

令和7年度 水道水質検査精度管理のための統一試料調査の結果について

1. 調査対象機関

令和7年度 水道水質検査精度管理のための統一試料調査（以下「外部精度管理調査」という）は、次の427機関を対象として実施した。

- ① 水道法第20条第3項の規定により国土交通大臣及び環境大臣の登録を受けた水質検査機関（以下「登録検査機関」という）202機関。
- ② 水道事業者又は水道用水供給事業者が自己又は共同で所有する水質検査機関（以下「水道事業者等」という）で、本調査に参加する意向を示した169機関。
- ③ 衛生研究所や保健所等の地方公共団体の機関（以下「衛生研究所等」という）で、本調査に参加する意向を示した56機関。

調査参加機関数の内訳を表1.1に示す。

表 1.1 調査参加機関数の内訳^{※1}

		登録検査機関	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	無機物試料	202 (1)	168 (8)	54 (26)	424 (35)
	有機物試料	201 (0)	161 (1)	30 (2)	392 (3)

※1 ()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。

2. 調査方法

(1) 調査概要

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し、参加機関において通常の水質検査業務と同様の方法により濃度を測定した結果を回収して分析した。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。

(2) 対象検査項目

水道水質基準 51 項目のうち、以下を対象検査項目とした。

- 無機物試料：塩化物イオン
- 有機物試料：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

(3) 送付試料

無機物試料の調査の参加機関には試料 1 と試料 2 の 2 試料を、有機物試料の調査の参加機関には 1 試料を送付した。無機物試料 2 には添加濃度が異なるロット B と C の 2 種類があり、参加機関を登録検査機関、水道事業者等、衛生研究所等の機関種別に半数ずつに分け、いずれかの試料を送付した。有機物試料も同様に添加濃度が異なるロット D とロット E の 2 種類があり、参加機関を機関種別に半数ずつに分けて、いずれかの試料を送付した(表 2.1 参照)。

表 2.1 送付試料の概要

試料	測定項目	水道水質 基準(mg/L)	送付容器	試料 ロット	添加物質	添加濃度
無機物試料 1	塩化物イオン	200	500 mL ポリエチレンびん	A	塩化物イオン	24.0 mg/L
無機物試料 2	塩化物イオン	200	500 mL ポリエチレンびん	B	塩化物イオン	54.0 mg/L
				C	塩化物イオン	66.0 mg/L
有機物試料	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	0.04	250 mL 褐色ガラスびん	D	シス-1,2- ジクロロエチレン	6.50 µg/L
					トランス-1,2- ジクロロエチレン	9.00 µg/L
				E	シス-1,2- ジクロロエチレン	9.00 µg/L
					トランス-1,2- ジクロロエチレン	6.50 µg/L

(4) 測定方法

送付した無機物試料と有機物試料は、「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（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。）に定められた以下の表2.2のいずれかの方法を用いて測定することとした。

表 2.2 無機物試料と有機物試料の測定方法

測定項目	検査方法
塩化物イオン	別表第13：イオンクロマトグラフ（陰イオン）による一斉分析法
	別表第21：滴定法
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・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法
	別表第15：ヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法

(5) 統計分析

各機関の測定結果を集計・解析し、中央値、 z スコア等の統計量を算出した。

今年度の調査では、無機物試料は参加機関の中央値±10%の範囲内の結果を精度良好、範囲外の結果を精度不良として評価した。有機物試料は参加機関の中央値±20%の範囲内の結果を精度良好、範囲外の結果を精度不良として評価した。また、 z スコアは以下のように算出した。

$$z \text{ スコア} = (\text{報告値} - \text{参加機関の中央値}) / \sigma$$

ここで、 σ は標準偏差であり、無機物試料では中央値±10%の範囲に報告値の99.73%（ $\pm 3\sigma$ ）が含まれる正規分布を仮定して σ を算出した（図2.1参照）。すなわち、 $\sigma = \text{中央値} \times 0.1/3$ となる。有機物試料では中央値±20%の範囲に報告値の99.73%（ $\pm 3\sigma$ ）が含まれる正規分布を仮定して σ を算出した（図2.2参照）。すなわち、 $\sigma = \text{中央値} \times 0.2/3$ となる。

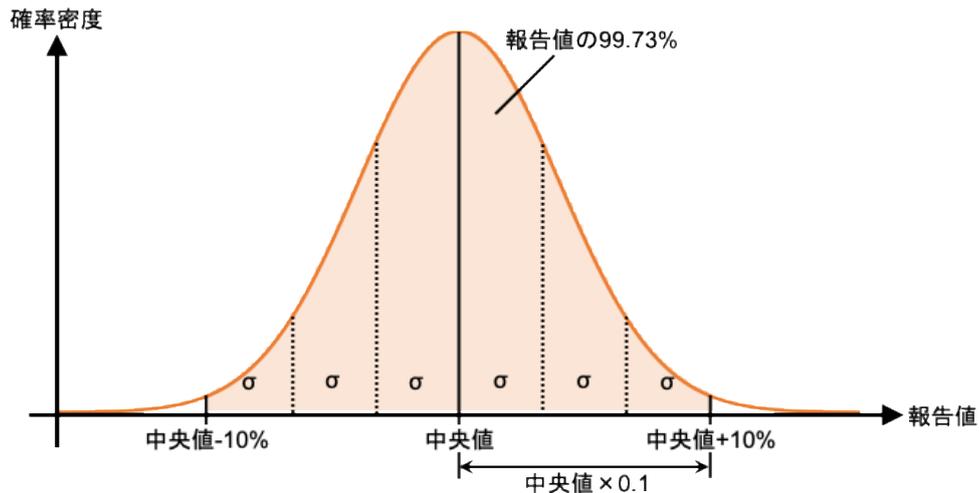


図2.1 無機物試料の調査における z スコアの算出に用いる標準偏差 (σ) の計算方法

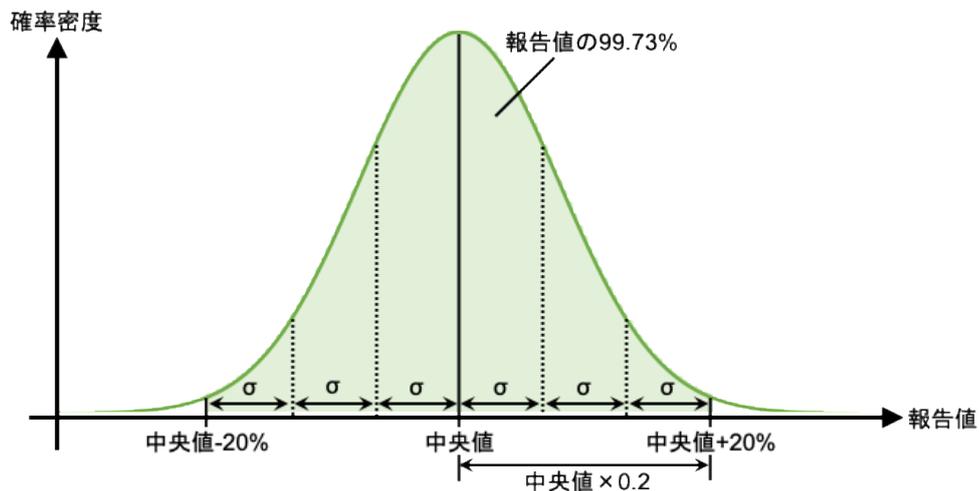


図2.2 有機物試料の調査における z スコアの算出に用いる標準偏差 (σ) の計算方法

(6) 結果に問題があった機関に対する原因究明及び改善策の報告

無機物試料及び有機物試料の調査において無効と判断された1機関、無機物試料で測定値が中央値 $\pm 10\%$ の範囲外の5機関、有機物試料で測定値が中央値 $\pm 20\%$ の範囲外の30機関に対して、その原因と改善策について文書にて回答を求めた。

併せて、実施要領及び細則並びに検査方法告示からの逸脱が見られ、水道水質検査精度管理検討会(以下「検討会」という。)にて水質検査の実施体制に一部疑義があると判断された23機関に対して改善を求めた。なお、「検討会にて水質検査の実施体制に一部疑義があると判断された機関」とは、以下の7項目に該当する機関である。

- 無機物試料：塩化物イオン
- 01 標準原液の濃度が異なる
- 02 標準液の濃度が異なる
- 03 検量線を都度作成していない

- 有機物試料：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
- 04 標準原液の濃度が異なる
- 05 標準液の濃度が異なる
- 06 標準液を用時調製していない
- 07 検量線を都度作成していない

※項目番号は、報告書別表1の逸脱コードに対応している。

(7) 実地調査等

無機物試料で測定値が中央値±10%の範囲外の機関、有機物試料で測定値が中央値±20%の範囲外の機関、又は水質検査の実施体制に一部疑義があると判断された登録水質検査機関29機関のうち8機関を対象に、実地調査を日常業務確認調査と併せて実施した。実地調査においては、水質検査の信頼性を確保するための適切な取組が行われているかを、評価項目一覧表（表2.3）に基づき確認した。

また、実地調査の対象としなかった21機関に対し、統一試料調査時の測定状況及びその問題点や是正処置等の状況について改善報告書の確認を実施した。

表 2.3 評価項目一覧表

<p>① 今回調査の精度不良に関し、改善すべき点を明確にしたうえで是正処置が確実に実施されているか</p> <p><input type="checkbox"/>原因の分析方法は適切で、原因の特定に取り組んでいるか。</p> <p><input type="checkbox"/>特定された原因は確からしいか。（追加の試験による検証）</p> <p><input type="checkbox"/>特定された原因若しくは原因究明過程で明らかになった問題点について水質検査部門管理者が把握し、必要な措置を講じているか。（標準作業書の改訂、検査員への周知徹底）</p> <p><input type="checkbox"/>信頼性確保部門管理者の適切な関与が認められるか。（是正処置を含む今回調査の結果の水質検査部門管理者への文書による報告）</p> <p><input type="checkbox"/>是正処置の記録はなされているか。</p>
<p>② 精度管理実施項目の検査実施標準作業書が検査方法告示から逸脱せず実効性のあるものとなっているか、作業書に基づき検査がなされているか。</p> <p><input type="checkbox"/>作業書が検査方法告示から逸脱していないか。（基準改正に伴う改訂がなされているか）※</p>

<input type="checkbox"/> 作業書の内容が、検査方法告示を踏まえ、機関ごとに検討した検査条件、注意事項及びノウハウが明記されているか。(値の処理方法、記録の作成要領、使用試薬、使用器具、機器条件、検量線の必要点数)。 <input type="checkbox"/> 作業書が必要な場所に配置されているか。(配置していない場合はどのように担保されているかを確認) <input type="checkbox"/> 作業書から逸脱した検査を行っていないか。(検査員等に手順を確認する等) <input type="checkbox"/> 水質検査部門管理者若しくは検査区分責任者により、作業書に基づき検査が適切に実施されていることの確認が行われているか。(検査記録の確認等具体的な確認方法を確認) <input type="checkbox"/> (上記チェック事項の確認を検査区分責任者が行う場合、) 水質検査部門管理者は、その確認内容を把握し、講ずべき措置について検査区分責任者と共有しているか。
③ 試料の採取及び管理は適切か。
<input type="checkbox"/> 検査方法告示に基づく容器により試料採取されているか。 <input type="checkbox"/> 試料採取時の汚染防止対策や、必要な試薬の添加がなされているか。 <input type="checkbox"/> 試料の保存のために必要な試薬が添加されているか。 <input type="checkbox"/> 試料は唯一のものとして識別できるか。(検査員が識別できるよう表示等されているか) <input type="checkbox"/> 試料は適切に保存されているか。(冷暗所保存)
④ 検査機器の日常点検、定期点検、故障時対応等適切なメンテナンスを実施しているか。
<input type="checkbox"/> 日常点検、定期点検、故障時対応の記録があるか。※ <input type="checkbox"/> 日常点検、定期点検、故障時対応が実施されているか。 <input type="checkbox"/> 日常点検、定期点検、故障時対応の実施内容は適切か。また、機器の責任者、点検者が明確になっているか。
⑤ 試薬等の管理体制は十分か。
<input type="checkbox"/> 試薬等の管理の記録(管理台帳等)はなされているか。※ <input type="checkbox"/> 試薬等に入手日、開封日、使用期限、保存条件が明記されているか。 <input type="checkbox"/> 試薬等の管理方法は適切か。(毒物の管理(粉体及び液体)、標準試薬の管理) <input type="checkbox"/> 試薬等の保管方法は適切か。(暗所保存にも関わらず常温放置していないか、試料水等と同じ保冷庫で管理されていないか)
⑥ 試験室は整理整頓されているか。
<input type="checkbox"/> 十分に整理整頓されているか。(試料や試薬の汚染防止及び事故防止の工夫がされているか) <input type="checkbox"/> 検査機器の設置場所は良好な環境が確保されているか。 <input type="checkbox"/> 使用する試薬の他の検査への影響が考慮されているか。 <input type="checkbox"/> 検査廃液は適切に処理されているか。
⑦ 同一検査機器等で高濃度試料の検査を行う場合の汚染防止措置について
<input type="checkbox"/> 高濃度試料は水道水試料と適切に区分して保管されているか。

高濃度試料は水道水試料と適切に区分して前処理されているか。(使用器具の区別、前処理場所の区分、時間の区分)

高濃度試料は水道水試料と適切に区分して検査されているか。(使用器具の区別、機器の洗浄、検査時間の区分)

⑧ 内部精度管理を実施しているか。

内部精度管理の計画、実施に関する記録はなされているか。※

内部精度管理を定期的に行われるための計画がなされているか。また、計画に基づき実施されているか。

内部精度管理の実施内容は適切か。(水道水として適切な濃度か、対象者が限定的(新入社員のみ)でないか)

内部精度管理の結果について、信頼性確保部門管理者から水質検査部門管理者への文書での報告がなされているか。

※は重要なチェック項目

3. 調査結果

(1) 無機物試料の調査結果の統計分析

1) 統計分析の対象機関

無機物試料の調査に参加した424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、この1機関を除いた423機関の測定値を有効な結果として以下に示す統計分析を行った。

2) 統計分析結果

無機物試料の調査における統計分析結果を表3.1に示す。いずれの送付試料においても、添加濃度に対する測定結果の中央値の割合は99～100%とほぼ一致していた。試料1ロット A の測定結果の中央値-10%は21.42 mg/L、中央値+10%は26.18 mg/L であり、本調査では小数第1位まで測定結果 (mg/L) の記入を求めたため、ロット A では21.4 mg/L 以下と26.2 mg/L 以上の報告値を中央値±10%の範囲外として扱った。同様の考え方により、試料2ロット B では48.3 mg/L 以下と59.1 mg/L 以上の報告値を、試料2ロット C では59.1 mg/L 以下と72.4 mg/L 以上の報告値を中央値±10%の範囲外として扱った。

表3.1 無機物試料の調査における統計分析結果

送付試料			測定結果					
試料	ロット	添加濃度 (mg/L)	中央値 (mg/L)	中央値-10% (mg/L)	中央値+10% (mg/L)	最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	添加濃度に対する 中央値の割合 (%)
1	A	24.0	23.8	21.42	26.18	21.1	26.2	99%
2	B	54.0	53.7	48.33	59.07	45.0	60.1	99%
	C	66.0	65.8	59.18	72.33	59.6	70.1	100%

3) 中央値±10%の範囲外の機関数及び割合

無機物試料の調査において測定値が中央値±10%の範囲外となった機関数及び割合を表3.2に示す。試料1 (ロット A) の測定において、測定値が中央値±10%の範囲外となったのは全て登録検査機関で3機関あり、割合としては登録検査機関の1.5%、全参加機関の0.7%に相当する。また、試料2の測定において、測定値が中央値±10%の範囲外となったのは全てロット B (添加濃度54.0 mg/L) の2機関 (登録検査機関、水道事業者等それぞれ1機関ずつ) であった。この割合は登録検査機関の1.0%、水道事業者等の1.2%であり、全参加機関の0.9%であった。試料1と試料2の両方で測定値が中央値±10%の範囲外となった機関はなかった。また、衛生研究所等で測定値が中央値±10%の範囲外となった機関はなかった。

なお、無機物試料の調査において、別表第21 (滴定法) を用いて測定した機関は5機関 (登録検査機関1機関、水道事業者等3機関、衛生研究所等1機関) のみであり、そのうち測定値が中央値±10%の範囲外となった機関はなかった。

表3.2 無機物試料の調査における測定値が中央値±10%の範囲外の機関数及び割合

検査機関	検査機関数			測定値が中央値±10%の範囲外の機関数及び割合							
	試料 1	試料 2		試料 1		試料 2			いずれか又は 両方の試料		
	ロット A	ロット B	ロット C	ロット A	ロット B	ロット C					
登録検査機関	201	100	101	3	1.5%	1	1.0%	0	0%	4	2.0%
水道事業者等	168	84	84	0	0%	1	1.2%	0	0%	1	0.6%
衛生研究所等	54	27	27	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%
合 計	423	211	212	3	0.7%	2	0.9%	0	0%	5	1.2%

4) zスコアのヒストグラム

無機物試料の調査における検査機関種別のzスコアのヒストグラムを図3.1a（全機関及び登録検査機関）及び図3.1b（水道事業者等及び衛生研究所等）に示す。

衛生研究所等は参加機関数が少なかったため、試料2ロットB及びロットCのヒストグラムの分布の形状は明確にはならなかったが、他のいずれのヒストグラムも中央値を中心とする正規分布を示しており、測定値の偏り等は見られなかった。

なお、前述のように、別表第21（滴定法）を用いて測定した機関は5機関のみであったことから、検査方法別のヒストグラムは示していない。

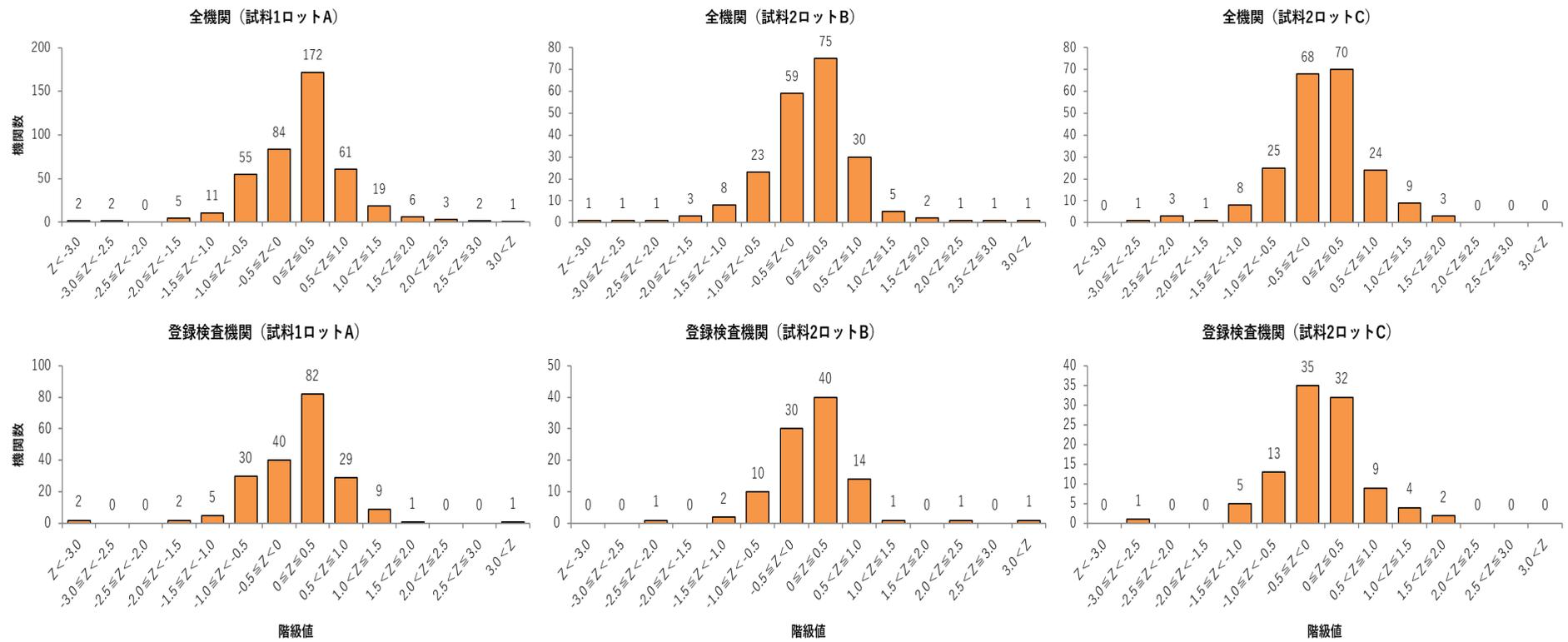


図3.1a 無機物試料の調査における検査機関種別 Zスコアのヒストグラム (全機関、登録検査機関)

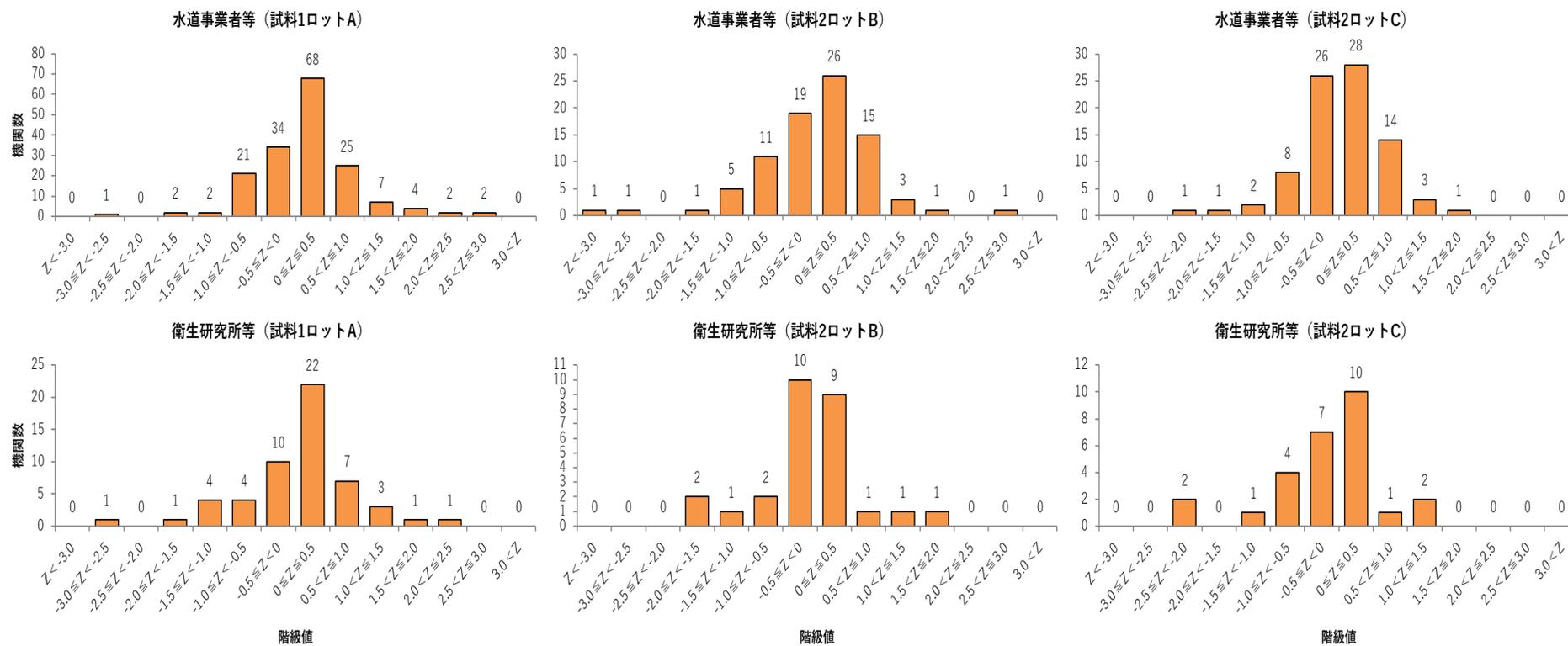


図3. 1b 無機物試料の調査における検査機関種別 zスコアのヒストグラム (水道事業者等、衛生研究所等)

(2) 有機物試料の調査結果の統計分析

1) 統計分析の対象機関

有機物試料の調査に参加した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、この1機関を除いた391機関の測定値を有効な結果として、以下に示す統計分析を行った。

2) 統計分析結果

有機物試料の調査における統計分析結果を表3.3に示す。添加濃度に対する測定結果の中央値の割合は、シス-1,2-ジクロロエチレンは97~98%、トランス-1,2-ジクロロエチレンは95~96%と、ロットD及びロットE試料共に添加濃度とほぼ一致していたが、いずれのロットの試料もトランス-1,2-ジクロロエチレンの方が低い結果となった。水中からの揮発性はヘンリー定数と相関が高いことが知られており、シス-1,2-ジクロロエチレンのヘンリー定数(25°Cにおける値)は0.24 M/atmに対してトランス-1,2-ジクロロエチレンのヘンリー定数は0.091 M/atmと低いため、試料調製時の揮発の影響がより大きかったものと考えられる。

シス-1,2-ジクロロエチレンのロットDの測定結果の中央値-20%は5.040 µg/L、ロットEの測中央値+20%は7.560 µg/Lであり、本調査では小数第2位まで測定結果(µg/L)の記入を求めたため、シス-1,2-ジクロロエチレンの測定値はロットDでは5.03 µg/L以下と7.57 µg/L以上、同様の考え方により、ロットEでは7.07 µg/L以下と10.61 µg/L以上の報告値を中央値±20%の範囲外として扱った。トランス-1,2-ジクロロエチレンも同様の考え方により、ロットDでは6.83 µg/L以下と10.27 µg/L以上、ロットEでは4.99 µg/L以下と7.50 µg/L以上の報告値を中央値±20%の範囲外として扱った。

表3.3 項目1試料の調査における統計分析結果

測定項目	送付試料		測定結果					
	ロット	添加濃度 (µg/L)	中央値 (µg/L)	中央値 -20% (µg/L)	中央値 +20% (µg/L)	最小値 (µg/L)	最大値 (µg/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%

3) 測定値が中央値±20%の範囲外の機関数及び割合

有機物試料の調査における測定値が中央値±20%の範囲外の機関数及び割合を検査機関種別に表したものを表3.4a(ロットD試料)及び表3.4b(ロットE試料)に示す。

ロットD 試料（表3. 4a）で測定値が中央値±20%の範囲外となった機関数は、シス-1,2-ジクロロエチレンで10機関、トランス-1,2-ジクロロエチレンで14機関あり、シス-1,2-ジクロロエチレンの測定値が中央値±20%の範囲外となった10機関は全て、トランス-1,2-ジクロロエチレンの測定値も中央値±20%の範囲外であった（1機関はトランス-1,2-ジクロロエチレンの測定値を定量下限値未満と報告）。また、登録検査機関、水道事業者等、衛生研究所等で、測定値が中央値±20%の範囲外となった機関の割合に大きな差は見られなかった。

ロットE 試料（表3. 4b）で測定値が中央値±20%の範囲外となった機関数は、シス-1,2-ジクロロエチレンで9機関、トランス-1,2-ジクロロエチレンで16機関あり、ロットD 試料と同様にシス-1,2-ジクロロエチレンの測定値が中央値±20%の範囲外となった9機関は全て、トランス-1,2-ジクロロエチレンの測定値も中央値±20%の範囲外であった。また、登録検査機関、水道事業者等、衛生研究所等で、測定値が中央値±20%の範囲外となった機関の割合に大きな差は見られなかった。

ロットD、ロットE 試料ともに、ほぼ同数の測定値が中央値±20%の範囲外となった。また、いずれのロットの試料もトランス-1,2-ジクロロエチレンの測定値が中央値±20%の範囲外となった機関の方が、シス-1,2-ジクロロエチレンの測定値が中央値±20%の範囲外となった機関よりも多く、シス-1,2-ジクロロエチレンよりも揮発性の高いトランス-1,2-ジクロロエチレンの測定精度の確保がより困難であったことが窺える。

表3. 4a ロットD 試料における測定値が中央値±20%の範囲外の機関数及び割合（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					
		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%

表3. 4b ロットE 試料における測定値が中央値±20%の範囲外の機関数及び割合（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					
		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%

有機物試料の調査における測定値が中央値±20%の範囲外の機関数及び割合を検査方法別に表したものを表3.5a（ロットD）及び表3.5b（ロットE）に示す。

有機物試料は、参加機関を登録検査機関、水道事業者等、衛生研究所等の機関種別に半数ずつに分けて、ロットDあるいはロットE試料のいずれかを送付したが、参加機関の検査方法を考慮して送付したものではないため、結果的には検査方法別の試料数に若干の偏りが生じた。例えば、別表第14を用いて測定した機関数は、ロットD試料では106機関であったのに対し、ロットE試料では116機関と、ロットE試料の方が多い結果となった。反対に、別表第15を用いて測定した機関数は、ロットD試料では91機関であったのに対し、ロットE試料では78機関と、ロットD試料の方が多い結果となった。ロットD試料とロットE試料を合わせると、別表第14を用いて測定した機関数は222機関、別表第15を用いた測定した機関数は169機関と、別表第14を用いて測定した機関数の方が多く、全参加機関の約57%を占めた。

表3.5a ロットD試料における測定値が中央値±20%の範囲外の機関数及び割合（検査法別）

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					
		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%

表3.5b ロットE試料における測定値が中央値±20%の範囲外の機関数及び割合（検査法別）

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					
		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%

4) zスコアのヒストグラム

有機物試料の調査における検査機関種別のzスコアのヒストグラムを図3.2a（シス-1,2-ジクロロエチレン）及び図3.2b（トランス-1,2-ジクロロエチレン）に示す。なお、図3.2bの衛生研究所等（ロットD）のヒストグラムにおいて、トランス-1,2-ジクロロエチレンを定量下限未満と報告した1機関はzスコアを算出できないため除外している。

いずれの測定項目についても、衛生研究所等は参加機関数が少なく、ヒストグラムの分布の形状は明確にはならなかったが、他の機関種別及び全体のヒストグラムはいずれも中央値を中心とする正規分布を示した。ただし、いずれの項目及び試料ロットにおいても、登録検査機関では z スコアが-3未満の機関数の方が3超の機関数と同じかそれよりも多く、反対に水道事業者等では z スコアが3超の機関数の方が-3未満の機関数よりも多い結果となった。この原因としては、登録検査機関と水道事業者等では測定に用いた検査方法の割合が異なるためであり、その詳細については以下で説明する。

有機物試料の調査における検査方法種別の z スコアのヒストグラムを図3.3a（シス-1,2-ジクロロエチレン）及び図3.3b（トランス-1,2-ジクロロエチレン）に示す。なお、図3.3bの別表第14（ロットD）のヒストグラムにおいて、トランス-1,2-ジクロロエチレンを定量下限未満と報告した1機関は z スコアを算出できないため除外している。

いずれの項目及び試料ロットにおいても、別表第14と別表第15で測定した機関の z スコアの分布には違いが見られた。具体的には、別表第14で測定した機関は z スコアの分布がプラス側に偏り、反対に別表第15で測定した機関は z スコアの分布がマイナス側に偏った。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やすい。その結果、別表第15よりも測定値が高くなることもあり、同様の傾向は令和3年度の調査においても見られている。その結果、別表第14で測定した機関は z スコアが3を超える機関数が多く、反対に別表第15で測定した機関は z スコアが-3未満となる機関数も多く存在した（ただし、 z スコアが3を超えた機関のうち一定数は、シス-1,2-ジクロロエチレンとトランス-1,2-ジクロロエチレンの誤同定や誤記入等が原因であった）。前述の検査機関種別の z スコアのヒストグラムに違いが見られた原因は、登録検査機関では別表第15を用いて測定した機関が多かった（200機関中110機関）のに対し、水道事業者では別表第14を用いて測定した機関の方が多かった（161機関中119機関）ためであり、検査方法による報告値の違いがヒストグラムの分布形状の違いとして現れたものと考えられる。

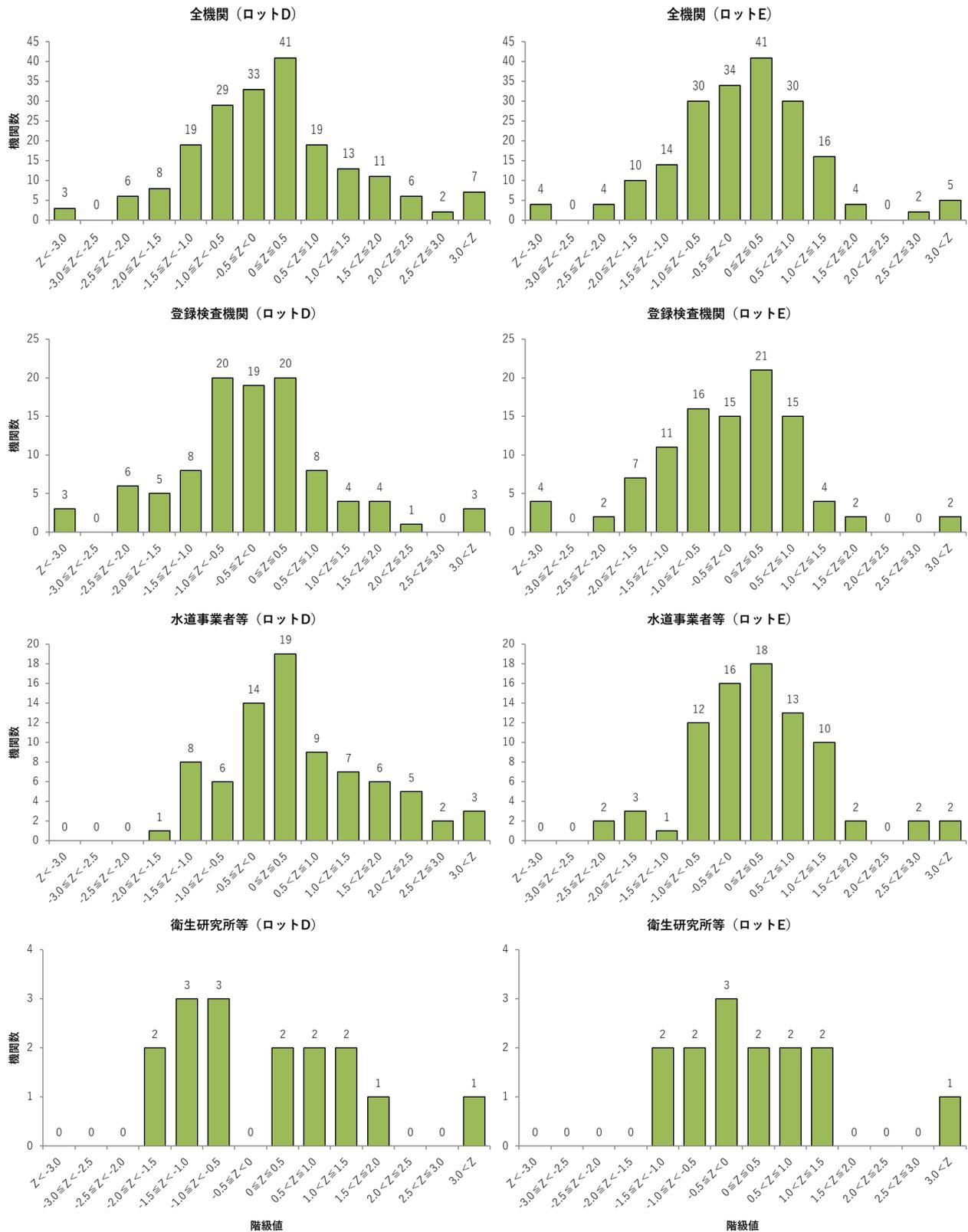


図3. 2a 有機物試料の調査における検査機関種別 Zスコアのヒストグラム

(シス-1, 2-ジクロロエチレン)

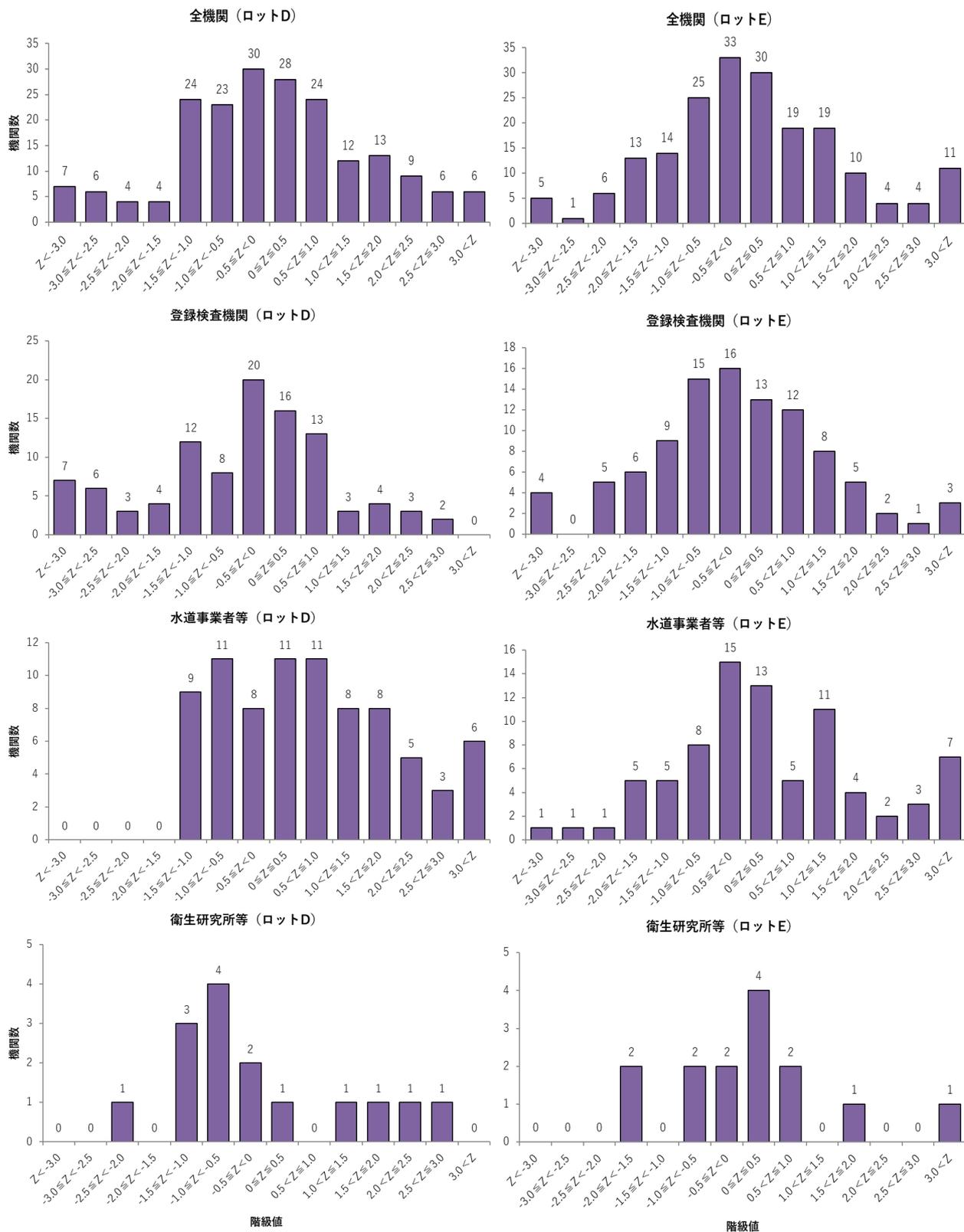


図3. 2b 有機物試料の調査における検査機関種別 Zスコアのヒストグラム
(トランス-1, 2-ジクロロエチレン)

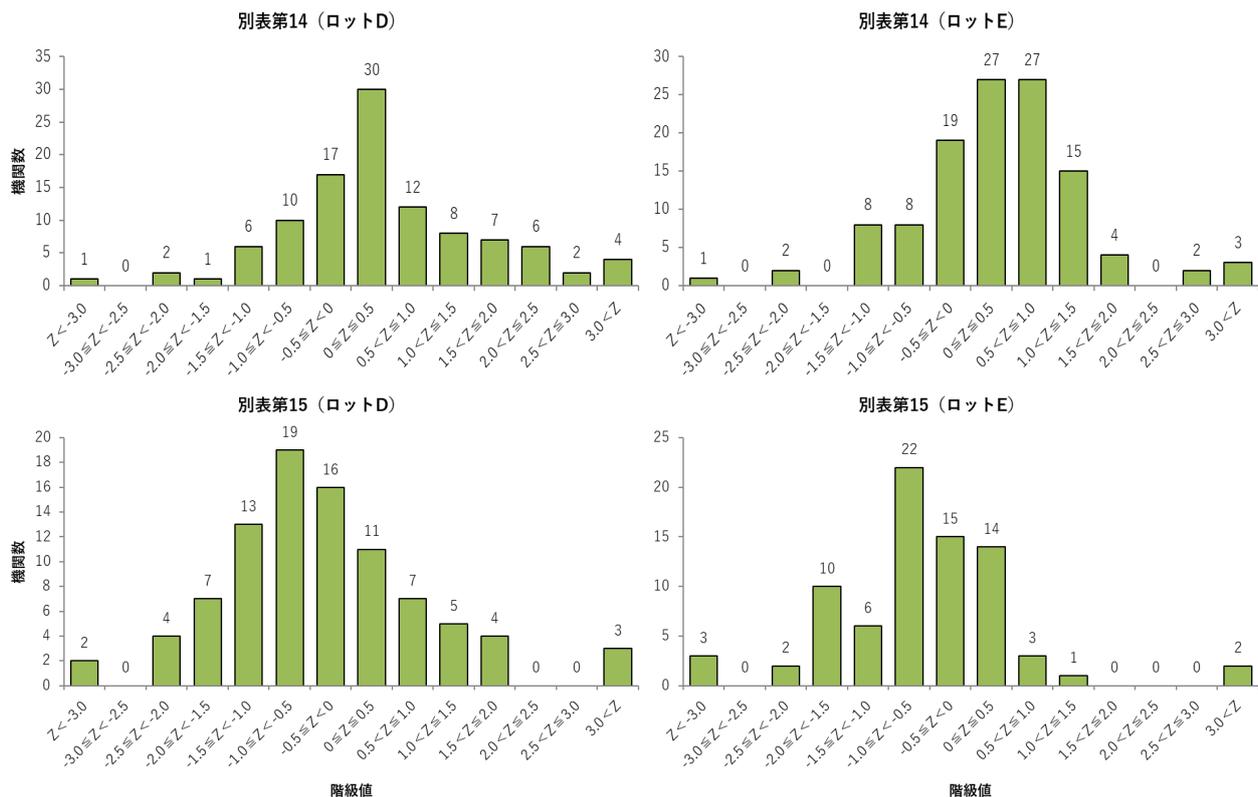


図3. 3a 有機物試料の調査における検査方法別 zスコアのヒストグラム (シス-1, 2-ジクロロエチレン)

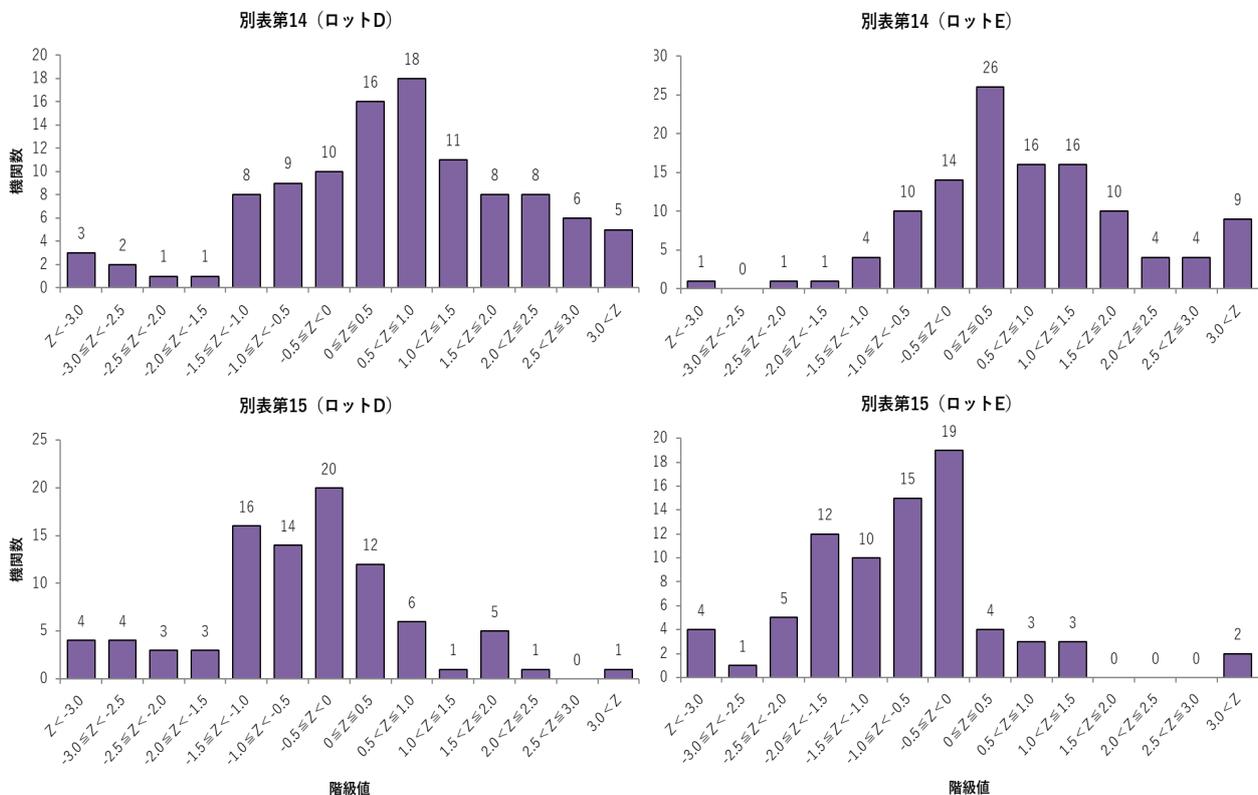


図3. 3b 有機物試料の調査における検査方法別 zスコアのヒストグラム (トランス-1, 2-ジクロロエチレン)

(3) 統一試料の測定結果に問題があった機関に対するアンケート調査結果

いずれかの項目で要改善と評価された機関に対して、精度不良となったその原因とその改善策について回答を求めたところ、主な回答は以下のとおりであった。ただし、以下の改善策は個々の機関の考察によるものであり、この改善策が必ずしも妥当とは限らない。なお、記載した原因と改善策が複数機関で確認された場合は、その機関数を【】に示す。

表 3.6 対象機関が考える原因と改善策

原因	改善策
<p>(検査方法告示によらない操作)</p> <p>①標準列作成から数日後に試験を実施（標準液の用時調製未実施）</p> <p>②前処理操作のうち内部標準液の添加の手順が検査法告示と異なる</p> <p>③混和操作の未実施と加温時間の不足</p> <p>④塩析が不十分</p>	<p>(検査方法告示によらない操作)</p> <p>①標準列作成後の即日試験を徹底</p> <p>②検査法告示の手順と同じ操作をすることを徹底</p> <p>③検査法告示のとおりの手順となるよう標準作業書を見直し</p> <p>④検査法告示のとおりの手順となるよう標準作業書を見直し</p>
<p>(標準作業書の不備)</p> <p>①分析メソッドの保持時間の設定ミスによる誤同定【2機関】</p> <p>②検量線の回帰式が不適切</p> <p>③低濃度検量線と高濃度検量線の適用条件において、境界濃度付近で定量精度が不十分</p> <p>④検量線の濃度レンジが不適切</p> <p>⑤希釈操作後の試料の取り扱いが不適切</p> <p>⑥別物質と誤同定</p>	<p>(標準作業書の不備)</p> <p>①単一物質を測定して保持時間を確認し、分析メソッドを修正【2機関】</p> <p>②検量線の見直しを実施</p> <p>③境界濃度の各検量線の校正点において誤差を管理することで、いずれの検量線でも適用可能な体制を構築</p> <p>④検量線の濃度レンジを見直し</p> <p>⑤標準作業手順書の希釈手順の見直し</p> <p>⑥単物質を測定して保持時間を確認し、分析メソッドを修正</p>
<p>(試験操作上の問題)</p> <p>①標準列調製における標準物質の揮散【3機関】</p> <p>②標準列調製においてシリンジを溶媒洗浄後、標準液での共洗い未実施</p>	<p>(試験操作上の問題)</p> <p>①標準列調製時の溶媒及び使用器具の冷却【3機関】</p> <p>②溶媒洗浄後標準液での共洗いを徹底</p>

<p>③標準液の操作中の揮散【2機関】</p> <p>④標準液調製における標準液の添加操作が不適切【3機関】</p> <p>⑤不適切な分析条件</p> <p>⑥ピペットのプレリンスが不十分であったことによる誤差</p> <p>⑦試料分取中の揮散【2機関】</p> <p>⑧分取後の試料の保存が不適切</p> <p>⑨バイアルキャップの締めが緩いことによる揮散</p>	<p>③標準液を密栓して分取【2機関】</p> <p>④標準液添加操作の見直し【3機関】</p> <p>⑤分析条件の見直し（サンプルラインの温度及び脱着時間の変更）</p> <p>⑥ピペットのプレリンスの徹底</p> <p>⑦分取の方法の見直し【2機関】</p> <p>⑧分取後、別容器で満水保存することを徹底</p> <p>⑨クリップの締め方を見直し</p>
<p>（分析機器、器具のメンテナンス不足）</p> <p>①サプレッサー電流値の設定が不適切</p> <p>②オートサンプラーの部品破損（適正な注入量が確保できない状態で試験）</p> <p>③機器のウォームアップが不十分</p> <p>④カラムの汚染</p> <p>⑤部品洗浄後の機器の安定化確認不足</p> <p>⑥シリンジの管理不足</p>	<p>（分析機器、器具のメンテナンス不足）</p> <p>①サプレッサー電流値の最適化</p> <p>②部品の交換</p> <p>③機器安定化のため、十分な暖機運転を実施</p> <p>④カラム洗浄の目安を設定し、適切な頻度でカラム洗浄を実施</p> <p>⑤機器の安定性の確認徹底</p> <p>⑥定期的な重量点検の実施</p>
<p>（標準品や試薬の不適切な管理等）</p> <p>①メーカー保証期間の切れた市販の標準液を使用</p> <p>②溶離液の汚染</p>	<p>（標準品の不適切な管理等）</p> <p>①保証期間内の標準液使用を徹底</p> <p>②溶離液ボトルの定期的な洗浄</p>
<p>（検査結果のチェック体制）</p> <p>①報告書提出の期限外提出</p> <p>②報告書への記入ミス【3機関】</p>	<p>（検査結果のチェック体制）</p> <p>①計画表を作成と工程管理体制の強化</p> <p>②チェックするなど確認体制を強化【3機関】</p>

(4) 実地調査等の結果

実地調査において、「表 2.3 評価項目一覧表」に基づき評価した結果、下記の条件に該当する登録水質検査機関は水質検査の信頼性を確保するための適切な取組が行われていないと判断した。

- ・①の評価が×である。
- ・①の評価が△で、かつ②～⑧の項目において×評価*が1つ以上ある。
- ・①の評価は○だが、②～⑧の項目において×評価*が2つ以上ある。

*②～⑧の項目における△評価は、2つ累積した場合に×評価1つと考える。

また、評価項目毎の○、△、×は、チェック事項に明らかに抵触すると検討会で判断されたものが2つ以上ある場合に×、1つである場合に△とする。ただし、表 2.3 にある※が付された重要なチェック事項は、抵触するものが1つであっても×とした。

実地調査の結果、是正処置の確実な実施等に関して十分な取組が確認できなかった機関については、適切な是正処置を講じた上で再度報告するよう求めることとした。

また、実地調査対象外の要改善機関から提出された改善報告書の確認は、該当する機関の改善報告書について検討会構成員が確認し、検討が不足していると思われる事項について追加の報告を求める形式で行った。改善報告書の確認においては、各機関に適宜追加の報告を求め、実施された改善策が妥当であることを確認した。

(5) 改善に当たっての留意事項

環境省精度管理調査及び日常業務確認調査の結果から、改善が必要な事項と改善に当たっての留意事項を取りまとめた。

1) 今回調査の精度不良に関する改善点の明確化及び是正処置の実施について

要改善機関からの改善報告書において、誤差の要因となった事項を取り除いた上で再度分析を行い、妥当な結果を得たという形の報告が多くなされた。

外部精度管理調査は、結果が悪かった場合に適切な是正処置を実施し、その内容を適宜標準作業書等に反映させることで、日常の検査精度を向上させることを目的としている。このため、正しく原因究明できる技術の確保に加え、特定された原因に対応する適切な改善策を見出し、直ちに是正処置を実施するとともに、一定期間後に是正処置が適切なものであったかを検証することが重要である。また、特に装置の異常に起因する場合の改善策には、同様な異常が発生した場合にどのように認知し、対応するかを具体的に盛り込んだ再発防止策を含む必要がある。

有機物試料において、標準物質の揮散により精度不良になり、溶媒や器具を冷却すること、また、試料分取時の手技で是正した機関が多数あった。蒸気圧の高い物質では特に揮散による誤差が生じやすいことに留意し、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。

有機物試料において、シス-1,2-ジクロロエチレンとトランス-1,2-ジクロロエチレンの測定結果を誤記入した機関が多数あった。このようなエラーをする機関には検査部門管理者等による組織的なチェック体制に問題が潜んでいると考えられ、揮発性有機化合物の一斉分析に限らず起こりうるエラーであることから、もっと重大な問題と捉えるべきである。報告書の提出までに誤記入を見付けることが出来なかった原因を究明し、実効性のあるチェック体制を確立するよう組織全体で対応すべきである。

水質検査を登録水質検査機関に委託している水道事業者等は、委託先の検査機関を選定する際に、検査機関において是正処置や教育訓練が適切になされているかも参考とすべきと考えられる。

2) 精度管理実施項目の検査実施標準作業書について

検量線の濃度範囲が適切ではなかったことで、測定結果のばらつきが大きくなり精度不良となった機関があった。検量線の濃度範囲は広く設定しすぎると、測定誤差を招きやすく、狭く設定しすぎると、試料を希釈する頻度が上がり、希釈による誤差により測定値に影響を与える恐れがあることから、日頃の検体の濃度域に合わせ、適切な範囲になるようにバランス良く設定すべきである。

複数段階希釈した試料において採用する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った。希釈試料の取り扱いについて規定していない機関が散見されるため、検量線において誤差が小さくなる範囲を把握し、採用基準を規定しておくべきである。

有機物試料において分析メソッドに誤りがあり、シス-1,2-ジクロロエチレンとトランス-1,2-ジクロロエチレンの設定が逆になっていたり、別物質と誤同定していたりした機関があった。メソッドを変更した際に、設定が非意図的に変更されてしまう場合が考えられるが、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を確認することが重要である。

水道法施行規則において、1) 検査機関は検査方法告示及び自ら作成した標準作業書に基づき検査を行うこと、2) 検査機関の水質検査部門管理者又は検査区分責任者は標準作業書を確実に運用するために適切な関与を行うこととされている。標準作業書に基づき作業をするとともに、検証できる作業記録が整っていないと、水質検査機関の精度が保てないだけでなく、問題が発生した時に原因究明の機会を逸してしまうことになる。そのことを十分に理解し、日常の水質検査における実施体制等の見直しを行わなければならない。

また、検査方法告示の改訂を反映させるため、また、検査精度を維持するための各検査機関のノウハウを反映させるためにも、妥当性評価の実施と標準作業書の定期的な改定が必要である。

3) 試料の採取及び管理について

試料の採取時における試薬の添加について、標準作業書の規定が不十分な機関があった。添加量の記載に具体性を持たせて、特に委託者が採水する場合などは手順が分かる写真を備えるなど、適正な採取ができるようにすべきである。

希釈が必要となった場合の試料の取り扱いが不適切であった機関があった。特に有機物試料においては分取後の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ことから、再測定を見越して、満水になるよう別容器に移し替えるなどの適切な保管方法について考慮すべきである。

4) 分析機器、器具のメンテナンスについて

劣化部品のメンテナンス後に分析機器の安定性を十分確認せずに検査を実施し、精度管理の測定結果に誤差が生じた事例があった。日常的な点検における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、メンテナンスで対応できない場合に備えて、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。

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、機器が破損した状態で測定した結果を調査結果として報告した事例があった。測定中の機器の不調における対応を標準作業書に規定することはもちろんのこと、機器不調の状況であったことを組織として共有し、測定結果として適切かどうかを正しく判断できる体制確保も当然行わなければならない。

マイクロシリンジ等の精度不良により標準液の採取量に誤差を生じた機関があった。マイクロシリンジ、マイクロピペット、ホールピペットなどの精度は測定結果の精度にも直結するものであることから、定期的な精度確認の実施とその判断基準を標準作業書等に規定し、適切に管理することが求められる。特にマイクロピペットにより有機溶媒を採取しようとする場合には精度確保がシビアであることに留意するとともに、マイクロシリンジやホールピペットなどに代えることも検討すべきである。

5) 試薬等の管理体制について

試薬の調製に係る記録が取られていない、また、毒物等の試薬の管理はされているものの台帳内で物質ごとにまとめられていなかったなど、管理方法が適切でない事例があった。過去の調査においても試薬の調製の記録がない機関があったことから、忘れずに記録することはもちろんのことであるが、重量等の管理方法も誰が確認しても明瞭な記録となるよう工夫をするとよい。

また、残った有機溶剤をドラフト内で意図的に揮発させていた事例があった。検査機関において関係法令を遵守することに加えて、労働環境の安全性からも廃液を適切に管理することが求められる。

名称、純度又は濃度、保存方法、調製年月日、使用期限等を表示するよう試薬等管理標準作業書に規定し、適切に試薬を管理・保管することが必要である。また、毒物・劇物の管理については関係法令を遵守した規定を設け、購入、廃棄、使用記録等で管理を徹底する必要がある。

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について

高濃度試料で使用器具を使い分けられない機関については、器具を介した高濃度試料から水道水試料（低濃度試料）への汚染を防ぐため、機械器具保守管理標準作業書に汚染防止策を規定することが必要である。高濃度試料による水道水試料への汚染は、これら試料の前処理操作を行う場所、試料の保管場所や検査に使用する器具、装置の使用時間等を分けることで、その多くを防ぐことが可能である。

試験室の温度及び湿度の管理目標が設定されていなかったり、管理目標が不適切（温度が高すぎる、幅が広すぎるなど）であったりした機関があった。温度や湿度によって分離度や保持時間が変

わってしまい、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温度及び湿度の管理は重要である。

7) 内部精度管理について

内部精度管理の計画策定及び実施内容（項目、対象者、方法等）が不十分な機関があった。内部精度管理は、対象項目（理化学・生物学）及び対象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とともに、再現性の確認やブラインド方式等複数の方法で行うことが重要である。内部精度管理は、測定精度を確認するだけでなく、より精度を高めるための標準作業書等の見直しを行う契機となるなど、信頼性を確保するための重要な作業である。特に外部精度管理の結果が悪かった機関においては、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。

信頼性確保部門管理者は、規則第15条の4第4号ハの規定に基づき、実施年月日、実施内容とその結果、必要な是正処置及び是正処置の信頼性確保部門管理者による確認を含む記録を法第20条の14の帳簿に記載しなければならないので、確実に実施することが必要である。

(6) 参加機関の分類

外部精度管理調査に参加した機関に対して、統一試料の測定結果と、検査方法告示の遵守状況等も踏まえて、「第1群」、「第2群」及び「要改善」の3群に分類した。

- 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（無効機関含む）

各検査機関の統一試料調査の結果は別表1のとおりである。また、参加機関の分類の結果は表3.7、表3.8（別表2～7）のとおりである。なお、要改善機関及び第2群に分類された機関における是正状況（別表3、4、6、7）については、本紙作成時点での状況である。

要改善に分類された機関は、改善報告書によって改善の検討がなされているが、適切なタイミングで改善策が妥当なものであったかの検証を行い、必要な場合は追加の改善処置をとる必要がある。また、全ての機関は、現状の実施体制等について定期的に検討を行い、問題があれば適宜改善するとともに、一層の技術水準の向上に努める必要がある。

表 3.7 参加機関の分類結果（無機物試料：塩化物イオン）

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	190 機関	162 機関	48 機関	400 機関 (94.4%)
第2群	7 機関	5 機関	6 機関	18 機関 (4.2%)
要改善	5 機関	1 機関	0 機関	6 機関 (1.4%)
合計	202 機関	168 機関	54 機関	424 機関

表 3.8 参加機関の分類結果（有機物試料：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）

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

令和7年度水道水質検査精度管理検討会構成員(50音順、敬称略)

- (座長) 内山奈穂子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 部長
- (委員) 浅野 勝広 名古屋市上下水道局 技術本部施設部 水質管理課 課長補佐
- 市川 豊 東京都水道局水質センター 検査課課長代理
- 今中 壮一 大阪市水道局工務部 水質管理研究センター 担当係長
- 上村 仁 神奈川県衛生研究所 理化学部 専門研究員
- 内野 正 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第三室 主任研究官
- 笠原 典秀 神奈川県内広域水道企業団 浄水部 広域水質管理センター 副所長
- 北村 壽朗 公益社団法人日本水道協会 工務部水質課 水質専門監
- 小坂 浩司 国立研究開発法人国立環境研究所 環境リスク・健康領域
水道水質研究和光分室 上級主幹研究員
- 後藤 哲久 (元)信州大学 農学部 教授
- 小林 憲弘 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第三室 室長
- 今野 祥顕 仙台市水道局 浄水部 水質管理課 水質検査第一係 係長
- 森 大輔 埼玉県企業局水質管理センター 検査担当 担当課長
- 森 曜子 公益財団法人日本食品衛生協会 技術参与

【担当】

環境省水・大気環境局環境管理課
水道水質・衛生管理室 宇津木