

(8) 沿道地域におけるNO酸化反応について

Analysis of NO-NO₂ Reaction in Areas along Road

足立義雄 阪井清志

Yoshio ADACHI, Kiyoshi SAKAI

ABSTRACT; The purpose of this study is to investigate the NO-NO₂ reaction in areas along road applying the statistical analysis to the data of measurements on the roadside. And the simple formula was derived, by which we can predict NO₂ concentration from NO_x concentration of gas exhausted from automobiles as accurately as other expressions which had been already proposed.

KEYWORDS; air pollution, NO-NO₂ reaction, automobile exhaust gas

1. はじめに

自動車排出ガスによる沿道地域の大气汚染の影響を予測し評価する場合の窒素酸化物に関する対象物質は環境基準の定められている二酸化窒素である。一方、自動車排出ガスに含まれている窒素酸化物のうち大半は一酸化窒素で、この一酸化窒素が自動車の排気管から大気中に放出され、移流拡散する過程で酸化され二酸化窒素が生成する。

したがって、二酸化窒素濃度の予測を行うには、厳密に言うと、化学反応モデルと拡散モデルとを組み合わせる適用しなければならないが、この過程は非常に複雑であり、精度よく近似することは困難である。しかし、定常解析解による拡散計算と組み合わせ使用できる近似モデルについては既にいくつかの方法が提案されている。

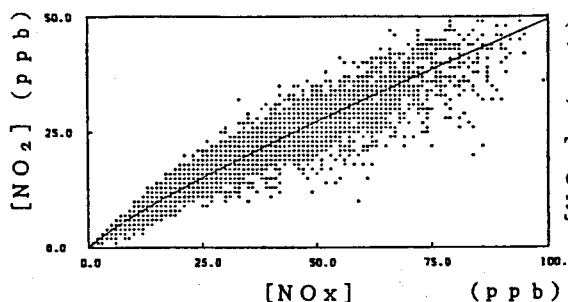
本研究では、環境庁がとりまとめている一般環境大気測定局、自動車排出ガス測定局のデータおよび建設省が道路沿道で収集した実測データを用いて、自動車から排出される一酸化窒素(NO)が二酸化窒素(NO₂)に変換する状況を分析し、統計的な手法により、窒素酸化物(NO_x)濃度から二酸化窒素(NO₂)濃度を算出する式を導いたので、結果をここに報告する。なお、拡散過程で化学反応を考慮した既存の研究成果についても検討を加えているので、その結果についても報告する。

2. 環境庁データの分析

2.1 測定局データの分析

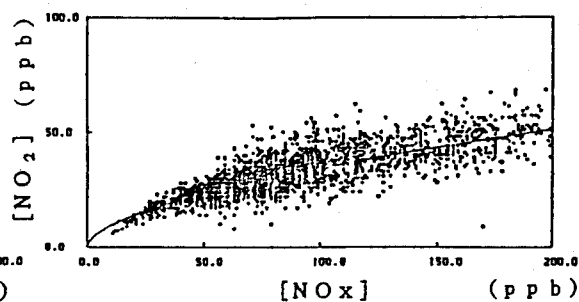
図-1および2に昭和49年度から昭和57年度の全国の一般局および自排局の年平均値について、横軸にNO_x濃度、縦軸にNO₂濃度をとってプロットしたものを示す。バックグラウンド濃度を表すと考えられる一般局のデータではNO₂/NO_xの変換率が約0.5と高いのに対して、自動車排出ガスの影響を受ける自排局では変換率が約0.3と低めである。これは「1. はじめに」でも述べたように、排出直後のガスは大部分が一酸化窒素であり、拡散の過程で酸化されていくからであり、一般に特定の排出源の影響を受

建設省土木研究所 Public Works Research Institute, Ministry of Construction



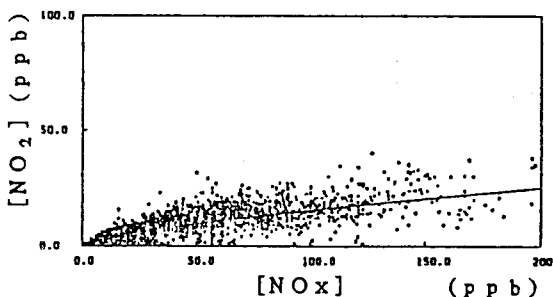
$$Y = 0.9711 X^{0.8530} \quad R = 0.9726 \quad N = 8703$$

図-1 一般環境大気測定局データの変換率



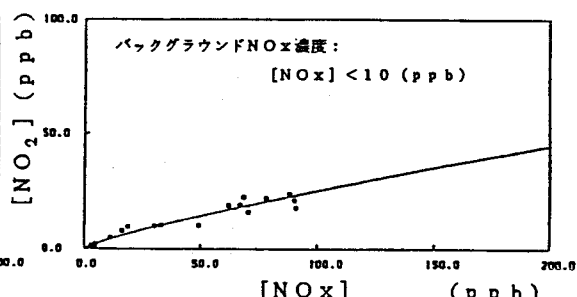
$$Y = 2.5718 X^{0.5636} \quad R = 0.8347 \quad N = 1942$$

図-2 自動車排出ガス測定局データの変換率



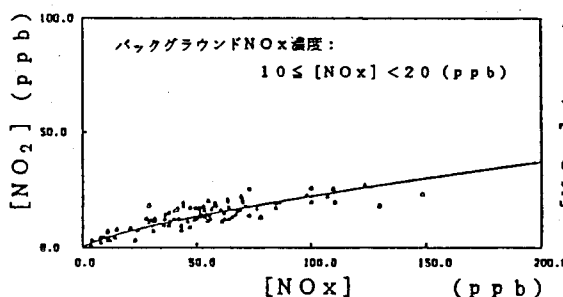
$$Y = 0.6245 X^{0.6983} \quad R = 0.6842 \quad N = 1345$$

図-3 自動車排出ガスの変換率 (年平均値)



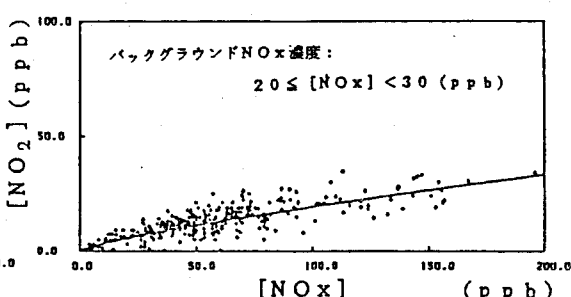
$$Y = 0.5896 X^{0.8165} \quad R = 0.9780 \quad N = 17$$

図-4 (a) 自動車排出ガスの変換率 (年平均値)



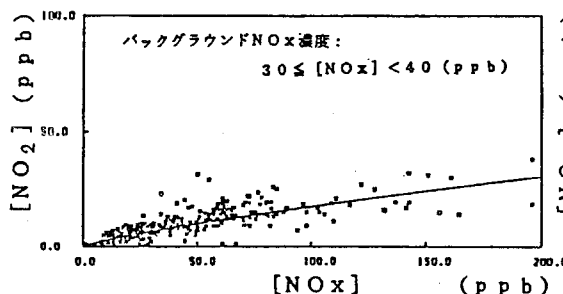
$$Y = 0.7736 X^{0.73} \quad R = 0.8862 \quad N = 100$$

図-4 (b) 自動車排出ガスの変換率 (年平均値)



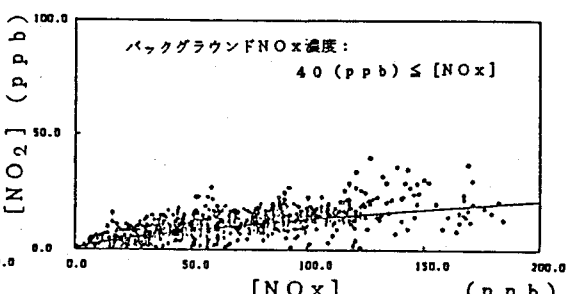
$$Y = 0.5654 X^{0.7681} \quad R = 0.7511 \quad N = 311$$

図-4 (c) 自動車排出ガスの変換率 (年平均値)



$$Y = 0.4303 X^{0.8046} \quad R = 0.7144 \quad N = 234$$

図-4 (d) 自動車排出ガスの変換率 (年平均値)



$$Y = 0.5674 X^{0.6956} \quad R = 0.6679 \quad N = 683$$

図-4 (e) 自動車排出ガスの変換率 (年平均値)

けていると考えられる測定点における変換率は、影響のない測定点における変換率よりも低めとなる。なお、上記データを年度別に整理してみたが経年的な変化は認められなかった。

2.2 自動車排出ガスの変換率

次に自動車排出ガスのみの変換率を調べるために、自排局の年平均値データからその自排局と同一市町村内にあるすべての一般局の年平均値の平均を当該市町村のバックグラウンド濃度とみなして引き、その結果得られた NO_x 値を横軸に、 NO_2 値を縦軸にとってプロットしたものを図-3に示す。図-1, 2に比べて変換率はかなり低めであるが、これは、変換率の高いバックグラウンド濃度を除いているからである。また、バックグラウンド NO_x 濃度ランク別にプロットした結果を図-4に示す。一般に、高バックグラウンド濃度では、変換率が低くなるが、図-4の結果はそれを裏付けている。これは、バックグラウンド濃度が高い地域では、 NO の酸化に寄与するオゾン濃度が低く、したがって NO の酸化反応が抑制されるためであると考えられる。なお、図-1~4において回帰曲線がべき乗関数の形をしており、 NO_x 濃度が高くなるにしたがって変換率が低くなるのもこの理由によると考えられる。

さらに測定期間の違いによる変換率の差をみるため、時間値、日平均値および月平均値について、それぞれ NO_x 値を横軸に、 NO_2 値を縦軸にとってプロットした結果を図-5~7に示した。なお、時間値および日平均値については、データ数が多くなりすぎるので、横浜市の昭和57年度のデータを、月平均値については全国の昭和53~56年度のデータを用いた。測定期間が短いほどデータのばらつきは大きい、それぞれの回帰曲線が示す変換率はほぼ等しいことがわかる。横浜市のデータを用いた時間値と日平均値の変換率は多少低めであるが、横浜市の NO_x バックグラウンド濃度が高いことを考慮すると、月平均値や年平均値とほぼ対応している。

上記のデータを用いて月別に変換率を整理した。年間を通じての変換率は、春から夏季にかけて高く秋から冬季にかけて低くなり、最大の月は最小の月の約2倍の変換率となる。年間を通じての変化は、バックグラウンド NO_x 濃度が春から夏季にかけて低く、秋から冬季にかけて高くなること、および日射の影響でオゾン濃度が春から夏季にかけて高く、秋から冬季にかけて低くなることにより説明できる。

3. 建設省データの分析

建設省が昭和54年から57年にかけて各地の道路沿道で行った実測調査の1時間値データを用いて横軸に NO_x 濃度、縦軸に NO_2 濃度をとってプロットしたものを図-8に示す。なお、このデータは

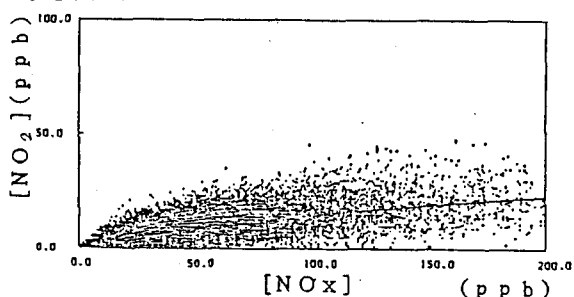


図-5 自動車排出ガスの変換率（月平均値）

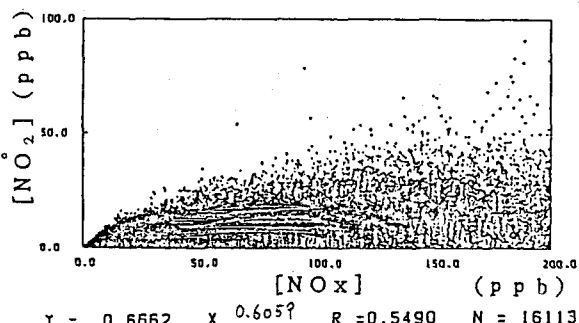


図-6 自動車排出ガスの変換率（日平均値）

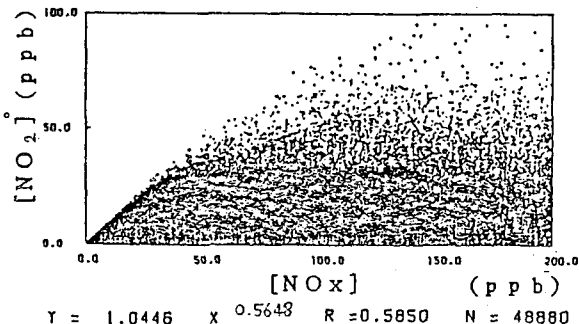


図-7 自動車排出ガスの変換率（時間値）

各観測点の濃度から道路に対して風上側の50～200m地点における濃度をバックグラウンド濃度とみなして除き、当該道路に起因する濃度のみを求めたものである。環境庁データに対して約1.7倍高い変換率を示している。これは、ひとつには、建設省データは NO_x バックグラウンド濃度が低いデータが多いのに対し、環境庁データは逆に高いデータが多いためであり、また、建設省データの観測点の道路端からの距離は0mのものから150mのものまで広い範囲にわたって分布しているのに対し、環境庁データ（自排局）の観測点の道路端からの距離はほとんどが10m以内であり、建設省データは $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ への変換が進んだものが多いためであると考えられる。実際、道路からの距離別、バックグラウンド濃度ランク別にプロットした結果では、両者で、ほぼ等しい回帰曲線が得られた。

一日を通じての変換率について調べてみると、環境庁のデータと同様に昼間は高く、夜間は低くなり、最大の時間は最小の時間の約3倍の変換率となるということがわかった。図-9には、交通量、風速、バックグラウンド NO_x 、オゾン濃度についての1日の変化状況を示す。変換率に対して、風速、バックグラウンドオゾン濃度や交通量（排出ガス量）などが関係するが、このことは図-9から推察される。主な要因と変換率に及ぼす影響について記述すると以下ようになる。

- 1) 風速が大きいほど、オゾンの煙流への取り込みが促進されるため、変換率が高くなる。
- 2) 昼間は日射の影響でオゾン濃度が増加するため、 NO の酸化が促進され、変換率が高くなる。
- 3) 交通量が増加すると、発生源から NO が供給されるため、その分だけ変換率は低下する。

4. 既存モデルの検討

ここでは代表的なモデルとして、指数近似モデルの中から横山・山本（1975）によるモデル、定常近似モデルの中から木村（1978）によるモデルを取り上げ、道路沿道地域における NO_2 濃度予測への適用性について検討する。¹⁾

4.1 横山モデル

指数近似モデルは、野外実測や室内実験において、 NO/NO_x が拡散時間の経過とともに指数的に減少するという現象を記述したもので、経験的に定めるパラメータを含んでいる。基本的には式（1）に示す形をしているが、横山等は野外実測によりパラメータ K を定めている。

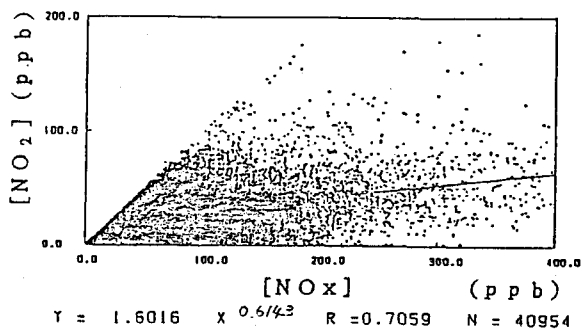


図-8 自動車排出ガスの変換率（時間値）

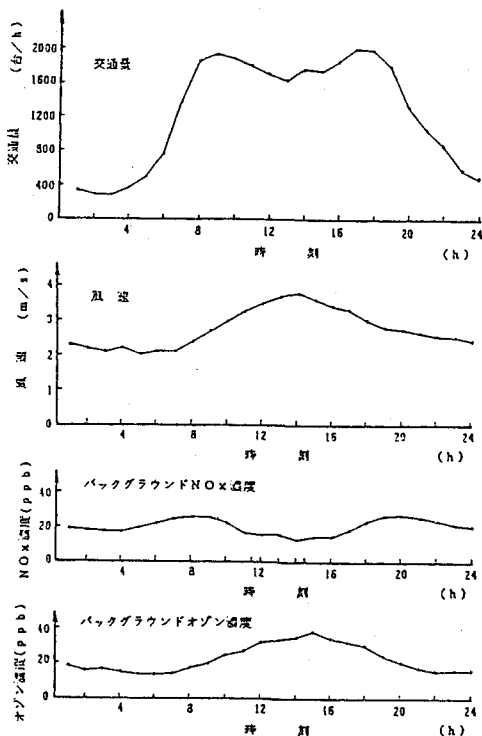


図-9 交通量等の変化状況

$$[\text{NO}_2] = [\text{NOx}] \{1 - \alpha \cdot \exp(-Kt)\} \quad (1)$$

ただし、

t : 拡散時間 (s)

α : 排出源近傍での $[\text{NO}] / [\text{NOx}]$

K : 実験定数 (s^{-1})

この式は、 $[\text{NO}_2] / [\text{NOx}]$ 比は拡散時間とともに指数的に増加し、その割合は風速およびバックグラウンドオゾン濃度が大きいほど大きいという現象を記述しているが、その傾向は「3. 建設省データの分析」においても得られている。しかし、実験定数 K が、非常に短期間の実測から求められている点、建設省データを用いて $[\text{NO}] / [\text{NOx}] \sim t$ の関係から K を推定した結果によれば、 K についてかなり大きなばらつきがあった点から、 K については、様々の道路、交通、気象条件におけるデータをもとに設定する必要があると思われる。なお、建設省データを用いて横山モデルの実測値との照合を行った結果を図-10に示す。計算値の方が多少低めになるが、相関係数が $R = 0.738$ とおおむね照合している。ただし、要因別に検討すると、風速が大きい場合には計算値が過小となるほか、バックグラウンド NOx 濃度、排出 NOx 濃度が大きい場合には過大となる。特にバックグラウンド NOx 濃度が 40 ppb 以上の場合には、平均して、約2倍過大な計算結果となるが、これは、都市内などのように、バックグラウンドの NOx 濃度が高く、 O_3 濃度が低い場合には、 O_3 が不足するため

必ずしも平衡状態にまで反応が進まないという現象がモデルの中で考慮されていないからと思われる。このことは言い換えれば、実験定数 K がバックグラウンド濃度が低く、夏季昼間の NO 酸化が活発な条件のデータをもとに設定されているため、 NO 酸化が抑制される場合を考慮していないためと思われる。

4.2 木村モデルの検討

木村は NO 酸化反応として (2) ~ (4) を考え、 NOx ガスの排出から比較的短時間の間は NOx と O_3 + NO_2 とが保存されると仮定して、 NO 、 NO_2 、 O_3 の化学的平衡の状態における各物質の濃度を計算する理論モデルを提案している。



建設省データを用いて、木村モデルの実測値との照合を行った結果を図-11に示す。計算値の方が多少低めになるが、相関係数が $R = 0.681$ とおおむね照合している。ただし、要因別に検討すると、 NOx

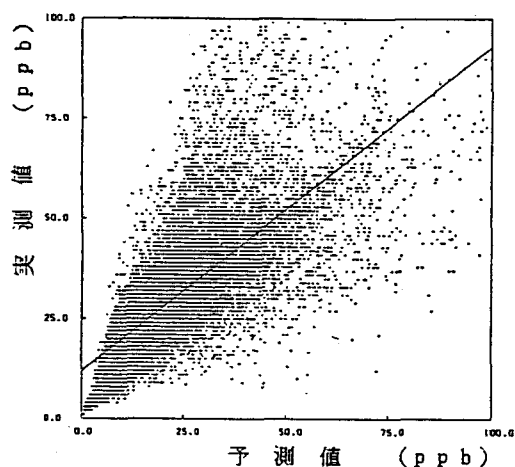


図-10 横山モデルの実測値との照合

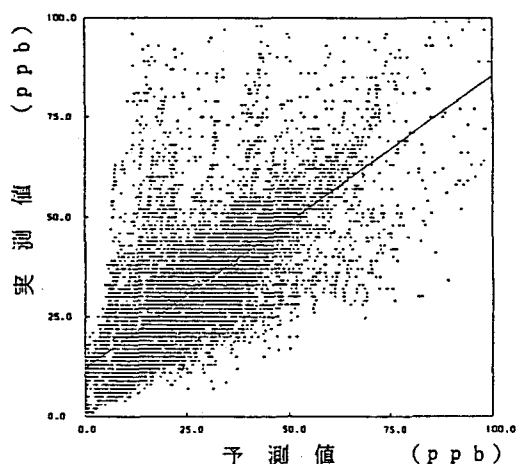


図-11 木村モデルの実測値との照合

バックグラウンド濃度、オゾンバックグラウンド濃度が大きい場合には、計算値が過大になる。特にNO_xバックグラウンド濃度が40ppb以上の場合には、平均して約2倍過大な計算結果となるが、これは横山式と同様に、NO_x（特にNO₂）バックグラウンド濃度が高いため当該道路に由来するNOの酸化反応が抑制されるという現象がモデルで考慮されていないことやバックグラウンドにおいてNO酸化反応が必ずしも平衡状態にあるとは限らないことなどが原因であると考えられる。また、道路近傍では、反応速度を無視できないため、計算値が過大となる。

以上、代表的な2つのモデルについて検討してきたが、その結果、2つとも、おおまかに言えばほぼ実測値と対応しているということが明かになった。しかし、都市内、郊外、地方といったバックグラウンド濃度の違いを考慮してNO酸化反応を検討する場合には、上記の2つのモデルでは不十分であると思われる。

5. 統計的手法による変換式の一例

図-8のNO_x濃度とNO₂濃度の関係に回帰曲線をあてはめると、次の変換式が得られる。

$$[\text{NO}_2] = 0.111 [\text{NO}_x]^{0.614} \quad (5)$$

ただし、

[NO₂] : 対象道路に起因するNO₂濃度 (ppm)

[NO_x] : 対象道路に起因するNO_x濃度 (ppm)

この式は拡散計算の結果得られたNO_x濃度のみを入力条件とし、対象道路に起因するNO₂濃度が求められるため、取り扱いの点では容易である。また、環境庁の年平均値データを用いて実測値との照合をした結果では、式(5)での計算値の方が高めになり、建設省のデータを用いて実測値との照合をした結果では、横山モデルや木村モデルよりも相関が高くなる(R=0.741)。しかし、バックグラウンド濃度により変換の状況が異なるので、これを考慮して、バックグラウンド濃度別に変換式を導くこともでき、これにより、より詳細に、様々な沿道条件に対するNO₂の変換予測が可能となる。例えばバックグラウンドNO_x濃度40ppb以上の場合には、 $[\text{NO}_2] = 0.065 [\text{NO}_x]^{0.686}$ となる。

6. まとめ

本研究では、まず、環境庁がとりまとめている測定局のデータおよび建設省が道路沿道で収集した実測データを用いてNO_xの変換率について分析を行った。それにより、変換率に対しては、バックグラウンドNO_x濃度、オゾン濃度などが影響しており、さらに、日照、風や交通量(発生量)などの種々の要因も影響を及ぼしているということが明かになった。また、化学反応を考慮した既存のモデルを検討し、その結果、複雑な要因のため、変換を精度高く簡易な式で表すことが困難であるということが明かになった。そして最後に、統計的な手法により、自動車から排出される窒素酸化物(NO_x)濃度から二酸化窒素(NO₂)濃度を算出する式を導いた。この式は簡易ながら既存モデルとほぼ同等の精度を有している。また、同じ手法によりバックグラウンド濃度を考慮して変換式を導けば、様々な沿道条件における予測に適用が可能となると考えられる。

なお、本研究にあたり、貴重な資料を提供していただいた環境庁国立公害研究所および横浜市の方々に深く感謝の意を表すものである。

参考文献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課編：「窒素酸化物総量規制マニュアル」