

平成27年度環境測定分析統一精度 管理調査結果について

(平成28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) 分析方法(推奨方法)
- (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. 結果の概要

- (1) 模擬大気試料1(PM2.5抽出液試料)(イオン成分)
- (2) 模擬大気試料2(捕集管吸着物試料)(アルデヒド類)
- (3) 底質試料(フタル酸エステル類)

1. 概要

(1) 調査の経過

参照する報告書とページ
(本編の2ページを参照)

- ・参加機関の募集 平成27年7月7日～8月6日
- ・試料等の送付 9月8日～10日
- ・参加機関による分析実施 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)
 - 大気試料1(PM2.5抽出液試料)(イオン成分)
 - 大気試料2(捕集管吸着物試料)(アルデヒド類)
 - 10月15日(10月8日)
 - 底質試料(フタル酸エステル類等) 11月13日(11月6日)
- ・報告書(速報版)の公開 12月10日
- ・中間報告書の送付 平成28年1月15日
- ・外れ値等のアンケート 1～2月
- ・説明会資料(最終報告書)の送付 5月31日
- ・調査結果説明会の参加者募集 5月31日～6月28日
- ・調査結果説明会 東京会場 7月21日 大阪会場 7月27日
福岡会場 8月 2日
- ・ブロック会議 北海道・東北支部 7月14日
 - 関東・甲信・静支部 7月22日 中国・四国支部 7月26日
 - 東海・近畿・北陸支部 7月28日 九州支部 8月 3日

(2) 調査対象

(本編の2～3ページを参照)

① 基本精度管理調査

○ 模擬大気試料1 (PM2.5抽出液試料) (イオン分析用)

..... 共通試料1

アニオン3項目 (塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン)

カチオン5項目 (カリウムイオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、
マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

② 高等精度管理調査

○ 模擬大気試料2 (捕集管吸着物試料) (アルデヒド等分析用)

..... 共通試料2

ホルムアルデヒド

アセトアルデヒド

調査対象

②高等精度管理調査

○底質試料(フタル酸エステル類分析用)・・・共通試料3

* 詳細項目(4項目)

- フタル酸ジ-n-ブチル
- フタル酸ジ-2-エチルヘキシル
- フタル酸ジシクロヘキシル
- フタル酸ブチルベンジル

* 参照項目(5項目)

- フタル酸ジエチル
- フタル酸ジプロピル
- フタル酸ジイソブチル
- フタル酸ジ-n-ペンチル
- フタル酸ジ-n-ヘキシル

(3) 試料

①基本精度管理調査

○模擬大気試料1 (PM2.5抽出液試料) …… 共通試料1

(イオン分析用)

(本編3～5ページ参照)

組成		分析対象項目等	添加量 mg/L	換算値 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
塩化ナトリウム	NaCl	塩化物イオン	0.49	0.73
硝酸カリウム	KNO ₃	硝酸イオン	0.84	1.26
硫酸カルシウム・二水和物	CaSO ₄ ・2H ₂ O	硫酸イオン	5.37	8.06
硝酸マグネシウム・六水和物	Mg(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	カリウムイオン	0.35	0.52
	(NH ₄) ₂ SO ₄	アンモニウムイオン	1.91	2.86
硫酸アンモニウム		ナトリウムイオン	0.31	0.47
		マグネシウムイオン	0.057	0.085
		カルシウムイオン	0.12	0.18
(共存物質)				
しゅう酸・二水和物	(COOH) ₂ ・2H ₂ O	しゅう酸イオン	1.4	2.1

試料

②高等精度管理調査

模擬大気試料2・・・共通試料2（アルデヒド等分析用）

- ・2,4-DNPH-シリカ捕集管に2,4-DNPH誘導体の標準物質及び共存物質の所定量を添加し、窒素通気したものとした。

- ・調製濃度

全国における環境大気の平均的な濃度レベル程度

ただし、微量の検出となっている項目等については、試料ガス中での安定性等を考慮して、添加していない

組成	分析対象項目等	添加量 μg	換算値 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
ホルムアルデヒド-2, 4-DNPH	ホルムアルデヒド	0.65	4.51
アセトアルデヒド- 2, 4-DNPH	アセトアルデヒド	0.40	2.78
（共存物質）	（共存物質）		
アセトン-2, 4-DNPH	アセトン	2.50	1.74
メチルエチルケトン-2, 4-DNPH	メチルエチルケトン	0.20	1.39
ベンズアルデヒド-2, 4-DNPH	ベンズアルデヒド	0.060	0.42
アクロレイン-2, 4-DNPH	アクロレイン	0.030	0.21

追跡調査

平成26年度の調査(結果)では

- ・模擬大気試料における揮発性有機化合物分析を実施した。
- ・詳細項目(優先取組物質)として設定したベンゼン、塩化メチル、トルエンすべてにおいて、過去の結果と比較すると、平均値の調製濃度に対する比は若干下回る、或いは良く一致しており、室間精度は、若干良好、或いは同程度であった。
- ・参照項目(優先取組物質、その他の物質)として設定された40項目についても、過去の結果と比較して室間精度に大きな差はみられなかった。

平成27年度での追跡調査は

- ・同じ模擬大気試料を対象とするものの、分析対象項目をアルデヒド類として実施した。
- ・試料は、捕集管吸着物試料として、2個送付した。

試料

②高等精度管理調査

○底質試料・・・共通試料3（フタル酸エステル類分析用）

- ・海域において底質を採取
50℃において乾燥後、夾雑物を除去
100メッシュのふるいを通過した部分
混合・均質化
100mLのガラス製の瓶に約50g
- ・参加機関へは瓶を1個送付
- ・別途、乾燥減量を測定し、乾燥試料あたりの濃度で報告

(4) 分析方法(推奨方法)

(本編6～7ページ参照)

模擬大気試料1(PM2.5抽出液試料)

.....共通試料1(イオン成分分析用)

・「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル」
「イオン成分測定法(イオンクロマトグラフ法)(第2版)」

・試料は水溶液(模擬PM2.5抽出液)であるため、
「湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)」
又は

「JIS K 0102(工場排水試験方法)」

においても測定可能

(ただし、試料中のイオン成分濃度に対して適用が難しい分析方法も含まれていると考えられるため、感度等に留意して適用する必要がある。硝酸イオン、アンモニウムイオンについては、水質環境基準・排水基準に含まれ、測定方法はJIS K 0102に定める方法からの適用となっている。)

分析方法(推奨方法)

分析方法	アニオン			カチオン		
	塩化物イオン	硝酸イオン	硫酸イオン	カリウムイオン ナトリウムイオン*	マグネシウムイオン カルシウムイオン*	アンモニウムイオン
イオンクロマトグラフ法	○1	○2 ○3		○1 ○2 ○3		
吸光光度法		○3 * (インドフェノール青) (ナフチルエチレンジアミン)(ブルシン) (流れ分析法)	○3 (クロム酸バリウム)			○2 ○3* (インドフェノール青) (流れ分析法)
フレイム原子吸光法				○2 ○3		
フレイム光度法				○3		
ICP発光分光分析法					○3	
イオン電極法	○3					○3

(注)○1: PM2.5成分測定マニュアルに規定する方法

○2: 湿性沈着モニタリング手引き書に規定する方法

○3: JIS K 0102 に規定する方法(滴定法及び重量法は省略している)

*;硝酸イオンの分析方法: (インドフェノール青)は「還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法」を示す
(ナフチルエチレンジアミン)は「銅・カルシウム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法」を示す
(ブルシン)は「ブルシン吸光光度法」を示す

*;アンモニウムイオンの分析方法: (インドフェノール青)は「インドフェノール青吸光光度法」を示す

*;JIS K 0102ではカリウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンはそれぞれカリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウムとなっている。

分析方法(推奨方法)

模擬大気試料2(捕集管吸着物試料)

・・・共通試料2 (アルデヒド等分析用)

・「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」

(平成23年環境省水・大気環境局大気環境課)

・アセトアルデヒドについては、「特定悪臭物質の測定の方法」

(昭和47年5月環境庁告示9号)

も適用できる

分析方法	アルデヒド類 (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド)
固相捕集-高速液体クロマトグラフ法 (HPLC)	○1
固相捕集-ガスクロマトグラフ法 (GC/FTD)	○1 ○2(参考)
固相捕集-ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	○1 ○2(参考)
固相捕集-高速液体クロマトグラフ質量分析法 (HPLC/MS)	○1

(注) ○1 : 有害大気汚染物質測定方法マニュアルに規定する固相捕集による方法

(高速液体クロマトグラフ質量分析法 (HPLC/MS) については、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法 (HPLC/MS/MS) を適用してもよい)

○2(参考) : 特定悪臭物質の測定の方法 (昭和47年5月 環境庁告示9号)

敷地境界線における濃度の測定の方法 (アセトアルデヒド)

分析方法(推奨方法)

底質試料・・・・共通試料3(フタル酸エステル類分析用)

・「底質調査方法」

(平成24年8月環水大水120725002号、水・大気環境局)

・「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質・底質・水生生物)」

(平成10年10月環境庁水質保全局水質管理課)

・フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、「底質調査法」等により試験液を調製した後に、「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」(平成5年4月環水規121号、環水管69号)に定めるGC/ECD法も適用できる

分析方法	フタル酸エステル類
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	○1 ○2
(参考:水質の要監視項目)ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	○3
ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD)	○3

(注)○1:「底質調査方法(平成24年8月 環水大水120725002号、水・大気環境局)に規定する方法

○2:「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成10年10月環境庁水質保全局水質管理課)に規定する方法

○3:「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」(平成5年4月 環水規121号、環水管69号)に規定する方法(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)

(5)測定回数

(本編7～8ページ参照)

①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)

②高等精度管理調査

模擬大気試料2

測定回数は1～2回

なるべく2回測定して2つの結果を報告

底質試料

詳細項目:測定回数は1～5回

複数回測定では、すべての結果を報告

参照項目:測定回数にかかわらず1個の結果を報告

(6)分析結果の回答方法

(本編8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 8 ～ 9 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	45	45	100.0
	市	41	41	100.0
民間機関		281	271	96.4
合計		367	357	97.3

(注) 報告が遅いため、以降の集計・解析等に含まれない1機関の回答を含む。

参加機関数と回答機関数

区分		共通試料1 模擬大気試料1 (PM2.5抽出液試料) (イオン成分)		共通試料2 模擬大気試料2 (捕集管吸着物試料) (アルデヒド類)		共通試料3 底質試料 (フタル酸エステル類)	
		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	43	42 (0)	31	30 (0)	5	4 (0)
	市	34	33 (0)	19	19 (0)	2	2 (0)
民間機関		254	242 (6)	166	153 (3)	35	21 (0)
合計		331	317 (6)	216	202 (3)	42	27 (0)

(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、その機関の回答はホームページとしている。

(注3) 報告が遅いため、以降の集計・解析等に含まれない1機関の回答を含む。

(8) 分析結果の解析方法

極端な分析結果(外れ値等)
の特定 (a)

(例えば、本編 1 2、
1 3、 1 7 他参照)



分析結果の解析方法

(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)

なお、「Grubbsの方法」による検定は万全ではないため、他の手法等についても、必要に応じて試みる。

分析結果の解析方法

(b)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、空間精度(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

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(%))

(d)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
参加機関への
アンケート調査

分析結果の解析方法

(e)要因解析

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

(f)評価

専門家による

(a)～(e)の結果に基づき、分析方法の問題点、分析上の留意点等のとりまとめ

2. 結果の概要

(注)ここでは、試料、項目別の「結果の概要」を示します。
分析方法別の結果等、詳細な結果は、
「環境測定分析における留意点及び精度管理について」
を参照ください。

(1) 模擬大気試料1 (PM2.5抽出液試料) (イオン成分)

・・・共通試料1

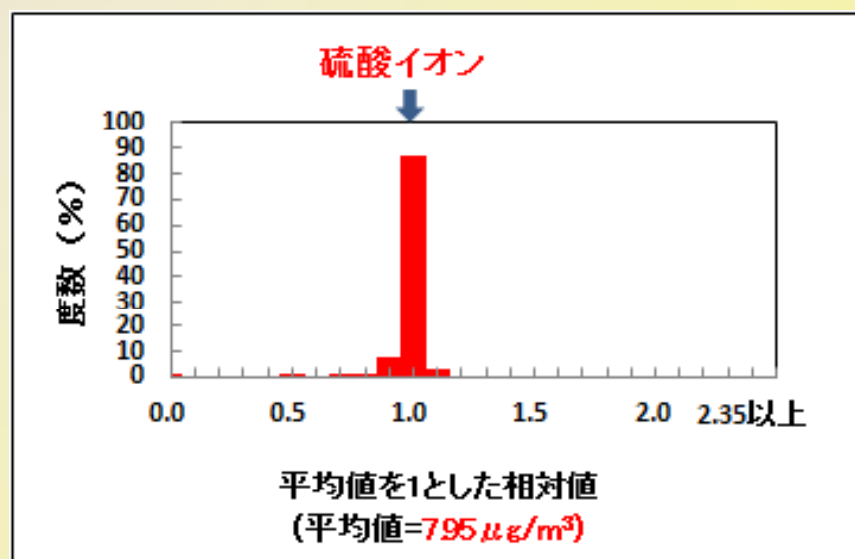
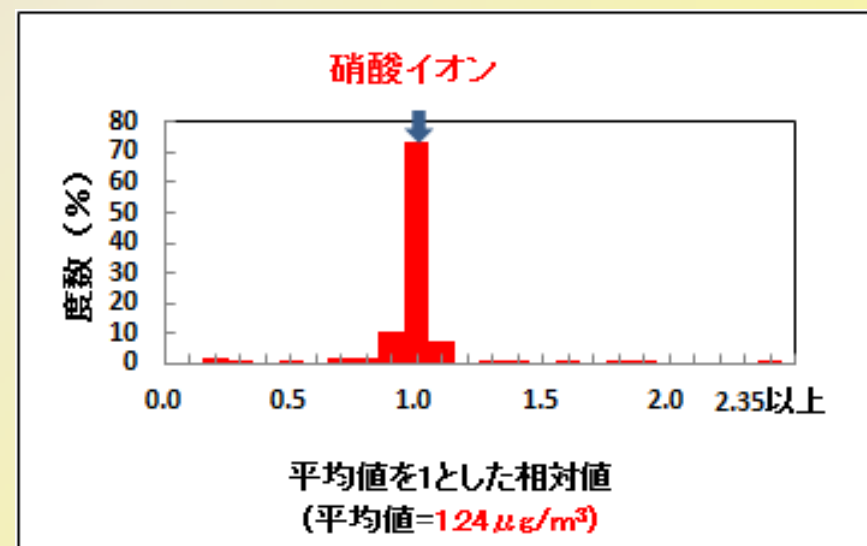
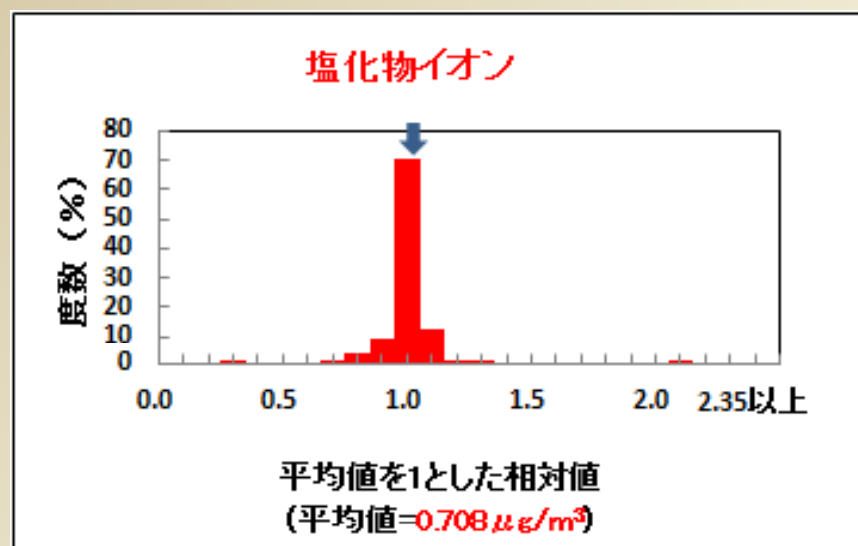
(本編18ページ他参照)

項目	区分	回答数 A	外れ値 a	外れ値を除く		設定値 (調製濃度) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ B	外れ値 の割合 % a/A	平均値 の割合 % b/B
				平均値 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ b	室間精度 CV %			
塩化物イオン	全体	299	12	0.708	5.9	0.73	4.0	97.0
	公的	71	3	0.714	4.4		4.2	97.8
硝酸イオン	全体	305	28	1.24	4.4	1.26	9.2	98.4
	公的	74	3	1.24	4.7		4.1	98.4
硫酸イオン	全体	297	10	7.95	3.2	8.06	3.4	98.6
	公的	73	2	7.95	3.2		2.7	98.6
カリウムイオン	全体	215	12	0.511	7.8	0.52	5.6	98.3
	公的	67	2	0.510	6.3		3.0	98.1
アンモニウムイオン	全体	231	22	2.90	4.1	2.86	9.5	101.4
	公的	71	3	2.89	3.8		4.2	101.0
ナトリウムイオン	全体	217	15	0.461	6.5	0.47	6.9	98.1
	公的	67	4	0.455	6.2		6.0	96.8
マグネシウムイオン	全体	223	40	0.0856	6.7	0.085	17.9	100.7
	公的	68	14	0.0846	7.8		20.6	99.5
カルシウムイオン	全体	223	32	0.173	10.0	0.18	14.3	96.1
	公的	67	8	0.169	10.6		11.9	93.9

- ・室間精度については、3.2～10.0%と良好である。
- ・平均値については、設定値と概略同じである。
- ・平均値、室間精度、外れ値の割合とも、公的(地方公共団体)と全体との違いはほとんどない。

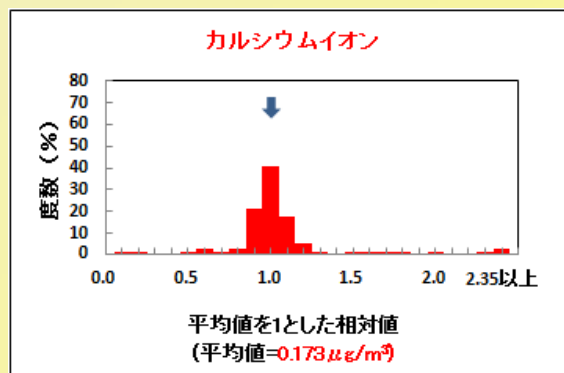
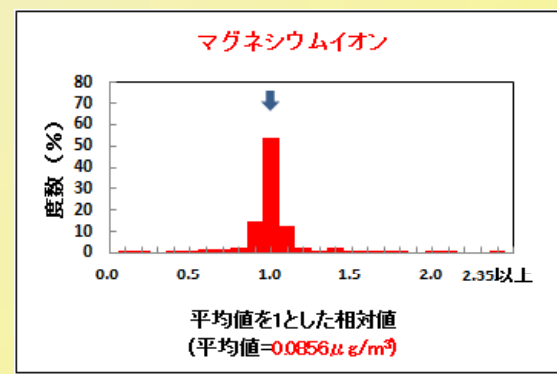
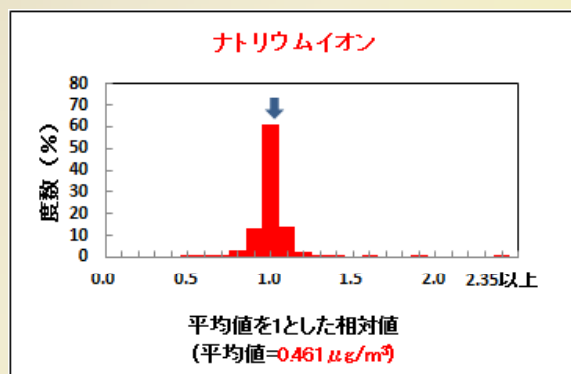
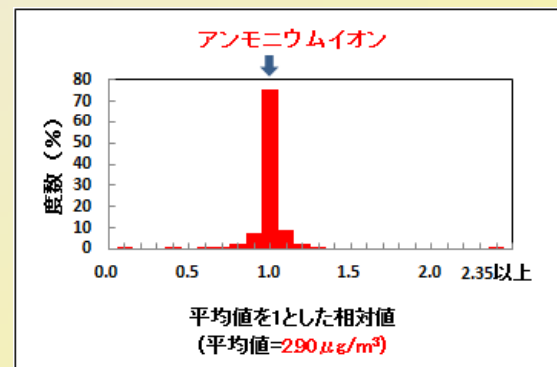
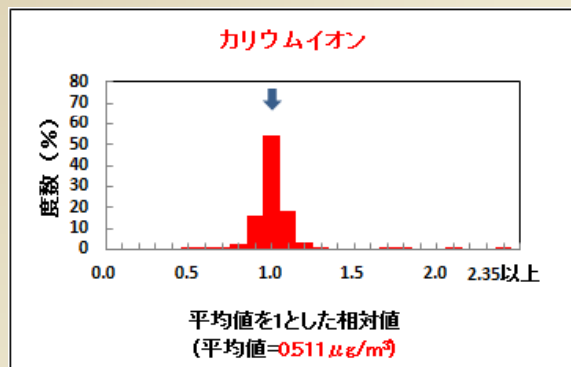
模擬大気試料1・・・ヒストグラム(アニオンの結果)

(本編22、23ページ参照)



硫酸イオンについては、
相対値0.95～1.05の度数
86.9%であったため、縦
軸の最大値は100%とし
ている

模擬大気試料1・・・ヒストグラム(カチオンの結果)



(1) 模擬大気試料2(捕集管吸着物試料)(アルデヒド類)

・・・共通試料2

(本編19ページ他参照)

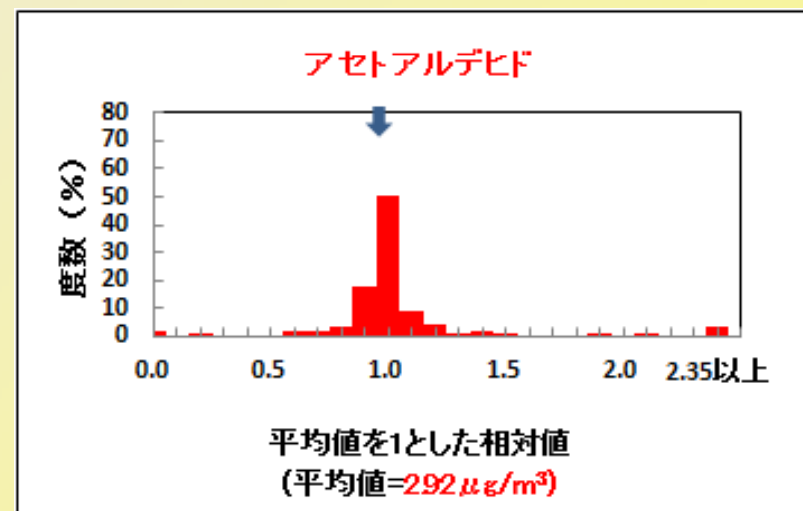
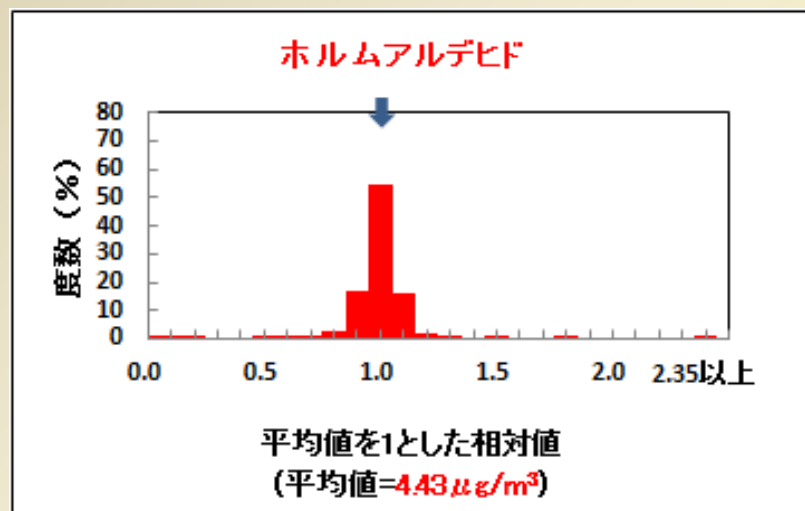
項目	区分	回答数 A	外れ値 a	外れ値を除く		設定値 (調製濃度) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ * B	外れ値 の割合 % a/A	平均値 の割合 % b/B
				平均値 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ b	室間精度 CV% CV%			
ホルムアルデヒド	全体	196	14	4.43	6.9	4.51	7.1	98.2
	公的	47	3	4.51	7.0		6.4	100.0
アセトアルデヒド	全体	193	14	2.92	12.3	2.78	7.3	105.0
	公的	49	0	2.89	12.1		0.0	104.0

*：捕集管への添加量から換算した値を示し、捕集管に含まれている量(捕集管ブランク)はゼロとしている。なお、平均値等の結果は、捕集管ブランクを含んでいる。

- ・室間精度については、6.9～12.3%と良好である。
- ・平均値については、アセトアルデヒドにおいて、設定値よりも若干大きい値(約5%大きい値)であった。
- ・平均値、室間精度とも、公的(地方公共団体)と全体との違いはほとんどないと考えられる。外れ値の割合については、ホルムアルデヒドでは公的機関と全体との違いはなかったが、アセトアルデヒドでは、外れ値がなかった。

模擬大気試料2・・・ヒストグラム(アルデヒド類)

(本編24ページ参照)



(3)底質試料(フタル酸エステル類)・・・共通試料3

詳細項目の結果

(本編16、19ページ他参照)

項目	区分	回答数 A	外れ値 a	外れ値を除く		外れ値の 割合 % a/A
				平均値 $\mu\text{g/kg}$	室間精度 CV%	
フタル酸ジ-n-ブチル	全体	22	2	248	15.1	9.1
	公的	5	1	236	12.2	20.0
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	全体	25	0	895	44.3	0.0
	公的	5	0	563	68.5	0.0
	全体	25	5	840	14.1	20.0
	公的	5	2	829	10.0	40.0
フタル酸ジシクロヘキシル	全体	18	12	3.59	17.6	66.7
	公的	2	0	3.53	—	0.0
フタル酸ブチルベンジル	全体	21	3	22.3	36.0	14.3
	公的	3	1	19.4	—	33.3
	全体	21	6	19.3	23.3	28.6
	公的	3	1	19.4	—	33.3

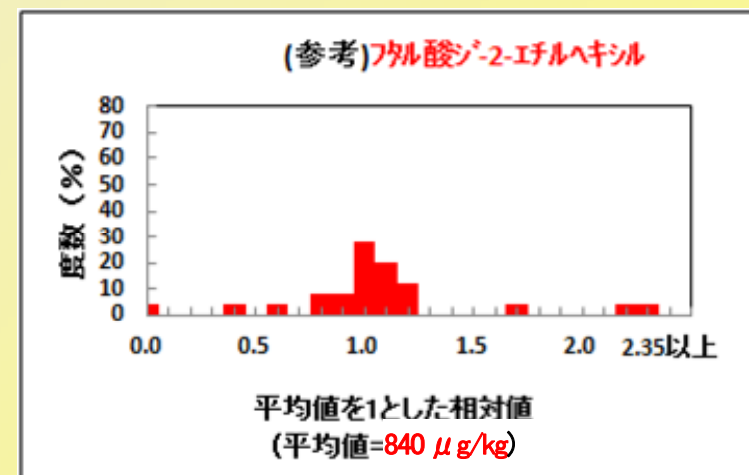
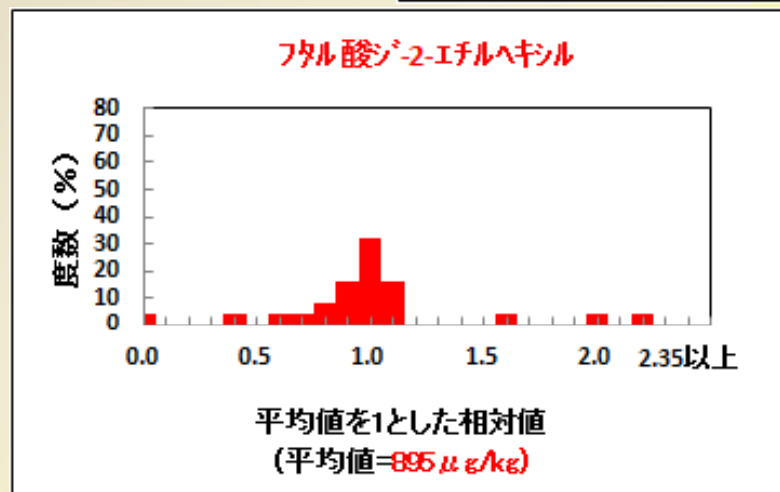
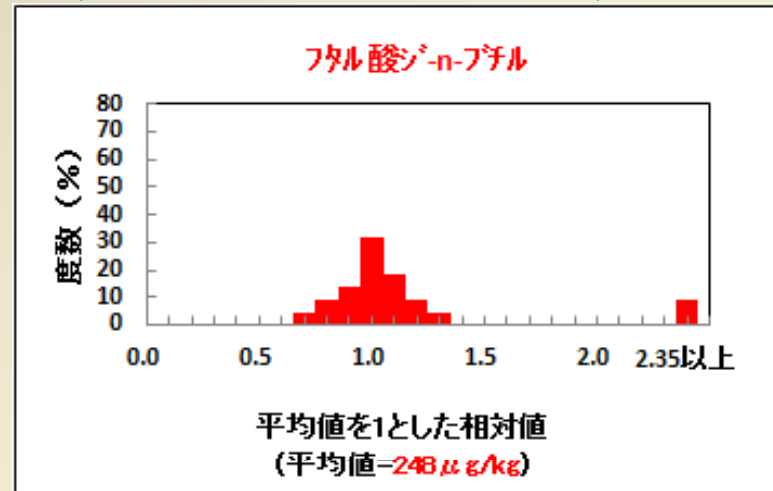
*(参考) : Grubbsの検定では外れ値とならなかったが、ヒストグラムから判断して離れた分析結果があり、これらを外れ値扱いにした場合の結果を(参考)として示す(棄却率は示してない)。該当する2項目の回答数については、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルが5(大きい値3、小さい値2)、フタル酸ブチルベンジルが3(いずれも大きい値)である。

- ・室間精度は(参考)の結果を考慮すると、14.1～23.3%である。
- ・(参考)の結果を考慮すると、全体的に回答数が少なく、ばらつきがあり、公的(地方公共団体)と全体との違いはわからない。

底質試料・・・ヒストグラム(フタル酸エステル類:詳細項目)

(本編25ページ参照)

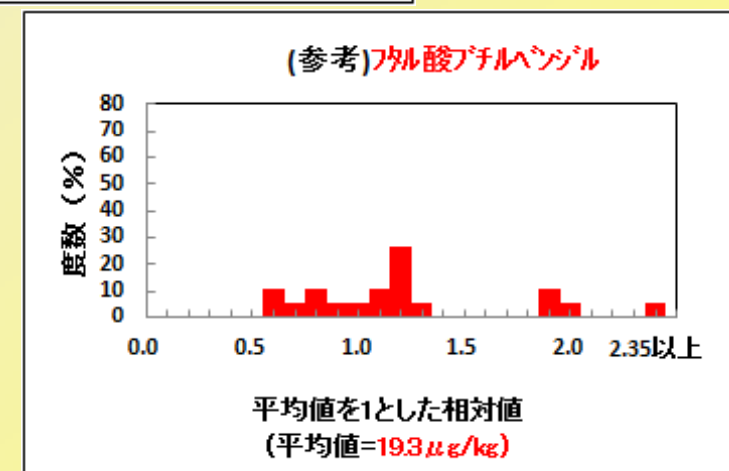
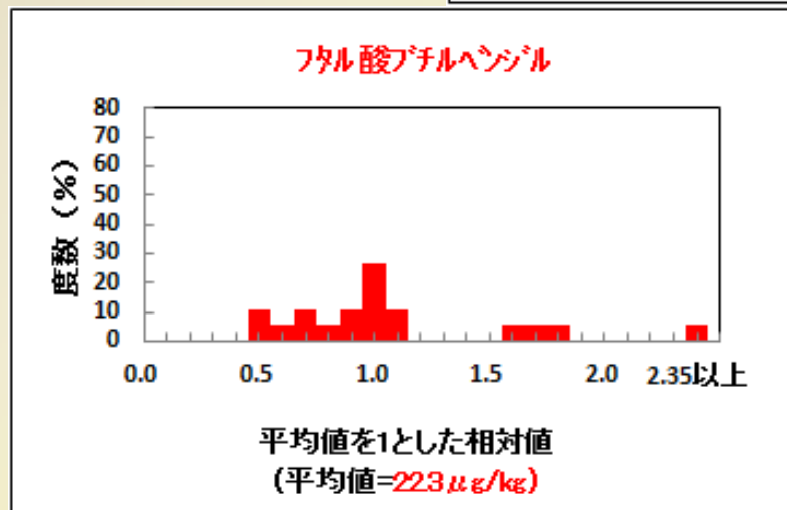
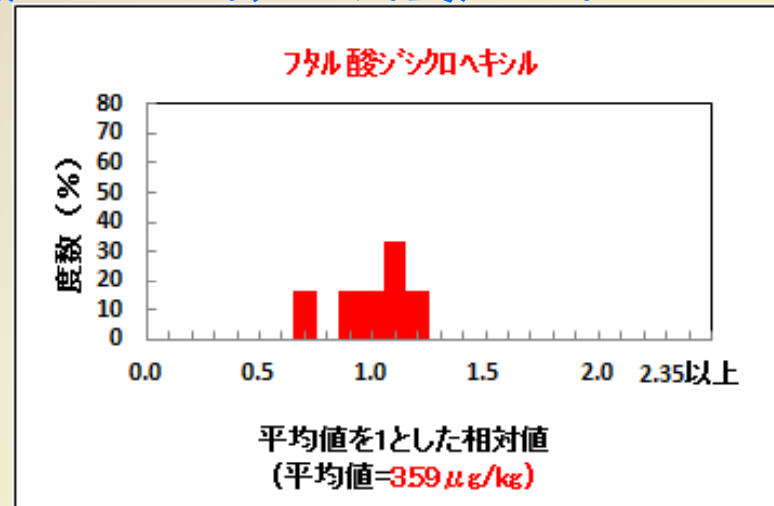
詳細項目(フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)の結果



(注)フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、左図のようにGrubbsの検定では外れ値とならなかったが、大きく離れた5回答(高値の分析結果3回答、低値2回答)があった。これらを外れ値扱いにし平均値を算出して作成したヒストグラム(参考)を右図に示す。

底質試料・・・ヒストグラム(フタル酸エステル類:詳細項目) (本編25ページ参照)

詳細項目(フタル酸シクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル)の結果



(注)フタル酸ブチルベンジルについては、左図のように大きく離れた高値の分析結果1回答はGrubbsの検定で外れ値となったが、少し離れた3回答は外れ値とならなかった。これらを外れ値扱いにし平均値を算出して作成したヒストグラム(参考)を右図に示す。

(3) 底質試料(フタル酸エステル類)・・・共通試料3

(本編16、19ページ他参照)

参照項目の結果

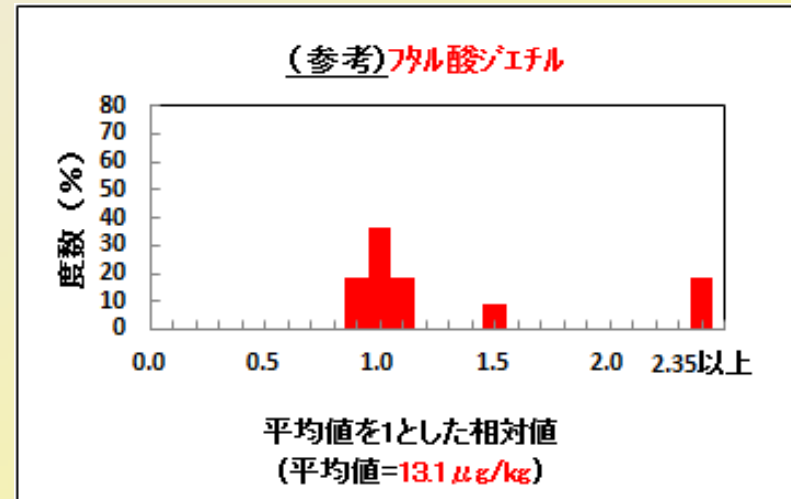
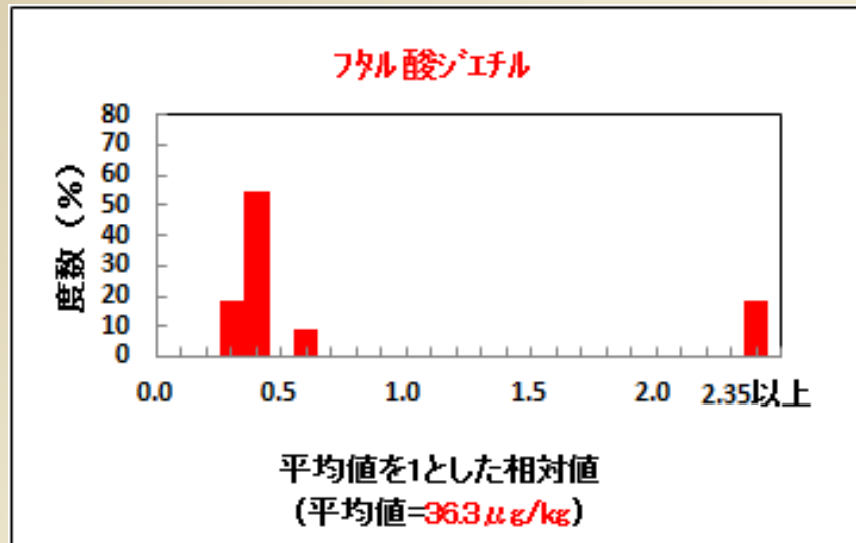
項目	回答数	外れ値			平均値 (外れ値を除く) μ g/kg	室間精度 (外れ値を除く) CV%
		ND等	Grubbs検定	計		
フタル酸ジエチル	13	2	0	2	36.3	138
* (参考)	13	2	3	5	13.1	6.9
フタル酸ジプロピル	9	8	—	—	1.30	—
フタル酸ジイソブチル	8	0	2	2	12.9	17.1
フタル酸ジ-n-ペンチル	10	9	—	—	0.239	—
フタル酸ジ-n-ヘキシル	9	8	—	—	7.44	—

*(参考) : Grubbsの検定では外れ値とならなかったが、ヒストグラムから判断して離れた分析結果があり、これらを外れ値扱いにした場合の結果を(参考)として示す(棄却率は示していない)。該当する2項目の回答数については、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルが5(大きい値3、小さい値2)、フタル酸ジ-チルベンジルが3(いずれも大きい値)である。

・回答数が対象項目当たり最大でも13と少なかったため、十分な統計学的な解析を行うに足る回答数が確保できたとは言いがたい。

底質試料・・・ヒストグラム(フタル酸エステル類:詳細項目) (本編26ページ参照)

詳細項目(7タル酸ジエチル、7タル酸ジプロピル)の結果



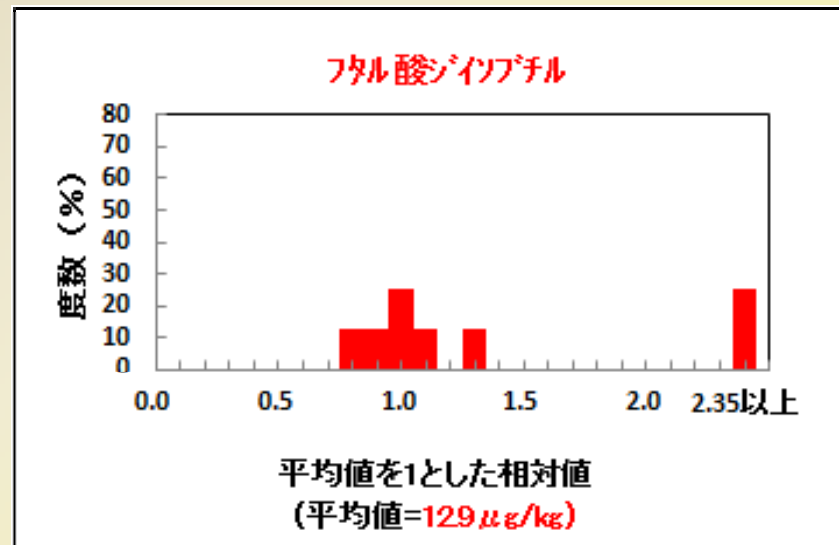
(注)フタル酸ジエチルについては、左図のようにGrubbsの検定では外れ値とはならなかったが、大きく離れた高値の分析結果としては2回答(少し離れた分析結果を合わせると3回答)がある。これらを外れ値扱いにし平均値を算出して作成したヒストグラム(参考)を右図に示す。

フタル酸ジプロピル

- ・大部分の分析結果がND等(9回答中で8がND等)であり、ヒストグラムは省略する。

底質試料・・・ヒストグラム(フタル酸エステル類:詳細項目) (本編25ページ参照)

詳細項目 (フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ペンチル、 フタル酸ジ-n-ヘキシル) の結果



フタル酸ジ-n-ペンチル

- ・大部分の分析結果がND等(10回答中で9がND等)であり、ヒストグラムは省略する。

フタル酸ジ-n-ヘキシル

- ・大部分の分析結果がND等(9回答中で8がND等)であり、ヒストグラムは省略する。