

水道水質検査の基礎と応用 1基礎編： 告示法・通知法を理解するためのポイント

国立医薬品食品衛生研究所

小林 憲弘

- 2024年4月の水道水質検査方法の改正では、試薬調製や検量線作成等の試験操作に関する種々の規定が大きく見直された
- 午前の講演では基礎編として、告示法・通知法にしたがって試験を行うにあたって、検査精度を確保するために知っておくべきポイントについて説明する
- 午後の講演では応用編として、有機フッ素化合物(PFAS)やその他の項目の検査方法の検討状況に関する最新情報と、水質検査の将来展望について紹介する

目次

1. 水道水質基準について
 1. 水道水質基準について
 2. 基準値設定の考え方
 3. 2024年4月の基準値等の改正

2. 水道水質検査方法について
 1. 水道水質検査方法の種類
 2. 検査方法の改正方針
 3. 検査方法(告示法・通知法)の記載内容
 4. 2024年4月の告示法の改正内容(抜粋)

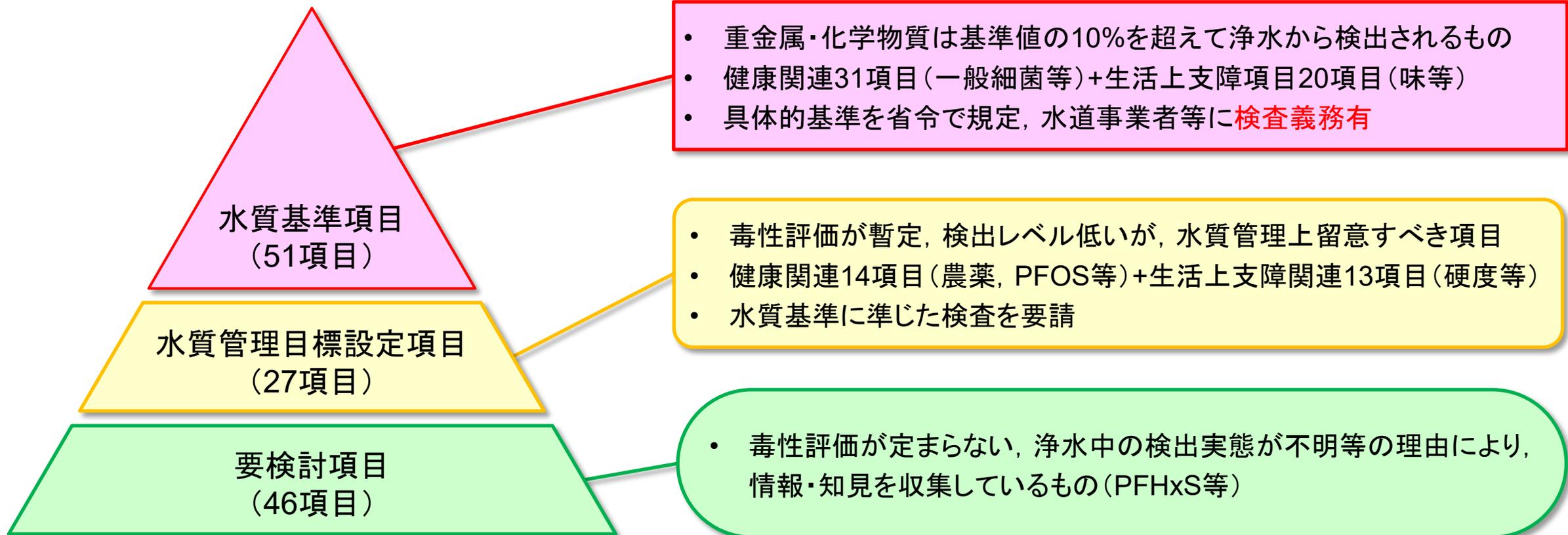
3. 検査方法の精度管理について
 1. 検査精度を確保するためには
 2. SOP(標準作業手順書)とは
 3. 検査方法の妥当性評価とは
 4. ガイドラインに基づく妥当性評価の方法

1. 水道水質基準について

1. 水道水質基準について
2. 基準値設定の考え方
3. 2024年4月の基準値等の改正

1-1. 水道水質基準について

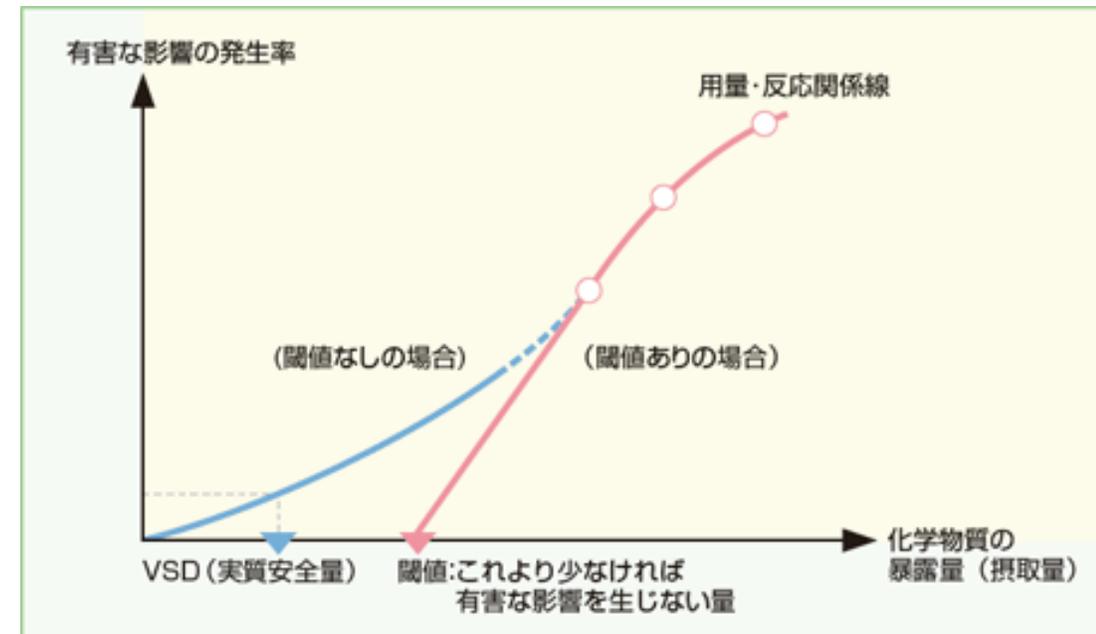
- 水道水の安全性を確保するため、水道法第4条に基づき「**水道水質基準**」が設定
 - 水道水は水質基準に適合しなければならず、水道事業者等に検査義務が課されている
 - 水質基準以外にも、水質管理上注意すべき「**水質管理目標設定項目**」、知見・情報を収集する「**要検討項目**」を設定
- これらは全国の水質検査結果や最新の科学的知見によって、常に見直される（**逐次改正方式**）



1-2. 基準値設定の考え方 ①毒性評価

- 閾値があると考えられる化学物質は、最大無毒性量 (NOAEL) を不確実係数で割り、**耐受1日摂取量 (TDI) を算出** (NOAEL が求められない場合は最小毒性量 (LOAEL) を使用)
 - 不確実係数は、種内差および種間差を100 (10 × 10) とし、以下の場合は、それぞれ最大10の係数を乗ずる
 - 短期の毒性試験を用いてNOAELを求めた場合
 - LOAELを用いた場合、NOAELの根拠となった毒性が重篤な場合
 - 毒性試験の質が不十分な場合などの場合
 - 非遺伝子障害性の発がん性の場合
- 閾値がないと考えられる化学物質 (遺伝子障害性の発がん性物質等) は、生涯を通じたリスク増分が 10^{-5} となるリスクレベルをTDIに相当する実質安全量 (VSD) とする

- NOAEL: No Observed Adverse Effect Level
- TDI: Tolerable Daily Intake
- LOAEL: Lowest Observed Adverse Effect Level
- VSD: Virtually Safe Dose



1-2. 基準値設定の考え方 ②評価値の算出

- WHOの設定方法を基本とし、他の曝露源からの寄与を考慮しつつ生涯にわたる摂取をしても人の健康に影響が生じない水準を設定
 - 閾値があると考えられる物質については、1日に飲用する水の量を2 L、平均体重を50 kg (WHOでは60 kg)とし、対象物質の1日曝露量がTDIを超えない値として評価値を算出
 - 水道水経由の曝露割合としてTDIの10% (消毒副生成物は20%)を割り当て
 - 閾値がないと考えられる物質については、VSDまたはリスク評価を基に設定

$$\text{水質基準・目標値 [mg/L]} = \text{TDI [mg/kg/日]} \times 50 \text{ [kg]} / 2 \text{ [L/日]} \times 10 \text{ [%]}$$

- 水処理技術及び検査技術についても考慮
 - 評価値が実用可能な分析技術によって定量可能なレベルでない場合、定量下限を評価値とする等、一定の技術的手法によりその確保を図る
 - 評価値を達成する水処理技術が存在しない場合、既存の処理技術で得られる最小値を設定

基準値設定の例(PFOS・PFOAの場合)

- カナダ、欧州、オーストラリア、米国の有害性評価値を確認し、妥当と考えられるものの中から、安全側の観点で**最も低い数値(PFOS: 20 ng/kg/day、PFOA : 20ng/kg/day)**をTDIとして採用
 - PFOS: ラットのNOAEL: 0.1 mg/kg/日を根拠として、PBPKモデルで補正したヒト暴露量相当のNOAEL: 0.00051 mg/kg/dayに不確実係数30 (個体差10、種差の体内動態の感受性の差3)を適用
 - PFOA: マウスのLOAEL: 1 mg/kg/dayからPBPKモデルで補正したヒト暴露量相当のLOAEL(0.0053 mg/kg/day)を求め、不確実係数300(個体差10、種差の体内動態の感受性の差3、LOAEL使用10)を適用
- TDI 20 ng/kg/day、体重50 kg、水道水の割当率10%、一日当たり摂取量2Lを適用すると、
暫定目標値 [ng/L] = TDI [ng/kg/day] × 体重 [kg] × 水道水の割当率 [-] / 一日当たり摂取量 [L/day]
= 20 × 50 × 0.1 / 2
= 50 ng/L
- PFOSとPFOAのTDIは類似の発達影響に基づいており、飲料水中で同時に存在する可能性があるため、保守的で健康保護的なアプローチとして暫定目標値は**PFOSとPFOAの合算値として50 ng/L**とする

1-3. 2024年4月の基準値等の改正

○ 水質基準項目

- なし

○ 水質管理目標設定項目

- 食品健康影響評価(内閣府食品安全委員会)を踏まえた評価値の見直し

分類	略号	名称	新目標値 (mg/L)	現目標値 (mg/L)		検査方法	定量下限 (mg/L)
対象農薬リスト掲載 農薬類	対-067	パラコート	0.01	0.005	緩和	別添方法21 (固相抽出-LC/M法)	0.00005

- 一斉分析法(別添方法21)の対象物質であるイミノクタジン, ジクワットの目標値はそれぞれ0.006 mg/L, 0.01 mg/L

○ 要検討項目

- なし

2. 水道水質検査方法について

1. 水道水質検査方法の種類
2. 検査方法の改正方針
3. 検査方法(告示法・通知法)の記載内容
4. 2024年4月の告示法の改正内容(抜粋)

2-1. 水道水質検査方法の種類

○ 水質基準項目の検査方法⇒厚生労働大臣(今後は環境大臣)が**告示**

「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」

(通称「**告示法**」, H15年発出, 最終改正: R6年3月21日)

- 水質基準の適合判定を行う際には, **告示法を用いて検査する必要あり**

○ 水質管理目標設定項目の検査方法⇒厚生労働省水道課長(今後は環境省環境管理課長)が**通知**

「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について別紙4 水質管理目標設定項目の検査方法」

(通称「**通知法**」, H15年発出, 最終改正: R6年3月21日)

- 参考となる検査方法として示したもので, **必ずしも通知法を用いて検査する必要はない**
- 検査法の妥当性評価を行う際, 通知法については選択性・真度・併行精度を評価した上で検査すればよいのに対し, **通知法以外の方法は室内精度も確認する必要あり**

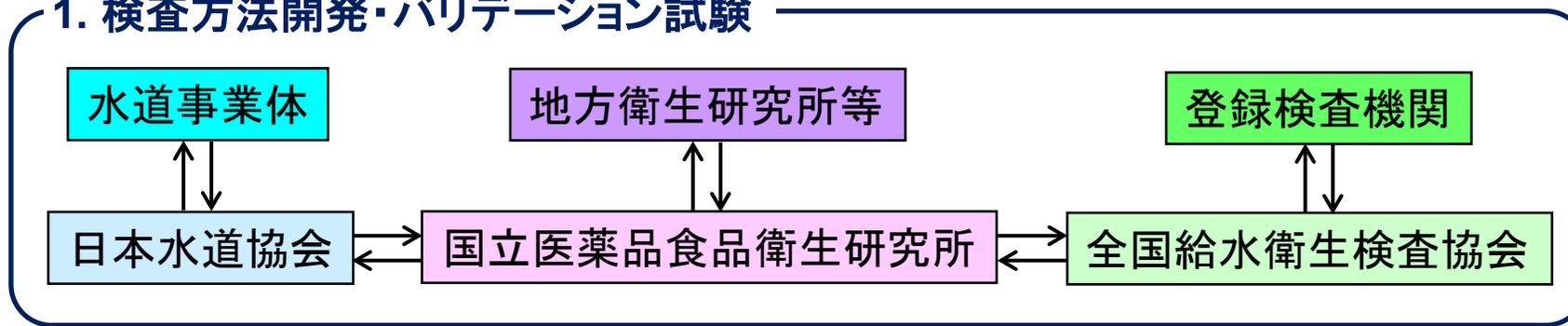
▶ 水道水質基準等の逐次改正や最新の科学的知見に基づき, 検査方法についても常に見直される

検査方法の改訂方針

- 水質検査・管理の人員・予算が削減されている水道事業が多い中、水道水の安全性を確保し続けるためには、より迅速・簡便・低コストな標準検査方法が必要
 - 新規検査法の開発・追加 ⇒ 特にLC/MS/MS一斉分析法
 - 既存検査法の簡略化 ⇒ 試験操作の省略, 試薬・溶媒の削減
- 標準原液・標準液は、自己調製よりも濃度が保証された市販標準原液・標準液を用いる方が簡便かつ正確であることから、これらを使用できるようにする
 - 市販の標準原液・標準液(混合液を含む)の使用規定を追加 ⇒ 証明書が添付されたもの
 - 標準液の保存に関する規定の追加 ⇒ 金属類, 陰イオン類は冷蔵保存可
- 近年は機器分析が主流となり、保有する機器の性能によって最適条件が異なることから、各機関が妥当性を評価した上で条件を設定できるようにする
 - モニターイオン, 測定波長等は「例」を記載 ⇒ 記載例に限らず最適なパラメータを選択可
 - 検査可能な濃度範囲を拡大 ⇒ 各機関が告示の範囲内で検査濃度範囲を設定可

検査方法改正の流れ

1. 検査方法開発・バリデーション試験



提案 ↓ ↑ 差戻

2. 検査方法改正の審議

環境省 水道水質検査法検討会

承認 ↓

3. 改正文案の作成

環境省 環境管理課 水道水質・衛生管理室 ↔ 国立医薬品食品衛生研究所

発出 ↓

告示法・通知法・事務連絡・Q&A

2-3. 検査方法(告示法・通知法)の記載内容

1. 試薬

- 用いる試薬・標準物質の種類と濃度
- 調製方法, 保存方法

2. 器具及び装置

- 用いる器具と装置の種類と要件
- 一部の器具(固相, 分離カラム等)は記載例と「同等以上」のものを使用可

3. 試料の採取及び保存

- 容器の種類, 保存方法, 保存期間
- 脱塩素処理剤の種類, 保存試薬の添加

4. 試験操作

- 前処理方法, 分析方法, 検水の濃度範囲

5. 検量線の作成

- 検量線の作成方法と濃度範囲
- 下限は, 水質基準・目標値の1/10以下の濃度を設定
- 上限は, 各検査方法で定められている濃度以下とし, 定めがない場合は, 検量線の妥当性が確保できる濃度まで
- 検量線の作成・評価方法は妥当性評価ガイドラインを参考

6. 空試験

- 精製水を用いた操作ブランク確認試験の方法
- 空試験は基本的には毎回行う

7. 連続試験を実施する場合の措置(告示法のみ)

- 概ね10試料毎と全試料の試験終了後に一定濃度の標準液を調製して測定し, 無機物は±10%, 有機物は±20%以内の誤差であることを確認
- 誤差が上記を超えた場合, 是正措置を講じた上で再試験

試薬類

○ 一般試薬

- 告示法・通知法には用いる試薬のグレードは詳細に示されていない(例えば,「測定対象成分を含まないもの」)
- 適切な品質・純度のものを用い, 空試験や添加回収試験を通して妨害成分の有無を確認する
- 共存する不純物, 分解物, 添加物等が測定を妨害する可能性があるため, 製造ロット・使用履歴を管理簿に記録しておく

○ 標準物質・標準液

- 標準物質は, 信頼性確保のため, できるだけ限リトレーサビリティの確保されたものを用いる
 - 市販標準液を用いる場合, **国家標準にトレーサブルな標準液**を使用する
 - **告示法で使用できる市販標準液は「計量法第136条若しくは第144条の規定に基づく証明書又はこれに相当する証明書」が添付されたもの(後述)**
 - **告示法に記載されていない物質を混合してもよいが, 測定の妨害・分解については自ら検証する必要がある(例えば, 陰イオン類の混合標準液への亜塩素酸の添加)**
- 試薬・標準物質(標準液)は, 表示の有効期限内に使用する
- 調製した試薬・標準原液等は, 変質・劣化が生じない期間を確認し, 使用期限を設定

告示法で使用できる市販標準原液・標準液

- 「計量法第136条若しくは第144条の規定に基づく証明書」とは、JCSSの証明書
 - JCSSは、計量法に基づくトレーサビリティ制度
 - 所定の審査を経て登録が認められた事業者は「JCSS」のロゴが入った校正証明書を発行できる(左図)
 - JCSSは、ILAC(国際試験所認定協力機構)の相互承認(MRA)協定に参加しているため、JCSS登録事業者は、ILAC-MRAとJCSS認定シンボルの入った校正証明書を発行できる(右図)
 - JCSSあるいはJCSS認定シンボル付校正証明書は、日本の国家計量標準へのトレーサビリティが確保され、かつ校正事業者の技術能力があることを示す



- 「これに相当する証明書」とは、「ILAC/MRA」マークが付いた証明書(「A2LA」等)



告示法における市販標準液・混合標準液の使用に関する規定

- 2015年と2016年に、**市販の標準液・混合標準液の使用を認める**記載が告示法の総則に追加
- 記載と同濃度でなくても、**希釈して標準液・混合標準液と同濃度になる(標準液よりも高濃度の)ものも使用可**
- 市販標準原液は保存してもよいが、標準液は**開封後の保存は認められない(使い切り)**

水質検査における試薬は、次号から第52号までの各号の別表に定めるほか、次に掲げるとおりとすることができること

(1) 試薬における標準原液、標準液又は混合標準液は、**計量法第136条若しくは第144条の規定に基づく証明書又はこれらに相当する証明書(以下この2において「値付け証明書等」という)**が添付され、かつ、次号から第52号までの各号の別表に定める標準原液と同濃度のもの又は同表に定める標準液若しくは混合標準液と同濃度のもの(以下この(1)において「同濃度標準液」という)を用いることができること。この場合において、**同濃度標準液は、開封後速やかに使用することとし、開封後保存したものを使用してはならない**

(2) 試薬における標準液又は混合標準液は、(1)に定めるもののほか、次号から第52号までの各号の別表に定める**標準液又は混合標準液と同濃度に調製することができるもの**(値付け証明書等が添付され、かつ、同表に定める標準原液の濃度を超えないものに限る。以下この(2)において「調製可能標準液」という。)を用いて調製することができること。この場合において、**調製可能標準液は、標準原液と同濃度のものは除き、開封後速やかに使用することとし、開封後保存したものを使用してはならない**

検査方法告示の記載例

別表第17: 溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法

ここで対象とする項目は、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸である

1 試薬

(12) クロロ酢酸標準原液, ジクロロ酢酸標準原液及びトリクロロ酢酸標準原液

クロロ酢酸, ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸のそれぞれ0.100 gを別々のメスフラスコに採り, tert-ブチル-メチルエーテル又はメチルアルコールを加えて100mLとしたもの

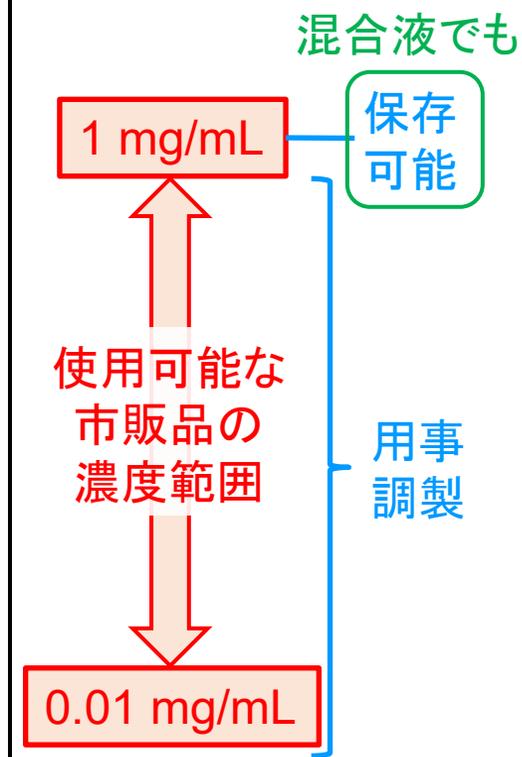
これらの溶液1 mLは, クロロ酢酸, ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸をそれぞれ1 mg含む

これらの溶液は, 調製後直ちに10 mLずつをねじロバイアルに入れて[冷凍保存する](#)

(13) ハロ酢酸混合標準液

クロロ酢酸標準原液, ジクロロ酢酸標準原液及びトリクロロ酢酸標準原液のそれぞれ1 mLずつをメスフラスコに採り, メチルアルコールを加えて全量を100 mLとしたもの

この溶液は, [使用の都度調製する](#)

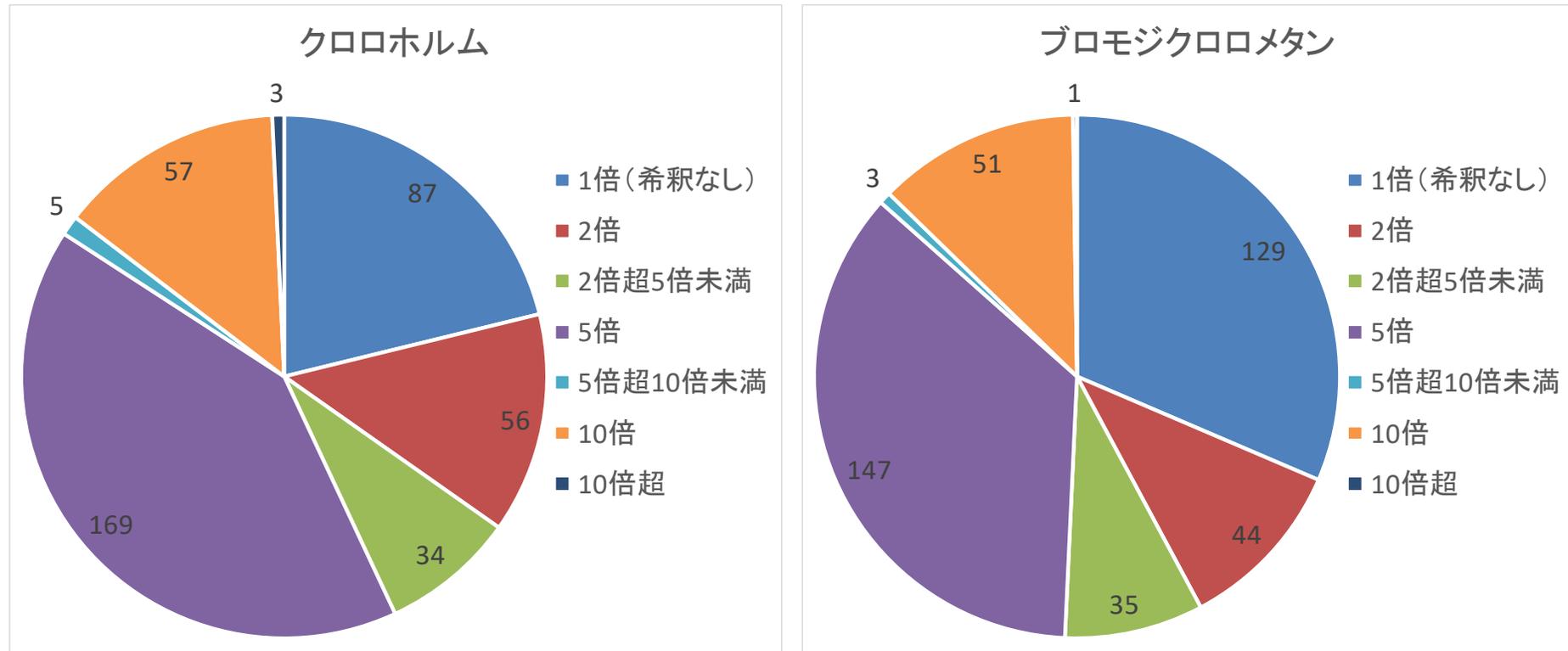


検量線の濃度範囲について

- 告示法では検量線を作成する全ての別表で「検水の濃度範囲」が規定
- 検量線濃度は「検水の濃度範囲から算定される試験溶液の濃度範囲を超えてはならない」と記載
 - ▶ 「検水の濃度範囲」は「検量線の濃度範囲」の上限と同じ
- 告示法に記載されている「検水」の濃度範囲
 - 下限は、原則として水質基準・目標値の1/10以下の濃度を設定
 - 上限は、各検査方法で定められている濃度以下とし、定めがない場合は、検量線の妥当性が確保できる濃度まで
- 「検水の濃度範囲」の下限から上限までを1本の直線で検量線を作成した場合の妥当性を保証していない
 - ▶ 各機関で検量線の妥当性評価を行い、濃度範囲を決定する必要がある
 - ▶ 検量線の作成・評価方法は妥当性評価ガイドラインを参考にする
- 検量線の上限濃度よりも高濃度の試料の場合、検水を希釈して再検査する必要がある
 - ▶ 検査の迅速性や、希釈時の揮発による検査精度への影響を考慮した上で濃度範囲を決定する

試料の希釈による影響①

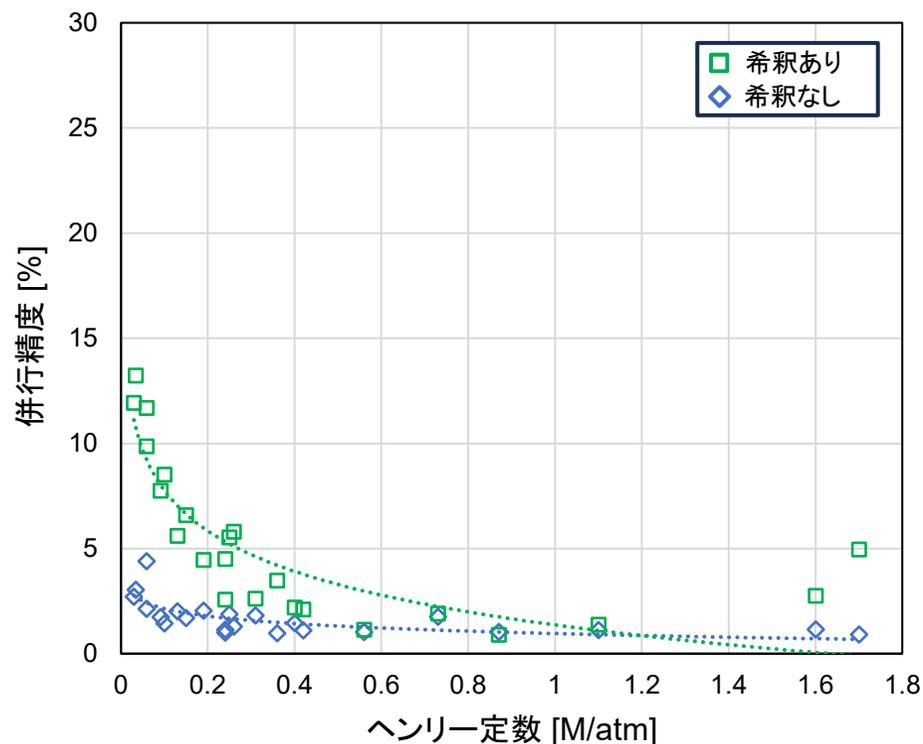
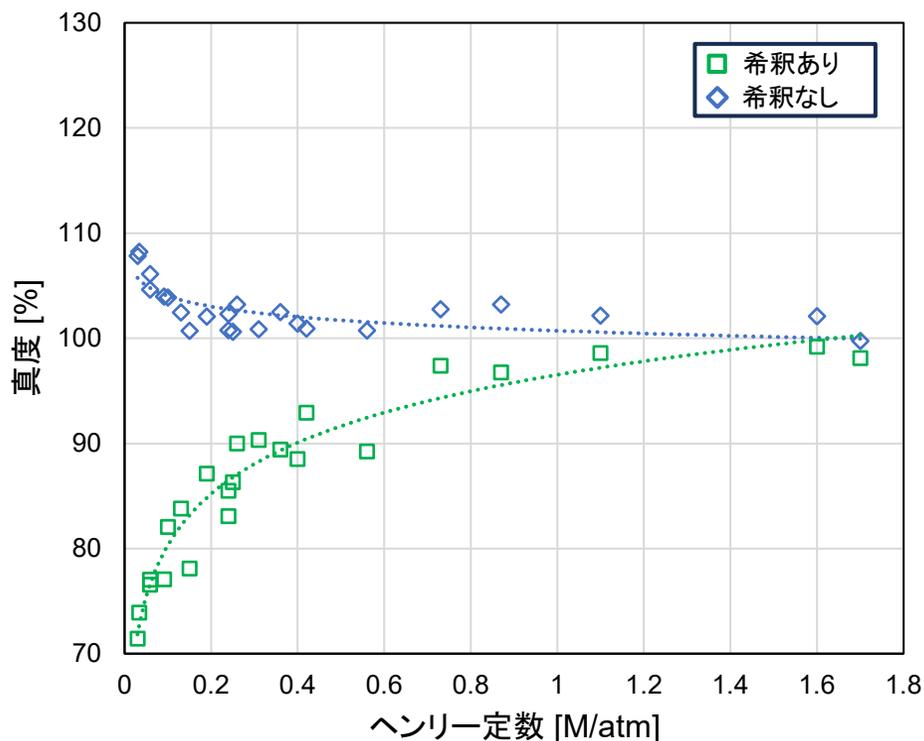
- H30年度厚労省 外部精度管理調査では、試料を希釈した機関の方が中央値が少し低く、希釈による揮発が考えられる



試料	クロロホルム				ブロモジクロロメタン			
	A (30.0)		B (35.0)		A (20.0)		B (15.0)	
ロット(添加濃度)	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし
希釈	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし
中央値 (µg/L)	28.3	29.4	33.2	34.0	19.2	19.6	14.4	14.4
SD	2.9	2.1	3.4	6.3	1.8	1.2	1.4	2.2
機関数	165	41	159	46	152	54	130	75

試料の希釈による影響②

- VOC25種を各50 $\mu\text{g/L}$ となるように水道水に添加し，希釈せずに分析した結果と，添加後に試料を精製水で10倍希釈して5 $\mu\text{g/L}$ の試料として分析した結果とを比較
- ヘンリー定数[M/atm]が小さく揮発性の高い化合物ほど，検水を希釈して測定した場合に真度が低下し，併行精度も悪化

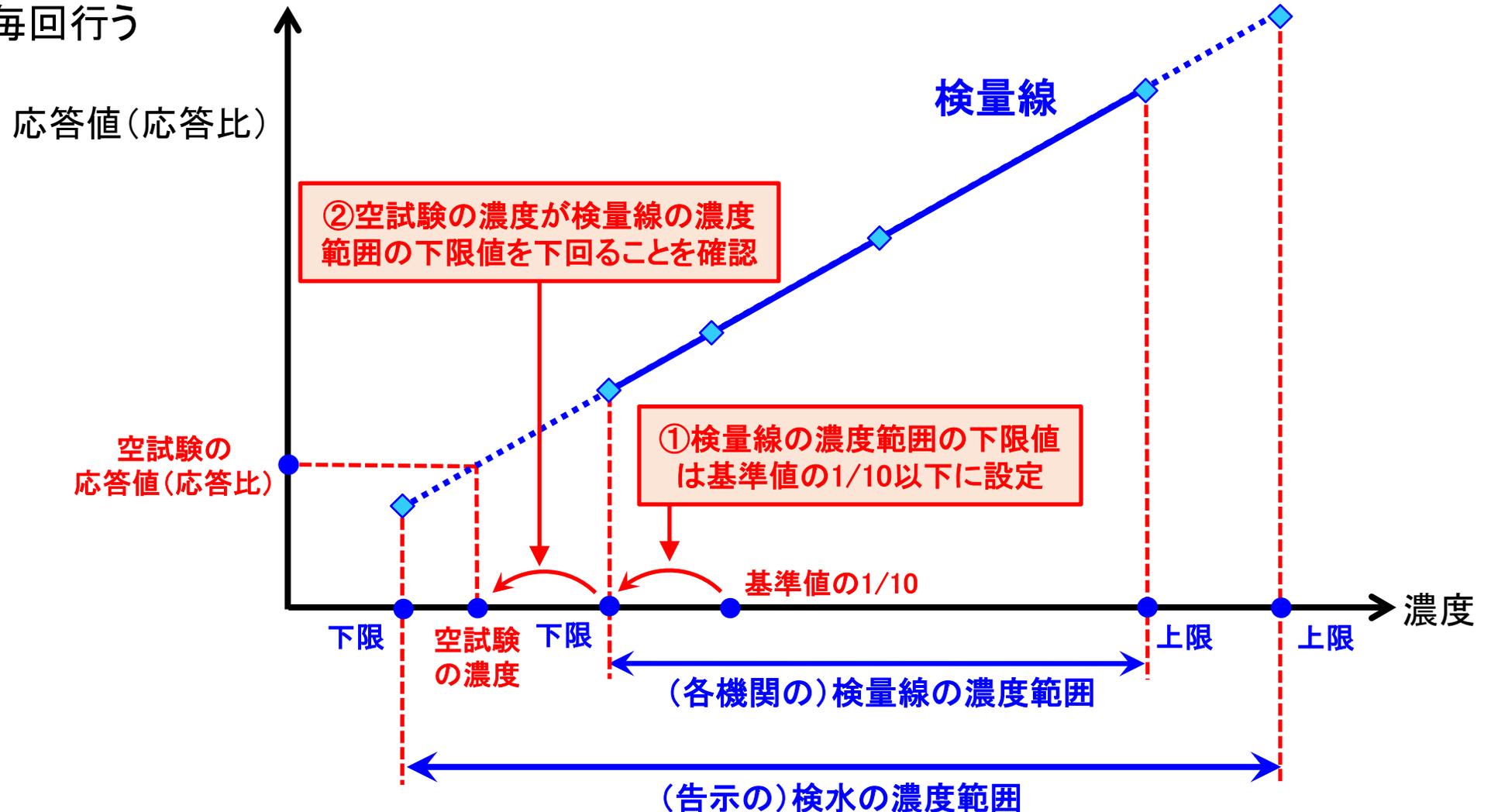


対象物質	ヘンリー定数 [M/atm]
四塩化炭素	0.03
1,1-ジクロロエチレン	0.034
1,1,1-トリクロロエタン	0.059
テトラクロロエチレン	0.059
<i>trans</i> -1,2-ジクロロエチレン	0.091
トリクロロエチレン	0.1
<i>m,p</i> -キシレン	0.13
トルエン	0.15
<i>o</i> -キシレン	0.19
<i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン	0.24
1,2-ジクロロプロパン	0.24
クロロホルム	0.25
ベンゼン	0.26
<i>p</i> -ジクロロベンゼン	0.31
ジクロロメタン	0.36
ブロモジクロロメタン	0.4
<i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン	0.42
<i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン	0.56
1,2-ジクロロエタン	0.73
ジブロモクロロメタン	0.87
1,1,2-トリクロロエタン	1.1
MTBE	1.6
ブロモホルム	1.7

小林憲弘, 土屋裕子, 石井一行, 馬場紀幸, 林田寛司: パージ・トラップ・ガスクロマトグラフィー質量分析による水道水中の揮発性有機化合物の分析精度に影響を与える要因の解析. 環境化学, 34, 1-8 (2024).
<https://doi.org/10.5985/jec.34.1>

空試験（精製水を用いた操作ブランク確認試験）

- 告示法（別表3～20, 24～29の2）および一部の通知法では空試験の実施が規定
- 空試験の濃度が「検量線の濃度範囲の下限値を下回ることを確認する」
- 空試験は基本的には毎回行う



2-4. 2024年4月の告示法の改正内容(抜粋)

(1) 試薬の調製量に係る規定の改正

- 試薬の調製量は、同濃度であれば各別表に定める調製量以上に調製できる

(2) 検量線の作成における調製量に係る規定の改正

- 検量線の作成に当たって調製量を検査機関ごとに自由に設定できる

(3) 採水容器の材質・洗浄方法に係る規定の改正

- ホルムアルデヒド, TOCの検査の採水容器に**ポリエチレン瓶**を追加
- ホルムアルデヒド, フェノールの検査の採水容器の**アセトンによる洗浄作業を不要とする**

(4) 試料採取時における残留塩素除去剤の添加に係る規定の改正

- 試料量に対する添加割合を明確に記載 ⇨ **「試料1 Lにつき」等の表記を追加**
- 非イオン界面活性剤の検査で**アスコルビン酸ナトリウム**が使用可
(これまでは亜硫酸水素ナトリウム, チオ硫酸ナトリウムのみ)
- **種類を変更する場合は使用する試薬・器具の変更(SOPの変更)に当たるため、検査方法の妥当性評価が必要**

(1) 試薬の調製量に係る規定の改正

総則的事項2(3)

試薬のうち調製量が定められているものは、各別表に定めるものと同濃度であれば、各別表に定める調製量以上に調製できる

- ▶ 試薬(特に有害試薬)の使用量削減のニーズが高いことから、日本水道協会水質試験方法等調査専門委員会においてアンケート調査を行い、(数検体の)検査に必要な最少量の記載に改めた
- ▶ 標準液については、できる限り容量を記載せず、希釈倍率のみを記載

改正箇所の一例

別表番号	項目	改正後	改正前
1 (一般細菌)	標準寒天培地	ペプトン(カゼインのパンクレアチン水解物)0.5g、粉末酵母エキス0.25g、ブドウ糖0.1g及び粉末寒天1.5gを精製水約90mlに加熱溶解させ、滅菌後のpH値が6.9~7.1となるように調整した後、精製水を加えて100mlとし、高圧蒸気滅菌したもの	ペプトン(カゼインのパンクレアチン水解物)5g、粉末酵母エキス2.5g、ブドウ糖1g及び粉末寒天15gを精製水約900mlに加熱溶解させ、滅菌後のpH値が6.9~7.1となるように調整した後、精製水を加えて1Lとし、高圧蒸気滅菌したもの
7 (水銀)	水銀標準液	水銀標準原液を精製水で100倍に薄めた溶液0.5mlに硝酸50 μ lを加え、更に精製水を加えて50mlとしたもの	水銀標準原液を精製水で100倍に薄めた溶液10mlに、硝酸1ml及び精製水を加えて1Lとしたもの
12 (シアン)	塩素化液	クロラミンT[p-トルエンスルホンクロロアミドナトリウム(3水塩)]0.1gをリン酸緩衝液(塩素化液用)に溶かして100mlとしたもの	クロラミンT[p-トルエンスルホンクロロアミドナトリウム(3水塩)]0.5gをリン酸緩衝液(塩素化液用)に溶かして500mlとしたもの

(2) 検量線の作成における調製量に係る規定の改正

- 調製量を自由に設定できる
- 標準列の調製濃度毎に異なる容量のメスフラスコを使用できる
 - メスフラスコに採る量は同一で、メスフラスコの容量の変えることで濃度を段階的に調製する方法も可
 - 例えば、STD1は20 mL, STD2は10 mLメスフラスコに同量(例えば1 mL)の標準液を採ることで、濃度差2倍の標準液を調製できる
- 検水と同様に検量線も前処理を行う検査方法(別表16, 17, 19, 27, 28, 28の2, 29, 29の2)は調製量を自由に設定できないことから、改正の対象外
- VOC, カビ臭物質では揮発防止のため予めメタノールを入れたメスフラスコに標準原液を分取する

改正箇所の一例

別表番号	改正後	改正前
3 (金属類)	金属類標準液をメスフラスコ4個以上に採り、それぞれに試験溶液と同じ割合となるように硝酸を加え、更に精製水を加えて、濃度を段階的にした溶液を調製する	金属類標準液を段階的にメスフラスコ4個以上に採り、それぞれに硝酸1ml及び精製水を加えて10mlとする
4 (金属類)	金属類標準液をメスフラスコ4個以上に採り、それぞれに試験溶液と同じ割合となるように硝酸を加え、更に精製水を加えて、濃度を段階的にした溶液を調製する	金属類標準液を段階的にメスフラスコ4個以上に採り、それぞれに試験溶液と同じ割合となるように硝酸を加え、更に精製水を加えて一定量とする
8 (セレン)	セレン標準液をメスフラスコ4個以上に採り、それぞれに試験溶液と同じ割合となるように塩酸(1+1)を加え、更に精製水を加えて、濃度を段階的にした溶液を調製する	セレン標準液を段階的にメスフラスコ4個以上に採り、塩酸(1+1)4ml及び精製水を加えて20mlとする

器具の容量の選択時の注意点

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 質疑応答集 (Q&A) 2-2

メスフラスコの容量が規定されていない場合は、JIS規格の最小容量である5 mL以上のものを使用する

⇒ 使用する器具の容量による許容誤差の違いに注意する

ガラス体積計の交差(許容誤差)

表1 メスフラスコ

全量	JIS	
	Aクラス	Bクラス
	± ml	± ml
5ml	±0.025	±0.05
10ml	±0.025	±0.05
20ml	±0.04	±0.08
25ml	±0.04	±0.08
50ml	±0.06	±0.12
100ml	±0.1	±0.2
200ml	±0.15	±0.3
250ml	±0.15	±0.3
300ml	±0.25	±0.5
500ml	±0.25	±0.5
1000ml	±0.4	±0.8
2000ml	±0.6	—
3000ml	±2.0	—
5000ml	±2.0	—

表2 全量ピペット

全量	JIS	
	Aクラス	Bクラス
	± ml	± ml
0.5ml	±0.005	±0.01
1ml	±0.008	±0.015
2ml	±0.01	±0.02
5ml	±0.015	±0.03
10ml	±0.02	±0.04
20ml	±0.03	±0.06
25ml	±0.03	±0.06
50ml	±0.05	±0.1
100ml	±0.08	±0.15
200ml	±0.1	±0.2

表3 ビュレット

全量	JIS	
	Aクラス	Bクラス
	± ml	± ml
1ml	±0.01	±0.02
2ml	±0.01	±0.02
5ml	±0.01	±0.02
10ml	±0.02	±0.05
25ml	±0.03	±0.05
50ml	±0.05	±0.1
100ml	±0.1	±0.2

25mlは最小目盛0.1mlの場合は
許容誤差Aクラス ±0.05ml
Bクラス ±0.1mlになります。

表4 メスシリンダー

全量	JIS	
	Aクラス	Bクラス
	± ml	± ml
5ml	±0.1	±0.2
10ml	±0.2	±0.4
20ml	±0.2	±0.4
25ml	±0.25	±0.5
50ml	±0.5	±1.0
100ml	±0.5	±1.0
200ml	±1.0	±2.0
250ml	±1.5	±3.0
300ml	±1.5	±3.0
500ml	±2.5	±5.0
1000ml	±5.0	±10.0
2000ml	±10.0	±20.0

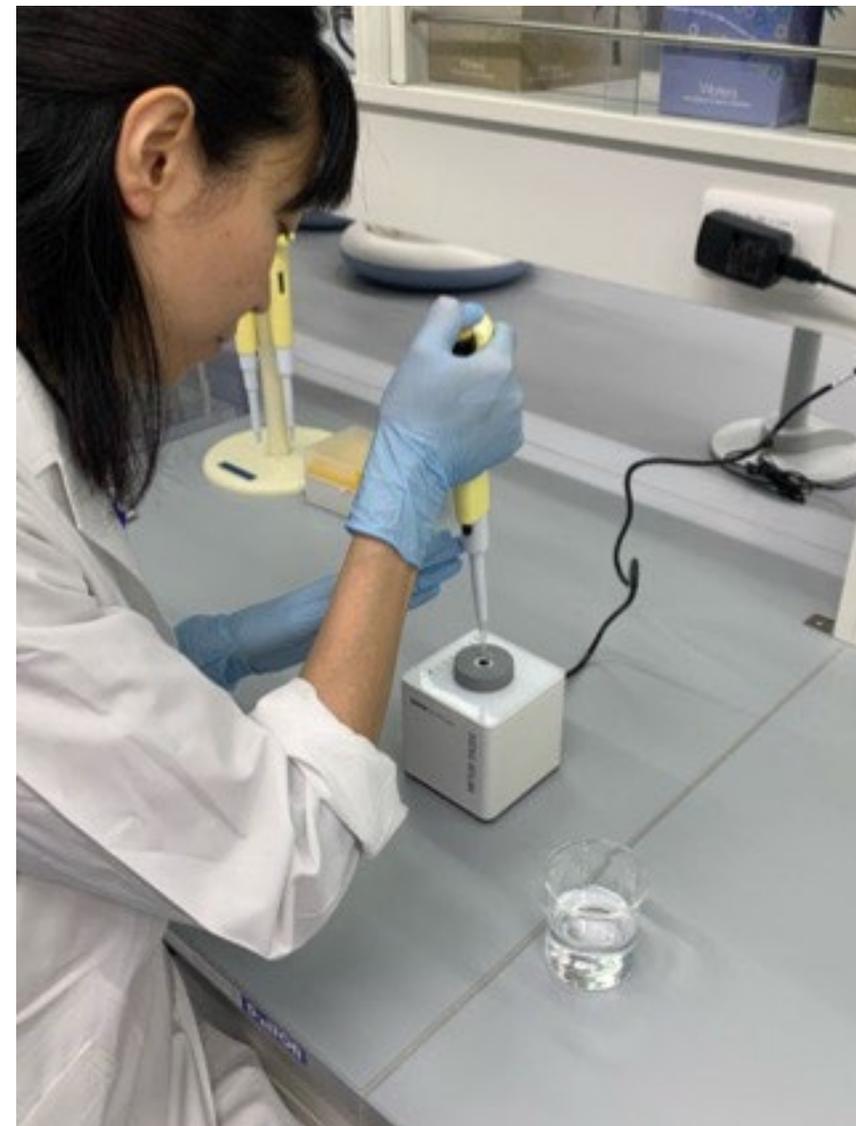
表5 メスシリンダー

全量	JIS	
	Aクラス	Bクラス
	± ml	± ml
0.1~0.5ml	±0.005	
1ml	±0.01	±0.015
2ml	±0.015	±0.02
3ml	±0.03	±0.05
5ml	±0.03	±0.05
10ml	±0.05	±0.1
20ml	±0.1	±0.2
25ml	±0.1	±0.2
50ml	±0.2	±0.4

試薬調製・検量線作成において不確かさを生む要因の一例

- 秤量時の誤差
 - 天秤の誤差(質量校正, 温度による影響等)
 - 秤量時の誤差(人による)
 - 市販標準液の場合は規格値あるいは試験成績書に記載された誤差範囲内
- 標準原液調製時の誤差
 - ガラス体積計の容量誤差
- 希釈時の誤差
 - ピペット, ガラス体積計の容量誤差
 - ピペッティングの誤差(人による)
- 合成標準不確かさは, 標準不確かさの二乗和の平方根で計算できる

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + \dots}$$

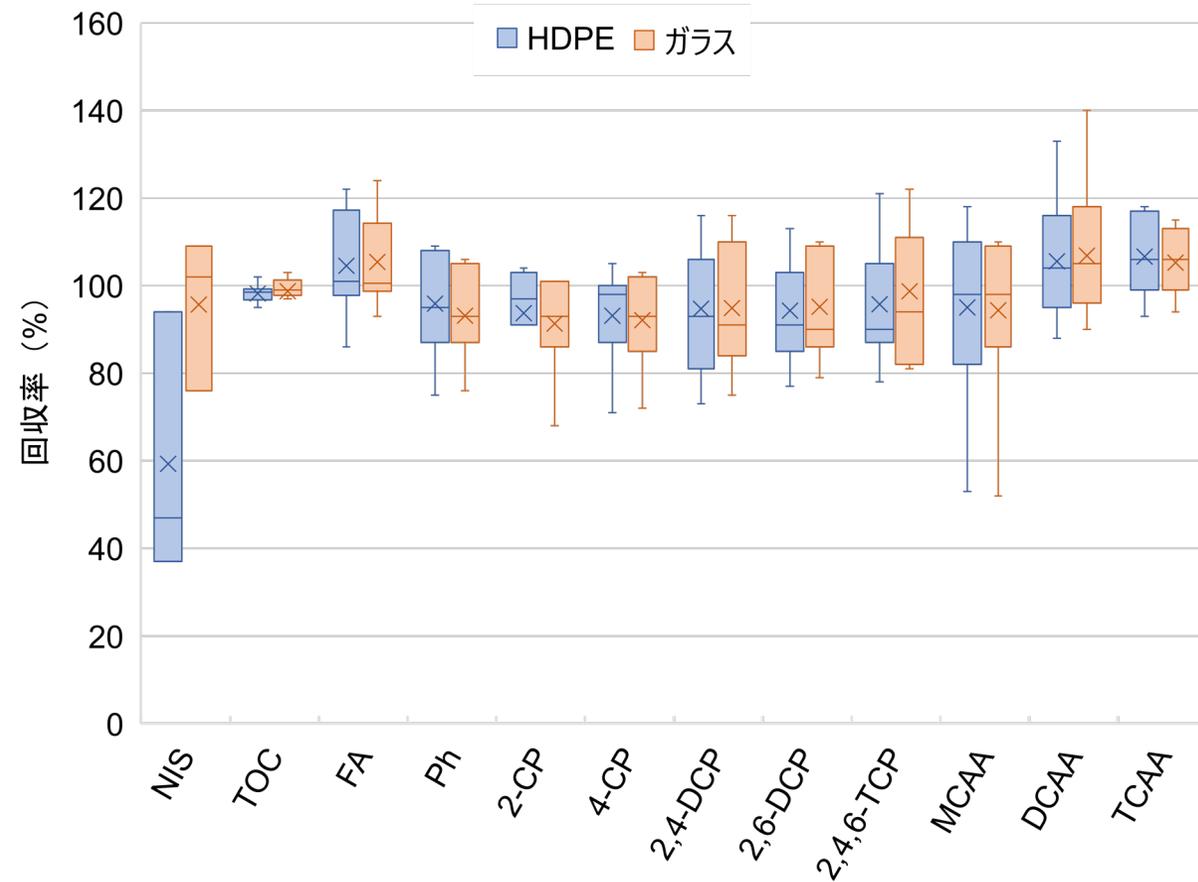
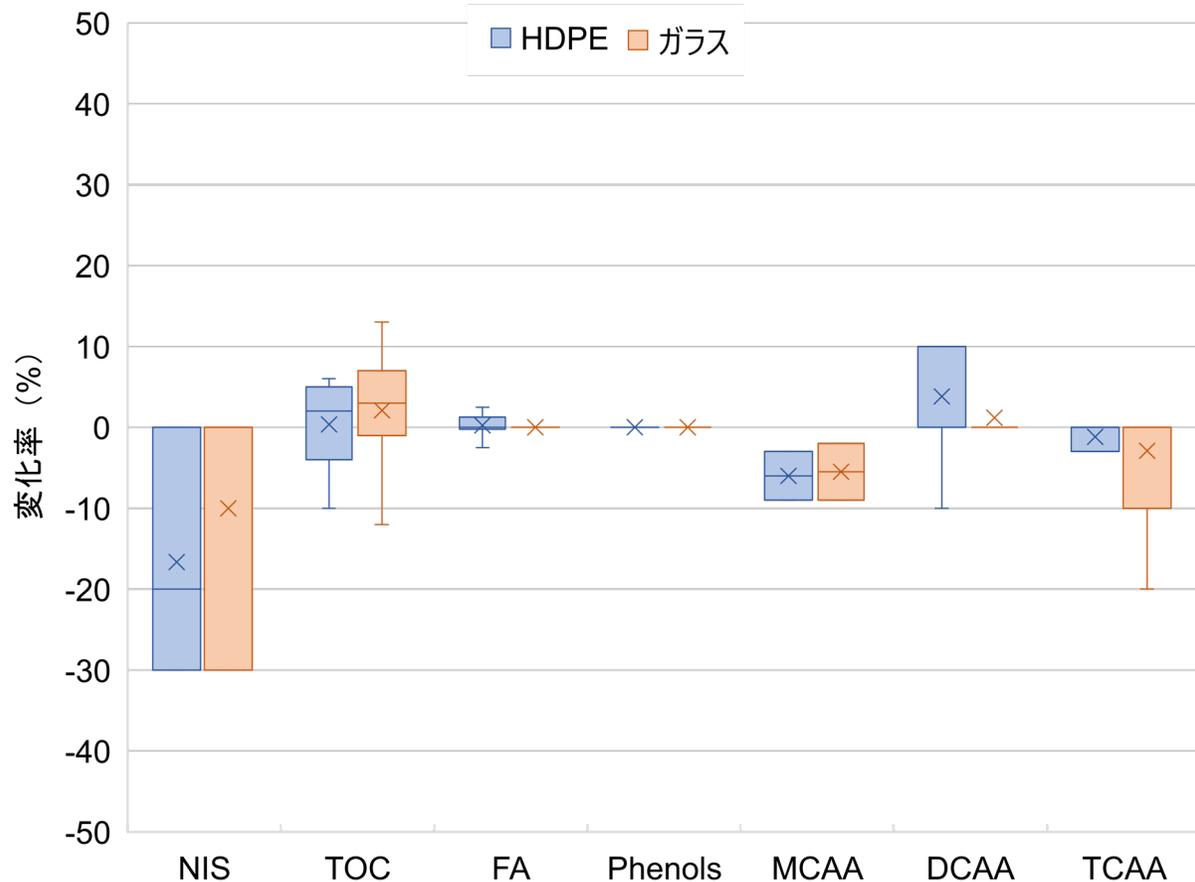


ピペット検証機器を用いた吐出容量の確認

(3) 採水容器の材質に係る規定の改正

- ホルムアルデヒド, TOCの検査において規定する採水容器にポリエチレン瓶を追加
- **使用に当たっては容器の破損や劣化剥離に注意しつつ、採水時には十分に共洗いを行う**

無添加試料の濃度変化率(72時間保存後の溶出量)と添加試料の回収率(吸着量)の評価結果

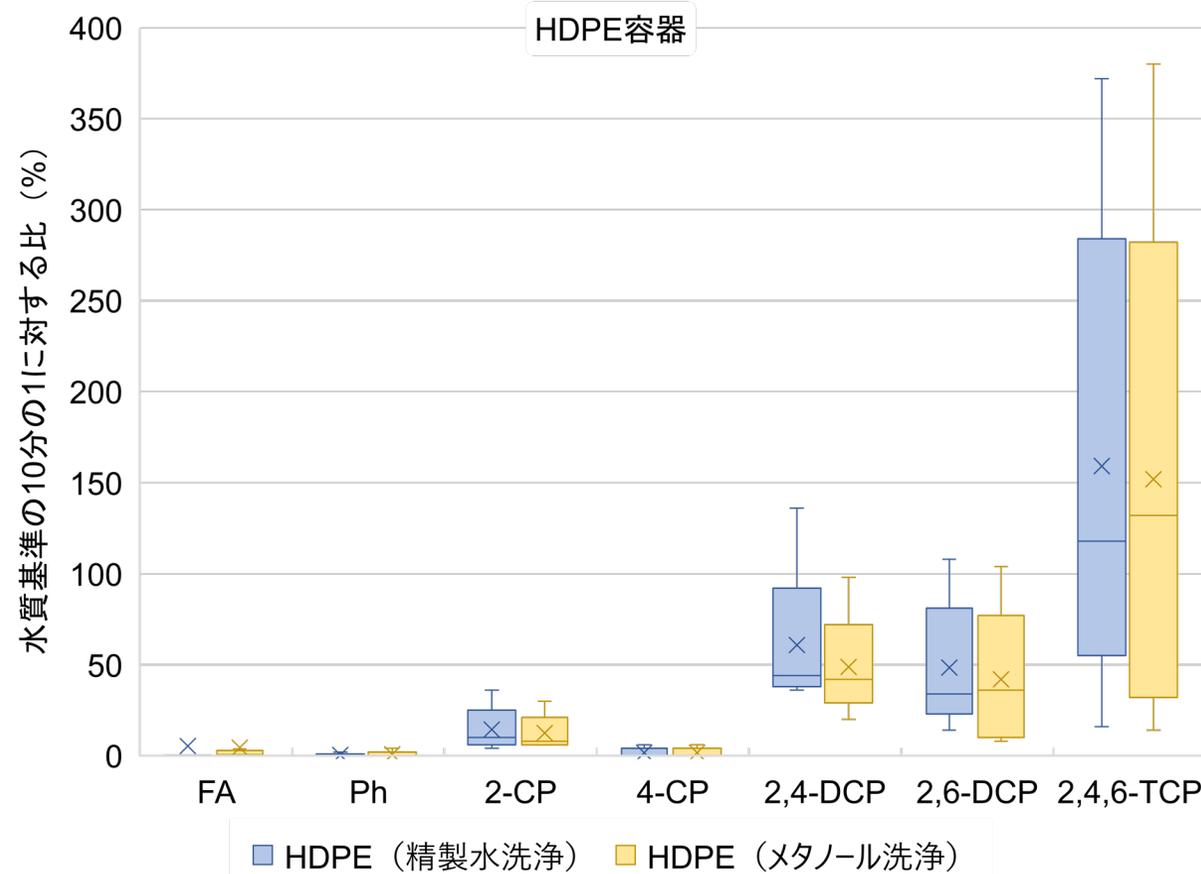
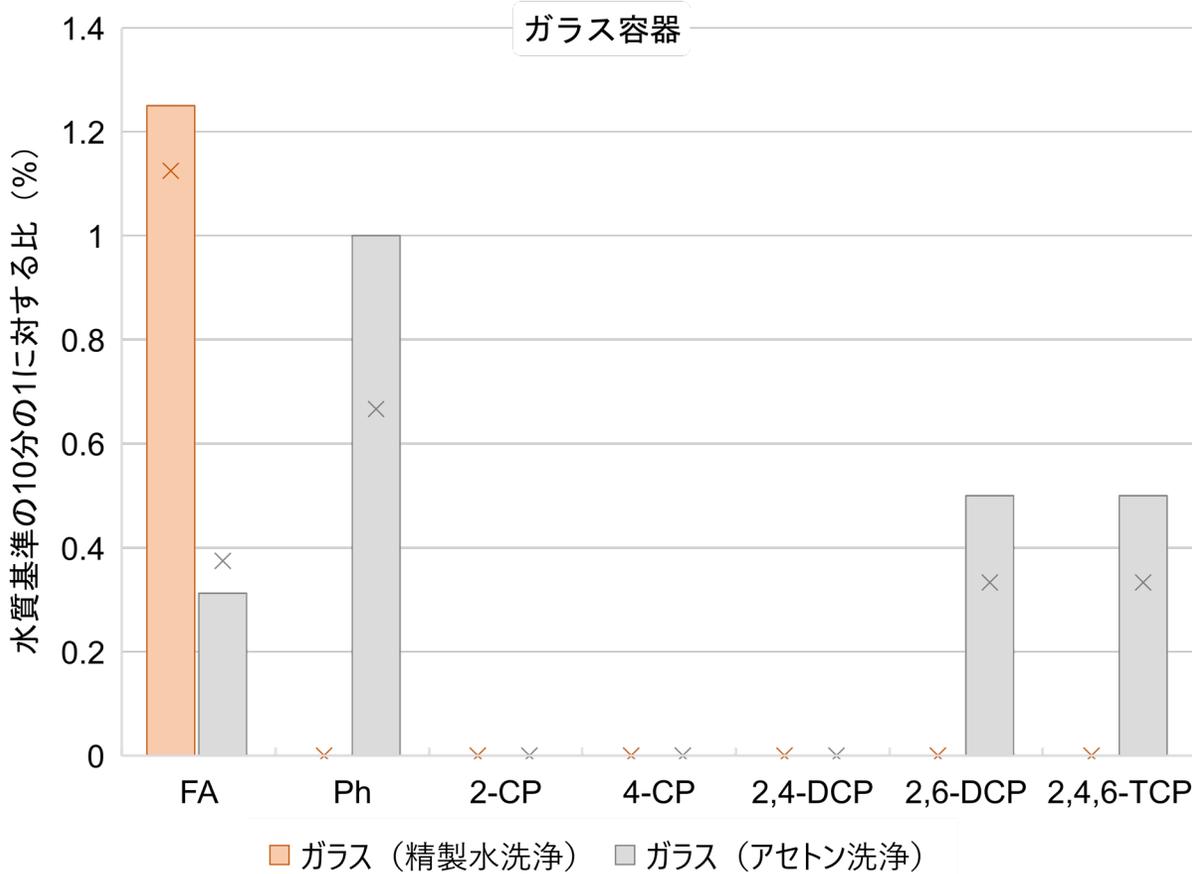


渡辺直人ら: 有機物の水質検査に用いる採水容器としての樹脂容器の適用可能性の検討. 水道協会雑誌, 印刷中

(3) 採水容器の洗浄方法に係る規定の改正

- ホルムアルデヒド, フェノールの検査で規定する採水容器のアセトンによる洗浄作業を不要とする
- **フェノール類はHPDE容器は使用できない**

採水容器からのキャリーオーバー(水質基準の10倍の濃度の試料を分析した容器を再利用)の評価結果



渡辺直人ら: 有機物の水質検査に用いる採水容器としての樹脂容器の適用可能性の検討. 水道協会雑誌, 印刷中

3. 検査方法の精度管理について

1. 検査精度を確保するためには
2. SOP (標準作業手順書) とは
3. 検査方法の妥当性評価とは
4. ガイドラインに基づく妥当性評価の方法

3-1. 検査精度を確保するためには

○ 内部精度管理の実施

- 標準作業手順書(SOP)の確認
- 分析方法の妥当性評価
- データの管理および評価

○ 外部精度管理の実施

- 厚生労働省が実施する統一試料調査への参加(2024年度はハロ酢酸, TOC)
- 地方自治体が実施する統一試料調査への参加
- 給衛協が実施する統一試料調査への参加

○ 外部認証の取得

- 水道GLP(Good Laboratory Practice, 優良試験所規範)(日本水道協会)
- ISO/IEC17025(試験及び校正を行う試験所の能力に関する一般要求事項)等

3-2. 標準作業手順書(SOP)とは

- 分析作業の全行程の手順を文書化したもの(SOPにしたがって分析すれば, データの品質がぶれない程度の細かさが要求される)
- 告示法・通知法の文章そのものはSOPではない⇒告示法は必要な要件のみを記載したもの
- その機関の分析従事者の誰が行っても同じデータが得られるよう記述する
- 特に, 品質に影響を及ぼす操作については確実に記述する

<SOPの記載内容>

a) 試料採取・運搬用器具等の準備, メンテナンス, 保管および取扱方法

- 対象物質に適した試料の採取方法, 保冷等の保管方法, 使用器具の洗浄方法, 採取容器の種類・洗浄方法等

b) 試薬類の準備, 保管および取扱い方法

- 測定に使用する試薬の純度(メーカーを含む), 調製方法, 保管方法(保冷等), 使用期限等
- 標準物質, 標準液の濃度保証(トレーサビリティの確保)

c) 前処理操作の手順

- 使用器具の種類・洗浄方法等, 前処理操作の具体的な手順

d) 分析装置の測定条件の設定, 調整, 操作手順

- 計算方法, 装置の維持管理

e) 分析方法全工程の記録

- 測定記録の管理保管方法(コンピュータのデータを含む)

f) 安全管理

- 高圧ポンベの保管・取扱方法, 毒物・危険物の管理, 前処理室・分析室の換気, 廃棄物の管理等

3-3.検査方法の妥当性評価とは

- 適切な試料採取，試験室の環境，器具・機材，試薬類，分析装置を選定する
- 標準物質の添加回収試験等を実施し，分析可能かを事前に評価する⇒**妥当性評価ガイドラインの活用**
 - 真度・精度等が目標を満たさない，あるいは想定範囲外の場合，原因究明し再評価する

<妥当性評価を行うべき項目>

1. 試料採取
2. 分析室内環境
3. 器具・機材類
4. 試薬類
5. 機器管理(性能確認)
6. 装置検出下限値確認
7. 分析方法検出下限値確認
8. 検量線(直線性，範囲等)⇒**妥当性評価ガイドライン**
9. 認証標準物質の分析あるいは添加回収試験⇒**妥当性評価ガイドライン**
10. 操作ブランク確認(空試験)

(別添)

水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン

(平成 24 年 9 月 6 日付け健水発 0906 第 1 号別添)
(最終改正：平成 29 年 10 月 18 日付け業生水発 1018 第 1 号)

1. 趣旨

水道水質検査を行う検査機関が、水質基準に係る検査方法（以下「告示法」という。）^{※1} や水質管理目標設定項目に係る検査方法（以下「通知法」という。）^{※2} による検査を行うにあたっては、検査機関ごとに試験環境や分析機器が異なることから、各検査機関が自らの標準作業書に示す検査方法の妥当性について評価する必要がある。

本ガイドラインは、水道水中の無機物、有機物、農薬類等の検査対象物の濃度が、水質基準項目の基準値及び水質管理目標設定項目の目標値（以下「基準値等」という。）に適合していることの判定（以下「適合判定」という。）を目的として水質検査を実施する場合に、検査機関が自らの標準作業書に示す検査方法の妥当性を評価するための手順を示すものである。

なお、基準値等の適合判定に用いることを目的とする検査は、原則として妥当性が評価されている検査方法を用いて行う必要がある。

2. 本ガイドラインの対象

本ガイドラインの対象は、検査方法を導入する検査機関において定める標準作業書に示す告示法及び通知法のうち、機器分析による検査方法とする。

機器分析によらない検査方法^{※3}は本ガイドラインの対象外とする。

なお、水道施設の技術的基準（水道用薬品及び資機材）や給水装置の構造及び材質の基準等の評価試験を行う場合や、妥当性評価された検査方法を水道水以外の水（河川水、井戸水、原水等）に適用する場合にも、本ガイドラインに示す方法を参考に妥当性評価を行うことが望ましい。

3. 用語の定義

本ガイドラインにおける用語の定義は次のとおりとする。

(1) 「添加試料」とは、水道水や精製水等に一定濃度の検査対象物を添加したものをいう。

^{※1} 水質基準に関する省令に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成 15 年 7 月厚生労働省告示第 261 号）

^{※2} 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について（平成 15 年 10 月 10 日健水発第 1010001 号）別添 4 水質管理目標設定項目の検査方法

^{※3} 例として、細菌検査（一般細菌等）、官能検査（味等）、重量法（蒸発残留物）、滴定法（塩化物イオン等）、ガラス電極法（pH 値）、比色法（色度）、比濁法（濁度）、連続自動測定機器による検査（濁度等）が挙げられる。

妥当性評価ガイドライン

- 水道水質検査を行う機関が、告示法や通知法による検査を行う場合、検査機関毎に試験環境や分析機器が異なることから、各検査機関が自らの標準作業書に示す検査方法の妥当性について評価する必要がある
 - 評価するものは、「各検査機関のSOPに示された検査方法」の一部
 - ガイドラインの対象は、告示法及び通知法のうち機器分析による検査方法
- 基準値等の適合判定を目的とする検査は、妥当性が評価されている検査方法を用いる必要がある

<設定と改正の履歴>

- 2012(平成24)年9月6日にガイドライン発出⇒2013年10月1日適用
- 2017(平成29)年10月18日にガイドライン改定⇒2018年4月1日から適用
- 2018(平成30)年3月27日にガイドラインQ&Aを掲載
- 国立衛研 生活衛生化学部 第三室のWebサイトに掲載, 随時更新

※細菌検査(一般細菌等)、官能検査(味等)、重量法(蒸発残留物)、滴定法(塩化物イオン等)、ガラス電極法(pH値)、比色法(色度)、比濁法(濁度)、連続自動測定機器による検査(濁度等)は対象外

3-4. ガイドラインに基づく妥当性評価の方法

- 標準検査方法(告示法・通知法)を新たに検査室へ導入する場合, 検査方法の一部を変更する場合, 水質管理目標設定項目の検査に標準検査方法以外の検査方法を検査室へ導入する場合に、ガイドラインに基づいた評価を行う
 - ① 検量線標準試料を用いて、検査濃度範囲における検量線の妥当性を評価する
 - ② 水道水添加試料を用いて、定量下限における検査方法の妥当性を評価する
- 検量線の作成方法のみ変更した場合は、検量線の評価のみ行えばよい
- 検量線の作成方法に影響しない部分のみ変更した場合は、添加試料の評価のみ行えばよい
- 試験操作や試験環境の変化が生じない場合(検査担当者の変更等)は、再度評価を行う必要はない
- 日本水道協会が認定する水道水質検査優良試験所規範(水道GLP), ISO9001あるいはISO/IEC17025等に基づく精度管理が実施されている場合は、その際に使用したデータを用いて評価を行ってもよい
- 過去の実験データを用いた評価も可

検量線の作成

(1) 濃度範囲

- 標準試料中の検査対象物の濃度と応答値との間に正の相関関係が見られる濃度範囲内で検量線を作成し、添加試料は検量線の濃度範囲内で定量

(2) 各濃度点の設定

- 1本の検量線につき空白試料を含まない4点以上の濃度点を設定し、各濃度点はできるだけ均等に配置して特定の濃度範囲に集中しないようにする
- 各濃度点を公比(隣り合う2つの濃度点の濃度比)が原則4以内になるように設定

(3) 測定順序と測定回数

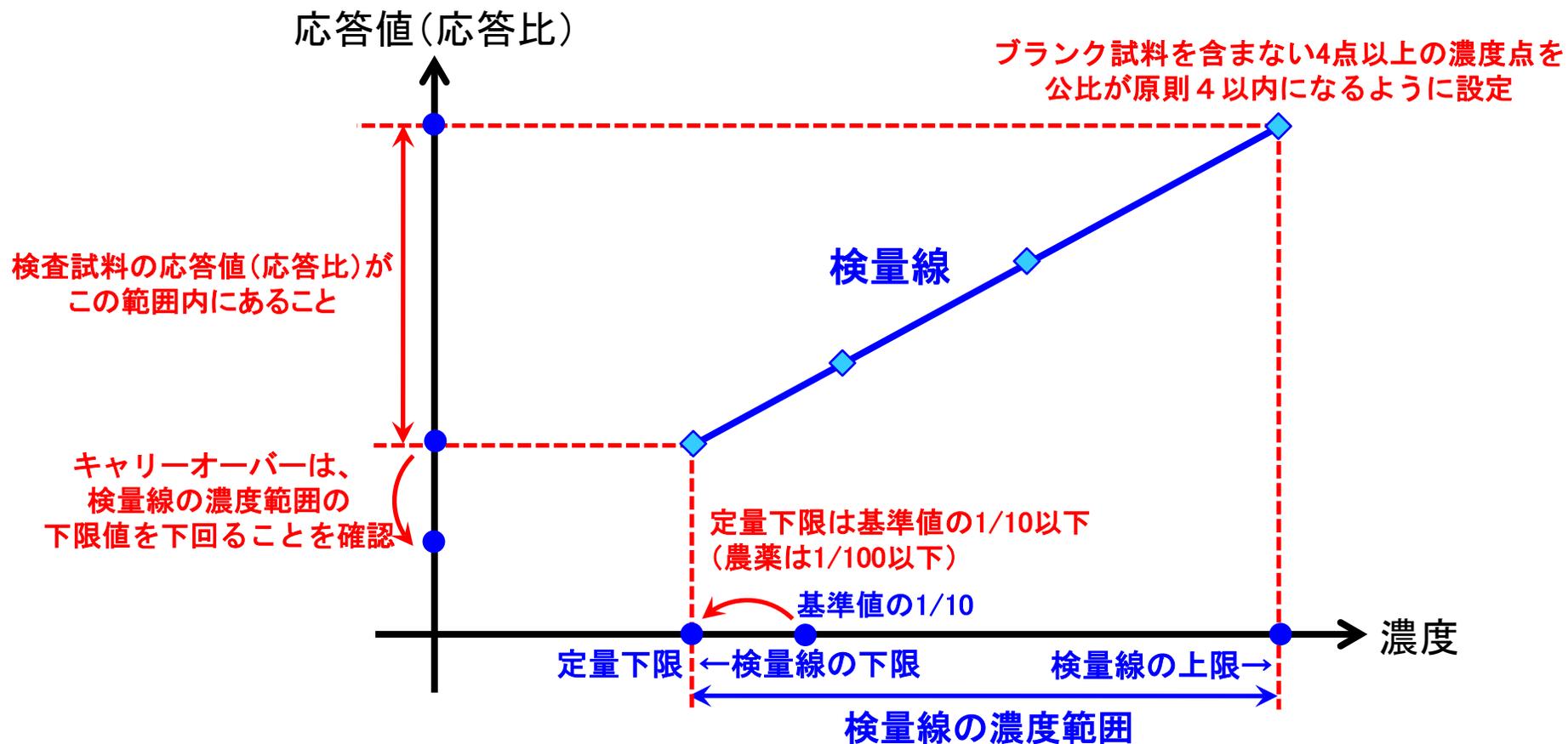
- 標準試料は、最初に空白試料を測定し、次に低濃度の標準試料から高濃度の標準試料を順番に測定し、最後に空白試料を測定
- この一連の測定を繰り返し、各濃度の標準試料の測定データを3個以上取得

(4) 回帰式の算出方法

- 検量線の回帰式にはできるだけ直線回帰モデルを用いる(各濃度点の重み付けを行ってもよい)
- 回帰式は原点を強制通過させず、原則として空白試料を含めず応答値が得られた濃度の標準試料のみを用いて算出

(1) 濃度範囲

- 標準試料中の検査対象物の濃度と応答値との間に正の相関関係が見られる濃度範囲内で検量線を作成し、添加試料は検量線の濃度範囲内で定量する



(2) 各濃度点の設定

- 1本の検量線につきブランク試料を含まない4点以上の濃度点を設定し、各濃度点はできるだけ均等に配置して特定の濃度範囲に集中しないようにする
- 各濃度点を公比(隣り合う2つの濃度点の濃度比)が原則4以内になるよう設定

- 例1: 公比2~2.5倍で濃度比100倍の検量線を作成した場合

	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7
濃度	1	2	5	10	20	50	100
公比	-	2	2.5	2	2	2.5	2

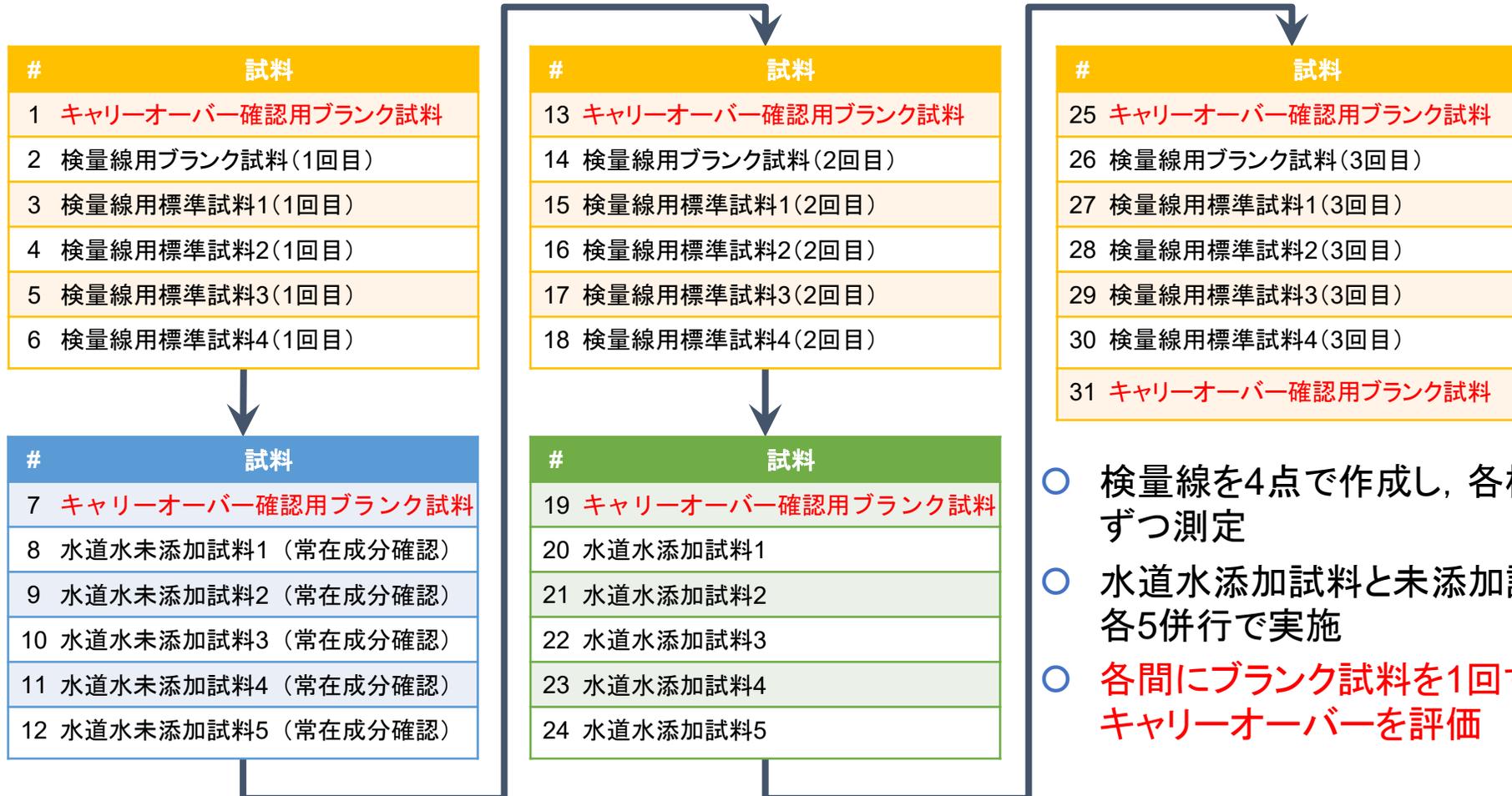
- 例2: 公比3~3.3倍で濃度比100倍の検量線を作成した場合

	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
濃度	1	3	10	30	100
公比	-	3	3.3	3	3.3

- × 1, 10, 100(公比10では間隔が大き過ぎる)

(3) 測定順序と測定回数(例)

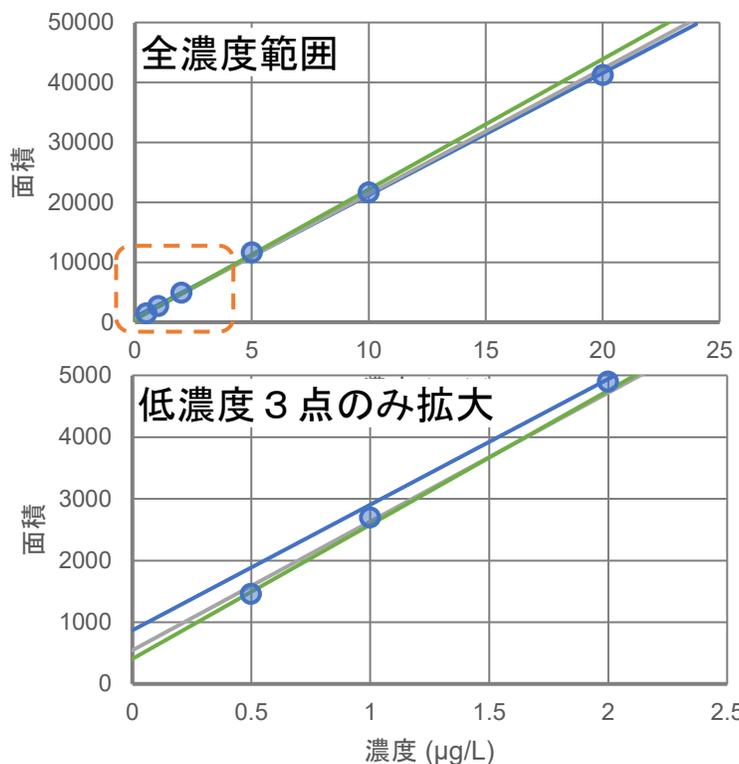
- 標準試料は、最初にブランク試料を測定し、次に低濃度の標準試料から高濃度の標準試料を順番に測定し、最後にブランク試料を測定する
- この一連の測定を繰り返し、各濃度の標準試料の測定データを3個以上取得する



- 検量線を4点で作成し、各検量点を3回ずつ測定
- 水道水添加試料と未添加試料の試験を各5併行で実施
- 各間にブランク試料を1回ずつ測定して、キャリアオーバーを評価

(4) 回帰式の算出方法

- 検量線の回帰式にはできるだけ直線回帰モデルを用いる
 - 4点の検量点のみで検量線を作成する検査機関が多いため
- 各濃度点の重み付けを行ってもよい
 - 重み付けによる補正で低濃度側の真度が改善することがある
- 回帰式は原点を強制通過させず、原則としてブランク試料を含めず応答値が得られた濃度の標準試料のみを用いて算出



濃度 x_i	面積 y_i	補正なし		重み $1/C$		重み $1/C^2$	
		y残渣 $y_i - \hat{y}_i$	真度 (%)	y残渣 $y_i - \hat{y}_i$	真度 (%)	y残渣 $y_i - \hat{y}_i$	真度 (%)
0.5	1458	-432	57.5	-130	87.5	-38	96.5
1	2697	-211	89.6	65	103.1	114	105.2
2	4897	-47	98.9	179	104.3	140	103.2
5	11639	588	105.8	661	106.3	360	103.3
10	21674	445	102.2	262	101.3	-476	97.8
20	41242	-343	99.2	-1036	97.5	-2647	93.9

検量線の評価方法

(1) キャリーオーバー

- 最高濃度の標準試料の測定後に測定したブランク試料中の検査対象物の濃度が、検量線の濃度範囲の下限値を下回ること

(2) 真度

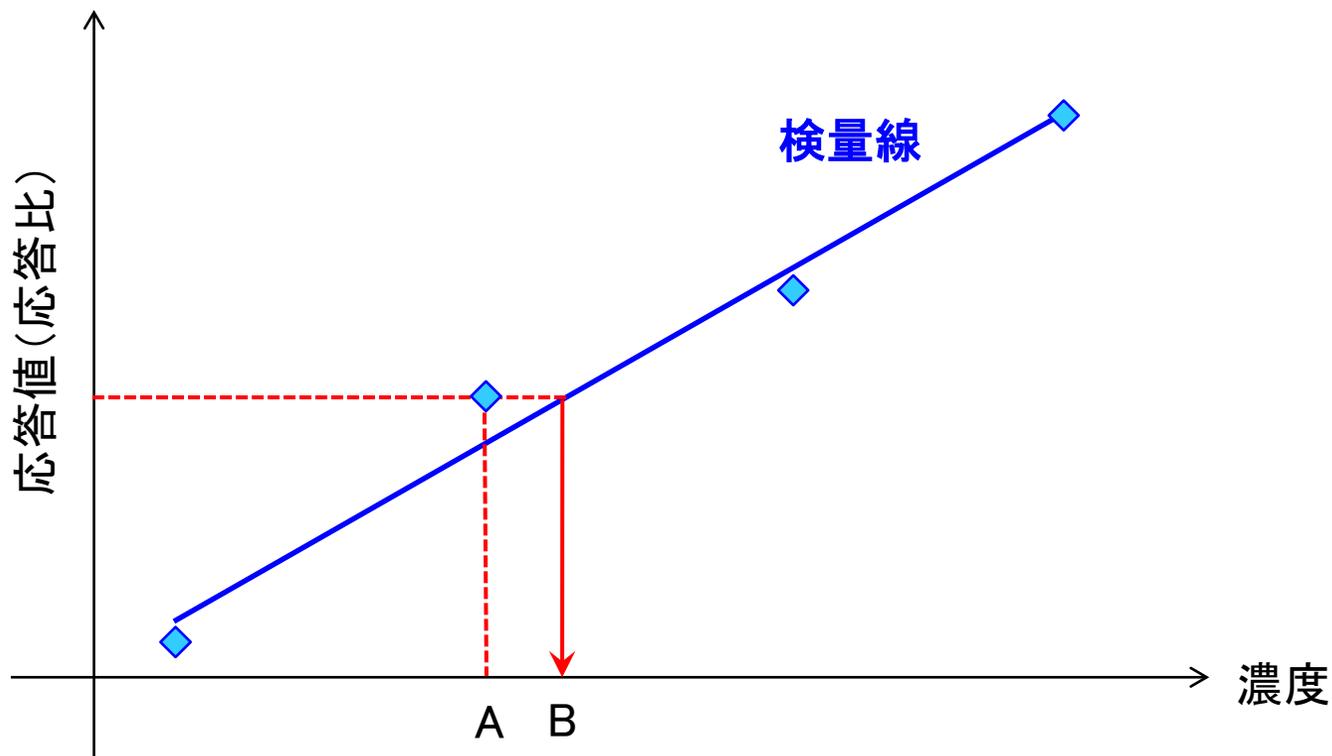
- 標準試料を繰り返し測定し、各濃度の標準試料を検量線により定量した濃度の平均値が、いずれの濃度点においても調製濃度の80%から120%であること

(3) 精度

- 標準試料を繰り返し測定し、各濃度の標準試料を検量線により定量した濃度の相対標準偏差(RSD)が、いずれの濃度点においても20%以下であること
- 告示において変動係数の目標が10%以下と定められている項目(無機物質)においては、いずれの濃度点においても相対標準偏差(RSD)が10%以下であること

検量線の真度について

- ある検量線用標準試料の設定濃度をA, 定量値をBとした場合、
真度 (%) = $B/A \times 100$



※ 検量線を構成している各濃度点の真度を算出する

添加試料の評価

- 添加を行う水は、原則として検査対象物を含まない水道水とする
- 添加試料を自らの標準作業書に基づく検査方法に従って試験し、その結果から以下の性能パラメータを求め、それぞれの目標に適合していることを確認する
 - 標準検査方法を新たに検査室へ導入する場合・妥当性評価された検査方法の一部を変更する場合は、室内精度を除く性能パラメータを確認する
 - 定量下限が高くなると判断できる場合は、添加試料の濃度を定量下限としなくてもよい
 - 標準検査方法以外の検査方法を検査室に導入する場合は、全ての性能パラメータを確認する

評価項目の一覧

	選択性	真度	併行精度	室内精度
1 標準検査方法を新たに検査室へ導入	○	○	○	×
2 妥当性評価された検査方法等の一部を変更	△	△	△	×
3 標準検査方法以外の検査方法を検査室に導入	○	○	○	○

○: 評価を要する

△: 定量下限が高くなると判断できる場合は、添加濃度を定量下限としなくてもよい

×: 評価を要しない

添加試料の評価方法

- (1) 選択性
- ピークを出力する機器の場合は、**定量を妨害するピークがない**ことを確認する
 - 妨害ピークを認める場合は、できるだけ**検査対象物のピークと妨害ピークを分離**できる測定条件を設定する
- (2) 真度
- **5個以上の添加試料**を試験し、試験結果の平均値の添加濃度に対する比を求め、目標を満たすことを確認する
- (3) 併行精度
- **自由度が4以上**となるように複数回試験し、試験結果の併行精度(RSD)が目標を満たすことを確認する
- (4) 室内精度
- **自由度が4以上**となるように複数の検査員又は検査日で複数回試験し、試験結果の室内精度(RSD)が目標を満たすことを確認する
- **目標に適合しない場合は、検査方法の是正措置を講ずるか定量下限の見直しを行った上で再度評価を行う**

真度及び精度の目標

対象物質	真度(%)	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)
無機物等*1	70~130	≤10	≤15
有機物等*2	70~130	≤20	≤25
農薬類	70~130*3	≤30	≤35

*1 告示法または通知法において変動係数(併行精度)の目標が10%以下に定められているもの

*2 告示法または通知法において変動係数(併行精度)の目標が20%以下に定められているもの

*3 通知法において「参考」が付されている検査方法の場合は、真度の目標を満たさなくてもよい

(参考) 枝分かれ実験の解析方法

- 「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて」
厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知(平成19年 食安発第1115001号)
<https://www.mhlw.go.jp/content/000334675.pdf>

<各測定値>

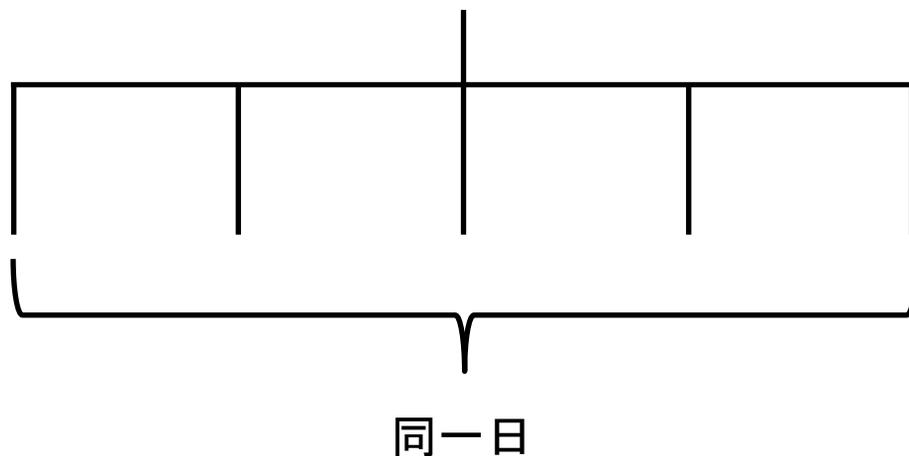
	1日	2日	J日
1回目	X_{11}	X_{21}	X_{J1}
2回目	X_{12}	X_{22}	X_{J2}
3回目	X_{13}	X_{23}	X_{J3}
⋮	⋮	⋮		⋮
N回目	X_{1N}	X_{2N}	X_{JN}

<一元配置の分散分析表>

変動要因	平方和	自由度	分散の期待値
日 間	S_{RW}	$J - 1$	V_{RW}
併 行	S_r	$J(N - 1)$	V_r
合 計	S_T	$JN - 1$	

別紙1 妥当性評価のための試験の例(例1)

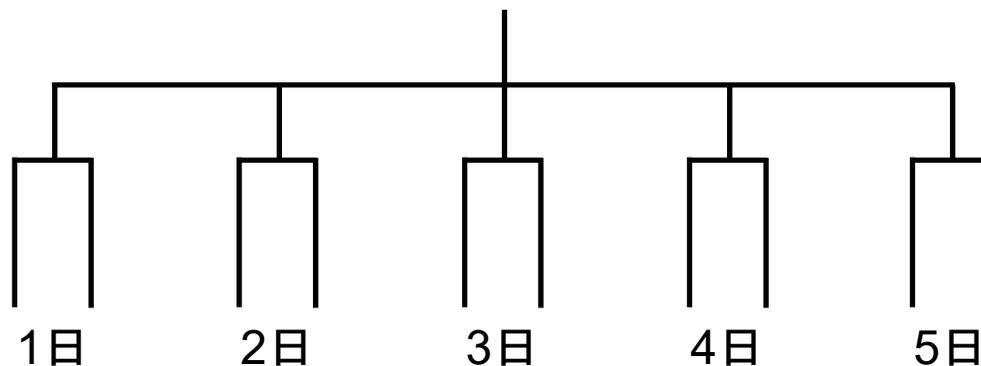
- 検査員1名が, 同一の添加試料を同一日に5併行で試験した場合
 - 真度及び併行精度が求まる
 - 室内精度の評価を必要としない場合に用いることができる



- 真度($n \geq 5$): $n=5 \Rightarrow$ OK
- 併行精度(自由度 ≥ 4): 自由度 = $J(N-1) = 1(5-1) = 4 \Rightarrow$ OK
- 室内精度(自由度 ≥ 4): 自由度 = $J-1 = 1-1 = 0 \Rightarrow$ 評価できず

別紙1 妥当性評価のための試験の例(例2)

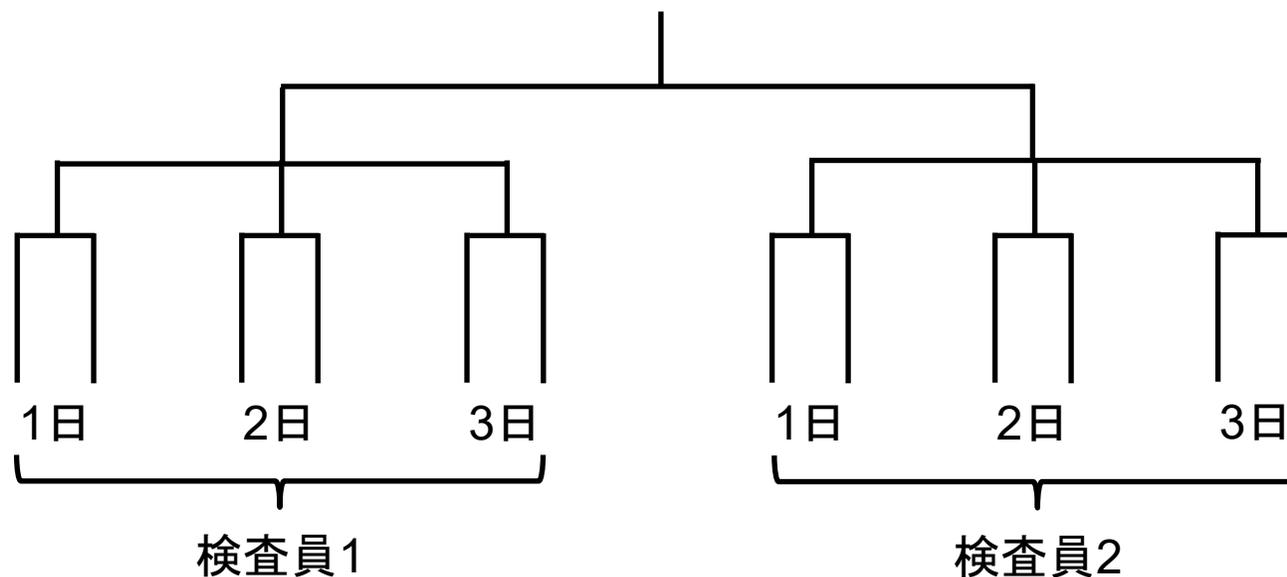
- 検査員1名が, 同一の添加試料を1日に2併行, 5日間実施した場合
- 真度, 併行精度及び室内精度が求まる



- 真度 ($n \geq 5$): $n=10 \Rightarrow$ OK
- 併行精度 (自由度 ≥ 4): 自由度 $= J(N-1) = 5(2-1) = 5 \Rightarrow$ OK
- 室内精度 (自由度 ≥ 4): 自由度 $= J-1 = 5-1 = 4 \Rightarrow$ OK
- ✓ 真度と併行精度を求めるだけなら4日間の試験でもOK
- ✓ あるいは, 1日3併行 \times 3日間の試験でもOK
- ✓ 定期検査の都度, 水道水添加試料を2つ加えることで, 5日で妥当性評価を同時に実施できる

別紙1 妥当性評価のための試験の例(例3)

- 検査員2名がそれぞれ、同一の添加試料を1日に2併行, 3日間試験した場合
- 真度, 併行精度及び室内精度が求まる



- 真度 ($n \geq 5$): $n = 12 \Rightarrow \text{OK}$
- 併行精度 (自由度 ≥ 4): 自由度 = $J(N-1) = 6(2-1) = 6 \Rightarrow \text{OK}$
- 室内精度 (自由度 ≥ 4): 自由度 = $J-1 = 6-1 = 5 \Rightarrow \text{OK}$

ガイドラインQ&Aについて

○ ガイドライン発出後，問い合わせの多い内容をQ&Aとして整理

- 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第三室のWebサイトに掲載

○ HTML版

<https://www.nihs.go.jp/dec/section3/qa/index.html>

○ PDF版

<https://www.nihs.go.jp/dec/section3/qa/Guideline230324.pdf>

➤ WebサイトにFAQを随時追加予定

- 2023年3月24日最終更新

(妥当性評価された検査方法等の一部を変更した場合に必要な評価について，整理表を掲載)

国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
Division of Environmental Chemistry (DEC), National Institute of Health Sciences (NIHS)

ホーム
HOME

メンバー
MEMBER

室内空気 (1室)
SECTION 1

化粧品 (2室)
SECTION 2

水道水 (3室)
SECTION 3

家庭用品 (4室)
SECTION 4

研究業績
LIST

水道水 (3室)

- ☑ 新着情報
- ☑ 主な研究課題
- 水道水質検査方法の開発と評価
- 水道水質検査マニュアル
- 妥当性評価SOP
- 質疑応答集 (Q&A)
- 水道水質検査精度管理
- 突発的水質汚染事故の対応
- ☑ 参画している主な審議会・検討会
- ☑ スタッフ
- ☑ 関連情報

■ 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン 質疑応答集 (Q&A)

平成30年3月27日公開，平成30年5月28日更新，令和5年3月24日更新

厚生労働省水道課 国立医薬品食品衛生研究所

(本ページのPDF版は[こちら](#)🔗)

(令和5年3月24日更新の新旧対照表は[こちら](#)🔗)

4. 妥当性評価の方法

- Q4-1) 「検量線の作成方法 (上限、濃度点、回帰式の算出方法等)のみ変更した場合は、検量線の評価のみ行えばよい」とあるが、検量線の作成方法を変更した場合、添加試料の評価結果も変わると考えられるが、添加試料の再評価は不要か。
 - ➔ A4-1) 妥当性が評価された検量線を用いて添加試料の評価を行っており、評価目標に適合していれば、その後で検量線の妥当性が確保できる範囲で検量線の作成方法を変更したとしても、添加試料の評価結果が目標に適合しなくなる可能性は低いと考えられるため、評価は不要である。添加試料の評価結果が大きく変わると考えられる場合は、添加試料の再評価を行う。
- Q4-2) 「検量線の作成方法に影響しない部分のみ変更した場合は添加試料の評価のみ行えばよい」とあるが、具体的にはどのような場合が該当するか。
 - ➔ A4-2) 採水時に残留塩素を除去するための試薬や、試料の前処理方法 (固相カラムの種類や試料の濃縮倍率) 等を変更した場合が該当する。ただし、標準液も試料と同様に前処理を行う検査法の場合は、前処理方法の変更により検量線の作成方法に影響するため、検量線の評価も行う必要がある。
- Q4-3) 測定条件を変更した場合、例えばカラムの温度や流速、質量分析における定量イオン、キャリアガスやバージガスを変更した場合は、検量線と添加試料の両方の評価を再度行う必要があるか？
 - ➔ A4-3) 分析装置の測定条件の変更は、感度、ピーク形状等に影響を与え、定量結果にも影響を与える可能性があるため、検量線と添加試料の両方の評価を再度行う必要がある。ただし、機器のチューニングは測定条件の変更には該当しない。
- Q4-4) 「試験操作や試験環境の変化が生じない場合 (検査担当者の変更等) は、再度評価を行う必要はない」とされているが、検査室を移転した場合は、妥当性評価を再度行う必要があるか。
 - ➔ A4-4) 原則としてSOPに変更がなくても妥当性評価を再度実施する必要がある。検査結果に影響を与えるおそれがない場合に限り評価を省略することができるが、移転前と比べて装置性能が同等以上か、試験環境に由来するブランクレベルが十分に低いかどうか等を確認してから判断する必要がある。
- Q4-5) 妥当性評価を行う際に、告示法で規定されている空試験及び連続試験を実施する場合の措置は必要か。
 - ➔ A4-5) 必要ない。

妥当性評価された検査方法等の一部を変更した場合に必要な評価について，表1に整理した。

表1. 妥当性評価された検査方法等の一部を変更した場合に必要な評価

変更箇所	具体的な事例	必要となる評価	備考
検量線の作成方法のみ	・ 検量線濃度の上限、濃度点、回帰式の算出方法等の変更	検量線の評価のみ	妥当性が評価された検量線を用いて添加試料の評価を行っており、評価目標に適合していれば、検量線の妥当性が確保できる範囲で検量線の作成方法を変更したとしても、添加試料の評価結果が目標に適合しない可能性は低いため

2024/4/18

水道水質・環境分析セミナー2024

国立医薬品食品衛生研究所

妥当性評価された検査方法等の一部を変更した場合に必要な評価の例

- Q: 測定条件を変更した場合、例えばカラムの温度や流速、質量分析における定量イオン、キャリアーガスやパージガスを変更した場合は、検量線と添加試料の両方の評価を再度行う必要があるか？
- A: 分析装置の測定条件の変更は、感度、ピーク形状等に影響を与え、定量結果にも影響を与える可能性があるため、**検量線と添加試料の両方の評価を再度行う必要がある**。ただし、機器のチューニングは測定条件の変更には該当しない

変更箇所	具体的な事例	必要となる評価	備考
検量線の作成方法のみ	<ul style="list-style-type: none"> 検量線濃度の上限、濃度点、回帰式の算出方法等の変更 	検量線の評価のみ	妥当性が評価された検量線を用いて添加試料の評価を行っており、評価目標に適合していれば、検量線の妥当性が確保できる範囲で検量線の作成方法を変更したとしても、添加試料の評価結果が目標に適合しない可能性は低い
検量線の作成方法に影響しない部分のみ	<ul style="list-style-type: none"> 採水時に残留塩素を除去するための試薬の変更 試料の前処理方法(固相カラムの種類や試料の濃縮倍率)等の変更 	添加試料の評価のみ	標準液も試料と同様に前処理を行う検査法の場合は、前処理方法の変更により検量線の作成方法に影響するため、検量線の評価も行う必要がある
測定条件の変更	<ul style="list-style-type: none"> カラムの温度や流速の変更 質量分析における定量イオンの変更 キャリアーガス、パージガスの変更 	検量線と添加試料の評価の両方	感度、ピーク形状等に影響を与え、定量結果にも影響を与える可能性があるため
検査室の移転	<ul style="list-style-type: none"> 検査室の移転 	検量線と添加試料の評価の両方	検査結果に影響を与えるおそれがない場合に限り評価を省略することができるが、移転前と比べて装置性能が同等以上か、試験環境に由来するブランクレベルが十分に低いかどうか等を確認してから判断する必要がある
その他	<ul style="list-style-type: none"> 機器のチューニング 検査担当者の変更等 	必要なし	試験操作や試験環境の変化が生じないと考えられるため

妥当性評価ガイドラインに対する(よくある)誤解

- 妥当性評価の一部の方法・目標を定めたものが「妥当性評価ガイドライン」であって、「ガイドライン=妥当性評価」ではない
 - 検査方法の妥当性の全てがガイドラインで評価できるわけではないことに留意
 - 「ガイドラインに記載がないこと」=「実施しなくてよいこと」or「実施してはいけないこと」ではない
 - 妥当性評価の考え方の参考となるページ:<https://www.nihs.go.jp/kanren/shokuhin/20131004-food.pdf>
- ガイドラインで評価できるもの
 - 検量線の直線性, 再現性
 - 添加試料の回収率(真度), 再現性(併行精度・室内精度)
 - 測定中の装置感度の安定性
- ガイドラインでは評価できないもの(の一例)
 - 採水・運搬方法
 - 標準品・試薬の純度, 保存時の劣化やコンタミの混入
 - カラム, 装置の劣化等による長期間の感度等の変動
- 標準品は**値付証明書が添付されたものを適切に保管した上で使用期限内に使用する**
 - メーカー, ロットの異なる標準品を用いる場合は両者を比較
- 適切な頻度・方法で**内部精度管理**を実施する

ご清聴どうもありがとうございました

ご質問・ご意見等ありましたらよろしくお願ひします



国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部

<https://www.nihs.go.jp/dec/>