

(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 日付け薬生水発 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。）^{注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。）^{注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^{注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。

^{注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）

^{注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

^{注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。

- (2) 「ブランク試料」とは、検査対象物を添加しない標準試料をいう。
- (3) 「キャリーオーバー」とは、検査対象物が分析機器の内部に残留し、その後の測定値に影響を与えることをいう。
- (4) 「定量下限」とは、適切な精確さをもって定量できる検査対象物の最低濃度をいう。
- (5) 「選択性」とは、検査対象物と他の物質を区別して測定できる能力をいう。
- (6) 「真度」とは、十分多数の検査結果から得た平均値と標準試料や添加試料の調製濃度との一致の程度をいう。
- (7) 「精度」とは、指定された条件下で繰り返された独立した検査結果間の一致の程度をいう。
- (8) 「併行精度」とは、併行条件（同一とみなせる試料において、同一の検査方法を用いて、同一の検査室で、同一の検査員が、同一の装置を用いて、短時間のうちに独立した検査結果を得る条件）下の精度をいう。
- (9) 「室内精度」とは、室内条件（同一とみなせる試料において、同一の検査方法を用い、同一の検査室で、独立した検査結果を得る条件）下の精度をいう。
- (10) 「自由度」とは、独立に動かせる変数の数をいう。例えば、同一の添加試料を1日にN回、J日間にわたって分析する試験計画の場合、併行精度の自由度は $J \times (N - 1)$ 、室内精度の自由度は $J - 1$ である。

4. 妥当性評価の方法

標準検査方法（告示法や通知法として示されている検査方法）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及び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は、それぞれ本ガイドラインに基づいた評価を行う。ただし、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。一方、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。

また、（社）日本水道協会が認定を行う水道水質検査優良試験所規範（水道GLP）又は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本ガイドラインによる妥当性評価を行ってもよい。

4-1. 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。また、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する。

(3) 測定順序と測定回数

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。

(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。なお、回帰式は原点を強制的に通過させず、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。

4-2. 検量線の評価

標準試料を用いて自らの標準作業書に基づく検査方法に従って検量線を作成して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。

(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を確認する。

(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%であることを確認する。

(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%以下であることを確認する。ただし、「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。以下単に「通知」という。)において変動係数(併行精度)の目標が10%以下と定められている項目においては、いずれの濃度点においても相対標準偏差 (RSD) が10%以下であることを確認する。

4-3. 添加試料の調製

(1) 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する。検査対象物が水道水の常在成分である場合等には、以下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試料の試験結果を差し引いて評価する。この場合、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又はミネラルウォーター等を用いる。ただし、この場合でも、水道水を用いて常在成分の影響がないとみなせる濃度で妥当性を評価する必要がある。

(2) 添加濃度

添加濃度は原則として定量下限を含む1種類以上とする。硬度やフェノール類のように、複数の成分を合算して評価する項目の場合は、各成分が基準値等の1/10（農薬類の場合は原則として目標値の1/100）以下の濃度になるように定量下限を設定する。

(3) 添加方法

標準検査方法において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、できるだけ少量の検査対象物の標準液を添加する。精製水に添加を行う場合であっても、上記の試薬を添加してから検査対象物を添加する。

複数の検査日にわたって試験を行う場合、標準検査方法で規定されている試料の保存期限を超えないように添加試料を調製する。なお、試料調製を複数回行う場合、評価期間内に大きな水質変動がある場合を除き、同一とみなせる試料と解釈してよい。

4-4. 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従って試験し、その結果から4（1）～（4）に示す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及び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。ただし、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へ導入する場合は、全ての性能パラメータを確認する。それぞれの場合において評価すべき項目を表1に示す。

表1 評価すべき項目の一覧

| | | 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する場合 | ○ | ○ | ○ | — |
| 2 | 妥当性評価された検査方法の一部を変更する場合 | ○*1 | ○*1 | ○*1 | — |
| 3 | 標準検査方法以外の検査方法を検査室へ導入する場合 | ○ | ○ | ○ | ○ |

*1 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

(1) 選択性

ピークを出力する機器の場合は、原則として検査対象物を含まない水道水等を自らの標準作業書に基づく検査方法に従って試験し、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2の目標を満たすことを確認する。

(3) 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2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。

(4) 室内精度

添加試料を検査方法に従って複数の検査員又は検査日により複数回試験し、得られた試験結果の室内精度（RSD）が表2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。

表2 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* ¹ | 70~130 | ≦10 | ≦15 |
| 有機物* ² | 70~130 | ≦20 | ≦25 |
| 農薬類 | 70~130 | ≦30 | ≦35 |

*¹ 通知において変動係数の目標が10%以下に定められている項目

*² 通知において変動係数の目標が20%以下に定められている項目

5. 目標に適合しない場合の扱い

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、告示法は、「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22日厚生労働省告示第261号）において検査機関の裁量が認められている範囲内でのみ検査方法の改良及び定量下限の見直しを行うことができる。

なお、通知法で「参考」が付されている検査方法は、本ガイドラインの目標を満たすことが困難であると評価されているため、各検査機関において必ずしも本ガイドラインの目標を満たす必要はないが、目標を満たさなかった場合はそのことを把握（検査を受託している場合には委託者に説明）した上で、検査結果を取り扱う。

6. その他

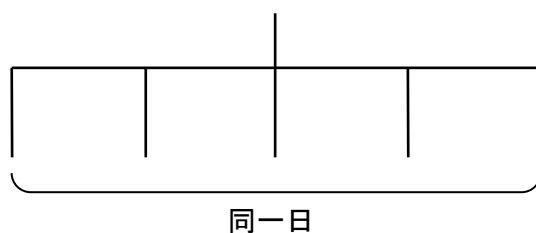
真度、併行精度及び室内精度を同時に評価するための試験の例を別紙1に示した。

各検査機関においては、実施した妥当性評価の結果を根拠資料とともに保管する必要がある。妥当性評価書の記載例を別紙2に示した。

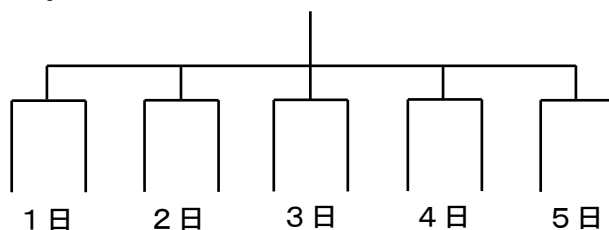
別紙1 妥当性評価のための試験の例

真度、併行精度及び室内精度を同時に評価するための試験の例を以下に示した。これら以外の試験計画で評価を行ってもよい。また、検査対象物ごとに異なる試験計画で評価してもよい。

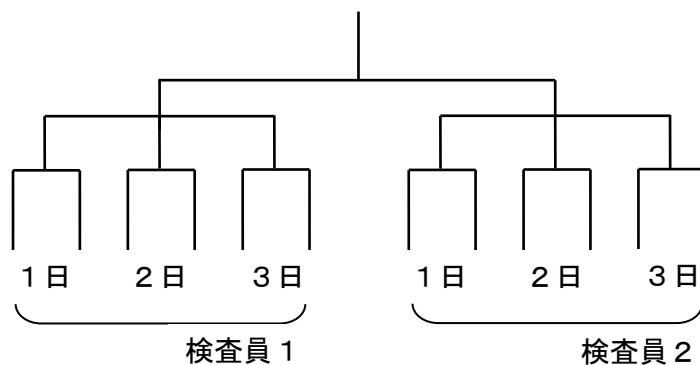
- (例1) 検査員1名が、同一の添加試料を同一日に5併行で試験した場合、真度（試料数=5）及び併行精度（自由度=1×(5-1)=4）が求まる。
室内精度の評価を必要としない場合に用いることができる。



- (例2) 検査員1名が、同一の添加試料を1日に2併行、5日間試験した場合、真度（試料数=10）、併行精度（自由度=5×(2-1)=5）及び室内精度（自由度=5-1=4）が求まる。



- (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（試料数=12）、併行精度（自由度=6×(2-1)=6）及び室内精度（自由度=6-1=5）が求まる。



別紙2 妥当性評価書の記載例

検査対象物ごとに下表の記載例を参考に妥当性評価書を作成し、当該検査方法（標準作業書）の妥当性を評価した結果を示す根拠資料（検量線や添加試料のチャート・クロマトグラム、測定に係る作業記録、測定結果の計算過程等の情報）を添付する。

妥当性評価書は、当該標準作業書、根拠資料とともに保管し、標準作業手順書の改訂の際には妥当性評価書を再度作成する。

妥当性評価書の記載例

| | | |
|---------------------------------|---|--|
| 標準作業書 No. | 1 | |
| 検査方法の名称 | 液体クロマトグラフー質量分析法による一斉分析法（検査方法告示別表第 17 の 2） | |
| 検査対象物 | クロロ酢酸(MCAA)、ジクロロ酢酸(DCAA)、トリクロロ酢酸(TCAA) | |
| 装置 | LC/MS/MS : XXX 社製〇〇〇分析装置 | |
| 検 量 線 の 評 価 | 評価方法 | 3 併行 |
| | 実施日 | 2018/3/1 |
| | 濃度範囲（濃度点） | 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05 mg/L |
| | 回帰式の算出方法 | 直線回帰（重み付けなし） |
| | キャリーオーバー | MCAA : 0.5%、DCAA : 0%、TCAA : 0.1% |
| | 各濃度点の真度 | MCAA : 85~105%、DCAA : 90~110%、TCAA : 95~110% |
| | 各濃度点の併行精度 | MCAA : 5~10%、DCAA : 4~9%、TCAA : 6~11% |
| 添 加 試 料 の 評 価 | 評価方法 | 検査員 2 人、2 併行、各 3 回（3 日間）実施 |
| | 実施日 | 2018/3/1~3/3 |
| | 添加を行った水 | 水道水（〇〇センター蛇口）、精製水 |
| | 添加濃度 | MCAA : 0.002 mg/L（水道水）、DCAA : 0.002 mg/L（精製水）、 0.004 mg/L（水道水）、TCAA : 0.002 mg/L（水道水） |
| | 定量下限 | MCAA : 0.002 mg/L、DCAA : 0.002 mg/L、TCAA : 0.002 mg/L |
| | 選択性 | クロマトグラム上に妨害ピークが見られたが、検査対象物のピーク 定量に影響なし |
| | 真度（%） | MCAA : 105%、DCAA : 95%（精製水）、89%（水道水ブランク差 し引き後）、TCAA : 90% |
| | 併行精度(RSD%) | MCAA : 15%、DCAA : 10%（精製水）、20%（水道水ブランク差 し引き後）、TCAA : 10% |
| 室内精度(RSD%) | MCAA : 20%、DCAA : 15%（精製水）、25%（水道水ブランク差 し引き後）、TCAA : 15% | |
| 備考 | DCAA は常在成分のため定量下限は精製水で評価 | |