

[資 料]

兵庫県における水道水質検査の外部精度管理実施結果 (2023 年度: 亜鉛及びその化合物, 銅及びその化合物)

矢野 美穂* 松村 益代 藤田 裕代

Results of External Quality Control for the Analytical Method for the Measurement of Zinc and Copper in Drinking Water, Implemented in Hyogo Prefecture in 2023

Miho YANO*, Masuyo MATSUMURA and Yasuyo FUJITA

*Health Science Research Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health Science,
1819-14 Kanno, Kanno-cho, Kakogawa 675-0003, Japan*

Since 1994, for the purpose of improving the accuracy of the drinking water analysis, we have implemented an annually external quality control, with drinking water analysis laboratories of waterworks bureau and local government organizations, in Hyogo Prefecture. This report presents the results of the external quality control of zinc and copper in 2023. The numbers of participating laboratories were 20. As the results, one laboratory was rejected for zinc and copper in the Grubb's test (risk rate 1%). For the rejected laboratory, after improvement of the issues that may be the cause of the problem, the sample was measured again and the results were within 10% of the set concentrations.

I はじめに

兵庫県では、兵庫県水道水質管理計画¹⁾に基づき、精度管理委員会（以下、委員会と略す）が中心となり、県内の水道事業者（自己検査が可能な機関）、水質検査を実施する行政検査機関等を対象として外部精度管理を実施している²⁾。当研究所は、兵庫県水道水質検査精度管理実施要綱に基づき、実施結果の取りまとめ、報告等を行っている。

2023 年度の実施項目は、亜鉛及びその化合物（以下、亜鉛と略す）と銅及びその化合物（以下、銅と略す）の 2 項目とした。

亜鉛が自然水中に存在することはまれであるが、鉱山排水、工場排水の混入、又は亜鉛めっき鋼管からの溶出

に起因することもある。毒性評価の点からは、健康に基づく指針値を導き出すことは必要ないと結論されている。しかし、亜鉛が 1 mg/L 以上含まれる場合、湯にすると白く濁り、お茶の味を損なう例があり、味覚及び色の観点から生活上支障関連の項目として水質基準 1.0 mg/L が設定されている³⁾。

銅は、銅山排水、工場排水、農薬などの混入や給水装置等に使用する銅管、真ちゅう器具などからの溶出に起因することが多い。水質基準については、水中の銅濃度が 1 mg/L を超えると洗濯物や配管設備に汚れが生じるため、これらへの着色を防止する観点から生活上支障関連の項目として 1.0 mg/L が設定されている⁴⁾。また、2009 年に開催された水質基準逐次改正検討会において、銅製給水管からの溶出を考慮した健康リスク評価について審議されたが、それらの健康リスク評価値よりも着色の観点で設定されている現行基準値のほうが低いため、現行基準値が継続されている⁵⁾。

兵庫県立健康科学研究所 健康科学部

* 〒675-0003 兵庫県加古川市神野町神野 1819-14

これらの2項目は水道水から検出されることは少ないが、前回の外部精度管理の実施時期が亜鉛は2005年度、銅は2006年度で20年近く経過しているため今回の実施項目に選定した。

なお、本報告は、委員会として作成した精度管理実施結果の報告書⁶⁾を基に作成した。

II 方法

1. 参加機関

兵庫県水道水質連絡協議会の会員（水道事業者、健康福祉事務所等）のうち、実施項目の水質検査が可能な機関を対象とした。今年度の項目については20機関が参加した。

2. 配付試料

配付試料の調製及び容器への分注は、試薬メーカーに依頼した。

亜鉛及び銅（水質基準値：いずれも1 mg/L以下）の混合試料とし、亜鉛標準液1000 mg/L及び銅標準液1000 mg/Lを用いて試料1 Lにつき硝酸10 mLを添加した溶液で希釈して調製した。設定濃度は亜鉛が0.13 mg/L、銅が0.11 mg/Lとし、500 mLのポリエチレン容器に分注した。

なお、試料は、原則として当研究所での配付とした。

3. 実施日程

2023年11月28日に試料を配付し、報告書の提出期限を2023年12月27日とした。

4. 実施方法

委員会において作成した外部精度管理実施要領に基づき実施した。

4.1 検査方法

検査方法は、「水質基準に関する省令に基づき厚生労働大臣が定める方法」⁷⁾（以下「告示法」という。）に準拠した方法とした。各機関が検査に使用する検量線作成のための標準物質は、それぞれが通常使用している試薬を用いた。

4.2 報告書の提出

各検査機関からの報告書の提出は、5回の測定値とその平均値、測定条件、生データ、試料調製方法のフロー、検量線及び分析チャートとした。

4.3 データ解析方法及び評価方法

各機関の5回の測定値の平均値（機関内平均値）を用

いて危険率1%でGrubbsの棄却検定（JIS Z8402-2）を行い、これによって棄却された機関の値を除外した後、中央値（データの第2四分位数）の算出を行った。その後、全機関の報告値について誤差率（ $(\text{機関内平均値} - \text{中央値}) / \text{中央値} \times 100$ ）及びZスコアを算出した。

なお、Zスコアは厚生労働省「水道水質検査精度管理のための統一試料調査結果」⁸⁾を参照し、測定値が中央値 $\pm 10\%$ （有機物の場合、中央値 $\pm 20\%$ ）であるとき、Zスコアの絶対値が3に相当する標準偏差（ $\sigma = \text{中央値} \times 0.1 / 3$ （有機物の場合、 $\sigma = \text{中央値} \times 0.2 / 3$ ））を設定して算出した。

評価方法は、以下の評価基準①及び②を満たすこととし、Grubbsの棄却検定で棄却された機関及び棄却された機関を除外後の統計処理で評価基準範囲外となった機関に対して、その原因究明と改善策について報告書の提出を求めた。

① 各機関の誤差率が $\pm 10\%$ 以内であること。

（各機関のZスコアの絶対値が3未満であること。）

② 測定機関内変動係数が10%以下であること。

III 結果及び考察

1. 検査方法

検査方法は、全ての機関が告示法で規定されている方法で行っていた。告示法では、分析方法としてフレームレス原子吸光光度計（FL-AAS）による一斉分析法（別表第3）、フレーム原子吸光光度計（F-AAS）による一斉分析法（別表第4）、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP）による一斉分析法（別表第5）、誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）による一斉分析法（別表第6）がある。

1.1 亜鉛

20機関のうち、14機関がICP-MS、3機関がFL-AAS、3機関がF-AASで測定した。

1.2 銅

20機関のうち、14機関がICP-MS、5機関がFL-AAS、1機関がF-AASで測定した。

2. 精度管理結果

2.1 亜鉛

参加機関数20機関の測定値（5回測定の平均値）を基に統計処理を行った結果、Grubbsの棄却検定において、1機関（機関No.1）が棄却された。

棄却された機関を除いた19機関の測定値について再び統計処理を行った結果をTable 1に示した。設定濃度

Table 1 Examination value, coefficient of variation, error rate and Z-score of each laboratory

Labo. No.	Zinc					Copper				
	Method of analysis	Mean Value (mg/L) ^{a)}	Coefficient of variation(%)	Error rate(%)	Z-score	Method of analysis	Mean Value (mg/L) ^{a)}	Coefficient of variation(%)	Error rate(%)	Z-score
1	FL-AAS	<u>0.109</u>	3.3	-16.8	-5.03	FL-AAS	<u>0.125</u>	1.3	13.6	4.09
2	ICP-MS	0.118	0.4	-9.9	-2.97	ICP-MS	0.111	0.5	0.9	0.27
3	ICP-MS	0.124	1.5	-5.3	-1.60	ICP-MS	0.106	1.0	-3.6	-1.09
4	ICP-MS	0.124	1.1	-5.3	-1.60	ICP-MS	0.105	1.3	-4.5	-1.36
5	ICP-MS	0.126	2.0	-3.8	-1.14	ICP-MS	0.111	1.5	0.9	0.27
6	ICP-MS	0.127	0.7	-3.1	-0.92	ICP-MS	0.109	0.4	-0.9	-0.27
7	ICP-MS	0.128	1.6	-2.3	-0.69	ICP-MS	0.112	1.5	1.8	0.54
8	ICP-MS	0.129	0.3	-1.5	-0.46	ICP-MS	0.109	0.6	-0.9	-0.27
9	ICP-MS	0.129	1.9	-1.5	-0.46	ICP-MS	0.109	0.8	-0.9	-0.27
10	FL-AAS	0.129	1.1	-1.5	-0.46	FL-AAS	0.114	1.6	3.6	1.09
11	ICP-MS	0.131	0.0	0.0	0.00	ICP-MS	0.113	0.5	2.7	0.82
12	F-AAS	0.131	0.4	0.0	0.00	F-AAS	0.106	2.9	-3.6	-1.09
13	ICP-MS	0.132	1.5	0.8	0.23	ICP-MS	0.113	0.5	2.7	0.82
14	ICP-MS	0.132	0.5	0.8	0.23	ICP-MS	0.110	0.0	0.0	0.00
15	ICP-MS	0.134	0.6	2.3	0.69	ICP-MS	0.112	0.7	1.8	0.54
16	ICP-MS	0.134	0.7	2.3	0.69	ICP-MS	0.109	0.6	-0.9	-0.27
17	F-AAS	0.135	0.6	3.1	0.92	FL-AAS	0.113	1.0	2.7	0.82
18	ICP-MS	0.136	1.0	3.8	1.14	ICP-MS	0.116	0.4	5.5	1.63
19	FL-AAS	0.137	1.7	4.6	1.37	FL-AAS	0.110	0.8	0.0	0.00
20	F-AAS	0.137	1.0	4.6	1.37	FL-AAS	0.109	1.6	-0.9	-0.27

a) Examination value that was rejected is double underlined.

0.13 mg/L に対して、中央値は 0.131 mg/L (設定濃度に対する割合 101%), 平均値は 0.130 mg/L, 最大値は 0.137 mg/L, 最小値 (棄却された機関を除く) は 0.118 mg/L であった。各機関の誤差率の範囲は -9.9~4.6%, 機関内変動係数は 0%~2.0% で、いずれも ±10% の範囲内で 19 機関については良好な結果であった。Fig.1 に報告値のヒストグラムを示した。

Z スコアの範囲 (全機関) は -5.03~1.37 で、Fig.2 にヒストグラムを示した。Z スコアの評価基準は、その絶対値が 2 以下は「満足」、2 を超え 3 未満は「疑わしい」、3 以上は「不満足」とされており、18 機関が「満足」、1 機関が「疑わしい」、棄却された 1 機関は「不満足」に分類された。

2.2 銅

参加機関数 20 機関の測定値 (5 回測定 of 平均値) を基に統計処理を行った結果、Grubbs の棄却検定において、1 機関 (機関 No.1) が棄却された。

棄却された機関を除いた 19 機関の測定値について再び統計処理を行った結果を Table 1 に示した。設定濃度 0.11 mg/L に対して、中央値は 0.110 mg/L (設定濃度に対する割合 100%), 平均値は 0.110 mg/L, 最大値 (棄却された機関を除く) は 0.116 mg/L, 最小値は 0.105 mg/L であった。各機関の誤差率の範囲は -4.5~5.5%, 機関内変動係数は 0%~2.9% で、いずれも ±10% の範囲内で 19 機関については良好な結果であった。Fig.3 に報告値の

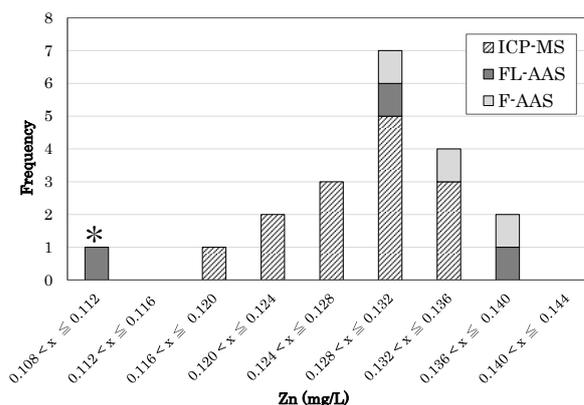


Fig.1 Histogram of Examination values (Zn)
*: Rejected data

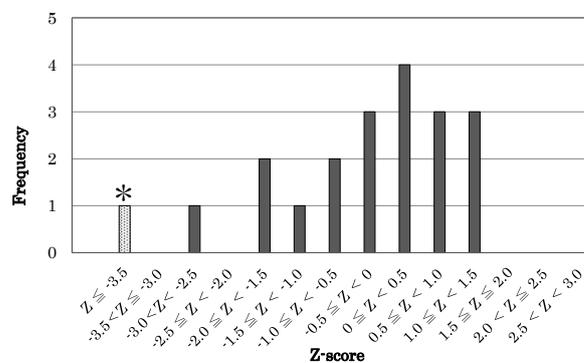


Fig.2 Histogram of Z-scores (Zn)
*: Rejected data

ヒストグラムを示した。

Zスコア(全機関)の範囲は-1.09~4.09で、Fig.4にヒストグラムを示した。19機関が「満足」、棄却された1機関が「不満足」に分類された。

3. 棄却された機関の原因究明及び改善内容等

両方の項目で Grubbs の棄却検定により棄却された機関1(測定方法:FL-AAS)から提出された改善報告書の内容を基に、原因とその改善策をまとめた。

3.1 原因究明

3.1.1 検量線の濃度範囲外での測定(銅)

銅の検量線の濃度範囲が0.01~0.04 mg/Lのところ、亜鉛の濃度に合わせて希釈したために、銅濃度については検量線範囲の下限値(0.01 mg/L)未満(検量線範囲外)での測定となっていた。測定結果の確認時に、このことに気付かなかったことが原因と推察された。

3.1.2 試料の希釈方法(亜鉛, 銅)

10倍希釈した試料を調製したが、亜鉛について検量線の濃度範囲(0.002~0.01 mg/L)内に入らないと判断したため、分析機器(FL-AAS)の注入操作機能を利用して試料をさらに2倍に希釈した。このような希釈操作は、微量(μLオーダー)のため誤差を生じた可能性もあると考えられた。

3.2 改善内容

上記の原因に対する改善策として、測定時に測定結果(測定値)が検量線の範囲内にあることを必ず確認すること、試料の希釈については、分析機器の注入操作機能を使用せず、告示法に従い通常のメスフラスコを用いた希釈を行うこととした。

これらの改善措置に加えて、使用する容器の汚染、検量線や試料の調製手技(採取量、メスアップ等)等に、より注意を払って試料を再測定したところ、誤差率は亜鉛で-1.5%、銅で0.9%となり、評価基準を満たす測定結果を得ることができた。

4. その他、分析条件の詳細について

4.1 分析装置による差異

複数の機関のデータがある分析装置について装置別に平均値を求めた。亜鉛については、ICP-MSが0.129 mg/L、FL-AASが0.133 mg/L、F-AASが0.134 mg/L、銅については、ICP-MSが0.110 mg/L、FL-AASが0.112 mg/Lであった。データ数が少ないため、統計的な評価はできないが、亜鉛、銅共にAASの方がICP-MSよりも若干高い値を示した。

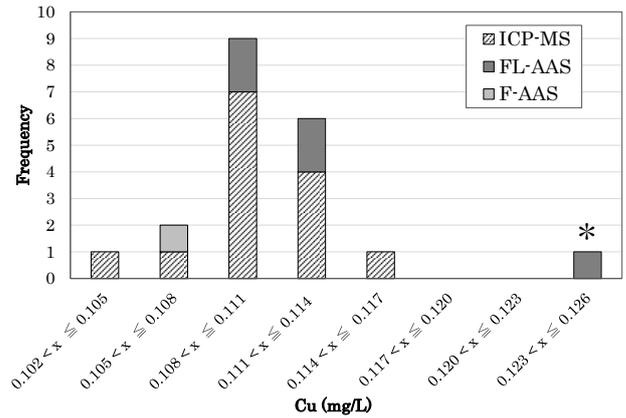


Fig.3 Histogram of Examination values (Cu)

*: Rejected data

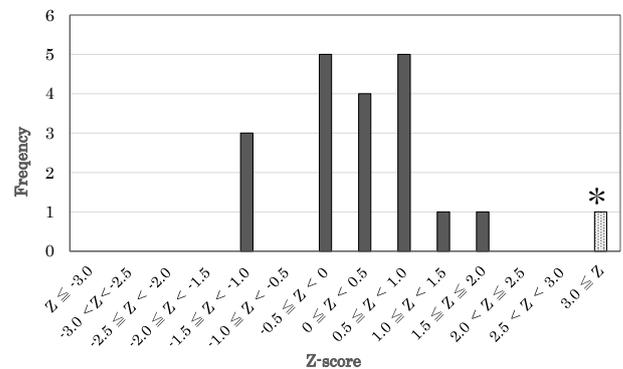


Fig.4 Histogram of Z-scores (Cu)

*: Rejected data

4.2 試料の加熱処理

試料の加熱処理は全ての機関が実施していた。加熱処理操作に用いた容器の材質は、石英が1機関、ポリプロピレンが14機関、テフロンが5機関であった。用いた加熱器具は、ホットプレートが4機関、ブロックヒーターが12機関、電子レンジが3機関、恒温水槽が1機関であった。

4.3 測定波長又は測定質量数

告示法における亜鉛の分析において、FL-AAS及びF-AASでは波長213.8 nm、ICP-MSでは質量数64又は66を用いることとなっている。FL-AASあるいはF-AASで分析した6機関全てが告示法どおりに行っていた。ICP-MSでは、全ての機関が質量数66を用いていた。

告示法における銅の分析において、FL-AAS及びF-AASでは波長324.7 nm、ICP-MSでは質量数63又は65を用いることとなっている。FL-AASあるいはF-AASで分析した6機関全てが告示法どおりに行っていた。ICP-MSでは、11機関が質量数63を、3機関が質量数65を用いていた。

4.4 内部標準物質

ICP-MS の測定において、告示法では内部標準物質としてベリリウム、コバルト、ガリウム、イットリウム、インジウム、タリウムのいずれかを用いることとなっている。ICP-MS で分析した全 14 機関が亜鉛と銅で同じ内部標準物質を用いており、コバルト (59) を用いた機関が 9 機関、ガリウム (71) を用いた機関が 4 機関、イットリウム (89) を用いた機関が 1 機関であった。

4.5 検量線の作成

水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン⁹⁾では、検量線はブランク試料を含まない 4 点以上の濃度点を設定することとされている。20 機関中 2 機関でブランク試料 (濃度 0 mg/L) を含む検量線を作成していた。また、そのうちの 1 機関 (銅の項目) についてはブランク試料を含めて 4 点の濃度点としていた (使用できる検量点は 3 点)。2 機関ともに測定結果に問題はなかったが、このことについて改善の必要性を伝えた。

4.6 空試験

告示法では、空試験を行い、その測定値が検量線の濃度範囲の下限値を下回ることとしている。全機関が空試験を実施しており、その測定値も検量線の濃度範囲の下限値を下回っていた。

IV まとめ

今年度は、亜鉛及び銅について外部精度管理を実施した。各項目の測定値の評価は Grubbs の棄却検定 (危険率 1%) 後、中央値との誤差率及び機関内変動係数で行った。

20 機関について統計処理を行ったところ、1 機関が両方の項目で Grubbs の棄却検定 (危険率 1%) で棄却された (誤差率についても ±10% を超えていた)。亜鉛、銅共に、残りの 19 機関について再度統計処理を行った結果、いずれの機関も良好な結果であった。

棄却された機関については、原因究明に基づく改善策を講じた後、再測定したところ、良好な結果が得られた。

文 献

- 1) 兵庫県健康生活部健康局生活衛生課：兵庫県水道水質管理計画。平成 17 年 9 月 (平成 6 年策定後に改訂)
- 2) 矢野美穂, 松村益代, 風見眞紀子, 藤田裕代：兵庫健康科研報, **6**, 15-21 (2024)
- 3) 水質基準の見直しにおける検討概要 (亜鉛)
<https://www.env.go.jp/content/000219114.pdf>
(2025 年 1 月 8 日確認)
- 4) 水質基準の見直しにおける検討概要 (銅)
<https://www.env.go.jp/content/000219120.pdf>
(2025 年 1 月 8 日確認)
- 5) 第 8 回厚生科学審議会生活環境水道部会 (平成 22 年 2 月 2 日開催) 資料 2-1
<https://www.mhlw.go.jp/shingi/2010/02/dl/s0202-8c.pdf>, (2025 年 1 月 8 日確認)
- 6) 兵庫県水道水質管理連絡協議会精度管理委員会：令和 5 年度兵庫県水道水質検査外部精度管理の実施結果, 2024 年 9 月 6 日
- 7) 厚生労働大臣：水質基準に関する省令の制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 5 年 3 月 24 日厚生労働省告示第 85 号 (2023)
- 8) 厚生労働省健康・生活衛生局水道課：令和 5 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, <https://www.env.go.jp/content/000210973.pdf>
(2025 年 1 月 8 日確認)
- 9) 厚生労働省健康局水道課長：水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて。平成 24 年 9 月 6 日, 健水発 0906 第 1~4 号 [最終改正 平成 29 年 10 月 18 日薬生水発 1018 第 1~4 号] (2017)

(令和 7 年 3 月 31 日受理)