

群馬県水道水質管理計画に基づく令和5年度精度管理事業 結果報告書

1. 目的

本事業は、群馬県の水道水の安全性を確保するため、水道水の検査機関（水道事業者や水道法第20条第3項に基づく厚生労働大臣の登録を受けた水質検査機関等）を対象に毎年実施している。本事業の目的は各検査機関が同一の試料を測定した結果を基に、機関差や誤差要因等について解析し、その結果をフィードバックすることで、各検査機関での業務改善等に役立てることである。

2. 事業概要

(1) 実施期間

- | | |
|-------------|-----------------------|
| ・ 試料配付 | 令和5年11月29日 |
| ・ 参加機関による分析 | 令和5年11月29日～令和5年12月27日 |
| ・ 分析結果の解析等 | 令和6年1月 |
| ・ 調査結果報告 | 令和6年3月 |

(2) 対象項目

令和5年度の対象項目は、群馬県食品・生活衛生課と調整の上「フッ素及びその化合物」（水道水質基準値：0.8 mg/L）の1項目とした。

対象項目は水道法で基準値及び公定法が定められている物質の中から過去の実施状況や結果等を踏まえて選定している。フッ素及びその化合物は過去の精度管理において定期的実施している項目であり、平成30年度に実施した際、評価基準に合わない機関があったことから今年度の対象項目として選定した。

(3) 参加機関

今年度の参加機関は19機関であり、その内訳は、水道事業者が5機関、水道用水供給事業者が2機関、水道法第20条第3項に基づく厚生労働大臣の登録を受けた水質検査機関（登録検査機関）が12機関であった。

(4) 配付試料

配付試料の調製及び容器への分注は、群馬県衛生環境研究所にて実施した。

試料の調製にはふっ化物イオン標準液 1000 mg/L (F-1000、化学分析用(JCSS)、Cat.No. 14613-23) を用いた。1000 mg/L のふっ化物イオン標準液を超純水で200倍希釈して5.00 mg/L の溶液を調製し、50 mL ポリ容器に分注したものを配付試料とした。

試料の配付は令和5年11月29日に群馬県衛生環境研究所で行い、郵送を希望する機関には同日冷蔵で発送した。

(5) 測定方法

配付試料を各機関で 10 倍希釈したものを測定試料とした。したがって、測定試料の濃度（設定濃度）は 0.500 mg/L である。

測定は、各機関の標準作業手順書による方法で、5 回繰り返して行うこととした。

測定結果等の報告期限は、令和 6 年 1 月 12 日とした。

(6) 評価基準

測定結果の解析は、各機関 5 回の測定結果の平均値を用いて、Smirnov-Grubbs の棄却検定を行い、検定統計量 T （式 1）が有意点 t （有意水準 $\alpha=0.01$ ）（表 1）を超えた場合は外れ値とし棄却した。棄却された機関の値を除外した後、中央値からのずれ、 Z スコア（式 2）、室内変動係数（式 3）を算出した。本調査では、厚生労働省の水道水質精度管理調査（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調査結果）を参考に、評価基準は以下の①～③とした。

- ① Smirnov-Grubbs の棄却検定で棄却されないこと。
- ② 中央値からのずれが $\pm 10\%$ 以内、または検査機関の Z スコアが $|z| < 3$ であること。
- ③ 室内変動係数が 10% 以下であること。

$$\text{検定統計量 } T = \frac{|x - \mu|}{\sqrt{U}} \quad \dots \text{式 1}$$

x : 各機関の測定結果の平均値
 μ : 全機関の測定結果の平均値
 U : 全機関の測定結果の不偏分散

$$Z \text{ スコア} = \frac{x - \mu}{\sigma_t} \quad \dots \text{式 2}$$

σ_t : 全機関の測定結果の標準偏差

$$\text{室内変動係数}(\%) = \frac{\sigma}{x} \times 100 \quad \dots \text{式 3} \quad \sigma : 5 \text{ 回併行試験結果の標準偏差}$$

表 1. Smirnov-Grubbs 検定の有意点

データ数 n	有意点 t (有意水準 $\alpha=0.01$)
18	2.821
19	2.853

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. 評価等

(1) 測定結果

各機関の測定結果及び統計分析結果を表 2 に示す。各機関 5 回の測定結果の平均値を用いて解析を行ったところ、機関 4 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)。Smirnov-Grubbs の棄却検定を実施したところ、機関 4 は $T = 3.385$ となり、有意点 $t = 2.853$ ($n = 19$, $\alpha = 0.01$) を超過したため外れ値として棄却することとした。棄却された機関 4 を除き、18 機関で再解析を行ったところ、平均値は 0.501 mg/L 、中央値は 0.500 mg/L 、標準偏差は 0.00836 mg/L であった。中央値からのずれ、Z スコア、室内変動係数については全 18 機関、基準範囲内であった。

(2) 基本事項及び分析方法

分析担当者の経験年数や分析実績を表 3 に示す。

経験年数 (図 1) は最小の 1 年未満が 5 機関、最長の 30 年が 1 機関、中央値は 2 年であった。分析実績 (図 2) は最小が 30 検体、最大が 30000 検体、中央値が 2000 検体と幅広かったが、測定結果との相関は認められなかった。

配付試料を受け取ってから測定を行うまでの保存期間 (試料配付日を 0 日とした。) は、12 機関が 1 日以内であり、2 日が 5 機関、16 日以上が 2 機関であった。測定結果から保存期間による影響は確認されなかった。

分析方法については全ての機関がイオンクロマトグラフ法であった。

4. 告示法に基づく検査実施状況

本調査に参加した検査機関が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 年厚生労働省告示第 261 号) (以下告示法という) に基づいて試験を実施しているか判断するために、各機関から提出された精度管理報告書の記入内容から、以下の項目について確認した。

(1) 試験開始までの日数

告示法では「速やかに試験できない場合は、冷暗所に保存し、2 週間以内に試験する」とあるが、19 機関中、2 機関 (機関 12 : 保存期間 16 日、機関 18 : 保存期間 28 日) が 2 週間を超過して試験をしていた。

(2) 検量線の濃度範囲及び希釈段階

告示法では、検量線の濃度範囲の上限は 5 mg/L と定められており、4 段階以上に調製した標準液を用いることとしている。 5 mg/L を超える濃度範囲の検量線を作成している機関はなかったが、検量線が 4 段階未満であったのが 19 機関中、1 機関 (機関 3 : 3 段階) あった。また、検量線にブランク値を用いていた機関は 19 機関中 1 機関 (機関 4 : Smirnov-Grubbs の棄却検定により棄却された機関) であった。

5. 分析精度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4が分析精度に問題があると判断されたため、食品・生活衛生課が原因究明調査を実施した。その結果、クロマトグラムの解析不足が原因であることが判明した。

分析結果のクロマトグラムを再度確認したところ、負のピークであるウォーターディップとフッ素のピークが近接しており、正しいフッ素のピークが積分出来ていなかったため、本来の積分値より大きくなっていったことが判明した。ウォーターディップはサンプル中の水の電気伝導度が溶離液よりも低い場合に生じるもので、クロマトグラムの最初に現れるピークである。陰イオン分析の場合は大きな負のピークとして観察される。陰イオンの中でも溶出時間の早いフッ素は、ウォーターディップの影響を受けやすく、解析の際には注意が必要である。

再解析を実施し、フッ素のピーク積分時間をウォーターディップの影響を受けない範囲へ変更したところ、平均値 0.490 mg/L（設定値からのずれは-1.96%）、室内変動係数 3.11% となり、良好な結果であることが確認できた。分析後は分析装置による自動定量結果のみを確認するのではなく、クロマトグラムから正しくピークが積分されているか確認することが重要であると考えられる。

6. まとめ

Smirnov-Grubbs の棄却検定により測定結果のずれが大きいと判断した機関は1機関（機関4）であった。他の18機関については中央値からのずれ、Zスコア、室内変動係数において、評価基準からの逸脱は認められなかった。

機関4の測定結果が大きく外れた原因は、クロマトグラムの解析不足であったと結論付けられ、分析結果の確認方法について再検討し、正しい分析結果が得られる体制を整備する必要があると思われる。

表2. 各機関の測定結果、中央値からのずれ、Zスコア、室内変動係数

機関番号	フッ素			
	測定結果平均 [mg/L]	中央値からのずれ [%]	Zスコア	室内変動係数 [%]
1	0.499	-0.08	-0.22	0.08
2	0.504	0.91	0.37	0.09
3	0.509	1.97	1.01	1.12
4	0.553	※	※	※
5	0.493	-1.40	-1.01	0.10
6	0.517	3.48	1.91	0.17
7	0.501	0.28	0.00	0.22
8	0.499	-0.16	-0.26	0.20
9	0.494	-1.04	-0.79	0.38
10	0.503	0.72	0.26	0.46
11	0.485	-2.84	-1.87	1.17
12	0.502	0.40	0.07	0.10
13	0.497	-0.52	-0.48	0.34
14	0.499	-0.12	-0.24	0.31
15	0.497	-0.48	-0.46	0.20
16	0.523	4.64	2.61	0.19
17	0.495	-1.00	-0.77	0.21
18	0.500	0.08	-0.12	0.00
19	0.501	0.24	-0.02	0.08

※棄却された機関のため、算出せず

<参考：棄却前>各機関の測定結果、中央値からのずれ、Zスコア、室内変動係数

機関番号	フッ素			
	測定結果平均 [mg/L]	中央値からのずれ [%]	Zスコア	室内変動係数 [%]
1	0.499	-0.16	-0.32	0.08
2	0.504	0.83	0.03	0.09
3	0.509	1.88	0.40	1.12
4	0.553	<u>10.64</u>	<u>3.48</u>	0.65
5	0.493	-1.48	-0.78	0.10
6	0.517	3.40	0.93	0.17
7	0.501	0.20	-0.19	0.22
8	0.499	-0.24	-0.35	0.20
9	0.494	-1.12	-0.66	0.38
10	0.503	0.64	-0.04	0.46
11	0.485	-2.92	-1.29	1.17
12	0.502	0.32	-0.15	0.10
13	0.497	-0.60	-0.48	0.34
14	0.499	-0.20	-0.33	0.31
15	0.497	-0.56	-0.46	0.20
16	0.523	4.56	1.34	0.19
17	0.495	-1.08	-0.64	0.21
18	0.500	0.00	-0.26	0.00
19	0.501	0.16	-0.21	0.08

斜体は評価基準を満たさなかった値

表3. 基本事項

機関番号	フッ素			
	中央値からのずれ [%]	経験年数 [年]	分析実績 [検体]	保存期間 [日]
1	-0.08	0	700	0
2	0.91	14	5000	0
3	1.97	20	12000	0
4	※	2	1200	0
5	-1.40	7	2000	1
6	3.48	0	60	1
7	0.28	2	200	0
8	-0.16	1	15158	2
9	-1.04	3	16774	2
10	0.72	1	4400	1
11	-2.84	1	150	1
12	0.40	0	30	16
13	-0.52	30	2000	1
14	-0.12	5	5700	2
15	-0.48	14	30000	2
16	4.64	5	15000	1
17	-1.00	1	280	2
18	0.08	0	200	28
19	0.24	0	1000	1

※棄却された機関のため、算出せず

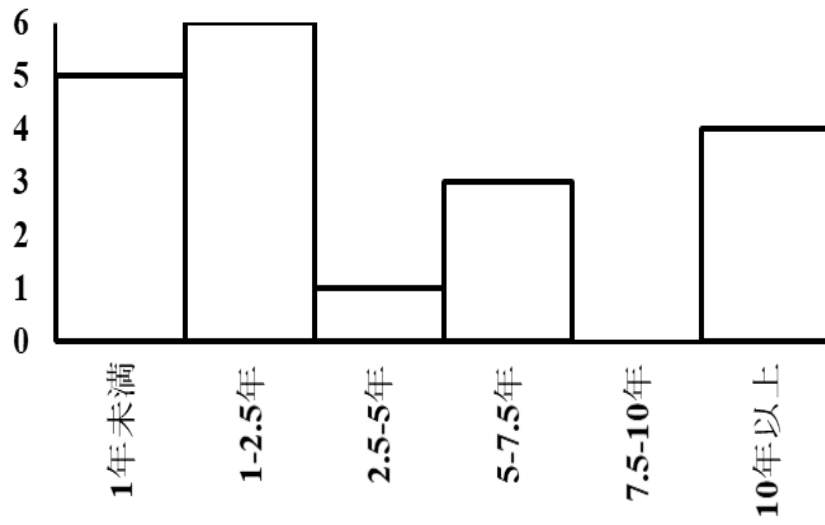


図1 各分析経験年の機関数

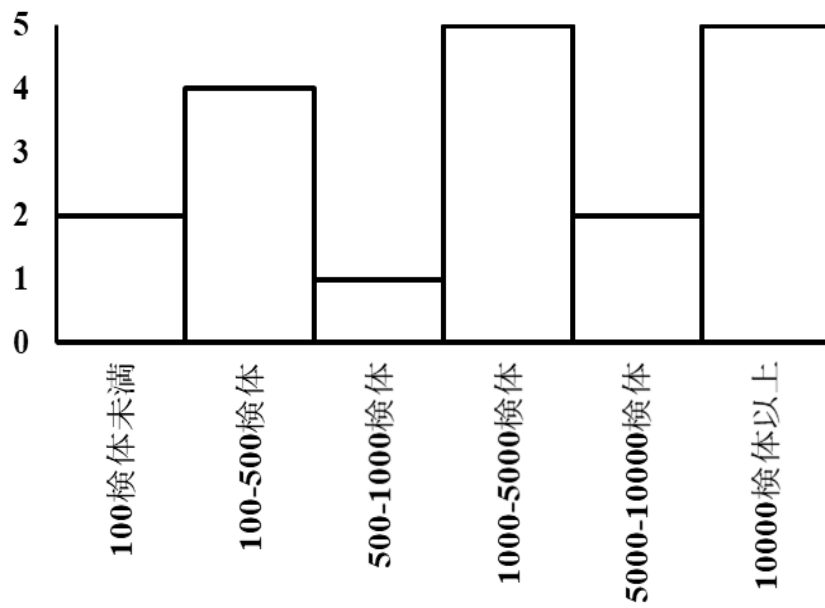


図2 各延べ分析検体数の人数