

群馬県水道水質管理計画に基づく令和6年度精度管理事業 結果報告書

1. 目的

本事業は、群馬県の水道水の安全性を確保するため、水道水の検査機関（水道事業者や水道法第20条第3項に基づく国土交通大臣及び環境大臣の登録を受けた水質検査機関等）を対象に毎年実施している。本事業の目的は各検査機関が同一の試料を測定した結果を基に、機関差や誤差要因等について解析し、その結果をフィードバックすることで、各検査機関での業務改善等に役立てることである。

2. 事業概要

(1) 実施期間

- | | |
|-------------|-----------------------|
| ・ 試料配付 | 令和6年11月25日 |
| ・ 参加機関による分析 | 令和6年11月25日～令和6年12月27日 |
| ・ 分析結果の解析等 | 令和7年1月～2月 |
| ・ 調査結果報告 | 令和7年3月 |

(2) 対象項目

令和6年度の対象項目は、群馬県食品・生活衛生課と調整の上「亜鉛及びその化合物（水道水質基準値：1.0 mg/L）、銅及びその化合物（水道水質基準値：1.0 mg/L）」の2項目とした。

対象項目は水道法で基準値及び公定法が定められている物質の中から過去の実施状況や結果等を踏まえて選定している。亜鉛及びその化合物、銅及びその化合物は群馬県水道水質管理計画に基づく精度管理事業で20年以上実施していないことから、今年度の対象項目として選定した。

(3) 参加機関

今年度の参加機関は19機関であり、その内訳は、水道事業者が5機関、水道用水供給事業者が1機関、水道法第20条第3項に基づく国土交通大臣及び環境大臣の登録を受けた水質検査機関（登録検査機関）が13機関であった。

(4) 配付試料

配付試料の調製及び容器への分注は、群馬県衛生環境研究所にて実施した。

試料の調製には亜鉛標準液（Zn 1000、化学分析用(JCSS)、Cat.No.48096-2B）、銅標準液（Cu 1000、化学分析用(JCSS)、Cat.No.08046-2B）及び硝酸 1.38（有害金属測定用、Cat.No.7697-37-2）を使用し、溶液中濃度が亜鉛 0.6 mg/L、銅 0.8 mg/L、硝酸 1 v/v%となるように超純水で混合し、ポリプロピレン製容器に分注したものを配付試料とした。

試料の配付は令和6年11月25日に群馬県衛生環境研究所で行い、郵送を希望する機

関には同日冷蔵で発送した。

(5) 測定方法

配付試料を各機関で希釈したものを測定試料とした。ただし、各機関によって検量線の濃度範囲が異なるため、希釈倍率については各機関で判断することとした。

測定は、各機関の標準作業手順書による方法で、5回繰り返して行うこととした。

測定結果等の報告期限は、令和7年1月10日とした。

(6) 評価基準

測定結果の解析は、各機関5回の測定結果の平均値を用いて、Smirnov-Grubbsの棄却検定を行い、検定統計量T(式1)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した。棄却された機関の値を除外した後、中央値からのずれ、Zスコア(式2)、室内変動係数(式3)を算出した。本調査では、環境省の水道水質精度管理調査(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)を参考に、評価基準は以下の①~③とした。

- ① Smirnov-Grubbsの棄却検定で棄却されないこと。
- ② 中央値からのずれが $\pm 10\%$ 以内、または検査機関のZスコアが $|z| < 3$ であること。
- ③ 室内変動係数が 10% 以下であること。

$$\text{検定統計量 } T = \frac{|x - \mu|}{\sqrt{U}} \quad \dots \text{式 1}$$

x : 各機関の測定結果の平均値
 μ : 全機関の測定結果の平均値
 U : 全機関の測定結果の不偏分散

$$Z \text{ スコア} = \frac{x - \mu}{\sigma_t} \quad \dots \text{式 2}$$

σ_t : 全機関の測定結果の標準偏差

$$\text{室内変動係数}(\%) = \frac{\sigma}{x} \times 100 \quad \dots \text{式 3} \quad \sigma : 5 \text{ 回併行試験結果の標準偏差}$$

表1. Smirnov-Grubbs 検定の有意点

データ数 n	有意点 t (有意水準 $\alpha=0.01$)
18	2.821
19	2.853

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。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. 評価等

(1) 測定結果（亜鉛及びその化合物）

各機関の測定結果及び統計分析結果を表 2 に示す。各機関 5 回の測定結果の平均値を用いて解析を行ったところ、機関 17 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。Smirnov-Grubbs の棄却検定を実施したところ、機関 17 は $T = 3.788$ となり、有意点 $t = 2.853$ ($n = 19$, $\alpha = 0.01$) を超過したため外れ値として棄却することとした。棄却された機関 17 を除き、18 機関で再解析を行ったところ、平均値は 0.623 mg/L 、中央値は 0.624 mg/L 、標準偏差は 0.0202 mg/L であった。中央値からのずれ、Z スコア、室内変動係数については全 18 機関、基準範囲内であった。

(2) 測定結果（銅及びその化合物）

各機関の測定結果及び統計分析結果を表 3 に示す。各機関 5 回の測定結果の平均値を用いて解析を行ったところ、機関 17 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。Smirnov-Grubbs の棄却検定を実施したところ、機関 17 は $T = 3.547$ となり、有意点 $t = 2.853$ ($n = 19$, $\alpha = 0.01$) を超過したため外れ値として棄却することとした。棄却された機関 17 を除き、18 機関で再解析を行ったところ、平均値は 0.810 mg/L 、中央値は 0.806 mg/L 、標準偏差は 0.0239 mg/L であった。中央値からのずれ、Z スコア、室内変動係数については全 18 機関、基準範囲内であった。

(3) 基本事項及び分析機器

分析担当者の経験年数や分析実績を表 4 に示す。

経験年数（図 1）は最小の 1 年未満が 2 機関、最長の 18 年が 1 機関、中央値は 4 年であった。分析実績（図 2）は最小が 20 検体、最大が 52000 検体、中央値が 1400 検体と幅広かったが、測定結果との相関は認められなかった。

配付試料を受け取ってから測定を行うまでの保存期間（試料配付日を 0 日とした。）は、1 日以内が 6 機関、2 日が 4 機関、3 日から 14 日が 8 機関、15 日以上が 1 機関であった。測定結果から保存期間による影響は確認されなかった。

分析機器については 17 機関が誘導結合プラズマ-質量分析装置を用いており、2 機関はフレームレス-原子吸光光度計を用いていた。

4. 告示法に基づく検査実施状況

本調査に参加した検査機関が水質基準に関する省令の規定に基づき環境大臣が定める方法（平成 15 年厚生労働省告示第 261 号）（以下告示法という）に基づいて試験を実施しているか判断するために、各機関から提出された精度管理報告書の記入内容から、以下の項目について確認した。

(1) 試験開始までの日数

告示法では「速やかに試験できない場合は、冷暗所に保存し、2 週間以内に試験する」とあるが、19 機関中 1 機関（機関 17：保存期間 18 日）が 2 週間を超過して試験をしていた。

(2) 検量線の濃度範囲及び希釈段階

亜鉛及びその化合物、銅及びその化合物の分析において、告示法では、誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法を用いた場合、検量線の濃度範囲は0.001~2 mg/L、フレイムレス-原子吸光光度計による一斉分析法を用いた場合、検量線の濃度範囲は0.001~0.1 mg/Lと定められている。また、4段階以上に濃度調製した標準液を用いることとしている。

亜鉛及びその化合物の分析で、検量線の下限を下回る濃度で検量線を作成している機関が1機関（機関17）あった。亜鉛及びその化合物の分析で、検量線の上限を超える濃度範囲の検量線を作成したとする機関が1機関（機関12）あったが、他の報告値と比べたところ、検量線の濃度範囲を誤って1000倍高く報告してしまっているようであった。標準液の濃度が4段階未満である機関はなかった。また、検量線にブランク値を用いていた機関が1機関（機関14）あった。

5. 分析精度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、機関17が分析精度に問題があると判断されたため、食品・生活衛生課が原因究明調査を実施した。機関17において、分析機器のメーカーによるメンテナンスを行い、部品交換を行ったところ、検査結果が改善したことから、部品の劣化が原因である可能性が考えられた。また、提出を受けた報告書及び分析操作の手順を参照すると、亜鉛及びその化合物と銅及びその化合物で異なる分析メソッドを用いていることが伺えた。告示法における亜鉛及びその化合物と銅及びその化合物の分析は一斉分析と記載があることから、告示法に則り、一斉分析法を採用するべきと考えられた。

6. まとめ

Smirnov-Grubbsの棄却検定により測定結果のずれが大きいと判断した機関は1機関（機関17）であった。他の18機関については中央値からのずれ、Zスコア、室内変動係数において、評価基準からの逸脱は認められなかった。

機関17の測定結果が大きく外れた原因は、分析機器における部品の劣化が原因であると考えられた。今後は、分析機器の異常を早期に発見できる体制を強化するとともに、部品の交換基準を見直し、劣化の兆候が確認された段階で計画的に交換を実施することが求められる。

表2. 亜鉛及びその化合物測定における、各機関の測定結果平均、中央値からのずれ、Zスコア、室内変動係数

機関番号	測定結果平均 [mg/L]	中央値からのずれ [%]	Zスコア	室内変動係数 [%]
1	0.604	-3.13	-0.94	0.32
2	0.599	-3.96	-1.20	0.56
3	0.604	-3.16	-0.95	0.94
4	0.664	6.49	2.02	1.84
5	0.624	-0.02	0.02	1.21
6	0.627	0.56	0.19	0.13
7	0.658	5.43	1.69	2.35
8	0.614	-1.62	-0.48	1.00
9	0.632	1.30	0.42	0.28
10	0.591	-5.24	-1.59	0.63
11	0.628	0.66	0.22	0.39
12	0.630	0.98	0.32	0.58
13	0.613	-1.75	-0.52	0.31
14	0.599	-3.99	-1.21	1.83
15	0.657	5.27	1.64	1.91
16	0.634	1.55	0.50	0.46
17	0.812	※	※	※
18	0.620	-0.66	-0.18	1.66
19	0.624	0.02	0.03	0.54

※棄却された機関のため、算出せず

＜参考：棄却前＞亜鉛及びその化合物測定における、各機関の測定結果平均、
中央値からのずれ、Zスコア、室内変動係数

機関番号	測定結果平均 [mg/L]	中央値からのずれ [%]	Zスコア	室内変動係数 [%]
1	0.604	-3.14	-0.60	0.32
2	0.599	-3.97	-0.71	0.56
3	0.604	-3.17	-0.60	0.94
4	0.664	6.47	0.61	1.84
5	0.624	-0.03	-0.21	1.21
6	0.627	0.54	-0.14	0.13
7	0.658	5.42	0.48	2.35
8	0.614	-1.63	-0.41	1.00
9	0.632	1.28	-0.04	0.28
10	0.591	-5.26	-0.87	0.63
11	0.628	0.64	-0.12	0.39
12	0.630	0.96	-0.08	0.58
13	0.613	-1.76	-0.43	0.31
14	0.599	-4.01	-0.71	1.83
15	0.657	5.26	0.46	1.91
16	0.634	1.54	-0.01	0.46
17	0.827	<u>32.56</u>	<u>3.89</u>	5.41
18	0.620	-0.67	-0.29	1.66
19	0.624	0.00	-0.21	0.54

斜体は評価基準を満たさなかった値

表3. 銅及びその化合物測定における、各機関の測定結果平均、中央値からのずれ
Zスコア、室内変動係数

機関番号	測定結果平均 [mg/L]	中央値からのずれ [%]	Zスコア	室内変動係数 [%]
1	0.770	-4.41	-1.69	0.45
2	0.776	-3.73	-1.47	0.85
3	0.801	-0.61	-0.42	0.47
4	0.849	5.35	1.59	2.06
5	0.817	1.33	0.24	1.04
6	0.842	4.50	1.31	0.79
7	0.830	3.04	0.81	1.16
8	0.788	-2.20	-0.95	0.50
9	0.846	4.95	1.46	0.19
10	0.809	0.36	-0.09	0.34
11	0.818	1.50	0.29	0.49
12	0.801	-0.61	-0.42	0.65
13	0.782	-3.03	-1.23	0.16
14	0.802	-0.53	-0.39	1.75
15	0.839	4.11	1.17	1.08
16	0.832	3.29	0.90	0.36
17	0.636	※	※	※
18	0.803	-0.36	-0.33	1.69
19	0.792	-1.68	-0.78	0.60

※棄却された機関のため、算出せず

＜参考：棄却前＞銅及びその化合物測定における、各機関の測定結果平均、
中央値からのずれ、Zスコア、室内変動係数

機関番号	測定結果平均 [mg/L]	中央値からのずれ [%]	Zスコア	室内変動係数 [%]
1	0.770	-4.06	-0.69	0.45
2	0.776	-3.39	-0.57	0.85
3	0.801	-0.25	-0.02	0.47
4	0.849	5.73	1.04	2.06
5	0.817	1.69	0.33	1.04
6	0.842	4.88	0.89	0.79
7	0.830	3.41	0.63	1.16
8	0.788	-1.84	-0.30	0.50
9	0.846	5.33	0.97	0.19
10	0.809	0.72	0.16	0.34
11	0.818	1.87	0.36	0.49
12	0.801	-0.25	-0.02	0.65
13	0.782	-2.68	-0.44	0.16
14	0.802	-0.17	0.00	1.75
15	0.839	4.48	0.82	1.08
16	0.832	3.66	0.67	0.36
17	0.636	<u>-20.82</u>	<u>-3.65</u>	6.09
18	0.803	0.00	0.03	1.69
19	0.792	-1.32	-0.20	0.60

斜体は評価基準を満たさなかった値

表4. 基本事項

機関番号	経験年数 [年]	分析実績 [検体]	保存期間 [日]
1	10	600	0
2	8	2000	9
3	12	52000	3
4	2	10000	1
5	2	700	7
6	4	960	1
7	3	400	0
8	4	1200	7
9	4	9200	2
10	0	3000	7
11	1	1070	3
12	9	10802	2
13	2	1400	2
14	18	2340	10
15	1	870	2
16	1	100	1
17	6	2304	18
18	0	20	3
19	14	3000	1

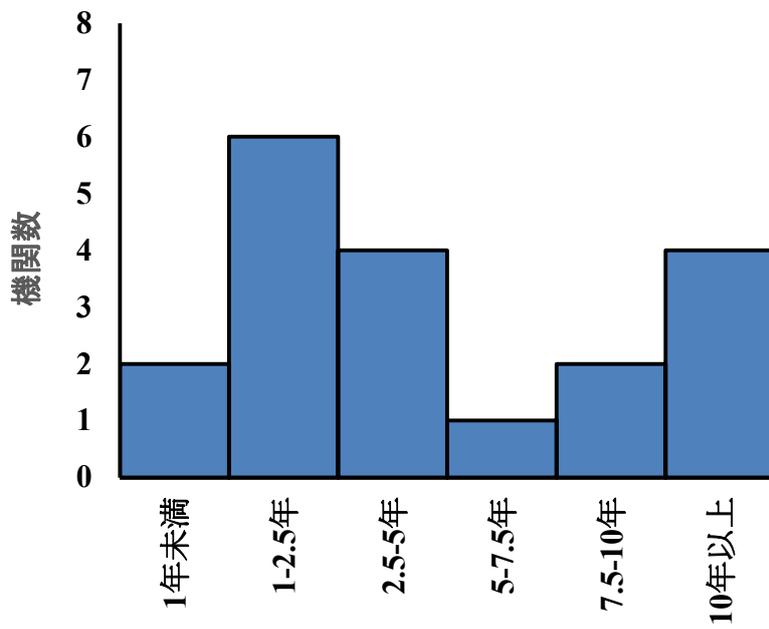


図1 各分析経験年数の機関数

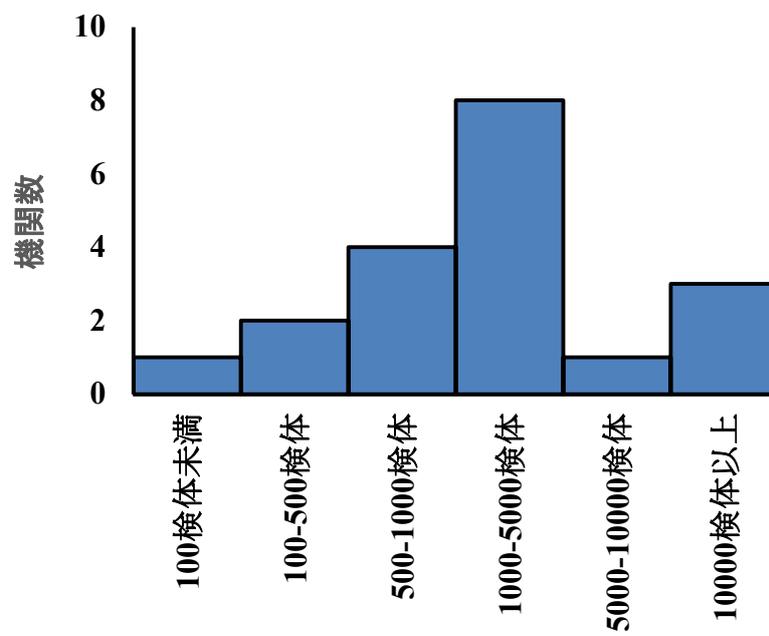


図2 各延べ分析検体数の機関数