

令和3年度厚生労働省 精度管理調査結果について (1) 無機物

講師：水道水質検査精度管理検討会委員
小坂 浩司（国立保健医療科学院）

はじめに

1. 令和3年度無機物調査概要・調査対象機関等
について
2. 令和3年度無機物調査結果
3. 参加機関の分類

1. 令和3年度無機物調査概要・ 調査対象機関等について

調査概要

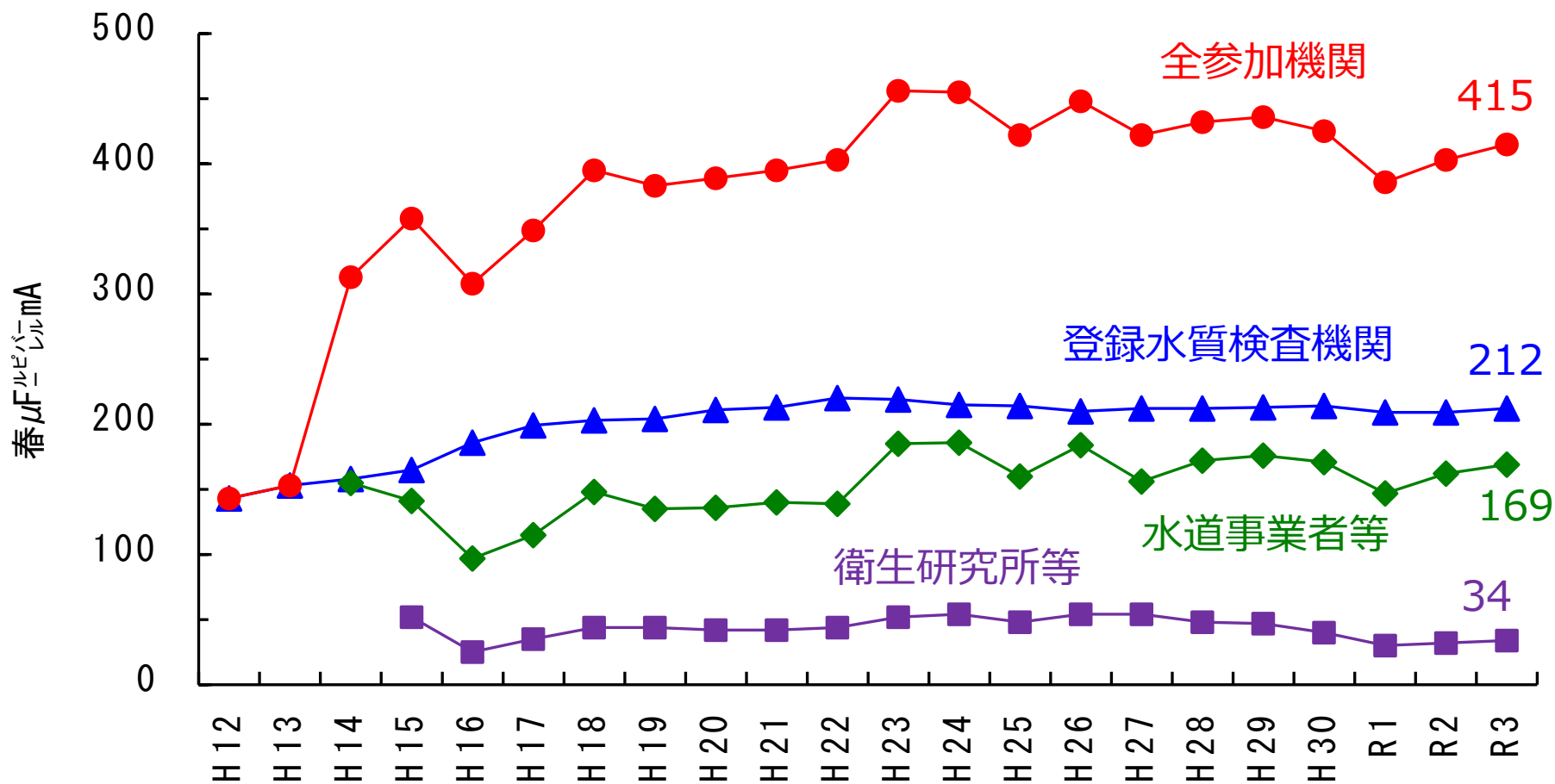
- 統一試料の検査
 - 検査対象物質を一定濃度に調製した統一試料
参加機関に送付
 - 水質基準に関する省令の規定に基づき
厚生労働大臣が定める方法(告示法)に従い測定
 - その結果を回収し集計・分析
- 検査対象項目：**塩素酸**

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 | | 212 (1) | 172 (13) | 39 (10) | 423 (24) |
| 試 料 別 | 無機試料 | 212 (1) | 169 (10) | 34 (5) | 415 (16) |
| | 有機試料 | 211 (0) | 162 (3) | 34 (5) | 407 (8) |

() 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。

調査参加機関数の推移（無機物）



* H15までは登録検査機関ではなく、指定検査機関

調査対象項目の推移（無機物）

| 年度 | H 12 | H 13 | 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 | R 3 |
|--------|----------------|----------|------------|------------------------|------|-------------|-----------|------|------|-------------|-------|------|------|------|------|--------|----------|------|------|-----|-------|-----|
| 調査対象項目 | 鉄 鉛 マンガン | 鉛 クロム | 鉛 カドミウム | 硝酸態窒素 フッ素 塩化物イオン | 臭素酸 | アルミニウム 銅 | ヒ素 セレン | 鉄 | 塩素酸 | 鉛 アルミニウム | カドミウム | 鉄 | ヒ素 | ホウ素 | マンガン | 亜硝酸態窒素 | クロム 銅 | フッ素 | 鉛 | 臭素酸 | 六価クロム | 塩素酸 |

* 「～及びその化合物」は省略

検査項目と検査方法

塩素酸

- 別表第13：イオンクロマトグラフ（陰イオン）による一斉分析法
- 別表第18の2：液体クロマトグラフ－質量分析法

2. 令和3年度無機物調査結果

令和3年度調査結果の概要

● 統一試料調査

- 参加機関数（無機物）：415機関
（登録水質検査機関：212、水道事業者等：169、衛生研究所等：34）
- 対象検査項目：塩素酸
- 無機物試料で測定値が中央値±10%の範囲外、あるいは有機物試料で測定値が中央値±30%の範囲外の機関（無機物19、有機物26、合計45機関）に対して、その原因と改善策について文書にて回答を求めた。

● 実地調査等

- 無機物試料で測定値が中央値±10%の範囲外、あるいは有機物試料で測定値が中央値±30%の範囲外の機関、又は水質検査の実施体制に一部疑義があると判断された登録水質検査機関12機関のうち6機関を対象に、実地調査を日常業務確認調査と併せて実施した。
- 実施調査の対象としなかった6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処置等の状況について改善報告書の確認を実施した。

● 参加機関の分類

- 統一試料調査の結果により、第1群・第2群・要改善に分類

検討会で水質検査の実施体制に一部疑義があると判断とその実施状況（無機物）

| 操作内容 | 実施状況 |
|-------------------------|---|
| 標準液を用時調製していない | <ul style="list-style-type: none">● 別表第18の2では標準液の用時調製が規定● 別表第18の2を用いて検査した機関は1機関であり、用時調製を行った、と回答 |
| 検量線の濃度範囲が検水の濃度範囲を超過している | <ul style="list-style-type: none">● 検量線の濃度範囲の上限値が、告示法で規定されている1.2 mg/Lを超過していないかどうかを評価● 全機関、検量線の上限値は1.2 mg/L以下であった |
| 空試験を実施していない | <ul style="list-style-type: none">● 別表第13及び別表第18の2に空試験の実施が規定● 全ての機関が空試験を実施していたと回答した。 |

調査方法（1）

統一試料調査の調査内容（無機物）

一定濃度に調製した下に示す統一試料を参加機関に送付し、参加機関において告示法に従い測定を行い、その結果を回収し分析

| 測定項目 | 送付容器 | 個数 | 備考 |
|------|-----------------|----|-----|
| 塩素酸 | 100 mL ポリエチレンびん | 2 | 水溶液 |

注：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、それぞれが通常使用している試薬を用いることとした。

調査方法 (2)

統一試料調査の設定濃度 (無機物)

| 検査対象項目 | | | 試料設定濃度 ($\mu\text{g/L}$) | 水質基準値 (mg/L) |
|--------|-------|---|-------------------------------|----------------------------|
| 塩素酸 | 無機試料1 | A | 230 | 0.6 |
| | | B | 290 | |
| | 無機試料2 | C | 90 | |

注) 各機関はA、Bのうち1試料、及びCの2試料について測定を実施

調査結果（1）

統計分析結果

- ロットA～Cの添加濃度に対して、測定結果の中央値の割合はいずれのロットも99～101%とほぼ一致していた。

| 測定項目 | 試料 | | | 測定結果 | | | 設定濃度 に対する 中央値の 割合 (%) |
|------|------------|-----|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| | 試料名 | ロット | 設定濃度 ($\mu\text{g/L}$) | 中央値 ($\mu\text{g/L}$) | 最小値 ($\mu\text{g/L}$) | 最大値 ($\mu\text{g/L}$) | |
| 塩素酸 | 無機物 試料1 | A | 230 | 228 | 189 | 244 | 99 |
| | | B | 290 | 289 | 229 | 328 | 100 |
| | 無機物 試料2 | C | 90 | 90.5 | 66.1 | 103 | 101 |

調査結果 (2)

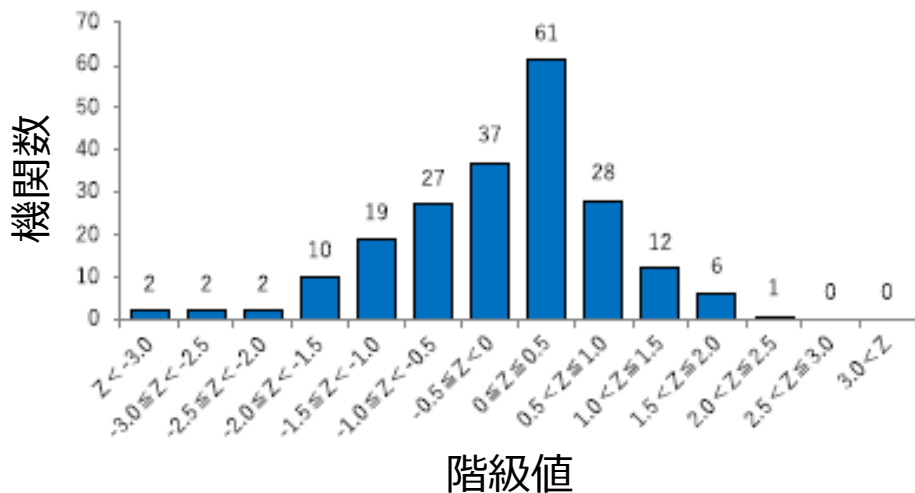
- 無機物試料1、2のいずれも、水道事業者等の方が登録検査機関や衛生研究所等よりも測定値が中央値±10%の範囲外の機関の割合が高かった。
- 試料1ロットB (290 µg/L) の添加濃度が最も高く、試料2 (90 µg/L) の添加濃度が最も低いが、測定値が中央値±10%の範囲外の機関の割合は同程度で、試料ロットによる塩素酸濃度の違いによる差は見られなかった。
- 1機関のみが液体クロマトグラフィー質量分析法で、他の機関はイオンクロマトグラフによる一斉分析法を用いて測定していた。なお、令和元年度の臭素酸では、59機関 (15%) が液体クロマトグラフィー質量分析法で測定していた。

測定値が中央値±10.0%の範囲外の機関数及び割合

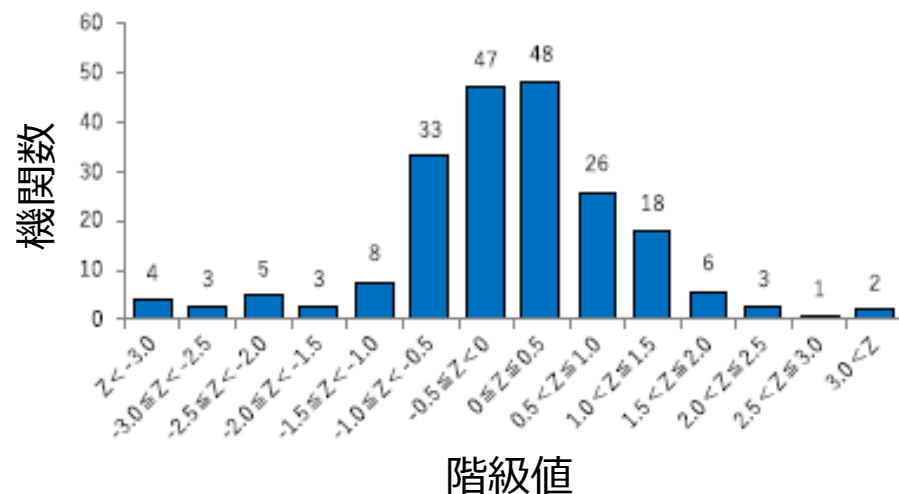
| 検査機関 | 機関数 | 無機試料1 | | | | 無機試料2 | | いずれかあるいは両方 | |
|--------|-----|-------|------|---|------|-------|------|------------|------|
| | | A | | B | | | | | |
| 登録検査機関 | 211 | 1 | 0.9% | 2 | 1.9% | 3 | 1.4% | 3 | 1.4% |
| 水道事業者等 | 169 | 1 | 1.2% | 6 | 7.1% | 12 | 7.1% | 15 | 8.9% |
| 衛生研究所等 | 34 | 0 | 0% | 0 | 0% | 1 | 2.9% | 1 | 2.9% |
| 合計 | 414 | 2 | 1.0% | 8 | 3.9% | 16 | 3.9% | 19 | 4.6% |

ロット別のzスコアのヒストグラム（全機関）

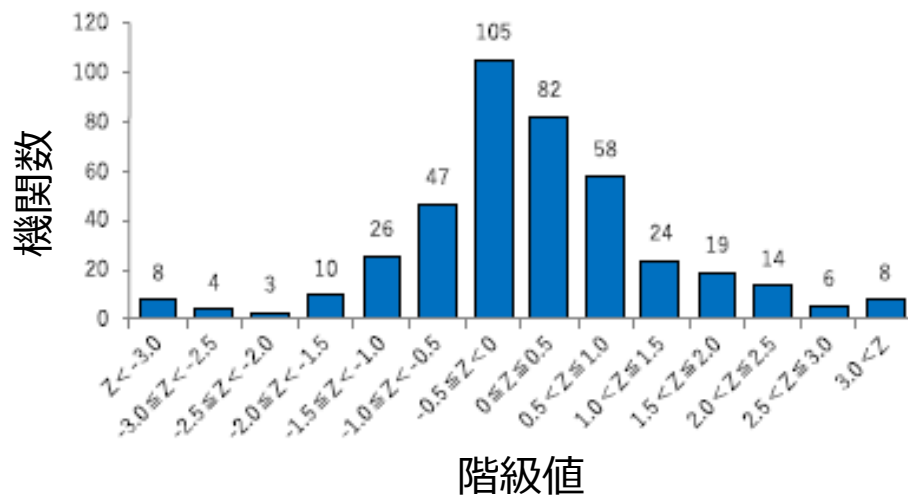
ロットA（無機物試料1）



ロットB（無機物試料1）

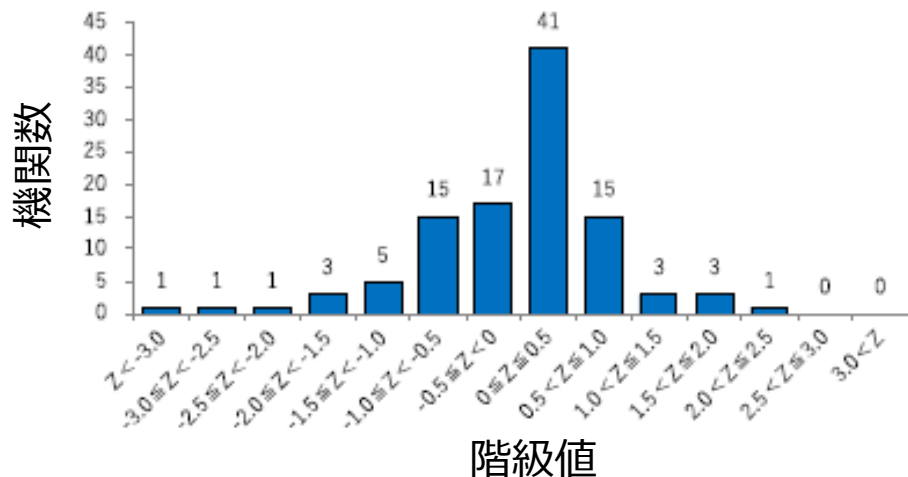


ロットC（無機物試料2）

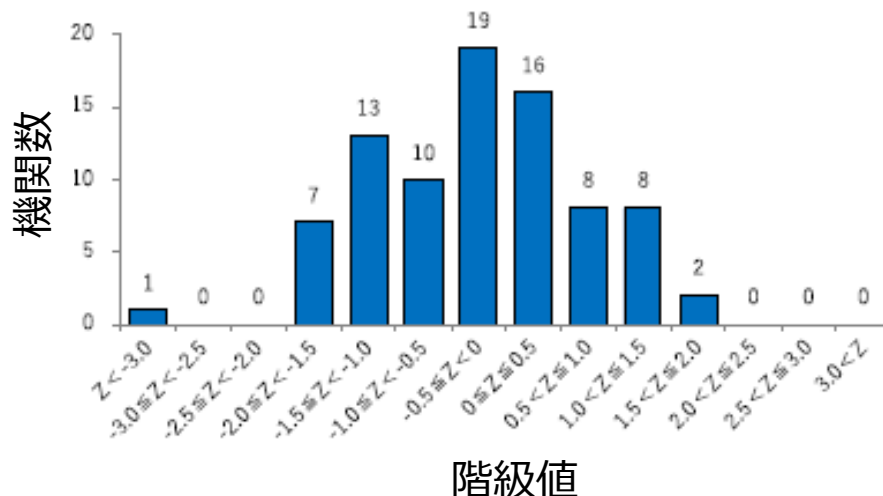


機関別のzスコアのヒストグラム

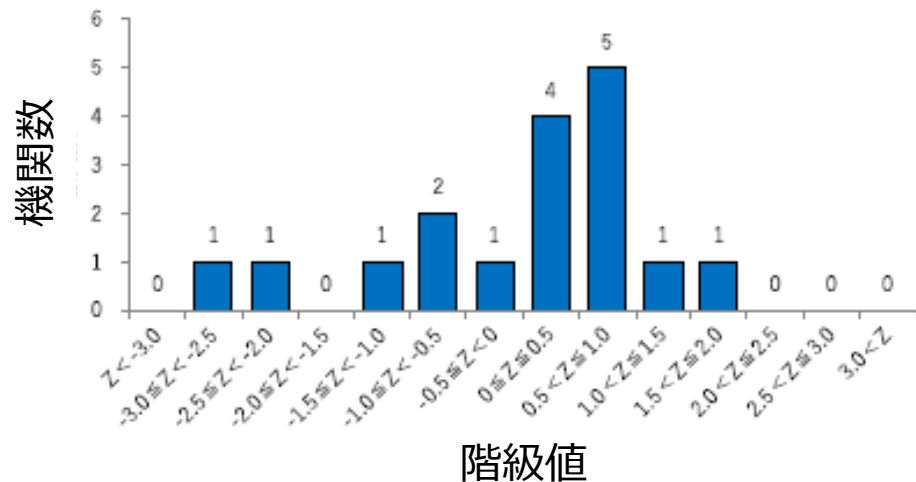
登録検査機関（ロットA）



水道事業者等（ロットB）



衛生研究所等（ロットA）



参加機関の種類別、試料別のヒストグラムに大きな違いは認められなかった

問題のあった機関による原因と考えられた事項 及びその対策（無機）

測定値が中央値±10%の範囲外の19機関が考えた原因と改善策

| 項目 | 原因 | 改善策 |
|------------------|--|---|
| 標準作業書の不備 | 波形処理方法が統一されていなかった | 自動波形処理に統一し、解析設定を見直し |
| 試験操作上の問題 | ①検量線の濃度範囲が広すぎた ②不必要な検量線の重み付け設定 | ①検量線の最高濃度点設定の見直し ②重み付けをしない設定に見直し |
| 分析機器、器具のメンテナンス不足 | ①分離カラム劣化によるピーク分離の悪化 ②サプレッサの再生不十分による感度低下 ③分離カラムと脱炭酸装置の組み合わせ ④脱気装置の劣化による夾雑ピーク | ①分離カラム交換 ②SOPに再生方法、実施目安を明記 ③分離カラムの種類を変更 ④脱気装置の交換 |

令和3年度厚生労働省水道水質検査精度管理のための 統一試料調査に係る実地調査等の結果について

調査対象機関

- 中央値からの誤差率が無機物では±10%、有機物では±30%を超過した機関（要改善機関）を調査対象機関とした。
- 調査対象機関は12機関あり、そのうち6機関に実地調査を実施した。新型コロナウイルス感染拡大防止の観点から、1機関を除き、実地調査をオンライン会議形式により実施した。
- 実施調査の対象としなかった6機関に対しては、提出された改善報告書に基づき、改善報告書の確認を実施した。

実地調査等の結果について（無機）

実地調査で「評価項目一覧表」に基づき、下の項目について評価した。

実施調査において評価した項目

- ① 今回調査の精度不良に関し、改善すべき点を明確にしたうえで是正処置が確実に実施されているか。
- ② 精度管理実施項目の検査実施標準作業書が検査方法告示から逸脱せず実効性のあるものとなっているか、作業書に基づき検査がなされているか。
- ③ 試料の採取及び管理は適切か。
- ④ 検査機器の日常点検、定期点検、故障時対応等適切なメンテナンスを実施しているか。
- ⑤ 試薬等の管理体制は十分か。
- ⑥ 試験室は整理整頓されているか。
- ⑦ 同一検査機器等で高濃度試料の検査を行う場合の汚染防止措置について
- ⑧ 内部精度管理を実施しているか。

改善にあたっての留意事項（無機）（1）

要改善機関に対して、精度不良等の原因と考えられた事項及びその対策について
実地調査または改善報告書により確認を実施

| 項目 | 原因 | 改善策 |
|---------------------------|---|--|
| ①精度不良に関する改善点の明確化及び是正処置の実施 | <ul style="list-style-type: none">● 検量線の濃度範囲が広すぎた 告示法 IC法：0.06～1.2 mg/L LC-MS/MS法：0.03～1.2 mg/L● 重み付けにより見かけ上の回帰線が良好であったため、精度不良に気付けなかった | <ul style="list-style-type: none">● 検量線の適切な濃度設定● 検量線の最高濃度点設定の引き下げ● 低濃度用と高濃度用の検量線に分ける● 安易に重み付けをしない |
| ②精度管理実施項目の検査実施標準作業書 | 塩素酸ピークの分離が不十分で塩素酸の前に現れる成分のピークと重なっていたにも関わらず、波形処理を適切に行わなかった | <ul style="list-style-type: none">● ピークの一つ一つを確認し、適宜適切な波形処理を実施● 自動波形処理を行う場合、解析ソフトウェア任せにせず最終的に検査員がピークを確認 |

改善にあたっての留意事項（無機）（2）

| 項目 | 原因 | 改善策 |
|-----------------|--------------------------------|--|
| ④分析機器、器具のメンテナンス | 分離カラムや脱気装置等の部品が劣化 | <ul style="list-style-type: none">● 分析機器の部品交換、洗浄や校正等必要なメンテナンス● 日常的な点検における判断基準の明確化● 分析機器の感度を長期に維持するには、適切な頻度で機器メーカーによる定期点検の実施を推奨● メンテナンス後に定量下限値等検査精度を確認する体制 |
| ⑤試薬等の管理体制 | 塩素酸標準原液の濃度が濃くなっていたことに気付かないまま使用 | <ul style="list-style-type: none">● 標準原液の使用期限の短縮と交換時の濃度比較● 標準試料の面積値や検量線の傾きを確認すること等による、日頃から濃度変化がないことの確認 |

3. 参加機関の分類

参加機関の分類（1）

統一試料の測定結果を踏まえ、以下の3段階で全参加機関を「第1群」、「第2群」及び「要改善」の3群に分類する

| 分類 | 要件 |
|-----|---|
| 第1群 | 統一試料の測定結果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 | 統一試料の測定結果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 | 統一試料の測定結果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 (2)

無機物：塩素酸

| 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 | 208 | 154 | 33 | 395 (95.4%) |
| 第2群 | 0 | 0 | 0 | 0 (0.0%) |
| 要改善 | 3 | 15 | 1 | 19 (4.6%) |
| 合計 | 211 | 169 | 34 | 414 |