特集1・環境問題の中での酸性雨現象の枠組みのとりえ方

酸性雨モニタリングにおける精度保証/精度管理

—国際化する環境モニタリングのさきがけとして—

福 崎 紀 夫*

1. はじめに

大気における物質の平均滞留時間から見た場合、酸性雨問題は地域環境問題の色彩が強い。しかし、長距離輸送や国境を越えた環境問題という側面からは地球環境問題のひとつとして位置付けられている。一方、モニタリング面から見た場合にはどのようなことが言えるであろうか。酸性雨モニタリングには他の環境モニタリングと差異があるであろうか。筆者は酸性雨モニタリングは、他の環境モニタリングと次の2点においてやや趣を変えていると考えている。

第1点として、酸性雨モニタリングの精度管理においては、測定値のデータセットによって測定者段階で、精度管理が可能であるという点である。多くの微量化学物質モニタリングにおいては、現在のところ測定精度管理は、ブランク値の管理、添加回収実験および二重測定など個々の物質ごとにされており、測定データそのものから分析値の正確さを検証することは困難である。しかし、酸性雨モニタリングにおいては、酸性成分のみではなく、これらの対イオンを含む主要成分を測定することにより、イオンバランスから、また、各イオンが持つ導電率から計算される導電率と測定された導電率を比較することにより測定された成分濃度をチェックすることによる精度管理が可能である。

第2点として、環境問題の国際化が進行する中で、酸性雨モニタリングにおいては国際的取り組みとして、我が国を含む東アジア地域10カ国が参加する東アジア酸性雨モニタリングネットワーク (EANET) が本格的に稼働開始されようとしている。このネットワークにおいては、参加国が採択した国際的な基

準 [技術マニュアル、精度保証・精度管理 (QA/QC) プログラム] に従って、QA/QC活動を重視したモニタリングを行うこととされており、環境モニタリングにおけるボーダーレス化・国際化の先行的な事例と見ることができる。

以下では、これらの点を含め東アジア酸性雨モニタリングネットワーク (EANET) における湿性沈着モニタリングにおけるQA/QC手法について紹介し、今後の国際化する環境モニタリングにおけるQA/QC活動を考える一助としたい。

2. EANET 湿性モニタリングのためのQA/QCプログラムの概要

東アジア地域においては、今後、酸性雨問題が深刻になる可能性が指摘されており、酸性降下物に関するデータの集積が喫緊の課題となっている。しかし、正確で精度の高い、すなわち信頼し得るデータなくしては、的確な政策決定は行えないため、QA/QC活動がゆきとどいた質の高いデータの確保が必要となっている。

ここで紹介するQA/QCプログラムは、EANET 湿性沈着モニタリングのためのQA/QCプログラム¹⁾であり、2000年3月ジャカルタにおいて開催された第2回暫定科学諮問グループ会合で採択されたものである。

2.1 目的・定義

2.1.1 QA/QCプログラムの目的

本QA/QCプログラムは、EANETのQA/QC活動の拠り所となるもので、酸性雨モニタリングにより得られるデータの正確さ、精度、代表性および完全度を保証することにより、東アジア地域諸国間、また、地域外の他のネットワークと比較可能なデータを集積することを目的としている。

*財団法人日本環境衛生センター酸性雨研究センター
Norio FUKUZAKI

2.1.2 定義・適用範囲

このプログラムにおいて、精度管理（QC）は、「一定の測定精度を達成し、それを保持するためにサンプリングや化学分析の現場において実施される日常的な活動」、精度保証（QA）は、「測定精度を定量化でき、かつ、精度既知データを作成できることを保証するための計画等の一連の活動」と定義されている。

一定の精度を確保するためには、試料捕集から報告書作成までのすべてのステップにおいてQA/QC活動が行われる必要がある。QA/QCプログラムは、サンプリング地点、実験室、データ管理・報告プロセス等、モニタリングすべてに係るQA/QC活動を包含する必要がある。

2.2 各機関の役割

2.2.1 ネットワークセンター

- ①ネットワーク全体のQA/QCプログラムの作成および実施

- ②データ報告書案およびQA/QC報告書の作成ならびに科学諮問グループへの報告

- ③参加国を対象とした研修計画の作成および実施

- ④EMEP等、他のネットワークとの精度比較

2.2.2 国内センター

- ①国内モニタリング計画の作成

- ②自国内のQA/QCプログラムの作成および実施

- ③測定値の集約および暫定ネットワークセンターへの報告

- ④国内研修計画の作成および実施

2.2.3 試料捕集・分析担当機関

- ①試料捕集・分析責任者および担当者の任命

- ②機関ごとの標準作業手順書（SOP）作成

- ③試料捕集・分析の実施

- ④国内センターへの測定値の報告

- ⑤実験室間精度管理調査試料の分析・報告等、国内センター等が実施するQA/QC活動への参加

2.3 QA/QC活動に関する基本的事項

2.3.1 自国内のQA/QCプログラムの作成

参加各国は自国の実状を勘案し自国のQA/QCプログラムを作成する。

2.3.2 責任体制の明確化

国内センターにおいてはQA/QC国内マネージャーを任命するとともに、データ管理および報告に関する責任者および担当者を選任する。また、降水試料捕集担当機関および分析担当機関においては、試料の捕集および分析に関する責任者および担当者を選任し国内センターに報告する。

2.3.3 標準作業手順書（SOP）の作成

SOPはモニタリングシステムの全過程，すなわち、現地から実験室およびデータ管理・報告において使用される作業手順である。SOPは担当者が変わることによるデータ精度の変動を避けるためのものであり、また、個々の担当者が自己の義務を理解して業務にあたっていることを保証するものである。降水試料捕集担当機関および分析担当機関は、マニュアルおよび自国のQA/QCプログラムに基づき各機関の実状に合ったSOPを作成する。

2.3.4 精度管理目標（DQO）の達成努力

東アジア酸性雨モニタリングネットワークにおけるDQO値を表1に示す。参加国はこのDQOを達成するよう努力する。

表1 EANET 湿性沈着モニタリングにおける精度管理目標値

a) 分析の正確さ，精度，試料捕集および完全度（単位：％）			
正確さ ¹⁾	精度 ²⁾	降水量 ³⁾	完全度 ⁴⁾
± 15	± 15	>90	>80
b) 検出下限値，定量下限値 ⁵⁾ （イオンの単位：μ mol/L）			
項目	検出下限値	定量下限値	
SO ₄ ²⁻	0.3	1.0	
NO ₃ ⁻	0.5	1.5	
Cl ⁻	0.5	1.5	
NH ₄ ⁺	0.8	3.0	
Na ⁺	0.3	1.0	
K ⁺	0.3	1.0	
Ca ²⁺	0.2	0.6	
Mg ²⁺	0.3	1.0	
pH	RM ⁶⁾ による繰り返し 返し 測定 の 値 が ± 0.05 以 内 で 一 致		
EC	EC が 0.15 m S / m (1.5 μ S / cm) 未 満 の 純 水 に つ い て 繰 り 返 し 測 定 し た 値 が ± 0.02 m S / m (0.2 μ S / cm) 以 内 で 一 致		

1) 正確さ(A)は次式から計算する。

$A = [(B) - (C)] * 100 / C$ ここで、B：標準試料保証値，
C：標準試料分析値

2) 精度(S)は次式から計算する。

$S = (\sum di^2 / 2Ni)^{1/2} * 100 / Av$ ここで、di：繰り返し測定における分析値の差，
Av：繰り返し測定における平均値，Ni：試料対の数

3) 降水量(P)は次式から計算する。標準雨量計と比較する。

$P = D * 100 / E$ ここで、D：捕集装置から求めた降水量，
E：標準雨量計による降水量

4) 一定期間の総降水量の内、有効な分析値を持つ降水量の割合。

5) 検出下限値および定量下限値の算出方法は2.6.4.1参照。

6) RM：模擬酸性雨として調製した参照試料

2.4 降水捕集地点

2.4.1 捕集地点の分類

EANETのモニタリング地点は、①沈着量調査地点 (deposition monitoring sites) と②生態影響調査地点 (ecological survey sites) に分けられる。①は酸性沈着物の時間的空間的分布に関して基礎的なデータを集積するための地点であり、目的に応じリモートサイト (遠隔地域調査地点)、ルーラルサイト (田園地域調査地点) およびアーバンサイト (都市地域調査地点) に分類される。②は陸域生態系に対する酸性雨の影響を評価するための基礎データを集積する調査地点であり、基礎調査地点 (basic survey sites) と生態系解析地点 (ecosystem analysis sites) に細分類される。これらについての詳細、地点選定および発生源からの最小距離等についてはモニタリングガイドライン²⁾を参照願いたい。なお、湿性沈着と平行して主な大気汚染物質およびエアロゾル成分のモニタリングも望まれている。

2.4.2 調査地点の監査

調査地点の監査は、国内センターによって少なくとも毎年1回実施する。この監査では、周辺の状況の確認と後述する捕集装置に関する点検、試料の取り扱いおよび現場研修および情報交換が行われる。

2.5 試料捕集および試料の取り扱い

2.5.1 降水捕集装置

各種化学物質濃度測定は降水試料について実施される。最も適切な捕集装置は、降水時にのみ蓋が開いて降水を採取することが可能な降水時開放型捕集装置である。降水量は標準雨量計で測定する。

2.5.2 測定頻度

酸性沈着物調査地点における試料の捕集は、24時間ごとまたは1降水ごととするが、1降水ごとの捕集は、降水の開始および終了時刻の特定が困難なこと、夜間作業を伴うことから推奨されない。

2.5.3 捕集責任者および担当者の登録

試料捕集装置の取扱いは十分に訓練された担当者が行う。その氏名は国内センターに登録される。試料捕集ごとの担当者氏名は捕集時の現場記録表に記載する。

2.5.4 作動チェック

試料捕集装置は感雨器、降水捕集部、導管部および試料保管部から構成され、標準雨量計が併設される。試料捕集に先立って、以下の点について点検し記録する。

① 洗浄等に使用する純水の電気伝導率は0.15 mS/m ($1.5 \mu\text{S/cm}$) 以下であること。

② 降水自動捕集装置の作動の確認

- ・感雨器の雨の検知の確認と蓋の開動作の確認
- ・感雨器の加熱の確認
- ・捕集器の機械的な作動性の確認
- ・捕集ロートおよび捕集容器の清浄度の確認

これは毎月1回実施する。捕集装置から試料を回収した後、捕集装置に100 mlの純水を降らせ、通常の試料捕集と同じ方法で捕集し、すべての測定対象項目について分析し報告する。もし、通常値より高い値が得られた場合はロート部をよく洗浄するとともに導管部を交換する。

③ 標準雨量計の動作確認

2.5.5 試料の取扱いと輸送

試料の取り扱いはポリエチレン製手袋を付けて行う。試料捕集地点から分析機関への試料輸送は保冷剤をいれたクーラーボックスもしくは冷蔵宅配便で行う。

2.5.6 気象観測

湿性沈着に関連する風向・風速、温度、湿度、降水量および日射量を各国の標準気象観測方法および測定頻度に準じて降水捕集と同一地点もしくは直近の気象観測局で測定する。

2.6 試料の測定および分析

2.6.1 測定項目および方法

降水のpH、電気伝導率 (EC) およびイオン成分濃度 (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) を必須測定項目とする。調査地点により年間を通してイオンバランスがとれない場合には、フッ化物、亜硝酸、有機酸および重炭酸イオン等バランスがとれない主要原因成分を測定すべきとされ、また、降水の特性把握には、重金属、アルミニウム、有機物質、リン酸等の測定が有用とされている。

ECおよびpHの測定には、EC計 (ECセル)、pH計 (ガラス電極法)、各種イオン成分測定には、イオンクロマトグラフ法が推奨されている。その他、原子吸光法、吸光光度法 (NH_4^+) も可とされている。なお、試料量の測定は重量法が推奨されている。

2.6.2 実験室の監査

降水捕集地点の現地監査に併せるか、これとは別に国内センターは、分析担当機関実験室の監査を行う。実験室の監査は試料の取り扱い、使用機器の性能、SOP作成状況、QA/QC活動およびこれらの記

録に関する点検および助言を行う。

2.6.3 試料の測定および分析

2.6.3.1 純水

測定・分析、洗浄および試料の希釈等に用いる純水は、0.15 mS/cm未満とする。

2.6.3.2 標準物質および参照試料

国家標準への適合性が保証された標準溶液、標準物質を用いる。また、分析値の管理には濃度が保証された標準試料（CRM）を用いる。日常の機器の管理のためには模擬雨水を調製し、所内標準試料として用いることもできる。

2.6.3.3 試料の保管および前処理

分析機関に到着した降水試料は速やかに暗所において冷蔵保存する。ECおよびpHは到着後できるだけ速やかに測定する。他の項目の測定は試料到着後1週間以内に分析を開始するよう努力する。ECおよびpH測定後、すべての試料について清浄なメンブランフィルター（孔径0.45 μm）を用いてろ過する。

2.6.4 測定値の信頼性評価

2.6.4.1 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近）の標準溶液について、5回以上繰り返し測定を行い、その時の標準偏差（s）を算出し、その3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とする（sの単位は μmol/L濃度とする）。

2.6.4.2 繰り返し測定

分析時の測定値の変動を評価するため、10～20試料ごとに1試料について再分析を実施する。試料量の多い降水試料を2分割し、半分については日常的な分析として実施し、他の半分は約4℃で冷蔵保存した後、1週間以内に分析する。

分析精度として、2つの分析値間の標準偏差（Si）を求め、相対標準偏差が15%より大きい時には再度分析し、その値により近いものを分析値として採用する。

表2 R₁に必要とされる基準

(C+A)/μeq/L	R ₁
< 50	± 30
50～100	± 15
> 100	± 8

表3 R₂に関して必要とされる基準

Δ meas (mS/cm)	R ₂
< 0.5	± 20
0.5～3	± 13
> 3	± 9

2.6.4.3 イオンバランスによる検定（R₁検定）

① 測定された各イオンの濃度C（μmol/L）から陰イオン（A）、陽イオン（C）別にその当量濃度（μeq/L）の総和を算出する。

$$A(\mu\text{eq/L}) = 2C(\text{SO}_4^{2-}) + C(\text{NO}_3^-) + C(\text{Cl}^-)$$

$$C(\mu\text{eq/L}) = 10^{(6-\text{pH})} + C(\text{NH}_4^+) + C(\text{Na}^+) + C(\text{K}^+) + 2C(\text{Ca}^{2+}) + 2C(\text{Mg}^{2+})$$

ここで、Cはかっこ内のイオンの濃度（μmol/L）である。

② 次式によりイオンバランス（R₁）を計算する。

$$R_1 = 100 \times (C - A) / (C + A)$$

③ ②で得られたR₁を表2の基準値と比較する。基準が満たされない場合には、再分析や標準試料での確認、検量線の検討など適切な対応が必要である。

2.6.4.4 ECの計算値と測定値の比較による検定（R₂）

① 次式により、各イオンのモル濃度にイオンのモル導電率を乗じて全体のECの計算値（Δ calc）を算出する。

$$\begin{aligned} \Delta \text{calc} (\text{mS/cm}) = & [349.7 \times 10^{6-\text{pH}} + 80.0 \times 2C(\text{SO}_4^{2-}) \\ & + 71.5C(\text{NO}_3^-) + 76.3C(\text{Cl}^-) \\ & + 73.5C(\text{NH}_4^+) + 50.1C(\text{Na}^+) \\ & + 73.5C(\text{K}^+) + 59.8 \times 2C(\text{Ca}^{2+}) \\ & + 53.3 \times 2C(\text{Mg}^{2+})] / 10000 \end{aligned}$$

ここでCはかっこ内のイオンのモル濃度（μmol/L）、それぞれの定数は無限大希釈における25℃でのモルイオン導電率である。

② 次式によりEC計算値（Δ calc）と測定値（Δ meas）との比（R₂）を計算する。

$$R_2 = 100 \times (\Delta \text{calc} - \Delta \text{meas}) / (\Delta \text{calc} + \Delta \text{meas})$$

③ ②で得られたR₂を表3の基準値と比較する。基準が満たされない場合には、再分析や標準試料での確認、検量線の検討など適切な対応が必要である。

2.7 データ報告

試料捕集担当機関および分析担当機関は、測定データを国内センターに報告するとともに、以下の情報を記録、整理・保管し、必要に応じ文書で報告する。

2.7.1 モニタリング地点に関する情報

① モニタリング地点直近の状況（建造物、樹木、駐車場、道路、捕集地点の状況、周辺の土地利用状況）、② モニタリング地点周辺の状況（主要道路、交通量、航空、航路、農耕、主要な固定発生源、周辺都市、人口等）および ③ モニタリング地域の状況（大規