

称号及び氏名	博士（工学）板野 泰之
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 31 日
論文名	「Study on the Behavior of Photochemical Air Pollutants in Osaka City Metropolitan Area (大阪大都市圏における光化学大気汚染物質の挙動に関する研究)」

論文要旨

光化学スモッグは、大気が安定であり日射が強い条件下で、光化学オキシダントと総称される様々な酸化性物質が非常に高濃度となる現象である。光化学オキシダントは目や呼吸器に影響があり、近年日本各地でその濃度の増加傾向が報告されるようになった。光化学オキシダントの約 9 割以上はオゾン (O_3) であることが知られている。過去の研究により、都市で放出された一酸化窒素 (NO) が酸化されて二酸化窒素 (NO_2) が生成し、その NO_2 が紫外線を受けることで O_3 が生成すること、および、非メタン炭化水素 (NMHC) が関与する光化学反応により NO の酸化反応および O_3 の生成が促進される機構が明らかになっている。しかしながら、実環境においては O_3 の濃度に関与する多くの要因のため、その挙動は季節や地域によって大きく異なる。大阪市は O_3 の前駆物質である窒素酸化物 (NO_x : $NO+NO_2$) および NMHC の放出量が極めて多く、様々な対策が先駆的に取り入れられてきた地域である。また周辺にも大きい発生源が存在するため、市外からの大気汚染物質の影響を大きく受けるという特徴がある。本論文では、大阪市を対象に様々な観測を行うことで、 O_3 および他の光化学汚染物質を解析し、実大気中でそれらの濃度変動を支配する要因分析と挙動解明を目的とした。

第 1 章において、この様な背景および本論文の目的について述べた。

第 2 章の冒頭では、日本で用いられてきた O_3 の測定に関する問題点について論じた。大阪市のように NO_x が高濃度で存在する地域では O_3 の測定に対して NO_x が非常に大きく干渉し、その干渉が O_3 測定値の 30 % を占めることもあるという実態を提示すると共に、過去に遡ってその干渉を補正する手法を提案した。次に、大阪市に設置されている大気汚染常時監視データを解析し、 O_3 および他の大気汚染物質の平均的な季節変化の特徴を調べた。大阪市における NO_x およ

びNMHC濃度は、冬季（11-2月）に高濃度、夏季（7-9月）に低濃度となる季節変動を示した。この変動パターンは代表的な一次汚染物質である一酸化炭素（CO）の変動と同様であった。一方NO₂は一次汚染物質と同様に夏季に低濃度となったが、高濃度となる時期は11月から5月にかけてであった。更にO₃は4-6月に高濃度、11-1月に低濃度となり、他の汚染物質と全く異なる季節変動を示すことが明らかとなった。このO₃濃度の変動はNO₂/NO_x比と同期していることがわかり、NOからNO₂への酸化過程とO₃の変動との間に密接な関連があることを実際の環境データから示すことができた。発生源におけるNO_xの9割程度はNOであることが知られている。放出されたNOは、大気中のO₃またはNMHCから光化学的に生成する過酸化ラジカル（ROO \cdot ）によりNO₂へと酸化される。第2章の後半では、市内の沿道におけるNOからNO₂への酸化挙動とNO₂濃度の関係を詳細に解析した。各月のNO₂濃度（1時間値）の上位10番目までの平均濃度は一年を通じて100 ppb程度で一定であったが、NO₂/NO_x比は冬季には0.2から夏季には0.6程度まで大きく変化していた。この結果より、高濃度NO₂現象を引き起こす2つの機構があることがわかった。すなわち、冬季はNOの酸化反応は抑制されているが、大気が安定であるためNO_xが非常に高濃度となり、比率としては小さいNO₂の濃度も十分高くなる。一方、夏季は大気の混合が活発であるためNO_x濃度は低下するが、NOの酸化反応が促進されてNO₂/NO_x比が上昇し、NO₂が高濃度となる。この様に、大阪市における高濃度NO₂現象を、NOの酸化の観点から分類できることがわかった。

第3章の前半では、NOからNO₂への酸化過程を、NMHCとの関連に注目して行った調査および解析結果を示した。ROO \cdot による酸化反応の寄与を調べるため、NMHC濃度が大きく異なる市内の2地点で同時に観測を行った。総NMHC濃度が高い地点においては、春季に行った観測でNMHC成分濃度の減少に伴いNO₂/NO_x比が増加する傾向がみられた。一方、秋季に行った同様の観測では、逆にNMHC濃度が低い地点で同様の傾向が観測された。このNMHC濃度とNO₂/NO_x比の相関は、NOの酸化反応にNMHCが関与していることを支持する結果であったが、季節や場所による相関の違いを説明することはできなかった。

第3章の後半では、O₃とNO₂の濃度とを'オキシダント(O_x)と定義し、その値を用いてNOの酸化過程を調べた。ここで用いたO_xは光化学オキシダントとは異なる仮想物質であり、その濃度はNOがO₃により酸化されるときには保存され、ROO \cdot により酸化されると増加する。NMHC濃度が大きく異なる2地点間で比較したところ、O_x濃度は非常によい一致を示した。更に、大阪市内全域でもO_x濃度はよく一致することがわかった。この結果より、大阪市内でのNOの酸化に対するROO \cdot の寄与はあまり大きくないことが示唆された。また市内のNO₂濃度は、O_xがNO_xを下回ったときにはO_xと、NO_xを上回ったときにはNO_xとそれぞれよ

く一致していた。この観測結果は化学反応論からも近似的に説明することができた。これらの結果より、市内で放出されたNOは主としてバックグラウンドO₃により速やかに酸化されてNO₂を生成していることが示された。またこの関係から、光化学大気汚染物質を規制する上で重要な知見が得られた。すなわち、1) O_xがNO_xよりも低濃度であるときは、NO_x濃度を低減してもNO₂濃度の低減にはつながらないと考えられること、2) O_xがNO_xよりも高濃度のときは、NO_xを削減するとNO₂濃度は低減すると考えられるが、消費されるO₃も少なくなり市内のO₃濃度が増加する可能性があること、等である。1985 - 2002年までのO₃、O_xおよび他の大気汚染物質の長期変動を調べると、O_x濃度は1990年代半ばまでは増加傾向(0.8 ppb/yr)、それ以降は横ばい(0.1 ppb/yr)で推移していたにもかかわらず、O₃濃度は期間中約0.6 ppb/yrの割合で直線的に増加していた。一方NO₂濃度は1990年代半ばまでほぼ横ばい(0.0 ppb/yr)で推移し、それ以降減少傾向(-1.0 ppb/yr)であった。大阪市域からのNO_x排出量は減少傾向にあり、実際に大気中のNO_x濃度も、多少増減はあるが全体的な減少傾向を示している。これらの結果は、大阪市におけるNO_x排出量の削減によりO₃の消費が減少し、O₃濃度が増加している可能性を示している。近年のO₃濃度の増加傾向に対し、アジア地域における前駆物質排出量の増加に伴うバックグラウンドO₃濃度の増加や、日本国内における前駆物質の排出特性の変化などが指摘されていた。本結果より、これらの要因に加えて国内におけるNO_x排出削減も重要な要因であることを指摘することができた。

第4章では、船舶からの排出ガスが大阪市に及ぼす影響について調べるために行った調査および解析を示した。大阪湾は大小50以上の港に囲まれており、船舶交通が多い。また、大阪湾上の船舶からのNO_x排出量は非常に大きく、大阪府下全域の自動車からの排出量と匹敵する値が予測されているため、その排出ガスが大阪湾に隣接する大阪市の大気汚染に影響を与える可能性がある。調査船を用いた大阪湾内および湾外の海洋大気観測の結果、大阪湾内で60 ppbを超える高濃度のNO_xが頻繁に観測されることが明らかになった。また、湾内における海洋大気中のNO_x濃度は、日中に高濃度となる日変動パターンを示すことを初めて明らかにした。一方湾外ではNO_x濃度に明確な日変動パターンは見られず、10 ppb程度で推移した。この日変動パターンの違いは、船舶から排出されるNO_xに起因するものと推測された。更に、大阪湾内ではO₃濃度が都市と同様の日変動パターンを示すことが明らかとなった。次に大阪湾岸の超高層ビル屋上において観測を行い、大阪湾および大阪市内から移流してきた気塊中の汚染物質濃度を比較して船舶排出ガスの影響を調べた。市内から移流した気塊中にはNO_xが高濃度で存在しており、特に微風条件下で顕著であった。大阪湾を経て市内に移流してきた気塊において、大阪市中心部を経た気塊と同程度の

高濃度NO_xが頻繁に観測された。しかしながら、大阪湾由来の気塊中にのみ非常に低濃度のNO_xもしばしば観測されることがわかった。この結果は、大阪湾上の船舶から排出されるNO_xは市内の大気質に影響を及ぼすが、その程度は船舶の運航状況により非常に大きく変化することを示唆するものであった。

第 5 章では、本論文において得られた結果と意義および今後の課題を総括した。

本論文の基礎となる発表論文

No.	論文題目	著者名	発表誌名	本論文との対応
1	都市大気中の光化学オキシダント測定値に対するNO _x の影響の実態とその補正法	板野泰之 浅山淳 斎藤良幸 坂東博 竹中規訓 森義明	環境科学会誌, 印刷中	第2章
2	Recent Trend of Gaseous Pollutants in Metropolitan Osaka, Japan: Photochemical Insight	Y. Itano M. Warashina K. Takeda H. Bandow Y. Maeda Y. Young-Eok Z. Xiandan M. Tanaka	Proceedings of 12th World Clean Air & Environment Congress and Exhibition, <u>F-104</u> , 1-6 (2001), Seoul, Korea	第2章
3	大気汚染常時監視測定局のデータを用いた大阪市のNO _x 成分の挙動解析—高濃度NO ₂ 出現パターンの季節変化—	板野泰之 藁科宗博 武田海平 坂東博 前田泰昭 田中正宣	全国公害研会誌, <u>25</u> , 31-37 (2000)	第2章
4	Oxidation of Nitrogen Oxide Related to Photoreactive Hydrocarbons in Urban Atmosphere	Y. Itano M. Warashina K. Takeda H. Bandow Y. Maeda M. Tanaka	Water, Air, and Soil Pollution, <u>130</u> , 403-408 (2001)	第3章
5	Impact of Oxides of Nitrogen Reduction on the Long-term Ozone Trend in	Y. Itano H. Bandow N. Takenaka	Science of the Total Environment, submitted for	第3章

	Urban Atmosphere: A Statistical Case Study for the Osaka Metropolitan Area of Japan	Y. Saitoh A. Asayama J. Fukuyama	publication	
6	On-board Investigation of Marine Atmosphere over Osaka Bay and Surrounding Sea Area in Japan: Implication of Strong NO _x Emission, Daily Variation and Its Effects on Inland Air Quality	Y. Itano H. Bando N. Takenaka A. Asayama H. Tanaka S. Wakamatsu K. Murano	Terrestrial, Atmospheric, and Oceanic Sciences, submitted for publication	第 4 章

本論文に係るその他の発表

No.	論文題目	著者名	発表誌名
1	Relation between NO Oxidation and Photoreactive Hydrocarbons in Urban Atmosphere	Y. Itano M. Warashina H. Bandow Y. Maeda K. Takeda M. Tanaka	Proceedings of the 2nd International Conference on the Effects of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in East Asia, 82-85 (1999), Seoul, Korea
2	Observation of Photochemical Air Pollutants over Osaka Bay Area	Y. Itano M. Warashina Y. Mori M. Tanaka A. Asayama H. Tanaka H. Bandow N. Takenaka K. Murano S. Wakamatsu	Proceedings of International Workshop on Environmental Problems in East Asia, 31-38 (2002), Kyoto, Japan

審査結果の要旨

本論文は、大都市である大阪市を対象に、オゾンおよび二酸化窒素を主とする光化学大気汚染物質の挙動を野外観測およびそのデータ解析を行うことで解明したものである。本論文では以下の成果を挙げている。

(1) 現在日本で広く用いられている光化学オキシダントの測定法に対して、広く知られている二酸化窒素以外にも一酸化窒素が重大な干渉成分となることを示し、窒素酸化物濃度が高い地域における光化学オキシダント測定値に対する補正の必要性を述べ、有効かつ簡便な補正法を提案している。

(2) 光化学大気汚染物質の季節変化とその特徴を明らかにすると共に、二酸化窒素について興味深い解析を行っている。すなわち、月毎の高濃度現象に着目すると、二酸化窒素の高濃度現象時の NO_2/NO_x 比が明瞭な季節変化を示しており、冬期には NO_2/NO_x 比低いとき、夏期は NO_2/NO_x 比が高いときにのみ高濃度となることを示している。また冬期は一次放出される二酸化窒素、夏期においては一酸化窒素から二酸化窒素への光化学酸化反応が、それぞれ二酸化窒素濃度に関与していることを明らかにしている。

(3) 一酸化窒素の酸化過程は光化学スモッグ生成の第1ステップであり光化学大気反応の中で最も重要である。この過程について、本論文ではオゾンと二酸化窒素の濃度を O_x と定義し、その量を解析することによりしないから排出される一酸化窒素は主としてバックグラウンドオゾンにより速やかに酸化されていることが示された。この結果は、大阪市における NO_x 排出削減対策がかえってオゾンの消費を減少させ、大都市圏の近年のオゾン濃度増加を招いている関係を定量的に示している。

(4) 船舶からの排出ガスが大阪市の大気環境に及ぼす影響を調べるため、調査船を用いた大阪湾内および湾外の海洋上 NO_x およびオゾンの観測を行った。また、大阪湾岸の超高層ビル屋上においても観測を行った。その結果、大阪湾上の船舶から排出される NO_x は市内の大気質に影響を与えていること、その程度は船舶の運航状況に非常に大きく左右されていることを明らかにした。

本研究の成果は大気汚染物質の大発生源を抱える大都市圏における近年の大気環境問題に重要な知見を提供するものであり、大気環境問題の解決に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。

3. 最終試験結果の要旨

審査委員会は、平成 17 年 3 月 1 日委員全員の出席のもとに、申請者に論文内容の

説明を行なわせ、関連する諸問題について試問を行なった結果、合格と判定した。

4. 公聴会の日時

平成 17 年 3 月 1 日 3 : 00 ~ 4 : 30

5. 審査委員会の所見

本委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。