

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—

藍川昌秀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

キーワード ①酸性雨 ②分析精度管理 ③ラウンドロビン
 ④全国環境研協議会酸性雨調査研究部会

要 旨

酸性雨調査・研究を行うにあたり、酸性雨分析精度・技術の維持・向上を図ることが重要である。国による酸性雨モニタリングでは、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。平成14年度からは、地方自治体についても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提供された。本報告では、平成14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、度数分布、設定値からのバラツキ、分析をとりまく環境についてとりまとめたので、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。

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年度から平成5年度)、第2次調査(平成7年度から平成9年度)、第3次調査(平成11年度から平成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年間の調査結果をとりまとめた¹⁾。環境省による酸性雨モニタリングは、平成13年1月から正式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、酸性雨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

*Report of the Inter-laboratory Comparison Study in 2002 on Wet Deposition

¹⁾ Masahide AIKAWA (兵庫県立健康環境科学研究センター) Hyogo 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, Environmental Laboratories Association

れている。

国により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。この相互活用を保証するために、全環研酸性雨部会の要望により、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、国設大気環境・酸性雨測定所(以下、「国設局」という)を有する地方自治体(以下、「国設局機関」という)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、「国設局以外機関」という)である。

2.2 調査年度

本報告は、平成14年度に実施された調査結果について報告する。

2.3 試 料

試料は、全環研酸性雨部会が環境省に提供を依頼し、その依頼に基づき酸性雨研究センターから配布された模擬酸性雨試料2種類(高濃度試料および低濃度試料)を用いた。

2.4 内 容

参加機関は模擬酸性雨試料を精製水で100倍希釈後、分析対象項目(pH、導電率、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ および Na^+)を分析し、酸性雨研究センターへ分析結果を報告する。

2.5 分析結果のとりまとめおよび解析

酸性雨研究センターは報告結果のとりまとめを行い、全環研酸性雨部会事務局に送付する。全環研酸性雨部会はとりまとめ結果の解析・評価を行う。

3. 結 果

3.1 解析対象機関

平成14年度における解析対象機関は、国設局機関36機関、国設局以外の機関30機関であった。

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分析結果の度数分布をそれぞれ示す。Kolmogorov-Smirnov 検定(K-S 検定)によれば、高濃度試料の Cl^- 、低濃度試料のpHおよび導電率以外は正規分布に従わない($p < 0.01$)結果であった。いずれの試料においても、ほとんどの分析対象項目で設定値を含む区間、またはその隣の区間が最大度数を示した。高濃度試料の導電率においては、分析結果が設定値よりも低く報告される傾向がうかがえた。

3.3 設定値からのバラツキ

図2に分析対象項目ごとの高濃度試料と低濃度試料における設定値からのバラツキの相関を示す。横軸は高濃度試料における設定値との比(%), 縦軸は低濃度試料における設定値との比(%), 各機関をプロットした。

pHについては、高濃度試料、低濃度試料ともやや高めに報告される傾向があった(ピアソンの積率相関係数: 0.72, $p < 0.001$)。

導電率については、3.2でも述べたとおり高濃度試料で低めに報告される傾向があった(ピアソンの積率相関係数: 0.45, $p < 0.001$)。

SO_4^{2-} については、高濃度試料、低濃度試料ともにやや低めに報告される傾向がうかがえるが、他の分析対象項目に比べバラツキは少なかった。また、高濃度試料と低濃度試料間のバラツキには正の相関がある(ピアソンの積率相関係数: 0.78, $p < 0.001$)。これは、ある機関で、高濃度試料で設定値よりも高く報告される場合は低濃度試料においても高く報告され、高濃度試料で設定値よりも低く報告される場合は低濃度試料においても低く報告されることを表わしている。

NO_3^- については、設定値からはずれる機関の数は SO_4^{2-} とほぼ同様であったが、 SO_4^{2-} の場合に見られたような高濃度試料と低濃度試料間の正の相関はやや弱く(ピアソンの積率相関係数: 0.40, $p < 0.01$)、低濃度試料の方が高濃度試料よりも設定値からのバラツキが大きい結果であった。

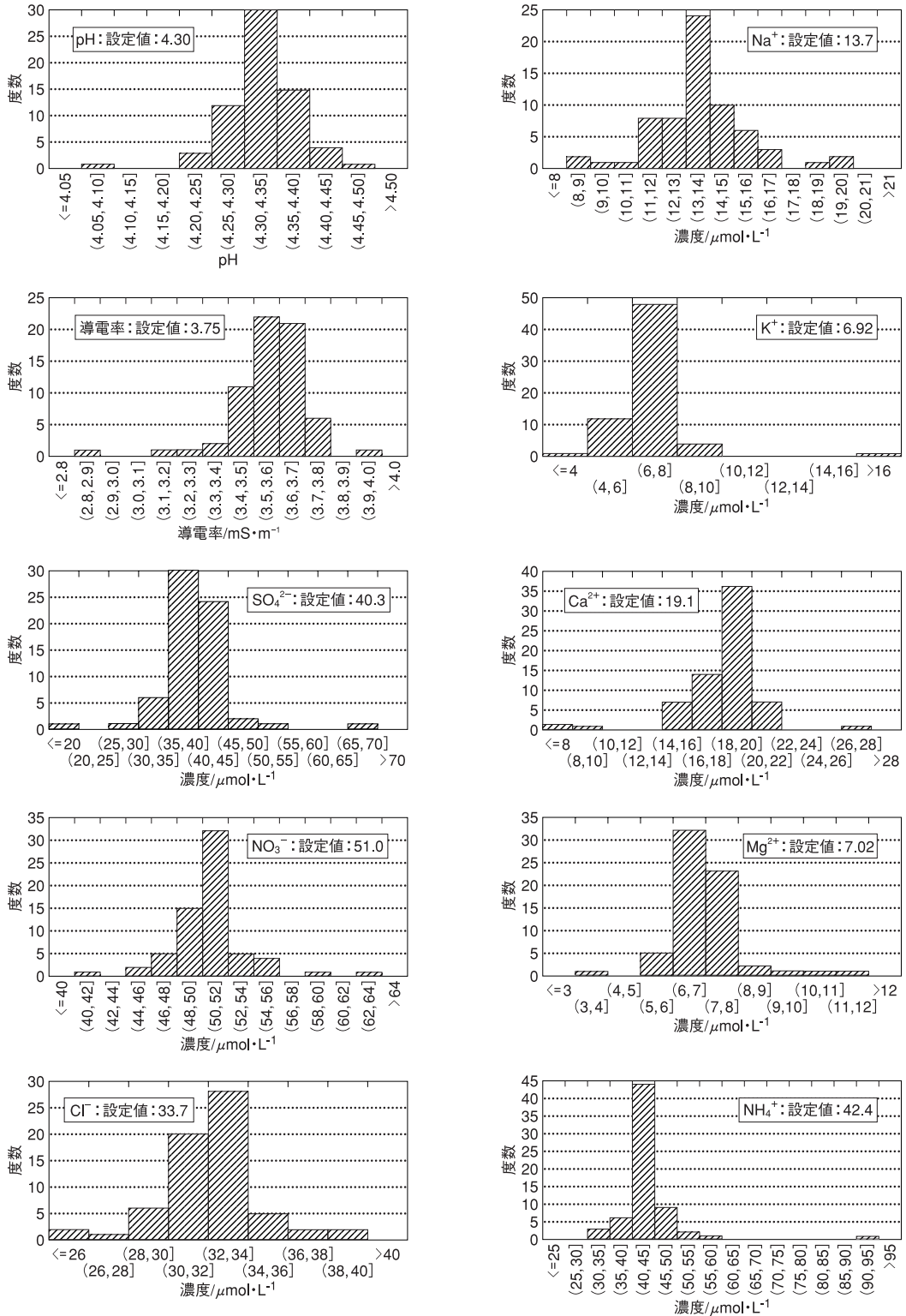


図 1-1 高濃度試料における分析対象項目ごとの分析結果の度数分布
(a~b) は a よりも大きく b 以下であることを示す

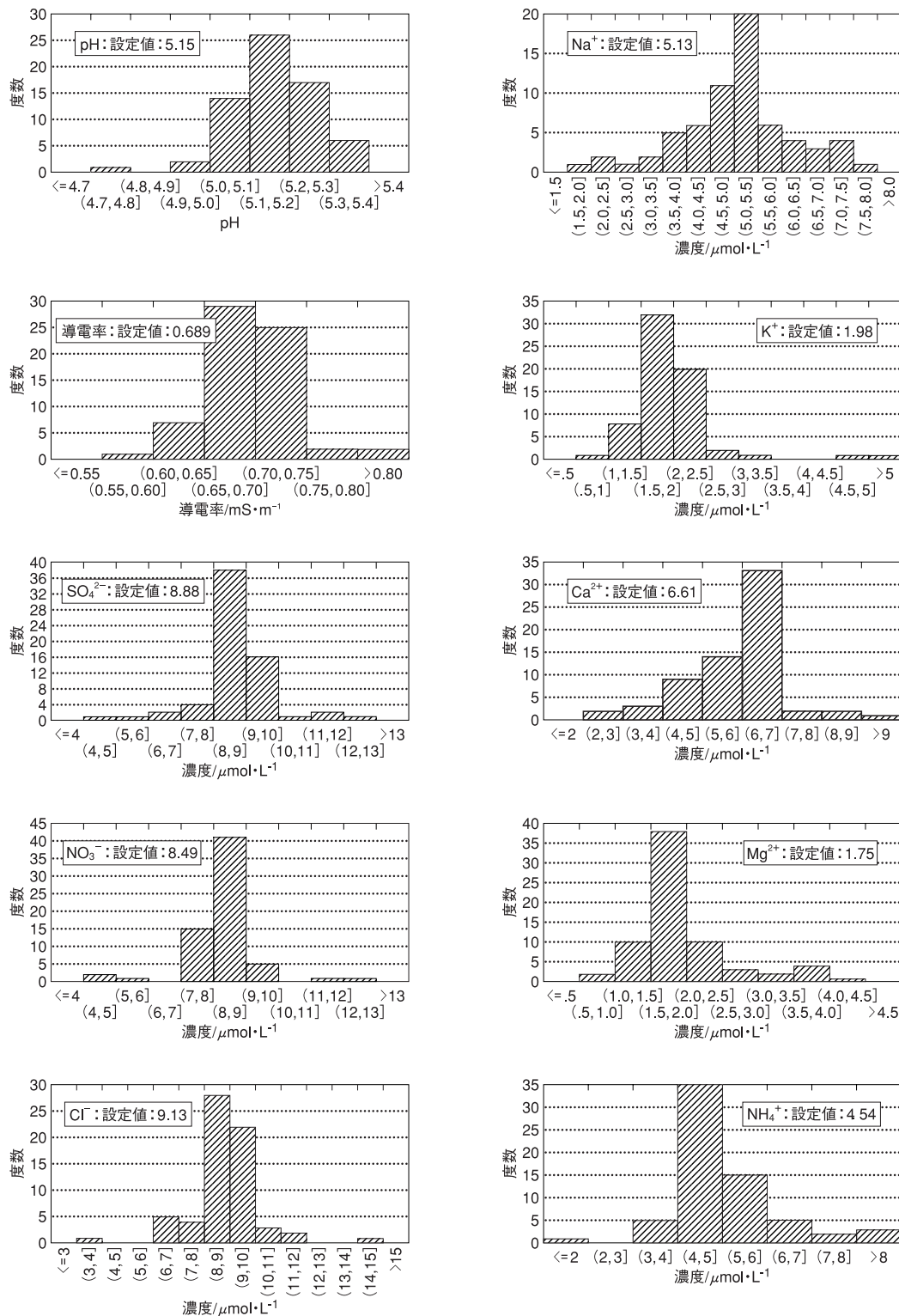


図 1-2 低濃度試料における分析対象項目ごとの分析結果の度数分布
(a~b) は a よりも大きく b 以下であることを示す

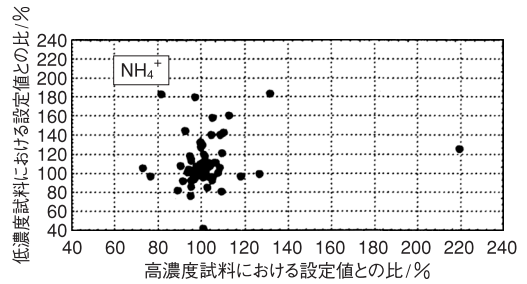
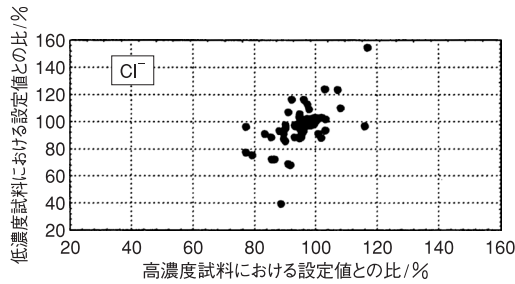
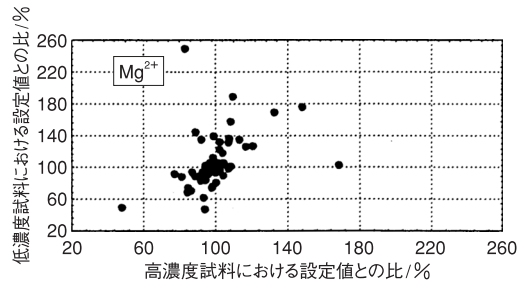
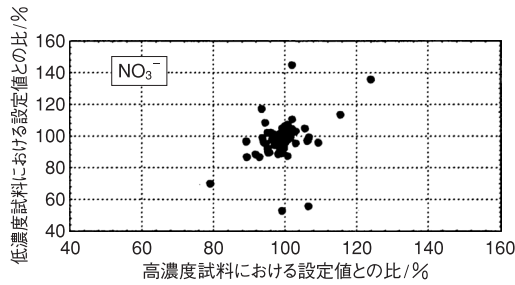
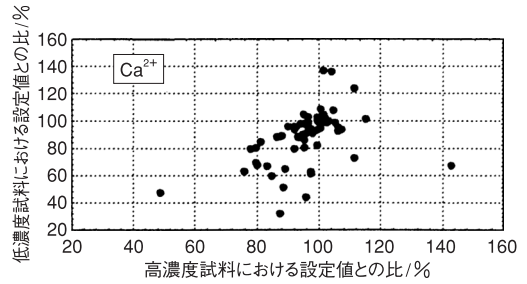
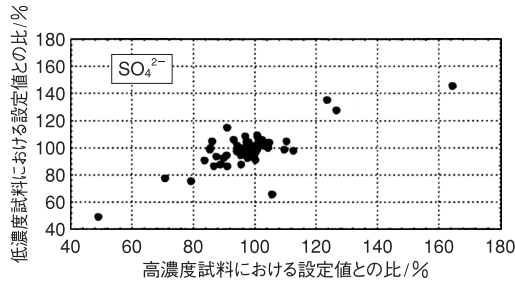
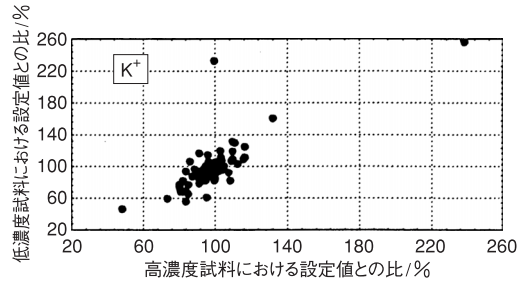
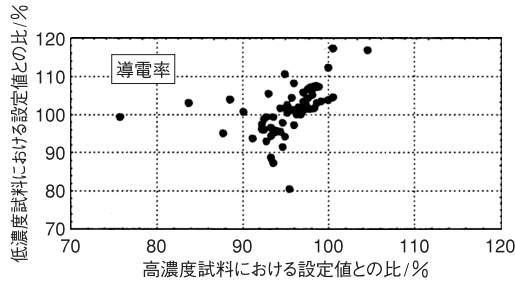
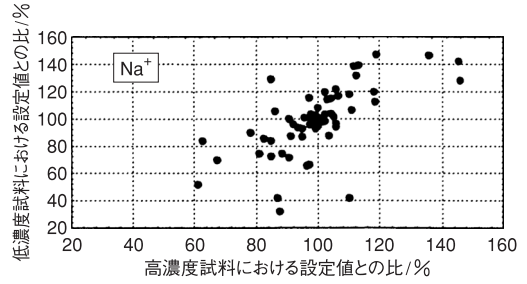
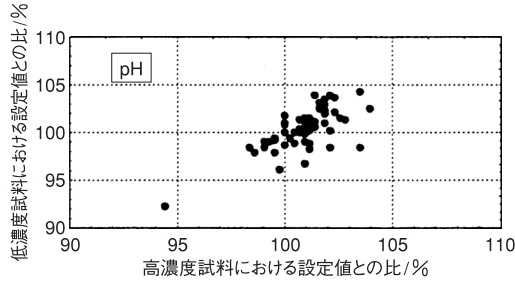


図2 分析対象項目ごとの高濃度試料と低濃度試料における設定値からのバラツキの相関

Cl⁻についての傾向はNO₃⁻に類似していた(ピアソンの積率相関係数: 0.60, $p < 0.001$)。

Na⁺については、設定値からのバラツキが他の分析対象項目に比べて大きい結果であった(ピアソンの積率相関係数: 0.65, $p < 0.001$)。これは、Na⁺がコンタミネーションの影響を受けやすい項目である可能性を示していると考えられる。

K⁺についてはいくつかの機関で設定値から大きくはずれる結果が報告された。また、SO₄²⁻の場合に見られたように、高濃度試料と低濃度試料との間に正の相関があった(ピアソンの積率相関係数: 0.78, $p < 0.001$)。

Ca²⁺については、低濃度試料においてバラツキが大きく、また、同じく低濃度試料で設定値よりも低濃度側に大きくはずれて報告されたデータが多かった(ピアソンの積率相関係数: 0.44, $p < 0.001$)。

Mg²⁺については、低濃度試料においてバラツキが大きいという点でCa²⁺と類似しているが、同じく低濃度試料で設定値よりも高濃度側に大きくはずれて報告されたデータが多かった(ピアソンの積率相関係数: 0.39, $p < 0.01$)。

NH₄⁺のバラツキの傾向は、Mg²⁺に類似しているように見受けられた。ただし、NH₄⁺以外の項目ではSO₄²⁻のように高濃度試料と低濃度試料との間に正の相関が見られたが、NH₄⁺ではそのような傾向が見られなかった(ピアソンの積率相関係数: 0.16, $p > 0.05$)。つまり、高濃度試料で設定値よりも高く、低濃度試料で設定値よりも低く、また逆に高濃度試料で設定値よりも低く、低濃度試料で設定値よりも高く報告されたデータが見られた。

3.4 分析をとりまく環境との関係

分析をとりまく環境には、分析機器の種類、分析機器の使用年数、分析機器の維持管理状況、分析者の経験年数、等々のさまざまな環境が考えられる。本報告ではこれらのうち、分析結果と分析機器の使用年数、分析結果と分析者の経験年数との関係について検討した。

分析結果を評価するにあたっては、東アジア酸性雨モニタリングネットワークの精度管理目標値(DQOs: Data Quality Objectives, 分析の正確さ: ±15%)によって評価した。設定値の±15%を超

えるデータについてフラグを付し、フラグの有無により分析結果を評価した。

分析機器の使用年数を3年未満の場合と3年以上の場合で区分し、分析対象項目ごとにフラグの有無により検定した。検定にはFisher's exact testを用いた。ここでいう分析機器の使用年数とはpHの場合は電極の使用年数、導電率の場合はセルの使用年数、pHおよび導電率以外は装置の使用年数とした。検定の結果、どの分析対象項目においても、使用年数3年以上と3年未満での有意差はなかった($p > 0.05$)。

分析者の経験年数についても同様に検定した。ここでいう経験年数とは、酸性雨試料の分析に携わった年数とした。検定の結果、SO₄²⁻については、高濃度試料、低濃度試料ともに経験年数3年未満でフラグが立ちやすい傾向にあった($p < 0.05$)。また、Na⁺およびMg²⁺については、低濃度試料の場合に経験年数3年未満でフラグが立ちやすい傾向にあった($p < 0.001$)。

4. 各支部・機関の取組み状況

平成14年度調査結果を受けて、各機関が酸性雨分析精度・技術の維持・向上を図るためにどのような取組みを行ったかを、各支部単位でとりまとめた概要は、下記のとおりである。

北海道・東北支部

各測定機関において自身の結果を検討し、精度が悪かった項目については原因を究明し、改善を図るなど精度管理調査を有効に活用して精度の向上に努めている。

関東甲信静支部

各機関が主体的に分析の状況を把握し(設定値からのバラツキが大きかった測定項目の把握等)、精度が悪かった項目についてはその原因を検討し、それに対する対策を考え、以後の酸性雨測定に適用した。

東海近畿北陸支部

各機関が主体的に分析の状況を把握し(設定値からのバラツキが大きかった測定項目の把握等)、確度(・精度)が悪かった項目についてはその原因の可能性を検討し、その原因と考えられることに対して行った対応策をとりまとめ、そのとりまとめ内容を参考にしながら、よりよい分析が行える

よう平成14年度酸性雨測定分析精度管理調査結果を活用した。

また、支部の打合せ会議において、原因の可能性としてイオンクロマトグラフの測定条件が議論されたため、測定条件(測定時の室温(測定機全体)の調整、標準系列の本数および標準系列の濃度幅、検量線の引き方、定量方法等)に関するアンケートも実施した。

中国・四国支部

機関ごとに分析結果を検討し、精度の悪かった項目については原因究明と対策を図り、分析精度の向上に努めている。

九州支部

それぞれの自治体の測定機関で、自主的に精度管理のレベルを把握し、精度が劣る項目については原因を究明し改善を図るなど精度管理調査を有効に活用し精度の向上に努めている。

5. ま と め

酸性雨を総合的に評価していく上で、国により得られるデータとともに地方自治体により得られるデータが重要となる。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14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合わせ、度数分布、設定値からのバラツキ、分析をとりまく環境について解析した結果、分析者の経験年数と分析の正確

さの間に関係が存在する等の結果が得られた。

酸性雨測定分析精度管理調査は、データや分析機関の優劣を判定するものではなく、測定機関における測定機器の精度や分析者の技術を総体として認識し、酸性雨モニタリングにおける測定分析精度の向上を図る契機とするとともに、分析方法、分析技術の改善を図り、酸性雨測定データの信頼性を確保するために実施された。したがって、本報告についても、とりまとめ結果が有効に利用され、より信頼性の高い酸性雨測定データが得られる契機となることを期待する。

全環研酸性雨部会では、平成15年度から相談窓口制度を設けている。この相談窓口制度の中では、データの精度に関する相談・質問等も受け付けている。各機関の検査担当者が全環研酸性雨部会に係る調査を実施する際に相談・質問等がある場合は、各支部の支部委員に問合せを行い、支部委員は内容を判断し、相談担当者を各機関の検査担当者に紹介することとなっている。

本酸性雨測定分析精度管理調査で用いられた試料は、調査で用いられた試料という以外に、全国共通の混合標準試料という意味で大きな意味を持っている。また、各年度における分析精度管理調査以外に、残った試料を利用することにより、調査時以外の測定精度の自主管理が可能となる。このことから、分析精度管理調査における結果のみならず、本試料を有効利用したさらなる測定精度の向上へ向けての取組みも期待されるところである。

— 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