

6. 福井・坂井地区の窒素酸化物の分布および濃度変動に関する要因の検討(第6報)

—NOからNO₂への転換度について—

山田克則 稲津悦朗

I 緒 言

福井・坂井地区における窒素酸化物による大気汚染の地域特性を明らかにするために前報まで、汚染の特徴(第1報)、高濃度事例(第2報)、長期的濃度と逆転層との関係(第3報)、経年変動および経月変動(第4報)、濃度分布(第5報)について解析を進めてきた。

窒素酸化物は一酸化窒素と二酸化窒素の和で定義しているが、環境基準は二酸化窒素について定められているので、究極的には二酸化窒素の大気中での動態を明らかにすることが課題である。

二酸化窒素のほとんどは一酸化窒素が大気中で酸化されて生じるが、その転換度の分布および変動に関与する要因として地域的な要因と時期的な要因が挙げられる。

本報では当該地区におけるそれらの要因と転換度の分布および変動との関係について検討した結果を報告する。

II 検討結果

1. 地域的な要因との関係

一酸化窒素から二酸化窒素への転換度の分布に関与する地域的な要因として発生源との近接の度合いが挙げられる。発生源から排出される窒素酸化物の大部分は一酸化窒素であり、大気中での拡散の過程で二酸化窒素に酸化されるため、転換度は発生源の近くでは低く、遠方では高くなると考えられる。

図-1は福井・坂井地区および隣接する鯖江・武生地区の21観測局における56年度の窒素酸化物の濃度を濃度の高い順にグラフ化したものである。图中斜線部分は二酸化窒素の割合をあらわす。

最も窒素酸化物濃度の高いのは自排鯖江局であり、かつ転換度(以下窒素酸化物に占める二酸化窒素の割合： $\text{NO}_2 / \text{NO}_x$ であらわす)は最も低く19.6%であった。自排鯖江局は交通量の多い国道8号線と鯖江西縦貫線の合流地点に近く、道路端からの距離も1mと最も発生源に近接している。

二酸化窒素の拡散計算では発生源から窒素酸化物が排出される時点での二酸化窒素の比率即ち初期比率として5%~20%の値が用いられている¹⁾が、自排鯖江局の19.6%という

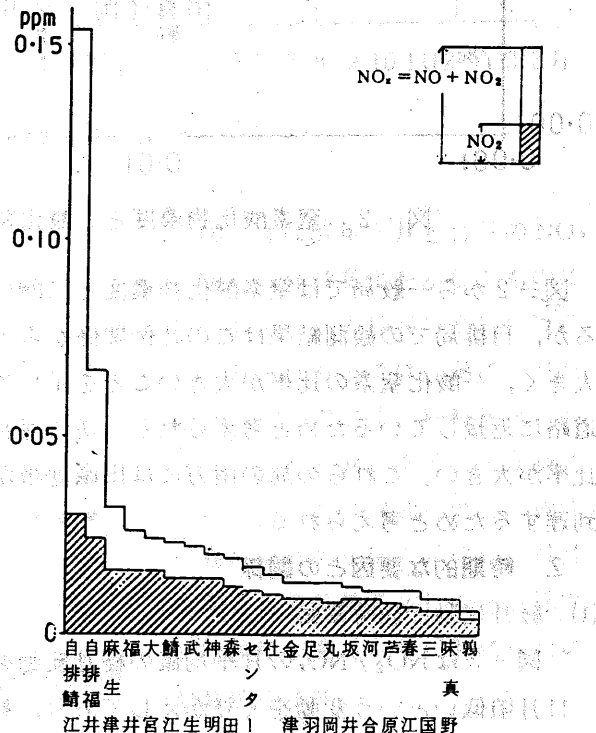


図-1 窒素酸化物濃度(56年度年平均値)

値はほぼ初期比率に近い値と考えられる（遠方から拡散移流してきた汚染質の寄与が若干含まれる）。

窒素酸化物濃度が最も高い局と二酸化窒素への転換度が最も低い局は一致するが、逆に窒素酸化物濃度が最も低い局と二酸化窒素への転換度が最も高い局とは一致しない。窒素酸化物濃度が最も低い局は鶉局であったが、二酸化窒素への転換度が最も高い局は河合局（ $\text{NO}_2 / \text{NO}_x = 74.8\%$ ）であった。これは影響を及ぼす発生源の数が少なく窒素酸化物濃度が低くても発生源との距離が近い場合には転換度が低いと考えられる。

二酸化窒素のシミュレーションでは、一般に窒素酸化物濃度と二酸化窒素濃度との間に一定の関係があるとみなせる場合には窒素酸化物の計算値から回帰式（ $[\text{NO}_2] = a[\text{NO}_x]^b$ ）を用いて二酸化窒素濃度を求める方法がとられる²⁾。

そこで両者の関係をみるために、図-1の窒素酸化物および二酸化窒素の濃度を両対数グラフで表わし、図-2に示した。

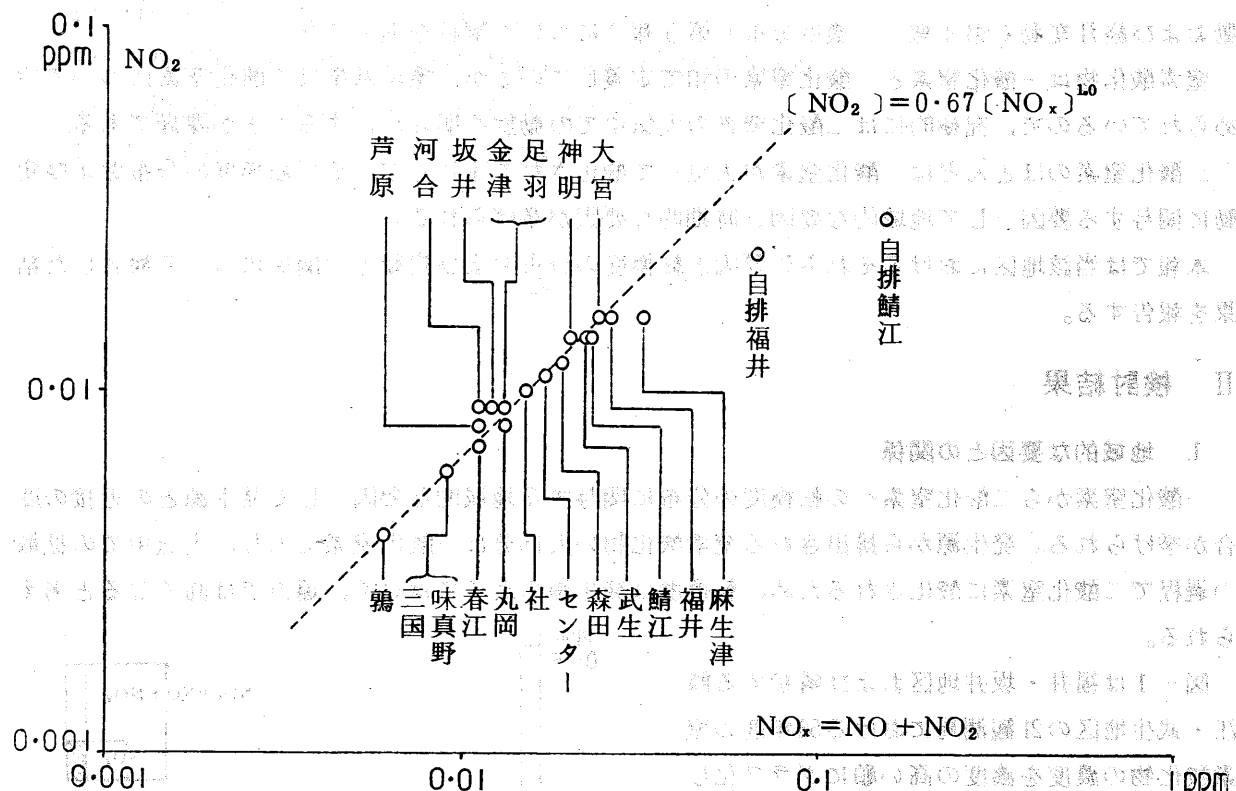


図-2 窒素酸化物濃度と二酸化窒素濃度との関係（56年度年平均値）

図-2から一般局では窒素酸化物濃度と二酸化窒素濃度との間にはおおむね比例関係が認められるが、自排局での観測結果はこの比例関係から大きく外れる。一般局でも麻生津局は外れの度合いが大きく、一酸化窒素の比率が大きいことを示している。これは前報³⁾に記したように、同局が幹線道路に近接しているためと考えられる。逆に河合局・坂井局・芦原局は他局に比べて二酸化窒素の比率が大きい。これらの局の南方には田園地帯が広がり、遠方からの窒素酸化物が十分酸化されて到達するためと考えられる。

2. 時期的な要因との関係

(1) 経月変動と経時変動

図-3は $\text{NO}_2 / \text{NO}_x$ の月平均値の経月変動を示したものである。 $\text{NO}_2 / \text{NO}_x$ は毎年5月頃高く、11月頃低いという変動をくりかえしており、転換度に関与する時期的な要因があることが認められる。

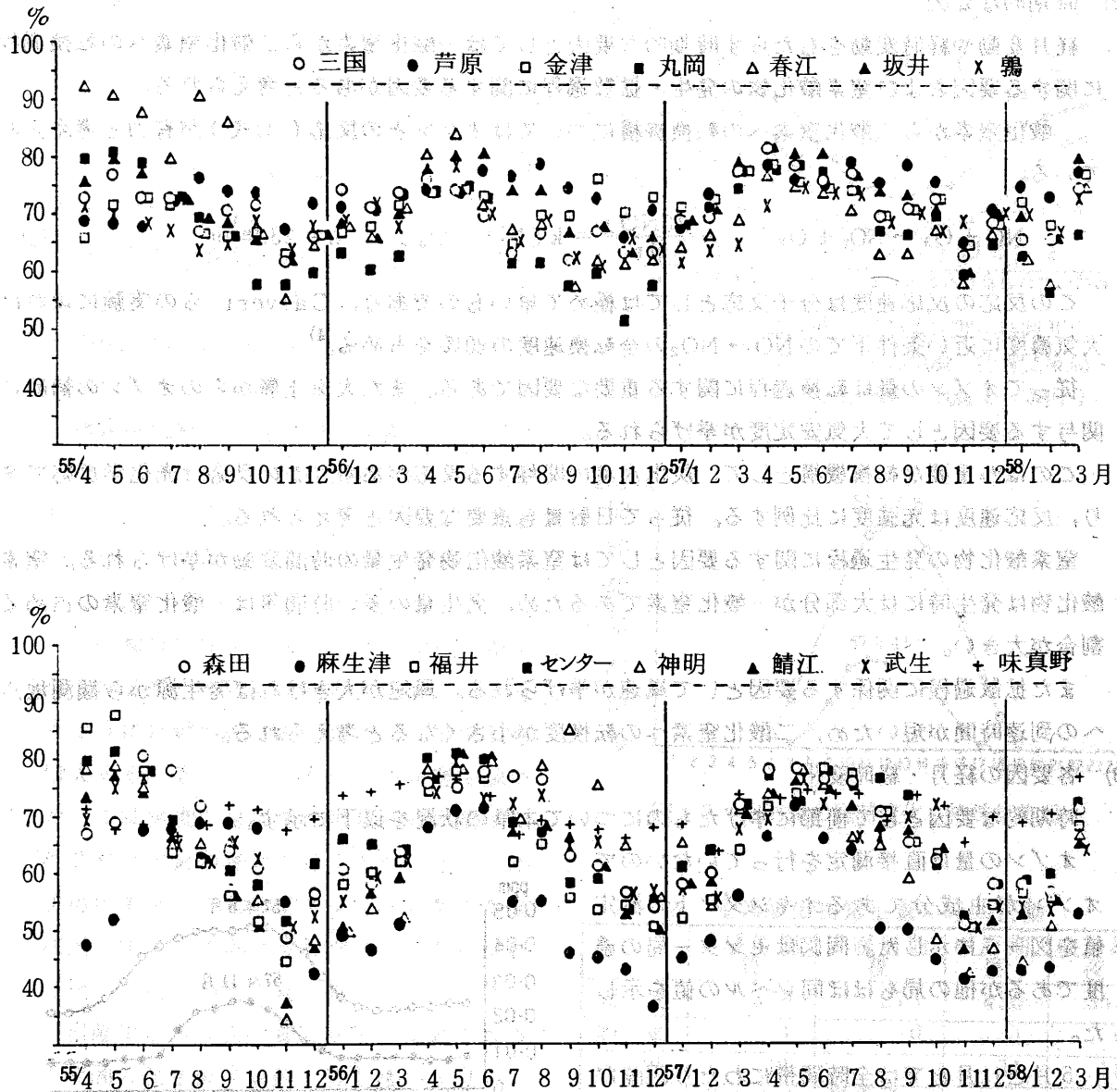


図-3 NO₂/NO_xの経月変動(55年度~57年度)

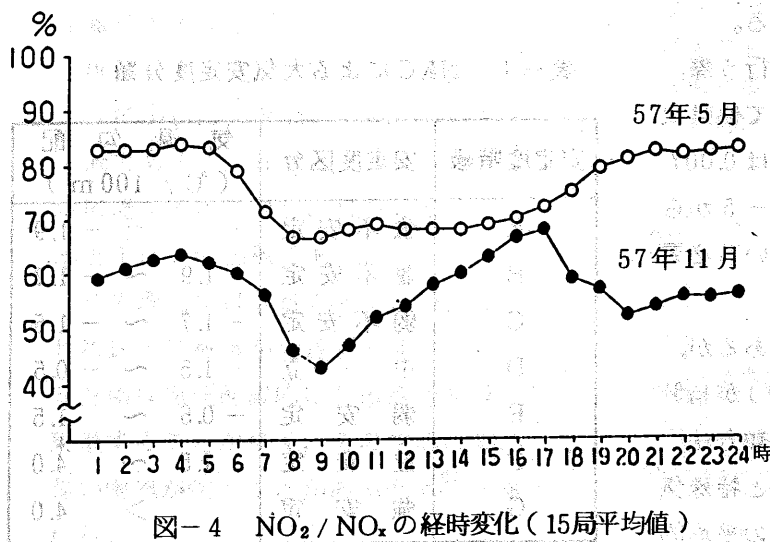


図-4 NO₂/NO_xの経時変化(15局平均値)

図-4は57年5月と11月のNO₂/NO_xの経時変化を示したものである(図-3の15局の平均値)。

5月と11月とでは、単にレベルの違いだけでなく、経時変化のパターンにも差異があることが認められる。5月は昼間に低く、夜間に高い盆状の変化を示すが、11月は朝方に最低値を示したあと徐々に転換度が高くなり17時に一日の最高値を示す。

(2) 時期的な要因

経月変動や経時変動をもたらす時期的な要因としては一酸化窒素から二酸化窒素への転換過程に関する要因および窒素酸化物の発生・拡散過程に関する要因があると考えられる。

一酸化窒素から二酸化窒素への転換機構についてはオゾンとの反応(①式)が有力と考えられている。



この反応の反応速度は分子反応としては極めて早いものであり、Calvert らの実験によれば、大気濃度に近い条件下での $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ の全転換速度の80%を占める。⁴⁾

従ってオゾンの量は転換過程に関する重要な要因である。また大気上層からのオゾンの補給に關与する要因として大気安定度が挙げられる。

このほか重要な転換機構として、炭化水素の關与する反応がある。この反応は光化学反応であり、反応速度は光強度に比例する。従って日射量も重要な要因と考えられる。

窒素酸化物の発生過程に関する要因としては窒素酸化物発生量の時間変動が挙げられる。窒素酸化物は発生時には大部分が一酸化窒素であるため、発生量の多い時間帯は一酸化窒素の占める割合が大きい。

また拡散過程に關係する要因として風速が挙げられる。風速が大きければ発生源から観測地点への到達時間が短いため、二酸化窒素への転換度が小さくなると考えられる。

(3) 各要因の経月・経時変化

時期的な要因として前節に挙げたものについて本県の状態を以下に示す。

オゾンの量は直接測定を行っていないのでオゾンが主成分であるオキシダントの測定値を図-5に示した。同図はセンター局の濃度であるが他の局もほぼ同レベルの値を示した。

5月と11月とでは全時間帯にわたり明瞭なレベルの差が認められる。平均すると11月のレベルは5月の2分の1以下である。また経時的にみた場合、5月・11月とも夜間のレベルは昼間のレベルの約2分の1である。

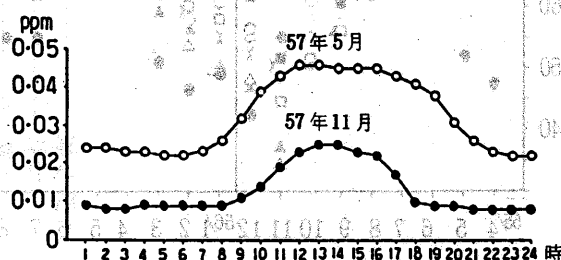


図-5 オキシダント濃度の経時変化 (センター局)

二酸化窒素のシミュレーションを行う際、オゾンのバックグラウンド濃度として他県において、昼間は0.013~0.028 ppm、夜間は0.007~0.013 ppmを用いた例があるが⁵⁾、図-5から本県の場合にはもう少し高い値を用いる必要があると考えられる。

大気安定度はいろいろな算出法があるが、アメリカ原子力規制委員会(NRC)が指針として出している気温勾配による分類方法(表-1)によりセンター局の気温と特殊気象局の上層気温を用いて大気安定度の平均的

表-1 NRCによる大気安定度分類

安定度階級	安定度区分	気温勾配 (℃ / 100 m)
A	強不安定	< -1.9
B	並不安定	-1.9 ~ -1.7
C	弱不安定	-1.7 ~ -1.5
D	中立	-1.5 ~ -0.5
E	弱安定	-0.5 ~ 1.5
F	並安定	1.5 ~ 4.0
G	強安定	> 4.0

な経時変化を算出した結果を図-6に示した。11月は夜間は並安定(F)から弱安定(E), 昼間は弱安定(E)から中立(D)であり, 5月は夜間は弱安定(E), 昼間は中立(D)から強不安定(A)までの各安定度を示す。

日射量は特殊気象局における測定結果を図-7に示した。5月には1時間積算値の平均値で最高58cal/cm²に達するが, 11月は23cal/cm²と2分の1以下である。

窒素酸化物発生量の時間変動については福井・坂井・鯖江・武生地区の固定発生源, 船舶, 民生, 自動車の各発生源からの期別, 時間帯別の55年度の発生量集計結果を表-2に示した。

発生量は固定発生源と自動車からの寄与が大部分を占める。暖房期(11月から3月まで)には燃料使用量が增大し, 発生量も増大する。表-2によれば, 固定発生源において暖房期の昼は非暖房期の昼に比べて約2割発生量が增大する(ただしすべてが暖房に由来するものではなく, 企業の操業状況に由来する部分を含む)。また夜は昼に比べて約2割発生量が減少する。

自動車からの発生量は昼夜の変動が大きく夜間の発生量は昼間の発生量の3分の1以下である。昼間でもピーク時とオフピーク時では発生量が約1割異なる。昼間の自動車からの発生量は, 固定発生源からの発生量を大きく上回る。

風速はセンター局における測定結果を図-8に示した。夜間は5月も11月も約2m/secであるが, 昼間は5月は最高4.6m/secに達するのに対し, 11月は最高3.6m/secと1m/sec弱風であった。

この理由は日射量の差により, 5月は11月に比べて海風が発達しやすいこと, また5月頃は気圧配置的に日本海上を低気圧が東進することが多く, その中心に向かって強い南風が吹くことがあるため⁶⁾と考えられる。

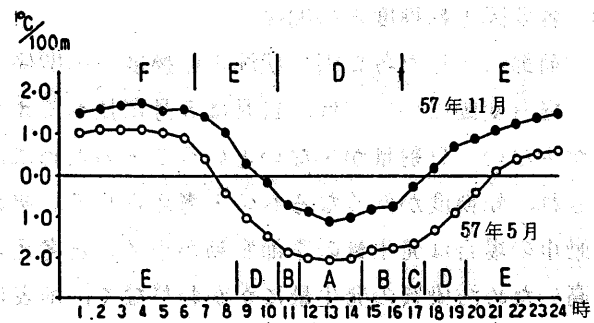


図-6 気温勾配・大気安定度の経時変化
(センター局の気温, 特殊気象局の185m地点の気温より算出)

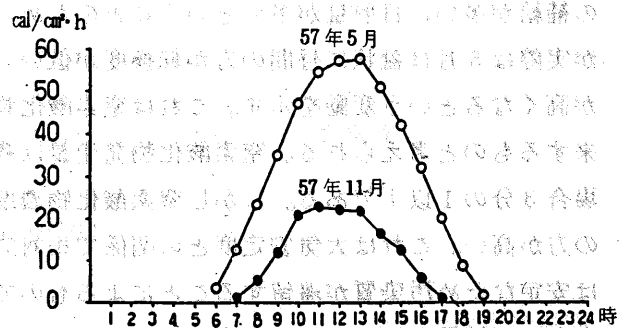


図-7 日射量の経時変化(特殊気象局)

表-2 窒素酸化物発生量の時間変動

	非暖房期 昼	非暖房期 夜	暖房期 昼	暖房期 夜
固 定	368	273	435	353
船 舶	1	0	1	0
民 生	11	6	31	18
	昼ピーク時	昼オフ ピーク時	夜	kg/日
自動車	676	619	203	

非暖房期: 4~10月 暖房期: 11~3月

昼: 7:00~19:00 夜: 19:00~7:00

昼ピーク時: 7:00~9:00, 16:00~19:00

昼オフピーク時: 9:00~16:00

対象年度: 55年度

対象地区: 福井・坂井・鯖江・武生地区
18×52メッシュ(約20km×約48km)

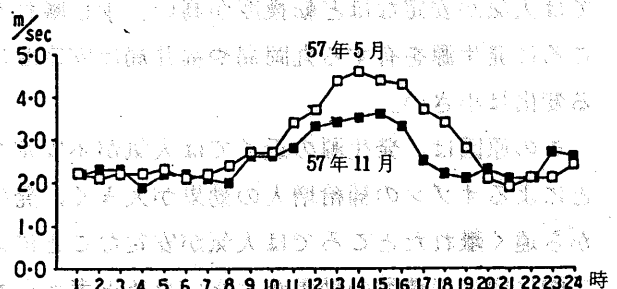


図-8 風速の経時変化(センター局)

(4) 各要因と転換度との関係

前節に示した各要因の状況と転換度との関係は以下のように考えられる。

経月変動については、11月は5月に比べてオゾン量が少ない、大気が安定なためオゾンの補給が少ない、日射量が少ないということのために、一酸化窒素から二酸化窒素への酸化反応が抑制され、転換度が低くなるものと考えられる。窒素酸化物発生量の経月変動への寄与については、自動車の場合は発生量の季節変動が小さいと考えられること、固定発生源からの汚染質は排出口が高いため汚染質の発生量にかかわりなく、地表に到達するまでに酸化が進んでいると考えられることから、寄与は小さいと考えられる。風速については11月の方が弱風であり、発生源から観測地点までの汚染質の到達時間を長くして転換度を高める効果があるが、他の要因に比べて5月との差異が小さいので寄与は小さいと考えられる。

経時変動については、昼間は夜間に比べてオゾン量が多い、大気が不安定側であるためオゾンの補給が多い、日射量が多いということのため、二酸化窒素への転換度が高いことが予想されるが実際は5月は盆状に昼間の方が転換度が低い。11月は朝方低く、その後17時まで次第に転換度が高くなるという変動を示す。これは窒素酸化物発生量の経時変動、大気安定度および風速に由来するものと考えられる。窒素酸化物発生量は夜間は昼間をかなり下回っている。特に自動車の場合3分の1以下である。しかし窒素酸化物濃度は前報⁷⁾に示したように、昼間よりむしろ夜間の方が高い。これは大気安定度との関係で相対的に昼間は大気が不安定なため拡散が進み、夜間は安定なため汚染質が滞留することによるものである。従って昼間は二酸化窒素への転換速度は大きい拡散されてしまい、夜間は転換速度は小さいが滞留するため、結果的に昼間の転換度(NO_2/NO_x)が低く観測されるものと考えられる。5月は昼間の大気の不安定度が大きい、この傾向が著しい。11月は不安定度が小さく、酸化された窒素酸化物の拡散が進まず、また弱風のため観測地点への到達時間が長いことが寄与して、昼間の転換度は朝方以降徐々に高くなるものと考えられる。17時以降は交通量のピーク時を迎え、一酸化窒素の発生量が増すと同時に酸化反応が抑制されるようになり転換度が低下するものと考えられる。

以上の考察から転換度と大気安定度との関係は、一方で大気が不安定なほどオゾンの補給効果が高まり転換度が高くなるが、他方で安定なほど二酸化窒素が滞留し、やはり転換度が高く観測されるという、両面の関係があると考えられる。次節にその実測結果を示す。

(5) 大気安定度と転換度との関係

図-9に芦原局、丸岡局、福井局、麻生津局における大気安定度と転換度(NO_2/NO_x)との関係を示した。

発生源(道路)に近い麻生津局では、大気が不安定なほど転換度が高く、逆に発生源から遠い芦原局では大気が安定なほど転換度が高い。少し離れたところに発生源を有する丸岡局や福井局は安定度による変化は小さい。

この原因は、発生源の近くでは大気が不安定なことによるオゾンの補給増大の効果が大きく、発生源から遠く離れたところでは大気が安定なことによる二酸化窒素の滞留の効果が大きいと考えられる。

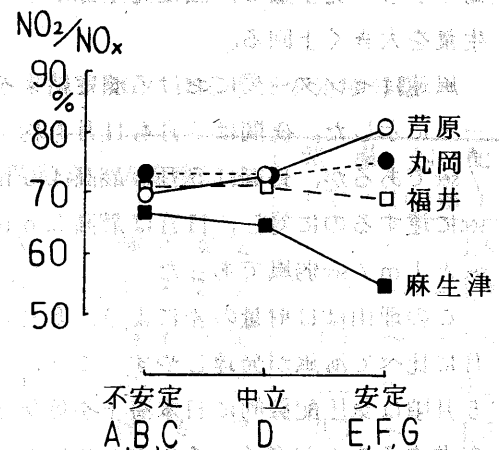


図-9 大気安定度と NO_2/NO_x の関係
(安定度分類は表-1, 57年度)

III 結 語

一酸化窒素から二酸化窒素への転換度に関与する地域的な要因および時期的な要因と、観測された NO_2/NO_x の分布および変動との関係について検討した。

その結果、地域的な要因との関係では発生源に近接しているほど転換度が低いことが認められた。時期的な要因との関係では、転換度が5月頃高く、11月頃低いことについて、オゾン量、大気安定度、日射量の差異が大きく寄与していること、また転換度の経時変動については窒素酸化物発生量、大気安定度の経時変動が大きく寄与していることが認められた。

参 考 文 献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課編：“窒素酸化物総量規制マニュアル”，169(1982)
(公害研究対策センター)
- 2) 同上，176
- 3) 山田克則他：本報，12，151(1982)
- 4) 安全工学協会編：“大気汚染”，安全工学講座7，170(1982)（海文堂）
- 5) 1)に同じ，171
- 6) 福井地方気象台編：“福井県の気候”，10(1976)
- 7) 山田克則他：本報，12，148(1982)

[illegible]