

平成23年度環境測定分析統一精度 管理調査結果について

(平成24年度ブロック会議資料)

目次

1. 概要

- (1) 調査の経過
- (2) 調査対象
- (3) 試料
- (4) 追跡調査
- (5) 測定回数
- (6) 分析結果の回答方法
- (7) 参加機関数と回答機関数
- (8) 分析結果の解析方法

2. 結果

- (1) 模擬排水試料(一般項目)
- (2) 模擬水質試料(農薬等)
- (3) 土壌試料(ダイオキシン類)

1 . 概要

(1) 調査の経過

- ・参加機関の募集 平成23年7月1日～8月1日
- ・試料等の送付 平成23年9月5日～7日
- ・参加機関による分析実施 平成23年9～11月
- ・分析結果の回収(提出期限、括弧内は用紙による期限)
排水試料、水質試料及び土壌試料(簡易測定法)
平成23年10月21日(平成23年10月14日)
- 土壌試料(土壌マニュアル)
平成23年11月16日(平成23年11月9日)
- ・中間報告書(暫定版)の公開 平成23年12月14日
- ・中間報告書の送付 平成24年1月16日
- ・外れ値等のアンケート 平成24年1月16日～2月6日
- ・説明会資料(最終報告書)の送付 平成24年6月8日
- ・調査結果説明会の参加者募集 平成24年6月8日～7月3日
- ・調査結果説明会 東京会場 平成24年7月12日
大阪会場 平成24年7月18日
福岡会場 平成24年7月25日

(2) 調査対象

基本精度管理調査

- ・模擬排水試料(一般項目分析用) …… 共通試料1

COD

BOD

ふっ素(F)

TOC

参照する報告書とページ

(H23の調査結果)

(本編の2ページを参照)

高等精度管理調査

- ・模擬水質試料(農薬等分析用) …… 共通試料2

農薬(ジクロルボス及びフェノブカルブ) 2項目

ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)

及びペルフルオロオクタン酸(PFOA) 2項目

調査対象

高等精度管理調査

(本編2、3ページ参照)

・土壌試料(ダイオキシン類分析用) …… 共通試料3

PCDDs & PCDFs 異性体: 2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)

PCDDs 7項目

PCDFs 10項目

PCDDs & PCDFs 同族体: 四～八塩素化物の各同族体、それらの総和 *

DL-PCBs 異性体: ノンオルト及びモノオルト異性体(12異性体)

ノンオルト4項目

モノオルト8項目

DL-PCBs その他: ノンオルト、モノオルト異性体の合計、それらの総和 *

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(2006提案)

(注) * 印の項目は簡易測定法では対象外である。

(3) 試料

基本精度管理調査

- ・ 模擬排水試料・・・共通試料 1 [\(本編 3 ページ参照\)](#)
(一般項目分析用)

調製

調製濃度

水溶液：D(+)	グルコース	$C_6H_{12}O_6$	360mg/L
	グリシン	$H_5NC_2O_2$	54mg/L
	ふっ化ナトリウム	NaF	22mg/L
	硝酸カリウム	KNO_3	180mg/L
	燐酸二水素カリウム	KH_2PO_4	33mg/L
	塩化ナトリウム	NaCl	3000mg/L

混合・均一化

500mLポリエチレン製の瓶に約500mLを入れる

参加機関へは瓶を各 1 個送付

濃度

C O D (225mg/L)、 B O D (260mg/L) : 参加機関の分析結果の平均値
ふっ素 9.95mg/L、 T O C 161mg/L : 調製濃度

試料

(本編4、5ページ参照)

高等精度管理調査

・模擬水質試料・・・共通試料2 - 1

農薬(ジクロルボス、フェノカルブ)分析用 要監視項目
ジクロルボス、フェノカルブ、シマジン、プロピザミド、ダイアジノン及び
クロロタロニルの所定量をアセトンに溶かす。
その後、混合・均一化し、5mLアンプルに約5mLを入れる。
参加機関へはアンプル各2個送付する。

・模擬水質試料・・・共通試料2 - 2

PFOS、PFOA分析用 要調査項目等
C6～C12の8種類のPFC(C8:PFOS-K、PFOA、C6:PFHxS-Na、C7:PFHpA、
C9:PFNA、C10:PFDA、C11:PFUdA、C12:PFDoA)(C8のPFOSとPFOA
のふたつのPFCは分析対象項目である)の所定量をメタノールに溶かす。
その後、混合・均一化し、5mLアンプルに約5mLを入れる。
参加機関へはアンプル1個送付する。

試料2 - 1、試料2 - 2とも、分析試料は参加機関においてそれぞれ1000倍となるように水で希釈して混合・調製する。

試料

(本編 5 ページ参照)

高等精度管理調査

- 土壌試料 **共通試料 3**
(ダイオキシン類分析用)
- 採取
土壌 (関東ローム) を採取
(簡易測定法で測定可能なダイオキシン類濃度の土壌)
- 調製方法
50 において乾燥後、夾雑物を除去
150 μm (100メッシュ) のふるいを通過した部分
混合・均質化
100mLのガラス製の瓶に30g以上
- 配布
参加機関へは瓶を1個送付

(4) 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

模擬水質試料(農薬等分析用) ……**共通試料2**

全体的には昨年度より若干低濃度とする (本編4、5ページ参照)

共存物質を添加する。
対象項目以外の農薬、PFCを添加する。

添加物質を変える
PFPSについては、22年度は直鎖99%以上であったが、23年度は
側鎖33%直鎖67%を添加する。

標準液(標準原液)の報告内容を詳細とする

(5) 測定回数

基本精度管理調査と高等精度管理調査

(本編9ページ参照)

基本精度管理調査

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)

高等精度管理調査

測定回数は1～5回
複数回測定では、すべての結果を報告

(6) 分析結果の回答方法

(本編9ページ参照)

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

(7) 参加機関数と回答機関数

(本編10ページ参照)

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	64	63	98.4
	市	53	52	98.1
民間機関		397	381	96.0
合計		514	496	96.5

(注)報告が遅いため、以下の集計・解答に含まない機関の回答を含む

参加機関数と回答機関数

(本編11ページ参照)

区分		共通試料1 模擬排水試料 (一般項目)		共通試料2 模擬水質試料 (農業等)		共通試料3 土壌試料 (ダイオキシン類)	
		参加機関	回答機関	参加機関	回答機関	参加機関	回答機関
公的 機関	都道 府県	62	61 (5)	37	36 (2)	15	14 (0)
	市	51	51 (3)	29	26 (0)	2	2 (0)
民間機関		382	365 (23)	159	150 (3)	94	90 (2)
合計		495	477 (31)	225	212 (5)	111	106 (2)

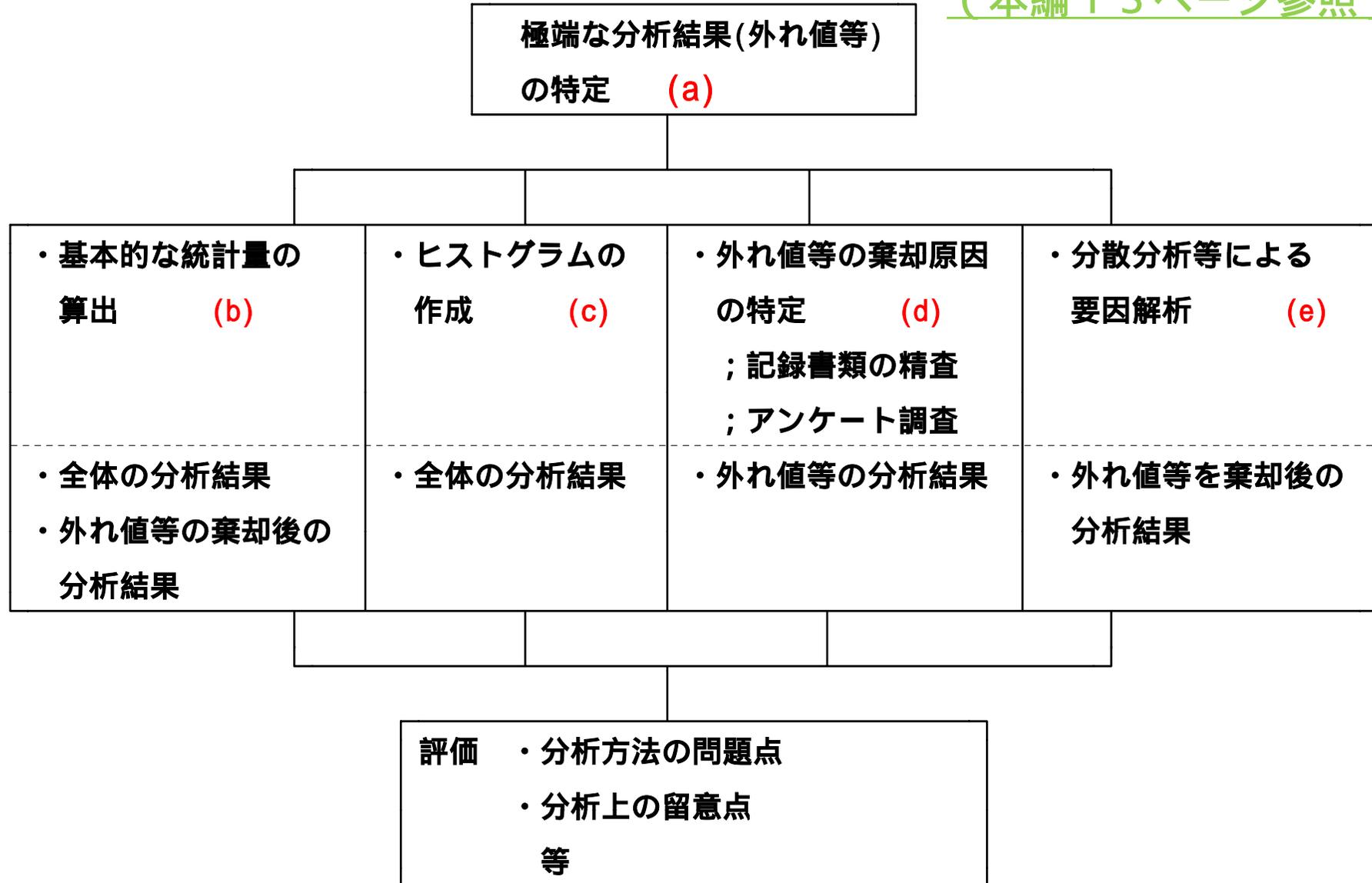
(注1) 回答方法にはホームページ、用紙があり、()内は用紙による回答数を示す。

(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。

(注3) 報告が遅いため、以降の集計・解析等に含まれない2機関の回答を含む。

(8) 分析結果の解析方法

(本編13ページ参照)



分析結果の解析方法

(本編 1 4 ページ参照)

(a) 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

基本精度管理調査: 模擬排水試料(一般項目)では、以下も含める

- ・室内の併行測定回数が3回でないもの(「 $n \neq 3$ 」)
- ・3回の室内変動(変動係数)が大きく、上記「ND等」及び「Grubbsの方法」で棄却した後の室間変動(変動係数)を超えるもの(統計的外れ値)

分析結果の解析方法

(b) 基本的な統計量の算出

(本編 20 ページ参照)

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)

(c) ヒストグラムの作成

(本編 29 ページ参照)

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

(本編 1 3 ページ参照)

(d) 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

分析結果の解析方法

(e) 要因別の解析・評価結果

(本編 13 ページ参照)

外れ値等を棄却後の分析結果に関する要因解析

要因ごとに、水準間の偏り（平均値の差の検定）及び精度の違いの検定を両側危険率5%で行う。2水準では1回の検定であるが、3水準以上では2水準ずつの検定を繰り返して多重比較の方法を行う（多重比較の方法としては、平均値の差の検定はTukeyの方法、精度の違いの検定はBonferroniの方法を適用する）

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

2 . 結果

(1) 模擬排水試料(一般項目)

… 共通試料 1

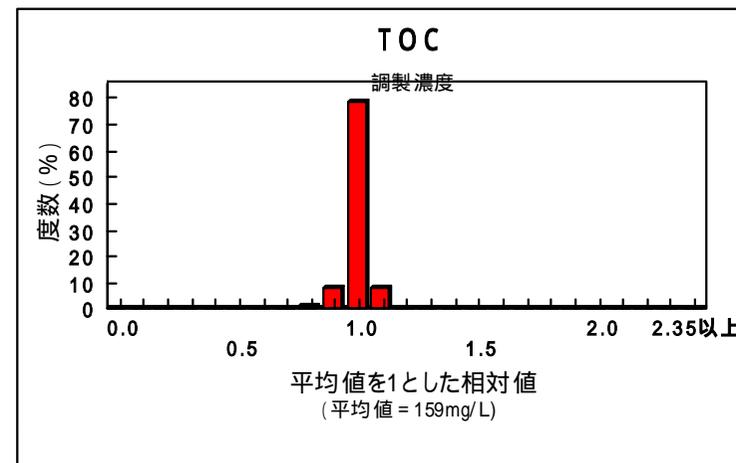
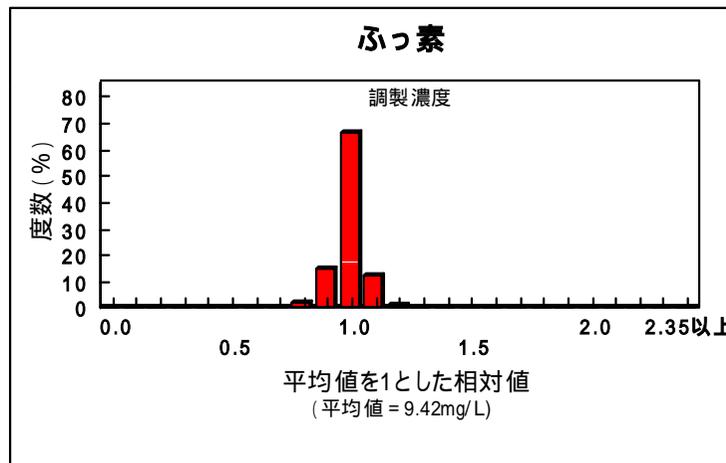
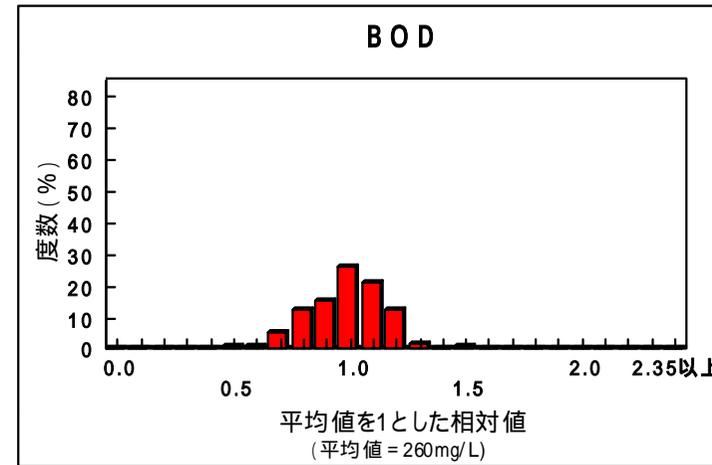
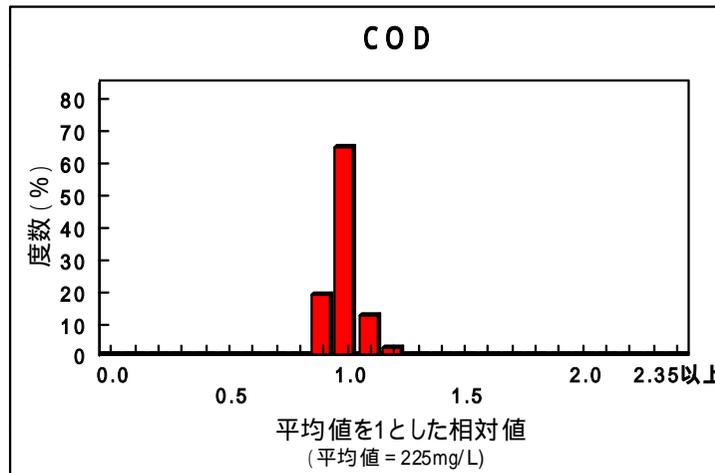
(本編 2 1 ページ参照)

項目	区分	回答数	外れ値	外れ値を除く		調整濃度 (設定値) mg/L	外れ値の割合 %	平均値/ 設定値
				平均値 mg/L	室間精度 C V %			
		A	B	C		D	B/A	C/D
COD	全体	424	3	225	6.1	--	0.7	-
	公的	102	1	224	6.7	-	1.0	-
BOD	全体	414	6	260	17.0	-	1.4	-
	公的	94	2	253	18.1		2.1	-
ふっ素	全体	379	14	9.42	6.1	9.95	3.7	0.95
	公的	78	5	9.43	6.3		6.4	0.95
TOC	全体	276	17	159	3.7	161	6.2	0.99
	公的	47	2	159	4.1		4.3	0.99

COD、ふっ素、TOCについては、室間精度CVは良好であり、それらに比べるとBODは室間精度CVは悪くなる。

4項目とも、平均値、室間精度、外れ値の割合は、公的(地方公共団体)と全体との違いはほとんどない。

模擬排水試料・ヒストグラム(全体の結果)



(2) 模擬水質試料(農薬等) … 共通試料 2

項目	区分	回答 機 関 数 A	外れ 値 B	外れ値を除く		調製濃度 (設定値) D	外れ値の 割合 % B/A	平均値/ 設定値 C/D
				平均値 C	室間精度 C V %			
ジクロロポス	全体	193	5	1.08	20.9	-	2.6	-
	公的	51	2	1.04	22.4		3.9	-
フェノカルブ	全体	197	7	3.36	15.9	3.30	3.6	1.02
	公的	52	4	3.15	14.1		7.7	0.95
PFOS	全体	39	0	1.39	21.5	1.39	0.0	1.00
	公的	14	0	1.41	17.4		0.0	1.01
PFOA	全体	40	2	2.65	11.4	2.49	5.0	1.06
	公的	15	0	2.68	14.9		0.0	1.08

平均値及び調製濃度の単位：ジクロロポス及びフェノカルブは「 $\mu\text{g/L}$ 」、

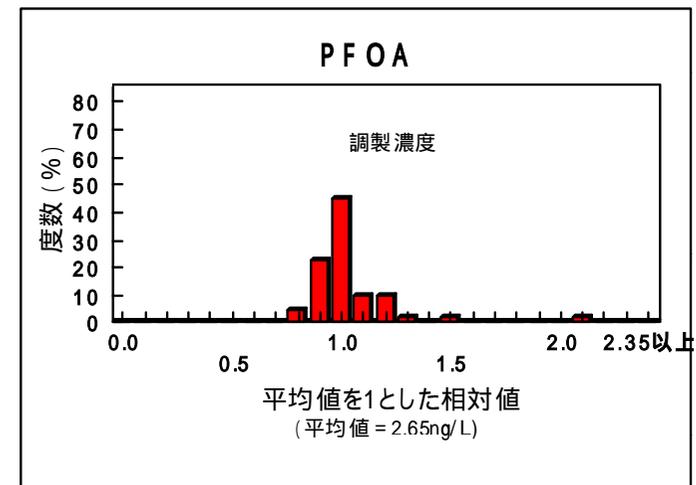
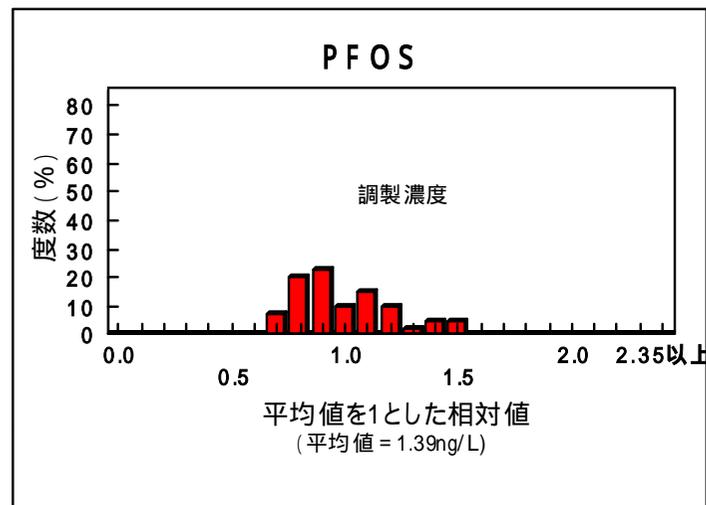
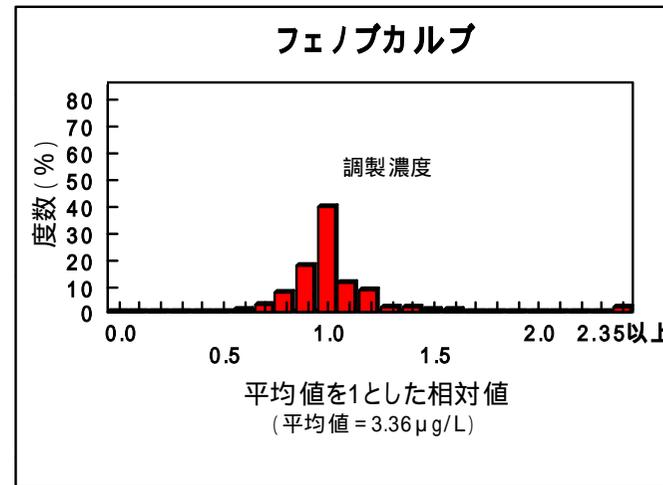
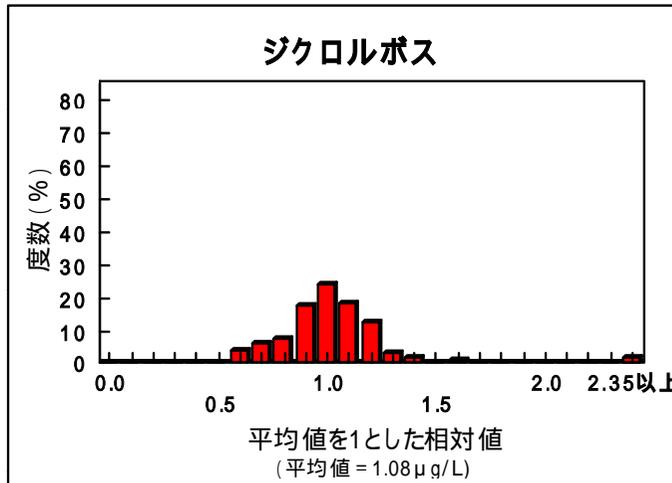
P F O S 及び P F O A は「 ng/L 」

室間精度CVは、「ジクロロポス>フェノカルブ」、「PFOS>PFOA」となっている。4項目とも、平均値、室間精度、外れ値の割合は、公的(地方公共団体)と全体との違いはほとんどない。

(注)ジクロロポスについては、分析方法又は試料調製時の問題か(原因は明確ではないが)、分析結果との違いがみられているため、調製濃度(設定値)は「-」としている。

模擬水質試料(農薬等)・・ヒストグラム(全体の結果)

(本編31ページ参照)



模擬水質試料(農薬等)・・・追跡調査(全体の結果)

(本編74～107ページ参照)

外れ値等棄却後

調査物質	年度	回答数	設定濃度A	平均値 B	B/A	CV %	備考
ジクロロ ボス	22	178	3.5 µg/L	3.45 µg/L	1.01	29.5	(H23はH22の追跡調査)
	23	188	-	1.08	-	20.9	・H23は共存物質(シジソ、プロ ピザミド、ダイジソ及びクロロニ ル)
フェノ カブ	22	177	4.2 µg/L	4.14 µg/L	1.01	16.0	
	23	190	3.3	3.36	0.98	15.9	
PFOS	22	36	5.74ng/L	6.02ng/L	1.05	23.5	(H23はH22の追跡調査)
	23	39	1.39	1.39	1.00	21.5	・H23は共存物質(PFHxS、PF HpA、PFNA、PFDA、PFUdA、PF DoA)
PFOA	22	36	8.98ng/L	9.25ng/L	1.03	11.2	・PFOSはH22(直鎖)、H23(直鎖 と側鎖の混合) ・PFOAはH22、H23とも直鎖
	23	38	2.49	2.65	1.06	11.4	

(注)ジクロロボス(23年度)については、分析方法又は試料調製時の問題か(原因は明確ではないが)、分析結果との違いがみられているため、調製濃度(設定値)は「-」としている。

(3) 土壌試料(ダイオキシン類)

・・ 共通試料3

(全体の結果)

(本編22~28ページ参照)

外れ値棄却後の解析(TEQ)

分析方法	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度	
			S.D. (pg/g)	CV %
簡易測定法マニュアルの方法	5	193	28.8	15.0
ソックスレ-抽出-GC/HRMS法 (1種類のカラムで測定)	1	170	-	-
高圧流体抽出-GC/HRMS法 (2種類以上のカラムで測定)	3	204	33.6	16.4
高圧流体抽出-GC/HRMS法 (1種類のカラムで測定)	1	180	-	-
土壌マニュアルの方法				
ソックスレ-抽出-GC/HRMS法 (2種類以上のカラムで測定)	99	162	14.8	9.1
その他の方法	2	170		
ソックスレ-抽出-GC/HRMS法 (2種類のカラムで測定)(活性炭カラムで分画しないでGC/MS分析用試料液を調製する)(分析項目は簡易測定法マニュアルの方法に該当する)	1	180	-	-
ソックスレ-抽出-GC/HRMS法 (2種類のカラムで測定)(分析項目は簡易測定法マニュアルの方法に該当する)	1	160	-	-

(注)「土壌マニュアルによる方法」以外については、棄却検定を行っていない。

多くの回答は土壌マニュアルの方法であり、簡易測定法は少ない。簡易測定法を含めてすべての方法は、GC/HRMS法である。簡易測定法の結果は土壌マニュアルの結果に近い(その比は1.19である)

土壌試料(ダイオキシン類)

(本編 22 ~ 28 ページ参照)

(土壌マニュアルの方法)
(TEQの結果)

項目	区分	回答数	外れ値	外れ値を除く		調製濃度 (設定値) pg/g	外れ値の割合 %	平均値/ 設定値
				平均値 pg/g	室間精度 C V %			
		A	B	C		D	B/A	C/D
PCDDs+PCDFs	全体	103	3	158	9.8	-	2.9	-
	公的	14	1	162	15.0	-	7.1	-
DL-PCBs	全体	103	3	5.25	9.9	-	2.9	-
	公的	14	3	5.09	13.4	-	21.4	-
計 (ダイオキシン類)	全体	103	4	162	9.1	-	3.9	-
	公的	14	2	162	12.9	-	14.3	-

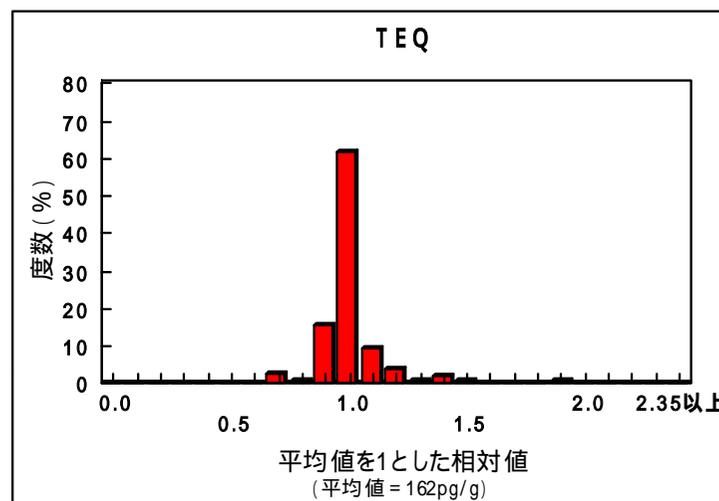
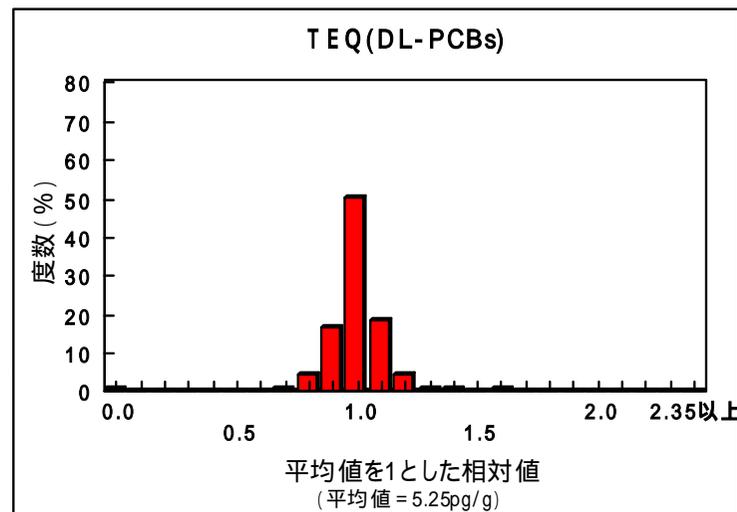
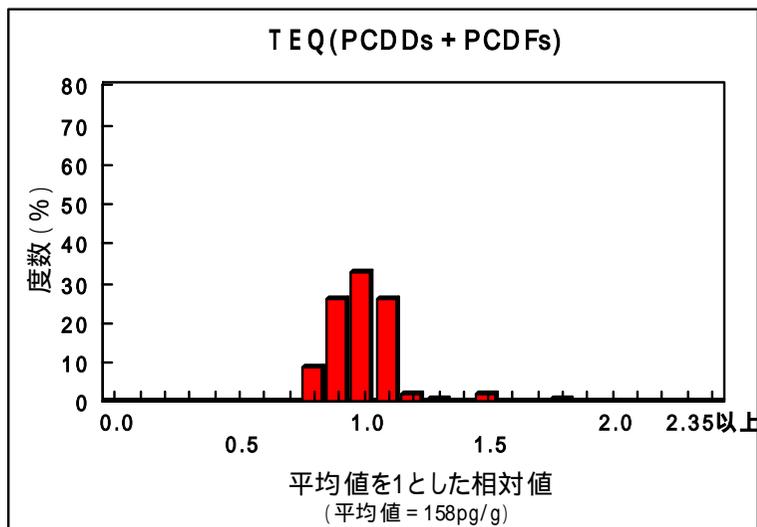
室間精度C Vは、9.1%と良好である。

平均値は、公的(地方公共団体)と全体との違いはほとんどないが、室間精度、外れ値の割合は公的(地方公共団体)は全体よりも良くない。

ヒストグラムの例(ダイオキシン類)

(本編33~40ページ参照)

(土壤マニュアルの方法)
(TEQの結果)



ヒストグラムの例(ダイオキシン類)

(本編33～40ページ参照)

(土壌マニュアルの方法)

(TEQの結果)

(注)TEQ(PCDDs+PCDFs)に比べてTEQ(DL-PCBs)の値が小さいため、TEQ(PCDDs+PCDFs)と全体のTEQの結果は類似した統計量となっている。しかし、ヒストグラムでは異なった形状を示している。その理由は、分析結果を有効数字2桁としているためである。

階級	TEQ(PCDDs+PCDFs)		TEQ	
	濃度 (pg/g)	度数 (%)	濃度 (pg/g)	度数 (%)
.....
0.85 ~ 0.95	134.3 ~ 150.1	26.2	137.7 ~ 153.9	15.5
0.95 ~ 1.05	150.1 ~ 165.9 (160が該当)	33.0	153.9 ~ 170.1 (160、170が該当)	62.1
1.05 ~ 1.15	165.9 ~ 181.7	26.2	170.1 ~ 186.3	9.7
.....