

# ボックスモデルを用いたNOxおよびHCが 光化学オキシダント生成に及ぼす影響に関する研究

## Sensitivity Analysis of NOx and HC on Generating Photochemical Oxidant by Using Box Model

84960038 金道龍

Photochemical oxidant(Ox) is one of the most remarkable pollutants in Japan, because higher Ox concentration which exceeds twice as high as the environment standard is often observed in big cities. In this study, we investigated the relationship between the amount of nitrogen oxide(NOx) and hydrocarbon(HC) emission, which are primary substances, and Ox generation using two-box model. It was also intended to find out the effective curtailment rate of NOx and HC emission to reduce Ox concentration. The pollutant concentration of a typical summer day with active photochemical reaction for three regions set up in Hyogo prefecture and Osaka bay area was calculated. The calculated concentration with truly emission sources agreed with spatial average of observed data very well. The reduction of HC emission makes ozone(O<sub>3</sub>) and peroxyacetyl nitrate(PAN) concentrations declination. But with increasing reductions of NOx emissions, O<sub>3</sub> and PAN start to increase above the uncontrolled values before they decline. In addition, it was found that xylene(XYL) is the most effective HC component to reduce Ox concentration.

キーワード; 光化学オキシダント, 光化学反応, ボックスモデル, 窒素酸化物, 炭化水素  
Keywords; photochemical oxidant, photochemical reaction, box model, NOx, HC

### 1. はじめに

大気汚染は人類の歴史の中で産業革命以後の化石燃料の使用により本格的に始まったといえる。特に、重工業を中心とした高度成長期には大気中への大気汚染物質の排出は急激に増加し、特に人口が集中する都市部およびその近郊においての大気汚染は深刻な問題となった。特に近年、温暖化等の地球環境問題が大きくとりあげられ、地域的な窒素酸化物(NOx)等の大気汚染はその影にかくされている感があるが、問題は決して解決したわけではなく、環境基準未達成の地域がいまだに多い。一方、光化学オキシダント(Ox)はその発生機構が複雑であり、発生源と汚染地域の相互関係の把握が難しく、これまで環境アセスメントの対象とされることがほとんどなかったが、次の政策課題として取り上げられようとしている。

そこで本研究では、光化学オキシダント生成に対して1次原因物質とされる窒素酸化物物質(NOx)や各種の炭化水素(HC)がどのように影響しているかを数学的な光化学反応モデルを用いて解明し、今後Ox濃度低減のための1次原因物質削減対策をとる上で有効な手段を提供することを目的とした。

### 2. シミュレーションモデルの概要

本研究に用いられるシミュレーションモデルは、既存の3次元モデル<sup>1)</sup>を簡略化したボックスモデルであり、光化学反応を考慮した。

#### 2{1 ボックスモデル

大気の混合層の上面を基準として上層部と下層部に分けた2-ボックスモデルを提案した。下層部は完全混合層とし、混合層の高さは積算日射量からの推定方法<sup>2)</sup>を基本として求めた。また、ボックス内では換気による濃度希釈、地表面への沈着、大気汚染物質の排出過程を考慮している。このボックスのシステムを図1に示し、各層での物質濃度保存式を式1,2に表す。

è 下層部の物質濃度保存式

$$\frac{dc_{1i}}{dt} = R_i + Q_i - D_i - V_i \quad (1)$$

è 上層部の物質濃度保存式

$$\frac{dc_{2i}}{dt} = R_i - V_i \quad (2)$$

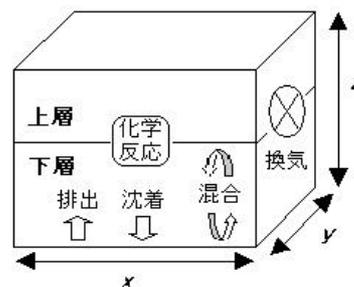


図1. ボックスシステム

ここで、物質濃度保存式中の*i*は汚染物質の種類、*c*<sub>1*i*</sub>は下層部の汚染物質濃度、*c*<sub>2*i*</sub>は上層部の汚染物質濃度である。また*R*<sub>*i*</sub>は光化学反応における生成消滅反応項、*Q*<sub>*i*</sub>は排出項、*D*<sub>*i*</sub>は地表面への沈着項、*V*<sub>*i*</sub>は換気項である。次に式1,2の各項について述べる。

$$R_i = P_i - \dot{A} L_i \quad (3) \quad Q_i = \frac{E_i}{H} \quad (4) \quad D_i = \frac{C_i}{H} v_{g_i} \quad (5) \quad V_i = N \dot{A} c_i \quad (6)$$

ここで、 $P_i$  は生成反応項 [ $s^{-1}$ ],  $L_i$  は消滅反応項 [ $s^{-1}$ ],  $E_i$  は排出フラックス [ $m^3=(m^2 \dot{A} s)$ ],  $H$  は混合層の高さ [ $m$ ],  $v_{g_i}$  は物質の沈着速度 [ $m=s$ ],  $N$  は換気回数 [ $s^{-1}$ ] である。

混合層の高さの経時変化による下層部の物質濃度 ( $c_{1i}$ ) と上層部の物質濃度 ( $c_{2i}$ ) の増減は次のように表される。そして 2-ボックスを対象としたボックスモデルの鉛直構造を 図 2 に示す。

è  $H_t > H_{t\Delta 1}$  場合、すなわち、混合層が高くなる場合は下層部の物質濃度が上層部から影響を受けて式 7 のように表されるが、この場合、上層部の物質濃度は下層部から影響を受けない。

$$c_{1i}^{new} = \frac{(c_{1i} \dot{A} H_{t\Delta 1}) + (c_{2i} \dot{A} H_G)}{H_t} \quad (7)$$

è  $H_t < H_{t\Delta 1}$  場合、すなわち、混合層が低くなる場合は上層部の物質濃度が下層部から影響を受けて式 8 のように表されるが、この場合、下層部の物質濃度は上層部から影響を受けない。

$$c_{2i}^{new} = \frac{[c_{2i} \dot{A} (z - H_{t\Delta 1})] + (c_{1i} \dot{A} H_G)}{(z - H_t)} \quad (8)$$

è  $H_t = H_{t\Delta 1}$  場合は、上層部と下層部はお互い影響を及ぼさない。

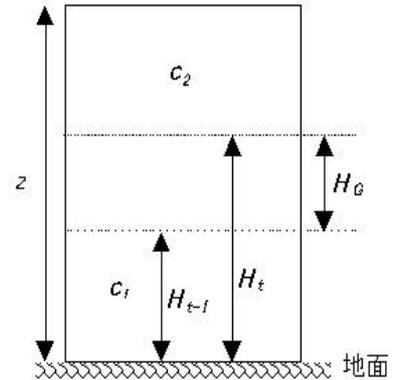


図 2. ボックスモデルの鉛直構造

図 2 および 式 7,8 で、 $c_{1i}^{new}$  は上層部から影響を受けた下層部の物質濃度、 $c_{2i}^{new}$  は下層部から影響を受けた上層部の物質濃度、 $H_t$  は現時間ステップでの混合層の高さ [ $m$ ],  $H_{t\Delta 1}$  は前時間ステップでの混合層の高さ [ $m$ ],  $H_G$  は  $H_t$  と  $H_{t\Delta 1}$  差、 $z$  はボックスの鉛直方向の高さ [ $m$ ] である。また、 $c_{1i}$  と  $c_{2i}$  は各々 式 1, 式 2 によって求められた下層部の物質濃度である。本研究では下層部の物質濃度 ( $c_{1i}^{new}$ ) の計算結果を対象として検討を行った。

## 2{2} 光化学反応モデル

本研究では光化学反応モデルとして Gery et al.<sup>3)</sup> による CBM-IV を用いた。CBM-IV は現在、大気汚染物質濃度予測で一般的によく用いられているモデルの一つで 33 種類の反応成分種と 81 本の反応式からなる。このモデルは光化学反応で重要な役割を果たす反応炭化水素を、一重結合や二重結合といった炭素間の結合によっていくつかのグループに分類する炭素結合法を用いることにより、モデル化したものである。この炭化水素の分類の区別は、環境中での重要性や特殊な反応をしめすことから特別に扱われるホルムアルデヒド (FORM), エチレン (ETH), イソプレン (ISOP), と一重結合のパラフィン (PAR), 二重結合のオレフィン (OLE), -CHO 基を持つアルデヒド (ALD2), 7 つの炭素を持つ芳香族のトルエン (TOL), 8 つの炭素を持つ芳香族のキシレン (XYL) の 8 種類である。

## 3. 大気汚染物質濃度予測

### 3{1} 計算条件

本研究は光化学オキシダントに着目して行うため、高濃度のオキシダントが発生しやすい気象条件、すなわち光化学反応が活発に起こると考えられる典型的な夏 (8 月) の晴天日を仮定して、兵庫県および大阪湾ベイエリアを対象として 3 つのボックスを作り、計算を行った。各ボックスの範囲は 1991 年~1995 年の 8 月のオキシダント濃度の常時観測値を対象として行ったクラスタ分析<sup>4)</sup>により決定した。その各対象ボックスの水平領域を 図 3 に示す。各対象ボックスの水平方向の長さ ( $x \times y$ ) は A ボックスが 44km  $\times$  44km, B ボックスが 27km  $\times$  27km, C ボックスが 26km  $\times$  33km である。ボックスの鉛直方向の高さは 3 つのボックスとも同じく 1300[m] である。地表面への沈着速度は沈着モデルによって求めた各物質の沈着速度を日平均した値 (表 1) を与えた。大気汚染物質の排出量は各ボックスの範囲に含まれている一般固定発生源といくつかの移動発生源を基に算定 (全発生源からの排出量の合計) し、経時変化を考慮した<sup>5)</sup>。さらに、実際のモデルでは各ボックスの水平方向面積当たりの排出フラックスを求め、その値を用いた。表 2

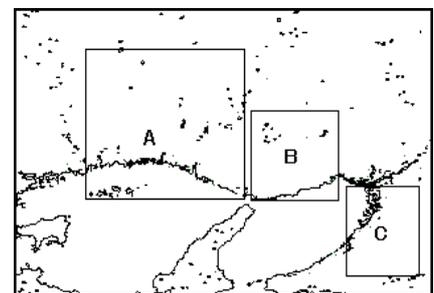


図 3. 各々対象ボックスの水平領域

表 1. 各物質の沈着速度 [ $cm=s$ ]

物質	沈着速度
NO	0.1
NO <sub>2</sub>	0.1
O <sub>3</sub>	0.6
SO <sub>2</sub>	0.8
HC	0.2

に各ボックスでの排出量フラックスを示す。また、排出が存在する場合の濃度計算では初期濃度が大気汚染物質濃度にほとんど影響を及ぼさないことを確認した上で、本研究では UAM (Urban Airshed Model) マニュアル<sup>6)</sup>からの CBM-IV の初期濃度をそのまま用いることにした。下の混合層(下層)とそれより上空(上層)でそれぞれ一定値を与え、その上層の初期濃度分布は下層より低い濃度分布を与えた。ボックス内の換気回数は A,B,C ボックスとも  $0.28[h^{-1}]$  を与えた。

表 2. 各ボックスでの排出量フラックス [ $m^3=(m^2 \cdot \Delta s)$ ]

	A ボックス	B ボックス	C ボックス
NOx	0.000058	0.000393	0.000622
HC	0.000364	0.000829	0.003015
SOx	0.000016	0.000071	0.000152

### 3{2 計算結果および考察

各々対象ボックスで 0 時から 48 時間の計算を行い、混合層の中での NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> の日濃度変動(計算 2 日目)を図 4,5,6 に示す。各図には観測値を乗せ、計算値との比較・検討を行った。但し、O<sub>3</sub> 濃度の計算値に対する観測局における実測値は Ox 濃度である。ここで、観測値は各ボックスの範囲に含まれている一般観測局での 1991 年~1995 年 8 月の大気汚染物質の常時観測データから、晴天・海陸風の日を選び、時間毎に平均したものである。さらに、観測値の平均を求める際に数多い観測データ間の標準偏差を求め、その値を 4 時間毎に各図に示した。計算値の大気汚染物質の日濃度変動パターンは、3 つのボックスとも観測値とよく似た変動を示し、排出量が多い C ボックスで高い濃度分布が現れている。非反応性物質である SO<sub>2</sub> は地表面への沈着および換気による希釈のみを考慮しているため、排出量に比例的に変動していることが分かる。さらに、午前中の高い NO 濃度や NO から NO<sub>2</sub> への変異や光化学反応による O<sub>3</sub> 生成などの現象がよく再現されている。また、O<sub>3</sub> 濃度は夜間にはほとんど 0 に近いほど低いが、日射量が多い昼間では高い濃度分布が現れ、約 14 時頃、最大値に到達する。ボックスモデルでの計算結果と実測値はかなり良い一致を示している。しかし、昼間より夜間の O<sub>3</sub> 濃度の計算値が観測値に比べて過小評価されているのが分かる。また、ボックスモデルを用いた本研究では連続した 48 時間(2 日間)について実施し、2 日目の結果を示したが、1 日目の推定精度もほぼ 2 日目と同程度であった。ここでは、対象ボックスの外からは新鮮な(汚染されていない)空気を取り込まれるとしたが、対象ボックスの外から汚染された空気(ボックス内よりも濃度が高い)が入ってくる場合についても今後は考える必要がある。さらに、物質の沈着速度などのモデルのパラメータに対するボックスモデルの精度検証および排出量算定の改良などの必要性が考えられる。

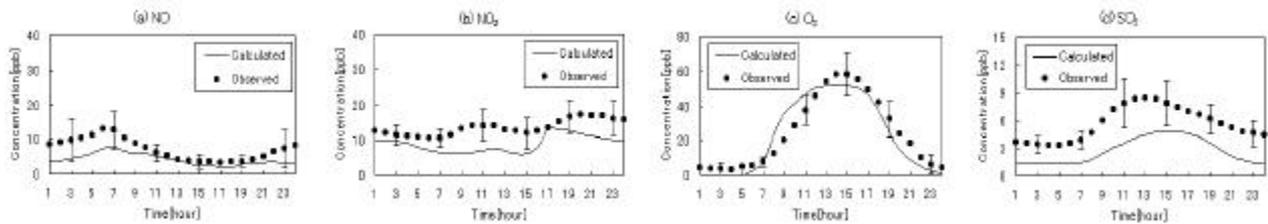


図 4. A ボックスにおける大気汚染物質濃度の経時変化

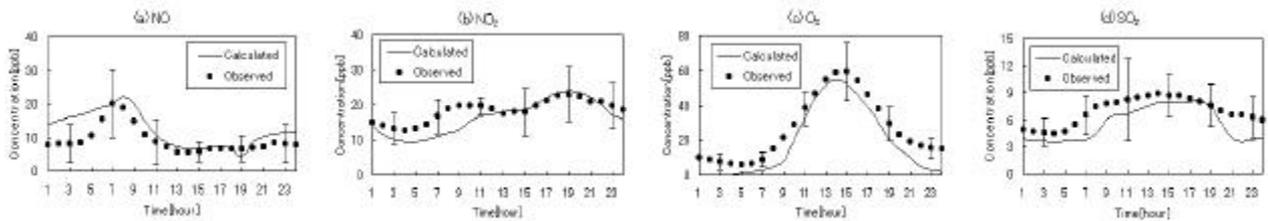


図 5. B ボックスにおける大気汚染物質濃度の経時変化

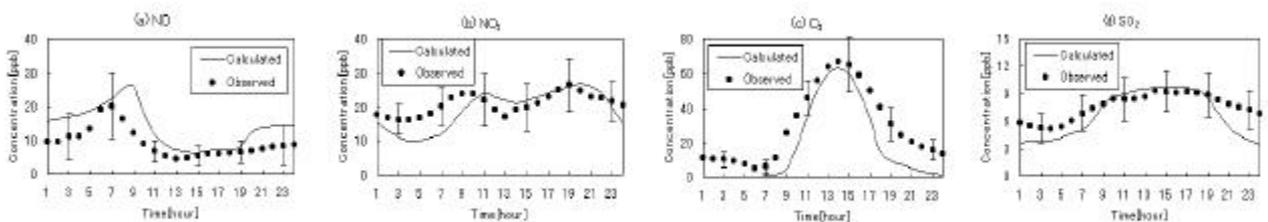


図 6. C ボックスにおける大気汚染物質濃度の経時変化

#### 4. 光化学オキシダント生成における NOx と HC の相対的寄与

ここでは、将来的な汚染状況の改善を目指し、この光化学オキシダントを減らすための有効手段として一次汚染物質としての窒素酸化物と炭化水素の排出量削減効果による光化学オキシダント濃度に対する影響をボックスモデルを用いて調べた。さらに、炭化水素については CBM 用化学種としての人工発生源から排出される 5 つの炭化水素成分 (PAR,OLE,ETH,TOL,XYL) の排出量削減効果を試みた。

表 3. 各対象ボックスにおける HC に対する NOx 排出量比

	A ボックス	B ボックス	C ボックス
NOx/HC	0.16	0.47	0.21

表 4. 人工発生源からの HC 成分別排出量フラックス [ $m^3=(m^2 \cdot \dot{A}s)$ ]

	A ボックス	B ボックス	C ボックス
PAR	0.000284	0.000630	0.002261
OLE	0.000007	0.000016	0.000060
ETH	0.000025	0.000058	0.000181
TOL	0.000029	0.000075	0.000332
XYL	0.000018	0.000049	0.000181

#### 4{1 NOx と HC の排出量削減効果

A,B,C ボックスに対して NOx と HC の排出量を 10% ずつ削減し、計算 2 日目の 14 時 O<sub>3</sub> 濃度を対象として検討を行った。その結果を図 7 に示す。図 7 で横軸は NOx の排出量削減率であり、縦軸は HC の排出量削減率である。図中の右上が現在 (計算 2 日目の 14 時) の対象物質濃度であり、図中の左下が排出がない状態での対象物質濃度である。また、コンター線上の数字は対象物質濃度 [ppb] である。

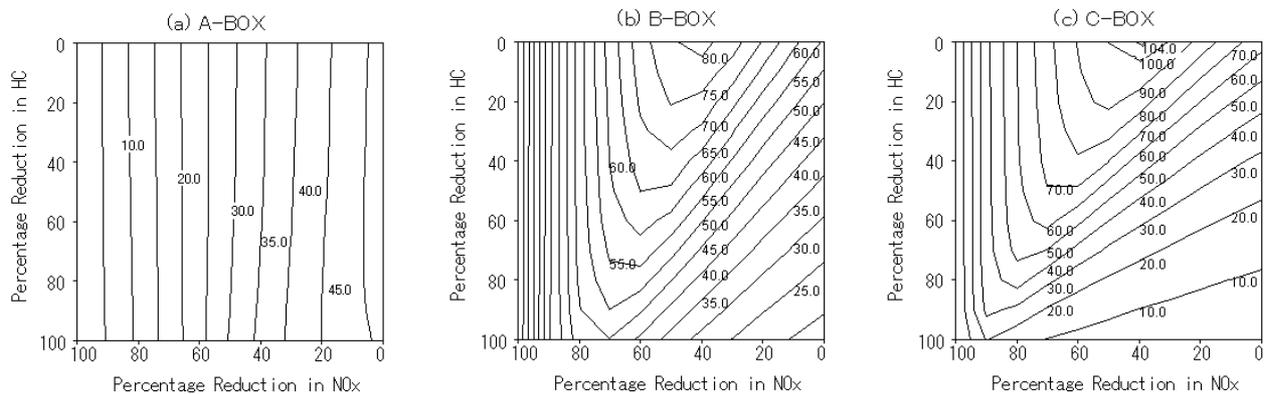


図 7. A,B,C ボックスにおける NOx と HC の排出量削減による O<sub>3</sub>[ppb] 濃度の変動

排出量が少なく、NOx/HC が小さい A ボックスでは HC の削減による O<sub>3</sub> 濃度の減少への感度が低いが、NOx の排出量削減によって、O<sub>3</sub> 濃度は低下している。A ボックスより排出量が多く、NOx/HC が大きい B,C ボックスでは HC の排出量削減によって O<sub>3</sub> 濃度は低下したが、NOx に対してはある程度の削減率の範囲では O<sub>3</sub> 濃度が高くなっている。さらに、表 3 から分かるように NOx/HC が 0.47 である B ボックスでは O<sub>3</sub> 濃度を低下させるためには、約 50% 以上、NOx/HC が 0.21 である C ボックスでは約 40% 以上の NOx を減らさなければならぬことが分かる。したがって、HC の削減によって O<sub>3</sub> 濃度は低下するが、NOx の排出量が少なくなるほど HC の削減による O<sub>3</sub> 濃度の減少への感度が低いことが分かる。NOx の削減による O<sub>3</sub> 濃度の変動については、逆に NOx の排出量を減らしてもある程度の削減率の範囲では O<sub>3</sub> 濃度が高くなる場合があった。すなわち、NOx の排出量削減によって O<sub>3</sub> 濃度を低下させるためには上述の O<sub>3</sub> 濃度が高くなる範囲以上に削減しなければならない。すなわち、NOx と O<sub>3</sub> の濃度の関係は非線型である。さらに、NOx/HC が高いほど NOx の削減による O<sub>3</sub> 濃度の減少への感度が低かった。排出量もこのような現象と関係があり、排出量が少ない場合は NOx の削減による O<sub>3</sub> 濃度の減少への感度が高くなる。

#### 4{2 HC 各種の排出量削減効果

4{1 節と同様に 5 つの HC 成分と NOx の排出量を 10% ずつ削減し、各々 48 時間計算を行い、計算 2 日目の 14 時を対象とした NOx と HC 成分別の排出量削減による O<sub>3</sub> 濃度の変動を検討した。各ボックス別の違いは 4{1 節と同様であったため、本要旨には C ボックスでの計算結果を図 8 に示す。5 つの HC 成分中で PAR, OLE, ETH, TOL は O<sub>3</sub> 濃度の削減にあまり効果がなかったが、XYL は排出量が少ないが (表 4)、排出量削減によって O<sub>3</sub> 濃度を効果的に低下させた。したがって、XYL が HC 成分で最も O<sub>3</sub> 濃度削減に効果があることが示唆

された。XYL は一般塗装，建築塗装から多量に排出され，印刷や表面加工などからもよく排出されていることから，光化学オキシダント対策としては，XYL を大きく含む塗装からの HC 排出を抑制することが重要であると考えられる。

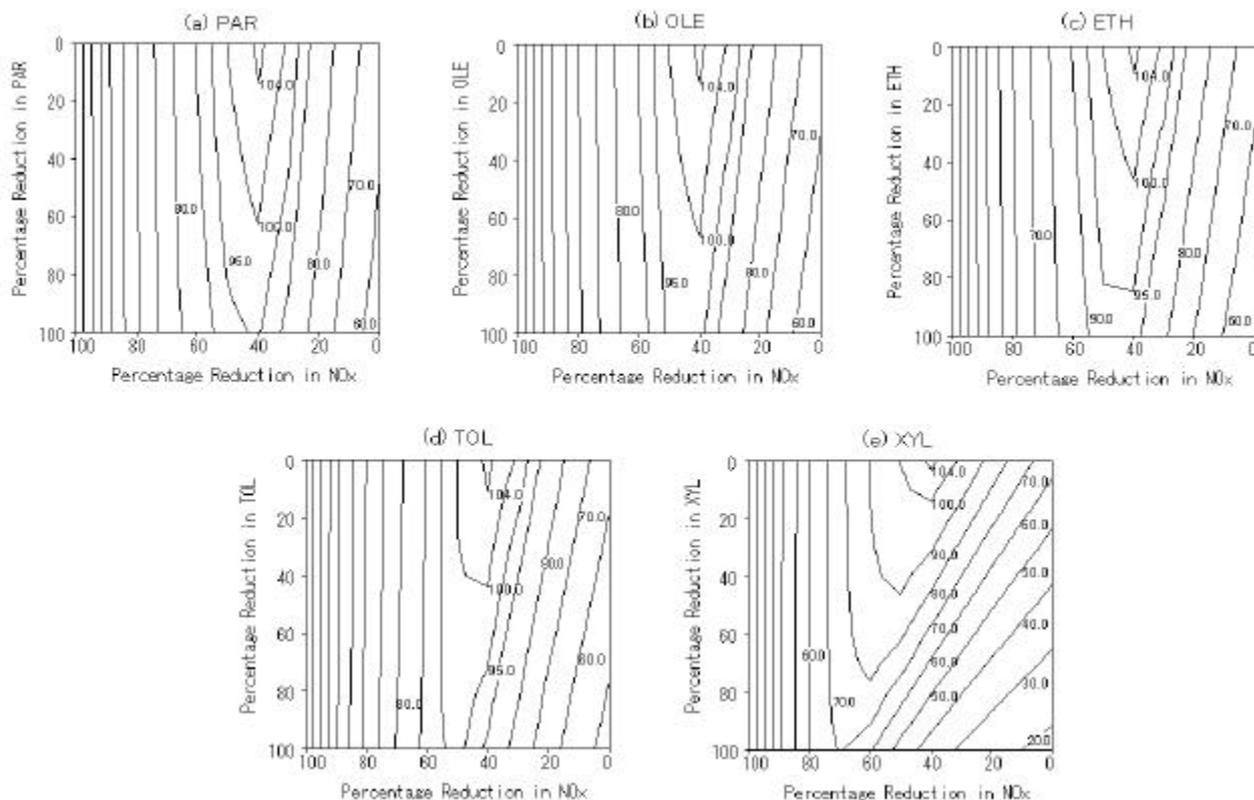


図 8. C ボックスにおける NOx と各種 HC の排出量削減による O<sub>3</sub>[ppb] 濃度の変動

## 5. まとめ

本研究では，現在問題となっている大気汚染について，環境基準が定められている物質の中でももっとも汚染状況が深刻で，またその発生のメカニズムが複雑であるがゆえに研究例も少ない光化学オキシダントに注目し，その予測モデルの感度解析および光化学オキシダント生成に大きく寄与する窒素酸化物や炭化水素の排出量削減効果の把握を行った。各々対象ボックスでの計算値は実測値と比べ良好であった。HC の削減により O<sub>3</sub> 濃度は効果的に低下するが，NOx の削減により O<sub>3</sub> 濃度は必ずしも低下しないことが示唆された。また，人工発生源から排出される HC 成分別の排出量削減効果の違いはあまり見出せなかったが，XYL が最も O<sub>3</sub> 濃度削減に効果的であると考えられる。

## 6. 今後の課題

様々なモデルパラメータの検証および計算時間の節約などの利点を持った簡略化モデルとして今回構築したボックスモデルの実用性が期待されるが，モデルの詳細な精度検証が必要であると考えられる。また，炭化水素の成分で最も XYL が O<sub>3</sub> 濃度に影響していることが今回の研究で示唆されたが，このような特定の 1 次原因物質と光化学オキシダントとの関係は光化学オキシダント生成メカニズムの化学的検証から確認する必要があり，今後，オキシダント濃度削減のための 1 次原因物質の削減対策としての発生源抑制に対する有効な手段を提供することは最も重要であろうと考えられる。

## 参考文献

- 1) 原達己 (1996) : 大気中の高濃度オキシダント予測手法に関する研究, 大阪大学大学院環境工学専攻修士論文
- 2) 環境庁大気保全局 (1982) : 窒素酸化物総量規制マニュアル
- 3) Gery M. W., Whitten G. Z., Killus J. P., Dodge M. C. (1989) : A Photochemical Kinetics Mechanism for Urban and Regional Scale Computer Modeling, J. Geoph. Res., Vol.94, No.D10, 12925-12956
- 4) 金道龍, 近藤明, 山口克人, 岡崎隆治, 西川栄一 (1999) : 大阪ベイエリアを対象とした大気汚染に関する研究 (1) - 夏期の大気汚染濃度及び気象観測データの分析 -, 空気調和衛生工学会近畿支部学術研究発表会論文集, 17-20
- 5) 岡崎隆治 (1998) : 大阪湾ベイエリアの広域大気保全のための負荷及び大気環境の現状と将来予測-現状の負荷データ作成と現況再現, 大阪大学工学部環境工学科卒業論文
- 6) EPA (1990) : User's Guide for The Urban Airshed Model, EPA-450/4-90-997A