

平成20年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

調査結果概要 (主に調査方法)

平成21年7月 7日	福岡
平成21年7月14日	仙台
平成21年7月22日	大阪
平成21年7月28日	東京
平成21年8月 4日	岡山

調査対象

基本精度管理調査

・廃棄物(ばいじん)溶出液試料・・・共通試料1

カドミウム(Cd)

鉛(Pb)

砒素(As)

カルシウム(Ca)

・廃棄物(下水汚泥)試料・・・共通試料2

クロム(Cr)

ほう素(B)

調査対象

高等精度管理調査

- ・模擬水質試料(有機スズ化合物、有機塩素化合物)
..... 共通試料3

有機スズ化合物(TBT、TPT)

有機塩素化合物(p,p'-DDE、p,p'-DDD)

- ・廃棄物(ばいじん)試料(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

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(有機スズ化合物、有機塩素化合物)
……共通試料3
 - 有機スズ化合物(TBT、TPT)
 - 有機塩素化合物(p,p'-DDE、p,p'-DDD)

試料

基本精度管理調査

・ばいじん溶出液試料・・・共通試料1

廃棄物焼却施設においてばいじんを採取
溶出液を調製

調製方法:

「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)

ばいじん(単位g):溶媒(純水、単位mL) = 重量体積比10%

振とう器で6時間振とう

ガラス繊維ろ紙(GFP)でろ過してろ液を得る

ろ液は硝酸(特級)を用いて酸性(pH1.0)

分析対象のカドミウム、鉛及び砒素を各0.04mg/L添加
ろ過、混合・均質化

500mLのポリエチレン製の瓶に約500mL入れる

参加機関へは瓶を各2個(全体として1000mL程度)送付

試料

基本精度管理調査

・下水汚泥試料・・・共通試料2

下水処理施設において汚泥を採取

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

250mlのポリエチレン製の瓶に約50g入れる

参加機関へは瓶を1個送付

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3

共通試料3については、A液、B液を別々に調製し、A液各3個、B液各1個を参加機関に送付する。分析試料は参加機関においてA液が1000倍、B液が100倍となるように水で希釈して混合・調製する。

- ・A液の調製

エタノールに塩化トリ-n-ブチルスズ、塩化トリフェニルスズ、p,p'-DDE及び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。

- ・B液の調製

フミン酸溶液(1%)を水で1000倍希釈(塩酸を用いてpH6.5に調整)。

混合・均質化。100mLのガラス製の瓶に約100mL分注。

追跡調査

・追跡調査 昨年度(19年度)に引き続き実施

項目	追跡調査の概要
有機スズ化合物	・昨年度よりも低濃度である。(注1)
有機塩素化合物	・共存物質(フミン酸)を含めている。(注2) ・測定はガスクロマトグラフ質量分析法とする。(注3)

(注1)昨年度の参加機関の平均値($\mu\text{g/L}$)は、有機スズ化合物(TBT:0.0696、TPT:0.0949)、有機塩素化合物(p,p'-DDE:0.173、p,p'-DDD:0.118)であり、結果は良好であった。

(注2)昨年度は共存物質を含めていない。

(注3)昨年度の有機スズ化合物におけるガスクロマトグラフ法(FPD)での測定は若干(2回答)であった。

追跡調査

昨年度との違い	昨年度	今回
低濃度とする：TBT	0.069 $\mu\text{g/L}$	0.0046 $\mu\text{g/L}$
TPT	0.095 $\mu\text{g/L}$	0.0064 $\mu\text{g/L}$
p,p'-DDE	0.18 $\mu\text{g/L}$	0.084 $\mu\text{g/L}$
p,p'-DDD	0.12 $\mu\text{g/L}$	0.066 $\mu\text{g/L}$
共存物質を添加	なし	フミン酸0.1mg/L
測定方法はGC/MS	GC/MS, 他	GC/MS

試料

高等精度管理調査

・ばいじん試料(ダイオキシン類分析用)・・・共通試料4

廃棄物焼却施設においてばいじんを採取
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)

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)

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	49	47	95.9
	市	44	44	100.0
民間機関		394	382	97.0
合計		487	473	97.1

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) 溶出液試料		共通試料 2 廃棄物(下水汚泥)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	4 3	4 2 (3)	1 9	1 9 (1)
	市	4 1	4 0 (2)	1 8	1 5 (1)
民間機関		3 7 0	3 5 5 (1 7)	3 3 0	2 9 1 (8)
合計		4 5 4	4 3 7 (2 2)	3 6 7	3 2 5 (1 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、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 水質試料		共通試料 4 廃棄物(ばいじん)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	15	15 (0)	19	17 (0)
	市	14	12 (2)	5	4 (0)
民間機関		72	54 (1)	116	112 (2)
合計		101	81 (3)	140	133 (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(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

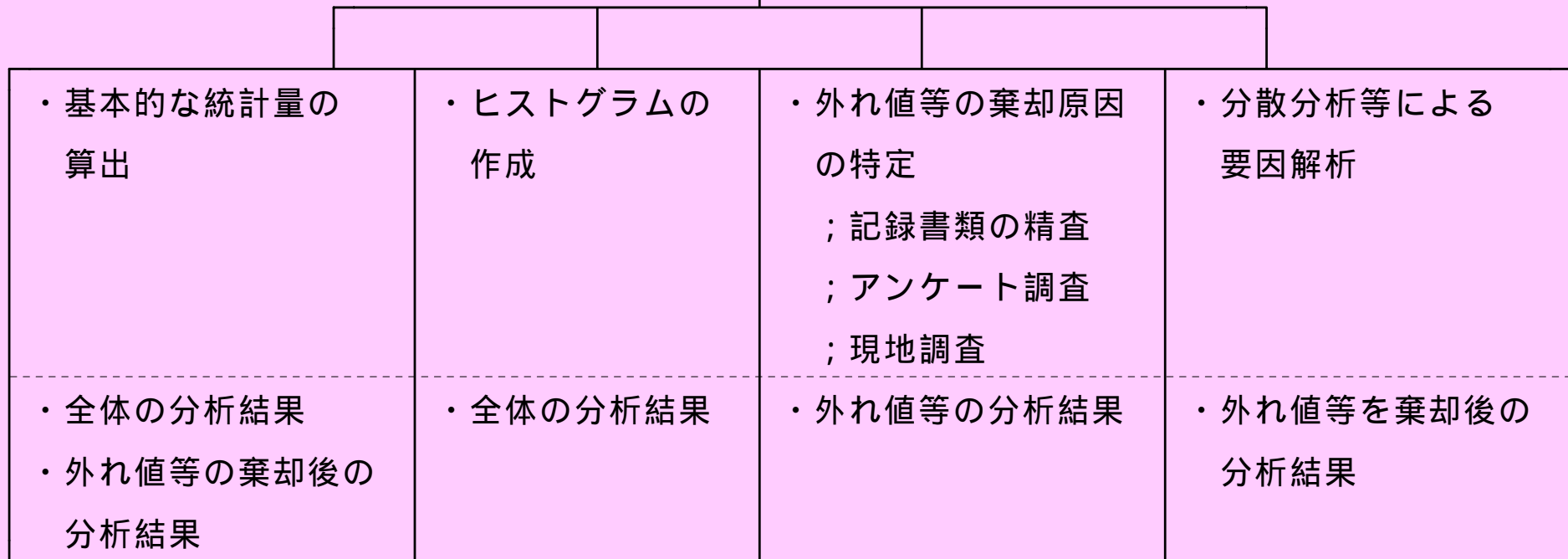
・系統的な誤差:参加機関での分析条件が多様、統計的な手法による要因の特定は難しい

→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

分析結果の解析方法

(参考として) 室内測定精度からの外れ値について

- ・「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)
- ・検討すべき点
 - 「Cochranの方法」の適用は、適切であるか
 - ・調査結果を例として後で概説

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、空間精度(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)

H20の現地調査5機関7項目: ほう素が4機関と多い

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

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

Cochranの方法の適用例

(参考として)室内測定精度からの外れ値について

- ・「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

H19、排ガス吸収液試料、F(ふっ素化合物)を
以降に例示・・・他の項目でも同様な傾向

小さいばらつき(S.D.=0.0723mg/L)で棄却されている

棄却限界値 H19、排ガス吸収液試料、F

方法	Cochranの検定 (3個の結果の S.D.の限界値) (mg/L)	Grubbsの検定 (3個の結果の平均値の限界値)		(参考) 外れ値棄却 後の平均値 (mg/L)
		下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	
Cochran+Grubbs	0.0723	1.12	2.25	1.69
Grubbs	-	1.07	2.30	1.68

Cochranの方法の適用例

(参考として)室内測定精度からの外れ値について

・「Cochranの方法」

棄却数は多い(Grubbsに比較して) C:G=26:12

H19、排ガス吸収液試料、F・・・外れ値等により棄却した回答数

方法	回答数	棄却数					棄却率 %	
		n	3	ND等	Cochran	Grubbs		計
Cochran+Grubbs	289	1	0	0	26	12	39	13.5(13.1)
Grubbs	289	1	0	0	-	18	19	6.6(6.2)

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

()内は統計的外れ値(Cochranの検定及びGrubbsの検定による外れ値)の棄却率を示す。

Cochranの方法の適用例

(参考として)室内測定精度からの外れ値について

- ・「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

小さいばらつきで棄却されている

CVとして4.4%を超えると棄却されている

H19、排ガス吸収液試料、F・・・外れ値棄却前の精度等(室内精度)

方法	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. (mg/L)	CV %	最小値	最大値	中央値
Cochran+Grubbs	3	250	0.0347	2.1	0	4.4	0.9
Grubbs	3	270	0.0529	3.1	0	13.8	1.0

Cochranの方法の適用例

(参考として) 室内測定精度からの外れ値について

- ・「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)

室間精度にほとんど影響していない

「Cochranの方法」の外れ値を考慮した場合 室間精度CVは9.1%

「Cochranの方法」の外れ値を考慮しない場合 室間精度CVは9.8%

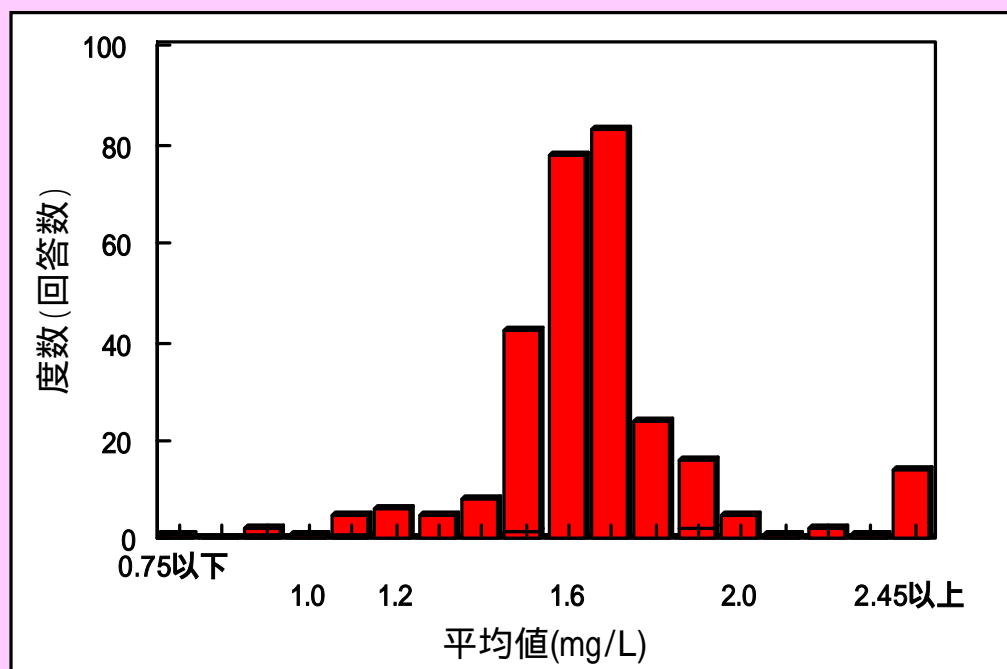
H19、排ガス吸収液試料、F・・・外れ値棄却前の平均値及び精度等(室間精度等)

方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 *		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)
			S.D. (mg/L)	CV %			
Cochran+Grubbs	250	1.69	0.153	9.1	1.13	2.21	1.70
Grubbs	270	1.68	0.166	9.8	1.10	2.28	1.70

Cochranの方法の検討

問題点1

正規分布よりも両裾が若干重くなった分布となっている



室内の平均値

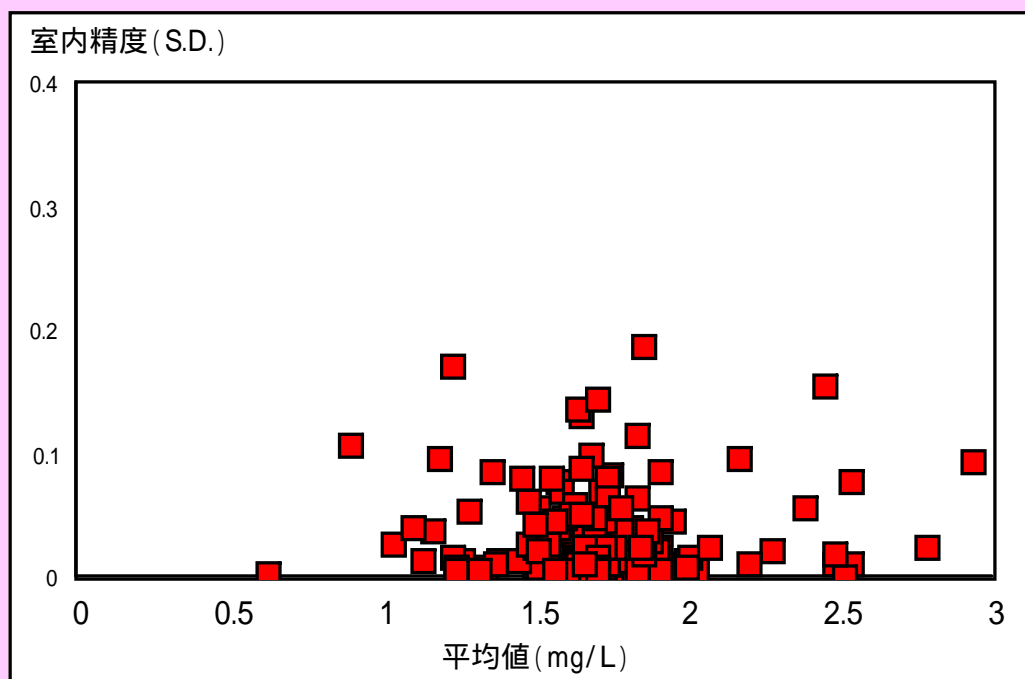
(3回の室内測定の平均値)
の分布

H19、排ガス吸収液試料、F

Cochranの方法の検討

問題点2

室内測定精度は室内平均に依存する傾向がみられる
平均値が大きくなると室内標準偏差も大きな値となる傾向



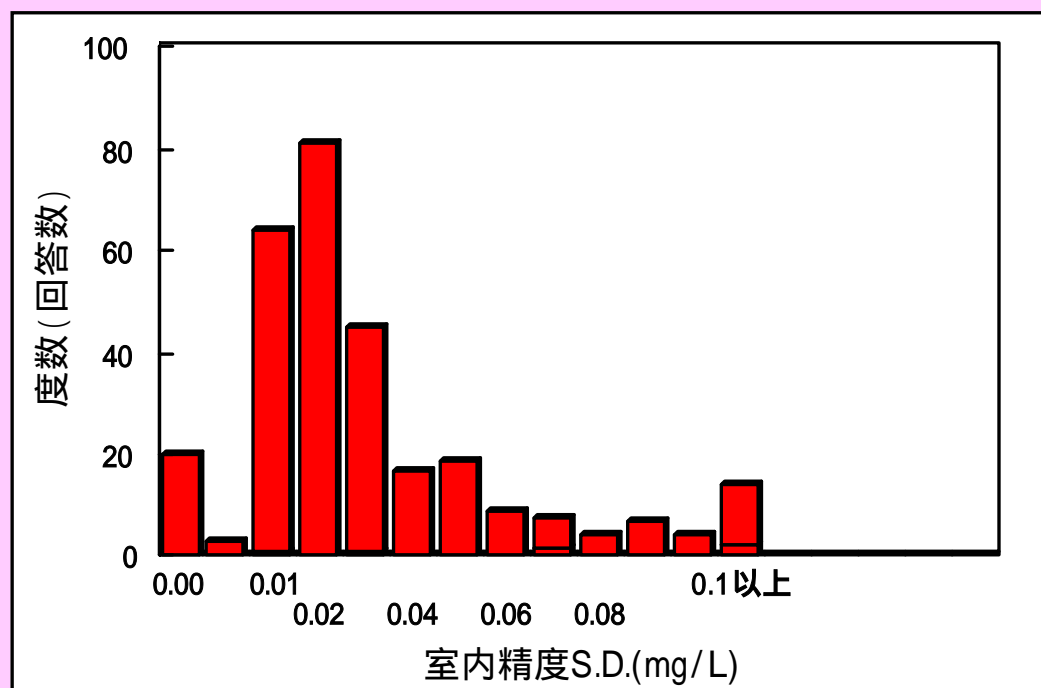
室内の平均値と室内標準偏差
の関係

H19、排ガス吸収液試料、F

Cochranの方法の検討

問題点3

室内分散がゼロである結果が多く、
また大きい側の分布の裾も重くなっている



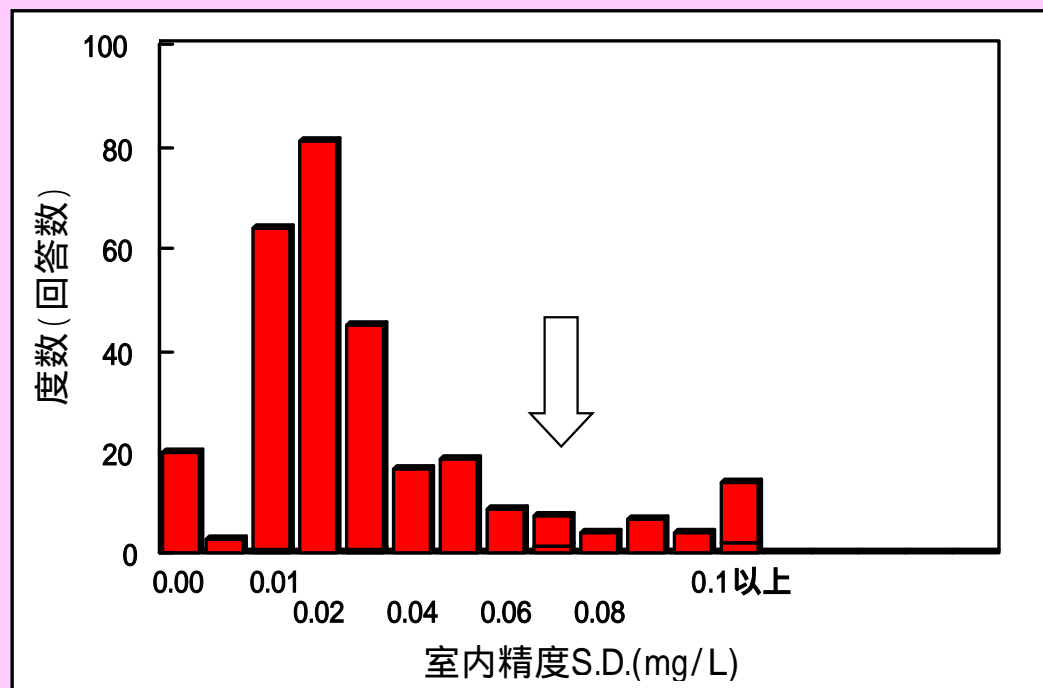
室内標準偏差の分布

H19、排ガス吸収液試料、F

Cochranの方法の検討

問題点4

1つの外れ値を検出するための方法である
それを繰り返して適用することによって、必要以上に棄却される
可能性が否定できない



室内標準偏差の分布

H19、排ガス吸収液試料、F

統計的には0.0723mg/Lを超える値が外れ値となる

Cochranの方法の検討

問題点5

室内測定回数 $n = 3$
分散には信頼性よくない

Cochranの方法の検討

今後の対応

今年度より、Cochran検定を適用しない
新たな検定方法などを検討する
(室内精度に関する検定の実施の有無も含めて)