

## 水道水質検査の妥当性評価について

### 1. はじめに

水道水は人の飲用に適するよう、水道法に基づき水質基準が定められており、その項目、基準等は最新の知見により逐次見直しが行われている。そしてこの項目の検査方法は「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」（以下「告示法」という。）で定められており、水道事業者等は提供する水道水が水質基準に適合していることを告示法に則って検査し、確認している。また、水道水中に検出される可能性があるなど、水質管理上留意すべき項目として定められた水質管理目標設定項目については「水質管理目標設定項目の検査方法」（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 日付け健水発第 1010001 号）別添 4。以下「通知法」という。）に標準的な検査方法が示されている。

水質検査機関では、これらの検査方法を用いて水道水が基準値や目標値に適しているか判定する。この際、検査機関ごとに環境や分析機器が異なるため、実施する検査が正しく行われているか確認する必要がある。各機関で検査の妥当性の評価を行う。この妥当性評価の方法について厚生労働省から「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」（以下「ガイドライン」という。）が通知されている。今回は水道水質検査方法の妥当性の評価方法についてこのガイドライン及びその Q&A に基づいて説明する。

### 2. 妥当性評価の方法

告示法や通知法として示された検査方法（標準検査方法）を新たに検査室に導入する場合や、すでに導入された検査方法の一部を変更する場合等にガイドラインに基づいた妥当性評価を行う必要がある。妥当性評価の方法として、「検量線」と「添加試料」の 2 つの評価が必要である。なお、細菌検査や官能検査（味や臭気など）等機器分析によらない検査方法はガイドラインの対象外となる。

#### （1）検量線の作成

##### ア 検量線とは

検量線とは、機器分析において標準試料中の検査対象物の量や濃度と機器の応答値（吸光度、ピーク面積等）との関係を表すグラフ、あるいはグラフ上の直線または曲線である。未知試料を機器分析した際に得られた応答値から、その試料に含まれる検査対象物の量や濃度を求める目的で作成する。

##### イ 各濃度点の設定

正確な値を測定するためには、適切な濃度点の検量線が必要である。1 本の検量線につき検査対象物を添加しない標準試料（ブランク試料）を含まない 4 点以上の濃度点を設定し、各濃度点は特定の濃度範囲に集中しないよう、できるだけ均等に配置する。また、各濃度点の隣り合う 2 つの濃度比（公比）が原則 4 以内になるように設定する（図 1）。

## ウ 測定順序と測定回数

設定した各濃度点の標準試料を測定する際の測定順序は、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3回以上繰り返す(図2)。同一日に繰り返し測定する場合、場合によっては最初のブランク試料と最後のブランク試料を1本のブランク試料で兼ねることもできる。

## エ 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使用する。各濃度点の重み付けを行うことも可能である。回帰式は原点を強制的に通過

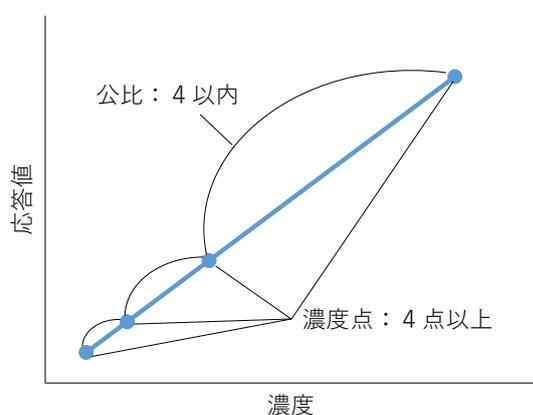


図1 検量線濃度点の設定

させず、原則としてブランク試料を含めずに応答値が得られた濃度の標準試料のみを用いて算出する。また、検量線の直線性を確保できる濃度範囲が狭い場合は、低濃度側と高濃度側でそれぞれ別の検量線を作成し、妥当性を評価することも可能である。

## (2) 検量線の評価

得られた検量線のデータについて以下の3つのパラメータがそれぞれの目標に適合していることを確認する。複数回取得した標準試料の測定データについて、測定ごとに1本の検量線を作成し、それぞれの検量線ごとに評価を実施する(図3-1)。ただし、同一日に全ての標準試料を測定した場合は、そのデータを用いて1本の検量線を作成し、評価を行うことも可能である(図3-2)。

### ア 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、検量線の下限値を下回ることを確認する。なお、下限値を超えた場合の措置として、下限値を下回ることが確認できるまでブランク試料を繰り返し



図2 測定順序と測定回数

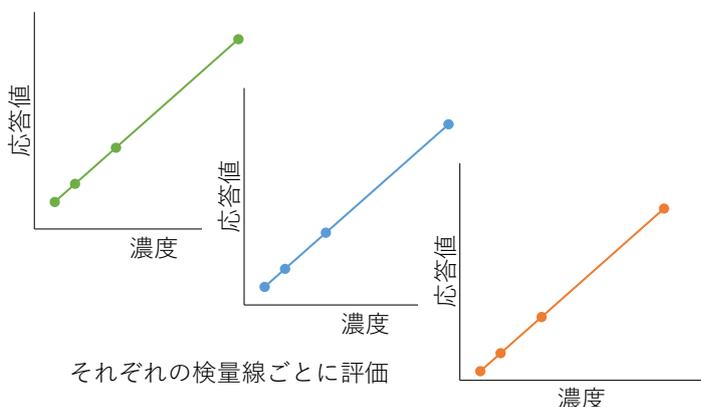


図3-1 検量線の評価方法①

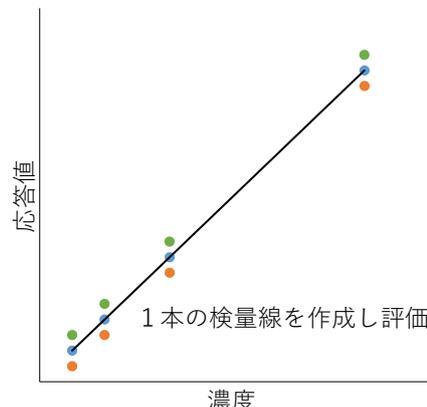


図3-2 検量線の評価方法②

測定する方法があるが、この場合は水質検査を行う際にも同じ回数だけブランク試料の測定を繰り返す必要がある。

#### イ 真度

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%であることを確認する。

#### ウ 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無機物は 10%以下、有機物、農薬類については 20%以下であることを確認する。

### (3) 添加試料の調製

#### ア 添加を行う水

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し、検査対象物が水道水の常在成分である場合等には、次に示すいずれかの方法により評価を行う。

- ①添加試料の試験結果から添加前の水道水の試験結果を差し引いて評価する。併行条件下とみなせる範囲において、それぞれ 1 個以上のデータを取得し、その試験結果の平均値を差し引く。
- ②定量下限における評価は精製水またはミネラルウォーターを用いて行う。水道水に関しては、常在成分に対して添加量が誤差にならずに定量できる濃度を添加し、評価を行う。また、この場合でも添加前の水道水の試験結果を差し引いてもよい。

#### イ 添加濃度

添加濃度は原則として定量下限値を含む 1

種類以上とする。複数の成分を合算して評価する項目 (硬度、フェノール類) については、各成分が基準項目の 1/10 以下の濃度になるように定量下限値を設定する。

#### ウ 添加方法

水道水、精製水に添加する場合のどちらも、採水時に添加することが定められている試薬を添加した後に、できるだけ少量の標準液を添加する。

### (4) 添加試料の評価

添加試料を自らの標準作業書に基づく検査方法により試験し、結果から選択性・真度・併行精度・室内精度を求め、それぞれ目標に適合しているか確認する。目標は表 1 の通りである。なお室内精度は、水質管理目標設定項目において通知法以外の方法を用いる等、標準検査方法以外の検査方法を導入する場合のみ確認する。

#### ア 選択性

ピークを出力する機器の場合、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。

#### イ 真度

5 個以上の添加試料を検査方法に従って試験し、得られた試験結果の平均値の添加濃度に対する比を求め、表 1 に示す目標を満たすことを確認する。

#### ウ 併行精度

添加試料を検査方法に従って複数回試験し、得られた試験結果の併行精度 (RSD) が表 1 の目標を満たすことを確認する。自由度が 4 以上になるように試験を行う。

表 1 添加試料の真度及び精度の目標

項目	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
無機物	70~130	≦ 10	≦ 15
有機物	70~130	≦ 20	≦ 25
農薬類	70~130	≦ 30	≦ 35

## エ 室内精度

添加試料を検査方法に従って複数の検査員または検査日に試験し、得られた試験結果の室内精度（RSD）が表1の目標を満たすことを確認する。自由度が4以上となるように試験を行う。

### 3. 目標に適合しない場合の取り扱い

評価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。ただし、告示法については検査機関の裁量が認められる範囲内でのみ検査方法の改定や定量下限の見直しを行うことができる。

### 4. 当所での妥当性評価結果

当所で行ったカドミウムの妥当性評価結果を表2に示す。標準検査方法を用いたため、室内精度に関しては評価を行っていない。いずれの評価項目も目標に適合しており、良好な結果であった。

## 5. おわりに

今回示したのはガイドラインの一部のみである。他にも細かな決まり等があるので、妥当性評価を行う際はガイドラインおよびQ&Aの原文を一読願う。

当所においては検査で使用する標準作業書について、本ガイドラインに従い妥当性評価を実施した後導入し、正確な検査結果が出せるよう努めている。そのほか精度管理に関する取り組みとして、設定濃度の試料を調製、測定し、測定結果について標準偏差、回収率等を解析、判定する内部精度管理を定期的に行っている。また、外部機関が調製した試料を測定する外部精度管理に定期的に参加し、検査技術の確認を行っている。さらに、県内水道事業者へ一定濃度に調製した試料を配布し、測定結果の報告を受けとり、問題点の解析を行い、検査精度や検査技術の向上を図る事業も行っている。今後も最新の情報や知見を収集し、検査技術の向上に努める所存である。

表2 当所での妥当性評価結果

標準作業書No.	SOP-W04-026	
検査方法の名称	誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法	
検査対象物	カドミウム及びその化合物	
装置	Agilent 7800	
検量線の評価	評価方法	3 併行
	実施日	2019年3月13日
	濃度範囲（濃度点）	0.2, 0.5, 1, 4, 8, 20 µg/L
	回帰式の算出方法	直線回帰(重み付けなし)
	キャリアオーバー	0%
	各濃度点の真度	94~102%
	各濃度点の併行精度	1~3%
添加試料の評価	評価方法	検査員1人、1併行、5回実施
	実施日	2019年3月14日
	添加を行った水	水道水
	添加濃度	0.3 µg/L
	定量下限	0.3 µg/L
	選択性	適合
	真度 (%)	100%
	併行精度 (RSD%)	3%
室内精度 (RSD%)		
備考		

## 6. 参考文献

- 1) 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（平成 15 年厚生労働省告示第 261 号）
- 2) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について（平成 24 年 9 月 6 日 健水発 0906 第 1～4 号）
- 3) 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）（厚生労働省水道課 国立医薬食品衛生研究所） <https://www.nihs.go.jp/dec/section3/qa/guideline.html>

（文責：衛生化学部 生活科学研究室）

---

愛知衛研技術情報 第47巻第2号 令和6年(2024)年 3 月 25 日

照会・連絡先 愛知県衛生研究所

〒462-8576 名古屋市北区辻町字流7番6号

愛知県衛生研究所のウェブサイト【 <https://www.pref.aichi.jp/eiseiken/> 】

総務課：	052-910-5618	生物学部	052-910-5654
企画情報部		ウイルス研究室：	052-910-5674
健康科学情報室：	052-910-5619	細菌研究室：	052-910-5669
		医動物研究室：	052-910-5654
		衛生化学部	052-910-5638
		医薬食品研究室：	052-910-5639
		生活科学研究室：	052-910-5643

代表電話： 052-910-5618

代表 FAX： 052-913-3641

---