

酸性雨測定分析精度管理調査結果*

—平成15年度調査結果について—

森 淳子¹⁾・野口 泉²⁾・押尾 敏夫³⁾
 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会⁴⁾

キーワード ①酸性沈着物 ②分析精度管理 ③ラウンドロビン ④全環研 ⑤酸性雨調査研究部会

要 旨

環境省「酸性雨長期モニタリング計画」の中で、国と地方の役割分担が示され、地方自治体における酸性雨試料分析精度の向上が課題となった。平成15年度から全国環境研協議会(全環研)酸性雨調査研究部会による第4次調査を開始するにあたり、全環研は環境省に依頼し国設大気環境・酸性雨測定所を有する自治体を対象に行われている精度管理調査を、平成14年度から対象外の希望自治体についても実施されることとなった。今回平成15年度の精度管理調査結果について、解析した結果、平成14年度に比べ改善しているものの、設定値から大きくはずれる分析結果が少なからず存在した。それらの要因として検量線の管理が大きな要素を占めることがうかがわれ、今後の自己管理および全国的な分析結果の取りまとめの要因として重要と思われた。

1. はじめに

全国環境研協議会酸性雨調査研究部会(以下、「全環研酸性雨部会」という)による酸性雨全国調査・研究は、第1次調査(平成3年度～平成5年度)、第2次調査(平成7年度～平成9年度)、第3次調査(平成11年度～平成13年度)と実施され、平成15年度から第4次調査が実施されている。一方、環境省は昭和58年9月から酸性雨対策調査を開始し、平成16年に20年間の調査結果を取りまとめた¹⁾。

環境省による酸性雨モニタリングは、平成13年1月から本格稼働を開始した東アジア酸性雨モニ

タリングネットワーク(EANET)の進展を踏まえつつ、平成15年度からは「酸性雨長期モニタリング計画」に基づくモニタリングが実施されている。この酸性雨長期モニタリングの中では、国と地方自治体の役割分担が明確化され、国は国際的、全国的な見地から主として遠隔地域および一部の田園地域等における酸性沈着モニタリングを担当し、地方自治体は地域の環境保全の見地から主として都市域および一部の田園地域等の酸性沈着モニタリングを担当するとされている。また、この役割分担を踏まえ、酸性沈着物を総合的に評価していくためには、地方自治体により得られるデー

*Report of the Inter-laboratory Comparison Study in 2003 on Wet Deposition

¹⁾Atsuko MORI (長崎県衛生公害研究所) Nagasaki Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences

²⁾Izumi NOGUCHI (北海道環境科学研究センター) Hokkaido Institute of Environmental Sciences

³⁾Toshio OSHIO (千葉県環境研究センター) Chiba Prefectural Environmental Research Center

⁴⁾Environmental Laboratories Association

タの有効利用の必要性、およびそれに伴う地方自治体の対処能力の維持・向上の重要性も示されている。

国設大気環境・酸性雨測定所(以下、「国設局」という)で得られるデータについては、酸性雨測定分析精度管理調査に基づき、酸性雨分析精度・技術の維持が図られてきた。一方、地方自治体により得られるデータについては、国とは別に酸性雨測定分析精度管理が行われてきた。国と地方自治体により得られるデータを有効利用する上で、双方のデータの相互活用が不可欠となる。また国と地方の総体としての精度を保証するために、全環研酸性雨部会から環境省への要望により、地方自治体が国と同一試料を用いて酸性雨分析精度・技術を維持するための機会が平成14年度から提供された。

ここでは平成14年度の解析結果³⁾に引き続き、平成15年度に実施された酸性雨測定分析精度管理調査結果について、地方自治体による結果を国による結果と合わせて報告する。

2. 方 法

2.1 参加機関

参加機関は、国設局の酸性雨測定分析担当機関(以下、「国設局機関」という)と本精度管理調査を担当する(財)日本環境衛生センター 酸性雨研究センター(以下、「酸性雨研究センター」という)の合計25機関、および国設局を有しない全環研会員機関の地方自治体のうち本調査への参加を希望した機関(以下、「全環研機関」という)35機関、合計60機関であった。

本精度管理調査は模擬試料配布、暫定取りまと

表 1 平成 15 年度全環研酸性雨全国調査参加機関と精度管理

支域名	参加機関名	H14	H15	支域名	参加機関名	H14	H15
北海道 ・東北	北海道環境科学研究センター	国	国	東海・ 近畿・ 北陸	愛知県環境調査センター	国	国
	北海道苫小牧地方環境監視センター	全	全		三重県科学技術振興センター保健環境研究部	全	全
	青森県環境保健センター	全	全		滋賀県衛生科学センター	全	全
	岩手県環境保健研究センター	国	国		京都府保健環境研究所	国	国
	宮城県保健環境センター	国	国		大阪府環境情報センター	国	国
	秋田県環境センター	全	全		兵庫県立健康環境科学研究所	全	全
	山形県環境科学研究センター	国	国		奈良県保健環境研究センター	全	全
	福島県環境センター	国	全		和歌山県環境衛生研究所	国	国
	新潟県保健環境科学研究所	国	国		名古屋市環境科学研究所	全	全
	札幌市衛生研究所	全	全		大阪市立環境科学研究所		
	仙台市衛生研究所	全	全		神戸市環境保健研究所	全	全
	新潟市衛生試験所	国	全		京都市衛生公害研究所	全	全
	郡山市公害対策センター	全	全				
	いわき市公害対策センター	全	全		鳥取県衛生環境研究所	全	全
					島根県保健環境科学研究所	国	国
			岡山県環境保健センター				
			広島県保健環境センター	国	国		
			山口県環境保健研究センター	国	全		
			徳島県保健環境センター	全	全		
			香川県環境保健研究センター	全	全		
			愛媛県立衛生環境研究所	全	全		
			高知県環境研究センター	国	国		
			広島市衛生研究所	全	全		
			福岡県保健環境研究所	国	国		
			佐賀県環境センター	全	全		
			長崎県衛生公害研究所	国	国		
			熊本県保健環境科学研究所	全	全		
			大分県衛生環境研究センター	国	国		
			宮崎県衛生環境研究所	国	国		
			鹿児島県環境保健センター	国	国		
			沖縄県衛生環境研究所	国	国		
			北九州市環境科学研究所				
			福岡市保健環境研究所	全	全		
			熊本市環境総合センター	全	全		
東海・ 近畿・ 北陸	富山県環境科学センター	国・全	全				
	石川県保健環境センター	国	全				
	福井県衛生環境研究センター	国	国				
	岐阜県保健環境研究所	国	国				

国：国設局対象精度管理 全：全環研機関対象精度管理

め等について酸性雨研究センターの協力のもとに実施した。平成15年度の全環研酸性雨部会による酸性雨全国調査参加機関を表1に示した。表中には、14年度と15年度の精度管理調査の区分を示している。15年度から実施されている環境省「酸性雨長期モニタリング計画」における国設酸性雨測定所の廃止等に伴い、両年で若干の変動はあるが、15年度全国調査参加機関66機関中59機関が、国設局または全環研による精度管理調査に参加した。

2.2 試料

平成15年12月、酸性雨研究センターから国設局および全環研機関へ模擬酸性雨試料2種類(高濃度試料および低濃度試料)及び実施要領、報告様式が送付された。なお測定分析方法としては環境省による湿性沈着モニタリング手引き書²⁾が指定された。

2.3 内容

参加機関は実施要領に基づき高濃度および低濃度の模擬酸性雨試料を精製水で100倍希釈したものを3試料作成し、それぞれの試料について分析対象項目(pH, 電気伝導率, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺およびNa⁺)を3回分析し、下記資料を酸性雨研究センターへ報告した。報告締切りは平成16年3月であった。

- ① データレポートに関するアンケート
- ② 定量下限, 検出下限の測定結果
- ③ 測定結果の集計表
- ④ 測定結果個表
- ⑤ 検量線図のコピー
- ⑥ 検量線作成用標準溶液分析チャートのコピー
- ⑦ 低濃度試料の測定チャートのコピー

2.4 分析結果の取りまとめおよび解析

酸性雨研究センターは国設局および全環研機関に分けて暫定的取りまとめを行い、国設局機関へは個別に結果が送付された。全環研機関に関する暫定的取りまとめは、平成16年7月、16年度第1回全環研酸性雨部会会議に提出された。国設局の結果は、酸性雨研究センターによって15年度酸性雨測定分析精度管理調査結果報告書として取りまとめられ、関係機関に送付されている。

全環研酸性雨部会では平成15年度国設局のデー

タ公表を待って国設局および全環研機関を含めた結果の解析・評価を行った。分析結果の集計、統計解析にはMicrosoft[®] Excel 2002およびSPSS Japan Inc. SPSS 13.0[®]を用いた。

3. 結 果

3.1 結果の集計と概要

表2.1, 2.2に高濃度試料および低濃度試料の設定値, 60機関による分析結果の平均値など基本統計結果を示した。分析対象項目のうちpHはH⁺濃度の対数表示であるのでH⁺濃度による評価も行った。結果のばらつきについては、変動係数, 平均値から標準偏差の3倍以上のはずれ, さらに次式によって求めた分析の正確さから判断した。

$$\text{正確さ (A)} = (\text{設定値} - \text{分析値}) / \text{設定値} \times 100\%$$

正確さについては、東アジア酸性雨ネットワーク(EANET)の精度管理目標値(DQOs: Data Quality Objectives, ±15%)に照らし、DQOsの2倍までの分析値(±15%~±30%)にはフラグEを、DQOsの2倍(±30%)を超える分析値にはフラグXを付した。上記の指標から判断して、ばらつきの大きかった測定項目として高濃度および低濃度のH⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, 低濃度のCl⁻があげられた。

表3に平成14, 15年度のフラグE, Xの数を比較した。参加機関に若干の変動はあるため一概に比較できないが、おおむねフラグが付されたデータ数は減少した。

環境省による湿性沈着モニタリング手引き書²⁾によると、測定の信頼性の評価として、イオンバランスによる検定(R₁)と電気伝導率の計算値と測定値の比較(R₂)による方法が示されており、多くの酸性雨分析機関において、自己管理方法として採用されている。

今回の結果によると、R₁による基準を超えた機関はわずか1機関、R₂による基準を超えた機関は皆無であり、この点では十分に自己管理されていることが伺われた。しかし、正確さについての設定値との比較ではなおフラグが付される測定値が存在した。

このことは、全国調査としての精度と客観性を

表 2.1 分析結果の概要・試料 No. 31(高濃度試料)

	pH	H ⁺	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
	—	μmol/l	mS/m	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l
設定値	4.52	30.2	3.44	44.7	30.9	66.0	46.1	6.9	20.5	7.0	48.3
n	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
平均値	4.56	27.7	3.33	43.9	30.1	64.1	45.5	6.8	19.6	6.9	49.3
最小値	4.43	19.5	3.00	38.9	26.8	55.2	38.7	4.1	7.5	4.3	24.8
最大値	4.71	37.2	3.59	50.8	34.3	75.8	52.0	8.6	23.9	9.9	72.7
標準偏差	0.05	3.22	0.11	1.70	1.37	3.97	2.65	0.65	2.44	0.69	5.98
変動係数	0.01	0.12	0.03	0.04	0.05	0.06	0.06	0.10	0.12	0.10	0.12
Eの数	0	10	0	0	0	2	1	4	3	3	2
Xの数	0	2	0	0	0	0	0	1	3	2	3
平均値±3σ											
範囲外の数	0	0	0	1	1	0	0	1	2	2	2

表 2.2 分析結果の概要・試料 No. 32(低濃度試料)

	pH	H ⁺	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
	—	μmol/l	mS/m	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l
設定値	4.8	15.8	1.48	12.0	21.3	29.6	25.6	2.5	4.4	3.4	15.1
n	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
平均値	4.8	15.0	1.5	11.7	21.1	29.0	25.1	2.4	4.2	3.5	15.8
最小値	4.6	12.9	1.3	9.2	18.1	23.8	19.2	1.8	1.6	1.6	8.4
最大値	4.9	22.9	1.6	15.1	26.0	44.5	30.3	3.4	6.3	4.8	23.1
標準偏差	0.05	2.00	0.06	0.82	1.18	3.16	1.85	0.36	0.83	0.47	2.05
変動係数	0.01	0.13	0.04	0.07	0.06	0.11	0.07	0.15	0.20	0.14	0.13
Eの数	0	11	0	4	3	6	5	20	7	5	5
Xの数	0	4	0	0	0	1	0	2	8	2	3
平均値±3σ											
範囲外の数	2	3	0	2	2	1	1	0	2	2	3

表 3 DQOs による年次比較

高濃度	平成14年度		平成15年度	
Data within DQOs	593	89%	574	96%
E(15~±30%)	58	9%	15	3%
X(30%<)	19	3%	9	2%
計	670		600	

低濃度	平成14年度		平成15年度	
Data within DQOs	516	77%	529	88%
E(15~±30%)	72	11%	55	9%
X(30%<)	82	12%	16	3%
計	670		600	

確保するためには、このような同一試料による客観的精度管理調査(ラウンド・ロビン調査)が必要であることを示している。

3.2 度数分布

図 1.1 および 1.2 に高濃度試料および低濃度試料の分析対象項目ごとの度数分布をそれぞれ示し

た。度数分布の階級は、最大値と最小値の差をおおむね 5 等分した。各分析対象項目の設定値はほとんど最頻階級に属したが、高濃度試料の pH、低濃度試料の Mg²⁺では設定値より高め、高濃度試料の電気伝導率、Cl⁻、低濃度試料の K⁺および Ca²⁺では設定値より低い階級が最頻階級となった。Kolmogorov-Smirnov 法による正規性の検定を行った結果を図中に示した。有意確率0.05以上となった項目は高濃度試料における電気伝導率と NO₃⁻のみであり、他の項目は正規性を示さなかった。

3.3 ばらつきが大きかった項目についての考察

変動係数、平均値から標準偏差の 3 倍以上の外れ、さらに DQOs によるフラグ数からばらつきが大きいと判断された分析対象項目である H⁺、Cl⁻、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺について、ばらつきの原因を検討した。

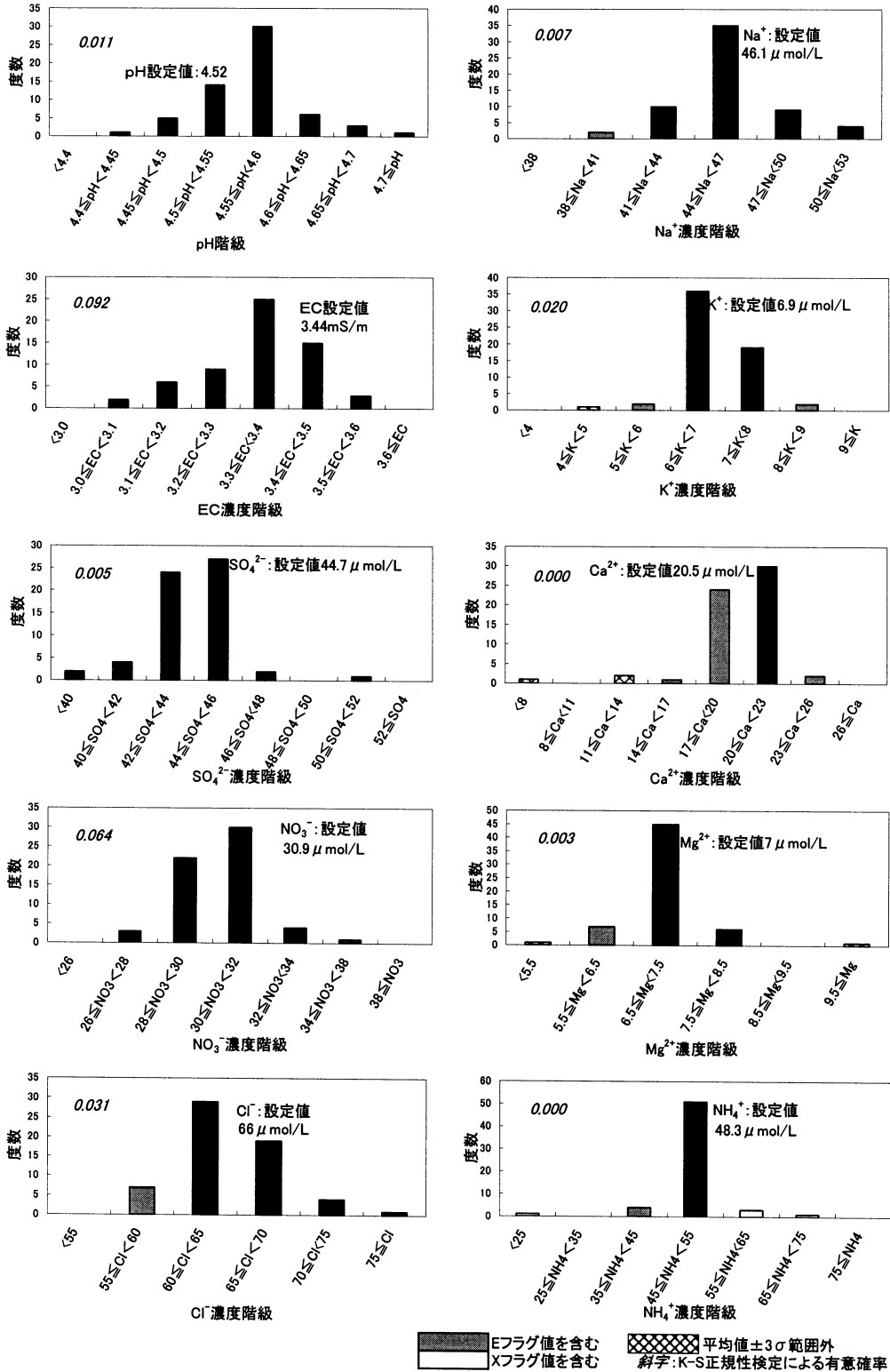


図 1.1 高濃度試料における分析項目ごとの度数分布

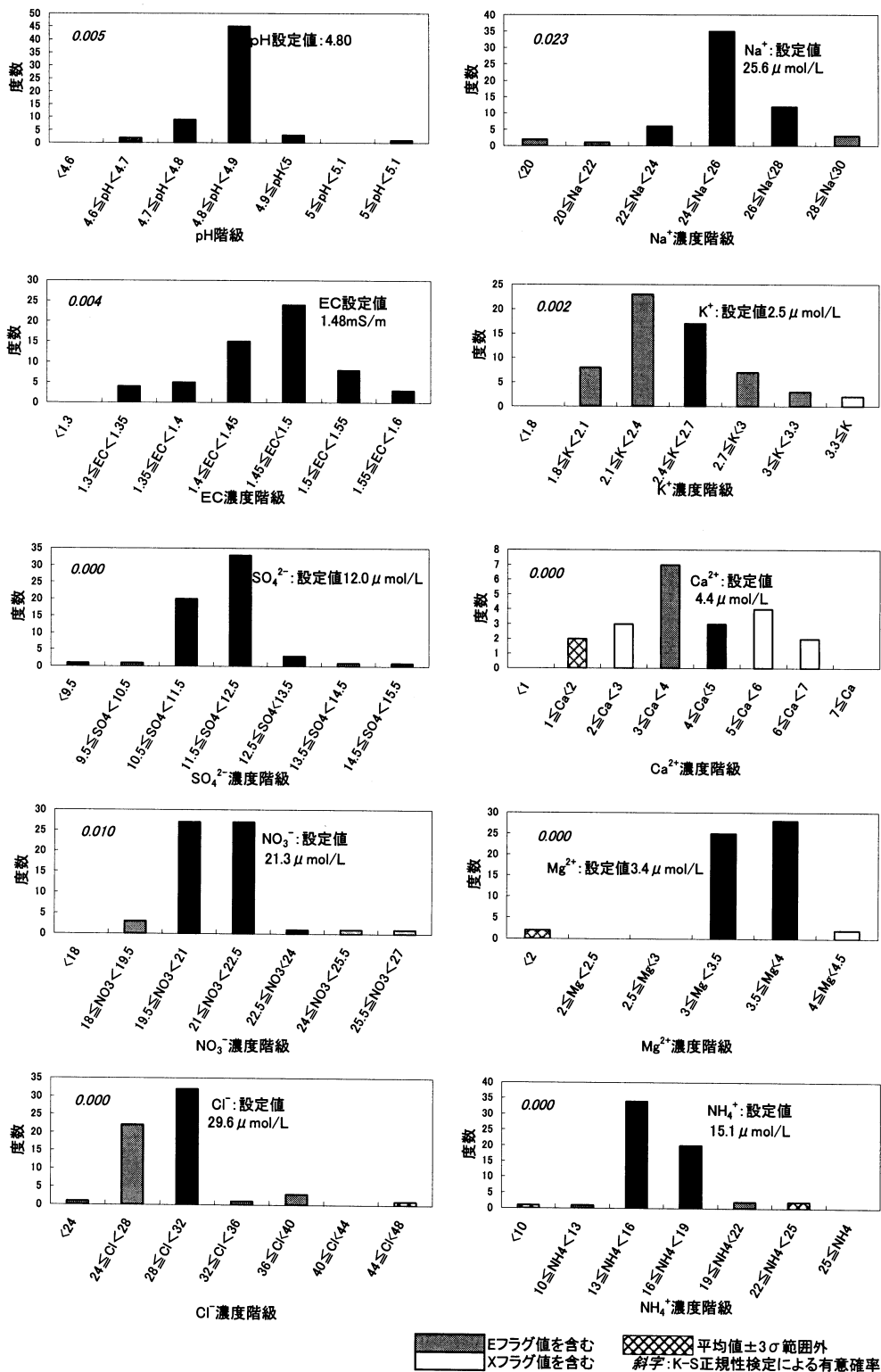


図 1.2 低濃度試料における分析項目ごとの度数分布

3.3.1 分析方法

各機関から報告された上記項目の分析方法を表4に示した。pHについては、すべてデジタル表

表4 ばらつきが大きかった項目の分析方法の集計

pH	測定方法	
	pHメーター(デジタル表示)	60
	恒温槽	
	有	26
	無	34
Cl ⁻	分析方法	
	イオンクロマトグラフ	
	サブレッサー	60
	有	58
	無	2
K ⁺	分析方法	
	イオンクロマトグラフ	
	サブレッサー	59
	有	51
	無	8
	その他	1
Mg ²⁺ , Ca ²⁺	分析方法	
	イオンクロマトグラフ	55
	サブレッサー	
	有	49
	無	6
	原子吸光光度法	4
	その他	1
NH ₄ ⁺	分析方法	
	イオンクロマトグラフ	
	サブレッサー	58
	有	49
	無	8
	無記入	1
	吸光光度法	2

示のpHメーターであった。恒温槽を用いた機関が26、用いなかった機関が34機関であった。測定時の試料温度は15~25.5℃まで幅があった。イオン成分について主要な分析方法は陰、陽イオンともにサブレッサー付きのイオンクロマトグラフであった。一部サブレッサーなしのイオンクロマトグラフ、原子吸光光度法などによって分析された項目があったが、これらとフラグが付された分析結果とは必ずしも一致しなかった。

3.3.2 経験年数などとの関係

本調査の各機関からの分析結果報告書には、分析担当者の経験年数、測定機器の使用年数などの参考情報が報告されている。項目によって若干の差があるが、化学分析の経験年数の最短年数は0年、最長34年平均9.2年、酸性雨分析に関しては経験年数の最短年数は0年、最長29年平均4.3年であった。また測定機器の使用年数は最短年数0.8年、最長16年平均6.6年であった。

ばらつきが大きかった分析対象項目については正確さ(A)の絶対値を求め、上記の分析経験年数などとの関係を検討した。検討に先立ち、それぞれのデータセットについて正規性の検討を行った。

Kolmogorov-Smirnov法による検定を行った結果、陽イオンにおける測定機器の使用年数以外は低値に偏り正規性が認められなかった。そこで、相関係数としてSpearmanの ρ を計算することとし、それぞれの組み合わせについてまとめた結果を表5に示した。その結果、Cl⁻において正確さ

表5 正確さの絶対値との相関係数(Spearmanの ρ)

n=60

分析対象項目	区分	化学分析経験年数	酸性雨分析経験年数	測定機器使用年数
pH	高濃度	0.042	0.002	0.113
	低濃度	0.135	0.267(*)	-0.157
Cl ⁻	高濃度	-0.279(*)	-0.428(**)	0.067
	低濃度	-0.197	-0.366(**)	0.207
K ⁺	高濃度	0.023	-0.011	0.073
	低濃度	0.101	0.071	0.246
Mg ²⁺	高濃度	-0.094	0.033	-0.022
	低濃度	-0.144	-0.017	-0.060
Ca ²⁺	高濃度	0.013	0.069	-0.042
	低濃度	0.084	0.215	-0.147
NH ₄ ⁺	高濃度	—	—	0.188
	低濃度	—	—	-0.058

* 相関は、5%水準で有意(両側)

** 相関は、1%水準で有意(両側)

(A)の絶対値と化学分析経験年数(高濃度試料のみ)、酸性雨分析経験年数との間に有意の負の相関係数が得られ、経験年数が長いほど設定値との差が小さい傾向が認められた。H⁺については、酸性雨分析経験年数(低濃度試料のみ)との間に有意の正の相関係数が得られ、その他の項目については経験年数などとの有意の関係が認められなかった。

そこで、全環研参加機関から送付された定量下限、検出下限の測定結果、測定結果個表、検量線図等を個別に検証した。その結果、フラグが付されたほとんどの分析対象項目について、下記の条件のいずれかに該当した。①検量線回帰直線の相関係数が0.999未満である、②検量線の回帰式が多項式となっている(十分な検討がなされていれば多項式の検量線を否定するものではないし、測定項目や装置によっては多項式の検量線がより適切な場合もあるが、多項式の検量線により標準試料の調整ミスなどに気付かない場合があると思われる。)、③検量線の最低濃度値が他機関に比べ高めであり、検量線濃度の幅に対して分析対象濃度が低過ぎる。また、一部機関では低濃度、高濃度の2本の検量線を描く機関がある一方、検量線図の提出がない機関、検量線の回帰式、相関係数の記入がない機関も見受けられた。

H⁺については、経験年数の他、測定時の試料温度、希釈に用いた精製水の導電率についても正確さとの関係を検討したが、いずれも有意の関係は認められなかった。さらに、恒温槽を用いたグループと用いなかったグループについて正確さの差の検定を行ったが有意の差は認められなかった。

4. よりよい精度維持のために

4.1 自己管理

酸性雨試料の分析では環境省による湿性沈着モニタリング手引き書によるイオンバランスによる検定(R₁)と電気伝導率の計算値と測定値の比較(R₂)による測定の信頼性の自己評価が広く行われている。本調査においても、これらの項目では良好な結果であった。しかし、設定値を基準とした正確さの判定ではフラグが付される測定値が少なからず存在した。またそれらを検証したところ、

検量線回帰式の相関係数など、化学分析としては基本的であり、また自己管理可能な要素が不正確さの原因と目された。

4.2 全環研としての取組み

4.2.1 相談体制と支部単位の取組み

全環研酸性雨部会では第4次調査の推進に当たり支部委員、委員からなる運営体制を構築している。その中で湿性沈着および乾性沈着物の採取、分析、データ解析についての相談担当者を定めている。各機関の技術レベルのさらなる向上のため、活用が望まれる。また、検量線に関するアンケート調査や講演会を実施するなど支部単位で精度の向上に努める支部もある。

4.2.2 より早いフィードバック

精度管理調査結果を各機関の分析担当者自身がより早く受け取り、分析上の問題点を見直すことが大きな改善効果をもたらすと考えられる。現在のスケジュールでは、年度が改まってから結果がフィードバックされており、分析担当者が異動や担当の変更により、直接受け取れない場合もあるものと思われる。酸性雨研究センターによる精度管理調査は、EANET局も対象としていること、環境省における国設局データ公表の時期などの事情から、時期を早めることは困難な面もあると思料されるが、よりよい方向に向けての改善が望まれる。

4.2.3 報告項目の見直し

酸性雨研究センターによる報告資料では、検量線を作成した標準液の各濃度、点数、回帰式、相関係数については報告を義務付けていない。今回の結果に基づき、全環研から環境省を通じ、これらの項目の報告を義務づけることを提案することで、各測定機関における自己管理を促すことが可能となり、国、地方自治体ともに更に精度が向上すると思われる。

5. まとめ

全環研酸性雨部会による酸性雨全国調査・研究は全国を網羅する地方自治体の参加を得ている。この結果から酸性沈着物の全国的状況を総合的に評価していく上で、国設局を有しない自治体による分析結果も、国設局による分析結果と同等の精度を確保されることが重要となる。平成14年度か

ら全環研酸性雨部会の要望により、従来国設局を有する地方自治体に対してのみ実施されてきた酸性雨測定分析精度管理調査が、国設局を有しない、全環研会員機関の地方自治体に対しても実施されることとなった。

平成15年度に実施された酸性雨測定分析精度管理調査結果について、国設局を有しない全環研会員機関の地方自治体による結果を、国設局を有する地方自治体による結果と併せ、度数分布、設定値からのばらつき、分析をとりまく環境について解析した。

国設局において採用されている湿性沈着モニタリング手引き書によると、酸性雨試料の分析結果の測定の信頼性の評価として、イオンバランスによる検定(R_1)と電気伝導率の計算値と測定値の比較(R_2)による方法が示されており、多くの酸性雨分析機関において、自己管理方法として採用されている。

今回の結果ではこれらについては良好な結果が得られた。しかし、模擬試料の設定値を基準とし

た正確さの判定ではフラグが付される測定値が少なからず存在した。またそれらを検証したところ、検量線回帰式の相関係数など、化学分析としては基本的であり、また自己管理可能な要素が不正確さの原因と目された。検量線を作成した標準液の各濃度、点数、回帰式、相関係数など基本的項目について自己管理を徹底するとともに、全国調査を取りまとめる立場にある全環研酸性雨部会は精度管理調査の機会を捉えてこれらの基本的項目について報告を義務付けることによって各測定機関での自己管理を促すことが望まれる。

—参考文献—

- 1) 酸性雨対策検討会：酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書，2004
- 2) 環境省地球環境局環境保全対策課酸性雨研究センター：湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)，平成13年3月，2001
- 3) 藍川昌秀，野口 泉，押尾敏夫：酸性雨測定分析精度管理調査結果—平成14年度調査結果について—，全国環境研会誌，30，40～46，2005