

水道水質検査の外部精度管理調査結果について

鷹野茂夫 小林 浩 時田 寛幸³

堀内雅人¹ 笹本 順²
深澤喜延

Result of External Quality Control of Water Analysis on the Laboratories
in Yamanashi Prefecture (1995~1998)

Sigeo TAKANO, Hiroshi KOBAYASHI, Masato HORIUCHI, Jun SASAMOTO,
Hiroyuki TOKITA and Yoshinobu FUKASAWA

平成4年12月に水道水質に関する基準が改正¹⁾され、平成5年12月から施行された。本県はこの改正に的確に対応し、将来にわたって信頼できる安全でおいしい水道水を供給するため、各水道事業体の水質管理体制の整備を図ることを目的として、山梨県水道水質管理計画²⁾を策定した。この中に、各種の微量化学物質の検査に対応するため、当所が中心となり精度管理用標準サンプルによるクロスチェックを定期的に行うなど、精度管理の実施に関する計画も含まれた。

精度管理調査は県生活衛生課（現：衛生薬務課）が主催し、当所が標準サンプルの調製、結果報告書の作成及び結果報告を行った。調査の具体的な目的は、飲料水の測定分析に従事する諸機関が均一に調製された試料を分析し、分析実施上の具体的な問題点の調査を行い、分析手法、分析技術の改善を図ることにより、分析データの信頼性を確保することであった。また、本調査は施設間格差をなくすことが目的であり、個人参加ではなく、あくまで施設参加であるという基本的な考え方に基づいた。当所ではこの計画に基づき、平成6年度から9年度までの4年間、理化学試験の外部精度管理を実施してきたので、その結果について報告する。

調査方法

1 調査対象機関

精度管理の対象機関は、県機関では8保健所と衛生検査センター（現：衛生監視指導センター）、甲府市水道局、厚生省の指定検査機関である（社）山梨県薬剤師会、（社）山梨県食品衛生協会の計12機関である。実施項目については、通常検査項目が保健所とそれ以外の機関で異なるため、実状に即した項目を選択した。保健所は一般飲用井戸等の12項目（定期検査10項目に硬度、

* 1：現 身延保健所 * 2：現 韋崎保健所

* 3：生活衛生課

鉄を追加）の中から、他の4機関は基準項目検査を行っているので全項目を対象にした。

2 調査対象項目及び実施期間

調査項目は表1のとおりで、4年間で計21項目について実施した。保健所の理化学検査8項目については、全ての項目が実施済みとなった。実施期間は毎年2月始めから2月末までの約20日間とした。

表1 調査対象項目

1995年	1996年	1997年	1998年
* 鉄	* 塩素イオン	* pH 値	* 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素
* 硬度	* 色度	* 有機物等	* 鉄
・シマジン	* 濁度	・クロロホルム	・1,1,1-トリクロロエタン
・ヒ素	・マンガン	・チウラム	・トリクロロエチレン
		・ブロモジクロロメタン	・テトラクロロエチレン
		・ジブロモクロロメタン	
		・ブロモホルム	
		・総トリハロメタン	

(*印は保健所の実施項目)

3 共通試料

共通試料として市販の標準品を配布したのはpH値、色度、濁度、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、トリハロメタン（4種混合）、有機塩素化合物（3種混合）で、pH値以外は測定時に精製水でそれぞれ250倍、50倍、50倍、20万倍、10万倍に希釀するよう指示した。有機物等は当所の水道水を採取して試料とした。他の項目は当所において市販標準品を希釀調製したが、総硬度、塩素イオン、鉄、マンガン、ヒ素については、併行試験に必要な供試量を同一ロットで保証する関係から10倍濃度

溶液とし、測定時に精製水で希釈するよう指示した。シマジン、チウラムは原体をそれぞれアセトン、アセトニトリルに溶解したものを 20ml の褐色アンプルに調製し、精製水で 5,000 倍希釈するよう指示した。

4. 測定方法と報告様式

測定は上水試験方法³⁾に準じた方法により、各項目について 4 回の併行測定とした。結果の報告は、当所で作成した詳細な報告様式に分析方法及び分析機器の測定条件、測定値、分析操作手順等について、分析責任者が記入した。

5. 測定結果の処理

各試験機関から提出された測定結果の統計処理にあたっては、結果の有効数字が 1 衔の項目もあったため、報告された記載内容及び機器の印刷出力等を参照し、可能な限り 2 ~ 3 衔を確保して行った。4 回の併行試験の測定値から機関別の平均値を算出し、これらの平均値について異常値の検定を Grubbs の方法⁴⁾により行った。また、項目ごとの全測定値についても同様の方法で検定を行った。

結果

1. 結果の概要

異常値棄却後の機関内平均値をもとに算出した統計量を表 2 に示した。また、全参加機関の機関内回収率の分布を表 3 に、機関内変動係数の分布を表 4 に示した。図 1 には全参加機関の機関内平均値が、全測定値の $\pm 2\sigma$ (2 標準偏差) の幅に収まるかどうかを評価する R - 管理図を示した。なお、全測定値の標準偏差には異常値棄却後の値を使用した。この範囲を pH、色度、硬度、鉄(1 回目) の 4 項目で、それぞれ 1 機関が外れた。

2. 評価方法

回収率は、機関ごとの 4 回の併行測定における平均値を濃度設定値で除した値である。これにより測定値と設定値とのズレ、ひらきが評価でき、変動係数により、併行測定値間のバラツキが評価できる。機関ごとの評価については上水試験方法⁵⁾に従い、測定結果が良好と判断される基準は変動係数が 10% 以下 (揮発性物質と農薬については 20% 以下)⁶⁾、回収率が 0.9 ~ 1.1 (非常に低い濃度の場合や揮発性の物質については 0.8 ~ 1.2) の範囲内とした。異常値棄却後の集計結果について実施項目別に評価すると次のとおりであった。

1) pH 値

測定方法はガラス電極法が 3 機関で他はすべて比色法によっていた。比色法は少数部 1 衔までしか測定できな

いが、集計は一律に設定値 7.41 を基準にして行った。機関別の変動係数は最大で 0.79%，回収率は 0.985 ~ 1.012 と良好であった。回収率の機関間変動係数は 0.61% で実施項目中で最も小さかった。異常値の検定で棄却されたデータはなかった。

2) 色 度

測定方法は比色法によっていた 2 機関以外は透過光測定法によっていた。報告書の数値はすべて整数部 1 衔であったが、吸光度の報告があった 5 機関については計算により少数部 1 衔までの数値を用いた。機関別の変動係数は最大で 6.08%，回収率は 0.950 ~ 1.000 と良好であった。異常値の検定では 1 機関が 5% の危険率で棄却された。

3) 濁 度

測定方法は 1 機関が透視比濁法、1 機関が散乱光測定法、残りの機関は透過光測定法によっていた。吸光度の報告があった 4 機関については少数部 2 衔までの数値を用いた。機関別の変動係数は最大で 4.30% と良好であったが、回収率は 0.940 ~ 1.200 で 4 機関 (36.4%) が 1.1 を超えていた。しかし回収率は最大で 1.2 の範囲内に収まっていることから、概ね良好と考えられた。また、機関別回収率の平均値は 1.075 と実施項目中で最も高い値であった。なお、異常値の検定で棄却されたデータはなかった。

4) 有機物等 (過マンガン酸カリウム消費量)

本項目だけは当所の水道水を試料としたため、全機関の平均値を設定値とみなして計算を行った。各機関の変動係数は 1 機関が 20% を超えていたが、残りの機関はいずれも 10% 以下であった。回収率については 0.636 ~ 1.273 と変動が大きかった。今回は試料濃度が水質基準値の約 10 分の 1 と低かったため 0.8 ~ 1.2 を良好の基準として評価を行うと、3 機関 (25.0%) が評価基準を超えていた。結果として 1 機関は変動係数が、3 機関は回収率が評価基準を外れていたため、試験操作上の改善が望まれた。実施項目中では回収率の機関間変動係数が 19.53% と最も大きかった。なお、異常値の検定で棄却されたデータはなかった。

5) 総硬 度

測定方法は全機関が滴定法によっていた。3 機関は滴定値を少数部 1 衔までしか読み取っていなかったため結果の有効数字は 2 衔となっていた。機関別の変動係数は最大で 3.65%，回収率は 1.000 ~ 1.073 と良好であった。異常値の検定では 1 機関が 1% の危険率で棄却された。

6) 塩素イオン

測定方法は 4 機関がイオンクロマトグラフ法で他機関は滴定法によっていた。機関別の変動係数は全て 10% 以下であったが、1 機関が 9.34% とやや高かった以外は、いずれも 3.70% 以内に収まっており良好であった。回収

率は3機関(27.3%)が評価基準を超えていたが、これらの機関は、いずれも滴定法によっていた。試験方法別の分散を用いて精度の違いをF検定した結果、1%の危険率で方法間に違いが見られた。また、イオンクロマトグラフ法によった4機関の変動係数と回収率の平均値はそれぞれ1.08%, 0.993であり、滴定法の12.68%, 1.035に比べ良好であった。なお、異常値の検定で棄却されたデータはなかった。

7) 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素

測定方法は7機関がカドミウム・銅カラム還元法、4機関がイオンクロマトグラフ法であった。1機関は硝酸性窒素がブルシン・スルファニル酸による吸光光度法、亜硝酸性窒素がスルファニルアミド・ナフチルエチレンジアミンによる吸光光度法及びGRによる吸光光度法の2法によっていた。機関別の変動係数は最大4.81%，回収率は0.975～1.040の範囲内でともに評価基準内であり良好であった。回収率の機関間変動係数は1.85%と良好であった。なお異常値の検定で棄却されたデータはなかった。

8) 鉄

本項目は保健所の理化学項目が一巡したことから1995年、1998年と2回行っており、表2にはそれぞれの集計結果を掲載した。測定方法は2回とも変わらず、2機関がフレームレス原子吸光光度法、1機関がフローインジェクション法、1機関がフレーム原子吸光光度法、他は吸光光度法によっていた。1回目の結果では、変動係数は1機関が19.28%と評価基準を超えていたが、機器が老朽化しており不安定であるとのコメントがあった。他機関はいずれも最大で4.61%に収まっており良好であった。また、回収率は0.905～1.100と良好であった。異常値の検定では1機関が5%の危険率で棄却された。2回目の結果では機関別の変動係数は最大で7.72%，回収率は0.920～1.053と良好であった。また、異常値の検定で棄却されたデータはなかった。2回目と1回目とを比較すると、2回目では棄却データがなくなり、回収率平均値は1.018から0.993へ、回収率の機関間変動係数は5.64%から3.72%となっていた。

以下に述べる項目は保健所で検査を行っていないことから、保健所を除いた4機関が対象となっている。

9) トリハロメタン

測定方法は2機関がPT-GC/MS法、1機関が溶媒抽出-GC法、1機関がHS-GC法であった。機関別の変動係数は5項目全てにおいて最大でも5.47%であり良好であった。回収率はトリハロメタンが揮発性物質であることから良好とされる基準を0.8～1.2として評価すると、基準を超えていたのはクロロホルムで1機関の0.790のみであり、他はすべて良好であった。回収率の機関間変

動係数はクロロホルムが12.25%で最も大きく、プロモジクロロメタンが0%と最も小さかった。なお、測定対象の4物質及びそれらの合計値である総トリハロメタンの5項目について異常値の検定を行ったところ、プロモジクロロメタンについてのみ1機関が1%の危険率で棄却された。

10) 1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン

測定方法は2機関がPT-GC/MS法、2機関が溶媒抽出-GC法であった。機関別の変動係数は3項目全てにおいて最大でも3.95%であり良好であった。回収率はこれら3物質がトリハロメタンと同様に揮発性物質であることから良好とされる基準を0.8～1.2として評価すると、全機関が0.840～1.170の範囲内にあり、良好であった。回収率の機関間変動係数は3物質がそれぞれ12.54%，10.76%，11.04%と、トリハロメタンと比較してやや大きかった。なお、異常値の検定で棄却されたデータはなかった。

11) チウラム

測定方法は全機関が固相抽出-HPLC法によっていた。機関別の変動係数は最大で5.76%，回収率は0.973～1.038の範囲内で、ともに評価基準内であり良好であった。回収率の機関間変動係数は3.09%と良好であった。なお、異常値の検定で棄却されたデータはなかった。

12) シマジン

測定方法は全機関が固相抽出-GC/MS法によっていた。機関別の変動係数は最大で14.28%，回収率は0.900～1.020と評価基準内であり、良好であった。回収率の機関間変動係数は5.73%と良好であった。なお、異常値の検定で棄却されたデータはなかった。

13) マンガン

測定方法は2機関がフレームレス原子吸光光度法、1機関がICP法、1機関がフレーム原子吸光光度法であった。機関別の変動係数は最大で3.32%，回収率は0.935～1.038の範囲内で、ともに評価基準内であり良好であった。回収率の機関間変動係数は4.32%と良好であった。なお、異常値の検定で棄却されたデータはなかった。

14) ヒ素

測定方法は2機関がフレームレス原子吸光光度法、1機関がICP法、1機関がDDTC銀法による吸光光度法であった。機関別の変動係数は最大で4.26%，回収率は0.986～1.043の範囲内で、ともに評価基準内であり良好であった。回収率の機関間変動係数は2.70%と良好であった。なお、異常値の検定で棄却されたデータはなかった。

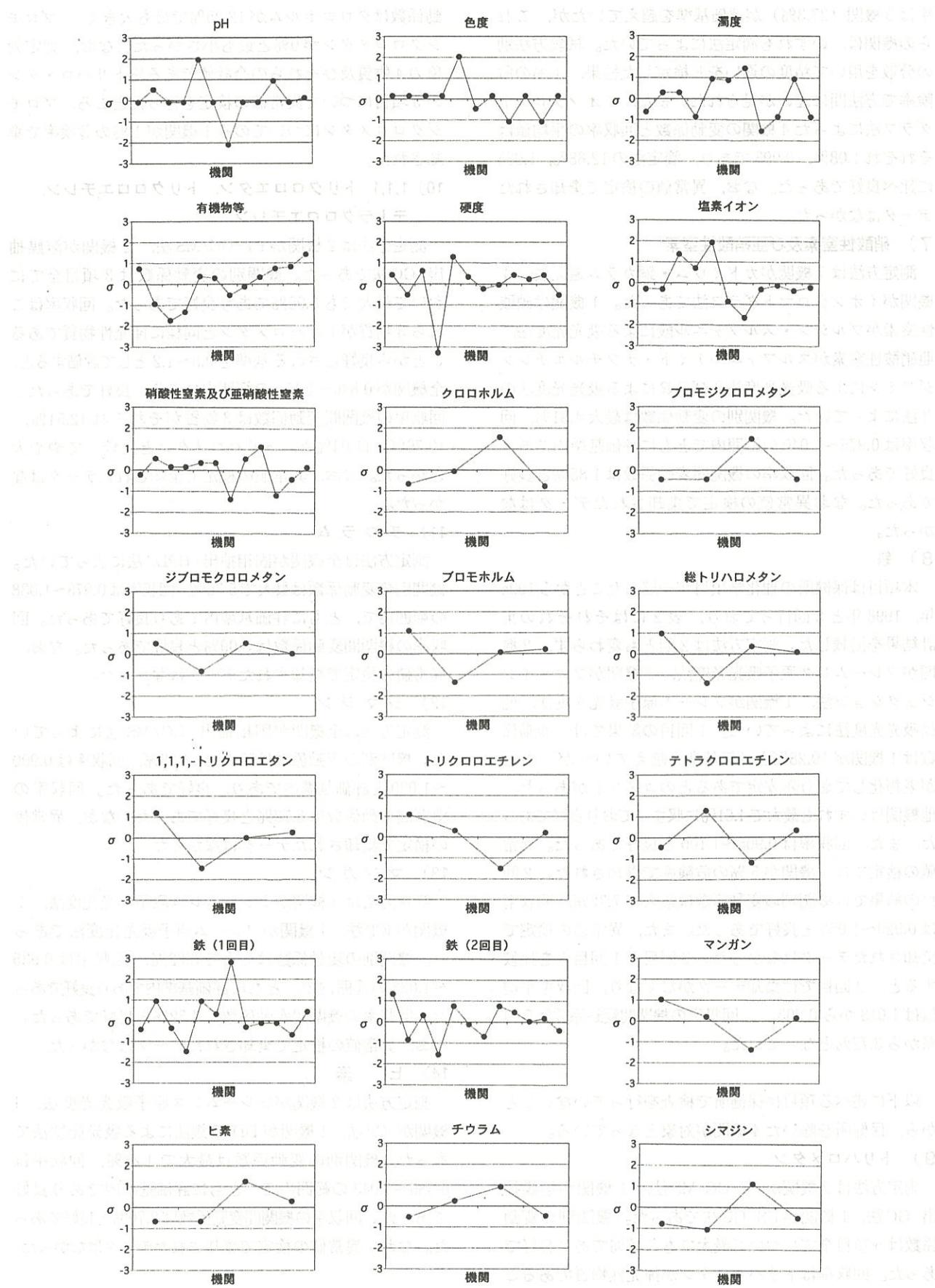


図1 項目別R管理図(毎回10点表示試験結果を示す)

表2 機関内平均値の集計結果

項目	データ数	設定値	平均値	標準偏差	最大値	最小値	範囲	機関間変動係数	回収率平均値
pH 値	12	7.41	7.408	0.0456	7.5	7.3	0.2	0.61	1.000
色 度	10	4 度	3.95	0.0850	4.0	3.8	0.2	2.15	0.988
濁 度	11	2 度	2.15	0.171	2.40	1.88	0.52	7.97	1.075
有機物等	12	1.1 mg/l	1.09	0.212	1.4	0.7	0.7	19.53	0.989
硬 度	11	26 mg/l	26.8	0.558	27.9	26.0	1.9	2.08	1.030
塩素イオン	11	7.1 mg/l	7.24	0.739	8.67	6.03	2.64	10.21	1.020
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	12	2 mg/l	2.02	0.0374	2.08	1.95	0.13	1.85	1.011
クロロホルム	4	10 µg/l	8.68	1.06	10.2	7.9	2.3	12.25	0.868
プロモジクロロメタン	3	5 µg/l	4.30	0	4.3	4.3	0	0	0.860
ジプロモクロロメタン	4	20 µg/l	18.3	0.377	18.6	17.8	0.8	2.06	0.916
プロモホルム	4	100 µg/l	101.9	7.53	110.0	91.8	18.2	7.39	1.019
総トリハロメタン	4	135 µg/l	133.4	7.80	140.9	122.5	18.4	5.85	0.988
1,1,1-トリクロロエタン	4	20 µg/l	20.2	2.53	22.9	16.8	6.1	12.54	1.009
トリクロロエチレン	4	10 µg/l	10.6	1.14	11.7	9.0	2.7	10.76	1.060
テトラクロロエチレン	4	4 µg/l	3.96	0.437	4.49	3.47	1.02	11.04	0.990
チウラム	4	4 µg/l	3.99	0.123	4.15	3.89	0.26	3.08	0.999
シマジン	4	2 µg/l	1.88	0.108	2.04	1.80	0.24	5.73	0.941
鉄（1回目）	11	0.2 mg/l	0.204	0.0115	0.220	0.181	0.039	5.64	1.018
鉄（2回目）	12	0.15 mg/l	0.149	0.00553	0.158	0.138	0.020	3.72	0.993
マンガン	4	40 µg/l	39.8	1.71	41.5	37.4	4.1	4.30	0.994
ヒ素	4	7 µg/l	7.05	0.191	7.3	6.9	0.4	2.72	1.007

注) 異常値を棄却した場合の結果

0.916, プロモホルム 1.019 と, 沸点が高くなるに従い回収率平均値は高くなっていた。

考 察

1 機関内平均値の集計結果（表2）

機関内平均値の機関間変動係数を評価基準値の10%を参考にして見た場合、超えていたのは6項目（28.6%）で、変動係数が大きい順に有機物等 19.53%, 1,1,1-トリクロロエタン 12.54%, クロロホルム 12.25%, テトラクロロエチレン 11.04%, トリクロロエチレン 10.76%, 塩素イオン 10.21%であった。これらの項目は機関間の測定値のバラツキが比較的大きいと考えられた。有機物等と塩素イオンは検査方法が滴定法によっていたこと（それぞれ100%, 63.6%），他の項目はいずれも揮発性物質であったためと考えられた。しかし、トリハロメタン4物質について見た場合、最も沸点の低いクロロホルムを除けばプロモジクロロメタン、ジプロモクロロメタン、プロモホルムについては10%以内であり、必ずしも揮発性物質のバラツキが大きいとは言えない結果であった。

機関内回収率の平均値を評価基準値（0.9~1.1, 表中、揮発性物質であるクロロホルムからテトラクロロエチレンまでの8項目は0.8~1.2）を参考にして見た場合、はずれた項目はなかった。クロロホルム、プロモジクロロメタン2項目の回収率平均値がそれぞれ0.868, 0.860と同程度でやや低めであったが、ジプロモクロロメタン

2 機関内回収率の分布（表3）

機関内回収率の項目別分布では、全機関が評価基準値内であった項目数は15（71.4%）であった。評価基準値をはずれた機関があった項目は濁度、有機物等、硬度、塩素イオン、クロロホルム、鉄（1回目）の6項目（28.6%）であった。はずれた項目のうち評価基準値内の機関構成比が最も低かったのは有機物等 33.3%であり、次いで濁度 63.6%であった。これらの結果を全実施項目における延べ機関数で見た場合、機関数153のうち、評価基準値内であった機関数は135（88.2%）であった。評価基準値をはずれた機関数は18（11.8%）で、回収率が低い側で7機関（4.6%）、高い側で11機関（7.2%）あり、やや高めに偏った傾向が見られた。また、評価基準値が0.9~1.1の項目で回収率が0.8未満あるいは1.2超と大きくはずれた機関数は5（3.3%）と少なかった。

3 機関内変動係数の分布（表4）

機関内変動係数の項目別分布では、全機関が評価基準値（10%，表中、揮発性物質であるクロロホルムからテトラクロロエチレンまで及び農薬のチウラム、シマジンの10項目は20%）内であった項目数は19（90.5%）で

表3 機関内回収率の分布

項目	回収率		<0.8	0.8~0.899	0.9~1.1	1.101~1.2	1.2<
	参加機関数	機関数 (%)	機関数 (%)	機関数 (%)	機関数 (%)	機関数 (%)	機関数 (%)
pH 値	12	0.8	0.899	12 (100.0)			
色 度	11	0.8	0.899	11 (100.0)			
濁 度	11	0.8	0.899	7 (63.6)	4 (36.4)		
有機物等	12	2 (16.7)	2 (16.7)	4 (33.3)	3 (25.0)	1 (8.3)	
硬 度	12	0.8	0.899	11 (91.7)			
塩素イオン	11	0.8	0.899	8 (72.7)	1 (9.1)	1 (9.1)	
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	12	0.8	0.899	12 (100.0)			
クロロホルム	4	1 (25.0)	2 (50.0)	1 (25.0)			
ブロモジクロロメタン	4	0.8	0.899	3 (75.0)	1 (25.0)		
ジブロモクロロメタン	4	0.8	0.899	1 (25.0)	3 (75.0)		
ブロモホルム	4	0.8	0.899	4 (100.0)			
総トリハロメタン	4	0.8	0.899	4 (100.0)			
1,1,1-トリクロロエタン	4	0.8	0.899	1 (25.0)	2 (50.0)	1 (25.0)	
トリクロロエチレン	4	0.8	0.899	3 (75.0)	1 (25.0)		
テトラクロロエチレン	4	0.8	0.899	1 (25.0)	2 (50.0)	1 (25.0)	
チウラム	4	0.8	0.899	4 (100.0)			
シマジン	4	0.8	0.899	4 (100.0)			
鉄 (1回目)	12	0.8	0.899	11 (91.7)			1 (8.3)
鉄 (2回目)	12	0.8	0.899	12 (100.0)			
マンガン	4	0.8	0.899	4 (100.0)			
ヒ 素	4	0.8	0.899	4 (100.0)			
合 計	153	3 (2.0)	12 (7.8)	124 (81.0)	11 (7.2)	3 (2.0)	

表4 機関内変動係数の分布

項目	変動係数		0~5%	5.01~10%	10.01~20%	20%<
	参加機関数	機関数 (%)	機関数 (%)	機関数 (%)	機関数 (%)	機関数 (%)
pH 値	12	12 (100.0)				
色 度	11	9 (81.8)	2 (18.2)			
濁 度	11	11 (100.0)				
有機物等	12	4 (33.3)	7 (58.3)	1 (8.3)		
硬 度	12	12 (100.0)				
塩素イオン	11	10 (90.9)	1 (9.1)			
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	12	12 (100.0)				
クロロホルム	4	4 (100.0)				
ブロモジクロロメタン	4	4 (100.0)				
ジブロモクロロメタン	4	4 (100.0)				
ブロモホルム	4	3 (75.0)	1 (25.0)			
総トリハロメタン	4	4 (100.0)				
1,1,1-トリクロロエタン	4	4 (100.0)				
トリクロロエチレン	4	4 (100.0)				
テトラクロロエチレン	4	4 (100.0)				
チウラム	4	3 (75.0)	1 (25.0)			
シマジン	4	3 (75.0)	1 (25.0)			
鉄 (1回目)	12	11 (91.7)	1 (8.3)			
鉄 (2回目)	12	10 (83.3)	2 (16.7)			
マンガン	4	4 (100.0)				
ヒ 素	4	4 (100.0)				
合 計	153	136 (88.8)	14 (9.2)	2 (1.3)	1 (0.7)	

あった。評価基準値をはずれたのは有機物等、鉄（1回目）の2項目（9.5%）であった。はずれた項目の評価基準値内の機関構成比はいずれも91.7%であった。これらの結果を全実施項目における延べ機関数で見た場合、機関数153のうち、評価基準値内であった機関数は151（98.7%）であった。評価基準値をはずれた機関数は2（1.3%）で、1機関が10.01～20%，1機関が20%超となっていた。変動係数が5%以下であった機関数は136（88.8%）あり、変動係数に関しては概ね良好であると考えられた。

4 総合評価

今回までの調査結果から機関ごとの併行試験における変動係数は比較的小さく、繰り返し測定のバラツキについては概ね良好と考えられた。しかし、回収率については件数は少なかったものの比較的大きなズレが認められた項目があったことから、測定精度向上のための試薬管理及び分析操作等に留意が必要であると考えられた。

ま と め

一般飲用井戸等の定期検査項目を行っている 8 機関及び水道水の全項目検査を行っている 4 機関の計 12 機関について、精度管理調査を実施した。平成 6 年度から 9 年度までの 4 年間に実施した項目は 21 で、その内訳は基礎的性状、無機物質、有機物質、一般有機化学物質、農薬、重金属、消毒副生成物であった。結果については概ね良好と評価された。有機物等の項目では回収率の評価基準を大きく超えていた機関があり、試験操作上の改

善が望まれた。実施した項目は手分析、機器分析及び試験操作上の手技等を幅広く網羅しており、検査精度の現状を反映するものとなった。継続調査である本事業によって検査精度をさらに向上させていくことが、これから的主要な課題であると考えられた。

異端本山 謝辭

本精度管理は、生活衛生課水道整備担当が山梨県水道水質管理計画に基づき主催したものである。ご参加を頂いた甲府市水道局、(社)山梨県薬剤師会、(社)山梨県食品衛生協会、保健所、衛生検査センターの各分析担当者の皆様に深く感謝いたします。