

平成30年度「水道水質精度管理に関する研修会」

精度管理の取り組みについて

一般社団法人 山梨県食品衛生協会
中澤 智子

本日の内容

- 山梨県食品衛生協会検査センターの概要
- 信頼性確保のための取り組み
 - 検査センター移転に伴う精度確保
 - 実効性のある標準作業書の整備・運用
 - 妥当性評価ガイドラインに基づく妥当性評価
 - 精度管理
- まとめ

山梨県食品衛生協会の紹介

山梨県食品衛生協会 検査センターの概要

- 昭和32年 食品衛生法の趣旨にそって行政に協力し、食品業界の自主衛生管理の向上を目指し協会設立
- 昭和48年 食品衛生法施行条例で義務づけられている「製品の安全性確保の検査」に対応するための機関として検査センター設置
甲府市中央卸売市場の検査室を兼ねる
- 昭和60年 食品衛生法 厚生大臣指定
- 平成2年 水道法第20条3項 厚生大臣指定
- 平成17年 温泉法 登録
- 平成19年 計量証明事業登録（濃度）



[業務内容]

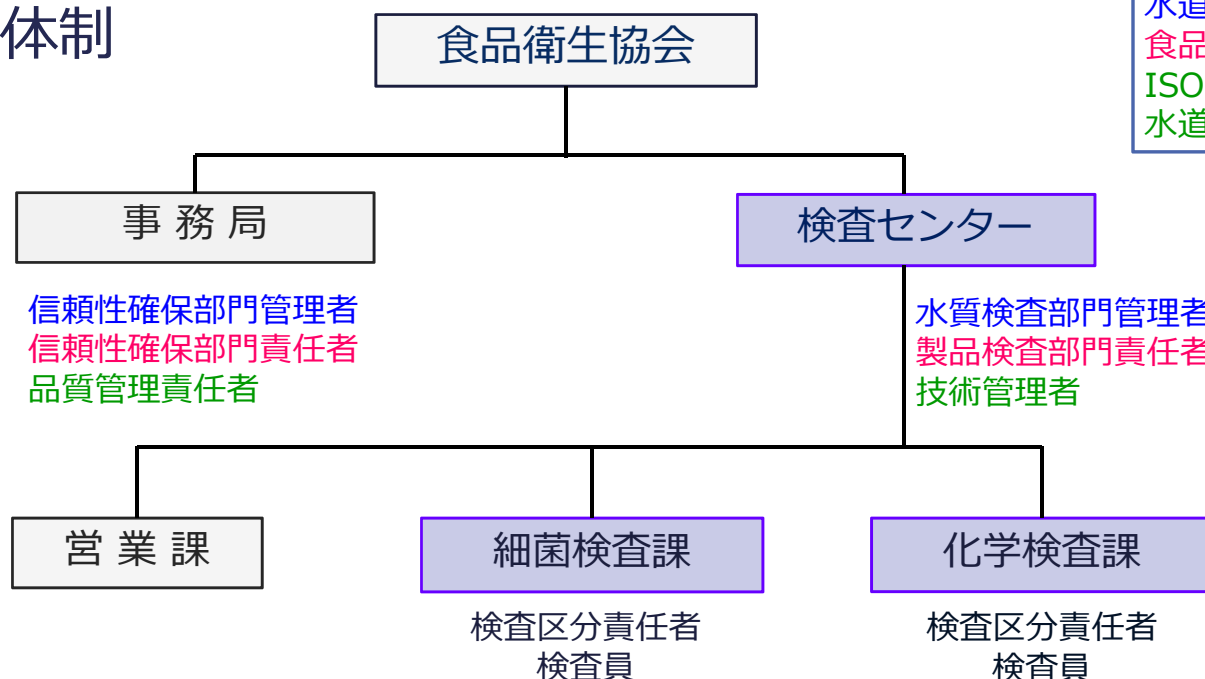
- 食品検査（微生物・食品添加物・栄養成分・残留農薬・異物）
- 食品製造工場等の衛生検査・指導・HACCP構築コンサル
- 水道水質検査(水道法)
- 計量証明事業(計量法)
- 温泉成分分析（温泉法）

[品質管理に関する登録等]

- 食品衛生法登録
- 水道法登録
- 平成17年3月 ISO9001品質マネジメントシステム認証取得
- 平成21年2月 水道GLP認定
- 平成27年1月 ISO/IEC17025試験所認定



組織体制



信頼性確保のための取り組み

「人は石垣、人は城」



信頼性の価値の認識

「検査の目的」を理解し、検査結果に「品質」があることを認識する

- 「水質検査の目的」
水質基準への適合あるいは不適合いずれかの判定結果を得ること
水道水の安全確保の一役を担っている
- 検査結果に「品質」があることを認識する
「検査結果の品質」 = 信頼性
信頼性：分析だけでない！

1. 検査センター移転に伴う精度確保

- 機器の移設
解体⇒梱包⇒輸送⇒組立設置⇒配管⇒配線⇒セットアップ（41台）
- 移転後
始動チェック、主要な性能パラメーターチェックを実施
- 精密機器
移転前と移転後に、主要な性能パラメーター、感度確認を実施
ICP, ICP-MS, GC, GCMS, GCMSMS, LC, LCMS, LCMSMS, IC, ICPC
- 業務導入前確認
定量下限値 5回併行試験による妥当性評価を実施（真度、併行精度）

- 細菌検査室は、前室、試薬調整室、検体保管室等を含む合計 8 部屋、40か所で落下菌検査（細菌数、真菌数）を実施



B II 202-1版2012.4.1

食品営業施設検査(落下菌)

検査日時	2016. 7. 1, 2016. 7. 14	
検査施設	山梨県食品衛生協会	
所在地	甲府市小瀬町 1145 番地 1.	
検査場所		
	細菌数	真菌数
1	(1.1)	1
2	(1.0)	0
3	(0.0)	3
4	(1.1)	2
5	(1.0)	1
6	(0.0)	4
7	(0.0)	0
8	(0.1)	1
9	(0.1)	2
10	(0.2)	0
11	(0.1)	2
12	(0.0)	1
13	(0.0)	1
14	(1.3)	0
15	(0.0)	0
16	(0.0)	0
17	(0.0)	0
18	(0.0)	0
19	(0.0)	0
20	(0.0)	0

注意点 培養 No.1~14 (1) 7/4 16:00 ~ 7/6 13:00 No.88 35°C → 25°C
 ☆タイマー×2 (2) 7/4 16:00 ~ 7/11 13:00 No.87 25°C → 25°C
 ☆見取り図 (3) 7/1 16:00 ~ 7/6 16:45 ~ 7/4 9:00 No.54 35°C → 25°C
 検査方法 (4) 7/1 16:00 ~ 7/2 18:00 No.89 25°C → 25°C



毒物管理



2.実効性のある標準作業書の整備・運用・チェック体制

- 告示法の理解
- 使用器具、標準液の調整方法、分析機器条件、操作手順の明記
- 分析法の妥当性確認
- 水質基準、告示法の改正に速やかに対応

検査実施標準作業書 亜硝酸態窒素、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素、フッ素及びその化合物、塩化物イオン、塩素酸（イオンクロマトグラフによる一斉分析法） QMS-72-004-6-2	制定日	H16.11.1	改訂番号	12
	改訂日	H30.8.1	ページ	2/9

検査実施標準作業書 ICP-MS 質量分析装置による一斉分析法 QMS-72-004-3	制定日	H16.11.1	改訂番号	17
	改訂日	H30.5.22	ページ	2/11

5. 器具及び装置

1) 器具

	品名	容量	規格	体積許容誤差	備考
1	メスフラスコ	20mL	JIS R 3505 クラス A	±0.04mL	
2	メスフラスコ	50mL	JIS R 3505 クラス A	±0.06mL	
3	メスフラスコ	100mL	JIS R 3505 クラス A	±0.1mL	
4	メスフラスコ	200mL	JIS R 3505 クラス A	±0.15mL	
5	メスフラスコ	250mL	JIS R 3505 クラス A	±0.15mL	
6	メスフラスコ	1000mL	JIS R 3505 クラス A	±0.4mL	
7	ホールピペット	0.5mL	JIS R 3505 クラス A	±0.005mL	
8	ホールピペット	1mL	JIS R 3505 クラス A	±0.01mL	
9	ホールピペット	2mL	JIS R 3505 クラス A	±0.01mL	
10	ホールピペット	2.5mL	JIS R 3505 クラス A	±0.015mL	
11	ホールピペット	4mL	JIS R 3505 クラス A	±0.015mL	

5	マイクロピペット	20 ~ 200μL		200μL のとき ±0.60% 20μL のとき ±1.8%	サーモフィッシャー サイエンティフィック(株) MP-026
6	マイクロピペット	100 ~ 1000μL		1000μL のとき ±0.60% 100μL のとき ±1.0%	サーモフィッシャー サイエンティフィック(株) MP-027
7	マイクロピペット	0.5 ~ 5 mL		5mL のとき ±2.0% 0.5mL のとき ±0.5%	サーモフィッシャー サイエンティフィック(株) MP-028
8	Digi チューブ	50mL		±0.25mL	SCP SCIENCE 社

- ・ 使用器具はグレードを明記
- ・ ピペット、定容器具は不確かさの要因

一般細菌・大腸菌

培地の評価

① 標準培地の評価

- ・ ロット毎に製造者の試験成績書を入手して培地の性能を確認する。
- ・ 枯草菌を用いて5回繰り返し検査を行い、細菌数を測定する。
評価基準は、回収率70~120%とする。
- ・ 陰性対照として滅菌水を用いた試験品および培地対照について検査を行い、結果が不検出であることを確認する。

② ECブルー培地の性能評価

- ・ ロット毎に製造者の試験成績書を入手して培地の性能を確認する。
- ・ *Escherichia coli*を用いて検査を行い、結果が陽性であることを確認する。
- ・ 陰性対照として滅菌水を用いた試験品について検査を行い、結果が陰性であることを確認する。

マイクロピペットの精度確認 (定量器具の検証)

- マイクロピペットは、管理番号を付し年に1回重量にて許容範囲内であることを確認

様式5(QMS-72-008)-2版 校正記録(マイクロピペット)

校正年月日	管理番号	使用体積範囲	設定値	重量値	誤差	天秤番号	実施者	課長	備考(破棄・破損等)
試薬調製室 2018.12.25	BMP-001	100-1000μl	1000μl	破損 2018.5.18	5.18	C-32	/	76.878	エッペンドルフ ±8mg(0.992~1.008g) 廃棄 2018.5.18
検査台③	BMP-002	10-100μl	100μl	7.70 10.00	10.00				±0.8mg 廃棄済
検査台③	BMP-003	1-10ml	10ml	"	"	C-32	/	76.513	ニチヨー ±40mg(9.960~10.040g)
検査台③	BMP-004	10-100μl	10μl	0.0097	-0.0003	"		76.518	ニチヨー ±2mg(0.008~0.012g)
	BMP-005	1-10ml	10ml	"	"	"			±50mg 廃棄済
検査台③	BMP-006	100-1000μl	500μl	0.9946	-0.0054	C-32		76.513	PAL ±35mg(0.465~0.535g)
検査台②	BMP-007	100-1000μl	1000μl	0.9960	-0.0040	"		76.513	PAL ±6mg(0.994~1.006g)
検査台④	BMP-008	1-10ml	10ml	9.9970	-0.0030	"		76	PAL ±0.5%(9.95~10.05g) 20142購入
試薬調製室	BMP-009	1-10ml	10ml	9.9747	-0.0253	"		76	PAL ±0.5%(9.95~10.05g) 20142購入
検査台④	BMP-010	100-1000μl	1000μl	0.9990	-0.0010	"		76	PAL ±0.6%(0.994~1.006g) 20142購入
検査台②	BMP-011	100-1000μl	1000μl	0.9964	-0.0036	"		76.513	PAL ±0.6%(0.994~1.006g) 20142購入
検査台④	BMP-012	100-1000μl	1000μl	0.9975	-0.0025	"		76.513	±0.6%(0.994~1.006g) 20142購入
位相差顕微鏡下	BMP-024	2-20μl	20μl	0.0128	-0.0002	"		76.513	±1.2%(0.01976g~0.02024g) 追加
検査台②	BMP-025	100-1000μl	1000μl	1.0038	+0.0038	"		76.513	ニチヨー ±0.7%(0.993~1.007g) 新規購入 2018.3.13
検査台②	BMP-026	1-10ml	10ml	7.70 10.00	10.00	"		76.513	ニチヨー ±0.4%(9.96~10.04g) 新規購入 2018.3.13

BIV025-1 版-2016.12.7 チップ使用期限・リークチェック管理表

チップ：開封から7日後まで

リークチェック：水を吸入し放置、チップの先端に水滴が現れないか

水を吸入後、チップの先端を水差しに漬け、チップ内の液面が下がらないか

2018 年

点検日	チップ			リークチェック レ点を入れる	担当
	滅菌日	使用開始	使用期限		
12月7日	11月2日	12月5日	12月12日	<input checked="" type="checkbox"/> 適 <input type="checkbox"/> 不適	フダ
12月10日	11月2日	12月5日	12月12日	<input checked="" type="checkbox"/> 適 <input type="checkbox"/> 不適	フ
12月11日	11月2日	12月10日	12月17日	<input checked="" type="checkbox"/> 適 <input type="checkbox"/> 不適	フ
12月12日	11月2日	12月10日	12月17日	<input checked="" type="checkbox"/> 適 <input type="checkbox"/> 不適	フ
12月13日	11月2日	12月10日	12月17日	<input type="checkbox"/> 適 <input type="checkbox"/> 不適	フ
12月16日	11月2日	12月14日	12月21日	<input checked="" type="checkbox"/> 適 <input type="checkbox"/> 不適	フ
12月17日	11月2日	12月14日	12月21日	<input checked="" type="checkbox"/> 適 <input type="checkbox"/> 不適	フ
12月18日	11月2日	12月14日	12月21日	<input checked="" type="checkbox"/> 適 <input type="checkbox"/> 不適	フダ

3. 妥当性評価ガイドラインに基づく妥当性評価

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, 最終改正: 平成29年10月18日)

- 検査機関が日常的な検査を通じて得る結果が、当該水質検査の目的とする濃度レベルに適合していることを判断するための根拠として妥当であることを確認する。

「バリデードされた分析方法」の導入

Verification

- 検量線の妥当性評価が追加
- 添加試験における真度及び精度の目標値の変更

添加試料の評価

- 添加を行った水: 浄水、原水
(浄水、原水に含まれている項目は、添加試料の試験結果から、添加前の結果を差し引いて評価)
- 添加濃度: 定量下限値濃度
- 測定方法: $n=2$, 5回併行試験
- 評価基準: 選択性、真度、併行精度、室内精度
- 実施結果: 水質基準項目、水質管理目標項目はすべて良好
(農薬類一部実施中)

検量線の妥当性評価

<検量線の作成>

- ①検査対象物の濃度と応答値との間に相関関係がみられる範囲内で作成
- ②1本の検量線につき公比が4以内となるように、4点以上の濃度点を設定
- ③ブランク⇒低濃度試料～高濃度試料⇒ブランク 繰り返し、3個以上のデータを取得
- ④回帰式は、ブランク試料を含めず直線を用いる
(原点は強制的に通過させない)

<検量線の評価>

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、検量線の下限值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、各濃度の相対標準偏差 (RSD) が、いずれの濃度点においても10%以下または20%以下であることを確認する

妥当性確認計算書(検量線用)

所長 担当 18.3.30 中澤	課長 担当 18.3.3 野澤	担当者 担当 18.3.30 渡辺
---------------------------	--------------------------	----------------------------

項目	ジクロロ酢酸
標準作業書No.	QMS-72-004-10-2
検査方法	液体クロマトグラフー質量分析計による一斉分析法
妥当性確認計算書No.	No.24
装置名	高速液体クロマトグラフ質量分析計LCMS-8050
装置No.	C-69
担当者	渡辺 明日香
実施期間	2018.3.7~2018.3.8

真度 80~120%
相対標準偏差 20%以下

検量線濃度 (mg/L)	併行測定の結果(mg/L)			平均値 mg/L	標準偏差	相対標準 偏差 20%以下	真度 80~120%	評価 ○×
	n1	n2	n3					
0.002	0.00205	0.00205	0.00215	0.00208	0.00006	2.9	104	○
0.004	0.00401	0.00414	0.00408	0.00408	0.00007	1.7	102	○
0.01	0.00993	0.00989	0.00968	0.00983	0.00013	1.3	98	○
0.02	0.0207	0.0204	0.0207	0.0206	0.00017	0.8	103	○
0.04	0.0404	0.0401	0.0399	0.0401	0.00025	0.6	100	○

評価

キャリーオーバー

水質基準項目 検量線の妥当性評価結果一覧表

作成日:2018.6.20

別表 番号	項目名	実施日	妥当性評価日	定量下限値 (mg/L)	キャリーオーバー (%)	各濃度の真度 (%)	各濃度の併行精度 (RSD%)
6	カドミウム及びその化合物	2018.3.22	2018.3.30	0.0003	0.2	100 ~ 101	1.0 ~ 2.6
7	水銀及びその化合物	2018.1.25	2018.3.30	0.00005	0.0	94 ~ 98	0.1 ~ 3.2
6	セレン及びその化合物	2018.3.22	2018.3.30	0.001	0.0	96 ~ 101	1.0 ~ 2.7
6	鉛及びその化合物	2018.3.22	2018.3.30	0.001	0.0	96 ~ 101	1.0 ~ 2.7
6	ヒ素及びその化合物	2018.3.22	2018.3.30	0.001	1.8	97 ~ 101	1.3 ~ 2.9
6	六価クロム化合物	2018.3.22	2018.3.30	0.001	1.4	94 ~ 103	1.6 ~ 2.2
13	亜硝酸態窒素	2018.3.18	2018.3.30	0.004	0.0	100 ~ 106	0.1 ~ 2.5
12	シアン化物イオン	2017.12.20	2018.3.30	0.0005	0.0	98 ~ 100	0.1 ~ 2.8
12	塩化シアン	2017.12.20	2018.3.30	0.0005	0.0	99 ~ 103	0.6 ~ 2.5
13	硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素	2018.3.18	2018.3.30	0.02	0.0	91 ~ 103	0.0 ~ 1.9
13	フッ素及びその化合物	2018.3.18	2018.3.30	0.05	0.0	99 ~ 103	0.3 ~ 1.8
6	ホウ素及びその化合物	2018.3.22	2018.3.30	0.01	6.6	100 ~ 102	0.3 ~ 4.8
14	四塩化炭素	2018.3.28	2018.3.30	0.0001	0.0	94 ~ 97	2.5 ~ 5.3
14	1,4-ジオキサン	2018.3.28	2018.3.30	0.005	0.0	85 ~ 106	1.3 ~ 5.1
14	シス-1,2-ジクロロエチレン	2018.3.28	2018.3.30	0.0001	1.0	99 ~ 103	1.0 ~ 2.0
14	トランス-1,2-ジクロロエチレン	2018.3.28	2018.3.30	0.0001	1.3	98 ~ 100	1.0 ~ 2.8
14	ジクロロメタン	2018.3.28	2018.3.30	0.0001	0.6	103 ~ 105	1.0 ~ 3.0
14	テトラクロロエチレン	2018.3.28	2018.3.30	0.0001	3.0	85 ~ 91	5.4 ~ 9.4
14	トリクロロエチレン	2018.3.28	2018.3.30	0.0001	6.0	91 ~ 95	3.1 ~ 5.4
14	ベンゼン	2018.3.28	2018.3.30	0.0001	0.0	94 ~ 99	1.1 ~ 2.6
16	塩素酸	2018.3.18	2018.3.30	0.05	0.0	97 ~ 101	0.5 ~ 1.8
17	クロロ酢酸	2018.3.7	2018.3.30	0.002	0.0	96 ~ 105	1.9 ~ 7.6
14	クロロホルム	2018.3.28	2018.3.30	0.0001	0.0	97 ~ 102	1.3 ~ 2.1
17	ジクロロ酢酸	2018.3.7	2018.3.30	0.002	0.0	98 ~ 104	0.5 ~ 2.9
14	ジブromクロロメタン	2018.3.28	2018.3.30	0.0001	10	92 ~ 98	0.6 ~ 3.2
18	臭素酸	2017.12.13	2018.3.30	0.001	0	106 ~ 107	0.6 ~ 1.9

4. 精度管理

内部精度管理

- ・ 検査が正しく実施されたかの検証
- ・ バラツキと再現性の確認
- ・ 検査員の技能水準の確保、検査精度の適正を保つ

外部精度管理

- ・ 検査施設の検査技術水準の妥当性を客観的に評価
- ・ 平均値との比較、バラツキの大きさの程度の把握
- ・ 検査施設の技能水準の確保、検査精度の適正を保つ

内部精度管理

食品：「精度管理の一般ガイドライン」により実施

理化学検査 週1回未満の検査頻度の項目（週1回以上の検査頻度の項目）

頻度	1回/1分析ラン（1回/20分析ラン）
管理試料	基準値、基準値と定量下限値の中間点 定量下限値の2倍（不検出基準）
評価	回収率 70~120%、 $Z \leq 2$ ($Z = X_i - X_{\text{bar}} / S$)
目標値の設定	1回/4分析ラン（1回/20分析ラン） 5回以上の繰り返し試験 平均値、標準偏差
陰性対照試験	1回/1分析ラン

内部精度管理

微生物検査

	一般細菌数等	大腸菌群等
頻度	1回/1分析ラン	1回/1分析ラン
管理試料	基準値、基準値の1/5	検出下限値の5倍
評価	回収率 70~120% $Z \leq 2$ $Z = X_i - \bar{X} / S$	陽性
目標値の設定	5回以上の繰り返し試験 平均値、標準偏差	-
陰性対照試験	1回/1分析ラン	1回/1分析ラン
培地対照	1回/1分析ラン	1回/1分析ラン

水道

実施方法と評価基準を定め管理する

理化学

空試験	定量下限値未満	1回/1分析ラン
精度確認試料	調整濃度の±10% (20%)	1/10検体
定量下限	5回併行試験、変動係数及び回収率10% (20%)	4回/年、1回/年
未知濃度	誤差率10% (20%)	1回/年

微生物

培地対照	1回/1分析ラン (一般細菌)	
添加回収試験	5回併行試験、回収率70~120%、 $Z \leq 2$ (一般細菌)	4回/年
陽性対象試験	5回併行試験、正しく検出 (E.coli)	4回/年

内部精度管理データの活用

- 結果の信頼性の評価
- 検査員の技量の評価
- プロセスの管理→ 技術の向上
- データの有効利用→不確かさの推定

外部精度管理

- 厚生労働省 水道水質検査精度管理のための統一試料調査
- 全国給水衛生検査協会 飲料水検査外部精度管理調査
- Fapas Water and Environmental (LEAP) (E.coli、一般細菌)
- ISO/IEC17043に基づく技能試験 水中の陰イオン分析
- ISO/IEC17043に基づく技能試験 水中の金属分析

結果を自らの分析値の信頼性の向上に役立てていくためには

- 継続的に参加する
- きちんと評価し改善に繋げる(測定プロセスの改善)

おわりに

信頼性確保のために

- 検査には「目的」があり、検査結果には「品質」がある
- 検査結果の品質 = 信頼性

信頼性は分析だけでなく、分析系全体の性能とそれを維持するための作業で保証される

検査機関としてのポリシーが重要

ご清聴ありがとうございました