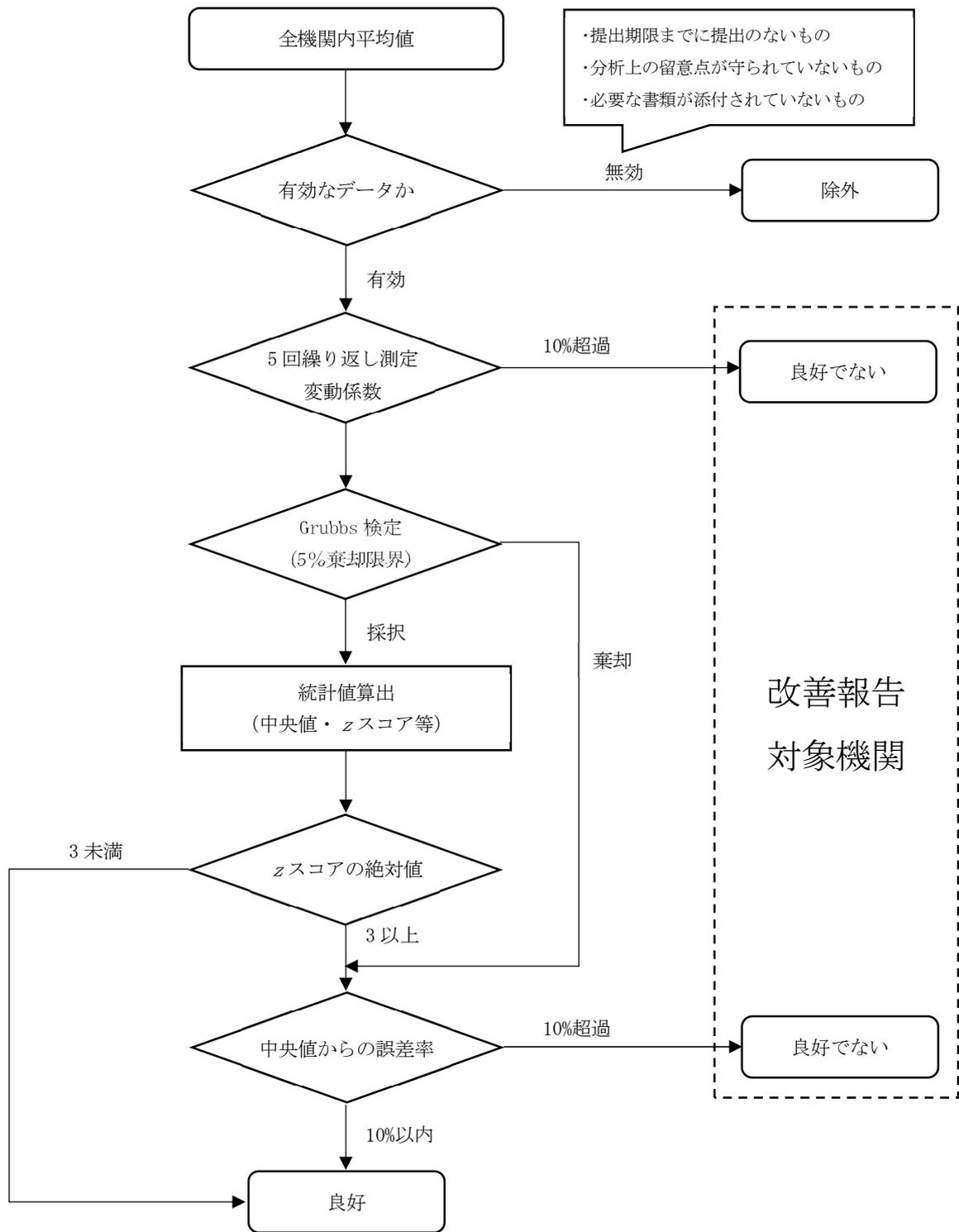


図1 評価方法のフロー図

表 1 解析結果の概要

項目	塩化物イオン	亜鉛及びその化合物	マンガン及びその化合物	
水道水質基準値(mg/L)	200	1	0.05	
設定値(mg/L)	80	0.2	0.01	
参加機関数	38	32	32	
無効機関数	0	0	0	
機関内変動係数最大値(%)	2.48	8.24	3.73	
機関内変動係数>10%機関数	0	0	0	
Grubbs検定棄却機関数	0	1	2	
機関間基本統計量	最大値(mg/L)	82.3	0.226	0.01039
	最小値(mg/L)* <sup>1</sup>	76.6	0.177 (0.040) <sup>*2</sup>	0.00942 (0.00198) <sup>*2</sup>
	平均値(mg/L)* <sup>1</sup>	79.6	0.201 (0.196) <sup>*2</sup>	0.00996 (0.00967) <sup>*2</sup>
	標準偏差(mg/L)* <sup>1</sup>	1.11	0.009 (15.18) <sup>*2</sup>	0.00023 (14.93) <sup>*2</sup>
	変動係数(%) <sup>*1</sup>	1.39	4.34 (15.18) <sup>*2</sup>	2.31 (14.93) <sup>*2</sup>
	中央値(mg/L)* <sup>1</sup>	79.9	0.199	0.00998
	z <3範囲(mg/L)	77.07<x<82.69	0.1819<x<0.2165	0.009279<x<0.010681
	z ≥3機関数	1	3	0
誤差率 <sup>*3</sup> ≤±10%範囲(mg/L)	71.89≤x≤87.87	0.1793≤x≤0.2191	0.008982≤x≤0.010978	
誤差率 <sup>*3</sup> ±10%超過機関数	0	4	2	
「検査精度が良好でない」施設数	0	4	2	

\*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 ( )内は Grubbs 検定による棄却前の数値

\*3 機関内平均値と中央値の差を中央値で除した数値

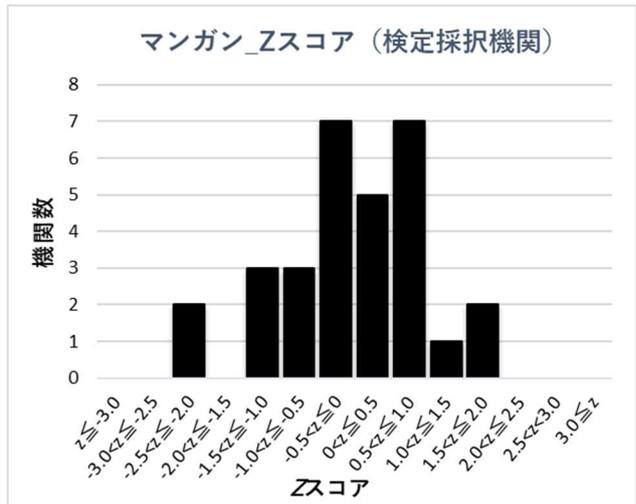
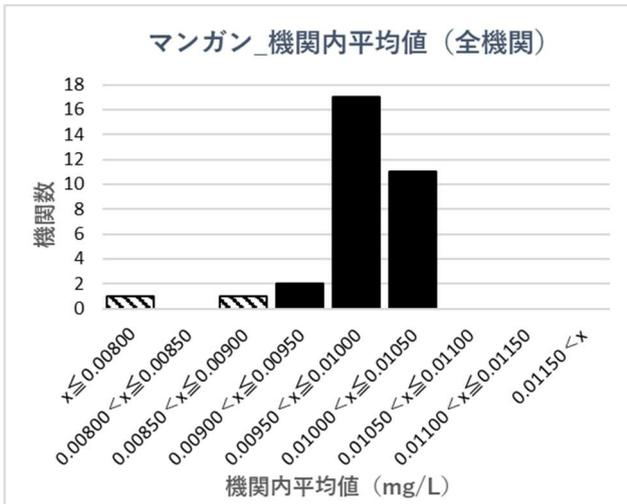
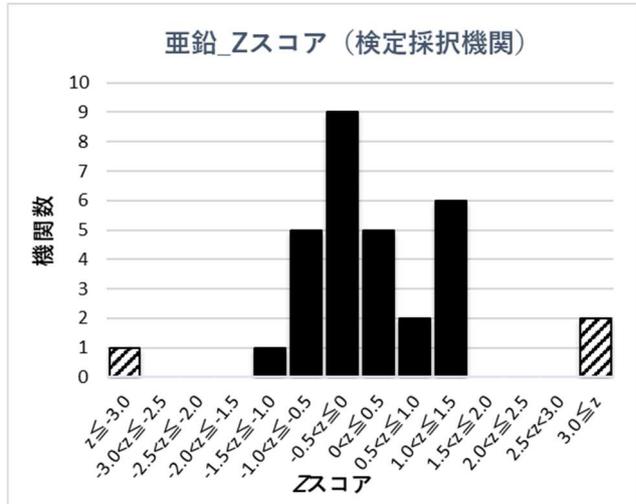
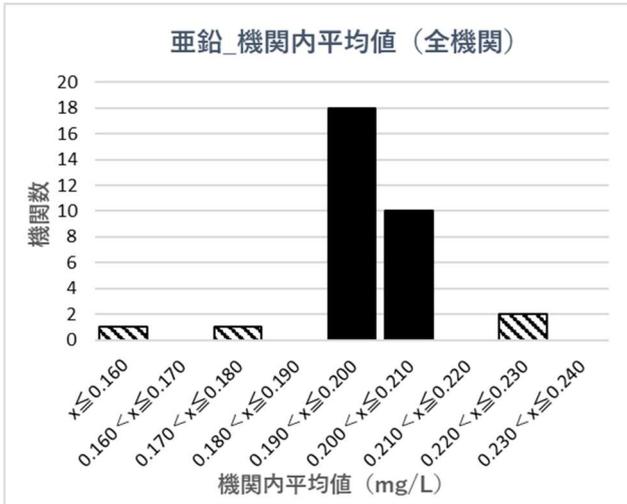
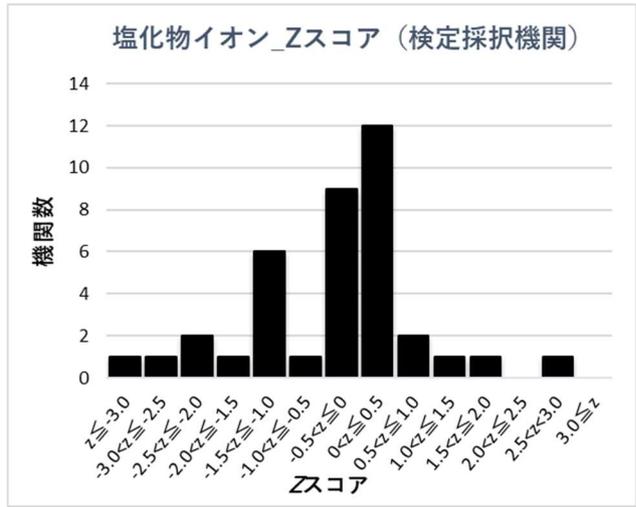
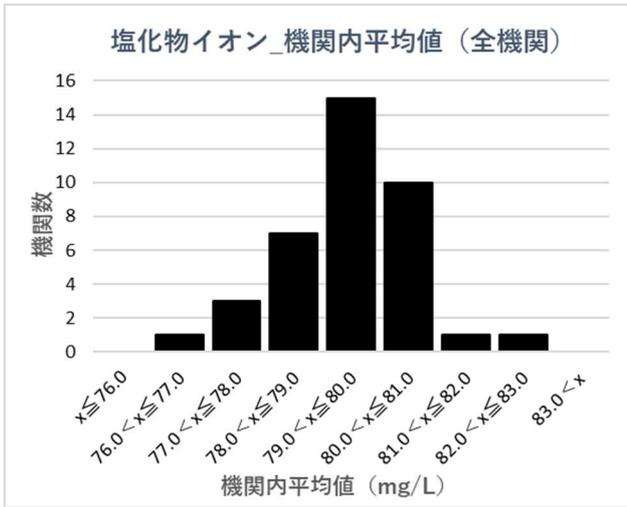


図2 機関内平均値のヒストグラム  
※網掛けは誤差率超過機関

図3 zスコアのヒストグラム (検定採択機関)  
※網掛けは|z|が3以上かつ誤差率超過機関