

寒候期の大都市域における NO<sub>2</sub> の生成要因\*

木村 富士男\*\*・相川 光明\*\*\*

## 要約

1987年の11月から12月に東京タワーで行われた窒素酸化物の精密な観測データを解析して、この時期の高濃度の NO<sub>2</sub> の生成要因を調べた。観測された10分平均の NO<sub>2</sub> 濃度と NO<sub>x</sub> 濃度の関係は、日中、夜間とも、定常近似モデル(木村, 1978, 木村・椎橋, 1988)により予測される関係式と良く一致する。

O<sub>3</sub> 濃度と NO<sub>2</sub> 濃度の和 [po] と NO<sub>x</sub> 濃度は10分平均では高い相関をもっている。これより排ガス中の NO<sub>x</sub> に占める NO<sub>2</sub> は平均で約 0.1 であることが示された。一次発生の寄与による NO<sub>2</sub> を除いた [po], つまり [po] のバックグラウンドは [NO<sub>x</sub>] に比べ、時間変化高度変化とも緩やかである。とくに深夜や早朝にはほぼ一定となり、日中ではその一定値を下回ることはない。このことから [po] のバックグラウンドを天然起源のオゾンと光化学反応の寄与に分離できる。また高濃度時の解析より NO と O<sub>2</sub> の暗反応による寄与は無視できることもわかる。[po] に占める一次寄与の NO<sub>2</sub>, 天然オゾンおよび光化学反応の寄与の割合は全観測期間平均でそれぞれ 20%, 57%, および 23% であった。しかし NO<sub>2</sub> 濃度が 60 ppb 以上のときに限ると、それぞれ 24%, 32%, および 43% となり、光化学反応の寄与が最も大きいことが示された。NO<sub>2</sub> の高濃度時に限ると po の大部分は NO<sub>2</sub> の形で存在する。従って上記の寄与割合がそのまま NO<sub>2</sub> の生成原因の割合と見なすことができる。

## 1. はじめに

自動車や工場から排出される窒素酸化物は大部分は一酸化窒素として排出されるが、大気中を拡散するにしたがって、二酸化窒素に変化する。昭和50年以降、一酸化窒素の環境濃度は緩やかに減少しているものの二酸化窒素は全国的にみてほとんど横ばいで、昭和43年以降急速に改善された二酸化硫黄濃度や一酸化炭素濃度と際立ったコントラストを見せている。

NO<sub>2</sub> が高濃度になり環境基準を超える日を月別に統計すると、多くの地域で11月や12月に集中することが知られている(東京都窒素酸化物削減対策検討会 1988)。風が弱く、鉛直拡散が抑制される気象条件になりやすいからと考えられる。排出量の削減には年月がかかること

と、大気中での反応の性質上、窒素酸化物の排出量の削減に比例しては NO<sub>2</sub> 濃度は低下しないことから年平均の NO<sub>2</sub> 濃度の早急な改善は余り期待できそうにない。そこで高濃度になりやすい季節や日に集中的に対策をとることにより、環境基準の達成率を上げようとするのも議論されている。このような対策をとるためには、高濃度日を事前に予測することと、高濃度日について原因物質の発生と環境濃度の関係を定量的に把握することが必要である。

しかしながら高濃度になるメカニズムは移流拡散過程も反応過程もよく判っていない。高濃度日には汚染質が高濃度になりやすい気象条件になっていることは明らかである。高濃度日になる具体的な気象学的要因については近藤祐昭・水野建樹(1990)による分析が行われている。しかし、反応過程については、高濃度日とそのほかの場合で違いがあるのかどうか全く調べられてはいない。

ここで注意すべき問題は、NO から NO<sub>2</sub> への変換過程についても低濃度のときと異なったメカニズムが働い

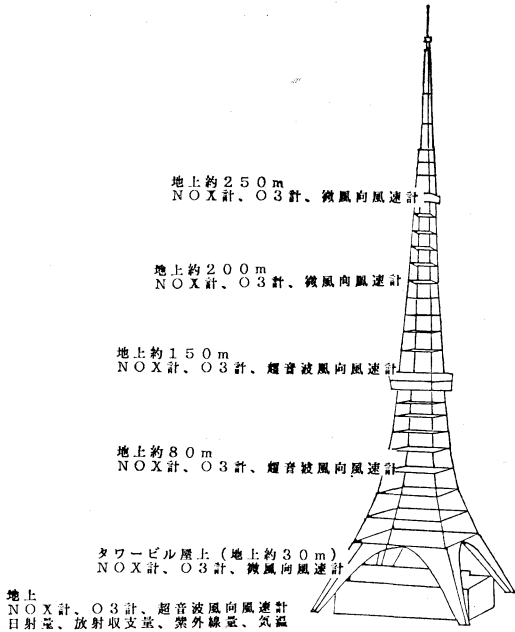
\* Formation mechanisms of NO<sub>2</sub> in urban area in the cold half year

\*\* Fujio Kimura, 東北大学理学部地球物理

\*\*\* Mitsuo Aikawa, 株式会社数理計画

—1990年10月15日受領—

—1991年1月25日受理—



第1図 地上及び東京タワーでの観測項目の概要

ているのかどうかである。もし変換過程が通常と同じメカニズムであれば、移流拡散部分についてのみ高濃度時対応モデル構築すればよく、 $\text{NO}$  から  $\text{NO}_2$  への転換モデルとしては年平均のモデルではほぼ確立している手法がそのまま利用できる。もしそうでなければ転換モデルについても新たなモデルを開発するか、少なくともパラメーターの全面的見直しが必要である。

拡散を考慮しつつ  $\text{NO}$  の反応を扱うモデルとしては、 $\text{NO}_2$  濃度と  $\text{NO}_x$  濃度の関係を統計的回帰式により結びつけるモデル(公害研究対策センター, 1982)、 $\text{NO}_2$  の割合を風下距離の経験的指数関数で表現するモデル(北林興二, 横山長之, 1977)および反応拡散式の近似解を利用するモデル(木村, 1978)が提案されている。指数関数型のモデルはその後も改良が重ねられ、また反応拡散の理論との関係も研究されている(横山ほか, 1986)。近似解を利用するモデルは、その後パラメーターを合理的に推定する方法や長期平均濃度に適用できるような改良が提案されている(木村と椎橋, 1988)。

木村の近似解モデルでは大気中の  $\text{NO}$  と  $\text{NO}_2$  の割合を決める大きな要因は  $\text{po}$  (オゾンと  $\text{NO}_2$  濃度の和)のバックグラウンド濃度である。窒素酸化物が高濃度のときには、ほとんどこの値で済む。 $\text{po}$  のバックグラウンド濃度を構成している要素のなかで、天然起源のオゾン

の寄与が最も大きいと考えられる。しかし日本気象協会(1987)による清浄地域でのバックグラウンドオゾンの観測によると、 $\text{NO}_2$  が高濃度となりやすい11, 12月とくにバックグラウンドオゾンが高くなっているとは言えない。またこの季節では日々による変動もごく小さく、高濃度日とその他の日で大きく異なっているとは思えない。後にも述べるように木村・椎橋(1988)によると  $\text{po}$  のバックグラウンドの起源は対流圏の天然オゾンのほか、 $\text{OH}$  ラジカルなどの関係する光化学反応による  $\text{po}$  の生成も考えられる。しかし、寒候期において光化学反応が重要な役割を演じているのであろうか。

この研究では1987年の11月から12月に東京タワーで行われた窒素酸化物の精密な観測データを解析して、この時期の  $\text{NO}_2$  高濃度の生成要因を調べる。そのさい定常近似モデル(木村, 1978, 木村・椎橋, 1988)の考え方を基礎に観測データ整理することとする。

## 2. 観測の概要

鉄塔観測は昭和62年11月18日午前0時より12月8日午後24時までの21日間、東京タワーで行われた。観測については数理計画(1988年)より詳しく報告されているが、ここではその概要を示す。

第1図は地上及び東京タワーでの観測項目の概要である。東京タワーは海拔18mの小さな丘の上にあり、地上観測は南東に約400m離れた道路の影響を直接受けない開けた後背地(海拔約5m)で行われた。地上では窒素酸化物( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ )濃度、オゾン濃度、超音波風速計による3次元風速のほか、日射量、放射収支量、紫外線量及び気温なども同時に観測されている。

タワービル屋上(地上30m)、地上80m、150m、200m及び250mの5高度のそれぞれで窒素酸化物濃度、オゾン濃度、超音波風速計または微風計による風速の観測が行われた。汚染質の測定には吸引パイプ内での反応を少なくするためできる限り吸引口と測定器の距離を短くするよう配慮している。各高度での観測機器などの詳細は第1表(地上)及び第2表(タワー)に示す。

サンプリング間隔は、原則として汚染質濃度と微風計による風速は1分間隔、超音波風速計による風速は0.5秒間隔である。

この観測の特徴は地上から250mまでの  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  の鉛直分布を測定したことに加えて、ケミルミ法あるいはUV法の測定器を使い高精度を維持したこと、平均化時間が短く、一時間平均ではわからない情報が得られたことに価値がある。第2図は地上で観測された全

第1表 観測項目(地上)

高度 (m)		観測項目	観測方法	収録時間
地抜	海拔			
10	14.5	u, v, w	超音波式	0.5秒
3	7.5	NO, NO <sub>2</sub>	ケミルミ法	1分
3	7.5	NO, NO <sub>2</sub>	ザルツマン法	1時間
3	7.5	O <sub>3</sub>	UV法	1分
3	7.5	O <sub>3</sub>	KI法	1分
9.5	14	日射量	熱電堆式	10分
2	6.5	放射収分量		10分
9.5	14	紫外線量		10分
1.5	6.0	温度	白金通風式	0.5秒

第2表 観測項目(タワー)

高度 (m)		観測項目	観測方法	収録時間
(地抜)	(海拔)			
228.7	246.7	風向風速	風車式	1分
224.4	242.4	NO, NO <sub>2</sub>	ケミルミ法	1分
224.4	242.4	O <sub>3</sub>	UV法	1分
183.0	201.0	風向風速	風車式	1分
178.6	196.6	NO, NO <sub>2</sub>	ケミルミ法	1分
178.6	196.6	O <sub>3</sub>	UV法	1分
143.9	161.9	u, v, w	超音波式	0.5秒
138.6	156.6	NO, NO <sub>2</sub>	ケミルミ法	1分
138.6	156.6	O <sub>3</sub>	UV法	1分
83.0	101.0	u, v, w	超音波式	0.5秒
78.2	96.2	NO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>	ケミルミ法	0.5秒
78.2	96.2	O <sub>3</sub>	ケミルミ法	0.5秒
34.5	52.5	風向風速	風車式	1分
15.5	33.5	NO, NO <sub>2</sub>	ケミルミ法	1分
15.5	33.5	O <sub>3</sub>	UV法	1分

期間中の NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> の各濃度, 気温, 風速の経時変化である. 11月18-19日, 21-22日, 12月1-2日, 3-5日などに NO<sub>x</sub> 濃度が特に高くなっている.

3. 解析のための基本的な考え方

解析の基本として定常近似モデルを考えるが, 同モデルで考慮されていない機構についても考察を加える. これにより, NO<sub>2</sub> の生成メカニズムを明らかにするとともに, 定常近似モデルの問題点と適用限界をより明確にできる.

定常近似モデルでは, 発生源の近傍で NO<sub>2</sub> の生成には次の3つの反応を考慮する.



これらの反応の前後では次の2つの量は保存する.

$$[NOx] = [NO] + [NO_2] \quad (4)$$

$$[po] = [NO_2] + [O_3] \quad (5)$$

ここで(5)式において, 濃度が著しく低い [O] は無視されている. また記号 [A] はAの濃度を表す.

これら2の量の量は上記の3つの無機反応では変化しないので, これ以外の反応が無視できる範囲(例えば道路周辺や煙突から数 km 以内)ではいかに複雑な移流拡散過程であっても, 反応を考慮しない通常の拡散式により計算できる. いま対象とする発生源からの [NOx] の寄与が [NOx]<sub>D</sub> で与えられ, その排ガス中の [NOx] にしめる [NO] の割合を α とすれば, 環境中の [po] は次のように与えられる.

$$[po] = (1-\alpha)[NOx]_D + [po]_{BG} \quad (6)$$

ここで [po]<sub>BG</sub> はバックグラウンド po 濃度であり, 次の

ように与えられる.

$$[po]_{BG} = [NO_2]_B + [O_3]_B \quad (7)$$

右辺の第一項, 第二項は, それぞれ NO<sub>2</sub> と O<sub>3</sub> のバックグラウンド濃度である.

上の方法によって NO<sub>x</sub> 濃度と po 濃度が得られれば(3)-(5)に示した3つの反応式の平衡関係を仮定することにより次の式から NO<sub>2</sub> 濃度を求めることができる.

$$[NO_2] = D/2 - \sqrt{D^2/4 - [po][NOx]} \quad (8)$$

ただし

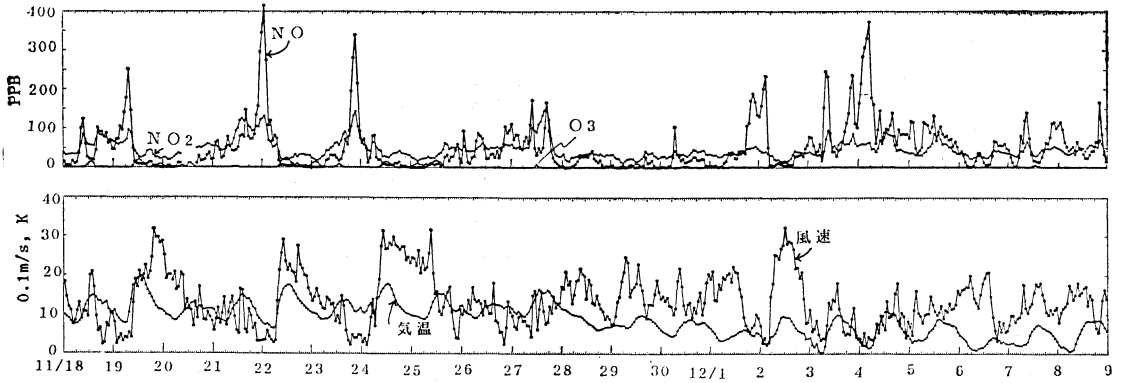
$$D = [po] + [NOx] + \beta \quad (9)$$

$$\beta = k_1/k_3$$

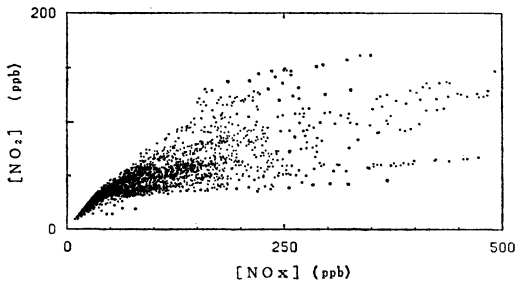
k<sub>1</sub>, k<sub>3</sub> はそれぞれ反応(1), (3)の反応速度定数である. このうち k<sub>1</sub> は紫外線量に比例する.

つまり定常近似モデルでは NO<sub>x</sub> と po 濃度を反応を含まない拡散式により見積り, (8)式により NO と NO<sub>2</sub> を算出する. この式を導くうえで仮定した反応平衡は, 汚染質の混合が行われてから数分で実現される. また沿道のように, 反応平衡に到達する時間が十分であるとは限らない場合にも, NO<sub>x</sub> 濃度が高い場合には(8)式はかなりよい近似で成り立つ.

第3図は地上で観測された全観測期間中の10分平均の NO<sub>x</sub> と NO<sub>2</sub> 濃度の関係を示す. NO<sub>x</sub> の高濃度時に



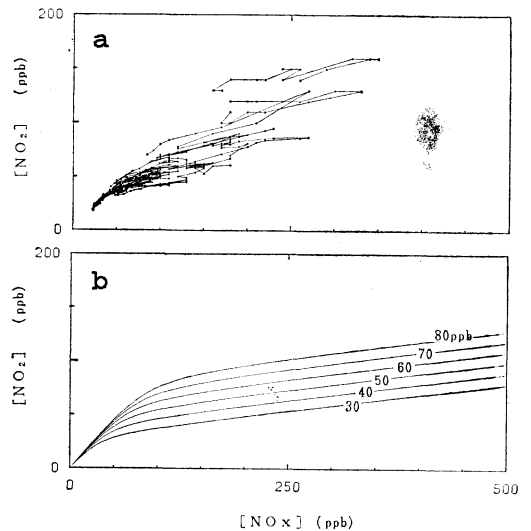
第2図 地上で観測された全期間中の $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$ の各濃度、気温、風速の経時変化



第3図 10分平均の $\text{NO}_x$ と $\text{NO}_2$ 濃度の関係(全データ)

は $\text{NO}_2$ 濃度のばらつきは大きくなり、 $\text{NO}_x$ 濃度と1対1の関係にはないことがわかる。第4図aは第3図のデータのうち、15時より18時までの3時間のデータだけを取り出し、10分ごとの連続するデータを線でつないだものである。3時間くらいの時間スケールで見ると $\text{NO}_x$ 濃度と $\text{NO}_2$ 濃度の関係を示す点は、ほぼ一本の曲線上を移動しているように見える。第4図bは上に述べた定常近似モデルによる $\text{NO}_x$ 濃度と $\text{NO}_2$ 濃度の関係である。日中の平均的な $\beta$ の値として5 ppbを仮定した。また $\alpha$ については0.9を仮定した。 $[\text{po}]_{\text{BG}}$ をパラメータとし30, 40, 50, 60, 70および80 ppbのときの $\text{NO}_x$ と $\text{NO}_2$ 濃度の関係が示されている。第4図aをこれと比較すると、3時間くらいの時間では概ね $[\text{po}]_{\text{BG}}$ が一定の曲線に沿っている。しかし $[\text{po}]_{\text{BG}}$ の値は日々異なっているようである。よく見ると、第3図にも筋状の構造が見られるが、 $\text{NO}_2$ 濃度は短時間では $[\text{po}]_{\text{BG}}$ が一定の曲線に乗っているためと考えることができる。

第5図aは0時より3時までの同様な図である。日中にくらべ変曲点がより明確となるのが特徴である。第5

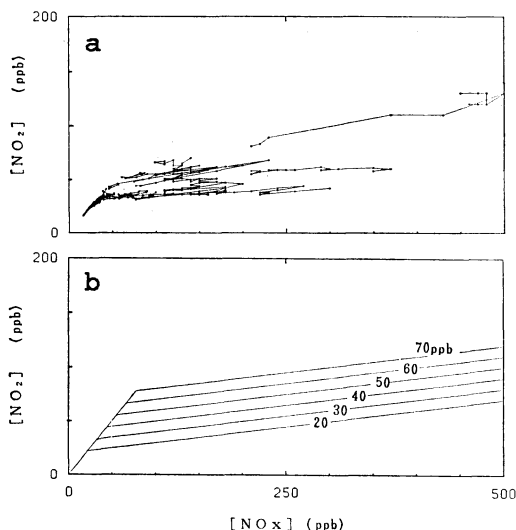


第4図 a 第3図と同じ、ただし15時より18時までの10分ごとの連続するデータ  
b 定常近似モデルによる $\text{NO}_x$ 濃度と $\text{NO}_2$ 濃度の関係

図bは同じく夜間( $\beta=0$ )の $[\text{po}]_{\text{BG}}$ が20より70 ppbまでの定常近似モデルによる $\text{NO}_2$ 濃度である。第4図a, bと同様に実測値とモデルとの良い一致が見られる。

これらのことから、日中夜間とも数時間の時間スケールでは $[\text{po}]_{\text{BG}}$ を一定と仮定した定常近似モデルにほぼ従っていることが推定できる。しかし図より明らかのように $[\text{po}]_{\text{BG}}$ は日々異なった値を持っている。

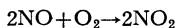
定常近似モデルでは $[\text{po}]_{\text{BG}}$ は外部パラメータとして与えなければならないので、何等かの方法でこの値を予測しなければならない。木村・椎橋(1988)では長期平



第5図 a b 第4図 a bと同じ、ただし0時より3時まで

均の NO<sub>2</sub> 濃度を予測することが目的なので、その地域における季節別・時間帯別の平均値を用いることで十分な精度を得ることができる。またその平均値は少数の常時観測点のデータから高い精度で推定できることが示されている。しかし高濃度日の短期平均濃度の予測のためには、まずそのときの [po]<sub>BG</sub> を知る必要がある。

[po]<sub>BG</sub> の起源は対流圏の天然オゾンのほか、(1)–(3) の反応以外の寄与がある。これらは HC や OH ラジカルなどの関係する光化学反応が中心であると考えられるが、沿道のように NO が著しく高いときには、次のような反応も無視できるとは断定できない(鈴木伸, 1979)。

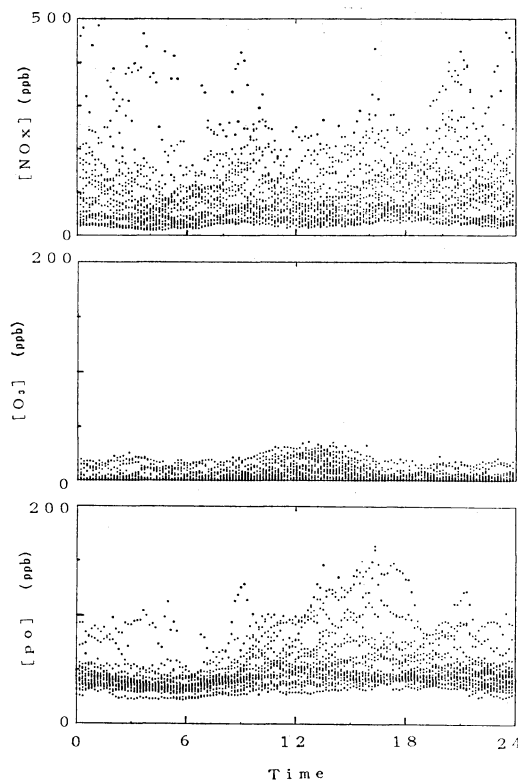


$$k = 13.2 \times 10^{-5} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

結局、都市大気における po の起源をまとめると次の4種に分類できる。

- (1) NO<sub>2</sub> の一次発生 [po]<sub>D</sub>
- (2) 天然のバックグラウンド [po]<sub>NB</sub>
- (3) 光化学反応の寄与 [po]<sub>PH</sub>
- (4) O<sub>2</sub> 反応の寄与 [po]<sub>O2</sub>

このほか NO<sub>2</sub> や O<sub>3</sub> の乾燥沈着による除去も存在する。また(3)の反応には生成だけでなく消滅反応も含まれている。このうち(1)の一次発生分の輸送過程については NO<sub>x</sub> と良く対応し、特にαが発生源によらず

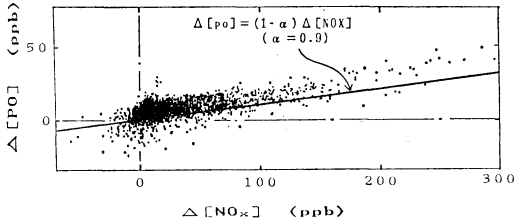


第6図 高度30mで観測された NO<sub>x</sub> (a)、オゾン (b) および po (c) の10分平均値。横軸は1日の時間。

一定であれば、比例関係にあるはずである。(2)の天然オゾンはこの時期の山岳における観測によると30ppb前後のほぼ一定値を示す。地面での乾燥沈着による寄与が無視できれば都市でも時間空間によらず一定と考えることができる。オゾンでなく po で考えているので NO によるオゾンの消費は考える必要がないからである。(3)の光化学反応は発生源近傍では移流時間に比べて遅いので、それによる寄与は時間変動・空間変動とも NO<sub>x</sub> よりはるかにゆるやかであると期待できる。(4)の暗反応の寄与は NO<sub>x</sub> の高濃度時に大きく、また NO 濃度の2乗に比例するので、NO<sub>x</sub> 濃度の変動と対応した変動が見られるものと考えられる。

#### 4. 解析結果

第6図 a, b, c は高度30mで観測された NO<sub>x</sub> (a)、オゾン (b) および po (c) の10分平均値を1日の時間を横軸にプロットしたものである。NO<sub>x</sub> 濃度の時間



第7図 80 m の濃度より 250 m の濃度を引いた NO<sub>x</sub> 濃度差と po 濃度差 (10分平均値)。直線は  $1-\alpha=0.1$  のときの理論値。

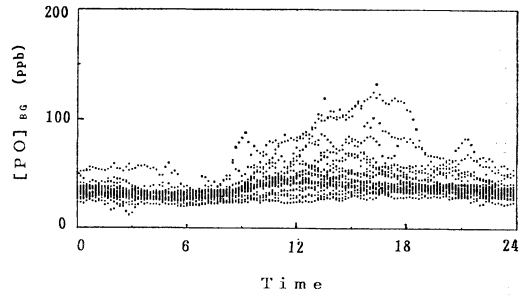
変化は変動が特に大きく、またとくに著しい高濃度は夜間や早朝に出現することが多い。bのオゾン濃度は夜間より日中にやや高くなる傾向があるが、それでも概ね 30 ppb を上回ることほとんどない。po 濃度は特徴的な変化をする。まず、変動は大きいものの、濃度が 25 ppb より下がることはほとんどなく、また 25 と 50 ppb の間の濃度の出現頻度が目だって高く、ときどき 50 から 150 ppb 位の高濃度が出現する。特に高濃度は日中に出現しやすい。

po 濃度の時間変化は一次排出の NO<sub>2</sub>、つまり [po]<sub>D</sub> の影響を強く受けるが、 $\alpha$  が発生源によらず一定であると仮定できればこの寄与を見積ることができる。

$\alpha$  の値は都市地域では概ね 0.9 とされているが、発生源により異なることが考えられる。しかし  $\alpha$  は観測データより推定する事ができる。

3章で述べた po の起源のうち (2) の天然オゾンの高度分布は、O<sub>3</sub> や NO<sub>2</sub> の地表での乾燥沈着の効果は小さいので、タワーの高さ範囲ではほぼ同様と仮定できる。また (3) の光化学反応の寄与についても高度変化は小さいと仮定できる。従って 2 高度の差を取ると (2) と (3) の寄与は消去できる。もし (4) の寄与が無視できれば、2 高度の差を取った NO<sub>x</sub> 濃度と po 濃度は比例するはずである。

第7図は 80 m の濃度より 250 m の濃度を引いた NO<sub>x</sub> 濃度差を横軸に、同じく po 濃度差を縦軸にとり 10分平均値をプロットしたものである。つまり NO<sub>x</sub> の濃度の高度差と po 濃度の高度差の散布図である。図には  $1-\alpha=0.1$  の直線が実線で示されている。高度 80 m の po 濃度は NO<sub>x</sub> 濃度によらず若干恒常的に高い傾向があるものの、これと平行な直線上に良く乗っている。もし上記 (4) の反応の寄与があれば、NO が高濃度ほど効くはずであるから、NO の高い部分で直線から外れるはずである。このことから (4) の寄与は小さいこと



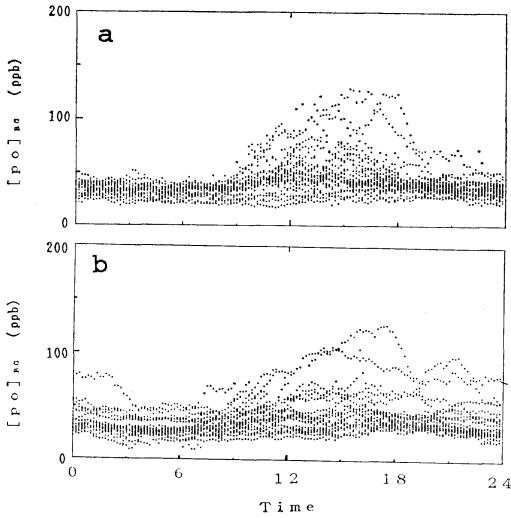
第8図 NO<sub>2</sub> の直接寄与を差し引いて求めた [po]<sub>BG</sub> (高さ 30m)。

が推測され、また  $1-\alpha$  の値は概ね 0.1 と推定できる。この値は木村・椎橋 (1988) による 0.08 及び宇野らの見積った 0.08 とほぼ一致する。

( $1-\alpha$ ) を 0.1 と仮定すると、[po] より一次発生寄与 [po]<sub>D</sub> を除いて [po]<sub>BG</sub> を見積ることができる。第8図はこのようにして求めた高さ 30 m の [po]<sub>BG</sub> である。[po] と比べ、最も大きな違いは、深夜から早朝にかけて、[po]<sub>BG</sub> の日々の変動がさらに小さくなり、日中についても約 30 ppb 程度の出現頻度が著しく高くなる。また第6図 c と同様に 25 ppb を下回することは希である。夜間の安定した [po]<sub>BG</sub> は天然のオゾンの寄与によるものと推定できる。1985年の同じ季節に行われた栃木県八溝山でのバックグランドオゾンの観測では日変化を伴わない 30 ppb 前後の安定した濃度が観測されている。上の解析はこれとほぼ一致する。なお、この考察に関し地表でのオゾンや NO<sub>2</sub> の乾燥沈着の効果は、後に述べるように、天然起源の [po] の日変化および高度変化が小さいことから、この観測結果の範囲ではあまり重要な役割を演じていないと推定できる。

さらに、前記の反応 (4) の寄与は、本来 NO の高濃度の出現しやすい夜間に大きくなることが予想されるが、この図によるとその兆候は無い。前の議論と合わせて考えると、この効果は無視できると結論できる。

第8図によると、日中には天然起源の po 濃度を大きく上回る [po]<sub>BG</sub> がしばしば出現する。多くは 10 時頃より濃度が上がり始め 15 時を中心とした前後 2~3 時間にピークを迎える。また時として高濃度は夜間にまで及ぶ。このような日変化の特徴は、HC の関与した光化学反応によるものと考えられる。日射が一年で最も弱い季節であり、気温も低いので、NO を酸化しつしく、正味のオゾンを生産するほどの効果はないものの、NO<sub>2</sub> の

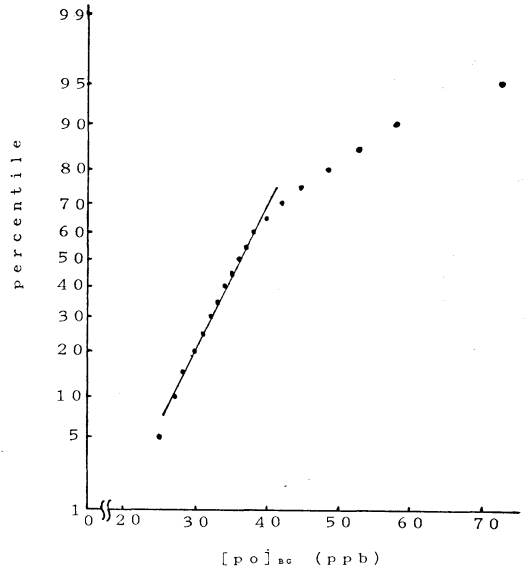


第9図 第8図と同じく[po]<sub>BG</sub>の日変化ただし250m(a)と地上(b).

生成には決して無視できない寄与をしていると推定できる。

第9図 a, bは250mと地上での第8図と同じ[po]<sub>BG</sub>の日変化を示す。どちらも30mの日変化と同様な特徴を示す。特に250mでは時間的にはほぼ一定の天然オゾンの寄与の上に、限られた条件の日の日中から夕刻にかけて、光化学反応の寄与が上積みされている様子がより明確に識別できる。これに対し地上では、光化学反応の上積みが深夜まで及ぶことが多い。下層の風の弱い逆転層に閉じ込められるためと考えることができる。また天然起源オゾンの寄与についても、250mと比べるとわずかながら早朝に最低となるような日変化があるように見える。光化学反応の影響や、排出条件の $\alpha$ の変動の影響の可能性もあるが、先に述べたオゾンやNO<sub>2</sub>の乾燥沈着の効果が、乱流による拡散強度の日変化とカップルして濃度の日変化が生じているとも考えることができる。これによる日変化は鉛直混合の最小となる早朝に地上で最低濃度となり、また日変化の振幅は地表に近いほど大きいことが予想されるからである。

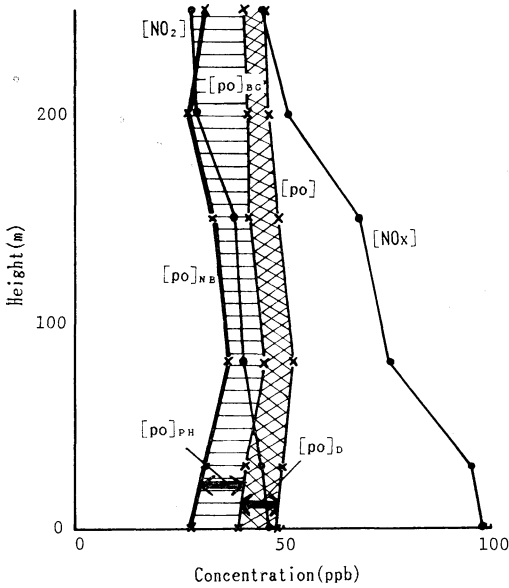
前に述べたように、第8図および第9図 a, bより天然起源オゾンの寄与をおおまかには推定することはできない。その値を客観的かつ定量的に求めることは難しい。第10図は高度30mでの[po]<sub>BG</sub>の出現頻度分布を正規確率紙にプロットしたものである。約60パーセント値までは、ほぼ直線的に乗り正規分布に近い形をし



第10図 高度30mでの[po]<sub>BG</sub>の出現頻度分布

ているが、それを越えると直線から大きくはずれ、異なった分布形になっていることがわかる。このことから約60パーセント値より高い濃度ではHCの関与した光化学反応の影響が顕著であることが推測される。正規分布からはずれるパーセント値は高度により異なり、地上では40パーセント値くらいである。分布形による考察では40ないし60パーセント値より低濃度では光化学反応の寄与が小さく、天然オゾンの寄与が大部分であると考えられる。ここでは出現頻度分布の25パーセント値を天然濃度寄与[po]<sub>NB</sub>の代表値と考えることとする。25という数字は40~60パーセントの約1/2であるというほかに根拠はないが、第10図によると、25パーセント値の代わりに例えば30パーセント値を採用しても、代表値は1ppb余り大きくなる程度である。

このようにして、推定した[po]<sub>NB</sub>の高度分布を第11図に太い実線で示す。高度による変動は小さく、どの高度でも32±5ppbの範囲に収まっている。80m以下では下層ほど低濃度となっているが、乾燥沈着の効果であると考えられる。図には全観測期間平均のNO<sub>x</sub>、NO<sub>2</sub>およびpo濃度の高度分布も示してある。図にはまたpo濃度より、1- $\alpha$ を0.1と仮定して求めた一次排出寄与[po]<sub>D</sub>を引いて求めた[po]<sub>BG</sub>も示されている。網をかけた領域が[po]<sub>D</sub>である。[po]<sub>BG</sub>と[po]<sub>NB</sub>との差、図に横線で示す領域が[po]<sub>PH</sub>、光化学反応によ



第11図 全観測期間平均の NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, po の各濃度及び推定された [po]<sub>NB</sub>, [po]<sub>BG</sub> の高度分布

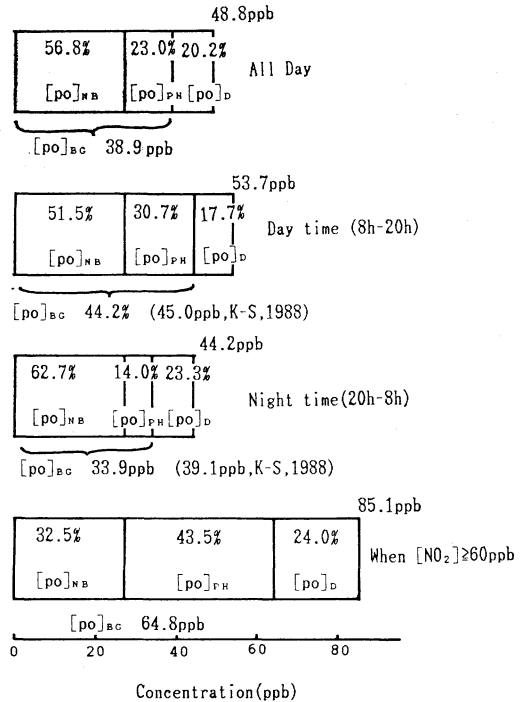
[po] と [po]<sub>BG</sub> の差、網をかけた領域は [po]<sub>D</sub>, [po]<sub>BG</sub> と [po]<sub>NB</sub> との差、横線の領域は光化学反応による寄与 [po]<sub>PH</sub>

る寄与である。初めに仮定したように、光化学反応の寄与は高度による違いが小さいことが確認できる。

第12図は [po] の地上濃度の内訳を示す。最上段は全観測期間の平均である。[po] のうちもっとも割合が大きいのが天然起源のオゾンであり、全体の56.8%を占める。20.2%が一次発生 of NO<sub>2</sub> の寄与であり、残りの23%が光化学反応によるものである。光化学反応の寄与は日中に大きく (30.7%)、夜間に小さい (14%)。夜間の光化学反応の寄与は日中に作られたものが残留しているためと考えられる。

図の最下段には NO<sub>2</sub> 濃度が 60 ppb 以上の高濃度時の [po] 平均濃度の内訳を示す。全日平均と異なり、光化学の寄与が最も大きく、全体の43.5%を占める。天然オゾンおよび一次発生 of 寄与はそれぞれ、32.5%および24.0%である。

以上のことから NO<sub>2</sub> の生成には、天然オゾン、光化学反応、一次発生 of NO<sub>2</sub> のそれぞれが一定の寄与を持っていて、どれも無視しえないこと。通常は天然起源 of オゾンの寄与が最も大きい、NO<sub>2</sub> の高濃度時に限ると、HC の関与した光化学反応が NO<sub>2</sub> の生成に最も大



第12図 [po] の地上濃度の内訳。最上段：全観測期間の平均、2段目：日中、3段目：夜間、最下段：NO<sub>2</sub> 濃度が 60 ppb 以上の高濃度時

きな役割を演じていることがわかる。

5. 議論

この解析の結果をまとめるとつぎのようになる。

1. 日中あるいは夜間の時間程度 of 間の NO<sub>x</sub> と NO<sub>2</sub> 濃度の関係は、po 濃度を一定と仮定した定常近似モデルによる結果とよく一致する。つまり [po]<sub>BG</sub> を予測すれば NO<sub>2</sub> 濃度を精度よく予測できる。
2. 一次排出 of NO<sub>2</sub> は NO<sub>x</sub> 濃度のほぼ10%である。
3. NO<sub>2</sub> の発生原因は、上記の一次排出 of NO<sub>2</sub> のほかに、天然バックグラウンド of オゾンによる NO の酸化および光化学スモッグ of 発生と同じメカニズムによる NO の酸化 of 2つのメカニズムがある。
4. 観測期間 of 全平均では NO<sub>2</sub> の生成原因 of 60%近くは、天然オゾンの寄与である。20%が一次排出 of NO<sub>2</sub>、残りの20%余りは光化学反応 of メカニズムが関与している。
5. 高濃度時に限ると天然オゾンの寄与は30%余りで



あり、一次排出は25%程度、残りの45%近くは光化学反応が関係している。

以上の結果からさらに次のようなことが言える。まず天然オゾンと光化学反応の寄与は、道路からの距離にはほとんど依存しないので沿道での高濃度に関しては相対的に低くなり一次排出の寄与がもっと大きくなると考えられる。

天然オゾンによる寄与については多少の NO の排出削減が行われてもほとんど NO<sub>2</sub> 濃度の削減にはつながらないものと思われる。しかし一次排出の寄与については、排出量の削減に比例した NO<sub>2</sub> の減少が期待できる。一次排出による寄与の高いと考えられる沿道（自排局）での効果が期待できる。ただし排出量を削減する場合、排ガス中の NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> の比率が増大しないよう留意する必要がある。

排出量の削減により、光化学反応の寄与分がどうなるか予測することは簡単ではない。しかし反応には少なくとも数時間以上の時間が必要なことから、高濃度になってからの排出削減の効果は小さいであろう。数時間あるいは半日以上の事前の削減に関しては、その効果を予想することはむずかしい。反応は窒素酸化物だけでなく炭化水素、とくにプロピレンなどの反応性の高い HC も反応の主役として加わっているためである。窒素酸化物だけの削減が NO<sub>2</sub> 濃度の減少につながる保証はない。しかし広域の NO<sub>2</sub> の高濃度時に有効な対策をする上では、未解明であるこの寄与分について避けて通ることはできない。HC の関与する光化学反応による po の生成の解明は、今後の緊急かつ重要な研究課題であろう。

NO<sub>2</sub> の高濃度に関して光化学反応が重要であるとの結論は、東京以外でも正しいとは限らない。鶴野ほか(1989)による札幌市での夜間の観測では、[PO]<sub>BG</sub> が 40 ppb を越えることはほとんどなかった。彼らは NO の酸化はほとんど天然のバックグラウンドオゾンによると結論づけている。夜間に限られた観測であるものの、東京とは異なっている。この違いが気温などの気象条件によるものなのか、あるいは都市の規模や発生量の違いによるものなのかについて調べることは、上記の研究課題の手がかりになるかも知れない。

最後に、近年対流圏オゾンの増加が議論されている。もし対流圏のオゾン濃度が確実に増大しているのであればとすると、これは直接 po 濃度の増大につながる。わず

か 1 ppb 程度の増大であっても、都市大気中の NO<sub>2</sub> 濃度には重大な影響をもたらす。都市規模の大気汚染も地球規模の大気汚染と密接に関連していると考えられる。

## 謝 辞

この研究で解析したデータは日本自動車工業会クリーンエアー分科会が実施した観測により得られたものである。データを提供して下さった同分科会に深く感謝する。

## 引用文献

- 木村富士男, 椎橋正幸, 1988: 定常近似法による NO, NO<sub>2</sub> 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.
- , 1978: 近似解法による NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> の反応拡散モデル, 大気汚染学会誌, 13, 67-75.
- 北林興二, 横山長之, 1977, 大気中における排煙中の窒素酸化物変換速度について. 産業公害, 13, 158-164.
- 近藤祐昭, 水野建樹, 1990: NO<sub>x</sub> 濃度はなぜ12月に高くなるか. 公害, 25, 25-34.
- 公害研究対策センター, 1982: 窒素酸化物総量規制マニュアル, 環境庁大気保全局大気規制課編
- 日本気象協会, 1987: オゾンのバックグラウンド濃度解析調査, 昭和61年度環境庁委託業務報告書, pp 115.
- 鈴木伸, 1979: 大気光化学の問題点, 鈴木伸編 [大気の光化学] 東京大学出版会, pp 174.
- 高橋圭一, 中村欣嗣, 吉川友章, 阿部誠, 平河内信義, 1988: 大都市域の NO<sub>x</sub> の挙動について (1) 測定の概要 第29回大気汚染学会講演要旨集 p 492.
- 東京都窒素酸化物削減対策検討会, 1988: 東京都における窒素酸化物対策の推進について, 昭和63年6月 東京都環境保全局大気保全部大気規制課, p 205.
- 鶴野伊津志, 植田洋国, 若松伸司, 1989: 夜間の都市域における NO<sub>2</sub> の高濃度発現メカニズム. 大気汚染学会誌, 24, 130-143.
- 横山長之, 北林興二, 山本普, 安楽岡顕, 1986: 道路近傍における NO の酸化反応モデル. 公害, 21, 1-16.
- 吉川友章, 中野欣嗣, 伊藤康夫, 兼本俊明, 福本建 1988: 大都市域の NO<sub>x</sub> の挙動について (2) 接地逆転層中の拡散 第29回大気汚染学会講演要旨集 p 493.