

1. はじめに

自動車排ガス中に含まれる汚染物質によって道路近傍における大気は汚染されるが、とくにそのうちで問題となっている汚染質は、窒素酸化物(NO+NO₂)である。窒素酸化物は局地的な汚染の場合には不活性と見なされるが、その中のNOとNO₂2成分を独立に考えると、反応性はきわめて高い。したがってNO₂濃度を予測する場合には化学反応と拡散を同時に考慮しなければならない。

これまでに提案されてきたNO₂濃度推定法には、経験公式¹⁾と、定常近似モデル²⁾がある。前者は指数関数型や回帰式がそれにあたり、後者は理論的に反応と拡散を考慮した近似解法である。両者に共通したモデルの特徴は、予めNO_x濃度を推定しておいて、それからNO₂濃度を求める方法をとっていることである。

理論的な考察では、NO_xを不活性とするときには反応式は表-1 にあげた式(a)(b)および(c)のみが考えられている³⁾。したがってNOとO₃とNO₂には最終的には化学平衡が成り立つ。炭化水素が反応系に加わると、それから生ずる過酸化ラジカル(RO₂)によってNOの酸化が促進されて、平衡関係はくずれる。しかしRO₂濃度が高いときには、そこでのO₃濃度も高くなるため、相対的にNO₂生成の反応速度式(c)も大きく(文法的である)なり、結局 近似的に式(a)(b)および(c)によってNO₂濃度を比較的確に推定することが可能となる。

以上のことは、式(a)の反応速度定数と、O₃濃度を知ることが非常に重要であることを意味する。

本報告は、経験公式の式形の検討ならびに野外観測値へあてはめたものの結果について述べたものである。

表-1. 反応式

(a)	NO ₂ + R ₁ → NO + O	k ₁
(b)	O + O ₂ + M → O ₃ + M	k ₂
(c)	NO + O ₃ → NO ₂ + O ₂	k ₃
(d)	NO + RO ₂ → NO ₂ + RO	k ₄

2. 経験モデル

野外のNO、NO₂、O₃の各濃度、発生源の排出強度、発生源位置、拡散場の状態の把握、および反応速度定数等の同時観測や推定を行うことは、非常に難しい。またそれを行なったとしても、測定値には、不確定な外乱、誤差、局所的な特性(とくに道路近傍、地表面近く)を含むため、それらを利用して合理的な経験公式の式形を推定することは難しい。そこで経験公式の式形の決定にあたっては、理論的近似モデルによってNO₂、NO_x濃度を計算し、その計算値を使ってそれによく適合する関数形を見つけた⁴⁾。なお理論的近似モデルとは次のような条件を持っている。

- (i) NO_x濃度は正規型定常拡散公式を使って与える。(ii) 風下のNO_x濃度は煙の垂直断面平均濃度として捉え、その断面の大きさは、煙軸濃度の十分の一のところまでとする。(iii) NO₂濃度もNO_xと同じ扱いとする。
- (iv) NOを酸化するO₃はNO_xの煙の断面が膨張する分だけ煙内に採り込まれる。(v) 煙が伝搬する空間でのO₃、NOおよびNO₂のバックグラウンド濃度は均一で一定と見なし、三者間には化学平衡が成り立っている。(vi) 反応は表-1の式(a)(b)および(c)を使う。

以上の前提条件下で作成された道路に直角な風が吹くときの風下でのNO₂とNO_x濃度比の時間的変化は式(1)と式(2)で表わされる。なお記号の説明は末尾に示す。

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{C_{NO_2}}{C_{NO_x}} \right) = -k_1 + (k_1 + k_3 C_{O_3}) \left(1 - \frac{C_{NO_2}}{C_{NO_x}} \right) + \frac{m}{k} \left\{ \frac{C_{NO_2B}}{C_{NO_x}} - \left(\frac{C_{NO_2}}{C_{NO_x}} \right) \frac{C_{NO_2B}}{C_{NO_x}} \right\} \quad (1)$$

$$\frac{d C_{O_3}}{dt} = k_1 C_{NO_2} - k_2 (C_{NO_x} - C_{NO_2}) C_{O_3} + \frac{m}{k} (C_{O_3B} - C_{O_3}) \quad (2)$$

$$C_{NO_x} = \frac{0.96 Q_L}{2.15 \sigma_z \cdot u} + C_{NO_{xB}}, \quad \sigma_z = n z^m, \quad t_p = \left[\frac{0.96 Q_L / C_0}{2.15 n u} \right]^{\frac{1}{m}} \quad (3)$$

ここで式(1)(2)は次の初期・境界条件をもつ

$$\left. \begin{aligned} t=t_0 \quad \text{で} \quad & \begin{cases} C_{NO_2} = C_{NO_{20}} \cdot (1-\alpha) + C_{NO_{2B}} \\ C_{NO_x} = C_{NO_{x0}} + C_{NO_{xB}} \end{cases} \\ t=\infty \quad \text{で} \quad & \begin{cases} C_{NO_2} = C_{NO_{2B}} \\ C_{O_3} = C_{O_{3B}} \\ C_{NO_x} = C_{NO_{xB}} \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

そこで濃度が最大値(発生源の値)と最小値(バックグラウンド値)の C_{NO_2} , C_{NO_x} の関係を満足する経験公式として次式が提案された。

$$C_{NO_2} = \beta \cdot C_{NO_{xB}} + (C_{NO_x} - C_{NO_{xB}}) \left\{ \beta + (\alpha - \beta) \exp \left\{ -a_1 (k_1 + k_2 C_{O_3}) \cdot \frac{\left(\frac{Q_L}{u} \right)^{a_2}}{C_{NO_x} - C_{NO_{xB}}} \right\} \right\} \quad (5)$$

ここで
$$\beta = \frac{k_2 C_{O_3B}}{k_1 + k_2 C_{O_3B}} = \frac{C_{NO_{2B}}}{C_{NO_{xB}}}$$

適当なパラメータの組み合わせに対して推定された a_2 の値は、ターナーの安定度 1~5 に対して 0.698-0.727 の範囲内であった。そこで以下のモデルでは安定度 2 のときの値 0.71 が使われた。 a_1 の値は、とくに野外での反応機構が十分確定的とはみなせないで $a_1 (k_1 + k_2 C_{O_3})$ を新たに $a_1 C_{O_3}$ とおき換え、新しい a_1 の値を観測データから推定することにした。

3. 野外実測値による経験公式の作成

図-1、図-2 は道路に垂直風下断面で立体的に同時測定された NO_x と NO_2/NO_x の関係を示している。○印につけられた x の値は、道路からの風下距離、○印からでている破線で結ばれた Δ 印 $\square$ 印 ∇ 印はそれぞれ x から鉛直上方向に図中に示される各高さまで観測された値を示している。○印の値は地上 1 m と 2.5 m での濃度測定値の平均値である。この図が示すようにある煙の断面内での NO_x と NO_2/NO_x の関係は、軸上濃度(○印の値をそれと見なす)が示す関係とあまり傾向が変わらない。このことは、一つの時間での観測で (x, z) に関係なく NO_x 濃度さえ与えられれば NO_2 が一つの近似関数で与えられることを示している。 NO_x 濃度、 NO_2/NO_x の関係は一般に図-1, 2 のような傾向がある。以下、各種のケースについて NO_x と NO_2 の経験公式の検討を行う。

例 1 一般環境局の長期平均濃度⁵⁾、全口に配置された一般環境局のうち 323ヶ所 で測定された年平均の NO_x 濃度と NO_2 濃度の関係を定式化する。この場合 (i) NO_2 , NO_x のバックグラウンド濃度は確かでないので 323ヶ所 で同じ値をとるものと仮定する。そしてそれらの値を (O_3 以外) 公式から逆に推定する。(ii) O_3 はパ

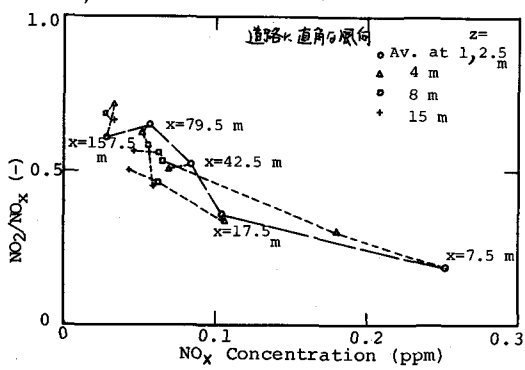


図-1 道路に直角風下断面内濃度

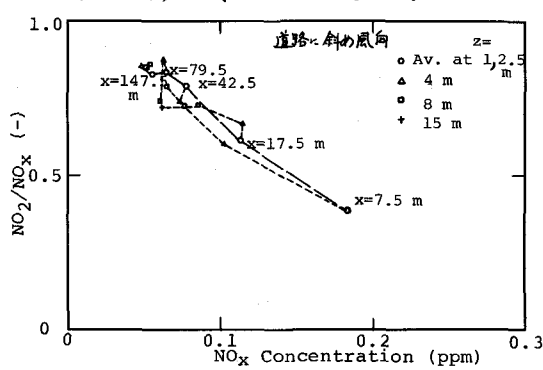


図-2 道路に直角風下断面内濃度

ラメータに含める。(iii) 排出速度、風速は変数から除く。以上の前提で式(5)は次のように変形する。

$$C_{NO_2} = a_1 + (C_{NO_x} - a_2) \left[\frac{a_1}{a_2} + \left(\alpha - \frac{a_1}{a_2} \right) \exp \left(- \frac{a_3}{(C_{NO_x} - a_2)^{a_4}} \right) \right] \quad (6)$$

ここで $a_1 = C_{NO_{2B}}$, $a_2 = C_{NO_{xB}}$ にあたる。推定された最適パラメータの値は表-2となる。式で求められる NO_2 と実測値の NO_2 の相関を図-3に示す。 $C_{NO_{2B}}$ にあたるものが 3.62 ppb, $C_{NO_{xB}}$ にあたるものが、5.63 ppb となる。一方非線形回帰方程式 $C_{NO_2} = a C_{NO_x}^b$ で NO_2 と NO_x の濃度の関係が表わせることも経験的に認められている。そこでこの回帰係数を求めてみると、 $a_1 = 1.584$, $b = 0.7098$ となった。それによる NO_2 濃度の誤差平方和は 2743.8 (ppb²) となり、式(6)のそれと比較すると後者がやや大きくなった。

表-2. 推定したパラメータの値と誤差

	a_1	a_2	a_3	a_4	データ数	誤差平方和
一般	3.62	5.63	29.1	0.787	327	2567.7
自排	と同一	と同一	20.8	と同一	170	5659.1

例2) 自動車排ガス局の長期平均濃度⁵⁾、全口の測定局のうち170ヶ所の自排局における年平均 NO_x 濃度と年平均 NO_2 濃度の関係式を求める。経験公式は例1と同様とする。ただし、一般環境局と自排局での a_1 と a_2 の値は同じであると考えべきであるので、ここでの a_1 と a_2 は例1で推定した値を使う。 a_3 と a_4 を推定すると、 $a_4 = 0.833$ を得た。(しかし例1の a_4 の値を使って a_3 のみを推定しても、誤差はほとんど変動しないことが明らかになったので、 a_4 も例1と同じ値を使い、 a_3 のみを推定した。自排局の $a_3 = 20.8$ は一般局の $a_3 = 29.1$ より小さいが、この数値の傾向は現象的にも合理的である。なぜならば、自排局は一般局よりも発生源に近いので、前者の汚染成分は後者のそれよりも反応が進んでいないと判断され、その結果が数値に現れたものと見なせるからである。

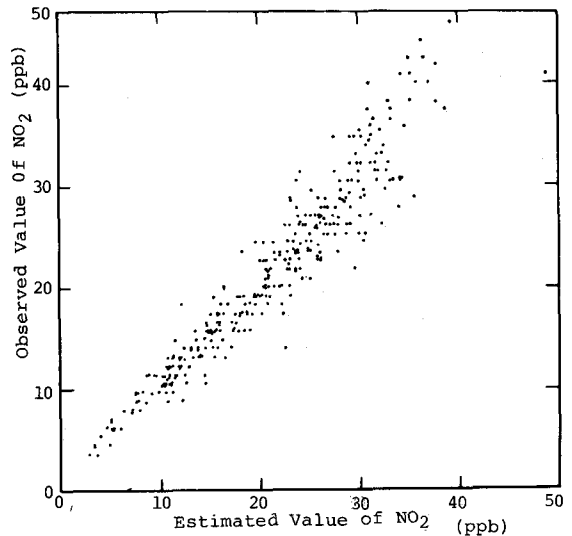


図-3. 一般環境局の年平均実測値と計算値の相関

一方 $C_{NO_2} = a C_{NO_x}^b$ で近似したとき $a = 2.842$, $b = 0.528$ となり、その誤差平方和は 5816.7 (ppb²) となった。この場合も後者の誤差がやや大きくなった。

例3) 道路近傍の汚染⁶⁾、利用したデータは、環境庁が大阪府に委託して行った道路近傍の特別観測結果⁶⁾である。

データの利用に際して次のような諸条件を与えた。

- (i) 地形区分としては、平地、中低層住宅、高層ビルに区分する。
- (ii) 風速は、高層では 52 m の値、それ以外では 15 m の値を使った。
- (iii) 道路に吹く風向を、直角風、斜風、平行風に区分した。それぞれ 45°の角度内に風向頻度が 50% 以上入る時のデータを使用した。
- (iv) 有風とは風速が 0.8 m/sec 以上と定義した。
- (v) NO_{xB} , NO_{2B} , O_3B は観測値を利用し、 NO_{xB} は

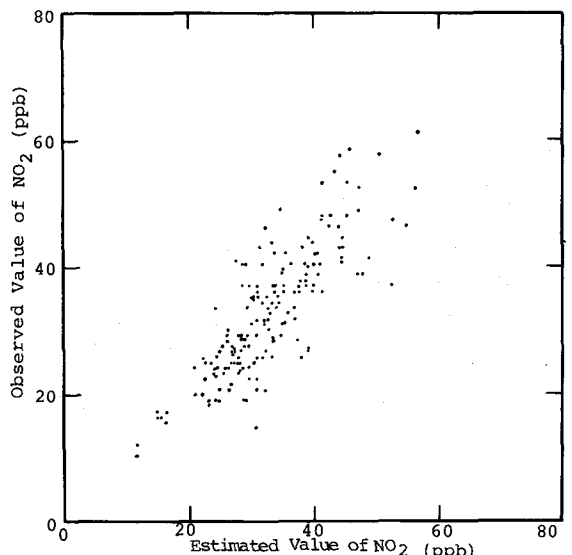


図-4. 自排局の年平均実測値と計算値の相関

観測値(風上での値がほとんど)の最小値をとり、 NO_{2B} も同じところのデータを採った。 O_{3B} は観測あり観測地裏でとられた値の最大値を採用した。

(vi) 有風時には風下道路端のみ高さ4m以上の NO_x 、 NO_2 データを除外した。その他は風下全観測値を使用。

(vii) 道路に直角な風でないときにも式-7を使用した。

$$C_{NO_2} = C_{NO_{2B}} + (C_{NO_x} - C_{NO_{xB}}) \left[\frac{C_{NO_{2B}}}{C_{NO_{xB}}} + \left(\alpha - \frac{C_{NO_{2B}}}{C_{NO_{xB}}} \right) \exp \left\{ -a_1 \frac{O_{3B} \left(\frac{Q_L}{u} \right)^{0.71}}{C_{NO_x} - C_{NO_{xB}}} \right\} \right] \quad (7)$$

上式を使って実測値にフィッティングしたとき得られたパラメータの値と、それによって求めた NO_2 計算値と実測値の相関係数の結果は表-3にまとめて示した。同結果から得られた知見は(i) 道路に対して風向が変化しても、 NO_2 の NO_x からの

表-3. 道路近傍での地形、風の条件に応じた経験公式の係数と相関

表2式にあまり影響 (ない)。(4) 滞留時 間がやや小さい方が	風と道路地域の特徴	a_1	計算値と実測値の相関						Data 数	
			$C_{NO_2}-C_{NO_{2B}}$			C_{NO_2}				
			β_1	β_0	相関係数	β_1	β_0	相関係数		
	全域無風	3.70	0.96	0.77	0.862 [*]	0.99	1.01	0.970 [*]	288	
a_1 が小さくなる。	有風	平坦地斜風	1.36	1.19	-0.77	0.734	1.12	-1.30	0.936	158
同表中に示された		低中層 直角風	4.33	0.97	0.39	0.799 [*]	1.06	-2.31	0.948	252
β_0 と β_1 は計算値と実		低中層 斜風	4.40	0.89	1.49	0.776	0.92	3.22	0.932	425
測値とほぼ一致する		低中層 平行風	5.08	1.10	-2.57	0.807	1.04	-3.24	0.974	79
		高層 斜風	2.04	0.79	5.12	0.727	0.94	5.95	0.924 [*]	54

うに示したときの回帰式 $C_{NO_2} = \beta_0 + \beta_1 C_{NO_2}$ の係数である。*印のついていものは β_0 , β_1 の求めた値の $\beta_0=0$, $\beta_1=1$ に対する検定で両者共に有意水準95%で棄却されないケースである。

図-5は表-3の結果の一部として、無風をとり上げ、 NO_2 の実測値と計算値の相関を示している。

4. 結論

図-6中のプロットは、西宮市(市)で連続24時間にわたって、幹線道路端(端より風下4.4mの地上)で特別観測した NO_x と NO_2 濃度の関係を示したものである。図の右上のプロットは1日で交通量の多い時間帯の高濃度の値を示し、左下のプロットは夜間交通量の少ない場合に当たる。

一方同図中の曲線は例2によって得られた自排局の公式を使って求めた計算値を示す。曲線はヤメ実測値よりも NO_2 濃度を過大に推定しているが、これは観測点が自排局のそれよりも、発生源の近傍であるので自排局の汚染物質より反応が進行していないことを示すとも考えられる。このように経験公式は平均した時間の異なる測定例などへの適用と検討を行う必要があるが、一般的なモデルの特徴を示すと次のようになる。

① O_{3B} が得られない場合など時々に応じて経験公式を变形

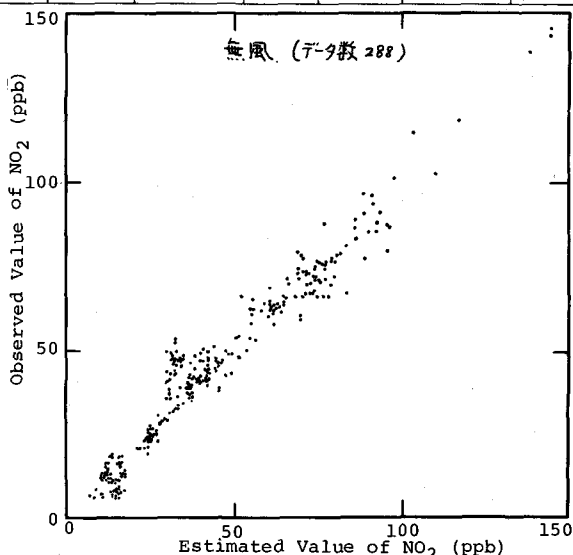


図-5 実測値と計算値の相関

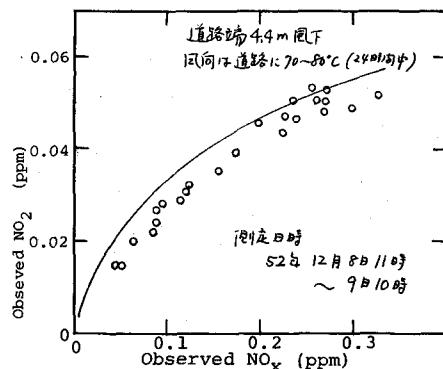


図-6 西宮市で特別観測された NO_x 、 NO_2

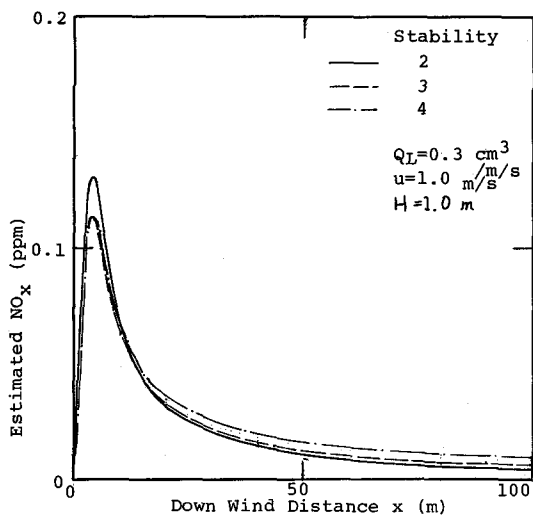


図-7 道路に直角な風で1.0m/sでの各安定度による風下距離とNO_x濃度の計算による値

して利用することができる。② 高濃度から低濃度の広い範囲にわたってモデルを適用することができる。③ 道路近傍でのNO₂とNO_xの関係は、道路に対する風向の違いにあまり鋭敏な影響が現われていない。④ 公式の変数から(Q_L/u)を除くと、発生源と観測地点の距離によって指数項の分子にみかき係数が変化する傾向がみられ、煙源に近いときには小さく、遠いときには大きくなる。⑤ O_{3B}を変数にするとその方がNO₂濃度の推定精度は高くなる。

次に式(7)において a_1CO_{3B} , $C_{NO_{2B}}$, $C_{NO_{xB}}$ にある仮定値を与えて解いた。 C_{NO_2} と C_{NO_x} の関係を図8-1~4に示しておく。なお線源排出強度 Q_L は $0.4 \text{ cm}^3/\text{m/s}$ を、風速は 1 m/s と 2 m/s 、安定度はターナーの安定度2と3を仮定している。このような図をいくつか求めておくと、道路近傍での諸変数が推定されればそれからNO₂濃度が推定できる。図中で縦座標軸の切片は β の値を示すが、そこから3本の曲線が分かれて出ているが、これは上から a_1CO_{3B} をそれぞれ 0.12 , 0.08 , 0.04 のケースに対する曲線を意味している。

図-7は、ターナーの方法による拡散公式で求めた道路から直角風下の地表面の汚染濃度分布を示している。

経験公式(7)を使用するにあたってNO₂の濃度の

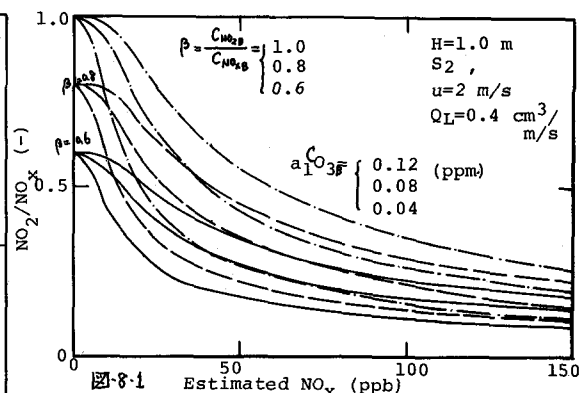


図-8-1

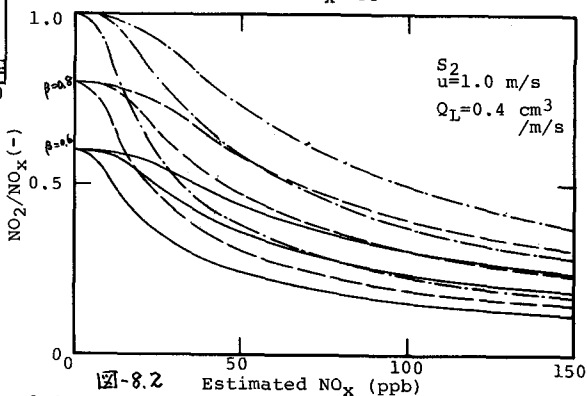


図-8-2

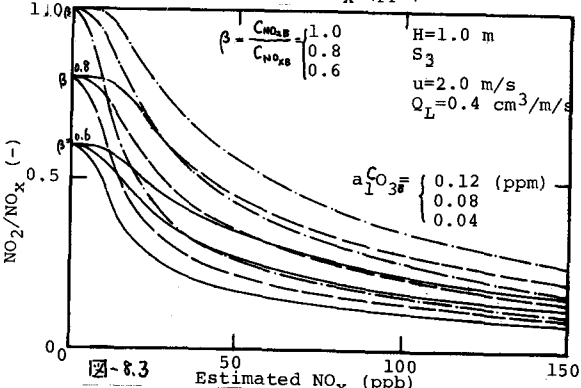


図-8-3

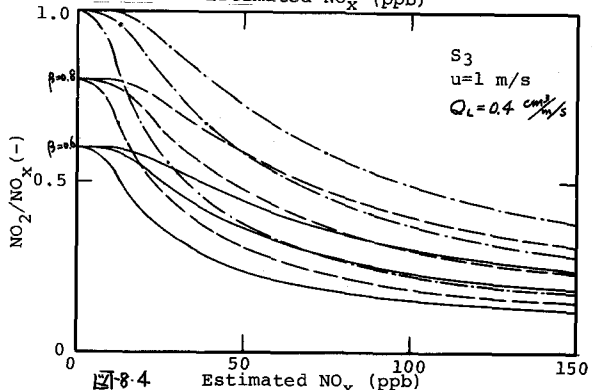


図-8-4

図-8. 変数に数値を仮定して与えたときの計算(式-7)によるNO₂/NO_x

推定精度を上げるためには、 NO_2 、 NO_x 、 O_3 の各バックグラウンド濃度を正確に把握することが必要である。

おわりに、道路近傍の NO_x 濃度、自動車排ガス強度、気象条件等、多くの野外観測資料は、環境庁大気保全局大気規制課ならびに大阪府から提供を受け、同時に関係者から多大な協力と便宜を賜った。紙上を借りて、ここに関係各位に心から厚く謝意を表します。なお計算処理等は、京都大学大型計算機センターを利用した。

記号説明

a_i, b : 推定することにより求めたパラメータ

C_i : i 成分濃度 (ppm. or. ppb)

C_{iB} : i 成分のバックグラウンド濃度(%)

k_j : 反応速度定数 (ppm・minの単位)

m, n : ターナーの方法による煙の分散を示すパラメータ

Q_L : 線煙源排出強度 ($\text{cm}^3/\text{m}/\text{s}$)

RO_2 : 過酸化ラジカル (ppm)

t : 時間, t_0 は発生源初期濃度に相等しい仮想的滞留時間, (min)

u : 風速 (m/s)

α : 発生源における $\text{CNO}_2/\text{CNO}_x$ の値で0.05とする

β : $\text{CNO}_2/\text{CNO}_{xB}$ の値 (-)

σ_z : 煙の鉛直方向の拡散の標準偏差, (m)

参考文献

- 1) 横山長之 山本晋 : NO_x の大気拡散の予測について, 産業公害, 11, 6, 1975
- 2) 木村富士男 : 近似解法による NO , NO_2 , O_3 の反応拡散モデル, 大気汚染学会誌, 13, 2, 1978
- 3) 池田有光, 平岡正勝, 河本建男 : 大気汚染光化学反応機構のモデル化—炭化水素, 窒素酸化物系—, 大気汚染研究 11, 6, 1977
- 4) 池田有光, 平岡正勝 : 大気中二酸化窒素の汚染濃度予測モデル(Ⅱ)—理論的検討—, 大気汚染学会誌 14, 6, 1979
- 5) 環境庁大気保全局大気規制課編 : 日本の大気汚染状況, 昭和53年度版
- 6) 大阪府 : 低煙源拡散実態調査報告書, 環境庁委託調査, 昭和52, 53年2月
- 7) 西宮市 : 西宮の環境, 昭和52年度版