

夜間の都市域の高濃度 NO_2 汚染について

国立公害研究所大気環境部 鶴野伊津志、若松伸司、植田洋匡

1. 緒言

NO_2 の高濃度汚染が環境基準の達成と関連して重要な問題となっている¹⁾。本報文では、鶴野ら^{2,3)}に示された初冬の札幌テレビ塔で実測された、 NO 、 NO_2 、 O_3 の1カ月間にわたる鉛直プロファイルデータを用いて、都市域の高濃度 NO_2 汚染に対する検討を行う。なお、野外観測の概要は、鶴野ら²⁾を参照されたい。

2. 結果と考察

2.1 汚染質濃度の時空間変化の特徴

気圧傾度の弱く弱風の夜間には、都市境界層と呼ばれる内部境界層が風上郊外から都心部にかけて出現する³⁻⁶⁾。都市境界層の外縁には鋭い温度逆転層が存在し、その内部は弱安定から等温位になる。この場合、高濃度の NO_x 汚染が発生し、地上では O_3 濃度はほぼゼロになり、 NO_2 濃度には O_3 濃度との正の相関がみられる。一方、気圧傾度が大きく、強風の場合には NO_x 濃度は比較的低濃度であるが、 NO/NO_x 比は地上においても 0.4 程度であり、 O_3 は地上でもゼロとはならない^{2,3)}。

図1にはテレビ塔での汚染質濃度(NO_x 、 NO_2 、 NO_2/NO_x 、 O_3)の1984年11月20日12時から21日24時にかけての時空間変化を示す。図1は都市境界層の出現時²⁾に相当し、 NO_2/NO_x 比は O_3 と正の相関を示し、時間的・鉛直方向に大きな変化を示している。これに対して、 NO_2 濃度は地上付近ではほぼ 40~60ppb のオーダーを取っており、鉛直方向の濃度勾配も NO_x に比較して小さく、乱流拡散は見かけ上ないようにみえる。

表1には弱風時(a)と強風時(b)における午前3時~6時までのテレビ塔の4高度における汚染質測定結果の時間平均値と札幌市の全常時監視局の平均値を示す。表中の〈〉は、地上から高度 H ($=90\text{m}$) までの平均濃度を示し、表2の式(1)で算出した。

NO_x の平均濃度は風速の大きさにより濃度の絶対値が大きく異なるが、 NO_2 濃度は風速の条件に寄らずテレビ塔の地上では平均的に 20~40 ppb の値を示す。弱風の場合には NO_2/NO_x 比は地上付近で 0.1~0.4 程度になり、高度ともに増大していく。一方、強風時にはこの比は鉛直方向に顕著な変化はみられない。〈 NO_2+O_3 〉はほぼ 40 ppb 程度であり、

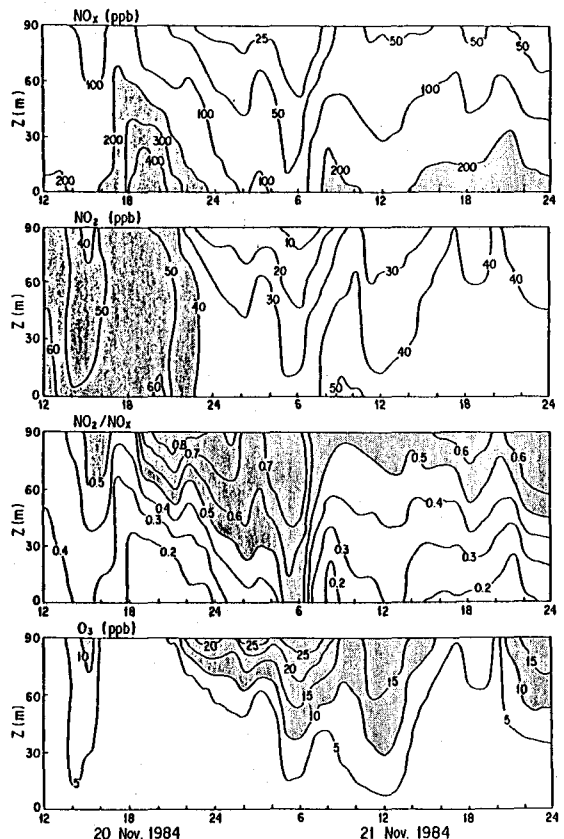


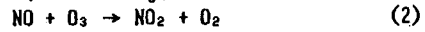
図1 テレビ塔での汚染質濃度の1984年11月20日12時から21日24時までの時空間変化

表1 地上とテレビ塔での風速と大気汚染濃度の関係(1984年11月の午前3時から6時までの平均値)
(a)弱風時、(b)強風時。表中において a)WS₁₂₀はテレビ塔120mの風速 b)単位(ppb, -, ppb)

Date	Monitoring Stations			TV-tower Measurement Averaged Value							<NO ₂ +O ₃ > ppb	<NO _x > ppb
	WS m/s	NO ₂ ppb	NO ₂ /NO _x ppb	WS ₁₂₀ ^{a)} m/s	z= 2m	z= 30m (NO ₂ , NO ₂ /NO _x , O ₃) ^{b)}	z=60m	z=90m				
(a) Nov. 8	0.64	17.2	0.31	0.89	(28, 0.31, 0)	(28, 0.40, 0)	(28, 0.50, 1)	(19, 0.48, 13)	29	63.6		
21	1.18	23.0	0.59	2.70	(34, 0.38, 1)	(31, 0.58, 3)	(27, 0.66, 9)	(10, 0.70, 26)	37	50.5		
29	0.90	22.5	0.36	1.07	(22, 0.11, 0)	(43, 0.26, 0)	(44, 0.37, 1)	(35, 0.55, 7)	43	99.5		
30	0.86	26.4	0.27	1.15	(41, 0.22, 0)	(41, 0.38, 0)	(34, 0.62, 6)	(31, 0.65, 10)	41	89.7		
Dec. 1	0.66	24.8	0.22	3.18	(44, 0.21, 0)	(39, 0.38, 0)	(33, 0.56, 4)	(22, 0.65, 15)	39	91.2		
(b) Nov. 6	1.84	4.2	0.77	5.38	(21, 0.66, 19)	(14, 0.72, 25)	(10, 0.73, 28)	(6, 0.64, 31)	40	17.5		
10	2.43	5.6	0.75	5.21	(30, 0.54, 11)	(17, 0.68, 21)	(10, 0.75, 26)	(8, 0.77, 27)	40	22.2		
11	2.71	9.6	0.70	6.62	(27, 0.55, 4)	(23, 0.63, 10)	(14, 0.72, 20)	(7, 0.68, 28)	33	27.8		
13	2.69	3.5	0.70	4.14	(19, 0.55, 21)	(17, 0.62, 23)	(14, 0.63, 25)	(13, 0.64, 26)	40	26.0		
19	2.12	3.9	0.74	4.12	(11, 0.74, 26)	(9, 0.71, 31)	(7, 0.70, 32)	(6, 0.67, 32)	40	11.5		

表2 関係式の一覧

$$\langle \phi \rangle = 1/H \int_0^H \phi dz \quad (1)$$



$$[O_3] + [NO_2] = [NO_2]_B + [O_3]_B + [NO_2]_s \quad (3)$$

$$[NO] = 0.917 [NO_x] \quad (4a)$$

$$[NO_2] = 0.083 [NO_x] \quad (4b)$$

$$[NO_2]_r = [NO_2]_{obs} - [NO_2]_s \quad (5)$$

$$d[NO_2]/dt = k_3 [NO] [O_3] = R_{NO_2} \quad (6)$$

$$Q_{ENT} = 1/H [Kz \partial [NO_2]/\partial z] \text{ (at } z=H) \quad (8)$$

鉛直方向にも変化はみられない。夜間においては、式(2)の反応が支配的となり、 $[NO_2] + [O_3]$ には、式(3)の量的な関係がある。ここで、 $[NO_2]_s$ は発生源に起因する NO_2 濃度を意味し、 $[]_B$ はバックグラウンド濃度を示す。

2.2 夜間の NO_2 濃度の特徴

NO_x と NO の散布図(夜間の地上において O_3 濃度がゼロのデータ)についての上限関係から、 $[NO] = 0.917 [NO_x]$ なる関係が得られ、排出される NO_x の約92%が NO であることが判明した。したがって、発生源からの NO_2 は、 $[NO_2] = 0.083 [NO_x]$ として推定できる。図2には、テレビ塔での4高度での NO_x と NO_2 の関係を示す。図中の点線(1)、(2)は木村・椎橋⁶⁾における定常近似による漸近線を示し、点線(3)は式(4b)を示す。この図から、点線(3)より上の量だけの NO_2 が式(2)の反応により生成されたことが判る。 NO_x の全量は反応により保存される仮定すると、環境大気中の O_3 との反応により生成された NO_2 ($= [NO_2]_r$ と定義)は、 $[NO_2]_r = [NO_2]_{obs} - [NO_2]_s$ で見積もることができる。ここで、 $[NO_2]_{obs}$ は NO_2 の測定値、 $[NO_2]_s (= 0.083 [NO_x])$ は発生源に起因する量を示す。図2中の実線は $[NO_2]_r / NO_2$ を意味する。

一方、反応による NO_2 の生成速度は、 $d[NO_2]/dt = k_3 [NO] [O_3] \equiv R_{NO_2}$ で与えられる。ここで、

k_3 は式(2)の速度定数である。従って、 NO_2 の形成機構には、式(5)の $[NO_2]_r$ と式(6)で示される $k_3 [NO] [O_3]$ の時空間変化が重要となる。図1に示した期間の夜間には、 $[NO_2]_r$ は発生源の排出強度の大きい夜間の18時から22時を除くと地上ほど大きく、高度とともに減少する。また、 $k_3 [NO] [O_3]$ の夜間の時空間変化は、上空ほど大きな値を取り、地上ではゼロに近くなる。また、鉛直方向に平均化した $\langle k_3 [NO] [O_3] \rangle$ は1.5 ppb/min に達し、反応による NO_2 生成が大きいことを示している。

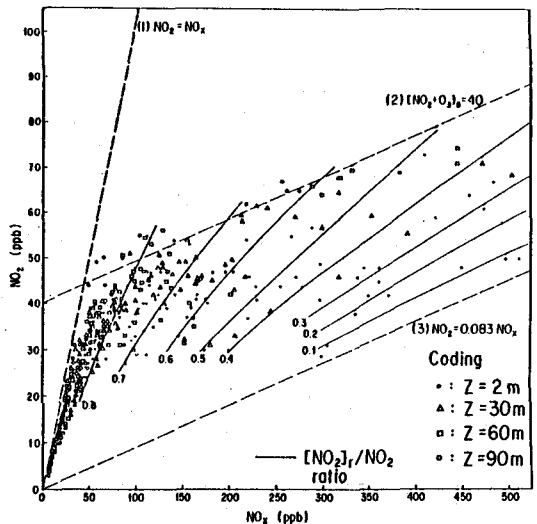


図2 テレビ塔における NO_x (ppb) と NO_2 (ppb) の散布図。図中の記号は測定高度を示し、実線は $[NO_2]_r / NO_x$ を意味する。

2. 3 都市中心部での汚染質濃度の収支

都市域での NO_2 濃度変化を鉛直方向に平均化した式を用いて検討する。風速 U_j が鉛直方向の代表値を用いて近似できるとすると、例えば、 $\langle \text{NO}_2 \rangle$ の収支についての基礎方程式は、

$$\frac{\partial \langle \text{NO}_2 \rangle}{\partial t} = -U_j \frac{\partial \langle \text{NO}_2 \rangle}{\partial x_j} + \frac{1}{H} \left[K_z \frac{\partial \langle \text{NO}_2 \rangle}{\partial z} \right]_0^H + \langle R_{\text{NO}_2} \rangle = -\text{ADVC} + Q_{\text{ENT}} + Q_{\text{ENS}} + \langle R_{\text{NO}_2} \rangle \quad (7)$$

と書ける。ここで、ADVC は移流項、 Q_{ENT} と Q_{ENS} はそれぞれ上空から都市域内に下向きに輸送される汚染質量 (ppb/min) 及び、地上からの発生量 (ppb/min) を示す。

図3には、式(7)を用いて計算した1984年11月20日19時から21日6時までの $\langle \text{O}_3 \rangle$ 、 $\langle \text{NO}_2 \rangle$ 、 $\langle \text{NO} \rangle$ について各項の時間変化を示す。ここで、移流項は大気汚染常時監視局の一時間値に対する最小自乗二次曲面回帰から算出した。また、発生源からの寄与 Q_{ENS} は柴田・渋谷⁷⁾ の結果を考慮して求めた。 $z=H(=90\text{m})$ における乱流拡散係数 $K_z(z=H)$ は NO_x についての式(7)の等号が成り立つように求めた。

図3から移流項 ADVC の寄与は小さい。 NO_2 に着目すると、反応項の寄与が22時以降において発生源の寄与を上回っており、夜間においては、 Q_{ENT} と $\langle R_{\text{NO}_2} \rangle$ は大まかにみて平衡関係にあることを示している。一方、 O_3 濃度の変化項からは、上空からの都市内部への O_3 の取り込みがピークにおいて 1ppb/min に達し、0時から3時にかけて、反応による消滅項を上回っている。

3. まとめ

都市域の夜間の NO_2 の高濃度発現機構を札幌市における野外観測結果により検討し、次の結論を得た。

- 1) 夜間の都市域では NO_2/NO_x 比と O_3 濃度には正の相関があり、都市上空ほど NO_2/NO_x 比は増大する。
また、 NO_2 濃度の鉛直プロファイルは発生源からの鉛直乱流拡散と O_3 との反応の和によって形成され、その鉛直勾配は NO_x に比較して極めて小さい。また、 $[\text{NO}_2] + [\text{O}_3]$ の値は夜間の都市域では鉛直方向にほぼ一定値(札幌での観測では約40ppb)をとる。
- 2) 夜間の実測結果から、発生源から排出される NO_2 の NO_x に占める割合は、8.3% 程度であり、夜間においては $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ の反応により生成される NO_2 が重要な寄与を持つ。
- 3) 弱風時と地上付近では、発生源の寄与が相対的に大きい。このような条件下では、 NO が O_3 に対して大過剰に存在し、上空からの O_3 の供給量が実質的には NO_2 の生成量になると考えられる。

引用文献

- 1) 環境庁：昭和61年度一般環境大気測定局測定結果報告(1987)。
- 2) 鶴野、若松、植田：夜間の都市境界層と大気汚染質の動態、大気汚染学会誌、23、103~114 (1988)。
- 3) 鶴野、植田、若松：夜間の都市域における NO_2 の高濃度発現メカニズム、大気汚染学会誌、24(1989)。(印刷中)
- 4) Oke: Boundary Layer Climate. John Wiley & Sons (1978)。
- 5) Uno, Wakamatsu, Ueda, Nakamura: An observational study of the structure of the nocturnal urban boundary layer, Boundary-Layer Meteorol. (in press) (1988)。
- 6) 木村、椎橋：近似解法によるの反応拡散モデルの長期平均濃度への適用、大気汚染学会誌、23、41-51 (1988)。
- 7) 柴田、渋谷：札幌市における窒素酸化物大気汚染に関する基礎的研究、昭和61年度北海道大学工学部卒業論文 (1986)。

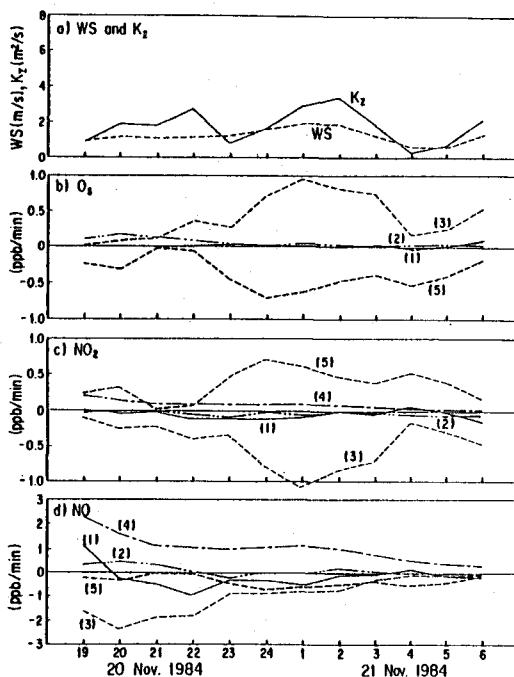


図3 1984年11月20日19時から21日06時にかけての式(7)で計算された。 O_3 、 NO_2 、 NO についての各項の時間変化。(1)時間変化項、(2)移流項、(3) Q_{ENT} 、(4) Q_{ENS} 、(5)反応項