

令和4年度水道水質検査精度管理に関する研修会

# 令和4年度厚生労働省 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  
河村 裕之（神奈川県内広域水道企業団）

# 検査対象項目（有機物）

年度	検査対象項目
H12	シマジン、チオベンカルブ
H13	シマジン、チオベンカルブ
H14	総トリハロメタン
H15	テトラクロロエチレン、ブromジクロロメタン、ブromホルム
H16	クロ酢酸、ジクロ酢酸、トリクロ酢酸
H17	1,4-ジオキサン、全有機炭素
H18	四塩化炭素、トリクロエチレン、ベンゼン
H19	フェノール類
H20	ジェオスミン、2-MIB
H21	ホルムアルデヒド
H22	フェノール類
H23	四塩化炭素

年度	検査対象項目
H24	テトラクロロエチレン
H25	クロ酢酸
H26	1,4-ジオキサン
H27	ジェオスミン、2-MIB
H28	ジクロ酢酸、トリクロ酢酸
H29	ホルムアルデヒド
H30	クロホルム、ブromジクロロメタン
R1	トリクロロエチレン
R2	フェノール類
R3	四塩化炭素、テトラクロエチレン、トリクロエチレン
R4	ジェオスミン、2-MIB
R5	ホルムアルデヒド

# 調査参加機関数の内訳

		登録検査機関	水道事業者等	衛生研究所等	合計
対象機関		209(2)	165(22)	34(15)	408(39)
試料別	無機物試料	209(2)	162(19)	31(12)	402(33)
	有機物試料	207(0)	146(3)	22(3)	375(6)

※ ( ) 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。

ヘリウムガス供給不足の問題により、  
有機物試料の参加者が例年よりも少なかった。

# 調査概要

- 統一試料の検査（有機物試料）

参加機関に対して検査対象項目を一定濃度に調整した統一試料を送付した。有機物試料は添加したジェオスミン及び2-MIBの濃度が異なるロットCとロットDがあり、参加機関を機関種別に半数ずつ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（有機物試料）

試料	測定項目	試料ロット	添加物質	添加濃度 ( $\mu$ g/L)	水質基準 (mg/L)
有機物 試料	ジェオスミン 2-MIB	C	ジェオスミン	0.00200	0.00001
			2-MIB	0.00400	0.00001
		D	ジェオスミン	0.00400	0.00001
			2-MIB	0.00200	0.00001

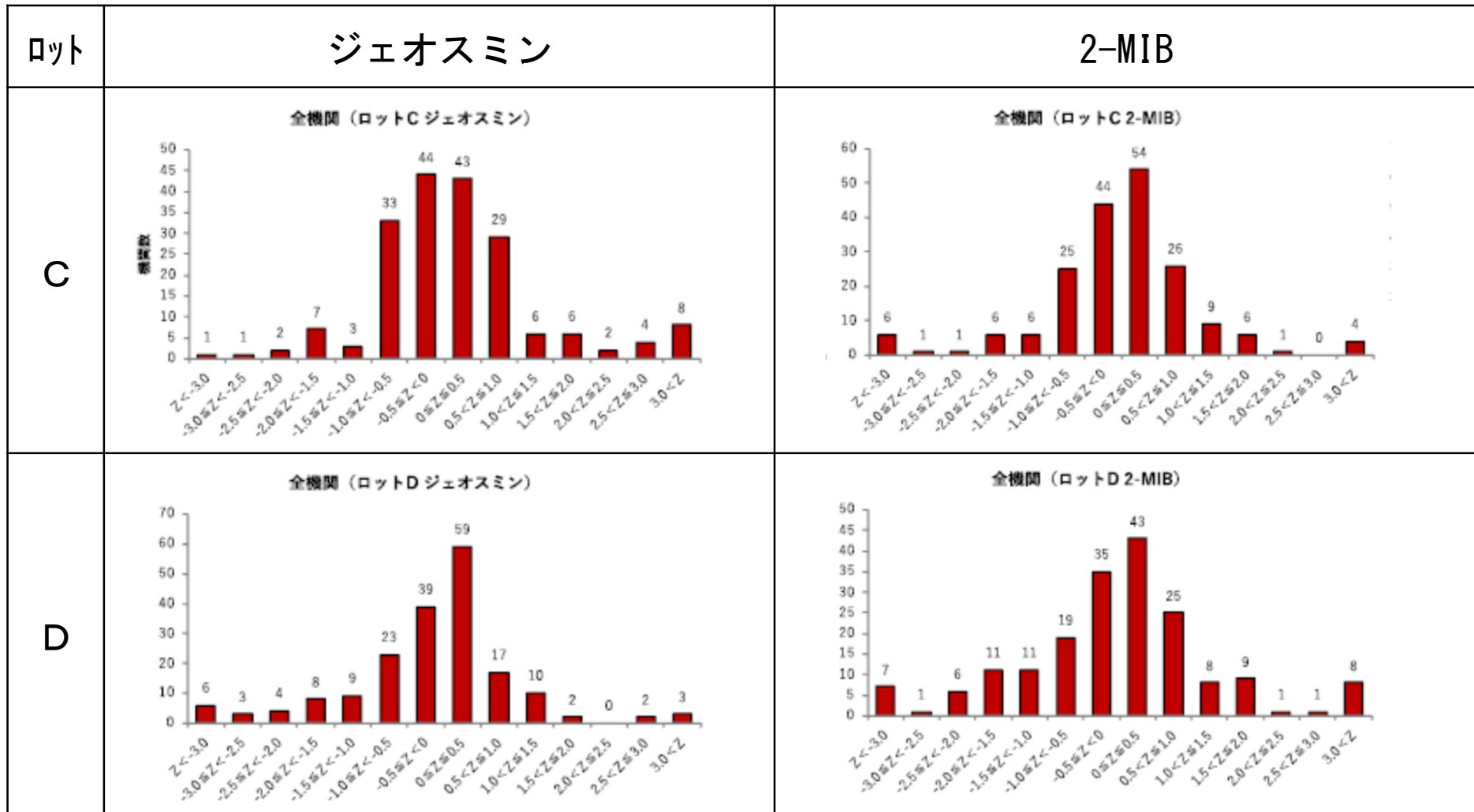
# 調査結果（中央値）

## 統計分析結果（有機物試料）

試料			測定結果			
ロット	添加物質	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 ( $\mu\text{g/L}$ )	設定濃度に対する中央値の割合(%)
C	ジェオスミン	0.00200	0.00196	0.00102	0.00664	98
	2-MIB	0.00400	0.00398	0.00124	0.00892	100
D	ジェオスミン	0.00400	0.00398	0.00187	0.00542	100
	2-MIB	0.00200	0.00198	0.00089	0.00683	99

# 調査結果（全機関）

## zスコアของ Histogram (全機関)



※中央値±20%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（機関種別）

測定値が中央値±20%の範囲外（zスコアが±3超）の機関数（機関種別）

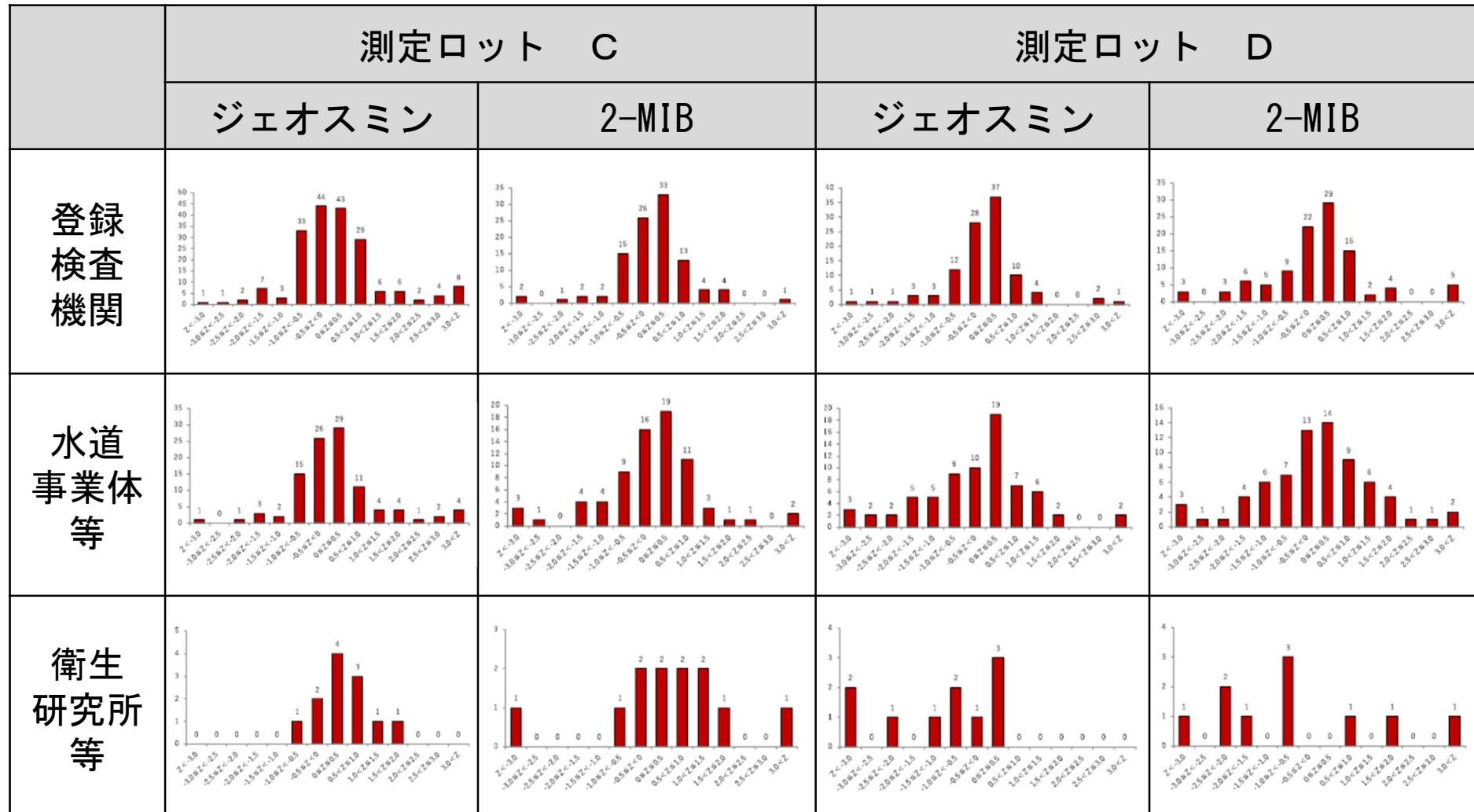
測定ロット	検査機関		測定値が中央値±20%の範囲外の機関数		
	種別	数	ジェオスミン	2-MIB	いずれか又は両物質
C	登録検査機関	103	5 (4.9%)	3 (2.9%)	6 (5.8%)
	水道事業者等	74	4 (5.4%)	5 (6.8%)	6 (8.1%)
	衛生研究所等	12	0 (0%)	2 (17%)	2 (17%)
	合計	189	9 (4.8%)	10 (5.4%)	14 (7.4%)

測定ロット	検査機関		測定値が中央値±20%の範囲外の機関数		
	種別	数	ジェオスミン	2-MIB	いずれか又は両物質
D	登録検査機関	103	2 (1.9%)	8 (7.8%)	9 (8.7%)
	水道事業者等	72	5 (6.9%)	5 (6.9%)	7 (9.7%)
	衛生研究所等	10	2 (20%)	2 (20%)	2 (20%)
	合計	185	9 (4.9%)	15 (8.1%)	18 (9.7%)



# 調査結果（機関種別）

## Zスコア histograms (機関種別)



# 調査結果（検査方法）

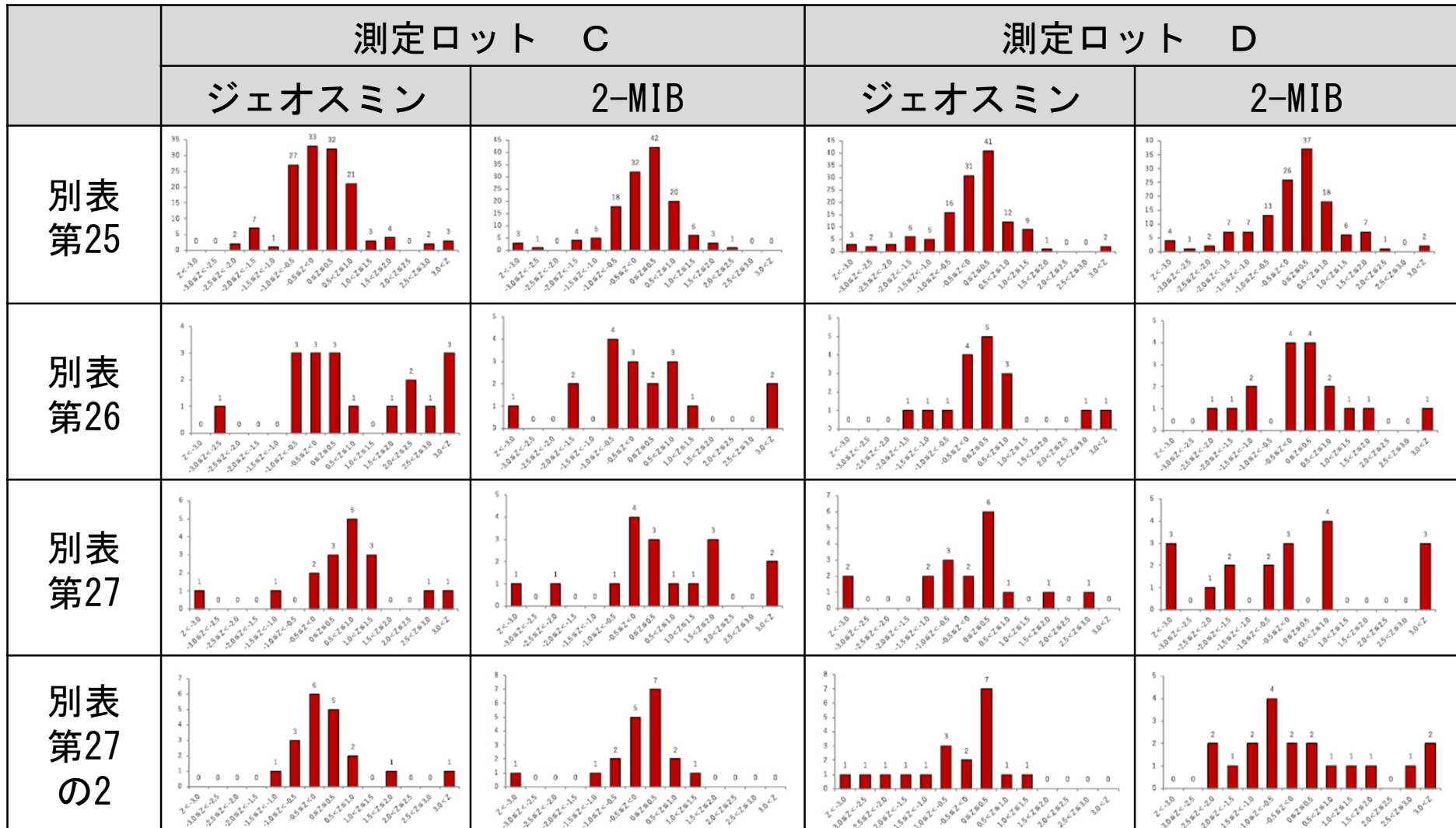
## 測定値が中央値±20%の範囲外の機関数（検査方法別）

測定ロット	検査方法と機関数		測定値が中央値±20%の範囲外の機関数		
			ジェオスミン	2-MIB	いずれか 又は両物質
C	別表第25(パージ・トラップ)	135	3 (2.2%)	3 (2.2%)	4 (3.0%)
	別表第26(ヘッドスペース)	18	3 (17%)	3 (17%)	5 (28%)
	別表第27(固相抽出)	17	2 (12%)	3 (18%)	3 (18%)
	別表第27の2(SPME)	19	1 (5.3%)	1 (5.3%)	2 (11%)
	合計	189	9 (4.8%)	10 (5.4%)	14 (7.4%)

測定ロット	検査方法と機関数		測定値が中央値±20%の範囲外の機関数		
			ジェオスミン	2-MIB	いずれか 又は両物質
D	別表第25(パージ・トラップ)	131	5 (3.8%)	6 (4.6%)	8 (6.1%)
	別表第26(ヘッドスペース)	17	1 (5.9%)	1 (5.9%)	2 (12%)
	別表第27(固相抽出)	18	2 (11%)	6 (33%)	6 (33%)
	別表第27の2(SPME)	19	1 (5.3%)	2 (11%)	2 (11%)
	合計	185	9 (4.9%)	15 (8.1%)	18 (9.7%)

# 調査結果（検査方法）

## zスコアのヒストグラム（検査方法別）



# 参加機関の分類

参加機関に対して、測定結果と、検査方法告示の遵守状況等を踏まえ、以下の3群に分類(有機物の分類結果)

分類		登録水質 検査機関	水道 事業者等	衛生 研究所等	合計
第1群	測定結果が統計分析で良好と判断、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	190機関	131機関	18機関	339機関 (90.4%)
第2群	測定結果が統計分析で良好と判断されたものの、検査方法からの逸脱等、水質検査の実施体制に疑義があると判断された機関	1機関	2機関	0機関	3機関 (0.8%)
要改善	測定結果が統計分析において不良と判断された機関	16機関	13機関	4機関	33機関 (8.8%)
合計		207機関	146機関	22機関	375機関

# 検査方法告示に基づく検査実施

告示法からの逸脱状況（ジェオスミン・2-MIB）

## 第2群に分類された理由

告示法からの逸脱項目	逸脱機関数
標準液を用事調製していない	1
塩析の操作を実施していない	0
固相抽出カラムの抽出溶媒が異なっている 溶出溶媒量が不足している	2
脱水の操作を実施していない	0
定容時に溶液・溶液量が異なっている	2
<b>内部標準物質</b> が異なっている	0
<b>内部標準物質の測定フラグメントイオン</b> が異なっている	0
<b>測定対象物質の測定フラグメントイオン</b> が異なっている	0
検量線の濃度範囲が対象物質の濃度範囲を超過している	0
空試験を実施していない	1

# 検査方法告示に基づく検査実施

## 使用された内部標準物質とフラグメントイオン

測定対象物質	内部標準物質	フラグメントイオン ( $m/z$ )	機関数
ジェオスミン	ジェオスミン-d <sub>3</sub>	115	58
	2, 4, 6-トリクロロアニソール-d <sub>3</sub>	213	297
		215	19
2-MIB	ジェオスミン-d <sub>3</sub>	115	52
	2, 4, 6-トリクロロアニソール-d <sub>3</sub>	213	301
		215	21

## 測定対象物質のフラグメントイオン

測定対象物質	フラグメントイオン ( $m/z$ )	機関数
ジェオスミン	112	371
	111	2
	125	1
2-MIB	95	349
	107	9
	108	16

# 実地調査等の結果

## 調査対象機関

- 精度管理調査に参加した登録水質検査機関のうち、要改善機関又は第2群機関を調査対象機関とした。
- 調査対象機関は29機関で、そのうち7機関に実施調査を実施した。
- その他の22機関については提出された改善報告書に基づき、検討委員が改善状況の確認を行った。検討不足と思われる事項について追加の報告を求めた。

# 実地調査等の結果

## 精度不良の原因と考えられた事項と改善策例

原因分類	原因と考えられた事項	改善策例
標準作業手順書	改訂ミス（誤記載）	チェック体制強化
	使用していない	ルール化
分析機器	感度不十分	機器変更、分析法見直し
	整備不良	部品交換頻度の見直し
	キャリアガスのリーク	日常点検項目の見直し
	不適切な分析条件	内部標準物質、カラム、昇温条件等の見直し
分離カラム	劣化	交換基準の設定
検量線	濃度範囲が広い	濃度範囲の見直し
	希釈操作ミス	濃度確認のシステム
	用事調製せず	教育訓練の実施
前処理	固相カラムの選択ミス	固相カラム種類の見直し
	固相カラムの乾燥不十分	操作手順の見直し
	塩析用NaClの汚染	加熱処理したものを使用
データ	チェック不十分	記録様式見直し、確認体制強化



# GC / MS 注意事項

前処理装置と接続	リーク
注入口	セプタムの劣化 インサートの劣化・汚れ
GCカラム	分離カラムの劣化 接続部のリーク
MS部	イオン源の劣化・フィラメント切れ イオンレンズの汚れ チューニングの実施
測定条件	条件の最適化 ガス：種類、流量 注入口：温度、スプリット条件 カラム：昇温プログラム MS：フラグメントイオンの選択
データ解析	リテンションタイム確認 積分方法 検量線データの確認（相関係数、感度低下の確認） 夾雑ピークの影響確認 定量イオンと確認イオンの強度比確認 空試験データと精度確認データの確認

条件等の最適化はメーカーアプリケーション等を参考に

# かび臭測定の告示法 注意点等

- 内部標準原液、標準原液の**保存方法**
- 内部標準液、標準液の**用事調製**
- 塩化ナトリウム（**測定対象成分を含まないもの**）  
→**保存環境・方法によっては汚染が発生**
- ねじ口びん、ねじロバイアルの**キャップ内張(PTFE張り)**
- 内部標準の種類「**・・・又は・・・**」
- 測定濃度範囲 1ng/L～**100ng/L**  
→**水質基準10ng/L以下、環境水も測定するなら検量線の点数を増やし、適切に選択することを推奨します**
- **空試験の実施**
- オートサンプラーでおおむね10の試料ごとの試験終了後**及び全ての試料の試験終了後にQC測定の実施**  
→**10未満の試料を連続測定する場合も最後の試料後にQC測定の実施が望ましい(H24. 2. 28水道課長通知)**

# 別表第25（パージ・トラップ） 注意事項

- 試料水・パージした気相の接触・移動が多い  
→配管等の汚れ・劣化による吸着・分解等により  
感度低下・汚染発生等が起きやすい  
→定期的な感度確認、定期点検、部品交換
- 感度が取れないため、「塩析」を実施している機関があるかもしれないが、装置故障（特にバルブ故障）のリスクが高くなる。
- クライオフォーカスが規定されており、使用しても良いが、使用しなくても良い。
- 検量線用溶液の調製を測定バイアル（容量43～44mL）で実施しているところが多い。測定バイアルは定容量器ではないのでメスフラスコで調製しましょう。

## 別表第26（ヘッドスペース） 注意事項

- トラップ無しでは十分な感度が得られない可能性
- 使用する塩化ナトリウムの影響
- 測定バイアルの破損

## 別表第27（固相抽出） 注意事項

- 固相抽出装置（ポンプ他）の汚染、性能低下
- 固相種類の選択
- 固相の脱水不足

## 別表第27の2（固相マイクロ抽出） 注意事項

- SPMEファイバー種類
- SPMEファイバーの劣化
- GC/MS注入口のリーク

# 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、分析経験が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。
- 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。
- 精度が得られないものは使用しない（修理・廃棄）
- 取扱い説明書をよく読む。



# 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（積分）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。  
必ず目視で確認し、必要なら手動処理すること。

### <例>

- ・ SIM分析におけるセグメントの切り替え前後の小さいピーク
- ・ 大きな夾雑ピークに近接した小さいピーク
- ・ 夾雑ピークと重なり合ったピーク
- ・ ウォーターディップ周辺のピーク（イオンクロマト）  
→ベースラインの引き方の内部ルール決め

# 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を行っていないと機器は正しく機能しない。「壊れたら修理」「異常が出たらメンテナンス」では、その前の段階で既に誤った検査結果を報告している可能性もある。

そうならないよう、計画的に日常点検・定期点検・メーカー保守点検を実施し、正常な状態を保つようにする。

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。

また、メンテナンス後に機器の調子が悪くなることも多い。実施後には動作確認、精度確認等を実施するのが望ましい。

# 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？
- 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？
- 妥当性評価は適切に実施されているか？
- 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？



# 検査における不適合発生時の是正

※精度管理調査において良好でない結果となったことともいわれる「不適合」です。適切に是正することによって、より良い検査体制が確保できます。

- 検査で不適合が発生したら、「応急処置と修正処置」「検査継続の判断」「原因調査」「是正計画と処置実施」「効果確認」等の実施が必要ですが、「修正処置」のみで終わらせてしまっているところが多いように感じます。また、発生した不適合を個人ミスで終わらせてしまっているところもあります。発生した不適合は組織又はそのシステムに問題があるのではと考え、根本的な是正を目指し、再発防止に努めてください。
- 是正等でルール化する場合、一時しのぎとならないよう適切に関連文書や様式等に明確に規定してください。

# もし、かび臭が検出されたら ・ ・ ・

- 登録水質検査機関が水道事業者から受託した試料について、
- ▲かび臭原因物質が通常検出されていないのに検出された場合
  - ▲通常よりも高濃度で検出された場合
  - ▲臭気試験でかび臭が明らかにあるのに検出濃度が低い場合 等

## ①迅速に水道事業者へ報告（速報）

- ・ かび臭が出現している可能性又は高濃度の可能性
- ・ 今後の対応予定（確認作業等）

## ②確認作業例

- ・ データ ・ ・ ・ 測定に間違いや異常はないか
- ・ 機器 ・ ・ ・ 故障、感度異常等はないか
- ・ 方法 ・ ・ ・ 分析方法に間違いはないか
- ・ サンプル ・ ・ ・ 容器汚染やサンプル間違いはないか
- ・ 夾雑 ・ ・ ・ 夾雑影響で別物質を定量していないか
- ・ その他 ・ ・ ・ いつもと異なることはないか

## ③測定に問題がありそうならば、再検査等の実施

採水等に問題がありそうならば再採水の実施

## ④確認した内容の報告



ご清聴ありがとうございました