

令和6年度環境省 精度管理調査結果について 項目（1）ハロ酢酸類

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）

- 調査対象機関と調査方法等について
- 調査結果 項目（1）ハ口酢酸類
- 精度管理上の留意点

- 調査対象機関と調査方法等について
- 調査結果 項目（1）ハロ酢酸類
- 精度管理上の留意点

調査対象機関数の内訳

		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		205 (3)	165 (21)	53 (26)	423 (50)
試料別	項目1試料	202 (0)	146 (2)	28 (1)	376 (3)
	項目2試料	205 (3)	163 (19)	52 (25)	420 (47)

※ () 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。

検査対象項目の推移

5

令和 6	クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、 トリクロロ酢酸
令和 5	ホルムアルデヒド
令和 4	ジエオスミン、 α -MIB
令和 3	四塩化炭素、テトラクロロエチレン、 トリクロロエチレン
令和 2	フェノール類
令和 1	トリクロロエチレン
平成 30	クロロホルム、ブロモジクロロメタン
平成 29	ホルムアルデヒド
平成 28	ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸
平成 27	ジエオスミン、 α -MIB
平成 26	α , γ -ジオキサソ
平成 25	クロロ酢酸
平成 24	テトラクロロエチレン
平成 23	四塩化炭素
平成 22	フェノール類

● 調査方法

- 検査対象物質を一定濃度に調製した統一試料を参加機関に送付
- 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（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

- 項目（1）ハロ酢酸類
 - クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸

送付試料（項目（1））

7

測定項目	送付容器	個数
クロロ酢酸、 ジクロロ酢酸、 トリクロロ酢酸	500 mL 褐色ガラスびん	1

注 各参加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ものを用いることとした。

送付試料（項目（1））

測定項目	試料ロット	添加濃度 (mg/L)	水質基準値 (mg/L)
クロロ酢酸	A	0.0028	0.02
ジクロロ酢酸		0.0043	0.03
トリクロロ酢酸		0.0065	0.03
クロロ酢酸	B	0.0028	0.02
ジクロロ酢酸		0.0065	0.03
トリクロロ酢酸		0.0043	0.03

注 各機関にA、Bいずれか1試料を配付し、測定を実施

測定方法（項目（1））

測定項目	検査方法	
クロロ酢酸、 ジクロロ酢酸、 トリクロロ酢酸	別表第17	溶媒抽出ー誘導体化ー ガスクロマトグラフィー 質量分析計による一斉分析法
	別表第17の2	液体クロマトグラフィー 質量分析計による一斉分析法

- 調査対象機関と調査方法等について
- 調査結果 項目（1）ハ口酢酸類
- 精度管理上の留意点

統計分析結果

11

測定項目	送付試料		測定結果					
	ロット	添加濃度 (μg/L)	中央値 (μg/L)	中央値 -20% (μg/L)	中央値 +20% (μg/L)	最小値 (μg/L)	最大値 (μg/L)	添加濃度に対する中央値の割合 (%)
クロロ酢酸	A	2.80	2.76	2.21	3.31	1.94	3.47	99%
	B	2.80	2.77	2.22	3.32	2.06	4.09	99%
ジクロロ酢酸	A	4.30	4.25	3.40	5.10	3.33	5.02	99%
	B	6.50	6.43	5.14	7.72	4.83	8.09	99%
トリクロロ酢酸	A	6.50	6.50	5.20	7.80	5.05	8.15	100%
	B	4.30	4.25	3.40	5.10	3.01	5.77	99%

試料ロットA、Bともに、添加濃度に対する測定結果の中央値の割合は99～100%の範囲にあり、添加濃度とほぼ一致していた。

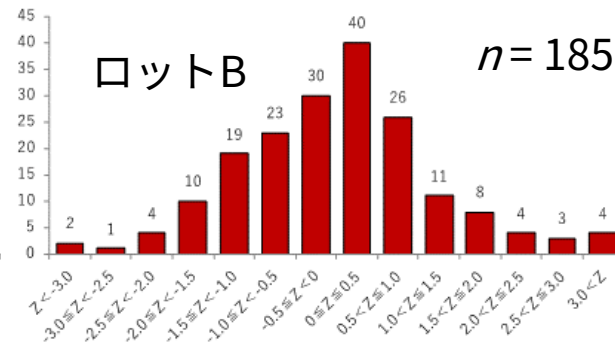
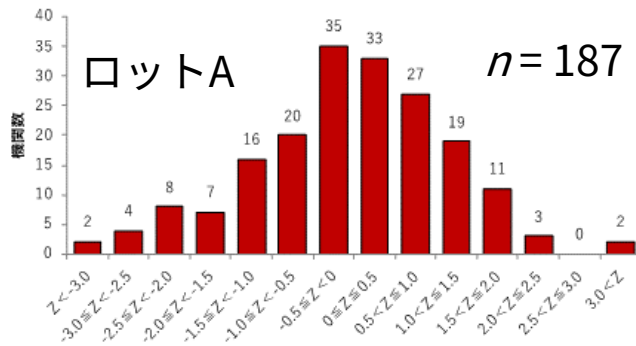
統計分析結果（機関種別）

検査機関	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A）							
		クロロ酢酸		ジクロロ酢酸		トリクロロ酢酸		いずれかの測定項目	
登録検査機関	101	1	1.0%	0	0%	2	2.0%	3	3.0%
水道事業者等	72	1	1.4%	1	1.4%	0	0%	2	2.8%
衛生研究所等	14	2	14%	0	0%	0	0%	2	14%
合計	187	4	2.1%	1	0.5%	2	1.1%	7	3.7%

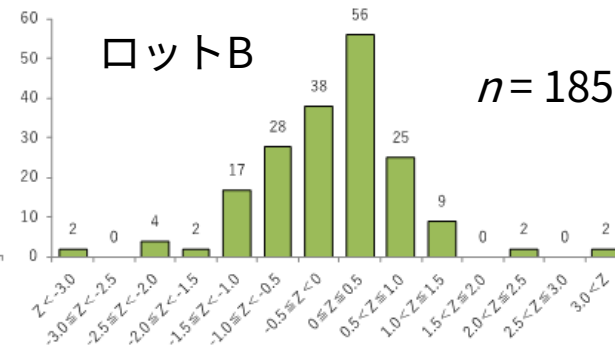
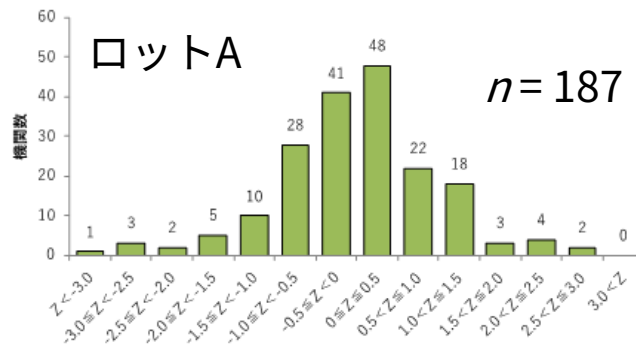
検査機関	機関数	測定値が中央値±20%の範囲外の機関数及び割合（ロットB）							
		クロロ酢酸		ジクロロ酢酸		トリクロロ酢酸		いずれかの測定項目	
登録検査機関	100	4	4.0%	2	2.0%	3	3.0%	6	6.0%
水道事業者等	71	1	1.4%	2	2.8%	1	1.4%	3	4.2%
衛生研究所等	14	1	7.1%	0	0%	0	0%	1	7.1%
合計	185	6	3.2%	4	2.2%	4	2.2%	10	5.4%

測定値が中央値±20%の範囲外となった機関数及び割合は、クロロ酢酸が最も高かった。この原因として、添加濃度が他に比べて低く、結果のばらつきが大きかったためと考えられた。

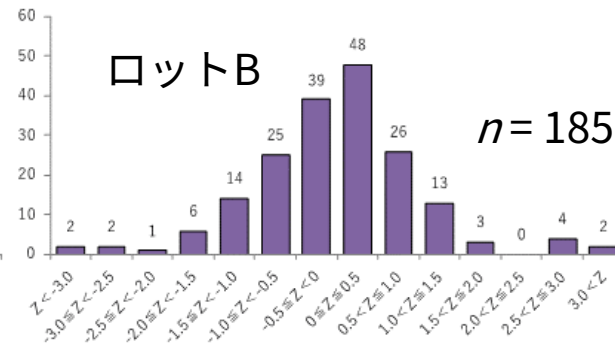
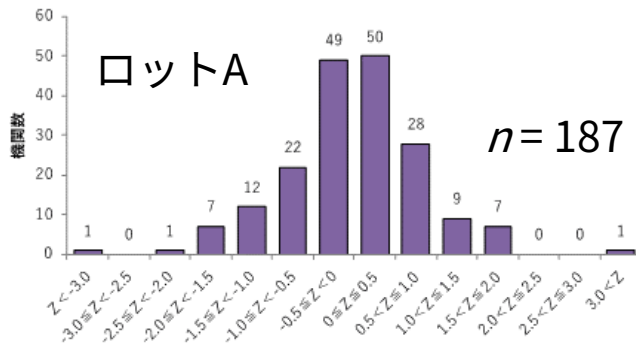
zスコアのヒストグラム (全機関)



クロロ酢酸



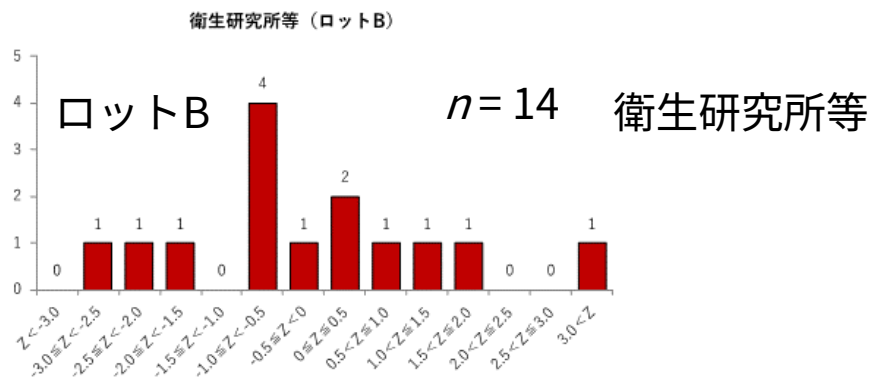
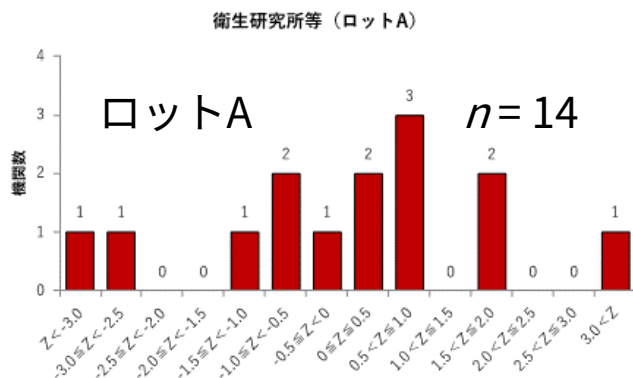
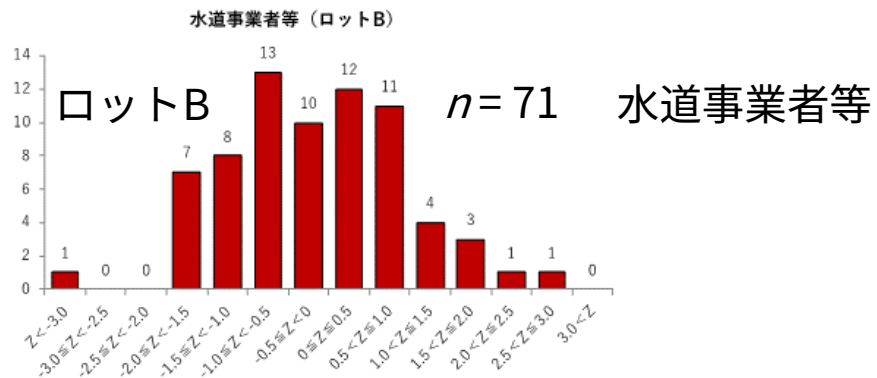
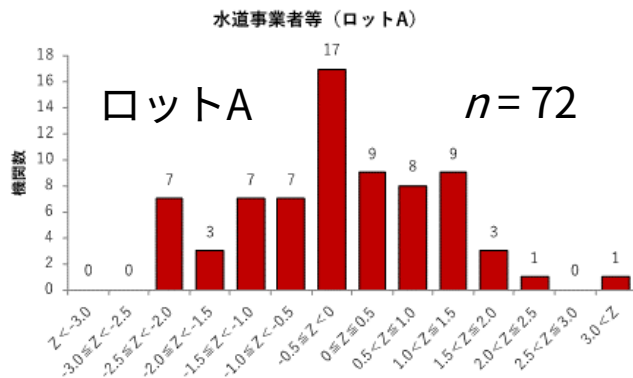
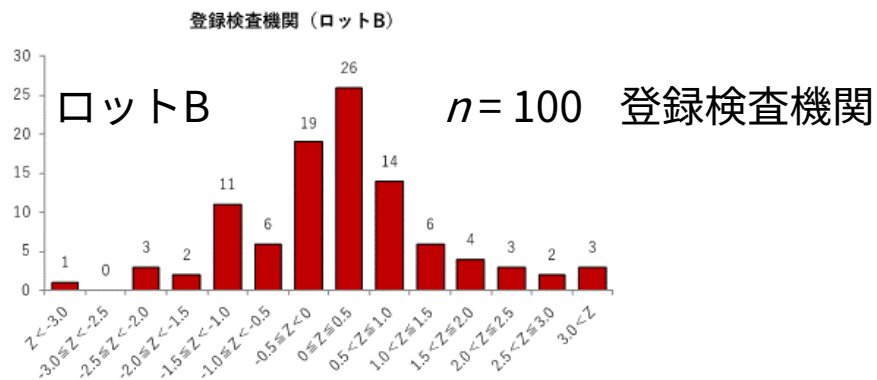
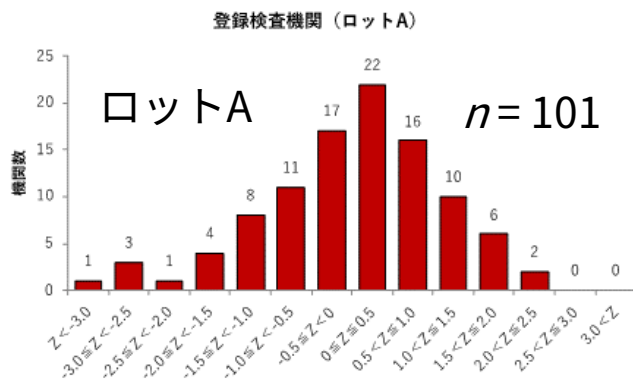
ジクロロ酢酸



トリクロロ酢酸

クロロ酢酸のヒストグラムは、他と比べ分布の幅がやや広い傾向が見られた。この原因として、クロロ酢酸の添加濃度が他と比べて低く、ばらつきが大きかったものと考えられた。

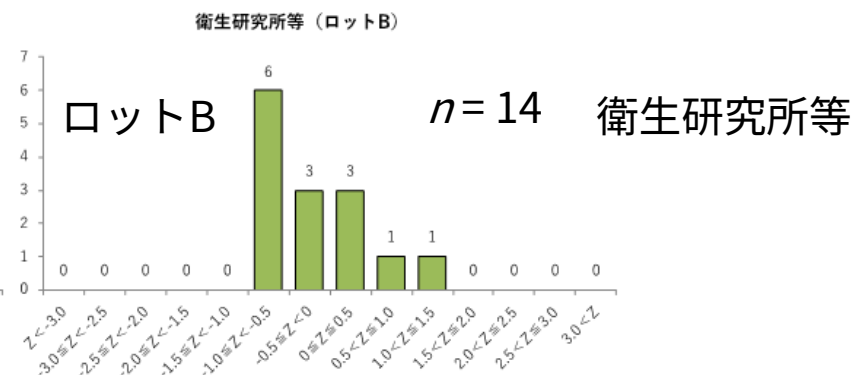
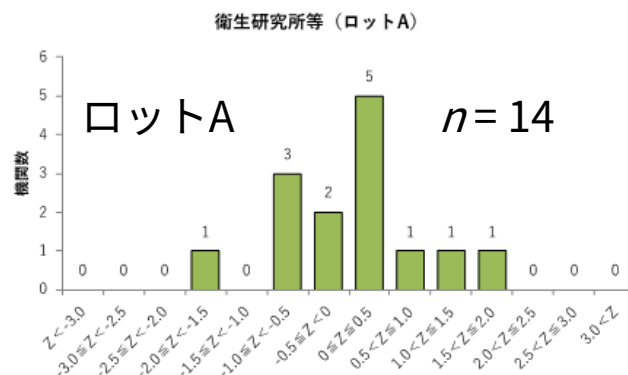
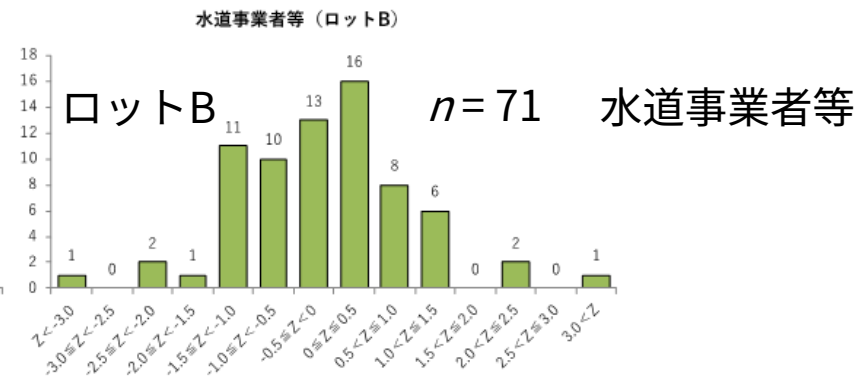
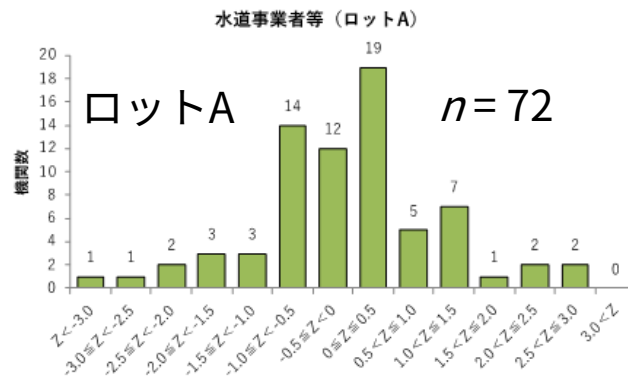
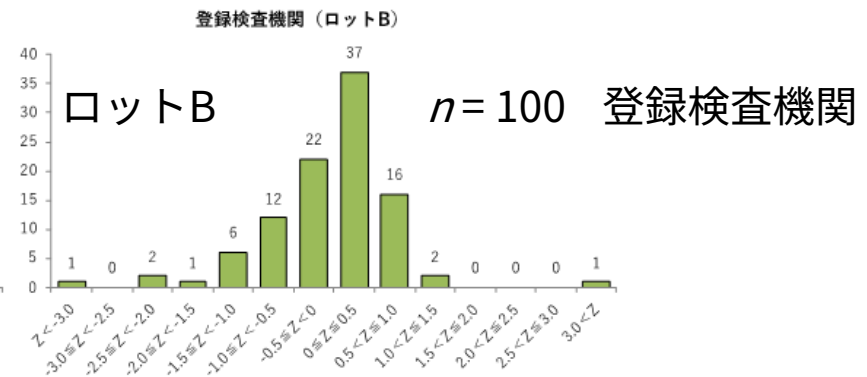
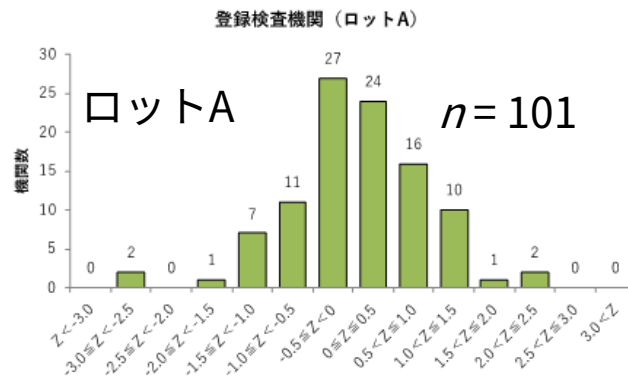
クロロ酢酸のZスコア（機関種別）



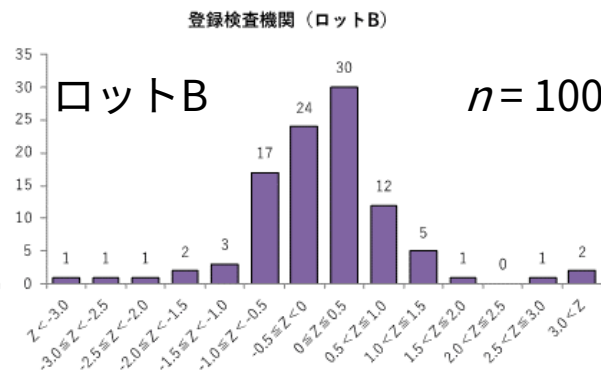
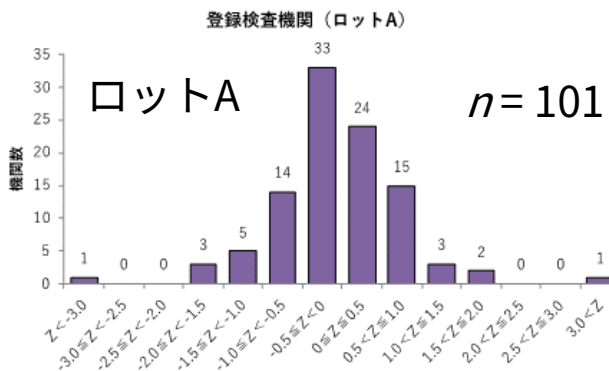
階級値

階級値

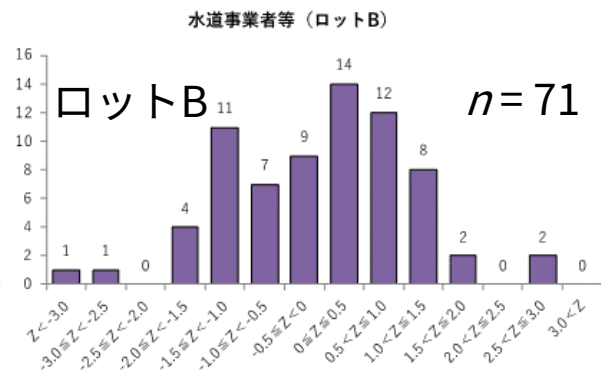
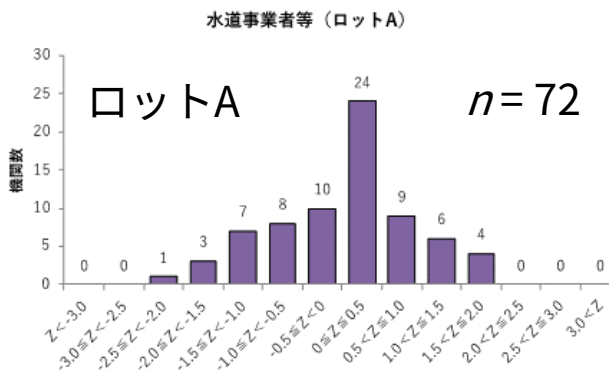
ジクロロ酢酸のzスコア（機関種別）



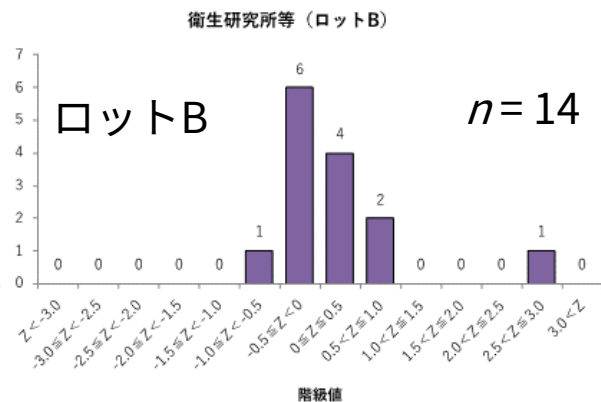
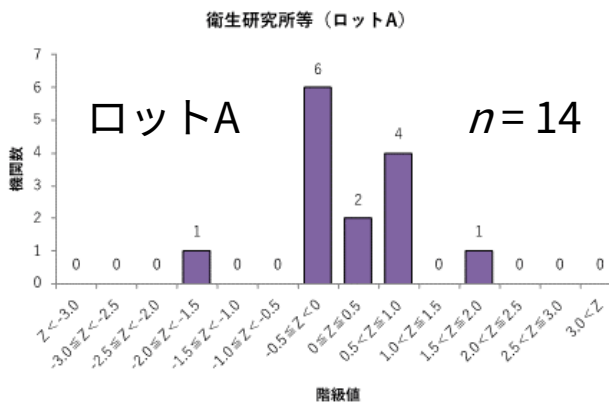
トリクロロ酢酸のZスコア（機関種別）



登録検査機関



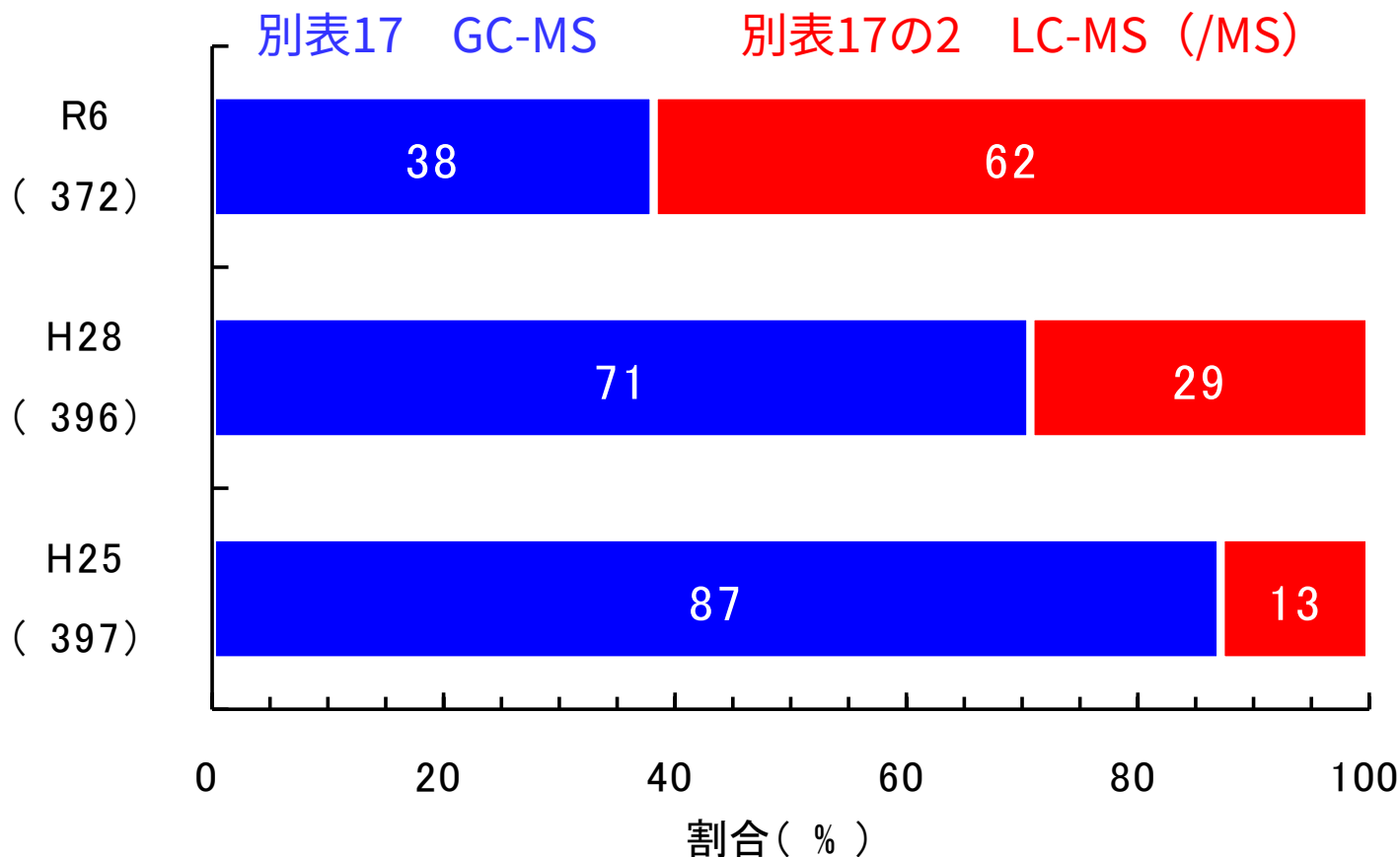
水道事業者等



衛生研究所等

検査法別の割合（年度の比較）

17



R6：クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸；H28：ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸；H25：クロロ酢酸

- この8年間で調査に参加した水道水質検査機関の間で、LC-MS (/MS) の普及が進んだ
- 別表第17の煩雑な誘導体化と比べ、別表第17の2では基本的には前処理不要で測定可能であり、別表第17の2に検査方法を切り替えた機関が増えた

統計分析結果（検査法別）

18

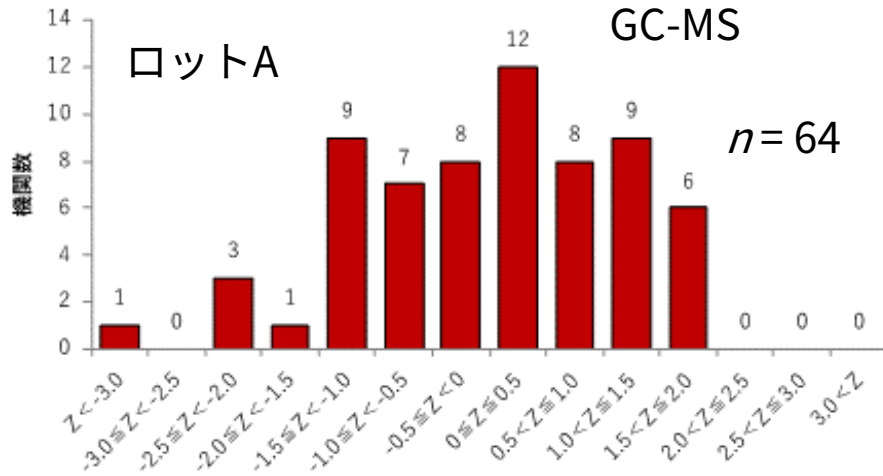
検査機関	機関数	測定値が中央値±20%の範囲外の機関数及び割合（ロットA）							
		クロロ酢酸		ジクロロ酢酸		トリクロロ酢酸		いずれかの測定項目	
第17	64	1	1.6%	0	0%	2	3.1%	3	4.7%
第17の2	123	3	2.4%	1	0.8%	0	0%	4	3.3%
合計	187	4	2.1%	1	0.5%	2	1.1%	7	3.7%

検査機関	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B）							
		クロロ酢酸		ジクロロ酢酸		トリクロロ酢酸		いずれかの測定項目	
第17	78	3	3.8%	3	3.8%	2	2.6%	7	9.0%
第17の2	107	3	2.8%	1	0.9%	2	1.9%	3	2.8%
合計	185	6	3.2%	4	2.2%	4	2.2%	10	5.4%

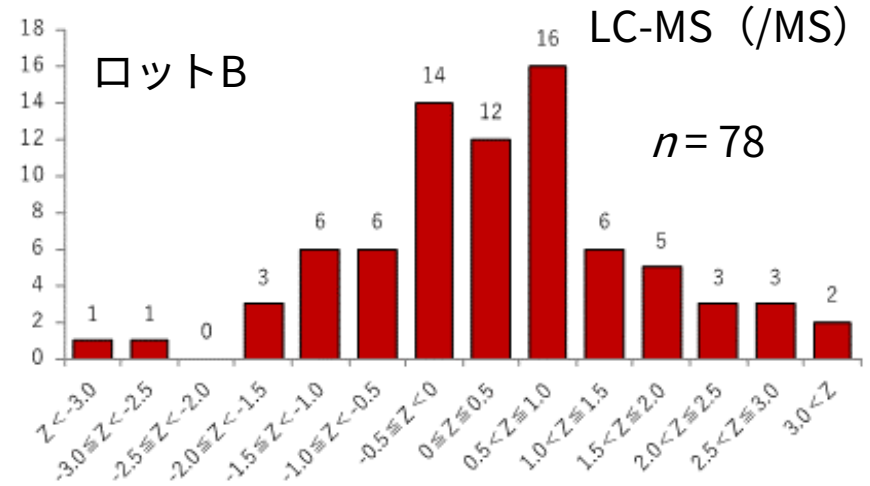
全体としては、別表第17の2を用いた機関の方が、測定値が中央値±20%の範囲外の機関の割合が低く、検査精度が良好であった。

クロロ酢酸のZスコア（検査法別）

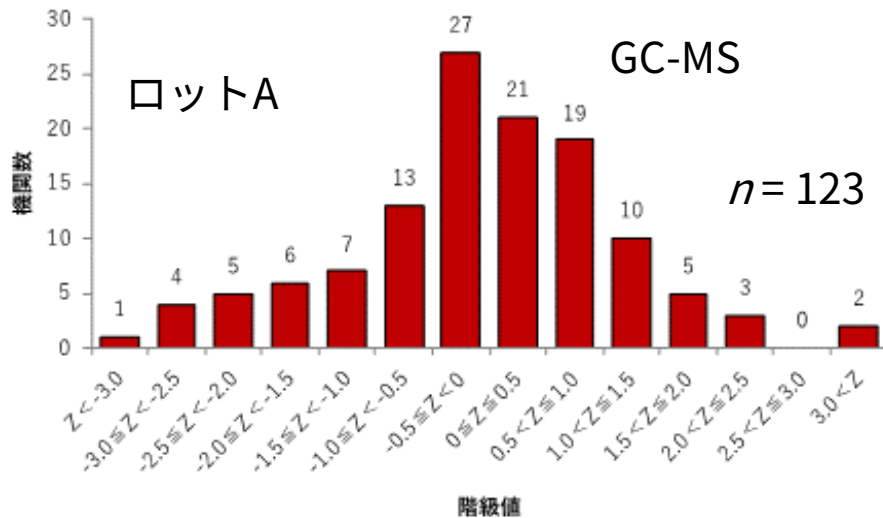
別表第17（ロットA）



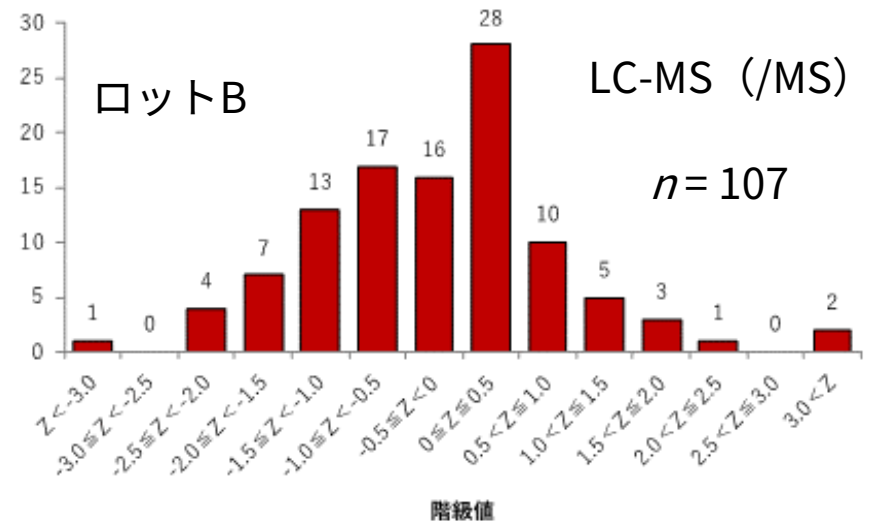
別表第17（ロットB）



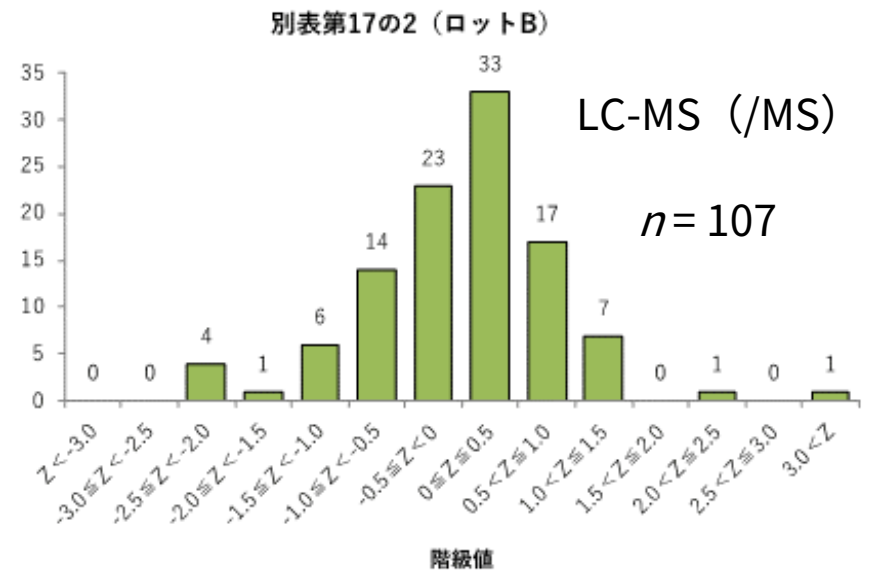
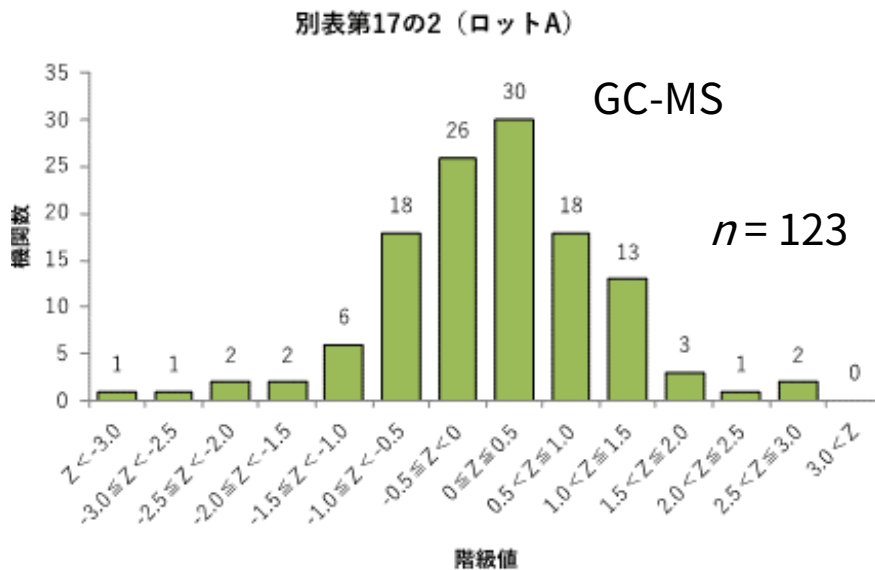
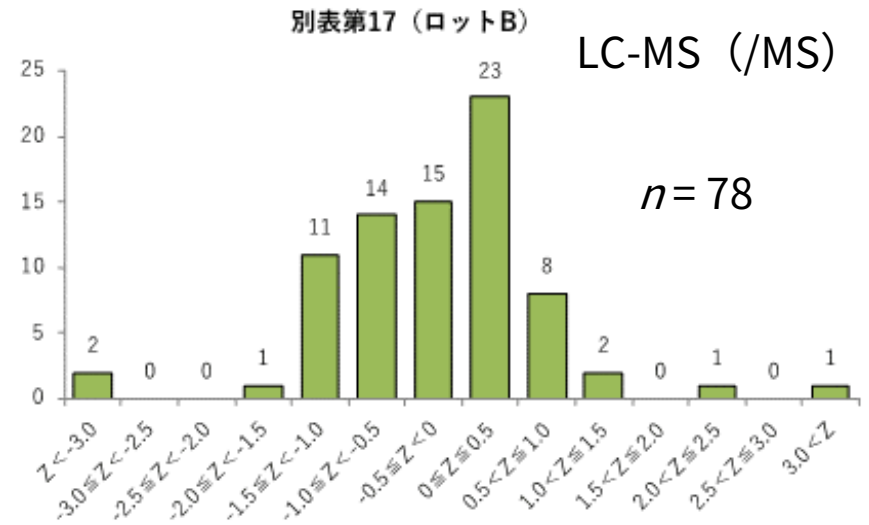
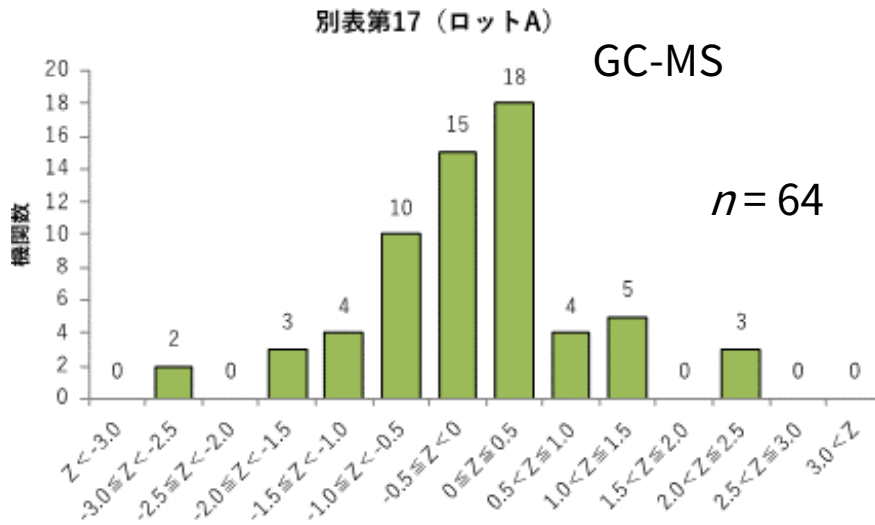
別表第17の2（ロットA）



別表第17の2（ロットB）

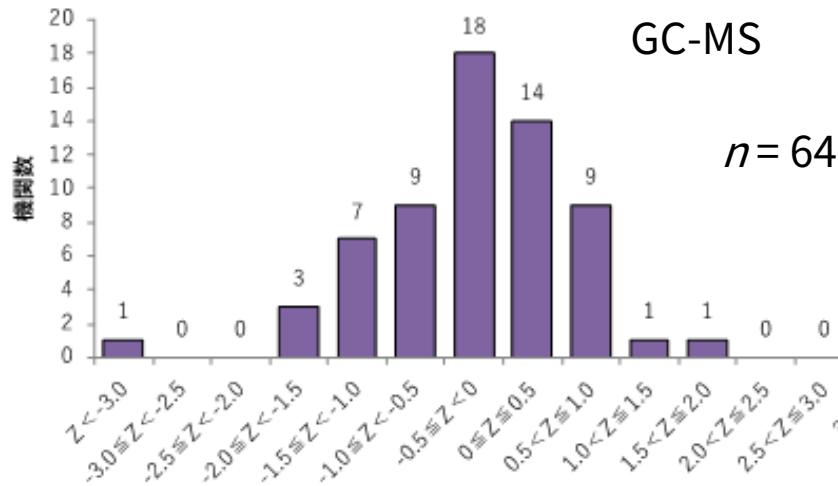


ジクロロ酢酸のzスコア (検査法別)

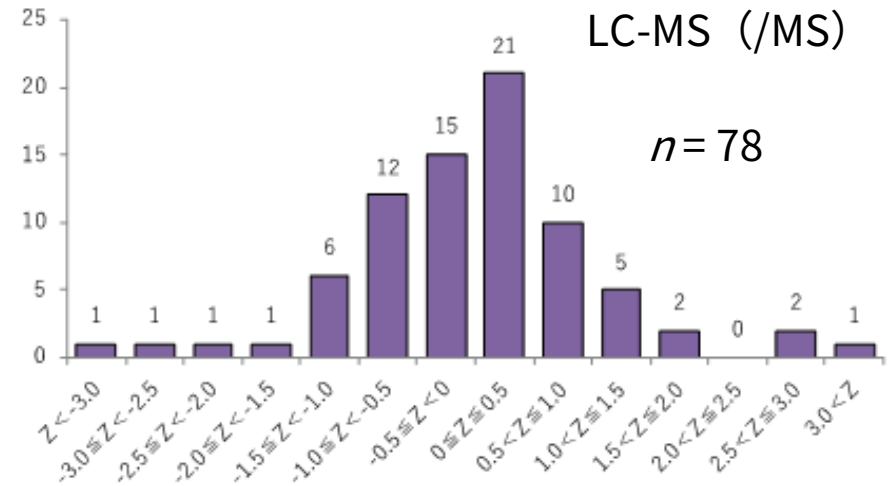


トリクロロ酢酸のZスコア (検査法別)

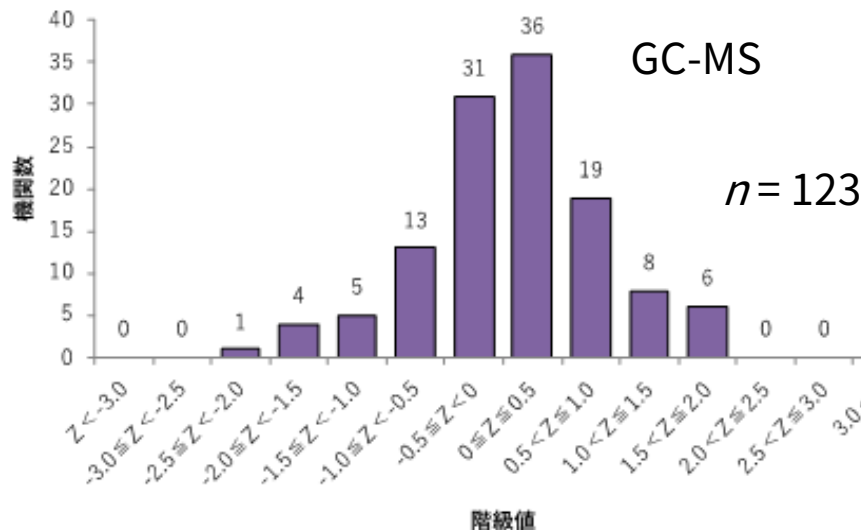
別表第17 (ロットA)



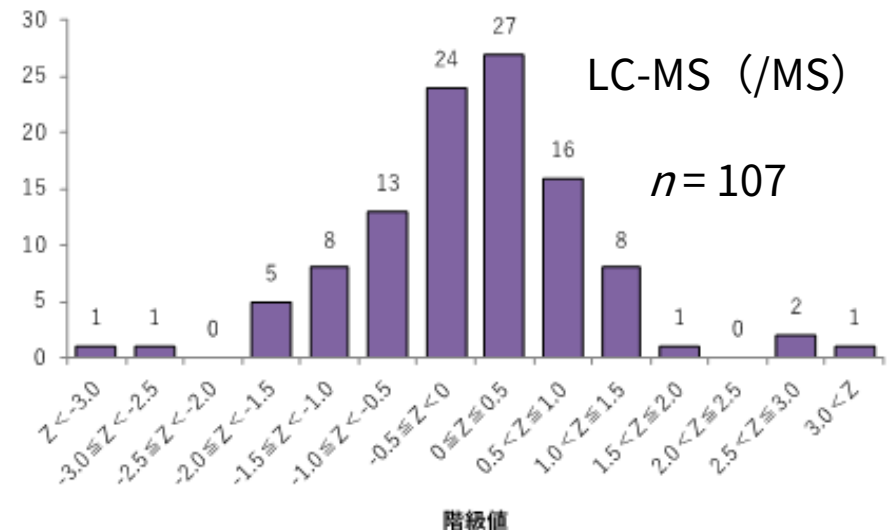
別表第17 (ロットB)



別表第17の2 (ロットA)



別表第17の2 (ロットB)



No.	告示法からの逸脱項目	逸脱機関数
1	標準原液の濃度が異なる	0
2	標準液の濃度が異なる (10 mg/L)	16 (0.5~5 mg/L)
3	標準液を用時調製していない (用時調製)	1 (1ヶ月未満)
4	検水量が異なる	0
5	塩析を実施していない	0
6	pH調整を実施していない	0
7	抽出溶媒が異なる	0
8	誘導体化試薬が異なる	0
9	加温を実施していない (30~40°C)	1 (加温なし)
10	脱水を実施していない	0
11	内部標準物質が異なる	0
12	内部標準物質の測定フラグメントイオン (m/z) が異なる	0
13	測定対象物質の測定フラグメントイオン (m/z) が異なる	0
14	検量線の濃度範囲の上限を超過している	0
15	空試験を実施していない	0

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	188機関	126機関	24機関	338機関 (89.9%)
第2群	4機関	12機関	1機関	17機関 (4.5%)
要改善	10機関	8機関	3機関	21機関 (5.6%)
合計	202機関	146機関	28機関	376機関

- 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（無効機関を含む）

統一試料の測定結果に問題があった機関に対するアンケート調査結果（1）

- 要改善と評価された機関に対して、精度不良となったその原因とその改善策についてアンケート調査。
- 個々の機関の考察によるものであり、改善策が必ずしも妥当とは限らない。

原因	改善策
(標準作業書の不備) ● 検量線濃度範囲が不適切	(標準作業書の不備) ● 検量線濃度範囲の見直し
(試験操作上の問題) ● 使用器具の管理が不十分 ● 抽出不十分 ● 試料の不適切な取り扱い	(試験操作上の問題) ● ピペットの校正を実施 ● 振とう方法の見直し ● 試料前処理と検量線作成の時間を空けないように検査体制の見直し
(分析機器、器具のメンテナンス不足) ● カラムの劣化 ● 分析機器の感度確認不足 ● 器具の劣化 ● 器具の汚染	(分析機器、器具のメンテナンス不足) ● カラムの交換 ● 分析機器感度安定に必要な暖機時間の設定、分析機器感度が安定したことの確認基準の明確化 ● 器具の再利用の基準化 ● 器具の洗浄方法の見直し

統一試料の測定結果に問題があった機関に 対するアンケート調査結果（2）

25

原因	改善策
<p>（分析機器、器具のメンテナンス不足）</p> <ul style="list-style-type: none">● 装置の汚染● 分析機器の感度不足による低濃度試料の値のばらつき	<p>（分析機器、器具のメンテナンス不足）</p> <ul style="list-style-type: none">● 装置の保守管理等の基準の見直し、部品の交換、イオン源等を洗浄● イオン源を洗浄及びイオン源の印加電圧の増加
<p>（検査環境の不備）</p> <ul style="list-style-type: none">● 室内設備不良に伴う、機器感度の不良	<p>（検査環境の不備）</p> <ul style="list-style-type: none">● 設備の定期的な点検の実施と同様事例発生時のメーカー保守点検の徹底
<p>（検査結果のチェック体制）</p> <ul style="list-style-type: none">● 妥当性評価の未実施及び内容不十分	<p>（検査結果のチェック体制）</p> <ul style="list-style-type: none">● 確認体制の強化及び妥当性評価の実施

- 調査対象機関：環境省精度管理調査に参加した機関のうち、中央値からの誤差率が項目1あるいは項目2で±20%を超過した機関（要改善機関）又は本検討会で定めた事項（検査方法告示からの重大な逸脱）に該当した機関（第2群機関）
- 調査対象機関：22機関（項目1の調査対象14機関（項目1，2両方の対象機関も含む））
 - 5機関：実地調査を実施（項目1の調査対象5機関（項目1，2両方の対象機関も含む））
 - その他の17機関：提出された改善報告書に基づき、委員が改善状況の確認
- 実地調査の形式
 - 現地調査：4機関
 - オンライン会議形式：1機関

要改善機関及び第2群機関に対して、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

原因と考えられた事項	その改善策等
カラムの劣化により、夾雑物が分離できなかった。	カラムの交換及び夾雑物の影響があった場合の分離度を具体的に設定し、標準作業書を改定。
ジアゾメタン発生器のセプタムの劣化により、ジアゾメタン溶液の調製が不十分となった結果、誘導体化が不完全。	都度新品のセプタムを使用することとした。
標準液の濃度が告示と異なっていた。	標準液の濃度を見直し、標準作業書を改定。
直前に高マトリクス試料を測定していたことにより、装置が汚染。	<ul style="list-style-type: none"> ● 装置を2台体制とし、測定対象試料を区分。 ● 事前に導電率を測定し、場合によってはクリーンアップ操作を実施。
標準液の濃度が告示と異なっていた。	標準液の濃度を見直し、標準作業書を改定。
低濃度試料でS/N比が低くなり、自動波形処理にばらつきが生じた。	S/N比向上のため、イオン源を洗浄及びイオン源の印加電圧を増加。
原因は明らかになっていないが、使用した検量線が妥当性評価時の濃度範囲ではない、など多くの疑義が判明。	妥当性評価を満たした操作手順となるよう標準作業書を改定。

原因と考えられた事項	その改善策等
GC-MS内部の汚れや部品の劣化により、感度が低下。	イオン源等の洗浄及び部品の交換を実施。
妥当性評価の認識不足 （検量線の評価未実施）。	検量線の妥当性評価を実施。
標準液の濃度が告示と異なっていた。	標準液の濃度を見直し、標準作業書を改定。
マイクロピペットの使用方法等が不適切であった可能性あり。検量線濃度範囲が不適切であった可能性あり。 ※原因のほかに検査者による不適切な波形処理と標準作業書に記載の無い操作を実施していることも判明。	検量線の濃度範囲の見直しを実施。 ※標準作業書どおりの検査を確実に実施するため、管理体制を見直した。
試料の不適切な取扱い（前処理した試料を室温で10時間程放置）。	検量線作成と試料の前処理を同時時間帯で実施。
空調設備の整備不良により、装置に多量の水がかかったことによる機器不良。	空調設備の定期的な点検の実施と同様の事例が生じた場合はメーカーの保守点検を実施。
誘導体化の操作において、告示に記載の加温操作が未実施。	標準作業手順書に加温操作を追記。

- 調査対象機関と調査方法等について
- 調査結果 項目（1）ハロ酢酸類
- 精度管理上の留意点

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

- ① 装置の異常に起因する場合、具体的な再発防止策の作成
 - a. 装置が適正な状態であることの具体的な判定基準の設定、確認
 - b. 検査体制の見直し
 - c. 組織としてチェック体制の構築
- ② 水道事業者等は、委託先の検査機関の選定で、検査機関の是正処置や教育訓練の適切性についても参考とすべき

2. 精度管理実施項目の検査実施標準作業書

- ① 検量線範囲は、日頃の検体の濃度域に合わせ、適切な公比で設定
- ② 検量線は、原則ブランクを含まない4点以上の濃度点で設定
- ③ 試料の前処理と検量線の作成は、原則、同じタイミングで測定
- ④ 標準作業書に基づいた作業と、検証できる作業記録の整備
- ⑤ 妥当性評価の実施と標準作業書の定期的な改定

3. 試料の採取及び管理

- ① 採水容器は、試料が唯一のものとして識別できるように管理
- ② 保管場所では、他の試料への汚染防止等の観点から適切に保管

4. 分析機器のメンテナンス

- ① 日常点検での、装置状態の確認とその記録
- ② 定期点検での、装置状態の判断基準の明確化とそれに基づいた管理
- ③ 器具の定期的な精度確認実施と、その判断基準を標準作業書等に規定
 - a. マイクロシリンジ、マイクロピペット、ホールピペット等
 - b. 特に、マイクロピペットによる有機溶媒の採取では、精度確認を行った上で、操作上の留意事項を標準作業書に規定
- ④ 定期的な検査員の技能確認

5. 試薬等の管理体制

- ① 試薬の定期的な棚卸し作業
- ② 毒物・劇物は、関係法令を遵守した規定の作成と管理の徹底
- ③ 高圧ガスは、転倒防止策等、適切に管理

6. 同一分析機器で高濃度試料の検査を行う場合の汚染防止措置及び試験室の整理整頓

- ① 器具を介した高濃度試料から水道水試料（低濃度試料）への汚染の防止
- ② 検査室及び機器室の機器の稼働に適した温度管理

7. 内部精度管理

- ① 実施内容の強化
 - a. 対象項目
 - b. 対象検査員が限定的にならないように
 - c. 再現性の確認やブラインド方式等、複数の方法で実施
- ② 是正処置の確実な実施
- ③ 管理体制の強化
 - a. 信頼性確保部門管理者は、内部精度管理に係る記録の作成と保管
 - b. 実施年月日、実施内容とその結果、是正処置等

ご清聴ありがとうございました