

### 4.3 大気汚染物質濃度変化

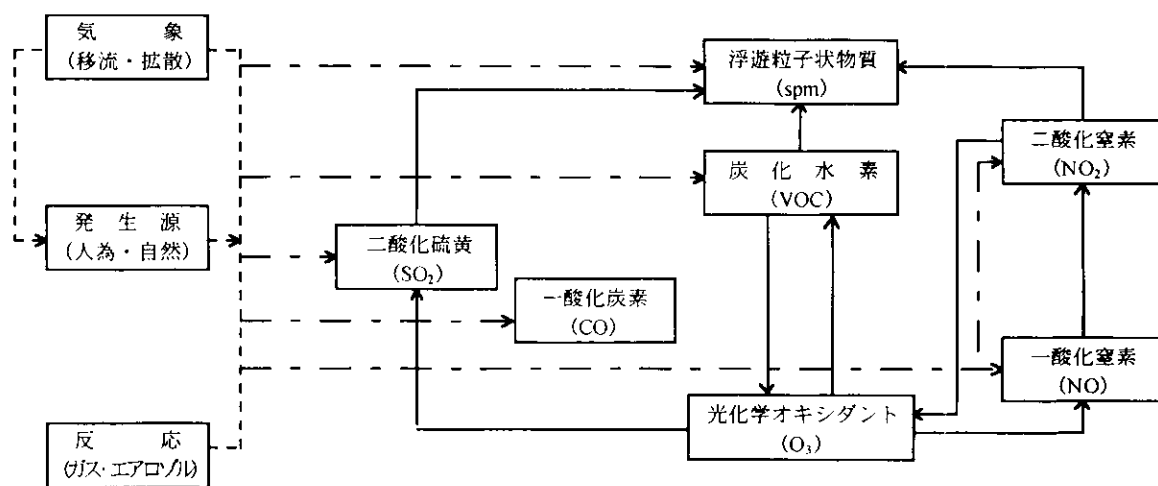
#### 4.3.1 はじめに

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

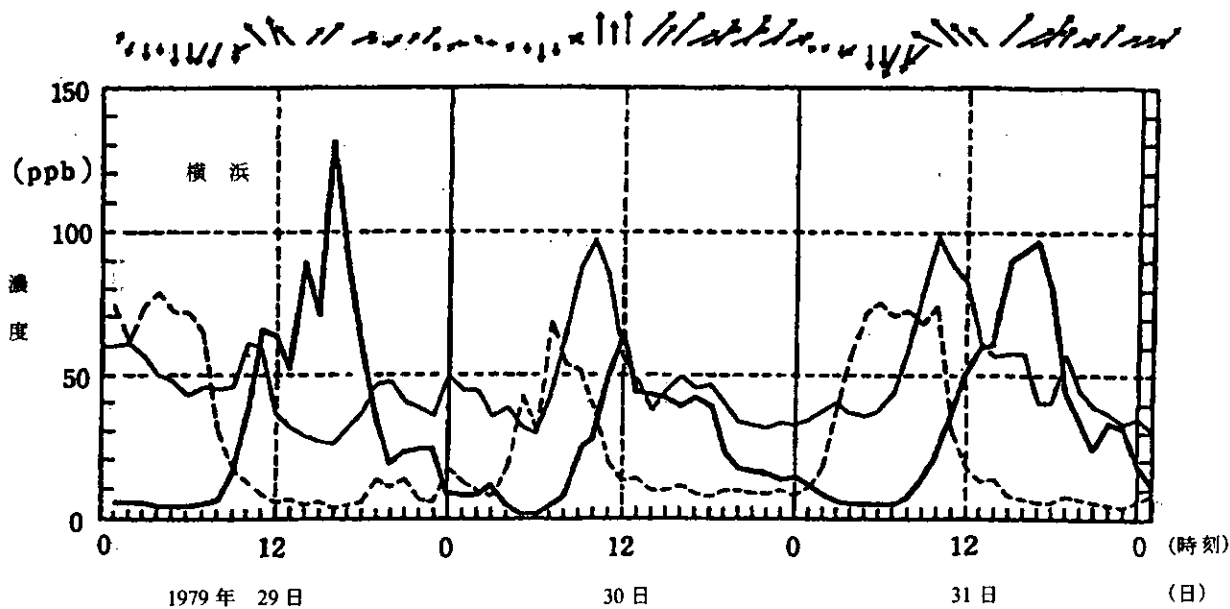
図 4.3.1 大気汚染物質相互の関連性

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）NO<sub>2</sub>（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。即ちオゾンを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(- - -)、NO<sub>2</sub>(—)、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(NO<sub>2</sub>)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<sub>x</sub> 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。