令和４年度

水道水質精度管理調査結果報告書

令和５年２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 ……	6
１）概　要 ……	6
２）各項目の分析結果 ……	6
①　味 ……	7
②　蒸発残留物 ……	9
③　フッ素及びその化合物 ……	11
④　有機物（全有機炭素（TOC）の量） ……	13
３）内部精度管理 ……	15
８．まとめ ……	15

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　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に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４年度は「第１回三重県精度管理協議会（令和４年７月 14 日開催　Web 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（味）、基礎的性状項目（蒸発残留物）、無機物質（フッ素及びその化合物）、有機物質（有機物（全有機炭素（TOC）の量））（以下「TOC」と略す）について実施した。

３．実施期間

令和４年 10 月 12 日（水）～10 月 28 日（金）

４．参加試験機関

令和４年度の水道水質精度管理は、14 機関が参加し実施した。その内、基礎的性状項目（味）は 14 機関、基礎的性状項目（蒸発残留物）は 14 機関、無機物質（フッ素及びその化合物）は９機関、有機物質（TOC）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。基礎的性状項目（味）は 14 機関すべて官能法であった。基礎的性状項目（蒸発残留物）は 14 機関すべて重量法であった。無機物質（フッ素及びその化合物）は９機関すべてイオンクロマトグラフ法であった。有機物質（TOC）は 10 機関すべて全有機炭素計測定法であった。

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
味	官能法	14
蒸発残留物	重量法	14
フッ素及びその化合物	イオンクロマトグラフ法	9
TOC	全有機炭素計測定法	10

６．配付試料

１）分析用試料

均一に調製した４種類の分析用共通試料（味は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	試料数	試料の採取処理条件
①基礎的性状項目測定用 (味)	1L	ねじ口ガラス瓶	2	そのまま（固定なし）
②基礎的性状項目測定用 (蒸発残留物)	1L	ポリエチレン瓶	1	そのまま（固定なし）
③無機物質測定用 (フッ素及びその化合物)	250 mL	ポリエチレン瓶	1	そのまま（固定なし）
④有機物質測定用 (TOC)	500 mL	ねじ口ガラス瓶 (褐色)	1	そのまま（固定なし）

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４年10月11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 味

1） 1Ｌメスフラスコに市販の焼アンモニウムミョウバン（食品添加物，硫酸アルミニウムアンモニウム，製造番号 2CA43）10 g をとり、精製水で全量を１Ｌとした（共通試料Ａ添加溶液）（10 g/L）。

2） 1Ｌメスフラスコに精製水をいれ、全量を１Ｌとした（共通試料Ｂ添加溶液）。

3） ２つの 130Ｌポリバケツに２）と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 100Ｌとし、これをよく攪拌した。

4） 計算上の値は以下のとおり。ただし、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　焼アンモニウムミョウバン 100 mg/L （共通試料Ａ）
　　異常なし（共通試料Ｂ）

○ 水道水質基準　味　異常でないこと

② 蒸発残留物

1） 150℃で３時間乾燥させた塩化ナトリウム（特級，Lot：310S5602）7.5 g を秤量し、500 mL メスフラスコに入れ、精製水で 500 mL とした（NaCl：15 g/L）（共通試料添加溶液）。

2） 30Ｌポリエチレン容器に精製水 24.5Ｌを入れた後、１）の共通試料添加溶液を全量入れ、撹拌し、さらに精製水５Ｌを加えて全量を 30Ｌとし、よく撹拌した。

3） 計算上の値は以下のとおり。ただし、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　塩化ナトリウム　250 mg/L

○ 水道水質基準　蒸発残留物　500 mg/L 以下

③　フッ素及びその化合物

1）フッ化物イオン標準液（イオンクロマトグラフィー用，Lot：302K9523，1005 mg/L）4 mL を 100 mL メスフラスコに精製水で全量 100 mL とした（F：40 mg/L）（共通試料添加溶液）。

2）10 L のポリエチレン容器に水道水を半量ほど入れた後、1）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。

3）計算上の値は以下のとおり。ただし、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　　フッ素及びその化合物　0.4 mg/L
（水道水中のフッ素及びその化合物を 0.04 mg/L と想定すると、0.44 mg/L）

○　水道水質基準　　フッ素及びその化合物　0.8 mg/L 以下

④　TOC

1）フタル酸水素カリウム（特級，Lot：210Y2132）を 120℃で 1 時間加熱し、デシケータ内で放冷させた後、2.125 g を精秤し、これを 1 L メスフラスコに採り、精製水で全量を 1 L とした（TOC：1,000 mg/L）。

2）1）の溶液 60 mL を 1 L メスフラスコに採り、精製水で 1 L とした（共通試料添加溶液）（TOC：60 mg/L）。

3）70 L ポリ容器に水道水約 60 L を入れ、2）の共通試料用添加溶液を全量入れ、よく攪拌した。

4）計算上の値は以下のとおり。ただし、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　　TOC　1.0 mg/L
（水道水中の TOC を 0.7 mg/L と想定すると、1.7 mg/L）

○　水道水質基準　　TOC　3.0 mg/L

写真１　令和４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４項目（味、蒸発残留物、フッ素及びその化合物、TOC）について実施した。分析ならびに報告方法は「令和４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４年 10 月 12 日（水））午前 10 時以降に行うよう指定し、令和４年 10 月 28 日（金）までに実施し、報告することとした。

分析者及び分析日時等は自由とし、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。

測定結果の報告数値等の取り扱いについて、フッ素及びその化合物と TOC の項目は有効数字２桁とし、蒸発残留物の項目は有効数字３桁とした。また、測定値、検量線その他参考となる資料を提出することとした。

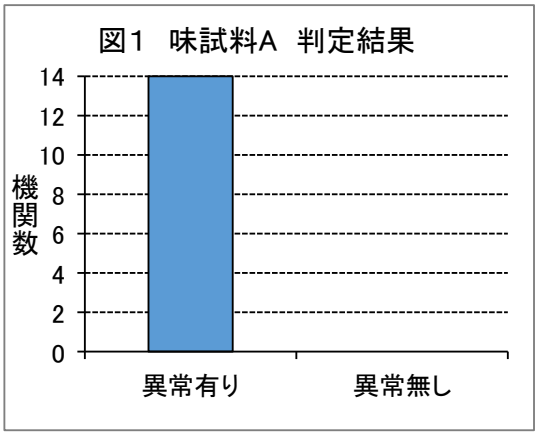
２）各項目の分析結果

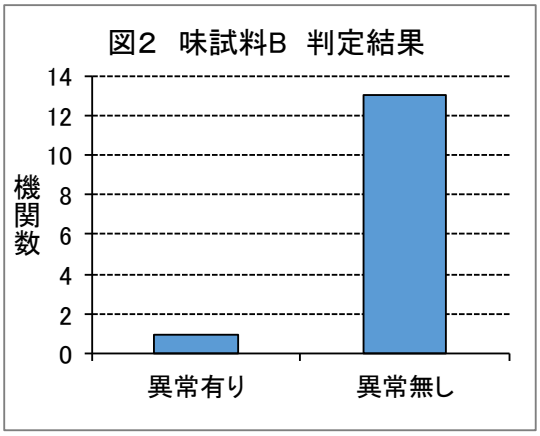
各分析項目の分析結果を７頁以降に示した。

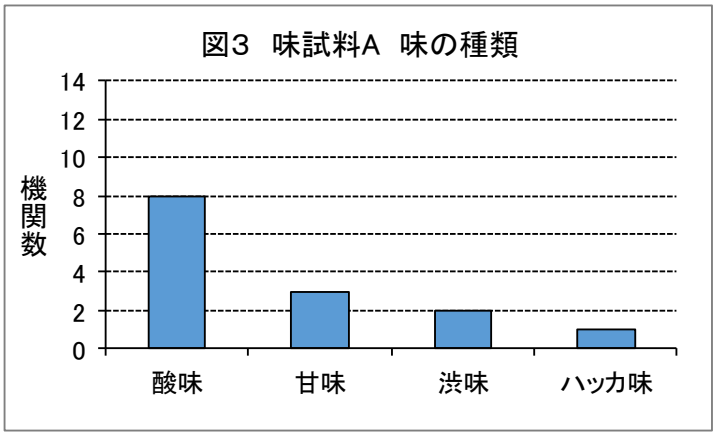
令和4年度　三重県水道精度管理　各項目別測定結果
①　味

表3　各機関の判定結果と味の種類

No	試料A		試料B	
	異常の有無	味の種類	異常の有無	味の種類
1	有り	酸味	無し	
2	有り	酸味	無し	
3	有り	酸味	無し	
4	有り	甘味	無し	
5	有り	渋味	無し	
6	有り	甘味	無し	
7	有り	甘味	無し	
8	有り	渋味	無し	
9	有り	酸味	無し	
10	有り	酸味	無し	
11	有り	酸味	有り	苦味
12	有り	ハッカ味	無し	
13	有り	酸味	無し	
14	有り	酸味	無し	







① 味

味の精度管理には全14機関が参加した。各機関の測定担当者の経験年数は７ヶ月～20年７ヶ月で平均７年３ヶ月であった。検査方法は全ての機関が官能法であった。

今回の精度管理試験には、試料Ａでは市販の焼アンモニウムミョウバンが使用された。これは、あく抜きなどに使用する食品添加物であり、味の種類としては収れん味（舌を刺激する酸っぱいような味）と表現される場合がある。試料Ｂについては、水道水のみを試料として試験に供された。

各機関の測定結果を表３に、試料Ａ，Ｂの測定結果のグラフを図１，２に示した。

結果について、試料Ａについては参加した全14機関が「異常あり」と回答した。「異常あり」と回答した機関は、図３に示した通り、味の種類を「酸味」「甘味」「渋味」などと回答した。

試料Ｂについては「異常あり」と回答した機関が１機関、「異常なし」と回答した機関が13機関であった。試料Ｂについて「異常あり」と回答した１機関は味の種類を「苦味」「渋味」などと回答した。「異常なし」と回答した機関でも、味としては「酸味」「甘味」「渋味」「苦味」などを感知していたが、水道水の味として問題ないと判断していた。

技術検討会では、ブロック代表機関より、通常業務における味の検査実施方法や、今回の精度管理の実施状況について報告及び説明があり、続いていくつかの疑問点や質問が提起された。

内容としては、今回の精度管理では水質管理担当３人に加えて普段水質管理を担当していない２人が参加したこと、公定法と異なる室温の状態でも検査したこと、先入観により何か味を探さないといけないという心理が働いたことにより試料Ｂについては「異常あり」となったなどの発言があった。

また、質問として味を検査するにあたっての工夫点やブランク水に何を使用したか、味に異常が認められた事例及びその際の対応状況などが挙げられた。

検査するにあたっての工夫点としては、温かい水で判断しにくい場合があるので、常温の水で確認していること、ブランクは同じ条件で無臭味水を温めて比較していること、味があるかないかではなく異常があるかないかで判断していることなどの意見が出された。

異常が認められた事例の有無については、味よりも先に臭気で異常が認められる場合が多いことや、本来水道水は何らかの味がするものなので、味の異常は特殊な場合を除いてこれまで例がないとの意見があった。

その他、水道事業体に寄せられる味に関する問い合わせについて、同一事業体管内であっても水源によって味が異なることがあり、水源及び配水系統の変更が住民からの問い合わせにつながる場合があるとの意見が複数出された。

関連して、異常の判断は普段の水と違うかどうかで判断しており、問い合わせ先に訪問した際には口に含んで通常の味であることを確認し、異常なしと判断して問題ないと説明しているなど使用者に対する対応方法についても情報交換がなされた。

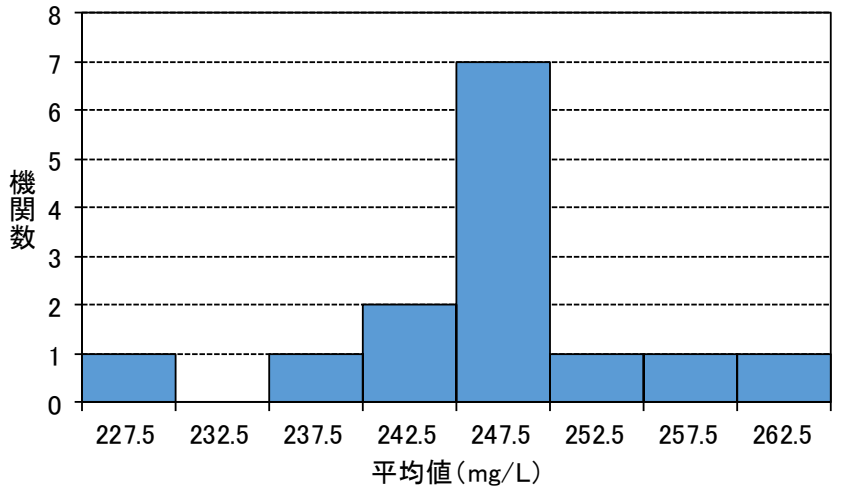
令和4年度　三重県水道精度管理　各項目別測定結果
② 蒸発残留物

表4　各機関の蒸発残留物の測定結果（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	249	248	248	247	249	248.2	0.84	0.3
2	258	251	249	248	215	244.2	16.78	6.9
3	249	249	249	248	249	248.8	0.45	0.2
4	248	247	247	249	249	248.0	1.00	0.4
5	243	241	237	239	241	240.2	2.28	0.9
6	247	246	246	246	246	246.2	0.45	0.2
7	259	260	267	262	253	260.2	5.07	1.9
8	251	255	249	248	250	250.6	2.70	1.1
9	247	247	244	246	247	246.2	1.30	0.5
10	233	239	236	241	241	238.0	3.46	1.5
11	251	263	262	263	255	258.8	5.50	2.1
12	227	223	226	226	225	225.4	1.52	0.7
13	250	250	249	252	248	249.8	1.48	0.6
14	247	246	246	248	249	247.2	1.30	0.5

	棄却前	棄却後
データ数	14	
平均値	246.6	
標準偏差	8.50	
変動係数	3.4	
最大値	260.2	
最小値	225.4	
範囲	34.8	
中央値	247.6	
設定値	250	

図4　蒸発残留物のヒストグラム



② 蒸発残留物

蒸発残留物の精度管理には全 14 機関が参加した。各機関の測定担当者の経験年数は１年５ヶ月～11 年６ヶ月で平均４年８ヶ月であった。検査方法について、検水量が 100～200 mL、加熱温度が 105～110℃、加熱時間が２～３時間であり、すべての機関が公定法の範囲に該当していた。放冷時間は７機関が決めており、30～60 分と回答があった中で 30 分が最も多かった。使用した蒸発皿の種類は磁皿、ガラス皿、ステンレス皿の３種類であったが、磁皿を使用した機関が最も多く９機関であった。

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４に示した。試料の測定値については平均値：246.6 mg/L、標準偏差：8.50、範囲：34.8 mg/L、変動係数：3.4%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（平成 29 年度）の精度管理では外れ値の棄却があり、棄却後の変動係数が 4.1%であったが、今回の精度管理では外れ値の棄却はなく、変動係数が 3.4%であったため、前回よりばらつきが少なく良好な結果であった。前回と今回で異なる点として添加試料の吸湿性が考えられる。前回は吸湿性の高い塩化マグネシウムを添加試料としたところ、全体の平均値（149.5 mg/L）が添加試料の濃度をイオンクロマトグラフ等の機器で分析した値（124～128 mg/L）に比べおよそ 20 mg/L ほど高かった。今回は吸湿性の少ない塩化ナトリウムを添加試料としたところ、全体の平均値（246.6 mg/L）は添加試料の濃度を機器で分析した値（246.9～254.5 mg/L）と比べあまり変わらないという結果であった。

技術検討会では、電子天秤の管理や測定前の蒸発皿の取り扱い、蒸発残留物の測定における誤差を減らす方法等について議論がなされた。

電子天秤の管理について、メーカーによる点検を定期的に実施している機関では天秤だけでなく、標準分銅もメーカーによる校正を実施していた。それ以外の機関でも測定前に標準分銅で確認する、内蔵分銅により機器の自動校正を行う、標準分銅を使用して自主点検を実施するなど、検査員により自主的な管理を行っていた。

測定前の蒸発皿の取り扱いについて、直前に蒸発皿を酸や洗剤で洗浄してから乾燥機に入れ乾燥させる、事前に乾燥させた蒸発皿を使用するまで恒温槽や電子デシケータに保存するといった機関が多かった。

蒸発残留物の測定における誤差を減らす方法については様々な留意点が挙がった。１つ目は試料の吸湿性の影響を減らすため、天秤で測定する直前までデシケータに入れておく点で、前回の精度管理から分かるように蒸発残留物は吸湿性の影響を受けやすいので、湿度が高い時期は特に注意が必要である。２つ目は天秤の読み取り誤差の影響を減らすため、検水量を増やし測定前後の重量差を大きくする点で、蒸発乾固に時間はかかるが、より精度を上げることができる。３つ目は放冷時間による重量の変化の影響を減らすため、放冷時間をしっかりと計り測定前後で揃える点で、毎回ブランクとして超純水を用いて測定している機関から放冷時間により影響が出やすいと報告があった。

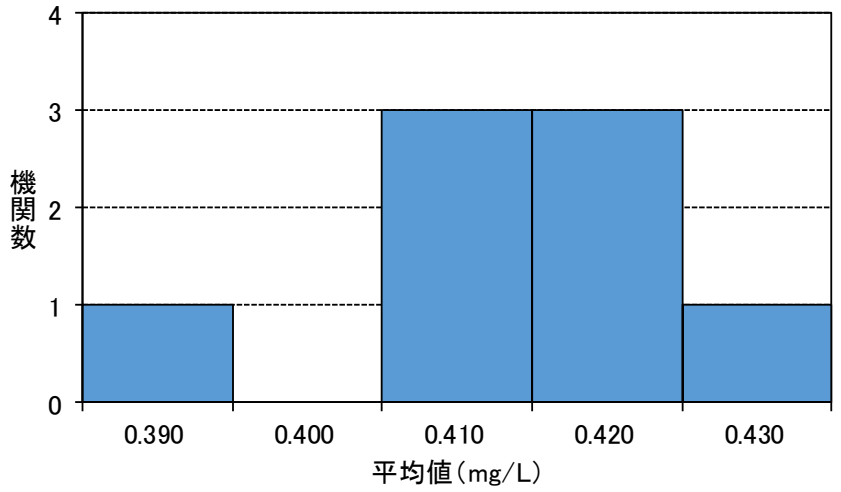
令和4年度　三重県水道精度管理　各項目別測定結果
③　フッ素及びその化合物

表5　各機関のフッ素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	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.430	0.000	0.0
2	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.420	0.000	0.0
3	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.390	0.000	0.0
4	0.42	0.42	0.41	0.42	0.41	0.416	0.005	1.3
5	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.420	0.000	0.0
6	0.30	0.32	0.34	0.35	0.35	0.332	0.022	6.5
7	0.40	0.41	0.41	0.41	0.41	0.408	0.004	1.1
8	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.410	0.000	0.0
9	0.40	0.40	0.41	0.41	0.41	0.406	0.005	1.3

	棄却前	棄却後
データ数	9	8
平均値	0.404	0.413
標準偏差	0.029	0.012
変動係数	7.2	2.9
最大値	0.430	0.430
最小値	0.332	0.390
範囲	0.098	0.040
中央値	0.410	0.413
設定値	0.44	0.44

図5　フッ素及びその化合物のヒストグラム



③　フッ素及びその化合物

フッ素及びその化合物の精度管理には、全 14 機関中９機関が参加した。各機関の測定担当者の経験年数は１年５ヶ月～11 年６ヶ月であり、平均は５年３ヶ月であった。

検査方法については、全９機関がイオンクロマトグラフ分析法を用いた。測定に用いた装置のメーカーは、６機関が島津製作所製、３機関が Thermo Fisher Scientific 製であり、使用年数は３か月～14 年であった。

分離カラムについては、６機関が島津製作所製、３機関が Thermo Fisher Scientific 製であり、全機関が使用した測定装置と同じメーカーを使用していた。一方、溶離液については、７機関が $NaHCO_3$-Na_2CO_3 系であり、２機関が KOH 系であった。

試料の測定結果を表５に、ヒストグラムを図５に示した。試料の測定値については平均値：0.404 mg/L、標準偏差：0.029、範囲：0.098 mg/L、変動係数：7.2％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％）」を確保していた。しかし、Grubbs の方法によって危険率５％で検定した結果、最小値 0.332 mg/L が外れ値となり棄却された。棄却後の測定値については、平均値：0.413 mg/L、標準偏差：0.012、範囲：0.040 mg/L、変動係数 2.9 ％となりより良好な結果が得られた。

過去２回のフッ素及びその化合物の精度管理は、平成 27 年度と平成 17 年度に実施された。その際に報告された変動係数は、3.9％（平成 27 年度）、4.6％及び 3.3％（平成 17 年度）であり、今回も引き続き良好な結果であった。

技術検討会では、外れ値となった主な原因について当該機関から報告があり、測定に使用した検量線の濃度範囲が、試料よりも高濃度（0.5~5.0 mg/L）に設定して測定したことが主な原因であった。改善策として検量線の濃度範囲を 0.25~2.0 mg/L に設定し、再測定したところ、平均値が 0.402 mg/L と良好な測定結果が得られたとの報告があった。

また、ブロック代表機関より、精度の高いフッ素及びその化合物の測定を行うためには、作成する検量線が特に重要との報告があった。検量線の作成における注意点としては、

①　直線回帰モデルを用いる
②　できるだけ各濃度点の重み付けを行わない
③　ブランク試料を含めず、応答値が得られた濃度の標準試料のみを用いる
④　ブランク試料を含まない４点以上の濃度点を設定する
⑤　公比（隣り合う濃度点の比）が原則４以内にする
⑥　検量線の定量性を確保するため、濃度範囲を広くせず、かつ、最低濃度の検量点の真度を確保する（相関係数は 0.99 以上であれば十分）

ことが重要であると報告された。

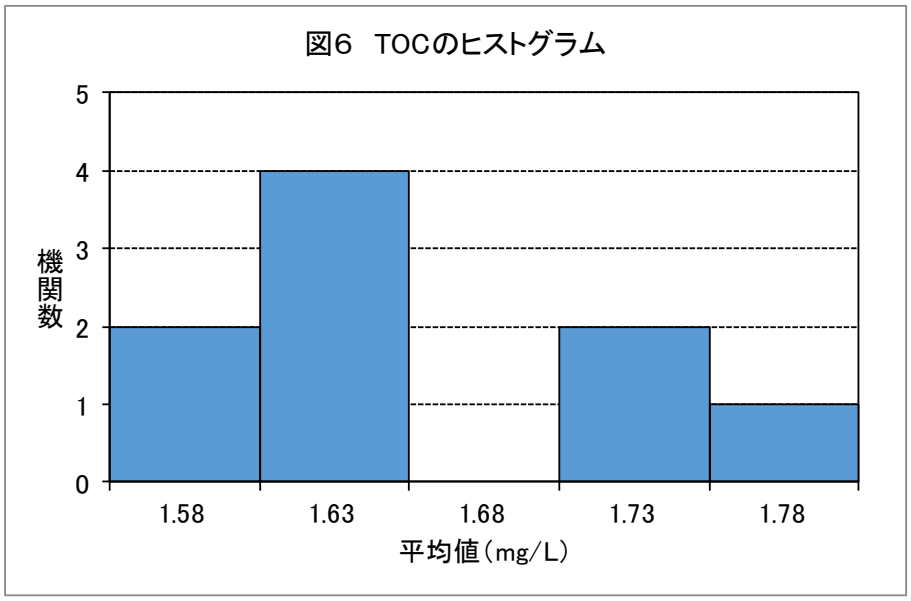
このほかにも、固定試薬の有無と種類、標準液の保存、測定用バイアルの購入方法などについて、意見が交わされた。

令和4年度　三重県水道精度管理　各項目別測定結果
④　有機物（TOC）

表6　各機関のTOC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	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.60	0.000	0.0
2	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.60	0.000	0.0
3	1.5	1.6	1.5	1.6	1.6	1.56	0.055	3.5
4	1.5	1.5	1.6	1.6	1.6	1.56	0.055	3.5
5	1.8	1.7	1.8	1.7	1.7	1.74	0.055	3.1
6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.60	0.000	0.0
7	1.8	1.8	1.7	1.8	1.8	1.78	0.045	2.5
8	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.60	0.000	0.0
9	2.4	2.3	2.3	2.3	2.3	2.32	0.045	1.9
10	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.70	0.000	0.0

	棄却前	棄却後
データ数	10	9
平均値	1.71	1.64
標準偏差	0.229	0.081
変動係数	13.4	4.9
最大値	2.32	1.78
最小値	1.56	1.56
範囲	0.76	0.22
中央値	1.60	1.60
設定値	1.7	1.7



④ TOC

TOC の精度管理には、全 14 機関中 10 機関が参加した。また、各機関の測定担当者の経験年数は１年７ヶ月～20 年６ヶ月で、平均８年４ヶ月であった。各試料の測定結果を表６に、試料の測定結果のヒストグラムを図６に示した。検査方法について全ての機関が全有機炭素計測定法であった。

試料の測定値については平均値 : 1.71 mg/L、標準偏差 : 0.229、範囲 : 0.76 mg/L、変動係数 : 13.4%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 20%）」を確保していたものの、Grubbs の方法によって危険率５%で検定した結果、最大値のみ棄却された。棄却後の測定値は平均値 : 1.64 mg/L、標準偏差 : 0.081、範囲 : 0.22 mg/L、変動係数 : 4.9%であった。棄却された機関については、棄却された測定結果の検証及び同試料の再検査を行った。

過去２回の精度管理結果（平成 28 年度[変動係数 : 3.65%]、平成 24 年度[変動係数 : 10.2%, 7.2%]）と比較すると、今年度の棄却された機関以外の報告値は、ばらつきが少なく良好な結果であったことがブロック代表機関から報告された。

棄却された機関からは、測定値逸脱の原因究明について、検証結果の報告が行われた。バイアルのキャップ、塩酸の添加量、燃焼温度、検水量等の条件を変えて、同試料の測定を行い、検証を行った。その結果、無機体炭素（IC）除去のための通気不足が疑われた。そこで検水量を減らし、通気時間を長くすることで測定条件の最適化を行った。その後、同試料の再検査を行ったところ、1.60 mg/L と良好な結果が得られたことが報告された。

ブロック代表機関からは、過マンガン酸カリウム（$KMnO_4$）消費量や検体の pH の関係性についての報告が行われた。今回の精度管理試料で過マンガン酸カリウム（$KMnO_4$）消費量を測定したところ、TOC の数値の約 68%の数値であった。ブロック代表機関が直近５年間に測定した試料についても数値の比較を行ったところ、約 20～46%であった。これらは厚生労働省の資料[1)] の記述に概ね合致するデータであると報告がなされた。検体の pH についても、pH を段階的に調整した同一検体の TOC を測定し、IC の影響を受けない pH を確認し、検体の pH の許容範囲について報告された。

最後に、pH 処理に使用する酸や、酸による測定機器への影響について、意見交換が行われた。ほぼすべての機関が塩酸を使用しており、使用する塩酸の濃度は各機関で異なっていた。一部の機関からは、酸による影響と思われる機器の消耗が見られ、メンテナンスを実施したと報告があった。

また、コンタミネーションを避けるために日頃から意識していることについても意見交換が行われた。各機関からは、「バイアルを洗剤・純水により洗浄する」「バイアル付近にエタノール等の揮発性有機化合物を置かない」、「定期的にバイアルを過酸化水素水で洗浄する」、「確認のためにブランクチェックを行う」等の報告がなされた。

１）第９回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会　資料２「過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素の関係について」
https://www.mhlw.go.jp/shingi/2003/04/s0421-4a.html

3）内部精度管理

内部精度管理とは、良好な精度の維持、測定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、測定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、定性評価である味を除き、内部精度管理の評価を行った。

蒸発残留物については、変動係数が 0.2～6.9%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。

フッ素及びその化合物については、変動係数が 0.0～6.5%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。

TOC については、変動係数が 0.0～3.5%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 14 機関が参加した。精度管理対象項目は４項目とし、基礎的性状項目（味）、基礎的性状項目（蒸発残留物）、無機物質（フッ素及びその化合物）、有機物質（TOC）の４種類について計５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、蒸発残留物とフッ素及びその化合物、TOC 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 味の精度管理は 14 機関が参加し、測定担当者の経験年数は７ヶ月～20 年６ヶ月で、全体の平均は７年３ヶ月であった。検査方法は 14 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 14 機関であり、試料 B は「異常あり」との回答が１機関、「異常なし」との回答が 13 機関であった。

② 蒸発残留物の精度管理には 14 機関が参加し、測定担当者の経験年数は１年５ヶ月～11 年６ヶ月で、全体の平均は４年８ヶ月であった。検査方法は 14 機関すべてが重量法であり、検査結果の変動係数は 3.4%であった。

③　フッ素及びその化合物の精度管理には９機関が参加し、測定担当者の経験年数は１年５ヶ月～11 年６ヶ月で、全体の平均は５年３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 7.2%であったが、Grubbs の検定により外れ値となった機関が１機関あった。棄却した後の８機関の検査結果の変動係数は 2.9%であった。

④　TOC の精度管理には 10 機関が参加し、測定担当者の経験年数は１年７ヶ月～20 年６ヶ月で全体の平均は８年４ヶ月であった。検査方法は 10 機関すべて全有機炭素計測定法であった。検査結果の変動係数は 13.4%であったが、Grubbs の検定により外れ値となった機関が１機関あった。棄却した後の９機関の検査結果の変動係数は 4.9%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、今年度も新型コロナウイルス感染症防止対策のため、12 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 12 機関であり、参加人数は 23 名であった。今回は、「津市における水道維持管理」、「水道検査の精度管理」、「苦情問い合わせの傾向について」の３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、平成７年度からスタートした三重県水道水質精度管理事業は、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４年度は、味、蒸発残留物、フッ素及びその化合物、TOC の４項目を精度管理実施項目として選定し、水道水質精度管理技術検討会（令和４年 11 月 25 日（金）開催　於　三重県保健環境研究所：参加機関 12 機関、参加人数 22 名）において、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、蒸発残留物とフッ素及びその化合物、TOC の項目の試料は１種類、味の項目の試料は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４年度精度管理協議会技術検討会

資　　料

資料１

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	

資料２

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4年度三重県精度管理参加機関

	実　施　項　目			
	味	蒸発残留物	フッ素及び その化合物	TOC
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	○	○	○	○
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	○	○	○	○

資料４

三重県水道水質精度管理実施項目表

グループ	省令番号	項　目	回数	実施年度				
A	47	pH値	5	H7	H13	H20	H26	R2
	40	蒸発残留物	5	H10	H16	H23	H29	R4
	50	色度	4	H10	H18	H24	H30	
	51	濁度	4	H11	H19	H25	R1	
	49	臭気	4	H15	H21	H27	R3	
	48	味	4	H17	H22	H28	R4	
B	2	大腸菌	4	H9	H17	H26	R3	
	1	一般細菌	3	H14	H23	R1		
C	38	塩化物イオン	4	H7	H8	H23	R3	
	9	亜硝酸態窒素	1	H26				
	11	硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素	4	H8	H12	H24	R2	
	39	ｶﾙｼｳﾑ･ﾏｸﾞﾈｼｳﾑ等（硬度）	3	H11	H22	H30		
	41	陰イオン界面活性剤	3	H12	H22	H28		
	45	フェノール類	2	H14	H23			
	46	有機物（TOC）	5	H9(*)	H18	H24	H28	R4
	44	非イオン界面活性剤	2	H19	H25			
	26	臭素酸	2	H20	H29			
	21	塩素酸	2	H21	H29			
D	34	鉄及びその化合物	3	H8	H20	R3		
	37	マンガン及びその化合物	3	H8	H17	H29		
	12	フッ素及びその化合物	4	H9	H17	H27	R4	
	6	鉛及びその化合物	3	H10	H18	R2		
	7	ヒ素及びその化合物	3	H11	H19	H30		
	32	亜鉛及びその化合物	2	H12	H21			
	3	カドミウム及びその化合物	2	H13	H22			
	35	銅及びその化合物	2	H13	H23			
	36	ナトリウム及びその化合物	2	H14	H25			
	8	六価クロム化合物	2	H15	H27			
	4	水銀及びその化合物	2	H15	H24			
	33	アルミニウム及びその化合物	2	H16	H26			
	5	セレン及びその化合物	2	H16	H28			
	13	ホウ素及びその化合物	2	H18	R1			
	10	シアン化物イオン及び塩化シアン	2	H19	H30			
E	23	クロロホルム	5	H7	H8	H16(***)	H25(***)	H29
	18	テトラクロロエチレン	3	H8	H21	H30		
	19	トリクロロエチレン	2	H9	H22			
	29	ブロモジクロロメタン	4	H9	H16(***)	H25(***)	R3	
	14	四塩化炭素	2	H10	H27			
	25	ジブロモクロロメタン	3	H10	H16(***)	H25(***)		
	20	ベンゼン	2	H12	H24			
	30	ブロモホルム	3	H13	H16(***)	H25(***)		
	17	ジクロロメタン	2	H14	H26			
	16	ｼｽ-1,2-ｼﾞｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ及びﾄﾗﾝｽ-1,2-ｼﾞｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ	2	H15(**)	H28			
	27	総トリハロメタン	2	H16	H25			
	31	ホルムアルデヒド	2	H16	H25			
	28	トリクロロ酢酸	2	H17	H27			
	24	ジクロロ酢酸	2	H18	R1			
	15	1,4-ジオキサン	2	H19	R1			
	22	クロロ酢酸	1	H21				
	42	ジェオスミン	2	H20	R2			
	43	2-メチルイソボルネオール	2	H20	R2			

(*)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