

秋田県における水道水質外部精度管理について

村上 恭子 山脇 徳美 鈴木 憲
渡辺 剛*¹ 滝本 法明*² 武藤 倫子

「秋田県水道水質管理計画」に基づき、秋田県内の水道水質検査機関（6機関）を対象として、外部精度管理を実施している。平成9年度から平成12年度までに鉄、マンガン、銅、カドミウム、塩素イオンについて行った。測定結果は、項目別に異常値の棄却検定後、全データの平均値、回収率、変動係数等により評価した。その結果、項目別の回収率は全て評価基準（0.9～1.1）内であった。変動係数は平成9年度の鉄、マンガンを評価基準（10％）からはずれたが、塩素イオン、銅、カドミウムでは評価基準内であった。評価基準からはずれた鉄及びマンガン、異常値があった塩素イオン（平成11年度）について測定結果に影響を与えた要因等を検討し、指摘した後に再度濃度を変えて実施した結果、回収率及び変動係数は全て評価基準内であった。また、項目別の各機関における統計量を求めて評価基準に従い評価した結果、回収率で評価基準からはずれた機関があったが、変動係数は全機関で評価基準内であった。

キーワード：水道水、外部精度管理、鉄、マンガン、銅、カドミウム、塩素イオン

I はじめに

平成4年12月の水道法の水質基準改正¹⁾に伴い、厚生省から水道水質検査における精度管理が指示された。秋田県では、平成5年1月に「秋田県水道水質管理計画」を策定し、平成9年1月に「秋田県水道水質管理計画に基づく外部精度管理実施要綱」が施行された。

この要綱は、県内の水道水質検査機関を対象に外部精度管理を実施することにより、検査機関および検査技術者の検査精度の向上を図り、水道水の安全性の確保を目的としている。

要綱に基づき、年度毎に「外部精度管理実施要領」（以下、「要領」とする）を定め、平成9年度以降、精度管理を実施している。「要領」では、実施年月日、機関、項目、分析用試料配付方法、分析方法、分析上の注意点、報告書の提出等が具体的に定められている。

平成9年度から平成12年度までに実施された水道水質外部精度管理の結果について報告する。

II 方 法

1. 対象機関および時期

対象機関は、県内の水道事業体検査機関（3カ所）、水道法第20条第3項に基づく指定検査機関（2カ所）及び衛生科学研究所の6機関であった。実施期間は、平成9年度から平成12年度までの4年間で、毎年2月初めから2月中旬までの2週間とした。

2. 項目及び試料の調製

各年度毎の実施項目と試料調製濃度を表1に示した。

鉄およびマンガンの測定試料は、各々の標準液（和光純薬、100mg/l）を混合した後、0.1mol/l 硝酸で希釈したものをポリプロピレン製容器10本に分注した。銅およびカドミウムの試料は、各標準液（和光純薬、100mg/l）を0.1mol/l 硝酸で希釈し、それぞれポリプロピレン製容器10本に分注した。塩素イオン測定試料は、塩化物標準液（和光純薬、1000mg/l）を精製水で希釈したものをポリプロピレン製容器10本に分注した。

各々10本の試料の中から無作為に5本を抽出し、濃度にバラツキがないことを確認した後、各対象機関（以下、機関とする）に送付した。送付の際に、配付試料に使用した試薬の規格、Lot.No、標準液については値付け結果（20℃）及び調製法を記した資料を同封した。各標準原液の配付は行わなかった。

表1 実施項目と試料調製濃度

実施年度	実施項目	調製濃度
平成9年度	鉄	0.090 mg/l
	マンガン	0.030 mg/l
平成10年度	鉄	0.25 mg/l
	マンガン	0.040 mg/l
平成11年度	銅	0.015 mg/l
	塩素イオン	12.5 mg/l
平成12年度	カドミウム	0.010 mg/l
	塩素イオン	50.0 mg/l

*¹現大館鹿角健康福祉センター

*²現医務薬事課

表2 項目別分析方法と機関数

実施項目	分 析 方 法	機関数
鉄	フレイムレス原子吸光法	6
マンガン	フレイムレス原子吸光法	6
塩素イオン	イオンクロマトグラフ法	5
	モール法（硝酸銀滴定法）	3
銅	フレイムレス原子吸光法	6
カドミウム	フレイムレス原子吸光法	5
	ICP-MS 法	1

3. 分析方法

分析は、上水試験方法²⁾に準じた方法により、各項目について5回の併行試験を実施することとした。項目別分析方法と機関数を表2に示した。塩素イオンは、イオンクロマトグラフ法（5機関）、モール法（1機関）及び両法（2機関）を実施した機関があるので、延8機関となった。

4. 分析結果の報告

結果は、各機関が当所に報告することとした。報告書には、分析機関名、分析担当者名、分析年月日、分析方法、分析機器の測定条件、測定値、分析操作手順、分析者の経験年数及び前年度の分析件数等を記載し、分析時のチャート及び検量線の写しも添付することとした。

5. 結果の評価

各機関が実施した5回の併行試験の測定値を、上水試験方法に定められている「内部及び外部精度管理実施要領」に基づき統計処理した。測定結果について、異常値の棄却検定（Grubbsの方法、危険率5%）後、項目別の全機関における統計量（平均値、回収率、変動係数等）及び項目別の機関毎の統計量（併行試験の回収率及び変動係数等）を算出し、回収率（設定値に対する測定値の割合）、変動係数等により評価を行った。評価基準として、回収率は0.9～1.1、変動係数は10%以下とした。

6. 結果の報告

評価結果は、当所が県に報告し、県から全機関に通知

され、次年度の「要領」を作成するための「外部精度管理準備会」の検討資料とした。

III 結 果

1. 項目別の統計量

項目別の統計量を表3に示した。項目別の全機関における測定値（全測定値）について異常値の棄却検定を行ったところ、平成11年度及び平成12年度の塩素イオンで、各2データ（各1機関）が棄却された。表3には、異常値を含んだ場合の統計量も示した。

項目別の全測定値の回収率は、全て評価基準内にあった。項目別の全測定値の変動係数は、平成9年度実施の鉄（12%）とマンガン（17%）が評価基準からはずれた。平成10年度に再度この2項目について、異なる濃度に設定して実施した結果、鉄が5.1%、マンガンが4.0%となり評価基準内であった。

2. 項目別の各機関における統計量

金属測定項目の各機関における統計量及び塩素イオンについての各機関における統計量を表4、表5に示した。

1) 鉄（表4-1、表4-2）

(1) 平成9年度の鉄（以下、鉄①とする）の配付試料は、「要領」において予め蒸留水で1000倍に2段階希釈で行うことに取り決め、希釈濃度で0.090mg/lに設定した。しかし、機器の都合で1000倍希釈を3段階で行ったり、1000倍以上に希釈して測定した機関があった。また、フレイムレス原子吸光法で測定する際に、測定波長が機関毎に異なっていた。最も感度の高い波長（248.3nm）を用いて、検量線が直線性を示す濃度域まで試料を希釈して測定した機関と、感度の低い波長（372.0nm）を用いて、試料を直接測定した機関とがあった。分析前処理では、硝酸を添加し加熱している機関、硝酸を添加しただけの機関、硝酸添加も加熱もしなかった機関があった。また測定結果を配付試料濃度あるいは測定試料濃度で報告した機関があり、有効数字も各機関で異なっ

表3 項目別統計量

実施年度	平成9年度		平成10年度		平成11年度		平成12年度	
測定項目	鉄①	マンガン①	鉄②	マンガン②	銅	塩素イオン①	カドミウム	塩素イオン②
データ数	30	30	30	30	30	38 (40)	30	38 (40)
設定値 (mg/l)	0.090	0.030	0.25	0.040	0.015	12.5 (12.5)	0.010	50.0 (50.0)
平均値 (mg/l)	0.0850	0.0285	0.256	0.0440	0.0151	12.36 (12.24)	0.0106	50.26 (50.30)
標準偏差	0.01043	0.00480	0.0130	0.00177	0.00051	0.562 (0.756)	0.00073	0.615 (0.914)
最大値 (mg/l)	0.100	0.036	0.29	0.048	0.016	13.2 (13.2)	0.0120	51.8 (54.0)
最小値 (mg/l)	0.066	0.018	0.24	0.042	0.014	10.8 (10.0)	0.0097	49.0 (48.1)
範囲 (mg/l)	0.034	0.018	0.05	0.006	0.002	2.4 (3.2)	0.0023	2.8 (5.9)
変動係数 (%)	12	17	5.1	4.0	3.4	4.55 (6.18)	6.88	1.22 (7.46)
回収率	0.94	0.95	1.0	1.10	1.01	0.99 (0.98)	1.06	1.01 (1.01)
信頼区間 (95%)	0.081 ~0.089	0.0262 ~0.0298	0.255 ~0.265	0.0433 ~0.0447	0.0149 ~0.0153	12.2 (12.0) ~12.5 ~12.5	0.0103 ~0.0109	50.06 ~50.46 ~50.59

平成11年度、平成12年度の（ ）内に異常値を含んだ統計量を示した。

表 4 金属測定項目の各機関における統計量

表 4-1 鉄① 添加値 (0.090mg/l)

機 関	最大値(mg/l)	最小値(mg/l)	範囲(mg/l)	平均値(mg/l)	回 収 率	標準偏差	変動係数(%)
1	0.093	0.090	0.003	0.0906	1.01	0.00134	1.5
2	0.077	0.074	0.003	0.0762	0.84	0.00130	1.7
3	0.067	0.066	0.001	0.0666	0.74	0.00055	0.8
4	0.094	0.091	0.003	0.0920	1.02	0.00122	1.3
5	0.100	0.086	0.014	0.0928	1.03	0.00497	5.4
6	0.096	0.087	0.009	0.0914	1.01	0.00336	3.7

表 4-2 鉄② 添加値 (0.25mg/l)

機 関	最大値(mg/l)	最小値(mg/l)	範囲(mg/l)	平均値(mg/l)	回 収 率	標準偏差	変動係数(%)
1	0.25	0.24	0.01	0.248	1.00	0.0045	1.8
2	0.29	0.26	0.03	0.278	1.12	0.0110	3.9
3	0.26	0.26	0.00	0.260	1.04	0.0000	0.0
4	0.26	0.26	0.00	0.260	1.04	0.0000	0.0
5	0.25	0.24	0.01	0.242	1.02	0.0045	1.8
6	0.26	0.24	0.02	0.250	1.00	0.0071	2.8

表 4-3 マンガン① 添加値 (0.030mg/l)

機 関	最大値(mg/l)	最小値(mg/l)	範囲(mg/l)	平均値(mg/l)	回 収 率	標準偏差	変動係数(%)
1	0.031	0.031	0.000	0.0310	1.03	0.00000	0.0
2	0.036	0.032	0.004	0.0344	1.15	0.00167	4.4
3	0.020	0.018	0.002	0.0194	0.65	0.00089	4.1
4	0.030	0.030	0.000	0.0300	1.00	0.00000	0.0
5	0.027	0.026	0.001	0.0266	0.887	0.00055	1.8
6	0.030	0.029	0.001	0.0294	1.00	0.00055	1.7

表 4-4 マンガン② 添加値 (0.040mg/l)

機 関	最大値(mg/l)	最小値(mg/l)	範囲(mg/l)	平均値(mg/l)	回 収 率	標準偏差	変動係数(%)
1	0.044	0.043	0.001	0.0434	1.10	0.00055	1.9
2	0.048	0.045	0.003	0.0470	1.20	0.00140	2.6
3	0.044	0.044	0.000	0.0440	1.10	0.00000	1.3
4	0.046	0.044	0.002	0.0448	1.10	0.00084	0.0
5	0.044	0.042	0.002	0.0428	1.10	0.00110	3.0
6	0.043	0.042	0.001	0.0422	1.00	0.00045	1.1

表 4-5 銅 添加値 (0.015mg/l)

機 関	最大値(mg/l)	最小値(mg/l)	範囲(mg/l)	平均値(mg/l)	回 収 率	標準偏差	変動係数(%)
1	0.015	0.015	0.000	0.0150	1.00	0.00000	0.0
2	0.016	0.016	0.000	0.0160	1.07	0.00000	0.0
3	0.015	0.015	0.000	0.0150	1.00	0.00000	0.0
4	0.015	0.015	0.000	0.0150	1.00	0.00000	0.0
5	0.016	0.014	0.002	0.0148	0.987	0.00084	5.7
6	0.015	0.015	0.000	0.0150	1.00	0.00000	0.0

表 4-6 カドミウム 添加値 (0.0100mg/l)

機 関	最大値(mg/l)	最小値(mg/l)	範囲(mg/l)	平均値(mg/l)	回 収 率	標準偏差	変動係数(%)
1	0.0104	0.0100	0.0004	0.01026	1.03	0.000167	1.6
2	0.0120	0.0110	0.0010	0.01170	1.17	0.000447	3.8
3	0.0113	0.0112	0.0001	0.01126	1.13	0.000548	0.5
4	0.0102	0.0098	0.0004	0.01000	1.00	0.000200	2.0
5	0.0101	0.0097	0.0004	0.00988	0.988	0.000148	1.5
6	0.0104	0.010	0.0004	0.01018	1.02	0.000164	1.6

ていた。そこで、当所において分析チャートから測定値を判読して統計量を求めた結果、4機関の回収率と全機関の変動係数が評価基準内であった。

- (2) 平成10年度の鉄（以下、鉄②とする）の配付試料は、希釈せずに直接測定できる濃度（0.25mg/l）に調製したが、4機関が直接測定したものの、2機関が2～5倍に希釈して測定した。直接測定した機関及び試料を希釈した2機関のうち、標準液と試料の硝酸濃度を等しく調製して測定した機関で良好な

結果が得られた。5機関の回収率と全機関の変動係数が評価基準内であった。

2) マンガン（表4-3、表4-4）

- (1) 平成9年度のマンガン（以下、マンガン①とする）の配付試料も、鉄の場合と同様に、各機関が測定時に1000倍に希釈（2段階希釈）して測定することとし、希釈濃度で0.030mg/lに設定した。また、鉄の場合と同様に、フレイムレス原子吸光法で測定する際の測定波長、希釈方法、分析前処理、測定結果

の報告形式が機関毎に異なっていた。なかには、検量線の範囲外で測定して回収率が大幅に低くなった機関があった。3機関の回収率と全機関の変動係数が評価基準内であった。

- (2) 平成10年度のマンガン（以下、マンガン②とする）の配付試料は、鉄②と同様に希釈せずに直接測定できる低濃度（0.040mg/1）に調製したため、4機関が直接測定し、2機関が2～5倍に希釈して測定した。また、鉄②と同様に標準液と試料の硝酸濃度を等しく調製して測定することにより、良好な結果が得られた。5機関の回収率と全機関の変動係数が評価基準内であった。

3) 銅（表4-5）

測定機器の調整状態を把握することができる低濃度（0.010mg/1）に試料を調製したため、全機関が希釈せず直接測定した。全機関の回収率と変動係数が評価基準内であった。

4) カドミウム（表4-6）

水道法の基準値（0.010mg/1）に試料を調製した。3機関が直接測定し、残りの3機関が5倍に希釈して測定した。4機関の回収率と全機関の変動係数が評価基準内であった。

5) 塩素イオン（表5-1、表5-2）

- (1) 平成11年度の塩素イオン（以下、塩素イオン①とする）の配付試料濃度は、12.5mg/1に設定した。モール法では、検体採取量及び秤量器具等が各機関で異なっており、検体採取量を100mlで測定した機

関と50mlで測定した機関があった。秤量時に使用した器具では、50mlのホールピペットを使用した機関と100mlのホールピペットを使用した機関があった。標準添加法により滴定を実施した機関もあった。イオンクロマトグラフ法では、各機関で注入量、試料の希釈倍数等に違いがみられた。7機関の回収率と全機関の変動係数が評価基準内であった。

- (2) 平成12年度の塩素イオン（以下、塩素イオン②とする）の配付試料濃度（50.0mg/1）は、平成11年度の配布試料濃度より高く設定した。モール法では、平成11年度の結果を踏まえて、秤量器具等について指摘したところ良好な結果が得られた。イオンクロマトグラフ法では、4機関が試料を2～10倍に希釈して測定した。全機関の回収率と変動係数が評価基準内であった。

3. 各機関間における測定値の差

検査方法や定量に用いた検量線は各機関で異なっていた。

(1) 検査方法による測定値の差

塩素イオンのモール法及びイオンクロマトグラフ法について、平均値、標準偏差及び変動係数を表6に示した。平成11年度の結果では、両法で得られた値についての分散比は、危険率5%で有意差が認められた。平成12年度の結果では、両法で得られた値についての分散比は、有意差が認められなかった。両法で得られた値についての平均値の差の検定では、平成11年度、12年度において有意差は認められなかった。

表5 塩素イオンの各機関における統計量

表5-1 塩素イオン① 添加値（12.5mg/1）

機 関	最大値(mg/1)	最小値(mg/1)	範囲(mg/1)	平均値(mg/1)	回 収 率	標準偏差	変動係数(%)
1	13.2	12.2	1.0	12.60	1.01	0.370	2.9
2	11.5	10.8(10.0)	0.7(1.5)	11.00(10.62)	0.880(0.850)	0.404(0.634)	3.7(5.9)
3	12.6	12.5	0.1	12.60	1.01	0.045	0.4
4	12.6	12.6	0.0	12.60	1.01	0.000	0.0
5	12.1	12.0	0.1	12.10	0.968	0.045	0.4
6	13.0	12.6	0.4	12.70	1.02	0.195	1.5
7	13.1	12.8	0.3	12.90	1.03	0.110	0.9
8	12.1	11.5	0.6	11.80	0.944	0.224	1.9

機関2, 機関5, 機関7: モール法

() 内に異常値を含んだ場合の統計量を示した。

表5-2 塩素イオン② 添加値（50.0mg/1）

機 関	最大値(mg/1)	最小値(mg/1)	範囲(mg/1)	平均値(mg/1)	回 収 率	標準偏差	変動係数(%)
1	50.9	49.3	1.6	50.06	1.00	0.757	1.5
2	50.2	49.9	0.3	50.10	1.00	0.122	0.2
3	49.8	49.6	0.2	49.68	0.994	0.110	0.2
4	50.0	50.0	0.0	50.00	1.00	0.000	0.0
5	50.4	50.2	0.2	50.30	1.01	0.071	0.1
6	51.2(54.0)	49.0(48.1)	2.2(5.9)	50.00(50.42)	1.00 (1.01)	1.11 (2.30)	2.2(4.6)
7	51.0	50.7	0.3	50.92	1.02	0.130	0.3
8	51.8	50.1	1.7	50.88	1.02	0.766	1.5

機関2, 機関5, 機関7: モール法

() 内に異常値を含んだ場合の統計量を示した。

表6 塩素イオンの検査方法の違いによる検定

実施年度	検査方法	機関数	平均値 (mg/l)	標準偏差	変動係数 (%)	検定結果	
						等分散のF検定	平均値の差の検定
平成11年度	モール法	3	11.87	1.16	4.8	←	—
	イオンクロマトグラフ法	5	12.47	0.379	3.0		
平成12年度	モール法	3	50.44	0.428	0.85	—	—
	イオンクロマトグラフ法	5	50.21	0.458	0.91		

矢印は互いに有意差があることを示す。(危険率5%)

図1 カドミウムの検量線
(設定値10 µg/l)

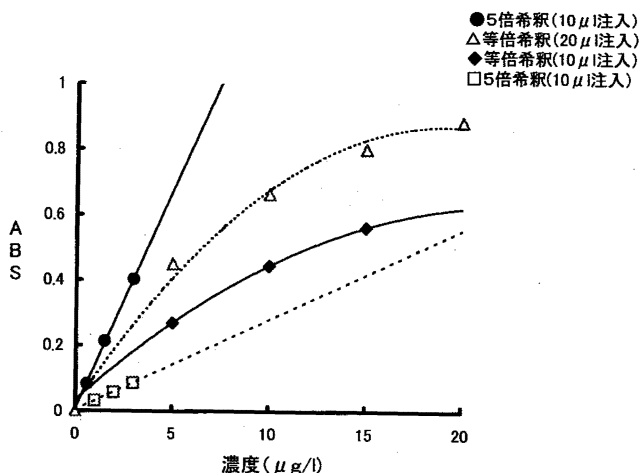
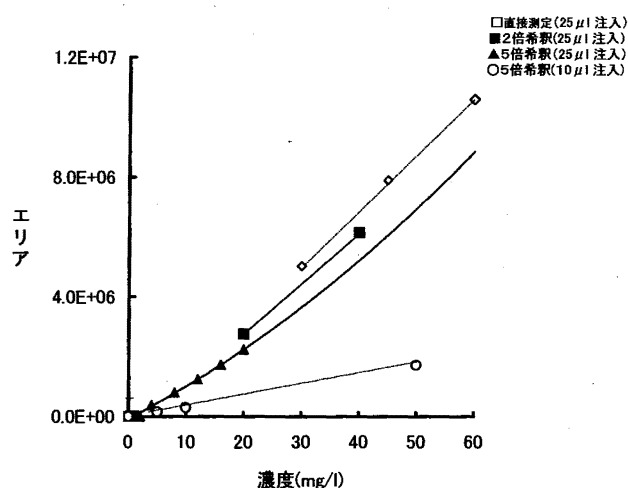


図2 塩素イオン②の検量線
設定値 (50.0mg/l)



(2) 検量線による測定値の差

カドミウムについて各機関が作成した検量線を図1に示した。図で●印及び◆印の検量線を用いた機関の結果は、回収率、変動係数ともに良好な値であった。また、吸光度が0.6を越えて検量線(△印)を作成した機関と吸光度が低い領域で検量線(□印)を作成した機関では、回収率が評価基準からはずれて高い結果であった。イオンクロマトグラフ法で塩素イオン②を測定した各機関が作成した検量線を図2に示した。検量線作成にあたっては、試料の測定点に対する標準液作成点の幅を狭く設定したり(図2の□印)、標準液の作成点を多くとり2次曲線を採用したり(図2の▲印)、測定点を上下2点の標準液で挟む内挿法(図2の◆印)等様々であった。■印と▲印の検量線を用いて測定した機関で変動係数が良好であったが、○印の検量線により測定した機関で異常値が認められた。

IV 考 察

本調査の初回時に行われた鉄①及びマンガン①では「要領」において測定前に予め1000倍希釈(2段階)をすることに取り決めていた。しかし、機器の都合で機関毎に希釈方法に違いがみられたこと、また分析前処理として、硝酸添加や加熱処理の有無にも違いがみられたこと等が、各機関の回収率に差が出たものと推察された。

前処理方法では、上水試験方法に従い硝酸添加後加熱した機関の測定結果が良好であった。また、鉄①及びマンガン①の測定では、標準液調製時にメスピペットを使用したため、他の機関に比して高い値を示したり、測定波長の選択や定量に使用した標準液濃度の違い及び希釈方法等が測定値に影響したものと推察された。2回目の鉄②、マンガン②では、前年度の結果を踏まえ試料と標準液の硝酸濃度を等しくすることや適切な秤量器具を用いることを指摘したことから、各機関で良好な結果が得られた。

通常、試料の測定にあたっては、検量線作成に用いた標準液の最高濃度と最低濃度の間で行うべきであり、さらに検量線の直線性は吸光度0.3位までといわれている²⁾ことから、2次曲線を用いて定量する場合は吸光度が0.6以内が望ましい。図1で示した検量線のなかで、上記の内容を満たした検量線を用いた機関で良好な結果を得ており、フレームレス原子吸光法の測定にあたっては、適切な検量線の作成、測定波長の選択、定量に使用する標準液の濃度及び希釈倍数の決定等が結果に大きく影響することを再確認した。

塩素イオンの測定に用いたモール法とイオンクロマトグラフ法のうち、モール法による測定は検体採取量の違いにより測定結果に影響がみられたとの報告⁴⁾があり、

本調査でも試料50mlを採取して分析した機関で異常値が認められた。イオンクロマトグラフ法による測定では、各機関で試料注入量、試料の希釈倍数、定量に用いる検量線の作成等に違いがみられ、それらが結果に影響を及ぼしていた。特に、図2で明らかなように○印の検量線は、作成点の幅が一部でかなり広い(10mg/l→50mg/l)二次曲線であった。また、このような検量線を用いて測定した機関では、注入量が他機関の1/2.5と少なかったこともあり、異常値を出したものと推察された。

塩素イオンの検査方法の違いによる分散比及び平均値の差の検定結果では、平成11年度と平成12年度で異なっていた。また、平成12年度の変動係数は、平成11年度の値より低かったが、その要因としては配付試料濃度がモール法の定量域内であったこと、平成12年度においては、分析法に関する指摘を受けて実施したことで良好な結果が得られたと推察された。

本調査を実施した当初は、測定結果の数値の取り扱いのまちがいや併行測定の不徹底、市販標準液の値付け結果を考慮しない機関があった。しかし、回を重ねていくうちに、適正な「数値の丸め方」を実施すること、併行試験を徹底すること等の指摘を受けて、良好な結果が得られるようになった。

V. ま と め

1. 項目別の全測定値について異常値の棄却検定を行ったところ、平成11年度、平成12年度の塩素イオンで各2データ(各1機関)が異常値となった。
2. 項目別の全測定値の回収率は、全て評価基準内であった。
3. 項目別の全測定値の変動係数は、平成9年度実施の鉄(12%)とマンガン(17%)が評価基準からはずれ

て高かったが、平成10年度にこの2項目について異なる濃度で再度実施した結果、鉄(5.1%)、マンガン(4.0%)ともに評価基準内であった。

4. 項目別の各機関における統計量を求めて評価基準に従い評価した結果、回収率で評価基準をはずれた機関があったが、変動係数は全機関が評価基準内にあった。
5. 塩素イオンの検査方法の違いによる分散比及び平均値の差の検定結果では、平成11年度に行った両法の分散比に差が認められたが、平成12年度に行った結果では両法に差が認められなかった。その要因としては、配付試料濃度がモール法の定量域内であったこと、分析法に関する指摘を受けて実施したことによるものと推察された。
6. 測定結果に影響を与える要因としては、希釈方法、前処理方法、標準液調製法、測定機器の調整、検量線の作成、数値の丸め方及び併行測定の実施等が推察された。

報告書作成にあたりご協力をいただいた県内水道水質検査機関及び分析担当者各位に深く感謝申し上げます。

VI 文 献

- 1) 水質基準に関する省令：平成4年12月21日厚生省令第69号
- 2) 厚生省生活衛生局水道環境部監修：上水試験方法，日本水道協会，1993；1-43
- 3) 長谷川敬彦，保田和雄．原子吸光分析．講談社，263-264
- 4) 健名智子，他．平成10年度水質検査の精度管理事業について．富山県衛生研究所年報，1993，22：215-219