

群馬県水道水質管理計画に基づく令和2年度精度管理事業

結果報告書

1. 目的

本事業は、水道事業者及び登録検査機関における水質検査の正確さや検査結果の信頼性を確保することを目的に、複数の検査機関が同一の共通試料を測定し、その結果を基に、機関差、分析値の品質管理、誤差要因などの解析を行うために「群馬県水道水質管理計画」に基づいて実施するものである。

2. 事業概要

(1) 実施期間

- | | |
|--------------|-----------------------|
| ・ 試料送付 | 令和2年11月16日 |
| ・ 参加機関による分析 | 令和2年11月16日～令和2年12月25日 |
| ・ 分析結果の解析等 | 令和3年1月 |
| ・ 調査結果報告(書面) | 令和3年2月 |

(2) 調査項目

水道法において基準値、公定法が定められている項目から過去の実施状況、結果などを考慮し数項目を選定し、調査を実施することとしている。今回は「塩素酸」の1項目とした。

塩素酸は平成21年度に精度管理を実施した際不合格が見られ、その後10年以上各機関の検査体制が確認されていない。また、令和2年3月25日厚生労働省告示95号(令和2年4月1日適用)により塩素酸の分析に使用可能な機器や保存試薬が追加されたため、再度検査精度について確認する必要がある。

(3) 配付試料

配付試料の調製、容器への分注は関東化学株式会社に依頼した。

塩素酸イオン標準液(ClO_3^- 1000mg/L、化学分析用(JCSS)、Cat.No.08169-96)を使用し、溶液中濃度が塩素酸 8mg/L となるように超純水に混合したものを配付試料とした。関東化学株式会社が実施した確認試験の結果から、配付試料中の対象項目の濃度は8.00mg/Lである。

配付試料は、令和2年11月16日に衛生環境研究所にて配付し、郵送を希望する機関に対しては同日着で郵送(4℃保存)した。

(4) 分析方法等

配付試料を100倍希釈した溶液を測定試料とし、測定試料について分析を行うこととし

た。したがって、測定試料中の対象項目の濃度（設定濃度）は塩素酸 0.08mg/L である。分析は、通常の業務において対象項目の分析を担当する者が通常の業務と同様の分析方法で 5 回の併行試験を実施することとした。

(5) 参加機関

本年度の参加機関は、水道事業者 4 機関、水道用水供給事業者 3 機関、水道法第 20 条に基づき登録検査機関 16 機関の計 23 機関であった。

(6) 評価方法

厚生労働省の水道水質精度管理調査（厚生労働省医薬・生活衛生局水道課 令和元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調査結果）において、無機物では中央値±10%の範囲を、有機物では中央値±20%の範囲を逸脱した場合に原因究明調査等を実施している。今年度は無機物の塩素酸が対象項目であるため、本調査では中央値からのずれが±10%以内であることを判断基準とした。z スコアは式 1 により算出し、 $|z| < 3$ の範囲以内であることを判断基準とした。なお、令和元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調査では $|z| = 3$ となる測定結果が中央値からのずれが±10%となるように標準偏差を調整したものであるため、本調査の解析方法とは異なる。室内変動係数は式 2 により算出した。厚生労働省では検査方法の室内変動係数の目標を 10%としているため、10%以内であることを判断基準とした。

中央値からのずれと z スコアには相関があり同様に変動するが、本調査ではそれぞれ判断基準となる範囲が異なる。すなわち、中央値からのずれが 10%となる測定結果は必ずしも $|z| = 3$ となるわけではない。参加機関から報告された測定結果のばらつきが非常に小さい場合、 $|z| = 3$ となる値が平均値に非常に近い値となるため、中央値等からのずれは小さく十分に正確な分析ができているにもかかわらず $|z| > 3$ となり精度管理に問題があると判断される可能性がある。逆に、報告された測定結果のばらつきが大きい場合や特定の機関の測定結果のみが大きく外れている場合、精度管理に問題があるにもかかわらず $|z| < 3$ となる機関が出る可能性もある。このような問題を回避するため、本調査では Smirunov-Grubbs 検定により外れ値の有無を確認した後に、中央値からのずれ、z スコア、室内変動係数の 3 つから総合的に判断し、精度管理に問題があるかを考察することとした。

$$z \text{ スコア} = \frac{x - \mu_t}{\sigma_t} \dots \text{式 1}$$

x : 5回併行試験の平均値
 μ_t : 全機関の分析結果の平均値
 σ_t : 全機関の分析結果の標準偏差

$$\text{室内変動係数 [\%]} = \frac{\sigma}{x} \times 100 \dots \text{式 2} \quad \sigma : 5回併行試験結果の標準偏差$$

分析担当者の経験年数や延べ分析検体数等により測定結果に有意差があるかは T 検定により確認した。なお、測定結果を図表で表示する際に使用している機関番号は、各機関に重複がないようにランダムで割り当てたものであり、全ての図表において同じ番号を使用した。

3. 各機関の測定結果の評価

(1) 基本事項について

分析担当者の経験年数（図 1）は 1 年未満から 10 年以上まで幅広く、最も多かったのは 1 年以上 2.5 年未満（図 1 中「1-2.5 年」）であった。延べ分析検体数（図 2）も 100-500 検体から 10000 検体以上まで幅広く、最も多かったのは 1000 検体以上 5000 検体未満（図 2 中「1000-5000 検体」）であった。経験年数および延べ分析検体数については、T 検定による有意差は見られなかった。

測定方法については、全ての機関でイオンクロマトグラフを用いて測定しており、定量法は 23 機関中 22 機関が絶対検量線法、1 機関が標準添加法であった。

(2) 塩素酸について

各 23 機関からの報告値を見ると、機関 8 の測定結果は他の機関の測定結果から大きく外れていた（図 3、中央値からのずれ：-38.4%、z スコア：-4.23）。Smirnov-Grubbs 検定を実施したところ検定統計量 $T=4.339$ となり、 $t=2.963$ ($n=23$ 、 $\alpha=0.01$) を超過したため外れ値として棄却することとした。さらに残りの 22 機関について同様に検定を行うと、機関 9 についても検定統計値が t 値を超過していることが分かった（図 4、 $T=3.427$ 、 $t=2.939$ ）。以降に示す解析結果は全て機関 8、9 の測定結果を棄却した後のものである。

21 機関の測定結果から算出した平均値と中央値は共に 0.082 mg/L であり、標準偏差は 0.0020 mg/L であった。設定濃度（0.08 mg/L）と比較すると平均値と中央値は 1.02% 高い値であった。中央値からのずれや z スコア、室内変動係数については、全 21 機関が判断基準とした範囲内であった（図 5-7）。各機関の中央値からのずれ等の数値は表 1 のとおりである。

4. 精度管理に問題があるとされた機関への対応

今回の精度管理では、機関 8 と機関 9 の計 2 機関が精度管理に問題があると判断された。そのため、食品・生活衛生課が原因究明調査を実施した。その結果、機関 8 はカラムの劣化、機関 9 は検量線の濃度設定と感度が原因であることが判明した。

機関 8 については、塩素酸を含む標準液の複数回測定を実施したところ直線性や再現性が不十分であったが、分離カラムを更新したことで安定した測定結果を得られるようになった。分離カラムの変化は緩徐なため見極めが難しいが、ピーク幅や保持時間を初回測定時のものと比較するなど、定期的なクロマトグラムの確認によりカラム性能の変化に気づ

きやすくなると考えられる。

また機関9については、検量線の設定範囲を小さくし、感度上昇のため試料注入量を大きくしたことで安定した結果を得ることができた。測定試料の濃度によっては使用する検量線に生じたずれが大きく影響する可能性があるため、検量線の設定濃度を適宜調整することが望ましいと思われる。

5. まとめ

Smirunov-Grubbs 検定により測定結果のずれが大きいと判断した機関は2機関（機関番号8, 9）であった。両機関の測定結果は統計解析に与える影響が大きいため、棄却することとした。他の21機関についてはzスコアや中央値からのずれ、室内変動係数において、判断基準とした範囲からの逸脱はみられなかった。

機関8, 9の測定結果が大きく外れた原因は、カラムの劣化や検量線の濃度設定であることが判明した。定期的なメンテナンスや検量線設定について再検討し、正しい分析結果が得られる体制を整備する必要がある。

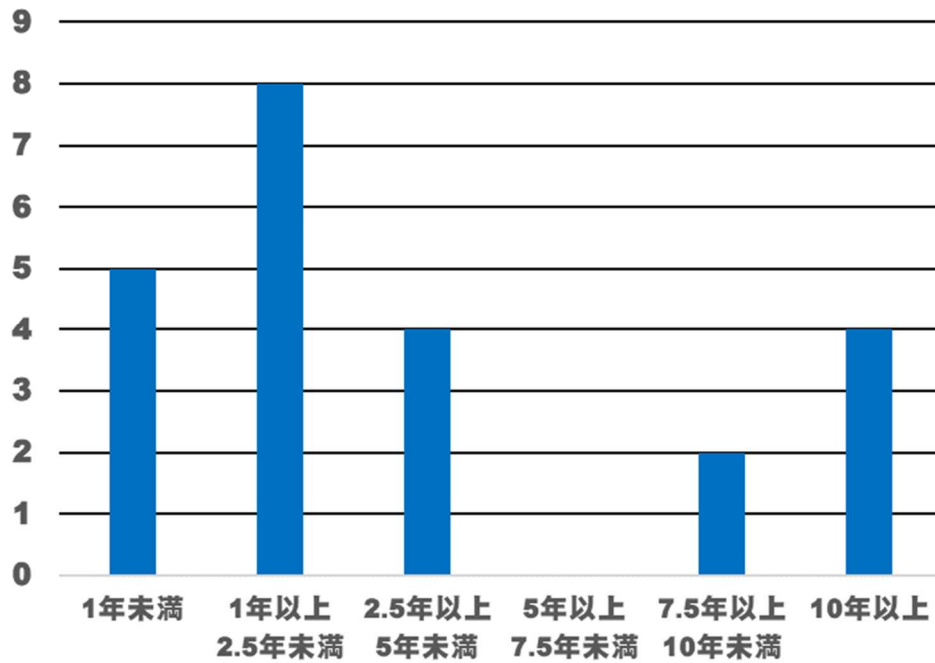


図1 各分析経験年数の累計

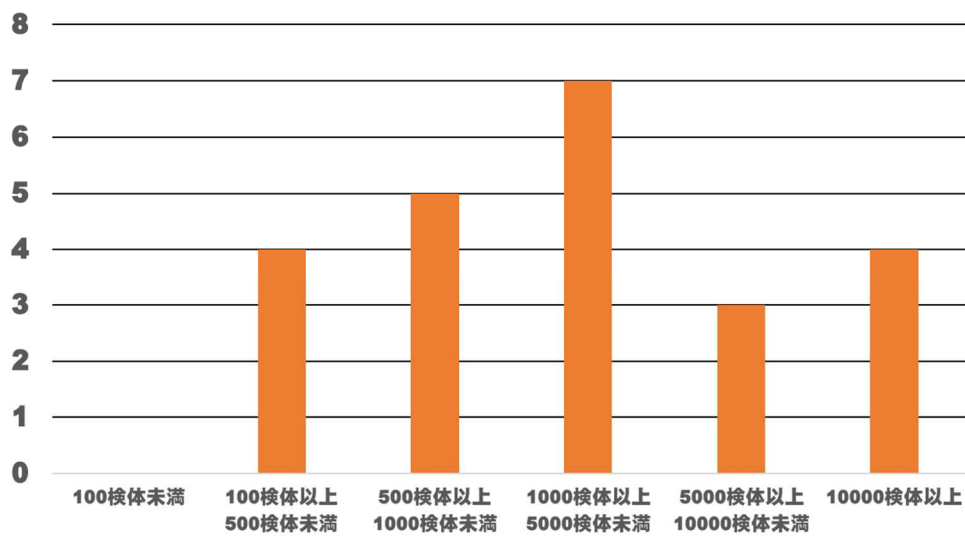


図2 各延べ分析検体数の累計

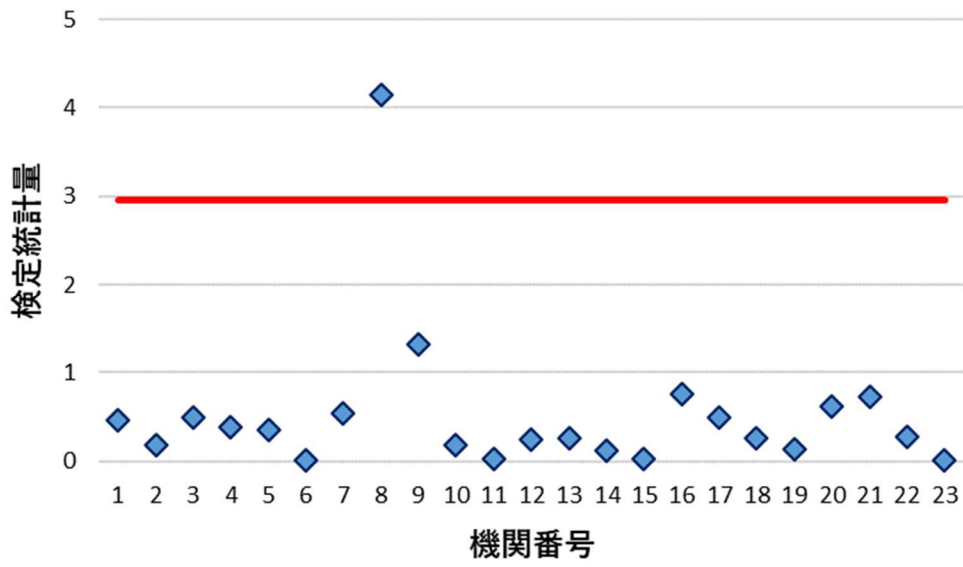


図3 23 機関の Smirnov-Grubbs 検定の結果

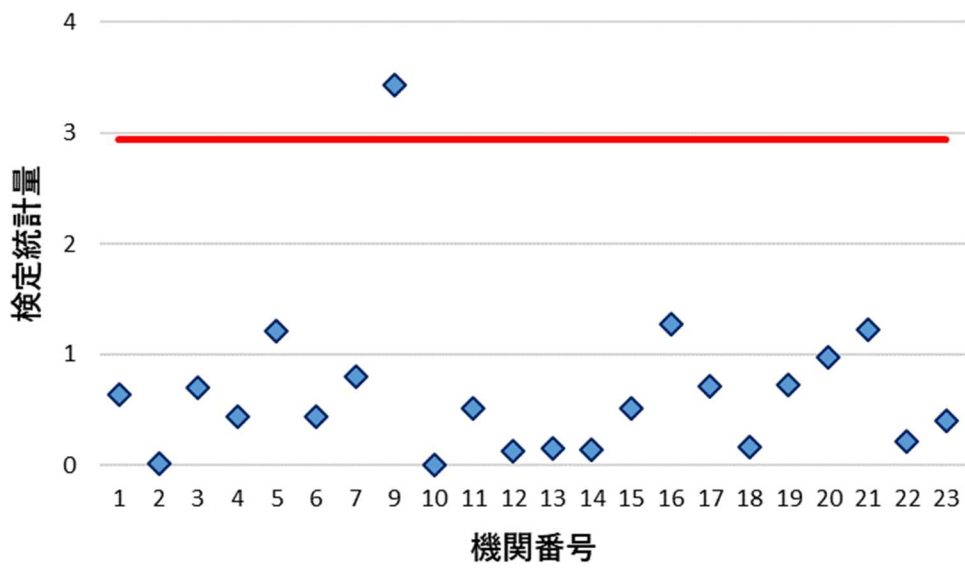


図4 22 機関の Smirnov-Grubbs 検定の結果

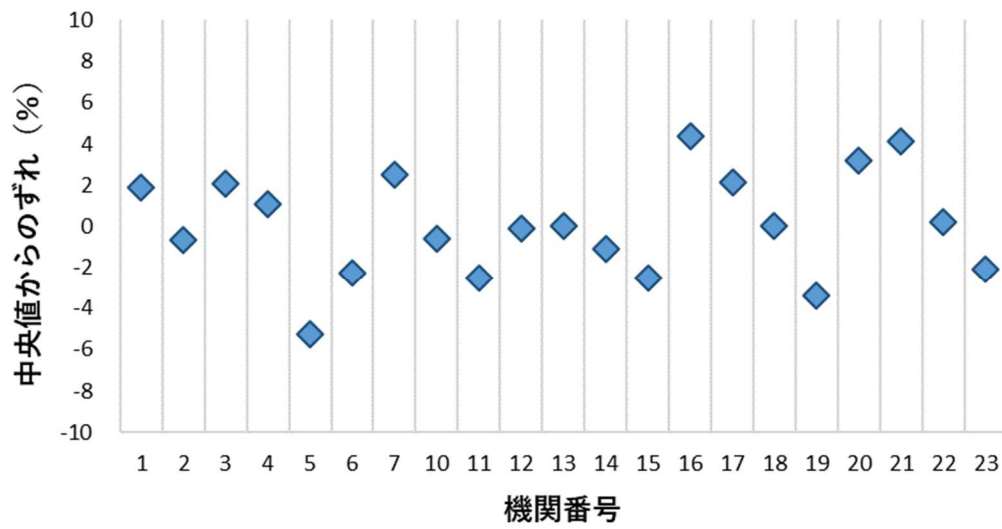


図5 各機関における中央値からのずれ

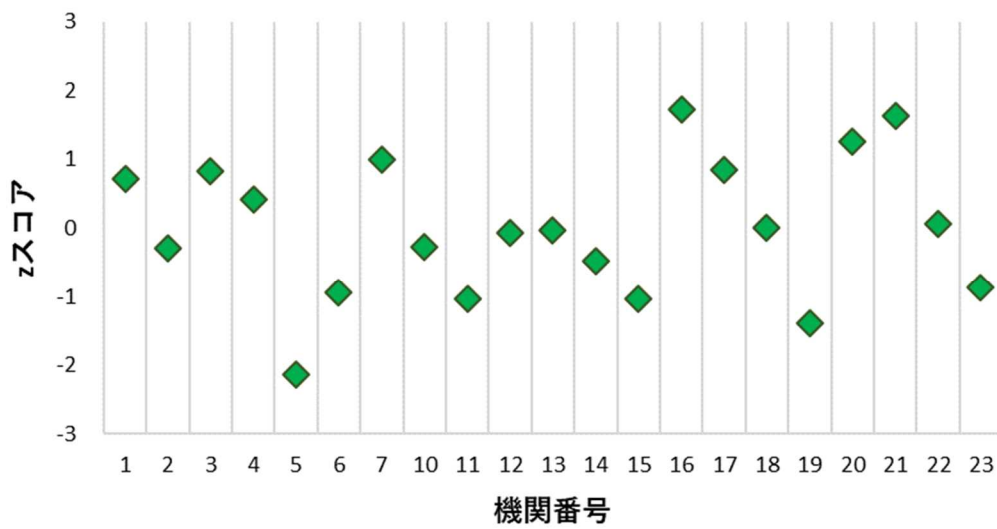


図6 各機関におけるzスコア

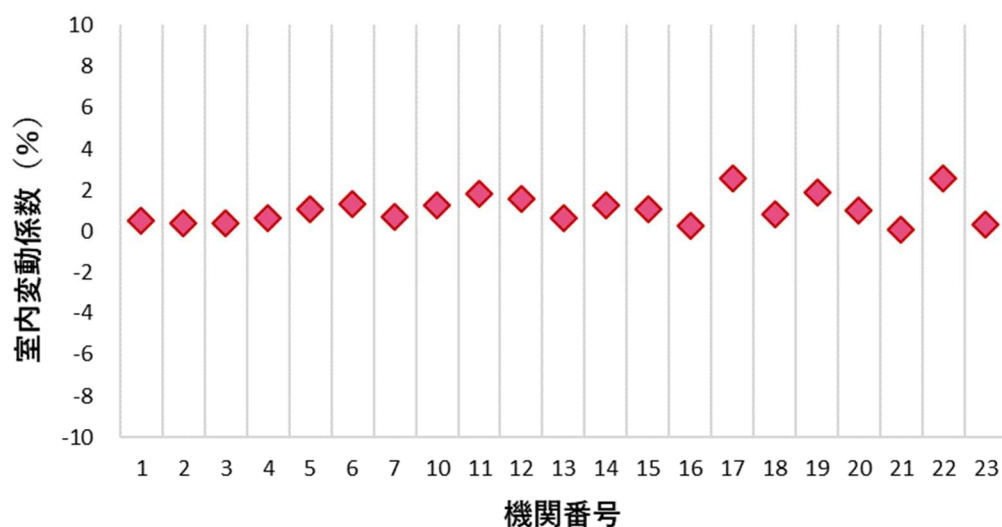


図7 各機関における室内変動係数

表1 各機関の定量法、測定結果平均、中央値からのずれ、zスコア、室内変動係数

機関番号	定量法	塩素酸			室内変動係数 [%]
		測定結果平均 [mg/L]	中央値からのずれ [%]	zスコア	
1	絶対検量線法	0.0835	1.85	0.73	0.49
2	絶対検量線法	0.0814	-0.66	-0.28	0.41
3	絶対検量線法	0.0837	2.10	0.83	0.40
4	絶対検量線法	0.0829	1.10	0.42	0.65
5	絶対検量線法	0.0776	-5.27	-2.14	1.07
6	絶対検量線法	0.0801	-2.29	-0.94	1.32
7	絶対検量線法	0.0840	2.51	0.99	0.69
8	絶対検量線法	0.0504	-	-	-
9	絶対検量線法	0.0706	-	-	-
10	標準添加法	0.0815	-0.61	-0.26	1.24
11	絶対検量線法	0.0799	-2.54	-1.04	1.81
12	絶対検量線法	0.0819	-0.12	-0.07	1.58
13	絶対検量線法	0.0820	0.00	-0.02	0.62
14	絶対検量線法	0.0810	-1.12	-0.47	1.28
15	絶対検量線法	0.0799	-2.54	-1.04	1.10
16	絶対検量線法	0.0855	4.34	1.73	0.28
17	絶対検量線法	0.0837	2.15	0.85	2.54
18	絶対検量線法	0.0820	0.05	0.00	0.83
19	絶対検量線法	0.0792	-3.39	-1.38	1.91
20	絶対検量線法	0.0846	3.17	1.26	1.01
21	絶対検量線法	0.0853	4.12	1.64	0.06
22	絶対検量線法	0.0821	0.22	0.07	2.58
23	絶対検量線法	0.0802	-2.12	-0.87	0.35