

## 9.5 酸性沈着の測定法

### 9.5.1 はじめに

酸性沈着とはこれまで「酸性雨」と呼ばれた大陸規模の大気汚染である。化石燃料を燃焼すると硫黄酸化物や窒素酸化物が排出される。これらの酸化物はさらに、光化学反応などで硫酸や硝酸に変換され、大気を酸性化する。これらの酸は湿性沈着、乾性沈着の二つの過程により地上に沈着し、地上の生態系を酸性化する。沈着した酸はさまざまな影響を及ぼす。この環境問題は「雨が酸性になる」ことでも「酸性降水物」でもない。その現象は酸性沈着（Acid Deposition）であり、問題の本質は、大気、さらには環境の“酸性化（Acidification）”であり<sup>1)</sup> “地球酸性化”というほうがわかりやすいのかもしれない。

酸性物質の湿性沈着量と乾性沈着量は同等であるので、その測定は湿性沈着と乾性沈着の両方を行う必要がある。しかし、乾性沈着の測定には実用的な方法が無く、研究を目的として、短期間の測定を少数地点で行う以外は極めて困難である。したがって、ここでは湿性沈着、すなわち降水化学の測定法の基本的な考え方を述べる<sup>2)</sup>。

技術的な詳細は文献を参照していただきたい<sup>3)~7)</sup>。

### 9.5.2 湿性沈着の測定のポイント

湿性沈着に限らず、何ごとも目的をはっきりさせて、とりかかることがポイントである。この目的を達成するのに必要かつ十分な方法を取るときにのみ、適切なデータが得られる。安易な妥協ばかりでなく、やみくもな精密化も中途半端なデータを生産するだけでなく、人的なエネルギー、経費、時間などの浪費につながりかねない。

測定の最初のステップは予算、技術水準、技術基盤、マンパワーなど制約的な因子を計画段階で詳細に検討、評価することである。そして測定計画に一貫性を持たせることが不可欠である。

測定方法は大きく次の4つに分れる：①測定地点の選定、②試料の捕集方法、捕集の単位期間、および試料の取り扱い、③化学分析、④これら全体の精度保証・精度管理。それぞれの方法が違うと、当然、結果は違ってくるので、調査結果を比較するとき、まず方法を確認しなければならない。その精度を評価してデータを解析するとき、その精度を100%生かした解釈ができ、それに対応した結論を引き出すことができる。

一般に調査研究やモニタリングネットワークにより、上記の項目①～④の内容は相当異なる。以下、各項目について簡単に説明しよう。

#### (1) 測定地点の選定

測定地点を決めて測定を始めれば簡単に地点を変更することができない。この地点選定が最も重要な問題である。測定地点の選定で大切なのは、その地点が目的とする領域を十分代表するかどうかということである。その地点に対する潜在的な汚染源を、マクロ的およびミクロ的に評価する。さらにその地点へのアクセスなど維持管理の要素を加味して測定値点が選択される。この測定地点の選択が、

測定における最も重要な因子である。ここでのミスは致命的である。決定するときその地点の性格付けを明確にしておかねばならない。この測定地点の代表性は半定量的な尺度で評価するのが一般的である。

(2) 試料の捕集とその取り扱い

降水試料を捕集する装置はバケツや漏斗を基本にしたものである。これらの装置は降水時開放型と常時開放型に分れる。降水時開放型の装置は降水感知器と連動した蓋を備え、降水時にのみ大気に開放されて降水だけを捕集するものである。常時開放型の装置はこのような蓋が無く、非降水時の乾性沈着の影響を受けることになる。

降水捕集の時間単位も重要である。一降水を降水量で数ミリ単位に分割して捕集するものから、一日、一週間、10日間ごと、2週間、さらには1ヶ月間までの降水を捕集するものまである。国際的に見て標準的な捕集方法は、降水時開放型の装置を用いて一日単位あるいは一降水単位で捕集するものである。

(3) 化学分析

現在、図 9.5.1 で示されている9種のイオン<sup>9)</sup>と電気伝導率を測定することが標準になっており、表 9.5.1 などの方法で化学分析する。pHの測定はまだまだ問題が多く、その他のイオンの化学分析もそれぞれに解決すべき点も少なくない。しかし、長期的な測定という観点から見ると、化学分析の問題は大きな問題でないといってよい。むしろ測定地点の選択など、化学分析以外のところに本質的な問題があるという認識が重要である。

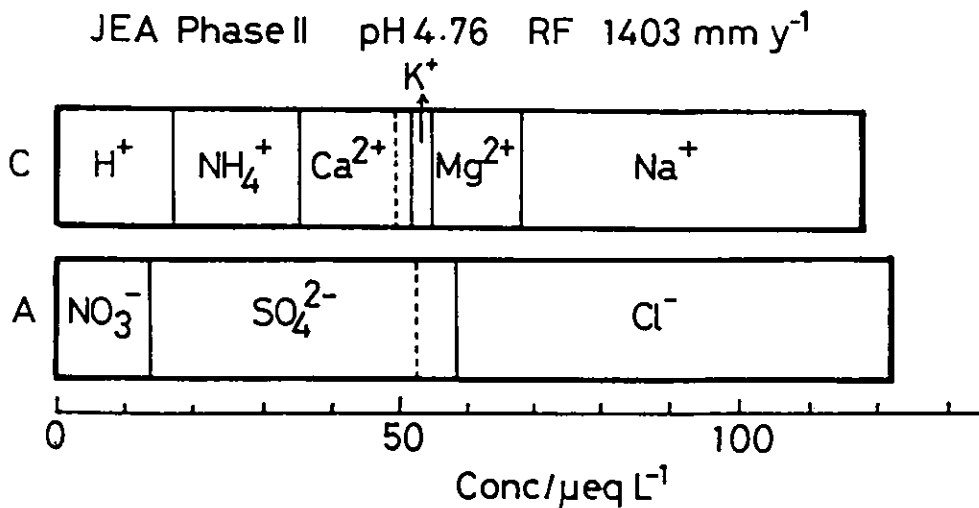


図 9.5.1 降水の化学分析で通常測定される9種のイオン<sup>9)</sup>とその組成の例  
(環境庁第二次酸性雨対策調査)

表 9.5.1 雨水中の主要成分の分析に推奨される分析方法

分析項目	機器分析の方法
pH	ガラス電極（漏れない内部セルを持つ電極が望ましい）
電気伝導率	電気伝導率計
塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、亜硝酸イオン、フッ化物イオン	イオンクロマトグラフィー（サブレッサー付きが望ましい）
アンモニウムイオン	イオンクロマトグラフィー 分光光度法（インドフェノールブルー）
ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムの各イオン	イオンクロマトグラフィー 原子吸光/エミッション分析法
リン酸イオン	分光光度法
重金属、アルミニウム 水銀	黒鉛製の炉を用いる原子吸光法、ICP エミッション分光法、ICP/MS、金トラップ式水銀分析器
有機酸	イオンクロマトグラフィー

(4) 精度保証・精度管理 (Quality Control/Quality Assurance, QA/QC)

これまで精度保証・精度管理とは標準試料の化学分析だけが強調されてきたきらいがある。しかし、精度管理とは、データの質が測定の目的を満たすよう前記 (1) ~ (3) の項目を管理することである。

そして、精度保証とは得られたデータの質をこれらの項目に関して評価し、その質の評価を保証することである。つまり、得られたデータの質を明らかにしておき、データの使用者がその使用目的に応じてデータを取捨選択できるような定量的な判断材料を数値データに付加するものである。低い精度のデータであっても、それなりの解釈が可能であるが、精度それ自体が不明であれば、結果やその解釈の精度そのものも不明になる。

測定地点の精度は発生源を含めた周辺状況をマクロ的かつミクロ的に把握することである。試料の取り扱いについては捕集装置や試料容器の管理状況、試料の輸送、化学分析までの試料保存など、試料の履歴 (Sample History) を記録し、データの一部として取り扱うことである<sup>6)</sup>。

化学分析に関する精度は標準試料の分析のほか、いわゆるイオンバランスや電気伝導率のチェックなどで評価される。図 9.5.1 の場合、陽イオンの当量濃度の和と陰イオンのそれがいずれも一致を示している。これを「イオンバランスがとれている」などという。これらのチェックにより化学分析の全体の精度を評価したとき、一定以上の精度を持つものの割合、いわば「合格率」とでもいうべき尺度も評価しなければならない。この尺度を完全度 (data completeness) といい、一年間の降水試料のうち、どれだけの試料が一定以上の精度であったかを降水量の割合、などの量で表わされる。完全度の低い通年データなどについては、欠測値を推定したり、年平均値などを算出してはならない。

この完全度と、測定地点の代表性、捕集方法などの評価を総合して、そのデータの精度を決定することが精度保証である。いいかえると、データのユーザーが使用目的に応じてデータを選択したり、解析、解釈するための評価結論を出すことである。研究、行政判断などの目的でデータを使用するとき、それら研究、行政判断などの結論、解釈の精度は、データの精度、以上でもなければ以下でもない。データの精度保証・精度管理を十分に理解し、活用することが測定およびその結果、解釈のすべ

てに影響する。

酸性雨に限らないが、特に酸性雨を含む環境問題では、この精度管理・精度保証の考え方は測定の基礎の基礎である。測定地点、試料の捕集装置、捕集期間、試料の取り扱い、化学分析法が違えば結果は違う。特に異なる方法で測定されたデータを共通の項目で解析するとき、第一に行うべきことが精度保証である。測定法の違いなどを頭に入れながら評価、解釈するならかならずその精度に対応する結論を引き出すことができる<sup>9)</sup>。精度管理・精度保証の概念の重要性はいくら強調しても強調しすぎることはない。

データそのものの精度とそのデータから引き出した結論の精度は一致していなければならない。