

# 平成22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23年7月12日 東京  
平成23年7月21日 大阪

# 調査の経過

- ・参加機関の募集 平成22年7月1日～8月9日
- ・試料等の送付 平成22年9月1日
- ・参加機関による分析実施 平成22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)
  - 土壌試料及び水質試料 平成22年10月22日  
(平成22年10月15日)
  - 大気試料及び底質試料 平成22年11月17日  
(平成22年11月10日)
- ・中間報告書の送付 平成23年1月14日
- ・外れ値等のアンケート 平成23年1月14日～2月8日
- ・説明会資料 (最終報告書) の送付 平成23年6月3日
- ・調査結果説明会の参加者募集 平成23年6月3日～6月30日
- ・調査結果説明会 東京会場 平成23年7月12日  
大阪会場 平成23年7月21日

# 調査対象

## ①基本精度管理調査

- ・土壌試料・・・共通試料1
  - 鉛(Pb)
  - 銅(Cu)
  - ふっ素(F)
  - カルシウム(Ca)

# 調査対象

## ②高等精度管理調査

- ・模擬大気試料（揮発性有機化合物分析用）・・・共通試料2  
詳細項目(ベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トリメチルベンゼン類  
及び四塩化炭素) 4項目  
参照項目(トリクロロエチレン等) 38項目
- ・模擬水質試料（農薬等分析用）・・・共通試料3  
農薬（ジクロルボス及びフェノブカルブ） 2項目  
その他の物質（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
- ・底質試料（PCB分析用）・・・共通試料4  
PCB  
ただし、ガスクロマトグラフ質量分析法では、同族体（一塩素  
化ビフェニル～十塩素化ビフェニル）も分析

# 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**

**模擬大気試料 (揮発性有機化合物分析用) ……共通試料2**

**○詳細項目を変更する**

**これまで調査での共通の項目**

**ベンゼン**

**昨年度に精度の良くなかった項目**

**1,2-ジクロロエタン**

**トリメチルベンゼン類**

**四塩化炭素**

**○全体的には昨年度より若干低濃度とする**

**○添加物質も若干変える**

**例えば、トリメチルベンゼン類では昨年度はひとつの物質**

**(1,2,4-トリメチルベンゼン) であったが、ふたつの物質 (1,2,4-トリメチルベンゼン及び1,3,5-トリメチルベンゼン) を添加する。**

- ①基本精度管理調査**      **試料**
- ・ **土壌試料（重金属類分析用）**      ・ ・ ・ ・ **共通試料 1**  
（「土壌汚染対策法施行規則第5条第4項第2号の環境大臣が定める土壌含有調査に係る測定方法」による）

○汚染土壌の処理施設において土壌を採取

○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

○250mLのポリエチレン製の瓶に約80 g 入れる

○参加機関へは瓶を各1個送付

# 試料

## ②高等精度管理調査

- ・模擬大気試料 (揮発性有機化合物分析用) …… **共通試料2**  
(H21追跡調査)
- ・試料ガスの調製フロー
  - 1.質量比混合法により中間原料ガス1 (1,3-ブタジエン等) を調製
  - 2.質量比混合法により液体混合原料 (ベンゼン等) を調製
  - 3.質量比混合法により1.と2.を用いて中間原料ガス2を調製
  - 4.中間原料ガス2をさらに質量比混合法により希釈して、  
人工空気ベースの試料ガスを調製 (容器47L、充填圧力10MPa) 。
  - 5.純水を容器容量10Lあたり50  $\mu$ L添加
- ・試料採取容器 (キャニスター) への試料ガスの充填
  - 1.参加機関より送付された試料採取容器 (6L)
  - 2.容器内の真空度を圧力計で確認
  - 3.容器に純水を100  $\mu$ L注入
  - 4.試料ガスを150kPaに充填
- ・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  
大気中で微量の検出となっている項目  
試料ガス中での安定性等を考慮し、添加しない

# 試料

## ②高等精度管理調査

### ・模擬水質試料・・・共通試料3－1

農薬（ジクロルボス、フェノブカルブ）分析用 要監視項目

指針値より低濃度とする（指針値の1/10～1/2）

ジクロルボス及びフェノブカルブの所定量をアセトンに溶かし、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3－2

その他の項目（PFOS、PFOA）分析用 要調査項目等

十分に測定可能な濃度とする（検出下限の100倍程度）

L-PFOS（ナトリウム塩、99%linear）及びPFOA（酸、99%linear）の所定量をメタノールに溶かし、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3－1、試料3－2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

## ②高等精度管理調査

- ・底質試料・・・共通試料4  
(PCB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

# 測定回数

## 基本精度管理調査と高等精度管理調査

### ①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）

### ②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 | 52    | 52    | 100.0  |
|      | 市    | 42    | 42    | 100.0  |
| 民間機関 |      | 371   | 363   | 97.8   |
| 合計   |      | 465   | 457   | 98.3   |

# 参加機関数と回答機関数

| 区分   |      | 共通試料 1<br>土壌試料<br>(重金属類) |                | 共通試料 2<br>大気試料<br>(揮発性有機化合物) |              |
|------|------|--------------------------|----------------|------------------------------|--------------|
|      |      | 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 1                      | 4 1<br>( 0 )   | 3 2                          | 3 1<br>( 1 ) |
|      | 市    | 3 7                      | 3 7<br>( 0 )   | 1 5                          | 1 4<br>( 0 ) |
| 民間機関 |      | 3 5 2                    | 3 4 3<br>( 9 ) | 3 6                          | 3 1<br>( 0 ) |
| 合計   |      | 4 3 0                    | 4 2 1<br>( 9 ) | 8 3                          | 7 6<br>( 1 ) |

(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。

# 参加機関数と回答機関数

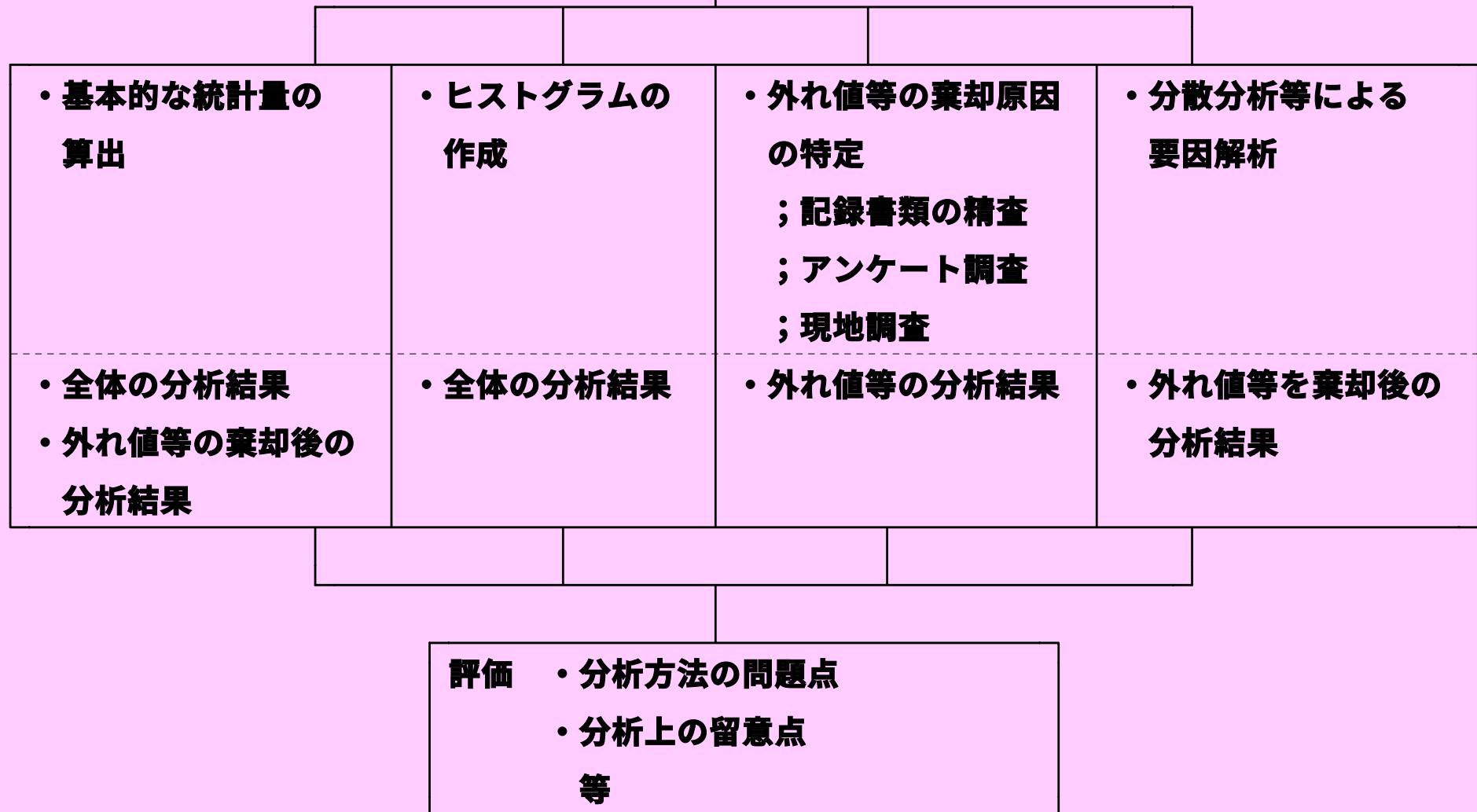
| 区分   |      | 共通試料 3<br>水質試料<br>(農薬等) |                | 共通試料 4<br>底質試料<br>(P C B) |                |
|------|------|-------------------------|----------------|---------------------------|----------------|
|      |      | 参加機関数                   | 回答機関数          | 参加機関数                     | 回答機関数          |
| 公的機関 | 都道府県 | 3 5                     | 3 4<br>( 1 )   | 1 2                       | 1 2<br>( 0 )   |
|      | 市    | 3 0                     | 2 7<br>( 1 )   | 1 1                       | 9<br>( 0 )     |
| 民間機関 |      | 1 5 4                   | 1 3 6<br>( 2 ) | 1 5 4                     | 1 3 3<br>( 4 ) |
| 合計   |      | 2 1 9                   | 1 9 7<br>( 4 ) | 1 7 7                     | 1 5 4<br>( 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。

# 分析結果の解析方法

極端な分析結果(外れ値等)  
の特定



# 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

基本精度管理調査: 土壌試料 (重金属類) では

- ・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

**(参考として) 室内測定精度からの外れ値について**

**3回の室内変動 (変動係数) が大きく、「Grubbsの方法」で棄却した後の室間変動 (変動係数) を超えるものを外れ値としたことに関する詳細はH21報告書に記載している。**

**詳細はH21調査結果報告書を参照  
(また、H21調査結果説明会で説明)**

# 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)

H22の現地調査 希望なし

# 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

# 解析方法の概略例

## (土壌試料:Pbに関する一部の例)

報告書 (本編) 17ページ

(ア)参加機関からのPbの回答数 (L) は409である。

(イ)すべての回答は、室内の併行測定回数が3回となっている。  
(室内の併行測定回数が3回でない (「n≠3」) 回答は0 (なし) である)

(ウ)「ND等」の結果も0 (なし) である。

| 分析項目 | 回答数 | 棄却数 |     |
|------|-----|-----|-----|
|      | L   | n≠3 | ND等 |
| 鉛    | 409 | 0   | 0   |

# 解析方法の概略例 (Pb)

報告書 (本編) 27ページ

(I) 棄却前の「基本的な統計量」を算出する。

回答数409の分析結果の平均値 ( $X_{av}$ )、室間精度 (標準偏差 (SD)、変動係数 (cv%))、最小値 ( $X_{min}$ )、最大値 ( $X_{max}$ )、中央値 ( $X_{med}$ ) を算出する。ただし、分析結果としては、3回測定の平均値を用いて算出する。

(室間精度等)

| 分析項目 | 棄却 | 回答数<br>L | 平均値<br>$X_{av}$<br>(mg/kg) | 室間精度            |      | 最小値<br>$X_{min}$<br>(mg/kg) | 最大値<br>$X_{max}$<br>(mg/kg) | 中央値<br>$X_{med}$<br>(mg/kg) |
|------|----|----------|----------------------------|-----------------|------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|      |    |          |                            | S.D.<br>(mg/kg) | CV % |                             |                             |                             |
| 鉛    | 前  | 409      | 221                        | 35.3            | 16.0 | 0.24                        | 298                         | 228                         |

# 解析方法の概略例 (Pb)

## 報告書 (本編) 17ページ

**(オ) 「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) を調べる。下記にその方法を例示する (最小値を例示)。**

**(a) 3回測定の平均値 (409回答) について、小さい順に並べて、最小値X1は0.24mg/kg、最大値X409は・・・mg/kgであり、これが外れ値であるかを調べる。**

**(b) 最小値X1について、Grubbsの検定統計量G1を算出する。**

$$G1 = (X_{av} - X1) / SD = 6.25$$

**(c) 検定統計量 (G1) が危険率5%棄却限界値 (両側) 3.805を超える場合は外れ値とする。**

**G1 > 3.805であり、最小値0.24mg/kgは外れ値となる。**

**(d) 最大値X409についても、(a)～(c)に準じて行う。**

**(e) 上記(a)～(d)について、外れ値が検出できなくなるまで繰り返す。**

# 解析方法の概略例 (Pb)

報告書 (本編) 17ページ

(カ)(オ)の結果、外れ値としては、小さい値10、大きい値1となる。

(※)最終的なGrubbsの棄却限界値を用いて棄却限界濃度 (下限値と上限値) を算出する。

| 分析項目 | 回答数 | 棄却数   |       |        |
|------|-----|-------|-------|--------|
|      |     | n ≠ 3 | N D 等 | Grubbs |
| 鉛    | 409 | 0     | 0     | 11     |

## 棄却限界値

| 分析項目 | Grubbsの検定      |                |
|------|----------------|----------------|
|      | 下限値<br>(mg/kg) | 上限値<br>(mg/kg) |
| 鉛    | 162            | 289            |



# 解析方法の概略例 (Pb)

報告書 (本編) 17ページ

(ク) 「Grubbsの方法」による棄却後の回答数は398 (=409-11) であり、それらの分析結果に関する「基本的な統計量」を算出する。

(室間精度等)

| 分析項目 | 棄却 | 回答数 | 平均値<br>(mg/kg) | 室間精度            |      | 最小値<br>(mg/kg) | 最大値<br>(mg/kg) | 中央値<br>(mg/kg) |
|------|----|-----|----------------|-----------------|------|----------------|----------------|----------------|
|      |    |     |                | S.D.<br>(mg/kg) | CV % |                |                |                |
| 鉛    | 前  | 409 | 221            | 35.3            | 16.0 | 0.24           | 298            | 228            |
|      | 後  | 398 | 226            | 16.8            | 7.4  | 165            | 267            | 228            |

# 解析方法の概略例 (Pb)

## 報告書 (本編) 17ページ

(ケ) 3回の室内変動 (変動係数) が「Grubbsの方法」で棄却した後の室間変動 (変動係数) を超えるものを外れ値とする。

室間変動 (変動係数) は7.4%であり、それを超える室内変動 (変動係数) である外れ値は6となる。

(コ) 全体の外れ値等の回答数を表にまとめる。全体で17回答である。

| 分析項目 | 回答数 | 棄却数 |     |        |      |    | 棄却率       |
|------|-----|-----|-----|--------|------|----|-----------|
|      |     | n≠3 | ND等 | Grubbs | 室内変動 | 計  | %         |
| 鉛    | 409 | 0   | 0   | 11     | 6    | 17 | 4.2( 4.2) |

(注) 棄却率 = (棄却数:回答数) ×100。

( ) 内は統計的外れ値 (Grubbs検定及び室内変動による外れ値) の棄却率を示す。

# 解析方法の概略例 (Pb)

報告書 (本編) 27ページ

(サ)最終的な外れ値等を棄却後の回答数は392 (=409-17) であり、それらの分析結果に関する「基本的な統計量」を算出する。

(室間精度等)

| 分析項目 | 棄却 | 回答数 | 平均値<br>(mg/kg) | 室間精度            |      | 最小値<br>(mg/kg) | 最大値<br>(mg/kg) | 中央値<br>(mg/kg) |
|------|----|-----|----------------|-----------------|------|----------------|----------------|----------------|
|      |    |     |                | S.D.<br>(mg/kg) | CV % |                |                |                |
| 鉛    | 前  | 409 | 221            | 35.3            | 16.0 | 0.24           | 298            | 228            |
|      | 後  | 392 | 226            | 16.7            | 7.4  | 165            | 267            | 228            |

(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。

# 解析方法の概略例 (Pb)

## 報告書 (本編) 27ページ

(シ)なお、室内精度については、この外れ値等17回答を棄却後について、分散分析等を行って算出する。

### (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.<br>(mg/kg) | CV % | 最小値           | 最大値 | 中央値 |
| 鉛    | 後  | 3      | 392 | 5.45            | 2.4  | 0             | 6.9 | 1.0 |

(注1) 「棄却前」には統計的外れ値を含むが、「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) \*:分散分析の結果を示している。

# 解析方法の概略例 (Pb)

報告書 (本編) 49ページ

(ス)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を行う。

解析では、水準ごとの「平均値の差の検定」及び「室間精度の違い(分散比)の検定」を行う。

分析方法に関する解析例を次ページに示す。

# 解析方法の概略例 (Pb)

報告書 (本編) 49ページ

(セ) 分析方法に関する解析例

(a) 外れ値等17回答の分布

分析方法別の外れ値等の回答数を求め、分析方法による傾向を調べる。

分析方法別回答数 (土壌試料：鉛)

| 分析方法         | 回<br>答<br>数 | 棄却された回答数 |     |        |      |              |    |
|--------------|-------------|----------|-----|--------|------|--------------|----|
|              |             | n ≠ 3    | ND等 | Grubbs |      | 室内精度<br>大きな値 | 計  |
|              |             |          |     | 小さな値   | 大きな値 |              |    |
| 1.フルム原子吸光法   | 144         | 0        | 0   | 3      | 1    | 0            | 4  |
| 2.電気加熱原子吸光法  | 14          | 0        | 0   | 2      | 0    | 0            | 2  |
| 3.ICP発光分光分析法 | 192         | 0        | 0   | 5      | 0    | 4            | 9  |
| 4.ICP質量分析法   | 59          | 0        | 0   | 0      | 0    | 2            | 2  |
| 5.その他        | 0           | -        | -   | -      | -    | -            | -  |
| 合計           | 409         | 0        | 0   | 10     | 1    | 6            | 17 |

# 解析方法の概略例 (Pb)

報告書 (本編) 49ページ

(セ) 分析方法に関する解析例

(b) 外れ値等17回答を棄却後の解析結果

分析方法別の外れ値等棄却後の平均値、室間精度等を算出し、分析方法間の「平均値の差の検定」及び「室間精度の違い (分散比) の検定」を行う。

分析方法間に偏り (平均値の差) 及び精度の違いが認められた (両側危険率5%) 場合には、表下に表記している。

「平均値の差」及び「室間精度の違い」から、分析方法による傾向を調べる。

# 解析方法の概略例 (Pb)

報告書 (本編) 49ページ

(㉔)分析方法に関する解析例

(b)外れ値等17回答を棄却後の解析結果

分析方法に関する解析 (土壌試料 : 鉛)

外れ値棄却後の解析

| 分析方法          | 回答数 | 平均値<br>(mg/kg) | 室間精度         |      |
|---------------|-----|----------------|--------------|------|
|               |     |                | S.D. (mg/kg) | CV % |
| 1. フレーム原子吸光法  | 140 | 232            | 15.3         | 6.6  |
| 2. 電気加熱原子吸光法  | 12  | 222            | 25.2         | 11.4 |
| 3. ICP発光分光分析法 | 183 | 220            | 16.6         | 7.6  |
| 4. ICP質量分析法   | 57  | 231            | 9.18         | 4.0  |
| 5. その他        | 0   | -              | -            | -    |

注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる (両側危険率 5%)。

平均値 : 1と2、1と3、2と4、3と4

精度 : 1と2、1と4、2と3、2と4、3と4



# 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