

厚生労働省「水道水質検査の外部精度管理調査」への参加結果 (令和2年度)

横浜市衛生研究所では厚生労働省が実施する「水道水質検査精度管理のための統一試料調査」に参加して、水質検査に係る技術水準の向上、検査体制の改善を通じて、検査の信頼性の確保に努めています。令和2年度の参加結果及び平成15年度～令和元年度の結果を報告します。

1 調査対象機関

令和2年度は地方衛生研究所が33機関、水道事業者などの水質検査機関が163機関、登録検査機関*1が209機関、合計405機関が参加しました。

この精度管理調査は平成12年度から毎年実施されていますが、地方衛生研究所や保健所などの地方公共団体の機関が参加できるようになったのは平成15年度からです。対象は全ての水質基準項目について検査できる機関となっていました。平成23年度からは調査対象検査項目を一部でも自己検査できる機関に対象が広がりました。当所は継続して参加しています。

*1: 水道法第20条第3項の規定に基づき厚生労働大臣の登録を受けた水質検査機関

2 統一試料調査対象検査項目

水質基準に関する省令(平成15年5月厚生労働省令第101号)に掲げる51項目のうち、令和2年度の調査対象検査項目は有機物として「フェノール類」、無機物として「六価クロム化合物」でした。

水質基準値や検査方法告示の改正が行われると調査対象検査項目に選定されています。近年の水質基準値の改正では令和2年4月に「六価クロム化合物」の基準値が0.05mg/Lから0.02mg/Lに強化されました。「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」*2の改正は令和2年4月に別表第4に規定されているフレーム-原子吸光光度計による一斉分析法の対象とする金属類の項目から「六価クロム化合物」が削除されました。また、塩素酸に新たな検査方法として液体クロマトグラフ-質量分析法(別表第18の2)が追加されました。

*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」 厚生労働省告示261号 平成15年7月22日



誘導結合プラズマ-質量分析装置



液体クロマトグラフ-タンデム質量分析装置

3 結果

令和2年度の「水道水質検査精度管理のための統一試料調査」への参加結果を表1に示しました。フェノール類は6物質(フェノール、2-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,6-ジクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェノール)をフェノールの濃度に換算して基準値が設定されています。6物質のうち0.0005mg/L以上の濃度で検出された物質の濃度をフェノールの濃度に換算せずにそのまま報告することとされました。添加されていない物質を0.0005mg/L以上の濃度で報告した場合、添加された物質を検出できなかった場合は原因及び改善策の検討が必要になります。

フェノール類は1試料の結果を、六価クロム化合物は2試料の結果を報告しました。

Zスコア^{*3}の絶対値は0.16～1.52であり「満足」という判定結果でした。中央値からの誤差率は無機物においては0.5%、-2.0%、有機物においては8.0%、9.1%、10.1%でした。中央値からの誤差率の判定は規定値である無機物±10%以内、有機物±20%以内であり良好な結果でした。

表1 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」への参加結果（令和2年度）

精度管理項目	検査方法 ^{*2}	試料濃度 設定値 (mg/L)	試料濃度 中央値 (mg/L)	当所の参加結果			
				測定値 (mg/L)	誤差率 (%)	Zスコア ^{*3}	
R2 有機物	フェノール類(ロットE)						
	フェノール						
	2-クロロフェノール	0.00140	0.00137	0.001491	9.1	1.36	
	4-クロロフェノール	別表29の2					
	2,4-ジクロロフェノール						
	2,6-ジクロロフェノール		0.00100	0.000958	0.001055	10.1	1.52
	2,4,6-トリクロロフェノール		0.00120	0.00114	0.001235	8.0	1.19
無機物	六価クロム化合物(ロットA)	0.00250	0.00249	0.00244	-2.0	-0.60	
	六価クロム化合物(ロットC)	0.00750	0.00745	0.00749	0.5	0.16	

*3: 極端な結果(異常値など)の影響を最小にしつつ、各データのバラツキの度合いを算出するために考案された統計量

平成15年度～令和元年度の水道水質検査精度管理のための統一試料調査への参加結果を表2に示しました。当所で、「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」^{*2}の中から、より確実に精度良く検査できる方法として当所が選定し、採用している検査方法は告示別表6、13、15、16の2、17、18、19、25、29、29の2です。検査の結果、無機物の変動係数は0.01%～5.0%、有機物の変動係数は0.4%～9.1%の範囲にあり変動係数の規定値である無機物10%、有機物20%を超えたことはありません。無機物の中央値からの誤差率は-1.6%～0.9%、有機物の中央値からの誤差率は-11.6%～9.2%の範囲にあり誤差率の規定値である無機物±10%以内、有機物±20%以内を超えたことはありません。

*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」 厚生労働省告示261号 平成15年7月22日

- 告示 別表6 : 誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法
- 告示 別表13 : イオンクロマトグラフ(陰イオン)による一斉分析法
- 告示 別表15 : ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法
- 告示 別表16の2 : イオンクロマトグラフ法
- 告示 別表17 : 溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法
- 告示 別表18 : イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光度法
- 告示 別表19 : 溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析法
- 告示 別表25 : パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析法
- 告示 別表29 : 固相抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析法
- 告示 別表29の2 : 固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法

補足: 平成29年度までは各試料を5回繰り返し測定して平均値を報告していましたが、平成30年度からは測定値を一つだけ報告する方法になりました。このため、変動係数の評価はなくなりました。なお、精度不良機関の判定手法は度々変更されており、平成22年度からはGrubbs検定により外れ値を棄却したうえでZスコアを算出することになりました。Grubbs検定の結果、採択され、測定精度が良好と判断されても検査方法告示からの逸脱がある場合はZスコアの絶対値が27年度、28年度は通知されていませんでした。29年度、30年度、令和元年度はZスコアの絶対値が通知されています。

表2 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」への参加結果（平成15年度～令和元年度）

参加年度	精度管理項目	検査方法*2	試料濃度		当所の参加結果				
			設定値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	平均・測定値 (mg/L)	変動係数 (%)	誤差率 (%)	Zスコア	
H15	有機物	テトラクロエチレン	0.00150*4	0.000847	0.000868	3.0	—	0.08	
		プロモジクロメタン	別表15	0.00450*4	0.00406	0.00347	4.8	—	-1.30
		プロモホルム	0.0180*4	0.0162	0.0140	3.2	—	-1.07	
	無機物	フッ素及びその化合物	0.120	0.119	0.119	5.0	—	0.00	
		硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素	別表13	2.10	2.07	2.10	2.9	—	0.48
		塩化物イオン	25.0	24.8	24.1	2.8	—	-1.26	
H16	有機物	クロ酢酸	0.00600	0.00654	0.00657	3.0	—	0.04	
		トリクロ酢酸	別表17	0.0250	0.0255	0.0266	0.9	—	0.52
		ジクロ酢酸	0.00500	0.00510	0.00519	2.1	—	0.14	
H16	無機物	臭素酸	別表18	0.00400	0.00396	0.00385	3.2	—	-1.00
H18	有機物	四塩化炭素	0.000600	0.000469	0.000435	1.4	—	-0.55	
		トリクロエチレン	別表15	0.0100	0.00827	0.00808	1.8	—	-0.24
		ベンゼン	0.00500	0.00428	0.00423	1.8	—	-0.19	
	無機物	セレン及びその化合物	別表6	0.00800	0.00786	0.00715	0.7	—	-1.25
H18	無機物	ヒ素及びその化合物	0.00350	0.00345	0.00344	0.5	—	-0.01	
H19	有機物	フェノール類	別表29	0.00134	0.00133	0.00144	2.5	—	0.98
	無機物	鉄及びその化合物	別表6	0.0450	0.0455	0.0433	0.6	—	-1.29
H20	有機物	ジエオシン	別表25	0.00000600	0.00000594	0.00000631	3.7	—	0.55
		2-メチルイソボルネオール	0.00000550	0.00000526	0.00000628	3.2	—	1.80	
	無機物	塩素酸	別表16の2	0.120	0.119	0.119	1.7	—	0.00
H21	有機物	ホルムアルデヒド	別表19	0.0650	0.0654	0.0671	1.2	—	0.37
	無機物	鉛及びその化合物	別表6	0.00130	0.00129	0.00129	0.6	—	-0.08
		アルミニウム及びその化合物	0.0300	0.0321	0.0356	2.1	—	1.50	
H22	有機物	フェノール類のうち2, 4-ジクロロフェノール	別表29	0.00190	0.00183	0.00181	2.8	—	-0.15
	無機物	カドミウム及びその化合物	別表6	0.000600	0.000592	0.000626	1.0	—	1.74
H23	有機物	四塩化炭素	別表15	0.000857	0.000572	0.000519	0.4	—	-0.80
	無機物	鉄及びその化合物	別表6	0.0373	0.0373	0.0378	0.4	—	0.39
H24	有機物	テトラクロエチレン	別表15	0.00856	0.00630	0.00609	3.3	—	-0.32
	無機物	ヒ素及びその化合物	別表6	0.00550	0.00539	0.00524	0.01	—	-0.72
H25	有機物	クロ酢酸	別表17	0.00700	0.00687	0.00865	9.1	—	棄却*5
	無機物	ホウ素及びその化合物	別表6	0.950	0.949	0.948	1.5	—	-0.04
H26	無機物	マンガン及びその化合物	別表6	0.0180	0.0180	0.0180	0.6	—	0.00
H27	無機物	亜硝酸態窒素	別表13	0.00820	0.00806	0.00801	0.2	—	非通知*6
H28	有機物	ジクロ酢酸	別表17	0.00450	0.00449	0.00460	2.1	—	0.57
		トリクロ酢酸	0.00680	0.00689	0.00685	2.0	—	-0.12	
H29	有機物	ホルムアルデヒド	別表19	0.0600	0.0615	0.0671	1.0	9.2	3.12
	無機物	フッ素及びその化合物	別表13	0.300	0.298	0.297	2.0	-0.1	-0.07
H30	有機物	クロホルム(ロットB)	別表15	0.0350	0.0333	0.0353	—	6.0	0.90
		プロモジクロメタン(ロットB)	0.0150	0.0144	0.0140	—	-2.8	-0.42	
	無機物	鉛及びその化合物(ロットB)	別表6	0.00500	0.00498	0.00490	—	-1.6	-0.48
		鉛及びその化合物(ロットC)	0.00700	0.00696	0.00693	—	-0.4	-0.13	
R 1	有機物	トリクロエチレン(ロットA)	別表15	0.00200	0.00201	0.00181	—	-10.0	-1.49
		トリクロエチレン(ロットB)	0.00600	0.005895	0.00521	—	-11.6	-1.74	
	無機物	臭素酸(ロットA)	別表18	0.00150	0.00150	0.00151	—	0.7	0.20
		臭素酸(ロットC)	0.00900	0.00901	0.00909	—	0.9	0.27	

*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」 厚生労働省告示261号 平成15年7月22日

*4: 有機物分析用の試料の濃度はトリハロメタン類の揮散の結果、想定値より低くなった。

*5: 測定値が5%棄却限界値を超えたためGrubbs検定により棄却された。

*6: Grubbs検定の結果では採択されたが、検査方法告示からの逸脱があった。

4 階層化評価

統一試料の測定結果を踏まえ、平成27年度からは登録検査機関だけでなく地方衛生研究所・水道事業者などの水質検査機関にも階層化評価（第1群、第2群、要改善）が導入されました。また、平成30年度からは誤差率が無機物±10%、有機物±20%を超えた機関は要改善に分類され、日常の水質検査業務においても水質検査の信頼性を確保するための取組が不十分であるおそれがあるため、水質検査の技術水準・精度向上に努め、原因究明と改善すべき点の是正措置の確実な実施が求められます。

当所は、平成27年度が第2群、平成28年度・29年度・30年度・令和元年度・2年度が第1群に評価されました。

- 第1群:実施要領及び細則に基づき精度管理が実施され、統計分析(Grubbs 検定)で棄却されず、検査結果への影響が大きいとされた違反事項がなかった(疑義がないと判断された)機関。
- 第2群:統計分析(Grubbs検定)で棄却されなかったが、実施要領及び細則並びに告示からの逸脱が見られ、水道水質検査精度管理検討会にて水質検査の実施体制に一部疑義があると判断された機関。統計分析(Grubbs検定)で棄却された機関で、水道水質検査精度管理検討会にて、測定結果が適切と判断された機関。
- 要改善:統計分析(Grubbs検定)で棄却された又は検定の対象外となった機関で、測定結果が不適切と判断された機関。
なお、29年度からGrubbs検定により棄却された機関であって、中央値からの誤差率が無機物においては±10%以内、有機物においては±20%以内であった機関は要改善とは取り扱わないこととされました。

【 理化学検査研究課 環境化学担当 】