

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

— 蒸発残留物 —

田中 榮次* 安達 史恵* 足立 伸一*

大阪府環境衛生課と共同で、府内建築物飲料水水質検査事業者の協力を得て、蒸発残留物を無機物質の対象項目として外部精度管理を実施した。参加機関(府内43事業者)に対して、検査対象物質を一定濃度に調製した精度管理試料を送付し、参加機関で精度管理試料の検査を実施し、その回答結果を検証する方法で行った。今回の調査では、精度管理試料として当所水道水を使用し、検査法として重量法を用いて実施された。検査に使用された蒸発皿の種類と機関数は、磁皿が27機関、アルミカップが6機関、ガラス(ピーカー・皿)が5機関、ステンレススチール皿が3機関、白金皿が2機関であった。その結果、報告された43の検査値の内、4機関がZスコア±3以上を示し、外れ値となった。その外れ値の存在率は9.3%(4/43)であったことから、今回の外部精度管理はほぼ良好な外部精度管理であった。

キーワード：外部精度管理、水道水、蒸発残留物、大阪府

Key words：external quality control, tap water, total solids, Osaka

大阪府では、「建築物飲料水水質検査業」事業者の検査精度を把握し、検査精度の向上と信頼性における一層の確保を図り、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、平成19年度より府内建築物飲料水水質検査事業者の協力を得て、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来た¹⁾。平成21年度は亜鉛及びその化合物(亜鉛)と蒸発残留物を対象項目として精度管理を実施し、亜鉛については安達らが報告した²⁾。今回は、安達らの報告に引き続き建築物飲料水水質検査業外部精度管理(蒸発残留物)を報告する。

水道水の主な蒸発残留物の成分は、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の塩類で基準値を超えても健康への影響はほとんどない。しかし、蒸発残留物は水の味に影響することから、水質管理目標設定項目の目標値が30~200 mg/Lに、水質基準項目の基準値が500 mg/Lに設定されている項目である。また、配水設備の腐食やスケールに関係する項目であることから、ラン

ゲリア指数を算出するための要素の一つである。さらに、クロスコネクション等の汚染があると増減する可能性があり、水道水の維持管理をする上で重要な水質基準項目である^{2,3)}。これらの理由から、平成21年度の外部精度管理の無機物質対象項目の一つとして蒸発残留物が選定された。

調査方法

1. 対象物質

平成21年度の対象物質は亜鉛と蒸発残留物であったが、今回は蒸発残留物を報告する。

2. 実施機関

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。今回は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. 実施方法

3-1. 精度管理試料の調製方法及び配布方法

平成21年10月5日(月)に大阪府立公衆衛生研究所

* 大阪府立公衆衛生研究所 生活環境部 環境水質課

Result of External Quality Control on the Analytical Measures for Tap Water in Osaka Prefecture —Total Solids (2009)—

by Hidetsugu TANAKA, Fumie ADACHI and Shinichi ADACHI

(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、精度管理試料とした。精度管理試料は1Lポリ瓶に分注し、平成21年10月7日(水)に当所上水試験室において検査実施事業者に配布した。

なお、上記水道水の水質分析結果を表1に示す。この水質データから蒸発残留物を算出すると114mg/Lであった。また、当所で重量法により蒸発残留物の濃度を測定した。その結果、精度管理試料の蒸発残留物の推定濃度は119mg/Lであった。

表1 精度管理試料の水質分析結果

カチオン	mg/L	mVAL ^{*1}	mVAL% ^{*2}	アニオン	mg/L	mVAL ^{*1}	mVAL% ^{*2}
Na ⁺	19.1	0.83	45.5	HCO ₃ ⁻	51.9	0.85	46.9
K ⁺	2.9	0.07	4.1	Cl ⁻	15.3	0.43	23.8
Ca ²⁺	14.5	0.72	39.6	SO ₄ ²⁻	22.1	0.46	25.4
Mg ²⁺	2.4	0.20	10.8	NO ₃ ⁻	4.3	0.07	3.8
Total	38.9	1.83	100.0	Total	93.6	1.81	100.0

非解離成分 計算上の蒸発残留物 = 全カチオン + 全アニオン + 非解離成分 - 加熱時減少分
H₂SiO₃: 8.1mg/L 38.9+93.6+8.1-51.9×0.508= 114 mg/L

*1 mVAL: ミリグラム当量/L

*2 mVAL%: ある陽イオンや陰イオンのmval値を全陽イオンや全陰イオンのmval値の%で表したもの

3-2. 実施期間

平成21年10月30日を報告書提出期日として実施した。

3-3. 精度管理試料の検査方法

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[一部改正 平成21年3月6日付け厚生労働省告示第56号])の別表第23に定める重量法で行うこととした³⁾。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「測定結果報告書」に、その分析法の分析条件は「分析条件等調査票」に記入することとした。

3-4. 評価・検証方法

3-4-1. 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対象から除外した。

$$CV(\%) = (\text{標準偏差} / \text{平均値}) \times 100$$

3-4-2. Zスコアによる評価

Zスコアは四分位数法で算出し⁴⁻⁶⁾、Zスコアによる評価は下記の通りであるが、特に±3を超過する不満足

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。

3-4-3. 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、各検査値が、真値からどれだけの誤差を持つかには直接関係しない。そこで、真値に対する誤差率(誤差率)を算出した。

誤差率±10%を超過した検査値を「異常値」と評価した。しかし、今回は誤差率による評価をあくまでも参考評価とした。

真値及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⁷⁾を用い、危険率5%で外れた事業者の値を棄却した後、平均を求め、それを「仮の真値」とする。

(2) 「仮の真値」から±10%以内に入っているものの平均を「真値」とする。

(3) 誤差率(%) = (検査値 - 真値) / 真値 × 100

3-4-4. 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)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した。

結果及び考察

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測定方法等を表2に示した。

検査に使用された蒸発皿の種類と事業者数は、磁皿が27事業者、アルミカップが6事業者、ガラス(ビーカー・皿)が5事業者、ステンレススチール皿が3事業者、白金が2事業者であった。試料量は50mLが1事業者、100mLが29事業者、120mLが1事業者、150mLが5事業者、200mLが6事業者、300mLが1事業者であった。蒸発乾固方法は水浴が33事業者、ホットプレートが8事業者、乾熱滅菌器が2事業者であった。天秤の自主検査については、2年以内に自主検査を実施したのは24事

業者、2年以上自主検査を実施していないのは5事業者、未検査が14事業者で2年以内の自主検査実施率は32.6% (14/43)であった。

2. 評価と検証

43事業者から報告された5つの測定値とその平均値

表2 事業者の測定方法

検査 機関 No.	蒸発皿	サン プル 量 (mL)	蒸発乾固方法		乾燥器		エア コン	蒸発皿			蒸発乾固後			乾燥機	天秤の 検査日	
			水浴 熱源	その他	時間 (h)	設定 温度 (°C)		時間 (h)	日付	天気	気温 (°C)	日付	天気			気温 (°C)
B-1	ガラス皿	150	電気		2	105	2	無	10月9日	晴れ	-	10月9日	晴れ	-	シリカゲル	2008.4.
B-2	磁皿	100	ガス		4	110	2	有	10月13日	晴れ	-	10月16日	晴れ	-	シリカゲル	-
B-3	磁皿	100	電気		3	105	2	有	10月9日	曇り	25	10月9日	曇り	25	シリカゲル	2008.11.13
B-4	ステンレス皿	100	電気		2	105	2	有	10月15日	晴れ	25	10月19日	晴れ	25	シリカゲル	2008.10.1
B-5	磁皿	100	ガス		2	110	2	有	10月27日	晴れ	-	10月27日	晴れ	-	シリカゲル	2008.9.1
B-6	磁皿	200	電気		3	105	2	有	10月14日	晴れ	23	10月15日	晴れ	21	シリカゲル	-
B-7	磁皿	100	ホットプレート		1	105	4	無	10月16日	晴れ	25	10月16日	晴れ	25	シリカゲル	2008.9.8
B-8	磁皿	100	電気		2	100	2	有	10月7日	雨	25	10月7日	雨	25	シリカゲル	2008.9.12
B-9	磁皿	100	ガス		3	110	2	有	10月13日	晴れ	23	10月13日	曇り	22	シリカゲル	-
B-10	磁皿	200	電熱器→水浴		2	110	2	有	10月15日	晴れ	23	10月15日	晴れ	23	シリカゲル	2008.5.13
B-11	ガラス皿	200	電気		20	105	2	有	10月7日	雨	25	10月12日	晴れ	25	シリカゲル	-
B-12	ステンレス皿	100	ホットプレート		2	105	2	有	10月8日	晴れ	22	10月8日	晴れ	23	シリカゲル	2008.2.23
B-13	ガラスビーカー	100	電気		3	105	3	有	10月28日	晴れ	23	10月28日	晴れ	23	シリカゲル	2008.10.27
B-14	白金皿	100	電気		3	105	2	有	10月8日	曇り	26	10月8日	曇り	26	シリカゲル	2008.4.13
B-15	磁皿	100	ガス		2	110	2	有	10月10日	晴れ	27	10月10日	晴れ	27	シリカゲル	2008.9.25
B-16	磁皿	100	電気		2	110	2	無	10月21日	晴れ	25	10月22日	晴れ	25	シリカゲル	-
B-17	磁皿	150	電気		3	108	2	有	10月27日	晴れ	25	10月28日	晴れ	25	シリカゲル	2008.7.30
B-18	磁皿	100	ガス		2	110	3	有	10月29日	晴れ	25	10月29日	晴れ	26	シリカゲル	2008.4.10
B-19	磁皿	100	ホットプレート		2	110	2	有	10月10日	晴れ	25	10月10日	晴れ	26	シリカゲル	2008.8.12
B-20	磁皿	100	ガス		4	105	2	有	10月16日	晴れ	24	10月16日	晴れ	24	シリカゲル	2008.9.29
B-21	磁皿	150			2	105	2	有	10月7日	雨	-	10月8日	曇り	-	シリカゲル	2008.9.5
B-22	磁皿	100	ホットプレート		2	110	2	有	10月9日	晴れ	26	10月9日	晴れ	26	シリカゲル	2007.11.19
B-23	磁皿	200	ガス		3	105	1	有	10月14日	晴れ	23	10月16日	晴れ	23	シリカゲル	2008.10.9
B-24	磁皿	100	電気		4	110	2	無	10月19日	晴れ	25	10月19日	晴れ	25	シリカゲル	2008.12.10
B-25	ステンレス皿	100	ホットプレート		2	110	2	無	10月19日	晴れ	27	10月19日	晴れ	27	シリカゲル	-
B-26	磁皿	100	ホットプレート		2	105	1	無	10月29日	晴れ	26	10月29日	晴れ	26	シリカゲル	-
B-27	磁皿	200	ガス		5	105	2	有	10月26日	晴れ	21	10月26日	晴れ	21	シリカゲル	2008.8.1
B-28	ガラスビーカー	100	ホットプレート		8	105	3	有	10月14日	曇り	22	10月14日	曇り	22	シリカゲル	2008.8.3
B-29	磁皿	150	水浴上		3	110	2	有	10月22日	晴れ	-	10月3日	晴れ	-	シリカゲル	2008.9.3
B-30	白金皿	200	電気		4	105	2	有	10月16日	晴れ	-	10月16日	晴れ	-	シリカゲル	2008.9.25
B-31	アルミカップ	50	乾熱減量器		8	110	2	有	10月20日	晴れ	23	10月20日	晴れ	21	シリカゲル	-
B-32	磁皿	100	電気		6	105	2	無	10月14日	晴れ	24	10月15日	晴れ	24	シリカゲル	-
B-33	磁皿	100	電気		2	105	2	無	10月8日	雨	24	10月8日	雨	24	シリカゲル	2008.4.20
B-34	磁皿	100	電気		3	110	2	無	10月15日	晴れ	23	10月15日	晴れ	26	シリカゲル	2008.4.30
B-35	ガラスビーカー	100	電気		3	105	2	有	10月27日	晴れ	25	10月27日	晴れ	25	シリカゲル	-
B-36	磁皿	100	乾燥器		16	107	2	有	10月10日	晴れ	25	10月16日	晴れ	26	シリカゲル	-
B-37	磁皿	100	ガス		2	105	3	有	10月8日	雨	25	10月9日	晴れ	25	シリカゲル	-
B-38	アルミカップ	300	ガス		3	105	3	有	10月19日	晴れ	22	10月21日	晴れ	22	シリカゲル	2008.6.1
B-39	アルミカップ	150	電気		2	105	2	有	10月13日	晴れ	22	10月13日	晴れ	22	シリカゲル	-
B-40	アルミカップ	100	電気ヒーター		4	110	3	有	10月26日	晴れ	22	10月27日	晴れ	26	シリカゲル	2008.4.21
B-41	アルミ皿	100	ガス		2	110	3	無	10月13日	晴れ	25	10月13日	晴れ	24	シリカゲル	2008.6.30
B-42	磁皿	120	電気		4	105	2	有	10月13日	晴れ	25	10月13日	晴れ	25	シリカゲル	2008.10.10
B-43	アルミカップ	100	電気		4	110	1	有	10月16日	晴れ	24	10月16日	晴れ	24	シリカゲル	-

(検査値)、変動係数、Zスコアおよび誤差率を表3に、検査値の分布を図1に示した。

43事業者の検査値は、最小値が86 mg/L、最大値が138 mg/L、平均値が116 mg/Lで、その標準偏差は10.8 mg/L、変動係数は9.3%であった。

表3 事業者の測定方法

検査 機関 No.	検査方法	測定値 (mg/L)					検査値 (mg/L)	標準偏 差 SD (mg/L)	変動係数 CV (%)	Z スコア	誤差率 (%)
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目					
B-1	ガラス皿	85	86	87	86	84	86	1.1	1.3	-4.35	-25.7
B-2	磁皿	96	95	95	94	89	94	2.8	3.0	-3.16	-18.6
B-3	磁皿	99	100	100	100	98	99	0.9	0.9	-2.35	-14.1
B-4	ステンレス皿	98	97	110	96	103	101	5.8	5.8	-2.15	-12.5
B-5	磁皿	105	105	104	105	106	105	0.7	0.7	-1.54	-8.9
B-6	磁皿	104	107	104	103	108	105	2.2	2.1	-1.51	-8.7
B-7	磁皿	102	108	107	103	110	106	3.4	3.2	-1.39	-8.0
B-8	磁皿	105	109	99	106	111	106	4.6	4.3	-1.39	-8.0
B-9	磁皿	106	106	107	104	109	106	1.8	1.7	-1.33	-7.7
B-10	磁皿	108	110	109	110	108	109	1.0	0.9	-0.96	-5.4
B-11	ガラス	105	111	108	111	113	110	3.1	2.9	-0.87	-4.9
B-12	ステンレス皿	113	111	114	107	113	112	2.8	2.5	-0.58	-3.1
B-13	ビーカー	113	112	112	113	111	112	0.8	0.7	-0.49	-2.6
B-14	白金皿	111	110	116	114	117	114	3.0	2.7	-0.29	-1.4
B-15	磁皿	114	114	116	113	112	114	1.5	1.3	-0.26	-1.2
B-16	磁皿	113	113	114	114	116	114	1.2	1.1	-0.23	-1.1
B-17	磁皿	111	116	117	114	113	114	2.4	2.1	-0.20	-0.9
B-18	磁皿	112	115	117	116	112	114	2.3	2.0	-0.17	-0.7
B-19	磁皿	114	112	118	114	114	114	2.2	1.9	-0.17	-0.7
B-20	磁皿	117	112	116	-	-	115	2.6	2.3	-0.09	-0.2
B-21	磁皿	115	117	115	115	115	115	0.9	0.8	-0.03	0.2
B-22	磁皿	117	115	114	118	114	116	1.8	1.6	0.00	0.3
B-23	磁皿	116	117	117	116	116	116	0.5	0.5	0.08	0.7
B-24	磁皿	116	118	118	116	114	116	1.7	1.4	0.12	1.0
B-25	ステンレス皿	118	115	117	119	116	117	1.6	1.4	0.20	1.5
B-26	磁皿	112	120	117	116	120	117	3.3	2.8	0.20	1.5
B-27	磁皿	120	115	116	113	121	117	3.4	2.9	0.20	1.5
B-28	ビーカー	125	119	123	110	114	118	6.2	5.3	0.38	2.6
B-29	磁皿	118	119	123	114	120	119	3.3	2.8	0.46	3.1
B-30	白金皿	118	120	119	118	119	119	0.8	0.7	0.46	3.1
B-31	アルミカップ	118	118	118	120	124	120	2.6	2.2	0.58	3.8
B-32	磁皿	119	119	121	119	120	120	0.9	0.7	0.58	3.8
B-33	磁皿	119	121	120	120	121	120	0.8	0.7	0.67	4.2
B-34	磁皿	120	122	121	120	121	121	0.8	0.7	0.75	4.8
B-35	ビーカー	118	122	126	122	122	122	2.8	2.3	0.93	5.9
B-36	磁皿	122	121	123	123	123	122	0.9	0.7	0.99	6.2
B-37	磁皿	127	127	125	125	126	126	1.0	0.8	1.51	9.4
B-38	アルミカップ	127	128	125	126	126	126	1.1	0.9	1.57	9.7
B-39	アルミカップ	123	124	137	135	131	130	6.3	4.9	2.09	12.8
B-40	アルミカップ	133	132	134	137	141	135	3.6	2.7	2.87	17.5
B-41	アルミ皿	139	140	132	134	135	136	3.4	2.5	2.96	18.0
B-42	磁皿	144	138	131	137	137	137	4.6	3.4	3.16	19.3
B-43	アルミカップ	137	140	140	138	137	138	1.5	1.1	3.31	20.1

検査結果数	43
最大値 (mg/L)	138
最小値 (mg/L)	86
平均値 (mg/L)	116
標準偏差 (mg/L)	10.8
変動係数 (%)	9.3

「外れ値」は、Zスコア±3を超えた検査値

「異常値」は、誤差率±10%を超えた検査値

真値 (mg/L) :	
B-1, -2, -3, -4, -39, -40, -41, -42, -43, -44の検査値を全体から除いた平均値	
検査結果数	34
平均値 (mg/L)	115

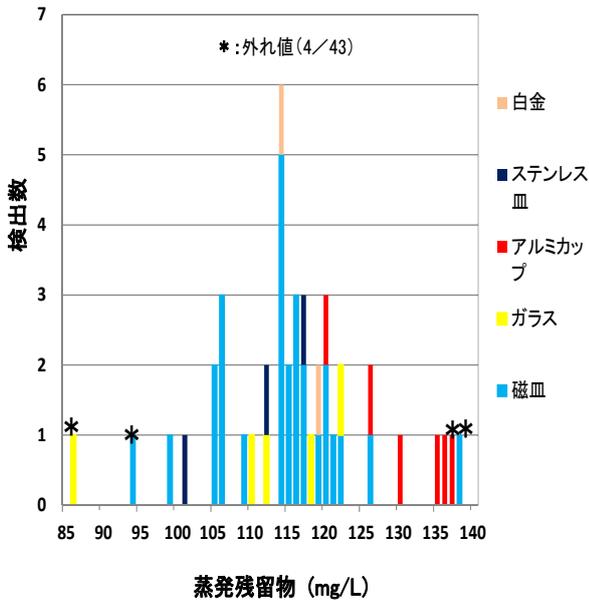


図1 全検査値とその分布

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 0.5 mg/L~6.3 mg/L で、その変動係数は 0.5%~5.8%であった。許容範囲 10%以内を超えた変動係数はなく、外部精度管理の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。

なお、B-4、-8、-28、-39 の測定結果は、変動係数 4%以上を示し、10%の許容範囲を超えないものの、他の事業者より若干大きい値を示した。これら事業者の測定結果報告書によると、B-8 と B-28 は雨・曇りの日に蒸発乾固前・後の皿を秤量していたことから、雨・曇りの湿度が皿の秤量に影響を及ぼし、若干大きい変動係数となって現れたのではないかと考えられた。一方、B-4 と B-39 については、晴れの日に秤量していたことから、その原因は不明であった。以上のことから、蒸発乾固前・後の皿は出来るだけ晴れの日に秤量するのが望ましいと考えられた。

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-4.35、最大値が 3.31 であった。|Z| ≤ 2 で満足と評価されたのは 34 事業者、2 < |Z| < 3 で疑わしいと評価されたのは 5 事業者、3 ≤ |Z| で不満足で「外れ値」と評価されたのは 4 事業者で B-1、-2、-42、-43 で、Zスコアはそれぞれに-4.35、-3.16、3.16、3.31 であった。また、「外れ値」

と評価された 4 事業者は、全事業者から見るとその存在率は 9%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。

しかし、同時期に行った水道事業体 (n=44) における外部精度管理⁸⁾では「外れ値」となる事業者は存在しなかったことから、「建築物飲料水水質検査業」事業者の検査精度の向上への努力がより一層必要であると考えられた。

上記 4 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、検査結果について考察した。その結果を以下に示した。

1) B-1

B-1 はガラス皿を蒸発皿として使用していた。B-1 の検査値は、86 mg/L で平均値 (116 mg/L) より 30 mg/L 小さい値を示し、Zスコアは-4.35 で±3 を超え、「外れ値」と評価された。

B-1 の「外れ値等に関する報告書」によると、蒸発乾固前・後のガラス皿は 105°C で 2 時間加熱後、デシケーター (シリカゲル) に 2~3 日放置した後、ガラス皿を秤量したことが、Zスコア±3 を超えの原因であったとの報告であった。おそらく報告書が指摘した通り、デシケーター (シリカゲル) にガラス皿を 2~3 日放置したことが、ガラス皿の湿度吸着を招き、検査値に影響を与えた可能性があったと考えられた。今後の対策としては、蒸発乾固前・後のガラス皿を 2 時間加熱 (105°C) 後、デシケーター (シリカゲル) 中で 1 時間放冷した後に秤量することに変更すると報告された。この変更は妥当なものであると考えられた。

2) B-2

B-2 は磁皿を蒸発皿として使用していた。B-2 の検査値は、94 mg/L で平均値 (116 mg/L) より 22 mg/L 小さい値を示し、Zスコアは-3.16 で±3 を超え、「外れ値」と評価された。

Zスコアが-3.16 で±3 を超えた原因については、「外れ値等に関する報告書」によると、蒸発乾固前・後の磁皿の秤量は晴れの日 (エアコン有り) に普段通りに測定されていた。しかし、試料 100 mL の採水方法は、最初に 50 mL を磁皿 100 mL に採り、磁皿の残量が約 10 mL になると、さらに 10 mL を 5 回に分けて追加して蒸発乾固させる方法であった。しかし、実際の採水方法は、最初の 50 mL 後の 10 mL の追加が 3~4 回だった可能性があり、試料量 80~90 mL で蒸発残留物の測定がなされたと推測し、この

ことが「外れ値」の原因であったと結論付けられていた。また、今後の対策としては、採水方法は試料 50 mL を 2 回に分けて磁皿 100 mL に採り、蒸発乾固させる方法に標準手順書を変更するとしていた。しかし、変更後の採水方法でも変更前と同様の間違いが起こる可能性が指摘できる。そこで、採水方法は、簡単な方法に改める。例えば、2 回に分けて採水するのではなく、試料量を 100 mL としメスシリンダー 100 mL による採水を 1 回にすれば、このような測定ミス回避出来ると考えられた。

3) B-42

B-42 は磁皿を蒸発皿として使用し、その検査値は、137 mg/L で平均値 (116 mg/L) より 21 mg/L 大きい値を示し、Z スコアは 3.16 で ± 3 を超え、「外れ値」と評価された。

B-42 の「外れ値等に関する報告書」によると、試料 50 mL をホールピペットで 3 回に分けて磁皿 100 mL に採り、蒸発乾固させる方法にであった。蒸発残留物を算出する時に試料量を 150 mL として蒸発残留物を算出すべきところを試料量 120 mL (40 mL をホールピペットで 3 回) としたことが「外れ値」の原因であったと結論付けられていた。また、今後の対策としては、使用したホールピペットの容量と採水回数を記録書に記入することに変更するとしていた。しかし、変更後の採水方法でもホールピペットの容量と採水回数の記入間違いが起こる可能性が指摘できる。そこで、採水方法は、B-2 の場合と同様に簡単な方法に改める。例えば、試料量を 100 mL に固定しメスシリンダー 100 mL による採水 1 回にすれば、このような測定ミス回避出来ると考えられた。また、上水試験方法^{9, 10)}ではメスシリンダーの使用を推奨していることから、ホールピペットによる採水は必要ないと考えられる。

4) B-43

B-43 はアルミカップを蒸発皿として使用していた。検査値は、138 mg/L で平均値 (116 mg/L) より 22 mg/L 大きい値を示し、Z スコアは 3.31 で ± 3 を超え、「外れ値」と評価された。

Z スコアが 3.31 で ± 3 を超えた原因については、「外れ値等に関する報告書」によると、ドラフト内で蒸発乾固の操作中にフィルター部分から異物がアルミカップの蒸発皿に混入したことが「外れ値」の原因であったと推定していた。また、今後の対策としては、ドラフトのフィルターを交換し、ドラフト内部の付属器具の清掃し、標準手順書では蒸発残留物の測定に使用する機器類の点検

を月 1 回から週 1 回に変更するとしていた。

しかし、我々は既にアルミカップを蒸発皿した場合、検査値が磁皿の場合より約 10~20 mg/L 大きい値を示すことを報告した⁸⁾。その報告によると、試料水中の炭酸水素イオンがアルミカップの表面からアルミニウムを溶かし出し、溶出したアルミニウムが水酸化アルミニウム等を生じることにより、検査値が磁皿の場合より約 10~20 mg/L 大きい値を示したと考えられた。このことが、「外れ値」の原因であったと考えられた。そこで、ドラフト内部の清掃、使用する機器類の点検は当然必要であるが、アルミカップ以外の皿の使用が望ましいと考えられた。

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⁷⁾で棄却される検査値は存在せず、「仮の真値」は 116 mg/L で平均濃度と同一であった。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 9 つ (B-1、-2、-3、-4、-39、-40、-41、-42、-43) 存在したので、この 9 つの検査値を除外して平均を求め、115 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、「仮の真値」と同様に 9 つ (B-1、-2、-3、-4、-39、-40、-41、-42、-43) 存在し、これらの検査値は「異常値」と評価され、その存在率は 21% (9/43) であった。この存在率から判断すると、若干バラツキの大きい外部精度管理であったと評価された。

また、同時期に同様に行った水道事業者の外部精度管理¹⁰⁾における「異常値」の存在率 9% (4/44) に比較して、今回の「建築物飲料水水質検査業」事業者の外部精度管理における「異常値」の存在率は 21% (9/43) で大きいことから、「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。

なお、この誤差率は各事業者に Z スコアと同時に参考値として通知された。

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 10.8% 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若干バラツキの大きいと評価された。以上の結果、43 事業者が参加した今年度の外部精度管理 (蒸発残留物) は、Z スコアでは概ね良好な結果であったと評価されたが、誤差率 (参考) と事業者間の変動係数では若干バラツキの大きいと評価された。

2-5. 蒸発皿の種類別による検討

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」の別表に重量法³⁾が示されているが、蒸発乾固するための皿については蒸発皿とのみ記述され、具体的にはどのような皿を用いるかは示されていない。しかし、1985年版上水試験法⁹⁾には100～200 mLの白金皿、磁皿、ステンレススチール皿、ニッケル皿、アルミカップが示され、2001年版上水試験法¹⁰⁾には100～500 mLの同様の皿が示されていることから、これらの皿が使用出来るものとする。

そこで、皿別の検査結果について検討を行った。実際に使用された蒸発皿の種類と事業者数は、磁皿が27事業者、アルミカップが6事業者、ガラス（ビーカー・皿）が5事業者、ステンレススチール皿が3事業者、白金が2事業者であった。

2-5-1. 磁皿

検査結果を表4に示した。27事業者の検査値の平均値は114 mg/Lで「真値」（115 mg/L）とほぼ同じ濃度を示し、標準偏差は8.6 mg/L、変動係数は7.5%で概ね良好な結果であった。しかし、B-2（94 mg/L）、B-42（137 mg/L）は、Zスコアが-3.16、3.16で±3の許容範囲を超え、「外れ値」と評価された。また、参考の評価値である誤差率の許容範囲±10%を超えたのは、B-2（94 mg/L）、B-3（99 mg/L）、B-42（137 mg/L）で「異常値」と評価された。Zスコア±3の許容範囲を超えの「外れ値」の存在率は7.4%（2/27）、誤差率の許容範囲±10%超えの「異常値」の存在率は11.1%（3/27）であった。

2-5-2. アルミカップ

検査結果を表5に示した。6事業者の検査値の平均値は131 mg/Lで「真値」（115 mg/L）より16 mg/L大きい値を示したが、標準偏差は7.1 mg/L、変動係数は5.4%で精度的には良好な結果であった。しかし、B-43（138 mg/L）は、Zスコアが-3.31で±3の許容範囲を超え、「外れ値」と評価され、その存在率は16.7%（1/6）であった。また、B-39（130 mg/L）、B-40（135 mg/L）、B-41（136 mg/L）、B-43（138 mg/L）は誤差率の許容範囲±10%を超え、「異常値」と評価され、その存在率は66.7%（4/6）で非常に高い存在率であった。このように、アルミカップによる蒸発残留物の平均値（131 mg/L）は「真値」（115 mg/L）よりも16 mg/L大きい値を示し、誤差率の許容範囲±10%超えの「異常値」の存在率は66.7%を示したが、これらの原因は既に述べたようにアルミカップの表面からのア

表4 磁皿による検査結果

検査機関 No.	検査方法	測定値 (mg/L)					検査値 (mg/L)	変動係数 CV (%)	Z スコア	誤差率 (%)
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目				
B-2	磁皿	96	95	95	94	89	94	3.0	-3.16	-18.6
B-3	磁皿	99	100	100	100	98	99	0.9	-2.35	-14.1
B-5	磁皿	105	105	104	105	106	105	0.7	-1.54	-8.9
B-6	磁皿	104	107	104	103	108	105	2.1	-1.51	-8.7
B-7	磁皿	102	108	107	103	110	106	3.2	-1.39	-8.0
B-8	磁皿	105	109	99	106	111	106	4.3	-1.39	-8.0
B-9	磁皿	106	106	107	104	109	106	1.7	-1.33	-7.7
B-10	磁皿	108	110	109	110	108	109	0.9	-0.96	-5.4
B-15	磁皿	114	114	116	113	112	114	1.3	-0.26	-1.2
B-16	磁皿	113	113	114	114	116	114	1.1	-0.23	-1.1
B-17	磁皿	111	116	117	114	113	114	2.1	-0.20	-0.9
B-18	磁皿	112	115	117	116	112	114	2.0	-0.17	-0.7
B-19	磁皿	114	112	118	114	114	114	1.9	-0.17	-0.7
B-20	磁皿	117	112	116	-	-	115	2.3	-0.09	-0.2
B-21	磁皿	115	117	115	115	115	115	0.8	-0.03	0.2
B-22	磁皿	117	115	114	118	114	116	1.6	0.00	0.3
B-23	磁皿	116	117	117	116	116	116	0.5	0.08	0.7
B-24	磁皿	116	118	118	116	114	116	1.4	0.12	1.0
B-26	磁皿	112	120	117	116	120	117	2.8	0.20	1.5
B-27	磁皿	120	115	116	113	121	117	2.9	0.20	1.5
B-29	磁皿	118	119	123	114	120	119	2.8	0.46	3.1
B-32	磁皿	119	119	121	119	120	120	0.7	0.58	3.8
B-33	磁皿	119	121	120	120	121	120	0.7	0.67	4.2
B-34	磁皿	120	122	121	120	121	121	0.7	0.75	4.8
B-36	磁皿	122	121	123	123	123	122	0.7	0.99	6.2
B-37	磁皿	127	127	125	125	126	126	0.8	1.51	9.4
B-42	磁皿	144	138	131	137	137	137	3.4	3.16	19.3

検査結果数	27
最大値 (mg/L)	137
最小値 (mg/L)	94
平均値 (mg/L)	114
標準偏差 (mg/L)	8.6
変動係数 (%)	7.5

「外れ値」は、Zスコア±3を超えた検査値
「異常値」は、誤差率±10%を超えた検査値

表5 アルミカップによる検査結果

検査機関 No.	検査方法	測定値 (mg/L)					検査値 (mg/L)	標準偏差 SD (mg/L)	変動係数 CV (%)	Z スコア	誤差率 (%)
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目					
B-31	アルミカップ	118	118	118	120	124	120	2.6	2.2	0.58	3.8
B-38	アルミカップ	127	128	125	126	126	126	1.1	0.9	1.57	9.7
B-39	アルミカップ	123	124	137	135	131	130	6.3	4.9	2.09	12.8
B-40	アルミカップ	133	132	134	137	141	135	3.6	2.7	2.87	17.5
B-41	アルミカップ	139	140	132	134	135	136	3.4	2.5	2.96	18.0
B-43	アルミカップ	137	140	140	138	137	138	1.5	1.1	3.31	20.1

検査結果数	6
最大値 (mg/L)	138
最小値 (mg/L)	120
平均値 (mg/L)	131
標準偏差 (mg/L)	7.1
変動係数 (%)	5.4

「外れ値」は、Zスコア±3を超えた検査値
「異常値」は、誤差率±10%を超えた検査値

ルミニウムの溶出にあったと考えられた⁸⁾。

2-5-3. ガラス（ビーカー、皿）

検査結果を表6に示した。5事業者の検査値の平均値は110 mg/Lで「真値」（115 mg/L）より若干低い濃度を示し、標準偏差は14.2 mg/L、変動係数は13.0%で少しバラツキの大きい結果であった。B-1（86 mg/L）はZスコアが-4.35で「外れ値」と評価され、また、誤差率が-25.7%で許容範囲±10%を遙かに超えていた。このB-1の最小値（86mg/L）の原因は、Zスコアによる評価で述べたように、試料量の間違いによるものであった。このことから、B-1の検査結果を除外し、改めて平均値、標準偏差、変動係数を求めると、平均値が116 mg/Lで「真値」（115 mg/L）とほぼ同じ値を示し、標準偏差は5.6 mg/L、変動係数は4.9%で精度的には良好な結果であった。

表6 ガラス（ビーカー・皿）による検査結果

検査機関 No.	検査方法	測定値 (mg/L)					検査値 (mg/L)	標準偏差 SD (mg/L)	変動係数 CV (%)	Z スコア	誤差率 (%)
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目					
B-1	ガラス皿	85	86	87	86	84	86	1.1	1.3	-4.35	-25.7
B-11	ガラス	105	111	108	111	113	110	3.1	2.9	-0.87	-4.9
B-13	ビーカー	113	112	112	113	111	112	0.8	0.7	-0.49	-2.6
B-28	ビーカー	125	119	123	110	114	118	6.2	5.3	0.38	2.6
B-35	ビーカー	118	122	126	122	122	122	2.8	2.3	0.93	5.9

検査結果数	5	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block; background-color: #f0f0f0;">「外れ値」</div> は、Zスコア±3を超えた検査値 <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block; background-color: #ffff00;">「異常値」</div> は、誤差率±10%を超えた検査値
最大値 (mg/L)	122	
最小値 (mg/L)	86	
平均値 (mg/L)	110	
標準偏差 (mg/L)	14.2	
変動係数 (%)	13.0	

2-5-4. ステンレススチール皿

検査結果を表7に示した。3事業者の検査値の平均値は110 mg/Lで「真値」（115 mg/L）より若干低い値を示し、標準偏差は8.2 mg/L、変動係数は7.5%で概ね良好な結果であった。

表7 ステンレススチール皿による検査結果

検査機関 No.	検査方法	測定値 (mg/L)					検査値 (mg/L)	標準偏差 SD (mg/L)	変動係数 CV (%)	Z スコア	誤差率 (%)
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目					
B-4	ステンレス皿	98	97	110	96	103	101	5.8	5.8	-2.15	-12.5
B-12	ステンレス皿	113	111	114	107	113	112	2.8	2.5	-0.58	-3.1
B-25	ステンレス皿	118	115	117	119	116	117	1.6	1.4	0.20	1.5

検査結果数	3	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block; background-color: #ffff00;">「異常値」</div> は、誤差率±10%を超えた検査値		
最大値 (mg/L)	117			
最小値 (mg/L)	101		標準偏差 (mg/L)	8.2
平均値 (mg/L)	110		変動係数 (%)	7.5

2-5-5. 白金皿

検査結果を表8に示した。2事業者の検査値の平均値は116 mg/Lで「真値」（115 mg/L）とほぼ同じ値を示した。

表8 白金皿による検査結果

検査機関 No.	検査方法	測定値 (mg/L)					検査値 (mg/L)	標準偏差 SD (mg/L)	変動係数 CV (%)	Z スコア	誤差率 (%)
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目					
B-14	白金皿	111	110	116	114	117	114	3.0	2.7	-0.29	-1.4
B-30	白金皿	118	120	119	118	119	119	0.8	0.7	0.46	3.1

検査結果数	2	平均値 (mg/L)	116
最大値 (mg/L)	119	標準偏差 (mg/L)	3.7
最小値 (mg/L)	114	変動係数 (%)	3.2

2-5-6. 各種の皿を使用した検査結果の比較

皿別の最大値、最小値、平均値、「外れ値」の存在率、誤差率±10%越えの存在率を表9に示した。平均値は、全事業者 (n=43) では116 mg/L、磁皿 (n=27) では114 mg/L、アルミカップ (n=6) では131 mg/L、ガラス（ビーカー・皿） (n=5) では110 mg/L、ステンレススチール皿 (n=3) では110 mg/L、白金皿 (n=2) では116 mg/Lであった。

皿別の平均値を比較すると、アルミカップの平均値は、他種の皿または全事業者の平均値よりも15~21 mg/L大きい値を示し、さらにアルミカップの検査結果は誤差率±10%越えの「異常値」の存在率が66.7% (4/6) で他種の皿に比べ非常に高い存在率であった。また、皿別の検査結果を多重比較検定すると、アルミカップと磁皿の間、アルミカップとステンレス皿の間において1%の有意を持って「明らかに違う検査結果である」と評価された。

表9 各種の皿を使用した検査結果の比較

分析法	全体	磁皿	アルミカップ	ガラス皿	ステンレススチール皿	白金皿
検査機関数	43	27	6	5	3	2
最大値 (mg/L)	138	137	138	122	117	119
最小値 (mg/L)	86	94	120	86	101	114
平均値 (mg/L)	116	114	131	110	110	116
標準偏差 (mg/L)	10.8	8.6	7.1	14.2	8.2	-
変動係数 (%)	9.3	7.5	5.4	13.0	7.5	-
「外れ値」の存在率 (%)	9.3 (4/43)	7.4 (2/27)	16.7 (1/6)	20 (1/5)	0	0
誤差率±10%越えの存在率 (%)	20.9 (9/43)	7.4 (2/27)	66.7 (4/6)	20 (1/5)	33.3 (1/3)	0

これらのことから、アルミカップを使用して蒸発残留物を測定すると、他種の皿よりも高い濃度の検査結果として測定されることが統計学的見地からも判明した。

蒸発皿については2001年版上水試験法¹⁰⁾に100～500 mLの白金皿、磁皿、ステンレススチール皿、ニッケル皿、アルミカップが示され、これらの皿が使用出来るものと考えられていた。しかし、今回の外部精度管理の結果、アルミカップ表面からのアルミニウム溶出が原因で、他種の皿よりも約15～20 mg/L高い値を示すことが認められたことから、アルミカップの使用を避けることが望ましいと考えられた。

まとめ

- (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蒸発残留物を対象項目とした。検査値のZスコアが $3 \leq |Z|$ で不満足で「外れ値」と評価されたのは4事業者でその存在率は9%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) 今回の外部精度管理の結果、アルミカップを蒸発皿として使用すると、検査値は他種の皿を使用した場合と比較し約15～20 mg/L高くなることが認められたことから、アルミカップの使用を避けることが望ましいと考えられた。
- (3) Zスコアが ± 3 以上で「外れ値」と評価された4事業者については、事業者自身が「外れ値」の原因を推定したが、その事業者の推定したものとは異なる原因が明らかになったことから、検査精度向上のためには、行政等による助言指導が必要であると考えられた。
- (4) 同時に行った水道事業体における外部精度管理に比べると、Zスコアが ± 3 以上の「外れ値」となる事業所や参考評価で誤差率 $\pm 10\%$ 以上の「異常値」となる事業所の存在率が大きいことから、「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。

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、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、ブロモホルム及び総トリハロメタン—, ビルと環境, No.127, 52-58 (2009)
- 2) 安達史恵, 田中榮次, 足立伸一: 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—, 大阪府立公衆衛生研究所報, 49, 39-44 (2011)
- 3) 「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])
- 4) ISO/IEC GUIDE 43-1 (JIS Q 0043-1) (1997)
- 5) 藤井賢三: 試験所認定制度における技能試験(1) —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)
- 6) 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)
- 7) ISO 5725-2 (JIS Z 8402-2) (1994)
- 8) 田中榮次, 安達史恵, 小川有里, 吉田直志, 木村直昭, 足立伸一: 大阪府水道水質検査外部精度管理—蒸発残留物(平成21年度)—, 日本水道協会雑誌, 80(10) (第925号), 10-20 (2011)
- 9) 日本水道協会: 上水試験法 (1985)
- 10) 日本水道協会: 上水試験方法 (2001)