



令和3年度水道水質検査精度管理に関する研修会

令和3年度厚生労働省 精度管理調査結果について (2) 有機物

水道水質検査精度管理に関する研修会
令和4年3月11日

講師：水道水質検査精度管理検討会委員
上村 仁（神奈川県衛生研究所）

検査対象項目（有機）の推移

H12	シマジン、チオベンカルブ	H23	四塩化炭素
H13	シマジン、チオベンカルブ	H24	テトラクロロエチレン
H14	総トリハロメタン	H25	クロロ酢酸
H15	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	H26	1,4-ジオキサン
H16	クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸	H27	ジオスミン、2-MIB
H17	1,4-ジオキサン、全有機炭素	H28	ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸
H18	四塩化炭素、トリクロロエチレン、ベンゼン	H29	ホルムアルデヒド
H19	フェノール類	H30	クロロホルム、ブromoジクロロメタン
H20	ジオスミン、2-MIB	R1	トリクロロエチレン
H21	ホルムアルデヒド	R2	フェノール類
H22	フェノール類	R3	四塩化炭素、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン

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

統一試料の検査

参加機関に対して検査対象項目を一定濃度に調製した統一試料を送付した。**無機物試料**の参加機関には**試料1と2**の2試料、**有機物試料**の参加機関には**1試料**を送付した。**無機試料1**は塩素酸濃度が異なる**ロットAとロットB**の2種類、**有機物試料**は含有する物質及び濃度が異なる**ロットDとロットE**の2種類があり、それぞれ機関種別に半数ずつに分けていずれかのロットの試料を送付した。

調査概要

統一試料の検査

試料	測定項目	試料ロット	添加物質	添加濃度 (µg/L)	水質基準 (mg/L)
無機物試料1	塩素酸	A	塩素酸	230	0.6
		B	塩素酸	290	
無機物試料2	塩素酸	C	塩素酸	90	
有機物試料	四塩化炭素	D	四塩化炭素	0.4	0.002
	テトラクロロエチレン		テトラクロロエチレン	2.5	0.01
	トリクロロエチレン	E	四塩化炭素	0.4	0.002
			トリクロロエチレン	3.5	0.01

調査結果

統計分析結果

試料名	試料			測定結果			
	ロット	添加物質	設定濃度 (μg/L)	中央値 (μg/L)	最小値 (μg/L)	最大値 (μg/L)	設定濃度に対する中央値の割合 (%)
有機物試料	D/E共通	四塩化炭素	0.40	0.359	0.232	0.717	90
	D	テトラクロロエチレン	2.50	2.26	2.06	2.40	90
	E	トリクロロエチレン	3.50	3.05	2.32	4.58	87

調査結果

測定値が中央値±30%の範囲外の機関数

検査機関種別

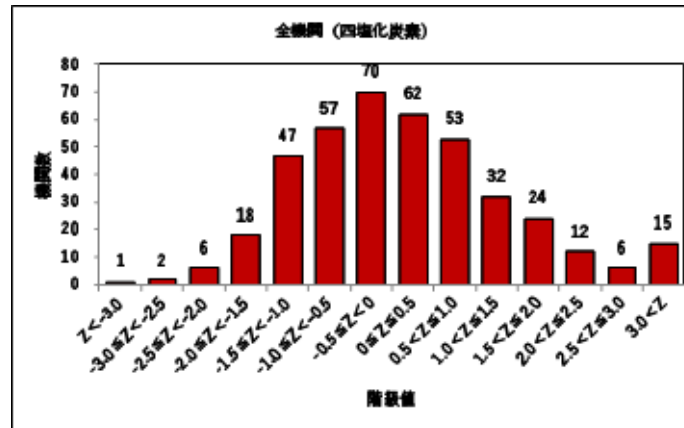
検査機関	機関数		四塩化炭素	テトラクロロエチレン (ロットD)	トリクロロエチレン (ロットE)	いずれかor複数の物質
	ロットD	ロットE				
登録検査機関	105	105	5 (2.4%)	3 (2.9%)	3 (2.9%)	9 (4.3%)
水道事業者等	81	81	9 (5.6%)	0 (0%)	5 (6.2%)	12 (7.4%)
衛生研究所等	17	17	3 (8.8%)	3 (18%)	0 (0%)	5 (15%)
合計	203	203	17 (4.2%)	6 (3.0%)	8 (3.9%)	26 (6.4%)

※ 1機関が締め切りまでに結果を提出せず無効とされたため、両ロットの合計機関数は406機関となる。

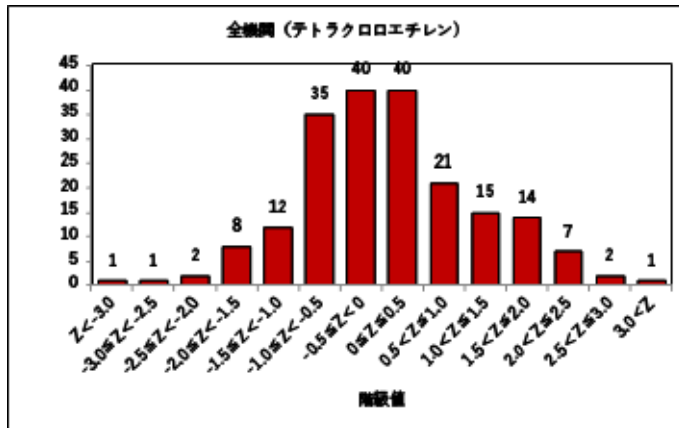
調査結果

zスコアのヒストグラム（全機関）

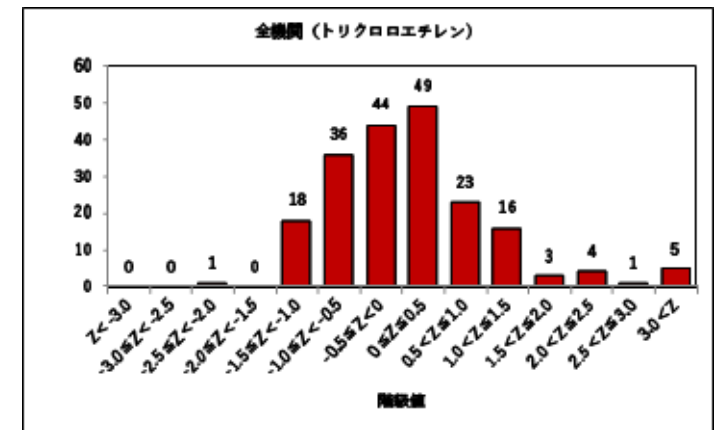
四塩化炭素



テトラクロロエチレン



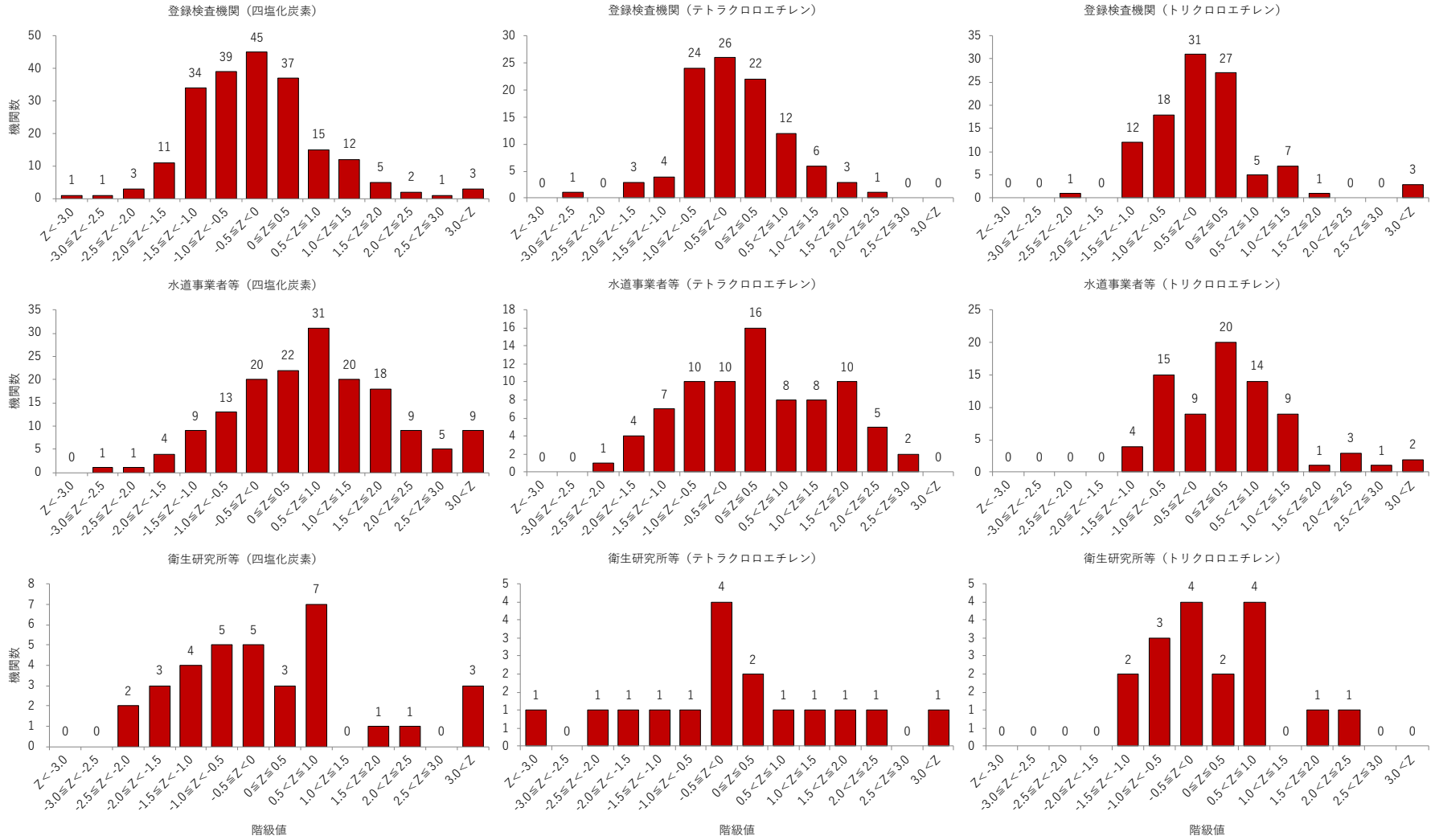
トリクロロエチレン



※中央値±30%で $|z|=3$ となる標準偏差を設定してzスコアを算出。

調査結果

zスコアのヒストグラム（機関種別）



※衛生研究所等については参加機関数が少なく明確な正規分布を示さず

調査結果

測定値が中央値±30%の範囲外の機関数

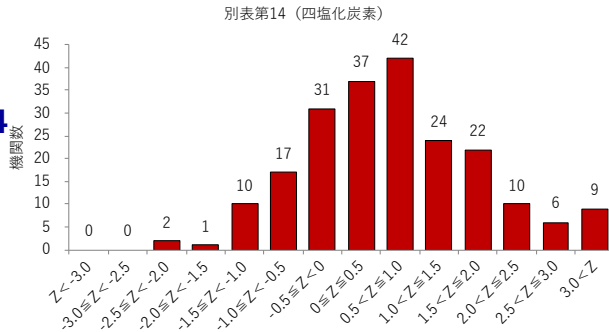
検査方法別

検査方法	機関数		四塩化炭素	テトラクロロエチレン (ロットD)	トリクロロエチレン (ロットE)	いずれかor 複数の物質
	ロットD	ロットE				
別表第14 (PT)	108	104	10 (4.7%)	1 (0.9%)	5 (4.8%)	14 (6.6%)
別表第15 (HS)	95	99	7 (3.6%)	5 (5.3%)	3 (3.0%)	12 (6.2%)
合計	203	203	17 (4.2%)	6 (3.0%)	8 (3.9%)	26 (6.4%)

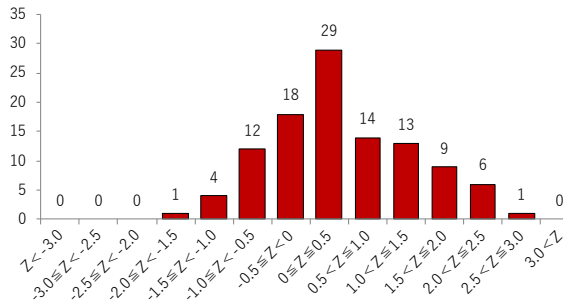
調査結果

zスコアのヒストグラム（検査方法別）

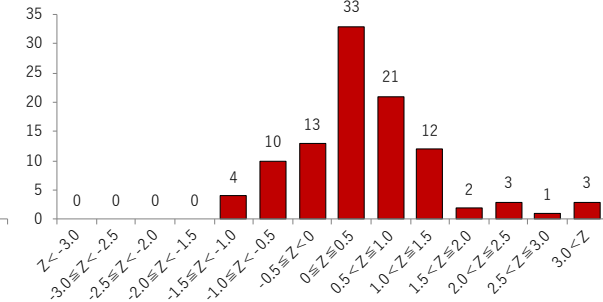
別表14
(PT)



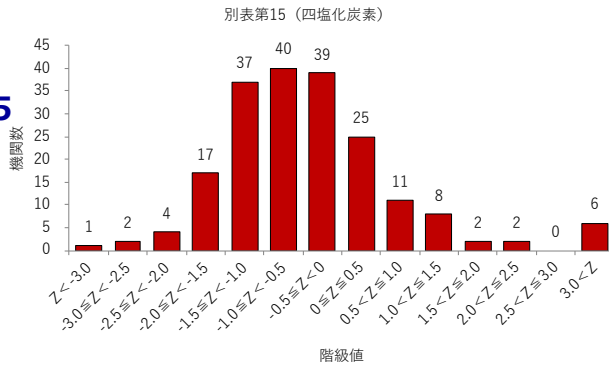
別表第14（テトラクロロエチレン）



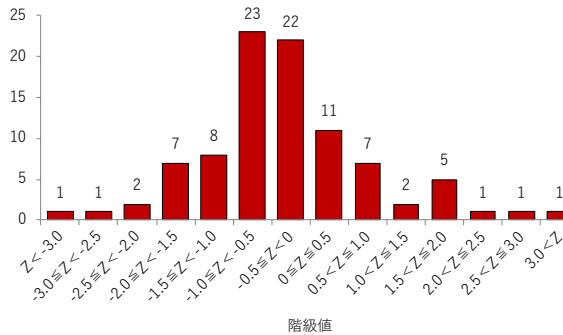
別表第14（トリクロロエチレン）



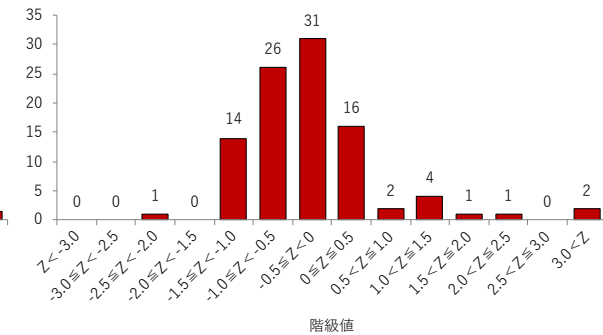
別表15
(HS)



別表第15（テトラクロロエチレン）



別表第15（トリクロロエチレン）



※別表第14(PT)の方が別表第15(HS)よりも中央値がやや高い傾向。ただし、 $|z| > 3$ の機関数は概ね同等。

参加機関の分類

参加機関に対して、測定結果を踏まえ、以下の3段階に参加機関を分類した。

第1群	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	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	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

参加機関の分類結果は下表のとおり（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	201機関	148機関	29機関	378機関 (93.1%)
第2群	0機関	2機関	0機関	2機関 (0.5%)
要改善	9機関	12機関	5機関	26機関 (6.4%)
合計	210機関	162機関	34機関	406機関

実地調査等の結果

○調査対象機関

有機物試料において、測定値が**中央値±30.0%の範囲外**の登録水質検査機関**9機関のうち5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。

実地調査対象外の要改善機関から提出された改善報告書については検討会で確認、検討不足と思われる事項について追加の報告を求めた。

1機関を除き、実施された改善策が妥当であることを確認した。

実地調査等の結果

○調査結果

報告された主な原因及びその対策は以下の通り。

原因	対策
テトラクロロエチレンとトリクロロエチレンの誤記入	入力方法、チェック体制を見直す
保持時間設定がずれていた	RT確認手順をSOPに明記、検査員に周知。
マイクロシリンジの精度不良	SOPに精度確認とその基準を規定
検体を一旦ビーカーに採った上で分注することによる揮散（SOP逸脱）	検体瓶から直接採取することをSOPに規定。チェックリストの作成。
検量線作成に常温の精製水を使用。検量線濃度範囲が広すぎる	SOPの改定。最高濃度点の引き下げ。高濃度用と低濃度用の検量線。
標準物質の揮散	ノウハウをSOPに記載。溶媒や器具の冷却。迅速な調製

VOC分析における留意点

・ 雰囲気からの汚染に注意

検体や標準溶液を扱う試験室の空気を介した汚染に注意。非イオン界面活性剤の分析を行っている部屋ではトルエンの、農薬分析を行っている部屋ではジクロロメタンの汚染に特に気をつける必要がある。

幹線道路近辺等では外気とともに室内に流入した排ガス成分（ベンゼン、トルエン、キシレン等）の汚染の可能性も。

汚染された場所からVOC作業場所への空気の流れに注意。作業者の身体や衣服が汚染している場合もあるので、溶媒を使用する作業者とVOC作業者を分ける。

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。使用前に加熱して汚染を除去（バイアル等）。加熱できない計量器具類は使用前にきれいな溶媒（メタノール）でリンスしてから使用する。

VOC分析における留意点

・ 成分の揮散に注意

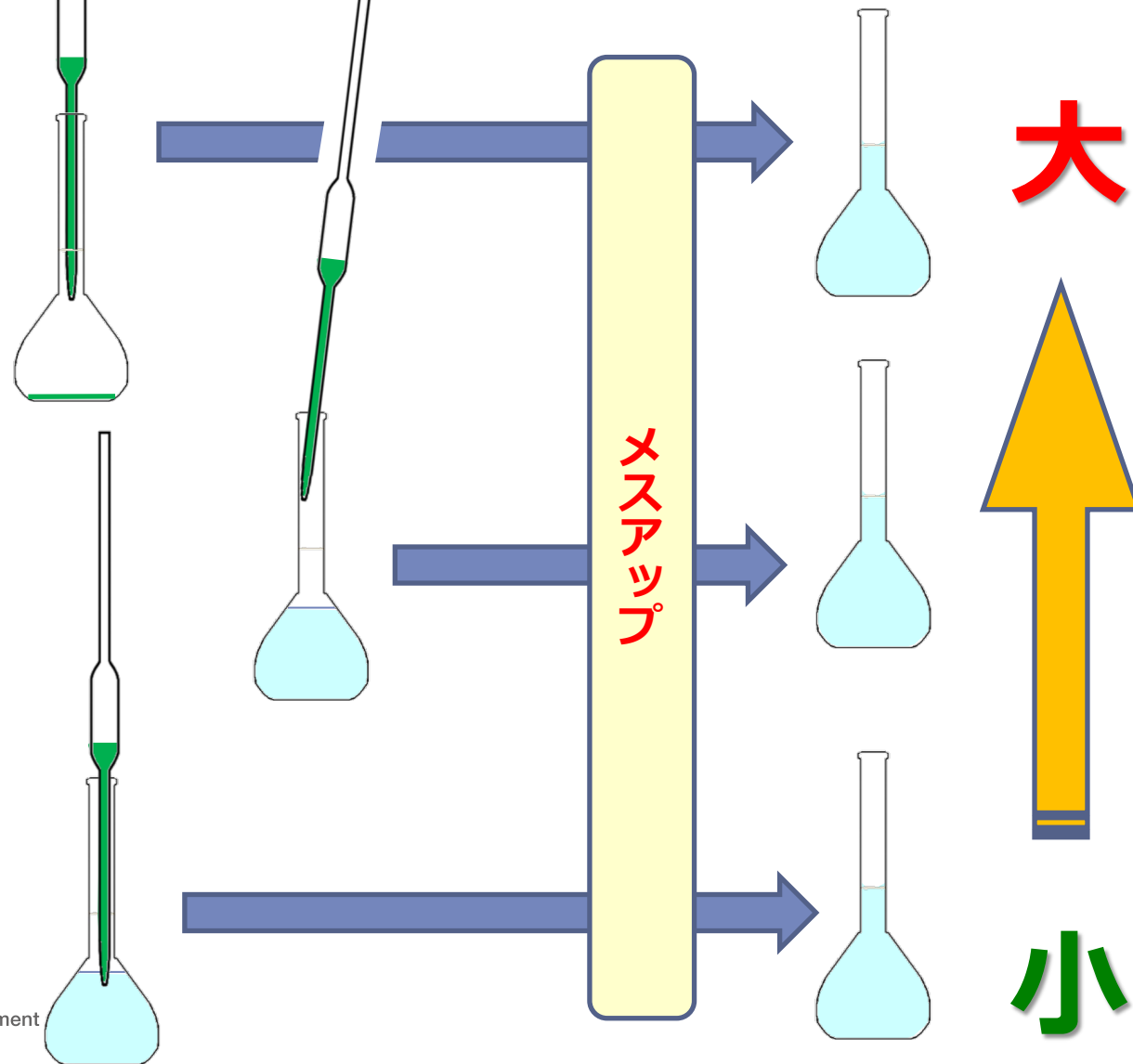
検体を採取した際に、容器中に空気が入っていると気相中にVOCが出て行ってしまいます。**満水に採水**する。

試験室における分取作業中にも揮散が起きるので、**作業は手早く**。**冷却**することも効果的。

一度分取してヘッドスペースができた状態の検体瓶で試料を保存していると濃度低下が起こる。この状態で保存した検体では再検査しても、本来の分析結果を得ることは困難。再検査の可能性を考慮し、最初の分取時に、**予備の試料**を密閉できる容器（PT用バイアル等）に満水に採取しておく、再検査が可能となる。

VOC分析における留意点

標準原液希釈中の損失



揮発性成分の損失

VOC分析における留意点

・ HS法の方が値が低くなりがち

○ 検体の測定用バイアルへの移しかえは

PT法では

検体容器→PTバイアル

の1アクション。

HS法では

検体容器→計量器具→HSバイアル

の2アクション。

HS法の方がバイアルに入れるまでの間に揮散の危険性大。

○ 検量線用標準液の作り方は

HS法ではバイアル中で精製水に標準溶液を添加し、密封。

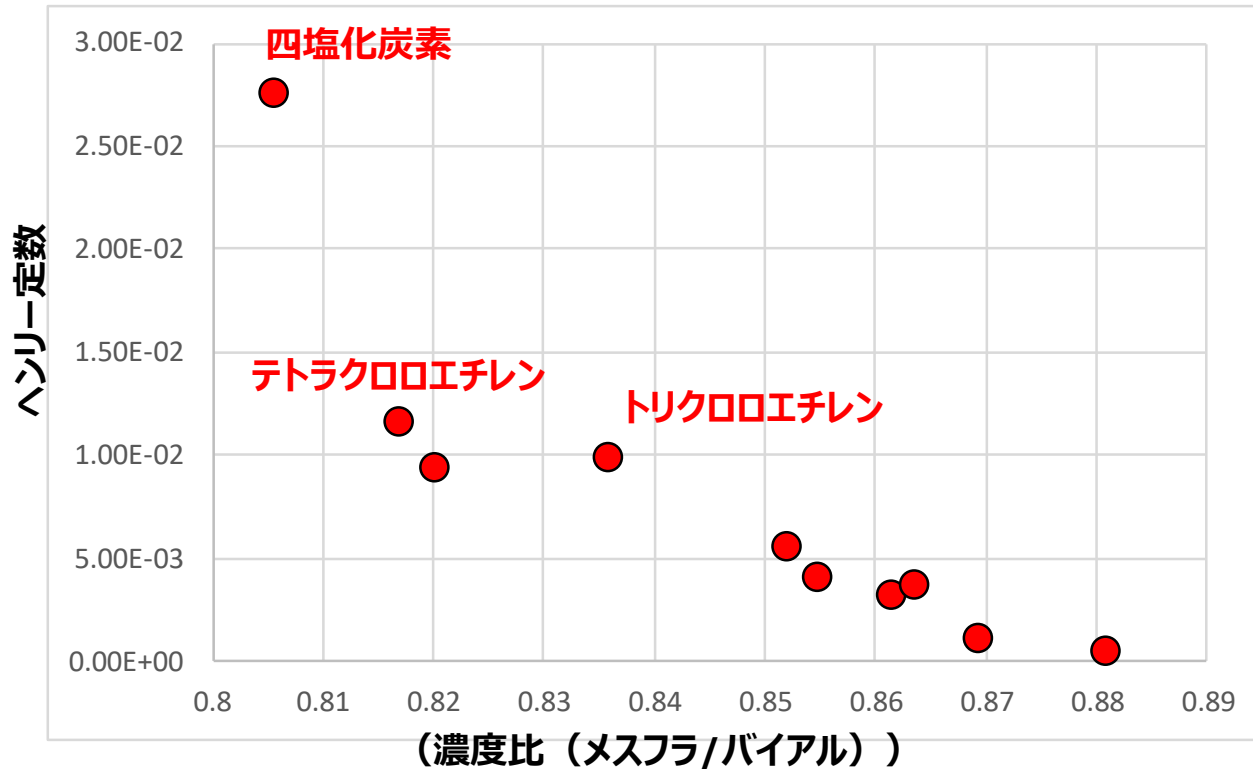
PT法ではメスフラスコで精製水に標準溶液を添加後、PTバイアルに分注。

PT法の方が揮散の危険性大（→検量線の傾きが小さくなる）

以上2点の相乗効果でPTの測定値は高く、HSの測定値は低くなりがち。
この特性を理解した上で、適切な操作を。

VOC分析における留意点

標準液のバイアル調製法とメスフラ調製法の濃度差は？



基準項目のVOCの濃度比とヘンリー定数の相関

揮発性の高い成分の分析の際は特に注意しましょう。

機器分析一般における留意点

① マイクロピペット（デジタルピペット）の使い方

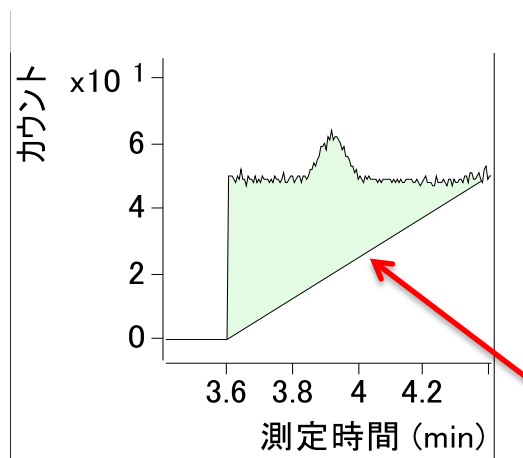
マイクロピペット（デジタルピペット）は使い方が簡単で、分析経験の乏しい人でも扱いが容易。
しかし、正しい扱いをしないと、正しい容量を採取できない。

- 必ず採取する溶液で数回リンスしたうえで、採取する（特に有機溶媒を使用する場合）。
- 使うチップの種類によっても精度に差が出る。
- ピストンのシールは消耗品。
- 必ず定期的に検定を行う。
- 取扱説明書をよく読みましょう。

機器分析一般における留意点

② 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。**



このような切りかたになっていることが往々にしてあります。

機器分析一般における留意点

③ 検査機器のメンテナンスは適切に行われているか？

以前に比較して、検査機器類が高度化している。日々、適切なメンテナンスが行われていないと機器は正しい数値を出してくれない。「壊れたら修理/メンテをすればいい」では、壊れる前の段階で既に誤った検査結果を提出している可能性も。きちんと、日常点検・定期点検・保守を実施すること。ユーザーで対応できるメンテナンスの範囲も以前より少なく、メーカーに頼らざるを得ない場面も多い。**メンテナンス費をケチってはいけない！**

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？

告示法の変更に注意！

- 機関毎のノウハウを盛り込んだ実効性のあるSOPが作成されているか？
- 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？
- データのチェックは適切に実施されているか？
- 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？



神奈川県衛生研究所 (@茅ヶ崎市)



ご清聴ありがとうございました！