

II-394

大気環境での窒素酸化物の長距離輸送中の挙動と季節変動

○ 京都大学工学部 正会員 池田有光
 本田技研 村上裕也
 京都大学工学部 正会員 平岡正勝

(1) はじめに

排ガスに含まれる窒素酸化物は硫黄酸化物と同様、降水を酸性化する原因物質であることは周知の事実である。そのうち硫黄酸化物についての挙動の解析は比較的よくされてきたが、窒素酸化物についてはそれが酸化してできる気体状硝酸濃度の測定の煩雑さ、相状態の温度依存性等によってまだ十分に収支が説明できるところまで至っていない。本報告では発生源データ、風向風速・雨量、湿性沈着量、大気中粒子状硝酸塩濃度実測値等のデータが揃っている北アメリカ東部での諸データを使って窒素化合物の挙動とその季節変動を巨視的に解析した結果を報告する。利用した汚染データはカナダ・ロングポイントで1982年一日値としてほぼ通年観測された降水中硝酸イオン濃度、大気中粒子状硝酸濃度である。

(2) 方法の概要

北米の気象通報の基準メッシュを細分割した127kmの間隔の格子点に、51の定点で観測されている850mb面、00Zと12Zでの風向・風速データと115点の地上降水データを、距離の自乗に反比例する重み付け関数によって補間した値を一日毎に張り付けた。汚染物質の輸送は、それらの値を使って4日前までの観測点からの逆流跡線を一日一ヶ求めて、それを煙軸とした疑似ブルームモデルを想定した。発生源は127km×127kmの面源として年間値が与えられている。汚染に寄与するであろう発生源は逆流跡線との位置関係からピックアップされる。

大気中の窒素酸化物の輸送過程と変質・除去は昨年と同講演会で筆者らが発表したII-392(硫黄酸化物に関して)の扱いと同様である。なおそこでの SO_2 は NO_2 に、 SO_4^{--} は NO_3^- に置き換えたものにあたる。窒素酸化物は総て NO_2 として扱われた。

$$\frac{d(\text{NO}_2)}{dt} = -(K_t + K_w + K_d)(\text{NO}_2), \quad \frac{d(\text{NO}_3)}{dt} = K_t(\text{NO}_2) - (K_w' + K_d')(\text{NO}_3)$$

ここで、 K_t は NO_2 の NO_3^- への酸化速度定数、 K_w は湿性沈着速度定数、 K_d は乾性沈着速度定数である。これらの値が濃度データを使って季節毎に推定された。その他のことはここでは省略する。上記式中のパラメータはロングポイントに降水がない日を対象にした。降水がある日はロングポイントを含む格子内のみにRutledgeの層状雲モデルを適用して、雨水中の硝酸イオン濃度を計算した。

一連の解析で不足している観測項目は大気中窒素酸化物濃度とガス状硝酸濃度である。Walterらは統計的に降雨中 NO_3^- 濃度と大気中粒子状 NO_3^- 濃度から次の関係を得ているため同関係を使ってガス状硝酸濃度を推定した。

$$(\text{N}-\text{NO}_3^-)_p = W_{\text{NO}_3}(\text{N}-\text{NO}_3^-)_a + W_{\text{HNO}_3}(\text{N}-\text{HNO}_3)_a$$

ここで、 W_i は*i*成分の雨や雪による洗浄比である。表1はその結果を粒子状硝酸濃度実測値平均と共に載せている。これによるとガス状硝酸濃度は粒子状のその2-3倍となっている。

表1 HNO₃濃度平均と粒子状NO₃⁻濃度実測値平均

季節	HNO ₃ 濃度(μg/m ³)	NO ₃ ⁻ 濃度(μg/m ³)
1,2月	2.28	1.58
3,4月	5.03	1.56
5,6月	4.62	2.01
7,8月	4.68	1.70
9,10月	6.20	1.87
11,12月	-	-

(3) 結果と考察

i) 変質： 窒素酸化物の硝酸への変質は、硫黄酸化物の変質が液相での過酸化水素との反応によるところが大きいのにに対して、その大半が気相反応と壁面反応によることを特徴としている。これは窒素酸化物が亜硫酸ガスに比べて水に溶け難いことにあり、従って $K_w=0$ が仮定された。窒素酸化物の硝酸への変化は強い日射による炭化水素の存在下での光化学反応の他に、バックグラウンドオゾンによる酸化が主たる反応である。冬季の反応は主に壁面反応によると推定される。推定した変質速度定数 K_t をアレニウスプロットしたものが図1である。近似式は； $K_t = 10.93 \exp(-1714/T)$

ii) NO_2 の乾性沈着速度定数：季節的な特性が認められなかったので、平均値として一定値 $K_d=0.04(1/\text{hr})$ を得た。ただし NO_x と NO_3^- の沈着速度の逆数の抵抗値の比をVoldnerらの結果に従って、冬季を1.5夏季を2.8とした。

iii) NO_3^- の湿性沈着速度定数：夏季に小さく(0.005 1/hr)、冬季に大きな値(1.0 1/hr)を得た。なお降水中硝酸濃度についてはここでは省略する。

文献 Voldner, E.C., et al. (1986)

Atm. Env., 20, 2101-2123,

Walter, H.C., et al. (1986) Atm.

Env., 20, 1397-1402

Tang A.I.J.S., et al. (1986) ARB-008

-86-AQM, APIOS-001-86,

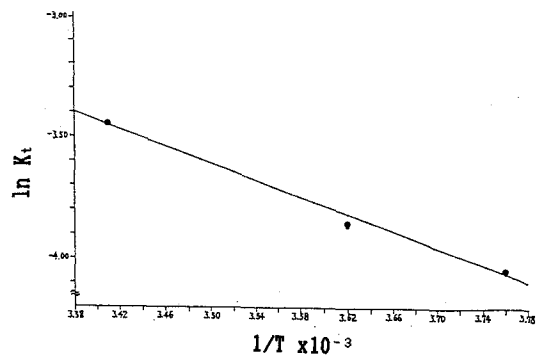


図1 K_t (1/hr) と T (°K) の関係

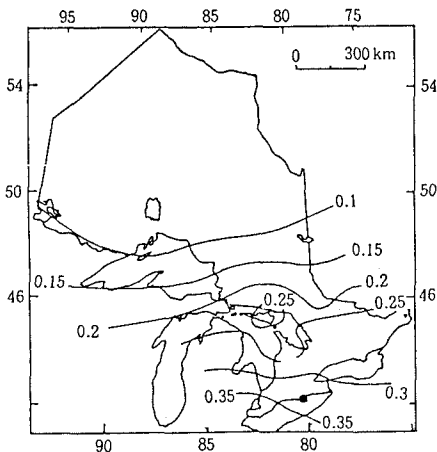


図2 1983年のカナダ・オンタリオ州の $\text{N}-\text{NO}_3$ の年間乾性沈着量 (g/m^2)²⁵⁾

表2 ロングポイントの窒素酸化物乾性沈着量

季節	NO_2	NO_3^-
1,2 月	0.65	0.18
3,4 月	0.62	0.26
5,6 月	1.94	0.47
7,8 月	0.70	0.46
9,10 月	1.53	0.37
11,12 月	-	-
TOTAL	6.53(1.99)	2.09(0.47)

単位: g/m^2 、() は窒素重量換算値

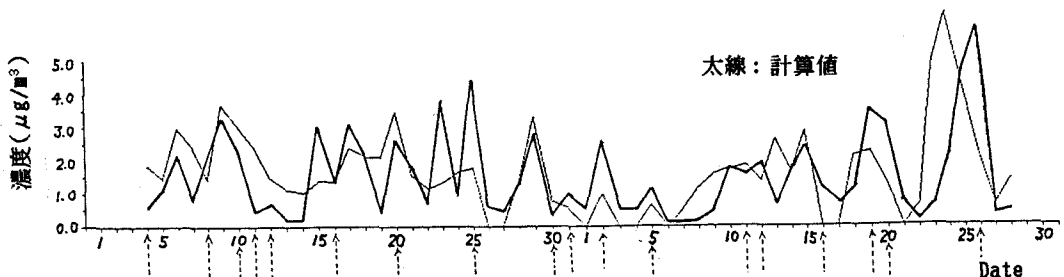


図3 3,4月の大気中 NO_2^- 濃度の計算値と実測値