

R-44-'83

スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究

Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system

昭和54年度 特別研究中間報告

Progress report in 1979

—環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究 2)—

Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism
in the environmental atmosphere (Part 2)

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

環境庁 国立公害研究所

国立公害研究所研究報告 第44号

スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究

昭和54年度 特別研究中間報告

正 誤 表

頁	行	誤	正
32	上から12行	北へ拡がり	北へ広がり
32	下から14行	with high concentration in the northern Boso peninsula oxidant.	with high oxidant concentration in the northern Boso peninsula.
33	上から11行	Around	around
39	上から5行	気圧傾向が	気圧傾度が
44	下から7行	内陸へ拡がり	内陸へ広がり
45	上から2行	西岸にも拡がった。	西岸にも広がった。
49	上から1行	内陸へ拡がり	内陸へ広がり
49	上から8行	直線(x-x')	直線(A-B)
49	上から9行	縦軸はx-x'	縦軸はA-B
52	下から2行	厚さにほぼ	厚さにほぼ
54	下から8行	北へ拡がり	北へ広がり
58	下から11行	一次汚質の	一次汚染質の
60	表1	航空機に搭載	航空機に搭載
62	上から9行	論議	議論
78	上から3行	継続時間が密接に	継続時間が密接に

頁	行	誤	正																																								
103	下から7行	一行欠落	Q ₀ :ロータメータの指示値																																								
109	上から1行~2行	指示値および試料空気流量	質量流量当たりの出力																																								
111	上から14行	試料空気の変化と質量流量の変化	試料空気の質量流量の変化																																								
113	下から7行	調整課編,	調整課編),																																								
	下から5行	絶対校正・大気	絶対校正, 大気																																								
125	下から6行	そのうち	そののち																																								
126	上から5行	を用いた加熱	を巻いた金属円筒を介し加熱																																								
127	表1	<table border="1"> <thead> <tr> <th>回</th> <th>通過前</th> <th>通過後</th> <th>差</th> <th>回</th> <th>通過前</th> <th>通過後</th> <th>差</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>0.00</td> <td>0.00</td> <td>0.00</td> <td>1</td> <td>0.05</td> <td>0.07</td> <td>0.02</td> </tr> </tbody> </table>	回	通過前	通過後	差	回	通過前	通過後	差	1	0.00	0.00	0.00	1	0.05	0.07	0.02	<p>CH₄ NMHC</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>回</th> <th>通過前</th> <th>通過後</th> <th>差</th> <th>回</th> <th>通過前</th> <th>通過後</th> <th>差</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>0.00</td> <td>0.00</td> <td>0.00</td> <td>1</td> <td>0.05</td> <td>0.07</td> <td>0.02</td> </tr> </tbody> </table>	回	通過前	通過後	差	回	通過前	通過後	差	1	0.00	0.00	0.00	1	0.05	0.07	0.02								
回	通過前	通過後	差	回	通過前	通過後	差																																				
1	0.00	0.00	0.00	1	0.05	0.07	0.02																																				
回	通過前	通過後	差	回	通過前	通過後	差																																				
1	0.00	0.00	0.00	1	0.05	0.07	0.02																																				
130	下から4行	Bufalin,	Bufalini,																																								
148	表1 下段	Ethy/Etha 0.07	Ethy/Etha 0.09																																								
158	表1 (訂正)																																										
			<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">低沸点炭化水素用GC</th> <th colspan="2">BTX用GC</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>GC</td> <td>日本電子 20-K</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>検出器</td> <td>水素炎イオン化検出器(FID)</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>カラム</td> <td>内径3mm, 長さ3m, ステンレス製</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>カラム剤</td> <td>20%スクアラン・活性アルミナ 60/80 mesh</td> <td>5+5%ペンテン34+DIDP</td> <td>クロモグルフW-AW</td> </tr> <tr> <td>カラム温度</td> <td>室温から120°C 10°C/分 昇温</td> <td colspan="2">70°C 恒温</td> </tr> <tr> <td>注入口および検出器温度</td> <td>250°C</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>キャリアーガス</td> <td>窒素 0.9 kg/cm² (25°C)</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>水素ガス</td> <td>0.9 kg/cm²</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>空気</td> <td>2.0 kg/cm²</td> <td colspan="2"></td> </tr> </tbody> </table>	低沸点炭化水素用GC		BTX用GC		GC	日本電子 20-K			検出器	水素炎イオン化検出器(FID)			カラム	内径3mm, 長さ3m, ステンレス製			カラム剤	20%スクアラン・活性アルミナ 60/80 mesh	5+5%ペンテン34+DIDP	クロモグルフW-AW	カラム温度	室温から120°C 10°C/分 昇温	70°C 恒温		注入口および検出器温度	250°C			キャリアーガス	窒素 0.9 kg/cm ² (25°C)			水素ガス	0.9 kg/cm ²			空気	2.0 kg/cm ²		
低沸点炭化水素用GC		BTX用GC																																									
GC	日本電子 20-K																																										
検出器	水素炎イオン化検出器(FID)																																										
カラム	内径3mm, 長さ3m, ステンレス製																																										
カラム剤	20%スクアラン・活性アルミナ 60/80 mesh	5+5%ペンテン34+DIDP	クロモグルフW-AW																																								
カラム温度	室温から120°C 10°C/分 昇温	70°C 恒温																																									
注入口および検出器温度	250°C																																										
キャリアーガス	窒素 0.9 kg/cm ² (25°C)																																										
水素ガス	0.9 kg/cm ²																																										
空気	2.0 kg/cm ²																																										
160	表3 3段	エレチン	エチレン																																								

序

夏季に発生する光化学スモッグが広域にわたって大きな影響を及ぼすことは、しばしば指摘されるところである。この現象は汚染空気塊が移流拡散する過程で強い太陽光エネルギーを吸収し光化学反応を起こすことにより生じるものであるが、気象状態、地形、発生源などによって影響を受ける。したがって光化学スモッグの予測は極めて難しい。

この現象の発生機構を明らかにするためには、スモッグ・チャンバーによって条件を制御しながら繰り返し現象を再現し、化学反応のプロセスを精密に研究することと、広域における大気拡散の空気力学を研究し、移流・拡散モデルを作成することの両方が必要である。当研究所においては、これらの研究についてそれぞれ過去に特別研究を行い、国公研研究報告第4号、第9号及び第32号を作成した。

しかし、このようなモデルの適否を判定するためには、モデルの理論結果と比較することのできる正確な観測データが必要である。しかるに、光化学スモッグは広域で発生する立体的な現象であり、また、時間とともに位置や濃度が変化するダイナミックな性質を持っている。スモッグをとらえるためには飛行機等によって大規模な同時観測をすることが必要であるが、どのようにしても常に成功するとは限らない。

本報告書は当研究所が行った広域の光化学現象の観測結果であって、理論的なモデルの検証に役立つものと考えられる。

なお、このような現象を完全に理解し、予測制御するためには、研究と努力の積み重ねが必要であると思うが、比較的満足する結果が得られたのでここに印刷し、多くの方々の理論モデルの検証の基礎として公開する次第である。

昭和58年1月

国立公害研究所

所長 近藤次郎

目 次

序 (近藤 次郎)	
I 研究の意義と成果 1 大喜多敏一	1
II 報 文	
1. 環境大気中における O_3 濃度の時刻変化と立体分布 5 若松伸司・鈴木 睦・鶴野伊津志・小川 靖・畠野昌治・奥田典夫	5
2. 関東地方の局地風系と高濃度大気汚染の関係についての研究 31 菊地 立	31
3. 光化学汚染質の空間分布とその立体的挙動 57 鶴野伊津志・若松伸司・鈴木 睦・小川 靖	57
4. 関東地方上空の浮遊粒子状物質の高度分布と水平分布 83 泉 克幸・村野健太郎	83
5. 気圧の変化が、 O_3 、 NO 、 NO_x 測定器に及ぼす影響 99 栗田秀實・若松伸司・小川 靖・五井邦宏・奥田典夫	99
III 航空機を用いた大気汚染物質観測手法の検討	
1. 大気環境の広域立体観測方法 117 五井邦宏	117
2. 航空機を用いた CH_4 、 $NMHC$ の観測手法の検討 123 古塩英世	123
3. 航空機を用いた炭化水素観測における分析精度の問題 131 古塩英世	131
4. 航空機による炭化水素成分の移動調査 143 — 手法の検討と分析結果 — 昆野信也	143
5. 非メタン自動計測器と組成分析結果の比較 157 古塩英世	157

CONTENTS

Preface

J. KONDO

- I. Outline and significance of the studies 1
T. OKITA
- II. Paper
1. Diurnal Variation and Vertical Distribution of Ozone Concentration
in the Urban Atmosphere 5
S. WAKAMATSU, M. SUZUKI, I. UNO, Y. OGAWA,
S. HATANO and M. OKUDA
2. A Study on the Relationship between Wind System and Distribution
of Air Pollution in Kanto Area 31
R. KIKUCHI
3. Distribution of Photochemical Pollutants and its Three-Dimensional
Behavior over Kanto District. 57
I. UNO, S. WAKAMATSU, M. SUZUKI and Y. OGAWA
4. Vertical and Horizontal Distribution of Aerosol above the Kanto Area
– Photochemical Smog Episode – 83
K. IZUMI and K. MURANO
5. Influence of Ambient Pressure on O₃, NO, NO_x Analyzer 99
H. KURITA, S. WAKAMATSU, Y. OGAWA, K. GOI and M. OKUDA
- III. On the Observation Method of Air Pollution Matter Using the Aircraft
1. Wide Areal Observational Method of Atmospheric Environment 117
K. GOI
2. On the Measuring Method of CH₄ and NMHC Using Aircraft 123
H. KOSHIO
3. On the Problem of Analyzing Accuracy of Hydrocarbon Measuring
Method Using Aircraft 131
H. KOSHIO
4. On the Measurement of Hydrocarbon Components Using Aircraft
– Validation of Analytical Method and Results – 143
S. KONNO
5. On the Comparison between NMHC Analyzer and Components Analysis 157
H. KOSHIO

研究メンバー

(国立公害研究所・大気環境部)

奥田典夫 (大気環境部長)
小川靖 (大気環境計画研究室)
若松伸司 ()
村野健太郎 (エーロゾル研究室)
泉克幸 ()
鶴野伊津志 (大気環境計画研究室)
鈴木睦 ()

(客員研究員)

油本幸夫 (富山県公害センター, 現富山県庁)
(昭和53年度～昭和55年度)
菊地立 (千葉県公害研究所)
(昭和54年度～)
栗田秀實 (長野県衛生公害研究所)
(昭和54年度～)
五井邦宏 (埼玉県公害センター)
(昭和53年度～)
古塩英世 (川崎市公害研究所)
(昭和54年度～)
昆野信也 (埼玉県公害センター)
(昭和54年度～)
須山芳明 (神奈川県公害センター)
(昭和55年度～)
鶴田治雄 (横浜市公害研究所)
(昭和53年度～昭和54年度)
平野耕一郎 (横浜市公害研究所)
(昭和54年度)

I

研究の意義と成果

大喜多敏一 (大気環境部)

光化学反応過程についての多くの研究が実験室レベルで行われており、これらの結果をもとにした反応モデルが開発されている。光化学大気汚染の時間変化や空間分布を解明するにあたってこれらのモデルが利用されようとしている。しかしモデルを実際に適用するにあたって、室内実験データに基づいて開発されたモデルが、どの程度実際の大气中で適用可能であるかを何らかの方法で検証する必要がある。本研究では、1978年と1979年の夏季に行われた野外観測データを用いて検討を行った。検討したのは次の項目である。

〔環境大気中におけるO₃濃度の時間的変化と立体分布及びモデル計算との比較〕

1978年8月9,10日の地上のオキシダントデータと流跡線に沿ったNO、NO₂、オキシダントの変化図を作り、これとOZIPP、CBMⅡモデルの計算結果と比較した。その結果オキシダント濃度の計算値と測定値の間により一致はみられなかったが、その原因を完全に把握することができなかった。又計算によるOHの最高濃度も、別の日の航空機観測より推定した濃度と同程度となった。

1979年には航空機を用いた広域測定を行うとともに、19地点において風の立体分布観測を行い、汚染物質濃度の空間的な変動、及び汚染物質相互の関連性の解析を試みた。

本報告では7月31日のO₃、NO₂の垂直断面分布の解析を示しているが、早朝には500m以上の上空におけるO₃の高濃度域が観測された。このO₃は前日に生成され内陸部に輸送されたO₃が陸風により南側の地域に流されて来たものと推察される。午前9-11時には逆転層の高さが1200mの所にあり、他方O₃の垂直断面分布は三層になっており、500m以下の所と900mの高さに高濃度域がみられる。この三層構造は風系の三層構造と対応している。500m以下の層は海風領域であり、この層内でのO₃は当日生成されたものである。これより上層1000mまでは東系の風が卓越する領域である。またこれより上層は陸風が卓越する領域であり、前日からの100ppb以上のO₃が残っている。

7月31日15時に実施した飛行機観測では高度350mの所で300ppb以上のO₃が観測された。このO₃の生成機構を解明するために、その高濃度が出現した地点の過去8時間にわたる三次元の逆流跡線解析を行い、更にこの流跡線上でOZIPPモデルを用いて光化学反応シミュレーション計算を行って、この高濃度が出現するために必要な一次汚染物発生量の推定を試みた。

計算の結果300ppb程度のO₃を生成させるためには200Nm³/h・36km²以上のNO_xの発生が

必要であることが分ったが、この NO_x 量は発生源調査より得られた値とオーダ的には一致している。また以上の NO_x 発生量を想定した時の O_3 の全層平均濃度は約 120 ppb であり、この値は観測データとほぼ一致した。

以上の解析結果より、今回出現した 300 ppb 以上の O_3 は、東京湾地域からの一次汚染物質が光化学反応を起こしつつ輸送されたことによりもたらされたものであることが推察される。

その他に得られたシミュレーション計算の結果を述べると、CBM II モデルの方がOZIPP モデルより高い O_3 最大値が得られたが、炭化水素成分の与え方が異なっているため単純な比較は出来ない。また非メタン炭化水素 (NMHC) 濃度が 0.4 ppmC 以上になると NMHC が増加しても O_3 の最終値には大きな変化は見られないが、 O_3 の立ち上がりは NMHC の濃度に比例して急になることが示された。

〔関東地方の局地風系と高濃度光化学大気汚染の関係〕

高濃度オキシダントの発生に及ぼす気象条件、特に局地風系の関係を調べた結果次のような結果が得られた。

- (1) 房総半島の北部において、オキシダントの高濃度は東京湾沿岸の海風域にみられ、海風前線はオキシダント高濃度日にはほぼ同じ位置に現われ、前線帯を形成している。
- (2) 高濃度発生日には特徴的な風系の日変化がみられる。すなわち一つは南よりの海風による海風前線が東京湾より 10~20 km 入った所に数時間にわたって停滞する場合で、オキシダント高濃度域が関東南部に現われているので、これを南関東型とする。他方は海風前線が停滞せず関東全域が南風になる場合で、高濃度域が関東北部に現われるので、これを北関東型とする。
- (3) (2)の風系の違いは、関東地方及びその周辺の気圧及び気温分布の違いによく対応する。南関東型の日は低圧域、高温域が南偏してここに海風前線が停滞するが、北関東型の日は低圧域、高温域が北偏する。

〔光化学スモッグ発生日における関東地方上空のエアロゾル分布〕

1979年7月31日~8月2日の航空機調査時に各種エアロゾル測定器も搭載して上空のエアロゾル調査を行った。初歩的段階の測定であったが、 O_3 濃度の高い所で、凝結核、大粒子濃度、特に後者の濃度が高くなる現象がみられた。

〔航空機測定に用いる計測法の検討〕

航空機による測定に用いる測定器についての検討は従来ほとんどなされておらず、今回の調査にあたって以下に述べる各種の検討を行った。

- (1) 気圧変化が O_3 、 NO 、 NO_x 測定値に及ぼす影響

これは測定器を減圧チャンバー内において高度 2000m に相当する圧まで減圧して指示値の

変化をみたものである。

(2) メタン、非メタン炭化水素（NMHC）の測定手法の検討

検討の結果、0.1 ppmCの精度でメタン、NMHCの測定が可能となった。又炭化水素採取に用いた採集ビンの汚染の調査、非メタン自動計測器と組成分析結果の比較等も行った。

以上の調査の一部は埼玉県、長野県、千葉県、川崎市の各公害研究所又は公害監視センターの研究員各位との共同調査であって、調査に協力された各位に深甚の謝意を表するものである。又以上の研究は奥田典夫前大気環境部長の指導のもとに行われたものであり、あらためて御生前の先生の御業績に対して敬意を表したい。

II - 1

環境大気中における O₃ 濃度の時刻変化と立体分布

Diurnal Variation and Vertical Distribution of Ozone Concentration
in the Urban Atmosphere

若松伸司¹・鈴木 睦¹・鶴野伊津志¹・
小川 靖¹・畠野昌治²・奥田典夫¹

Shinji WAKAMATSU¹, Makoto SUZUKI¹, Itsushi UNO¹
Yasushi OGAWA¹, Shoji HATANO² and Michio OKUDA¹

要 旨

チャンバー実験をもとにしてつくられた化学反応モデルの中から、OZIPPモデルとCBM-IIモデルを、フィールドにおける流跡線上の濃度変化データに適用し、濃度の時刻変化を再現するとともに、非メタン炭化水素(NMHC)濃度をパラメータとして両モデルにおけるO₃の時刻変化の比較を行った。解析の結果によれば、NMHCの初期濃度が0.3 ppmC程度で実測値と計算値は一致した値を示した。またNMHC濃度が0.4 ppmC以上になると、NMHCが増えてもO₃の最大値には大きな変化はみられないが、O₃の立ち上がり、NMHCの濃度に比例して急になることが示された。この傾向はCBM-IIモデルにおいてより明確にあらわれていた。

上空のオキシダントの立体分布についても、シミュレーション計算を行った。1979年7月31日には上空350m付近で300ppb以上のO₃が観測されたため、この空気塊の三次元的な流跡線を求め、この流跡線上で光化学反応シミュレーションを行い、300ppb以上の濃度が出現するために必要な一次汚染物質発生量の推定をこころみた。光化学反応モデルとしてはOZIPPを使用した。混合層の高さは実測値から350mとし完全混合一層モデルを用いた場合、約200 Nm³/h/36 km²以上のNO_xの発生量があれば、350ppb程度のO₃濃度が出現することがわかった。この数値は、発生源の実測値とオーダ的に一致していた。

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町
The National Institute for Environmental Studies, Atmospheric Environment Division, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
2. 日本科学技術研修所 〒305 茨城県新治郡桜村大角豆
Institute of JUSE, Sasagi Sakuramura, Ibaraki 305, Japan.

Abstract

Smog chamber-based photochemical reaction models, OZIP and CBM-II, are evaluated using Lagrangian field data. Diurnal changes of O_3 , NO, NO_2 and other photochemical species are calculated and compared with observed values. The effects of initial hydrocarbon concentration on these two model are also calculated. Analysis showed that calculated values of these two models coincide with observed values when the initial NMHC is 0.3 ppmC. No increase of the O_3 maximum values were observed with the increase of initial hydrocarbon concentration when the initial hydrocarbon concentration exceeded the level of 0.4 ppmC, but the O_3 curve becomes steeper in proportion to NMHC concentration. This tendency is more evident in the case of the CMB-II model.

On 31 July 1979 high concentration of O_3 exceeded 300 ppb were observed at about 350 m high from the sea level. This polluted air masses were traced three dimensionally, and Lagrangian-box type photochemical simulation was tried along this trajectory line by OZIP model. Results showed that the averaged emission rate of NO_x exceed $200 \text{ Nm}^3/\text{h} \cdot 35 \text{ km}^2$, O_3 concentration will become greater than 300 ppb. This emission rate was approximately same value of averaged NO_x emission rate covering the Tokyo Bay area.

1. はじめに

光化学反応過程についての多くの研究が、実験室レベルで行われており、これらの結果をもとにした反応モデルが開発されている。大気中における光化学大気汚染の時刻変化や空間分布を解明するにあたっては、これらのモデルが色々な形で利用されている。しかし実際の利用にあたっては、実験室レベルで開発されたモデルが、どの程度実際の的大気の中で適用可能かを何らかの方法で検証しておく必要がある。本研究においては、1978年と1979年の夏季に行われたフィールド観測データを用いてこれらの検討を行う。

2. 光化学反応モデル

低層大気中における光化学反応には、 NO_x 、 SO_x 、COなどの無機化合物と、100種類以上にも及ぶ有機化合物（主として炭化水素化合物）およびラジカル種が関与している。これらすべての物質を含む化学反応モデルは反応式の数が増大なものとすると同時に、詳細な入力データが必要となるため多くの場合は非実用的である。Dodge¹⁾らは環境大気中の炭化水素成分を便宜的に反応性の高いプロピレンと、比較的反応性の低いノルマルブタンに代理させ、その比率を適当に設定することにより炭化水素化合物の光化学反応に及ぼす寄与を評価している。この方法は、代理モデル (Surrogate model) といわれるものであり、米国環境庁 (EPA) で開発された一次汚染物質排出量削減のためのシミュレーションモデルEKMA (Empirical Kinetic Modeling Approach) の化学反応計算用パッケージ OZIP²⁾ (Ozone Isoleth Plotting Package) に用いられている。このパッケージでは32の化学種と76の反応式が用いられており、 O_3 の前駆体として NO_x 、プロピレン、 n -ブタン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドが考えられている。この反応式を表1に示す。

表1 OZIPPモデルの反応式

Kinetic Mechanisms used in OZIPP²⁾

Number	Reactions	Rate Constants *
1	NO ₂ + hν → NO + O(³ P)	k _{vary} min ⁻¹
2	O(³ P) + O ₂ + M → O ₃ + M	2.0 × 10 ⁻⁵ ppm ⁻² min ⁻¹
3	O ₃ + NO → NO ₂ + O ₂	25.0
4	NO ₂ + O ₃ → NO ₃ + O ₂	0.045
5	NO ₂ + O(³ P) → NO + O ₂	1.3 × 10 ⁴
6	NO ₃ + NO → 2NO ₂	1.3 × 10 ⁴
7	NO ₂ + NO ₃ → N ₂ O ₅	5.6 × 10 ³
8	N ₂ O ₅ → NO ₂ + NO ₃	22.0 min ⁻¹
9	N ₂ O ₅ + H ₂ O → 2HNO ₃	2.5 × 10 ⁻⁶
10	NO + NO ₂ + H ₂ O → 2HONO	1.0 × 10 ⁻⁹ ppm ⁻² min ⁻¹
11	2HONO → NO + NO ₂ + H ₂ O	1.0 × 10 ⁻³
12	HONO + hν → OH + NO	k _{vary} min ⁻¹
13	OH + NO ₂ \xrightarrow{M} HNO ₃	8.0 × 10 ³
14	OH + NO \xrightarrow{M} HONO	3.0 × 10 ³
15	HO ₂ + NO → NO ₂ + OH	1.2 × 10 ³
16	HO ₂ + HO ₂ → HOOH + O ₂	8.4 × 10 ³
17	HOOH + hν → 2OH	k _{vary} min ⁻¹
18	O ₃ + hν → O(¹ D)	k _{vary} min ⁻¹
19	O ₃ + hν → O(³ P)	k _{vary} min ⁻¹
20	O(¹ D) + M → O(³ P) + M	8.7 × 10 ⁴
21	O(¹ D) + H ₂ O → 2OH	5.1 × 10 ⁵
22	OH + O ₃ → HO ₂ + O ₂	84.0
23	O ₃ + HO ₂ → OH + 2O ₂	2.4
24	PROP + OH → ADD	2.5 × 10 ⁴
25	ADD + NO → X + NO ₂	1.0 × 10 ³
26	ADD + ADD → 2X	1.2 × 10 ⁴
27	ADD + MeO ₂ → X + MeO	1.0 × 10 ³
28	ADD + C ₂ O ₂ → X + C ₂ O	1.0 × 10 ³
29	ADD + C ₃ O ₂ → X + C ₃ O	1.0 × 10 ³
30	X → HCHO + ALD ₂ + HO ₂	1.0 × 10 ⁵ min
31	PROP + O ₃ → OH + HO ₂ + ALD ₂	8.0 × 10 ⁻³
32	PROP + O ₃ → OH + C ₂ O ₃ + HCHO	8.0 × 10 ⁻³
33	BUT + OH → ScO ₂	1.8 × 10 ³
34	BUT + OH → C ₄ O ₂	1.8 × 10 ³
35	NO + C ₄ O ₂ → NO ₂ + C ₄ O	1.8 × 10 ³
36	NO + ScO ₂ → NO ₂ + ScO	1.8 × 10 ³
37	NO + C ₃ O ₂ → NO ₂ + C ₃ O	1.8 × 10 ³
38	NO + C ₂ O ₂ → NO ₂ + C ₂ O	1.8 × 10 ³
39	NO + MeO ₂ → NO ₂ + MeO	1.8 × 10 ³
40	C ₄ O → HCHO + C ₃ O ₂	7.5 × 10 ⁴ min ⁻¹
41	ScO → ALD2 + C ₂ O ₂	1.0 × 10 ⁵ min ⁻¹
42	C ₃ O → HCHO + C ₂ O ₂	8.0 × 10 ³ min ⁻¹
43	C ₂ O → HCHO + MeO ₂	4.0 × 10 ³ min ⁻¹
44	C ₄ O + O ₂ → ALD4 + HO ₂	0.7
45	ScO + O ₂ → MEK + HO	1.4
46	C ₃ O + O → ALD3 + HO	0.5
47	C ₂ O + O → ALD2 + HO	0.4
48	MeO + O → HCHO + HO	0.4
49	HCHO + hν → Stable Products	k _{vary} min ⁻¹

表1 (つづき)

Number	Reactions	Rate Constants *
50	HCHO + hν → 2HO ₂	k _{vary} min ⁻¹
51	HCHO + OH → HO ₂	1.5 × 10 ⁴
52	ALD2 + hν → Stable Products	4.2 × 10 ⁻⁶ min ⁻¹
53	ALD2 + hν → MeO ₂ + HO ₂	k _{vary} min ⁻¹
54	ALD2 + OH → C ₂ O ₃	1.5 × 10 ⁴
55	ALD3 + hν → Stable Products	6.0 × 10 ⁻⁵ min ⁻¹
56	ALD3 + hν → C ₂ O ₂ + HO ₂	2.5 × 10 ⁻³ min ⁻¹
57	ALD3 + OH → C ₃ O ₃	4.5 × 10 ⁴
58	ALD4 + hν → Stable Products	6.0 × 10 ⁻⁵ min ⁻¹
59	ALD4 + hν → C ₃ O ₂ + HO ₂	1.9 × 10 ⁻³ min ⁻¹
60	ALD4 + OH → C ₄ O ₃	4.5 × 10 ⁴
61	ADD + C ₃ O ₂ → X + C ₄ O	1.0 × 10 ³
62	ADD + ScO ₂ → X + ScO	1.0 × 10 ³
63	C ₄ O ₃ + NO → C ₃ O ₂ + NO ₂	8.0 × 10 ²
64	C ₃ O ₃ + NO → C ₂ O ₃ + NO ₂	8.0 × 10 ²
65	C ₂ O ₃ + NO → MeO ₂ + NO ₂	8.0 × 10 ²
66	C ₄ O ₃ + NO ₂ → PAN	1.0 × 10 ²
67	C ₃ O ₃ + NO ₂ → PAN	1.0 × 10 ²
68	C ₂ O ₃ + NO ₂ → PAN	1.0 × 10 ²
69	C ₄ O ₂ + HO ₂ → Stable Products	4.0 × 10 ³
70	C ₃ O ₂ + HO ₂ → Stable Products	4.0 × 10 ³
71	ScO ₂ + HO ₂ → Stable Products	4.0 × 10 ³
72	C ₂ O ₂ + HO ₂ → Stable Products	4.0 × 10 ³
73	MeO ₂ + HO ₂ → Stable Products	4.0 × 10 ³
74	C ₄ O ₃ + HO ₂ → Stable Products	4.0 × 10 ³
75	C ₃ O ₃ + HO ₂ → Stable Products	4.0 × 10 ³
76	C ₂ O ₃ + HO ₂ → Stable Products	4.0 × 10 ³

* Units of ppm⁻¹ min⁻¹ unless otherwise indicated

Symbol	Definition
k _{vary}	Diurnal 1-hour average photolytic rate constant
PROP	C ₃ H ₆
BUT	n-C ₄ H ₁₀
ADD	CH ₃ CH(OH)CH ₂ OO
X	CH ₃ CH(OH)CH ₂ O
MeO ₂	CH ₃ O ₂
C ₂ O ₂	CH ₃ CH ₂ O ₂
C ₃ O ₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂ O ₂
C ₄ O ₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O ₂
ScO ₂	CH ₃ CH(O ₂)CH ₂ CH ₃
ALD2	CH ₃ CHO
ALD3	CH ₃ CH ₂ CHO
ALD4	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO
C ₂ O ₃	CH ₃ CO ₃
C ₃ O ₃	CH ₃ CH ₂ CO ₃
C ₄ O ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO ₃

プロピレンとカーブタン、および2種のアルデヒド成分量は、非メタン炭化水素濃度 (NMHC) に比例係数を掛けることにより求められる。

一方、Whittenら³⁾は、炭素結合の仕方が類似の有機化学種を幾つかのグループに分類し、そのグループを代表する平均的反応速度定数を用いて反応シミュレーションを行う方法を提案した(Carbon Bond Mechanism, CBMモデル)。この方法は、一般化モデル (Generalized model) といわれるものである。CBMにおいては、類似の化学結合をする炭素原子は、その原子が存在する分子にかかわらず同等に取り扱われている。すなわち炭化水素分子は、炭素の結合状態により、(1)一重結合炭素原子 (PAR)、(2)二重結合炭素原子 (OLE)、(3)反応性の低い二重結合原子 (ARO)、および、(4)カルボニル基 (CAR) に分類され、一つの分子は、炭素の結合状態により、これら4種のグループに分解される。たとえば、プロピレン (C_3H_6) は、一つの二重結合 (OLE) と一つの飽和結合 (ARO) の部分に分解され評価されるし、アロマティックリングは、三つの反応性の低い二重結合 (ARO) として取り扱われる。なお、CBMの新しい版であるCBM II⁴⁾では、反応性の低い二重結合をアロマティック (ARO) とエチレン (ETH) に分けており、28の化学種と65の反応式が用いられている。CBM IIの反応式を表2に示す。

代理モデルでは代理分子に全体の炭化水素成分を割り振る方法が問題となる。EKMAモデルの場合、都市大気ではNMHC (ppmC) の25%、郊外大気では10%がプロピレンであると仮定しているが、十分な根拠は示されていない。

一方、一般化モデルでは平均的な反応速度定数の決め方が最も重要となる。これらの方法はどれも複雑な炭化水素成分を、数種の代表的な物質を用いて簡略化することにより、化学反応にかかわる部分の計算を減らすことに大きなメリットがある。実際の低層大気での濃度予測を行う場合には、反応サブモデルのほかに発生源推定モデル、拡散モデルなどの多くのサブモデルを並行して用いる必要があるため、現象の本質を正しく表現し、なおかつ可能な限り単純なサブモデルが要求される。

3. 環境大気中での濃度変化

光化学反応過程は、スモッグチャンバー実験で再現することが出来る。図1に、国立公害研究所で行われた実験結果の例を示す。⁵⁾この実験は、 $C_3H_6-NO_x$ -乾燥空気系に対するものであり、 K_1 は 0.27 min^{-1} の一定値を用いてある。一方、図2には環境大気測定例として神奈川県庁における汚染物質濃度と気象の日変化を示した。両者は濃度レベルや気象条件が異なっているため、単純に比較することは出来ないが、 NO 、 NO_2 、 O_3 の変動パターンは比較発良く一致しているといえる。すなわち NO が減少するとともに NO_2 が増大し、 NO_2 がピークに達したあとオゾンまたはオキシダントが増加する。神奈川県庁の位置は図3に示されているが、地理的条件から東京湾および相模湾海風の影響を強く受けることが予測される。事実、図2の上段に示した気象要素の時刻変化は、この測定局が、午前8時頃までは陸風域にあり、その後午後1時まで東京湾海風域、それ以降は相

表2 CBM-IIモデルの反応式

The New Carbon-Bond Mechanism (CBM-II)⁴⁾

Reaction	Rate Constant at 298K * (ppm ⁻¹ min ⁻¹)	Activation energy (K)	
NO ₂ + hν	→ NO + O	Experimental ⁻	-
O + O ₂ + M	→ O ₃ + M	2.1 × 10 ⁻⁵ \$	-
O ₃ + NO	→ NO ₂ + O ₂	23.9	1,450
O ₃ + NO ₂	→ NO ₃ + O ₂	4.8 × 10 ⁻²	2,450
O + NO ₂	→ NO + O ₂	1.34 × 10 ⁴	-
O ₃ + OH	→ HO ₂ + O ₂	7.7 × 10 ¹	1,000
O ₃ + HO ₂	→ OH + 2O ₂	5.0	1,525
NO ₂ + OH	→ HNO ₃	1.4 × 10 ⁴	-
CO + OH	→ HO ₂ + CO ₂	4.4 × 10 ²	-
NO + NO + O ₂	→ 2NO ₂	7.1 × 10 ⁻¹⁰ \$	-
NO ₃ + NO	→ 2NO ₂	2.8 × 10 ⁴	-
NO ₃ + NO ₂ + H ₂ O	→ 2HNO ₃	311 × k(N ₂ O ₅ + H ₂ O)***	-10,600
HO ₂ + NO	→ NO ₂ + OH	1.2 × 10 ⁴	-
HO ₂ + HO ₂	→	1.5 × 10 ⁴	-
PAR + O	→ MEO ₂ + OH	2 × 10 ¹	-
PAR + OH	→ MEO ₂	1.5 × 10 ³	-
OLE + O	→ MEO ₂ + ACO ₃ + X	2.7 × 10 ³	-
OLE + O	→ CARB	2.7 × 10 ³	-
OLE + OH	→ RAO ₂	4.2 × 10 ⁴	-
OLE + O ₃	→ CARB + CRIG	8 × 10 ⁻³	-
OLE + O ₃	→ CARB + MCRG	8 × 10 ⁻³	-
ETH + O	→ MEO ₂ + HO ₂ + CO	6 × 10 ²	-
ETH + O	→ CARB	6 × 10 ²	-
ETH + OH	→ RBO ₂	1.2 × 10 ⁴	-
ETH + O ₃	→ CARB + CRIG	2.4 × 10 ⁻³	-
ACO ₃ + NO	→ NO ₂ + MEO ₂ + CO ₂	3.8 × 10 ³	-
RBO ₂ + NO	→ NO ₂ + 2 CARB + HO ₂	1.2 × 10 ⁴	-
RAO ₂ + NO	→ NO ₂ + 2 CARB + HO ₂	1.2 × 10 ⁴	-
MEO ₂ + NO	→ NO ₂ + CARB + MEO ₂ + X	(1.2 × 10 ⁴)(A-1)/A**	-
MEO ₂ + NO	→ NO ₂ + CARB + HO ₂	(1.2 × 10 ⁴)/A**	-
MEO ₂ + NO	→ Nitrate	5 × 10 ²	-
RBO ₂ + O ₃	→ 2 CARB + HO ₂	5.0	-
RAO ₂ + O ₃	→ 2 CARB + HO ₂	2 × 10 ²	-
MEO ₂ + O ₃	→ CARB + HO ₂	5.0	-
CARB + OH	→ a(HO ₂ + CO) + (1-a)(ACO ₃ + X)	(2.4-a) × 10 ⁴	-
CARB + hν	→ CO	akf ***	-
CARB + hν	→ (1+a)HO ₂ + (1-a)(MEO ₂ + X) + CO	$\frac{a+1}{2} k_f^{**}$	-
X + PAR	→	1 × 10 ⁵	-
ACO ₃ + NO ₂	→ PAN	2 × 10 ³	-
PAN	→ ACO ₃ + NO ₂	2.8 × 10 ⁻²⁺	12,500
ACO ₃ + HO ₂	→	4 × 10 ³	-
MEO ₂ + HO ₂	→	4 × 10 ³	-
CRIG + NO	→ NO ₂ + CARB	1.2 × 10 ⁴	-
CRIG + NO ₂	→ NO ₃ + CARB	8 × 10 ³	-
CRIG + CARB	→ Ozonide	2 × 10 ³	-
MCRG + NO	→ NO ₂ + CARB	1.2 × 10 ⁴	-
MCRG + NO ₂	→ NO ₃ + CARB	8 × 10 ³	-
MCRG + CARB	→ Ozonide	2 × 10 ³	-

表2 (つづき)

Reaction		Rate Constant at 298K * (ppm ⁻¹ min ⁻¹)	Activation energy (K)
CRIG	→ CO	6.7 × 10 ²⁺	-
CRIG	→ Stable Products	2.4 × 10 ²⁺	-
CRIG	→ 2 HO ₂ + CO ₂	9 × 10 ¹⁺	-
MCRG	→ Stable Products	1.5 × 10 ²⁺	-
MCRG	→ MEO ₂ + OH + CO	3.4 × 10 ²⁺	-
MCRG	→ MEO ₂ + HO ₂ + CO ₂	4.25 × 10 ²⁺	-
MCRG	→ CARB + 2HO ₂ + CO	8.5 × 10 ¹⁺	-
ARO + OH	→ ARPI + ARPI + ARPI + HO ₂	6 × 10 ³	-
ARO + OH	→ HO ₂ + GLY + X	1.6 × 10 ³	-
ARO + OH	→ OH + GLY + W	1.5 × 10 ⁴	-
W + CARB	→	1.0 × 10 ⁵	-
ARPI + NO	→ NO + CARB + PAR	30	-
ARPI + NO	→ NO ₂ + Aerosol	15	-
ARPI + NO ₃	→ CARB + CARB	3.5 × 10 ⁴	-
ARPI + O ₃	→ Aerosol	0.6	-
GLY + OH	→ HO ₂ + 3 ARPI + CO	10 ⁴	-
GLY	→ MEO ₂ + HO ₂ + 3 ARPI	k _{GLY} \$\$	-

* The rate constants shown are as used to model eleven experiments at UCR that used mixes of seven hydrocarbons. For that study the default values, a = 0.5 and A = 1.3, were used.

+ Units of min⁻¹.

\$ Units of ppm⁻² min⁻¹.

** A is the average number of RO₂-type radicals generated from a hydrocarbon between attack by OH and generation of HO₂.

++ a is the fraction of total aldehydes that represents formaldehyde and ketones. kf is the carbonyl photolysis rate constant.

\$\$ k_{GLY} is nearly equate to 0.036 × k(NO₂ + hν)

*** k(N₂O₅ + H₂O) = 5 × 10⁻⁶ ppm⁻¹ min⁻¹ for UCR simulation.

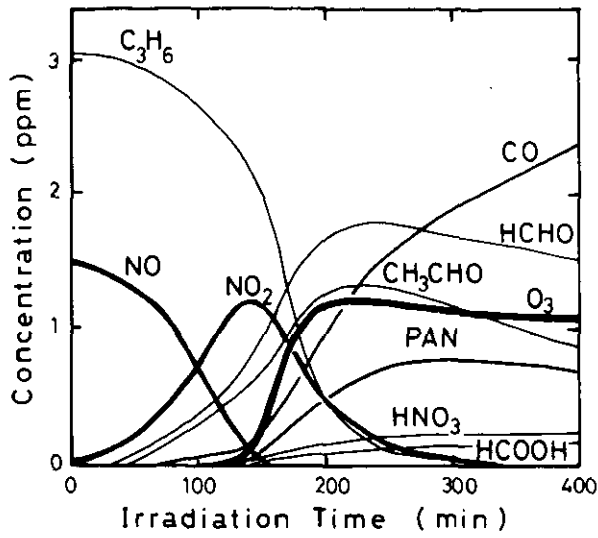


図1 C_3H_6 - NO_x -乾燥空気系の反応物・生成物の経時変化 (NIES スモッグチャンバー実験, $K_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$)⁵⁾

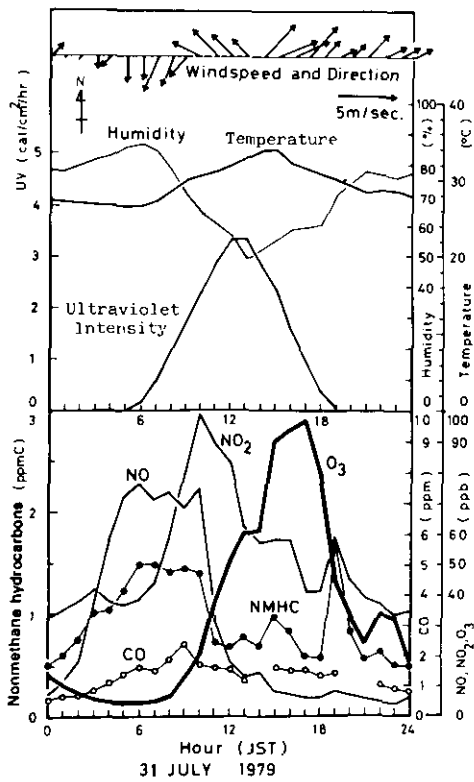


図2 神奈川県庁における汚染物質濃度と気象要素の時刻変化 (測定地点の位置は図3に示されている)

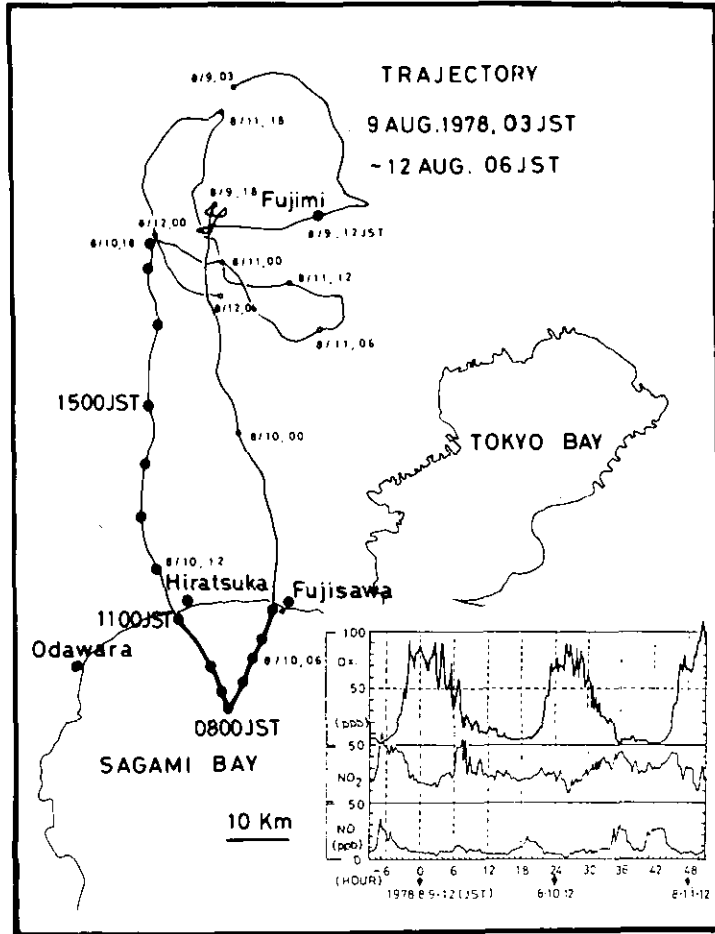


図3 地上における流跡線と、この流跡線上の汚染物濃度の日変化 (1978年8月9日~12日)⁶⁾

模湾海風域に入ったことを示している。もしこの測定局の風が、ある程度この周辺地域を代表していると仮定すれば、例えば朝7時にこの地点を通過した空気は、10時頃までに約10 km南下し、その後東京湾海風により北西に流され、再び相模湾海風により北東方向に流されることにより、右まわりの循環をしていたと考えられる。ゆえにこの測定局における時刻変化は、この周辺地域の濃度変動の平均的な姿と見ることが出来よう。事実、横浜市における多くの測定局でのNO、NO₂、オキシダントの濃度変動のパターンは神奈川県庁と同様の傾向を示していた。しかし、環境大気中における汚染物質濃度の時刻変化を定量的に扱うためには、風とともに移流する空気塊に乗って濃度の時刻変化を計ることが必要であり、ラグランジュ的なアプローチが効果的である。反応しつつ移流する空気塊中での汚染物質濃度変化を、化学反応モデルを用いて計算し、その結果を実測値と比較することによりモデルの適合性を明らかにすることが出来る。すなわち移流、拡散の効果を出来

るだけ除外し、反応項のみの比較を行うことになる。この場合、比較の対象となる領域における横方向の汚染物質濃度分布が広い範囲にわたりほぼ均一であり、高さ方向の拡散効果が反応による生成効果より十分に小さいこと、また一次汚染物質の供給量や、地表面への沈着フラックス等が正確に把握されていることなどが要求される。この目的のための第一段階として地上における観測データのみを用いて最も単純なケースについて検討を行う。

4. 流跡線上での濃度変化

関東地方に設置されている約 150 か所の測定局のデータを用いて 1978 年 8 月 9 日正午に埼玉県富士見市を通過した流跡線を計算し、この流跡線上での濃度変化を図 3 に示した。⁶⁾ 8 月 9 日には早朝に NO、NO₂ のピークがほぼ同時刻にあらわれ、9 時から 10 時にかけて NO_x が減少するとともに O_x が上昇し約 80 ppb に達した。8 月 10 日と 11 日には早朝に NO のピークがあり、約 2 時間後に NO₂ のピークが出現し、午後 3 時頃に O_x の最大値が観測された。図 4 にこの期間の紫外線強度と、Zafonte ら⁷⁾ の方法によって得られた K₁ の値を示した。K₁ の値は南関東地域 7 測定局における紫外線強度の平均値を用いて算出した。4 日間のうち 8 月 9 日が最も晴天に近く 8 月 10 日は午前中曇りがちの天候であった。この流跡線上で濃度のシミュレーションを行ってみることにする。流跡線が陸上を通過している時は、一次汚染物質の供給、地表面への沈着を考慮しなければならないが、海上を通過している時はこれらの効果が無視出来るため、8 月 10 日午前 4 時から 11 時の相模湾上における濃度変化をシミュレーションの対象とし、OZIPP、CBM II モデルを用いて計算を行った。8 月 10 日午前 4 時の流跡線上における NO、NO₂、O_x 濃度はそれぞれ 7、22、6 ppb であったためこの値を NO、NO₂、O₃ の初期値とした。また、NMHC 濃度は測定局数が少なかったため最も近い測定局における早朝の平均値、0.4 ppmC を初期値とし、K₁ の時刻変化は、図 4 の値を用いた。炭化水素の成分については、実測値が得られなかったため、OZIPP モデルにおいては EKMA マニュアルに指定されている比率²⁾ を用い、CBM II モデルにおいてはファイナルレポート⁴⁾ で用いられている値を採用した。

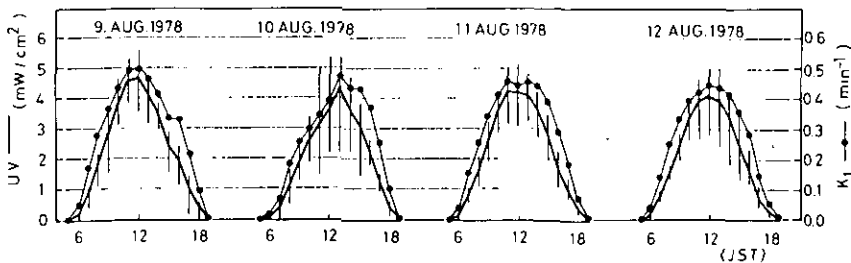


図 4 紫外線 (UV) 強度と K₁ 値の日変化

紫外線強度は、南関東地域の 7 地点で測定された値の平均値であり、K₁ は Zafonte ら⁷⁾ の方法で求めた値である。図中のタテ線は 7 測定地点の紫外線強度の実測値の“ばらつき”を示している。

図5にこの条件で計算したCBM IIモデルによる各物質の時刻変化を示す。連立常微分方程式の解はGearの方法により求め、計算結果は10分ごとに出だし、スプライン補間を行い図化した。朝から日中にかけてNO、NO₂およびオレフィン(OLE)、アロマティクス(ARO)などの活性度の高い炭化水素成分が減衰し、その後OHラジカル、HO₂ラジカルのピークがそれぞれ11時、12時にあらわれている。OHラジカル濃度の最大値は約 2.5×10^{-7} ppmとなっていた。鈴木ら⁸⁾は、航空機で得られたデータを用いて上空350 m付近における流跡線上の炭化水素成分比の時間変化から、間接的にOHラジカルの平均濃度を求め、 $2 \sim 5 \times 10^{-7}$ ppmの値を得ているが、計算値はこの値に近い数値を示している。また、計算によるO₃濃度は、17時頃にピークに達し、170 ppbとなった。一方、カルボニル(CARB)、硫酸(HNO₃)、ナイトレート(NIRT)もO₃と同様な動き

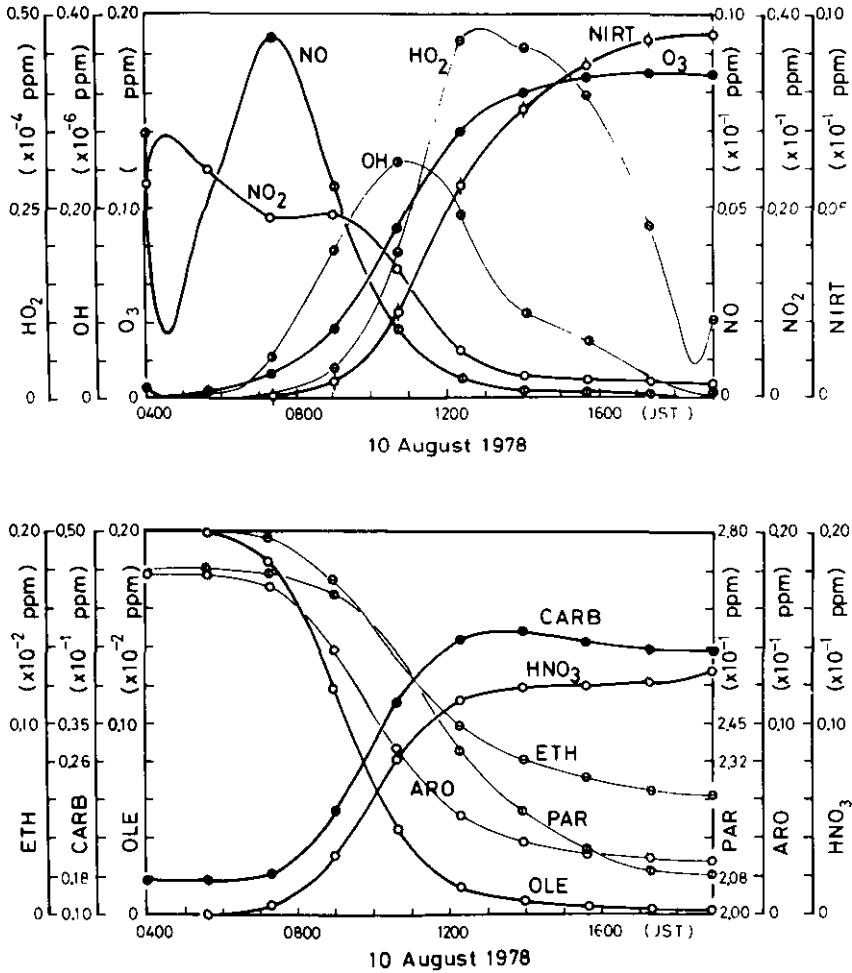


図5 図3に示された流跡線上における濃度変化パターンのシミュレーション結果
CBM-IIモデルによる。

を示し、午後から夕方にかけて一定値となっている。実測データの O_x は流跡線が海を離れた8月10日午前11時には約70 ppbとなっていたが、計算値では100 ppb程度となっており良く一致しているとはいえない。このためNMHC濃度を変化させた計算を行い、その結果を図6に示した。計算結果によれば、CBM IIの場合はNMHC値が約0.30 ppmCで、OZIPPの場合は0.33 ppmC程度で11時の値が70 ppb程度となっている。このことから考えて、NMHCの初期濃度の設定が若干高いのではないかと思われる。しかし早朝の藤沢付近での実測値が無いため正確なことはわからない。

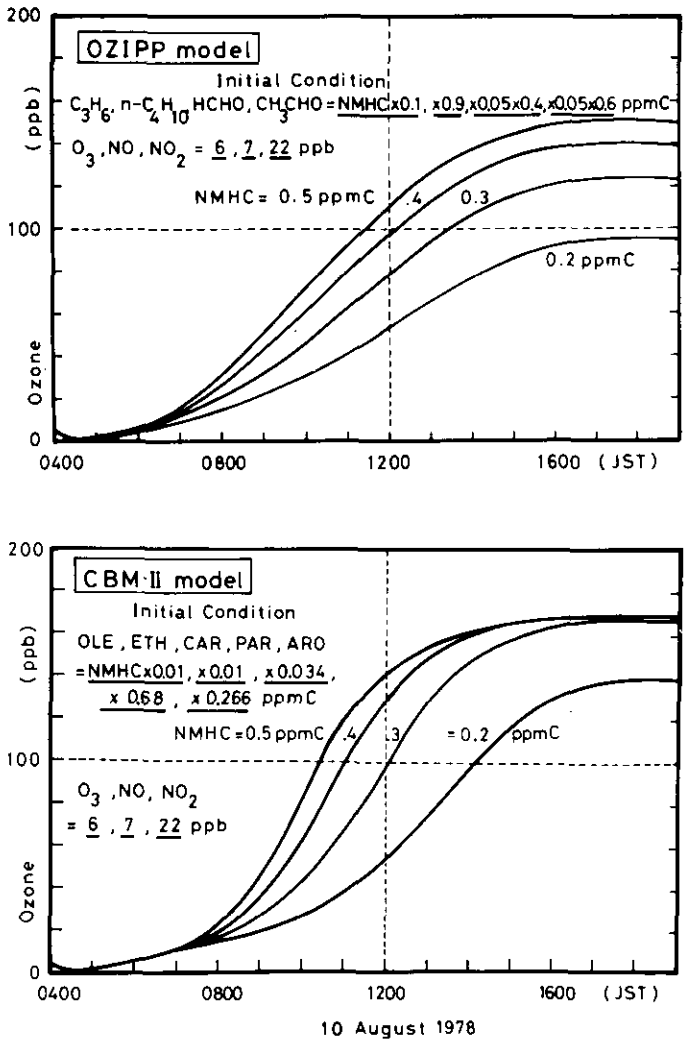


図6 OZIPPモデルとCBM IIモデルの比較

この計算例ではCBM IIの方がOZIPPよりも高いO₃ maxを示している。また、NMHC濃度はO₃の最終値にあまり変化を与えないが、O₃の立ち上がり方がNMHCの濃度が大きくなると急になることがわかる。このことはCBM IIモデルの場合に、より明瞭にあらわれている。この傾向は、国公研におけるスモッグチャンバー実験結果と良く一致している。⁵⁾ 11時以降については流跡線が内陸に入ったため計算結果と実測値とを比較することは出来ないが、O₃のピークが出現する時刻は計算値の方が遅い時刻を示しており、濃度も高くなっている。これは計算においては汚染物質の供給を無視していることによると思われる。

なお、今回の解析では、O_x測定値をO₃濃度として評価したが、吸光光度法を測定原理とするKI-O_x計と化学発光法によるO₃計とは濃度の広い範囲において同等の感度があることが知られており、またNO_xの影響については、NO₂が50~200 ppbの範囲で9%程度の影響率であることが報告されている。⁹⁾ 今回計算を行った時のNO_x濃度は20 ppb以下であったため、O_x濃度としてたかだか2 ppb程度の影響しかなくO_x≒O₃として扱っても大きな誤差はないと考えられる。

5. 上空における濃度分布

上空においてもしばしば高濃度のO₃が観測される。ここでは1979年の特別観測のうちから2~3の観測例について解析する。

1979年の観測においては、4機の航空機を用いて夜間も含めた広域同時測定を行うとともに19地点において風の立体分布観測を行い、汚染物質濃度の空間的な変動、及び汚染物質相互の関連性の解析を試みた。

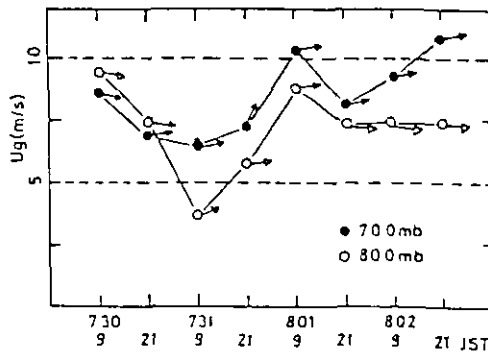


図7 1979年7月30日から8月2日にかけての地衡風の変化

図7には、観測期間中の地衡風の変化を示した。この値は、八丈島、館野、浜松、輪島、潮の岬でのゾンデ観測による等圧面高度から求めたものである。700 mb、800 mbともに西よりの風が、7月30日から8月2日にかけて吹走していたが、7月31日に一時的に地衡風は弱まった。この期間

に関東地方では局地風循環が発達し、図8に示すような複雑な風系の立体分布が観測された。

図9～11に、7月31日の早朝から午前中にかけての垂直断面分布の一部を示した。

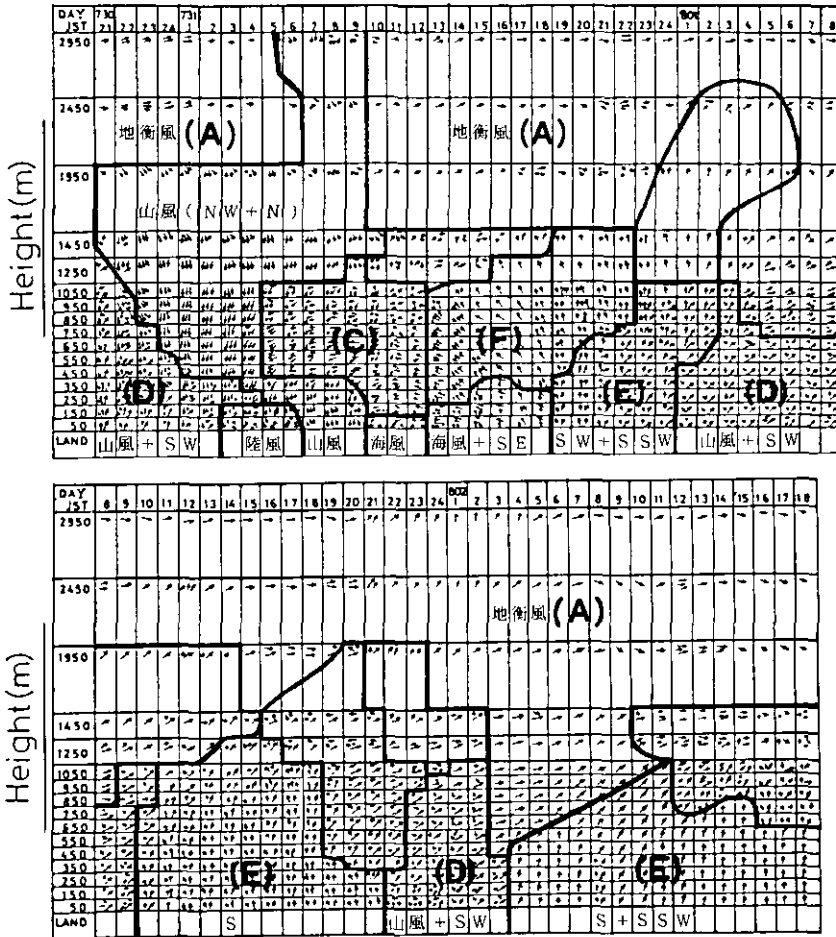


図8 1979年7月30日～8月2日の関東地方における立体流線図

図中のひとまゝで関東地方全域の風系パターンを表している。

(1)高度2000m以上の風系(A)は、W風が卓越している。気圧場は、7月30日21時にかけて緩みNW風(B)が現われる。(2)この時期に対応して、50～250mの高度でNW→NW + 陸風→陸風→山風→海風→海風+SEの順に局地風が生じている。特に、強い山風(B)は2000m高度から経時的に下層へ移動し地上にまで達する。これと前後して、500～1000m層でE系の補償流(C)があらわれてくる。海風は、7月31日10時から発達し16時に350m高度まで入っている。上層1000m前後まではSE風(F)が強くなっている。この期間では、このように3～4層の多層構造となっている。

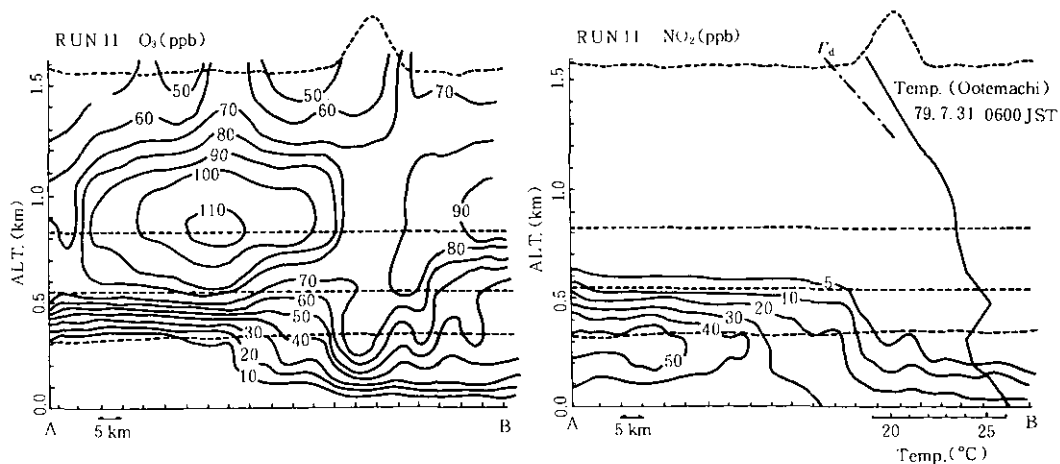


図9 1979年7月31日午前4時から6時 (RUN11) のA-B区間におけるO₃とNO₂の垂直断面分布と大手町における気温の垂直分布
 Γ_d は乾燥断熱減率

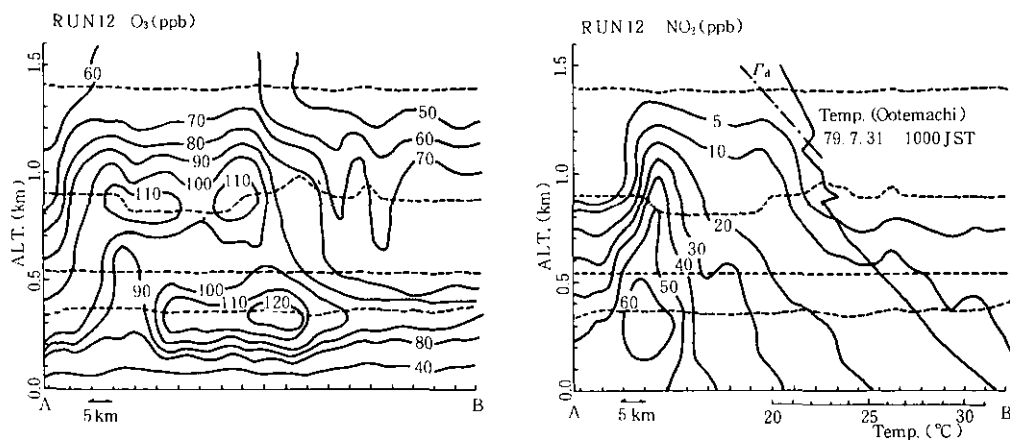


図10 1979年7月31日、午前9時から11時 (RUN12) のA-B区間におけるO₃とNO₂の垂直断面分布と、大手町における気温の垂直分布
 Γ_d は乾燥断熱減率である。

早朝の観測結果 (図9) によれば、逆転層が約500mのところであり、これより下部ではO₃が低濃度でNO₂が高濃度となっており、500mより上層にO₃の高濃度域が存在した。極値は図11のA地点より約40kmの東京都と神奈川県の間境付近800mの所にあり、その濃度は約110ppbであ

った。この高度は、図8からも明らかなように北風の領域である。前日に生成され内陸部に輸送された O_3 が、陸風により南側の地域に流されて来たものと推察される。

同じ観測ライン上での午前9時から11時にかけての O_3 と NO_2 の観測結果を図10に示したが、逆転層の高さが1200mの所にあり、4時間で約700m上昇し、その速さは3m/minであった。これに伴って、 NO_2 の高濃度域も急激に上昇していることがわかる。

一方、 O_3 の垂直断面分布は三層になっており、500m以下の所と900mの高さに100ppb以上の高濃度域がみられる。この三層構造は、図8に示した風系の三層構造と対応している。500m以下の層は海風領域であり、この層内での O_3 は当日に生成されたものである。これにより上層1000mまでは、東系の風が卓越する領域であり濃度は相対的に低くなっている。また、これより上層は、陸風が卓越する領域であり、前日からの O_3 が依然として100ppb以上残っていることは注目に値する。

8月1日と2日には、一般風が強まり、汚染物質が内陸部に輸送される現象が観測された。

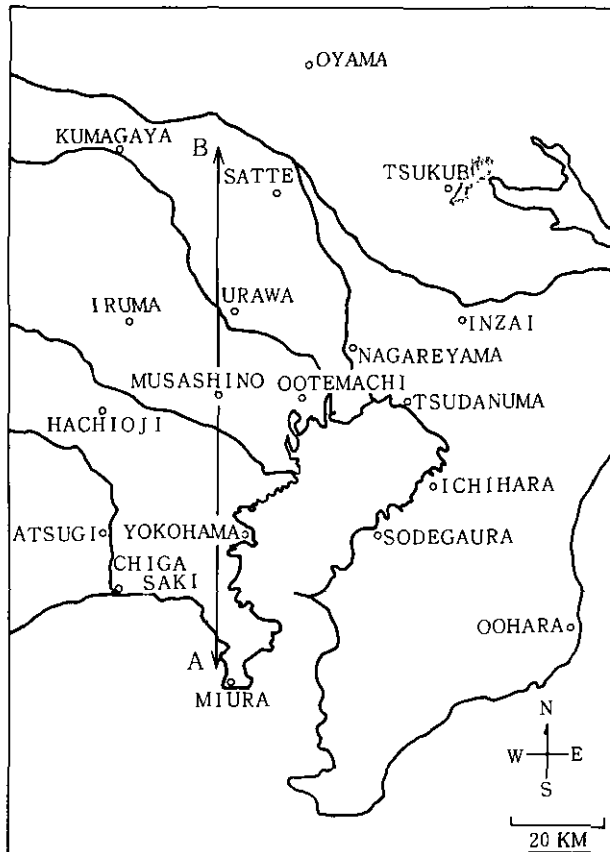


図11 1979年度観測におけるパイロットバルーンの観測地点とA-B区間

6. 上空における高濃度O₃のシミュレーション

1979年7月31日15時に実施した4機の航空機による立体分布観測結果の一部を図12に示した。このデータは図13に示した観測コースのA, B間約100kmでの垂直断面分布である。14時50分から14時55分にかけて、高度350mの所で、300 ppb以上のO₃が観測されている。

図7に示したように、7月31日は地衡風速が弱く、関東地方では海陸風、山谷風の局地風循環が

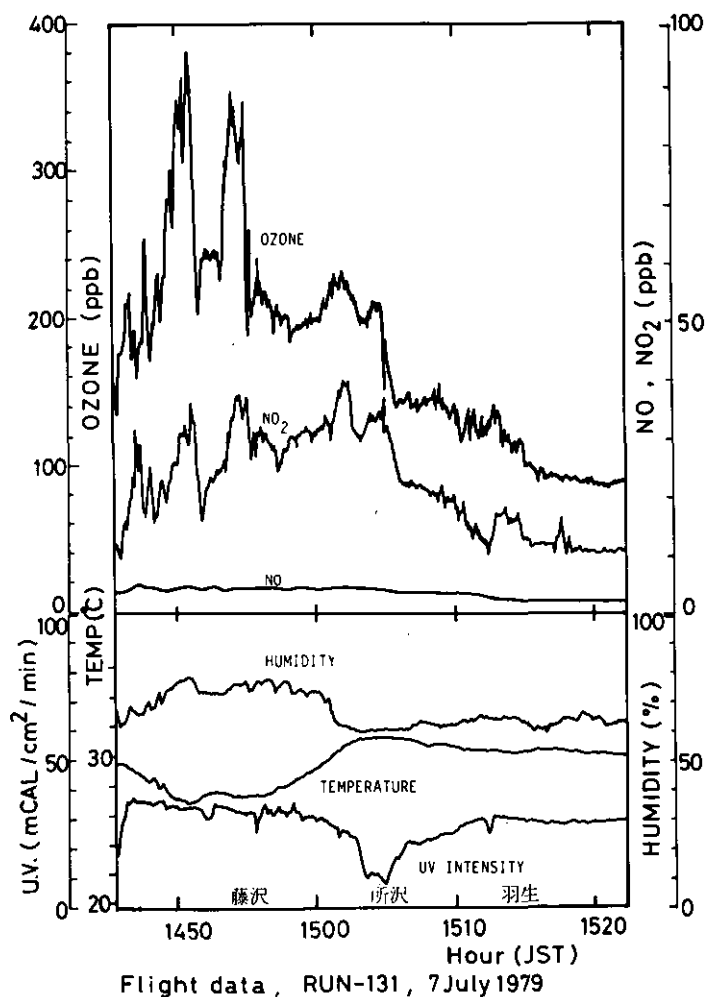


図12 1979年7月31日、14時50分から15時20分にかけての高度350mにおける汚染物質と気象要素の水平分布
飛行コースは図13に示す。

卓越した。海風の侵入開始時刻は10時頃からであり、150 mから上層1050 mまでは東風となっていたが、午後になり南東風が強まった。海風の侵入時刻が遅かったため、この日は図14に示すように、神奈川県西部、千葉県の東京湾岸南部地域から三浦半島地域、及び東京都内陸部で光化学オキシダントが上昇する南関東型の汚染形態を示した。

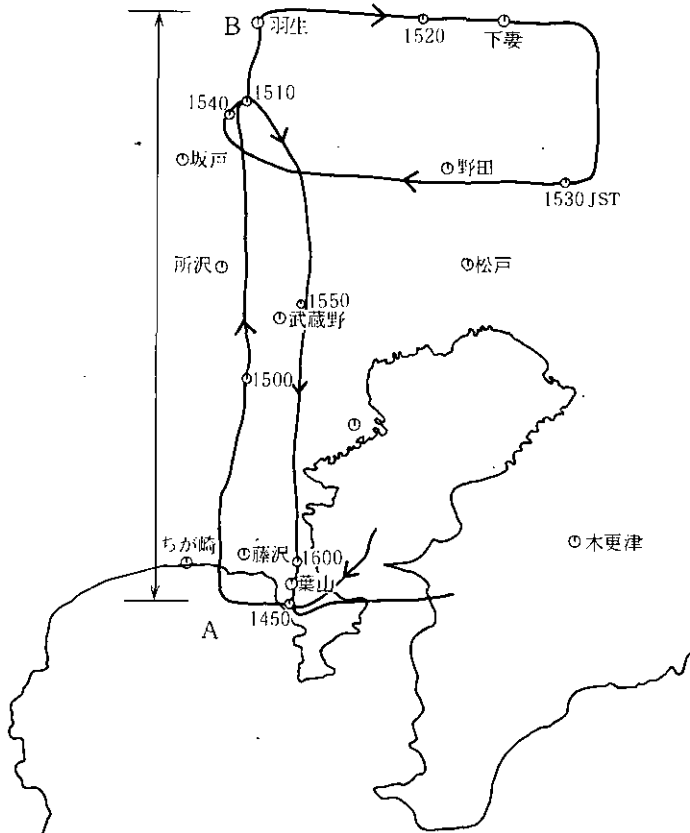


図13 1979年7月31日、RUN 13の飛行コース

図中の数値は、通過時刻を示す。

この300 ppb以上の O_3 の生成メカニズムを解明するために、間接的なラグランジュ解析を試みた。図15には飛行コース上の気塊がどのような径路を通過して来たかを示したが、この流跡線は、垂直流を含む三次元的な流跡線である。三次元流跡線の計算にあたっては、地形効果を考慮した変分法によるMATHEWモデルを用い、19か所で得られたパイバルデータを基礎データとした。計算メッシュは5 kmである。

1979年7月31日のRun 131の結果を図12に示したが、所沢付近を境に南側と北側とで、汚染物質濃度と気象要素のパターンが大きく異なっていることがわかる。南側の空気は、低温で湿度が高

い ($28^{\circ}C$, 75%) のに対し、北側の空気は高温で低湿である ($31^{\circ}C$, 65%)。図15の流跡線計算結果によれば、前者は東京湾上を吹走して来た海風であり、後者は鹿島方面からの東風に乗って10時間程度陸上を吹走して来た空気である。東京湾沿の工場地帯を通過して来た気塊には高濃度の O_3

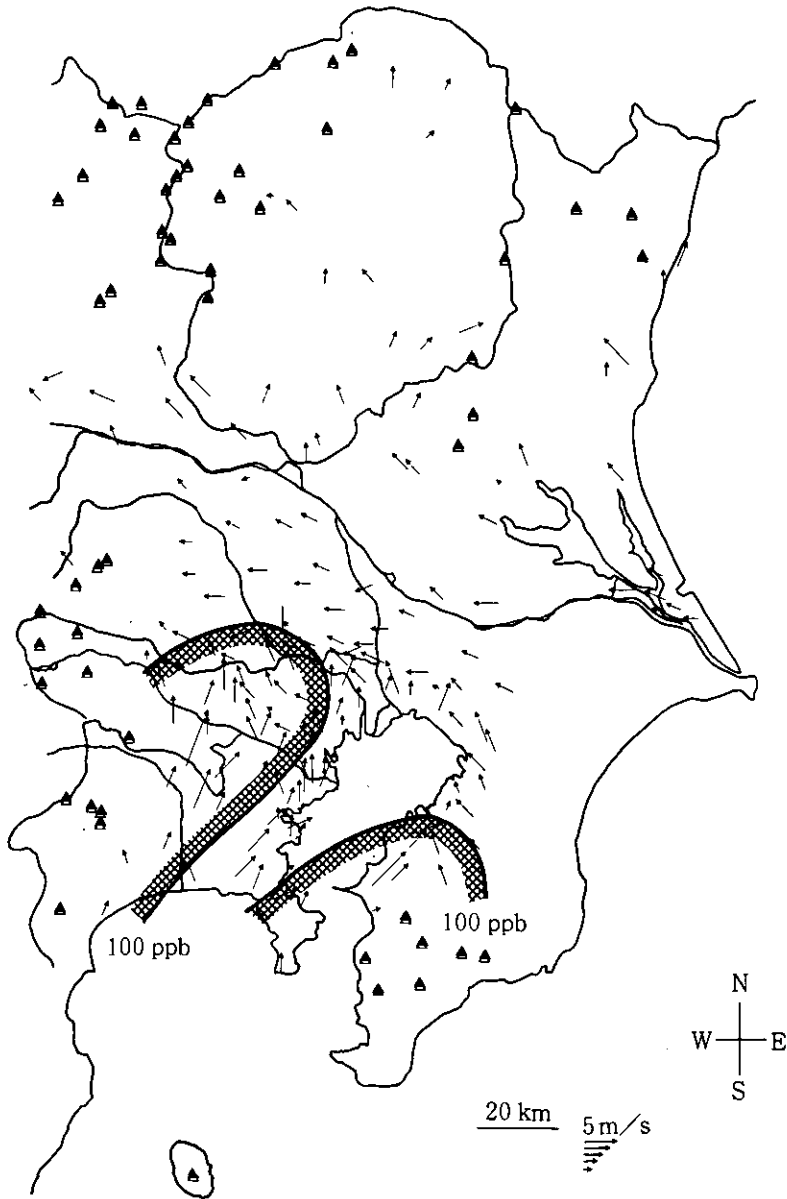


図14 1979年7月31日、15時の地上における風向、風速とオキシダント濃度

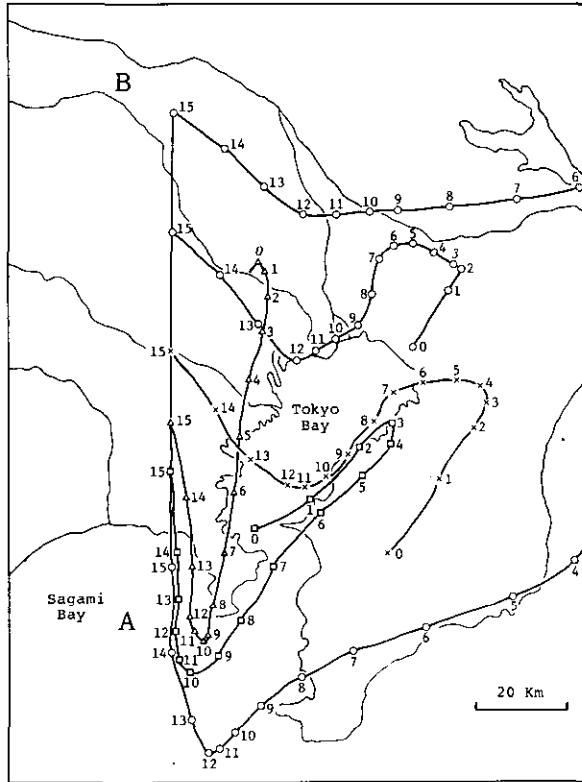


図15 1979年7月31日のRUN 13において飛行コースA-B上に15時に到着した空気塊の三次元逆流跡線計算結果
 計算は、図11のパイロットバルーン観測地点で得られた上層風データに用いてMATHWモデルにより行われた。図中の数値は時刻を示す。

とNO₂が含まれている。

図16には300ppb以上のO₃が出現した地点の過去8時間にわたる三次元の逆流跡線計算結果の水平面投影を示した。この流跡線上で光化学シミュレーションを行い、350ppbの濃度が出現するために必要な一次汚染発生量の推定を試みた。

光化学反応モデルとしては、前述の1978年の地上データを解析した時と同じOZIPPを使用した。得られた流跡線からこの気塊は長時間にわたり東京湾上、及び横須賀市上空を通過して来たことがわかる。このため、シミュレーションの初期データとして、午前5時に航空機を用いて東京湾上空で観測した実測値を用いた。東京湾上の実測値の平均的値として、NMHC 1.0 ppmC、NO_x 130 ppb、O₃ 6 ppbが得られたためこの値を初期値とした。組成は、NMHCのうち75%をn-ブタン、25%をプロピレンとし、NO_xのうち25%をNO、75%をNO₂として計算を行っている。また、アル

デヒド類は実測値が得られていなかったため、HCHO 10 ppb, CH₃CHO 5 ppbと仮定した。

午前5時に得られたNMHCとNO_xの値が、東京湾地域からの発生源状況を反映していると考え、各物質に関して得られた微分方程式の中に、供給項として、*n*-ブタン、プロピレン、NO、NO₂を午前5時の観測値と同じ比率で加え、O₃の濃度を計算した。連立常微分方程式の数値解法には、Gearの方法を用いた。

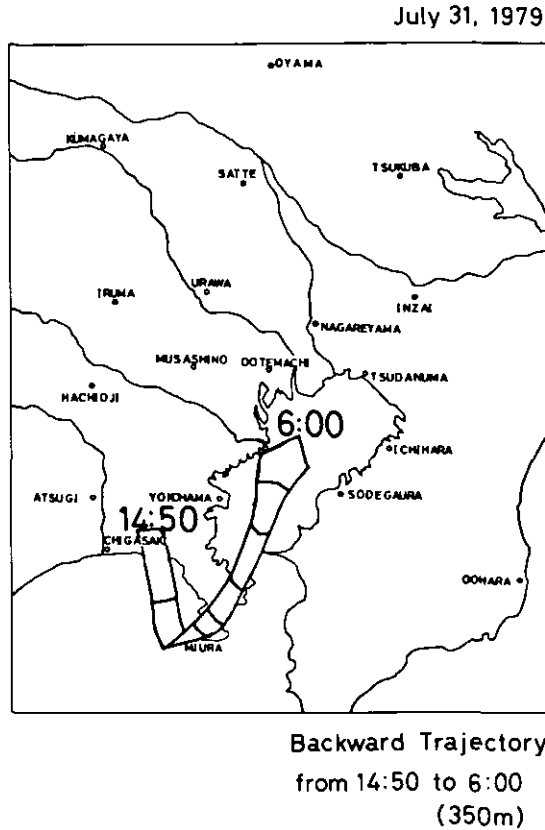


図16 1979年7月31日のRUN13において300ppb以上のO₃が出現した地点(350m高度)の過去8時間にわたる三次元逆流跡線計算結果の水平面投影

図17にシミュレーション結果の一部を示した。NO_xとNMHCの午前5時における初期値と、午後3時のO₃濃度の組み合わせを等値線で結んだものである。計算はNMHCを0.05 ppmCごとに、NO_xは0.01 ppmごとに16×16メッシュについて求めスプライン補間をほどとしたものである。

供給量は、午前5時から午後3時の間に、一定量(比率は午前5時の濃度比率を用いた)を与えた。午前5時における大手町での気温の観測によれば350m位の所に強い逆転層がみられている。このデータをもとにして混合層の高さは350mとし、全層完全混合一層モデルを仮定した。

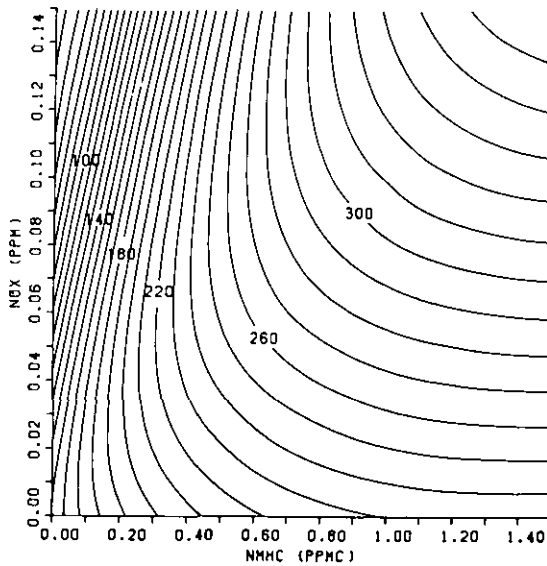


図17 NO_xと非メタン炭化水素（NMHC）の午前5時における初期値と、午後3時のO₃濃度の組み合わせ

図中の数値はO₃濃度であり、16×16メッシュの計算値を内挿処理して等値線を作成した。午前5時から午後3時までの供給量は初期濃度値を使用し、350 mの完全混合を仮定した。化学計算モデルはOZIPPを用い、NO_xの25%をNO、75%をNO₂、NMHCの25%をプロピレン、75%を*n*-ブタンとした。

図18には同じ条件でLidの変化を考慮した計算結果の一例を示した。低層ゾンデとパイロットバルーンの観測結果から、この地域における午後3時の混合層の高さを1200 mと仮定し、午後5時から午後3時の間に連続的に混合層が上昇するものとして求めたものである。

各種の発生量について図17と図18を求め、発生量とO₃の関係について整理した結果を図19に示した。NO_xとNMHCの比は早朝の実測平均値を用いた。一方、関東地方での6 km×6 kmメッシュのNO_x発生量は、夏季の日中については図20に示すようになっており、この図との対応をはかるため、図19発生量も単位時間あたりの36 km²からの発生量という表現をとった。

図19に明らかなように、300 ppb程度のO₃を生成させるためには、200 N m³/h・36 km²以上のNO_x発生量が必要であり、この値は図20の発生源データとオーダーとしては対応している。また、200 N m³/h・36 km²の発生量を想定した時の全層平均濃度はO₃濃度で120 ppb程度であり、この値は観測データとほぼ一致していた。

これらの解析結果から、図12に出現した300 ppb以上のO₃は、東京湾地域からの一次汚染物質が光化学反応を起こしつつ輸送されたことによりもたらされたものであることが明らかとなった。

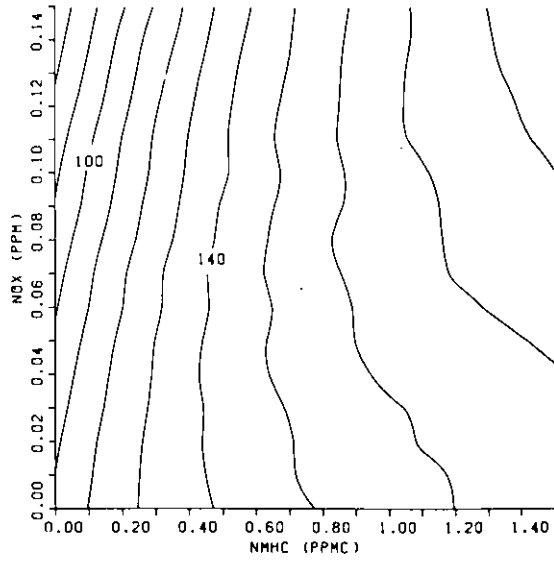


図18 図17と全く同じ条件で混合の効果のみを変化させた場合のO₃, NO_x, NMHCの関係
午前5時から午後3時の間に混合層の高さを350mから1200mまで連続的に変化させた時の計算結果。

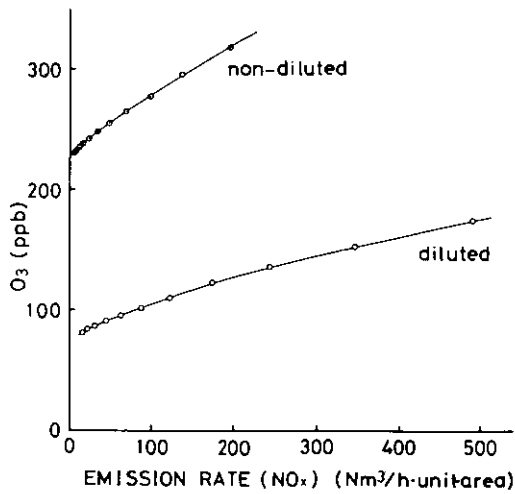


図19 O₃濃度と発生源強度との関係

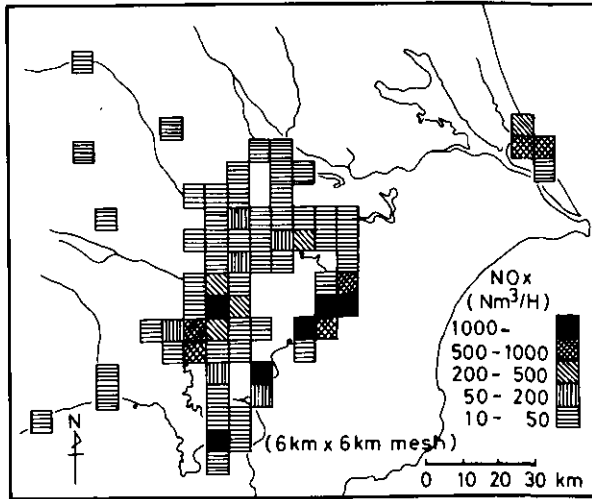


図20 東京湾周辺地域におけるNO_x発生量
(夏季の日中の平均値)

7. まとめ

低層環境大気中における光化学変化の特徴を把握するために、室内実験データ、フィールド観測データを用いて濃度の時刻変化パターンの比較を行ったところ、環境大気中における光化学反応に関連する主要な物質であるNO、NO₂、O₃の時刻変化パターンは類似していた。次に、室内実験データをもとにしてつくられた反応モデルの中から、OZIPPモデルとCBMⅡモデルをフィールドにおける流跡線上の濃度変化データに適用し、濃度の時刻変化を再現するとともにNMHCをパラメータとして両モデルにおけるO₃の時刻変化の比較を行った。

モデル計算においては、発生源からの汚染物質の供給、表面への沈着、および拡散効果を見逃したため、発生源が存在せず、沈着量が少なく、大気が安定な海上における流跡線上の化学変化のみを解析の対象とした。

解析の結果によれば、NMHCの初期濃度が、0.3 ppmC程度で実測と計算とは一致した値を示した。OZIPPとCBMⅡモデルを比較したところ、CBMⅡの方がより高いO₃最大値が得られたが、炭化水素成分の与え方が異っているため単純な比較は出来ない。またNMHC濃度が0.4 ppmC以上になるとNMHCが増加してもO₃の最終値には大きな変化は見られないが、O₃の立ち上がりはNMHCの濃度に比例して急になることが示された。この傾向はCBMⅡモデルにおいてより明瞭にあらわれていた。この結果はチャンバーデータで得られた結果とも一致していた。計算結果によればO₃の上昇と比例してナイトレートが上昇しているが、フィールド観測においてもナイトレートとO₃とは良い相関を示すことが多い。また午後から夕方にかけて生成されたカルボニル類の翌

日の光化学反応に及ぼす影響が重要であると思われる。

上空のオキシダントの立体分布についても、シミュレーション計算を行った。1979年7月31日には上空350m付近で300ppb以上のO₃が観測されたため、この空気塊の三次元的な流跡線を求め、この流跡線上で光化学反応シミュレーションを行い、300ppb以上の濃度が出現するために必要な一次汚染物質発生量の推定をこころみた。光化学反応モデルとしてはOZIPPを使用した。光混合層の高さは実測値から350mとし完全混合一層モデルを用いた場合、約200N m³/h・36km²以上のNO_xの発生量があれば、350ppb程度のO₃濃度が出現することがわかった。この数値は、発生源の実測値とオーダ的に一致していた。

文 献

- 1) Doge, M.C. (1977): Effect of selected parameters on predictions of a photochemical model. EPA-600/3-77-048.
- 2) Whitten, G.Z., H. Hogo (1978): Users manual for kinetics model and ozone isopleth plotting package. EPA-600/8-78-014a.
- 3) Whitten, G.Z., H. Hogo and J.P. Killus (1980): The carbon-bond mechanism for photochemical smog, Environ. Sci. Technol., 14, 690-700.
- 4) Whitten, G.Z., J.P. Killus and H. Hogo (1980): Modeling of simulated photochemical smog with kinetic mechanism Volume 1. Final report, EPA-600/3-80-028a.
- 5) 国立公害研究所 (1979): スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究—昭和53年度中間報告. 国立公害研究所研究報告, 第9号, 148 p.
- 6) 若松伸司・島野昌治 (1981): 関東地方における局地風系パターン—夏季における気圧傾度が弱い場合の解析. 大気汚染学会誌, 16, 371-378.
- 7) Zafonte, L., P.L. Rieger and J.R. Holmes (1977): Nitrogen dioxide photolysis in the Los Angeles Atmosphere, Environ. Sci. Technol., 11, 483-487.
- 8) 鈴木 睦・鶴野伊津志・若松伸司・奥田典夫・昆野信也・古塩英世 (1981): 環境大気中における平均OHラジカル濃度の推定, 日本気象学会1981年度秋季大会講演予稿集, 40, 227.
- 9) 昭和54年度環境庁委託業務結果報告書 (1980): 自動測定機器等の精度に関する研究 (オキシダント自動測定機)
- 10) Murano, K., K. Izumi, K. Mizuochi, I. Uno, S. Wakamatsu and M. Okuda (1981): Sulfate and nitrate concentration in aerosol above Kanto area, Chemistry Letters, 1037-1040.

II - 2

関東地方の局地風系と高濃度大気汚染の関係についての研究

A Study on the Relationship between Wind System and Distribution
of Air Pollution in Kanto Area

菊地 立¹

Ritsu KIKUCHI¹

要 旨

本報では、筆者によるオキシダント高濃度分布と局地風系の関係に関する近年の研究結果の概要と、1979年夏季の調査時の気象状況風系、汚染質濃度分布の概要を述べた。それらの結果をまとめると次のようになる。

(1) 房総半島北部における大気汚染の分布の研究から、オキシダント高濃度の現われ方は比較的小地域の中でも明瞭な地域差があることが知られ、この地域差は海風及び海風前線のオキシダント濃度分布に対する影響の面から説明される。すなわち、高濃度は東京湾の沿岸部における海風域にみられる。海風前線はオキシダント高濃度日はほぼ同じ位置に現れ、前線帯を形成し、その結果当地域がいくつかの小地区に区分される。

(2) 高濃度発生日には特徴的な風系日変化がみられ、房総半島の東京湾岸における統計調査から2つのタイプが見出された。しかし、これは当地域の局地現象ではなく、関東地方全体に及ぶメソスケールの風系の一部を構成するものである。関東地方の風系日変化の2つのタイプに応じて高濃度域の広域的な分布が大きく異なる。一方は南よりの海風による海風前線が東京湾から10~20km入った所に数時間にわたって停滞する場合で、オキシダント高濃度域が関東の南部に現われるので、これを南関東型とする。他方は海風前線が停滞せず関東全域が南風になる場合で、高濃度域が関東北部に現われるので、これを北関東型とする。

1. 昭和54年度～ 国立公害研究所客員研究員 (千葉県公害研究所 〒290 市原市岩崎西1-8-8)
Chiba Prefectural Research Institute for Environmental Pollution, Iwasaki Nishi 1-8-8, Ichihara, 290,
Japan.

(3) この風系日変化の違いは、関東地方及びその周辺の気圧分布と気温分布の違いによく対応する。南関東型の日には相対的な低圧域、高温域が南偏してここに海風前線が停滞するが、北関東型の日には、低圧域、高温域が南関東型の日よりも北偏して南風が北関東まで吹き込む。

(4) 1979年夏季の調査によれば、7月31日の風系とオキシダント濃度分布は典型的な南関東型、8月1日は北関東型であった。7月31日は南よりの海風が500m前後の厚さで、埼玉県南部に海風前線が停滞し、この海風層内に汚染物質が蓄積して高濃度のオゾンが生成された。この汚染気塊は夜間に弱風で収束域であった埼玉県付近に停滞した。このため地上では濃度が低下したものの上空では700~800mの高さまで100ppb以上を保った。翌8月1日の朝には埼玉県付近に停滞していた汚染気塊のオゾン濃度が再び上昇し、地上の高濃度域も午前中にその付近に現われた。南風は前日より早くから吹き、正午前後から南風の領域が北へ拡がり始めた。この風にともなって高濃度域も北へ移動した。

Abstract

This report is an abstract of the author's studies in recent years on the relation between the local wind system and the distribution of oxidant concentration and outlines of meteorological conditions, wind systems and the distribution of air pollution in the Kanto area during a field observation in summer, 1979. The results are as follows:

(1) From the study of the distribution of air pollution in the northern Boso peninsula, the occurrence of high oxidant concentration was found to have a large regional difference within a rather small area. This regional difference is explained by the influence of the sea breeze and sea breeze front on the distribution of oxidant concentration. Namely, high concentration is seen in the area where the sea breeze blows in the coastal zone along Tokyo Bay. The sea breeze front remains at nearly the same place for many days resulting in high concentration.

(2) The local wind system shows two different types of diurnal changes on the days with high concentration in the northern Boso peninsula oxidant. These diurnal changes of the wind system are not only local phenomena in a small area but a part of mesoscale wind systems in the Kanto area. The large-scale distribution of oxidant concentration also clearly differs according to the type of diurnal change of the wind system in Kanto area. On a day with one of the two types of diurnal change, the front of the southerly sea breeze stays several hours about 10-20 km inland from Tokyo Bay, bringing high oxidant concentration in the southern part of Kanto; this case is named the "South Kanto Pattern". For the other a southern wind blows throughout the Kanto Plain without the stationary sea breeze front, bringing high concentration in northern Kanto; this is called the "North Kanto Pattern".

(3) The diurnal change of the wind system has a close correlation with the pattern of atmospheric pressure and air temperature in and around the Kanto area. On a South Kanto Pattern day, the atmospheric pressure is relatively low and air temperature is high in the southern part of Kanto, and the sea-breeze front stays in that area. On a

North Kanto Pattern day, an area of low pressure and high air temperature occurs northern area and southerly wind blows towards northern Kanto area.

(4) From the result of observations in the summer 1979, the wind system and distribution of oxidant concentration was found to be a typical South Kanto Pattern on July 31, and a North Kanto Pattern on August 1st. On July 31st, the front of the southerly sea breeze, about 500 m in depth, stayed in the southern part of Saitama Prefecture and air pollutant concentration increased in the layer of the sea breeze bringing high ozone concentration. This polluted air mass stayed in and around Saitama Prefecture during the nighttime. The ozone remained at high concentrations (above 100 ppb) through out the nighttime in the layer below 700–800 m high. Around Tokyo Bay, the ozone concentration fell at night because of rising wind velocity. On the next morning, August 1st, the ozone concentration rose again in the polluted air mass staying in and around Saitama Prefecture, and high surface oxidant concentration area occurred in that area in the morning. A southerly wind began to blow earlier than that on July 31st, and a southerly wind area extended to the north in the afternoon. The area of high oxidant concentration began to shift north.

1. はじめに

大気汚染物質は、各種の発生源から排出された後拡散希釈され、風によって輸送される過程で化学反応にともなう変質が進み、同時に沈着、吸収などによりやがて大気から除去される。したがって、高濃度汚染現象は汚染物質の発生量に比べて拡散希釈および除去の速度が小さい場合に発生し、高濃度汚染の分布は汚染物質の輸送すなわち局地風系と密接な関係がある。大発生源である都市や工場地帯が海岸に多いわが国では、風系の中でも海陸風を中心とする中小規模の局地循環が重要である。局地循環は1日を周期とする日変化が顕著である。多くの汚染物質の中で光化学大気汚染は比較的変質過程の速度が大きく、原因物質であるNOや炭化水素から生成物質であるオゾンその他に到る過程が、数時間のオーダーであることから、光化学汚染は日変化をとまなう局地風系との対応が特に顕著である。

光化学大気汚染と局地風系に関する調査は環境庁¹⁾ 地方自治体²⁾ をはじめ数多いが、1970年代中頃までは個別的な事例の羅列あるいは諸要素間の静的な対応関係を求める統計調査が中心であった。1970年後半には大気の流動と汚染物質濃度変化を結びつけた解析^{3), 4)} やフィールドにおける詳細な調査^{5), 6)} が行われるようになったが、大気汚染および風系についての3次元的な把握は十分でなかった。筆者はこれらの共同調査のいくつかに参加するとともに、筆者自身の課題として局地風系日変化および立体構造を把握してその中に汚染物質濃度の分布を位置づけることを目的とし、現地調査や統計調査を数年来試みてきた。

本年の調査においては、上層風に関する多くの資料が得られたので、これを機会に上層風と地上風系の関係およびオキシダント濃度分布と風系の関係を調べた。本報では、これまでの研究結果の概要とともに、本年の解析結果を示す。

2. 小地域における風系日変化とオキシダント濃度分布の関係

上記のように、わが国では大都市や大工業地帯が海岸に多いことから、オキシダント高濃度の発生は海岸地域及びその周辺に多く、したがってオキシダント濃度分布は海陸風循環と関係が深い。海陸風は発現地域は広いものの、それ自体のスケールは鉛直方向に数100 m、水平方向に数10kmで比較的小さいものである。このため海陸風循環と光化学スモッグの関係を詳しく解析するには、比較的小地域であっても気象や汚染物質の測定網が密なフィールドを選ぶ必要がある。この観点から関東地方の海岸地域をみると、東京湾西岸及び相模湾岸の場合は、海風の方向と中部地方を中心に日中発達する heat low にともなう気流あるいは夏の季節風の風向が一致し、これらの相乗効果で南よりの風が卓越しやすく海風のみを抽出することが難かしい。また鹿島灘沿岸と九十九里沿岸の場合は光化学スモッグの発生が少なく、また測定網の密度が充分でないので対象地域として適当でない。これに対して東京湾東岸の場合は、海風の規模が小さいが研究目的に適した条件を備えていると考えられる。このため、房総半島の北半地域(以下市原地域とする)を対象に東京湾と太平洋からの海風を中心とする局地風系日変化を把握し、オキシダント濃度との関係を調べた。

2.1 オキシダント高濃度の現れ方による地域小区分

光化学スモッグの発生は広域的な現象であるが、個々の汚染域のスケールは数km～数10km程度の比較的小さなもので、日によってそれぞれ大小の高濃度域が異なる地域に現れることが多い。これは光化学スモッグが地域的なくせをもつことを示しており、また同一の発生機構によって生ずる光化学スモッグは、ある比較的小さな範囲の地域的なまとまりをもつことを示している。したがって、光化学スモッグ分布の機構を解析するにあたり、この地域的なまとまりの範囲を明らかにすることは有意義である。この観点からオキシダント濃度の地点間の相関を求め、相関係数の高低によって地域区分を試みた。^{7),8)} その結果のうち、市原地域の部分を図1に示す。

それによれば、千葉市以北と市原市以南とは光化学スモッグの現れ方が異なり、両市の行政界付近に東京湾岸に直交方向の区界が存在する。これよりやや不明瞭であるが、木更津市東部の小櫃川下流付近にも湾岸に直交する区界があり、市原地域の南限を示している。また、東京湾岸から5～7km付近に湾岸線と平行な地域区界があり、湾岸域と半島内陸域とを明確に分けている。この区界は、養老川と小櫃川の下流部では湾岸に近く、中間の丘陵部では内陸側に位置する。なお、区界は北部ほど顕著で南へゆくにつれ両側の地域差は減少する。以上のように光化学大気汚染の現れ方は比較的小さな地域の中でも明瞭に異なるので、その機構は系統的な地域的特性をもつものと推測される。

2.2 オキシダント高濃度多発地域と海風前線帯の関係

前項のオキシダント濃度地域相関において、その高低に寄与するのは高濃度発生が地域的に偏ることと考えられる。そこで市原地域の湾岸域と内陸域の違いをみるため、東京湾岸からの距離とオキシダント高濃度時間数の関係を求めた(図2)。それによれば、湾岸から3 km 付近まで発生時間

が多く、3～5kmの間で急に減少し、それより内陸では距離とともに漸減している。高濃度発生時間数の急減域が前項の地域区分における湾岸部と内陸部の境界にほぼ対応する。したがって、湾岸部のみ高濃度になる例がしばしば現れるため、東京湾に沿った地帯の相関は高くなるが、湾岸と内陸の相関は低くなることが知られる。このような濃度分布をもたらすものとして、東京湾から吹き込む海風とそれにともなう海風前線が考えられる。オキシダント高濃度域が海風前線付近及びこれより海風域側にみられるという事例は多くの地域で報告されている。市原地域でも海風前線と高濃度の関係は明瞭である^{8),9)}。

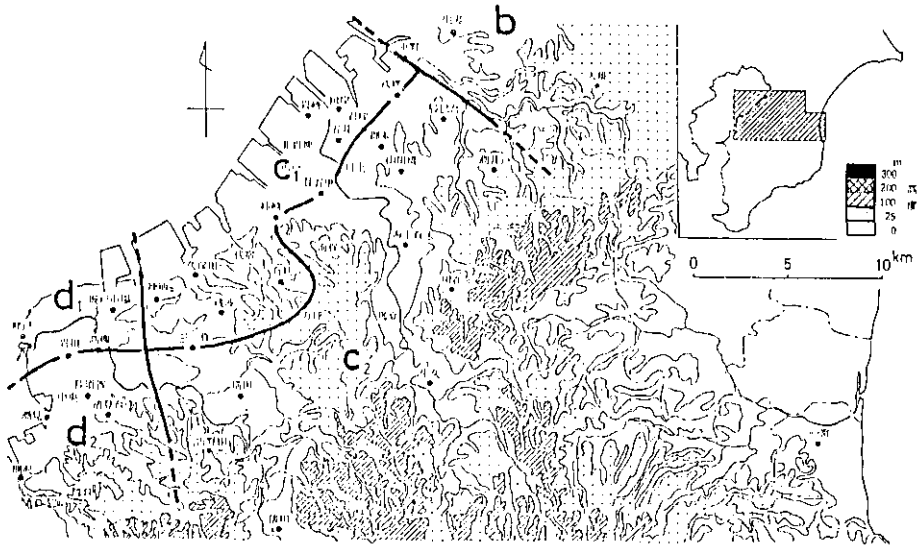


図1 オキシダント高濃度発生に関する地域区分(市原地域)

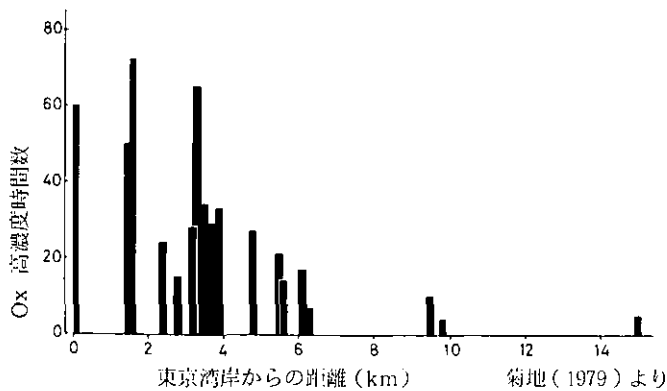
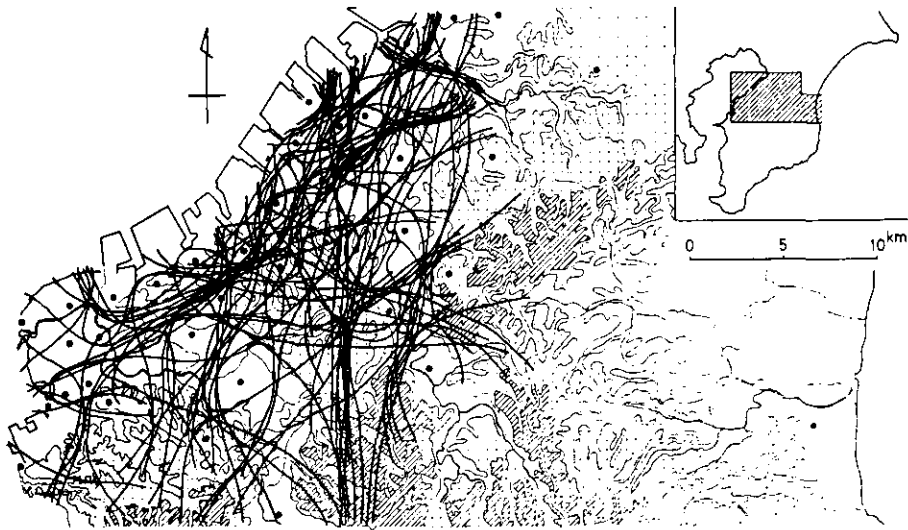


図2 東京湾岸からの距離とオキシダント高濃度発生時間数の関係(市原地域) 1975～1977年

この観点から、海風前線の多発地帯を明らかにする目的で、1973～1975年の期間に市原地域でオキシダント高濃度が発生した73日について、毎時の地上風流線図を作成して収束線の位置を求めた。その中から12時の流線図に収束線が現れた場合を抜き出し、その収束線を重ねさせた例を図3に示す。収束線は測定局の分布範囲全体に散布しているものの、いくつかの多発地帯が認められる。その中で最も顕著なものは、東京湾岸から4～6kmの距離で、上記のオキシダント濃度地域相関による地域区分線および高濃度発生時間数の急変帯に一致している。したがって、この海風前線帯は市原地域を湾岸部と内陸部に分ける重要な要因である。



菊地 (1979) より

図3 オキシダント高濃度日の12時における地上風収束線の位置(1973～1975年)

2.3 オキシダント高濃度日の風系日変化

オキシダントの高濃度は正午ごろから午後にかけての現象であるが、高濃度域の分布と密接な関係をもつ海風は、夜間の陸風とともに1日を周期とする局地循環系を構成する。この点から、高濃度日について局地風系の実態を日変化のサイクルとしてとらえ、その地域的特性を把握することが必要である。このため、市原地域に高濃度が発生した日について地上風日変化を統計的に調査した¹⁰⁾ それによれば、房総半島の東京湾側と太平洋側では対称的な風向日変化が認められ、その違いは(1)房総半島から両岸に吹き出す陸風、(2)東京湾からの海風、(3)太平洋から東京湾の長軸に沿って吹き込む海風および(4)太平洋から房総半島を越えてくる海風などの各気流の交代現象として理解されることが知られた。

地上風系の日変化を図4に、房総半島横断面上の風系立体構造日変化を図5¹¹⁾に示す。本図にみられるように、夜から朝にかけて房総半島から陸風が吹き、9時前後から半島の両岸で海風が始ま

る。東京湾海風は風向でみる限り 100 ~ 200 m 程度で薄い、太平洋岸の海風は正午前ごろには 600 ~ 800 m の厚さとなり、同時に半島を越えて東京湾側まで進入する。このため 12 ~ 15 時ごろは東京湾海風と太平洋海風が市原地域で出会い、明瞭な地上風収束線が形成される。これが前項に述べた海風前線帯にあたる。また、午後には東京湾岸では 600 ~ 800 m の厚さをもつ南西よりの風が吹き込む場合も多く、南東風と南西風の勢力が均衡していると北西風を合せて 3 気流の間に複雑な収束線が形成される。しかし、多くの場合日によって南東よりの太平洋海風または南西よりの太平洋海風のどちらかが卓越する。したがって、市原地域の日中の気流交代は北西系から南東系への場合と、北西系から南西系への場合の 2 タイプがある。17 時前後からは房総半島全体に南よりの風が卓越し、しだいに半島から東西へ吹き出す陸風と交代してゆく。

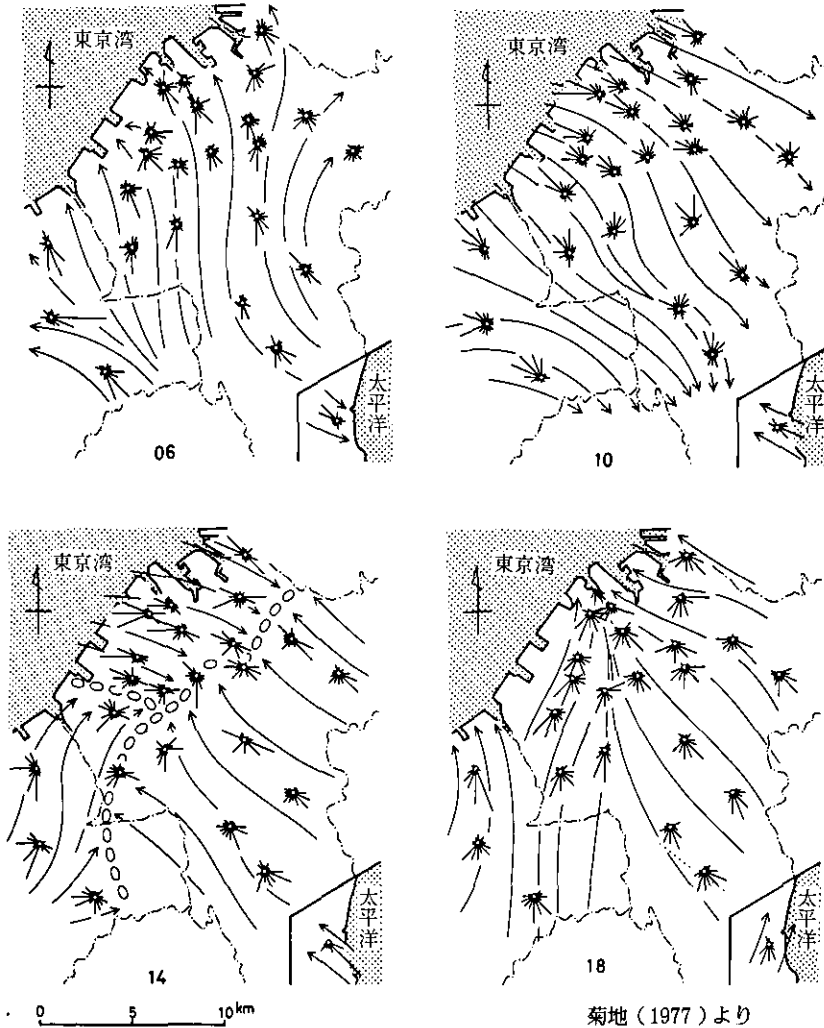


図4 オキシダント高濃度日の時刻別風配図と最多風向に基づく流線

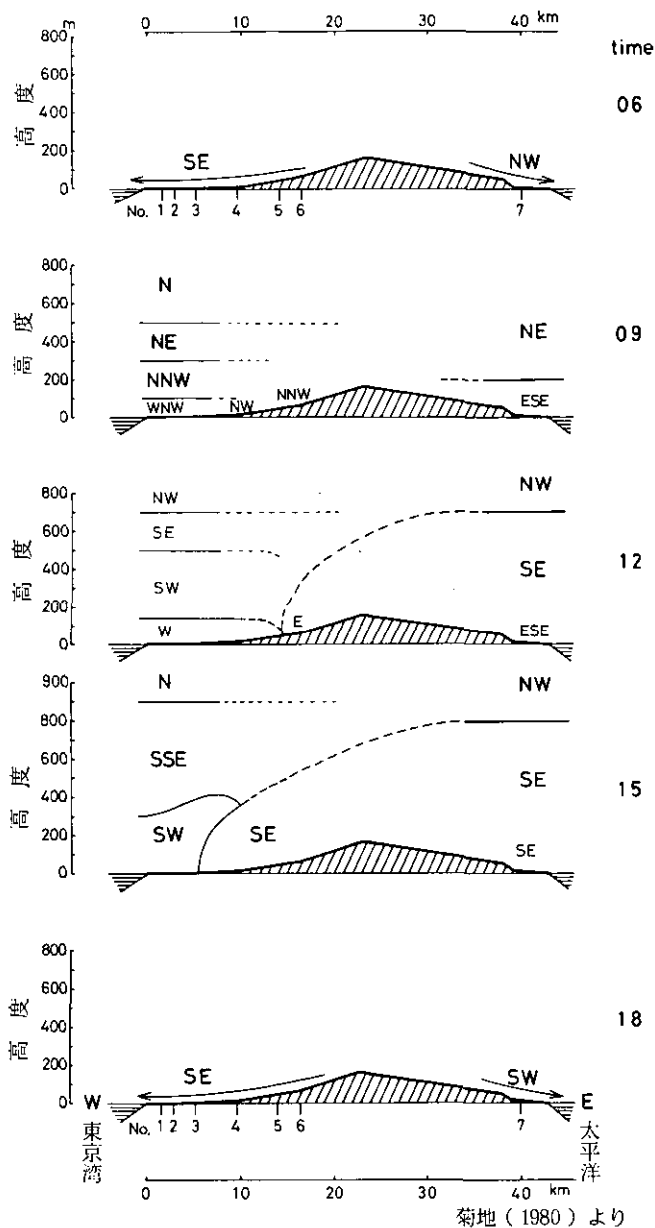


図5 オキシダント高濃度日の房総半島東西断面上の風の日変化

2.4 局地風系日変化に関する総観解析

市原地域ではオキシダント高濃度発生日の局地風系を構成する気流が、北西系から南東系へ交代する場合と北西系から南西系へ交代する場合があるので、両者の違いを検討するため典型例について総観解析を試みた⁹⁾ その結果次の点が明らかになった。

地上風が北西系から南西系に交代した場合は、午前中から市原地域全体に北西の海風が発達した。

午後には南部の地域から南西よりの風に変り、14時ごろには市原地域の西北部をおおい、17時ごろには全域に卓越した。上層風の観測結果によれば、午前中200 m以下は北西よりの海風でその上は南西風、約1500 mより上層は北ないし北東風であった。時間とともに各層の高度が下方へシフトし、午後には南西風が地上に及んだ。このような事例の気圧配置をみると、朝(9時)には日本中部付近の気圧傾向が小さいが、午後には中部地方に中心をもつ熱的な低気圧が発達し、関東地方の地上風はこの低気圧に向って線状に吹き込んでいた。東京湾周辺に注目すると、南東に高く北西に低い強い気圧傾度になっており、そのため南西よりの風が卓越しやすい条件であった。

地上風が北西系から南東系に交代した場合は、早朝に東ないし南東よりの陸風が卓越し、日中を通じて内陸では東よりの風が持続している。湾岸部では午前中から正午すぎにかけて海風が発達し、内陸の東よりの風との間に顕著な収束線を形成した。14時以後東よりの風が強まり収束線は東京湾へ後退した。このタイプの事例では、上層風の構造が上記の事例に比べて複雑であった。約1000 m上空では、日中を通じて北西よりの風が吹いており、1000 mより下層では朝のうち北東風であったが、10時ごろ南東風と交代した。最下層の海風は9時前から13時ごろまで吹いており、その厚さは100～200 mであった。14時ごろ600～800 m厚さの南東風の進入による明瞭な気流交代がみられた。地上気圧配置をみると、朝には本州付近の気圧傾度がほとんどなく、関東地方では陸風が顕著であったが、午後には中部地方を中心とする熱的低気圧が形成され、これにともなう線状の風系が発達した。ただし、その低気圧の発達がやや弱く、関東平野では南北の気圧傾度が小さかった。また、東京湾付近に東西に延びる弱い気圧の谷がみられ、これが房総半島に南東風の卓越をもたらす条件となっていた。

以上のように、市原地域のオキシダント高濃度日にみられる風系日変化の二つのタイプは、単に地上風の風系日変化にとどまらず境界層全体の構造が異なっており、関東地方周辺を含む局地的気圧配置の違いに対応している。日中の局地的気圧配置は海陸の熱的效果の違いによって形成されたものであるから、上記両タイプの気圧分布の違いは日中の気温分布に対応すると推測される。この点から、関東地方の南北断面を例に気圧と日最高気温分布を比較したところ、両者はよく対応し高温域は低圧域に、低温域は高圧域に一致していた。以上の点から、房総半島付近の風系日変化は単に一小地域の局地的な現象ではなく、関東地方全体を含む広域的な風系を構成する一部として理解される。

3. 関東地方の風系とオキシダント濃度分布の関係

光化学スモッグは個別的にみれば比較的小スケールで、局地風系と密接な関係があることは前項に述べたとおりである。ただし、個々には小スケールの高濃度汚染でも、それが広い地域で同時に発生した場合は、光化学スモッグ全体として100 km以上に及び広域的な現象となる。したがって、小地域についての詳細な調査とともに、広域的な視野から汚染の分布と風系の関係を解析し、気候

学的な発生機構を検討することが重要である。この点から、関東地方の風系とオキシダント濃度分布の関係性を調査した結果の概要を以下に述べる¹⁾

3.1 関東地方のオキシダント濃度分布型

広域汚染を対象とすることから、ここでは関東地方の7都県のうち4都県以上でオキシダント濃度が0.12 ppmを越えた日を取りあげた。このうち、高濃度域の中心が北関東にある場合を「北関東型」、同じく南関東にある場合を「南関東型」とし、高濃度域が5都県以上にわたりその中心が関東中部にある場合を「広域型」とした。以上の3分布型の典型例を図6に示した。それぞれの分布型に該当する日を、1975年、1976年の5～9月および1977年の7～8月の中から抽出した。

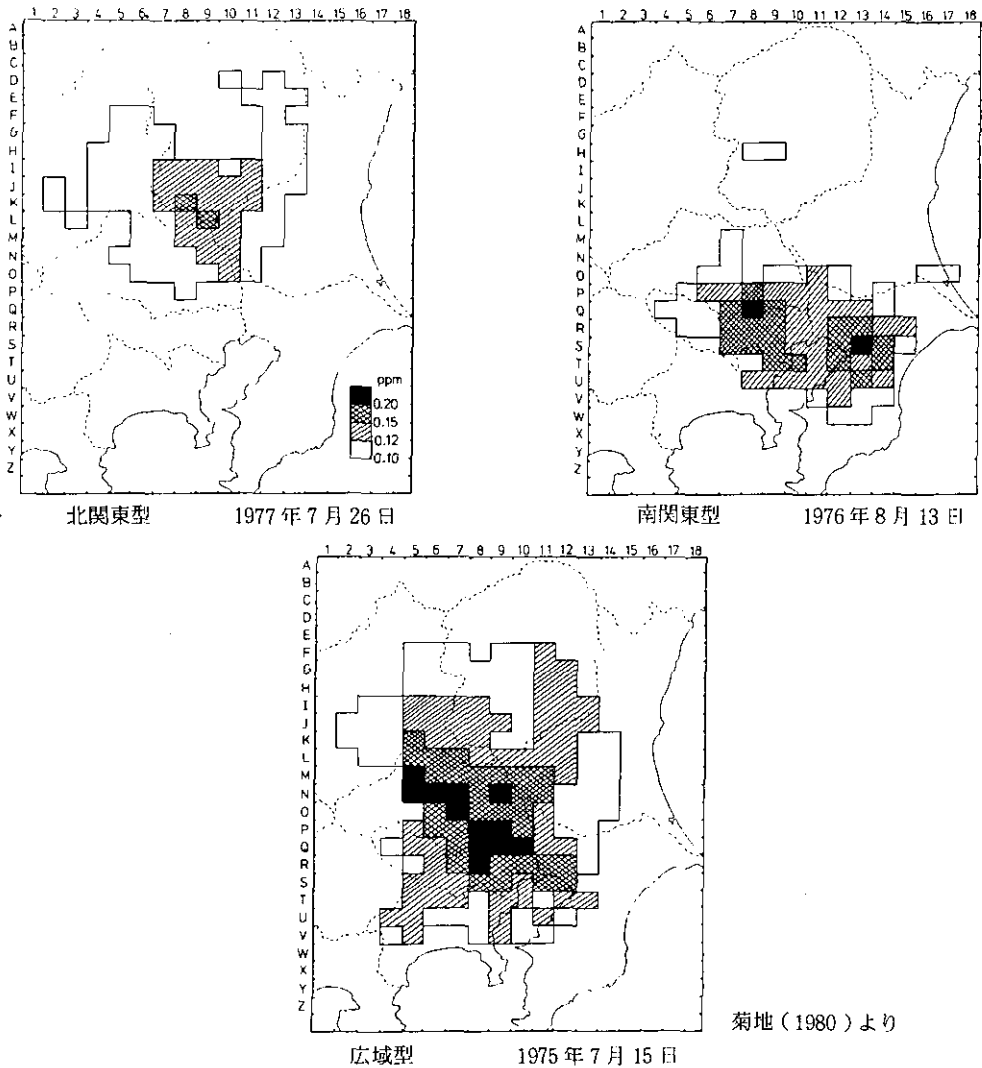


図6 関東地方のオキシダント濃度分布型

3.2 オキシダント濃度分布型と移動パターンの関係

前項で抽出した解析対象日について、地上風から流跡線解析によって気塊の移動経路を求めた。関東地方の海岸の中から図7のメッシュ番号P 17(鹿島), S 10(東京), U 7(横浜), U 12(市原), W 7(相模), の5点を選び、これらを朝6時に出発した気塊について、19時までの10分ごとの位置を追跡した。こうして得られた流跡線を濃度分布型別に重ね合わせた。(図7)

それによれば事例数が比較的少ないものの濃度分布型により流跡線が示す移動パターンは明瞭に

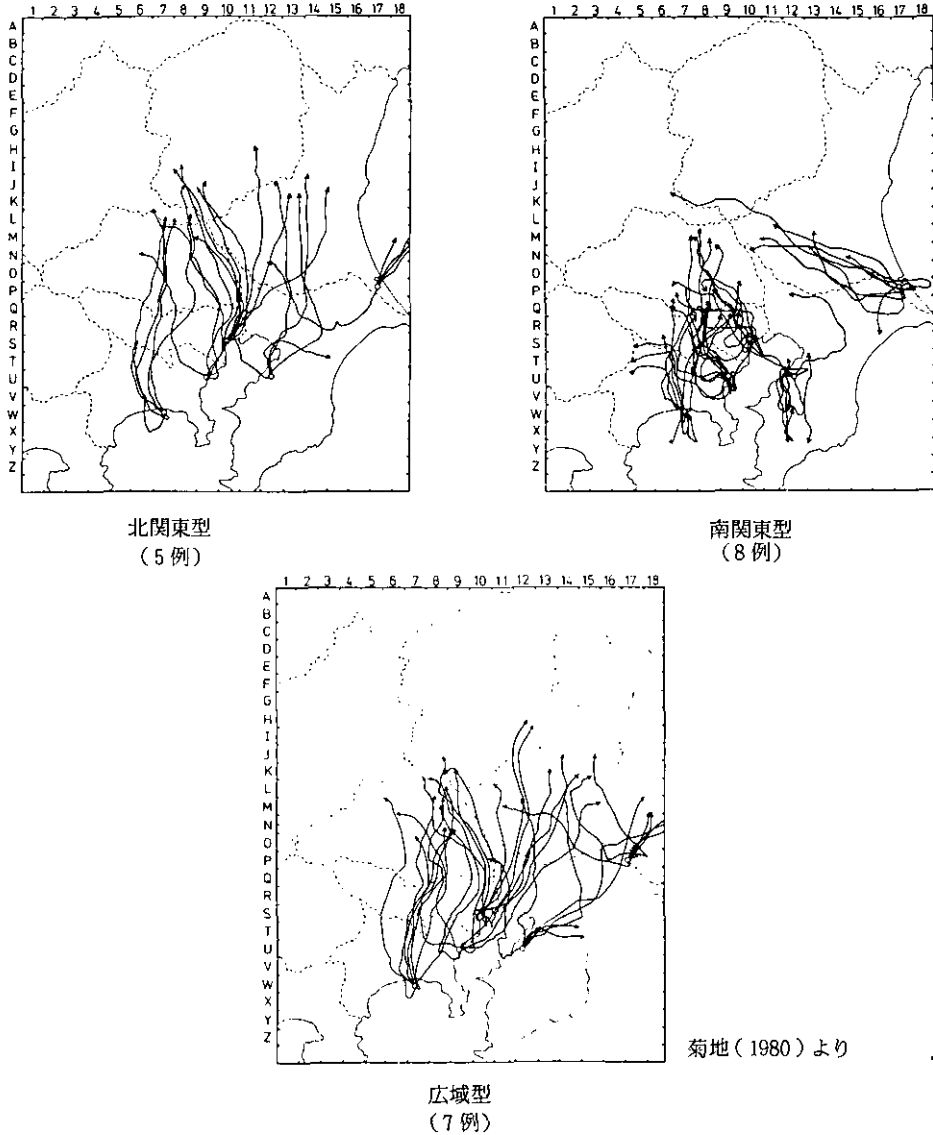


図7 オキシダント濃度分布型別にみた流跡線
ただし、6時に出発した気塊の19時までの移動経路

異なっている。北関東型の場合は、朝のうちから南よりの風が吹き気塊は北へ向って移動していった。関東南部を出発した気塊は、夕方までに群馬県南部と茨城県中部を結んだ線の付近まで進入した。鹿島灘からの東よりの海風はみられなかった。

南関東型の場合は、北関東型と異なり関東南部では朝のうち北よりの弱風で、気塊はゆっくり南進した。9時前後に海風が吹き始め、気塊は反転して北進するが内陸への進入距離は短く、朝に東京湾岸を出発した気塊は夕方までに埼玉県付近に達するのみであった。一方、北関東地域では東よりの気流が卓越しており、鹿島灘から進入した気塊が内陸まで達していた。このように、北関東と南関東では風系が大きく異なり、両地域の間地上風の収束線が形成されていた。

広域型の場合は、上記の2型の間中間的な特徴を示す。午前中は南関東型に類似した風系で、風が弱く気塊は南進の後反転して北進した。午後は、海風前線がしばらく停滞した後北進しながら解消し、関東地方全域に南よりの風が卓越して北関東型と類似のパターンとなった。

以上のように、北関東型の日は南関東にある大発生源地域にあった汚染気塊が北関東に運ばれてオキシダント高濃度をもたらしたが、南部地域は風が強いため濃度が低かった。一方、南関東型の日は汚染気塊が埼玉県以南のみに滞留して南部地域に高濃度をもたらした。広域型の日は海風前線の北進にともなって高濃度域も移動し、広範囲で高濃度を記録した。

3.3 関東地方の風系と気圧分布の関係

前項で濃度分布と風系の関係を検討したが、風は気圧の差によって吹くものであるから、風系の違いは地上気圧分布と対応すると考えられる。そこで、関東甲信越地方の時刻別気圧分布を調べ、濃度分布型別に平均図を作成した。日中の風系が発達する15時の例を図8に示した。

それによれば、いずれの場合も中部山岳地帯付近に中心をもつ局地低気圧が発達していた。ただし、北関東型ではその中心が北偏して深く、南関東型では南偏してやや浅く、広域型では両者の中間的な特徴であった。その結果、関東平野部の気圧傾度は北関東型で大きく南ないし南西の風が強まる条件となった。南関東型では気圧傾度が小さくて、海風が吹きやすい条件であった。広域型では、沿岸部では気圧傾度がやや大きいが内陸部では非常に小さく、広範囲で弱風となる条件であった。

北関東型と南関東型は対照的な風系の特徴であったことから、気圧分布について両者の差をみると、北関東型は南関東型に比べ相対的に北部で低圧、南部で高圧であり、南関東型では反対になった。したがって、低圧部に気流が集まり、それにとまって汚染気塊が滞留して高濃度となったと見ることができる。この日中に発達する局地低気圧は熱的な機構で形成されるものであるから、気圧分布は気温分布と関係があると考えられる。そこで濃度分布型別に関東地方の気温分布をみると、15時の気圧分布と日最高気温分布はよく対応し、相対的な地域差でみると低圧域は高温域、高圧域は低温域に一致した。

以上にみた関東地方の局地風系に関する特徴は、前節に述べた房総半島北部の風系日変化に関す

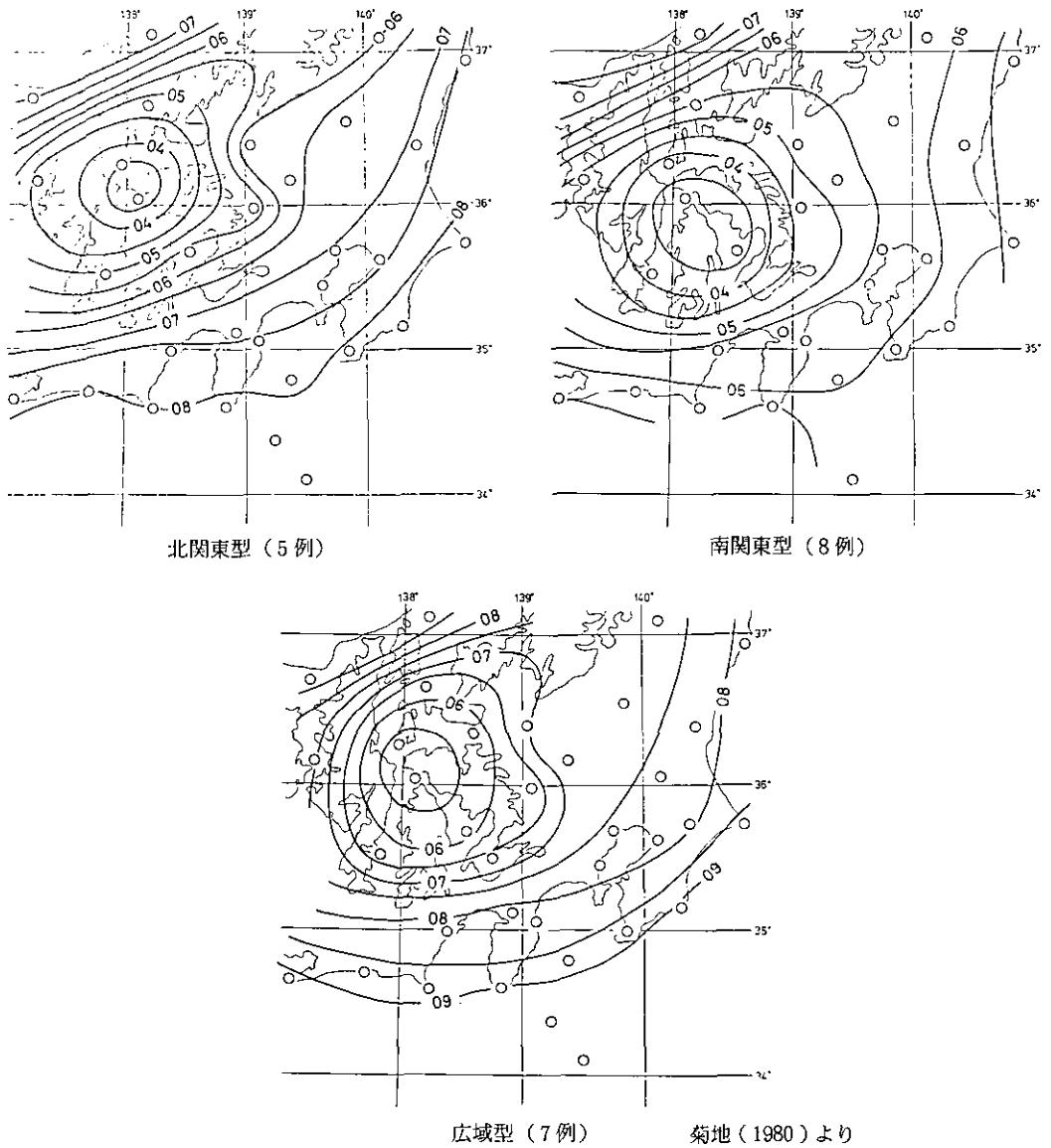


図8 オキシダント濃度分布型別にみた15時の平均気圧分布(単位: +1000 mb)

る解析結果とよく一致している。すなわち、市原地域における北西系から南西系へ気流交代するタイプは本節における広域型に対応し、同じく北西系から南東系へ気流交代するタイプは本節の南関東型に対応する。

4. 1979年夏季の立体調査

本節では、国立公害研究所と環境庁による1979年7月30日～8月2日の広域立体調査資料に

基づく解析結果について述べる。ここでは7月31日と8月1日を取りあげた。

4.1 気圧配置と気温分布

この期間は典型的な夏型の気圧配置で、太平洋高気圧が東北地方南部から西日本全体をおおい、関東地方は晴天で暑かった。関東地方とその周辺地域の日平均海面気圧分布を図9に示した。それによれば、7月31日も8月1日も内陸部の気圧が低く、その中心は群馬県から長野県北部の付近にあった。これは日中に熱的な低気圧(いわゆる heat low)の発達が著しかったことを示す。7月31日の場合は8月1日に比べて気圧の地域差が少なく、関東地方平野部では気圧傾度がゆるかった。等圧線はほぼ南北に走り気圧傾度は東高西低であった。一方8月1日は前日に比べ気圧の地域差が大きく、特に南関東では南高北低の気圧傾度が強まっていた。

前述の研究結果によれば、日中の局地的な気圧分布は日最高気温の分布と対応することが知られているので、気象官署の資料により最高気温分布を求め図10に示した。本図によれば、いずれも沿岸部は低温で内陸部は高温であるが、関東地方平野部に注目すると両日の間に違いが認められる。7月31日は太平洋岸を除き比較的気温差が少なく、34°C以上の高温域が北関東から東京湾周辺まで広がっていた。一方、8月1日は気温差が大きく全体的に関東の北西部が高温で南東部に向かって低下する気温傾度が強かった。したがって本例においても気圧分布と気温分布の間には負の相関が認められ、気温傾度が小さく高温域が南偏した7月31日には、気圧傾度が小さく低圧域が南偏したが、気温傾度が大きく高温域が北偏した8月1日には、気圧傾度も大きく低圧域が北偏した。

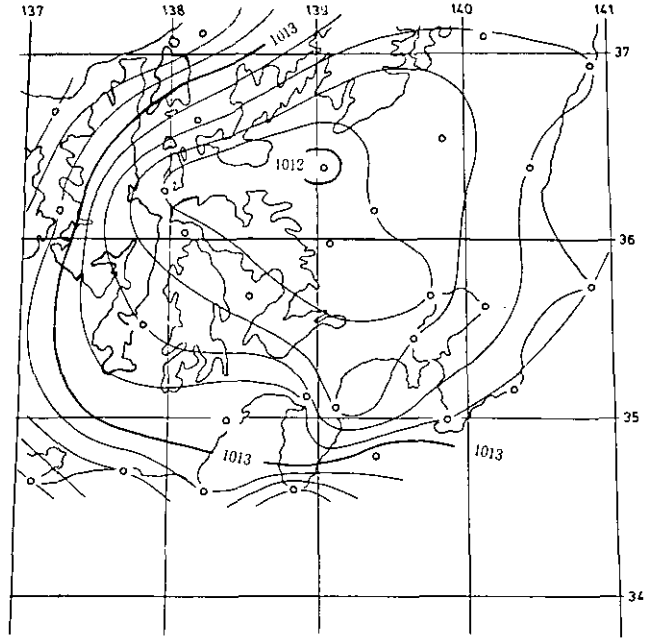
これらの点から、7月31日は前節に述べた「南関東型」に類似し、8月1日は「北関東型」の事例に類似した気圧および気温分布であった。

4.2 地上風系とオキシダント濃度分布

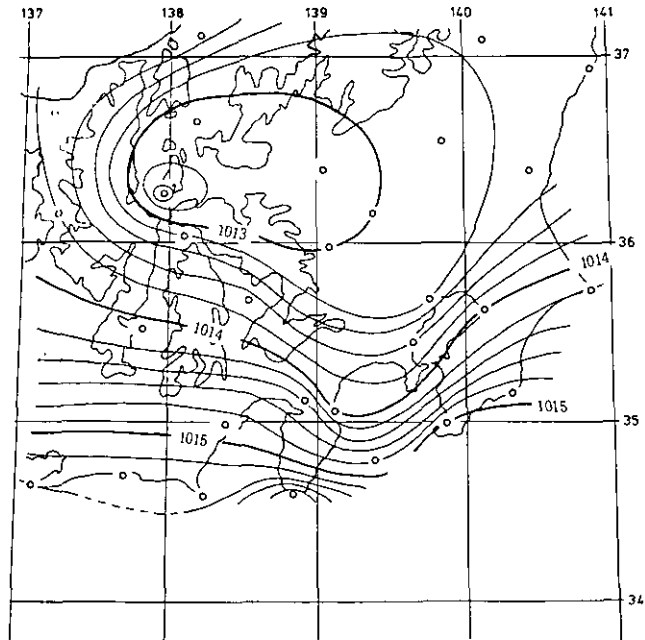
7月31日の6時と15時の地上風系を図11に示した。オキシダント濃度が0.1 ppm以上の測定局を図中に黒円で併記した。深夜から早朝にかけて、北関東はほぼ静穏であったが、南関東では弱い北よりの陸風が吹いていた。房総半島からも東京湾に向かって吹き出す東～南よりの陸風があるため、東京湾は明瞭な地上風の収束域となっていた。風向の乱れが比較的小さく、流線はそろっていた。7時ごろまでその状態が続いたが、8時には房総半島の東京湾岸で北西風となり、9～10時に東京から横浜にかけても海風が進入し、東京湾は発散場になった。海風はゆっくり内陸へ拡がり、12時ごろ東京都と埼玉県の境付近に達し、その付近に16時ごろまで停滞した。海風域内ではオキシダント濃度が上昇し、0.1 ppm以上の地域が千葉、東京、神奈川の3都県に及んだ。14時すぎから房総半島では南東の太平洋海風が変わり、それともなってオキシダント濃度は低下した。埼玉県以北では10時ごろから東よりの鹿島灘海風が沿岸で始まり、やがて北関東全域に東よりの風が卓越し夕方まで続いた。オキシダントは低濃度を保った。

8月1日の6時と15時の地上風系を図12に示した。前日午後からの南より風系が夜間を通じて持

続し、早朝まで陸風が現れず、北よりの風は山沿い地域の一部にみられただけであった。時間とともに、東京湾の房総半島側を中心に南西の風が強まり、8時ごろには東京湾の西岸にも広がった。

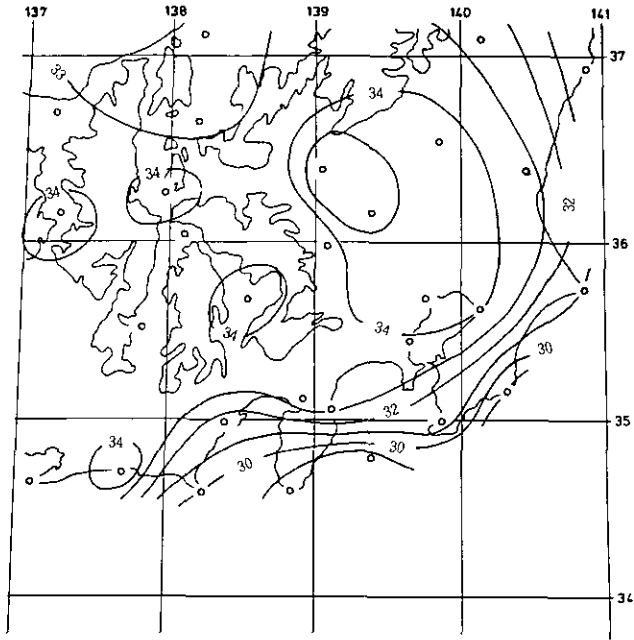


(a) 1979年7月31日 (単位: mb)

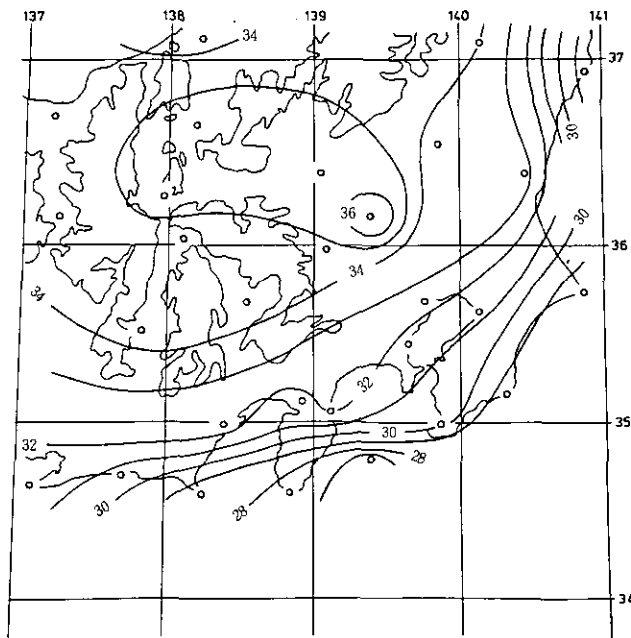


(b) 1979年8月1日 (単位: mb)

図9 日平均海面気圧の分布



(a) 1979年7月31日



(b) 1979年8月1日

图10 日最高气温分布(°C)

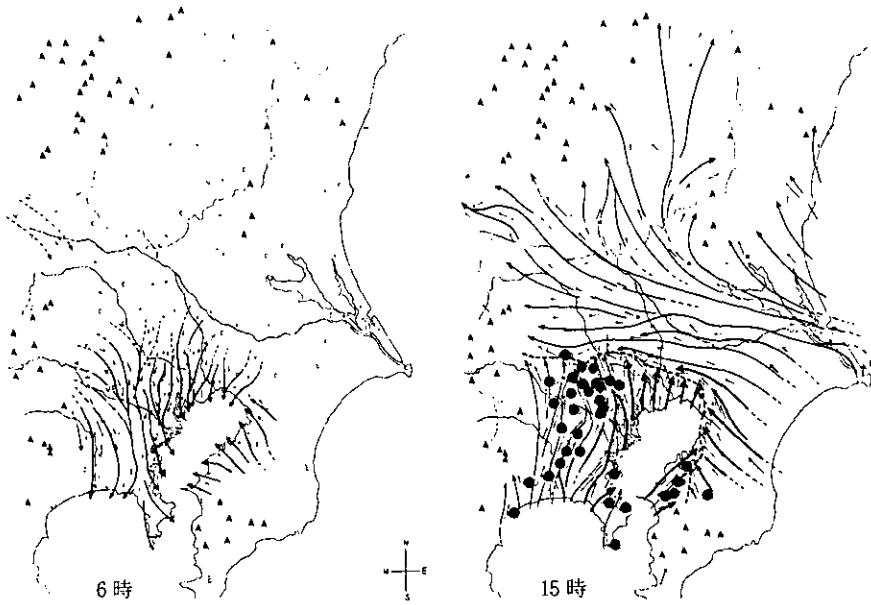


図 11 1979年7月31日の地上風系とオキシダント高濃度地点の分布
黒円はオキシダント濃度が100ppb以上の地点を示す

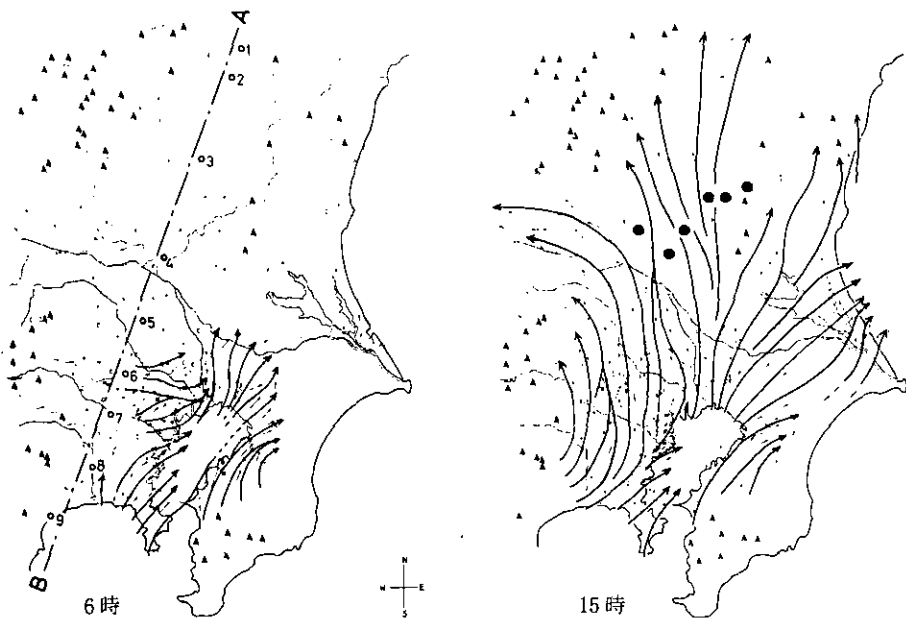


図 12 1979年8月1日の地上風系とオキシダント高濃度地点の分布
ただし、A-B線は図13における断面の位置で、1.黒磯、
2.矢板、3.宇都宮、4.野木、5.上尾、6.清瀬、7.多摩、8.厚
木、9.小田原を示す。

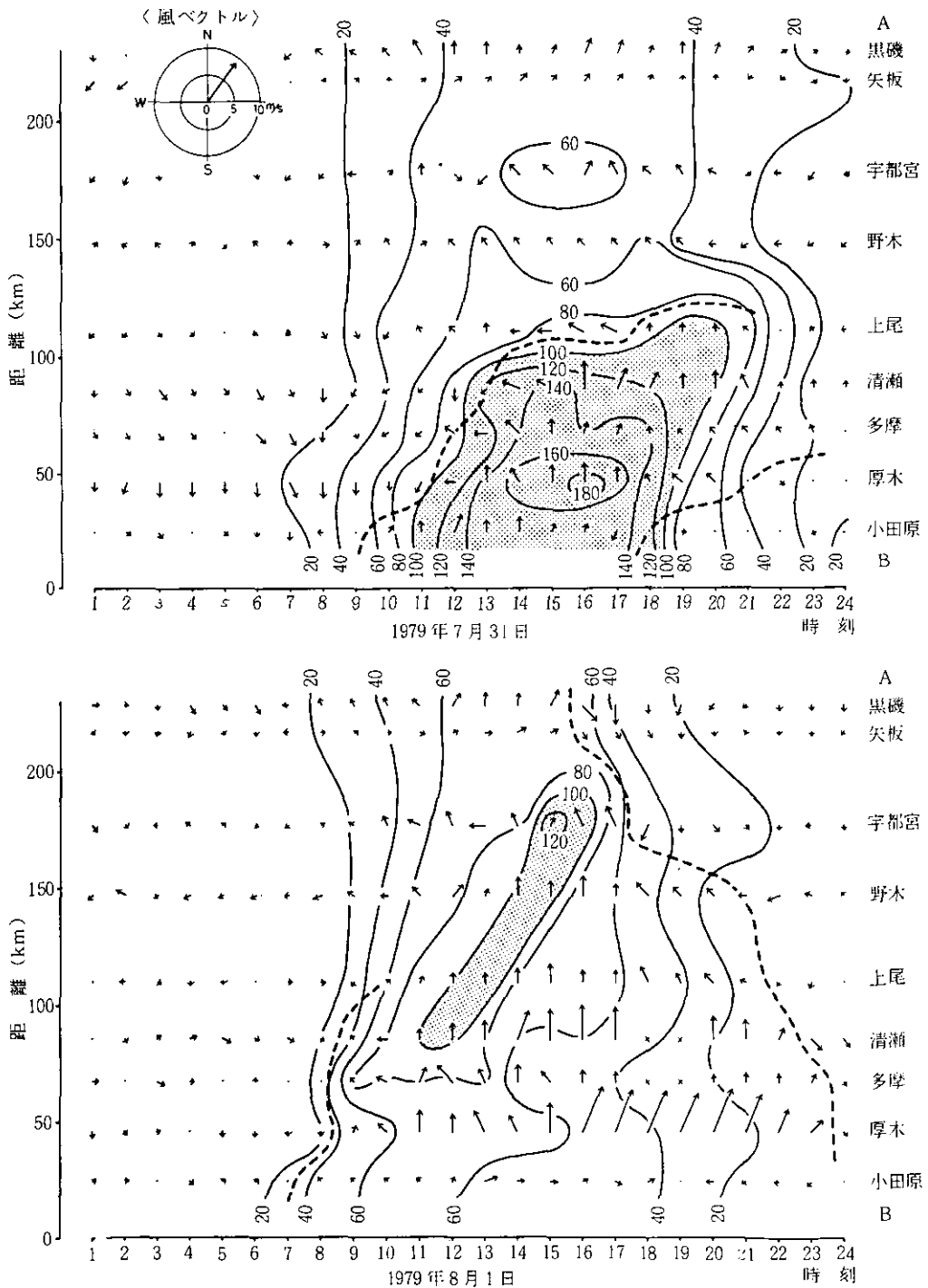


図 13 図東平野の南北線上における地上風とオキシダント濃度の分布
 矢印は風ベクトルで、破線は風の収束線の位置を示す。実線はオキシダント濃度(ppb)で網目部分は100ppb以上の範囲を示す。南北線の位置は図12を参照。

南西風の範囲は時間とともに関東内陸へ拡がり風速も増加した。この気流は北へ進むにつれ発散し、東部では南西風であるが西部では南東風となっていた。12時には関東全域に南よりの風が卓越し、午後には東京湾周辺の風速が10m/s前後に達した。夜に入っても同様の風系がしばらく続いたが、しだいに風速が減少し北関東や西部の山沿いでは弱い北風になった。オキシダント濃度は風の強かった東京湾周辺で低く、風の弱かった北関東で高くなった。

このように7月31日と8月1日ではかなり異なった特徴が認められたので、次に風系とオキシダント濃度の対応関係について両日を比較したい。図12中に示したように、関東平野を南南西-北北東に縦断する直線(x-x')を設定し、これに沿う小田原から黒磯までの9地点における地上風とオキシダント濃度の日変化を調べ、図13に示した。縦軸はx-x'線上の距離で、横軸は時間である。本図に明らかなように、両日とも地上風とオキシダント濃度は密接に対応し、両日の状況は著しく異なっていた。7月31日は早朝の北風(陸風)と日中の南風(海風)の交代が明瞭で、海風前線が12~16時にかけ埼玉県南部に停滞し、これより南側で著しい高濃度であった。北側地域では濃度変化がゆるやかで、最高値でも60ppb前後であった。ただし、40ppb以下になった早朝や夜間は南北の濃度地域差が少なかった。8月1日の場合は、前日と異なり海風前線の停滞がみられなかった。南よりの風が10時ごろから吹き、南風の領域の北限付近でオキシダント濃度が高くなった。南風の領域は時間とともに北進し、それともなって高濃度域も北へ移動した。80ppb以上の地域は、11時ごろ東京都と埼玉県の間付近に現れ、13~14時に埼玉県の中~北部へ、15~16時には栃木県の中部に達した。しかし、その後北部地域から北よりの風が吹き込み、オキシダント濃度は急低下した。一方、東京都から神奈川県にかけては午後に風速が増大し、濃度が早くから低下をはじめた。以上のように、オキシダント高濃度域は、南より海風が比較的弱い場合には海風前線の南側全域、南風が強い場合にはその南風領域の先端部に現れ、濃度分布の動向に対する風系の影響が顕著である。

4.3 風系の立体構造

19地点のパイロットバルーンによる上層風観測資料により、7月31日と8月1日の風系立体構造を検討した。

7月31日の6時と15時における上層風の立体分布を図14に示す。早朝は前記のように地上付近は陸風であったが、陸風層は比較的薄く、250m前後より上空では関東全域がおおむね北東風であった。北東風は250~950mの高さに及び、1450m前後の層より上空では北西ないし西よりの風であった。6~8時には北よりの陸風層がやや厚くなった。10時ごろに沿岸の一部で海風が吹き始めたが、その厚さは100~200mにすぎなかった。房総半島の東京湾海風はその後100m前後の厚さを保ったが、東京湾西岸では500m程度まで増加した。その結果関東地方の境界層の風系は、下層から南より、東より、西よりの風向をもつ3層構造となった。これを図13の15時の例に模式的に示した。南よりの海風は南部では500m程度の厚さで、東京都の北辺付近に明瞭な海風前線となり停滞した。中層の東風と上層の西風の境界面は、南部では1500m以上の高さであるが、北関東

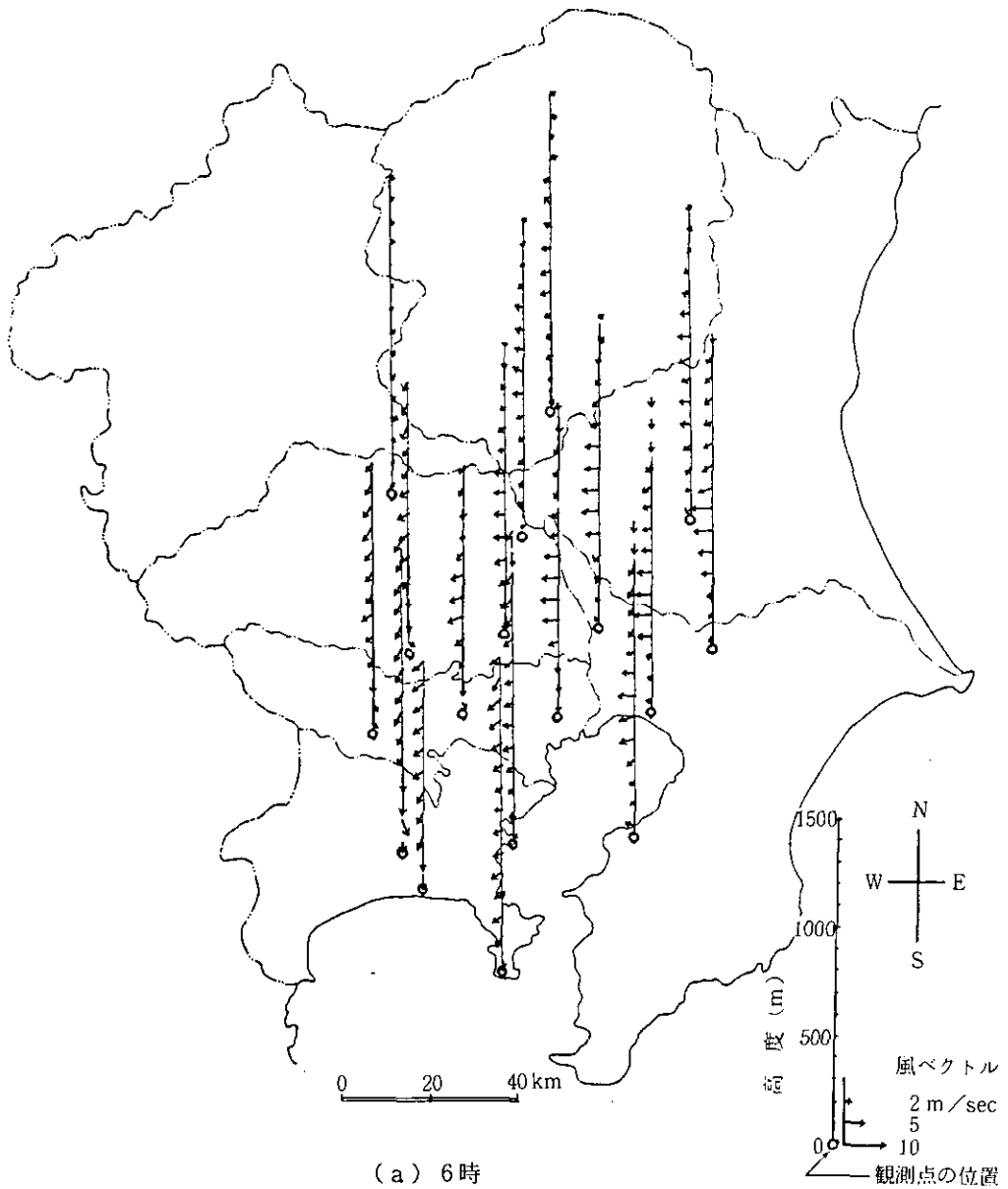
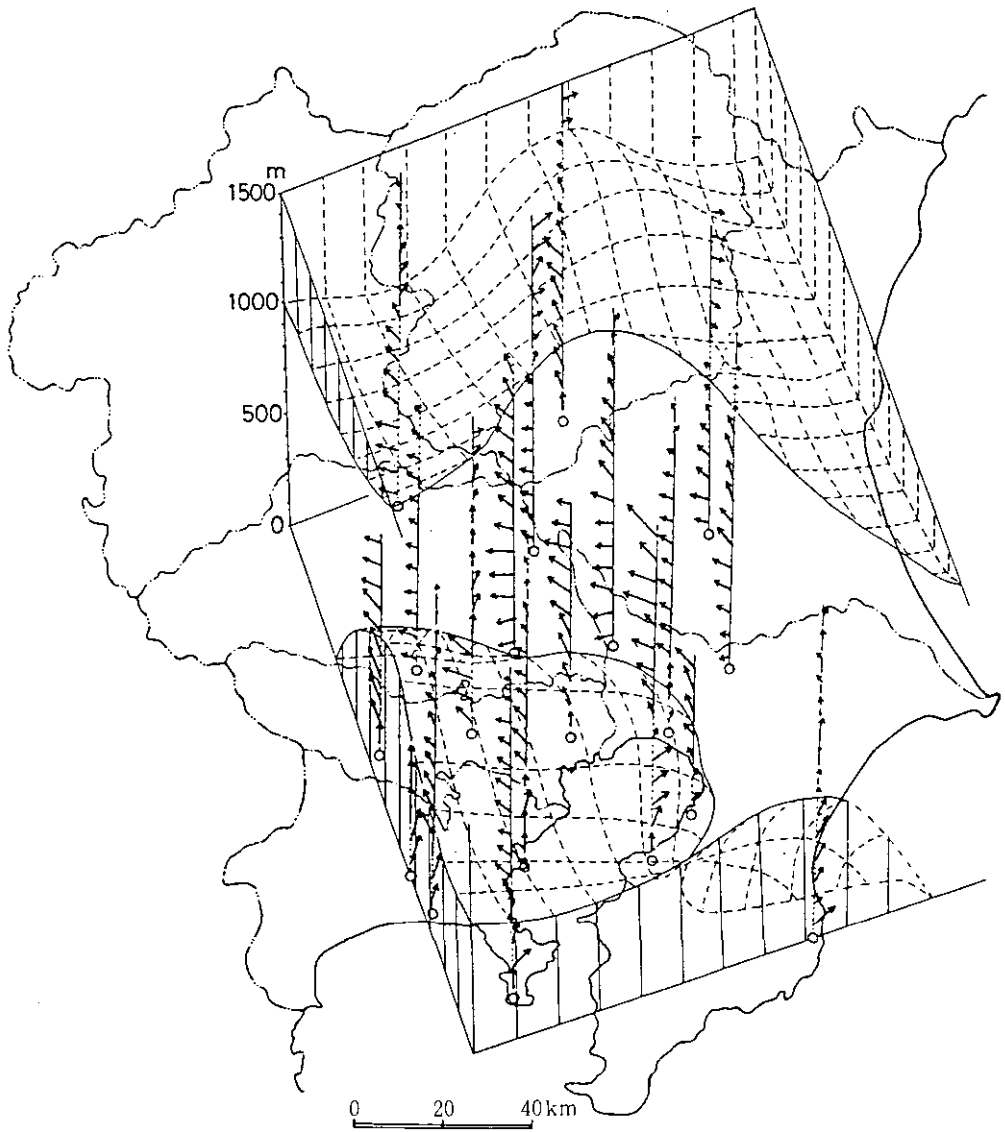


図 14 1979年7月31日の上層風立体分布
○印は観測点の位置を示し、各観測点の上空1500mまでの高度100mごとの風向風速を、上方を北とする風ベクトルで表わした。15時については、これを集成して3次元的な成層構造を示した。

では1000m程度であった。したがって、上中下各層の気流とも南高北低の傾きをもっていた。航空機によるオゾン測定結果によれば、下層の南系気流中で濃度が高く、これを抜けると低くなった。



(b) 15時
図 14 (つづき)

8月1日は、南よりの風が卓越し風系の構造は前日より単純であった。6時と15時の上層風立体分布を図15に示す。前日の夕方から強まった南～南西の風が、東京湾から房総半島の付近では夜の間も続き、その厚さがしだいに増して早朝には2000 m前後になった。関東内陸部では夜間の風が弱く、地上から500～700 mまでは1～2 m/s以下の風速であった。この風は西部では北～西よりの風向で陸風ないし山風と考えられるが、東部では東よりの風向で埼玉県付近が風の収束域になっていた。700～1700 m付近の高さでは南よりの2～3 m/sの風で、それより上層は西～南西の風であった。10～11時ごろから、南関東に卓越していた南よりの風が北関東まで広がった。

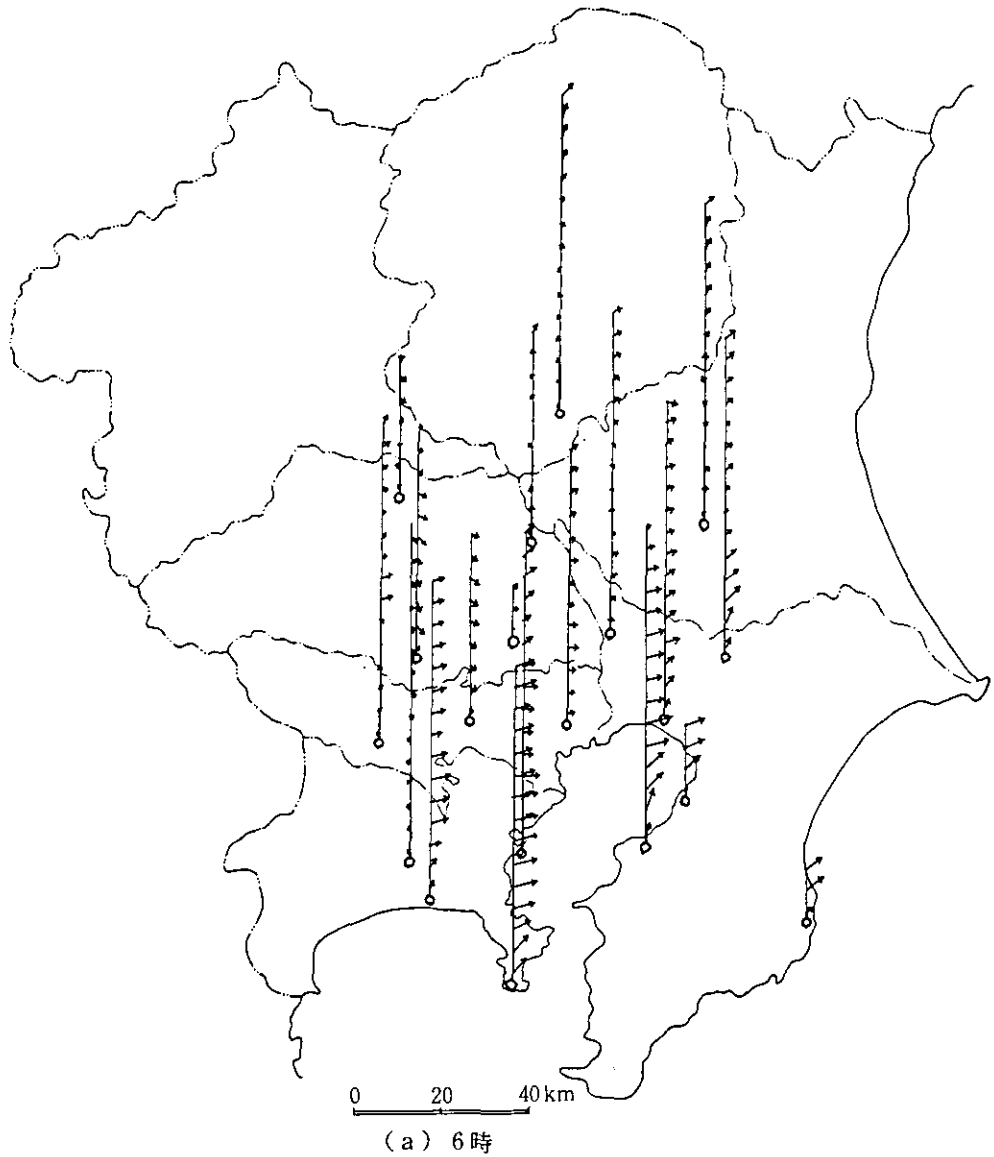
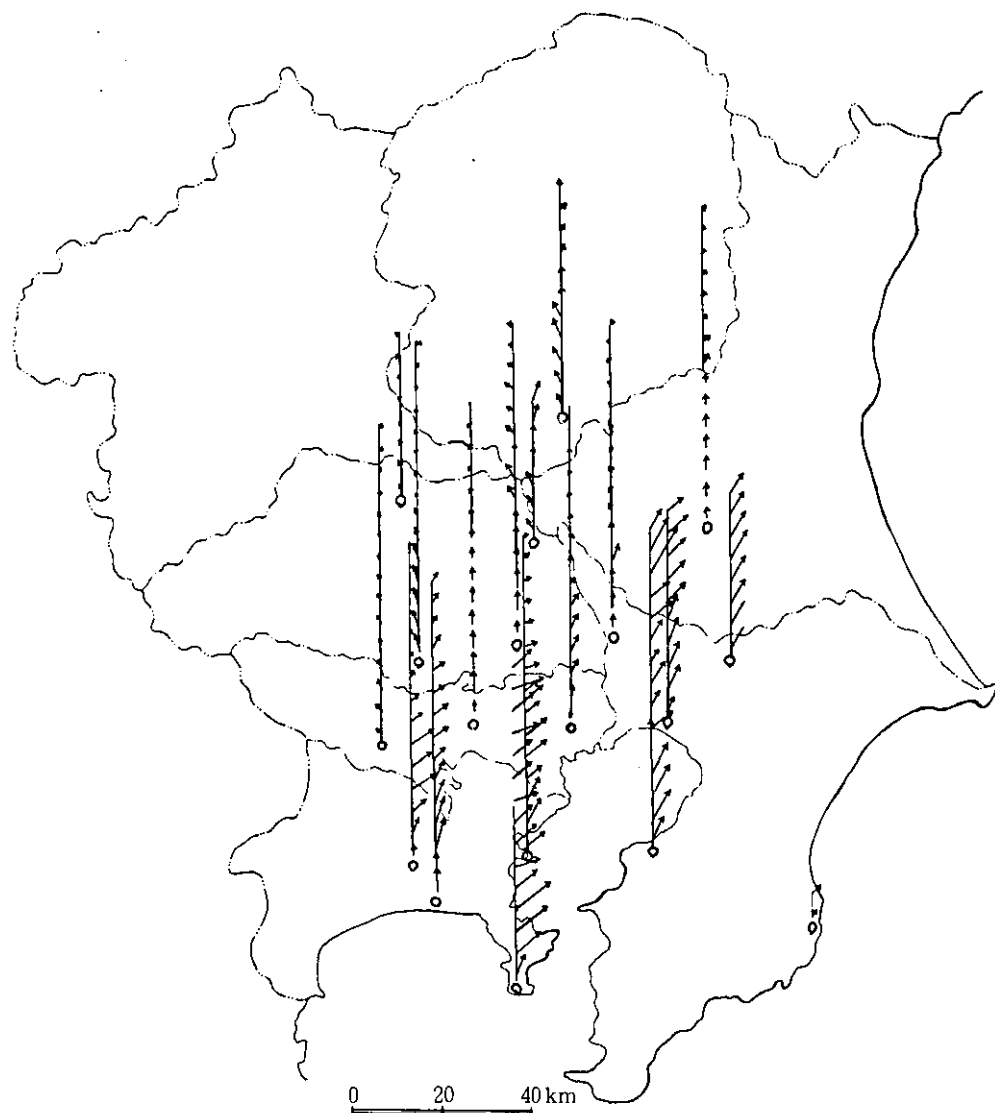


図15 1979年8月1日の上層風立体分布
図中の記号は図14に同じ

南関東では観測された3000 mまで全て南西風であったが、北関東ではその厚さが1200～1500 m程度で、夕方には厚さが減少した。航空機調査によれば、前日午後生成されたオゾンの高濃度気塊が、夜の間も100 ppb以上を保ち風の収束域となっていた東京から埼玉県南部付近に滞留していた。汚染気塊の厚さは弱風層の厚さにほぼ対応していた。日中はこの汚染気塊のオゾン濃度が再び上昇し、南風により北へ移動した。



(b) 15時

図 15 (つづき)

以上のように、風系とオゾン濃度は3次元的にも密接に対応していた。すなわち、7月31日は南よりの海風が埼玉県南部までしか入らず、その中に汚染物質が蓄積して高濃度のオゾンが生成された。この汚染気塊は弱風で収束域であった埼玉県付近に夜の間も滞留したが、地上付近のみは濃度が低下した。翌8月1日は、汚染気塊が滞留していた埼玉県南部で、まずオキシダント及びオゾンの濃度が上昇し、南風が北関東まで入るにつれこの汚染気塊も北へ移動した。

5. まとめ

本報では、筆者によるオキシダント高濃度分布と局地風系の関係に関する近年の研究結果の概要と、1979年夏季の調査時の気象状況、風系、汚染濃度分布の概要を述べた。それらの結果をまとめると次のようになる。

(1) 房総半島北部における大気汚染の分布研究から、オキシダント高濃度の現われ方は比較的小地域の中でも明瞭な地域差があることが知られ、この地域差は海風および海風前線のオキシダント濃度分布に対する影境の面から説明される。すなわち、高濃度は東京湾の沿岸部における海風域にみられる。海風前線はオキシダント高濃度日はほぼ同じ位置に現れ、前線帯を形成し、その結果当地域がいくつかの小地区に区分される。

(2) 高濃度発生日には特徴的な風系日変化がみられ、房総半島の東京湾岸における統計調査から2つのタイプが見出された。しかし、これは当地域の局地現象ではなく、関東地方全体に及ぶメソスケールの風系の一部を構成するものである。関東地方の風系日変化の2つのタイプに応じて高濃度域の広域的な分布が大きく異なる。一方は南よりの海風による海風前線が東京湾から10~20 km 入った所に数時間にわたって停滞する場合で、オキシダント高濃度域が関東の南部に現われるので、これを南関東型とする。他方は海風前線が停滞せず関東全域が南風になる場合で、高濃度域が関東北部に現われるので、これを北関東型とする。

(3) この風系日変化の違いは、関東地方及びその周辺の気圧分布と気温分布の違いによく対応する。南関東型の日には相対的な低圧域、高温域が南偏してここに海風前線が停滞するが、北関東型の日には、低圧域、高温域が南関東型の日よりも北偏して南風が北関東まで吹き込む。

(4) 1979年夏季調査によれば、7月31日の風系とオキシダント濃度分布は典型的な南関東型、8月1日は北関東型であった。7月31日は南よりの海風が500 m前後の厚さで、埼玉県南部に海風前線が停滞し、この海風層内に汚染物質が蓄積して高濃度のオゾンが生成された。この汚染気塊は夜間に弱風で収束域であった埼玉県付近に滞留した。このため地上では、濃度低下したものの上空では700~800 mの高さまで100 ppb 以上を保った。翌8月1日の朝、埼玉県付近に滞留していた汚染気塊のオゾン濃度が再び上昇し、地上の高濃度域も午前中にその付近に現われた。南風は前日より早くから吹き、正午前後から南風の領域が北へ拡がり始めた。この風とともに高濃度域も北へ移動した。

文 献

- 1) 環境庁(1976): 昭和50年度光化学スモッグ統計・解析調査報告書, 388p. など
- 2) 関東地方公害対策推進本部大気汚染部会(1973~1977): 光化学スモッグ共同調査報告書, 昭和47年度~昭和51年度. など
- 3) 一都三県光化学スモッグ調査研究会(1977): 一都三県光化学スモッグ調査研究会報告書一 昭和51年8月13日を中心として一, 121p.

- 4) 関東地方公害対策推進本部大気汚染部会 (1978) : 関東地方光化学オキシダント広域解析調査, 185p.
- 5) 神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会 (1976 ~ 1978) : 神奈川県臨海地区大気汚染調査報告書, 昭和 50 年度 ~ 昭和 52 年度.
- 6) 環境庁 (1978 ~ 1980) : 光化学大気汚染予測システム設定調査報告書, 昭和 52 年度 ~ 昭和 54 年度.
- 7) 岡部真一・菊地 立 (1975) : 局地風系と大気汚染 (第 2 報) — オキシダント 濃度の地域相関. 千葉公研報, **3**, 59 - 67.
- 8) 菊地 立 (1979) : 市原地域の海陸風前線帯とオキシダント濃度の関係 — 局地風系と大気汚染 (第 5 報). 千葉公研報, **11** (2), 1 - 10.
- 9) 菊地 立・太田久雄 (1977) : 1973 年 5 月 25 日と 8 月 8 日における市原地域のオキシダント高濃度に関する局地気象の事例解析 — 局地風系と大気汚染 (第 4 報). 千葉公研報, **8**, 49 - 63.
- 10) 菊地 立 (1977) : 市原地域におけるオキシダント高濃度発生日の地上風系日変化 — 局地風系と大気汚染 (第 3 報). 千葉公研報, **7**, 27 - 38.
- 11) 菊地 立 (1980) : 高濃度大気汚染の分布に関する局地気候学的研究. 千葉公研報, **12** (1), 13 - 129.

II-3

光化学汚染質の空間分布とその立体的挙動

Distribution of Photochemical Pollutants and its Three-dimensional Behavior over Kanto District

鶴野伊津志¹・若松伸司¹・鈴木 睦¹・小川 靖¹

Itsushi UNO¹, Shinji WAKAMATSU¹, Makoto SUZUKI¹
and Yasushi OGAWA¹

要 旨

1979年7月31日～8月2日にかけて実施された航空機による光化学スモッグの立体観測結果の解析を行った。観測では4機の航空機を同時に利用し、垂直断面分布の測定が行われた。本論文における解析は、光化学汚染気塊の平均流による移流パターンの把握という観点より行い、三次元的流跡線解析により汚染気塊の挙動をとらえた。流跡線解析に対して重要な気流場は、パイロットバルーン観測データに客観解析を適用して得た。

関東地域では、一般風が弱い場合、海陸風循環が光化学スモッグの発生に重大な因子となることが知られているが、特に、早朝の東京湾岸の工業地帯から排出された一次汚染質が陸風(北東風)により南下し、相模湾上で光化学的に変質し海風の侵入で内陸部に達し、高濃度域を形成することが流跡線解析により示された。

早朝における夜間の温度逆転層の存在が一次汚染質の拡散を妨げ、高濃度を保ったまま北東気流により相模湾上へ移流し、湾上が光化学汚染質の貯蔵庫となり、海風により夕方まで高濃度O₃気塊を内陸部へ供給する。一方、海面層内ではNO_xの拡散は制限されるが海面前線の前面には混合の進んだ領域が存在し、NO_xを上空1000～15000 mまで輸送している。

一方、7月31日、8月1日の両日にわたり早朝上空500～1000 mにかけて100 ppbを超えるO₃が観測された。これは、前日以前に形成された汚染気塊であり、日中混合層の上昇により混合層内に取り込まれ、二次生成物の濃度上昇を加速する。このような、早朝逆転層の上aloftするO₃層の存在や相模湾の汚染質の蓄積能力が関東平野内における汚染質の滞留時間スケールに対して重要である。

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町
The National Institute for Environmental Studies, Atmospheric Environment Division, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

Abstract

The spatial distribution and transport process of photochemical pollutants covering the Tokyo Metropolitan Area in Japan were investigated from 31 July to 2 August 1979 using instrumented aircraft. In the experiment, the vertical profiles of pollutants were observed using four instrumented aircraft. This paper mainly considers the transport process of the polluted air mass using three-dimensional trajectory analysis. In this trajectory analysis, we determined the hourly wind field by objective analysis techniques from pilot-balloon observation data.

In the Tokyo Metropolitan Area, the sea-land breeze circulation is an important factor in the photochemical oxidant formation inland, when the geostrophic wind is weak. The nighttime radiation inversion observed in the early morning prevents the mixing of primary pollutant emitted from the big coastal industrial zones around Tokyo Bay. These pollutants are then advected to the Sagami Bay area by the land breeze and the Bay area acts as storage tank for the pollutants. These pollutants are then converted to secondary pollutants resulting in a high ozone air mass inland with the penetration of the sea breeze. The sea breeze layer is thermally stable and inhibits vertical mixing of NO_x . On the other hand, at the front of sea breeze zone, a highly turbulent area transports the NO_x to 1,000–1,500 m above mean sea level.

Polluted ozone air masses, whose concentration exceeded 100 ppb, were observed at 500–1,000 m on both 31 July and 1 August 1979. It was observed that the maximum ozone concentration on the second day exceeded that on the first day. These ozone air masses contained aged pollutant and they were entrained into the mixing layer in accordance with the elevation of the mixing layer. This accelerated the formation rate of secondary pollutants. These early morning, high ozone concentrations and the storage capacity of Sagami Bay area are important factors in the time scale of the air pollution phenomena in this region.

1. 諸 言

関東地域において夏季に多発する光化学大気汚染による被害は、一次汚染質として排出された NO_x 、Hydrocarbon が大気中で移流・拡散しつつ光化学反応を行うことによって生じる。一次汚染質の主要な発生源としては、京浜・京葉の2つの臨海工業地帯と自動車からの寄与が多く、特に、臨海域の発生源より排出された汚染質は、海陸風等の局地風により、発生源とは遠く離れた地点に被害をもたらすことがある。このような夏季の関東地域における光化学汚染現象の実態の把握と、その移流・拡散・変質の動態の把握を目的とし、4機の航空機を利用した大規模な光化学汚染質の立体観測を南関東地域を中心として、1979年7月31日～8月2日にかけて実施した。本報文では、その基礎的な解析結果を示す。

夏季に観測される光化学 O_3 濃度は、地上より高い所(主に300～1000 m)で最大値を示すことが多く、地上では自動車からのNO等の発生のために低く押えられる傾向があり、その空間分布は気流に大きく依存している。特に、関東地域は地形的にも、湾と半島と山岳が水平スケールで約100×200 km²程度の範囲に入り込んだ複雑な形態をとり、高濃度汚染の出現には、一般風の大きさと

局地風が重要な因子となる。このため、航空機等を用いた汚染気塊の立体的挙動の観測が重要な意味をもつ。

航空機を利用した光化学汚染気塊の立体観測は、ロサンゼルス地域を中心として数多く実施され、多くの知見が得られている^{2)~9)}。しかし、その多くは、汚染現象の定性的な把握の領域にとどまっておき、高O₃汚染気塊などの分布とその履歴を一次汚染質の発生源と対比した議論は十分とは言えない。本論文では、光化学汚染気塊の平均流による移流という観点より気塊の三次元的挙動について考察する。

気塊の三次元的挙動を追跡する方法としては三次元的流跡線解析が有効と考えられる。この場合、三次元的平均流の推定が結果に重大な影響を与える。三次元気流場の推定には、気流の客観解析法¹⁰⁾が有効であり、本論文では、パイロットバルーン観測による上層風データに対し客観解析を適用し、観測期間中の毎時間の鉛直流を含む立体的三次元気流場を推定し、光化学汚染質の垂直断面分布と汚染気塊の立体的挙動の解明を行い、局地気流と汚染分布の関係の定量的な解析を行う。

2. 観測データ

1979年の観測では4機の航空機を用いて上空300 m から1500 m までの光化学二次汚染質の立体分布と気象要素の観測を行った。観測に使用した航空機は、Cessna-402型2機、404型1機及びAero Commander 685型(以下AC-685)1機である。

計測されたガス状汚染物質は、O₃、NO、NO_xであり、気象因子としては、気温、湿度、気圧およびUVの測定を行っている。なお、AC-685においては、粒子状物質とHydrocarbonの観測も実施した。4機の航空機に搭載した測定器の一覧を表1に示した。

観測は1日4~5回のRUNが行われ、その主要な飛行コースを図1に示す。早朝と深夜のflightを除き基本的には、4機がほぼ同時に同じ垂直断面を飛ぶことを目的としており、各flightには3桁のコードを付けRUN IJKと呼ぶことにする。ここで、Iは観測日を示し、Jは第I日の何番目のflightかを意味し、最後のKは飛行高度を示す示標である。なお、本論文では、4機同時のflightを示すためにRUN IJと略記することがある。

前述の航空機観測と平行してパイロットバルーンによる上層風の観測と低層ゾンデによる温湿度の垂直分布の観測、及び、上空データとの対比のために関東一都六県の大気汚染常時監視基準測定局(以下、地上測定局)のデータの収集を行った。

パイロットバルーン及び低層ゾンデの観測点を図1に示した。パイロットバルーンの観測は7月30日2100 JST から8月2日1800 JST まで1時間毎に、一点観測法により100 m 毎の平速風速データを上空3000 m まで得た。また、地上測定局のデータは主にNO、NO_x、オキシダント、風向及び風速の一時間値であり、関東地域をカバーするように約150地点を選んだ。

表1 航空機に搭載した測定機器一覧表

Parameter	Analysis Technique	Resolution	Manufacturer	#1	#2	#3	#4
				AC-685	C-404	C-402	C-402
NO/NOx	Chemiluminescence	2-1000 ppb	Kimoto	0	0	0	0
Ozone	Chemiluminescence	1-1000 ppb	Kimoto	0	0	0	0
Condensation Nuclei (CN)	Light attenuation		Environmental One	0	-	-	-
UV Radiation Intensity	UV radiometer		Eppley	0	0	0	0
Aerosol size Distribution	Optical particle counter		Rion	0	-	-	-
Humidity	Humicap	0-100%	Ogasawara	0	-	-	-
Temperature	Platinum resistance	0-50°C	Kimoto	0	0	0	0
Altitude	Pressure diode		Nissho	0	0	0	0
Nitrate Sulfate	Fluorocarbon filter Ion Chromatography		Dionex	0	-	-	-
Hydrocarbon	Glass vessel Gas Chromatography		Shimadzu	0	-	-	-
Position	LORAN-C		Furuno	0	0	-	-
Operation Height				350 m	650 m	900 m	1200 m

3. 気流場の客観解析法

3.1 はじめに

首都圏における大気汚染現象は水平スケールで100~200 km程度、時間スケールで数日に及ぶことがある¹⁾。これらの現象を解明するには、まず第一に三次元的気流場を正確に推定し、汚染気塊の輸送過程を把握する必要がある。特に上昇、下降流の存在が汚染質の輸送に重要な因子と考えられる。

通常、パイバル測定や地上観測点では、水平成分のみが観測される。それゆえ、何らかの方法で連続の式を満足する三次元気流場を推定する必要がある。前節で述べたパイバル観測点や地上測定点は関東平野というスケールで見ただけの場合、その分布はまばらであり不規則な分布である。これらのデータを基に、大気汚染のシミュレーション(Euler系及びLagrange系)や流跡線解析を行う場合、メッシュ点にデータを補間することが有利であり、不規則に分布した観測点のデータをメッシュ点データに変換する必要がある。この処理の一つに客観解析法があり、

i) 空間的にまばらで不規則な観測データを計算領域内のメッシュ点に補間し

ii) i)の値を初期値として領域内で適切な物理的拘束条件を満足するように修正すること。

の2段階のステップで定義される¹¹⁾。なお、以下便宜上、i)を内挿ステップ、ii)を修正ステップと呼ぶことにする。

本節では、上記のi)、ii)の両ステップの簡単なレビューと検討を行い、次節での具体的解析法の基礎とする。

3.2 客観解析法の概要

3.2.1 内挿ステップについて

客観解析法の第一ステップである内挿法については、Goodin *et al.*¹⁰⁾ が広範なレビュー及び比較を行っている。気象力学関係でよく利用される内挿法は、

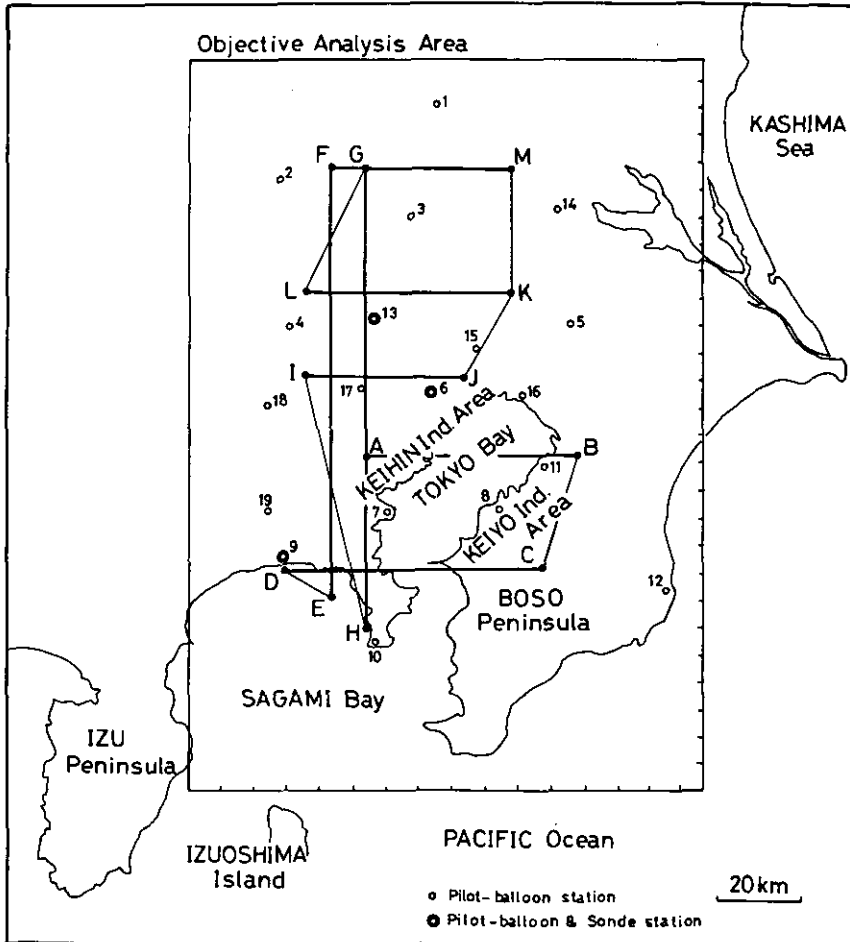


図1 調査対象地域と飛行コース及び気流場の客観解析の範囲

パイロットバルーン及び低層ゾンデ観測点：

- | | | | |
|---------|---------|--------|---------|
| 1. 小山 | 2. 熊谷 | 3. 幸手 | 4. 入間 |
| 5. 印西 | 6. 大手町 | 7. 横浜 | 8. 袖ヶ浦 |
| 9. 茅ヶ崎 | 10. 三浦 | 11. 市原 | 12. 大原沼 |
| 13. 浦和 | 14. 筑波 | 15. 流山 | 16. 津田沼 |
| 17. 武蔵野 | 18. 八王子 | 19. 厚木 | |

1) 重み付き内挿法：メッシュ点での値をその近傍の観測点の加重平均で表現する方法であり、次のように書ける¹⁰⁾：

$$C_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^N C_k W_k(r)}{\sum_{k=1}^N W_k(r)} \quad (1)$$

ここに、 C_{ij} ：(i, j)メッシュでの補間値、 C_k ：観測点 k での観測値、 $W_k(r)$ ：観測点 k の (i, j)メッシュへの重み関数、 r ：メッシュ (i, j) と観測点 k との距離、本法で問題となるのは、重み関数の与え方であり、

$$W_k(r) = 1/r^n, 1/(1+\alpha r^\beta), \exp(-\alpha r^n)$$

等が用いられる。また、メッシュ (i, j) への影響を及ぼす範囲を限定する意味で、影響円の半径に関する議論もなされている¹²⁾。

2) 最小二乗多項式近似内挿法：データ曲面を 2 次程度の多項式で近似する方法で、例えば

$$C_k = f(x_k, y_k) = a_0 + a_1 x_k + a_2 y_k + a_3 x_k y_k + a_4 x_k^2 + a_5 y_k^2 + \epsilon \quad (2)$$

と仮定し $\sum_{k=1}^N (C_k - C_k)^2 \rightarrow \min$. よりパラメータ a_i を定め、メッシュ (i, j) の補間を行う。Goodin *et al.*¹⁰⁾ は $1/r^2$ の重みをつけた 2 次の多項式近似法を局所的に適用する方法が精度および計算費用からも良い結果を与えたと報告している。

なお、スプライン内挿法および Akima の方法^{13), 14)} は、区分的に多項式を連続させるもので 2) に分類可能である。

3) 最適内挿法：Synoptic スケールの気象データの補間に有効とされ、“統計的意味で平均二乗誤差を最小とする内挿法¹⁰⁾”と言われている。具体的内容は Dratt¹⁵⁾、Cats¹⁶⁾ が詳しい。

の 3 通りに分類できる。

以上に述べた内挿法のどれを利用するかは多分に経験的要素が多く、得られた解にも一意性のない場合が多い。それゆえ、対象地域の特殊性を十分に考慮して、データ数や目的に応じ、経験的に判断する方がよい。また上記の手法のうち、補外を含むような場合には、2) の方法は不適当である。

3.2.2 修正ステップについて

次に第 2 の修正ステップについて検討する。三次元気流場を扱う場合、物理的制約条件としては、非圧縮性流体の連続の式 $\text{div } \mathbf{v} = 0$ を用いるのが最も合理的であろう。従来提案されている解析法は次の 4 通りに分類できる：

1) 直接差分法：連続の式 $\text{div } \mathbf{v} = 0$ を直接差分化し、垂直方向に積分し w 成分を逐次定めてゆく方法。即ち、

$$w_i = w_{i-1} + \int_{z_{i-1}}^{z_i} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) dz \quad (3)$$

この方法による推定は Keen *et al.*⁸⁾, Wakamatsu *et al.*¹⁷⁾ などが用いている。また, Reynold *et al.*¹⁸⁾ は, $\text{div } \mathbf{v} = 0$ を地形に沿った座標系 z^* を

$$z^* = \frac{z - z_G}{z_T - z_G} \quad (4)$$

(ここで z_G : 標高, z_T : 領域の top であり境界面にとられる。)

適用している。本方法の特徴は水平成分 u, v は何らの修正も受けない点にあり, w の推定誤差が垂直方向に伝播する点である。

2) 点反復法: Liu and Goodin¹⁹⁾ は Endlich²⁰⁾ のアルゴリズムを修正して, 二次元気流場の発散量を減少させるアルゴリズムを提案した。これは, 初期水平発散量 $D_{ij}^{(0)} = \left(\frac{\partial u^0}{\partial x} + \frac{\partial v^0}{\partial y} \right)_{ij}$ を用いて u, v 成分を逐次修正していくもので, 彼らは測定点データを修正しないという意味で “fixed velocity-station method” と呼んでいる。

3) 三次元反復法: Goodin *et al.*¹¹⁾ は 1), 2) を組み合わせて三次元に反復法を拡張した。彼らは, 式(4)の座標系を用いて, 水平発散量を各層ごとに算出し, 鉛直流を求め, それを固定して 2) の反復法により水平成分を修正した。この方法の特徴は各高度層ごとに鉛直流を算出する点で, これにより 1) で指摘した誤差の蓄積を防いでいる。

以上の解析法はすべて連続の式の差分化を基礎として定式化されており, 直接的方法と言える。これに対して Sherman²¹⁾ は Sasaki の変分法^{22), 23)} における強い拘束条件を利用して次の方法を提案した。

4) MATHEW法 (Mass-Adjusted Three Dimensional Wind field model): 本法は連続の式 $\text{div } \mathbf{v} = 0$ を制約条件とし, Lagrange の multiplier λ を用いた汎関数 $J(u, v, w, \lambda)$ の最小化問題として定義される。即ち:

$$\begin{aligned} J(u, v, w, \lambda) &= \iiint \left[\alpha_1^2 (u - u^0)^2 + \alpha_1^2 (v - v^0)^2 + \alpha_2^2 (w - w^0)^2 \right. \\ &\quad \left. + \lambda \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \right] dx dy dz \quad (5) \\ &= \iiint \left[(\mathbf{v} - \mathbf{v}^0)^t A (\mathbf{v} - \mathbf{v}^0) + \lambda \text{div } \mathbf{v} \right] dx dy dz \end{aligned}$$

ここで $\mathbf{v}^0 = [u^0, v^0, w^0]^t$: 観測ベクトル, $\mathbf{v} = [u, v, w]^t$: 修正気流場ベクトル, λ : Lagrange multiplier, α_1, α_2 : Gaussian precision moduli であり

$$\alpha_i^2 \approx 1/2 \sigma_i^2 \quad (6)$$

A : α_1, α_2 よりなる対角重み行列

$$A = \{ \alpha_1^2, \alpha_1^2, \alpha_2^2 \}_{diag} \quad (7)$$

第一変分 $\delta J = 0$ により次の Euler - Lagrange の方程式

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}^0 + \frac{1}{2} A^{-1} \text{grad } \lambda \quad (8)$$

$$\text{div } \mathbf{v} = 0 \quad (9)$$

が得られ、(8)を(9)に代入することにより、

$$\nabla \cdot \{ A^{-1} \text{grad } \lambda \} = -2 \nabla \cdot \mathbf{v}^0 \quad (10)$$

なる三次元 Poisson 型方程式が得られる(以下これを λ -方程式と呼ぶ)。即ち、(10)を解き λ を得、(8)により修正気流ベクトル \mathbf{v} を得る。(10)は三次元の方程式であり、差分化し、反復法(Successive Over-Relaxation method, SOR)により数値的に解く必要がある。

(10)式の境界条件は $\delta J = 0$ が停留点であるための条件より得られ、 $\lambda = 0$ 、 $\partial \lambda / \partial n = 0$ のいずれかになる。その各々には $\lambda = 0$ (flow-through 境界)、 $\partial \lambda / \partial n = 0$ (no-flow through 境界) としての意味が対応する(ただし、 n は境界の法線方向を意味する)。²¹⁾

MATHEW 法の物理的意味は、(8)を

$$2A(\mathbf{v} - \mathbf{v}^0) = \text{grad } \lambda \quad (11)$$

と変形することにより明確化される。即ち、『MATHEW 法とは、修正ベクトル場 $2A(\mathbf{v} - \mathbf{v}^0)$ のスカラーポテンシャル関数 $\lambda(x, y, z)$ を決定すること』であり、 $2A(\mathbf{v} - \mathbf{v}^0)$ の流線関数の決定と等価である。さらに境界条件の意味は、 $\lambda = 0$ は境界を流線が通過することであり、 $\partial \lambda / \partial n = 0$ は境界で閉じることと言い換えられる。

MATHEW 法における恣意性は α_1 、 α_2 の決定にある。一般には、比 α_1 / α_2 が大きくなると w 成分が大きき算出され、逆に小さくなると水平成分が大きき修正を受けると言われている。

以上の方法の比較、検討は Liu and Goodin¹⁹⁾、Goodin *et al.*¹¹⁾、Kitada *et al.*²⁴⁾ などが行っている。

Liu and Goodin¹⁹⁾ は、彼らの 2) の方法と Endlich²⁰⁾、Dickerson²⁵⁾ の方法との比較を行い、2) の方法は測定点の風速を保ちつつ、発散量を減少できたと報告している。一方、Goodin *et al.*¹¹⁾ は、Los Angeles 地域に対して、3)、4) の比較を表にしている。彼らは、MATHEW 法における内部境界の問題を指摘し、(4)式で表わされる座標系を推している。発散量は 4) の方が小さくできるが、計算コストが 5 ~ 10 倍かかること、 α_1 、 α_2 の決定が恣意的であることを指摘している。Kitada *et al.*²⁴⁾ は、二次元海陸風モデルと愛知県三河地域における観測値を用いた検討をしている。それによると i) 直接差分法 1) は過大な鉛直風をもたらすことが多く、また水平成分は修

正されないため、初期推定に正確さが要求されること。ii) MATHEW法はパラメータ a_1/a_2 により結果が変化し、最適値として彼らの計算例では、総発散量と流れ場の妥当性より $(a_1/a_2)^2 \cong 10^{-3}$ 程度を推している。

以上の結果を考慮すると、修正ステップの解析法としては、MATHEW法を地表面に沿った座標系に変形して用いるのが物理的意味も明確であり、合理的と考えられる。

3.3 首都圏地域の MATHEW 法の適用について

本節では、前述の MATHEW 法の地表面座標系への変換と首都圏域への適用法について述べる。地表面座標系への変換の際の座標系としては、

$$i) \quad z^* = z_T \cdot \frac{z - z_G}{z_T - z_G} \quad (12)$$

$$ii) \quad \rho = z - z_G \quad (13)$$

の2つが考えられる。i)の変換は、気象力学特に海陸風などの局地風のシュミレーション・モデルなどに多用されている(Reynolds¹⁸⁾, Pielke²⁶⁾, Kikuchi *et al.*²⁷⁾)。一方、ii)の座標系は完全に地形に沿った z 軸を有するものである。座標系としては、 z^* 系が多用されているが、パイロットバルーンの観測が地表面から 100 m ごとに得られていることや差分計算の有利性等を考慮して、座標系として ρ 系を採用した。

ρ 座標系を利用すると、MATHEW 法の基本方程式系は、

$$J(v, \lambda) = \int [(v - v^0)^t A (v - v^0) + \lambda \operatorname{div}^* v] dx dy dz \quad (14)$$

ここで

$$\operatorname{div}^* v = \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial z_G}{\partial x} \cdot \frac{\partial u}{\partial \rho} + \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial z_G}{\partial y} \cdot \frac{\partial v}{\partial \rho} + \frac{\partial w}{\partial \rho} \quad (15)$$

となり、第一変分 $\delta J = 0$ より、Euler - Lagrange の方程式は、

$$v = v^0 + \frac{1}{2} A^{-1} \operatorname{grad}^* \lambda \quad (16)$$

$$\operatorname{grad}^* \lambda = \left[\frac{\partial \lambda}{\partial x} - \frac{\partial z_G}{\partial x} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial \rho}, \quad \frac{\partial \lambda}{\partial y} - \frac{\partial z_G}{\partial y} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial \rho}, \quad \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \right]^t$$

となり、解くべき λ 方程式は式(16)を式(15)に代入することにより得られる。

境界条件は、flow-through 境界において $\lambda = 0$, non-flow-through 境界 ($\rho = 0$ のみ)で

$$\delta w = \frac{\partial z_G}{\partial x} \delta u + \frac{\partial z_G}{\partial y} \delta v$$

と書け、境界条件が原型式に比して簡単化されている。

以上で議論した客観解析法を用いて、平均的気流場を定め、汚染気塊の立体的挙動を追跡するために、首都圏地域に次の手順により適用した。

1) 計算領域の設定：計算領域として、緯度 $34^{\circ}50'$ 、経度 $139^{\circ}07'50''$ の点を原点として東西方向メッシュ中(Δx) = 5.65 km, 南北方向 $\Delta y = 4.63$ kmとした 22×38 のメッシュとした(図1参照)。これは、海陸風循環を考えた際に相模湾の寄与が重要であることを加味している。垂直方向は、flight 最高レベルを考慮して上空1700 mとし、 $\Delta \rho$ はパイバル観測の整合性より $\Delta \rho = 100$ mとした。

2) 標高データ：MATHEW法に必要な標高データ $z_c(x, y)$ は国土地理院発行の国土数値情報²⁸⁾標高データ・ファイルKS-110より上記の領域を編集した。なお、領域のメッシュ化の原点は国土3次メッシュコードでは52392100に相当する。

3) 空間内挿法：風の内挿法には、相模湾域及び太平洋が補外領域となることを考慮して重み付き内挿法を利用した。重み関数 $W_k(r)$ としては、距離の二乗の逆数を利用した。即ち、

$$v_{ij}^0(\rho) = \frac{\sum_{k \in K} v_k(\rho) W_k(r)}{\sum_{k \in K} W_k(r)} \quad (17)$$

(ここで K はメッシュ(i, j)に最も近い5個の観測点を意味する)であり、気流の局地性を考慮するため、メッシュ(i, j)の補間は、その点に近い5個の観測点の加重平均によった。これは影響円の半径を可変としたことに相当する。なお、高度方向は $\rho =$ 一定のレベルごとに行った。

4) MATHEW法の λ 方程式の数値解法について

λ 方程式は3次元のPoisson型方程式であり、差分化して解かざるを得ない。差分化に対しては、中心差分を利用して、いわゆるstaggeredスキームを用いて、諸量は図2のように定義した。 λ 方程式はSORを用い、加速係数 $\omega = 1.8$ で計算した。SORの計算条件は、 $N_x = 22$, $N_y = 38$, $N_z = 17$, $\Delta x = 5.65$ km, $\Delta y = 4.63$ km, $\Delta \rho = 100$ m, $\alpha_1^2 = 0.01$, $\alpha_2^2 = 1.0$ である。

計算は国立公害研究所電子計算機室のHITAC M-180を利用した。1回のSORによる反復に

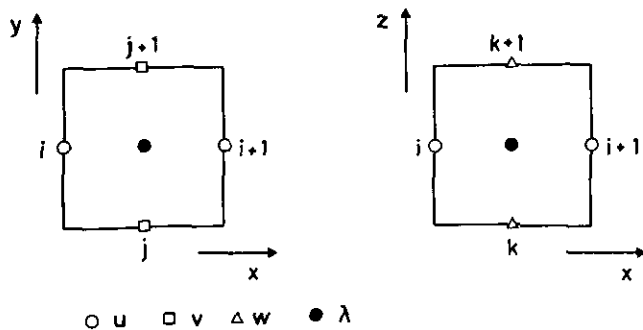


図2 λ 方程式の差分スキームにおける u, v, w, λ の定義

CPUで10分程度、反復回数は200-300回程度であった。

この客観解析により、気流場の全発散量を客観解析を行わない場合の1/10以下程度に落とすことができた。計算結果については、次節で汚染質の分布と共に示す。

4. 汚染質の立体分布とその挙動

4.1 はじめに

光化学汚染質の断面および平面分布の測定、解析例は多く行われている^{2)~9)}が、汚染質の時間的空間分布の変化と三次元気流場と結びつけた定量的研究は十分とは言いがたい。

汚染気塊の立体挙動を追跡する方法としては浮力を調整したテトルーンを追跡する方法が多く採用されている^{8), 29), 30)}。Los Angeles Reactive Pollutant Program (LARPP)では、3個のテトルーンの重心をヘリコプターに測定器を積んで追跡し、同一の汚染気塊の濃度変化を約6時間にわたり測定することに成功している³¹⁾。テトルーンによる方法は直接的流跡線の決定法と言える。このような方法は、我が国の関東地域のように航空路が入り組み、航空管制の厳しい領域には不適當であり、またテトルーンは熱的、局所的な上昇流の影響が大きく数10km程度の気塊の平均的な挙動を追跡するには不適當である。Angell *et al.*³⁰⁾は、テトルーンの軌跡と地上風系よりの間接的流跡線との比較を行い、両者は平均的には良い一致を示すと報告している。

本節では、特別観測により得られた光化学汚染質の立体分布とその挙動を、前節の三次元気流場による間接的流跡線解析を利用して検討をする。解析には、7月31日の早朝より8月1日早朝にかけて一般風が弱まり局地風の卓越したRUN 11 ~ RUN 21のデータを利用する。

4.2 観測期間中の気流場の概要

観測期間中の700 mb および800 mbにおける地衡風の時間変動を図3に示す。7月31日には気圧傾度がゆるみ一般風が弱くなり、関東地域では、500 m以下の下層部で海陸風の交替が顕著となり、500 ~ 1000 mの中層部では日中、東風が侵入し、その上層では西風成分が支配的であり全体として3層程度の気流構造をとった。特に、7月31日には鹿島灘からの東風の侵入が午後遅くま

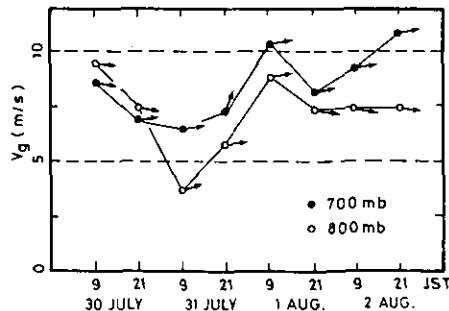


図3 調査期間中の地衡風(700 mb, 800 mb)の変動。図中の矢印は風向を示す。

で続いた点が特徴的であり、このため相模湾海風の侵入が埼玉県南部で阻止され、いわゆる南関東型の汚染パターン³²⁾となった。一方、8月1日～2日にかけては、気圧傾度力が強くなり南西の一般風が強く、気流の構造も2層程度となり、汚染質は北東に移流・拡散され北関東型の汚染パターンをとった。なお、観測期間中の立体的気流については、本報告書中の菊地³³⁾が詳しい。

4.3 汚染質の立体分布とその挙動

早朝及び深夜の flight を除き、ほぼ4機が同じ垂直断面を測定している。汚染質の垂直断面分布は、地上測定局データを加味し、測定高度間にはほぼ一次式で内挿し、平滑化を行った。なお、以下で示す流跡線は汚染気塊の平均的挙動に注目するために計算開始点のまわりの半径約10km程度の12点について計算を行い、その重心の挙動に注目している。

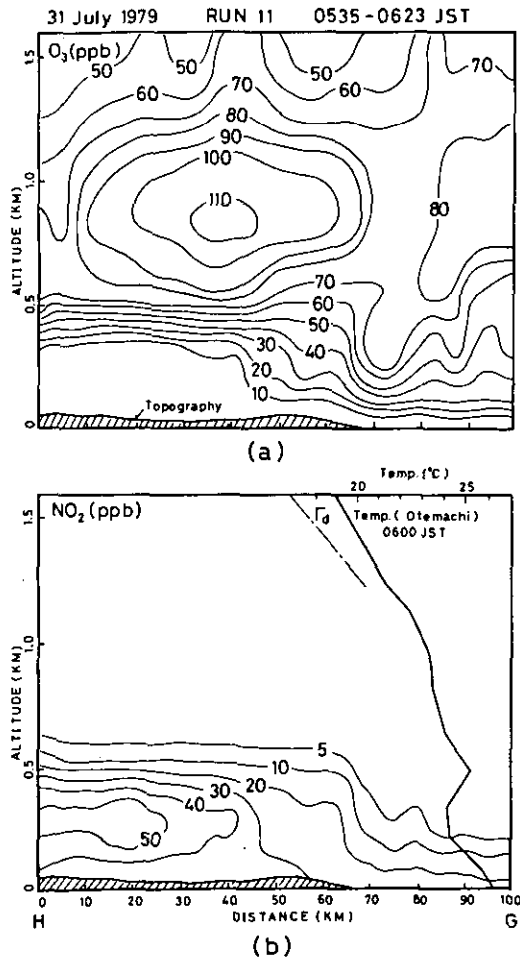


図4 Run 11のH-G断面のNO₂とO₃の垂直分布及び大手町における0600 JSTの気温分布、 Γ_d は乾燥断熱減率を示す。

光化学反応の初期的状態分布は早朝の RUN11 より得ることが出来る。RUN11 は7月31日 0430 ~ 0630 JST にかけて行われ、観測線 GH に沿った NO₂、O₃ の断面分布および大手町における温度の垂直分布を図4に示す。

早朝の気流の特徴は未明からの北部山岳方面よりの大規模な北東風が関東地域を覆っており、一次汚染質はほぼ定常的に相模湾方面に移流していた。

温度逆転層が400 ~ 500 m 付近に観測されているがその下部では NO₂ と O₃ が完全に逆相関であり、NO + O₃ → NO₂ + O₂ の反応により O₃ が分解されている。一方、逆転層上方には、前日以前に生成された O₃ 濃度が 100 ppb を超える汚染気塊が浮かんでおり、その気塊の大きさは、南北方向に40 km 程度(100 ppb 以上の範囲) ~ 55 km (70 ppb 以上) の大きさをもっている。

350 m レベルでのデータ RUN111 をもとに O₃ の 10 ppb 以下の zone を気流場を考慮して図示する(図5)。これは、山風により一次汚染が定常的に相模湾上へ移流していることを裏づける結果であり、相模湾上が一次汚染質の "貯蔵庫" となることを示している。

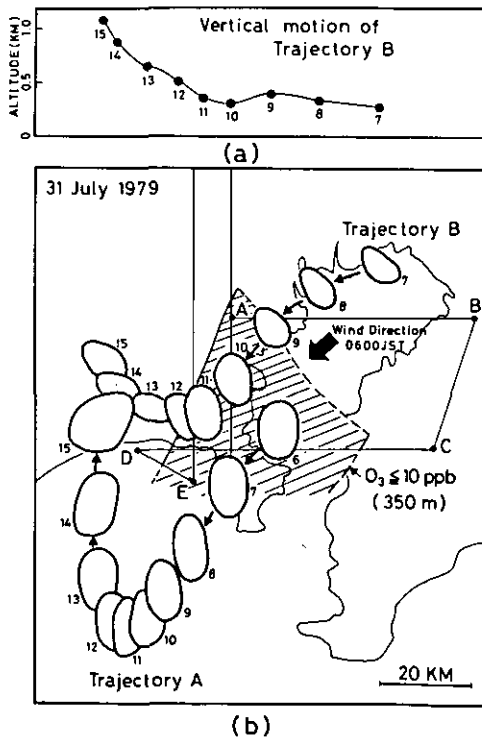


図5 汚染気塊の Trajectory 解析の結果(その1)

(a) Trajectory B の垂直方向の変化。図中の数字は時刻を示す。

(b) Trajectory A (0600 JST に 350 m の高度より計算)

Trajectory B (1000 JST に 350 m の高度より計算)

図中の斜線部分は RUN 111 において O₃ 濃度が 10 ppb 以下の範囲を示す。また(b)の太い矢印は 350 m の高度で 0600 JST の主風向を示す。

一方、神奈川県西部から東京都西部で午後急にオキシダントの高濃度化が進む。図6に神奈川県～埼玉県にかけての7月31日の地上のオキシダント濃度分布の変化パターンと海風前線の対応を示す。これによると内陸部の高濃度域と海風前線とは強い関連があり、特に、光化学汚染質の侵入が埼玉県南部で妨げられている。

図5に横浜～富津岬を結ぶ線上の地上350mを0600JSTに出発する気塊の流跡線(trajjectory A)を示す。相模湾上の風系はほぼ三浦・茅ヶ崎のパイロットバルーン観測点で代表されているため、海風による気塊の移流方向の反転位置に議論の余地があるが、一度相模湾上に出た一次汚染気塊が湾上で光化学的に変質し海風の侵入とともに内陸部へ侵入することを意味している。また、図6に示した神奈川県西部～東京都西部における高濃度汚染は、早朝の東京湾岸の工業地帯よりの一次汚染質の排出によると考えられる。

RUN12は0945～1130JSTにかけて行われ、観測線GHに沿ったNO₂、O₃の断面分布と温位の分布を図7に示す。

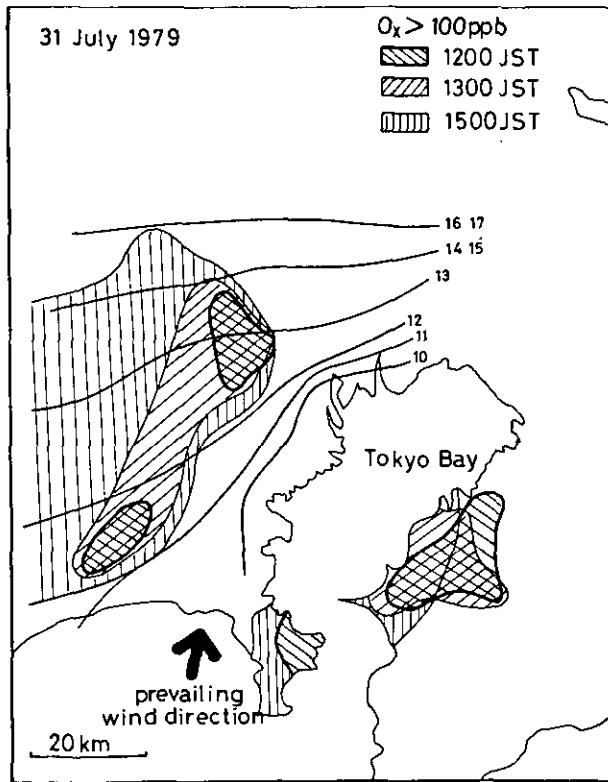


図6 1979年7月31日の海風前線の侵入時刻と地上におけるオキシダント濃度パターンの変化

海風の侵入は、三浦で1000 JST、茅ヶ崎で1100 JST頃から下層部で観測されるが、上空350 m付近の気流は早朝のRUN11と較べ大きな変化はみられず一次汚染質は変質を受けつつ相模湾方向に移流している。大手町における温度逆転の高度は早朝の観測に比して、700 m程度上昇し、それに伴いNO₂の分布も広がっており、混合層内での対流混合が盛んであることを示している。350 m高度での測定結果(RUN121)よりNO₂ (ppb)の平面分布は首都圏域の広がりに対応している。

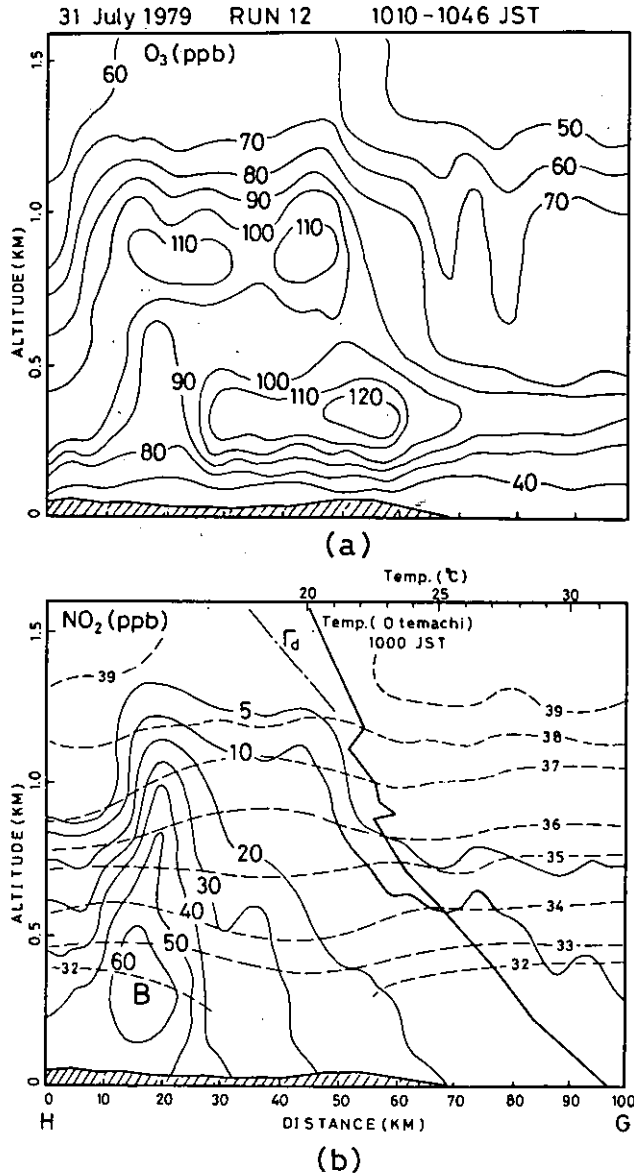


図7 RUN 12におけるH-G断面のNO₂、O₃及び温位((b)の破線で単位は°C)の垂直分布と大手町における1000 JSTの気温分布。
(b)のラベルBは図5のTrajectory Bの汚染気塊に対応する。

この観測RUN12では、 O_3 が垂直方向に2層の構造を持つ点に特徴があり、300 m付近と900 m付近に O_3 の高濃度気塊が存在している。特に上空に観測される高 O_3 気塊は明らかに前日以前に形成されたものであり、混合層の上昇に伴い混合層内に取り込まれたものである。また、温位の分布は首都圏域の上空において周辺より高くなっており、 NO_2 の上空への拡散パターンと温位の分布のより上りとはよい対応関係にある。

図5には、横浜上空で観測された60 ppbを越す NO_2 の気塊の挙動 (trajectory B)を示す。これは明らかに京浜工業地帯の上空を経た気塊であり、その後、気塊の高度は時間の経過に伴い、急激に上昇しており、これは海風前線の前面にみられる鉛直流の効果と考えられる。

海風の侵入は午後になるとしだいに内陸部へと進み、気流構造は午前中のはと大きく変化している。光化学反応の最盛期の観測に相当するRUN13は1450 - 1630 JSTにかけて行われた。観測線GHについての NO_2 、 O_3 、温位の断面分布と客観解析により得られた気流場を図8に示す。

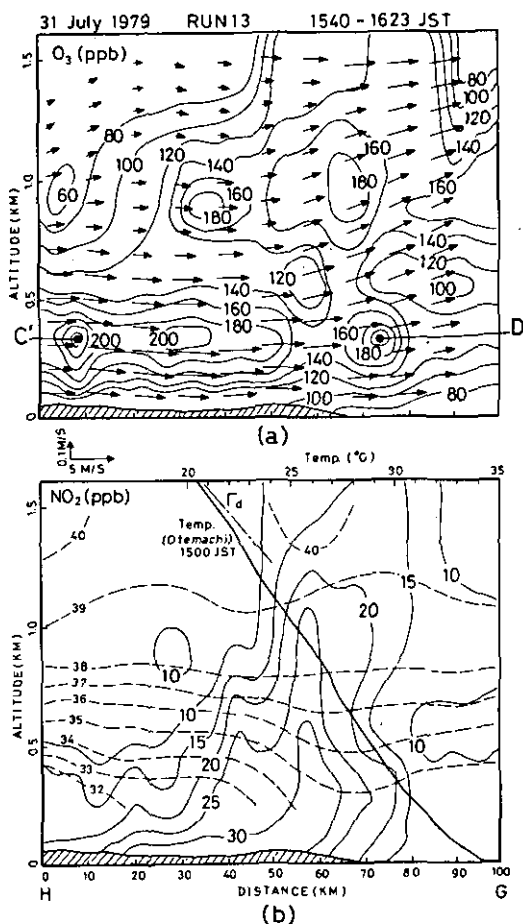


図8 Run 13におけるH-G断面の NO_2 、 O_3 及び温位(破線)の垂直分布と大手町における1500JSTの気温分布と気流分布(v , w 成分のみ)。気流は客観解析による。(a)におけるラベルC、Dはそれぞれ図9におけるTrajectory C、Dに対応する。

温位の断面分布により南側は海上からの侵入ゾーンであり、これより上空 300 m 付近に観測された高濃度 O_3 気塊の南側は海上よりの再侵入したものであり、北側が陸上部よりのものと推定される。また低層ゾンデのプロファイルからは顕著な逆転層は観測されず、混合層が十分発達していた。ただし、海風の侵入層内は乱れが少なく NO_2 の分布は 500 m 程度以上には顕著に広がらず、成層された状態で内陸部へ侵入している。

なお、本観測中の最高 O_3 濃度 350 ppb が本 RUN 中観測線 EF 上に観測されている。

本 RUN で注目する二つの汚染気塊 C, D についての流跡線を図 9 に示す。これによれば、上空 350 m 付近の高濃度気塊は、海風の侵入に伴い相模湾上より侵入したものと、京浜工業（京葉地域も含まれる）からの侵入の二つのモードにより起因していることがわかる。また、最高濃度は相模湾からの気塊によりもたらされている。これは光化学反応時間の差によると考えられる。

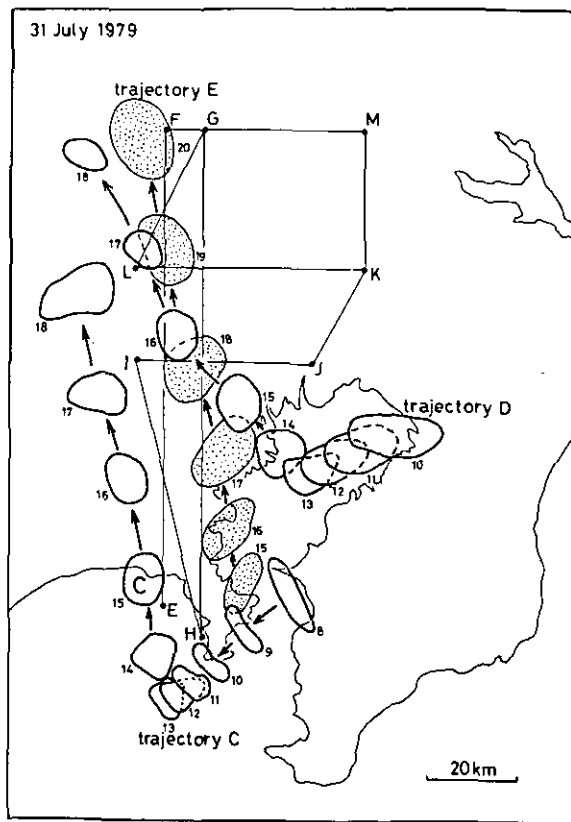


図 9 汚染気塊の Trajectory 解析の結果(その 2)
 Trajectory C (1500JST に 350 m の高度で計算),
 Trajectory D (1530JST に 350 m の高度で計算),
 Trajectory E (1830JST に 350 m の高度で計算)。
 図中の数字は時刻を示す。

夕方から深夜にかけて相模湾方面からの海風は関東平野全域を覆い、汚染物質は内陸部へ輸送される。光化学反応の後期に相当する RUN14 は 1815 ~ 1950 JST にかけて AC-685 1機で行われた。RUN14 の NO_2 と O_3 の断面分布を図10に示す。

海風の侵入が継続しており、汚染気塊は観測線 GH に沿って北上しており、前回の RUN13 との間の気流場の定常性が仮定できる。これは RUN14 の NO_2 の断面分布と RUN13 のそれと比較する

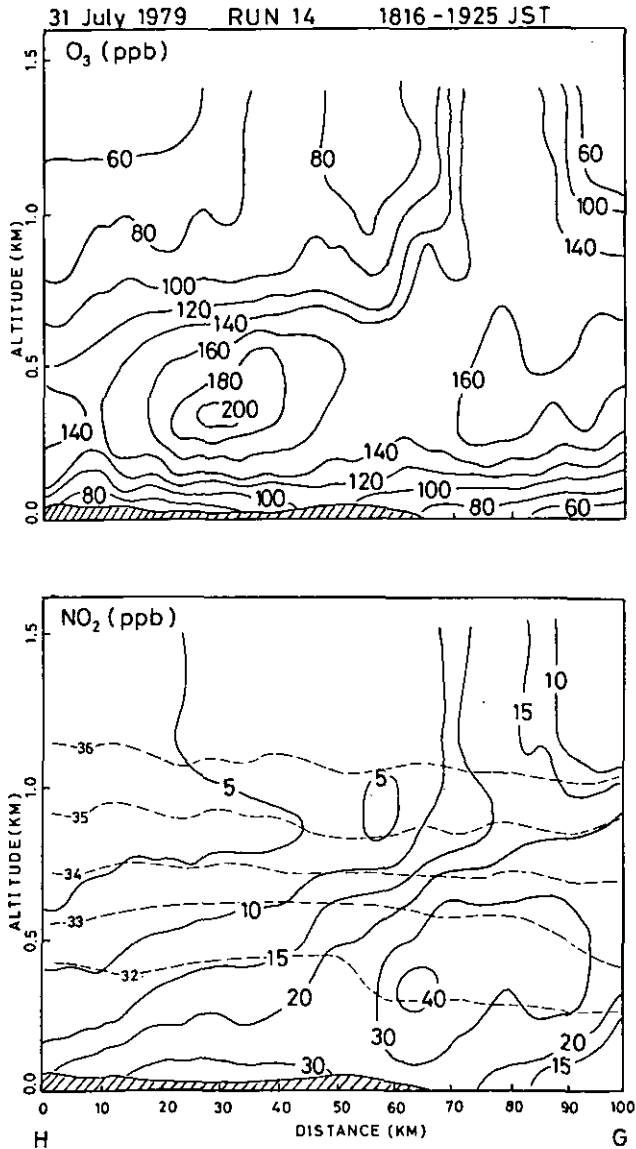


図10 RUN 14 における H-G 断面の NO_2 、 O_3 及び温位(破線)の垂直分布。

ことよりも推測される。

RUN13とRUN14との間に海風の侵入は、温位の分布の相似性より判断して20 km程度内陸部に侵入している。

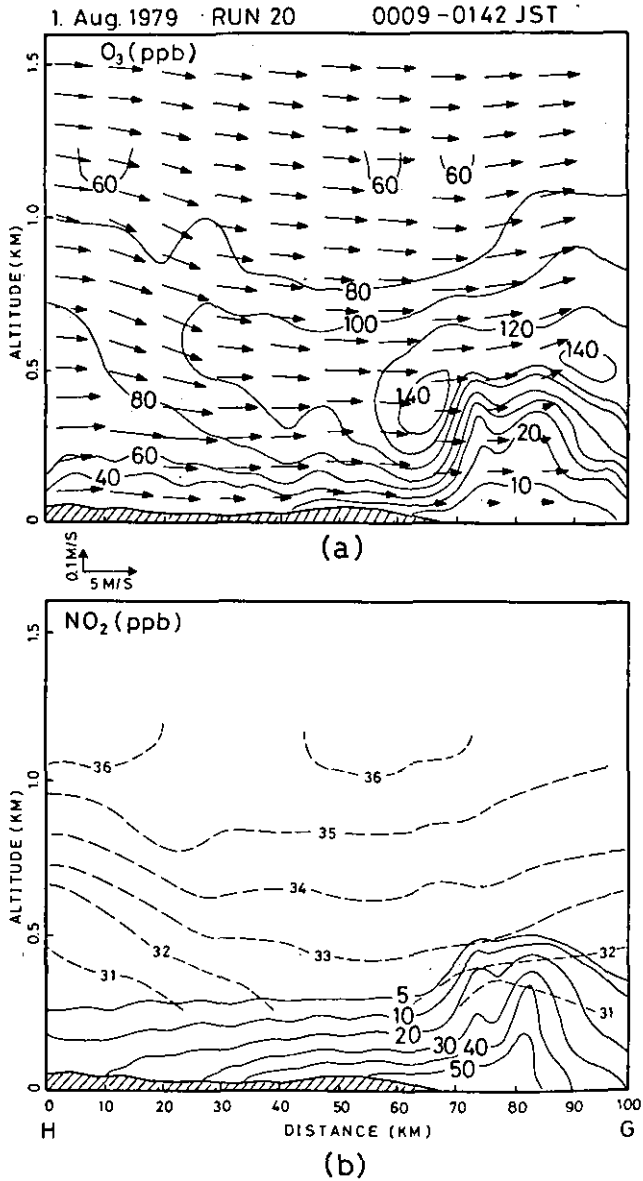


図11 RUN 20におけるH-G断面の NO_2 、 O_3 及び温位(破線)の垂直分布と気流分布(v と w 成分)。

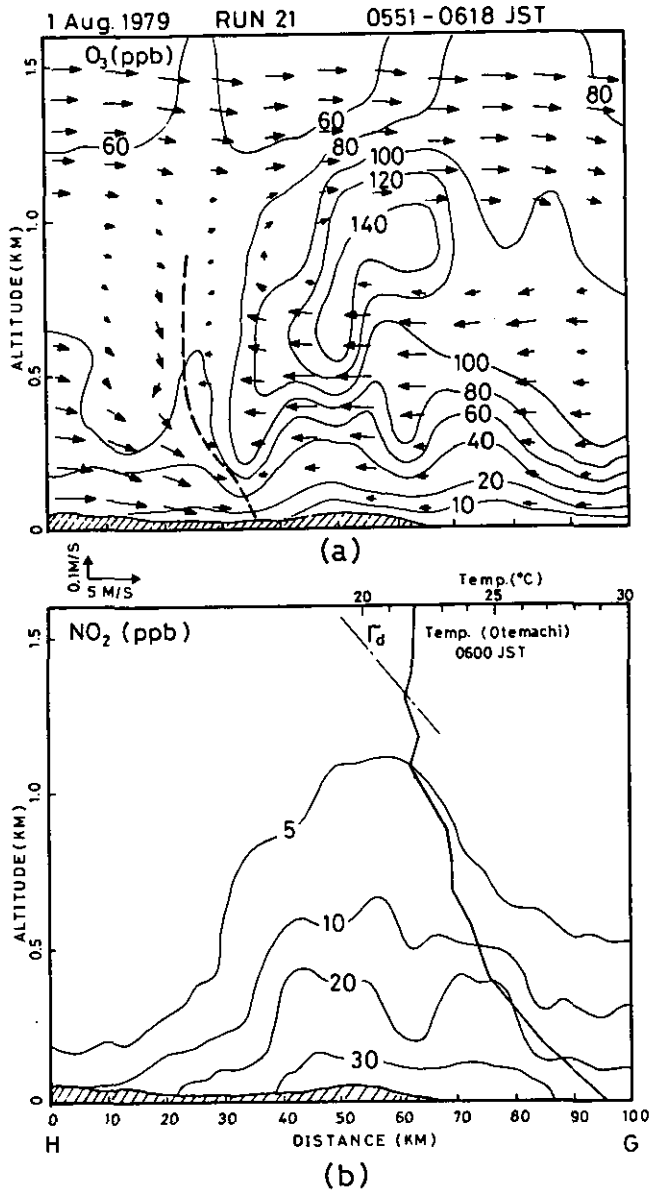


図12 RUN 21 における H-G 断面の NO₂, O₃ の垂直分布と大手町における 0600 JST の気温分布と気流分布 (v と w 成分)。(a) における太い破線は気流の不連続線を示す。

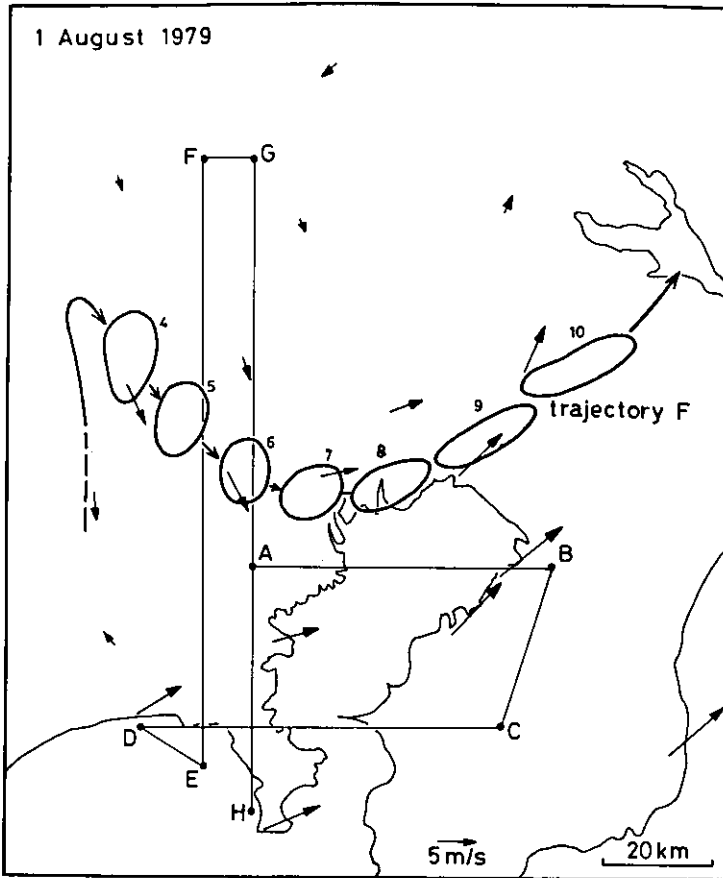


図13 汚染気塊の Trajectory 解析(その3)

Trajectory F (1979年8月1日0600JSTに350mの高度で計算)。図中A-HはRUN 21の飛行コース及び矢印は0600JSTにおける300mの高度のパイロットバルーン観測の風向・風速を示す。

NO₂の移流状態は前回と比較して大きな変化はなく、京浜および都市 plume が内陸部へと進入している。前回のRUNで指摘されているように、相模湾上より再侵入した領域は海風層の厚さを保って比較的安定しているが、陸上部を移流した気塊は熱的対流混合が進んでいることがNO₂濃度分布より、はっきり裏づけられる。

海風の内陸部への侵入は次第に弱まりつつも8月1日の午前1時過ぎまで続き、その後、西部および北部山岳よりの山風領域が南下してくる。一方、南西の一般風が強まり、伊豆半島と房総半島を結ぶ線の南側に南西風の強風ゾーンが形成され、気流の不連続面が形成された。

RUN20は8月1日0000-0145JSTにかけ実施され、観測線GHに沿った汚染質の断面分布と気流を図11に示す。観測結果によれば、相模湾上にはもはや一次および二次汚染質はなくなり、海

風は清浄な空気を陸上部へ供給している。これは7月31日の早朝のRUNで示した相模湾の“貯蔵庫”としての機能を裏づける結果であり、その貯蔵庫容量には早朝における lid の高さ、海風の侵入時間および継続時間か密接に寄与している。この事実は東京首都圏域の大気汚染の制御には、相模湾をある種の時間遅れをもった“タンク”としてモデルの中に組み込む必要性を示唆している。

図11のNO₂の50 ppbの高濃度地域は京浜および都市域よりのurban plumeより形成されておりその上空には高O₃濃度域が丁度ふたをするように覆いかぶさっている様子が観測されている。この深夜の高O₃域の一部は早朝まで残り翌日の早い時間のO₃の形成に寄与すると考えられる。

8月1日の早朝の観測は0450～0620 JSTにかけて行われ、図12にNO₂、O₃及び気流の分布を示す。

早朝の気流場は未明のRUN 20と同様に気流の不連続線が形成され、その北側は山風領域でその南側は南西風の強風領域となった。不連続線付近に弱い下降流が存在し、上空の汚染質を取り込み地上付近に輸送している。

上空700～800mにかけて存在する高O₃濃度気塊は前日に形成され、海風により内陸部に輸送されたものが山風により南下していると考えられる(図13中のtrajectory F)。

5. 結 言

1979年7月31日から8月1日にかけて実施した4機の航空機による観測結果の解析を行った。解析は、光化学汚染質の断面分布と汚染気塊の立体的挙動の把握という点に中心をおいて行い、以下の結果を得た。

1) 関東地域における光化学スモッグの発生には、局地風により形成される複雑な気流場が重要であることを三次元的流跡線解析により確認した。特に、早朝における強い温度逆転層の存在は一次汚染質の拡散を妨げ、NO_xの高濃度域を形成し、これが未明から早朝の北東～北の陸風により高濃度を維持したままで、相模湾上に移流し、湾上で光化学的に変質し海風の侵入により陸上に侵入することを流跡線解析により示した(図5、9)。

2) 海風前線の侵入パターンと地上での光化学二次汚染質の高濃度域の間には著しい相関が存在する(図6)。Blumenthal *et al.*⁶⁾は、Los Angelesでは海風の侵入に伴い清浄空気が侵入し汚染濃度が減少したと報告しているが、首都圏域の場合、京浜・京葉両工業地域および都市Plumeが北東気流により相模湾上に蓄積され、その容量は十分大きく、海風の侵入に伴い二次汚染質濃度の上昇が観測される。ただし、夕方から深夜にかけて海風の侵入の続く場合には、湾上の蓄積がなくなり清浄空気が輸送される(図11)。

3) 早朝上空500～1000mにかけて100 ppbを超える高O₃層が7月31日、8月1日の2日間とも観測された(図4、12)。上空に滞在していたO₃層は日中の混合層の発達に伴い混合層内に取り込まれ、二次生成質濃度の上昇を加速する可能性がある。

4) 海風侵入層は温位の断面分布より定性的に区分でき、海風層内は熱的に安定であり、NO_xの

垂直方向への拡散はある程度押えられる(図8, 図10)。これに対して海風前線の北部の気塊(主に陸上部に起因し海上部をあまり経ていない気塊)は、熱的に不安定であり上空までNO_x等が拡散し、上空における高O₃層形成の一因を形成する。

5) 光化学O₃の最高濃度は地上よりも、むしろ上空300~500mのいわゆる海風侵入層内に多く観測された(図8, 10)。一般的には、夜間~早朝の逆転層により一次汚染質の上空への拡散が妨げられる期間を除き、地上と上空のO₃濃度の上昇には規則性が見られる。観測データには、航空法の制約のために300m以下の低高度でのデータを加えることが困難であり、地上測定局との間の時間的同時性も完全には保障されないため、定量的には今後の観測に期待させるを得ないが、定性的には上空起源の二次汚染質が地上へ寄与していると考えられる。

6) 三次元流跡線解析に対して客観解析手法を利用した。特に、三次元気流場を重み付き内挿法と変分法に基づくMATHEW法を利用して推定した。従来の適用例^{21), 24)}は、上層風を地上風よりべき乗則で推定した適用例であるのに対して、本報文では、パイバル観測による立体観測データでも有効であることを示した。特に本報では、Sherman²¹⁾の原型を修正し、地表面座標系 ρ を用い、地形の評価の合理化と境界条件の簡略化を行った。

以上、関東平野のスケールでの汚染気塊の挙動を平均的意味で、間接的流跡線解析により示すことができた。風系解析法として修正MATHEW法を利用し、立体的挙動を追跡することにより、汚染気塊の侵入パターンを示した。流跡線解析の結果より次のように言える。すなわち、関東地域のようなスケールで大気汚染の規制を行おうとする場合、相模湾を時間遅れをもったタンクとして評価し、さらに、局地循環を考慮した複雑なシステム(関東全域を)として制御する必要がある。都府県毎の規制政策から、全体を考えた地域的な規制を行う必要がある。また、逆転層(lid)上の二次汚染質の存在が、汚染現象の時間スケールを決定する因子として重要であり、本観測の第2段階として、関東地域における光化学大気汚染の予測モデルを設計する場合には、

- i) 局地風系(特に海陸風の循環パターン)の変化を正確に評価すること。
- ii) 各風系毎に、相模湾のもつ汚染質の蓄積容量を推定すること。
- iii) 気象条件として特に、早朝における温度逆転層の取り扱い。
- iv) 光化学反応のシュミレーション・モデルを2日間以上に適用できるようにすること。

等の条件が不可欠である。

文 献

- 1) 若松伸司・五井邦宏・油本幸夫・畠野昌治・奥田典夫(1981): 関東地方における光化学汚染質の地域分布と局地気流. 大気汚染学会誌, 16, 146-157.
- 2) Edinger, J.G., M.H. McCutchan, P.R. Miller, B.C. Ryan, M.J. Schroeder and J.V. Behar (1972): Penetration and duration of oxidant air pollution in the south coast air basin of California. J. Air Pollut. Control Assoc., 22, 882-886.

- 3) Edinger, J.G. (1973): Vertical distribution of photochemical smog in the Los Angeles basin. *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 247–252.
- 4) Gloria, H.R., G. Bradburn, R.F. Reinisch, J.N. Pitts, Jr, J.V. Behar and L. Zafonte (1974): Airborne survey of major air basins in California. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **24**, 645–652.
- 5) Husar, R. B., D.E. Patterson, D.L. Blumenthal, W.H. White and T.B. Smith, (1977): Three-dimensional distribution of air pollutants in the Los Angeles basin. *J. Appl. Meteorol.*, **16**, 1089–1096.
- 6) Blumenthal, D.L., W.H. White and T.B. Smith (1978): Anatomy of a Los Angeles smog episode: Pollutant transport in the daytime sea breeze regime. *Atmos. Environ.*, **12**, 893–907.
- 7) Lyons, W.A. and H.S. Cole (1976): Photochemical oxidant transport: Mesoscale lake breeze and synoptic-scale aspects. *J. Appl. Meteorol.*, **15**, 733–743.
- 8) Keen, C.S. W.A. Lyons and J.A. Schuh (1979): Air pollution transport studies in a coastal zone using kinematic diagnostic analysis. *J. Appl. Meteorol.*, **18**, 606–615.
- 9) Sexton, K. and H. Westberg (1980): Elevated ozone concentrations of measured downwind of the Chicago-Gray urban complex. *J. Air Pollut. Control Ass.*, **30**, 911–914.
- 10) 例えば Goodin, W.G., G.J. McRae and J.H. Seinfeld (1979): A comparison of interpolation methods for sparse data: Application to wind and concentration fields. *J. Appl. Meteorol.*, **18**, 761–771.
- 11) Goodin, W.G., G.J. McRae and J.H. Seinfeld (1980): An objective analysis technique for constructing three-dimensional urban-scale wind fields. *J. Appl. Meteorol.*, **19**, 98–108.
- 12) Stephens, J.J. and J.M. Stitt (1970): Optimum influence radii for interpolation with the method of successive correction. *Mon. Wea. Rev.*, **98**, 680–687.
- 13) Akima, H. (1970): A new method of interpolation and smooth curve fitting based on local procedures. *J. Ass. Comp. Mach.*, **17**, 589–602.
- 14) Akima, H. (1978): A method of bivariate interpolation and smooth surface fitting for irregularly distributed data points. *ACM Trans Math. Soft.*, **4**, 148–159.
- 15) Dratt, D.G. (1972): Automated streamline analysis utilizing "optimum interpolation". *J. Appl. Meteorol.*, **11**, 901–908.
- 16) Cats, G.J. (1980): Analysis of surface wind and its gradient in a mesoscale wind observation network. *Mon. Wea. Rev.*, **108**, 1100–1107.
- 17) Wakamatsu, S. and T. Okita (1976): Vertical and horizontal distribution of ozone covering Kanagawa prefecture, Japan. *Memoris of Faculty of Eng. Hokkaido Univ.*, **64**, 15–24.
- 18) Reynolds, S.D., P.M. Roth and J.H. Seinfeld (1973): Mathematical modeling of photochemical air pollution-I: Formulation of the model. *Atmos. Environ.*, **7**, 1033–1061.
- 19) Liu, C.Y. and W.R. Goodin (1976): An iterative algorithm for objective wind field analysis. *Mon. Wea. Rev.*, **104**, 784–792.
- 20) Endlich, R. M. (1967): An iterative method for altering the kinematic properties of wind fields. *J. Appl. Meteorol.*, **6**, 837–884.
- 21) Sherman, C.A. (1978): A mass-consistent model for wind fields over complex terrain. *J. Appl. Meteorol.*, **17**, 312–319.
- 22) Sasaki, Y. (1958): An objective analysis based on the variational method. *J. Meteorol. Soc. Japan*, **36**, 77–88.
- 23) Sasaki, Y. (1970): Numerical variational analysis formulated under the constraints determined by longwave equations and low-pass filter. *Mon. Wea. Rev.*, **98**, 884–898.
- 24) Kitada, T., A. Kaki, H. Ueda and L.K. Peters (1982): Estimation of vertical air motion from limited horizontal wind data – A numerical experiment –. Accepted to *Atmos. Environ.*
- 25) Dickerson, M.H. (1973): A mass-consistent wind field model for the San Francisco Bay area. UCRL-74265, Lawrence Livermore Lab., Calif..
- 26) Mahrer, Y. and R.A. Pielke (1977): The effects of topography on sea and land breeze in a two-dimensional numerical model. *Mon. Wea. Rev.*, **105**, 1151–1162.

- 27) Kikuchi, Y., S. Arakawa, F. Kimura, K. Shirasaki and Y. Nagano (1981): Numerical study on the effects of mountains on the land and sea breeze circulation in the Kanto district. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **59**, 723-738.
- 28) 建設省国土地理院(1980): 国土数値情報の概要
- 29) Angell, J.K., D.H. Pack, L. Machita, C.R. Dickson and W.H. Hoecker (1972): Three-dimensional air trajectories determined from tetroon flights in the planetary boundary layers of the Los Angeles Basin. *J. Appl. Meteorol.*, **11**, 451-471.
- 30) Angell, J.K., W.H. Hoecker, C.R. Dickson and D.H. Pack (1973): Urban influence on a strong daytime air flow as determined from tetroon flights. *J. Appl. Meteorol.*, **12**, 924-936.
- 31) Feigely, C.E. and H.E. Jeffries (1979): Analysis of processes affecting oxidant and precursors in the Los Angeles reactive pollutant program (LARPP) Operation 33. *Atmos. Environ.*, **13**, 1369-1384.
- 32) 関東地方公害対策推進本部大気汚染部会(1978): 関東地域光化学オキシダント広域解析調査. 昭和53年3月.
- 33) 菊地 立(1983): 関東地方の局地風系と高濃度大気汚染の関係についての研究. 国立公害研究所研究報告 第44号.

II - 4

関東地方上空の浮遊粒子状物質の高度分布と水平分布
— 光化学スモッグ発生日 —

Vertical and Horizontal Distribution of Aerosol above
the Kanto Area
— Photochemical Smog Episode —

泉 克幸¹・村野健太郎¹

Katsuyuki IZUMI¹ and Kentaro MURANO¹

要 旨

光化学スモッグ発生日に、小型航空機を使用して、関東地方上空のガス状汚染物質濃度、粒子状汚染物質(エアロゾル)の個数濃度を測定した。主に、凝縮核(C.N., $\leq 0.1 \mu\text{m}$)と光散乱粒子(LSP, $\geq 0.3 \mu\text{m}$)の水平分布と高度分布を測定した。同時にパイロットバルーンにより測定した関東地方の風系と二酸化窒素(NO_2)、オゾン(O_3)、エアロゾルの関連を議論し、関東地方に於ては、早朝の北～北東風により、京浜、京葉工業地帯や首都圏の移動発生源より放出された汚染物質が、相模湾方面に移流し、強い日射により光化学反応を起こし、相模湾海風により関東平野に運ばれる事が明らかとなった。又、光化学スモッグ発生日には上空でも O_3 濃度のピークと同時に微小粒子(凝縮核)が生成し、しだいに凝縮、凝集の過程により大粒子(光散乱粒子)へ移行することが明らかとなった。

Abstract

The concentration of gaseous pollutants and the number concentration of particulate matter (aerosol) above Kanto area were measured by using a small aircraft at photochemical smog episode. The horizontal and vertical distribution of condensation nuclei (C.N., $\leq 0.1 \mu\text{m}$) and light scattering particle (LSP, $\geq 0.3 \mu\text{m}$) were obtained. The correlation between the concentration of nitrogen dioxide (NO_2), ozone (O_3), aerosol and wind profile which were obtained simultaneously by pilot balloon measurement were discussed, and it is concluded that in the Kanto area the pollutants which are emitted by Keiyo and Keihin industrial zones and mobile

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2
The National Institute for Environmental Studies, Division of Atmospheric Environment, Yatabe-machi,
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

sources of Metropolitan area are transported toward Sagami bay by the north and north east wind in the early morning, then they are transported toward Kanto plain by Sagami bay sea breeze suffering from photochemical reaction initiated by intense sun light. It is clarified that above ground, small particles (C.N.) may be generated coinciding with the peak of ozone at photochemical smog episode, then they are gradually converted to large particles (LSP) by condensation and coagulation.

序

関東地方は、京浜、京葉工業地帯、首都圏の移動発生源から大気汚染物質が大量に排出され、夏季には海陸風の関与した複雑な風系により光化学スモッグの最大の発生地帯となっている。ガス状汚染物質は世界的にも、日本でも上空でしばしば測定が行われている^{1,2)}が日本では浮遊粒子状物質の上空での測定例は少ない³⁾。Blumenthal らは⁴⁾窒素酸化物、オゾン、凝縮核濃度を Los Angeles で 1973 年 7 月 24～26 日光化学スモッグ発生日に測定した。彼らは汚染物質の高度分布より逆転層と大気汚染の関連を論じ、海陸風により前日の汚染物質が再び陸上にもどされ、高濃度汚染が起こることを明らかにした。

関東地方上空における浮遊粒子状物質の高度分布と水平分布のオゾン、窒素酸化物濃度との、又関東地方の複雑な風系との関連を求めるために、小型航空機による関東地方上空の光化学大気汚染調査を 1979 年 7 月 31～8 月 2 日の 3 日間行なった。

調査方法

使用した航空機はエアロコマンダー 685 で、巡行速度は約 300 km/h であった。飛行は、相模湾海風の流線上の葉山(神奈川県)・羽生(埼玉県)間の南北のコースを中心に、千葉県から茨城県に至るコースを加え、飛行高度 350 m～1200 m で行なわれた。航空機の機首の先端部に内径約 2 cm のテフロン管を取り付けて、動圧により大気を取り込みを行ない、機内のガラス製マニホールドに大気を導いたのち、各測定機器に大気を分配した。

測定項目は、温度、湿度、補集ビンに集めた上空大気の水素炭素濃度、窒素酸化物(NO_x)、オゾン(O_3)、浮遊粒子状物質(エアロゾル粒子)の粒子数濃度であった。 NO_x 、 O_3 濃度はそれぞれ、オゾン、エチレンケミルミ法により紀本電子製の MCSAM-F により測定した。

エアロゾル粒子の粒子数濃度は、凝縮核(Condensation Nuclei以下C.N.と略す)濃度を、Environment/One 社製凝縮核測定器 Model Rich 100 で測定し、0.3 μm 以上の光散乱能の大きい粒子(以下 Light Scattering Particle LSP と略す)をリオン社製 KC-01 光散乱粒子計数器で測定した。リオン社製 KC-01 は直径 0.3 μm 以上および 0.5 μm 以上の LSP 濃度の各 34 秒間の積算値を得ることができた。計数損失率は 2.1×10^2 個/ cm^3 で約 10%、 4.5×10^2 個/ cm^3 で約 20% である。得られた生データのうち、凝縮核(C.N.)濃度については、高度・気圧補正を行なったが、 NO_x 、 O_3 濃度については高度 1200 m 以下では補正係数が小さいので、高度・気圧補正を行わなかった。

測定結果の NO_2 濃度は化学発光法で測定されているので $\text{NO}_x - \text{NO}$ である。これらの航空機による測定の外に高度別の風系を知るために調査期間中の関東地方19地点のパイバルによる風向・風速測定も行なった。

結果と議論

調査の実施された3日間の気象状況についてまず述べる。7月31日～8月2日の3日間、関東地方の天気はおおむね晴れであった。7月31日は風が弱く、気温が高かったので光化学スモッグが発生しやすい状況であり、視程は都心で午後、5～6 kmとあまり良好ではなかった。8月1日、8月2日は、7月31日より気温がやや低く、両日ともよく似た日中の気象状況であったが、午後の都心の視程は、それぞれ、7～8 km、8～10 kmであった。日中の風は、南ないし南西の風4～6 m/s程度であった。特に、日中の地上の風向・風速は、上空350 m付近のものとはほぼ一致していた。8月1日の夕方から8月2日の早朝にかけては、関東地方南西部(相模湾方面)から北東部(鹿島灘方面)へ強い南西風が、地上～900 m付近の高度にわたって吹いた。

一方、地上の光化学スモッグの発生状況を環境庁大気保全局の資料⁵⁾ でみると、7月31日午後は、ほぼ関東地方全域に光化学スモッグ注意報が発令され、各地でオキシダントの高濃度値が記録されている。8月1日は、12～15時にかけて埼玉県地方に、14時50分に栃木県南部に光化学スモッグ注意報が発令された。8月2日は同注意報の発令はなかった。

航空機の電源、積載容量等の制約により、8月1日、2日の両日の6フライトについてエアロゾルの測定が行われた。

8月1日の光化学スモッグ発生日のフライト結果を時刻を追って見る。

RUN 201 0:00～1:40 葉山 ↔ 羽生

飛行高度を350 m、500 m、900 m、1200 mの4つに変えて汚染の様子を調べた結果とフライトコースを図1、2、3に示す。各高度の風向・風速のデータは図4に示してある。350 mでは、羽生の南で NO_2 の高濃度が観測された。かなり広範囲にわたり、比較的高濃度の O_3 が残存していることから、深夜の観測にもかかわらず測定されたこの NO_2 は、排出源より排出された NO が速い反応で O_3 と反応して、 $(\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2)$ NO_2 として観測されたものと考えられる。エアロゾル粒子(C.N. と LSP)の粒子数濃度も同地域で増加しており、光化学反応が起こり得ない事より、粒子状物質が同時に排出されている事を示している。図4より明らかなように、350 mでは羽生寄りの方面で風が弱く前日の O_3 が高濃度(約140 ppb)で残っているが、同高度の葉山寄りや高度500 m以上では、南西又は南の風が強くて O_3 濃度は低くなっている。同様の傾向はエアロゾル粒子の粒子数濃度にも現われており、全体的に高度が高くなるほど、 O_3 、C.N.、LSP濃度は低くなっている。

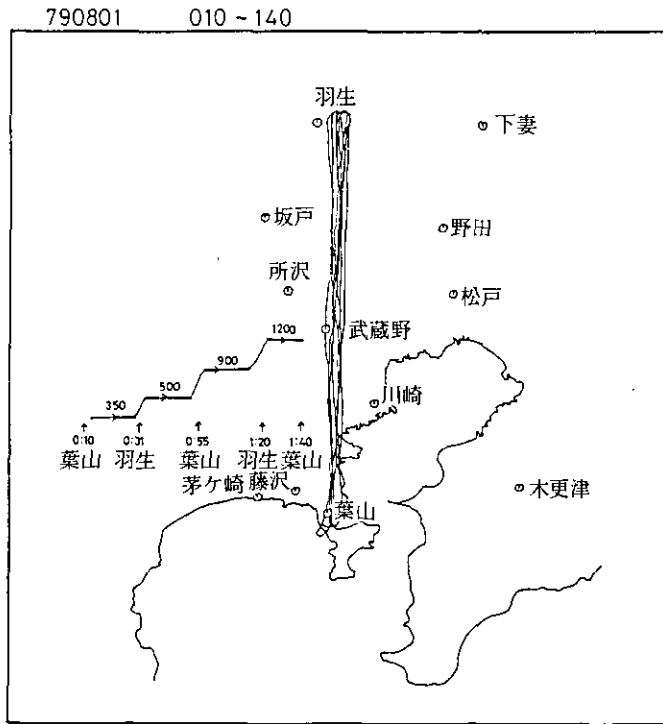


図1 RUN 201 の飛行コース

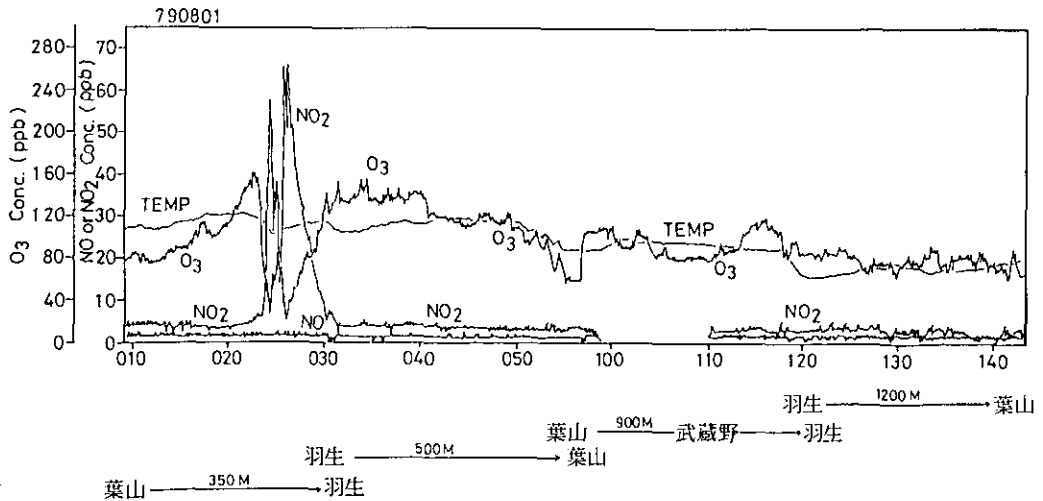


図2 RUN 201 の観測結果 (TEMP, NO₂, O₃)

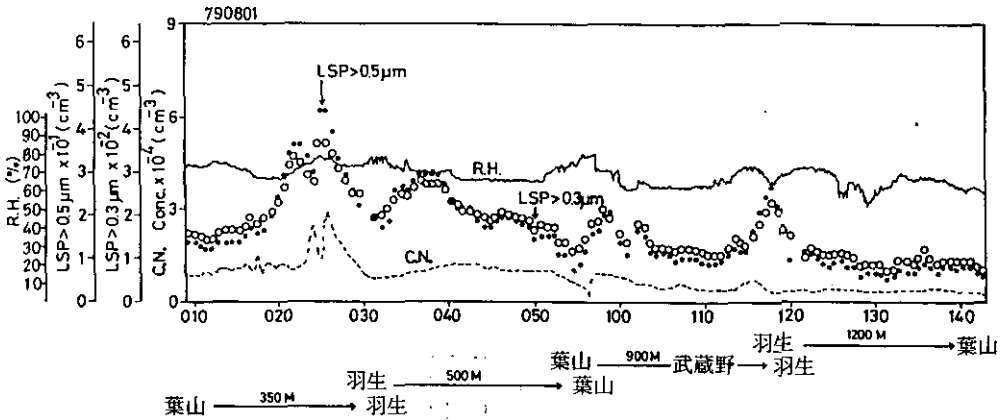


図3 RUN 201の観測結果(R.H., C.N., LSP)

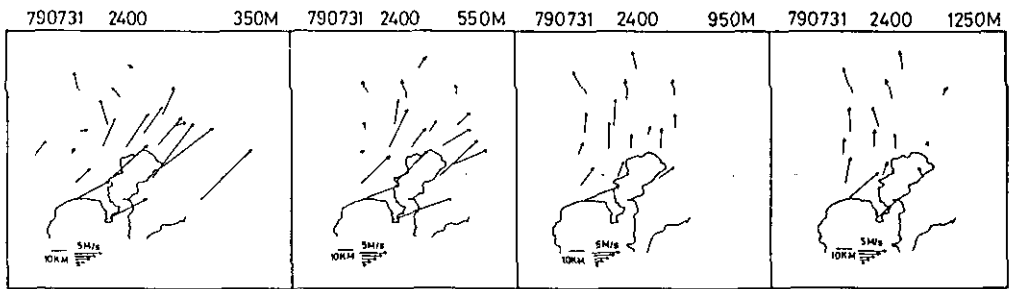


図4 RUN 201の飛行時の高度別風系

RUN 211 4:50 ~ 6:20 藤沢 ↔ 羽生

フライトコース、ガス状汚染物質の濃度変化、エアロゾル粒子の粒子数濃度変化、4:00の風系を図5, 6, 7, 8に示した。

5:00 ~ 5:30の東京湾・千葉県・神奈川県南部のフライトにおいては、 NO_x 濃度が局所的に増加している(5:05, 5:08, 5:13の地点)排出源の上空を除いては、 NO_x 、エアロゾル粒子の粒子数濃度が低くなっている。午前4:00の風系のデータによると、相模湾→東京湾→千葉県地方にかけては約10 m/sの南西風が吹いており、汚染物質が上空から除かれた。

内陸部では風が弱くて前日の汚染物質が除かれておらず、藤沢→羽生→葉山間では10~20 ppbの NO_2 、約100 ppbの O_3 が観測され比較的高濃度のガス状汚染物質が存在する。エアロゾルに関しては、同地域においてC.N., LSPとも高濃度を示しており、光化学反応で生成したエアロゾル粒子の粒径は著しく大きなものにはならない⁹⁾のために、大気中の在存寿命がかなり長い事を示唆している。

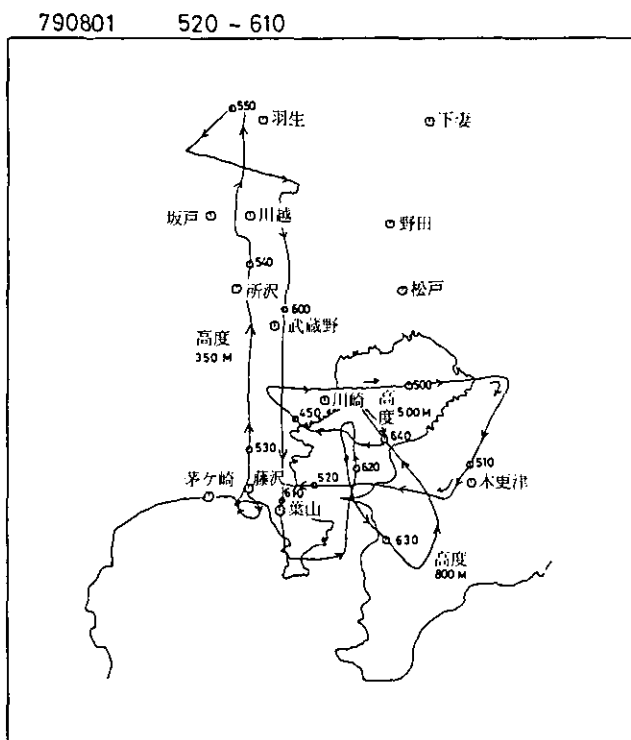


図5 RUN 211の飛行コース

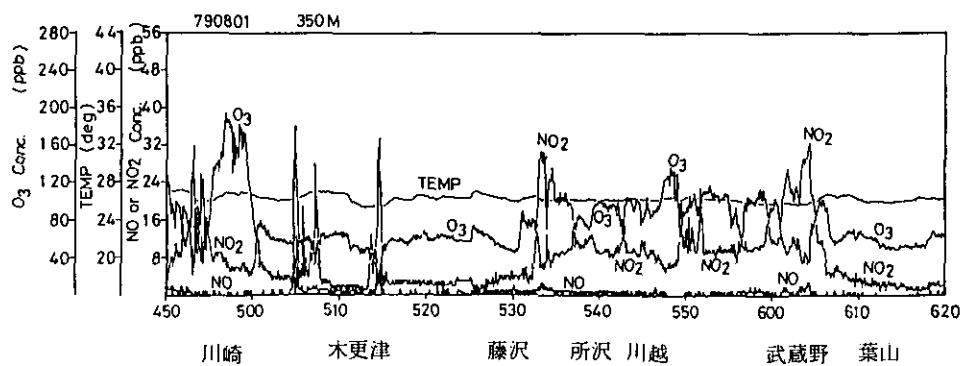


図6 RUN 211の観測結果 (TEMP, NO₂, O₃)

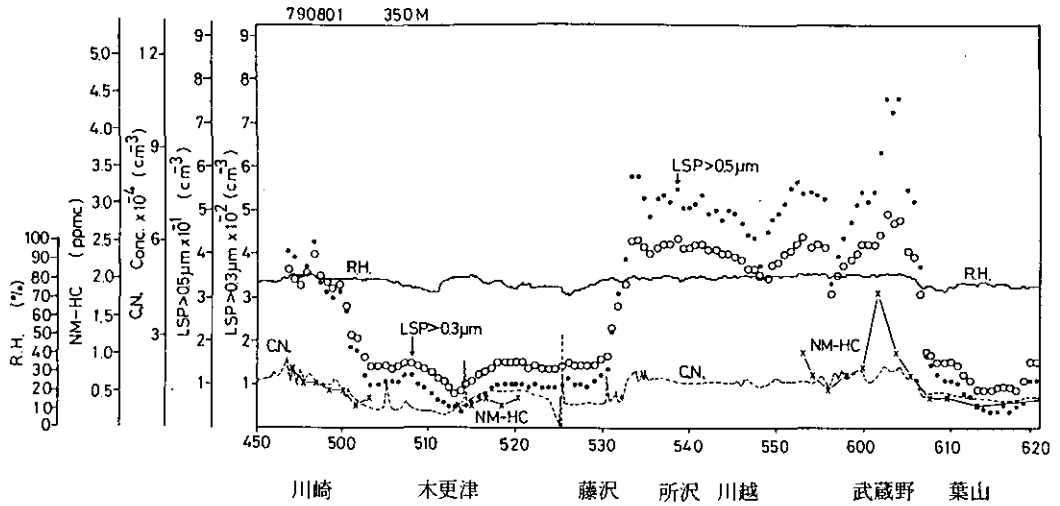


図7 RUN 211 の観測結果 (R.H., C.N., LSP)

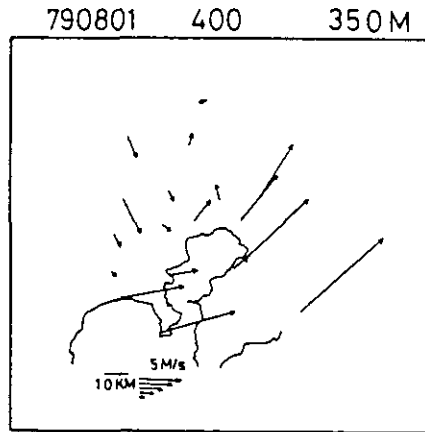


図8 RUN 211 の飛行時の風系 (高度 350m)

次に典型的な夏の光化学スモッグ発生のパターンと考えられる観測結果を示す。

RUN 221 10:25 ~ 11:25 葉山 ↔ 所沢

10:20 ~ 11:30 にわたり葉山 ↔ 所沢間を南北に往復した結果である。(図9, 10, 11) 10時の上空350mの風のデータ(図12)を見ると、葉山-所沢間では、南ないし南西の風2 ~ 3m/sと穏かである。

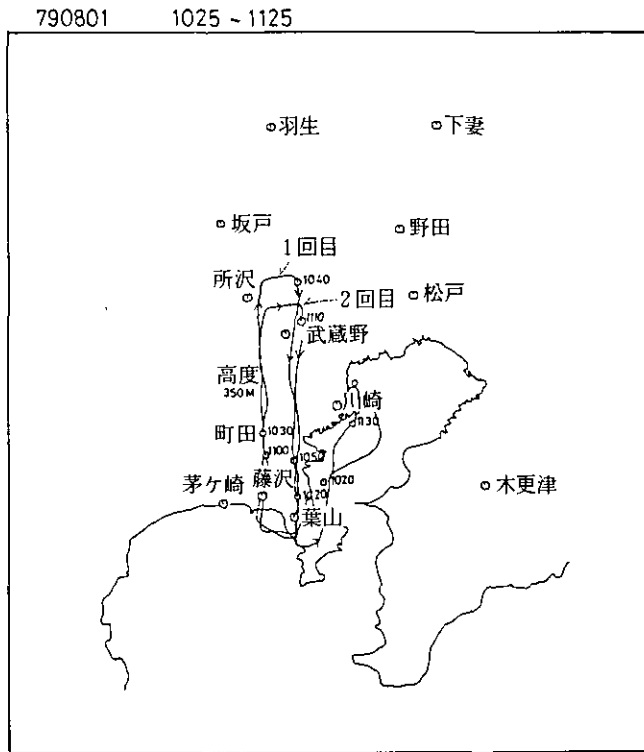


図9 RUN 221 の飛行コース

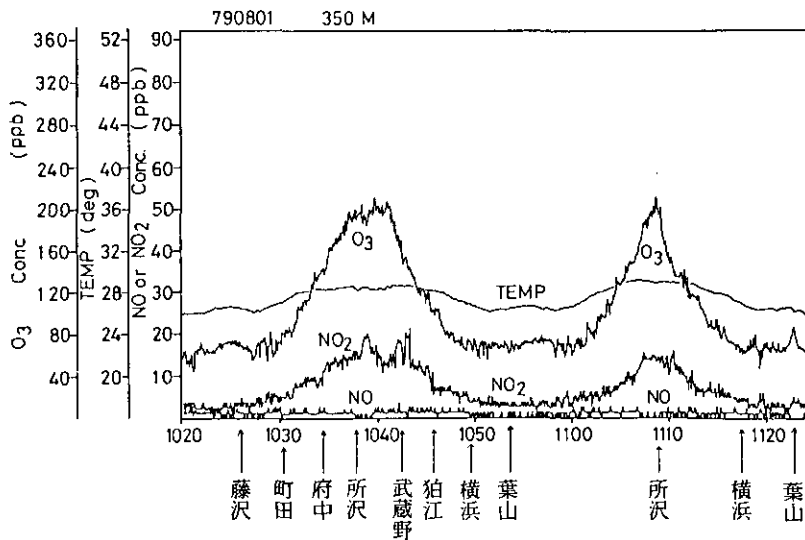


図10 RUN 221 の観測結果 (TEMP, NO₂, O₃)

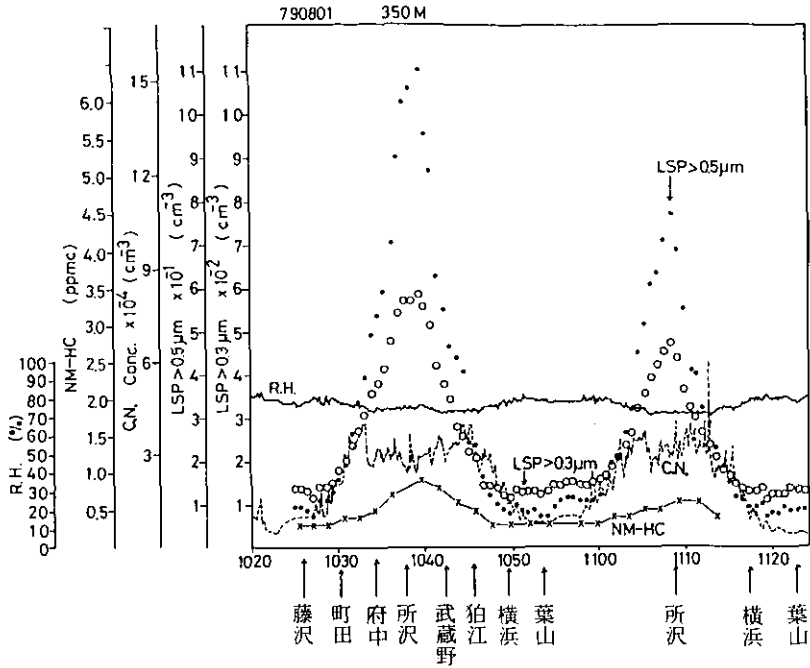


図11 RUN 221 の観測結果 (R.H., C.N., LSP)

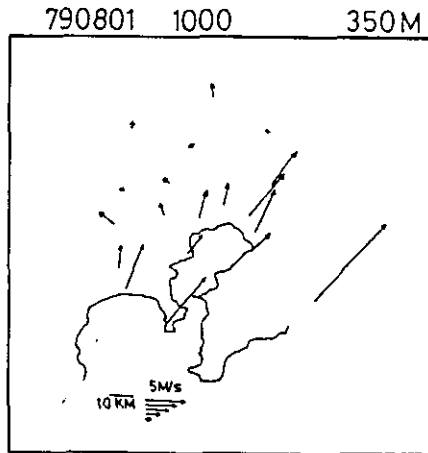


図12 RUN 221 の飛行時の風系 (高度 350m)

平均風速から予想される移動距離は、北へ10 km/h 程度である。観測データでは、葉山付近は C.N., LSP 濃度ともに低いが、所沢付近では逆に非常に高くなっている。特に LSP の増加が著しく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子数が急激に増加している。光化学反応がおこっていない RUN 211 では、 $(LSP \geq 0.5 \mu\text{m})$ と $(LSP \geq 0.3 \mu\text{m})$ の比が 0.1 程度であったのに対し、比が 0.2 程度にまで増大している。エアロゾル粒子の体積濃度で比較すると、粒径の 3 乗に比例することになるので、

このような粒子の成長は、エアロゾル粒子の重量が桁違いに増加していることを意味する。更に、 O_3 、 NO_2 等のガス状汚染物質についても同様な傾向を示していることがわかる。正午すぎに、埼玉県地方で光化学スモッグ注意報が発令されたことに対応している。上空では10:40にはすでに、 O_3 濃度が200 ppbに達しており、激しい光化学反応の進行を物語っている。 O_3 、 NO_2 、非メタン炭化水素、LSP濃度のピーク位置はよく一致し、これらの間に、強い正の相関があることがわかる。

一方、C.N.濃度はそれほど顕著な増加は認められない。このような汚染大気中では、光化学反応によって、ガス状汚染物質から粒子状物質への転換による微小粒子の生成が予期される。一般に、微小粒子の大粒子(異径粒子間)への凝集速度は非常に速いことがよく知られている⁷⁾。所沢付近では光化学反応により、低蒸気圧物質が生成し、既存粒子へ凝縮したり、凝縮核を形成したり、粒子同志の凝集が起り、C.N.濃度はあたまうちとなり、LSPのみが高濃度となったものと解釈できる。また、 O_3 とLSPの正の相関は、地上の野外調査結果ともよく一致する⁸⁾。非メタン炭化水素- NO_x 共存下、光照射を行なうと、オゾン生成にともなってエアロゾル粒子生成が認められることが、実験的にも報告されている。^{9, 10, 11)}

RUN 221に引き続き、14:10~15:30に茨城県西部までフライトコースを広げた結果を示す。

RUN 231 14:10~15:40 藤沢→所沢→羽生→下妻→野田→羽生→葉山→木更津
フライトコース、ガス状汚染物質濃度、エアロゾル粒子の粒子数濃度を図13, 14, 15に示す。風のデータ(図16)から、午後は南風がやや強まり、5~10 m/s程度であることがわかる。汚染気塊は20~30 km/hの速度ではほぼ北へ運ばれるものと予想される。観測結果では、清浄な相模湾海風の侵入により14:30には、所沢付近では、 O_3 、 NO_2 濃度はすでに下り、 NO_2 、 O_3 、LSPのピークは羽生付近まで移動していることがわかる。しかも O_3 濃度は、260 ppbに達しRUN 221の値より高く、光化学反応がより進行したことを示している。

この場合も、 O_3 、LSPの相関は良く、 O_3 が高濃度の場所では0.5 μm 以上のLSP濃度が著しく高くなっていることがわかる。茨城県西部には高濃度汚染がおこっていない。羽生に隣接した、栃木県南部地方に光化学スモッグ注意報が14:50に発令されたこととよく対応している。

更に時刻を経ると強い南西風によりRUN 241のような汚染パターンが観測される。

RUN 241 18:10~19:45 葉山↔羽生

フライトコース、ガス状汚染物質濃度、エアロゾル粒子の粒子数濃度変化を図17, 18, 19に示した。図20の風向・風速データより、下層(350 m, 550 m)では強い南西風が吹き汚染物質が羽生より北方に移流し、上層(950 m以上)ではフライトコース上で風が弱くて昼間の汚染物質が羽生付近に残っており900 mで高濃度の O_3 が観測された。

790801 1410 ~ 1530

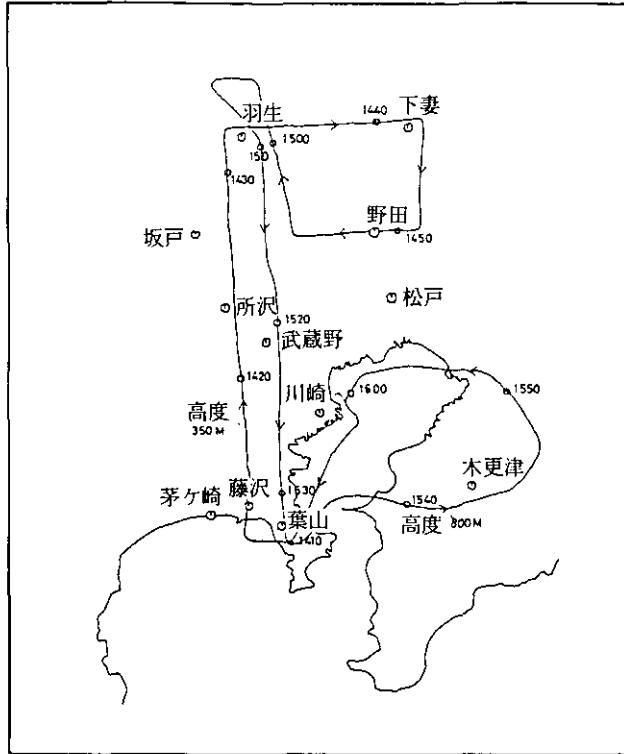


図13 RUN 231の飛行コース

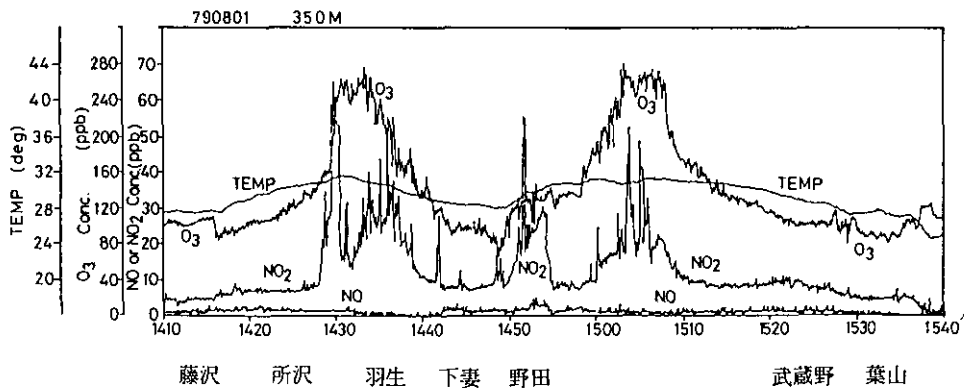


図14 RUN 231の観測結果(TEMP, NO₂, O₃)

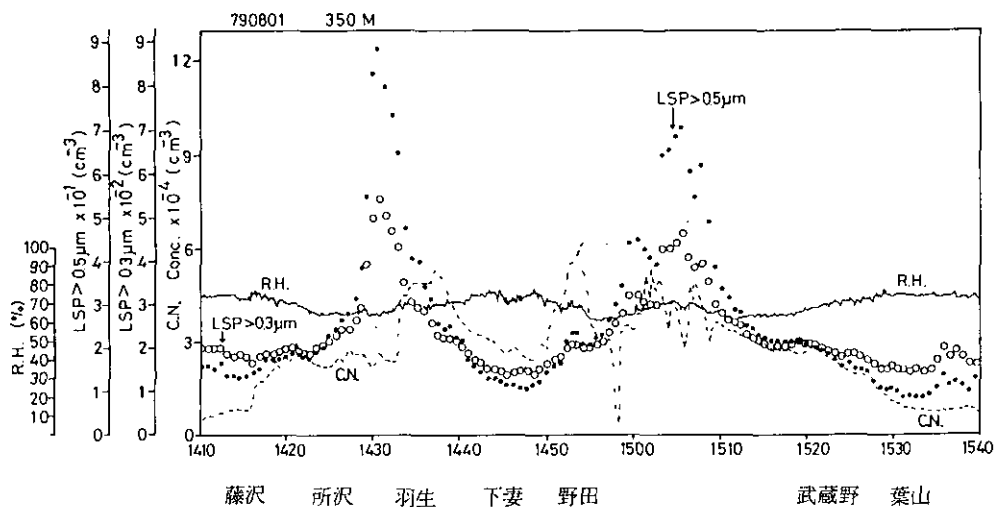


図15 RUN 231 の観測結果 (R.H., C.N. LSP)

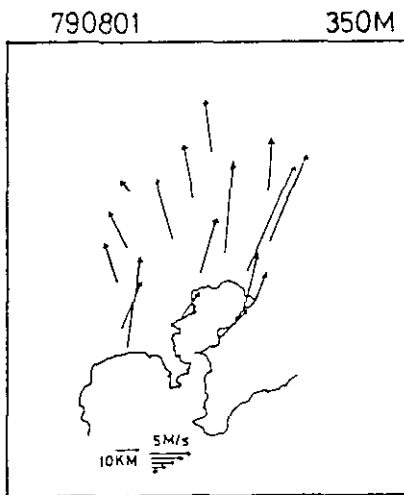


図16 RUN 231 の飛行時の風系 (高度 350 m)

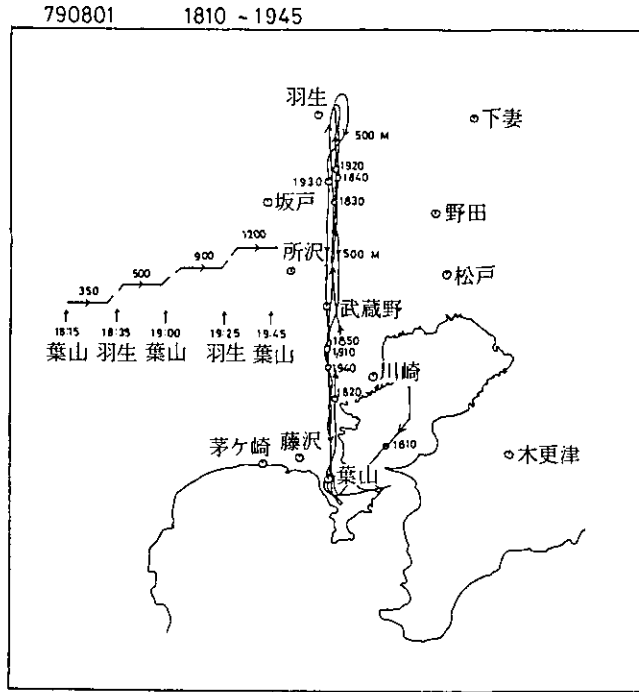


図17 RUN 241の飛行コース

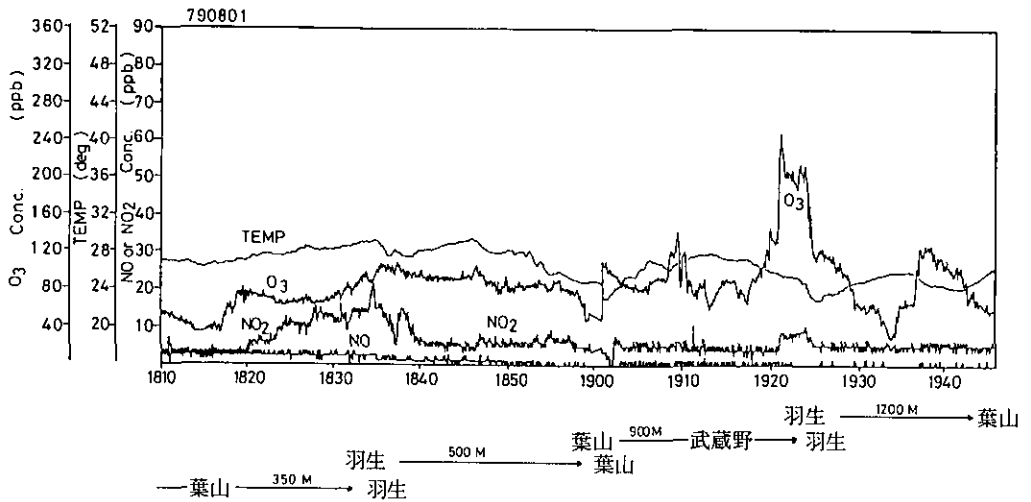


図18 RUN 241の観測結果 (TEMP, NO₂, O₃)

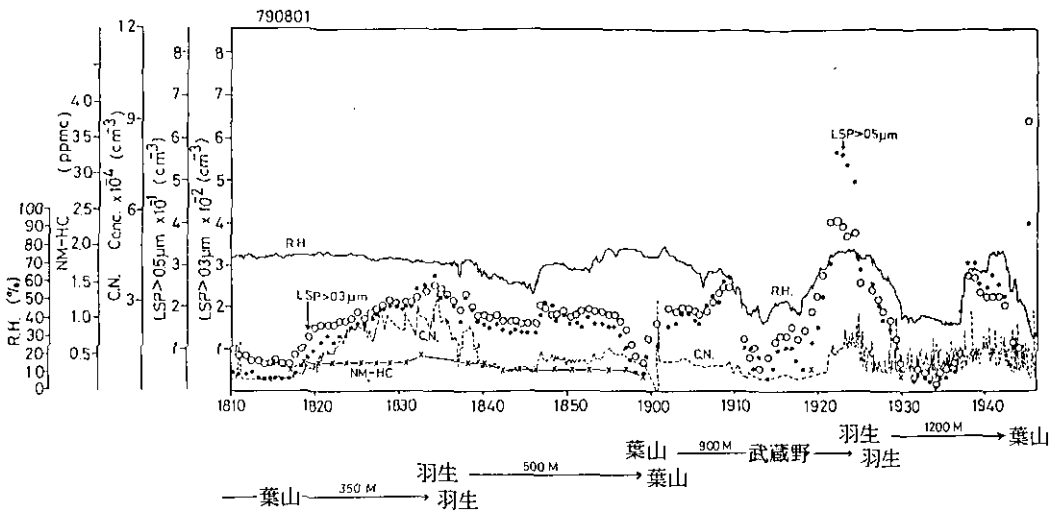


図19 RUN 241 の観測結果 (R.H., C.N., LSP)

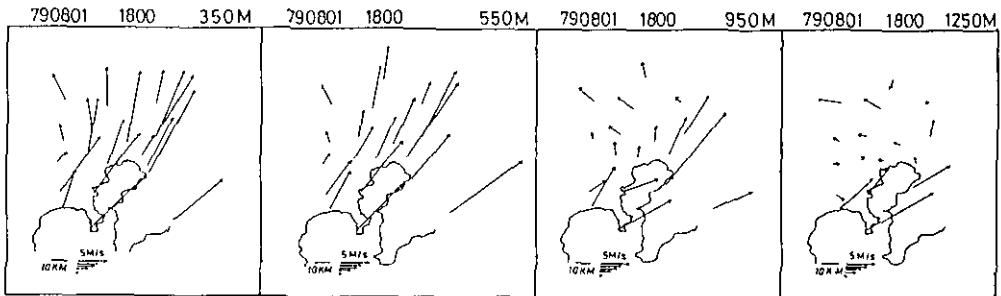


図20 RUN 241 の飛行時の高度別風系

まとめ

上空のエアロゾル粒子数濃度は、 O_3 の生成と正の相関関係があることから、光化学反応の速さに依存し、エアロゾル粒子の水平分布は、風向・風速が支配的因子となっていることがわかった。このことは、光化学的に生成するエアロゾル粒子が従来比較的小さなエアロゾル粒子を生成することが知られており、このような微細なエアロゾル粒子は、ガス状汚染物質と同じ挙動を示すことによると思われる。また、地上での汚染は、上空1000mにまで及ぶこと、上空の汚染は地上の汚染とよく一致することがわかった。

今回の調査では、所沢-羽生間で、関東地方に特有の光化学大気汚染をとらえることができた。すなわち、 O_3 濃度増加と同時にC.N., LSP濃度も増加し、粒子数濃度が増加すると、激しい光化学反応が進行していても、生成した低蒸気圧物質が、凝縮核を形成したり、既存粒子へ凝縮したり、

粒子同志の凝集が起こり、C.N.濃度は増加せず、LSPが生長し、より大粒子側で粒子数濃度が増加するという現象が観測された。

今後、このような汚染大気中での質的な変化、即ち、ガス状汚染物質から粒子状物質への転換のメカニズムを探っていく必要がある。このような観点から、

- (i) 汚染大気中で、粒子生成の主要な成分であるSO₂濃度を測定すること。
- (ii) SO₂の転換速度を推定するのに必要な炭化水素濃度の定量を行うこと。
- (iii) エアロゾル粒子中の硝酸イオン・硫酸イオンの定量を行うこと。
- (iv) エアロゾル粒子の化学組成分析を行うこと。

などが必要である。(iii)は今回すでに実施されており、(i)は次回の調査で実施される見込みである。また(iii)については、現在、硝酸イオン・硫酸イオンの定量のための、エアロゾルのサンプラーを開発し、イオンクロマトグラフ法による分析システムを開発したところであるので、次回調査からは、硫酸イオン、硝酸イオンその他、水溶性のいくつかの陰イオンの定量が可能である。

文 献

- 1) Wolff, G.T. *et al.* (1977): Aerial Investigation of the Ozone Plume Phenomenon. J. Air Pollut. Control Assoc., 27, 460.
- 2) Dop, H.VAN *et al.* (1977): Some Measurements of the Vertical Distribution of Ozone in the Atmospheric Boundary Layer. Atmos. Environ., 11, 65.
- 3) 若松・小川・村野・奥田・鶴田・五井・油本(1981): 東京首都圏地域における光化学スモッグの航空機観測について. 大気汚染研究, 16, 199.
- 4) Blumenthal, D.L. *et al.* (1978): Anatomy of a Los Angeles Smog Episode: Pollutant Transport in the Daytime Sea Breeze Regime. Atmos. Environ., 12, 893.
- 5) 環境庁大気保全局(1979): 「オキシダント緊急時発令状況等一覧表」
- 6) Whitby, K.T. (1978): The Physical Characteristics of Sulfur Aerosols. Atmos. Environ., 12, 135.
- 7) Fuchs, N.G. (1964): The Mechanics of Aerosols. MacMillan Company, New York.
- 8) Hidy, G.M. *et al.* (1975): Atmospheric Aerosol Formation by Chemical Reactions. Int. J. Chem. Kinet., Symp., 1, 509.
- 9) Kockmond, W.C. *et al.* (1977): Aerosol Formation in Simple Photochemical Systems. Adv. Environ. Sci. Tech., 8, 101.
- 10) Globlicki, P.J. and G.J. Nebel (1971): The Photochemical Formation of Aerosols in Urban Atmospheres. in "Chemical Reactions in Urban Atmospheres", Edited by C.S., Tuesday, American Elsevier Publishing Company, Inc.
- 11) Sander, S.P. *et al.* (1976): Chemical Kinetics of Homogeneous Atmospheric Oxidation of Sulfur Dioxide. Environ. Sci. Tech., 10, 1115.

II - 5

気圧の変化が、 O_3 、 NO 、 NO_x 測定器に及ぼす影響

Influence of Ambient Pressure on O_3 , NO , NO_x Analyzer

栗田秀實¹・若松伸司²・小川 靖²・
五井邦宏³・奥田典夫²

Hidemi KURITA¹, Shinji WAKAMATSU², Yasushi OGAWA²
Kunihiro GOI³ and Michio OKUDA²

要 旨

気圧の変化が O_3 、 NO 、 NO_x 測定器の指示値におよぼす影響を明らかにするため、これらの測定器を減圧チャンバー内に設置し、一定濃度の標準ガスを吸引させながら、海拔高度2000 mに相当する0.78 atmまで減圧し、指示値等の変化を調べた。得られた結果は次のとおりである。

- (1) 化学発光法および紫外線吸収法 O_3 測定器の指示値は、気圧とほぼ同じ割合で変化し、0.78 atmで約22%減少した。
- (2) 化学発光法 NO 、 NO_x 測定器の指示値は0.78 atmで0~12%減少し、指示値の変化の割合は、気圧の変化の割合よりも小さく、また測定器により異なった。
- (3) O_3 測定器の気圧影響は、化学発光法の場合には主として試料大気の流れの変化によって生じ、紫外線吸収法の場合には試料セル内の O_3 の質量濃度の変化によって生じた。
- (4) 化学発光法 NO 、 NO_x 測定器の気圧影響は、試料空気の質量流量の変化及び質量流量当たり出力の変化によって生じた。

-
1. 昭和54年度～ 国立公害研究所客員研究員(長野県衛生公害研究所 〒380 長野県長野市大字安茂里字米村1978番地)
Nagano Research Institute for Health and Pollution, 1978, Komemura, Amori, Nagano-shi, Nagano 380, Japan.
 2. 国立公害研究所 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16-2
National Institute for Environmental Studies, 16-2, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305, Japan.
 3. 昭和53年度～ 国立公害研究所客員研究員(埼玉県公害センター 〒338 埼玉県浦和市上大久保東639)
Saitama Institute of Environmental Pollution, 639, Kamiookubohigashi, Urawa-shi, Saitama 338, Japan.

Abstract

Reduced pressure tests were conducted in an pressure chamber. The purpose of these tests was to determine the characteristic behavior of the chemiluminescent ozone analyzer, UV absorption ozone analyzer and chemiluminescent nitrogen oxides analyzer to changing altitude, as in an unpressurized aircraft.

The instruments were placed in the chamber and calibrated at 1 atm. The chamber was then sealed and partially evacuated. Tests were run over the range of pressures corresponding to ground level to an altitude of approximately 2,000 meters above sea level.

The results obtained were as follows:

(1) The read out values of the chemiluminescent and UV absorption ozone analyzers decreased by approximately 22% at of 0.78 atm (\approx 2,000 meters above sea level), and the decreasing rate of the read out values was nearly equal to that of ambient pressure.

(2) The read out values of the chemiluminescent NO, NO_x analyzers decreased by 0–12% at the ambient pressure of 0.78 atm. The decreasing rate of the read out values was smaller than that of ambient pressure, and differed in each analyzer.

(3) The influence of ambient pressure on ozone analyzers is principally due to the change of the mass flow rate of the sample air (in the case of chemiluminescent method), or due to the change of the mass concentration of ozone in absorption cell (in the case of UV absorption method).

(4) The influence of ambient pressure on chemiluminescent NO, NO_x analyzers is due to the change of the mass flow rate of the sample air and the change of response per unit mass flow rate.

1. はじめに

近年、航空機による上空の大気汚染調査が盛んになるにしたがい、測定器の気圧影響が問題となってきた。化学発光法 O₃、NO、NO_x 測定器の気圧影響についてはいくつかの報告^{1)~3)}があり、航空機にこれらの測定器を搭載して測定する場合に、上空では減圧となるため、指示値の補正が必要なが指摘されている。また、田中ら⁴⁾は、地上に設置した減圧式化学発光法 NO_x 測定器について大気圧と指示値の関係を調べ、正確な測定をする場合に、大気圧の変動の補正が必要ながを報告している。一方、秋元ら⁵⁾は、真空型スモッグチャンバーを用いて、化学発光法および紫外線吸収法 O₃ 測定器について、試料空気導入口の圧力と指示値の関係を調べた。

これらの研究により、化学発光法 O₃ 測定器の指示値は、ほぼ気圧に比例して変化することが明らかにされたが、化学発光法 NO、NO_x 測定器については不明な点が多い。

著者らは、国立公害研究所の減圧チャンバーを用いて、O₃、NO、NO_x 測定器を海拔高度 2000 m に相当する 0.78 atm まで減圧し、測定器の指示値の変化を調べ、これらの測定器の気圧影響、指示値の補正方法、気圧影響の生じるメカニズムについて検討したので報告する。

2. 実験方法

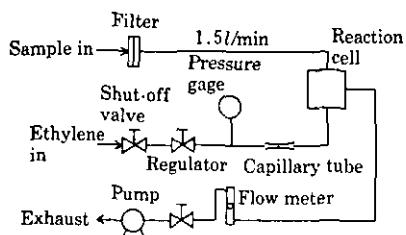
次に示す化学発光法 O₃ 測定器 4 台、紫外線吸収法 O₃ 測定器 1 台および減圧式化学発光法 NO、

気圧の変化が、O₃、NO、NO_x測定器に及ぼす影響

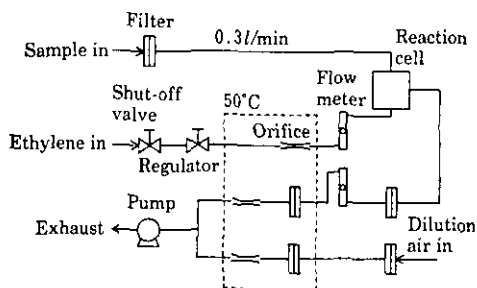
NO_x 測定器 6 台の計 11 台について減圧試験を行った。これらの測定器の流路図を図 1、図 2 に示す。

O ₃	： 紀本電子 MCSAM-F	化学発光法	1 台
	" Model 806 (#1, #2)	"	2 台
	Monitor Labs Model 8410	"	1
	Dasibi Model 1003-AH	紫外線吸収法	1
NO, NO _x	： 紀本電子 MCSAM-F	化学発光法	1
	" Model 258 (#1 ~ #4)	"	4
	Monitor Labs Model 8440	"	1

Kimoto Elec. MCSAM-F, Kimoto Elec. Model 806



Monitor Labs Model 8410



Dasibi Model 1003-AH

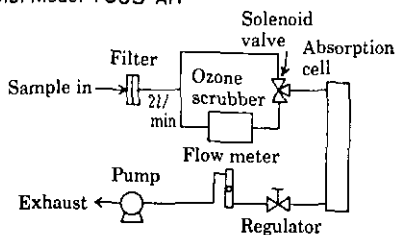


図 1 化学発光法及び紫外線吸収法 O₃ 測定器の流路図

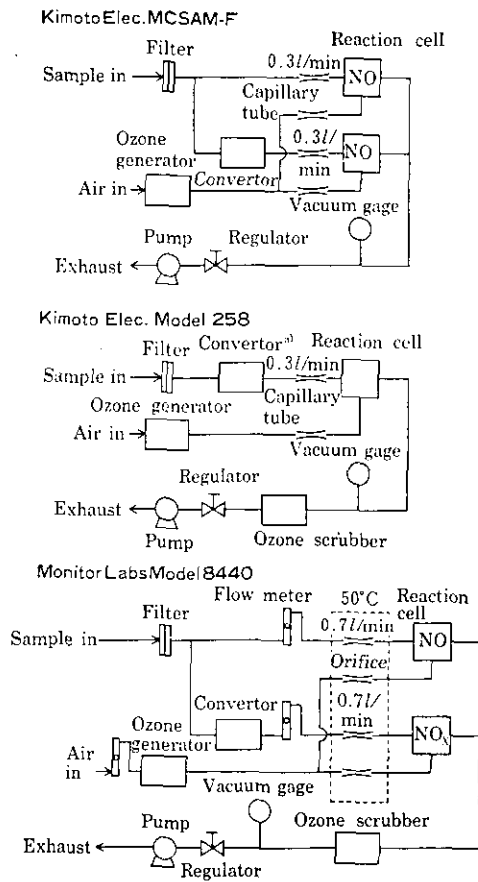


図2 化学発光法 NO, NO_x 測定器の流路図
 a) NO_x 測定器の場合

これらの測定器を内容積約 1.5 m³ の減圧チャンバー内に図3に示すように設置し、一定濃度の標準ガスを吸引させながらチャンバー内を減圧し、測定器の指示値、チャンバー内の圧力、温度の変化をレコーダに記録させた。また、同時に、測定器の試料空気流量、反応槽内圧力の変化を測定した。

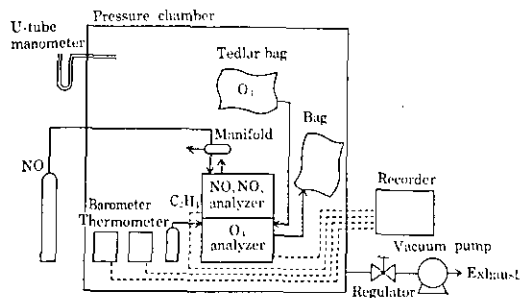


図3 実験装置の概略図

各測定器につき、O₃測定器の場合は3～8回、NO、NO_x測定器の場合は4～8回減圧試験を行ったが、再現性は良好であった。

(1) O₃測定器

330～850 ppb (V/V)のO₃標準ガスを20～50 lのテドラーバッグ(サンエー工業)に採取し、バッグをチャンバー内に入れてO₃測定器に吸引させた。減圧試験の1回の所要時間は約15分で、この間のテドラーバッグ中のO₃の減少は0～9.5%と少なく、また、時間とともに直線的に減少する傾向を示したので、テドラーバッグによるO₃の減少は、単位時間当りの減少量により補正した。

O₃標準ガスは、ゼロガス発生装置(紀本電子RG-30A)および標準ガス発生装置(紀本電子DS-30)から得られたものを用い、O₃濃度は気相滴定法により決定した。

(2) NO、NO_x測定器

NO標準ガス(日本酸素製, SGEM NO ZERO, 0.499 ppm/N₂又は0.777 ppm/N₂)をチャンバー外のガスボンベから測定器に吸引させた。標準ガスはチャンバー内のマニホールドからオーバーフローさせて、標準ガスの圧力とチャンバー内の圧力が等しくなるようにした。

チャンバー内の圧力は海拔高度2000 mに相当する0.78 atmまで減少させ、再び、地上の気圧まで戻した。この間、高度差500 mに相当する約0.05 atmごとに2分間一定圧力を保った。チャンバー内の圧力変化の速度は0.05～0.1 atm/minとした。チャンバー内の圧力は半導体気圧計で測定し、得られた値をU字管圧力計により補正した。

チャンバー内の温度は20～35 °Cとした。

NO、NO_x測定器の反応槽内圧力は、ブルドン管圧力計で測定し、ブルドン管圧力計は水銀気圧計により校正した。

O₃、NO、NO_x測定器の試料大気流量はロータメータで測定し、ロータメータは石けん膜流量計又は湿式ガスメータにより校正した。減圧時のロータメータの指示値は、次式により補正した。

$$Q = Q_0 \sqrt{\frac{1}{P}} \quad (1)$$

ここに、 P ：試料大気の圧力(atm)

Q ：圧力 P における正しい流量

3. 結果

3.1 O₃測定器

O₃測定器のゼロ点(ゼロガスを吸引)は、化学発光法および紫外線吸収法のいずれの場合も、減圧時に変化を示さなかった。

O₃標準ガス(330～850 ppb)を吸引させながら減圧した場合の指示値、試料空気流量、質量流量当たりの出力(化学発光法)又は質量濃度当たり出力(紫外線吸収法)の変化を図4に示す。O₃測定器の

指示値は、紀本電子 Model 806 を除くと、0.78atm でほぼ 22% 減少し、図中に破線で示した気圧の減少の割合と良く一致した。紀本電子 Model 806 の指示値の減少は、他の 3 機種に比べ多少大きく、Bendix Model 8002 について報告されている値¹⁾ とほぼ一致した。

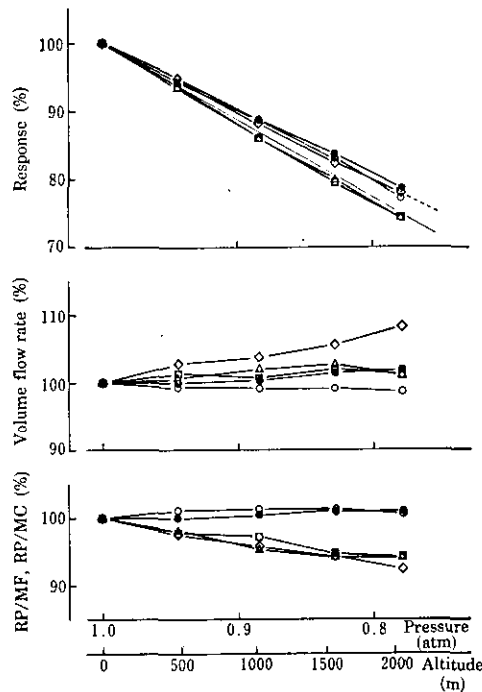


図 4 O₃ 測定器の指示値、試料空気の体積流量、質量流量当たり出力 (RP/MF, 化学発光法の場合) 又は質量濃度当たり出力 (RP/MC, 紫外線吸収法の場合) と気圧の関係

- : 紀本電子 MCSAM - F
- △ : " Model 806 # 1
- : " Model 806 # 2
- ◇ : Monitor Labs Model 8410
- : Dasibi Model 1003 - AH
- : Bendix Model 8002¹⁾
- ... : 気圧の減少

試料空気の体積流量は、Monitor Labs Model 8410 を除くと、減圧時にほとんど変化がみられなかった。したがって試料空気の質量流量は、気圧と同じ割合で変化すると考えられる。

化学発光法 O₃ 測定器の質量流量当たり出力 (O₃ 測定器の指示値と質量流量から算出) は、紀本電子 MCSAM - F の場合には減圧時にほとんど変化しなかったが、紀本電子 Model 806 および Monitor Labs Model 8410 の場合には若干減少した。紫外線吸収法 O₃ 測定器の質量濃度当たり出力 (O₃ 測定器の指示値と試料空気密度から算出) は、予想されるとおり減圧時にほとんど変化しなかった。

3.2 NO、NO_x 測定器

NO、NO_x測定器の暗電流(オゾンランプをoff)及びゼロ点(ゼロガスを吸引)は減圧時に変化を示さなかった。

NO標準ガス(499 ppb又は777 ppb)を吸引させながら減圧した場合のNO、NO_x測定器の指示値の変化を図5に示す。NO測定器の場合には、紀本電子 Model 258 #1と Monitor Labs Model 8440は指示値がほとんど変化しなかったが、紀本電子 MCSAM-Fと Model 258 #2は、0.78 atmで8%程度減少した。

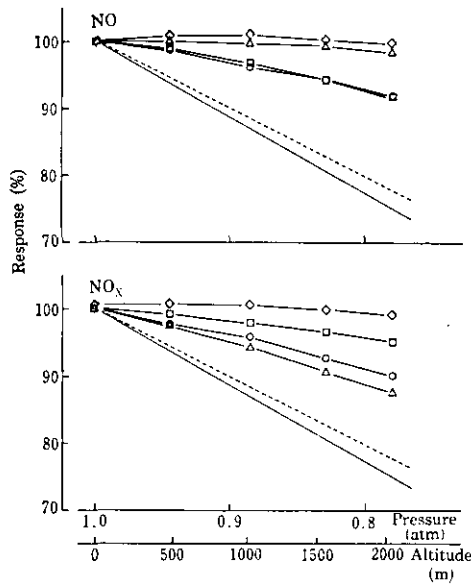


図5 NO、NO_x測定器の指示値と気圧の関係
 ○：紀本電子MCSAM-F(NO、NO_x)
 △： " Model 258 #1(NO)、#3(NO_x)
 □： " Model 258 #2(NO)、#4(NO_x)
 ◇：Monitor Labs Model 8440(NO、NO_x)
 - - : Bendix Model 8101-B¹⁾
 ... : 気圧の減少

NO_x測定器の場合には、Monitor Labs Model 8440は指示値がほとんど変化しなかったが、紀本電子MCSAM-F及びModel 258 #3、#4は0.78 atmで5~12%減少した。これらの測定器の気圧影響は、Bendix Model 8101-Bについて報告されている値¹⁾に比べかなり小さかったが、その理由は明らかでない。

以上のことから、NO、NO_x測定器の気圧影響は機種によって異なり、また、同一機種であっても、個々の測定器によって異なる場合のあることがわかる。

チャンバー内の圧力変化の速さを変えて減圧試験をした場合(0.014~0.17 atm/min)にも図5とほとんど同じ結果が得られ、また、気圧を1 atmから0.78 atmまで減少させた場合と、0.78 atmから1 atmまで増加させた場合の指示値は±1%以内で一致した。したがって、NO、NO_x測定器の気圧影響は、気圧の変化の速さが0.014~0.17 atm/min程度の場合には、圧力変化の速度と無関係であると考えられる。

なお、以上の減圧試験ではNO標準ガスを用いているため、NO_x測定器のコンバータ効率の減圧時の変化については明らかでない。

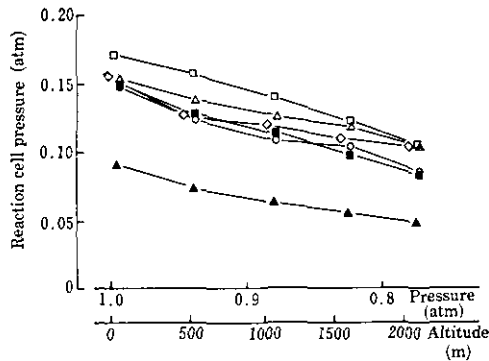


図6 NO、NO_x測定器の反応槽内圧力と気圧の関係

- : 紀本電子 MCSAM-F (NO, NO_x)
- △: " Model 258 # 1 (NO)
- : " Model 258 # 2 (NO)
- ▲: " Model 258 # 3 (NO_x)
- : " Model 258 # 4 (NO_x)
- ◇: Monitor Labs Model 8440 (NO, NO_x)

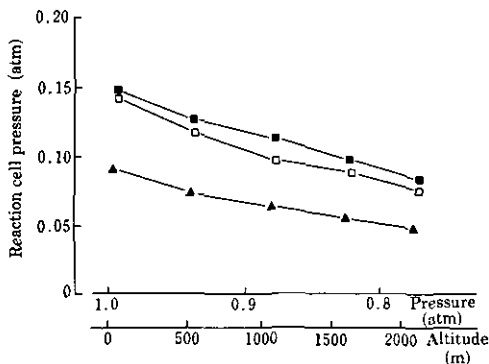


図7 NO、NO_x測定器の反応槽内圧力と気圧の関係

- ▲: 紀本電子 Model 258 # 3
- : " Model 258 # 4
- : " Model 258 # 4 (#3の毛管と交替)

減圧時のNO、NO_x測定器の反応槽内圧力の変化を図6に示す。これらの測定器の反応槽内圧力は、反応槽の前の毛管又はオリフィスにより調整されており、気圧が1 atm の場合には、紀本電子 Model 258 # 3 が 0.09 atm、その他の測定器は 0.15 ~ 0.17 atm であった。反応槽内圧力は気圧の減少とともに低下し、気圧が 0.78 atm の場合に、紀本電子 Model 258 # 3 の反応槽内圧力は 0.05 atm、その他の測定器は 0.08 ~ 0.11 atm であった。

反応槽の前の毛管を交換した場合について、減圧時の反応槽内圧力の変化を図7に示す。毛管を交換した場合には同一の測定器でも反応槽内圧力が異なり、また、同一の毛管を同じ機種別の測定器に用いた場合にも反応槽内圧力が異なった。これは、毛管等の流量抵抗と試料空気吸引ポンプの排気速度が個々の測定器により多少異なっているためと考えられる。

NO、NO_x測定器の試料空気導入口の圧力(以下、入口圧力と略す)又は試料空気吸引ポンプの出口圧力(以下、出口圧力と略す)を別々に 1 atm から 0.78 atm まで変化させた場合の反応槽内圧力の変化を図8に示す。紀本電子 MCSAM - F についてみると、出口圧力を 1 atm に保って入口圧力だけ減少させた場合には反応槽内圧力の減少はわずかであったが、入口圧力を 1 atm に保って出口圧力だけ減少させた場合には、入口圧力と出口圧力をともに減少させた場合と同程度に反応槽内圧力が減少した。これに対し、Monitor Labs Model 8440 では、出口圧力だけ減少させた場合の反応槽内圧力の変化は、入口圧力と出口圧力をともに減少させた場合の 1/2 程度であった。これらのことから、反応槽内圧力には入口圧力および出口圧力の両方が影響し、試料空気流量に比べ試料空気吸引ポンプの排気速度が大幅に大きい場合には出口圧力の影響の方が大きいと考えられる。なお、紀本電子MCSAM - F の場合には試料空気流量がNO、NO_x あわせて 0.6 l / min、試

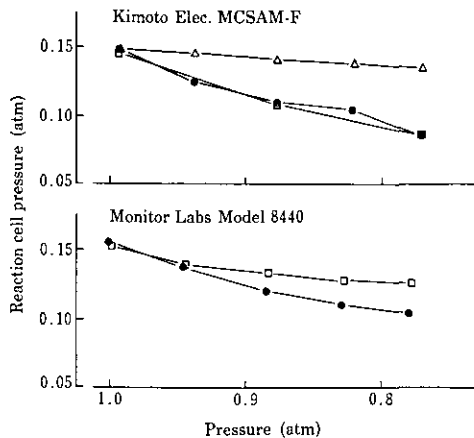


図8 NO、NO_x測定器の反応槽内圧力と入口圧力又は出口圧力の関係
 ●：入口圧力と出口圧力の両方を減少
 △：入口圧力だけ減少
 □：出口圧力だけ減少

料空気吸引ポンプの排気速度が25 l / minであった。

NO, NO_x 測定器の試料空気流量は、反応槽の前の毛管又はオリフィスにより調整されており、紀本電子 MCSAM-F および Model 258では0.3 l / min, Monitor Labs Model 8440では0.7 l / minとなっている。毛管又はオリフィスを通過する空気の流量は、下流側と上流側の圧力比が臨界圧力比(0.53)よりも小さい場合には次式⁶⁾により表わされる。

$$Q = \frac{0.388 CA_2 P_1}{T^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

ここに、Q : 質量流量(g / s)

C : 流量係数

A₂: 毛管又はオリフィスの断面積(cm²)

P₁: 上流側圧力(g / cm²)

T : 空気の温度(K)

入口圧力を1 atmに保って反応槽内圧力を0.1 atmから0.4 atm まで変化させた場合の試料空気流量の変化を図9に示す。試料空気の体積流量は反応槽内圧力に関係なくほぼ一定であった。また、反応槽内圧力と入口圧力の比を臨界圧力比以下の値(0.13 ~ 0.17)に保って入口圧力を1 atmから0.78 atmまで減少させた場合に、試料空気の体積流量は、紀本電子MCSAM-Fの場合には5%程度減少し、Monitor Labs Model 8440の場合には4%程度増加したが、流量の測定誤差を考慮すると無視できる程度の変化であった。

これらのことから、NO, NO_x 測定器の試料空気の質量流量は、(2)式の関係にしたがって気圧と同じ割合で変化すると考えられる。

NO, NO_x測定器の入口圧力を1 atmに保ち、NO 標準ガス(499 ppb 又は777 ppb)を吸引さ

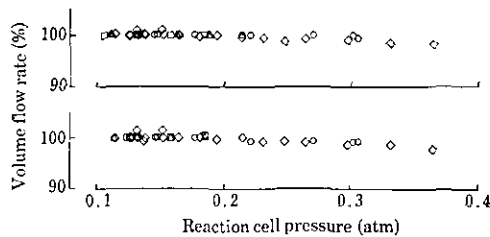


図9 NO, NO_x 測定器の試料空气体積流量と反応槽内圧力の関係
入口圧力が一定の場合

- : 紀本電子 MCSAM - F (NO, NO_x)
- △ : " Model 258 # 1 (NO), # 3 (NO_x)
- : " Model 258 # 2 (NO), # 4 (NO_x)
- ◇ : Monitor Labs Model 8440 (NO, NO_x)

気圧の変化が、O₃、NO、NO_x測定器に及ぼす影響

せながら試料空気吸引ポンプのニードル弁で反応槽内圧力を変化させた場合の指示値および試料空気流量の変化を図10に示す。反応槽内圧力が減少するにしたがい質量流量当りの出力は増加し、反応槽内圧力が0.15 atmから0.10 atm(気圧が0.78 atmの場合の平均)に減少した場合に出力は約20%増加した。

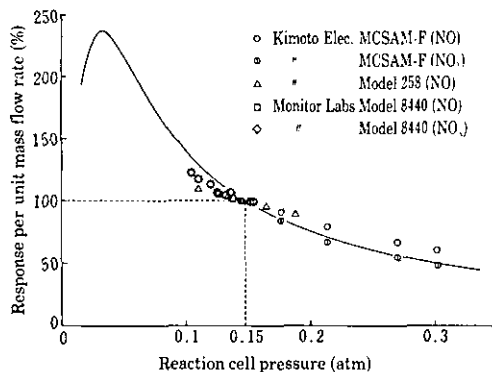


図10 NO、NO_x測定器の質量流量当たり出力と反応槽内圧力の関係
実線は(3)式による計算値。

質量流量が一定(入口圧力：1 atm，NOガス濃度：3.2 ppm，試料空気流量：165 cm³/min)の場合には、化学発光法 NO測定器の出力と反応槽内圧力の間に、次の関係が成立することが報告されている⁷⁾。

$$I = \frac{135}{P \left[1 + \left(\frac{25}{P} \right)^2 \right]} \quad (3)$$

ここに、 I ：光電子増倍管の陽極電流(nA)

P ：反応槽内圧力(Torr)

上式により計算した質量流量当り出力を、反応槽内圧力が0.15 atmの場合を100%として、図10に実線で示した。図からわかるように、実測値と(3)式による計算値はおおむね一致した。

4. 考 察

4.1 O₃ 測定器

減圧時のO₃測定器の指示値、試料空気流量等の変化(図4)を総合すると、化学発光法および紫外線吸収法O₃測定器の気圧影響は、各々、図11、図12に示すメカニズムによって生じると考えられる。

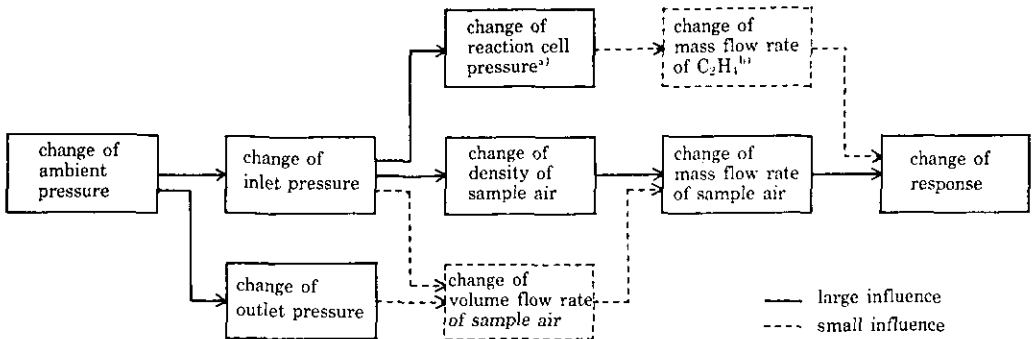


図11 化学発光法 O₃ 測定器の気圧影響の概念図

- a) 反応槽内圧力は大気圧とほとんど同じ。
- b) エチレンの質量流量は、毛管又はオリフィスで調整されているため、減圧時にもほぼ一定。

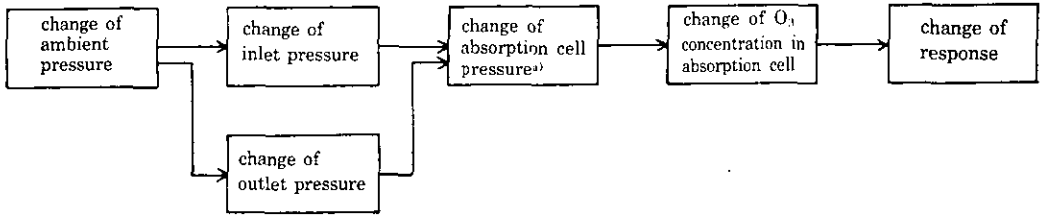


図12 紫外線吸収法 O₃ 測定器の気圧影響の概念図

- a) 試料セル内圧力は大気圧とほとんど同じ。

気圧の変化による指示値の変化は、化学発光法 O₃ 測定器の場合には、質量流量当たり出力が反応槽内圧力に関係なく一定であるため、試料空気の質量流量の変化によって生じる。また、紫外線吸収法 O₃ 測定器の場合には、質量濃度当たり出力が試料セル内圧力によらず一定であるため、試料セル内の O₃ の質量濃度の変化によって生じる。

3.1 で述べたように、化学発光法および紫外線吸収法 O₃ 測定器の指示値は気圧と同じ割合で変化し、測定器による違いは小さいので、次式により気圧影響を補正することができる。

$$C = \frac{P}{P'} C' \tag{4}$$

ここに、C：正しい O₃ 濃度

C'：気圧が P' のときの O₃ 測定器の指示値

P：O₃ 測定器の校正時の気圧

P'：測定時の気圧

化学発光法 O₃ 測定器の場合には、減圧時の指示値の減少は試料空気の質量流量の減少によって生じるので、マスフローコントローラを用いて質量流量を一定に保つことにより気圧影響を除くこ

とができる。但し、気圧の変化がマスフローコントローラの応答速度より早い場合に正しい測定値が得られないことが、この方法の問題点である。

なお、化学発光法O₃測定器の場合に、3.1で述べたように、減圧時の指示値の減少が気圧の変化の割合よりも若干大きい機種がみられたが、その理由は明らかでない。

4.2 NO、NO_x 測定器

Monitor Labs Model 8440 について、入口圧力を一定に保って出口圧力を変化させた場合の指示値、試料空気流量、反応槽内圧力等の変化を図13に示す。この場合には質量流量が一定であるので、減圧時の指示値の増加は、反応槽内圧力の減少により質量流量当たりの出力が増加したためと考えられる。入口圧力と出口圧力をともに変化させた場合には、図14に示すように、指示値はほとんど変化しなかった。これは、反応槽内圧力の減少による質量流量当たりの出力の増加と質量流量の減少が互いに相殺されるためと考えられる。

これらのことを総合すると、化学発光法NO、NO_x 測定器の気圧影響は、図15に示すメカニズムによって生じると考えられる。

気圧の変化によるNO、NO_x測定器の指示値の変化は、試料空気の変化と質量流量の変化と質量流量当たりの出力の変化によって生じ、気圧が減少した場合に、質量流量はおおむね気圧に比例して減少し、質量流量当たり出力は反応槽内圧力の減少にともない増加する。これらの二つの変化が互いに相殺されるため、指示値の変化は気圧の変化に比べ小さくなる。また、NO、NO_x 測定器の場合に、気圧影響が機種により、あるいは同一機種の場合でも個々の測定器によって異なることがあるのは、減圧時の質量流量および反応槽内圧力の変化が測定器によって異なるためと考えられる。

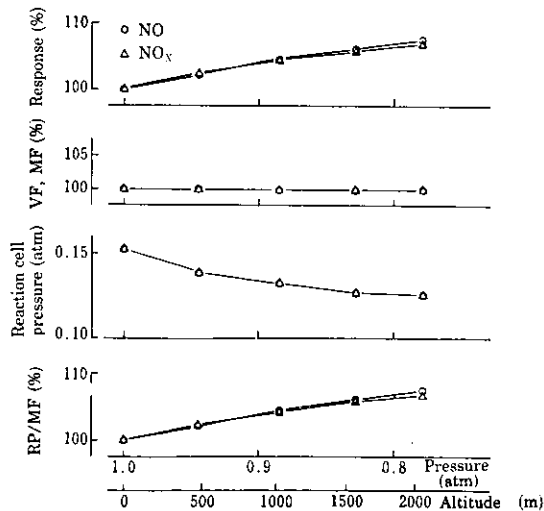


図13 NO、NO_x 測定器の指示値、試料空気の体積流量(VF)、質量流量(MF)、反応槽内圧力及び質量流量当たり出力(RP/MF)と出口圧力の関係、Monitor Labs Model 8440

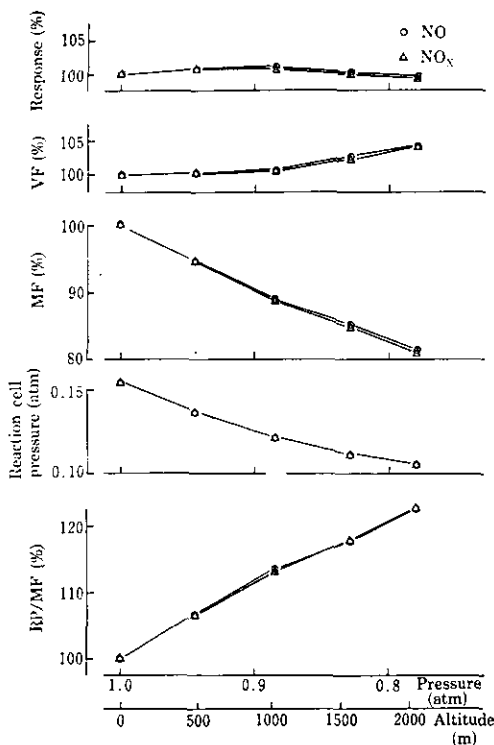


図14 NO, NOx 測定器の指示値, 試料空気の体積流量(VF), 質量流量(MF), 反応槽内圧力及び質量流量当り出力(RP/MF)と気圧の関係, Monitor Labs Model 8440

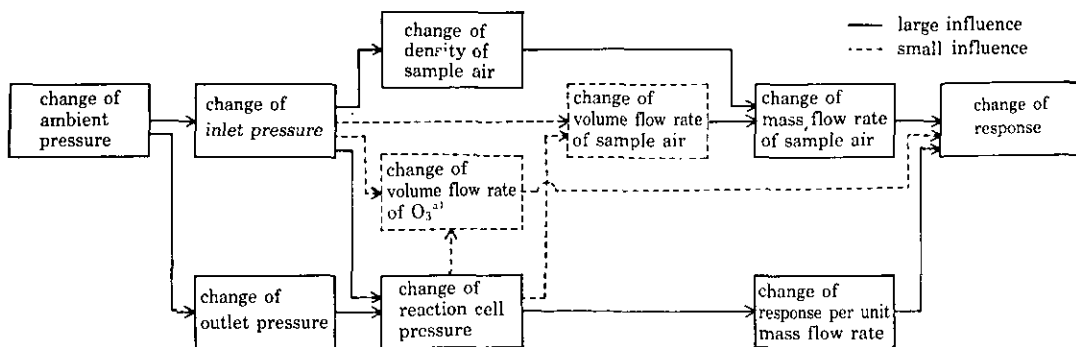


図15 化学発光法 NO, NOx 測定器の気圧影響の概念図

a) O₃ の体積流量は, 毛管又はオリフィスで調整されている。

したがって, NO, NOx 測定器の場合には, O₃ 測定器に比べ気圧影響は小さいが, これを厳密に補正するためには個々の測定器について減圧試験を行う必要がある。また, 同一の測定器であっても, 毛管, オリフィス等の流量抵抗あるいは試料空気吸引ポンプを交換した場合には, あらため

気圧の変化が、 O_3 、 NO 、 NO_x 測定器に及ぼす影響

て減圧試験を行うことが必要である。

4. おわりに

化学発光法および紫外線吸収法 O_3 測定器、化学発光法 NO 、 NO_x 測定器を海拔高度 2000 m に相当する 0.78 atm まで減圧し、指示等の変化を調べ、次の結果が得られた。

(1) 化学発光法および紫外線吸収法 O_3 測定器の指示値は気圧と同じ割合で減少し、測定器による違いは小さい。

(2) 化学発光法 NO 、 NO_x 測定器の指示値の変化の割合は、気圧の変化の割合よりも小さいが、測定器により違いがみられる。

以上の結果から、 O_3 測定器の場合には、気圧のみに関係した共通の補正係数で気圧影響を補正することが可能であるが、 NO 、 NO_x 測定器の場合には、個々の測定器について減圧試験をする必要のあることが明らかになった。

今後、海拔高度 2000 m 以上の高度における気圧影響、 O_3 、 NO 、 NO_x 測定器以外の測定器の気圧影響についても明らかにする必要があると思われる。

おわりに、御助言いただいた国立公害研究所 植田洋匡大気環境計画研究室長、減圧試験に御協力いただいた紀本電子工業(株)高木秀之氏、森田和夫氏および東京エレクトロン(株)田中彰彦氏に深く感謝いたします。

(本研究の一部は、1980年11月、第21回大気汚染学会において発表した。)

文 献

- 1) Decker, G.E., L.A. Ripperton, J.J.B. Worth, F.M. Vukovich, W.D. Bach, J.B. Tommerdahl, F. Smith and D.E. Wagoner (1976): Formation and transport of oxidants along Gulf Coast and in northern U.S., EPA-450/3-76-033, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C., 344-351.
- 2) 埼玉県公害センター (1974): 光化学スモッグ広域立体調査報告書, 5-8.
- 3) 埼玉県公害センター (1976): 光化学スモッグ広域立体調査報告書, 6-9.
- 4) 田中良行・内山英樹・田村誠也・高橋千晴・斉藤紘史 (1978): 公害計測器の信頼性に関する研究: 昭和53年度環境保全成果集(Ⅱ)(環境庁企画調整局研究調整課編, 88-8~88-9).
- 5) 秋元 肇・井上 元・酒巻史郎・星野幹雄・奥田典夫 (1978): 赤外吸光光度法, 紫外吸光光度法および気相滴定法によるオゾン測定器の絶対校正・大気汚染学会誌, 13, 226-273.
- 6) Nelson G.O. (1971): Controlled Test Atmospheres, Michigan, Ann Arbor Science Publishers Inc., 45-49.
- 7) Dzubay, T.G., H.L. Rook and R.K. Stevens (1974): A chemiluminescent approach to measurement of strong acid aerosols. In: Analytical Methods Applied to Air Pollution Measurements, ed. R.K. Stevens and W.F. Herget, Michigan, Ann Arbor Science Publishers Inc., 71-75.

Ⅲ. 航空機を用いた大気汚染物質観測手法の検討

On the Observation Method of Air Pollution Matter Using the Aircraft

III - 1

大気環境の広域立体観測方法

Wide Areal Observational Method of Atmospheric Environment

五井邦宏¹

Kunihiro GOI¹

1. はじめに

観測の計画にあたって検討しなければならない基本事項として、観測の目的と性格、並びにその技術的可能性などがある。また、この種の野外観測は、期間が限られるので、その設定(選択)に際して、調査に必要なかつ十分な条件を考慮する必要がある。

調査目的・内容を分類し表1に示す。この最終目標は物質収支の定量的な把握にあり、対象地域、現象に関連する物質の内で観測対象とする種類と範囲、密度などは調査段階により変わる。表2に観測方法の特徴を挙げる。一般に調査の性格が方法論を決める。

表1 調査の種類

目的(性格)	内容	対象要因	手法
実態把握(調査)	地域分布	汚染物質 (排出源分布)	評価
現象解明(研究)	移流・拡散 反応・収支	気塊・滞留・拡散 原因・生成物質 (生成条件)	解釈 シミュレート 証明
規制(応用)	排出(汚染)物質 の種類と量	初期・境界・条件	推定 モデル 実用化

1 昭和53年度～ 国立公害研究所客員研究員(埼玉県公害センター 〒338 埼玉県浦和市上大久保東 639)
Saitama Institute of Environmental Pollution, Kamioobubo higashi 639, Urawa, Saitama 338, Japan.

表2 観測方法の例

対象領域	分解能	気象条件	観測法
汚染の広がり(境界)	評価尺度	高濃度(対照)	Distribution Pattern
非特定	現象のスケール	特定・準定常 (要因の単純化)	Trace Lagrange
特定地域 (ソース,リセプター)	利用尺度	(一様, 定常)	Box Euler (mesh)

2. フライトコースの設定

既述した様に観測目的、現象のスケールなどからフライトパターンが決まる。通常、水平・鉛直各断面上に数本の測線を取ることが多い。いずれの場合でもコースの間隔及び航行順序などを決めるにあたっては、使用する航空機の性能、台数の制約以外に、それらを観測機の場に及ぼす影響領域を考慮して飛行高度や飛行コースを設定する必要がある。また同時に断面観測においては、同一面内の測定時刻の違いによる影響が、対象とする現象の持つ時空間変動スケールに比べはるかに小さいという条件を満足する様考慮しなければならない。対象地域による制約として、低高度航路上の障害物(山岳・塔・建物・飛行場)、管制圏などがあり、同時に正確なコースを保つ上では、ナビゲーション標識(VOR/DME, NDB)との位置関係を配慮する必要がある。(あらかじめ、区分航空図で確認する)

なお、気象状態などにより計画を遅延(延期)、変更(修正, 代替)する可能性とその条件を事前に検討し、然るべき体制を取ることは観測を円滑に実施する上から特に重要である。

3. プラットフォームの性能

航空機の各性能は機種・型式により異なるが、一般的にヘリコプターは飛行場以外での離着陸、低高度、低速での飛行・旋回などが可能である。しかし、順行速度・時間、積載容量・重量、電力などの面ではセスナ型が有利である。今までに多く用いられた観測機の性能例を挙げる(表3)。これらの値は最大値を示してあり、実際にはこの7~8割以下の負荷で使用しなければならない。

機内電源を測定機類へ供給するDC-ACインバーターの性能(変換効率・耐熱性・容量など)については、実際に使用する負荷における動的特性(最大・定格)に基づいた検討並びに地上での模擬試験による確認を搭載する前に行わなければならない。

さらに機内配線は、機体電源に影響を与えない様、系統分けし、各シリーズ別に適切な容量のヒュー

表 3 航空機基本性能の比較例

性能	機種 型式 項目	セスナ型			ヘリコプター		備 考
		C-404	AC-685	C-402	AL-Ⅲ	AL-Ⅱ	
航 行	搭載可能重量 kg	1,270	1,080	780	820	470	機体・装備（標準） パイロットの重量を除く
	燃料消費量 kg/h	100	116	100	144	144	
3 時間 航行例	必要燃料 kg	375	435	375	450 (満タン)	450 (満タン)	予備燃料を含む(45分)
	機材類オペ レータ等kg	<895	<645	<405	<370	<20	
搭載容量	キャビン L×W×H m	4.4×1.4×1.2	2.8×1.2×1.3 (1.3×0.7×0.6)	3.1×1.4×1.2	0.6×1.7×1.1 0.9×0.8×1.1	0.6×1.3×1.1	
	ドア寸法 L×H m	1.5×1.1	0.6×1.1	1.0×1.1	1.4×1.1	1.0×1.0	
電 源	使用可能 容量DC 28V	150 AMP	350 AMP	70 AMP	70 AMP	70 AMP	機体装備分を除く
	使用可能 電力AC100V	21 AMP	49 AMP	10 AMP	10 AMP	10 AMP	インバータ効率50%とする
装 備 (標準)	方位距離探査	VOR DME	VOR	VOR ADF	ADF	ADF	
	位置探査	ロランC	ロランC	目視	目視	目視	
	夜間操縦	計器飛行	計器飛行	計器飛行	有視界	有視界	
速 度	順行 km/h	300	300	280	150	150	

表 4 航空機搭載用測定機類の仕様例

種類	測定項目	測定原理 センサー	基本性能				精度性能				特殊性能	
			容量 cm	重量 kg	消費電力 最大・定格W	採気量 l/分	レンジ	応答 sec/90%	安定性 ドリフト/24h	検査所 期・日	ガス温度度 影響	環境気温 気圧影響
ガス	NO, NO _x O ₃ SO ₂ CO HC 組成	ケミルミ法 ケミルミ法 (CH ₄) UV法 エレクトロケミカル法 紫外ケイ光法 エレクトロケミカル法 NDIR法 真空ビン, バック サンプリング (ポンプ)										
エアロゾル	微粒子 大粒子 組成など	凝縮核数 光散乱法 Hi・Vol サンプラー										
気象	気圧 気温 湿度 (露点)	プレッシャダイオード ストレイン, ゲージ サーミスター, 白金抵抗 電気抵抗式, 露点鏡式										
その他	流速 位置	熱線式 ロランC										
データ	ロガー レコーダー	A/Dスキャナー チャート式										
付属備品	インバーター マニフォールド ラックポンプ 減圧弁	スイッチング式, 回転型 ガラス, テフロン アルミ										

ズ、ブレーカー類を設ける。なお、離着時の電源切替などの際に過大電流（サージ）によるトラブルを避けるため、スイッチのタイミングを考慮する。（必ず、フェイル・セーフ、フル・ブロードの原則に従う。）航空機搭載用測定機類の仕様例を表4に示す。

4. 大気サンプリングとプローブ

試料大気は、通常飛行中の動圧を利用し、ノーズコーンなどから導入管を用いてマニフォルドへ供給し、各測定機へ分配する。なお、バックサンプリングなど通気抵抗が小さいものには、電力負荷を軽減するため吸収ポンプに代えて、ベンチュリー管（機体外に取り付ける）の静圧を利用することは有効である。導入管は出来るだけ短かく、曲がりを少なくする。材質は吸着の少なく、比較的にフレキシブルなテフロン管が用いられる。大気サンプリング部の例を図1に示す。

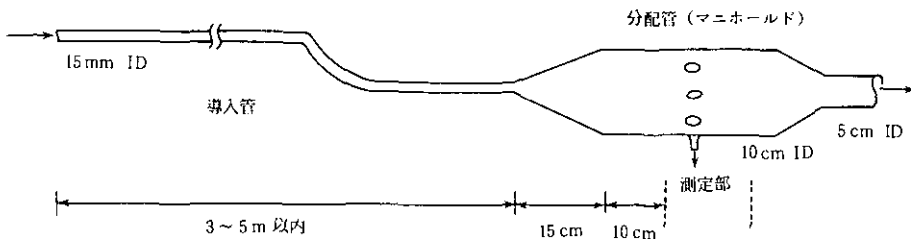


図1 大気サンプリング部の例

マニフォルド入口側は広がり角の小さいディフューザーとし、出口側は動圧・機体内圧の変動による汚染を避けるようバッファーとしてやや絞りを取る。材質は試料ガスの表面での反応吸着を除くため、ピアレックスガラス、又は内面をテフロンコーティングした管を用い、導入管とも外側を、破損防止、断熱（輻射・伝導）のためアルミ管などで保護することが大切である。さらに、測定の精度を上げるためには、マニフォルド内試料ガスの気圧・気温・湿度をモニターする必要がある、又距離分解能を上げるためには、マニフォルド内の流量（流速）をモニターしてデータ処理しなければならない。

その他ガス・エアロゾル（ダスト）の組成・形態などを調べるには、通常バッチで多量の大気を真空ビン、バック、フィルターなどに導入し、分析試料を得るため、通常個別の導入管が用いられることが多い。

また、気象測定用プローブは機体の外に取り付けられるので、機体周辺の流れ、圧力の分布などを考慮し、その影響を強く受けない様位置を選ぶ。一般に大気圧はピトー管、大気温、湿度は断熱プローブを用いて測る。また、対気速度、静圧なども計算で求められるが、気温・気圧・流速は相互に関連しているため、個別に測定精度を明らかにしておく必要がある。特に、プローブ部、センサー（トランスデューサー）部の過渡応答性能について試験しておく必要がある。

その他、測定機類の稼働環境（機体内）気圧、気温をモニターしておくことも大切である。

5. データ集録装置

測定機類から連続的に出力されたデータは、ロガーに入力され、同時にそのいくつかのデータが、モニター用チャートレコーダなどに出力される。

その他、時刻、位置、イベントマーカーなどの情報も同時、並列に記録される。ロガーでは通常精度を維持するため、A/Dコンバータを用いデジタル変換して磁気テープ（カセット）に記憶させる。なお、記憶容量の制約から、数十ミリ秒ごとにサンプリングしたデータを数秒おきに平均し、その値を記憶させることが多い。

その他、機上で点検などの作業を行うために、チャートなどへのチャンネル出力切り替えパネルなどがある。又、ロガーで使う時計機構には、機体電源から独立した電源（バッテリー）を用いることが大切である。

6. 測定機類の性能試験と校正作業

航空機に搭載する以前に行うこととしては、実験室で高精度・高安定度の保証されている基準器（標準ガスなど）を用いて、各種測定機類の基本的な性能を確認し、校正する作業が重要である。その後、地上で野外觀測など（バス等利用）に使用し、安定性、再現性を追認しておく。

また、特殊測定条件下での動的性能は、測定機類、センサーを環境シミュレーター（気圧、気温などを制御する）の中で、サンプリング系統、プローブ部は高速風洞などによって調べておく。

なお搭載直後にも同じ試験を行い、その性能が維持されていることを確認しなければならない。

7. 観測時の保守点検とデータチェック作業

現地作業の内容は、測定機類の正常動作の維持確認であり、原則として感度などの校正は行わない。具体的には、電気信号系の入出力、流量系統、リーク等、及び基準ガス（可搬基準機類）に対する感度などについて、定められた手順に従って各チェックポイントを点検し記録しておく。必要に応じ、補正処理して二次データを作成する資料とする。

その他、離着陸時の低層フライトにおけるクロスポイント通過時のデータを、同時刻の地上局や、他の観測機などと比較しておくことも有用である。

文 献

- 1) White, W.H., J.A. Anderson, K.R. Knuth, D.L. Blumenthal and R.B. Husar: Midwest Interstate Sulfur Transformation and Transport Project: Aerial measurements of urban and power plant plumes, summer 1974. Final rept. Jun 74-Jun 76., EPA/600/3-76/110, PB-262 202.
- 2) Research Triangle Institute (1976): Formation and Transport of oxidants along Gulf Coast and in Northern U.S. final report., EPA/450/3-76/033, PB-260 384.

III - 2

航空機を用いた CH_4 , NMHC の観測手法の検討

On the Measuring Method of CH_4 and NMHC using Aircraft

古塩英世¹

Hideyo KOSHIO¹

1. はじめに

光化学関係の広域な調査, 研究には機動性のある航空機が用いられるが航空機を用いた炭化水素 (H. C.), 非メタン炭化水素 (NMHC) の測定は以下の理由から大変に困難である。すなわち, ①現場で, 連続分析が不可能である ②環境レベルの H. C. を精度良く測定する事は, 高度な技術が要求され, 分析者が不足している ③環境用非メタン自動計測機の場合, 上空では十分に作動しない事が予測される (神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会の昭和53年度調査によれば, 航空機を用い, 上空の H. C. を総炭化水素自動計測機 (島津 HCM-1B) を使用して連続測定を試みたが, 振動や高度差による感度変化等により計測出来なかったとの報告がなされている。環境庁が行った「光化学大気汚染予測システム設定のための調査」¹⁾でも NMHC は, 測定法上の問題点が未解決のため計られていない。このような背景から各方面 (環境庁, 国公研, 神奈川県など) より, 航空機調査を目的とした CH_4 , NMHC の計測法開発の要求が出されていた。

本報告は, これらの要請に基づいて開発された「航空機を用いた CH_4 , NMHC の観測手法」についての内容の詳細を明らかにしたものである。この方法を用いることにより, 0.1 ppmC の分解能で CH_4 , NMHC の分析が可能である。手法の検討にあたっては, 得られた試料から CH_4 , NMHC のほかに, 炭化水素組成分析が行える事や, 航空機上で簡便に連続的な試料採取が行える事などの配慮がなされている。

54~55年度にかけて, この調査方法により一連の光化学関連の航空調査^{2)~5)}を実施し, この調査方法の有効性が確かめられている。以下手法の内容を示す。

1. 昭和54年度~ 国立公害研究所客員研究員 (川崎市公害研究所, 研究一課 〒210 川崎市川崎区田島町20-2) Kawasaki Municipal Research Institute of Environmental Protection, Tajima 20-2, Kawasaki, Kanagawa, 210, Japan.

2. 観測手法

2.1 試料採取容器の撰定

炭化水素の採取方法として、各種のバック類（テドラー、マイラー、アフロンなど）やバイレックスガラス製の真空ビンなどが広く用いられている。バック類は試料の取り出しが便利であるが、バック自体の材質から炭化水素が漏出し、試料を汚染する事が報告^{6),7)}されている。

バックからのコンタミネーションがあった場合、組成分析ではその成分にだけ配慮すれば良いが、 CH_4 以外の H.C. の合計である NMHC の計測では、全ての成分がコンタミネーションとして問題になる。特にバック類からのコンタミネーションは、高沸点成分が多く、微量であっても CH_4 換算値 (ppmC) は高い値となる。

花井らがテドラーバックからのコンタミネーションを試験したところ、室温24時間後に N,N-ジメチルアセトアミド (1.2 ppm) 及びフェノールを検出し、又、マイラーバックからは、日光照射後3時間でアセトアルデヒドが 79.6 ppb、メチルアルコールが 1550 ppb、アセトンが 331 ppb 検出したと報告⁹⁾している。また、購入後まもない 150 l のテドラーバックを用いて我々が行った実験によると、5時間 NMHC の増加は 0.2 ppmC にもなった。(図1)他にマイラーバックについても試験したが、良い結果が得られなかった。

以上の理由から、我々はバック類を使用しての NMHC の測定には、解決困難な問題があると判断し、その使用を断念した。そこでこれに代わる容器として、バイレックスガラス製の真空ビンを検討した。真空ビンの場合コンタミネーションは少ないが、従来通り真空にして用いるのでは、絶えず外気を吸引する危険性もある。航空機調査の場合、飛行場内は燃料ガソリン、航空機排ガス油 (Oil) などの濃度が高く、これらに試料容器がさらされる。したがって格納庫内で真空ビンを外気と遮断させるには、内部が真空状態よりもむしろ大気圧の方が、安全である。

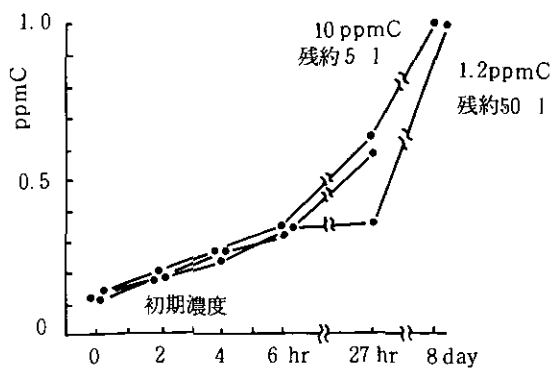


図1 150 l テドラーバック内での NMHC の増加 (純空気充てん)

以上のことから、採取および分析操作上の簡便性も考慮し、従来の 1 l 型真空ビンに若干手を加え、試料採取は大気圧によって行える型にした。

使用する大気採取容器は、図2に示したがパイレックスガラス製1 l容量のビンである。このビンは、従来の真空ビンに改良を加えテフロンバルブを両端に取り付け、1.5気圧程度の加圧に耐えられる様にしてある。

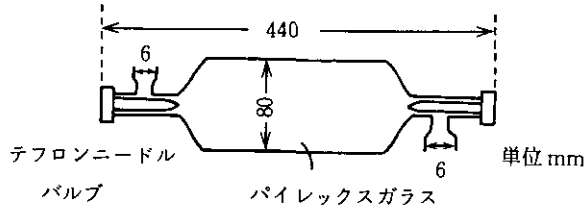


図2 III型真空ビンの規格

このようなタイプのビンを「III型真空ビン」と呼ぶことにする。

2.2 III型真空ビンの洗浄法

一般の器具と同様にIII型ビンもメーカーから購入した時には、我々の必要とする精度は持っていない。CH₄は問題ないがNMHCのコンタミネーションは1ppmC程度と高く（これは製造時の油類による汚染と考えられる）、このままでは使用できない。いわば未完成品である。

このため洗浄等により目的の精度に達するまで、コンタミネーションを下げなければならない。

洗浄は以下の手順で行われる。

- ① III型ビンのテフロンバルブをはずす。



- ② ビンとバルブをともに約5%の脱脂用液体洗剤（RBS、エキストラなど）に浸け、1～2日放置する。



- ③ 温湯を接続したピペット洗浄器で10回以上洗浄したのち、200～300 mlの温湯で内壁を振とう洗浄する。そのうち、蒸留水で2～3回水洗する。



- ④ 一晩程、ビンの内部の水分を取り除く様に立てながら風乾する。

テフロンバルブの洗浄操作はここまでが良い。



- ⑤ III型ビンを電気炉に入れ、300℃で3時間加熱する。その後放冷、特に汚れの激しいビンでなければ、以上に示した操作でIII型ビンのCH₄、NMHCのコンタミネーションは、0.05 ppmC以下になるはずである。また、2.4項に示す手順によってブランク試験を行う。この試験で測定値

が 0.05 ppmC を越えたビンがあったなら、さらに次の洗浄操作を追加する。

- ⑥ 電気炉から取り出し室温になってからテフロンバルブを取り付け、Ⅲ型ビンの一方の出口にセプタムを介し、25G×1インチの注射針をキャピラリーとして取り付ける。

この時Ⅲ型ビンのバルブはともに 180 ~ 360 °開けておく。

- ⑦ この状態でガラス壁を 130 ~ 140 °C 程度にヒータ線を用いた加熱しながら炭化水素トラップ付きのロータリポンプ（排気容量50 l/分程度のもの）で吸引する。

この時キャピラリーから導入するガスは、純空気を用いる事が望ましい。図3にこの状態を示した。

- ⑧ 20分程度この操作を行い、キャピラリー側のバルブを閉じて5分間真空にする。

- ⑨ 次にブランク試験用の純空気を、レギュレーターからⅢ型ビンに導入する。

導入流量は10 l/分程度で1分間行い、最後にⅢ型ビンの圧力を約 1.3 気圧に調整してバルブを閉じる。

- ⑩ 一定時間 HC 汚染の少ない（実験室内は溶媒で汚染されていることが多いので注意する）室内に放置する。

NMHC および CH₄ のコンタミネーションが 0.05 ppmC 以下になるまで以上の操作を繰り返す。特に汚れの激しいビンでなければ、この操作 1 回で、0.05 ppmC 以下になるはずである。

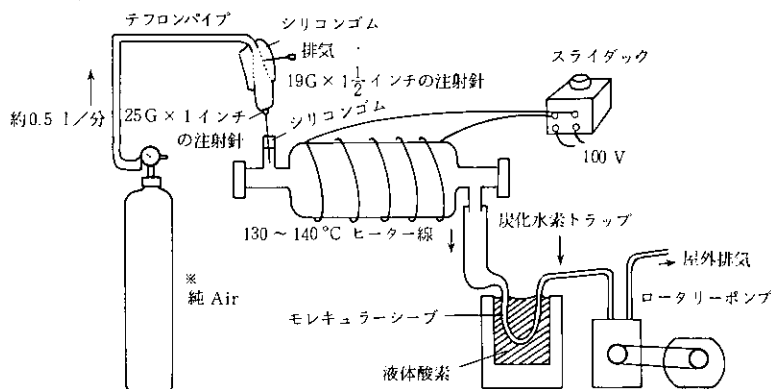


図3 Ⅲ型真空ビンの純 Air による洗浄法

※ 真空ビンに送るガスは純 Air でなくとも 0.5 ppmC 以下の
大気ならばコンタミネーションの影響はないと思われる。

純 Air を使用するのは、NMHC が 0.01 ppmC 以下と低いためである

2.3 試料採取装置及び試料採取方法

試料は、Ⅲ型真空ビン(以下ビンとする)内を試料採取装置により大気で置換させ1.3気圧の加圧状態で採取する。このための試料採取装置を図4に示した。

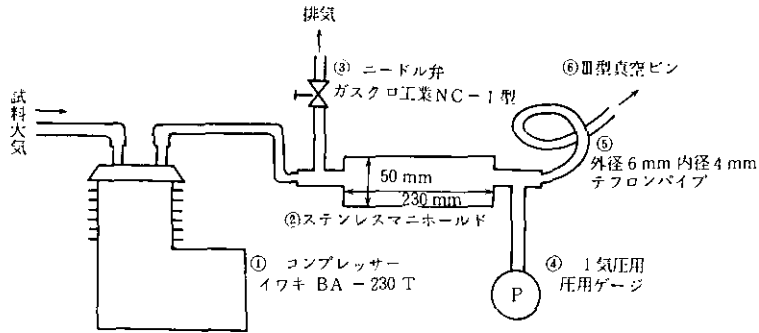


図4 試料採取装置

加圧採取するのは、分析時にCH₄, NMHCのブランクを低く押えるための配慮である。

この様になるとビン内の試料を取り出す時には、ビンのバルブを開ける操作のみで取り出せる利点がある。この方法は分析精度を向上させる上で、極めて重要な手段となる。

装置に使用したポンプはベローズ部がテフロン製のイワキ BA-230 Tを用いた。

この装置全体からのブランク試験結果を表1に示したこの結果から採取装置によるCH₄, NMHCの汚染はないと判断される。ポンプ容量を20 l/分と大きく設定したため、ポンプから排出された試料大気にNMHCの増加はない。仮にポンプにH.C.のコンタミネーションがあっても希釈され、測定値には影響していないと考えられる。(メタルベローズポンプはテフロンベローズに比べH.C.の汚染が少ないと言われているので、これを用いるのも一方法である。)

表1 大気採取装置に純空気を通過させる前後におけるCH₄, NMHCの値の変化 (1979.7)

回	通過前	通過後	差
1	0.00	0.00	0.00
2	0.00	0.00	0.00
3	0.00	0.00	0.00
4	0.00	0.00	0.00
5	0.00	0.00	0.00
平均	0.00	0.00	0.00

回	通過前	通過後	差
1	0.05	0.07	0.02
2	0.05	0.06	0.01
3	0.05	0.07	0.02
4	0.07	0.04	-0.03
5	0.07	0.04	-0.03
平均	0.06	0.06	0.00

次に試料採取装置の操作手順について、図4を用い示す。

試料大気は、①のテフロンベローズポンプから20 l/分の流量で、②のマニホールドに送られている。ここで⑥にビンを取り付けバルブを閉めた時に③のニードル弁を締め、④の圧力が約1.3気圧になる様にする。

この状態で⑥にビンを順次セットし試料大気を採取する。

この時、実際にビン内を通過する大気の流量は、ビンのバルブを一回転(360°)させた時、約9 l/分であった。残りは③のニードル弁を介し排気されている。

図5に航空機内での試料採取状態を示した。試料採取の方法を以下に述べる。

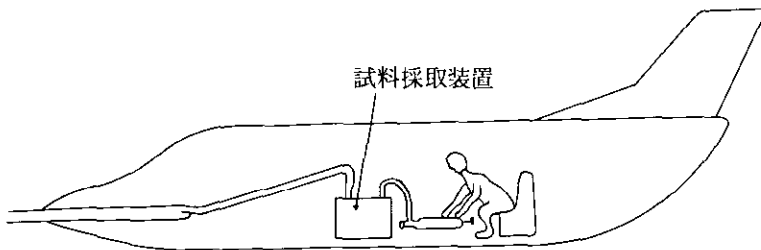


図5 航空機内における試料採取方法

- ① III型真空ビン(あらかじめ純空気充てん)
- ↓
- ② 試料採取装置の外気導入用パイプ(外径6mm, 内径4mm)をビンに装てんする。
- ↓
- ③ ビンの両方のバルブを開き、試料採取をする目標地点まで、試料大気でビン内を置換する。
この時間は最低^{*}30秒以上必要である。(実際には試料採取をした後、次の試料採取地点まで置換を行う。)
- ↓
- ④ 目標地点で出口側のバルブを閉じる。(試料採取地点)
- ↓
- ⑤ ゲージ圧が1.3kg/cm²になったら、入口のバルブを閉じる。(1.3kg/cm²の場合約5秒である。)
- ↓
- ⑥ サンプリング装置のパイプをはずし、サンプリングを終了する。
- ↓
- ⑦ 試料採取準備①へ続く。

この試料採取方法は置換法であるため、航空機が調査地点に到着するまでに③の操作まで完了しておかなければならない。

2.4 地上での CH_4 、NMHCの分析操作

ビンに採取した試料大気を分析室に持ち帰り、非メタン自動計測機の標準ガス導入口に図6に示した器具を用いて図7の様に接続する。この時、シリコンゴムの使用は、NMHCのブランクを上昇させるため、使用については特に注意する。

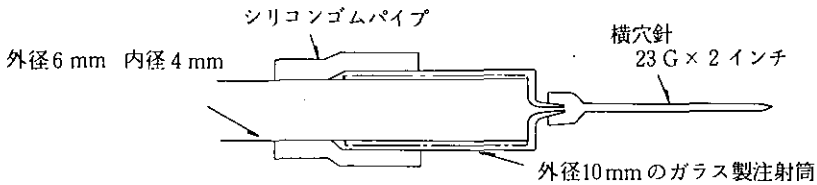


図6 導入用シリンジ

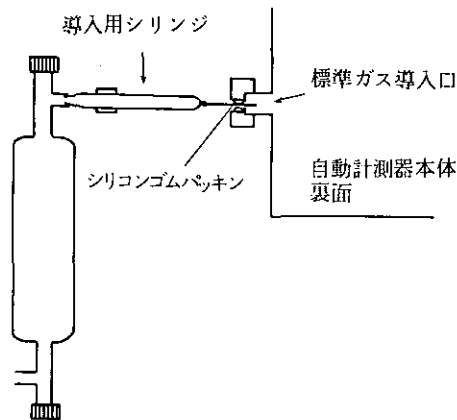


図7 III型真空ビンより試料大気を非メタン自動計測器に導入する場合の接続図

自動計測機のプログラム上「サンプリング」1分前にビンのバルブを開く。試料は1.3気圧に加圧されているため、300 mlが導入される。

※置換時間は、ビン内の流量を9 l/分で実験したところ、5秒間で72%、10秒間で88%、20秒間で99%、30秒間で100%であった。したがって、航空機は1秒間で83 m (300 km/h) 飛行している場合、30秒では2490 mとなり、この間の大気を採取した事になる。

この時、23 G × 1 インチの横穴針がキャピラリーとなり、試料は約 2 分間、流速 200 ml / 分程度からざん減しながら、本体のサンプル・ループを流れ続ける。実際にはそのうちの 10 ml が、ガスサンプラー（計量管）によって分取される。

すなわち、約 300 ml の試料大気が導入部からサンプル・ループを経由し流れるため、自動計測器の配管系は、試料大気で共洗いされる。汚染はこれによって排除され、ガスサンプラーの分取する試料も“流れ状態”にある一部（10 ml）を採取するので、滞留による汚染も防げる。

したがって、加圧採取する方法は分析時においても炭化水素汚染を防止する上できわめて効果的である。残りの 1 l は組成分析用の試料となる。（別章組成分析参照）1 検体の分析時間は 10 分である。なお、試料を導入していない間は、サンプル・ループの汚染を防ぐため純空気を 200 ml / 分程度で標準ガス導入口に、図 6 の導入用シリンジを用い注入しておくのが、汚染という点で安全である。

文 献

- 1) アジア航測株式会社(1978):H.C サンプリングバックについて、光化学大気汚染予測システム設定のための調査。昭和53年度環境庁委託業務結果報告書、107 - 109.
- 2) 鈴木英世(1980):京浜工業地帯から排出される汚染物質の輸送および光化学反応過程—上空 300 m におけるNMHCの濃度分布について。第21回大気汚染学会講演要旨集、194.
- 3) 神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会(1981):汚染物質および気象要素の立体分布調査。同54年度報告書、47-97.
- 4) 昆野信也・古塩英世・鈴木睦・奥田典夫(1981):航空機による炭化水素の測定結果。第22回大気汚染学会講演要旨集、224.
- 5) 神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会(1982):汚染物質および気象要素の立体分布調査。同55年度報告書、7 - 63.
- 6) 中尾正三・百瀬成一・村田祐子(1978):環境中の炭化水素測定の問題点について。第19回大気汚染学会講演要旨集、219.
- 7) Lonnemar, W.A., J.J. Bufalin, R.L. Kuntz and S.A. Meeks (1981): Contamination from fluorocarbon-films., Environ. Sci. Technol., 15(1), 99-103.
- 8) 花井義道・高橋敬子・加藤龍夫(1981):環境ガスクロマトグラフ分析における不純物の同定。横浜国立大学環境科学研究センター紀要、7 (1), 35-42.

Ⅲ - 3

航空機を用いた炭化水素観測における分析精度の問題
On the Problem of Analyzing Accuracy of Hydrocarbon
Measuring Method Using Aircraft

古塩英世¹

Hideyo KOSHIO¹

1. Ⅲ型真空ピンのブランク試験

1.1 試験目的および方法

容器からのコンタミネーションは、ピンが汚れている場合経時的に増加する事が予想される(時間経過とともにガラス壁に付着した H. C. が試料中に混入していく)。そのため試料採取に先立って、ブランクテストを行っておく必要がある。ブランク試験を行う時間は、試料採取から分析に要する時間で決定される。分析はできる限り早く行うのが理想だが、試料数の多い調査(1日に50以上)では、採取後分析完了まで12時間程度は必要となる。安全を考慮すれば24時間程度は必要である。したがって、ブランク試験のための放置時間は24時間以上とした。

1.2 試験結果及び考察

国立公害研究所、神奈川県、横浜市及び川崎市所有の計107本についてブランク試験を行った。試験に費した日数はのべ20日であった。表1に試験結果を示した。図1には、分析結果の一部として、試料より得られた積分クロマトグラムを示した。

ブランク試験における NMHC 測定値のバラツキは、 $-0.06 \sim 0.04$ で平均が 0.007 ppm C 標準偏差は 0.027 であった ($n = 107$)。CH₄ のバラツキは、 $-0.02 \sim 0.04$, 平均が 0.001 ppm , 標準偏差は 0.010 ppm であった ($n = 107$)。この値をゼロドリフト試験結果と比べると、CH₄ については平均、標準偏差とも同程度であるので、ピンによる汚染・変質はないと判断される。NMHC については、その平均が 0.003 から 0.007 (増加 0.004 ppm C) とやや上昇し、これに伴い標準偏差も 0.015 から 0.024 ppm C に増加した。

1. 昭和54年度～ 国立公害研究所客員研究員(川崎市公害研究所, 研究一課)
Kawasaki Municipal Research Institute of Environmental Protection, Tajima 20-2, Kawasaki, Kanagawa,
210, Japan.

表1 III型真空ビンのブランク試験結果
(107本)

単位：ppmC

項目 \ 成分	NMHC	CH ₄
最小値~最大値	-0.06 ~ 0.04	-0.02 ~ 0.04
平均	0.007	0.001
標準偏差	0.027	0.010

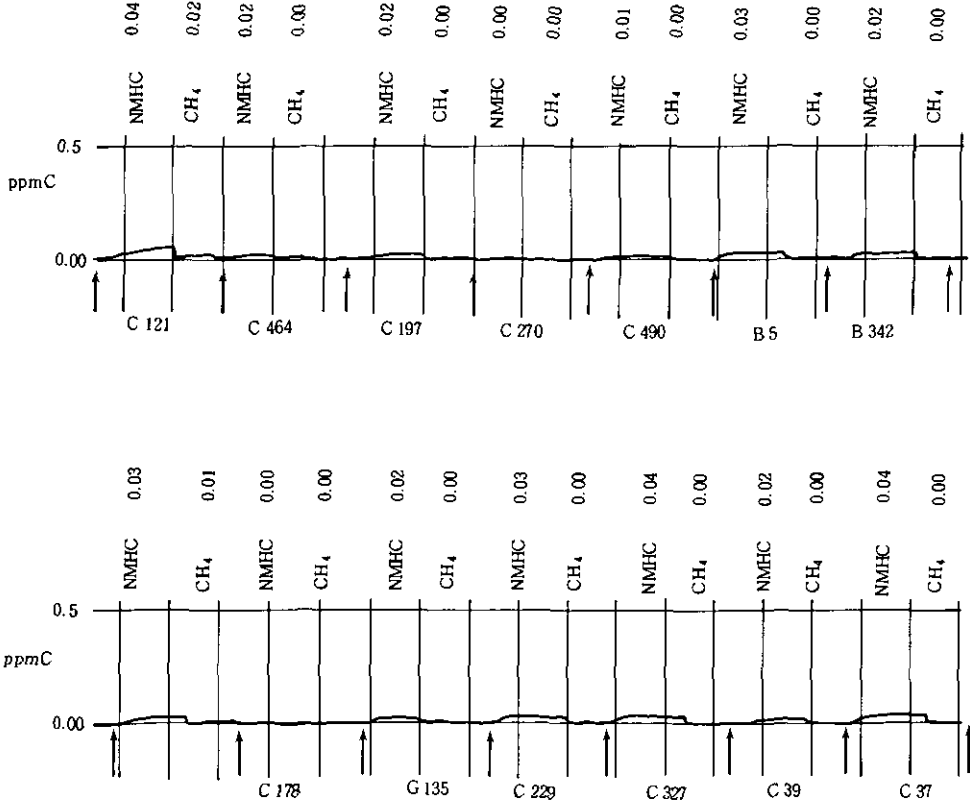


図1 純空気Aを用いて行ったIII型真空ビンブランク試験結果の例
(非メタン自動計測器の積分クロマトグラム)
(C 121 ~ C 37 はIII型真空ビン番号)
(CH₄, NMHC 濃度は ppmC)

次にこの増加分がビンのブランク値に相当するか考察した。当初ビンのブランク値は、ビン固有の値であると考え、実測値よりおのおのブランク値を引く事により、測定値を算出しようと考えた。しかし、再び同様の試験を行うと同じ値を再現しないのが普通であった。これは、ブランク値がビンに対し個有なものでない事を示している。

では、何が原因でバラツキが増加したのか再び考察した。Ⅲ型ビンのコンタミネーション以外にも、ブランク試験の際中にH. C.汚染の入り込む個所がある事が推察された。たとえば、純空気をⅢ型ビンに導入する場合、レギュレータ、シリコンゴムパイプ、各ジョイント類などから若干漏れ出てくるH. C.が、結果的にはⅢ型ビンのコンタミネーションと混合し、計測されてしまう事がある。これに加えて、低レベルにおける計測では、自動計測器のゼロドリフトも影響するわけであるから、これらの事柄を考慮するとこの試験結果は若干の増加という点で、妥当な値ではないかと考えられる。

したがって、現状の精度ではⅢ型ビンにコンタミネーションはないと判断される。なお、このブランク試験で得られた数値は、バック類におけるコンタミネーション(0.5ppmC程度)に比べはるかに低いと言える。

2. Ⅲ型ビンに採取した試料の再現性試験

2.1 試験目的および方法

昭和55年8月7～8日に行われた南関東光化学調査(国立公害研究所)で採取した上空約300mの試料、39(NMHC: 0.11～0.51 ppmC, CH₄: 1.59～1.88 ppm)について再分析を行い、その両者のバラツキを調べた。

2.2 試験結果及び考察

39試料を2度分析した場合の測定結果を表2に示した。

この結果より得られたバラツキの差を頻度別に示したものを図2に示した。

また、自動計測器による分析結果の一例として、その積分クロマトグラムを図3に示した。

図2に示した様に両者のバラツキは、NMHCの場合、バラツキの幅は0.00～0.05 ppmCで平均は0.016 ppmC, σ_{n-1} : 0.013であった。したがって分析精度は0.02 ppmC程度と考えられる。また、両者の相関係数は0.978となり、再現性は良好であった。CH₄の場合、バラツキの幅は0.00～0.06で平均は0.012 ppmC, σ_{n-1} : 0.013であった。したがって、分析精度は0.02 ppm程度と考えられる。また、両者の相関係数は0.974となり、再現性は良好であった。

今回の試料を採取した気象条件は、夏なのに北よりの風が3～5 m/sとかなり強く吹き、NMHC, CH₄濃度も低かった。(NMHCは首都圏で観測される濃度では、最も低いレベルに相当するものがあった。)

この他再現性を調べる目的で、ボンベ入り粗空気を用いて行った試験結果を参考として、図4に示した。図は積分クロマトグラムである。Ⅲ型ビン導入前の値がNMHC: 平均で0.190, Ⅲ型ビンに一度導入しそれを分析した値が平均で0.183であり、差は0.007で分析精度のバラツキの範囲

であった。したがって差はないと考えられる。

表2 III型真空ビンに採取した試料を2回分析した場合のばらつき

試料番号	濃 度		W, Gの濃度差	
	NMHC	CH ₄	NMHC	CH ₄
304 W	0.11	1.60	0.01	0.02
304 G	0.12	1.62		
401 W	0.21	1.61	0.01	0.01
401 G	0.20	1.62		
402 W	0.15	1.60	0.01	0.01
402 G	0.14	1.59		
404 W	0.17	1.60	0.00	0.00
404 G	0.17	1.60		
405 W	0.24	1.62	0.03	0.00
405 G	0.21	1.62		
605 W	0.21	1.71	0.02	0.01
605 G	0.23	1.70		
701 W	0.30	1.62	0.01	0.01
701 G	0.29	1.61		
702 W	0.18	1.59	0.03	0.02
702 G	0.21	1.61		
703 W	0.19	1.62	0.01	0.01
703 G	0.18	1.61		
704 W	0.27	1.64	0.05	0.01
704 G	0.32	1.63		
705 W	0.20	1.65	0.00	0.02
705 G	0.20	1.67		
706 W	0.18	1.64	0.01	0.01
706 G	0.17	1.63		
901 W	0.15	1.59	0.00	0.01
901 G	0.15	1.58		
902 W	0.20	1.62	0.00	0.02
902 G	0.20	1.60		
903 W	0.25	1.62	0.05	0.01
903 G	0.20	1.61		
904 W	0.19	1.63	0.02	0.01
904 G	0.17	1.62		
905 W	0.12	1.59	0.01	0.00
905 G	0.11	1.59		
906 W	0.15	1.61	0.02	0.02
906 G	0.17	1.63		
1001 W	0.23	1.66	0.02	0.02
1001 G	0.21	1.64		
1003 W	0.22	1.83	0.02	0.05
1003 G	0.20	1.88		
1004 W	0.25	1.76	0.01	0.00
1004 G	0.26	1.76		
1005 W	0.29	1.67	0.00	0.00
1005 G	0.29	1.67		
1006 W	0.13	1.62	0.01	0.02
1006 G	0.12	1.60		
1101 W	0.17	1.64	0.00	0.00
1101 G	0.17	1.64		
1102 W	0.18	1.64	0.01	0.00
1102 G	0.17	1.64		
1103 W	0.20	1.71	0.02	0.01
1103 G	0.22	1.72		
1104 W	0.51	1.80	0.03	0.01
1104 G	0.48	1.81		
1105 W	0.23	1.64	0.03	0.01
1105 G	0.20	1.63		
1106 W	0.20	1.62	0.02	0.00
1106 G	0.18	1.62		
1301 W	0.12	1.61	0.02	0.03
1301 G	0.14	1.64		
1303 W	0.45	1.61	0.02	0.06
1303 G	0.43	1.67		
1305 W	0.48	1.78	0.02	0.00
1305 G	0.50	1.78		
1306 W	0.25	1.69	0.00	0.01
1306 G	0.25	1.70		
1401 W	0.20	1.70	0.00	0.02
1401 G	0.20	1.72		
1402 W	0.33	1.66	0.04	0.01
1402 G	0.37	1.67		
1403 W	0.39	1.68	0.00	0.01
1403 G	0.39	1.69		
1404 W	0.43	1.86	0.04	0.02
1404 G	0.47	1.88		
1405 W	0.25	1.74	0.02	0.00
1405 G	0.23	1.74		
1406 W	0.23	1.72	0.00	0.00
1406 G	0.23	1.72		

NMHC 相関係数 $r = 0.978$
 $y = -0.003 + 1.008x$
 CH₄ 相関係数 $r = 0.974$
 $y = -0.098 + 1.062x$

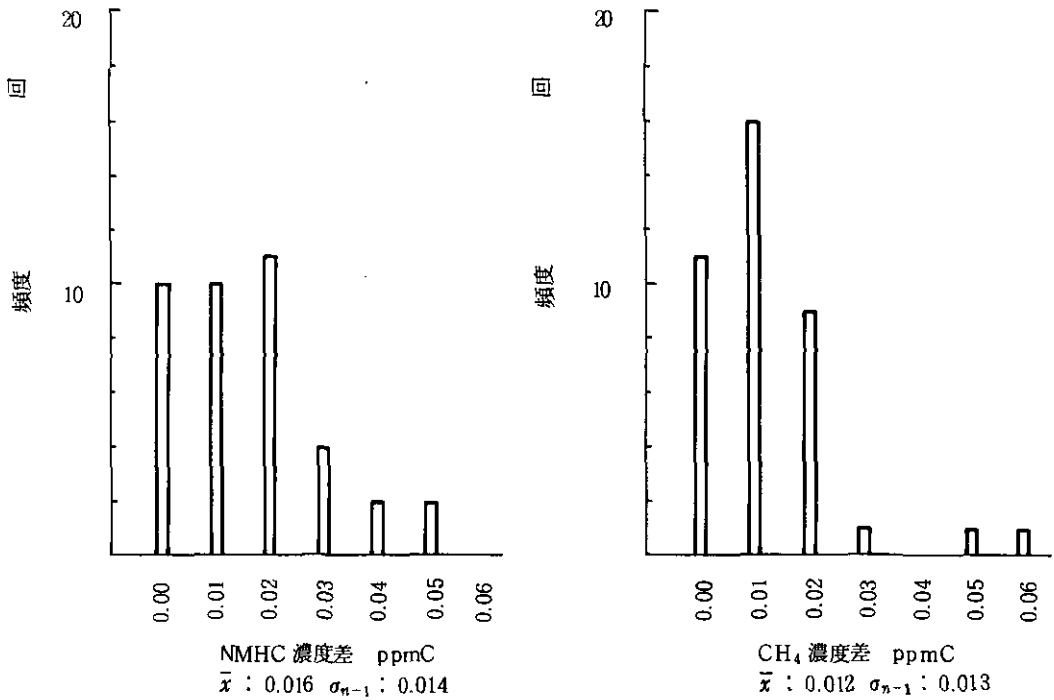


図2 Ⅲ型真空ビンに採取した試料を2回分析した場合におけるバラツキの濃度差の頻度分布(試料数39×2)

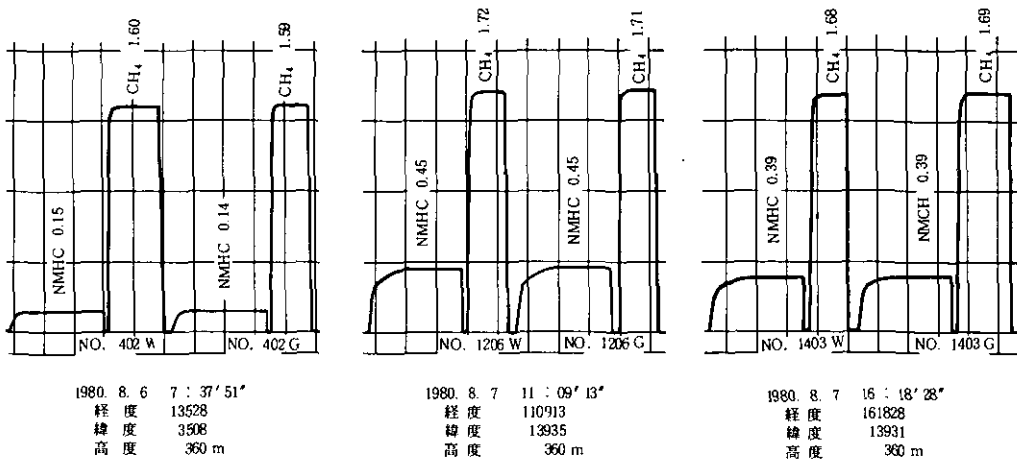


図3 上空における試料を分析した場合の非メタン自動計測機の積分クロマトグラム
 (Ⅲ型真空ビンを用いて採取した、高度360mにおけるCH₄、NMHC分析)
 結果の一部で各試料をそれぞれ2度分析した。
 CH₄、NMHCの単位はppmC

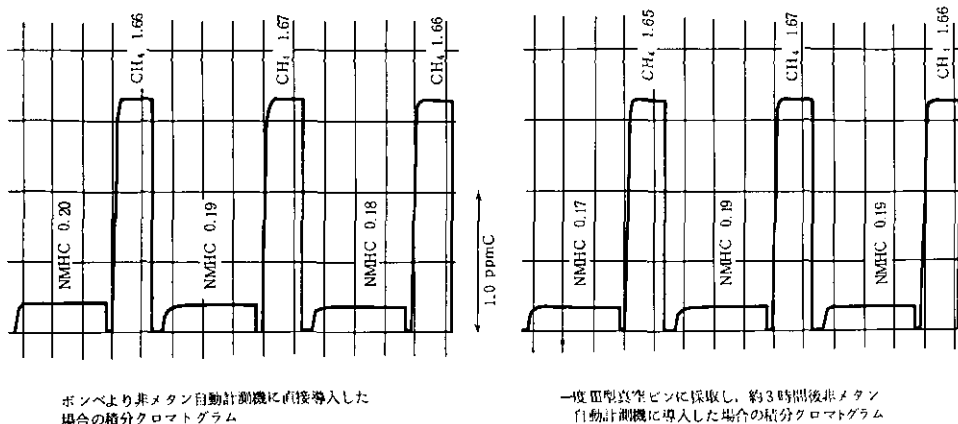


図4 粗空気(7 m³ ボンベ充てん)を用いて行った。非メタン自動計測機の繰り返し試験結果(Ⅲ型真空ビンはロットの違うビン3本使用) 単位: ppmC

3. Ⅲ型ビン内での NMHC, CH₄ の経時変化について

3.1 試験目的および方法

環境大気を一度50 lのマイラーバックに採取し、6本のⅢ型ビンを直列につなぎ、試料採取装置を用い置換法により導入し、試料とする。残りを自動計測器により分析する。これを初期値とする。以後、1, 3, 5, 7, 9, 24時間後についてその経時変化を見る。

3.2 試験結果および考察

試験結果を図5に示した。

初期値の NMHC は 0.68 ppmC であり、5 時間目が 0.68, 24 時間後の値は 0.73 ppmC であった。9 時間目に 0.80 という値が出たが、これはコンタミネーションによる分析誤差と考えられる。これを除いた最大変動率は 7.3 % であり、変動係数は 3 % であった。

$$\left(\begin{array}{l} \text{最大変動率} = \frac{\text{最大指示値} - \text{最小指示値}}{\text{設定値}} \\ \text{変動係数}(\%) = \frac{\text{標準偏差}}{\text{平均値}} \times 100 \end{array} \right)$$

24時間後の最大変動率は7%である。この程度は自動計測器もばらつくことがあるので、NMHCの値の経時的変化は分析精度内と考えられる。

NMHCのうち沸点の高い成分(例えば, B, T, X, など)は, 経時的にガラス壁への吸着がある。しかし, NMHCの経時的な試験結果に顕著な減衰が見られなかったのは, それらの成分の減衰率がNMHC計測値のバラツキの範囲内であったためと考えられる。CH₄については経時変化は極めて少なく, 初期値 1.73 ppm に対し 5 時間目の値 1.77 ppm, 24 時間目の値 1.72 ppm であった。これを最大変動率で示すと, 2.9%, 変動係数は 1.4% であった。したがって, CH₄ について経時変化は少ないと言える。

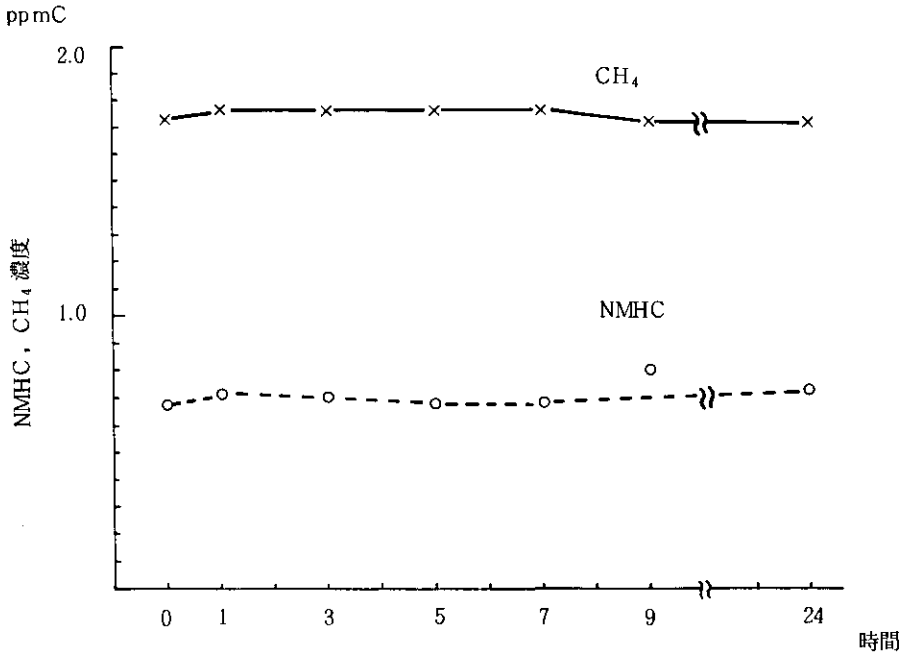


図5 Ⅲ型真空ビン中での CH₄, NMHC の経時変化
 (環境大気を同時に 6 本のビンに充てんし, 1~24 時間の CH₄, NMHC の経時変化を測定した。
 0 時間目は, ビンを介さず計測器に直接導入した値。1979。)

4. Ⅲ型真空ビン内におけるベンゼン (B), トルエン (T), キシレン (X) の経時変化

4.1 試験目的, 方法

NMHC のⅢ型ビン内での経時変化は 3 項で行った。この試験結果では, NMHC の変化は自動計測器のバラツキの精度内であり, 変化は認められなかった。したがって, 環境中のほとんどの H.C. は, ガラス壁への吸着による減少という点で測定値に影響は与えていないと考えられる。しかし, 常温で液体の H.C. はガラス壁に吸着する事が知られているので, 成分別にⅢ型ビンについて検討を

行った。

試験方法は、常温で液体でかつ環境中で高濃度の4成分について行った。初期濃度は2 ppmとした。この種の実験はほとんど数百～数千 ppm のオーダーであり、問題の ppb レベルの報告は少ない。2 ppm では環境に較べ 100 倍程高濃度だが、現在のところ直接導入分析によって行える限度である。2 ppm を 1 ml GL-FID に導入した場合、ベンゼンの場合ピーク高さはレンジ $10^{-11} \times 2$ で 205 mm となり、ピーク 1 mm 当たりの濃度は 0.0097 ppm となる。したがって、定量限界は $S/N = 3$ とすれば、0.03 ppm 程度となる。ゼロ時間目(初期値)より、1, 2, 4, 6, 9, 12 …… 54 時間目まで経時的に B. T. X. の減衰を調べた。試料は、Ⅲ型ビンより 1 ml ガスシリンジで分取し、GC-FID に供した。なお、Ⅲ型ビンのガラス壁は、常温での吸着を調べるため、加熱せずに行った。この時室温は、25～30°C であった。

4.2 試験結果および考察

試験結果を図-6 に示した。

トルエンの場合、6 時間で 4 %、12 時間で 6 %、24 時間で 10 %、48 時間で 17 % 減少した。減少率は、ベンゼン→トルエン→キシレンの順に大きくなり、O-キシレンは 48 時間経過後では、36 % 減少した。

このことから、Ⅲ型ビンにおける減少は高沸点になるにしたがい大きくなり、時間経過とともに

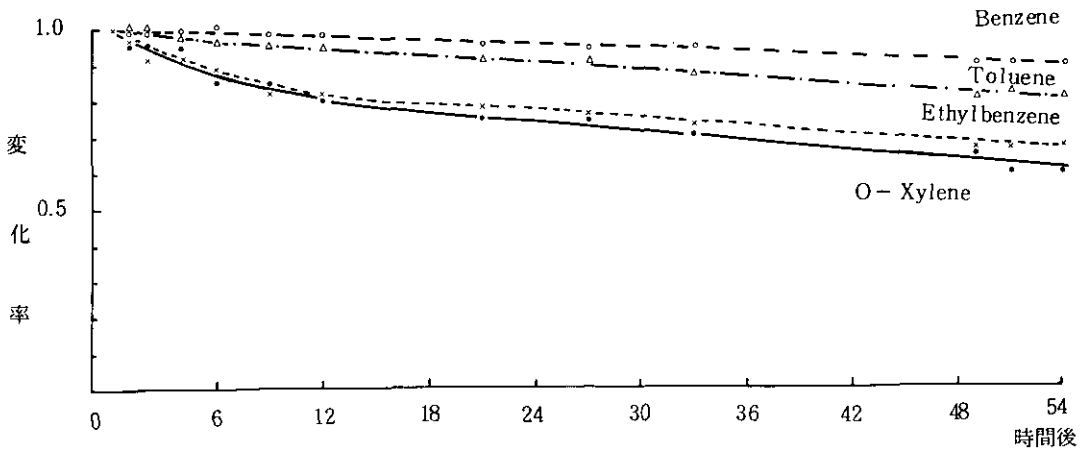


図6 Ⅲ型真空ビン内における B. T. X の経時変化

(各成分の濃度は 2 ppm, ガスシリンジで 1 ml, 注入, ガラス壁面は加熱していない。)

1980. 8 / 5 ~ 8 / 8

増大することがわかった。したがって、ベンゼン以下の沸点を持つ成分は、ベンゼンの減少率が24時間で5%であることから推察すれば、これ以下と見ることができる。

H. C. 全体としての減少率を考えた場合、B. T. X. は経時的に減少が顕著だが、他の成分が同様に減少しないので全体に対する影響は少なくなる。しかし、減少が明らかな成分のある以上、分析はできる限り早く行うべきである。

5. III型真空ビンの加圧状態における安定性

5.1 試験目的, 方法

本採取法によって環境大気を採取する場合は、III型ビン内を1.3気圧程度の加圧状態にしなればならず、またその圧力も分析時まで保たれていないと意味がない。

そこでIII型ビンの加圧状態における安定性を調べてみた。III型ビン10本に環境大気を1.5気圧の圧力で充てんする(初期圧)。3日後、10本についてその内部圧を試験する。

5.2 試験結果

3日後III型ビン10本はすべて初期圧(1.5気圧)と同じであった。したがって、この程度の圧力であれば加圧に対し問題はない。

また、ビンの耐圧特性を参考までに試験したところ、常圧より除々に圧を高めてゆき、3.4気圧になったところで接続の耐圧ゴムホースがはずれて試験終了となった。耐圧特性は、この実験からもかなり良好と考えられ、本調査で行う1.3気圧程度なら全く支障ないと考えられる。ただし、容器がガラスであるため、万が一高圧で破損した場合は思わぬ事故に結びつく。したがって、必要とする圧力(1.3気圧程度)以上に上げるのは避けるべきである。

6. 試料採取装置からのエチレン他 $C_2 \sim C_4$ 成分のコンタミネーション試験

6.1 試験目的, 方法

試料採取装置に使用したポンプ BA-230 T は、テフロンベローズであり、パイプ、ジョイント部にもテフロンを多用している。そのため、テフロンの主なる材質であるエチレンのコンタミネーションが考えられる。そこで、エチレンに着目し同時に分析されるエタン、アセチレン、プロパン、プロピレン、イソブタン、n-ブタンについて組成分析を行った。

試験は、試料採取装置を20 l/分で通過させうちの1 lをGC管に濃縮し、GC-FIDで分析した。

6.2 試験結果および考察

試験結果を表3に示した。

エチレンの場合、試料採取装置の通過前の測定値が0.3 ppbであり、通過後も0.3 ppbでエチレ

表3 試料採取装置からの C₂ ~ C₄ 成分のコンタミン試験
単位：ppb

試験した成分	試料採取装置通過		差
	前	後	
エタン	0.3	0.3	0.0
エチレン	0.3	0.3	0.0
アセチレン	0.1	0.1	0.0
プロパン	0.3	0.3	0.0
プロピレン	0.1	0.1	0.0
イソブタン	0.1	0.1	0.0
n-ブタン	0.2	0.2	0.0

ンの増加は認められなかった。他の成分も、通過前、後では変化は認められなかった。

C₂ ~ C₄ 以外の成分については、この装置からのコンタミネーションは考えずらい。また、NMHCの測定値で考察すれば、装置通過前・後もその値に変化は認められないので、恐らく他の成分もコンタミネーションはないと考えられる。

7. シリコンゴムから発生する NMHC について

7.1 目的・方法

シリコンゴムは、試験操作上一部使用する。そこでシリコンゴムからの H. C. の汚染の程度を知るため、試験を行った。

購入後3か月程経過した外径7 mm、内径4 mmのシリコンゴムパイプを4 mから順次短かくしていきながら、この中を NMHC 0.27 ppmC、CH₄ 1.69 ppm の濃度を持つ空気を100 ml/分で通過させた場合、NMHC、CH₄ 濃度に変化があるか調べてみた。

7.2 試験結果

試験結果を図7に示した。

CH₄ 濃度は変化しない。しかし、NMHCはシリコンゴムパイプが長くなるにしたがい、著しい増加を示した。0.5 ppmC程度の環境大気を測定するには、たとえ数cmであっても影響する事が分かった。したがって、やむおえずシリコンゴムを使用する場合は、十分に注意を要する。

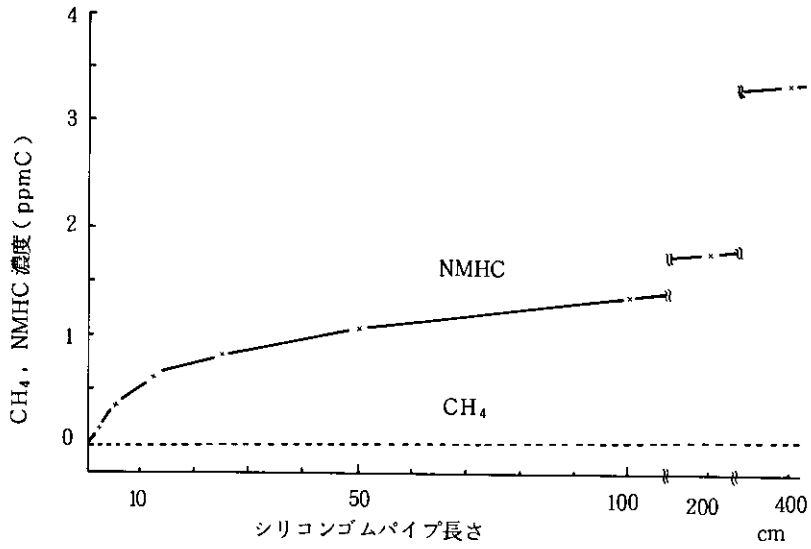


図7 シリコンゴムパイプから出る CH₄, NMHC と長さ (接触面積) との関係

Ⅲ - 4

航空機による炭化水素成分の移動調査
— 手法の検討と分析結果 —

On the Measurement of Hydrocarbon Components Using Aircraft
— Validation of Analytical Method and Results —

昆野信也¹

Sinya KONNO¹

序

大気中の炭化水素は、試料としてはいわゆるガス状多成分系試料であって、現在のところ、ガスクロマトグラフィー(GC法)を除いては分離定量を期待できない。また、GC検出器の一種、水素炎イオン化検出器(FID)は、有機化合物中のC-C結合およびC-H結合から炭素をイオン化させ、これを計数する方式で定量を行うので、炭化水素はFID-GCの長所を最も発揮できる分析対象であるといえることができる。このため大気汚染に関する環境調査の分野でも、大気中の炭化水素について従来より種々の分析手法が開発され、調査例も多数残されている。しかし、その大部分は地上における定点調査例であり、移動調査の例はいまだ多くはなく、上空における移動調査例となると極めてまれである。

分析用の装置(この場合GCであるが)は、一般には移動しながらの稼働は極めて困難であって、定点に設置した状態で分析作業は行われる。上記の定点調査とは、分析装置の設置場所(またはその近傍)で試料採取を行い、一定の時間分解能(一試料あたりの分析時間に律せられる)で分析値を集積し得る調査を指す。この調査では本質的には試料の貯蔵を要さず、採取技法には種々のものが適用できるので、試料採取の面での制約は小さい。一方、移動調査とは、試料採取装置を移動させて採取を行い、試料を定点に回収して分析にあたるような調査をいう。これは、分析装置を調査現場に設置できないことが直接の原因であるが、このため、試料採取装置を分析装置とは独立に稼働させることになり、試料の貯蔵、運搬に係る諸問題が測定精度に多大の影響を及ぼすことになる。しかしその反面、試料の貯蔵を前提とすれば、多点同時採気、多点時間差採気、多点数次採気といったよう

1. 昭和54年度～ 国立公害研究所客員研究員(埼玉県公害センター 〒338 埼玉県浦和市上大久保東639)
Saitama Institute of Environmental Pollution, Kamiookubo higashi 639, Urawa, Saitama, 338, Japan.

な採取方法をとることができ、分析値の集積に任意の時間分解能および任意の距離分解能を与えることが可能である。

光化学大気汚染に係る航空機調査に炭化水素成分分析の項目を加えることは、成分分析側からは、上空における移動調査を行おうとすることであり、必然的に適切なサンプリングシステムの構築が前提条件となる。また、GCによる炭化水素の分析法と一口に言っても、全成分域を一度に扱える方法は無く、各領域においてそれぞれ限定された目的に沿った分析法が開発されているので、いずれの方法を適用して行くかは、調査の目的をどこにおくかにかかっている。

1. 分析目的

昭和54年度航空機調査の全体計画では、気団の輸送および変質過程の把握を目的として、NO、NO₂、O₃、エアロゾル等が連続測定されるが、エアロゾルの分析項目および炭化水素に関しては回分採取試料により非連続測定された。非連続測定項目を連続測定項目に対応させようとするなら、できるだけ試料採取回数を多くしなければならないが、炭化水素については非メタン炭化水素(NMHC)の計測を主体としてこれに対応させ、成分分析はNMHC値の内容の補強という立場をとっている。

このことにより、NMHCの計測と成分分析を同一試料について実施できるような採取技法を用いるという条件がでてくるが、成分分析自体の分析目的にはまだかなりの自由度がある。しかし、実作業の面からは、分析作業に投入できる装置台数および運転要員には限度があり、いくら成分分析の作業能率を高めようと、NMHC計の作業能率には追いつかないので、全試料について成分分析を実施することはできない。そこで、炭化水素調査用の全試料の半数について成分分析を行ってこの範囲でNMHC値を補強すると同時に、成分分析値の集積から気団の変質過程の把握に独自の立場で寄与できるように、炭化水素の性質に基づく気団分類を試行することとした。これは、成分比の変遷を追跡することで気団の光化学的反応性の程度を知ろうとするものであって、しかるべき距離分解能と時間分解能を持った試料群の分析から得られるものと考えられるので、一定の測線に沿った多点多点採気試料が得られるような採取計画に立脚した分析目的の設定を意味する。

ここで、追跡すべき成分比として、エチレンの変動に着目したエタンとエチレンの比を取り上げ、これを指標とする気団分類を目標におけば、エタンとエチレンの分離定量という条件付きの低沸点炭化水素の分析という目的に絞ることができる。

2. 試料採取法

2.1 採取法の基本設計

成分分析にとって移動調査ではしかるべきサンプリングシステムの構築が前提条件であることは既述の通りであるが、NMHCの計測にとっても全く同じことであって(NMHC計は自動GCである)、単にサンプルサイズを異にするだけである。このため、一つの試料容器に採取された試料を、

運搬、貯蔵、分析機への導入等においてコンタミネーションを回避しながら、NMHCの計測と成分分析に分配できるようにすることが合理的といえる。

基本項目は、試料容器の選定とそれに適した試料採取装置の開発であるが、選定や開発において前記の計測精度を維持するための要件のほかに、装置は狭い機内に搭載して移動させるためのスペースの問題と安全性の確保があり、また、採取装置の操作時間が直接に分析値群の距離分解能を決定することになるため、測線の選定にまで影響してくるということ等が考慮されなければならない。

2.2 試料容器

移動調査における試料容器として、かつてフレキシブルバッグの使用が試みられ、この材質についての検討も行われたが、NMHCの計測では概して容器のバックグラウンドが高く、計測値の信頼性に疑問が呈せられていた。そこで今回は、洗浄や焼き出しによってバックグラウンドを無視し得る程度まで低下させることのできるガラス製真空ビンを試料容器に採用することとした。

このことに伴って、定容量の剛体容器から二通りの気体試料を直接に(コンタミネーションを避けるため別の容器は介さずに)取り出す必要が生じ、1気圧を境界に加圧分と負圧分を分取する方法を検討した。すなわち、真空ビンに加圧採取して回収し弁を開くだけで加圧分を取り出し、次いで真空ポンプで負圧分を取り出す方法である。

真空ビンは一般的には0気圧(真空)から1気圧(常圧)の間で使用される(真空法採気)ためこの名称があるが、今回採用しようとする方法では、加圧に耐えられると共に置換法採気でも使用できる構造を持つ必要がある(加圧採取には置換法が適している)。このため、両端にテフロンバルブを設けた1 l容量のⅢ型真空ビン(仕様等詳細は、NMHCの観測手法の項を参照されたい)を使用することとして、常圧以上での耐圧テストをした結果(3.4気圧でも破壊されなかった)、1.5気圧では全く問題なく使用できることが判明した。そこで、加圧分をNMHC計に導入し、常圧1 lを成分分析用とすることとし、NMHC計の試料量(NMHC計の標準ガス入口より圧入)を約200 ml(容量10 mlのサンプルループおよび付属流路を完全にパージできる量)と見積り、300 ml取ることをして、1.3気圧に加圧採取することを決定した。

また、試料および試料容器の運搬、貯蔵に関して、容器12本を収納する木製ケースを作製して、12本1単位で運用することとした。

2.3 試料採取装置

加圧採取に用いる装置として、図1に示すような圧入型試料採取装置を開発した(仕様等の詳細はNMHCの観測手法の項を参照されたい)。

この装置は、充てん圧が1.3気圧になるよう排気のニードル弁を調整固定した(過度の加圧はできないようにした)状態で、26 l/minで吸引し、真空ビンを9 l/minの試料空気です置き換えさせ、1.3気圧に充てんする能力を持つものであるが、採取操作がやや複雑になるので、自動制御は難しく、人

力制御によるため専任の採取要員の搭乗を要すること、旋回時等の機体にGのかかる状態では操作の難度が増すので、できるだけ長い水平直線飛行コースに調査用の測線を設定する必要がある等の調査に対する限定条件が生じた。

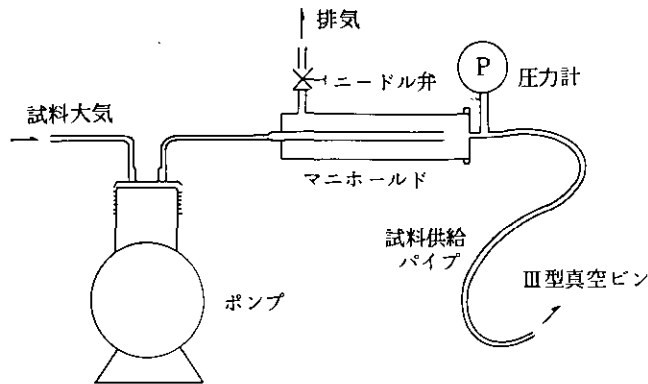


図1 試料採取装置

2.4. 炭化水素成分調査用測線

調査用航空機は4機で、同時に4高度を同コースで飛行する計画になっており、このうち、一次および二次汚染質の濃度変動が最も大きいと予想される最低高度(350 m)で炭火水素およびエアロゾルの分析項目についての調査を実施することとした。このため、4機中で最も電力供給能力の大きいAC-685を高度350 mの飛行に配置し、これに炭化水素用試料採取装置、エアロゾル採取装置等を搭載したが、この機の調査期間中の全飛行計画を通じての共通測線であるところの、神奈川県葉山(139° 35' E, 35° 15' N)から埼玉県羽生(139° 35' E, 36° 10' N)に至る南北約100 kmを炭化水素成分分析用の測線とした。

この測線には飛行計画により、北から進入する場合と南から進入する場合があるが、いずれも緯度5'間隔(時間にして約2分間隔)で採取して1飛行あたり12試料を得る。これは厳密には多点時間差採気であるが、1群12試料を得る間の約22分をほぼ同時であると思なし得る時間スケールの中では多点同時採気であって、さらに飛行ごとに同点で採気することを重ねるので、全体的には多点数次採気を実現することになる。集積し得る分析値の距離分解能は約9 km、そして飛行間隔(4~5.5時間)が時間分解能である。

3. 分析法

3.1 技法決定に関する外的条件

低沸点領域を対象にエタンとエチレンの分離定量ということと、1 l真空ビンに1気圧で封入された試料ということで、試料は冷却濃縮を行ってGCに導入すること、カラムは活性アルミナ系の

ものを使用すること、およびGCのアッテネーション範囲は 10^2 M Ω 台を使用すること等が概略として決定できるが、調査期間を通しての計画採取数量とそれに対する試料容器数量、飛行間隔から、試料容器の回転周期(容器の搭載から採取、回収運搬、分析、洗浄、補給運搬、再搭載に使用できる時間)が割り出され、1試料あたりに充当できる分析時間に制限が生まれてくる。

試料容器数量は一定であるが、調査全体の精度の問題として、できるだけ多くの試料は分析したい。しかし、GCの分離効率を維持するためにはある程度以上の分析時間は必要である。そこで、分析作業に投入できるGC台数とそれに要する精度管理能力、分析技法のうえで許容し得る時間の短縮化とカラムの繰り返し使用における分離効率の維持、そして分析作業に従事する労働力の質と連続作業への耐用時間、その他の諸問題を調整した結果、次のような分析作業条件が決定された。

3.2 分析作業条件

- 1) GCは同型機種を3台にそれぞれインテグレータを付属させ、NMHC計と同一場所に設置すべきこと。
- 2) 試料の冷却濃縮作業にはGC管方式を採用して、GC運転とは独立に並行作業とすべきこと。
寒剤には液体酸素を用い、1 l 真空ビンから700～800 ml(乾式ガスメータ監視)を濃縮する。
- 3) 分離カラムには 10^2 M Ω 、0.01 Vのアッテネーションにおいてシングルフレームで110°Cまでの昇温分析に使用できるものという条件がつく。
- 4) GCの操作はシングルフレームでの昇温で、*n*-ヘキサンまで分離はさせるが、分析対象をエタンから*n*-ペンタンまでに限定せざるを得ない。
- 5) カラムには中高沸点成分を残留させたままで繰り返し使用するが、9～12時間後には残留成分の溶出によるベースラインの上昇が著しくなるので、9～10試料ごとにカラムを交換し、対照流路(フレームはオフ)側で残留成分を溶出させ次の使用に備える。

以上の条件から、72本のⅢ型真空ビンをもつ6単位に分け、1飛行あたり2単位搭載して採取にあたり、うち1単位分を成分分析用試料とする。これに対するに、運転要員1名で、18時間労働6時間休憩の時間配分において、1日5飛行、3日間で13飛行のうち、深夜の2飛行を除く11飛行分、総計で132試料について成分分析を実施することとなった。

3.3 装置、設備とその運用

GCは島津4BMにITG-2Aを接続した2式と、4CMにクロマトパック1Aを接続した1式の計3式に、それぞれGC管方式の試料導入流路を設けたものを用意した。

冷却濃縮用のGC管(C-22充てん)を10本用意し、その付帯設備として真空ポンプ、乾式ガスメータ、真空ビン加熱装置、液体酸素用ジュワービン等を要した。

カラムは、60-80メッシュの活性アルミナに20%スクワランを担持させたものを、内径3 mm長さ3 mのステンレスカラムに充てんし、140°Cで24時間以上エージングしたものをGC1台あたり2

本ずつ計6本用意した。

プログラムは0°C-10°C/min-110°C, IT 20 minとし, 冷却に約15分, 初期条件の安定化に約3分を要するので, 1試料あたりの運転周期は50分である。

交換したカラムの再生は, 対照流路側でのエージングのみでは不十分なので, 次に使用する場合は, 流管を逆にして使用する。そして試料の搬入が一時止まる深夜に全カラムの焼き出しを行い, その間を運転要員の休憩にあてる。

データ処理については, 各成分量はインテグレータカウント数をもとに算出するが, 5 lの真空ビンに, エタン, エチレン, プロパン, *n*-ブタン, *n*-ペンタン, それぞれ100 ppm 前後となる標準ガスを用意し, 基準検量線を求めておき, 試料導入のあき時間に0.10 mlをガスタイトシリンジで導入して, カウント数対成分量の係数を確認するものとした。

4. 結果および検討

4.1 成分分析表

3日間13飛行のうち, 深夜の2回と電源トラブルの起こった1回に炭化水素調査を欠測とし, 計10回の飛行で測線から117試料を得た。このうち8試料について分析の失敗があり, 109試料よりデータが得られた。これを飛行ごとの群に分け, 表1より表10に示す。

表1 高度350 mにおける低沸点炭化水素成分分析結果

Sample No	Date: 31, July 1979											unit: ppb
	Flight No. 111											
	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124
Time	053150	503408	053633	053862	054025	054224	054419	054616	054809	055007	055149	055358
Longitude	139°35'											
Latitude	36°10'	36°05'	36°00'	35°55'	35°50'	35°45'	35°40'	35°35'	35°30'	35°25'	35°20'	35°15'
Ethane	2.2	5.3	4.9	5.2	7.2	9.9	4.1	3.9	6.5	8.6	11.	13.
Ethylene	0.2	0.8	1.8	0.7	2.7	3.6	7.3	2.9	16.	12.	27.	20.
Propane		0.4	2.0	0.4	1.8	3.8	5.0	1.4	8.6	7.3	17.	8.3
Propylene							1.0		2.7	3.3	6.5	3.8
i-Butane			0.9		0.9	1.2	1.2	0.8	5.4	3.3	8.1	4.4
n-Butane			0.7		0.9	1.2	3.2	0.9	6.1	7.2	12.	7.4
i-Pentane			0.4		0.5	0.8	1.9	1.6	3.2	4.0	6.8	4.3
n-Pentane					0.5	0.6	1.4	1.3	2.4	2.6	6.1	3.2
LBP-Total	5	13	28	13	37	55	93	39	153	148	291	187
Ethy/Etha	0.07	0.15	0.37	0.13	0.38	0.36	1.8	0.74	2.5	1.4	2.5	1.5

表2 高度 350 m における低沸点炭化水素成分分析結果

Sample No	Date: 31, July 1979						Flight No. 121						unit: ppb
	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	
Time		101200	101353	101549	101747	101947	102145	102345	102541	102737	102933	103129	
Longitude	139°35'												
Latitude	36°09'	36°05'	36°00'	35°55'	35°50'	35°45'	35°40'	35°35'	35°30'	35°25'	35°20'	35°15'	
Ethane	12.	7.3	11.	8.6	7.3	2.1	12.	9.0	6.4	9.1	8.7	6.4	
Ethylene	2.0	2.6	1.9	3.4	2.2	1.7	6.8	5.9	8.9	19.	11.	14.	
Propane	2.0	2.2	1.2	1.9	2.3	0.7	3.1	3.2	5.0	27.	31.	15.	
Propylene	1.2			0.9		0.6	4.3		2.3			2.0	
i-Butane	0.6	1.4		1.0	1.4		1.9	1.8	1.6	5.9	3.4	4.1	
n-Butane	1.2	1.2		2.0	1.4	0.7	4.0	2.8	3.7	15.	5.6	8.4	
i-Pentane	1.0	1.0		1.4	1.1	2.3	3.5	2.7	2.3	8.7	3.2	4.5	
n-Pentane	0.7	0.6		0.8	0.6	1.3	2.0	1.5	1.9	6.9	2.5	3.9	
LBP-Total	53	45	29	55	46	32	111	79	108	299	197	184	
Ethy/Etha	0.17	0.36	0.18	0.40	0.30	0.18	0.57	0.66	1.4	2.1	1.3	2.3	

表3 高度 350 m における低沸点炭化水素成分分析結果

Sample No	Date: 31, July 1979						Flight No. 131						unit: ppb
	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323		
Time	154100	154249	154451	154700	154941	155201	155500	155631	155809	160014	160129		
Longitude	139°35'												
Latitude	36°05'	36°00'	35°55'	35°50'	35°45'	35°40'	35°35'	35°30'	35°25'	35°20'	35°15'		
Ethane	8.3		2.7	6.7	8.9	7.3	6.2	8.9	4.6	8.5	5.2		
Ethylene	1.1		0.8	2.6	3.4	4.1	2.4	1.6	1.7	2.2	4.8		
Propane	2.6		0.9	4.9	1.5	3.9	3.5	2.4	2.7	2.4	6.1		
Propylene			0.4	2.7	2.2	1.9		0.9		1.0			
i-Butane	0.5		0.4	1.4	1.2	1.4	1.0	0.6	0.3	0.8	1.5		
n-Butane	1.1		1.0	3.6	2.3	2.8	2.0	1.3	1.0	1.5	3.1		
i-Pentane	0.7		3.0	3.8		1.9	1.3	0.7		1.1	1.3		
n-Pentane	0.4		1.9	1.7		1.5	0.8	0.6		0.7	1.1		
LBP-Total	39		41	89	50	74	50	45	26	50	69		
Ethy/Etha	0.13		0.30	0.39	0.38	0.56	0.39	0.18	0.37	0.26	0.92		

表 4 高度 350 m における低沸点炭化水素成分分析結果

Sample No	Date: 31, July 1979						Flight No. 141					unit: ppb
	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	
Time	181705	181912	182127	182337	182459	182712	182930	183058	183240	183314	183545	
Longitude	139° 35'											
Latitude	35° 15'	35° 23'	35° 28'	35° 33'			35° 50'		36° 00'	36° 05'	36° 10'	
Ethane	5.6	10.	6.4	5.1			6.6		16.	4.2	7.0	
Ethylene	0.9	1.4	1.8	1.8			2.7		4.1	3.4	4.8	
Propane	1.3	1.4	3.5	1.5			6.6		4.3	3.7	7.8	
Propylene		1.4		1.9								
i-Butane		0.4	0.6	0.6			1.7		2.1	1.1	2.5	
n-Butane	0.4	1.0	1.2	1.0			3.5		3.4	2.2	5.2	
i-Pentane			0.6				3.0		2.8	1.6	3.7	
n-Pentane			0.4				2.1		1.9	0.9	3.3	
LBP-Total	19	37	39	30			85		99	52	113	
Ethy/Etha	0.16	0.14	0.28	0.35			0.41		0.25	0.81	0.69	

表 5 高度 350 m における低沸点炭化水素成分分析結果

Sample No	Date: 01, Aug. 1979						Flight No. 211						unit: ppb
	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	
Time	055300	055411	055557	055803	055954	060139	060345	060528	060733	060938	061303	062208	
Longitude	139° 35'												
Latitude	36° 05'	36° 00'	35° 55'	35° 50'	35° 45'	35° 40'	35° 35'	35° 30'	35° 25'	35° 20'	35° 11'		
Ethane	15.	12.	5.2	6.0	6.9	2.9	9.2	6.8	3.9	6.8	8.9	4.4	
Ethylene	4.5	6.5	2.4	9.5	7.1	11.	12.	5.6	6.2	1.0	0.6	0.8	
Propane	5.1	5.0	1.7	5.3	3.2	5.6	6.6	4.6	0.6	0.6		0.9	
Propylene				0.6		1.3	0.5						
i-Butane	2.1	1.6	0.5	2.2	0.6	1.8	1.7	1.7				0.5	
n-Butane	7.4	3.8	1.4	5.6	0.4	8.1	4.7	3.6		0.5		0.4	
i-Pentane	2.4	3.0	0.6	2.4	3.6	3.2	4.0	2.5					
n-Pentane	2.2	1.9	0.5	2.1	2.1	2.2	2.2	1.4					
LBP-Total	115	98	33	102	70	115	120	79	22	19	19	17	
Ethy/Etha	0.30	0.54	0.46	1.6	1.0	4.0	1.3	0.82	1.6	0.15	0.07	0.18	

表 6 高度 350 m における低沸点炭化水素成分分析結果

Sample No	Date: 01, Aug. 1979								Flight No. 221			unit: ppb
	708	709	710	711	712	713	714	715	722	723	724	
Time	103943	104143	104352	104553	104751	105008	105210	105419	110916	111138	111345	
Longitude	139°35'								139°35'			
Latitude	35°49'	35°45'	35°40'	35°35'	35°30'	35°25'	35°20'	35°15'	35°45'	35°40'	35°35'	
Ethane	9.9	12.	4.0	5.2	5.7	3.0	6.4	12.	5.4	9.7	9.3	
Ethylene	4.7	7.1	1.2	1.5	0.6	0.3	0.7	0.5	2.6	1.8	0.8	
Propane	6.7	4.8	0.8	1.6			0.5		2.4	2.0	1.1	
Propylene									1.6	0.4		
i-Butane	5.3	4.7	0.5	1.3			0.4		0.7		0.7	
n-Butane	4.8	3.4	0.4	1.1					1.5	1.4	0.8	
i-Pentane	1.6	2.8							1.6		0.5	
n-Pentane	1.9	1.6							1.0			
LBP-Total	107	107	16	28	13	7	17	25	50	36	32	
Ethy/Etha	0.47	0.60	0.30	0.29	0.11	0.10	0.11	0.04	0.48	0.19	0.09	

表 7 高度 350 m における低沸点炭化水素成分分析結果

Sample No	Date: 01, Aug. 1979								Flight No. 231			unit: ppb
	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	
Time	150942	151132	151335	151527	151750	151956	152202	152412	152621	152833	153050	153310
Longitude	139°35'											
Latitude	36°10'	36°05'	36°00'	35°55'	35°50'	35°45'	35°40'	35°35'	35°30'	35°25'	35°20'	35°15'
Ethane	5.6	5.9		6.1	6.3	9.5	3.4	6.4	7.0	7.5	8.1	2.7
Ethylene	2.2	0.8		0.5	1.9	1.0	0.5	1.0	0.4	0.9	0.8	0.3
Propane	2.2	1.4		0.7	1.4	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5		
Propylene	1.1	1.1			0.9	0.7		0.7				
i-Butane	0.5	0.5			0.7	0.4						
n-Butane	1.7	1.2		0.4	1.4	0.8	0.6	0.7		0.4	0.5	
i-Pentane	0.5	1.1			1.0	0.7						
n-Pentane	0.4	0.8			0.8	0.4						
LBP-Total	39	37		17	41	36	13	23	16	20	20	6
Ethy/Etha	0.39	0.14		0.08	0.30	0.11	0.15	0.16	0.06	0.12	0.10	0.11

表8 高度 350 m における低沸点炭化水素成分分析結果

Sample No	Date; 01, Aug. 1979											Flight No. 241		
	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	unit; ppb	
Time	181506	181704	181842	182026	182206	182353	182539	182719	182905	183053	183247	ALT 600 183815		
Longitude	139°35'													
Latitude	35°15'	35°20'	35°25'	35°30'	35°35'	35°40'	35°45'	35°50'	35°55'	36°00'	36°05'	35°05'		
Ethane	6.4	5.7	3.6	10.	7.8	5.7	6.2	6.7	2.7	8.0	2.8			
Ethylene	0.5	0.3	0.4	1.0	0.5	0.4	2.1	1.2	1.1	3.3	0.8			
Propane				0.5	0.6	1.4	2.9	1.6	0.9	3.5	1.4			
Propylene				0.7	0.4				0.8					
i-Butane							0.6	0.5		0.7				
n-Butane				0.5	0.4		1.2	1.3	0.6	1.5				
i-Pentane								0.9	0.6	0.9				
n-Pentane								0.5		0.4				
LBP-Total	14	12	8	28	21	16	33	35	18	48	11			
Ethy/Etha	0.08	0.05	0.11	0.10	0.06	0.07	0.34	0.18	0.41	0.41	0.29			

表9 高度 350 m における低沸点炭化水素成分分析結果

Sample No	Date; 02, Aug. 1979											Flight No. 311		
	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	unit; ppb	
Time	054626	054821	055021	055226	055443	055656	055900	060048	060256	060509	060719	060932		
Longitude	139°35'													
Latitude	36°10'	36°05'	36°00'	35°55'	35°50'	35°45'	35°40'	35°35'	35°30'	35°25'	35°20'	35°15'		
Ethane	6.1		6.5	5.5		2.8	5.2	4.0	7.0	8.6	6.1	8.9		
Ethylene	2.3		3.3	3.6		0.6	0.8	0.8	0.8	0.4	2.1	0.4		
Propane	1.6		1.1	1.9		0.5	0.5				0.4			
Propylene														
i-Butane	0.5			1.1										
n-Butane	1.3		0.5	1.4										
i-Pentane														
n-Pentane														
LBP-Total	29		25	33		8	14	10	16	18	18	19		
Ethy/Etha	0.38		0.51	0.65		0.21	0.15	0.20	0.11	0.05	0.34	0.04		

表10 高度 350 m における低沸点炭化水素成分分析結果

Sample No	Date: 02, Aug. 1979											unit: ppb
	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	
Time	151322	151440	151627	151835	152044	152251	152507	152707	152917	153126	153334	153540
Longitude	139° 35'											
Latitude	36° 01'	36° 04'	36° 00'	35° 55'	35° 50'	35° 45'	35° 40'	35° 35'	35° 30'	35° 25'	35° 20'	35° 15'
Ethane	9.9	8.1	10.	19.	6.7	5.3	9.2	7.2	6.7	7.2	9.2	10.
Ethylene	2.2	1.2	1.8	1.4	2.2	2.1	0.7	1.9	1.6	0.4	1.6	0.6
Propane	1.8	1.2	1.4	1.6	1.4	1.1	1.4	1.6	0.9	0.6	1.1	0.4
Propylene				1.0			0.7					
i-Butane	2.2	0.4	0.7		0.8	0.5		0.4				
n-Butane	1.7	0.7	0.8	1.2	2.2	0.7	0.7	0.8	0.5			
i-Pentane	1.5		1.3	0.9		1.0	0.9		0.6			
n-Pentane	0.8		0.8	0.5		0.7	0.4		0.4			
LBP-Total	57	27	44	60	34	31	35	28	26	17	25	22
Ethy/Etha	0.22	0.15	0.18	0.07	0.33	0.40	0.08	0.26	0.24	0.06	0.17	0.06

表中の緯度は採取要員が採取を開始するタイミングとして機内のロランから読み出したもので、時刻は採取終了時刻である。採取には置換、充てんで35秒を要し、その間に機は約2.6 km 移動するので、機の航行記録とは若干のくい違いが出るはずである。

使用した採取装置では、100%の置換には30秒を要するが、12秒で90%以上置換させることができるので、試料の実質的採取範囲としては、採取終了まぎわの12秒ないし15秒の間に移動した距離0.9～1.1 km がそれにあたるものと見積ることができる。

表の最下欄は今回の分析の目的である気団分類について、その指標にしようとするエタンとエチレンの濃度比で、これを展開する要素としての汚染強度を、分析対象範囲のC₂～C₅の総量に求め、LBP-Totalの名称のもとにppbC単位で表示した。

4.2 エチレン・エタン比による気団分類

炭化水素成分調査において、例の少ない上空における移動調査の貴重な先例として、昭和52年に実施された神奈川県臨海地区大気汚染調査⁹⁾がある。この成分分析データから、場所によってエチレンの濃度に極端な差があることが見出されており、エチレン・エタン比をとると、石油コンビナート地帯の地上および上空200 m付近で2～4に分布しており、郊外の山林や上空400 m以上になると0.2～0.4程度の分布であった。このことから、エチレン・エタン比が気団分類の指標になり得ることが予想され、これを試行する段階として展開要素に汚染強度をあたえ、LBP-Totalを用いることとした。

成分分析表から、エタンを分母とするエチレン・エタン比を LBP - Total (ppbC) で両対数尺上に展開すると図2が得られる。

図2の作成が今回の成分分析の作業目的であるが、その意図は、採取した試料で代表される気団の図上の相対的位置が、x軸について移流拡散の、y軸について光化学反応の履歴を表現できることを期待してのことであり、測線上を気団が輸送され、数次採気の時間分解能が十分であったことが、ともに移流の解析から証明されれば、表現を定量化できる可能性がある。また、図上のある点が輸送および変質過程において、どの方向に移行するかを明らかにできれば、その気団の炭化水素的性格がある程度定量化できると考えている。

また、以上のこととは別に、調査期間60時間弱をひとまとめにしたマクロな見方で、さらに調査用の測線がこの期間を通して気団の輸送方向に大体において一致していたと仮定するならば、図2の点集合の中央を通る対数尺での直線 ($y = 2.5 \times 10^{-3} x^{1.3}$) の勾配は、拡散速度と反応速度の比に匹敵することが考えられる。すなわち、勾配が大きければ、光化学反応が全体として活発であったことを示し、勾配が小さければ、拡散速度が大きかったか、光量が少なかったかにより光化学反応は不活発であったことを相対的に示すものとも考えられ、今回とは異なる状況においての同様な分析値の集積が待たれる。

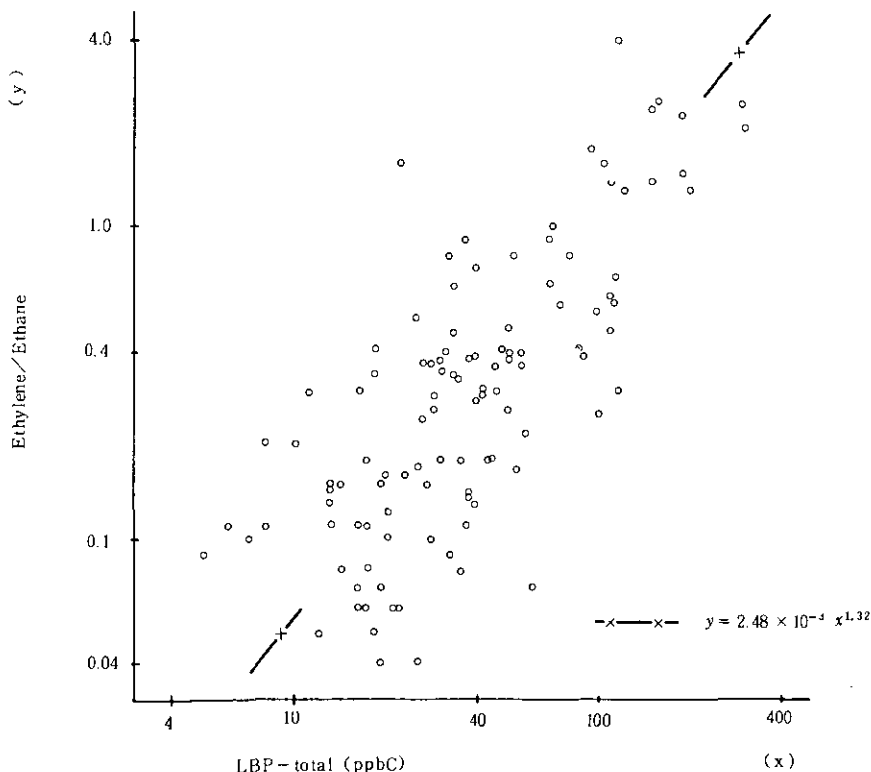


図2 気団分類 (試行)

4.3. 分析作業における反省点

1) アセチレンの定量失敗

成分分析表にはアセチレンの項目が抜けているが、これは作業管理上の失敗により、アセチレンを分離できていないクロマトグラムが半数近くにのぼったため、全体として解析項目からおろし、表示しなかった。

アセチレンの分離が良好でなかった理由は、試料の繰り返し導入でカラムの活性が低下し（試料中の水分によるものと考えられる）、アセチレンの溶離時間が相対的に不定となっている状況を見逃して、特に対策を取らなかったことによる。作業計画では、深夜にカラムの残留成分の焼き出しを、GC 運転要員の休憩を兼ねて行ったが、これがカラム活性の回復に対し副次的な効果を与えたにとどまる。

2) 感度不足

クロマトグラムの解析において、定量限界は濃度に直して 0.4 ppb 程度であったが、エチレンに対しては、エチレン・エタン比の計測に必要なこともあって、無理をして 0.2 ppb まで計測した。試料は、分析作業を計画する時点で予想したよりも低濃度のもものが多く、ブテン類の定量値は得られず、試料対応の上で、感度不足は明らかであった。

これに対する対策としては、カラムについて、活性アルミナへのスクワランコーティングはしないこととし、作業手順の増加を見込んだうえで、完全な気固クロマトでの分析体制に変えなければならぬであろう。

文 献

- 1) 昭和 52 年度、神奈川県臨海地区大気汚染調査報告書、同調査協議会、昭和 53 年 12 月。

非メタン自動計測器と組成分析結果の比較

On the Comparison between NMHC Analyzer and Components Analysis

古塩英世¹
Hideyo KOSHIO¹

1. はじめに

非メタン炭化水素自動計測器を用いて得られた測定値と、ガスクロ分析により得られた組成分析合計値とが必ずしも一致しないことがあるが、この点についての報告はあまりなされていない¹⁾。この理由としては、非メタン炭化水素自動計測器(NMHC計)を扱うグループ(行政、監視センター)と組成分析を行うグループ(研究所)が異なっていたため、同一試料を分析する機会が少なかった事や、NMHC計の低濃度における精度が不十分であること、及び組成分析における0.1ppbオーダーの定量の困難さなどがあげられる。両者の関係を正しく把握しておくことは、データ評価を行う上で重要であると思われるため、その組成が環境大気に近いボンベ空気を用いて比較検討を行った。

2. 試験方法

試料はボンベ入りの乾燥、粗空気(東洋酸素製)を用いた。この試料を選んだのは、①ボンベ入りなので、再分析が可能である ②大気組成と成分に著しい隔りがない ③NMHCの値が0.2ppmC程度(予備試験の結果)なので一般環境濃度に近い ④バランスガスが空気である、などの理由からである。

(A) 非メタン自動計測器による分析

標準導入口より導入し、積分記録で濃度を算出する。使用機種 HCM-3AS

(B) 組成分析

1. 昭和54年度～国立公害研究所客員研究員(川崎市公害研究所, 研究一課 〒 210 川崎市川崎区田島町20-2)
Kawasaki Municipal Research Institute of Environmental Protection, Tajima 20-2, Kawasaki, Kanagawa,
210, Japan.

古塩英世

C₂～C₆：液体酸素で冷却したGC試料管に200ml/分の流量で8 l濃縮^{*}し、GC-FIDに供する。分析条件を表1に示す。

標準はプロパン1000ppmを0.6～1.5ml注入し、その検量線を作成し、各成分はその相対値により求めた。相対感度は化学便覧²⁾によった。(C₂～O-キシレンで同様)

表 1 ガスクロマトグラフ分析

	低沸点炭化水素用GC	中沸点炭化水素用GC	BTX用GC
GC	日本電子 20-K		
検出器	水素炎イオン化検出器(FID)		
カラム	内径3mm, 長さ3m, ステンレス製		
カラム 充てん剤	20%スクアララン・活性アル ミナ60/80 mesh	20%TCPクロモソルブW- AW-DMCS 60/80 mesh	5+5%ベントン34+DIDP クロモソルブW-AW 60/80 mesh
カラム温度	室温から120°C 10°C/分 昇温	室温から110°C 6°C/分 昇温	70°C 恒温
注入口および検出器温度	250°C		
キャリアーガス	窒素 0.9 kg/cm ² (25°C)		
水素ガス	0.9 kg/cm ²		
空気	2.0 kg/cm ²		

C₇～O-キシレン：同様の条件で16 l濃縮^{*}する。濃縮量を2倍にしたのは、ボンベ試料ではこの成分が低濃度であったためである。このうち、GC-FIDに供する。分析条件を表-2.4に示す。標準はn-ヘキサン2000ppmを0.2～1.0ml注入し、検量線を作成し、各成分はその相対値により求めた。

以上の分析条件で行った成分、分析結果を表にし、ppbC換算してNMHCと比較する。

*濃縮量を8～16 lと、通常環境分析に比べ10倍程増加させたのは、定量限界を上げるためである。ここで問題になるのがGC試料管の保持容量であった。すなわち、16 lでも各成分とも損失なく濃縮可能か？ということである。そこで1, 2, 5, 8, 16 lについて粗空気をGC管に濃縮し、濃縮量とGC-FIDで分析して得られるピーク面積の関係を検討した。これが比例関係にあれば、捕集量に問題はたいはずである。この試験結果の一部を、低沸点成分であるプロパンについて示した。(図1) 他の成分もこれと同様の結果であった。この結果から1～16 lまで直線関係が得られ、GC管に粗空気16 l濃縮しても分析精度上支障ないという結果が得られた。

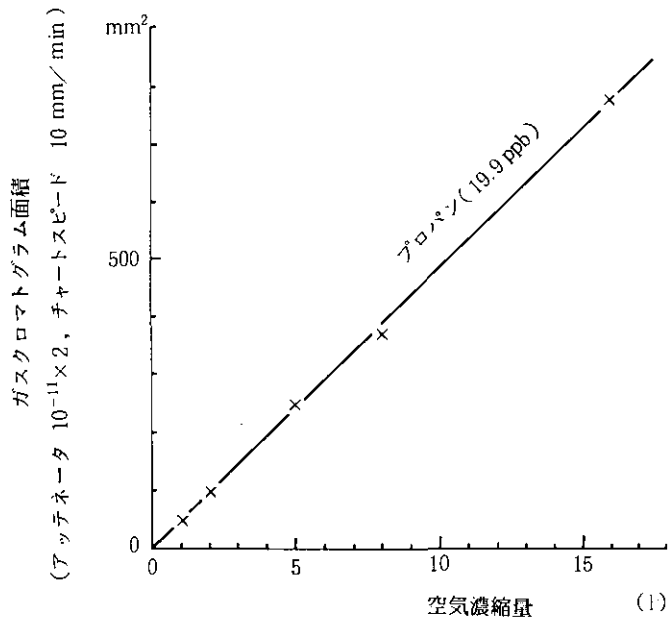


図1 GC 試料管における空気濃縮量と保持容量について

3. 試験結果及び考察

非メタン自動計測器で分析した NMHC の測定結果を表 2 に示し、 $C_2 \sim O$ -キシレンの組成分析結果は表 3 に示した。このガスクロマトグラムを図 2 に示した。

$C_2 \sim O$ -キシレン成分の定量は、半値幅法によって筆算した。

表 2 非メタン自動計測器による粗空気の分析結果

単位 ppmC

測定回数	NMHC	CH_4
1	0.20	1.66
2	0.19	1.67
3	0.18	1.66
平均	0.190	1.663

表3 ポンベ入り粗空気の組成分析結果
(ppbC換算はppb×C数で求めた。)

種類	ピーク No	成分名	C数	濃 度	
				ppb	ppbC
成 分 用 G C F I D	1	エタン	2	2.34	4.68
	2	エレチン	2	3.81	7.62
	3	プロパン	3	18.82	56.46
	4	プロピレン	3	0.30	0.90
	5	アセチレン	2	0.01	0.02
	6	イソブタン	4	3.44	13.76
	7	n-ブタン	4	4.35	17.40
	8	1-ブテン	4	0.28	1.12
	9	シス-2ブテン	4	0.12	0.48
	10	トランス-2ブテン	4	0.09	0.36
	11	イソペンタン	5	1.62	8.10
	12	n-ペンタン	5	1.38	6.90
	13	? C ₅	5	0.09	0.45
	14	2m-ペンタン	6	0.48	2.88
	15	3m-ペンタン	6	0.26	1.56
	16	n-ヘキサン	6	1.48	8.88
16-1	メチル・シクロペンタン	6	0.22	1.30	
成 分 用 G C F I D	17	2m-ヘキサン	7	0.53	3.71
	18	3m-ヘキサン	7	0.54	3.78
	19	n-ヘプタン	7	0.69	4.83
	20	? C ₇	7	0.29	2.03
	21	2m-ヘプタン	8	0.11	0.88
	22	3m-ヘプタン	8	0.18	1.44
	23	n-オクタン	8	0.02	0.16
	24	ベンゼン	9	0.06	0.36
	25	? C ₉	9	0.03	0.27
	26	n-ノナン	9	0.05	0.45
	27	トルエン	7	0.14	0.98
	28	? C ₁₀	10	0.03	0.30
	29	? C ₁₀	10	0.11	1.10
	30	? C ₁₀	10	0.40	4.00
	31	キシレン類 C ₈	8	0.51	4.08
	32	? C ₁₀	10	0.03	0.30
	33	0-キシレン C ₈	8	0.11	0.88
合 計					162.42
ピーク①~⑩の面積合計によって求めたメタン換算濃度					165.69

注 計算上、少数点2ケタまで示した。
成分名でmはメチルを表す。(例 2m-ペンタン；2メチル-ペンタン)

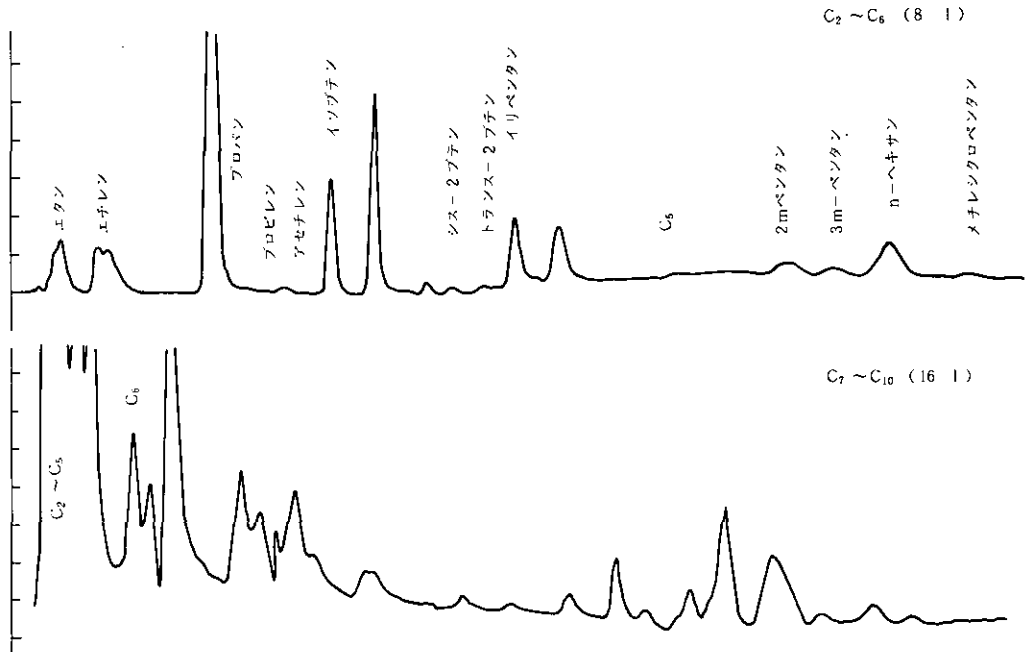


図2 ボンベ入り粗空気のガスクロマトグラム

NMHC は 3 回の平均、 $C_2 \sim O$ -キシレンは 1 回の分析結果である。

ppmC 換算で両者を比較すると、NMHC : 0.19 ppmC $C_2 \sim O$ -キシレン : 0.16 ppmC でその差は 0.03 ppmC であった。NMHC の絶対値については、これまで示した事柄を考慮に入れると、 0.19 ± 0.02 ppmC 程度と考えられる。組成分析は、1 回だけの分析結果であるので、その点を考慮に入れなければならない。成分の同程及び定量性は、 $C_2 \sim C_6$ 成分については問題はないと考えられる。 $C_6 \sim O$ -キシレンについては、同定物質の信ぴょう性、未同定物質、テーリング、分離などに問題がある。また、 O -キシレン以上の沸点を持つ成分については、計算に含めていない。したがって、この点を考慮に入れば、組成分析で得られた値 0.16 ppmC は、さらにこれ以上になると推察される。

結論として、NMHC の自動計測器による結果と組成分析による合計の結果は、ほぼ等しいと考えられる。

文 献

- 1) 長島常一 (1981): 環境同一試料による自動計測機と組成分析結果の比較. 大気汚染物質広域 移流拡散研究第 3 報, 69-71
- 2) 日本化学会編: 化学便覧基礎編 II, 丸善. 1604-1605 (1975).

国立公害研究所特別研究成果報告

- 第 1 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 — 霞ヶ浦を対象域として — 昭和51年度. (1977)
第 2 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究 — 昭和51/52年度 研究報告.
(1978)

(改 称)

国立公害研究所研究報告

- 第 3 号 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
(日本産ユスリカ科 *Chironomus* 属 9 種の成虫, サナギ, 幼虫の形態の比較)
- 第 4 号 スモッグチャンバーによる炭化水素 - 窒素酸化物系光化学反応の研究 — 昭和52年度中間報告.
(1978)
- 第 5 号 芳香族炭化水素 - 窒素酸化物系の光酸化反応機構と光酸化二次生成物の培養細胞に及ぼす影響に関する研究 — 昭和51/52年度 研究報告. (1978)
- 第 6 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅱ) — 霞ヶ浦を中心として — 昭和53年度. (1979)
- 第 7 号 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
(日本産ユスリカ科20種の成虫, サナギ, 幼虫の形態学的研究)
- 第 8 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和52/53年度 研究報告. (1979)
- 第 9 号 スモッグチャンバーによる炭化水素 - 窒素酸化物系光化学反応の研究 — 昭和53年度 中間報告.
(1979)
- 第 10 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究 — 昭和51/53年度 特別研究報告.
(1979)
- 第 11 号 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
(大気汚染物質の植物影響およびその植物毒性の機構に関する研究)
- 第 12 号 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
(コンピュータ制御装置を利用したフレームおよび誘導結合プラズマ分光法による多元素同時分析)
- 第 13 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
(多摩川に発生するユスリカの研究
— 第 1 報 その一支流に見出されたユスリカ各種の分布と下水による汚染度との関係
— 第 2 報 その一支流に見出された *Chironominae* 亜科の20種について)
- 第 14 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和53, 54年度 特別研究報告. (1980)
- 第 15 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和54年度 特別研究報告. (1980)
- 第 16 号 計測車レーザーレーダーによる大気汚染遠隔計測. (1980)
- 第 17 号 流体の運動および輸送過程に及ぼす浮力効果 — 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究 — 昭和53/54年度 特別研究報告. (1980)

- 第 18 号 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
(環境標準試料「リョウブ」の調製, 分析および保証値)
- 第 19 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅲ) — 霞ヶ浦(西浦)の湖流 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第 20 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅳ) — 霞ヶ浦流域の地形, 気象水文特性およびその湖水環境に及ぼす影響 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第 21 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(V) — 霞ヶ浦流入河川の流出負荷量変化とその評価 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第 22 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(VI) — 霞ヶ浦の生態系の構造と生物現存量 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第 23 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(VII) — 湖沼の富栄養化状態指標に関する基礎的研究 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第 24 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(VIII) — 富栄養化が湖利用に及ぼす影響の定量化に関する研究 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第 25 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(IX) — *Microcystis* (藍藻類) の増殖特性 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第 26 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(X) — 藻類培養試験法によるAGPの測定 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第 27 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(XI) — 研究総括 — 昭和53~54年度. (1981)
- 第 28 号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和54/55年度 特別研究報告. (1981)
- 第 29 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)
Part 3. Species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.
Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
(多摩川に発生するユスリカ類の研究
— 第3報 夏期の調査で見出されたエリユスリカ亜科 Orthoclaadiinae 各種の記載と, その分布の下水汚染度との関係について —
— 第4報 南浅川の冬期の調査で見出された各種の分布と記載 —)
- 第 30 号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和54/55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 31 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和55年度 特別研究報告. (1981)
- 第 32 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究1) — 昭和54年度 特別研究報告. (1982)
- 第 33 号 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究 — 大気運動と大気拡散過程のシュミレーション — 昭和55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 34 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 35 号 環境面よりみた地域交通体系の評価に関する総合解析研究. (1982)
- 第 36 号 環境試料による汚染の長期モニタリング手法に関する研究 — 昭和55, 56年度 特別研究報告. (1982)
- 第 37 号 環境施策のシステム分析支援技術の開発に関する研究. (1982)
- 第 38 号 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)
(環境標準試料「池底質」の調製, 分析および保証値)

- 第 39 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 40 号 大気汚染物質の単一及び複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和56年度 特別研究報告. (1983)
- 第 41 号 土壌環境の計測と評価に関する統計学的研究. (1983)
- 第 42 号 底泥の流送特性に関する研究. (1983)
- 第 43 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1983)
- Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June with description of 15 new species.
- Part 6. Description of species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded from the main stream in the June survey.
- Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.
- (多摩川に発生するユスリカ類の研究)
- 第 5 報
- 第 6 報 多摩本流より 6 月に採集されたエリユスリカ亜科の各種について —
- 第 7 報
- 第 44 号 スモッグチャンバーによる炭化水素 - 窒素酸化物系光化学反応の研究. — 昭和54年度 特別研究中間報告 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 2). (1983)

Report of Special Research Project the National Institute for Environmental Studies

- No. 1* Man activity and aquatic environment – with special references to Lake Kasumigaura – Progress report in 1976. (1977)
- No. 2* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants – Progress report in 1976–1977. (1978)

[Starting with Report No. 3, the new title for NIES Reports was changed to:]

Research Report from the National Institute for Environmental Studies

- No. 3 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
- No. 4* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1977. (1978)
- No. 5* Studies on the photooxidation products of the alkylbenzene-nitrogen oxides system, and on their effects on Cultured Cells – Research report in 1976–1977. (1978)
- No. 6* Man activity and aquatic environment – with special references to Lake Kasumigaura – Progress report in 1977–1978. (1979)
- No. 7 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
- No. 8* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1977–1978. (1979)
- No. 9* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1978. (1979)
- No.10* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants – Progress report in 1976–1978. (1979)
- No.11 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
- No.12 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
- No.13 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
 - Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
 - Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
- No.14* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Progress report in 1978–1979. (1980)
- No.15* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1977–1978. (1980)
- No.16* Remote measurement of air pollution by a mobile laser radar. (1980)
- No.17* Influence of buoyancy on fluid motions and transport processes – Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region – Progress report in 1978–1979. (1980)
- No.18 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
- No.19* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Lake current of Kasumigaura (Nishiura) – 1978–1979. (1981)

- No.20* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Geomorphological and hydro-meteorological characteristics of Kasumigaura watershed as related to the lake environment – 1978–1979. (1981)
- No.21* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Variation of pollutant load by influent rivers to Lake Kasumigaura – 1978–1979. (1981)
- No.22* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Structure of ecosystem and standing crops in Lake Kasumigaura – 1978–1979. (1981)
- No.23* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Applicability of trophic state indices for lakes – 1978–1979. (1981)
- No.24* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Quantitative analysis of eutrophication effects on main utilization of lake water resources – 1978–1979. (1981)
- No.25* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Growth characteristics of Blue-Green Algae, *Microcystis* – 1978–1979. (1981)
- No.26* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Determination of algal growth potential by algal assay procedure – 1978–1979. (1981)
- No.27* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Summary of researches – 1978–1979. (1981)
- No.28* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Progress report in 1979–1980. (1981)
- No.29 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
 Part 3. Species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.
 Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
- No.30* Eutrophication and Red Tides in the coastal marine environment – Progress report in 1979–1980. (1982)
- No.31* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1980. (1981)
- No.32* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1979 – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 1). (1982)
- No.33* Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region – Simulation of atmospheric motions and diffusion processes – Progress report in 1980. (1982)
- No.34* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1980.(1982)
- No.35* Comprehensive evaluation of environmental impacts of road and traffic.(1982)
- No.36* Studies on the method for long term environmental monitoring – Progress report in 1980-1981.(1982)
- No.37* Study on supporting technology for systems analysis of environmental policy.
 – The evaluation laboratory of Man-environment Systems. (1982)
- No.38 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material.(1982)
- No.39* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1981.(1983)
- No.40* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1981.(1983)
- No.41* Statistical studies on methods of measurement and evaluation of chemical condition of soil. (1983)
- No.42* Studies on the characteristics of mud transportation.(1983)

No.43 Studies on chironomid midges of the Tama River.(1983)

Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June, with description of 15 new species.

Part 6. Description of species of the subfamily Orthoclaadiinae recovered from the main stream in the June survey.

Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.

No.44* Smog chamber studies on photochemical reaction of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1979. – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 2).(1983)

* in Japanese

RESEARCH REPORT FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

No. 44

国立公害研究所研究報告 第44号
(R-44-'83)

昭和58年3月30日発行

編集 国立公害研究所編集委員会
発行 環境庁国立公害研究所

茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

印刷 株式会社イセブ印刷
茨城県新治郡桜村天久保2-11-20

Published by the National Institute for Environmental Studies
Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
March 1983