

原著論文

大気中オゾン, 一酸化窒素, 二酸化窒素濃度測定値の補正

池浦太莊

O₃とNOの反応は速く, 大気試料が試料採取口から測定器に到達するごく短い時間にも, ある程度反応が進むと考えられる. そこで, 県下の3測定局について, 本反応の影響を補正したO₃, NO, NO₂濃度と無補正の測定値とを比較したところ, NOの発生源の近くに位置する測定局では, 無視できない影響があることが分かった.

[キーワード: オゾン, 一酸化窒素, 二酸化窒素]

1 はじめに

大気中の光化学オキシダント(O_x)と二酸化窒素(NO₂)の濃度については環境基準が定められており, 全国に設置された大気汚染常時監視測定局において常時監視が行われている. これらの測定局で測定された1時間ごとの値(1時間値)は, そのまま無修正で速報値として, また, 種々の情報と照らし合わせ有効なデータかどうかを検証し, 疑義のあるデータをより正しい測定値に修正したのち確定値として公表されている. そして, 1時間値(確定値)をもとに解析・集計した各種の集計値が, 一般環境大気測定局測定結果報告および自動車排出ガス測定局測定結果報告として環境省より年度ごとに公表されている.

機器の保全と測定精度の確保のため, 測定機器は温度調節された局舎内に設置し, 大気試料は個別採取管法ないし集合採気分配管法により採取¹⁾される. そのため, 大気試料が局舎外の試料採取口から局舎内の測定機器に到達するまでに要する試料導入時間は, 採取管の内容積, 採取流量に応じて, 測定機器ごとに異なることになる. 汚染物質の吸着や反応は大気採取管と試料大気の接触時間に比例することから, 試料採取管の長さをできるだけ短くし採取流量を大きくする努力がなされているが, 数十秒程度の試料導入時間を要するのが普通であり, O_xの主成分であるオゾン(O₃)と一酸化窒素(NO)の反応はかなり速いため, このような短い時間の間にもある程度反応は進行すると考えられる.

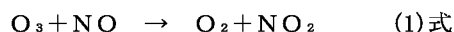
O₃とNOの反応については反応速度定数が報告²⁾されており, O₃, 窒素酸化物(NO_x)および気温の同時測定を行っている測定局については補正が可能であり,

O₃計とNO_x計の試料導入時間が同じでO₃とNO₂濃度が等しくない条件下での補正方法については, ISO 13964に記載³⁾されている.

しかし, O₃計とNO_x計の試料導入時間は通常異なっているため, 本報告では緩和法による補正を試みたところ, 全ての有効データが収束し補正計算が可能であることを確認した. そして, 本反応の補正が各種の集計値に及ぼす影響について検討したところ, 濃度補正の影響が無視できないほど大きいと思われる測定局もあることが分かった.

2 補正方法

O_xに関連した素反応過程は詳細に検討^{2, 4-6)}されており, 大気試料が試料採取口に吸い込まれて計測器に到達する間は遮光された状態で光の照射がないと仮定すると, この短い時間に進行する最も重要な反応は, (1)式に示すO₃とNOの反応である.



(1)式は2次反応速度式に従う²⁾ので,

OO3 : O₃濃度の測定値(ppb)

ONO : NO濃度の測定値(ppb)

ONO2 : NO₂濃度の測定値(ppb)

CO3 : 試料採取口でのO₃濃度(ppb)

CNO : 試料採取口でのNO濃度(ppb)

CNO2 : 試料採取口でのNO₂濃度(ppb)

TNO : NO_x計の試料導入時間(秒)

TO3 : O₃計の試料導入時間(秒)

RC : 反応速度定数(ppb⁻¹min⁻¹)

TEMP : 反応温度(℃)

とすると、T 秒間の反応量 E は(2)式で示される。

$E(\text{CO}_3, \text{CNO}, T, \text{RC}) =$

$$\text{CO}_3 \times \text{CNO} \times (J - 1) / (\text{CO}_3 \times J - \text{CNO}) \quad (2) \text{式}$$

$$J = \exp(\text{RC} \times T / 60 \times (\text{CO}_3 - \text{CNO}))$$

ただし、 CO_3 と CNO が等しいとき(2)式は不定となるので、(3)式により E を求める⁶⁾ こととする。

$$E(\text{CO}_3, T, \text{RC}) = \text{CO}_3 - \text{CO}_3 / (\text{RC} \times T / 60 \times \text{CO}_3 + 1) \quad (3) \text{式}$$

(1)式の反応速度定数として、光化学オキシダント計算モデル C B M-IV³⁾ に用いられた W. B. DeMore ら²⁾ の $1.8 \times 10^{-12} e^{-1370/T} \text{ (cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$ を用いた。大気関係で通常使用される ppb 単位に換算すると $2.90 \times e^{-1370/T} \text{ (ppb}^{-1} \text{ min}^{-1})$ となるので、TEMP(°C) における反応速度は(4)式で示される。

$$\text{RC} = 2.90 \times \exp(-1370 / (273.16 + \text{TEMP})) \quad (4) \text{式}$$

従って、 OO_3 と ONO は次式で示される。

$$\text{OO}_3 = \text{CO}_3 - E(\text{CO}_3, \text{CNO}, \text{TO}_3, \text{RC}) \quad (5a) \text{式}$$

$$\text{ONO} = \text{CNO} - E(\text{CO}_3, \text{CNO}, \text{TNO}, \text{RC}) \quad (5b) \text{式}$$

(5)式の変数の中で OO_3 と ONO は実測値であり、RC を求めるのに必要な TEMP は TO_3 , TNO が数十秒程度なので実質的に外気温と等しいとする。 TO_3 と TNO は、試料採取口から計測器までの容積と計測器の吸引流量を実測することにより求められる。

緩和法⁷⁾ により CO_3 と CNO を求めるため(5)式を変形し(6)式とする。

$$\text{RO}_3 = \text{CO}_3 - \text{OO}_3 - E(\text{CO}_3, \text{CNO}, \text{TO}_3, \text{RC}) \quad (6a) \text{式}$$

$$\text{RNO} = \text{CNO} - \text{ONO} - E(\text{CO}_3, \text{CNO}, \text{TNO}, \text{RC}) \quad (6b) \text{式}$$

最初に CO_3 と CNO の初期値として、 OO_3 と ONO を選ぶと、

$$\text{RO}_3 = \text{OO}_3 - \text{OO}_3 - E(\text{OO}_3, \text{ONO}, \text{TO}_3, \text{RC})$$

$$\text{RNO} = \text{ONO} - \text{ONO} - E(\text{OO}_3, \text{ONO}, \text{TNO}, \text{RC})$$

となる。剰余 RO_3 と RNO を小さくするため、 CO_3 と CNO に微小な量 Δ を加えて剰余 RO_3D と RNOD を求め、微小区間 Δ における剰余の傾き AO_3 と ANO から、 CO_3 と CNO に繰り込む補正值 δO_3 と δNO を次のように求める。

$$\text{DCO}_3 = \text{OO}_3 + \Delta$$

$$\text{DCNO} = \text{ONO} + \Delta$$

$$\text{RO}_3\text{D} = \text{DCO}_3 - \text{OO}_3 - E(\text{DCO}_3, \text{ONO}, \text{TO}_3, \text{RC})$$

$$\text{RNOD} = \text{DCNO} - \text{ONO} - E(\text{OO}_3, \text{DCNO}, \text{TNO}, \text{RC})$$

$$\text{AO}_3 = (\text{RO}_3 - \text{RO}_3\text{D}) / \Delta$$

$$\text{ANO} = (\text{RNO} - \text{RNOD}) / \Delta$$

$$\delta \text{O}_3 = \text{RO}_3 / \text{AO}_3$$

$$\delta \text{NO} = \text{RNO} / \text{ANO}$$

そして、

$$\text{CO}_3 = \text{OO}_3 + \delta \text{O}_3$$

$$\text{CNO} = \text{ONO} + \delta \text{NO}$$

として、(6a)式・(6b)式の計算を行い RO_3 と RNO を求める。

以下同様の計算を繰り返し RO_3 と RNO が十分に小さくなれば、 CO_3 と CNO は、

$$\text{CO}_3 = \text{OO}_3 + \Sigma \delta \text{O}_3$$

$$\text{CNO} = \text{ONO} + \Sigma \delta \text{NO}$$

により求められる。なお、 CNO_2 は次式より求めた。

$$\text{CNO}_2 = \text{ONO}_2 - (\text{CNO} - \text{ONO}) \quad (7) \text{式}$$

本報では、 Δ として0.01ppb を使用し、 RO_3 と RNO の絶対値の和が0.1ppb より小さくなった時点で収束したと判定した。

3 データ処理方法

(7)式の計算で NO_2 濃度の補正值が0ppb 以下となったときは0ppb とし、 NO 濃度の補正值は NO 濃度と NO_2 濃度の合計とした。補正值が0ppb 以下になる過剰な補正の原因として、 O_3 濃度、 NO 濃度、 NO_2 濃度、温度、試料導入時間の測定誤差の他に、後述するように、濃度補正を1時間平均値で行っていることが挙げられる。また、 O_3 と NO の反応以外の、光化学反応に関与する多くの反応が寄与していることも、当然、考えられる。

NO_2 の1日平均値の年間98%値は、1日20時間以上1時間値が測定された日の日平均値の1年分を、測定値の低い方から並べて98%にあたる測定日の日平均値を示す。98%にあたる測定日は、小数点以下を四捨五入して求めた。

オゾンについては、5時から20時までの昼間の時間帯についてデータ処理を行った。また、“60ppb を超えた”とは、測定値では61ppb 以上を、計算値では60.5ppb 以上を示す。

4 結 果

太宰府局は環境大気測定局として当所敷地内に設置されており、北東約300m と約450m に国道3号線と旧国道3号線、南西約約300m に九州自動車道と交通量の多い3本の道路に少し距離をおいて挟まれている。

大気試料は、各測定器ごとに内径6mm のテフロン管を局舎の屋上まで延ばし採取している。 O_3 計(紫外線吸収方式)に使用しているテフロン管の長さは5m50cm、これにフィルターホルダーと吸収セルまでの配管の容積を加えると総容積は170mlであり、吸引流量は700ml/分なので TO_3 は14.5秒となる。 NO_x 計(ザルツマン方式)に使用しているテフロン管の長さは装置内部の配管と合わせて5m80cmであり、吸引流量は200ml/分なので TNO は49.2秒となる。気温は、同一敷地内の10m ほど離れ

た位置に設置されているアメダス太宰府のデータを利用した。

1999年の太宰府局の測定値と補正值の比較を表1に示す。NO濃度の年平均値（n = 8418）は補正を加えることにより15.9ppbから19.5ppbに23%増加し、最高値は208ppbから211ppbに増加した。NO₂濃度の年平均値は19.0ppbから15.4ppbに約19%減少し、最高値は59ppbから57ppbに減少した。NO₂濃度の日平均値の年間98%値（n = 353）は30.5ppbから26.7ppbに減少した。昼間のO₃濃度の年平均値（n = 5276）は27.8ppbから30.0ppbに約7.9%増加し、最高値は108ppbから124ppbに増加した。昼間の60ppbを越える時間数は438時間（8.3%）から567時間（10.7%）に増加した。

筑後小郡局はバックグラウンド測定局として小郡市の田園地帯に設置されており、西側約4000mと約4500mに九州自動車道と国道3号線、南側約1000mに大分自動車道が通っている。

表1 1999年のNO,NO₂,O₃濃度測定値と補正值の比較
(太宰府一般環境大気測定局)

項 目	測定時間	測定値	補正值
NOの1時間値の年平均値	8418	15.9	19.5
NO ₂ の1時間値の年平均値	8418	19.0	15.4
NOの1時間値の最高値		208	211
NO ₂ の1時間値の最高値		59	57
NO ₂ の1日平均値の年間98%値	353	30.5	26.7
O ₃ の昼間の1時間値の年平均値	5276	27.8	30.0
O ₃ の昼間の1時間値の最高値		108	124
O ₃ の昼間の1時間値が60ppbを超えた時間数		438	567
昼間:午前5時～午後8時		単位:ppb	

筑後小郡局では内径6cmのガラス管（全長4m15cm）を使用し、局舎内のマニホールド（9cmφ、長90cm）に外気を供給しており、各測定器はマニホールドに等間隔に設置されたサンプリング口から内径6mmのテフロン管を通じて大気試料を吸引している。配管の容積は大きい、マニホールドの出口側にブロワーを取り付け、迅速に外気を取り込む工夫がなされている。また、マニホールド最後尾のサンプリング口を用いているβ線吸収式ダスト計の吸引流量が大きいことも試料導入時間の短縮に大きく貢献している。O₃計（紫外線吸収方式：吸引流量1ℓ/分）はマニホールドの一番手前のサンプリング口を用いており、大気試料がサンプリング口に到達するまで8.7秒、サンプリング口から吸収セルまで6.2秒を要しTO3は14.9秒となる。NO_x計（ザルツマン方式：吸引流量300ml/分）はマニホールドのやや後方のサンプリング口を用いており、大気試料がサンプリング口に到達するまで10.2秒、サンプリング口から吸収セルまで14.8秒を要しTNOは25.0秒となる。

1999年の筑後小郡局の測定値と補正值の比較を表2に示す。NO濃度の年平均値（n = 8721）は6.5ppbから7.4ppbに約15%増加し、最高値は98ppbから104ppbに増加した。NO₂濃度の年平均値は12.9ppbから11.9ppbに約7.4%減少し、最高値は94ppbから93ppbに減少した。NO₂濃度の日平均値の年間98%値（n = 365）は24.5ppbから22.6ppbに減少した。昼間のO₃濃度の年平均値（n = 5436）は33.5ppbから34.3ppbに約2.4%増加し、最高値は115ppbから120ppbに増加した。昼間の60ppbを越える時間数は653時間（12.0%）から708時間（13.0%）に増加した。

表2 1999年のNO,NO₂,O₃濃度測定値と補正值の比較
(筑後小郡バックグラウンド測定局)

項 目	測定時間	測定値	補正值
NOの1時間値の年平均値	8721	6.5	7.4
NO ₂ の1時間値の年平均値	8721	12.9	11.9
NOの1時間値の最高値		98	104
NO ₂ の1時間値の最高値		94	93
NO ₂ の1日平均値の年間98%値	365	24.5	22.6
O ₃ の昼間の1時間値の年平均値	5436	33.5	34.3
O ₃ の昼間の1時間値の最高値		115	120
O ₃ の昼間の1時間値が60ppbを超えた時間数		653	708
昼間:午前5時～午後8時		単位:ppb	

香春局は自動車排出ガス測定局として、交通量の特に多い国道201号線と国道322号線が交差する交差点横の香春町役場別館に設置されている。香春局ではオキシダント（O_x）を測定しているが、O_xの主成分はO₃でありここではO_x濃度をそのままO₃濃度と仮定し計算に使用した。気温は、約15kmほど離れたアメダス飯塚のデータを用いた。

大気試料は、各測定器ごとに内径6mmのテフロン管を局舎の屋上まで延ばし採取している。O_x計（中性よう化カリウム法）に使用しているテフロン管の容積に、装置内部の配管等の容積を加えると総容積は295mlであり、吸引流量は3000ml/分なのでTO3は5.9秒となる。同様に、NO_x計（ザルツマン方式）の配管の総容積は293mlであり、吸引流量は200ml/分なのでTNOは87.9秒となる。

表3 1999年のNO,NO₂,O₃濃度測定値と補正值の比較
(香春自動車排ガス測定局)

項 目	測定時間	測定値	補正值
NOの1時間値の年平均値	7691	24.6	35.8
NO ₂ の1時間値の年平均値	7691	23.4	12.2
NOの1時間値の最高値		219	251
NO ₂ の1時間値の最高値		71	57
NO ₂ の1日平均値の年間98%値	329	37.5	23.3
O ₃ の昼間の1時間値の年平均値	4993	24.4	27.1
O ₃ の昼間の1時間値の最高値		84	100
O ₃ の昼間の1時間値が60ppbを超えた時間数		154	284
昼間:午前5時～午後8時		単位:ppb	

1999年の香春局の測定値と補正值の比較を表3に示す。NO濃度の年平均値（n = 7691）は補正を加えることにより24.6ppbから35.7ppbに約45%増加し、最高値は219ppbから251ppbに増加した。NO₂濃度の年平均値は23.4ppbから12.2ppbに約48%減少し、最高値は71ppbから57ppbに減少した。NO₂濃度の日平均値の年間98%値（n = 329）は37.5ppbから23.3ppbに減少した。昼間のO₃濃度の年平均値（n = 4993）は24.4ppbから27.1ppbに約11%増加し、最高値は84ppbから100ppbに増加した。また、昼間の60ppbを越える時間数は154時間（3.1%）から284時間（5.7%）に増加した。

5 考 察

香春局では気温の測定を行っていないため、アメダス飯塚のデータを使用した。(1)式の反応速度定数は、5℃あたり7～8%増加する。どちらの測定局も同じ直方平野に属しているが数℃程度の差はあると考えられ、反応速度定数にも5%前後の影響があると考えられる。しかし、他の要因による誤差はもっと大きいと推測されるので、実用上は問題ないと考え補正を行った。

補正にあたっては、O₃、NO濃度の1時間平均値を用いているが、(1)式の反応量は(2)式に示す通りO₃とNO濃度に対して非線型なので、1時間の間に急激な濃度変化があると誤差を生じる。表4に1時間を20分ごとに3分割しその間に濃度が2倍変化した場合の比較を示す。濃度変化がないときと比較して、O₃とNOが順相関で増減した場合には生成するNO₂量は増加し、逆相関で増減した場合には減少する。実際の環境中ではO₃とNOの濃度には逆相関関係が見られるのが普通であるので、1時間平均値を用いた本報告の補正はやや過大であると考えられる。

表4 1時間平均値使用の影響

(反応時間:30秒, 反応温度:25℃)

NO	O ₃	NO ₂ (20分平均)	NO ₂ (1時間平均)
40.0	50.0	—	17.7
26.7	66.7	15.2	
40.0	50.0	17.7	16.2
53.3	33.3	15.9	
26.7	50	12.4	
40.0	50	17.7	17.4
53.3	50	22.2	
26.7	33.3	9.1	
40.0	50.0	17.7	18.1
53.3	66.7	27.7	

単位:ppb

今回の検討では、O₃計よりもNO_x計の方が吸引流量

が小さいため、(1)式の反応の影響を大きく受けていた。また、太宰府局や香春局のようにNOの発生源の近くに位置する測定局は、NO濃度とO₃濃度の積が大きくなるため反応の影響が無視できないほど大きくなる可能性があることが分かった。これまでも、筑後小郡局のようにマニホールドにプロアーを取り付けたり、内径の小さいテフロン管を用い出来るだけ短い距離で大気試料を測定器に導入する工夫がなされてきているが、本補正計算を行った結果、補正の影響が大きいと思われる測定局についてはさらなる努力が必要と考えられる。

光化学反応に関与する多種の反応の中で、NOとO₃の反応のみに着目した本補正が、実際の環境中でどの程度有効なのかは不明であり、NOの発生源からどの程度離れた地点まで適用できるのかも分からない。しかし、NOの発生源からの距離に比例すると考えられるNO/NO_x比を年平均値を用いて求めると、補正を行うことにより太宰府局は0.46から0.56に、筑後小郡局は0.33から0.38に、香春局は0.51から0.75にそれぞれ増加するが、補正後のNO/NO_x比の方が各測定局周辺の道路状況をより良く反映しているように思われる。

今後、本補正の有効性と適用範囲が検証されれば、大気汚染常時監視システムの中に補正式を組み込み、瞬時値を用いて補正計算を行うことにより、より正確な測定値が得られるようになる可能性も期待される。

文献

- 1) 環境庁大気保全局：環境大気常時監視マニュアル（改訂版），pp12-13（1990）。
- 2) W. B. DeMore, J. J. Margitan, M. J. Molina, R. T. Watson, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara：Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation Number 7, Rep. 85-37, Jet Propulsion Lab., Pasadena, Calif., pp28（1985）。
- 3) ISO 13964：Air quality - Determination of ozone in ambient air - ultraviolet photometric method, Annex B, pp11（1998）。
- 4) Michael W. Gery, Gary Z. Whitten, James P. Killus, and Marcia C. Dodge：A PHOTOCHEMICAL KINETICS MECHANISM FOR URBAN AND REGIONAL SCALE COMPUTER MODELING, J. Geophysical Research, vol. 94, No. D10, p12925-12956, September, 20（1989）。
- 5) 近藤次郎：大気汚染—現象の解析とモデル化—，（株）コロナ社，pp130-144（1975）。
- 6) マージナウ・マーフィ，佐藤次彦，国宗真：物理と化

学のための数学 I , 改訂版, 共立出版(株), pp40-41
(1970).

7) 森本義弘 : BASIC による数値計算入門, 啓学出版(株),
pp1-58 (1983).

The effect of the fast reaction rate of ambient ozone and NO on the measured
concentrations of O_3 , NO and NO_2 : An occasional necessity of correction

Tasoh IKEURA

Fukuoka Research Center for Recycling Systems
2-1, Hibikino, Wakamatsu-ku, Kitakyushu, 808-0135 JAPAN

The reaction between O_3 and NO should occur to some degree even before sampled air reaches to a measuring instrument from the sampling entrance, since the rate of reaction is so fast. In order to determine whether any corrections are necessary on measured concentrations of O_3 , NO and NO_2 , we devised a correction method, and compared the corrected concentrations of O_3 , NO and NO_2 with the uncorrected data. We found that there were obvious influences of the fast reaction when the monitoring station located near the source of NO.

[Key Words : ozone, nitrogen monoxide, nitrogen dioxide]