

# 平成28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) 廃棄物(ばいじん)試料(重金属類:溶出試験)
- (2) 模擬水質試料(揮発性有機化合物)
- (3) 底質試料(ダイオキシン類)

# 1. 概要

# (1) 調査の経過

参照する報告書とページ  
(本編の1-2ページを参照)

- ・参加機関の募集 平成28年6月6日～7月6日
- ・試料等の送付 8月3日～4日
- ・参加機関による分析実施 8～9月
- ・分析結果の回収(提出期限、括弧内は用紙による期限)  
廃棄物(ばいじん)試料(重金属類:溶出試験)  
模擬水質試料(揮発性有機化合物)  
9月 8日(9月1日)  
底質試料(ダイオキシン類) 9月15日(9月8日)
- ・中間報告書の送付 11月 1日
- ・外れ値等のアンケート 11月
- ・説明会案内試料(結果の概要)の送付  
平成29年1月27日
- ・説明会資料(最終報告書)の送付 2月上旬
- ・調査結果説明会の参加者募集 1月27日～2月10日
- ・調査結果説明会 東京会場 3月9日 大阪会場 3月1日  
福岡会場2月 22日
- ・ブロック会議 北海道・東北支部 3月16日  
関東・甲信・静支部 3月10日 中国・四国支部 2月28日  
東海・近畿・北陸支部 3月 2日 九州支部 2月23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

#### ○ 廃棄物(ばいじん)試料(重金属類分析用)

..... 共通試料1

溶出試験による鉛、六価クロム、銅、亜鉛

### ② 高等精度管理調査

#### ○ 模擬水質試料(揮発性有機化合物分析用)

..... 共通試料2

ジクロロメタン

トリクロロエチレン

1,4-ジオキサン

# 調査対象

## ②高等精度管理調査

### ○底質試料(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)

(注) \* 印の項目は簡易測定法では対象外である。

## (3) 試料

### ① 基本精度管理調査

#### ○ 廃棄物(ばいじん)試料・・・共通試料1

(溶出試験による重金属類分析用)

(本編3～5ページ参照)

- ・ 廃棄物焼却施設においてばいじんを採取
- ・ 試料の調製
  - 50℃において乾燥
  - 夾雑物を除去
  - 100メッシュのふるいを通過した部分を集める
  - 混合・均質化
- ・ 500 mLのポリエチレン製の瓶に約160 g入れる
- ・ 参加機関へは瓶を1個送付

## 試料

### ②高等精度管理調査

#### ○模擬水質試料……共通試料2 (揮発性有機化合物分析用)

- ・ジクロロメタン標準原液(1 mg/mL、メタノール溶液)、トリクロロエチレン標準原液(1 mg/mL、メタノール溶液)、1,4-ジオキサン標準原液(1 mg/mL、メタノール溶液)、1,2-ジクロロプロパン標準原液(1 mg/mL、メタノール溶液)、trans-1,2-ジクロロエチレン標準原液(1 mg/mL、メタノール溶液)、塩化ナトリウム(特級)、をミネラルウォーターに溶かして調製
- ・200 mL容褐色ガラス瓶の最大充填量に対して充填率98%、容量270 mL程度を充填
- ・参加機関へは瓶を1個送付

分析対象項目等	共通試料濃度	備考
ジクロロメタン	0.012 mg/L	(分析対象)
トリクロロエチレン	0.0060 mg/L	
1,4-ジオキサン	0.026 mg/L	
1,2-ジクロロプロパン	0.015 mg/L	(共存物質)
trans-1,2-ジクロロエチレン	0.015 mg/L	
塩化ナトリウム		塩化ナトリウム15 mg/L (ミネラルウォーター)

# 試料

## ②高等精度管理調査(H27調査の追跡調査)

○底質試料・・・共通試料3 (ダイオキシン類分析用)

- ・海域において底質を採取
  - 50°Cにおいて乾燥後、夾雑物を除去
  - 100メッシュのふるいを通じた部分
  - 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

# 追跡調査

## 平成27年度の調査(結果)では

- ・底質試料におけるフタル酸エステル類を実施した。
- ・詳細項目として設定したフタル酸ジ-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すべてにおいて、過去の結果と比較すると、それ相応の精度であった。
- ・参照項目として設定されたフタル酸ジエチル、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、については、回答数も少なく、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かったが、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28年度での追跡調査は

- ・同じ底質試料を対象とするものの、分析対象項目をダイオキシン類として実施した。

## (4) 分析方法(推奨方法)

(本編6～7ページ参照)

廃棄物(ばいじん)試料

……共通試料1(溶出試験による重金属類分析用)

- ・「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」  
(昭和48年環境庁告示第13号)に定める方法  
(「埋立処分を行おうとするばいじん」に係る方法)
- ・銅、亜鉛については、鉛、六価クロムと同様に「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に従って検液(溶出液)を調製

JIS K 0102 に定める方法で分析

(「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に規定されていない)

# 分析方法(推奨方法)

## 検液(溶出液)の作成

### 1. 試料液の調製及び溶出操作

試験液	ばいじん試料(単位g)と溶媒(純水)(単位mL)とを重量体積比10%の割合で混合し、かつ、その混合液が500 mL以上となるようにしたものとする。
溶出	常温(おおむね20℃)、常圧(おおむね1気圧)で振とう機(あらかじめ振とう回数を約200回/分に、振とう幅を4 cm以上5 cm以下に調整したもの)を用いて、6時間連続振とうする。振とう方向は <u>水平に振とうする</u> 。

### 2. 遠心分離

試料液を3000重力加速度(3000G)で20分間遠心分離

### 3. ろ過

孔径1  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルター(MF)

### 4. ろ液から検定に必要な量を正確に計り取る(検液)

下線部は、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法(昭和48年環境庁告示第13号)」が平成25年に改定された際の改定事項を示す。

検液(溶出液)の分析……次のページ

# 分析方法(推奨方法)

## 検液(溶出液)の分析

分析方法	鉛	六価クロム	銅	亜鉛
ジフェニルカルバジド吸光光度法		○		
ジエチルジチオカルバミド酸吸光光度法			○1	
フレイム原子吸光法	○	○	○1	○1
電気加熱原子吸光法	○	○	○1	○1
ICP発光分光分析法	○	○	○1	○1
ICP質量分析法	○	○	○1	○1
流れ分析法		○1		

(注)○:「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に規定する方法

○及び○1: JIS K 0102に定める方法

# 分析方法(推奨方法)

## 模擬水質試料

……共通試料2 (揮発性有機化合物分析用)

・「水質汚濁に係る環境基準について」  
(昭和46年環境庁告示第59号)に定める方法)

分析方法	ジクロロメタン	トリクロロエチレン	1,4-ジオキサン
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	○	○	○
ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	○	○	○
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法 (PT-GC/ECD)		○	
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法 (PT-GC/FID)	○		
ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法 (HS-GC/ECD)		○	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ法 (溶媒抽出-GC/ECD)		○	
活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (固相抽出-GC/MS)			○

(注)○：水質環境基準告示に規定する方法

## 分析方法(推奨方法)

底質試料・……共通試料3(ダイオキシン類分析用)

- ・「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」  
(平成21年3月、環境省水・大気環境局水環境課)  
\* 以下、「底質調査測定マニュアル」という
- ・「底質のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」  
(平成21年3月、環境省水・大気環境局水環境課)  
\* 以下、「簡易測定法マニュアル」という

による高圧流体抽出等、他の抽出方法も可能

分析方法	ダイオキシン類
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	
ソックスレー抽出-GC/HRMS法(2種類以上のカラムで測定)	○

(注)○：底質環境基準告示に規定する方法（「底質調査測定マニュアル」に規定する方法）

## (5)測定回数

(本編7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

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7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	53	51	96.2
	市	57	56	98.2
民間機関		345	335	97.1
合計		455	442	97.1

(注)報告が遅いため、以降の集計・解析等に含まれない4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 廃棄物(ばいじん)試料 (重金属類)		共通試料2 模擬水質試料 (揮発性有機化合物)		共通試料3 底質試料 (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	37	35 ( 0)	43	40 ( 0)	9	9 ( 0)
	市	25	25 ( 2)	51	49 ( 4)	2	2 ( 0)
民間機関		311	300 ( 8)	266	253 ( 4)	65	61 ( 0)
合計		373	360 (10)	360	342 ( 8)	76	72 ( 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。

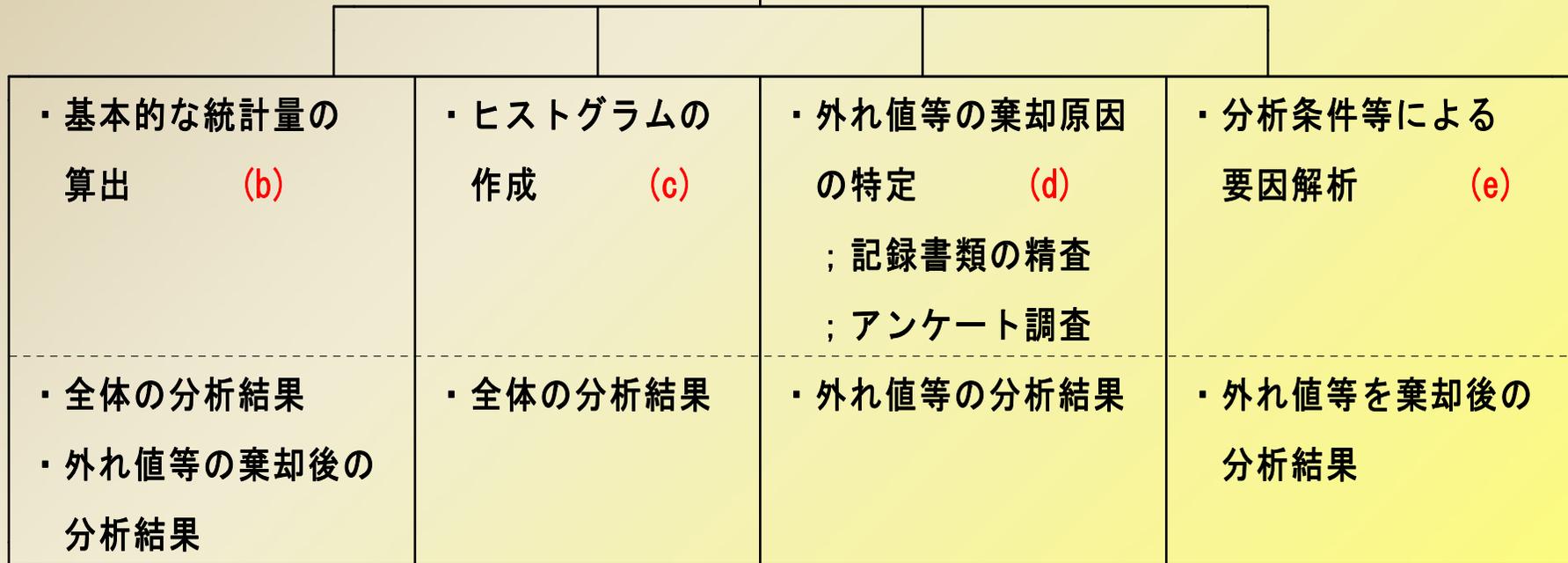
(注2) 複数の分析方法等により複数の分析結果を報告し、ひとつがホームページによる報告であった場合には、その機関の回答はホームページとしている。

(注3) 報告が遅いため、以降の集計・解析等に含まれない4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11、  
12、22他参照)



評価  
・ 分析方法の問題点  
・ 分析上の留意点  
等 (f)

# 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≠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」で棄却した後の空間変動(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) 廃棄物(ばいじん)試料(重金属類:溶出試験)

## …共通試料1

(本編17ページ他参照)

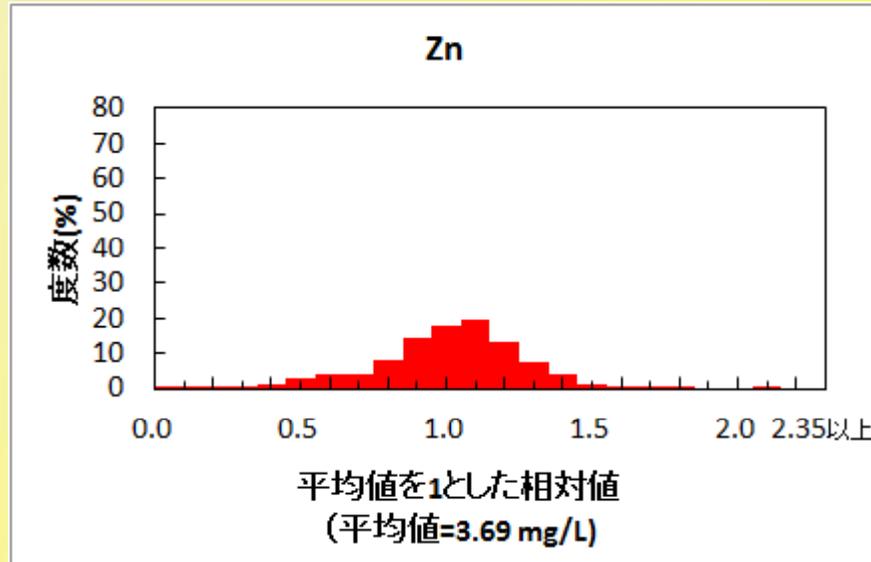
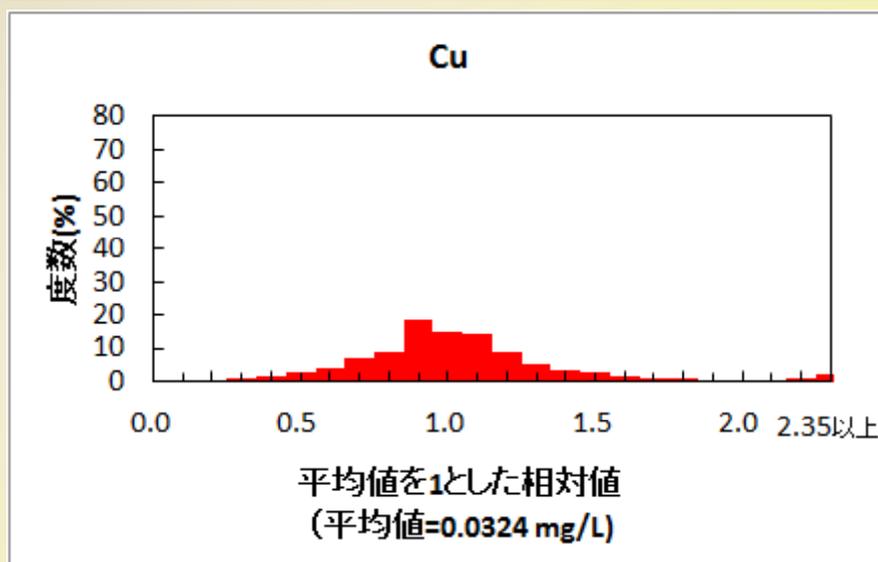
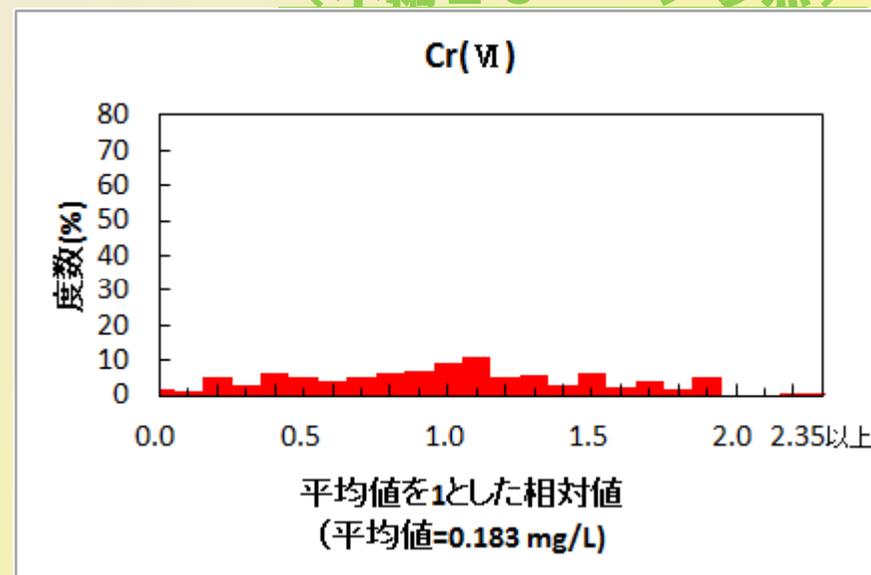
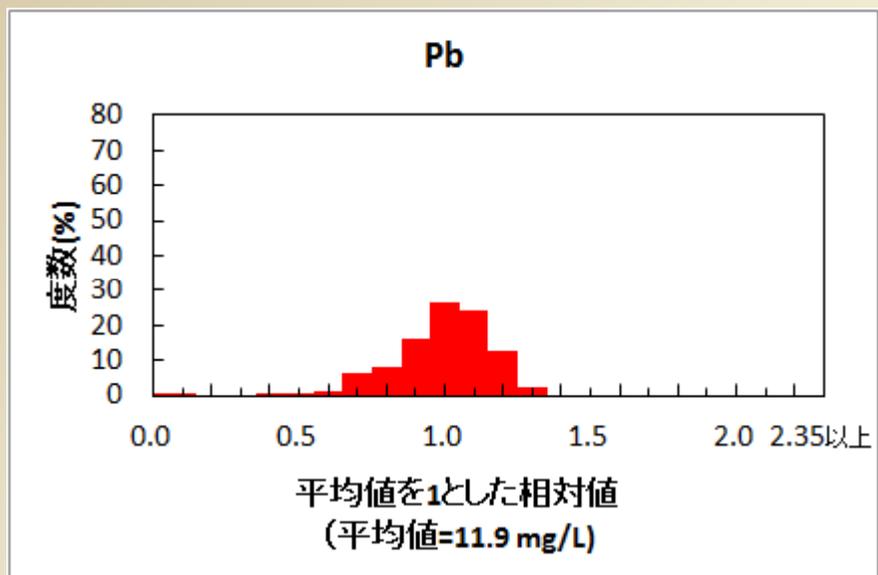
項目	区分	回答数 A	外れ値 a	外れ値を除く		外れ値の割合 % a/A
				平均値 mg/L b	室間精度 CV%	
鉛	全体	344	8	11.9	15.5	2.3
	公的	58	2	11.3	17.8	3.4
六価クロム	全体	210	38	0.183	50.5	18.1
	公的	32	6	0.211	47.0	18.8
銅	全体	293	27	0.0324	27.9	9.2
	公的	48	7	0.0333	25.9	14.6
亜鉛	全体	329	2	3.69	25.9	0.6
	公的	55	0	3.32	26.9	0

- ・室間精度については、15.5～50.5%と項目により幅があった。
- ・平均値、室間精度には公的(地方公共団体)と全体との違いはほとんどない。
- ・外れ値の割合は、銅について、公的で棄却された割合が大きかった。

# 廃棄物(ばいじん)試料

## ・・・ヒストグラム(重金属類:溶出試験)

(本編23ページ参照)



## (2) 模擬水質試料(揮発性有機化合物)

### …共通試料2

(本編17ページ他参照)

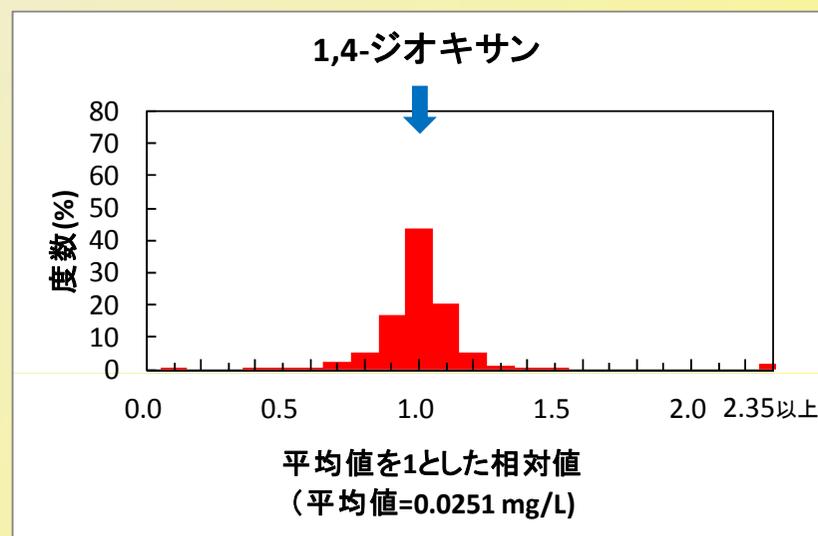
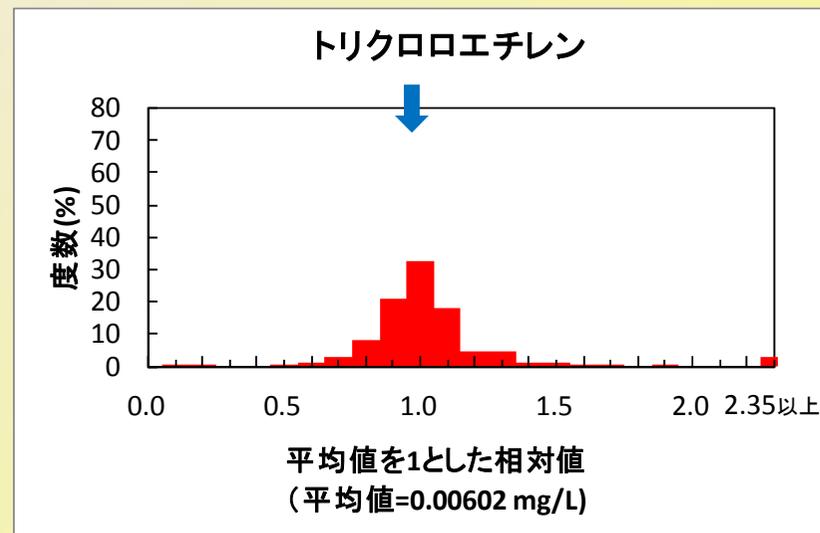
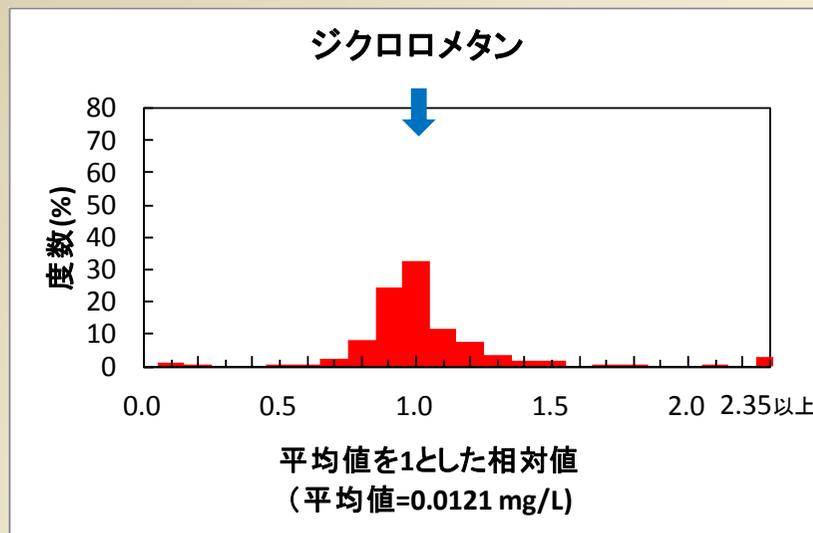
項目	区分	回答数 A	外れ値 a	外れ値を除く		設定値 (調製濃度) mg/L B	外れ値 の割合 % a/A	平均値 の割合 % b/B
				平均値 mg/L b	室間精度 CV% CV%			
ジクロロメタン	全体	322	19	0.0121	15.7	0.012	5.9	100.8
	公的	84	3	0.0123	17.7		3.6	102.5
トリクロロエチレン	全体	329	16	0.00602	15.3	0.0060	4.9	100.3
	公的	86	3	0.00601	16.5		3.5	100.2
1,4-ジオキサン	全体	274	11	0.0251	11.5	0.026	4.0	96.5
	公的	66	4	0.0252	11.1		6.1	96.9

- ・室間精度については、11.5～15.7%と良好である。
- ・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と考えられる。

# 模擬大水質試料

## ・・・ヒストグラム(揮発性有機化合物)

(本編24ページ参照)



↓ は設定値(調製濃度)

## (3) 底質試料(ダイオキシン類)・・・共通試料3

(本編18ページ他参照)

### 外れ値棄却後の解析 (TEQ)

分析方法	回答数	外れ値等による棄却数	平均値	室間精度 CV%
「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」による方法	71	2	31.6 pg/g	15.7
「底質のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」による方法	1	-(*)	40 pg/g	-

(\*) 「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」以外は回答数が少ないため、棄却検定を行っていない。

- ・多くの回答は底質調査測定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。

# 底質試料(ダイオキシン類)・・・共通試料3

(本編18ページ他参照)

分析項目	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 pg/g	室間精度 CV %	
PCDDs+PCDFs	全体	71	2	30.2	16.0	2.8
	公的	10	0	28.4	16.5	0
DL-PCBs	全体	71	2	1.32	8.8	2.8
	公的	10	1	1.32	10.4	10.0
(PCDDs+PCDFs)+(DL-PCBs)	全体	71	2	31.6	15.7	2.8
	公的	10	0	29.7	16.5	0

(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。

- ・室間精度は8.8～16.0%である。
- ・平均値は、TEQ(PCDDs+PCDFs)とTEQ(total)について、公的(地方公共団体)は全体よりも若干低くなっており、室間精度については、公的(地方公共団体)は全体よりも良くない。外れ値の割合は、TEQ(DL-PCBs)について、公的(地方公共団体)は全体よりも良くない。

# 底質試料・・・ヒストグラム(ダイオキシン類)

(本編25ページ他参照)

＜底質調査方法マニュアルによる方法＞

