

京都大学 (正会員) 池田 有光^{*}

京都大学 (正会員) 平岡 正勝

§ 1. はじめに

窒素酸化物のうちとくに NO_2 については環境基準が定められている。発生源より大気中へ放出される NO_x はほとんどが NO であり、比較的短時間の伝播過程に化学変化をおこし大部分が NO_2 になる。したがって NO_2 濃度に基づいて発生源の放出 NO_x の量規制を行える NO_2 濃度予測モデルの開発が要望されている。生成される速度、 NO_2 濃度や NO_2 と NO_x の濃度比は拡散場と環境大気中にもともと存在する成分(主に O_3) の濃度、日射量(紫外線量)、気温などの諸要素によって複雑に影響を受ける。そこで本研究では野外でのデータに基づく実験式を作成する第一段階として、理想化した状態で求めた厳密解によく一致するような近似モデルを作成し検討を加えたので報告する。

§ 2 拡散・反応過程のモデル化

2-1. 反応: 煙源から放出して以後数十分以内では NO_x の生成消滅を無視することができる。化学反応は表-1 に代表的なものを示す。とくに夏季の光化学反応がばげしくおきるときは同表中の式(3)~式(6)が式(1)と式(2)に加わるが、光化学反応のモデルを検討した結果⁽¹⁾から反応速度は式(1)、式(2)よりはるかに小さいことがわっている。そこで反応過程については式(1)と式(2)のみを考慮する。

2-2. 拡散: NO_x の拡散過程はアールムの断面平均濃度を表わす式とする。(図-1 に示される模型のように考える) 点汚染源については一定の風が無限空間を定常的に吹く、また線汚染源については地表面上に存在し、地表面で完全反射、風は線源に垂直水平風とする。これを式で示すと表-2 となる。ここで排ガスの初期 NO_x 濃度は C_0 、放出ガス量は点源・線源それぞれ $Q_p(\text{m}^3/\text{sec})$ 、 $Q_L(\text{m}^3/\text{sec})$ 、アールムの式はもともと発生源では濃度が ∞ になる。そこで濃度が C_0 となる時間(初期拡散時間 t_{0i}) をアールム公式から求める。また霧囲気中の O_3 は汚染気塊の膨張分だけその気塊中に取り込まれるものとみなす。大気安定度指標としては Turner の線図を利用する。(表-3)

2-3. 解とモデル: NO_2/NO_x を前述の反応と拡散式に基づいて解くと次の方程式を得る。滞留時間を t とすると

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\text{NO}_2}{\text{NO}_x} \right) = k_2 \text{O}_3 - (k_1 + k_2 \text{O}_3) \left(\frac{\text{NO}_2}{\text{NO}_x} \right) - \left(\frac{t_{0i}}{t} \right) k_2 \left(1 - \frac{\text{NO}_2}{\text{NO}_x} \right) C_0 \left(\beta + \frac{\text{NO}_2}{\text{NO}_x} - 1 \right) \quad \dots (1)$$

ここで O_3 は霧囲気中のオゾン濃度、 β は NO_x 放出時の NO/NO_x 、 m は点源のとき $m = \alpha_1 + \alpha_2$ 、線源のとき $m = \alpha_2$ 、 k_1 、 k_2 は反応式(1)と(2)の反応速度定数である。式(1)の曲線は $t = t_{0i}$ で $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 1 - \beta$ を、 $t \rightarrow \infty$ で $\text{NO}_2/\text{NO}_x = k_2 \text{O}_3 / (k_1 + k_2 \text{O}_3)$ に漸近する。

式(1)は実用的には難点があるので上記条件を満たすような NO_2/NO_x 濃度と直接与える近似関数を設定した。これを表-4 に示す。近似式

Table 1. Chemi. React.

(1)	$\text{NO}_2 + h\nu = \text{NO} + \text{O}_3$, k_1
(2)	$\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2$, k_2
(3)	$\text{RO}_2 + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{RO}$
(4)	$\text{NO}_2 + \text{RO}_2 = \text{PANs}$
(5)	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{HNO}_3$
(6)	$\text{NO}_2 + \text{HO} \rightarrow \text{HNO}_3$

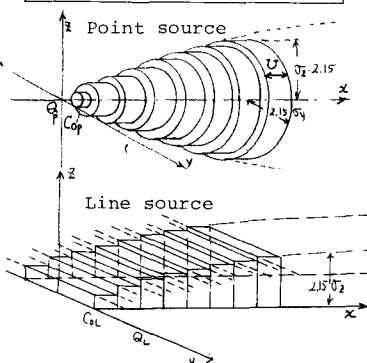


Fig.2 Schematic procedure of diffusion

Table 2. Plume Equation

$\bar{C}_P = \frac{0.96 Q_p C_0}{\pi \cdot 2.15^2 \sigma_y \sigma_z U}$	: Point S.
$\bar{C}_L = \frac{0.96 Q_L C_0}{2.15 \sigma_z U}$	: Line S.
$t_{0P} = \left[\frac{0.96 Q_p}{2.15^2 \sigma_y^2 \sigma_z^2 U} \right]^{\frac{1}{\alpha_1 + \alpha_2}}$	: Point S.
$t_{0L} = \left[\frac{0.96 Q_L}{2.15 \sigma_z U} \right]^{\frac{1}{\alpha_2}}$	: Line S.
$\sigma_y = \gamma_1 t^{\alpha_1}$, $\sigma_z = \gamma_2 t^{\alpha_2}$	

Table 3. Category of Turner's Stability

Stab.	α_1	γ_1	α_2	γ_2
2	0.8903	1.425	1.011	0.361
3	0.8964	1.015	0.913	0.426
4	0.8867	0.682	0.856	0.447
5	0.8855	0.610	0.774	0.523

中の p_1, p_2 および p_3 は近似式の解が式(1)の解にもっともよく一致するように定めたパラメータである。表-4の5つの式と式(1)の解との誤差平方和を表-5の条件のすべての組み合わせについて点源、線源について求めた結果が表-6である。この結果から式(6)が実用上もっとも便利な近似モデルと判断した。

式(6)のパラメータ p_1 と p_2 の最適値を表-7に示す。またこれによる曲線を式(1)の解と比較した数例を図-3(1)(2)に示す。太い線で示した曲線が式(1)によるものであり、破線、鎖線の粗さの違いは、細かいものから O_3 が 0.01, 0.03, 0.05 ppm の場合を示す。

図-4は堺市新金岡、常盤-浜寺線(府道)の近傍(道路に垂直方向)で測定された地上1mの高さでの NO_2, NO_x データをプロットしたものである。この点にフィットする曲線を同時に示す。この曲線は $k_1=0, O_3, Q_L/U$ が一定、 $\beta=0.95$ のときにあたる。

§3 おわりに

大気安定度の効果を近似式に入れたものが式(4)(6)であるが p_1 や p_2 は変動しており この変動特性を安定度と結びつけることが必要である。

文献(1) 池田・平岡・河本(1977)“大気汚染化学反応機構のモデル化”大気汚染研究, 11, 6, 19-40
(2) 池田・平岡(1976)“官署動植物の大気中伝播プロセス(Ⅱ), 公害と対策, 12の3と7
(3) 大阪府(1977)“低汚染源拡散生態調査報告書(昭51年度環境庁委託調査)”

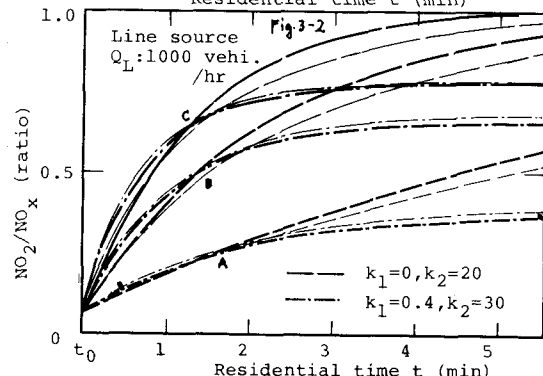
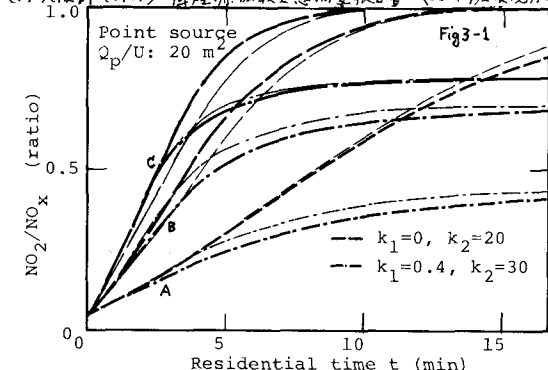


Fig.3 Comparisons of solved Eq.1 and Eq.6 (O_3 : A:0.01, B: 0.03, C: 0.05 ppm)

Table 4 Approximate equations

$\frac{NO_2}{NO_x} = \frac{k_2 O_3 B}{k_1 + k_2 O_3 B} - [\beta - \frac{k_1}{k_1 + k_2 O_3 B}] \exp(A)$
点源 $A = -p_1 k_2 O_3 B t^{p_2} / (Q/U)^{p_3}$ $\alpha \approx 1$ Eq.2
$A = -p_1 k_2 O_3 B t^{p_2} / (Q/U)$ $\alpha \approx 1$ Eq.3
$A = -p_1 k_2 O_3 B (Q/U)^{p_2} / NO_x$ $\alpha \approx 1$ Eq.4
$A = -p_1 (k_1 + k_2 O_3 B) t^{p_2} / (Q/U)^{p_3}$ Eq.5
$A = -p_1 (k_1 + k_2 O_3 B) (Q/U)^{p_2} / NO_x$ Eq.6

Table 5. Condition of Variable Parameters

Q_p ; 10, 20, 30, 40, 50, (m^3/sec)
C_{0p} ; 100 (ppm)
Q_L ; 500, 1000, 2000, 4000, 8000, (vehicles/hr)
C_{0L} ; 2.5 (g/km, vehicle) = Emission factor
k_1 ; 0, 0.2, 0.4, (1/min)
k_2 ; 20, 25, 30, (1/ppm/min)
O_3 ; 0.01, 0.03, 0.05, (ppm)
t_p ; 100 t_{0p} , 200 t_{0p} , 300 t_{0p} , 400 t_{0p} , 600 t_{0p}
t_L ; 50, 100, 150, 200, 300, (sec)
[t_{0p} = value of $Q_p/U=10(m^2)$]

Table 6 Sum of square for difference Eq.1 and approximate equations

stab.	2	3	4	5
No. of Eq.				
(点源)				
2	1.23		0.99	0.99
3	2.60	2.03	1.48	1.37
4	2.06	1.47	1.09	1.00
5	0.758	0.823	0.902	1.03
6	1.55	1.11	0.960	1.00
(線源)				
2	1.28	1.32	1.35	1.39
3	7.94	6.81	5.89	4.93
4	1.29	1.41	1.50	1.65
5	0.490	0.633	0.736	0.854
6	0.497	0.703	0.868	1.091

Table 7 Optimum values of parameter p_1, p_2 for Eq.6

Atmos. Stab.	2	3	4	5
Point source				
p_1	0.00404	0.00534	0.00688	0.00822
p_2	0.189	0.197	0.193	0.187
Line source				
p_1	0.0129	0.0161	0.0188	0.0188
p_2	0.642	0.577	0.529	0.479

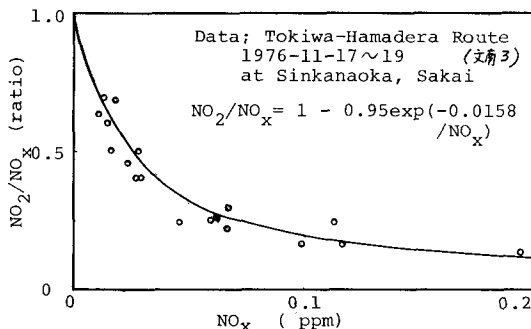


Fig.4 Field data of NO_2/NO_x vs. NO_x and best fitted curve