

対流圏下層におけるPANの濃度変動

Variation of PAN Concentration in the lower Troposphere

村尾直人*、太田幸雄*、山形 定*、溝口 勲*、窪田和彦**

Naoto MURAO, Sachio OHTA, Sadamu YAMAGATA, Isao MIZOGUCHI, Kazuhiko KUBOTA

ABSTRACT; Analysis of PAN measurement in Sapporo indicated that the variation of PAN in Sapporo was highly affected by the transport from a wide area rather than the photochemical formation in Sapporo city. In this study, a two dimensional channel model for chemistry and transport in the troposphere is constructed to study the behavior of trace species at mid latitude in the northern hemisphere. Evaluation of the model performance is attempted with the results of our PAN measurements in Sapporo. The calculated seasonal variation of PAN concentrations at 140E near the surface, which shows a maximum in the late winter and a minimum in summer, presents a similar pattern to that observed in Sapporo. However the model tends to overpredict the concentrations during winter months and underpredict the concentrations during summer months.

KEYWORDS; PAN, Tropospheric chemistry, East Asia, Sapporo, 2-D model

1. 緒言

酸性雨や地球温暖化といった地球規模大気環境問題に対して、対流圏における光化学反応の重要性が強く指摘されている。すなわち、対流圏の光化学反応は、温室効果気体である対流圏オゾンやメタンの濃度増加に大きく影響していると考えられている。また、二酸化イオウや窒素酸化物を酸化し、硫酸や硝酸といった酸性物質の生成に対しても光化学反応によって生成したOHラジカルの果たす役割がきわめて大きい。PAN (Peroxyacetyl Nitrate) は、大気中で炭化水素・NO_x混合物の光化学反応によってのみ生じ、上記の光化学過程を評価するうえで最適な物質であると考えられる。すなわち、PANは、オゾンのような自然起源を持たず、また硝酸に比べて大気中の寿命が長い点で、対流圏や大陸規模など広域の評価を行うことができる。一方、対流圏でのオゾン生成はNO_x濃度に大きく依存しているといわれているが、PANは対流圏中層～上層では含窒素化合物として最大の濃度を有し、またその分解速度が温度に大きく依存するために、NO_xのキャリアーとしての役割も果たしている。さらに、本邦地域の酸性雨問題に関して指摘されている大陸からの長距離輸送についても評価物質として利用できると考えられる。札幌におけるPANの年間測定結果とその変動要因の解析に関しては既に報告した¹⁾が、その内容は以下のとおりである。

- (1) PAN濃度の変動： PANの月平均濃度は、春に最大（3～5月の月平均値は1ppb程度）、9月に最小（同0.3ppb）となり、それ以降12月までの変化は小さかった（図1参照）。この傾向は、諸外国の非汚染地域の観測結果や、対流圏一次元モデルの計算結果と一致するものである。
- (2) データ解析とモデル計算： 以下の点から札幌で測定されるPAN濃度は、広域の変動の寄与が大きく、東アジア地域の対流圏下層の濃度変動を代表していると考えた。すなわち、

* 北海道大学工学部衛生工学科 Department of Sanitary and Environmental Engineering., Hokkaido Univ., **現在、財団法人日本気象協会

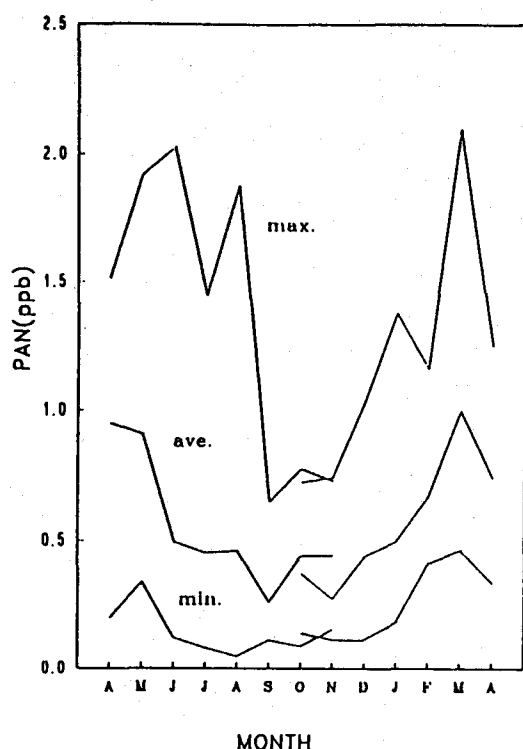


図1 PANの月平均濃度の測定結果

(1989年4月～10月(太線)および
1990年10月～1991年4月(細線))

- ① PANの濃度変動と市内の気象・大気汚染物質濃度との間に明確な関係は見られないこと
- ② ほとんどの変動が数日スケールであること
- ③ 強風時や降水時に高濃度現象が生じる事例が見られること
- ④ 夏期の月最大値が春と同程度かそれ以下で小さく、また秋の月最大値が春に比べてかなり低いこと
- ⑤ 夏期の月最大値が春と同程度(2 ppb程度)かそれ以下で小さく、また秋の月最大値が春に比べてかなり低いこと
- ⑥ 都市内の生成・消滅過程のPAN濃度の変動に与える影響を見積もるために、札幌市を対象とした反応モデル計算を行い、各種大気汚染物質濃度(炭化水素、窒素酸化物)、気温および紫外線強度のPAN濃度に対する感度を求めたところ、夏期の日中を除けば、いずれの項目の感度も低く、広域の変動によって都市に流入するPANの濃度がそのまま維持され则认为られること

以上の点をふまえ、本研究では大気輸送・化学モデルの構築を行い、地域規模あるいは対流圏全般といった広域的な空間スケールで起こるオゾンやPANの濃度変動について検討を行った。また、これまでの測定結果を利用して計算結果の妥当性の検討を行った。

2. 方法

2.1 モデルの概要

モデルは、北半球中緯度帯(北緯30度から北緯60度)の対流圏(地表面～地上約10 km)を対象とした二次元モデルである。この緯度帯にはヨーロッパ、日本、アメリカ合衆国などの工業の進んだ国々や近年工業化が進展しているアジアの国々が含まれており、人為起源の汚染物質の排出量が最も多い緯度帯である(図2参照)。モデルは、発生源からの排出、風による移流、積雲対流による鉛直輸送、拡散、化学反応および地表面への乾性および湿性沈着の各過程を考慮し、経度方向には5度刻みで72点、高度方向には8点の計算格子を設けた。このうち、積雲対流による物質輸送は、局所的にはあるが地表付近の物質を1～数時間の時間スケールで対流圏上部まで輸送するというもので、寿命が短い物質でも対流圏の上層に輸送する点で、近年その重要性が指摘されているものである。本モデルでは、Feichterら²⁾にしたがって積雲対流による物質輸送を考慮した。本モデルでは緯度方向に計算点を設けていないため、各点での計算結果はそれぞれ特定の経度、高度における北半球中緯度帯の平均的な状態を表し、モデル全体としては北半球中緯度帯の対流圏内における化学種濃度の平均的な経度-高度分布を表すと考えられる。i種の物質濃度 C_i に関するモデル式は以下のとおりである。

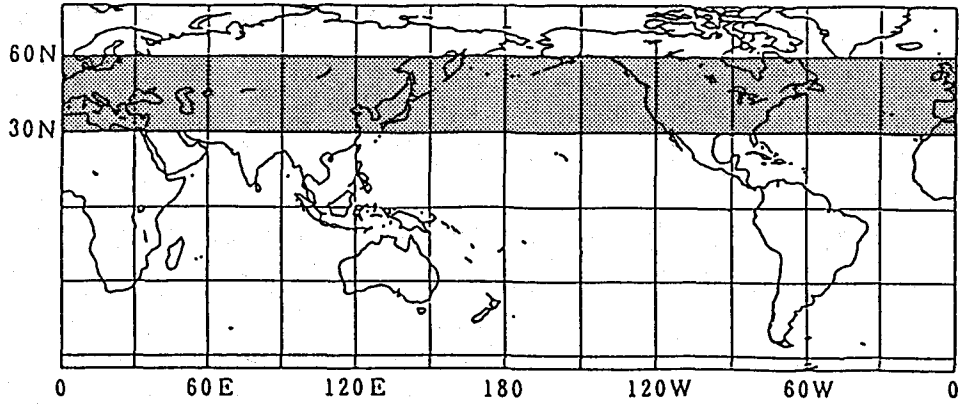


図2 二次元モデルの対象範囲

$$\rho \frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{\rho U}{a \cos \phi} \frac{\partial C_i}{\partial \lambda} + \frac{1}{a^2 \cos^2 \phi} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\rho K_z \frac{\partial C_i}{\partial \lambda} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho K_z \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + T_i + R_i + D_i + E_i$$

ただし、 T_i : 積雲対流による濃度変化、 R_i : 大気中の反応による濃度変化、 D_i : 乾性沈着、湿性沈着による濃度変化、 E_i : 排出による濃度変化、 U : 風の経度方向成分、 K_x : 経度方向の拡散係数、 K_z : 経度方向の拡散係数、 ρ : 大気の密度、 ϕ : 緯度、 λ : 経度、 z : 高度、 a : 地球の半径、 t : 時間である。解法にあたっては、疑似拡散が小さく、また計算が比較的速く記憶容量が小さいといった利点を持つガレルキン法を使用した。

また、使用データは以下のとおりである。

- (1) 排出データ^{3), 4), 5)} : 人為発生源から排出される物質としてはNO、CO、揮発性有機化合物を文献値に基づき考慮した。その他に、土壤中微生物の活動や雷により生成するNO、成層圏からのオゾン、NOの流入を考慮した。NO_x 排出量の経度分布を図3に示す。

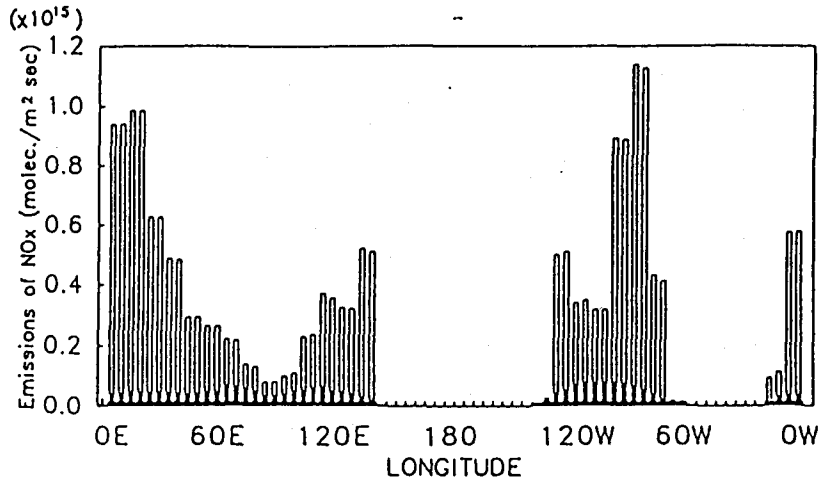


図3 NO_x 排出量の経度分布

- (2) 気象データ : 風速、気温、ジオポテンシャル等のデータは、NOAAによる月別平均値⁶⁾を使用した。

また、積雲対流による輸送計算および雷によるNOの生成に必要な積雲の雲頂高度や発生頻度および降水量については、文献値^{7), 8)} と気象衛星による統計値⁹⁾を併用した。

- (3) 化学反応：本研究で用いた反応機構はKleinman¹⁰⁾ によるもので、45の化学種と78の反応式で構成される。光解離定数は Demerjianら¹¹⁾ によった。反応計算は、ギアー法を用いた。
- (4) 沈着：乾性沈着速度の値は化学種や地表面の性状などにより異なるが、このモデルでは地表面の性状については陸地と海上の二種類のみを与え Kastingら¹²⁾ に、また、湿性沈着の取り扱いについては Rodheら¹³⁾ に従った。

3. 結果および考察

前節で説明したモデルを用いて一年分の計算を行った。これまでにを行ったPAN濃度の観測結果を計算結果の検証に用いることとして、以下ではPAN濃度の計算結果について述べる。

3. 1 日本付近のPANの下層濃度の季節変動

札幌付近の計算点の境界層内のPAN濃度の計算結果を図4に示す。計算結果では、地表面付近のPAN濃度は、2月頃に濃度が最も高く、7月頃に最も低くなるような季節変動をしていることが分かる。これらの変動は、大気中のPANの生成・分解に関連する一次汚染物質濃度、紫外線強度および温度と密接に関係している。すなわち、PANの濃度が2月頃に最も高くなるのは、秋頃から大気中に蓄積されてきた炭化水素などが日射量の増加に伴って反応が活発になるためにPANの生成が盛んになり、また気温が低いためにPANの分解が起こりにくいことが原因と考えられる。逆に7月から8月にかけて濃度が低くなるのは、日射が強く、PANの生成は盛んに起こるが、気温が高いために分解も盛んに起こるために大気中への蓄積が起こらないことによるものと考えられる。実際に、一次汚染物質である炭化水素やアセトアルデヒド、NO_xの濃度は12月に最も高く、6月に最も低くなっている。夏季は大都市圏では日中にPANの大気中濃度が非常に高くなり、いわゆる光化学スモッグによる被害が問題となるが、北半球中緯度帯について平均すると、大気中濃度はこの時期に最も低くなる。これは、この緯度帯で平均すると汚染物質の大気中へのフラックスが大都市圏内のみの場合と比べると小さいために、大都市で起こるような、PANの熱分解の速度を大幅に上回るPANの生成が起こらないことを意味するものと考えられる。この結果を観測結果と比較すると、季節変動はほぼ再現できているが、計算値の変動は観測値の変動よりも大きい変化をしており、2月は計算値の方が大きく夏季の濃度は計算値の方が低い。

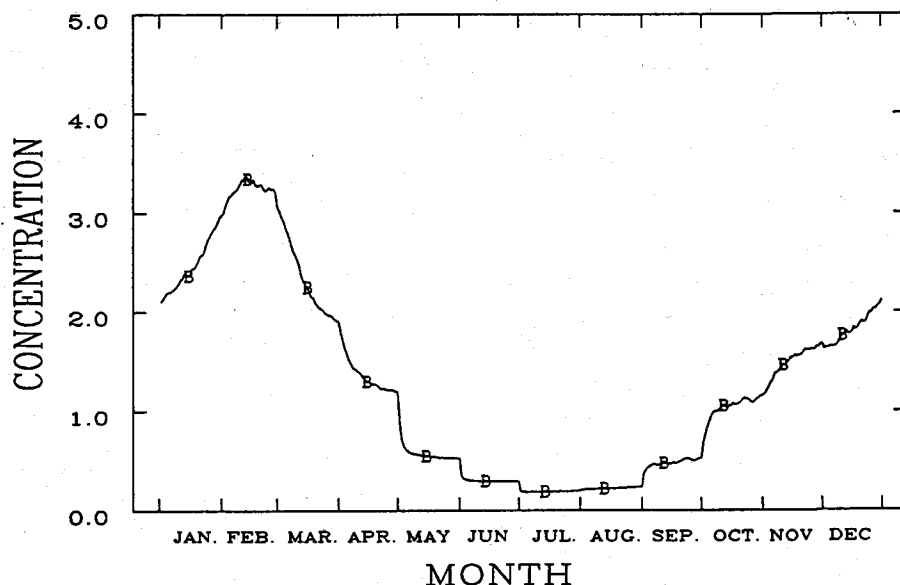


図4 日本付近の境界層内でのPANの季節変動（計算結果）

3. 2 PANの経度-高度分布

図5に2月末日におけるPANの経度-高度分布を示す。地表面付近の濃度がヨーロッパ、東アジア、アメリカ大陸の地表面付近で濃度が高く、大陸西岸からその大陸の東方海上にかけて大陸規模の濃度変動が見られることがわかる。札幌付近で見られた季節変動はいずれの地域でも明確に見られた。すなわち、夏季には冬季に比べて全般に濃度が低くなり、分布もヨーロッパや北アメリカ大陸東部など汚染物質の発生源の近傍に高濃度領域が限られた。夏季の濃度のピークが現れる地点はNO_xや揮発性有機化合物の地表面からの排出量のピークが存在する地点とほぼ一致している。

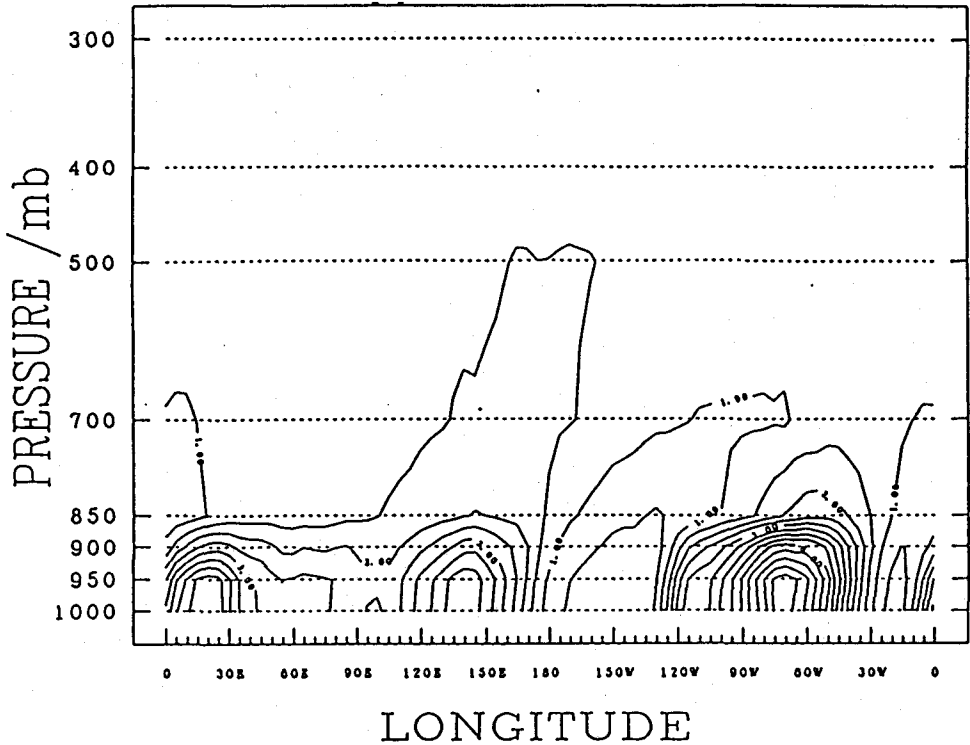


図5 PANの経度-高度分布（2月）

また、対流圏におけるPANの挙動が対流圏内のいくつかの化学種の分布に影響を及ぼしていることが示唆された。たとえば、ホルムアルデヒドとNO_xは、冬季にいずれも対流圏中層部で等温線と似たような形の等濃度線がみられ、大陸の地表面付近のほか、太平洋および大西洋の西部海面付近で濃度のピークが認められた。PANの寿命が気温に大きく左右され、海上では風下へゆくのに従って濃度が急速に低下することを考慮すると、このことは冬季および春期の対流圏内のこれらの化学種の分布に対してPANが強く影響していることを示唆している。

4. まとめ

地球規模の大気環境を再現できることを目的とした経度-高度の2次元大気輸送・化学モデルの構築を行い、地域規模あるいは大陸規模といった広域的な空間スケールで起こるオゾンやPANの濃度変動について検討を行った。また、これまでの測定結果を利用して計算結果の妥当性の検討を行った。

計算結果を観測結果と比較すると、冬期～春期にかけての高く、夏期～秋期にかけて低い濃度となる季節変動は再現できたが、定量的には高濃度がより高く、低濃度がより低い結果となった。今後、将来予測等のシミュレーションを行うためには、より正確なデータの収集とモデルの改良が必要であると思われる。北半球中緯度帯のPANの高度-経度分布は、気温および一次汚染物質の発生源の位置により形態が決定され、季節変動は汚染物質の大気中濃度と日射量、気温のバランスにより決定されていると考えられる。

具体的には、冬季にはヨーロッパ、アジア、アメリカで濃度が高く、大陸西岸からその大陸の東方海上にかけて大陸規模の濃度変動が見られるが、夏季はヨーロッパや北アメリカ大陸東部など汚染物質の発生源の近傍に濃度が高い領域が限られた。

引用文献

- ¹⁾ 村尾直人ら (1992), 第29回環境工学フォーラム講演集, 85.
- ²⁾ Feichter, J. and Crutzen, P.J. (1990), *Tellus* **42B**, 100.
- ³⁾ Penner, J.E. et al. (1991) *J. Geophys. Res.* **96**, 959.
- ⁴⁾ Piccot, S.D. et al. (1992), *J. Geophys. Res.* **97**, 9897.
- ⁵⁾ Frantzbau, E. and Popp, C.J. (1989), *J. Geophys. Res.* **94**, 11089.
- ⁶⁾ Dort, A.H. (1983) NOAA professional paper No.14.
- ⁷⁾ Hahn, C.J et al. (1982) NCAR/TN-201+STR.
- ⁸⁾ Warren, S.G et al. (1986), NCAR/TN-273+STR.
- ⁹⁾ Rossow, B.W and Schiffer, R.A. (1991), *Bull. Am. meteorol. Soc.*, **72**, 2.
- ¹⁰⁾ Kleinman, L.I. (1986), *J. Geophys. Res.*, **94**, 10889.
- ¹¹⁾ Demerjian, K.L et al. (1980), *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **10**, 369.
- ¹²⁾ Kasting, J.F. and Singh H.B. (1986), *J. Geophys. Res.* **91**, 13239.
- ¹³⁾ Rodhe, H. and Isaksen, I. (1980), *J. Geophys. Res.* **85**, 7401.