

光触媒による道路沿道の窒素酸化物除去効果調査

一 除去効果の経年変化 一

石井栄勇 吉成晴彦

1 目的

自動車の排気ガスによる窒素酸化物を分解除去するため光触媒を焼き付け塗布した遮音壁及び光触媒を塗布した排水性舗装道路について、昨年度に引き続き窒素酸化物除去効果の経年変化を調査した。

2 方法

2・1 試験施工場所

2・1・1 光触媒を焼き付け塗布した遮音壁

(以下、光触媒遮音壁と略す)

国道296号：船橋市若松1丁目～習志野市谷津3丁目(花輪IC～谷津干潟)

2・1・2 光触媒を塗布した排水性舗装道路

(以下光触媒舗装と略す)

県道市川-浦安線：市川市末広1-1

(市川市立第七中学校前)

2・2 調査期間

2001年4月20日～2002年3月19日

1週間毎(初回は4日間)に試料の回収を行った。

2・3 試料捕集方法

2・3・1 光触媒遮音壁

若松交差点の近傍に光触媒を焼き付け塗装した遮音壁(高さ2m×幅4m)及び対照として未加工の遮音壁(高さ2m×幅4m)を設置し、下部に樋を取り付け遮音壁を洗浄し、つたわる雨水を20 lのポリタンクで捕集した。

2・3・2 光触媒舗装

光触媒舗装道路(141m)及びその対照道路である排水性舗装道路(141m)についてそれぞれの間差点付近に1㎡の枠を設け、そこを浸透した雨水を歩道側のピットに設置した20 lのポリタンク2本により捕集した。

2・4 試料の処理方法

回収したポリタンクはそれぞれに捕集された雨水の全量をはかり、光触媒による雨水捕集量、対照による雨水捕集量とした。次に、それぞれに捕集した雨水の

一部(100～250ml)を孔径1.2μmのメンブランフィルターでろ過し、ろ液を分析試料とした。

2・5 分析項目・分析方法

2・5・1 pH：ガラス電極法

(HORIBA pH/DO METER D-25)

2・5・2 電気伝導度：ホイートストンブリッジ法

(HORIBA CONDUCTIVITY METER DS-8F)

2・5・3 イオン成分：イオンクロマトグラフ法

(DIONEX DX-120)により、陽イオン5成分(NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺)、陰イオン4成分(SO₄²⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、Cl⁻)について分析した。

2・6 解析方法

各分析試料についてpH、電気伝導度(以下ECで示す)を測定し、ECの値が100以上のときは適宜希釈し、イオンクロマトグラフにより分析する。分析で得られた窒素酸化物イオン濃度から、1日当たり、1㎡当たりの窒素酸化物イオン量を求め、遮音壁、排水性舗装による量を、雨水による量とし、光触媒による量から雨水による量を差し引くことで、光触媒による窒素酸化物の除去量を求めた。

3. 結果

3・1 雨水捕集量

3・1・1 光触媒遮音壁、遮音壁の捕集量

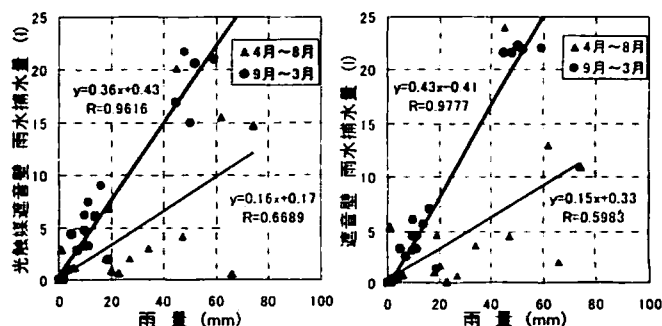


図1：降雨量と遮音壁の雨水捕集量との関係

雨水の捕集容量は、0~24 l (容器によっては21.6 l) の範囲であるが、捕集量がこの容量を超えること (以下オーバーフローと示す) もあった。

図1に示すようにオーバーフローしたものについて、捕集量を補正するため、その間の捕集量と降雨量との関係を調べた。全体で回帰式を求めると相関がなく、オーバーフローしたものでも計算値では、オーバーフロー容量より少なくなった。そのため、季節による関係を調べたところ春から夏は雨量に対して捕集量は少なく、秋から冬は雨量に対して、捕集量が多い傾向にあった。オーバーフローしたものはすべて9月以降であったので、(4月~8月)と(9月~3月)を別にして、回帰式を求め、(9月~3月)の回帰式により推定捕集量を求めた。

降雨量 x (mm) と光触媒遮音壁の捕集量 V (l) 及び遮音壁の捕集量 V_0 (l) 回帰式は下記のとおり。

$$\text{光触媒遮音壁: } V = 0.36x + 0.43 \quad (R=0.9616)$$

$$\text{遮音壁: } V_0 = 0.43x - 0.41 \quad (R=0.9777)$$

この式よりそれぞれの捕集量を推定した。

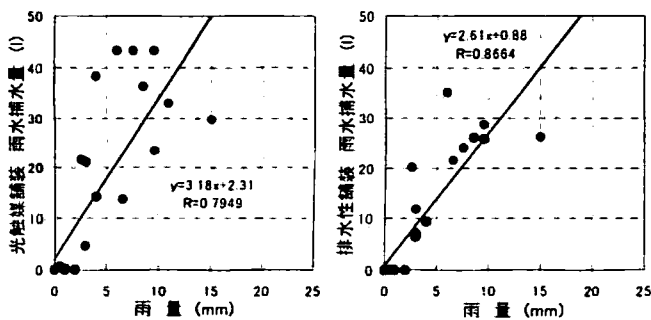
3・1・2 光触媒舗装、排水性舗装の捕集量

捕集可能な雨水の量は、0~45 l (容器によっては43.2 l) の範囲であるが、オーバーフローしたものが多かった。また、回収時点で転倒し一部がこぼれて対照のものとして著しく捕集量が異なるものがあった。そこで、これらの捕集量を推定するため、その間の捕集量と降雨量との関係を調べた。遮音壁のような季節による違いはなかった。その結果を図2に示す。降雨量 x (mm) と光触媒舗装の捕集量 V (l) 及び排水性舗装の捕集量 V_0 (l) 回帰式は下記のとおり。

$$\text{光触媒舗装: } V = 3.18x + 2.31 \quad (R=0.7949)$$

$$\text{排水性舗装: } V_0 = 2.61x + 0.88 \quad (R=0.8664)$$

この式よりそれぞれの捕集量を推定した。



(a) 光触媒舗装

(b) 排水性舗装

図2: 降雨量と舗装道路の雨水捕集量との関係

3・2 捕集した雨水のpH

図3に光触媒遮音壁、図4に光触媒舗装のpH測定結果を示す。光触媒遮音壁及び遮音壁は調査開始からしばらくはほぼpH 7~8の間であったが、冬季のpHはやや低下し6.5~7.5、終了頃は6前後に低下した。pHの低下は降雨が少なく汚染物質が洗浄されなかったためと思われる。光触媒舗装及び排水性舗装は、調査開始時はpH 8前後であったが夏季の無降雨直後からはほぼ8.0~7.5の間となり、秋季の終わり頃から7.5~7.0となり、除々に中性へと傾いていったが両者の差はほとんどなく回収毎による差の方が大きかった。

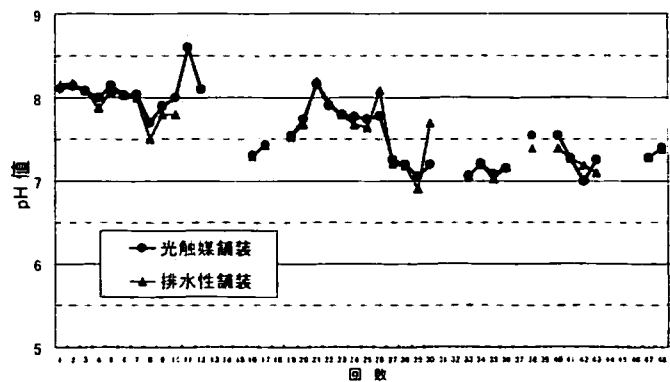


図3: pH値 (光触媒遮音壁)

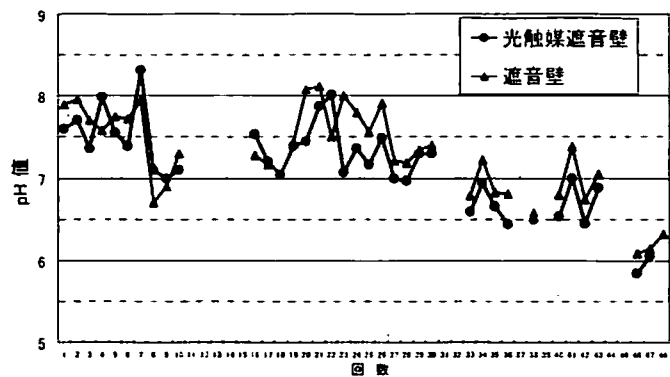


図4: pH値 (光触媒舗装)

3・3 捕集した雨水のEC (電気伝導度)

図5に光触媒遮音壁、図6光触媒舗装のEC (導電率) を示す。光触媒遮音壁の値は37~2240 $\mu S/cm$ 、対照の遮音壁の値は18~635 $\mu S/cm$ であり、ECの値だけでなく変動幅も大きかった。光触媒舗装の値は63~640 $\mu S/cm$ で対照の排水性舗装の値55~546 $\mu S/cm$ と差は小さく初期のころから両者ほとんど同じ値のことが多かった。

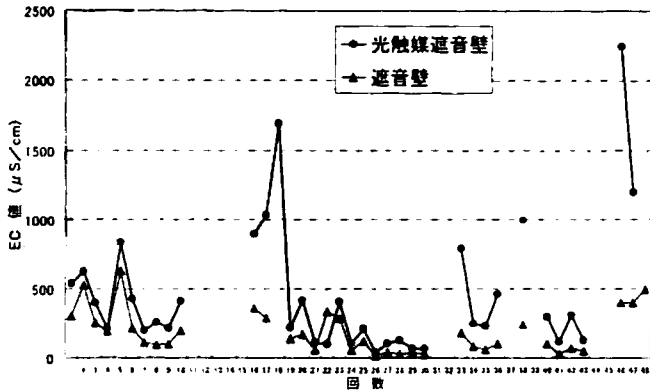


図5：EC値（光触媒遮音壁）

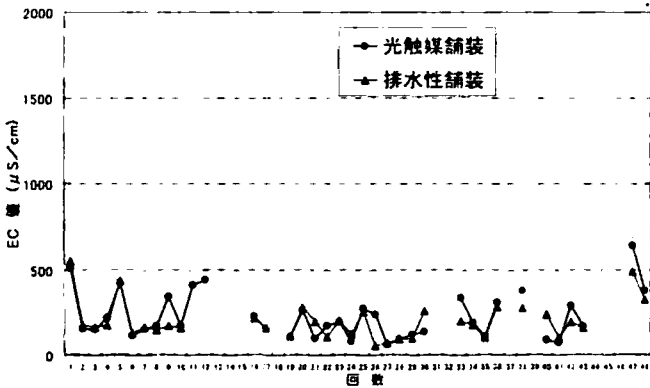


図6：EC値（光触媒舗装）

3・4 各イオン濃度

図7に、分析試料の各イオン濃度の平均値を示す。サンプル数は光触媒遮音壁37、遮音壁38、光触媒舗装37、排水性舗装35(それぞれ貯水ゼロのときは除く)である。

3・4・1 窒素酸化物イオン濃度

硝酸イオン (NO_3^-) の平均濃度は、光触媒遮音壁で 94mg/l 、対照の遮音壁 9mg/l と比べ10倍以上の高濃度であった。一方、光触媒舗装は 8mg/l で対照の排水性舗装 6mg/l とあまり差はなかった。亜硝酸イオン (NO_2^-) はどれも 0.6mg/l 未満の低濃度だった。

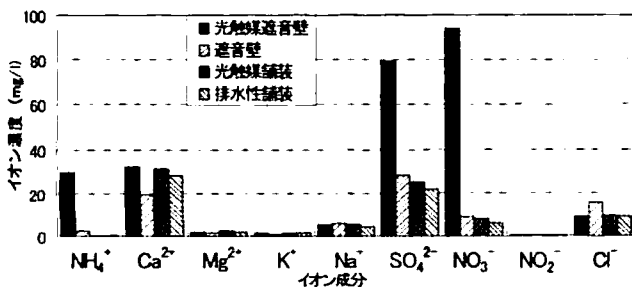


図7：各イオン濃度の平均値

3・4・2 その他のイオン濃度

窒素酸化物イオン以外で、高濃度だったのは、硫酸イオン (SO_4^{2-}) [光触媒遮音壁 80mg/l それ以外のもの $20\sim 30\text{mg/l}$]、カルシウムイオン (Ca^{2+}) $20\sim 32\text{mg/l}$ 、光触媒遮音壁のアンモニウムイオン (NH_4^+) 30mg/l であった。

3・5 光触媒による硝酸（窒素酸化物）の除去量

各回の光触媒による硝酸イオン濃度 $n(\text{mg/l})$ と捕集量 $V(\text{l})$ 、及び対照物の硝酸イオン濃度 $n_0(\text{mg/l})$ と捕集量 $V_0(\text{l})$ からそれぞれイオン回収量を求め、光触媒による回収量から対照物を差し引き光触媒による硝酸イオン除去量 (mg) を求めた。

$$\text{硝酸イオン除去量} = (n \times V) - (n_0 \times V_0)$$

図8に光触媒遮音壁、図9に光触媒舗装の各回の硝酸イオン除去量及び各回期間中の雨量を示す。プロットがないものは貯水がなかったときである。

光触媒遮音壁の硝酸イオン濃度は、各回ともに対照の遮音壁より高く、捕集量によって求めた硝酸イオン回収量も常に光触媒遮音壁の方が多かった。光触媒による硝酸イオンの除去量は $3.35\sim 1162\text{mg/m}^2$ の範囲にあり試料毎による変動が大きかった。最高値は5月末であったが、それ以外は雨がなかった時期の直後に多かった。

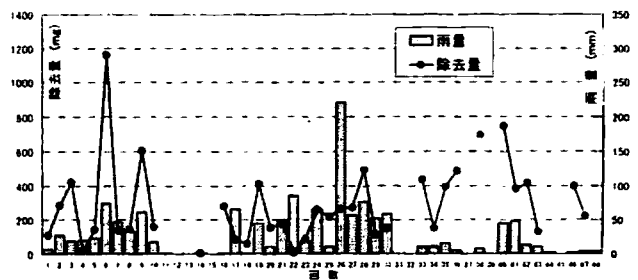


図8：光触媒による窒素酸化物の除去量（遮音壁）

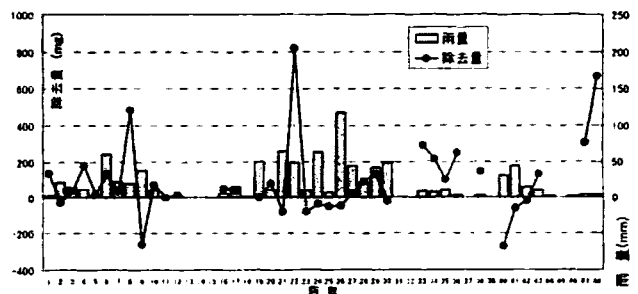


図9：光触媒による窒素酸化物の除去量（舗装道路）

光触媒舗装の窒素酸化物除去量は最大で817mg/m²であった。しかし、ピーク時期はばらばらで、季節及び降雨状況による特徴は特になかった。光触媒舗装より対照の排水性舗装の方が回収量が多く、除去量が負になったときもありこれも時期に関係なく起こった。この理由として、図2より捕集量が回帰式から大きく外れるときもあり、このときは実際の捕集量は推定の量と異なることが考えられる。

4. まとめ

表1に、光触媒遮音壁、表2に光触媒舗装による測定開始年度から年度別の結果を示す。それぞれの、年度期間中の合計の窒素酸化物除去量と、1日当たりの平均を求めた。今年度の1日当たりの硝酸イオン除去量は、単位面積当たり光触媒遮音壁4.00(mg/m²)/D、光触媒舗装10.45(mg/m²)/Dである。これらの窒素酸化物イオン(NO₃⁻、NO₂⁻)の除去量からNO₃⁻は分子量比(NO₃⁻:NO₂⁻=62:46)、NO₂⁻は分子量比(NO₂⁻:NO₂⁻=46:46)により、大気中の窒素酸化物量(NO_x)に換算して求める。ただし、光触媒遮音壁の亜硝酸イオン濃度は、すべての年度において、硝酸イオンに比べほとんど無視できる値であったので、硝酸イオンのみで換算して求めた。それぞれの、今年度の1日当たりの窒素酸化物量(NO_x)換算値は、光触媒遮音壁2.97(mg/m²)/D、光触媒舗装8.32(mg/m²)/Dで、両者とも、1日当たりの窒素酸化物除去量は、経年では減少傾向にある。

また、それぞれの光触媒の設置場所の1日当たりの交

通量(交通管制センターによる)は、経年変化がほとんどないことから、光触媒による窒素酸化物除去量は下がったと考えられる。

光触媒遮音壁の道路沿道(国道296号)を走行する自動車の台数は1日当たり18010台/D(交通センサ1997年版による)、平均車速はピーク時旅行速度で13.9km/hであり、窒素酸化物の排出量は1997年度総量削減計画進行管理調査により29280(g/km)/Dである。各年度の台数より、車種構成比は交通センサ(1997年版)と同様のものとして考え窒素酸化物の排出量を求めた。この窒素酸化物量から車輛台数換算すると、1日当たり幅1m、長さ1kmの道路では今年度は1.83台分の窒素酸化物が除去されている。開始年度4.05台に比べると2.22台の減少であり、交通量全体に対する割合は、0.01%であった。

光触媒舗装道路沿道(県道市川浦安線)を走行する自動車の台数は、1日当たり28971台/D(交通センサ(1997年版)による)で車速を40km/hとすると、1日当たり窒素酸化物の排出量は22125g/kmである。各年度の台数より、車種構成比は交通センサ(1997年版)と同様のものとして窒素酸化物の排出量を求めた。この窒素酸化物量から車輛台数換算すると、幅1m、長さ1kmの道路では、今年度11台分の窒素酸化物が除去されている。開始年度の35台と比べると24台分減少であり、交通量全体に対する割合は、0.034%であった。

表1：光触媒遮音壁による経年変化

年度	開始日	終了日	日数	窒素酸化物イオン(NO ₃ ⁻)合計除去量(mg)	1日当たりの除去量(mg/D)	単位面積当たりの除去量		NO _x 換算量[(mg/m ²)/D]	交通量(台/D)	1km当たりのNO _x 排出量[(g/km)/D]	台数換算(台)	交通量に対する割合
						合計(mg/m ²)	1日当たり[(mg/m ²)/D]					
1999	1999.11.02	2000.04.04	154	10933	71.0	1367	8.87	6.58	18490	30061	4.05	0.022%
2000	2000.10.31	2001.03.06	126	5736	45.5	717	5.69	4.22	18487	30056	2.60	0.014%
2001	2001.04.20	2002.03.19	333	10667	32.0	1333	4.00	2.97	18885	30703	1.83	0.010%

表2：光触媒舗装による経年変化

年度	開始日	終了日	日数	窒素酸化物イオン合計除去量(mg/m ²)		1日当たりの除去量[(mg/m ²)/D]		NO _x 換算量[(mg/m ²)/D]	交通量(台/D)	1km当たりのNO _x 排出量[(g/km)/D]	台数換算(台)	交通量に対する割合
				NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻					
1999	1999.12.25	2000.04.04	101	2712	692	26.85	6.85	26.77	32825	25068	35.06	0.107%
2000	2000.10.31	2001.03.06	126	1756	133	13.94	1.06	11.40	32032	24463	14.92	0.047%
2001	2001.04.20	2002.03.19	333	3480	188	10.45	0.57	8.32	32049	24476	10.89	0.034%