

令和3年度富山県水道水質検査精度管理事業について(2021年度)

遊道 梓 健名 智子 山下 智富

Quality Control Survey of Drinking Water Analysis in Toyama (2021)

Azusa YUDO, Tomoko KEMMEI, and Tomohisa YAMASHITA

要旨：富山県では、1996年度より、県内の水質検査機関における試験分析技術及び検査精度の向上を図るため、県内検査機関を対象に、「富山県水道水質検査精度管理実施要領」に基づく精度管理事業を実施している。この事業において、当所は配布検体の作製、参加機関から報告されたデータの集計及び解析並びに技術研修を担当している。今回、2021年度に実施した鉄およびその化合物（以下、鉄とする）、ジェオスミンの精度管理事業の調査結果について報告する。

材料と方法：

(1) 検査項目：鉄、ジェオスミン
 (2) 検体の配布年月日：2022年1月18日
 (3) 参加機関：富山県内で水道水等の水質検査を実施している検査機関で、水道事業者、水道用水供給事業者、水道法第20条に規定する登録検査機関及び地方公共団体の19機関
 (4) 配布検体：鉄測定用検体は、検体配布前日に衛生研究所の水道水に、市販の鉄標準液（100 mg/L、富士フイルム和光純薬株式会社製）を0.08 mg/L、電子工業用濃硝酸を10 mL/L添加して30 L調製し1 L角型ポリ瓶に分注した。あらかじめ分注した順に3検体を等間隔に抜き出し、鉄濃度を測定したところ、そのビン間変動係数は0.8%であった。また、検体配布7日後（2022年1月25日）、13日後（2022年1月31日）においても鉄の濃度に変化はなく、配布検体間の濃度のばらつきや測定日の違いによる測定値の差は無視できる範囲であると考えられた。配布に際し、鉄の濃度範囲は0.03～0.3 mg/Lであると明示した。

ジェオスミン測定用検体は、検体配布前日に市販のかび臭物質2種混合標準液（100 mg/L、関東化学株式会社製）をメタノールで希釈して標準液（25 µg/L）を調製後、この標準液を衛生研究所の精製水に0.0075 µg/L添加して40 L調製し、500 mLねじ口瓶、1 Lねじ口瓶、3 Lガロン瓶に

分注した。あらかじめ分注した順に3検体を等間隔に抜き出し、ジェオスミン濃度を測定したところ、そのビン間変動係数は2.6%であった。また、検体配布3日後（2022年1月21日）においてもジェオスミンの濃度に大幅な変化はなく、配布検体間の濃度のばらつきや測定日の違いによる測定値の差は無視できる範囲であると考えられた。配布に際し、ジェオスミンの濃度範囲は0.001～0.01 µg/Lであると明示した。

(5) 検査方法及び検査結果：検査は、当該検査項目の検査担当者が、日常の検査業務と同じ方法を用いて、5回の併行測定を行うこととした。この5回の併行測定値の平均値を求め、各機関の測定値として解析を行った。

(6) 集計項目

X：各機関の測定値， X_1 ：全機関の中央値， X_2 ：全機関の平均値， σ ：全機関の標準偏差

変動係数(CV%) = 各機関の標準偏差 / $X \times 100$

誤差率(E%) = $(X - X_1) / X_1 \times 100$

範囲(R) = | 最大値 - 最小値 |

Zスコア (Z) = $(X - X_2) / \sigma$

結果と考察：**(1) 鉄**

鉄の精度管理には19機関が参加した。各機関の測定値を大きさの順に並べて表1に、またその度数分布を図1に示す。解析の結果、誤差率が中央値 $\pm 10\%$ の範囲から外れたs機関を棄却した。棄却されたs機関を除く18機関の測定値の平均値 $\pm$ 標準偏差は 0.0967 ± 0.0042 mg/Lであった。各機関内での併行測定における室内変動係数は0.3～5.1%、18機関間の室間変動係数は4.4%であった。

Xbar-R管理図を図2に示す。a及びs機関の測定値は平均値 ± 2 標準偏差の範囲（0.0883～0.1051 mg/L）から外れた。また、q、r機関の範囲Rは上方管理限界値（UCL：0.0060 mg/L）を

表 1. 鉄 結果

検査機関	測定値 X (mg/L)	変動係数 CV%	誤差率 E%	測定方法	
a	0.0878	0.7	-9.4	ICP-MS	
b	0.0904	0.4	-6.6	ICP-MS	
c	0.0926	0.8	-4.4	ICP-MS	
d	0.0933	1.4	-3.7	FL-AAS	
e	0.0933	0.9	-3.7	ICP-AES	
f	0.0957	0.5	-1.2	ICP-MS	
g	0.0958	0.3	-1.1	ICP-MS	
h	0.0958	0.9	-1.1	ICP-MS	
i	0.0965	0.7	-0.3	ICP-MS	
j	0.0969	0.7	0.0	ICP-MS	中央値 X_1
k	0.0970	1.8	0.2	ICP-MS	0.0969
l	0.0984	0.7	1.6	ICP-MS	
m	0.0987	0.3	1.9	ICP-AES	
n	0.0991	0.3	2.3	ICP-MS	
o	0.1003	0.6	3.6	ICP-MS	
p	0.1012	2.0	4.4	F-AAS	
q	0.1030	2.7	6.3	FL-AAS	
r	0.1044	5.1	7.8	F-AAS	
s	0.1136	0.5	17.3	F-AAS	(棄却)
機関数	19				
棄却後機関数	18				
平均値 X_2 (mg/L)	0.0967				
標準偏差 σ (mg/L)	0.0042				
変動係数 (%)	4.4				

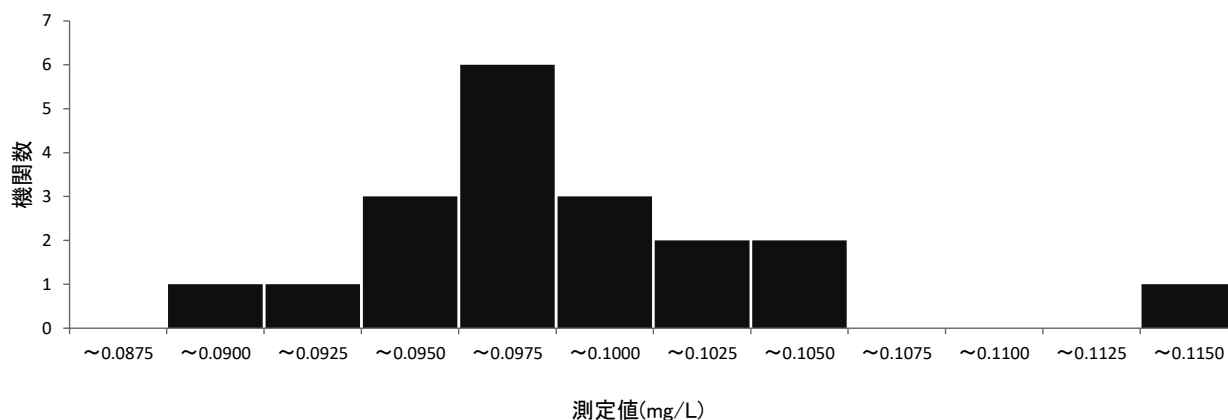


図 1. 鉄 ヒストグラム

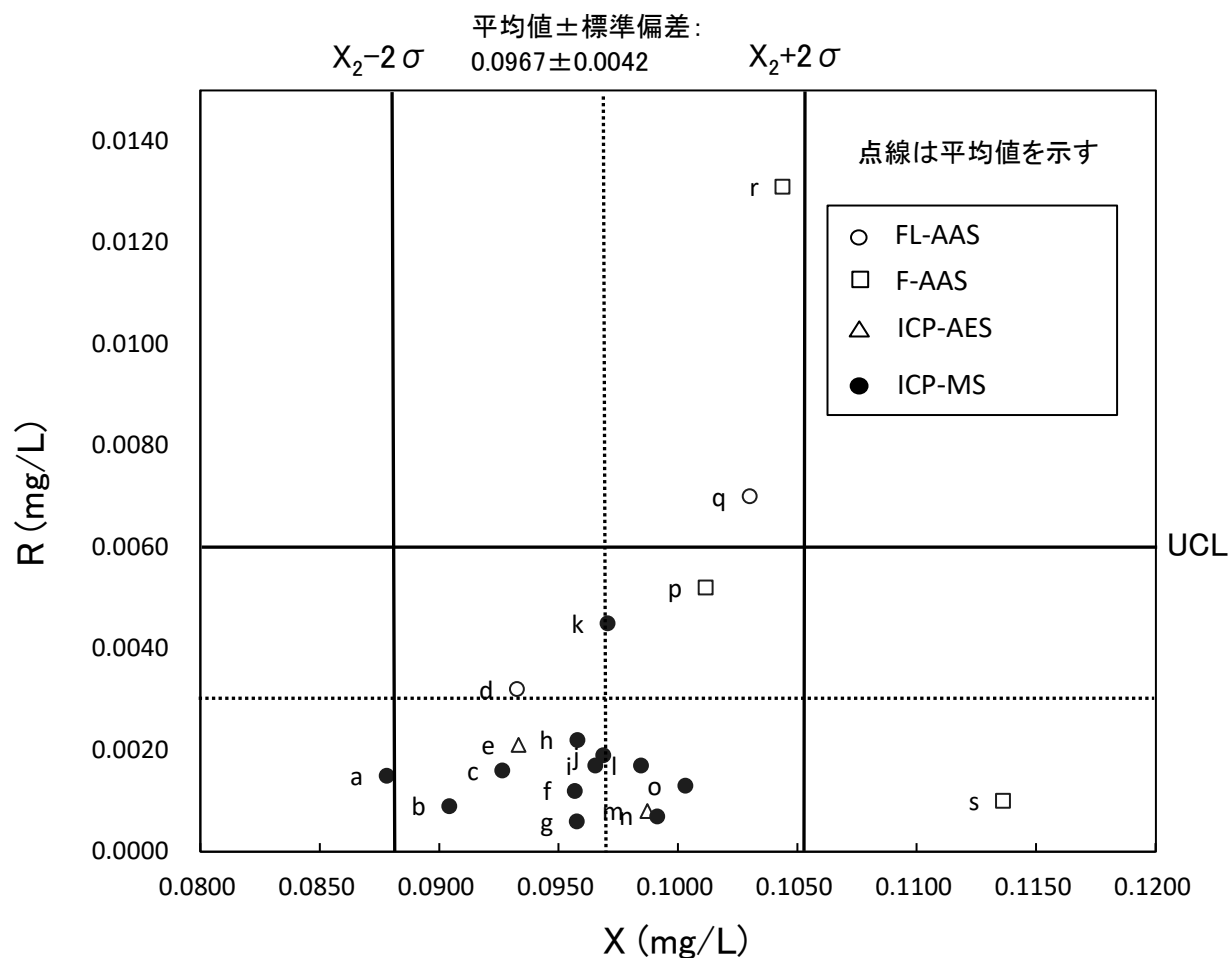


図 2. 鉄 Xbar-R 管理図

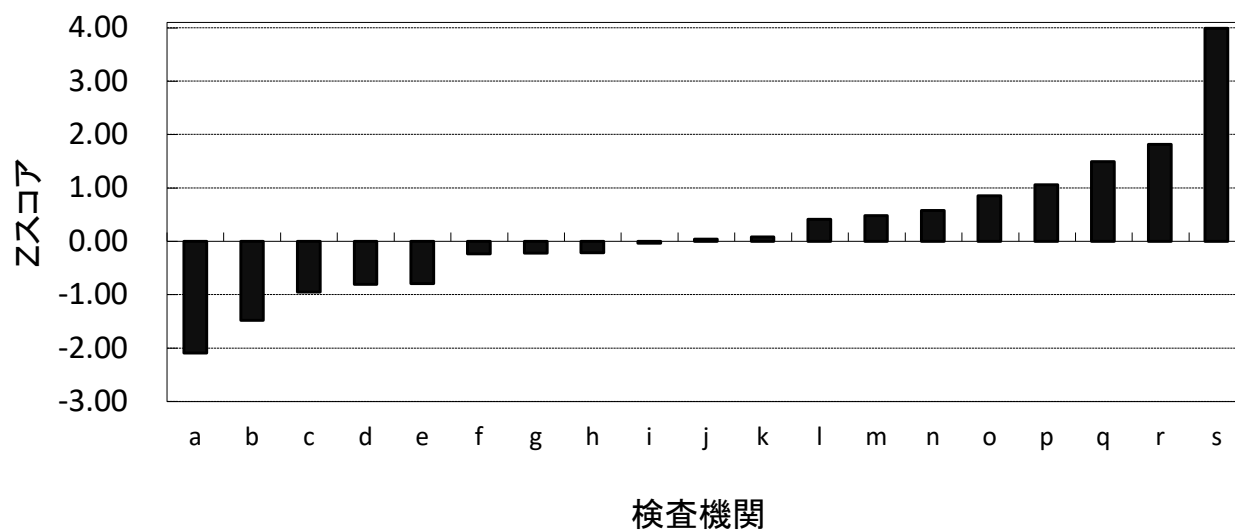


図 3. 鉄 Zスコアの順位

超えた。

Zスコアの順位を図3に示す。Zスコアの算出には、棄却されたs機関を除く18機関の測定値の平均値と標準偏差を用いた。Zスコアの評価基準は、 $|Z| \leq 2$ の場合を「満足」、 $2 < |Z| < 3$ の場合を「疑わしい」、 $3 \leq |Z|$ の場合を「不満足」とした。その結果、a機関が「疑わしい」、s機関が「不満足」となった。

参加した19機関のうち検査方法としてフレイム原子吸光光度法(F-AAS)を用いた機関は3機関、フレイムレス原子吸光光度法(FL-AAS)を用いた機関は2機関、誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)を用いた機関は2機関、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を用いた機関は12機関であった。フレイム原子吸光光度法を用いた3機関については、いずれも測定値は高値であった。そこで、フレイム原子吸光光度法(棄却されたs機関を除いた2機関)と誘導結合プラズマ質量分析法(12機関)の測定値について有意水準5%でF検定とt検定を行った結果、t検定において2種類の測定法の間で有意差が認められた。富山県では2007年度にも自然水(湧水)に鉄標準液を添加した試料について鉄の精度管理を実施しているが、その時の解析結果ではフレイム原子吸光光度法と誘導結合プラズマ質量分析法の間で有意差は見られなかった。今回の解析に用いたデータについては、フレイム原子吸光光度法の標本数が2個と極端に少ないため、母集団の状態を正確に反映していない可能性がある。フレイム原子吸光光度法と誘導結合プラズマ質量分析法間の有意差の有無の判定については、さらなる検証が必要である。

試験開始日は、検体配布当日～3日目が15機関、4～7日目が1機関、8～11日目が3機関だった。いずれも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(検査方法告示)[1]で規定されている期間内(2週間以内)に試験を開始していた。

検量線については、厚生労働省による水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン[2]において、回帰線は原点を強制的に通過させず、原則としてブランク試料を含めずに応答値が得られた濃度の標準試料のみを用いて算出すると定められているが、ブランク試料を検量線の濃度点に含めた機関が2機関あった。誤差の原因となるため、原則としてブランク試料を検量線に含めてはいけない。また、1機関において定量下限値が検量線の

下限値以下に設定されており、是正の必要があった。

前処理について1機関が加熱操作を実施していなかった。検査方法告示では、上記4つの検査方法すべてにおいて、前処理で加熱操作を行うように定められている。検査精度を確保するため、適切な前処理を実施することが望まれる。

棄却されたs機関については、操作手順等には問題は見られなかった。原因究明及び改善策の報告を求めたところ以下の3点が逸脱の原因として挙げられた。

- ① アセチレンガス供給圧低下によるガス供給の不安定化
- ② 試料吸引用チューブの劣化による試料吸入量の不安定化
- ③ 高濃度側の検量点と検量線のズレ

改善策としてアセチレンボンベやチューブの交換、検量線の濃度範囲の変更を行って再測定・解析したところ、測定値は改善された。

(2) ジェオスミン

ジェオスミンの精度管理には16機関が参加した。うち1機関が2通りの検査方法により参加したことから17機関として統計処理を行った。各機関の測定値を大きさの順に並べて表2に、またその度数分布を図4に示す。誤差率が中央値 $\pm 20\%$ の範囲から外れる機関はなかった。17機関の測定値の平均値 $\pm$ 標準偏差は $0.00718 \pm 0.00037 \mu\text{g/L}$ であった。各機関内での併行測定における室内変動係数は $0.2 \sim 6.9\%$ 、17機関間の室間変動係数は 5.2% であった。

Xbar-R管理図を図5に示す。A機関の測定値が平均値 ± 2 標準偏差の範囲($0.00644 \sim 0.00792 \mu\text{g/L}$)から外れた。範囲のUCLは $0.00082 \mu\text{g/L}$ であった。

Zスコアの順位を図6に示す。A機関が $3 \leq |Z|$ となり、「不満足」となった。

参加した17機関のうち検査方法としてページ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法(P&T-GC/MS)を用いた機関は10機関、ヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析法(HS-GC/MS)を用いた機関は4機関、固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析法(SPE-GC/MS)を用いた機関は3機関であった。すべての機関が検査方法告示に定められている期間内(72時間以内)に試験を開始していた。

標準原液は、すべての機関が検査方法告示で規定されている濃度 100 mg/L の市販のジェオスミ

表 2. ジェオスミン 結果

検査機関	測定値 X ($\mu\text{g/L}$)	変動係数 CV%	誤差率 E%	測定方法	
		(%)	(%)		
A	0.00599	0.4	-16.8	HS-GC/MS	
B	0.00679	6.9	-5.6	P&T-GC/MS	
C	0.00703	4.3	-2.4	P&T-GC/MS	
D	0.00706	1.3	-2.0	P&T-GC/MS	
E	0.00709	1.8	-1.6	P&T-GC/MS	
F	0.00712	1.9	-1.1	HS-GC/MS	
G	0.00716	2.4	-0.6	P&T-GC/MS	
H	0.00717	0.2	-0.4	SPE-GC/MS	中央値 X_1
I	0.00720	1.2	0.0	P&T-GC/MS	0.00720
J	0.00727	1.2	1.0	P&T-GC/MS	
K	0.00737	4.6	2.4	SPE-GC/MS	
L	0.00738	0.9	2.5	HS-GC/MS	
M	0.00740	1.8	2.7	SPE-GC/MS	
N	0.00748	2.3	3.9	P&T-GC/MS	
O	0.00750	2.0	4.2	P&T-GC/MS	
P	0.00751	3.1	4.3	HS-GC/MS	
Q	0.00759	0.9	5.4	P&T-GC/MS	
機関数	17				
平均値 X_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.00718				
標準偏差 σ ($\mu\text{g/L}$)	0.00037				
変動係数 (%)	5.2				

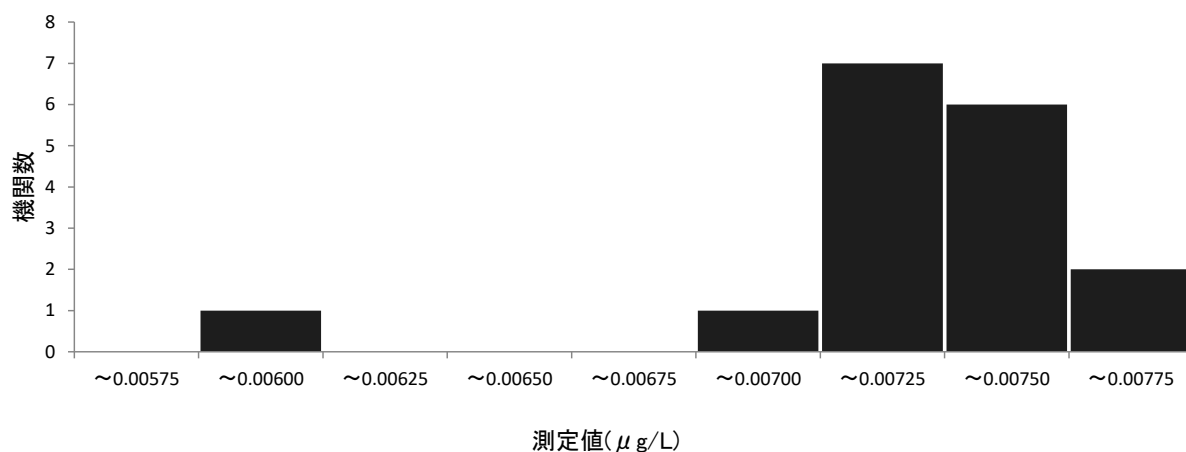


図 4. ジェオスミン ヒストグラム

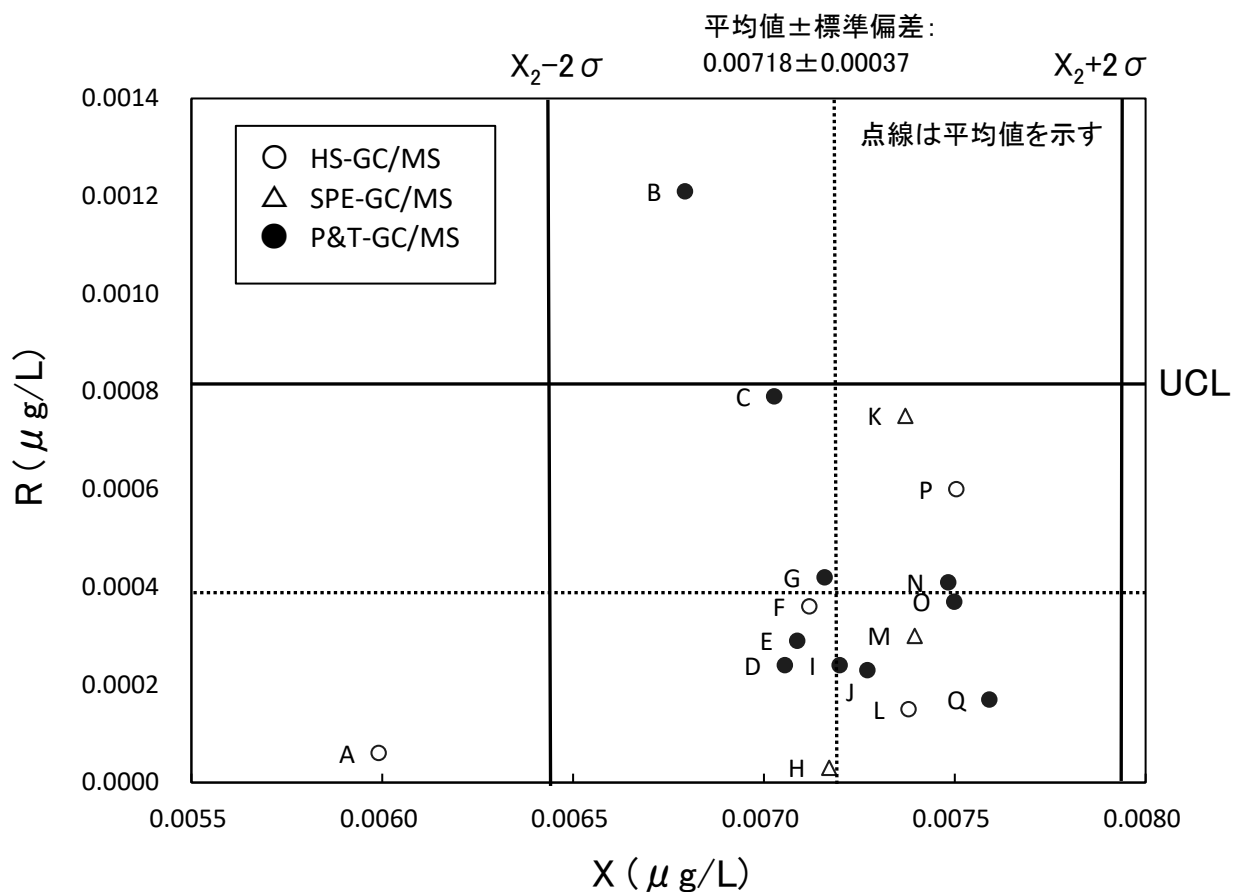


図5. ジェオスミン Xbar-R 管理図

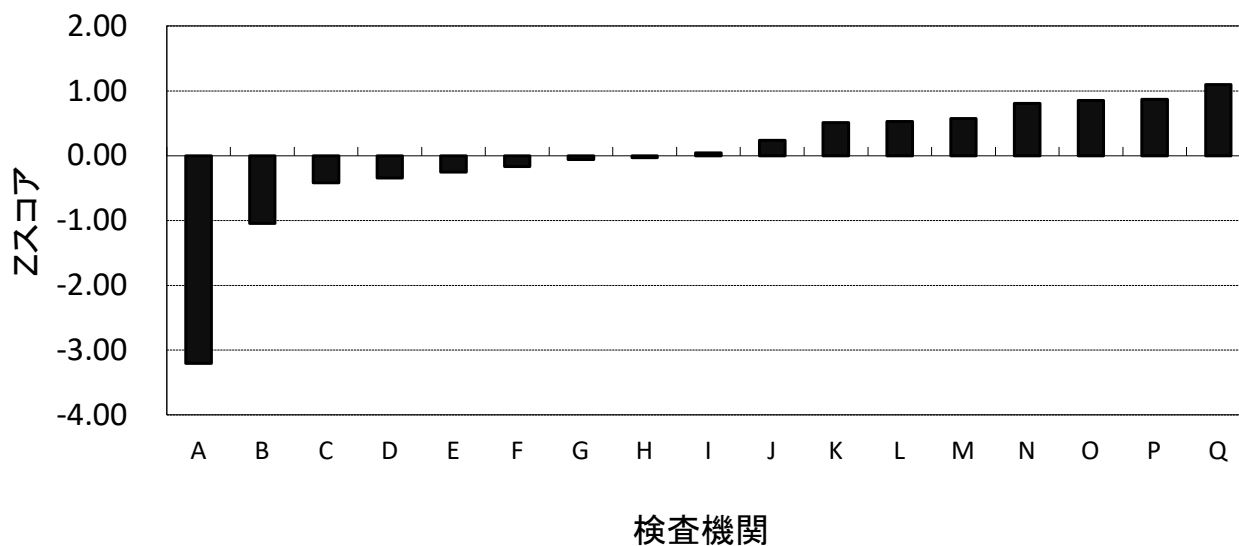


図6. ジェオスミン Zスコアの順位

ン及び2-メチルイソボルネオール標準原液を使用していた。内部標準原液濃度は、検査方法告示において、ジェオスミン- d_3 及び2,4,6-トリクロロアニソール- d_3 ともに1000 mg/Lと規定されており、厚生労働省による平成27年度水道水質検査の精度管理〔3〕では、内部標準原液の濃度が1000 mg/L未満の機関については逸脱として処理している。本調査では6機関が100 mg/Lの標準原液を使用していた。また、検査方法告示では、内部標準液を使用の都度調製することと規定されているが、2機関が標準液を用時調製せず一定期間保存すると回答していた。それぞれ検査方法告示に準じて検査を実施する必要がある。

パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法における検量線溶液について、検査方法告示では、ジェオスミン及び2-メチルイソボルネオール標準液から段階的に4個以上の濃度のジェオスミン及び2-メチルイソボルネオールのメタノール溶液を調製し、このメタノール溶液を精製水10 mLに対し5 μ Lの割合で加えて調製することとしている。パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法で測定した機関中、2機関が精製水10 mLに対して加えるメタノール溶液の割合が検査方法告示と異なっており、3機関がジェオスミン及び2-メチルイソボルネオール標準液から段階的にメタノール溶液を調製する操作

を行わず、標準液を検量線溶液の目標濃度に合わせて異なる割合で加えていた。検量線溶液間のパージ効率を等しくするために、それぞれの検量線溶液に含まれるメタノール濃度は一定にすることが望ましい。検査方法告示では、ヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析法の検量線溶液についても、ジェオスミン及び2-メチルイソボルネオール標準液から段階的に4個以上の濃度のジェオスミン及び2-メチルイソボルネオールのメタノール溶液を調製し、このメタノール溶液を一定の割合で精製水に注入することとしている。ヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析法で測定した4機関はすべて検査方法告示どおり精製水に一定の割合のメタノール溶液を注入していた。

文 献

1. 厚生労働省 (2003), 平成15年7月22日厚生労働省告示第261号
2. 厚生労働省 (2007), 平成29年10月18日付け薬生水第1018第1号
3. 厚生労働省水道課水道水質管理室 (2005), 平成27年度水道水質検査の精度管理に関する調査結果