

# H30 年度群馬県水道水質管理計画に基づく精度管理

## －結果報告書－

### 1. 目的

本精度管理は、水道事業者及び登録検査機関における水質検査の正確さや検査結果の信頼性を確保することを目的に、複数の検査機関が同一の共通試料を測定し、その結果を基に、個人差、品質管理、誤差要因などの解析を行うために「群馬県水道水質管理計画」に基づいて実施するものである。

### 2. 事業概要

#### (1) 調査の経過

- |               |                          |
|---------------|--------------------------|
| ・ 試料送付        | 平成 30 年 11 月 21 日        |
| ・ 参加機関による分析実施 | 平成 30 年 11 月～12 月        |
| ・ 分析結果の回収     | 平成 30 年 12 月 18 日        |
| ・ 分析結果の解析等    | 平成 30 年 12 月～平成 31 年 2 月 |
| ・ 調査結果報告会     | 平成 31 年 3 月 1 日          |

#### (2) 調査項目

調査に関しては水道法において基準値・公定法が定められている項目から過去の実施状況・結果などを加味しながら数項目を選定し、調査を行うこととしている。

本年度は、平成 25 年度に実施し、Z スコアによる評価で疑わしいもしくは不合格となった機関のあった「亜硝酸態窒素」、「硝酸態窒素および亜硝酸態窒素」、「フッ素およびその化合物」を調査項目とした。

#### (3) 配付試料の調整

試料の調製および配付容器への分注は関東化学株式会社が行った。

亜硝酸イオン標準液( $\text{NO}_2^-$  1000、化学分析用(JCSS)、Cat.No. 28630-23)、硝酸イオン標準液( $\text{NO}_3^-$  1000、化学分析用(JCSS)、Cat.No. 28628-23)およびフッ化物イオン標準液( $\text{F}^-$  1000、化学分析用(JCSS)、Cat.No. 14613-23)を使用し、溶液中濃度が亜硝酸イオン 1 mg/L (亜硝酸態窒素 0.304 mg/L)、硝酸イオン 20 mg/L (硝酸態窒素 4.52 mg/L)、フッ化物イオン 4 mg/L となるように超純水に混合したものを配付試料とした。

#### (4) 分析条件・回数

配付試料を 10 倍希釈し測定試料とした。分析は測定試料を任意の倍率に希釈後、日常の当該項目分析担当者が通常と同様の分析条件で 5 回の併行測定を行うこととした。

また、希釈に用いた水も試料と同様の分析条件で測定を行うこととした。

#### (5) 参加機関

今年度の参加機関は、水道事業者 5 機関、水道用水供給事業者 5 機関、水道法第 20 条に基づく登録検査機関 18 機関の計 28 機関であった。

### 3. 結果

硝酸態窒素および亜硝酸態窒素の分析については、合算値ではなく硝酸態窒素、亜硝酸態窒素をそれぞれ評価することとした。各機関の測定結果から、式1により室内変動係数を算出した。また、Smirnov-Grubbs検定を行い、検定統計量T(式2)が有意点t(有意水準 $\alpha=0.01$ ) (表1)を超えた場合は外れ値とし棄却することとした。外れ値として棄却された値があった場合、その値を除外して再度検定を行い、同様の操作を外れ値が検出されなくなるまで繰り返した。棄却を行った後に式3によりZスコア、式4により室間変動係数の算出を行った。

$$\text{室内変動係数}(\%) = \frac{\sigma}{x} \times 100 \quad \dots \text{式1} \quad \begin{array}{l} \sigma : 5 \text{ 回併行試験結果標準偏差} \\ x : \text{各機関の分析結果} \end{array}$$

$$\text{検定統計量 } T = \frac{|x - \mu|}{\sqrt{U}} \quad \dots \text{式2} \quad \begin{array}{l} \mu : \text{母集団の平均値} \\ U : \text{母集団の不偏分散} \end{array}$$

$$Z \text{ スコア} = \frac{x - \mu}{\sigma_t} \quad \dots \text{式3} \quad \sigma_t : \text{母集団の標準偏差}$$

$$\text{室間変動係数}(\%) = \frac{\mu}{\sigma_t} \times 100 \quad \dots \text{式4}$$

表1. Smirnov-Grubbs 検定の有意点

データ数 n	有意点 t (有意水準 $\alpha=0.01$ )
:	:
25	3.009
26	3.029
27	3.049
28	3.068
:	:

#### (1) 亜硝酸態窒素

各機関の5回併行試験結果の平均値(以下「分析結果」という。)を図1、室内変動係数を図2に示す。

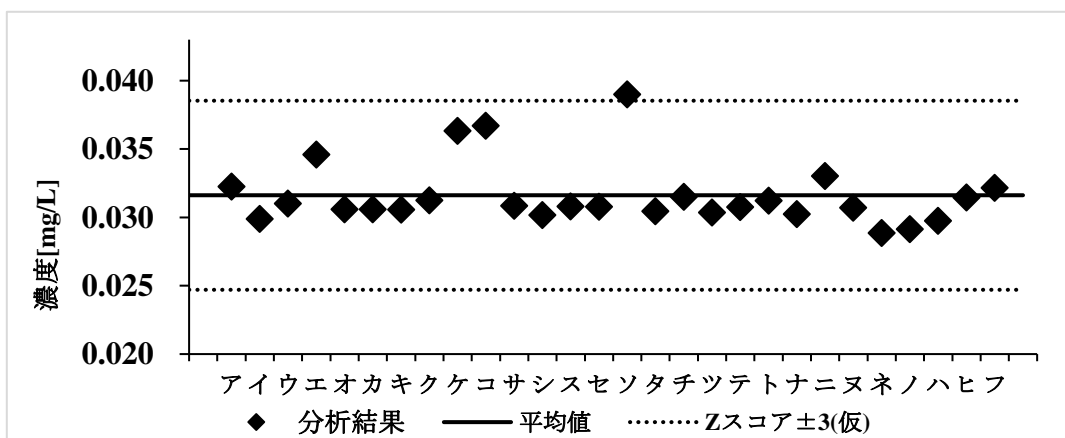


図1. 各機関の分析結果 (亜硝酸態窒素、棄却前)



図2. 各機関の室内変動係数（亜硝酸態窒素）

各機関の分析結果は 0.0289～0.0390 mg/L、中央値 0.0308 mg/L、平均値 0.0316 mg/L、設定濃度に対する回収率は 95.0～128%であった。各機関の室内変動係数は 0.2～5.8%であり、全て 10%以内であった。

Smirnov-Grubbs 検定を行ったところ、機関ソの分析結果は  $T=3.153 > t$  となったため外れ値として棄却した。外れ値棄却後の分析結果は 0.0289～0.0367 mg/L であり、中央値は 0.0308 mg/L、平均値は 0.0313 mg/L、設定濃度に対する回収率は 95.0～121%（平均値 103%）となった。Zスコアについては、「合格 ( $|Z| \leq 2$ )」25 機関、「疑わしい ( $2 < |Z| < 3$ )」2 機関となった。外れ値棄却後の分析結果を図 3、Zスコアの分布を図 4 に示す。また、室間変動係数は 5.9%であった。

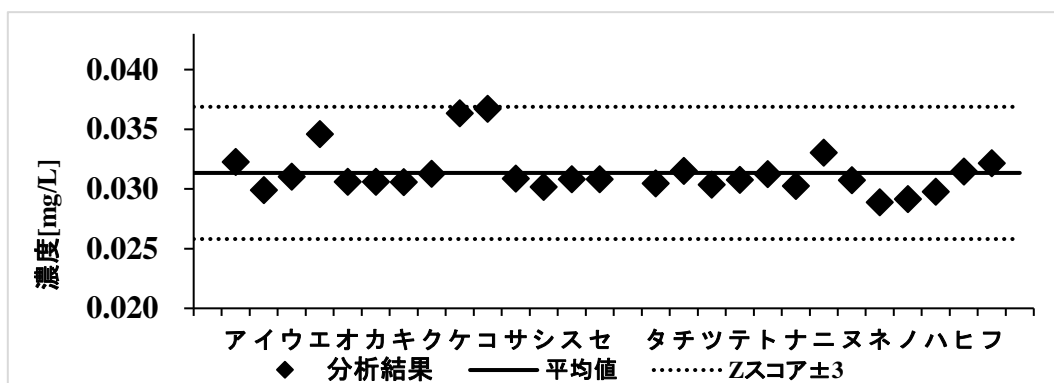


図3. 各機関の分析結果（亜硝酸態窒素、棄却後）

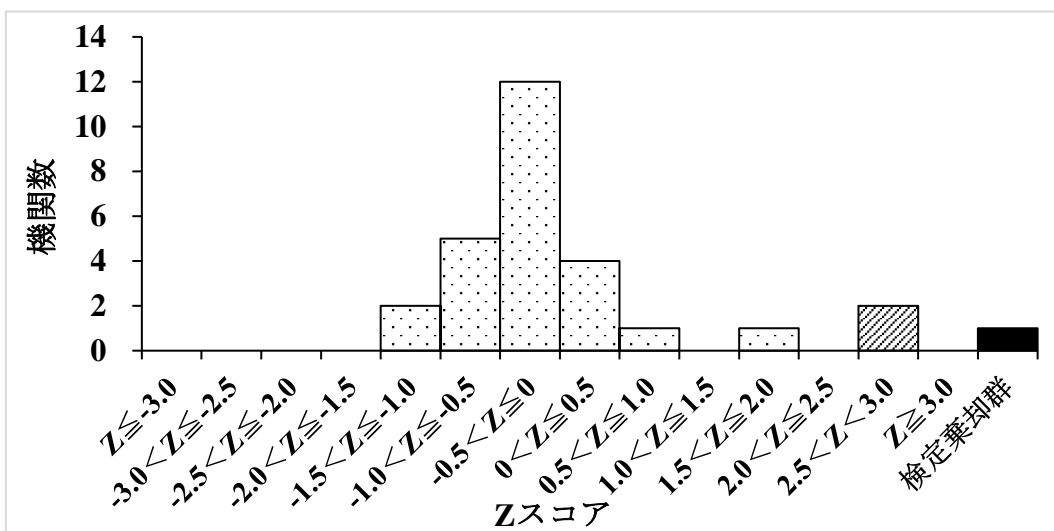


図4. Zスコアの分布（亜硝酸態窒素、棄却後）

(2) 硝酸態窒素

各機関の分析結果を図 5、室内変動係数を図 6 に示す。

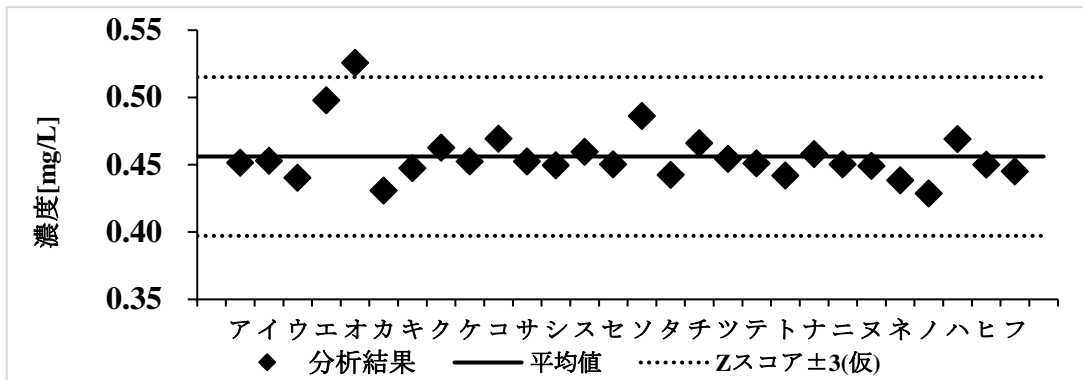


図 5. 各機関の分析結果（硝酸態窒素、棄却前）

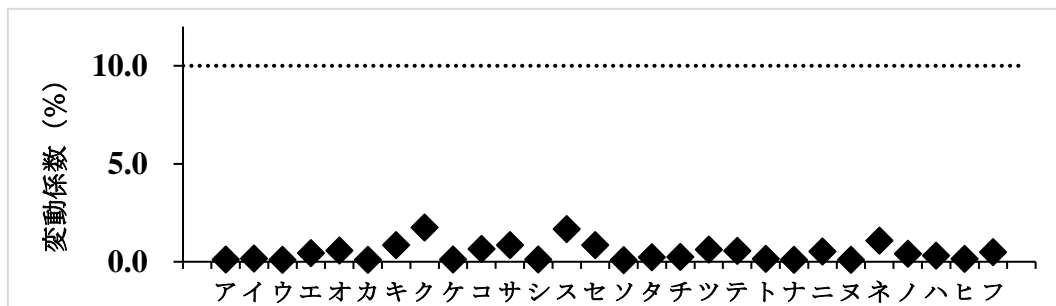


図 6. 各機関の室内変動係数（硝酸態窒素）

各機関の分析結果は 0.429～0.526 mg/L であり、中央値 0.451 mg/L、平均値 0.456 mg/L、設定濃度に対する回収率は 94.8～116%であった。各機関の室内変動係数は 0.1～1.7%であり、全て 10%以内であった。

Smirnov-Grubbs 検定を行ったところ、機関オの分析結果は  $T=3.470 > t$  となったため外れ値として棄却した。外れ値棄却後の分析結果は 0.429～0.498 mg/L であり、中央値は 0.451 mg/L、平均値は 0.454 mg/L、設定濃度に対する回収率は 94.8～110%（平均値 100%）となった。Zスコアについては、「合格 ( $|Z| \leq 2$ )」25 機関、「疑わしい ( $2 < |Z| < 3$ )」1 機関、「不合格 ( $|Z| \geq 3$ )」1 機関となった。外れ値棄却後の分析結果を図 7、Zスコアの分布を図 8 に示す。また、室間変動係数は 3.2%であった。

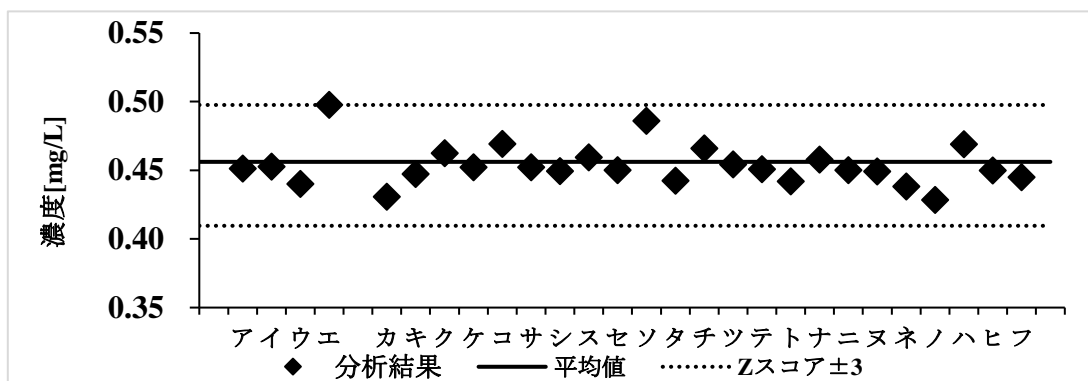


図 7. 各機関の分析結果（硝酸態窒素、棄却後）

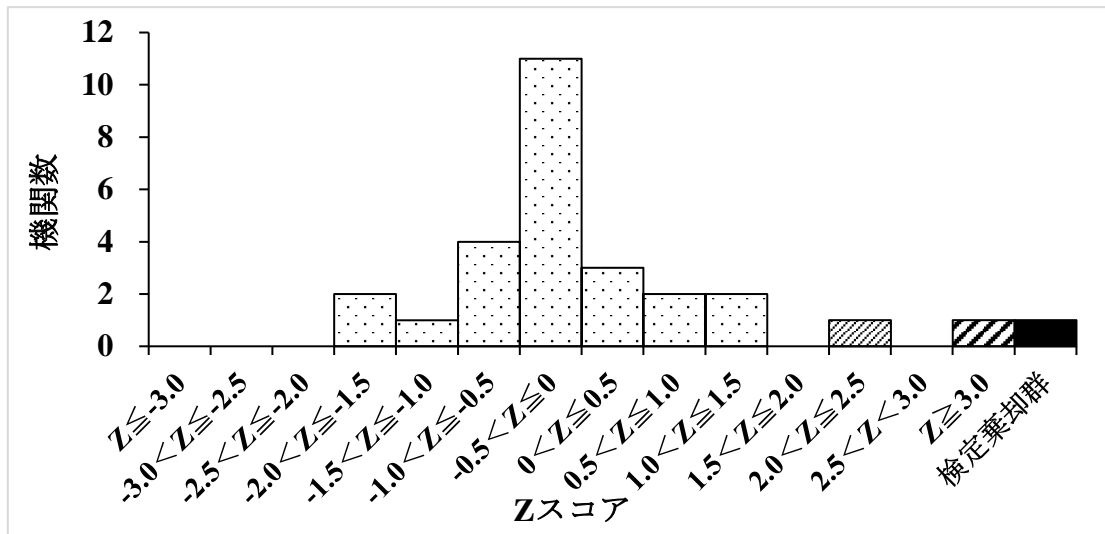


図 8. Zスコアの分布（硝酸態窒素、棄却後）

(3) フッ素およびその化合物

各機関の分析結果を図 9、室内変動係数を図 10 に示す。

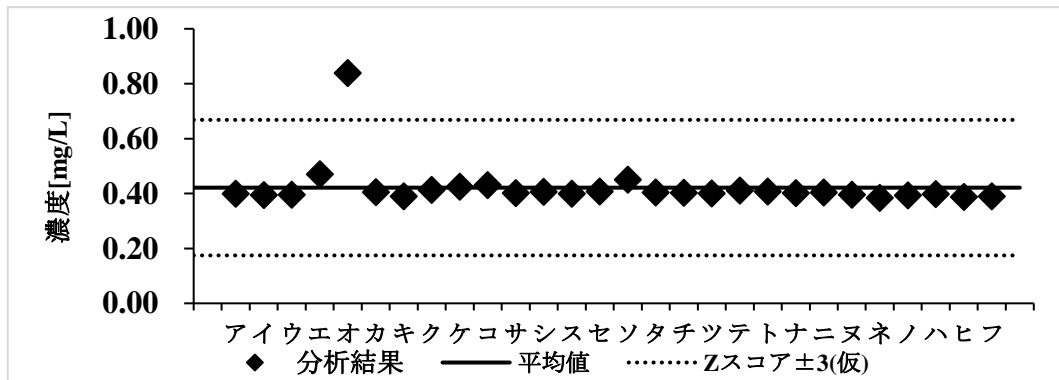


図 9. 各機関の分析結果（フッ素およびその化合物、棄却前）

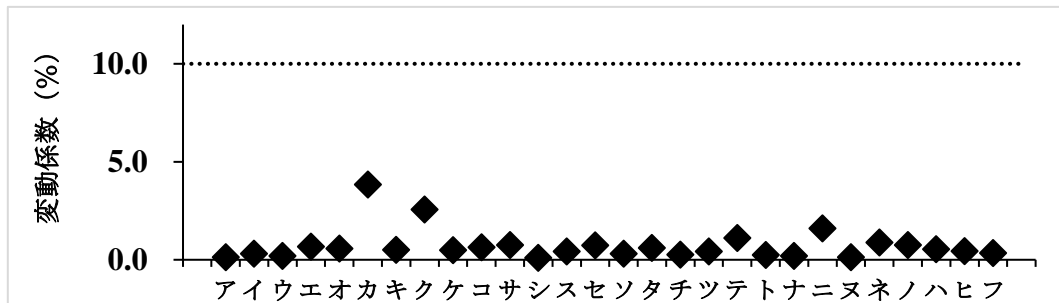


図 10. 各機関の室内変動係数（フッ素およびその化合物）

各機関の分析結果は 0.383～0.838 mg/L であり、中央値 0.402 mg/L、平均値 0.421 mg/L、設定濃度に対する回収率は 95.9～210%であった。各機関の室内変動係数は 0.1～3.8%であり、全て 10%以内であった。

Smirnov-Grubbs 検定を行ったところ、機関オ、エ、ソの分析結果は順に  $T=4.974 > t$ ,  $T=3.391 > t$ ,  $T=3.293 > t$  となったため外れ値として棄却した。外れ値棄却後の分析結果は  $0.383 \sim 0.431 \text{ mg/L}$  であり、中央値  $0.401 \text{ mg/L}$ 、平均値は  $0.402 \text{ mg/L}$ 、設定濃度に対する回収率は  $95.9 \sim 108\%$  (平均値  $100\%$ ) となった。Zスコアについては、「合格 ( $|Z| \leq 2$ )」23 機関、「疑わしい ( $2 < |Z| < 3$ )」2 機関となった。外れ値棄却後の分析結果を図 11、Zスコアの分布を図 12 に示す。また、室間変動係数は  $2.6\%$  であった。

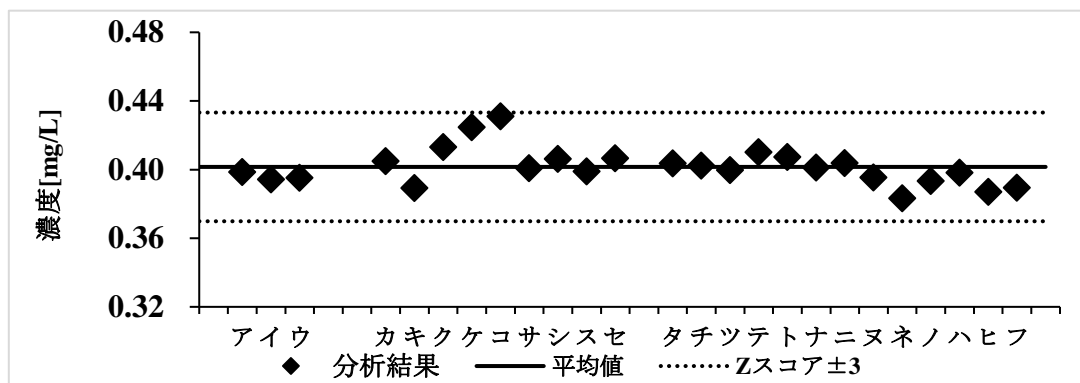


図 11. 各機関の分析結果 (フッ素およびその化合物、棄却後)

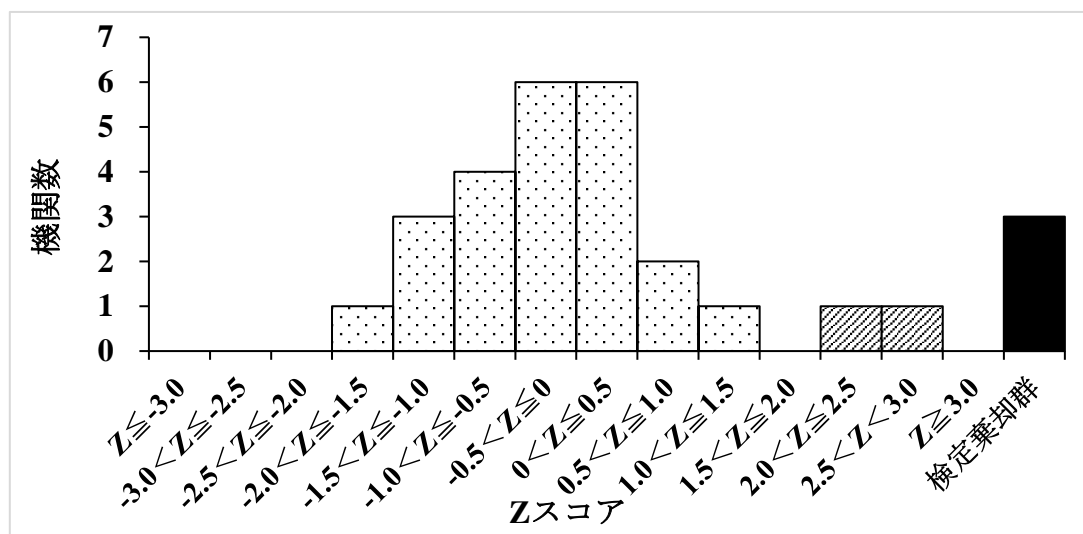


図 12. Zスコアの分布 (フッ素およびその化合物、棄却後)

#### 4. 分析

##### (1) 分析経験

分析担当者の分析経験は、7~300 ヶ月と幅広く、中央値は 62 ヶ月、平均値は約 70 ヶ月であった。また、分析のべ検体数も、60~118,672 検体と大きな差があり、中央値は 2400 検体、平均値は約 9600 検体であった。

##### (2) 測定方法

測定方法は 28 機関すべての機関においてイオンクロマトグラフ法を用いていた。検出器について、フッ素およびその化合物は全 28 機関で電気伝導度検出器が用いられていたが、亜硝酸態窒素は電気伝導度検出器 18 機関、UV 検出器 10 機関、硝酸態窒素は電気伝導度検出器 20 機関、UV 検出器 8 機関と機関によって異なる検出器を用いていた。

### (3) 分析日

分析開始日は、配付後 1 日以内が 24 機関、2~3 日後が 0 機関、4 日後~2 週間以内が 4 機関であった。なお、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 年厚生労働省告示第 261 号）においては、試料は採取後速やかに試験し、速やかに試験できない場合は冷暗所に保存し、24 時間以内に試験することとしている。

## 5. まとめ

「硝酸態窒素」、「硝酸態窒素および亜硝酸態窒素」、「フッ素およびその化合物」の項目について精度管理試験を実施した。「硝酸態窒素および亜硝酸態窒素」の評価は、合算値ではなく硝酸態窒素、亜硝酸態窒素の分析値をそれぞれ評価することとした。

分析値について Smirnov-Grubbs 検定を行ったところ外れ値となった機関が亜硝酸態窒素で 1 機関、硝酸態窒素で 1 機関、フッ素およびその化合物で 3 機関あった。Z スコアによる評価では亜硝酸態窒素で 2 機関が「疑わしい」、硝酸態窒素で 1 機関が「疑わしい」、1 機関が「不合格」、フッ素およびその化合物で 2 機関が「疑わしい」という判定だった。設定濃度に対する回収率は亜硝酸態窒素で 95.0~121%（外れ値棄却後、以下同様）、硝酸態窒素で 94.8~110%、フッ素で 95.9~108%であった。機関内および機関間の変動係数は全て 10%以内であり、分析値のばらつきは小さかった。なお、前述の硝酸態窒素の Z スコアによる評価で「不合格」と判定された機関においても、回収率は 110%と良好な値であったため精度が確保できなかったとは断定できない。

分析結果を棄却した機関については、その原因について食品・生活衛生課へ報告書が提出され、カラム・サプレッサーの汚染・劣化によるピーク形状および分離の悪化や検量線標準液の作製不良によるものと推測された。これらの原因の対策としてカラム・サプレッサーの洗浄・メンテナンスやマイクロピペットの校正が挙げられている。また、今回外れ値となった値はすべて設定値より高い値であるため、検量線溶液の劣化や試料へのコンタミネーションも原因として考えられる。

< 個別結果表 >

機関	亜硝酸態窒素						硝酸態窒素						
	分析結果 mg/L	標準偏差	Zスコア		変動係数 %	回収率 %	機関	分析結果 mg/L	標準偏差	Zスコア		変動係数 %	回収率 %
			棄却前	棄却後						棄却前	棄却後		
ア	0.032	0.0004	0.28	0.50	1.37	106	ア	0.451	0.0005	-0.24	-0.15	0.11	99.9
イ	0.030	0.0003	-0.75	-0.78	0.85	98.4	イ	0.453	0.0007	-0.17	-0.05	0.17	100
ウ	0.031	0.0002	-0.26	-0.18	0.59	102	ウ	0.440	0.0004	-0.81	-0.91	0.09	97.4
エ	0.035	0.0008	1.29	1.76	2.31	114	エ	0.498	0.0021	2.12	3.01	0.43	110
オ	0.031	0.0005	-0.44	-0.40	1.60	101	オ	0.526	0.0030	3.53	※	0.57	116
カ	0.031	0.0002	-0.44	-0.40	0.58	101	カ	0.431	0.0004	-1.29	-1.55	0.09	95.3
キ	0.031	0.0003	-0.45	-0.41	1.06	101	キ	0.447	0.0038	-0.45	-0.42	0.84	99.0
ク	0.031	0.0008	-0.16	-0.05	2.70	103	ク	0.463	0.0081	0.33	0.61	1.74	102
ケ	0.036	0.0004	2.05	2.71	1.20	120	ケ	0.452	0.0005	-0.19	-0.08	0.11	100
コ	0.037	0.0002	2.21	2.91	0.56	121	コ	0.469	0.0030	0.67	1.08	0.64	104
サ	0.031	0.0007	-0.33	-0.26	2.25	102	サ	0.452	0.0038	-0.19	-0.08	0.85	100
シ	0.030	0.0001	-0.62	-0.63	0.32	99.3	シ	0.450	0.0005	-0.33	-0.27	0.11	99.5
ス	0.031	0.0002	-0.35	-0.28	0.81	101	ス	0.460	0.0076	0.17	0.41	1.65	102
セ	0.031	0.0003	-0.36	-0.29	0.98	101	セ	0.450	0.0038	-0.30	-0.23	0.85	99.6
ソ	0.039	0.0001	3.21	※	0.30	128	ソ	0.486	0.0004	1.53	2.22	0.08	108
タ	0.030	0.0005	-0.50	-0.48	1.59	100	タ	0.442	0.0010	-0.70	-0.76	0.23	97.9
チ	0.032	0.0002	-0.04	0.10	0.65	104	チ	0.466	0.0011	0.50	0.85	0.24	103
ツ	0.030	0.0004	-0.55	-0.53	1.23	100	ツ	0.454	0.0028	-0.09	0.06	0.62	101
テ	0.031	0.0018	-0.37	-0.32	5.77	101	テ	0.451	0.0024	-0.26	-0.18	0.54	99.8
ト	0.031	0.0001	-0.16	-0.06	0.26	103	ト	0.442	0.0006	-0.72	-0.79	0.14	97.8
ナ	0.030	0.0001	-0.60	-0.60	0.34	99.5	ナ	0.458	0.0004	0.08	0.29	0.09	101
ニ	0.033	0.0007	0.62	0.92	2.24	109	ニ	0.450	0.0023	-0.30	-0.23	0.51	99.6
ヌ	0.031	0.0001	-0.39	-0.34	0.24	101	ヌ	0.449	0.0004	-0.35	-0.30	0.09	99.4
ネ	0.029	0.0004	-1.19	-1.34	1.55	95.0	ネ	0.438	0.0047	-0.90	-1.04	1.08	97.0
ノ	0.029	0.0006	-1.07	-1.18	1.98	95.9	ノ	0.429	0.0017	-1.40	-1.70	0.41	94.8
ハ	0.030	0.0004	-0.81	-0.86	1.19	97.9	ハ	0.469	0.0015	0.66	1.06	0.31	104
ヒ	0.031	0.0002	-0.07	0.06	0.62	103	ヒ	0.450	0.0006	-0.31	-0.24	0.14	99.6
フ	0.032	0.0005	0.23	0.44	1.53	106	フ	0.445	0.0022	-0.57	-0.59	0.49	98.5

※ Smirnov-Grubbs検定により外れ値となったため棄却

※ Smirnov-Grubbs検定により外れ値となったため棄却

機関	フッ素およびその化合物					
	分析結果 mg/L	標準偏差	Zスコア		変動係数 %	回収率 %
			棄却前	棄却後		
ア	0.399	0.0005	-0.28	-0.28	0.12	99.7
イ	0.394	0.0012	-0.33	-0.68	0.30	98.6
ウ	0.395	0.0007	-0.32	-0.60	0.19	98.8
エ	0.470	0.0031	0.60	※	0.67	118
オ	0.838	0.0047	5.07	※	0.56	210
カ	0.405	0.0155	-0.20	0.32	3.83	101
キ	0.389	0.0019	-0.39	-1.17	0.50	97.3
ク	0.413	0.0106	-0.10	1.10	2.56	103
ケ	0.425	0.0020	0.04	2.20	0.48	106
コ	0.431	0.0028	0.12	2.79	0.64	108
サ	0.401	0.0030	-0.25	-0.07	0.75	100
シ	0.406	0.0004	-0.18	0.44	0.10	102
ス	0.399	0.0017	-0.27	-0.24	0.42	99.8
セ	0.407	0.0030	-0.18	0.48	0.74	102
ソ	0.450	0.0014	0.35	※	0.30	113
タ	0.404	0.0024	-0.22	0.19	0.60	101
チ	0.402	0.0010	-0.23	0.08	0.25	101
ツ	0.400	0.0017	-0.26	-0.17	0.43	100
テ	0.410	0.0045	-0.14	0.82	1.11	103
ト	0.407	0.0010	-0.17	0.55	0.25	102
ナ	0.401	0.0007	-0.25	-0.03	0.19	100
ニ	0.404	0.0064	-0.21	0.21	1.59	101
ヌ	0.395	0.0005	-0.32	-0.58	0.12	98.9
ネ	0.383	0.0034	-0.46	-1.72	0.88	95.9
ノ	0.393	0.0029	-0.34	-0.77	0.75	98.4
ハ	0.398	0.0021	-0.28	-0.32	0.54	99.6
ヒ	0.387	0.0017	-0.42	-1.38	0.43	96.8
フ	0.389	0.0014	-0.39	-1.15	0.35	97.4

※ Smirnov-Grubbs検定により外れ値となったため棄却