

国立公害研究所研究報告 第72号

Research Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan, No.72, 1985.

## 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究

*Studies on Photochemical Reactions of Hydrocarbon-Nitrogen Oxides-Sulfur Oxides System*

## 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 (Part2)*

昭和55~57年度 特別研究報告 (第4分冊)

Research Report in 1980-1982, Part4

若松伸司・鶴野伊津志・大喜多敏一編

Edited by Shinji WAKAMATSU, Itsushi UNO and Toshiichi OKITA

環境庁 国立公害研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

## 序

この研究報告は昨年3月に刊行した国立公害研究所研究報告第61号と同様にフィールド調査に関するものである。これは1980年から3年間にわたって行われた特別研究：炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系化学反応の研究の一環として行われたものである。

国立公害研究所における環境問題への取り組みは大きく分けて、野外におけるフィールド調査、実験室における実験、研究室での理論的研究の3種類がある。

公害の研究はそれが発生している現地において現象を調べることからスタートしなければならない。しかし、実際の現象は再現性が少ないので、精巧な装置を用いて現象を実験室の中で再現してその機構を明らかにすることが必要である。また、物理、化学、生物などの既存の学理に従ってその理論的な解明を行うことが必要で、この三つの研究が平行して行われ、それぞれ完了して初めて公害現象を根本的に理解し、かつ行政上もこれに対して適切な対策を行うことができるのである。

したがって、フィールド調査はこの意味において極めて大切であるけれども、しかし、これには多大の労力が必要で、往々にして労多くして功の少ない研究となりがちである。環境大気中における光化学二次汚染物質の生成機構について、関東地方一円に展開してフィールド調査を行い、その結果のうち、特に1982年度に得られた成果をまとめてある。したがって、この特別研究で実施したフィールド調査の記録が国立公害研究所研究報告第61号と併せるとすべて記録されたことになる。

この研究には所外の多くの人の協力を得た。特にイリノイ大学のリチャード・ワデン教授は我々の研究所に訪れて滞在し、共同研究を行った。国際協力による研究の推進は当所の方針でもある。

スモッグの出やすい日は、真夏で気温が高い。セスナ機に多くの計測機器を搭載して、エプロンで管制塔からの出発の指令を待っていると、機内の温度はしばしば40度近くなる。飛行機に搭乗する人も、地上で待機してデータを分析する者も、容易なことではない。さらに関東一円に展開してカイツーンをあげたり、オキシダントやエアロゾルを測定するのも体力を消耗する作業である。何日も前から準備していて、台風などが近づいてきたために実験や測定が突然中止になることもある。しかも研究者は全員が国立公害研究所の所員であるわけではなく、多くの所外の研究者にも協力を求めて行う事業である。このようにしてこの報告書のデータはまとめられた。

大勢の人の和をはかり、一方では難しい測定の実施に当たった大気環境部の小川靖君は本報告をまとめている最中に突然亡くなった。心から御冥福を祈る次第である。

1985年1月

国立公害研究所

所長 近藤次郎

# 目 次

I. 研究成果の概要と意義 .....	1
大喜多敏一	
II. 報 文	
1. 各種発生源から排出される炭化水素の光化学反応性の評価 .....	7
若松伸司・鶴野伊津志	
2. 大気汚染物質濃度の立体分布と発生源との関係 .....	21
若松伸司・鶴野伊津志・小川 靖・鈴木 睦	
村野健太郎・古塩英世・須山芳明・坂本和彦	
3. 関東南部地域における成分別炭化水素の挙動 .....	67
須山芳明・若松伸司・鶴野伊津志	
4. 環境大気中における炭化水素組成と発生源推定モデル .....	89
鶴野伊津志・若松伸司・R. A. Wadden・昆野信也	
古塩英世	
5. 首都圏地域上空の粒子状炭素濃度の測定と有機粒子の二次生成 .....	129
坂本和彦・水落元之・村野健太郎・若松伸司	
古塩英世・須山芳明	
6. 光化学汚染質の輸送過程と数値シミュレーション .....	141
鶴野伊津志・若松伸司	
7. 首都圏地域上空における大気エアロゾルの粒径分布とエアロゾル中 の陰・陽イオン濃度 .....	175
村野健太郎・金谷 健・水落元之・泉 克幸	
鶴野伊津志・若松伸司・福山 力・五井邦宏	
8. 大気汚染物質の内陸地域への長距離輸送と局地風系の関係 .....	187
栗田秀實・若松伸司・鶴野伊津志・小川 靖	

## CONTENTS

I. Outline and Significance of the Studies .....	1
T. OKITA	
II. Papers	
1. Study on the Evaluation of Photochemical Reactivity of Hydrocarbons from the Various Emission Sources .....	7
S. WAKAMATSU and I. UNO	
2. Relationship between the Three-Dimensional Structure of the Air Pollutants Concentration and Source Emissions .....	21
S. WAKAMATSU, I. UNO, Y. OGAWA, M. SUZUKI, K. MURANO, H. KOSHIO, Y. SUYAMA and K. SAKAMOTO	
3. Behavior of Non-Methane Hydrocarbon Components over the Southern Part of Kanto District of Japan .....	67
Y. SUYAMA, S. WAKAMATSU and I. UNO	
4. Hydrocarbon Composition in the Environmental Atmosphere and its Source Reconciliation Model .....	89
I. UNO, S. WAKAMATSU, R. A. WADDEN, S. KONNO and H. KOSHIO	
5. Measurements of Particulate Carbon Concentration and Secondary Formation of Organic Particulate Matter in Ambient Air over the Tokyo Metropolitan Area ...	129
K. SAKAMOTO, M. MIZUOCHI, K. MURANO, S. WAKAMATSU, H. KOSHIO and Y. SUYAMA	
6. Transportation Process of Photochemical Pollutants and Numerical Simulation .....	141
I. UNO and S. WAKAMATSU	
7. Size Distribution and Concentration of Anion and Cation of Ambient Aerosol over the Tokyo Metropolitan Area .....	175
K. MURANO, K. KANAYA, M. MIZUOCHI, K. IZUMI, I. UNO, S. WAKAMATSU, T. FUKUYAMA and K. GOI	
8. Study on the Relationship between the Long-Range Transport of Air Pollutants and Local Wind Systems .....	187
H. KURITA, S. WAKAMATSU, I. UNO and Y. OGAWA	

## 研究メンバー

(国立公害研究所・大気環境部)

若松伸司(大気環境計画研究室)

鵜野伊津志( )

(故)小川靖( )

鈴木陸(大気化学研究室)

村野健太郎(エアロゾル研究室)

(客員研究員)

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～昭和57年度)

昆野信也(埼玉県公害センター)

(昭和54年度～ )

坂本和彦(埼玉大学)

(昭和57年度～ )

須山芳明(神奈川県公害センター)

(昭和56年度～ )

Richard A. WADDEN(イリノイ大学)

(昭和58年度)

## I. 研究成果の概要と意義

大喜多 敏一

### 1 はじめに

1976年に米国EPAの環境科学研究所では光化学大気汚染の問題点を次の8課題にまとめ、国際会議を開いて検討している。

- (1) 炭化水素の光化学反応性
- (2) 成層圏オゾンの侵入
- (3) 天然有機物によるオゾン発生
- (4) オキシダントの広域にわたる移流
- (5) 光化学大気汚染シミュレーションモデル
- (6) スモッグチャンバー実験の評価
- (7) オキシダントの測定法
- (8) オキシダント規制戦略

以上の課題の重要性は今日も変わらないが、現段階ではさらに2次生成物質、例えば硫酸塩、硝酸、ホルムアルデヒド等の重要性が認識されつつある。特に酸性雨問題がクローズアップするとともに、大気中における硫酸、硝酸の生成への光化学反応の関与が注目されている。したがって現時点ではオキシダントの規制と同時に2次物質に対する対応が必要となってきた。

我が国全体としては昭和56、57年におけるオキシダント注意報発令日数は約60日であり、また眼やのど等の被害届出人数は443~780名で、昭和50年代前半に比べ減少しているが、これが果たして炭化水素等の規制の効果なのか、また天候がどの程度影響を与えているのか定量的な把握がまだ十分に行われていない。そのような中で昭和56年7月には町田市の中学校において学生が入院するいわゆる光化学大気汚染による被害が発生している。

世界的にみても光化学大気汚染が改善された例は少なく、他方中国等においても高濃度オキシダントが出現している。また最近は大気対流圏における光化学反応の研究が盛んになっている。

### 2 研究プロジェクトの構成

光化学大気汚染は、環境大気中で汚染物相互の化学反応と気象条件が組み合わさって発生する現象であるので、両者の相互作用を考慮しながら研究が行われねばならない。

以上の経過を踏まえた光化学大気汚染研究についての構成図を記載すると図1のようになり、

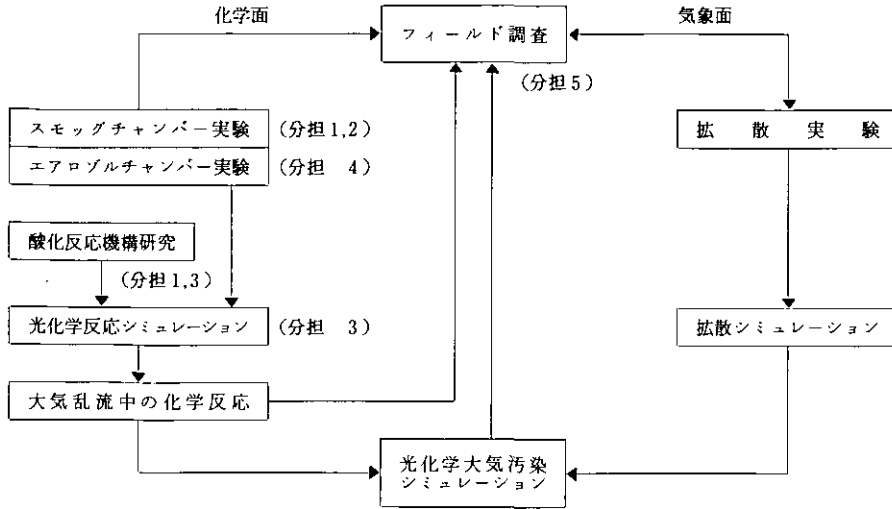


図 1 研究プロジェクトの構成

他の環境問題の研究の場合と同じく、室内チャンバー実験、野外における調査、シミュレーションモデルの作製の3本柱より構成されている。

本研究プロジェクトでは、図の構成の中の次の五つの分担課題を行った。

- (1) 複合大気汚染ガスに対する光化学反応生成物の研究
- (2) 複合大気汚染ガスの光化学反応性に関する研究
- (3) 光化学大気汚染シミュレーションのための化学反応モデルの開発
- (4) 二酸化硫黄-炭化水素-窒素酸化物系におけるエアロゾル生成に関する研究
- (5) 環境大気中における光化学2次汚染物質生成機構の研究

以上の課題中課題1は大気化学研究室及び一部エアロゾル研究室で分担した。課題2, 3は大気化学研究室で分担し、課題4はエアロゾル研究室で分担した。課題5は大気環境計画研究室、エアロゾル研究室の研究員によって構成された研究班によって行われた。

本報告ではフィールドにおける光化学反応研究を中心に記載した。その内容は次のようである。

- (a) 各種発生源から排出される炭化水素の光化学反応性の評価
- (b) 大気汚染物質の立体分布と発生源との関係
- (c) 関東南部地域における成分別炭化水素の挙動
- (d) 環境大気中における炭化水素組成と発生源推定モデル
- (e) 首都圏地域上空の粒子状炭素濃度の測定と有機粒子の二次生成
- (f) 光化学汚染質の輸送過程の数値シミュレーション
- (g) 首都圏地域上空における大気エアロゾルの粒径分布とエアロゾル中の陰・陽イオン濃度
- (h) 大気汚染物質の内陸地域への長距離輸送と局地風系の関係

### 3 研究成果

昭和53～57年の夏期に関東地方において航空機調査を中心とした光化学大気汚染の野外調査を行ったが、本報告では主として昭和57年における調査結果やモデル計算結果を示した。

#### (1) 炭化水素成分の発生源及び大気中濃度の調査と両者の関係

自動車排ガス、ガソリン蒸気、石油精製、石油化学、塗装溶剤の5種の主要な炭化水素発生源について、従来の測定データをまとめて各発生源の炭化水素平均組成を求めた。またCBM-III反応モデルを組成データに適用して、各発生源からの炭化水素と $\text{NO}_x$ の混合ガスの光化学反応によって生ずる、 $\text{O}_3$ 濃度、 $\text{O}_3$ 生成速度、最大 $\text{O}_3$ 生成速度出現時刻、 $\text{O}_3$ 積分値、及び $\text{NO}_x$ -非メタン炭化水素- $\text{O}_3$ 等濃度線図の時刻変化などを求めた。

各発生源についての計算の結果、以下のような傾向がみられた。

- 1)  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_3$ 等値線図上において、照射時間の増加に伴って、 $\text{O}_3$ の峰と原点を結ぶ直線とNMHC濃度軸とのなす角度が増加する。
- 2) 上の直線の下の部分、すなわちNMHCが $\text{NO}_x$ に比べて相対的に高濃度の領域では、 $\text{O}_3$ 濃度は $\text{NO}_x$ に依存し、上の部分ではNMHCに依存する。
- 3) 反応時間約10時間後には上記直線の傾きはほぼ10 (NMHC (ppmC) /  $\text{NO}_x$  (ppm)) となる。
- 4)  $\text{O}_3$ 生成速度の最大値は、ほぼNMHC濃度に比例する。
- 5)  $\text{O}_3$ 生成速度の最大値が出現するに要する時間は $\text{NO}_x$ /NMHCに比例する。

昭和57年7月22、23日の航空機調査により、各炭化水素成分濃度を測定し、その濃度間の相関を調べた。炭化水素濃度は特に埼玉県南部、東京都、神奈川県北東部上空(高度350m)で高かった。ブテンのような反応性の高い成分を除き、エタンとの相関は高かった。高反応性成分濃度は光化学反応によって変化が早いものと思われる。

さらに昭和56年の炭化水素組成データを用い、首都圏における炭化水素発生源の寄与率を化学元素バランス法で推定した。その場合光化学反応による炭化水素の組成比の変化や、推定モデルによる計算結果の誤差解析を考慮した。

解析は18成分の炭化水素組成を用いて行った。自動車排ガスと塗装溶剤系の寄与の割合は発生源調査の割合に近い値を示した。しかし石油精製系は発生源調査の結果よりも高い値を示している。

#### (2) 大気汚染物質濃度の三次元分布

大気汚染物質濃度の三次元分布と発生源の関係を把握することを主たる目的として、昭和57年7月22日、23日に航空機を用いた野外観測を実施した。そのうち炭化水素成分の調査結果について報文II-2、3に示されている。



汚染物質相互の関係を検討したところ、非メタン炭化水素（NMHC）と $\text{NO}_x$ の間には良い相関が認められ、両者の比の平均値は18.7（ppmC/ppm）であった。またCOとNMHC、COと $\text{NO}_x$ との間にも良い相関関係があった。

粒子状物質中の有機炭素及び元素状炭素の濃度の最低値は早朝に、最高値は日中に出現した。CO、アセチレン及び元素状炭素の濃度に対する有機炭素の濃度の比は日中又は夕方にピークに達した。比が増加した分だけ大気中で有機炭素粒子が炭化水素ガスからの変換によって生成されたものと思われる。

粒子の個数濃度は、日中はオゾンと一致する増減を示した。早朝には、一次排出物のため $\text{NO}_x$ の増加と同時に高い個数濃度を示した。粒子の粒径分布は、オゾン増加時、 $\text{NO}_x$ 増加時で差がなく、一次排出と光化学的二次生成を粒径分布のみで区別するのは不可能であった。

粒子成分中 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度はオゾン濃度と正の相関を示したが、 $\text{NO}_3^-$ については相関は認められなかった。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ は $\text{NH}_4^+$ とイオンバランスしており、高度350 mでは、粒子は塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムとして存在するか、対応する酸を中和するに十分なアンモニアが存在することが明らかになった。

### （3）大気汚染物質の内陸地域への長距離輸送と局地風系

昭和57年7月23日の気象及び汚染物分布の解析より、関東地方、長野県において次のような現象がみられた。

7月23日には松本付近に中心をもつ-6 mbの熱低気圧が出現し、太平洋からの海風が長野付近まで進入した。群馬県、埼玉県の一部の地域で、地上から高度400 mまでに西風の領域がみられたが、その上に高度1000 m位まで達する東風の層があり、この東風によって汚染物質は長野県東部へ輸送された。西風の領域の発生原因は、局地的な降水によって群馬県北西部に生じた冷氣塊に起因する重力風である。

### （4） $\text{NO}_x$ と炭化水素の輸送過程と数値シミュレーション

海上へ流出した $\text{NO}_x$ と炭化水素の移流拡散過程の数値シミュレーションを行い、昭和55年8月6日の航空機観測結果と比較した。

6×6 km<sup>2</sup>のメッシュごとの発生源からの排出量の時間変化を考慮し、 $\text{NO}_x$ については移動源と固定源、炭化水素については主要な5種の発生源を対象とした。気流データ及び渦拡散係数 $K_z$ で与えられた鉛直方向の輸送を入力した。

シミュレーションの結果、 $\text{NO}_x$ については分布パターンの時刻変化は定性的に観測結果とよく一致した。また反応のあまり進まない午前中は実測値と計算値はほぼ一致したが、午後には計算値の方が高くなり、これは $\text{NO}_x$ より硝酸への変換のためであろうと思われる。

一方炭化水素の計算値は実測値と比較してその時間変化パターンは類似しているが、絶対値は

1/2 以下の過少評価となった。したがって炭化水素の発生源モデルをより適切なものにする必要があろう。

#### 4 まとめ

以上、特別研究「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」の成果の中のフィールド調査の結果を中心にまとめてきた。その主な成果は、発生源ごとの代表的な炭化水素組成の光化学反応性評価、大気汚染物質の立体分布と発生源の関係、炭化水素成分の測定結果と挙動、炭化水素発生源寄与率の推定、上空における粒子状炭素濃度の測定と有機粒子の二次生成、汚染質の輸送過程の数値シミュレーション、大気エアロゾル粒径分布とエアロゾル中の陰・陽イオン濃度、汚染質の内陸地域への長距離輸送である。

詳しくは本文を参照されたく、また以上の研究結果の光化学大気汚染対策や大気化学上の意義については、他の分野の研究結果の考察とも併せて総合報告としてまとめられる予定である。

最後に本報告書を含めて4冊の報告書として出版された「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」は奥田典夫前大気環境部長によって発足し、奥田氏と小川靖主任研究員の御尽力によって強力に進められた。また昭和58年度客員研究員として本研究における観測データの解析に精力的に活動して下さったイリノイ大学 Wadden 教授の来日の労をとられたのも小川氏であった。不幸にして奥田、小川の両氏は研究半ばにして不帰の客となられたことは残念という外はなく、改めて御両人の御冥福をお祈りする次第である。

## II-1 各種発生源から排出される炭化水素の光化学反応性の評価

### Study on the Evaluation of Photochemical Reactivity of Hydrocarbons from the Various Emission Sources

若松伸司<sup>1</sup>・鶴野伊津志<sup>1</sup>

Shinji WAKAMATSU<sup>1</sup> and Itsushi UNO<sup>1</sup>

#### 要 旨

自動車排ガス、ガソリン蒸気、石油精製、石油化学、塗料・溶剤の5種類の主要な炭化水素発生源に関するO<sub>3</sub>生成ポテンシャルを検討した。光化学反応モデルにはCBM-IIIを用いて、O<sub>3</sub>濃度、O<sub>3</sub>生成速度、最大O<sub>3</sub>生成速度出現時刻、O<sub>3</sub>積分量、及びNO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub>等値線図形態の時刻変化などを求めた。これらの値をそれぞれの発生源に関して計算し、その特徴を明らかにした。全体的な傾向として、以下の点がわかった。

(1) NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub>等値線図上において、照射時間 ( $K_1=0.4 \text{ min}^{-1}$ の一定値を用いた)の増加に伴って、O<sub>3</sub>の峰と原点を結ぶ直線とNMHC軸とのなす角度が増加する。

(2) この線よりも下の部分、すなわち、NMHCがNO<sub>x</sub>に比べて相対的に高濃度の領域ではO<sub>3</sub>濃度は、NO<sub>x</sub>に依存し、上の部分では、NMHCに依存する。

(3) 十分に時間が経過した後(10時間程度)には、O<sub>3</sub>の峰と原点を結ぶ直線は、ほぼ0.1 NO<sub>x</sub>/NMHC (ppm/ppmC)となる。

(4) O<sub>3</sub>生成速度の最大値は、ほぼNMHC濃度に比例する。

(5) O<sub>3</sub>生成速度の最大値が出現するに要する時間は、NO<sub>x</sub>/NMHCに比例する。

#### Abstract

The ozone formation potential for five major hydrocarbon sources, vehicle exhaust, gasoline vapor, petroleum refineries, petrochemical plant and painting solvent, are discussed. The CBM-III photochemical reaction model was used to calculate the O<sub>3</sub> concentration, O<sub>3</sub> formation rate, time of the maximum O<sub>3</sub> formation rate is observed, O<sub>3</sub> dosage and the temporal variation of NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub> isopleth shape. These properties are discussed for individual hydrocarbon emission sources.

In summary, the following characteristic features were confirmed.

(1) On the isopleth of NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub>, the angle formed between the line which is drawn through the inflection point of O<sub>3</sub> and the NMHC axis (ridge line) increases in accordance with the irradiation time ( $K_1=0.4 \text{ min}^{-1}$ ).

(2) Under the ridge line (the region where the NMHC concentration is relatively

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

Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

high) the  $O_3$  concentration mainly depends on  $NO_x$ , while above the ridge line, it depends on the NMHC concentration.

(3) On the wellaged  $NO_x$ -NMHC- $O_3$  isopleth (approximately 10 hours) the slope of the line across the ridge of the  $O_3$  isopleth is nearly equal to 0.1  $NO_x$ /NMHC (ppm/ppmC).

(4) The maximum value of the  $O_3$  formation rate is nearly proportional to the NMHC concentration.

(5) The time when the maximum  $O_3$  formation rate appears is proportional to the ratio of  $NO_x$ /NMHC.

## 1 はじめに

環境大気中における光化学オキシダントの生成には、各種発生源から排出される炭化水素成分の濃度と組成が重要な役割を果たす。著者らは、この研究に先立って主要な炭化水素発生源組成分布を明らかにするとともに、光化学反応シミュレーションモデルを用いて、光化学反応性の研究を行った<sup>1)</sup>。この結果、石油化学、自動車排ガス等から排出される炭化水素成分が、高いオゾン濃度を生成することがわかった。また、 $NO_x$ -NMHC- $O_{3,max}$ の等値線図は、石油精製とガソリン蒸気、石油化学と自動車排ガス、塗料・溶剤と東京都における環境測定データが、それぞれ類似していた。全体的な傾向としては、NMHC/ $NO_x$ が10 (ppmC/ppm) 以上ではオゾンの濃度変化は $NO_x$ に依存し、逆の場合はNMHCに依存するが、この関係は、高濃度領域においてのみ顕著であり、環境濃度レベルにおいては、 $NO_x$ とNMHCの双方が、オゾン濃度に影響を及ぼすことが示された。これらの結論は、各種の発生源が持つ最終オゾン生成能力を知るためには有用であるが十分な時間、光化学反応が行われた後での最大濃度を議論の対象としているため、ダイナミックな挙動に関する情報は含まれていない。本論文においては、オゾン濃度の時刻変化、オゾン生成速度、オゾン生成速度が最大となる時刻、生成オゾン積分量、 $NO_x$ -NMHC- $O_3$ 等値線形の時刻変化、などを詳細に検討し、5種の主要な炭化水素発生源と、東京都における環境測定データについての、オゾン生成ポテンシャルを明らかにする。

## 2 光化学反応シミュレーション

本研究で使用した炭化水素発生源組成分布を表1に示した。反応シミュレーションモデルはCBM-III<sup>2)</sup>を使用した。CBM-IIIの妥当性に関しては、スモッグチャンバーデータにより確認済みである<sup>3)</sup>。計算条件を以下に示す。

反 応 モ デ ル	;	CBM-IIIモデル
初 期 濃 度	;	NMHC           0.0~1.0 ppmC
		$NO_x$ 0.0~0.1 ppm
		( $NO : NO_2 = 9 : 1$ )

HCHO 0.01 ppm  
 HNO<sub>2</sub> 0.00185 ppm\*

NO<sub>2</sub>の光分解速度定数 :  $K_1=0.4 \text{ min}^{-1}$

計 算 方 法 : Gear法

\*温度 25°C, 湿度 80% (1941-1970年の東京における7月の平均値) におけるNO (0.09 ppm), NO<sub>2</sub> (0.01 ppm), H<sub>2</sub>Oの平衡濃度の1/3値を用いた。

### 3 結果と解析

#### 3.1 オゾン濃度の時刻変化と積分オゾン量について

ガソリン蒸気, 石油精製施設, 自動車排ガス, 石油化学施設, 塗料・溶剤使用施設, 東京都における環境測定データ<sup>3)</sup>に関する3時間ごとのNO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub>等濃度線を図1~6に示した。各

表 1 炭化水素発生源組成分布

Table 1 Hydrocarbon source fingerprint (weight %)

Component	Vehicle Exhaust	Gasoline Vapor*	Petroleum Refinery	Petro-Chemical	Solvent <sup>§</sup>	Tokyo DATA
Ethane	3.1(1.18)	0.0(0.00)	3.0(1.16)	3.0(1.53)	0.0	2.4
Ethylene	12.0(0.55)	0.0(0.00)	2.9(0.73)	49.9(1.73)	0.0	6.1
Acetylene	5.5(0.39)	0.0(0.00)	1.6(0.64)	1.8(0.79)	0.0	3.4
Propane	6.1(0.75)	1.8(0.61)	20.2(2.59)	4.3(1.11)	0.0	5.5
Propylene	5.6(0.54)	0.0(0.00)	2.8(1.38)	3.9(1.49)	0.0	2.2
<i>i</i> -Butane	4.6(0.42)	15.2(0.45)	6.7(1.05)	2.6(1.38)	0.0	2.6
<i>n</i> -Butane	15.0(0.87)	19.1(0.17)	16.1(1.17)	5.4(1.18)	0.0	6.2
<i>i</i> -Pentane	10.4(0.57)	35.8(0.20)	14.4(1.69)	4.0(0.87)	0.0	6.7
<i>n</i> -Pentane	6.0(0.55)	13.1(0.30)	6.9(1.39)	2.8(1.05)	0.0	3.8
2-M-Pentane	3.8(0.53)	6.3(0.18)	3.7(1.96)	1.5(0.74)	0.0	3.5
3-M-Pentane	2.3(0.54)	3.1(0.21)	2.1(1.87)	1.1(0.93)	0.0	2.5
<i>n</i> -Hexane	4.4(0.74)	3.2(0.17)	5.0(1.56)	4.3(1.20)	0.0	4.5
Benzene	5.6(0.49)	0.9(0.32)	4.3(1.54)	3.4(0.64)	0.0	5.9
Toluene	10.5(0.41)	1.0(0.35)	7.1(1.49)	7.6(0.74)	25.7	25.2
<i>E</i> -Benzene	1.6(0.56)	0.1(0.50)	1.0(0.82)	1.6(1.06)	32.5	3.9
<i>p</i> , <i>m</i> -Xylene	2.4(0.71)	0.3(0.44)	1.3(0.87)	1.7(0.88)	30.3	8.0
<i>o</i> -Xylene	1.1(0.73)	0.1(1.00)	0.9(1.00)	1.1(1.27)	11.5	7.5
Total	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	99.9%

Note : \* evaluated at 25°C.

§ estimated value from several painting solvent

parenthesis means the coefficient of variation ( $\sigma/\bar{x}$ ).

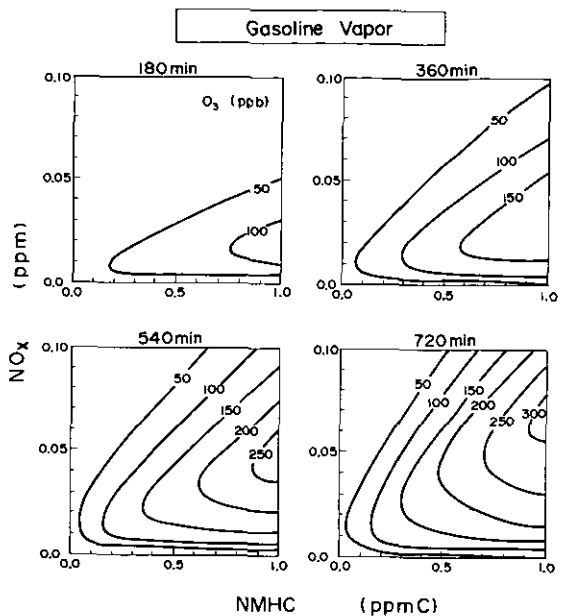


図 1 ガソリン蒸気組成に関する  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_{3,\text{max}}$  の関係  
 Fig. 1  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_{3,\text{max}}$  relationship for the hydrocarbon composition of gasoline vapor

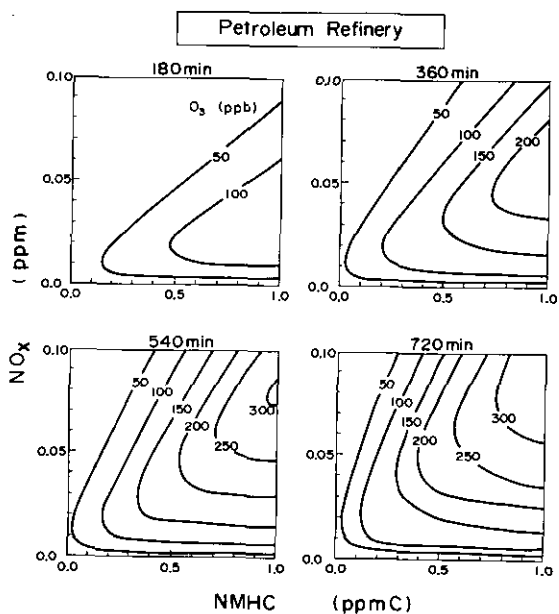


図 2 石油精製プラント組成に関する  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_{3,\text{max}}$  の関係  
 Fig. 2  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_{3,\text{max}}$  relationship for the hydrocarbon composition of petroleum refinery plant

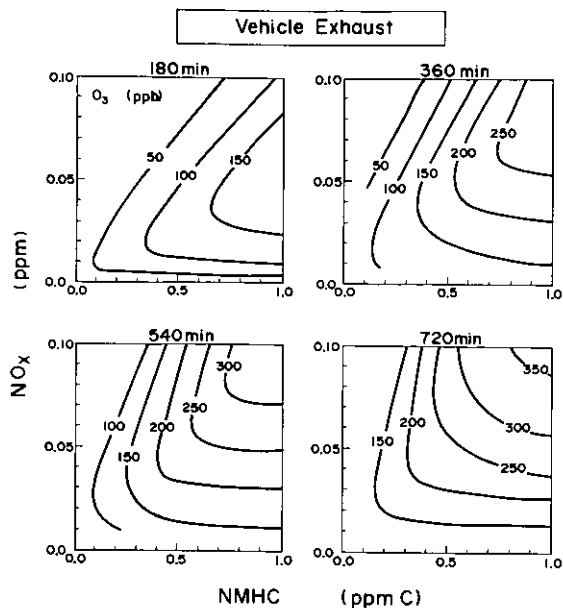


図 3 自動車排ガス組成に関する  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_{3,\text{max}}$  の関係  
 Fig. 3  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_{3,\text{max}}$  relationship for the hydrocarbon composition of vehicle exhaust

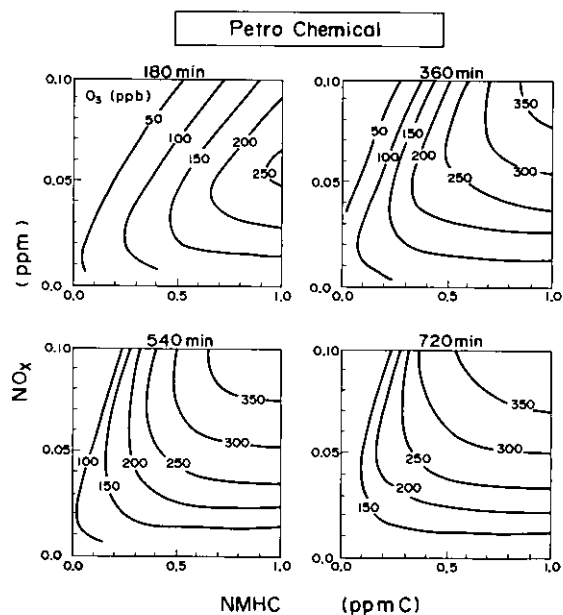


図 4 石油化学プラント組成に関する  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_{3,\text{max}}$  の関係  
 Fig. 4  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_{3,\text{max}}$  relationship for the hydrocarbon composition of petrochemical plant

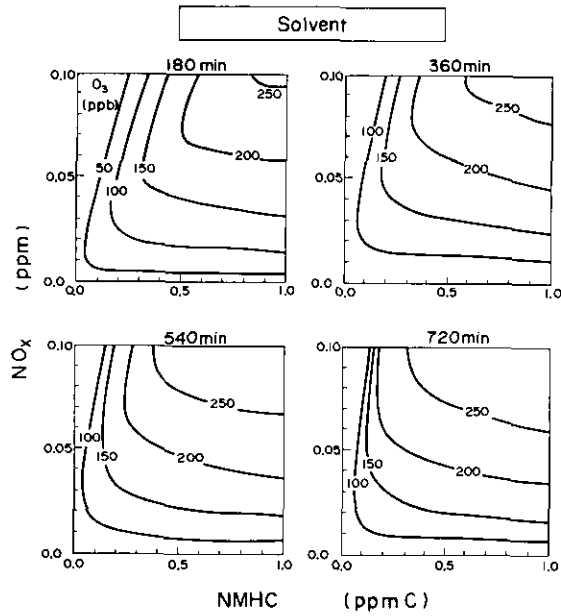


図 5 塗装溶剤組成に関する NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3,max</sub> の関係

Fig. 5 NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3,max</sub> relationship for the hydrocarbon composition of paint solvent

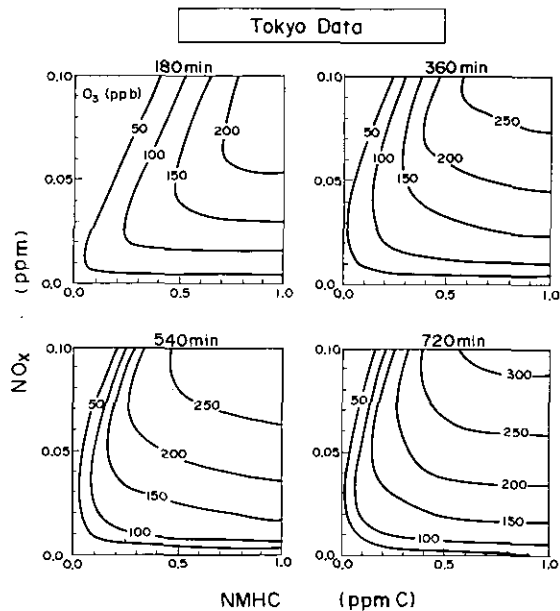


図 6 東京都における環境測定データ<sup>3)</sup>に関する NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3,max</sub> の関係

Fig. 6 NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3,max</sub> relationship for the hydrocarbon composition measured in the urban area of Tokyo<sup>3)</sup>



発生源ともに、等値線の峰と原点を結ぶ直線が時刻とともに角度を増すことがわかる。この直線より下の部分ではオゾン濃度は  $\text{NO}_x$  濃度に依存し、上の部分では NMHC 濃度に依存する。図 7 には、この直線と NMHC 軸との角度の時刻変化を示した。石油精製とガソリン蒸気、石油化学と自動車排ガス、塗料・溶剤と東京都データがそれぞれ似た形となっており、これは、 $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_{3,\text{max}}$  についての以前の解析結果と一致する<sup>1)</sup>。それぞれの発生源のオゾン生成ポテンシャルを定量的に把握するために、200 ppb 以上のオゾン濃度をしきい値として NMHC が 1 ppmC、 $\text{NO}_x$  が 0.1 ppm の範囲で積分し、3 時間ごとの計算値を直線で結んだ結果を図 8 に示した。最も早い時間に濃度が上昇するのが塗料・溶剤であり時刻とともに単調に増加する。一方、石油化学は、塗料・溶剤よりも立ち上がりは遅いが急速に上昇し、積分量も最も大きい。それに対して石油精製、ガソリン蒸気は立ち上がり時間が非常に遅い。最大オゾン濃度は、石油化学と、自動車排ガスが最も高い値を示すが、塗料・溶剤は立ち上がりが早いため、積分量は大となる。ガソリン蒸気からの炭化水素成分は、十分に時間が経過した後にオゾンを生産する性質がある。東京都における環境データは、自動車排ガスと塗料・溶剤に似た積分値の挙動を示している。

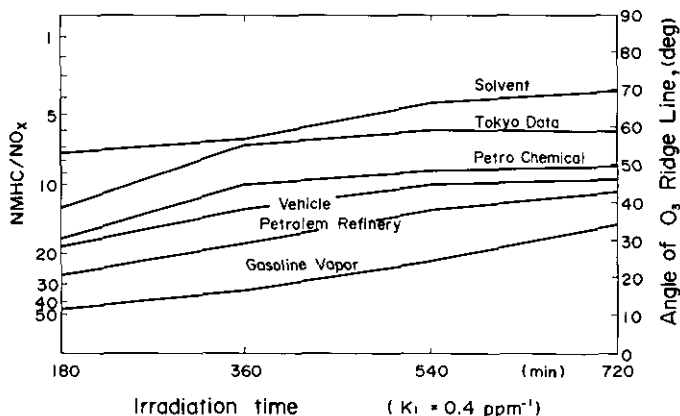


図 7 各発生源の  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_{3,\text{max}}$  等値線図における光照射時間と  $\text{O}_3$  ridge の関係

Fig. 7 Relationship between the irradiation time and the  $\text{O}_3$  ridge in the  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_{3,\text{max}}$  isopleth for typical hydrocarbon sources

### 3.2 オゾン生成速度について

スモッグチャンバー実験結果によれば、最大オゾン生成速度は、NMHC の初期値と最大オゾン生成速度出現時の平均 OH ラジカル濃度と非メタン炭化水素の初期濃度の積に比例するとされている<sup>4)</sup>。すなわち

$$\left(\frac{d\text{O}_3}{dt}\right)_{\text{max}} = K_o [\text{OH}]_{\text{AV}} \cdot [\text{NMHC}]_0$$

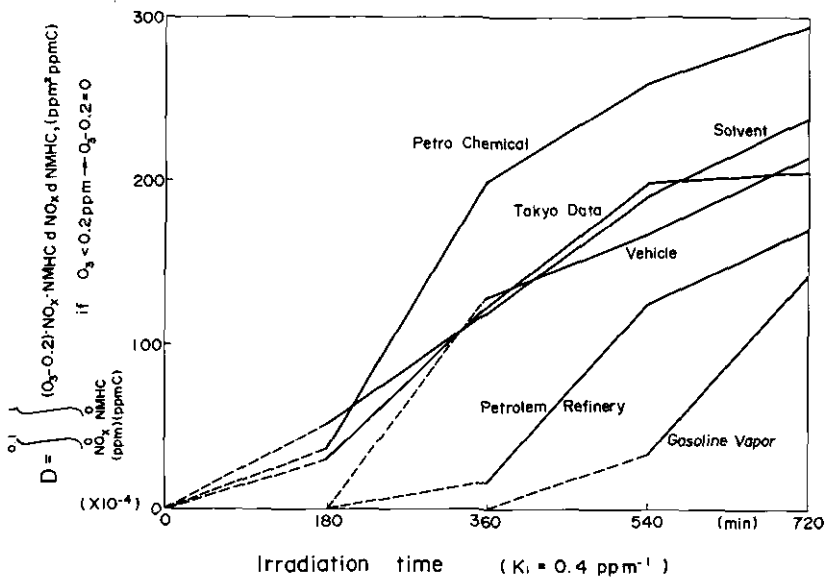


図 8 各発生源の  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_{3,\text{max}}$  等値線図における  $\text{O}_3 \geq 200$  ppb の領域の時刻変化

Fig. 8 Relationship between the area exceeding the  $\text{O}_3 \geq 200$  ppb and the irradiation time in the  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_{3,\text{max}}$  isopleth for typical hydrocarbon sources

となり、 $K_e$ は実効オゾン生成速度と呼ばれる定数である。

各種の発生源についての  $(d\text{O}_3/dt)_{\text{max}}$ 、 $K_e$ 及び  $[\text{OH}]_{\text{AV}}$ の等値線を図9～11に示す。 $(d\text{O}_3/dt)_{\text{max}}$ は  $0.1 \sim 3 \times 10^{-3} \text{ppm} \cdot \text{min}^{-1}$ のオーダーで、塗料・溶剤が最も大きい値となっている。また、 $K_e$ は  $5000 \sim 10000 \text{ppmC}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ のオーダーで、石油化学が最大、OHは、 $1 \sim 7 \times 10^{-7} \text{ppm}$ のオーダーで、塗料・溶剤が大きい値を示した。全体的な傾向としては、 $(d\text{O}_3/dt)_{\text{max}}$ は、ほぼNMHCの濃度に比例する。

### 3.3 最大オゾン生成速度出現時刻について

最大オゾン生成速度が出現する時刻を知ることは、発生源規制を行なうに当たって極めて重要である。図12に計算結果を示した。NMHCが増大すると時刻は早まり、 $\text{NO}_x$ が増大するとその逆に時刻は遅くなる。この関係は、直線的であり、最大オゾン生成速度出現時刻は、 $\text{NO}_x/\text{NMHC}$ に比例する性質があることが明らかとなった。最大オゾン生成速度出現時刻は、塗料・溶剤が最も早く、ガソリン蒸気が最も遅い。

## 4 まとめ

各種発生源から排出される炭化水素のオゾン生成ポテンシャルを明らかにするために、CBM-III

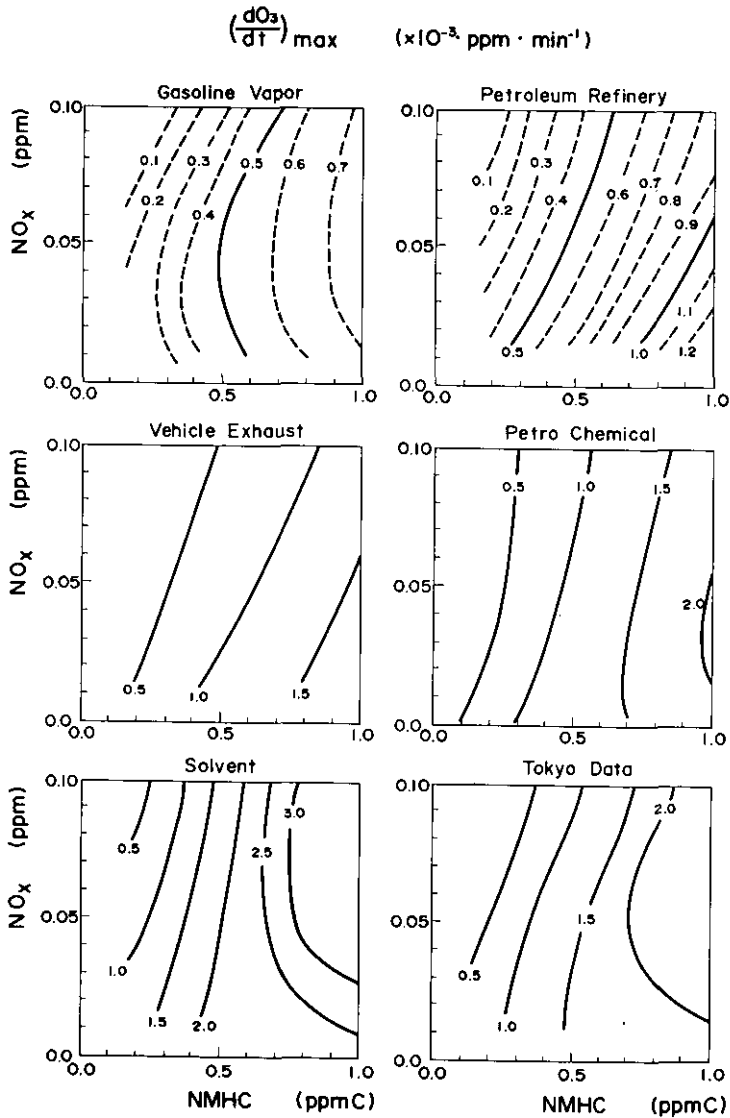


図 9 各発生源についての最大 O<sub>3</sub>生成速度  $(dO_3/dt)_{\max}$  と NO<sub>x</sub>-NMHC の関係  
 Fig. 9 Maximum O<sub>3</sub> formation rate  $(dO_3/dt)_{\max}$  for typical hydrocarbon sources

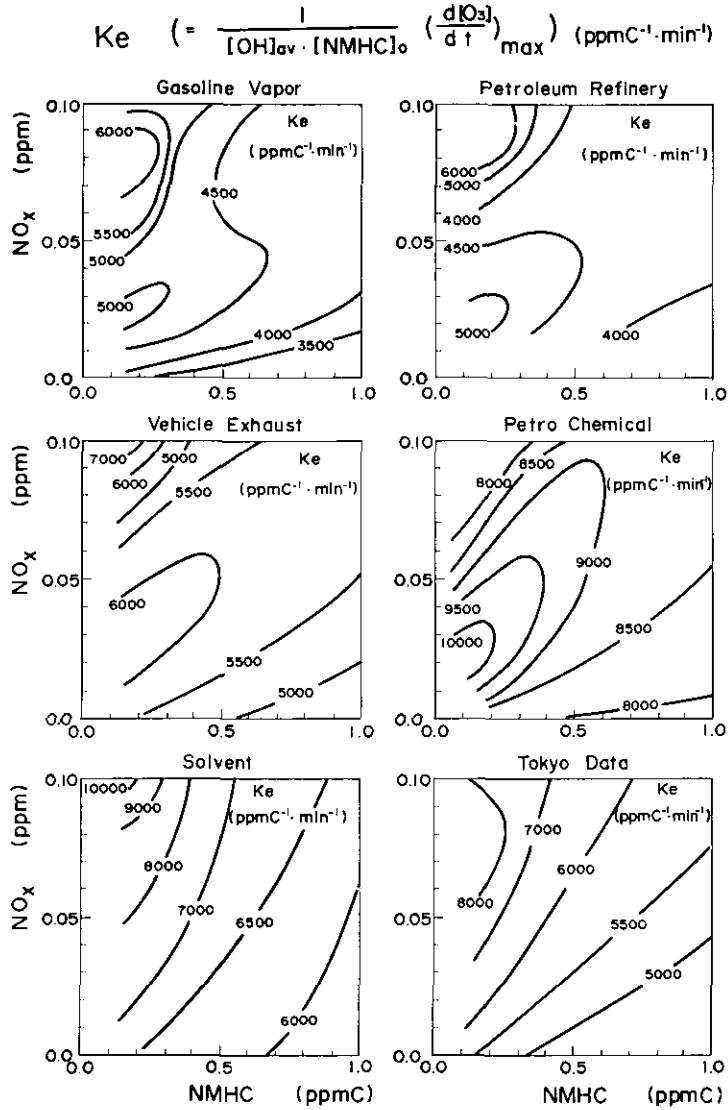


図 10 各発生源についての実効  $\text{O}_3$  生成速度  $K_e$  と  $\text{NO}_x$ -NMHC の関係  
 Fig. 10 Effective  $\text{O}_3$  formation rate constant  $K_e$  for typical hydrocarbon sources

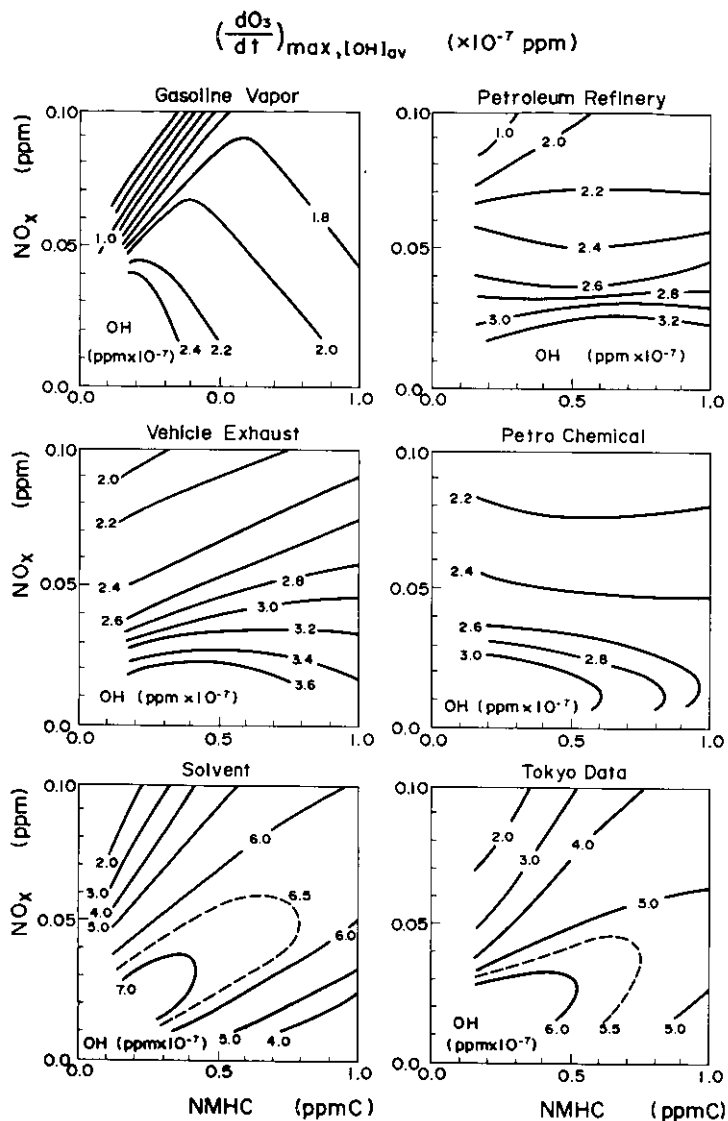


図 11 各発生源について最大  $O_3$  生成速度出現時刻の平均 OH ラジカル濃度と  $NO_x$ -NMHC の関係

Fig. 11 OH radical concentration when the maximum  $O_3$  formation rate is achieved for typical hydrocarbon sources

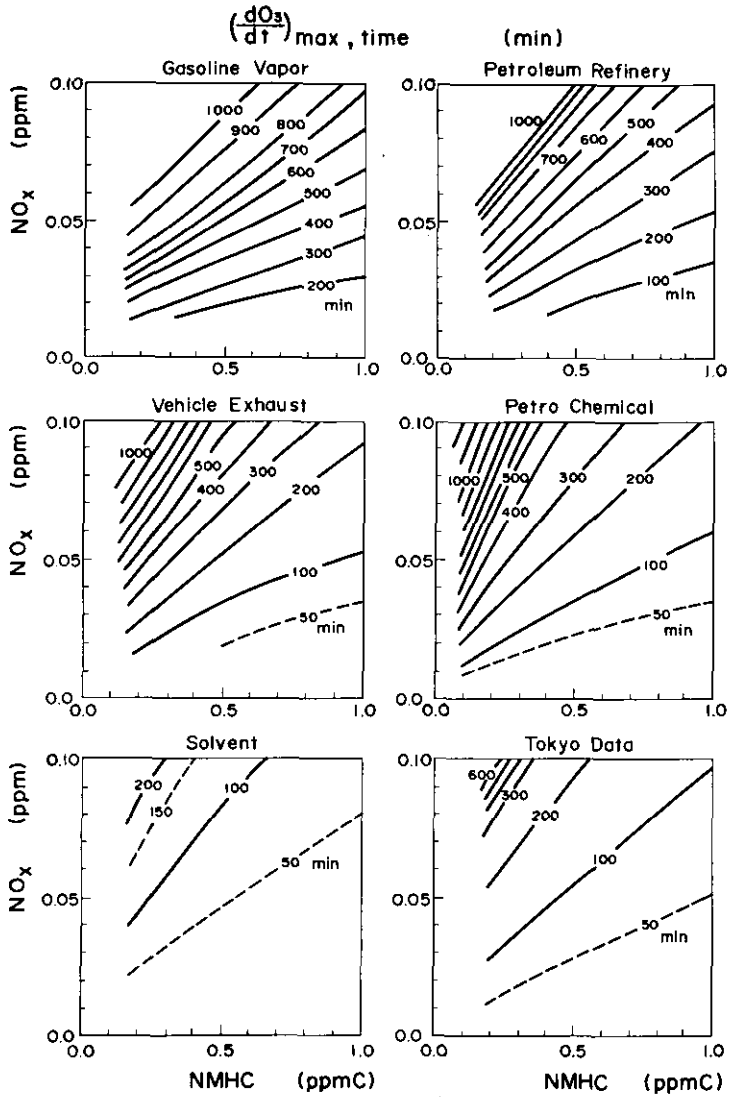


図 12 各発生源について最大 O<sub>3</sub> 生成速度出現時刻と NO<sub>x</sub>-NMHC の関係  
 Fig. 12 Time when the maximum O<sub>3</sub> formation rate is achieved for typical hydrocarbon sources

モデルを用いて、一定光照射 ( $K_1=0.4 \text{ min}^{-1}$ ) の条件で、反応シミュレーションを行った。得られた計算値を用いて、オゾン濃度の時刻変化、オゾン生成速度、オゾン生成速度が最大となる時刻、生成オゾン積分量、 $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_3$ 等値線形の時刻変化などを解析し、それぞれの発生源の特徴を明らかにした。全体的な傾向としては以下のことがわかった。

(1)  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_3$ の等値線上において照射時刻とともに、 $\text{O}_3$ の峰と原点を結ぶ線と NMHC 軸とのなす角度が増加する。

(2) この線よりも下の部分 (NMHC が相対的に高濃度の領域) ではオゾンの濃度は  $\text{NO}_x$  に依存し、上の部分 ( $\text{NO}_x$  が相対的に高濃度の領域) では NMHC に依存する。

(3) また十分に時間がたった後 (10 時間程度) には、 $\text{O}_3$ の峰と原点を結ぶ線はほぼ  $\text{NMHC}/\text{NO}_x=10$  (ppmC/ppm) となる。

(4) オゾン生成速度の最大値は、ほぼ NMHC 濃度に比例する。

(5) オゾン生成速度の最大値が出現するに要する時間は、 $\text{NO}_x/\text{NMHC}$  に比例する。

#### 引用文献

- 1) 若松伸司・鶴野伊津志・R. A. Wadden (1984): 非メタン炭化水素の発生源組成分布と光化学反応性の研究. 国立公害研究所研究報告, 第 61 号, 7-27.
- 2) Killus, J.P. and G.Z. Whitten (1982): A New Carbon-Bond Mechanism for Air Quality Simulation Modeling. EPA-600/3-82-041 (PB82-258997).
- 3) 東京都公害研究所 (1981): 昭和53, 54年度大気汚染物質等測定結果. 公害研究所資料1-0-36, 317p.
- 4) 酒巻史郎・高木博夫・秋元 肇 (1984): 真空排気型スモッグチャンバーによる環境大気光照射実験におけるオゾン生成の研究. 国立公害研究所研究報告, 第 59 号, 31-48.

## II-2 大気汚染物質濃度の立体分布と発生源との関係

### Relationship between the Three-Dimensional Structure of Air Pollutants Concentration and Source Emissions

若松伸司<sup>1</sup>・鶴野伊津志<sup>1</sup>・小川 靖<sup>1</sup>

鈴木 睦<sup>1</sup>・村野健太郎<sup>1</sup>・古塩英世<sup>2</sup>

須山芳明<sup>3</sup>・坂本和彦<sup>4</sup>

Shinji WAKAMATSU<sup>1</sup>, Itsushi UNO<sup>1</sup>, Yasushi OGAWA<sup>1</sup>

Makoto SUZUKI<sup>1</sup>, Kentaro MURANO<sup>1</sup>, Hideyo KOSHIO<sup>2</sup>

Yoshiaki SUYAMA<sup>3</sup> and Kazuhiko SAKAMOTO<sup>4</sup>

#### 要 旨

大気汚染物質濃度の立体分布と発生源の関係を把握することを主たる目的として航空機を用いたフィールド観測を実施した。汚染物質相互の関係を検討したところNMHCとNO<sub>x</sub>の間には良い相関が認められた。両者の比の平均値は18.7 (ppmC/ppm)であった。また、COとNMHC、COとNO<sub>x</sub>の間にも良い相関関係があった。7月23日の観測結果によれば、CO、NO<sub>x</sub>、NMHCなどは午前中にピークを持つのに対し、SO<sub>2</sub>及び二次生成物質は午後にはピークを持っていた。

上空で観測されたデータをもとにして、光化学反応シミュレーションモデルを用いてNO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub>の等値線図を作成した。その結果を5種の代表的なNMHC発生源組成を用いて得られた結果と比較したところ、フィールド観測データは、自動車排ガスのものと極めて類似していた。このことから1982年7月23日の観測結果は移動発生源からの寄与

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  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
2. 昭和54年～57年度 国立公害研究所客員研究員 (川崎市公害研究所 〒210 川崎市川崎区田島町20-2)  
Visiting Fellow of the National Institute of Environmental Studies. Present Address : Kawasaki Municipal Research Institute of Environmental Protection, Tajima 20-2, Kawasaki, Kanagawa 210, Japan.
3. 昭和56年度～ 国立公害研究所客員研究員 (神奈川県公害センター特殊環境部 〒210 川崎市幸区南幸町3-157)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address : Kanagawa Prefectural Environmental Center, Minamisaiwai-cho 3-157, Saiwai-ku, Kawasaki, Kanagawa 210, Japan.
4. 昭和57年度～ 国立公害研究所客員研究員 (埼玉大学工学部 〒338 浦和市下大久保255)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address : Faculty of Engineering, Saitama University, Shimookubo 255, Urawa, Saitama 338, Japan.



が大きかったことがわかる。また、 $O_3$ 濃度と $NO_x$ 、NMHCの初期濃度の関係を実測データをもとにして解析したところNMHC/ $NO_x$ が10 (ppmC/ppm)以上のときは、 $O_3$ の値は、 $\sqrt{NO_x}$ に、それ以下のときは $\sqrt{NMHC}$ にはほぼ比例することを見いだした。一方、 $O_3$ の生成速度が最大となる時刻は、 $NO_x/NMHC$ に比例することが明らかにされた。

### Abstract

Field observation using instrumented aircraft was conducted in order to determine the relationship between the three dimensional profiles of air pollutant concentrations and emission sources. Observed data showed a good relationship between NMHC and  $NO_x$  concentration having the average  $NO_x/NMHC$  ratio of 18.7 (ppmC/ppm). Correlation of CO and  $NO_x$  was also good. Temporal variation of CO,  $NO_x$  and NMHC showed a peak in the morning, while  $SO_2$  and secondary pollutants peaks were observed in the afternoon.

The calculated  $O_3$  concentration based on the field observation was well related to  $\sqrt{NO_x}$  when the ratio of NMHC/ $NO_x$  (ppmC/ppm) exceeded 10, and proportional to  $\sqrt{NMHC}$  when the ratio was lower than 10. The time when the maximum  $O_3$  formation rate appears is related to the ratio of  $NO_x/NMHC$ .

Based on the field observation data,  $NO_x$ -NMHC- $O_3$  isopleths were plotted using a photochemical reaction simulation model and they were compared with the isopleths calculated for the 5 major NMHC sources. The observed isopleths were a similar in shape to those from mobil sources. This indicates that the field data observed on July 23, 1982 included a large contribution from mobil sources.

## 1 はじめに

環境大気中における光化学スモッグの生成・消滅過程には、一次汚染物質の種類や、供給量の時間変化、空間分布などの発生源条件、日射強度や、風の立体分布、混合層高度の時刻変化などの気象条件が、複雑に絡み合っている。これらのメカニズムを総合的に解明し、発生源から放出された一次汚染物質が、どのように、移流、拡散、化学変化して行くのかを解明することを目的として1978年から5年間にわたり、関東地域を対象として大規模なフィールド観測が実施された。

1978年から1979年にかけては、主に、関東地方における光化学大気汚染の時間空間スケールについての研究が行われ、1980年から1981年にかけては、ラグランジュ的観測システムを用いての光化学反応過程の研究が行われた。これらの研究成果は、国立公害研究所研究報告、第32号、第44号、第61号にそれぞれ詳細に述べられている<sup>1-3)</sup>。これらは、13編の論文と、6編のレビュー及び技術報告から成っており、関東地方における光化学スモッグの生成消滅過程及び発生源との関連性は、定性的には、ほぼ完全に解明されたといえる。しかしながら発生源対策を行うために必要な、シミュレーションモデルの研究は、まだ十分にはなされていない。

光化学大気汚染は車や工場から排出される窒素酸化物や、炭化水素が光化学反応を起こしオゾンなどの過酸化物が生成されることによりもたらされるものであるが、科学的、合理的な発生源規制戦略を策定するためには、それぞれの発生源の寄与率が知られなければならない。このため

1982年の観測においては従来よりも大型の航空機を利用し、これまでの観測項目に加えて、一酸化炭素、カーボンなどの測定を実施し、炭化水素成分や、窒素酸化物、オゾンのデータと合わせて解析することにより、発生源と大気汚染物質濃度の立体分布の関連性を解明した。

本論文は主に1982年の観測システム、観測結果の概要並びに発生源に着目したデータ解析結果を述べたものである。

## 2 観測内容

### 2.1 観測システム

1982年の観測では、(1)地上における風と汚染物質の観測、(2)上空の風、気温の観測、(3)航空機による観測、及び(4)データ解析用の計算機システム、をもとにしたラグランジュ的観測システムを用いた<sup>4)</sup>。このシステムの概要と、上層気象観測地点を表1~2と図1に示す。

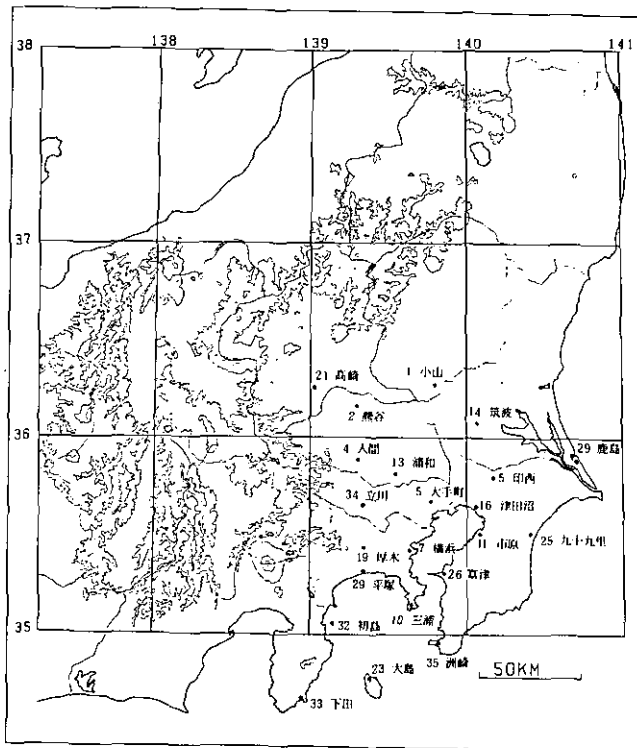


図 1 1982年の観測におけるパイロットバルーンの観測地点 (図中の●印)

Fig. 1 The arrangement of the upper wind observation points

表 1 データの流れ  
Table 1 Data processing system

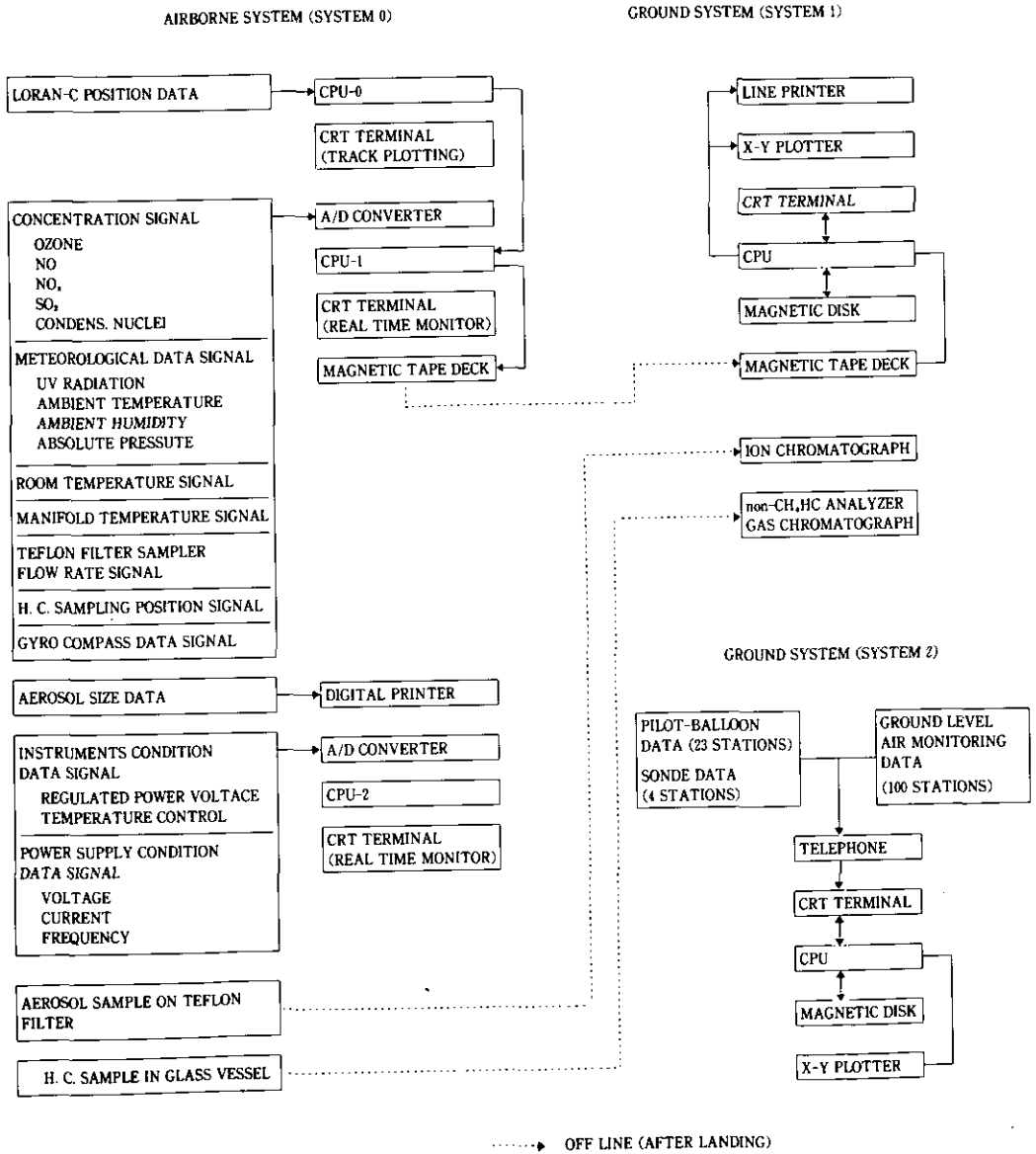
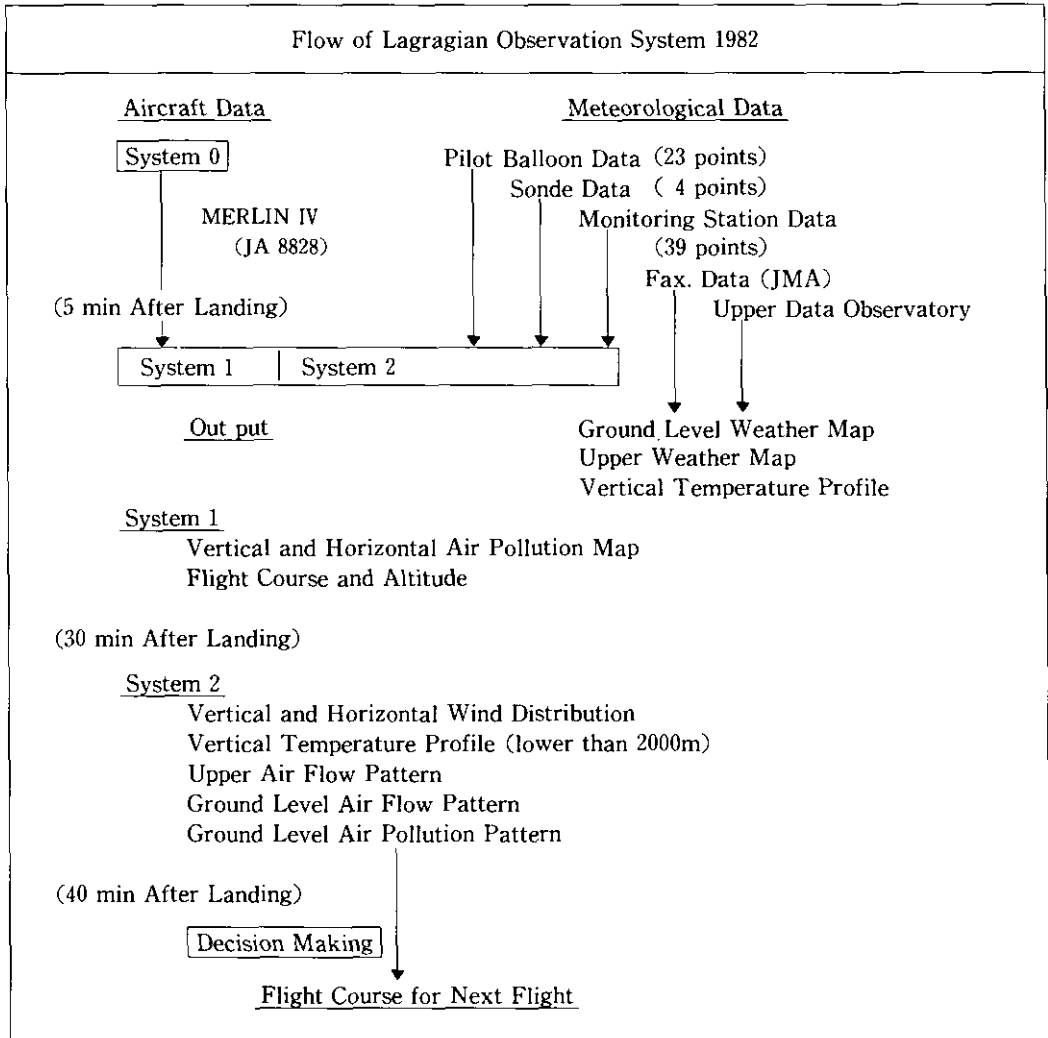


表 2 観測システムの概要

Table 2 Outline of 1982 observation system



## 2.2 観測機器と観測方法

航空機観測に使用した計測機器一覧を表3に示す。1982年の観測では従来の観測項目に加えて、一酸化炭素(CO)、エレメンタルカーボン(C<sub>a,e</sub>)、オーガニックカーボン(C<sub>a,o</sub>)<sup>5)</sup>、無機エアロゾル成分<sup>6)</sup>(Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)、及び連続測定機を用いた非メタン炭化水素(NMHC-PID)などの測定を行った。今回は、比較的大型の航空機を使用することにより、従来不可能であったガス状物質と粒子状物質の同時測定が可能となった。しかし1ℓの真空びん採取空気を用いてのアルデヒド類の分析と、モリブデンカーバイトコンバーターを用いた化学発光法によるガス状硝酸の連続分析は十分なデータが得られず、分析法や採取法の研究が今後の課題として残された。

試料空気は、これまでと同様に航空機の動圧を利用して取り込まれ、各種分析装置、採取装置に導入された。航空機用測定システムを図2に示す。

観測の手順、キャリブレーション並びに汚染物と気象の観測手法の詳細は、国立公害研究所研究報告第61号の若松ら<sup>4)</sup>の報告を参照していただきたい。

## 3 観測結果の概要

### 3.1 観測期間中の気象

観測を実施した1982年7月22日と23日の15時の地上天気図を図3に示す<sup>7)</sup>。7月22日には日本海中部に中心を持つ移動性高気圧が、東北地方から中国地方まで覆っていて、梅雨前線は、日本のはるか南方海上まで南下していた。しかし、黄海には、低気圧が現れて、東に進んでいた。北海道と九州でくもり又は雨となっていた以外は、晴の所が多かった。7月23日には朝鮮半島の南には低気圧があって、東に進んでいた。また関東のはるか南方海上にも低気圧があった。一方オホーツク海高気圧は、関東地方と日本海北部へ張り出していた。北陸地方を除いて、全国的に天気が悪く、関東地方もくもりがちの天気であった。

図4には航空機が飛行した高度450mのバイパル観測結果を示した。7月22日は午前中は北東の風が吹いていたが、13時には、東風になり16時から18時にかけては東から南東風となった。7月23日は終日、南ないしは南々東の風であった。

図5には東京大手町における気温の垂直分布の日変化パターンを示した。7月22日には午前4時に、200mの高度に逆転層があり、この層が6時には300m、8時には500mとなり午後には、1000mに達した。夕方から夜間にかけては、再び逆転層が出現し、22時の観測では約500mとなっていた。7月23日も同様のパターンを示したが、早期の逆転層高度は300~400mであり、前日よりは少し高度が高かった。

### 3.2 飛行コースと濃度分布

1982年7月22日から23日にかけて、合計8フライトの航空機観測を実施した。1回の観測時間は約2時間である。各フライトの飛行コースと、濃度分布、及びアメダス観測データを付録の図

A.1~A.8 に示した。

表 3 航空機観測に使用した計測機器  
Table 3 Instrumentation used on the aircraft

Parameter	Analysis Technique	Manufacture and Model	Measurement Ranges	Time Response	Approximate Resolution
Ozone	Chemiluminescence	KIMOTO MCSAM-F	1-2000 ppb (dynamic)	<3 s. (90%)	1 ppb
NO	Chemiluminescence	KIMOTO MCSAM-F	1-2000 ppb (dynamic)	<3 s. (90%)	1 ppb
NO <sub>x</sub>	Chemiluminescence	KIMOTO MCSAM-F	1-2000 ppb (dynamic)	<3 s. (90%)	1 ppb
SO <sub>2</sub>	Fluorescence	Monitor Labs 8850	2-500 ppb	5 s. (90%)	2 ppb
Condensation Nuclei	Light-attenuation	E/one Rich 100	100k CN/cc <0.1	3 s. (90%)	1000 CN/cc
Aerosol Size Distribution	Light-scattering	Royco 226	0.12-13.0 μm dia. (16 Range)	30 s. (periodic)	-
Temperature	Platinum Resistance	Keisokukagaku	0-50°C	1 s. (90%)	0.1 deg
Humidity	Electronic Capacity	National Weather Service	20-90% RH	3 s. (90%)	3%
Ultraviolet Radiation	Photocell	Eppley UV Radiometer	0-5mW/cm <sup>2</sup>	2 s. (90%)	0.002mW/cm <sup>2</sup>
Altitude	Bellows (Barometer)	Tokyo Koku-Keiki ATP-20-1	760-380mmHg (0-5400 gpm)	2 s. (90%)	1mmHg 0.03min
Position	Loran-C	FURUNO LC-30	-	2 s. (periodic)	0.03 min (50m)

Parameter	Sampling Technique	Manufacture and Model	Analysis Technique	Manufacture and Model	Approximate Resolution
Sulfate Nitrate Chlorid Ammonium	High volume Sampling on Teflon Filter	KIMOTO 191	Ion-chromatograph	Dionex 10	0.25 μg/m <sup>3</sup>
non-Methane Hydrocarbon	Compressed Sampling in Glass Vessel		Hydrocarbon Analyzer	Shimadzu HCM-3AS	0.02 ppmC
Hydrocarbon Species	Compressed Sampling in Glass Vessel		Gas-Chromatograph	Shimadzu GC-6AM	
CO	Bag sampling		NDIR	Fujidenki	

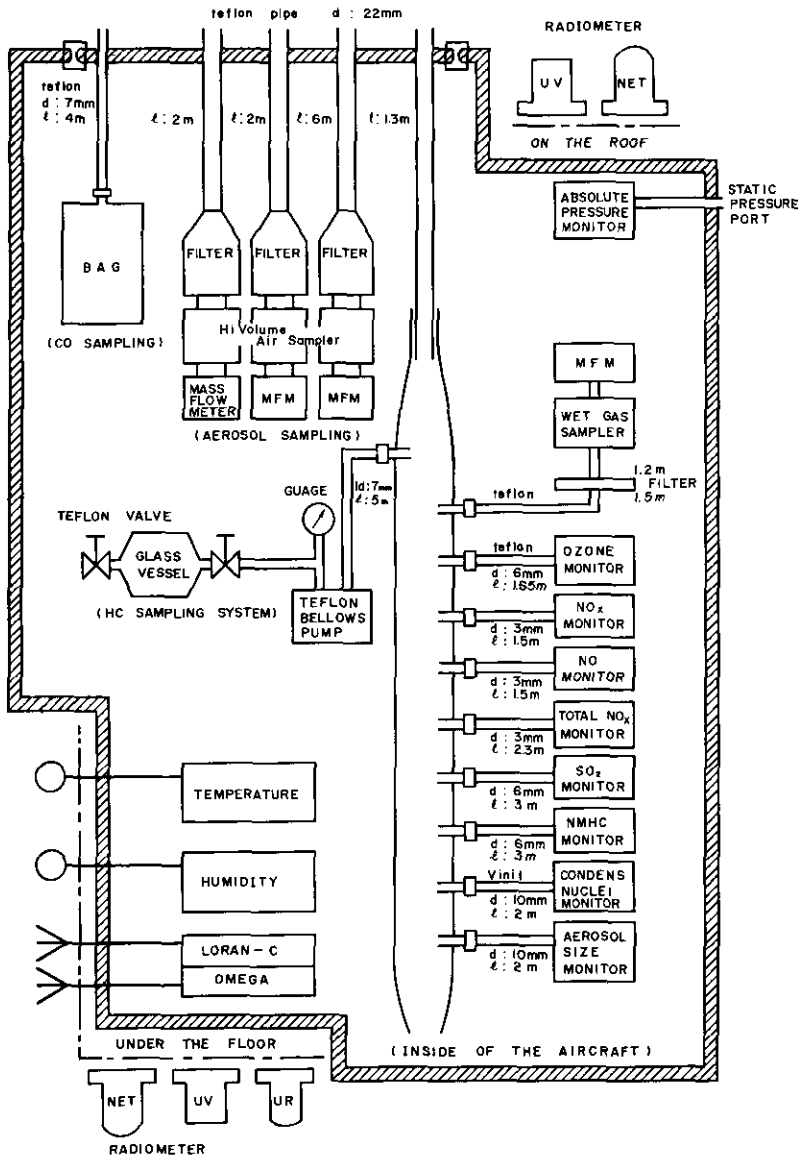


図 2(a) 航空機用測定システム

Fig. 2(a) Measurement system on the aircraft

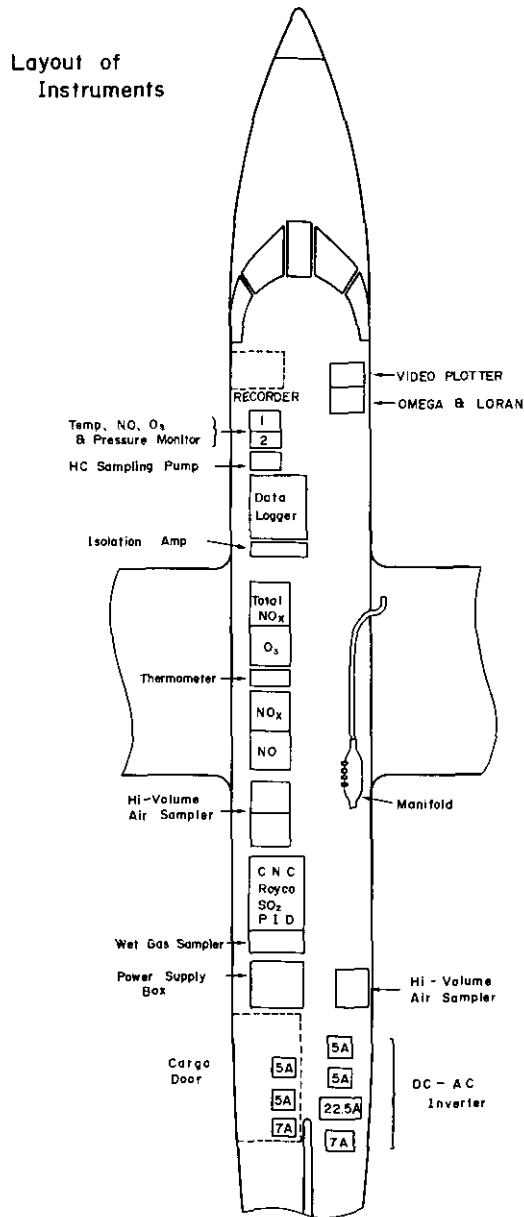


図 2(b) 航空機内の測定器の配置  
 Fig. 2(b) Layout of instruments in the cabin



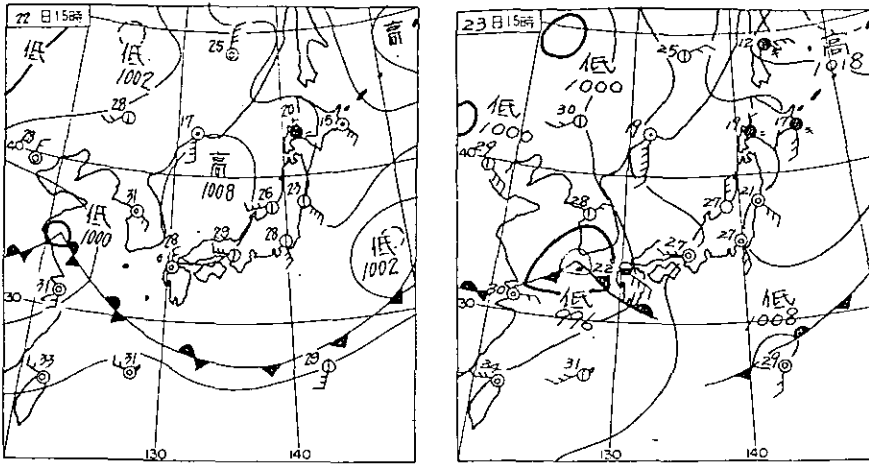


図 3 1982年7月22日と23日の地上天気図  
 Fig. 3 Weather map on July 22 and 23, 1982

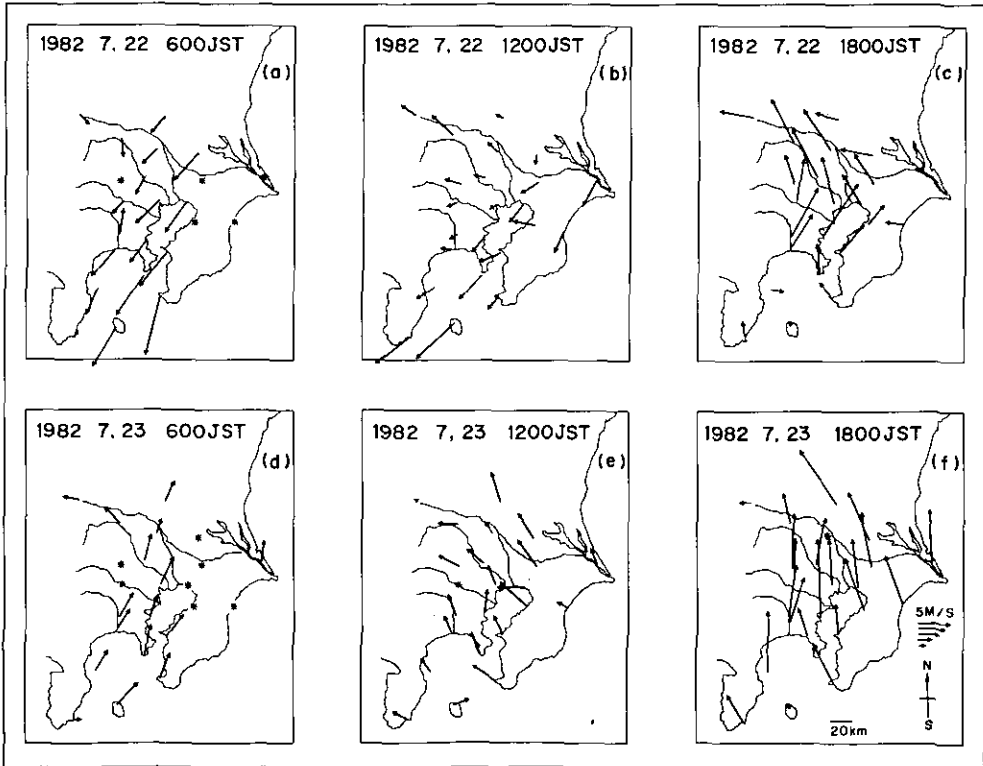


図 4 1982年7月22日と23日における高度450mの風系パターン  
 Fig. 4 Air flow pattern at the altitude of 450 meter on July 22 and 23, 1982

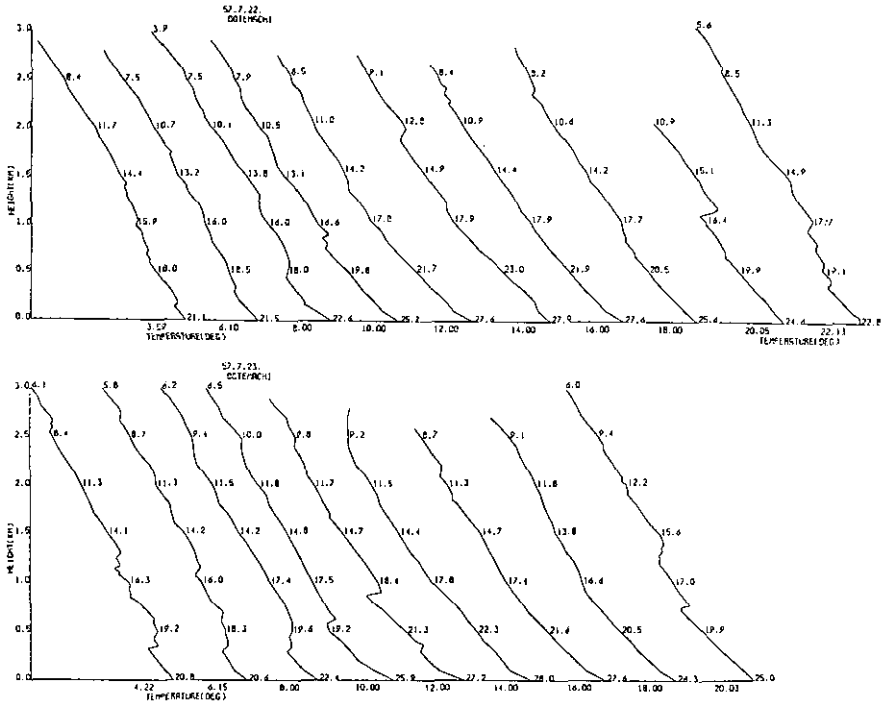


図 5 大手町における気温の垂直分布  
Fig. 5 Vertical temperature profile at Otemachi

#### 4 解析と考察

##### 4.1 汚染物質相互の関係

8回にわたるフライトデータを要約した結果を表4に示す。表中の $C_{a,e}$ ,  $C_{a,o}$ ,  $NO_3$ ,  $SO_2$ は各フライトの全平均値であり、これ以外の項目は、炭化水素分析用の空気を採取した時刻における平均値である。2日間とも気温が25℃以下であり、オゾンの最大値も80 ppb程度であった。

汚染物質相互の関係に関する詳細な議論は、炭化水素成分に関しては須山ら<sup>6)</sup>、有機エアロゾルに関しては坂本ら<sup>5)</sup>、無機エアロゾルに関しては村野ら<sup>6)</sup>の論文に述べられているが、ここでは、主にガス状物質についての特徴を明らかにする。

非メタン炭化水素濃度の連続分析をPID法(光イオン化法)により行ったが、FID(フレイムイオン化法)との比較を図6に示す。PID法は、環境温度変化によるドリフトが大きく、生データをそのまま利用することはできなかったが、FIDの値との重回帰分析を行い各飛行ごとに、補正式を求め修正したところ両者の間には非常に良い相関関係が認められた。図7から図9には非メタン炭化水素とメタン、 $NO_x$ , COの関係を示した。いずれに関しても良い相関関係となっている。特に $NO_x$ とNMHCの比は、オゾンの生成速度や、最大オゾン濃度などと密接な関係を持っているため、重要なパラメーターである。各種発生源に対する数値計算結果によれば、 $NMHC/NO_x$

表 4 1982年の航空機観測データの平均値(ガス状物質の平均値は、炭化水素のサンプリングを行った時刻の値のみを用いた)

Table 4 Averaged value of 1982 Aircraft observation (Averaged value of gas concentration is based on the value when hydrocarbon sampling was conducted)

Run NO.	HOUR (JST)	Altitude (m)	NO (ppb)	NO <sub>2</sub> (ppb)	O <sub>3</sub> (ppb)	CO (ppm)	SO <sub>2</sub> (ppb)	CH <sub>4</sub> (ppmC)	NMHC (ppmC)	OLE (ppb)	PAR (ppb)	ARO (ppb)	CAR (ppb)	ETH (ppb)	UNREAC (ppb)
11	0503-0650	530	1.0	4.3	46.0	0.15	12.5	1.61	0.11	0.15	30.22	7.06	0.00	2.60	25.86
12	0908-1105	460	6.2	12.4	45.0	0.20	6.7	1.68	0.16	0.99	61.17	9.30	0.10	4.87	30.14
13	1255-1448	470	4.0	12.9	83.4	0.37	15.4	1.69	0.21	0.39	84.83	12.91	0.00	4.33	35.36
14	1655-1852	450	0.7	11.7	74.7	0.25	16.1	1.71	0.23	0.77	86.42	15.75	0.16	4.87	32.35

Run NO.	CNC (k/cc)	NMHC/NO <sub>x</sub> (ppmC/ppm)	Ca, e (μg/m <sup>3</sup> )	Ca, o (μg/m <sup>3</sup> )	NO <sub>3</sub> (μg/m <sup>3</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	u. v. (mWATT)	Temp. (°c)	Upper Wind Pattern		
									150 m	350 m	650 m
11	0.4	20.8	1.5	3.4	—	—	0.33	21.9			
12	2.8	8.6	3.5	4.9	0.58	3.19	3.70	22.5	↙	↙	↙
13	7.8	12.4	5.1	7.3	0.55	4.43	3.08	24.4	↘	↗	↘
14	6.3	18.5	4.9	6.3	0.63	3.63	0.42	22.1	↘	↘	↘↗

Run NO.	HOUR (JST)	Altitude (m)	NO (ppb)	NO <sub>2</sub> (ppb)	O <sub>3</sub> (ppb)	CO (ppm)	SO <sub>2</sub> (ppb)	CH <sub>4</sub> (ppmC)	NMHC (ppmC)	OLE (ppb)	PAR (ppb)	ARO (ppb)	CAR (ppb)	ETH (ppb)	UNREAC (ppb)
21	0453-0704	520	9.2	14.9	36.6	0.29	6.5	1.66	0.17	0.84	60.35	9.60	0.07	5.09	38.81
22	0902-1042	470	7.9	27.7	45.3	0.47	16.3	1.80	0.34	2.53	136.16	17.77	0.32	9.48	67.11
23	1300-1447	490	4.7	19.9	78.6	0.36	21.2	1.74	0.29	0.87	127.48	13.90	0.10	6.77	61.02
24	1653-1820	500	2.4	11.8	45.7	0.23	8.2	1.67	0.24	1.52	89.87	14.00	0.12	4.93	49.20

Run NO.	CNC (k/cc)	NMHC/NO <sub>x</sub> (ppmC/ppm)	Ca, e (μg/m <sup>3</sup> )	Ca, o (μg/m <sup>3</sup> )	NO <sub>3</sub> (μg/m <sup>3</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	u. v. (mWATT)	Temp. (°c)	Upper Wind Pattern		
									150 m	350 m	650 m
21	1.2	7.1	4.0	2.5	0.73	2.05	0.37	19.9	↖	↖	↖
22	12.6	9.6	7.8	8.7	1.01	3.45	2.73	22.5	↖	↖	↖
23	17.5	11.8	8.3	12.6	0.82	3.46	2.35	24.4	↖	↖	↖↖
24	12.5	16.9	4.9	7.7	1.63	2.90	0.32	22.6	↖	↖	↖

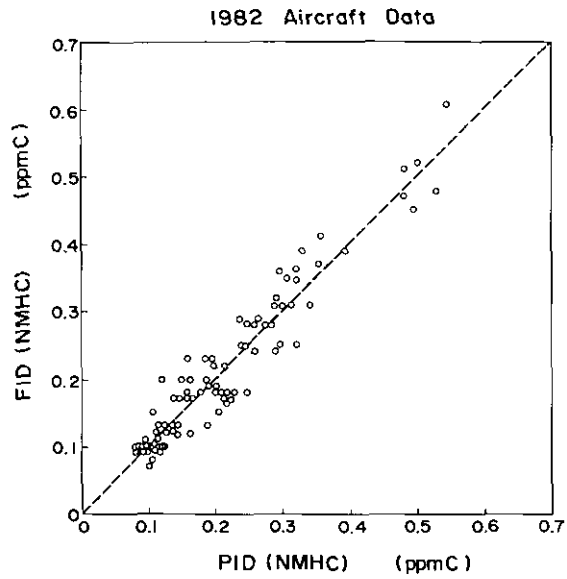


図 6 PID法とFID法による炭化水素濃度の比較

Fig. 6 Comparison of the NMHC concentration measured by PID and FID method

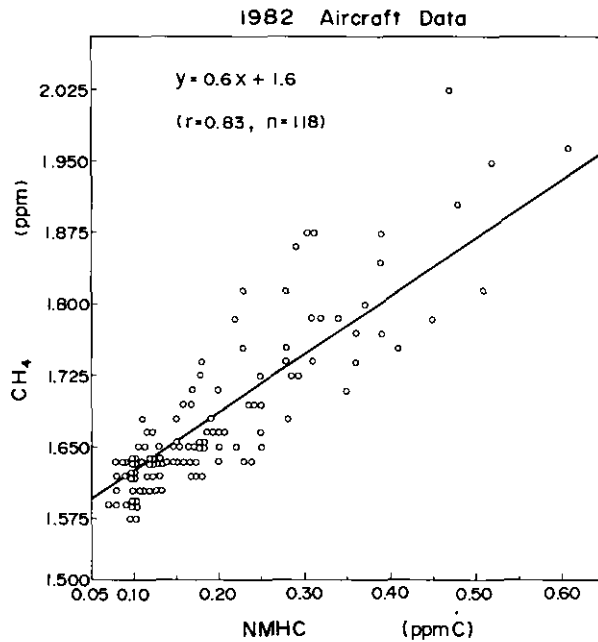


図 7 NMHCとCH<sub>4</sub>の関係

Fig. 7 Relationship between NMHC and CH<sub>4</sub>

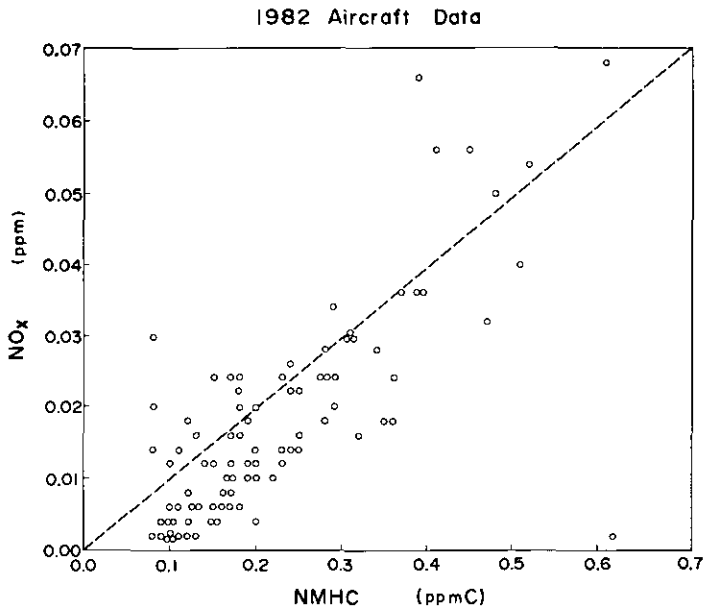


図 8 NMHC と NO<sub>x</sub> の関係  
Fig. 8 Relationship between NMHC and NO<sub>x</sub>

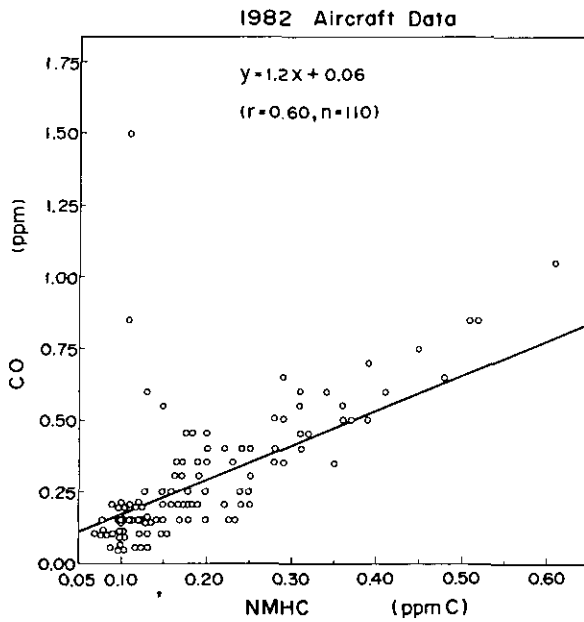


図 9 NMHC と CO の関係  
Fig. 9 Relationship between NMHC and CO

(ppmC/ppm) が 10 以下では、最大オゾン濃度は NMHC に依存し、これ以上では、NO<sub>x</sub> に依存することが明らかにされている<sup>10)</sup>。今回のフィールド観測データの NMHC/NO<sub>x</sub> のヒストグラムを表 5 に示す。平均値は 18.7 であった。

SO<sub>2</sub> と CO, NMHC の関係を図 10～図 11 に示す。一定の傾向はあるものの良い相関は認められない。一方、CO と NO<sub>x</sub> の関係を図 12 に示した。

#### 4.2 平均濃度のパターンの時刻変化

1982 年 7 月 22 日と 23 日の合計 8 回の航空機観測の各観測平均値を図 13, 14 に示す。汚染物質の濃度レベルは 7 月 23 日の方が一般的に高かったが、濃度の時刻変化パターンは、比較的類似していた。NO と NO<sub>2</sub>, 及び O<sub>3</sub> の関係については、早朝又は午前中の観測時に NO のピークが見られ、午前中に NO<sub>2</sub> のピークが出現し、その後 O<sub>3</sub> の上昇がみられる。また、反応性の高いオレフィン は午前中にピークが出現し、午後には急速に減少するが、夜間には再び濃度の上昇がみられる。有機炭素 (Cao), 小粒子 (CNC) などは午後にピークが出現し、O<sub>3</sub> との相関が高い。などの傾向が 2 日間にわたり観測された。

表 5 NMHC と NO<sub>x</sub> の比 NMHC/NO<sub>x</sub> (ppmC/ppm) の頻度分布  
Table 5 Frequency distribution of NMHC/NO<sub>x</sub> (ppmC/ppm)

NMHC/NO <sub>x</sub> (ppmC/ppm)	Frequency
72.00	
68.00	
64.00	*
60.00	*
56.00	* 2
52.00	* 2
48.00	*
44.00	*
40.00	*
36.00	* 2
32.00	* 2
28.00	** 3
24.00	**** 5
20.00	***** 11
16.00	***** 15
12.00	***** 19
8.00	***** 18
4.00	*** 4

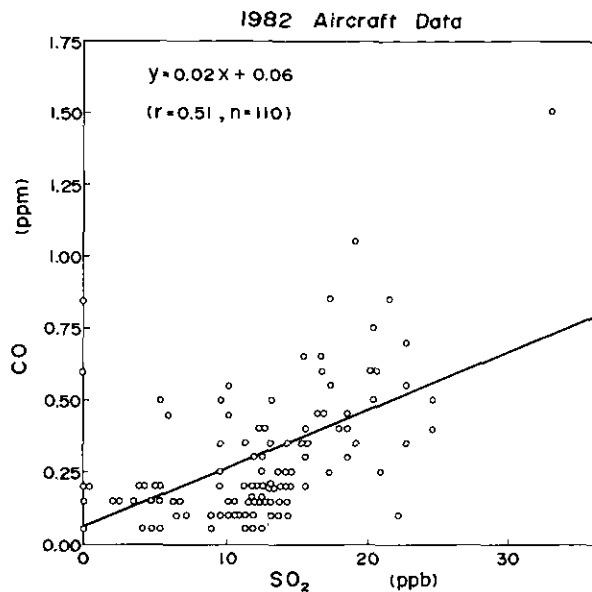


図 10 SO<sub>2</sub>とCOの関係  
Fig. 10 Relationship between SO<sub>2</sub> and CO

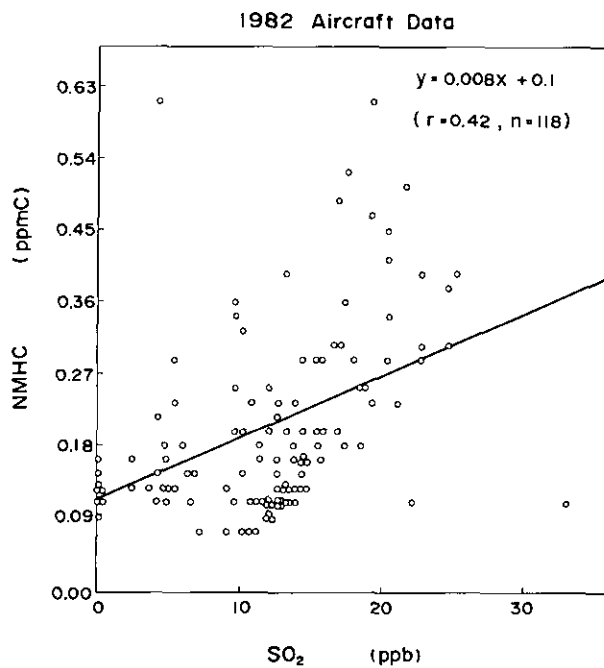


図 11 SO<sub>2</sub>とNMHCの関係  
Fig. 11 Relationship between SO<sub>2</sub> and NMHC

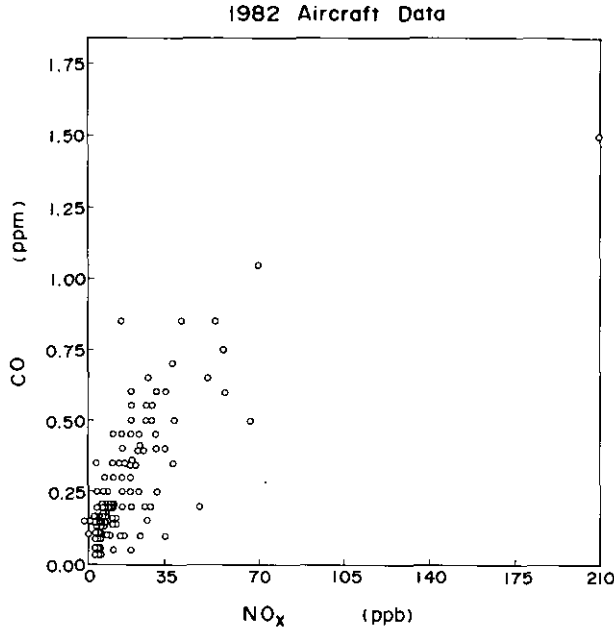


図 12  $\text{NO}_x$  と CO の関係  
Fig. 12 Relationship between  $\text{NO}_x$  and CO

2日間のうち7月22日は、図4の450mの高さでの気流の時刻変化から明らかなように、午前中から日中にかけては北東風で、その後、南ないし南東の複雑な気流場になっていたが、7月23日は、終日、ほぼ南の一定した風系となっており、解析が容易なので、以後7月23日の観測結果を中心に、平均濃度パターンの時刻変化の特徴を明らかにする。図15には、早朝の観測結果(Run 21)を基準としたときの $\text{NO}_x$ 、CO、 $\text{SO}_2$ 、NMHC、UNREAC(エタン、アセチレン、プロパン、ベンゼンの一部の合計値)、 $\text{C}_{a,e}$ の時刻変化を示す。 $\text{NO}_x$ 、CO、NMHC、UNREACなどは午前の観測時(Run 22)にピークを持つのに対し、 $\text{C}_{a,o}$ 、CNC、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_3$ は、午後の観測時(Run 23)にピークを持っていること、また $\text{C}_{a,e}$ はRun 22とRun 23の値がほぼ同程度であることがわかる。一方 $\text{CH}_4$ は一日中はほぼ同程度の値となっていた。COは自動車からの汚染物質の指標となり、 $\text{SO}_2$ は主に固定発生源からの汚染物質の挙動を示すと考えられる。またCOは地表近傍から排出されるのに対し、 $\text{SO}_2$ は主に煙突から排出されるので、上空における挙動は異なってくる。Run 21の観測が行われた早朝には、図5で明らかなように逆転層が、地上300~400mの所にあり、飛行機はこの逆転層より上空の約500mの所を飛んだため、観測された濃度はバックグラウンド濃度に近い値であったと考えられる。Run 22の観測が行われた9時から11時の間には逆転層の高さが500から700mに上昇し、汚染物質がこの層内で混合され濃度が増大した。またこの時間帯には発生源の活動が活発になったことも濃度上昇の大きな原因であろうと思われる。

午後になると混合層が1000mに達したため、13時から15時にかけて実施したRun 23におい



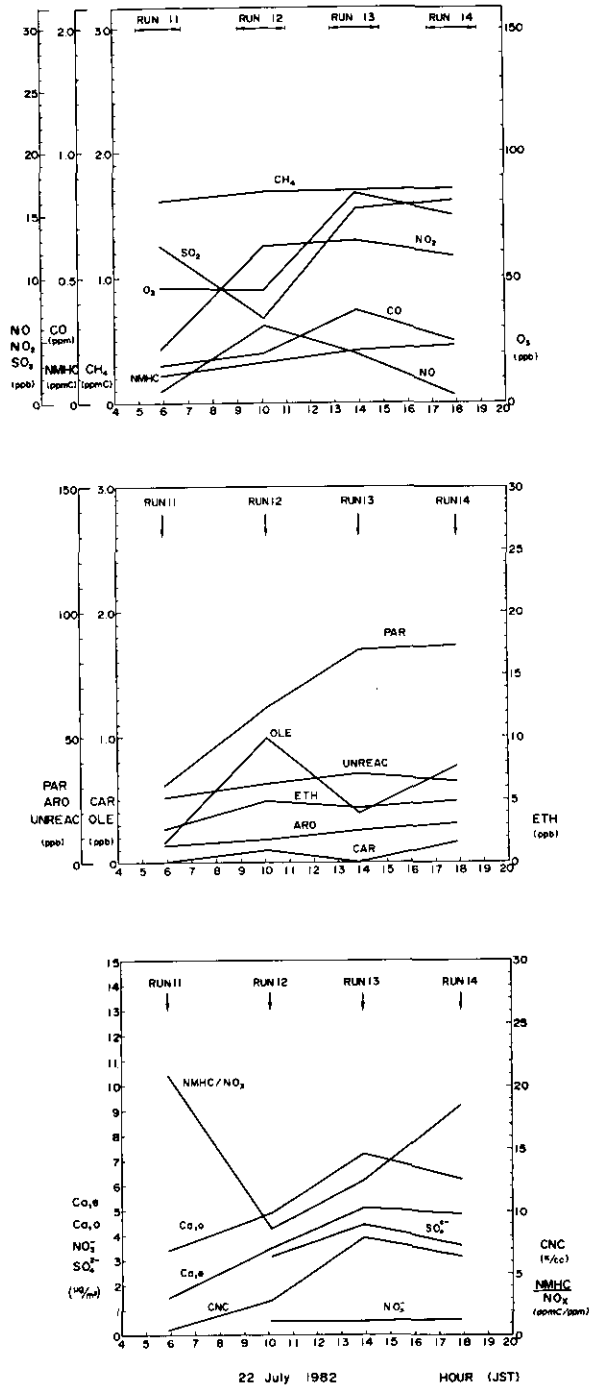


図 13 1982年7月22日の航空機観測結果  
 Fig. 13 Aircraft measurements on July 22, 1982

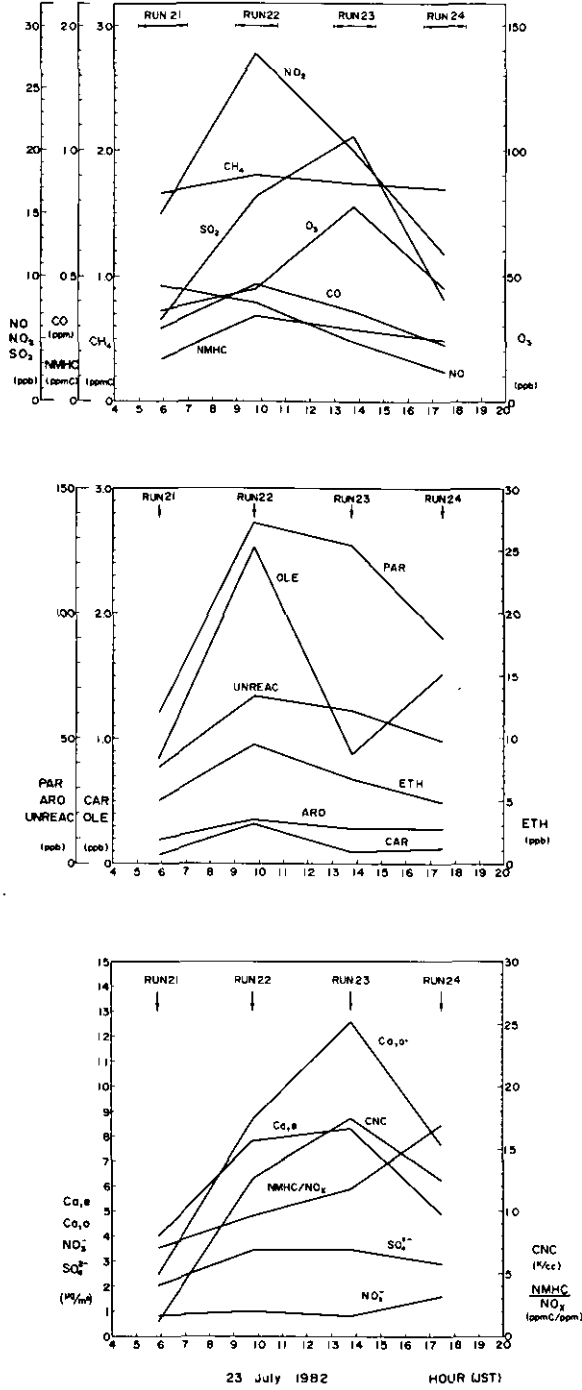


図 14 1982年7月23日の航空機観測結果  
 Fig. 14 Aircraft measurements on July 23, 1982

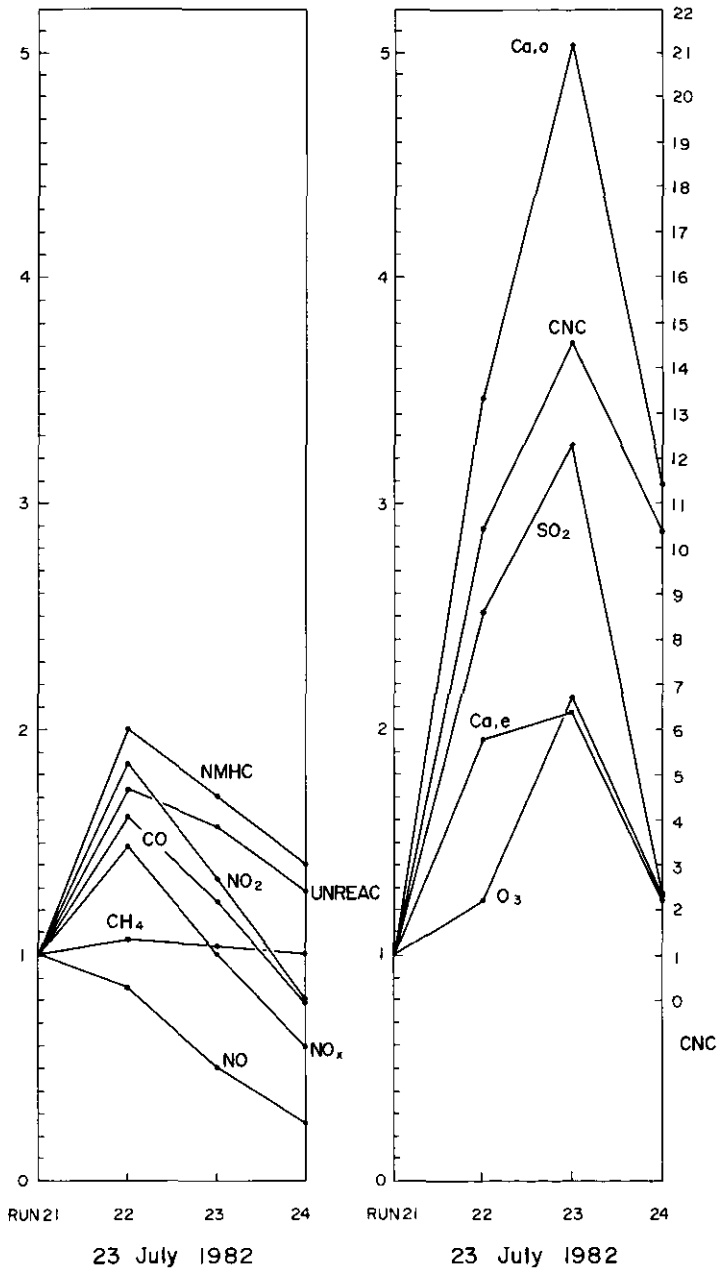


図 15 Run 21 の値に対する相対値の日変化  
 Fig. 15 Diurnal variation of relative value compared with the concentration of Run 21

ては、地上からの汚染物質は十分に拡散されるとともに、光化学反応により他の物質へと変換され一次汚染物質濃度は減少した。しかし SO<sub>2</sub>は Run 22 よりも Run 23 の方が高い値を示した。この原因の一つとして固定発生源から放出された SO<sub>2</sub>の垂直分布と、地上付近から放出された CO などの垂直分布の違いが考えられる。すなわち、地上付近からの汚染物質は、早朝には地上付近に強い濃度傾度を持ち、混合層の発達に伴って上空に拡散され、500 m の高さでの濃度を上昇させるが、日中には拡散効果の方が卓越し、濃度は減少する。しかし、高煙源から排出された SO<sub>2</sub>は、上空の安定層に滞留し、混合層の上昇に伴って、徐々に拡散するため、飛行高度の 500 m 付近の濃度の時刻変化は、地上発生源の汚染物質と異なった挙動を示す。

CO と NO<sub>2</sub>の間には良い相関関係があり SO<sub>2</sub>と NO<sub>2</sub>の間にはあまり良い相関関係が無いことから、1982年7月23日の航空機観測データは、移動発生源からの寄与が大きかったものと推察される。次節においては、このことを別な角度から検討するために光化学反応モデルによる評価を行う。

#### 4.3 光化学反応シミュレーションによる評価

上空で採取した空気が持っているオゾン生成ポテンシャルを知るために光化学反応シミュレーションモデルを用いての検討を行った。最大オゾン濃度と、最大オゾン生成速度が出現する時刻を、CBM-IIIモデルを用いて89個のサンプルについて計算した。表6には各パラメーターの計算結果の平均値、標準偏差、最大値、最小値を示す。表中の  $\bar{k}_{OH}$ , OHREAC,  $k_e$ は次式で定義される。

$$\bar{k}_{OH} = \sum_{i=1}^n k_{OH,i} Y_i / \text{CALC} \quad (\text{ppmC}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$$

$k_{OH,i}$ ; 個々の炭化水素成分と OH ラジカルとの反応速度定数 ( $\text{ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$Y_i$ ; 炭化水素の濃度 (ppm)

CALC; GC 分析から得られた非メタン換算値 (ppmC)

$$\text{OHREAC} = k_{OH} \cdot \text{NMHC} \quad (\text{min}^{-1})$$

NMHC; 非メタン炭化水素計による濃度 (ppmC)

$$k_e = [\text{OH}]_{\text{av}}^{-1} [\text{NMHC}]_0^{-1} \left( \frac{d[\text{O}_3]}{dt} \right)_{\text{max}} \quad (\text{ppmC}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$$

$(d[\text{O}_3]/dt)_{\text{max}}$ ; 最大オゾン生成速度 ( $\text{ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$[\text{OH}]_{\text{av}}$ ; 平均 OH ラジカル濃度 (ppm)

$[\text{NMHC}]_0$ ; NMHC の初期濃度 (ppmC)

計算は720分間について行い、 $K_1$ は  $0.4 \text{ min}^{-1}$  の一定値、HCHOの初期濃度は10 ppbを仮定した。得られた NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3,max</sub> の関係を図16に示す。NMHC/NO<sub>x</sub> = 10 (ppmC/ppm) の線を

表 6 実測データと、これを用いて CBM-IIIモデルにより計算した結果の要約  
 Table 6 Summary of the observed concentration and calculated results using CBM-III model

	MEAN	S. DEV.	MAXIMUM	MINIMUM	N
NO <sub>x</sub> (ppb)	18	15	69	1	89
NMHC (ppbC)	225	123	620	80	89
NMHC/NO <sub>x</sub> (ppmC/ppm)	19	14	63	3	88
$\bar{k}_{OH}$ (ppmC <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )	1708	277	2512	814	89
OHREAC (min <sup>-1</sup> )	392	248	1242	90	89
$\bar{k}_e$ (ppmC <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )	5211	778	7336	2547	89
$(\frac{dO_3}{dt})_{max,t}$ (min)	133	97	540	30	89
O <sub>3 max,t</sub> (min)	717	24	720	500	89

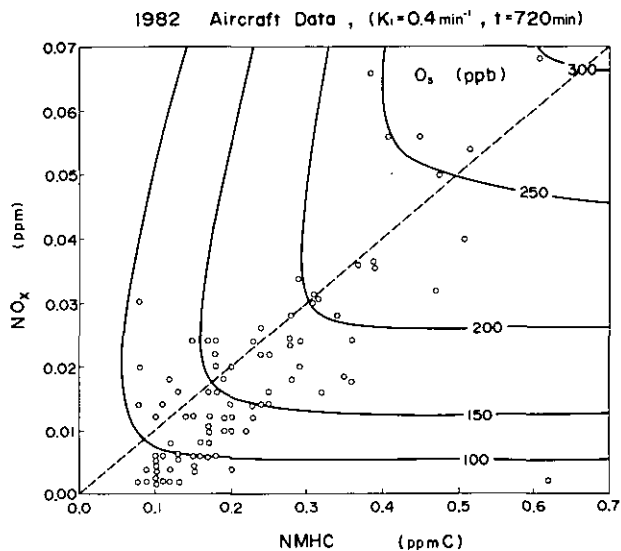


図 16 NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub>の関係

図中の白丸は、実測データの NO<sub>x</sub> と NMHC の濃度を示す。計算は CBM-IIIモデルを使用し、K<sub>1</sub>=0.4 min<sup>-1</sup>、HCHOの初期濃度は 10 ppb、計算時間は 720 分である。

Fig. 16 Relationship between NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub>

Open circle shows measured value of NO<sub>x</sub> and NMHC. CBM-III model was used for the numerical simulation (K<sub>1</sub>=0.4 min<sup>-1</sup>, initial value of HCHO is 10 ppb, t=720 min.).

境に曲線の形態が異なっていることがわかる。この関係を定量的に解析するために、 $O_{3,max}$ と $NO_x$ 、 $\sqrt{NO_x}$ 、NMHC、 $\sqrt{NMHC}$ それぞれの関係を回帰分析により求め表7に示した。全データに関しては、 $O_3$ 最大値は $\sqrt{NO_x}$ に比例し、NMHC/ $NO_x$ が10以上ではこの関係はより良好になる。一方10以下では $\sqrt{NMHC}$ にほぼ比例することが明らかとなった。相関係数はそれぞれ0.95、0.97、0.98と非常に高い。この関係を図17～図19に示す。

一方、最大オゾン生成速度出現時刻に関する計算結果は図20のとおりであり、ほぼ直線的に変化していることがわかる。これは最大オゾン生成速度出現時刻が、 $NO_x$ とNMHCの比に比例することを意味しており、事実、NMHC、 $NO_x$ それぞれとは図21～22に示すように無相関であるが、 $NO_x/NMHC$ とは相関係数0.92を持つ高い相関関係にある。この結果を図23に示す。

これらのフィールドの $NO_x$ とNMHCデータに基づく特徴は、オゾン削減のための発生源規制戦略に重要な指針を与えるものである。

表 7  $NO_x$ 、NMHCの初期濃度に対する計算された $O_3$ 濃度の関係  
Table 7 Relation between the initial concentration of  $NO_x$ , NMHC and calculated  $O_3$  concentration.

	Total N=89	NMHC/ $NO_x \geq 10$ N=68	NMHC/ $NO_x < 10$ N=21
$NO_x$	$O_3 = 3.36NO_x + 0.79$ $r = 0.93$	$O_3 = 4.44NO_x + 0.69$ $r = 0.96$	$O_3 = 3.17NO_x + 0.07$ $r = 0.95$
$\sqrt{NO_x}$	$O_3 = 0.96 \sqrt{NO_x} + 0.02$ $r = 0.95$	$O_3 = 1.03 \sqrt{NO_x} + 0.02$ $r = 0.97$	$O_3 = 1.19 \sqrt{NO_x} - 0.03$ $r = 0.95$
NMHC	$O_3 = 0.35NMHC + 0.06$ $r = 0.81$	$O_3 = 0.32NMHC + 0.06$ $r = 0.73$	$O_3 = 0.37NMHC + 0.08$ $r = 0.98$
$\sqrt{NMHC}$	$O_3 = 0.36 \sqrt{NMHC} - 0.03$ $r = 0.83$	$O_3 = 0.34 \sqrt{NMHC} - 0.02$ $r = 0.79$	$O_3 = 0.38 \sqrt{NMHC} - 0.01$ $r = 0.98$
$O_3$ , AV (ppm)	0.140	0.130	0.171
$O_3$ , SD (ppm)	0.054	0.047	0.061
$NO_x$ , AV (ppm)	0.018	0.014	0.032
$NO_x$ , SD (ppm)	0.015	0.010	0.018
NMHC, AV (ppmC)	0.140	0.130	0.171
NMHC, SD (ppmC)	0.053	0.047	0.061

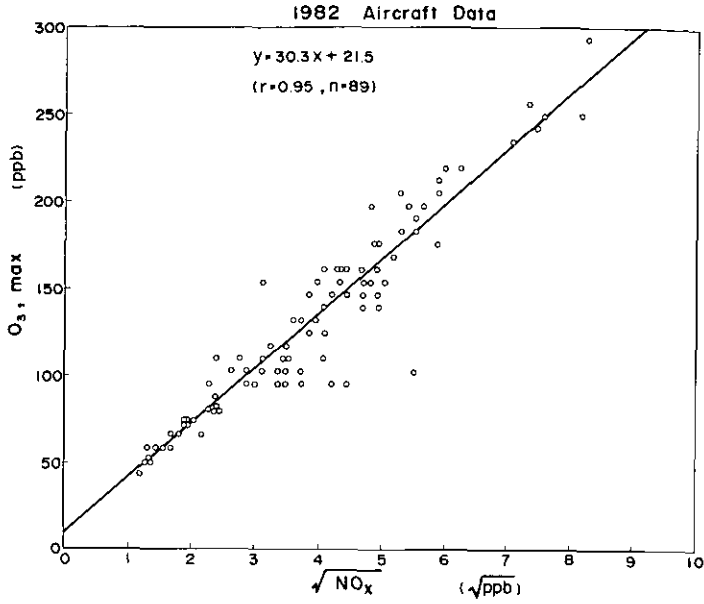


図 17  $\sqrt{NO_x}$  と  $O_{3, \max}$  の関係  
Fig. 17 Relationship between  $\sqrt{NO_x}$  and  $O_{3, \max}$

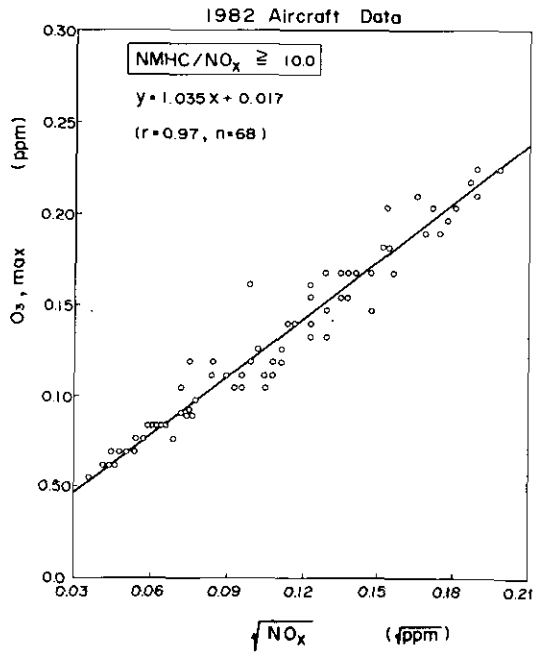


図 18  $NMHC/NO_x$  が 10 以上のときの  $\sqrt{NO_x}$  と  $O_{3, \max}$  の関係  
Fig. 18 Relationship between  $\sqrt{NO_x}$  and  $O_{3, \max}$  when the ratio of  $NMHC/NO_x$  exceeded or equal 10

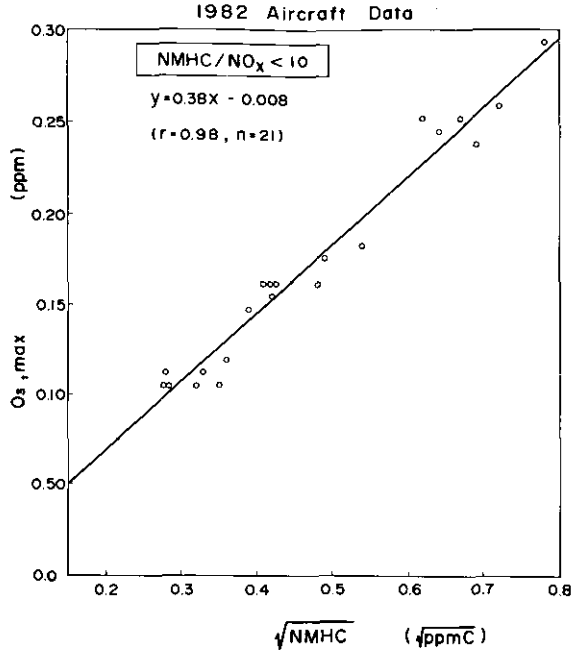


図 19 NMHC/NO<sub>x</sub>が10以下のときの  $\sqrt{\text{NMHC}}$  と O<sub>3,max</sub> の関係  
 Fig. 19 Relationship between  $\sqrt{\text{NMHC}}$  and O<sub>3,max</sub> when the ratio of NMHC/NO<sub>x</sub> is less than 10

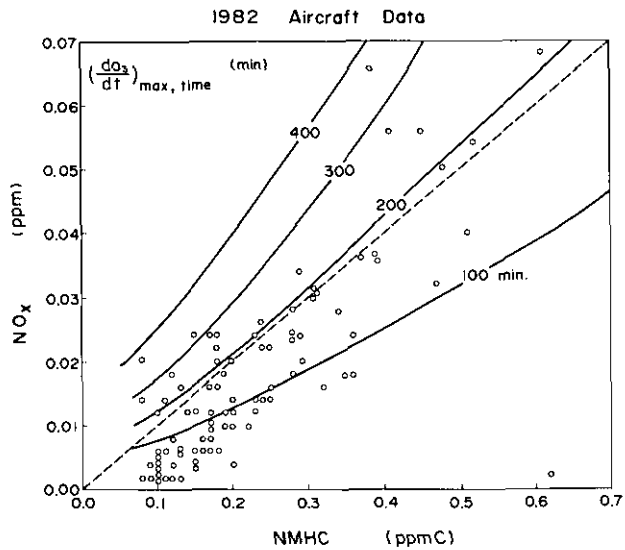


図 20 最大オゾン生成速度出現時刻  $\left(\frac{dO_3}{dt}\right)_{\text{max,time}}$  と NO<sub>x</sub>, NMHC の関係  
 Fig. 20 Relationship between  $\left(\frac{dO_3}{dt}\right)_{\text{max,time}}$ -NO<sub>x</sub>-NMHC



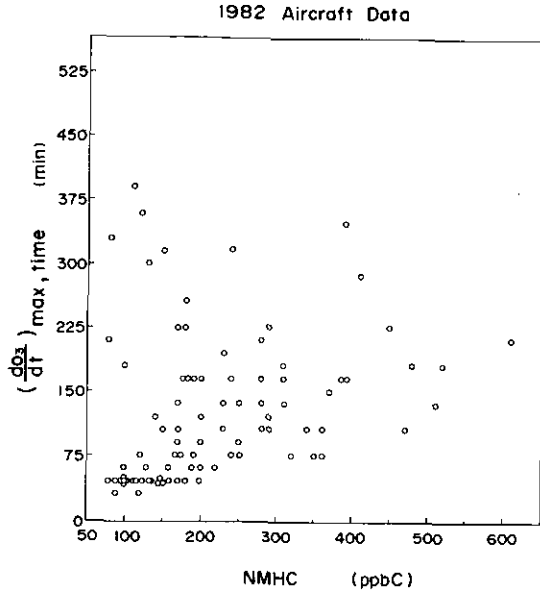


図 21 NMHC と  $\left(\frac{dO_3}{dt}\right)_{\max, \text{time}}$  の関係

Fig. 21 Relationship between  $\left(\frac{dO_3}{dt}\right)_{\max, \text{time}}$  and NMHC

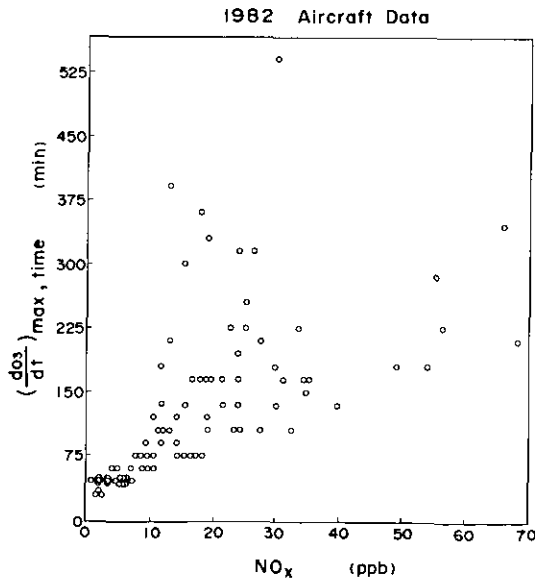


図 22 NO<sub>x</sub> と  $\left(\frac{dO_3}{dt}\right)_{\max, \text{time}}$  の関係

Fig. 22 Relationship between  $\left(\frac{dO_3}{dt}\right)_{\max, \text{time}}$  and NO<sub>x</sub>

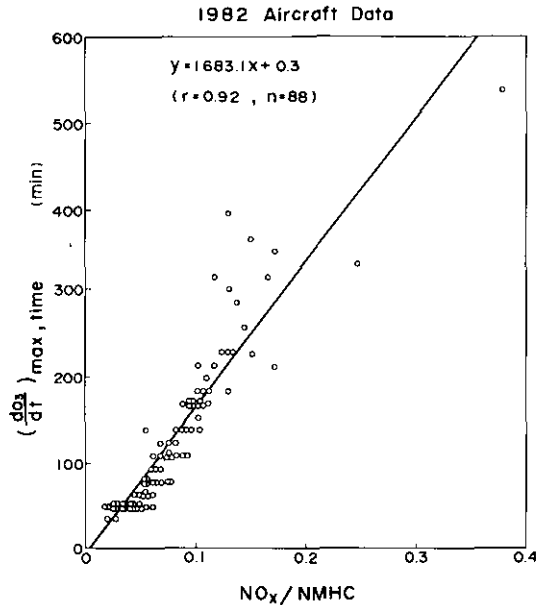


図 23  $\text{NO}_x/\text{NMHC}$  と  $\left(\frac{d\text{O}_3}{dt}\right)_{\text{max, time}}$  の関係

Fig. 23 Relationship between  $\left(\frac{d\text{O}_3}{dt}\right)_{\text{max, time}}$  and  $\text{NO}_x/\text{NMHC}$

図 24 には、代表的な炭化水素発生源データを用いた  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_3$ 等値線図を示した<sup>9,10)</sup>。この等値線図と、1982 年の航空機観測データから求めた等値線図 (図 16) を比較することにより、発生源の推定が可能である。6 種の代表的な発生源のうち自動車排ガスからの等値線が、最も近い形であるため、この年度の採取データは、自動車からの影響を強く受けていたものと判断される。

## 5 まとめ

環境大気における大気汚染物質の分布と発生源との関連性を把握することを主たる目的として、1982 年 7 月 22 日、23 日の 2 日間にわたり、航空機を用いたガス、エーロゾルの同時測定と、広域にわたる気象の特別観測を実施した。得られたデータを用いて汚染物質相互の関係、首都圏上空における平均濃度分布パターンの時刻変化、及び光化学反応シミュレーションモデルを用いた発生源の推定を行った。

汚染物質相互の関係を検討したところ、NMHC と  $\text{NO}_x$ の間には良い相関関係が認められその比の平均値は 18.7 (ppmC/ppm) であった。また  $\text{CO}$  と NMHC、 $\text{CO}$  と  $\text{NO}_x$ の間にも良い相関があった。7 月 23 日の平均濃度パターンの時刻変化では  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$ 、NMHC が一つのグループとなり、午前中にピークを持つのにに対し、 $\text{SO}_2$ 及び二次生成物質である  $\text{O}_3$ 、 $\text{C}_{a.o}$ 、CNC 濃度などは午後にはピークを持つことが観測された。

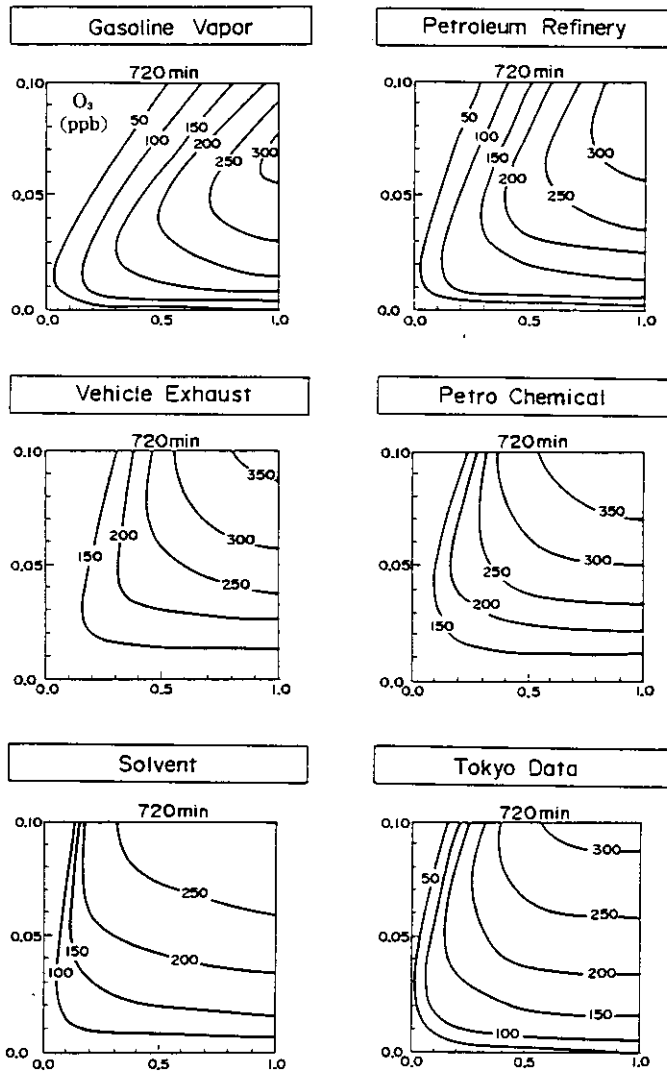


図 24 主要な炭化水素発生源ごとの  $NO_x$ -NMHC- $O_3$  の関係 (CBM-III model,  $K_1 = 0.4 \text{ min}^{-1}$ ,  $t = 720 \text{ min}$ )

Fig. 24 Relationship between  $NO_x$ -NMHC- $O_3$  from the major hydrocarbon emission sources (CBM-III,  $K_1 = 0.4 \text{ min}^{-1}$ ,  $t = 720 \text{ min}$ )

SO<sub>2</sub>は主に煙突などの固定発生源から排出されるのに対し、COは地上発生源であるため、濃度の垂直分布の時刻変化パターンが異なるものと思われる。COとNO<sub>2</sub>の間には良い相関関係があるため、上空で観測された測定結果は移動発生源からの寄与が大きかったと推察された。

これらのことを、より定量的に把握するために光化学シミュレーションモデルを用いて、NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub>等値線図を作成し、発生源固有の炭化水素組成を用いた計算結果と比較したところ、1982年の東京上空約400~500mで採取した89個のサンプルの平均パターンは、自動車排ガスのものと極めて類似していた。一方、O<sub>3</sub>最大値に関する、NO<sub>x</sub>やNMHCの依存性や、最大O<sub>3</sub>生成速度出現時刻などを89個のフィールドデータについて調べたところ、NMHC/NO<sub>x</sub>が10(ppmC/ppm)以上については、O<sub>3</sub>最大値は $\sqrt{NO_x}$ にそれ以下では $\sqrt{NMHC}$ にほぼ比例すること、また、最大O<sub>3</sub>生成速度出現時間は、NO<sub>x</sub>/NMHCに比例することが明らかにされた。

## 引用文献

- 1) 国立公害研究所 (1982): 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年度特別研究中間報告. 国立公害研究所研究報告, 第32号, 178 p.
- 2) 国立公害研究所 (1983): 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, 一環境大気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)-昭和54年度特別研究中間報告. 国立公害研究所研究報告, 第44号, 161 p.
- 3) 国立公害研究所 (1984): 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究-環境大気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55~57年度特別研究報告 (第3分冊). 国立公害研究所研究報告, 第61号, 130 p.
- 4) 若松伸司・鶴野伊津志・鈴木 睦・小川 靖・村野健太郎・昆野信也・古塩英世 (1983): 航空機を用いた汚染気塊のラグランジュ的観測. 国立公害研究所研究報告, 第61号, 47-69.
- 5) 坂本和彦・水落元之・村野健太郎・若松伸司・古塩英世・須山芳明 (1985): 首都圏地域上空の粒子状炭素濃度の測定と有機粒子の二次生成. 国立公害研究所研究報告, 第72号, 129-139.
- 6) 村野健太郎・金谷 健・水落元之・泉 克幸・鶴野伊津志・若松伸司・福山 力・五井邦宏 (1985): 首都圏地域上空における大気エアゾルの粒径分布とエアロゾル中の陰・陽イオン濃度. 国立公害研究所研究報告, 第72号, 175-186.
- 7) 計測科学研究所 (1982): 関東地域における気象要素の観測報告書. 国立公害研究所昭和57年度委託調査.
- 8) 須山芳明・若松伸司・鶴野伊津志 (1985): 関東南部地域における成分別炭化水素の挙動. 国立公害研究所研究報告, 第72号, 67-87.
- 9) 若松伸司・鶴野伊津志・R. A. Wadden (1984): 非メタン炭化水素の発生源組成分布と光化学反応性の研究. 国立公害研究所研究報告, 第61号, 7-27.
- 10) 若松伸司・鶴野伊津志 (1985): 各種発生源から排出される炭化水素の光化学反応性評価. 国立公害研究所研究報告, 第72号, 7-19.

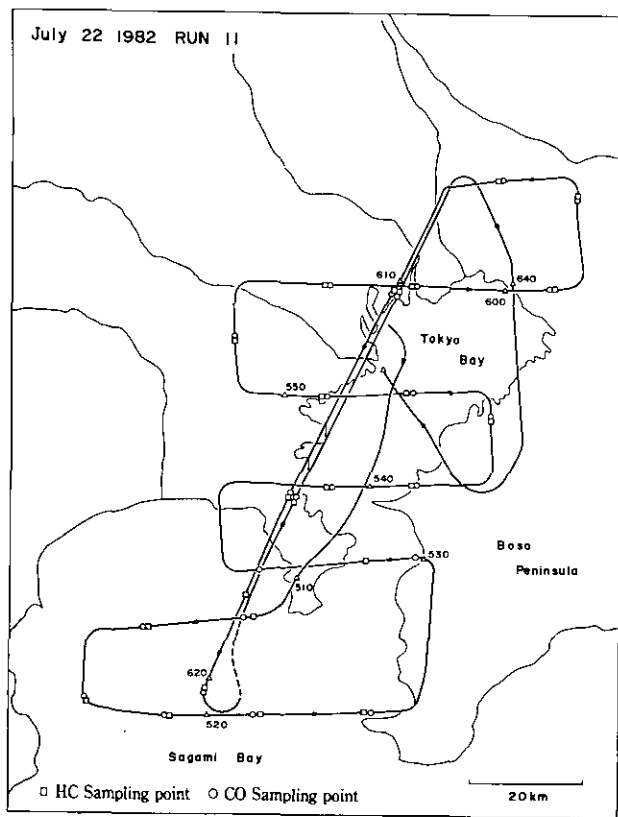


図 A.1(a) Run 11 のフライトコース  
 Fig. A.1(a) flight course of Run 11

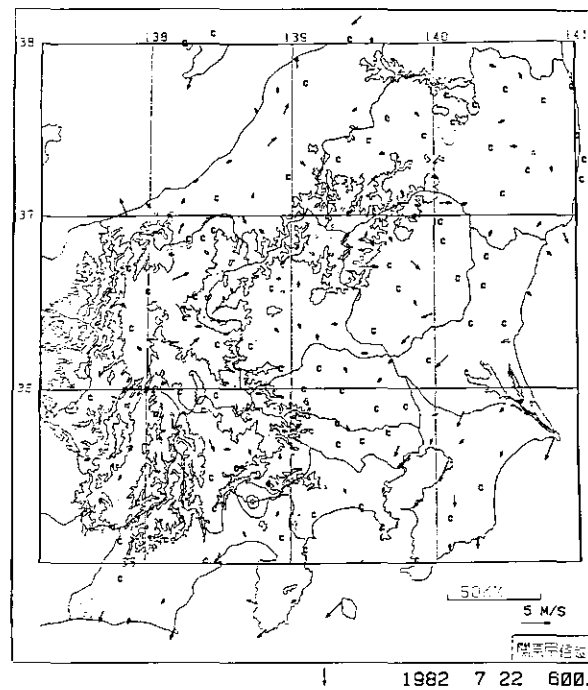
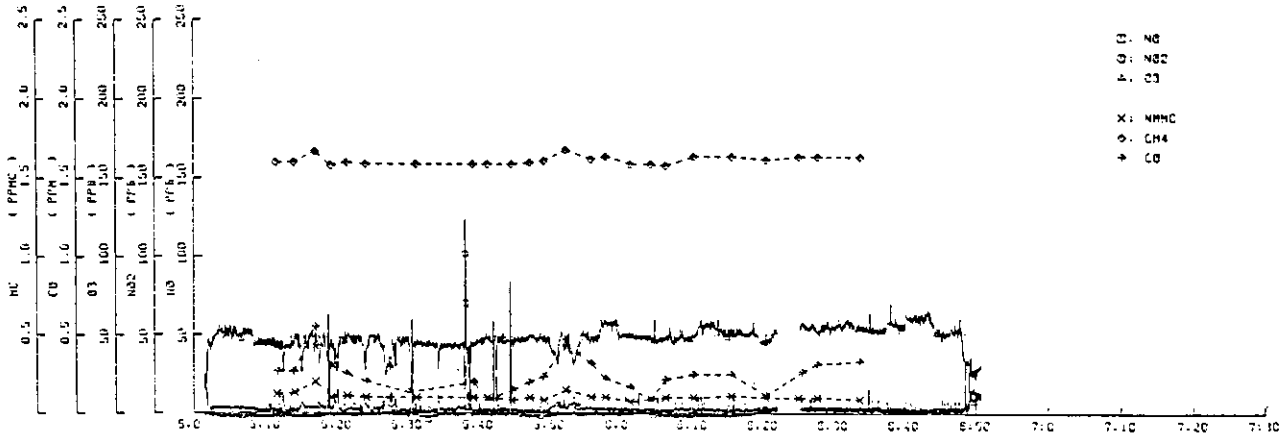
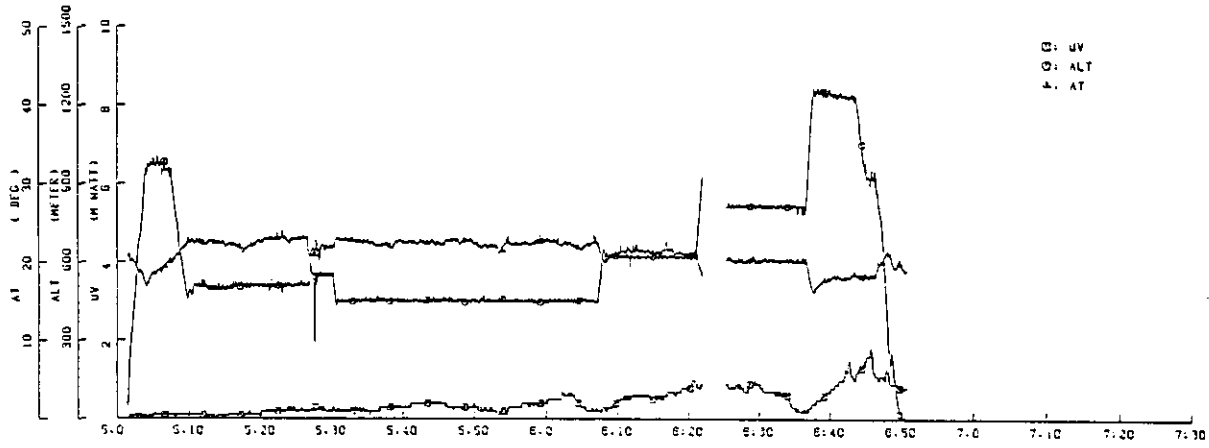


図 A.1(b) アメダス地上風系  
 Fig. A.1(b) AMeDAS surface wind



820722 RUN =11 JA8828 (MERLIN IV)

☒ A.1(c) フライト・データ  
Fig. A.1(c) flight data

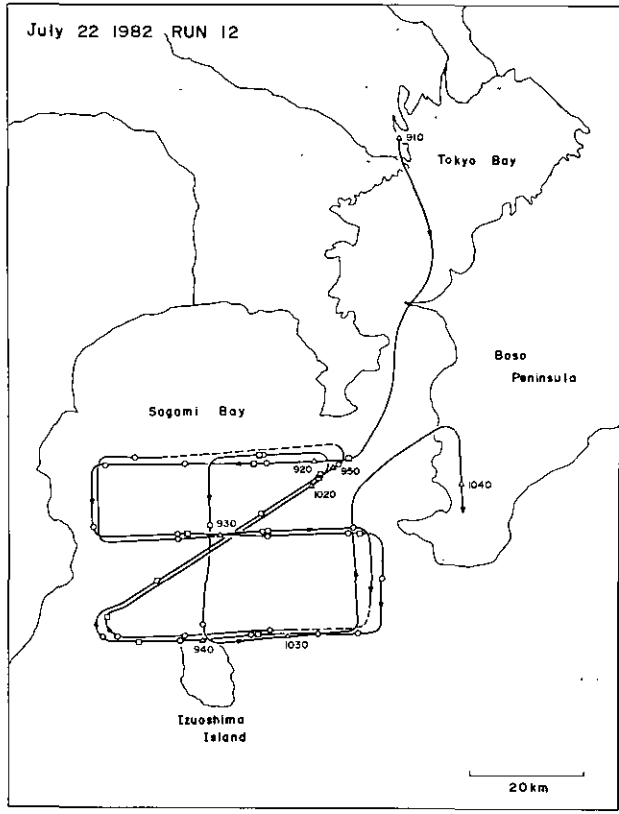


図 A.2(a) Run 12 のフライトコース  
Fig. A.2(a) flight course of Run 12

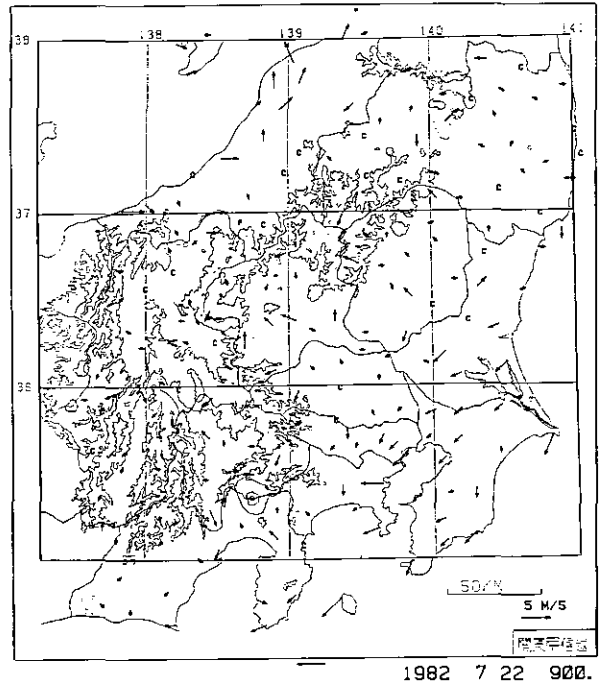
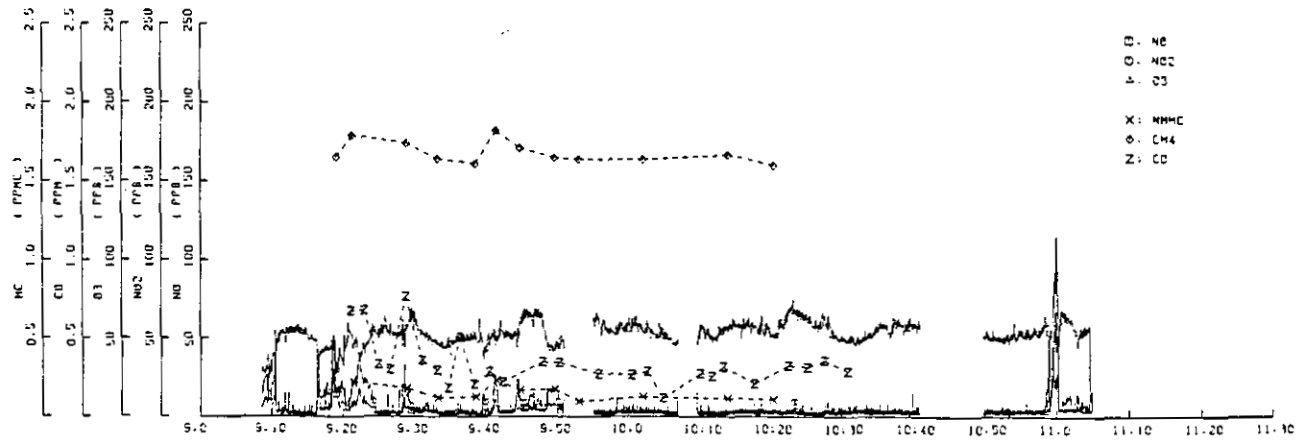
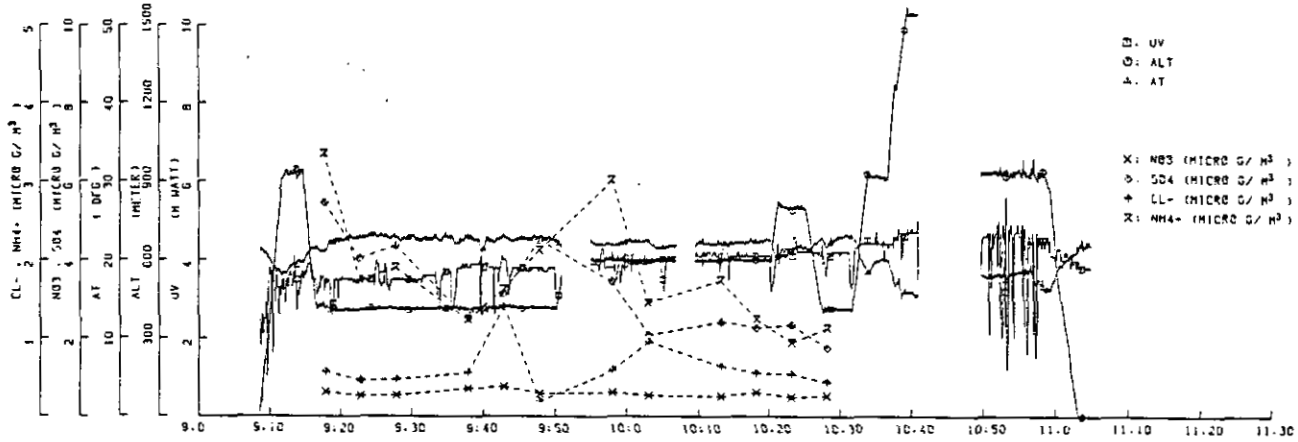


図 A.2(b) アメダス地上風系  
Fig. A.2(b) AMeDAS surface wind



820722 RUN =12 JA8828 (MERLIN IV)

□ A.2(c) フライト・データ  
 Fig. A.2(c) flight data



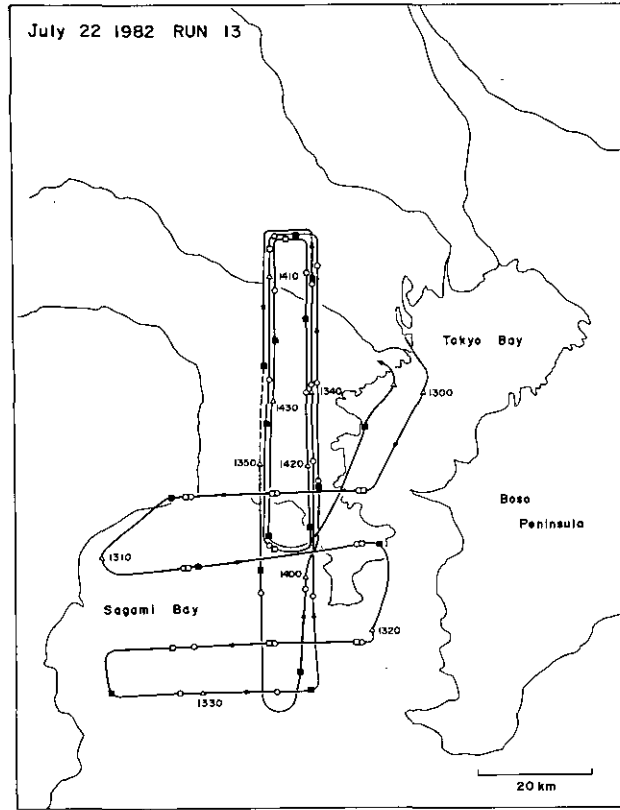


図 A.3(a) Run 13のフライトコース  
Fig. A.3(a) flight course of Run 13

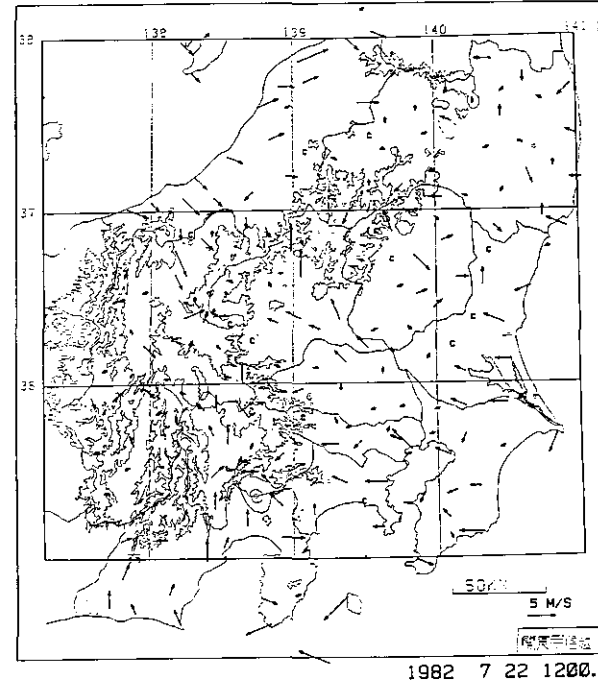
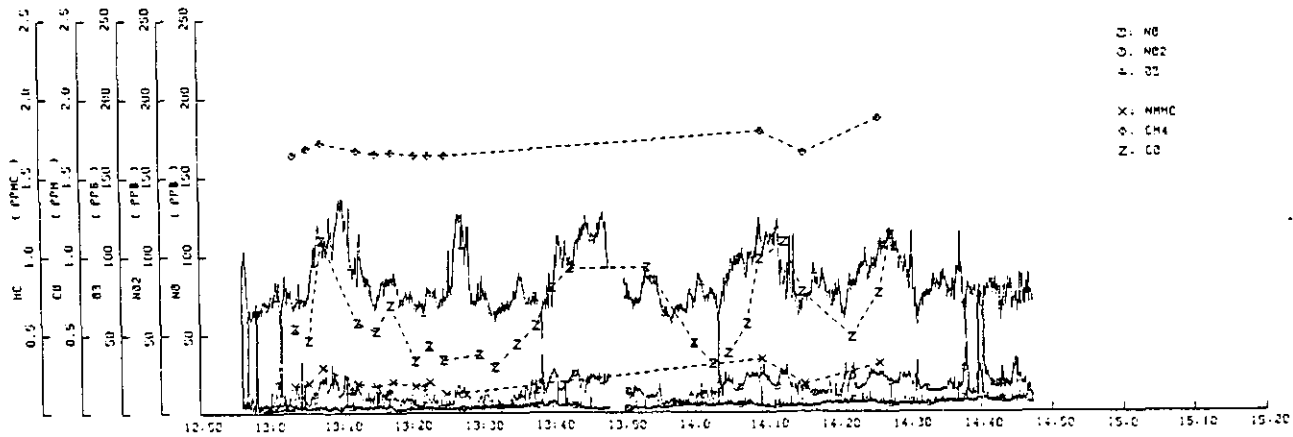
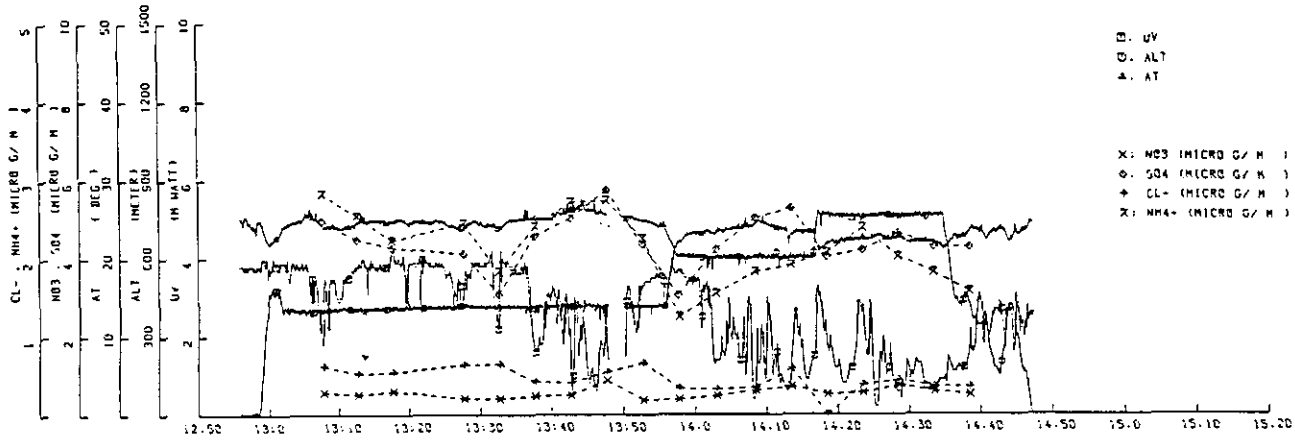


図 A.3(b) アメダス地上風系  
Fig. A.3(b) AMeDAS surface wind



820722 RUN =13 JA8828 (MERLIN IV)

□ A.3(c) フライト・データ  
 Fig. A.3(c) flight data

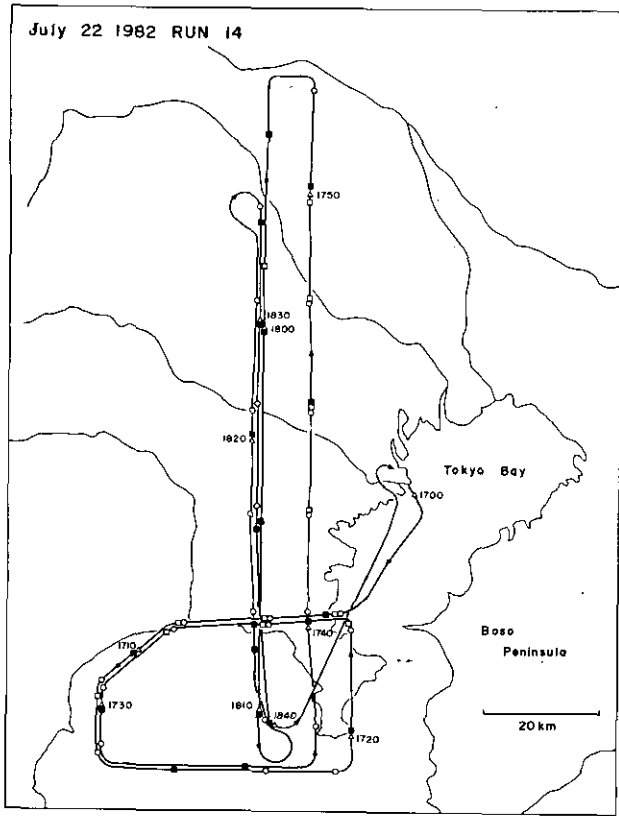
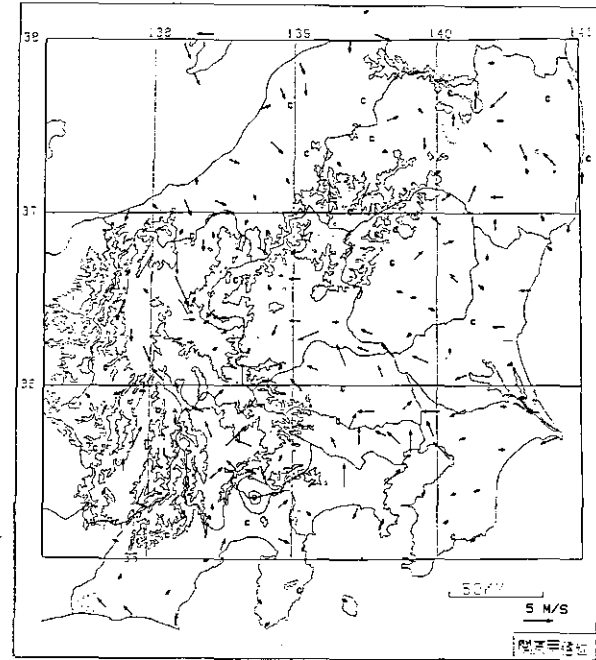
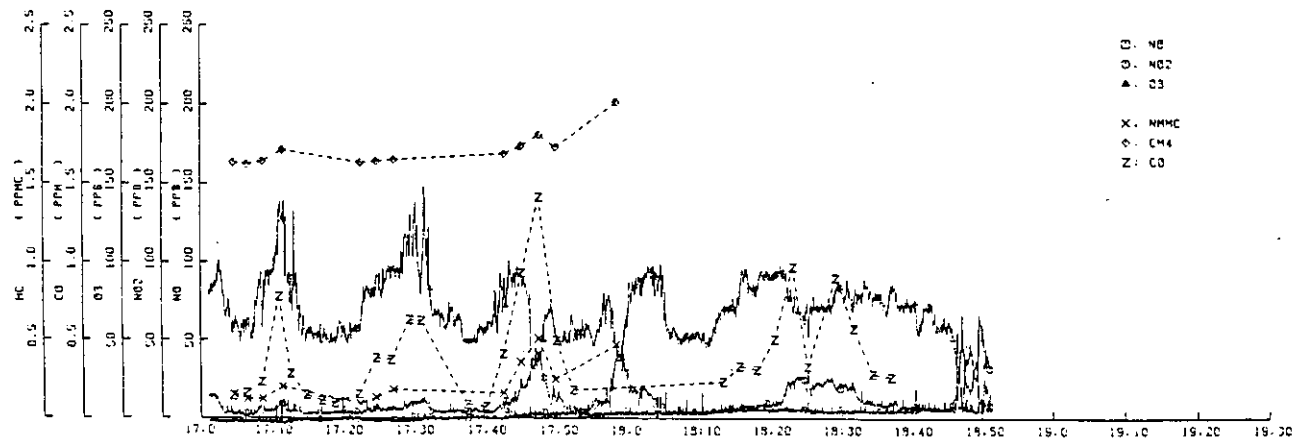
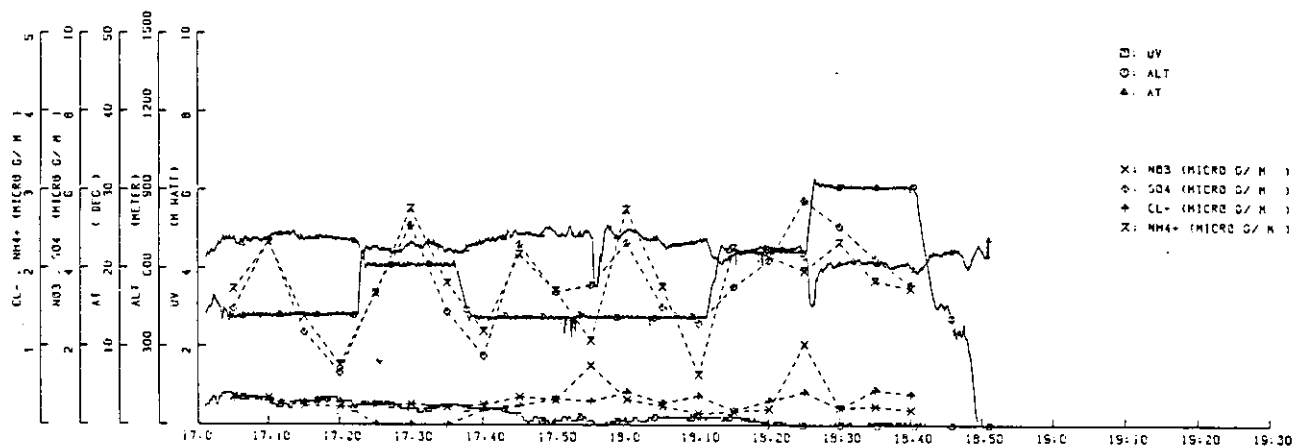


図 A.4(a) Run 14 のフライトコース  
 Fig. A.4(a) flight course of Run 14



1982 7 22 1800.

図 A.4(b) アメダス地上風系  
 Fig. A.4(b) AMeDAS surface wind



820722 RUN =14 JA8828 (MERLIN IV)

☒ A.4(c) フライト・データ  
 Fig. A.4(c) flight data

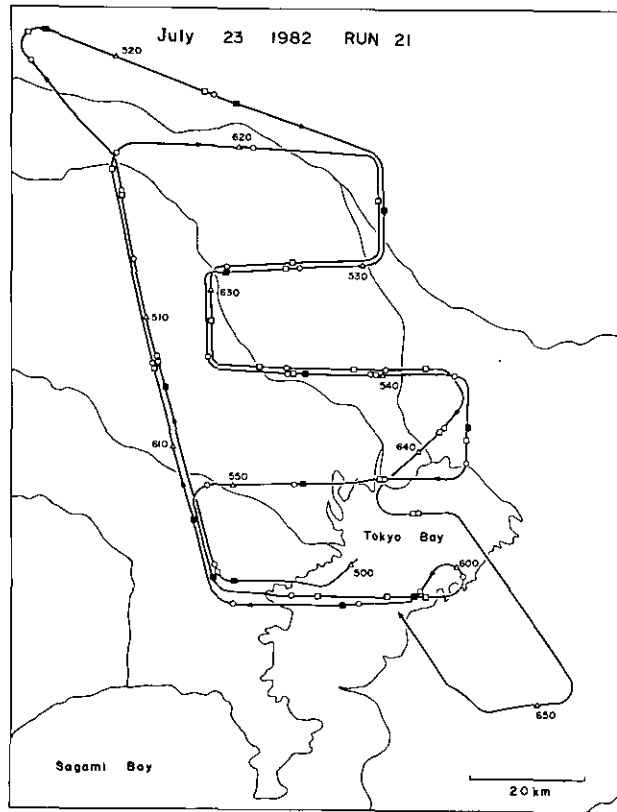


図 A.5(a) Run 21 のフライトコース  
Fig. A.5(a) flight course of Run 21

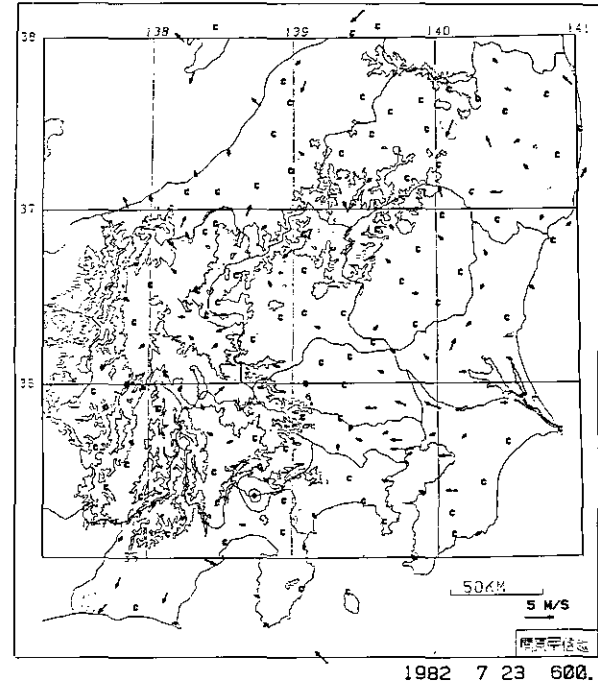
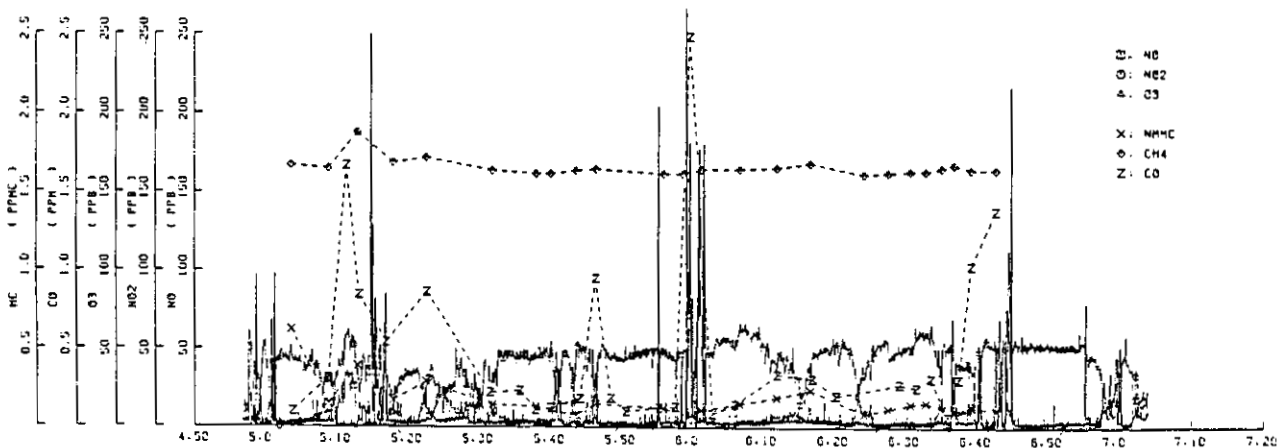
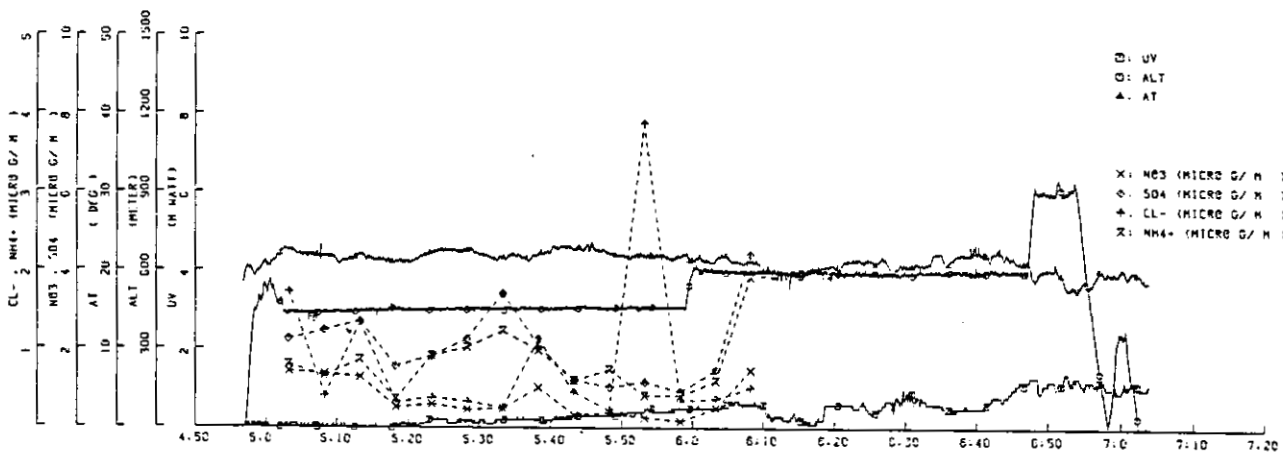


図 A.5(b) アメダス地上風系  
Fig. A.5(b) AMeDAS surface wind



820723 RUN =21 JA8828 (MERLIN IV)

図 A.5(c) フライト・データ  
 Fig. A.5(c) flight data

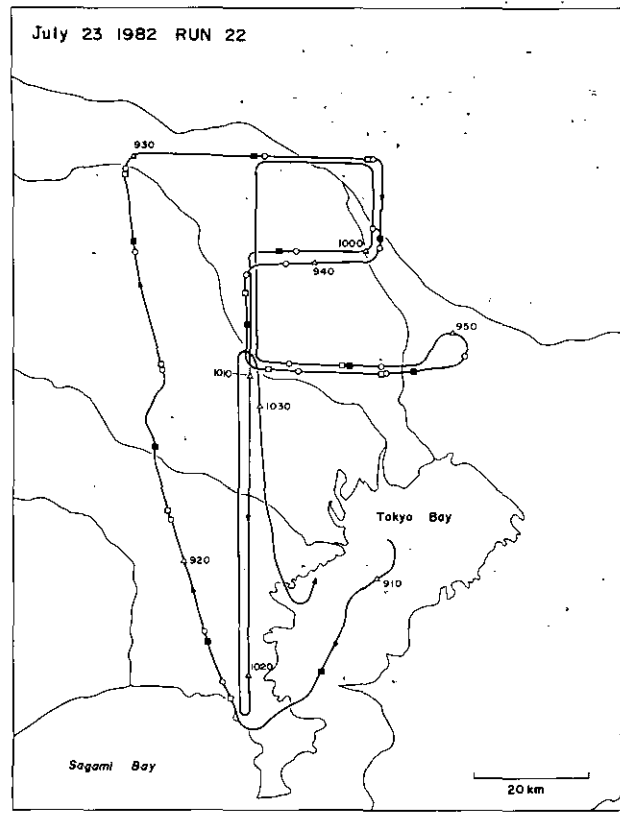


図 A.6(a) Run 22 のフライトコース  
 Fig. A.6(a) flight course of Run 22

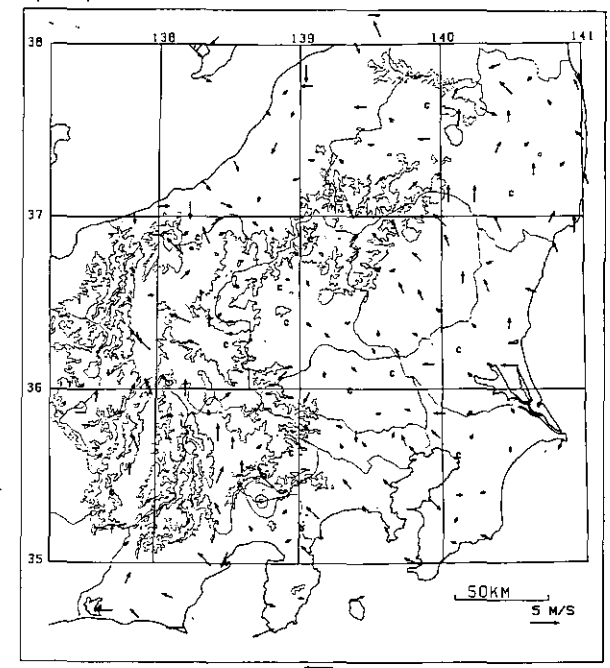
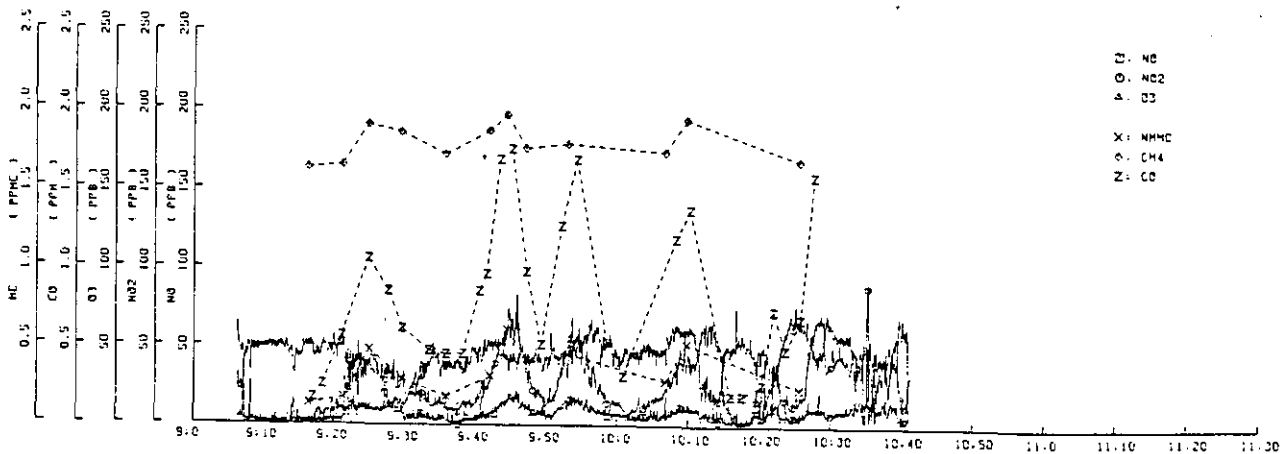
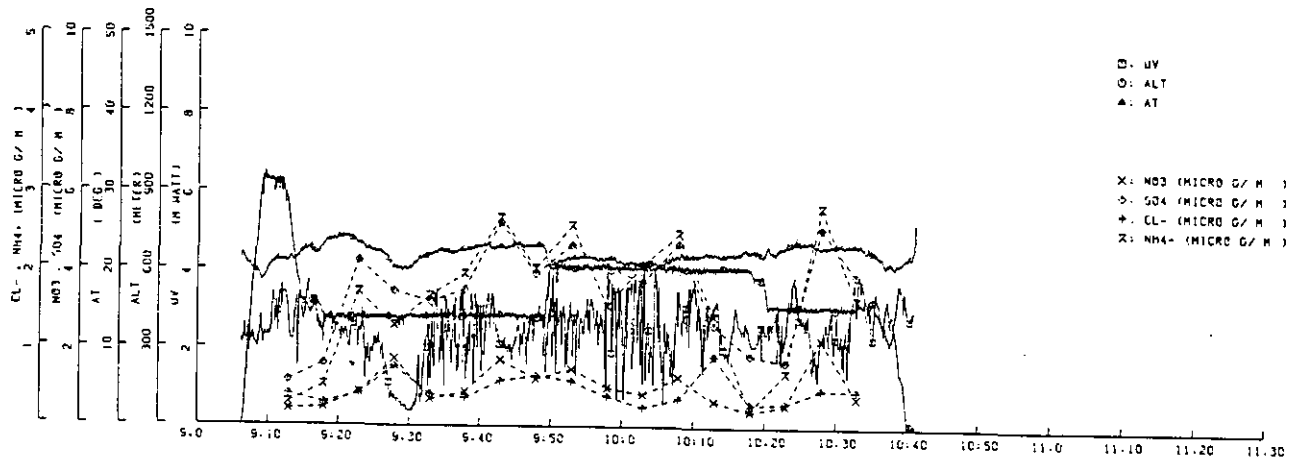


図 A.6(b) アメダス地上風系  
 Fig. A.6(b) AMeDAS surface wind

1982 7 23 1000.



820723 RUN =22 JA8828 (MERLIN IV)

☒ A.6(c) フライト・データ  
 Fig. A.6(c) flight data



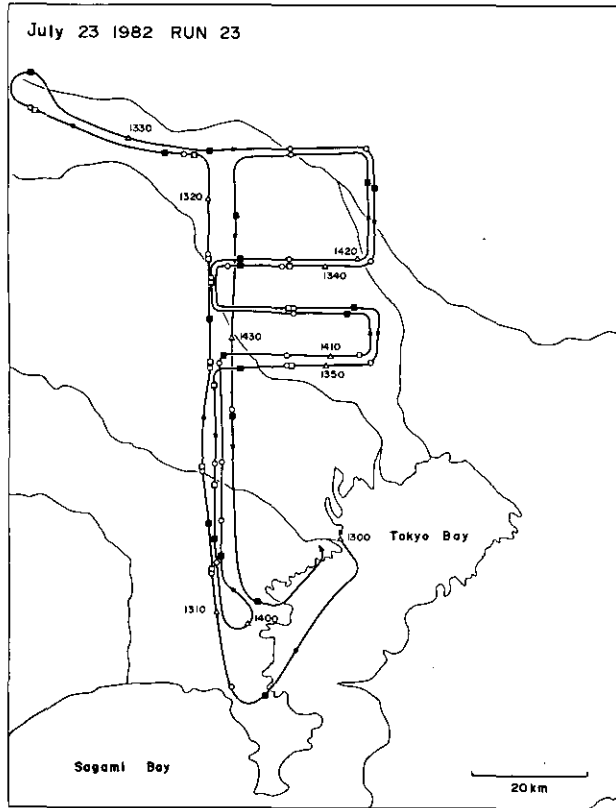


図 A.7(a) Run 23 のフライトコース  
 Fig. A.7(a) flight course of Run 23

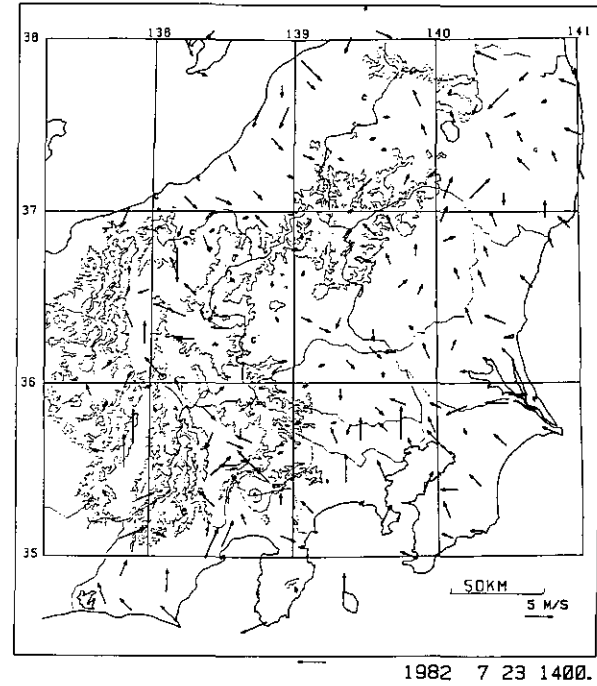
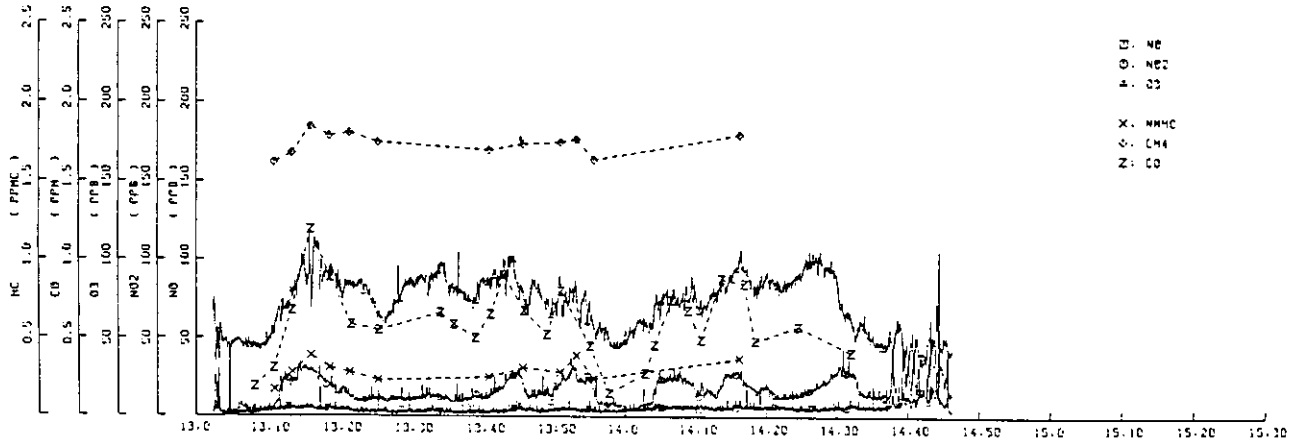
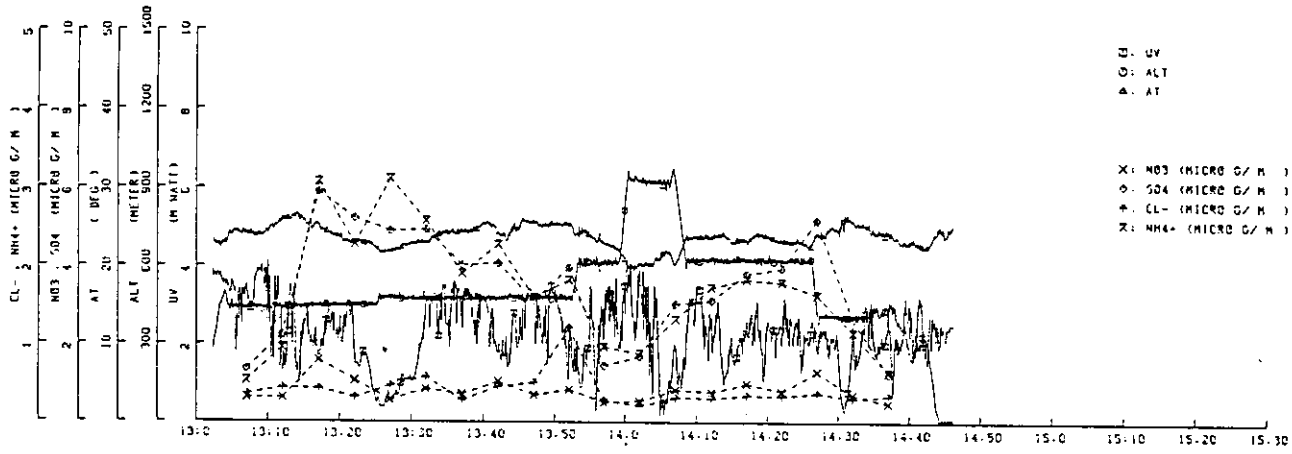


図 A.7(b) アメダス地上風系  
 Fig. A.7(b) AMeDAS surface wind



820723 RUN =23 JA8828 (MERLIN IV)

□ A.7(c) フライト・データ  
 Fig. A.7(c) flight data

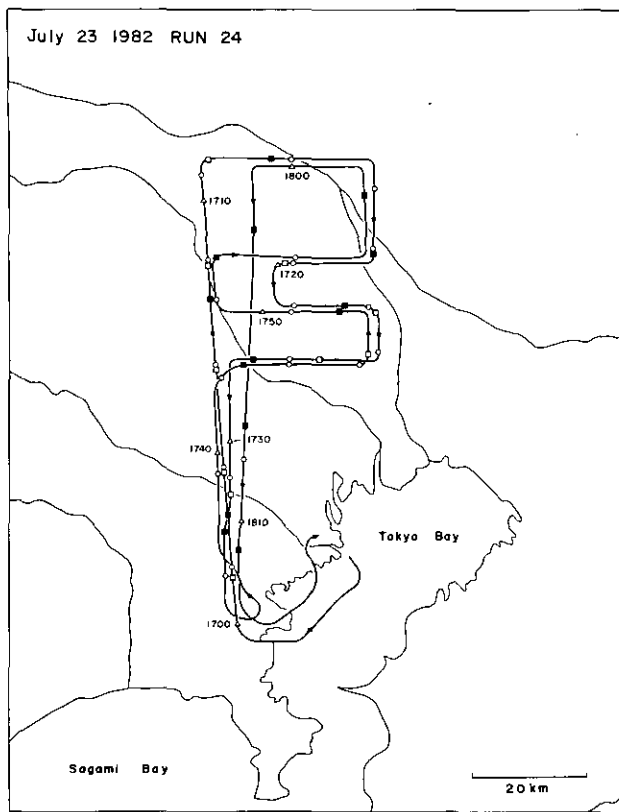


図 A.8(a) Run 24 のフライトコース  
Fig. A.8(a) flight course of Run 24

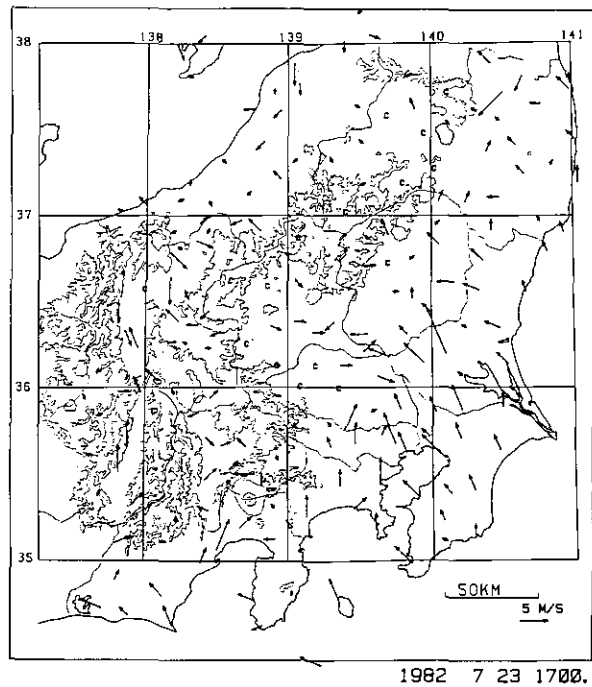
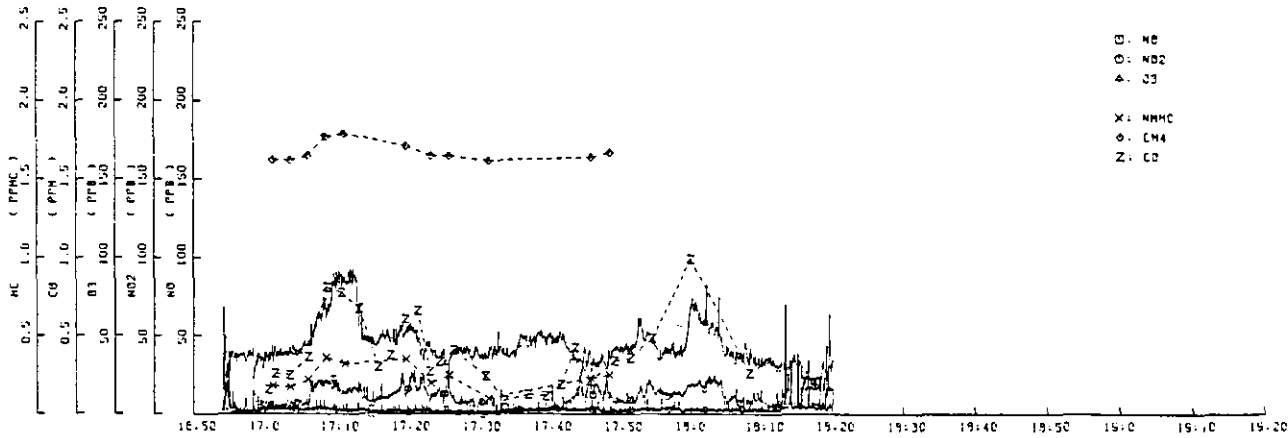
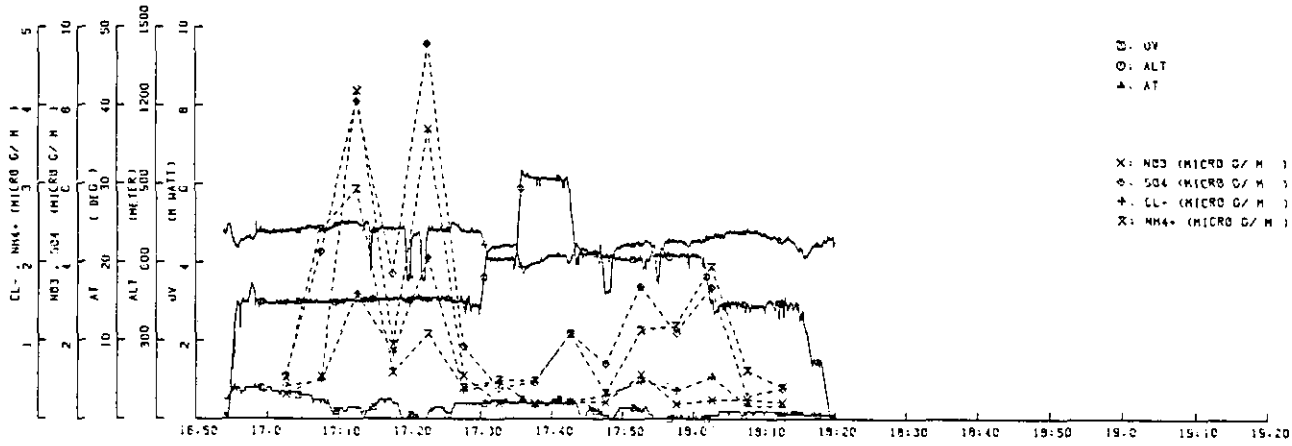


図 A.8(b) アメダス地上風系  
Fig. A.8(b) AMeDAS surface wind



820723 RUN =24 JA8828 (MERLIN IV)

☒ A.8(c) フライト・データ  
Fig. A.8(c) flight data

## II-3 関東南部地域上空における成分別炭化水素の挙動

### Behavior of Non-Methane Hydrocarbon Components over the Southern Part of Kanto District of Japan

須山芳明<sup>1</sup>・若松伸司<sup>2</sup>・鶴野伊津志<sup>2</sup>

Yoshiaki SUYAMA<sup>1</sup>, Shinji WAKAMATSU<sup>2</sup> and Itsushi UNO<sup>2</sup>

#### 要 旨

1982年7月22日及び23日の両日、南関東上空において、航空機を用いて空気を採取、21成分の非メタン炭化水素の分析を行い、炭化水素成分相互の関係及びOHラジカル素反応速度定数に基づく混合炭化水素の光化学反応性指標、OHREAC、について解析した。

炭化水素濃度及びOHREACは、両日とも、埼玉県南部及び東京都都市域上空で高い値を示した。

7月22日のデータから、主要炭化水素成分濃度の範囲は、エタン0.9~6.7 ppb, エチレン0.1~10.3 ppb, トルエン0.7~13.0 ppb, *n*-ブタン0.0~4.9 ppb, アセチレン0.1~5.5 ppb等であった。

エタンと他の炭化水素との濃度の相関性は光化学反応性の高いブテン等をのぞいて、概ねよく、特に、光化学反応性の低いブタン、プロパン等とは、よい相関を示した。

光化学反応性の高いプロピレンのエタンに対する割合は、フライト時刻の経過とともに減少する傾向を示した。

これらのことから、南関東上空における炭化水素濃度及びOHREACの分布には地域差があり、また、光化学反応性の高い物質ほど濃度の減少が早いことが認められた。

#### Abstract

The measurement of non-methane hydrocarbon components was carried out over the southern part of Kanto district by use of aircraft in July 22 and 23 of 1982. The data were analyzed in relation to the concentration and correlation of each hydrocarbon components, and OHREAC which was one of a photochemical reactivity index of mixed hydrocarbons described by Uno *et al.*

1. 昭和56年度～ 国立公害研究所客員研究員 (神奈川県公害センター 〒210 神奈川県川崎市幸区南幸町3-157)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Kanagawa Prefectural Environmental Center, 3-157, Minamisaiwai-cho, Saiwai-ku, Kawasaki, Kanagawa 210, Japan.
2. 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  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

The concentration and OHREAC both showed very high value over the southern part of Saitama prefecture and Tokyo Metropolitan Area in both days. The concentration of main hydrocarbons, which were measured in July 22, were followed; ethane 0.9-6.7 ppb, ethylene 0.1-10.5 ppb, toluene 0.7-13.0 ppb, n-butane 0.0-4.9 ppb, acetylene 0.1-5.5 ppb. The correlation between hydrocarbon components and ethane was fairly good except very high reactivity hydrocarbons like butenes. Especially, weak reactivity substances like butanes, propane and so on showed very good correlation. Propylene showed the different trends according to the progress of the flight.

As the result, in this research, it was clarified that the concentration of non-methane hydrocarbon components and OHREAC showed the high level over the populated and industrialized area, and there were fairly good correlation between hydrocarbon components except very high reactivity substances, which that was thought due to the progress of photochemical reaction.

## 1 はじめに

京浜工業地帯及び東京、横浜等の過密都市を有する関東南部地域の低層大気中には工場排ガス<sup>1-6)</sup>、自動車排ガス<sup>7-8)</sup>あるいは石油類の揮発性成分の蒸発<sup>9-11)</sup>等によって多種類の炭化水素類が存在している。大気中の炭化水素類は、一般に夏季の強い紫外線の照射によって窒素酸化物等と反応し光化学オキシダントを生成するためにその挙動の実態を把握することは、光化学大気汚染のメカニズムを解明する上で重要である。

低層大気における汚染物質の動態に関する研究は古くから行われ、特に光化学大気汚染が社会的な問題となっている米国ロスアンゼルス地域<sup>12-15)</sup>、神奈川県東京湾岸臨海地域<sup>16)</sup>及び関東南部地域<sup>17-19)</sup>において航空機等を用いた立体的な調査が精力的に行われている。これらの研究によって汚染物質の移流拡散及び光化学反応モデルの適合性等に関する知見が得られた。

低層大気における成分別炭化水素の濃度分布調査は、神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会が昭和52年から昭和55年にかけて京浜工業地帯とその周辺地域において実施している<sup>16)</sup>。昭和55年度の結果では高度約300mにおいて19成分の炭化水素を調査し、地上の発生源と密接な関係があることを示した。関東南部地域においては昭和54年に8成分の炭化水素を調査し、エタン・エチレン比による汚染気団分類の可能性を報告している<sup>19)</sup>。また、鷺野ら<sup>20)</sup>は低層大気中の成分別炭化水素分析値と汚染質データを用いて、汚染気塊のもつ光化学反応性を検討した。

本研究では、関東南部地域の低層大気における21成分の炭化水素の分析結果から濃度の地域特性と経時変化及び成分間の相関性について知見を得た。なお、本研究は「環境大気における光化学二次汚染物質生成機構の研究」の一環として行ったものであり、研究全般にかかわる目的、計画、他の汚染物質との関連性及び航空機の詳細な運行状況等は別報<sup>22)</sup>のとおりである。

## 2 試料採取等

調査は昭和57年7月22日、23日の2日間実施し、試料の採取は航空機(MERLIN-IV)に

よって行った。航空機は両日とも5時, 9時, 13時, 17時に東京国際空港(羽田)を離陸し, 汚染気団を追跡しながら高度約300m~600mを飛行した。炭化水素の採取場所を試料番号によって図1, 図2に示した。また, これらの図には飛行番号(Run No.) 地上の風向, 風速, 炭化水素成分とOHラジカルとの反応速度定数との積和(OHREAC, 後述), オゾン濃度及び紫外線量等を併記した。

OHREACはAtkinsonら<sup>23)</sup>, Darnallら<sup>24)</sup>, Akimotoら<sup>21)</sup>, Winerら<sup>26)</sup>, によって研究されたOHラジカル素反応速度定数に基づいて計算された炭化水素類の光化学反応指標であり, 次式によって計算した。なお,  $k_{OH}$ はAtkinsonらの報告値から $\text{ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 単位に換算して用いた。

$$\text{OHREAC} = \sum_{i=1}^n (k_{OH})_i (x)_i \frac{\text{NMHC}}{\text{CALC}}$$

ここで,  $(k_{OH})_i$ は成分別炭化水素のOHラジカル素反応速度定数( $\text{ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $(x)_i$ は成分別炭化水素の濃度(ppm), NMHCは非メタン炭化水素連続測定器で分析した非メタン炭化水素濃度(ppmC), CALCはFID-GCで分析した非メタン炭化水素成分濃度の総和(ppmC)を意味する。

なお, 試料採取瓶番号の増加は採取時刻の経過時間に対応している。炭化水素の採取方法は古塩らの提案したIII型真空瓶を使用し, 機内における操作等は若松ら<sup>22)</sup>に報告されている。

### 3 成分別炭化水素の分析方法

成分別炭化水素の分析はFIDガスクロマトグラフ(島津製作所6AM型)によって行った。分析条件は, Westbergら<sup>27)</sup>の方法等<sup>28)</sup>を参照し, 次のように設定した。

	充てん剤	カラム	温度
低, 中高沸点成分 分離用	Bentone 34 (5%) + DIDP (5%) on Celite 545, AW DMCS 60~80 mesh	2m (SUS)	30℃
低沸点成分 分析用	n-Octane-Porasil C 100~200 mesh (DURAPAC) Phenyl isocyanate-Porasil C 80-100 mesh (DURAPAC)	2m (SUS) 3m (SUS) (複合カラム)	25℃
中高沸点成分 分析用	SP 1200 (5%) + Bentone 34 (1.75%) on Chromosorb W AWD MCS 80~100 mesh	3m (SUS)	30 → 76℃

分析成分は, エタン, エチレン, プロパン, アセチレン, プロピレン, *i*-ブタン, *n*-ブタン, 1-ブテン, *i*-ペンタン, *n*-ペンタン, *i*及び*t*-2-ブテン, シス-2-ブテン, 2メチルペンタン, 3メ

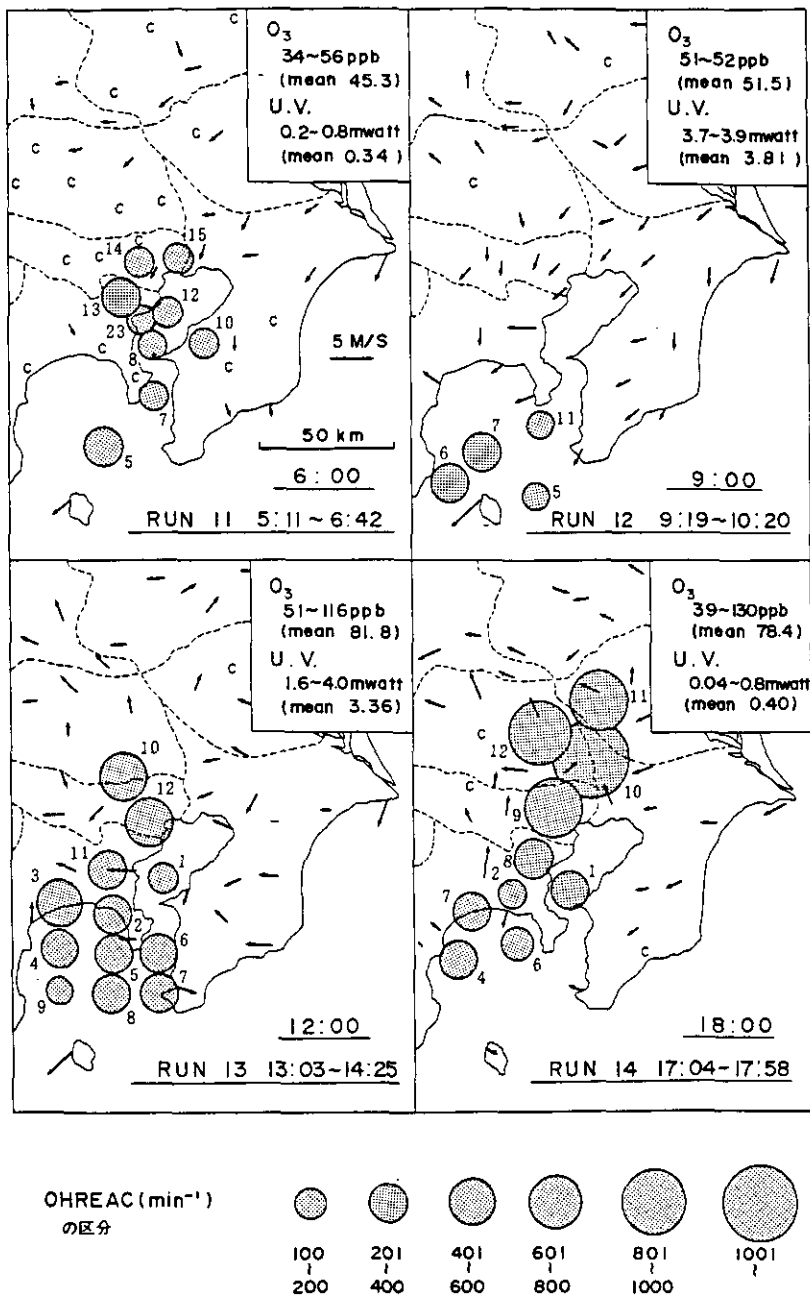


図 1 1982年7月22日の炭化水素採取場所(サンプル番号), OHREAC及び地上の風向, 風速等. ただし, Cは無風状態(1m/s以下)を示す

Fig. 1 Sampling point of hydrocarbons (showed by sample No.), OHREAC and wind profile at ground level on July 22, 1982



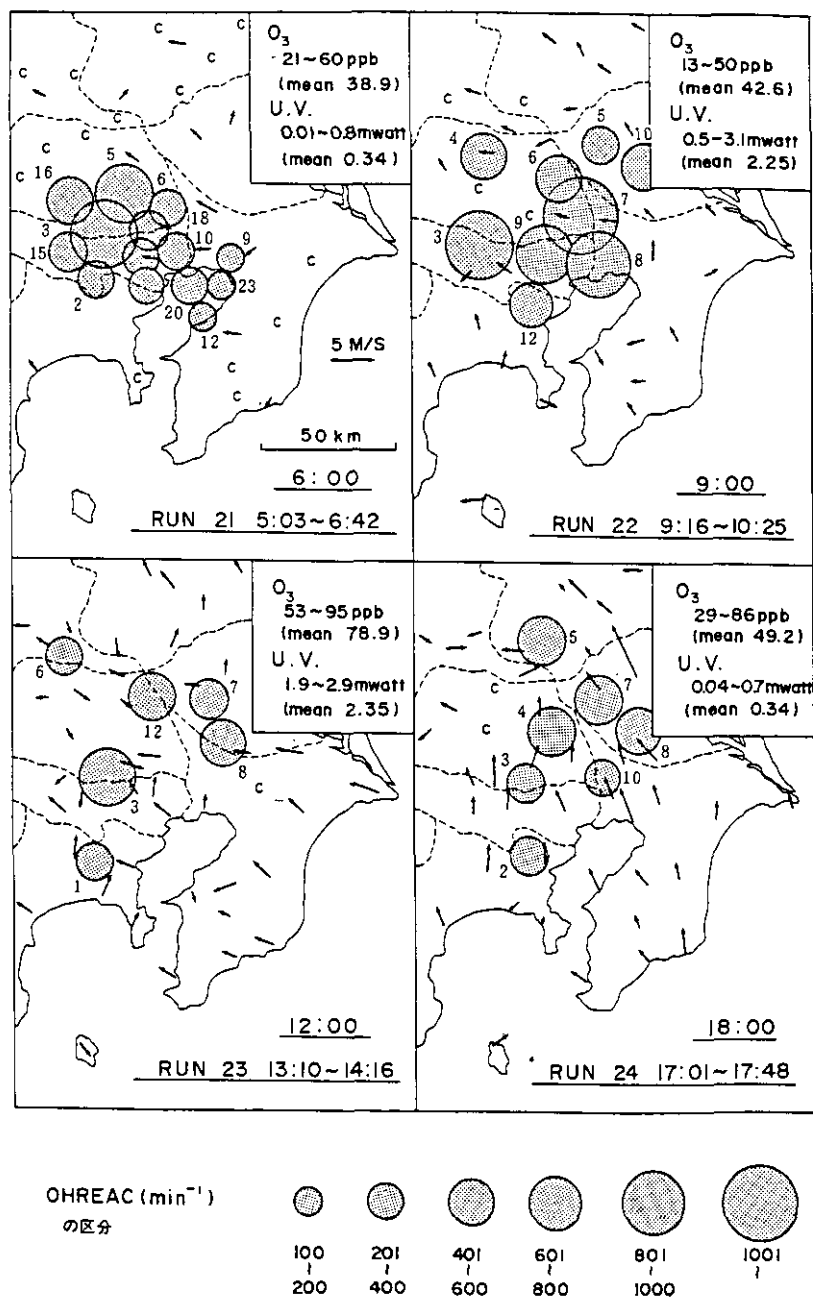


図 2 1982年7月23日の炭化水素採取場所(サンプル番号), OHREAC及び地上の風向, 風速等

Fig. 2 Sampling point of hydrocarbons (showed by sample No.), OHREAC and wind profile at ground level on July 23, 1982

チルペンタン, *n*-ヘキサン, ベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, *p*-キシレン, *m*-キシレン, *o*-キシレンの 21 種類である。

III型真空瓶に採取した試料は次の手順によってガスクロマトグラフに導入し分析した。試料の一定量(約 800 ml)を液体酸素を用いてC-22を充てんしたSUS製U字管に移行濃縮した後、U字管を80℃に加熱し、キャリアーガスによって試料を分離用カラムに導入する。分離用カラムから低沸点成分(C<sub>2</sub>からC<sub>4</sub>までの10成分)が流出した時点でバックフラッシュして低沸点成分と中高沸点成分に分け、各々の分析用カラムに導入して分析を行う。ピークの同定は標準ガス及び標準試薬によって行い、定量は低沸点成分がプロパン、中高沸点成分が*n*-ヘキサンに対する相対感度からピーク面積法によって行った。

試料採取後、炭化水素の分析は1~2週間以内に行ったが、この間の濃度の変化を代表的な12成分について「環境大気試料」等を用いて実験的に調べたが、その結果は表1に示すように、1~2週間以内の放置ではほとんど濃度変化がなく、分析値には影響がないことを確認した。

表 1 III型真空瓶内炭化水素濃度の経日変化  
Table 1 Daily variation of concentration of typical non-methane hydrocarbons in type III vacuumed glass bottle

物質名	経過日数				20日目の 回収率
	0	1	4	20	
1 エタン	ppb 6.2	ppb 6.4	ppb 6.6	ppb 6.2	% 99
2 エチレン	48.9	49.0	50.5	49.6	101
3 プロパン	6.4	7.0	5.8	5.9	91
4 アセチレン	21.4	23.4	19.4	18.8	88
5 プロピレン	11.3	11.7	11.8	12.2	108
6 <i>i</i> -ブタン	3.8	4.0	4.0	3.8	102
7 <i>n</i> -ブタン	7.3	7.2	7.0	7.3	99
8 1-ブテン	2.4	2.1	2.2	2.3	94
9 <i>i</i> -ペンタン	7.9	7.7	7.9	7.8	98
10 ベンゼン	5.1	5.4	4.9	5.0	96
11 トルエン	22.4	24.6	21.8	21.0	94
12 <i>m</i> -キシレン	7.9	8.5	8.0	7.4	94

#### 4 結果及び考察

##### (1) 成分別炭化水素の水平濃度分布

成分別炭化水素の分析結果及びOHREACを表2, 表3に示した。OHREACについては数値を6段階に区分し, 面積表示したものを図1に併記した。これらの結果から, 22日の飛行では早朝(Run 11)は低い濃度であったが, 時間の経過とともに濃度が上昇し17時(Run 14)には埼玉県の東部, 東京都心地域等でエタン3.5~6.7 ppb, エチレン7.3~10.3 ppb, トルエン12.0~13.0 ppb, *n*-ブタン4.5~4.9 ppb, アセチレン4.5~5.5 ppb等の高い濃度が測定され, OHREACも高い値を示した。

これに対し, 23日は5~10時の朝方(Run 21, Run 22)に上記地域で濃度が上昇し, エンタ3.9 ppb, エチレン12.0 ppb, アセチレン4.3 ppb, トルエン13.7 ppb等測定されたが, 13時~17時には低い濃度となった。OHREACもほぼ同様の傾向であった。

22日の気象は図1に見られるように早朝はいずれも無風ないし弱風であったが, 13時頃から海風が入り込み, その強さは23日に比較して強い。成分別炭化水素の濃度分布は上記の気象とも関連があると思われるが, 両日ともほぼ同様な地域で高い濃度が測定されたことは, 興味ある結果と思われる。

##### (2) 炭化水素成分間の濃度の相関性

環境大気中の炭化水素類の発生源は, 主に工場及び自動車の排ガスと石油類の揮発性成分の蒸発によるものと考えられる。これらの発生源から排出される炭化水素類の成分組成は, 自動車排ガスとガソリン等の石油類の蒸発成分については各々かなりの類似性があり, またその他の工場排ガスについても排出量の多い工場では, 作業工程の管理がかなり行き届いているために経常的な排ガス組成はほぼ一定していると考えられる。以上のことから, 大気中においては, 特に上空のように地上に比較して大気質が均質化されている状況では, 成分別炭化水素間にはかなり良い相関性があると考えられる。

大気中の成分別炭化水素間の相関性については, 今までも種々の研究が行われている。Dodgeら<sup>29)</sup>は, 反応性の高いプロピレンと反応性の低い*n*-ブタンの比によって大気中炭化水素の光化学反応性を評価し, また大気中に広く存在しているエタンと石油コンビナート等から発生するエチレンとの比, 自動車排ガス中に含まれるアセチレンとの比等によって評価することも行われている。これらはいずれも, 光化学反応性及び発生源との関係を調べる場合に重要である。

図3, 図4は, 表2, 表3の結果から(1)で示した特異的な高濃度データを除いて, 調査日別に反応性の低いエタンと他の成分との濃度の相関関係を示したものである。

また, 図5, 図6は代表的な炭化水素であるエチレン, アセチレン, プロピレン, *n*-ブタン, トルエン, *m*-キシレンの5成分についてRun別にエタンとの関係を示したものであり, 表4, 表5はこれらの物質相互の濃度の相関係数である。さらに, 図7, 図8は成分別炭化水素の平均濃度

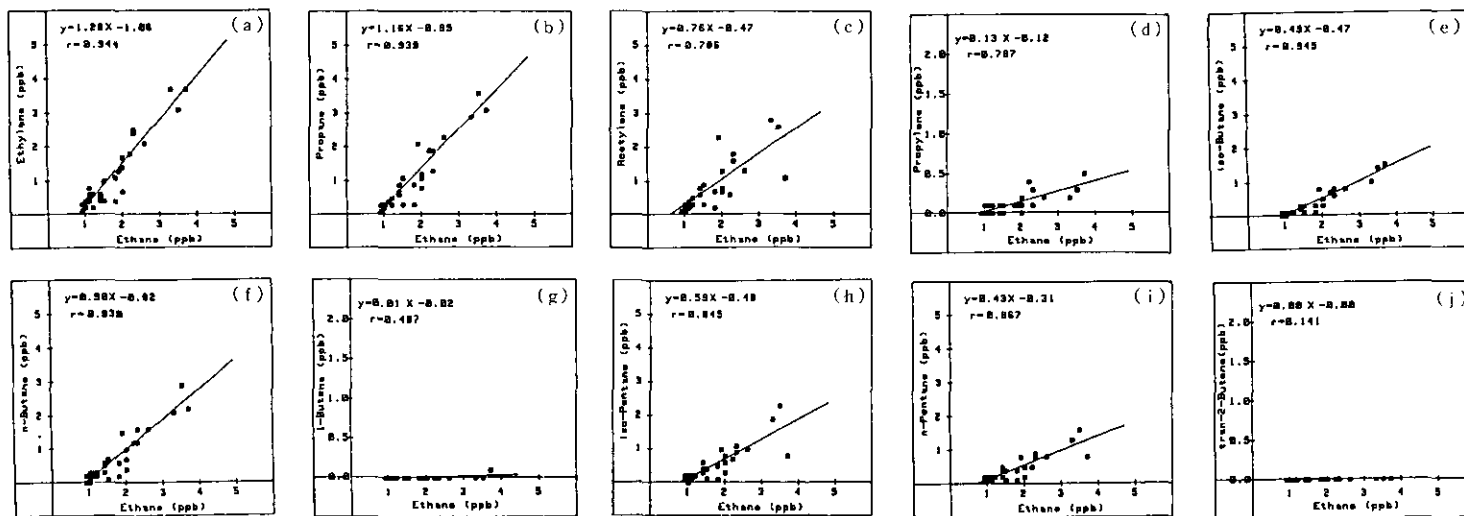


図 3 エタンと他の炭化水素との濃度の相関図 (1982年7月22日)

Fig. 3 Correlation between non-methane hydrocarbons and ethane on July 22, 1982

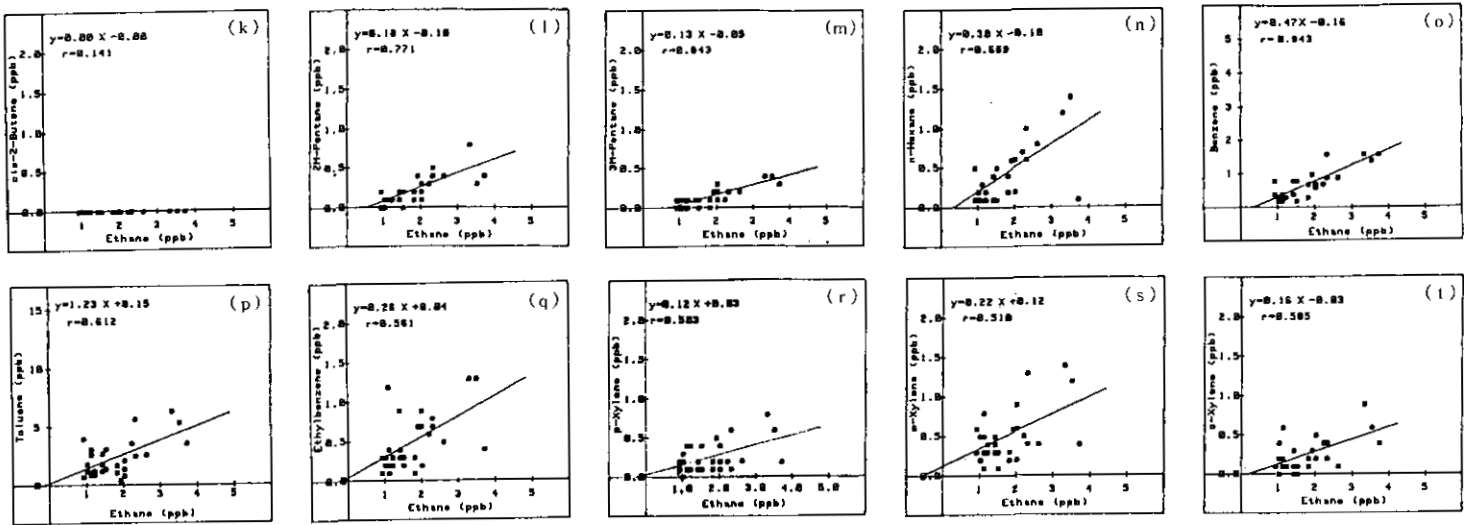


図 3 (つづき)  
Fig. 3 (continued)

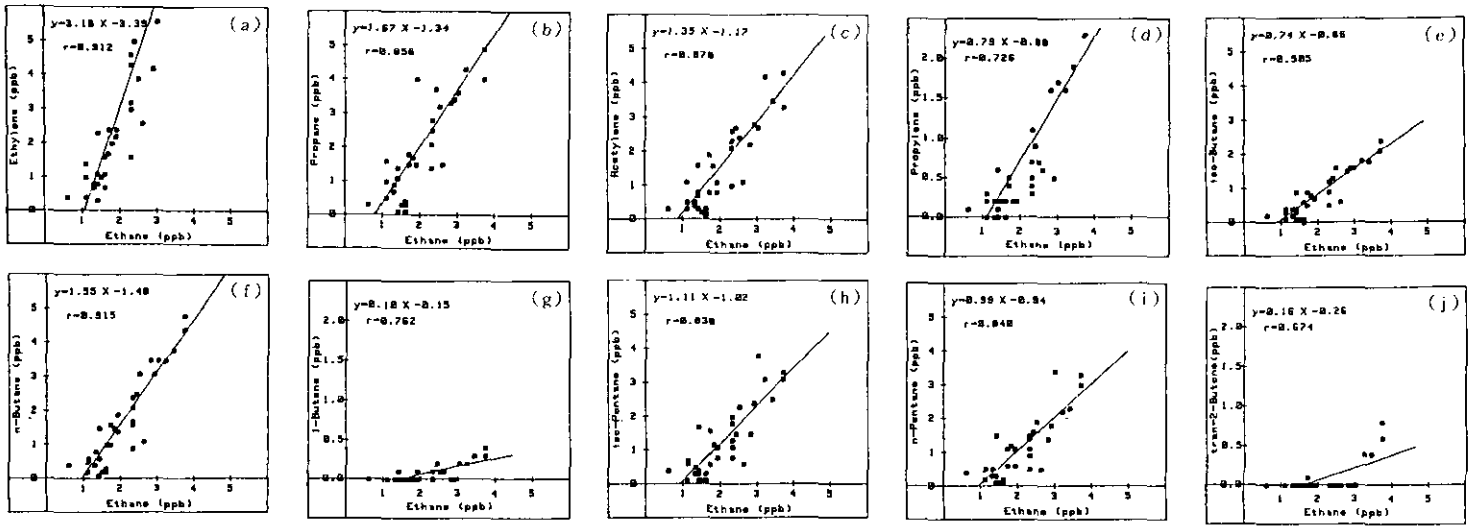
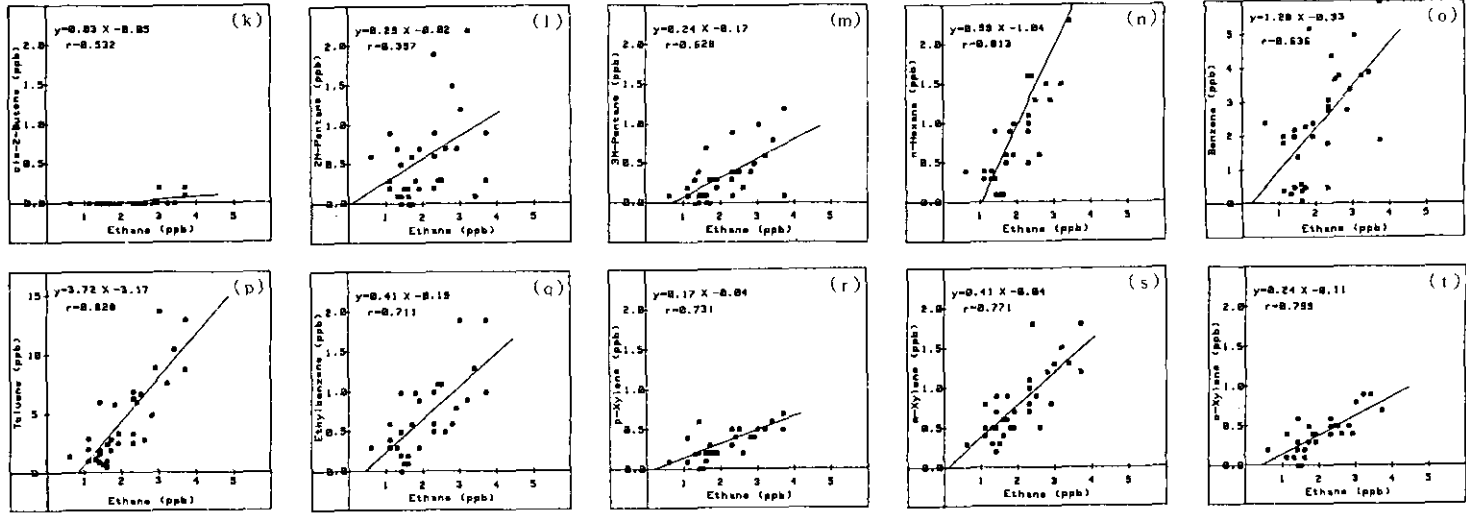


図 4 エタンと他の炭化水素との濃度の相関図 (1982年7月23日)  
Fig. 4 Correlation between non-methane hydrocarbons and ethane on July 23, 1982



⊠ 4 (つづき)  
Fig. 4 (continued)

表 2 1982年7月22日の成分別炭化水素分析結果及びOHREAC計算結果  
 Table 2 Analytical data of non-methane hydrocarbons and OHREAC on July 22, 1982

(炭化水素 ppb, OHREAC min<sup>-1</sup>)

Run	Sample No.	Ethane	Ethylene	Propane	Acetylene	Propylene	<i>i</i> -butane	<i>n</i> -butane	1-butene	<i>i</i> -Pentane	<i>n</i> -Pentane	iso1-2-butene	cis-2-butene	2-M-Pentane	3-M-Pentane	<i>n</i> -Hexane	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	<i>p</i> -Xylene	<i>m</i> -Xylene	<i>o</i> -Xylene	OH-REAC
	1105	1.0	0.4	0.3	0.3	0.1	0.1	0.3	0.0	0.2	0.2	0.0	0.0	0.1	0.1	0.2	0.3	1.2	0.3	0.3	0.5	0.2	206
	1107	0.9	0.3	0.1	0.1	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.4	0.7	0.1	0.1	0.3	0.1	174
	1108	1.8	0.8	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.2	0.3	1.1	0.1	0.1	0.2	0.1	151
11	1110	1.0	0.4	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.2	0.2	1.2	0.2	0.2	0.5	0.4	167
	1112	0.9	0.1	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.0	0.0	0.2	0.1	0.5	0.8	4.0	0.3	0.2	0.6	0.1	122
	1113	2.9	1.4	1.2	0.9	0.1	0.4	0.6	0.0	0.5	0.4	0.0	0.0	0.2	0.1	0.5	0.7	2.1	0.3	0.1	0.3	0.2	234
	1114	5.0	2.4	0.1	0.5	0.0	0.2	0.3	0.0	0.2	0.2	0.0	0.0	0.4	0.1	0.3	0.4	1.1	0.3	0.1	0.4	0.2	185
	1115	1.2	0.2	0.3	0.3	0.0	0.1	0.2	0.0	0.2	0.2	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.3	0.9	0.2	0.1	0.4	0.1	161
	1123	1.1	0.4	0.4	0.4	0.0	0.1	0.2	0.0	0.2	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.2	3.1	0.2	0.1	0.5	0.2	163
	1205	1.1	0.8	0.4	0.2	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.3	0.4	1.9	0.1	0.1	0.1	0.1	198
12	1206	3.7	3.7	3.1	1.1	0.5	1.5	2.2	0.1	0.8	0.8	0.0	0.0	0.4	0.3	1.1	1.6	3.6	0.4	0.2	0.4	0.4	396
	1207	2.2	1.8	1.9	0.6	0.4	0.7	1.2	0.0	0.7	0.5	0.0	0.0	0.3	0.1	0.7	0.7	3.6	0.6	0.2	0.5	0.4	286
	1211	1.0	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	1.8	0.2	0.0	0.2	0.0	159
	1301	1.2	0.6	0.5	0.5	0.1	0.1	0.3	0.0	0.2	0.2	0.0	0.0	0.1	0.1	0.2	0.3	1.2	0.3	0.4	0.3	0.1	159
	1302	1.4	0.6	0.7	0.8	0.1	0.3	0.6	0.0	0.6	0.5	0.0	0.0	0.2	0.1	0.4	0.4	2.7	0.9	0.2	0.5	0.3	301
	1303	3.5	3.1	3.6	2.6	0.3	1.4	2.9	0.0	2.3	1.6	0.0	0.0	0.8	0.4	1.4	1.4	5.4	1.3	0.6	1.2	0.6	467
	1304	2.6	2.1	2.3	1.3	0.2	0.8	1.6	0.0	1.0	0.8	0.0	0.0	0.4	0.2	0.8	0.9	2.6	0.5	0.2	0.4	0.1	292
13	1305	1.8	1.1	0.9	0.7	0.1	0.3	0.6	0.0	0.5	0.4	0.0	0.0	0.2	0.1	0.4	0.7	1.7	0.3	0.2	0.3	0.2	276
	1306	2.3	2.4	1.9	1.6	0.1	0.8	1.6	0.0	0.9	0.8	0.0	0.0	0.4	0.2	1.0	1.6	2.5	0.7	0.1	0.4	0.2	305
	1307	1.1	0.5	0.4	0.4	0.0	0.1	0.3	0.0	0.2	0.2	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.4	1.1	0.4	0.1	0.3	0.1	279
	1308	1.5	1.0	1.1	0.9	0.1	0.3	0.7	0.0	0.4	0.4	0.0	0.0	0.2	0.1	0.5	0.8	1.4	0.2	0.1	0.1	0.1	288
	1309	1.4	0.4	0.6	0.6	0.0	0.2	0.3	0.0	0.3	0.2	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.4	1.2	0.3	0.1	0.4	0.1	186
	1310	2.1	3.3	1.9	3.4	0.4	1.5	2.7	0.1	2.8	2.0	0.0	0.0	1.1	0.5	1.2	1.4	8.7	0.9	0.4	0.8	0.6	545
	1311	2.0	1.7	1.2	1.3	0.2	0.5	1.0	0.0	0.8	0.5	0.0	0.0	0.3	0.2	0.6	0.6	1.4	0.7	0.4	0.9	0.5	340
	1312	2.0	2.6	1.8	3.0	0.2	1.4	2.4	0.0	2.8	1.8	0.0	0.0	0.9	0.4	1.0	1.0	7.0	0.9	0.3	0.7	0.5	483
	1401	1.1	0.6	0.4	0.4	0.1	0.1	0.2	0.0	0.2	0.2	0.0	0.0	0.1	0.6	0.3	0.3	2.6	1.2	0.4	0.8	0.6	280
	1402	1.5	0.4	0.3	0.3	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	3.1	0.3	0.4	0.3	0.0	180
	1404	1.9	1.3	2.1	2.3	0.1	0.8	1.5	0.0	1.0	0.8	0.0	0.0	0.4	0.2	0.6	1.0	3.9	0.7	0.5	0.6	0.3	289
14	1406	2.0	0.	0.8	0.7	0.0	0.3	0.4	0.0	0.3	0.2	0.0	0.0	0.1	0.1	0.2	0.6	0.8	0.2	0.1	0.2	0.2	192
	1407	1.4	0.5	0.9	0.8	0.0	0.3	0.5	0.0	0.4	0.4	0.0	0.0	0.1	0.1	0.4	0.8	1.8	0.4	0.1	0.3	0.0	245
	1408	2.0	1.4	1.1	0.8	0.1	0.3	0.7	0.0	0.6	0.5	0.0	0.0	0.2	0.3	0.6	0.7	2.1	0.9	0.2	0.6	0.2	271
	1409	3.3	3.7	2.9	2.8	0.2	1.0	2.1	0.0	1.9	1.3	0.0	0.0	0.8	0.4	1.2	1.6	6.4	1.3	0.8	1.4	0.9	612
	1410	3.9	10.3	3.8	5.5	1.9	2.3	4.9	0.4	4.3	4.4	0.7	0.2	2.1	1.0	3.2	2.5	13.0	2.3	0.7	1.9	1.1	1098
	1411	2.3	2.5	1.3	1.8	0.3	0.6	1.2	0.0	1.1	0.9	0.0	0.0	0.5	0.2	0.6	0.9	5.7	0.8	0.6	1.3	0.4	451
	1412	3.5	7.3	4.0	4.5	1.4	2.2	4.5	0.3	4.2	4.1	0.2	0.0	2.0	1.0	2.4	2.1	12.0	1.7	0.7	1.0	0.9	892



表 3 1982年7月23日の成分別炭化水素分析結果及びOHREAC計算結果

Table 3 Analytical data of non-methane hydrocarbons and OHREAC on July 23, 1982

(炭化水素 ppb, OHREAC min<sup>-1</sup>)

Run	Sample No.	Ethane	Ethylene	Propane	Acetylene	Propylene	<i>i</i> -butane	<i>n</i> -butane	1-butene	<i>i</i> -Pentane	<i>n</i> -Pentane	iso1-2-butene	cis-2-butene	2-M-Pentane	3-M-Pentane	<i>n</i> -Hexane	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	<i>p</i> -Xylene	<i>m</i> -Xylene	<i>o</i> -Xylene	OH-REAC
	2101	1.6	0.7	0.3	0.1	0.0	0.6	1.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.5	0.2	0.2	0.4	0.2	欠
	2102	1.7	1.7	1.5	0.8	0.4	0.5	1.0	0.0	0.6	0.6	0.1	0.0	0.3	0.1	0.5	0.5	1.9	0.6	0.2	0.6	0.3	299
	2103	3.7	12.0	4.0	3.3	3.1	2.1	4.4	0.4	3.1	3.3	0.6	0.2	1.9	0.9	2.9	1.9	8.8	1.0	0.5	1.2	0.7	980
	2105	2.3	4.6	2.8	2.3	1.1	0.9	1.6	0.1	1.1	1.1	0.0	0.0	0.7	0.3	1.1	1.8	3.3	0.6	0.5	1.1	0.5	603
	2106	1.3	0.8	0.9	0.4	0.2	0.4	0.8	0.0	0.5	0.5	0.0	0.0	0.2	0.1	0.4	0.3	1.2	0.3	0.2	0.5	0.1	257
	2109	1.6	1.1	0.4	0.3	0.2	0.1	0.3	0.0	0.3	0.2	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.6	2.4	0.2	0.2	0.6	0.2	151
21	2110	3.9	6.3	1.0	2.4	1.5	0.4	0.8	0.0	0.5	0.5	0.0	0.0	0.2	0.1	0.3	2.2	2.6	0.2	0.1	0.6	0.2	372
	2112	1.6	1.6	0.1	0.2	0.0	0.0	0.2	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.4	1.0	0.1	0.1	0.4	0.1	173
	2115	1.4	1.1	1.1	0.7	0.2	0.3	0.6	0.0	0.4	0.3	0.0	0.0	0.2	0.1	0.3	0.5	1.9	0.5	0.2	0.7	0.3	352
	2116	2.3	1.6	1.4	1.0	0.3	0.5	0.9	0.0	0.8	0.5	0.0	0.0	0.3	0.2	0.5	0.5	2.5	0.6	0.3	0.8	0.4	442
	2118	1.1	0.4	0.5	0.3	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	0.2	0.0	0.0	0.1	0.0	0.3	4.0	1.0	0.3	0.1	0.4	0.1	202
	2119	1.3	0.7	0.7	0.5	0.0	0.2	0.4	0.0	0.3	0.3	0.0	0.0	0.1	0.1	0.3	0.3	1.1	0.3	0.2	0.3	0.1	252
	2120	1.4	0.8	1.1	0.8	0.1	0.4	0.6	0.0	0.3	0.3	0.0	0.0	0.2	0.1	0.3	0.5	1.6	0.2	0.2	0.5	0.2	268
	2121	1.5	1.0	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	1.4	0.7	0.1	0.0	0.3	0.0	206
	2123	1.4	0.3	0.1	0.3	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	2.0	0.9	0.0	0.0	0.2	0.0	145
	2203	3.4	7.9	6.1	3.5	1.9	1.8	3.8	0.3	2.5	2.3	0.4	0.0	1.5	0.8	2.3	3.9	10.5	1.3	0.6	1.3	0.9	950
	2204	2.8	6.4	3.3	2.2	1.6	1.5	3.5	0.0	1.5	1.4	0.0	0.0	0.7	0.4	1.5	2.8	4.9	0.6	0.4	1.2	0.5	584
	2205	2.6	2.6	1.5	1.1	0.6	0.6	1.1	0.1	0.6	0.5	0.0	0.0	0.3	0.2	0.6	3.8	2.8	0.5	0.2	0.5	0.4	301
	2206	2.4	5.0	3.7	2.7	0.9	1.3	2.5	0.2	1.5	1.6	0.0	0.0	0.9	0.4	1.6	4.4	6.0	1.1	0.4	1.8	0.5	563
22	2207	3.7	8.1	4.9	4.3	2.3	2.4	4.8	0.3	3.3	3.0	0.8	0.1	2.2	1.2	3.3	6.0	13.0	1.9	0.7	1.8	0.7	1242
	2208	3.2	7.9	4.3	4.2	1.6	1.8	3.5	0.2	3.1	2.2	0.4	0.0	1.2	0.6	1.5	3.8	7.6	0.9	0.5	1.5	0.7	850
	2209	3.0	5.6	3.6	2.7	1.7	1.6	3.5	0.2	3.8	3.4	0.0	0.2	1.9	1.0	4.2	5.0	13.7	1.9	0.5	1.3	0.8	789
	2210	2.3	4.3	2.5	2.3	0.7	0.9	1.7	0.0	1.3	0.9	0.0	0.0	0.6	0.3	1.6	2.8	6.3	0.5	0.5	0.7	0.4	484
	2212	1.7	2.4	1.8	1.9	0.5	0.7	1.6	0.0	1.6	1.1	0.0	0.0	0.6	0.3	0.6	2.3	2.8	0.6	0.3	0.9	0.5	413
	2301	0.6	0.4	0.3	0.3	0.1	0.2	0.4	0.0	0.4	0.4	0.0	0.0	0.2	0.1	0.4	2.4	1.4	0.3	0.1	0.3	0.2	226
	2303	4.7	6.8	5.3	3.3	0.7	2.0	3.9	0.0	2.5	2.1	0.0	0.0	1.1	0.6	1.9	3.9	9.2	1.3	0.4	0.9	0.6	622
23	2306	1.9	2.2	1.5	1.1	0.2	0.7	1.4	0.0	0.8	0.6	0.0	0.0	0.3	0.2	0.6	2.4	2.5	0.3	0.2	0.5	0.3	357
	2307	1.8	2.0	1.7	1.6	0.2	0.8	1.5	0.0	1.2	1.2	0.0	0.0	0.6	0.3	0.9	5.2	5.8	1.0	0.2	0.5	0.4	334
	2308	2.3	3.0	2.1	2.1	0.4	1.2	2.4	0.0	2.0	1.5	0.0	0.0	0.7	0.4	0.9	2.9	6.3	0.6	0.5	0.8	0.4	487
	2312	2.9	4.2	3.4	2.8	0.5	1.6	3.1	0.0	2.4	1.8	0.0	0.0	0.9	0.5	1.3	3.4	8.9	0.8	0.4	0.8	0.4	567
	2402	1.1	1.0	1.6	0.5	0.2	0.3	0.5	0.0	0.6	0.5	0.0	0.0	0.2	0.1	0.3	2.0	2.0	0.4	0.1	0.5	0.1	253
	2403	1.1	1.4	1.0	1.1	0.3	0.4	0.6	0.0	0.7	0.5	0.0	0.0	0.3	0.1	0.4	1.8	2.9	0.6	0.4	0.8	0.4	378
24	2404	2.5	3.9	3.2	2.4	0.7	1.6	3.1	0.1	2.3	1.9	0.0	0.0	0.9	0.4	1.3	3.7	6.7	1.1	0.5	0.9	0.5	583
	2405	2.3	3.2	2.5	2.6	0.5	1.2	2.1	0.0	1.8	1.4	0.0	0.0	0.7	0.3	1.0	3.1	6.9	1.0	0.5	1.0	0.6	513
	2407	1.9	2.4	4.0	0.8	3.2	0.7	1.9	0.1	1.1	1.1	0.0	0.0	0.5	0.3	1.0	2.0	3.3	0.9	0.2	0.7	0.4	478
	2408	1.4	2.3	1.4	1.6	0.6	0.9	1.5	0.1	1.7	1.5	0.0	0.0	0.7	0.4	0.9	2.2	6.0	1.0	0.6	0.9	0.6	429
	2410	4.2	2.6	8.1	1.1	0.8	1.7	5.5	0.0	1.9	2.2	0.0	0.0	0.6	0.3	1.2	2.8	2.9	0.4	0.2	0.5	0.2	324

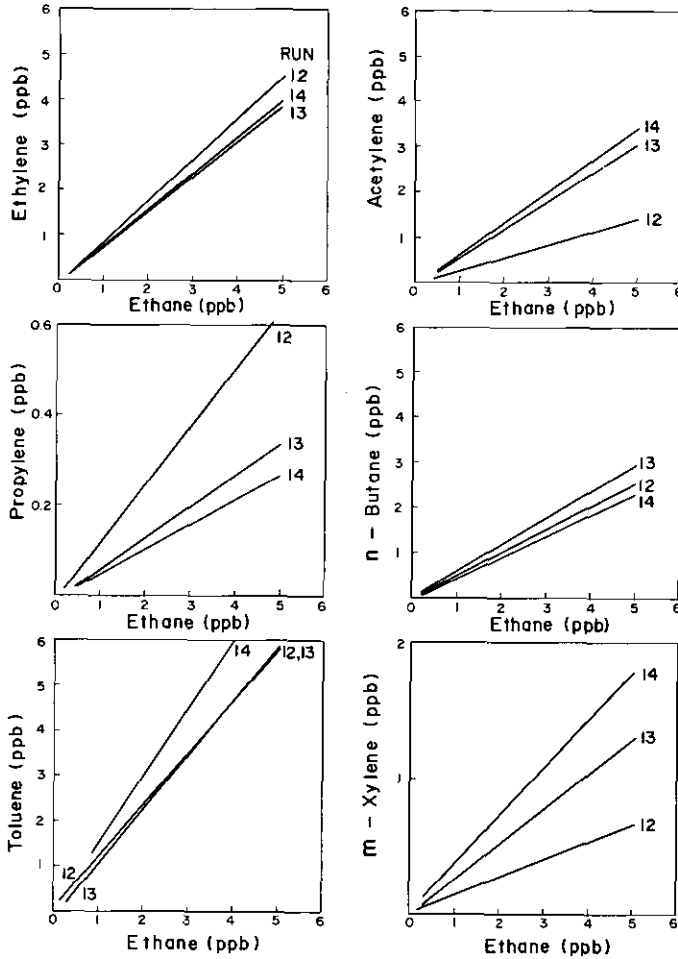


図 5 エタンと主な炭化水素との Run 別の濃度の相関図 (1982 年 7 月 22 日)  
Fig. 5 Correlation between typical 6 components of non-methane hydrocarbon and ethane in each flight on July 22, 1982

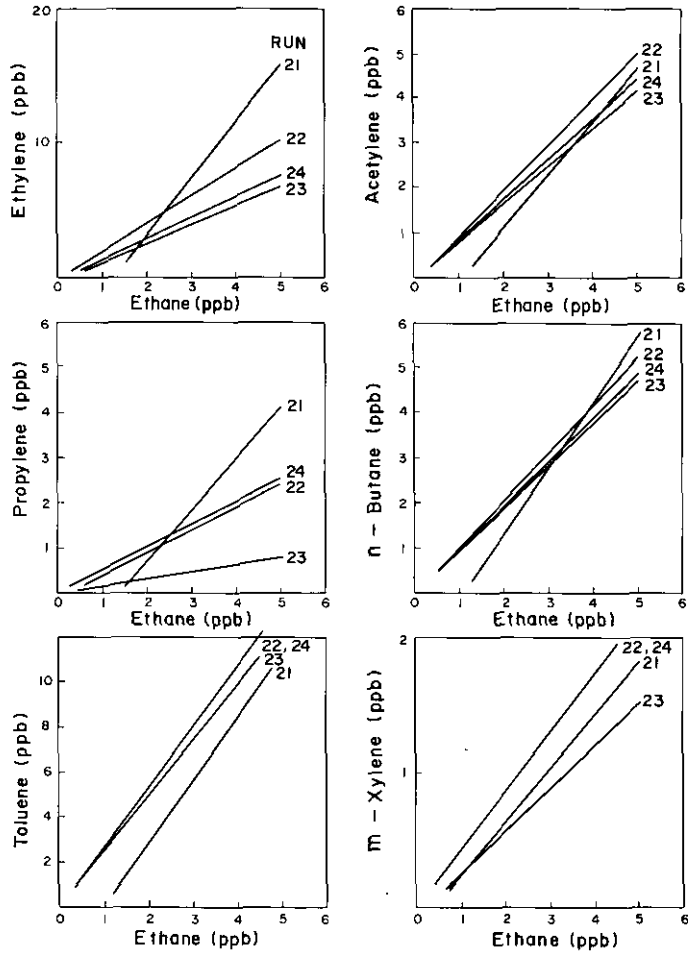


図 6 エタンと主な炭化水素との Run 別の濃度の相関図 (1982年7月23日)  
 Fig. 6 Correlation between typical 6 components of non-methane hydrocarbon and ethane in each flight on July 23, 1982

表 4 主な炭化水素の Run 別濃度の相関係数 (1982年7月22日)  
 Table 4 Correlation coefficients of the concentration of typical 6 components of non-methane hydrocarbon on July 22, 1982

	Ethylene	Acetylene	Propylene	<i>n</i> -Butane	Toluene	<i>m</i> -Xylene	
Run 12 (4)	Ethane	0.979	0.993	0.933	0.959	0.960	0.928
	Ethylene		0.992	0.953	0.991	0.901	0.867
	Acetylene			0.958	0.984	0.942	0.910
	Propylene				0.980	0.920	0.916
	<i>n</i> -Butane					0.896	0.871
	Toluene						0.993
Run 13 (10)	Ethane	0.963	0.973	0.926	0.940	0.954	0.909
	Ethylene		0.983	0.935	0.981	0.928	0.879
	Acetylene			0.942	0.982	0.965	0.928
	Propylene				0.934	0.911	0.907
	<i>n</i> -Butane					0.956	0.884
	Toluene						0.908
Run 14 (8)	Ethane	0.922	0.917	0.794	0.908	0.883	0.913
	Ethylene		0.943	0.909	0.958	0.920	0.958
	Acetylene			0.839	0.995	0.808	0.903
	Propylene				0.841	0.878	0.950
	<i>n</i> -Butane					0.809	0.902
	Toluene						0.949

注) Run 11 は省略した  
 ( ) 内は試料数

をRun別に示したものである。これらの図、表から上空におけるエタンと他の成分との濃度の相関性は、低い濃度であったブテン類を除いていずれも高く、特に反応性の低いアセチレン、プロパン、ブタン類、ペンタン類及び反応性の中程度のエチレンの相関性が高い傾向を示した。反応性の高いプロピレン、*m*-キシレン等はRunによってエタンとの比がかなり異なり、また相関性も低い、その原因はこれらの物質の光化学反応が反応性の低い他の物質に比較して進行しているためと考えられる。

22日と23日の結果は、相関性については類似した傾向を示したが、図3、図4を比較した場合、一次回帰式の勾配が両日で異なっているが、その原因については両日の気象状態及びサンプリング地点の相異のためと考えられる。

表 5 主な炭化水素の Run 別濃度の相関係数 (1982 年 7 月 23 日)  
 Table 5 Correlation coefficients of the concentration of non-methane hydrocarbon on  
 July 23, 1982

		Ethylene	Acetylene	Propylene	<i>n</i> -Butane	Toluene	<i>m</i> -Xylene
Run 21 (14)	Ethane	0.943	0.902	0.934	0.926	0.934	0.838
	Ethylene		0.930	0.993	0.964	0.969	0.804
	Acetylene			0.937	0.912	0.925	0.904
	Propylene				0.970	0.975	0.812
	<i>n</i> -Butane					0.943	0.807
	Toluene						0.843
Run 22 (9)	Ethane	0.977	0.968	0.962	0.970	0.935	0.954
	Ethylene		0.986	0.983	0.989	0.939	0.963
	Acetylene			0.962	0.976	0.939	0.972
	Propylene				0.995	0.961	0.942
	<i>n</i> -Butane					0.957	0.968
	Toluene						0.918
Run 23 (5)	Ethane	0.993	0.986	0.980	0.990	0.971	0.990
	Ethylene		0.993	0.990	0.998	0.976	0.977
	Acetylene			0.990	0.997	0.994	0.976
	Propylene				0.996	0.978	0.982
	<i>n</i> -Butane					0.984	0.982
	Toluene						0.964
Run 24 (6)	Ethane	0.991	0.954	0.688	0.974	0.967	0.969
	Ethylene		0.972	0.653	0.990	0.981	0.960
	Acetylene			0.485	0.944	0.988	0.951
	Propylene				0.678	0.557	0.621
	<i>n</i> -Butane					0.954	0.915
	Toluene						0.972

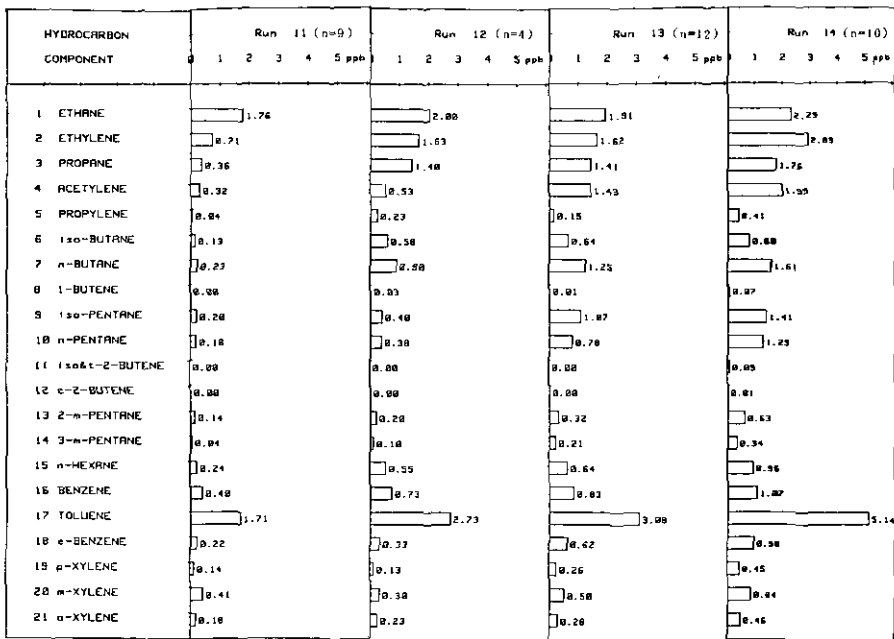


図 7 Run 別に示した成分別炭化水素の平均濃度 (1982年7月22日)  
 Fig. 7 Mean concentration of non-methane hydrocarbons in each flight on July 22, 1982

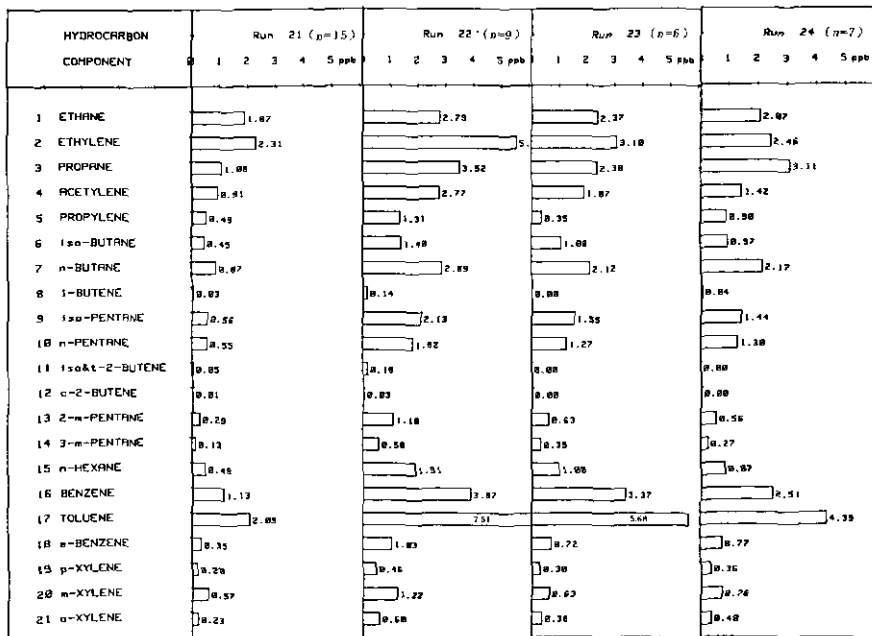


図 8 Run 別に示した成分別炭化水素の平均濃度 (1982年7月23日)  
 Fig. 8 Mean concentration of non-methane hydrocarbons in each flight on July 23, 1982

以上の結果から、関東南部地域の下層大気中においては、成分別炭化水素の組成は、反応性の低い物質についてはかなり一定していると考えられるが、反応性の高い物質については経時的な濃度変動が大きいことが認められた。

## 5 まとめ

関東南部地上空において、1982年7月22日、23日の両日、航空機を用いて大気を採取し21成分の炭化水素の分析を行い、濃度分布、炭化水素成分間の相関性について検討し、次の結果が得られた。

(1) 22日早朝は無風ないし弱風であったが、13時頃より海風が入り込む気象状態であった。また23日は南～南東の風が卓越していた。成分別炭化水素濃度は、両日も埼玉県東部及び都心地域において高い値を示し、OHREACも同様の傾向であった。高い濃度を示した成分は、トルエン、エチレン、エタン、プロパン、アセチレン、*n*-ブタン等であった。

(2) エタンと他の成分との相関性は、低い濃度であったブテン類を除いて、いずれもかなり高く、特に光化学反応性の低いアセチレン、プロパン、ブタン類、ペンタン類及び反応性の中程度のエチレンの相関性が高い傾向を示した。反応性の高いプロピレン、*m*-キシレン等はエタンとの比がRunによってかなり異なり、また相関性も低いがこの原因は、これらの物質の光化学反応の進行が反応性の低い他の物質に比較して早いためと考えられる。

## 謝 辞

本研究におけるデータ解析は、主に神奈川県公害センター才木義夫、櫻村広秋両氏の協力によってなされたものでありここに深く感謝します。

## 引 用 文 献

- 1) 環境庁大気保全局 (1982): 光化学大気汚染防止のための炭化水素類対策について. 公害と対策, 18, 998-1007.
- 2) 神奈川県公害対策事務局 (1975): 神奈川県における炭化水素物質の蒸発防止に関する調査報告書.
- 3) 清水昌彦・落合昭吾・才木義夫・須山芳明・角谷信昭 (1983): 塗装工程からの炭化水素系物質排出実態調査 (I) 塗装施設および処理施設からの排出状況. 第24回大気汚染学会講演要旨集, 567.
- 4) 森田剛史・小島幸夫・須山芳明・才木義夫 (1983): 塗装工程からの炭化水素系物質排出実態調査 (II) 排出成分について. 第24回大気汚染学会講演要旨集, 568.
- 5) 柳原 茂・嶋田 勇・篠山鋭一・千阪文武・斉藤敬三・石井 猛 (1976): 有機溶剤等の光化学反応性. 機械技術研究所報告, 86.
- 6) 須山芳明・櫻村広秋・才木義夫・山本明夫 (1983): 塗料溶剤等に使用される炭化水素系物質の光化学反応性. 大気汚染学会誌, 18, 346-352.
- 7) 柳原 茂・嶋田 勇・篠山鋭一・斉藤敬三・千阪文武・石井 猛 (1976): 自動車排出ガスなどの光化学反応性. 自動車技術会論文集, 12, 11-19.

- 8) 八巻直臣・喜多孝彰・吉田耕一・高橋猛夫・坂田 衛 (1976) : ガソリン組成の変化に対応する自動車排ガス組成変化に関する調査—炭化水素成分の分析. 島津評論, **33**, 133-194.
- 9) Deckert, I. S., R. G. Lunche and R. C. Murry (1958) : Control of vapors from bulk gasoline loading. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **8**, 223-233.
- 10) 櫻村広秋・須山芳明・才木義夫・山本明夫・氷見康二 (1983) : 自動車へのガソリン給油時における炭化水素の排出量. 大気汚染学会誌, **18**, 432-438.
- 11) 櫻村広秋・須山芳明・才木義夫・山本明夫 (1984) : ガソリンおよびナフサの蒸発炭化水素混合物の光化学反応性. 大気汚染学会誌, **19**, 121-128.
- 12) 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.
- 13) Edinger, J. G. (1973) : Vertical distribution of photochemical smog in the Los Angeles basin. *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 247-252.
- 14) 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.
- 15) 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.
- 16) 神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会 (1978~1980) : 神奈川県臨海地区大気汚染調査報告書.
- 17) 若松伸司・鈴木 睦・畠野昌治 (1983) : 低層大気中における光化学反応モデルの評価. 大気汚染学会誌, **18**, 164-174.
- 18) 国立公害研究所 (1982) : 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. 国立公害研究所研究報告, 第32号, 178 p.
- 19) 国立公害研究所 (1983) : 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2)—昭和54年度 特別研究中間報告. 国立公害研究所研究報告, 第44号, 161 p.
- 20) 鶴野伊津志・若松伸司・R. A. Wadden・昆野信也・古塩英世 (1984) : 環境大気中における非メタン炭化水素の光化学反応性の評価. 国立公害研究所研究報告, 第61号, 29-45.
- 21) Akimoto, H. and F. Sakamaki (1983) : Correlation of the ozone formation rates with hydroxyl radical concentration in the propylene-nitrogen oxide-dry air system : effective ozone formation rate constant. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 94-99.
- 22) 国立公害研究所 (1985) : 炭化水素-窒素酸化物-硫黄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2). 国立公害研究所研究報告, 第72号.
- 23) Atkinson, R., K. R. Darnall, A. M. Winer, A. C. Lloyd and J. N. Pitts (1979) : Kinetics and mechanism of the reactions of the hydroxyl radical with organic compounds in the gas phase. *Advance in Photochemistry* (J. N. Pitts, G. S. Hammond, K. Gollnick and D. Grosjean ed.), **11**, 375-388.
- 24) Darnall, K. R., A. C. Lloyd, A. M. Winer and J. N. Pitts (1976) : Reactivity scale for atmospheric hydrocarbons based on reaction with hydroxyl radical. *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 692-696.
- 25) Darnall, K. R., R. Atkinson and J. N. Pitts (1978) : Rate constants for the reaction of the OH radical with selected alkanes at 300k. *J. Phys. Chem.*, **82**, 1511-1584.
- 26) Winer, A. M., K. R. Darnall, R. Atkinson and J. N. Pitts (1979) : Smog chamber study of the correlation of hydroxyl radical rate constants with ozone formation. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 822-826.



- 27) Westberg, H. H., R. A. Rasmussen and M. Holden (1974) : Gaschromatographic analysis of ambient air for light hydrocarbons using a chemically bonded stationary phase. *Anal. Chem.*, **46**, 1582-1854.
- 28) 須山芳明・才木義夫・山本明夫 (1981) : 環境大気中における低沸点炭化水素の分析方法の検討. 第 22 回大気汚染学会講演要旨集, 479.
- 29) Dodge, M. C. (1977) : Effect of selected parameters on predictions of a photochemical model. EPA-600/3-77-046.

## II-4 環境大気中における炭化水素組成と発生源推定モデル

### Hydrocarbon Composition in the Environmental Atmosphere and its Source Reconciliation Model

鵜野伊津志<sup>1</sup>・若松伸司<sup>1</sup>・Richard A. WADDEN<sup>2</sup>

昆野信也<sup>3</sup>・古塩英世<sup>4</sup>

Itsushi UNO<sup>1</sup>, Shinji WAKAMATSU<sup>1</sup>, Richard A. WADDEN<sup>2</sup>

Shinya KONNO<sup>3</sup> and Hideyo KOSHIO<sup>4</sup>

#### 要 旨

1981年7月16日～17日に首都圏上空で測定された192個の炭化水素組成データを利用して炭化水素発生源の環境大気中への寄与の割合をChemical Element Balanceに基づく発生源推定モデルで検討した。

計算はGC-FIDで同定された18成分の炭化水素組成を光化学反応性を考慮して二つのグループに分けて行った。測定した全データの平均組成より炭化水素発生源として、自動車排ガス28%、石油精製系34%、塗装溶剤系28%の寄与が示された。これらの中で、自動車排ガスと塗装溶剤系の寄与は発生源調査報告とよい一致を示したが、石油精製系は同報告よりも高い値を示した。

1日に6回行われたRunの平均組成を利用して各発生源寄与の時間変化をとらえた。その結果、自動車排ガスの寄与は日中から夕方にかけて増加し、塗装溶剤系は日中にピークを持つこと、石油精製系は観測が行われた2日間についてそれぞれ異なったパターンを示した。本論文の結果は、各発生源の排出パターンに密接に関連しており実際の環境データをもとにし発生源推定モデルの有効性を示した結果と考えられる。

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
2. 昭和58年度 国立公害研究所客員研究員 (イリノイ大学)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: University of Illinois at Chicago, P. O. BOX 6998, Chicago Illinois 60680, U. S. A.
3. 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)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Saitama Institute of Environmental Pollution, Kamiokubo Higashi 639, Urawa, Saitama 338, Japan.
4. 昭和54年～57年度 国立公害研究所客員研究員 (川崎市公害研究所 〒210 川崎市川崎区田島町20-2)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Kawasaki Municipal Research Institute of Environmental Protection, Tajima 20-2, Kawasaki, Kanagawa 210, Japan.

**Abstract**

The source reconciliation based on the chemical element balance method was applied to the hydrocarbon data set collected over the Tokyo Metropolitan Area from July 16-17, 1981.

Eighteen components of hydrocarbon were identified by the GC-FID method, and these components were divided into two groups according to the difference of the photochemical reactivity. Source reconciliation was conducted for each hydrocarbon group and then the source coefficients were adjusted. The average source contributions of 28% vehicle exhaust, 34% petroleum refineries and 28% paint solvent were obtained from the full average hydrocarbon concentration data. The source contributions of vehicle exhaust and paint solvent were reasonable compared with the source inventory studies results, but the contribution from petroleum refineries showed a higher value.

The hourly variation of the source contributions were also calculated using the average of each run. The results show that the contribution of vehicle exhaust increased in the afternoon to evening, the paint solvent had its peak in daytime, the petroleum refineries showed a different pattern on each day. These results indicate the significance of the hydrocarbon source reconciliation technique based on the ambient data.

1 はじめに

夏期に多発する光化学大気汚染は、一次汚染質として環境中に排出された窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) と炭化水素 (HC) が太陽光の下で複雑な光化学反応を行うことにより発生する。光化学汚染において問題となる最大オゾン濃度は、NO<sub>x</sub>の初期濃度の1/2乗に比例するが<sup>1)</sup>、HC成分は最大オゾン濃度に達する時間を早める効果があり、NO<sub>x</sub>とHCの発生源をそれぞれ適切に規制することが環境政策として重要である。

首都域における炭化水素の主要な発生源は自動車排ガスなどの燃焼に伴う発生源と、石油精製・石油化学プラント、給油所、塗装溶剤などからの蒸発発生源であり、それぞれの発生源が固有の炭化水素組成分布をもち、その光化学反応性も大きく異なっている<sup>2)</sup>。しかし、炭化水素の発生量に関する情報は、その原単位が、生産量・出荷量・使用推定量などの年間値をもとにしており、実際の環境大気中に排出される“定性的”パターンを示しているにすぎない。それ故、環境大気中でのHC成分の発生源変動を環境データから正しくとらえることは、HC発生源の規制戦術と関連し重要であり、環境データを用いた適切な発生源推定モデルの展開が必要である<sup>3)</sup>。

発生源推定モデルは、種々の発生源から排出される汚染質の組成比が、大気中での移流拡散過程においても維持されモニタリング点 (Receptor) に達するという仮定のもとに、Chemical Element Balance (CEB)<sup>4)</sup>を適用し

$$y_i = \sum_{j=1}^N z_{ij} \beta_j + \varepsilon_i \quad (1)$$

なる回帰式により記述できる。ここで  $y_i$  は  $i$  成分の環境測定値 ( $i$ - $\mu\text{g}/\text{total } \mu\text{g}$ ),  $z_{ij}$  は  $j$  発生源から発生する  $i$  成分の重量比,  $N$  は発生源の数,  $\beta_j$  は  $j$  発生源の寄与係数 (以下, 発生源係数と呼ぶ),  $\varepsilon_i$  は誤差項を意味する。発生源の寄与の推定は, 環境測定値  $y_i (i=1, 2, \dots, M)$  に最小二乗法を用いて発生源係数  $\beta_j (j=1, 2, \dots, N)$  を解くことで行われる。

CEBに基づく発生源推定モデルの適用は, 重金属などのエアロゾル成分 (Total Suspended Particle; TSP) について多数報告されており<sup>5-9)</sup>, TSPを用いたモデルの適用については Watson<sup>10)</sup> が広範なレビューを行っている。一方, HCを利用したものでは, 比較的反応性の低いパラフィン類を用い, HCの発生源として自動車排ガス, ガソリン・ガソリン蒸気, 天然ガスなどの寄与を同定したものが多し。Mayrsohnら<sup>11,12)</sup>は, Los Angelesにおいて, 自動車排ガス 53%, ガソリン 12%, ガソリン蒸気 10%, 商用天然ガス 5%, 天然ガス 19%等の寄与を報告している。一方, Nelsonら<sup>13)</sup>は Sydneyにおいて 15成分の HC成分で五つの発生源の同定を行い, 自動車排ガス  $36 \pm 4\%$ , 石油系からの蒸発  $32 \pm 4\%$ , 溶剤系  $23 \pm 4\%$ を報告している。

本研究では, 1981年7月16日~17日に関東地域上空で得られた192個の炭化水素データに対して, 発生源推定を行う。モデルの適用に当たっては, 光化学反応によるHCの組成比の変化の影響, 推定モデルの結果の誤差解析を考慮して, 東京地域における炭化水素発生源の環境への寄与の割合や, その時間変化を明らかにする。さらに, 推定結果の妥当性の検証を, 移流・拡散モデルを用いたシミュレーションを利用して行う。以下, 第2章において, 本論文で扱う観測データとHC組成の概要を示し, 続いて3章以後において発生源推定モデルとその結果の検討を行う。

## 2 観測データと炭化水素組成

### 2.1 観測データ

本論文で扱う炭化水素データは, 国立公害研究所が1981年7月16日~17日にかけて航空機を用いて実施した関東地域における光化学大気汚染の立体観測の結果である<sup>14,15)</sup>。観測は典型的な夏の天候の下で, 海陸風の交替が顕著なときに実施された。

測定は1日に6Runずつ実施され, ガス状汚染質 ( $\text{No}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ), u. v. 放射, 温湿度, 気圧, 緯度・経度を, 3~4秒ごとに平均し航空機内のデータロガーで磁気テープに収録した。航空機中での炭化水素のサンプリングはIII型真空ビン<sup>16)</sup>を利用して行い, 分析は着陸後にメタン・非メタン炭化水素を非メタン炭化水素計 (島津 HCM-3AS, 以下 NMHC 計),  $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$  の18成分について組成分析を FID-GC (島津 GC-4CM) を用いて行った。炭化水素のサンプル数は早朝に多く, 混合層が発達するにつれて少なくとられ, 各 Run ごとのデータの平均組成を利用することで, 東京上空における平均的炭化水素組成の時間変化の "スナップ (snapshot)" をとらえた。

図1には, 7月16日 (観測第1日目) に実施した6回の Run のフライトコース, 炭化水素のサンプリング点, 及び, 350 m の高度における流跡線を示す。図2には, 関東地域23地点でパイロットバルーンで観測された350 m の高度における気流の時間変化の概要を示す。

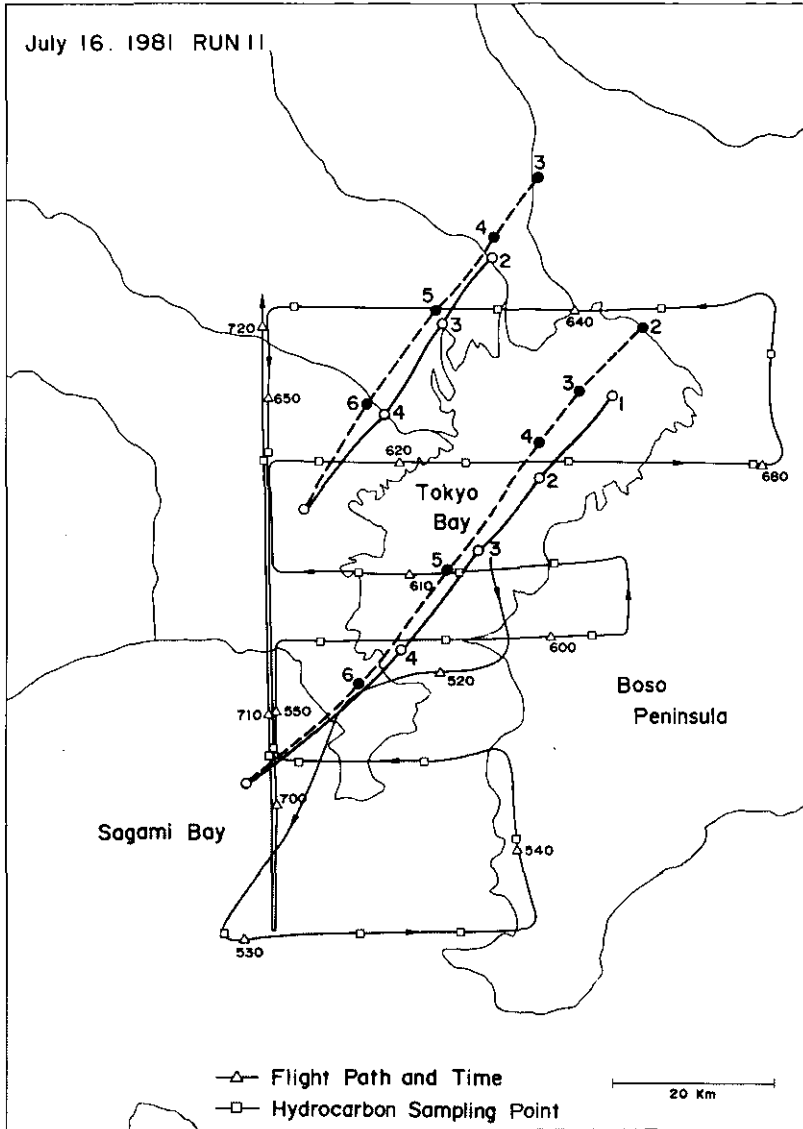


図 1(a) フライトコース, 炭化水素サンプリング点, 及び 350 m の高度における流跡線 (図中○と●)

Fig. 1(a) Flight path and hydrocarbon sampling points (open squares)  
The open and solid circles shown the backward trajectory at the 350m altitude calculated using the pilot-balloon observation data.

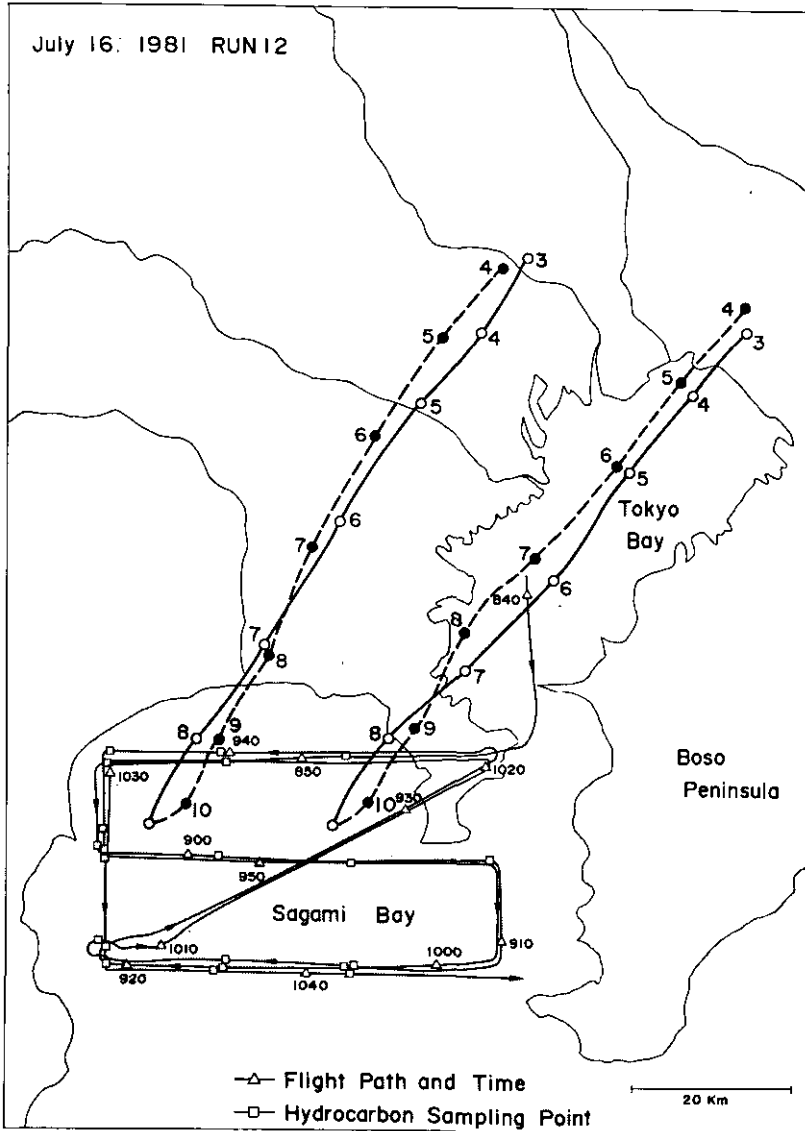


図 1(b) フライトコース、炭化水素サンプリング点、及び 350 m の高度における流跡線 (図中○と●)

Fig.1(b) Flight path and hydrocarbon sampling points (open squares)

The open and solid circles shown the backward trajectory at the 350m altitude calculated using the pilot-balloon observation data.

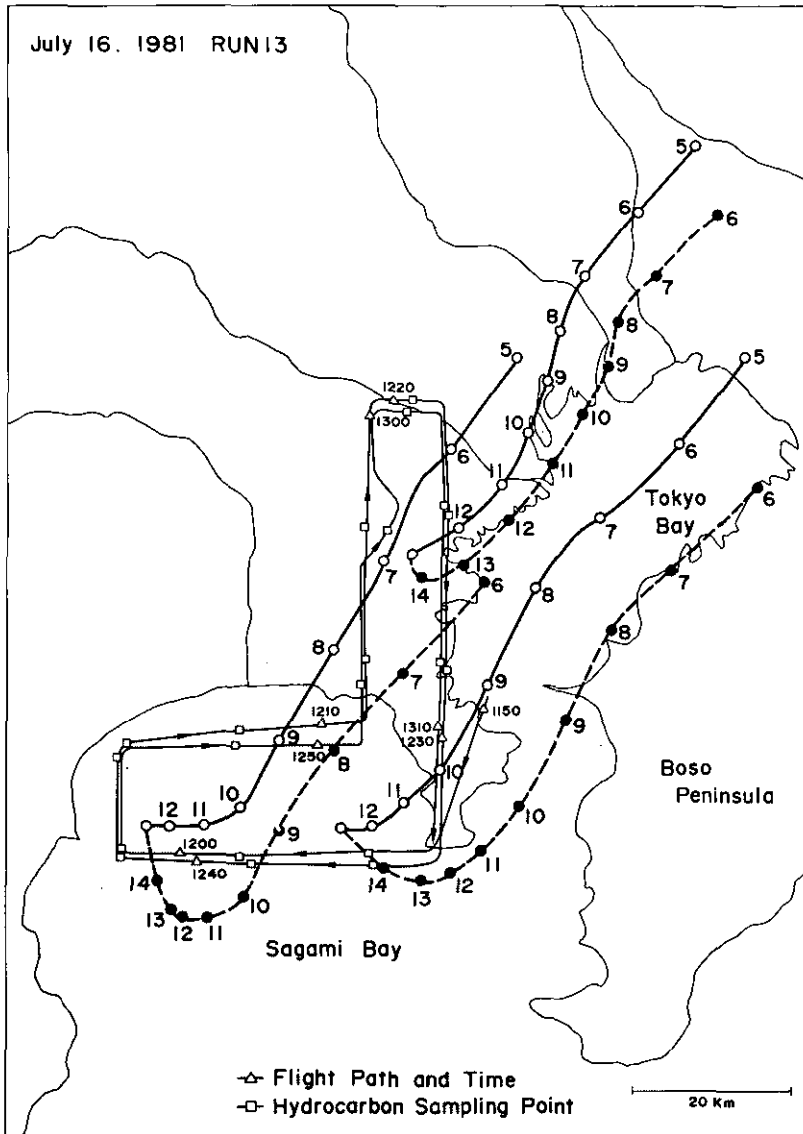


図 1(c) フライトコース, 炭化水素サンプリング点, 及び 350 m の高度における流跡線 (図中○と●)

Fig.1(c) Flight path and hydrocarbon sampling points (open squares)

The open and solid circles shown the backward trajectory at the 350m altitude calculated using the pilot-balloon observation data.

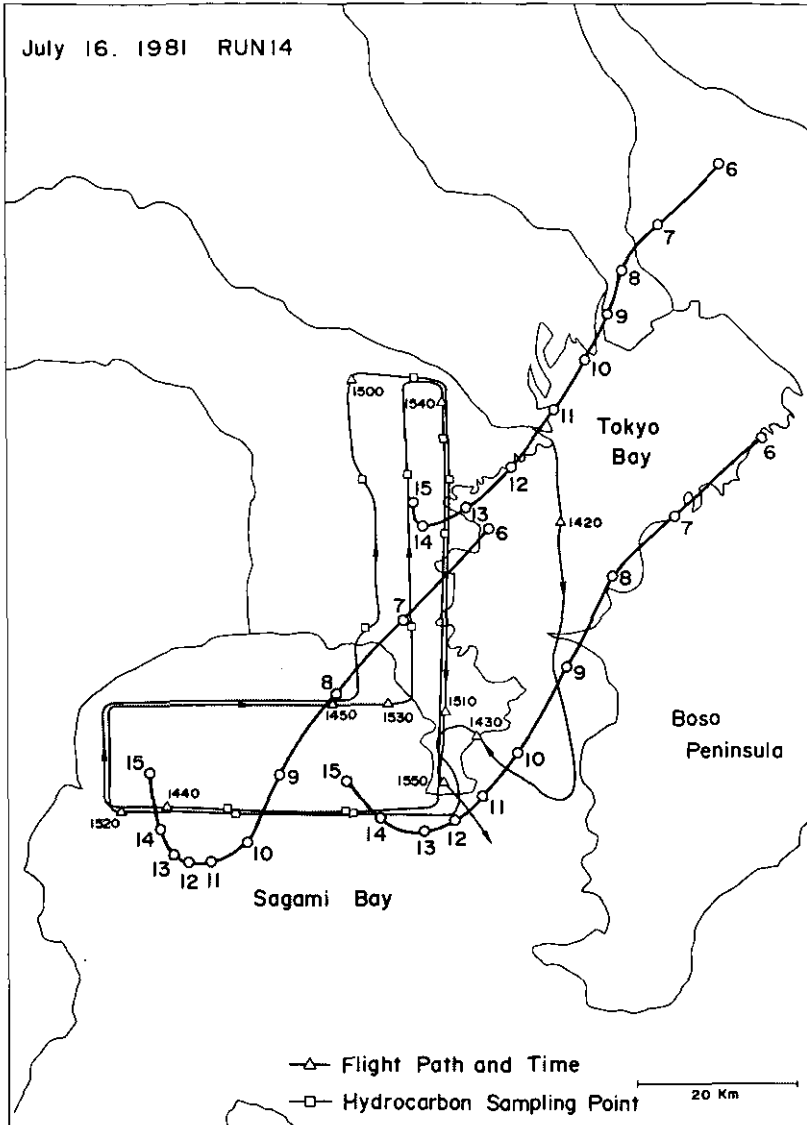


図 1(d) フライトコース, 炭化水素サンプリング点, 及び 350 m の高度における流跡線 (図中○と●)

Fig. 1(d) Flight path and hydrocarbon sampling points (open squares)  
The open and solid circles shown the backward trajectory at the 350m altitude calculated using the pilot-balloon observation data.



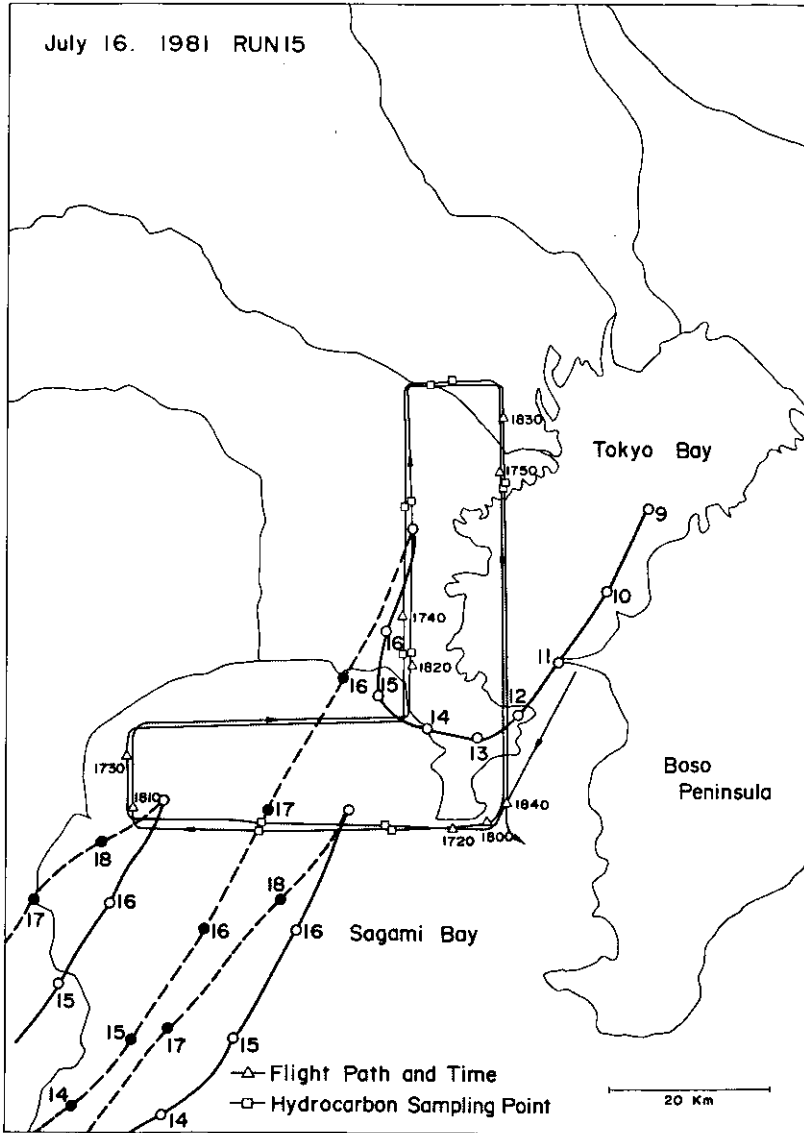


図 1(e) フライトコース, 炭化水素サンプリング点, 及び 350 m の高度における流跡線 (図中○と●)

Fig.1(e) Flight path and hydrocarbon sampling points (open squares)  
The open and solid circles shown the backward trajectory at the 350m altitude calculated using the pilot-balloon observation data.

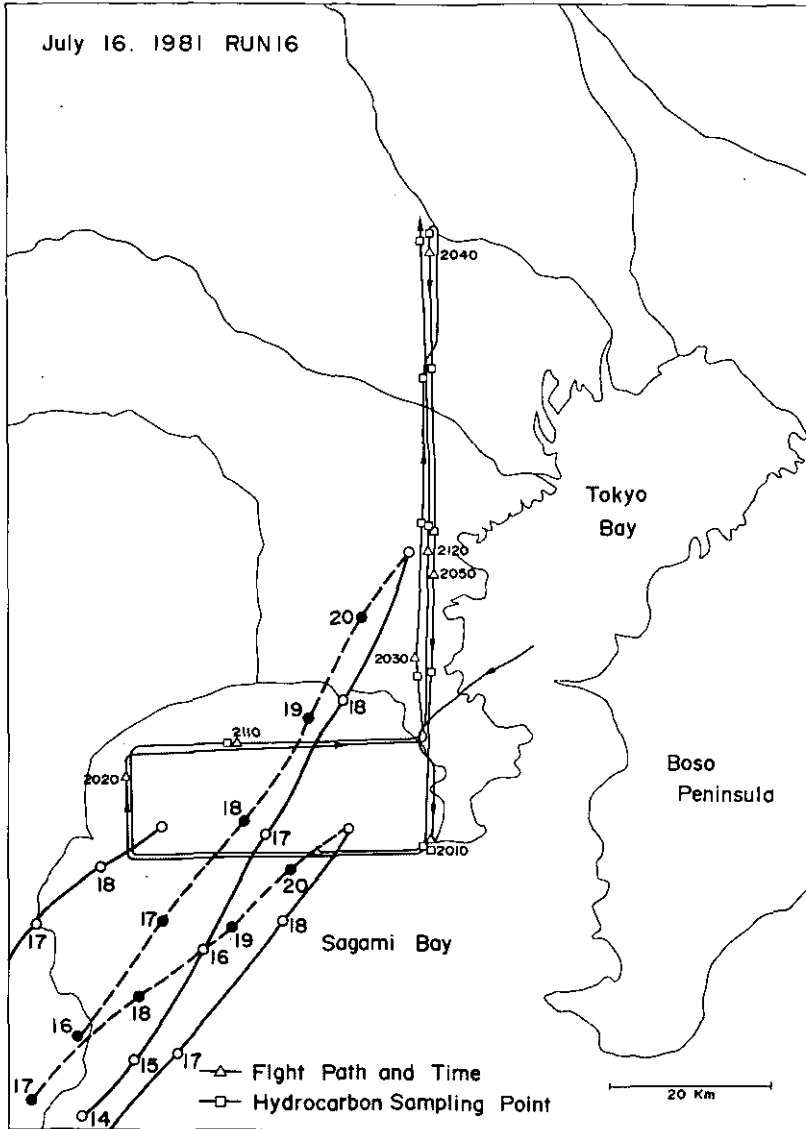


図 1(f) フライトコース, 炭化水素サンプリング点, 及び 350 m の高度における流跡線 (図中○と●)

Fig. 1(f) Flight path and hydrocarbon sampling points (open squares)  
 The open and solid circles shown the backward trajectory at the 350m altitude calculated using the pilot-balloon observation data.

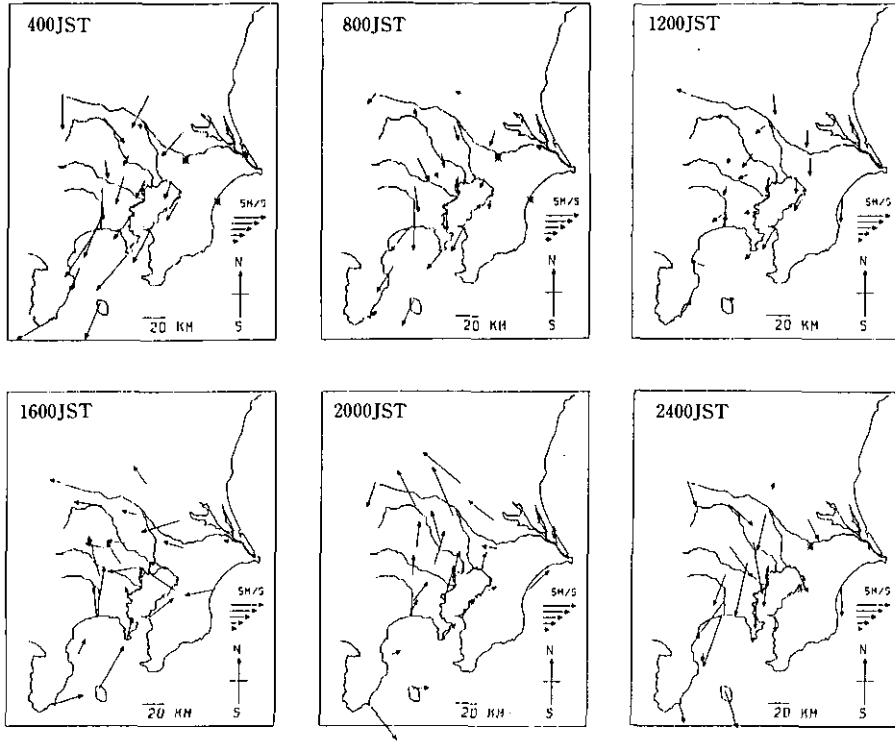


図 2 パイロットバルーン観測による350mの高度の風系の変化(1981年7月16日)  
 Fig. 2 Wind pattern at the 350m altitude observed by pilot-balloon network (July 16, 1981)

図1, 2より明らかなように, 未明~午前中にかけては北~北東の気流(陸風)が卓越し, 首都域の汚染質は相模湾上に輸送され, 海風の侵入とともに日中~夕刻にかけて汚染質は内陸部へと輸送され, 再び, 翌日の陸風へとつながる。すなわち, 汚染質は関東平野内に trap される状態を呈しており, 図1の流跡線はこのような現象を示したものである。なお, 7月17日(観測第2日目)のフライト・コースは前日とはほぼ同じであり, 気流も同様のパターンを示した。

表1には, 全データの炭化水素の平均濃度(ppb), 重量パーセント濃度(%)及び, 各成分のOHラジカルとの反応速度定数を示す。

表2には, 各Runごとの平均組成を示す。これらの表より, トルエンの重量濃度(%)が常に最大で, 20~30%を示し炭化水素組成の一つの特徴を呈している。一方, 2日目の方が全般的にプロパンの濃度が高く1日目とは少し現象が異なっている。一般的に, 炭化水素濃度は日中にピークを示す。これは, 炭化水素発生源の時間変動に起因しており, 以下において, このRun平均値を解析の基礎データとして利用する。

表 1 東京上空で1981年7月16日～17日に測定された炭化水素の全平均組成  
 Table 1 Average hydrocarbon concentration measured aloft over Tokyo July 16-17, 1981, based on 192 samples

component	ppb <sup>a</sup>	wt%	mole wt	$k_{OH}^b$
Ethane	2.4(2.91)	3.3	30.70	$4.1 \times 10^2$
Ethylene	2.2(3.49)	2.8	28.05	$1.2 \times 10^4$
Acetylene	2.0(1.23)	2.4	26.04	$1.0 \times 10^3$
Propane	5.4(13.6)	10.9	44.10	$2.8 \times 10^3$
Propylene	0.3(0.70)	0.6	42.08	$3.7 \times 10^4$
<i>i</i> -Butane	1.3(1.42)	3.3	58.12	$4.0 \times 10^3$
<i>n</i> -Butane	2.4(3.03)	6.4	58.12	$4.8 \times 10^3$
<i>i</i> -Pentane	2.1(2.68)	7.0	72.15	$5.1 \times 10^3$
<i>n</i> -Pentane	1.7(2.38)	5.7	72.15	$7.4 \times 10^3$
2- <i>M</i> -Pentane	0.8(0.86)	3.2	86.18	$7.4 \times 10^3$
3- <i>M</i> -Pentane	0.4(0.46)	1.6	86.18	$1.0 \times 10^4$
<i>n</i> -Hexane	1.5(2.58)	6.0	86.18	$8.7 \times 10^3$
Benzene	1.8(1.15)	6.5	78.11	$2.1 \times 10^2$
Toluene	5.3(3.66)	22.3	92.14	$9.0 \times 10^3$
<i>E</i> -Benzene	1.3(1.13)	6.4	106.17	$1.2 \times 10^4$
<i>p</i> -Xylene	0.7(0.61)	3.2	106.17	$1.9 \times 10^4$
<i>m</i> -Xylene	1.0(0.90)	4.6	106.17	$3.3 \times 10^4$
<i>o</i> -Xylene	0.8(0.75)	3.8	106.17	$2.0 \times 10^4$
100.0%				

a study period mean (standard deviation :  $\sigma$ ) ; 192 samples

b unit [ $\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ ].

## 2.2 発生源組成分布

式(1)に示したCEBに基づく発生源推定モデルでは、各発生源に固有の組成分布 ( $z_{ij}$ ) を決める必要がある。首都域における主要な炭化水素発生源は、前述のように自動車排ガス、石油精製(油槽所を含む)・石油化学プラント、ガソリン給油所、塗装溶剤などであり、それらの平均的発生源組成は、若松ら<sup>2)</sup>により報告されている。

光化学大気汚染対策に関連した炭化水素発生源に関する調査報告<sup>17)</sup>によれば自動車排ガスは関東地域における昭和52年度の推計値で19.5万t/yであり全炭化水素排出量の約32%を占める。自動車排ガス量の時間変化は、車の走行パターンに密接に関連しており、未明から早朝にかけて減少する。また、地域分布は、主要幹線と東京都内で高い。石油精製・石油化学プラントからの蒸

表 2 1981年7月16日~17日のRunごとの平均値  
Table 2(a) Average Data of each run, 16 July 1981.

	RUN 11	RUN 12	RUN 13	RUN 14	RUN 15	RUN 16
Time (JST) <sup>a</sup>	5:29-7:16	8:52-10:37	11:55-13:08	14:35-15:43	17:21-18:31	20:10-21:27
Sample	23	19	19	11	11	12
NMHC (ppmC)	0.28	0.35	0.46	0.41	0.37	0.32
O <sub>3</sub> (ppm)	0.036	0.084	0.164	0.172	0.157	0.124
NO <sub>x</sub> (ppm)	0.014	0.018	0.018	0.019	0.014	0.018
Ethane	0.75[ 2.3] <sup>b</sup>	1.31[ 2.4]	2.63[ 2.3]	3.15[ 3.7]	1.87[ 3.3]	1.27[ 3.4]
Ethylene	1.04[ 3.0]	1.89[ 3.2]	2.89[ 2.3]	2.53[ 2.8]	1.04[ 1.7]	0.62[ 1.6]
Acetylene	0.54[ 1.5]	1.83[ 2.9]	2.97[ 2.2]	2.59[ 2.6]	2.19[ 3.3]	1.42[ 3.3]
Propane	0.67[ 3.0]	2.03[ 5.4]	5.31[ 6.7]	4.19[ 7.2]	2.92[ 7.5]	1.85[ 7.2]
Propylene	0.22[ 0.9]	0.21[ 0.5]	0.45[ 0.5]	0.35[ 0.6]	0.15[ 0.4]	0.07[ 0.3]
<i>i</i> -Butane	0.25[ 1.5]	0.78[ 2.7]	1.76[ 2.9]	1.83[ 4.1]	0.96[ 3.3]	0.71[ 3.7]
<i>n</i> -Butane	0.47[ 2.8]	1.44[ 5.0]	3.55[ 5.9]	3.58[ 8.1]	1.79[ 6.1]	1.36[ 7.0]
<i>i</i> -Pentane	0.45[ 3.3]	1.28[ 5.5]	3.59[ 7.4]	3.50[ 9.8]	1.88[ 7.9]	1.26[ 8.1]
<i>n</i> -Pentane	0.37[ 2.8]	0.93[ 4.0]	2.91[ 6.0]	2.83[ 7.9]	1.44[ 6.0]	1.03[ 6.6]
2- <i>M</i> -Pentane	0.26[ 2.3]	0.70[ 3.6]	1.30[ 3.2]	1.10[ 3.7]	0.66[ 3.3]	0.42[ 3.3]
3- <i>M</i> -Pentane	0.10[ 0.9]	0.36[ 1.9]	0.69[ 1.7]	0.55[ 1.9]	0.47[ 2.4]	0.19[ 1.5]
<i>n</i> -Hexane	0.62[ 5.5]	0.97[ 5.0]	6.04[14.8]	1.56[ 5.2]	0.98[ 4.9]	0.58[ 4.5]
Benzene	0.64[ 5.2]	1.49[ 7.0]	2.54[ 5.7]	2.06[ 6.3]	1.65[ 7.5]	1.14[ 7.9]
Toluene	2.40[22.6]	4.82[26.6]	8.05[21.1]	6.03[21.6]	4.70[25.3]	2.87[23.5]
<i>E</i> -Benzene	0.95[10.3]	1.18[ 7.5]	2.38[ 7.2]	1.37[ 5.7]	0.95[ 5.9]	0.67[ 6.4]
<i>p</i> -Xylene	0.98[10.7]	0.70[ 4.5]	0.84[ 2.5]	0.55[ 2.3]	0.43[ 2.6]	0.32[ 3.1]
<i>m</i> -Xylene	1.01[11.0]	1.01[ 6.4]	1.41[ 4.3]	0.91[ 3.8]	0.74[ 4.6]	0.52[ 4.9]
<i>o</i> -Xylene	0.96[10.4]	0.94[ 6.0]	1.10[ 3.3]	0.67[ 2.8]	0.64[ 3.9]	0.42[ 3.9]

発による発生は京浜・京葉の両臨海工業地域に集中しており、それぞれ3.1、1.4万 t/y 程度の排出量がある。ガソリン給油所からの発生は、主要幹線道路沿いに集中しており、2.5万 t/y の寄与を持っている。また、塗装溶剤の使用に伴う発生は、東京都市部と京浜工業地域に集中しており、全体で20万 t/y の排出量がある。

図3には、これらの五つの主要発生源の変動パターン<sup>18)</sup>を考慮し、図4に示したグリッド領域内における全排出量の時間変化を示した。これによると、日中には塗装溶剤、自動車排ガス、石油精製の各発生源からで全体の大部分を占める。一方、それ以外の時間帯には自動車排ガスの占める割合が圧倒的である。

表3には、1981年に組成分析された18成分についての各発生源からの炭化水素組成分布を示す。

(b) Average Data of each run, 17 July 1981.

	RUN 21	RUN 22	RUN 23	RUN 24	RUN 25	RUN 26
Time (JST) <sup>a</sup>	5:20-6:53	8:24-9:55	11:31-12:41	14:20-15:31	17:18-18:18	20:08-21:07
Sample	24	19	20	12	12	11
NMHC (ppmC)	0.44	0.39	0.54	0.42	0.34	0.33
O <sub>3</sub> (ppm)	0.051	0.089	0.170	0.188	0.168	0.129
NO <sub>x</sub> (ppm)	0.022	0.020	0.021	0.023	0.012	0.012
Ethane	4.20[ 4.2] <sup>b</sup>	2.41[ 3.9]	4.14[ 3.1]	2.70[ 3.8]	1.80[ 4.8]	1.62[ 3.8]
Ethylene	5.17[ 4.8]	2.79[ 4.2]	2.67[ 1.9]	1.36[ 1.8]	0.52[ 1.3]	0.89[ 2.0]
Acetylene	2.12[ 1.8]	1.72[ 2.4]	3.41[ 2.2]	2.33[ 2.8]	1.77[ 4.1]	1.69[ 3.5]
Propane	12.99[18.9]	3.81[ 8.9]	14.76[16.3]	4.40[ 9.1]	2.42[ 9.5]	2.15[ 7.4]
Propylene	0.91[ 1.3]	0.42[ 0.9]	0.31[ 0.3]	0.09[ 0.2]	0.01[ 0.0]	0.04[ 0.1]
<i>i</i> -Butane	1.70[ 3.3]	1.09[ 3.4]	2.53[ 3.7]	1.72[ 4.7]	0.71[ 3.7]	0.66[ 3.0]
<i>n</i> -Butane	3.16[ 6.1]	2.19[ 6.8]	5.20[ 7.6]	2.91[ 7.9]	1.28[ 6.6]	1.26[ 5.8]
<i>i</i> -Pentane	2.25[ 5.4]	1.72[ 6.6]	4.73[ 8.6]	2.57[ 8.7]	0.91[ 5.8]	1.06[ 6.0]
<i>n</i> -Pentane	1.92[ 4.6]	1.45[ 5.6]	3.79[ 6.9]	2.09[ 7.1]	0.69[ 4.4]	0.81[ 4.6]
2- <i>M</i> -Pentane	1.02[ 2.9]	0.70[ 3.2]	1.52[ 3.3]	0.85[ 3.4]	0.34[ 2.6]	0.40[ 2.7]
3- <i>M</i> -Pentane	0.51[ 1.5]	0.34[ 1.6]	0.78[ 1.7]	0.41[ 1.6]	0.16[ 1.2]	0.20[ 1.4]
<i>n</i> -Hexane	1.32[ 3.8]	0.84[ 3.9]	1.74[ 3.8]	0.97[ 3.9]	0.49[ 3.8]	0.95[ 6.4]
Benzene	2.09[ 5.4]	1.89[ 7.9]	2.65[ 5.2]	2.27[ 8.3]	1.87[13.0]	1.45[ 8.9]
Toluene	6.45[19.6]	4.92[24.1]	9.11[21.1]	4.55[19.6]	2.98[24.4]	3.96[28.7]
<i>E</i> -Benzene	1.41[ 5.0]	1.05[ 6.0]	2.33[ 6.2]	1.38[ 6.9]	0.62[ 5.8]	0.70[ 5.8]
<i>p</i> -Xylene	0.77[ 2.7]	0.50[ 2.8]	0.86[ 2.3]	0.53[ 2.6]	0.29[ 2.7]	0.30[ 2.5]
<i>m</i> -Xylene	1.48[ 5.2]	0.83[ 4.7]	1.16[ 3.1]	0.88[ 4.4]	0.38[ 3.6]	0.51[ 4.2]
<i>o</i> -Xylene	1.05[ 3.7]	0.58[ 3.3]	1.07[ 2.8]	0.64[ 3.2]	0.27[ 2.6]	0.38[ 3.2]

a : HC sampling period during each run.

b : unit ppb [weight %]

これらの発生源組成分布より各発生源を特徴づける炭化水素成分をあげることができ、自動車排ガスでは、エチレン・アセチレン・トルエンの3成分、石油精製プラントではプロパン、石油化学プラントでは主にエチレンの発生が多い。一方、塗装溶剤からの発生はC<sub>7</sub>以上の成分が圧倒的であり他の発生源とは大きく異なった組成を示している。

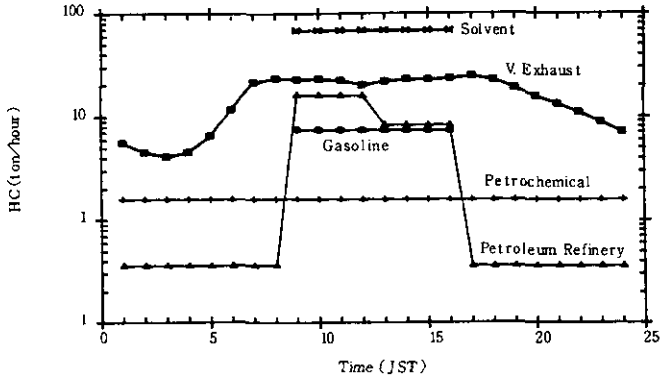


図 3 非メタン炭化水素発生量の時間変化 (排出量は図 4 のグリッド内の総和を示す)

Fig. 3 The hourly intensity of hydrocarbon emission shown in gridd area of Fig. 4

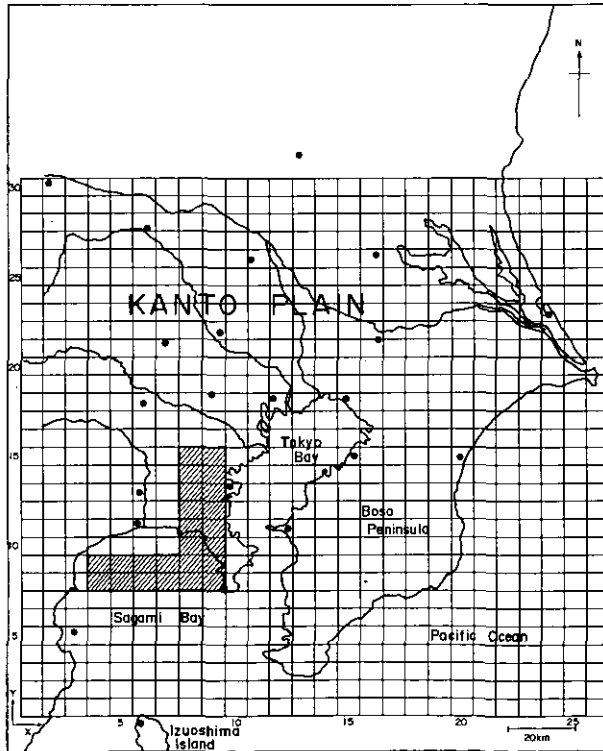


図 4 1981年の観測におけるパイロットバルーン観測点と非メタン炭化水素発生源調査におけるグリッド

Fig. 4 Map of Kanto district and pilot-balloon observation points  
The source emission of hydrocarbon is estimated in the grid system (each square is about 6×6km). Also this grid system is used for numerical simulation.

表 3 炭化水素発生源組成分布 (重量%値)<sup>a</sup>  
 Table 3 Hydrocarbon Source fingerprint (weight %)<sup>a</sup>

1981 NIES Component	Vehicle Exhaust	Gasoline Vapor <sup>b</sup>	Petroleum Refinery	Petro-Chemical	Solvent <sup>c</sup>
Ethane	3.1(1.18)	0.0	3.0(1.16)	3.0(1.53)	0.0
Ethylene	12.0(0.55)	0.0	2.9(0.73)	49.9(1.73)	0.0
Acetylene	5.5(0.39)	0.0	1.6(0.64)	1.8(0.79)	0.0
Propane	6.1(0.75)	1.8(0.61)	20.2(2.59)	4.3(1.11)	0.0
Propylene	5.6(0.54)	0.0	2.8(1.38)	3.9(1.49)	0.0
<i>i</i> -Butane	4.6(0.42)	15.2(0.45)	6.7(1.05)	2.6(1.38)	0.0
<i>n</i> -Butane	15.0(0.87)	19.1(0.17)	16.1(1.17)	5.4(1.18)	0.0
<i>i</i> -Pentane	10.4(0.57)	35.8(0.20)	14.4(1.69)	4.0(0.87)	0.0
<i>n</i> -Pentane	6.0(0.55)	13.1(0.30)	6.9(1.39)	2.8(1.05)	0.0
2- <i>M</i> -Pentane	3.8(0.53)	6.3(0.18)	3.7(1.96)	1.5(0.74)	0.0
3- <i>M</i> -Pentane	2.3(0.54)	3.1(0.21)	2.1(1.87)	1.1(0.93)	0.0
<i>n</i> -Hexane	4.4(0.74)	3.2(0.17)	5.0(1.56)	4.3(1.20)	0.0
Benzene	5.6(0.49)	0.9(0.32)	4.3(1.54)	3.4(0.64)	0.0
Toluene	10.5(0.41)	1.0(0.35)	7.1(1.49)	7.6(0.74)	25.7
<i>E</i> -Benzene	1.6(0.56)	0.1(0.50)	1.0(0.82)	1.6(1.06)	32.5
<i>p</i> , <i>m</i> -Xylene	2.4(0.71)	0.3(0.44)	1.3(0.87)	1.7(0.88)	30.3
<i>o</i> -Xylene	1.1(0.73)	0.1(1.00)	0.9(1.00)	1.1(1.27)	11.5
Total	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%

Note : a Figures in parenthesis indicate the coefficient of variation ( $\sigma/x$  ; ppb/ppb)  
 b evaluated at 25°C.  
 c estimated value.

### 2.3 環境大気中の炭化水素組成分布

表 4 には 192 個のデータの炭化水素組成間 (NMHC 値を含む) の相関分析の結果を示す。炭化水素の 2 成分間の関係は、種々の発生源からの排出組成と密接に関連しており、前節で述べた発生源の挙動をトレースする成分などについて 2 成分相関を示す。

相関の値は、全般的に高いが特に異性体同士では非常に高い ( $r=0.95$  以上)。図 5 には、表 4 の \* 印のついた成分間の散布図を示す (図中の回帰式は最小二乗法による)。図 5 に示されたようにブタン、ペンタン間の高い直線性は、両者の組成比が種々の発生源の間で大きな差を示さないことを意味している。これに対して、アセチレン-トルエン、トルエン-エチルベンゼンなどの



表 4 192 個の測定データによる炭化水素成分間の相関係数  
 Table 4 Correlation coefficient of hydrocarbon compositions based on 192 samples measured July 16-17, 1981

	Ethane	Ethylene	Acetylene	Propane	Propylene	<i>i</i> -Butane	<i>n</i> -Butane	<i>i</i> -Pentane	<i>n</i> -Pentane
NMHC	0.78	0.65	0.76	0.81	0.60	0.92	0.92	0.87	0.81
<i>o</i> -Xylene	0.52	0.55	0.56	0.47	0.51	0.58	0.54	0.54	0.55
<i>m</i> -Xylene	0.56	0.60	0.60	0.45	0.59	0.60	0.54	0.56	0.60
<i>p</i> -Xylene	0.43	0.48	0.47	0.38	0.47	0.49	0.45	0.46	0.48
<i>E</i> -Benzene	0.49	0.45	0.69	0.43	0.43	0.64	0.61	0.70	0.69
Toluene	0.56	0.61	0.83*	0.45	0.58	0.74	0.71	0.75	0.78
Benzene	0.50	0.47	0.60	0.31	0.48	0.51	0.48	0.53	0.64
<i>n</i> -Hexane	0.32	0.31	0.50	0.21	0.36	0.39	0.39	0.45	0.48
3- <i>M</i> -Pentane	0.40	0.37	0.50	0.32	0.46	0.47	0.46	0.54	0.67
2- <i>M</i> -Pentane	0.52	0.47	0.62	0.43	0.56	0.63	0.62	0.69	0.80
<i>n</i> -Pentane	0.67	0.55	0.74	0.65	0.60	0.88	0.92	0.98*	
<i>i</i> -Pentane	0.68	0.53	0.78	0.67	0.55	0.92	0.96*		
<i>n</i> -Butane	0.74	0.61	0.76	0.73	0.64	0.97*			
<i>i</i> -Butane	0.80	0.67	0.81	0.74	0.65				
Propylene	0.63	0.79	0.47	0.56					
Propane	0.84*	0.62	0.51						
Acetylene	0.65	0.59							
Ethylene	0.71								

	2- <i>M</i> -Pentane	3- <i>M</i> -Pentane	<i>n</i> -Hexane	Benzene	Toluene	<i>E</i> -Benzene	<i>p</i> -Xylene	<i>m</i> -Xylene	<i>o</i> -Xylene
NMHC	0.50	0.32	0.33	0.37	0.67	0.62	0.46	0.54	0.57
<i>o</i> -Xylene	0.55	0.45	0.33	0.48	0.68	0.79	0.95*	0.94	
<i>m</i> -Xylene	0.67	0.57	0.44	0.61	0.75	0.78	0.92		
<i>p</i> -Xylene	0.51	0.43	0.34	0.44	0.61	0.75			
<i>E</i> -Benzene	0.58	0.47	0.46	0.53	0.74				
Toluene	0.83	0.74	0.49	0.77*					
Benzene	0.92	0.91	0.52						
<i>n</i> -Hexane	0.57	0.57							
3- <i>M</i> -Pentane	0.96								

散布図は回帰式のまわりに大きく分布しており、サンプルにより発生源の寄与の割合が異なっていることを示唆している。

図 6 には、これらの主要な炭化水素成分の Run 平均値の変化を示す。

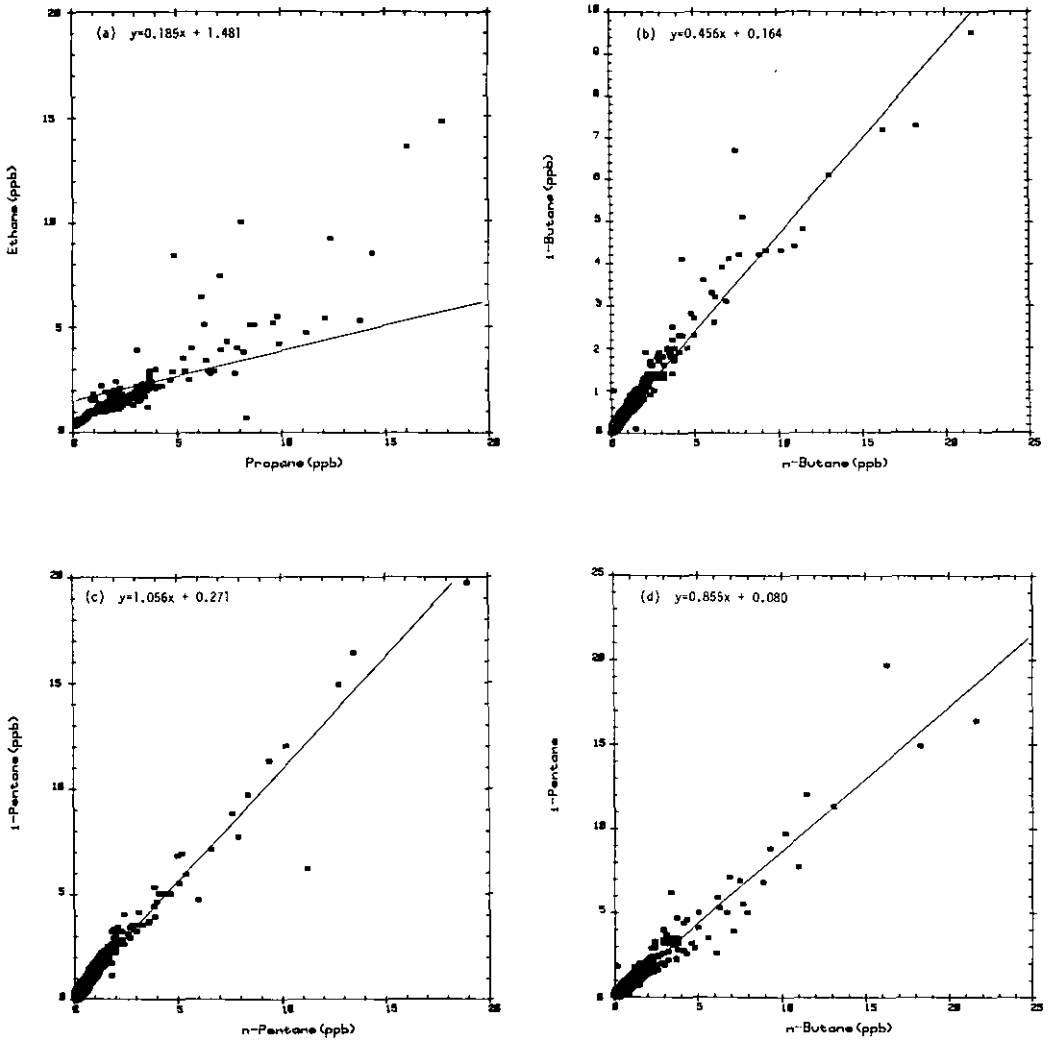


図 5 炭化水素組成の 2 成分相関図

Fig. 5 Correlation of hydrocarbon pairs indicated in Table 4 (using the 192 samples observed July 16-17, 1981)

The regression curve was calculated by the least-squares method.

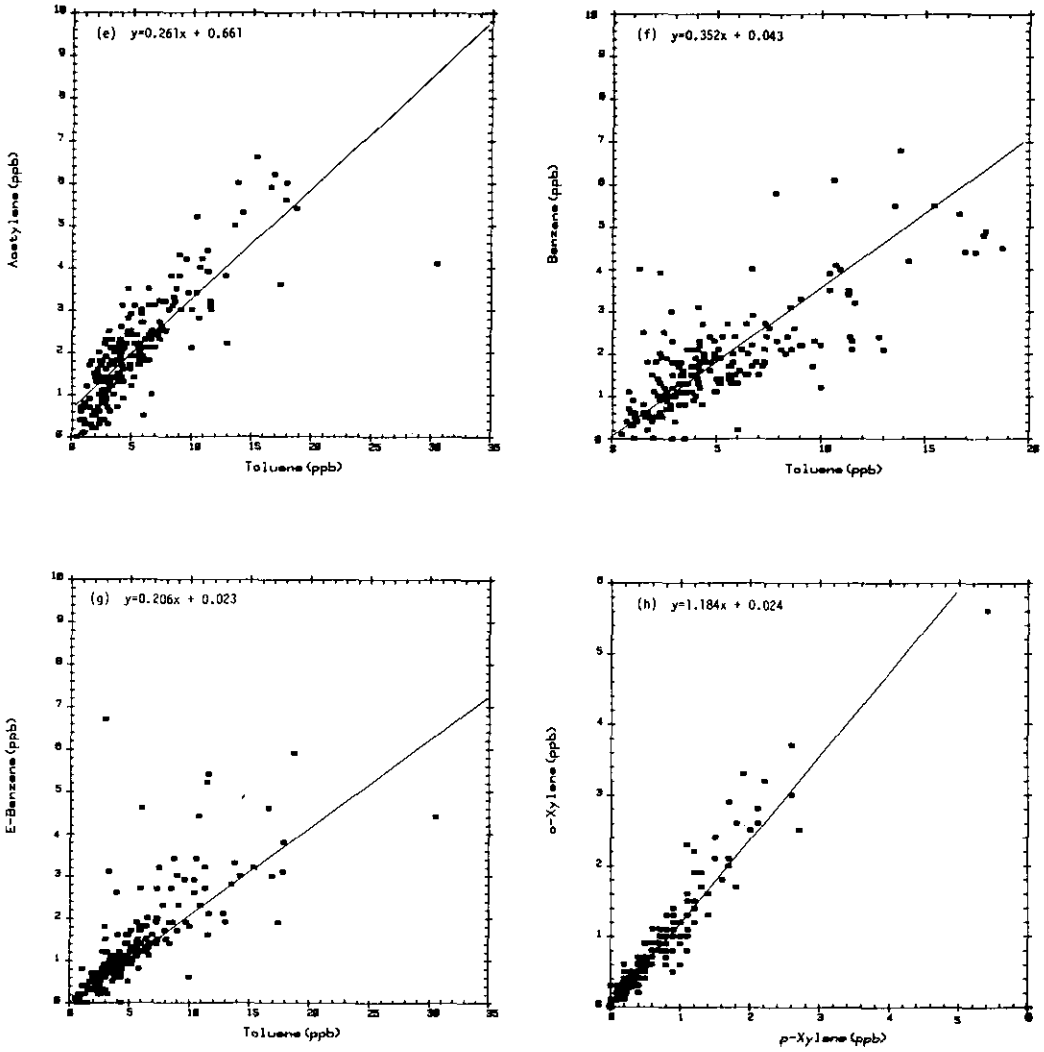


図 5 (つづき)  
Fig. 5 (continued)

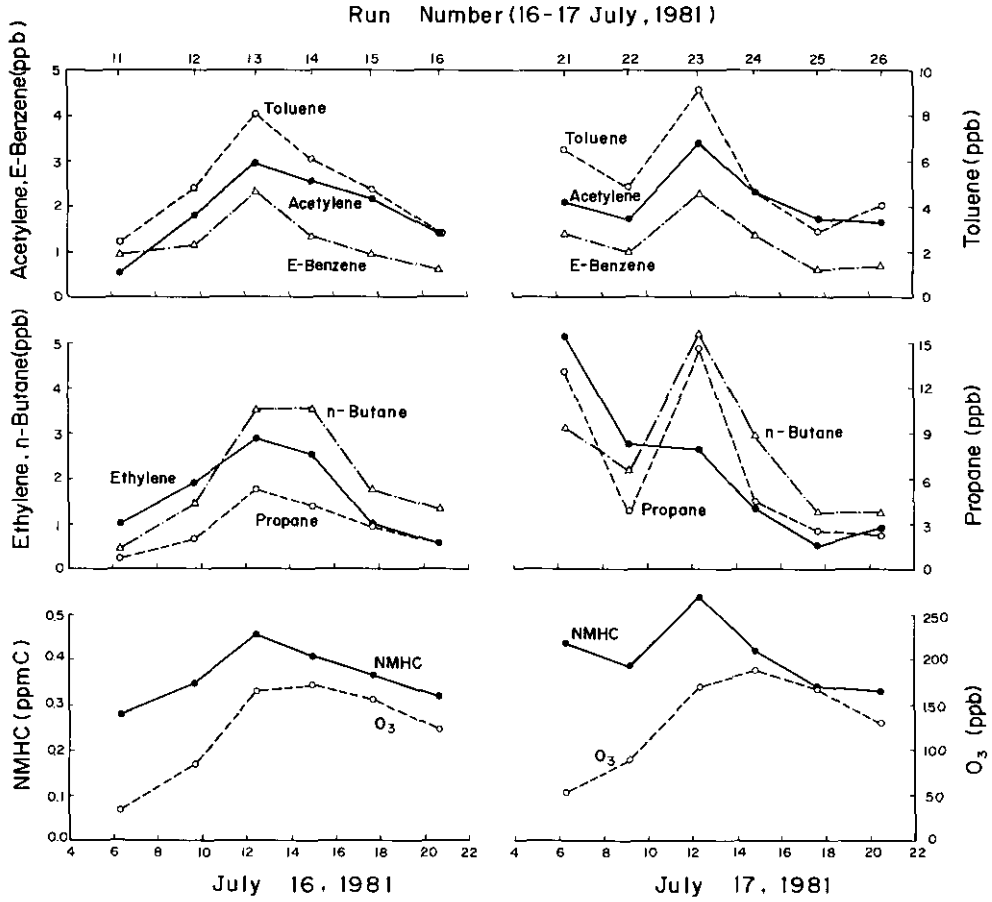


図 6 主要な炭化水素成分、O<sub>3</sub>、NMHC の Run 平均の変化

Fig.6 The main hydrocarbon concentration, O<sub>3</sub> and NMHC averaged by run (July 16-17, 1981)

### 3 発生源推定モデルと意義

#### 3.1 発生源推定モデル

発生源と環境データの関連を記述するモデルとしては、移流・拡散方程式：

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla C = \nabla \cdot (\mathbf{K} \nabla C) + Q \quad (2)$$

ここで  $C$  は汚染質濃度、 $\mathbf{v}$  は三次元風速ベクトル、 $\mathbf{K}$  は乱流拡散テンソル、 $Q$  は汚染質  $C$  の発生率を示す。

を用いるモデル (Dispersion model, 又は, Source-oriented model) とリセプター・モデル (Receptor-oriented model) の二つに分離できる<sup>3,19)</sup>。

図7には、この二つの概念図を示す。移流拡散モデルは、発生源からの排出モデル (Emission Inventory model) と式(2)を組み合わせて、計算機シミュレーションにより発生源と環境濃度 (すなわち、リセプターにおける濃度) の因果関係进行评估するものである。この移流・拡散モデルの問題点は、発生源排出モデルの排出原単位が年間値としてしか推定できず、ある特定の日の排出パターンを正確に把握することが困難なことにある。さらに、モデルの部品としての気流・拡散係数推定モデルの正確さが重要である。一方、このモデルのメリットは空間・時間的にどの発生

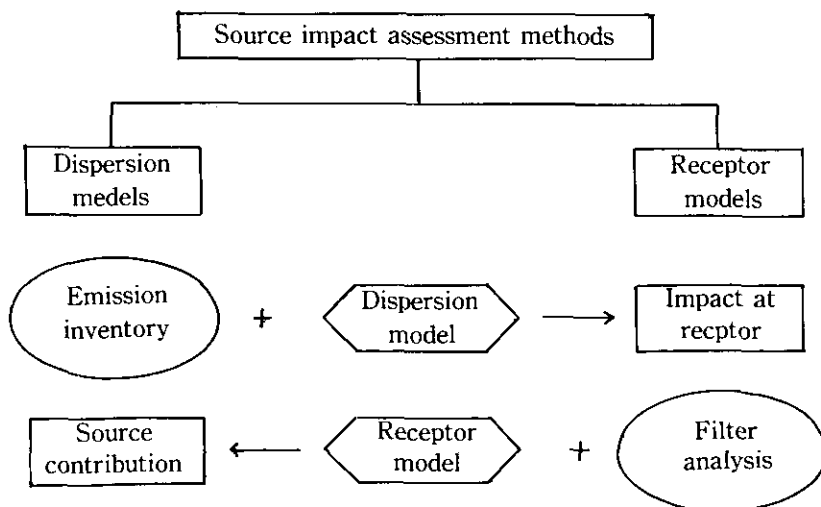


図 7 モデルの比較の概念図<sup>19)</sup>

Fig. 7 The schematic concept of source-receptor models<sup>19)</sup>

源を規制すれば、ある地点の濃度を減じることができるかを“定性的”に予言できる点にある。これに対して、リセプター・モデルはその地点に対して影響を与える発生源を推定するもので、受動的なモデルであるが、そのモデルに不確定な要素は少ない。しかし、このモデルでは空間・時間的な発生源の分離・同定に関する情報には、他のモデル（例えば、気流モデルや流跡線モデル）が必要となる。本論文で取りあげるモデルは、リセプター・モデルの中心をなす発生源を推定するモデルであり、以下で詳説する。

CEBに基づく発生源推定モデルは式(1)で表現される。すなわち、発生源推定モデルはリセプターにおける炭化水素組成濃度ベクトル  $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_m]^t$  ( $x_i$ ;  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) の成分組成比が発生源のそれと相似するという仮定のもとに、種々の発生源からの寄与の線型結合で表現できるとし、

$$x_i = \sum_{j=1}^N a_{ij} f(Q_j) + \varepsilon_i \quad (3)$$

で定義される。ここで  $a_{ij}$  は式(1)の  $Z_{ij}$  の絶対濃度表現であり、 $j$  発生源から発生する  $i$  成分の濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、 $f(Q_j)$  は発生源とリセプターを関連づける関数であり、風速・温度・大気安定度などの多くの要素の関数である。 $f(Q_j)$  の正確な定義は困難であり、 $\beta_j = f(Q_j)$  とおき  $j$  発生源の寄与を表すものとする。

式(3)をリセプターで測定された NMHC 全量 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) で基準化すると、

$$y_i = \sum_{j=1}^N Z_{ij} \beta_j + \varepsilon_i \quad (4)$$

と書ける（これは式(1)と同じ式である）。これをベクトル・行列で記すと

$$\mathbf{y} = \mathbf{Z}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon} \quad (5)$$

であり、 $\mathbf{y} = [y_1, \dots, y_m]^t$ 、 $\mathbf{Z} = [Z_{ij}]_{(m \times N)}$ 、 $\boldsymbol{\beta} = [\beta_1, \dots, \beta_N]^t$ 、 $\boldsymbol{\varepsilon} = [\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_m]^t$ 、 $t$  は転置を示す。

測定データからの発生源の推定 (Source Reconciliation) は式(5)における発生源係数ベクトル  $\boldsymbol{\beta}$  を同定することに等しい。一般に炭化水素成分の数  $m$  は、発生源の数  $N$  よりも多く、 $\boldsymbol{\beta}$  の同定には最小二乗法が用いられる。 $\mathbf{y}$  の要素の絶対値は成分により大きく異なり、さらに観測精度も異なるので、観測精度で重み付けをした最小二乗法により、

$$\boldsymbol{\beta} = [\mathbf{Z}' \mathbf{V}^{-1} \mathbf{Z}']^{-1} \mathbf{Z}' \mathbf{V}^{-1} \mathbf{y} \quad (6)$$

で計算される。ここで  $\mathbf{V} = [1/\sigma_{ii}^2]_{\text{diag}}$  で  $y_i$  の観測精度  $\sigma_{ii}^2$  の逆数を要素とする対角重み行列である（ただし、 $\sigma_{ii}^2$  は  $i$  成分の濃度を一つのサンプルで決定することによる誤差の分散）。表1に示した18成分の炭化水素成分についての分析値の99%の信頼区間は  $C_2 \sim C_5$  について測定値の  $\pm 5\%$ 、 $C_6$  以上について  $\pm 10\%$  である。分析誤差が正規分布に従うものとするれば、 $C_2 \sim C_5$  について変動係数 (*c. v.*) = 0.019、 $C_6$  以上について 0.039 となり、分析値  $y_i$  (wt%) のもつ  $\sigma_{ii}$  は、

$$\sigma_{ii} = [(c. v.) y_i]^{1/2} \quad (7)$$

で推定される。また、式(6)で得られる  $\beta$  の適合度の尺度としての重相関係数は、

$$r = [y' Z \hat{\beta} / y' V^{-1} y]^{1/2} \quad (8)$$

で計算できる。

式(5)で定義される発生源推定モデルは一種の“加重回帰”と考えられる(ただし、独立変数ベクトルをあらかじめ仮定しているため重回帰分析とは厳密には異なる)。誤差  $\varepsilon$  について正規性  $\varepsilon \sim N(0, \sigma^2 I)$  を仮定すると発生源係数ベクトル  $\beta$  は多次元正規分布  $N(\hat{\beta}, \sigma^2 [Z' V^{-1} Z]^{-1})$  に従い、 $\beta_j$  の信頼区間は、

$$(\hat{\beta}_j - \beta_j) / (s \sqrt{Z^{jj}})$$

が自由度  $(m - N)$  の  $t$  分布に従うことから求められる。ここで、

$$s^2 = (y - Z \hat{\beta})' V^{-1} (y - Z \hat{\beta}) / (m - N)$$

であり、 $Z^{jj}$  は行列  $(Z' V^{-1} Z)^{-1}$  の  $(i, j)$  要素を意味する。

式(6)で計算される  $\beta$  の要素  $\beta_j$  はその物理的意味よりすべて非負  $\beta_j \geq 0$  の必要性があるが、最小二乗解式(6)は、この条件を保証しない。これを満たす数値手法としては、 $\beta_j \geq 0$  をスラック変数で表現する線型計画法<sup>20)</sup>やSUMT(Sequential Unconstrained Minimization Technique)<sup>21)</sup>の利用もあるが、本研究では  $\beta_j < 0$  をとった場合にはその発生源を除き、 $\beta_j$  のすべてが非負となるようにした。

### 3.2 炭化水素発生源推定モデルの意義

以上の手法により、炭化水素組成の測定データから発生源を推定することができる。炭化水素発生源の推定には次のような意義がある。(1) 実際の環境データを利用した汚染大気の出発源の起源を推定することが可能であり、さらに一日6回行われたRunのデータを用いることで発生源の時間変動の様子を知ることができる。(2) 発生源からの炭化水素成分は今回モデル化する表3に示した成分(fitting component)以外にも多くの光化学反応性の高い成分(モデルのnon-fitting component)が排出される。そこで、推定モデルで得られた発生源係数からこれらのnon-fitting componentの環境中への排出量が推定され、それと測定値を比較することで光化学反応性や汚染気塊中での光化学反応の進行度を知ることができる。(3) 想定した発生源のみで環境データの炭化水素組成が記述できれば、発生源係数の総和は  $\sum_{j=1}^N \beta_j = 1$  となるはずである。しかし、実際上は表現しきれない部分(unexplained fraction)があり、この組成から未知の発生源の様子についての情報を得ることができる。(4) 得られる発生源の時間変動を移流・拡散モデルの発生源モデル

として組み込むことでモデル全体の精度を高めることができる。本論文では特に(1)で述べた発生源の時間変動の把握を中心に議論を進める。

#### 4 光化学反応性を考慮した炭化水素発生源推定モデル

##### 4.1 光化学反応による炭化水素の組成変化

CEBの基本的仮定として用いた炭化水素の組成比の保存性は、汚染大気中では成分間の光化学反応性の相異によって厳密には成立しない。すなわち、表3に示した18成分の炭化水素を比較した場合、エタンとプロピレンではOHラジカルとの反応速度 $k_{OH}$ は100倍程度異なり、光化学反応性の相異が発生源推定の結果に与える影響を検討する必要がある。

上記の影響の正確な評価にはスモッグ・チャンバー実験を行うのが最適であるが、これらの18成分という多成分を利用した実験は報告されておらず、光化学反応の数値モデルや、環境中の同一発生源からのプルーム上での観測データ<sup>15)</sup>を利用することとする。

まず、光化学反応モデルを利用した理論的な検討を行う。反応モデル中での汚染物濃度 $C_i$ の時間微分は、

$$dC_i/dt = \sum_j p_j^i \prod_m C_m - C_i \sum_k d_k^i \prod_{k \neq i} C_k \quad (9)$$

と一般的に表現できる<sup>22)</sup>。ここで、 $p_j^i$ 、 $d_k^i$ はそれぞれ $C_i$ 成分の生成・分解の反応速度定数を意味する。時間 $t \sim t + \Delta t$ において $C_1, \dots, C_m$ を一定とみなすと式(9)は積分できて、

$$C_i(t + \Delta t) = \left( \frac{P_i}{D_i} \right)_t + \left[ C_i(t) - \left( \frac{P_i}{D_i} \right)_t \right] \exp \left[ -(D_i)_t \Delta t \right] \quad (10)$$

が得られる。ここで、 $P_i = \sum_j p_j^i \prod_m C_m$ 、 $D_i = \sum_k d_k^i \prod_{k \neq i} C_k$ を示し添字 $t$ は時刻を意味する。この式より、 $C_i$ 成分は、

$$\tau_i = D_i^{-1} \quad (11)$$

の時定数をもって減衰することを意味する。Whittenら<sup>23)</sup>のCarbon-Bond Mechanismモデル(CBM-III)<sup>24)</sup>について $\tau_i$ の分布の計算例を図8に示す。CBMモデルでは、炭化水素成分を炭素結合が類似な数種のグループに分類し、モデルは各グループを代表する平均的反応速度定数をもつスキーム群で構成される。図8中に示された炭化水素は、PAR(一重結合炭素原子)、OLE(高反応性の二重結合炭素原子)、ETH(低反応性の二重結合炭素原子)、ARO(反応性のアロマティック環)、CARB(カルボニル基)、UNR(非反応性の炭素原子)についての $\tau_i$ の分布を他の汚染質と合わせて示した例である。この計算例は、CBMの炭化水素分類により独立に発生源推定モデルを適用することで反応性の相異の影響を取り除くことができることを示す。以下、CBMの各炭素結合分類による $\tau_i$ を減衰モードと呼ぶ。

図9には表3の発生源組成分布ごとに主な減衰モード(主要な $\tau$ の分布)を示す。自動車排ガ



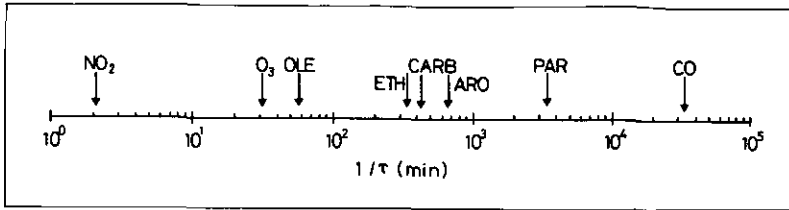


図 8 CBM の炭化水素分類による反応による減衰の時定数の分布  
 Fig. 8 The typical distribution of decay time constants for each hydrocarbon class, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and CO

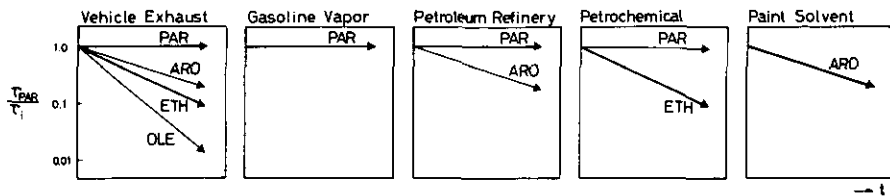


図 9 各発生源炭化水素組成分布のもつ減衰時定数分布の模式図  
 Fig. 9 The schematic representation of the main decay mode for the main hydrocarbon sources

スにはすべての減衰モードが混在し、石油化学プラントにはETHとPARの二つの減衰モードが混在する。これに対して、ガソリン、石油精製、塗装溶剤はそれぞれほぼ単一のモードから構成されている。

以上の議論を環境測定データを用いて検討しよう。ほぼ同一のブルーム中での測定データとして、1980年8月6日の相模湾上での結果がある<sup>15)</sup>。図10には、同日のRun 6におけるNO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>の水平濃度分布と炭化水素のサンプリング点を示す。NO<sub>x</sub>を移流のトレーサーとみた場合、サンプリング点#602、603、605もほぼ同じブルーム上と判断できる<sup>15)</sup>。炭化水素HC<sub>i</sub>の減衰は二つの成分の比をとることで発生がない場合近似的に

$$\left(\frac{HC_i}{HC_j}\right)_{t+\Delta t} = \left(\frac{HC_i}{HC_j}\right)_t \exp\left[-(R_i - R_j)\Delta t\right] \quad (12)$$

と書ける。ここで、 $R_i = k_{OH}^i[OH] + k_{O_3}^i[O_3]$ を意味しHC<sub>i</sub>の反応による減衰を表す。この式より、2成分の比を用いることでブルーム中での希釈(Dilution)の影響を取り去ることができ、 $\Delta t$ と $\log(HC_i/HC_j)$ には直線性が存在することがわかる。図11にはHC<sub>i</sub>としてエタンをとったときのブルーム上での炭化水素の対数比の時間変化を示す。図より、(i)アセチレン、プロパン、イソブタン、ノルマルブタン、2メチルペンタン、3メチルペンタンには反応による顕著な減衰はみられない。(ii)イソペンタン、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサンには(i)の成分に比べてゆるい

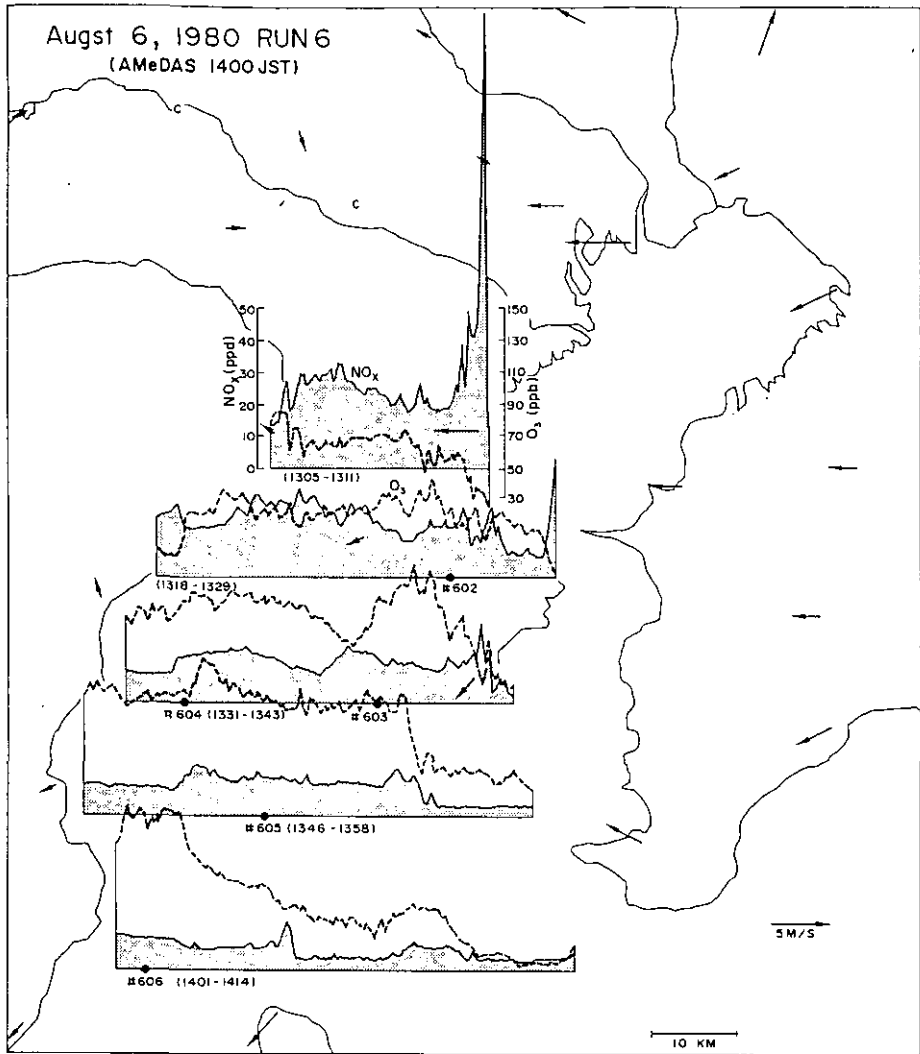


図 10 1980年8月6日 Run6 のフライトコース(一部)と炭化水素サンプリング点  
 Fig. 10 Flight path in Run 6, August 6, 1980, hydrocarbon sampling points (indicated by #), NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentration at the 350m altitude  
 The arrow indicates the wind vector observed by AMeDAS network.

減衰がある。(iii)エチレン, プロピレン, トルエン, エチルベンゼン, キシレンは減衰が顕著であり, 先に示したように, ETH, OLE, ARO の三つの減衰モードで代表できよう。また, 図中の ARO の減衰率は PAR 類に比べて対数スケールで2倍以上の差を示している。

図 10 中の三つのサンプリング点はブルームの中心と周辺では組成に若干の差があり, 図 11 の

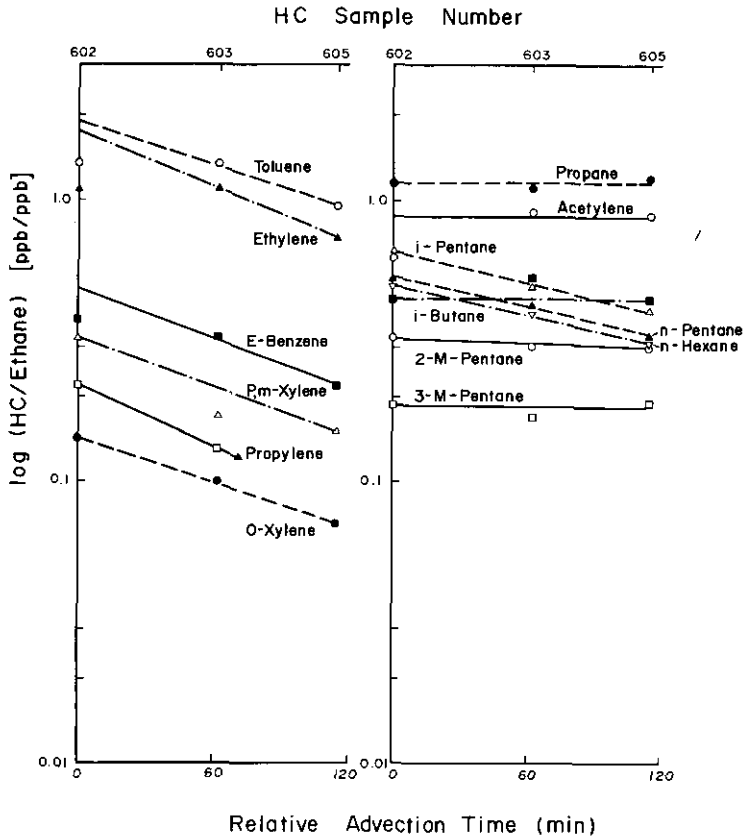


図 11 1980年8月6日Run 6 (# 602, 603, 605) の炭化水素の成分比 (HC<sub>i</sub>/ethane) の変化  
 Fig. 11 The hydrocarbon ratio (HC<sub>i</sub>/ethane), August 6, 1980 versus the relative advection time (min)

プロットを参考にして表5のように平均的組成変化を表現した (\*印は図中の直線に従って修正したことを示す)。表6(a)には、表5の炭化水素組成についての17成分を1度に用いた発生源推定の結果を示す。この結果より、自動車排ガスの発生源係数は、# 602~603~605と移流(すなわち、反応)するにつれて、減少するが、石油精製の係数は増加する。また、塗装溶剤の係数には大きな変化はない。自動車排ガスと石油精製の発生源係数の逆相関は、自動車排ガスの減衰モードに依存しており、減衰の早いARO, OLE, ETHは急激に減少しその組成分布が石油精製、ガソリンのそれと類似してくるためと考えられる。さらに、その発生源係数9~14%は自動車排ガスの炭化水素の総排出総量に占める割合と比較しても著しく低い値である。一方、塗装溶剤を構成する減衰モードがAROのみであり、芳香族類は反応の進行によりカルボニル化合物へと変化するた

表 5 光化学反応の効果を評価するのに用いた 1980 年 8 月 6 日の炭化水素の測定結果

Table 5 Hydrocarbon composition to evaluate the effect of photochemical reaction in ambient air (modified from data at August 6, 1980)<sup>a</sup>

component	Sample Number (Run 6)		
	# 602	# 603	# 605
Sample time (JST)	1326	1336	1351
NMHC (ppmC)	0.34	0.33	0.21
CALC (ppmC)	0.21	0.15	0.13
NO <sub>x</sub> (ppm)	0.017	0.013	0.012
O <sub>3</sub> (ppm)	0.095	0.117	0.125
relative advection time (min) <sup>b</sup>	0	62	115
Ethane	3.6 [1.00]	3.0 [1.00]	2.7 [1.00]
Ethylene	6.3 [1.75]*	3.3 [1.10]	2.0 [0.74]
Acetylene	3.2 [0.90]*	2.7 [0.90]	2.4 [0.88]
Propane	4.1 [1.14]	3.3 [1.10]	3.2 [1.19]
Propylene	0.8 [0.22]	0.4 [0.13]	0.0 [0.00]
<i>i</i> -Butane	1.6 [0.44]	1.4 [0.45]*	1.2 [0.45]
<i>n</i> -Butane	3.2 [0.89]	2.8 [0.93]	2.4 [0.89]*
<i>i</i> -Pentane	2.4 [0.67]	1.5 [0.50]*	1.1 [0.41]
<i>n</i> -Pentane	1.8 [0.53]	1.3 [0.43]	0.9 [0.33]
2- <i>M</i> -Pentane	1.2 [0.33]	0.9 [0.30]	0.8 [0.30]
3- <i>M</i> -Pentane	0.7 [0.19]	0.5 [0.17]	0.5 [0.19]
<i>n</i> -Hexane	1.8 [0.50]	1.2 [0.40]	0.8 [0.30]*
Benzene	1.8 [0.50]	1.4 [0.47]	1.2 [0.44]
Toluene	6.8 [1.89]*	4.0 [1.33]	2.6 [0.96]
<i>E</i> -Benzene	1.7 [0.47]*	1.0 [0.33]	0.6 [0.22]
<i>p, m</i> -Xylene	1.2 [0.33]	0.5 [0.17]	0.4 [0.15]
<i>o</i> -Xylene	0.5 [0.14]	0.3 [0.10]	0.2 [0.07]

a hydrocarbon concentration in ppb and ratio [HC<sub>i</sub>/ethane ppb/ppb]

b relative advection time (min) was calculated by trajectory analysis in each sample

\* hydrocarbon concentration was modified based on the slope of dt versus log (HC/ Ethane).

め組成が他の発生源組成と類似するということはありえず、このため発生源係数の一定値は妥当と考えられる。

以上の議論により、複数の減衰モードが存在する自動車排ガスの組成に光化学反応の効果が大きく表れ、発生源推定モデルの結果の信頼を左右することが明らかとなった。次節では、この点について検討する。

表 6 表5のデータについての発生源寄与の計算結果  
 Table 6(a) Calculated Source Coefficients for the Run 6 samples, 1980.  
 (b) Calculated Source Coefficient using adjusted Source Reconciliation Model for Table 5 Data

(a)							
Source Coefficients							
Sample	Intercept	Vehicle Exhaust	Gasoline Vapor	Petroleum Refinery	Paint Solvent	Explained Sources	r <sup>2</sup>
# 602	0.619	0.136	0.060	0.238	0.131	0.565	0.848
# 603	0.011	0.091	0.068	0.341	0.127	0.628	0.773
# 605	-0.695	0.096	0.057	0.421	0.131	0.705	0.721

(b)							
Source Coefficients							
Sample	Vehicle Exhaust <sup>+</sup>	Gasoline Vapor <sup>+</sup>	Petroleum Refinery <sup>+</sup>	Paint Solvent	Unexplained Sources <sup>+</sup>	(r <sup>2</sup> , Explained Sources) Model-I      Model-II	
# 602	0.543	0.0	0.193	0.123	0.141	(0.940, 0.830)	(0.940, 0.830)
# 603	0.556	0.0	0.171	0.100	0.171	(0.910, 0.873)	(0.937, 0.833)
# 605	0.546	0.0	0.137	0.089	0.228	(0.880, 0.824)	(0.929, 0.829)

+ adjusted source coefficients multiplied by  $\beta_{sum}$  [see equation (17)].

#### 4.2 反応性を考慮した発生源推定モデル

前節の結果を考慮し表3に示した17成分の炭化水素の内から光化学反応性の高いエチレン、プロピレンについては、推定モデルの適用成分 (fitting component) から除外し、さらに、残りの15成分をパラフィン系 (エタン～ベンゼンまでの11成分、以下グループIと呼ぶ) とアロマティック系 (トルエン～*o*-キシレンの4成分、以下グループIIと呼ぶ) の二つのグループに分割する (この二つのグループ内の成分は前節の議論より平均的に同じ減衰モードをもつと考えられる)。この二つのグループ分けに対する発生源組成分布は表3から表7のように計算できる。表中に示した内部相関により、第Iグループからは、自動車排ガス、石油精製、ガソリン+石油化学 (両者の分離は共線性によりむずかしい) の発生源係数が得られる。一方、第2グループの内部相関構造は特異であり、塗料溶剤を除く外の発生源は多重共線関係にあり、第2グループを構成する発生源としては、自動車排ガスと塗料溶剤の二つで代表できるものとする (強い共線性のために、自動車排ガスの発生源係数は他の発生源との和を意味することになる)。

二つのグループに対する発生源推定モデルは、

$$\text{第1グループ} : y_1 = Z_1 \beta_1 + \epsilon_1 \tag{13}$$

表 7 二つのグループの炭化水素組成と内部相関  
Table 7 Hydrocarbon Source Fingerprint for two group

Group - I	V. Exhaust	Gasoline Vapor	Petroleum Refinery	Petrochemical	
Ethane	4.64	0.00	3.57	8.77	
Acetylene	8.23	0.00	1.90	5.26	
Propane	9.13	1.83	24.05	12.57	
<i>i</i> -Butane	6.89	15.43	7.98	7.60	
<i>n</i> -Butane	22.46	19.39	19.17	15.79	
<i>i</i> -Pentane	15.57	36.35	17.14	11.70	
<i>n</i> -Pentane	8.98	13.30	8.21	8.19	
2- <i>M</i> -Pentane	5.69	6.40	4.40	4.39	
3- <i>M</i> -Pentane	3.44	3.15	2.50	3.22	
<i>n</i> -Hexane	6.59	3.25	5.95	12.57	
Benzene	8.38	0.91	5.12	9.94	
Group - II					Paint Solvent
Toluene	67.30	66.70	68.9	63.3	25.70
<i>E</i> -Benzene	10.20	6.70	9.7	13.3	32.50
<i>p. m</i> -Xylene	15.40	20.00	12.6	14.2	30.30
<i>o</i> -Xylene	7.10	6.70	8.7	9.2	11.50

(b) Internal correlation of Group - I HC Fingerprint

	Petro Rf.	Petrochemical	Gasoline Vapor
V. Exhaust	0.687	0.658	0.64
Petro Rf.	—	0.596	0.50
Petrochemical	—	—	0.90

(c) Group - II

$$r(V, \text{Exhaust}), (\text{Solvent}) = 0.132$$

$$\text{第2グループ} : \mathbf{y}_2 = \mathbf{Z}_2 \boldsymbol{\beta}_2 + \boldsymbol{\varepsilon}_2 \quad (14)$$

の2本の方程式で構成される。ここで、

$$\boldsymbol{\beta}_1 = [\beta_{PR}, \beta_{VE}, \beta_{GS}]' \quad (15)$$

$$\beta_2 = [\beta_{\text{SUM}}, \beta_{\text{SL}}]^t \quad (16)$$

であり、添字のアルファベットはPR（石油精製）、VE（自動車排ガス）、GS（ガソリン）、SL（塗料溶剤）、SUMはAROグループの自動車排ガス組成で評価される部分を示す。

上記のモデルの計算は二つのグループを独立に行うため、両者のグループの発生源係数  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  を規格化する必要がある。本論文では  $\beta_{\text{PR}} + \beta_{\text{VE}} + \beta_{\text{GS}}$  の和が  $\beta_{\text{SUM}}$  に一致するように  $\beta_1$  の係数について

$$\alpha = \beta_{\text{SUM}} / (\beta_{\text{PR}} + \beta_{\text{VE}} + \beta_{\text{GS}}) \quad (17)$$

を掛けて規格化する方法をとった。

本節で述べた方法により光化学反応による減衰の差を平均的に補償した発生源の推定を行うことができる。表6(b)には先に示した表5のデータに対する上記のモデルの結果を示している。計算結果は表6(a)に比べて自動車排ガスの寄与が上昇し石油精製の寄与が小さくなり、各サンプル間の値の差は小さく安定した結果を与えている。また、塗料溶剤には大きな差はなく、本節で述べたモデルが有効と考えられる。

### 4.3 発生源推定モデルの感度解析

発生源推定の結果を正しく評価するには、あらかじめ設定した発生源組成分布のもつ誤差に起因する推定誤差の範囲を明らかにする必要がある。本節では、式(13)で定義された第1グループのモデルの感度解析を行う。

感度解析は、自動車排ガスと石油精製の二つの発生源組成分布（表7参照）の中から、重量%の大きい3成分の値を正規乱数を用いて  $\pm 1/3 \sigma$  の範囲で変動させ発生源推定を行い、この操作を100回反復しその平均値を利用した。計算に用いた炭化水素データは、表7を用い、自動車排ガス（66%）、ガソリン（10%）、石油精製（18%）、石油化学（6%）となるように計算したものである。

表8に感度解析の結果（平均値、標準偏差、最大値、最小値）を示す。計算は、自動車排ガスの組成のみを変動させた場合、石油精製の組成のみの場合、両者を同時に変動させた場合の合計3とおりについて行った。石油化学の寄与は自動車排ガスに含まれる形で得られ、三つの場合とも平均値は正解に近い値をとるが、石油化学系の発生源係数は、自動車排ガスの係数に含まれて得られている。これは、石油化学系を特徴づけるエチレンをモデルから除いているためである。また、石油精製系の感度が比較的大きく、プロパン濃度の変動が発生源係数に大きく影響するためでもある。

## 5 結果と考察

1981年の炭化水素の平均組成と各Runの平均値に対する発生源推定の結果を表9に示す。計算

表 8 発生源寄与の感度解析の結果  
Table 8 Sensitivity of source coefficients

Case	Source Coefficients			
	Vehicle Exhaust	Gasoline Vapor	Petroleum Refinery	Petro-Chemical
	<u>0.66</u>	<u>0.10</u>	<u>0.18</u>	<u>0.06</u>
VE	0.711(0.057) 0.826-0.586	0.096(0.019) 0.143-0.054	0.195(0.051) 0.304-0.096	
PR	0.735(0.054) 0.846-0.609	0.095(0.028) 0.129-0.009	0.168(0.078) 0.337-0.024	
VE+PR	0.720(0.078) 0.863-0.499	0.094(0.043) 0.174-0.0	0.182(0.102) 0.494-0.017	

Note : set of data means : mean (standard deviation)  
minimum-maximum range

表 9 全平均及び Run ごとの発生源寄与の計算結果  
Table 9 Calculated source coefficients using adjusted source reconciliation model  
for the overall study and / or individual Runs

	Time of Collection	Number of Samples	Sampling Altitude (m)	Source Coefficient					(r <sup>2</sup> , Explained Sources) [Model-I, Model-II]	
				Vehicle Exhaust*	Gasoline Vapor*	Petroleum Refinery*	Paint Solvent	Unexplained Sources*		
Overall Average	July 16-17, 1981	192	350-1500	0.263	0.0	0.337	0.280	0.120	(0.905, 0.831)	(0.890, 1.000)
	July 16									
Run 11	5:29- 7:16	23	700*	0.191	0.0	0.073	0.513	0.223	(0.852, 0.658)	(0.890, 0.885)
Run 12	8:52-10:37	19	350- 550	0.421	0.0	0.146	0.288	0.145	(0.905, 0.797)	(0.797, 1.000)
Run 13	11:55-13:08	19	450- 700	0.259	0.0	0.215	0.312	0.214	(0.910, 0.701)	(0.994, 0.988)
Run 14	14:35-15:43	11	350-1500	0.374	0.043	0.222	0.200	0.161	(0.925, 0.883)	(0.996, 0.980)
Run 15	17:21-18:31	11	450- 700	0.452	0.0	0.230	0.170	0.148	(0.891, 0.824)	(0.993, 1.000)
Run 16	20:10-21:27	12	350-1000	0.449	0.0	0.211	0.245	0.095	(0.922, 0.875)	(0.995, 1.000)
	July 17									
Run 21	5:20- 6:53	23	400- 500	0.188	0.0	0.369	0.233	0.210	(0.859, 0.726)	(0.981, 1.000)
Run 22	8:24- 9:55	19	350- 550	0.335	0.0	0.353	0.196	0.116	(0.914, 0.856)	(1.000, 1.000)
Run 23	11:31-12:41	20	450- 700	0.192	0.0	0.462	0.215	0.131	(0.924, 0.877)	(0.983, 0.962)
Run 24	14:20-15:31	12	350- 550	0.297	0.0	0.284	0.345	0.074	(0.928, 0.899)	(0.998, 0.995)
Run 25	17:18-18:18	12	450- 700	0.390	0.0	0.201	0.157	0.252	(0.872, 0.755)	(0.989, 0.940)
Run 26	20:08-21:07	11	350- 900	0.463	0.0	0.213	0.099	0.225	(0.881, 0.773)	(0.996, 0.972)

+ adjusted source coefficients multiplied by  $\beta_{SUM}$  [see equation (17)].

\* Samples of Run 11 were mostly collected over the temperature inversion layer.



は前節の議論に従い、二つのグループにわけて行い、発生源係数は式(17)により補正した値である。

図 12 には、発生源係数  $\beta_j$  及び、 $\beta_j \times \text{NMHC}(\text{ppmC})$  の時刻変化を示す。 $\beta_j$  はデータを構成する各発生源の相対値であり、発生源からの絶対量としての NMHC(ppmC) をかけて、発生源の絶対量の変化を示す (図 10(b))。この図よりわかるように、発生源係数  $\beta_j$  から多くの情報を得ることができ、計算値の妥当性を検証することが重要であり、発生源の地域分布や図 1 に示した汚染気塊の流跡線と合わせて考察する。

発生源係数  $\beta_j$  のほかに重要な問題として、モデルでは説明できない部分 (unexplained fraction) があげられる。これには、モデルにおいて特性付けられなかった発生源や、観測誤差等が含まれ

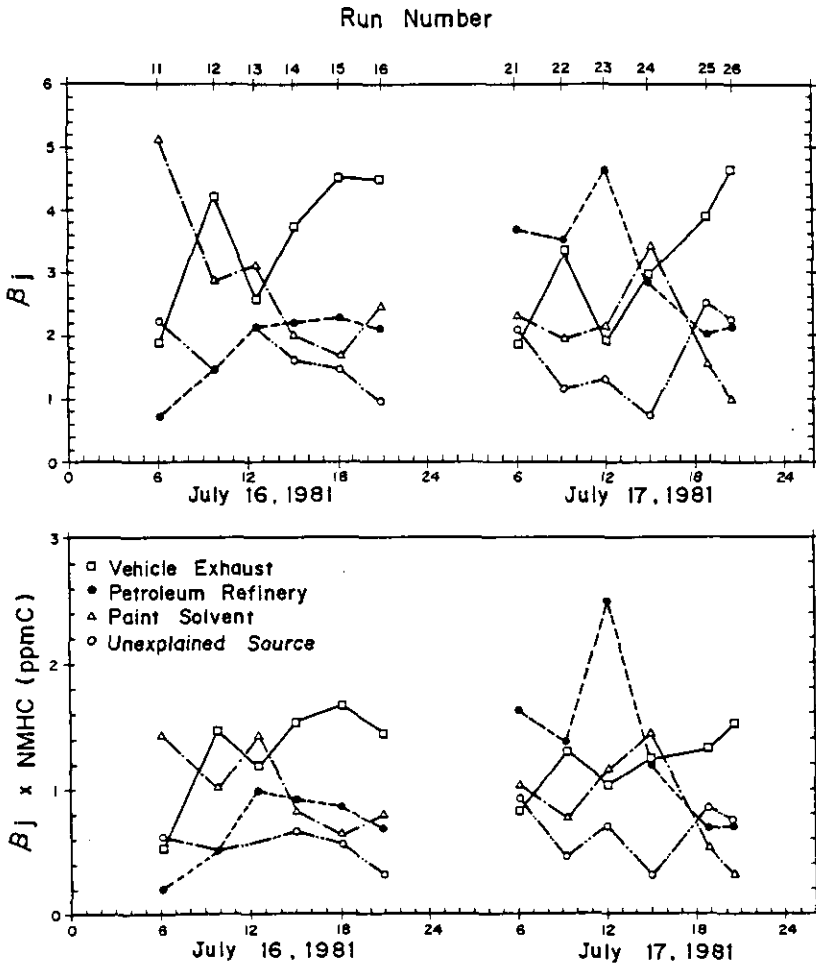


図 12 Run 平均組成に対する発生源係数の変化  
Fig. 12 Calculated source coefficients for individual runs

ており、例えば、印刷インクなどのような発生量は比較的多いが発生源組成分布において取り扱わなかった発生源である。

表9より、自動車排ガスの発生源係数は、0.191-0.463の範囲をとり、早朝に小さく、夕刻以後に40%以上の大きな値をとることがわかる。一方、石油精製系による発生源係数は0.073-0.462を示し、特に7月17日大きな値をとっている。図3に示した結果によれば、年間値での全発生量との比では、自動車排ガス27%、石油精製5%が示されており、自動車排ガスについては比較的良好一致を示している。これに対して、石油精製の係数は発生源調査とは大きく異なっている。前述のとおり発生源調査は年間平均であり、季節変動を含んでおらず、かつ、夏期の温度の効果も反映しておらず、むしろ、発生源係数の下限を与えていると考えられる。これらの発生源係数の時間変化には、図1に示した炭化水素の測定点の分布が重要であり、汚染気塊の履歴を反映する。同年の観測では、海陸風と混合層の発達効果が大きく、式(1)に示す方程式系での結果と発生源推定モデルの結果の対比は興味深い。

塗装溶剤の発生源係数は、0.099-0.513の範囲をとり、全平均組成では0.280である。年間値からの推定量は0.32でありオーダー的によい一致を示している。一方、ガソリン蒸気はRun 14についてのみ値をとるが、ほかはすべてゼロを示した。これはガソリン蒸発の絶対量が比較的小さいこと(年間総排出量の5%)と光化学反応性が石油精製プラントの組成と類似しているために光化学反応により石油精製の発生源係数に含まれる形で推定されたと考えられる。さらに、ガソリン蒸気組成の他の組成との多重共線性も原因と考えられる。

モデルの計算は前述のとおり炭化水素成分を二つのグループに分けて行われ、表9中には、各グループについて重相関係数と説明された発生源係数(Explained Sources)を示した。第2グループの説明発生源係数はほぼ1であり、AROグループは二つの発生源組成で完全に説明されることを意味している。一方、第1グループについては重相関係数の二乗(寄与率) $r^2$ は1に近い値をとるが、非説明発生源係数(unexplained source coefficient)は0.095-0.252をとり、全平均組成について0.12を示す。表10には、典型的なRunのデータについて実測値と計算値の対比を二つの炭化水素グループについて示した。また、計算値と実測値のファクター(=実測値/計算値)の平均値と標準偏差も示されている。第1グループの炭化水素成分は、ノルマルヘキサンとベンゼンを除きいずれもその誤差がファクター2(すなわち0.5~2.0倍)内に入っており比較的良好一致を示している。ファクター2を越えたこれら二つの成分は、モデルにおいて扱わなかった発生源、もしくは、発生源組成分布の誤差に起因すると考えられる。一方、第2グループの計算値と実測値は非常に良好一致を示している。

本論文では、エチレン・プロピレンの二つの成分は反応性が他に比べて高すぎるためモデルの計算から除外した。図13には、エチレン・プロピレンの実測値(重量%)とモデルで得られた発生源係数よりの計算値のプロットを示す(図中の直線は自動車排ガス組成による傾きであり、数字はRunを意味する)。早朝の観測(Run 11,21)を除き計算値はかなり高い値を示し、実測値と

表 10 測定値と計算値の比較

Table 10 Comparison of measured ambient concentrations with values estimated from weighted least-squares source fitting

Group- I	weight %										Factor Measured wt% Calculated wt%
	Study Average		July 16, 1981				July 17, 1981				
	Measured	Calculated	Run 11	Run 15	Run 21	Run 25	Run 11	Run 15	Run 21	Run 25	
Ethane	5.88	3.36	7.48	2.84	5.91	3.53	7.23	2.85	8.09	3.23	1.90(0.430) <sup>+</sup>
Acetylene	4.31	3.89	4.66	4.17	5.99	5.03	3.16	2.93	6.89	4.59	1.13(0.154)
Propane	19.31	14.55	9.80	8.93	13.52	11.66	32.80	13.81	15.94	10.73	1.27(0.376)
<i>i</i> -Butane	5.89	6.23	4.82	4.74	5.86	5.98	5.66	5.52	6.16	5.48	1.01(0.067)
<i>n</i> -Butane	11.41	17.13	9.06	14.12	10.93	17.59	10.52	14.71	11.11	16.11	0.68(0.031)
<i>i</i> -Pentane	12.46	13.68	10.76	10.55	14.25	13.27	9.29	12.06	9.81	12.16	0.96(0.098)
<i>n</i> -Pentane	10.06	7.11	8.85	5.76	10.91	7.19	7.93	6.15	7.44	6.59	1.44(0.162)
2-M-Pentane	5.66	4.13	7.43	3.49	5.97	4.33	5.03	3.51	4.38	3.97	1.42(0.283)
3-M-Pentane	2.87	2.42	2.86	2.08	4.25	2.58	2.52	2.05	2.06	2.36	1.21(0.239)
<i>n</i> -Hexane	10.62	5.18	17.72	4.21	8.87	5.25	6.51	4.48	6.31	4.81	2.13(1.358)
Benzene	11.53	5.45	16.57	4.87	13.54	6.00	9.35	4.51	21.82	5.49	2.42(0.644)
	100.0	83.13	100.0	65.76	100.0	82.41	100.0	72.58	100.0	75.22	
Group-II											
Toluene	55.01	56.88	34.81	38.20	59.64	61.57	54.31	59.11	62.38	56.78	0.99(0.059)
<i>E</i> -Benzene	15.88	16.63	15.88	20.47	13.89	14.19	13.68	15.61	14.95	13.09	1.01(0.117)
<i>p, m</i> -Xylene	19.61	19.85	33.26	21.27	17.11	18.23	21.83	19.21	16.16	16.82	1.01(0.181)
<i>o</i> -Xylene	9.50	8.46	16.05	8.54	9.36	7.99	10.19	8.28	6.51	7.37	1.14(0.257)
	100.0	101.82	100.0	88.48	100.0	101.98	100.0	102.21	100.0	94.06	
non-fitting components											
Ethylene*	2.8	4.13	3.0	2.50	1.7	6.09	4.8	3.32	1.3	5.26	
Propylene*	0.6	2.42	0.9	1.27	0.4	3.17	1.3	2.08	0.0	2.75	

Note : \* Concentration of non-fitting components (Ethylene and Propylene) was taken from Table 1 and 2.

Calculated value were evaluated using the source coefficient shown in Table 9.

+ mean (standard deviation) based on run average data.

の差は夕方の観測 (Run 15, 16, 25, 26) ほど大きな値をとった。これは、反応によりこれらの両成分が急激に減少することと対応している。一方、Run 11, 21に見られる挙動は、エチレン濃度が予想値よりも大きいことを示しており、両 Run の観測は主に東京湾上空であり、エチレンプラントなどの影響と推定される。先に議論したように、炭化水素の減衰を OH ラジカルとの反応で近似できるとすると、

$$\frac{(\Delta\text{HC}/\text{HC})_{\text{propylene}}}{(\Delta\text{HC}/\text{HC})_{\text{ethylene}}} = \frac{(k_{\text{OH}})_{\text{propylene}}}{(k_{\text{OH}})_{\text{ethylene}}} \quad (18)$$

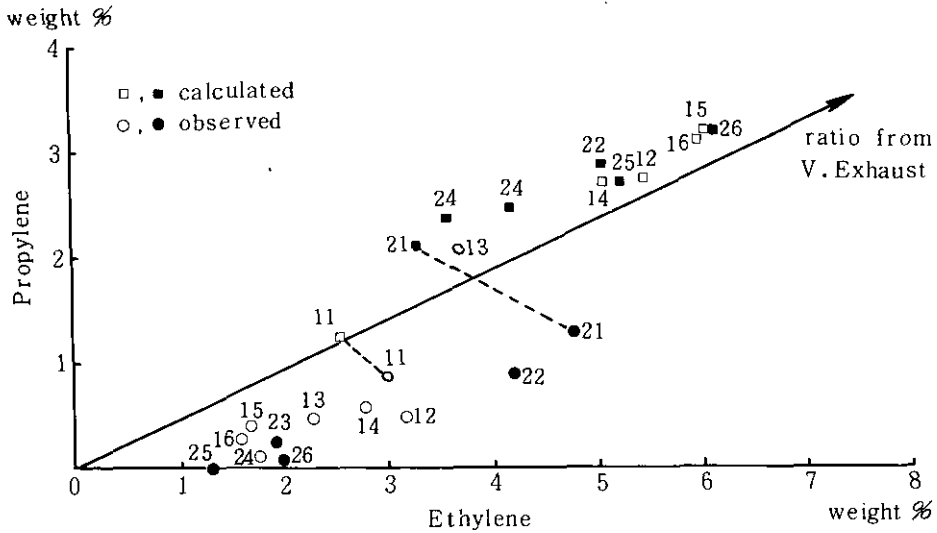


図 13 エチレンとプロピレンの実測値とモデルによる推定値の比較 (図中の数字は Run を示す)

Fig. 13 The comparison of observed and estimated concentration of ethylene and propylene for individual runs (numerics indicate the Run number)

と書け、図 13 のデータについて計算すると 1.21~2.0 の範囲に分布 (ただし、Run 11, 21 は除き、Run 22 は 4.1 をとった) し、 $k_{OH}$  の理論比 (表 1 参照) による値

$$3.7 \times 10^4 / 1.2 \times 10^4 \sim 3$$

と比べて比較的よい一致を示している。この差の原因としては、Run 平均濃度を利用していること (反応が進んだ状態では多くのサンプルでプロピレン濃度がゼロとなっている。表 2 参照)、発生源推定モデルの誤差などが考えられる。

以上の結果を概念の異なる移流・拡散モデルの結果と比較した場合、どの程度合致するかについて以下のように検討した。

移流・拡散シミュレーションは式(19)を利用し表 3 に示した五種の炭化水素発生源の NMHC のグリッド領域ごとの排出量の時間値<sup>17,18)</sup>を用い、観測で得られた気象データをもとにして行った。計算に用いた基礎方程式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial y} + v \frac{\partial C}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} (K_x \frac{\partial C}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (K_y \frac{\partial C}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z} (K_z \frac{\partial C}{\partial z}) + Q \quad (19)$$

であり、C は NMHC (ppmC) を意味し反応による変化は考慮しない。また、基礎式では上昇流  $w$  は扱わず、鉛直方向への輸送は渦拡散係数  $K_z$  のみで行われることとする。計算は五つの発生源について独立に行った。シミュレーションの際のモデルへの入力条件は以下のとおりである。

(a) 計算領域：数値シミュレーションの領域は図 4 に示したグリッド領域であり、 $\Delta X = 6.789$

km,  $\Delta Y=5.547$  km とし, 乗直方向には図 14 に示す 7 層とした。

(b) 気流モデル：各グリッド点における水平方向の風速成分は関東地域 23 地点で実施したパイロット・バルーン観測データを一時間ごとに内挿して与えた。

(c) 混合層高度と渦拡散係数  $K_z$ ： $K_z$  の推定に重要なパラメーターとなる混合層高度は大手町における低層ゾンデの温位プロファイルより決定した。混合層内における鉛直方向の渦拡散係数  $K_z$  のプロファイルは Businger ら<sup>25)</sup>と O'Brien<sup>26)</sup>のモデルを利用して決定した。また, 大気安定度は, 大手町における日射量・雲量をもとにして求め, Monin 長  $L$  は Golder<sup>27)</sup>のチャートから得た。

(d) 炭化水素発生源モデル：炭化水素発生源からの排出量は操業パターンを考慮して発生源ごとにグリッド点に与えた。特に, 自動車排ガスについては, グリッド点ごとに走行パターンを与え時間変動をもたせた<sup>17)</sup>。これらの炭化水素の排出はすべて地表付近からと考えられ, モデルの鉛直方向第一層内に排出混合するものとして取り扱った。図 3 にはモデル化した発生源の排出パターンを示してある。

(e) 数値計算法：基本方程式(19)の有限差分による数値計算には, fractional step<sup>28)</sup>を利用

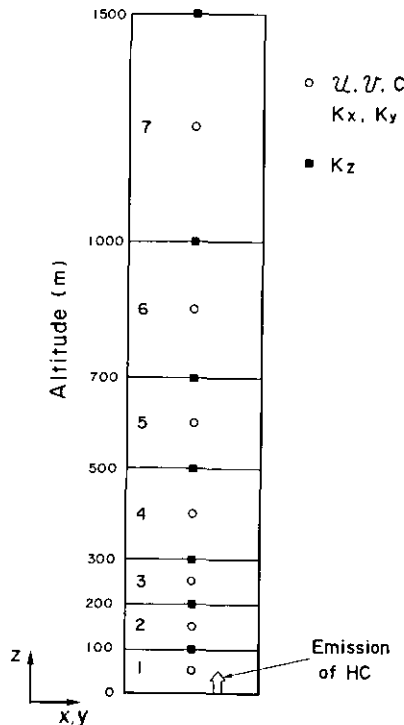


図 14 垂直方向グリッドの構成と変数の定義点

Fig. 14 The vertical structure of the grid system for the numerical simulation and the definition point of the physical parameters

し、水平方向については多次元の flux-corrected transport アルゴリズム<sup>29)</sup>を用い、鉛直方向には Crank-Nicolson 法により semi-implicit に解いた。時間差分は時間刻み  $\Delta t = 10$  分の一定値を用いた。

初期条件はすべての発生源の炭化水素についてゼロとし 7 月 15 日の 9 時から計算を開始し、翌日の 5 時からの濃度場を評価に用いた。

図 15 には、展型的なフライト・コース内の高度 300~500 m のセル内 (図 4 中のハッチング部分) における各発生源からの NMHC 濃度 (ppmC) の時刻変化 (1 時間の平均値) を示す。計算された NMHC 濃度は全般に低い値を示している。これは、初期条件をすべてゼロとしてバックグラウンド値を考慮していないことと、平均化の領域が海上を多く含むためと考えられる。両日とも 18 時頃より NMHC 濃度が急激に減少するが、これは海風の侵入により比較的きれいな空気が輸送されはじめたためと判断される。一方、7 月 17 日の 4 時~8 時にかけての NMHC 濃度のピーク時間帯には、塗装溶剤からの発生はモデル化されておらず、前日排出され海風により内陸部に輸送された汚染質が、陸風により再び戻ってきたものと考えられ、それに続くピークは当日の発生に伴うものである。

数値シミュレーションによる計算結果 (図 15) と発生源推定モデルによる結果 (図 12) を比較すると、シミュレーションによる結果の方が、塗装溶剤系からの排出が過大に、また、石油精製プラント系によるものが過少に評価されている。おおまかに見ると (特に 7 月 17 日のシミュレー

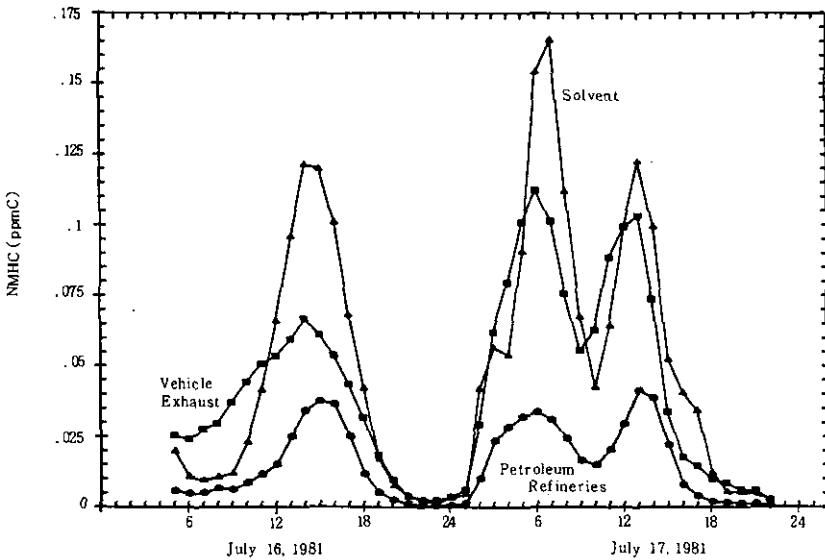


図 15 移流拡散シミュレーションによる典型的フライトコース領域内第 4 層での各発生源からの NMHC 量

Fig. 15 Calculated source concentration NMHC (ppmC) for vehicle exhaust, petroleum refineries and paint solvent at altitude level 4 (=300-500m cell)

ジョン結果), 自動車排ガスと塗装溶剤系の寄与は日中には平衡しており, 発生源推定の結果と類似しているが, 全体的な挙動はかなり異なっている。

これらの相違をもたらす要因としては, i)すべての汚染質のバックグラウンド濃度を無視したこと。ii)各発生源の排出量の月変化が全く考慮されず, 温度の効果も含まれていないこと。iii)各発生源, 特に, ガソリンと塗装溶剤系の操業パターンを9時~17時まででモデル化している。塗装溶剤は乾燥過程における蒸発として評価するのが妥当とも考えられ, さらに気温変化とも密接に関連するため, モデルに利用した操業パターンとは異なっていると考えられること。iv)発生源推定モデルは実際の測定値をもとにしており, 実際の環境条件を反映している。これに対して, シミュレーションの際の排出パターンは年間値をもとにした推定であり, “定性的”な部分が多い。これらの入力条件の違いも大きいと考えられる。

## 6 まとめ

1981年7月16日~17日に首都圏上空で測定された192サンプルの炭化水素組成データを利用して首都圏における炭化水素発生源の環境中への寄与をChemical Element Balanceに基づく発生源推定モデルで検討した。

解析はGC-FIDで同定された18成分の炭化水素組成を光化学反応性を考慮して二つのグループにおいて行い。各発生源の係数を補正した。得られた全データの平均組成より, 炭化水素発生源として, 自動車排ガス28%, 石油精製系34%, 塗装溶剤系28%が示された。これらの中で, 自動車排ガスと塗装溶剤系の寄与の割合は発生源調査<sup>17)</sup>の割合とよい一致を示した。しかし, 石油精製系は発生源調査の結果よりも高い値を示している。

1日に6回行われたRunの平均組成を利用した結果より, 自動車排ガスの寄与が日中から夕方にかけて増加し, 塗装溶剤系の寄与は日中にピークをもつことが示された。また, 石油精製プラントからの寄与は, 観測が行われた2日についてそれぞれ異なったパターンを示し, 7月17日には日中にピークをもった。これらは, 操業パターンに密接に関連しており, 実際の環境データをもとにし発生源推定モデルの有効性を示した結果と言えよう。

本論文のデータは海陸風の顕著な条件下で取られたものであり, 今後はもっと異なった気象条件や地点における測定データを利用した発生源推定モデルの妥当性のチェックが重要であろう。

## 謝 辞

本研究を進めるに当たって, 航空機による観測の計画と実施を中心となって指導し, 著者の一人であるイリノイ大学教授 R. A. Wadden 博士との国際的研究にも御尽力をつくされました前国立公害研究所大気環境部大気環境計画研究室 故小川靖主任研究員に心よりの深謝を申し上げ, 御冥福をお祈りいたします。

## 引用文献

- 1) Akimoto, H., F. Sakamaki, M. Hoshino, G. Inoue and M. Okuda (1979) : Photochemical ozone formation in propylene-nitrogen oxide dry air system. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 53-58.
- 2) 若松伸司・鶴野伊津志・R. A. Wadden (1984) : 非メタン炭化水素の発生源組成分布と光化学反応性の研究. 国立公害研究所研究報告, 第 61 号, 7-27.
- 3) Gordon, G. E. (1980) : Receptor models. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 792-800.
- 4) Friedlander, S. K. (1973) : Chemical element balances and identification of air pollution sources. *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 235-240.
- 5) Kowalczyk, G. S., C. E. Choquette and G. E. Gordon (1978) : Chemical element balances and identification of air pollution sources in Washington, D. C. *Atmos. Environ.*, **12**, 1143-1153.
- 6) Kowalczyk, G. S., G. E. Gordon and S. W. Rheingrover (1982) : Identification of atmospheric particulate sources in Washington, D. C. using chemical element balances. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 79-90.
- 7) Cass, G. R. and G. J. McRae (1983) : Source-receptor reconciliation of routine air monitoring data for trace metals : An emission inventory assisted approach. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 129-139.
- 8) Scheff, P. A., R. J. Allen and R. A. Wadden (1983) : Receptor model identification of particulate sources and implications for the development of air quality control strategies for Chicago. 76th Annual Meeting of the Air Pollution Control Assoc., June 19-24, 1983, Atlanta, Georgia.
- 9) 溝畑朗・真室哲雄 (1980) : 堺における大気浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の同定(I). 大気汚染学会誌, **15**, 198-206.
- 10) Watson, J. G. (1981) : Receptor models relating ambient suspended particulate matter to sources. EPA-600/2-81-039 (PB82-189549).
- 11) Mayrsohn, H. and J. H. Crabtree (1976) : Source reconciliation of atmospheric hydrocarbons. *Atmos. Environ.*, **10**, 137-143.
- 12) Mayrsohn, H. J. H., Crabtree M. Kuramoto, R. Sothern, and H. Mano (1977) : Source reconciliation of atmospheric hydrocarbons 1974. *Atmos. Environ.*, **11**, 189-192.
- 13) Nelson, P. F., Quigley, S. M. and Smith, M. Y. (1983) : Source of atmospheric hydrocarbons in Sydney : A quantitative determination using a source reconciliation technique. *Atmos. Environ.*, **17**, 439-449.
- 14) 若松伸司・鶴野伊津志・鈴木睦・小川靖・五井邦宏 (1984) : 首都圏地域における 1981 年 7 月の光化学スモッグエピソード. 国立公害研究所研究報告, 第 61 号, 71-81.
- 15) 若松伸司・鶴野伊津志・鈴木睦・小川靖・村野健太郎・昆野信也・古塩英世 (1984) : 航空機を用いた汚染気塊のラグランジュ的観測. 国立公害研究所研究報告, 第 61 号, 47-69.
- 16) 古塩英世 (1983) : 航空機を用いた CH<sub>4</sub>, NMHC の観測手法の検討. 国立公害研究所研究報告, 第 44 号, 123-130.
- 17) 計量計画研究所 (1982) : 光化学大気汚染に係る大気汚染物質排出モデル作成調査 (昭和 56 年度環境庁大気保全局委託), 157 p.
- 18) 日本科学技術研修所 (1982) : 昭和 57 年度光化学大気汚染に係る物理モデル作成調査. 環境庁委託業務結果報告書, 160 p.
- 19) Cooper, J. A. and J. G. Watson Jr. (1980) : Receptor oriented methods of air particulate source apportionment. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **30**, 1116-1125.
- 20) 例えば古林隆 (1980) : 線形計画法入門, 産業図書 (講座・数値計画法 2), 202 p.
- 21) 例えばジャコビ・コワリク・ピゾ (関根智明訳) (1976) : 非線形最適化問題の反復解法, 培風館, 290 p.
- 22) Preussner, P. R. and K. P. Brand (1981) : Application of a semi-implicit Euler method to mass



- action kinetics. *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1633-1641.
- 23) Whitten, G. Z., H. Hogo and J. P. Killus (1980) : The carbon-bond mechanism : A condensed kinetic mechanism for photochemical smog. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 690-700.
  - 24) Killus, J. P. and G. Z. Whitten (1982) : A new carbon-bond mechanism for air quality simulation modeling. EPA-600/3-82-041, PB82-258997
  - 25) Businger, J. A. J. C. Wyngaard, Y. Izumi, and E. F. Bradley (1971) : Flux-profile relationship in the atmospheric surface layer. *J. Atmos. Sci.*, **28**, 181-189.
  - 26) O' Brien, J. J. (1970) : A note on the vertical structure of the eddy exchange coefficient in the planetary boundary layer. *J. Appl. Meteorol.*, **27**, 1213-1215.
  - 27) Golder, D. (1972) : Relations among stability parameters in the surface layer. *Boundary-Layer Meteorol.*, **3**, 47-58.
  - 28) Yanenko, N. N. (1971) : *The Method of Fractional Steps*. Springer-Verlag 1971.
  - 29) Zalesak, S. T. (1979) : Fully multidimensional flux-corrected transport algorithms for fluid. *J. Computational Phys.*, **31**, 335-362.

## II-5 首都圏地域上空の粒子状炭素濃度の測定と有機粒子の二次生成

### Measurements of Particulate Carbon Concentration and Secondary Formation of Organic Particulate Matter in Ambient Air over the Tokyo Metropolitan Area

坂本和彦<sup>1</sup>・水落元之<sup>2</sup>・村野健太郎<sup>3</sup>  
若松伸司<sup>3</sup>・古塩英世<sup>4</sup>・須山芳明<sup>5</sup>

Kazuhiko SAKAMOTO<sup>1</sup>, Motoyuki MIZUOCHI<sup>2</sup>, Kentaro MURANO<sup>3</sup>  
Shinji WAKAMATSU<sup>3</sup>, Hideyo KOSHIO<sup>4</sup> and Yoshiaki SUYAMA<sup>5</sup>

#### 要 旨

1982年7月23日に首都圏地域上空の大気粒子状物質の有機炭素及び元素状炭素濃度を測定した。それぞれの最低濃度は早朝に、最高濃度は日中に出現した。同時に測定されたCO, CH≡CH及び元素状炭素濃度に対する有機炭素濃度の比は日中又は夕方にピークに達した。これらの比並びに非メタン炭化水素から有機炭素への変換率を用いて求めた日中の有機粒子の二次生成の割合は約50%と推定された。

#### Abstract

Concentrations of organic carbon ( $C_{ao}$ ) and elemental carbon ( $C_{ae}$ ) in ambient particulate matter over the Tokyo Metropolitan Area were measured on July 23, 1982.

1. 昭和57年度～ 国立公害研究所客員研究員 (埼玉大学 工学部 〒338 浦和市下大久保255)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Faculty of Engineering, Saitama University, Shimookubo 255, Urawa, Saitama 338, Japan.
2. 国立公害研究所 技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Engineering Division, the National Institute for Environmental Studies. Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
3. 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  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies. Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
4. 昭和54年～57年度 国立公害研究所客員研究員 (川崎市公害研究所 〒210 川崎市川崎区田島町20-2)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Kawasaki Municipal Research Institute of Environmental Protection, Tajima-cho 20-2, Kawasaki-ku Kawasaki, Kanagawa 210, Japan.
5. 昭和56年度～ 国立公害研究所客員研究員 (神奈川県公害センター 〒210 川崎市幸区南幸町3-157)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Kanagawa Prefectural Environmental Center, Minami-saiwai-cho 3-157, Saiwai-ku, Kawasaki, Kanagawa 210, Japan.

The lowest and the highest concentrations of each carbon were appeared in early morning and midday time, respectively. The each peak of  $[C_{ao}]/[CO]$ ,  $[C_{ao}]/[CH \equiv CH]$  and  $[C_{ao}]/[C_{ae}]$  was appeared in midday time or late afternoon. Secondary formation of  $C_{ao}$  is estimated to be the half of  $C_{ao}$  measured in the daytime from the above ratios and gas-to-particle conversion of nonmethane hydrocarbons to organic carbon.

## 1 はじめに

都市大気粒子状物質の主要な二次生成成分は有機粒子、硫酸塩及び硝酸塩と考えられていて、微小粒子 ( $2 \mu m$  以下) の成分別存在割合は明らかな一次発生粒子である元素状炭素を除けば、一般に有機粒子 > 硫酸塩 > 硝酸塩の順序であり、有機粒子が微小粒子の質量濃度に大きな寄与をしている<sup>1)</sup>。この有機粒子には、種々な発生源から直接排出される一次発生粒子とガス状物質として大気中に排出された後に化学的物理的変換により粒子化する二次生成粒子とがあるが、有機粒子が微小粒子の主要構成成分であることからそのうちの一次発生粒子と二次生成粒子の割合を知ることは、光化学スモッグ対策や粒子状物質対策を考える上で極めて重要である。

エネルギー構造の変化と貨物の輸送手段の変化がもたらしたディーゼル車の増大は黒煙粒子の排出増となり、黒煙の大部分を占める粒子状炭素汚染を引き起こしつつある。この粒子状炭素の70~80%は光散乱のみならず光吸収をも同時に行う黒色の元素状炭素であるため、視程減少や下層大気熱バランスをくずし気候変化を引き起こす可能性があり、その濃度や分析方法に関連した多くの研究が盛んに行われている<sup>2)</sup>。

光化学大気汚染の生成機構を解明するための一環として、1978年以來南関東上空のガス状並びに粒子状大気汚染物質の立体分布調査が航空機を用いて精力的に行われてきた<sup>3-5)</sup>が、粒子状物質の最大構成成分である粒子状炭素(主として有機炭素と元素状炭素)の測定は分析方法の問題もあり、従来は行われていなかった。1982年の調査では、最近開発された熱分離式炭素成分分析計<sup>6)</sup>により、粒子状物質の炭素成分の分析を行い、それらの大気濃度を求めた。また、同時に測定された他のガス状物質濃度との関係を調べ、ガス状有機物から粒子状物質への変換の可能性についても考察した。

## 2 方法

本研究で使用した航空機やガス状物質と粒子状物質の捕集方法や分析方法は別の報告<sup>3-5,7)</sup>に詳述したので、ここでは考察内容と密接に関連する部分についてのみ記述する。

### 2.1 粒子状物質の捕集

テフロン製の捕集管(内径約13 mm)を航空機のノーズ前方に差し出し、石英製ろ紙(Pallflex Tissu Quartz)を装着したテープ式ハイボリュームエアサンプラーで大気を吸引捕集した。粒子

状物質の捕集面は 47 mm $\phi$ 、大気吸引速度は約 270 l/min、捕集時間は 15~30 分間であった。なお、ろ紙は有機炭素 ( $C_{ao}$ ) のブランク値を減少させるためあらかじめ酸処理並びに熱処理を行ったものを用いた。

## 2.2 粒子状炭素の分析

炭素成分の分析は熱分離式炭素成分分析計で行った。試料ろ紙 (10 mm $\phi$ ) をろ紙ホルダーに装着し、 $N_2$  ガス中 650°C で揮発し<sup>7)</sup>、連続的に  $O_2$  が供給されている 850°C の触媒層で  $CO_2$  に酸化されるものを有機炭素 ( $C_{ao}$ )、さらにろ紙ホルダーを 850°C の触媒に下げたときに燃焼して  $CO_2$  に酸化されるものを元素状炭素 ( $C_{ae}$ ) とする。 $CO_2$  の測定は非分散型赤外分析計 (富士電機製 ZAL, DBZ 511-10) によって行い、その校正は 2 種類の標準ガス  $CO_2$  (1,090 ppm/ $N_2$  バランス, 高千穂商事製) と  $CH_4$  (1,100 ppm/ $N_2$  バランス, 高千穂商事製) を使用して行った。また、有機物燃焼に伴って発生する  $H_2O$  による  $CO_2$  測定への干渉は、パーマビュアドライヤーにより除いた。

## 2.3 ガス状物質の測定

$NO$ 、 $NO_2$  と  $O_3$  はそれぞれ応答の速い化学発光法測定機により連続的に測定し、 $CO$  はバックサンプリングにより、 $CH \equiv CH$  及び非メタン炭化水素 (NMHC) は試料大気を III 型真空瓶に間接的に捕集し、 $CO$  は非分散型赤外分析計、 $CH \equiv CH$  と NMHC は水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ、NMHC は非メタン炭化水素自動計測器でそれぞれ分析した。

## 2.4 紫外線強度

紫外線強度は航空機の外側上部に取り付けた Eppley UV ラジオメータにより連続的に測定した。

# 3 結果と考察

## 3.1 粒子状炭素濃度

1982 年 7 月 23 日に行われた航空機調査 (Run 21~24) で、テープ式ハイボリュームエアサンプラーで捕集した粒子状物質の炭素成分についての分析結果を表 1 に、またそのフライトごとの平均値と関連データを表 2 に示した。有機炭素 ( $C_{ao}$ ) と元素状炭素 ( $C_{ae}$ ) の濃度範囲はそれぞれ 1.5~17.0  $\mu g/m^3$  と 1.6~12.7  $\mu g/m^3$  であり、それらの和である全炭素濃度 ( $C_t$ ) のそれは 6.5~29.7  $\mu g/m^3$  であった。 $C_{ao}$ 、 $C_{ae}$  いずれの最低値も早朝 (5:00~6:32) のフライト (Run 21) で捕集した試料についてのものであったが、最高値は 13:05~14:40 のフライト (Run 23) で捕集した試料について得られたものである。

図 1 は Run 22 のフライトの際の  $CO$  濃度、 $NO_x$  濃度及び航空機の飛行高度の変化を示している。ここで示した  $NO_x$  濃度は化学発光法計器による連続測定値であり、 $CO$  濃度はバックで大気を捕集しているため十数秒の捕集時間に対応する平均値と考えられる。一般に、本調査で得られている

表 1 粒子状炭素の分析結果 (1982年7月23日)

Table 1 Analytical results for particulate carbons (July 23, 1982)

Run	Sample No.	Time	C <sub>ao</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>ae</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>t</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
21	1	05:00~05:30	3.5	6.1	9.6
	2	05:31~06:01	2.4	1.6	4.0
	3	06:02~06:32	1.5	4.2	5.7
	Ave.		2.5	4.0	6.5
22	1	09:10~09:30	8.0	7.0	15.0
	2	09:31~09:51	8.3	8.6	16.8
	3	09:52~10:12	9.3	9.5	18.8
	4	10:15~10:35	9.3	6.3	15.6
	Ave.		8.7	7.8	16.6
23	1	13:05~13:20	8.4	5.8	14.2
	2	13:20~13:35	12.7	8.5	21.2
	3	13:35~13:50	9.8	7.4	17.2
	4	13:50~14:05	12.5	6.3	18.9
	5	14:05~14:20	12.2	8.9	21.0
	6	14:20~14:35	15.3	8.5	23.8
	7	14:35~14:40	17.0	12.7	29.7
	Ave.		12.6	8.3	20.9
24	1	17:00~17:15	12.6	7.5	20.1
	2	17:15~17:30	7.2	3.7	10.9
	3	17:30~17:45	3.9	2.6	6.5
	4	17:45~18:00	10.1	4.0	14.1
	5	18:00~18:15	4.8	6.6	11.4
	Ave.		7.7	4.9	12.6

表 2 フライトごとの平均値 (1982年7月23日)

Table 2 Averaged values for each flight (July 23, 1982)

Run	Height	NO (ppb)	NO <sub>2</sub> (ppb)	NO <sub>x</sub> (ppb)	O <sub>3</sub> (ppb)	NMHC (ppmC)	CO (ppm)	UV (mwatt/c <sup>2</sup> )	Temp (°C)	R. H. (%)	C <sub>ao</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>ae</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
21	520	9	15	24	37	0.17	0.29	0.37	19.9	61.6	2.5	4.0	0.7	2.1
22	470	8	28	36	45	0.34	0.47	2.73	22.5	65.9	8.7	7.9	1.0	3.5
23	490	5	20	25	79	0.29	0.36	2.35	24.4	59.7	12.6	8.3	0.8	3.5
24	500	2	12	14	46	0.24	0.23	0.32	22.6	72.6	7.7	4.9	1.6	2.9

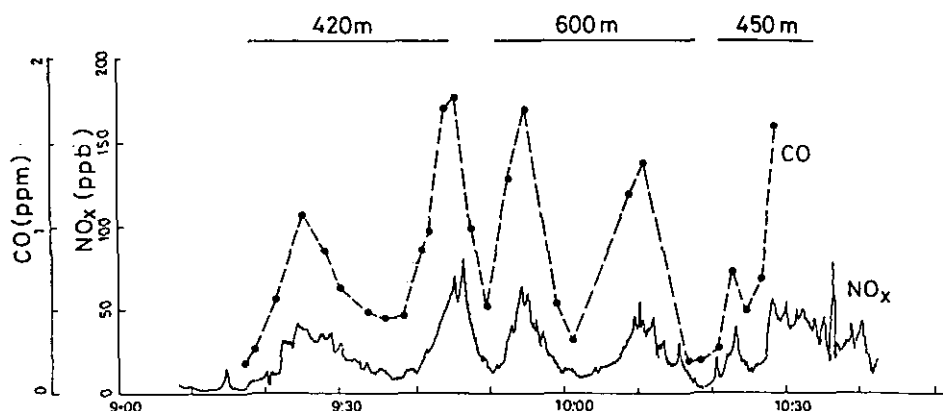


図 1 Run 22 (1982年7月23日)の飛行高度とCO及びNO<sub>x</sub>濃度  
 Fig. 1 Variations of flight height, [CO], and [NO<sub>x</sub>] for Run 22 (July 23, 1982)

ガス状物質の濃度はNO<sub>x</sub>のように連続的か又はCOのようにある飛行地点における瞬時値である。しかし、粒子状炭素についての分析には15~30分程度の大気捕集が必要であるため、この間に航空機は約100~200 kmも飛行してしまう。したがって、ガス状汚染物質の各測定距離分解能は悪くても数 km であり、各測定値を特定の汚染気塊に対応づけることが可能であっても、粒子状炭素濃度についてはそのような対応づけは困難である。Run 21~24 のフライトコースは図2に示したように、南関東地方のほぼ同じ地域を約500 mの高度で飛行しているの、上記の点も考慮し、各フライトごとの全平均値は南関東全域の平均的濃度を示すと仮定して以下の考察を行った。

各フライトごとのC<sub>ao</sub>、C<sub>ae</sub>及びC<sub>t</sub>の平均濃度を、テフロン製ろ紙を用いたテープ式ハイボリュームエアサンプラーで5分ごとに捕集した粒子状物質から得られた硫酸塩並びに硝酸塩のフライトごとの平均濃度とともに図3にまとめて示したが、C<sub>ao</sub>とC<sub>ae</sub>はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>やNO<sub>3</sub><sup>-</sup>に比較してかなり高濃度であることがわかる<sup>9)</sup>。C<sub>ao</sub>、C<sub>ae</sub>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の平均濃度はいずれも早朝(Run 21)が最低であり、日中(Run 23)にピークを示していた。一方、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>のそれは早朝以外に日中(Run 23)にも低い、それは同時間帯のHNO<sub>3</sub>濃度が高いことから温湿度に依存する平衡と捕集方法に起因する負のアーティファクトによるのかも知れない<sup>10)</sup>。

### 3.2 元素状炭素濃度とCO濃度及びアセチレン濃度との関係

化石燃料の燃焼に伴い炭化水素(HC)、NO<sub>x</sub>及びCOが排出されるが、Spicerら<sup>11-13)</sup>は排出後の大気中におけるNO<sub>x</sub>の変換を調べる際のトレーサーとしてOHラジカル等との反応性の低いCH≡CHやCOを用いている。C<sub>ae</sub>は燃料燃焼に伴い同時に排出され、大気中における反応性も乏しく、その質量平均中央径は約0.3 μmであり<sup>14)</sup>、滞留時間も長いので、CH≡CHやCOと同

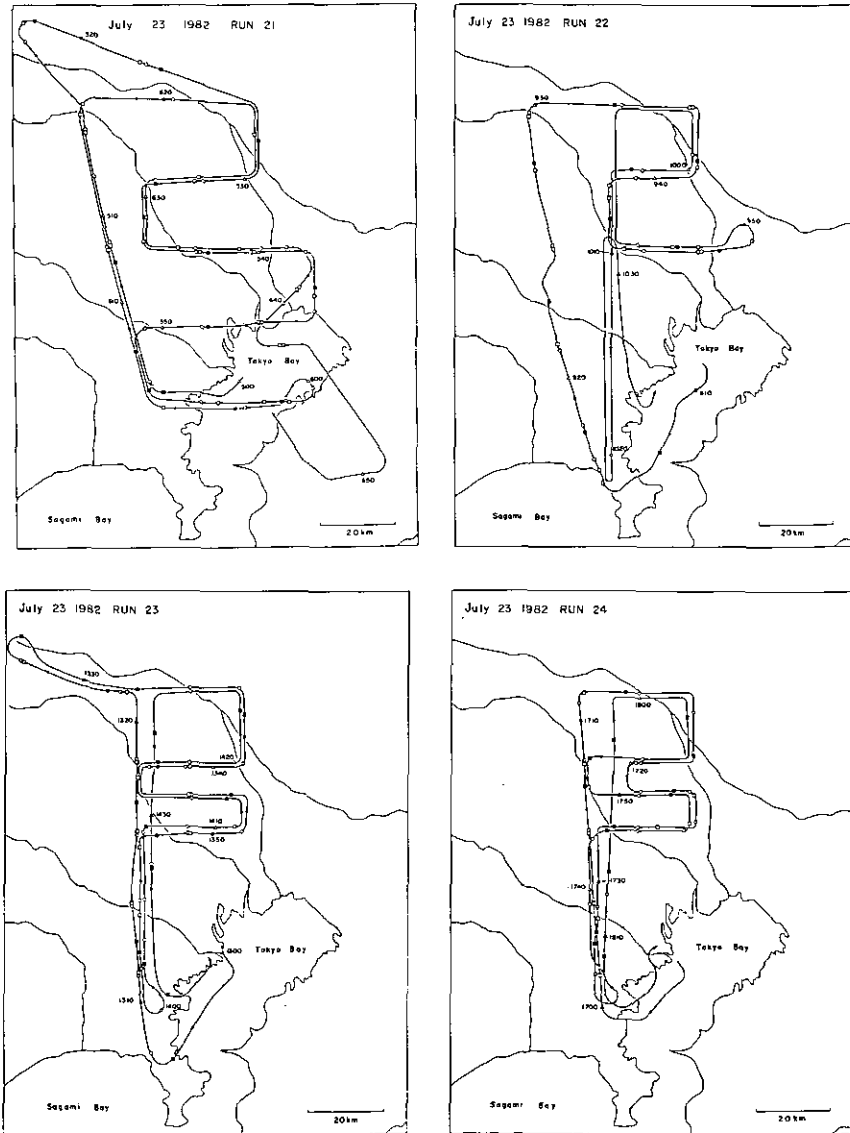


図 2 Run 21~24 のフライトコース (1982年7月23日)  
 Fig. 2 Flight patterns for Run 21-Run 24 (July 23, 1982)

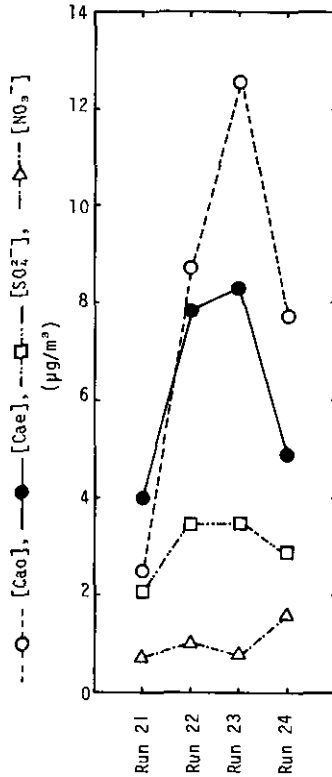


図 3  $[C_{ao}]$ ,  $[C_{ae}]$ ,  $[SO_4^{2-}]$  及び  $[NO_3^-]$  の変化 (1982年7月23日)

Fig. 3 Variations of  $[C_{ao}]$ ,  $[C_{ae}]$ ,  $[SO_4^{2-}]$ , and  $[NO_3^-]$  (July 23, 1982)

様な挙動を示すと推定される  $C_{ae}$  もトレーサーとして使える可能性がある。そこで、7月22日の測定を含め、 $C_{ae}$  を横軸に  $CO$  と  $CH \equiv CH$  を縦軸にプロットしてそれらの相関関係を調べた (図4)。今回の調査ではフライトごとの平均値を考えているため、データ数が7組と少ないが、 $C_{ae}$  と  $CO$  ならびに  $C_{ae}$  と  $CH \equiv CH$  との間の相関係数はそれぞれ 0.78 と 0.83 であり、10%危険率と5%危険率で有意であった。1983年夏に関東地方の6地点で捕集された粒子状物質の  $C_{ae}$  濃度とガス状物質の  $CO$  濃度との関係 ( $n=30$ ) はいずれも1%危険率で有意な相関を示した<sup>15)</sup>ことから考えて、図4に示した相関も試料数の増加により、もっと高い相関を示すと推定される。したがって、 $C_{ae}$  も  $CH \equiv CH$  や  $CO$  と同様に一次発生源のトレーサーとして使える可能性が高い。

### 3.3 有機粒子の二次生成

$CH \equiv CH$ ,  $CO$  及び  $C_{ae}$  が燃料燃焼に伴い大気中へ排出された後も保存され、微小粒子の大気



中における挙動はほぼガス状物質と同じであると仮定すれば、 $C_{ao}$ もほとんど $2.0 \mu\text{m}$ 以下の微小粒子であることから $[C_{ao}]/[CH \equiv CH]$ 、 $[C_{ao}]/[CO]$ 及び $[C_{ao}]/[C_{ae}]$ の変化は拡散による希釈以外の要因による変化を示すものと考えられる。図5に1982年7月23日の各フライトごとの平均値についてそれらの相対値を示したが、いずれも日中または夕方にピークがあり、同様な傾向であった。Grosjean<sup>16)</sup>は冬期の光化学反応ポテンシャルの低い時期の $[C_{ao}]/[C_{ae}]$ は一次排出源の平均的な排出比を反映していると考え、ロサンゼルスにおける夏期の光化学スモッグ発生時と冬期の $[C_{ao}]/[C_{ae}]$ の比較から、夏期の光化学スモッグ発生時の $C_{ao}$ 中には冬期のそれと比べ、直接排出によるものの約3倍の二次生成有機粒子が含まれているものと推定している。ここでも、光化学反応がそれ程進んでいないと考えられる時間帯の $C_{ao}$ を $CH \equiv CH$ 、 $CO$ 及び $C_{ae}$ で除した値は種々な排出源からの平均の排出比を示すと考えて、南関東上空で二次生成 $C_{ao}$ がどの程度存在するかを考察した。

Run 22 (9:10~10:35) では太陽紫外線の強度も上昇し、光化学反応も開始しているが、都市部における交通ラッシュ時間帯と図6に示した9時の風系とを考慮し、Run 21とRun 22の平均が

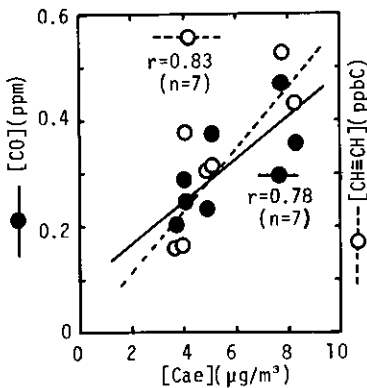


図4  $[CO]$  及び  $[CH \equiv CH]$  と  $[C_{ae}]$  の関係 (1982年7月22~23日)  
 Fig. 4  $[CO]$  and  $[CH \equiv CH]$  vs.  $[C_{ae}]$  (July 22-23, 1982)

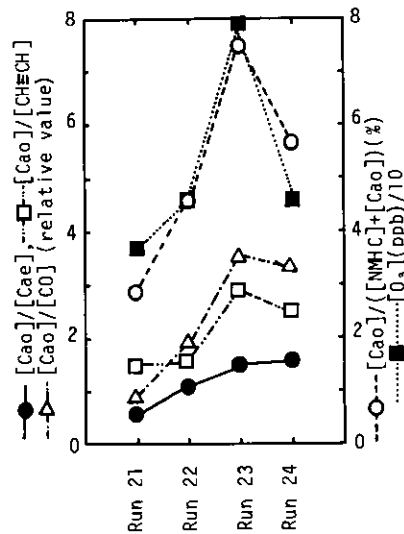


図5  $[C_{ao}]/[C_{ae}]$ 、 $[C_{ao}]/[CH \equiv CH]$ 、 $[C_{ao}]/[CO]$ 、 $[C_{ao}]/([NMHC]+[C_{ao}])$  及び  $[O_3]$  の変化 (1982年7月23日)  
 Fig. 5 Variations of  $[C_{ao}]/[C_{ae}]$ 、 $[C_{ao}]/[CH \equiv CH]$ 、 $[C_{ao}]/[CO]$ 、 $[C_{ao}]/([NMHC]+[C_{ao}])$ , and  $[O_3]$  (July 23, 1982)

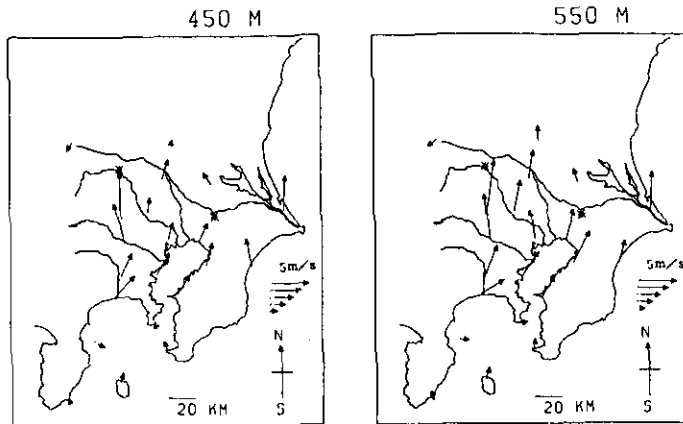


図 6 首都圏地域の 450 m と 550 m 上空の風系 (1982 年 7 月 23 日 9 : 00 時)  
 Fig. 6 Wind profile at the altitude of 450 and 550m over the Tokyo Metropolitan Area (July 23, 1982, 0900JST)

南関東地域全体の各種発生源の一次排出比を示すと仮定した。Run 23 と Run 24 の平均の  $[C_{ao}]/[CH \equiv CH]$ ,  $[C_{ao}]/[CO]$  及び  $[C_{ao}]/[C_{ae}]$  について求めた二次生成  $C_{ao}$  は、一次排出  $C_{ao}$  の 0.7~1.4 倍である。さらに、 $O_3$  濃度が光化学反応の生起の程度を示す指標物質と考えられ、二次生成有機粒子中の代表的成分である  $\alpha, \omega$ -ジカルボン酸濃度 (Cronn ら<sup>17</sup>) やカルボニル成分の赤外線吸収の相対強度 (Sakamoto ら<sup>18,19</sup>) は、 $O_3$  濃度依存性を示すことが知られているが、図 5 についても  $[C_{ao}]/[CH \equiv CH]$  と  $[C_{ao}]/[CO]$  に同様な傾向がみられる。Grosjean のロサンゼルスでのデータでは  $O_3$  濃度最高値が 0.47 ppm であった<sup>16)</sup> のに対して、今回の航空機調査のそれは 0.11 ppm であったことを考えれば、ここで得られた一次排出  $C_{ao}$  に対する二次生成  $C_{ao}$  の比は比較的妥当な値と言えるかも知れない。

ここで二次的に生成した有機粒子の前駆体が何であるか特定化することは困難であるが、燃焼等に伴い排出された HC から生成すると考えれば、 $O_3$  濃度の増加とともに HC から  $C_{ao}$  への変換割合が増加するものと期待される。そこで式 (2) に定義される  $f_c$  を調べたところ<sup>20)</sup>,



$$f_c(\%) = \frac{[C_{ao}]}{[NMHC] + [C_{ao}]} \times 100 \quad (2)$$

$[C_{ao}]/[CH \equiv CH]$  や  $[C_{ao}]/[CO]$  と同様に Run 23 にそのピーク (7.5%) がみられたが、一次排出分 (Run 21 と 22 の平均, 3.8%) を差し引けば 3.7% となる。したがって、 $f_c$  から推定される二次生成  $C_{ao}$  も一次排出  $C_{ao}$  と同程度となり、 $[C_{ao}]/[CH \equiv CH]$ ,  $[C_{ao}]/[CO]$  及び  $[C_{ao}]/[C_{ae}]$

から求めた値 (0.7~1.4 倍) とほぼ一致している。これらの結果並びに Run 22 (9:10~10:35) の  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  や紫外線強度を考えれば、日中の  $\text{C}_{\text{ao}}$  の半分以上は二次生成によるものと推定される。しかし、これらは日中の光化学反応が比較的活発な時間帯について得られた値であるから、1日の平均としてみた場合の  $\text{C}_{\text{ao}}$  中の二次生成の割合はこれより低くなるものと考えられる。

#### 4 まとめ

1982年7月23日に首都圏地域上空の大気粒子状物質の  $\text{C}_{\text{ao}}$  と  $\text{C}_{\text{ae}}$  の濃度を測定した。 $\text{C}_{\text{ao}}$  と  $\text{C}_{\text{ae}}$  の濃度範囲はそれぞれ  $1.5\sim 17.0\mu\text{g}/\text{m}^3$  と  $1.6\sim 12.7\mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、いずれの最低値も早朝 (5:00~6:32) のフライトで得られ、最高値は日中のフライト (13:05~14:40) で得られた。OHラジカル等との反応性の低い  $\text{CH}\equiv\text{CH}$  と  $\text{CO}$ 、また主として微小粒子に存在するため滞留時間の長い  $\text{C}_{\text{ae}}$  をトレーサーとして用い、希釈による拡散の影響を除去した  $[\text{C}_{\text{ao}}]/[\text{CH}\equiv\text{CH}]$ 、 $[\text{C}_{\text{ao}}]/[\text{CO}]$  及び  $[\text{C}_{\text{ao}}]/[\text{C}_{\text{ae}}]$  の変化を調べた。それらのピークはいずれも日中または夕方に見られ、光化学反応による  $\text{C}_{\text{ao}}$  生成の可能性を示唆していた。上記の各トレーサー物質に対する  $\text{C}_{\text{ao}}$  の比ならびに NMHC から  $\text{C}_{\text{ao}}$  への変換率を用いて求めた日中の有機粒子の二次生成の割合は、約 50% と推定された。

#### 引 用 文 献

- 1) 坂本和彦 (1982): 大気粒子状物質の二次生成. 昭和 56 年度環境庁委託調査結果報告書, p. 29, 昭和 57 年 3 月, 日本科学技術情報センター.
- 2) Wolff, G. T. and R. L. Klimisch (ed.) (1982): Particulate Carbon-Atmospheric Life Cycle, Plenum Press, New York-London.
- 3) 国立公害研究所 (1982): 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. 国立公害研究所研究報告, 第 32 号, 178 p.
- 4) 国立公害研究所 (1983): 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. 国立公害研究所研究報告, 第 44 号, 161 p.
- 5) 国立公害研究所 (1984): 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究. 国立公害研究所研究報告, 第 61 号, 130 p.
- 6) Sakamoto, K., I. Ushijima, H. Kojima, S. Hara, S. Otsuka, I. Iwamoto, N. Yamaki and T. Kimoto (1983): Determination of Elemental Carbon and Organic carbon in Atmospheric Particulate Matter by Thermal Carbon Analyzer, Proceedings of VI th World Congress on Air Quality, Vol. I, 343 p.
- 7) Cadle, S. H., P. J. Groblicki and D. P. Stroup (1980): Automated carbon analyzer for particulate samples. Anal. Chem., 52, 2201-2206.
- 8) 若松伸司・鶴野伊津志・小川 靖・鈴木 睦・村野健太郎・古塩英世・須山芳明・坂本和彦 (1985): 大気汚染物質濃度の立体分布と発生源との関係. 国立公害研究所研究報告, 第 72 号, 21-65.
- 9) 村野健太郎・金谷 健・水落元之・泉 克幸・鶴野伊津志・若松伸司・福山 力・五井邦宏 (1985): 首都圏地域上空における大気エアロゾルの粒径分布とエアロゾル中の陰・陽イオン濃度. 国立公害研究所研究報告, 第 72 号, 175-186.

- 10) 坂本和彦・堀内基晴・大塚壯一・岩本一星・八巻直臣・水落元之・村野健太郎 (1984) : 粒子状硝酸塩捕集における負のアーティファクト. 昭和 59 年度科研費「環境科学」研究報告集 B-196-R-11-8「光化学反応により生成する大気中の酸性物質の挙動」研究報告, 27 p.
- 11) Spicer, C. W., D. W. Joseph and G. F. Ward (1978) : Investigations of nitrogen oxides with the plume of an isolated city, PB 290107.
- 12) Spicer, C. W. (1979) : Reaction of  $\text{NO}_x$  in smog chambers and urban atmospheres in formation and fate of atmospheric nitrates (H. M. Barenese ed.), 118 p., EPA Workshop Proceedings.
- 13) Spicer, C. W., J. L. Gemma, P. M. Schumacher and G. M. Ward (1976) : The fate of nitrogen oxides in the atmosphere—second year report, PB 267784.
- 14) Countess, R. J., S. H. Cadle, P. J. Groblicki and G. T. Wolff (1981) : Chemical analysis of size-segregated samples of Denver's ambient particulate. J. Air Pollut. Control Assoc., **31**, 247-252.
- 15) 埼玉大学工学部 (1984) : 昭和 58 年度環境庁委託業務報告書 二次生成粒子の生成機構に関する調査研究.
- 16) Grosjean, D. (1984) : Particulate carbon in Los Angeles air. Sci. Total Environ., **32**, 133-145.
- 17) Cronn, D. R., R. J. Charlson, R. L. Knight, A. L. Crittenden and B. R. Appel (1977) : A survey of the molecular nature of primary and secondary components of particles in urban air by high-resolution mass spectrometry. Atmos. Environ., **11**, 929-937.
- 18) Sakamoto, K., S. Sasaki, S. Otsuka, I. Iwamoto and N. Yamaki (1980) : Organic components in airborne particulate matter. I. Dependence of relative values of infrared absorption of  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  to that of  $\nu_{\text{CH}_2}$ , on concentration of ozone. J. Jpn. Soc. Air Pollut., **15**, 426-428.
- 19) Sakamoto, K., S. Sasaki, K. Takahashi, M. Mizuochi, S. Otsuka, I. Iwamoto and N. Yamaki (1980) : Organic components in airborne particulate matter. II. Diurnal variations of relative values of infrared absorptions of  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  and  $\nu_{\text{ONO}_2}$  that of  $\nu_{\text{CH}_2}$ . J. Jpn. Soc. Air Pollut., **15**, 429-432.
- 20) Grosjean, D. and S. K. Friedlander (1975) : Gas-particle distribution factors for organic and other pollutants in the Los Angeles atmosphere. J. Air Pollut. Control Assoc., **25**, 1038-1044.

## II-6 光化学汚染質の輸送過程と数値シミュレーション

### Transportation Process of Photochemical Pollutants and Numerical Simulation

鵜野伊津志<sup>1</sup>・若松伸司<sup>1</sup>

Itsushi UNO<sup>1</sup> and Shinji WAKAMATSU<sup>1</sup>

#### 要 旨

数値シミュレーションモデルを利用して一次汚染質の移流拡散過程のシミュレーションを行い、航空機による観測結果との比較を行った。シミュレーションは1980年8月6日の観測に対して行い、気流データはAMeDASデータを客観解析し、鉛直方向への汚染質の輸送は渦拡散係数  $K_z$  で与えた。

シミュレーションでは実際の気象条件下での発生源モデルによる結果の実測値との比較を重点とし、 $\text{NO}_x$  と炭化水素に対する計算を行った。これらの発生源からの排出量は、発生源調査の結果をもとにして約6kmのメッシュ領域について時間変化をもたせて与え、 $\text{NO}_x$  については移動発生源と点源を考慮し、炭化水素については主要な五つの発生源を対象として考えた。

シミュレーションの結果、 $\text{NO}_x$  については空間分布パターンの時刻変化は定性的に観測結果とよく一致したが、鋭いピークは再現されず全体的に平滑化された形となった。また、反応に進まない早朝から午前中にかけて実測値と計算値はオーダー的により対応を示したが、反応の進展する午後には計算値の方が高くなった。これは実測値の  $\text{NO}_x$  の減衰のためと考えられる。一方、炭化水素の計算値は実測値と比較して時間変化パターンは類似しているが、絶対値が2倍以上の過小評価となった。

シミュレーションの結果、 $\text{NO}_x$  の発生源モデルは十分に有効であるが、今後、光化学反応を含めたシミュレーションモデルの展開のためには炭化水素の発生源モデルを適切なものとする必要がある。

#### Abstract

The numerical simulation of the advection and diffusion processes of primary pollutant was conducted for the Kanto district. The simulated results were compared with the airborne observation data of August 6 1980. For the numerical simulation, the wind field was analyzed by objective analysis using the AMeDAS data network and the vertical transport of pollutant was modeled by the  $K_z$  theory.

The main purpose of this research was to validate the model using the aircraft

---

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  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

observation data and the concentration calculated using source inventory and the observed meteorological conditions.  $\text{NO}_x$  and hydrocarbon components were simulated and their emission intensities were estimated based on independent source inventory studies (about  $6\text{km}^2$  square mesh area). The mobile and point sources for the  $\text{NO}_x$  and the five main HC sources (vehicle exhaust, petroleum refineries, gasoline vapor, petrochemical plants and paint solvent users) were modeled including the hourly emission variation.

The simulation results shows the calculated  $\text{NO}_x$  concentration had a good qualitative agreement to the observation data, but the effect of subgrid scale diffusion gave the flattened concentration field. The order of magnitude of the  $\text{NO}_x$  concentration also had a good agreement in the morning, but in the afternoon when the photochemical reaction was significant the calculated value was higher than the observed value. This was because the chemical conversion from gas phase  $\text{NO}_x$  to nitrate. The calculated values of the HC components showed similar hourly variation with the observed data, but the order of magnitude of the calculation was less than one half that of the observed data.

These results show that the  $\text{NO}_x$  source inventory was reliable. However, for the photochemical simulation, the HC source inventory model must be improved.

## 1 はじめに

関東地域における光化学大気汚染の現象スケールは時間的に1日から数日程度、空間的に数10～100 km、鉛直方向に2～3 km程度であり<sup>1)</sup>、これらのスケールを考慮したモデル化が現象の理解にとって重要である。このようなスケールでの時間的・空間的に変化する広域における光化学汚染質の輸送・反応過程の解明・予測には Euler 座標系での三次元数値シミュレーション・モデルの適用が有力な手段である。

都市スケールの光化学大気汚染や酸性雨に関連した長距離輸送を伴うモデルが多く提案されている<sup>2-6)</sup>が、これらの多くは地上濃度の再現に主眼が置かれており、上空における汚染質の輸送パターンは十分に検討が行われていない。また、汚染質の上空への輸送は、主に渦拡散係数  $K_z$  により表現されており、 $K_z$  の分布が上空での汚染の分布に大きく影響すると考えられる。

本論文では、1980年8月6日に相模湾上で航空機により観測された光化学汚染質の空間分布を Euler 座標系の三次元数値シミュレーションにより空間分布パターンの比較を行う。シミュレーションは一次汚染質を中心とし、モデルの妥当性の検討を行い、主に発生源モデルの精度・問題点を考察し、今後の光化学反応を含むシミュレーション・モデルの基礎とする。

## 2 汚染質の輸送過程の観測

### 2.1 観測データ

本論文では、1980年8月6日に相模湾上で観測された光化学汚染質の輸送・変質過程である<sup>7)</sup>。8月6日は未明から北～北東の気流が卓越しており、東京湾岸の臨海工業地帯及び首都圏の

固定・移動発生源から排出された一次汚染質は相模湾上に輸送され、海上で光化学反応により 150 ppb を越える  $O_3$  の高濃度域を伊豆半島の東側に形成した。本節では、観測条件と結果について示す。

### (1) 気象条件

図1に示した地点においてパイロットバルーンを用いて高度 3000 m までの風向・風速の 1 時間ごとの連続観測、及び、3 地点において低層ゾンデによる気温・湿度の鉛直分布観測を、約 3 時間ごとに実施した。パイロットバルーンによる気流観測が全地点で開始されたのは 8 月 6 日の夕刻からで、それ以前の観測点数には、ばらつきがあり特に相模湾を囲む観測点は欠測であるため、

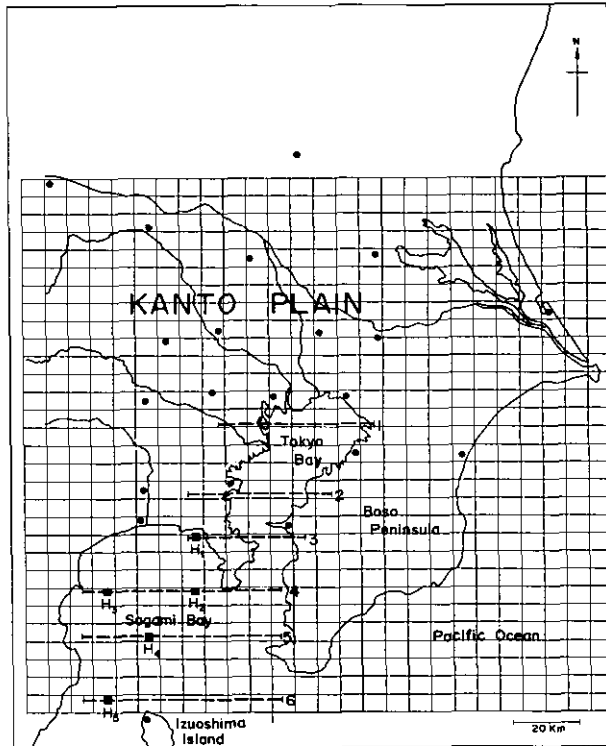


図 1 1980 年の航空機観測における観測断面 (Section 1~6) とパイロット・バルーン測定点 (図中の●印)  
 $H_1 \sim H_5$  は炭化水素の代表的なサンプリング点, 図中のグリッドは数値シミュレーションの計算領域を示す。

Fig. 1 Main observation section (1-6 indicated by dashed line) in August 6-7, 1980  
 The solid circle shows the pilot-balloon observation points  
 $H_1$  to  $H_5$  indicate the typical hydrocarbon sampling points. The grid system shows the numerical simulation region.

気流場の同時性を保つために気象庁の地域気象観測システム AMeDAS (Automated Meteorological Data Acquisition System) の1時間ごとの風向・風速を利用した。図2には3時間ごとの AMeDAS の風系変化を示す(図は南関東地域のみに限定した)。図の変化より、8月6日は、未明～午前中にかけて北～北東の気流が、また、同日の午後には東風が南関東地域で卓越し汚染質の輸送を特徴付けたことがわかる。

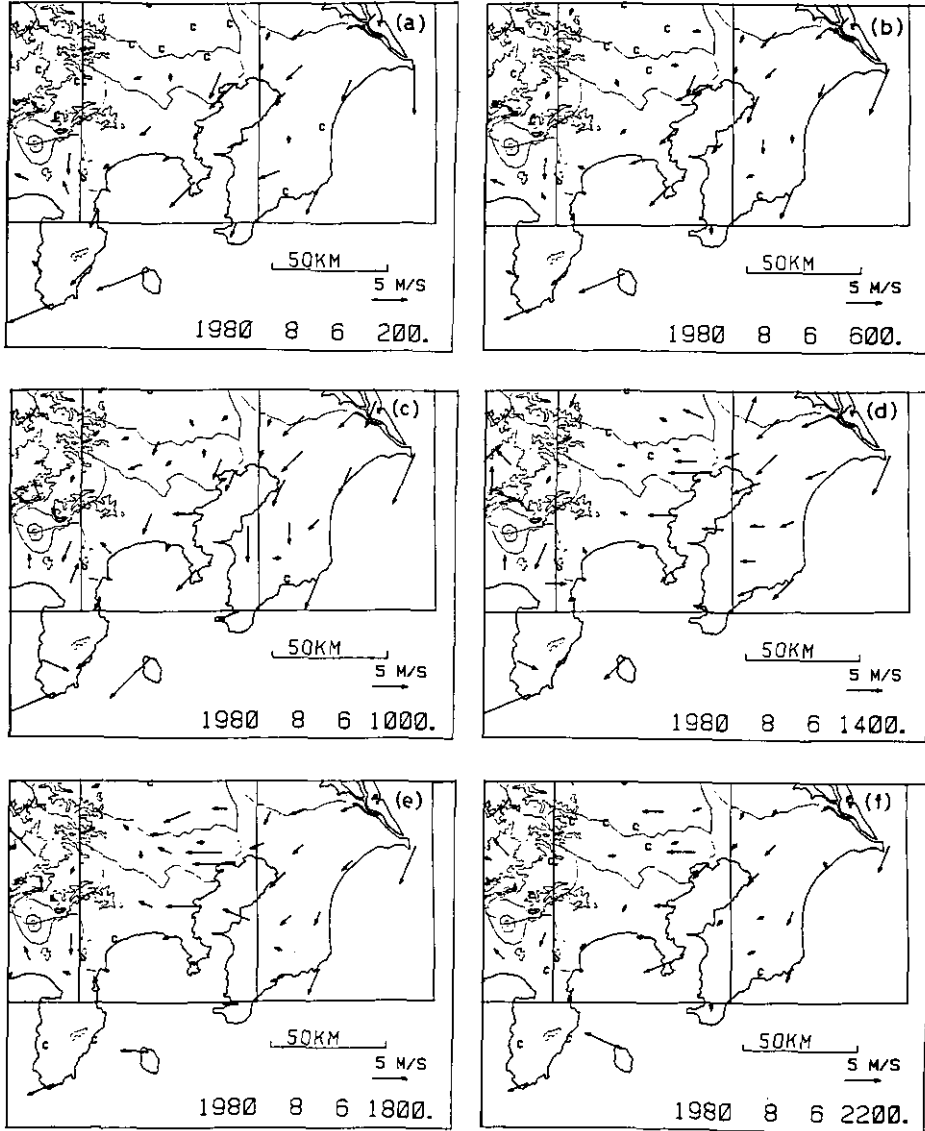


図 2 1980年8月6日の AMeDAS による地上風系

Fig. 2 The variation of surface wind systems observed by AMeDAS network



図3には、浦和での低層ゾンデによる温度分布の時間変化を温位に変換して示した。また図中には、大手町の東京管区気象台における日射量の変化、及び、パスキル安定度を示す。これらの結果より、同日の大気安定度は午後には弱不安定になるが、ほぼ終日、中立状態であったと考えられる。

## (2) 相模湾上への汚染質の輸送過程

図4～図8には、8月6日のRun 3～7で観測された窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )と $\text{O}_3$ の空間分布と主な炭化水素成分のサンプリング点及び時刻を示す。以下に主要なRunの輸送過程について示す。

Run 3(図4)の $\text{NO}_x$ の濃度分布には、京浜・京葉工業地帯の大発生源に関連した二つのプルームが明確に示されており、東京湾上を移流した部分では $\text{NO}_x$ はほぼゼロをとる。図中には、 $\text{NO}_x$ の濃度プロファイルが北東気流により相模湾上へ輸送されていく様子が明瞭に示されており、さらに、二つの $\text{NO}_x$ のプルームの形状は湾上に輸送されるにつれピークが減衰していく。また、 $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ 比は発生源近傍において小さく、輸送されるにつれバックグラウンド $\text{O}_3$ との反応により比が大きくなっている。また、バックグラウンド $\text{O}_3$ は40 ppb程度と考えられる。

Run 4(図5)においても $\text{NO}_x$ の輸送パターンはRun 3と大きな変化がない。Run 3, 4とも早朝のデータであり光化学反応による $\text{O}_3$ は多くはない。

Run 5(図6)では、輸送パターンに変化が生じており、 $\text{NO}_x$ の絶対量はかなり増加しており、 $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ 比も早朝のRun 3よりも小さな値をとった。Run 6, 7(図7, 8)では気流場が東風に

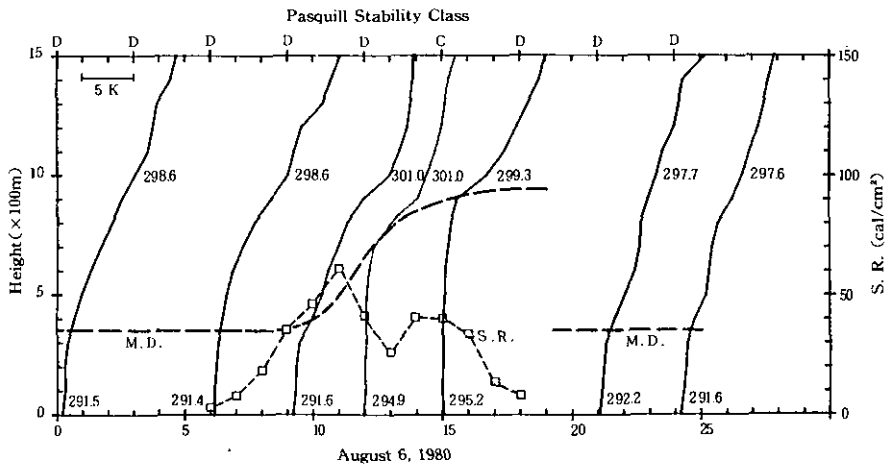


図3 浦和における低層ゾンデによる温位プロファイルの時刻変化  
パスキル安定度は大手町における気象データによる。

Fig. 3 Potential temperature profile at Urawa measured by sonde observation  
The Pasquill stability class was estimated by the meteorological data at Otemachi.

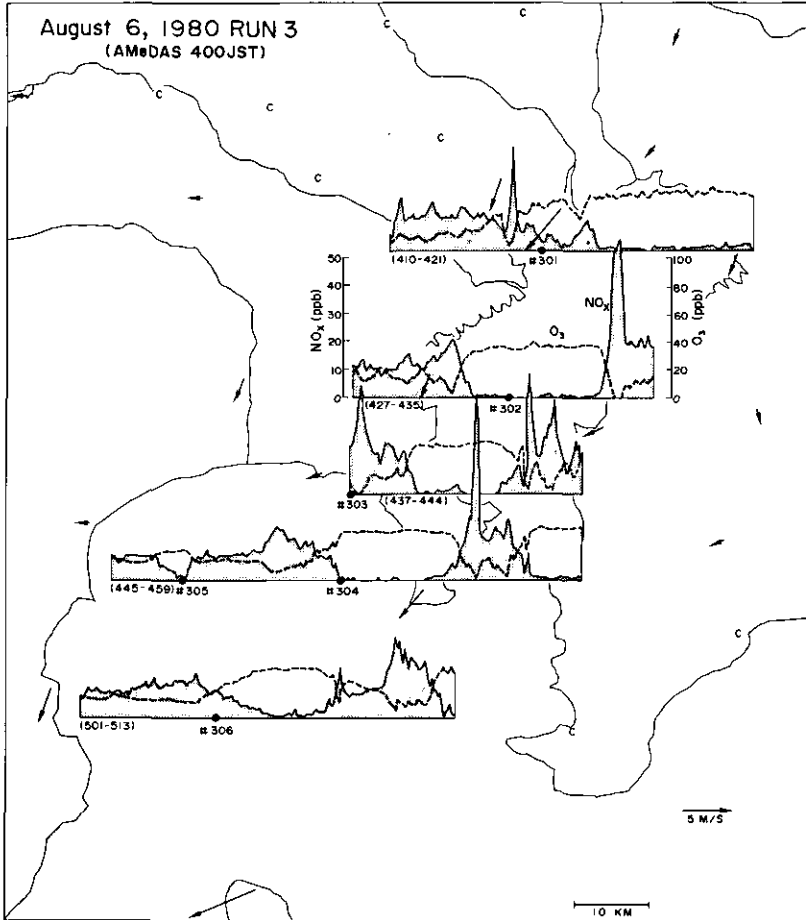


図 4 Run 3 における  $\text{NO}_x$  と  $\text{O}_3$  の高度 350 m における観測結果  
 ●印は炭化水素のサンプリング点(#はサンプル番号)。( )内は観測時刻, 図中の矢印は AMeDAS による地上風系を示す。

Fig. 4  $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$  concentration at 350m height in Run 3, August 6, 1980  
 The solid circle indicates the hydrocarbon sampling points and the figures in parenthesis shows the obseration time of this section. The arrows show the surface wind vector by AMeDAS network.

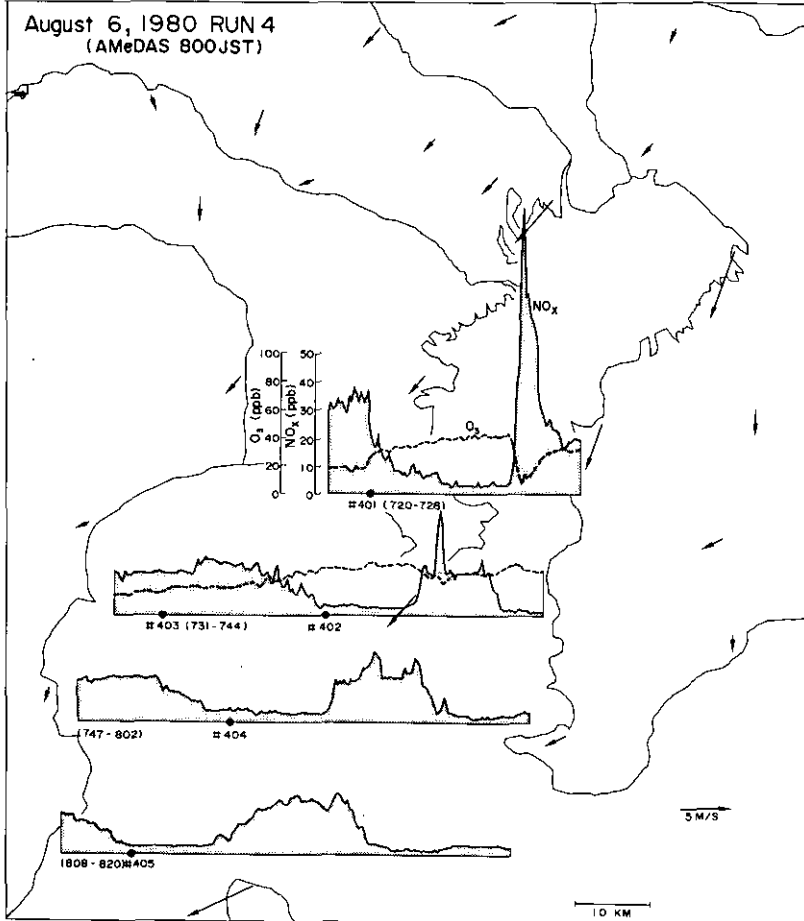


図 5 Run 4 の結果

Fig. 5 As in Fig. 4 except run number (Run 4)

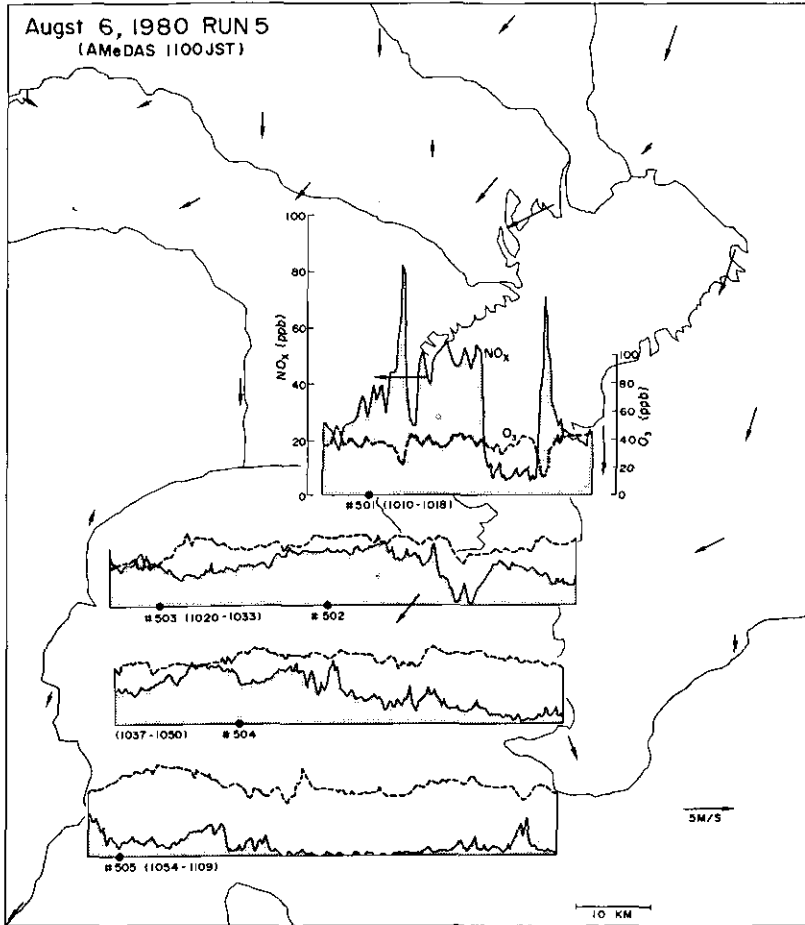


図 6 Run 5 の結果

Fig. 6 As in Fig. 4 except run number (Run 5)

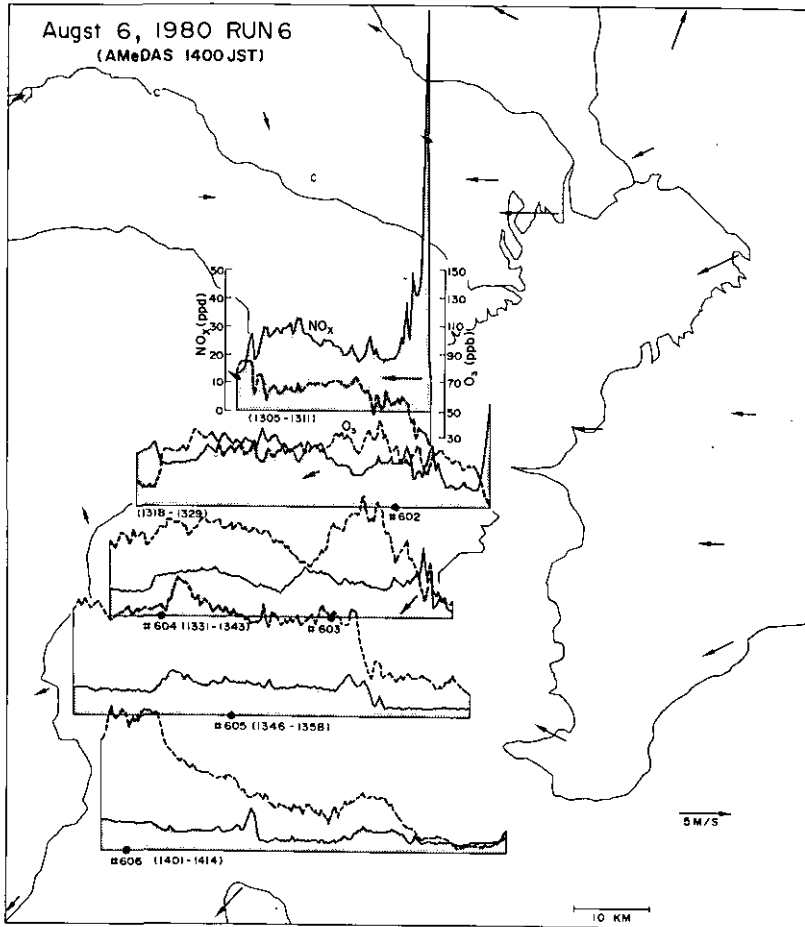


図 7 Run 6 の結果

Fig. 7 As in Fig. 4 except run number (Run 6)

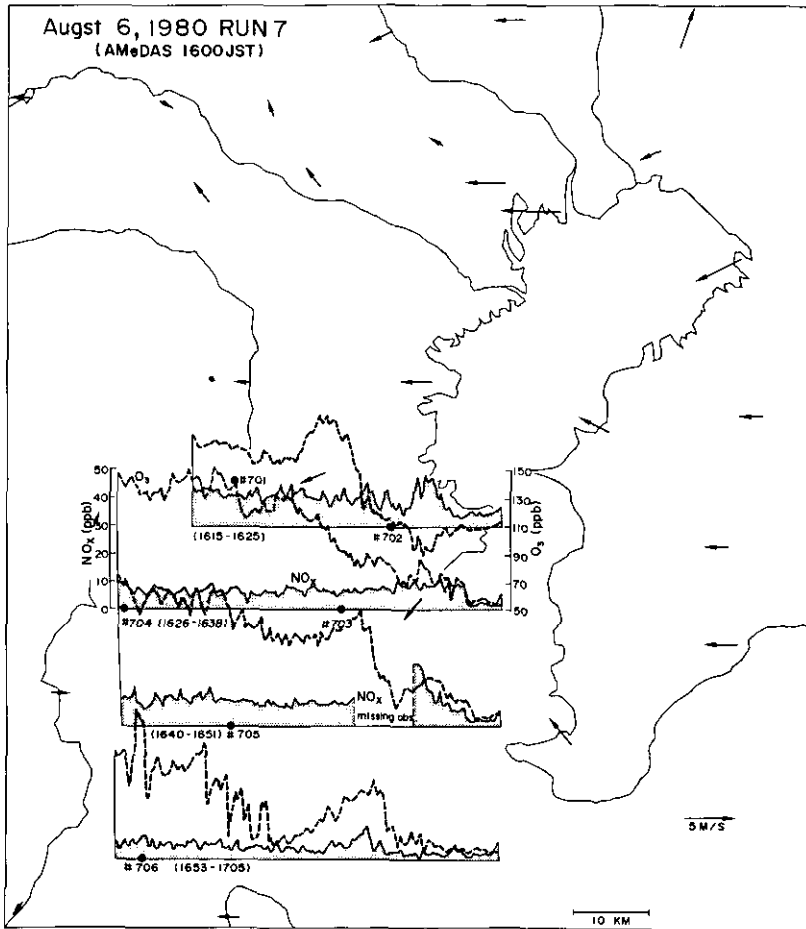


図 8 Run 7 の結果

Fig. 8 As in Fig. 4 except run number (Run 7)

変化し相模湾上へ流れる  $\text{NO}_x$  量が減少している。これに対して、光化学反応で生成した高濃度  $\text{O}_3$  気塊が観測されている。前述のように、これらの観測データは比較的単純な気流場の下で得られたものであり、 $\text{NO}_x$  等の発生源データ<sup>20,21)</sup>を利用した反応を含まない三次元数値シミュレーションの結果とこれらの観測結果を対比させることは、モデルの第2段階としての反応を含むシミュレーションの基礎として重要である。

次に、炭化水素の輸送状態について検討する。炭化水素サンプルはIII型真空ビン<sup>8)</sup>を利用し加圧採取後、FID-GCにより47成分の組成分析を行った<sup>9)</sup>。表1には平均濃度を示す。サンプルは1 Runにつき6個得られ、Run 3~9についてのサンプリング点は平均的にみると図1に示した  $\text{H}_1 \sim \text{H}_5$  点の近傍に分布している。 $\text{H}_1 \sim \text{H}_3$ の3点は海岸線付近に位置しており、工業地帯や都市活動で発生する炭化水素の輸送の初期過程に対応しており、発生源の変動と強い関連を持っている。それ故、図4~図8に示した  $\text{NO}_x$  の輸送状態を参考にして  $\text{H}_1 \sim \text{H}_3$  の平均組成を適切に用いることで発生源変動をトレースできよう。一方、 $\text{H}_4$ 、 $\text{H}_5$  はそれぞれ輸送過程の中期・末期に相当し、これらの平均組成は光化学反応の進行状態とあわせて考察することで光化学シミュレーションモデルの評価に有益である。

図9には、 $\text{H}_1$  又は  $\text{H}_2$  のデータと  $\text{H}_4$  点における汚染質 ( $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$ )、炭化水素成分 (NMHC、アセチレン、プロパン、トルエン、エチルベンゼン及びCBMモデル<sup>10)</sup>における炭化水素分類) 及び、光化学反応性の尺度  $\bar{k}_{\text{OH}}$  の時刻変化を示す。ここで、 $\bar{k}_{\text{OH}}$  は個々の炭化水素成分の濃度  $C_i$  (ppm) を OH ラジカルとの反応速度定数  $k_{\text{OH}}^i$  ( $\text{ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) で加重平均した量であり、

$$\bar{k}_{\text{OH}} = \sum_{i=1}^N k_{\text{OH}}^i C_i / \text{CALC}$$

で定義される<sup>11)</sup>。ここで、 $N$  は全成分数であり、CALC は非メタン換算値 (ppm C) を意味する。 $\bar{k}_{\text{OH}}$  はサンプルの NMHC 量とは独立な光化学反応性の尺度であり、大きい程反応性が高いことを意味する<sup>11)</sup>。また、図中の CBM モデルの分類による炭化水素成分は、NMHC/CALC なるファクターにより、全量が NMHC 値に一致するように補正した値であり、ファクターの平均値は 2.2 である。

図9より、(i)早朝と深夜に  $\bar{k}_{\text{OH}}$  が大きな値をとり、この時間帯には反応性の高いエチレン (ETH)、プロピレン (OLE) が比較的高い濃度を示すこと、(ii)  $\bar{k}_{\text{OH}}$  と  $\text{O}_3$  には逆相関がみられること、(iii)海岸付近 (図9(a)) と相模湾中央付近 (図9(b)) を比較すると、海岸付近の方が  $\bar{k}_{\text{OH}}$ 、 $\text{NO}_x$  は高く、逆に  $\text{O}_3$  は低い値を示す。これら2点の距離は約 40 km であり、移流時間にして 3~4 時間程度と考えられ、その間の反応による変質の効果と考えられる。

炭化水素の組成分布は、発生源により異なっており、自動車排ガスはアセチレン、トルエンを、石油精製プラントからの蒸発成分はプロパンを、塗装溶剤の蒸発成分はトルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族成分を多く排出する<sup>12)</sup>。図9(a)の結果によれば、早朝にはアセチレンは少なく、日中にピークをもつ。これに対して、 $\text{NO}_x$  は4時~12時まではほぼ一定値を示す。これ

表 1 1980年8月6日, 7日の炭化水素成分の平均組成  
Table 1 Average hydrocarbon concentration in 1980

Component	ppb*	weight %
1 Ethane	2.7(2.10)	3.6
2 Ethylene	4.0(3.89)	5.1
3 Propane	2.6(2.24)	5.2
4 Propylene	0.7(0.88)	1.3
5 <i>i</i> -Butane	1.1(0.81)	2.8
6 <i>n</i> -Butane	1.9(1.60)	5.1
7 Acetylene	2.0(1.67)	2.4
8 1-Butene	0.1(0.15)	0.2
9 <i>i</i> -Butene	0.3(0.34)	0.7
10 <i>i</i> -Pentane	1.6(1.46)	5.1
11 1-Pentene	0.2(0.30)	0.6
12 <i>n</i> -Pentane	1.1(1.21)	3.6
13 <i>cis, trans</i> -2-Pentene	0.4(0.38)	1.2
14 3, 3-DM-1-Butene	0.0(0.07)	0.1
15 2, 2-DM-Butane	0.2(0.21)	0.8
16 2-M-Pentane	0.8(0.51)	3.2
17 3-M-Pentane	0.4(0.31)	1.7
18 <i>n</i> -Hexane	1.0(0.71)	4.1
19 3, 3-DM-Pentane	0.4(0.38)	1.9
20 cyclo-Hexane	0.1(0.19)	0.3
21 3-M-Hexane	0.6(0.72)	2.9
22 3-E-Pentane	0.0(0.04)	0.0
23 <i>n</i> -Heptane	0.5(0.44)	2.1
24 2, 2, 4-TM-Pentane	0.2(0.24)	0.8
25 Benzene	1.2(0.75)	4.1
26 M-cyclo-Hexane	0.2(0.27)	1.0
27 2, 2-DM-Hexane	0.3(0.30)	1.5
28 2, 3, 4-TM-Pentane	0.1(0.12)	0.5
29 3-M-Heptane	0.1(0.15)	0.5
30 2-M-Heptane	0.0(0.09)	0.2
31 3-E-Hexane	0.0(0.13)	0.2
32 <i>cis</i> -1, 3-DM- <i>c</i> -Hexane	0.0(0.06)	0.1
33 <i>n</i> -Octane	0.3(0.18)	1.3
34 <i>trans</i> -1, 3-DM- <i>c</i> -Hexane	0.0(0.05)	0.1
35 Toluene	4.9(3.78)	20.6
36 E-cyclo-Hexane	0.1(0.18)	0.5
37 3, 3-DM-Heptane	0.0(0.07)	0.1
38 2, 3-DM-Heptane	0.0(0.09)	0.3
39 <i>c</i> -cyclo-Octene	0.0(0.05)	0.1
40 1, 3, 5-TM- <i>c</i> -Hexane	0.1(0.14)	0.5
41 <i>t</i> -cyclo-Octene	0.0(0.06)	0.1
42 cyclo-Octane	0.2(0.19)	0.8
43 E-Benzene	1.0(0.77)	4.6
44 <i>p</i> -Xylene	0.4(0.35)	1.8
45 <i>m</i> -Xylene	0.8(0.70)	3.6
46 <i>o</i> -Xylene	0.5(0.40)	2.2
47 Styrene	0.1(0.14)	0.4

\* 平均値 (標準偏差)



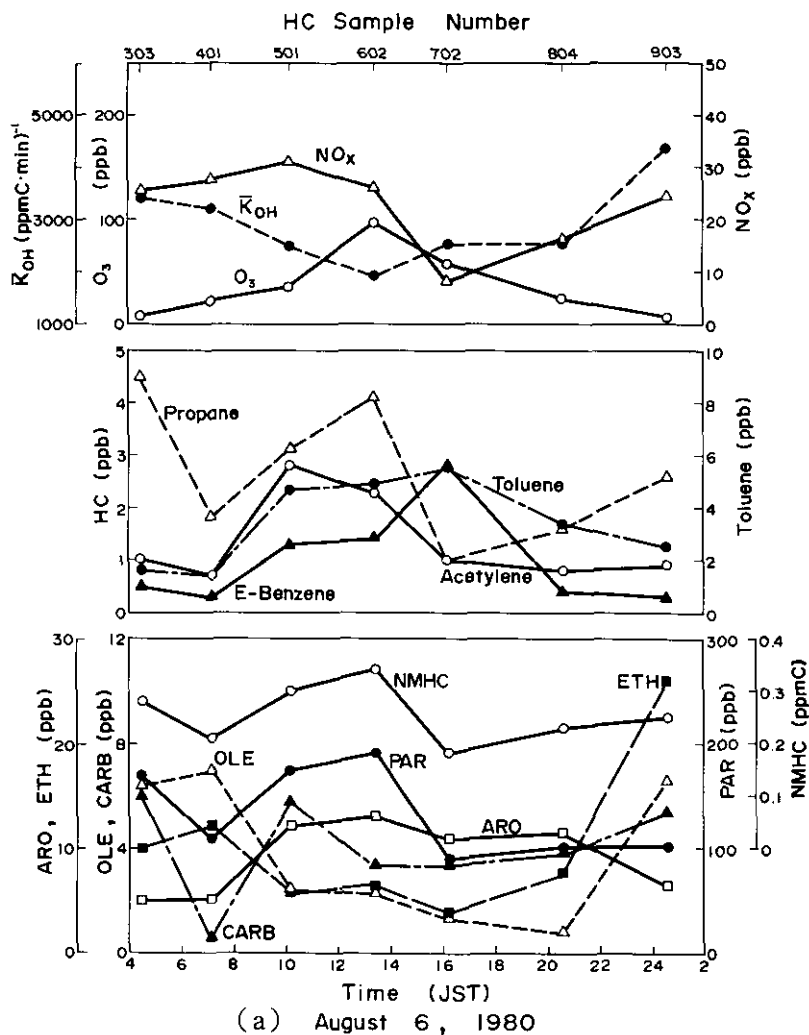
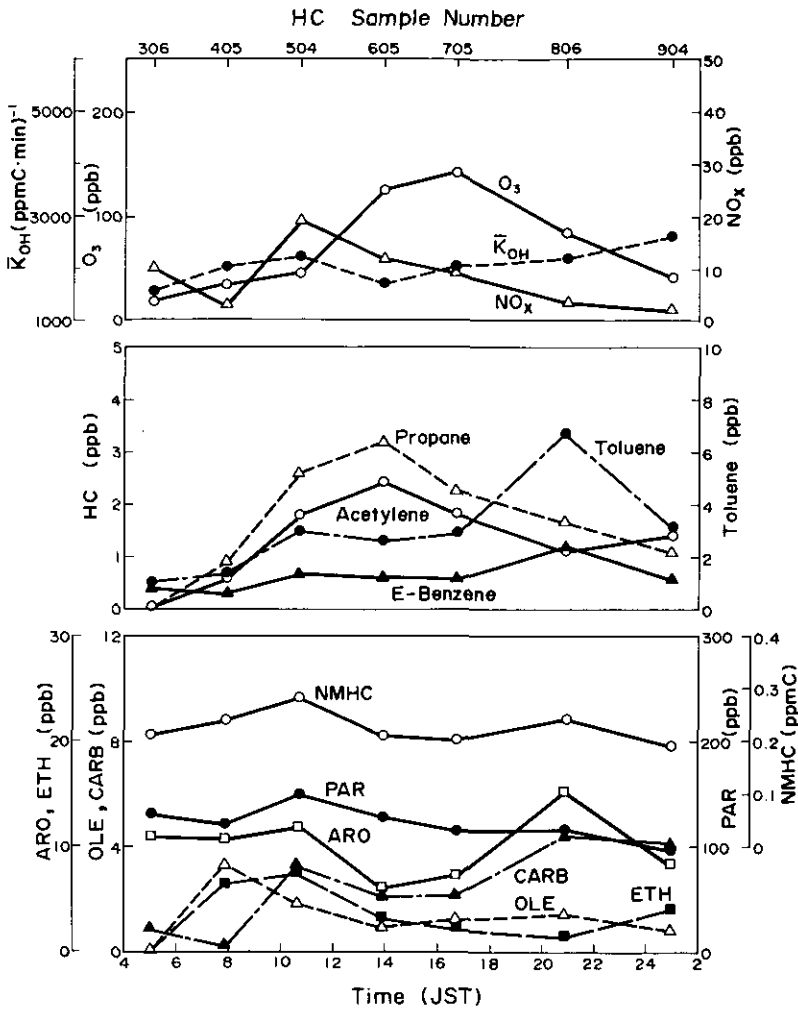


図 9 炭化水素と汚染質の Run ごとの変化  
(a)  $H_1$ 近傍

Fig. 9 Hydrocarbon concentration (individual component and hydrocarbon class by CBM classification),  $NO_x$ ,  $O_3$  and  $k_{OH}$   
(a) near point  $H_1$ .



(b) August 6, 1980

図 9 (つづき) (b) H<sub>1</sub>近傍

Fig. 9 (continued) (b) near point H<sub>1</sub>

は、早朝の  $\text{NO}_x$  は主に自動車排ガス以外の点源からの寄与であり、日中は両者が同時に寄与していることを示しており、地上発生源からの排出が混合層の発達により上空にまで輸送されたを示している。

## 2.2 数値シミュレーション・モデル適用の意義

本節で概説した光化学汚染質の観測データは、比較的単純な北～北東気流場での東京湾岸工業地域から相模湾上への汚染質の輸送過程である。このような単純な条件下におけるデータに対して、三次元の Euler 座標系での数値シミュレーション・モデルを用いた検討を行うことは次のような意義がある。

(1) 航空機による相模湾上の観測は、ほぼ同じ領域を同高度で 2～3 時間ごとに実施され、数値シミュレーション・モデルによる予測値と実測値の空間分布を比較することで高度 300～400 m という上空データでのモデルの評価が可能となる。

(2) 特に、モデルにおける発生源排出モデルは年間値推計<sup>13)</sup>を基としており、早朝における一次汚染質の分布パターンの対応を通じてモデルの基礎的入力としての発生源排出モデルの精度を検討できる。

(3) 南関東地域～相模湾上では北～北東の気流が卓越し、大気安定度はほぼ中立状態と考えられ、地上観測の AMeDAS 風系データを用いることでシミュレーションを行う領域内の気流は比較的正確に推定でき、地上観測の気流データによりモデルの妥当性を検討できる。

(4) シミュレーション結果の検討領域は主に海洋上であり、東京湾岸に集中する一次汚染質の発生源はすべて風上側に存在する。また、海上は完全反射と考えられ海上への沈着は無視でき、モデルにおける不確実な部分は陸上のモデル化に比べて少ない。

以上の点から判断して、相模湾上での航空機観測データは、光化学数値シミュレーション・モデル適用の試金石としても重要な意義をもつと考えられる。次章において、モデルの概要について述べる。

## 3 数値シミュレーションモデル

### 3.1 モデルの概要

Enter 座標系での輸送を記述する基礎方程式として本論文では、

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial x} + v \frac{\partial C_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left( K_x \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K_y \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( K_z \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + Q_i \quad (1)$$

を用いる。ここで、 $C_i$  は汚染質  $i$  の濃度 (ppm)、 $u$ 、 $v$  はそれぞれ  $x$ 、 $y$  方向の風速 (m/s)、 $K_x$ 、 $K_y$ 、 $K_z$  はそれぞれ  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向の渦拡散係数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )、 $Q_i$  は  $C_i$  の発生、又は、消滅の速度 (ppm/s) を意味する。この方程式では汚染質の垂直方向への拡散はすべて  $z$  方向渦拡散係数  $K_z$  を通じて行う。

上の基礎方程式の数値シミュレーションには、多くのサブ・モデルが必要となり、その主要なものは次のとおりである。

- i) 気流の空間的・時間的変化の推定モデル： $u, v$
- ii) 混合層高度の変化と渦拡散係数の推定モデル： $K_x, K_y, K_z$
- iii) 一次汚染質の発生源の空間分布と排出量の時間変動のモデル（以下、発生源モデル）： $Q$
- iv) 汚染質の地表面での沈着モデル
- v) 数値計算のスキーム

本節では、これらのサブ・モデルの取り扱いについて述べる。

### 3.2 気流モデル

AMeDASの一時間ごとの地上観測データを利用した。数値シミュレーションの計算領域は図1に示したグリッド領域（原点は北緯 $34^{\circ}48'01''$ ，東経 $138^{\circ}56'80''$ であり，東西方向間隔 $\Delta x = 6.789 \text{ km}$ ，南西方向間隔 $\Delta y = 5.547 \text{ km}$ とした）であり，AMeDAS観測点データのグリッド点への内挿は，距離の二乗の逆数（ $1/r^2$ ）を重みとした重み付き内挿法を利用した。鉛直方向の気流データは内挿された地上風に対しベキ乗則を用いて

$$v_z = v_s \left( \frac{z}{z_s} \right)^p \quad (2)$$

により求めた。ここで $v_z, v_s$ はそれぞれ高度 $z, z_s(\text{m})$ における風速ベクトルであり，ベキ指数 $p$ は大気に対して中立状態を仮定して一律に $p=1/7$ を用いた。

以上により得られた内挿風系に対して，Endlichの方法<sup>19)</sup>を適用し非発散場に修正しモデル気流場とした。

### 3.3 乱流拡散係数 $K_z$ の推定

本モデルでは汚染質の鉛直方向への輸送・混合は鉛直方向乱流拡散係数 $K_z$ を通じて行われる。 $K_z$ のモデル化において重要な接地層での安定度パラメーターであるMonin長 $L$ は，大手町の東京管区気象台における日射量・雲量を用いて各グリッドごとにバスキル安定度を求め，Golderのチャートにより求めた<sup>15)</sup>。

$K_z$ のプロファイルは接地層においてBusingerら<sup>16)</sup>のモデルを，エクマン層においてO'Brein<sup>17)</sup>のモデルを利用した。具体的な計算手順は次のとおりである。

#### (1) Monin長 $L$ と摩擦速度 $u_*$

$L$ はGolderにより整理されたバスキル安定度分類と地面粗度 $z_0$ による決まるチャートをShirとShieh<sup>18)</sup>がパラメタライズした式；

$$1/L = \pm [d \ln(1.2 + 10/z_0)]^2 10^{(cs)}$$

$$f(s) = -a/(1+b|S|^c)$$

ただし、 $S$  は安定度による値、 $a=4$ 、 $b=1.3$ 、 $c=0.85$ 、 $d=0.216586$ 。により求めた。パスケル安定度は、大手町における日射量と雲量、及び、各グリッド点における風速  $u(z_w)$  により、グリッドごとに与えた。

摩擦速度  $u_*$  は、 $L$ 、 $u$ 、 $z_0$  を用い、

$$u_* = \frac{k u(z_w)}{\int_{z_0}^{z_w} \frac{\phi_m(z/L)}{z} dz}$$

により与えた。ここで  $k=0.35$  (カルマン定数)、 $\phi_m$  は運動量の無次元シャープ関数である。

### (2) 接地層における $K_z$ の推定

接地層における  $K_z$  は Businger ら<sup>16)</sup>の無次元温度こう配  $\phi_h$  を用いて、

$$K_z = k u_* z / \phi_h(z/L)$$

$$\text{ただし } \phi_h = 0.74(1-9z/L)^{-1/2} \text{ 不安定時}$$

$$= 0.74 + 4.7z/L \quad \text{安定時}$$

により与えた。

接地層の厚さ  $z_c$  は、安定の場合には混合層高度  $H$  の 1/10 として

$$z_c = 0.1 H$$

で与えた<sup>19)</sup>。また、不安定の場合には 0.1 H を超えない範囲で

$$z_c = -5 L$$

とした<sup>19)</sup>。

### (3) エクマン層における $K_z$ の推定

エクマン層 (接地層上部～混合層内) におけるモデルとして O'Brien の式<sup>17)</sup>を利用し、

$$K_z = K_H + \left( \frac{z-H}{H-z_c} \right)^2 \left\{ K_H - K_{z_c} + (z-z_c) \cdot \left[ \left( \frac{\partial K_z}{\partial z} \right)_{z=z_c} + 2 \frac{K_{z_c} - K_H}{H-z_c} \right] \right\}$$

ここで、 $K_H$  は混合層上部での  $K_z$  であり、 $K_H = K_{z_c}$  とした。

本報では、混合層高度は浦和における低層ゾンデによる温位プロファイルから図 3 に示したように定めた。また、便宜上、陸上における混合層度は全地点に対して一定値を用い、海上はすべ

て中立とした。

### 3.4 一次汚染質の排出とモデルの取り扱い

一次汚染質として  $\text{NO}_x$  と炭化水素を考える。これらの関東地域における主要な発生源とその排出量については環境庁の委託報告書「光化学大気汚染に係る大気汚染物質排出モデル作成調査<sup>20)</sup>」及び「昭和57年度光化学大気汚染に係る物理モデル作成調査<sup>21)</sup>」の2冊があげられる。ここでは、これらの報告書をもとに、一次汚染質の発生源モデルでの取り扱いについて述べる。

#### (1) $\text{NO}_x$ の排出モデル

燃焼に伴う  $\text{NO}_x$  の発生源は、工業・事業所などの固定発生源（面源と点源）と、移動発生源（自動車等）に分類される。「大気汚染物質排出量総合調査」よりの昭和52年度ベースの推計結果によると、全国では固定発生源101万トン、移動発生源79万トンであり、関東1都6県ではそれぞれ、22万トン(全国の22.6%)、23万トン(同29%)で両発生源の排出量はほぼ同じレベルである<sup>20)</sup>。

$\text{NO}_x$  排出量は各工業・事業所の操業パターンや自動車の走行量の時間変動により大きく異なり、これらを考慮したモデル化が必要となる。図10(b)にはこれらの変動パターン（月変動と日変動を含む）を含めた図1に示したグリッド領域内における8月の  $\text{NO}_x$  排出量の総和の時間変化を示す。これによると面源からの排出量は全体の2%程度であり、主に点源と自動車が主要な汚染源である。また、自動車等からの発生は6～22時にかけて点源からの総発生量を上まわる。

面源と自動車等からの  $\text{NO}_x$  の排出はすべて地表面からとして扱い、各グリッドごとに時間変動を考慮して発生量を与えた。一方、点源については、主要な点源ごとに有効煙突高度を Briggs の式<sup>22)</sup>により求め、垂直方向の適切なグリッド内へ排出するようにした。Briggs の式における気象パラメーターは既に述べた低層ゾンデ、パイロットバルーン等の観測データより与えた。

#### (2) 炭化水素の排出モデル

関東1都6県における炭化水素の主要な発生源は、石油精製・石油化学プラント、給油所、塗装溶剤などの各発生源からの蒸発と自動車排ガスであり、それぞれの発生源が固有の炭化水素組成分布をもち、その光化学反応性も大きく異なっている<sup>12)</sup>。図10(a)には、これら五つの発生源の操業パターン等を考慮した図1のグリッド領域内の総排出量の時間変化<sup>21)</sup>を示す。各発生源からの炭化水素の組成分布は若松らの結果<sup>12)</sup>を利用し、これらの組成をCBMモデルの炭化水素分類に従って分解し各グリッドごとに排出ファイルを作成した。なお、炭化水素の発生はすべて地表から排出されるとしモデルの鉛直方向第一層で評価した。

本モデルでは各グリッド内に排出された  $\text{NO}_x$ 、炭化水素成分は、瞬間的にグリッド内で混合し均一濃度となると仮定した。

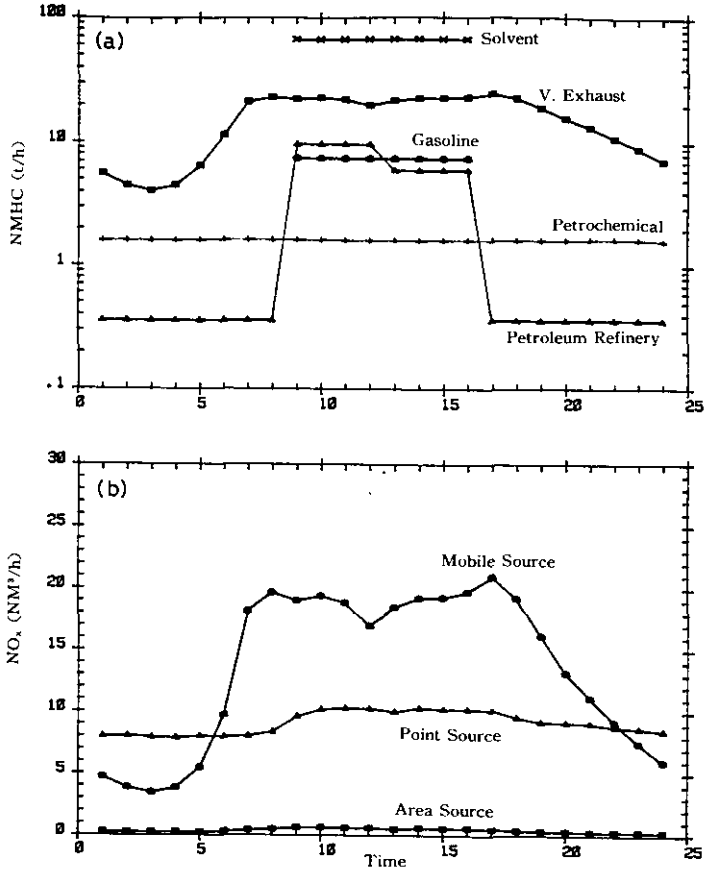


図 10 炭化水素と NO<sub>x</sub> の排出量の時刻変化  
(排出量は図 1 に示した全グリッド領域の総和を示す)

Fig. 10 The hourly intensity of hydrocarbon and NO<sub>x</sub> emissions shown in gridded area of Fig. 1

(a) NMHC (t/h) (b) NO<sub>x</sub> (NM<sup>3</sup>/h)

### 3.5 沈着速度

地表面での沈着による汚染質の減少は NO と NO<sub>2</sub> に対してモデル化した。汚染質 *i* の地表面への沈着フラックス  $F_{di}$  は

$$F_{di} = V_{di} C_i$$

と書け、沈着速度  $V_{di}$  は

$$V_{di} = \frac{1}{R_l + R_{di}}$$

と表現できる<sup>3)</sup>。ここで、 $R_t$ は物質によらず、気象的要素のみで決まる輸送抵抗であり、

$$R_t = u(z_w)u_*^{-2} + B^{-1}u_*^{-1}$$

ただし、 $B^{-1} = 2.2 u_*^{-1/3}$ で与えられる<sup>3)</sup>。また、 $R_{di}$ は地表面の形状により決まる沈着の抵抗で、

$$R_s = \bar{a} V_{di}^r$$

と書け、 $V_{di}$ は牧草地における沈着速度であり、 $\bar{a}$ はグリッド内の地表面の平均的形状であり、本計算では、地上は一律に0.5として扱った。 $V_{di}$ の値はSchmelのレビュー<sup>23)</sup>からNO、NO<sub>2</sub>についてそれぞれ0.9、1.9 cm/sを用いた。

### 3.6 数値計算法

式(1)で示した基本方程式の有限差分による数値計算法について述べる。数値解法としてfractional step<sup>24)</sup>を利用し、

$$(I) \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \frac{\partial C_i}{\partial x} - v \frac{\partial C_i}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left( K_x \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K_y \frac{\partial C_i}{\partial y} \right)$$

$$(II) \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( K_z \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + Q_i$$

の2段階に分解する。すなわち、ステップ(I)では水平方向の移流拡散を扱いChockとDunker<sup>25)</sup>のレビューを考慮しZalesakの多次元Flux-corrected transportアルゴリズム<sup>26)</sup>を利用した。ステップ(II)では発生・沈着を含む鉛直方向の拡散を扱い、数値計算の安定性を考慮しCrank-Nicolson法によりsemi-implicitな時間差分を用いた。時間刻み $\Delta t$ は10分とした。

図11には計算に用いた垂直方向のグリッド配置を示す。

### 3.7 その他

計算において、初期濃度はすべての汚染質についてゼロとし、前日(8月5日)の18時より、各汚染質について発生源パターンに応じた発生量を用いて計算を行った。なお、NO<sub>x</sub>の排出はすべて、NO:NO<sub>2</sub>=9:1となるようにした。

## 4 結果と考察

前節までに述べた三次元の移流・拡散モデルを用いてシミュレーションを行う。シミュレーションはNO<sub>x</sub>と炭化水素成分について行い、航空機による観測結果との比較を行った。以下にその結果を示す。



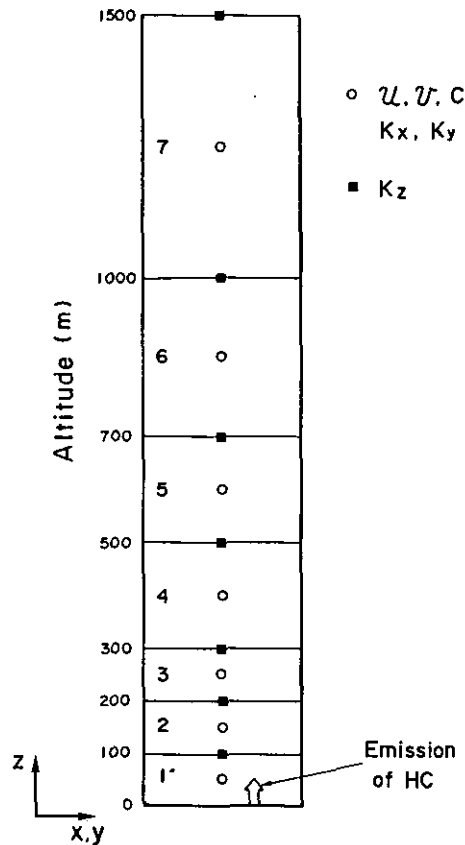


図 11 垂直方向のグリッドの構造と物理変数の定義点

Fig. 11 The vertical structure of the grid system for the numerical simulation and the definition point of physical terms

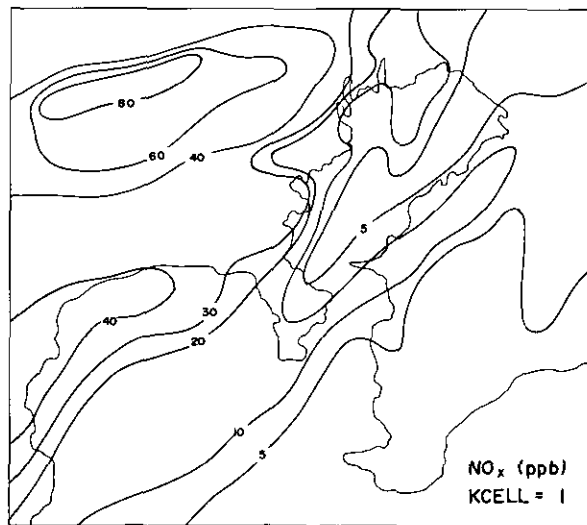
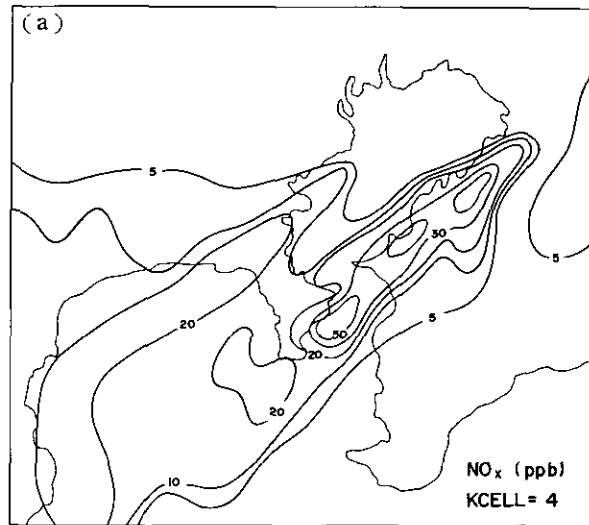
#### 4.1 NO<sub>x</sub>の移流・拡散シミュレーション

図 12(a)～(d)には数値シミュレーションにより得られた高度方向第 1, 4 層における NO<sub>x</sub>の 1 時間の平均値の分布を示す(時間は図中に示した)。

早朝のシミュレーション結果(図 12(a), (b); Run 3, 4 に相当)によれば, 第 1 層における高濃度域は東京都・神奈川県に出現し, 第 4 層では京葉工業地帯の風下側が高濃度域となる。これは, 第 1 層は移動発生源からの NO<sub>x</sub>であるのに対して, 第 4 層は煙源によるためである。

日中になると, 図 12(c), (d) (Run 5, 6 に相当)に示されているように, 混合層の発達により垂直方向の混合により NO<sub>x</sub>の空間分布は第 1, 4 層ともよく似た分布を示している。

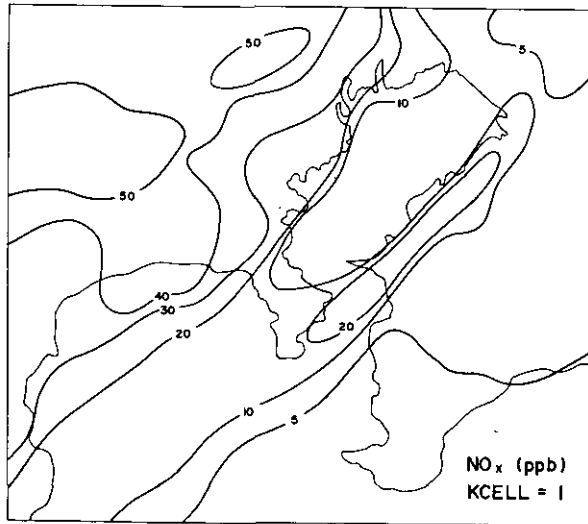
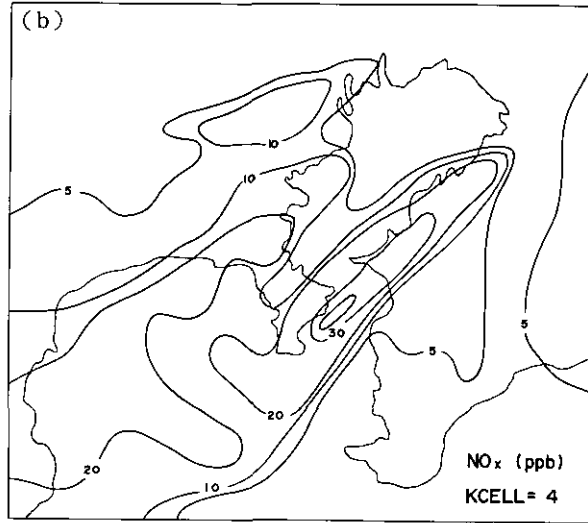
図 13 には地上における実測値とシミュレーションによる計算値の比較を示す。時間変化は比較的よく対応しており, 計算値は実測値とオーダー的によく一致しているが, 3 地点とも 11 時～15



4:00 - 5:00 August 6, 1980

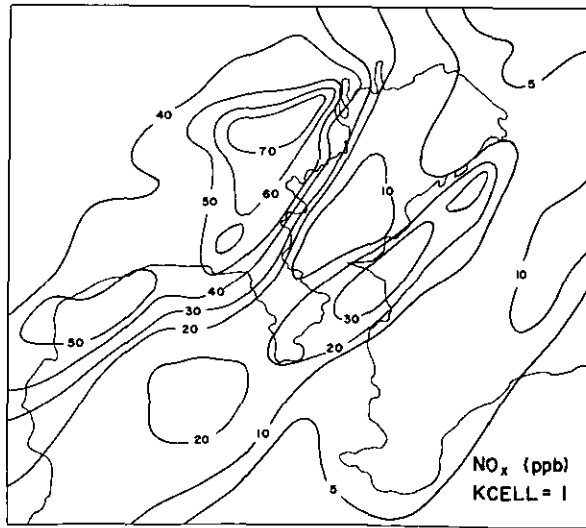
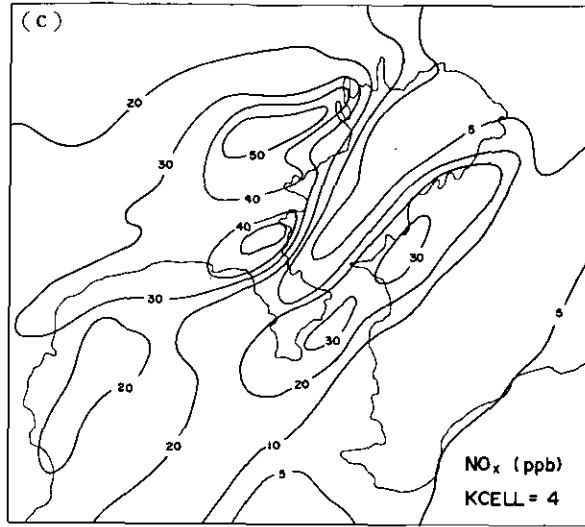
図 12 NO<sub>x</sub>のシミュレーション結果 (KCELL=1, 4はそれぞれ垂直第1, 4層における結果を示す)

Fig. 12 The calculated NO<sub>x</sub> concentration in two vertical cells



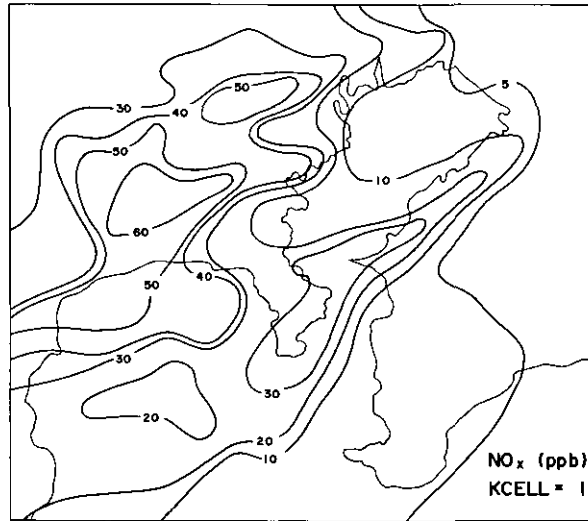
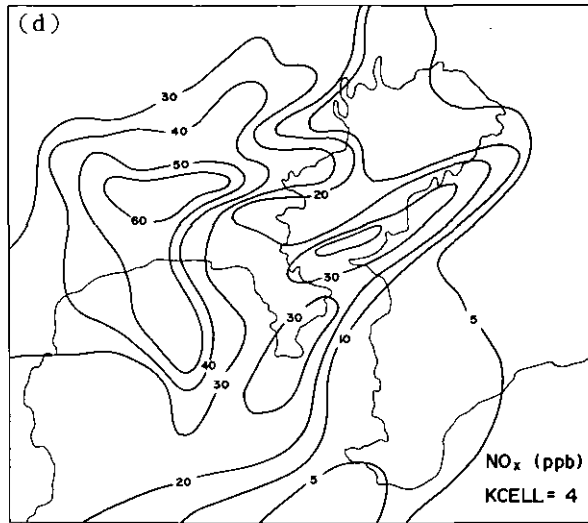
7:00 - 8:00 August 6, 1980

図 12 (つづき)  
Fig. 12 (continued)



10:00 - 11:00 August 6, 1980

図 12 (つづき)  
Fig. 12 (continued)



13:00 - 14:00 August 6, 1980

図 12 (つづき)  
Fig. 12 (continued)

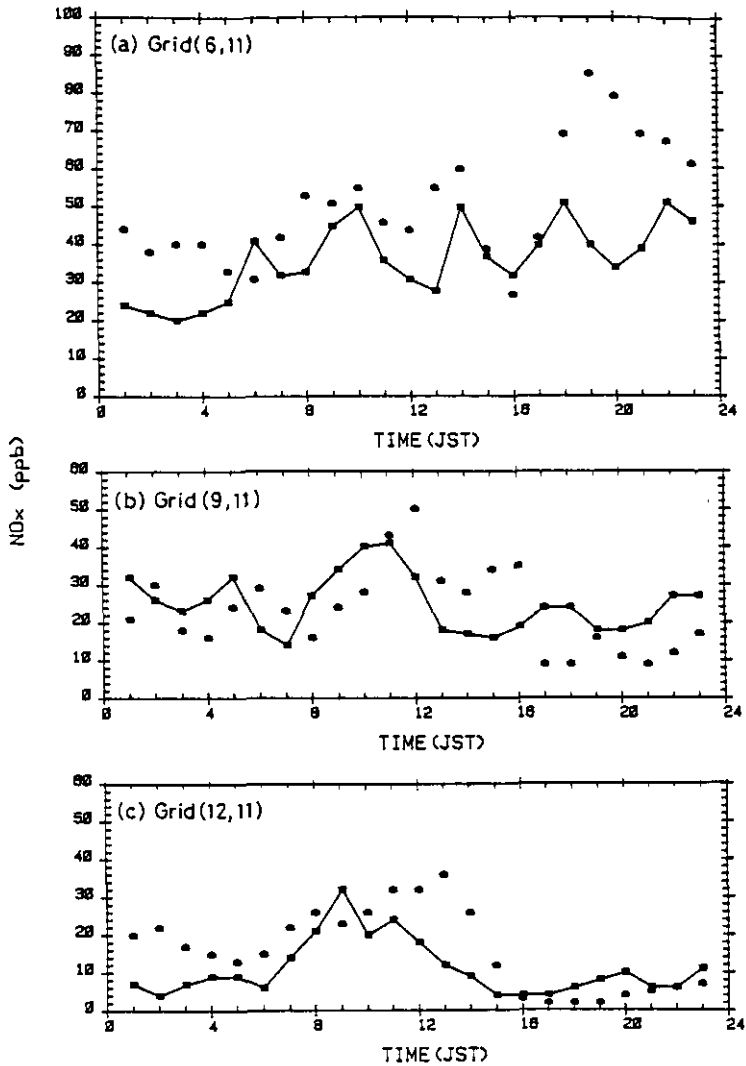


図 13 1980年8月6日の地上における実測値(●)と計算値(■)の比較  
 Fig. 13 The comparison between the measured (●) and calculated (■)  $\text{NO}_x$  (ppb)

時にかけて計算値の方が共通して高い値を示している。

図 14 には、図 4 に示した Run 3 の東西断面の実測値(瞬間値)と計算値(垂直第 4 層 KCELL = 4 の 1 時間平均値)の比較を示す。計算値は 1 時間の平均値であるが Section 2, 3 については実測値と非常によく対応を示している。一方、Section 4, 5 と風下側に移流するにつれて  $\text{NO}_x$  の分布は平滑化されて実測値の対応は悪くなる。これは  $\text{NO}_x$  の発生源は点源が多く、これをグリッドで平滑化するためと考えられる。特に、東京湾の風下側の低濃度域の再現性が悪化して

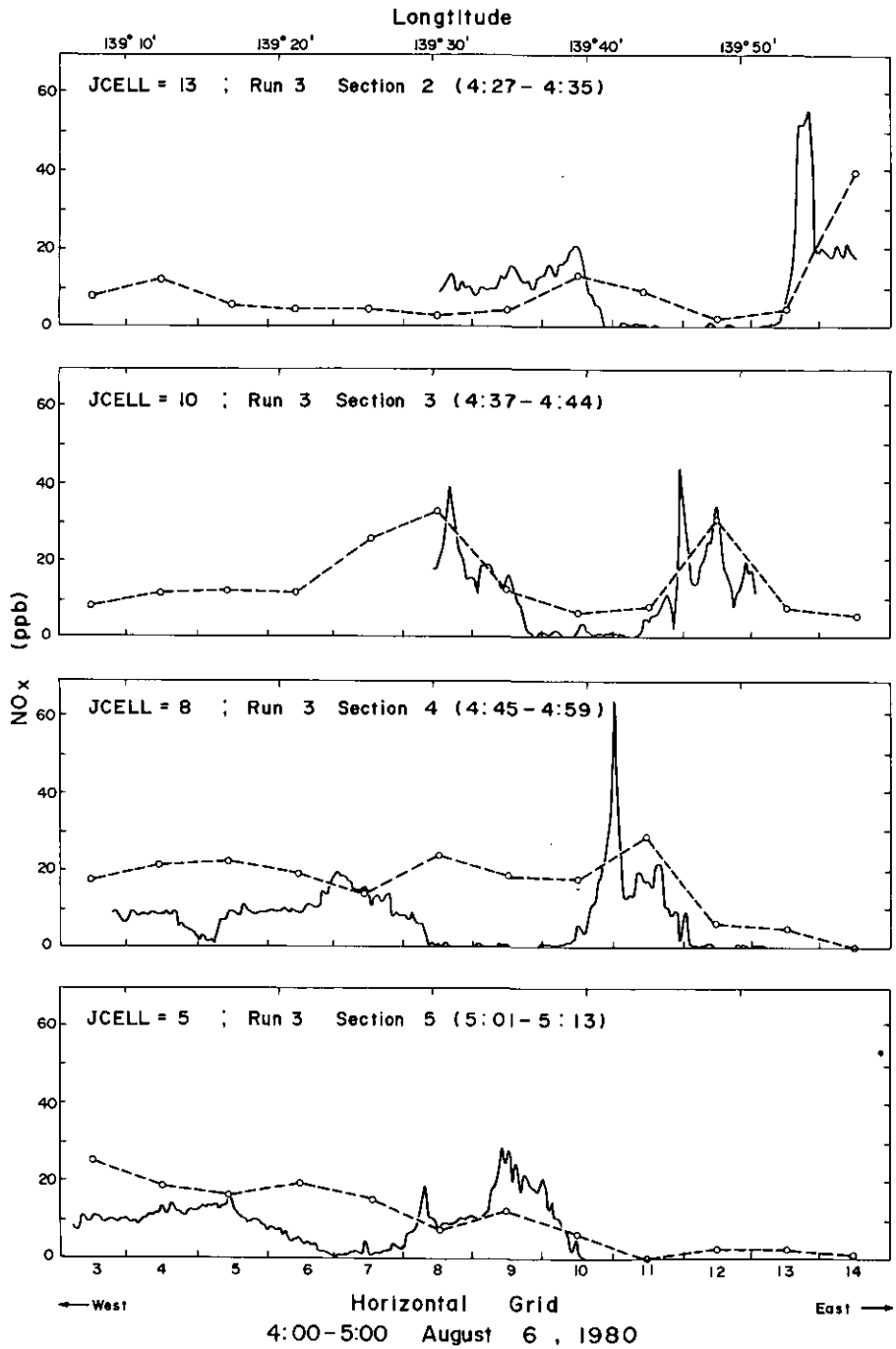


図 14 Run 3 の東西 Section における NO<sub>x</sub> の実測値 (実線) と計算値 (点線)  
 Fig. 14 The comparison of observed (—) and calculated (—○—) NO<sub>x</sub> data for Run 3 (East-West Sections)

いくが、一般的にみて計算値はオーダー的に実測値と一致している。

図 15 には Section 4 の Run 3~Run 7 についての実測値と計算値の対比を示す。早朝~午前中 (Run 3-5) では実測値と計算値はオーダー的に一致しているが、Run 6-7 と時間がたつにつれ計算値の方が高くなる。Run 6 では約 2 倍、Run 7 では伊豆半島付近で約 5 倍、三浦半島付近でも 1~1.5 倍程度計算値が高い値を示している。日中の Run 6, 7 の観測が行われた時点では同じ東西断面 (Section 4) では 100 ppb を超す高  $O_3$  濃度域が形成されており反応によりガス状の  $NO_x$  が硝酸等に変質しているために計算値が高く出ていると判断される。ガス状  $NO_x$  の減衰速度は 20%/h 弱と報告されており<sup>27)</sup>、単純にこの減衰速度で 4 時間海上を輸送されると  $NO_x$  量は発生時の約 50% となることから Run 6, 7 の計算値はオーダー的には不合理な値ではないと考えられる。

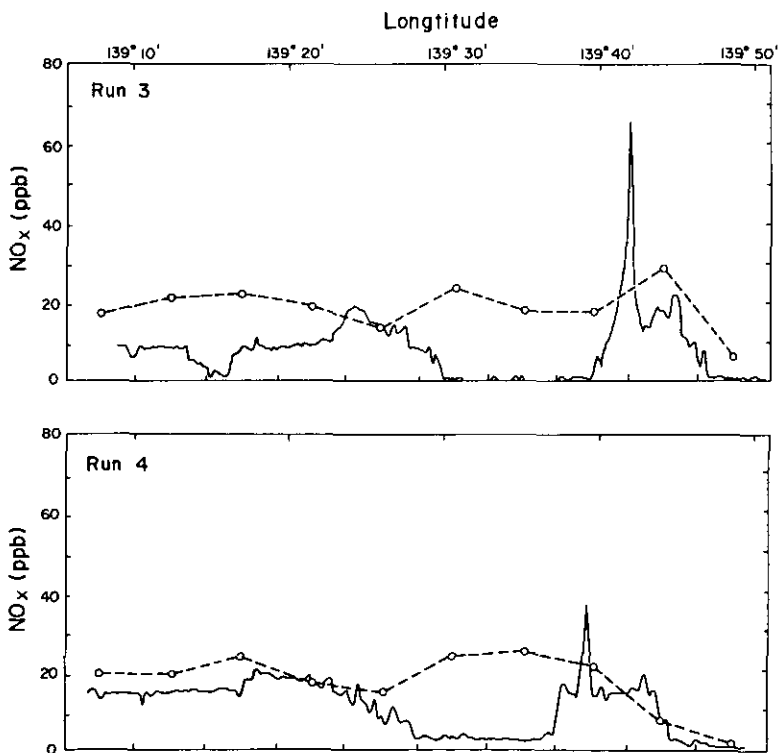


図 15 Run 3-7 の東西 Section 4 における  $NO_x$  の実測値 (実線) と計算値 (点線)

Fig. 15 As in Fig. 14, except for Runs 3 to 7



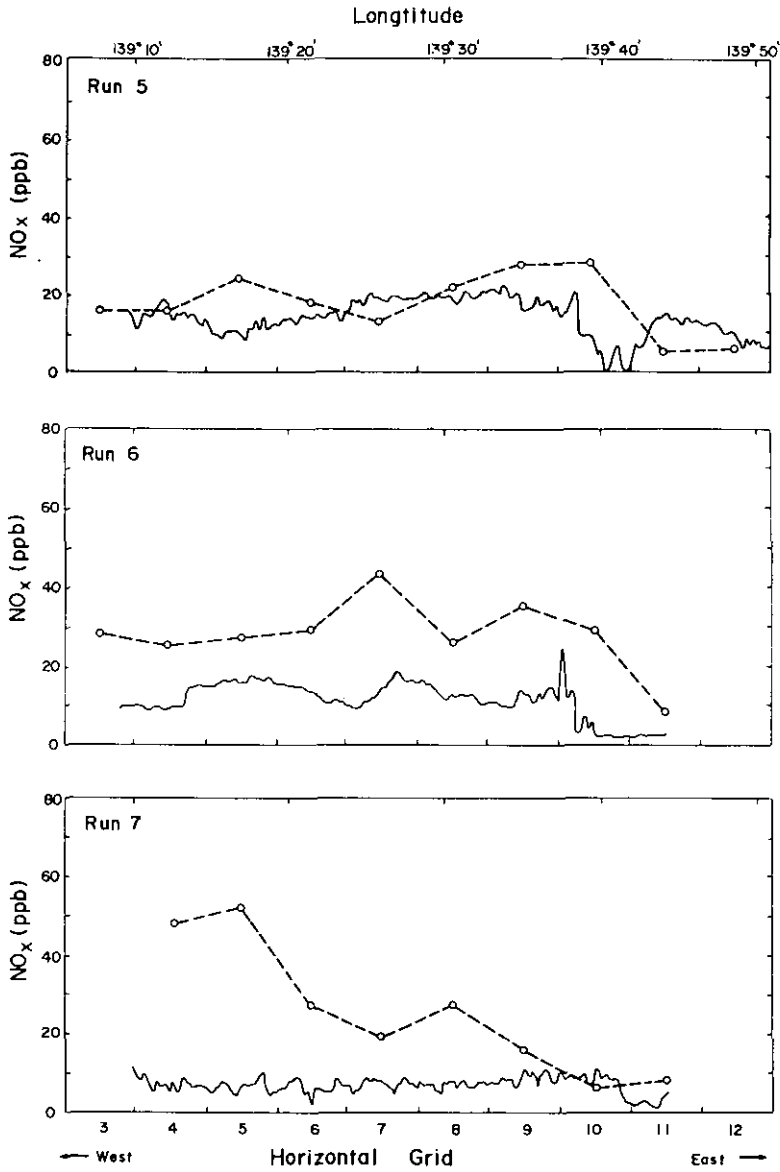


図 15 (つづき)  
Fig. 15 (continued)

#### 4.2 炭化水素 HC の移流・拡散シミュレーション

発生源として発生源組成分布が報告されている<sup>12)</sup>五つの主要な発生源(石油精製プラント・ガソリン蒸気・自動車排ガス・石油化学プラント・塗装溶剤)であり、これら五つの発生源で全体の

約8割の発生量に相当している。計算条件は前節で述べたとおりであり、 $\text{NO}_x$ のシミュレーションと同様に初期濃度・境界濃度はすべてゼロとおいている。

図16には $H_1$ 点における1時間値の変化を示す(同点における実測値は、図9(a)を参照)。NMHCの計算値の時間変化パターンは実測値とよく似ているが、その絶対値はモデルの垂直第1層においてでも実測の50%程度となっている。この一つの原因としては、NMHCのバックグラウンド濃度を無視していることが考えられる。1980年の観測におけるNMHCの最小値は0.11 ppmC(図4の#304での値、なお、この地点での $\text{NO}_x$ はほぼゼロであり、炭化水素47成分の非メタン換算値で0.021 ppmCである)であり、バックグラウンド値を無視できないと考えられる。一方、炭化水素成分については、AROのピーク値はほぼ実測に一致するが、PARは100 ppb以下と過少評価されている。比較的反応性の低いPAR、AROについて、時間変化パターンは実測とよく似ているが、特に夜間の絶対値はかなり低く、これは、前述のバックグラウンド濃度の無視と、さらに夜間における渦拡散係数 $K_z$ の値に寄因していると考えられ、今後の課題である。

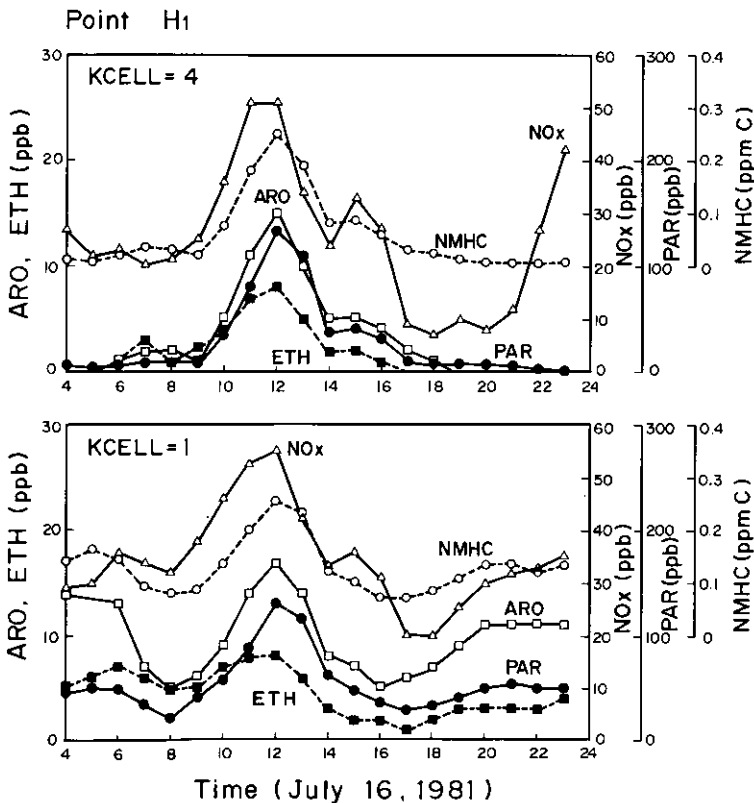


図 16  $H_1$ 点における $\text{NO}_x$ と非メタン炭化水素(NMHC)の2高度における計算値の時刻変化

Fig. 16 The calculated concentration of  $\text{NO}_x$  and NMHC at point  $H_1$

## 5 まとめ

三次元の数値シミュレーションモデルを用いて一次汚染質の移流・拡散のシミュレーションを行い、航空機による観測データとの比較を行った。

シミュレーションモデルにおける気流データは AMeDAS データを客観解析して、鉛直方向の渦拡散係数  $K_z$  は Golder のチャートと Businger ら及び O'Brien のモデルにより与えた。数値計算は fractional step を利用して水平方向の移流拡散を多次元 flux-corrected transport アルゴリズム<sup>26)</sup>により、鉛直方向には計算の安定性を加味して Crank-Nicolson 法を利用した。

モデルにおける一次汚染質の発生源としては、 $\text{NO}_x$  と炭化水素 HC を用い、それぞれ各メッシュごとの排出量を時間変化を含めてモデル化して発生源モデルとして利用した。 $\text{NO}_x$  は自動車等の移動発生源と煙突等の点源からの発生をモデル化し、炭化水素 (HC) については発生源組成分布が報告されている 5 種類の発生源 (石油精製プラント, ガソリン蒸気, 自動車排ガス, 石油化学プラント, 塗装溶剤) についてモデル化を行った。

シミュレーションの結果より、

- (1)  $\text{NO}_x$  のシミュレーションの結果は空間分布パターンの時間変化は定性的も観測結果とよく一致しており、オーダー的にもよい対応を示した。ただ、 $\text{NO}_x$  の点源からの排出の評価における平均化のために鋭いピークは再現されず全体的に平滑化された形となった。
- (2) 航空機により上空で観測された早朝の  $\text{NO}_x$  は点源からのものが多く、日中混合層の発達に伴い移動発生源からの寄与が増加することがシミュレーションでも示された。
- (3) 早朝から午前中 (Run 3-5; 図 14, 15) では上空での観測値と計算値はオーダー的によく一致するが、Run 6, 7 と時間が進むにつれて計算値の方が高くなる。これは、この時間帯には 100 ppb を超える  $\text{O}_3$  濃度域が形成され反応により  $\text{NO}_x$  が減衰したためと考えられる。
- (4) 炭化水素の計算値は実測値と比較して 2 倍以上の過少評価となった。これは、バックグラウンド濃度の無視・発生源モデルの不確かさ (炭化水素の発生源調査は  $\text{NO}_x$  に比べ不確実な部分が多いと考えられる) などに寄与すると考えられ、HC の正しい発生源モデルが次のステップとしての光化学反応を含めたシミュレーションモデルの運用に必要である。

## 引用文献

- 1) Wakamatsu, S., Y. Ogawa, M. Suzuki and I. Uno (1983): Three-dimensional study of photochemical secondary pollutants covering the Tokyo Metropolitan Area. Proceeding of the 6th Clean Air Congress, Paris.
- 2) Reynolds, S. D., P. H. Roth and J. H. Seinfeld (1973): Mathematical modeling of photochemical air pollution-I: Formulation of the model. Atmos. Environ., 7, 1033-1061.
- 3) Reynolds, S. D. and L. E. Reid (1978): An introduction to the SAI airshed model and its usage.

System Applications, Inc., EF78-53R.

- 4) van Dop, H. and de Haan, B. J. (1983) : Mesoscale air pollution dispersion modeling. *Atmos. Environ.*, **17**, 1449-1456.
- 5) Lamb, R. G. (1983) : A regional scale (1000 Km) model of photochemical air pollution. Part-I : Theoretical formulation. EPA-600/3-83-035.
- 6) Carmichael, G. R. and L. K. Peters (1983) : Application of the Sulfur Transport Eulerian Model (STEM) to a SURE Data Set. Air pollution modeling and its application II. (C. De Woispelaere ed.) Plenum Press, 501-525.
- 7) 若松伸司・鶴野伊津志・鈴木 睦・小川 靖・村野健太郎・昆野信也・古塩英世 (1984) : 航空機を用いた汚染気塊のラグランジュ的観測. 国立公害研究所研究報告, 第 61 号, 47-69.
- 8) 古塩英世 (1983) : 航空機を用いた CH<sub>4</sub>, NMHC の観測手法の検討. 国立公害研究所研究報告, 第 44 号, 123-130.
- 9) 昆野信也 (1983) : 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—. 国立公害研究所研究報告, 第 44 号, 143-155.
- 10) Killus, J. P. and G. Z. Whitten (1982) : A new carbon-bond mechanism for air quality simulation modeling. EPA-600/3-82-041, PB82-258997
- 11) 鶴野伊津志・若松伸司・R. A. Wadden・昆野信也・古塩英世 (1984) : 環境大気中における非メタン炭化水素の光化学反応性評価. 国立公害研究所研究報告, 第 61 号, 29-45.
- 12) 若松伸司・鶴野伊津志・R. A. Wadden (1984) : 非メタン炭化水素の発生源組成分布と光化学反応性の研究. 国立公害研究所研究報告, 第 61 号, 7-27.
- 13) 例えば, 日本電子計算 (1981) : 昭和 56 年度大気汚染物質排出量総合調査に係る基本解析調査. 環境庁委託業務結果報告書.
- 14) Endlich, R. M. (1967) : An iterative method for altering the kinematic properties of wind fields. *J. App. Meteorol.*, **6**, 837-844.
- 15) Golder, D. (1972) : Relations among stability parameters in the surface layer. *Boundary-Layer Meteorol.*, **3**, 47-58.
- 16) Businger, J. A., J. C. Wyngaard, Y. Izumi and E. F. Bradley (1971) : Flux-profile relationship in the atmospheric surface layer. *J. Atmos. Sci.*, **28**, 181-189.
- 17) O'Brien, J. J. (1970) : A note on the vertical structure of the eddy exchange coefficient in the planetary boundary layer. *J. Appl. Meteorol.*, **27**, 1213-1215.
- 18) Shir, C. C. and L. J. Shieh (1974) : A generalized urban air pollution model and its application to the study of SO<sub>2</sub> distributions in the St. Louis metropolitan area. *J. Appl. Meteorol.*, **13**, 185-204.
- 19) Lurman, F., D. Godden, A. C. Lloyd and R. A. Nordieck (1979) : A lagrangian photochemical air quality simulation model adaptation to the St. Louis-RAPS data base Volume I. Model formulation. EPA-600/8-79-015a, PB-300 470.
- 20) 計量計画研究所 (1982) : 光化学大気汚染に係る大気汚染物質排出モデル作成調査 (昭和 56 年度環境庁大気保全局委託).
- 21) 日本科学技術研修所 (1982) : 昭和 57 年度光化学大気汚染に係る物理モデル作成調査. 環境庁委託業務結果報告書.
- 22) Briggs, G. A. (1971) : "Plume Rise : A Recent Critical Review," *Nuclear Safety*, Vol. 12, 15-24.
- 23) Sehmel, G. A. (1980) : Particle and gas dry deposition : A review. *Atmos. Environ.*, **14**, 983-1011.
- 24) Yanenko, N. N. (1971) : *The Method of Fractional Steps*. Springer-Verlag, 1971.
- 25) Chock, D. P. and Dunker, A. M. (1983) : A comparison of numerical methods for solving the advection equation. *Atmos. Environ.*, **17**, 11-24. :

- 26) Zalesak, S. T. (1979) : Fully multidimensional flux-corrected transport algorithms for fluid. J. Comput. Phys., 31, 335-362.
- 27) 鈴木 睦・若松伸司・鶴野伊津志・村野健太郎・昆野信也 (1984) : 環境大気中の OH ラジカル濃度とナイトレート生成の関係. 国立公害研究所研究報告, 第 61 号, 113-130.

II-7 首都圏地域上空における大気エアロゾルの粒径分布  
とエアロゾル中の陰・陽イオン濃度\*

Size Distribution and Concentration of Anion and Cation of  
Ambient Aerosol over the Tokyo Metropolitan Area

村野健太郎<sup>1</sup>・金谷 健<sup>1</sup>・水落元之<sup>2</sup>  
泉 克幸<sup>1</sup>・鶴野伊津志<sup>1</sup>・若松伸司<sup>1</sup>  
福山 力<sup>1</sup>・五井邦宏<sup>3</sup>

Kentaro MURANO<sup>1</sup>, Ken KANAYA<sup>1</sup>, Motoyuki MIZUOCHI<sup>2</sup>  
Katsuyuki IZUMI<sup>1</sup>, Itsushi UNO<sup>1</sup>, Shinji WAKAMATSU<sup>1</sup>  
Tsutomu FUKUYAMA<sup>1</sup> and Kunihiro GOI<sup>3</sup>

要 旨

小型航空機を使用して、首都圏地域上空の大気エアロゾルの粒径分布を光散乱式粒子計数器で測定した。連続サンプラーでエアロゾルを捕集することにより、陰・陽イオン濃度の地域分布を求めた。粒子の個数濃度は、日中はオゾンと一致する増減を示した。早朝は一次排出物のため、窒素酸化物の増加と同時に高い個数濃度を示した。しかしながら、エアロゾルの粒径分布は、オゾン増加時、窒素酸化物増加時で差がなく、一次排出と光化学的二次生成を粒径分布のみで区別するのは不可能であった。陰・陽イオンのうち、アンモニウム、硫酸イオンはオゾンと正の相関を示したが、硝酸イオンは濃度が低くオゾンとの相関はなかった。イオンバランスの測定によると、陰イオン（塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン）・陽イオン（アンモニウムイオン）の存在比は1:1であり、上空では粒子は、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムとして存在するか、対応する酸を中和するに十分なアンモニアが上空に存在することが明らかになった。

---

\* この論文の内容の一部は、分析化学, 32, 620 (1983) に発表。

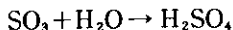
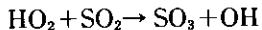
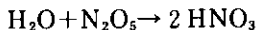
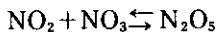
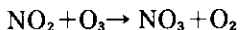
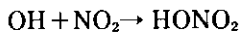
1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
2. 国立公害研究所 技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Engineering Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, 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)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Adress : Saitama Institute of Environmental Pollution, Kamiokubo Higashi 639, Urawa, Saitama 338, Japan.

**Abstract**

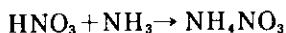
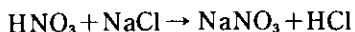
Using a small aircraft, the size distributions of atmospheric aerosol over the Tokyo Metropolitan Area were obtained with an optical particle counter. Also, the horizontal distribution of anion and cation concentration of the aerosol were determined by collecting sequential sampler. The number concentration distributions of particle were correlated well with ozone in the day time. However, the high number concentration appeared along with the increase of oxides of nitrogen, from the primary emitted pollutants in the early morning. It is impossible to distinguish the primary emitted pollutants and photochemically generated secondary pollutants with only size distribution, for the size distribution is the same for both occasions. The concentration of ammonium ion and sulfate ion is correlated well with ozone, however, the concentration of nitrate is low and the correlation is not observed. Ion balance measurements of cation and anion was also conducted. Cation (ammonium ion) and anion (chloride ion, nitrate ion, sulfate ion) is nearly 1 : 1, so it is clear that particles exist as ammonium chloride, ammonium nitrate and ammonium sulfate over the Tokyo Metropolitan Area or there are enough ammonia to neutralize the corresponding acid over there.

**1 はじめに**

スモッグチャンバー実験などで明らかにされているように、二酸化窒素が光化学反応で分解すると大気中にオゾンが生成するが、同時に反応性の高い炭化水素の存在により、反応活性の高い、OH ラジカル、HO<sub>2</sub>ラジカルなどが生成する。これらのラジカルによる硝酸ガス (HNO<sub>3</sub>)、硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 生成反応は以下のとおりである<sup>1)</sup>。



これらの反応生成物のうち H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> はそのままエアロゾルとして存在するが、HNO<sub>3</sub> は蒸気圧が高くガスとして存在し、酸であるため大気中の他の化合物と以下に示すような中和反応を行いエアロゾル化する。



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> もエアロゾルのまま以下に示すような中和反応を行う。





このような過程で大気中に硝酸イオン、硫酸イオンがエアロゾルとして存在するようになるためフィールド調査で、硝酸イオン、硫酸イオン濃度が測定されてきた<sup>2)</sup>。関東地方は光化学スモッグの頻発地帯であるため、著者らは1978年より、小型航空機により上空の汚染物質分布を求め、風系との関連により光化学スモッグの生成条件を探る調査を行ってきた<sup>3)</sup>。

1982年7月22日、23日に実施した上空調査において、エアロゾルの個数濃度変化と粒径分布、エアロゾル中の陰・陽イオンの濃度分布を得たので報告する。

## 2 調査方法

調査に使用した小型航空機はマリンIVで、巡行速度は約400 km/hであった。

光散乱粒子 (Light Scattering Particle ; LSP) 濃度測定は、Royco社製レーザー光散乱微粒子計数器 Model 226により測定した。0.12  $\mu\text{m}$  ~ 6.12  $\mu\text{m}$  を15段に粒径分けし、6.12  $\mu\text{m}$  以上を16段目として粒径分布を得た。測定は30秒間の積算時間内の個数濃度を求めた。校正はポリスチレン懸濁粒子により行った。このため粒径は球形粒子を仮定し、ポリスチレンラテックス換算となっている。

組成分析のためのエアロゾルの捕集は、航空機の側面に金属製のパイプを取り付け、内部にテフロンチューブ (内径13 mm) を差し込み、動圧により空気を導入し、連続サンプラーにより行った。サンプラーはロール状 (幅100 mm, 長さ10 m) のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) ろ紙 (住友電工製, AF 07 P) を2本装着している。エアロゾルの捕集面は80 mm $\phi$  であり、サンプリング時間 (5分間) が終わると、捕集面が他の部分に付着しないように、ロール状ろ紙を上面に覆い自動的に巻き取られる。吸引流量は、吸引ポンプの後方を分岐してマスフローメーター (Hastings社製) で測定し、磁気テープにデータを取り込み、出力から計算した。エアロゾルの捕集面を切り抜き、脱イオン蒸留水8 mlを加え、振とう器により、水溶性成分を30分間抽出した。抽出後、ろ紙を取り出し再抽出して抽出率を求めると98%以上であった。

陰イオン、陽イオンの定量はイオンクロマトグラフィー (Dionex社製, Model 10) により行った<sup>4)</sup>。陰イオン分析はファーストランプレカラム4 mm $\times$ 50 mm, ファーストラン分離カラム4 mm $\times$ 250 mm, 除去カラム6 mm $\times$ 60 mm, 溶離液2 mM 炭酸ナトリウム/3 mM 炭酸水素ナトリウム, 溶離液流量3.07 ml/minで行った。陽イオン分析はプレカラム4 mm $\times$ 50 mm, 分離カラム4 mm $\times$ 200 mm, 除去カラム6 mm $\times$ 60 mm, 溶離液5 mM 硝酸, 溶離液流量1.92 ml/minで行った。なおループ容積は両イオン分析とも100  $\mu\text{l}$  である。

オゾン ( $\text{O}_3$ ) 濃度、一酸化窒素 ( $\text{NO}$ )、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) 濃度は、それぞれ、エチレン、オゾンを使用した応答の速い化学発光方式の測定器により求めた。

関東地方全体の風系を測定する必要から、パイロットバルーンにより、23地点で上空の風向、風速の観測を行った。



### 3 結果と考察

#### 3.1 気象状況

7月22日, 6:00, 12:00, 18:00, 7月23日, 6:00, 12:00, 18:00の高度450mにおける風向, 風速を図1に示した。22日は午前中, 北～北東の風が強く首都圏地域の汚染物質は相模湾上に移流し, 午後から海風が吹きはじめ, 汚染ガスは光化学反応を起こしながら関東地方を北上している。23日は, 6:00でも前日と異なり南風であり, 12:00に少し停滞し, 汚染物質が関東地方で光化学反応を起こし, 18:00には海風が強くなり北上している。

7月22日が調査第1日であるので, この日の4回のフライトを順番に, Run11, Run12, Run13, Run14とし, 7月23日は第2日であるので, 各フライトをRun21, Run22, Run23, Run24とした。

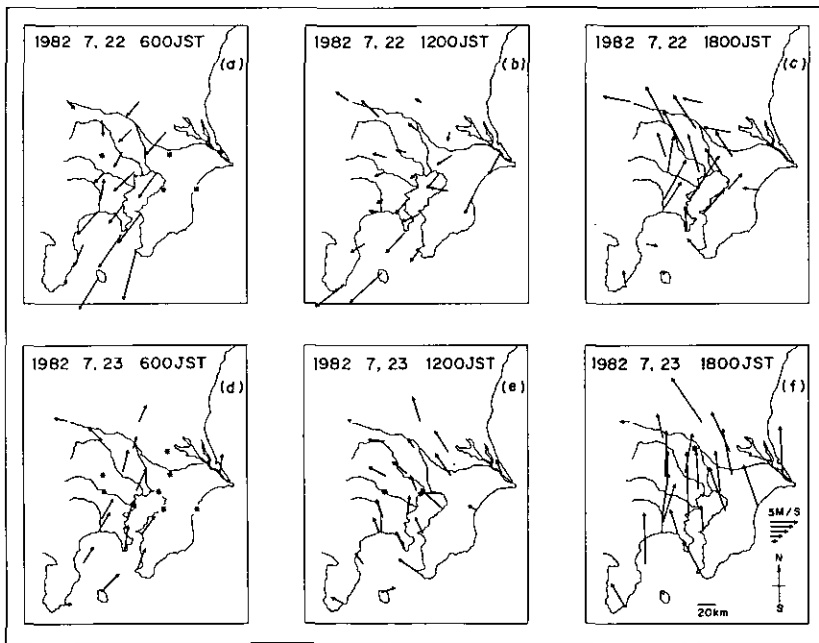


図 1 7月22日, 23日の上空450mの風向, 風速

Fig. 1 Wind direction and wind speed at 450m above ground level in 22nd and 23rd, July, 1982

### 3.2 エアロゾルの個数濃度分布

日中における光散粒子 (LSP) の個数濃度変化は  $O_3$  濃度の変化と正の相関がある。図 2 に Run 13 (13:00~14:40) におけるエアロゾルの個数濃度変化を示したが、13:10, 13:27, 13:42~47, 14:08~12, 14:24~27 に  $O_3$  と一致した増加を示している。0.12~0.42  $\mu m$  の粒子と 0.42~1.17  $\mu m$  の粒子も同時に増加しており、粒子数の増加は広い粒径に及んでいる。

フライトコースの変化があるが、関東地方上空全体という見方をすると、各 Run の平均的な粒子の数は、ほぼ Run 13, 23 (13:00~14:30) > Run 14 (17:00~18:40) 22 (9:00~10:40), 24 (17:00~18:20) > Run 21 (5:00~7:00) という傾向を示している。光化学反応が起こり、 $O_3$  濃度の高いフライトで個数濃度が高く、早朝のフライトで最も個数濃度が低くなっている。

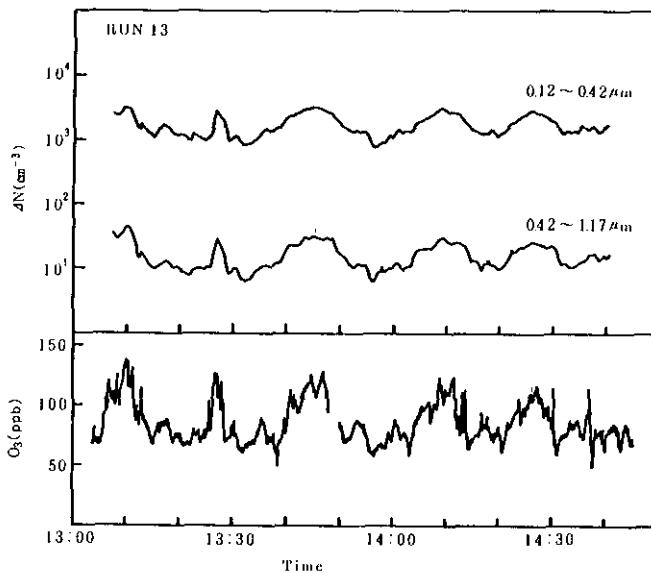


図 2 Run 13 のエアロゾルの個数濃度と  $O_3$  濃度変化  
 Fig. 2 Variation of aerosol number concentration and  $O_3$  in Run 13

Run 14 においても粒子の個数濃度の増減は激しく、図 3 に示したように 17:12, 17:30, 17:46, 18:00, 18:23 にピークが見られる。逆に、17:18, 17:38, 18:12 には  $O_3$  濃度が 50 ppb 以下となり極端に個数濃度が減少している。この増減も  $O_3$  濃度の増減と一致した変化を示している。

しかしながら、全体的に個数濃度の低い Run 21 においても 5:12~18, 6:00 に粒子の増加が見られるが、これは一次排出物によるものである。図 4 に Run 21 の個数濃度変化と  $O_3$ ,  $NO_x$  濃度を示したが、個数濃度の増加に伴い  $O_3$  が減少し  $NO_x$  が増加している。これは一次排出源より、

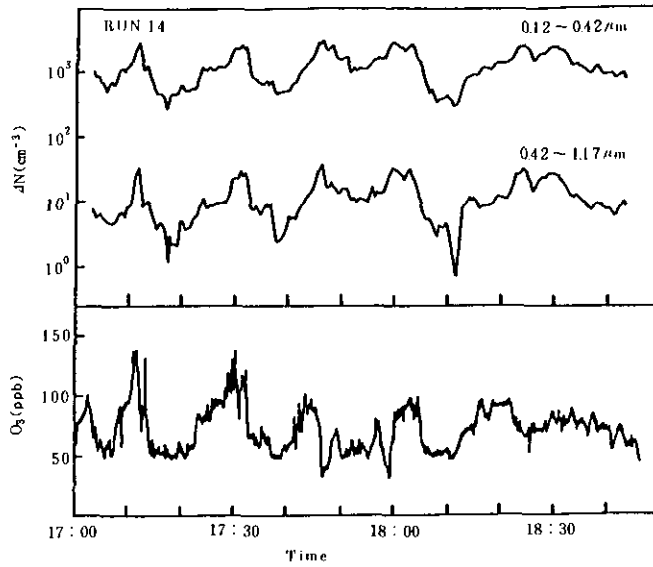


図 3 Run 14 のエアロゾルの個数濃度と  $O_3$  濃度変化  
 Fig. 3 Variation of aerosol number concentration and  $O_3$  in Run 14

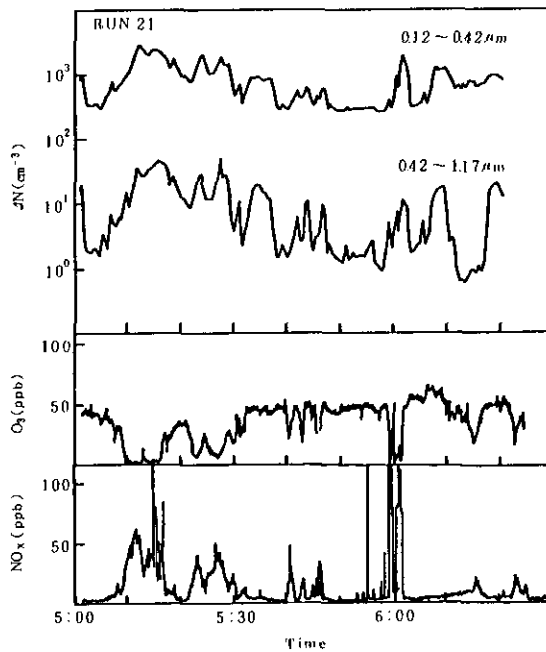


図 4 Run 21 のエアロゾルの個数濃度と  $O_3$ ,  $NO_x$  の濃度変化  
 Fig. 4 Variation of aerosol number concentration,  $O_3$  and  $NO_x$  in Run 21

NOとエアロゾルが放出され、NOがO<sub>3</sub>と反応し、O<sub>3</sub>が減少し、同時にNO<sub>2</sub>が増加したものである。

### 3.3 エアロゾルの粒径分布

エアロゾルの粒径分布を図5、6に示した。図5はO<sub>3</sub>濃度の増加した、光化学スモッグ発生時(—●—)とO<sub>3</sub>濃度が50 ppb以下の比較的清浄な大気の場合の(—■—)の粒径分布であり、後者は、全体的に $\Delta N/\Delta \log D_p$ が小さい。図6は早朝のフライトで、NO<sub>x</sub>濃度が高く、NOの排出によりO<sub>3</sub>濃度が減少した地点であるため、粒子は一次排出物であるが、粒径分布のパターンは光化学スモッグ発生時(図5の—●—)と酷似している。このため、粒径分布の測定からは、一次排出、光化学二次生成を区別することが不可能であり、他の汚染物質濃度より、粒子の特性が明らかとなる。

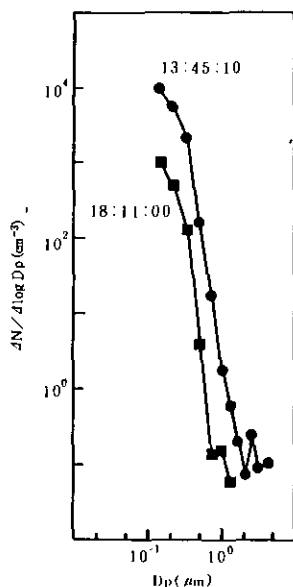


図5 光化学スモッグ発生時(7月22日、13:45:10)と清浄な大気(O<sub>3</sub>濃度50 ppb以下)の場合(7月22日、18:11)のエアロゾルの粒径分布

Fig. 5 Size distribution of aerosol at photochemical smog episode (13:45, 22nd, July) and clear air (18:11, 22nd, July) (Ozone concentration is below 50ppb.)

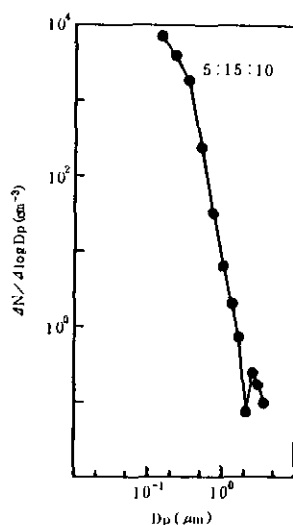


図6 一次排出物の粒径分布(7月23日、5:15:10)

Fig. 6 Size distribution of primarily emitted particulate matter (5:15, 23rd, July)

### 3.4 エアロゾル中の陰・陽イオン濃度

調査で捕集したエアロゾル中の水溶性成分の陰イオン、陽イオンクロマトグラムの一例を図7に示した。陰イオンとして検出されるものは塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンが主で、亜硝酸イオン、亜硫酸イオン、臭化物イオンなどは検出されない。フッ化物イオンは場合により検出されるが、上空での存在理由がないこと、他の弱酸が同じ時間にピークを持つ可能性があるので定量していない。陽イオンとしてはアンモニウムイオンのみを定量した。

フライトのうち興味ある2フライトについて報告する。フライト (Run 14: 17:00~18:40, Run 23: 13:00~14:40) のコースとオゾン、硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオン濃度の変化を図8~11に示した。全体的に見て硝酸イオン濃度は低くて変化に乏しく、硫酸イオン濃度は高くて変化に富んでいる。

Run14 (飛行高度は18:25~18:40のみ1000m, 外は(450~700)m) においては、 $4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の硫酸イオンの高濃度は、17:10, 17:30, 17:45, 18:00, 18:27の地点、すなわち相模湾の西側と、東京都と埼玉県との境界に観測され、低濃度{(2~3) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ }は17:20, 17:40, 18:10, 18:40の地点、すなわち三浦半島とその西側海上に出現した。7月22日は、12:00まで北ないし北東の風が吹き、午後になり南風(相模湾海風)が吹いているので、午前中相模湾上に運ばれた汚染物が、午後光化学反応を起こしながら南風で東京都と埼玉県との境界まで運ばれ、一部が相模湾の西側に残り汚染物濃度が高く、三浦半島とその西側海上は海上の清浄な大気により汚染物濃度が低くなった。このような風系変化は1980年の観測でも出現した<sup>9)</sup>。

オゾンと硫酸イオンのピークは全体的に見て、ほぼ同時刻に出現し、正の相関がある。イオン

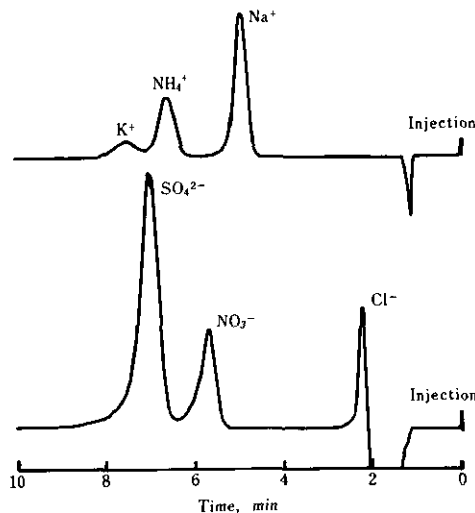


図7 エアロゾル中の陰・陽イオンの代表的なクロマトグラム

Fig. 7 Representative ion chromatogram of anions and cations in ambient aerosol

バランスの項で述べるようにアンモニウムイオンも硫酸イオンと正の相関を示している。硝酸イオンは17:55と18:25に高濃度を示すが、内陸側であり、オゾンとの相関はない。塩化物イオンは図9, 11には示さなかったが濃度は低く特徴的な変化は示さない。

Run 23 (飛行高度は14:00~14:10のみ1000 m, 外は(450~700) m)においてはフライトコース全体において硫酸イオンの濃度が高く、13:10と14:00の2地点において濃度が低かった。7月23日は一日中、南からの海風が吹いていたため、汚染物濃度は内陸部で高く、海からの清浄な大気により、神奈川県においては汚染物濃度が低かった。オゾン、硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオン間の相関は、Run 14と同様であった。

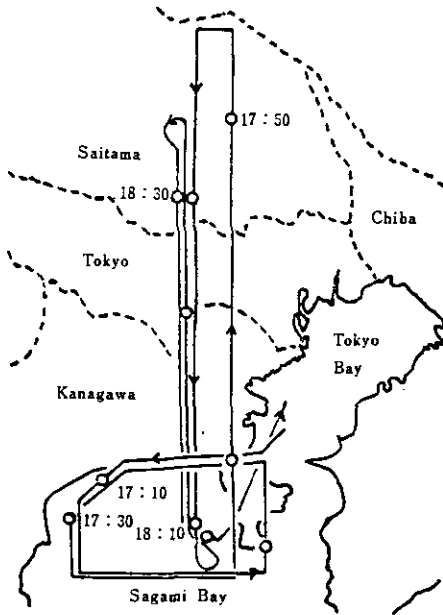


図 8 Run 14 のフライトコース  
Fig. 8 Flight course of Run 14

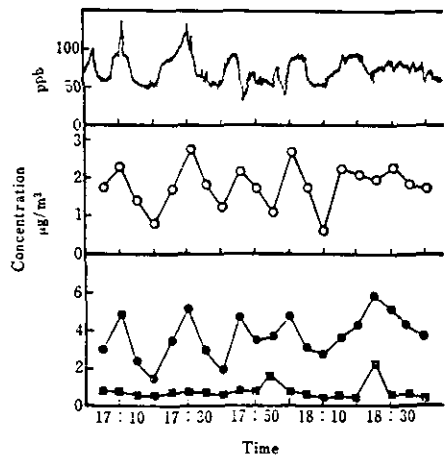


図 9 Run 14 のオゾン、アンモニウムイオン、硝酸イオン、硫酸イオン濃度変化

(— :  $O_3$ , —○— :  $NH_4^+$ ,  
—●— :  $SO_4^{2-}$ , —■— :  $NO_3^-$ )

Fig. 9 The concentration of  $O_3$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$  in Run 14

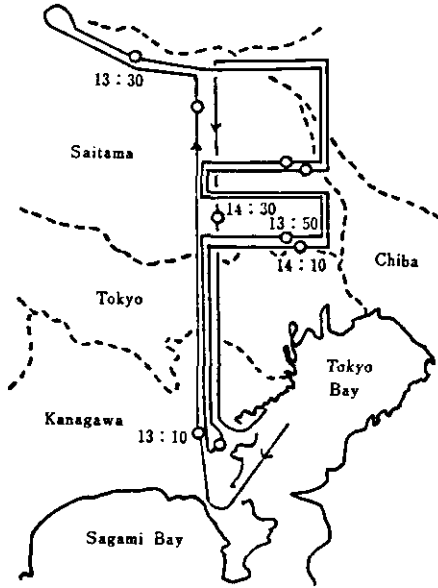


図 10 Run 23 のフライトコース  
Fig. 10 Flight course of Run 23

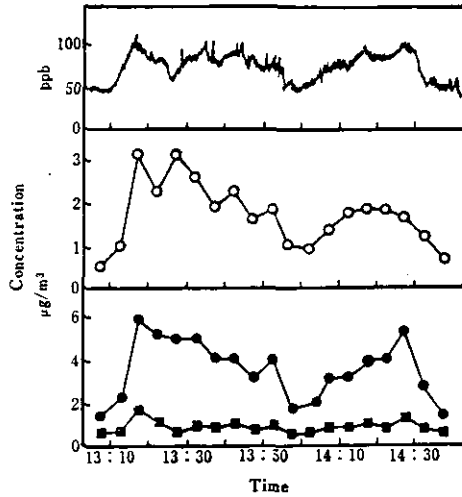


図 11 Run 23 のオゾン、アンモニウムイオン、硝酸イオン、硫酸イオン濃度変化 (— : O<sub>3</sub>, —○— : NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, —●— : SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, —■— : NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)  
Fig. 11 The concentration of O<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in Run 23

### 3.5 イオンバランス

上空でのエアロゾル中の化合物を推定するために、Run 14 と Run 23 において、陰・陽イオンのイオンバランスを計算した。陰イオンは、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンでほぼ全部であり、陽イオンとしては、アンモニウムイオンの外に水素イオン、ナトリウムイオンが存在する可能性があるが、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムの存在を仮定し、 $[Cl^-] + [NO_3^-] + 2 \times [SO_4^{2-}] = [X^-]$  として  $[NH_4^+]$  との関係の求めると、図 12, 13 のようになり、イオンバランスは Run 23 ではかなりよく合う (相関係数, 0.881,  $[NH_4^+] = 1.05[X^-] - 0.008$ )。Run 14 は硝酸イオンが高濃度である 11, 17 がかなり外れるためこの 2 点を除くと、相関係数 0.849,  $[NH_4^+] = 1.14[X^-] + 0.002$  となる。11, 17 のサンプリングのみ  $[Cl^-] + [NO_3^-] + [SO_4^{2-}]$  を計算すると  $[NH_4^+]$  を y 軸とした場合傾きが 1 になり、硫酸水素アンモニウムとしての存在が妥当である。これらのことから、上空では主に硫酸アンモニウムとして、硫酸イオンは存在しているか、硫酸を中和するにたるアンモニアが上空に存在すると考えられる。この結果は他の地上の測定結果でも示されている<sup>6,7)</sup>。

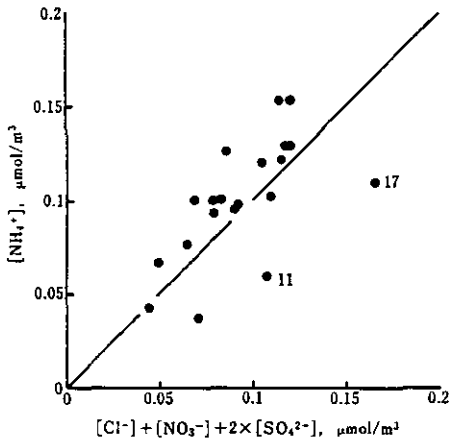


図 12 Run 14 の陰・陽イオンの比  
Fig. 12 Correlation between anion and cation in Run 14

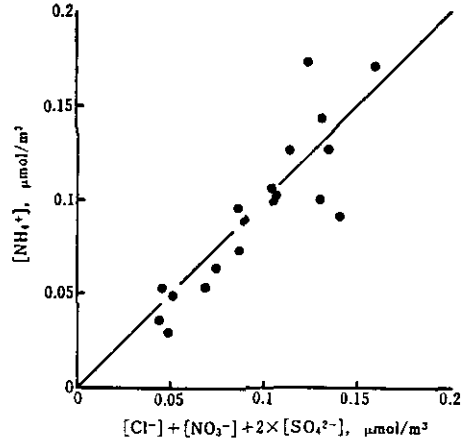


図 13 Run 23 の陰・陽イオンの比  
Fig. 13 Correlation between anion and cation in Run 23

#### 4 まとめ

首都圏地域上空の大気エアロゾルの個数濃度分布は、 $O_3$ 濃度と日中は正の相関があった。早朝は一次排出物のため、 $NO_2$ の増加とともに高い個数濃度を示す。しかしながら、エアロゾルの粒径分布は、 $O_3$ 濃度、 $NO_2$ 濃度の増加時には差がなく、一次排出と光化学的二次生成を粒径分布のみで区別するのは不可能であった。エアロゾル中の陰・陽イオンのうち、 $NH_4^+$ 、 $SO_4^{2-}$ は $O_3$ と正の相関を示したが、 $NO_3^-$ は濃度が低く、 $O_3$ との相関はなかった。Run 14, 23において、 $NH_4Cl$ 、 $NH_4NO_3$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ の存在を仮定して、陰・陽イオンのバランスをとると、ほぼ1:1であり、上空では粒子は $NH_4Cl$ 、 $NH_4NO_3$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ として存在するか、上空には対応する酸を中和するに十分な $NH_3$ があることが明らかとなった。

しかしながら、短時間の捕集ではあるが、ろ紙上における反応や揮散の問題がある<sup>8)</sup>。塩化アンモニウム、硝酸アンモニウムは揮発性が高く、サンプリングの途中で揮散するため低く見積もっている可能性がある。また、ろ紙上に硫酸粒子が存在しているときにはアンモニアが通過すると、反応して、硫酸水素アンモニウム、硫酸アンモニウムとしてアンモニアがエアロゾル化する。これらの問題を解決した測定法で上空調査に使用できるものの開発が必要であろう。



引用文献

- 1) Calvert J. G., F. S. J. W. Bottenheim and O. P. Strausz (1978) : Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the troposphere. *Atmos. Environ.*, **12**, 197-226.
- 2) Grosjean D. and S. K. Friedlander (1975) : Gas-particle distribution factors for organic and other pollutants in the Los Angeles atmosphere. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **25**, 1038-1044.
- 3) 若松伸司・小川靖・村野健太郎・奥田典夫・鶴田治雄・五井邦宏・油本幸夫 (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. *大気汚染学会誌*, **16**, 199-214.
- 4) Mulik J., R. Ruckett, D. Williams and E. Sawicki (1976) : Ion chromatographic analysis of sulfate and nitrate in ambient aerosols. *Anal. Lett.*, **9**, 653-663.
- 5) K. Murano, K. Izumi, M. Mizuochi, I. Uno, S. Wakamatsu and M. Okuda (1981) : Sulfate and nitrate concentration in aerosol above Kanto area. *Chem. Lett.*, 1037-1040.
- 6) 太田幸雄・大喜多敏一・原 宏 (1978) : 大気中のガス・エアロゾル成分の変動とオキシダント濃度と気温との関係について. *大気汚染学会誌*, **13**, 239-245.
- 7) 松本光弘・市川博・市村国俊・上田栄次・板野龍光 (1981) : 大気中エアロゾル成分のイオンクロマトグラフィーによる測定と挙動. *全国公害研会誌*, **6**, 15-21.
- 8) Stelson A. W. and J. H. Seinfeld (1982) : Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmos. Environ.*, **16**, 983-992.

## II-8 大気汚染物質の内陸地域への長距離輸送と局地風系の関係

### Study on the Relationship between the Long-Range Transport of Air Pollutants and Local Wind Systems

栗田秀實<sup>1</sup>・若松伸司<sup>2</sup>・鵜野伊津志<sup>2</sup>・小川 靖<sup>2</sup>

Hidemi KURITA<sup>1</sup>, Shinji WAKAMATSU<sup>2</sup>, Itsushi UNO<sup>2</sup>  
and Yasushi OGAWA<sup>2</sup>

#### 要 旨

1982年7月23日に関東地方で実施された航空機及びパイロットバルーンによる光化学スモッグの立体観測データを用いて、関東地方から内陸の山岳地域への汚染気塊の長距離輸送と関東地方北西部でみられた重力風の関係について解析した。

1982年7月23日の夕方から夜間にかけて長野県東北部においてみられた光化学オキシダント及び浮遊粉じんの高濃度は、東京湾沿岸地域からの光化学汚染気塊の長距離輸送によって生じた。この長距離輸送は、中央高地に熱的低気圧が発生し、周辺地域から熱的低気圧の中心(松本付近)に向かって気流が流入したために引き起こされた。

汚染気塊の輸送経路に当たる関東地方北西部では、地上～高度400mに汚染気塊の輸送方向と逆方向の北西風の領域がみられたが、その上層の高度400～1000mに東風の領域があり、長野県東北部への汚染気塊の輸送はこの東風によって行われた。

7月22日の夜間から23日の朝にかけて群馬県北西部の山沿いの地域では局地的な降水がみられ、23日の昼間に、この地域に冷気塊が発生した。7月23日に関東地方北西部でみられた北西風は、この冷気塊が関東平野の中央部へ向かって流下したために発生した重力風と考えられる。

#### Abstract

The long-range transport of air pollution from the Kanto district to the inland mountainous region and its relation to the gravity wind observed on 23 July 1982 in the northwestern part of the Kanto district were investigated using aircraft measurement data and pilot balloon observation data.

On 23 July 1982 the polluted air mass was transported from the coastal region

- 
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)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address : Nagano Research Institute for Health and Pollution, 1978, Komemura, Amori, Nagano-shi, Nagano 380, Japan.
  2. 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  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies. Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

around Tokyo Bay to the northeastern part of Nagano Prefecture. A heat low centered near Matsumoto was generated in the daytime in the central mountainous region. The polluted air mass was driven by the wind which blew into the center of the heat low.

In the northwestern part of the Kanto district, a north west wind which opposed the transport direction was observed at the ground-400m level. Above this layer, an east wind was observed at the 400-1000m level, and the polluted air mass was transported by this east wind.

In the daytime of 23 July a cold air mass was generated in the northwestern part of Gunma Prefecture by the precipitation localized in the mountainous region of this area. It is believed that the north west wind observed in the northwestern part of the Kanto district was a gravity wind which blew down along the slope of the mountainous region to the center of the Kanto Plain.

## 1 はじめに

本州中央部の上田盆地、長野盆地で、夕方から夜間にかけて高濃度の光化学オキシダント( $O_x$ )が出現することがある。著者ら<sup>1)</sup>は AMeDAS、一般環境大気測定局等の地上の観測データを用いて、これらの地域における夜間の高濃度  $O_x$  (ナイトスモッグ) の発生機構を解析し、ナイトスモッグが東京湾沿岸地域からの光化学汚染気塊の長距離輸送によって生じることを明らかにした。長距離輸送の発生した日には、長野県東北部及び関東地方は太平洋からの海風におおわれ、また、 $O_x$  の高濃度域の移動経路と地上風は良く一致している。このことは、汚染物質の輸送高度の風と地上風の差異が小さいことを示していると考えられる。しかし、上田盆地と長野盆地で長距離輸送によると考えられるナイトスモッグが出現した 1982 年 7 月 23 日には、非常にまれな例であるが、関東地方の北西部に北西風の領域があり、この日の汚染物質の長距離輸送を地上の観測データだけで説明することは困難であった。

本報告では地上の観測データの他に、パイロットバルーンによる上層風の観測データを用いて、1982 年 7 月 23 日の長距離輸送のメカニズム、関東地方北西部にみられた北西風の領域の構造、その発生原因等について解析した結果を報告する。

## 2 データと解析方法

国立公害研究所が 1978 年から 1982 年にかけて、関東地方において行った光化学スモッグの航空機及びパイロットバルーンによる立体観測日<sup>2)</sup>のなかで、汚染気塊が長野県東北部へ長距離輸送されたと考えられる 1979 年 7 月 31 日と 1982 年 7 月 23 日を対象として解析を行った。

解析に用いたデータは、AMeDAS の風向、風速、気温、降水量、気象官署の気圧、天気及び一般環境大気測定局の  $O_x$ 、浮遊粉じん、窒素酸化物 ( $NO_x$ ) 等の地上観測データとパイロットバルーンによる上層風観測データである。図 1 に解析に用いた一般環境大気測定局及びパイロットバルーン観測地点を示す。



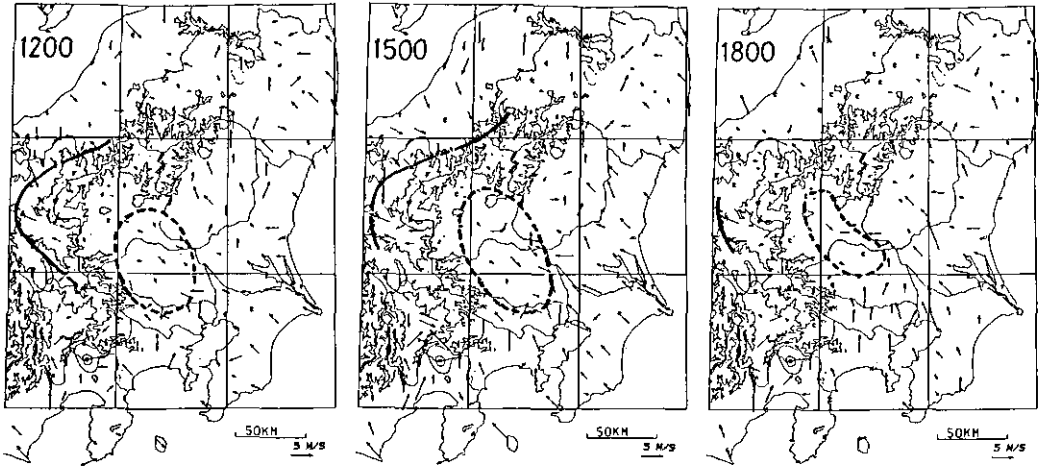


図 2 1982年7月23日の地上風系

太い実線は太平洋からの海風と日本海からの海風の収束線を，太い破線は関東地方北西部にみられた北西風の領域を示す

Fig. 2 Surface wind field on 23 July 1982.

The thick solid line represents a convergence line between the wind from Pacific Ocean and that from the Japan sea, and the thick broken line represents a north west wind area observed in the northwestern part of Kanto district

北西風の領域が最も拡大した15時の上空の風系をみると，図3に示すように，北西風の領域は高度50m及び150mでは地上とほぼ同じであったが，高度350mになるとかなり縮少し，高度450mでは消滅していた。さらに上層の高度750mでは，相模湾から北上した南風が，埼玉県上空で方向を西に変えて長野県東部へ向かう東風となっていた。

#### 4 汚染物質濃度の経時変化

東京湾沿岸地域から長野県東北部へ向かう高度750mの風の流線に沿った地点(図1)の $O_x$ 及び浮遊粉じん濃度の経時変化を図4に示す。長野県東北部の佐久から中野の間では，夕方から夜間にかけて，関東地方からの汚染気塊の輸送によって生じたと考えられる $O_x$ と浮遊粉じんのピークがみられた。ピーク値の出現時間は $O_x$ ，浮遊粉じんともほぼ同時刻(佐久では18時頃，中野では24日の3時頃)で，日本海側に近づくほど遅れていた。一方，関東地方北西部の地点の $O_x$ 濃度は比較的に低く，長野県東北部でみられた夕方から夜間のピークに対応するピークがみられなかった。また，浮遊粉じん濃度は新座では14時に急減し，その後，低濃度を保ったが，行田と高崎では北西風におおわれていた時間に濃度が次第に増加し，20時に $100\sim 150\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。高崎では北西風におおわれていた日中の $O_x$ 濃度が20ppb位の非常に低い値であったのに対し， $\text{NO}_2$ 濃度

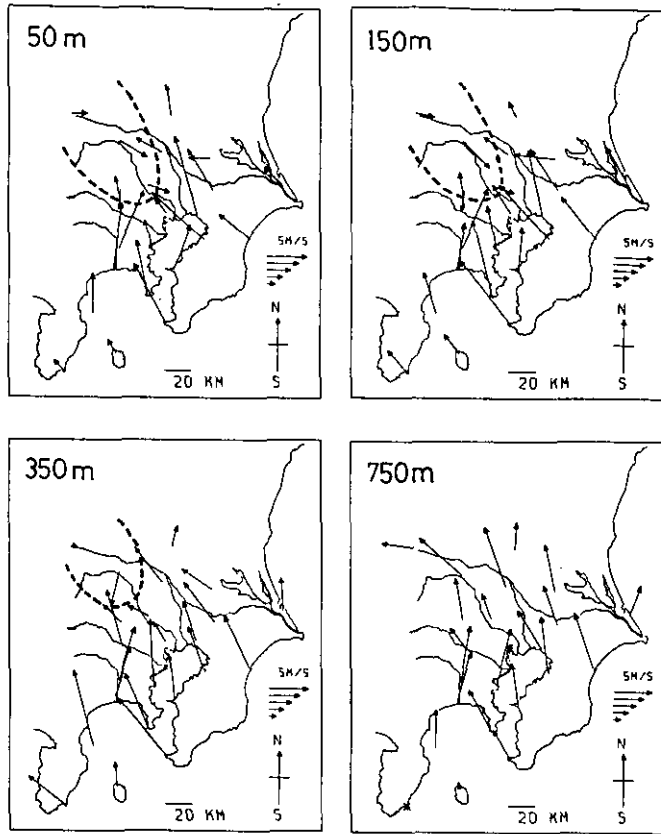


図 3 1982年7月23日15時の関東地方の上空の風系  
太い破線は北西風の領域を示す

Fig. 3 Upper wind field of Kanto district at 1500JST 23 July 1982.  
The thick broken line represents a north west wind area

は 50 ppb 位と高く、 $O_3$ が反応により消滅したことが示唆された。

### 5 水平風の距離-高度分布

図 5(a)に 1982年7月23日の水平風の距離-高度分布を示す。また、長距離輸送が発生した日の通常の距離-高度分布の例として、地上風系が長距離輸送が発生した日の一般的なパターンを示していた 1979年7月31日の分布を(b)に示す。

1982年7月23日には、三浦から横浜の間は下層から上層まで一様に南風で、浦和から高崎の間は地上から高度 400 m 位までが北西風、その上に高度 1000 m 位まで東風の層があり、さらに上層は南風となっていた。一方、1979年7月31日には、三浦から横浜の間は地上から 1500 m 位までが南風、あるいは東風で、浦和から熊谷の間は地上から高度 800 m 位まで東風によっておおわ

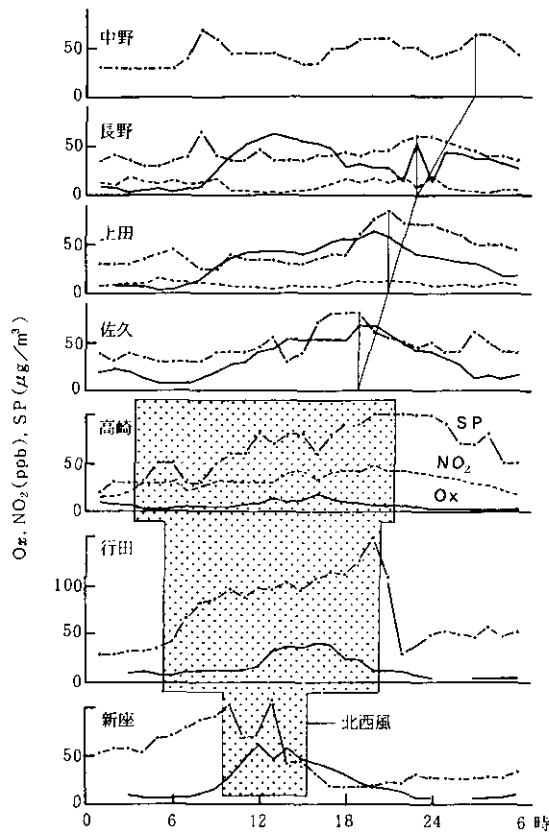


図 4 1982年7月23日の $O_x$ 、浮遊粉じん (SP)、 $NO_2$ 濃度の経時変化  
 Fig. 4 Diurnal variations of the concentrations of oxidants ( $O_x$ ), suspended particles (SP) and  $NO_2$  on 23 July 1982

れ、その上層に南風があった。このような風の立体構造からみて、汚染物質は、1979年7月31日には、地上から高度800mまでをおおっていた東風によって長野県東部へ輸送され、1982年7月23日には高度400~1000mの東風によって輸送されたと考えられる。

1982年7月23日の北西風の領域の時間変化を図6に示す。北西風の領域は早朝の4時頃に群馬県北西部の山ろくに出現し、時間とともに発達し、6時にはその先端が熊谷付近まで達し、厚さは300mほどになった。9時には熊谷と浦和の中間に達し、12時から15時にかけて北西風の領域は最も拡大し、先端が浦和と横浜の中間まで達し、厚さも400mほどになった。15時以降には北西風の領域は次第に縮小し、21時には先端が高崎と熊谷の中間まで後退し、厚さも100m程度に減少した。北西風の領域の先端の進行速度は9時から12時にかけて最も大きく、この時間の進行速度は3.3m/s程度であった。

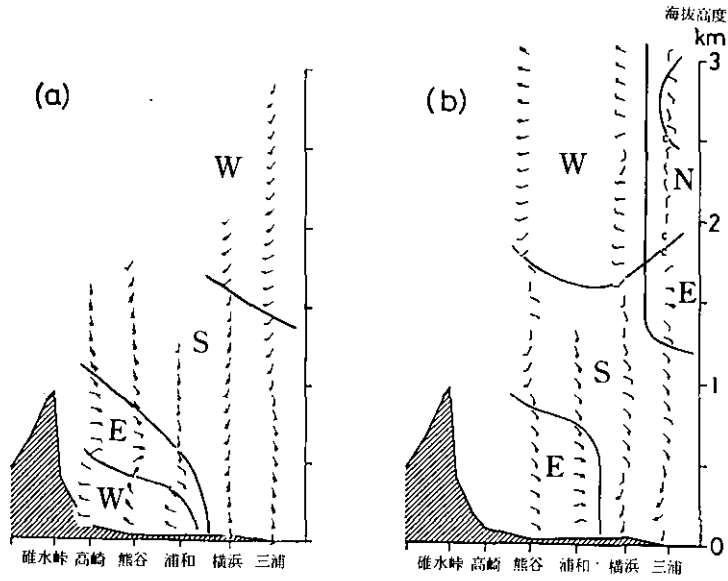


図 5 15時の流線沿いの水平風断面図  
 長い矢羽根は1m/sを、短い矢羽根は0.5m/sを示す  
 (a) 1982年7月23日 (b) 1979年7月31日

Fig. 5 Cross section of horizontal wind components along streamline at 1500JST  
 Each full barb of wind allows representing 1m/s, and each half barb representing 0.5 m/s

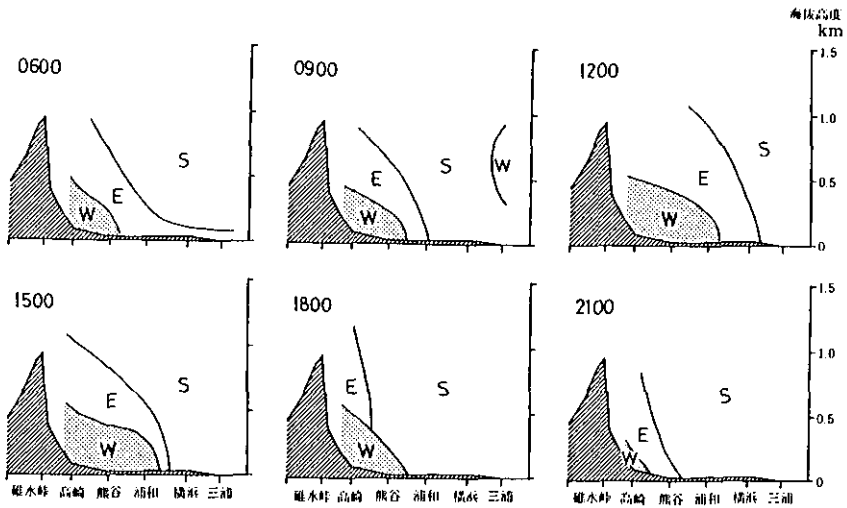


図 6 1982年7月23日の6時~21時の流線沿いの水平風断面図  
 Fig. 6 Cross section of horizontal wind components along streamline from 0600JST to 2100JST 23 July 1982



### 6 気圧及び気温の分布

1982年7月23日の本州中央部の海面気圧の分布を図7に示す。3時にはほぼ一樣な気圧分布であったが、15時には松本付近に中心をもつ6mbほどの熱的低気圧の発生がみられた。この熱的低気圧に向かって周辺地域から気流が流入し、前述したように、太平洋からの海風と日本海からの海風の収束線が長野付近に形成された。さらに詳細にこの日の気圧分布をみると、長距離輸送が発生した日の通常の気圧分布<sup>1)</sup>と異なり、群馬県と埼玉県西部に高気圧の領域がみられることが注目される。

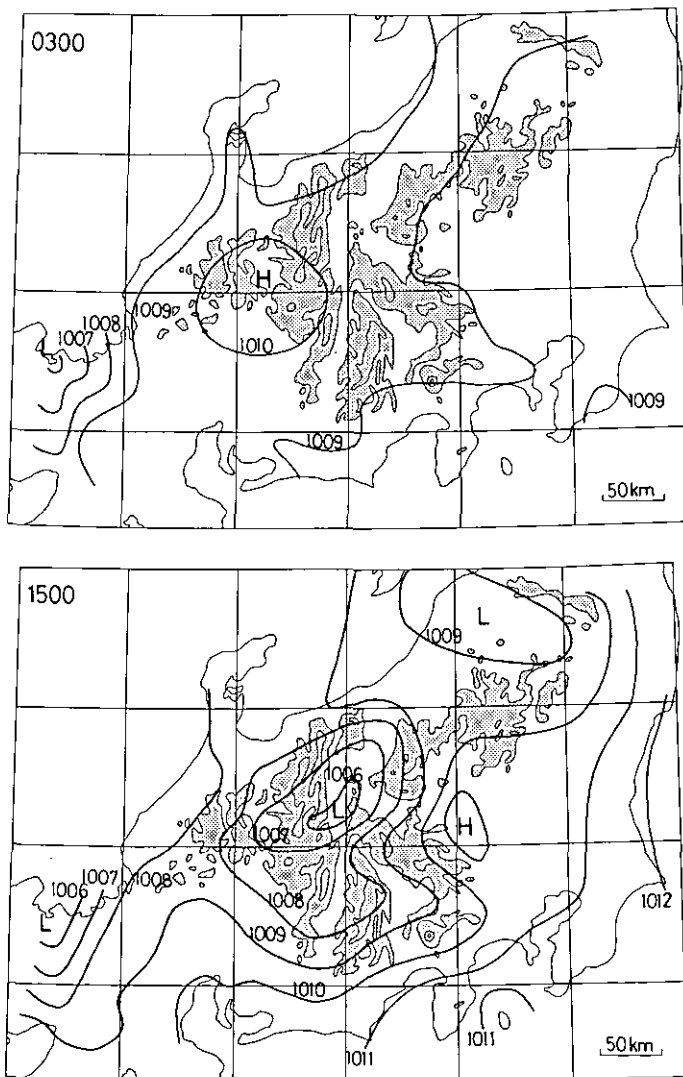


図 7 1982年7月23日の海面気圧 (mb) の分布  
 Fig. 7 Distributions of sea level pressure on 23 July 1982.  
 Numbers indicate pressure in mb

この日の15時の関東地方の地上気温の分布を図8に示す。群馬県と埼玉県西部の山沿いに21℃ほどの低温部がみられ、一方東京付近及び松本付近に27℃ほどの高温部があり、その気温差は6℃位であった。群馬県と埼玉県でみられた低温部の領域は、図7に示した高気圧の領域と一致しており、また図2に示した北西風の領域の北西端にあたり、北西風が低温域から地形的に開放された東南方向に向かって吹いていることがわかる。すなわち、群馬県の北西部に発生した冷気塊が、平野部に向かって流下したために群馬県から埼玉県にかけて北西風の領域が形成されたと考えられる。このような冷気塊が群馬県北西部に発生した原因としては、22日の夜間から23日の早朝にかけて、群馬県北西部に降水があり、さらに、この地域の23日の日中の天気が曇で、気温の上昇が妨げられたことが考えられる。

これらのことから、1982年7月23日に関東地方北西部にみられた北西風は、局地的な降水によって生じた冷気塊に起因する重力風と考えられる。Goff<sup>3)</sup>によって与えられた経験式

$$U_0 = 0.7 U_3 + 0.3 U_2$$

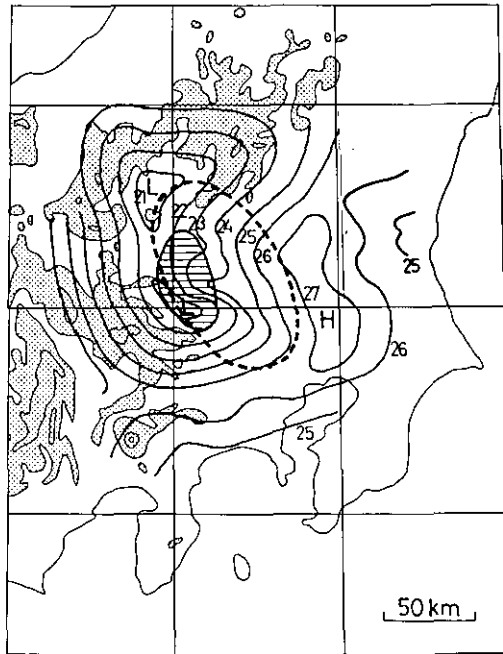


図 8 1982年7月23日の15時の気温分布(°C)

■ 気圧が高い領域    - - - 北西風の領域

Fig. 8 Distribution of air temperature at 1500JST 23 July 1982. Numbers indicate temperature in °C

■ Area of high atmospheric pressure

- - - Area of north west wind

ここに、 $U_0$ ：重力風の先端の進行速度

$U_3$ ：重力風の風速

$U_2$ ：重力風の周囲の風速

を用いて、 $U_3=4\text{ m/s}$ 、 $U_2=-2\text{ m/s}$ として北西風の領域の先端の進行速度を計算すると $2.2\text{ m/s}$ となり、前述した9時～12時の間の北西風の領域の先端の進行速度 $3.3\text{ m/s}$ とおおむね一致した。

## 7 まとめ

パイロットバルーンによる上層風観測データ及びAMeDAS、一般環境大気測定局等による地上の気象、大気汚染観測データを用いて、1982年7月23日にみられた光化学汚染気塊の関東地方から内陸の山岳地域への長距離輸送のメカニズムを検討し、次の結論が得られた。

(1) 7月23日の昼間には、松本付近に中心をもつ $-6\text{ mb}$ の熱的低気圧の発生がみられ、太平洋からの海風が長野付近まで進入した。

(2) 関東地方北西部では、地上～高度 $400\text{ m}$ に北西風の領域がみられたが、その上に、高度 $1000\text{ m}$ 位まで東風の層があり、この東風によって汚染物質が長野県東部へ輸送された。

(3) 関東地方北西部でみられた北西風は、局地的な降水によって群馬県北西部に生じた冷気塊に起因する重力風と考えられる。

すなわち、1982年7月23日には局地的な降水により関東地方北西部に重力風が発生し、このため地上データのみでは汚染物質の輸送過程を説明できなかったが、上層風データを含めて解析することにより、内陸の山岳地域への汚染物質の長距離輸送を明らかにすることができた。

## 謝 辞

ご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、並びに一般環境大気測定局のデータを提供していただいた群馬県及び埼玉県の関係部局の方々に深く感謝いたします。

## 引 用 文 献

- 1) Kurita, H., K. Sasaki, H. Muroga, H. Ueda and S. Wakamatsu (1985) : Long-range transport of air pollution under light gradient wind conditions. *J. Clim. Appl. Meteorol.*, **24** (in press).
- 2) 若松伸司・鷗野伊津志・小川 靖・鈴木 睦・村野健太郎・古塩英世・須山芳明・坂本和彦 (1985) : 大気汚染物質濃度の立体分布と発生源との関係. 国立公害研究所研究報告, 第72号, 21-65.
- 3) Goff, R. C. (1975) : Thunderstorm-outflow kinematics and dynamics. NOAA. Tech. Memo. ERL NSSL-75, 63 p.

## 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イ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, 重金属等の土壌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ミュレーション — 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, 分析及び保証値)
- 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56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 土壤環境の計測と評価に関する統計学的研究。(1983)
- 第 42 号 底泥の物性及び流送特性に関する実験的研究。(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 Orthoclaidiinae recovered 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 本流に発生するユスリカ類の分布に関する 6 月の調査成績とユスリカ亜科に属する 15 新種等の記録 —  
 — 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 多摩本流より 3 月に採集されたユスリカ科の各種について —
- 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 — 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) — 昭和54年度 特別研究中間報告。(1983)
- 第 45 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年~55年度 特別研究報告。(1983)
- 第 46 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54, 55年度 特別研究報告 第 1 分冊。(1983)
- 第 47 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54, 55年度 特別研究報告 第 2 分冊。(1983)
- 第 48 号 水質観測点の適正配置に関するシステム解析。(1983)
- 第 49 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57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 50 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (I) — 霞ヶ浦の流入負荷量の算定と評価 — 昭和55~57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 51 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (II) — 霞ヶ浦の湖内物質循環とそれを支配する因子 — 昭和55~57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 52 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (III) — 霞ヶ浦高浜入における隔離水界を利用した富栄養化防止手法の研究 — 昭和55~57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 53 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (IV) — 霞ヶ浦の魚類及び甲殻類現存量の季節変化と富栄養化 — 昭和55~57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 54 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (V) — 霞ヶ浦の富栄養化現象のモデル化 — 昭和55~57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 55 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VI) — 富栄養化防止対策 — 昭和55~57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 56 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VII) — 湯ノ湖における富栄養化とその防止対策 — 昭和55~57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 57 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VIII) — 総括報告 — 昭和55~57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 58 号 環境試料による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究 — 昭和55~57年度 特別研究総合報告。(1984)

- 第 59 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 光化学スモッグチャンバーによるオゾン生成機構の研究 — 大気中における有機化合物の光酸化反応機構の研究 — 昭和55~57年度 特別研究報告(第1分冊). (1984)
- 第 60 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 光化学エアロゾル生成機構の研究 — 昭和55~57年度 特別研究報告(第2分冊). (1984)
- 第 61 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄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55~57年度 特別研究報告(第3分冊). (1984)
- 第 62 号 有害汚染物質による水界生態系のかく乱と回復過程に関する研究 — 昭和56~58年度 特別研究中間報告. (1984)
- 第 63 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56年度 特別研究報告. (1984)
- 第 64 号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和54~56年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 65 号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Part 1. (1984)  
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響 — 第1分冊)
- 第 66 号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Part 2. (1984)  
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響 — 第2分冊)
- 第 67 号 環境中の有害物質による人の慢性影響に関する基礎的研究 — 昭和54~56年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 68 号 汚泥の土壤還元とその環境に関する研究 — 昭和56~57年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 69 号 中禅寺湖の富栄養化現象に関する基礎的研究. (1984)
- 第 70 号 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park (1984)  
Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park.  
Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park.  
(日光国立公園の湖沼のユスリカに関する研究  
— 第1部 日光国立公園の湖のユスリカの生態学的研究 —  
— 第2部 日光国立公園の湖沼に生息するユスリカ類の分類学的, 形態学的研究 —)
- 第 71 号 リモートセンシングによる残雪及び雪田植生の分布解析. (1984)
- 第 72 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系化学反応の研究. 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2) — 昭和55~57年度 特別研究報告(第4分冊). (1985)
- 第 73 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系化学反応の研究. — 昭和55~57年度 特別研究総合報告. (1985)
- 第 74 号 都市域及びその周辺に於ける自然環境に係る環境指標の開発に関する研究. 環境指標 — その考え方と作成方法 — 昭和59年度特別研究報告. (1984)

※残部なし

### 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 effects 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 hydrometeorological 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, *Myrocystis* – 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. (1981)  
 Part 3. Species of the subfamily Orthocladiinae 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 I). (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\* Experimental studies on the physical properties of mud and 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 Orthocladiinae 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 reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1979 – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 2). (1983)
- No.45\* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Outlines of special research project – 1978-1980. (1983)
- No.46\* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Research report in 1979-1980, Part 1. (1983)
- No.47\* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Research report in 1979-1980, Part 2. (1983)
- No.48\* Study on optimal allocation of water quality monitoring points. (1983)
- No.49\* The development and evaluation of remote measurement method for environmental pollution – Research report in 1982. (1984)
- No.50\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Estimation of input loading of Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.51\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – The function of the ecosystem and the importance of sediment in national cycle in Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.52\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Enclosure experiments for restoration of highly eutrophic shallow Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.53\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Seasonal changes of the biomass of fish and crustacea in Lake Kasumigaura and its relation to the eutrophication. – 1980-1982. (1984)
- No.54\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Modeling the eutrophication of Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.55\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Measures for eutrophication control. – 1980-1982. (1984)
- No.56\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Eutrophication in Lake Yunoko. – 1980-1982. (1984)
- No.57\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Summary of researches. – 1980-1982. (1984)
- No.58\* Studies on the method for long term environmental monitoring – Outlines of special research project in 1980-1982. (1984)
- No.59\* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-sulfur oxides system – Photochemical ozone formation studied by the evacuable smog chamber – Atmospheric photooxidation mechanisms of selected organic compounds – Research report in 1980-1982 Part 1. (1984)
- No.60\* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-sulfur oxides system – Formation mechanisms of photochemical aerosol – Research report in 1980-1982 Part 2. (1984)
- No.61\* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-sulfur oxides system – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 1). – Research report in 1980-1982. (1984)

- No.62\* Effects of toxic substances on aquatic ecosystems – Progress report in 1980-1983. (1984)
- No.63\* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment – Progress report in 1981. (1984)
- No.64\* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Final report in 1979-1981. (1984)
- No.65 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Part I. (1984)
- No.66 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Part 2. (1984)
- No.67\* Studies on unfavourable effects on human body regarding to several toxic materials in the environment, using epidemiological and analytical techniques – Project research report in 1979-1981. (1984)
- No.68\* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil – Research report in 1981-1983. (1984)
- No.69\* Fundamental studies on the eutrophication of Lake Chuzenji – Basic research report. (1984)
- No.70 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park – Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park. – Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park. (1984)
- No.71\* Analysis on distributions of remnant snowpack and snow patch vegetation by remote sensing. (1984)
- No.72 Studies on photochemical reactions of hydrocarbon–nitrogen oxides–sulfur oxides–system — Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere. — Research report in 1980-1982.(1985)
- No.73 Studies on photochemical reactions of hydrocarbon–nitrogen oxides–sulfur oxides–system. Final report in 1980-1982.(1985)
- No.74 A comprehensive study on the development of indices system for urban and suburban environmental quality. Environmental indices–basic notion formation.(1984)

\* in Japanese

※ out of stock