

令和5年度建築物飲料水 水質検査業精度管理事業 実施結果に係る講評

東京都健康安全研究センター
薬事環境科学部 環境衛生研究科

1

本日の内容

- I. 実施概要
- II. 解析方法
- III. 配付試料の均質性及び経時変化
- IV. 解析結果の概要
- V. フォローアップの実施状況
- VI. 告示法に基づく検査状況(参考)
- VII. まとめ
- VIII. 告示法の一部改正について(情報提供)

2

I. 実施概要

3

精度管理の目的

精度管理用試料を各検査機関に配付し、
分析上の問題点やデータのバラツキの程度と正確さ
に関する実態を把握し、解析を行う



検査機関における水質検査の
分析技術の向上を図り、信頼性をより一層高める

4

実施要領①

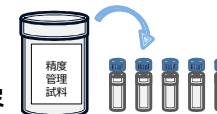
- 参加機関数：18 機関
- 分析項目：鉄及びその化合物
- 配付試料：水道水に硝酸を10 mL/Lになるように加えて、鉄標準液を添加したもの（3 Lポリ瓶に充填）

- 試料配付日：令和 5年 10月 4日(水)

5

実施要領②

- 試料の保存及び分析
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(告示法)を用いて、精度管理用試料から5回分の試料を採取し、分析を行う
- 精度管理報告書等の提出内容
 - ・ 精度管理報告書
 - ・ 測定の詳細
 - ・ 分析結果を得るための情報(検量線、チャート等)
 - ・ 検査機関情報
 - ・ 検査実施作業書または操作手順のフローシート等



6

フォローアップ実施対象となる条件

(以下の条件のいずれかに該当した場合、フォローアップの対象となる)

1. Grubbsの棄却検定により棄却された場合
2. 検査機関内変動係数が10%を超えた場合
3. 各検査機関のzスコアが $|z| \geq 3$ 、かつ中央値からの誤差率が±10%を超えた場合

zスコアの評価基準*

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

*技能試験の概要とその統計的方法-日本分析化学会
<http://www.jsac.or.jp/bunseki/pdf/bunseki2014/201404kaisetsu.pdf> 7

II. 解析方法

8

統計解析について

〈各検査機関における5回の分析値の平均値を使用〉



- 外れ値の検定
… Grubbs(グラブス)の棄却検定
- 検査精度の指標として
… zスコア及び中央値との誤差率
… 各検査機関内の変動係数

9

Grubbs(グラブス)の棄却検定

Grubbsの棄却検定とは……

データの中に1つだけ他の値とかけ離れている値があり、その異常値を棄却してもよいか統計学的に吟味する方法

疑わしい値が X_n であるとき、

$$T_n = (X_n - \text{平均値}) / \text{標準偏差}^*$$

$$* \text{標準偏差} = \sqrt{\frac{(\text{各検査機関のデータと平均値との差})^2 \text{の合計}}{\text{データの個数}}}$$

T_n の値が棄却限界値以上のとき、 X_n は危険率(有意水準) α %で棄却することができる

- 棄却限界値は、個体数と危険率に依存
- 危険率は1%水準に設定

藤森利美著
分析技術者のための統計的方法 第2版

10

変動係数

変動係数とは……

標準偏差を平均値で割った値のことで、平均値に対するデータとばらつきを相対的に評価する際に用いる数値

$$C.V.(%) = \sigma / \bar{x} \times 100$$

C.V.=変動係数

σ =各検査機関の測定値の標準偏差

\bar{x} =各検査機関の算術平均値

統計WEB「統計学の時間」
<https://bellcurve.jp/statistics/course/> 11

zスコア

zスコアとは……

分析技能を評価する手法の一つであり、各測定値が全体の分布の中でどのような位置にあるかを相対的に示したもの

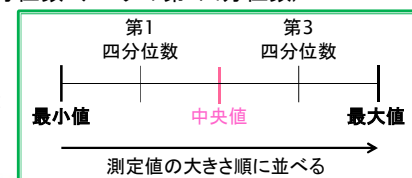
$$z = (X - \bar{X}) / s$$

X: 各検査機関の報告値の平均

\bar{X} : 棄却後のデータの中央値

s: $0.7413 \times (\text{データの第3四分位数} - \text{データの第1四分位数})$

藤井賢三著(2000)
試験所認定制度における技能試験
(1)環境と測定技術, 27, 51-56

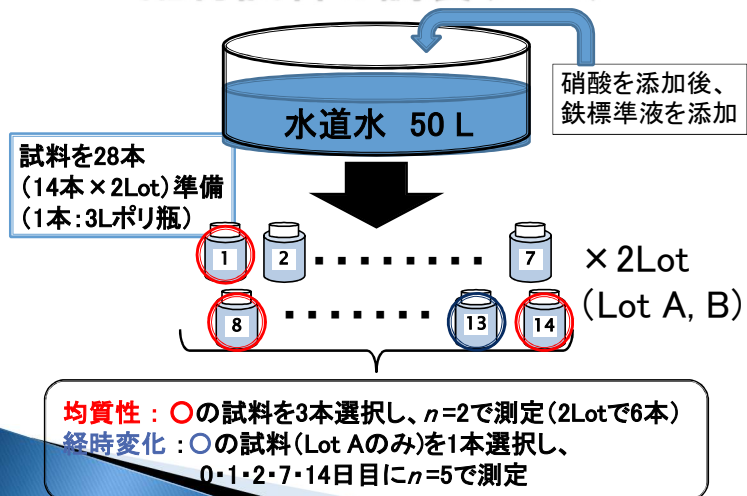


12

III. 配付試料の均質性及び経時変化

13

配付試料の調製 (2Lot)



配付試料についての均質性及び経時変化

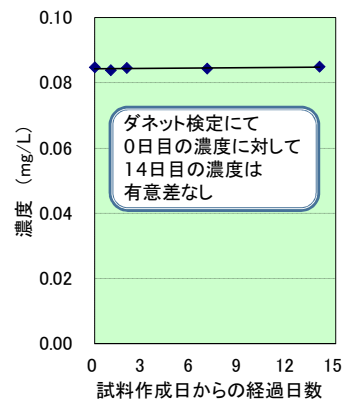
◆ 均質性

作製した配付試料(28本)のうち、6本測定(1本につき $n=2$)

試料($n=2$)	鉄及びその化合物(mg/L)	
	Lot A	Lot B
1	0.08442	0.08524
	0.08657	0.08465
8	0.08528	0.08576
	0.08541	0.08512
14	0.08620	0.08676
	0.08721	0.08541
平均値(mg/L)	0.08567	
標準偏差(mg/L)	0.00063	
変動係数(%)	0.74	

◆ 経時変化

配付日から0, 1, 2, 7, 14日目に測定(各日 $n=5$)



15

IV. 解析結果の概要

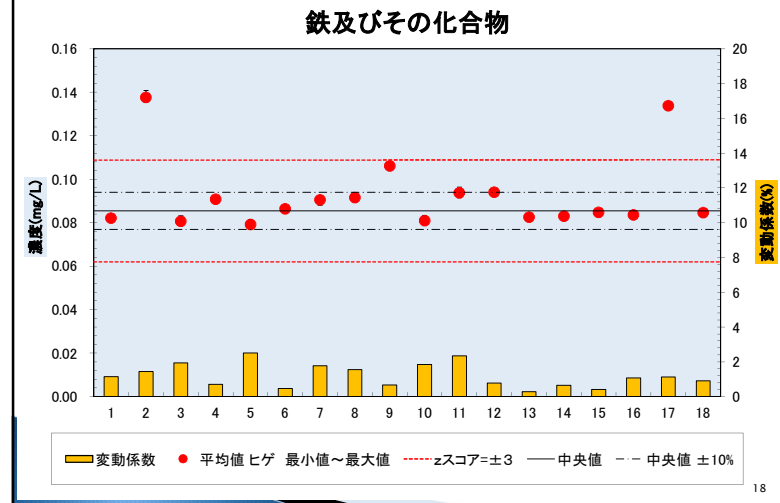
16

解析結果(鉄及びその化合物)

検査機関数	18機関	平均値	0.0924 mg/L
Grubbs棄却 検定後の 検査機関数	18機関	中央値	0.0854 mg/L
フォローアップの 対象となった 検査機関数	2機関	機関内 変動係数 最大値	2.5 %
最大値	0.137 mg/L	機関間 変動係数	18.4 %
最小値	0.0791 mg/L	添加濃度	0.08 mg/L
		水質基準値	0.3 mg/L

17

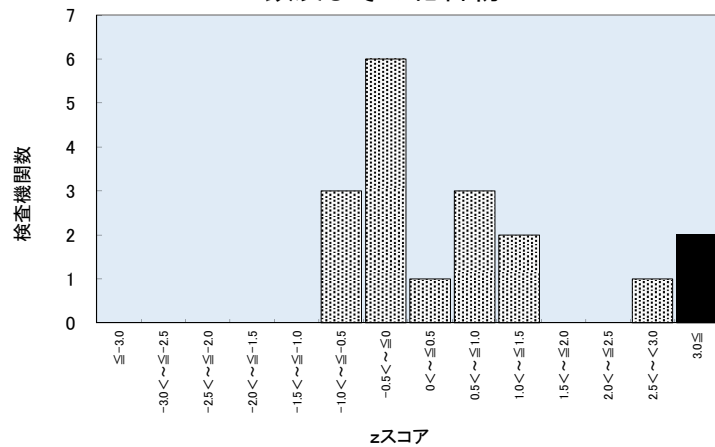
各検査機関の平均値及び変動係数



18

各検査機関におけるzスコアの度数分布

鉄及びその化合物



19

V. フォローアップの実施状況

20

➤ フォローアップの対象となる機関は

2機関であった

➤ フォローアップの参加機関数は、

18機関中5機関(検査機関No.1, 2, 6, 9, 15)、

そのうち対象は1機関(検査機関No.2)であった

フォローアップ内容(検査機関No.1)

別表6 ICP-MS
フォローアップ対象外

検査機関番号 (No.)	検査機関内平均値 (mg/L)	検査機関内 変動係数 (%)	zスコア	誤差率 (%)	検査機関間 中央値 (mg/L)
1	0.0819	1.2	-0.45	-4.1	0.0854

当センターによる精査内容

検査機関への助言

- | | |
|----------------|-----------------|
| ①空試験を定量時に引いている | 空試験は引かなくてよい |
| ②濃度0を検量線に用いている | 検量線に濃度0は含めないこと |
| ③硝酸の添加濃度が高い | 告示法*に記載の濃度で使用する |

- ①空試験について
告示法*別表3,4,5,6 共通
(空試験)

精製水を一定量採り、(中略)検量線の濃度範囲の下限値を下回ることを確認する。
求められた濃度が検量線の下限値以上の場合、是正処置を講じた上で上記(中略)と同様の操作を再び行い、求められた濃度が当該濃度範囲の下限値を下回るまで操作を繰り返す。

*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年厚生労働省告示261号)

フォローアップ内容(検査機関No.1)

別表6 ICP-MS
フォローアップ対象外

当センターによる精査内容

検査機関への助言

- | | |
|----------------|-----------------|
| ①空試験を定量時に引いている | 空試験は引かなくてよい |
| ②濃度0を検量線に用いている | 検量線に濃度0は含めないこと |
| ③硝酸の添加濃度が高い | 告示法*に記載の濃度で使用する |

- ②検量線について
告示法*別表3,4,5,6 共通
(検量線の作成)

(中略)調製した溶液のそれぞれの金属の濃度は、表に示す濃度範囲から算定される試験溶液の濃度範囲を超えてはならない。

鉄	濃度範囲(mg/L)
別表3	0.01-1
別表4	0.01-0.1(10倍濃縮が必要)
別表5	0.001-2
別表6	0.001-2

いずれの濃度範囲にも濃度0は含まれていない

*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年厚生労働省告示261号)

フォローアップ内容(検査機関No.1)

別表6 ICP-MS
フォローアップ対象外

当センターによる精査内容

検査機関への助言

- | | |
|----------------|-----------------|
| ①空試験を定量時に引いている | 空試験は引かなくてよい |
| ②濃度0を検量線に用いている | 検量線に濃度0は含めないこと |
| ③硝酸の添加濃度が高い | 告示法*に記載の濃度で使用する |

- ③硝酸の添加濃度について
告示法*別表3,4,5では試験溶液の10%、別表6では試験溶液の1%になるように加える

鉄	添加濃度(%)
別表3	調製量10 mLにつき硝酸1 mL (10%)
別表4	調製量10 mLにつき硝酸1 mL (10%)
別表5	調製量50 mLにつき硝酸5 mL (10%)
別表6	調製量100 mLにつき硝酸1 mL (1%)

*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年厚生労働省告示261号)

フォローアップ内容(検査機関No.2)

別表3 フレームレス
フォローアップ対象

検査機関番号 (No.)	検査機関内平均値 (mg/L)	検査機関内 変動係数 (%)	zスコア	誤差率 (%)	検査機関間 中央値 (mg/L)
2	0.1375	1.4	6.61	60.4	0.0854

当センターによる精査内容

検査機関への助言

- | | |
|-------------------------|---|
| ①有効数字が4ケタ入力で、入力値間違いもあり | 3ケタに四捨五入して、正確に入力すること |
| ②希釈に関する記載漏れ(SOP、報告書にて) | 希釈を行うことがあるならSOPを改定すること
報告書にも希釈の旨記載すること |
| ③試料測定データ・検量線データの記載漏れ | 次回からは記載漏れのないよう |
| ④生データのクロマトのピークがきれいに見えない | 機器の設定を見直すこと |
| ⑤濃度0を検量線に用いている | 検量線に濃度0は含めないこと |
| ⑥検量線範囲が狭い | もう少し高い濃度を取って検量線の幅を広げてはどうか |
| ⑦硝酸の添加濃度が低い | 告示法*に記載の濃度で使用すること |

*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年厚生労働省告示261号)

25

フォローアップ内容(検査機関No.2)

別表3 フレームレス
フォローアップ対象

当センターによる精査内容

検査機関への助言

- | | |
|-------------------------|---|
| ①有効数字が4ケタ入力で、入力値間違いもあり | 3ケタに四捨五入して、正確に入力すること |
| ②希釈に関する記載漏れ(SOP、報告書にて) | 希釈を行うことがあるならSOPを改定すること
報告書にも希釈の旨記載すること |
| ③試料測定データ・検量線データの記載漏れ | 次回からは記載漏れのないよう |
| ④生データのクロマトのピークがきれいに見えない | 機器の設定を見直すこと |
| ⑤濃度0を検量線に用いている | 検量線に濃度0は含めないこと |
| ⑥検量線範囲が狭い | もう少し高い濃度を取って検量線の幅を広げてはどうか |
| ⑦硝酸の添加濃度が低い | 告示法*に記載の濃度で使用すること |

- ①、②、③、④について
→SOPの改善、来年度から入力ミス等に気を付ける、複数人で確認を
- ⑤、⑦について
→検査機関No.1と同じ
硝酸濃度は機器の負担を考えてとのことだが、現時点では告示法*に硝酸濃度が10%と定められているためSOPの修正が必要

*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年厚生労働省告示261号)

26

フォローアップ内容(検査機関No.2)

別表3 フレームレス
フォローアップ対象

当センターによる精査内容

検査機関への助言

- | | |
|-------------------------|---|
| ①有効数字が4ケタ入力で、入力値間違いもあり | 3ケタに四捨五入して、正確に入力すること |
| ②希釈に関する記載漏れ(SOP、報告書にて) | 希釈を行うことがあるならSOPを改定すること
報告書にも希釈の旨記載すること |
| ③試料測定データ・検量線データの記載漏れ | 次回からは記載漏れのないよう |
| ④生データのクロマトのピークがきれいに見えない | 機器の設定を見直すこと |
| ⑤濃度0を検量線に用いている | 検量線に濃度0は含めないこと |
| ⑥検量線範囲が狭い | もう少し高い濃度を取って検量線の幅を広げてはどうか |
| ⑦硝酸の添加濃度が低い | 告示法*に記載の濃度で使用すること |
- ⑥について
現行の検量線上限である20 µg/Lよりも高い濃度ではABSが高くなりすぎて使えないとのこと
別表3フレームレス法を用いた機関で測定結果が高めに出る傾向があった
→原因については、後述で考察
・器具の洗浄について→硝酸でつけ置き洗いしている

*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年厚生労働省告示261号)

27

フォローアップ内容(検査機関No.6)

別表6 ICP-MS
フォローアップ対象外

検査機関番号 (No.)	検査機関内平均値 (mg/L)	検査機関内 変動係数 (%)	zスコア	誤差率 (%)	検査機関間 中央値 (mg/L)
6	0.0862	0.5	0.10	0.9	0.0854

当センターによる精査内容

検査機関への助言

特になし

要望、質問等も特になし

28

フォローアップ内容(検査機関No.9)

別表3 フレームレス
フォローアップ対象外

検査機関番号 (No.)	検査機関内平均値 (mg/L)	検査機関内 変動係数 (%)	zスコア	誤差率 (%)	検査機関間 中央値 (mg/L)
9	0.1060	0.7	2.64	24.1	0.0854

当センターによる精査内容

検査機関への助言

- | | |
|--------------|-------------------|
| ①前処理で加熱していない | 加熱操作を行うこと |
| ②硝酸の添加濃度が低い | 告示法*に記載の濃度で使用すること |

- ①について
正確に定量するため、告示法*に沿って酸を添加して加熱操作を実施する
- ②について
→検査機関No.1,2と同じ
器具の洗浄について
→器具は使い捨て

*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年厚生労働省告示261号)

29

フォローアップ内容(検査機関No.15)

別表6 ICP-MS
フォローアップ対象外

検査機関番号 (No.)	検査機関内平均値 (mg/L)	検査機関内 変動係数 (%)	zスコア	誤差率 (%)	検査機関間 中央値 (mg/L)
15	0.0846	0.4	-0.10	-0.9	0.0854

当センターによる精査内容

検査機関への助言

- | | |
|----------------|-------------------|
| ①濃度0を検量線に用いている | 検量線に濃度0は含めないこと |
| ②硝酸の添加濃度が低い | 告示法*に記載の濃度で使用すること |

- ①、②について
→検査機関No.1,2,9(9は②のみ)と同じ
器具の洗浄について
器具が全てガラスだが、処理はどうしている？
→金属用として他の器具とは別にして中性洗剤で洗っている。ばらつくようなら硝酸
洗浄をする予定とのこと

*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年厚生労働省告示261号)

30

フォローアップ内容 (測定値に影響が出る原因について)

〈考えられる原因〉

- ・器具の洗浄が不十分
- ・加熱処理を行っていない
- ・硝酸濃度がサンプルと標準液で異なる
- ・環境からの汚染
- ・検量線濃度範囲が狭いこと

測定値が検量線の濃度範囲外の場合、希釈により誤差が生じることが考えられる

- ・標準液とサンプルでピーク形状が異なるのに、高さで定量している

31

加熱の必要性について



水中の鉄

- 鉄: 水中に溶存している鉄及び錆など不溶性のものので酸により加熱溶解する鉄
- 溶存態鉄: 水中に溶存している鉄
- 第一鉄イオン: 水中に第一鉄イオン(Fe²⁺)として溶存している鉄

日本水道協会「上水試験方法」より

加熱処理の目的:
有機金属等の分解や溶解、金属イオンの価数を統一するため

32

器具の洗浄について



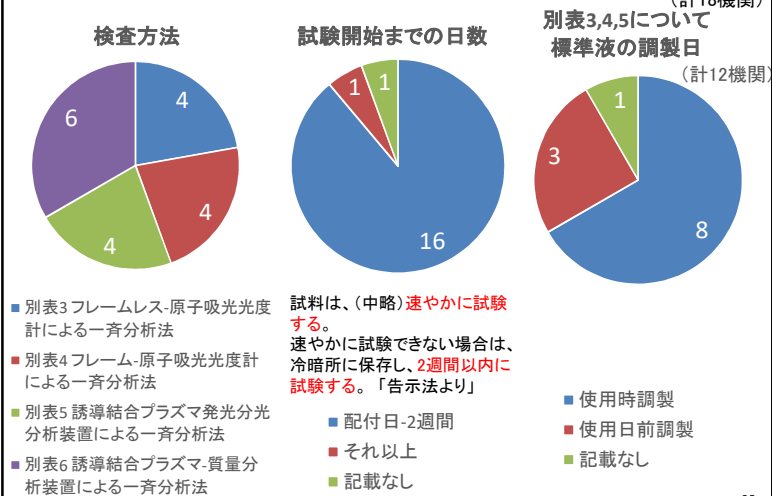
高感度分析
 使用するガラス器具類の洗浄は
 慎重かつ丁寧に
 定量下限値付近の分析では器具の汚染が
 測定値に大幅な誤差を生む原因となる

洗浄操作において、酸洗浄から取り出した後の中間すぎに使用する水道水からの汚染の可能性があるため注意
 屋内配管が金属管(鉄管、鉛管、亜鉛めっき鋼管)使用で汚れのある場合は、最初から精製水で洗浄する必要がある

VI. 告示法に基づく検査状況 (参考)

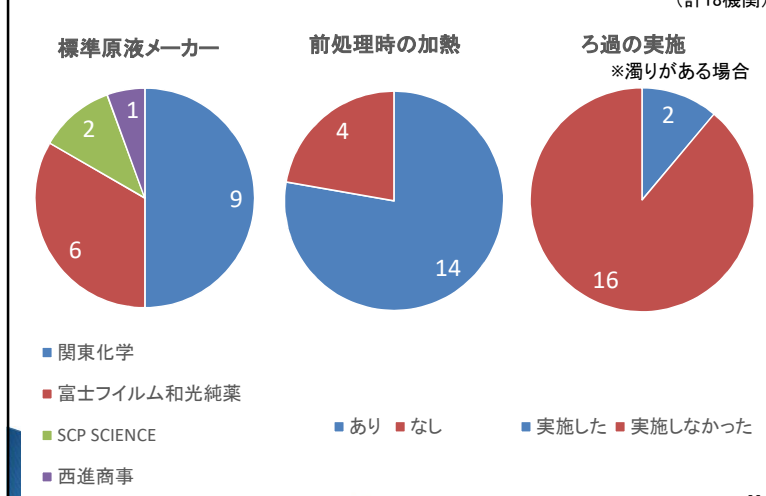
各検査機関の検査状況①

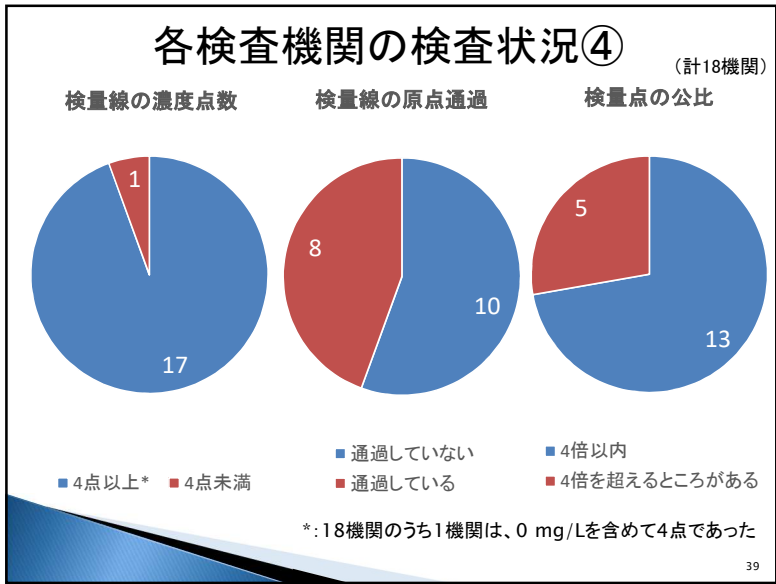
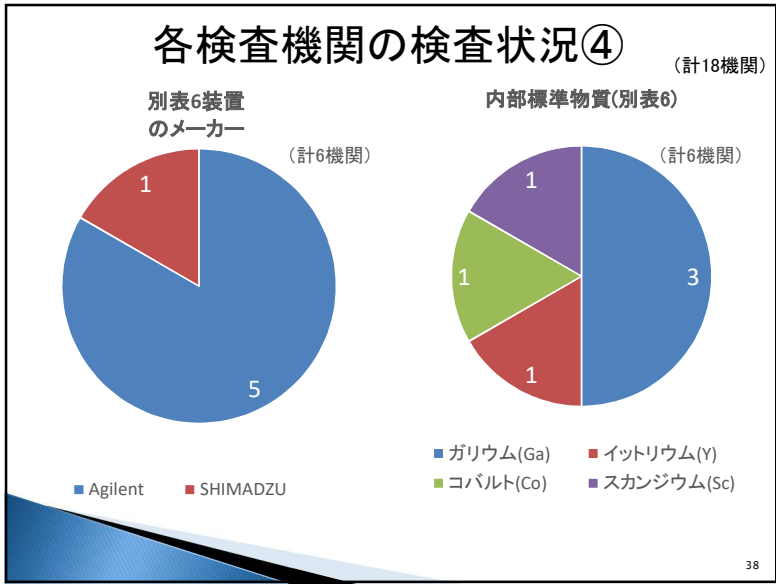
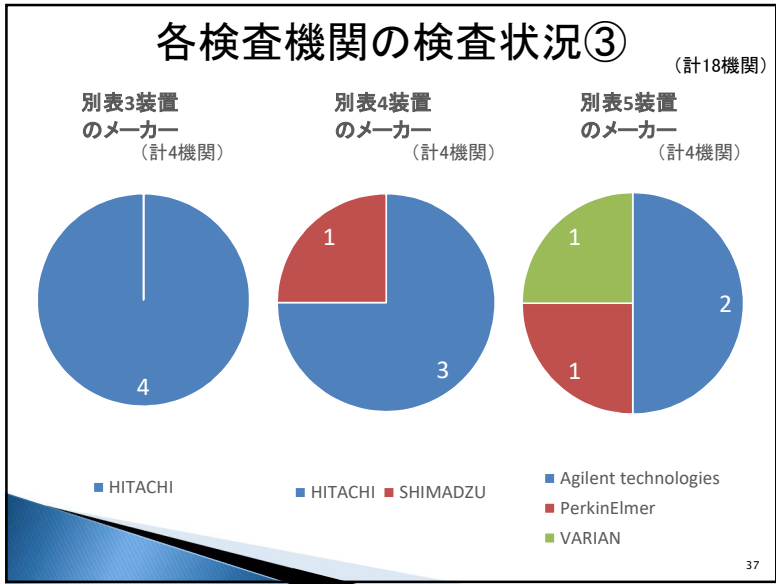
(計18機関)



各検査機関の検査状況②

(計18機関)





VII. まとめ

40

◆ 精度管理の解析結果

参加した18機関の5回測定の平均値を用いて統計処理を行ったところ、Grubbsの棄却検定において棄却された検査機関はなかったが、
2機関がフォローアップ対象となった

◆ 告示法に基づく検査の実施状況

告示法及び妥当性評価ガイドラインにおける以下の内容について、一部の検査機関は遵守していなかった

- ・ 試験開始までの日数
- ・ 標準液の調製日
- ・ 前処理時の加熱
- ・ 内部標準物質
- ・ 検量線の濃度点数
- ・ 検量線の原点通過
- ・ 検量線の各濃度の公比



**告示法及び妥当性評価
ガイドラインに遵守した検査
を行うことが重要である**

VIII. 告示法※の一部改正 について(案)

※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年厚生労働省告示261号)

検査方法告示の一部改正(案)

告示日: 令和6年3月22日(予定)
適用日: 令和6年4月1日

- 試薬等の調製量について
- 非イオン界面活性剤の検査におけるアスコルビン酸ナトリウムを用いた残留塩素除去について
- 水銀の検査における全自動機への対応の検討について
- 採水容器の見直しについて
- ヘッドスペース—ガスクロマトグラフィー質量分析法で用いるバイアルキャップの材質の見直しについて
- 全有機炭素(TOC)の連続自動測定法について

令和5年度第1回水道水質検査法検討会 議事要旨
パブリックコメント 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一部を改正する件案に関する
御意見の募集について

水道水中の農薬類の目標値の 改正案について

通知日: 令和6年3月下旬(予定)
適用日: 令和6年4月1日

内閣府食品安全委員会による食品健康影響評価の結果に基づき、局長通知の別添2のうち、農薬パラコート[®]の目標値を「0.005mg/L」から「0.01mg/L」に改める。

項目	現行の目標値	改正後の目標値
パラコート	0.005 mg/L	0.01 mg/L

令和5年度第1回水質基準逐次改正検討会資料2
パブリックコメントを実施した