

令和 3 年度

水道水質精度管理調査結果報告書

令和 4 年 1 月

三重県精度管理協議会

## 目次

	頁
1. 目的	1
2. 実施方法	1
3. 実施期間	1
4. 参加試験機関	2
5. 分析方法	2
6. 配付試料	3
1) 分析用試料	3
2) 標準液及び内部標準液	3
3) 配付試料の調製方法	3
7. 調査結果	7
1) 概 要	7
2) 各項目の分析結果	7
① 臭気	8
② 鉄及びその化合物	10
③ 塩化物イオン	12
④ ブロモジクロロメタン	14
⑤ 大腸菌	16
3) 内部精度管理	18
8. まとめ	18
9. 資料	
資料1 三重県精度管理協議会設置要綱	
資料2 三重県精度管理協議会運営規程	
資料3 三重県精度管理参加機関	
資料4 臭気	
資料5 鉄及びその化合物	
資料6 過去の精度管理項目一覧	

## 1. 目的

平成5年12月1日付け衛水第227号厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課長通知「水質基準に関する省令の施行に当たっての留意事項について」の別添「水質基準の施行に当たっての留意事項について」の中で『検査機関は相互に協力して外部精度管理に係る組織を形成し、第三者による客観的な外部精度管理を定期的実施するよう努めること』と指導されており、外部精度管理の目的は、

- ① 分析機関におけるデータのばらつきの程度と正確さに関する実態を把握すること
- ② 参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、分析技術の一層の向上を図る契機とすること
- ③ 各分析法についての得失を明らかにして、分析手法、分析技術の改善を図ること
- ④ ③により分析の精度及び正確さの向上を図り、データの信頼性の確保に資することとされている。

なお、水道水質外部精度管理の定義は、飲料水測定分析に従事する諸機関が、均一に調製された試料を分析することによって得られる結果と前処理条件、測定機器の使用条件との関係その他分析実施上の具体的な問題点の調査、検討を行うことである。

その後、当該通知は廃止され、現在は平成15年10月10日付け健水第1010001号厚生労働省健康局水道課長通知の中で「水質検査を行う水道事業者等においては正確な検査結果を得るための体制の構築に努められたい」旨定められている。

## 2. 実施方法

三重県での精度管理は、平成7年度及び平成8年度の2年間の試行期間をふまえ、「三重県水道水質管理計画」に基づき、平成9年度からは三重県精度管理協議会が発足（平成9年5月7日）し、外部精度管理に加え内部精度管理を伴う本格的な精度管理を実施することとなった。

実施に関しては、水質基準に関する改正省令（平成15年厚生労働省令第101号）で現在規定されている51項目について概ね10年を目途に分析することとしている。

令和3年度は「第1回三重県精度管理協議会（令和3年7月1日～14日開催 書面会議）」での討議結果に従い、調製した分析用試料水を用いて、基礎的性状項目（臭気）、金属物質（鉄及びその化合物）、無機物質（塩化物イオン）、消毒副生成物（ブロモジクロロメタン）、病原生物汚染指標（大腸菌）について実施した。

## 3. 実施期間

令和3年10月13日（水）～10月29日（金）

#### 4. 参加試験機関

令和3年度の水道水質精度管理は、15機関が参加し実施した。その内、基礎的生状項目（臭気）は15機関、金属物質（鉄及びその化合物）は8機関、無機物質（塩化物イオン）は9機関、消毒副生成物（ブロモジクロロメタン）は9機関、病原生物汚染指標（大腸菌）は10機関がそれぞれ参加した。

#### 5. 分析方法

分析方法は、主に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年厚生労働省告示第261号）に従った。

各分析項目の分析方法と参加試験機関数は表1のとおりである。基礎的生状項目（臭気）は15機関すべて官能法であった。金属物質（鉄及びその化合物）は8機関すべてICP-MS法であった。無機物質（塩化物イオン）は9機関すべてイオンクロマトグラフ法であった。消毒副生成物（ブロモジクロロメタン）は2機関がPT-GC/MS法、7機関がHS-GC/MS法であった。病原生物汚染指標（大腸菌）は10機関すべて特定酵素基質培地法であった。

表1 分析方法と参加試験機関数

分析項目	分析方法	参加試験機関数
臭気	官能法	15
鉄及びその化合物	ICP-MS法	8
塩化物イオン	イオンクロマトグラフ法	9
ブロモジクロロメタン	PT-GC/MS法 HS-GC/MS法	2 7
大腸菌	特定酵素基質培地法	10

## 6. 配付試料

### 1) 分析用試料

均一に調製した5種類の分析用共通試料（臭気と大腸菌はAとBの2試料）を各機関に配付した。配付試料溶液の一覧は、表2に示すとおりである。

表2 分析用試料

用途	容量	容器の種類	本数	試料の採取処理条件
①基礎的性状項目測定用 (臭気)	1L	ねじロガラス瓶	AとB の2本	そのまま（固定なし）
②金属物質測定用 (鉄及びその化合物)	500 mL	ポリエチレン瓶	1本	HNO <sub>3</sub> (1%) 添加済み
③無機物質測定用 (塩化物イオン)	250 mL	ポリエチレン瓶	1本	そのまま（固定なし）
④消毒副生成物測定用* <sup>1</sup> (ブロモジクロロメタン)	PT : 500 mL HS : 250 mL	ねじロガラス瓶	1本	そのまま（固定なし）
⑤病原生物汚染指標 (大腸菌)	1L	滅菌済みの ポリエチレン瓶	AとB の2本	そのまま（固定なし）

\*<sup>1</sup>PT-GC/MS法で測定の場合には500 mL、HS-GC/MS法で測定の場合には250 mL 配布した

### 2) 標準液及び内部標準液

本年度は標準液等の配付は行わなかった。

### 3) 配付試料の調製方法

三重県精度管理協議会第1回ブロック代表機関会議（令和3年10月12日開催 於三重県保健環境研究所）において、以下の方法で共通試料の調製、試料配付瓶への採取及び保存、発送作業を行った。

① 臭気

- 1) 試料調製に用いる器具や試料用のガラス瓶は、洗剤および蒸留水で十分に洗浄し、室内乾燥後、70℃に設定した恒温槽に入れて、臭気がないことを確認した。
- 2) 100mL メスフラスコに 1000 mg/L フェノール標準原液 1 mL をとり、蒸留水で全量を 100mL とした。(フェノール: 10 mg/L)
- 3) 1000 mL メスフラスコに 2) のフェノール溶液 100mL をとり、蒸留水で全量を 1000mL とした。(フェノール: 1 mg/L) (共通試料 A 添加溶液)
- 4) 1000 mL メスフラスコに蒸留水をいれ、全量を 1000 mL とした。(共通試料 B 添加溶液)
- 5) 2つの 130 L ポリバケツに 3) と 4) の各共通試料添加溶液をそれぞれ入れ、水道水で全量を 100 L とし、これをよく攪拌した。
- 6) 計算上の値は以下のとおり。ただし、水道水を調製に用いていることや、おおよその値で調製していることなどから目安である。

○試料設定濃度 フェノール 0.01 mg/L (共通試料 A)

異常なし (共通試料 B)

○水道水質基準 臭気 異常でないこと

② 鉄及びその化合物

- 1) 1000 mg/L 鉄標準液 4 mL を 100 mL メスフラスコに採り、硝酸 1 mL を添加し、蒸留水で 100 mL とした。(Fe : 40 mg/L) (共通試料添加溶液)
- 2) 硝酸洗浄した 20L ポリエチレン容器に 1) の共通試料添加溶液を全量入れ、硝酸 200 mL を添加し、水道水を加えて全量を 20 L とし、よく攪拌した。
- 3) 計算上の値は以下のとおり。ただし、水道水を調製に用いていることやおおよその値で調製していることなどから目安の値である。

○試料設定濃度 鉄及びその化合物 0.2 mg/L

○水道水質基準値 鉄及びその化合物 0.3 mg/L 以下

③ 塩化物イオン

- 1) 塩化ナトリウムを 150°C で 4 時間加熱し、デシケーターで放冷した後、0.4123 g を精秤した。
- 2) 精製水で洗浄をした 100 mL メスフラスコに 1) を入れ、蒸留水で溶解し、全量 100 mL とした。(Cl : 2,500 mg/L) これを精製水で洗浄したポリエチレン瓶に入れた。(共通試料添加溶液)
- 3) 精製水で洗浄した 10 L のポリエチレン容器に 2) の共通試料添加溶液を全量入れ、水道水を加えて全量を約 10 L とし、よく攪拌した。
- 4) 計算上の値は以下のとおり。ただし、水道水を調製に用いていることやおよその値で調製していることなどから目安の値である。

○試料設定濃度 塩化物イオン 25 mg/L

(水道水中の塩化物イオンを 5 mg/L と仮定すると、約 30 mg/L となる。)

○水道水質基準値 塩化物イオン 200 mg/L 以下

④ ブロモジクロロメタン

- 1) 50 mL メスフラスコに 1000 mg/L ブロモジクロロメタン標準液を 450  $\mu$ L 採り、冷やしたメタノールで全量を 50 mL とした。(ブロモジクロロメタン : 9 mg/L) (共通試料添加溶液)
- 2) 氷水で冷やしながら 10 L ビーカーに冷やした蒸留水を入れ、1) の共通試料添加溶液を 8 mL 添加し、冷やした蒸留水で 8 L にし、静かに攪拌した。(ブロモジクロロメタン : 0.009 mg/L)
- 3) 計算上の値は以下のとおり。ただし、濃度はおよその値で調製していることなどから目安の値である。

○試料設定濃度 ブロモジクロロメタン 0.009 mg/L

○水道水質基準値 ブロモジクロロメタン 0.03 mg/L 以下

⑤ 大腸菌

- 1) セラミックビーズで-80℃に凍結保管している *Escherichia coli* ATCC 51813 株を DHL 寒天平板培地に塗抹し、35℃、18 時間好氣的条件下で培養した。
- 2) 発育コロニーから再び標準寒天平板培地に継代し、35℃、18 時間好氣的条件下で培養した。
- 3) 500 mL 丸型平底コルベンにトリプトケースソイブロス (TSB) を 500 mL 調整し、121℃、15 分オートクレーブで滅菌し、これを *E.coli* ATCC 51813 株培養液とした。
- 4) 3) で調整した TSB 培地に 2) の標準寒天培地に発育させた *E.coli* ATCC 51813 株を白金耳接種し、35℃、18 時間好氣的条件下で培養した。
- 5) 水道水 1000 mL に 12.5 μL の TSB を入れて 121℃、15 分オートクレーブしたものに、TSB 培地で培養させた *E.coli* ATCC 51813 株を接種し、最終的に 4) の菌数が  $1/10^5$  になるよう調整したものを試料 A とした。
- 6) 対照とした検体 (試料 B) には *E.coli* ATCC 51813 株と同じようにして *Aeromonas hydrophila* 株を用いた。

○試料設定 大腸菌 試料 A : 陽性 (*Escherichia coli* ATCC 51813 株)

試料 B : 陰性 (*Aeromonas hydrophila* 株)

○水道水質基準 大腸菌 検出されないこと

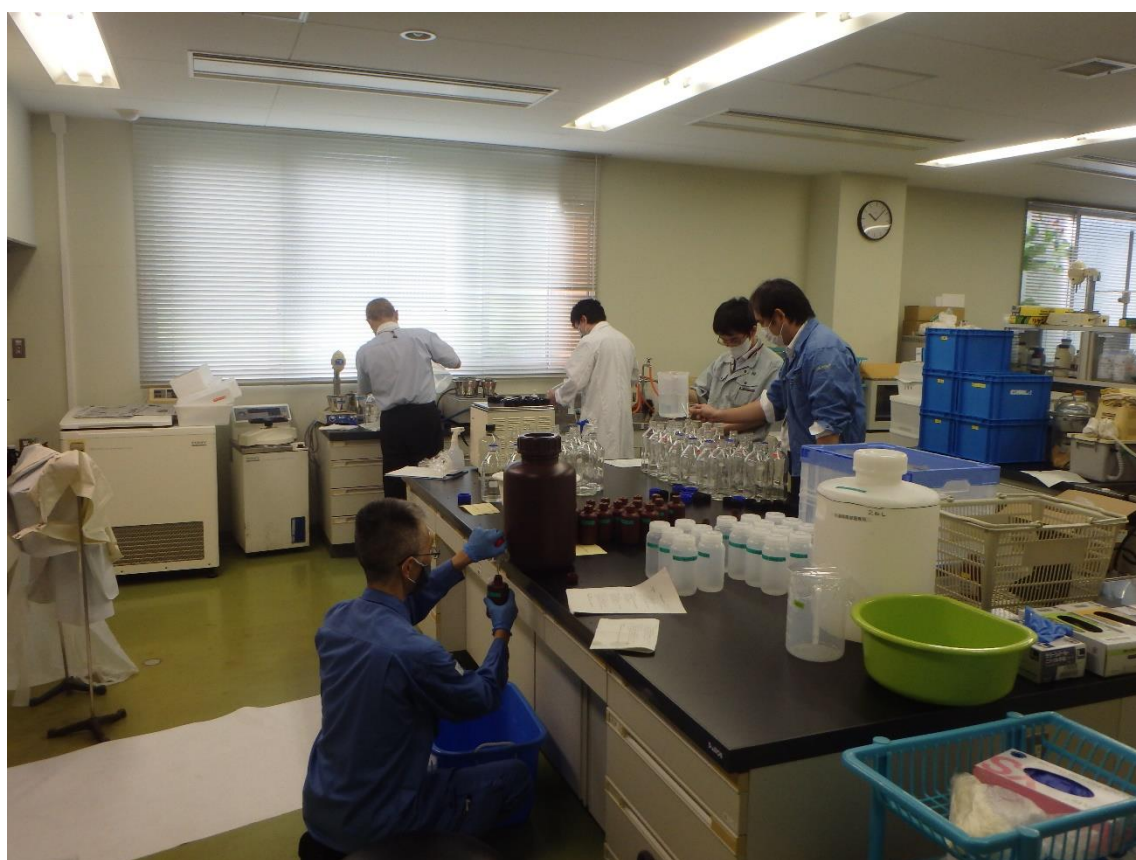


写真1 令和3年度三重県精度管理協議会第1回ブロック代表機関会議 共通試料調製の様子



## 7. 調査結果

### 1) 概 要

精度管理は、分析用試料水中の5項目（臭気、鉄及びその化合物、塩化物イオン、ブロモジクロロメタン、大腸菌）について実施した。分析ならびに報告方法は「令和3年度水道精度管理実施要領」に定めるとおりとした。

分析は、試料調製の翌日、令和3年10月13日（水）午前10時以降に行うよう指定し、令和3年10月29日（金）までに実施し、令和3年11月2日（火）までに報告することとした。

分析者及び分析日時等は自由とし、鉄及びその化合物と塩化物イオン、ブロモジクロロメタンについては、分析回数は1試料につき5回ずつの併行測定を行うこととした。臭気と大腸菌については、分析は各機関で定める回数で実施することとした。

測定結果の報告数値等の取り扱いについて、ブロモジクロロメタンは有効数字2桁とし、鉄及びその化合物と塩化物イオンについては、有効数字3桁とした。また、測定データや検量線、その他参考となる資料を提出することとした。

### 2) 各項目の分析結果

各分析項目の分析結果を8頁以降に示した。

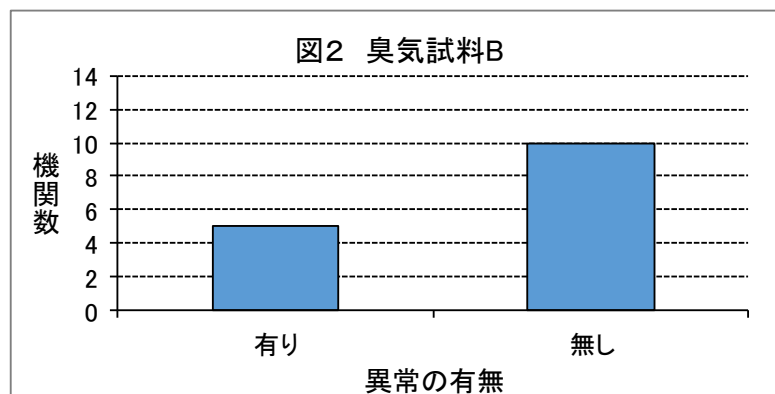
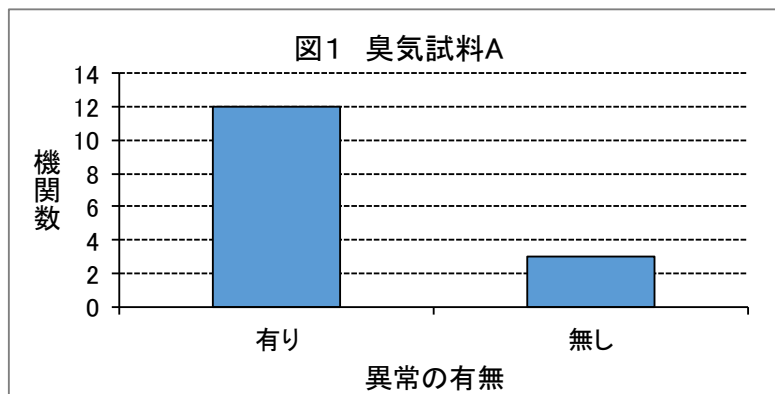
令和3年度 三重県水道精度管理 各項目別測定結果

①臭気

	最小	最大	平均
経験年数	5ヶ月	19年6ヶ月	6年5ヶ月

表3 各機関の判定結果と臭気の種類

No	試料A		試料B	
	異常の有無	臭気の種類	異常の有無	臭気の種類
1	有り	ほこり臭	有り	クルミ臭
2	有り	塩素以外の薬品臭	有り	お茶臭
3	有り	かび臭	有り	かび臭
4	有り	金属臭	有り	塩素臭(カルキ臭)
5	有り	金気臭	有り	藻臭
6	有り	金気臭	無し	
7	無し		無し	
8	無し		無し	
9	有り	かび臭	無し	
10	無し		無し	
11	有り	薬品臭(フェノール臭)	無し	
12	有り	油脂臭	無し	
13	有り	クロラミン臭	無し	
14	有り	薬品臭(塩素系)	無し	
15	有り	土臭	無し	



## ① 臭気

臭気の精度管理試験には 15 機関全てが参加した。測定方法は、全機関が告示法に定める官能法であった。

精度管理の共通試料として、2種類 (A, B) 用意した。フェノールの市販標準液から水道水希釈により、およそフェノール 0.01 mg/L に設定した溶液を共通試料 A、水道水に特に臭気物質を添加しない溶液を共通試料 B とした。

各機関の判定結果および臭気の種類を表 3 に、共通試料 A, B の判定結果のグラフをそれぞれ図 1, 2 に示す。共通試料 A は 15 機関中 12 機関 (80%) が「異常あり」と回答し、共通試料 B は、15 機関中 10 機関 (67%) が「異常なし」と回答した。

技術検討会では、幹事機関が実施した予備検討結果や臭気強度 (TON) の分析結果を情報共有するとともに、各機関の精度管理試料の測定の方法や問題点等について、意見交換が行われた。

共通試料 A のフェノールは、平成 21 年度の精度管理に用いた臭気物質であり、その結果は報告書だけでなく論文化されている (森ら, 2010)。そこでこの検討によると、フェノールの臭気閾値は、無臭味水希釈の場合が 1,000 µg/L (1 mg/L)、水道水希釈の場合は 0.3 µg/L (0.0003 mg/L) と報告されている。水道水希釈の方が、臭気閾値が低い理由は、水道水中の残留塩素と反応して、クロロフェノールが生成されるためと考えられている。臭気物質濃度と嗅覚は、ほぼ対数に比例することを考慮すると、今回のフェノールの設定濃度は、その臭気閾値と 1 オーダーしか変わらないため、各機関から異常の有無の判定は非常に難しかった、との意見が多数あった。非常に難しい判定であったため、通常よりもパネル数を増員したという機関や、塩素臭は感知したが、それを通常の塩素臭の範囲内と判定したため、「異常なし」と回答したという機関もあった。また、消毒剤の影響を軽減するためにアスコルビン酸ナトリウムを添加したという機関もあった。

各機関から、臭気分析における留意点、改善点について意見交換がされた。パネルの心理的な影響を可能な限り排除するために、各パネルが個別に試験を行うこと、測定用の器具は臭気専用とし、かつ原水によっては臭気異なる場合もあるため、その原水毎に器具を変えること、通常の水質分析では容器はよく乾燥させるべきと考えられているが、臭気分析においては乾燥しすぎると埃っぽい臭気が発生してしまうため、水道の流水中に保管し、むしろ乾燥させないように留意している、との意見も出された。

臭気は住民からの問い合わせが多い項目であることから、特に水道事業者から実際に経験のある事例について、紹介された。最も問い合わせが多い項目としては水道水中の塩素臭やかび臭であるが、その他にも樹脂臭や石油臭、クロロフェノール臭といった問い合わせもあり、そういった問い合わせの中には、水道利用者のポットや家屋等に起因するものもあるため、原因追及の際には注意が必要との意見があった。

森 康則・吉村英基・前田 明・志村恭子・大熊和行 (2010) : 3-メチルインドール等を用いた飲料水の臭気に関する基礎的研究, 環境技術, 39(8), 475-479.

令和3年度 三重県水道精度管理 各項目別測定結果  
 ②鉄及びその化合物

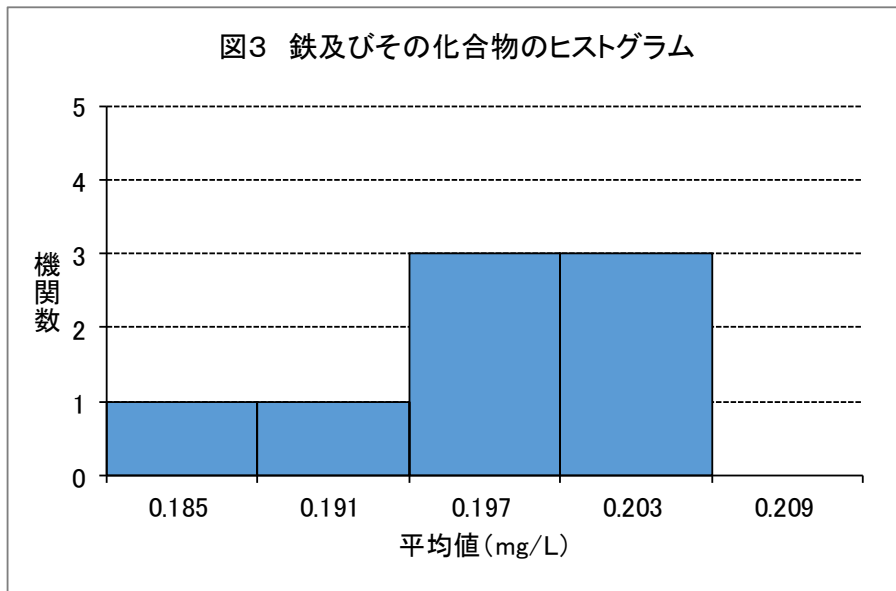
	最小	最大	平均
経験年数	5ヶ月	19年6ヶ月	6年5ヶ月

表4 各機関の鉄及びその化合物の測定結果(単位:mg/L)

No	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均値	標準偏差	変動係数
1	0.201	0.198	0.198	0.198	0.196	0.198	0.0018	0.90
2	0.198	0.200	0.198	0.198	0.200	0.199	0.0011	0.55
3	0.201	0.201	0.200	0.200	0.200	0.200	0.0005	0.27
4	0.178	0.172	0.197	0.197	0.197	0.188	0.0122	6.50
5	0.202	0.205	0.203	0.203	0.205	0.204	0.0013	0.66
6	0.202	0.204	0.204	0.201	0.201	0.202	0.0015	0.75
7	0.200	0.198	0.200	0.199	0.198	0.199	0.0010	0.50
8	0.191	0.186	0.185	0.186	0.187	0.187	0.0023	1.25

	棄却前	棄却後
データ数 [n]	8	
平均値 [x]	0.197	
標準偏差 [ $\sigma_{n-1}$ ]	0.0062	
最大値 [MAX]	0.204	
最小値 [MIN]	0.187	
範囲 [R]	0.017	
変動係数 [CV]	3.17	

図3 鉄及びその化合物のヒストグラム



## ② 鉄及びその化合物

精度管理には全 15 機関中 8 機関が参加した。各担当者の経験年数は 5 ヶ月～19 年 6 ヶ月で平均 6 年 5 ヶ月であった。測定方法は、すべての機関が ICP-MS 法であった。測定に用いた検量線は 0.001～0.600 mg/L の範囲で作成されており、決定係数は良好であった。

各機関の測定結果を表 4 に、試料の測定結果のヒストグラムを図 3 に示した。試料の測定値について、平均値は 0.197 mg/L、標準偏差は 0.0062、範囲は 0.017 mg/L、変動係数は 3.17% であった。厚生労働省通知による「確保すべき測定精度（変動係数 10%）」を確保しており、Grubbs の方法によって危険率 5% で検定した結果、外れ値として棄却されるものはなかった。

前回の平成 20 年度の精度管理では設定濃度 0.1 mg/L の試料 A と設定濃度 0.3 mg/L の試料 B の変動係数はそれぞれ 5.86% と 6.40% であったが、今回の精度管理では変動係数 3.17% であったため、前回よりバラツキの少ない良好な精度管理結果であったと考えられる。

技術検討会では、コンタミネーション防止や空試験、内部標準物質について意見交換が行われた。

コンタミネーション防止についてはガラス製容器を避けてプラスチック製またはテフロン製の容器を使用している、使い捨てにできる器具は使い捨てにしている、鉄濃度が高い原水は専用の器具を使用している、測定器具を 10～15% の硝酸液に浸透させてから洗浄する等の意見が出された。

幹事機関から ICP-MS 法における空試験について説明があり、空試験を実施していると回答があった機関は 8 機関中 7 機関であった。空試験では検量線の下限値を下回ることを確認しているのか、また告示法の濃度範囲の下限値よりも下回ることを確認しているのかという質問に対して、検量線の妥当性評価を実施しているため、検量線の下限値を下回ることを確認している、下限値近くの値となった場合は再度分析を行う、検量線の下限値の 1/3 以下になることを目安にしている等の意見が出された。

内部標準物質については Co（コバルト）を用いた機関が 5 機関、Ga（ガリウム）を用いた機関が 3 機関であり、その内部標準物質の濃度範囲は 0.002～0.5 mg/L であった。内部標準物質のカウント数の変動についてどの程度許容しているのかという質問に対して、変動係数が±10% または±5% 以内を基準として、その範囲を超えた場合に再測定を行うようにしている、メーカーから内部標準物質のカウント数に若干の変動があっても問題なく測定できるという説明を受けた、硝酸の濃度をすべての試料でしっかりと揃えることである程度変動を抑えることができる等の意見が出された。

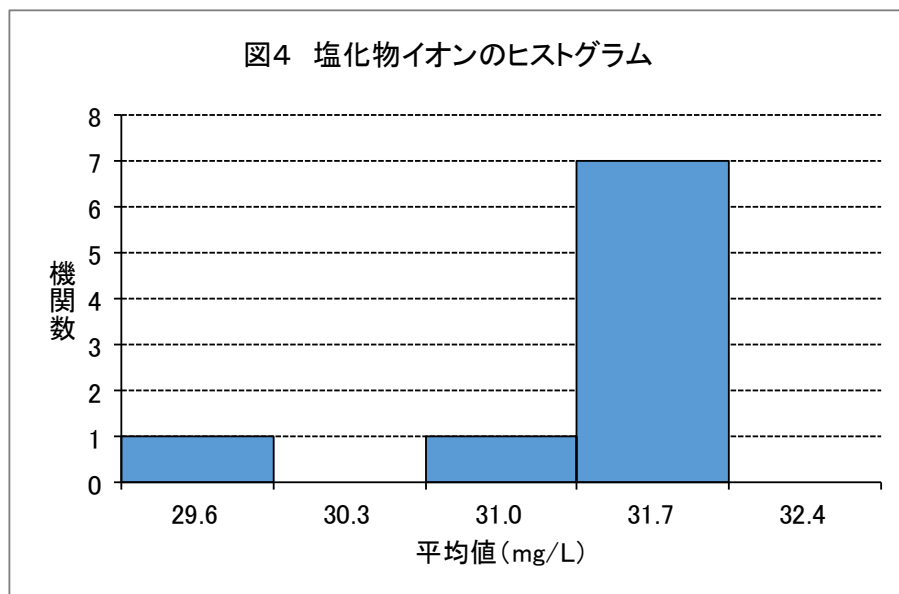
令和3年度 三重県水道精度管理 各項目別測定結果  
③塩化物イオン

	最小	最大	平均
経験年数	3ヶ月	16年6ヶ月	5年8ヶ月

表5 各機関の塩化物イオンの測定結果(単位:mg/L)

No	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均値	標準偏差	変動係数
1	31.6	31.8	31.6	31.9	31.7	31.7	0.13	0.41
2	31.7	31.7	31.6	31.7	31.7	31.7	0.04	0.14
3	31.9	31.7	31.8	32.0	32.1	31.9	0.16	0.50
4	31.6	31.6	31.5	31.6	31.7	31.6	0.07	0.22
5	31.5	31.4	31.5	31.5	31.5	31.5	0.04	0.14
6	30.5	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	0.09	0.29
7	32.1	32.0	31.9	32.1	31.8	32.0	0.13	0.41
8	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	0.00	0.00
9	30.0	29.9	30.1	29.8	29.9	29.9	0.11	0.38

	棄却前	棄却後
データ数 [n]	9	
平均値 [x]	31.4	
標準偏差 [ $\sigma_{n-1}$ ]	0.70	
最大値 [MAX]	32.0	
最小値 [MIN]	29.9	
範囲 [R]	2.1	
変動係数 [CV]	2.23	



### ③ 塩化物イオン

塩化物イオンの精度管理には全 15 機関中 9 機関が参加した。測定担当者の経験年数は、経験の少ない 3 ヶ月から 16 年 6 ヶ月というベテランまで広範囲にわたり、平均は 5 年 8 ヶ月であった。測定方法は、滴定法を用いた機関は無く、9 機関すべてろ過後、イオンクロマトグラフ法を用いていた。測定に用いた検量線は 0.2~40 mg/L の範囲で作成されていた。下限については、1 機関が 0.2 mg/L であったのに対し、残りの機関は 2.0~4.0 mg/L に設定していた。決定係数は 0.997~1.000 と良好であった。

各機関の検査結果を表 5 に、試料の測定結果のヒストグラムを図 4 に示した。試料の測定値について、平均値は 31.4 mg/L、標準偏差は 0.70、範囲は 2.1 mg/L、変動係数は 2.23% であった。

いずれも厚生労働省通知による「確保すべき測定精度（変動係数 10%）」を確保しており、Grubbs の方法によって危険率 5% で検定した結果、外れ値として棄却されるものはなかった。

希釈については、5 倍希釈が 2 機関、2 倍希釈が 4 機関であり、3 機関が無希釈で行っていた。

参加機関の使用している機器（イオンクロマトグラフ）の使用年数については、4 か月から 21 年と広範囲であった。また、溶離液については水酸化カリウムを使用しているのが 1 機関であり、残りの機関は炭酸ナトリウムなど炭酸系を使用していた。

技術検討会では、幹事機関から、シアン測定用検体にはリン酸緩衝液を使用しており、コンタミネーション防止のためイオンクロマトグラフ用検体はシアン測定用検体とは別の専用シリンジで分取している旨説明があった。

移動相の脱気については、ほとんどの機関が現在の装置はデガッサー付きであるため行っていない旨の情報提供がなされた。

検量線の引き直しの頻度については、幹事機関は 2 週間に 1 度行っているのに対し、測定のたび毎回行っている機関が多かった。

機器更新について意見交換が行われ、最近更新した機関では、以前移動相に水酸化カリウム系を用いていた際に、エチレンジアミンが原因の重複ピークが見られたが、更新により改善があった旨情報提供がなされた。またカチオン用とアニオン用を別々の機器にすべきとの意見が示された。

令和3年度 三重県水道精度管理 各項目別測定結果

④プロモジクロロメタン

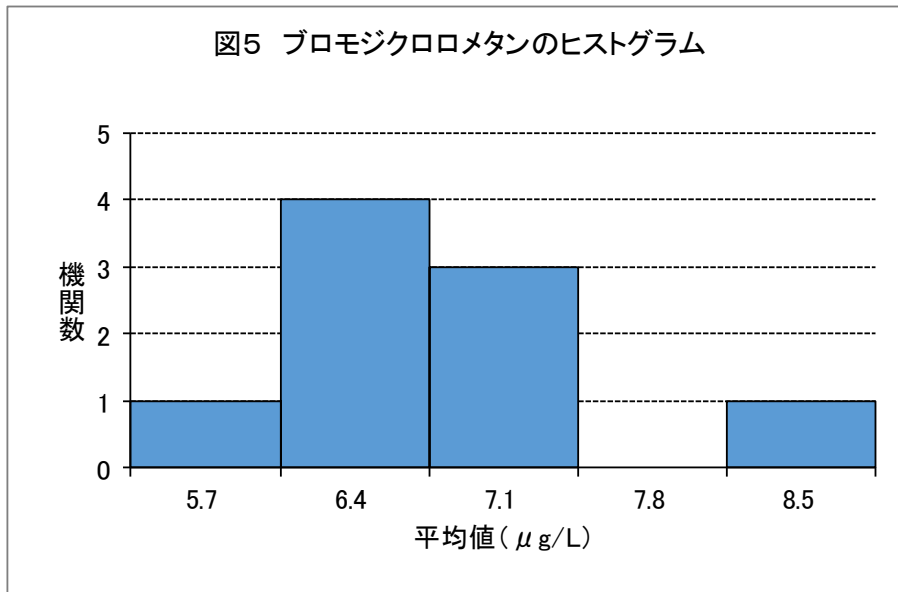
	最小	最大	平均
経験年数	5ヶ月	10年6ヶ月	3年8ヶ月

表6 各機関のプロモジクロロメタンの測定結果(単位:  $\mu\text{g/L}$ )

No	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均値	標準偏差	変動係数
1	8.2	8.2	8.1	8.3	8.2	8.2	0.07	0.86
2	6.2	6.2	6.2	6.3	6.3	6.2	0.05	0.88
3	5.9	6.1	6.1	6.1	6.0	6.0	0.09	1.48
4	6.6	6.9	6.9	7.0	7.2	6.9	0.22	3.13
5	6.8	6.3	6.6	5.9	6.0	6.3	0.38	6.07
6	6.7	6.7	6.6	6.7	6.6	6.7	0.05	0.82
7	6.8	6.7	6.5	6.2	6.3	6.5	0.25	3.92
8	7.2	7.1	7.2	7.2	6.9	7.1	0.13	1.83
9	6.7	6.9	6.8	7.1	7.1	6.9	0.18	2.59

	棄却前	棄却後
データ数 [n]	9	
平均値 [x]	6.8	
標準偏差 [ $\sigma_{n-1}$ ]	0.65	
最大値 [MAX]	8.2	
最小値 [MIN]	6.0	
範囲 [R]	2.2	
変動係数 [CV]	9.65	

図5 プロモジクロロメタンのヒストグラム





#### ④ プロモジクロロメタン

プロモジクロロメタンの精度管理には、全 15 機関中 9 機関が参加した。また、各測定担当者の経験年数は 5 ヶ月～10 年 6 ヶ月で、平均 3 年 8 ヶ月であった。測定法については 7 機関が HS-GC/MS 法、2 機関が PT-GC/MS 法を用いた。各機関の測定結果を表 6 に、試料の測定結果のヒストグラムを図 5 に示した。

試料の測定値について、平均値は 6.8 µg/L、標準偏差は 0.65、範囲は 2.2 µg/L、変動係数は 9.65% であった。これは厚生労働省通知による「確保すべき測定精度（変動係数 20%）」以内の数値を確保できた。各機関内での 5 回測定値の変動係数についても 0.86～6.07% と問題なかった。また、Grubbs の方法によって危険率 5% で検定した結果、棄却された機関はなく、良好な結果となった。

なお、10 機関が参加した前回（平成 25 年度、総トリハロメタン）の精度管理では、試料 A（濃度平均値 5.6 µg/L）の変動係数が 23.3%、試料 B（濃度平均値 16.7 µg/L）の変動係数が 6.0% であった。

技術検討会においては、分析実施にあたり注意している点、内部標準物質の選択や標準液調製時に注意している点、使用しているブランク水や塩化ナトリウムなど試薬の種類、また定量結果の計算方法や確認の方法について意見交換が行われた。

まず、分析実施にあたり注意している点として、採水や試料分取の際に空気が入らないようにし密閉する、また作業場所でのコンタミネーションに注意しているという意見が聞かれた。

告示法で指定されている 2 種の内部標準物質から実際に使用するものを選択した理由については、以前から使用されており理由がはっきりとしないという意見があるなか、内部標準物質のリテンションタイムがプロモジクロロメタンに近い方を選択している、フルオロベンゼンの方が良い相関がとれるため選択しているという意見が聞かれた。

標準物質の希釈調製時に冷却等の工夫をしているかという質問に対して、氷の上で作業を行っているという意見があったが、ほとんどの機関では冷却は行わず室温で調製を行っていた。他に、アンブレラ開封後の標準物質の保管に高気密保存瓶を使用しているという意見があった。

塩析に使用する塩化ナトリウムのグレードと使用前処理については特級を 300℃で 2 時間加熱後使用の他、PCB/残留農薬用を 300℃で 2 時間加熱、PCB/残留農薬用を 500℃で 2 時間加熱、特級をそのまま使用との回答があった。また、特注の計量スプーンで労力を削減しているという意見があった。

使用しているブランク水については、天然水が 4 機関、超純水をそのまま使用が 3 機関、超純水を活性炭処理後使用が 2 機関という結果であった。

測定結果の整理に関して、計算間違いなどへの対策や工夫を行っているかについては、全ての機関で何らかの形でエクセルを活用していた。活用方法については計算や整理のための利用の他、マクロ機能を使用することによる結果の合否判定や、自動化処理などを行っている機関があった。データの確認方法についてはダブルチェック、トリプルチェックにより行っている機関があるなか、測定データに対してほぼ人手を介さないという機関もあった。

令和3年度 三重県水道精度管理 各項目別測定結果

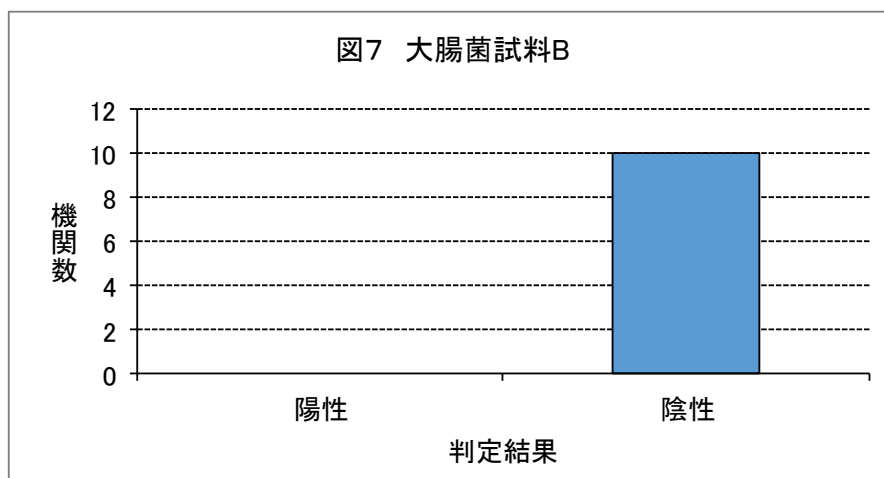
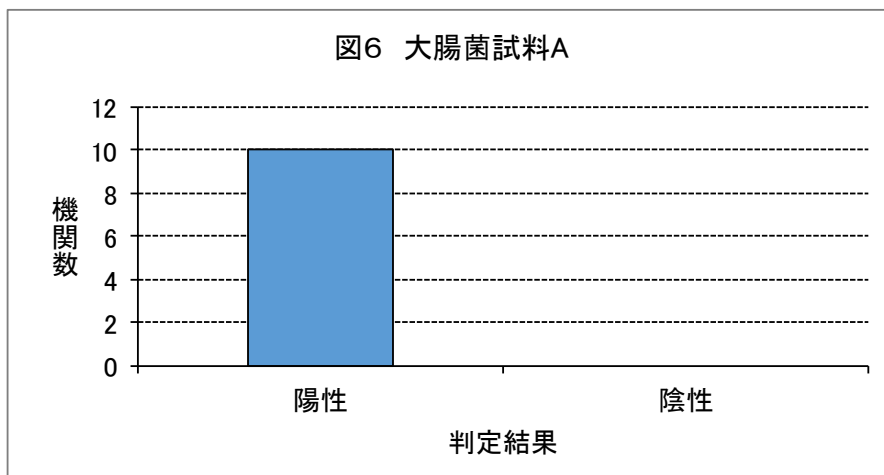
⑤大腸菌

表7 各機関の大腸菌の判定結果

No	判定結果	
	試料A	試料B
1	陽性	陰性
2	陽性	陰性
3	陽性	陰性
4	陽性	陰性
5	陽性	陰性
6	陽性	陰性
7	陽性	陰性
8	陽性	陰性
9	陽性	陰性
10	陽性	陰性

	最小	最大	平均
経験年数	2ヶ月	17年6ヶ月	7年5ヶ月

	試料A	試料B
データ数	10	10
陽性	10	0
陰性	0	10



## ⑤ 大腸菌

大腸菌の精度管理には、10 機関が参加した。担当者の経験年数は2ヶ月～17年6ヶ月となっており、平均は7年5ヶ月であった。全ての機関が特定酵素基質培地法を使用しており、その内訳は、MMO-MUG 培地が4機関、ピルビン酸添加 Xgal-MUG 培地が6機関であった。各試料の測定結果を表7に、試料A、Bの測定結果のヒストグラムを図6、7に示した。

今回の精度管理に用いた菌株は、試料Aは *Escherichia coli* ATCC51813 株、試料Bは *Aeromonas hydrophila* 株である。

試料Aは、DHL 寒天培地やマッコンキー寒天培地などの腸内細菌分離用培地で鮮やかなピンク色のS型集落になり、腸内細菌鑑別用培地であるTSI 寒天培地でガスを産生し、腸内細菌の基本的な同定システムのIMViC試験（I:インドール試験、M:メチルレッド試験、Vi:フォーゲスプロスカウエル試験、C:クエン酸塩利用試験）で大腸菌の典型的な性状を示す菌株である。

試料Bは、グラム陰性短桿菌で、エロモナス科に属するがDHL 寒天培地やマッコンキー寒天培地でピンク色集落を形成し、腸内細菌科の大腸菌、エンテロバクター属菌、クレブシエラ属菌等乳糖分解菌または遅分解菌とは非常に類似しており、白糖分解性の腸内細菌との培地上での鑑別は難しい。エロモナス属菌は淡水中の常在菌で、河川水、湖、泥や土などの自然界に広く分布している。エロモナス属菌のうち、*Aeromonas hydrophila/sobria* がヒトに対して急性の胃腸炎を起こすため、1982年に食中毒菌に指定されている。

今回の精度管理の結果、すべての機関で試料Aが大腸菌陽性、試料Bが大腸菌陰性と判断された。以上のことから、参加した10機関全てが試料に含まれている大腸菌を正確に検出することができた。なお、この方法では大腸菌以外に反応する可能性を否定できないため、検出した菌が実際に大腸菌かどうかを確認するには、IMViC試験を実施することにより同定、確認が可能である。また、大腸菌に限らず、菌種の同定を正確に行うには詳細な生化学的性状を調べる必要があるが、簡便に同定が可能な細菌同定検査キット（IDテストなど）も市販されている。

検討会では、活発な質疑応答が行われた。各機関で使用されている培地について、複数のメーカーが確認できた。そのメーカー製の培地を使用している理由として、使用面で問題がないため、継続して使用している機関が多かったが、使用期限の長さや価格面で選定している機関もみられた。また、検査時の作業環境について、手袋の着用や検査場所の消毒、クリーンベンチ内の殺菌灯照射など、無菌操作時の各機関の対策が挙げられた。

### 3) 内部精度管理

内部精度管理とは、良好な精度の維持、分析担当者間の操作の均一化、許容範囲の明確化、個人の技術の向上の他、誤差の原因の究明、分析方法の改良、点検等を目的として実施される。例えば、分析担当者が同一の試料を分析し、その結果を解析したうえで、必要に応じて分析技術及び測定機器類の改善を行うものである。

本年度も、各機関で同一試料についてそれぞれの項目を5回ずつ測定し、そこで得られた5個の測定データについて、定性評価である臭気と大腸菌を除き、内部精度管理の評価を行った。

鉄及びその化合物については、変動係数が0.27～6.50%であり、厚生労働省通知による「確保すべき測定精度（変動係数10%）」を満たす良好な結果が得られた。

塩化物イオンについては、変動係数が0.00～0.50%であり、厚生労働省通知による「確保すべき測定精度（変動係数10%）」を満たす良好な結果が得られた。

ブロモジクロロメタンについては、変動係数が0.82～6.07%であり、厚生労働省通知による「確保すべき測定精度（変動係数20%）」を満たす良好な結果が得られた。

## 8. まとめ

本年度の水道水質精度管理には、三重県内で水道水分析業務を行っている企業庁、登録検査機関、水道事業体及び三重県保健環境研究所の15機関が参加した。精度管理対象項目は5項目とし、基礎的性状項目（臭気）、金属物質（鉄及びその化合物）、無機物質（塩化物イオン）、消毒副生成物（ブロモジクロロメタン）、病原生物汚染指標（大腸菌）の5種類について計7試料を配付した。

本年度も昨年度と同様、外部精度管理に加えて内部精度管理も行うため、鉄及びその化合物と塩化物イオン、ブロモジクロロメタンの項目は1試料について5回の測定を行った。

分析方法は、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年厚生労働省告示第261号）に従って実施した。

各項目の結果のまとめは以下のとおりである。

- ① 臭気の精度管理は15機関が参加し、分析担当者の経験年数は、3ヶ月～19年6ヶ月で、全体の平均は6年4ヶ月であった。検査方法は15機関すべてが官能法であった。試料Aは「異常あり」との回答が12機関、「異常なし」との回答が3機関であり、試料Bは「異常あり」との回答が5機関、「異常なし」との回答が10機関であった。
- ② 鉄及びその化合物の精度管理には8機関が参加し、分析担当者の経験年数は、5ヶ月～19年6ヶ月で、全体の平均は6年5ヶ月であった。検査方法は、8機関すべてがICP-MS法であり、検査結果の変動係数は3.17%であった。

- ③ 塩化物イオンの精度管理には9機関が参加し、分析担当者の経験年数は、3ヶ月～16年6ヶ月で、全体の平均は5年8ヶ月であった。検査方法は9機関すべてがイオンクロマトグラフ法であった。検査結果の変動係数は2.23%であった。
- ④ ブロモジクロロメタンの精度管理には9機関が参加し、分析担当者の経験年数は、5ヶ月～10年6ヶ月で、全体の平均は3年8ヶ月であった。検査方法は、2機関がPT-GC/MS法、7機関がHS-GC/MS法であり、検査結果の変動係数は9.65%であった。
- ⑤ 大腸菌の精度管理には10機関が参加し、分析担当者の経験年数は、2ヶ月～17年6ヶ月で、全体の平均は7年5ヶ月であった。検査方法は、10機関すべてが特定酵素基質培地法であった。試料Aは10機関すべてが「陽性」との回答であり、試料Bは10機関すべてが「陰性」との回答であった。

三重県精度管理協議会では、参加機関による提案により実際の分析操作の研修や技術的な情報交換を主とした技術交流会を毎年集合した形式で開催しているところであるが、今年度は新型コロナウイルス感染症防止対策のため、11回目の技術交流会はZoomミーティングを用いたWeb開催とした。参加機関は11機関であり、参加人数は23名であった。今回は、「水中大腸菌測定の基礎と実際」、「イオンクロマトグラフィーの基礎と日常分析の留意点」の2課題について講演を聞き、質疑応答を行った。

水道水質検査の精度を適正に管理していくニーズを受けて発足した三重県水道水質精度管理事業は、平成7年度からスタートし、検査担当者の技術向上にも貢献してきた。また、精度管理結果を受けて開催される技術検討会においては、各水質検査機関の分析操作全般にわたる精度の維持・向上のために活発な議論がなされてきた。

令和3年度は、臭気、鉄及びその化合物、塩化物イオン、ブロモジクロロメタン、大腸菌の5項目を精度管理実施項目として選定した。令和3年11月26日（金）に開催された水道水質精度管理技術検討会では、11機関23名が参加し、各項目別測定結果や測定手法について有意義な意見交換がなされた。これらを参考にし、さらなる技術の向上を図っていく必要がある。今年度は、鉄及びその化合物と塩化物イオン、ブロモジクロロメタンの項目の試料は1種類、臭気と大腸菌の項目の試料は2種類とし、電子ファイルでの報告となった。また、測定値（報告値）に関しては、厚生労働省の実施している精度管理においては有効数字の桁数のみが示されていることから当県においても同様の取り扱いとすることとしている。

技術検討会はもとより精度管理事業は、水道水検査機関及び分析担当者の技術レベル向上を目的とし、技術検討会等において情報交換を積極的に行い、また、外れ値となった機関に対する精度管理実施後の原因究明及び技術的援助などを通じて、参加機関における水質検査の精度向上並びに信頼性の維持・向上を果たす重要な役割を担ってきた。三重県精度管理協議会は、今後ともこれらについて協議し、適正で信頼性の高い分析結果の提供に資する精度管理事業となるよう活動を継続していく。



写真2 令和3年度精度管理協議会技術検討会

# 資 料

三重県精度管理協議会設置要綱

(設置の目的)

第1条 「三重県水道水質管理計画」に基づき、水道水の水質検査機器の精度を適正に管理するとともに検査担当者の技術の向上を図ることにより、正確な水質検査結果を得ることを目的とし、三重県精度管理協議会（以下「協議会」という。）を設置する。

(事業)

第2条 協議会は、次の事業を実施する。

- (1) 水質検査機器の精度管理に関すること。
- (2) 検査担当者の技術向上に関すること。
- (3) その他必要な事項に関すること。

(組織)

第3条 協議会は、会長、副会長、及び会員で構成する。

- 2 会長は三重県環境生活部大気・水環境課長、副会長は三重県保健環境研究所衛生研究課長をもって充てる。
- 3 会員は、別表に掲げる組織で構成するものとする。
- 4 副会長は会長を補佐し、会長に事故あるときはその職務を代行する。

(会議)

第4条 協議会は会長が招集し、会長が議長となる。

- 2 会長が必要と認めたときは、協議会に学識経験者、その他の者の出席を求め意見を聞くことができる。

(庶務)

第5条 協議会の庶務は、三重県環境生活部大気・水環境課で行う。

(補則)

第6条 この要綱に定めるもののほか、協議会の運営に関し必要な事項は会長が定める。



(附則)

- 1 この要綱は、平成9年5月7日から施行する。
- 2 この要綱は、平成10年5月15日から施行する。
- 3 この要綱は、平成11年6月24日から施行する。
- 4 この要綱は、平成12年7月10日から施行する。
- 5 この要綱は、平成13年5月30日から施行する。
- 6 この要綱は、平成14年5月30日から施行する。
- 7 この要綱は、平成15年5月30日から施行する。
- 8 この要綱は、平成16年5月28日から施行する。
- 9 この要綱は、平成17年5月25日から施行する。
- 10 この要綱は、平成18年6月2日から施行する。
- 11 この要綱は、平成19年5月29日から施行する。
- 12 この要綱は、平成20年5月27日から施行する。
- 13 この要綱は、平成21年8月27日から施行する。
- 14 この要綱は、平成24年5月15日から施行する。
- 15 この要綱は、平成25年5月23日から施行する。
- 16 この要綱は、平成25年10月1日から施行する。
- 17 この要綱は、平成28年7月13日から施行する。
- 18 この要綱は、平成29年6月1日から施行する。
- 19 この要綱は、令和2年7月17日から施行する。

(別表)

会 員 組 織	備 考
三重県 環境生活部 大気・水環境課	
三重県 保健環境研究所 衛生研究課	
三重県 保健環境研究所 微生物研究課	
三重県 企業庁 水道事業課	
三重県 企業庁 水質管理情報センター	
一般財団法人三重県環境保全事業団	
株式会社東海テクノ	
株式会社MCエバテック	
四日市市上下水道局	
鈴鹿市上下水道局	
津市上下水道事業局	
伊賀市上下水道部	
名張市上下水道部	

三重県精度管理協議会運営規程

(会員の義務)

第1条 三重県精度管理協議会会員（以下「会員」という。）は、協議会の事業活動につきその便宜を受けるとともに、この規程及び会議の決裁に従う義務を負う。

(会費)

第2条 会費は徴収しない。

(旅費等)

第3条 協議会の用務により出張する場合の旅費及び日当は、会員の負担とする。

(表決権)

第4条 会員は、各1個の表決権を有する。

- 2 会員は、前項の表決権を行使するため、協議会に1名の代表者を出席させる。
- 3 会員は、委任状をもって協議会における表決権の行使を他の出席会員に委任することができる。この場合、委任した会員は出席したものとみなす。

(表決)

第5条 協議会は会員の過半数の出席をもって成立とする。

- 2 協議会の議事は出席した会員の過半数をもって決し、可否同数の時は議長の決するところによる。

(事業の実施方法)

第6条 協議会は年度実施要領を作成し、第7条及び第8条に規定する精度管理事業を実施する。

また、事業の実施に関しては、必要に応じて打合せ会議及び第9条に規定するブロック代表機関（別表に掲げる検査機関）による会議を開催する。

(外部精度管理事業)

第7条 精度管理のうち外部精度管理については、三重県保健環境研究所を指定精度管理機関とし、各検査機関（会員）に対し、年1回以上外部精度管理を実施する。

- 2 協議会は、外部精度管理の実施時期、試料、検査項目、結果報告等に関する事項を決定する。
- 3 指定精度管理機関は、ブロック代表機関の協力を得て外部精度管理試料を調製し、各参加機関に配布する。
- 4 指定精度管理機関は、提出された成績書から外部精度管理のチェック項目ごとに回帰分析を行い、取りまとめを行う。
- 5 協議会で結果の検討・評価を行う。
- 6 協議会での検討結果を踏まえて結果報告書を作成し、原則として公表するものとする。
- 7 検査機関の技術職員に対し、必要に応じ講習会等を実施する。

(内部精度管理事業等)

第8条 精度管理のうち内部精度管理等については、原則として、第7条に規定する外部精度管理の実施にあわせて行う。

(ブロック代表機関)

第9条 協議会の下部組織としてブロック代表機関を置く。

- 2 ブロック代表機関は会員が毎年度各ブロックから代表の1機関を選出する。
- 3 ブロック代表機関は指定精度管理機関が行う事業のうち次の事項について補助する。
  - (1) 実施要領案の作成
  - (2) 外部精度管理試料の調製
  - (3) 結果報告書の作成
  - (4) 自己のブロック内の参加機関との連絡調整等

(会員について)

第10条 厚生労働省登録検査機関については、三重県内に事務所を置くものを対象とする。

(除外規定)

第11条 この規程に定めのない次の事項及び事業の実施に関する詳細については、その都度協議して定める。

- (1) 会員以外の参加
- (2) 入会及び脱会
- (3) その他

(附則)

- 1 この規程は平成9年5月7日から施行する。
- 2 この規程は平成10年5月15日から施行する。
- 3 この規程は平成11年6月24日から施行する。
- 4 この規程は平成12年7月10日から施行する。
- 5 この規程は平成13年5月30日から施行する。
- 6 この規程は平成14年5月30日から施行する。
- 7 この規程は平成15年5月30日から施行する。
- 8 この規程は平成16年5月28日から施行する。
- 9 この規程は平成17年5月25日から施行する。
- 10 この規程は平成18年6月2日から施行する。
- 11 この規程は平成19年5月29日から施行する。
- 12 この規程は平成20年5月27日から施行する。
- 13 この規程は平成21年8月27日から施行する。
- 14 この規程は平成25年5月23日から施行する。
- 15 この規程は平成25年10月1日から施行する。

(別表)

ブロック名	検査機関
指定精度管理機関	三重県保健環境研究所
企業庁	水質管理情報センター
厚生労働省 登録検査機関	一般財団法人三重県環境保全事業団、株式会社東海テクノ、 株式会社MCエバテック
自己検査水道事業者	四日市市、鈴鹿市、津市、伊賀市、名張市

## 資料3

## 令和3年度三重県精度管理参加機関

	実施項目				
	臭気	鉄及び その化合物	塩化物イオン	プロモジクロロメタン	大腸菌
三重県企業庁北勢水道事務所播磨浄水場	○	—	—	—	—
三重県企業庁北勢水道事務所水沢浄水場	○	—	—	—	—
三重県企業庁水質管理情報センター	○	○	○	○	○
三重県企業庁中勢水道事務所大里浄水場	○	—	—	—	—
三重県企業庁中勢水道事務所高野浄水場	○	—	—	—	—
三重県企業庁南勢水道事務所多気浄水場	○	—	—	—	—
(一財)三重県環境保全事業団	○	○	○	○	○
(株)東海テクノ	○	○	○	○	○
(株)MCエパテック	○	—	—	○	○
四日市市上下水道局	○	○	○	○	○
鈴鹿市上下水道局	○	○	○	○	○
津市上下水道事業局	○	—	○	—	○
名張市上下水道部	○	○	○	○	○
伊賀市上下水道部	○	○	○	○	○
三重県保健環境研究所	○	○	○	○	○

令和3年11月26日(金) 三重県精度管理協議会 技術検討会  
三重県保健環境研究所 第1・2会議室

# 令和3年度水道精度管理事業 結果まとめ ー臭気ー

三重県保健環境研究所 衛生研究室 衛生研究課

三重県保健環境研究所  
Mie Prefecture Health and Environment Research Institute



1

## 発表の流れ

1. 共通試料の調製
2. 精度管理結果と評価
3. 当所の結果と検討
4. まとめ

2

## 共通試料の調製

- 1) 試料調製に用いる器具や試料用のガラスびんは、**洗剤および蒸留水で十分に洗浄し、室内乾燥後、70°Cに設定した恒温槽に入れて、臭気がないことを確認した。**
- 2) 100mLメスフラスコに1 mg/mLフェノール標準原液1 mLをとり、蒸留水で全量を100mLとした(**フェノール 10 mg/L**)。
- 3) 1000 mLメスフラスコに2)のフェノール溶液100mLをとり、蒸留水で全量を1000mLとした(**フェノール 1 mg/L**)。(**共通試料A添加溶液**)。
- 4) 1000 mLメスフラスコに**蒸留水**をいれ、全量を1000 mLとした。(**共通試料B添加溶液**)。
- 5) 2つの130Lポリバケツに3)の各共通試料添加溶液をそれぞれ入れ、**水道水で全量を100 L**とし、これをよく攪拌した。
- 6) 計算上の値は以下のとおり。(ただし、水道水を調製に用いていることや、おおよその値で調製していることなどから目安の値である。)

○試料設定濃度 **フェノール 0.01 mg/L (共通試料A)**  
**異常なし (共通試料B)**

3

## 臭気閾値試験

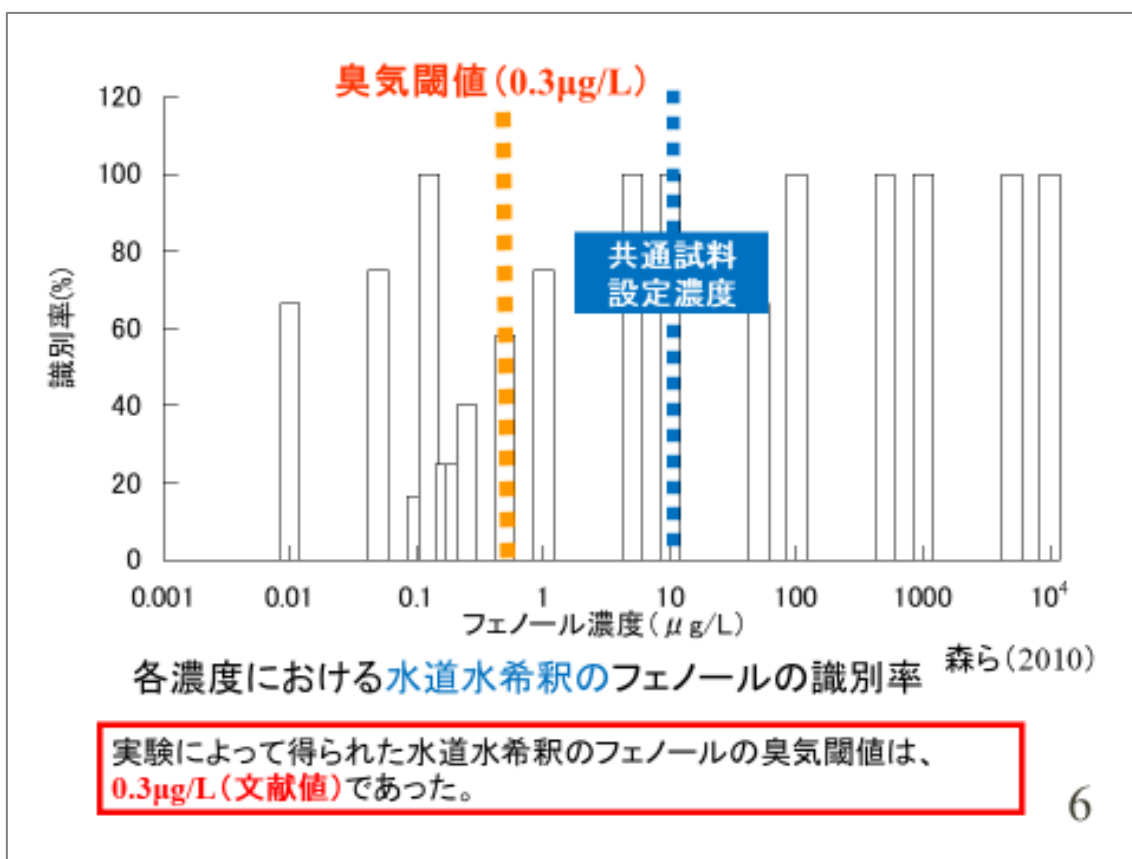
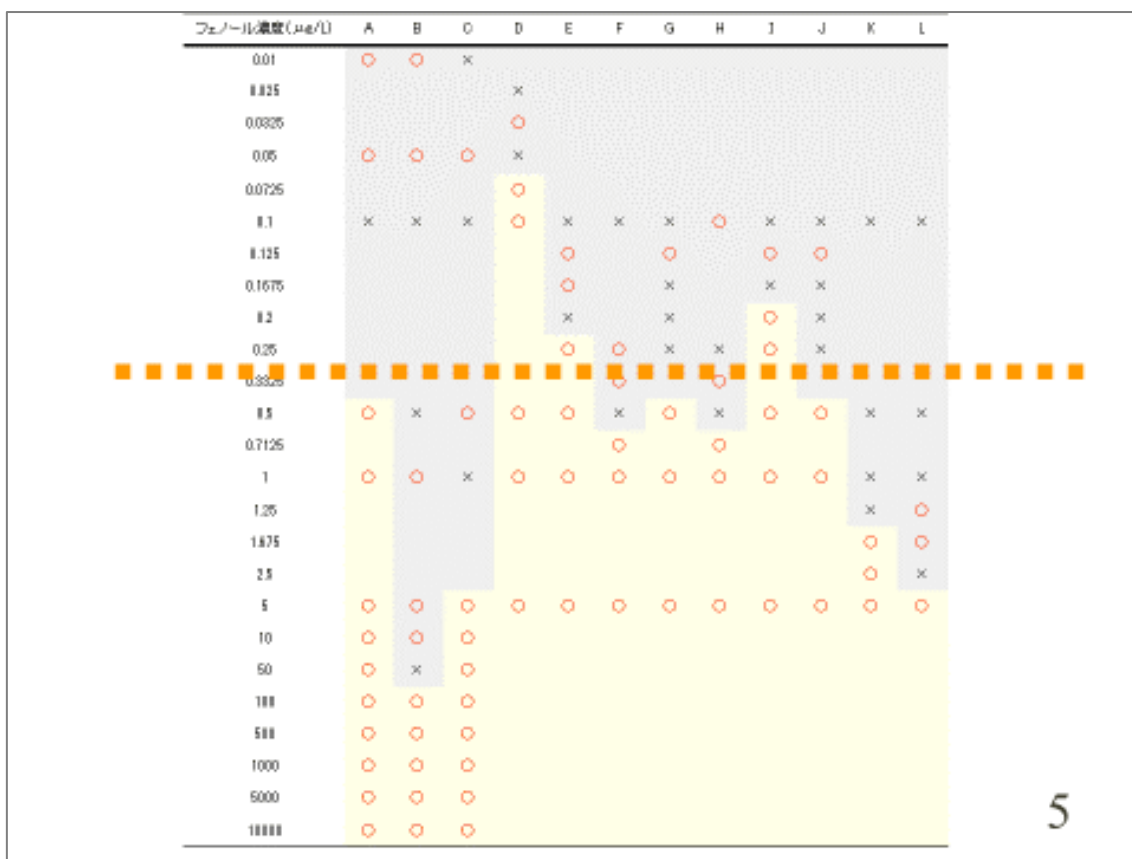
フェノールを水道水および蒸留水で適宜希釈した検水を、試験操作に従って、異常の感知の有無を調べ、**識別率が50%以上となる限界濃度**を臭気閾値とした。

$$\text{識別率(\%)} = \frac{\text{臭気を感知したパネル数}}{\text{全パネル数}} \times 100$$

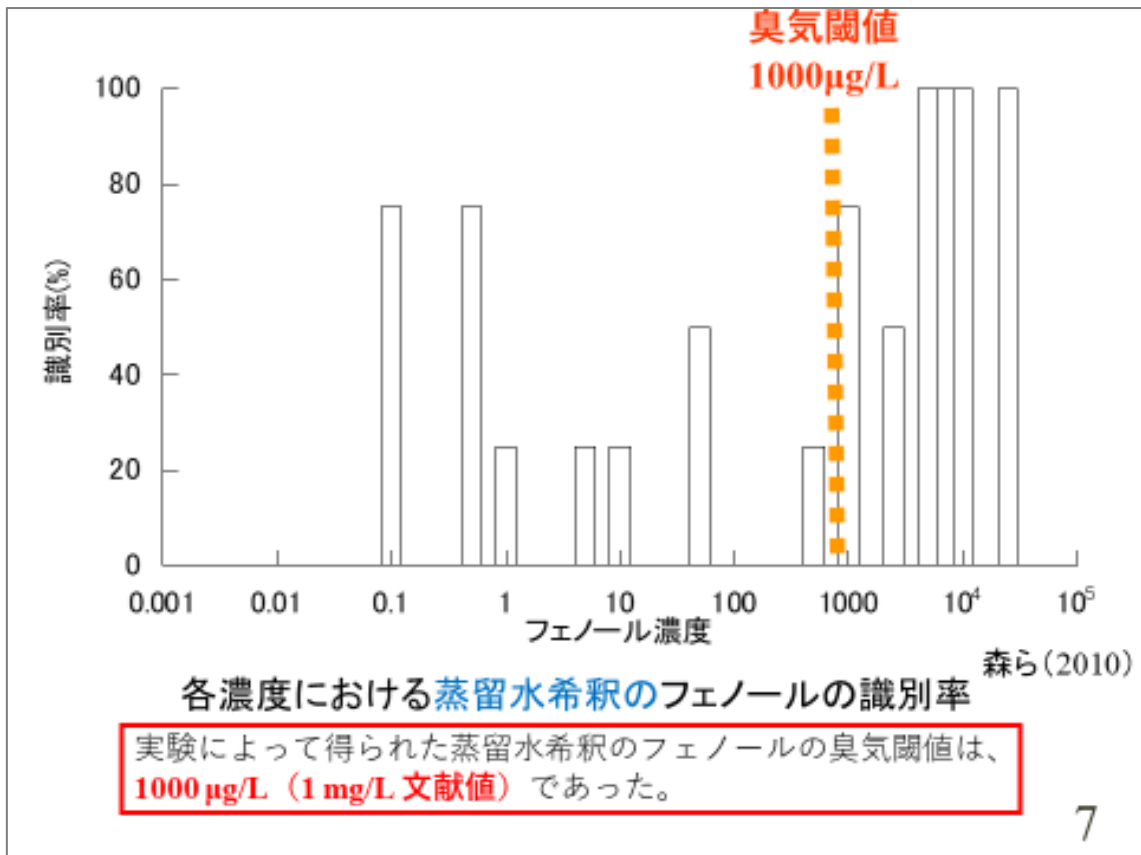
臭気を半数以上のパネルが感知した最も低い限界濃度を臭気閾値とした。ただし、低い濃度で感じながらそれより高い濃度で不感であり、またさらに高い濃度から感知するような場合は、不連続的に感知した低い濃度は感知できなかったものとして判断した。

森ら(2010)

4







7

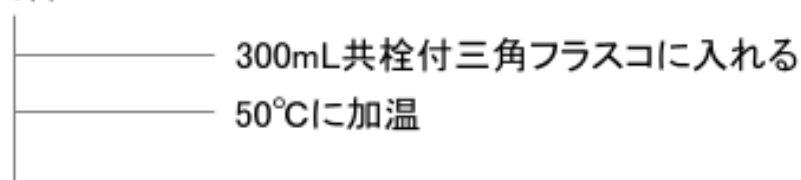
○水道水希釈のフェノールの臭気閾値は0.3μg/L、蒸留水希釈では1000μg/Lという実験結果が得られている(森ら, 2010)。

○今回の共通試料Aの**設定濃度は約0.01 mg/L (10μg/L)とした。**  
 (→文献上の臭気閾値と比較すると、**10/0.3=約33倍**の濃度となる)

8

## 試験方法

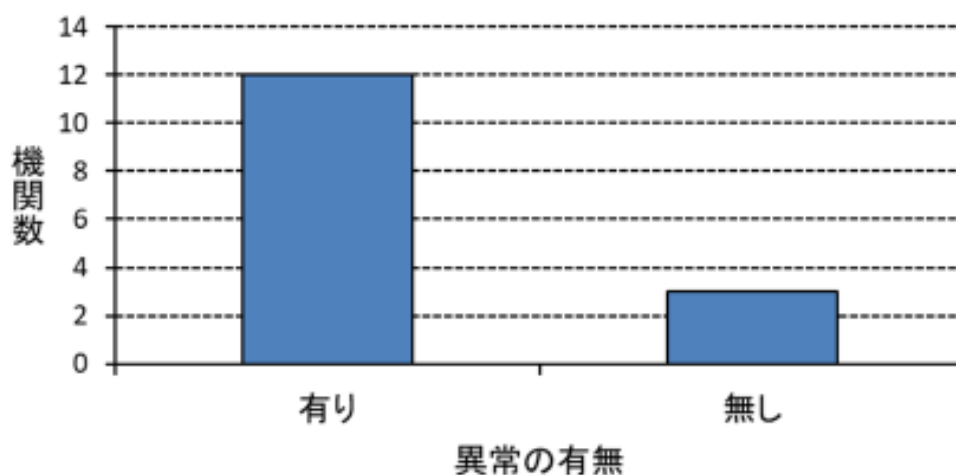
試料200mL



試験溶液 試験溶液を振とうし、開栓と同時に発生する蒸気の臭気をかぐ

9

## 精度管理結果(臭気)共通試料A



共通試料Aについては、「異常あり」と回答した機関が12機関(80%)、「異常なし」と回答した機関が3機関(20%)であった。

10

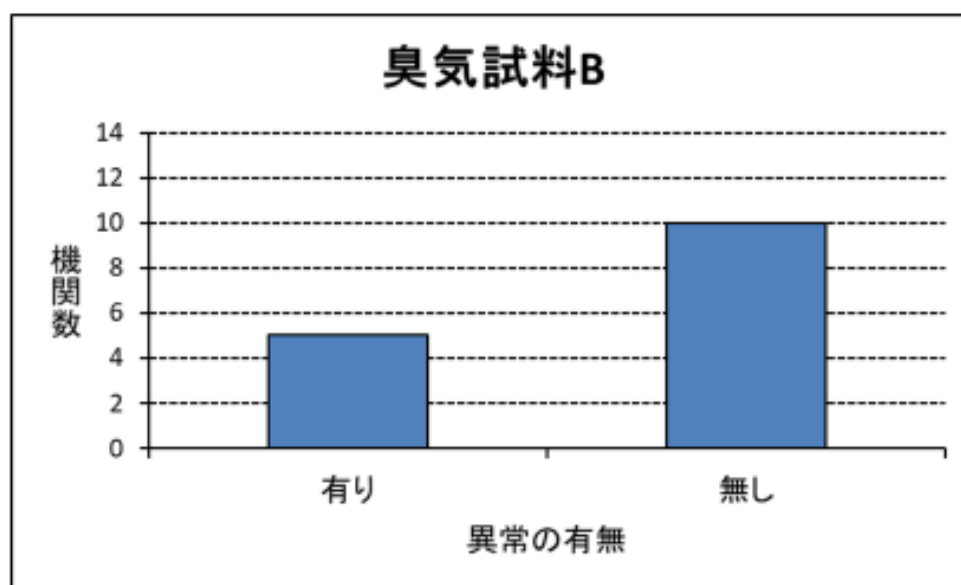
## 精度管理結果(共通試料A) 臭気の種類

試料A	
異常の有無	臭気の種類
有り	ほこり臭
有り	塩素以外の薬品臭
有り	かび臭
有り	金属臭
有り	金気臭
有り	金気臭
無し	
無し	
有り	かび臭
無し	
有り	薬品臭(フェノール臭)
有り	油脂臭
有り	クロラミン臭
有り	薬品臭(塩素系)
有り	土臭

共通試料Aの臭気の種類については、「薬品臭」など、生成された**クロロフェノールの臭気**を感知した回答がある一方、「金属臭」や「土臭」など、異常は感知したものの、**その臭気が何かを感知できていない回答**も見受けられた。

11

## 精度管理結果(臭気) 共通試料B



共通試料Bについては、「異常あり」と回答した機関が5機関(33%)、「異常なし」と回答した機関が10機関(66%)であった。

12

## 精度管理結果(共通試料B) 臭気の種類

試料B	
異常の有無	臭気の種類
有り	クルミ臭
有り	お茶臭
有り	かび臭
有り	塩素臭(カルキ臭)
有り	藻臭
無し	
無し	
無し	
無し	
無し	
無し	
無し	
無し	
無し	
無し	
無し	
無し	

共通試料Bの臭気の種類については、半数以上の機関が異常を感知していなかった。異常を感知した機関においても、**その臭気が何かを正確に感知できていない回答**が散見された。

13

6名のパネルに一人ずつ測定室に入ってきてもらい、三角フラスコ内で加温した2種類の試料について、臭気の異常の有無について、それぞれの書面で回答を求めた。



なお、臭気の種類の実現について、上水試験法に例示されている臭気の種類の一覧を、参考として各パネルに提示した。

14

## 共通試料A測定結果

パネル	臭気試験	
	異常の感知の有無	臭気の種類
A	異常あり	青草臭
B	異常あり	土臭
C	異常あり	土臭
D	異常あり	金気臭
E	異常あり	フェノール臭
F	異常あり	どぶの臭い

上表の結果から共通試料Aについては「異常あり」、臭気の種類は「土臭」と回答した。

15

## 共通試料B測定結果

パネル	臭気試験	
	異常の感知の有無	臭気の種類
A	異常なし	—
B	異常なし	—
C	異常なし	—
D	異常なし	—
E	異常あり	フェノール臭
F	異常なし	—

上表の結果から共通試料Bについては「異常なし」と回答した。

16

さらに「異常あり」とした共通試料Aについては、その臭気の強さの度合いを数値化するために、共通試料を4段階に希釈してそれぞれの異常の有無を書面により回答を求め、その結果をもとに、以下の式により臭気強度(TON)を算出した。

(参考)臭気強度(TON)

$$\text{臭気強度(TON)} = V / a \times \alpha$$

V : 検水量 (mL)

a : 臭気を感知する最小検水量 (mL)

$\alpha$  : 臭覚補正係数

17

臭気強度(TON)

パネル	最小検水量 (mL)	臭気強度 (TON)	
		全数	上下カット法適用時
A	20	5	
B	20	5	
C	5	20	
D	100	1	
E	100	1	×
F	2	50	×
平均値		13.7	7.8
標準偏差		19.1	8.4

臭気強度(TON)の算出の結果、**TON=13.7**、上下カット法を適用すると、**TON=7.8**と求められた。

18

## 臭気測定において当所が気を付けた点

○臭気に**異常のない検水(通常の水道水)**を比較対照として用意しておき、検水の異常に気づきやすくする。

○官能試験は全般に**心理学的な要因**の影響が極めて強い試験法であるため、可能な限り他のパネルの意見の影響を受けない環境、また、各パネルの検水に対する事前知識による影響を受けない環境を確保する。

(例: **一人一人を別室に呼び出して個別に試験をする。**)



19

## まとめ

- ・令和3年度における臭気の水道精度管理事業の結果は、**共通試料Aについては80%の機関が「異常あり」と回答し、共通試料Bについては66%の機関が「異常なし」と回答した。**
- ・各パネルに臭気についての自由記載による回答を求めたところ、「薬品臭」「土臭」等、様々な回答が見られた。
- ・水道水希釈による0.01 mg/L (10 µg/L) フェノール溶液の臭気強度(TON)を求めたところ、TON=13.7(上下カット法適用時 TON=7.8)の結果が得られた。
- ・保健環境研究所の臭気測定の工夫しているポイントとして、①**ブランク水(蒸留水や異常のない水道水等)を比較対照とすること**、②**他のパネルの意見の影響を受けない環境、各パネルの検水に対する事前知識による影響を受けない環境を作ること等**が挙げられる。

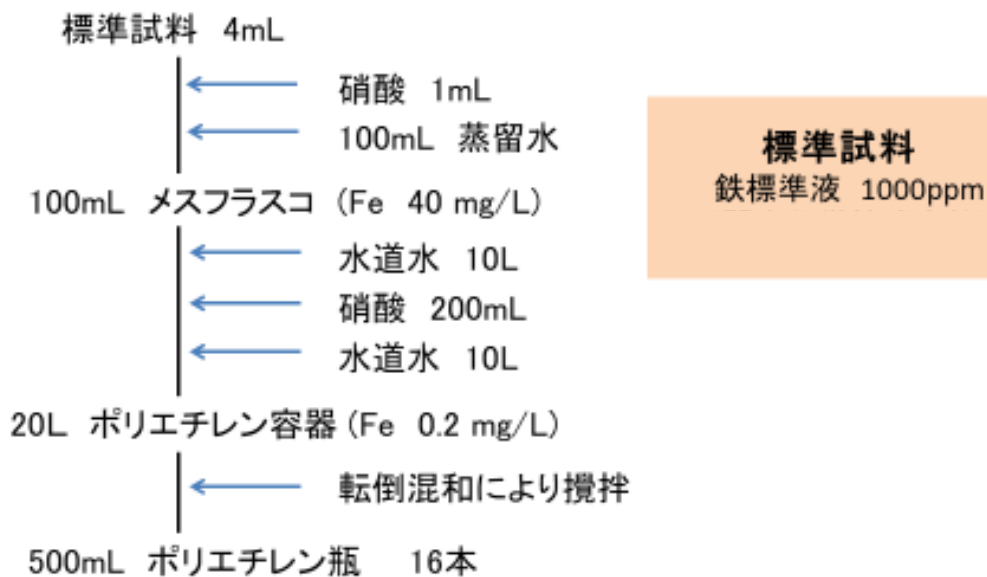
20

# 令和3年度精度管理協議会検討会 — 鉄及びその化合物 —

令和3年11月26日  
三重県保健環境研究所  
衛生研究室衛生研究課

1

## 共通試料の調製



2



## 鉄の質量数について

### 安定した鉄の同位体の質量数と存在比について

安定した鉄の同位体	存在比(%)
Fe-54	5.845
Fe-56	91.754
Fe-57	2.119
Fe-58	0.282

(<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E9%89%84%E3%81%AE%E5%90%8C%E4%BD%8D%E4%BD%93>)

- ICP-MS法では、Fe-54、Fe-56が定量分析の対象になっている。
- 今回の精度管理では、8機関全てがFe-56を定量分析の対象としていた。

3

## 内部標準物質について

No	内部標準物質	調製した濃度 (mg/L)	検水100mLに対する添加量(mL)	最終濃度 (mg/L)
1	Co-59	0.1	10	0.01
2	Ga-71	5	1/10	0.5
3	Co-59	100	0.002	0.002
4	Co-59	1	5	0.05
5	Ga-71	1	10	0.1
6	Ga-71	0.5	10	0.05
7	Co-59	1	3	0.03
8	Co-59	1	オンライン添加 (全流量の約1/20)	約0.05

- 内部標準物質はCo-59が5機関、Ga-71が3機関で使用された。
- ICP-MS法では内部標準物質の濃度範囲は約0.005～0.5 mg/Lだが、今回の精度管理で該当するのは7機関であった。

4

## 各機関の検量線について

### 各機関の標準液の濃度 (mg/L)

ブランク	標準濃度1	標準濃度2	標準濃度3	標準濃度4	標準濃度5	標準濃度6	標準濃度7	標準濃度8
0	0.030	0.060	0.090	0.150	0.300			
0	0.030	0.100	0.200	0.500				
0	0.015	0.030	0.060	0.150	0.300	0.600		
	0.009	0.030	0.060	0.120	0.300			
	0.030	0.060	0.120	0.240	0.300			
	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050	0.100	0.200	0.300
	0.006	0.015	0.030	0.060	0.150	0.300		
0	0.001	0.003	0.010	0.030				

各機関の一番高い標準液の濃度は  
 最大値 : 0.600 mg/L 最小値 : 0.030 mg/L  
 平均値 : 0.329 mg/L

各機関の一番低い標準液の濃度は  
 最大値 : 0.030 mg/L 最小値 : 0.001 mg/L  
 平均値 : 0.016 mg/L

5

## 各機関の試験結果

### 各機関の試験結果 濃度 (mg/L)

1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均値	標準偏差	変動係数(%)
0.201	0.198	0.198	0.198	0.196	0.198	0.0018	0.90
0.198	0.200	0.198	0.198	0.200	0.199	0.0011	0.55
0.201	0.201	0.200	0.200	0.200	0.200	0.0005	0.27
0.178	0.172	0.197	0.197	0.197	0.188	0.0122	6.50
0.202	0.205	0.203	0.203	0.205	0.204	0.0013	0.66
0.202	0.204	0.204	0.201	0.201	0.202	0.0015	0.75
0.200	0.198	0.200	0.199	0.198	0.199	0.0010	0.50
0.191	0.186	0.185	0.186	0.187	0.187	0.0023	1.25

データ数 [n]	8
平均値 [x]	0.197
標準偏差 [ $\sigma_{n-1}$ ]	0.0062
最大値 [MAX]	0.204
最小値 [MIN]	0.187
範囲 [R]	0.017
変動係数 [CV]	3.17

平均値から最も離れていたのは  
 最小値の **0.187 mg/L** であったため、  
 外れ値の検定対象にした。

6

## 外れ値の検定結果

グラブズ (Grubbs) の検定  
最小値が検定対象の場合

$$\text{グラブズの検定統計量 } G = \frac{\text{平均値} - \text{最小値}}{\text{標準偏差}}$$

5%棄却限界値より**大きい**場合 → 5%外れ値  
5%棄却限界値**以下**の場合 → 正常

### 今回の検定結果

$$G = \frac{0.197 - 0.187}{0.0062} \approx 1.613$$

< 2.126 (データ数が8のときの5%棄却限界値)

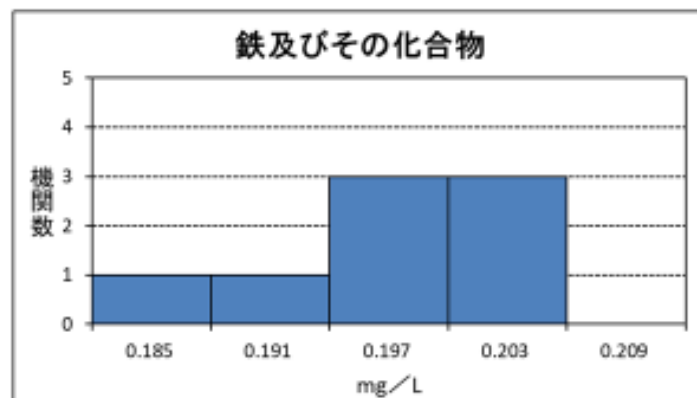
よって、最小値の 0.187 mg/L は 5%外れ値ではない。

7

## 今回の精度管理結果

令和3年度 鉄及びその化合物  
設定濃度 0.2 mg/L 精度管理結果

データ数 [n]	8
平均値 [x]	0.197
標準偏差 [ $\sigma_{n-1}$ ]	0.0062
最大値 [MAX]	0.204
最小値 [MIN]	0.187
範囲 [R]	0.017
変動係数 [CV]	3.17



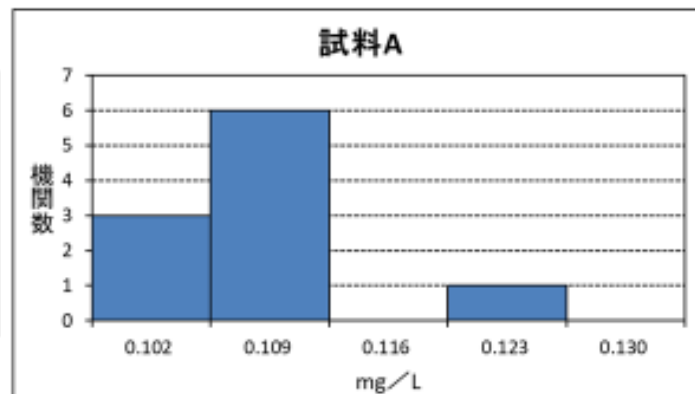
・今回は変動係数が 3.17 % であり、測定値は安定していた。

8

## 前回の精度管理結果 試料A

平成20年度 鉄及びその化合物  
試料A 設定濃度 0.1 mg/L 精度管理結果

	試料A
データ数 [n]	10
平均値 [x]	0.11
標準偏差 [ $\sigma_{n-1}$ ]	0.006
最大値 [MAX]	0.12
最小値 [MIN]	0.10
範囲 [R]	0.02
変動係数 [CV]	5.86



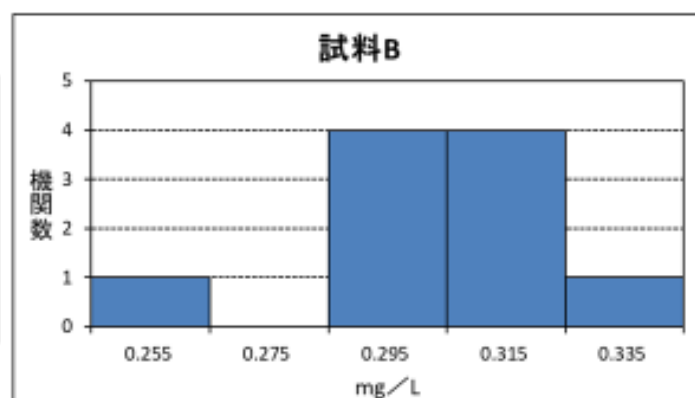
・試料Aは変動係数が 5.86 % であり、測定値は安定していた。

9

## 前回の精度管理結果 試料B

平成20年度 鉄及びその化合物  
試料B 設定濃度 0.3 mg/L 精度管理結果

	試料B
データ数 [n]	10
平均値 [x]	0.30
標準偏差 [ $\sigma_{n-1}$ ]	0.019
最大値 [MAX]	0.33
最小値 [MIN]	0.26
範囲 [R]	0.07
変動係数 [CV]	6.40



・試料Bも変動係数が 6.40 % であり、測定値は安定していた。

今回の結果は変動係数が 3.17 % であり、  
前回の結果より低くなり、ばらつきが小さくなった。

10

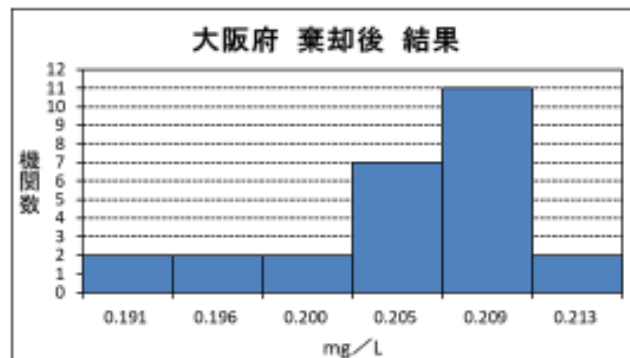
## 大阪府との比較

平成30年度 大阪府 鉄及びその化合物 設定濃度 0.2 mg/L

	棄却前	棄却後
データ数 [n]	27	26
平均値 [x]	0.207	0.205
標準偏差 [σ <sub>n-1</sub> ]	0.0124	0.0055
最大値 [MAX]	0.263	0.215
最小値 [MIN]	0.193	0.193
範囲 [R]	0.070	0.022
変動係数 [CV]	5.97	2.69

※最大値 0.263 mg/L が  
外れ値として棄却された。

(大阪健康安全基盤研究所  
研究年報, 2020, 一部改変)



・棄却後の変動係数は2.69 %であった。

11

## 測定法の違いについて

	機関数		
	R3	H20	大阪府(H30)
フレイムレス-原子吸光光度法	0	1	3
フレイム-原子吸光光度法	0	0	3
ICP-AES法	0	4	1
ICP-MS法	8	5	20
合計	8	9	27

- ・三重県ではICP-MS法のみとなったため、測定法による違いは検討できなかった。
- ・大阪府で外れ値となった機関ではフレイムレス-原子吸光光度法を用いていた。ただし、外れ値の原因はホールピペットによる汚染とSOPに記載された標準液を用いなかったためと考察されていた。

12

## まとめ

- ・鉄及びその化合物の精度管理は、8機関が参加し、変動係数が10%以下となり、概ね良好な結果が得られた。
- ・前回行われた平成20年度の精度管理結果と比較すると、変動係数は改善されている。また、検査法については、フレームレス原子吸光光度法とICP-AES法を採用した機関がなくなり、ICP-MS法を採用した機関のみになった。
- ・大阪府で行われた精度管理結果において、SOPに記載された検量線作成手順を順守すること、コンタミネーションを避けるために専用の器具を用い、器具を硝酸で洗浄することが、精度が向上するために必要と考察されている。

13

## ご質問・ご指摘について

- ①空試験とは具体的にどのようなものをさすのか？
- ② $R^2$  = 寄与度、 $R$  = 直線性ではないのか？

14



## 空試験について

①空試験とは具体的にどのようなものをさすのか？

### ICP-MS法における空試験

- ・精製水を一定量採り、検水の前処理と同様に硝酸の割合が1%となるように加え、液量が90%以下となるまで加熱し、冷めてから内部標準液を濃度が概ね0.005~0.5 mg/Lとなるように加え、精製水を加えて、一定量とする。
- ・検水と同様に分析を行い、検量線の濃度範囲の下限値を下回ることを確認する。

- ・空試験については8機関中、7機関で実施されていた。

15

## 寄与度と直線性について

② $R^2$ =寄与度、 $R$ =直線性ではないのか？

- ・ $R^2$ は決定係数(寄与率)といい、回帰式 $y=ax+b$ のあてはまりの指標になります。
- ・ $R$ は相関係数といい、2つのデータの間にある線形な関係の強弱を測る指標になります。
- ・直線性という表記は以後修正させていただきます。

### 会員の皆様への質問

- ・普段の分析では $R^2$ と $R$ のどちらを用いていますか？
- ・また報告書の回答方法は $R^2$ と $R$ のどちらを答える方がいいでしょうか？

16

資料6

三重県水道水質精度管理実施項目表(H7~H19)

グループ	省令 番号	項目	実施 回数	実施年度													
				H07	H08	H09	H10	H11	H12	H13	H14	H15	H16	H17	H18	H19	
A	47	pH値	5	○							○						
	40	蒸発残留物	4				○						○				
	50	色度	4				○								○		
	51	濁度	4					○									○
	49	臭気	4									○					
	48	味	3												○		
	B	2	大腸菌	4			○								○		
1		一般細菌	3								○						
C	38	塩化物イオン	4	○	○												
	9	亜硝酸態窒素	1														
	11	硝酸態窒素及び 亜硝酸態窒素	4		○				○								
	39	カルシウム・マグネシウム等 (硬度)	3					○									
	41	陰イオン界面活性剤	3						○								
	45	フェノール類	2								○						
	46	有機物(TOC)	4			*										○	
	44	非イオン界面活性剤	2														○
	26	臭素酸	2														
	21	塩素酸	2														
D	34	鉄及びその化合物	3		○												
	37	マンガン及び その化合物	3		○									○			
	12	フッ素及び その化合物	3			○								○			
	6	鉛及びその化合物	3				○									○	
	7	ヒ素及びその化合物	3					○									○
	32	亜鉛及びその化合物	2						○								
	3	カドミウム及び その化合物	2							○							
	35	銅及びその化合物	2							○							
	36	ナトリウム及び その化合物	2								○						
	8	六価クロム化合物	2									○					
	4	水銀及びその化合物	2									○					
	33	アルミニウム及び その化合物	2										○				
	5	セレン及び その化合物	2										○				
	13	ホウ素及びその化合物	2													○	
	10	シアン化物イオン 及び塩化シアン	2														○
E	23	クロロホルム	5	○	○									***			
	18	テトラクロロエチレン	3		○												
	19	トリクロロエチレン	2			○											
	29	ブロモジクロロメタン	4			○								***			
	14	四塩化炭素	2				○										
	25	ジブロモクロロメタン	3				○							***			
	20	ベンゼン	2						○								
	30	ブロモホルム	3							○				***			
	17	ジクロロメタン	2								○						
	-	1,1-ジクロロエチレン	4								○						
	16	シス-1,2-ジクロロエチレン及び トランス-1,2-ジクロロエチレン	2									**					
	27	総トリハロメタン	2											○			
	31	ホルムアルデヒド	2											○			
	28	トリクロロ酢酸	2												○		
	24	ジクロロ酢酸	2													○	
	15	1,4-ジオキサン	2														○
	22	クロロ酢酸	1														
	42	ジェオスミン	2														
	43	2-メチル イソボルネオール	2														

(\*)過マンガン酸カリウム消費量として (\*\*)シス-1,2-ジクロロエチレンとして (\*\*\*)総トリハロメタンとして



三重県水道水質精度管理実施項目表(H20～R3)

グループ	省令 番号	項目	実施 回数	実施年度													
				H20	H21	H22	H23	H24	H25	H26	H27	H28	H29	H30	R1	R2	R3
A	47	pH値	5	○							○					○	
	40	蒸発残留物	4				○						○				
	50	色度	4					○						○			
	51	濁度	4						○						○		
	49	臭気	4		○							○					○
	48	味	3			○							○				
B	2	大腸菌	4								○						○
	1	一般細菌	3				○								○		
C	38	塩化物イオン	4				○										○
	9	亜硝酸態窒素	1								○						
	11	硝酸態窒素及び 亜硝酸態窒素	4					○								○	
	39	カルシウム・マグネシウム等 (硬度)	3			○								○			
	41	陰イオン界面活性剤	3			○							○				
	45	フェノール類	2				○										
	46	有機物(TOC)	4					○					○				
	44	非イオン界面活性剤	2						○								
	26	臭素酸	2	○									○				
	21	塩素酸	2		○								○				
D	34	鉄及びその化合物	3	○													○
	37	マンガン及び その化合物	3										○				
	12	フッ素及び その化合物	3								○						
	6	鉛及びその化合物	3													○	
	7	ヒ素及びその化合物	3											○			
	32	亜鉛及びその化合物	2		○												
	3	カドミウム及び その化合物	2			○											
	35	銅及びその化合物	2				○										
	36	ナトリウム及び その化合物	2						○								
	8	六価クロム化合物	2								○						
	4	水銀及びその化合物	2					○									
	33	アルミニウム及び その化合物	2							○							
	5	セレン及び その化合物	2									○					
	13	ホウ素及びその化合物	2											○			
10	シアン化物イオン 及び塩化シアン	2										○					
E	23	クロロホルム	5						***				○				
	18	テトラクロロエチレン	3		○									○			
	19	トリクロロエチレン	2			○											
	29	プロモジクロロメタン	4						***								○
	14	四塩化炭素	2								○						
	25	ジブロモクロロメタン	3						***								
	20	ベンゼン	2					○									
	30	プロモホルム	3						***								
	17	ジクロロメタン	2							○							
	-	1,1-ジクロロエチレン	4														
	16	シス-1,2-ジクロロエチレン及び トランス-1,2-ジクロロエチレン	2									○					
	27	総トリハロメタン	2						○								
	31	ホルムアルデヒド	2						○								
	28	トリクロロ酢酸	2								○						
	24	ジクロロ酢酸	2											○			
	15	1,4-ジオキサン	2												○		
	22	クロロ酢酸	1		○												
	42	ジェオスミン	2	○													○
	43	2-メチル インボルネオール	2	○													○

(\*\*\*)総トリハロメタンとして