

# 酸性雨の測定精度管理

—東アジア酸性雨モニタリングネットワークの例—

## 大歳恒彦

### 1. はじめに

2000年12月につくば市の国際会議場において Acid rain 2000が開催された<sup>(1)</sup>。世界中の酸性雨研究者や専門家が5年に一回集まって最新の研究成果を発表し、討議を行うもので、我が国で初めてとなる第6回のこの大会には天皇陛下が開会式にご臨席され、ご祝辞を述べられた。1970年代に深刻な酸性雨を経験してきた欧米の研究者の発表にはさすがに先進的な成果が盛りこまれていたが、酸性化していた湖沼に魚が戻ってきたなどの報告を聞いた限りでは、顕在化していた深刻な酸性雨の被害は沈静化の方向に向かっていることが印象的であった。一方、多くの人口を擁する経済の成長センターであり、今後、工業活動などによる汚染物質の排出量の増加が懸念されるアジア地域にはこれら世界中の酸性雨研究者が注目していた。1998年にその試行的活動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)<sup>(2)</sup>の活動を紹介した講演やブースに多数の参加者が訪れたことは、そのあらわれといってよいであろう。このように EANET が注目されている背景には、この地域において他地域と比較することができるよう精度が保証された質の高いモニタリングデータが少ないことがあり、そのためにも EANET では将来の評価に耐えるように、データの精度管理に重点をおいてきた。ここでは、酸性雨モニタリングのデータ精度管理の一例として EANET における取り組みを紹介する。

## 2. 環境測定分析精度管理に関する取り組みの経緯

我が国では環境測定データの信頼性を確保するために、環境庁が1975年から全国の自治体および民間分析機関を対象として「環境測定分析統一精度管理調査」を毎年実施してきた<sup>(3)</sup>。調査対象となる物質（大気、水、土壌など）および測定項目（重金属、有機塩素化合物など）は、その年によって異なり、近年はダイオキシン等のいわゆる有害化学物質に関するものが多いが、酸性雨に関する調査も1994年に実施されている。この調査では均一に調整した模擬試料や実環境試料を各分析機関に分析してもらい、その分析値を評価することによって、分析データのばらつきの程度と正確さに関する実態の把握を行うとともに、各分析機関では分析値が期待される値と比べてどのような位置にあり、その違いの原因について検討することができる。このような環境測定分析に関する精度管理プロジェクトが毎年実施されることは、参加する分析機関では負担になる面もあるが、長期的な視野に立って見ると、分析データの質の向上に寄与しているものと考えられる。このプロジェクトでは試料の配布にあたって濃度は未知としているが、特に模擬試料の場合は環境基準値および排出基準値を意識した濃度（例えば、各基準値の約1/2～2倍程度）とし、原則として基準値を求める際に定められた測定方法を用いた結果を提出することになっている。酸性雨のように基準値の定められていない試料では、実試料に近いものを作成しているが、模擬試料の中に含まれる成分の大まかな濃度範囲をあらかじめ示して、高感度の測定機器等に無用のストレスをかけることがないように配慮している。なお、酸性雨の測定は日本のほとんどの自治体が実施しているという状況のため、自治体に所属する分析機関ではイオンクロマトグラフのような高感度分析計を保有している機関が多く、経験の蓄積もあり、データの質もかなり満足できるものであった。このような精度管理プロジェクトは環境省の所管する酸性雨測定局を担当している自治体の分析機関を対象として、現在でも継続実施されている<sup>(4)</sup>。

全地球的な酸性雨のネットワークとしては、世界気象機関（WMO）が地球規模大気監視（GAW, global atmosphere watch）プログラムの中で、温室効果が

スやオゾンとともに降水化学(precipitation chemistry)の測定を行っている。先進国や開発途上国を含め、そのネットワークは6大陸、201測定局におよぶといわれているが<sup>(5)</sup>、このネットワークに参加している分析機関を対象とした精度管理プロジェクトは毎年1回以上、すでに20回以上実施されており、そのデータはニューヨークのデータセンターに集約されている。降水化学成分の分析の精度管理に関しては最も実績のあるプロジェクトといえる。我が国からは酸性雨研究センターが、最近参加するようになり、また、後述するように、EANETの参加国からもこのプロジェクトに参加してデータを提出しているいくつかの分析機関がある。

### 3. 東アジア酸性雨モニタリングネットワークの参加国の現状

EANETでは2001年において、東アジアの10カ国が酸性雨のモニタリングを実施しているが、参加国の多くは開発途上国であり、環境保全に関する組織が脆弱であるとともに酸性雨モニタリングの経験があるとしても本格的な成分分析まで行っているところは少ない。EANET参加各国のモニタリングおよび分析ラボの現状を以下に示す<sup>(6)</sup>。

#### 中国

中国環境監測総站(CNEMC、所在地北京)は中国全土の降水中のpHデータを集積してきた。国家環境保護総局(SEPA)が酸性雨モニタリングに関する責任を負っている。CNEMCは中国における国内センターとして指定され、重慶、西安、廈門(アモイ)、珠海(ジュハイ)の4都市がEANETに参加した。2001年の時点で、中国はこれらの都市の9地点において湿性沈着モニタリングを行っている。試行稼働期間中にはこれらの都市において乾性沈着、土壌植生および陸水モニタリングについてもデータを蓄積した。4都市の環境科学研究所または環境モニタリングセンターが酸性雨のモニタリングを担当している。試行稼働期間中の一部の都市では降水捕集装置は降水時のみにフタが開いて捕集する機能を持つ「Wet-only サンプラー」の整備が遅れている地点があった。

分析機器については特に問題がない。

## インドネシア

気象地球物理庁(BMG、所在地ジャカルタ)が全国の27地点において酸性雨モニタリングを実施してきた。環境管理センター(EMC、所在地ジャカルタ郊外のセルポン)がE A N E Tの国内センターとして指定され、1998年4月にモニタリングを開始した。航空宇宙局(LAPAN、所在地バンドン)は1999年1月より酸性雨モニタリングを開始した。2000年7月の時点で、湿性沈着に関するE A N E TモニタリングはBMGの2地点およびEMCとLAPANのそれぞれ1地点で実施されている。乾性沈着、土壌植生、および陸水についても試行モニタリングが行われている。各機関はWet-only サンプラーを保有し、分析に関してもLAPANを除いてイオンクロマトグラフ装置のような高感度機器を備えているが、機器の維持管理が不十分なために、その機能を発揮できていない面がある。

## 日本

環境省が酸性雨モニタリングを担当し、約50地点において実施してきた。酸性雨研究センター(ADORC)が国内センターに指定された。2001年の時点で、環境省はE A N E T局10地点において湿性沈着および乾性沈着のモニタリングを実施している。土壌植生、陸水モニタリングは2地点において実施している。降水試料の捕集は担当の自治体の環境研究所が直接行う場合もあるが、保健所などと連携したり、民間機関に委託していることもある。特に日本のEANET測定局は利尻(北海道)、佐渡(新潟県)、隠岐(島根県)、小笠原(東京都)、辺戸岬(沖縄県)などの離島や八方尾根(長野県)の山岳地域であるため、試料捕集とサンプラーの維持管理に困難が伴う。分析技術および経験は、参加国の中でも優れていると考えられる。全ての地点にWet-only サンプラーを備えるとともに、イオンクロマトグラフ装置による成分分析を行っている。前述のとおり、酸性雨研究センターはWMOの精度管理プロジェクトに参加している。

## マレーシア

気象局(MMS、所在地クアラルンプール近郊のペタリンジャヤ)が酸性雨モニタリングを担当しており、全国の23地点においてモニタリングを実施してきた。MMSがE A N E Tの国内センターとして指定され、2001年の時点で、湿性沈着および乾性沈着を2地点でモニタリングしている。気象観測所の職員が降水のサンプリングを行い、郵送により集められた試料の分析はMMSに隣接する化学局(DOC)が一括して行っている。MMSもDOCも同じ科学技術環境省に所属している機関である。DOCはイオンクロマトグラフ装置やICP/MSなどの高感度機器を保有している反面、アンモニウムイオンの分析などは吸光光度法によっている。

## モンゴル

気象水文環境モニタリング庁(所在地ウランバートル)が酸性雨モニタリングを担当している。当庁の環境モニタリング中央ラボ(CLEM)がE A N E Tの国内センターに指定された。2001年の時点で、CLEMは湿性沈着および乾性沈着モニタリングを2地点において実施している。Wet-only samplerとイオンクロマトグラフ装置を保有しているが、部品の供給が困難であるなど、維持管理の面では問題がある。冬期には温度が下がりすぎるために、降水のサンプリングを休止している。CLEMはWMOの精度管理プロジェクトにも参加している。

## フィリピン

環境自然資源省(DENR)の環境管理局(EMB、所在地マニラ)が酸性雨モニタリングを担当している。EMBはE A N E Tの国内センターに指定され、2001年の時点で湿性沈着および乾性沈着モニタリングを2地点において実施している。試行稼動期間中、土壌植生および陸水モニタリングについても実施した。保有するサンプラーおよび分析機器の性能は充分であるが、今までに酸性雨モニタリングの経験がほとんどないことから、今後データを積み重ねていくことが重要と考えられる。

## 韓国

環境省(MOE)が酸性雨モニタリングを担当しており、国内約70地点において湿性沈着モニタリングを実施してきた。国立環境研究院(NIER、所在地ソウル近郊のインチョン)がE A N E Tの国内センターに指定されて、2001年の時点で2地点で湿性沈着モニタリングを実施している。乾性沈着についてもこれらの地点のひとつでモニタリングすることが計画されている。サンプリングと分析の機器および人材が充実している。

## ロシア

ロシア連邦環境保護委員会が酸性雨モニタリングを担当しており、E A N E Tの国内センターに指定された。試行稼動期間中はロシア科学アカデミーシベリア支部(RAS/SB)の陸水研究所(所在地、イルクーツク)がシベリアにおける酸性雨モニタリングの中心的役割を果たした。2001年の時点で陸水研究所は1地点において、湿性沈着および乾性沈着モニタリングを実施している。試行稼動期間中に土壌植生および陸水モニタリングも実施した。乏しい予算の中でもモニタリングデータを提出する技術力は高く、WMOの精度管理プロジェクトにも参加している。

## タイ

科学技術環境省(MOSTE)の公害規制局(PCD、所在地バンコク)が酸性雨モニタリングを担当している。およそ10ヶ所の地点においてPCD、環境研究訓練センター(ERTC、所在地バンコク近郊のパトゥンタニ)、および気象局(MD)による酸性雨モニタリングが実施されてきた。PCDがE A N E Tの国内センターに指定された。2001年の時点で、PCD、ERTCおよびMDにより4地点でモニタリングが実施されている。試行稼動期間中、土壌植生および陸水モニタリングも実施した。全ての地点にWet-only サンプラーを備え、イオンクロマトグラフ装置も保有しており、将来的には地方大学との連携を目指すなど、積極的に国内のネットワークを整備している。

ベトナム

水文気象庁(HMS、所在地ハノイ)が酸性雨モニタリングを担当しており、22ヶ所の大気質測定局において湿性沈着モニタリングを実施してきた。国家環境庁(NEA)もおおよそ10地点で湿性沈着モニタリングを実施している。気象水文研究所(IMH)の水・大気環境研究センター(WAERC)がE A N E Tの国内センターに指定され、2001年の時点で2地点において湿性沈着および乾性沈着モニタリングを行っている。試行稼動期間中、土壌植生および陸水モニタリングも行った。Wet-only サンプラーを保有しているが、イオンクロマトグラフ装置のような高感度分析機器には恵まれていない。分析機器の整備が課題である。

#### 4. 降水採取から分析までの総合的な精度管理を目指して

モニタリング全体の質を向上させるためには、サンプリング、試料運搬、化学分析の一連の精度管理を実施する必要があることは言うまでもないが、EANETでは酸性雨のモニタリングでは「モニタリング地点の選定」が測定全体に係わる最も重要な事項であるという認識を持っている。実際の地点選定で理想的なものを見つけることは、特に都市内の地点ではかなりの困難が伴うことは確かであったが、下記の事項について留意して地点の選定を行うこととした<sup>(7)</sup>。

- ・ 付近の発生源の影響を避けること
- ・ 周辺地域の代表性のある地点を選ぶこと
- ・ 周辺の土地利用、地勢が数十年変わらないこと
- ・ 周辺の局地的な気象条件の影響を受けないこと

また、遠隔地の測定局では測定データを遠隔地域における酸性雨の実態を評価し、広域の酸性物質の輸送モデルの評価にも利用できるようにするため、下記のとおり発生源からの距離などに制限を与えている(図1)。

- ・ 大都市、火力発電所、高速道路などの大規模発生源から50km以上離れていること

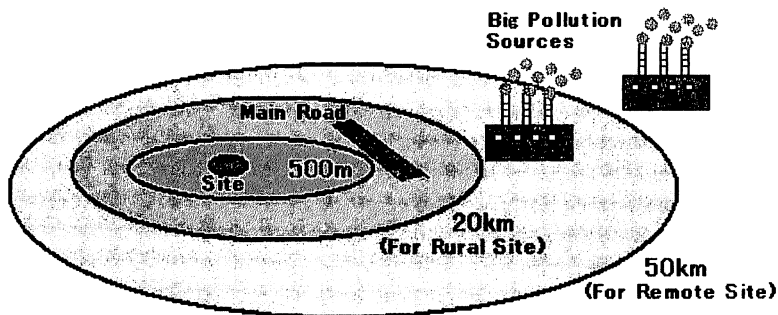


図1 発生源とモニタリング地点の距離の目安

・主要道路（走行台数が1日500台以上）から500m以上離れていること  
さらに、降水サンプラーを設置する場合の局地的な基準として、周辺の状況を下記のように定めている（図2）。

- ・開放的で平坦な草地であり、樹木、丘陵等の障害物から十分に離れていること（数m以内にはいかなる障害物も存在しないこと）
- ・大きな障害物から捕集装置までの水平距離が少なくとも障害物の高さの2倍以上ある（障害物の最上部の仰角が30度以下）

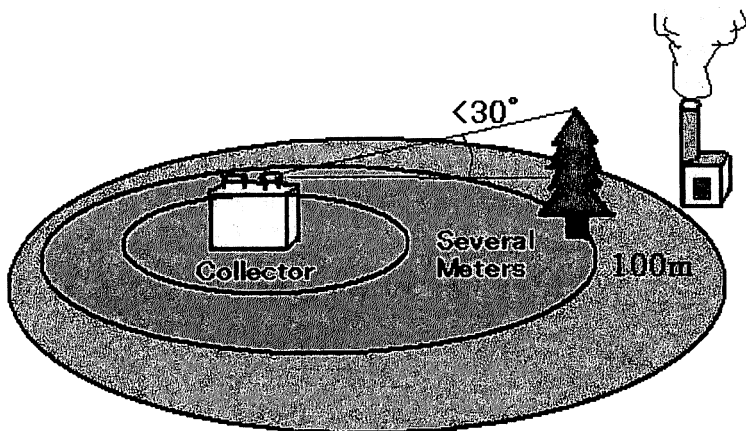


図2 降水捕集装置（サンプラー）の設置基準



- ・廃棄物処分場、焼却炉、駐車場、農作物の野外貯蔵所や家庭暖房炉から100m 以上離れていること

EANET の試行稼働期間中においては、既存のモニタリング地点を利用していることもあり、地点の妥当性については充分検討されていない場合もあるが、各国の国内センターを中心として、モニタリング地点の監査を年1回以上行って、地点の周辺状況のチェックを行うとともに、サンプリング担当者などとの間で十分な情報交換を行うことが求められた。

## 5. 第1回(1998)と第2回(1999)の精度管理調査—関係者の努力により相当な改善<sup>(9)</sup>

EANET の QA/QC プログラムではネットワーク全体の目標とする精度及び正確さの基準を DQO (Data Quality Objectives) として定めているが、試行稼働期間中の湿性沈着モニタリングではこれを一律±15%としている<sup>(8)</sup>。すなわち、酸性雨のある項目を測定した際の測定データの正しい値からのずれ(正確さ)を正しい値の±15%以内におさめることを目指すとともに、測定データのばらつき(精度、この場合は標準偏差)も平均値の15% 以内におさめようとしている。全参加国の24分析機関が参加して、1998年に実施された第1回の模擬酸性雨による化学分析精度管理調査の結果はこの DQO を一つの目安として評価された。EANET の第1回のクロスチェック試験であるため、参加国によっては初めての経験であったことなどから、必ずしも満足すべき結果が得られたとはいえず、特に濃度の低い陽イオンの分析では、ばらつきが大きいものもあったが、1999年に実施している第2回のクロスチェック試験ではより精度の高い結果が得られた。すなわち、第1回調査では高濃度(No.1 Sample) および低濃度(No.2 Sample) の2種類の模擬酸性雨試料の分析データのうち、DQO を満足するものは全データの約75% に過ぎなかったが、第2回調査では約90% のデータがこれをクリアしている。もちろん、模擬酸性雨の成分濃度は第1回と第2回で変えており、正しい測定値をあらかじめ予測することは不可能である

が、第1回目の結果を反省材料として各ラボにおいて測定方法などの見直しを行ったことが、第2回目の結果の改善につながったものと考えられる。各ラボから提出されたデータの全平均値は第1回および第2回調査ともに設定した濃度と比較して、±10%以内に含まれており、ネットワーク全体としてのデータの偏りは少なかった。

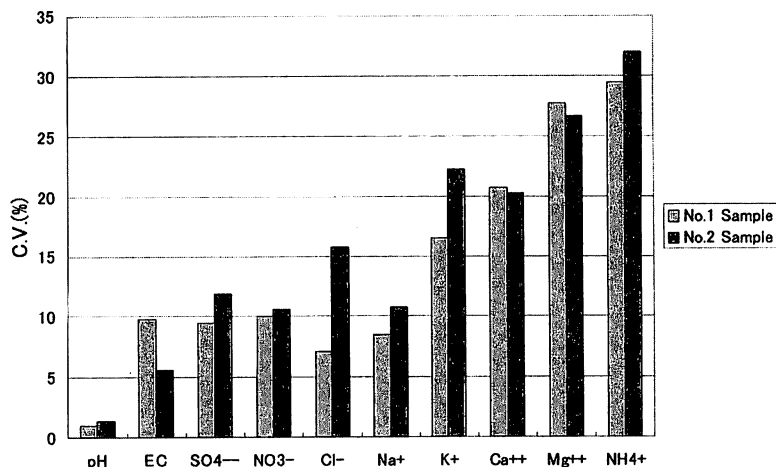


図3 EANET 第1回精度管理調査における各成分のばらつき (1998)<sup>9)</sup>

第1回目の測定データのばらつきを項目別にみると、図3に示すように、pHが最もばらつきが少なく、電気伝導度(EC)および陰イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>)の測定結果についてはDQOを満たしているものの、陽イオン成分についてはNa<sup>+</sup>以外のCa<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>についてDQOである15%を超えていることがわかる。これらのばらつきの原因については必ずしも明確ではないが、ひとつの要因としては図4に示した成分濃度とばらつきの関係に見られるように、低濃度成分ほどばらつきが大きくなるという、低濃度試料の分析の難しさがあると考えられる。pHの測定にはガラス電極を用いたpH計、ECの測定には電導率セルを用いた電導率計がそれぞれ使用されている。また、陰イオンの分析には多くの機関がイオンクロマトグラフを使用しているが、一部には吸光度法や滴定法などの感度の劣る方法に頼らざるを得ないラボもあった。陽イオンの分析はイオンクロマトグラフおよび原子吸光法を使用している場合が多く、いずれも感度的には問題がないが、陰イオンと同様に滴定法のような方

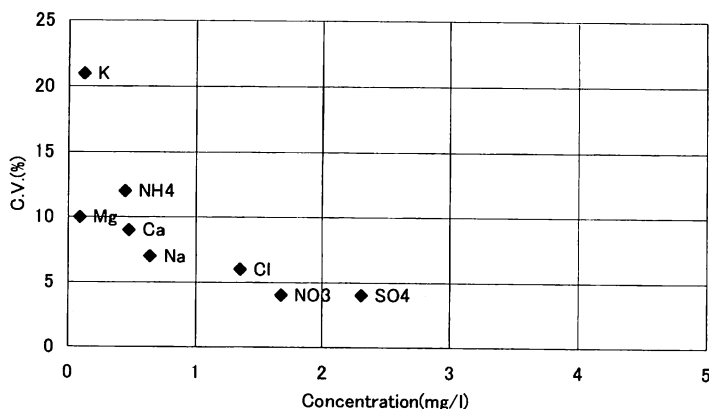


図4 成分濃度とばらつきの関係 (1999、No. 2 Sample)<sup>9)</sup>

法で感度が充分でない例もあった。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>だけは例外的に吸光光度法の感度がよく、イオンクロマトグラフと比較しても遜色のないデータが提出されている。

## 6. 今後の課題

EANETは試行稼働の成果をふまえ、2001年1月より本格稼働のモニタリングへ移行することになった。東アジアにおける酸性雨問題を解決するためには、今後更に酸性雨対策に関する地域協力を進めていく必要があるが、その第一歩としてのモニタリング方法等に関する課題は次のとおりと考えられる。

酸性雨のモニタリングに関しては、参加国において、ほぼ統一した手法を用いたサンプリング／分析が実施されつつあると考えられるが、参加国の多くが開発途上国であり、一部の国では予算の制限などから、使用可能な機器の性能やその維持管理が適切ではない場合があり、この点が最も早急に改善しなければならない課題である。また、担当者の研修を充分に行うとともに、各ラボにおける精度管理のより一層の充実が求められる。

また、ネットワークの本格稼働については、長期間、同一地点におけるモニタリングデータの蓄積をすることが重要で、得られるモニタリングデータは、将来、長距離輸送モデルの検証や生態系の酸性雨に対する負荷量に関する評価

など、多方面の研究、行政目的の活動に有効に活用されることが期待されている。

## 7. 引用文献

- (1) Abstract book of “Acid rain 2000—6<sup>th</sup> International Conference on Acidic Deposition”, 10-16 December 2000, Tsukuba, Japan, Kluwer Academic Publishers (2000).
- (2) 大歳恒彦：東アジアと日本における酸性雨モニタリングの現状、東北公益文科大学総合研究論集、Vol.1, 45-55(2001)。
- (3) 大歳恒彦：分析ラボにおける精度管理、エコインダストリー、Vol.3, No.1, 70-77(1998)。
- (4) 財日本環境衛生センター酸性雨研究センター：環境省請負「酸性雨測定分析精度管理調査結果報告書（国設酸性雨測定局）、平成10年度～。
- (5) WMO/GAW : Report of the 22<sup>nd</sup> intercomparison of WMO/GAW precipitation chemistry laboratories, WDCPC No.5, February 2000.
- (6) Report on the acid deposition monitoring of EANET during the preparatory phase — its results, major constraints and ways to overcome them —, Interim scientific advisory group of EANET, August 2000.
- (7) Technical manual for wet deposition monitoring in East Asia, Adopted at The 2<sup>nd</sup> ISAG Meeting of EANET, March 2000.
- (8) Quality Assurance/Quality Control (QA/QC) program for wet deposition monitoring in East Asia, Adopted at The 2<sup>nd</sup> ISAG Meeting of EANET, March 2000.
- (9) T. Otoshi et al., Quality control and its constraints during the preparatory-phase activities of the acid deposition monitoring network in East Asia (EANET), *Water, Air and Soil Pollut.*, 130, 1613～1618 (2001)。