

資料

## 三重県における水道水質外部精度管理

前田 明, 吉村英基, 森 康則, 志村恭子

### External Quality Control on the Analytical Measure for Tap Water in Mie Prefecture

Akira MAEDA, Hideki YOSHIMURA, Yasunori MORI,  
and Kyoko SHIMURA

安全で信頼のできる, おいしい水を求めるという国民的ニーズの高まりを背景として 1992 年に水道水質基準の改正があり, それに伴い, 厚生省(当時)から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, 客観的な外部精度管理を定期的を実施するよう努める旨の通知が発出された。

三重県では, 1993 年 11 月に策定した「三重県水道水質管理計画」に基づき, 1997 年 5 月に、「三重県精度管理協議会」を設立し, 毎年度, 外部精度管理を実施している。本報ではその結果および検討内容について概要を報告する。

キーワード: 水道水質, 外部精度管理, 変動係数

#### はじめに

1992 年 12 月に水道水質基準に関する省令が大幅に改正された。これは, 各種化学物質の使用が拡大していることから, 水道水の安全性・信頼性を確保し, おいしい水の供給を求めるといった国民的ニーズの高まりを背景としたものであり, 基準項目の拡充・強化とともに, 検査方法が高度化された。1993 年 12 月には, 厚生省(当時)から, 水質基準の施行にあたり, 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を実施するよう努める旨の通知<sup>1)</sup>が発出された。

三重県は, 1993 年 11 月に, 水道水質管理の基本方針, 水質検査に関する事項, 水質監視に関する事項等を内容とする「三重県水道水質管理計画」を策定した。この計画に基づき, 外部精度管理を 1995 年度および 1996 年度の 2 年間試行し, 1997 年 5 月に, 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する「三重県精度管理

協議会」を設立し, 毎年度, 外部精度管理を実施している。

当研究所は指定精度管理機関として各検査機関の分析結果の取りまとめを行っていることから, その結果と検討内容について概要を報告する。

#### 方 法

##### 1. 参加機関

2010 年度末現在で, 三重県内の自己検査水道事業者(浄水場合む), 厚生労働省登録検査機関, 企業庁, 当研究所の計 15 機関が参加している。ただし, 項目により参加機関数は変動した。

毎年度当初に協議会を開催し, 当該年度の精度管理スケジュール, 対象測定項目を決定する。対象項目については, 10 年を目途に水質基準項目すべてをおおむね選定する方針とし, 毎年度 5 項目を選定している。

##### 2. 試料調製

当研究所および自己検査水道事業者と厚生労働省登録検査機関の各代表 1 機関が, 各対象項目ごとに濃度または成分の異なる 2 種類の共通

試料（比較的低濃度の試料 A，比較的高濃度の試料 B）をおおむね 9 月～10 月の間の 1 日で調製し、各参加機関に配付した。

### 3. 分析方法

分析方法は、厚生労働省告示法<sup>2</sup>および上水試験方法（2001 年版）<sup>3</sup>を基本とし、各参加機関が通常用いている分析方法で測定した。測定回数は 5 回併行測定とした。

### 4. 結果報告

各参加機関は、所定の報告様式にて測定値、平均値、分析条件等を当研究所に試料配付日の翌日からおおむね 2 週間以内に報告することとした。

### 5. 結果集計・評価

各参加機関からの報告値を当研究所において統計処理し、担当者の経験年数、測定方法、データ数、平均値、標準偏差、最大値、最小値、範囲、変動係数を集計した。

毎年おおむね 11 月～12 月の間に技術検討会を開催し、この集計結果を基にして各参加機関による意見交換を行った。

なお、試料調製にあたり、使用容器にポリバケツやビーカー等を採用し希釈溶液量もおおまかにすることで調製実施者にも正確な濃度が算出できないようにしていることから、各項目の回収率は集計していない。

また、外れ値の棄却検定については、Grubbs の方法（JISZ8402-2）を採用した。

## 結果および考察

これまでの結果を表 1 に示す。各測定項目を便宜上、基礎的性状項目、金属類、消毒副生成物、一般有機物に区分し、各区分ごとで最も変動係数が大きかった項目に関する結果および検討内容について記述する。変動係数については平成 15 年 10 月 10 日付建水発第 1010001 号「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」別添 3 に記載の変動係数（以下「通知変動係数」という。）を指標とした。

### 1. 基礎的性状項目

最も変動係数が大きかった項目は、1998 年度に実施した色度（試料 A について変動係数 45.7 %）であった。共通試料は、(株)和光純薬製フ

ミン酸を NaOH 溶液で希釈し調製した。参加機関の担当者の経験年数は 1 年～20 年で平均 5.8 年であった。測定方法は、参加 26 機関のうち 19 機関が透過光測定法、7 機関が比色法であった。通知変動係数は透過光測定法については 10 %と規定されているが、比色法については規定されていない。透過光測定法による測定において最大値は 1.6、最小値は 0.0 であった。なお、比色法による測定結果は最大値 1 度、最小値 1 度未満、平均で 1 度未満であった。棄却された測定値は無かった。

測定機器は分光光度計や専用の色度計を使用し、検水量は 15～160mL と各機関で様々であった。吸収セルは 11 機関が 50mm セル、8 機関が 100mm セルを使用した。濁度が色度に影響する可能性があるが、今回は色度への影響はみられなかった。

なお、2006 年度にも色度について実施されており、結果は、試料 A について、参加 16 機関中、透過光測定法が 13 機関、比色法が 2 機関、連続測定式透過光測定法が 1 機関であり、全体の最大値が 3 度（1 機関）、最小値が 1 度未満（3 機関）であった。

### 2. 無機・金属類

最も変動係数が大きかった項目は 2000 年度に実施した亜鉛およびその化合物（試料 A について変動係数 35.1 %）であった。共通試料は関東化学(株)製亜鉛標準溶液を硝酸溶液で希釈して調製した。参加機関の担当者の経験年数は 0.5 年～5.5 年、平均 3.0 年であった。測定方法は、参加 12 機関中、ICP-MS法が 7 機関、原子吸光法（フレームレス）が 4 機関、ICP法が 1 機関であった。通知変動係数はいずれの測定方法でも 10 %と規定されている。測定結果は、ICP-MS法で 0.007～0.011mg/L の範囲で平均値が 0.009mg/L、原子吸光法（フレームレス）で 0.005～0.016mg/L の範囲で平均値が 0.010mg/L、ICP法で 0.007mg/L であった。棄却された測定値は無かった。

なお、亜鉛については 2009 年度にも実施しており、結果は、試料 A について、参加 9 機関中 1 機関が外れ値として棄却された。原因として使用した標準液の劣化の可能性が高いことが報告された。残り 8 機関の結果は、ICP-MS法（5 機関）で 0.052～0.055mg/L の範囲で平均値 0.053

表1 測定結果

実施年度	区分	測定項目	データ数	平均値 (mg/L)	標準偏差	変動係数 (%)
1997	病原性生物	大腸菌群	20/20	-	-	-
"	病原生成物	有機物等	19/19	2.08 / 10.66	0.66 / 1.18	31.4 / 11.1
"	消毒副生成物	トリクロロエチレン	13/13	0.00242 / 0.0436	0.00037 / 0.0050	15.4 / 11.4
"	消毒副生成物	ブロモジクロロメタン <sup>1)</sup>	13/13	0.00265 / 0.0492	0.0004 / 0.0043	15.2 / 8.7
"	無機・金属	フッ素およびその化合物	13/13	0.201 / 0.829	0.022 / 0.056	11.0 / 6.7
1998	基礎的性状	色度*2)	19/19	0.8 / 1.9	0.35 / 0.70	45.7 / 36.8
"	基礎的性状	蒸発残留物	19/19	47 / 472	13.5 / 20.6	28.8 / 4.4
"	一般有機物	四塩化炭素	11/11	0.0003 / 0.0026	0.00007 / 0.00158	25.3 / 62.1
"	消毒副生成物	ジブロモクロロメタン	11/10	0.0021 / 0.12	0.00087 / 0.0018	41.6 / 14.2
"	無機・金属	鉛およびその化合物	6/6	0.0025 / 0.0053	0.00046 / 0.006	18.3 / 10.5
1999	基礎的性状	濁度	21/19	1.5 / 2.3	0.54 / 0.56	35.5 / 24.2
"	基礎的性状	カルシウム・マグネシウム (硬度)	14/14	36 / 286	1.5 / 5.6	4.1 / 2.0
"	農薬	シマジン	11/11	0.0003 / 0.0035	0.00009 / 0.00073	26.2 / 21.3
"	農薬	チオベンカルブ	11/11	0.0017 / 0.0017	0.00056 / 0.0049	32.9 / 28.0
"	無機・金属	ヒ素およびその化合物	11/11	0.0009 / 0.0089	0.0002 / 0.00086	21.7 / 9.7
2000	無機・金属	硝酸性窒素および亜硝酸性窒素	21/20	0.90 / 11	0.052 / 0.5	5.8 / 5.1
"	一般有機物	陰イオン界面活性剤	14/13	0.04 / 0.18	0.017 / 0.043	39.7 / 23.9
"	一般有機物	ベンゼン	15/13	0.0029 / 0.025	0.00088 / 0.0076	29.9 / 30.0
"	一般有機物	1,2-ジクロロエタン	13/14	0.0005 / 0.0046	0.0001 / 0.00076	21.1 / 16.4
"	無機・金属	亜鉛およびその化合物	12/12	0.009 / 0.55	0.0032 / 0.109	35.1 / 20.0
2001	基礎的性状	pH値	17/16	6.7 / 8.9	0.09 / 0.11	1.3 / 1.2
"	消毒副生成物	プロモホルム	16/16	0.0084 / 0.071	0.0017 / 0.018	20.3 / 25.9
"	消毒副生成物	1,1,1-トリクロロエタン	14/16	0.0083 / 0.23	0.0016 / 0.052	18.6 / 22.6
"	無機・金属	カドミウムおよびその化合物	15/15	0.001 / 0.010	0.0000 / 0.0005	0.0 / 4.9
"	無機・金属	銅およびその化合物	14/14	0.011 / 0.51	0.0008 / 0.036	7.1 / 7.1
2002	病原性生物	一般細菌	17/17	1.9 / 0.9	0.05 / 0.08	2.5 / 8.1
"	一般有機物	ジクロロメタン	14/14	0.0026 / 0.0019	0.00041 / 0.0019	15.6 / 10.1
"	一般有機物	1,1-ジクロロエチレン	14/13	0.0016 / 0.015	0.00032 / 0.0016	19.9 / 10.4
"	無機・金属	ナトリウムおよびその化合物	17/17	4.0 / 200	0.19 / 6	4.8 / 3.0
"	一般有機物	フェノール類	14/13	0.007 / 0.045	0.0013/0.0024	19.9 / 5.3
2003	基礎的性状	臭気	14/14	-	-	-
"	一般有機物	1,1,2-トリクロロエタン	15/13	0.0008 / 0.0071	0.00016 / 0.00053	20.0 / 7.5
"	一般有機物	シス1,2-ジクロロエチレン	11/8	0.0036 / 0.031	0.00044 / 0.0010	12.3 / 3.2
"	無機・金属	水銀およびその化合物	10/11	0.00022 / 0.00089	0.000034 / 0.000221	15.6 / 24.9
"	無機・金属	六価クロム化合物	11/7	0.024 / 0.098	0.0036 / 0.0019	14.9 / 1.9
2004	基礎的性状	蒸発残留物	16/17	29 / 580	4.8 / 23	16.6 / 3.9

\* /の左側は試料Aに係る数値, 右側は試料Bに係る数値で, 棄却があった場合は棄却後の数値を記載した.

\* 1 P T - G C / M S法に係る数値のみ記載した.

\* 2 1998年度実施分は透過光測定法に係る測定値を記載した. 2006年度実施分は測定値に「1度未満」を含むため未集計.

表1 (続き)

実施年度	区分	測定項目	データ数	平均値 (mg/L)	標準偏差	変動係数 (%)
2004	消毒副生成物	総トリハロメタン	10/11	0.018 / 0.086	0.0025 / 0.0123	14.4 / 14.4
"	消毒副生成物	ホルムアルデヒド	9/9	0.012 / 0.083	0.0012 / 0.0046	9.9 / 5.6
"	無機 金属	セレンおよびその化合物	8/8	0.001 / 0.01	0.00005 / 0.0006	5.0 / 6.0
"	無機 金属	アルミニウムおよびその化合物	8/9	0.02 / 0.21	0.0014 / 0.014	6.9 / 6.8
2005	病原性生物	大腸菌	11/11	-	-	-
"	基礎的性状	味	16/16	-	-	-
"	無機 金属	フッ素およびその化合物	11/11	0.26 / 0.86	0.012 / 0.028	4.6 / 3.3
"	消毒副生成物	トリクロ酢酸	6/6	0.024 / 0.20	0.0016 / 0.015	6.7 / 7.5
"	無機 金属	マンガンおよびその化合物	10/11	0.007 / 0.055	0.0007 / 0.0049	10.0 / 8.9
2006	基礎的性状	色度*2)	16/16	-	-	-
"	一般有機物	TOC	11/10	1.61 / 5.69	0.103 / 0.11	6.4 / 1.9
"	消毒副生成物	ジクロロ酢酸	9/8	0.0041 / 0.041	0.0006 / 0.0023	14.6 / 5.6
"	無機 金属	ホウ素およびその化合物	10/10	0.49 / 0.98	0.03 / 0.073	6.1 / 7.5
"	無機 金属	鉛およびその化合物	10/10	0.0088 / 0.014	0.0006 / 0.001	7.2 / 7.1
2007	基礎的性状	濁度	14/14	1.3 / 5.9	0.46 / 1.71	35.4 / 29.0
"	一般有機物	非イオン界面活性剤	7/6	0.01 / 0.018	0.0013 / 0.0003	13.0 / 1.7
"	一般有機物	1,4-ジオキサン	7/9	0.0049 / 0.038	0.00026 / 0.016	5.3 / 4.3
"	無機 金属	シアン化物イオンおよび塩化シアン	7/7	0.0051 / 0.01	0.00025 / 0.0006	4.9 / 6.0
"	無機 金属	ヒ素およびその化合物	8/10	0.002 / 0.0087	0.00006 / 0.0005	3.0 / 5.7
2008	基礎的性状	pH値	15/15	6.4 / 8.9	0.0 / 0.1	0.0 / 1.1
"	一般有機物	ジェオスミン	9/9	0.015 / 0.009	0.005 / 0.001	33.3 / 11.1
"	一般有機物	2-メチルイソボルネオール	8/9	0.009 / 0.011	0.002 / 0.002	22.2 / 18.2
"	消毒副生成物	臭素酸	7/7	0.002 / 0.008	0.000 / 0.000	0.0 / 0.0
"	無機 金属	鉄及びその化合物	10/10	0.11 / 0.30	0.01 / 0.02	9.1 / 6.7
2009	基礎的性状	臭気	15/15	-	-	-
"	消毒副生成物	クロロ酢酸	8/8	0.003 / 0.015	0.001 / 0.002	33.3 / 13.3
"	一般有機物	テトラクロロエチレン	10/9	0.003 / 0.013	0.001 / 0.001	33.3 / 7.7
"	消毒副生成物	塩素酸	8/10	0.56 / 1.0	0.02 / 0.1	2.7 / 5.2
"	無機 金属	亜鉛およびその化合物	8/8	0.053 / 0.4	0.001 / 0.01	1.9 / 2.5

\* /の左側は試料Aに係る数値、右側は試料Bに係る数値で、棄却があった場合は棄却後の数値を記載した。

\* 2 1998年度実施分は透過光測定法に係る測定値を記載した。2006年度実施分は測定値に「1度未満」を含むため未集計。

mg/L, 標準偏差 0.001mg/L, 変動係数 2.3 %, IC P法 (3 機関) で 0.052 ~ 0.056mg/L の範囲で平均値 0.054mg/L, 標準偏差 0.002, 変動係数 3.7 %であり良好な結果が得られた。

技術検討会においては, クロスコンタミネーションの対策が議論され, 各機関が実施している具体的な対策として, 分析用ガラス器具等を硝酸溶液で浸漬洗浄しておき使用直前に取り出す, テフロン容器を使用する, 可能な限り分析に係る作業工程を少なくする等の事例が紹介された。

### 3. 消毒副生成物

最も変動係数が大きかった項目は, 1998 年度に実施したジプロモクロロメタン (試料 A について PT-GC/MS 法で変動係数 41.6 %) であった。共通試料は, (株) 和光純薬製ジプロモクロロメタンおよび同社製四塩化炭素の標準液の混合液をトリハロメタンが高濃度に含有する水で希釈し調製した。参加機関の担当者の経験年数は 1 年 ~ 11 年で平均 4.3 年であった。測定方法は, 参加 14 機関のうち, PT-GC/MS 法が 11 機関, HS-GC/MS 法が 3 機関であった。通知変動係数は両測定方法ともに 20 % と規定されている。測定結果は, PT-GC/MS 法が 0.0007 ~ 0.0036mg/L の範囲で平均値 0.0021mg/L, 標準偏差 0.00087, 変動係数 41.4 % であった。HS-GC/MS 法が 0.0012 ~ 0.0018mg/L の範囲で平均値 0.0014mg/L, 標準偏差 0.00028, 変動係数 19.4 % であった。棄却した測定値は無かった。

技術検討会において, 測定値のばらつきの防止策として, 主として次の内容が検討された。

1) 低濃度範囲では検量線にズレが生じるため原点を通過しない。2) 同一濃度の標準溶液の測定を 2 回以上繰り返すことにより測定データがより平均化される。3) 標準溶液および試料の希釈については, 冷水を用いて行うことにより気中への揮散を防止することができる。

### 4. 一般有機物

最も変動係数が大きかった項目は, 1998 年度に実施した四塩化炭素 (試料 B について PT-GC/MS 法で変動係数 62.1 %) であった。共通試料は, 「3. 消毒副生成物」の項で記載した四塩化炭素とジプロモクロロエタン混合液をトリハロメタンが高濃度に含有する水およびトリクロロエチレン含有水で希釈し, 調製した。参加機関の

担当者の経験年数, 測定方法の内訳は「3. 消毒副生成物」の項で記載した内容と同じであった。測定結果は PT-GC/MS 法で 0.0016 ~ 0.0073mg/L の範囲で平均値 0.0026mg/L, 標準偏差 0.00158, 変動係数 60.8 % であり, HS-GC/MS 法で 0.0016 ~ 0.0018mg/L の範囲で平均値 0.0017mg/L, 標準偏差 0.00015, 変動係数 9.0 であった。棄却した測定値は無かった。

技術検討会において, 変動係数が大きくなった原因としては, 1 機関において分析機器の調整ミス等の原因により他の機関に比べてかなり高い値を示したためと考えられた。他の機関においてはかなり良好な結果が得られた。これに関しては, 1) VOC 項目の精度管理について担当者が様々な誤差要因に対し注意深い取り組みを行うようになったこと, 2) 同一ロットの標準原液を使用したこと, 3) 測定日および報告期限が厳密に守られたこと等の要因が挙げられた。

### まとめ

精度管理実施から 12 年が経過し, 各参加機関においてノウハウの蓄積が進み, 分析機器や測定項目・測定方法の特性を十分に理解した水質測定が行われているところであるが, 三重県精度管理協議会では, 各検査機関からの実際の分析操作や技術情報交換を行いたいという要望を受け, 2006 年度から毎年度技術交流会を開催し, さらなる分析技術向上に努めている。国民の, 安全でおいしい水の確保というニーズは高まる一方であり, 各検査機関が相互に関連な意見交換を行うことを通じて水質検査の信頼性を一層高めることにより, それらのニーズへの適切な対応を実現してゆくための場として三重県精度管理協議会は今後も重要な役割を担っていくものと考えている。

### 文献

- 1) 厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課長通知衛水第 227 号「水質基準に関する省令の施行にあたっての留意事項について」, 1993 年 12 月 1 日
- 2) 厚生労働省<sup>1)</sup> 告示第 261 号「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」, 2003 年 7 月 22 日
- 3) 上水試験方法 2001 年版 ( (社) 日本水道協会 )

