

3. オキシダント自動測定機におよぼす 窒素酸化物の影響について

石田幸洋 安井 新

I 緒 言

通常の空気中の酸素により酸化されない標準物質（沃化カリウム、臭化カリウム、フェノールフタリンなど）を酸化しうる物質を総称してオキシダントといていた。したがって、オキシダントに含まれる大気汚染物質はオゾン、過氧化物、二酸化窒素、ハロゲン分子、過酸、パーオキシアセチルナイトレート（PAN）ならびにその同族化合物などがあげられる。

最近になって、オキシダント成分のなかの一次汚染物質を除き、光化学反応で生成されるオキシダントのみを光化学オキシダントと定義するようになった。

ところが、光化学オキシダントのみを測定する方法がなく、現在常時監視に使用されている測定法は主に沃化カリウムを用いる方法（吸光光度法、電量法）であり、その他に物理的方法（化学発光法、紫外線吸収法）があげられる。

しかし、沃化カリウムを用いる方法は一次汚染物質をも同時に測定し、物理的方法はオキシダントの主成分であるオゾンのみしか測定できないという欠点がある。

そこで、沃化カリウムを用いる方法（吸光光度法）によるオキシダント濃度には一次汚染物質（窒素酸化物）の寄与があることを確認するとともに、オキシダント環境基準の測定法にも定められているようにオキシダント濃度から窒素酸化物の寄与濃度を差し引く補正が可能かどうかについても検討した。（ただし、オキシダント計は旧測定法（10%KI法）である。）

II オキシダント自動測定機の測定原理 および窒素酸化物の影響について

1. オキシダント自動測定機の測定原理

中性沃化カリウム溶液（反応液）にオキシダントを含む大気を吸引・接触反応させると、反応液中の沃素イオン（ I^- ）はオキシダントによって酸化され

表1
沃素（ I_2 ）を遊離する。
したがって、反応液は沃素特有の黄色を呈する。
 $O_3 + 2KI + H_2O \rightarrow I_2 + 2KOH + O_2$
その発色度合を吸光光度法で測定すれば大気中のオキシダント濃度は求められる。

形 式	GX-6型(1975年)
反 応 液	中性沃化カリウム溶液 KI 1000g KH ₂ PO ₄ 140g NO ₂ HPO ₄ 12H ₂ O 360g 以上を純水で溶解して10Lとする
酸 化 剤	ガラス繊維ろ紙400cm ² 以下の溶液を浸み込ませ、乾燥後、約5×20mmに切る。 (純水 18ml 三酸化クロム25g 硫酸 0.7ml)
大気流量	3 L/min
反応液流量	3 ml/min

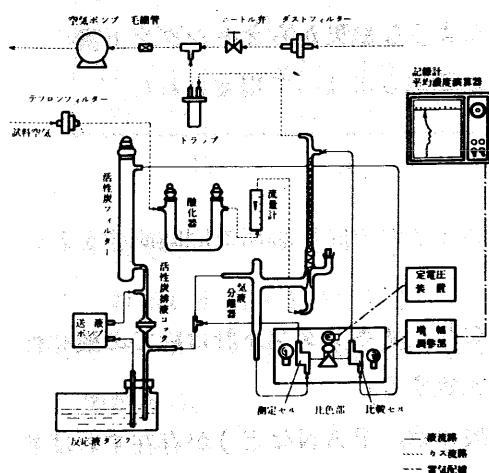
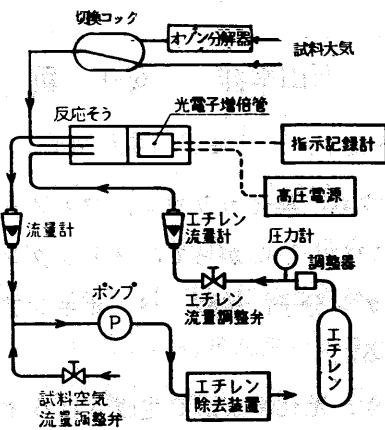


図-1) 自動測定機系統図

2. オゾン自動測定機の測定原理 (化学発光法)



試料大気中のオゾンがエチレンを酸化してカルボニル化合物を生成し、次に示すようなホルムアルデヒド(励起状態)によって発光が起こる。

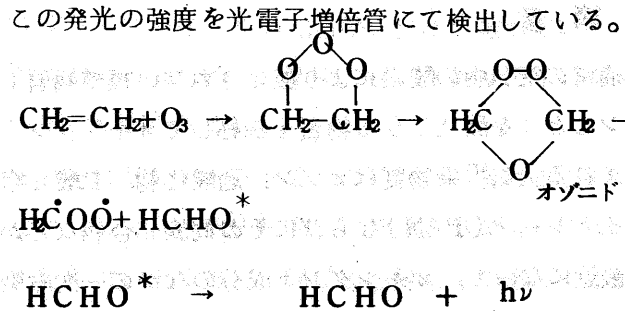
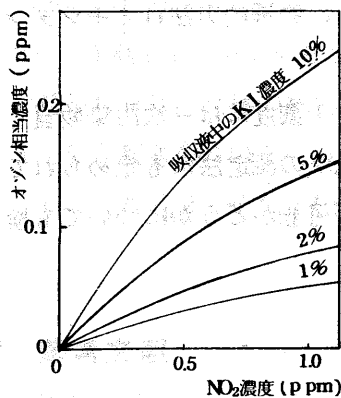


図 自動測定機系統図

3. 窒素酸化物の影響について⁽²⁾



グラフ-1) オキシダント計のNO₂に対する応答

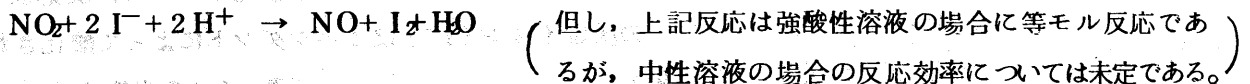
表-2) 補正係数

オキシダント計のNO ₂ に対する応答	酸化剤ガス	NO ₂ 通過率 (%)	NO-NO ₂ 流出率 (%)	補正係数*
22.5	NO ₂	90	-	a=0.20
	NO	-	89	b=0.20

* 注) a=(NO₂に対する応答)×(酸化剤のNO₂通過率)
b=(NO ")×(酸化剤のNO-NO₂流出率)
オキシダント濃度の補正式は
Ox=Ox(測定値)-(a・NO₂+b・NO)
Ox : 補正オキシダント値
Ox(測定値) : 実測オキシダント値

二酸化窒素は酸化性物質であるため、吸収液に接触すると沃素イオンが酸化されて沃素を遊離する。また、一酸化窒素は還元性物質(主に二酸化硫黄)の酸化・除去のために組み込まれている酸化剤(またはスクラバー、三酸化クロム含浸ろ紙)によって酸化されて二酸化窒素となる。

したがって、一酸化窒素もオキシダント計に対して二酸化窒素と同じような挙動を示す。



即ち、一酸化窒素、二酸化窒素の存在する場合には前述したような結果からオキシダント濃度にプラス誤差を与えることになる。このプラス誤差を補正する式が蓬原らによって提案された。

III 調査方法

今回の調査はオキシダント計と化学発光法によるオゾン計との2台で同じ場所で同時測定を行い、これらのデータを比較するかたちで行った。

しかし、両測定機の測定対象物質は先きに述べたように異なり、オキシダント計は総ての酸化性物質を、オゾン計はオキシダントの主成分であるオゾンのみを測定する。

したがって、試料大気中にオゾン以外の酸化性物質(窒素酸化物、PANなど)が存在すれば濃度指示値に差を生ずる。もし、濃度差を生じた場合には総て“窒素酸化物による指示値差”と仮定した

うえで、この差の程度を調べるとともに、この差を窒素酸化物濃度で補正が可能かどうかについて検討を行った。

1. 調査期間・調査場所

調査期間	調査場所
昭和51年8月	原目観測局 (福井市原目町39-4)
昭和51年9月	自動車排ガス福井観測局 (福井市大手2-15)

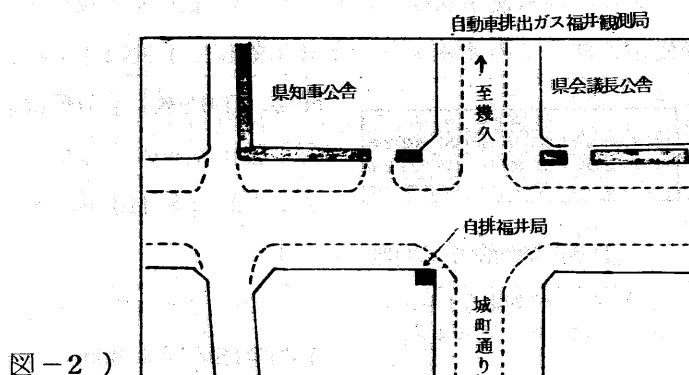
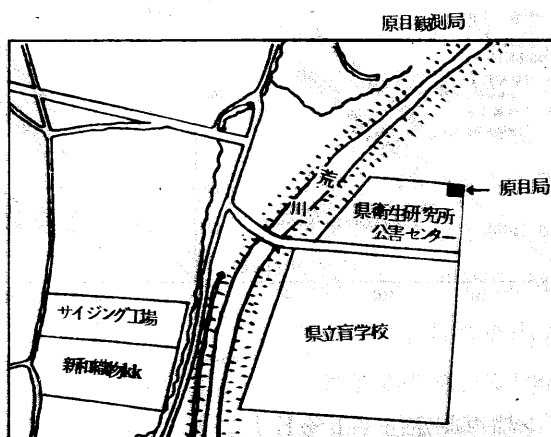


図-2)

観測局位置略図

2. 測定項目

- (イ) オキシダント (Ox)
- (ロ) オゾン (O₃)
- (ハ) 一酸化窒素 (NO)
- (ニ) 二酸化窒素 (NO₂)



3. 供試機器

供試機器は表-3に記載する。

表-3)

	オキシダント計	オゾン計	オゾン発生器	窒素酸化物計
製造会社	電気化学計器KK	電気化学計器KK	電気化学計器KK	電気化学計器KK
型式名	GX-6	OX-6	型式名なし	GP-5B
製造年月	1975.10	1975.11	1975.11	1974.11
使用レンジ	0~0.5 PPM	0~0.5 PPM		0~0.5 PPM

(注) オゾン計、オゾン発生器は電気化学計器より借用

本調査ではオキシダント計とオゾン計を同一場所に設置・測定した場合、両測定機間に指示値差が認められるかを調べるのである。したがって、供試オキシダント計およびオゾン計の2台が同一濃度のオゾンガスに対して同一測定値を示すかを予備調査し、且つ同一測定値を示すように調整しておく必要がある。

4. 予備調査

同一濃度のオゾンガスをオゾン計、オキシダント計、1%KI法(手分析、日本法)⁽³⁾の3者で同

時測定し、オゾンに対する応答などについて調べた。その結果をグラフー2、3に記載した。

(ただし、オゾン計の校正は同一濃度のオゾンガスをオキシダント計、オゾン計に導入し、オキシダント計の指示値に合せた。)

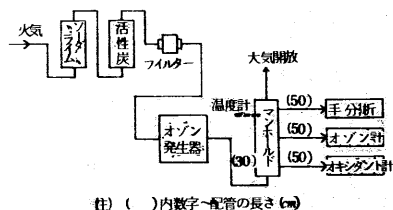


図-3) オゾンガス分析系統図

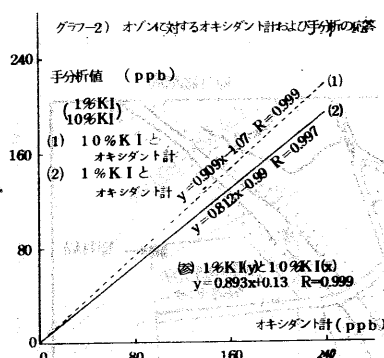
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
オキシダント計	59	75	93	123	134	146	163	175	199	217	235	305
1%KI	46	60	75	99	107	118	131	141	160	175	192	247
10%KI	53	67	83	111	121	131	147	156	176	199	215	274

	1	2	3	4	5	6	7
オキシダント計(有)	0.33	76	115	157	202	236	
オキシダント計(無)	0.35	82	126	175	223	260	
オゾン計	0.33	75	114	159	202	236	

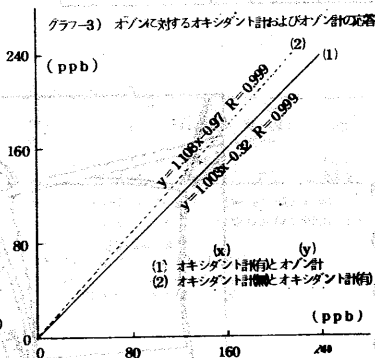
(注) オキシダント計は取扱説明書に従って等価液調整

(注) (有) 無は酸化剤の有無

グラフ-2) オゾンに対するオキシダント計および手分析の応答



グラフ-3) オゾンに対するオキシダント計およびオゾン計の応答



グラフから明らかなように、同一濃度のオゾンガスに対して供試オキシダント計およびオゾン計は同一濃度を示すことが確認された。

しかし、通常使用状態（取扱説明書による等価液校正および使用方法）でのオキシダント計に対して1%KI手分析は約80%、10%KI手分析は約90%、酸化剤を除去したオキシダント計は約110%の濃度を示す。

この原因として、手分析は1測定15分間で3回の測定値の算術平均であるのに対してオキシダント計は1時間の積算値であること、吸収効率の差および吸収液の蒸発損失の差（手分析：インピンジャー、オキシダント計：向流吸接管）などが考えられる。

(参考)

校正用オゾン標準測定法(1%KI法)

(中性ヨウ化カリウム溶液を用いる手分析法)

[光化学オキシダント等測定法研究会資料より抜粋]

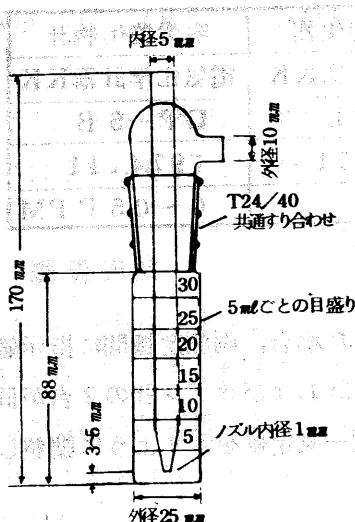


図) ミゼットインピンジャー

吸収液：ヨウ化カリウム (KI) 10.0 g
リン酸二水素カリウム (KH_2PO_4) 13.61 g
リン酸水素ナトリウム ($NaH_2PO_4 \cdot 12H_2O$) 35.82 g
を純水 0.8 l に溶かし、1%水酸化ナトリウム溶液および1%リン酸を用いて、PH6.8~7.2に調整し、さらに純水を加えて1000 ml とする。
(本液は一昼夜室温放置後使用すること)

標準溶液：力価(f既知)の0.1 NI_2 溶液 8.33 f ml をとり、吸収液を加えて100 ml とし、さらに吸収液で100倍に希釈して標準液とする。(用時調整)
標準溶液 1 ml = 0.001 ml O_3 (20 °C, 760 mmHg)

オゾン発生用空気：加圧合成空気 ($NO+NO_2$) 0.1 Ppm 以下

操作：ミゼットインピンジャーに吸収液 10.0 ml を入れ、1~2 ml/min の一定通気速度で15 min 採気する。
オゾンを採取した吸収液は通気による蒸発損失水分を純水で補い正確に10 ml とし、30 min 放置し、532 nm 付近で吸光度を測定する。

$$\text{計算 } C = 1 \times \frac{A}{A_s} \times \frac{1.0}{V} \times \frac{273+t}{293}$$

C ~ オゾン濃度 (ppb)
A ~ オゾン を採取した吸収液の吸光度
As ~ 標準溶液の吸光度

V ~ 試料空気採取量(L)
t ~ 試料空気の温度(℃)

Ⅳ 調査結果

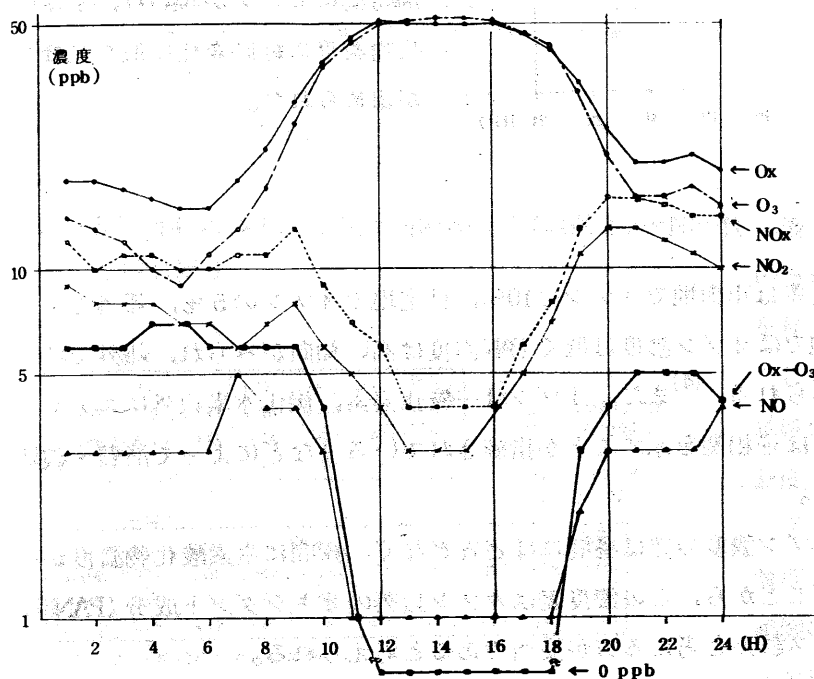
1. 原目局での測定結果について

測定結果は表-3, グラフ-4に記載した。

表-3) 原目局測定結果 (S51.8.1 ~ 31)

	Ox (ppb)	O ₃ (ppb)	Ox-O ₃ (PPB)	NO (ppb)	NO ₂ (ppb)	NOx (PPB)	NO ₂ NO (ppb)	SO ₂ (ppb)	SP (μg/m ³)
AVE	30	29	3	3	7	10	4.00	9	22
MAX	91	100	66	30	26	43	22.00	32	95
MIN	0	0	-7	0	0	0	0.0	3	3
DEV	21	25	9	3	5	7	2.98	3	15

グラフ-4) 原目局時刻別平均濃度 (8月)



グラフから明らかなように、
オゾンおよびオキシダント濃度
は12~16時に最も高く、5時頃
に最も低くなり、一般にいわれ
ているように昼間に高く夜間に
低い傾向が認められた。

一方、窒素酸化物濃度はオゾ
ンやオキシダント濃度の経時変
化とは逆に夜間に高く昼間に低
い傾向が認められた。

オキシダント濃度とオゾン濃
度の差 (Ox-O₃) は月間平均値
で3 PPB (窒素酸化物の月間平
均値: NO=3 PPB, NO₂=7 PPB)
であった。且つその差は窒素酸
化物濃度の高い夜間に大きく、
窒素酸化物濃度の低い昼間に小
さい傾向がみられ、濃度レベル
は異なるが、窒素酸化物濃度の
経時変化とよく似た傾向が認め
られた。

2. 自排福井局での測定結果について

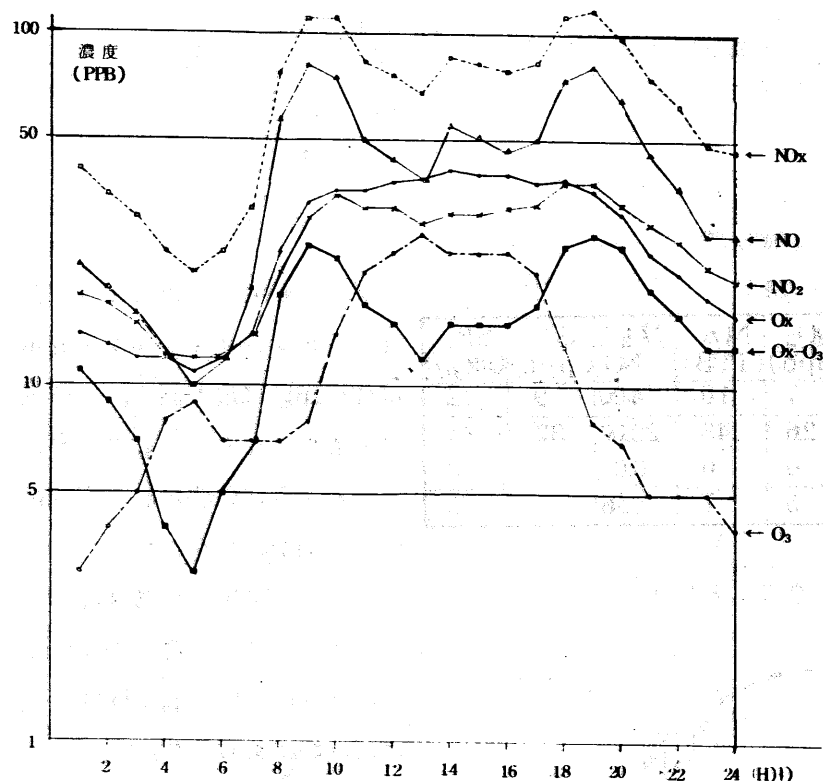
測定結果は表-4, グラフ-5に記載した。

表-4) 自動車排出ガス観測, 福井局 (S51.9.1 ~ 30)

	Ox (ppb)	O ₃	Ox-O ₃	NO	NO ₂	NOx	NO ₂ NO	non- CH	CH ₄	T- HC	CO	OAR 台数
AVE	26	12	15	42	25	68	0.88	0.8	1.6	2.4	1.6	746
MAX	76	54	74	248	82	293	4.00	4.2	1.8	5.8	10.3	1940
MIN	5	0	-8	2	5	8	0.08	0.1	1.4	1.6	0.0	11
DEX	15	12	13	38	13	48	0.52	0.6	0.1	0.6	1.4	576

グラフから明らかなよ
うに、オキシダント濃度
は昼間に高く夜間に低い
一般的な傾向を示すが、
経時変化において高い濃
度の現われる時間帯が原

グラフ-5) 自排福井局時刻別平均濃度



目局に比して長く 10 ～ 18 時であった。

一酸化窒素と二酸化窒素は濃度レベルが異なるが、5 時頃に最低濃度となり、交通渋滞時間(9 時と 19 時頃)にピークが現われる対照的な二峰型が認められた。

オゾン濃度は原目局に比して濃度レベルが低いこと、5 時に小さなピークと 13 時頃に大きなピークが現われる非対照的な二峰型の経時変化であった。

オキシダント濃度とオゾン濃度の差は 5 時に最低となり、交通渋滞時間にピークが現われ、窒素酸化物濃度の経時変化に似た二峰型が認められた。

V 考 察

8 ～ 16 時のオゾンと PAN の濃度比率は市街地でオゾンの 10%、住宅地でオゾンの 3% 程度が PAN であり、市街地ではオゾン濃度は低く PAN 濃度は高い傾向がみられ、郊外では市街地よりオゾン濃度が高い傾向がみられる。⁽⁴⁾ また、オゾンは一酸化窒素、炭化水素以外にエアロゾル(オゾン濃度とエアロゾル個数とは逆相関を示すことが指摘されている)などによって消費・破壊される⁽⁵⁾ということが述べられている。

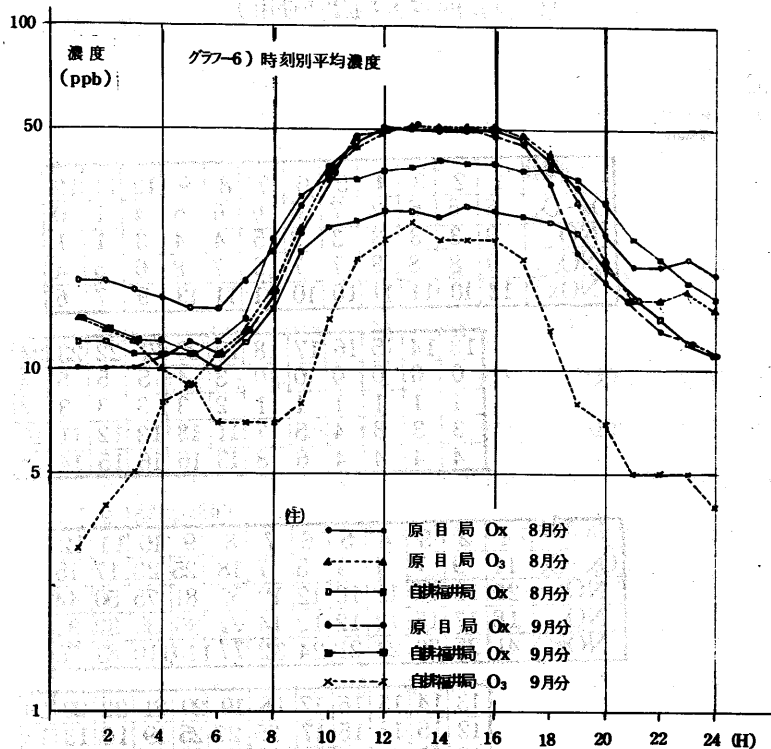
原目局でのオキシダント濃度とオゾン濃度の差は昼間にほとんどなく、夜間に窒素酸化物濃度が高くなるにつれてこの差も大きくなることから、この濃度差はオゾン以外のオキシダント成分(PAN 等)によるよりも窒素酸化物によるプラス誤差と考える方が妥当であると考えられる。

自排福井局でのオキシダント濃度とオゾン濃度の差は夜間よりも昼間の方が大きく、かつ窒素酸化物濃度の経時変化に似ていることから、この差の大半は窒素酸化物によるプラス誤差と考えられる。

なお、自排福井局において 7 ～ 8 時頃に上昇中のオゾン濃度が一旦濃度低下の途をたどるが、オキシダント濃度にはこのような傾向が認められなかった。この原因としては交通量が増加するためにオゾンが一酸化窒素および粉塵などによって消費・破壊されるためと考えられる。

沃化カリウム溶液を用いる方法によるオキシダント濃度に対する窒素酸化物の影響度合を検討するのであるが、最も簡便な方法として知られているのはオキシダント計に純粋な窒素酸化物ガスを導入して調べる方法である。

しかし、今回の調査は野外でオキシダント計とオゾン計との両方で同時測定し、それらの指示値を



総て窒素酸化物による影響と仮定して行う。したがって、指示値差にはオゾン以外のオキシダント成分(PAN等)が含まれており、単に窒素酸化物の影響とは言えないが、窒素酸化物の影響度合の目安をつけるために一応の検討を加えた。

オキシダント計とオゾン計の指示値差と窒素酸化物濃度との相関は表-5から明らかなようにそれぞれの1時間値を使用した場合、自排福井局では非常に良いが原目局ではさほど良くなかった。この原因としては窒素酸化物濃度が自排福井局では高く(月間平均値: NO=42 PPB, NO₂=25 PPB) 原目局では低く(月間平均値: NO=3 PPB, NO₂=7 PPB) 且つ濃度変動が小さいことがあげられる。

表-5) オキシダントとオゾン計の指示値差と各項目との相関係数〔原目局〕

(原目局)						
	SO ₂	SP	NO	NO ₂	NOx	NO ₂ /NO
相関係数	0.016	-0.047	0.210	0.228	0.263	0.011
データ数	674	673	674	674	674	511
検 定			***	***	***	

(注) SO₂ ~ 二酸化硫黄
SP ~ 浮遊塵埃濃度
HC ~ ノンタンイドロカーボン
T-HC ~ トータルイドロカーボン
NOx ~ NO+NO₂

(自排福井局)									
	NO	NO ₂	NOx	NO ₂ /NO	HC	T-HC	CH ₄	CO	CAR 合数
相関係数	0.823	0.658	0.842	-0.645	0.740	0.754	0.186	0.796	0.439
データ数	550	550	550	550	549	550	550	544	550
検 定	***	***	***	***	***	***	***	***	***

(注) 検定-相関係数のt-検定(有意水準1%) ***~有意

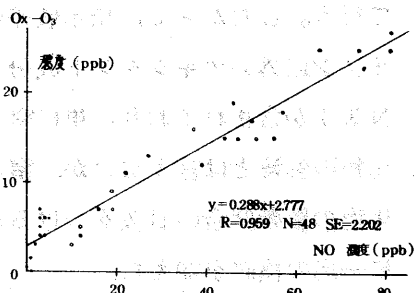
表-6の時刻別平均濃度を使用する場合の方がグラフ-7に記載したように一時値を使用する場合よりも相関係数が良い。

したがって、オキシダント計に対する窒素酸化物の影響度合の推定には時刻別平均濃度を使用する。

グラフ-7のオキシダント濃度とオゾン濃度の差(Ox-O₃)と窒素酸化物濃度との相関係数(NOとの場合: R=0.959, NO₂との場合: R=0.930)から、オキシダント濃度に対する窒素酸化物の寄与濃度の推定には一酸化窒素または二酸化窒素のどちら

か一方の濃度を用いれば良いかのように考えられる。しかし、一酸化窒素は還元性物質であるがオキシダント計の酸化剤により酸化されて二酸化窒素となり、オキシダント濃度に影響することから、両者のうちのどちらか一方の濃度だけで窒素酸化物の寄与濃度を推定することは問題があるように考えられる。

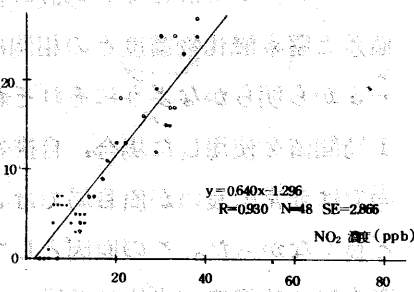
グラフ-7) オキシダント濃度とオゾン濃度の差と窒素酸化物濃度との相関
(但、時別平均濃度を使用)



(注)
● 原目局
○ 自衛隊局

(H)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ox-O ₃	6	6	6	7	7	6	6	6	6	4	1	0
NO	3	3	3	3	3	3	5	4	4	3	1	1
NO ₂	9	8	8	8	7	7	6	7	8	6	5	4
NOx	12	10	11	11	10	10	11	11	13	9	7	6

	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	0	0	0	0	0	0	3	4	5	5	5	4
	1	1	1	1	1	1	2	3	3	3	3	4
	3	3	3	4	5	7	11	13	13	12	11	10
	4	4	4	4	6	8	13	16	16	15	14	14



(H)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ox-O ₃	11	9	7	4	3	5	7	18	25	23	17	15
NO	22	19	16	12	10	12	19	57	81	75	50	44
NO ₂	18	17	15	12	12	12	14	21	30	35	32	32
NOx	41	35	30	24	21	24	32	77	110	110	83	76

	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	12	15	15	15	17	25	27	25	19	16	13	13
	39	55	51	47	50	74	81	65	46	37	27	27
	29	31	31	32	33	38	38	33	29	26	22	20
	68	86	82	79	83	112	118	98	75	63	49	47

自衛隊局(9月)

そこで、(イ)窒素酸化物を NOx (=NO+NO₂) とした場合の単回帰と(ロ)窒素酸化物を NO と NO₂ の2つに分けた場合の重回帰の2方法で調べると次のようになる。

単回帰の場合

重回帰の場合

$$y = 0.204x + 1.33 \dots\dots(イ) \quad y = 0.226x_1 + 0.151x_2 + 1.69 \dots\dots(ロ)$$

$$R = 0.961 \quad n = 48 \quad SE = 2.14 \quad R = 0.962 \quad n = 48 \quad SE = 1.15$$

(注) y ~ [Ox-O₃] 濃度 x₁ ~ [NO] 濃度 x₂ ~ [NO₂] 濃度
x ~ [NO+NO₂] 濃度 (=x₁+x₂) 単位: PPB

ので問題があると考えられる。

その理由は

一酸化窒素は還元性物質であるがために、そのままの状態ではオキシダント濃度にプラス誤差を与えず、還元性物質(特に SO₂ の酸化のため)の酸化・除去のために組み込まれている酸化剤によって酸化され、二酸化窒素となってしまうのはじめてプラス誤差を与えるのである。したがって、一酸化窒素が

$$[Ox] = [Ox] - 0.20 \cdot ([NO] + [NO_2]) - 1.3$$

(注) [] 各項目の濃度 (PPB)

* 窒素酸化物のプラス誤差を差し引いたオキシダント濃度

ただし、オキシダント濃度とオゾン濃度の差を総て窒素酸化物による誤差と仮定しているため、上記式で求めた補正濃度は正確にはオゾン濃度である。

酸化剤を通過する際の酸化効率・通過率等(参考: 表-2)を考慮すれば、一酸化窒素に対する係数は二酸化窒素に対する係数と同値かあるいはそれ以下の値になると考えられる。

以上のことより、オキシダント濃度から窒素酸化物の

影響を除外する式は左記のようになる。

Ⅵ 結 語

中性沃化カリウム法によるオキシダント計(10% KI 法：旧測定法)におよぼす窒素酸化物の影響の程度を明らかにする目的で、オキシダント計とオゾン計の2台で同時測定調査を実施した。両測定機間の指示値差を総て窒素酸化物による影響と仮定し検討した。その結果を要約すると次のとおりである。

- (1) オキシダント濃度から窒素酸化物の影響(プラス誤差)を差し引く式は以下のようになる。

$$[\text{Ox}]^* = [\text{Ox}] - 0.20 \cdot ([\text{NO}] + [\text{NO}_2]) - 1.3$$

$[\text{Ox}]^*$: 補正オキシダント濃度 $[\text{NO}]$: 実測一酸化窒素濃度

$[\text{Ox}]$: 実測オキシダント濃度 $[\text{NO}_2]$: 実測二酸化窒素濃度 単位 : ppb

- (2) 市街地の自動車排ガス観測局ではオキシダント計の指示値はオゾン計の指示値よりもかなり高いが、郊外に設置されている環境観測局では窒素酸化物濃度の低い昼間は両測定機の指示値差がほとんどなかった。すなわち、郊外で測定されている昼間のオキシダントはほとんどオゾンである。

- (3) オゾンの基準測定法とされている1% KI法(手分析・日本法)と静的校正(等価液校正)されているオキシダント計とでは同一濃度のオゾンに対しての応答が異なる。オキシダント計の方が約20%高めの指示値となる傾向がある。

- (4) オキシダント計に還元性物質(主に SO_2)の酸化・除去のために組み込まれている酸化剤の有無によってオゾンの破壊・吸着される割合がことなる。酸化剤の有る場合は無い場合に比して約10%低めの指示値となる。

現在使用されているオキシダント計の問題点として、オキシダント計にマイナスの妨害を与える二酸化硫黄(還元性物質)の酸化・除去のために組み込まれている酸化剤によって(イ)オゾンが破壊・吸着されること、かつ(ロ)オキシダント計に影響しない一酸化窒素のほとんどが影響する二酸化窒素に酸化されるなどの障害が発生している。したがって、今後の方針として硫黄酸化物濃度が低くなった現在でも酸化剤が必要か、なお硫黄酸化物がオキシダント計に妨害する割合などについて調査・検討したい。

参考文献

1. 窒素酸化物等に係る環境基準専門委員会、窒素酸化物等に係る測定物検討委員会：「窒素酸化物等の環境基準に関する資料」，環境庁，1972年7月2日
2. 蓬原南津子他：オキシダント測定におよぼす窒素酸化物の影響：光化学大気汚染に関する研究の第2報，公害資源研究所
3. 八巻直臣：光化学オキシダント等測定法研究会資料：校正用オゾン標準測定法，公害資源研究所
4. 泉川碩雄他：窒素酸化物・炭化水素とPANの関係，東京スモッグに関する調査研究第3報，東京都公害研究所(1974年)
5. 朝来野国彦他：オキシダントと粒子状物質について，東京スモッグに関する調査研究第3報，東京都公害研究所(1974年)