

埼玉県における水道水質検査外部精度管理調査結果（令和元年度）

—亜硝酸態窒素及びトリハロメタン類—

渡邊弘樹 坂田脩 清野弘孝 大坂郁恵 吉田栄充

External quality control survey for drinking water analysis in Saitama prefecture (2019)

—Nitrite nitrogen and Trihalomethanes—

Hiroki Watanabe, Osamu Sakata, Hirotaka Seino, Ikue Osaka and Terumitsu Yoshida

はじめに

埼玉県では、「埼玉県水道水質管理計画」¹⁾に基づき、分析精度の向上を目的として、県内で水道水質検査を実施している公的検査機関、水道事業者及び水道法第20条の登録を受けた水質検査機関（以下、登録検査機関）を対象に外部精度管理を実施している。

令和元年度は、亜硝酸態窒素及びトリハロメタン類を対象項目として実施した。その結果について概要を報告する。

方法

1 実施項目

無機項目として亜硝酸態窒素を、有機項目としてトリハロメタン類（クロロホルム、ジブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタン、プロモホルム）を選定した。

2 配付試料の概要

試料調製は外部委託とした。

(1) 亜硝酸態窒素

設定濃度は20 µg/Lとした。亜硝酸性窒素標準液及びエチレンジアミンを、設定濃度となるように超純水で希釈し、100 mL 褐色ガラス瓶に分注した。

(2) トリハロメタン類

設定濃度は、クロロホルムを15 µg/L、ジブロモクロロメタンを30 µg/L、プロモホルムを45 µg/Lとし、ブロモジクロロメタンは添加しなかった。クロロホルム、ジブロモクロロメタン及びプロモホルムを、設定濃度の1000倍となるように水質試験用メタノールで希釈し、2 mL 褐色ガラスアンプルに分注した。

(3) 配付方法

郵送又は直接配付とし、郵送による場合は令和元年8月27日の午前中に到着するようにチルド便で送付し、直接配付の場合は同日午前中に埼玉県衛生研究所で配付した。

3 参加機関

埼玉県内の保健所等公的検査機関4機関、水道事業者7機関、登録検査機関29機関の合計40機関が参加した。

4 分析方法

分析方法は、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（以下、告示法）²⁾によるものとし、亜硝酸態窒素では配付試料について、トリハロメタン類では配付試料を精製水で1000倍に希釈した試料について、告示法に示された試験操作以降の全ての試験操作を5回行い、測定結果を全て報告することとした。また、分析は当該項目の検査担当者が行い、各検査機関での日常の試験業務と同様に行うこととした。

5 報告書等

令和元年9月11日を提出期限とし、測定結果や分析条件等を記載した報告書とともに、検量線や分析チャート等の測定結果を得るために使用した情報についても併せて提出を求めた。

6 評価方法

分析結果の評価は、以下に示すとおり行った。なお、評価は測定結果のみに基づいて行い、告示法に基づく検査の実施状況については評価の対象としなかった。

まず、報告書未提出又は測定回数が5回未満の機関（以下、無効機関）を評価から除外することとした。また、5回測定機関内変動係数が、亜硝酸態窒素で10%、トリハロメタン類のいずれかの項目で20%を超過した機関をこれ以降の統計解析から除外することとした。また、トリハロメタン類において、添加していないブロモジクロロメタンを定量した機関についても統計解析から除外することとした。

次に、残った機関の平均値（以下、機関内平均値又は x ）に対して Grubbs 検定を行い、検定統計量が5%棄却限界値を超過した機関を検定棄却機関、その他の機関を検定採択機関とし、検定採択機関の機関内平均値を用いて中央値や z スコア等の機関間基本統計量を算出した。なお、 z スコアは四分位数法で算出した。

その結果、以下の①～④のいずれかに該当する機関については「検査精度が良好でない」と判断し、改善報告対象機関とした。

- ① 5回測定の間内変動係数が、亜硝酸態窒素で10%、トリハロメタン類のいずれかの項目で20%を超過した機関。
- ② トリハロメタン類において、添加していないブロモジクロロメタンを定量した機関。
- ③ 検定棄却機関において、中央値からの誤差率（以下、誤差率）が亜硝酸態窒素で±10%、トリハロメタン類のいずれかの項目で±20%を超過した機関。
- ④ 検定採択機関において、 z スコアの絶対値（以下、 $|z|$ ）が3以上かつ誤差率が亜硝酸態窒素で±10%、トリハロメタン類のいずれかの項目で±20%を超過した機関。

評価方法のフロー図については、図1に示す。

改善報告対象機関に対しては、精度不良の原因及び改善策の報告と改善策に基づく検証を求め、必要に応じて埼玉県水道水質管理計画精度管理部会（以下、精度管理部会）から助言等のフォローアップを実施することとした。

結果及び考察

1 統計解析結果

解析結果の概要を表1に、機関内平均値のヒストグラムを図2に、 z スコアのヒストグラムを図3に示す。なお、総トリハロメタンについては評価の対象外だが、参考に示す。

(1) 亜硝酸態窒素

参加機関数は36機関（公的検査機関3機関、水道事業者7機関、登録検査機関26機関）であった。

無効機関はなく、5回測定の間内変動係数の最大値は5.41%であったため、①に該当する機関もなかった。

機関内平均値について Grubbs 検定を行ったところ、4機関が棄却された。

検定採択機関32機関の間内平均値における中央値は20.52 µg/L であり、 $|z|=3$ に該当する濃度は19.71 µg/L 及び21.33 µg/L であった。また、中央値±10%に該当する濃度は18.47 µg/L 及び22.57 µg/L であった。④に該当する機関はなかったが、検定棄却機関4機関のうち、3機関が③に該当したため、「検査精度が良好でない」と判断し、その他33機関を「検査精度が良好である」と判断した。

(2) トリハロメタン類

参加機関数は37機関（公的検査機関3機関、水道事業者9機関、登録検査機関25機関）であった。

19機関が告示法別表第14「ページ・トラップーガスクロマトグラフィー質量分析計による一斉分析法」、18機関が告示法別表第15「ヘッドスペースーガスクロマトグラフィー質量分析計による一斉分析法」を採用していた。

1) クロロホルム

無効機関はなく、5回測定の間内変動係数の最大値は6.18%であったため、①に該当する機関もなかった。

機関内平均値について Grubbs 検定を行ったところ、棄却された機関はなかった。

検定採択機関37機関の間内平均値における中央値は14.20 µg/L であり、 $|z|=3$ に該当する濃度は9.93 µg/L 及び18.47 µg/L であった。また、中央値±20%に該当する濃度は11.36 µg/L 及び17.04 µg/L であった。③に該当する機関はなかったが、検定採択機関のうち、1機関が④に該当したため、「検査精度が良好でない」と判断し、その他36機関を「検査精度が良好である」と判断した。

2) ジブロモクロロメタン

無効機関はなく、5回測定の間内変動係数の最大値は6.94%であったため、①に該当する機関もなかった。

機関内平均値について Grubbs 検定を行ったところ、棄却された機関はなかった。

検定採択機関37機関の間内平均値における中央値は28.84 µg/L であり、 $|z|=3$ に該当する濃度は22.97 µg/L 及び34.71 µg/L であった。また、中央値±20%に該当する濃度は23.07 µg/L 及び34.61 µg/L であった。③に該当する機関はなかったが、検定採択機関のうち、1機関が④に該当したため、「検査精度が良好でない」と判断し、その他36機関を「検査精度が良好である」と判断した。

3) ブロモジクロロメタン

無効機関はなく、②に該当する機関もなかったため、37機関全てを「検査精度が良好である」と判断した。

4) ブロモホルム

無効機関はなく、5回測定の間内変動係数の最大値は5.85%であったため、①に該当する機関もなかった。

機関内平均値について Grubbs 検定を行ったところ、棄却された機関はなかった。

検定採択機関37機関の間内平均値における中央値は43.82 µg/L であり、 $|z|=3$ に該当する濃度は33.68 µg/L 及び53.96 µg/L であった。また、中央値±20%に該当する濃度は35.06 µg/L 及び52.58 µg/L であった。③及び④に該当する機関はなく、37機関全てを「検査精度が良好である」と判断した。

5) 総トリハロメタン

機関内平均値について Grubbs 検定を行ったところ、棄却された機関はなかった。

検定採択機関37機関の間内平均値における中央値は87.60 µg/L であり、 $|z|=3$ に該当する濃度は70.65 µg/L 及び104.55 µg/L であった。また、中央値±20%に該当する濃度は70.08 µg/L 及び105.12 µg/L であった。③に該当する機関はなかったが、検定採択機関のうち、1機関が④に該当した。

6) まとめ

クロロホルム、ジブロモクロロメタン及び総トリハロメタンにおいて④に該当した1機関は同一機関であるため、トリハロメタン類では1機関が「検査精度が良好でない」と判断し、その他36機関を「検査精度が良好である」と判断した。

2 精度不良の原因及び改善策

改善報告対象となった機関から、精度不良の原因及びそれに対する改善策について、以下に示す報告があった。

(1) 亜硝酸態窒素

(原因1)

検量線の作成条件が「原点通過」になっていた。

(改善策1)

検量線の作成条件を「原点無視」にした。

(原因2)

検量線が高濃度まで範囲設定されていた。

(改善策2)

検量線の濃度範囲を再検証・再設定した。

それに伴い、妥当性評価を実施し、標準作業書の改定を行った。

(原因3)

UV セルやその他消耗品の点検・交換頻度を明確にしおらず、点検・交換を実施していなかった。

(改善策3)

UV セルやその他消耗品の点検・交換頻度を定め、標準作業所の定期点検に追加した。

(原因4)

測定機器の感度不足によって、ノイズの影響を受けやすく、ピーク積分の際に誤差を生じやすくなっていた。

(改善策4)

試料注入量を倍増させ、ピーク強度を大きくした。

上記に伴い、妥当性評価を実施した。

(原因5)

サプレッサーの劣化により、ピークに大幅なテーリングが生じてしまい、それによって塩化物イオンと亜硝酸イオンの分離が不十分となり、亜硝酸イオンのピーク積分に影響が出た。

(改善策5)

サプレッサーを交換した。

併せて、頻度・基準等の明確化等をマニュアルに記載し、機器の異常を把握できる体制を構築した。

(原因6)

ピークの積分を手動で行っており、担当者によって積分方法が異なっていた。

(改善策6)

解析方法のマニュアルを作成した。

(2) トリハロメタン類

原因の特定には至らなかったが、改善対象報告機関が考察した原因及び改善策として、以下に示す報告があった。

(原因)

希釈操作が多段階に渡ることで、及び経験の浅い職員が操作を行ったことによって、希釈操作のミスが生じていた。

(改善策)

希釈操作の研修を実施し、検査技量を高める。

3 改善策の評価

(1) 亜硝酸態窒素

改善報告対象機関から報告があった原因及び改善策と、改善策実施後の妥当性評価結果や精度管理試料残液の分析結果等を精査したところ、3機関全てについて、適切な措置が行われたと判断した。

(2) トリハロメタン類

原因が特定できず、改善策によって検査精度の改善がなされたかどうかを判断することは困難であった。そこで、改善策の検証のために、以下に示す方法で再試験を実施した。

1) 当所で任意の濃度に調製したVOC混合試料（水溶液及びメタノール溶液）を、改善報告対象機関及び本調査でトリハロメタン類において精度が良好であると判断された複数の機関（以下、良好機関）に配付した。

2) 各機関は配付した試料のうち、水溶液は配付試料について、メタノール溶液では配付試料を精製水で1000倍に希釈した試料について、「4 分析方法」に示すとおり実施した。

3) 水溶液及びメタノール溶液のそれぞれについて、良好機関の全ての測定値を用いて平均値を算出した。

この時、改善報告対象機関の結果が、以下のア及びイのどちらにも該当しない場合、検査精度が改善したと判断することとした。

ア 5回繰り返しの変動係数が20%を超過。

イ 機関内平均値の誤差率が、良好機関の平均値に対して±20%を超過。

改善報告対象機関の結果は、ア及びイのいずれにも該当しなかったため、改善策は適切であったと判断した。

4 告示法に基づく検査の実施状況について

各機関から提出された報告書の記載内容より、以下に示す告示法の逸脱事項が確認されたため、参考として報告する。本精度管理調査においては評価の対象外であるが、基準値の適合判定に用いることを目的とする検査については、告示法に準拠して実施する必要があるため、該当する機関は改善する必要がある。

(1) 亜硝酸態窒素

1) 標準原液又は調製可能標準液

告示法では、標準原液又は調製可能標準液（以下、標準原液等）は自己調製または値付け証明書が添付された市販の標準原液等を使用することと定められているが、36機関中3機関で値付け証明書が添付されていない市販の標準原液等を使用していた。

2) 前処理

告示法では、検水をろ過することと定められているが、36機関中2機関がろ過を行っていなかった。

3) 空試験

告示法では、空試験を実施することと定められてい

るが、36機関中1機関が空試験を実施していなかった。

(2) トリハロメタン類

1) 内部標準液の検水中濃度

告示法におけるページ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法では、検水中濃度がフルオロベンゼン又は4-ブromoフルオロベンゼンでおおむね5～500 µg/L、1,4-ジオキサン- d₈でおおむね4～400 µg/L となるように注入することとなっているが、19機関中3機関がこの範囲外であった。

まとめ

亜硝酸態窒素は、参加36機関のうち、4機関が Grubbs 検定（有意水準5%）で棄却され、そのうち3機関の誤差率が±10%を超過したため、改善報告対象機関となった。その他の33機関は、検査精度が良好であると判断された。

トリハロメタン類は、参加37機関のうち、Grubbs 検定（有意水準5%）を超過した機関はなかったが、クロロホルムで1機関、ジブromokロロメタンで1機関（同一機関）で|z|が3以上かつ誤差率が±20%を超過したため、改善報告対象機関となった。その他の36機関は、検査精度が良好であると判断された。

改善報告対象となった機関に対しては、改善措置の実施と報告を求め、報告内容を精査した結果、全ての機関で適切な措置が行われたと判断した。このことから、本精度管理調査の目的である分析精度の向上が達成されたといえる。

謝辞

本調査は、埼玉県水道水質管理計画に基づき設置された精度管理部会により実施されたものである。調査を実施するにあたり協力していただいた埼玉県保健医療部生活衛生課をはじめ、関係者各位に感謝いたします。

文献

- 1) 埼玉県保健医療部生活衛生課：埼玉県水道水質管理計画（平成6年3月31日 [最終改正：令和2年4月1日]）
- 2) 厚生労働省：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7月22日厚生労働省告示第261号 [最終改正：令和2年3月25日厚生労働省第95号]）

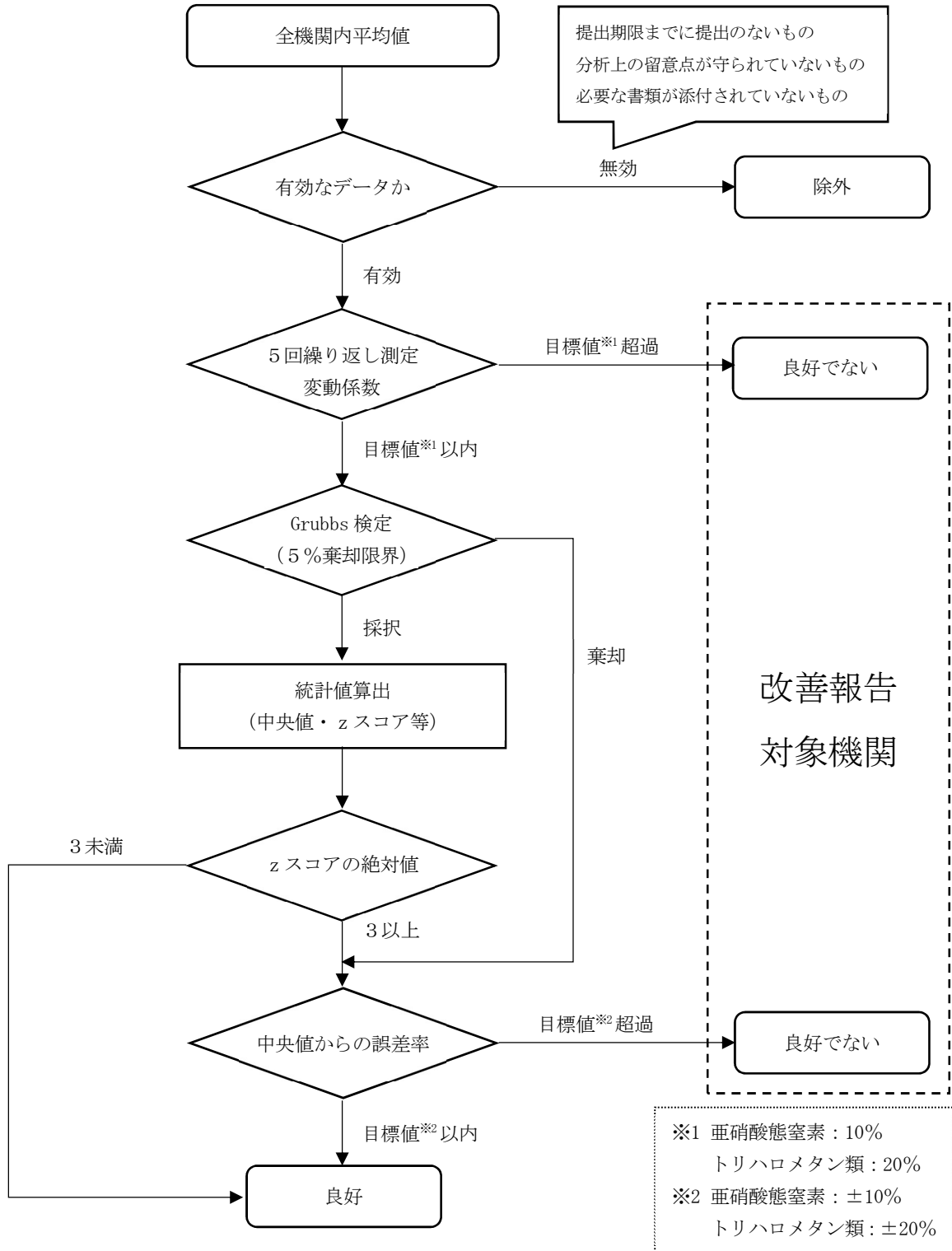


図1 評価方法のフロー図

表 1 解析結果の概要

項目	亜硝酸態窒素				トリハロメタン類			
	クロロホルム	ジブロモクロロメタン	ブロモジクロロメタン	総トリハロメタン ^{*1}	クロロホルム	ジブロモクロロメタン	ブロモジクロロメタン	総トリハロメタン ^{*1}
参加機関数	37	37	37	37	37	37	37	37
無効機関数	0	0	0	0	0	0	0	0
機関内変動係数最大値	6.18	6.94	5.85	5.85	6.18	6.94	5.85	5.85
①該当機関数	0	0	0	0	0	0	0	0
②該当機関数	0	0	0	0	0	0	0	0
Grubbs 検定機関数	0	0	0	0	0	0	0	0
水道水質基準値 (µg/L)	60	100	30	30	60	100	30	100
設定値 (µg/L)	15	30	0	0	15	30	0	90
最大値 (µg/L) ^{*2}	18.64	35.26	53.38	53.38	18.64	35.26	53.38	107.38
最小値 (µg/L) ^{*2}	11.56	23.78	34.70	34.70	11.56	23.78	34.70	70.20
平均値 (µg/L) ^{*2}	14.43	28.97	43.80	43.80	14.43	28.97	43.80	87.21
標準偏差 (µg/L) ^{*2}	1.69	2.57	4.04	4.04	1.69	2.57	4.04	7.36
変動係数 (%) ^{*2}	11.74	8.88	9.22	9.22	11.74	8.88	9.22	8.44
中央値 (µg/L) ^{*2}	14.20	28.84	43.82	43.82	14.20	28.84	43.82	87.60
z < 3 範囲 (µg/L)	9.93 < x < 18.47	22.97 < x < 34.71	33.68 < x < 53.96	33.68 < x < 53.96	9.93 < x < 18.47	22.97 < x < 34.71	33.68 < x < 53.96	70.65 < x < 104.55
z ≥ 3 機関数	1	1	0	0	1	1	0	2
誤差率許容範囲 (µg/L)	11.36 ≤ x ≤ 17.04	23.07 ≤ x ≤ 34.61	35.06 ≤ x ≤ 52.58	35.06 ≤ x ≤ 52.58	11.36 ≤ x ≤ 17.04	23.07 ≤ x ≤ 34.61	35.06 ≤ x ≤ 52.58	70.08 ≤ x ≤ 105.12
誤差率超過機関数	3	2	3	3	3	2	3	1
③該当範囲 (µg/L)	x < 11.36 または 17.04 < x < 23.07 または 34.61 < x	x < 23.07 または 34.61 < x	x < 35.06 または 52.58 < x	x < 35.06 または 52.58 < x	x < 11.36 または 17.04 < x < 23.07 または 34.61 < x	x < 23.07 または 34.61 < x	x < 35.06 または 52.58 < x	x < 70.08 または 105.12 < x
③該当機関数	0	0	0	0	0	0	0	0
④該当範囲 (µg/L)	x ≤ 9.93 または 18.47 ≤ x	x ≤ 22.97 または 34.71 ≤ x	x ≤ 33.68 または 53.96 ≤ x	x ≤ 33.68 または 53.96 ≤ x	x ≤ 9.93 または 18.47 ≤ x	x ≤ 22.97 または 34.71 ≤ x	x ≤ 33.68 または 53.96 ≤ x	x ≤ 70.08 または 105.12 < x
④該当機関数	1	1	0	0	1	1	0	1
改善報告対象機関数	1	1	0	0	1	1	0	1

①：5回測定の変動係数が、無機項目で10%、有機項目で20%を超過 ②：トリハロメタン類において定量した個別物質が添加した物質と異なる
 ③：(検定棄却機関) 誤差率が無機項目で±10%、有機項目で±20%を超過 ④：(検定採択機関) |z|が3以上かつ誤差率が無機項目で±10%、有機項目で±20%を超過
 *1 評価の対象外であるため、参考値として算出 *2 いずれも機関内平均値を用いて算出した機関間の数値 *3 ()内は Grubbs 検定による棄却前の数値

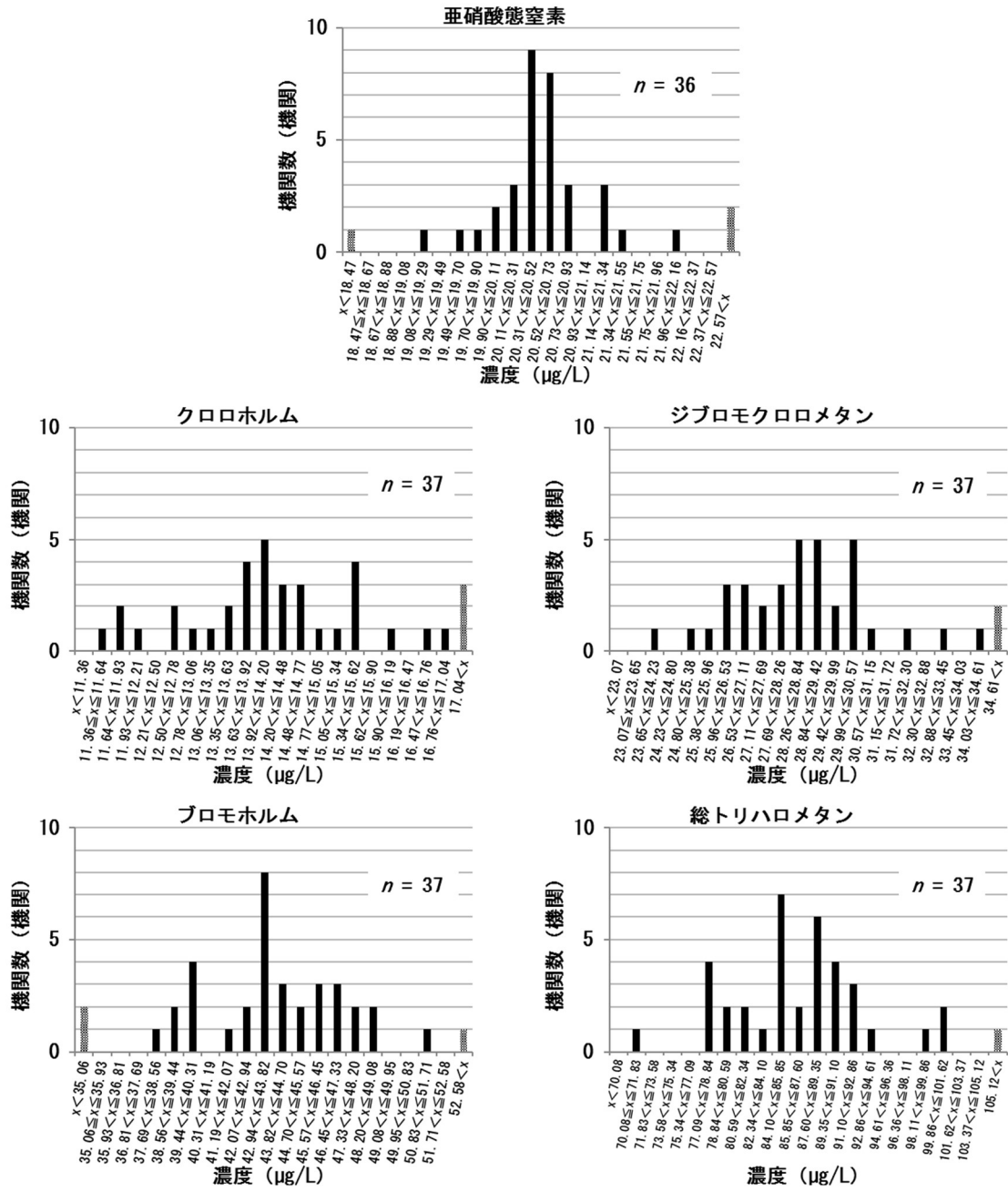


図2 機関内平均値のヒストグラム

※ 網掛けは誤差率超過機関

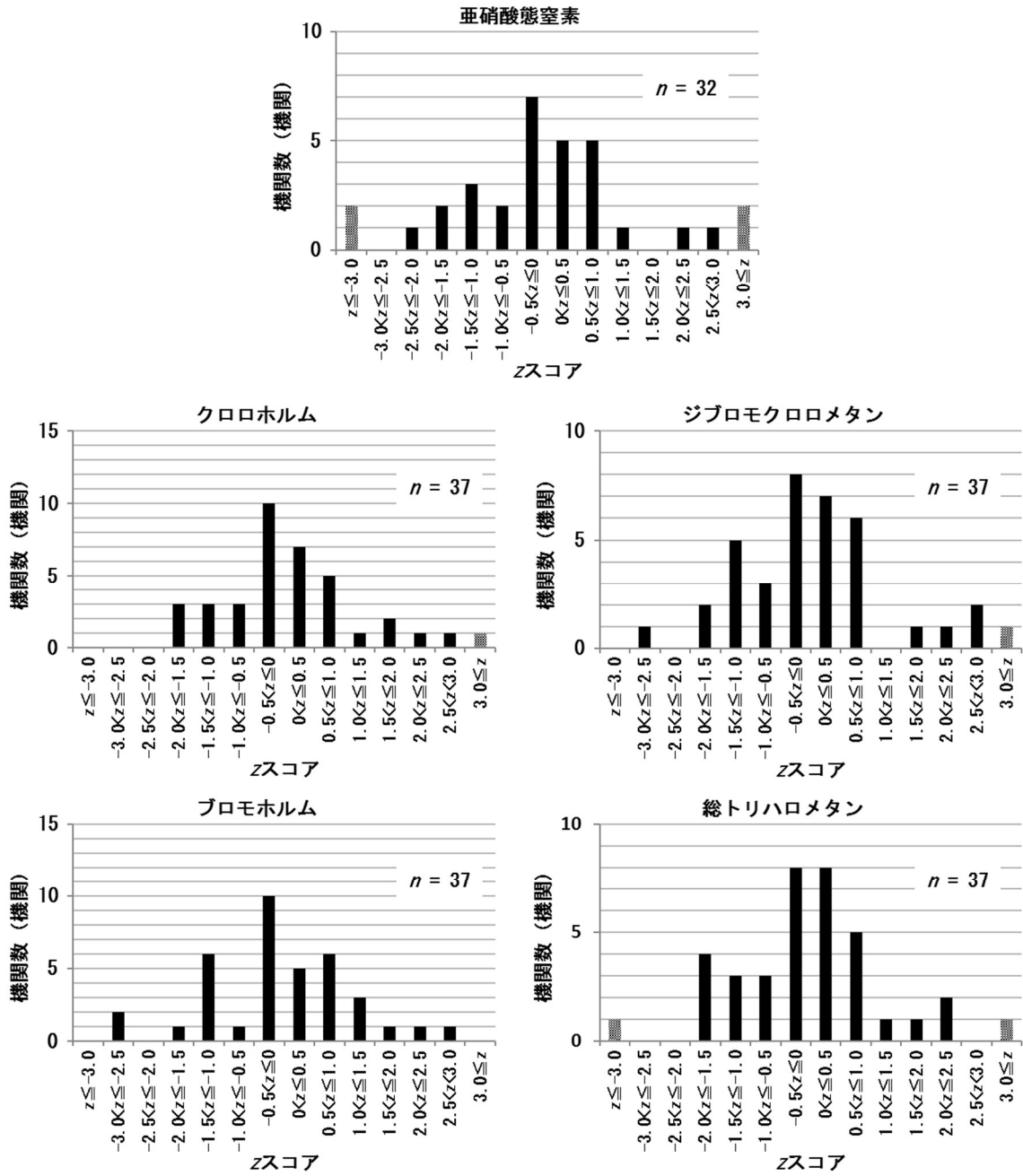


図3 zスコアのヒストグラム
 ※ 網掛けは $|z| \geq 3$ 以上機関

