

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等の改正について（案）

1. 概要

「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）（以下、「検査方法告示」という。）について、（1）新たな公定法の追加、及び（2）標準原液についてトレーサビリティが確保されたものについて使用を認めることについて、改正を行う。

併せて、検査方法告示への新たな公定法の追加に伴い、「資機材等の材質に関する試験」（平成12年厚生省告示第45号）及び「給水装置の構造及び材質の基準に係る試験」（平成9年厚生省告示第111号）について、それぞれ試験方法を追加する。

（1）検査方法告示の改正について

① 新たな公定法の追加

検査方法の柔軟な見直しを行うため、本告示に導入すべき検査方法を公募し、水道水質検査法検討会で検討を行った結果、新たな検査方法を追加する。（別紙1）

検査方法	対象項目
固相抽出—高速液体クロマトグラフ—質量分析法	フェノール類

② 標準原液について

標準原液について、計量法に基づく国家計量標準にトレーサビリティが確保されたものを用いてもよいとする規定を追加する。ただし、標準原液の濃度については、現行の検査方法告示で示されている濃度のとおりとする。（別紙2）

（2）資機材等の材質に関する試験の改正について

（1）①新たな公定法の追加に伴い、「3 分析方法」に規定する浸出液の分析方法について、「フェノール類」に係る分析方法に「固相抽出—高速液体クロマトグラフ—質量分析法」を追加する。

（3）給水装置の構造及び材質の基準に係る試験の改正について

（1）①新たな公定法の追加に伴い、第2の「3 分析方法」に規定する浸出液の分析方法について、「フェノール類」に係る分析方法に「固相抽出—高速液体クロマトグラフ—質量分析法」を追加する。

2. 意見募集の実施

検査方法告示等の改正について意見募集を行ったところ、5件の意見の提出があった。詳細については、別紙3に示すとおり。

3. 今後の予定

- （1）（2）（3）に掲げる告示の改正を行い、いずれも平成27年4月1日から施行する。

「固相抽出—高速液体クロマトグラフ—質量分析法（案）」

別表第 29 の 2

固相抽出—液体クロマトグラフ—質量分析法

ここで対象とする項目は、フェノール類である。

1 試薬

(1) 精製水

別表第 29 の 1 (1) の例による。

(2) 硫酸銅（5 水塩）

(3) リン酸（1 + 9）

(4) アセトン

別表第 29 の 1 (4) の例による。

(5) アスコルビン酸ナトリウム

(6) メチルアルコール

別表第 29 の 1 (6) の例による。

(7) 塩酸

(8) 空気又は窒素ガス

別表第 29 の 1 (9) の例による。

(9) 臭素酸カリウム・臭化カリウム溶液

別表第 29 の 1 (14) の例による。

(10) ヨウ化カリウム

(11) でんぷん溶液

別表第 19 の 1 (9) の例による。

(12) 炭酸ナトリウム（無水）

(13) イソアミルアルコール

別表第 29 の 1 (18) の例による。

(14) ヨウ素酸カリウム溶液（0.017mol/L）

別表第 19 の 1 (6) の例による。

(15) 硫酸（1 + 5）

(16) チオ硫酸ナトリウム溶液（0.1mol/L）

別表第 19 の 1 (10) の例による。

(17) フェノール標準原液

別表第 29 の 1 (22) の例による。

(18) クロロフェノール標準原液

別表第 29 の 1 (23) の例による。

(19) フェノール類混合標準液

フェノールとして 1 mg に相当するフェノール標準原液とそれぞれのクロロフェノール標

準原液 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 100ml としたもの

この溶液 1 ml は、フェノール、2-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2, 4-ジクロロフェノール、2, 6-ジクロロフェノール及び 2, 4, 6-トリクロロフェノールをそれぞれ 0.01mg 含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

2 器具及び装置

(1) 固相カラム

ジビニルベンゼン-N-ビニルピロリドン共重合体若しくはN含有スチレンジビニルベンゼン-メタクリレート共重合体を詰めたもの又はこれと同等以上の性能を有するもの

(2) 液体クロマトグラフ-質量分析計

ア 分離カラム

内径 2.1mm、長さ 10cm のステンレス管に、オクタデシルシリル基を化学結合した粒径が 3 μ m のシリカゲルを充填したもの又はこれと同等以上の分離性能を有するもの

イ 移動相

最適条件に調製したもの

例えば、A液は精製水、B液はメチルアルコールのもの

ウ 移動相流量

対象物質の最適分離条件に設定できるもの

例えば、毎分 0.15ml の流量で、A液とB液の混合比が 80 : 20 のものを、1分後に 60 : 40 にして 10 分間保持した後、B液の割合を毎分 2 ポイントずつ上昇させて 20 : 80 にして 5 分間保持できるもの

エ 検出器

次のいずれかに該当するもの

- ① 選択イオン測定 (SIM) 又はこれと同等以上の性能を有するもの
- ② 選択反応測定 (SRM) 又はこれと同等以上の性能を有するもの

オ モニターイオンを得るための電圧

上記エ①に該当する検出器を用いる場合にあつては、大気圧化学イオン化法 (APCI法) (負イオン測定モード) で、最適条件に設定できる電圧

上記エ②に該当する検出器を用いる場合にあつては、大気圧化学イオン化法 (APCI法) (負イオン測定モード) により得られたプリカーサイオンを開裂させてプロダクトイオンを得る方法で、最適条件に設定できる電圧

3 試料の採取及び保存

別表第 29 の 3 の例による。

4 試験操作

(1) 前処理

固相カラムにメチルアルコール 5 ml 及び精製水 5 ml を順次注入する。次に、あらかじめ

塩酸を用いて pH 値を 2 とした検水 500ml (検水に含まれるそれぞれのフェノールとしての濃度が 0.01mg/L を超える場合には、0.0005~0.01mg/L となるように精製水を加えて 500ml に調製したもの) を毎分 10~20ml の流量で固相カラムに流し、更に精製水 5 ml を流した後、10 分間以上空気又は窒素ガスを通気して固相カラムを乾燥させる。次いで、固相カラムに通水方向の逆からメチルアルコールを緩やかに流し、試験管に 1 ml を採り、その溶液に精製水を加えて 5 ml とし、これを試験溶液とする。また、固相カラムに通水方向からメチルアルコールを緩やかに流す場合は、試験管に 2 ml を採り、その溶液に精製水を加えて 10ml とし、これを試験溶液とする。

(2) 分析

上記(1)で得られた試験溶液の一定量を液体クロマトグラフ質量分析計に注入し、表 1 に示すそれぞれのフェノール類のモニターイオンのピーク高さ又はピーク面積を求め、下記 5 により作成した検量線から試験溶液中のそれぞれのフェノール類の濃度を求め、検水中のそれぞれのフェノール類の濃度を算定する。

それぞれのフェノール類の濃度をフェノールに換算し、その濃度を合計してフェノール類としての濃度を算定する。

表 1 モニターイオンの例

検出器 フェノール類	2(2)エ①に該当する検出器	2(2)エ②に該当する検出器	
	モニターイオン (m/z)	プリカーサイオン (m/z)	プロダクトイオン※ (m/z)
フェノール	93	93	65
2-クロロフェノール	127、129	127、129	91、35
4-クロロフェノール	127、129	127、129	91、35
2, 4-ジクロロフェノール	161、163	161、163	125、35
2, 6-ジクロロフェノール	161、163	161、163	125、35
2, 4, 6-トリクロロフェノール	195、197	195、197	159、35

※プロダクトイオンをモニターイオンとする。

5 検量線の作成

フェノール類混合標準液を段階的にメスフラスコ 4 個以上に採り、それぞれに精製水を加えて 500ml とする。この場合、調製した溶液のそれぞれのフェノールとしての濃度は、上記 4(1)に示す検水の濃度範囲を超えてはならない。以下上記 4(1)及び(2)と同様に操作して、それぞれのフェノール類のモニターイオンのピーク高さ又はピーク面積を求め、それぞれのフェノール類の濃度との関係を求める。

6 空試験

精製水 500ml を採り、以下上記 4(1)及び(2)と同様に操作してそれぞれのフェノール類の濃度を求め、上記 4(1)に示す検水の濃度範囲の下限値を下回ることを確認する。

求められた濃度が当該濃度範囲の下限値以上の場合は、是正処置を講じた上で上記4(1)及び(2)と同様の操作を再び行い、求められた濃度が当該濃度範囲の下限値を下回るまで操作を繰り返す。

7 連続試験を実施する場合の措置

オートサンプラーを用いて 10 以上の試料の試験を連続的に実施する場合には、以下に掲げる措置を講ずる。

- (1) おおむね 10 の試料ごとの試験終了後及び全ての試料の試験終了後に、上記5で調製した溶液の濃度のうち最も高いものから最も低いものまでの間の一定の濃度（以下この7において「調製濃度」という。）に調製した溶液について、上記4(1)及び(2)に示す操作により試験を行い、算定された濃度と調製濃度との差を求める。
- (2) 上記(1)により求められた差が調製濃度の $\pm 20\%$ の範囲を超えた場合には、是正処置を講じた上で上記(1)で行った試験の前に試験を行ったおおむね 10 の試料及びそれらの後に試験を行った全ての試料について再び分析を行う。その結果、上記(1)により求められた差が再び調製濃度の $\pm 20\%$ の範囲を超えた場合には、上記4及び5の操作により試験し直す。

○「計量法に基づく国家計量標準にトレーサビリティが確保されたもの」について

国家計量標準とは

その国で唯一、濃度等の値の基準となるもの。

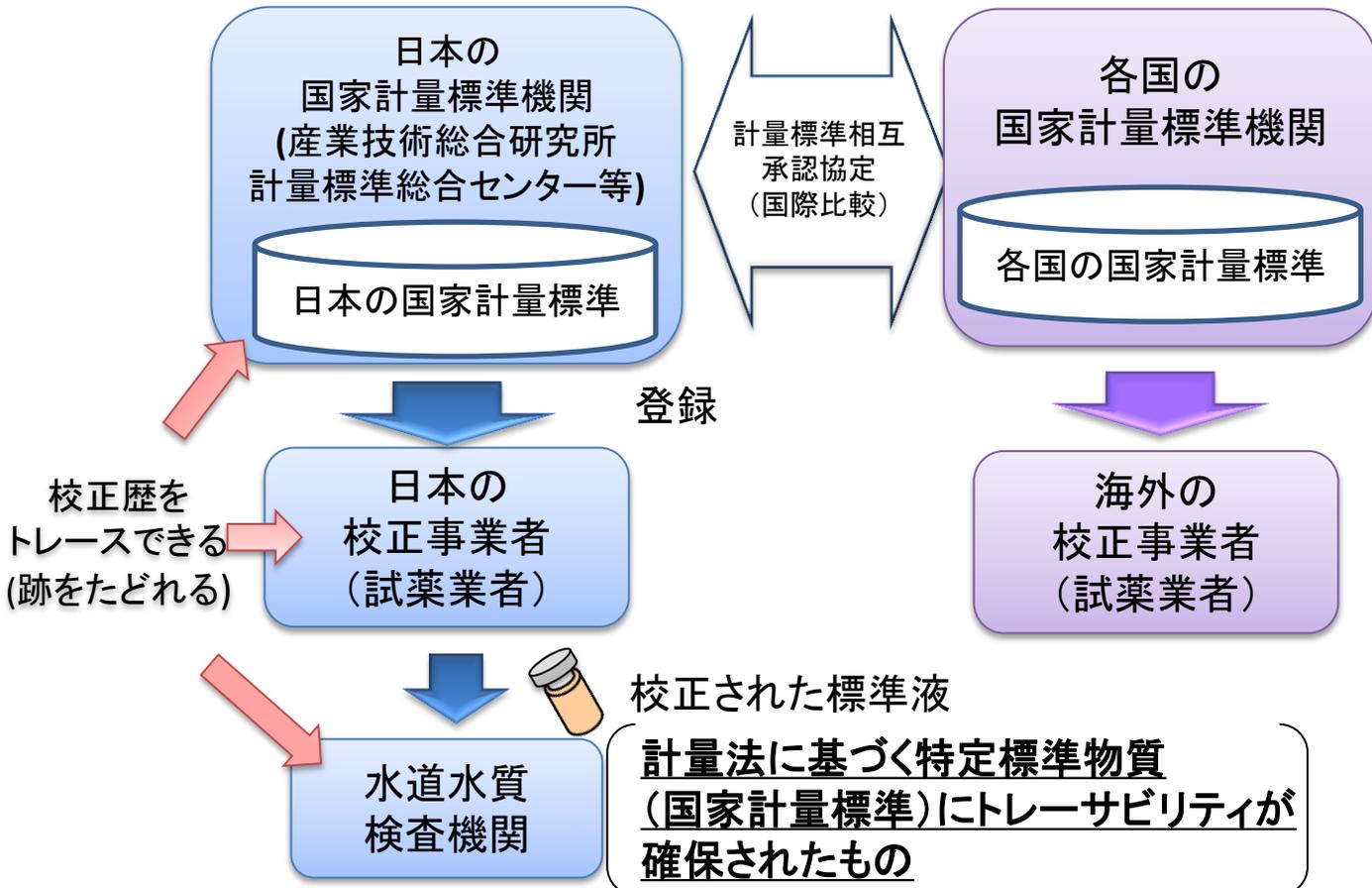
これに基づき校正され、測定不確かさを含む校正証明書が発行される。

トレーサビリティが確保されたものとは

標準物質(標準液)の場合

購入した標準原液がどの標準によってどの程度の確からしさ(精度)で校正(値付け)されているかを、より上位の標準を用いた校正の繰返し「校正の連鎖」によって、最終的に国家計量標準で校正されていることが確認できるもの。

国家計量標準機関を頂点とした 国際的な信頼性確保(国際相互承認)の枠組み



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等の一部改正案 に関する意見募集の結果とその対応について（案）

1. 意見募集の実施

「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）について、フェノール類に係る検査方法に「固相抽出—高速液体クロマトグラフ—質量分析法」（別表第 29 の 2）を追加すること及び標準原液についてトレーサビリティが確保されたものについての追加をすること並びに「資機材等の材質に関する試験」（平成 12 年厚生省告示第 45 号）及び「給水装置の構造及び材質の基準に係る試験」（平成 9 年厚生省告示第 111 号）についてそれぞれフェノール類に係る分析方法に「固相抽出—高速液体クロマトグラフ質量分析法」を追加することについて、平成 26 年 11 月 26 日から 12 月 26 日までの間、意見募集を行った。

2. 寄せられた意見数

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等の一部改正案について 5 件の意見が提出された。

3. 意見に対する考え方

それぞれの意見に対する考え方を、別表に整理した。

(別表) 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等の一部改正案に関する意見と、意見に対する考え方(案)

番号	大分類	意見要旨(件数)	意見に対する考え方(案)
1	フェノール	<p>別紙「固相抽出—高速液体クロマトグラフィー質量分析法(案)」の「4 試験操作」の「(1) 前処理」の記述について、メチルアルコールによる抽出操作について、具体的に記述してほしい。</p> <p>【内容】</p> <p>「試験管に1mlを採り,」「試験管に2mlを採り,」の部分について、固相カラムにメチルアルコールを〇ml流すのか。また、その後、窒素等で濃縮して最終1ml(あるいは2ml)にするという解釈で良いのであれば、その説明を具体的に記述した方がよい。</p> <p>(1件)</p>	<p>この記述は、固相カラムにメチルアルコールを緩やかに流し、溶出液を試験管に1ml(又は2ml)採るということであり、メチルアルコールを流す量については規定する必要がないため、記述していません。また、濃縮作業は行いませんので、原案どおりとします。なお、この操作は、別表第29に用いられている表現と同様のものです。</p>
2	試薬	<p>「標準原液についてのトレーサビリティが確保されたものについての追加」で「計量法に基づく国家計量標準にトレーサビリティが確保されたものを用いてもよい」とありますが、より正確な分析値を得るためには、国家計量標準にトレーサブルな標準液を優先的に選択されることが望ましい。(1件)</p>	<p>標準原液は自家調製が原則ですが、「トレーサビリティが確保されたもの」について信頼性が高いことが確認され、使用できることとしたため、原案どおり「用いてもよい」としたものです。このため、告示の中で優劣をつける必要はないと考えます。</p>
3	試薬	<p>これまで自家調製を基本としてきた標準原液に、今回トレーサビリティの概念が導入されたことは、分析値の信頼性担保という意味で高く評価できる。</p> <p>しかしながら各々の測定者がみずから調製する現場の標準原液と、不確かさの付与された認証標準物質とを同列に扱うことにやや違和感を感じる。</p> <p>トレーサビリティの確保された標準物質を入手できる場合には、むしろ積極的にその利用を促すべきであり、「用いてもよい」と書くよりも、「用いることが好ましい」とする方が適切であろう。</p> <p>(1件)</p>	<p>同上</p>

(別表) 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等の一部改正案に関する意見と、意見に対する考え方(案)

番号	大分類	意見要旨(件数)	意見に対する考え方(案)
4	試薬	<p>トレーサビリティが確保されたシアン化物イオン標準液 1000mg/L が複数の製造者により市販されています。</p> <p>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 別表第 12 (以下告示法という) においては、シアン化物イオン標準原液の調製法として、シアン化カリウム 2.51g を精製水に溶かして 1L とし、これを標定して使用するよう定められています。この手順によって調製するシアン化物イオン標準原液はシアン化物イオンとして約 1000mg/L ですので、今回の改正案は、トレーサビリティが確保された市販のシアン化物イオン標準液 1000mg/L の使用を認めるものであると理解しています。</p> <p>市販のシアン化物イオン標準液 1000mg/L を使用する場合、トレーサビリティが確保されていれば検査機関によってその値付けをやり直すことは適当ではないと考えます。また、標定操作に用いる試薬がトレーサブルでないこと、及び操作による誤差も考慮する必要があります。また、シアン化物イオン標準原液の室温における安定性、ならびに経時的な濃度変化がごくわずかであることも、すでに確認されています。したがって告示法に示された標準液の調製操作について、標定の部分も省略してよい旨を明記するべきと考えます。(1件)</p>	<p>御指摘のとおり、「トレーサビリティが確保されたもの」を使用する場合、現行告示中のシアン化物イオン標準原液(別表第 12 の 1(18))にある、濃度の値付けの操作は、試験者がやり直す必要はなく、標定の部分も省略してよいと考えております。「標準原液について、計量法に基づく国家計量標準にトレーサビリティが確保されたものを用いてもよい」とすることによって、標定の部分を省略できると解釈できることから、原案どおりといたします。</p>
5	試薬	<p><該当箇所>標準原液についてトレーサビリティが確保されたものについての追加</p> <p><意見>「ただし、濃度については各別表にある標準原液濃度のとおりとする。」との記載があるが、現行の告示の標準原液濃度に限る必要はなく、濃度に幅を持たせてよいと考えられる。さらに、トレーサビリティが確保されたものを使用する場合は、告示で規定している標準原液及び標準液の調製方法や保存方法に関する事項を適用する必要はないと考えられる。</p> <p><理由>トレーサビリティが確保されたものは、定められた使用条件及び保存条件下で濃度が保証されているものであり、その濃度は告示の標準原液濃度でなくても特段の問題はないと考えられるため。また、同様の理由により、告示の標準原液及び標準液の調製に関しての様々な規定は適用除外できると考えられるため。</p> <p>(1件)</p>	<p>現行告示の標準原液濃度以外の濃度については、分析精度(特に低濃度の場合)が保証できるか確認が取れておりません。そのため、今回は原案通りの「各別表にある標準原液濃度のとおり」とします。</p> <p>現行告示の標準原液濃度以外の濃度を用いることについては、今後検討して参ります。</p>