

第4章 気象・大気汚染物質濃度変化と分布

4.1 気象の影響

4.1.1 はじめに

大気汚染の発生と持続に最も大きな影響を及ぼす気象因子は、風と大気安定度である。大気安定度は気温の垂直分布と深い関係がある。大気汚染は、地上から数 km の大気の底で発生するため低層大気の構造を正しく把握する事が重要である。

4.1.2 大気境界層

大気汚染物質の多くは地上付近から排出されるため、環境大気中における挙動は低層大気の気象の影響を強く受ける。地球は太陽からのエネルギーを地表面で吸収する。このエネルギーが大気中に放出される事により、様々な気象現象が生まれる。地表面の影響を直接的に受ける大気層が大気境界層である。この層の厚さは地表面の性質や気象条件により異なるが一般的には1～3 km 程度である。これより上の層は自由大気と呼ばれる。大気境界層の中でも地表から数 10 m の層を接地境界層と言う。

4.1.3 気温の垂直分布

気温の垂直分布の違いにより大気拡散の程度は大きく異なる。実際の標準的な大気では気温は 100 m 上昇すると 0.65℃の割合で低下する。しかしこの値は気象条件により大きく変化する。大気汚染物質の拡散に最も影響を及ぼす気温の垂直分布に気温逆転層がある。これは大気下層の気温が上層の気温よりも低くなる状態である。逆転層の中に大気汚染物質が閉じこめられ拡散しないため、大気汚染濃度が高まる。気温逆転の主要生成要因としては、放射性逆転、沈降性逆転が知られている。この中でも冬季の晴れた夜間などによく出現する放射性逆転は高濃度大気汚染の発生と持続の大きな要因となる。一方、晴天の日中には地表面が日射により暖められるため熱的な対流が生じ、上下の混合が促進される。この層は混合層と呼ばれる。日中における混合層の高さは積算日射量 I (cal/m^2) の平方根に比例する。東京の夏季の観測結果によれば、時刻 t における混合層高度 $Z(t)$ (m) は、12 時までは (1) 式で近似的に表されることが分かっている。12 時以降は、この値に係数を掛けて求める事が提案されている。具体的には、この係数は 15 時で 1.127、18 時で 0.696、21 時で 0.357 である。(1) 式も含めてこの様な値は地域の特性を強く反映しているため、それぞれの場所での観測との照合が必要である。

$$Z(t) = 76.8I^{0.499} \dots\dots\dots (1)$$

我が国の場合、夏季には北太平洋に中心を持つ高気圧におおわれ、晴天が持続し上空に沈降性逆転層が存在する事が多い。日中に発達した混合層はこの逆転層に抑えられるため地上から 1,000～2,000 m の気層内において高濃度の光化学大気汚染が発生する。

4.1.4 気温の垂直分布と拡散

煙突から排出された煙の挙動に関する観察結果から煙の流れと気温の垂直分布との関連性が調べられている。乾燥空気塊が大気中を断熱的に100m上昇すると気温は、0.98℃下がる。大気の状態がこの値と同じ時、大気は熱的に中立であると言い、これよりも気温減率が大きい時は大気は熱的に不安定、逆に小さい時は熱的に安定状態にある。また上層の気温が下層の気温より高い場合を4.1.3で詳しく述べたように気温逆転の状態と言う。

煙の挙動は、気温の垂直分布により幾つかの典型的なタイプに分類される。大気が中立もしくはやや安定な時には煙は円錐タイプ (coning) に拡散する。このような状態は、曇天の日中や比較的、強風の時に発生する。冬季の夜間などの様な安定層または逆転層の中では鉛直方向の拡散が抑制され扇型タイプ (fanning) となる。夏季の日中などの様に晴天で弱風の場合には下層が不安定で上層が安定な気象状態となる。この様な場合には煙は水平、垂直方向に蛇行しループタイプ (loping) となる。上空に沈降性の逆転層が存在する場合には上方への煙の拡散が抑制され、拘束タイプ (trapping) となる。この時、下層の大気が不安定であれば煙は地上付近まで急速に拡散し地上付近に高濃度をもたらす。この様な状態をいぶしタイプ (fumigation) と言う。

地表面の凹凸、すなわち粗度が変化するような場合には内部境界層が形成される。例えば地表面粗度の小さい海や湖から粗度の大きい陸地に向かって風が流れると、内陸側に海や湖よりも乱れの大きい内部境界層が発達する。沿岸地域にある工場や発電所からの大気汚染物質が海側の乱れの小さい領域から陸側の乱れの大きい内部境界層に達すると急激な混合・拡散が生じ地上付近に高濃度をもたらすことがある。これを内部境界層フュミゲーションと言う。

4.1.5 風の垂直分布

風の垂直分布もまた、重要な気象因子である。地上100~200m程度までの風速分布は経験的に(2)式で表わされる。

$$\frac{u}{u_1} = \left(\frac{z}{z_1}\right)^p \dots\dots\dots (2)$$

ここで u_1 は、高さ z_1 での風速である。また指数 p については以下に説明する。すなわち、風速は上空に行くにつれて指数関数的に増大するが、その程度は地表面の物理的な性質や安定度により異なる。指数 p の大まかな目安としては中立で0.25程度、不安定で0.1~0.2、安定で0.3程度である。一日のうちでも日中は小さく、夜間に大きい値となる。地表面の粗度が変化するような場合には粗度が大きくなると p は増加する。このため市街地では郊外よりも大きな値となる。市街地における p は0.2~0.4程度の値である。

4.1.6 市街地風と大気汚染

道路が周りの建物に囲まれて谷のようになっている状況をストリートキャニオンと言う。このストリートキャニオンでは特別な市街地風が発生しこの風が沿道における大気汚染に大きく影響する。市街地風は建物の高さ、密度、道路幅などの物理的条件や風向・風速や大気安定度などの気象条件と密接に関係する。一般には道路に直角に風が吹く時に最も典型的な状況となる。図 4.1.1 にこの様な時のストリートキャニオン内の風の分布を示す。

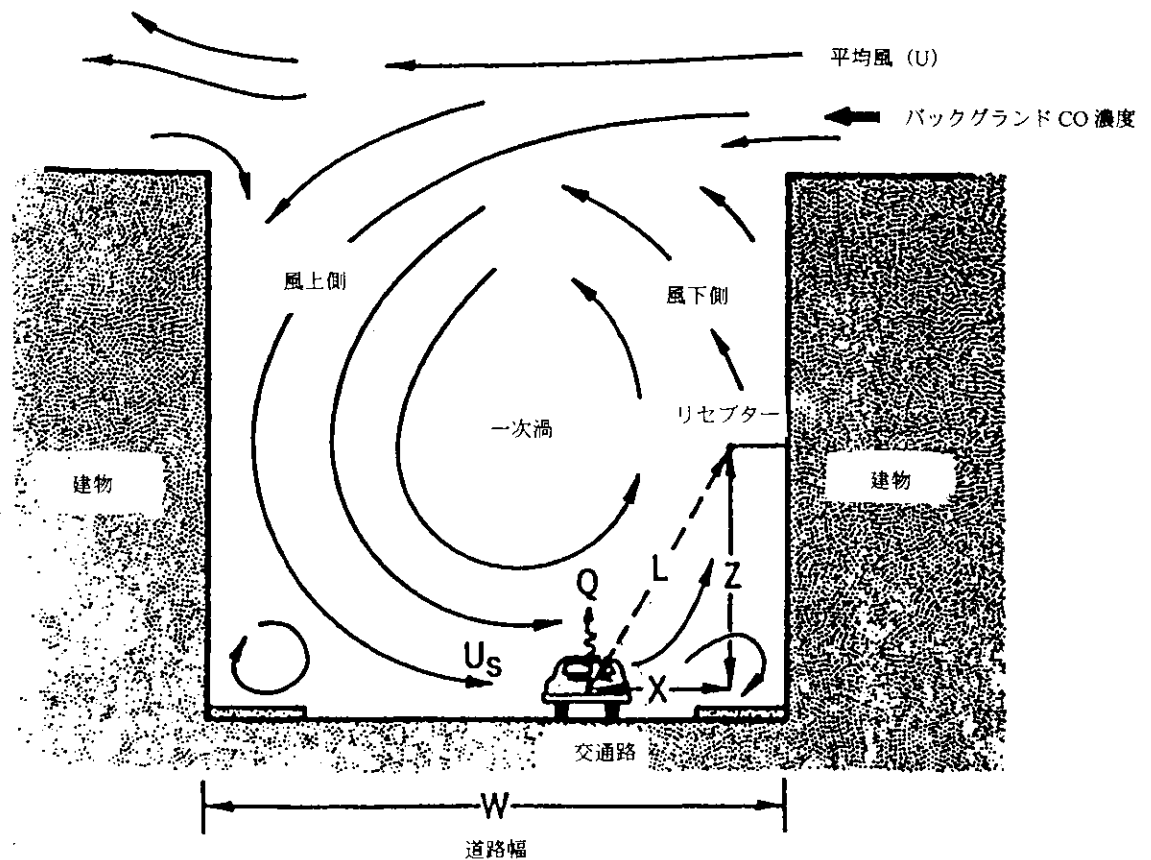


図 4.1.1 ストリートキャニオン内の風の分布

(Johnson, W. B., Ludwig, F. L., Dabberdt, W. F. and Allen, R. J.: An Urban Diffusion Simulation Model for Carbon Monoxide, Journal of the Air Pollution Control Association, Volume 23, No. 6, 490-498 (1973) から転載)

この時リセプターでの濃度 C_L は (3) 式で表される。

$$C_L = \frac{Q}{k_1 k_2 (U + 0.5) [(x^2 + z^2)^{\frac{1}{2}} + 2]} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 H : 建物高さ (m)、 W : 道路幅 (m)、 X : 車線中央からリセプターまでの水平距離 (m)、 Z : 車線中央からリセプターまでの垂直距離 (m)、 U : ストリートキャニオンの上層の風速 (m/s)、 Q : 排出線源強度 (mg/m/s)

$k_1 k_2$ は定数であり経験的に $K = \frac{1}{k_1 k_2} = 7$ と定められている。この式は単純ではあるが、沿道における最大濃度を大まかに把握するためには有用である。ただし K の値は市街地の状況や安定度によりかなり変化するためトレーサー実験や風洞実験などによる検証が必要である。

4.1.7 都市境界層と大気汚染

都市の存在により生じる都市境界層などの局地的な気象の変化は大気汚染物質の分布と極めて密接な関係を持つ。都市境界層は内部境界層の一つである。一般に都市地域は建造物が立て込んでいるため郊外よりも粗度が大きい。また地表面の熱的な特性や人工排熱量も異なるため、力学的要因と熱的要因により都市境界層が形成される。都市境界層は、都市の風上周縁部から都心に向けて発達することが知られている。周縁部からの距離を X とし、地表付近での顕熱収支のみを考慮すれば、 X における都市境界層の厚さ $Z_h(X)$ は (4) 式で示せる。この式は主に冬季の夜間に成立する。ここでは U は一般風速、 γ は接地逆転層の温度勾配、 $\frac{Q_s}{C_p \rho}$ は顕熱フラックスである。また郊外の気温 T_r と都市の気温 T_u の差を ΔT_{u-r} とすれば (5) 式が成り立つため、都心の地点 X と郊外との気温差は (6) 式で表わされる。これがヒートアイランド現象である。

$$Z_h(X) = \left(\frac{2}{U \gamma} \int_0^X \frac{Q_s}{C_p \rho} dx \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta T_{u-r} \propto \gamma Z_h(X) \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta T_{u-r} \propto \gamma^{\frac{1}{2}} U^{\frac{1}{2}} \left(\int_0^X \frac{Q_s}{C_p \rho} dx \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (6)$$

(3) 式から都市と郊外の温度差は周縁部からの距離を X の間に付加された顕熱総量の平方根に比例し、都市における一般風速の平方根に反比例する事が分かる。この都心部において気温が周辺地域よりも高くなるヒートアイランドは都市域における大気汚染物質の滞留・循環と高濃度の持続をもたらす。都市内部で排出された大気汚染物質は、この都市境界層内部に閉じこめられ高濃度大気汚染が発生する。一方、都市の風上側に建設された施設から排出された大気汚染物質が上空の安定層をあまり拡散・希釈されないままに輸送され都市境界層面から都市域において、 $Z_h(X)$ に取り込まれると、内部境界層フュミゲーションが発生する。

4.1.8 総観気象と局地気象

風の強さや風向、大気の安定度は地球規模の空気の流れと地球表面の物理的な特性から生じる高・低気圧の動きによる総観規模 (Synoptic scale) の気象現象に基本的には支配されるが、これとともに局地的な気象の変化が大気汚染の分布に極めて重要な影響を及ぼす。

その中でも特に重要なものが海陸風である。海や湖は大きな熱容量を持っているため温度の日変化は小さいが、陸地は温度変化が大きい。この結果、日中には陸地の温度が水面の温度よりも高くなり夜間は低くなる。このため、陸上と水上の気温差が出来、大気圧に差が生じる。これにより日中は海や湖から陸上へ、夜間は、逆方向の気流が生じる。これが海陸風である。海陸風は重力流の特性を持っておりその先端部分が渦状となっているため、先端部分で閉鎖系の気流場を形成する。このため、大気汚染物質がその中に閉じこめられ高濃度が生じる。海陸風は時間とともに移動するので高濃度の地域もこれとともに移動する。海風、陸風がそれぞれ侵入する時に出来る風の不連続線を海風前線、陸風前線と言う。また山岳地域や盆地では斜面と谷の同高度の高さの空気温度が異なるため、日中は谷から山へ、夜間は山から谷へ向かう風の流れが出来る。この山谷風による空気の循環が大気汚染に影響を及ぼす。

4.2 大気汚染物質の生成機構

4.2.1 はじめに

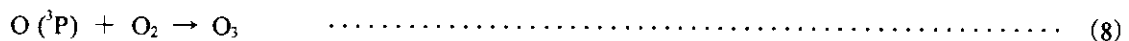
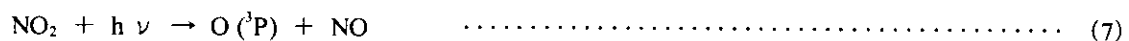
大気汚染物質には、人間活動によって直接排出されている一次汚染物質と、一次汚染物質が大気中で反応して生成する二次汚染物質があることはよく知られているが、本章では二次汚染物質の生成・変質の機構について、特に光化学オゾンの生成、炭化水素の関与する大気化学反応、および酸性雨に関する反応について解説する。

4.2.2 オゾン生成の光化学反応

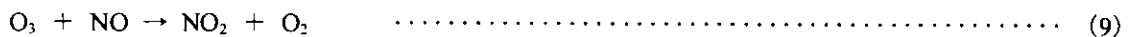
二次汚染物質の生成・変質の過程に関与する反応は主に一次汚染物質としての窒素酸化物（NO_x）と炭化水素類（HC）に太陽光のエネルギーが加わって起る光化学スモッグの生成反応である。NO（一酸化窒素）とNO₂（二酸化窒素）からなる、NO_xは発生源の偏在や、大気中の寿命が短いことなどからその濃度はかなりの幅を持っていて、一般に都市域では20～500 ppb（ppbはppmの1/1,000）、田園地域で1～10 ppb、海洋上などのバックグラウンドでは0.05～0.2 ppb程度である。

NO_xは大気中における反応性が非常に高く、従ってその寿命は短い。大気中のほとんどの反応に直接、間接に関与して重要な役割を果たしているが、特に対流圏でのオゾン生成に関しては、都市における光化学スモッグ発生を契機として明らかにされたように、NO_xはオゾンの生成に主要な役割を果たしている。対流圏のオゾンの生成源となり得るのはNO₂だけであり、この意味からNO_xの存在は非常に重要である。

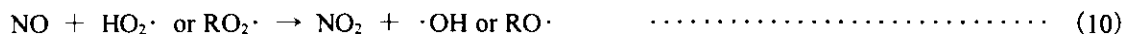
対流圏大気中に微量のNO_xが存在していれば、これに光が当たって、(7)、(8)式に示すように、NOの生成を介してオゾンが生成する。



ここで、O(¹P)は基底状態の酸素原子を表わす。ところがこれだけだと、(7)式で副成したNOによりオゾンが破壊される反応(9)が起るので、オゾン濃度は定常状態に達してしまい、極端な高濃度にはならない。

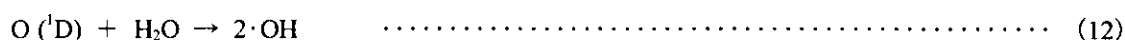


だが、大気中に炭化水素類が存在すると、NOが炭化水素類の反応によって生成するHO₂・やRO₂・といった過酸化ラジカルによって、オゾンを破壊することなくNO₂に戻されるため(10)式に示す反応が進行して、



このNO₂が再び(7)、(8)式の反応を経てオゾンを生ずる。(10)式でRはアルキル基など炭化水素に由来するグループである。その結果、光が強い条件の下では、オゾンが高濃度になる。

対流圏大気中の化学反応は、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルによって開始される場合が多い。特に、オゾンと反応しないアルカン類や芳香族炭化水素類はほとんど $\cdot\text{OH}$ ラジカルとの反応によって消滅する。対流圏大気中の $\cdot\text{OH}$ は主に(11)(12)式の反応で生成するが、NO_xや炭化水素を含むラジカル連鎖反応によって(7)式のように再生され再び反応にあずかることになる。



ここで、O(¹D)は励起状態の酸素原子である。基底状態の酸素原子O(³P)は水とは反応しない。

4.2.3 炭化水素の反応

図4.2.1に示したのは代表的な炭化水素のアルカンの典型的な光酸化反応である。このような連鎖反応によって、炭化水素に含まれる炭素は徐々に二酸化炭素まで酸化され、NO→NO₂の変換が起ってオゾンが蓄積されることは前述のとおりである。アルキル鎖が長くなるかまたは大きくなると、(b)のタイプの生成物(パーオキシラジカル)からは図4.2.1に示したNOの酸化だけでなく、(13)式に示すようなNOの付加と転位反応による硝酸エステル(RONO₂)の生成も重要になってくる。



また生成物(c)のアルコキシルラジカル(RO \cdot)は図4.2.1に示したように主に酸素と反応するが、十分な濃度のNO_xが存在すると、(14)式のようにNO_xの付加反応により、硝酸エステルや亜硝酸エステルを生ずる。



亜硝酸エステルは可視光によって容易に分解され、アルコキシルラジカルを生じて、図4.2.1のような連鎖反応を開始することができるので、夜間にオゾン-オレフィン反応やNO₃ラジカルと炭化水素の反応等にもなって(14)式により亜硝酸エステルが蓄積されていると、光化学反応の重要な開始剤になることが知られている¹⁾。

NO_xを含むもう一つ重要な反応生成物は、PANと呼ばれる化合物である。PANとは、もともとはperoxyacetyl nitrate (RC(=O)OONO₂)の総称であったが、現在ではその中で最も重要なperoxyacetyl nitrate (CH₃C(=O)OONO₂)を指すことが多い。その最も重要な生成過程は、図4.2.1に示したように、エタ

ンより分子量の大きい炭化水素の光化学反応で生じた（または一次汚染質として放出された）アセトアルデヒドと・OHの反応によって開始される（15）～（17）式のような過程である。

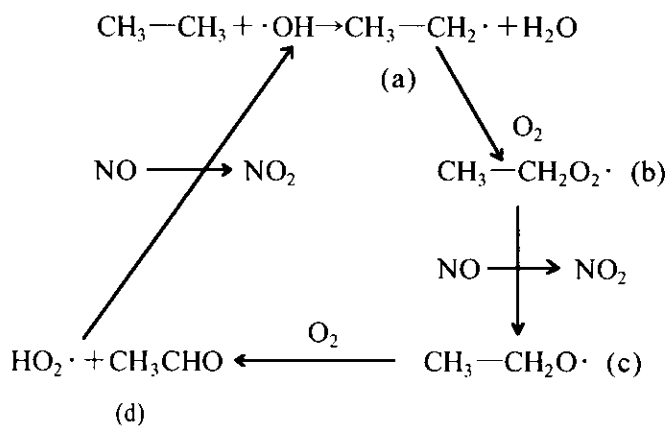
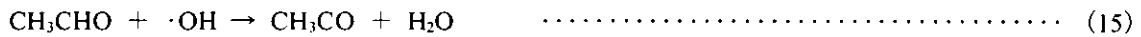


図 4.2.1 ・OHラジカルによって開始される炭化水素の光酸化反応鎖

PANは光化学オキシダントの一つで、植物に可視被害を与えたり、人体への被害も知られている毒性の強い物質であるが、大気化学的な見地から、最近では窒素のリザーバーとしての役割の重要性が指摘されている²⁾。NO_xの大気中での寿命は非常に短いので、NO_xはあまり長距離を移動すること（長距離輸送）はなく、発生源の近傍で反応し、消滅してしまう。しかし、一旦PANとなって、気温の低い上層に移るとその寿命は非常に長くなる。例えば、気温20℃でのPANの寿命は1.7時間しかないが（消滅過程は主に（17）式の逆反応の熱分解である）、0℃では50時間、-20℃では105日にもなる³⁾。従って、窒素がPANの形で長距離輸送され、その後分解してNO₂を放出し光化学反応に関与することも十分に考えられる。実際、北半球中緯度地帯の対流圏で見られる春先のオゾンの高濃度現象は、冬の間蓄積・輸送されたPANが気温の上昇とともに分解し、生じたNO₂がオゾンの生成源となっているためではないかとの指摘⁴⁾もなされている。

4.2.4 対流圏大気の酸性化（酸性雨）に関与する大気化学反応

酸性雨も地球規模の環境問題の一つとして大きな関心を集めている。雨そのものの酸性化もさることながら、対流圏大気の酸性化が問題であり、雨の酸性化はその結果に過ぎないと考えべきである。

言うまでもなく、対流圏大気酸性化は、人間が様々な活動によって排出している硫黄酸化物や窒素酸化物が増大していることに起因している。これらの化合物が大気中で酸化されると硫酸や硝酸になり、これが雨に溶け込んで酸性雨となる。

NO_xの増加は、上記のように対流圏大気中のオゾンや種々の酸化性ラジカル(・OH、HO₂・、RO₂・等)の濃度を増加させ、大気酸化能をも増大させている。これも酸性物質前駆体の増加とあいまって大気中の酸性物質の増加をもたらしている。

酸性物質の生成にはSO₂の酸化による硫酸の生成とNO_xの酸化による硝酸の生成がある。SO₂の酸化には・OHラジカルによる(18)～(20)のような気相の均一反応とSO₂が雲や霧、雨滴などの水に溶けた後の溶液中での反応とがいずれも重要である。溶液中の反応では過酸化水素が主要な役割を果たしている⁵⁾。



一方、NO_xの酸化による硝酸の生成過程は割合単純で、SO₂の場合のような液相での酸化反応は、NO_xが水に溶けにくいと、ほとんど起こらない⁶⁾。主に次の三つの反応によって進行するものと考えられている。

(1) OHラジカルとの反応

硝酸の生成に対しても(21)式に示すように・OHの役割は重要である。



(2) NO₃ラジカルの反応

NO₃ラジカルはオゾンとNO₂の反応で生成する反応性の高いラジカルである。特に、光のあたらない夜間に炭化水素を含む種々の有機化合物の反応において重要な役割を果たしている。NO₃ラジカルは炭化水素やアルデヒド類等の有機化合物と反応することにより(22)式のように硝酸に転換される。



(3) N₂O₅の反応

N₂O₅は、NO₃とNO₂の反応で生成し、含窒素汚染質として夜間に起こる反応に重要な役割を果たしている。N₂O₅はいわば硝酸の無水物であり、(23)式のような加水分解が可能である。ただし、気相均一系における水蒸気との直接反応の速度定数は2×10⁻²¹cm³・molecule⁻¹・s⁻¹以下⁷⁾であり、重要ではない。しかし、この反応によるNO_xの消滅過程または硝酸の生成過程は表面が存在することで加速され

るものであり、野外における硝酸の生成過程として重要である。



4.3 大気汚染物質濃度変化

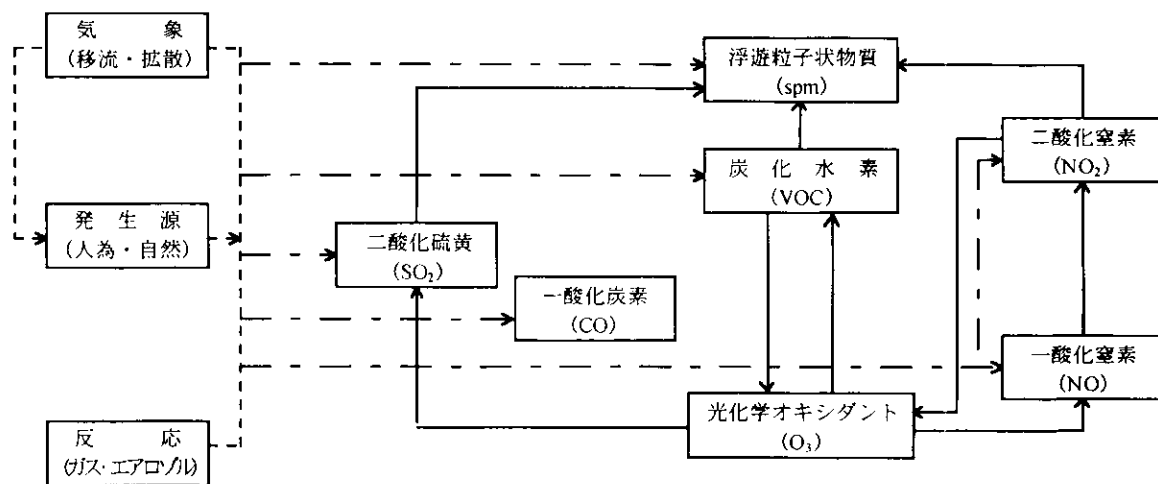
4.3.1 はじめに

大気中の汚染物質濃度は、気象因子や大気中での化学反応、大気汚染物質排出量の変動などが原因で変化する。濃度変化は日変化、季節変化、年変化などが注目される。ここではそれぞれの時間スケールにおける大気汚染物質濃度変化を支配する要因を明らかにする。

4.3.2 大気汚染物質濃度の日変化と大気汚染物質相互の関連性

大気汚染物質濃度の日変化に最も大きな影響を及ぼすのは気象と化学反応である。気象因子の中では特に風と安定度の影響が大きい。これとともに大気汚染物質排出量の変動も日変化に影響を及ぼす。工場操業パターンや自動車走行パターンがその主要因となる。これは人々の生活のパターンとも関係する。例えば自動車交通の一日の変化についてみると朝と夕方の通勤時刻帯にピークを持つ二山型の分布が一般的であり、これが安定で弱風の気象条件と重なった時に大気汚染濃度は顕著に上昇する。

一般に大気汚染物質濃度の日変化は冬季と夏季では異なっており、物質によっても大きな差がある。これを具体的に明らかにあるためには大気汚染物質相互の関連性を理解する必要がある。大気汚染相互の関連性を図 4.3.1 に示す。



注：図中の一点鎖線は一次大気汚染、実線は二次生成大気汚染の流れを示している。

出典：若松伸司；大気汚染のシミュレーション，空気調和・衛生工学，70，(11)，879-887 (1996) の p15 からの複写

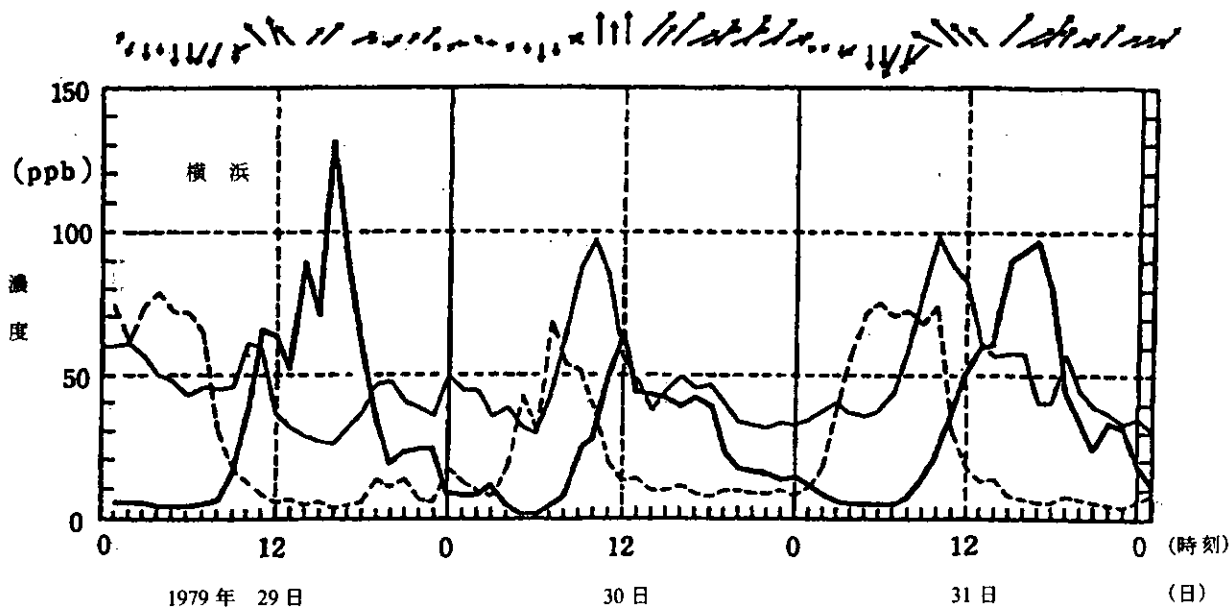
図 4.3.1 大気汚染物質相互の関連性

図 4.3.1 中の破線は大気汚染物質発生源から直接的に排出される経路を示している。NO（一酸化窒素）NO₂（二酸化窒素）VOCs（Volatile organic compounds：揮発性有機化合物）Ozone（オゾン）の間には複雑な関係がある。揮発性有機化合物には炭化水素が含まれるが、一般にアルデヒド類なども含

めて VOCs と総称する。炭化水素の反応メカニズムの詳細は、4.2 において説明したが、その要点を再度簡単に示す。

VOCs 成分は以下のメカニズムで光化学大気汚染の生成を加速させる働きをする。光化学大気汚染の主要成分はオゾンであるが、対流圏においてオゾンが生成する只一つの反応は二酸化窒素の光分解である。即ち二酸化窒素が一酸化窒素と酸素一個に光分解し、この酸素が酸素分子と結合してオゾンが出来る。しかし一酸化窒素は再びオゾンと反応して二酸化窒素になるため、一酸化窒素と二酸化窒素とオゾンの濃度は一定の値になる。これを光化学光定常状態と言う。VOCs 成分がもし無ければ、この様な定常状態になるが、大気中に VOCs 成分が存在するとラジカルと言われる反応性の極めて高い物質が生まれ、これが一酸化窒素を二酸化窒素に酸化する。即ちオゾン破壊しないで二酸化窒素が出来るため更にオゾンが生成する。自動車や燃焼施設から発生する窒素酸化物はその 90%が一酸化窒素なので反応性の高い VOCs 成分が存在する事がオゾン上昇のカギとなる。

このラジカルはまたエアロゾル (spm) の生成も加速させる。大気中の VOCs 成分は炭素数が 10 程度までの揮発性の物質は、ざっとみても 100 成分以上あり、このそれぞれがラジカルを造るスピードに差があるため、どの様な成分がどの程度含まれているかが大変重要になる。また VOCs 成分は光化学反応を促進させるとともに例えばベンゼンはそれ自体が有害である。図 4.3.2 に大気汚染物質濃度の日変化の典型例を示す。



1979年7月29日から31日にかけての横浜におけるNO(- - -)、NO₂(—)、Ox(—)と風向・風速の時刻変化。早朝には一酸化窒素(NO)のピークがあり、その後二酸化窒素(NO₂)が上昇し、午前中から日中にかけて南東～南系の東京湾からの海風、午後には南西系の相模湾からの海風が卓越し、これとともにオキシダント(Ox)の濃度の上昇が見られる。

図 4.3.2 大気汚染物質濃度の日変化の典型例

4.3.3 大気汚染物質濃度の季節変化

春季の地上における成層圏起源のオゾン濃度が北半球の北緯 30 度程度で 80 ppb 以上になることもある。日本では春に関西地域において二酸化窒素の濃度が高くなる。これは、春には成層圏起源のオゾンが地上に影響する事と光化学大気汚染によりオゾンが生成する事の両方が原因となっている。

夏季の紫外線強度が大きく気温が高いため、光化学大気汚染が発生する。これとともに二次生成粒子状物質の割合も増加する。夏季の海洋性気団の中でのオゾン濃度は 20 ppb 程度と低濃度である。

冬季には放射逆転が発生しやすく夜間から早朝にかけて安定な大気成層となるため大気汚染物質濃度が高くなる。しかし日本では正月休みの時には殆どの人々が休みをとり、自動車走行量が減るため大気汚染物質濃度が下がる。冬季においてもバックグラウンドオゾンや光化学オゾンにより窒素酸化物の酸化が起こるが、夏季よりもその程度は小さいため NO_x 中に占める NO の比率が大きくなる。

4.3.4 大気汚染物質濃度の年変化と大気汚染物質濃度変化の統計的な解析

大気汚染対策の評価や環境負荷の構造的な変化を把握するためには大気汚染物質濃度の年変化の情報が有用である。年変化の特徴を発生源との関連で正しく把握する為には気象の影響を取り除く必要がある。

一般に環境基準は年平均値と一時間値について決められているため大気汚染物質の環境濃度の評価にあたっては平均値と高濃度値の関連性を把握する事が必要である。このためには一時間値の累積度数分布の型やパーセンタイル値と年平均値との関連性の解析が行われる。急性的な影響には一時間値、慢性的な影響には年平均値による評価が対応する。またある閾値以上の濃度の積算値（ドーサージ：dosage）による評価が植物被害やリスクの解析に用いられる。

4.4 大気汚染物質分布

4.4.1 はじめに

大気汚染物質の分布には反応と気象が同時に影響を及ぼす。このため大気汚染物質の長距離輸送が起こる様な場合には、気流の進入に伴って濃度のピークが移動する現象が観測される事が多い。ここでは光化学反応による大気汚染を中心に大気汚染物質分布の特徴を述べる。

4.4.2 都市から郊外への大気汚染の流れ

大気汚染の生成には化学反応と気象条件が複合的に影響を及ぼしている。我が国においては東京や大阪等の大都市地域では、大気汚染の固定発生源は臨海地域に集中している。またもう一つの発生源である自動車は都市地域に広がっている。さらに、海陸風に代表される局地気流の影響を強く受けるため、都心地域と郊外では大気汚染の出現の形態が異なる。都市圏における大気汚染の空間分布の概念図を図4.4.1に示す。

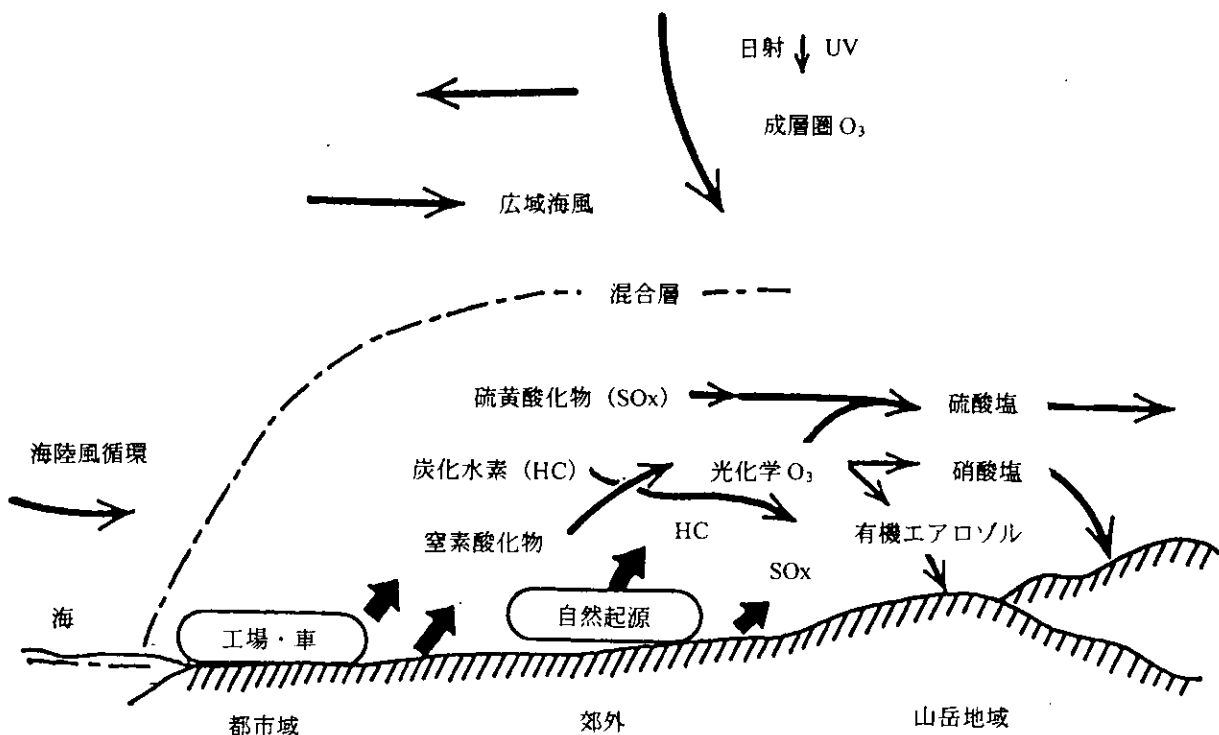
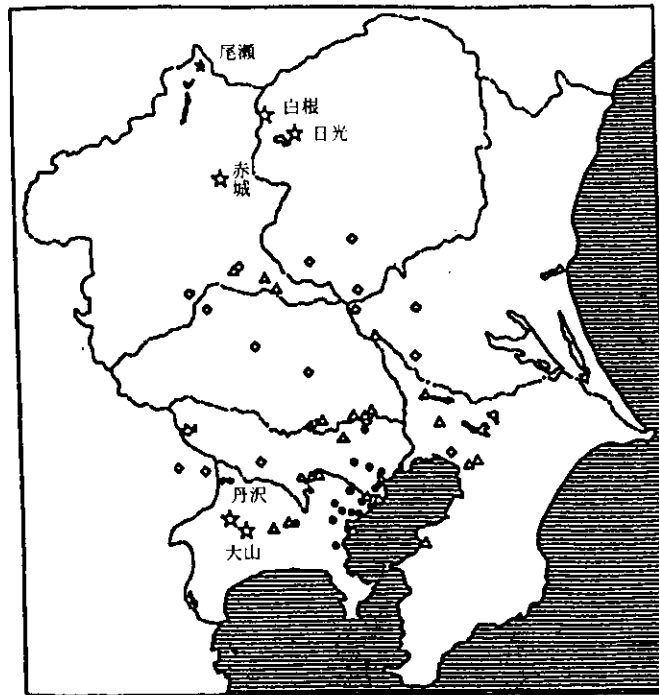


図 4.4.1 大気汚染の空間分布の概念図；都市域から郊外への大気汚染物質の輸送と化学変化

一般に都心地域においては一酸化窒素濃度が高くなりついで二酸化窒素が高くなってさらに郊外地域でオゾンやエアロゾルが高濃度になる。二次生成物の時刻変化と地域分布にはこの様な特徴がある。この様な分布には化学反応と気象条件がともに影響している。大気汚染物質の長距離輸送が起こる場合には気流の進入に伴って濃度のピークが移動する現象が観測される事が多い。また図4.4.2に関東地域における大気汚染の分布の解析例を示す。都市域から郊外への大気汚染物質の輸送と化学変化の様子がうかがえる。



- : NO₂ 年平均値上位測定局 (全国ワースト20に入るもの)
 - △ : SPM 年平均値上位測定局 (全国ワースト20に入るもの)
 - ◇ : Ox 1時間値が0.12 ppm (注意報発令レベル) を超えた日数が多い測定局 (全国ワースト20に入るもの)
 - ☆ : 近年、植物影響等が新聞等で指摘されたことのある地点
- (注) いずれも、平成4年度一般大気測定局データ

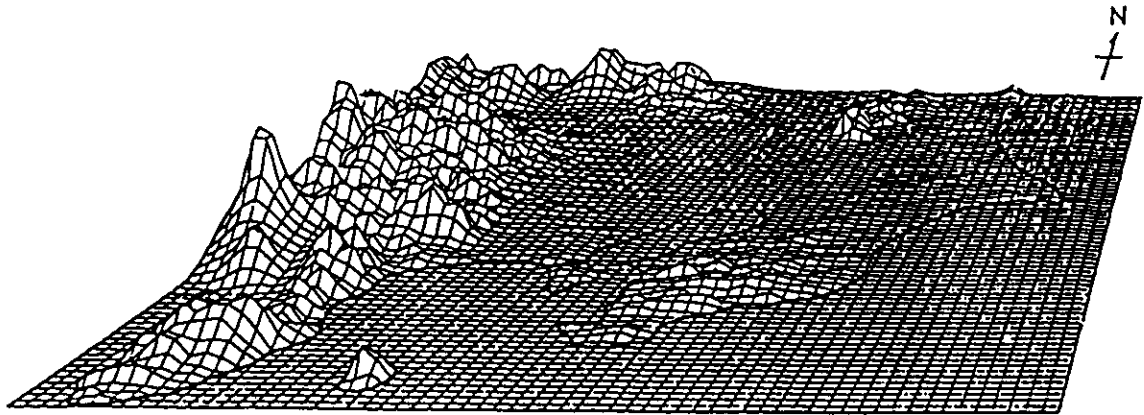
図4.4.2 関東地域に於ける大気汚染の分布の解析例

(柳下正治、真継博、大井通博；浮遊粒子状物質対策に係る総合戦略の策定に向けての考察、大気環境学会誌、31、(2) p.A26 (1996) から転載)

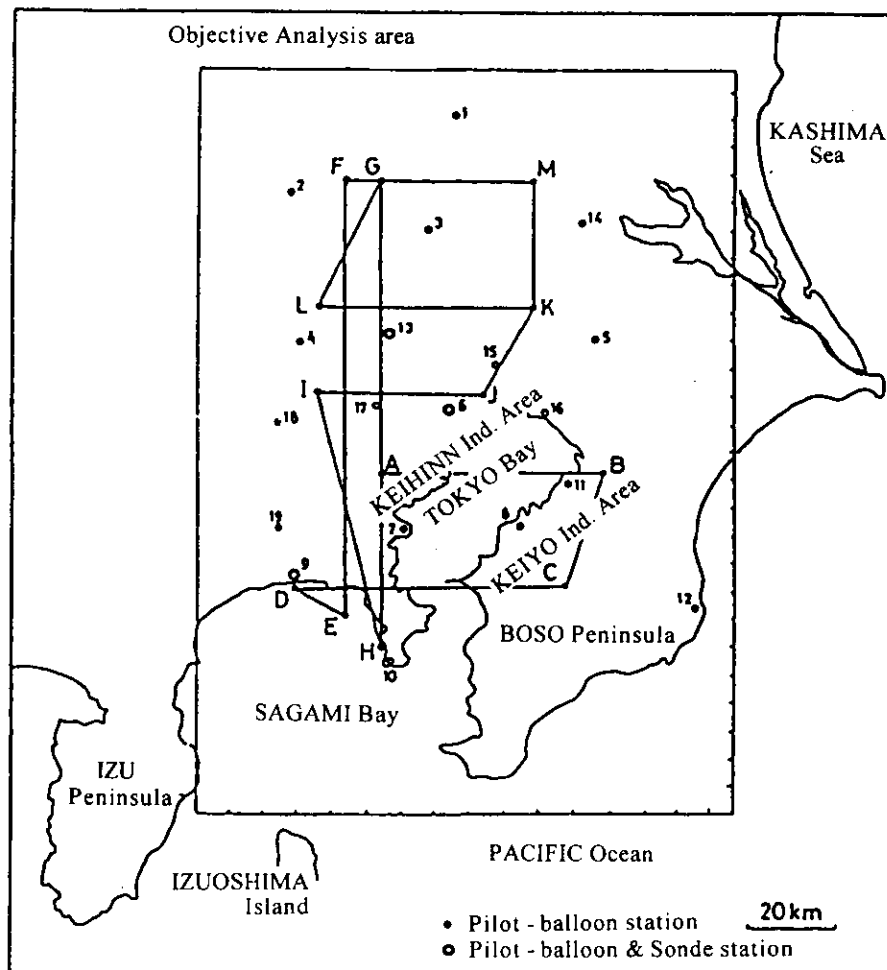
4.4.3 大気汚染の立体分布

大気汚染の立体分布は発生源の高さと汚染物質により異なる。ボイラーなどの固定発生源からの単独の排煙の立体分布に関しては、第10章の大気拡散予測モデルで述べる事にしてここでは、都市スケールの大気汚染の立体分布の特徴を示す。光化学大気汚染が発生した時の典型的な鉛直断面分布を図

4.4.3に示す。このように1979年7月31日から8月1日にかけての航空機観測の結果による O_3 と NO_2 の分布と海陸風循環や気温の垂直分布との間には密接な関連性があることが示されている。この日の混合層高度は1,500 m程度であったが、高濃度オゾンの垂直分布は混合層の内外で大きく異なり、その時間変化は海陸風の変化と良く対応している。また夜間から早朝にかけて、上空500~1,200 mの高度に前日に生成した120 ppb以上の高濃度の光化学オゾンが滞留していた。一般風が弱く局地的な海陸風循環が数日に亘り継続するような場合には、このような状況が繰り返される事により、汚染の蓄積が発生する。

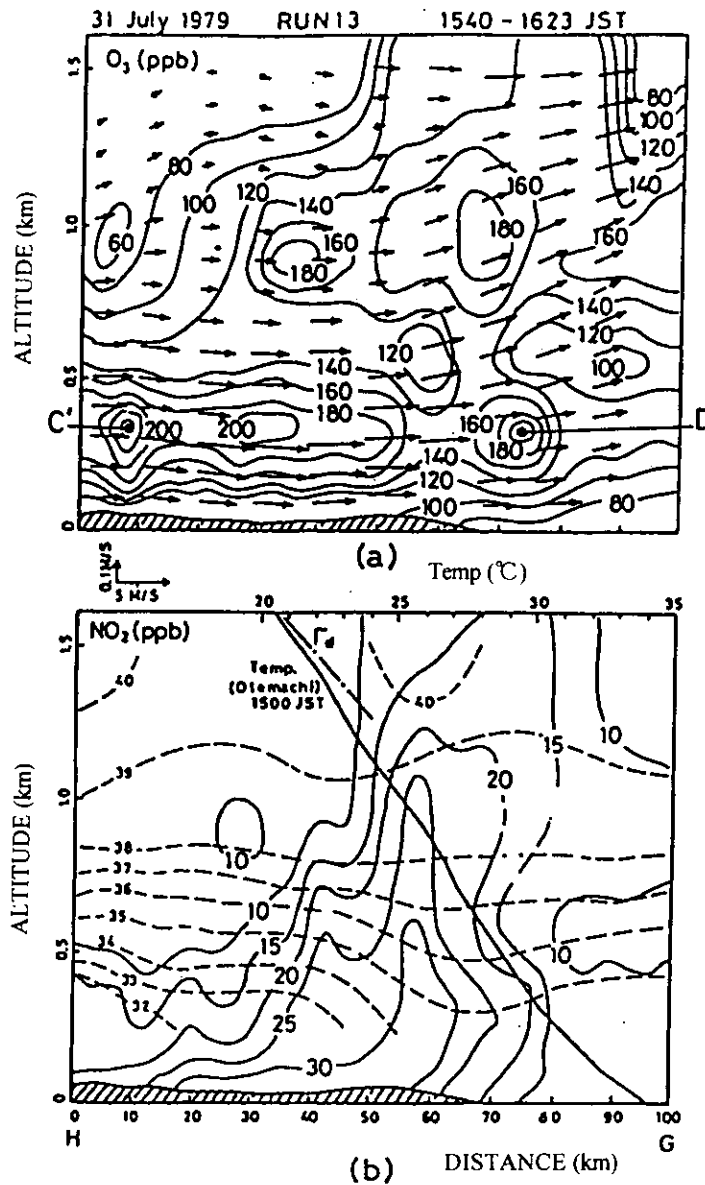


Topography of the Tokyo Metropolitan Area viewed from the south-east direction. Horizontal grid size is about 3 km square.



Map of Kanto District. flight paths and objective analysis area of wind field.

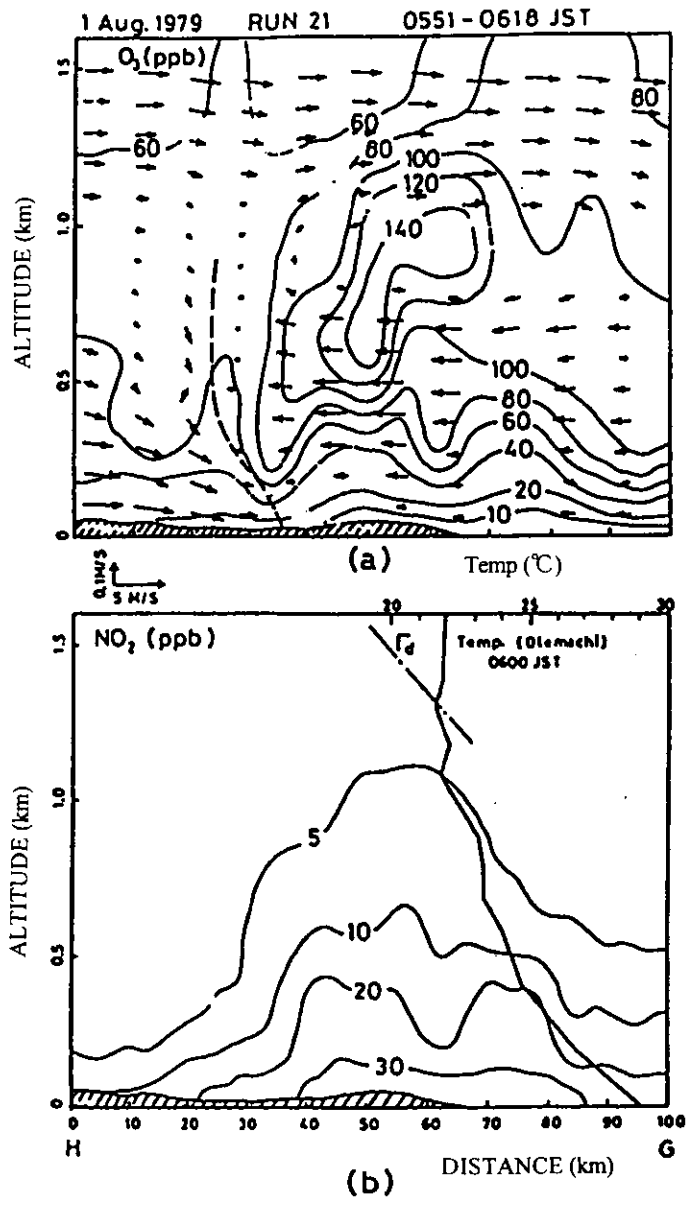
Pilot-balloon and sonde observation points are as follows: 1. Oyama; 2. Kumagaya; 3. Satte; 4. Iruma; 5. Inzai; 6. Otemachi; 7. Yokohama; 8. Sodegaura; 9. Chigasaki; 10. Miura; 11. Ichihara; 12. Ohara; 13. Urawa; 14. Tsukuba; 15. Nagareyama; 16. Tsudanuma; 17. Musashino; 18. Hachioji; 19. Atsugi.



Vertical distribution of pollutants in the afternoon of 31 July 1979 (RUN 13: 1450-1630JST. Cross-section H-G). (a) O₃ distribution and vertical wind profile (v and w components) calculated from the modified MATHEW method. Vertical wind component w is emphasized (see wind scale). The label C and D in (a) indicate the marked air masses of Trajectories C and D in Fig.10. (b)NO₂ distribution and potential temperature (dashed line) and temperature profile at Otemachi (1500JST).

図 4.4.3.1 関東地域に於ける大気汚染の立体分布の観測例

(Uno, I., Wakamatsu, S., Suzuki, M. and Ogawa, Y.: Three-dimensional behavior of photochemical pollutant over the Tokyo metropolitan area. Atmospheric Environment, 18, 751-761 (1984) から転載)



Vertical distribution of pollutants in the early morning of 1 August 1979 (RUN 21: 0445-0620 JST, cross-section H-G). (a) O_3 distribution and vertical wind profile (v and w components) calculated from the modified MATHEW method. The hard dashed line indicated the discontinuity line of wind and in the near of this line, the small downdraft wind zone are detected. (b) NO_2 distribution and temperature profile at Otemachi (0600 JST).

図 4.4.3.2 関東地域に於ける大気汚染の立体分布の観測例

(Uno, I., Wakamatsu, S., Suzuki, M. and Ogawa, Y.; Three-dimensional behavior of photochemical pollutant over the Tokyo metropolitan area. Atmospheric Environment. 18, 751-761 (1984) から転載)

4.4.4 広域大気汚染の分布

光化学オゾンの地域分布や時刻変化には気象条件が大きな役割を演じる。東京、大阪、名古屋などの日本の大都市は臨海地域に位置しているため海陸風の影響を強く受ける。日中は海風により大気汚染物質は化学反応をおこしながら内陸に輸送される。一酸化窒素は直ちに大気中のオゾンや RO_2 ラジカルと反応して二酸化窒素となるため一般に都心近傍において二酸化窒素のピークが出現する。更に内陸に輸送される過程で光化学オキシダントや二次生成エアロゾルの濃度が高くなる。もし反応性の高い炭化水素成分が多く排出されている場合には、光化学オキシダントやエアロゾルなどの二次生成大気汚染物濃度の生成速度が高まるためより都心に近いところで高濃度が発生する。また風速が大きい場合には大気汚染物質はより早く内陸に輸送される。この様に反応と気象が相互に影響して大気汚染濃度の時刻変化や地域分布を決める事となる。気象条件によっては、都市及びその周辺地域の大気汚染物質は、更に内陸へと輸送され広域大気汚染をもたらす。

大気汚染の内容は環境負荷の構造変化や社会システムの変化により大きく変わりつつある。我が国における大気環境問題は広域化、多様化しており、我々の生活スタイルとも極めて深い関連を持つ様になって来た。今日の都市域大気汚染発生源の主要なものは自動車である。自動車台数の増加と道路網の拡大により窒素酸化物などの大気汚染物質排出量は増大し広域化している。大気汚染物質の排出総量の増加が大気環境問題を質的に変えつつある。この事により東京を中心とした関東地域においても大阪を中心とした関西地域においても大気汚染は都心部から周辺地域へと拡大している。これに伴って光化学大気汚染や二次生成エアロゾルの濃度も都心地域よりも郊外地域で相対的に高濃度の出現率が増加している。また汚染物質も単体ではなく汚染物の相互関連性や有害化学物質を考慮に入れた影響評価が必要となっている。一方、国境を越えた大気環境問題も重視しなければならない。エアロゾルや酸性降下物に関しては中国や韓国を中心としたアジア地域における大気汚染物質排出量の急速な増大による海を越えての移流の寄与が無視出来なくなり、このためモニタリングとデータ解析が大変重要になっている。

4.4.5 大気汚染分布把握とモニタリング

環境基準または指針が定められている大気汚染物質に関しては1時間平均値を基準とした濃度測定による常時監視が行われており、全国で、平成6年度、一般環境大気測定局が1,728局、自動車排出ガス測定局が395局が稼働している。我が国では二酸化硫黄、二酸化窒素、光化学オキシダントの測定方法には吸収液を用いる湿式法が用いられて来たが、乾式法での測定も同等の方法として認められている。測定に当たっては測定器の校正方法の確立が必要である。また現在の大気汚染の測定局は公害対策の歴史的背景から主に高濃度の汚染を監視する事を目的として設けられて来たため、その多くは都市域に集中している。

これらの測定局の管理は行政区単位で行われているため必ずしも大気汚染の生成メカニズムを考慮した配置にはなっていない。汚染物質ごとに発生源の分布や寿命時間が異なるため、その配置の密度や範囲は汚染物ごとに検討する事が合理的である。大気汚染の測定の目的を明確化するとともに測定技術の進歩や社会的な必要性の変化に対応して測定方法、測定項目、測定密度等に関する見直しを測

定の整合性を確保しつつ適宜行う必要がある。VOCs成分の予測を行うためには、環境濃度の把握も大切である。しかし現在の我が国のモニタリングステーションにおいてはVOCs成分の測定は全く行われておらず、測定はNMHC（non-methane hydrocarbon：非メタン炭化水素）であり炭素の総数がFID（flame ionization detector）によりカウントされているのみである。今後はVOCs成分の中で重要な物質は体系的に自動分析し測定値を評価する必要がある。

(4.1) 参考文献

- 1) 森口實, 千秋鋭夫, 小川弘; 環境汚染と気象, 朝倉書店 (1990)
- 2) 環境庁; 南関東大気環境調査報告書 (1977)
- 3) Johnson, W. B., Ludwig, F. L., Dabbert, W. F. and Allen, R. J.: An Urban Diffusion Simulation Model for Carbon Monoxide, *J. of the Air Pollution Control Association*, 23, (6) 490-498 (1973)

(4.2) 引用文献

- 1) B.J.Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr.; "Atmospheric Chemistry", p.429, John Wiley & Sons, Inc., New York (1986)
- 2) H. B. Singh and P. L. Hanst; *Geophys. Res. Lett.*, 8, 941(1981)
- 3) B.J.Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr.; "Atmospheric Chemistry", p.550, John Wiley & Sons, Inc., New York (1986)
- 4) S.A. Penkett and K. A. Brice; *Nature (London)*, 319, 655 (1986)
- 5) J.G.Calvert, ed.; "SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanism: Atmospheric Considerations", Butterworth, Boston (1984)
- 6) S.N. Pandis and J.H.Seinfeld; *J. Geophys. Res.*, 94, 1105 (1989)
- 7) W.B.De More, S. P. Sander, D. M. Golden, M. J. Molina, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard and A. R. Ravishankara; "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation Number 9", p. 217 JPL Publication 90-1 (1990)

(4.3) 参考文献

- 1) 若松伸司; 大気汚染のシミュレーション, *空気調和・衛生工学*, 70, (11) 879-887 (1996)
- 2) 昭和 56 年度環境庁委託業務結果報告書, 光化学オキシダントに関する文献レビュー, 日本科学情報センター (1982)
- 3) Committee on Tropospheric Ozone Formation and Measurement; *Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution*, National Academy Press (1991)

(4.4) 参考文献

- 1) 柳下正治, 真継博, 大井通博; 浮遊粒子状物質対策に係る総合戦略の策定に向けての考察, *大気環境学会誌*, 31, (2) A23-A33 (1996)
- 2) Ohara, T., Uno, I. and Wakamatsu, S.; Recent Trend in Precursor Concentrations and Oxidant Distribution in the Tokyo and Osaka Areas, *Atmospheric Environment*, 30, 715-721(1996)
- 3) Ogawa, Y., Suzuki, M., Uno, I. and Wakamatsu, S.; Tree-Dimensional Behavior of Photochemical Pollutant over the Tokyo Metropolitan Area, *Atmospheric Environment*, 18, 751-761(1984)
- 4) Kurita, H., Muroga, H., Sasaki, K., Ueda, H. and Wakamatsu, S.; Long-Range Transport of Air Pollution under Light Gradient Wind Conditions, *J. Climate and Applied Meteor.*, 24, 425-434 (1985)