

湿式法から乾式法への変更で評価の変わる 関東地域における光化学オキシダント濃度*

阿 相 敏 明**

キーワード ①光化学オキシダント ②湿式法 ③乾式法 ④経年変化 ⑤月変化

要 旨

O_x濃度の測定方法が湿式法から乾式法へ変更されたことに伴うO_x濃度への影響について関東地域を対象として、検討を行った。

湿式法から乾式法への変更前後で、日中O_x濃度の年平均値は一都七県平均で13%程度高くなり、都県別では19%も上昇するところも見られ個別に見ると山梨県、千葉県、栃木県、東京都で上昇率が大きいことが認められた。

月別O_x濃度変化率は、一都七県で見ると7月、8月で湿式法に比べ乾式法で30%近い高い値を示し、12月では逆に10%程低い値を示していた。都県別では暖候期に40%も高い値を示すところも見られ、千葉県、山梨県、栃木県で上昇率が大きくなっていった。

一都七県における1局当たりの高濃度(O_x濃度0.12ppm以上)日数は、湿式法局では1994年度の4日から近年2日と減少傾向が見られるが、乾式法局では湿式法局に対し2～4倍の出現日数が見られた。

測定法の変更に伴うデータの変化は、湿式法の向流吸気管の保守状況や動的校正の時期や頻度、大気汚染状況、局舎の温度管理等によって異なるものと考えられた。

1. はじめに

近年、日本におけるオキシダント(O_x)濃度が上昇しているとの報告¹⁾がある。しかし、筆者が神奈川県におけるO_x濃度の経年変化を検討したところ、O_x濃度は1996年度を境に増加から低下傾向に移っており、ディーゼル車走行量の影響を強く受けていることを報告^{2),3)}した。一方、神奈川県以外の地域では1996年度以降も高濃度で推移しているとの報告⁴⁾もある。

日本ではO_x生成に関する窒素酸化物(NO_x)や非メタン炭化水素(NMHC)等の排出量は低減しており、O_x濃度が上昇する条件にないが、中国等大陸ではこれら前駆物質の大幅な上昇が推測さ

れ、この日本への移流によりO_x濃度が上昇している可能性が指摘されている⁵⁾。

1996年度以降のO_x濃度変動要因の一つとして測定方法の変更が考えられる。乾式法が採用され年々普及が進んでいるが、筆者は全国を対象に湿式(W)法(O_x)濃度と乾式(D)法(O₃)濃度について1996年度と2000年度を比較検討した結果、昼間(5時から20時まで)の年平均値はW値はD値に対し12%低い値となり、1局当たりの昼間の0.12ppm以上の日(高濃度日)数は1/3以下になっていることを見出し、W法における向流吸気管の汚れや気温上昇によるヨウ素の揮散が原因と考察した⁶⁾。測定機は環境大気常時監視マニュアル⁷⁾

*Influence of Changes from Wet Method to Dry Method on the Photochemical Oxidant Concentration in Kanto Area

**Toshiaki ASO (神奈川県環境科学センター) Kanagawa Environmental Research Center

に従って各自治体で保守管理されているが、実施には予算や技術力によって、また各測定局の温度環境や大気汚染状況等によっても個々に異なることが考えられる。D法はW法に比べ気温等の影響は少なく、常時監視測定機として同等以上の測定値が得られることとされ、年々D法の比率が高くなっている。

光化学O_x濃度の経年的な変化を正しく評価することは、その軽減対策やモデル検証等にとって非常に重要である。大気汚染が激しい首都圏においてはW法とD法の測定値の差がさらに大きくなることが予想される。

このことから、本研究では関東地域を対象として1996年度を基準に各年度のW法とD法の測定値からその相違について各都県ごとに検討を行った。さらに、一都七県のW法の平均普及率54%である2002年度において月別変化率についても同様の検討を行った。

2. 解析方法

解析対象データは、大気汚染状況報告書(環境省環境管理局編)の関東地域の一都六県および隣接する山梨県を入れた一都七県における一般環境大気測定局(O_x継続局302局)の値を用い、W法からD法への変更に伴う測定値の差違を変化率として求めた。年度別の変化率の算出には1996年度と1999年度から2003年度までの昼間のO_x濃度の年平均値を使用した。月別の変化率の算出には1996年度と2002年度の昼間の月別平均値を使用した。

本報告におけるO_x濃度とは、O_x計およびO₃

計で測定した値の両方を表し、O_x計をW法、O₃計をD法とした。

年度ごとの測定方法については、大気汚染状況報告書に記載されているものを用いた。実際には年度途中で変更されていると考えられるが、年度当初から記載されている測定方法によるものとして扱った。

W法からD法への変更に伴う測定値の年度ごとの変化率の算出方法について、すべての局がW法である1996年度を基準として、ここでは2002年度を例に示す。

2002年度におけるD法局とW法局の比を取り、これに両法局の1996年度における値によりD法局とW法局の地点間格差を補正した。

$$\text{変化率}(\%) = ((\text{'02D}'/\text{'02W}) \times (\text{'96W}'/\text{'96W*}) - 1) \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

'96W : 2002年度がW法である局の1996年度の値

'02W : 2002年度がW法である局の2002年度の値

'96W* : 2002年度がD法である局の1996年度の値

'02D : 2002年度がD法である局の2002年度の値

月別の変化率は、約半数がD法に変わっている2002年度の月平均値と1996年度の月平均値を用いて上記、年度毎の変化率と同様に月ごとに算出した。

3. 検討結果

3.1 一都七県におけるW法局とD法局のO_x濃度の相違

一都七県におけるW法局とD法局の平均値を年度ごとに求め、図1に示す。

一都七県ではW法局における日中O_x濃度は

表1 1996年度を基準とした時のW法からD法への変更に伴うO_x濃度変化率

	局数	1999年度		2000年度		2001年度		2002年度		2003年度	
		D法普及率	変化率	D法普及率	変化率	D法普及率	変化率	D法普及率	変化率	D法普及率	変化率
茨城県	32	21.9	-4.3	21.9	6.6	43.8	4.3	43.8	4.7	43.8	-4.0
栃木県	19	21.1	2.2	26.3	15.7	42.1	11.5	57.9	8.0	73.7	4.3
群馬県	14	14.3	-14.2	28.6	-5.2	42.9	-1.3	42.9	7.3	92.9	12.8
埼玉県	54	29.6	0.4	38.9	2.9	42.6	-1.1	66.7	-1.5	77.8	2.5
千葉県	88	12.5	12.4	20.5	12.9	31.8	19.5	44.3	19.0	63.6	8.8
東京都	41	26.8	6.0	58.5	4.1	70.7	10.7	92.7	3.6	92.7	0.3
神奈川県	47	2.1	-1.9	2.1	21.3	12.8	0.5	31.9	-3.0	55.3	-4.6
山梨県	7	14.3	8.7	28.6	-2.2	42.9	18.9	71.4	21.6	85.7	17.5
一都七県	302	17.5	6.2	27.2	12.1	38.7	11.7	54.3	12.9	69.2	3.4

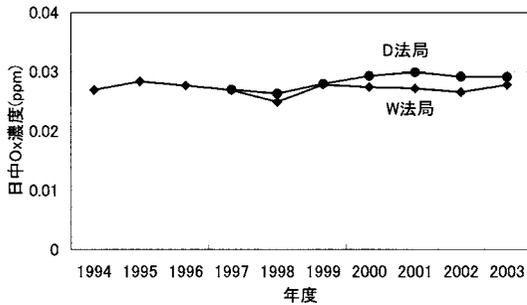


図1 一都七県におけるW法局とD法局の日中O₃濃度の経年変化

1994年度以降横ばいで推移しているように見えるが、D法の普及率が20%を超えた2000年度以降はW法局に比べD法局の方が0.003ppm程度高い値を示している。

3.2 W法からD法への変更に伴う測定値の年度別変化率

2.に示した計算式(1)によって求めた1996年度を基準とした時のW法からD法への移行に伴うO_x濃度の年度別変化率を表1に示す。表にはD法の普及率も併せて示す。

変化率は都県によっても年度によってもかなり異なっている。W法からD法への変更によって全体としては高くなるが、-14%から+22%まで幅広い変化率が見られる。D法の普及率40~60%で見ても-5%から+19%まで見られる。一都七県全体で見ると+3%~+13%となり、D法の普及率が54%である2002年度では+13%となっている。これは先に記した2000年度における全国の変化率12%と一致していた。

都県別で見ると山梨県、千葉県の上昇率が大きく、次いで栃木県、東京都で大きくなっていった。これらに対し茨城県、埼玉県、群馬県、神奈川県では上昇率は小さかった。

D法とW法の測定による数値の差の要因として、W法機器の向流吸気管の汚れと温度の影響の2つがあげられ^{8),9)}、環境大気常時監視マニュアルにも詳しく記載されている。筆者は1978年のW法O_x計の動的校正導入当初にO_x計の保守管理を行った経験があるが、その時のO_x計の感度低下については地域性があり、NO_x濃度等が高い都市域では感度低下が大きく、郊外の清浄地域では感度低下が小さいこと、また、感度が低下した

O_x計の向流吸気管下部の直接空気が当たる部位ではガラス面が乾いていることを見出した。O_x計の感度を高めるため、吸収液量を少なく、かつ大気流量を多くしていることが想定されること、感度低下は経時的に徐々に大きくなること等から、大気中のタール分等の不溶性物質が向流吸気管の大気吹出口付近に付着して、乾き部分を作り、その部分でO_xの分解が起き、その乾き部分が徐々に広がることにより、感度低下が進行する機構を考えた。この対策として、向流吸気管の洗浄を考えたが、大気ガス量を少なくすることや反応液流量を多くすることも対策の一つとして考えられる。

現在では、すべてのO_x計に自動洗浄装置が装着されているが、汚染の劣悪な地点では感度低下が起きていることが想定されるため、洗浄剤による洗浄も定期的実施する必要がある。向流吸気管が汚れて感度低下している状態で動的校正を行っ後に向流吸気管を洗浄剤等で洗浄した時には真値より高い値が得られることとなる。

温度の影響については、温度の上昇によってヨウ素の揮散量が増えることからW法の感度低下を引き起こす。このためW法の動的校正は、実際の外気温に近い温度で実施することが理想である。しかし、実際には光化学スモッグシーズンの前に実施するとすれば、3月当初から1ヵ月程度が必要となり、室温がコントロールされている局ばかりでなく、コンテナ局などでは数℃の低温状況で実施することも考えられ、真夏の日中には30℃を大きく超える状況になることが想定される。

このことから、月に1回程度は動的校正を実施することが望ましいが、予算的には非常に難しい。各都県ごとに動的校正の時期および回数については独自に実施しており、その実態については把握していない。なお、神奈川県においても横浜市、川崎市を始め7つの管理主体がそれぞれの管理を行っており、横浜市、横須賀市では変化率は小さいが、その他の自治体ではかなり大きく、県内でも異なりを示している。なお、1978年は動的校正導入時には、同時にNO_xの影響を除くため、吸収液のKI濃度を10%から2%に変更したが、KI+I₂⇌KI₃であることから、I₂濃度が高くなり、温

度影響等が大きくなったものと思われる。

本報告では年度当初から測定方法が変更になったとしているが、3月に変更していた場合には変化率の計算結果にかなり影響を与えることが考えられる。

さらに、W法はNO_xにも感度があることから、NO_xの高濃度地点ではD法に変更されることによってその分低下することが推測される。

なお、大気常時監視を実施している自治体は全国で約100前後あり、それぞれ独自の保守管理方法で実施している。その測定精度については管理自治体により大きく異なるものと思われる。

3.3 2002年度におけるW法局とD法局別の1996年度と2002年度の都県別O_x濃度月変化

2002年度におけるW法局とD法局別の1996年度と2002年度の都県別月変化すなわち2.で示す'96W, '96W*, '02W および'02Dの都県別月変化を図2~9に示す。併せて一都七県の月変化を図10に示す。

'96Wと'96W*を比べると山梨県と神奈川県でやや異なる値を示し、W法とD法の設置について地域的な偏りがあることがうかがわれた。その他はほぼ同様の値であったことから、同じ都県下では地域的な偏りがなくランダムにW法からD法に変更されていたものと考えられる。

一都七県における'96W, '96W*, '02W および'02Dの月変化を見ると、2002年度の暖候期(4月~10月)にはW法に比べD法の方が高い値を示し、7月、8月では+0.008ppm程となっていた。寒候期(11月~3月)では逆にD法に比べW法の方が高くなっていた。これは、W法の動的校正時における測定時の気温の関係において、校正時

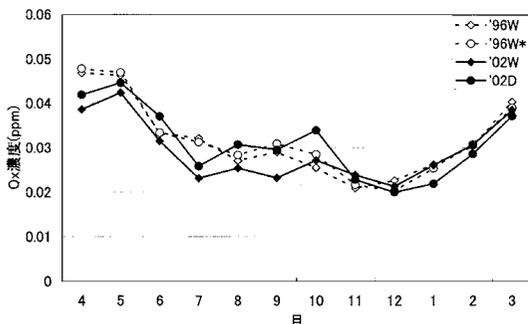


図2 茨城県におけるO_x濃度の月変化

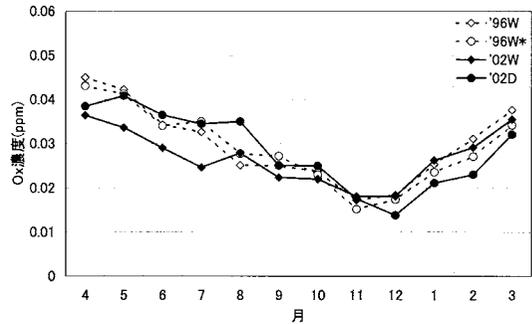


図3 栃木県におけるO_x濃度の月変化

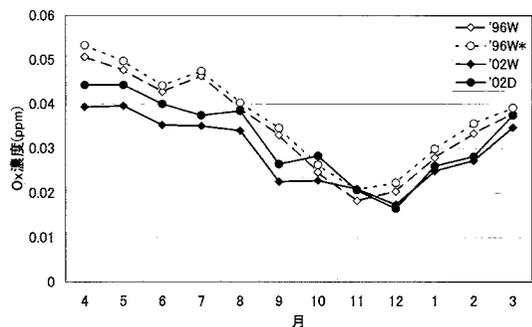


図4 群馬県におけるO_x濃度の月変化

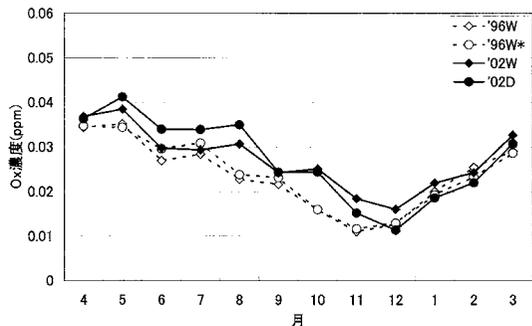


図5 埼玉県におけるO_x濃度の月変化

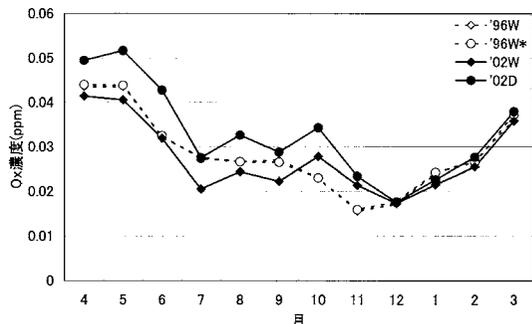


図6 千葉県におけるO_x濃度の月変化

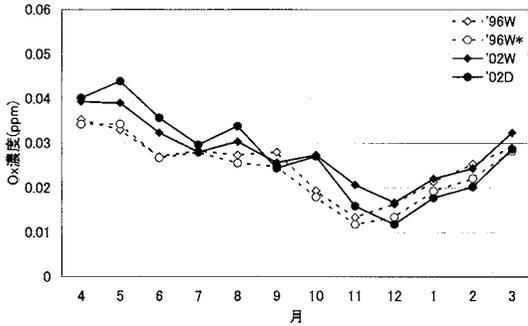


図7 東京都におけるO₃濃度の月変化

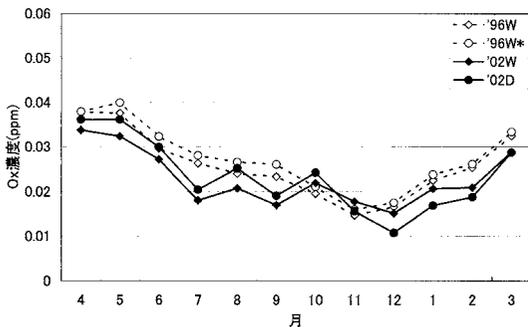


図8 神奈川県におけるO₃濃度の月変化

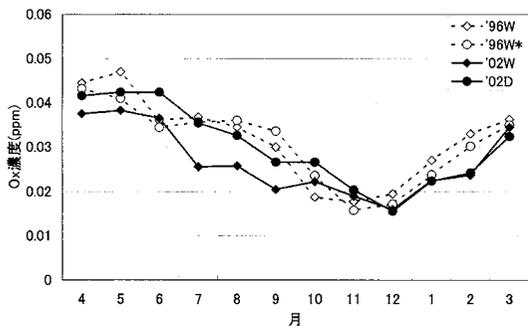


図9 山梨県におけるO₃濃度の月変化

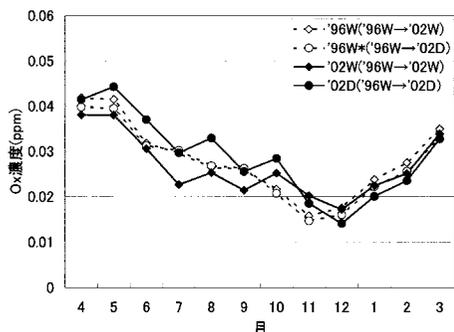


図10 一都七県におけるO₃濃度の月変化

より気温の高い時にはヨウ素の揮散によってW法の値が低くなり、気温が低い時には値が高くなるためである。都県別に見てもこの傾向はほぼ同様であるが、暖侯期において千葉県、栃木県、山梨県で差が大きくなるなどその程度は異なっていた。また、千葉県、山梨県、群馬県では寒侯期においてもD法の方が高いか同等の値を示しており、W法の保守管理方法の違いがうかがわれた。1996年度と2002年度を比べると東京都と埼玉県を除くと2002年度の方が低くなっており、とくに群馬県での差が大きくなっていった。東京都と埼玉県では逆に1996年度より2002年度の方が暖侯期に高くなっており、気温の影響以外の動的校正法等他の保守方法の違いや光化学スモッグ発生地域の変化等が考えられた。

3.4 W法からD法への変更に伴う測定値の月別変化率

3.3で得られた'96W, '96W*, '02Wおよび'02Dの都県別月間値を用い、2.の計算式から都県別の月別変化率を求め、図11に示す。

月別変化率は、-30%~40%と幅広く見られ、暖侯期に上昇率が大きく、寒侯期で低下率が大きくなっていった。一都七県の平均で見ても7月、8月では30%近くW法に比べD法で高くなり、12月には逆に10%程低くなること分かった。都県別で見ると千葉県、山梨県、栃木県で暖侯期における上昇率が大きく、神奈川県、埼玉県、群馬県では小さい値であった。一方、寒侯期においては、神奈川県と埼玉県で低下率が大きくなっていった。この値は、月平均値であり、気温の日変動、時間変動を考慮すると、光化学スモッグが発生し易い気温の高い日の日中では、さらにこの値は大きく

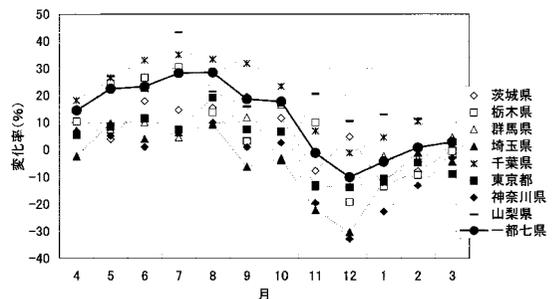


図11 一都七県におけるW法→D法時の変化率の月変化(1996年度→2002年度)

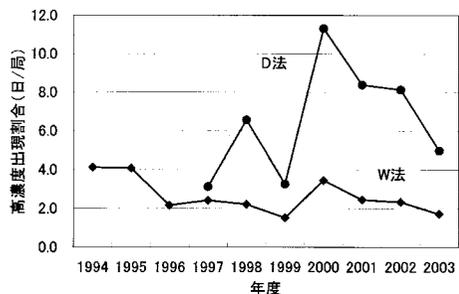


図12 一都七県における高濃度日出現割合(日/局)の経年変化

なることがうかがわれる。また、この値は多数の測定局の平均値であることから、大気環境が劣悪で、庁舎の温度管理が不適切な局ではさらに大きな値になるとと思われる。

3.5 W法局とD法局におけるO_x高濃度日発生割合の経年変化

一都七県における1局当たりのO_x高濃度日数について1994年度から2003年度までの経年変化をW法局とD法局に分けて図12に示す。

W法局では、1994、1995年度の1局当たり4日から最近2日程度にやや減ってきているように見える。しかし、D法局の測定値から見るとW法局に比べ発生日が数倍も多くなっており、3.6で述べたように、光化学スモッグの発生しやすい暑い時にはW法に比べD法でかなり高い値を示し、注意報の発令に大きく影響していることが分かった。

これまでの検討結果は、W法からD法への変更に伴う変化率で評価したが、W法はD法に比べ温度やその他の影響を大きく受けるためD法の方がデータの信頼性は高いものと思われる。このことから、暖侯期においては従来のW法での測定値は真値よりかなり低い値であったものと推測される。

4. ま と め

近年、日本におけるオキシダント(O_x)濃度が上昇しており、神奈川県以外の地域では1996年度以降も高濃度で推移しているとの報告がある。O_x生成に関するNO_xやNMHC等の排出量は日本では低減していることが推測され、O_x濃度が上昇する条件にない。O_x濃度の経年変化に影響を及

ぼすものとしてO_x濃度の測定方法におけるW法からD法への変更が考えられることから、関東地域を対象として測定法の変更に伴うO_x濃度への影響について検討を行った結果、次のことが分かった。

- (1) 一都七県ではW法局における日中O_x濃度の年平均値は1994年度以降横ばいで推移しているが、D法局ではW法局に比べ0.003ppm程度高い値を示していた。
- (2) 日中O_x濃度の年平均値はW法からD法へ変更した場合、一都七県平均で13%程高くなることが分かった。都県別では5%の低下から19%の増加まで幅広く見られ、山梨県、千葉県、栃木県、東京都で上昇率が大きくなっていった。
- (3) 2002年度にD法であった局とW法であった局を分けて、それぞれの1996年度と2002年度の日中O_x濃度の月変化を見ると、一都七県では2002年度の暖侯期にはW法に比べD法の方が高く、7月、8月では0.008ppm程高い値を示していた。寒侯期では逆にD法に比べW法の方が高くなっていった。都県別で見てもこの傾向は同じであったが、千葉県、栃木県、山梨県で暖侯期における差が他都県に比べ大きくなっていった。
- (4) 2002年度におけるD法局とW法局の比(1996年度データにより基準化)により得られるW法からD法への変更に伴う月別O_x濃度変化率は、都県別では40%の上昇から30%の低下まで幅広く見られ、暖侯期に上昇率が大きく、寒侯期に低下していた。とくに千葉県、山梨県、栃木県で暖侯期における上昇率が大きくなっていった。一都七県で見ても7月、8月でW法に比べD法は30%近く高くなり、12月では逆に10%程低くなっていることが分かった。
- (5) 一都七県における1局当たりの高濃度(O_x濃度0.12ppm以上)日数は、W法局では1994年度の4日から近年2日と減少傾向が見られた。D法局ではW法局に対し2~4倍の出現日数が見られた。
- (6) W法からD法への測定法の変更に伴うデータの変化は、W法における向流吸気管

の汚れや温度変化による吸収液中のヨウ素の揮散状況によるものであり、向流吸気管の保守状況や動的校正の時期や頻度、大気汚染状況、局舎の温度管理等によって異なるものと考えられる。

W法からD法へ年々更新が進んでいるが、この変更でO_xデータが高くなり、とくに光化学スモッグが発令する夏期の日中での上昇が大きくなることが分かった。W法は温度影響等で真値よりかなり低くなっていることが推測されることから真値に近い値が得られるD法に早急に変更する必要がある。

また、O_xデータに大きな影響を及ぼすものとして動的校正があるが、現在は各自治体で手分析を基に機器の校正を行っている状況である。今後、O_x濃度の経年変化や地域分布等の解析を行う上で校正器の標準化が急務と考える。

—参考文献—

- 1) 大原利真, 坂田智之: 光化学オキシダントの全国的な経年変動に関する解析, 大気環境学会誌, **38**, 47-54, 2003
- 2) 阿相敏明, 飯田信行: 神奈川県におけるオキシダントの経年変化, 全国環境研会誌, **29**(4), 31-36, 2004
- 3) 阿相敏明, 飯田信行: 神奈川県におけるオキシダントの経年変化に係わる変動要因の検討, 全国環境研会誌, **30**(3), 22-28, 2005
- 4) 東京都環境局環境改善部: 光化学オキシダント対策検討会報告について, 大気環境学会誌, **40**, A65-A77, 2005
- 5) 秋元肇: 東アジアオゾン汚染の日本への影響, 資源環境対策, **39**(11), 90-95, 2003
- 6) 阿相敏明: 大気汚染常時監視測定機の湿式法と乾式法のデータの比較, 第43回大気環境学会年会要旨集, pp. 251, 2002
- 7) 環境庁大気保全局大気規制課編: 環境大気常時監視マニュアル第4版(平成10年9月)
- 8) 神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会: 昭和56年度神奈川県臨海地区大気汚染調査報告書(昭和57年11月)
- 9) 神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会: 昭和57年度神奈川県臨海地区大気汚染調査報告書(昭和59年3月)