

群馬県水道水質管理計画に基づく令和元年度精度管理事業 結果報告書

1. 目的

本事業は、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、機関差、分析値の品質管理、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) 実施期間

- ・ 試料送付 令和元年 12 月 9 日
- ・ 参加機関による分析 令和元年 12 月 9 日～令和 2 年 1 月 17 日
- ・ 分析結果の解析等 令和 2 年 1 月
- ・ 調査結果報告会 令和 2 年 3 月

(2) 調査項目

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、結果などを考慮し数項目を選定し、調査を実施することとしている。今回は「ヒ素及びその化合物」（以下、単に「ヒ素」という。）及び「セレン及びその化合物」（以下、単に「セレン」という。）の 2 項目とした。

ヒ素は前回実施から 20 年以上が経過しており、セレンは県では精度管理を実施したことがない。また、この 2 項目は公定法に水素化物発生-誘導結合プラズマ発光分光分析装置（以下、ICP-AES という。）のように単一の物質を測定する方法も含まれているが、誘導結合プラズマ質量分析装置（以下、ICP-MS という。）を用いた一斉分析法などの他の項目と一斉分析を行える方法への転換も進んでいると思われ、精度管理と併せて各機関の検査体制に関する情報を更新する必要がある。

表 1 群馬県内の河川水中のイットリウムの濃度（参考値、単位は $\mu\text{g/L}$ ）

地点 番号	2019年		地点 番号	2019年		地点 番号	2019年	
	2月	8月		2月	8月		2月	8月
1	0.067	0.075	8	2.707	2.585	15	0.027	0.158
2	0.072	0.084	9	1.114	1.086	16	0.012	0.033
3	0.195	0.643	10	0.022	0.032	17	0.018	0.024
4	0.346	1.499	11	0.032	0.049	18	0.163	0.168
5	0.041	0.071	12	0.060	0.067	19	0.093	0.115
6	0.037	0.055	13	0.010	0.033	20	0.182	0.058
7	0.052	0.048	14	0.101	0.188	Ave.	0.268	0.354

また、ICP-MS 法において使用する内部標準物質について確認することを目的に、内部標準物質として使用されることがあるイットリウムを添加することとした。その濃度は測定試料中の濃度が平常時の河川水から検出される可能性のある濃度（1 µg/L：表 1 参照）とした。

(3) 配付試料

配付試料の調製、容器への分注は関東化学株式会社に依頼した。

ヒ素標準液(As 1000、化学分析用(JCSS)、Cat.No. 01805-2B)、セレン標準液(Se 1000、化学分析用(JCSS)、Cat.No. 37808-1B)、イットリウム標準液(Y 1000、原子吸光用、Cat.No. 47012-1B)及び硝酸 1.38(特級、Cat.No. 28163-00)を使用し、溶液中濃度がヒ素 15 mg/L、セレン 5 mg/L、イットリウム 1 mg/L、硝酸 1 v/v%となるように超純水に混合したものを配付試料とした。関東化学株式会社が実施した確認試験の結果から、配付試料中の対象項目の濃度はヒ素 14.9 mg/L、セレン 5.2 mg/L、イットリウム 1.0 mg/L である。

配付試料は、令和元年 12 月 9 日に衛生環境研究所にて配付し、郵送を希望する機関に対しては同日着で郵送(4 °C 保存)した。

(4) 分析方法等

配付試料を 1000 倍希釈した溶液を測定試料とし、測定試料について分析を行うこととした。したがって、測定試料中の対象項目の濃度（設定濃度）はヒ素が 0.0149 mg/L、セレンが 0.0052 mg/L である。分析は、通常の業務において対象項目の分析を担当する者が通常の業務と同様の分析方法で 5 回の併行試験を実施することとした。

(5) 参加機関

本年度の参加機関は、水道事業者 5 機関、水道用水供給事業者 1 機関、水道法第 20 条に基づく登録検査機関 17 機関の計 23 機関であった。

(6) 評価方法

厚生労働省の水道水質精度管理調査（厚生労働省医薬・生活衛生局水道課 平成 30 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）において、無機物では中央値± 10 %の範囲を、有機物では中央値± 20 %の範囲を逸脱した場合に原因究明調査等を実施している。今年度はヒ素とセレンが対象項目であるため、本調査では中央値からのずれが± 10 %以内であることを判断基準とした。z スコアは式 1 により算出し、 $|z| < 3$ の範囲以内であることを判断基準とした。なお、平成 30 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では $|z| = 3$ となる測定結果が中央値からのずれが± 10%となるように標準偏差を調整したものであるため、本調査の解析方法とは異なる。室内変動係数は式 2 により算出した。厚生労働省では検査方法の室内変動係数の目標を 10%としているため、10%以内であることを判断基準とした。

中央値からのずれと z スコアには相関があり同様に変動するが、本調査ではそれぞれ判断基準となる範囲が異なる。すなわち、中央値からのずれが 10%となる測定結果は必ずしも $|z| = 3$ となるわけではない。参加機関から報告された測定結果のばらつきが非常に小

さい場合、 $|z| = 3$ となる値が平均値に非常に近い値となるため、中央値等からのずれは小さく十分に正確な分析ができているにもかかわらず $|z| > 3$ となり精度管理に問題があると判断される可能性がある。逆に、報告された測定結果のばらつきが大きい場合や特定の機関の測定結果のみが大きく外れている場合、精度管理に問題があるにもかかわらず $|z| < 3$ となる機関が出る可能性もある。このような問題を回避するため、本調査では Smirnov-Grubbs 検定により外れ値の有無を確認した後に、中央値からのずれ、z スコア、室内変動係数の 3 つから総合的に判断し、精度管理に問題があるかを考察することとした。また、本調査においてはイットリウムを添加した影響で中央値や平均値が低くなることが予想されたため、設定濃度からのずれも確認することとした。

$$z \text{スコア} = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad \dots \text{式1}$$

x : 5回併行試験の平均値
 μ : 全機関の分析結果の平均値
 σ : 全機関の分析結果の標準偏差

$$\text{室内変動係数 [\%]} = \frac{\sigma}{x} \times 100 \quad \dots \text{式2} \quad \sigma : 5回併行試験結果の標準偏差$$

分析担当者の経験年数や延べ分析検体数等により測定結果に有意差があるかは T 検定により確認した。詳細は後述するが、イットリウムの影響で測定結果は有意に小さくなった機関があるが、参加機関数が少ないためイットリウムを使用した機関を含む全ての機関の測定結果を解析に使用した。また、経験年数と延べ分析検体数は図 1 及び図 2 に示したように区分したが、イットリウムを使用した機関を含めても度数が 2 となる区分もあり、検定力が十分に確保できない区分もある。例えば、セレンでデータ数 2 の区分同士を比較する場合、検定力 0.8 で検出できる差は約 0.0015 mg/L であり、設定濃度に対する割合は約 30%と非常に大きい。検定力が十分に確保できない区分もあるが、参考として各区分に差があるかを T 検定で確認した。

なお、測定結果を図表で表示する際に使用している機関番号は、各機関に重複がないようにランダムで割り当てたものであり、全ての図表において同じ番号を使用した。

3. 各機関の測定結果の評価

(1) 基本事項について

分析担当者の経験年数（図 1）は 1 年未満から 10 年以上まで幅広く、最も多かったのは 2.5 年以上 5 年未満（図 1 中「2.5-5 年」）であった。延べ分析検体数（図 2）も 100 検体未満から 10000 検体以上まで幅広く、最も多かったのは 1000 検体以上 5000 検体未満であった。

機関 21 のヒ素の測定結果は他の機関の測定結果から大きく外れていた（中央値からのずれ：-73.2 %、z スコア：-4.14、図 3 及び図 4）。Smirnov-Grubbs 検定を実施したところ検定統計量 $T = 4.339$ となり、 $t = 2.963$ ($n = 23$, $\alpha = 0.01$) を超過したため外れ値として棄却することとした。以降に示す解析結果は全て機関 21 のヒ素の測定結果を棄却した後のものである。セレンの 100 検体未満と 500 検体以上 1000 検体未満 ($p < 0.05$)、500 検体以上 1000 検体未満と 1000 検体以上 5000 検体未満 ($p < 0.05$) で有意差が確認された。しかし、500 検体以上 1000 検体未満の区分の全 5 機関のうちイットリウムを内部標準物

質に使用しており比較的小さな分析結果となった機関が3機関となっており、純粹に経験によるものではないと考えられる。それ以外には有意差は確認できなかった。

測定方法は、全ての機関でヒ素とセレンで同じ装置を用いて測定しており、ICP-MSを使用した機関が23機関中20機関、水素化物発生-誘導結合プラズマ発光分光分析装置（以下、ICP-AESという。）が1機関、フレイムレス-原子吸光光度法（以下、FLAASという。）を使用した機関が2機関であった。水素化物発生-原子吸光光度法又はその他の測定方法により測定している機関はなかった。ICP-AES、FLAASを使用した機関が少なかったため統計解析は実施していないが、測定方法による分析結果の違いは確認できなかった。

定量法は23機関中20機関が内部標準法であり、3機関が絶対検量線法であった。ICP-MS法を採用した全ての機関が内部標準法により定量しており、その他の方法を採用した機関は絶対検量線法であった。使用された内部標準物質は表2のとおりである。また、標準作業手順書ではイットリウムを使用することとされているが他の内部標準物質を使用している機関もあった。測定試料に含まれているイットリウムが定量結果に与える影響を避けるために内部標準物質を変更したと推測される。

(2) ヒ素について

全機関の測定結果から算出した平均値は0.0144 mg/L、中央値が0.0143 mg/L、標準偏差が0.00075 mg/Lであり、設定濃度(0.0149 mg/L)と比較すると平均値は3.4%、中央値は4.1%低い値であった。中央値からのずれが±10%の範囲を逸脱したのは2機関（機関番号4：-15.0%、機関番号14：10.8%であった（図5）。zスコア（図6）及び室内変動係数（図7）は全ての機関が判断基準とした範囲以内であった。各機関の中央値からのずれ等の数値は表3のとおりである。

機関4は内部標準物質にイットリウムを使用しており、測定試料に含まれているイットリウムの影響で定量結果が小さくなったと推測される。仮に、測定が問題なく行えており本来の定量結果が設定濃度程度だったとすると、内部標準物質の指示値は1～2割程度増えていることとなる。分析装置の状態等にもよるが、内部標準物質の指示値を注意深く見れば十分に確認できる変化だと考えられる。zスコアは±3以内であり精度管理に問題があるとは断定できないが、より正しい定量結果を算出するためにも、内部標準物質の指示値の確認方法とそれが適切でないときの対応について検討する必要があると考えられる。

機関14の測定結果(0.0158 mg/L)は中央値からのずれでは±10%の範囲を逸脱したが、設定濃度との差は6%程度であり、不適当な定量結果であるとは断定できない。ただし、室内変動係数は他の機関と比較して大きな値（図7）となっているため注意が必要であると考えられる。

(3) セレンについて

全機関の測定結果から算出した平均値は0.00492 mg/L、中央値が0.00500 mg/L、標準偏差が0.00023 mg/Lであり、設定濃度(0.0052 mg/L)と比較すると平均値は5.4%、中央値は3.9%低い値であった。中央値からのずれが±10%の範囲を逸脱した機関が2機関（機関番号4：-11.6%、機関番号14：-12.7%）であった（図8）。zスコア（図9）及び室内変動係数（図10）については全ての機関が判断基準とした範囲以内であった。各機関の

中央値からのずれ等の数値は表 3 のとおりである。

機関 4 は、ヒ素と同様に、内部標準物質にイットリウムを使用したことにより、定量結果が小さくなったと推測される。ヒ素と同様に、内部標準物質の指示値の確認方法等について検討する必要があると考えられる。また、イットリウムの影響があった可能性もあるが、室内変動係数が他の機関と比較して大きかったため（図 10）、注意が必要である。

機関 14 も、機関 4 と同様に、内部標準物質にイットリウムを使用したことにより、定量結果が小さくなったと推測される。内部標準物質の指示値の確認方法等について検討する必要があると考えられる。

(4) イットリウムによる測定値への影響

ICP-MS を使用した機関において、内部標準物質にイットリウムを使用した場合の測定結果とイットリウム以外の物質を内部標準物質とした場合の測定結果に差があるかを確認した。

報告された測定結果を設定濃度に対する一致率に変換し、イットリウムを内部標準物質とした群と、イットリウム以外を内部標準物質とした群に分類した。この 2 つの群の箱ひげ図（図 11）から、各群の中央値等は 10%程度離れていることが確認できる。また、この 2 つの群で T 検定を実施したところ有意差がある（ $p < 0.05$ ）ことが確認された。室内変動係数では有意差が確認できなかった（ $p > 0.05$ ）ため、予め添加したイットリウムは定量結果に一定の負のバイアスを与えたと考えられる。

本調査で添加したイットリウムの濃度（測定試料：0.001 mg/L）は平常時の河川水中からも検出される可能性のある濃度であり、水道水にも含まれる可能性がある。内部標準液の濃度やその添加量に差があり影響の程度は一様ではなかったが、全体として定量結果が 7%程度低くなっていたため注意が必要である。また、当所ではイットリウムのデータしかないため詳細は不明だが、それ以外の候補物質も河川水等から検出される可能性があることにも注意する必要があると思われる。

測定試料に意図せず混入している内部標準物質による定量結果への影響を除去するための対策として、添加する内部標準物質の濃度を高くすることや複数の内部標準物質を添加しておき必要に応じて使用する内部標準物質を切り替えることが有効だと考えられる。ただし、内部標準物質の異常を検知できなければ正しい定量結果が得られているかを判断することはできない。対策を施す必要があるかを検討するためにも、日頃から内部標準物質の指示値やそのばらつきを確認し、通常の状態を把握しておくことが重要であろう。

4. 精度管理に問題があるとされた機関への対応

今回の精度管理では、ヒ素において 1 機関が精度管理に問題があると判断された。そのため、食品・生活衛生課が原因究明調査を実施した。その結果、分析装置に入力する検量線用標準液の濃度の誤りが原因であることが判明した。分析装置への入力値を適切な値に変更し再計算すると、平均値が 0.0152 mg/L（設定濃度からのずれは+2.34 %）、室内変動係数が 2.69 %であり、良好な結果であることが確認できた。

機関 21 は、予備試験として測定試料の分析を行った後、予備検討で得られた濃度から検量線用標準液の濃度を適切なものに変更し、本測定を実施するという流れで分析を実施

した。分析者とは異なる確認者が本試験の結果のみを確認しても、装置への入力値の誤り等に気付くのは困難である。分析結果を確認する際には、予備試験から含めた一連の分析結果を使用することが望ましいと考えられる。

5. まとめ

中央値からのずれ及びzスコアが判断基準とした範囲から大きく逸脱し精度管理に問題があると判断した機関はヒ素で1機関（機関番号21）、セレンでは0機関であった。機関番号21のヒ素の測定結果は他機関とは大きく外れており、統計解析に与える影響が大きいため棄却することとした。中央値からのずれのみが判断基準とした範囲を逸脱しているなど、注意が必要だと思われる機関がヒ素とセレン共に2機関であり、その主な原因は予め測定試料に含まれている物質と同じ物質を内部標準物質に使用したことであると推測される。日頃から内部標準物質の指示値やそのばらつきを確認し、異常を確実に発見できる体制を整えることで、より正確な測定結果を出すことができると思われる。

機関21の測定結果が大きく外れた原因は、分析装置への入力値の誤りであることが判明した。分析結果の確認方法について再検討し、正しい分析結果が得られる体制を整備する必要があると思われる。

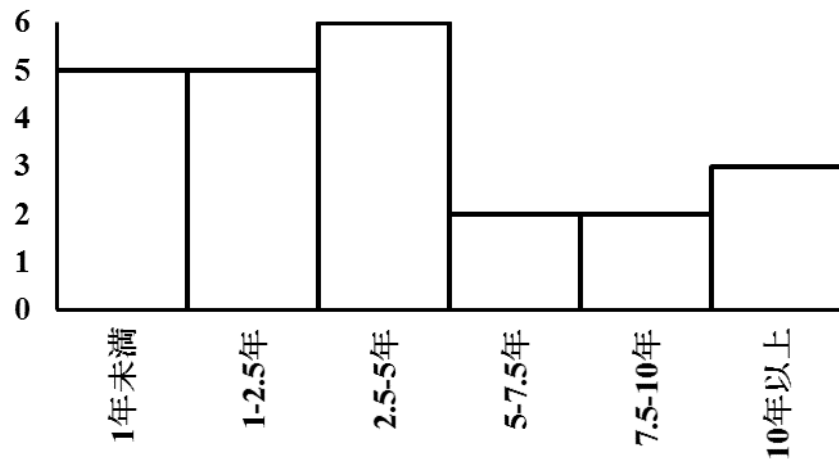


図1 各分析経験年の機関数

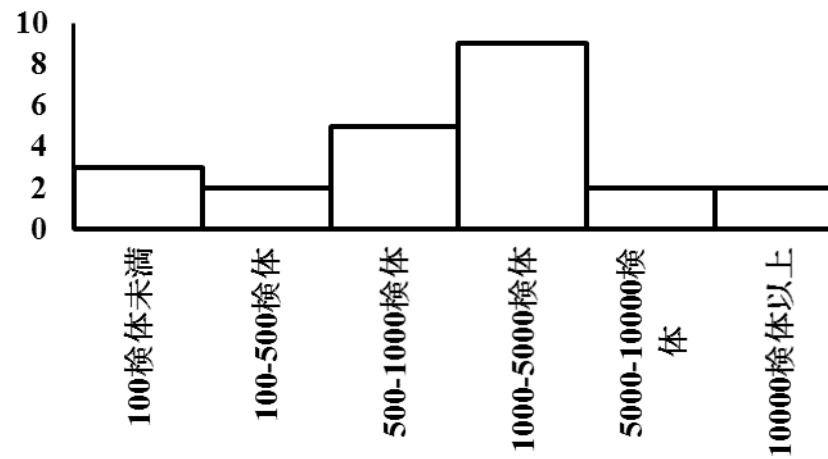


図2 各延べ分析検体数の人数

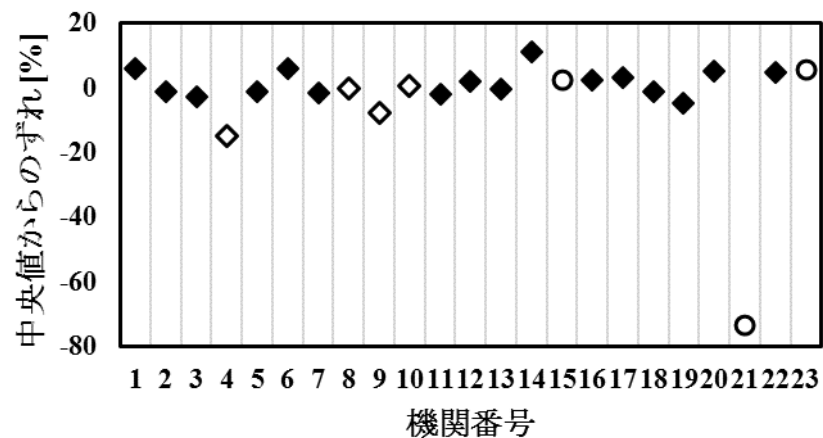


図3 各機関のヒ素の中央値からのずれ (棄却前)

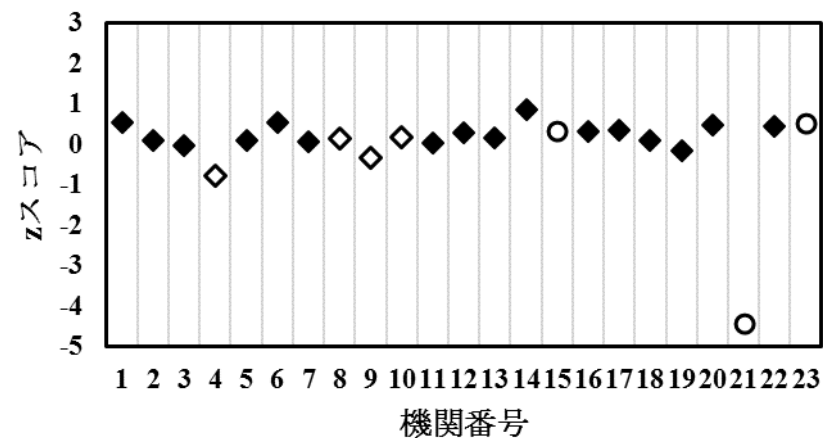


図4 各機関のヒ素のzスコア (棄却前)

※図3、4中の◇は内部標準物質にイットリウムを使用した機関の結果、○はICP-MS以外の機器を使用した機関の結果

表2 使用された内部標準物質とその機関数

	測定イオン 質量数	ヒ素 (機関数)	セレン (機関数)
ベリリウム	9	0	0
コバルト	59	1	2
ガリウム	71	11	12
イットリウム	89	5	4
インジウム	115	3	2
タリウム	205	0	0
その他		0	0
合計		20	20

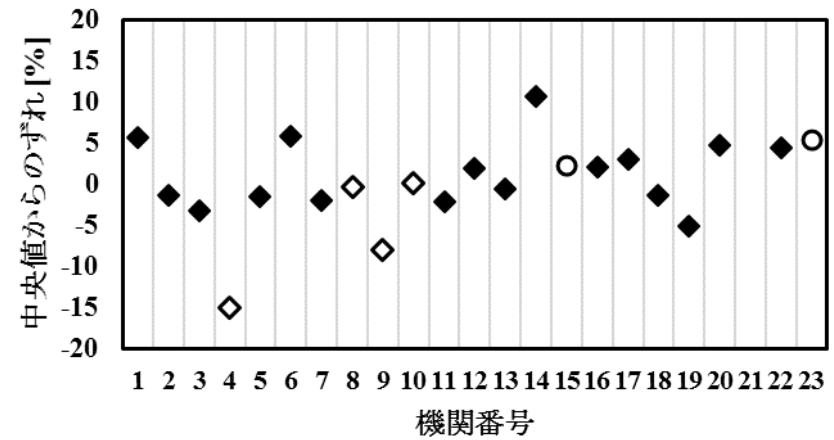


図5 各機関のヒ素の中央値からのずれ (棄却後)

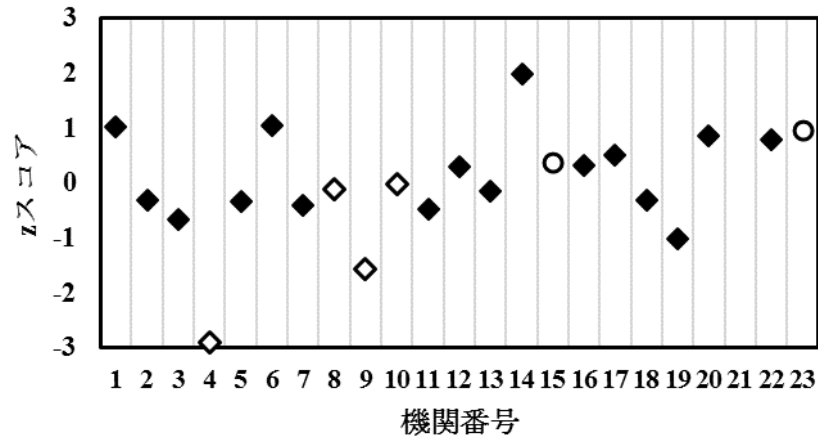


図6 各機関のヒ素のzスコア (棄却後)

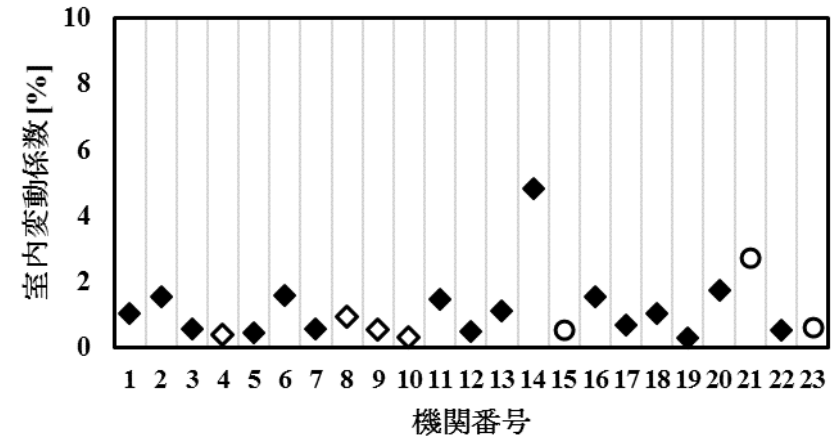


図7 各機関のヒ素の室内変動係数

※図5～7中の◇は内部標準物質にイットリウムを使用した機関の結果、○はICP-MS以外の機器を使用した機関の結果

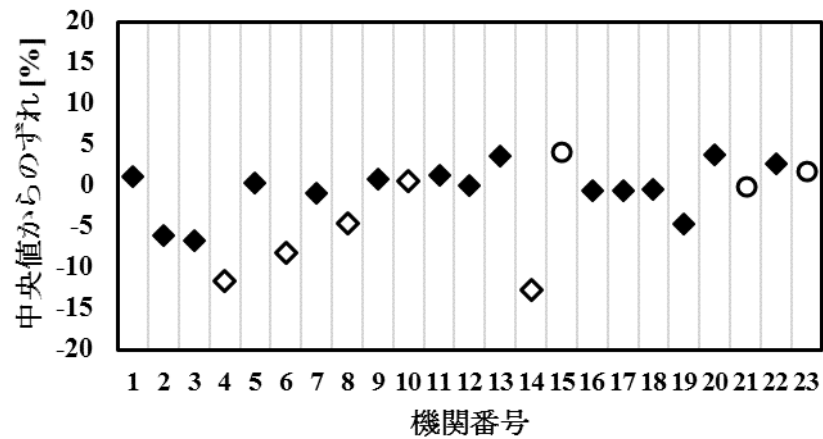


図 8 各機関のセレンの中央値からのずれ

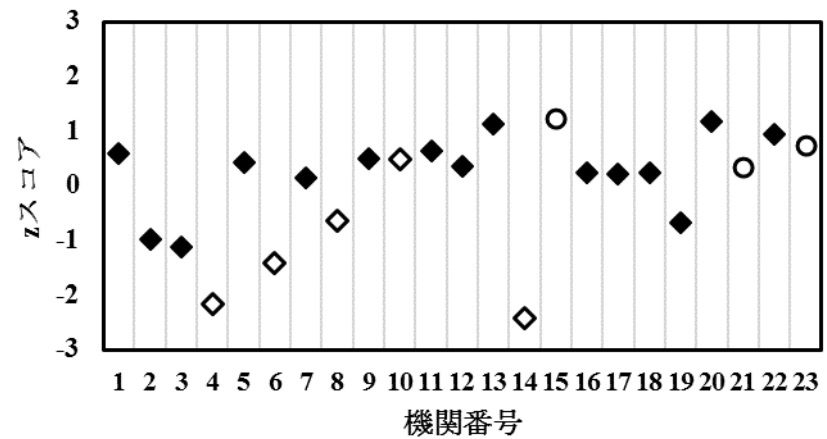


図 9 各機関のセレンの zスコア

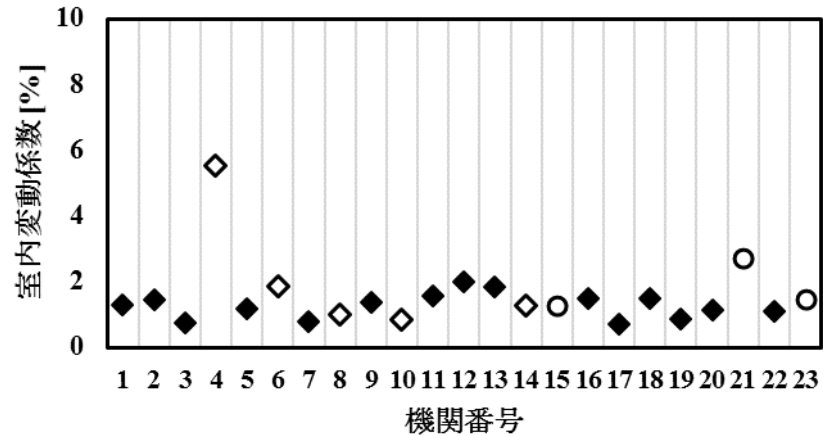


図 10 各機関のセレンの室内変動係数

※図 8～10 中の◇は内部標準物質にイットリウムを使用した機関の結果、○は ICP-MS 以外の機器を使用した機関の結果

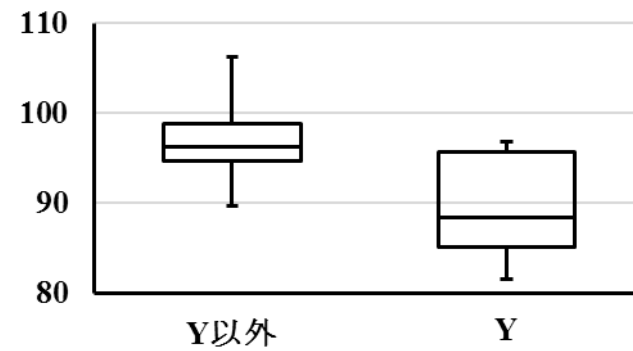


図 11 内部標準物質にイットリウムを使用していない群 (Y以外) と使用した群 (Y) の測定結果の箱ひげ図

表3 各機関の測定結果、中央値からのずれ、zスコア、室内変動係数

機関番号	ヒ素					セレン				
	装置	測定結果 [mg/L]	中央値からのずれ [%]	zスコア	室内変動係数 [%]	装置	測定結果 [mg/L]	中央値からのずれ [%]	zスコア	室内変動係数 [%]
1	ICP-MS	0.0151	5.73	1.02	1.06	ICP-MS	0.00506	1.08	0.582	1.28
2	ICP-MS	0.0141	-1.26	-0.304	1.58	ICP-MS	0.00470	-6.08	-0.973	1.45
3	ICP-MS	0.0139	-3.08	-0.649	0.577	ICP-MS	0.00467	-6.71	-1.11	0.747
4	ICP-MS	0.0122	-15.0	-2.90	0.403	ICP-MS	0.00443	-11.6	-2.16	5.52
5	ICP-MS	0.0141	-1.40	-0.330	0.449	ICP-MS	0.00502	0.360	0.426	1.17
6	ICP-MS	0.0151	5.87	1.05	1.60	ICP-MS	0.00460	-8.11	-1.42	1.87
7	ICP-MS	0.0140	-1.82	-0.410	0.570	ICP-MS	0.00496	-0.919	0.148	0.801
8	ICP-MS	0.0143	-0.280	-0.118	0.951	ICP-MS	0.00478	-4.52	-0.634	0.985
9	ICP-MS	0.0132	-7.83	-1.55	0.568	ICP-MS	0.00504	0.719	0.504	1.37
10	ICP-MS	0.0143	0.280	-0.0121	0.342	ICP-MS	0.00504	0.639	0.486	0.848
11	ICP-MS	0.0140	-2.10	-0.463	1.50	ICP-MS	0.00507	1.32	0.634	1.56
12	ICP-MS	0.0146	1.96	0.306	0.513	ICP-MS	0.00501	0.0400	0.356	2.00
13	ICP-MS	0.0142	-0.420	-0.145	1.14	ICP-MS	0.00518	3.60	1.13	1.85
14	ICP-MS	0.0158	10.8	1.98	4.83	ICP-MS	0.00437	-12.7	-2.42	1.29
15	ICP-AES	0.0146	2.38	0.386	0.546	ICP-AES	0.00521	4.12	1.24	1.28
16	ICP-MS	0.0146	2.10	0.333	1.56	ICP-MS	0.00498	-0.560	0.226	1.51
17	ICP-MS	0.0147	3.08	0.519	0.692	ICP-MS	0.00497	-0.600	0.217	0.692
18	ICP-MS	0.0141	-1.26	-0.304	1.04	ICP-MS	0.00498	-0.480	0.243	1.51
19	ICP-MS	0.0136	-5.03	-1.02	0.295	ICP-MS	0.00477	-4.68	-0.669	0.880
20	ICP-MS	0.0150	4.90	0.864	1.74	ICP-MS	0.00520	3.84	1.18	1.13
21	FLAAS	(0.00381)	(-73.2)	(-4.14)	(2.73)	FLAAS	0.00500	0.00	0.347	2.74
22	ICP-MS	0.0149	4.48	0.784	0.535	ICP-MS	0.00514	2.68	0.930	1.11
23	FLAAS	0.0151	5.45	0.970	0.650	FLAAS	0.00509	1.76	0.730	1.48

斜体は判断基準とした範囲を逸脱した値

機関21の結果は参考値。中央値からのずれとzスコアは棄却前に算出した値。