

令和 2 年度水道水質検査精度管理に関する研修会

# 精度管理調査結果について

## (2) 有機物

講師：水道水質検査精度管理検討会委員  
齋藤 信裕（仙台市水道局 水質管理課）

# 概要

- 1 統計処理結果
- 2 要改善機関への対応
- 3 精度管理の留意点

# 概要

## 1 統計処理結果

2 要改善機関への対応

3 精度管理の留意点

# 調査概要

参加機関に対して測定対象項目を一定濃度に調製した統一試料（濃度未知）を送付する。

参加機関は通常の水質検査業務と同様の方法（ただし、検査方法告示に示された方法であること）の前処理操作以降の全ての試験操作を行い、測定結果を1つだけ報告書に記入する。

結果を回収し、集計解析する。

# 調査参加機関数

		登録水質 検査機関	水道事 業者等	衛生研 究所等	合計
対象機関		209 (0)	163(28)	33 (11)	405(39)
試料 別	無機物試料	209 (0)	162(27)	32 (10)	403(37)
	有機物試料	209 (0)	136 (1)	23 (1)	368 (2)

※ ( ) 書きは一部項目のみで調査に参加した機関数 (内数) を示す。

# 調査対象項目（有機物）の推移

H 14	H 15	H 16	H 17	H 18	H 19	H 20	H 21	H 22	H 23	H 24	H 25	H 26	H 27	H 28	H 29	H 30	R 1	R 2
総トリハロメタン	テトラクロロエチレン、ブロモジクロロメタン、ブromoホルム	クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸	1,4,ジオキサン、全有機炭素	四塩化炭素、トリクロロエチレン、ベンゼン	フェノール類	ジエオスミン、2-MIB	ホルムアルデヒド	フェノール類	四塩化炭素	テトラクロロエチレン	クロロ酢酸	1,4,ジオキサン	ジエオスミン、2-MIB	ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸	ホルムアルデヒド	クロロホルム、ブromoジクロロメタン	トリクロロエチレン	フェノール類

# 調査対象項目（有機物）

令和2年度

測定項目	名称	試料ロット	添加した物質	添加濃度 (μg/L)	水質基準 (mg/L)
フェノール類	有機物試料	D	2-クロロフェノール	0.8	0.005※
			<b>2,4-ジクロロフェノール</b>	1.6	
			2,4,6-トリクロロフェノール	1.2	
		E	2-クロロフェノール	1.4	
			<b>2,6-ジクロロフェノール</b>	1.0	
			2,4,6-トリクロロフェノール	1.2	

※：フェノール類に換算した値

# 検査方法

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（告示法）

## フェノール類

- 別表第29

固相抽出－誘導体化－ガスクロマトグラフ－  
質量分析法

- 別表第29の2（平成27年4月～）

固相抽出－液体クロマトグラフ－質量分析法

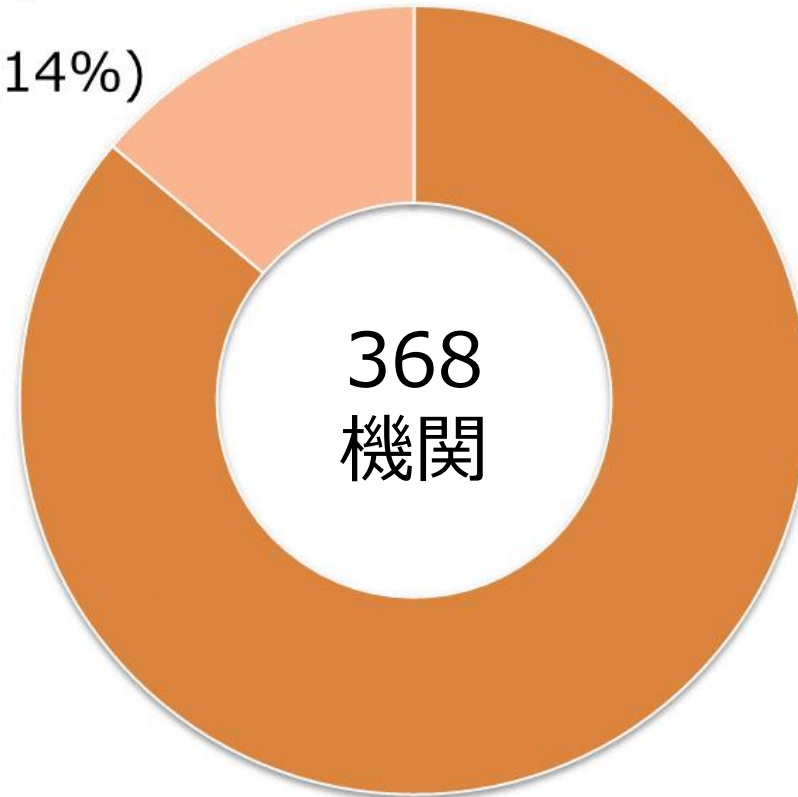


# 検査方法の割合

別表第29の2

LC/MS法 51機関

(14%)



別表第29

GC/MS法

317機関

(86%)

# 検査方法の割合の比較

平成28年度

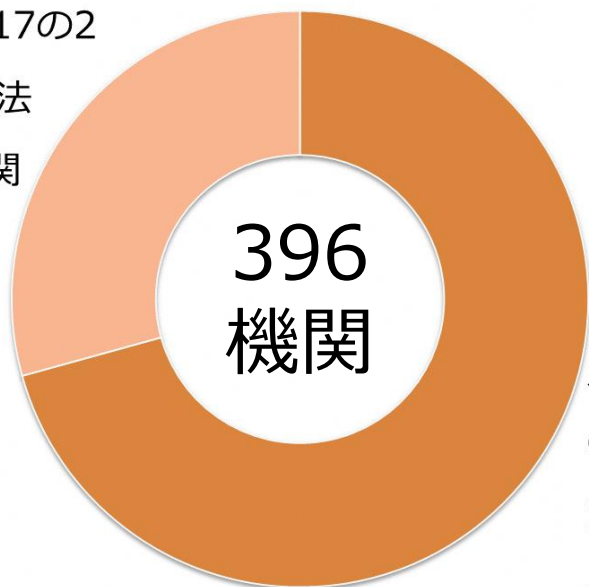
ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸  
(ハロ酢酸)

別表第17の2

LC/MS法

116機関

(29%)



別表第17

GC/MS法

280機関

(71%)

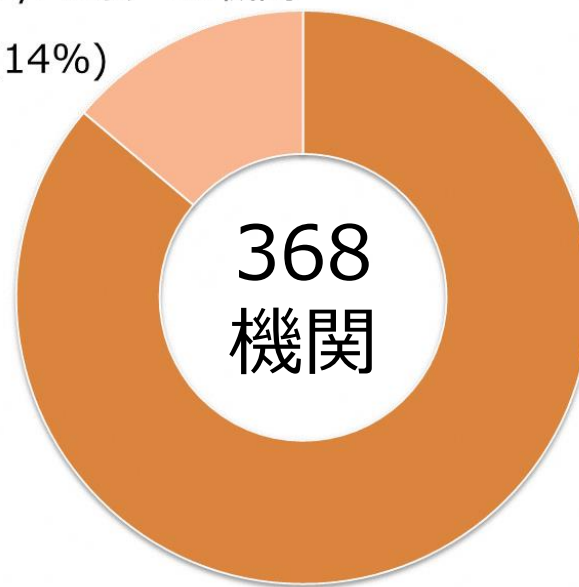
令和2年度

フェノール類

別表第29の2

LC/MS法 51機関

(14%)



別表第29

GC/MS法

317機関

(86%)

# 検査方法の違い（LC/MS法）

モニターイオンを得るための電圧  
（インターフェイス部）

- ハロ酢酸（別表第17の2）

エレクトロスプレーイオン化法（ESI法）

（負イオン測定モード）で、最適条件に設定できる電圧

- フェノール類（別表第29の2）

大気圧化学イオン化法（APCI法）

（負イオン測定モード）で、最適条件に設定できる電圧

# 統計分析結果

送付試料			測定結果			
試料ロット	添加した物質	添加濃度 (μg/L)	中央値 (μg/L)	最大値 (μg/L)	最小値 (μg/L)	中央値 / 添加濃度 (%)
D	2-クロロフェノール	0.800	0.774	0.969	0.624	<b>97</b>
	2,4-ジクロロフェノール	1.60	1.53	1.91	1.15	<b>95</b>
E	2-クロロフェノール	1.40	1.37	135	0.946	<b>98</b>
	2,6-ジクロロフェノール	1.00	0.958	96.4	0.529	<b>96</b>
共通	2,4,6-トリクロロフェノール	1.20	1.14	113	0.841	<b>95</b>

中央値と添加濃度の比から、今回の試料調製に問題はなかったと考えられる。

# 統計分析結果

## 測定値が中央値±20.0%の範囲外の機関数

### 検査機関種別

検査機関	検査機関数		測定値が中央値±20%の範囲外の機関数及び割合													
	ロットD	ロットE	ロットD				ロットE				ロットD/E共通				いずれか あるいは 複数の物質	
			2-クロロフェノール	2,4-ジクロロフェノール	2-クロロフェノール	2,6-ジクロロフェノール	2,4,6-トリクロロフェノール	未添加物質の誤検出								
登録水質検査機関	104	105	1	1.0%	7	6.7%	2	1.9%	9	8.6%	4	1.9%	13	6.2%	19	9.1%
水道事業者等	68	68	1	1.5%	8	12%	3	4.4%	6	8.8%	6	4.4%	11	8.1%	21	15%
衛生研究所等	11	12	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%
合計	183	185	2	1.1%	15	8.2%	5	2.7%	15	8.1%	10	2.7%	24	6.5%	40	11%

範囲外の機関の割合は、水道事業者等が高く、次いで登録水質検査機関  
衛生研究所等はゼロ

# 統計分析結果

## 測定値が中央値±20.0%の範囲外の機関数

### 検査方法別

検査方法	検査機関数		測定値が中央値±20%の範囲外の機関数及び割合													
	ロットD	ロットE	ロットD				ロットE				ロットD/E共通				いずれか あるいは 複数の物質	
			2-クロロフェノール	2,4-ジクロロフェノール	2-クロロフェノール	2,6-ジクロロフェノール	2,4,6-トリクロロフェノール	未添加物質の誤検出								
別表第29	160	157	0	0.0%	14	8.8%	5	3.2%	15	9.6%	9	2.8%	23	7.3%	37	12%
別表第29の2	23	28	2	8.7%	2	8.7%	0	0%	0	0%	1	2.0%	1	2%	3	5.9%
合計	183	185	2	1.1%	16	8.7%	5	2.7%	15	8.1%	10	2.7%	24	6.5%	40	11%

別表第29 固相抽出－誘導体化－ガスクロマトグラフ－質量分析法

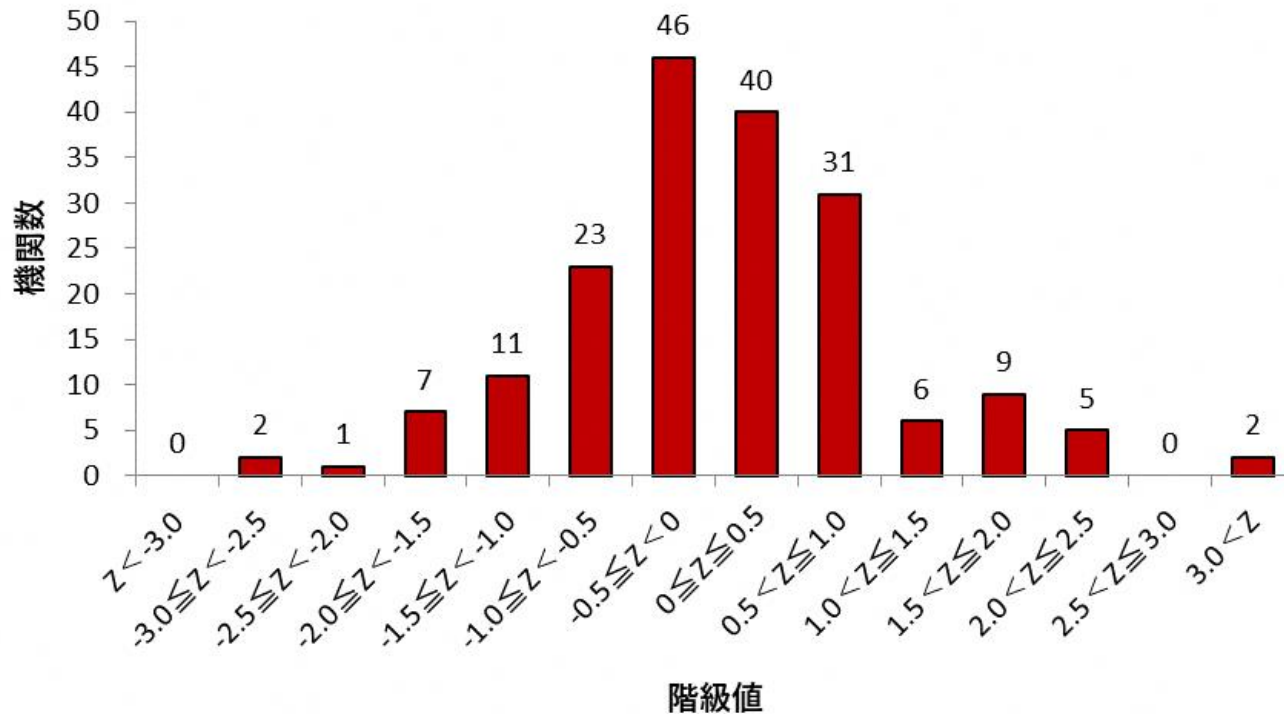
別表第29の2 固相抽出－液体クロマトグラフ－質量分析法

別表第29（GC/MS法）の方が範囲外の割合が多い

# 統計分析結果

## zスコアのヒストグラム（全機関）①

全機関（ロットD 2-クロロフェノール）

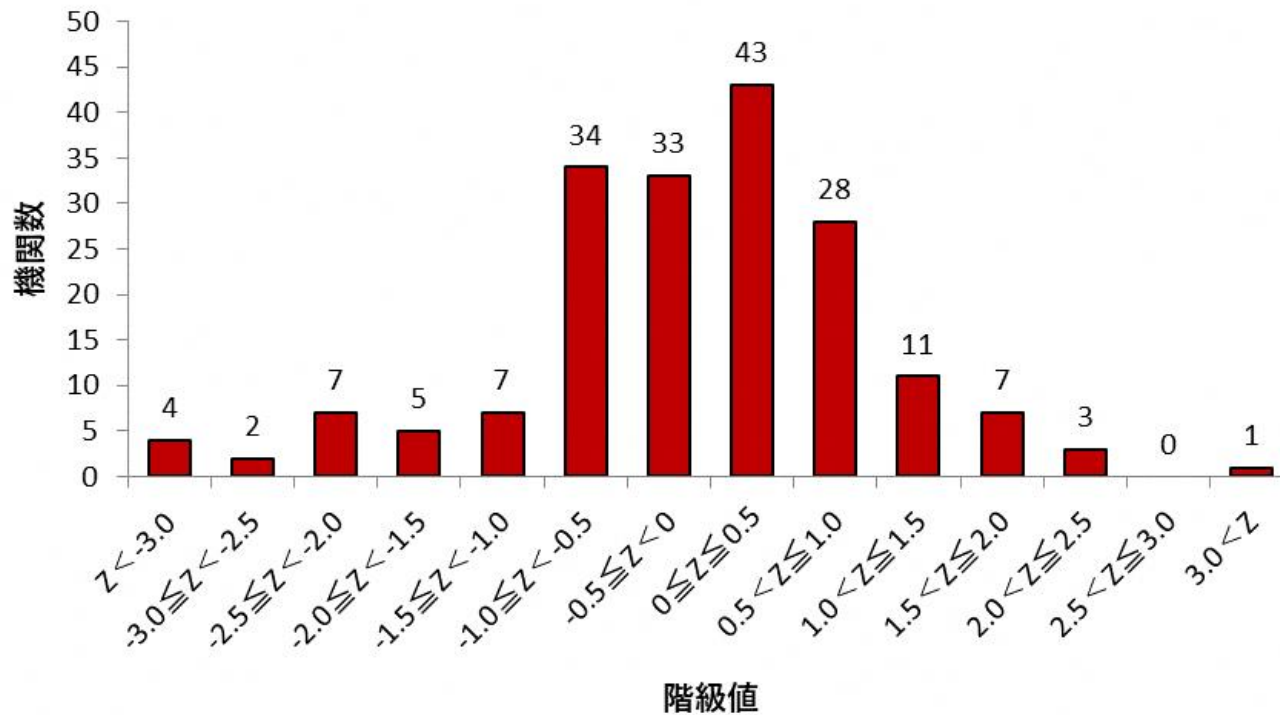


中央値からのずれが $\pm 20\%$ のとき、 $|z\text{スコア}| = 3$

# 統計分析結果

## zスコアのヒストグラム（全機関）②

全機関（ロットE 2-クロロフェノール）

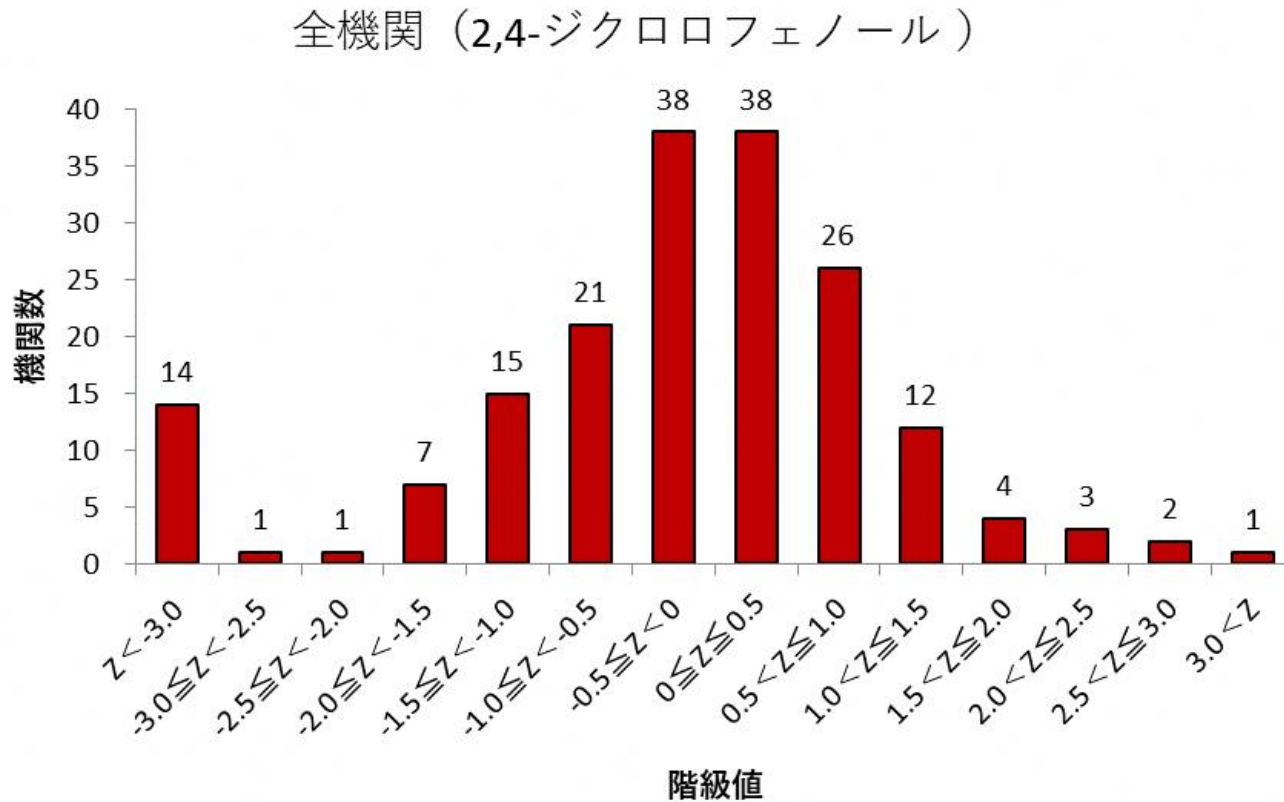


中央値からのずれが $\pm 20\%$ のとき、 $|z\text{スコア}| = 3$



# 統計分析結果

## zスコアのヒストグラム（全機関）③

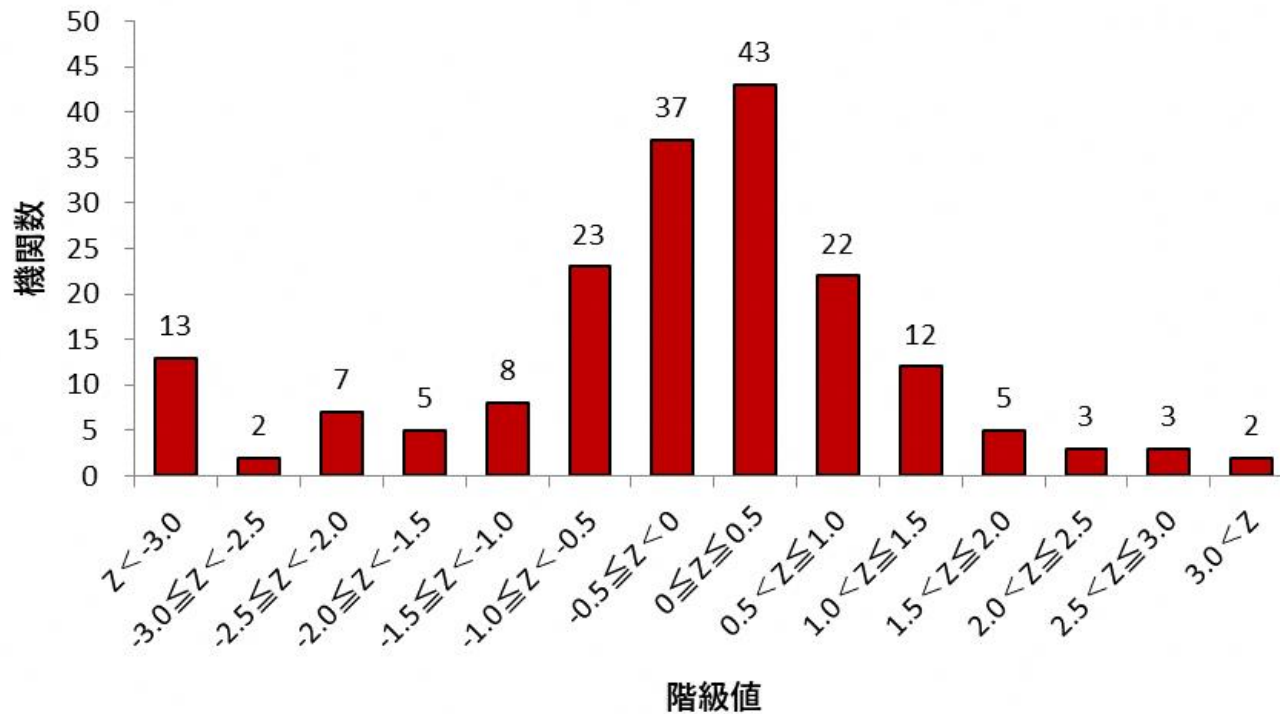


中央値からのずれが $\pm 20\%$ のとき、 $|z\text{スコア}| = 3$

# 統計分析結果

## zスコアのヒストグラム（全機関）④

全機関（2,6-ジクロロフェノール）

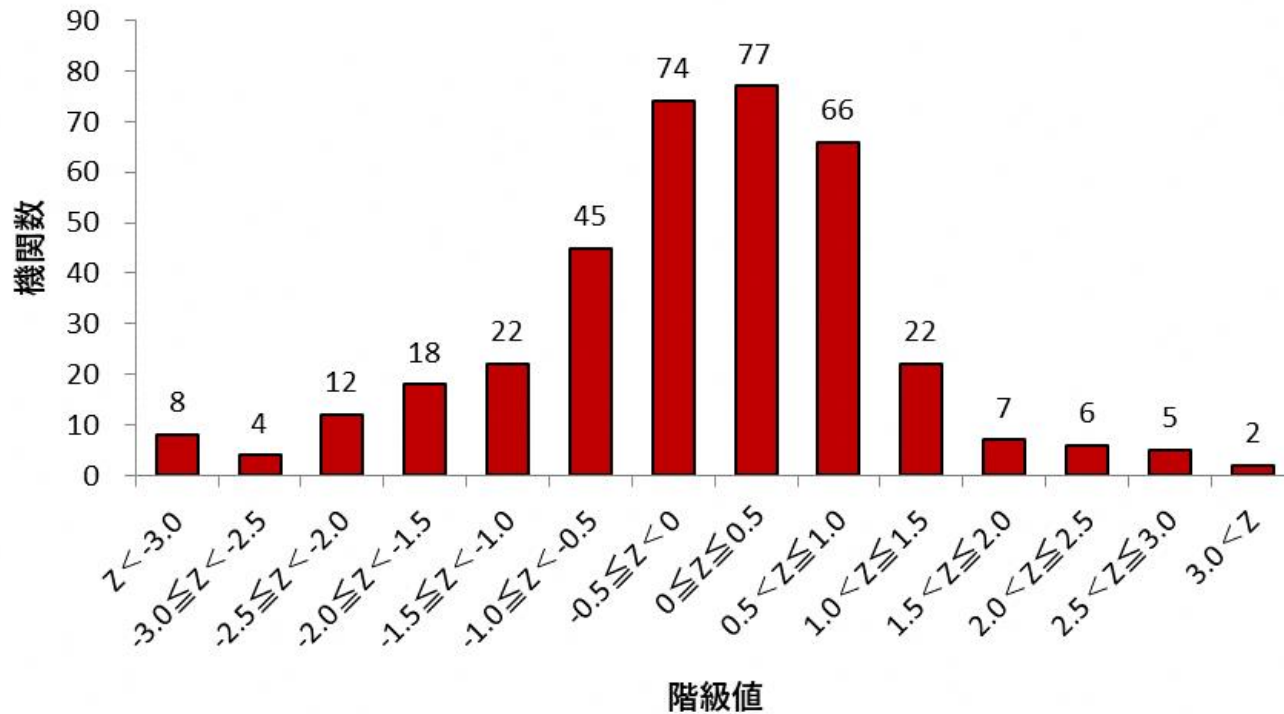


中央値からのずれが $\pm 20\%$ のとき、 $|z\text{スコア}| = 3$

# 統計分析結果

## zスコアのヒストグラム（全機関）⑤

全機関（2,4,6-トリクロロフェノール）



中央値からのずれが $\pm 20\%$ のとき、 $|z\text{スコア}| = 3$

# 告示法からの逸脱状況

## 告示からの逸脱と判断した項目

項目	逸脱機関数
pH調整せず	0
測定質量数違い	1
検量線濃度範囲超過	0
空試験なし	0
誘導体化試薬違い	0
固相抽出方向違い	0
固相抽出 溶出液違い・溶液量不足	1
内標物質違い	0
内標測定質量数違い	1

# 参加機関の分類

## 分類方法

第1群	統一試料の測定精度が統計分析で良好と判定され、かつ水質検査の実施体制に疑義がないと判断された機関
第2群	統一試料の測定精度が統計分析で良好と判定されたものの、検査方法告示からの逸脱等、水質検査の実施体制に疑義があると判断された機関
要改善	統一試料の測定精度が統計分析において不良と判定された機関

# 参加機関の分類

## 参加機関の分類結果（有機物）

分類	登録検査機関	水道事業者等	衛生研究所等	合計
第1群	190	112	23	<b>325 (88.3%)</b>
第2群	0	3	0	<b>3 (0.8%)</b>
要改善	19	21	0	<b>40 (10.9%)</b>
合計	209	136	23	368

# 概要

1 統計処理結果

**2 要改善機関への対応**

3 精度管理の留意点

# 要改善機関への対応（有機物）

## ○実地調査

有機物試料において、測定値が中央値 $\pm 20.0\%$ の範囲外の登録水質検査機関19機関（1機関は無機物と重複）のうち4機関を対象に実地調査（オンライン会議形式）を実施した。

## ○文書確認

実地調査の対象としなかった15機関に対し、統一試料調査時の測定状況及びその問題点や是正措置等の状況について改善報告書により確認した。



# 実地調査等の結果

## ○調査結果

現象・原因	改善策※
誤同定 (2,4-/2,6-ジクロロフェノールを逆に)	個別に確認し、メソッドを変更
固相の乾燥不足	乾燥条件 (窒素ガス流量) の最適化
不必要な脱塩素剤の添加	残留塩素確認の徹底
マイクロピペットでの不適切な分取操作	溶媒、分取量ごとに分取量を確認
注入口、分離カラムの汚染	分離カラム先端部のカット
自動固相抽出装置の不具合	使用をやめて手動操作に
報告書への記入ミス (10機関) (2,4-/2,6-ジクロロフェノールを逆に)	確認の強化・徹底
解析結果を (必要ないのに) 100倍	SOPに沿った記載、確認の徹底
添加されていないフェノールを検出	汚染? <b>検証できず</b>

※：各機関の考察によるものであり、これらの改善策が必ずしも妥当とは限らない。

# 概要

- 1 統計処理結果
- 2 実地調査等の結果
- 3 精度管理の留意点**

# 分析一般における留意点

- 標準列、検体調製方法が適切か  
(定量、定容器具)
- 効率的な手順となっているか
- 見やすい手順書として整備されているか  
(実作業と手順書との乖離)
- 機器が整備されているか  
(メンテ後に調子が悪くなることも・・・)
- 結果書への記載は間違いないか  
(検体・項目の取り違え、桁間違い)

# 分析一般における留意点

## 雰囲気からの汚染に注意

汚染された場所から作業場所への空気の流れに注意。  
ドラフトで陰圧になった結果、外部から引き込むことも。  
各種分析で使用される試薬類による汚染に特に気をつける。

作業者が汚染したら、汚染が拡散する。

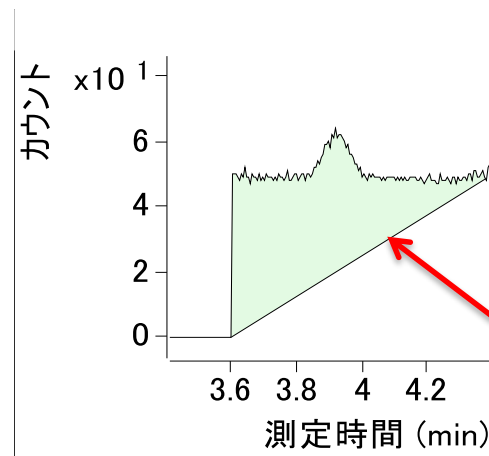
清浄な部屋を用意できない場合は、クリーンベンチ等を用いることにより、汚染回避が可能。

汚染された空気中に置かれた器具類も汚染されている。  
使用前に加熱や清浄な溶媒による洗浄で汚染を除去してから使用する。

# 機器分析における留意点

## ピークのベースラインの引き方に注意

ピークのベースライン処理を機械任せ（自動波形処理）にしていると、正しい処理が行われていないことがある。特にSIM分析におけるセグメントの切り替え直後や直前の小さいピークやイオンクロマトのウォーターディップ周辺のピーク。必ず**目視で確認**し、**必要なら手動処理**すること。



このような切り方になっていることが往々にしてある。

# 機器分析における留意点

機器のメンテナンスは適切に行われているか？

ユーザーが機器のメンテナンスをすべて行うことは現実的ではない。メーカーにメンテナンスしてもらう必要があるが、「故障・不調になったらメーカーを呼ぶ」では、故障直前の検査結果は正しくない可能性も。

きちんと、日常点検・定期点検・保守を実施すること。  
メンテナンス後に調子が悪くなることもあるので、必ず確認をすること。

# 信頼性保証体制の確立

- SOPは告示法から逸脱していないか？
- ノウハウを盛り込んだ実効性のあるSOPか？
- 妥当性評価は実施されているか？
- SOPに沿った作業が行われているか？
- 精度管理結果、是正措置は検査体制に適切にフィードバックされているか？
- 分析機器、試薬、標準物質、試料等は適切に管理、保管されているか？
- 検査記録は適切に管理、保管されているか？
- 適切な教育訓練はなされているか？
- 審査部門の審査能力は確保されているか？

# 過去の調査結果

厚生労働省 精度管理調査 のページ

<http://www.nihs.go.jp/dec/water/results.html>

過去の精度管理の改善事例等を参考にしてください。



ご清聴ありがとうございました

