

平成28年度群馬県水道水質管理計画に基づく精度管理事業 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、個人差、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 | 平成 28 年 11 月 14 日 |
| ・ 参加機関による分析 | 平成 28 年 11 月 14 日～平成 28 年 12 月 5 日 |
| ・ 分析結果の解析等 | 平成 28 年 12 月～平成 29 年 1 月 |
| ・ 調査結果報告会 | 平成 29 年 2 月 8 日 |

(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。

本年度は、前回調査(平成 9 年度実施)から 10 年以上が経過している「鉄及びその化合物」と前回調査(平成 23 年度実施)で不合格となった機関のあった「鉛及びその化合物」を調査項目とした。

(3) 配付試料

配付試料の調整、配付容器への分注は関東化学株式会社が実施した。

鉛標準液(Pb-100、化学分析用(JCSS)、Cat.No. 2420-1B)、鉄標準液(Fe-1000、化学分析用(JCSS)、Cat.No. 20247-1B)及び硝酸 1.38(特級、Cat.No. 28163-00)を使用し、溶液中濃度が鉄 0.4 mg/L、鉛 0.018 mg/L、硝酸 1 v/v%となるように超純水に混合したものを配付試料とした。

配付試料は、平成 28 年 11 月 14 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。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 5 機関、水道用水供給事業者 4 機関(うち 3 機関は「鉄

及びその化合物」のみ参加)、水道法第 20 条に基づく登録検査機関 18 機関の計 27 機関であった。

3. 結果

(1) 鉄及びその化合物

各機関の 5 回併行試験結果の平均値(以下「分析結果」という。)、室内変動係数及び Z スコアを図 1～3 に示す。なお、室内変動係数は式 1、Z スコアは式 2 により算出した。

$$\text{室内変動係数 [\%]} = \frac{\sigma}{x} \times 100 \quad \dots \text{式1} \quad \begin{array}{l} \sigma : 5\text{回併行試験結果の標準偏差} \\ x : \text{各機関の分析結果} \end{array}$$

$$Z\text{スコア} = \frac{x - \mu_t}{\sigma_t} \quad \dots \text{式2} \quad \begin{array}{l} \mu_t : \text{全分析結果の平均値} \\ \sigma_t : \text{全分析結果の標準偏差} \end{array}$$

Z スコアでの評価では、以下の基準により判定した。

- |Zスコア| ≤ 2 : 合格
- 2 < |Zスコア| < 3 : 疑わしい
- 3 ≤ |Zスコア| : 不合格

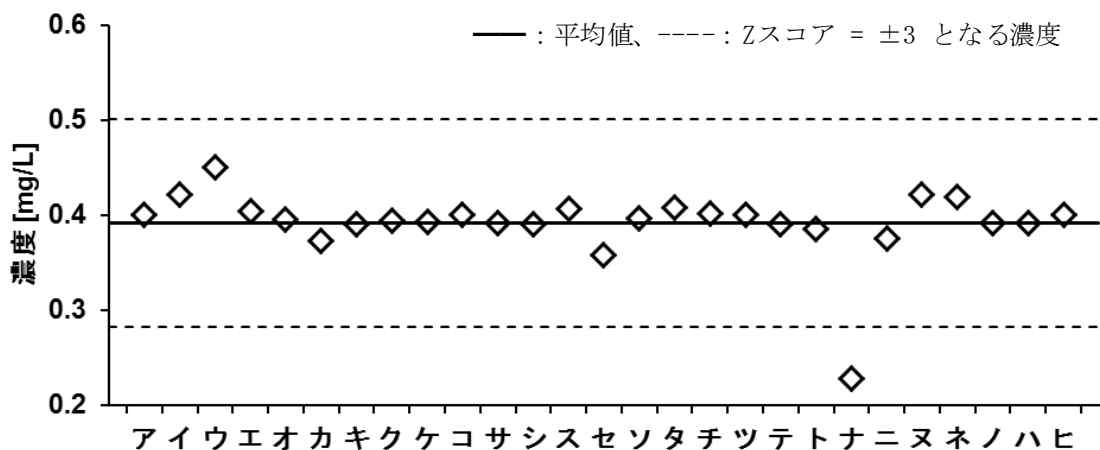


図 1 各機関の分析結果

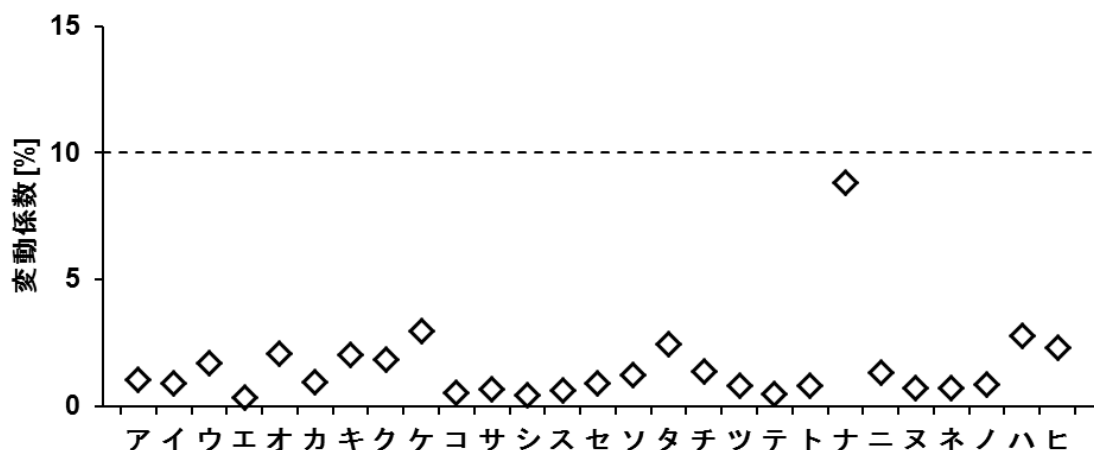


図 2 各機関の室内変動係数

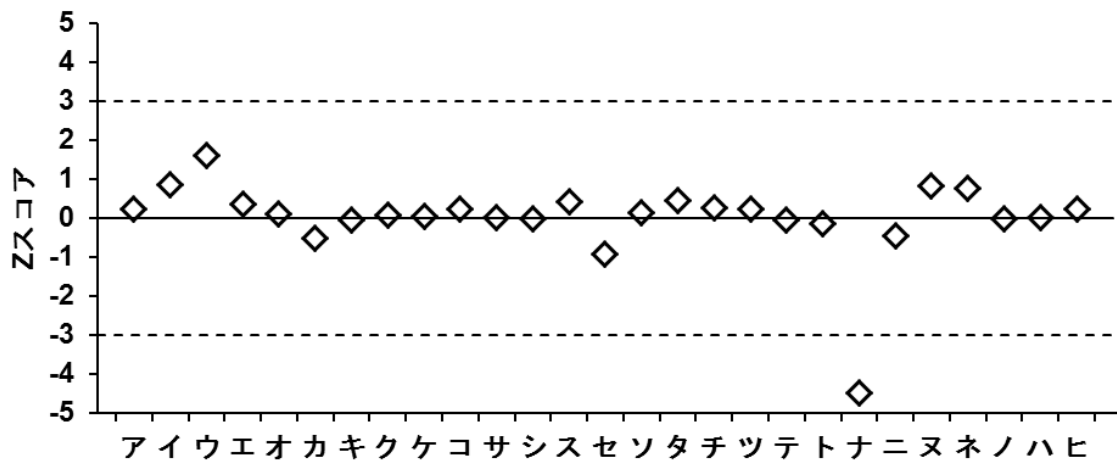


図3 各機関のZスコア

厚生労働省では検査方法の変動係数は 10%以内を目標としている。同省が実施している水道水質検査の精度管理調査においても 10%を基準に分析結果を評価しているため、本調査でも変動係数が 10%以内であることを合格として評価した。室内変動係数での評価では、全機関が 10%以内であり合格となった。Zスコアでの評価では 1 機関(機関ナ)が不合格、その他の機関は合格(最小値 -0.94、最大値 1.60)となった。

Zスコアが不合格となった機関ナの分析結果は、室内変動係数が 8.81%と大きく回収率(式 3)が 57.0%と低い。水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン(厚生労働省健康局水道課、健水発 0906 第 1 号、平成 24 年 9 月 6 日)では、回収率(真度)が 70 ~ 120%であることを目標としている。機関ナの分析結果はこの範囲を逸脱しており、Zスコアや室間変動係数などの解析結果に与える影響が大きい。そこで、Smirnov-Grubbs 検定を行い検定統計量 T が 5%棄却限界値(n = 27, t = 2.698)を超えた場合は外れ値とし棄却することとした。表 1 に式 4 により算出した各機関の T を示す。Smirnov-Grubbs 検定の結果、機関ナの分析結果は T > t となったため外れ値として棄却した。なお、その他の機関の分析結果は外れ値とはならなかった。

$$\text{回収率 } r [\%] = \frac{x}{\text{設定濃度}} \times 100 \quad \dots \text{式3}$$

$$T = \frac{|x - \mu_r|}{\sqrt{U}} \quad \dots \text{式4} \quad U: \text{全分析結果の不偏分散}$$

表1 各機関のT

機関	T	機関	T	機関	T	機関	T
ア	0.223	ク	0.067	ソ	0.126	ニ	0.451
イ	0.822	ケ	0.029	タ	0.445	ヌ	0.806
ウ	1.567	コ	0.223	チ	0.250	ネ	0.731
エ	0.337	サ	0.003	ツ	0.223	ノ	0.020
オ	0.110	シ	0.025	テ	0.041	ハ	0.003
カ	0.500	ス	0.412	ト	0.160	ヒ	0.229
キ	0.047	セ	0.926	ナ	4.423		

外れ値棄却後の分析結果は 0.357 ~ 0.450 mg/L であり、平均値 0.398 mg/L、中央値 0.396 mg/L であった。式 5 により室間変動係数を算出したところ 4.35% であった。

$$\text{室間変動係数 [\%]} = \frac{\sigma_t}{\mu_t} \times 100 \quad \dots \text{式5}$$

外れ値棄却後の各機関の Z スコアを図 4、Z スコアの分布を図 5 に示す。棄却後の Z スコアで各機関の分析結果を評価したところ、24 機関が合格であり、2 機関が疑わしい (Z スコア = -2.34, 2.99) という結果となった。

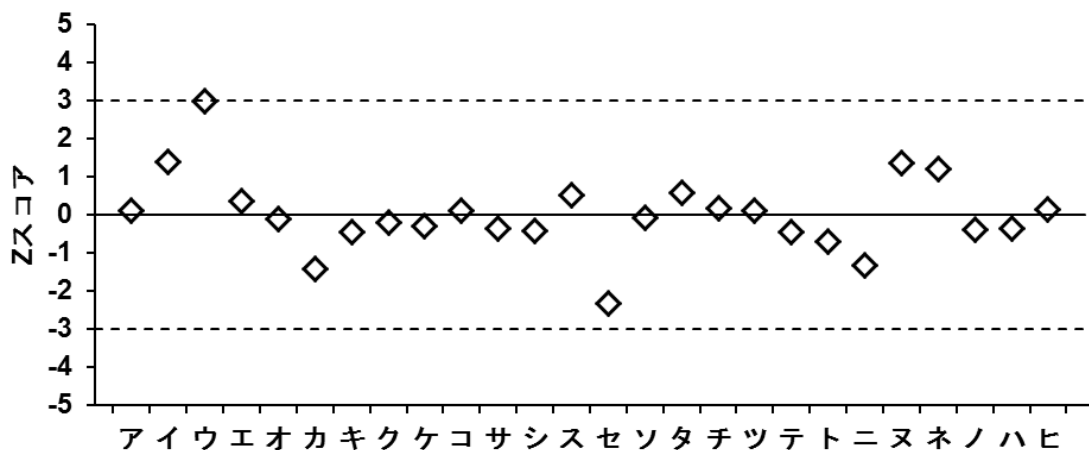


図 4 棄却後の各機関の Z スコア

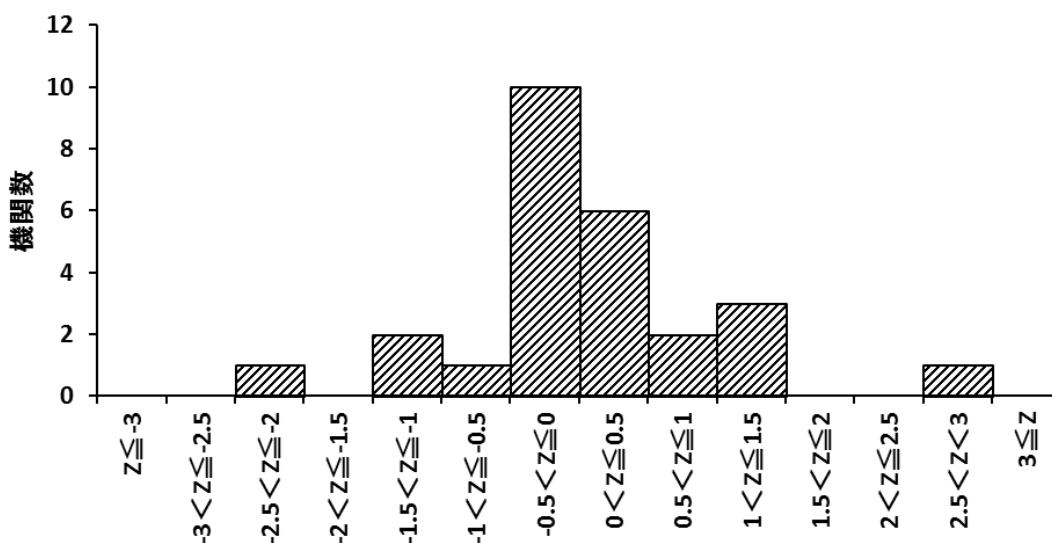


図 5 棄却後の Z スコアの分布

各機関の分析結果から回収率を算出した。回収率の分布を図 6 に示す。回収率は 89.4 ~ 112.5% で平均値が 99.5% であり、全機関の回収率が 70 ~ 120% に収まっていた。

各機関が使用した分析機器の割合を図 7 に示す。ICP-MS が最も多く全体の 73% を占めていた。ICP-MS を使用した機関は 19 機関であり、分析結果は 0.357 ~ 0.422 mg/L で平均値 0.395 mg/L、室間変動係数 3.77% であった。ICP-AES を使用した機関は 3 機関であり、分析結果は 0.386 ~ 0.450 mg/L で平均値 0.410 mg/L、室間変動係数 6.93% であった。FLAAS

を使用した機関は3機関であり、分析結果は0.393～0.422 mg/Lで平均値0.403 mg/L、室内変動係数3.20%であった。AASについては使用した機関は1機関であるため統計的な解析には含めないこととした。分析機器ごとの結果に有意差があるかを確認するため、t検定(有意水準5%、両側検定)を行ったところ、それぞれの分析機器による分析結果の平均値に有意差はみられなかった。

各機関の分析担当者の経験年数は1.5～152ヶ月で平均値42.3ヶ月、中央値33ヶ月であった。分析延べ検体数は40～38000検体で、平均値4520検体、中央値1000検体であった。経験年数と分析延べ検体数による分析結果の有意差は見られなかった。

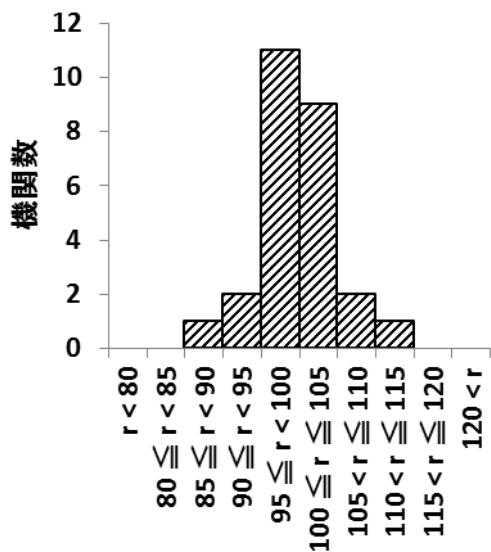


図6 回収率の分布

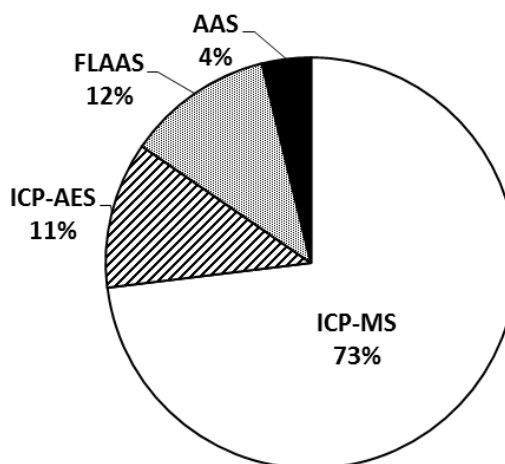


図7 分析機器の割合

(2) 鉛及びその化合物

各機関の分析結果、室内変動係数、Zスコア及びZスコアの分布を図8～11に示す。

室内変動係数での評価では全機関が合格となった。Zスコアでの評価では、23機関が合格となり、1機関が疑わしい(Zスコア = -2.84)となった。

分析結果は0.0163～0.0189 mg/Lであり、平均値は0.0178 mg/L、中央値は0.0179 mg/Lであった。室内変動係数は2.97%であった。

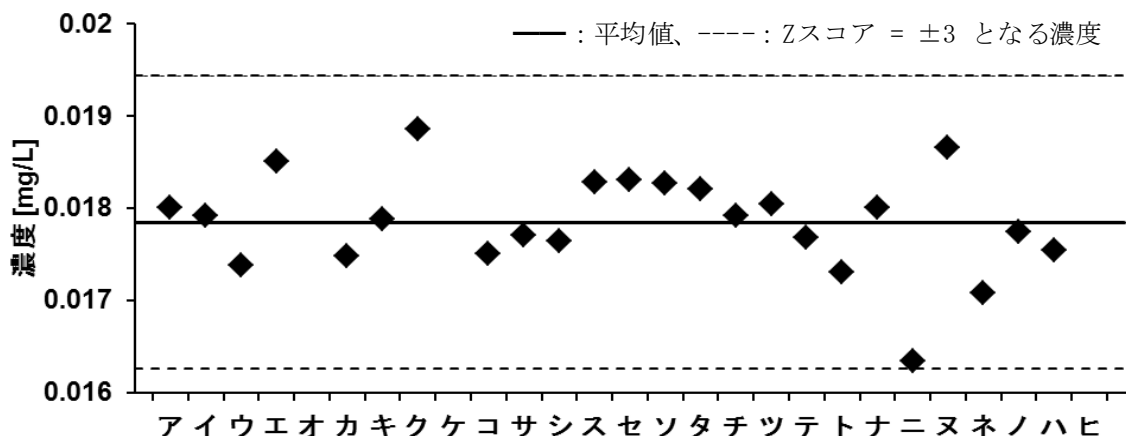


図8 各機関の分析結果

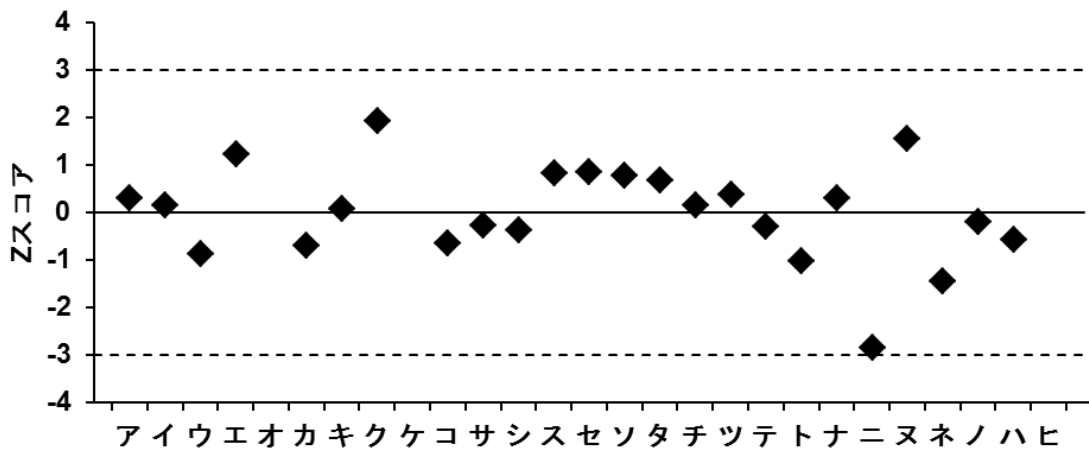


図9 各機関のZスコア

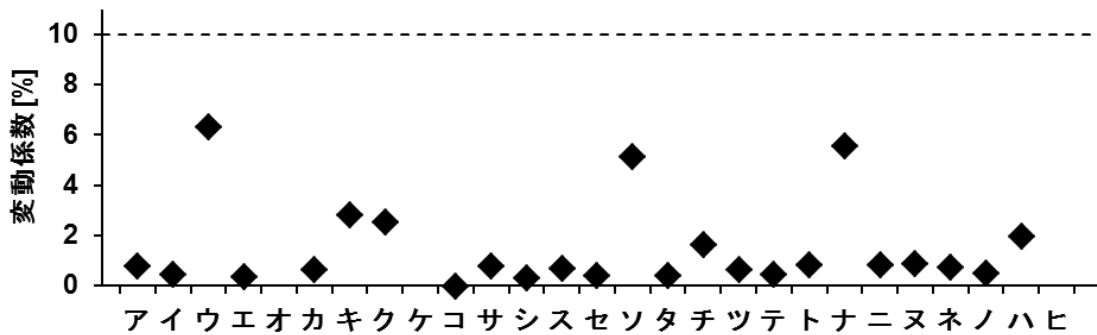


図10 各機関の室内変動係数

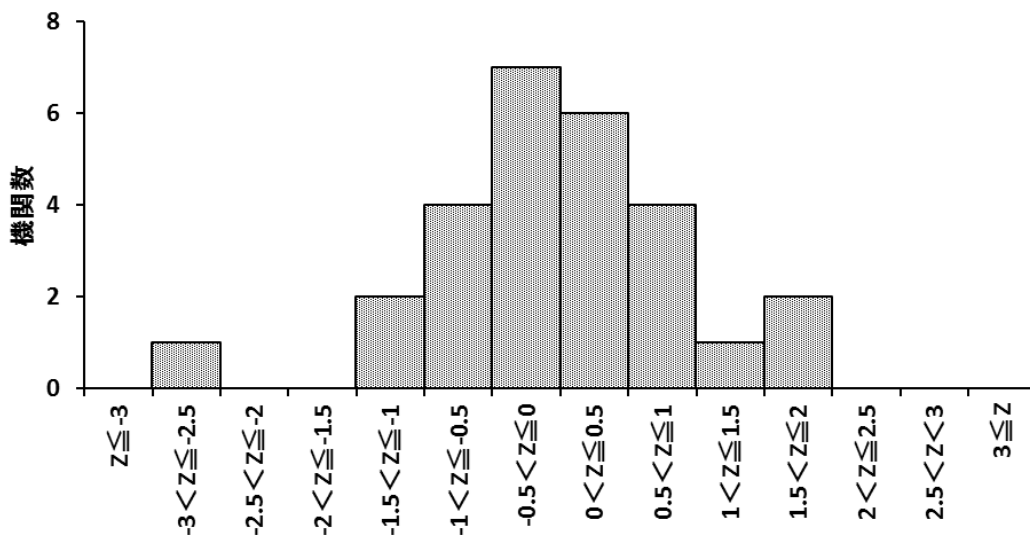


図11 Zスコアの分布

各機関の分析結果から回収率を算出し、その分布を図12に示す。回収率は90.8～104.8%で平均値が99.1%であり、全機関の回収率は70～120%に収まっていた。

各機関が使用した分析機器の割合を図13に示す。ICP-MSが最も多く全体の83%を占めていた。ICP-MSを使用した機関は20機関であり、分析結果は0.0163～0.0185 mg/Lで

平均値 0.0178 mg/L、室間変動係数 2.71%であった。ICP-AES を使用した機関は 1 機関であるため統計的な解析には含めないこととした。FLAAS を使用した機関は 3 機関であり、分析結果は 0.0174 ~ 0.0187 mg/L で平均値 0.0180 mg/L、室間変動係数 2.90%であった。分析機器ごとの結果に有意差があるかを確認するため、t 検定(有意水準 5%、両側検定)を行ったところ、ICP-MS と FLAAS の分析結果の平均値に有意差はみられなかった。また、鉄及びその化合物と同様に、経験年数と分析延べ検体数による分析結果の有意差は見られなかった。

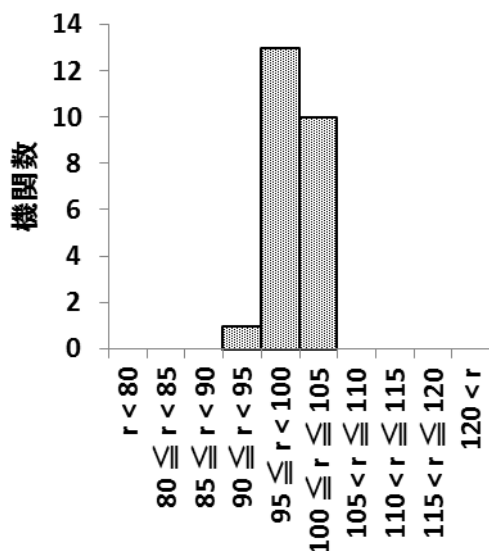


図 12 回収率の分布

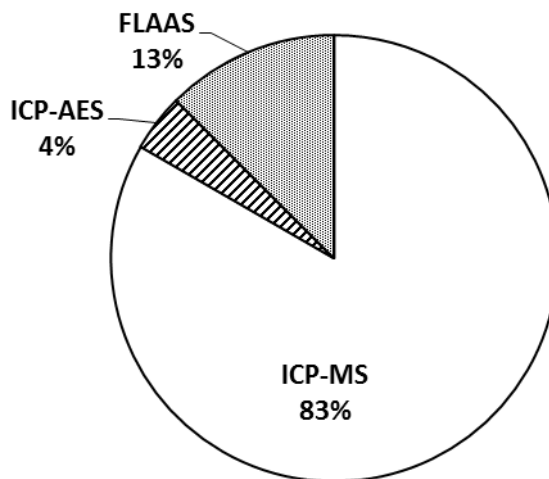


図 13 分析機器の割合

4. まとめ

鉄及びその化合物では、Z スコアによる評価で 1 機関が不合格となった。この機関の分析結果は回収率が 57.0%と低く、解析結果に与える影響が大きいため Smirnov-Grubbs 検定を実施した。その結果、この機関の分析結果を外れ値として棄却することとした。外れ値棄却後に各評価項目を再計算し、各機関の分析結果等を評価した。Z スコアによる評価では 24 機関が合格となり、2 機関が疑わしいとなった。室内変動係数及び回収率による評価では全機関が合格となった。

鉛及びその化合物では、Z スコアでの評価で 23 機関が合格となり、1 機関が疑わしいとなった。室内変動係数及び回収率による評価では全機関が合格となった。

Z スコアでの評価が疑わしいとなった 3 機関(鉄及びその化合物：2 機関、鉛及びその化合物：1 機関)については、その他の評価項目は合格であるため精度管理に問題があるとは断定できないが、注意する必要があると思われる。なお、分析結果を棄却した機関への対応は食品・生活衛生課が実施した。

参考：各機関の分析結果等一覧

機関	装置	鉄及びその化合物						鉛及びその化合物					
		分析結果 mg/L	標準偏差	Zスコア		変動係数 %	回収率 %	装置	分析結果 mg/L	標準偏差	Zスコア	変動係数 %	回収率 %
				棄却前	棄却後								
ア	ICP-MS	0.400	0.0041	0.23	0.11	1.02	100.0	ICP-MS	0.0180	0.00014	0.30	0.79	100.0
イ	ICP-MS	0.422	0.0038	0.84	1.39	0.91	105.6	ICP-MS	0.0179	0.00008	0.15	0.47	99.6
ウ	ICP-AES	0.450	0.0075	1.60	2.99	1.67	112.5	FLAAS	0.0174	0.00110	-0.87	6.35	96.6
エ	ICP-MS	0.404	0.0013	0.34	0.36	0.32	101.1	ICP-MS	0.0185	0.00007	1.24	0.38	102.8
オ	FLAAS	0.396	0.0082	0.11	-0.13	2.06	99.0				不参加		
カ	ICP-MS	0.373	0.0036	-0.51	-1.43	0.95	93.3	ICP-MS	0.0175	0.00011	-0.68	0.63	97.1
キ	ICP-MS	0.390	0.0079	-0.05	-0.46	2.03	97.5	ICP-MS	0.0179	0.00051	0.07	2.84	99.3
ク	ICP-AES	0.394	0.0072	0.07	-0.22	1.82	98.6	ICP-AES	0.0189	0.00048	1.92	2.53	104.8
ケ	FLAAS	0.393	0.0116	0.03	-0.30	2.96	98.2				不参加		
コ	ICP-MS	0.400	0.0020	0.23	0.11	0.50	100.0	ICP-MS	0.0175	0.00000	-0.65	0.00	97.2
サ	ICP-MS	0.392	0.0025	0.00	-0.37	0.64	97.9	ICP-MS	0.0177	0.00014	-0.27	0.80	98.3
シ	ICP-MS	0.391	0.0016	-0.03	-0.42	0.42	97.7	ICP-MS	0.0176	0.00005	-0.38	0.31	98.0
ス	ICP-MS	0.407	0.0025	0.42	0.52	0.63	101.8	ICP-MS	0.0183	0.00013	0.83	0.71	101.6
セ	ICP-MS	0.357	0.0031	-0.94	-2.34	0.88	89.4	ICP-MS	0.0183	0.00007	0.87	0.39	101.7
ソ	ICP-MS	0.396	0.0048	0.13	-0.09	1.22	99.1	ICP-MS	0.0183	0.00094	0.79	5.15	101.4
タ	ICP-MS	0.408	0.0101	0.45	0.59	2.46	102.1	ICP-MS	0.0182	0.00007	0.68	0.39	101.1
チ	ICP-MS	0.401	0.0056	0.26	0.17	1.39	100.3	ICP-MS	0.0179	0.00029	0.15	1.65	99.6
ツ	ICP-MS	0.400	0.0032	0.23	0.11	0.79	100.0	ICP-MS	0.0180	0.00011	0.37	0.63	100.2
テ	ICP-MS	0.390	0.0018	-0.04	-0.45	0.46	97.6	ICP-MS	0.0177	0.00008	-0.31	0.47	98.2
ト	ICP-AES	0.386	0.0031	-0.16	-0.71	0.81	96.5	ICP-MS	0.0173	0.00014	-1.02	0.82	96.1
ナ	FLAAS	0.228	0.0201	-4.51	※1	8.81	57.0	FLAAS	0.0180	0.00100	0.30	5.56	100.0
ニ	ICP-MS	0.375	0.0050	-0.46	-1.33	1.33	93.8	ICP-MS	0.0163	0.00013	-2.84	0.82	90.8
ヌ	FLAAS	0.422	0.0030	0.82	1.36	0.72	105.4	FLAAS	0.0187	0.00017	1.55	0.90	103.7
ネ	ICP-MS	0.419	0.0029	0.74	1.20	0.70	104.7	ICP-MS	0.0171	0.00013	-1.44	0.76	94.9
ノ	ICP-MS	0.391	0.0033	-0.02	-0.41	0.85	97.8	ICP-MS	0.0177	0.00009	-0.19	0.50	98.6
ハ	ICP-MS	0.392	0.0109	0.00	-0.37	2.80	97.9	ICP-MS	0.0175	0.00034	-0.57	1.96	97.4
ヒ	AAS	0.400	0.0092	0.23	0.13	2.29	100.1				不参加		

※1 Smirnov-Grubbs検定により外れ値となったため棄却