

[資 料]

兵庫県における水道水質検査の外部精度管理実施結果

(2024 年度:ナトリウム及びその化合物, カルシウム・マグネシウム等 (硬度))

泉村 康人* 矢野 美穂 松村 益代 藤田 裕代

Results of External Quality Control for the Analytical Method
for the Measurement of Sodium and Hardness in Drinking Water,
Implemented in Hyogo Prefecture in FY2024

Yasuhito IZUMIMURA*, Miho YANO, Masuyo MATSUMURA and Yasuyo FUJITA

*Health Science Research Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health Science,
1819-14 Kanno, Kanno-cho, Kakogawa 675-0003, Japan*

Since 1994, for the purpose of improving the accuracy of the drinking water analysis, we have implemented an annually external quality control, with drinking water analysis laboratories of waterworks bureau and local government organizations, in Hyogo Prefecture. This report presents the results of the external quality control of sodium and hardness in FY2024. The numbers of participating laboratories were 17 for sodium and 21 for hardness. As a result of evaluating the values reported by the laboratories, all laboratories met the evaluation standards for sodium and hardness, respectively. However, the evaluation of the reports indicated that some laboratories employed analytical methods that differed from the methods suggested by the Ministry of the Environment.

I はじめに

水道水の安全性確保は、公衆衛生の基盤として極めて重要であり、日本では水道法に基づき水質基準が定められている。その検査方法として、水質基準に関する省令の規定に基づき環境大臣が定める方法（以下、告示法と略す）¹⁾が定められている。これらの水質基準、検査方法をもとに各水道事業体や検査機関は水質検査を実施しているが、検査結果の信頼性を担保するためには、分析精度の維持・向上が不可欠である。このため、兵庫県では兵庫県水道水質管理計画²⁾に基づき、精度管理委員会（以下、委員会と略す）が中心となり、水道事業体（自己検査が可能な機関）、水質検査を実施する行政検査機関等を対象とした外部精度管理を実施している。

2024 年度の実施項目として、水質基準項目、管理目標設定項目であるナトリウム及びその化合物（以下、ナトリウムと略す）とカルシウム・マグネシウム等（硬度）（以下、硬度と略す）の 2 項目を選定した。

ナトリウムは水道水中に自然由来で存在するが、海水、工場排水などの混入による場合や、苛性ソーダによる pH 調整、次亜塩素酸ナトリウムによる塩素処理などの浄水処理過程に由来することもある。ナトリウムはヒトの生活において重要であるものの、過剰摂取により急性症状として吐き気、けいれん、筋肉の硬直などを引き起こす。

一般的な飲料水中のナトリウム量が、一日のナトリウム総摂取量に占める割合はわずかであり、疾病との関係が明確ではない。WHO の飲料水水質ガイドラインでは、健康影響に関する指針値は示されていないが、約 200 mg/L 以上の濃度で飲料水の味に影響するとされており、わが国でも味覚の観点から基準値は 200 mg/L 以下とされている^{3,4)}。

 兵庫県立健康科学研究所 健康科学部

* 〒675-0003 兵庫県加古川市神野町神野 1819-14

カルシウム、マグネシウム等による硬度は古くから水質の良否の基本的な判定標準とされてきた⁵⁾。硬度は水の嗜好性や配管におけるスケール形成に影響を与える要因であり、水質管理上の重要な指標である。水中のカルシウム及びマグネシウムは主に地質由来のものであるが、海水、工場排水、下水などの混入によることもある。基準値は石けんの泡立ち等への影響を防止する観点から300 mg/Lが設定されているとともに、味覚の観点から快適水質項目の目標値として10 mg/L以上100 mg/L以下と設定されている⁶⁾。

今回は、これらのおいしい水という嗜好性に直結する2項目について外部精度管理を実施したので、その結果を報告する。

なお、本報告書は、委員会として作成した精度管理実施結果の報告書⁷⁾を基に作成した。

II 方法

1. 参加機関

兵庫県水道水質連絡協議会の会員のうち、実施項目の水質検査が可能な水道事業者、健康福祉事務所等の21機関（ナトリウム17機関、硬度21機関）が参加した。

2. 配付試料

配付試料の調製及び容器への分注は、試薬メーカーに依頼し、各機関への配布は当所にて行った。配布試料はナトリウム、硬度の混合試料とし、ナトリウム標準液1000 mg/L、カルシウム標準液1000 mg/L及びマグネシウム標準液1000 mg/Lを超純水で希釈して調製し、500 mLのポリエチレン瓶に分注した。それぞれの設定濃度は、ナトリウム13 mg/L（基準値200 mg/L以下）、硬度49 mg/L（カルシウム16 mg/L、マグネシウム2.2 mg/L）（基準値300 mg/L以下、目標値10 mg/L以上100 mg/L以下）とした。硬度の設定濃度については、告示法に示される式（硬度（炭酸カルシウム mg/L）＝（カルシウム（mg/L）×2.497）＋（マグネシウム（mg/L）×4.118））によりカルシウム及びマグネシウム濃度を用いて算出した。

3. 実施日程

2024年12月2日に試料を各機関へ配付し、報告書の提出期限を2024年12月27日とした。

4. 実施方法

委員会において作成した外部精度管理実施要領に基づき実施した。

4.1 検査方法

試験方法は告示法に規定される方法とした。各機関が検査に使用する検量線作成のための標準物質は、それぞれの機関が日常検査で使用している試薬を用いた。

4.2 報告書の提出

各検査機関からの報告書の提出は、5回の測定値とその平均値、測定条件、生データ、試料調製方法のフロー、検量線及び分析チャートとした。また、硬度については滴定法以外で測定した機関はカルシウム及びマグネシウムの個別測定結果を併せて提出することとした。

4.3 データ解析方法及び評価方法

各機関の5回測定の平均値（機関内平均値）を用いて危険率1%でGrubbsの棄却検定（JIS Z8402-2）を行い、これによって棄却された機関の値を除外した後、中央値（データの第2四分位数）の算出を行った。その後、全機関の報告値について誤差率（（機関内平均値－中央値）/中央値×100）及びZスコアを算出した。なお、Zスコアは厚生労働省「水道水質検査精度管理のための統一試料調査結果」⁸⁾を参照し、測定値が中央値±10%であるとき、Zスコアの絶対値が3に相当する標準偏差（ $\sigma = \text{中央値} \times 0.1 / 3$ ）を設定して算出した。

算出された結果を以下の評価基準①、②により評価した。

- ① 各機関の誤差率が±10%以内であること。
（各機関のZスコアの絶対値が3未満であること。）
- ② 測定機関内変動係数が10%以下であること。

III 結果及び考察

1. 検査方法

告示法では、ナトリウムの分析方法としてフレイムレス—原子吸光光度計（FL-AAS）による一斉分析法（別表第3）、フレイム—原子吸光光度計（F-AAS）による一斉分析法（別表第4）、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP）による一斉分析法（別表第5）、誘導結合プラズマ—質量分析装置（ICP-MS）による一斉分析法（別表第6）、イオンクロマトグラフ（陽イオン）（IC）による一斉分析法（別表第20）がある。また、硬度の分析方法としてF-AAS、ICP、ICP-MS、ICによる一斉分析法に加えて滴定法（別表第22）がある。

1.1 ナトリウム

17機関のうち、13機関がIC、2機関がICP-MS、1機関がF-AAS、1機関がICPで測定した。

Table 1 Method of analysis, examination value, coefficient of variation, error rate and Z-score of each laboratory for sodium and hardness

Sodium						Hardness					
Labo. No.	Method of analysis	Mean value (mg/L)	Coefficient of variation(%)	Error rate(%)	Z-score	Labo. No.	Method of analysis	Mean value (mg/L)	Coefficient of variation(%)	Error rate(%)	Z-score
1	IC	13.2	0.3	0.8	0.23	1	IC	49.4	0.1	0.0	0.00
2	IC	13.1	0.0	0.0	0.00	2	IC	50.6	0.1	2.4	0.73
3	IC	12.9	0.3	-1.5	-0.46	3	IC	48.5	0.1	-1.8	-0.55
4	IC	13.0	0.0	-0.8	-0.23	4	IC	48.5	0.1	-1.8	-0.55
5	IC	13.1	0.0	0.0	0.00	5	IC	49.5	0.1	0.2	0.06
6	IC	13.1	0.0	0.0	0.00	6	IC	49.3	0.2	-0.2	-0.06
7	IC	12.9	0.3	-1.5	-0.46	7	IC	48.7	0.2	-1.4	-0.42
8	ICP-MS	12.6	0.8	-3.8	-1.14	8	ICP-MS	48.8	1.2	-1.2	-0.36
9	F-AAS	12.1	0.4	-7.6	-2.29	9	F-AAS	49.2	1.5	-0.4	-0.12
10	IC	13.0	0.7	-0.8	-0.23	10	IC	49.6	1.0	0.4	0.12
11	IC	13.0	0.0	-0.8	-0.23	11	IC	49.4	0.3	0.0	0.00
12	IC	14.0	0.3	6.9	2.06	12	IC	51.2	0.1	3.6	1.09
13	IC	13.1	0.8	0.0	0.00	13	IC	50.1	0.7	1.4	0.42
14	ICP	12.6	0.4	-3.8	-1.14	14	Titration	49.8	0.9	0.8	0.24
15	IC	13.3	0.0	1.5	0.46	15	ICP	47.8	0.3	-3.2	-0.97
16	ICP-MS	13.4	1.1	2.3	0.69	16	IC	50.0	0.3	1.2	0.36
17	IC	13.2	2.0	0.8	0.23	17	ICP-MS	49.9	0.8	1.0	0.30
						18	IC	49.4	2.1	0.0	0.00
						19	Titration	49.6	0.5	0.4	0.12
						20	Titration	48.9	0.3	-1.0	-0.30
						21	Titration	49.0	0.5	-0.8	-0.24
								49.2	0.2	-0.4	-0.12

1.2 硬度

21 機関のうち、13 機関が IC、5 機関が滴定法（1 機関が IC と合わせて実施した）、2 機関が ICP-MS、1 機関が F-AAS、1 機関が ICP で測定した。

2. 精度管理結果

参加機関 21 機関（硬度について、複数の方法で測定した機関があったため、検査結果報告数は 22 件）の測定値を基に統計処理を行った結果、ナトリウム、硬度ともに Grubbs の棄却検定により棄却された機関はなく、全機関が評価基準を満たした。また、滴定法以外の分析法により硬度の測定を行った 17 機関について、カルシウム、マグネシウムの個別測定値についてもそれぞれ統計処理を実施したところ、全機関が評価基準を満たしていた。

各機関から報告された 22 件の分析法、報告値、変動係数、誤差率、Z スコアの結果を Table 1, 2 に示した。

2.1 ナトリウム

設定濃度 13 mg/L に対し、中央値は 13.1 mg/L（設定濃度に対する割合 101%）、平均値は 13.0 mg/L、最大値は 14.0 mg/L、最小値は 12.1 mg/L であった。各機関の誤差率の範囲は-7.6~6.9%、機関内変動係数は 0~2.0% で、いずれの機関の結果も±10%の範囲内で良好であった。報告値のヒストグラムを Fig.1 に示した。

Z スコアの範囲は-2.29~2.06 であり、ヒストグラムを Fig.2 に示した。Z スコアの評価基準は、その絶対値が 2 以下は「満足」、2 を超え 3 未満は「疑わしい」、3 以上は

「不満足」とされており、17 機関中 15 機関が「満足」、2 機関が「疑わしい」と分類された。

2.2 硬度

設定濃度 49 mg/L に対し、中央値は 49.4 mg/L（設定濃度に対する割合 101%）、平均値は 49.4 mg/L、最大値は 51.2 mg/L、最小値は 47.8 mg/L であった。各機関の誤差率の範囲は-3.2~3.6%、機関内変動係数は 0.1~2.1% で、いずれの機関の結果も±10%の範囲内で良好であった。報告値のヒストグラムを Fig.3 に示した。

Z スコアの範囲は-0.97~1.09 であり、ヒストグラムを Fig.4 に示した。21 機関（報告数 22）全てが「満足」に分類された。

2.3 カルシウム及びマグネシウム

カルシウムは設定濃度 16 mg/L に対し、中央値は 16.1 mg/L（設定濃度に対する割合 101%）、平均値は 16.1 mg/L、最大値は 16.9 mg/L、最小値は 15.5 mg/L であった。各機関の誤差率の範囲は-3.7~5.0%、機関内変動係数は 0.0~2.1% で、Z スコアの範囲は-1.12~1.49 であった。

マグネシウムは設定濃度 2.2 mg/L に対し、中央値は 2.20 mg/L（設定濃度に対する割合 100%）、平均値は 2.20 mg/L、最大値は 2.28 mg/L、最小値は 2.14 mg/L であった。各機関の誤差率の範囲は-2.7~3.6%、機関内変動係数は 0.0~2.4% で、Z スコアの範囲は-0.82~1.09 であっ

Table 2 Method of analysis, examination value, coefficient of variation, error rate and Z-score of each laboratory for calcium and magnesium

Labo. No.	Method of analysis	Calcium				Magnesium			
		Mean value (mg/L)	Coefficient of variation(%)	Error rate(%)	Z-score	Mean value (mg/L)	Coefficient of variation(%)	Error rate(%)	Z-score
1	IC	16.1	0.3	0.0	0.00	2.21	0.2	0.5	0.14
2	IC	16.7	0.3	3.7	1.12	2.19	0.2	-0.5	-0.14
3	IC	15.8	0.0	-1.9	-0.56	2.20	0.0	0.0	0.00
4	IC	15.8	0.0	-1.9	-0.56	2.19	0.0	-0.5	-0.14
5	IC	16.1	0.0	0.0	0.00	2.25	0.2	2.3	0.68
6	IC	16.1	0.3	0.0	0.00	2.18	1.3	-0.9	-0.27
7	IC	15.9	0.3	-1.2	-0.37	2.20	0.2	0.0	0.00
8	ICP-MS	16.0	1.3	-0.6	-0.19	2.15	0.9	-2.3	-0.68
9	F-AAS	16.2	1.7	0.6	0.19	2.14	0.6	-2.7	-0.82
10	IC	16.2	1.0	0.6	0.19	2.19	2.4	-0.5	-0.14
11	IC	16.1	0.3	0.0	0.00	2.25	0.0	2.3	0.68
12	IC	16.9	0.0	5.0	1.49	2.19	0.2	-0.5	-0.14
13	IC	16.5	0.7	2.5	0.74	2.18	0.4	-0.9	-0.27
14	ICP	15.5	0.5	-3.7	-1.12	2.21	0.6	0.5	0.14
15	IC	16.3	0.3	1.2	0.37	2.24	0.2	1.8	0.55
16	ICP-MS	16.2	1.0	0.6	0.19	2.28	1.2	3.6	1.09
17	IC	16.1	2.1	0.0	0.00	2.20	2.0	0.0	0.00

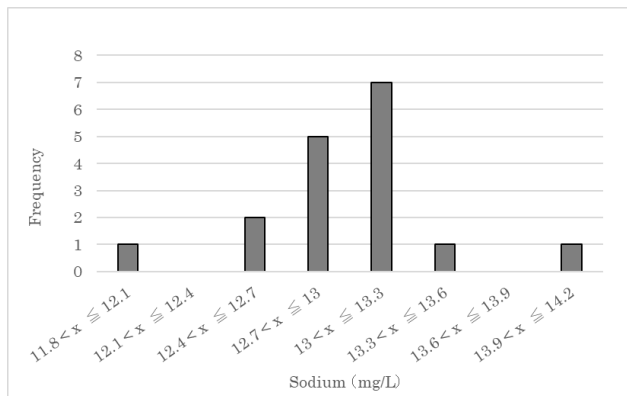


Fig.1 Histogram of examination values (sodium)

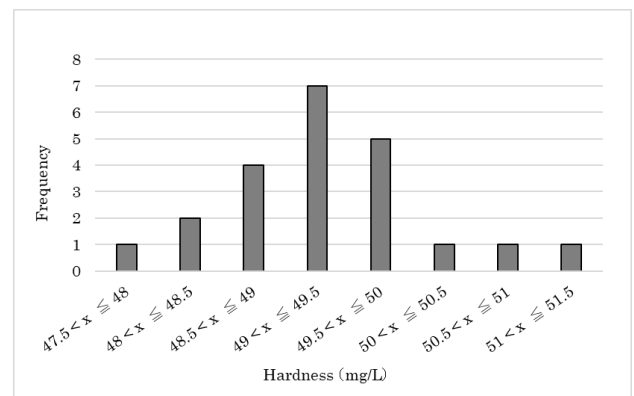


Fig.3 Histogram of examination values (hardness)

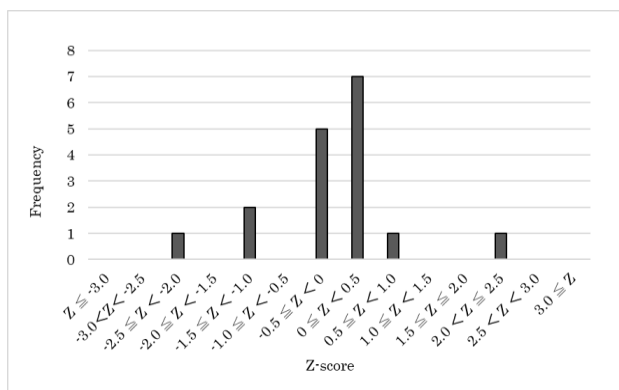


Fig.2 Histogram of Z-score (sodium)

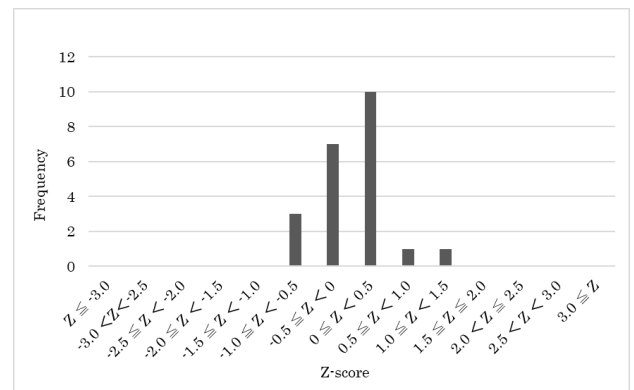


Fig.4 Histogram of Z-score (hardness)

た。

いずれも誤差率，機関内変動係数は±10%の範囲内で良好な結果であり，Zスコアの評価においても17機関全て「満足」に分類された。

3. その他，分析条件の詳細について

3.1 分析装置による差異

複数の機関が使用した分析装置についてそれぞれ平均値を求めたところ，ナトリウムについてはICが13.1 mg/L，ICP-MSが13.0 mg/Lであり，両分析装置間では

測定値の差は認められなかった。

硬度については、ICが49.6 mg/L、滴定法が49.3 mg/L、ICP-MSが49.4 mg/Lであった。また、硬度分析において個別に測定されたカルシウムはICが16.2 mg/L、ICP-MSが16.1 mg/Lであった。マグネシウムはICが2.21 mg/L、ICP-MSが2.22 mg/Lであった。いずれの項目においても使用した分析機器による測定値の差はほとんど確認されなかった。分析装置（F-AAS、ICP、ICP-MS、IC）による一斉分析法を用いた機関の平均値が49.4 mg/L、滴定法を用いた機関の平均値が49.3 mg/Lと一斉分析法と滴定法の結果に大きな差は認められなかった。

3.2 ろ過処理

告示法のICによる一斉分析法では、検水をメンブランフィルターろ過装置でろ過することとなっているが、13機関中12機関では実施されており、1機関では実施されていなかった。該当機関への聴取により今回の配布試料が超純水で調製されているため、ろ過処理を行っていなかったことが分かった。なお、実試料については日常的にろ過処理を行っていることを確認した。

3.3 検量線の作成

告示法及び水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン⁹⁾では検量線の作成について、濃度範囲や回帰式の算出方法などが規定されているが、一斉分析法にて検査を行った17機関中2機関で規定とは異なる方法で検量線を作成していた。その詳細な内容は、(1)ブランク試料を含まない4点以上の濃度点を設定することと示されているが、ブランク試料（濃度0 mg/L）を含む検量線を作成していた、(2)ブランク試料を含めた4点の濃度点（使用できる検量点は3点）を設定していた、(3)検量線の回帰式については原点を強制的に通過させないように設定すると示されているが、原点を強制的に通過させて算出していた、(4)告示法で定められている検量線濃度範囲の上限を超えた範囲で検量線を作成していた、の4件であった。2機関のうちの1機関である機関No.9については(1)-(4)の全てに当てはまり、ナトリウムのZスコアが疑わしいに分類された要因の一つであると考えられる。また、No.12については規定には合っていたが、検量線上限濃度が2 mg/Lと低いため、試料の希釈操作及び他機関とのIC検量線濃度範囲の違いにより疑わしいに分類されたと考えられる。

3.4 空試験

告示法においては、F-AAS、ICP、ICP-MS、ICによる一斉分析法では、空試験を行い、その測定値が検量線

の濃度範囲の下限値を下回ることでされている。滴定法では、空試験として精製水の硬度を求めることでされている。滴定法を用いた全ての機関が空試験を実施していたが、一斉分析法を用いた17機関中2機関で空試験を実施していなかった。空試験を実施した機関については、いずれの機関も空試験の結果が検量線の濃度範囲の下限値を下回っていた。

3.5 測定波長及び測定質量数

ICP-MSを用いて測定した2機関のうち1機関では、カルシウムの測定において告示法で規定されている質量数（43、44）と異なる質量数（40）を用いて測定していた。その他、F-AAS、ICPによる測定では規定されている波長以外で測定した機関はなかった。

IV まとめ

兵庫県では、2024年度の水道水質検査の外部精度管理項目として、ナトリウム及び硬度を実施した。各項目の測定値の評価はGrubbsの棄却検定（危険率1%）後、中央値との誤差率±10%以内及び機関内変動係数10%以下で行った。

報告されたナトリウム17機関、硬度21機関（報告数22）について統計処理を行ったところ、Grubbsの棄却検定（危険率1%）で棄却された機関はなく、個別分析されたカルシウム、マグネシウムを含め、いずれの機関も評価基準を満たす良好な結果であった。

全ての機関が評価基準を満たしていたものの、報告書の記載内容を精査した結果、検量線の作成方法や空試験の実施など告示法等に準じていない機関が一部認められたため、検査方法を定期的に見直し、改善するように努める必要があると考える。

文 献

- 1) 兵庫県健康生活部健康局生活衛生課：兵庫県水道水質管理計画。平成17年9月（平成6年策定後に改訂）
- 2) 厚生労働大臣：水質基準に関する省令の制定に基づき厚生労働大臣が定める方法。平成15年7月22日、厚生労働省告示第261号〔最終改正 令和7年3月26日環境省告示第25号〕（2025）
- 3) 環境省：水質基準の見直しにおける検討概要（ナトリウム）。

<https://www.env.go.jp/content/000219121.pdf>
（2026年1月8日確認）

- 4) World Health Organization : Guidelines for drinking-water quality, Fourth edition incorporating the first and second addenda (2022).
<https://iris.who.int/server/api/core/bitstreams/69c17edd-ee26-425b-9d34-33799377e886/content>
(2026年1月9日確認)
- 5) 日本水道協会 : 上水試験方法 2020 年度版 I. 総説・資料編, p.182-183, 東京(2021)
- 6) 環境省 : 水質基準の見直しにおける検討概要 (硬度).
<https://www.env.go.jp/content/000219118.pdf>
(2026年1月8日確認)
- 7) 兵庫県水道水質管理連絡協議会精度管理委員会 : 令和 6 年度兵庫県水道水質検査外部精度管理の実施結果. 2025 年 9 月 26 日
- 8) 厚生労働省健康・生活衛生局水道課 : 令和 5 年度厚生労働省 水道水質検査精度管理のための統一試料調査結果.
<https://www.env.go.jp/content/000298010.pdf>
(2026年1月9日確認)
- 9) 厚生労働省健康局水道課長 : 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて. 平成 24 年 9 月 6 日, 健水発 0906 第 1~4 号別添 [最終改正 平成 29 年 10 月 18 日薬生水発 1018 第 1~4 号] (2017)

(令和 8 年 3 月 17 日受理)