連 載

地球温暖化ガス：亜酸化窒素の人為的排出
(11；最終回)Nitrous Oxide (N_2O) from Fossil Fuel Combustion

玉置 元則 *・正賀 充 *・平木 隆年 *・守富 寛 **

12. 日本での排出係数と排出量の推定

12. 1 地球規模での N_2O 発生量の見積り

de Soete は図-12.1のように燃焼過程での N_2O と NO_x 濃度間の関係を示している¹⁾. CFB 燃焼は NO_x 排出量が非常に少ないが、 N_2O 排出量は最大400~500 ppm 程度のきわめて大きい値となっている。それに対して天然ガスや微粉炭燃焼では NO_x 排出量が多いが N_2O はほとんど排出されない。

Levander らは表 12.1のように、燃焼過程での N_2O 排出量を示している²⁾。しかし、 CO_2 に対する詳細な見積りに比べて、 N_2O についてはきわめて大ざっぱな推定であり、燃料別の排出係数というほどの結果は得られていない。

Khalil と Rasmussen は N_2O の大気中濃度と氷床

図-12.1 燃焼施設からの N_2O 濃度と NO_x 濃度との関係¹⁾

* 兵庫県立公害研究所 Motonori TAMAKI
Mitsuru SHOGA, Takatoshi HIRAKI

** 通産省・工技院資源環境技術総合研究所 (現・岐阜大学工学部) Hiroshi MORITOMI

表12.1 Levanderによる N_2O の排出係数(g/MJ)^{*1)}

発生源	N_2O
石炭	0.0002~0.01 ^{*2)}
暖房・石油	0.002~0.01
ディーゼル	^{*3)}
石油(ガソリン)	^{*3)}
LPガス	0.002~0.01
天然ガス	0.002~0.01
ピート	0.002~0.01
家庭ゴミ	0.002~0.01
木材燃焼	0.002~0.01

*1) 文献2) から作成, *2) 通常のプラント (流動床では5~10倍), *3) 十分なデータが無い。

コアデータから、地球規模での人為的な N_2O 排出量を 7 ± 1 Tg/年、自然的な発生量は15Tg/年と推定している (図-12.2~3)³⁾。これから見ると、長年にわたって発生量と消滅量がバランスを保ってきた、その自然的な N_2O 発生量の1/2程度に相当する膨大な量の N_2O を、人為的理由で大気中に放出するような人類の生産活動になってしまっていると言える。なお、彼らによれば、 N_2O の年増加率は 0.2 ± 0.1 ppbと見積られている。

さらに Khalil らは表 12.2のように自然的ならびに人為的な N_2O 排出量を示している⁴⁾。ここでは、自然的な N_2O の発生量15Tg/年に対して、人為的な N_2O 排出量を8 Tg/年と見積っている。人為的な発生源のなかではバイオマス燃焼と廃水の寄与が大きく、それに次いで窒素肥料が大きいとしている。発電所の寄与はないとしているが、ナイロン製造過程からの N_2O 発生量を大きく見積っている。

同様に Levin は表 12.3のように地球規模での N_2O 発生量を見積っている⁵⁾。全発生量は11.22~16.10Tg/年で、Khalil らの値より小さく見積っている。これは人為的発生量の見積りは最大で7 Tg/年であるの

図-12.2 実測データの平均値から計算した N_2O 月平均濃度³⁾

計算に使用したデータはALE/GAGE, NOAA/GMCC, Weiss と K&R フラスコである。

図-12.3 過去1000年間の大気中 N_2O 濃度³⁾

横線で平均値に対応する期間を示す。過去の主なデータは氷床コア中の気体分析による。

表12.2 Khalilらによる N_2O 発生量の見積り¹⁾ (Tg/年)

	発生源	中間値	範囲	不確実因子 ^{*)}
人為的発生源	バイオマス燃焼	1.6	0.2~3	15
	発電所	0.0	0.0~0.2	20
	ナイロン製造	0.7	NK	NK
	窒素肥料	1.0	0.4~3	8
	污水	1.5	0.3~3	10
	家畜-農業	0.5	0.3~1	NK
	地下水-灌漑	0.8	0.8~2	NK
	自動車	0.8	0.1~2	20
	地球温暖化	0.3	0.0~1	NK
	土地利用の変化	0.7	NK	NK
	大気中での生成	NK	NK	NK
	(小計)	8	5~10	
自然的発生源	土壌	12	-	-
	海洋	3	-	-
	(小計)	15		

NK : 不明, *) 範囲の最大値/最小値

表12.3 Levineによる N_2O 発生量の見積り⁵⁾

発生源	発生量 (Tg/年)
自然土壌からの発生	
熱帯森林	3.7
熱帯森林→牧草地	0.8~1.3
温帯森林	0.01~1.5
化石燃料の燃焼	3.2 (0.1~0.3)
海洋	1.4~2.6
バイオマス燃料	1.6 (0.1~1.0)
農業の肥料使用	0.01~1.1
肥料→地下水	0.5~1.1
[合計]	11.22~16.10
	(6.6~12.6)

() 内は修正した推定値

に対して、自然的発生量を最大でも9.1Tg/年と小さな値と推定しているためである。とりわけ、彼の場合は土壌からの発生量がきわめて小さく見積られているのが特徴である。

Bandow は表 12.4のように N_2O 発生量/消滅量の関係を示している⁶⁾。彼の引用した範囲では Warneck の発生量の見積りが40.7Tg/年ときわめて大きい。他は最大でも16.1Tg/年となっている。また、1992年にIPCCの第1ワーキンググループがまとめた大気中の N_2O の発生源別の発生量を表12.5に示す⁷⁾。

Beck のように土壌や海洋などの自然源からの N_2O 発生をもう少し大きく見積っている例もあるが(表12.6)⁸⁾、これらの値から見てみると、地球全体の N_2O 発生量は10~20Tg/年で、そのうち人為的な発生量

表12.4 地球規模での N_2O の発生量と消滅量の推定 (Tg/年)⁶⁾

		Warneck (1988)	WMO (1986)	Prinnら (1990)	Sanhueza (1991)
発 生 源	海洋	26(12~38)	2(±1)	2.6	1.4~2.6
	土壌-熱帯	10(2~20)	7.4(±4)	3.9	2.2~5.7
	—温帯		0.3(±0.2)	0.7	<0.6~1.9
	化石燃料使用	1.6	4(±1)	1.6	<0.6~0.6
	バイオマス燃焼	2(<8)	0.7(±0.2)	3.3	<0.6~1.5
	肥料使用	0.1	0.8(±0.4)	1.0	<0.6~3.2
	汚染河川河口	~1			
	アジピン酸製造				<0.6~0.6
	(合 計)	20.7 (16.7~68.7)	15.2 (±6.7)	13.0 (±1.5)	5.1~16.1
消 滅 源	光分解	10(8~15)	10.5(±3)	8.3~10.2	7~12.7
	大気中での蓄積	3~4.5	3.5(±0.5)	3.8~4.5	3.2~4.5
	(合 計)	14 (11~19.5)	14.0 (±3.5)	12.1~14.6	10.2~17.2

表12.5 IPCCによるN₂O発生量と消滅量の見積り⁷⁾

	項 目	範囲 (Tg-N/年)
発	自然源:	
	海洋	1.4~2.6
	熱帯土壌(湿潤森林)	2.2~3.7
	同 (乾燥サバンナ)	0.5~2.0
	温帯土壌(森林)	0.05~2.0
	同 (草地)	?
生	人為源:	
	耕作土壌	0.03~3
	バイオマス燃焼	0.2~1.0
	固定発生源	0.1~0.3
	移動発生源	0.2~0.6
	アジピン酸製造	0.4~0.6
源	硝酸製造	0.1~0.3
	消	
	土壌による回収	?
	成層圏での光分解	7~13
減	大気中での蓄積	3~4.5
源		

IPCC (1992)

表12.6 N₂O発生源の種類と発生量の推定のまとめ⁸⁾

発生源の種類	全地球での推定発生量(Tg/年)	
	中央値	範囲
固定燃焼発生源	2.5	0.4~6.9
公益・民生関係	(1.2)	(0.2 ~3.7)
発電所	(0.06)	(0.009~0.2)
工業用ボイラー	(0.9)	(0.1 ~2.3)
製鉄所	(0.2)	(0.03 ~0.4)
家庭用	(0.1)	(0.04 ~0.3)
移動燃焼発生源	0.2	0.03~0.5
道路(自動車)	(0.2)	(0.03 ~0.5)
鉄道	(0.003)	(NA)
航空機	(0.006)	(NA)
アジピン酸製造	0.4	NA
硝酸製造	0.2	0.07~0.3
肥料使用	0.2	0.04~4.4
バイオマス燃焼	1.4	0.3 ~2.4
地下水汚染	1.1	0.7 ~1.5
都市排水	1.8	0.4 ~3.2
都市廃棄物燃焼	0.012	NA
汚泥スラッジ燃焼	0.0007	NA
農業用家畜	0.003	0.0007~0.005
牛	(0.0009)	(0.0005~0.001)
豚	(0.002)	(0.0001~0.003)
鳥	(0.0003)	(0.0001~0.0006)
大気中生成・雷光	0.0004	0.00004~0.00007
土壌	14	7.8~20
海洋	3.3	2.2~4.4
気象のフィードバック	0.3	NA
合 計	25.5	12~43

注) NA: 適当な値がない。汚泥スラッジ燃焼のデータは米国のみ。

は1/3程度のものである。

なお、EPA では地球温暖化ガスの排出量とそれを抑制するコスト計算も行っている⁹⁾。

12. 2 日本でのN₂O 排出係数調査結果

次に日本での固定燃焼施設からのN₂O 排出量の見積りを次の方法で行った¹⁰⁾。

燃焼施設におけるN₂O 調査ではサンプリングに伴うアーティファクトN₂O の生成が知られているので、それを防ぐために、環境庁の「固定発生源からの温室効果ガス測定指針作成調査(平成元年度)」の測定マニュアルに基づき、妨害物質の除去能力を高めた採取装置を使用して行った。分析も本マニュアルに添ってGC-ECD 法で行った。

排出量推計のための発生源規模は「2年度総合エネルギー統計」を用い、エネルギー種類別、業種ごとに集計した。それぞれのエネルギー用途別消費量は「平成2年度石油等消費動態統計年報」を用いた。石炭の消費量のうち流動層での消費量はボイラーの上記発生量の比率から推定した。廃棄物の年間処理量は「平成3年度環境白書」を用いた。

調査対象施設ごとの濃度と排出量原単位の結果を表12.7に示す。32施設の調査対象施設では天然ガス燃焼がもっとも低く、0.2~0.4g-N₂O/GJの範囲であった。エネルギー消費量の多い施設である重油燃焼と微粉炭燃焼は0.11~5.7g-N₂O/GJと範囲が広くやや高い係数を示した。これらと類似の燃焼方法をとる加熱炉や乾燥炉は0.04~6.1g-N₂O/GJと類似の排出係数を示した。

従来から排出係数が高い施設として知られている流動層ボイラー(流動床、FBCボイラー)は、28~105g-N₂O/GJの高い値であった。最近高い排出係数で注目を集めている廃棄物焼却炉は33~284g-N₂O/t-wasteの高い値であった。なお、廃棄物燃焼炉の場合、排出係数の基礎となる単位が熱量ではなく廃棄物重量であるので、排出係数の単純な比較はできなかった。しかし、排出濃度はFBCボイラーと一般ボイラーとの中間の値であったが、むしろFBCボイラーに近い濃度の施設が多かった。

これらの測定値を燃料の形態別、燃焼方法別に整理し排出量を推計した結果を表12.8に示す。その結果、「メタン等排出量分析調査」で示された推計値7.9~26Gg-N₂O/年とはほぼ等しい排出量11.72Gg-N₂O/年が得られ、日本における排出量がおおむねこの範囲にあることが明らかにされた。

表12.7 N₂O排出係数調査結果¹⁰⁾

施設名	煙道測定値			酸素濃度換算(O ₂ =0%)		
	濃度 ppm	排出量 g-N ₂ O/h	排出係数 g-N ₂ O/GJ	濃度 ppm	排出量 g-N ₂ O/h	排出係数 g-N ₂ O/GJ
焼結炉	0.80	1518	1.63	1.87	1132	1.22
焼結炉	0.95	755	3.06	2.89	569	2.30
コークス炉	0.12	27.5	0.04	0.00	0.0	0.00
コークス炉	0.08	11.5	0.12	0.05	6.1	0.02
ペレット 焼成炉	0.38	539	1.99	0.49	275	1.02
セメント 焼成炉	0.68	136	1.12	1.54	93	0.76
ガラス熔融炉	6.92	498	6.13	13.1	458	6.00
金属加熱炉	0.15	13.9	0.07	0.08	5.1	0.03
キューボラ	0.28	36.1	0.14	0.23	11.7	0.04
骨剤乾燥炉	0.56	34.6	1.86	1.90	18.5	1.00
廃棄物焼却炉	5.89	156	158*	13.6	151	154*
廃棄物焼却炉	7.78	286	184*	27.4	277	179*
一般廃棄物焼却炉	2.86	206	32.9*	5.67	194	31.0*
一般廃棄物焼却炉	14.4	1569	209*	38.2	1547	206*
一般廃棄物焼却炉	8.56	1260	98.6*	17.6	1238	96.8*
一般廃棄物焼却炉	4.09	600	42.9*	8.56	573	41.1*
下水汚泥焼却炉	8.4	157	43.6*	12.0	155	43.1*
下水汚泥焼却炉	50.3	1980	284*	113	1970	281*
スラッジ流動床ボイラ	83.3	11100	105	131	11100	105
石炭流動床ボイラ	42.6	17520	28.1	57.6	17486	28.1
石炭流動床ボイラ	92.8	32501	72.9	126	32473	72.8
石炭流動床ボイラ	69.5	8710	79.9	139	8690	79.7
ストーカ式石炭ボイラ	0.56	47	0.63	0.81	34	0.46
ストーカ式石炭ボイラ	2.65	20	5.69	6.86	18	5.40
微粉炭ボイラ	0.74	370	0.52	0.93	321	0.45
微粉炭ボイラ	1.04	1270	0.76	1.29	1170	0.70
微粉炭ボイラ	1.15	1590	0.98	1.63	1430	0.89
黒液ボイラ	0.13	44	0.11	0.10	29	0.07
重油ボイラ	0.12	1.3	0.11	0.03	0.2	0.016
重油ボイラ	0.37	304	0.23	0.38	243	0.18
ディーゼル	1.09	5.3	1.45	2.24	4.4	1.20
ガスタービン	0.29	19.6	0.40	0.23	4.1	0.08
ガスエンジン	0.48	0.4	0.20	0.48	0.4	0.20

* : 廃棄物1t当たりの発生量

理論空気量で燃焼した場合(O₂=0%)の亜酸化窒素濃度も測定値より推定して併せて示す。ただし、大気中には約0.31ppmの亜酸化窒素が含まれているので、余剰空気中にも同様の濃度で含まれており且つ燃焼によって変化しなかったとして推定した。その際の換算は以下の式によった。

なお、排出量も煙突入り口の測定値と酸素濃度ゼロの換算値を示した。

〔表示濃度〕 酸素：CO，亜酸化窒素：CN
 〔計算濃度〕 亜酸化窒素（酸素換算）：CNR
 〔式〕
$$CNR = (CN - 0.31ppm) \times (21\% - 0) / (21\% - CO) + 0.31ppm$$

 （ただし、0.31ppmは大気中亜酸化窒素濃度）

表12.8 日本のN₂O排出量推計¹⁾

燃料	用途	排出係数 g-N ₂ O/GJ	係数範囲 g-N ₂ O/GJ	燃料 使用量等 10 ³ J	排出量 Gg-N ₂ O/年
液体 燃料	ボイラー	0.19	0.11-0.23	206,090	0.39
	直接加熱	2.48	0.07-6.13	56,819	1.41
	その他	1.45		3,137	0.05
固体 燃料	微粉炭ボイラ	0.83	0.52-5.69	90,401	0.75
	流動床ボイラ	53.1	28.1-79.9	5,566	2.96
	直接加熱	1.93	0.14-3.06	71,582	1.38
気体 燃料	ボイラー	0.4	0.2-0.4	318,860	1.28
	直接加熱	0.07	0.04-0.12	30,569	0.02
	その他	0.4	0.2-0.4	8,969	0.04
廃棄物	焼却炉	85* ²	32.9-274* ²	40,636,847* ³	3.44
合計					11.72

*1) 文献10) の値を修正，*2) 単位：g-N₂O/t-廃棄物，

*3) 単位：ton

13. お わ り に

窒素は人間や生物にとって不可欠の有益な元素である。しかし、その酸素との化合物である窒素酸化物(NO_x)は、地域汚染に関しても酸性雨などの地球規模汚染に関してももっとも解決困難な大気汚染物質の一つと位置付けられている。したがって、固定発生源にしても移動発生源にしても、このNO_xをいかにして消滅するかということが、きわめて重要な行政的課題であったし、それは現在も近未来も変わらないであろう。

N₂Oはその過程で登場した異端児である。化学的にはきわめて安定であり、ともすれば窒素ガス(N₂)と同様に無害な物質として考えられてきた。たしかに、大気中に一定の割合で少量存在している間はその考え方は正しかった。しかし、その量が増加するとともに、オゾン層破壊と地球温暖化問題が起きるなかで立場は一転した。しかも、自動車排ガスの三元触媒使用や石炭燃焼での流動層施設の稼働で多量発生してきたのである。これらの燃焼・対策はある意味ではNO_x削減対策の切り札的存在であった。

いみじくも、環境対策は個別の課題に対してではなく、総合的な環境保全を考えねばならないことを再度思い起こさせることになった。

一方、人類は生産性を高め、快適な生活を享受するために、種々の化学物質とりわけ窒素化合物の限りない恩恵を受けてきた。化学的な意味では土壌や海洋で起きている自然的なN₂O生成プロセスは、工業的生産過程の中でも類似のものとして起きている。脱窒過程

にしても硝化過程にしてもその副生成物としての N_2O の発生は避けられないのかもしれない。

今、生産性・利便性と地球環境保全が共存できるのか否かが問われているのではなからうか。

文 献

- 1) C. G. de Soete : The nitrous oxide problem, Helsinki University of Technology seminar, PB89-128268(1988).
- 2) T. Levander : The importance of greenhouse gases other than carbon dioxide and other possible differences between various fuels ; National Energy Administration (1989).
- 3) M. A. K. Khalil, R. A. Rasmussen : The global sources of nitrous oxide, J. Geophys. Res., 97 (D13), 14651 ~ 14660(1992).
- 4) M. A. K. Khalil, R. A. Rasmussen : The global sources of nitrous oxide, Japan N_2O workshop, 11~12(1992).
- 5) J. S. Levine : The global atmospheric budget of nitrous oxide, Japan N_2O workshop, 1~9(1992).
- 6) H. Bandow : Chemistry of nitrous oxide in the atmosphere, Japan N_2O workshop, 13~16(1992).
- 7) IPCC : Climate Change 1992, The Supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment, J. T. Houghton et al eds., Cambridge Univ. Press(1992).
- 8) L. Beck : Characterization of nitrous oxide emission sources, Draft report, EPA contact #68-D1-0031(1992).
- 9) US EPA : Emissions and cost estimates for globally significant anthropogenic combustion sources of NO_x , N_2O , CH_4 , CO and CO_2 , EPA contact No 68-02-4286 (1987).
- 10) 平木隆年, 玉置元則, 正賀 充, 岩田理樹, 酒井茂克, 山下俊郎, 太田進 : 日本における固定燃焼施設からの亜酸化窒素排出量, 第33回大気汚染学会講演要旨集, 358 (1992).

〈製品ニュース〉

富栄養化原因の窒素・リン濃度を同時連続測定 TPNA-200形

㈱堀場製作所は、海域や湖沼の富栄養化の原因となる窒素・リン濃度を同時に連続測定する装置 (TPNA-200形) を開発。地方自治体や化学・電力など各種企業 (工場) を対象に販売する。

〈主な特長〉

1. 1台で窒素とリン濃度を同時連続測定
省スペース化に貢献
2. 試薬消費量が1/3に低減
コスト低減に貢献
3. 自動連続測定
月2回程度の試薬補給以外は保守不要

〈主な仕様〉

測定範囲：窒素：0~2mg/l (標準レンジ)
リン：0 ~0.5mg/l (標準レンジ)
精 度：±3% (窒素・リン共, 標準レンジ時)
外形寸法：600×590×1600mm
質 量：150kg

お問い合わせ先 ㈱堀場製作所 CS部
TEL 0120-37-6045 (フリーダイヤル)