

令和7年度環境省 精度管理調査結果について

有機物 シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン

講師：水道水質検査精度管理検討会委員
笠原 典秀（神奈川県内広域水道企業団）

報告概要

- 調査対象機関と調査方法等について
- 調査結果
有機物 シス-1,2-ジクロエチレン及びトランス-1,2-ジクロエチレン
- 精度管理上の留意点

- 調査対象機関と調査方法等について
- 調査結果
有機物 シス-1,2-ジ クロエチレン及びトランス-1,2-ジ クロエチレン
- 精度管理上の留意点

調査対象機関数の内訳

		登録水質 検査機関	水道事 業者等	衛生研 究所等	合計
対象機関		202 (1)	169 (9)	56 (28)	427 (38)
試料別	無機試料	202 (1)	168 (8)	54 (26)	424 (35)
	有機試料	201 (0)	161 (1)	30 (2)	392 (3)

※ () 書きは一部項目のみで調査に参加した機関数 (内数) を示す。

検査対象項目の推移

H23	H24	H25	H26	H27	H28	H29	H30	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
四塩化炭素	テトラクロロエチレン	クロロ酢酸	1,4-ジオキサン	ジエオスミン、2-MIB	ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸	ホルムアルデヒド	クロロホルム、ブromoジクロロメタン	トリクロロエチレン	フェノール類	四塩化炭素、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン	ジエオスミン、2-MIB	ホルムアルデヒド	有機物（全有機炭素(TOC)の量） クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、	シス-1,2-ジクロロエチレン及び トランス-1,2-ジクロロエチレン

統一試料調査の方法と検査項目

● 調査方法

- ・ 検査対象物質を一定濃度に調製した統一試料を参加機関に送付
- ・ 水質基準に関する省令の規定に基づき環境大臣が定める方法（告示法）に従い測定
- ・ その結果を回収し集計、分析

● 検査対象項目（有機物）

- ・ シス-1,2-ジクロエチレン及びトランス-1,2-ジクロエチレン

送付試料（有機物）

測定項目	送付容器	個数
シス-1,2-ジクロロ エチレン 及び トランス-1,2-ジク ロロエチレン	250mL 褐色ガラスびん	1

注 各機関が検査に使用する検量線作成のための標準物質は、それぞれが通常使用しているものを用いることとした

送付試料（有機物）

測定項目	試料ロット	添加濃度 (mg/L)	水質基準値 (mg/L)
シス-1,2-ジクロロエチレン	D	0.00650	0.04
トランス-1,2-ジクロロエチレン		0.00900	
シス-1,2-ジクロロエチレン	E	0.00900	0.04
トランス-1,2-ジクロロエチレン		0.00650	

注 参加機関を機関種別に半数ずつに分けて、ロットD、Eのいずれかの試料を送付した

検査方法（有機物）

測定項目	検査方法	
シス-1,2-ジクロロエチレン 及び トランス-1,2-ジクロロエチレン	別表第14	パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法
	別表第15	ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法

- 調査対象機関と調査方法等について

- 調査結果

有機物 シス-1,2-ジクロエチレン及びトランス-1,2-ジクロエチレン

※ 調査に参加した392機関のうち1機関は期限内に報告書等を提出できなかったため無効とし、391機関の測定値を有効な結果として統計分析を行った。

- 精度管理上の留意点

統計分析結果

測定項目	送付試料		測定結果					
	ロット	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	中央値 ($\mu\text{g/L}$)	中央値 -20% ($\mu\text{g/L}$)	中央値 +20% ($\mu\text{g/L}$)	最小値 ($\mu\text{g/L}$)	最大値 ($\mu\text{g/L}$)	添加濃度 に対する 中央値の 割合(%)
シス- 1,2-ジク ロロエチ レン	D	6.50	6.30	5.040	7.560	0.03	8.87	97%
	E	9.00	8.84	7.072	10.608	6.12	12.27	98%
トランス -1,2-ジ クロロエ チレン	D	9.00	8.55	6.840	10.260	4.82	13.09	95%
	E	6.50	6.25	4.996	7.494	4.05	10.91	96%

試料ロットD、Eともに、添加濃度に対する中央値の割合はトランス-1,2-ジクロロエチレンの方が低かった。ヘンリー定数（単位；M/atm）が低いため、試料調製時の揮発の影響がより大きかったと考えられる。

統計分析結果（機関種別）

検査機関	機関数	測定値が中央値±20%の範囲外の機関数及び割合（ロットD）					
		シス -1,2-ジクロロエチレン		トランス -1,2-ジクロロエチレン		いずれかの測定項目	
登録検査機関	101	6	5.9%	7	6.9%	7	6.9%
水道事業者等	80	3	3.8%	6	7.5%	6	7.5%
衛生研究所等	16	1	6.3%	1	6.3%	1	6.3%
合計	197	10	5.1%	14	7.1%	14	7.1%

検査機関	機関数	測定値が中央値±20%の範囲外の機関数及び割合（ロットE）					
		シス -1,2-ジクロロエチレン		トランス -1,2-ジクロロエチレン		いずれかの測定項目	
登録検査機関	99	6	6.1%	7	7.1%	7	7.1%
水道事業者等	81	2	2.5%	8	9.9%	8	9.9%
衛生研究所等	14	1	7.1%	1	7.1%	1	7.1%
合計	194	9	4.6%	16	8.2%	16	8.2%

ロットD、Eともに、シス-1,2-ジクロロエチレンの測定値が範囲外となった機関はトランス-1,2-ジクロロエチレンも範囲外であった。揮発性の高いトランス-1,2-ジクロロエチレンの方が範囲外機関数が多く、測定精度の確保がより困難な傾向が見られた。

統計分析結果（検査法別）

別表第14；パージ・トラップ

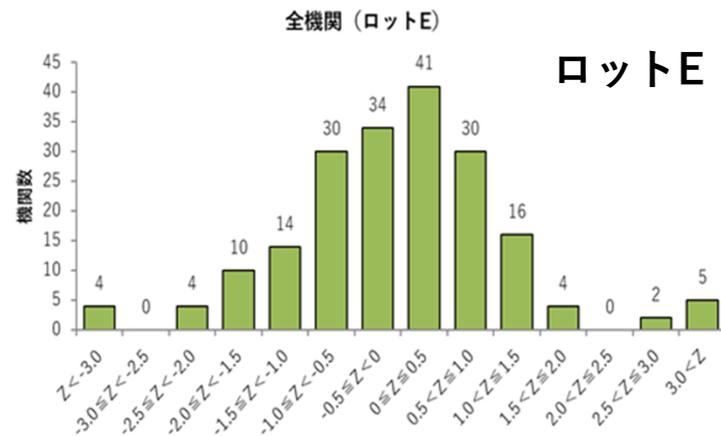
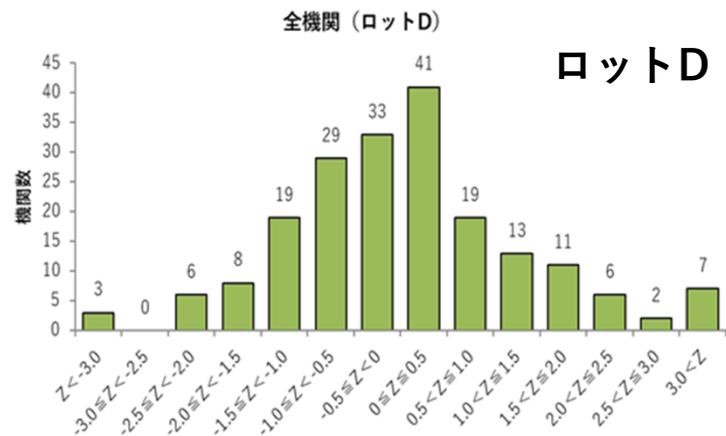
別表第15；ヘッドスペース

検査機関	機関数	測定値が中央値±20%の範囲外の機関数及び割合（ロットD）					
		シス -1,2-ジクロロエチレン		トランス -1,2-ジクロロエチレン		いずれかの測定項目	
別表第14	106	5	4.7%	8	7.5%	8	7.5%
別表第15	91	5	5.5%	6	6.6%	6	6.6%
合計	197	10	5.1%	14	7.1%	14	7.1%

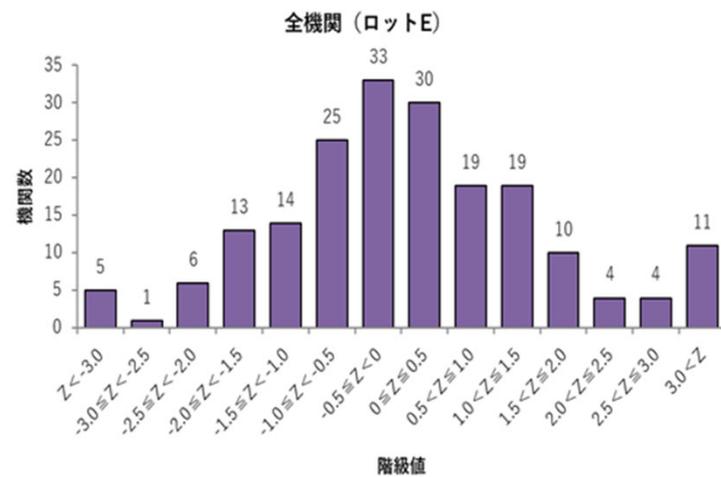
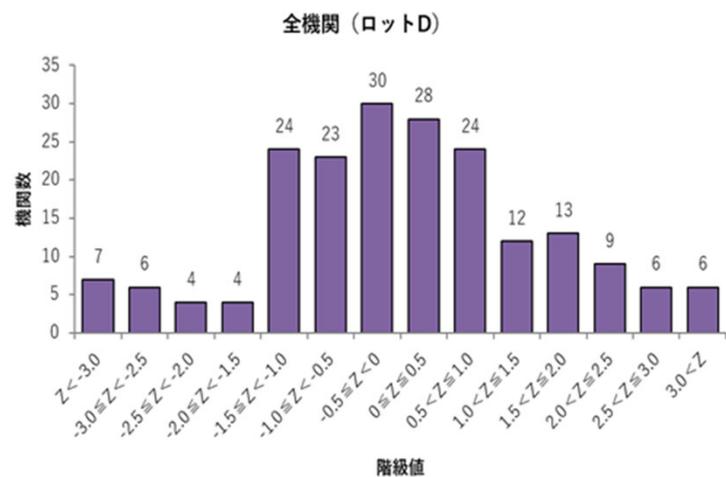
検査機関	機関数	測定値が中央値±20%の範囲外の機関数及び割合（ロットE）					
		シス -1,2-ジクロロエチレン		トランス -1,2-ジクロロエチレン		いずれかの測定項目	
別表第14	116	4	3.4%	10	8.6%	10	8.6%
別表第15	78	5	6.4%	6	7.7%	6	7.7%
合計	194	9	4.6%	16	8.2%	16	8.2%

別表第14を用いて測定した機関数は222機関、別表第15を用いて測定した機関数は169機関
参加機関の検査方法を考慮して試料送付は行っていないため、ロット間の検査方法別の試料数は若干の偏りあり

Zスコアのヒストグラム (全機関)



シス-1,2-ジクロロエチレン

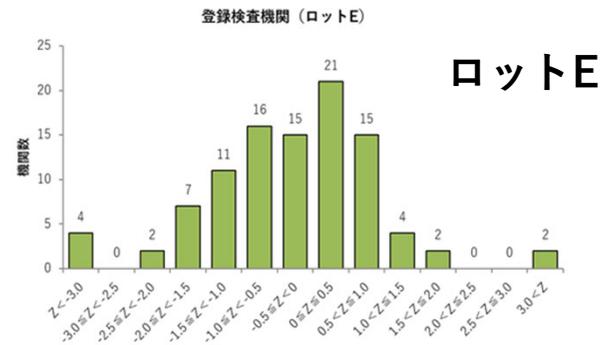
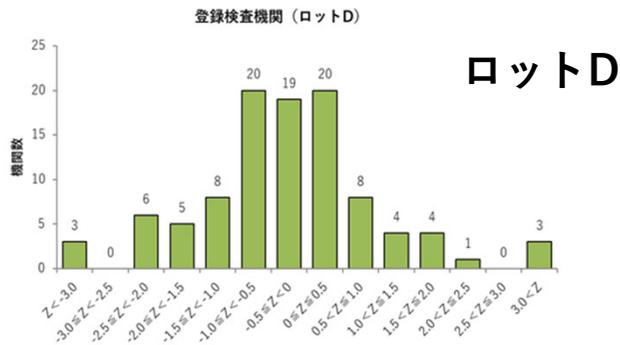


トランス-1,2-ジクロロエチレン

中央値を中心とする正規分布を示した。

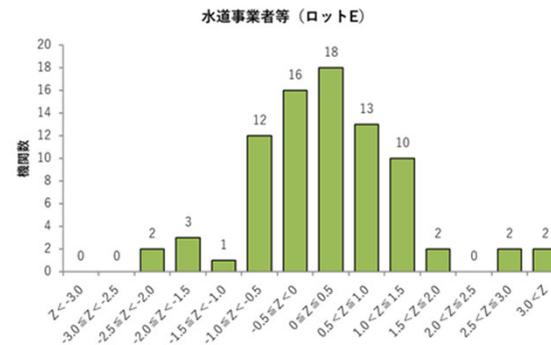
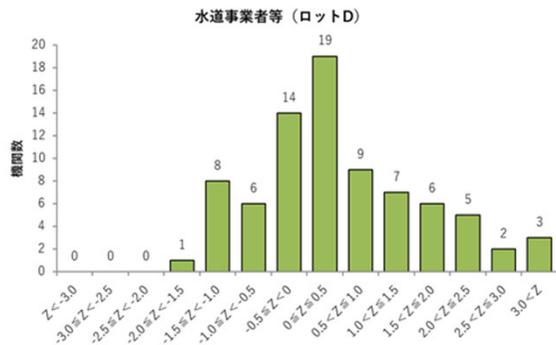
※ 定量下限値未満と報告があった1機関 (ロットD) は除外

シス-1,2-ジクロエチレンのZスコア（機関種別）



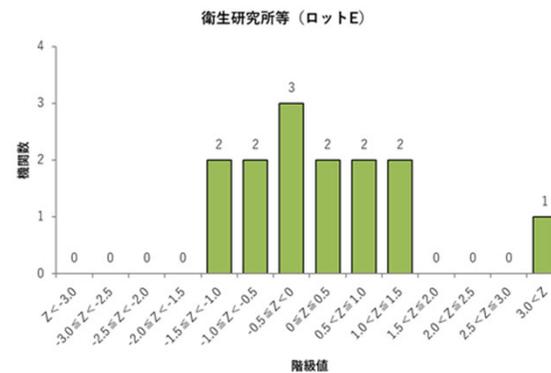
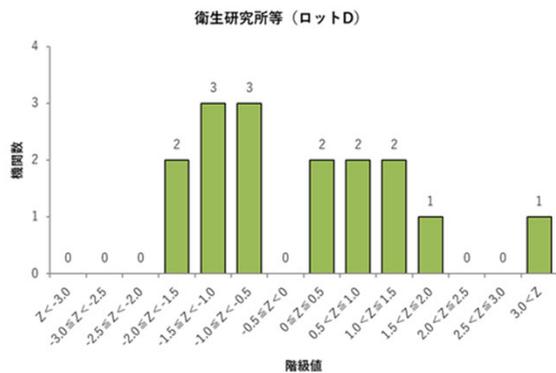
登録検査機関

-3未満の機関数が3超の機関数と同じかそれより多い



水道事業者等

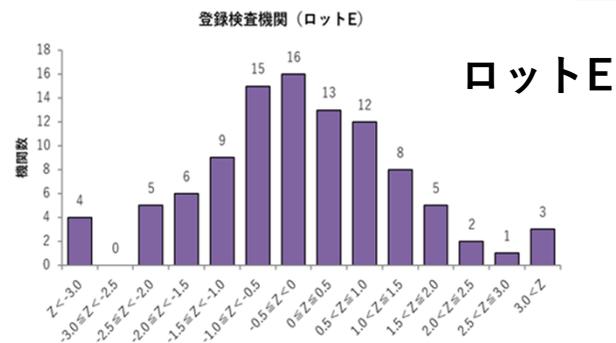
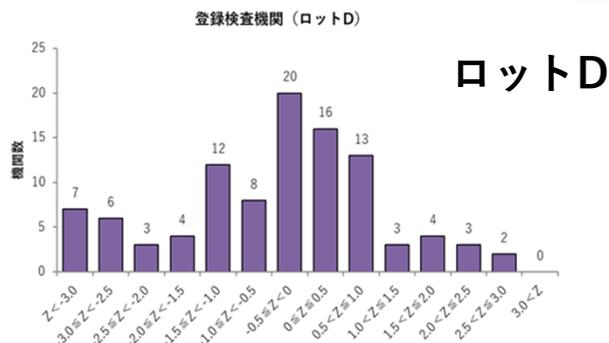
3超の機関数の方が-3未満の機関数より多い



衛生研究所等

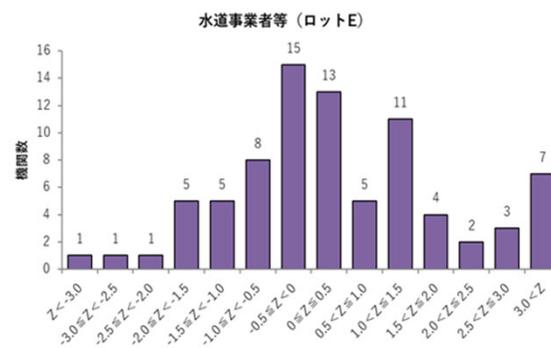
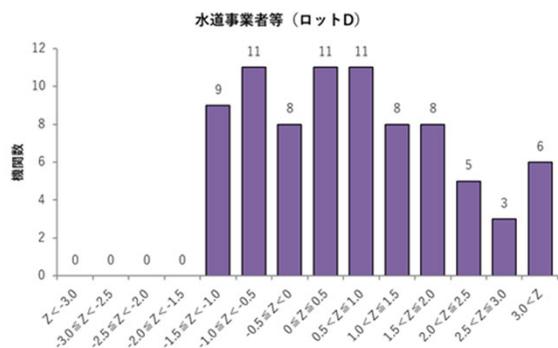
参加機関数が少なく分布の形状は明確にならなかった

トランス-1,2-ジクロエチレンのZスコア（機関種別）



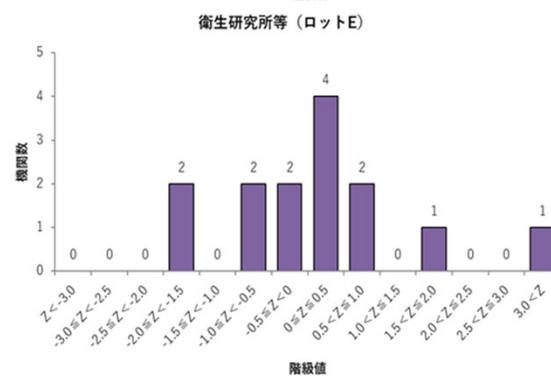
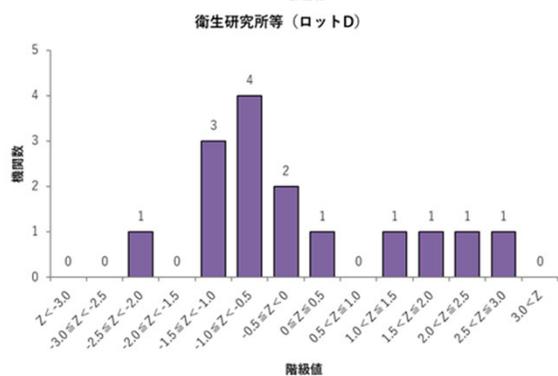
登録検査機関

-3未満の機関数が3超の機関数と同じかそれより多い



水道事業者等

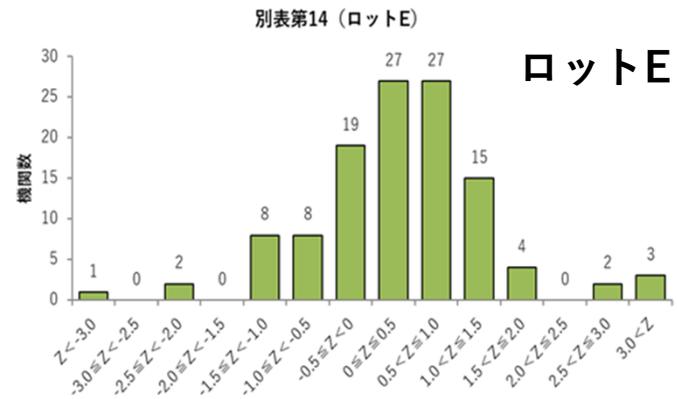
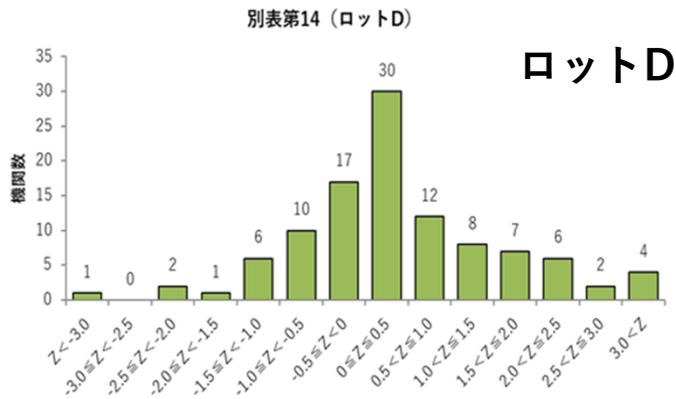
3超の機関数の方が-3未満の機関数より多い



衛生研究所等

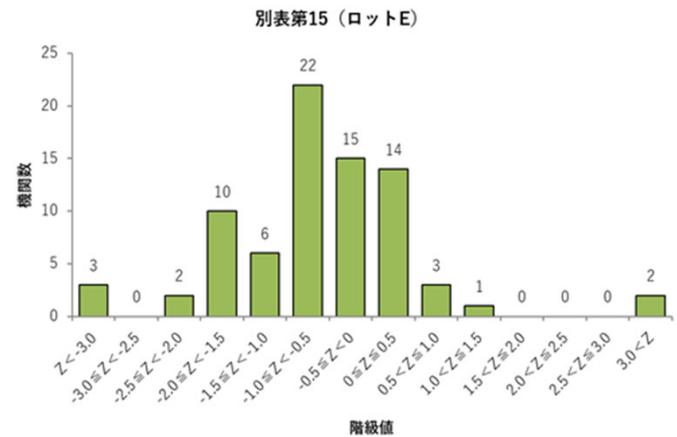
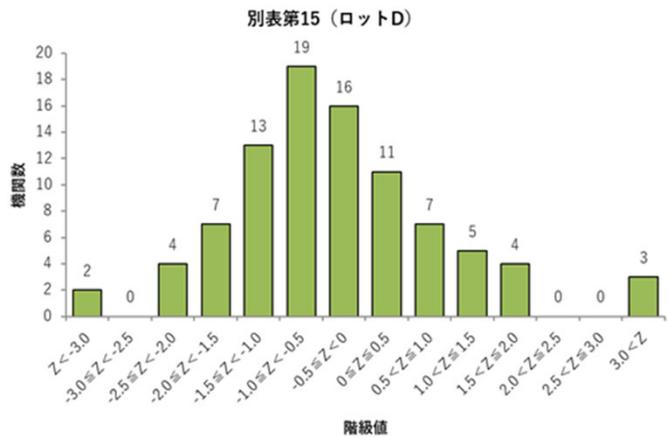
参加機関数が少なく分布の形状は明確にならなかった

シス-1,2-ジ クロエチレンのZスコア（検査法別）



別表第14

Zスコアの分布がプラス側に偏っている



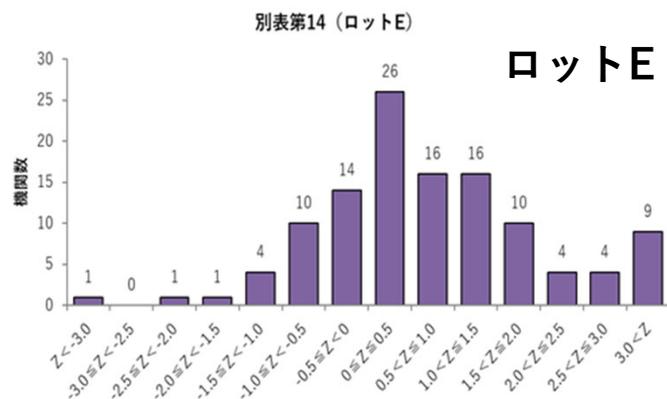
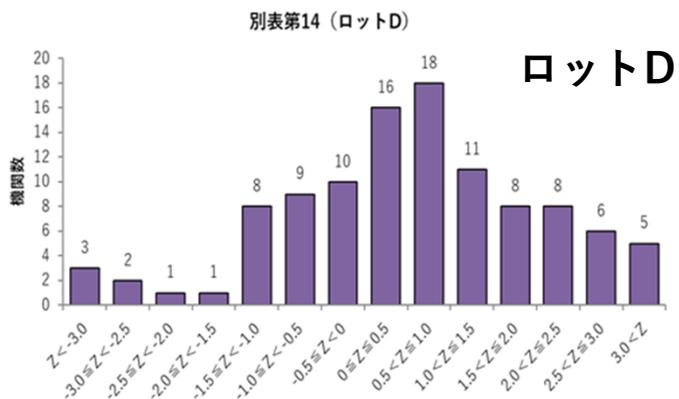
別表第15

Zスコアの分布がマイナス側に偏っている

別表第14；ページ・トラップ

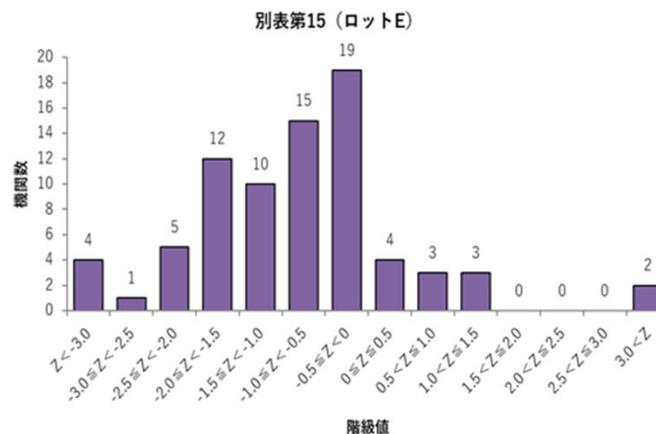
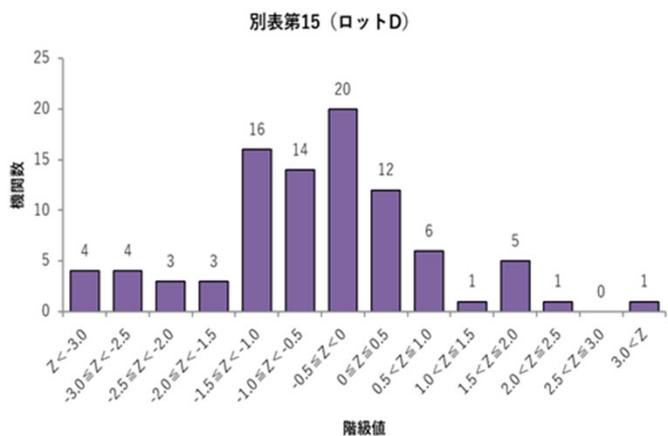
別表第15；ヘッドスペース

トランス-1,2-ジクロエチレンのZスコア（検査法別）



別表第14

Zスコアの分布がプラス側に偏っている



別表第15

Zスコアの分布がマイナス側に偏っている

- ・別表第14では検量線標準試料の調製時に標準物質が揮発し濃度が低下し、測定値が高くなる傾向が見られたと思われる（令和3年度の調査においても同様の傾向は見られている）
- ・登録機関は別表第15が多く（200機関中110機関）、水道事業者では別表第14が多かった（161機関中119機関）。そのため、前述した検査機関別のヒストグラムに違いが見られたと考えられる。

検査方法告示に基づく検査の実施状況について

No.	告示法からの逸脱項目	逸脱機関数
1	標準原液の濃度が異なる	10
2	標準液の濃度が異なる	2
3	標準液を用時調製していない	5
4	検水量が異なる（別表第15のみ）	0
5	塩析を実施していない（別表第15のみ）	0
6	内部標準物質が異なる	0
7	内部標準物質の測定フラグメントイオン（ m/z ）が異なる	0
8	測定対象物質の測定フラグメントイオン（ m/z ）が異なる	0
9	検量線を都度作成していない	1
10	検量線の濃度範囲の上限を超過している	0
11	空試験を実施していない	0

参加機関の分類

分類	登録水質 検査機関	水道事業者等	衛生研究所等	合計
第1群	182機関	147機関	26機関	355機関 (90.6%)
第2群	4機関	0機関	2機関	6機関 (1.5%)
要改善	15機関	14機関	2機関	31機関 (7.9%)
合計	201機関	161機関	30機関	392機関

- 第1群：統一試料の測定精度が統計分析で良好と判定され、かつ水質検査の実施体制に疑義がないと判断された機関
- 第2群：統一試料の測定精度が統計分析で良好と判定されたものの、検査方法告示からの逸脱等、水質検査の実施体制に疑義があると判断された機関
- 要改善：統一試料の測定精度が統計分析において不良と判定された機関（無効機関を含む）

実地調査等の結果について

- 調査対象機関：環境省精度管理調査に参加した機関のうち、中央値からの誤差率がシス-1,2-ジ クロエチレン及びトランス-1,2-ジ クロエチレンでは±20%を超過した登録水質検査機関（要改善機関）又は本検討会で定めた事項（検査方法告示からの重大な逸脱）に該当した登録水質検査機関（第2群機関）
- 調査対象機関：29機関（シス-1,2-ジ クロエチレン及びトランス-1,2-ジ クロエチレン：19機関※）
 - ・ 8機関：実地調査を実施（シス-1,2-ジ クロエチレン及びトランス-1,2-ジ クロエチレン：7機関※）
 - ・ その他の21機関：提出された改善報告書に基づき、委員が改善状況の確認を実施
- 実地調査の形式
 - ・ 現地調査：7機関
 - ・ オンライン会議形式：1機関

※無機物及び有機物ともに要改善機関含む

原因と考えられた事項及び対策（1）

要改善機関及び第2群機関に対して、精度不良等の原因と考えられた事項及びその対策について実地調査または改善報告書により確認

原因と考えられた事項	その改善策等
複数段階で希釈した試料の採用基準が定められておらず、適切な測定値を選択できなかった	複数段階の希釈を行った際の採用基準（検量線の濃度範囲内かつ検量線の中央付近で算出された測定値を選択する）を定めた
標準作業書に標準液の用時調製の規定はあったが、実際用時調製を実施していなかった	検量線作成日を作業書に記載して、用時調製の実施状況を把握するとともに、内部監査を利用して管理体制の強化を図った
試料分取の方法が適切ではなく、対象物質が揮散してしまった	分取の方法を拡散させないような方法（容器壁面に沿わせて静かに分取するなど）に改めた
当初の測定後に希釈が必要となったが、試料の保存状態が適切でなかったことから、対象物質が揮散してしまった	後から希釈が必要となるケースに備えて、別容器で満水保存するようにした。また、希釈が不要となるよう濃度範囲を見直した
標準液の汚染の疑いと告示法逸脱（混和操作の未実施と加温時間の不足）	告示通りの操作となるよう標準作業書を改正した

原因と考えられた事項及び対策（2）

原因と考えられた事項	その改善策等
シス-1,2-ジ クロロエチレン及びトランス-1,2-ジ クロロエチレンのデータを誤って逆に報告した	報告書式入力後の確認を紙媒体したものでチェックするなど確認体制を強化した
内部標準物質の感度が減少していたため、部品の洗浄を実施。対象物質の感度は回復していたが、内部標準物質の感度は低いままであり、その条件で定量した	部品洗浄後の機器の安定性を面積値だけでなく、面積比でも確認することとした。交換部品の在庫管理も行うこととした
標準原液及び標準液が検査方法告示で定める濃度と異なっていた	標準原液及び標準液の濃度を見直し、標準作業書を改定した
別物質と誤同定	シス-1,2-ジ クロロエチレン及びトランス-1,2-ジ クロロエチレンそれぞれ単一の標準液を測定して、ピークの同一性を確認した
操作中の試料の冷却不足と試料分取の操作が不適切であったことによる対象物質の揮散	検査前の試料は冷却を継続し、冷却を行いながら前処理を実施する。容器や試薬の冷却を徹底することとした
クロマトデータから検査実施記録へ入力する際に、測定項目の取り違えの転記ミスをした	クロマトデータまで遡って確認作業を行うとともに、チェックリストを作成して確認体制を強化した
分析メソッドがシス-1,2-ジ クロロエチレン及びトランス-1,2-で誤って設定していた	分析メソッドを修正するとともに、単一標準物質を測定して、リテンションタイムの確認と化合物名の取り違えがないか確認をした

原因と考えられた事項及び対策（3）

原因と考えられた事項	その改善策等
マイクロシリンジの定容誤差が大きかった	マイクロシリンジの誤差が大きかった場合は、新品に交換し、マイクロシリンジの重量点検を実施して、シリンジ交換の目安とすることとした
標準作業書に標準液を用時調製する規定がされていなかった	標準液を用時調製するよう標準作業書を改定した
標準作業書に標準液の用時調製の規定はあったが、再検査時に用時調製をしていなかった	再検査をする際の標準液の調製に係る標準作業書の規定を改正した
塩析が不十分であった。また、バイアルのクリンプの締め方が緩く、対象物質の揮散があった	塩析操作に装置による攪拌操作を加えるとともに、クリンプの締め方を強くした
シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンの結果を誤って逆に記載し報告した。	報告書作成時にダブルチェックを実施する体制とした
報告書の作成に時間を要し、かつ、結果送信の際に、通信設備の不具合により期限内提出が出来なかった	計画表を作成したものを社内で共有し、工程管理の体制を強化した

- 調査対象機関と調査方法等について
- 調査結果
有機物 シス-1,2-ジクロエチレン及びトランス-1,2-ジクロエチレン
- 精度管理上の留意点

改善にあったての留意事項（1）

1. 精度不良に関する改善点の明確化及び是正処置の実施

- ① 結果が悪かった場合、適切な是正処置を実施し適宜標準作業書へ反映
⇒ 一定期間後に是正処置が適切であったか検証することが重要
- ② 標準物質の揮散により精度不良になり、溶媒や器具の冷却、試料分取時の手技で是正した機関が多数あった
⇒ 揮散を防ぐノウハウを標準作業書に具体的に規定すべきである
- ③ シス-1,2-ジクロエチレンとトランス-1,2-ジクロエチレンの測定結果を誤記入した機関が多数あった
⇒ 水質検査部門管理者等による組織的なチェック体制の問題。
実効性のあるチェック体制を確立するように組織全体で対応すべき

改善にあつたての留意事項（2）

2. 精度管理実施項目の検査実施標準作業書

- ① 検量線の濃度範囲が適切でなかったことで、測定値のばらつきが大きくなり精度不良となった機関があつた
⇒ 日頃の検体の濃度域に合わせ、適切な検量線濃度範囲になるように設定
- ② 複数段階希釈した試料において採用基準を設けておらず、誤差の大きい測定値を報告した機関があつた
⇒ 検量線において誤差が小さくなる範囲を把握し希釈試料の取扱いを規定
- ③ シス-1,2-ジ クロエレンとトランス-1,2-ジ クロエレンの設定が逆、別物質と誤同定など分析メソッドに誤りがある機関があつた
⇒ 単一の標準液を測定して、ピークの同一性を確認するなど分析の設定も定期的に確認することが重要
- ④ 別表第15（HS法）で検査を実施しているが、別表第14（PT法）の検量線作成方法としている機関があつた
⇒ 告示法どおり実施することが重要

改善にあつたての留意事項（3）

3. 試料の採取及び管理

- ① 試料採取時における試薬の添加において、標準作業書の規定が不十分な機関があつた
 - ⇒ 添加量の記載に具体性をもたせる、手順が分かる写真を備えるなど（委託者が採水する場合などは特に）

- ② 有機物試料においては容器に空隙が多いと揮散により測定値に影響を与える可能性がある
 - ⇒ 再測定を見越した試料の適切な保管方法について考慮する必要あり

改善にあつたての留意事項（4）

4. 分析機器、器具のメンテナンス

- ① 劣化部品のメンテナンス後に分析機器の安定性を十分に確認せず検査を実施し、精度結果に誤差が生じた事例があつた
⇒ 機器の安定に係る判断基準を明確にし、機器を管理するとともに、予備部品の確保など予防措置についても検討する必要がある
- ② 検査中に機器が破損して、精度管理の測定結果に誤差が生じ、かつ、機器の破損を把握した状態で調査結果として報告した事例があつた
⇒ 機器の不調における対応を標準作業書に規定することや機器不調の状態を組織として共有し、測定結果として不適切と判断する体制確保も
- ③ マイクロシリンジ等の精度不良により誤差を生じた機関があつた
⇒ マイクロシリンジ等の定期的な精度確認の実施とその判断基準を標準作業書に規定し、適切に管理を実施する

改善にあつたての留意事項（5）

5. 試薬等の管理体制

- ① 試薬の調製に係る記録が取られていない、毒物等の管理や有機溶媒廃液が適切に管理できていない事例があつた

⇒ 関係法令遵守、労働環境の安全性からも廃液を適切に保管する必要あり

6. 同一分析機器で高濃度試料の検査を行う場合の汚染防止措置及び試験室の管理

- ① 高濃度試料からの汚染を防ぐため、標準作業書に汚染防止策を規定することが必要

- ② 試験室の温度・湿度の管理目標が設定なしや不適切であつた機関があつた

⇒ 温度・湿度によって分離度、保持時間が変わり検査結果に影響を与えるおそれがあることから、測定条件が一定となるような管理は重要

改善にあつたての留意事項（6）

7. 内部精度管理

- ① 内部精度管理は、対象項目及び検査員が限定的にならないよう組織として確実に実施することが重要
 - ⇒ より精度を高めるための標準作業書の見直しを行う契機とするなど、信頼性を確保するための重要な作業

- ② 外部精度管理の結果が悪かった時は、是正処置の確実な実施とともに、今後の検査精度の維持・向上のためにも内部精度管理の内容や管理体制を強化することが求められる

ご清聴ありがとうございました



神奈川県内広域水道企業団
マスコット ウォービー