

[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 (2021年度:TOC, 2022年度:亜硝酸態窒素及び塩化物イオン)

矢野 美穂^{1*} 松村 益代¹ 風見 眞紀子² 藤田 裕代¹

Results of External Quality Control for the Analytical Method for the Measurement of TOC, NO₂-N and Chloride Ion in Drinking Water, Implemented in Hyogo Prefecture in 2021 and 2022

Miho YANO^{1*}, Masuyo MATSUMURA¹, Makiko KAZAMI² and Yasuyo FUJITA¹

¹Health Science Research Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health Science,
1819-14, Kanno, Kanno-cho, Kakogawa, 675-0003, Japan

²Takarazuka Health & Welfare Office, Hanshinkita District Administration Office, Hyogo Prefecture

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 “Organic substances (Total Organic Carbon : TOC)” in 2021, and “nitrite” and “chloride ion” in 2022. The numbers of participating laboratories for each target were 19, 19 and 20, respectively. As the results, one laboratory was rejected for the nitrite in the Grubb’s test (risk rate 1%), but no laboratories were rated as outliers for the TOC and chloride ion. For the rejected laboratory, after improvement of the issues that may be the cause of the problem, the sample was measured again and the result was within 10% of the set concentration.

I はじめに

1992年12月に水道水質基準等の大幅な見直しが行われ、項目の増加・多様化・検査技術の高度化への対応が必要となった。併せて、基準項目以外に水質管理上注意が必要な監視項目（現在の管理目標設定項目）についても水質の測定（水質監視）が必要となった。これらを計画的に行うために、厚生省（当時）は各都道府県あてに水道水質管理計画の策定についての通知¹⁾を发出した。この計画には、水質検査及び水質監視が適切に行われるよう検査担当者の技術向上や精度管理の実施に関する内

容も含まれていた。

これを受けて、兵庫県では、1994年3月に兵庫県水道水質管理計画²⁾を策定し、計画の一つである精度管理の実施のため、同年11月に県内の水道水質検査実施機関及び関係行政機関が協議調整を行い、水道水質管理を円滑に実施し、より安全で良質の水道水を供給することを目的とした兵庫県水道水質管理連絡協議会（以下「協議会」という。）を設置した。併せて兵庫県水道水質検査精度管理実施要綱を定め、1995年3月には水質検査の精度管理の協議調整等を行うため協議会の中に精度管理委員会（以下「委員会」という。）を設置した。その後（1994年以降）、毎年、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た水道水質検査外部精度管理を実施している。精度管理結果の取りまとめ、報告等については、要綱に基づき、兵庫県立

1 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

2 兵庫県阪神北県民局 宝塚健康福祉事務所

Table 1 Targets for external quality control and evaluated laboratories* for 30 years

Year	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Quality control targets	Trichloroethylene Tetrachloroethylene Dichloromethane 1,2-Dichloroethane	Cadmium Lead Manganese	Simazine Thiobencarb Thiuram Manganese	Arsenic Selenium Antimony	Fluoride Chloride ion NO ₃ -N NO ₂ -N Antimony	Trihalomethanes (4 items) Dichloroacetic Acid Trichloroacetic Acid NO ₂ -N	Thiobencarb 2,4-D Dichloroacetic Acid Trichloroacetic Acid	2,4-D NO ₂ -N
Evaluated laboratories	17	19	21	20	22	22	19	19
Year	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Quality control targets	Fenitrothion Lead	Chloroacetic Acid Aluminium	Bromate 1,4-Dioxane	Boron Zinc Formaldehyde	TOC Iron Copper	Chromaticity Chlorate	Chromium(VI) Turbidity	Anionic surfactant Turbidity
Evaluated laboratories	21	21	19	21	22	26	26	20
Year	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Quality control targets	TOC Trichloroethylene	Selenium Chloride ion	Cadmium NO ₃ -N	Aluminium NO ₂ -N	Chloride ion Trichloroacetic Acid	Manganese Fluoride	Turbidity 1,4-Dioxane	Dichloroacetic Acid
Evaluated laboratories	20	25	25	25	23	23	27	15
Year	2018	2019	2020	2021	2022	2023		
Quality control targets	Iron Formaldehyde	Chromium(VI)	Lead	TOC	NO ₂ -N Chloride Ion	Zinc Copper		
Evaluated laboratories	20	19	20	19	20	20		

* Number of laboratories that evaluated in any of the targets.

健康科学研究所（以下「当研究所」という。）が行っている。

これまでの30年間の実施項目と参加機関（一部項目のみでの参加を含む）をTable 1に示した。各機関の自己検査が可能な項目により変動があるが、15機関～27機関の参加により実施した。

本報では、2021年度及び2022年度に実施した外部精度管理の実施結果について、委員会として作成している各年度の精度管理実施結果の報告書^{3,4)}を基に報告する。

II 方法

1. 実施項目

2021年度は全有機炭素(Total Organic Carbon:TOC)の量(以下、TOC)で、100倍希釈して測定する試料Iとそのまま測定する試料IIの2種類、2022年度は亜硝酸態窒素、塩化物イオンの2項目について実施した。

2. 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。TOCは19機関、亜硝酸態窒素は19機関、塩化物イオンは20機関が参加した。

3. 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。

TOC(水質基準値:3mg/L以下)は全有機炭素標準液

1mg/mLを用いて超純水で希釈して調製した。試料Iとして配布後の各機関での100倍希釈で0.9mg/Lになるように90mg/L(希釈前の濃度)及び試料IIとして2.0mg/Lの設定濃度でそれぞれ100mL、500mLのポリ容器に分注した。

亜硝酸態窒素及び塩化物イオン(水質基準値:それぞれ0.04mg/L以下、200mg/L以下)は混合試料とし、亜硝酸態窒素標準液1000mg/L及び塩化物イオン標準液1000mg/Lを用いて超純水で希釈して調製した。亜硝酸態窒素として0.02mg/L及び塩化物イオンとして30mg/Lの設定濃度で250mLのポリ容器に分注した。

なお、試料の配付は、原則として当研究所での手交とした。

4. 実施日程

2021年度は、2021年12月14日に試料を配付し、報告書の提出期限を2022年1月14日とした。

2022年度は、2022年11月28日に試料を配付し、報告書の提出期限を2022年12月28日とした。

5. 実施方法

委員会において作成した当該年度の外部精度管理実施要領に基づき実施した。

5.1 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」^{5,6)}(以下「告示法」という。)に準拠した方法とした。前処理を含めて5回の測定結果全てを有効数字3桁で報告することとした。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ることとした。

5.2 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。

5.3 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）を用いて有意水準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（（機関内平均値－中央値）/中央値×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」⁷⁾（以下、この調査を「統一試料調査」という。）を参照し、測定値が中央値±10%（有機物の場合、中央値±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。

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以下の①～③のいずれかに当てはまる機関に対して、その原因究明と改善策について報告書の提出を求めることとした。

- ① 各機関の測定値が中央値から±10%の範囲（誤差率が±10%の範囲）に入らない場合
- ② 各機関のzスコアの絶対値が3以上の場合
- ③ 測定機関内変動係数が10%を超えた場合

Ⅲ 結果及び考察

各機関の測定結果及び解析結果についてTOCをTable 2に、亜硝酸態窒素、塩化物イオンをTable 3に、zスコアの分布をFig.1～3に示した。

1. 検査方法

1.1 TOC

検査方法は、全ての機関が告示法で規定されている全有機炭素計測定法（告示法 別表第 30）で行っていた。このうち、19機関が燃焼酸化法、1機関（A-8）が湿式酸化法であった（Table 2）。

1.2 亜硝酸態窒素、塩化物イオン

検査方法は、全ての機関が告示法で規定されているイオンクロマトグラフ（陰イオン）による一斉分析法（告

示法 別表第 13）で行っていた。そのうち16機関（B1～B16）がサプレッサ型、4機関（B17～B20）がノンサプレッサ型であった。亜硝酸態窒素の検出器については、13機関が電気伝導度検出器を、6機関が紫外外部吸収検出器を用いていた（Table 3）。

検出器による違いの有無については、データ数が少なくt検定には不向きであったため、検出器別の中央値及び平均値を求めた。電気伝導度検出器は、それぞれ0.0206 mg/L, 0.0207 mg/L, 紫外外部吸収検出器は、それぞれ0.0208 mg/L, 0.0209 mg/Lで、検出器による差はほとんど認められなかった。

2. zスコアの算出方法の検討

本精度管理では、従来からロバストな統計手法^{8,9)}によるzスコアを算出しており、2021年度のTOCについても同様にzスコアを算出した。その結果、未知試料Iの結果において、各機関のデータが中央値付近に集中する非常に良好な結果であったために、誤差率が7.2%の1機関（A-3）が中央値±20%（無機物の場合10%）の範囲内であるにもかかわらずzスコアが3を超え、不満足の評価に分類される（Table 2 備考欄）説明しがたい結果となった⁸⁾。

一方で、統一試料調査では平成29年度まではロバストな統計手法により算出していたが、平成30年度以降は、水道水質検査における「規制の指示（規定値）で決められるパフォーマンスの最終目的適合性」は、原則として、無機物では真値±10%、有機物では真値±20%であるとの考え方を基にzスコアの算出方法を変更している¹⁰⁾。すなわち、測定値が中央値±10%（有機物の場合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0.2/3））を設定してzスコアを求める方法を採用している。この方法でzスコアを算出した場合、当該機関のzスコアの値は-1.08（絶対値が2未満）で評価基準を満たし、評価結果として妥当と考えられた。このため、委員会での協議を経て、本協議会においても現在の統一試料調査で採用している算出方法を用いることとした。

なお、これまでの経緯があることから、当面、当協議会の報告書には従来の方法で算出したzスコアを併記することとした。本報告においても、Table 2, 3の備考欄にzスコアとして区別して併記した。

3. 精度管理結果

3.1 TOC

参加機関19機関の測定値を基に統計処理を行った結果、試料I、試料II共にGrubbsの棄却検定により棄却

された機関はなく、全機関が評価基準を満たした (Table 2).

試料 I の結果は、設定濃度 0.90 mg/L に対して、中央値は 0.915 mg/L (設定濃度に対する割合 102%)、平均値は 0.914 mg/L、最大値は 0.952 mg/L、最小値は 0.849 mg/L であった。各機関の誤差率の範囲は -7.2~4.0%、変動係数は 0.5~3.5% で、いずれも ±10% の範囲内で良好な結果であった。

試料 II の結果は、設定濃度 2.0 mg/L に対して、中央値、平均値ともに 2.12 mg/L (設定濃度に対する割合 106%)、最大値は 2.22 mg/L、最小値は 2.05 mg/L であった。各機関の誤差率の範囲は -3.3~4.7%、機関内変動係数は 0.3~2.2% で、いずれも ±10% の範囲内で良好な結果であった。

3.2 亜硝酸態窒素

参加機関 19 機関の測定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 (B-13) が棄却された (Table 3).

棄却された機関を除いた 18 機関で再び統計処理を行ったところ、設定濃度 0.02 mg/L に対して、中央値は 0.0207 mg/L (設定濃度に対する割合 104%)、平均値は 0.0208 mg/L、最大値は 0.0226 mg/L、最小値は 0.0190 mg/L であった。各機関の誤差率の範囲は -8.2~9.2%、変動係数は 0.2~8.0% で、18 機関については ±10% の範囲内で良好な結果であった。

3.3 塩化物イオン

参加機関 20 機関の測定値を基に統計処理を行った結果、Grubbs の棄却検定により棄却された機関はなく、全機関が評価基準を満たした (Table 3).

塩化物イオンの設定濃度 30 mg/L に対して、中央値は 30.4 mg/L (設定濃度に対する割合 101%)、平均値は 30.3 mg/L、最大値は 31.4 mg/L、最小値は 29.1 mg/L であった。各機関の誤差率の範囲は -4.1~3.5%、変動係数は 0.0~2.3 % で、いずれも ±10% の範囲内で良好な結果であった。

Table 2 Examination value, coefficient of variation, error rate and z-score of each laboratory for TOC samples

Labo. No.	Sample I					Sample II				
	Mean Value (mg/L)	Coefficient of variation (%)	Error rate (%)	z-score	Reference : z'-score ^{a)}	Mean Value (mg/L)	coefficient of variation (%)	Error rate (%)	z-score	Reference : z'-score ^{a)}
A-1	0.921	3.4	0.7	0.10	0.31	2.05	2.2	-3.3	-0.50	-1.97
A-2	0.931	1.3	1.7	0.26	0.82	2.07	0.3	-2.4	-0.35	-1.40
A-3	0.849	1.4	-7.2	-1.08	<u>-3.37</u>	2.14	0.7	0.9	0.14	0.56
A-4	0.893	1.3	-2.4	-0.36	-1.12	2.10	0.4	-0.9	-0.14	-0.56
A-5	0.894	1.6	-2.3	-0.34	-1.07	2.11	0.7	-0.5	-0.07	-0.28
A-6	0.917	0.7	0.2	0.03	0.10	2.10	0.6	-0.9	-0.14	-0.56
A-7	0.940	0.8	2.7	0.41	1.28	2.22	1.3	4.7	0.71	2.81
A-8	0.951	0.9	3.9	0.59	1.84	2.17	0.6	2.4	0.35	1.41
A-9	0.945	1.5	3.3	0.49	1.53	2.15	1.6	1.4	0.21	0.84
A-10	0.915	2.4	0.0	0.00	0.00	2.14	0.7	0.9	0.14	0.56
A-11	0.952	3.5	4.0	0.61	1.89	2.13	1.0	0.5	0.07	0.28
A-12	0.892	1.0	-2.5	-0.38	-1.17	2.08	0.4	-1.9	-0.28	-1.12
A-13	0.919	0.5	0.4	0.07	0.20	2.08	0.6	-1.9	-0.28	-1.12
A-14	0.912	0.5	-0.3	-0.05	-0.15	2.12	0.5	0.0	0.00	0.00
A-15	0.900	2.5	-1.6	-0.25	-0.77	2.15	0.8	1.4	0.21	0.84
A-16	0.924	2.6	1.0	0.15	0.46	2.17	0.6	2.4	0.35	1.41
A-17	0.904	1.1	-1.2	-0.18	-0.56	2.12	0.7	0.0	0.00	0.00
A-18	0.902	1.7	-1.4	-0.21	-0.66	2.12	1.3	0.0	0.00	0.00
A-19	0.904	0.8	-1.2	-0.18	-0.56	2.10	0.7	-0.9	-0.14	-0.56

a) z'-score is a calculated z-score by conventional method. z'-score absolute value of 3 or higher is underlined.

Table 3 Examination value, coefficient of variation, error rate and z-score of each laboratory for NO₂-N and Chloride ion

Labo. No.	Detector ^{a)}	NO ₂ -N				Reference : z'-score ^{c)}	Chloride ion				Reference : z'-score ^{c)}
		Mean Value (mg/L) ^{b)}	Coefficient of variation (%)	Error rate (%)	z-score		Mean Value (mg/L)	Coefficient of variation (%)	Error rate (%)	z-score	
B-1	UV	0.0221	1.9	6.8	2.03	2.29	30.4	0.2	0.2	0.05	0.25
B-2	EC	0.0201	0.4	-2.9	-0.87	-0.98	31.0	0.4	2.1	0.64	<u>3.19</u>
B-3	UV	0.0209	1.9	1.0	0.29	0.33	30.3	0.2	-0.2	-0.05	-0.25
B-4	EC	0.0205	0.2	-1.0	-0.29	-0.33	30.4	0.0	0.2	0.05	0.25
B-5	UV	0.0202	8.0	-2.4	-0.72	-0.82	30.2	0.2	-0.5	-0.15	-0.74
B-6	EC	0.0222	0.4	7.3	2.17	2.45	30.5	0.2	0.5	0.15	0.74
B-7	EC	0.0206	0.2	-0.5	-0.14	-0.16	29.7	0.2	-2.1	-0.64	<u>-3.19</u>
B-8	EC	0.0204	0.6	-1.5	-0.43	-0.49	30.3	0.3	-0.2	-0.05	-0.25
B-9	UV	0.0204	2.5	-1.5	-0.43	-0.49	29.1	0.2	-4.1	-1.24	<u>-6.13</u>
B-10	EC	0.0213	0.5	2.9	0.87	0.98	30.0	0.0	-1.2	-0.35	-1.72
B-11	EC	0.0190	2.1	-8.2	-2.46	-2.78	29.6	2.3	-2.5	-0.74	<u>-3.68</u>
B-12	EC	0.0200	0.4	-3.4	-1.01	-1.14	31.1	0.4	2.5	0.74	<u>3.68</u>
B-13	UV	<u>0.0287</u>	1.6	38.7	11.6	<u>13.1</u>	30.6	0.1	0.8	0.25	1.23
B-14	EC	0.0209	0.6	1.0	0.29	0.33	31.4	0.3	3.5	1.04	<u>5.15</u>
B-15	EC	0.0196	1.5	-5.3	-1.59	-1.80	30.2	0.1	-0.5	-0.15	-0.74
B-16	UV	0.0208	0.6	0.5	0.14	0.16	30.2	0.3	-0.5	-0.15	-0.74
B-17	EC	0.0210	2.0	1.5	0.43	0.49	30.4	0.1	0.2	0.05	0.25
B-18	EC	0.0211	1.3	1.9	0.58	0.65	30.4	0.2	0.2	0.05	0.25
B-19	EC	-	-	-	-	-	30.0	0.0	-1.2	-0.35	-1.72
B-20	EC	0.0226	1.1	9.2	2.75	<u>3.11</u>	30.4	0.1	0.2	0.05	0.25

a) UV : Ultraviolet absorption, EC : Electrical Conductivity

b) Examination value that was rejected is double underlined. Horizontal bar indicates non-participation.

c) z'-score is a calculated z-score by conventional method. z'-score absolute value of 3 or higher is underlined.

3.4 z スコア

3.4.1 TOC

測定値が中央値±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 ($\sigma = \text{中央値} \times 0.2/3$) を設定して、z スコアを算出した。z スコアの範囲は、試料 I が -1.08~0.61, 未知試料 II が -0.50~0.71 であった。試料 I, II ともにヒストグラムの分布の幅が狭く、ほとんどの機関 (試料 I : 16 機関, 試料 II : 18 機関) の z スコアが±0.5 の範囲内であった (Fig. 1)。

3.4.2 亜硝酸態窒素

測定値が中央値±10%であるとき、z スコアの絶対値が 3 に相当する標準偏差 ($\sigma = \text{中央値} \times 0.1/3$) を設定して、z スコアを算出した。z スコアの範囲は、棄却された機関を除くと-2.46~2.75 で、概ね正規分布を示した (Fig. 2)。

3.4.3 塩化物イオン

測定値が中央値±10%であるとき、z スコアの絶対値が 3 に相当する標準偏差 ($\sigma = \text{中央値} \times 0.1/3$) を設定して、z スコアを算出した。z スコアの範囲は -1.24~1.04 で、概ね正規分布を示した (Fig. 3)。

一方で、ロバスト法で算出した z スコアを用いた場合は、2022 年度の A-3 の機関と同様に、誤差率が中央値±

10%の範囲内であるにもかかわらず z スコアが 3 を超え、不満足に分類される機関が 6 機関となっていた。

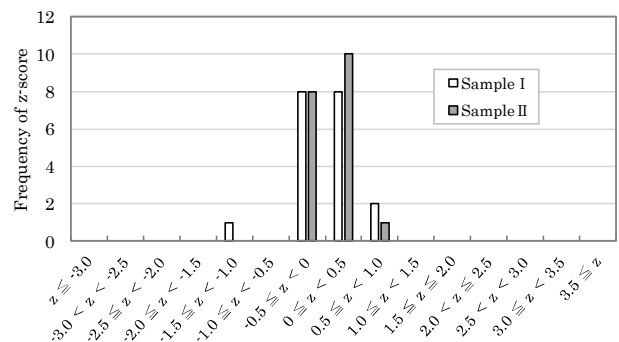


Fig.1 Histogram of z-scores (TOC : Sample I and II)

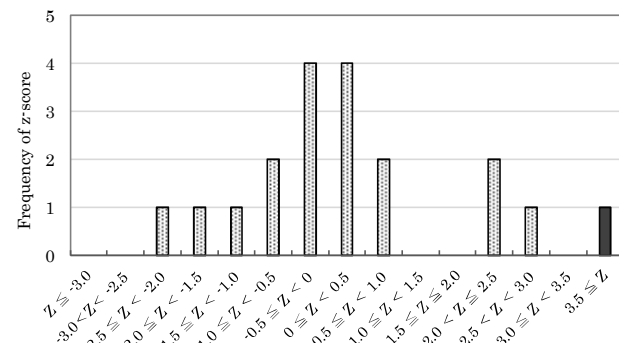


Fig.2 Histogram of z-scores (NO₂-N)

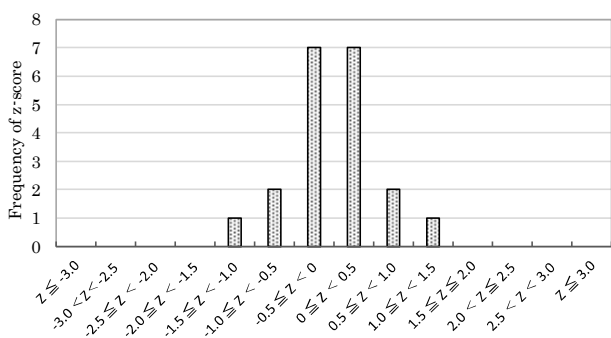


Fig.3 Histogram of z-scores (Chloride ion)

4. 測定結果に問題が認められた機関の原因究明及び改善内容等

亜硝酸態窒素の項目で Grubbs の棄却検定により棄却された B-13 の機関から提出された改善報告書の内容を基に、問題点等とその改善策をまとめた。

4.1 検出ピークの確認作業不足

データの解析時に、標準液の一部の試料についてクロマトグラムを確認したところ問題なかったため、他の試料についても問題ないものと判断し、測定した全ての試料のクロマトグラムを確認していなかった。その結果、検量線と測定試料でベースラインの引き方が異なっている（試料のみ、亜硝酸態窒素のピークが直前の負のピークの影響を受けて垂直分割されていた）ことに気づかず、測定試料の面積値が過大に算出されていた。

このため、データ解析時には全ての測定試料の結果（クロマトグラム）をチェックすること、特に、標準液と試料のベースラインの引き方等の波形処理が適切に行われているかの確認に注意を払うこととした。

4.2 標準液、検量線

通常は、上水試験時には亜硝酸性窒素標準液を、工場排水測定時には亜硝酸イオン標準液を使用することとしていたところ、上水試験に対して亜硝酸イオン標準液を使用していた（亜硝酸イオンとして定量し、亜硝酸態窒素に換算）。

検量線についても、亜硝酸イオン用の濃度範囲（0.01～0.5 mg/L の 5 点）で作成していた。検量線の精度は $r^2 = 0.9996$ で問題なかったが、上限濃度が水質基準値（亜硝酸態窒素：0.04 mg/L）を大幅に超えていた。検量線の各濃度点の設定について、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン¹⁰に「各濃度点を公比（隣り合う 2 つの濃度点の濃度比）が原則 4 以内になるように設定する」とあるところ、公比が 4 より大きい濃度点があった。

4.3 分析カラムや流路の洗浄不足

排水や環境水の検査も多数実施していたため、直前に測定した試料の影響を受けた可能性も考えられた。このため、高濃度の試料を測定した際は、使用后、分析カラム、サプレッサ及び流路等をメーカーの推奨の方法等で念入りに洗浄することとした。

以上、問題点等を改善した後、あらためて配付試料の測定を行ったところ、測定結果は設定濃度±10%以内であった。

5. その他、分析条件の詳細について

5.1 TOC

5.1.1 標準液の調製

標準原液は、19 機関中 14 機関が市販標準原液を、5 機関が自己調製標準原液を使用していた。また、告示法では検査に使用する精製水について「全有機炭素濃度が 0.1 mg/L 以下のもの又は同等以上の品質を有するもの」とあるが、全ての機関で 0.1 mg/L 以下であった。

5.1.2 検量線の補正（原点移動）

TOC の測定では、標準液の調製に使用した精製水中の炭素分の影響を除くために、検量線を原点移動（切片がゼロになるように平行移動）することによる補正が用いられることがある。

この検量線の補正については、報告書に記載する必須項目としていなかったため、分析にあたっての留意点等の記載欄やチャート等で判別できた 15 機関の結果として、8 機関が原点移動による補正をしていた。また、試料 I は各機関で 100 倍希釈した試料を測定するものであったため、試料 I についてのみ精製水の TOC 濃度を差し引くブランク補正を行う機関もあった。告示法にも検量線の作成において「装置の補正方法に従い検量線に相当する補正を行う」とあり、それぞれの機関において、装置の補正方法や測定に与えるブランクの影響を考慮した対応がなされている状況が見られた。

5.2 亜硝酸態窒素、塩化物イオン

5.2.1 標準液の調製

標準原液は、亜硝酸態窒素について 19 機関中 15 機関が単一成分の市販標準原液を、4 機関が市販混合標準原液を使用していた。単一成分の市販標準原液を使用していたうちの 3 機関では、亜硝酸イオン標準液を使用し亜硝酸態窒素の濃度に換算していた。

塩化物イオンについては、20 機関中 14 機関が単一成分の市販標準原液を、6 機関が市販混合標準原液を使用し

ていた。

IV まとめ

2021年度はTOC（100倍希釈して測定（試料Ⅰ）、そのまま測定（試料Ⅱ）の2種類）、2022年度は亜硝酸態窒素及び塩化物イオンの2項目について水道水質検査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（有意水準1%）後、誤差率、zスコア、測定機関内変動係数で行った。

1. TOC

全19機関について統計処理を行ったところ、試料Ⅰにおいて、19機関のデータの分布が中央値付近に集中する非常に良好な結果であったため、従来用いていた上水試験法のzスコアの算出方法では、誤差率-7.2%のデータzスコアが3を超える結果（不満足の評価）となった。この評価は適切とは言えず、2018年から厚労省の水道水質検査精度管理で採用しているzスコアの算出方法を用いて評価した。その結果、試料Ⅰ、Ⅱ共に全機関が評価基準を満たし、良好な結果であった。

また、TOCの測定では、精度を高める上で標準液を調製する精製水中のTOC濃度（ブランク値）の低減化が必須である。各機関により状況が異なることから、ブランク値を差し引く、原点移動を行う等の検量線の補正について、妥当性評価の結果等、それぞれに応じた対応が必要と考えられた。

2. 亜硝酸態窒素

全19機関について統計処理を行ったところ、1機関がGrubbsの棄却検定で棄却された。その他の機関については、評価基準を満たし、良好な結果であった。

棄却された機関については、原因として考えられた課題を改善した後、試料を再測定した結果、設定濃度±10%以内であることが確認された。

3. 塩化物イオン

全20機関について統計処理を行ったところ、全機関が評価基準を満たし、良好な結果であった。

文 献

1) 厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課長：水道水質管理計画の策定に当たっての留意事項について、平成4年12月21日、衛水第270号（最終改正 令和5年

3月24日薬生水発0324第1号）

- 2) 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）
- 3) 兵庫県水道水質管理連絡協議会精度管理委員会：令和3年度兵庫県水道水質検査外部精度管理の実施結果、2022年12月13日
- 4) 兵庫県水道水質管理連絡協議会精度管理委員会：令和4年度兵庫県水道水質検査外部精度管理の実施結果、2023年10月18日
- 5) 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2年3月25日厚生労働省告示第95号
- 6) 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4年3月31日厚生労働省告示第134号
- 7) 厚生労働省医薬・生活衛生局水道課：令和2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.mhlw.go.jp/content/10900000/000905814.pdf>
- 8) 久保田領志，小林憲弘，五十嵐良明：水道水質検査精度管理のための統一試料調査に関する経年分析（平成17～22年度）：無機物，水道協会雑誌，84（12），15-22（2015）
- 9) 日本水道協会：上水試験方法 2020年版 I．総説・資料編，115-116（2020）
- 10) 国立医薬品食品衛生研究所 HP 令和5年度 水道水質検査精度管理のための統一試料調査 評価方法
<https://www.nihs.go.jp/dec/water/evaluation.html>
- 11) 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、健水発0906第1号（2012）

（令和6年3月19日受理）