

平成21年度大阪府建築物飲料水水質検査業外部精度管理結果

— 亜鉛及びその化合物 —

安達 史恵^{*1} 田中 榮次^{*1} 足立 伸一^{*1}
上田 理絵^{*2} 井上 靖彦^{*2} 倉持 隆^{*2}

大阪府では、「建築物飲料水水質検査業」事業者を対象に、大阪府建築物飲料水水質検査業外部精度管理を平成19年度より実施してきた。平成21年度は、亜鉛及びその化合物および蒸発残留物を対象とし、43機関を対象に精度管理を実施した。判定基準はZスコア、機関内変動係数を用いた。本報では亜鉛およびその化合物の結果について報告する。判定基準のZスコアが $3 \leq |Z|$ で不満足となったのは、43機関中3機関で、その原因は、機器の整備不良、不適切な使用方法、標準溶液の調製ミスによるものであった。

キーワード：外部精度管理、水道水、亜鉛およびその化合物

Key words：external quality control, tap water, Zinc

大阪府では、「建築物における衛生的環境の確保に関する法律」第12条の2第1項に規定の「建築物飲料水水質検査業」の知事登録を受けている事業者の検査精度の向上と信頼性および安全性のより一層の確保を図り、しいては安全な飲料水の供給に資することを目的として、大阪府健康医療部環境衛生課が大阪府立公衆衛生研究所とともに、府内建築物飲料水水質検査事業者の協力を得て、平成19年度より大阪府建築物飲料水水質検査業外部精度管理を実施してきた¹⁾。

平成21年度は、亜鉛及びその化合物と蒸発残留物を対象項目として、外部精度管理を実施した。本報では亜鉛及びその化合物について報告する。亜鉛及びその化合物の水道水質基準は、1958年の水質基準に関する省令(厚生省令第23号)で1mg/Lに定められている。

調査方法

1. 対象物質

亜鉛及びその化合物とした。

^{*1} 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

^{*2} 大阪府健康医療部 環境衛生課

Result of External Quality Control Program for Analysis of Drinking Water -Zinc-

by Fumie ADACHI, Hidetsugu TANAKA, Shinichi ADACHI, Rie UEDA
Yasuhiko INOUE and Takashi KURAMOCHI

2. 対象事業者

建築物飲料水水質検査業の知事登録を受けている登録事業者全体を対象とした。今回、自社検査している事業者のみならず、外部委託している事業者を含めて43事業者の参加を得て外部精度管理を実施した。

3. 精度管理試料の調製方法および配布方法

平成21年10月6日(火)に大阪府立公衆衛生研究所(大阪市東成区中道1丁目3番69号)に給水されている水道水100Lをポリタンクに採水し、水道水質基準値1mg/Lの約20分の1程度の濃度になるよう亜鉛標準液(和光純薬: Zn: 1005mg/L, 保証期限: 2011.02, Lot. KWQ4136)を5mLおよび濃度が1%となるように硝酸を添加し調製した。平成21年10月7日(水)に当所上水試験室において上記試料を検査実施事業者に配布した。

4. 実施期間

平成21年10月30日を検査結果回収締め切り日として行った。

5. 検査方法

検査方法は「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7月22日付け厚生労働省告示第261号)の31.亜鉛及びその化合物に

において別表3、4、5および6で定めている以下4方法：フレームレス-原子吸光光度計による一斉分析法（以下FLAA法）、フレーム-原子吸光光度計による一斉分析法（以下AAS法）、誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法（以下ICP-AES法）および誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法（以下ICP-MS法）により、それぞれの機関において測定可能な方法で行うこととした²⁾。なお、配布した精度管理試料について5回の測定を行い、その測定値の平均を検査値とし、結果を「外部精度管理検査結果報告書」にて報告し、また標準作業手順書、分析チャート、検量線等の資料も合わせて提出することとした。

6. 評価・検証方法

6.1. 事業者内の変動係数による評価

各事業者内で測定された精度管理試料（n=5）の変動係数（CV）は10%以内を正常値とした。10%を超過した事業者の検査値は、建築物飲料水水質検査業外部精度管理の評価対象から除外することとした。

6.2. Zスコアによる評価

Zスコアは四分位数法で算出した³⁻⁵⁾。Zスコアによる評価は下記の通りであるが、特に、±3以上の不満足である検査値は「外れ値」と評価した。

$ Z \leq 2$	満足
$2 < Z < 3$	疑わしい
$3 \leq Z $	不満足

なお、「外れ値」を報告した事業者には、「外れ値等に関する報告書」の提出を求め、「外れ値」を報告するに至った原因について検討を行った。

6.3. 真値及び誤差率の算出と誤差率による評価（参考）

Zスコアは検査値の分布から判断するものであり、各検査値の真値からの差（誤差）には直接関係しない。そこで、真値に対する誤差率（以下誤差率）を算出し、誤差率が±10%を超過した検査値を「異常値」とした。しかし、今回は誤差率による評価は参考とし、事業者には真値を通知するにとどめた。

真値および誤差率は下記に示した方法により求めた。

(1) Grubbsの棄却検定⁶⁾を用い、危険率5%で外れた事業者の値を棄却後、平均を求め、それを「仮の真値」とする。

(2) 「仮の真値」から±10%以内の検査値の平均を「真

値」とする。

(3) 誤差率 (%) = (検査値 - 真値) / 真値 × 100

6.4. 事業者間の変動係数による評価

事業者間における変動係数の許容範囲は10%以内とし、10%以内であればバラツキの少ない外部精度管理結果であったと評価することとした。

結果および考察

1. 実施された測定方法

今回の外部精度管理に参加した43事業者において実施された検査方法およびデータ数は表1に示した。

表1 測定方法およびデータ数

試験方法	データ数
フレームレス-原子吸光光度法 (FLAA法)	7
フレーム原子吸光光度法 (AAS法)	11
誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES法)	21
誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS法)	4
計	43

2. 評価と検証

43事業者から報告された報告された5つの検査値の平均値、変動係数、Zスコアおよび「真値」に対する誤差率を表2に示した。なお、機関番号はZスコアの昇順に付与した。43事業者の検査値は、最小値が0.0313 mg/L、最大値が0.0664 mg/L、平均値が0.0513 mg/Lで、その標準偏差は0.0064 mg/L、変動係数は12.4%であった。

2.1. 事業者内の変動係数による評価

各事業者の測定値（n=5）の標準偏差は0.0001 mg/L～0.0046 mg/Lで、変動係数は0.25%～8.36%であった。厚生労働省の求める精度10%以内を超えた事業者はなく、評価の対象外となる事業者は存在しなかった。このことから、各事業者における内部精度管理は精度良く実施されたと考えられた。

2.2. Zスコアによる評価

各事業者の検査値のZスコアは、最小値が-4.75、最大値が3.54であった。 $|Z| \leq 2$ で「満足」と評価されたのは37事業者、 $2 < |Z| < 3$ で「疑わしい」と評価されたのは3事業者、 $3 \leq |Z|$ で「不満足」となり、「外れ値」と評価されたのは3事業者A-1、-2、-43で、Zスコアはそれぞれ-4.75、-4.62、3.54であった。また、「外れ値」と評価された3事業者は、全体の約7%で

あったことから、Z スコアによる評価では、今回の外部精度管理は概ね良好であったと考えられた。

一方、同時期に行った水道事業体 (n=43) における外部精度管理では Z スコアによる評価において $3 \leq |Z|$ となった事業体は 1 機関 (2.3%) であったことから、「建築物飲料水水質検査業」事業者の検査精度の向上への努力がより一層必要であると考えられた。

前述の 3 事業者については、後日「外部精度に係る外れ値等に関する報告書」の提出を求め、検査結果について検討した。その結果を以下に示した。なお、3 事業者はいずれも FLAA 法を用いて測定を行っていた。

1) A-1

A-1 の検査値は、0.0313 mg/L で平均値 (0.0513 mg/L) より 0.02 mg/L 小さい値を示し、Z スコアは -4.75 で ± 3 を超え、「外れ値」と評価された。「外れ値等に関する報告書」によると、外れ値となった原因として、検量線に用いた標準液が不適切であったと報告していた。その理由として、標準液を調製後、使い切るまで何度も使用していたことをあげ、今後の対策として、「定期的に調製し、また作成した標準液を別の機器で分析し、濃度の確認を行うこと」としていた。妥当な対処であると考えられるが、標準液は用時調製が基本であるため、測定毎に調製することが望ましい。

2) A-2

A-2 の検査値は、0.0319 mg/L で平均値より約 0.02 mg/L 小さい値を示し、Z スコアは -4.62 で ± 3 を超え、「外れ値」と評価された。「外れ値等に関する報告書」によると、外れ値となった原因として、プランジャーチップの劣化により、吸い込み量が減少したためとし、今後の対策として、「定期的にチェックを行い交換すること、および実試料分析時に標準試料を分析し、吸光度および濃度等を確認する」としていた。報告書の通り、チップの劣化により吸い込み量が減少すれば、標準液および試料の測定にも影響すると考えられ、試料のみの値が減少するとは考えにくい。機器の調整は定期的に行うことが重要であるが、試料測定時に標準溶液と比較し、感度に変化を確認するためには、試料測定後の標準溶液の再測定は毎回行うことが望ましく、妥当な改善点と考えられた。

3) A-43

A-43 の検査値は、0.0664 mg/L で平均値より 0.015

表2 事業者から報告された検査結果

機関番号	検査値 (平均値) (mg/L)	変動係数 (%)	Zスコア	真値に対する 誤差率 (%)
A-1 **	0.0313	1.5	-4.75	-40.1
A-2 **	0.0319	3.6	-4.62	-39.0
A-3 *	0.0418	5.7	-2.28	-20.0
A-4 *	0.0418	0.5	-2.28	-20.0
A-5 *	0.0461	1.2	-1.26	-11.8
A-6 *	0.0465	1.3	-1.15	-10.8
A-7	0.0472	1.0	-1.00	-9.6
A-8	0.0481	1.2	-0.79	-7.9
A-9	0.0482	1.0	-0.76	-7.7
A-10	0.0490	1.7	-0.58	-6.2
A-11	0.0492	1.2	-0.52	-5.8
A-12	0.0493	1.2	-0.49	-5.5
A-13	0.0497	4.1	-0.40	-4.8
A-14	0.0497	1.4	-0.39	-4.7
A-15	0.0502	1.3	-0.29	-3.9
A-16	0.0502	0.5	-0.28	-3.8
A-17	0.0505	3.3	-0.21	-3.2
A-18	0.0506	1.2	-0.19	-3.1
A-19	0.0510	0.8	-0.10	-2.4
A-20	0.0511	1.8	-0.06	-2.0
A-21	0.0512	1.3	-0.04	-1.8
A-22	0.0514	2.5	0.00	-1.5
A-23	0.0522	0.3	0.18	0.0
A-24	0.0527	1.8	0.30	0.9
A-25	0.0529	1.2	0.36	1.4
A-26	0.0532	5.1	0.42	1.9
A-27	0.0534	2.2	0.48	2.4
A-28	0.0537	0.7	0.55	2.9
A-29	0.0540	4.1	0.61	3.4
A-30	0.0540	0.5	0.62	3.5
A-31	0.0548	1.3	0.81	5.0
A-32	0.0550	3.3	0.84	5.3
A-33	0.0550	1.8	0.84	5.3
A-34	0.0552	8.4	0.91	5.8
A-35	0.0553	1.9	0.93	6.0
A-36	0.0557	0.3	1.01	6.7
A-37	0.0560	0.6	1.08	7.2
A-38	0.0561	2.4	1.10	7.4
A-39	0.0570	1.9	1.33	9.2
A-40	0.0573	1.8	1.38	9.7
A-41	0.0573	1.0	1.40	9.8
A-42 *	0.0626	4.0	2.66	20.0
A-43 **	0.0664	1.4	3.54	27.2
平均値	0.0513			
最大値	0.0664			
最小値	0.0313			
標準偏差	0.0064			
変動係数(%)	12.4			
n	43			

仮の真値: 0.0519 mg/L

真値: 0.0522 mg/L

* 真値に対する誤差率が $\pm 10\%$ を超えた機関

** 真値に対する誤差率が $\pm 10\%$ を超え、Zスコアが ± 3 を超えた機関

mg/L 大きい値を示し、Zスコアは 3.54 で ± 3 を超え、「外れ値」と評価された。「外れ値等に関する報告書」によると、外れ値となった原因として、試料の注入量を

20 µL（亜鉛分析時のメーカー推奨値の2倍量）で測定を行ったため、検量線の直線域を超え、また種々の問題が生じたと推測していた。しかし、結果報告書の検量線データをもとに検討すると、各標準液の吸光度および R^2 値では、直線域を超えていたとは考えにくい。一方、結果返却後、報告者が同試料を用いて10 µLで測定を行ったところ、より真値に近い結果（0.0560 mg/L）が得られたことから、適量の2倍量の試料を分析に用いたことが測定精度に影響を及ぼしたと考えられた。また、今後の対策として、「測定条件（試料注入量、検量線域等）の見直し」をあげていたことから、妥当な対策であると考えられた。

以上のことから、今回の外れ値となった事業者においては、標準作業手順書を作成し、正しい分析方法、機器の適正使用及び測定後のデータ確認を行うことにより、外れ値となることを防ぐことが可能であると考えられた。

2.3. 誤差率による評価（参考）

危険率5%としたGrubbsの棄却検定で棄却された検査値は3つで、「仮の真値」は0.0519 mg/Lであった。その「仮の真値」に対する誤差率を求めると、 $\pm 10\%$ を超える検査値が7つ存在したので、これらの検査値を除外して平均を求め、0.0522 mg/Lの「真値」を得た。この「真値」に対する誤差率 $\pm 10\%$ の許容範囲を超えた検査値は、8つ（A-1、-6、-42、-43）存在し、これらの検査値は「異常値」と評価し、その存在率は約19%（8/43）であった。この誤差率を用いた評価方法では、その存在率から判断すると、ややバラツキのあった外部精度管理であったと評価された。

2.4. 事業者間の変動係数による評価

事業者間における変動係数(CV)は12.4%であった。その許容範囲を10%以内としたことから、今回の外部精度管理はバラツキが大きかったと評価された。

以上の結果、43事業者が参加した今年度の外部精度管理は、Zスコアでは概ね良好な結果であったが、誤差率と事業者間の変動係数では、ややバラツキの大きい結果であったと評価された。

3. 装置別による検討

検査方法はFLAA法、AAS法、ICP-AES法およびICP-MS法の4つの検査方法が認められている。検査方

法別の各機関の濃度、平均濃度、標準偏差および変動係数を表3に示した。また度数分布を図1に示した。

1) AAS法、ICP-AES法

AAS法、ICP-AES法においては、平均値はそれぞれ0.0514 mg/L、0.0530 mg/Lとなり真値（0.0522 mg/L）と同程度の値であった。また変動係数は6.6%、7.4%となり、バラツキが少なく精度は良好であった。「真値」に対する誤差率 $\pm 10\%$ を超えたのはAAS法1機関、ICP-AES法2機関であった。

2) FLAA法、ICP-MS法

FLAA法、ICP-MS法においては、平均値はそれぞれ0.0473 mg/L、0.0494 mg/L、変動係数は27.5%、10.6%となった。FLAA法、ICP-MS法を用いた機関は7機関、4機関と少なく、装置別の評価は難しいが、バラツキがやや大きく、精度が悪かったと考えられた。Zスコアが $3 \leq |Z|$ となり、「外れ値」と評価された3事業者A-1、-2、-43はいずれもFLAA法を用いていた。誤差率では、誤差率 $\pm 10\%$ を超えたのはFLAA法が上記3機関を含む4機関、ICP-MS法が1機関であった。したがって、FLAA法を用いた7機関のうち約半数の3機関（43%）が「外れ値」となり、4機関が誤差率 $\pm 10\%$ を超えていた。

一方、同時期に行った水道事業体に対する亜鉛およびその化合物の外部精度管理の結果は、Zスコアが $3 \leq |Z|$ となった機関が1機関、「真値」に対する誤差率 $\pm 10\%$ を超えたのは9機関であった。9機関中8機関がFLAA法を用いていた。

亜鉛及びその化合物の測定においてFLAA法を用いた場合、希釈が必要であること、低濃度での測定を行わなければならないこと、また環境からの汚染を受けやすいこと等、様々な誤差要因が生じると予測された。したがって、今回の精度管理においても、検査値が低濃度から高濃度に分散し、バラツキのある結果となったと考えられた。

以上の結果より、今回の亜鉛及びその化合物の精度管理において、FLAA法は誤差率を $\pm 10\%$ 以内におさめ、精度よく実施することが難しい検査方法であると示唆された。

まとめ

表3 検査方法別測定結果

	濃度 (mg/L)			
	FLAA	AAS	ICP-AES	ICP-MS
	0.0313	0.0461	0.0465	0.0418
	0.0319	0.0481	0.0472	0.0510
	0.0418	0.0490	0.0482	0.0511
	0.0505	0.0492	0.0493	0.0537
	0.0532	0.0497	0.0497	
	0.0561	0.0506	0.0502	
	0.0664	0.0512	0.0502	
		0.0548	0.0514	
		0.0552	0.0522	
		0.0553	0.0527	
		0.0557	0.0529	
			0.0534	
			0.0540	
			0.0540	
			0.0550	
			0.0550	
			0.0560	
			0.0570	
			0.0573	
			0.0573	
			0.0626	
n	7	11	21	4
平均値 (mg/L)	0.0473	0.0514	0.0530	0.0494
最大値 (mg/L)	0.0664	0.0557	0.0626	0.0537
最小値 (mg/L)	0.0313	0.0461	0.0465	0.0418
標準偏差 (mg/L)	0.0130	0.0034	0.0039	0.0052
変動係数 (%)	27.5	6.6	7.4	10.6

FLAA : フレームレス原子吸光度法
AAS : フレーム原子吸光度法
ICP-AES : 誘導結合プラズマ-発光分光法
ICP-MS : 誘導結合プラズマ-質量分析法

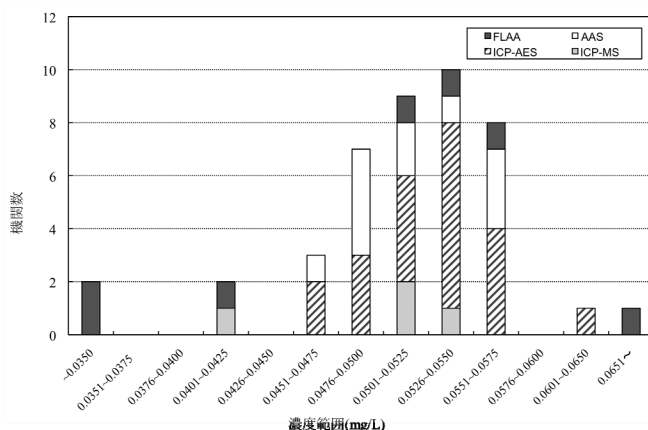


図1 検査方法別度数分布

- (1) 平成 21 年度の大阪府建築物飲料水水質検査業外部精度管理は亜鉛及びその化合物を対象項目とした。検査値の Z スコアが $3 \leq |Z|$ で不満足となり、「外れ値」と評価されたのは 3 事業者で、その存在率は約 7.0%であったことから、Z スコアによる評価では、今回の外部精度管理は概ね良好な結果であったと考えられた。
- (2) 「外れ値」と評価された 3 事業者については、事業者自身が「外れ値」の原因を推定し、改善策を報告した。いずれの事業者も概ね妥当な検討内容であった。
- (3) 同時期に行った水道事業体を対象とした外部精度管理と比べると、誤差率で異常値となった存在率は、ほぼ同じであったが、Z スコアが ± 3 以上の「外れ値」となる事業者の存在率がやや大きかったことから、「建築物飲料水水質検査業」事業者の検査精度向上に対する努力がより一層必要であると考えられた。また、両精度管理の結果より、FLAA 法は誤差率を $\pm 10\%$ 以内におさめ、精度よく実施することが難しい検査方法であると考えられた。
- (4) 前年度までの外部精度管理において、外れ値の原因としてあげられてきた「1 点検量線の使用」あるいは「検量線外での定量」等は、今回の精度管理では全く行われていなかったことから、3 年間の精度管理を通して、分析に関する意識の向上が行われたと考えられた。

文献

- 1) 小泉義彦, 足立伸一, 高橋秀和, 倉持隆, 高橋貞雄: 大阪府建築物飲料水水質検査外部精度管理結果 (平成 19 年度) -クロロホルム、プロモジクロロメタン、ジプロモクロロメタン、プロモホルム及び総トリハロメタン-, ビルと環境, 127, 52-58 (2009)
- 2) 「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 7 月 22 日付け厚生労働省告示第 261 号 [一部改正 平成 21 年 3 月 6 日付け厚生労働省告示第 56 号])
- 3) ISO/IEC GUIDE 43-1 (JIS Q 0043-1) (1997)

- 4) 藤井賢三：試験所認定制度における技能試験－付与された値, Z スコア, ロバストな方法, そして四分位数法－, 環境と測定技術, 27(2), 51-56 (2000)
- 5) 藤井賢三：試験所認定制度における技能試験 (2)－四分位数法による Z スコア算出の実際例－, 環境と測定技術, 27(3), 42-44 (2000)
- 6) ISO 5725-2 (JIS Z 8402-2) (1994)