

長崎県水道水質外部精度管理の実施結果

吉村賢一郎・川口治彦

Quality Control For Tap Water In Nagasaki Prefecture

Kenichiro YOSHIMURA and Haruhiko KAWAGUCHI

Key words: tap water quality control, quality control

キーワード: 水道水質外部精度管理, 精度管理

はじめに

平成4年の、水道水質に関する基準の大幅改正に伴い、長崎県では平成5年11月に「長崎県水道水質管理計画」を策定し、監視項目調査、水質検査技術者の研修及び外部精度管理等を実施することとした。そこで平成10年度に、県下で日常的に水道水質検査を実施している検査機関を対象に標準試料について外部精度管理(クロスチェック)を実施したので、その結果を報告する。

参加機関

長崎県内において、水道法で定める水質基準項目を日常的に実施している水道事業者及び水道水質検査に係る厚生大臣指定検査機関で、下記に掲げる8機関。

- (1) 長崎市水道局水質管理室
- (2) 長崎市保健環境試験所
- (3) 佐世保市水道局浄水課
- (4) 佐世保市保健所試験検査課
- (5) 諫早市水道局平山浄水場
- (6) 大村市水道部浄水場
- (7) 社団法人 長崎県食品衛生協会
食品環境検査センター
- (8) 長崎県衛生公害研究所(※)

※当所は、実施マニュアルの作成、標準試料の調整・配布及び実施結果の総括を担当するとともに、標準試料の一斉分析にも参加した。

検査項目

- (1) 亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素
- (2) 塩素イオン
- (3) 過マンガン酸カリウム消費量

(4) pH

(5) カルシウム・マグネシウム等(硬度)

(6) 鉄

(7) マンガン

(8) ヒ素

ヒ素については、測定機器の整備等の関係から6機関が参加した。

標準試料の調整法

標準試料は表1に示したように、8項目を4種類に分割して調整した。標準原液のうち塩素イオン(1000mg/l)は標準試薬塩化ナトリウム結晶を溶解して作成した。その他は全て関東化学製の標準原液(100mg/l又は1000mg/l)から再調整した。

また0.01N-シュウ酸ナトリウム溶液は、和光純薬製を使用した。

検査上の注意事項

(1) 検査方法は上水試験法(日本水道協会編)に準拠する他、同法以外であって日常的に実施している方法でも可とした。なお検査は各機関、日常業務の方法に従い、特別な操作はしないこと。

(2) 濃度変化が懸念されるpH及び過マンガン酸カリウム消費量の2項目については、検査日を指定した。

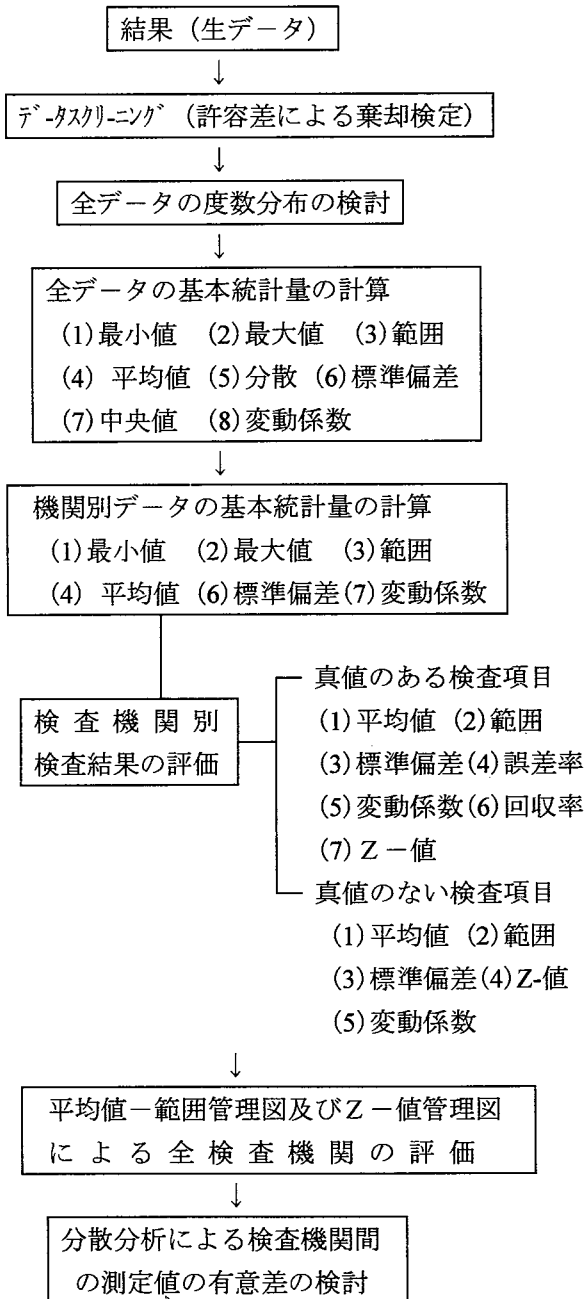
(3) 検査は各項目それぞれ5回の平行試験とした。したがって、濃縮・希釈を行う場合も5回の操作を繰り返して5試料を調整すること。

(4) 結果の表示方法は、厚生省通達等に基づき表2のとおりとし、数値の丸め方はJIS(Z8401)に従った。

集計及び評価方法

(1) 測定結果の集計及び評価手順

各検査機関から報告された結果(生データ)は下記の要領により統計的に処理した。なお、検査項目によっては一部の検査機関で2種類の検査を実施してそれぞれ報告されたものについては、複数回答として全て集計及び評価の対象とした。



(2) 検査精度の評価指標及び評価方法

評価の指標及び評価基準を表3に示した。各検査機関の測定結果の評価は、基本的には上水試験法で定められている内部及び外部精度管理実施要領に基づいて実施した他、その他の統計処理方法

を参考とした。表3に示した指標のうち、特に平均値、変動係数、誤差率、回収率及びZ-値の5項目を中心に評価をおこなった。

平均値の評価は、真値がない項目(pH, 過マンガン酸カリウム消費量及び硬度の3項目)については、総平均値(全測定値の平均値)の0.9~1.1を良好な範囲とした。また今回は、測定値の総平均値からのズレを評価する指標の一種であるZ-値による評価も試みた。従って真値のある項目(亜硝酸及び硝酸性窒素、塩素イオン、鉄、マンガン及びヒ素の5項目)については、平均値、変動係数、誤差率、回収率及びZ-値の5指標、真値がない項目については平均値、変動係数及びZ-値の3指標を用いて評価した。

実施結果

1. 検査方法について

各機関の検査方法を表4に示した。検査方法はほとんどの機関が上水試験法に準じていたが、硬度、鉄、マンガンについては、一部の検査機関で日常的に実施している独自の検査方法であった。

2. 亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素(表5)

(1) 全測定値(n=45)の範囲は、0.34~0.38mg/lで0.04mg/lの幅であり、特に0.34~0.36mg/lが分布の中心であった。全測定値の平均値は、0.36mg/lで真値(0.35mg/l)とほぼ同程度の値であった。なお全体の変動係数は4.22%であり、バラツキの状態は良好であった。

(2) 機関別にみると、平均値、変動係数、誤差率及び回収率いずれも全機関ともに評価基準内であり良好であった。またZ-値も、全機関で基準内であり、各機関とも検査方法の相違に関係なく適正に管理されていた。

3. 塩素イオン(表6)

(1) 全測定値(n=45)の範囲は、25.1~27.1mg/lで2.0mg/lの幅であり、特に25.4~25.6mg/l及び26.2~26.8mg/lの2つのゾーンが分布の中心であった(2峰型)。全測定値の平均値は、26.2mg/lであり真値(26.5mg/l)より若干低い値であった。なお全体の変動係数は2.33%であり、バラツキは小さかった。

(2) 機関別にみると、平均値、変動係数、誤差

率及び回収率いずれも全機関ともに評価基準内であり良好であった。またZ-値も、全機関で基準内であり各機関とも適正に管理されていた。

4. 過マンガン酸カリウム消費量 (表7)

(1) 全測定値(n=40)の範囲は、3.6～4.6mg/lで1.0mg/lの幅であり、特に4.0～4.4mg/lが分布の中心であった。全測定値の平均値は4.2mg/l、変動係数は5.77%であった。

(2) 機関別にみると、B機関の平均値が他7機関に比較してやや低かったことが指摘されるが、評価基準に照らし合わせると変動係数とともに評価基準内であり、良好であった。またZ-値も全機関で評価基準内であり各機関とも適正に管理されていた。なお、C機関から総平均値より若干高かった原因として、煮沸時の突沸及び直近における他実験からの影響等が指摘された。

5. pH (表8)

(1) 全測定値(n=40)の範囲は、5.5～6.0で0.5の幅であり、特に5.6～5.8が分布の中心であった。全測定値の平均値は5.8、変動係数は2.07%でありバラツキは小さかった。

(2) 機関別にみると、A機関の平均値が他7機関に比較してやや低かったことが指摘されるが、評価基準に照らし合わせると変動係数とともに評価基準内であり、良好であった。なおZ-値でみると、A機関が評価基準を外れて(-2.0以下)いたが、他7機関は適正に管理されていた。

(3) 評価基準を外れたA機関については、pH計の検定は適正に実施されており、また標準緩衝液による校正及び電極の温度補償も正常に実施されていたが、測定に際して検液の攪拌に少々時間を要したため、二酸化炭素等の酸性ガスの溶け込み等によるpHの変動が指摘された。

6. 硬度 (表9)

(1) 全測定値(n=45)の範囲は、63.5～66.9mg/lで3.4mg/lの幅であり、特に66.0～67.0mg/lが分布の中心であった。測定値の平均値は66.0mg/l、変動係数は1.36%でありバラツキは小さかった。

(2) 機関別にみると、C機関の平均値が他7機関に比較してやや低かったことが指摘されるが、評価基準に照らし合わせると変動係数とともに評

価基準内であった。なお、Z-値でみると上記C機関が評価基準を外れて(-2.0以下)いたが、他7機関は評価基準内であり適正に管理されていた。

(3) 評価基準を外れたC機関の原因については、滴定に要した過剰のEDTAを塩化マグネシウム溶液で逆滴定した(特別な操作を加えた)ことによる誤差が指摘された。

7. 鉄 (表10)

(1) 全測定値(n=45)の範囲は、0.61～0.80mg/lで0.19mg/lの幅であり、特に0.64～0.66mg/lが分布の中心であった。全測定値の平均値は、0.67mg/lであり真値(0.65mg/l)より若干高めにシフトした。測定値の分布は値の高い方(右側)にスズを引いている状況であり、変動係数も7.48%でやや高く、バラツキがみられた。

(2) 機関別にみると、延べ9機関のうちA及びCの2機関が真値に比較してやや高く、平均値、誤差率及び回収率が評価基準外であった。その他7機関は平均値、変動係数、誤差率及び回収率はいずれも評価基準内であり良好であった。特に吸光光度法及びICP発光分光光度法採用の5機関は、適正に管理されていた。なお、Z-値については全機関とも評価基準内であった。

(3) 真値より高い値となった2機関の原因について、A機関は検査の過程で添加する酸の種類を変更したことが誤差の原因であった。またC機関については、フレームレス原子吸光分析法に従って検量線濃度を低く設定したため、標準試料を希釈しすぎた(50倍希釈)ことが誤差の原因であった。

8. マンガン (表11)

(1) 8機関のうち2機関で、上水試験法外の吸光光度法(ホルムアルドキシム法1機関、ピリジルアゾナフトール法1機関)で実施された。

(2) 全測定値(n=45)の範囲は、0.32～0.39mg/lで0.07mg/lの幅であり、特に0.34～0.36mg/lが分布の中心であった。全測定値の平均値は、0.35mg/lであり真値(0.35mg/l)と一致した。また全体の変動係数は5.1%であった。

(3) 機関別にみると、いずれの評価指標も全機関ともに評価基準内であり、適正に管理されてい

た。

(4) 特に今回、上水試験法以外の方法(吸光光度法)で参加した2機関については、上水試験法と同等の精度を有し、十分に評価に耐え得ることが確認された。

9. ヒ素(表12)

(1) 全測定値(n=30)の範囲は0.017-0.028mg/lで0.011mg/lの幅で、特に0.024~0.026mg/lが分布の中心であった。全測定値の平均値は0.024mg/lであり、真値(0.025mg/l)とほぼ同程度であったが、変動係数は13.1%であり実施した8項目中、最もバラツキが大きかった。

(2) 機関別にみると、A機関が真値に比較して低く、平均値、誤差率及び回収率が評価基準外であった。その他5機関は平均値、変動係数、誤差率及び回収率はいずれも評価基準内であり良好であった。なお、Z-値でみても上記A機関が評価基準を外れて(-2.0以下)いたが、他5機関は評価基準内であり適正に管理されていた。

(3) 評価基準外となったA機関については、通常使用している低濃度域の検量線を適用したため、標準試料を希釈しすぎた(25倍希釈)ことが誤差の原因であったと指摘された。(鉄におけるC機関の誤差原因と同様)

ま と め

(1) 硬度、鉄及びマンガンについては、一部の検査機関で上水試験法以外の独自の検査方法で実施された。

(2) 各項目とも5回の平行試験を採用したが、いずれの機関も変動係数は10%以内(大半が5%以内)であり、同一機関内での平行試験の結果を見る限りでは各機関ともバラツキは小さく良好であった。

(3) 亜硝酸性及び硝酸性窒素、塩素イオン、過マンガン酸カリウム消費量及びマンガンの4項目については、いずれの指標も評価基準内であり、検査方法の相違にかかわらずいずれの機関も適正に管理されていた。

(4) マンガンについて、今回上水試験法以外の方法(吸光光度法)で参加した機関についても、上水試験法と同等の精度を有していることが確認

された。

(5) pH及び硬度は1機関が総平均値より低い値であり、一部の指標(Z-値)が評価基準外であった。鉄は2機関が真値よりやや高い値であり平均値、誤差率及び回収率が評価基準外であった。ヒ素は1機関が真値より低い値であり、平均値、誤差率、回収率及びZ-値が評価基準外となった。

なお本調査実施後の検討会において、評価基準を外れた機関の要因として、検査過程での誤操作や検量線濃度レベルの設定誤差等が指摘された。

(6) 今回の精度管理調査では、評価基準外となった原因が明らかになったこと、上水試験法以外の検査法で参加した機関で、良好な検査精度が確認されたこと等、成果が得られた。

(7) 長崎県下の水道水質検査機関を対象に、今回初めて外部精度管理を実施したが、当所としては標準試料の作成及び実施結果のとりまとめを担当し、貴重な経験であった。更に正確で信頼性の高い検査水準の向上のため、今後とも県下の水道水質検査機関と連携を図りながら、定期的に外部精度管理を実施していく必要がある。

参 考 文 献

- 1) 厚生省水道環境部編：1993年版 上水試験方法
- 2) 厚生省水道環境部編：1993年版 上水試験方法解説編，日本水道協会，(1993)
- 3) (財)食品薬品安全センター-秦野研究所：平成9年度食品衛生外部精度管理調査結果報告書，(1998)
- 4) 大崎 純：公衆衛生における実践統計学，(株)講談社，(1979)
- 5) 藤森 利美：分析技術者のための統計的方法，日本環境測定分析協会，(1988)

表1 標準試料の調整方法

区分	検査項目	真値 mg/l	配布量 (ml)	作成方法
A	亜硝酸性及び硝酸性窒素 塩素イオン 過マンガン酸カリウム消費量 pH	0.35 26.5 — —	2,500 (ポリ瓶)	100mg/l NO ₂ -N1.5ml, 100mg/l NO ₃ -N2ml, 1000mg/l Cl ⁻ 26.5ml 及び 0.01N-シュウ酸ナトリウム溶液 10ml を精製水で希釈して正確に 1000ml とした。
B	硬度 (カルシウム・マグネシウム)	—	1,000 (ポリ瓶)	1000mg/l Ca ²⁺ 20ml 及び 1000mg/l Mg ²⁺ 4ml を精製水で希釈して正確に 1000ml とした。
C	鉄 マンガン	0.65 0.35	2,500 (ポリ瓶)	100mg/l Fe ³⁺ 6.5ml 及び 100mg/l Mn ²⁺ 3.5ml を 0.1N-硝酸溶液で希釈して正確に 1000ml とした。
D	ヒ素	0.025	1,000 (ポリ瓶)	10mg/l As 2.5ml を 0.1N-塩酸(水素化物発生原子吸光法の場合)又は 0.1N-硝酸(フレイムレス原子吸光法の場合)溶液で希釈して正確に 1000ml とした。

表2 検査結果の濃度表示方法

検査項目	測定結果の表示方法	濃度の最小表示値
亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素	有効数字 2桁	0.02 mg/l
塩素イオン	有効数字 3桁	0.2 mg/l
過マンガン酸カリウム消費量	有効数字 2桁	0.1
pH	有効数字 2桁	0.2 mg/l
カルシウム・マグネシウム等 (硬度)	有効数字 3桁	0.5 mg/l
鉄	有効数字 2桁	0.03 mg/l
マンガン	有効数字 2桁	0.01 mg/l
ヒ素	有効数字 3桁	0.001 mg/l

表3 評価の指標及び評価基準

評価指標	略記号	算出方法	評価基準 (良好な条件)
平均値	\bar{X}	$\frac{n}{1/n} \sum_{i=1} (X_i)$	①真値がある項目は真値の 0.9 ~ 1.1 であること ②真値がない項目は総平均値の 0.9 ~ 1.1 であること
範囲	R	X max - X min	R < D4 · \bar{R} であること D4: 2.115 (n=5 の管理図用係数 JIS) \bar{R} : 各検査機関の R の平均値
標準偏差	σ	$\{1/(n-1) \sum_{i=1} (X - X_i)^2\}^{1/2}$	$\sigma < B4 \cdot \bar{\sigma}$ であること B4: 2.089 (n=5 の管理図用係数 JIS) $\bar{\sigma}$: 各検査機関の σ の平均値
変動係数	CV%	$(\sigma / \bar{X}) \times 100$	10%以下であること
誤差率	ER%	$\{(\bar{X} - \text{真値}) / \text{真値}\} \times 100$	真値の 10%以下であること
回収率	Rev%	$(\bar{X} / \text{真値}) \times 100$	真値の 90 ~ 110%であること
Z-値	Z	$(X_1 - X_2) / \sigma$ X 1: 各機関の測定値の平均値 X 2: 各機関の X 1 の平均値 σ : 各機関の X 1 の標準偏差	Z ≤ 2.0 であること 2 ≤ Z ≤ 3: 疑問点が指摘 Z > 3: 管理されていない

表4 参加機関の項目別検査方法

検査項目及び機関数	検査方法	機関数	備考
亜硝酸性窒素 及び硝酸性窒素 (複数回答 1, 9 機関)	カドミウム銅カラム還元法	3	
	イオンクロマトグラフ法	4	
	イオンクロマト及び吸光光度法	2	IC:NO ₃ 吸光法:NO ₂
塩素イオン (複数回答 1, 9 機関)	モール法(硝酸銀滴定法)	3	
	イオンクロマトグラフ法	6	
過マンガン酸カリウム消費量	過マンガン酸カリウム滴定法	8	
pH (8 機関)	ガラス電極法(東亜電波)	4	電極及び本体は適正に検定されていた
	ガラス電極法(日立堀場)	3	
	ガラス電極法(電気化学)	1	
硬度 (複数回答 1, 9 機関)	EDTA滴定法	8	
	イオンクロマトグラフ法換算	1	上水試験法指定外
鉄 (複数回答 1, 9 機関)	フレイム原子吸光(直接法)	1	
	フレイム原子吸光(溶媒抽出)	1	上水試験法指定外
	フレイムレス原子吸光法	2	
	吸光光度法	3	1,10-フェナントロン法
	ICP発光法	2	
マンガン (8 機関)	フレイム原子吸光(直接法)	1	
	フレイム原子吸光(溶媒抽出)	1	上水試験法指定外
	フレイムレス原子吸光法	2	
	吸光光度法	2	ホルムアルドキシム,PAN法:指定外
	ICP発光法	2	
ヒ素 (6 機関)	水素化物発生原子吸光	5	
	フレイムレス原子吸光法	1	

表5 亜硝酸性及び硝酸性窒素(真値: 0.35mg/l 総平均値: 0.36mg/l)

機関記号名	検査方法	平均値 (0.33-0.38)	変動係数 (≤ 10%)	誤差率 (≤ 10%)	回収率 (90-110%)	Z-値 Z ≤ 2
A	カドミウム銅カラム還元法	0.38	0.00	8.57	108	1.51
B	イオンクロマトグラフ法	0.37	1.29	6.28	106	0.99
C	カドミウム銅カラム還元法	0.35	1.28	0.57	99.4	-0.58
D	カドミウム銅カラム還元法	0.38	1.46	7.43	107	1.25
E	イオンクロマト及び吸光法	0.34	0.00	2.86	97.1	-1.10
	イオンクロマト及び吸光法	0.35	0.00	0.00	100	-0.45
F	イオンクロマト及び吸光法	0.35	0.00	0.00	100	-0.45
G	イオンクロマト及び吸光法	0.36	2.51	1.71	102	-0.06
H	イオンクロマト及び吸光法	0.34	0.00	2.86	97.1	-1.10

表6 塩素イオン(真値: 26.5mg/l 総平均値: 26.2mg/l)

機関記号名	検査方法	平均値 (23.9-29.2)	変動係数 (≤ 10%)	誤差率 (≤ 10%)	回収率 (90-110%)	Z-値 Z ≤ 2
A	モール法(硝酸銀滴定)	25.2	0.33	4.98	95.0	-1.66
B	イオンクロマトグラフ法	26.2	0.32	1.06	98.9	0.07
C	モール法(硝酸銀滴定)	26.7	1.12	0.75	101	0.87
D	モール法(硝酸銀滴定)	26.6	0.17	0.30	100	0.67
E	イオンクロマトグラフ法	26.8	0.00	1.13	101	1.04
	イオンクロマトグラフ法	25.6	0.33	3.47	96.5	-0.99
F	イオンクロマトグラフ法	26.3	0.21	0.90	99.1	0.14
G	イオンクロマトグラフ法	25.5	0.45	3.62	96.4	-1.06
H	イオンクロマトグラフ法	26.7	0.41	0.83	101	0.91

表7 過マンガン酸カリウム消費量(総平均 4.2mg/l)

機関記号名	平均値 (3.8-4.6)	変動係数 (≤ 10%)	Z-値 Z ≤ 2
A	4.4	0.00	0.72
B	3.8	5.26	-1.75
C	4.5	1.97	1.30
D	4.1	2.03	-0.43
E	4.1	0.00	-0.52
F	4.5	1.23	0.97
G	4.1	0.00	-0.52
H	4.3	1.95	0.23

表8 pH(総平均 5.8)

機関記号名	平均値 (5.2-6.4)	変動係数 (≤ 10%)	Z-値 Z ≤ 2
A	5.5	0.81	-2.36
B	5.8	0.77	0.17
C	5.8	0.00	0.00
D	5.9	0.00	0.84
E	5.8	0.94	0.34
F	5.8	0.00	0.00
G	5.8	0.94	0.34
H	5.9	1.42	0.67

表9 硬度(総平均 66.0mg/l)

機関 記号名	検査方法	平均値 (59.4-72.6)	変動係数 ($\leq 10\%$)	Z-値 $ Z \leq 2$
A	EDTA滴定法	66.5	0.00	0.55
B	EDTA滴定法	66.5	0.00	0.55
C	EDTA滴定法	63.8	0.43	-2.36
D	EDTA滴定法	66.0	0.13	-0.01
E	EDTA滴定法	66.6	0.49	0.66
F	EDTA滴定法	66.4	0.20	0.42
	イオンクロマトグラフ法換算	65.2	0.17	-0.80
G	EDTA滴定法	66.2	0.08	0.27
H	EDTA滴定法	66.6	0.20	0.70

表10 鉄(真値:0.65mg/l 総平均値:0.67mg/l)

機関 記号名	検査方法	平均値 (0.59-0.72)	変動係数 ($\leq 10\%$)	誤差率 ($\leq 10\%$)	回収率 (90-110%)	Z-値 $ Z \leq 2$
A	フレイム原子吸光(直接)	0.77	2.75	18.4	118	1.87
B	ICP発光法	0.65	0.69	0.31	99.7	-0.52
C	フレイム原子吸光法	0.76	1.51	16.3	116	1.60
D	吸光光度法	0.64	1.30	1.23	98.8	-0.64
	フレイム原子吸光法	0.66	5.01	0.92	101	-0.36
E	吸光光度法	0.65	0.00	0.00	100	-0.48
F	吸光光度法	0.66	0.00	1.54	102	-0.28
G	ICP発光法	0.65	1.37	0.62	101	-0.40
H	フレイム原子吸光(溶媒)	0.63	2.64	2.46	97.5	-0.79

表11 マンガン(真値:0.35mg/l 総平均値:0.35mg/l)

機関 記号名	検査方法	平均値 (0.32-0.38)	変動係数 ($\leq 10\%$)	誤差率 ($\leq 10\%$)	回収率 (90-110%)	Z-値 $ Z \leq 2$
A	フレイム原子吸光(直接)	0.35	2.86	0.00	100	0.00
B	ICP発光法	0.35	0.00	0.00	100	0.00
C	フレイム原子吸光法	0.38	2.90	8.00	108	1.54
D	フレイム原子吸光法	0.33	0.00	5.71	94.3	-1.09
E	吸光光度法	0.32	0.00	8.57	91.4	-1.64
F	吸光光度法	0.36	0.00	2.86	103	0.55
G	ICP発光法	0.35	0.00	0.00	100	0.00
H	フレイム原子吸光(溶媒)	0.36	4.94	3.43	103	0.66

表12 ヒ素(真値:0.025mg/l 総平均値:0.024mg/l)

機関 記号名	検査方法	平均値 0.022-0.028	変動係数 ($\leq 10\%$)	誤差率 ($\leq 10\%$)	回収率 (90-110%)	Z-値 $ Z \leq 2$
A	水素化物発生AAS	0.017	3.15	30.4	69.6	-2.01
B	水素化物発生AAS	0.025	1.77	0.80	101	0.31
C	フレイム原子吸光法	0.025	1.80	0.80	99.2	0.19
D	水素化物発生AAS	0.026	3.39	5.60	106	0.66
G	水素化物発生AAS	0.026	1.73	3.20	103	0.49
H	水素化物発生AAS	0.025	2.16	1.60	102	0.37