特集1・光化学スモッグの現況とそれを取りまく諸課題

光化学スモッグ現象に対する
科学的・行政的対応の諸課題

玉置元則*

キーワード：光化学スモッグ，オゾン，環境基準，測定法，行政的対応

1. はじめに

平成14年（2002年）度に，日本国内では23都道府県で光化学スモッグの注意報等の発令があり，被害届出人数は1,347人で関東地方では18年ぶりに警報まで出された。「先進国で光化学スモッグを忘れていたのは日本だけだ」との指摘もあるが¹⁾，従来からけっして忘れてはならない重要な大気汚染問題の一つのはずであったし，近年の状況が持続されるとすると，ある程度行政的対応も変化させざるを得ないかもしれない．この状況とは，1) 春先に高濃度になっても指定している期間外である，2) 背後地域で高濃度になっても指定地域外である，3) 夜間に濃度がなかなか下らない場合，いつ注意報等を解除すべきか，4) 住民の要請はあっても無限に測定局を増設できない，5) 光化学スモッグの内容が少し変わっているのではないかと，等であり，行政の担当者としてはもどかしい思いに駆られている（表1）．一方，日本の特殊事情として，欧米とは異なり湿式法でモニタリングを長期間実施してきたという経緯があり，測定法の変更に伴うデータの信頼性ならびにデータの継続性の問題もある．

2. 大気中の濃度は増加しているのか

環境省が出している環境白書をみてもそのホームページを見ても，窒素酸化物（ NO_x ： $\text{NO} + \text{NO}_2$ ）やいおう酸化物（ SO_x ： SO_2 他）等の年平均値あるいはその推移が示されているにもかかわらず，光化学オキシダント（ O_x ）の平均値はいくらかよくわからない．これは自治体においても同様である．濃度の平均値を推測できるようなデータは都道府県別

の注意報の発令回数や環境基準達成状況であり，濃度に言及されるのは，昼間（5～20時）の1時間値の日最高値の推移程度である．

これは， O_x に関する環境基準が「1時間値が0.06 ppm以下であること」と設定されていることとも関係しているが，昼間に発生する光化学スモッグに対して行政としてどのような対応ができ，どのような対策がとれるか，そのためにどのような類のデータを蓄積すべきかという点から来ている．光化学スモッグに関連する物質として NO_x 以外に炭化水素もあるが，炭化水素の指針値（ O_x の環境基準をクリアするための）は「午前6～9時の3時間の非メタン炭化水素の平均値が0.20～0.31 ppmの範囲内またはそれ以下であること」とされており，これは非メタン炭化水素（メタンは光化学反応にほとんど関与しないと考えられている）そのものの基準値ではなく，あくまでも光化学オキシダントの濃度を予測する（制御する）ために決められた指針値である． O_x にしても，非メタン炭化水素にしてもこのように必要なデータの時間帯が決められている．

これらのデータ類から O_x あるいはその主成分であるオゾン（ O_3 ）の平均値は推定できそうではあるが，いったい年平均値はいくらなのか，その経年的な傾向はどうなっているのかは不明である．注意報の発令回数からみると昭和40年代のような事態は収まったものの，近年再び増加傾向にあるようにも見える．また， O_x の昼間日最高1時間値の推移からは昭和50年代に入り一時低下傾向にあったものが，やや横ばいで高止まりしているようにも思われる．図-1に昼間の O_x 濃度が0.06 ppmを超えた日数の平均値の推移を示す．

Scientific investigation and administrative countermeasure of photochemical smog

*兵庫県立健康環境科学研究所 センター Motonori TAMAKI

表1 近年の光化学スモッグの傾向例（玉置調べ）

1. 高濃度の出現期間が長期化していないか（特に春先に高濃度になっていないか）	
北海道	光化学スモッグが出現した（予報の発令等）記録は無い。Ox はほとんどO ₃ と考えられる。濃度は夏季に低く春季に高くなるため、成層圏や高緯度からの移流が原因と考えられる。そのため、都市部で濃度が低く、清浄地域で高いのが特徴である。春季は50ppb以上となる（夏季は10-20ppb程度）。
新潟県	春季高濃度オキシダントの解析例がある。
大阪府	春先に高濃度になる傾向は明らかではない。発令初日を見ても早くなっているとは言えない。発令の前倒しは行っていない。
石川県	平成14年5月に七尾地区で予報が発令された。この地域は都市の背後地域とは言えない。この時、夜間にも十分には濃度が下がらなかった。
兵庫県	10年ほど前から春先に高濃度になる傾向がある。
2. 高濃度出現地域が広域化していないか（都市背後地で高濃度、最高濃度の出現地域が内陸部になるなど）。	
千葉県他	関東地方で内陸部で濃度が上がるのは今に始まったことではない。
大阪府	大阪市内よりは背後地域で濃度が上昇する傾向にあり、発令延べ時間は背後地域の方が多い。
兵庫県	内陸部でも濃度が上がる。従来発令地域でなかった地域も一部対象とした。
3. 高濃度出現時間帯が長時間化していないか（夕方濃度が下がりにくい、夜間でも濃度が高い）。	
宮城県	あまり高濃度にはならない。ある程度高濃度になる場合も関東地方からの移流である。ナイトスモッグと輸送現象の解析を行ったことがある。
神奈川県	時期が早くなっているという兆候は無い。夕方に十分濃度が下がらない場合がある。
大阪府	背後地域での発令時間はこの2-3年横ばいかやや長くなる傾向である。
兵庫県	西部地域で夕方濃度が下がらない例もある。
4. 濃度や注意報などの発令回数が増加傾向にあるか	
静岡県	Ox 発令地区が平成12年度から増加傾向にある。測定機器の感度上昇、自動車等の増加による原因物質の増加および気象要因等が考えられる。
愛知県	Ox 高濃度日の大気環境の特性についての解析例がある。
5. その他	
東京都	平成14年7月4日に光化学スモッグによると思われる被害が発生した。
数県	O ₃ 計との切り替えで高濃度側にシフトした地点がある。

図-1 昼間のOx濃度が0.06ppmを超えた日数の平均の推移（兵庫県）

（兵庫県環境局のホームページ（<http://www.pref.hyogo.jp/JPN/apr/kankyodata/index.html>）の「環境データ」から引用）

行政的な意味での、Oxデータの年平均値や季節変動あるいは日変動値が必要かどうかは意見が分かるところがあるかもしれないが、科学としては必要である。また、「環境基準とは何か」とも関連はするが、行政的にも活用されるべきものと思われる。

3. 光化学オキシダントの環境基準とは

平成9年に有害大気汚染物質としてベンゼン等の環境基準が追加された。しかしながら、昭和40年代に種々の環境基準が設定された時のような、とりわけ昭和53年のNOx環境基準改定時におけるような、「環境基準とは何か、そしてそれを科学としてどう設定すべきか」というような白熱した議論は起きなかった。

大気汚染物質に限定しても、浮遊粒子状物質やNOxの環境基準が未達成の地域がある。それをどのようなプロセスで解消していくのかの地道な努力が続けられている。その現実を目の当たりにしている今、環境基準とは何かが再度問われている時期のように思われる。その際、具体的な課題によって議論されるべきであるが、Oxはかっこの材料かもしれない。観点はいくつかある。自然的発生源や大陸からの移流を考えれば、Ox濃度の現状は基準達成のボーダーラインすれすれのところにある。その意味では科学的知見の整理が必要である。一方、米国では最近になって環境基準値が1時間値120ppbから8時間値80ppbに引き下げられた¹⁾。しかし、これは人への健康影響に加えて植物等環境への影響評価とセットになっている。環境基準はあくまでも人の健康被害への影響評価を基本にしているが、米国での見直しの際にはO₃の植物影響が考慮されている。その意味では酸性雨や温暖化ガスによる生態系への影響評価と類似の点がある。

このような点を含めて考えると、Ox濃度は季節限定や日内の時間限定という観点からのみではなく、1日中、1年中、人間も動物もそして植物も汚染物質に暴露されているとの見地からの整理が必要である。当初の大気汚染は発生源周辺で影響が出る「地域汚染」であり、希釈される以前の高濃度による急性影響が多かった。高濃度の汚染物質による急性の疾患に比べて低濃度で長期間暴露されたときに出現する慢性的症状の判定は難しい。例えば人はNO₂に慢性的に暴露されている。動物実験では形態学的手法や形態統計学的手法がとられており、

その結果、肺の構造やそれに関連する機能に種々の変化を示しているが、その影響の程度は必ずしも明確ではない。

Oxの環境基準は昭和48年5月に制定された。当時の専門委員会の報告によれば、「光化学オキシダントの判定条件の設定にあたっては、動物実験成績をその主たる根拠とせざるを得ない事情、および疫学的調査成績の評価の際に考慮すべき条件についてはNO₂とまったく同様である。しかし、光化学オキシダントについては、実際の地域住民の健康被害の様態が主として急性影響の形で出現していることから、眼および呼吸器の刺激症状をはじめとする各種短期暴露の影響防止という点に特に着目して、1時間平均値0.06ppm以下という提案をした」となっている。

都市部を中心とした深刻な大気汚染は人に対する被害が主であったが、光化学スモッグにおけるO₃生成は人以外にも生態系への影響が大きいという研究成果が多く得られてきている。昭和40年代の光化学スモッグは人体影響が強烈であったため、同時に起きた農作物被害については軽く見られがちであった。しかし、現在においてはあらためて農作物の収量低下も含めた植物影響、さらには森林枯損に対する光化学スモッグの寄与が指摘されだしている²⁾。

植物への光合成活性低下の影響や人の呼吸器影響が、ともに高濃度の急性暴露量ではなく、持続的暴露量との間により有意な相関があることがわかってきたから¹⁾、O₃等による低濃度慢性暴露が問題になる可能性もあり、環境基準も含めた新たな評価基準を議論する必要があるかもしれない。

4. 光化学スモッグにおける都市背後地域とは

そもそも、光化学スモッグは都市部の背後地域で起きると指摘されてきた。1940年代に米国・ロスアンゼルス周辺で発生した頃から、町の中心部というよりは郊外や下町での被害があいついだ。日本においても、昭和40～50年にかけて、東京や大阪のど真中よりは郊外や周辺地域でOx濃度が高くなり被害の報告も多かった。

これは、光化学スモッグ発生メカニズムに起因している。O₃やPAN（パーオキシアセチルナイトレート：有機過酸化物質）は自動車や工場から直接排出されるのではなく、発生源から排出されたNOx

が光のエネルギーにより炭化水素等と反応しながら二次的に生成され、大気中に蓄積される。そのためには化学反応をするに十分な時間を必要とする。実際は空気塊は1ヶ所に長時間停滞しないし、移動しながら汚染物質は希釈拡散される。そのため発生源からある程度離れた都市部の背後地で高濃度になるようである。阪神間等では陸風と海風に乗り空気塊のキャッチボールが繰り返され、「熟成」される過程も指摘されている。時間の因子は距離の因子とほぼ同様と考えてよい。

今、東京周辺では都心よりも多摩地域で高濃度になりやすい。大阪周辺でも同様のことが起きている。これは昭和40～50年頃と同じか違うのかはよくわからない点はあるが、従来のような単に背後地ということではなく、より都心から離れた地域でしかも広域的な現象になっているように思われる。地域的な濃度はともかく、その広がりを考慮したO₃ (Ox)の絶対量は増加しているのではなかろうか。

5. 高濃度出現時期は季節的に早くなりつつある

光化学スモッグの予報・注意報の発令時期が早くなりつつある。本来、温度の上昇とも密接に関係するが、夏場が高濃度出現の最盛期となる。一時期、夏の甲子園大会中でも光化学スモッグ注意報を発令すべきかどうかで議論されたこともあるし、児童・生徒が夏休みのプールへ泳ぎに行く頃にもよく発令された。イメージとしても光化学スモッグは夏の風

物詩とは言えないまでも、「夏」や「暑い」が結びつく。

春先にOxが高濃度になることは10年以上前から指摘されていた。たとえば兵庫県では、阪神間の広い範囲にわたってOx高濃度の出現頻度は春先に著しく、その日変化は14時前後に最大となる一山型のパターンを示す³⁾。また、高濃度の出現は気象条件に依存し、SWの風向を中心とする海風時で2 m/s以上の比較的強い風速で顕著になるとともに、日射量の日最高値が大きな値を示す日に多く出現し、高気圧に覆われる気圧配置で顕著である³⁾。

この高濃度Oxの出現の原因としては、対流圏下層での光化学反応による二次的生成以外に成層圏O₃の下層への移流等が考えられるが、全国の清浄地域等での観測結果から、特に春先の高濃度については後者による影響が大きいとの報告が多い。

成層圏からのO₃の移流については、気象研究所の五十嵐は富士山頂でベリリウムセブン (⁷Be) を使った研究を行っている⁴⁾。⁷Beは天然の放射性核種であり、これを指標元素として測定することにより成層圏に由来するO₃量を評価し、地上でのO₃濃度への寄与を把握することができる。五十嵐等の観測では条件に恵まれれば、⁷BeとO₃の時間変動は相関している。図-2に千葉市で10年以上測定された⁷Beデータの例を示す。この図から春先に明確な高濃度となる二山型の季節変動が示されている。著者らも春先や夜間のO₃濃度の高い時に⁷Beも高濃度となる傾向のあるデータを得ている。高濃度の原因

図-2 大気中⁷Beの長期観測データ(千葉市)

(文部科学省の委託を受けて日本分析センターが作成しているホームページで公開されているデータ (<http://www/kankyo-hoshano.go.jp/>) を用いて兵庫県立健康環境科学研究所・磯村公郎主任研究員が作成した)

はともかく、春先の O_3 高濃度の出現は続いている。

6. 高濃度の持続、日が落ちて濃度が落ちない

従来、 O_x 濃度は昼過ぎに上昇し始め、午後2～3時頃ピークを迎え、夕方には基準値以下になり、注意報等を出していればそれらを順次解除していく、というのが典型的なパターンであった。ところが、昨今はそう素直なパターンでない事例がけっこう出現する。18時になっても基準値以下にならない。19時でもまだ、20時でも高濃度が持続する事例もある。

図-3に兵庫県での例を示す。A図は兵庫県の南部・瀬戸内側の東部の阪神間の O_x 濃度の経時変化であり、15～17時をピークにして遅くとも19時には120ppb以下になっている。B図は阪神間よりも西部の播磨地域の O_x 濃度の経時変化で、15時頃にピークになり、その後19時でも濃度は減少していない。18時になれば、日も沈むし光エネルギーの供給は途絶えているはずである。工場の稼働率も低下しているかもしれない。風も出てきて O_3 は分解したり、拡散しているはずである。それよりも野外で被害に遭いそうな人々は家路についており、外で遊んでいる子供も少なくなっている。

図-3 O_x 濃度の時間変化の例

(兵庫県, 1999年7月8日, 最高値が120ppbの地点。A: 阪神地域, B: 播磨地域。公表データを用い、兵庫県立健康環境研究センター・池沢正主任研究員が作成した)

なぜ、そのような時刻になって基準値以下にならないのかのメカニズムの解明は進んでいない。一つの見方はバックグラウンドO₃（ここでは評価しようとしている地域のベースになる値とする）の濃度が高くなっていることであるが、そうであれば対策を講ずることは容易ではない。都市部を発信地としないバックグラウンドオゾンの供給源は大きく分けて2つある。一つは前述の成層圏オゾンの移流である。もう一つの経路は大陸等からの移流である（「地域的汚染大陸性気塊¹⁾」等）。それをうまく評価する指標物質はないが、理論的には（計算上では）その量は見積もられている。

ここで新たな問題が提出される。従来、光化学スモッグは「地域汚染」の典型的な例であり、その対策は周辺地域のNO_xや炭化水素濃度を低減させることでなされてきた。そのために、工場・事業場等に燃料の使用削減や良質の燃料の使用を要請するのである。ところが、Oxの何分の一かは自然的発生に由来するものであり、さらに海外からも流れ込んでくるものであるということになれば、その要請の根拠が弱くなる。

7. 自治体の予報・注意報の発令体制と対策

行政として、予報・注意報を発令するに当たって悩ましい点がいくつかある。一つは年々発令時期が早くなってきていることである。各自治体は要綱や要領等で発令する時期を設定している。一年中そのような体制はとれないから、時期を限定しているが、近年春先に高濃度が出現する事例が多くなっており、各自治体ともどうしても前倒しの体制をとらざるをえなくなっている。

次に発令地域の問題がある。これも各都道府県全域を対象としているわけではない。体制をとるためには、常時監視が必要である。ここでいくつかのジレンマが生じる。できるだけ、広域的に監視をし適切なデータを入手したいから可能な限り測定点を設置する（努力をする）。しかし、その地点（市町）が発令対象地域でない場合があり、その測定点で発令基準を超えた場合どうするかである。その整合性をとるためには、どうしても対象地域を拡大してしまうことになる。注意報等を発令すれば、その地域の住民に広報活動を行うとともに、工場・事業場に対しては「不急不要の燃焼の自粛」や「高品質の燃料への転換」を要請することになるが、都市の背後

地域ではそのような事業所も少なく、前述のように要請する根拠も希薄になる。

このようなことを考えると、発令地域に対する行政側の対応は必ずしも画一的でなくともいいのかもしれない。自然的由来等のO₃の量ならびに移流の割合を科学的根拠で示すことができるならば、燃料等の削減要請する地域と単に予報・注意報を発令する情報サービスのみに限定する地域に区分できるかもしれない。

また、少ない測定局で広域をカバーできるかという不安もある。背後地域で1局か2局しか測定局がないのに自信を持って予報・注意報を発令できるかという問題もある。福井県の酒井等は、これまで大気汚染測定局がなかった福井県三方郡と今立郡地域で平成14年度から常時監視を開始するに当たり、既設測定局や移動観測車による調査結果をもとにOx濃度分布の類似性について検討し、両地域を既存の注意報発令地域に包含するかどうかに役立てる研究を行っている⁵⁾。その結果、既存測定局の相関から、地域の範囲として直径20 km程度の円を仮定し（図4；次頁）、新設局を含むエリアに適用した上で類似性の検討を行い、地域特性を把握して地域区分を確定している。そして、平成14年6月に福井県では12年ぶりに注意報を発令したが、その濃度変化の様子から、発令地域の設定が妥当であったことを検証している。

これ以外の問題もある。注意報を発令していない市町で光化学スモッグに基づくと思われる被害が発生した場合である。しかも、発令地域から数kmも離れていない地域に測定局があり、そこでは高濃度であったため、測定地域では注意報が発令されていた例がある。このことから考えると、隣接する発令対象地域で注意報が発令され、発令対象地域でない市町で被害が発生する可能性もある。限られた予算の中で無限に多く測定局を設置することはできないし、測定しなければ注意報等を発令できない。悩ましい課題である。

8. オキシダントの測定とオゾンの測定

日本の光化学オキシダントに関する環境基準は「1時間値が0.06 ppm以下であること」とされており、その基本的な測定法は「中性ヨウ化カリウムを用いる吸光光度法（中性KI法）または電量法」と定められてきた。JISでは「化学発光法」や「紫外線吸

図－４ 福井県でのOx常時監視における地域区分の案⁵⁾
(相当な類似性を示す範囲として直径20kmの円を仮定している)

収法」の使用も可能であると示されているが、現在では欧米を中心とした諸外国での環境基準測定法がO₃のみを測定する乾式法の「紫外線吸収法」である中で、中性KI法はかなり特殊な測定法であると言える。

Oxの測定の困難な点として次のことがあげられる。(1) 環境大気中で二次的に生成されるものであり、環境の低濃度域を正確に測定する必要がある、(2) 化学的には反応性が高く、また気象的・地理的要素に左右されやすい。したがって、瞬間値の変化とその傾向を正確に把握する必要がある、(3) その内容物が必ずしも正確に把握されておらず、逆に測定法によって内容物を規定しかねない。

中性KI法では溶液中で上式のように反応が進む。KIを酸化しI₂を遊離させる物質はO₃以外にNO₂、PAN類等がある。SO₂等の還元性物質は三酸化クロム含浸ろ紙等で事前に除去されるが、NO₂等の妨害については補正して除く必要がある。光化学オキシダントとは、中性KI溶液からI₂を遊離させる物質のうちNO₂を除いたものである。

このように、中性KI法で測定される物質は光化学オキシダント(Ox)として表現され単一の化学

物質を意味しない。しかし、光化学スモッグで人の目に刺激を与えたり、植物に可視被害を与えたりするのはO₃のみとは限らないため、大気汚染の観点からはOxと表現することは一概に不的確と言えない。その曖昧さが時として役に立つこともある⁶⁾。

中性KI法をもとにした自動測定機では基本的には1時間値しか算出できない。実際は数分単位でデータは出力されるため、その勾配からある程度は瞬間値的なものも見えないわけではないが、50数分間測定して、1時間値に換算してデータが出力される。環境基準値は1時間値であるため、問題はないのだが、その点O₃計は瞬間値が見える。日本で公定法に追加される以前から行政的には、予報や注意報を発令する際や特に解除する際は参考値としてO₃計による瞬間値はそれなりに重宝にあつかわれてきた。

日本での標準的な測定法は中性KI法であったが、環境庁は平成8年(1996年)の大気汚染防止法施行規則等の改正に伴い紫外線吸収法によるO₃計を追加したため、各自治体でも順次O₃計に更新されるようになってきており、平成8年度では公的に測定されている大気汚染常時監視局でのO₃計の普及率は0%であったものが、平成12年度には17.6%になっている⁷⁾。測定法を変更した場合、従来蓄積し

てきたデータの継続性が問題になる。ところが、いくつかの並行実験の例で、 O_3 計の値の方が O_x 計での測定値よりも高くなる傾向が見られている。神奈川県阿相は、全国で測定している大気汚染常時監視データを使用して、一定の補正をした後、両測定法による数値の比較をしている⁷⁾。 O_x 計による一般局での昼間の年平均値は O_3 計のそれよりも12%低くなっていること、ならびに1局あたり昼間の0.12ppm以上の日数は1/3以下になっていたと推測している⁷⁾。これは、両方法の測定原理からすれば、一見矛盾することである。阿相は O_3 計の方が O_x 計よりも高い値を示す例の多いことについて、 O_x 計では温度上昇によるヨウ素の気散(吸収効率の変動)に加えて、向流吸尿管の汚れが大きいものと思われる⁷⁾、と指摘している。そうであれば、厳密な測定条件の管理と装置のメンテナンス体制の構築がきわめて重要となる。

9. オキシダント計とオゾン計の比較

ガス状大気汚染物質の連続測定法には湿式法と乾式法がある。乾式法はガス状態のまま測定するものであり、湿式法は吸収溶液に汚染物質を捕集しその試料溶液そのものあるいはその電気量などの変化を測定するものである。乾式法は保守管理が容易なだけでなく、気液接触による捕集効率やガスを吸収したとき生じるイオン等価の標準溶液を調整して目盛の調整を行う静的校正等の湿式法の持っている問題点をかなり除くことができる。

欧米ではガス状大気汚染の連続測定法として、 O_3 測定の紫外線吸収法以外に、 SO_2 は紫外線蛍光法、 NO (NO_2)は化学発光法等の乾式法が用いられている。これに対して日本では中性KI法による O_x 測定以外にも、 SO_x (SO_2)は溶液導電率法、 NO_2 (NO)はザルツマン法が主に用いられてきた。これらはいずれも湿式法である。一般的に言えば、湿式法は乾式法に劣る方法のように思われがちである。ところが、日本で使用されている湿式法を原理とした自動測定機の測定精度はきわめて高い。これは、日本の測定機メーカーが選択性のよい妨害物除去方式の採用や捕集効率の向上、差量方式での精度の保証、検出下限値、ドリフト、直線性等に対する精度確保の工夫を、たゆまなく行ってきた産物でもある。また、測定目的を限定した場合、選択性、濃度範囲、経費や人手の点から総合的に判断すれば、

湿式法にもそれなりの利点はある。

環境庁はJISの規定に満足することなく、より測定機の精度を向上させるため、長年にわたって、自治体の公害関連の研究機関に委託して、「自動測定機器等の精度に関する研究(精度研)」を実施してきており、この中で O_x 計の評価も行われてきた。本来、 O_x 計では O_3 以外の酸化性物質も計測される。もちろん、負の妨害物もあるため、議論は単純ではないが、一般の環境大気では O_3 計よりも高い濃度として計測されるはずである。いくつかの自治体で両方式の装置を用いて比較した実験では、そのような結果も得られていた。しかし、「精度研」の結果からは、両者の間には基本的に1:1の対応関係のあるデータが得られている(図-5)⁸⁾。

当初、 O_x 計は O_3 計に比べてPAN類などにも応答するため、かなり高い値を示すと考えられていたが、PANが O_x 計に6%程度($6.7 \pm 0.5\%$ 、実際の濃度の約1/15)しか反応しないことが明らかになってきた⁹⁾ため、同等程度の値を示しても不思議ではない。それ以外の応答性のある物質(妨害物質)は NO_x である。この妨害(干渉)は主に NO_2 であると考えられてきた。しかし、Shenkel等はその干渉の程度は5%程度であると報告しており¹⁰⁾、通常の環境大気濃度である100ppb未満の値ではその影響は小さいようである。

これとは別に大阪市の板野は、 O_x 計に対する

図-5 環境庁・精度研における実環境での O_3 計と O_x 計との比較試験結果の一例⁸⁾
(縦軸： O_3 計，横軸： O_x 計)

NOの干渉を指摘している¹¹⁾。板野はOx計とO₃計にNOおよびNO₂標準ガスを導入してその干渉の程度を評価するとともに、環境大気をを用いた並行測定を行った。その結果、Ox計へのNO_xの影響は濃度に対して直線的に増加し(図-6)、その傾向はNO₂/NO_x比によらないことを見出している。このことはNO₂のみならずNOもOx計に干渉することを示している。この干渉の程度はNO_x濃度の4.5%程度である。この主要な原因は測定機の前段にSO₂による負の干渉を除去するために設置されている酸化スクラバーでのNOのNO₂への酸化が大きいようである^{11, 12)}。さらに板野はNO_xによるOx計への干渉を評価すれば、その干渉を過去のデータに遡って補正することが可能であるとしている。

このように見てくると、正の干渉はそんなに大きいものではなく、一方負の干渉をもたらずSO₂はほぼ完全に除去されているため、装置の維持管理をしっかり行えば、案外Ox計とO₃計の値はいい相関を示すようにも思われる。

10. 光化学スモッグの化学組成が変化しているか

光化学スモッグではO₃が高濃度になるとともに、PAN等の有機過酸化物のような有害物質が生成される。それ以外にも微量ではあるが炭化水素から生成される種々の有害物質が空気塊に含まれる。近年、光化学スモッグ発生時における、汚染物質の化学組成が変化しているのではないかの推測も出ているが、今のところそれを裏付けるような日本での具体的なデータは見当たらない。

図-6 NO濃度とOx計指示値との関係¹¹⁾

(◇: NO₂/NO_x比が低い事例, ×: NO₂/NO_x比が高い事例)

しかし、広義での大気汚染の質が変わっている可能性はある。そもそも大気汚染物質としての規定は、「清浄大気において通常存在しないような物質がそのなかに加わったか、通常存在量以上にある物質が増加した場合」とされていたが、地球規模の環境問題が起きる中で、「大気の組成割合の変化や熱エネルギーなどによる大気の状態の変化」まであげられるようになった。そのことを考慮すると、「光化学スモッグ」の中身が変わっている可能性はある。

実際、いいO₃と悪いO₃があるわけではないが、清浄大気中のO₃にNO_xを加えるとO₃濃度は下がるし、都市大気中でも見かけ上は同様のことが起きている。しかし、それを詳細に見ると挙動は微妙に違うようである。これはNO_xが他の物質が関与する化学反応によって消費されるためと思われる。いずれにしても都市大気中では複雑な化学反応が起きている。そういう意味では都市のO₃(それを含む空気塊)は人や環境に影響を与える能力が高い、言い換えれば潜在能力を秘めたものであるかもしれない。

確かにO₃は有害物質に違いはないのだが、人類の生存の保障という意味においては両刃の剣たる物質である。対流圏のO₃は人のDNAを傷つけ、老化を進行させる等種々の有害な作用を行うが、成層圏のO₃は人を含めた生物の細胞内の核酸にとって有害な紫外線を遮蔽してくれている。

冬季のバックグラウンドO₃は濃度が高いにもかかわらず、見た目には人や生態系に悪影響を与えていない。このとき都市部ではO₃濃度は低い。一方、夏季にはバックグラウンドO₃濃度は低い都市では濃度が上昇し、被害または被害めいたものをもたらしている。このように見てくると、ある程度の濃度まではO₃またはOxはそれを含む空気塊の性状によって、潜在能力が現れたり隠れたりするのかもしれない。そうであれば、O₃またはOxは光化学スモッグの有効で有力な指標ではあるが、実大気中では絶対的な汚染物質、つまり「暴露量」と「影響」が明確な直線関係を示すものではない可能性もある。このことは単に指標たるOx濃度に見合う被害が起こらないということだけではなく、逆に指標たるOx濃度で予想される以上に大きな影響を環境に与えているかもしれないということであり、「大気汚染物質の総合的な監視体制と総合的な評価方式の確立」を必要としている。総合的な評価とは個々の

物質に対して以下の点を考慮した関数である。

$$F(C \times V \times t \times \alpha) \text{ または } F(C, V, t, \alpha)$$

(C:物質濃度, V:物質が含まれる空気量, t:暴露時間, α :受け手に与える影響に関する因子)

11. まとめにかえて

今, 光化学スモッグ対策は岐路に立たされている。一時期, 予報や注意報の発令が減少し, 日本ではある程度克服されたかのような印象がもたれていた。しかし, そうではなかった。平成14年には警報まで発令された。幸運な気象条件等に恵まれ, 水面下に隠れていただけであったのだ。人の急性被害という点や注意報が何回発令されたかを評価基準として見ると, 見えない点もある。どうも, 濃度の年間平均値ならびに都市を含めた広域での総量は上昇(増加)しているようである。高濃度になる時期も春先から秋中盤までと広がっており, 1日のなかでも高濃度が長時間持続する傾向にある。また, 都市部郊外からより背後地域にまで広域化しているようでもある。

また, その高濃度をもたらしている要因として都市部での汚染物質の人為的排出に加えて自然源や長距離輸送に基づくものもある。影響の点からは人に対する急性的な影響に加えて, 低濃度慢性暴露や生態系への影響も懸念されている。科学的知見を整理して, 総合的な対策をたてることが今求められている。

自然発生源や海外からの移流による高濃度現象やバックグラウンド値の上昇に対しては, 一見行政的対応が不可能のように見えるが, 千葉県の押尾が指摘しているように¹³⁾, 「これはシステムの問題として捉えるべきであり, 注意を喚起して被害を最小限に食い止めるのも行政の仕事である。何も濃度を測ったり, 濃度を下げただけが行政の仕事ではない」との言葉に耳を傾けるべきであろう。

考えてみれば, O_3 はきわめて不可思議な化学物質である。酸素のみから構成される物質は酸素分子(O_2)として安定な形で多量に私たちを取り巻いている。そこにさらにOが加わり, あえて見かけ上不安定な O_3 を生成している。一見, この不安定そうな物質ははるばる海を渡って移流してくるほどの寿命を持っている。 O_3 は活動的な(active)生まれながらの悪党ではなく, 周囲からそのかされてやむなく悪事を働く受動的な(passive)有害物質では

なかろうか。だから, 存在場所と存在量によっては正義の顔を見せることもある。 O_3 の構造と結合状態それに加えてその化学反応性を見てみると, なんとなくそのような気にさせる化学物質である。

なお, 表1に見られるように, ここで述べた傾向と異なる場合もあり, それに伴い行政的対応も異なっていることを付記しておく。

謝辞: 本稿記載に当たり, 有益な議論をしていたいただきました兵庫県立健康環境科学研究所の平木隆年主任研究員, 藍川昌秀博士ならびに資料や情報を提供していただきました環境・公害関連の自治体研究機関の仲間の皆様, とりわけ示唆に富んだアドバイスをいただきました神奈川県環境科学センター・阿相敏明専門研究員, 千葉県環境研究センター・押尾敏夫主席研究員に深謝します。

参考文献

- 1) 秋元肇: オキシダントの逆襲, 近畿地方大気汚染調査連絡会誌, No32, 18-22 (1999); 大気環境学会誌, 35 (2), A48-A51 (2000)
- 2) 伊豆田猛, 松村幸幸: 植物保護のための対流圏オゾンのクリティカルレベル, 大気環境学会誌, 32 (6), A73-A81 (1997)
- 3) 池沢正: 阪神間の幹線道路沿道における NO_2 高濃度汚染について, 兵庫県立公害研究所研究報告, No24, 64-68 (1992)
- 4) 五十嵐康人: 富士山頂の空気はどこから来るか, Be-7を使ってわかること, 土器屋由紀子他編著, 山の気象環境科学, 養賢堂, pp148-158 (2001)
- 5) 酒井忠彰, 嶋崎明宏, 宇都宮高栄: 光化学オキシダントの濃度分布に関する解析, 第29回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集, pp66-67 (2002)
- 6) 玉置元則: 大気汚染監視と制御における計測手法, 環境技術, 31 (5) 368-372 (2002)
- 7) 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, pp251 (2002)
- 8) 兵庫県, 京都府: 昭和61年度環境庁委託業務結果報告書, 自動測定機器等の精度に関する研究 (オゾン自動測定機) 他 (1987)
- 9) 前田 淳, 陳亮, 坂東博, 前田泰昭, 溝口次夫: Peroxyacetyl Nitrateに対するKI法オキシダント計の応答性, 大気環境学会誌, 32 (6), 425-430 (1997)
- 10) A. Shenkel and B. Broder: Interference of some trace gases with ozone measurements by the KI method, Atmos. Environ., 16 (9), 2187-2190 (1982)
- 11) 板野泰之: KI法オキシダント計に対する NO の干渉, 第29回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集, pp64-65 (2002)
- 12) 環境庁大気規制課: 環境大気常時監視マニュアル, pp34-44 (1980)
- 13) 押尾敏夫: 私信