

光化学オキシダント高濃度現象に関わる検討

内藤季和 井上智博 水上雅義

1 目的

近年、高濃度の光化学オキシダントが観測されるようになり、平成14年には千葉県内で二回の警報が発令され、全国でも18年ぶりの発令であった。工場や自動車の対策もかなり進んできた最近になって、こうした事例が起こった原因について昨年引き続き考察し、諸問題についての検討を行う。

2 検討課題

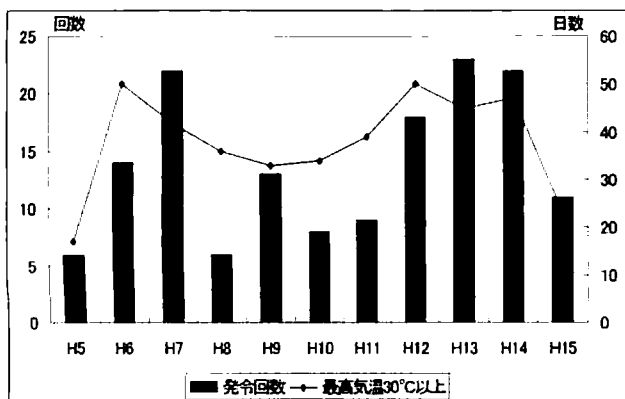
気温、日照時間、大気安定度といった気象因子、湿式から乾式への測定方法の変更、動的校正の方法の影響について検討する。

3 検討結果

(1) 気象

平成15年の夏は冷夏で、高温となる日が少なかったため、注意報の発令回数は11回と少なめであった。図1にこの11年間の注意報発令回数と千葉測候所での最高気温30℃以上の日数を示す。最高気温30℃以上の日数では11年間で2番目の冷夏だが、注意報の回数では5番目に少ない結果で、両者の関係は密接に対応していない。冷夏ではあったが、15年度も32℃程度の気温で、0.2ppmを超える濃度が数回観測されており、最高濃度は9月3日の千葉宮野木局の0.239ppmで、過去10年間でワースト10に入る高濃度である。

図1 注意報発令回数と最高気温30℃以上の日数



(2) 測定方法

図2に習志野鷺沼局での比較試験の結果を示す。調査期間は6月1日～10月17日である。この結果からは、濃度範囲が低めではあるものの、乾式のオゾン計が5%程度低くなるという結果となった。同様な比較試験を市原岩崎西局で、5月23日～11月12日に行ったが、こちらは逆に5%程度、乾式のオゾン計が高い結果であった。常時監視測定マニュアルでは4%までが許容範囲であるが、実際問題としてこの程度のズレはやむを得ないものと考えられる。

結局のところ、冷夏のため高温時のデータが不足気味で、この結果からは、こうした温度範囲であれば乾式も湿式も差は大きくないと考えられる。ただ、空調を設置していても測定局舎内の気温は日内に4℃以上変化することもあり、測定器に温度依存性があると、大きな誤差要因となることが考えられる。

(3) 動的校正の方法

千葉県では年2回、動的校正を行っている。二酸化硫黄や一酸化窒素のように標準ガスのボンベが使用可能なものは、標準ガスにより、もっと多い回数の動的校正が可能であるが、オゾンガスは標準ガスのボンベは作成不可能なため、オゾン発生器で発生したオゾンを手分析により濃度を求める必要がある。手順としては、始めに180ppb程度のオゾンを発生させ、ガラス製マニフォールドに導入し、マザー機と呼ばれる可搬型オゾン計(Dylec1150)を接続する。このマニフォールドに吸収瓶とポンプとガスメータで構成される吸収ラインを接続する。吸収液は1%中性ヨウ化カリウムを吸収液で、オゾンとヨウ化カリウムの反応により生成するヨウ素イオンの色を比色分析により定量して、オゾン濃度を計算する。吸収ラインは3系列同時に運転し、これを3回繰り返して、9個以上のデータを取り、その平均でマザー機の値を校正する。実際の測定局での校正はマザー機で校正された二次校正機で行うことになる。

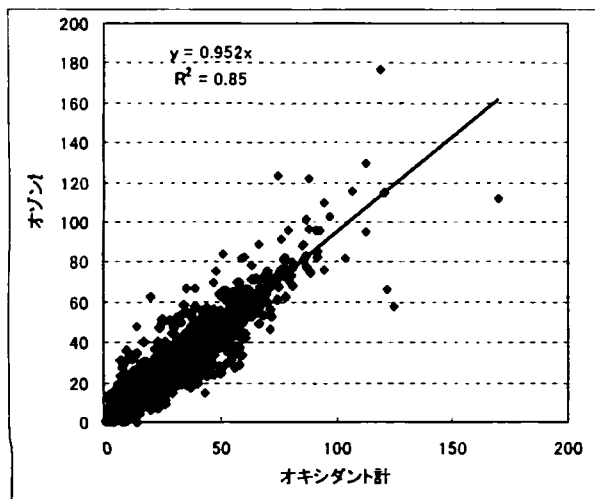


図2 習志野鷺沼局での比較試験 (6/1-10/17)

本来の9月24日、1月8日の動的校正に加えて、8月29日、9月4日、9月12日、9月19日、10月24日、11月28日、12月19日に追加の手分析を行った。180ppbのオゾン濃度でのマザー機との差を図3に示す。この図にはそれ以前の動的校正の結果も合わせて示した。この結果から、差が大きいたときには10%以上のズレがあり、マニュアルで規定している4%を上回っている。

中性ヨウ化カリウムによる動的校正では、吸水管の疎水性に影響されるという説を東京都の栗田氏が報告しており、その原因は吸水管のノズル内でヨウ化カリウムが蒸発して結晶が生成し、化学量論的な反応ではない気固反応が起こるためと説明している。吸水管は恒温槽内に入れてあるため、吸収液は $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるものの、通気している間にノズル内は周囲温度になるため、周囲温度が上昇することで、ノズル内の蒸発と結晶生成が影響されることが考えられる。今回の結果でも、周囲温度が 20°C 付近であれば誤差は小さくなることが示唆されたため、年度途中から動的校正を行う部屋を空調の能力が不

足している従来の実験室から、小さな実験室に移動した。

10月21日と2月4日に国立環境研究所地球温暖化グループ(向井先生)のオゾン計と比較試験を行った結果、5~6%程度、千葉県のマザー機が高めであった。異なる校正方法であることから、やむを得ないレベルと考えられる。また、国立環境研究所のオゾン計(Thermo49C)は0.2ppmまでしか測定できないため、0.2ppm以上の警報発令レベルの濃度での誤差は確認できていない。

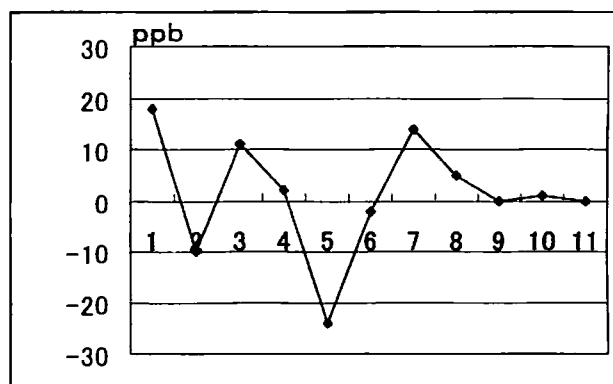


図3 動的校正による校正幅
(マザー機と手分析の差)

4 終わりに

気温の上昇、大気の安定といった気象的要素により、最近の光化学オキシダントの高濃度現象が起きている可能性はあるが、乾式か湿式かという測定方法の違いや動的校正の方法による差も一因である。今後は国立環境研究所との共同研究により、NIST(米国標準技術研究所)のSRP(精密参照基準光度計)とのクロスチェックを行い、動的校正の誤差要因についての詳細な検討を行う予定である。