

# 福井の酸性降下物に占める人口窒素酸化物の推定

井 上 頼 輝\*

## Portion of Man-made Nitrogen Compounds in the Acid Deposition at Fukui

Yoriteru Inoue

Two major sources of acid deposition are  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$ . Amount of  $\text{NO}_x$  from East Asian Countries has been calculated and compared with that of  $\text{SO}_2$ . As the air passes through on the same route, contribution of each Asian countries to the acid deposition at Fukui showed similar pattern.

### 1. はじめに

酸性降下物原因物質の主要成分は硫黄酸化物と窒素酸化物である。環境庁<sup>1)</sup>によると、わが国酸性雨中の硫黄酸化物（硫酸）と窒素酸化物（硝酸）はモル比で約 3 : 1 であり、硫黄酸化物主体であるが、窒素酸化物も無視することはできない。

前報<sup>2)</sup>において、酸性降下物原因物質のひとつである硫黄酸化物（ $\text{SO}_2$ ）の由来を、天然発生源である火山の影響も含めて検討した。その結果、福井における酸性降下物に占める中国の寄与は大きい、気団が朝鮮半島を通って来るときは半島の影響も無視できない。夏期は気団が南海上から来るために国内発生源の寄与が 100%を占める日が多い。天然の  $\text{SO}_2$  発

生源である火山、ことに九州に位置する桜島・阿蘇・諏訪之瀬島などの火山の影響は、最大で全負荷の 1/3 を占めることがある。しかし火山の影響は風向きに大きく左右されるので、福井がその影響を受けるのは年間数日に過ぎないことを知った。

酸性降下物のあと一つの主要原因物質は窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）である。 $\text{SO}_2$  はさまざまな対策により

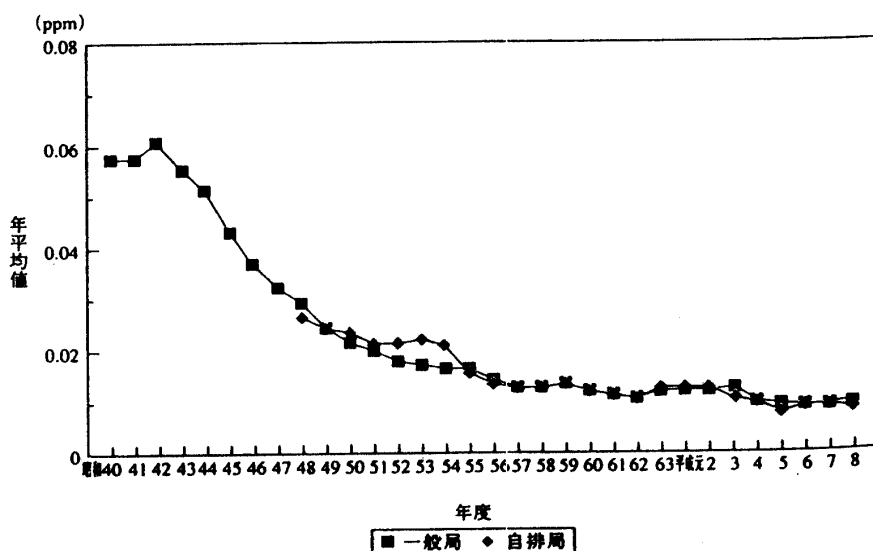


図-1 わが国二酸化硫黄濃度年平均値の推移

環境白書<sup>3)</sup>より

\* 建設工学科 土木工学専攻

減少させることが可能だが、 $\text{NO}_x$ は発生源が多様で、ことに自動車排ガスが主要な発生源であるために対策がとりにくい。わが国の大気中濃度<sup>3)</sup>を見ても $\text{SO}_2$ は図-1のように年々減少しているが、 $\text{NO}_x$ は図-2のように増加傾向にあることから

いかに $\text{NO}_x$ 対策が困難であるかがわかる。秋元等<sup>4)</sup>

が示した東アジアの窒素酸化物負荷発生量をもとに福井の酸性降下物への東アジア各国の寄与を求め、前報<sup>5)</sup>で報じた硫黄酸化物の場合と比較した。

## 2 窒素酸化物負荷発生量

人為起源の $\text{NO}_x$ 負荷発生量の推計は燃料消費量をもとに発熱量あたりの $\text{NO}_x$ 負荷発生量

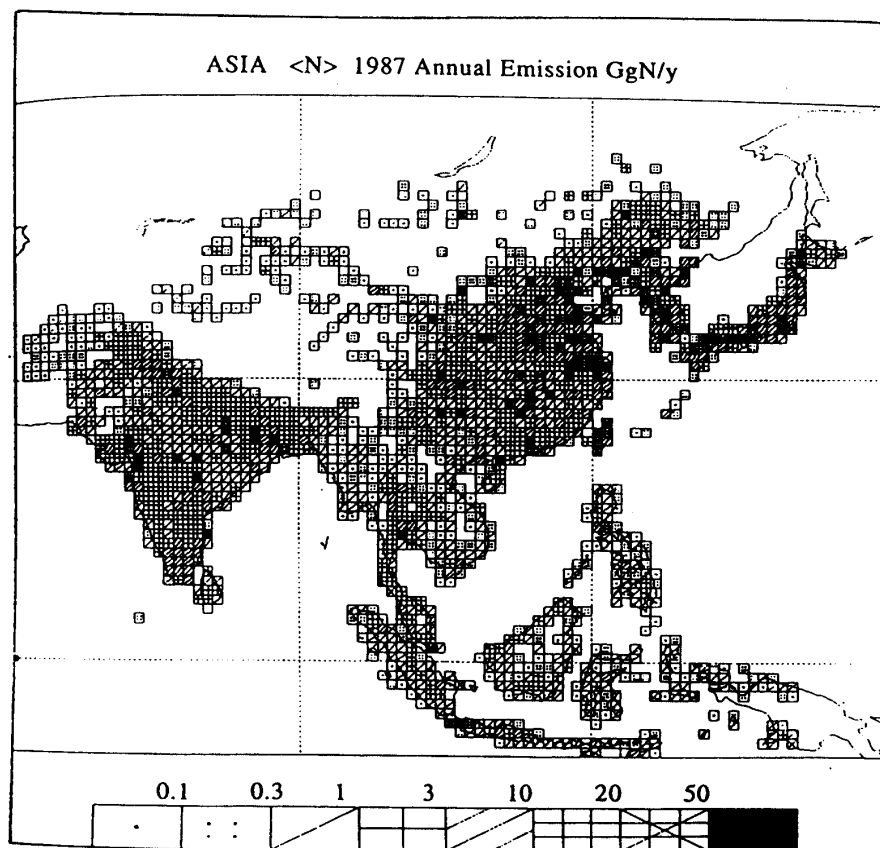


図-3 東アジアの人為的 $\text{NO}_x$ 負荷発生量

秋元等<sup>4)</sup>より

を乗じて求める。日本、朝鮮半島、中国大陆を含む東アジアの窒素酸化物負荷発生量について東野等<sup>6)</sup>、秋元等<sup>4)</sup>らが推計を行っている。その数値には排出係数の取り方等によって微妙な差はあるが、本研究のためには、どれを取っても結果に大きな差を生むものではない。ここでは $\text{SO}_2$ の計算に用いた秋元等の推定値を用いることにする。秋元等の示した東アジアの窒素化合物負荷発生量を図-3に示す。

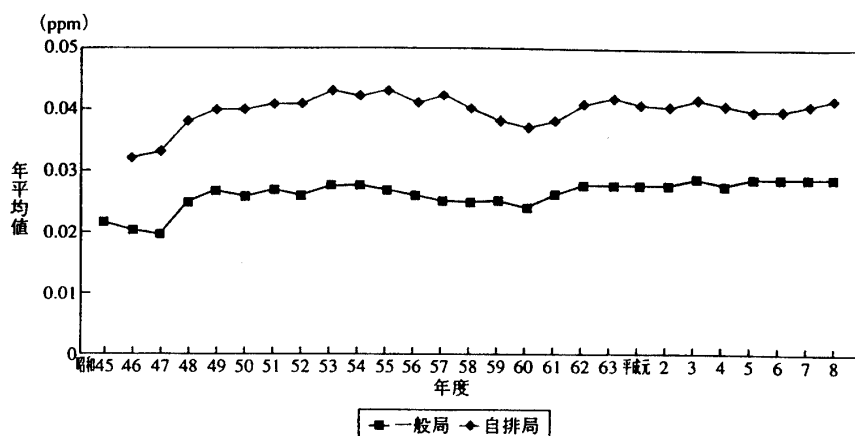


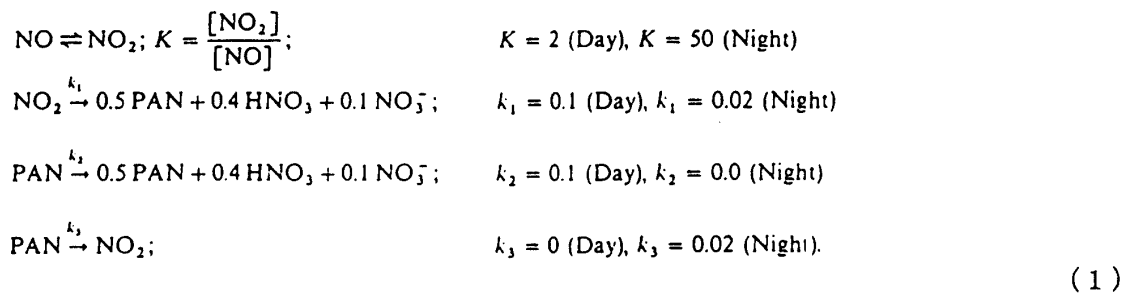
図-2 わが国二酸化窒素濃度年平均値の推移

環境白書<sup>3)</sup>より

### 3 窒素化合物の化学的变化

この項は主として R. Brodzinsky 等<sup>7)</sup>の論文によった。

$SO_2$  の場合と同様, Trajectory model により空気の流れを追跡し, これに  $NO_x$  の化学を結びつける。 $SO_2$  に比べて  $NO_x$  の研究が少ないのは,  $NO_x$  の化学が複雑なためである。 $SO_2$  は硫酸に酸化されるが  $NO_x$  の場合はさらに複雑である。Sverdrup 等<sup>8)</sup>によると, 空気中の窒素化合物の 90% は  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $PAN$ ,  $HNO_3$  と粒子状  $NO_3^-$  の 5 つより成るが放出されるのは  $NO$  と  $NO_2$  であり化学式は (1) 式のように夜と昼で反応の進み方が違う。



速度式は (2) 式のようになる。

$$\begin{aligned}
 \frac{d[NO_2]}{dt} &= -k_1[NO_2] + k_3[PAN] - (k'_{DRY} + k'_{WET})[NO_2] \\
 \frac{d[NO]}{dt} &= -(k'_{DRY} + k'_{WET})[NO] \\
 \frac{d[PAN]}{dt} &= 0.5(k_1[NO_2] + k_2[PAN]) - (k_2 + k_3)[PAN] \\
 &\quad - (k''_{DRY} + k''_{WET})[PAN] \\
 \frac{d[HNO_3]}{dt} &= 0.4(k_1[NO_2] + k_2[PAN]) - (k'''_{DRY} + k'''_{WET})[HNO_3] \\
 \frac{d[NO_3^-]}{dt} &= 0.1(k_1[NO_2] + k_2[PAN]) - (k'''_{DRY} + k'''_{WET})[NO_3^-].
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

図-4 は Brodzinsky の数値の計算結果で 1 日の昼と夜を 12 時間づつとしている。 $NO$  と  $NO_2$  は急速に減少し  $HNO_3$  と  $NO_3^-$  になる。Brodzinsky によると, この理論曲線は Sverdrup の実験結果とよく一致しているという。ここでは  $NO_3^- + HNO_3$  の曲線を  $1 - e^{-kt} = 1 - e^{-0.02476t}$  ( $t$  は日) で近似することにした。(ここに  $k_t$  は気体  $NO_x$  から  $HNO_3$  と  $NO_3^-$  への化学変化速度 (1/日) である) 近似線を図-4 中の点線で示した。残念ながら Sverdrup の論文が企業の報文で入手できないため, 実験結果と比較できないが 1 日以内の短い時間を除いてあまり大きな誤差は生じないものと思われる。

#### 4 拡散輸送

拡散輸送も  $\text{SO}_2$  の計算結果と比較できるように、欧州における酸性雨原因物質長距離輸送に Eliassen<sup>9)</sup> が用いた OECD モデルを使用する。発生した  $\text{NO}_x$  は Trajectory に沿って拡散・希釈を受けながら福井に到達するが、同時に沈着と硝酸への酸化により変質・除去される。その過程は

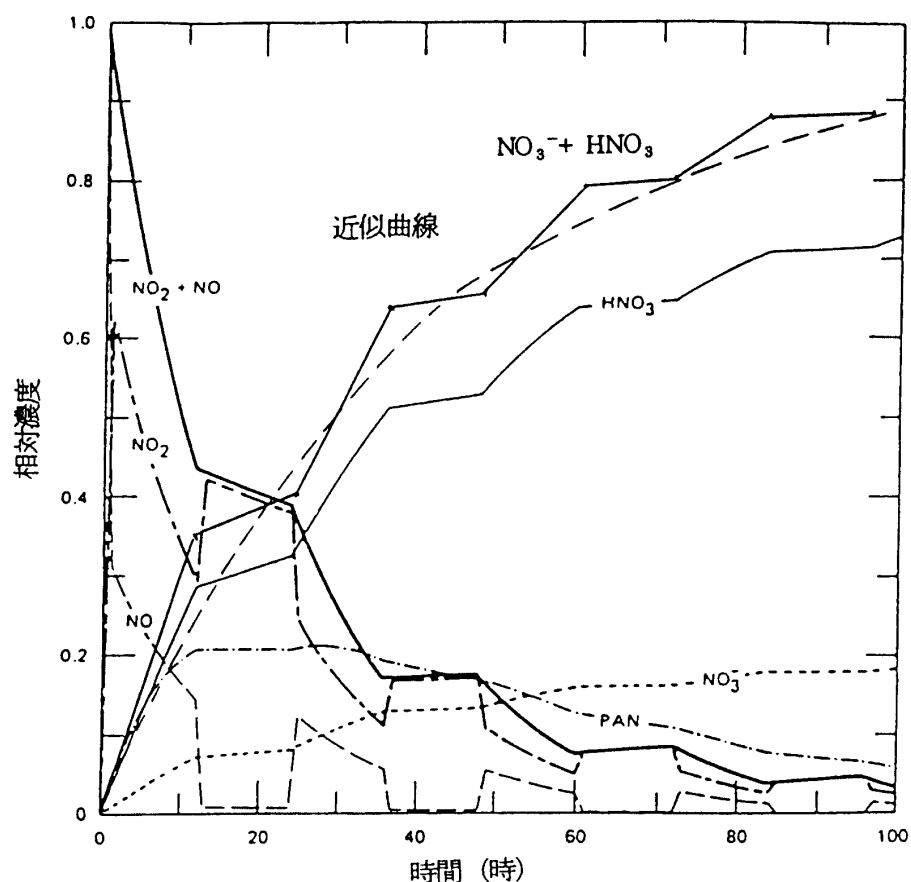


図-4 窒素酸化物の時間的变化

Brodzinsky 等<sup>7)</sup> より

$$\frac{d(\text{NO}_x)}{dt} = -\left(\frac{Vd}{H} + k_t + k_w\right)(\text{NO}_x) = -k_A(\text{NO}_x)$$

$$\frac{d(\text{NO}_3 + \text{HNO}_3)}{dt} = k_t(\text{NO}_x) - k_B(\text{NO}_3 + \text{HNO}_3)$$

で示せる。ここに

$(\text{NO}_x)$  :  $\text{NO}_x$  濃度 ( $t/\text{km}^3 = \text{mg}/\text{m}^3$ )

$(\text{NO}_3 + \text{HNO}_3)$  :  $(\text{NO}_3 + \text{HNO}_3)$  濃度 ( $t/\text{km}^3 = \text{mg}/\text{m}^3$ )

また Parameter は Eliassen の与えた数値とともに示す。

$k_t$  : 気体状  $\text{NO}_x$  から粒子状 ( $\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ ) への化学変化速度係数 ( $2 \times 10^{-6}$  1/秒)

$k_w$  :  $\text{NO}_x$  の湿性沈着速度係数 ( $3 \times 10^{-6}$  1/秒)

$H$  : 混合層の厚さ (1000m)

$v_d$  :  $\text{NO}_x$  の沈着速度 ( $8 \times 10^{-3}$  m/秒)

$k_A = \frac{Vd}{H} + k_t + k_w$  :  $\text{NO}_x$  の減衰速度係数

$k_B$  :  $(\text{NO}_3 + \text{HNO}_3)$  の減衰速度係数 ( $4 \times 10^{-6}$  1/秒)

面源から  $NO_x$  が発生する場合には、面源において混合層内で完全混合が起こると仮定し、以後拡散は起こらないとして変質と沈着除去を受けながら輸送される式を用いた。面源を単位面積のグリッドに切り、そこでの窒素酸化物の発生量を  $Q_i$  ( $\text{ton}/\text{km}^2 \cdot \text{日}$ ) Trajectory がグリッド  $i$  を通過する時間を  $\Delta t_i$  (日)、また Trajectory の最終端(福井)に到達する時間を  $t_i$  (日)としたとき、解析的に次の解が得られる。

$$(NO_x) = (NO_x)_0 \exp(-k_A t_0) + \sum_{i=0}^{N-1} \frac{Q_i \Delta t_i}{H} \exp(-k_A t_i)$$

$$(NO_3 + HNO_3) = (NO_3 + HNO_3)_0 \exp(-k_B t_0) + \frac{3k_t}{2(k_B - k_A)} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{Q_i \Delta t_i}{H} \{ \exp(-k_B t_i) - \exp(-k_A t_i) \}$$

## 5 計算方法と結果

本紀要に投稿している一連の研究の計算はすべて 1993 年を対象としているので、例として 1993 年 1 月 15 日と 6 月 3 日の場合を示す。図-5 は 1 月 15 日の Trajectory であるが、気団は中国北京付近から東進して朝鮮半島を通り、一旦わが国東北地方の太平洋岸に抜けてから反転西進して福井に至っている。

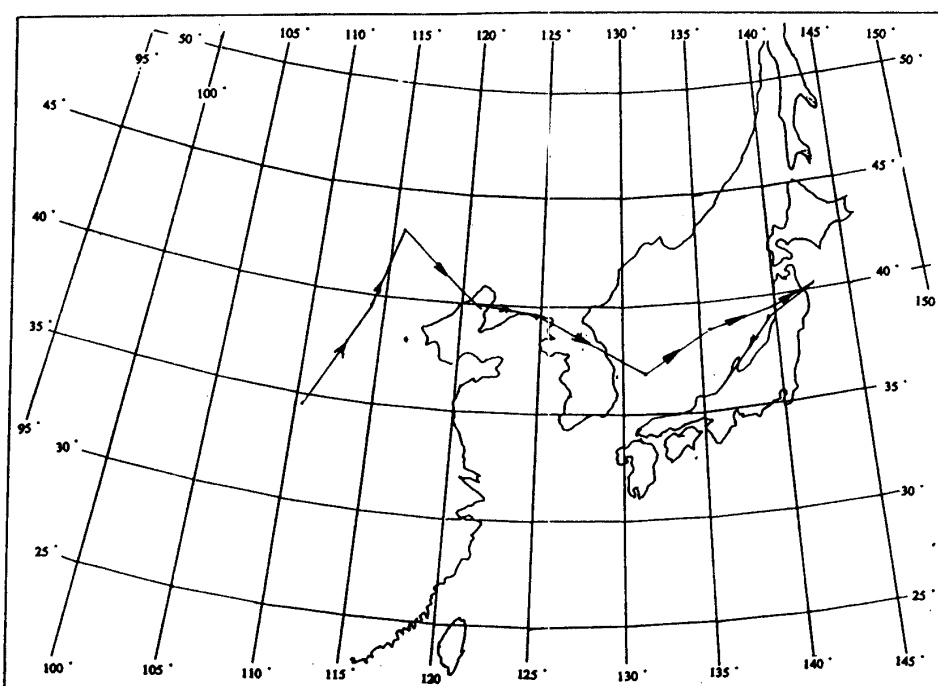


図-5 1993 年 1 月 15 日に福井に到達する Trajectory

この地図を東経一度および北緯一度ごと

のグリッドに切り、秋元等の与えた各グリッドの窒素酸化物負荷発生量  $Q$  と、Trajectory がそのグリッドの上に滞在する時間  $\Delta t$ 、および福井までの到達時間  $t$  を求めることにより、そのグリッドで発生した窒素酸化物が福井に到達したときの濃度を求める。次に各国別  $NO_x$  濃度の合計を求め、福井に対する  $NO_x$  の各国の寄与の割合を求める。各国別の  $NO_x$  濃度は図-6 に示すように、日本 29.8%、朝鮮半島 24.9%、中国 45.3% となり、この日の福井に寄与する  $NO_x$  の大半が中国大陸からくるものであることがわかる。また  $SO_2$  についても同様の計算を行い、日本 44.0%、朝鮮半島 19.7%、中国 36.3%であることを知った。6 月 3 日福井に到達する気団は図-7 のように中国南部より台湾を通り日本に至る。Trajectory は半日ごとの折線で表されるが、この線分が長いほど気団は早く移動していることを示す。

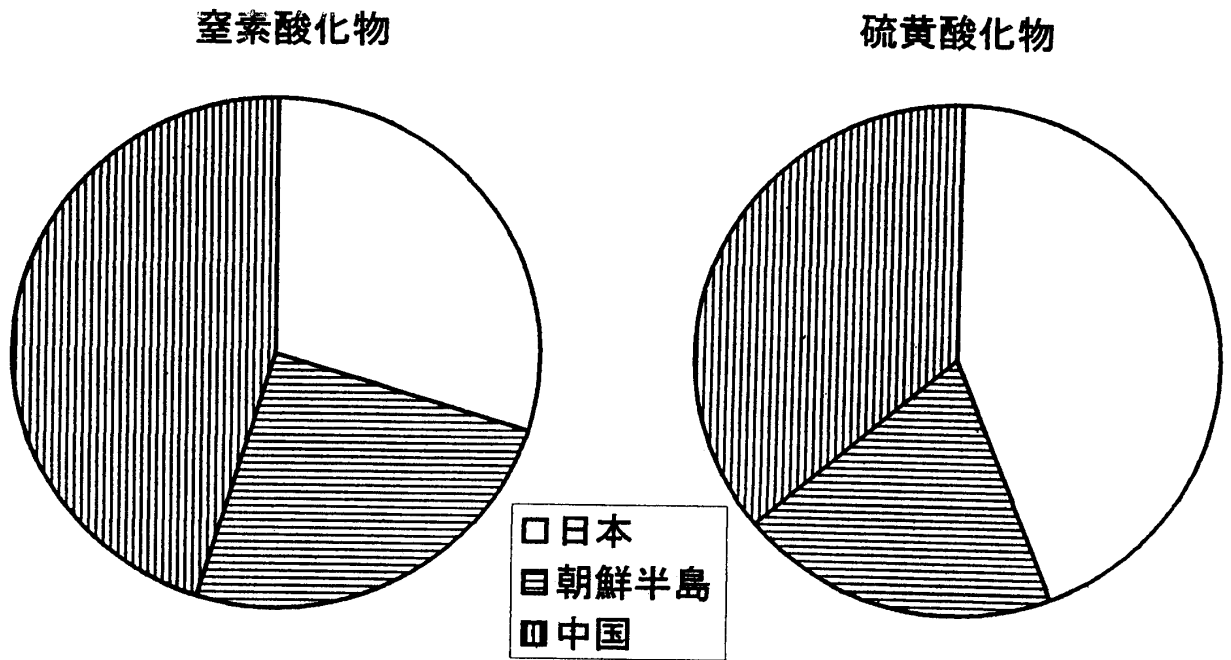


図-6 1993年1月15日の福井の酸性降下物に対する各国の寄与

台湾付近でこの折線が短いのは気団がこのあたりに永く滞留し、そのため台湾の寄与が他に  
して大きくなること  
を意味する。6月3  
日の各国別の  $\text{NO}_x$   
濃度に対する寄与  
は図-8に示す。

日本 49.3%、台湾  
42.3%、中国 8.4%  
となりこの日の福井  
に寄与する  $\text{NO}_x$  の  
約半分が台湾で発生  
したものであり、あ  
との半分がわが国で  
発生したものである  
ことがわかる。また  
 $\text{SO}_2$ についても同様  
の計算を行い、日本  
40.6%、台湾 49.5%、  
中国 9.9%であるこ  
とを知った。 $\text{NO}_x$ と

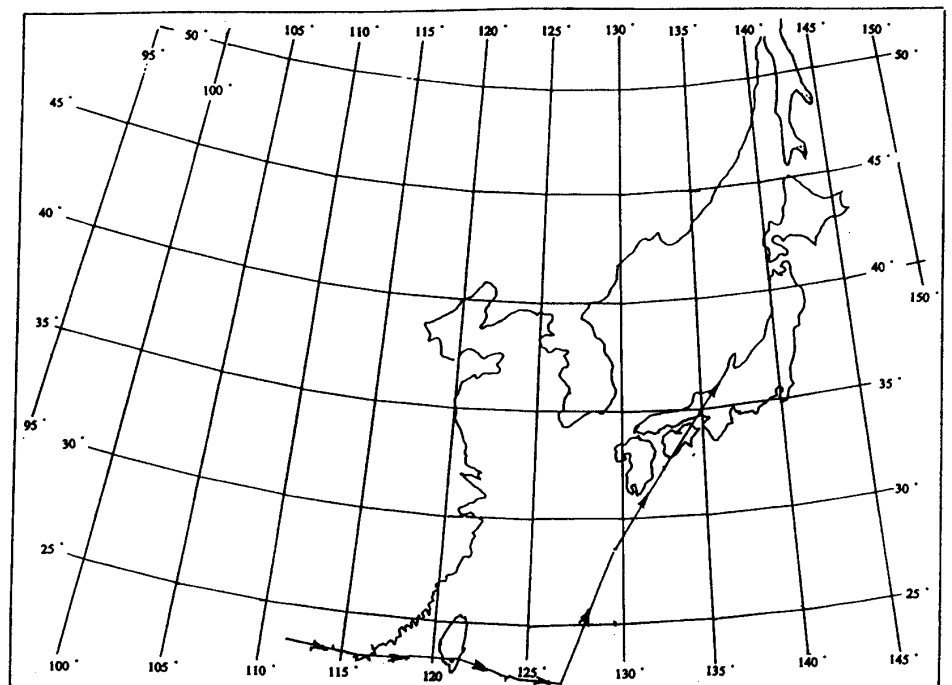


図-7 1993年6月3日に福井に到達する Trajectory

SO<sub>2</sub> の負荷発生量は、人間活動に由来するものであるだけに、ほぼ同じ比率となり、従って福井の酸性降下物中硫酸酸化物と窒素酸化物への各国の寄与は良く似たパターンになることが多い。

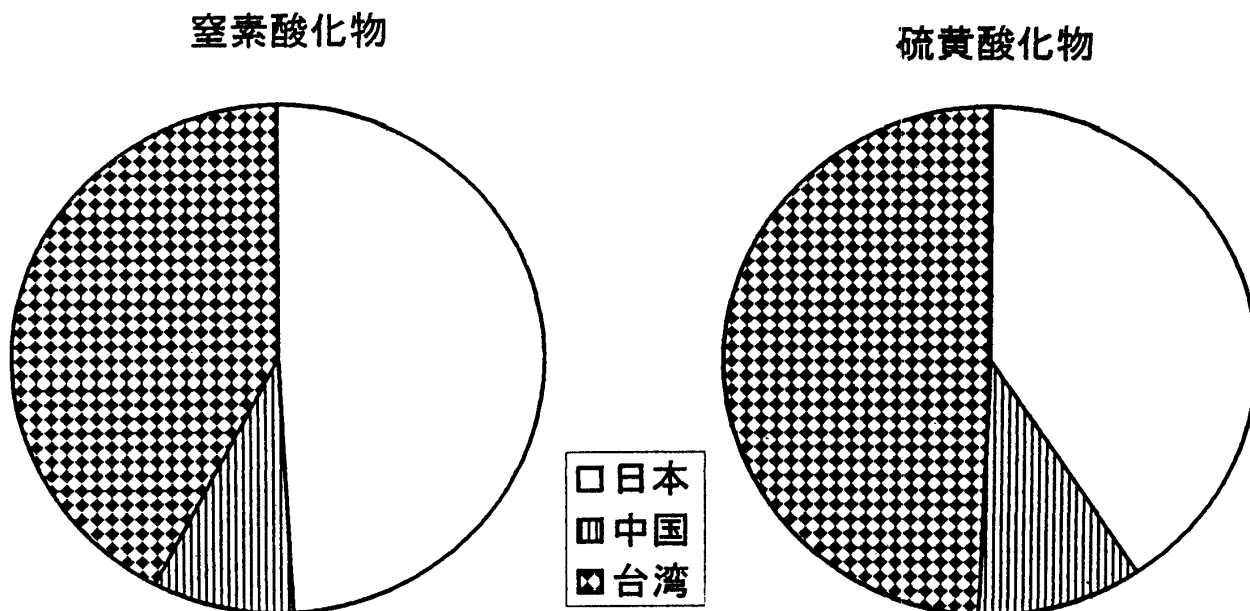


図-8 1993 年 6 月 3 日の福井の酸性降下物に対する各国の寄与

## 6 まとめと今後の課題

昨年まで福井に到達する酸性雨原因物質のうち、SO<sub>2</sub> について研究を進め、わが国を含む各国の寄与について推計してきた。酸性雨原因物質のうち、もうひとつの重要な原因物質である NO<sub>x</sub> については、その化学変化が複雑なため研究が少なく、挙動は SO<sub>2</sub> ほど良く分かっていない。Brodzinsky 等の論文を手がかりとして、NO<sub>x</sub> についても各国の寄与を求めることができた。今後は計算結果を実測データと比較し、その精度を確かめたい。なお本研究は文部省科学研究費補助金 基盤研究(C)(2)「福井における酸性雨の黄砂による中和機構」の研究の一部であることを付記し、感謝の意を表する。

### 参考文献

- 1) 環境庁地球環境部：「酸性雨」65 頁、中央法規（1997）
- 2) 井上 頼輝：“福井における酸性降下物への火山の影響” 第 7 回 土木学会地球環境シンポジウム講演論文集 7 巻 201-206 頁（1999）
- 3) 環境庁：「環境白書」平成 10 年度版、大蔵省印刷局（1998）
- 4) H. Akimoto and H. Narita : "Distribution of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and CO<sub>2</sub> Emission from Fuel Combustion and Industrial Activities in Asia with 1° x 1° Resolution", Atmospheric Environment, Vol. 28, pp213-225 (1994)

- 5) 井上 頼輝：“福井の酸性降下物に占める人工硫黄酸化物の推定” 福井工業大学研究紀要 29 巻 189-194 頁 (1999)
- 6) 東野 晴行、外岡 豊、柳沢 幸雄、池田 有光：“東アジア地域を対象とした大気汚染物質の排出量推計—中国における NO<sub>x</sub>、CO<sub>2</sub> 排出量推計を中心とした検討— “、大気環境学会誌 31 巻 262-281 頁 (1996)
- 7) R. Brodzinsky, B.K.Cantrell, R.M.Endlich and C.M. Bhumrálker: "A Long-range Air Pollution Transport Model for Eastern North America II Nitrogen Oxides "Atmospheric Environment, vol.18 pp 2361-2366, (1984)
- 8) G. M. Sverdrup, C. W. Soicer, and M.R. Kuhlman:" Nitrogen Oxide Transformation in Power Plant Plumes" Interium Report RP-1361 Battele Columbus Laboratories, Columbus, Ohio (1982)
- 9) A. Eliassen: " The OECD Study of Long Lange Transport of Air Pollutants : Long Lange Transport Modeling ", Atmospheric Environment, Vol.12 pp 479-487 (1978)

(平成12年12月4日受理)