

神奈川県の水質測定計画における精度管理調査について*

秀 平 敦 子**・辻 祥 代**・坂 本 広 美***

キーワード ①公共用水域 ②地下水 ③精度管理調査 ④外部委託

要 旨

本県では、水質汚濁防止法に基づく水質常時監視測定を外部委託するに当たり、受託業者の分析精度向上と測定結果の信頼性確保を目的とした精度管理調査を平成16年度から実施している。新たに水質環境基準値が設定された項目や測定方法に変更があった項目等を対象に調査を実施したところ、測定方法の変更に十分対応できていない分析機関や、標準作業手順書に誤った測定方法を記載している分析機関が見られ、精度管理調査の重要性が認識された。

1. はじめに

本県では、水質汚濁防止法第16条の規定に基づく県内の公共用水域および地下水の水質の測定に関する計画を作成し(以下「測定計画」という)、国および同法の政令10市とともに測定を行っている。これらの測定は、業務の効率化を図るため、10年以上前から民間の分析業者へ外部委託されており、複数の分析業者が測定を行っていることから、分析精度にばらつきが生じる可能性が指摘されてきた。

また、本県と同様に水質常時監視の外部委託化が全国的に進むなか、環境省は平成21年3月に作成した指針¹⁾の中で、「信頼性の低い測定結果に基づく誤った行政対応を防ぐため、委託者である地方自治体は得られた結果が十分に信頼性を持つものであるかどうかを評価することに注意を払う必要がある」と述べている。この指針や平成22年7月に環境省が環境測定の外部委託の精度管理についてまとめたマニュアル²⁾には、委託者が実

施する評価方法の一つとして外部精度管理調査が記載されている。しかしながら、環境測定における信頼性確保への取組みは、法令上義務づけられているものではない。そのため、環境計量証明事業所のみを対象に精度管理調査を実施したうえで、その結果を公表している地方自治体はあるものの³⁾、その数は少ない。

このような状況の中、当センターでは県内の測定計画に携わる分析業者の分析精度向上と信頼性の確保を目的とした精度管理調査を平成16年度から実施してきた。県および調査への参加を希望する政令市が委託した業者(以下「参加機関」という)を対象として共通試料を配付し、測定結果の解析を行っている。調査開始当初は、統計処理で外れ値と判定された参加機関についてのみ、その原因の究明を行っていた。しかしながら近年、測定値に対する信頼性確保への要求が高まってきたことを受け、全参加機関について測定方法および実際の分析工程などの検証を行い、分析実施上の

*The Accuracy Control Investigation in the Water Quality Measurement Program of Kanagawa Prefecture.

** Atsuko HIDEHIRA, Sachiyo TSUJI (神奈川県環境科学センター) Kanagawa Environmental Research Center

*** Hiromi SAKAMOTO (神奈川県県西地域県政総合センター) Kensei Region Prefectural Administration Center Kanagawa Prefectural Government

問題点やデータのばらつきとの程度と正確さに関する実態の把握を行っている。この調査結果は毎回報告書としてまとめており、参加機関や調査を希望した政令市へフィードバックしているほか、受託業者に改善が必要な指摘事項があった場合は改善について助言を行っている。

本稿では、直近5年間の精度管理調査の概要およびその結果について報告する。

2. 調査の概要

2.1 概要

本調査は、県の入札仕様書の一部として添付される実施要領に基づき、公共用水域に係る精度管理調査(以下「公共用水域調査」という。)を4月に、地下水質に係る精度管理調査(以下「地下水調査」という。)を9月頃に実施している。その対象項目や参加機関数を表1～2に示す。県および政令市(以下「委託者」という。)は水域を複数に分けて委託していることもあるほか、参加機関によっては複数の委託者から受託していることもあるため、参加機関数と委託者数は一致していな

い。また、実施日の関係で参加できない委託者もあり、委託者数も毎回変動している。

2.2 配付試料

調査対象項目の選定は、次の条件を考慮しながら行っている。

- ・水質環境基準への追加または変更があった項目(1,4-ジオキサン, 1,2-ジクロロエチレン)
- ・環境基準値が変更された項目(カドミウム)
- ・測定方法が変更された項目(カドミウム, 砒素, 1,4-ジオキサン)
- ・前年度までの調査で測定に誤りがあった項目(ほう素)
- ・広く検出される項目
- ・公共用水域調査では原則として生活環境項目と健康項目を交互に実施

配付試料は項目によって大型のポリプロピレン製タンクやステンレスタンクを用い、均質性を保つよう調整した。調査開始当初は、蒸留水に調査対象項目の標準液を添加していたが、実試料に含まれているさまざまな成分が測定に影響を与える可能性があることを考慮し、現在では河川水を

表1 公共用水域水質測定調査に係る精度管理調査の概要

年度	項目	参加機関数	委託者数	試料調整方法	検体数	選定理由
22	1,4-ジオキサン	12	8	蒸留水に標準液を添加	1	環境基準項目追加
23	全亜鉛	12	10	ミネラルウォーターに標準液を添加	1	-
24	カドミウム	12	10	ミネラルウォーターに標準液を添加	1	環境基準値変更
25	COD および全窒素	10	8	河川水	1	-
26	トリクロロエチレン cis-1,2-ジクロロエチレン	10	9	河川水に標準液を添加	1	-

表2 地下水質測定調査に係る精度管理調査の概要

年度	項目	参加機関数	委託者数	試料調整方法	検体数	選定理由
22	1,2-ジクロロエチレン	7	10	蒸留水に標準液を添加	2 ¹⁾	環境基準項目変更
23	ほう素	7	9	蒸留水に標準液を添加	2 ²⁾	過去調査ミス
24	1,4-ジオキサン	9	10	ミネラルウォーターに標準液を添加	1	測定方法追加
25	砒素	6	10	河川水	1	測定方法追加
26	硝酸性窒素および亜硝酸性窒素	4	7	河川水	1	合算方法確認

1) 高濃度, 低濃度試料を配付

2) 1検体は浮遊物を添加して配付

ベースに調整を行っている。

配付方法についても、当センターで封入したものを配付したほか、重金属類など測定対象項目によっては、容器洗浄などを確認する目的で参加機関が持参した容器に分注するなど、調査の目的に応じて変更している。

2.3 測定方法

測定方法は、測定計画に示された方法で、さらに参加機関が実際の調査で使用する方法とした。1試料について5回の並行測定を実施し、県が指定した定量下限値で桁数処理した結果を報告値とした。

また、1物質について水域ごとに異なる測定方法を選択している参加機関については、それぞれの測定方法で参加することとした。

2.4 報告内容

次の書類一式を参加機関からの報告書とし、試料配付から約2週間後の報告日までに受領した。

- ・5回の並行測定結果を記した計量証明書
- ・測定結果等報告書
- ・標準作業手順書および分析工程表
- ・分析野帳(計算書、標準液を含む各測定対象項目の拡大ピークが確認できるチャート等)

測定結果等報告書は、桁数処理前後の値や試料保存方法、前処理方法、測定条件等、報告書をまとめるために必要な事項を記載した様式(A4・2~4枚程度)であり、毎回その内容に合わせて作成し、試料と同時に配付した。

2.5 結果の評価方法

各参加機関の報告値については、統計処理により評価している。まず、平均値についてGrubbsの検定を行い、5%棄却限界値を超えるものを統計的外れ値として棄却している。その後JIS Z 8405:2008「試験所間比較による技能試験のための統計的方法」に従い算出したZスコアによる評価を行っている。本県では2.4に示した報告書をもとに分析内容等の評価も行い、それらの結果が次の項目に当てはまる場合に問題ありと判定している。

- ・変動係数が公定法に定められた範囲を超えた場合
- ・統計的外れ値となった場合
- ・ $|Z| \geq 2$ となった場合
- ・分析内容に重大な誤りがある場合

これらをまとめた結果報告書は、県が直接委託した参加機関のほか、委託者に送付している。また、県の受託業者に改善が必要な事項が発見された場合は、改善について助言を行っている。

3. 調査結果

3.1 概要

評価項目ごとの指摘機関数を表3にまとめた。年度によって評価項目が異なるため、評価していない項目は「-」とした。参加機関数は毎回10前後であり、報告値に対して指摘することはほとんどない。しかし、分析着手日が遅いことについ

表3 評価項目ごとの指摘機関数

項目	公共用水域					地下水					
	22	23	24	25		26	22	23	24	25	26
				COD	T-N						
試料の取扱い	0	0	-	0	0	-	0	0	0	-	-
提出書類	6	3	3	-	-	1	-	-	-	2	1
基本的事項	0	2	2	7	5	2	2	4	2	1	0
検量線	1	1	0	-	5	4	0	2	4	0	0
前処理	0	4	1	1	3	6	-	-	0	1	0
定量方法	2	0	1	0	0	0	6	3	1	0	0
報告値	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
参加機関数 ¹⁾	12	12	12	10	12	11	7	7	9	6	4
指摘事項なし	4	6	8	3	4	3	1	0	4	2	5

1) 複数の方法で参加した機関があるため、表1、2の参加機関数と一致しない。

表 4 指摘機関数が多い項目の詳細

対象	年度	項目	主な指摘内容	備考
公共用水域	H22	提出書類	提出書類の不足，記載漏れ	
	H23	前処理	加熱による試料濃縮(2.5～5倍)	共存成分も濃縮されるため，溶媒抽出を推奨
	H25	基本的事項(COD)	非加熱試験の滴定値が0.2mL以上	
			滴定範囲を4.5～6.5mLと規定	規格17では過マンガン酸カリウムの残留量を4.5～6.5mLと規定
		基本的事項(T-N)	分解にガラス容器を使用	規格45.4ではカラムが目詰まる可能性がある
		検量線(T-N)	補正なし	
	H26	検量線	検量線用標準液調製方法	3.2参照
前処理		試料へのメタノール添加量が異なる	K 0125では，試料と検量線用液のメタノール添加量を同じにすると規定	
地下水	H22	定量方法	合算値算出方法	3.5参照
	H23	基本的事項	一斉分析を規定	3.6参照
	H24	検量線	定量範囲外で測定	
検量線用標準液調製方法			3.2参照	

て毎回指摘される参加機関もあり，まったく指摘されない参加機関は比較的少ない。

指摘件数が多い項目については，その内容を表4にまとめた。指摘した内容のうち改善が必要な事例等については具体例をあげながら述べる。

3.2 標準作業手順書

標準作業手順書(以下「SOP」という。)は，分析機関において作業手順を具体的に作成し，関係者に周知しておくものである。環境省のマニュアル²⁾によると，

- ・測定方法(試料採取，前処理および分析操作の方法)
- ・試料採取用試薬類の準備，精製，保管および取扱方法
- ・分析用試薬および標準物質等の準備
- ・標準液の調製，保管および取扱方法
- ・機器・器具の校正
- ・分析機器の条件の設定および調整
- ・測定に係る記録方法

などが含まれることとなっている。

参加機関から提出されたSOPの中には，公定法をそのまま写しただけのものもあった。公定法は基本的なことを記載しているため，検量線を例にとって見ても定量範囲内での点数は任意である。分析装置の扱いも機器によって操作が異なる

ように，分析についてのみ記載したSOPであっても，分析機関によって千差万別となるはずである。

これまでの調査において，公定法と同程度の内容を記載したSOPが，報告値に影響を及ぼした例はない。しかしながら，分析の熟練度が異なっても同レベルの結果が得られるよう，現場にあったSOPを作成しておくことが望ましく，報告書では毎回その点について指摘を行っている。

その一方で，公定法から外れたことを記載したSOPをもとに，測定を実施していた参加機関も複数あった。揮発性有機化合物の例では，SOPにはJIS K 0125：1995「用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法」から逸脱した検量線用標準液の調製方法が記載され，その誤ったSOPに従い測定が行われていた。

JIS K 0125では，気液平衡条件が同一になるよう，検量線用標準液をメタノール溶液として段階的に調製してからその一定量をバイアルに取った水10mLに添加している(図1(1))。誤ったSOPでは，ひとつの標準液(溶媒：メタノール)の量を段階的に変えながら，バイアルに取った水10mLに添加していた(図1(2))。また，別のSOPでは，同様の方法で10mLのメスフラスコを用いて調製した標準液の全量を，バイアルに移していた(図

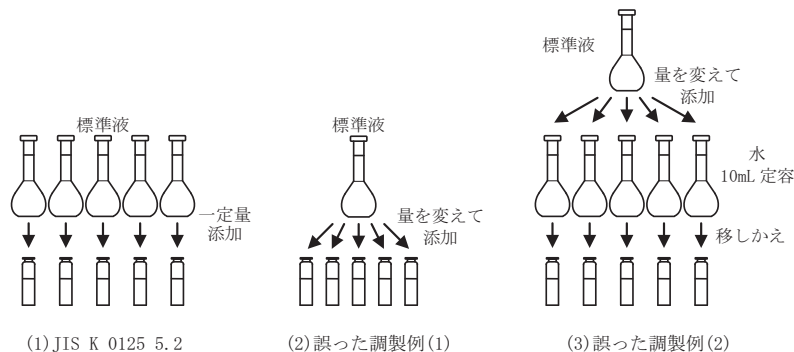


図1 揮発性有機化合物測定用検量線標準液の調製方法

1(3))。これら公定法と異なる測定方法で実施していた参加機関については、報告書で改善を促した。一部の参加機関のSOPについては、改善されたことを確認している。

本調査で提出されたSOPの改訂履歴を見ると、一度作成されたSOPを見直す機会は少ないようである。この調査の実施により、SOPを見直す機会が増えて問題点が改善されることは、本調査の意義のひとつと考えている。

3.3 水質環境基準値変更に伴う公定法の変更

平成23年10月にカドミウムの環境基準値が0.01mg/Lから0.003mg/Lとなり、測定方法からはJIS K 0102:2013「工場排水試験方法」(以下「規格」という。)55.1フレイム原子吸光法が削除された。あわせて、固相抽出法が新たな前処理方法として追加された。

これに伴い、本県では平成24年度の測定計画からカドミウムの定量下限値を0.0003mg/Lとした。また、前年度まで規格55.1を使用していた分析機関が、測定方法を変更しなければならないことも考慮し、平成24年度の公共用水域調査は、カドミウムを測定対象項目として実施した。この調査には12機関が参加し、測定方法を前年度の規格55.1から変更していた参加機関が複数見られた。その中で、1機関が定量法を誤っていた。

規格55.2電気加熱原子吸光法へ測定方法を変更したその参加機関は、分析担当者が規格55.2の内容を把握していなかった。そのため、標準添加法ではなく絶対検量線法で定量を行っていた。法や規格が改正され、測定方法が変更になるときは、受託業者が新たな測定方法の確認を行い、

SOPの変更および関係者への周知を行っていることを、委託者として確認する必要がある。

なお、配付試料が公共用水域の精度管理調査用ということが分析担当者に伝わっていなかった1機関では、規格55.2による測定で、絶対検量線法を用いて定量を行っていた。些細なことが原因ではあるが、このようなミスが結果に重大な影響を及ぼす可能性もある。委託者は調査実施前に組織内で情報を共有し、チェックする体制が作られているか確認する必要がある。

3.4 水質環境基準項目の追加および測定方法の追加

1,4-ジオキサンは、平成21年11月に水質および地下水環境基準項目に追加、また平成24年5月には排水基準項目に追加された物質である。活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法のみであった測定方法に、平成24年改正でページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法およびヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法(以下「HS-GC/MS法」という。)が追加された。これに伴い、本県では秋に実施している地下水質測定調査で測定方法が選択できるよう平成24年8月に測定計画の変更を行った。

こうしたことから、平成22年度の公共用水域調査(新規項目)および平成24年度の地下水調査(測定方法追加)は、1,4-ジオキサンを測定対象項目として実施した。

公共用水域調査では、固相カラムへの通水速度やサロゲート溶液の調製方法などは、各参加機関が事前に予備試験を行っていたためか、とくに問題は見られなかった。しかしながら、測定計画に

においてこれまで測定してきた他の健康項目の物質と定量方法が異なっていたことから、内標準物質で定量した測定値を回収率で補正するなど、定量方法を誤る参加機関も見られた。

地下水調査では、参加した9機関のうち4機関がHS-GC/MS法で測定していた。4機関のうち2機関が実際の地下水調査で他の揮発性有機化合物との一斉分析を予定していた。別に提出を依頼した全物質の検量線を確認したところ、1機関では1,4-ジオキサンの検量線が原点から大きくずれていた。

1,4-ジオキサンは水との親和性が高く、水から脱離しにくい物質である。HS-GC/MS法による一斉分析は、検量線作成時に揮発性が高い物質が同時に存在するため、さらに脱離しにくくなることも考えられる。図2のような検量線では正確な定量ができないことから、一斉分析を予定している受託業者に対しては、あらかじめ測定可能な機器条件が設定されていることを確認しておく必要がある。

3.5 環境基準値が複数物質の濃度の和とされている項目の桁数処理

平成21年11月に、地下水環境基準項目がcis-1,2-ジクロロエチレン単体からtrans-1,2-ジクロロエチレンとの和に変更された。1,2-ジクロロエチレンのように環境基準値が2物質の濃度の和とされている項目の報告値の桁数処理については、環境省が処理基準⁴⁾を出しており、「2物質の測定値の合計を求めた後に、切捨て等の桁数処理を行う。」と定められている。本県ではこの考え方に基づいて、各物質の測定値を報告下限値で切捨て処理した後に合計し、再度切捨て処理を実施するよう政令市等と取り決めを行っている(表5)。

平成22年度の地下水調査は、測定内容のほか報告値の桁数処理について確認を行うために、1,2-ジクロロエチレンを測定対象項目として実施した。この調査には7機関が参加したが、和の算出方法が異なるなど6機関で桁数処理に誤りが見られた。実施要領には桁数処理について処理基準に従うよう記載していたが、6機関のなかには処理基準に示されている「2物質の測定値のいずれか

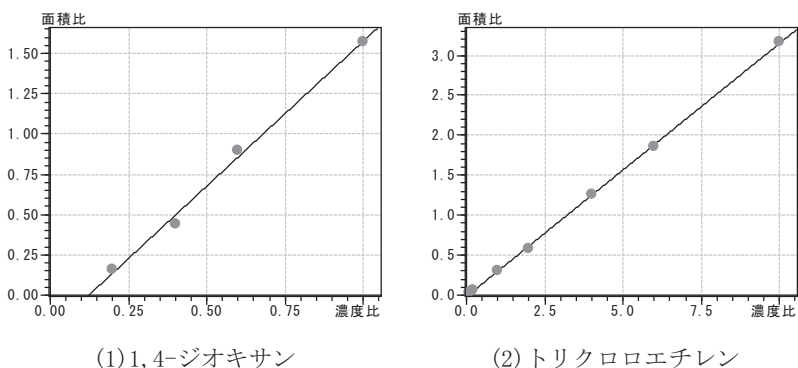


図2 一斉分析の検量線例

表5 1,2-ジクロロエチレンの桁数処理例

単位：mg/L

	例1		例2		例3		例4		例5	
	cis体	trans体	cis体	trans体	cis体	trans体	cis体	trans体	cis体	trans体
分析値	0.0097	0.0086	0.1058	0.0086	0.0097	0.0022	0.1058	0.0022	0.0032	0.0022
桁数処理	0.009	0.008	0.10	0.008	0.009	<0.004	0.10	<0.004	<0.004	<0.004
合算値	0.017		0.108		0.013		0.104		-	
報告値	0.017		0.10		0.013		0.10		<0.008	

報告下限値：cis-1,2-ジクロロエチレン：0.004mg/L
 trans-1,2-ジクロロエチレン：0.004mg/L
 1,2-ジクロロエチレン：0.008mg/L

一方が報告下限値未満の場合は、その報告下限値未満に代えて報告下限値の数値を測定値として扱う。」が遵守されていない参加機関もあった。

追跡調査として、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素を測定対象項目に実施した平成26年度の地下水調査においても同様の傾向が見られた。これらのことから、県の取決めに沿っていない理由のひとつとして、委託者側の担当者の異動により取決め事項が引継がれず、受託業者に指示されていないことが考えられた。委託者側は取決め事項を確実に引継ぐとともに、処理基準を遵守していない受託業者があることから委託先が処理基準など基本的な事項を承知しているか測定実施前に確認しておく必要がある。

3.6 過去の測定ミスを反映させた調査

平成22年度の地下水質測定調査では、受託業者がほう素分析に不適切な器具を用いて前処理を行ったため、全検体が再測定となった。その原因となった器具は、使い捨てのシリンジフィルターである。ガラス繊維ろ紙が前段に組み込まれていたため、ほぼすべての検体から定量下限値(0.02mg/L)以上のほう素が検出された。分析担当者によると、空試験に使用した超純水は採取時に同じ孔径(0.45 μ m)のフィルターを通過していることから、シリンジフィルターでのろ過は不要と考え、ろ過せずに測定を行っていた。その結果、空試験ではほう素のピークが検出されなかったが、検体からはほう素のピークが検出された。受託業者は測定結果一覧を作成していたが、通常ではありえないほう素のピークに気付くことはなかった。結果を報告された県の担当者が気付いて確認を行ったところ、これらの事情が判明した。

これを踏まえ、平成23年度の地下水調査は、ほう素を測定対象項目として実施した。ろ過作業を確認するため、配付した2検体のうち1検体に、懸濁物質としてカオリンを添加した。調査に参加した7機関のうち5機関はろ紙5種Cでの自然ろ過、2機関がシリンジフィルターを使用してろ

過を行っていた。ろ過についてはガラス製品が含まれた器具類の使用はなく、適切に測定が行われていた。

なおこの調査によって、ほう素についてはSOPにも注意が必要であることが判明した。水質常時監視におけるほう素測定は、規格47に基づき、必要に応じてろ過した試料をそのまま測定することになっている。しかしながら7機関のうち3機関では酸処理を行い、他の重金属類と同時に測定する方法を記載していた。このSOPは上水試験方法のように、酸処理および他の金属項目との一斉分析が認められている場合は問題ないが、測定計画では使用できない。参加機関等へ配付する報告書にはその旨を記載し、指定された方法ごとにSOPを作成するよう呼びかけを行った。

4. ま と め

平成22～26年度に実施した測定計画に係る精度管理調査において、問題があった事例を中心に紹介した。軽微なことを含めると、毎回何かしらの指摘がなされている。改善が必要な事項については、報告書などにより改善の助言を行い、県の委託機関など一部については改善を確認していることから、本調査が分析精度の向上と信頼性の確保という目的の一端を果たしていると考えている。

今後も業者の入れ替わりや常時監視に係る法令の改正等に伴う項目の追加、測定方法の変更なども行われる。精度管理調査を継続し、測定値の信頼性確保に努めていきたい。

—引用文献—

- 1) 環境省：水質汚濁防止法に基づく常時監視の環境測定を外部に委託する場合の信頼性確保に関する指針，2009
- 2) 環境省：環境測定分析を外部に委託する場合における精度管理に関するマニュアル，2010
- 3) 埼玉県：平成25年度埼玉県精度管理結果報告会資料，2013
- 4) 環境省：環境基本法に基づく水質環境基準の類型指定および水質汚濁防止法に基づく常時監視等の処理基準，2001