

令和 6 年度

水道水質精度管理調査結果報告書

令和 7 年 3 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	2
1) 分析用試料	2
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 濁度	7
② 亜鉛及びその化合物	9
③ トリクロロエチレン	11
④ 塩素酸	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

資料5 令和6年度水道水質検査精度管理実施要領

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。

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。

2. 実施方法

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 6 年度は「第 1 回三重県精度管理協議会（令和 6 年 7 月 12 日開催 Web 会議）」での協議結果に従い、調製した分析用試料水を用いて、基礎的性状項目（濁度）、金属物質（亜鉛及びその化合物）、一般有機物質（トリクロロエチレン）、消毒副生成物（塩素酸）について実施した。

3. 実施期間

令和 6 年 10 月 2 日（水）～10 月 25 日（金）

4. 参加試験機関

令和 6 年度の水質精度管理は、15 機関が参加し実施した。その内、基礎的性状項目（濁度）は 15 機関、金属物質（亜鉛及びその化合物）は 8 機関、一般有機化学物質（トリクロロエチレン）は 9 機関、消毒副生成物（塩素酸）は 9 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。

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
濁度	積分球式光電光度法	15
亜鉛及びその化合物	ICP-MS法	8
トリクロロエチレン	ヘッドスペース-GC-MS法 パージトラップ-GC-MS法	6 3
塩素酸	IC法	9

6. 配付試料

1) 分析用試料

均一に調製した 4 種類の分析用試料を各機関に配付した。分析用試料の一覧は、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 (濁度)	500 mL	ポリエチレン瓶	1	そのまま (固定なし)
②金属物質測定用 (亜鉛及びその化合物)	500 mL	ポリエチレン瓶	1	硝酸添加
③一般有機物質測定用 (トリクロロエチレン)	100 mL 500 mL	ねじロガラス瓶	1*	塩酸 (1+10) 添加
④消毒副生成物測定用 (塩素酸)	250 mL	ポリエチレン瓶	1	エチレンジアミン添加

*…パージトラップ法は 100 mL、ヘッドスペース法は 500 mL 容器を配布

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 6 年 10 月 1 日開催 於三重県保健環境研究所) において、4 頁及び 5 頁に示した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濁度

- 1) 200 mL メスフラスコに濁度標準液（カオリン）1000 度 8 mL を採り、精製水で全量を 200 mL とした。（濁度：40 度）
- 2) 20 L ポリ容器に保健環境研究所自然棟の水道水を入れ、1) の全量を加えてよく攪拌した後さらに水道水を入れて攪拌し、全量を約 20 L とした。
- 3) 計算上の値は以下のとおり。（ただし、水道水を希釈に用いていることや濃度はおよそ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 濁度 0.4 度

○水道水質基準値 濁度 2 度以下

②亜鉛及びその化合物

- 1) 亜鉛標準液（Zn 1000 mg/L）2 mL を 100 mL メスフラスコに採り、硝酸（有害金属測定用）1 mL を添加し、精製水で全量を 100 mL とした。（Zn 20 mg/L）
- 2) 硝酸洗浄した 10 L ポリエチレン容器に水道水 5 L を入れ、1) の溶液を全量加え、硝酸（有害金属測定用）100 mL を添加した後、さらに水道水を加えて全量を 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、水道水を調製に用いていることや濃度はおよそ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 亜鉛及びその化合物 0.2 mg/L

○水道水質基準値 亜鉛及びその化合物 1.0 mg/L 以下

③トリクロロエチレン

- 1) 50 mL のメスフラスコにトリクロロエチレン標準液 (1 mg/ml) 200 μ L を採り、冷やしたメタノール (残留農薬・PCB 試験用) で全量を 50 mL とした。
(トリクロロエチレン 4.0 mg/L)
- 2) 氷水で冷やしながら 10 L のビーカーに冷やした精製水 8 L を入れ、1) の溶液を 8 mL 加え、塩酸 (1+10) 32 mL を添加した後、ガラス棒を用いて静かに攪拌した。
- 3) 計算上の値は以下のとおり。(ただし、量は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 トリクロロエチレン 0.004 mg/L

○水道水質基準値 トリクロロエチレン 0.01 mg/L 以下

④塩素酸

- 1) 100 mL のメスフラスコに塩素酸標準液 (1000 mg/L) 4 mL を採り、精製水で全量を 100 mL とした。(塩素酸 40 mg/L)
- 2) 10 mL のメスフラスコにエチレンジアミン標準液 (500 mg/mL) 1 mL を採り、精製水で全量を 10 mL とした。(エチレンジアミン 50 mg/mL)
- 3) 10 L ポリエチレン瓶に水道水 10 L を採り、2) の全量を加えて攪拌した後、1) の全量を加えて再度攪拌した。
- 4) 計算上の値は以下のとおり。(ただし、水道水を希釈に用いていることや濃度は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 塩素酸 0.4 mg/L

○水道水質基準値 塩素酸 0.6 mg/L 以下



写真 1 第 1 回ブロック代表機関会議における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（濁度、亜鉛及びその化合物、トリクロロエチレン、塩素酸）について実施した。分析ならびに報告方法は「令和 6 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 6 年 10 月 2 日（水））午前 10 時以降に行うよう指定し、令和 6 年 10 月 25 日（金）までに実施し、報告することとした。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、濁度とトリクロロエチレンの項目は有効数字 2 桁とし、亜鉛及びその化合物と塩素酸の項目は有効数字 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。

① 濁度

全 15 機関中 15 機関が参加した。各機関の測定担当者の経験年数は 6 ヶ月～11 年 10 ヶ月で平均 3 年 5 ヶ月であった。検査方法は、全ての機関が積分球式光電光度法であった。測定に用いた検量線は 0～10 度の範囲で作成されていた。決定係数は 0.996～1.000 と良好であった。

各機関の測定結果を表 3 に、試料の測定結果のヒストグラムを図 1 に示した。試料の測定値については平均値：0.502 度、標準偏差：0.116、範囲：0.552 度、変動係数：23.0%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%）」を超過していたが、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。

前回令和元年度の精度管理では設定濃度 0.5 度の試料の変動係数は 3.86%であったが、今回の精度管理では変動係数 23.0%であり、前回よりバラツキが非常に大きい精度管理結果であった。

技術検討会では、測定方法や検量線の範囲等について意見交換が行われた。

幹事機関から濁度標準物質の比較に関する説明があった。かつてはカオリンを標準物質として使用していたが、沈降しやすく安定性に難があることから、平成 15 年の水道法水質基準に関する省令の改正によりポリスチレンが標準物質として採用された。前回と比較して変動係数の数値が大きくなったことについて、添加物質をポリスチレンから安定性の低いカオリンに変更した結果、参加機関ごとの数値の差が非常に大きくなった可能性が考えられた。

測定方法では、全 15 機関中 6 機関でフローセルを使用し、9 機関では 50 mm の角セルを使用して測定していた。フローセルと角セルのどちらが良いかの質問に対し、角セルではセルの拭き方や置き方で個人差が生じやすいためフローセルの方が安定して測定を行いやすいとの意見が出された。一部の機関からは、上澄みの部分を捨てた後に混和して測定した結果数値が高くなったかもしれないという意見もあった。試料の攪拌をどうすればよいかの質問については、攪拌子を使用することで数値が安定した、手で振るだけでも数値は安定していたという意見があがった。

15 機関中 14 機関でポリスチレン標準液を使用して検量線を作成し、1 機関は予め測定機器に登録された検量線を使用していた。検量線の上限は 1 度が 1 機関、2 度が 7 機関、5 度が 4 機関、10 度が 2 機関であり、下限は 0 度が 5 機関、0.02 度が 1 機関、0.05 度が 1 機関、0.1 度が 5 機関、0.2 度が 2 機関であった。測定機器を更新するにあたり検量線の範囲をどう設定するのがよいかといった質問があった。これに対し、範囲を広げすぎると低濃度の値が不安定になる、検量線の幅は狭い方がよい、クリプトスポリジウムの確認もできるように下限値を 0.1 度以下にした、基準値に合わせて上限を設定した等の意見が出された。

令和6年度 三重県水道精度管理 各項目別結果

① 濁度

表 3 各機関の濁度の測定結果(単位:度)

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	0.48	0.50	0.50	0.50	0.50	0.496	0.009	1.80
2	0.55	0.56	0.58	0.59	0.54	0.564	0.021	3.68
3	0.47	0.49	0.49	0.50	0.50	0.490	0.012	2.50
4	0.50	0.51	0.50	0.51	0.50	0.504	0.005	1.09
5	0.52	0.51	0.51	0.51	0.51	0.512	0.004	0.87
6	0.47	0.51	0.52	0.53	0.55	0.516	0.030	5.75
7	0.51	0.49	0.49	0.48	0.48	0.490	0.012	2.50
8	0.39	0.38	0.38	0.39	0.39	0.386	0.005	1.42
9	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.240	0.000	0.00
10	0.52	0.52	0.53	0.52	0.52	0.522	0.004	0.86
11	0.56	0.57	0.56	0.56	0.57	0.564	0.005	0.97
12	0.54	0.53	0.54	0.54	0.53	0.536	0.005	1.02
13	0.52	0.52	0.52	0.52	0.53	0.522	0.004	0.82
14	0.79	0.79	0.79	0.79	0.80	0.792	0.004	0.56
15	0.37	0.39	0.44	0.41	0.39	0.400	0.026	6.61

表 4 濁度の測定結果まとめ

	棄却前	棄却後
データ数	15	
平均値	0.502	
標準偏差	0.116	
変動係数	23.0%	
最大値	0.792	
最小値	0.240	
範囲	0.552	
中央値	0.512	
設定値	0.4	

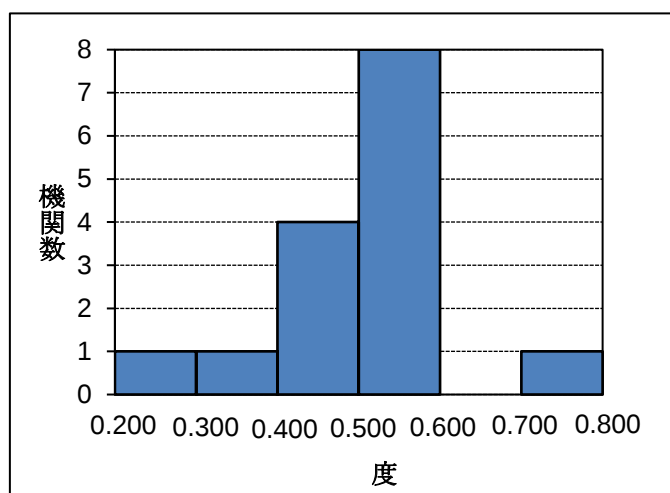


図 1 濁度の測定結果のヒストグラム

② 亜鉛及びその化合物

全 15 機関中 8 機関が参加した。各機関の測定担当者の経験年数は 1 ヶ月～13 年 6 ヶ月で平均 3 年 7 ヶ月であった。検査方法は、全ての機関が ICP-MS 法であった。測定に用いた検量線は全機関で重み付けなしの一次式を用い、0.001～1 mg/L の範囲で作成されていた。決定係数は 0.999～1.000 と良好であった。内部標準物質については Co（コバルト）を用いた機関が 3 機関、Ga（ガリウム）を用いた機関が 4 機関、Y（イットリウム）を用いた機関が 1 機関であった。

各機関の測定結果を表 5 に、試料の測定結果のヒストグラムを図 2 に示した。試料の測定値については平均値：0.1908 mg/L、標準偏差：0.0053、範囲：0.0166 mg/L、変動係数：2.8%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%）」を確保していたが、Grubbs の方法によって危険率 5%で検定した結果、最大値：0.2022 mg/L が外れ値として棄却された。棄却後の測定値については、平均値：0.1892 mg/L、標準偏差：0.0027、範囲：0.0078 mg/L、変動係数：1.5%となり、より良好な結果が得られた。

前回平成 21 年度の精度管理では設定濃度：0.05 mg/L の試料 A と設定濃度：0.4 mg/L の試料 B の変動係数は外れ値棄却後においてそれぞれ 1.9%と 2.5%であったが、今回の精度管理では変動係数 1.5%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。

技術検討会では、測定値の棄却に対する取扱い、未知試料測定時の希釈の有無、測定機器の感度変動、機器のメンテナンスについて意見交換が行われた。

測定値の判定について、環境省の精度管理事業では中央値の±10%に入っているかどうかで判断しており、今回の外れ値：0.2022 mg/L と棄却前の中央値：0.1891 mg/L との差は+6.9%であるため、測定精度として十分ではないかとの意見が複数挙がった。また、無機物は測定値が中央値に近くなりやすく、参加機関数によっては平均値が偏る恐れもあるため、現行の検定方法を見直した方がよいのではないかとの意見も出された。

幹事機関から未知試料測定時の希釈の有無について質問があり、参加機関からは、定例的な試料は事前に希釈している、外観での特徴が無い場合は希釈を行っていない、ホウ素など測定結果に悪影響をもたらす元素が多量に含まれている場合は最初から希釈するといった意見が出された。また、完全な未知試料である場合は、希釈のうえ定性分析を実施して適切な内部標準物質を選択すべきとの意見も出された。

測定機器の感度や機器のメンテナンスについては、各機関の実情や工夫の意見交換が行われた。測定感度が日ごとに変動し得るかどうかとの質問があり、プラズマ点灯後の安定化時間が極端に短くなければ変動は起こりづらいといった意見や、測定部よりもチューブなどの試料導入部の消耗に注意しているといった意見が出された。サンプリングコーンやスキマーコーンの洗浄頻度については、年 1 回程度実施している、異常値が出たときに実施している、またはメーカーに定期点検を依頼しているとの回答が多かった。機器の状態悪化や部品破損の可能性が高まるとして、分解や洗浄を高頻度を実施している機関は無かった。

令和6年度 三重県水道精度管理 各項目別結果

② 亜鉛及びその化合物

表 5 各機関の亜鉛の測定結果(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	0.183	0.187	0.190	0.187	0.187	0.1868	0.0025	1.33
2	0.188	0.188	0.190	0.187	0.190	0.1886	0.0013	0.71
3	0.191	0.195	0.195	0.192	0.194	0.1934	0.0018	0.94
4	0.187	0.187	0.194	0.187	0.187	0.1884	0.0031	1.66
5	0.200	0.201	0.201	0.203	0.206	0.2022	0.0024	1.18
6	0.193	0.191	0.192	0.192	0.192	0.1920	0.0007	0.37
7	0.187	0.184	0.185	0.186	0.186	0.1856	0.0011	0.61
8	0.189	0.189	0.191	0.189	0.190	0.1896	0.0009	0.47

表 6 亜鉛の測定結果まとめ

	棄却前	棄却後
データ数	8	7
平均値	0.1908	0.1892
標準偏差	0.0053	0.0027
変動係数	2.8	1.5
最大値	0.2022	0.1934
最小値	0.1856	0.1856
範囲	0.0166	0.0078
中央値	0.1891	0.1886
設定値	0.2	0.2

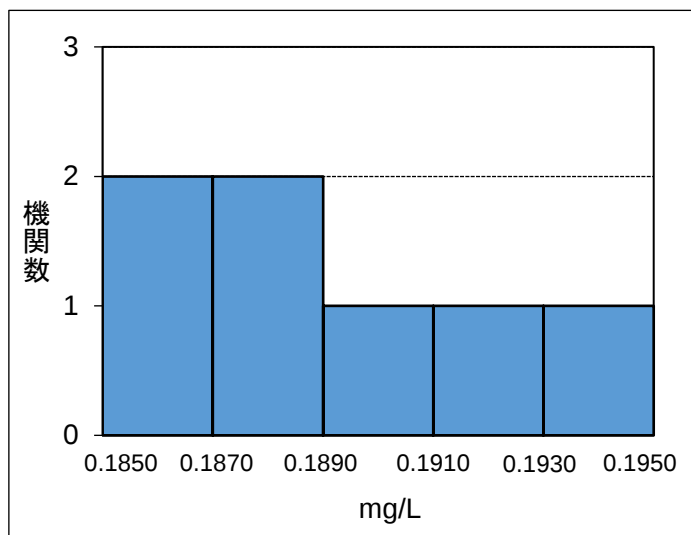


図 2 亜鉛の測定結果のヒストグラム

③ トリクロロエチレン

全 15 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 6 ヶ月～13 年 6 ヶ月で、平均 6 年 3 ヶ月であった。検査方法は、6 機関がヘッドスペース-GC-MS 法、3 機関がパージトラップ-GC-MS 法であった。測定に用いた検量線は 0.2～20 µg/L の範囲で作成されており、2 機関が重み付けを行っていた。決定係数は 0.996～1.000 と良好であった。

各機関の測定結果を表 7 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は平均値：2.97 µg/L、標準偏差：0.66、範囲：2.12 µg/L、変動係数：22%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%）」を超過しており、Grubbs の方法によって危険率 5%で検定した結果、最大値：4.68 µg/L が外れ値として棄却された。棄却後の測定値については平均値：2.76 µg/L、標準偏差：0.15、範囲：0.44 µg/L、変動係数：5.4%となり、より良好な結果が得られた。

技術検討会では、棄却された機関から測定値逸脱の原因と検証結果が報告されたほか、使用した精製水の種類、ヘリウムガスの供給不足と価格高騰に対する対応について意見交換が行われた。

まず、測定値逸脱の原因は、標準液添加後のメタノールと精製水を室温で長時間置いたため、測定成分が一部揮発したことによる可能性が高いとの説明があった。標準液作成時の注意点や工夫として室温で作業する機関が多いが、冷却しながら作業する場合は体積変化する点に留意する、1 時間程でこまめに蓋をしながら作業すれば室温でも問題ない、低濃度・高濃度で検量線を使い分ける、検量線の濃度点は 4 点で濃度幅を狭くする等が挙げられた。標準液作成用精製水の種類は、超純水を使用している機関が 6 機関、国産ミネラルウォーターが 2 機関、海外産ミネラルウォーターが 1 機関であった。その他、超純水を冷やして使用しているが体積変化もあるので冷やしすぎには注意する、硬度が高いミネラルウォーターはパージトラップには不向きではないかという意見があった。

ヘリウムガスの供給不足と価格高騰が続いていることから、ヘリウムガスの純度を下げた機関や水素ガスなどの代替ガスへ切り替えた機関もあり、左記の機関からは測定精度は維持できているがヘリウムガスには劣るとの意見があった。また、ヘリウムガス使用量削減対策として、週末は装置を停止する、ヘリウムガス削減対策済のメソッドを使用する等の意見があった。この問題に対しては、今後も情報交換をしていきたいとの要望があった。

令和6年度 三重県水道精度管理 各項目別結果

③ トリクロロエチレン

表 7 各機関のトリクロロエチレンの測定結果(単位:μg/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	4.8	4.7	4.7	4.7	4.5	4.68	0.11	2.34
2	3.2	2.8	3.1	2.9	3.0	3.00	0.16	5.27
3	2.8	2.8	2.9	2.8	2.8	2.82	0.04	1.59
4	2.7	2.7	2.6	2.6	2.6	2.64	0.05	2.07
5	2.6	2.5	2.6	2.5	2.6	2.56	0.05	2.14
6	2.7	2.8	2.7	2.7	2.7	2.72	0.04	1.64
7	2.9	2.7	2.9	2.8	3.0	2.86	0.11	3.99
8	2.9	2.8	2.9	2.9	2.8	2.86	0.05	1.92
9	2.6	2.7	2.6	2.6	2.6	2.62	0.04	1.71

表 8 トリクロロエチレンの測定結果まとめ

	棄却前	棄却後
データ数	9	8
平均値	2.97	2.76
標準偏差	0.66	0.15
変動係数	22.0%	5.4
最大値	4.68	3.00
最小値	2.56	2.56
範囲	2.12	0.44
中央値	2.82	2.77
設定値	4.0	4.0

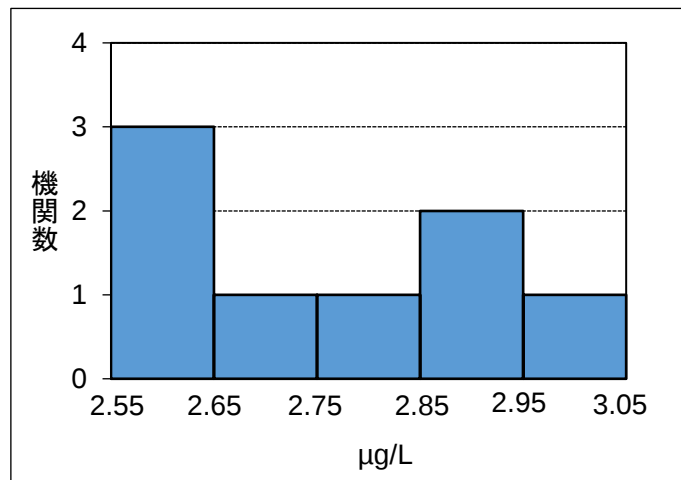


図 3 トリクロロエチレンの測定結果のヒストグラム

④ 塩素酸

全 15 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 6 ヶ月～7 年 6 ヶ月で平均 3 年 5 ヶ月であった。検査方法は、全ての機関が IC 法であった。測定に用いた検量線は 0.06～1.2 mg/L の範囲で作成されていた。決定係数は 0.999～1.000 と良好であった。

各機関の測定結果を表 9 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：0.4865 mg/L、標準偏差：0.0174、範囲：0.0558 mg/L、変動係数：3.6%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%）」を確保していたが、Grubbs の方法によって危険率 5%で検定した結果、最小値：0.4412 mg/L が外れ値として棄却された。棄却後の測定値については、平均値：0.4922 mg/L、標準偏差：0.0041、範囲：0.0092 mg/L、変動係数：0.8%となり、より良好な結果が得られた。

前回平成 29 年度の精度管理では設定濃度 0.8 mg/L の変動係数は 3.08%であったが、今回の精度管理では変動係数 3.6%であったため、前回より少しバラツキの大きい精度管理結果であった。

技術検討会では、溶離液や外れ値について意見交換が行われた。

棄却された機関から、標準液の再調製と検量線範囲の設定見直しを行い、再度作成した検量線で試料データの解析を実施したところ、全体の平均値により近い値となったとの説明があった。外れ値：0.4412 mg/L と棄却前の中央値：0.4896 mg/L との差は－9.1%であった。また、他機関からは棄却前の全体の変動係数が 3.6%であることから、精度管理の結果としては十分ではないかとの意見が挙げられた。

全体の精度が向上し、中央値からの乖離が大きくない場合についても Grubbs の方法によって外れ値となってしまうのは厳しすぎるのではないかという質問に対して、環境省の精度管理と同様の無機物で中央値±10%、有機物で中央値±20%で良いのではないかと、中央値と Grubbs の方法の両方を使用するのが良いのではないかと、至らない点の気づきがあるため現状のままだと良いのでは等の意見が出された。

溶離液については炭酸ナトリウムの試薬メーカーやグレードで分析のリテンションタイムに違いがでるかという質問に対して、各機関の使用試薬メーカーやグレードの話の後メーカーやグレードでは左右されないのではという意見が出された。また、送液ポンプのドレインバルブの閉め具合でポンプ圧が変わりリテンションタイムが動く、試薬の劣化によってリテンションタイムが変わるため、新しい試薬との切り替えのタイミングでリテンションタイムが変わる場合がある、溶離液の調製は濃い濃度の原液から都度希釈する方が液の濃度が安定する等の意見が出された。

幹事機関から塩素酸対策として、次亜塩素酸ナトリウムの保管庫に空調を設置し温度管理を実施した例が示された。浄水場があり次亜塩素酸ナトリウムを管理している機関に保管方法を質問したところ、エアコンを設置し温度管理をしている、直射日光の遮光を実施している、発注のタイミングを留意する等の意見が出された。

令和6年度 三重県水道精度管理 各項目別結果

④ 塩素酸

表 9 各機関の塩素酸の測定結果(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	0.494	0.492	0.495	0.501	0.503	0.4970	0.0047	0.95
2	0.495	0.494	0.493	0.494	0.493	0.4938	0.0008	0.17
3	0.495	0.503	0.495	0.502	0.488	0.4966	0.0061	1.23
4	0.496	0.493	0.496	0.494	0.501	0.4960	0.0031	0.62
5	0.488	0.488	0.488	0.490	0.485	0.4878	0.0018	0.37
6	0.427	0.432	0.437	0.463	0.447	0.4412	0.0143	3.23
7	0.488	0.489	0.491	0.490	0.490	0.4896	0.0011	0.23
8	0.484	0.477	0.498	0.487	0.498	0.4888	0.0091	1.87
9	0.484	0.489	0.486	0.491	0.489	0.4878	0.0028	0.57

表 10 塩素酸の測定結果まとめ

	棄却前	棄却後
データ数	9	8
平均値	0.4865	0.4922
標準偏差	0.0174	0.0041
変動係数	3.6	0.8
最大値	0.4970	0.4970
最小値	0.4412	0.4878
範囲	0.0558	0.0092
中央値	0.4896	0.4917
設定値	0.4	0.4

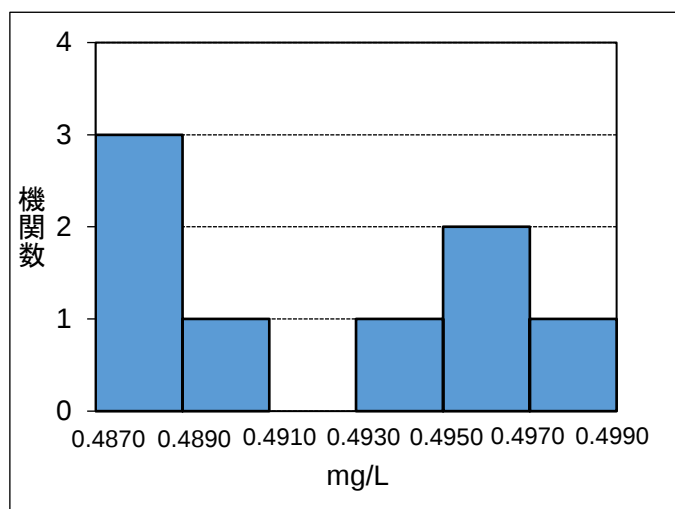


図 4 塩素酸の測定結果のヒストグラム

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、内部精度管理の評価を行った。

濁度については、変動係数が0.00～6.61%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。

亜鉛及びその化合物については、変動係数が0.37～1.66%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。

トリクロロエチレンについては、変動係数が1.59～5.27%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。

塩素酸については、変動係数が0.17～3.23%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。

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4項目とし、基礎的性状項目（濁度）、金属物質（亜鉛及びその化合物）、一般有機物質（トリクロロエチレン）、消毒副生成物（塩素酸）の4種類について計4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、各項目とも1試料につき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 濁度の精度管理には15機関が参加し、測定担当者の経験年数は6ヶ月～11年10ヶ月で、全体の平均は3年5ヶ月であった。検査方法は15機関すべてが積分球式光電光度法であり、検査結果の変動係数は23.0%であった。
- ② 亜鉛及びその化合物の精度管理には8機関が参加し、測定担当者の経験年数は1ヶ月～13年6ヶ月で、全体の平均は3年7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2.8%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。棄却後の 7 機関の検査結果の変動係数は 1.5%であった。

- ③ トリクロロエチレンの精度管理には 9 機関が参加し、測定担当者の経験年数は 6 ヶ月～13 年 6 ヶ月で、全体の平均は 6 年 3 ヶ月であった。検査方法は 6 機関がヘッドスペース-GC/MS 法、3 機関がパージトラップ-GC/MS 法であり、検査結果の変動係数は 22.0%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。棄却後の 8 機関での検査結果の変動係数は 5.4%であった。

- ④ 塩素酸の精度管理には 9 機関が参加し、測定担当者の経験年数は 6 ヶ月～7 年 6 ヶ月で、全体の平均は 3 年 5 ヶ月であった。検査方法は 9 機関すべてが IC 法であり、検査結果の変動係数は 3.6%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。棄却後の 8 機関の検査結果の変動係数は 0.8%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開催している。今年度の技術交流会も昨年度に引き続き Zoom ミーティングを用いた Web 開催とした。参加機関は 13 機関であり、参加人数は 25 名であった。今回は、「PFAS を含めた水道水質行政について」、「ICP-OES と ICP-MS における測定のポイントおよび自動希釈装置のご紹介」、「ブンセキをもっと身近にする簡易水質検査技術」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 6 年度は、濁度、亜鉛及びその化合物、トリクロロエチレン、塩素酸の 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 6 年 11 月 29 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 27 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。その中で測定値の評価方法について、Grubbs の検定で棄却された測定値を環境省の精度管理で採用されている方法（無機物では中央値の±10%、有機物では中央値の±20%）で評価した結果、良好とされる範囲内であったことから、次回以降の精度管理に向けての課題として評価方法の見直しが必要ではないかとの意見が挙がった。これらを踏まえたうえでさらなる技術の向上を図っていく必要がある。今年度は、試料は各項目で 1 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、環境省が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。

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環境共生局大気・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、三重県環境生活部環境共生局大気・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 5 月 31 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。
- 20 この要綱は、令和 5 年 7 月 14 日から施行する。
- 21 この要綱は、令和 6 年 7 月 12 日から施行する。

(別 表)

会 員 組 織	備 考
三重県 環境生活部 環境共生局 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	
桑名市上下水道部	

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。
- 16 この規程は令和6年7月12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、桑名市

令和6年度三重県精度管理参加機関

	実 施 項 目			
	濁度	トリクロロ エチレン	亜鉛及び その化合物	塩素酸
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	○	○	○	○
桑名市上下水道部	○	—	—	—
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	5	H10	H18	H24	H30	R5
	51	濁度	5	H11	H19	H25	R1	R6
	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	4	H14	H23	R1	R5	
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・マグネシウム等 (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			
D	21	塩素酸	3	H21	H29	R6		
	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	3	H12	H21	R6		
	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	3	H14	H25	R5		
	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	シアニ化物イオン及び塩化シア	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	3	H9	H22	R6		
	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-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	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	2	H21	R5			
	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

令和 6 年度水道水質検査精度管理実施要領

1. 概要

三重県内の水道水検査機関において、正確で信頼性の高い水質検査結果が常時得られるよう検査精度を確保し、より安全で信頼性の高い水道水の確保を図るために、本実施要領に基づき精度管理を行う。

2. 精度管理項目

- ① 基礎的性状項目 : 濁度
- ② 金属物質 : 亜鉛及びその化合物
- ③ 一般有機化学物質 : トリクロロエチレン
- ④ 消毒副生成物 : 塩素酸

3. 精度管理試料

1) 精度管理試料は令和 6 年 10 月 1 日（火）に各項目 1 試料ずつ配布します。精度管理試料の情報は以下の表のとおりです。ただし、配付する本数については希望に合わせて 2 本以上配付する場合があります。

測定項目	容量	容器の種類	試料数	試料作製時の処理
①濁度	500mL	ポリエチレン瓶 (太口)	1	固定なし
②亜鉛及び その化合物	500mL	ポリエチレン瓶 (細口)	1	硝酸添加 (1%)
③トリクロロ エチレン※	100mL 500mL	ねじ口ガラス瓶 (褐色)	1	塩酸 (1+10) 添加
④塩素酸	250mL	ポリエチレン瓶	1	エチレンジアミン添加

※…ヘッドスペース法で測定する機関では100mL、パージ・トラップ法で測定する機関では500mL配布

2) 測定開始までは、開封せずに冷蔵庫などの冷暗所で保管してください。測定するときは試料を室温に戻してから使用してください。

配布試料瓶からの漏洩あるいは破損が認められる場合は、予備の試料を配付しますので、速やかに三重県保健環境研究所へ連絡してください。また、試料が不足した場合や追加で検討を行いたい場合も予備の試料を配付します。

4. 精度管理試料の測定

令和6年10月2日（水）午前10時以降に測定を開始してください。原則として検査方法は改正省令（厚生労働省告示第261号）に従ってください。**各項目において5併行で前処理・分析を行い、その測定値を報告してください。**前処理・分析時に不具合等があった場合は再度測定を行ってください。

5. 報告書の記載方法

1) 5併行分の測定値をそれぞれ報告書の測定結果の欄に入力してください。各項目の単位や有効数字は以下のとおりです。

なお、測定結果の欄では各項目の有効数字の桁数に合わせて数字が表示され、平均値・標準偏差・相対標準偏差は自動で計算されます。

① 濁度について

有効数字2桁で記入してください（3桁目を四捨五入）。

② 亜鉛及びその化合物について

単位「mg/L」、有効数字3桁で記入してください（4桁目を四捨五入）。

③ トリクロロエチレンについて

単位「 μ g/L」、有効数字2桁で記入してください（3桁目を四捨五入）。

④ 塩素酸について

単位「mg/L」、有効数字3桁で記入してください（4桁目を四捨五入）。

2) 検査方法・標準液・測定機器に関する必要事項を報告書の測定方法の欄に回答してください。選択肢が用意されている箇所は選択肢の数字を記入してください。

なお、報告書の回答欄に入力できない回答内容の場合は、報告書の連絡事項の欄に記入してください。

3) コメント・質問・留意点・工夫した点などがある場合も、連絡事項の欄に記入してください。また、技術検討会において聞きたいことや議論したいことがありましたら、その旨を連絡事項に記入してください。

6. 精度管理に関する結果報告及び問い合わせ先

分析結果の報告書（エクセルシート）及び検量線やチャート、作業記録等参考となる資料は、令和6年10月25日（金）までに以下までメールもしくは郵送にて送付してください。特に報告書については期限厳守をお願いします。

精度管理試料や報告書について質問等がありましたら、以下の連絡先に問い合わせください。