

VII-117

葉面による NO₂ 吸収速度のモデル化に関する研究

豊橋技術科学大学工学部 正会員 北田敏廣
(株) CRC 総合研究所 杉山誠
豊橋技術科学大学大学院 学生員 岡村聖

I. 研究背景・目的

都市空間における植物には大気汚染物質の吸収源としての役割も期待されている。この汚染物質の植物への移動に関して、気側での移動抵抗はともかく、植物側での移動抵抗要因については条件のまちまちな実験に基づく経験的な取り扱いしかされておらず、汚染物質吸収除去能に関する全体像のつかみにくいのが現状である。したがって本研究は植物側での条件も考慮した NO₂ の植物内の移動速度に関してモデル化を目指すものである。植物は大気中の NO₂ を気孔から吸収し、体内でアミノ酸やタンパク質として利用することが知られている。これまで幾つか提唱された植物による汚染ガス吸収モデルは、簡単に葉内の汚染ガス濃度を 0 と近似している。すなわち大気→植物への NO₂ の移動に関して気側での移動抵抗しか考慮していない。それでは汚染ガスごとの溶解度や葉内での生理的な処理の違いを表すことが出来ない。本研究では葉内濃度を 0 と近似せず、葉内における NO₂ の変化過程を考慮しモデル化した。

II. 解析

1) 大気-植生間モデル NO₂ の大気-植生間の輸送過程は、蒸散や光合成における H₂O や CO₂ の輸送過程とほぼ同様であるため、NO₂ 吸収モデルには植物の蒸散モデルの知見が活用出来る。本研究では植物キャノピー内の乱れの輸送、運動量、熱および水蒸気輸送計算に SiB モデルを組み込んだ岡村・北田 (1997)¹⁾ のモデルを用い、葉面境界層抵抗 (r_a) および気孔抵抗 (r_s) を計算した。その上で大気汚染物質の輸送モデルにおいてしばしば用いられる沈着速度として、移動速度を評価した。

沈着速度: Vd_{NO_2}

$$r_a = \frac{1}{C_{hp} U} \cdot \frac{D_{H_2O}}{D_{NO_2}} \quad (1)$$

$$r_s = \left(\frac{a}{b + F \downarrow} + c \right) f(\theta_l)^{-1} f(T)^{-1} f(T_{s,e})^{-1} \cdot \frac{D_{H_2O}}{D_{NO_2}} \quad (2)$$

$$E_{NO_2} = \frac{1}{r_a + r_s} (\rho[NO_{2(g)}] - H[NO_{2(w)}]) \cdot a_L(z) \quad (3)$$

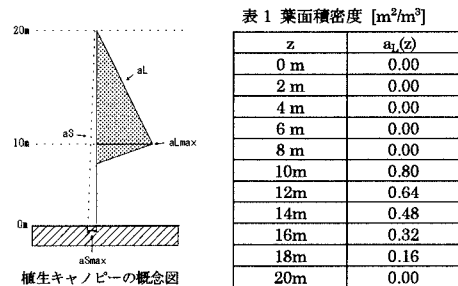
$$H = \frac{1}{K} \times \frac{1}{R \cdot T}$$

$$Vd_{NO_2} = \frac{E_{NO_2}}{\rho[NO_{2(g)}] \cdot a_L(z)} \quad (4)$$

r_a : 葉面境界層抵抗 [s/m] r_s : 気孔抵抗 [s/m] U : 風速 [m/s]
 Vd_{NO_2} : NO₂ 沈着速度 [m/s] E_{NO_2} : NO₂ 吸収速度 [kmol/m²·air/s]
 C_{hp} : 葉面交換係数 [-] ρ : 空気密度 [kgmol/m³·air]
 $NO_{2(g)}$: NO₂ の気相濃度 [-] $NO_{2(w)}$: NO₂ の液相濃度 [kmol/m³·water]
 a, b, c : 植生固有の定数 [J/m²·W/m²·s/m] D : 分子拡散係数 [m²/s]
 $f(T)$: 気温による気孔抵抗の修正関数 (範囲 0~1) [-]
 $f(\phi_s)$: ホストレスによる気孔抵抗の修正関数 (範囲 0~1) [-]
 $f(T_{s,e})$: 周囲との熱差による気孔抵抗の修正関数 (範囲 0~1) [-]
 H : ヘンリー定数 [m³·air/m³·water] $F \downarrow$: 葉面への PAR フラックス [W/m²]
 K : 気液反応の平衡定数 [kmol/m³·water / atm] $a_L(z)$: 葉面積密度 [m²/m³]

植生キャノピー

モデルは 2m 間隔の高さごとに沈着速度を計算する事が出来る。植生キャノピーとして高さ 20m の木を想定した。表 1 に想定した植生の葉面積密度を示す。植生のパラメータとしては SiB の常緑広葉樹のものを使用した。



2) 植物内の反応過程 葉内に入射した NO_{2(g)} は NO_{2(g)} → NO_{2(aq)} → NO₃/NO₂ → NH₄⁺ → 有機体 N の順に変換される (図 1 参照)²⁾。NO_{2(aq)} 濃度の推定には NO₃、NO₂、H⁺ 濃度を考慮しなければならない。それらがもたらす影響を検討するため以下のケースを考慮した。Case① 気孔由来の NO₃ 濃度 葉内の NO₃ 濃度の初期条件を 0[M] とし、葉内の NO₃ は全て NO₂ によってのみ生成されるとした (pH=5.5)。Case②~⑥ NO₃、NO₂ 濃度の影響 Case②~⑤は NO₃、NO₂ 濃度の日変化量が少ないものとして Kawamura et al.(1996)³⁾ の 4 種の植物の測定値 (表 2) をそれぞれ定常値として用いた (pH=5.5)。Case ⑥は比較のため NO₃、NO₂ 濃度を常に 0 とした (pH=5.5)。Case ⑦~⑪ pH の影響 4.5~8.5 の範囲で 1.0 づつ pH を変化させて計算を行った (NO₃、NO₂ 濃度はハウレンソウの濃度³⁾ を定常値として使用した)。

キーワード: 大気汚染 植生 二酸化窒素 沈着速度 数値モデル 自動車
連絡先: 〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1 TEL 0532-47-0111

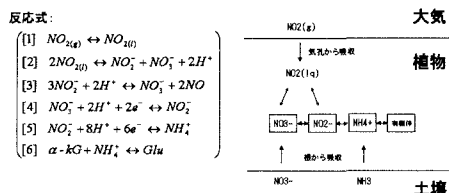


図1 葉内での反応過程

濃度の時間変化式:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{NO}_{2(l)}]}{dt} &= -2k_1[\text{NO}_{2(l)}]^2 + 2k_{-1}[\text{NO}_3^-][\text{NO}_2^-][\text{H}^+]^2 + E_{\text{NO}_2}/v_{Lw}(z) \\
 \frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} &= k_1[\text{NO}_{2(l)}]^2 - k_{-1}[\text{NO}_3^-][\text{NO}_2^-][\text{H}^+]^2 - \beta[\text{NO}_3^-] \\
 \frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt} &= k_1[\text{NO}_{2(l)}]^2 - k_{-1}[\text{NO}_3^-][\text{NO}_2^-][\text{H}^+]^2 + \beta[\text{NO}_3^-] - \gamma[\text{NO}_2^-]
 \end{aligned}$$

(※ $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$, $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$ の反応は定数 β , γ を用いて表した)

k_1 : 反応式[2]の右向き反応の反応定数 [1/M/s]

k_{-1} : 反応式[2]の左向き反応の反応定数 [1/M²/s]

$v_{Lw}(z)$: 葉水膜密度 [m³-water/m²-air]

k_2 には Pandis&Seinfeld(1989)⁴⁾ にリストされている値を用いた [$k_2=1.0 \times 10^8$ (298K)]。また k_2 は反応式の標準生成自由エネルギーの差より平衡定数 K_2 を求め $k_2 = k_2/K_2$ とした [$k_2=1.49 \times 10^2$ (298K)]。 β は Ammann et al.(1995)⁵⁾ より $\beta=0.00385$ [1/s] とした。また γ は Ammann et al.(1995)⁵⁾ より NO_2^- を定常 ($d[\text{NO}_2^-]/dt=0$) としたため使用しなかった ($[\text{NO}_2^-]$ にはユーカリの NO_2 濃度⁹⁾ を与えた)。 $v_{Lw}(z)$ は葉の厚み (l) を 10^{-3} m、葉体積における葉水膜の割合を 80% として $v_{Lw}(z)=a_L(z) \times l \times 0.8$ とした。

表2 Case②～⑥で使った葉内の NO_3^- , NO_2^- 濃度⁹⁾

植物種	NO_3^- [mM]	NO_2^- [μ M]
シロイヌナズナ (Case②)	158	6.75
ボウレンソウ (Case③)	145	10.5
タバコ (Case④)	73.8	4.75
ユーカリ (Case⑤)	3.75	11.6
濃度 0 (Case⑥)	0	0

III. 結果・考察

1) NO_3^- , NO_2^- 濃度 Case①の結果: NO_3^- 濃度は $1.0 \sim 2.0 \times 10^{-9}$ kmol/m³ 前後で日変化した。この値は表2に表された NO_3^- 濃度に比べ非常に低い。すなわち予想されるように葉内に存在する NO_3^- はそのほとんどが土壌由来であり、気孔からの NO_2 流入は NO_3^- 濃度に大きな影響を与えない。また NO_2 濃度についても同様である。

2) NO_3^- , NO_2^- 濃度の影響 Case②～⑥の結果: NO_3^- , NO_2^- から生成される $\text{NO}_{2(l)}$ 量は極少量であった。葉内の NO_3^- , NO_2^- 濃度の値が沈着速度に及ぼす影響が低いことを示唆した。植物の NO_3^- 濃度は植物種毎に大きく異なるが、 $\text{pH}=5.5$ であれば NO_3^- 濃度が約 1.0 [M] 程度の植物でないと NO_2 吸収能に影響を及ぼさないとと思われる。

3) pH の影響 Case⑦～⑩の結果: それぞれの pH 値での $\text{NO}_{2(l)}$ 濃度にはほぼ変わりが無く、葉内の pH 値が沈着速度に及ぼす影響

4) 実験結果との比較 風速・光などの諸条件に違いはあるがチャンパー内で ^{15}N をトレーサーとして用いた Ammann et al. (1995)⁵⁾ は、葉面への NO_2 沈着速度を 0.1 ± 0.03 cm/s と報告している。本研究で得られた沈着速度の日最大値は高度 10m で約 0.1 cm/s、高度 18m では約 0.24 cm/s となった (図2)。

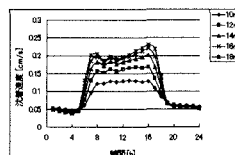


図2 葉面への沈着速度

5) 従来型モデルとの比較 葉内の汚染ガス濃度を考慮した本研究のモデルによる沈着速度 (V_d) と、葉内の汚染ガス濃度を考慮しない従来型モデル (本研究のモデルにおいて葉内濃度を常に 0 と固定して計算を行った) の沈着速度 (V_{d0} , 図3) の比較を行った結果、前者の沈着速度は後者に比べて 15～25% 程低い値を示した (図4)。

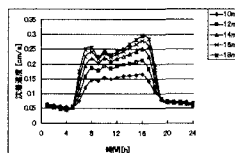


図3 従来型モデルの沈着速度

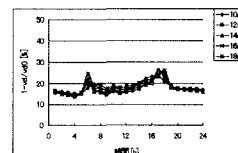


図4 沈着速度の比較

6) 沈着速度に与える諸要因の影響 葉内濃度の影響による沈着速度の減少を疑似抵抗 (r_c) として評価し各種要因の影響 % で表した。図5, 6に高度 10m, 18m の結果を紹介する ($R=r_a+r_c$)。高度 18m の方が、 r_a , r_c が小さく沈着速度が大きいので葉内の $\text{NO}_{2(l)}$ 濃度が高くなり r_c の相対的影響が増した

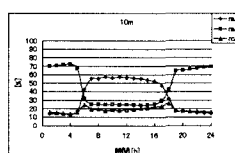


図5 (左図) NO_2 沈着速度に与える三要因の相対寄与率 [%] (高度 10m)

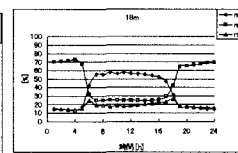


図6 (右図) NO_2 沈着速度に与える三要因の相対寄与率 [%] (高度 18m)

参考文献:

- 1) 岡村聖、北田敏廣: 環境システム研究, 土木学会 Vol.26, 75-92, 1997
- 2) 森川弘道: 植物による環境浄化法, 自動車技術会中部支部報, No.46, 44-47, 1997
- 3) Kawamura, Y et al.: Determination of levels of NO_3^- , NO_2^- and NH_4^+ ions in leaves of various plants by capillary electrophoresis, Plant Cell Physiol., Vol.37(6), 878-880, 1996
- 4) Pandis, S.N. and J.H. Seinfeld: Sensitivity Analysis Chemical Mechanism for Aqueous-Phase Atmospheric Chemistry, Journal of Geophysical Research, vol.94, No.D1, 1105-1126, 20, 1989
- 5) Ammann, M et al.: Tracing uptake and assimilation of NO_2 in spruce needles, Plant Cell Physiol., vol.37(6), 878-880, 1996