

平成19年度環境測定分析統一精度管理調査

結果概要

(平成20年度ブロック会議資料)

調査対象

基本精度管理調査

- ・模擬排ガス吸収液試料・・・共通試料1
塩化水素(HCl)、ふっ素化合物(F)
- ・模擬排ガス試料・・・共通試料2
硫黄酸化物(SO_x)、窒素酸化物(NO_x)

調査対象

高等精度管理調査

- ・底質試料1 (芳香族化合物分析用) …… 共通試料3
ベンゾ(a)ピレン
- ・底質試料2 (ダイオキシン類分析用) …… 共通試料4
PCDDs及びPCDFs異性体: 2,3,7,8-位塩素置換異性体 (17異性体)
PCDDs及びPCDFs同族体
DL-PCB異性体: ノンオルト4項目、モノオルト8項目
TEQ (毒性当量): 異性体の分析結果にTEF (毒性等価係数) を乗じて算出
TEFはWHO/IPCS (1997) による
- ・模擬水質試料 (有機スズ化合物、有機塩素化合物)
…………… 共通試料5
有機スズ化合物(TBT、TPT)
有機塩素化合物(p,p'-DDE、p,p'-DDD)

追跡調査

高等精度管理調査：原則として、2か年の調査
前年度の結果を考慮して調査する

- ・底質試料1 (芳香族化合物分析用)・・・共通試料3
ベンゾ(a)ピレン
- ・底質試料2 (ダイオキシン類分析用)・・・共通試料4

試料

基本精度管理調査

・模擬排ガス吸収液試料・・・共通試料1

0.1mol/Lアルカリ性の水溶液(吸収液として)に排出基準レベルで下記の化合物を添加し、
500mLポリエチレン製の瓶に分注(約500mL)

塩化ナトリウム	(塩化水素を吸収させたものとして想定)
ふっ化ナトリウム	(ふっ素化合物)
硫酸ナトリウム	(硫黄酸化物)
硝酸カリウム	(窒素酸化物)

試料

基本精度管理調査

・模擬排ガス試料・・・共通試料2

試料容器(スプレー缶:内容量1L)をあらかじめ内部を窒素で置換し、充填前に真空引きして、試料ガスを約7L充填(0.73MPa以上)

硫黄酸化物はSO₂として添加

感度の良くない分析方法での定量下限値程度(SO₂:350ppm)

窒素酸化物はNOとして添加

排出基準値程度(NOとして210ppm)

他の物質

二酸化炭素 排ガスに含まれている濃度程度(CO₂として1%)

窒素ベースのガス試料

試料ガスの安定性を考慮し、通常の排ガスに含まれる酸素(空気)や一酸化炭素等は含めていない

試料

高等精度管理調査

・底質試料1 (芳香族化合物分析用)・・・共通試料3

底質(海域)を採取

50 において乾燥

夾雑物を除去

100メッシュのふるいを通した部分を集める

混合・均質化(Vブレンダー)

100mlガラス製の瓶に分注

(約50g)

試料

高等精度管理調査

・底質試料2 (ダイオキシン類分析用)・・・共通試料4

底質(海域)を採取

50 において乾燥

夾雑物を除去

100メッシュのふるいを通した部分を集める

混合・均質化(Vブレンダー)

100mlガラス製の瓶に分注

(約50g)

試料等：追跡調査

- ・底質試料1 (芳香族化合物分析用) …… 共通試料3
- ・底質試料2 (ダイオキシン類分析用) …… 共通試料4

・芳香族化合物

ベンゾ(a)ピレンの濃度は、H18より低濃度とする
平均値 (H18 : 1660 μ g/kg)
(H19 : 322 μ g/kg)

分析方法は、ガスクロマトグラフ質量分析法とする
クリーンアップ操作は行う

・ダイオキシン類

H18より低濃度とする
平均値 (H18 : 164pg-TEQ/g)
(H19 : 52.4pg-TEQ/g)

試料

高等精度管理調査

・模擬水質試料(有機スズ、有機塩素化合物分析用)

・・・共通試料5

エタノールに塩化トリ-n-ブチルスズ(EP)、塩化トリフェニルスズ、
p,p'-DDE、p,p'-DDDを溶解
混合・均質化

10mLのガラス製のアンプルに約10mL分注
参加機関へはアンプルを各3個送付

測定回数

基本精度管理調査と高等精度管理調査

基本精度管理調査

基準値、公的な分析方法等が規定されている測定項目に関する調査原則として、測定回数3回(同量の試料を3個採り併行測定)

←模擬排ガス吸収液試料(塩化水素、ふっ素化合物)

高等精度管理調査

基準値、公的な分析方法等が確立されていない(または規定されて間もない)または高度な分析技術を要する等測定項目に関する調査

測定回数は1～5回

複数回測定では、すべての結果を報告

結果として参加機関数は、基本精度管理調査 > 高等精度管理調査

分析結果の回答方法

ホームページに記入して作成

ホームページに記入が難しい場合
→記入用紙に記入して作成

参加機関数と回答機関数

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	47	47 (1)	100.0
	市	39	39 (0)	100.0
民間機関		369	350 (1)	94.9
合計		455	436 (2)	95.8

(注) ()内は、所定の期限よりも遅い回答であり、以降の集計・解析に含まれていない回答を示す。

参加機関数と回答機関数

区分		共通試料 1 (排ガス吸収液試料)		共通試料 2 (排ガス試料)	
		参加機関数	回答機関数	参加機関数	回答機関数
公的機関	都道府県	37	36 (2)	17	12 (1)
	市	30	30 (2)	11	7 (0)
民間機関		328	313 (15)	259	221 (8)
合計		395	379 (19)	287	240 (9)

(注1) 回答方法にはホームページ、用紙があり、()内は用紙による回答数を示す。

(注2) 複数の分析方法等により複数の分析結果を報告し、ひとつがホームページによる報告であった場合には、ホームページによる回答としている(ホームページへは、ひとつの回答を可能としている)。

参加機関数と回答機関数

区分		共通試料 3 (底質試料 1)		共通試料 4 (底質試料 2)	
		参加機関数	回答機関数	参加機関数	回答機関数
公的機関	都道府県	10	8 (0)	25	25 (0)
	市	6	4 (2)	5	5 (1)
民間機関		71	53 (1)	123	118 (4)
合計		87	65 (3)	153	148 (5)

(注1) 回答方法にはホームページ、用紙があり、()内は用紙による回答数を示す。

(注2) 複数の分析方法等により複数の分析結果を報告し、ひとつがホームページによる報告であった場合には、ホームページによる回答としている(ホームページへは、ひとつの回答を可能としている)。

参加機関数と回答機関数

区分		共通試料 5 (模擬水質試料)	
		参加機関数	回答機関数
公的機関	都道府県	17	15 (0)
	市	14	13 (3)
民間機関		72	51 (1)
合計		103	79 (4)

(注1) 回答方法にはホームページ、用紙があり、()内は用紙による回答数を示す。

(注2) 複数の分析方法等により複数の分析結果を報告し、ひとつがホームページによる報告であった場合には、ホームページによる回答としている(ホームページへは、ひとつの回答を可能としている)。

分析結果の解析方法

共通解析・・・実施する

すべての分析項目に対する解析

詳細解析(高度解析)・・・実施していない

要因間の相互作用等による誤差を左右する原因を追及するために解析

解析・評価の高度化に関しては、5年間(平成13～17年度)実施

- 解析内容
- ・極端に外れた分析結果の発生要因の解析
 - ・系統的な誤差の発生要因の解析
 - ・極端に外れた分析結果を出した機関の検出

解析方法・重回帰分析、樹形モデル、分散分析等の統計的な手法

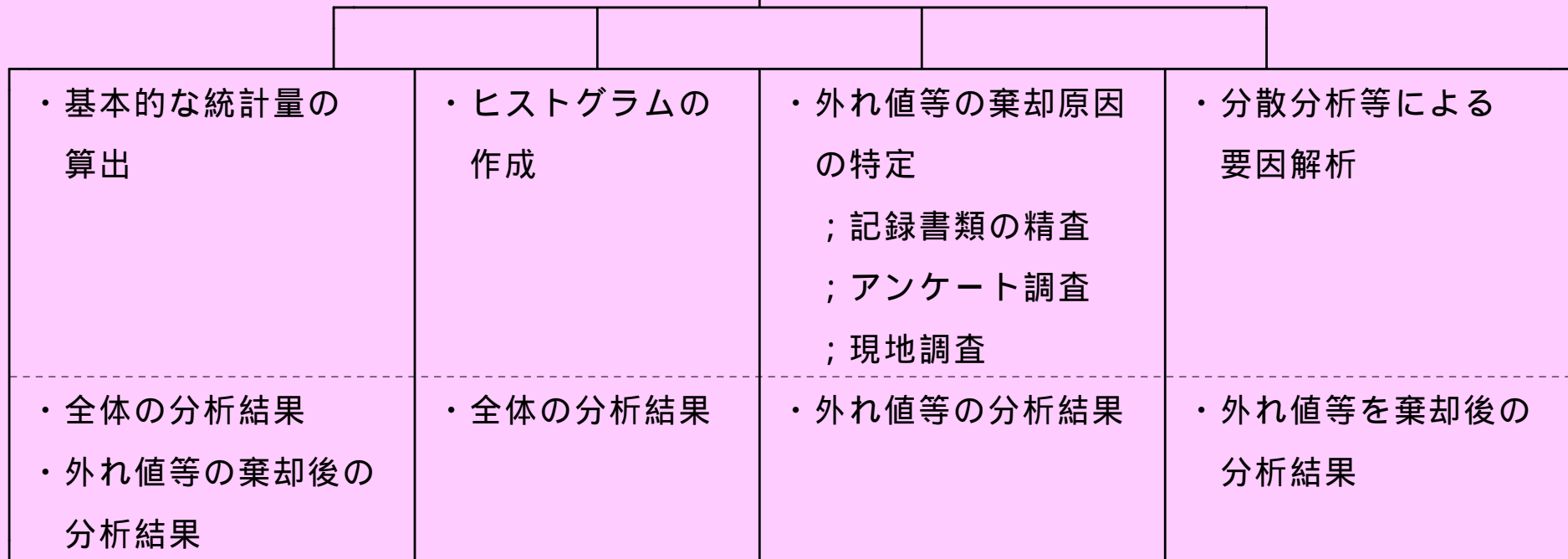
これまでの結果例

- ・極端に外れた分析結果: 統計的な手法による発生要因の特定は難しい
→ 個別の記録書類(クロマトグラム等)の精査、
アンケート調査・現地調査によることが適当
- ・系統的な誤差: 参加機関での分析条件が多様、統計的な手法による要因の特定は難しい
→ 本調査での実施は難しいが、実験計画を持った調査が必要

以上のような状況から、平成17年度において「これまでの解析・評価の高度化のとりまとめ」、18年度以降では「高度解析は実施していない」

分析結果の解析方法

極端な分析結果(外れ値等)
の特定



評価

- ・ 分析方法の問題点
- ・ 分析上の留意点等

分析結果の解析方法

(1) 極端な分析結果(外れ値等)の特定

- ・「ND等」で示されているもの
- ・「Grubbsの方法」により両側確率5%で棄却されるもの(統計的外れ値)
分析結果(複数回分析している場合には平均値)に関する外れ値

(参考として)

- ・「Cochranの方法」により両側確率5%で棄却されるもの(統計的外れ値)
3個の分析結果の分散(ばらつき)に関する外れ値
- ・現状では、外れ値等としていない(今後の検討課題としている)

分析結果の解析方法

(2) 基本的な統計量の算出

統計的外れ値となった分析結果の棄却前後の統計量を算出
(平均値、室間精度(標準偏差、変動係数)、最小値、最大値、中央値等)

(3) ヒストグラムの作成

分析結果に関するヒストグラム
(横軸は外れ値棄却後の平均値を1.0とした相対値、
縦軸は相対度数(%))

分析結果の解析方法

(4) 極端な分析結果(外れ値等)の棄却原因の解析

専門家による

記録書類(分析条件、クロマトグラム、検量線等)の精査

参加機関による

アンケート調査

参加機関と専門家による

(原因不明の場合希望により現地調査)

H19は希望がなく現地調査は行っていない

(注) 模擬排ガス試料中の硫黄酸化物(SO_x)

試料中での経時変化(濃度低下)があり、

外れ値等の棄却原因の解析は行っていない

分析結果の解析方法

(5) 要因別の解析・評価結果

外れ値等を棄却後の分析結果に関する一元配置の分散分析等による要因解析
(平均値の差の検定及び室間精度の違いの検定)

解析において取り上げる要因例

分析機関の客観情報に関すること

分析機関区分、国際認証取得状況 等

分析者の経験に関すること

昨年度分析の試料数、経験年数 等

室内測定に関すること

室内測定精度、室内測定回数 等

分析手法に関すること

試料分取量、測定方法、その他測定条件 等

(注) 模擬排ガス試料中の硫黄酸化物(SO_x)

試料中での経時変化(濃度低下)があり、

要因別の解析結果は参考程度としている

解析結果の評価等

解析結果

(1) 極端な分析結果(外れ値等)

本編第2章の1(2)に記載

(2) 基本的な統計量の算出

本編第2章の1(3)に記載

(3) ヒストグラムの作成

本編第2章の1(4)に記載

(4) 極端な分析結果(外れ値等)の棄却原因の解析(記録書類の精査、アンケート調査、現地調査)

本編第2章の2

資料編第1部第1章～第4章の(4)及び(5)に記載

(5) 要因別の解析結果

本編第2章の2

資料編第1部第1章～第4章の(1)～(3)に記載

解析結果の要約、評価

本編第2章(調査結果の概要)に項目別に記載

詳細な解析結果

資料編第1部(調査結果)に項目別に記載

室間精度等 (排ガス吸収液試料)

外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬排ガス吸収液試料)

(室間精度等)

分析項目	棄却* *	回答数	平均値**	室間精度***		最小値**	最大値**	中央値**	調製濃度** (設定値)
				S.D.**	CV %				
塩化水素	前	367	119	14.5	12.2	2.15	241	120	
	後	353	120	6.72	5.6	95.7	143	120	124
ふっ素化合物	前	288	2.58	11.2	434	0.636	181	1.70	
	後	270	1.68	0.166	9.8	1.10	2.28	1.70	1.8

(注1) *:「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「n=3」のもの及び分析結果が「ND等」であるものは含まない。

(注2) **:単位は「mg/L」である。

室内精度等 (排ガス吸収液試料)

(室内精度)

分析項目	棄却*	室内測定回数	回答数	室内併行測定精度****		室内併行測定精度 CV %		
				S.D.**	CV %	最小値	最大値	中央値
塩化水素	後	3	353	2.76	2.3	0	9.0	0.5
ふっ素化合物	後	3	270	0.0529	3.1	0	13.8	1.0

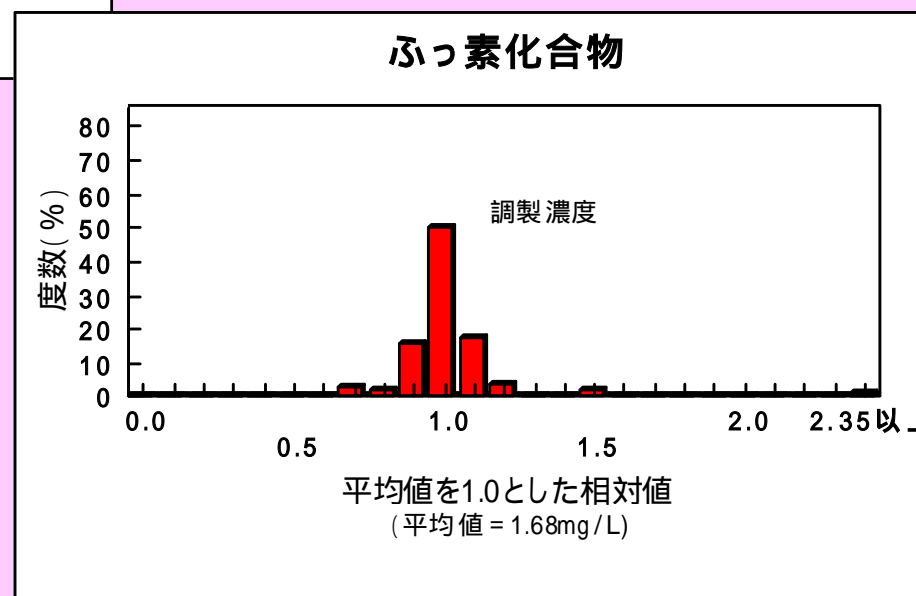
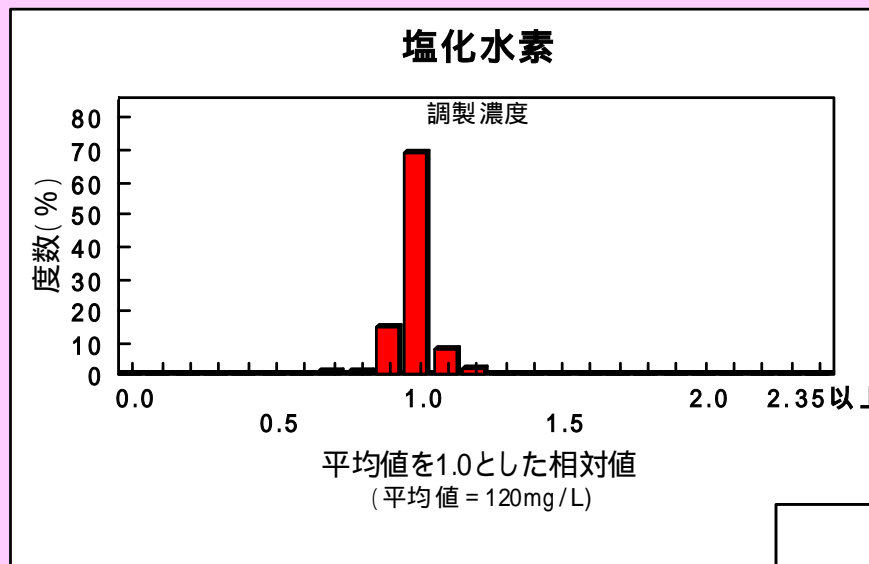
(注1) *:「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「n 3」のもの及び分析結果が「ND等」であるものは含まない。

(注2) **:単位は「mg/L」である。

(注3) ***:3回の併行測定結果の平均値より求めた精度(S.D.及びCV%)を示している。

(注4) ****:分散分析の結果を示している。

ヒストグラム (排ガス吸収液試料)



分析方法別回答数 (HCl)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					
		n	3	N D等	Grubbs		計
					小 さ な 値	大 き な 値	
1.イオンクロマトグラフ法	257	3	0	4	3	10	
2.硝酸銀滴定法	52	0	0	5	0	5	
3.イオン電極法	1	0	0	0	0	0	
4.チオシアン酸水銀 () 吸光光度法	55	0	0	0	1	1	
5.その他 硝酸銀滴定法 *	5	0	0	0	1	1	
合計	370	3	0	9	5	17	

(注) * : JIS K 0107 (排ガス中の塩化水素分析方法) の硝酸銀滴定法と異なる方法

分析方法別回答数 (F)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n	3	ND等	Grubbs		計
					小さな値	大きな値	
1. リンタンアリザ リンコブ レキソ吸光光度法	185	1	0	2	7	10	
2. イオン電極法	11	0	0	0	0	0	
3. イオンクロマトグラフ法	90	0	0	1	7	8	
4. その他 オートアラザイ [®] -等 *	3	0	0	0	0	0	
合計	289	1	0	3	14	18	

(注) * : 原理的には、リンタンアリザ リンコブ レキソ吸光光度法と同じ方法である。

室間精度等(排ガス試料)

外れ値棄却前後の平均値及び精度等(模擬排ガス試料)

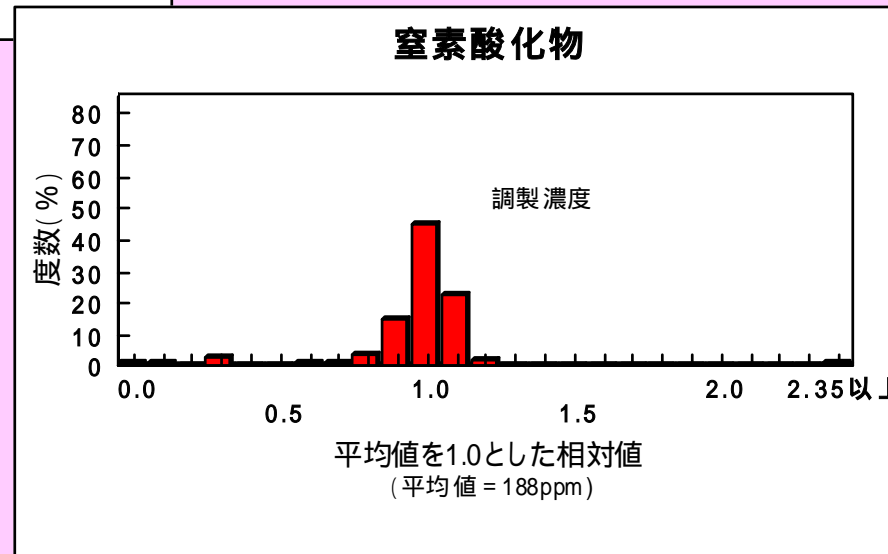
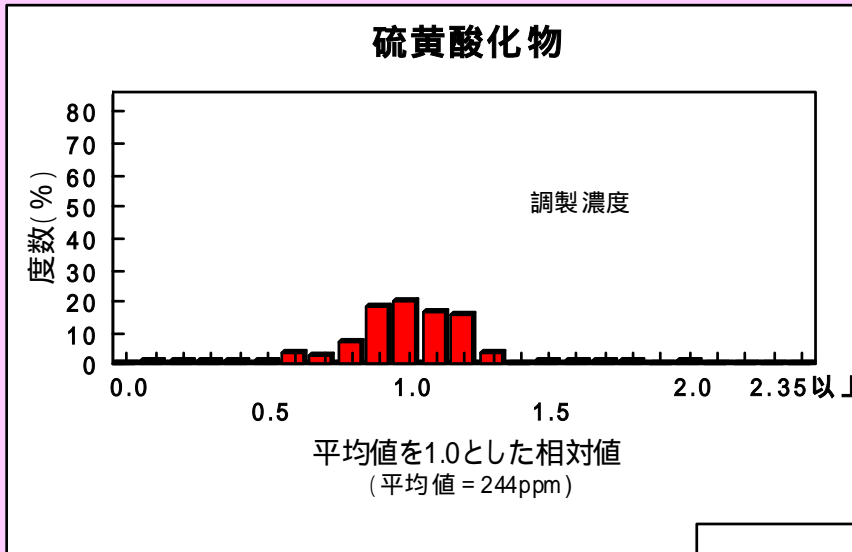
分析項目	棄却*	回答数	平均値 (ppm)	室間精度		最小値 (ppm)	最大値 (ppm)	中央値 (ppm)	調製濃度 (設定値) (ppm)
				S.D. (ppm)	CV %				
硫黄酸化物	前	226	246	74.5	30.3	9.91	516	246	350
	後	221	244	65.5	26.8	30.0	452	246	
窒素酸化物	前	181	181	56.0	31.0	2.35	577	189	210
	後	162	188	16.0	8.5	136	230	191	

(注)*:「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

硫黄酸化物

外れ値を除くと、回答数221、平均値244ppm、室間精度(CV)26.8%であり、平均値は調製濃度(350ppm)よりも小さく、ばらつきも大きかった。その原因は、容器への硫黄酸化物の吸着等による経時変化(濃度低下)と考えられる。

ヒストグラム (排ガス試料)



分析方法別回答数 (SOx)

分析方法別回答数 (SOx)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数			
		N D等	Grubbs		計
			小 さ な 値	大 き な 値	
1. イオンクロマトグラフ法	177	0	2	1	3
2. 沈殿滴定法 (アルセナゾ 法)	14	0	0	0	0
3. 沈殿滴定法 (トリン法)	0	0	0	0	0
4. 比濁法 (光散乱法)	31	0	0	1	1
5. 中和滴定法	2	0	0	1	0
6. その他 定電位電解法 *	2	0	0	0	0
合計	226	0	2	3	5

(注) * : 定電位電解法は、JIS B 7981に規定されている。

分析方法別回答数 (NOx)

分析方法別回答数 (NOx)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. Zn-NEDA法	23	0	4	0	4
2. NEDA法	5	0	0	0	0
3. イオンクロマトグラフ法	97	0	8	3	11
4. PDS法	49	1	3	0	4
5. その他 定電位電解法 *	2	0	0	0	0
6. 化学発光法	3	0	1	0	1
7. 連続分析法	2	0	0	0	0
合計	182	1	16	3	20

(注) * : 定電位電解法は、JIS B 7981に規定されている。

室間精度等 (底質試料 1)

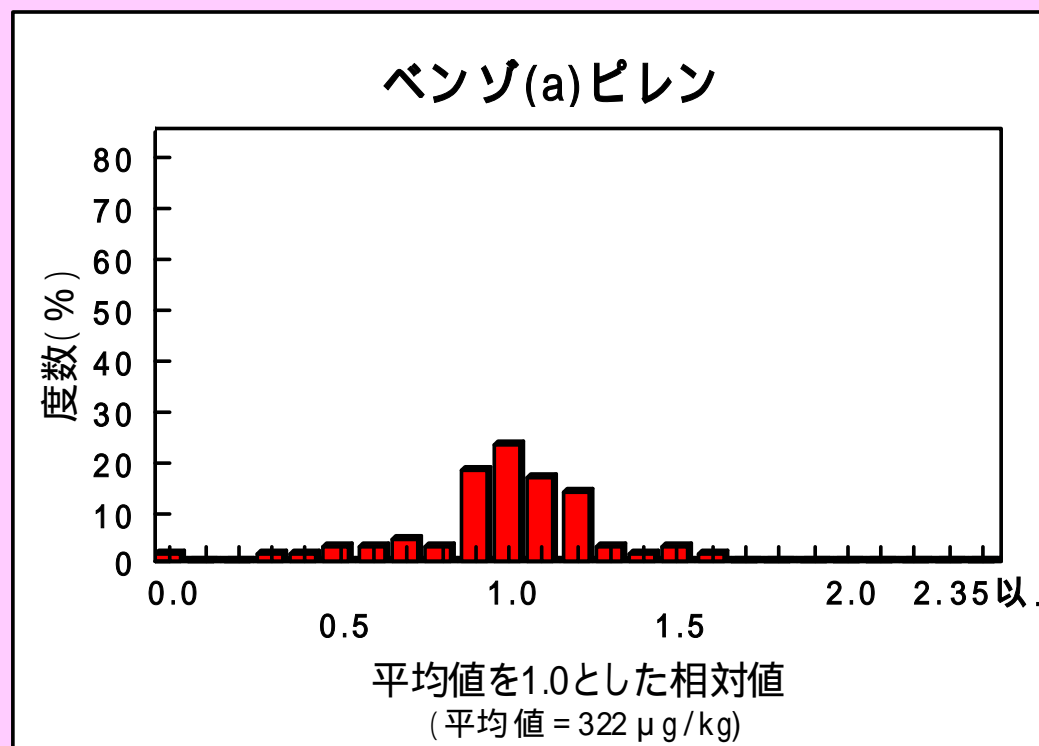
外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (底質試料 1)

分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/kg}$)	最大値 ($\mu\text{g/kg}$)	中央値 ($\mu\text{g/kg}$)
				S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %			
ベンゾ(a)ピレン	前	65	317	85.9	27.1	0.376	520	327
	後	64	322	76.7	23.8	96.1	520	327
ベンゾ(a)ピレン **	前	64	318	86.0	27.0	0.376	520	327
	後	63	323	76.5	23.7	96.1	520	327

(注1) *: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

(注2) **: 「追跡調査」とおりでない1回答(クリーンアップ操作を行っていない結果)を除いている。

ヒストグラム (底質試料1)



分析方法別回答数(底質試料1)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出-G C / M S	65	0	1	0	1
2. その他	0	0	0	0	0
合計	65	0	1	0	1

過去との比較(底質試料1) (芳香族化合物:水質&底質)

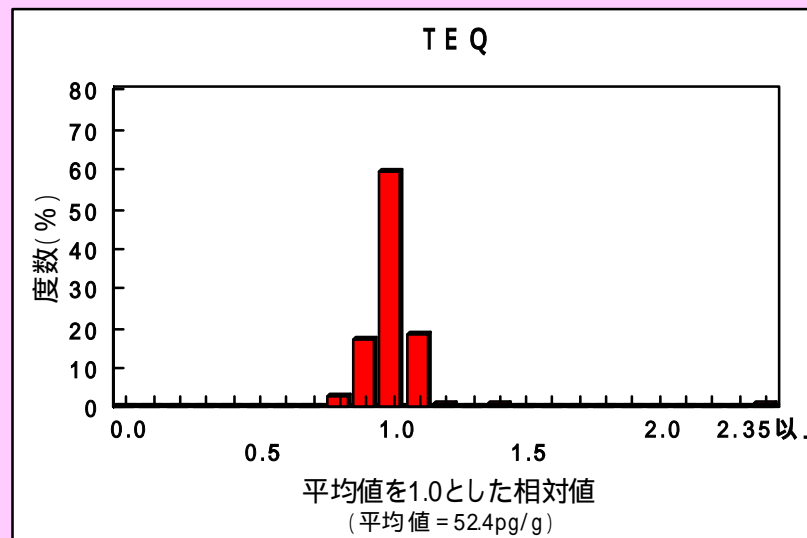
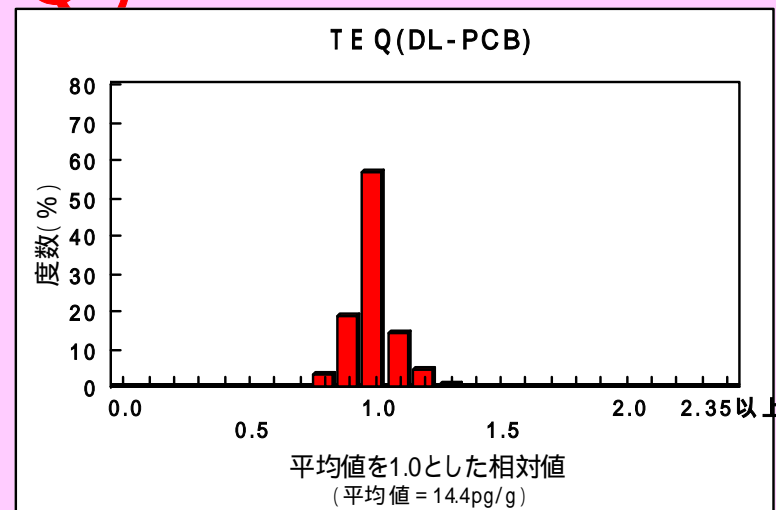
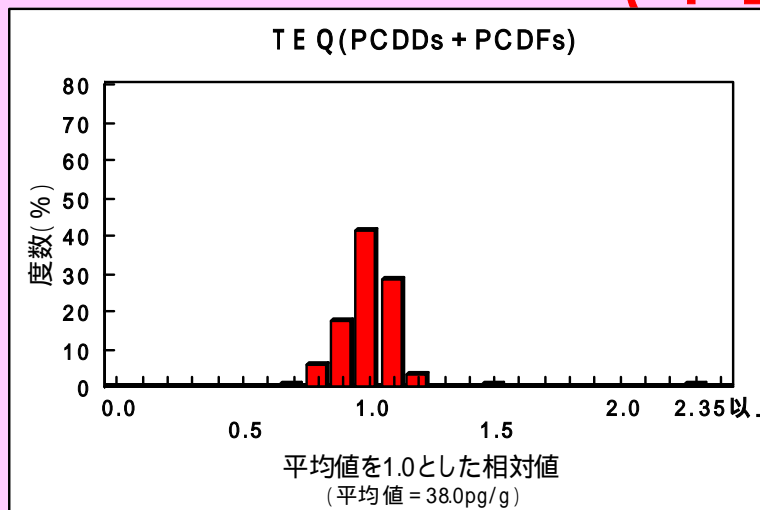
項目 試料	年度	棄却後 回答数	平均値	C V %	設定値 ($\mu\text{g/l}$)	%設定 値	設定値 濃度比	目標検出下 限との比
ベンゾ(a)ピレン 模擬水質	16	83	0.317	14.6	0.33	96.1	1.0	33
	17	80	0.0305	23.0	0.032	95.3	0.0970	3.2
ベンゾフェノン 模擬水質	16	78	0.231	13.8	0.25	92.4	1.0	25
	17	81	0.0245	28.3	0.024	102.1	0.0960	2.4
4-ニトロリン 模擬水質	16	75	0.431	33.1	0.46	93.7	1.0	46
	17	82	0.0877 ($\mu\text{g/l}$)	30.4	0.096 ($\mu\text{g/l}$)	91.4	0.209	9.6
ベンゾ(a)ピレン 底質	18	71	1660 ($\mu\text{g/kg}$)	37.4	実試料の ためなし	なし	なし	332
ベンゾ(a)ピレン 底質	19	64	322 ($\mu\text{g/kg}$)	23.4	実試料の ためなし	なし	なし	64.4

室間精度等の例(底質試料2) (TEQ)

(公定法による抽出)

区分	分析項目	棄却* 回数	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
T	PCDDs + PCDFs	前	145	38.8	8.41	21.7	28	130	38.0
		後	143	38.0	3.20	8.4	28	47	38.0
Q	DL-PCB	前	145	14.4	1.21	8.4	12	19	14.0
		後	145	14.4	1.21	8.4	12	19	14.0
	(PCDDs + PCDFs) + (DL-PCB)	前	145	53.2	8.31	15.6	41	140	52.5
		後	143	52.4	3.73	7.1	41	61	52.0

ヒストグラムの例(底質試料2) (TEQ)

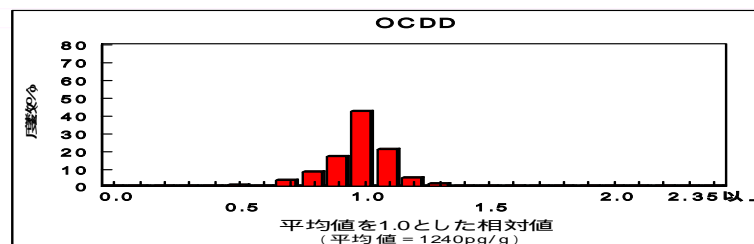
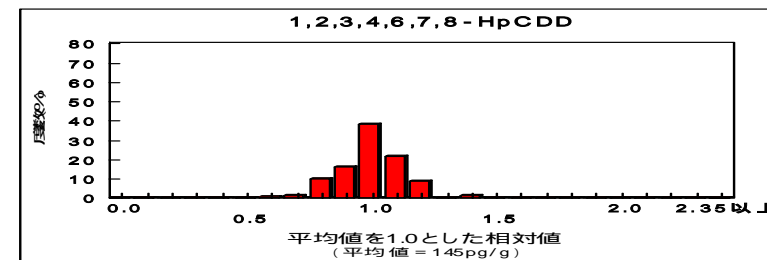
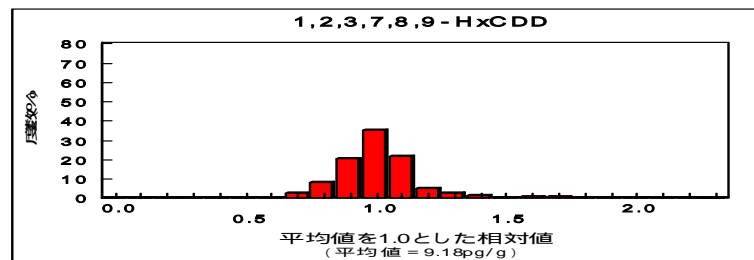
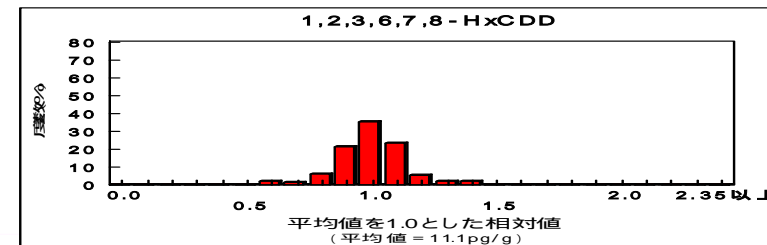
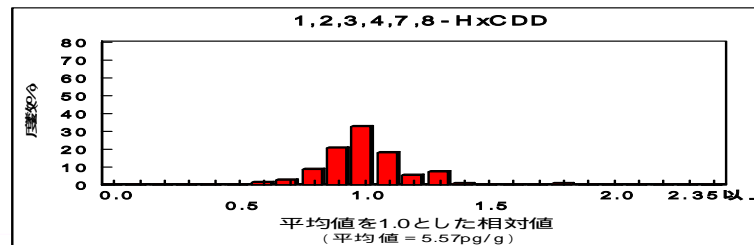
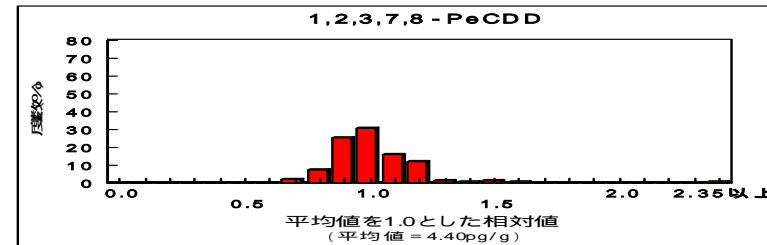
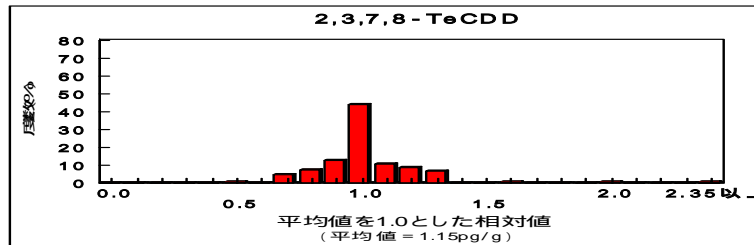


(公定法による抽出)

ヒストグラムの例(底質試料2)

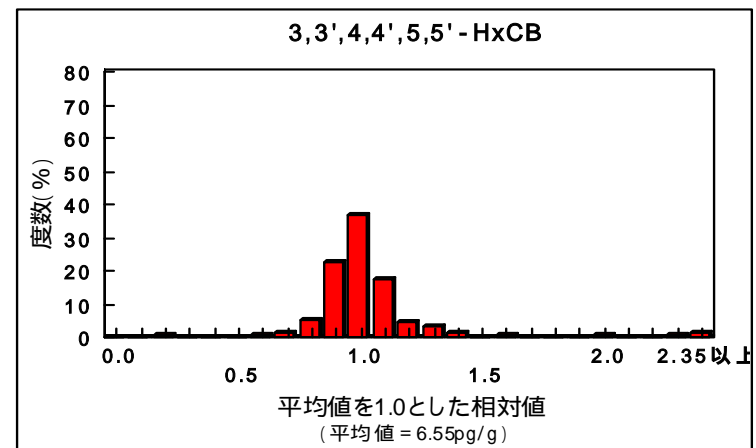
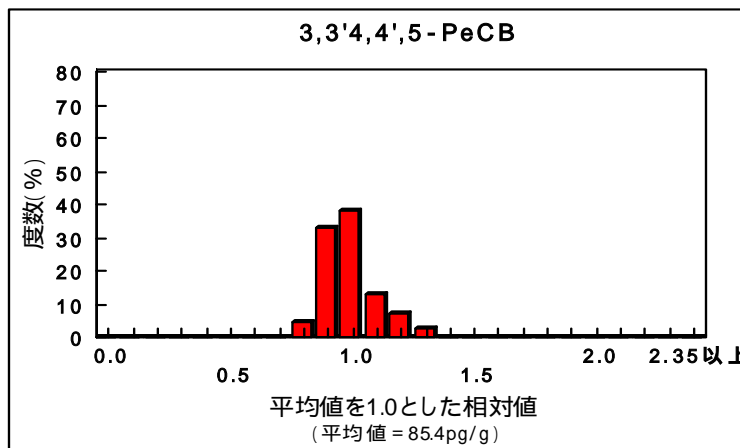
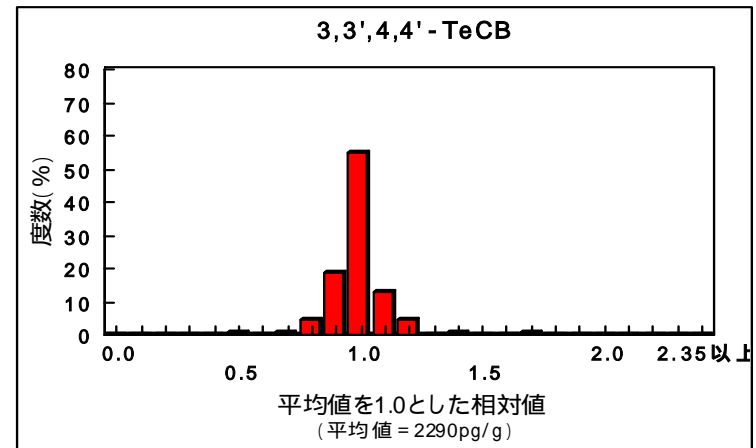
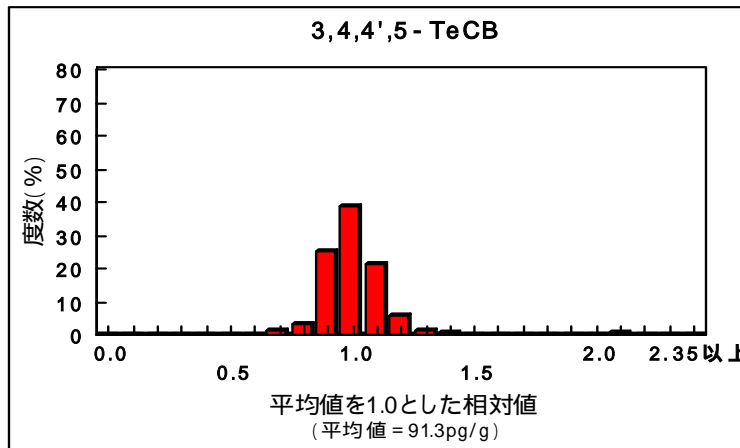
(PCDDs異性体)

(公定法による抽出)



ヒストグラムの例 (DL-PCB:ノンオルト)

(公定法による抽出)



室間精度等(水質試料)

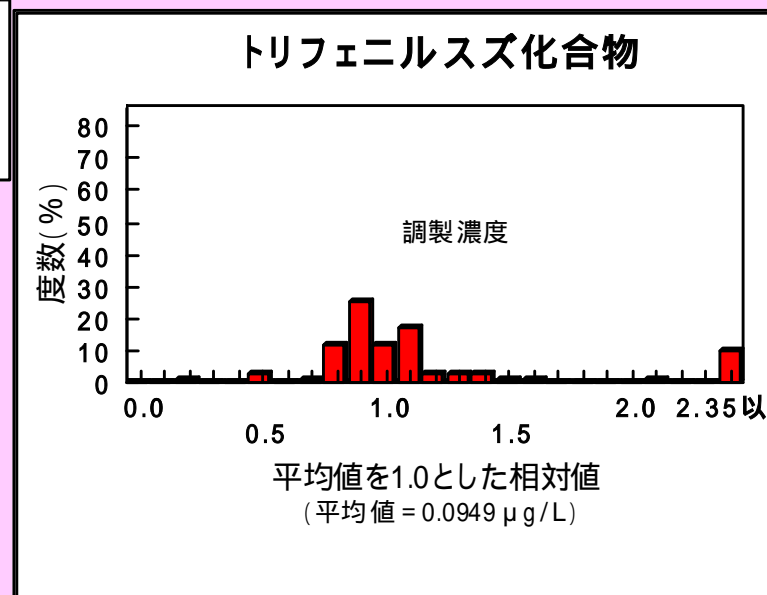
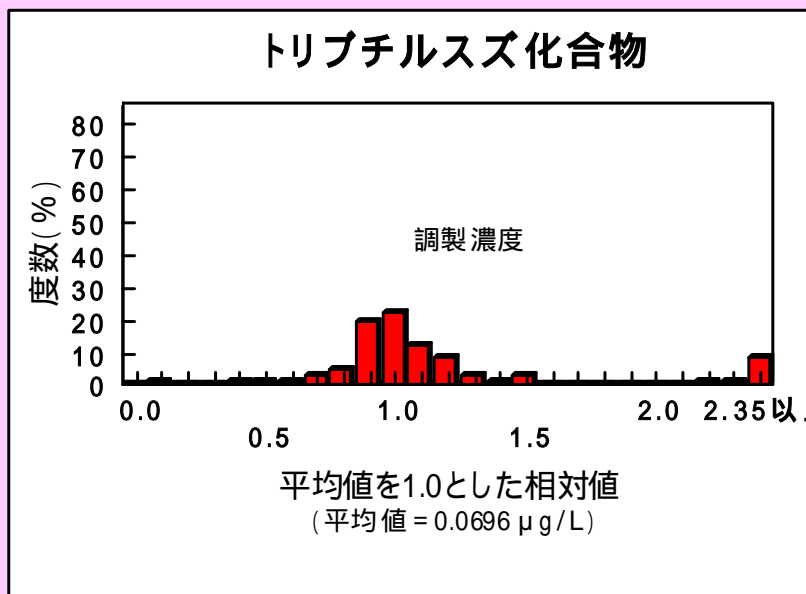
外れ値棄却前後の平均値及び精度等(模擬水質試料)

分析項目	棄却*	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/L}$)	最大値 ($\mu\text{g/L}$)	中央値 ($\mu\text{g/L}$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g/L}$)
				S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %				
トリブ`チルス` 化合物	前	57	6.08	34.1	560	0.00950	238	0.0694	0.069
	後	49	0.0696	0.0152	21.8	0.0273	0.108	0.0678	
トリフェニルス` 化合物	前	58	8.38	50.1	597	0.0164	366	0.0938	0.095
	後	50	0.0949	0.0204	21.5	0.0471	0.151	0.0909	
p,p'-DDE	前	41	0.173	0.0302	17.5	0.108	0.252	0.165	0.18
	後	41	0.173	0.0302	17.5	0.108	0.252	0.165	
p,p'-DDD	前	41	0.120	0.0268	22.3	0.0698	0.227	0.117	0.12
	後	40	0.118	0.0208	17.7	0.0698	0.166	0.117	

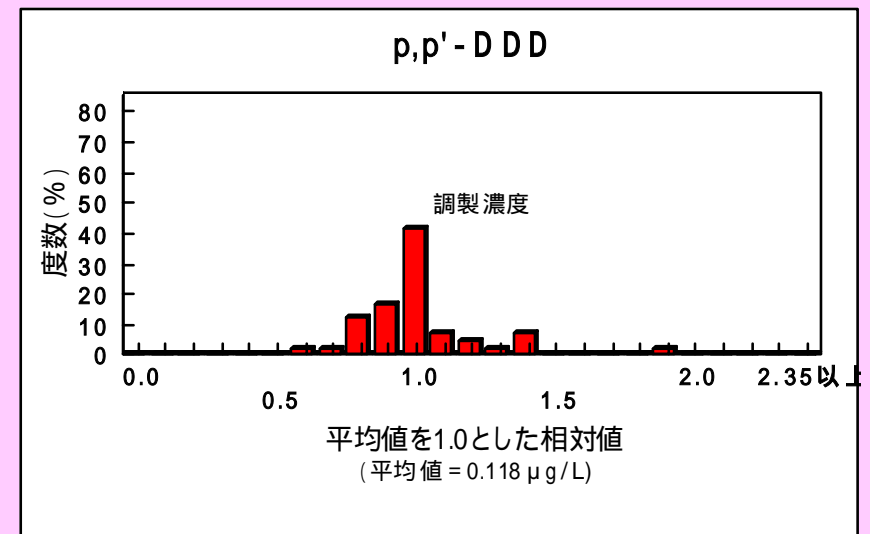
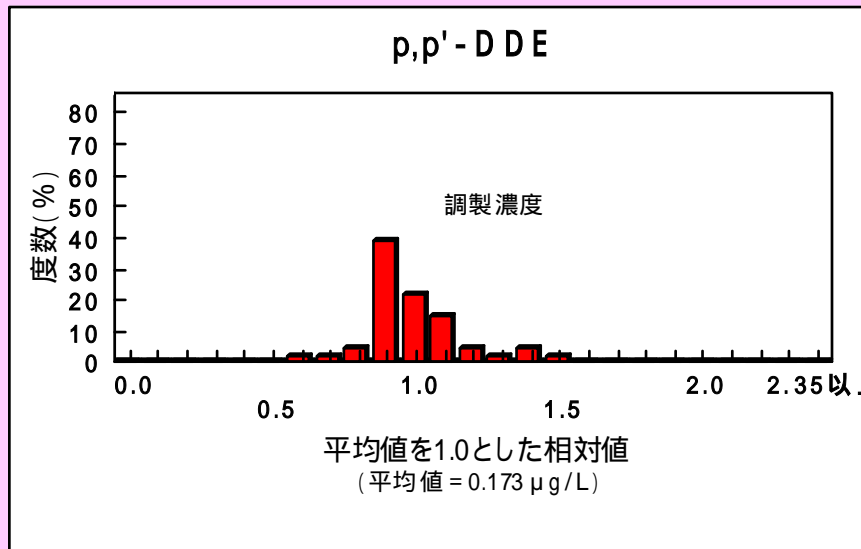
(注1) *: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

(注2) トリブ`チルス`化合物はTBT0、トリフェニルス`化合物は塩化物に換算した値である。

ヒストグラム(有機スズ化合物)



ヒストグラム(有機塩素化合物)



分析方法別回答数(有機スズ化合物)

トリブチルスズ化合物

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出-フッ化-GC/MS	34	0	0	7	7
2. 溶媒抽出-フッ化-GC/FPD	2	0	0	0	0
3. エル化-溶媒抽出-GC/MS	18	0	1	0	1
4. その他の誘導体化-GC/MS	3	0	0	0	0
合計	57	0	1	7	8

トリフェニルスズ化合物

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出-フッ化-GC/MS	36	0	1	6	7
2. 溶媒抽出-フッ化-GC/FPD	1	0	0	0	0
3. エル化-溶媒抽出-GC/MS	18	0	0	0	0
4. その他の誘導体化-GC/MS	3	0	0	1	1
合計	58	0	1	7	8

分析方法別回答数(有機塩素化合物)

p,p'-DDE

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出-GC/MS	39	0	0	0	0
2. 固相抽出-GC/MS	2	0	0	0	0
3. その他	0	0	0	0	0
合計	41	0	0	0	0

p,p'-DDD

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出-GC/MS	39	0	0	1	1
2. 固相抽出-GC/MS	2	0	0	0	0
3. その他	0	0	0	0	0
合計	41	0	0	1	1

代表的な分析実施上の留意点 (外れ値例等から)

全体として

- ・計算間違いをしない
特に、希釈したときの計算には注意する。
- ・記入間違いをしない

排ガス吸収液試料

- ・分析操作を適切に行う
例えば、ふっ素化合物では、
吸光光度法・・・試料のpH調整を行う(試料にはNaOHが0.1 mol/L含まれている)
イオンクロマトグラフ法・・・ふっ素イオンとウォーターディップと分離する

排ガス試料

- ・試料ガス採取時のリーク等のないように注意する
- ・試料ガス中のNOの酸化が不十分にならないように注意する

底質試料(ベンゾ(a)ピレン)

- ・適切な試料量とする(多く採りすぎない)
- ・サンプルスパイク内標準物質の回収率に留意する

代表的な分析実施上の留意点 (外れ値の例等から)

底質試料(ダイオキシン類)

- ・クリーンアップ不足とならないように注意する
除去しきれなかった夾雑物と分析対象の異性体ピークの重なりがないようにする
- ・GC/MS測定は適切に行う
カラムの種類選択は適切にする
ピーク分離は適切にする
- ・同定・計算は適切にする
ピークのアサインミスをなくす
- ・試料量を適切とする(検量線の範囲を超えないように注意する)

水質試料(有機スズ化合物、有機塩素化合物)

- ・参加機関数も少なく、共通的な留意点はなかった