

国立公害研究所研究報告 第61号

Research Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan, No. 61, 1984.

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-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 1)

Research on the Photochemical Secondary Pollutants Formation Mechanism  
in the Environmental Atmosphere (Part 1)

昭和55~57年度 特別研究報告 (第3分冊)

Research Report in 1980-1982, Part 3

環境庁 国立公害研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

## 序

我が国における大気汚染は硫黄酸化物などの濃度については著しい改善が認められるが大気中の光化学反応による二次汚染については、高濃度オキシダントの発生などいまだ樂觀を許さない状態である。特に酸性雨の影響などについては国際的にも関心が高まっている。

研究所においては昭和52年にスモッグチャンバーを建設し、この装置を用いて、昭和52年度より3年間、特別研究として「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」を実施した。その成果は本シリーズ、第4号、第9号、第32号、第44号としてまとめられている。

これを引き継いで、昭和55年度より「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」を特別研究として取り上げた。これは前記の反応系に新しく硫黄酸化物を取り入れ、またスモッグチャンバーのほかに昭和54年に建設が完了したエアロゾルチャンバー等を加えて研究を進めてきたものである。

環境問題としての大気汚染を解明するためには、複合大気汚染ガスの光化学反応を正確に理解することが必要である。科学知識なしには正しい公害対策が立てられないことは今さら言うまでもない。スモッグチャンバーやエアロゾルチャンバーは条件を制御して複雑な現象を反復実験する上に役立った。これらによって複雑な反応の機構を明らかにし、若干の素反応については反応速度係数を求め、また二次反応生成物に及ぼす要因について量的な法則を求めることに成功した。

しかしながら、この光化学反応は極めて複雑であるので、その完全な理解のためにはなお多くの基礎的研究の積み重ねが必要である。特に行政からの緊急な要望に応ずるためには、予測や制御に役立つような方法を提供する必要がある。これは光化学反応のモデルを構築し、それによって実測とよく合うようなシミュレーションモデルを作ることに成功すればよい。

光化学反応は瞬間的に終了するのではなくて、長時間を経て進行する。このために実際には広い地域の大気の中で反応が行われることになるので、フィールドにおける実測で確かめる必要がある。

ここに印刷に付するものは昭和55年度より3年計画で実施している上記特別研究の成果で、主として1980年、1981年度に得られた結果である。第59号は複合ガス系の光化学反応機構に関するもので、スモッグチャンバーによるオゾン生成機構、大気中における有機化合物の光酸化反応機構についてまとめてある。第60号は光化学エアロゾルの生成機構でエアロゾルチャンバーによる実験成果とフィールド調査のデータを収録してある。第61号はフィールド調査の結果をモデルに

当てはめた分析，観測した汚染物質の成因の解明，首都圏地域で1981年7月に発生した高濃度オキシダントの記録と検討などを含んでいる。

なお，第59号～第61号の成果については，あらためて1冊の総合報告として出版する予定であるが，多くの方々の関心をひき，有益な助言を与えられることを期待するものである。

昭和 59 年 3 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. 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 .....	7
若松伸司・鶴野伊津志・Richard A. WADDEN	
2. 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 .....	29
鶴野伊津志・若松伸司・Richard A. WADDEN・昆野信也・古塩英世	
3. 航空機を用いた汚染気塊のラグランジュ的観測 .....	47
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	
4. 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 .....	71
若松伸司・鶴野伊津志・鈴木 睦・小川 靖・五井邦宏	
5. 主成分分析による関東地域の風の立体構造の解析 .....	83
鶴野伊津志・若松伸司・中村 晃	
6. 首都圏地域上空における大気エアロゾル中の硝酸イオン、硫酸イオン濃度 .....	101
村野健太郎・水落元之・泉 克幸・鶴野伊津志・若松伸司・小川 靖・五井邦宏	
7. 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 .....	113
鈴木 睦・若松伸司・鶴野伊津志・村野健太郎・昆野信也	

## CONTENTS

I,	Outline and significance of the studies. . . . .	1
	T. OKITA	
II.	Paper	
	1. Study on the NMHC Source Fingerprint and it's Photochemical Reactivity . . . . .	7
	S.WAKAMATSU, I.UNO and R.A.WADDEN	
	2. Evaluation of Hydrocarbon Reactivity Measured Aloft over Tokyo. . . . .	29
	I.UNO, S.WAKAMATSU, R.A.WADDEN, S.KONNO and H.KOSHIO	
	3. A Lagrangian Observation of Polluted Air Mass Using Aircraft . . . . .	47
	S.WAKAMATSU, I.UNO, M.SUZUKI, Y.OGAWA, K.MURANO, S.KONNO and H.KOSHIO	
	4. Photochemical Smog Episode Covering the Tokyo Metropolitan Area in July 1981 . . . . .	71
	S.WAKAMATSU, I.UNO, M.SUZUKI, Y.OGAWA and K.GOI	
	5. Vertical Wind Structure of Kanto Distict Using Principal Components Analysis. . . . .	83
	I.UNO, S.WAKAMATSU and A.NAKAMURA	
	6. Nitrate and Sulfate Ion Concentration in Ambient Aerosol over the Tokyo Metropolitan Area . . . . .	101
	K.MURANO, M.MIZUOCHI, K.IZUMI, I.UNO, S.WAKAMATSU, Y.OGAWA and K.GOI	
	7. Atmospheric Concentration of OH radical and its Relation to Nitrate Formation. . . . .	113
	M.SUZUKI, S.WAKAMATSU, I.UNO, K.MURANO and S.KONNO	

## 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)  
鶴野 伊津志 ( )  
小川 靖 ( )  
鈴木 睦 (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～ )  
須山 芳 明 (神奈川県公害センター)  
(昭和56年度～ )  
中村 晃 (北海道大学)  
(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名となっているが、この数の減少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。したがって今後の燃料の質、量の変化の予想を踏まえて定量的な光化学大気汚染対策を実行せねばならない。

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。また最近では広域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、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。

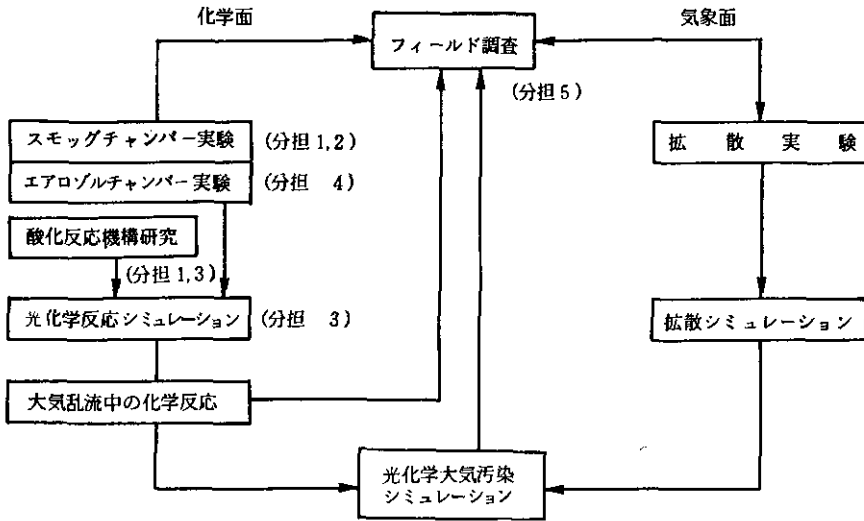


図1 研究プロジェクトの構成

本研究プロジェクトでは、図の構成の中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者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) 非メタン炭化水素の発生源における組成分布と光化学反応性の研究
- (b) 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
- (c) 航空機を用いた汚染気塊中の光化学反応機構のラグランジュ的観測
- (d) 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の調査
- (e) 主成分分析による関東地域の風の立体構造の解析



### 3. 研究結果

#### (1) 非メタン炭化水素の発生源における組成分布と光化学反応性の研究

光化学反応に関与する非メタン炭化水素は各種発生源より排出されるが、その中の重要な発生源における組成分布を多くの調査結果に基づき整理した。

主要な発生源としては自動車(ガソリン車, ディーゼル車, LPG車), ガソリン蒸気, 石油精製施設, 石油化学施設, 塗料溶剤, その他(印刷, クリーニング, 金属脱脂等)であるが, 最初の4項目については川崎市での調査結果を代表的なものとした。これらのデータは今後の光化学スモッグモデルの基礎データを与える。

以上の炭素水素の光化学反応性を評価するに SAI の CBM(Carbon bond mechanism) III モデルを用いた。このモデルでは炭化水素を炭素間の結合形態により5種に分類され, 36反応種, 75反応式から構成されている。

このモデルを用いて調べた所, 全汚染物濃度を同一にして比較した場合, 生成  $O_3$  濃度は石油化学で最大で, 次の自動車排ガスである。  $NO_x$ -NMHC- $O_{3max}$  の等値線図について石油精製とガソリン蒸気, 石油化学と自動車排ガス, 塗料溶剤とその他の発生源が各々類似している。

#### (2) 環境大気における非メタン炭化水素の光化学反応性の評価

昭和55年8月6日～7日, 昭和56年7月16～17日に首都圏域上空で航空機を用いて捕集された炭化水素のデータを用い, さらに CBM-III モデルを用いて環境大気の実効オゾン生成速度定数  $k_e$  を求めた。 $k_e$  は次に述べる  $\bar{k}_{OH}$  と共に第1分冊中に詳しく述べられているが,

$$k_e = \frac{1}{[OH]_{av} [NMHC]_0} \left( \frac{d[O_3]}{dt} \right)_{max}$$

で与えられる。平均 OH ラジカル濃度  $[OH]_{av}$  及びオゾン生成速度はモデル計算より求め, 非メタン炭化水素初期濃度  $[NMHC]_0$  は炭化水素測定値より求めた。 $k_e$  は2900～7500であって, チャンバー実験値の約2/3であった。チャンバー実験値との差はモデルに入力した炭化水素やカルボニル化合物の数が十分でなかったためとも考えられる。

非メタン炭化水素についての OH との平均反応定数  $\bar{k}_{OH}$  を求めたが,  $k_e$  と  $\bar{k}_{OH}$  の間には直線的な相関があった。また  $[O_3(max)-O_3^*]$  と  $\bar{k}_{OH}$ ,  $k_e$  の間にも直線的な相関があった。 $O_3(max)$  は CBM モデルによる最高オゾン濃度,  $O_3^*$  はオゾン実測濃度である。またオゾン濃度の変化速度の実測値は約3時間前の  $\bar{k}_{OH}$ ,  $k_e$  とよい直線的な相関関係にあることが示された。

#### (3) 航空機を用いた汚染気塊中の光化学反応過程のラグランジュ的観測

環境大気における光化学反応過程を解明するために, 航空機を用いた汚染気塊のラグランジュ的観測システムを開発した。この観測システムは, (1) 地上風, 地上汚染濃度観測, (2)

上層風観測，(3) 上空の気象と汚染物質の観測，(4) 以上のデータを観測本部においてオンライン処理する，システムより構成されている。

このシステムを用いて行われたフィールド観測の中より，都市の汚染気塊が海上に流出した1980年8月6日のデータを用いて，気塊の移流，拡散，化学変化過程を解析した。同一流跡線上の炭化水素成分の経時変化より約 $20\%h^{-1}$ の稀釈率を得た。さらに炭化水素成分比の経時変化より光化学反応で大きな役割をなすOHラジカルの平均濃度 $(2.1 \pm 0.9) \times 10^{-7} ppm$ が求まった。これは我が国の大気中で得られた最初の値であり，米国での測定値とほぼ同程度の値が得られた。前記稀釈率を用い，炭化水素や $NO_x$ の実測値より初期濃度を設定し，CBM-Ⅲモデルを用いてシミュレーションを行い，実測データと比較した。その結果，バックグラウンド(BG)濃度を零としたときにはオゾンの予測値は実測値の約75%，BG濃度をブルーム内濃度の半分の値としたときには約90%の値となった。炭化水素成分の濃度変化については，実測値と予測値は比較的一致した。

また以上の飛行時にポリテトラフルオロエチレンろ紙上にエアロゾルを捕集し，硝酸塩，硫酸塩を分析した。両者ともオゾン濃度が高まると同時に高濃度を示した。最高濃度は硝酸塩 $9 \mu g/m^3$ ，硫酸塩 $20 \mu g/m^3$ 程度であった。反応 $NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$ に基づく $NO_2$ の減衰速度(又は硝酸ガスの生成速度)の推定値 $0.192h^{-1}$ は観測値 $0.164h^{-1}$ とよく一致し， $NO_2$ より硝酸への変換が早いことが分かったが，他方エアロゾル中の硝酸塩の生成速度は $0.005h^{-1}$ であって，非常に遅かった。

#### (4) 首都圏地域における1981年7月16日，17日の光化学スモッグエピソードの調査

首都圏地域では1981年7月15日から20日にかけて連日 $0.12ppm$ 以上の高濃度オキシダントが発生し，特に7月16，17両日には各々377名，353名の被害者の届け出があり，これは1981年度のこの地域における総届け出数の98%に当たる。また7月17日に記録した地上でのオキシダント濃度 $0.21ppm$ はこの年における我が国の最高値であった。

7月16，17日両日には前節にも記載したように航空機やパイロットバルーンによる汚染物や風の立体観測が行われた。それらの観測結果より，これらの日には海陸風による汚染物の循環が観測されており，午後には東京湾海風，相模湾海風，及び鹿島灘からの風が東京都付近で収束域を形成し，この収束域の南側でオゾンが高濃度となった。流跡線解析より午前中に川崎市や横浜市を通過した気流は，午後には相模湾海風に乗り，再び内陸へ輸送されていた。この空気塊は午後9時以降陸風により再び海岸方向に移動している。このことより7月16日から18日にかけての関東地方で発生した高濃度の光化学大気汚染には，閉鎖系大気場における汚染物質の循環現象が大きく寄与し，前日から残存した汚染物の効果が大きいものと思われる。

#### (5) 主成分分析による関東地域の風の立体構造の解析

複素変数に拡張された主成分分析法を利用して，夏季の気圧傾度の弱い場合の南関東地域の海

陸風変動の立体構造を解析した。解析には南関東地域23地点で実施したパイロットバルーンによる立体観測データを用いた。

解析の結果、海陸風の変動は高度500m以下で顕著であり、変動のピークは高度200～400m付近に存在し、海岸線から内陸部に入るにつれ変動は減少し、かつ主風向が時計まわりにずれていくことが明らかにされた。

以上の事実は光化学スモッグ多発地としての南関東の地域の光化学汚染質の移流・拡散を扱う場合に重要である。

#### 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、フィールド調査の結果を中心にしてまとめた。その主な成果は発生源ごとの代表的な炭化水素組成、発生源や環境大気中の炭化水素の光化学反応性、大気中のOHラジカル濃度や硝酸ガス、硝酸塩粒子生成速度の測定、光化学スモッグエピソード時の汚染物や気流の状況、風の立体構造の解析である。

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1分冊としてまとめる予定である。

最後に以上の研究の途上で不幸病魔に倒れられた前大気環境部長 故奥田典夫博士の御冥福をお祈りしたい。

## II-1 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

### Study on the NMHC Source Fingerprint and it's Photochemical Reactivity

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

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

#### 要 旨

各種発生源から排出される炭化水素組成の測定結果並びに、環境大気中における測定結果を、総合的に評価し、5種の代表的な発生源、すなわち自動車排ガス、ガソリン蒸気、石油精製、石油化学、塗料・溶剤、についての炭化水素組成分布を作成した。炭化水素成分としては、光化学反応に深く関連する18種類を選択した。

さらにこれらの炭化水素組成分布を用いて、各種発生源から排出される炭化水素の光化学反応性をCBM-IIIモデルを用いて検討した。その結果、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、高い光化学反応性を持っていることがわかった。また、 $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_3$  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が、それぞれ類似していた。全体的な傾向としては、NMHC/ $\text{NO}_x$ が10以上ではオゾンの濃度変化は $\text{NO}_x$ 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、 $\text{NO}_x$ 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。

#### Abstract

Hydrocarbon source fingerprint for five major sources, vehicle exhaust, gasoline vapor, petroleum refinery, petro-chemical, painting solvent are estimated.

Ozone maximum value for these six fingerprint are calculated using CBM-III chemical reaction model and isopleth of ozone maximum to  $\text{NO}_x$  (0-0.1 ppm) and NMHC (0-1 ppmC) concentration are plotted. Computational results showed that

- 
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 16-2  
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.

hydrocarbons from petrochemical and vehicle exhaust have a high reactivity.

As a whole when the ratio of NMHC/NO<sub>x</sub> exceeded 10, ozone maximum concentration mainly depends on NO<sub>x</sub> and below it depends on NMHC concentration but at the low concentration level these tendency is not significant.

## 1. はじめに

光化学オキシダントの生成機構における非メタン炭化水素の定性的な役割は、主にスモッグチャンバー実験により明らかにされてきた<sup>1-2)</sup>。しかしながら実際の環境大気中における定量的な因果関係については、ほとんど解明されていない。これは、環境大気中においては気象条件が複雑なことから、非メタン炭化水素の発生源に関する情報が必ずしも十分ではないことによる。光化学オキシダントの生成機構を定量的に把握するためには、現象の物理、化学的機構をモデル化し、このモデルに、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)や非メタン炭化水素(NMHC)などの発生源情報を入力し、計算機によるシミュレーションを行う必要がある。このときの発生源情報としては、発生量と同時に、発生源組成が知られていなければならない。特に、NMHCは100種類以上の成分の存在が知られており、それぞれの成分の光化学オキシダントの生成に寄与する程度は大きく異なっている。このため、各種の発生源から環境大気中に放出されるNMHCの主要な組成分布、すなわち、発生源固有の組成分布パターンを把握する必要がある。

本論文では、これまで各種の機関で行われてきたNMHCの発生源測定データ、並びに環境大気測定データを解析し、光化学大気汚染シミュレーションに役立つ、各種発生源施設からのNMHC炭化水素組成分布を明らかにするとともに、CBM-Ⅲモデル<sup>26-28)</sup>を用いての光化学反応性の評価を行う。

## 2. 炭化水素発生源

光化学大気汚染対策に関連して、最近、炭化水素発生源に関する二つの報告書が出版された。一つは、環境庁大気保全局による「炭化水素類排出抑制マニュアル<sup>3)</sup>」であり、もう一つは、財団法人、計量計画研究所が、同じく環境庁大気保全局の委託により作成した「光化学大気汚染に係る大気汚染物質排出量モデル作成調査<sup>4)</sup>」である。これらの報告によれば、固定発生源からの排出量は、年間日本全国で114万t、移動発生源からは72万tであり、その比は約6:4であるとされている。また固定発生源の内訳は、表1のとおりであり、塗装溶剤(54.3%)、石油(14.3%)、印刷溶剤(8.7%)、石油化学(2.7%)及びその他の溶剤(20.0%)となっている。一方、光化学大気汚染の発生率が最も高い首都圏地域(一都六県)においては、固定発生源が約42万t/y、移動発生源が約20万t/yであり、その比は約7:3で、固定発生源内部の構成比率は、全国のそれとほぼ類似している。

これらのことから、炭化水素の主たる発生源は、(1)自動車、(2)給油所、(3)石油精製、

表 1 主要な固定発生源からの炭化水素類発生源別排出総量<sup>4)</sup>

Table 1 Emission of hydrocarbons from the major fixed source<sup>4)</sup>

(単位:t)

発 生 源		昭 和 48 年 度				昭 和 53 年 度				
		排 出 量	比 率 (%)	小 計	比 率 (%)	排 出 量	比 率 (%)	小 計	比 率 (%)	
石 油	プ ラ ン ト	100	—	198,000	(15.2)	100	—	162,800	(14.3)	
	精 油 所・貯 蔵 施 設	67,000	(5.2)			42,400	(3.7)			
	油 槽 所・貯 蔵 施 設	68,100	(5.2)			41,800	(3.7)			
	給 油 所	62,800	(4.8)			78,500	(6.9)			
石 油 化 学	プ ラ ン ト	69,800	(5.4)	74,700	(5.8)	27,000	(2.4)	30,600	(2.7)	
	貯 蔵 施 設	4,900	(0.4)			3,600	(0.3)			
溶 剤	塗 装	塗 料 製 造 プ ロ セ ス	1,600	(0.1)	623,500	(47.9)	1,500	(0.1)	616,500	(54.3)
		自 動 車 車 体 用	37,500	(2.9)			45,500	(4.0)		
		造 船 用	19,900	(1.5)			16,700	(1.5)		
		そ の 他	564,500	(43.4)			552,800	(48.7)		
	印 刷	インキ製造プロセス	200	—	109,800	(8.4)	100	—	98,200	(8.7)
保 護	印 刷	印 刷 プ ロ セ ス	109,600	(8.4)	295,200	(22.7)	99,100	(8.7)	226,600	(20.0)
		接 着 剤 用 溶 剤	42,500	(3.3)			32,800	(2.9)		
	そ の 他 溶 剤	金 属 等 脱 脂 用 溶 剤	85,000	(6.5)			52,800	(4.6)		
		ク リ ー ニ ン グ 用 溶 剤	116,500	(9.0)			106,000	(9.4)		
	ゴ ム 用 溶 剤	51,200	(3.9)	35,000	(3.1)					
総 計		1,301,200	(100.0)	1,301,200	(100.0)	1,135,700	(100.0)	1,135,700	(100.0)	

(4) 石油化学, (5) 塗料・溶剤, (6) 印刷その他の溶剤の6種に大別される。ここで石油を、給油所と、石油精製に分離した理由は、首都圏(一都六県)においては、石油関係の内訳が精油所及び貯蔵施設(29.5%)、油槽所及び貯蔵施設(26.0%)、給油所(44.5%)で、給油所の比率が大きく、精油所、油槽所は地域的に偏在するのに対し、給油所は均一に分布していることによる。

以下、これらの発生源についての NMHC 組成を明らかにしたい。NMHC の成分としては、光化学オキシダントの生成と特に深い関係がある18成分に着目、これらの成分の重量パーセントにより、発生源別炭化水素組成分布を求めた。

### 2.1 自動車からの炭化水素組成分布

自動車からの炭化水素発生量は、全国平均で全排出量の約40%、首都圏地域では約32%を占めている<sup>4)</sup>。自動車からの炭化水素の排出は、排出ガス中に含まれるものと、Hot soak とに大別される。Hot soak とは、自動車エンジン稼動中又は、エンジンが何らかの理由で暖められているときに生じるガソリンの蒸発である。ここでは、主に排出ガソリンに重点を置き、Hot soak についてはガソリン蒸気の炭化水素組成分布の所で取り扱う。

首都圏地域においては、自動車のうちの約8割がガソリン車で、約2割がディーゼル車であるとの報告<sup>5)</sup>があり、このほかに、LPG を使用する乗用車も無視することはできない。これら3者の排出ガス組成は、それぞれ異なっている。ガソリン車の中でも、酸化触媒などを装着した規制車と、未規制車とは、エチレンとアセチレンの組成が大きく異なり、規制車では両者ともそ

の割合が、相対的に小さい。また、ディーゼル車からのアセチレン組成割合は大きい。一方、LPG車からはプロパン、ブタン等の排出が認められる。環境庁は、「ガソリン組成の変化に対応する自動車排出ガス組成変化に関する調査<sup>6-12)</sup>」を実施し、14車種についての調査を行った。そのまとめを表2に示す。この表からもエチレン、アセチレンの比率が年次減少していることがわかる。

表 2 自動車排出ガス組成調査結果<sup>6-12)</sup>Table 2 Hydrocarbon data from vehicle exhaust<sup>6-12)</sup>

Component n (台数)	48年未規制車	48年規制適合車	50年規制適合車	51年規制適合車	53年規制適合車	
	(1800cc) 1	(1800cc) 1	(1300,1500cc) 2	(400,500cc) 2	(1600cc) 2	(1600,1800,2000x4) 6
Ethane	1.6	8.1	1.7	1.5	2.4	4.0
Ethylene	17.9	3.3	23.2	10.3	14.2	7.1
Acetylene	11.2	0.5	15.8	2.5	2.8	1.1
Propane	0.1	0.5	0.4	0.2	0.2	0.6
Propylene	5.5	1.3	3.0	4.9	1.5	2.3
i-Butane	0.4	1.9	0.9	2.2	0.8	2.9
n-Butane	1.9	8.1	3.5	8.3	3.2	11.8
i-Pentane	3.2	10.7	6.6	11.2	4.3	12.2
n-Pentane	2.3	7.0	4.3	11.0	2.7	9.5
2-M-Pentane	2.7	5.7	4.0	9.8	3.7	6.4
3-M-Pentane	1.8	3.9	2.7	7.3	4.7	5.0
n-Hexane	2.2	5.4	2.6	9.5	3.5	5.4
Benzene	11.7	16.7	16.7	4.5	12.1	10.9
Toluene	18.3	10.2	10.5	8.7	23.3	10.5
E-Benzene	4.0	6.1	1.2	1.6	4.6	1.7
p-Xylene	8.1	5.3	2.1	3.8	8.8	4.4
m-Xylene	3.3	2.4	0.4	1.4	3.3	2.0
o-Xylene	3.9	2.9	0.3	1.6	3.9	2.2
合計(重量パーセント)	100.1%	100.0%	99.9%	100.3%	100.0%	100.0%

車種は、48年車が2台、50年車が4台(うち2台は軽自動車)、51年車が2台、53年車が6台であり、1300~2000ccクラスの乗用車である。これらが、現在使用されている車の構成比率を反映しているとして、加重平均したものを表3に示す。一方、アメリカ<sup>13,14)</sup>とオーストラリア<sup>15)</sup>のデータを表4に示した。アメリカの車はトルエンの含有率が大きい傾向にある。

ディーゼル車については、炭化水素組成の実測データは少ないので信頼性の高い推定はできないが、神奈川県<sup>16)</sup>で測定したデータとアメリカでの測定値<sup>17)</sup>を用いて推定したものを表3に示す。エチレン、アセチレン、プロピレン、ブタンが高い比率となっている。

ガソリン車とディーゼル車の比率を8:2として<sup>5)</sup>、合成した炭化水素組成分布と、川崎市の公害研究所が求めた道路での実測データ<sup>18)</sup>を同じく表3に示す。

ガソリン車とディーゼル車の実測データをもとにして作成した炭化水素組成分布と実測値とは、プロパン、ブタンを除いては、よく一致しているといえる。これは、計算により求めた炭化水素組成分布が、LPG車を考慮していないことによるものであろう。以上のことから、首都圏

における自動車の炭化水素組成分布としては、川崎における道路上での実測データを用いるのが適当であると思われる。

表 3 ガソリン車とディーゼル車による炭化水素組成分布<sup>16)</sup>と川崎市における道路上の実測結果<sup>18)</sup>

Table 3 Fingerprint of gasoline and diesel vehicle<sup>16)</sup> comparing with environmental measurement value on the road of Kawasaki City<sup>18)</sup>

Component	ガソリン車	ディーゼル車	ガソリン×0.8 +ディーゼル×0.2	川崎市(道路データ)
Ethane	3.2	1.3	2.8	3.1
Ethylene	11.4	38.7	16.8	12.0
Acetylene	4.3	10.7	5.6	5.5
Propane	0.4	0.2	0.3	6.1
Propylene	2.8	13.7	5.0	5.6
<i>i</i> -Butane	2.0	10.9	2.0	4.6
<i>n</i> -Butane	7.9		8.1	15.1
<i>i</i> -Pentane	9.4	6.1	8.2	10.4
<i>n</i> -Pentane	7.3		6.4	6.0
2-M-Pentane	5.8	4.8	5.0	3.8
3-M-Pentane	4.6		4.0	2.3
<i>n</i> -Hexane	5.1		4.4	4.4
Benzene	11.4	6.5	10.4	5.6
Toluene	12.6	6.1	11.3	10.5
E-Benzene	2.5		2.0	1.6
<i>p</i> -Xylene	5.0	1.0	4.1	2.4
<i>m</i> -Xylene	2.0		1.6	
<i>o</i> -Xylene	2.3		1.9	
合計(重量パーセント)	100.0%	100.0%	99.9%	100.1%

表 4 アメリカとオーストラリアにおける自動車排出ガス炭化水素組成調査結果<sup>13-15)</sup>

Table 4 Fingerprint of vehicle exhaust reported from the U.S.A. and Australia<sup>13-15)</sup>

Component	アメリカ (1975-1977)	アメリカ (1977-1979)	オーストラリア (1980)
Ethane	5.48 (3.61)	4.60 ( 1.66)	2.02 (0.72)
Ethylene	14.63 (3.85)	10.86 ( 3.60)	16.18 (4.62)
Acetylene	6.81 (3.86)	3.38 ( 4.02)	12.57 (3.90)
Propane			0.14 (0.14)
Propylene	7.77 (2.14)	4.40 ( 1.08)	7.23 (2.31)
<i>i</i> -Butane	0.61 (0.18)	1.62 ( 0.94)	1.45 (0.44)
<i>i</i> -Butane	8.92 (3.03)	13.08 ( 7.98)	3.03 (0.86)
<i>i</i> -Pentane	9.40 (3.42)	12.05 ( 2.49)	6.94 (1.30)
<i>n</i> -Pentane	7.36 (2.62)	5.40 ( 2.36)	4.34 (1.01)
2-M-Pentane	1.08 (0.27)	3.31 ( 0.95)	3.32 (0.58)
3-M-Pentane	0.60 (0.19)	1.97 ( 0.73)	2.31 (0.43)
<i>n</i> -Hexane	0.54 (0.20)	1.18 ( 0.55)	2.75 (0.58)
Benzene	5.25 (1.50)	8.81 ( 3.43)	7.23 (1.01)
Toluene	22.21 (2.71)	20.22 (10.70)	14.74 (1.30)
E-Benzene	1.73 (0.23)	1.63 ( 0.58)	2.75 (0.29)
<i>p</i> -Xylene			
<i>m</i> -Xylene	5.33 (0.70)	5.16 ( 1.03)	9.39 (1.30)
<i>o</i> -Xylene	2.28 (0.41)	2.33 ( 0.47)	3.61 (0.58)
合計(重量パーセント)	100.00%	100.00%	100.00%

( ) : 標準偏差



## 2.2 ガソリン蒸気の炭化水素組成分布

ガソリン蒸気の主な発生源は、ガソリン貯蔵施設、給油施設、及び自動車からの Hot soak である。表 5 に神奈川県公害センターで調べた我が国におけるガソリン組成<sup>19,20)</sup>、及びオーストラリア<sup>15)</sup>とアメリカ<sup>21)</sup>での測定結果を示した。各成分ともよい一致を示している。表 6 には、

表 5 ガソリンの炭化水素組成<sup>15, 19-21)</sup>Table 5 Fingerprint of gasoline<sup>15, 19-21)</sup>

Component	日本		オーストラリア	アメリカ
	Regular	Premium	Weighted Mix	Regular
Ethane	—	—	—	—
Ethylene	—	—	—	—
Acetylene	—	—	—	—
Propane	0.08 (0.08)	0.06 (0.08)	0.18 (0.18)	0.13 (0.09)
Propylene	—	—	—	—
<i>i</i> -Butane	1.76 (0.64)	1.76 (0.76)	2.18 (0.54)	} 9.90 (1.90)
<i>n</i> -Butane	3.77 (1.30)	3.47 (0.94)	5.27 (0.73)	
<i>i</i> -Pentane	13.36 (3.67)	10.67 (2.36)	19.28 (0.91)	} 26.75 (3.89)
<i>n</i> -Pentane	10.87 (2.75)	7.47 (0.14)	10.91 (1.09)	
2-M-Pentane	10.05 (1.34)	8.50 (1.50)	8.91 (0.28)	} 21.52 (4.39)
3-M-Pentane	5.79 (0.60)	5.06 (0.78)	5.82 (0.18)	
<i>n</i> -Hexane	10.08 (1.53)	7.04 (1.10)	6.36 (0.54)	
Benzene	4.29 (0.83)	4.65 (0.69)	4.73 (0.36)	2.28 (1.77)
Toluene	16.47 (2.09)	20.38 (1.79)	17.45 (1.09)	16.68 (3.20)
E-Benzene	4.11 (0.56)	5.23 (0.61)	2.91 (0.18)	} 22.64 (5.51)
<i>p</i> -Xylene	} 14.42 (2.08)	} 19.02 (1.01)	} 10.15 (0.62)	
<i>m</i> -Xylene				
<i>o</i> -Xylene	4.95 (0.70)	6.69 (0.41)	3.79 (0.33)	
合計 (重量パーセント)	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

( ): 標準偏差

表 6 ガソリン蒸気からの炭化水素組成<sup>20, 21)</sup>Table 6 Fingerprint of gasoline vapor<sup>20, 21)</sup>

Component	日本		オーストラリア	アメリカ
	20°C	30°C	25°C	27°C
Ethane	—	—	—	—
Ethylene	—	—	—	—
Acetylene	—	—	—	—
Propane	2.06	1.67	1.94	0.40 (0.76)
Propylene	—	—	—	—
<i>i</i> -Butane	15.78	14.77	14.36	} 42.99 (6.31)
<i>n</i> -Butane	19.44	18.83	24.19	
<i>i</i> -Pentane	35.11	36.16	32.86	} 45.39 (9.09)
<i>n</i> -Pentane	12.94	13.26	13.84	
2-M-Pentane	6.06	6.52	4.53	} 9.62 (1.29)
3-M-Pentane	2.98	3.15	2.85	
<i>n</i> -Hexane	3.15	3.21	2.46	
Benzene	0.95	0.93	1.16	0.54 (0.27)
Toluene	1.02	1.01	1.29	0.94 (0.12)
E-Benzene	0.10	0.11	0.13	} 0.11 (0.09)
<i>p</i> -Xylene	} 0.27	} 0.27	} 0.26	
<i>m</i> -Xylene				
<i>o</i> -Xylene	0.14	0.11	0.13	
合計 (重量パーセント)	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

( ): 標準偏差

同じくこれらのガソリンの蒸気組成を示した。どのデータも、ブタン類とペンタン類で80%を占めている。C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>成分が少なく、*i*-ペンタンにピークがみられるのが、ガソリン蒸気からの炭化水素組成分布の特徴である。

### 2.3 石油精製施設からの炭化水素組成分布

Sextonら<sup>22)</sup>は、石油精製施設周辺における炭化水素成分の測定を行った。ここではこのデータを主に利用し、炭化水素組成分布を明らかにする。

石油精製施設の平均的な炭化水素組成分布は、以下の平均データを基礎としている。(1)石油精製施設の風下5kmにおける異なった日の6個の地上観測データ、(2)同一日における石油精製施設から風下0~3.5kmと、8~11kmにおける地上350mで得られた2回の観測の平均。

石油精製施設中の個々の施設からの炭化水素組成分布についても、アメリカのEPAが出版したマニュアル<sup>17)</sup>をもとに比較を行った。個々の施設としては、パイプやバルブ及び接手からの漏れ、ポンプシールからのもの、ドレインからの蒸発、原油及びガソリンの貯蔵ロスなどを対象としている。これらの結果をまとめて表7に示す。Sextonらのデータをもとにして求めた平均的な炭化水素組成分布と、個々の施設からの炭化水素組成分布とは、*n*-ペンタン以外のものについては、ほぼ標準偏差の範囲に入っている。しかしながら、total-ペンタンについてはほぼ同程度と見ることができよう。このことから、Sextonのデータをもとにして作成した炭化水素組成分布は合理的な値を示していると思われる。一方、表8にはこの炭化水素組成分布と並列して、

表 7 石油製精施設からの炭化水素組成<sup>17,22)</sup>

Table 7 Fingerprint of oil refinery plant<sup>17,22)</sup>

Component	Source Fingerprint	Pipe & Valve Flanges	Pump Seals	Process Drains	Crude Oil Storage	Gasoline Storage
Ethane	4.89 ( 5.48)	9.01	2.27	2.27	3.22	—
Ethylene	0.74 ( 0.71)	—	—	—	—	—
Acetylene	0.11 ( 0.12)	—	—	—	—	—
Propane	21.65 (17.36)	17.85	7.01	7.87	19.22	0.18
Propylene	0.81 ( 1.18)	0.16	—	—	—	—
<i>i</i> -Butane	4.82 ( 1.45)	11.49	1.52	6.00	11.10	0.88
<i>n</i> -Butane	17.89 ( 6.89)	28.41	15.34	19.06	24.83	3.87
<i>i</i> -Pentane	17.13 ( 5.46)	12.11	12.50	13.47	13.36	—
<i>n</i> -Pentane	7.45 ( 1.84)	11.96	21.02	16.00	12.05	21.43
2-M-Pentane	7.34 ( 7.11)	2.48	10.42	16.26	6.08	—
3-M-Pentane	4.40 ( 4.62)	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Hexane	3.67 ( 2.62)	5.28	20.83	15.87	5.61	28.64
Benzene	1.41 ( 1.10)	0.16	0.95	3.20	2.86	4.22
Toluene	4.77 ( 2.86)	0.78	5.68	—	1.67	17.05
E-Benzene	0.60 ( 0.35)	—	—	—	—	—
<i>p</i> -Xylene	} 1.46 ( 0.77)	} 0.31	} 2.46	—	—	} 23.73
<i>m</i> -Xylene				—	—	
<i>o</i> -Xylene				0.86 ( 0.78)	—	
合計(重量パーセント)	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

( ) : 標準偏差

表 8 川崎市における石油製精施設周辺の環境測定結果<sup>18)</sup>と、アメリカにおける測定値<sup>22)</sup>との比較Table 8 Environmental data at near the oil refinery plant in Kawasaki City<sup>18)</sup> and data from the U.S.A.<sup>22)</sup>.

Component	アメリカ	川崎市(扇町)
Ethane	4.9	3.0
Ethylene	0.7	2.9
Acetylene	0.1	1.6
Propane	21.7	20.3
Propylene	0.8	2.8
<i>i</i> -Butane	4.8	6.7
<i>n</i> -Butane	17.9	16.1
<i>i</i> -Pentane	17.1	14.4
<i>n</i> -Pentane	7.5	6.9
2-M-Pentane	7.3	3.7
3-M-Pentane	4.4	2.1
<i>n</i> -Hexane	3.7	5.0
Benzene	1.4	4.3
Toluene	4.8	7.1
<i>E</i> -Benzene	0.6	1.0
<i>p</i> -Xylene	} 1.5	} 1.3
<i>m</i> -Xylene		
<i>o</i> -Xylene		
合計(重量パーセント)	100.1%	100.1%

我が国の実測データを示した。これは、川崎市公害研究所が測定した結果であるが、川崎市扇町の石油製精施設周辺での平均的値である<sup>18)</sup>。

両者は非常によく一致している。よって、我が国の石油製精施設の炭化水素組成分布として、川崎市扇町での観測データを使用することは妥当であり、その信頼性も高い。プロパンと*n*-ブタン、*i*-ペンタンが高いのが、石油製精施設からの炭化水素組成分布の特徴である。

#### 2.4 石油化学施設からの炭化水素組成分布

石油化学施設からの炭化水素組成については合理的な推定ができるほどデータの蓄積がない。石油化学施設の中でもエチレンの生産プラントが、我が国では主要な部分を占めるため、川崎市千鳥町において川崎市の公害研究所が測定した、エチレン生産プラント周辺の平均値<sup>18)</sup>を用いることにしたい。その測定結果を表9に示す。当然のことながら、エチレンに大きなピークを持ち、次いで*i*-ペンタンが高い値となっている。

#### 2.5 塗料・溶剤からの炭化水素組成分布

塗料・溶剤は、固定発生源からの炭化水素排出量の約半分を占めるため重要である。大阪府公害監視センターの山崎ら<sup>23)</sup>は、ガスクロマトグラフを用いて各種塗料中の溶剤成分を分析した。ここでは、この結果の中から、今回の解析対象とする18成分に該当する濃度のみを用いて、炭化水素組成分布を求める。使用したデータは25の実測値である。塗料・溶剤の炭化水素組成分布の

表 9 石油化学施設周辺の環境測定結果<sup>18)</sup>(川崎市千鳥町)Table 9 Environmental data at near the petro-chemical plant (Chidoricho, Kawasaki City)<sup>18)</sup>

Component	川崎市(千鳥町)
Ethane	3.0
Ethylene	49.9
Acetylene	1.8
Propane	4.3
Propylene	3.9
<i>i</i> -Butane	2.6
<i>n</i> -Butane	5.4
<i>i</i> -Pentane	4.0
<i>n</i> -Pentane	2.8
2-M-Pentane	1.5
3-M-Pentane	1.1
<i>n</i> -Hexane	4.3
Benzene	3.4
Toluene	7.6
E-Benzene	1.6
<i>p</i> -Xylene	} 1.7
<i>m</i> -Xylene	
<i>o</i> -Xylene	1.1
合計(重量パーセント)	100.0%

特徴は、トルエン、エチルベンゼン及びキシレンにあり、これらで全体のほぼ100%を占める。これら25例の塗料・溶剤を12品種に分類し、それぞれの品種の生産量比率を用いて加重平均し、炭化水素組成分布とした。トルエン、エチルベンゼン、キシレンに限定した56年見通しの品種別生産量<sup>4)</sup>と今回対象とした12品種(エナメルと合成樹脂系その他、を除外したもの)の生産量比率、及び計算結果を表10(a), (b)に示す。同じく表10(b)に、神奈川臨海地区大気汚染調査協議会による自動車塗装施設、並びに造船施設における実測値を示した<sup>24)</sup>。いずれも、これら3種の成分が9割を占めているのがわかる。3種以外の物質濃度は、施設周辺の環境濃度と考えられるため、これらの物質濃度を無視してデータを修正した値を同じく表10-(b)に示した。3種の炭化水素成分の比率は、推定値と実測値とではほぼ一致した値を示している。これらのことから、この推定により求めた炭化水素組成分布は信頼性のある値であるといえる。

## 2.6 その他の発生源からの炭化水素組成分布

炭化水素の発生源は、広範な分野にわたるため、これまでに述べた5種の主要発生源以外にも、印刷、クリーニング用溶剤、金属等脱脂用溶剤などからの発生源を考慮する必要がある。これらの施設は主に都心部に集中しており、例えば一都六県の出版印刷業のうち8割以上が、東京23区内に集中している<sup>4)</sup>。しかし、これら個々の施設からの炭化水素組成は、必ずしも十分に把握されているとはいえない。ここでは便宜的に、これらの発生源及び都市生活において発生すると思われる炭化水素の平均的な組成の一例として、東京都公害研究所より測定された<sup>25)</sup>、首都圏(都公研、大田、立川の平均)のデータを表11に示す。

表 10 (a) 塗料の品種別生産量<sup>3)</sup>, (b) 塗料使用施設周辺の環境測定結果<sup>24)</sup>と(a)のデータと、個々の塗料実測結果<sup>23)</sup>をもとにして推定した炭化水素組成分布の比較

Table 10 (a) Production rate of solvents<sup>3)</sup>  
(b) Environmental data at near the painting facilities<sup>24)</sup> and estimated fingerprint from (a) and individual paint's hydrocarbon fingerprint.<sup>23)</sup>

(a)

H C 発生源となる品種別生産量(56年見直し) (トルエン, エチルベンゼン, キシレンに限る)	t/y	%
ラッカー (クリヤー)	17,000	2.3
(エナメル)	36,000	
電気絶縁塗料	26,000	3.5
合成樹脂塗料		
アルキド樹脂系		
ワニス, エナメル	69,000	9.3
調合ペイント	92,000	12.5
アミノアルキド樹脂系	124,000	16.8
ビニル樹脂系	44,000	6.0
アクリル樹脂系	102,000	13.8
エポキシ樹脂系	70,500	9.6
ウレタン樹脂系	49,500	6.7
ポリエステル樹脂系	21,000	2.8
さび止めペイント	93,000	12.6
塩化ゴム系	30,000	4.1
合成樹脂系その他	98,000	100.0%
合計	872,000	

(b)

Component	自動車塗装施設			造船施設	
	推定値	実測値	修正値	実測値	修正値
Ethane	0	0.3	0	0.7	0
Ethylene	0	1.0	0	1.0	0
Acetylene	0	0.6	0	1.2	0
Propane	0	0.7	0	1.2	0
Propylene	0	0.4	0	0.4	0
<i>i</i> -Butane	0	0.7	0	0.6	0
<i>n</i> -Butane	0	0.7	0	1.1	0
<i>i</i> -Pentane	0	0.5	0	1.1	0
<i>n</i> -Pentane	0	0.4	0	0.8	0
2-M-Pentane	0	0.2	0	0.5	0
3-M-Pentane	0	0.1	0	0.2	0
<i>n</i> -Hexane	0	0.4	0	0.7	0
Benzene	0	0.3	0	0.7	0
Toluene	25.7	6.2	6.6	18.8	20.9
E-Benzene	32.6	26.3	28.0	32.5	36.2
<i>p</i> -Xylene	} 30.3	13.4	14.3	8.7	9.7
<i>m</i> -Xylene		30.6	32.5	19.9	22.2
<i>o</i> -Xylene		11.5	18.5	9.9	11.0
合計(重量パーセント)	100.1%	100.2%	100.0%	100.0%	100.0%

表 11 東京都における環境測定結果<sup>25)</sup>Table 11 Environmental data measured in Tokyo<sup>25)</sup>

Component	東京都			
	都公研	太田	立川	東京都平均
Ethane	2.5	2.3	3.0	2.4
Ethylene	6.9	5.8	4.7	6.1
Acetylene	3.3	3.0	5.0	3.4
Propane	4.8	6.7	6.4	5.5
Propylene	1.6	3.4	0.1	2.2
<i>i</i> -Butane	2.8	2.4	3.2	2.6
<i>n</i> -Butane	6.6	5.7	7.6	6.2
<i>i</i> -Pentane	6.7	6.4	10.0	6.7
<i>n</i> -Pentane	4.0	3.7	4.7	3.8
2-M-Pentane	3.8	3.2	2.3	3.5
3-M-Pentane	2.3	2.9	0.8	2.5
<i>n</i> -Hexane	4.2	4.7	3.5	4.5
Benzene	5.9	6.3	2.9	5.9
Toluene	24.4	25.6	24.8	25.2
E-Benzene	2.8	5.0	4.6	3.9
<i>p</i> -Xylene	} 6.6	} 9.0	} 12.1	} 8.0
<i>m</i> -Xylene				
<i>o</i> -Xylene	10.7	3.7	4.3	7.5
合計 (重量パーセント)	99.9%	99.8%	100.0%	99.9%

## 2.7 各種発生源からの炭化水素組成分布のまとめ

2.1 から 2.6 で議論した 5 種の炭化水素組成分布を 18 成分についてまとめ、マトリックスとして表 12 に示した。この炭化水素組成分布を用いることにより、発生源と環境濃度との因果関係を明らかにすることが可能となった。

表 12 炭化水素発生源組成分布

Table 12 Hydrocarbon Source fingerprint (weight %)

Component	Vehicle Exhaust	Gasoline Vapor*	Petroleum Refinery	Petro Chemical	Solvent <sup>‡</sup>
Ethane	3.1 (1.18)	0.0 (0.00)	3.0 (1.16)	3.0 (1.53)	0.0
Ethylene	12.0 (0.55)	0.0 (0.00)	2.9 (0.73)	49.9 (1.73)	0.0
Acetylene	5.5 (0.39)	0.0 (0.00)	1.6 (0.64)	1.8 (0.79)	0.0
Propane	6.1 (0.75)	1.8 (0.61)	20.3 (2.59)	4.3 (1.11)	0.0
Propylene	5.6 (0.54)	0.0 (0.00)	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	15.1 (0.87)	19.1 (0.17)	16.1 (1.17)	5.4 (1.18)	0.0
<i>i</i> -Pentane	10.4 (0.57)	35.7 (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-M-Pentane	3.8 (0.53)	6.3 (0.18)	3.7 (1.96)	1.5 (0.74)	0.0
3-M-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
E-Benzene	1.6 (0.56)	0.1 (0.50)	1.0 (0.82)	1.6 (1.06)	32.6
<i>p,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	100.1%	99.9%	100.1%	100.0%	100.1%

Note: \* evaluated at 25°C.

‡ estimated value from several painting solvent

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

### 3. 光化学反応性評価

#### 3.1 光化学シミュレーションモデル

炭化水素濃度の発生源コントロールを行うに当たり、それぞれの発生源が光化学反応に及ぼす影響を明らかにしておく必要がある。すなわち、光化学反応性の検討がなされねばならない。

混合系の炭化水素の光化学反応性の検討には、一般化モデル(Generalized model)が適当である。この種のモデルとしては、Whittenら<sup>26)</sup>により開発されたCBM(Carbon Bond Mechanism)モデルがある。CBMはその後、CBM-II<sup>27)</sup>へと改良され、最近CBM-III<sup>28)</sup>が発表された。

CBM-II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反応定数を持つ反応スキーム群から構成されている。炭化水素は炭素間の結合形態により、(1)一重結合炭素原子(PAR)、(2)高反応性の二重結合炭素原子(OLE)、(3)低反応性の二重結合炭素原子(ETH)、(4)反応性のあるアロマティック環(ARO)、(5)カルボニル基(CARB)に分類される。CBM-IIIは、トルエンとキシレンのexplicitな反応機構を取り入れるため、AROで代表される反応系に改良がなされている。また、光反応性の高いdicarbonyl(例えば methyl glyoxal)の反応を取り入れ、無機反応定数が一部変更され、HONOの反応が加えられている。CBM-IIは30反応種、65反応式、CBM-IIIは、36反応種、75反応式から構成される。

このモデルを用いて、各種発生源から排出される炭化水素成分の光化学反応性を検討してみることにする。実際の解析に先立って、まずCBMモデルの適合性チェックを、スモッグチャンバーデータを用いて行う。

#### 3.2 CBMモデルの適合性チェック

再現シミュレーションの対象として、SAPRC<sup>29)</sup>より報告されたチャンバ実験データを用いた。実験条件を詳細に再現するため、チャンバー内のサンプリングによる希釈率を考慮した。CBM-IIではO<sub>3</sub>の壁面吸着を与え、HONOの壁面効果は考えなかった。またCBM-IIIでは、O<sub>3</sub>の他にNO<sub>2</sub>の壁面吸着を考慮した。これらのパラメーターや反応定数、諸物理条件はすべて報告書に従って設定した。

計算はスモッグチャンバーデータ中から7成分の炭化水素混合系を11ラン選択し、400分間行った。計算例を図1に示す。実験値と計算値を比較するために、最大O<sub>3</sub>濃度 $[O_3]_{max}$ 、最大O<sub>3</sub>濃度出現時刻 $T[O_3]_{max}$ 、O<sub>3</sub>濃度最大増加率 $(d[O_3]/dt)_{max}$ を指標とし、それぞれに関し実験値と計算値の相関関係を調べた。 $[O_3]_{max}$ に関しては、CBM-IIIの方が相関が良好で、傾きも1に近く再現性がよい。 $T[O_3]_{max}$ では両者とも相関が極めて高く、再現性もよい。 $(d[O_3]/dt)_{max}$ については、CBM-IIIによる傾き0.8に対し、CBM-IIによる傾きは0.6であり、CBM-IIIの方が再現性に関し優れていた。これらの関係を図2～4に示す。

一方NO<sub>2</sub>最大濃度 $[NO_2]_{max}$ 、NO<sub>2</sub>最大濃度出現時刻 $T[NO_2]_{max}$ 、についての計算値と実験

値の比較を図5, 6に示したが, CBM II, III, 両モデルともに良好な結果となっている。

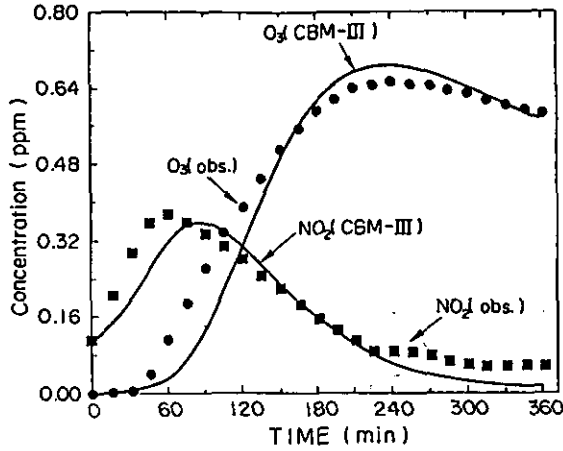


図 1 CBM-IIIモデル<sup>26-28)</sup>とチャンバーデータとの比較(EC-237)<sup>29)</sup>

Fig. 1 Comparison between the calculated value using CBM III model<sup>26-28)</sup> and smog chamber data (EC-237)<sup>29)</sup>

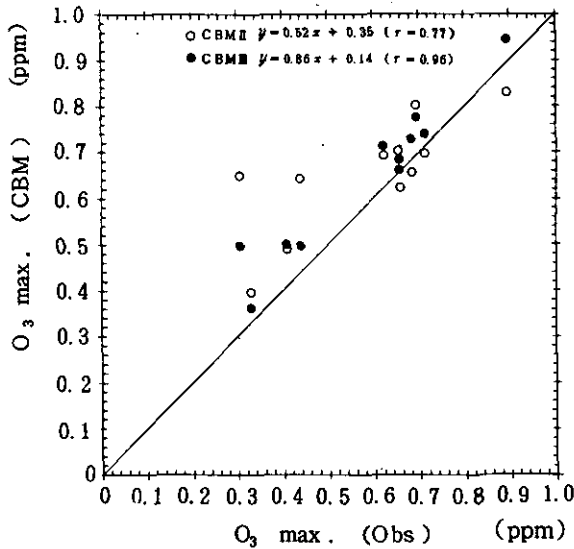


図 2 CBM-II, IIIモデルによる最大O<sub>3</sub>濃度計算結果とチャンバー実験による最大O<sub>3</sub>濃度の比較

Fig. 2 Comparison between the calculated value of O<sub>3,max.</sub> using CBM II, III models and smog chamber data



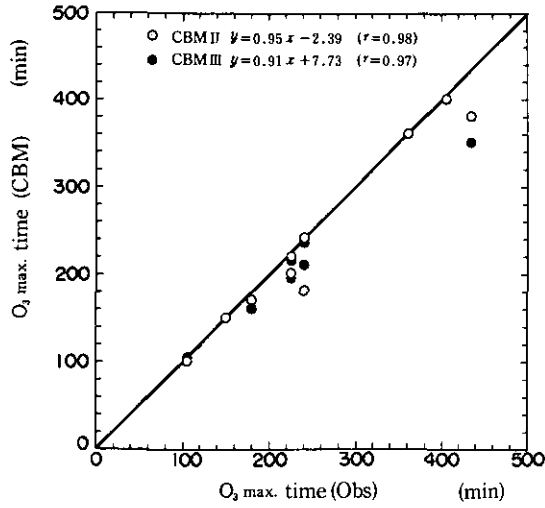


図 3 CBM-II, IIIモデルによる最大  $O_3$ 濃度出現時刻とチャンバーデータとの比較  
 Fig. 3 Comparison between the calculated value of the time  $O_{3,max}$  using CBMII, III models and smog chamber data

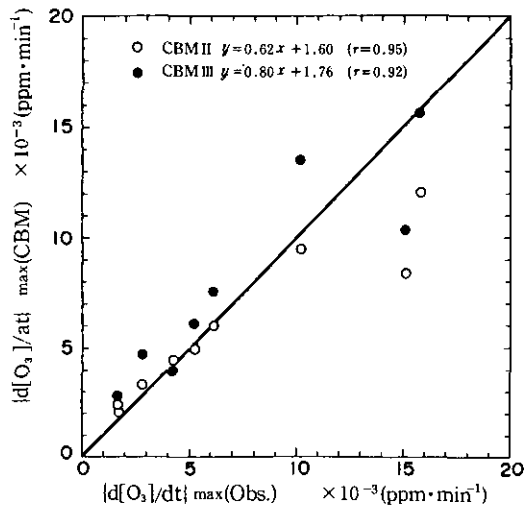


図 4 CBM-II, IIIモデルによる計算結果とチャンバー実験による  $O_3$ 濃度最大増  
 加率の比較  
 Fig. 4 Comparison between the calculated value of  $\{d[O_3]/dt\}_{max}$  using CBMII, III models and smog chamber data

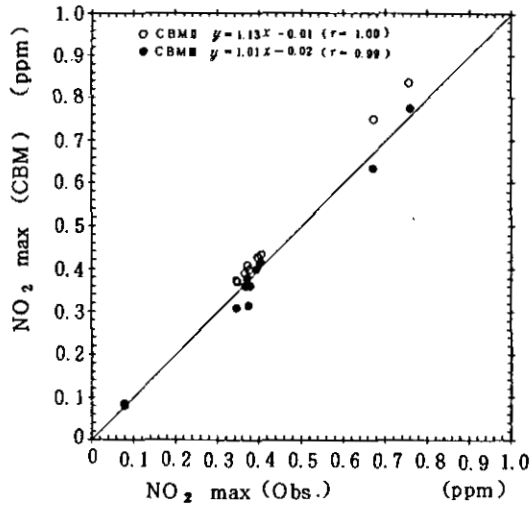


図 5 CBM II, IIIモデルによる最大NO<sub>2</sub>濃度とチャンバー実験による最大NO<sub>2</sub>濃度の比較

Fig. 5 Comparison between the calculated value of NO<sub>2</sub> max using CBM-II, III models and smog chamber data

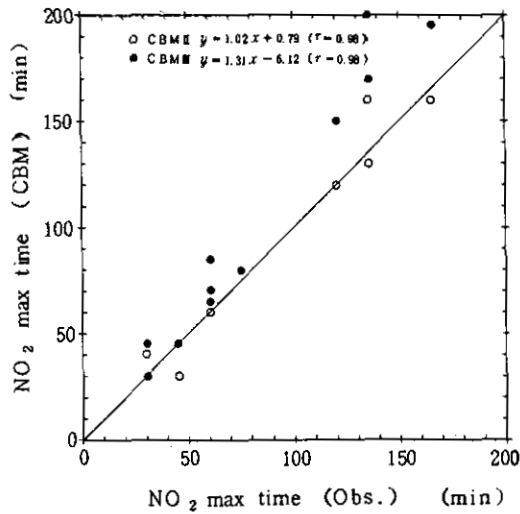


図 6 CBM-II, IIIモデルによる最大NO<sub>2</sub>濃度出現時刻とチャンバーデータとの比較

Fig. 6 Comparison between the calculated value of the time NO<sub>2</sub> max using CBM-II, III models and smog chamber data

以上のことから、CBM-Ⅲモデルは十分な精度と信頼性を持っていることが明らかになったので、各種発生源からの光化学反応性検証のための光化学反応モデルとして使用することは妥当である。

### 3.3 各種発生源施設からの炭化水素成分の光化学反応性評価

各種発生源から排出される炭化水素成分の光化学反応性を検討するために、CBM-Ⅲモデルを用いて反応シミュレーションを行った。反応計算における初期濃度及び計算パラメーターは以下のとおりである。

---

反 応 モ デ ル ;	CBMⅢモデル	
初 期 濃 度 ;	NMHC	0.0~1.0ppmC
	NO <sub>x</sub>	0.0~0.1ppm (NO:NO <sub>2</sub> =9:1)
	HCHO	0.01ppm
	HNO <sub>2</sub>	0.00185ppm*
NO <sub>2</sub> の光分解速度定数 ;	K <sub>1</sub> =0.4min <sup>-1</sup>	
計 算 方 法 ;	GEAR 法	
計 算 最 大 時 間 ;	1200min	

---

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

CBM-Ⅲモデルを使用するためには、炭化水素組成分布に用いた18成分の炭化水素成分を、オレフィン(OLE)、パラフィン(PAR)、アロマティック(ARO)、カルボニル(CARB)、エチレン(ETH)及び非反応性物質(UNREAC)の6種にまとめる必要がある。各成分の分割方法を表13に示す。各種のNO<sub>x</sub>とNMHCの組合せについてシミュレーションを行った。計算は図7に示す48ケースについて実施し、これらのデータを内挿処理し、等値線を求めた。それぞれの発生源についてのオゾン最大値の計算結果を図8~図13に示す。

石油化学からの発生源が最も高濃度のオゾンを生じ、2番目は自動車排ガスとなっている。等値線の形態は、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の平均値とが、それぞれ似た形となっている。全体を通して特徴的なことは、NO<sub>x</sub>とNMHCの濃度比が、1:10の45°の直線を境に、等値線の形態が異なっていることである。すなわち、NMHC/NO<sub>x</sub>が10以上の場合は、オゾンの濃度変化は主にNO<sub>x</sub>に依存し、逆の場合は、

NMHC に依存する。しかし、NMHC が約0.3ppmC、NO<sub>x</sub> が約0.03ppm 以下の低濃度領域においては、この関係は認められない。

表 13 炭化水素成分の6種のグループへの分解(CBM モデル)<sup>27)</sup>

Table 13 Method of hydrocarbon data summing up for CBM-III model

Component	Carbon Number	Species Profiles by Bond Group					
		OLE	PAR	ARO	CARB	ETH	UNR
Ethane	2						2
Ethylene	2					1	
Acetylene	2						1
Propane	3		1.5				1.5
Propylene	3	1	1				
i-Butane	4		4				
n-Butane	4		4				
i-Pentane	5		5				
n-Pentane	5		5				
2-M-Pentane	6		6				
3-M-Pentane	6		6				
n-Hexane	6		6				
Benzene	6						6
Toluene	7		1	1			
E-Benzene	8		2	1			
p-Xylene	8		2	1			
m-Xylene	8		2	1			
o-Xylene	8		2	1			

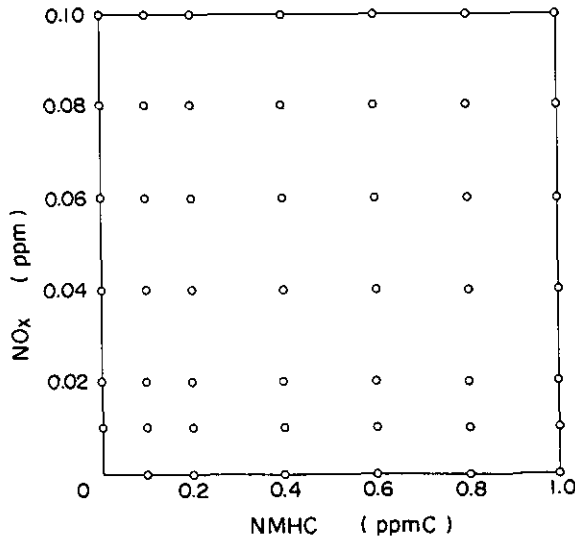


図 7 NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3,max</sub> の計算ポイント

Fig. 7 Mesh point of calculation for the NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3,max</sub> relationship

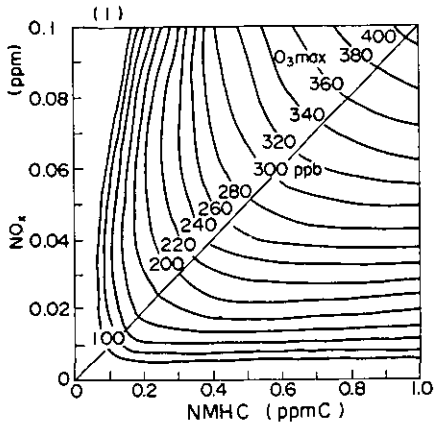


図 8 自動車排ガスに関する  
NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub>·max の関係

Fig. 8 NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub>·max relationship  
for the vehicle exhaust

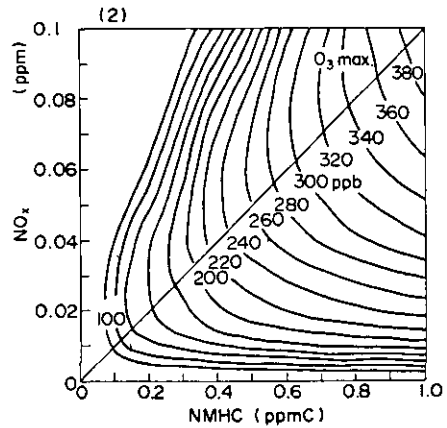


図 9 ガソリン蒸気に関する  
NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub>·max の関係

Fig. 9 NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub>·max relationship  
for the gasoline vapor

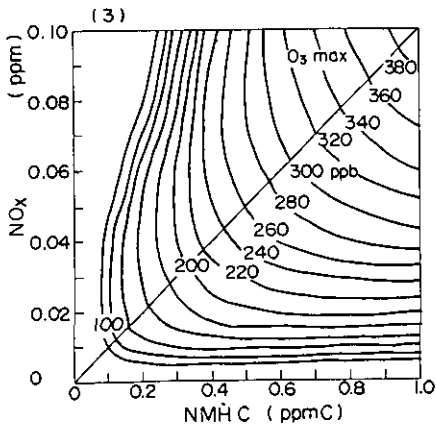


図 10 石油精製に関する  
NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub>·max の関係

Fig. 10 NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub>·max relationship  
for the petroleum refinery

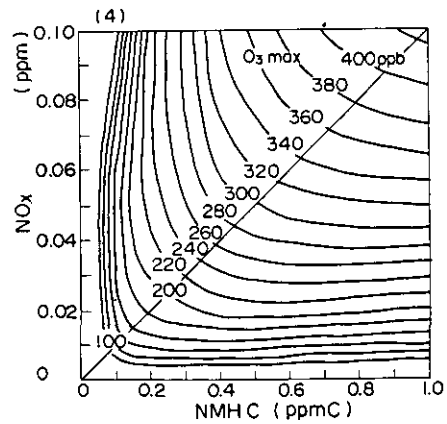


図 11 石油化学に関する  
NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub>·max の関係

Fig. 11 NO<sub>x</sub>-NMHC-O<sub>3</sub>·max relationship  
for the petrochemical facilities

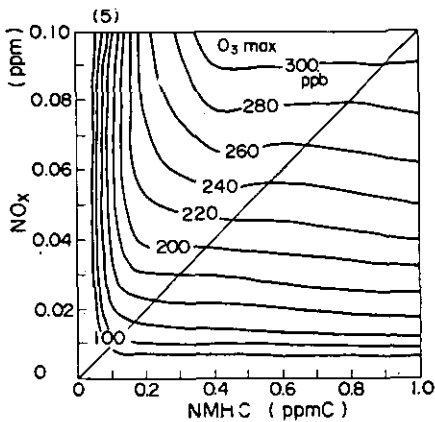


図 12 塗料・溶剤に関する  
 $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_3 \cdot \text{max}$  の関係  
 Fig. 12  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_3 \cdot \text{max}$  relationship  
 for the painting solvents

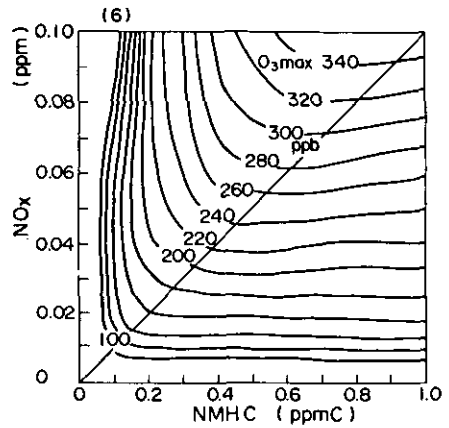


図 13 東京都における環境測定データに関  
 する  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_3 \cdot \text{max}$  の関係  
 Fig. 13  $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_3 \cdot \text{max}$  relationship for  
 the environmental data measured  
 in Tokyo Metropolitan Area

#### 4. まとめ

各種発生源から排出される炭化水素組成の測定結果並びに、環境大気中における測定結果を、総合的に評価し、5種の代表的な発生源、すなわち自動車排ガス、ガソリン蒸気、石油精製、石油化学、塗料・溶剤、についての炭化水素組成分布を作成した。炭化水素成分としては、光化学反応に深く関連する18種類を選択した。

さらにこれらの炭化水素組成分布を用いて、各種発生源から排出される炭化水素の光化学反応性をCBM-Ⅲモデルを用いて検討した。その結果、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、高い光化学反応性を持っていることがわかった。また、 $\text{NO}_x$ -NMHC- $\text{O}_3 \cdot \text{max}$ 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・溶剤とその他が、それぞれ類似していた。全体的な傾向としては、NMHC/ $\text{NO}_x$ が10以上ではオゾンの濃度変化は $\text{NO}_x$ 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、 $\text{NO}_x$ 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。

ここで得られた5種の代表的発生源からの炭化水素組成分布は、光化学大気汚染シミュレーション計算における、発生源サブモデルとして利用可能である。各種の発生源が、光化学大気汚染現象全体に及ぼす寄与率を正しく把握するためには、本論文で解明した光化学反応性のほかに、それぞれの発生源からの炭化水素排出動態(総排出量、排出時刻変化など)、最高オゾン出現に要

する時間、などを総合的に判定する必要がある。

## 謝 辞

炭化水素発生源に関する資料を利用させていただきました。環境庁、神奈川県、川崎市、横浜市、横須賀市、東京都、大阪府の関係各位に深謝の意を表します。また各種発生源から排出される炭化水素成分の光化学反応性評価に当たって、御協力いただきました日本科学技術研修所・筑波情報センターの間島政紀氏に心から御礼申し上げます。

## 引 用 文 献

- 1) 国立公害研究所(1978) : 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. 国立公害研究所研究報告, 第4号, 97p.
- 2) 国立公害研究所(1979) : スモッグチャンバーによる炭化水素—窒素酸化物系光化学反応の研究—昭和53年度中間報告. 国立公害研究所研究報告, 第9号, 148p.
- 3) 環境庁大気保全局(1982) : 炭化水素類排出抑制マニュアル. 行政.
- 4) 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)
- 5) 東京都環境保全局(1982) : 東京都内自動車交通量及び自動車排ガス排出量算出調査報告書.
- 6) 日本公衆衛生協会(1974) : 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—炭化水素組成の分析—. (昭和48年度環境庁委託事業報告書)
- 7) 同上(1975) : 同上(昭和49年度報告書)
- 8) 日本能率協会(1976) : 同上(昭和50年度報告書)
- 9) 同上(1977) : 同上(昭和51年度報告書)
- 10) 同上(1978) : 同上(昭和52年度報告書)
- 11) 同上(1979) : 同上(昭和53年度報告書)
- 12) 同上(1980) : 同上(昭和54年度報告書)
- 13) Black, F. and L. High (1977): Automotive hydrocarbon emission patterns in the measurement of nonmethane hydrocarbon emission rates. Paper 770144, Society of Automotive Engineers Meeting, Feb. 28–March 4, 1977, Detroit.
- 14) Black, F. and L. High (1980): Passenger Car Hydrocarbon Emission Specification. EPA-600/2-80-085, May 1980.
- 15) Nelson, P.F., S.M. Quigley and M.Y. Smith (1983): Sources of atmospheric hydrocarbons in Sydney: A quantitative determination using a source reconciliation technique. Atmos. Environ., 17, 439-449.
- 16) 須山芳明・櫻村広秋・中沢誠・才木義夫(1983) : ディーゼル自動車からの成分別炭化水素排出量. 神奈川県公害センター年報, 第15号, 27.
- 17) EPA, (1980): Volatile Organic Compound (VOC) Species Data Manual. 2nd edition, EPA-450/4-80-015, July, 1980.
- 18) 神奈川県環境部(1981) : 神奈川県大気汚染調査報告書, 第23報, 36-56.

- 19) 神奈川県公害センター(1982) : 市販ガソリンの炭化水素成分及びガソリンの温度変化による蒸発炭化水素成分の変動. 神奈川県大気汚染調査報告書, 第24報, 94-99.
- 20) 樫村広秋・須山芳明・才木義夫・山本明夫・永見康二(1983) : 自動車へのガソリン給油時における炭化水素排出量. 大気汚染学会誌, 18(5), 432-438.
- 21) EPA (1980): Northeast Corridor Regional Modeling Project-Determination of Organic Species Profiles for Gasoline Liquids and Vapors. EPA-450/4-80-036a, December 1980.
- 22) Sexton, K. and H. Westbery (1983): Photochemical Ozone Formation from Petroleum Refinery Emission, *Atmos. Environ.*, 17, 467-475.
- 23) 山崎良明・山崎裕康・山下賢司・山堀美知子・宮本弘子・桑田一弘(1981) : ガスクロマトグラフ法による塗料中の溶剤成分の分析. 公害と対策, 17, 1121-1129.
- 24) 神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会(1982) : 神奈川県臨海地区大気汚染調査報告書(昭和56年度).
- 25) 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.
- 26) 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.
- 27) Whitten, G.Z., J.P. Killus and H. Hogo (1980): Modeling of simulated photochemical smog with kinetic mechanism Volume 1. Final report. EPA-600/3-80-028a, 1980.
- 28) Killus, J.P., G.Z. Whitten (1982): A New Carbon-bond mechanism for Air Quality Simulation Modeling. EPA-600/3-82-041, 1982. (PB82-258997)
- 29) Pitts, J.N. (1979): Mechanism of photochemical reactions in urban air, Final report. EPA-600/3-79-110, 1979.



## II-2 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

### Evaluation of Hydrocarbon Reactivity Measured Aloft over Tokyo

鶴野伊津志<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 KANNO<sup>3</sup> and Hideyo KOSHIO<sup>1</sup>

#### 要旨

東京都市域の上空で測定された環境大気中の炭化水素成分の光化学反応性の評価を行った。反応性の尺度としては、炭化水素成分と OH ラジカルとの反応速度定数との積和  $\bar{k}_{OH}$ 、実効オゾン生成速度  $k_e$ 、及び最大オゾン濃度  $O_{3(max)}$  の三つを用いた。なお、 $k_e$ 、 $O_{3(max)}$  は光化学反応モデル CBM-Ⅲを利用して得た。

1日6回行われた RUN ごとの平均値を用いることで東京上空における平均的な反応性の時間変化を把握できた。その結果、 $\bar{k}_{OH}$  と  $k_e$  は、それぞれ、オゾン生成ポテンシャル、 $[O_{3(max)} - O_3^*]$  (ただし、 $O_3^*$  は初期濃度)、の間に直線性が存在すること、また、時間遅れを考慮するとオゾン生成速度  $\Delta O_3^* / \Delta t$  ととも相関があり、光化学反応性の尺度としての  $\bar{k}_{OH}$  と  $k_e$  の有効性が確認できた。

#### Abstract

An reactivity study of ambient hydrocarbon data is described. The aim of the investigation was to evaluate the potential usefulness of reactivity measures. In this

- 
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 16-2  
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, Kamiookubo higashi 639, Urawa, Saitama, 335, Japan.
  4. 昭和54年度～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.

paper, we used the measure of reactivity, such as OH-hydrocarbon reaction constant  $\bar{k}_{OH}$ , the effective ozone formation rate constant  $k_e$  and the simulated ozone maximum  $O_3(\max)$ . The determination of  $k_e$  and  $O_3(\max)$  was conducted by CBM-III photochemical reaction model. The evaluation was performed using the ambient hydrocarbon sample aloft over Tokyo in 1980 and 1981 using aircraft.

Six flights (runs) usually covering the same flight pattern, were spaced at approximately 3 hour intervals throughout each day starting at sunrise. In essence, this provided six chemical "snapshots" of the air over Tokyo for each day of sampling. Both  $\bar{k}_{OH}$  and  $k_e$  based on these "snapshots" data are strongly correlated to the incremental ozone formation [ $O_3(\max)-O_3^*$ ], where  $O_3^*$  is observed value. The results show the potential usefulness of reactivity for predicting the ozone formation potential.

## 1. はじめに

都市域における  $O_3$  と他の光化学スモッグ成分は、汚染質・日射・気象要素の複雑な非線形相互作用により生成される。光化学1次汚染質としての窒素酸化物( $NO_x$ )と炭化水素が光化学スモッグの前駆体として重要である。環境中に排出されるこれらの前駆体は、局地気流や日射のために空間的・時間的に発生源と異なった場所が高濃度の  $O_3$  気塊を形成する<sup>1)</sup>。それゆえ、環境大気中の汚染気塊の  $O_3$  生成能(ozone formation potential)や光化学反応性を事前に特徴づける必要がある。大気中に排出される種々の炭化水素成分は、異なった速度で  $O_3$  の生成に寄与し、特に、最大濃度はアルデヒドなどの organic 成分の濃度に影響され、炭化水素混合系としての環境大気への光化学反応性の導入は、炭化水素排出の規制戦術としても有望である。

窒素酸化物-炭化水素混合系の反応性を定義する方法として  $NO$  酸化速度<sup>2)</sup>や  $OH$  ラジカルと炭化水素の反応速度定数  $\bar{k}_{OH}$ <sup>3,4)</sup>及び実効オゾン生成速度  $k_e$ <sup>5)</sup>などが提案されている。これらのアプローチはすべて  $O_3$  生成速度に関連性を持っている。またチャンパー中である特定の条件下で生成される最大  $O_3$  濃度  $O_3(\max)$  も、人工・環境大気の反応性に有効であることが報告されている<sup>4,6,7)</sup>。

これらの反応性尺度の大部分はスモッグ・チャンパーのデータに対して提案・検討されており、実際の環境大気データへの適用は十分とは言えない。本研究の目的は、東京都市域において航空機によりサンプリングされた炭化水素データを利用した三つの反応性の尺度  $\bar{k}_{OH}$ 、 $k_e$  及び  $O_3(\max)$  の適用を検討することにある。解析に利用した資料は、1981年7月16日～17日に南関東地域の上空で航空機により測定された192検体の炭化水素データである。なお、1980年8月6日～7日に得られた同様のデータについても評価、検討を行った。

## 2. 観測データ

本論文で取り扱う炭化水素データは、国立公害研究所が1980、1981年に航空機を用いて実施した南関東地域における光化学大気汚染の観測データである。図1に両年の典型的な飛行コースを

示す。観測システム等については若松ら<sup>8)</sup>が詳しい。

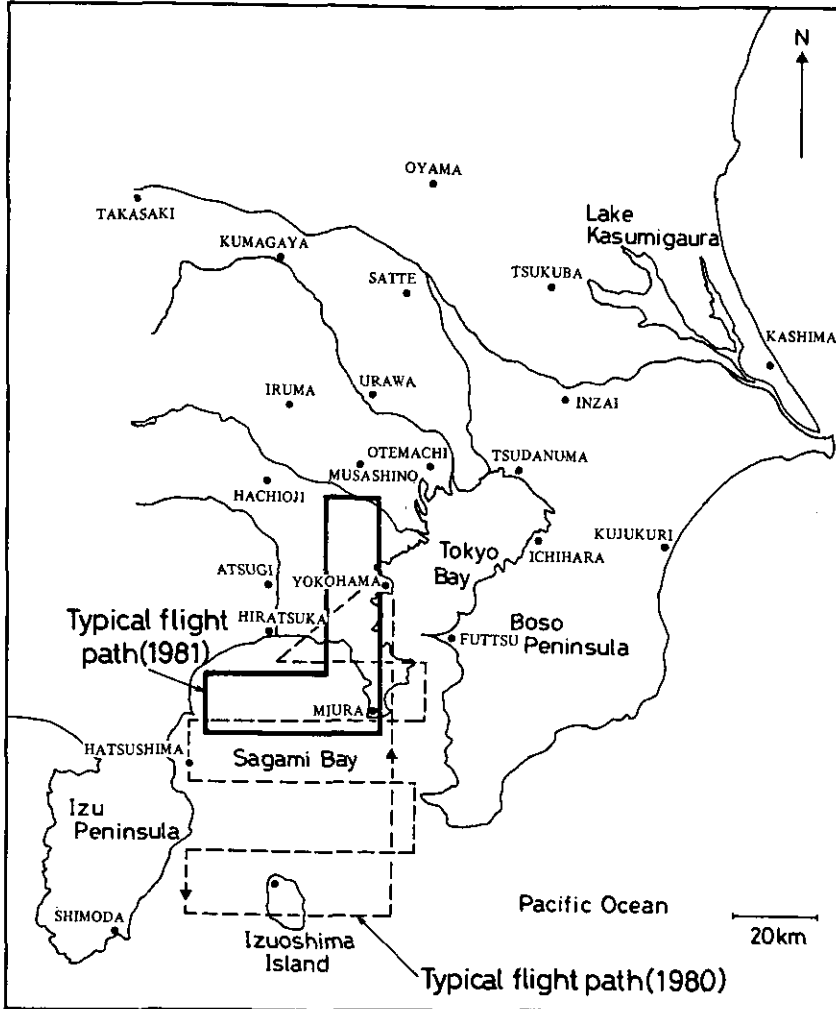


図 1 1980, 1981年における典型的なフライトコースとパイロット・バルーンの観測点(図中・印)

Fig. 1 Topography of Tokyo metropolitan area. Flight path in 1980 and 1981, Pilot-balloon observation points

観測は両年とも1日に6 Run ずつ実施され、ガス状汚染質( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ), UV放射, 温湿度, 気圧, 緯度・経度を, 3~4秒ごとに平均化し, キャビンの中のデータロガーでMTに収録した。炭化水素のサンプリングは, 11のⅢ型真空ビン<sup>9)</sup>を利用して, 1フライト当たり, 1980年には6サンプル, 1981年には12~24サンプルを得た。炭化水素の分析は, 着陸後に非メタ

ン炭化水素計(以下 NMHC 計; 島津モデル HCM-3 AS)と、ガスクロマトグラフィー法(以下 GC; 島津モデル GC-4 CM)による成分分析<sup>10)</sup>により行った。GCにより同定された成分数は、1980年に47成分、1981年に18成分であり、サンプル総数はそれぞれ66、192サンプルである。表1に両年の成分名と、全データを利用した平均濃度(ppb)と標準偏差を示す。分析値の99%の信頼区間は、C<sub>2</sub>からC<sub>5</sub>については測定値の±5%、C<sub>6</sub>以上の成分については±10%である。

表 1 ガスクロマトグラフィー法で同定された東京上空における炭化水素濃度  
Table 1 Average hydrocarbon concentrations aloft over Tokyo identified by gas chromatography

Component	1980*	1981*
1 Ethane*	2.65 (2.10)	2.41 (2.91)
2 Ethylene*	3.96 (3.89)	2.20 (3.49)
3 Propane*	2.61 (2.24)	5.40 (13.6)
4 Propylene*	0.67 (0.88)	0.32 (0.70)
5 iso-Butane*	1.06 (0.81)	1.25 (1.42)
6 n-Butane*	1.92 (1.60)	2.42 (3.03)
7 Acetylene*	2.03 (1.67)	2.04 (1.23)
8 1-Butene	0.06 (0.15)	
9 iso-Butane	0.26 (0.34)	
10 iso-Pentane*	1.55 (1.46)	2.13 (2.68)
11 1-Pentane	0.20 (0.30)	
12 n-Pentane*	1.10 (1.21)	1.72 (2.38)
13 cis, trans-2-Pentane	0.36 (0.38)	
14 3, 3-DM-1-Butene	0.03 (0.07)	
15 2, 2-DM-Butane	0.20 (0.21)	
16 2-M-Pentane*	0.81 (0.51)	0.81 (0.86)
17 3-M-Pentane*	0.44 (0.31)	0.41 (0.46)
18 n-Hexane*	1.04 (0.71)	1.52 (2.58)
19 3, 3-DM-Pentane	0.41 (0.38)	
20 cyclo-Hexane	0.09 (0.19)	
21 3-M-Hexane	0.64 (0.72)	
22 3-E-Pentane	0.01 (0.04)	
23 n-Heptane	0.46 (0.44)	
24 2, 2, 4-TM-Pentane	0.16 (0.24)	
25 Benzene*	1.16 (0.75)	1.82 (1.15)
26 M-cyclo-Hexane	0.23 (0.27)	
27 2, 2-DM-Hexane	0.29 (0.30)	
28 2, 3, 4-TM-Pentane	0.09 (0.12)	
29 3-M-Heptane	0.09 (0.15)	
30 2-M-Heptane	0.03 (0.09)	
31 3-E-Hexane	0.04 (0.13)	
32 cis-1, 3-DM-c-Hexane	0.03 (0.06)	
33 n-Octane	0.25 (0.18)	
34 trans-1, 3-DM-c-Hexane	0.03 (0.05)	
35 Toluene*	4.91 (3.78)	5.27 (3.66)
36 E-cyclo-Hexane	0.09 (0.18)	
37 3, 3-DM-Heptane	0.02 (0.07)	
38 2, 3-DM-Heptane	0.04 (0.09)	
39 c-cyclo-Octene	0.02 (0.07)	
40 1, 3, 5-TM-c-Hexane	0.09 (0.14)	
41 t-cyclo-Octene	0.03 (0.06)	
42 cyclo-Octane	0.15 (0.19)	
43 E-Benzene*	0.95 (0.77)	1.32 (1.13)
44 p-Xylene*	0.37 (0.35)	0.65 (0.61)
45 m-Xylene*	0.75 (0.70)	0.98 (0.90)
46 o-Xylene*	0.45 (0.40)	0.79 (0.75)
47 Styrene	0.09 (0.14)	

Note: \* indicates GC components determined in both years.

\* Study period mean (standard deviation); 66 samples collected in 1980, 192 in 1981. (unit ppb)

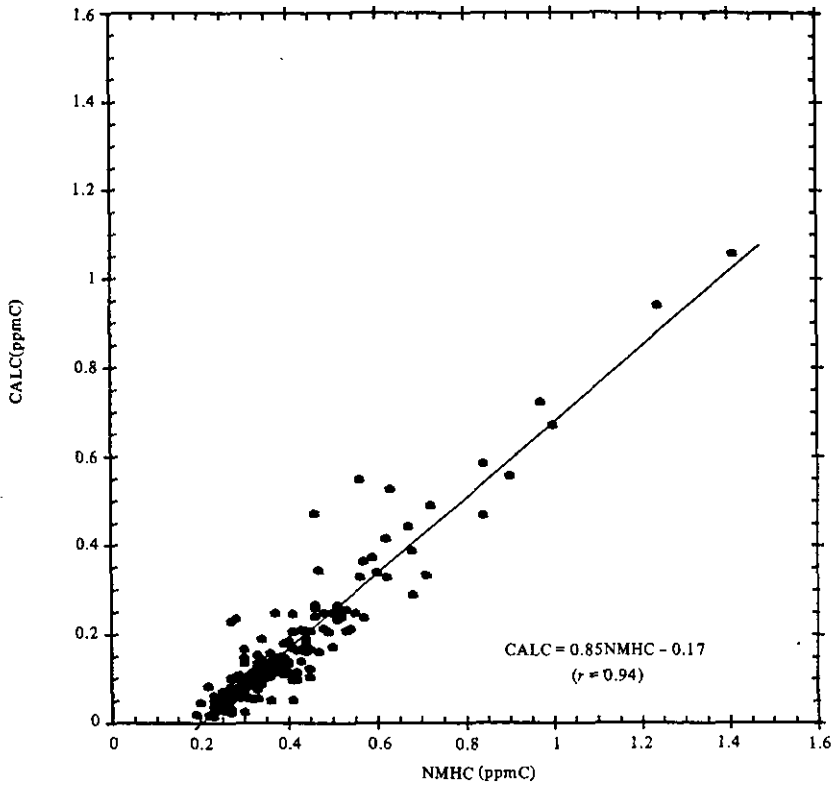


図 2 1981年の測定データに対する NMHC 計の分析値と GC による非メタン換算値の対応(192データ)

Fig.2 NMHC versus sum of individual component analyses for 1981 HC data (192 points)

図 2 に NMHC 計の分析値と、GC 分析値を利用した非メタン換算値(以下 CALC と記す、単位は NMHC と同じく ppmC である)のプロットを示す。NMHC と CALC の対応関係は極めて良好であり、両者の関係は1981年のデータについて

$$CALC(18) = 0.76NMHC - 0.17 \quad (r = 0.94) \quad (1)$$

また、1980年のデータについて

$$CALC(18) = 0.76NMHC - 0.08 \quad (r = 0.94) \quad (2.1)$$

$$CALC(47) = 0.93NMHC - 0.08 \quad (r = 0.89) \quad (2.2)$$

である。

ここで CALC のカッコ内の数字は、CALC の計算に用いた炭化水素の成分数を示す。この成分数による CALC の対応は1980年のデータについて

$$\text{CALC}(18) = 0.80\text{CALC}(47) \quad (3)$$

をとり、 $r = 0.99$ である。

### 3. 解析手法

#### (1) 反応性の尺度

本論文で扱う反応性の尺度は、 $\bar{k}_{\text{OH}}$  及び、ある特定の条件下での光化学反応モデルにより計算された  $k_e$ 、 $\text{O}_3(\text{max})$  の三つである。 $\bar{k}_{\text{OH}}$  は、

$$\bar{k}_{\text{OH}} = \frac{\sum_{i=1}^N k_{\text{OH}_i} y_i}{\text{CALC}} \quad (4)$$

により定義される。ここで、 $k_{\text{OH}_i}$  は個々の炭化水素成分と OH ラジカルとの反応速度定数 ( $\text{ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )、 $N$  は GC により同定された成分数、 $y_i$  は炭化水素の濃度 (ppm)、CALC は GC 成分により計算された非メタン換算値 (ppmC) を意味し、 $\bar{k}_{\text{OH}}$  は  $\text{ppmC}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  の単位を持つ。CALC と NMHC には式(1)~(2)に示したように直線性があり、GC により同定された成分濃度の総和を NMHC に一致させるように拡張された尺度として、

$$\text{OHREAC} = \bar{k}_{\text{OH}} \cdot \text{NMHC} \quad (5)$$

を導入する。ここで OHREAC、NMHC はそれぞれ、 $\text{min}^{-1}$ 、 $\text{ppmC}$  の単位を持つ。炭化水素と OH ラジカルの反応速度定数  $k_{\text{OH}_i}$  は Atkinson *et al.*<sup>11)</sup> による。ただし、スチレンは Bigozzi ら<sup>12)</sup> から、また、実験的に示されていないパラフィン系の  $k_{\text{OH}_i}$  は経験式<sup>13)</sup> により推定した。シス及びトランス-シクロオクテンの  $k_{\text{OH}_i}$  は  $10^4 (\text{ppm} \cdot \text{min})^{-1}$  を用いた。

実効オゾン生成速度、 $k_e$  は炭化水素混合系の実験的な反応性の尺度であり

$$k_e = \frac{1}{[\text{OH}]_{\text{av}} [\text{NMHC}]_0} \left( \frac{d[\text{O}_3]}{dt} \right)_{\text{max}} \quad (6)$$

により定義される<sup>5)</sup>。ここで  $(d[\text{O}_3]/dt)_{\text{max}}$  は最大オゾン濃度出現前の最大オゾン生成速度 ( $\text{ppm} \cdot \text{min}^{-1}$ )、 $[\text{OH}]_{\text{av}}$  は平均 OH ラジカル濃度 (ppm)、 $[\text{NMHC}]_0$  は初期の NMHC 濃度 (ppmC) を意味し、 $k_e$  は  $\text{ppmC}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  の単位を持つ。種々の炭化水素成分について求められた  $k_e$  と  $k_{\text{OH}_i}$  の間には、 $k_{\text{OH}_i} < k_e < 2k_{\text{OH}_i}$  なる関係があることが報告されており<sup>14)</sup>、数例の環境大気による実験値の  $k_e$  値と計算値  $\bar{k}_e$  :

$$\bar{k}_e = \frac{\sum_{i=1}^N k_{e_i} y_i}{\sum_{i=1}^N y_i}$$

の間にはよい傾向が成立することが報告されている<sup>15)</sup>。

上記の  $k_e$  と  $O_3(\max)$  は両者ともチャンパー等を利用し実験的に決められる反応性の尺度である。一方、本論文で扱う炭化水素データはサンプル数が多量であり、サンプル量が 1 l とわずかであるためチャンパー実験には適さない。チャンパーに替わるものとして、光化学反応モデルを利用して  $k_e$ 、 $O_3(\max)$  を決定する。光化学反応モデルとして、一般化モデルとして分類<sup>16)</sup>される Carbon-Bond Mechanism (CBM) モデル<sup>17-20)</sup> を利用する。CBM モデルは、炭素の結合状態の同じ分子は同じように反応をするという仮定のもとに提案された反応機構と反応速度定数を持つモデルであり、いくつかの version が提案されている。本論文では、新しい版である CBM-III<sup>20)</sup> モデルを利用する。この CBM-III モデルは、従来の CBM モデルに対してアロマティックリングの反応機構を精密化して、亜硝酸 HONO の反応を含む点が大きく異なっている。

CBM-III による数値計算を炭化水素データの各々について行うに際し、NO、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 及び温湿度は炭化水素のサンプリング点付近の測定データの平均値(約30秒間)を用いた。NO<sub>2</sub> の光解離定数  $k_1$  は、夏季の日中を想定し  $k_1 = 0.4 \text{ min}^{-1}$  の一定を利用した。一酸化炭素 CO は1982年の同様の調査の平均濃度 0.35 ppm を用いた。また、亜硝酸の初期濃度は、平衡濃度 HONO(eq)<sup>19)</sup> の 1/3 を利用した。

ただし

$$\text{HONO (eq)} = 4.18 \times 10^{-7} \sqrt{[\text{NO}][\text{NO}_2][\text{H}_2\text{O}]} \exp\left(-\frac{2365}{T}\right) \quad (7)$$

であり、NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 及び HONO は (ppm)、温度  $T$  は絶対温度  $K$  である。CBM の化学スキームの数値積分は、Gear 法<sup>21)</sup> の一つである LSODES パッケージ<sup>22)</sup> を用い、計算時間(すなわち、光照射時間)は一律に 720 分とした。計算機を利用することにより以上の手順で、チャンパー実験と同様に  $d[O_3]/dt$ 、 $[OH]$  が逐次求められ、式(6)により  $k_e$  を求めることが可能である。

## (2) 反応性尺度の適用性

炭化水素のサンプルは、東京都市域の風下側に相当する領域のほぼ同じ飛行コース上でとられ、各観測日に行われた六つの RUN の各々のデータの平均を検討することで、首都圏域の大気組成の化学的反応性の“スナップ”をとらえることが可能となる。

一方、本論文で扱う反応性の尺度  $\bar{k}_{OH}$ 、 $k_e$  を用いることで、CBM モデルの妥当性を検討できる。すなわち、スモッグチャンパーにおける人工大気又は環境大気による実験により確認された関係が、CBM モデルにより求められた  $k_e$  に存在するか否かを検討することであり、その一つは、チャンパー実験と同様な直線性が  $k_e$  と  $\bar{k}_{OH}$  に存在するかの検討である。

一般的に、 $\bar{k}_{OH}$  (又は OHREAC) は炭化水素の測定データの簡単な代数計算で得られ、その適

用は比較的容易であるが、O<sub>3</sub>の生成には直接的関連を持っていない。これに対して、O<sub>3(max)</sub>は、初期汚染質濃度の最終生成物への変換の一つと考えられ、その変換は非線形で複雑である。また、実効オゾン生成速度  $k_e$  はスモッグチャンパー実験より得られたものであり、O<sub>3</sub>の生成速度に直接的に関連しているが、その適用は O<sub>3(max)</sub>と同様に比較的複雑であり、O<sub>3(max)</sub>の直接的な尺度ではない。

これらの概念の異なる三つの反応性の尺度は、以下に述べるように、系統的に種々の汚染質データを比較することにより、その基礎的可能性を明らかにできる。

#### 4. 結果と考察

表2に観測日のNMHCと光化学反応性の尺度の平均値、最小・最大値を示す。この表より明らかなように、1981年の調査日の方がNMHC、O<sub>3(max)</sub>は高い値を示す。一方、 $\bar{k}_{OH}$ と $k_e$ は1980年のデータの方が高い値を示すが、これは、1980年の炭化水素成分のGC同定数が多く、その成分中には、CBMの分類でカルボニル化合物に属するものがあり、これらの影響で $\bar{k}_{OH}$ 、 $k_e$ が高く評価されている。

表 2 光化学反応性  $\bar{k}_{OH}$ ,  $k_e$ , O<sub>3(max)</sub> の平均値

Table 2 Daily average measures of photochemical reactivity

Date		NMHC ppmC	OHREAC min <sup>-1</sup>	$\bar{k}_{OH}$ [ppmC min] <sup>-1</sup>	$k_e$	O <sub>3(max)</sub> ppb	O <sub>3(fp)</sub> ppb
6 August, 1980 (N=32)	mean	0.25	540	2216	[1700] <sup>+</sup>	5158	135
	s.d.	0.06	141	452	[ 363]	875	37
	min.	0.15	306	1575	[1193]	3613	65
	max.	0.35	962	3436	[2816]	6686	190
7 August, 1980 (N=34)	mean	0.28	596	2182	[1842]	5641	161
	s.d.	0.13	269	638	[ 440]	966	58
	min.	0.12	162	1347	[1338]	4306	55
	max.	0.63	1240	4358	[3273]	7630	290
16 July, 1981 (N=95)	mean	0.36	570	1588		4264	182
	s.d.	0.12	206	305		922	56
	min.	0.19	228	990		2907	76
	max.	1.00	1523	2360		7519	330
17 July, 1981 (N=97)	mean	0.42	630	1462		3851	193
	s.d.	0.20	333	212		768	57
	min.	0.20	239	885		2302	84
	max.	1.42	1904	2085		6159	324

<sup>+</sup>  $\bar{k}_{OH}$  in 1980 were calculated based on 47 hydrocarbon components, the value in [ ] based on 18 hydrocarbon components of 1981 measurement.  $\bar{k}_{OH}$  in 1981 were calculated based on 18 hydrocarbon components.

図3には、OHREACとNMHCのプロットを示す。両者の間の傾きは式(5)に示したように、 $\bar{k}_{OH}$ の平均値に相当し、その傾きは、我々の測定したNMHCの濃度範囲では大きな変動はみられない。このことより、小数の例外を除き、図に示したNMHCの範囲では、その成分組成は平均に大きな変動のないことがわかる。



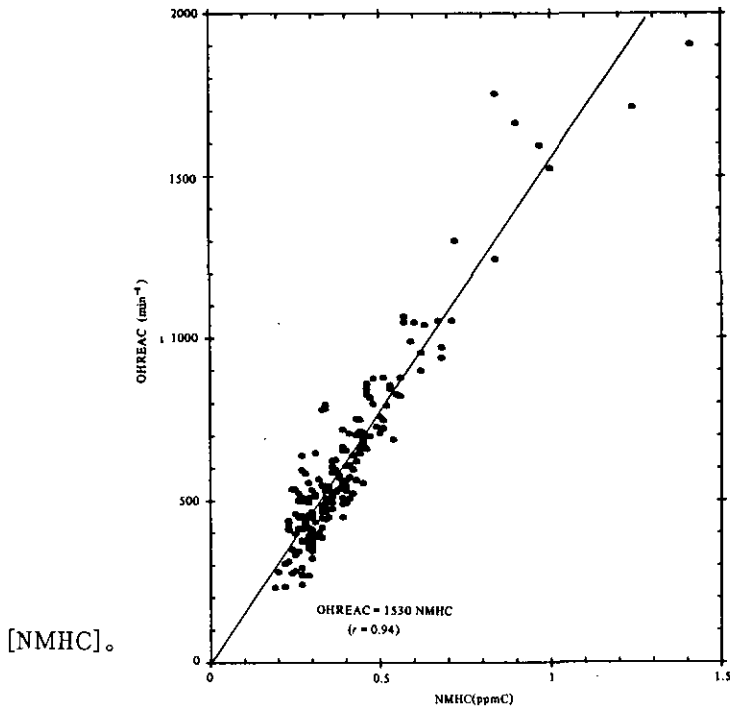


図 3 OHREAC と NMHC との対応 (1981年のデータ)

図中の回帰直線の傾きは、平均的  $\bar{k}_{OH}$  に相当する。

Fig. 3 OHREAC and NMHC for 1981 data. The slope of regression line indicates the average value of  $\bar{k}_{OH}$

図 4 には、 $d[O_3]/dt_{(max)}$  と  $[OH]_{av} [NMHC]_0$  のプロットを示す。両者の間には、相関係数  $r=0.90$  の直線性があり、傾き(平均的  $k_e$  に相当)  $4290(\text{ppmC} \cdot \text{min})^{-1}$  を示している。

図 5 には、各々サンプルについての  $\bar{k}_{OH}$  と  $k_e$  の関係を両対数でのプロットを示す。図中の回帰直線は、

$$\log k_e = \alpha \log \bar{k}_{OH} + \log \beta \quad (8)$$

のフィッティングの結果であり、傾き  $\alpha = 0.95$  は、他の研究に示された傾き 1 によく一致している。しかし、 $k_e$  の値は平均的にみて、 $\bar{k}_{OH}$  の 3 倍程度の値をとっており、スモッグチャンパーで個々の炭化水素から得られたファクター 1 ~ 2 の関係よりも高い値になっている。

$k_e$  の値は、スモッグチャンパーで環境大気を利用した  $k_1 = 0.29 \text{min}^{-1}$  で行われた  $k_e$  値 5000 ~ 6000 ( $\text{ppmC} \cdot \text{min})^{-1}$  の 2/3 強の値を示している。1981 年に同定された炭化水素成分が 18 成分にすぎず、カルボニル化合物を全く含まないこと、さらに、式(1)に示されたように NMHC 測定

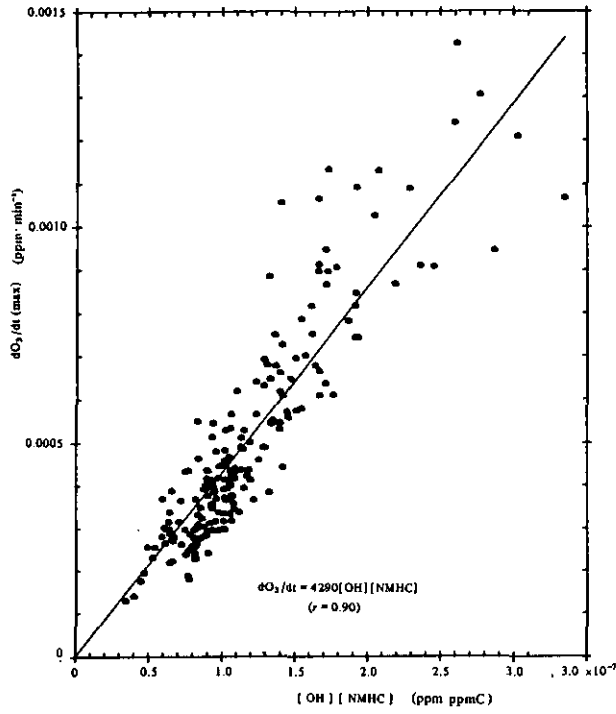


図 4 1981の測定データに対する CBM-III モデルで計算された  $d[O_3]/dt(\max)$  と  $[OH] \cdot [NMHC]$  の回帰

Fig. 4 Comparison of  $d[O_3]/dt(\max)$  and  $[OH][NMHC]$  based on CBM-III for 1981 HC data

値の85%程度を説明しているにすぎないことより判断すると、よい一致であると言える。以上の結果より、CBMモデルにより得られた結果は、スモッグ・チャンバー実験で確認された  $k_e$  と  $\bar{k}_{OH}$  の主な特徴を再現していると考えられる。

次に、これらの反応性の尺度を、各 RUN ごとの平均値に用いて検討を行う。RUN ごとの平均データは、本質的に首都圏域のほぼ同一のフライト・コースにおける大気の状態を示すと考えられ、前述の  $\bar{k}_{OH}$ 、 $k_e$  及び  $O_3(\max)$  と  $O_3$  濃度の実測値の関係を議論することは有益である。

表 3、4 にそれぞれ1981年、1980年の RUN 平均の計算結果を示す。図 6 には1981年の観測における反応性、CBM の分類で計算された実測の炭化水素濃度、及び、 $O_3$  濃度の日変化を、図 7 には1980年における日変化を示す。

図 6、7 より、 $\bar{k}_{OH}$  の値がほぼすべての日について、早朝から夜にかけて単調に減少していく現象がみられる。これは、OH ラジカルと  $O_3$  との反応性の高い炭化水素成分の極めて迅速な消滅の帰結であり、特に、日射が強くなるにつれて、この反応性の大小が環境大気中の炭化水素成

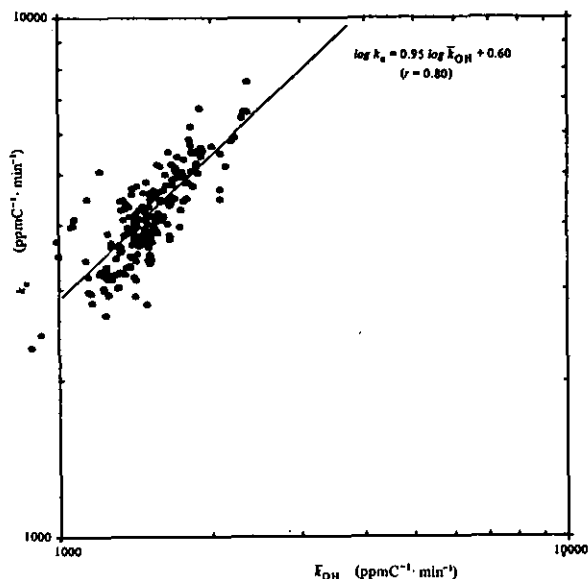


図 5 CBM-IIIで計算された  $k_e$  と  $\bar{k}_{OH}$  との対応データは1981年の192個の観測値。

Fig. 5  $k_e$  versus  $\bar{k}_{OH}$  determined by CBM-III on 1981 data set

分の組成に明確な差異を生じさせる (例えば, 図 6, 7 の OLE の減衰)。この点が図にみられる  $\bar{k}_{OH}$  の減少の一つの原因である。

図に示された CBM モデルによる  $O_3(\max)$  の計算値は, 実測の  $O_3$  濃度(以下,  $O_3^*$  と記す)とよく似た変化を示している。この二つの差  $[O_3(\max) - O_3^*]$  は光照射による  $O_3$  生成ポテンシャルの一つと考えられ, 相対的な反応性の尺度となる。図 8 には, 1981年の RUN 平均を利用した,  $[O_3(\max) - O_3^*]$  と  $\bar{k}_{OH}$ ,  $k_e$  の関係を示す。両者の間の回帰直線は,

$$[O_3(\max) - O_3^*] = 0.026k_e - 48 \quad (r=0.83) \quad (9)$$

$$[O_3(\max) - O_3^*] = 0.084\bar{k}_{OH} - 64 \quad (r=0.74) \quad (10)$$

となり, この関係は,  $k_e$  と  $\bar{k}_{OH}$  が  $O_3$  の生成ポテンシャルと関連性があることを示している。相関は  $k_e$  の方が高いが, これは  $k_e$  の方が  $\bar{k}_{OH}$  よりも多くの入力 ( $NO_x$ ,  $O_3^*$ , 炭化水素成分) を利用しているためと考えられる。回帰直線(10)は, 比較的計算の容易な  $\bar{k}_{OH}$  が  $O_3$  生成ポテンシャルの予測に有効であることを示している。

$\bar{k}_{OH}$ ,  $k_e$  と  $O_3^*$ ,  $O_3(\max)$  との間には, 図 6, 7 からは明確な関係を見いだすのは困難である。しかし, OH ラジカルとの反応性の尺度である OHREAC を 1 RUN 分(約 3 時間)ずらした場合,  $O_3^*$  との相関がみられる。そこで, この時間遅れの効果について, 次のような解析を行った。

表 3 1981年の観測におけるRUNごとの測定値と反応値の平均値

Table 3 (a) Average data of each run 16 July, 1981

RUN Time(JST) <sup>+</sup>	N	NMHC ppmC	NO <sub>x</sub> ppb	u.v. mw/cm <sup>2</sup>	O <sub>3</sub> <sup>*</sup> ppb	ΔO <sub>3</sub> <sup>*</sup> /Δt ppb/min	OHREAC l/min	$\bar{k}_{OH}$ \$	$k_e$ \$	O <sub>3</sub> (max) ppb
11( 529- 716)	23	0.28	14	0.9	36	0.237	527	1898	5476	115
12( 852-1037)	19	0.35	18	3.2	84	0.479	593	1663	4843	166
13(1155-1308)	19	0.46	18	3.6	164	0.051	706	1521	3834	213
14(1435-1543)	11	0.41	19	2.1	172	-0.090	582	1434	3800	220
15(1721-1831)	11	0.37	14	0.4	157	-0.192	537	1409	3566	195
16(2010-2127)	12	0.32	18	0.0	124		423	1283	4070	185

(b) Average data of each run 17 July, 1981

RUN Time(JST) <sup>+</sup>	N	NMHC ppmC	NO <sub>x</sub> ppb	u.v. mw/cm <sup>2</sup>	O <sub>3</sub> <sup>*</sup> ppb	ΔO <sub>3</sub> <sup>*</sup> /Δt ppb/min	OHREAC l/min	$\bar{k}_{OH}$ \$	$k_e$ \$	O <sub>3</sub> (max) ppb
21( 520- 653)	23	0.44	22	0.65	51	0.208	738	1661	4592	147
22( 824- 955)	19	0.39	20	2.9	89	0.458	633	1645	4487	172
23(1131-1241)	20	0.54	21	3.6	170	0.106	751	1399	3641	226
24(1420-1531)	12	0.42	23	2.0	188	-0.116	572	1342	3509	241
25(1718-1818)	12	0.34	12	0.45	168	-0.229	427	1248	3048	197
26(2008-2107)	11	0.33	12	0.0	129		461	1378	3829	169

+ : HC sampling period in each run. On the calculation of ΔO<sub>3</sub><sup>\*</sup>/Δt, t was evaluated at midpoint of interval.  
\$: in [ppmC · min]<sup>-1</sup>

表 4 1980年の観測によるRUNごとの測定値と反応性の平均値

Table 4 (a) Average data of each run 6 August, 1980

RUN Time(JST) <sup>+</sup>	N	NMHC ppmC	NO <sub>x</sub> ppb	u.v. mw/cm <sup>2</sup>	O <sub>3</sub> <sup>*</sup> ppb	ΔO <sub>3</sub> <sup>*</sup> /Δt ppb/min	OHREAC l/min	$\bar{k}_{OH}$ \$	$k_e$ \$	O <sub>3</sub> (max) ppb
3( 415- 506)	4	0.24	10	0.0	19	0.026	669	2669	5894	115
4( 721- 823)	6	0.19	10	1.9	24	0.142	479	2445	5919	98
5(1011-1111)	6	0.28	16	3.3	48	0.348	576	2038	5340	143
6(1317-1413)	6	0.31	14	3.2	112	-0.029	580	1889	4439	174
7(1614-1704)	6	0.22	9	0.74	107	-0.269	448	2103	4395	148
8(2024-2050)	4	0.23	13	0.0	43		530	2412	5236	116

(b) Average data of each run 7 August, 1980

RUN Time(JST) <sup>+</sup>	N	NMHC ppmC	NO <sub>x</sub> ppb	u.v. mw/cm <sup>2</sup>	O <sub>3</sub> <sup>*</sup> ppb	ΔO <sub>3</sub> <sup>*</sup> /Δt ppb/min	OHREAC l/min	$\bar{k}_{OH}$ \$	$k_e$ \$	O <sub>3</sub> (max) ppb
9( 021- 126)	6	0.18	11	0.0	29	-0.044	502	2623	5881	103
10( 517- 535)	4	0.21	29	0.0	17	0.030	570	2525	6703	147
11( 804- 821)	6	0.25	26	1.1	22	0.102	609	2505	6386	158
12(1051-1109)	6	0.38	38	2.4	39	0.396	734	1968	5733	197
13(1319-1348)	6	0.34	20	2.7	100	0.035	624	1848	4896	186
14(1609-1638)	6	0.30	16	0.88	106		528	1738	4604	171

+ and \$: same as Table 3.

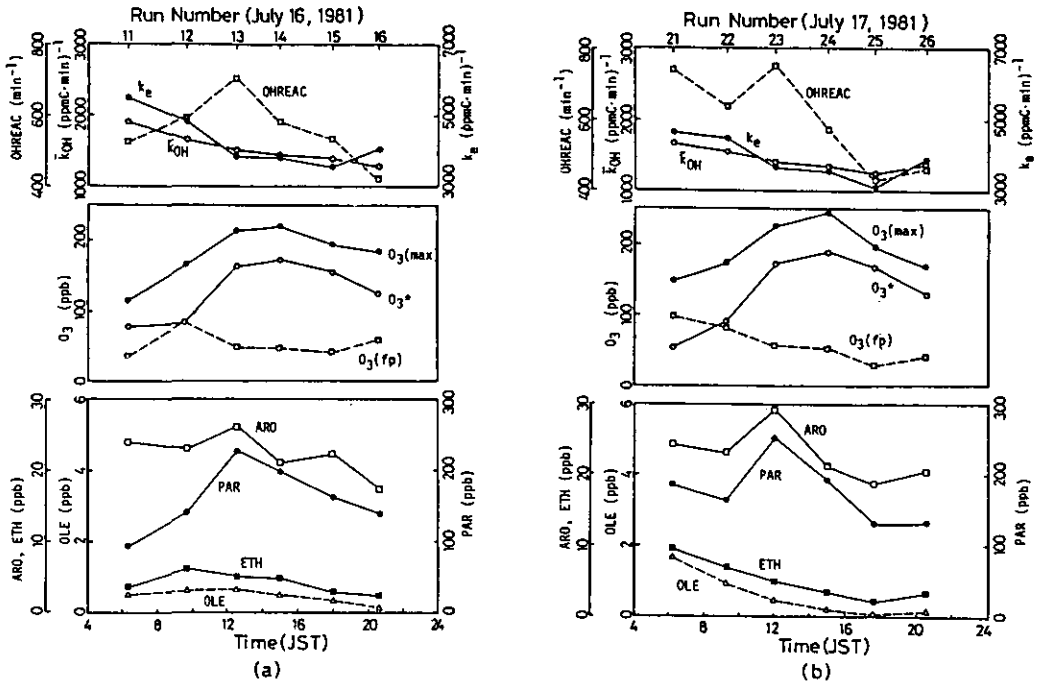


図 6 1981年のデータに対する CBM の分類による炭化水素成分濃度と O<sub>3</sub>及び反応性の時間変化  
 (a) 1981年7月16日の結果 (b) 1981年7月17日の結果

Fig. 6 Reactivities measures and HC class average by run: (a) July 16, 1981. (b) July 17, 1981

表 3, 4 に示したように、各 RUN についての O<sub>3</sub>\* の変化速度  $\Delta O_3^*/\Delta t$  と、1 RUN 前の  $\bar{k}_{OH}$ ,  $k_e$  の回帰の結果を図 9 に示す。回帰直線は、

$$\frac{\Delta O_3^*}{\Delta t} (\text{ppb/min}) = 9.45 \times 10^{-4} \bar{k}_{OH} (\text{lag}) - 1.33 \quad (r=0.71) \quad (11)$$

$$\frac{\Delta O_3^*}{\Delta t} (\text{ppb/min}) = 2.74 \times 10^{-4} k_e (\text{lag}) - 1.03 \quad (r=0.80) \quad (12)$$

である。ここで (lag) は 1 RUN 前の値を意味し、 $\bar{k}_{OH}$ ,  $k_e$  は  $(\text{ppmC} \cdot \text{min})^{-1}$  の単位を持つ。この関係式における時間遅れの効果は、UV 量の変化パターンを一つの原因とする光化学反応機構の複雑な非線形性と考えられ、シュミレーションの際  $k_1$  の設定が大きな意味を持っている。式 (11), (12) は、式 (9), (10) とは異なり、O<sub>3</sub> 濃度の上昇率の予測方程式となっており、この回帰式の実際の現象への応用は、さらに多くの検討を行う必要がある。

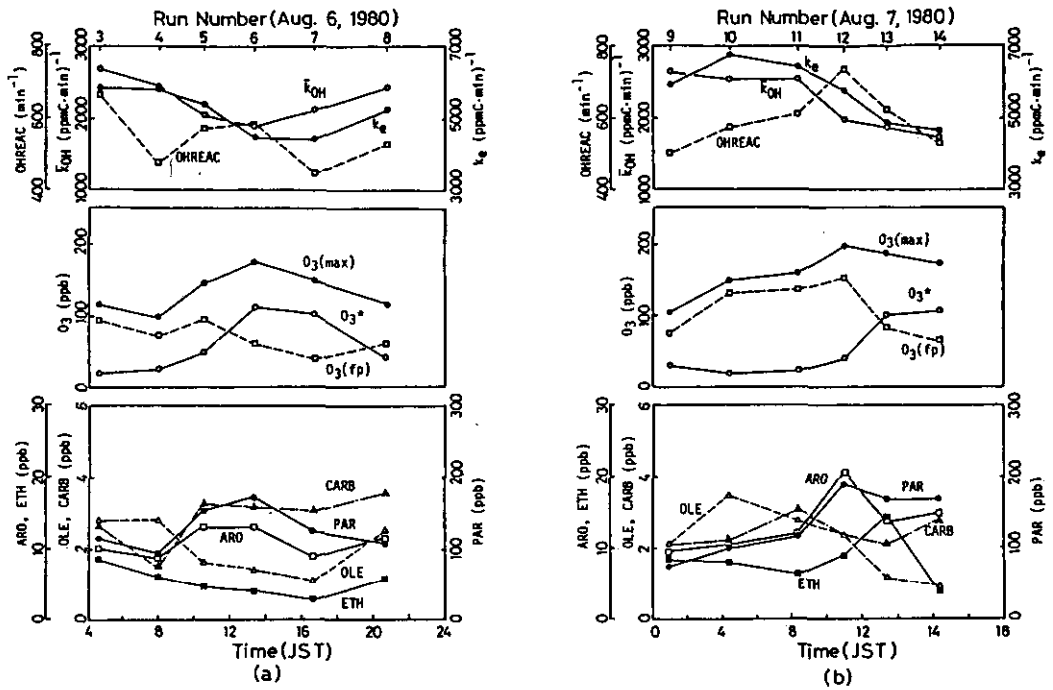


図 7 1980年のデータに対する CBM の分類による炭化水素成分濃度と O<sub>3</sub>及び反応性の時間変化  
 (a) 1980年8月6日の結果 (b) 1980年8月7日の結果

Fig. 7 Same as Figure 6 except data. (a) August 6, 1980 (b) August 7, 1980

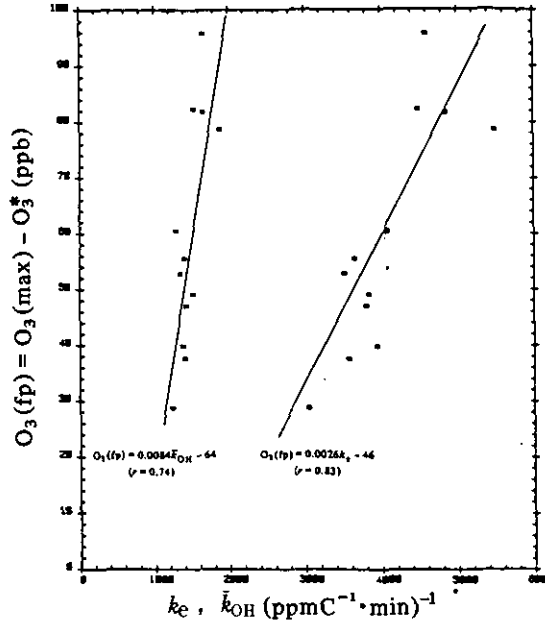


図 8 1981年の各 RUN の平均値に対する  $[O_3(\max) - O_3^*]$  と  $k_e$  及び  $\bar{k}_{OH}$  との関係  
 Fig. 8 Relation of  $k_e$  &  $\bar{k}_{OH}$  versus  $[O_3(\max) - O_3^*]$ , averaged value for each run in 1981

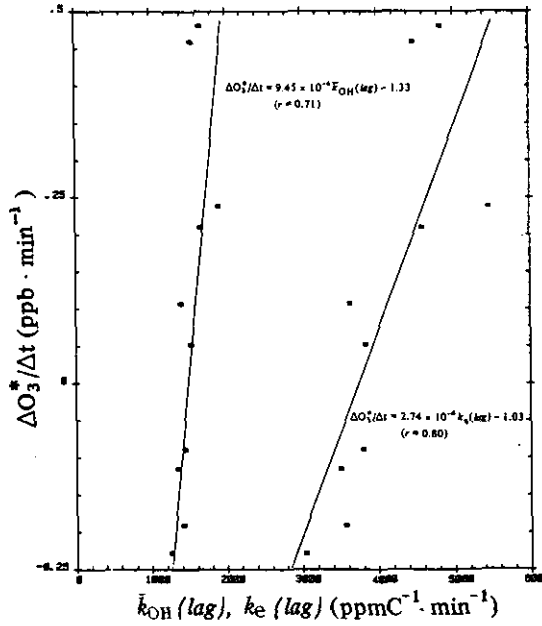


図 9 1981年の各 RUN の平均値に対する  $\Delta O_3^*/\Delta t$  と 1 RUN 前の  $\bar{k}_{OH}(\text{lag})$  及び  $k_e(\text{lag})$  の関係  
 Fig. 9 Relation of  $k_e(\text{lag})$  &  $\bar{k}_{OH}(\text{lag})$  versus  $\Delta O_3^*/\Delta t$  averaged value for each run in 1981

## 5. まとめ

環境大気における炭化水素成分データを利用して炭化水素の光化学反応性についての検討を行い、以下の結果を得た。

1) CBM-Ⅲモデルによりシミュレートされる  $O_3$  生成速度は妥当なものであり、実効オゾン生成速度  $k_e$ <sup>15)</sup> とオーダー的に一致している。

2) CBM-Ⅲモデルにより得られた  $k_e$  と、 $\bar{k}_{OH}$  の間には直線性がみられ、 $k_e$  は平均的に  $\bar{k}_{OH}$  の3倍程度の値をとった。 $k_e$  と  $\bar{k}_{OH}$  の間の直線性がスモッグチャンバー実験で示されており<sup>14)</sup>、この点より、CBM-Ⅲモデルは光化学反応の主要な特徴を再現すると判断できる。

3)  $\bar{k}_{OH}$  と  $k_e$  は RUN ごとの平均値で検討した場合、 $[O_{3(max)}-O_3^*]$  で表される  $O_3$  生成ポテンシャルの間には直線性が存在する。

4) 3時間程度(本調査の1RUN分のシフト)の時間遅れを考慮した  $\bar{k}_{OH}(lag)$ 、 $k_e(lag)$  と、オゾン生成速度  $\Delta O_3^*/\Delta t$  に直線性が存在する。ただし、この関係には実際の  $k_1$  値とシミュレーションの際の  $k_1$  の設定が重要な意味を持っている。

以上の議論により光化学反応性の尺度として  $\bar{k}_{OH}$ 、 $k_e$  は有効であることが確認された。今後、さらに多くのデータを利用し、有効性を検証する必要がある。

## 引用文献

- 1) 鶴野伊津志・若松伸司・鈴木睦・小川靖(1983)：光化学汚染質の空間分布とその立体的挙動。国立公害研究所研究報告。第44号，57-81。
- 2) Glasson, W.A. and C.S. Tuesday (1970): Hydrocarbon reactivities and kinetics of atmospheric photooxidation of nitric oxide, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 20, 239-243.
- 3) Darnall, K., A.C. Lloyd, A.M. Winer and J.N. Pitts, Jr. (1976): Reactivity scale for atmospheric hydrocarbons based on reaction with hydroxyl radical. *Environ. Sci. Technol.*, 10, 692-696.
- 4) Winer, A.M., K.R. Darnall, R. Atkinson and J.N. Pitts, Jr. (1979): Smog chamber study of the correlation of hydroxyl radical rate constants with ozone formation. *Environ. Sci. Technol.*, 13, 822-826.
- 5) Akimoto, H. and F. Sakamaki (1983): Correlation of the ozone formation rates with hydroxyl radical concentrations in the propylene-nitrogen oxide-dry air system: Effective ozone formation rate constant. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 94-99.
- 6) Shibuya, K., T. Nakashima, S. Imai and H. Akimoto (1981): Photochemical ozone formation in the irradiation of ambient air samples by using a mobile smog chamber. *Environ. Sci. Technol.* 15, 661-665.
- 7) Wadden, R.A., Y. Ogawa, M. Okuda and K. Murano (1982): Ozone and weather patterns in Japan and U.S.. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, 108, 680-687.



- 8) 若松伸司・鶴野伊津志・鈴木睦・小川靖(1984) : 航空機を用いた汚染気塊のラグランジュ的な観測. 国立公害研究所研究報告, 第61号, 47-69.
- 9) 古塩英世(1983) : 航空機を用いた  $\text{CH}_4$ , 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.
- 10) 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.
- 11) Atkinson, R., K.R. Darnall, A.C. Lloyd, A.M. Winer, and J.N. Pitts, Jr. (1979): Kinetics and mechanisms of the reactions of the hydroxyl radical with organic compounds in the gas phase. *Advances in Photochemistry* (Pitts, J.N., Hammond, G.S., Gollnick, K. and Grosjean, D.ed.), 11, 375-488.
- 12) Bigozzi, C.A., A. Maldotti, C. Chirboli, C. Bartocci and V. Carassiti (1981): Kinetics and mechanism of reactions between aromatic olefins and hydroxyl radicals. *Int. J. Chem. Kinet.*, 13, 1235-1242.
- 13) Darnall, K.R., R. Atkinson and J.N. Pitts, Jr. (1978): Rate constants for the reaction of the OH radical with selected alkanes at 300K, *J. Phys. Chem.*, 82, 1581-1584.
- 14) Sakamaki, F. and H. Akimoto (1982): Smog chamber study of photochemical ozone formation: Reactivities of hydrocarbons and sampled ambient air. *Inter. Sympo. Chemical Kinetics Related to Atmos. Chemistry*, June 6-10, 1982, Tsukuba, Japan, 242-245.
- 15) 酒巻史郎・秋元肇(1982) : 真空排気型スモッグチャンバーによる環境大気の光照射実験(3)—環境大気のオゾン生成速度の解析—. 第23回大気汚染学会講演要旨集, 177.
- 16) 若松伸司・鈴木睦・島野昌治(1983) : 低層大気における光化学反応モデル評価—OZIPP モデルとCBM-II モデルの適用例について—. *大気汚染学会誌*, 18, 164-174.
- 17) 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.
- 18) Killus, J.P. and G.Z. Whitten (1982): A mechanism describing the photochemical oxidation of Toluene in smog. *Atmos. Environ.*, 16, 1973-1988.
- 19) Whitten, G.Z., J.P. Killus and H. Hogo (1980): Modeling of simulated photochemical smog with kinetic mechanism. Vol. I. Final Report, EPA-600/3-80-028a.
- 20) Killus, J.P. and G.Z. Whitten (1982): A new carbon-bond mechanism for air quality simulation modeling EPA-600/3-82-041.
- 21) Gear, C.W. (1971): Numerical initial value problems in ordinary differential equations. Prentice-Hall.
- 22) Hindmarsh, A.C. (1982): Stiff system problems and solutions at LLNL. UCRL-87406.

## II-3 航空機を用いた汚染気塊のラグランジュ的観測

### A Lagrangian Observation of Polluted Air Mass Using Aircraft

若松伸司<sup>1</sup>・鶴野伊津志<sup>1</sup>・鈴木 睦<sup>1</sup>・小川 靖<sup>1</sup>・  
村野健太郎<sup>1</sup>・昆野信也<sup>2</sup>・古塩英世<sup>3</sup>。

Shinji WAKAMATSU, Itsushi UNO, Makoto SUZUKI, Yasushi OGAWA  
Kentaro MURANO, Shinya KONNO and Kideyo KOSHIO

#### 要 旨

光化学スモッグの生成機構を解明するためには、環境大気中における光化学反応過程を明らかにする必要がある。この目的のために、ラグランジュ的な観測システムを開発した。このシステムは、(1) 地上における風と汚染物質濃度の観測局、(2) 上空の風の観測、(3) 航空機による観測、(4) データ解析用の計算機システム、から構成されている。本論文においては、この観測システムの詳細を明らかにするとともに、本システムにより得られたデータの解析を行う。

1980年8月6日には、都市の汚染気塊が海上に輸送され、その中で高濃度のオゾンが観測された。この汚染気塊を本システムを用いて観測し、炭化水素濃度の流跡線上における減少率から、稀釈率を求め、約20%h<sup>-1</sup>の値を得た。この値を用いてCBM-Ⅲモデルによる光化学反応シミュレーション計算を行ったところ、汚染気塊の外側の濃度を、汚染気塊内の平均濃度の半分と仮定した場合に、計算値と実測値とは、良く一致した値となっていた。

#### Abstract

To understand the photochemical smog formation mechanism it is necessary to know the photochemical reaction processes in the atmosphere. For this purpose a Lagrangian observational system was developed. This system is consists of (1) ground

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 16-2  
Atmospheric Environment Division, the National Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
2. 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, Kamiookubo higashi, 639, Urawa, Saitama, 338 Japan.
3. 昭和54年度～57年度 国立公害研究所客員研究員 (川崎市公害研究所 〒210 神奈川県川崎市田島 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

level monitoring station of wind and air pollution concentration, (2) upper wind measurement station, (3) aircraft measurement and (4) data analyzing computer system.

In this paper we introduce the details of this observational system and analyze the observed data obtained by using this system. In the case of 6 August 1980 urban polluted air mass was transported to the sea area and high concentration of ozone was observed in it. Dilution factor was estimated using decay rate of hydrocarbon concentration in the trajectory and simulation was made. Estimated dilution factor was approximately 20%/h.

Computational results using CBM-III chemical reaction model showed good agreement with the aircraft data when the outside concentration of this urban plume was assumed to be a half of the inside concentration.

## 1. はじめに

環境大気における光化学スモッグの生成機構解明に当たっては、光化学反応過程が理解されなければならない。従来この分野の研究は、主にスモッグチャンバーを用いてなされてきており、光化学反応過程に関する基礎的な知見が蓄積され、光化学スモッグ生成メカニズムに対する基礎的な理解が深められた<sup>1,2)</sup>。しかしながら、実際の環境大気における現象を正しく評価するためには、スモッグチャンバーの結果だけでは不十分である。なぜならば、スモッグチャンバー実験においては、(1) 汚染物質が均一に分布しており、(2) 光の強度も一定である。また、(3) 大気乱流の効果も無視されており、(4) チャンバー壁面の効果は無視することができない。これらの理由から、スモッグチャンバーで得られた結果は、環境大気における観測事実を用いて検証されなければならない。

この目的のためには、ラグランジュ的観測が最も効果的である。Calvertらは、ロスアンゼルスにおいてテトルーンをヘリコプターで追跡しつつ環境濃度を測定することにより、ラグランジュ的観測を実施した(LARPP)<sup>3)</sup>。Deckerらは、セントルイスの近くにおいて人間が乗った気球を用いて、同様の観測を試みている(Davinchi-II計画)<sup>4)</sup>。

これらの方法が、直接的なラグランジュ的アプローチとするならば、ここで述べる方法は間接的なラグランジュ的観測である。この方法は、関東地方に配置された地上観測地点の気象と汚染の毎時刻データ、及びパイロットバルーン(約20地点)による上層風データをオンライン処理し、時々刻々の立体的な気流場を把握することにより、着目する汚染気塊の動きを予測し、この情報に基づいて測定機器を搭載した2機の航空機を交互に飛ばし、連続的な観測を行うものである。

本論文においては、この観測システムの概要を述べるとともに、観測結果の一部を示す。

## 2. 観測システム

観測システムの設計に当たっては、まず観測の対象とする現象の時間・空間スケールを把握しておく必要がある。国立公害研究所では、1978年から1979年にかけて、地方自治体研究機関及び環

境庁の協力の下に、関東地方における光化学スモッグの実態把握を目的として、航空機を用いた立体分布観測を、延べ7日間にわたり実施した。これらの結果と、地上の大気汚染常時監視局における観測データから以下のことが明らかにされた<sup>5-8)</sup>。

- (1) 関東地方における光化学スモッグ生成消滅の時間スケールは1日以上にわたり、気圧傾度力が弱い場合には、局地風循環の影響で汚染された空気塊が3日以上にわたり循環することもある。
- (2) 夜間と早朝には、安定層の上部に、高濃度の2次汚染物質が残存していることが多く、この汚染空気が、日中に混合層が発達する過程で混合層内部に取り込まれる。
- (3) 関東地方における光化学スモッグ現象の空間スケールは、地衡風速が6 m/s以下程度の場合には、局地風循環が卓越するため、水平方向で100~200km程度、高さ方向では2~3 km程度であるが、一般風が強いときには汚染気塊は、発生源から200km以上も長距離輸送される。

これらの特徴を定量的に把握しつつ、特に環境大気中における光化学反応過程をフィールド観測データを用いて解明することを目的として、1980年と1981年にラグランジュ的観測システムを用いての観測が行われた。この観測システムは、(1) 地上風、地上汚染濃度観測、(2) 上層風観測、(3) 上空の気象と汚染物質の観測、(4) これらのデータを観測本部においてオンライン処理するシステムから成っている。

観測の対象エリアは図1に示した範囲であり、気象の測定地点は、局地風循環が正しく把握できるように設定された。

## 2.1 観測システムとデータの流れ

観測に使用した航空機の諸元と、データの流れを表1, 2に示す。Cessna 404は9人乗り、Aero Commander 685は6人乗りのいずれも双発の小型機である。

表 1 観測に使用した航空機の諸元  
Table 1 Aircraft specifications used for this study

	Cessna (404-TITAN)	Aero Commander (685)
Instrument payload:	900kg	550kg
Available instrument power:	4.2 KVA at 28 VDC 2.7 KVA at 100 VAC	9.8 KVA at 28 VDC 6.3 KVA at 100 VAC
Sampling speed:	85m/s	85m/s
Navigation system:	LORAN-C, VOR, DME	LORAN-C, VOR

観測システムは、航空機搭載システム(システム0)2セットと、地上システム(システム1とシステム2)2セットから成り、システム0とシステム1はオフラインで接続されている。これらのシステムを用いたラグランジュ観測の概要を表2, 3に示す。

航空機搭載用のシステム0のデータ処理系は、3個のマイクロコンピュータから構成されてお

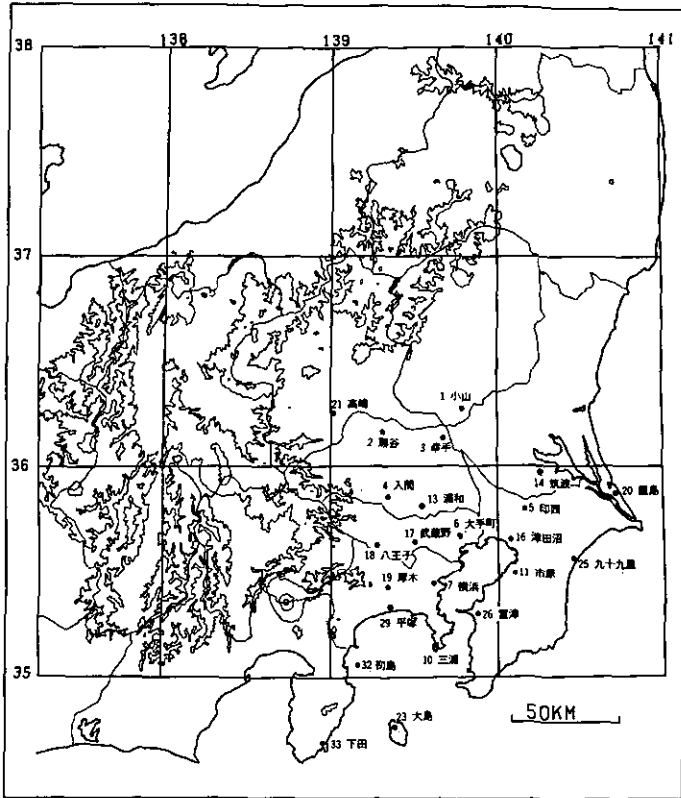


図 1 1981年観測におけるパイロットバルーンと、低層ゾンデ観測地点  
(図中の・印はパイロットバルーン観測地点.(23地点)◎印はパイロットバル  
ーンと低層ゾンデ観測地点(4地点)を示す。)

Fig. 1 The arrangement of the pilot-balloon stations

り、CPU-0では、ロランCからの位置情報を処理し、時々刻々の緯度・経度データをCPU-1に転送する。CPU-1では、汚染物質、気象、位置情報等を磁気テープにオンラインで記録する。一方、CPU-2では測定機器の周辺情報、電源の変動などをモニターし、カセットの磁気テープにそのデータを記録する。

システム0からの情報は、航空機が着陸してからほぼ5分以内に、飛行場内に設置されたシステム1のコンピュータにより解析され、飛行コース図、各種汚染物質の時刻変化図、平面分布図などが出力される。

一方、パイロットバルーンによる上層風の観測データ、低層ゾンデによる気温、湿度の観測データ、並びに地上の大気汚染常時観測データは、毎時刻、電話連絡により観測本部に送られる。これらのデータは、直ちにシステム2のコンピュータにより解析され、風の立体分布図、予想流跡線図、汚染分布図等が出力される。これらの情報と気象ファックスにより得られる天気図データ、

高層気象台観測データ等を総合的に判定し、着目する汚染気塊が次のフライト時に通過する地点、高度等の予測がなされる。これら一連の解析作業時間は、航空機着陸後約40分程度である。

2機の航空機を交互に用いることにより、ほぼ連続的な観測を行うことができる。

昭和55年の観測では、8月5日から8月7日にかけて合計13フライト、昭和56年の観測では7月16日から7月17日にかけて合計12フライトの観測がなされた。

表 2 データの流れ  
Table 2 Data processing system

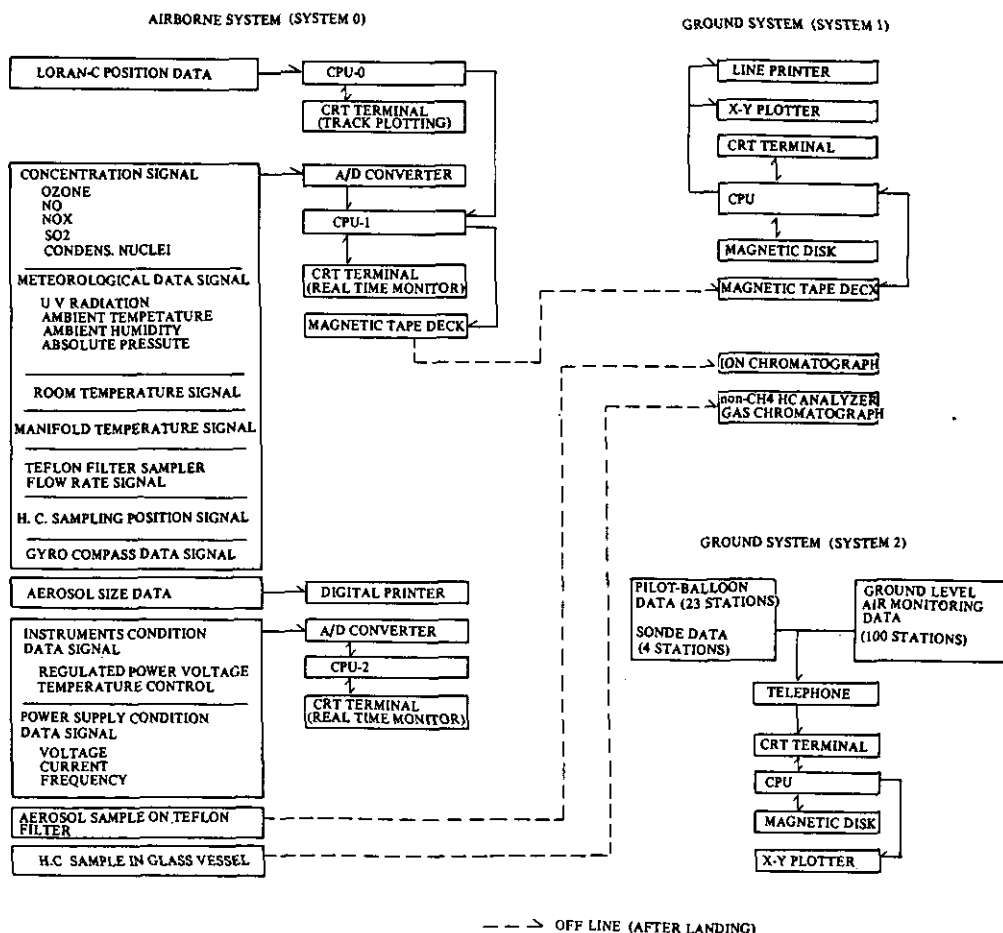
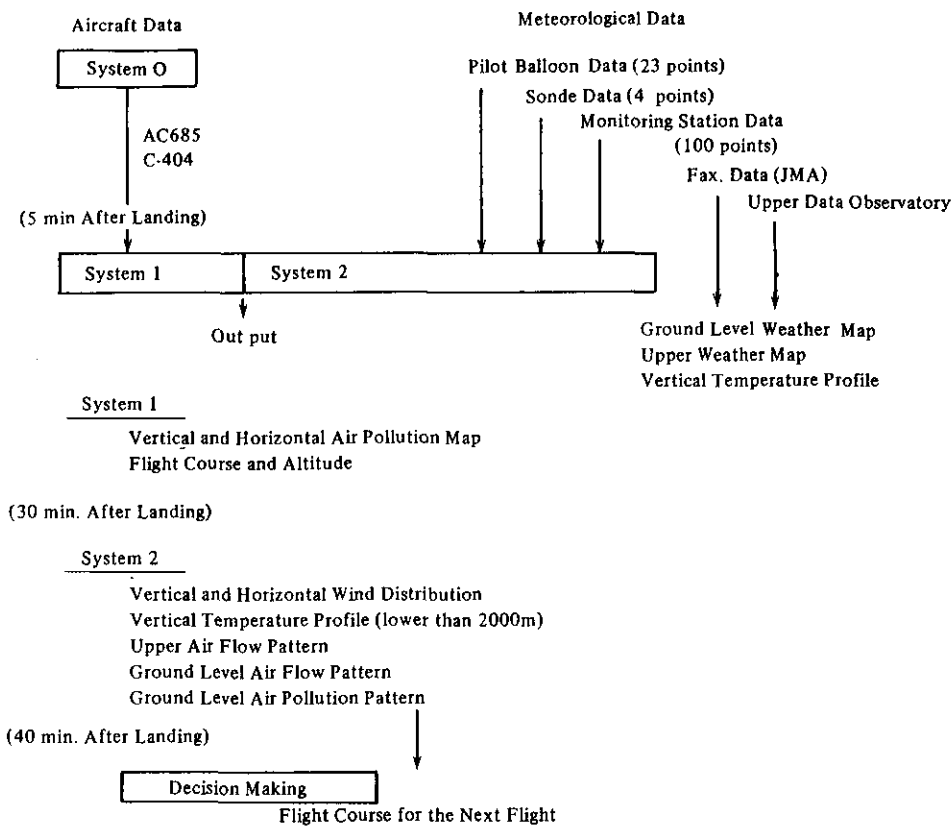


表 3 ラグランジュ観測システムの概要

Table 3 Outlines of Lagrangian observation system



## 2.2 測定機器

航空機に搭載した測定機器、電源システム並びに空気採取システムを表4、及び図2、3に示す。オゾン、窒素酸化物、硫黄酸化物、小粒子、気温、湿度、紫外線、気圧、緯度・経度(ロランC)ピッチング・ローリング(ジャイロ)のデータは約4秒間隔で磁気テープに記録し、粒径分布濃度は約30秒間隔でプリンター出力した。炭化水素と、エアロゾルについては、サンプリングのみを上空で行い、着陸後、直ちに分析を行った。その詳細を以下に示す。

### 2.2.1 空気採取方法と測定システム

上空における試料空気の採取は、航空機の機首から約50cm突き出た金属筒内に取り付けた内径15mmの3本のテフロンパイプを用いて行った。試料空気のフローパターンを図2に、航空機観測に使用した測定機器を表4に示す。

テフロンパイプの長さは、3本とも約5mあり、空気は航空機が飛行することにより生じる

表 4 航空機観測に使用した計測機器

Table 4 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	0.12-13.0μm dia. (16 Range)	30 s. (periodic)	-
Temperature	Platinum Resistance	Deggussa	±50.0°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)
Pitching and Rolling	Gyro compass	Tokyo Koku- Keiki 230	P: ±15 deg R: ±90 deg	-	P: 0.1 deg R: 0.5 deg

Parameter	Sampling Technique	Manufacture and Model	Analysis Technique	Manufacture and Model	Approximate Resolution
Sulfate	High volume	KIMOTO 191	Ion-chromatograph	Dionex 10	0.25 μg/m <sup>3</sup>
Nitrate	Sampling on Teflon Filter				
non-Methan 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-4CM	

動圧で機内に取り込まれた。その速度は約80m/sである。一本目のテフロンパイプから採取された空気は、ガラス製マニホールドに導入され、ガス自動分析装置に内径2~4mmのテフロンパイプを用いて分配された。マニホールドから測定機器までの長さは約75cmである。また粒子状物質の自動測定器へは、内径8mm、長さ約1.5mのビニールパイプが用いられた。

2本目のテフロンパイプからの空気は、容量20 l/minのテフロンベローズポンプにより、容量1 lの真空びんに加圧採取された<sup>10)</sup>。

3本目のテフロンパイプからの空気は、400 l/minの吸引ポンプを用いて捕集面80mm φのボ



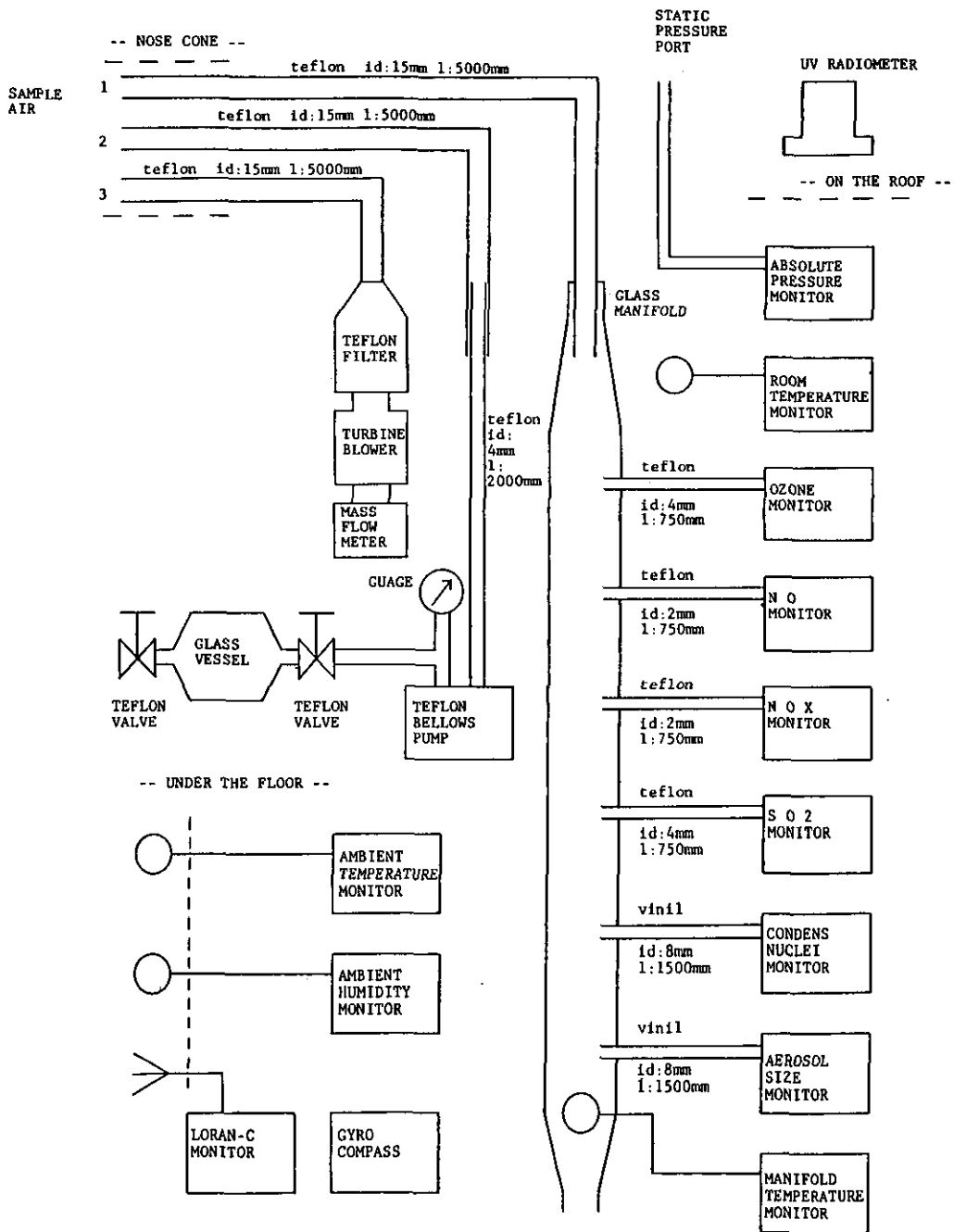


図 2 航空機用空気採取システム  
Fig. 2 Sampling air flow pattern on the aircraft

リテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルターによりろ過され、エアロゾルの捕集がなされた<sup>9)</sup>。

電源は航空機用直流発電機から供給され、インバーターを用いて交流に変換した後、各種機器に配分された。効率を高めるため、400Hz、100-120voltのインバーターも部分的に使用された。電源システムを図3に示す。

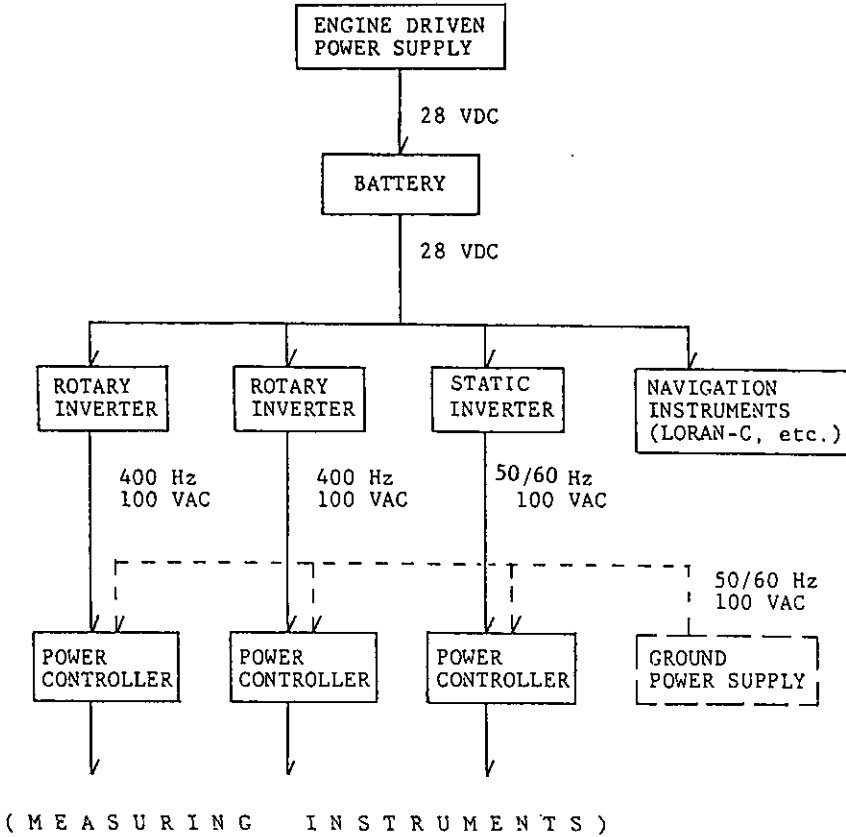


図 3 航空機電源システム

Fig. 3 Electric power supply on the aircraft

### 2.2.2 気象観測

航空機には、白金抵抗温度計、湿度計、紫外線計を搭載し、気象要素の連続測定を行った。また飛行高度は、気圧計のデータを用いて算定し、飛行位置はロランCのデータを用いた。一方、地上においては約20地点において、パイロットバルーンの1時間ごとの連続観測(高度3000mまで)及び、2~4地点において低層ゾンデを用いた、気温と湿度の鉛直分布観測を、3時間ごとに実施した。パイロットバルーンの観測地点は、複雑な関東地方の局地風系<sup>5-7)</sup>が十分に把握で

きるようにとの配慮がなされている。

局地風系の立体構造の迅速な把握は、ラグランジュ的観測システムの要となるものである。パイロットバルーン観測データ、並びに地上における大気汚染常時観測局のデータは、逐次観測本部に電話連絡され、直ちに計算機処理が行われた。

### 2.2.3 ガス分析

航空機に搭載したオゾン計と窒素酸化物計は、この観測のために新たに開発されたものである。いずれも化学発光法によるもので、90%応答で3秒以内の性能を持っている。硫黄酸化物計は、けい光発光法による市販のものを、流量を増やして使用した。

炭化水素成分については、機上において空気のサンプリングのみを行い、着陸後直ちに実験室に運搬し分析を実施した。サンプリングに用いた容器は、2個のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のバルブがついたガラスびんで、容量が約1lのものである。試料はテフロンベローズポンプを用いて加圧採取(約1.3atm)された<sup>10)</sup>。加圧に要する時間は10-15秒であり、これは約1kmの空間分解能に相当する。

加圧採取されたガラスびんは、実験室においてまず、非メタン炭化水素計に接続され、メタン、非メタンの測定が行われ、次いで低温濃縮の後、ガスクロマトグラフィーを用いて、18-47成分にわたる炭化水素組成分析がなされた<sup>11)</sup>。

### 2.2.4 エアロゾル分布

エアロゾル成分のうち、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下のものは、凝結核測定装置で測定し、 $0.12\text{-}13.6\mu\text{m}$ のものは、ロイコカウンターにより16レンジに分級し測定した。凝結核測定データは、3-4秒間隔で磁気テープに記録し、ロイコカウンターのデータは30秒間隔で記録紙にデジタル出力した。

一方、サルフト・ナイトレート等の測定を行うために、テフロンフィルターによるエアロゾルの連続採取が行われた。採取の時間間隔は5分間である。得られた試料は、飛行終了後直ちに、脱イオン蒸留水を用いて振とうした後、水溶性成分を30分間抽出し、イオンクロマトグラフを用いて分析した<sup>9)</sup>。

### 2.2.5 キャリブレーション

今回は2機の航空機を交互に用いてエアマスの観測を行ったが、このデータを用いて定量的な議論を行うためには、両測定システムの均質性が保証されなければならない。このため各フライトの前後には、気相滴定による較正を行い、ゼロ、スパン値の変化を求め、観測終了後データの補正を行った。

また、オゾン計、窒素酸化物計等の出力値は、気圧の変化や環境気温の変化により影響を受けることが知られている<sup>12)</sup>ため、観測の前後に減圧チャンバーを用いたテストを行い、各測定器

ごとに求めた実験式を用いて、データの修正を行った。

### 3. 観測結果と解析

ラグランジュ観測システムを用いて行ったフィールド観測の中から1980年8月6日の例について解析を行う。この日は早朝から北北東の一般風が卓越し、東京首都圏地域からの汚染空気は、相模湾上に2本の帯状となって輸送され、午後からは東成分の風によって伊豆半島東部に滞留し、高濃度のオゾンが発生した。図4に6回にわたって実施した航空機観測結果の中から $O_3$ と $NO_2$ の高度350~400mにおける平面分布を示す。図中の $NO_2$ の分布図の中に示した矢印は、観測中の主風向である。6回の観測(RUN 3~8)の飛行コース、及び炭化水素、エアロゾルの採取地点を図5~図10に示す。

首都圏地域からの汚染物質が、川崎市、横浜市を通過して相模湾上に、ほぼ定常的に輸送されていたため、三浦半島北西部の海岸上空(350m)で、各フライト時に空気を採取し、炭化水素成分の分析を行った。RUN 3からRUN 8にかけてのサンプリング地点、時刻は図5から図10に示されたNo. 303, No. 401, No. 501, No. 602, No. 702, No. 803にそれぞれ対応する。これら6個の試料の分析結果を表5に示す。表中の $O_3$ , NO,  $NO_2$ , CNCは、航空機上での測定結果であり、約30秒の平均値である。炭化水素成分及びメタン、非メタン炭化水素濃度は、上空でサンプリングした空気を、地上においてガスクロマトグラフ<sup>11)</sup>や、非メタン炭化水素計<sup>10)</sup>を用いて分析した結果得られた値である。炭化水素の分析は、47成分について行った<sup>12)</sup>が、これらの成分をCBM-IIIモデル<sup>13)</sup>に対応させて6種のグループにまとめて示した。CBMモデルでは、炭化水素成分は炭素結合が類似な数種のグループに分類されとり扱われる。すなわち(1)一重結合炭素原子(PAR)、(2)高反応性の二重結合炭素原子(OLE)、(3)低反応性の二重結合炭素原子(ETH)、(4)反応性のあるアロマティック環(ARO)、(5)カルボニル基(CARB)及び(6)反応しない炭素原子(UNREAC)である。表中のCALCは、ガスクロを用いて分析した47成分を合計しppmC換算した値である。1980年の観測値では、(1)式の関係となっていた<sup>14)</sup>。

$$CALC = 0.93 \times NMHC - 0.08 \quad (1)$$

$$(r = 0.89, n = 66)$$

またFは(2)式で定義される値である。

$$F = NMHC / CALC \quad (2)$$

表5中のNMHC成分の濃度は、Fを用いて補正した値である。一方、反応性の尺度である $k_{OH}$ 、OHREACはそれぞれ(3)、(4)式で与えられる。

$$k_{OH} = \sum_{i=1}^n k_{OH_i} y_i / \text{CALC} \quad (3)$$

- $k_{OH_i}$  ;  $\text{HC}_i$  と OH との反応速度定数 ( $\text{ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )  
 $y_i$  ;  $\text{HC}_i$  の濃度 (ppm)  
 $n$  ; HC の成分数

$$\text{OHREAC} = k_{OH} \cdot \text{NMHC} \quad (4)$$

これらの時刻変化を図11に示す。この図は、都市域から放出された汚染物質と工場地帯からのものが複合された結果つくられた汚染空気の時刻変化と考えることができる。NO は、10時頃に10ppbのオーダーのピークを示したが、午後から夕方にかけて検出限界程度に低下した。NO<sub>2</sub> は、日中は20ppb程度であったが午後になり減少し、夜間は再び30ppbまで上昇した。O<sub>3</sub>は、RUN 6のデータ(1326 JST)が95.4ppbで最大であった。

NMHC成分については、PARとAROが似たパターンで日中にピークを示すのに対し、ETH、OLEは、共に日中に最低値を示した。 $k_{OH}$ は、O<sub>3</sub>濃度と対称的な変動パターンとなっていた。このようなNMHC時刻変化パターンの特徴は、1980年、及び、1981年における各ランゴとの平均値の解析においても明りように示されている<sup>14)</sup>。

図8に示したRUN 6におけるNo. 602、No. 603及びNo. 605は、同一流跡線上の気塊であるとみなせるため、その濃度パターンを表6に示した。O<sub>3</sub>の上昇に伴って、NO<sub>x</sub>及び炭化水素成分が減少していく様子が良く示されている。炭化水素成分比の時刻変化データを用いてOHラジカル濃度の推定を行ったところ $2.1 \pm 0.9 \times 10^{-7}$  ppm が得られた<sup>15)</sup>。

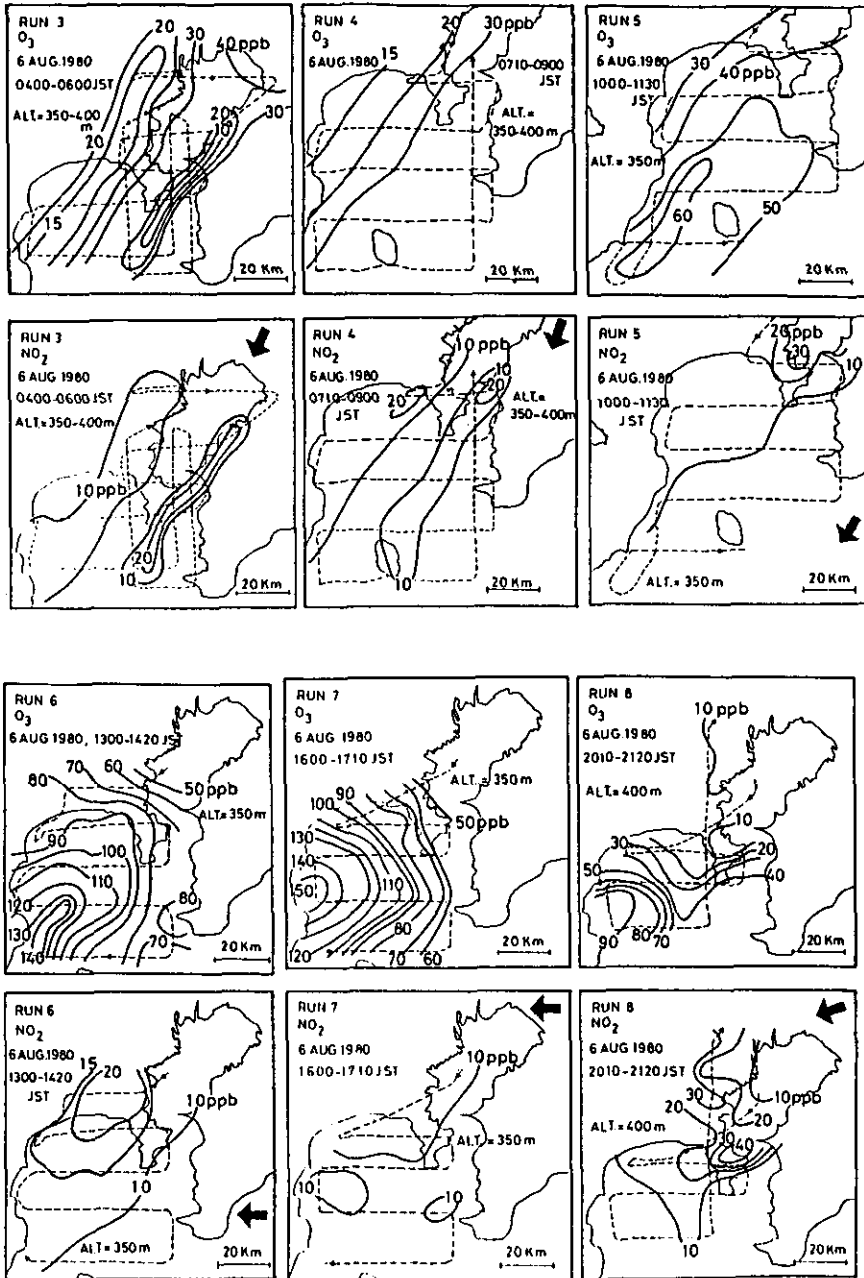


図 4 1980年8月6日の相模湾上空における  $O_3$  と  $NO_2$  平面分布(350~400m)の時刻変化

図中の矢印は主風向を示す。

Fig.4 Horizontal distribution of  $O_3$  and  $NO_2$  at the altitude of 350~400m at Sagami Bay, 6 August 1980

Arrows in the figure show wind direction.

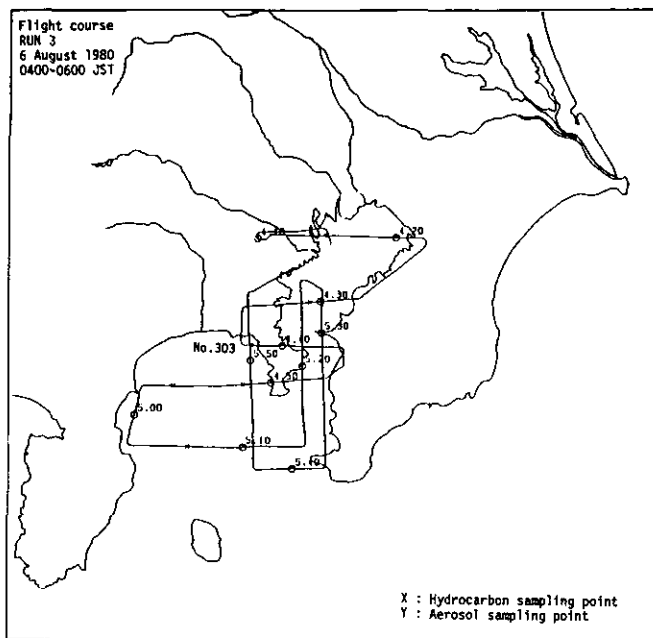


図 5 RUN 3 の飛行コース

Fig. 5 Flight pattern for Run 3

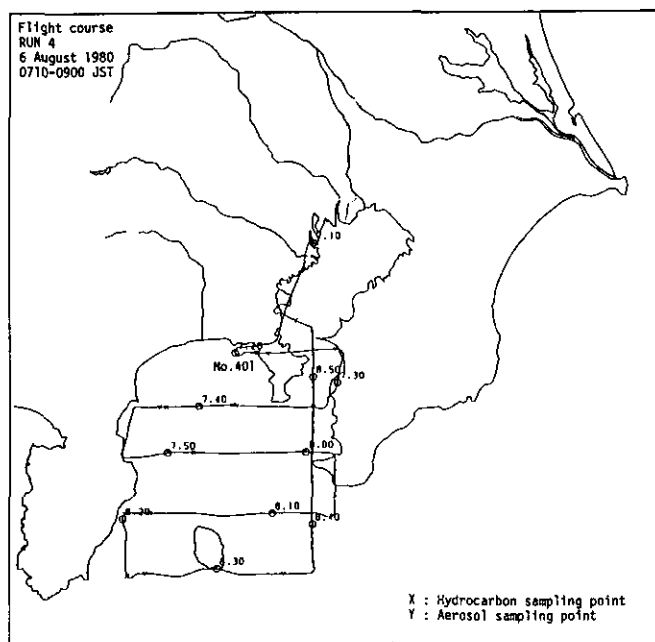


図 6 RUN 4 の飛行コース

Fig. 6 Flight pattern for Run 4

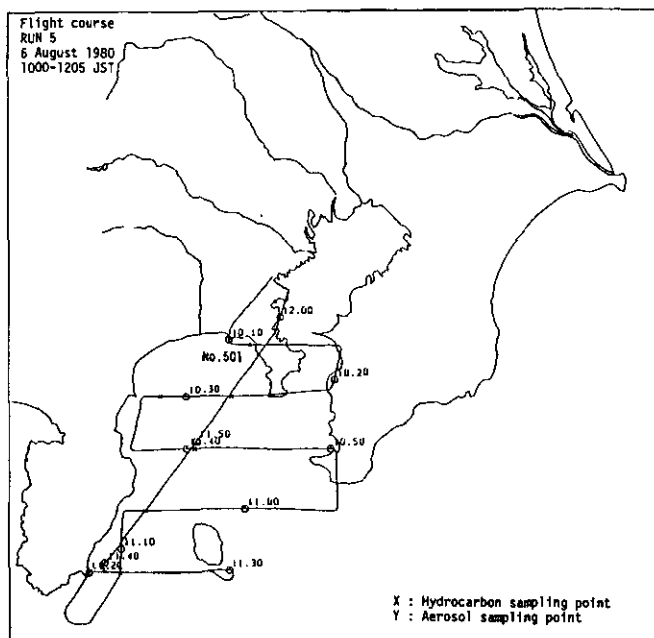


図 7 RUN 5 の飛行コース

Fig. 7 Flight pattern for Run 5

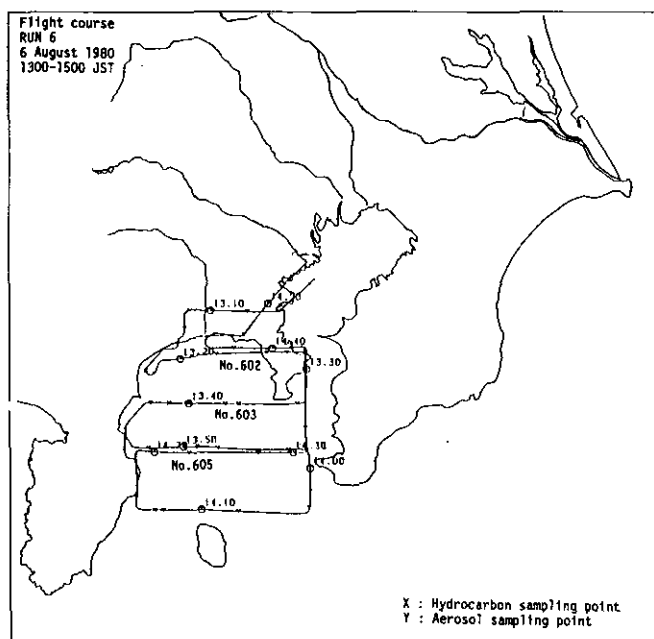


図 8 RUN 6 の飛行コース

Fig. 8 Flight pattern for Run 6



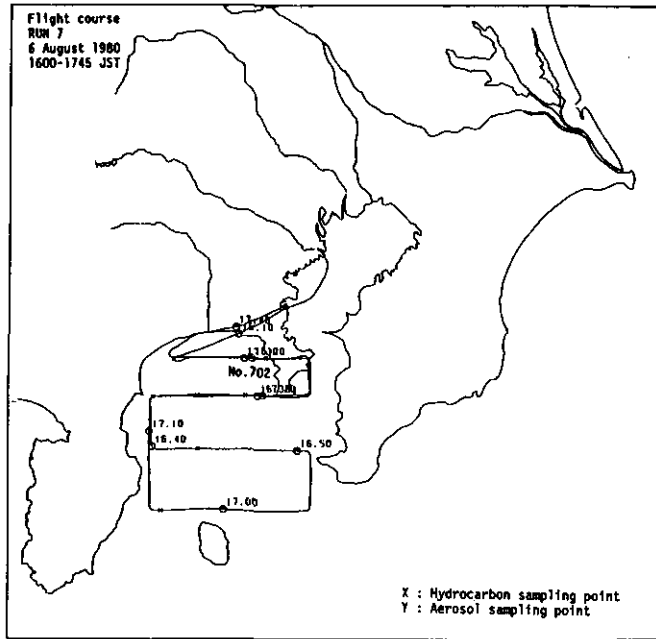


図 9 RUN 7 の飛行コース  
Fig. 9 Flight pattern for Run 7

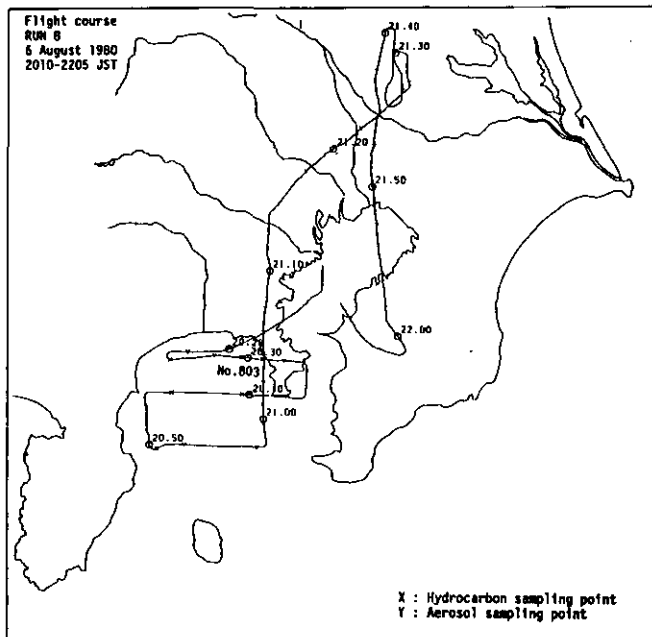


図 10 RUN 8 の飛行コース  
Fig. 10 Flight pattern for Run 8

表 5 同一サンプリング地点における汚染物質の濃度変化(サンプリング地点は図5~10に示した)

Table 5 Diurnal variation of pollutants concentration measured at the same point (Sampling point is shown in Fig. 5 to Fig.10)

RUN番号 サンプル番号		RUN3 (303)	RUN4 (401)	RUN5 (501)	RUN6 (602)	RUN7 (702)	RUN8 (803)	
サンプリング時刻	(JST)	0438	0722	1012	1326	1621	2031	
O <sub>3</sub>	(ppb)	7.0	22.3	37.6	95.4	57.6	7.4	
NO	(ppb)	2.6	9.4	12.7	1.9	0.3	0.6	
NO <sub>2</sub>	(ppb)	22.8	18.0	18.6	14.8	8.1	29.6	
CNC	(k/cc)	33.5	33.6	42.8	44.0	7.7	24.7	
NMHC成分	OLE	(ppb)	6.4	7.0	2.5	2.3	1.4	8.2
	PAR	(ppb)	169.1	110.7	174.1	193.7	90.3	128.8
	ARO	(ppb)	5.0	5.3	12.1	13.1	11.3	9.3
	CARB	(ppb)	6.0	0.4	5.8	3.4	3.4	3.8
	ETH	(ppb)	9.9	12.1	6.0	6.5	1.6	12.1
	UNREAC	(ppb)	40.3	27.2	26.7	43.2	11.9	38.8
CH <sub>4</sub>	(ppb)	1.86	1.61	1.72	1.63	1.59	1.63	
NMHC	(ppbC)	0.28	0.21	0.30	0.34	0.18	0.27	
CALC	(ppbC)	0.18	0.10	0.22	0.21	0.21	0.13	
F	(-)	1.53	2.13	1.37	1.63	0.87	2.01	
K <sub>OH</sub>	(ppmC <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	3436	3211	2502	1915	2531	3600	
OHREAC	(min <sup>-1</sup> )	962	674	751	651	456	972	

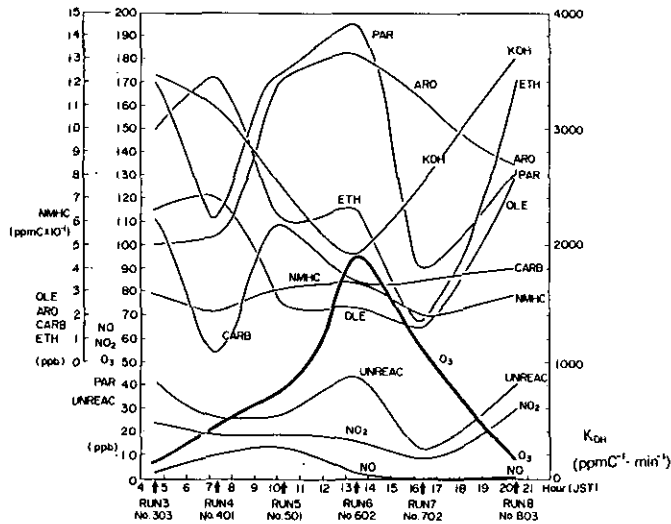


図 11 1980年8月6日の汚染物質濃度の時刻変化

Fig. 11 Diurnal variation of pollutants on 6 August 1980

表 6 Run 6 における NO. 602, 603, 605 の汚染物質の濃度  
 サンプルング地点は図 8 に示した。

Table 6 Pollutants concentration measured in Run 6 (Sampling points are shown in Fig. 8)

RUN番号 サンプル番号		RUN6 No.602	RUN6 No.603	RUN6 No.605	
サンプルング時刻	(JST)	1326	1336	1351	
O <sub>3</sub>	(ppb)	95.4	117.4	125.1	
NO	(ppb)	1.9	0.0	0.8	
NO <sub>2</sub>	(ppb)	14.8	12.6	11.2	
CNC	(k/cc)	44.0	32.0	21.5	
NMHC成分	OLE	(ppb)	2.3	1.5	1.0
	PAR	(ppb)	193.7	181.7	127.9
	ARO	(ppb)	13.1	12.5	6.1
	CARB	(ppb)	3.4	2.8	2.1
	ETH	(ppb)	6.5	7.1	3.2
	UNREAC	(ppb)	43.2	47.5	31.6
CH <sub>4</sub>	(ppb)	1.63	1.69	1.71	
NHHC	(ppbC)	0.34	0.33	0.21	
CALC	(ppbC)	0.21	0.15	0.13	
F	(-)	1.63	2.15	1.59	
k <sub>OH</sub>	(ppmC <sup>-1</sup> ・min <sup>-1</sup> )	1914.7	1850.4	1781.4	
OHREAC	(min <sup>-1</sup> )	651.0	610.6	374.1	

#### 4. 濃度シミュレーション

1980年8月6日の観測データを用いてシミュレーションを行ってみることにする。

まず観測事実として以下のことが挙げられる。

1) 1980年8月6日に海上に流出した汚染気塊は帯状に流れており、単独煙流の形状をとっていた。

2) この煙流は、拡散と反応のみにより濃度を変化させつつ、流跡線上を流れた。なぜなら、海上からの汚染物質の供給は無視できるし、水表面上での沈着速度は極めて小さい。

これらの観測事実をもとにして、拡散と反応を含むモデルシミュレーションを行う。

まず、拡散項の見積もり方法を述べる。拡散項の見積もりには、煙流軸上での炭化水素成分の時刻変化測定データを利用する。

拡散による濃度の変化量を、気塊が時刻とともに、体積(V)を膨張することによる濃度の変化と考え、一般的には、特定の汚染気塊中での炭化水素濃度[HC]の時刻変化は、(5)式で与えられる。

$$\frac{d[HC][V]}{dt} = -k_{OH}[OH][HC][V] - k_{O_3}[O_3][HC][V] \quad (5)$$

この式から、拡散による濃度減少率  $\frac{1}{V} \frac{dV}{dt}$  は(6)式となる。

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = - \frac{1}{[HC]} \frac{d[HC]}{dt} - k_{OH}[OH] - k_{O_3}[O_3] \quad (6)$$

ラグランジュ観測データの解析から、この観測中における[OH]ラジカル濃度の平均値は $2.1 \pm 0.9 \times 10^{-7}$  ppm と推定されており、また各種の炭化水素組成成分の実測定値が得られているため、(6)式の右辺は実測データから推定でき、拡散による効果を求めることができる。

例えば、パラフィン類[PAR]については、(6)式はより簡単になり、

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = - \frac{1}{[PAR]} \frac{d[PAR]}{dt} - k_{OH}[OH] \quad (7)$$

(7)式を用いて計算することになる。

実際的には、RUN 6 で得られた3個の炭化水素成分分析データ、No. 602, 603, 605が利用できる。No. 602, 603, 605はそれぞれ海岸から約0, 19, 37kmの距離にあり、流跡線推定から、それぞれ1326, 1224, 1131 JST に海岸を出発したことがわかった。すなわち、1326 JST からみて、62分前、115分前に、海岸を出発したブルームといえる。

RUN 6 における各種炭化水素成分の時刻変化を表6に示したが、これらのデータを用いて  $d[HC]/dt$  が求められるので、式(6)又は式(7)を用いて  $\frac{1}{V} \frac{dV}{dt}$  が得られ物質  $C_n$  の時刻変化は、(8)式となる。

$$\frac{dC_n}{dt} = \left( \frac{dC_n}{dt} \right)_{\text{reaction}} + \left( \frac{dC_n}{dt} \right)_{\text{dilution}} \quad (8)$$

( $n=1-36$ )

ただし

$\left( \frac{dC_n}{dt} \right)_{\text{reaction}}$  は反応による変化量、(CBM-IIIモデル)

$\left( \frac{dC_n}{dt} \right)_{\text{dilution}}$  は拡散による変化量で

$=f(t)(C_{n,B} - C_n)$   $C_{n,B}$  ; 物質  $n$  の周辺濃度

$$f(t) = \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}$$

(8)式は、反応と拡散を含んだ連立常微分方程式であり、これを数值的に解くことにより、流跡線上の濃度の時刻変化が求められる。RUN 6 における No. 602, 603, 605 のデータの中から PAR と ARO を用いて  $f(t)$  を求めたところそれぞれ  $18, 27\%h^{-1}$  の値が得られたので  $20\%h^{-1}$  オーダーと考えた。以下シミュレーションの計算条件、及び初期濃度を示す。

化学モデル CBM-III<sup>13)</sup>(36物質, 75反応式)モデル

計算方法 GEAR 法

初期濃度 (実測値)

NO	8.3ppb
NO <sub>2</sub>	17.0ppb
O <sub>3</sub>	61.3ppb
OLE	2.5ppb
PAR	181.1ppb
ARO	12.5ppb
CARB	4.8ppb
ETH	6.2ppb

推定値

CO	1ppm
HCHO	30ppb

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

Clear Sky 条件における時刻変化を計算により求め、その90%値を用いた。

稀 積 率 20%/h

周辺濃度  $C_{n,B}$

$$C_{n,B} = \alpha C_n$$

$$\alpha = 0 \quad (\text{周辺濃度} = 0)$$

$$\alpha = 0.5 \quad (\text{周辺濃度} = \text{ブルーム内部濃度の半分})$$

RUN 6 の No. 605 のデータを予測しようとする場合には、No. 605 の逆流跡線上の 1131 JST における海岸上での測定データが必要である。このため、RUN 5 の No. 501 (1011 JST 測定) と RUN 6 の No. 602 (1326 JST 測定) のデータを補間し、1131 JST データとし、これを初期濃度と考え、シミュレーションを行った。

計算結果と実測値との比較を表 7 に示す。周辺濃度をブルーム内濃度の  $1/2$  としたとき ( $\alpha =$

0.5)に、実測値と計算値とは良い一致を示した。また初期濃度を設定するときに推定値として与えた HCHO と CO の濃度が、どの程度 O<sub>3</sub>濃度の計算値に影響を及ぼすのかを検討し、その結果をそれぞれ表 8 と表 9 に示す。HCHO については、濃度が 20ppb から 40ppb へと 2 倍になると O<sub>3</sub>濃度は約 10% 上昇する。一方 CO が、1.0ppm から 10ppm へと 10 倍になると O<sub>3</sub>濃度は約 30% 上昇することがわかる。

表 7 実測値と計算値との比較

( $\alpha = 0$ のときは汚染プルームの外側の濃度がゼロの場合で、 $\alpha = 0.5$ の時はプルーム内の半分の場合に対応する)

Table 7 Comparison with observed and calculated value ( $\alpha = 0$  means that the concentration of the outside of urban plume is zero and  $\alpha = 0.5$  means a half of inside)

物質名	実測値 (ppb)	計算結果 (ppb)	
		$\alpha = 0$	$\alpha = 0.5$
O <sub>3</sub>	125.1	94.1	112.2
NO	0.8	0.7	0.7
NO <sub>2</sub>	11.2	5.1	6.3
OLE	1.0	0.4	0.5
PAR	127.9	101.0	123.9
ARO	6.1	3.8	4.7
CARB	2.1	} 32.1	} 38.8
HCHO	(測定せず)		
ETH	3.2	2.7	3.3

表 8 HCHO の初期濃度に対する O<sub>3</sub>濃度

Table 8 Relationship between the initial HCHO concentration and O<sub>3</sub> value

HCHO 初期濃度 (ppb)	$\alpha = 0$ の時の O <sub>3</sub> 濃度 (ppb)	$\alpha = 0.5$ の時の O <sub>3</sub> 濃度 (ppb)
0	70	84
20	89	106
30	94	112
40	97	116

表 9 CO 初期濃度に対する O<sub>3</sub>濃度

Table 9 Relationship between the initial CO concentration and O<sub>3</sub> value

CO 濃度 (ppm)	O <sub>3</sub> 濃度 (120分) ppb
0.5	109
1.0	112
5.0	131
10.0	145

## 5. まとめ

環境大気における光化学反応過程を解明するために航空機を用いた汚染気塊のラグランジュ的観測システムを開発した。この観測システムは、(1) 地上風、地上汚染濃度観測、(2) 上層風観測、(3) 上空の気象と汚染物質の観測、(4) これらのデータを観測本部においてオンライン処理するシステムから構成されている。

このシステムを用いて行われたフィールド観測の中から、都市の汚染気塊が海上に流出した1980年8月6日のデータを用いて、光化学大気汚染気塊の移流、拡散、化学変化過程を解析した。同一流跡線上の炭化水素成分の時刻変化から、拡散効果と反応効果の見積もりを行い、約20%h<sup>-1</sup>の稀釈ファクターを得た。この推定に当たっては、炭化水素成分比の時間減衰から求めた、OHラジカル濃度(2×10<sup>-7</sup>ppm)を用いた。この稀釈ファクターを用いて、実測に基づいた値を初期濃度と設定し、CBM-Ⅲモデルを用いてシミュレーションを行い、実測データと比較した。その結果、バックグラウンド濃度をゼロとしたときには、O<sub>3</sub>の予測値は、実測値の約75%、バックグラウンド濃度をプルーム内濃度の半分の値としたときには約90%の値となった。炭化水素成分については、実測値と予測値は比較的一致した値を示した。

## 引用文献

- 1) 国立公害研究所(1978) : スモッグチャンパーによる炭化水素一窒素酸化物系光化学反応の研究. 昭和52年度中間報告. 国立公害研究所研究報告, 第4号, 97p.
- 2) 国立公害研究所(1979) : スモッグチャンパーによる炭化水素一窒素酸化物系光化学反応の研究—昭和53年度中間報告. 国立公害研究所研究報告, 第9号, 14p.
- 3) Calvert, J.G. (1976): Test of the theory of ozone generation in Los Angeles atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 9, 248-256.
- 4) Decker, C.E. (1977): Ambient monitoring aloft of ozone and precursors near and downwind of St. Louis. EPA-450/3-009.
- 5) 若松伸司・五井邦宏・油本幸夫・畠野昌治・奥田典夫(1981) : 関東地方における光化学汚染質の地域分布と局地気流・大気汚染学会誌, 16(3), 146-157.
- 6) 若松伸司・畠野昌治(1981) : 関東地方における局地風系パターン—夏季における気圧傾度が弱い場合の解析. 大気汚染学会誌, 16(6), 371-378.
- 7) Wakamatsu, S., Y. Ogawa, K. Murano, K. Goi and Y. Aburamoto (1983): Aircraft Survey of the Secondary Photochemical Pollutants Covering the Tokyo Metropolitan Area. *Atmos. Environ.*, 17, 827-835.
- 8) Uno, I., S. Wakamatsu, M. Suzuki and Y. Ogawa: Three-Dimensional Behaviour of Photochemical Pollutants covering the Tokyo Metropolitan Area. *Atmos. Environ.* (in print)
- 9) 村野健太郎・水落元之・鶴野伊津志・福山力・若松伸司(1983) : 大気エアロゾル中の陰・陽イオンのイオンクロマトグラフィーによる定量. 分析化学, 32, 620-625.

- 10) 古塩英世(1983) : 航空機を用いた  $\text{CH}_4$  , 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.
- 11) 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.
- 12) 栗田秀實・若松伸司・小川靖・五井邦宏・奥田典夫(1982) : 気圧の変化が  $\text{O}_3$  , NO,  $\text{NO}_x$  測定器に及ぼす影響, 大気汚染学会誌, 17, 243-251.
- 13) Killus, J.P., G.Z. Whitten (1982): A New Carbon-bond mechanism for Air Quality Simulation Modeling. EPA-600/3-82-041. (PB82-258997).
- 14) 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書, 第61号, 29-45.
- 15) 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書, 第61号, 113-128.



## II-4 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

### Photochemical Smog Episode Covering the Tokyo Metropolitan Area in July 1981

若松伸司<sup>1</sup>・鶴野伊津志<sup>1</sup>・鈴木 睦<sup>1</sup>・小川 靖<sup>1</sup>・五井邦宏<sup>2</sup>

Shinji WAKAMATSU, Itsushi UNO, Makoto SUZUKI, Yasushi OGAWA  
and Kunihiro GOI

#### 要 旨

1981年7月15日から18日にかけて関東地方において観測された高濃度オキシダント現象を、大気汚染常時観測局データ、航空機観測データ、パイロットバルーンによる上層風観測データを用いて解析し、その生成機構を解明した。7月16日と17日には、特に高いオキシダント濃度が関東南部地域において観測されたが、この汚染には、閉鎖系大気場における汚染物質の循環現象が大きく寄与していたことがわかった。また、移流セル型ボックスモデルを用いて、この2日間のシミュレーションを行い、地上観測データ、及び航空機観測データと比較したところ、計算値と実測値とは、日変化パターンはよく一致したが、オゾンの絶対値は地上観測データに対しては過大推定、航空機観測データに関しては過小推定となった。

#### Abstract

Photochemical smog episode observed between 15 to 20 July 1981 are analyzed, using ground monitoring data, aircraft data and upper wind data.

On 16 and 17 July 1981 especially high concentration was observed at the southern portion of the Kanto district under the closed wind circulation system. These two days concentration are simulated using Lagrangian type moving cell model and the results are compared with ground monitoring data and upper aircraft data.

Simulated results showed good agreement in quantitatively but it over estimated the ground monitoring data and underestimated the aircraft data.

- 
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 16-2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
  2. 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 Address: Saitama Institute of Environmental Pollution, Kamiookubo higashi 639, Urawa, Saitama, 338 Japan.

## 1. はじめに

首都圏地域では、1981年7月7日から22日まで連続16日間にわたり、最高気温が30℃を越える日が続き、特に16日、17日の両日は34℃を上回った。この期間中の7月15日から20日にかけて連続6日間にわたり、0.12ppm以上の高濃度オキシダントが発生した。特に7月16日には377名、7月17日には353名の被害者の届け出があった。1981年度における首都圏地域での被害者総届け出数は748名であり、この2日間に全体の約98%が集中していた<sup>1)</sup>。また、7月17日に記録したオキシダント濃度0.21ppmは、1981年度における我が国の最高値であった。

本報告は、この期間における光化学スモッグの発生機構を明らかにすることを目的としており、特に最も高濃度が観測された7月16日、17日については、航空機による立体分布観測結果及び、パイロットバルーンを用いた風の立体分布観測結果を用いて、立体的な汚染機構の解明も行った。

## 2. 地上観測データ解析

関東地方では、7月11日に梅雨開けが宣言され、その直後から太平洋高気圧が卓越する典型的な夏型の気圧配置となった。7月16日と17日の地上天気図を図1に、7月15日から20日にかけての東京、大手町における9時、12時、15時の風向、風速、及び日最高気温、積算日射量を表1に示す。大手町の観測データによれば、15日から19日にかけて、平均風速は3m/s前後と弱く、特に16日と17日は2m/s程度となっていた。一般風が弱い場合には、関東地方においては、図2に示す5種類の局地風循環が卓越することが知られている<sup>2-5)</sup>。すなわち、(1)東京湾海陸風、(2)相模湾海陸風と夏季の季節風、(3)鹿島灘海風、(4)西部山岳地帯からの山谷風、(5)北部山岳地帯からの山谷風、である。この期間中にもこれらの局地風循環がみられ、特に16日、17日には、明りょうな局地風系日変化パターンが観測された。

このような気象条件下で、高濃度オキシダントが連日観測された。図3に、関東地域7県におけるオキシダント最高値の日変化を示したが、神奈川、東京、千葉などの関東南部地域と群馬、栃木、茨城などの北部地域とは、逆の動きとなっている。これは16日と17日は海風の侵入時刻が昼過ぎとなったため、南関東型の汚染パターンとなり、18日以降は南成分の一般風が強まったため汚染物質が内陸に侵入し、南関東の地域の濃度は低下したことによる。15日から18日にかけての地上濃度変化パターンを、より明りょうには把握するために、流跡線上でのオキシダント、窒素酸化物(NO)、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)濃度のアイソプレスを作成し、図4に示した。図4(c)に示した流跡線は、関東地方において局地風循環が卓越するときの平均的なものである。アイソプレスの作成に当たっては、大気汚染常時観測局のデータを利用した。流跡線Ⅰ、Ⅱ上の濃度時刻変化は、この線上付近の6局の大気汚染常時測定局のデータを内挿して求めた。7月15日から18日にかけての4日間にわたるオキシダントのアイソプレスを図4(a)に示す。流跡線ⅠとⅡのパターンは類似している。16日から18日にかけて特に高濃度のオキシダントが観測されたが、流跡線Ⅰの方がより高濃度を示し、最高濃度は3日間ともに午後3時前後に出現している。ピークの移動

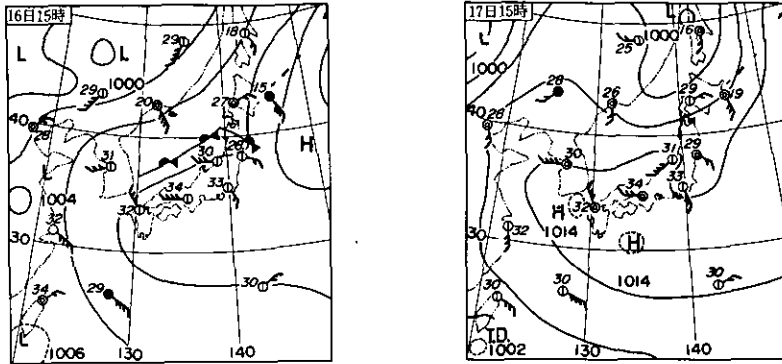


図 1 1981年7月16日と17日の地上天気図<sup>8)</sup>

7月16日

東北部から日本海西部にかけて梅雨前線が停滞していた。一方、太平洋の高気圧が関東以西を広く覆っていた。東北部より北では、曇りで雨となったが、その他の地方では、大体晴れの天気であった。

調査地域では、朝と夜雲が多かったが、日中は晴れの暑い天気となった。

7月17日

カラフト付近に低気圧があって東へ進んでいた。一方、対馬付近と四国の南には高気圧があって、広く日本付近を覆っていた。全国的に晴れ又は曇りとなっていた。

調査地域では、日中は晴れて暑くなったが、午後から夜には雷もあった。

Fig. 1 Weather map on 16 and 17 July 1981<sup>9)</sup>

表 1 1981年7月15日から20日にかけての、東京、大手町における気象観測データ

Table 1 Meteorological data observed at the Tokyo Meteorological Observatory (15-20 July 1981, at Otemachi)

July 1981		Wind direction and speed (m/s)				M.T. (°C)	T.S.R. (MJ/m <sup>2</sup> )
Date	Hour	0900JST	1200JST	1500JST	—	—	
15		N 2.4	S 3.4	SSE 3.6	31.5	15.4	
16		NW 1.3	NNW 2.6	SSE 2.4	34.1	19.7	
17		N 1.5	ENE 1.8	SSE 4.4	34.3	20.5	
18		N 2.5	SE 3.1	SSE 5.0	33.6	18.5	
19		W 0.8	SSE 2.7	SSE 5.6	32.2	17.0	
20		SE 2.6	S 4.3	S 6.6	32.4	13.7	

M.T: Maximum temperature (°C)  
T.S.R: Total solar radiation (MJ/m<sup>2</sup>)

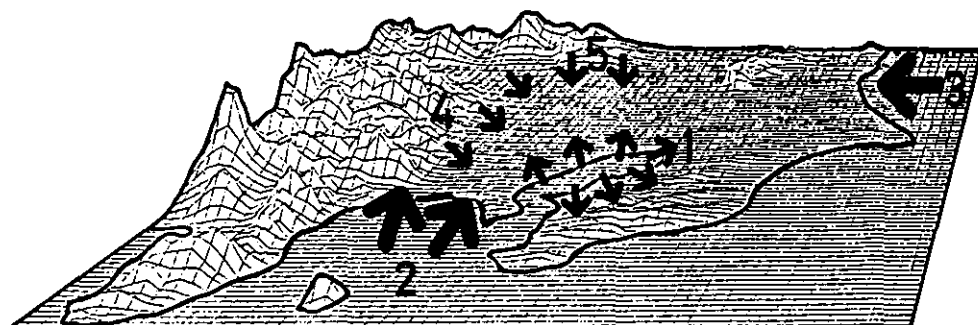


図 2 首都圏地域の地型と局地風系パターン

図中の数字は、以下の局地風に対応する。

1. 東京湾海陸風
2. 相模湾海風と夏季における季節風
3. 鹿島方面からの東風
4. 西部山岳地域からの山谷風
5. 北部山岳地域からの山谷風

Fig. 2 Topography of the Tokyo Metropolitan Area viewed from the south and local wind pattern. Numerals show following.

1. Sea and land breezes from Tokyo Bay
2. Sea and land breezes from Sagami Bay and seasonal wind in the summer
3. Easterly wind from Kashima Sea
4. Mountain and valley wind from the western mountain area
5. Mountain and valley wind from the northern mountain area

速度は、4～5 m/sである。

汚染物質の動きと海陸風の動態を、より詳細に把握するために、流跡線Ⅱの上でのNO、NO<sub>2</sub>、オキシダント、及び風向の時刻変化を図4(b)に示す。オキシダントと海風のパターン及びNO<sub>2</sub>のパターンと陸風のパターンが、それぞれよく一致している。

すなわち、3日間にわたり、日中は海風による内陸部への2次汚染物質の輸送、夜間は陸風による海岸地域への1次汚染物質の輸送が、周期的に繰り返されていたことが明りように把握できる。日中に高濃度のオキシダントが発生した日には、夜間のNOは小さい値を示す。これは、夜間においてもNOを酸化するに十分なオゾンが残っていることを意味している。日中のオキシダント濃度が比較的低かった15日の夜間には、NOの濃度は他の日に比べて高く、そのパターンは陸風のパターンと類似している。

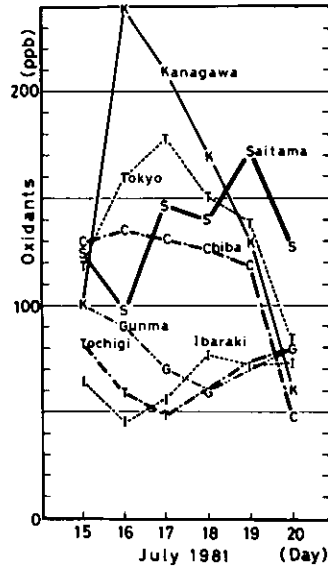


図 3 関東地域の各県におけるオキシダント最大値（1時間平均値）の日変化

Fig. 3 The daily maximum oxidant concentration observed in each prefecture in Kanto district

### 3. 上空観測データ解析

地上観測データで明らかにされた汚染物質の循環を、立体的に解明するために、この期間に実施された航空機観測データ<sup>6)</sup>、パイバルによる上層風観測データ<sup>7,8)</sup>を利用して解析を行う。

パイロットバルーンの観測地点を図5に示す。図6には航空機観測データの一部と、流線図、及び地上濃度分布図を示す。高度350mにおいて14時50分から14時55分にかけて200ppb以上の高濃度オゾンが、三浦半島西部から横浜方面にかけて観測された。14時46分に高度を1600mまで上昇させたのは、スモッグで悪視程だったため、有視程飛行が不可能だったことによる。地上で、100ppb以上のオキシダント高濃度が出現した地域と、上空の高濃度地域とはよく対応しており、上空の方が高い値を示している。図6(a)に示した15時の地上流線図によれば、東京湾海風、相模湾海風、及び鹿島方面からの東成分の風が、東京都付近で収束域を形成しており、この収束域の南側で高濃度が出現していることがわかる。15時前後に、350m上空で高濃度を示した空気の履歴を調べるために、350mの高度での流跡線をパイバルデータを用いて求め、図6(b)に示す。

図から明らかなように、午前中に川崎市や横浜市の海岸地域を通過した気流は、午後になり相模湾海風に乗る、再び内陸へ輸送されていた。この空気塊は、午後9時以降陸風により再び海岸方向に移動しており、この動きは、図4(b)で示したNO<sub>2</sub>等の動きと対応している。

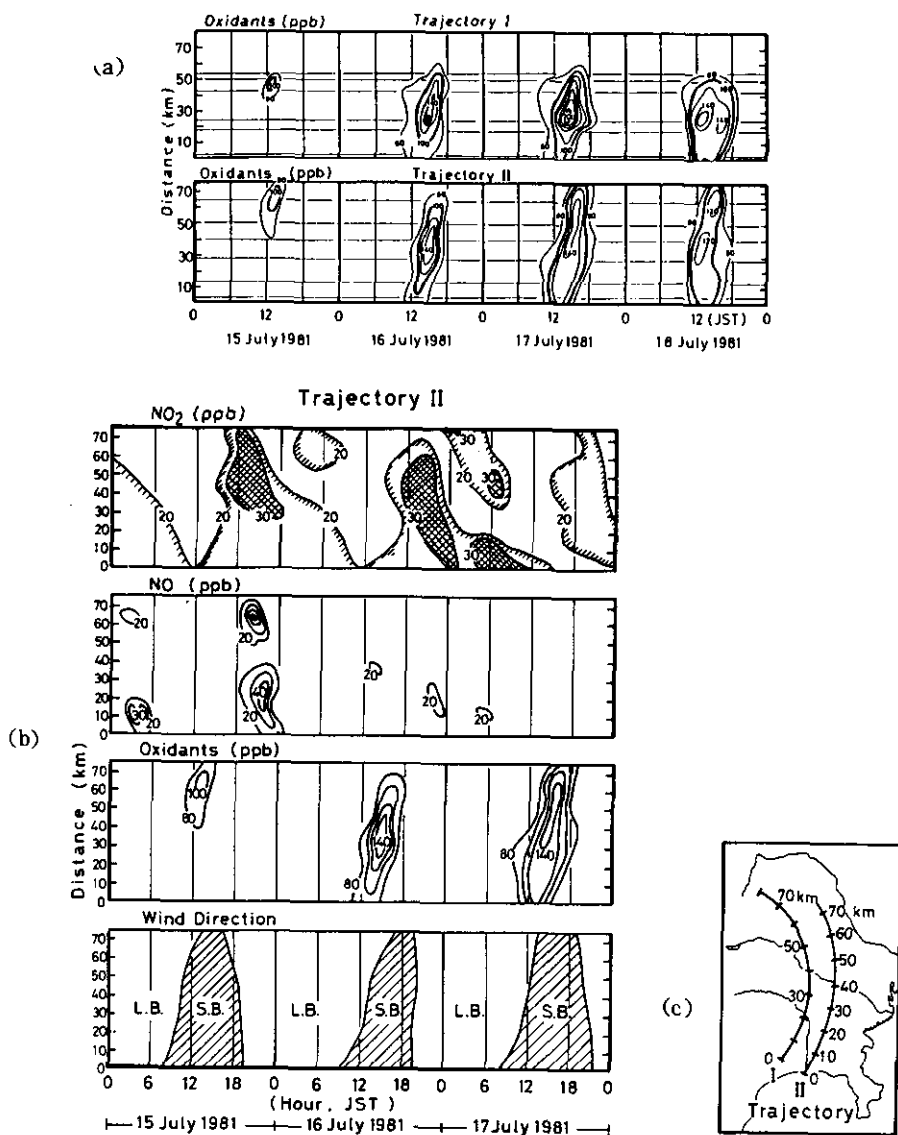


図 4 (a) 1981年7月15日から18日にかけての、図4(c)上でのオキシダント濃度の時刻変化、  
 (b) 図4(c)の流跡線II上でのNO、NO<sub>2</sub>、オキシダント、及び風向の時刻変化、  
 (c) 1981年7月15日から18日にかけての関東地方南西部における平均的な流跡線。

Fig. 4 (a) The two-dimensional profile of oxidant concentration between 15 July 1981 and 18 July 1981 along the trajectory line shown in Figure 4 (c),  
 (b) The two-dimensional profiles of NO, NO<sub>2</sub>, Oxidants and wind direction along trajectory II shown in Figure 4 (c),  
 (c) Averaged trajectory lines between 15 July 1981 and 18 July 1981 in the south-west area of Kanto district.

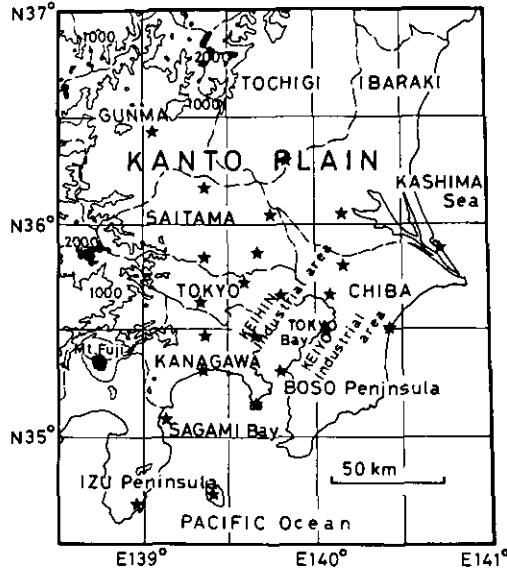


図 5 パイロットバルーン観測地点配置図  
Fig. 5 The arrangement of the pilot-balloon stations

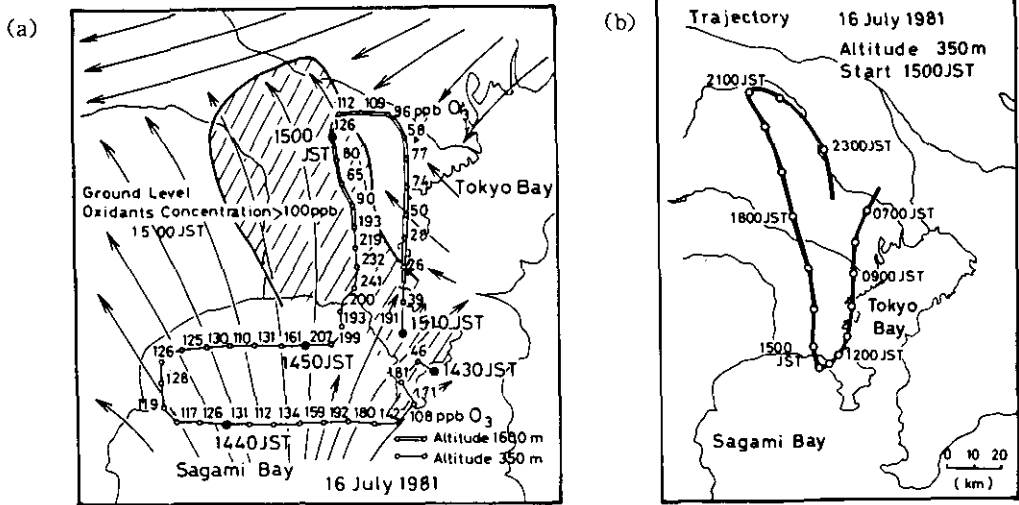


図 6 (a) 1981年7月16日、15時における100ppb以上の地上濃度出現地域と350mにおける航空機観測データ、(b) 23地点で得られたパイロットバルーンデータを用いて計算された350mの高さにおける流跡線  
Fig. 6 (a) The ground level oxidant concentration pattern at 1500 JST exceeding 100 ppb and the aircraft data at 350m on 16 July. (b) The air trajectory at the altitude of 350m calculated using 23 pilot-balloon data.

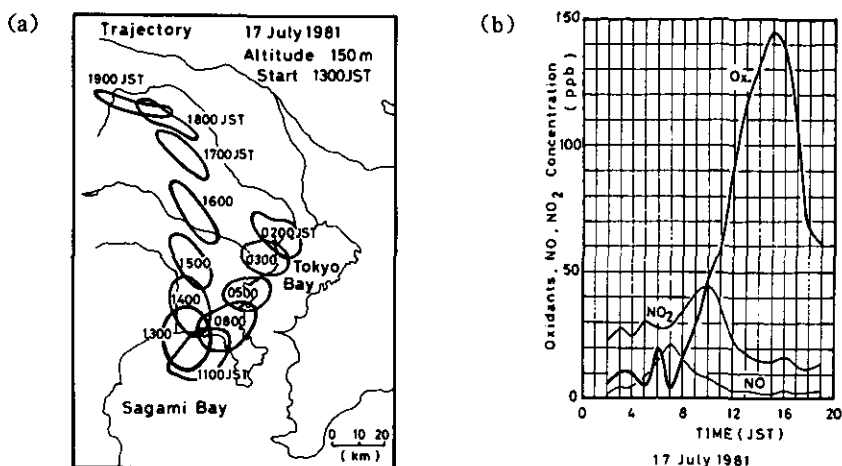


図 7 (a)1981年7月17日の高度150mにおける流跡線。23地点で得られたパイロットバルーン観測値を用いて計算した。(b)流跡線上でのNO, NO<sub>2</sub>, オキシダント濃度変化。

Fig. 7 (a)The air trajectory at the altitude of 150m calculated using 23 pilot-balloon data on 17 July 1981. (b)The Lagrangian variation of NO, NO<sub>2</sub>, and Oxidant concentration along the trajectory line shown in Figure 7 (a).

図7には翌17日の高度150mにおける流跡線と、この流跡線上での汚染物質の濃度変化を示す。流跡線の作成にあたっては、13時に、藤沢市付近に起点を持つ経度・緯度方向それぞれ0.1度の楕円上の12点のフォワードとバックワードの流跡線計算結果を用いた。濃度の時刻変化は、流跡線円内及びその近傍にある大気汚染常時測定局データの平均値を用いて作成した。17日も前16日と同様の流跡パターンとなっている。流跡線上の濃度の時刻変化については、7時頃にNOのピークがみられ、10時頃にNO<sub>2</sub>がピークに達し、15時頃に140ppb以上のオキシダントのピークが観測されている。

これらの地上データ解析、上空データ解析結果から、16日から18日にかけての関東地方で発生した高濃度の光化学大気汚染には、閉鎖系大気場における汚染物質の循環現象が大きく寄与していたことが推察される。

#### 4. 移流セル型モデルによるシミュレーション

1981年7月16日と17日の高濃度現象を再現することを目的として、移流セル型単層モデルを用いてシミュレーションを行った。流跡線の計算には、アメダス観測データを用いた。考慮した物理・化学過程は、(1)光化学反応、(2)混合及び希釈、(3)沈着、(4)1次汚染物質の発生源からの供給、であり、セルの大きさは10km×10kmで層の厚さは混合層高度とし、層内での濃度は均一との仮定がなされている。流跡線に沿って移流するセル内における汚染物質*i*の濃度の時刻変化は、(1)式で与えられる。



$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = R_i + (C_{i0} - C_i) \frac{1}{Z_t} \frac{\partial Z_t}{\partial t} - \frac{0.6 V_{g_i} C_i}{Z_t} + \frac{Q_i}{Z_t} \quad (1)$$

ここで

$C_i$	； 物質 $i$ の濃度	(ppm)
$R_i$	； 反応による物質 $i$ の生成・消滅	(ppm/min)
$C_{i0}$	； 混合層より上空の濃度	(ppm)
$Z_t$	； 時刻 $t$ における混合層高度	(m)
$V_{g_i}$	； 物質 $i$ の沈着速度	(cm/s)
$Q_i$	； 物質 $i$ の発生源強度	( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{min}$ )

(1) 反応モデル( $R$ ) ; CBMモデル<sup>9)</sup>を使用, 連立常微分方程式の解法には Gear の方法を用いた。NO<sub>2</sub>の光分解速度定数は, 実測の紫外線測定値と太陽天頂角から, Zafonte の方法<sup>10)</sup>により求め, 一時間ごとの結果( $K_1$ 値)をスプライン補間して任意の時刻値とした。

(2) 混合層高度( $Z$ ) ;  $Z$ の時刻変化は積算日射量( $I$ )の実測値から  $Z=76.8 \times I^{0.499}$  (気象庁, 南関東調査<sup>11)</sup>より)を用いて求めた。また  $C_0$ は O<sub>3</sub>のみを考慮し,  $C_{i0}=40\text{ppb}$  の一定値を与えた。

(3) 沈着速度( $V_g$ ) ; O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, PAN の 4 物質について考慮し, それぞれ 1.0, 0.5, 1.9, 0.8cm/s とした<sup>12)</sup>。

(4) 発生源強度( $Q_i$ ) ; NO<sub>x</sub>, HC それぞれについて移動発生源, 固定発生源の実測データを用いた。各物質ごとに, 時刻パターン, メッシュ分割, 有効煙突高度, 組成分解, 等の算定を行った後セル内に供給される量を求めた<sup>13)</sup>。

1981年7月16日と17日についての計算結果の一例を図8に示した。2日間ともに, 時刻変化パターンの計算値は, 地上及び上空の観測結果とよく一致していたが, 絶対値は地上観測データに対しては過大推定, 航空機観測データに関しては過小推定となっている。地上での観測値が, 予測値より小さいのは, 地表付近から放出された1次汚染物質がオゾンと反応し, オゾン濃度が低下することによるものであろう。

16日から17日にかけては, 海陸風による汚染物質循環が観測されており, 17日の上空での高濃度 O<sub>3</sub>の出現には, 前日からの効果が大きいものと考えられる。

このためには, 2日目の計算における初期濃度の設定, 及び上空に滞留している前日からの汚染物質の組成と濃度を正しく見積もる必要がある。

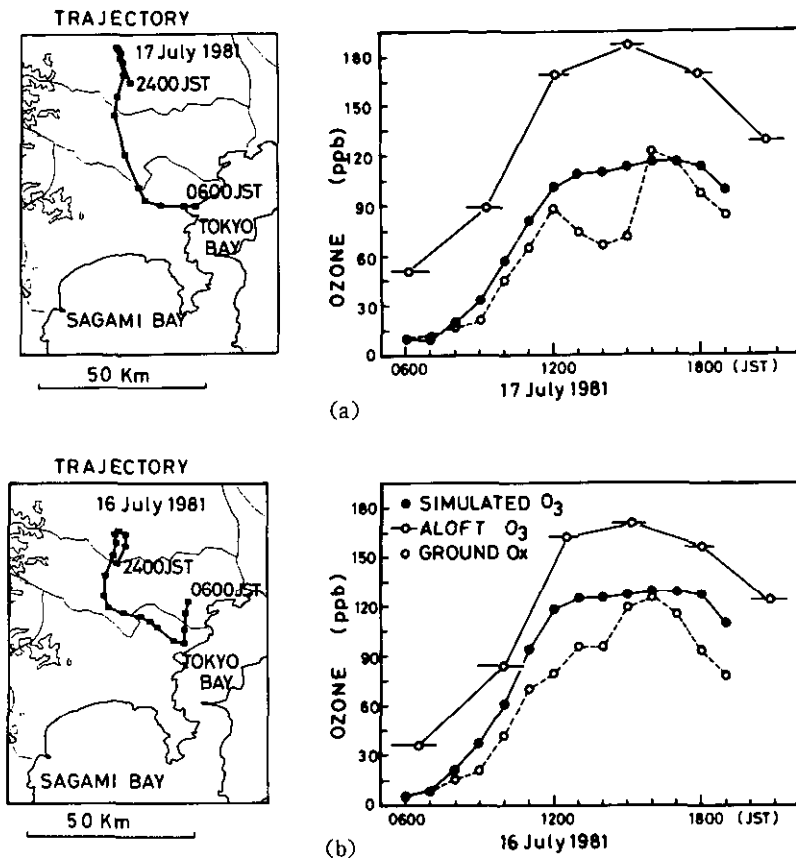


図 8 1981年7月16日(a)と17日(b)の地上流跡線, 及び流跡線上での O<sub>3</sub>濃度変化の計算値と実測値との比較

Fig. 8 Comparison of observed and estimated value of ozone concentration along the trajectory line or 16 July 1981 and 17 July 1981 are shown in Figure 8 (a) and (b) respectively.

### 5. まとめ

1981年7月15日から18日にかけて関東地方において観測された高濃度オキシダント現象を, 大気汚染常時観測局データ, 航空機観測データ, パイロットバルーンによる上層風観測データを用いて解析し, その生成機構を解明した。7月16日と17日には, 特に高いオキシダント濃度が関東南部地域において観測されたが, この汚染には, 閉鎖系大気場における汚染物質の循環現象が大きく寄与していたことがわかった。また, 移流セル型ボックスモデルを用いて, この2日間のシミュレーションを行い, 地上観測データ, 及び航空機観測データと比較したところ, 計算値と実測値とは, 日変化パターンはよく一致したが, オゾンの絶対値は地上観測データに対しては過大

推定、航空機観測データに関しては過小推定となった。計算値に比べて地上実測値が低い値を示すのは、地表面付近から排出される1次汚染物質がオゾンを消費することによるものであろう。また、特に、17日の上空における実測値が計算値より高い値を示したのは、前日に生成された2次汚染物質の影響によるものであろう。閉鎖系大気場における、2日間にわたる予測計算を行う場合には、初期濃度の設定及び、上空から取り込まれる前日に生成された2次汚染物質の組成と、その濃度を正しく把握することが、特に重要である。

### 引用文献

- 1) 環境庁大気保全局企画課(1982)：昭和57年 光化学大気汚染関係資料,緊急時発令状況・被害届出状況.
- 2) 若松伸司・五井邦宏・油本幸夫・畠野昌治・奥田典夫(1981)：関東地方における光化学汚染質の地域分布と局地気流. 大気汚染学会誌, **16**(3), 146-157.
- 3) 若松伸司・畠野昌治(1981)：関東地方における局地風系パターン—夏季における気圧傾度が弱い場合の解析. 大気汚染学会誌, **16**(6), 371-378.
- 4) 若松伸司・畠野昌治(1981)：主成分分析による局地風系解析. 大気汚染学会誌, **16**(6), 379-386.
- 5) Wakamatsu, S., Y. Ogawa, K. Murano, K. Goi and Y. Aburamoto (1983): Aircraft Survey of the Secondary Photochemical Pollutants Covering the Tokyo Metropolitan Area. *Atmos. Environ.*, **17**, 827-835.
- 6) 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.
- 7) 日本気象協会(1981)：東京湾地域上層風特別調査, 環境庁委託業務結果報告書. 昭和56年度.
- 8) 計測科学研究所(1981)：南関東における気象要素の観測報告書. 昭和56年
- 9) Whitten, G.Z., J.P. Killus and H.Hogo (1980): Modeling of Simulated Photochemical Smog with Kinetic Mechanism.1. Final Report EPA-600/3 80-028 a, 1980.
- 10) Zafonte L., P.L. Rieger and J.R. Holmes (1977): Nitrogen dioxide photolysis in the Los Angeles Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 483-487.
- 11) 気象庁(1977)：南関東大気環境調査報告書
- 12) Sehmel G.A. (1980): Particulate and gas dry deposition: A review, *Atmos. Environ.*, **14**, 983-1011.
- 13) 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.

## II-5 主成分分析による関東地域の風の立体構造の解析

### Vertical Wind Structure of Kanto District Using Principal Components Analysis

鵜野伊津志<sup>1</sup>・若松伸司<sup>1</sup>・中村 晃<sup>2</sup>

Itsushi UNO<sup>1</sup>, Shinji WAKAMATSU<sup>1</sup> and Akira NAKAMURA<sup>2</sup>

#### 要 旨

複素変数に拡張された主成分分析法を利用して、夏季の気圧傾度の弱い場合の南関東地域の海陸風変動の立体構造を解析した。解析には、南関東地域23地点で実施したパイロット・バルーンによる立体観測データを用いた。

解析の結果、海陸風の変動は高度500m以下において顕著であり、変動のピークは高度200~400m付近に存在し、海岸線から内陸部に入るにつれ、変動は減少し、かつ、主風向の向きが時計回りにずれていくことが明らかにされた。以上の事実は、光化学スモッグ多発地としての首都圏域の光化学汚染質の移流・拡散現象を扱う場合の水平・鉛直方向の尺度として重要である。

#### Abstract

The method of principal components analysis(PCA) extended to complex variable (Hardy and Walton, 1978) was applied to investigate the qualitative structure of vertical wind field. Using 62 hours of pilot-balloon observation data which was conducted from 15,900JST to 17,2100JST, July, 1981 in the Tokyo Metropolitan Area, we could describe the structure of sea land breeze, and get information on the spatial pattern and spread of these wind field. The results show that the strong diurnal variation of sea land breeze was detected between altitudes 200 and 500 m and decreased as the location penetrating inland.

This generalized PCA method is useful to analyze the vector field compactly. These results are important to understand the horizontal and vertical distribution scale of photochemical pollutant in the Tokyo Metropolitan Area.

- 
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 16-2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
  2. 昭和56年度~ 国立公害研究所客員研究員(北海道大学工学部 〒060 札幌市北区北13条西8丁目)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: University of Hokkaido, North 13, West 8, Kitaku, Sapporo 060, Japan.

## 1. はじめに

臨海地域に多数の工業地域がある場合、臨海地域の大气汚染現象には、海陸風の影響が重大である。特に、夏季に多発する光化学スモッグの被害は、気圧傾度力が弱く海陸風循環が、数日に及び汚染質がある領域内に閉じ込められる状態を呈する<sup>1)</sup>。本論文では、このような汚染現象に強く関連する海陸風の構造を統計的手法で解析を試みる。

海陸風の観測についての報告としては、Simpson ら<sup>2)</sup>の英国における海風前線の観測結果と水槽実験の比較や、また Mitsumoto ら<sup>3)</sup>の、底面の温度を正弦状に変化させた水槽実験の結果について理論的検討があげられる。一方、海陸風についての数値モデルも多く提案されている。汚染に関連した報告としては、Derwent & Hov<sup>4)</sup>は、high pressure situation のもとで、数日にわたって汚染質のシミュレーションを行い、O<sub>3</sub> の lifetime は10日以上オーダーをもつことを報告している。Ozoe ら<sup>5)</sup>は2次元海陸風モデルを用いて、海陸風循環が数日に及ぶ場合の汚染質の濃度分布のシミュレーションを行っている。

以上の例は、数値モデルや実験により、現象を定量的に解析するアプローチである。これに対して、局地風の変化に1日周期程度の時間的定常性が仮定できる場合、その平均的構造の解明には統計的手法が有効であり、本論文で扱うような気流の平均的構造の解析には、主成分分析法が最適である。

主成分分析法(Principal Components Analysis, 以下PCA)は、従来より地上気圧、気候、降水パターン等の解析に多く適用されている。Peterson<sup>6)</sup>は、St. Louis のSO<sub>2</sub>の分布パターンの解析に応用している。一方、PCAを風系データに適用したものとしては、広瀬<sup>7)</sup>による南関東大気環境調査データの解析や、若松ら<sup>8)</sup>による関東地域の地上風系のパターン化についての研究が上げられる。Hardy & Walton<sup>9)</sup>は、風ベクトルデータを複素変量として取り扱った複素変数に拡張した主成分分析法を用いて Los Angeles の毎月の時間値データの解析を行い、風系の季節変化の考察をしている。

本論文では、1981年7月15日9時～7月17日22時にかけて、関東地域23地点で実施した毎正時のパイロット・バルーンによる高さ100m ごとの上空3000m までの観測データを利用し、拡張されたPCAを適用し、海陸風の変動の立体的構造を解析する。

## 2. 観測データと基礎的客観解析

気流の鉛直分布を行ったパイロット・バルーンの観測点は23地点であり、南関東地域を広く覆うように図1のとおり配置された。

観測期間中の総観スケールの気圧傾度力を示す地衡風は、図2に示すように5m/s以下の極めて弱い状態を呈し、気圧配置は夏型の局地風の発達しやすい状態であった。若松ら<sup>10)</sup>によれば、関東地域では気圧傾度が弱い場合、地上風系は、相模湾海風(W<sub>1</sub>)、東京湾海風(W<sub>2</sub>)、鹿島灘からの東風(W<sub>3</sub>)、西部山岳からの西風(W<sub>4</sub>)及び北部山岳からの北風(W<sub>5</sub>)の五つの風系

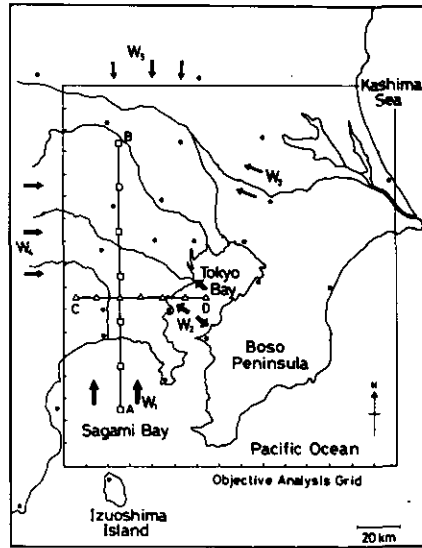


図 1 気流の各観解析の領域とAB, CDの解析断面及びパイロットバルーンの観測点 (图中・印)

Fig. 1 Topography of the Tokyo Metropolitan Area. Dotted circle indicates the pilot-balloon observation point. Two section AB and CD was used for PCA.

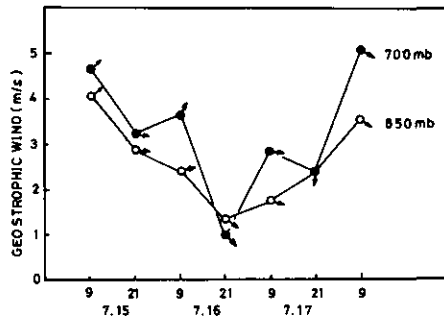


図 2 観測期間中の地衡風の変化

地衡風は高層気象データの 700, 850 mb の等圧面高度のデータから算出した。

Fig. 2 Diurnal variation of the geostrophic wind calculated from aerological data at the altitudes 700mb and 850mb, respectively.

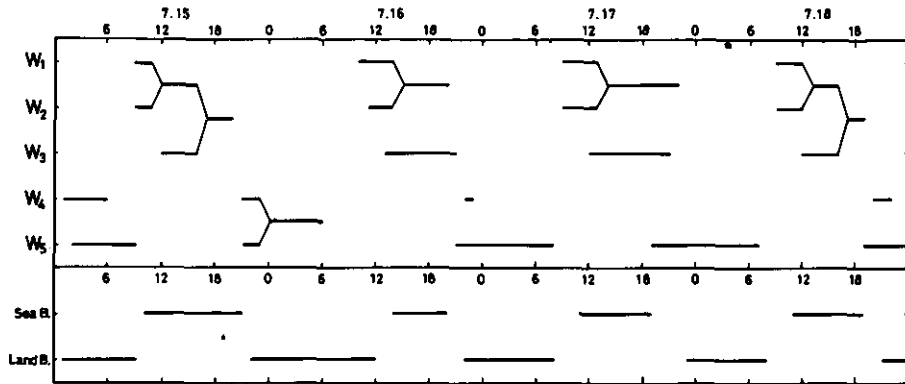


図 3 1981年7月15日から7月18日にかけての関東平野における地上風系の変化

Fig. 3 The wind flow pattern covering the Kanto district between July 15, 1981 and July 18, 1981

Numeral shows following:

- 1 Sea breeze from Tokyo Bay.
- 2 Sea breeze from Sagami Bay.
- 3 Easterly wind from Kashima Sea.
- 4 Mountain breeze from the western mountain area.
- 5 Mountain breeze from the northern mountain area.

Sea B. and Land B. in figure indicate that the main part of Kanto plain was dominated by these wind, respectively.

(図1の  $W_1 \sim W_5$  に相当)に支配される。観測期間中の  $W_1 \sim W_5$  の交替パターンを図3に示す。期間中は海陸風の交替が極めて明りようで、その交替には日周期がみられ、日変化には定常性が仮定できる。図4には、海風最盛前(a)、海陸風の交替期(b)、陸風時(c)におけるパイロット・バルーンで観測された、関東地域の気流分布を二つの高度で示す。高度は350、950mの二つであり、(a)、(c)は風系は両高度とも類似しているが、風速は下層の方が強い。一方、(b)では平野部において両高度の風系は異なっており、下層では、海風の侵入が継続するのに対して、上層では反時計回りの気流場が形成されている。なお、(b)の350mにおいて示されているように、東京湾周辺では南西風が卓越しているのに対して、平塚・厚木・八王子では、北風(陸風)となっている点特徴的である。

パイロット・バルーン観測点は図1に示したように、その分布は不規則である。Karlら<sup>11)</sup>はPCAを適用する場合のデータ点の空間的分布の不規則さが、PCAの結果にバイアスを与える可能性を示し、そのような場合には、データ点を等間隔なグリッド点のデータに補間する必要性を指摘している。Goodinら<sup>12)</sup>は、このような不均一な観測点データを補間する手法の広範なレビューを行っており、本報告では、その中から距離の2乗の逆数の重み付け法

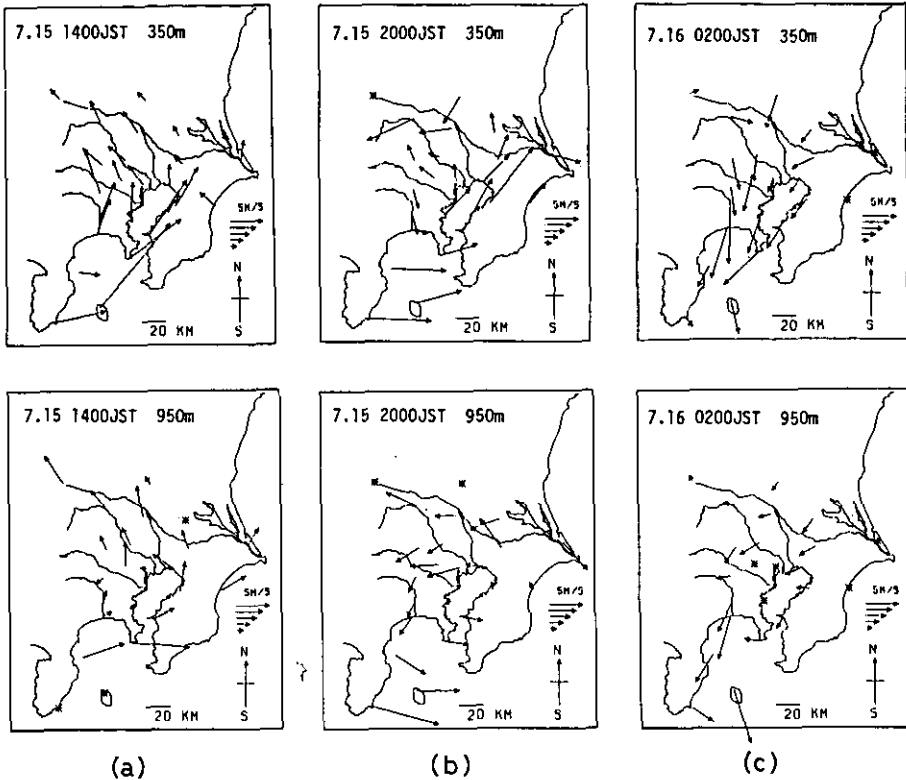


図 4 パイロットバルーンで観測された 350 m と 950 m における風系の変化  
 (a) 1981 年 7 月 15 日 14 時, (b) 同 20 時, (c) 1981 年 7 月 16 日 2 時  
 なお, 図中の※は欠測を示す。

Fig. 4 The alternation pattern of sea land breeze observed by pilot-balloon at 350 and 950m heights  
 (a) 1400JST (July 15, 1981), (b) 2000JST (July 15, 1981), (c) 0200JST (July 16, 1981). \* indicates the missing observation.

$$v_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^N v_k w(r_k)}{\sum_{k=1}^N w(r_k)}$$

によりデータを内挿した。ここで  $v_{ij}$  は  $(i, j)$  グリッド点における補間値,  $v_k$  は第  $k$  観測点における観測値,  $r_k$  は  $(i, j)$  点と第  $k$  観測点の距離,  $w(r_k)$  は重み関数で,  $w(r) = 1/r^2$  とする。以上の方法により, 等間隔なグリッド点にデータを補間することが可能である。

本論文では, 主に海陸風の鉛直方向の厚さや水平方向の広がり注目し, 解析を行う断面として図 1 に示した二つの鉛直断面 AB(□), CD(△)を設定した。AB 断面は, 相模湾に対して垂直な南北に約 160km の断面で, その中に 7 個のデータ点をとっている。この AB 断面は, 相模湾海風の侵入方向にとられており, 海風又は陸風の交替パターンの把握を目的としている。



一方、CD断面は相模湾海風に垂直にとられ、海風交替の東西方向の広がりや厚さの把握を目的としている。なお、データ点は7点であり、その間隔はAB断面の半分とした。

図5に平塚における $v$ 成分(南北成分)の時間変動を示す。平塚における海陸風成分の変動は $v$ 成分に顕著に現れ、その変動は上空1500mにまで達することがわかる(同様の結果は、厚木、八王子、幸手のほぼ南北に並ぶ観測線上でも示される)。

本論文で扱う対象は、主に相模湾・東京湾を中心とした海風と関東平野の陸風の交替であり、現象に関連する要素はできる限り少ない方が望ましく、高度方向に1500mまでを取り扱うこととする。図6には、平塚と熊谷における高度350mにおけるホドグラフを示す。ホドグラフは各時間の平均値を示し、平均的に見るとだ円上に変化しており、主軸の方向は平塚と熊谷とでは $90^\circ$ の位相差を示している。

### 3. 解析手法

海陸風の構造は、主に相模湾海風に顕著に表れる。すなわち、 $v$ 成分の変動のみに着目することで、ある程度の結果を得ることができるが、本論文で取り上げる複素数に拡張された主成分解析法を利用し、

$$w = u + iv \text{ (ただし, } i = \sqrt{-1} \text{)},$$

とし、 $u$ 、 $v$ 両成分を複素数 $w$ とおき、一変数で取り扱うことにより、さらに細かい情報を得ることができる。

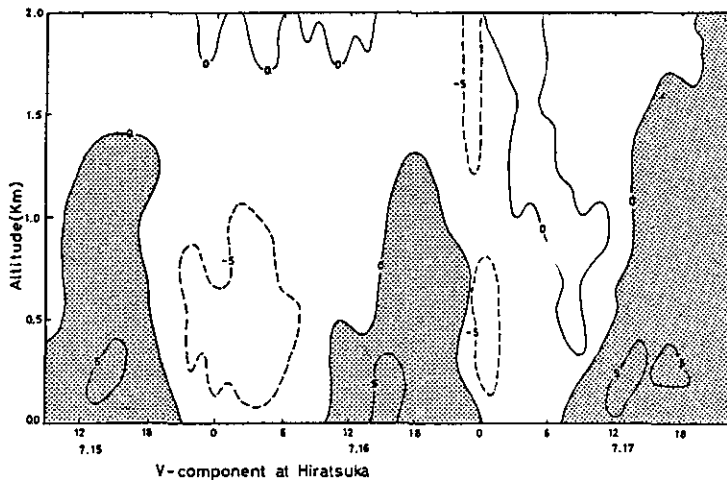


図 5 平塚における風速の南北成分 $v$  (m/s) の変化

Fig. 5 Diurnal variation of  $v$  component (m/s) at station No. 29 (Hiratsuka)

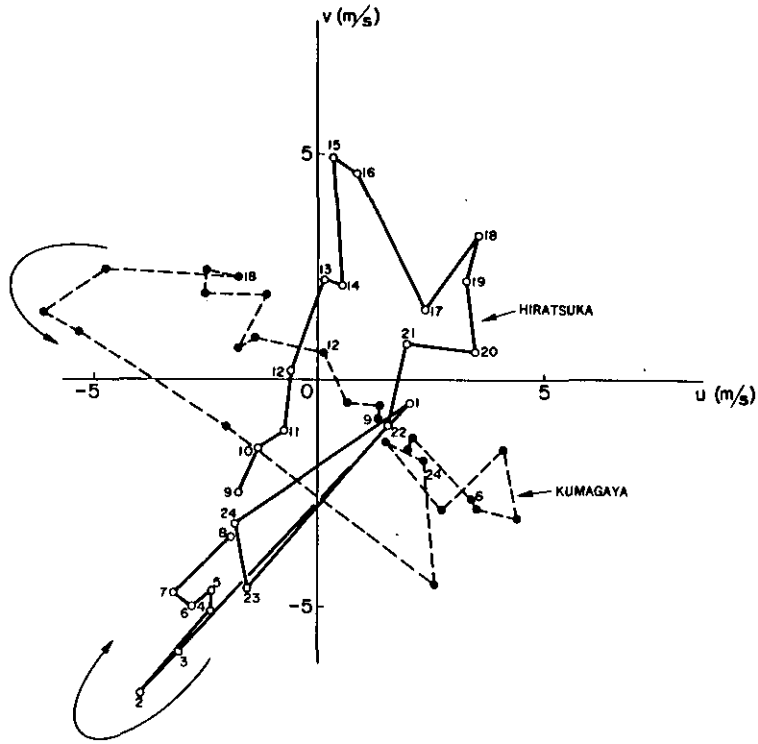


図 6 平塚・熊谷における350mの高度のホドグラフ

Fig. 6 The hodograph at Hiratsuka and Kumagaya altitude at 350m  
The average value from 0900JST July 15 to 2200JST July 17, 1981 in each time

本節では、風系の立体構造の解析に対する複素数に拡張された主成分分析法の適用について述べる。解析の基本的なアプローチについては Hardy<sup>13)</sup>が挙げられる。ここでは、2次元化された鉛直グリッド点への適用について述べる。

$N$ 観測点において  $T$ 時間の観測により得られたデータ行列  $W$  を次のように定義する：

$$W = [W^1, W^2, \dots, W^N] = [w_{ij}] \quad (1)$$

ここで、 $M = N \times H$  ( $H$ : 観測高度),  $W^j$  は第  $j$  観測点におけるデータ行列であり、

$$W^j = \begin{matrix} \xrightarrow{\text{観測高度 } H} \\ \begin{matrix} W^j = [w_{ke}^j] \\ (T \times H) \end{matrix} \\ \downarrow \text{観測時間 } T \end{matrix} \quad (2)$$

を示す。行列  $W^j$  の要素  $w_{ke}^j$

$$w_{ke}^j = u_{ke}^j + i v_{ke}^j \quad (3)$$

$$= r_{ke}^j \exp[i\theta_{ke}^j] \quad (4)$$

であり、式(3)の  $u$ 、 $v$  はそれぞれ東西、南北方向の風速成分を示す。式(4)は極座標表示であり、 $r$  は絶対値、 $\theta$  は  $x$  軸から反時計回りの偏角である。式(1)の格子点における配置を図7に示す。なお、図6に示した水平方向のグリッド点を観測点、図6の中のデータの格子上の点を格子点とし以下区別する。

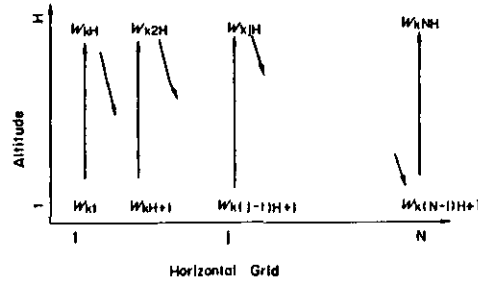


図 7 PCA の適応におけるデータ行列  $W$  の要素の配置 (時刻  $k$ )

Fig. 7 Vertical grid system for application of the PCA method at time  $k$ . Structure of  $W$  matrix in Equation (1)

データ行列  $W$  に対する分散・共分散行列  $\Sigma$  は、

$$\Sigma_{(M \times M)} = W^* W / T = [\sigma_{ij}] \quad (5)$$

$$\text{ただし、} \sigma_{ij} = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^T r_{ki} r_{kj} \exp [i (\theta_{kj} - \theta_{ki})] \quad (6)$$

で定義される。ここで  $W^*$  は  $W$  の共役転置を意味する。上式の定義では、平均値の考慮はされてない。これは、風速ゼロが物理的意味をもつことを考慮するためである。

PCA は、分散・共分散行列  $\Sigma$  の固有値問題と解釈できる。式(5)で定義した  $\Sigma$  はエルミート行列であり、固有値  $\lambda$  は実数、固有ベクトル  $\mathbf{e}_{(M \times 1)}$  は複素数値をとり、

$$\Sigma \mathbf{e}_k = \lambda_k \mathbf{e}_k \quad (7)$$

と書ける。ただし、添字  $k$  は第  $k$  主成分を示す。固有ベクトル  $\mathbf{e}_k$  は式(1)の定義と同様に  $N$  個のサブベクトルに分割できて、

$$\mathbf{e}_k^t = [\mathbf{e}_{k(1)}^t, \mathbf{e}_{k(2)}^t, \dots, \mathbf{e}_{k(N)}^t] \quad (8)$$

と書け、 $\mathbf{e}_{(H \times 1)k(j)}$  が第  $j$  観測点における内容を持つ。一般に、第1固有値・固有ベクトルはデータ

の分散に関連した内容を持つから、 $\mathbf{e}_j$ を極座標表示した場合、その絶対値はスカラー風速の分散に、偏角は、風向(角度差)に関連した内容を持つと考えられる。通常のPCAと同様に、複素数に拡張されたPCAについても寄与率・因子負荷量などが次のように導入できる。

1) 寄与率  $F_j$ , 累積寄与率  $R_j$  第  $j$ 固有値の寄与率  $F_j$ は

$$F_j = \lambda_j / \Lambda \quad (\text{ただし } \Lambda = \text{trace } \Sigma) \quad (9)$$

で表され、また、累積寄与率  $R_j$ は

$$R_j = \sum_{k=1}^j F_k \quad (10)$$

となる。なお、式(9)で、 $\text{trace } \Sigma$ は行列  $\Sigma$ の対角要素の総和を示す。なお、 $F_j$ ,  $R_j$ は実数であり、この定義は通常のPCAと同一である。

2) 主成分スコア  $Z$   $t$ 時点におけるデータ・ベクトル  $\tilde{\mathbf{w}}_t$ は固有ベクトル  $\mathbf{e}_k$ を利用して

$$\tilde{\mathbf{w}}_t = \sum_{k=1}^M z_{tk} \mathbf{e}_k \quad (11)$$

と展開できる。ここで、 $z_{tk}$ は主成分スコアである。上式の両辺に  $\mathbf{e}_k^*$ をかけ、固有ベクトルの直交性を利用すると

$$\mathbf{e}_k^* \tilde{\mathbf{w}}_t = z_{tk} \quad (12)$$

が得られ、これを行列を用いて表現すると

$$\mathbf{z}_k = \mathbf{W} \mathbf{e}_k \quad (13)$$

と書け、主成分スコアにより、全データの平均値の時間変化を得ることができる。

3) 因子負荷量  $f$  因子負荷量  $f_j$ は、 $\mathbf{z}_j$ とデータの  $j$ 変数との相関で定義され、

$$f_j = \sqrt{\lambda} \mathbf{e}_j \quad (14)$$

で得られる。因子負荷量  $f_{jk}$  ( $f_{jk}$ は  $f_j$ の第  $k$ 要素)は各格子点についての時間平均の内容を持つ。

以上、定義した概念を表1にまとめて示す。固有ベクトル  $\mathbf{e}$ 、因子負荷量  $f$ 、主成分スコア  $z$ は複素数であり、風速の  $u$ ,  $v$ 成分と直接的に結びつけることはできない。複素数として得られたPCAの結果の解釈は、座標系のとり方に左右されない極座標  $(r, \theta)$ で解釈する必要があり、次節では、極座標表現による解析例を示す。

なお、表1に示した概念の応用例として、Stidd<sup>14)</sup>は地域的降水パターンの相違の記述に主成分スコアを、また、Hardy and Walton<sup>9)</sup>は固有ベクトルを用いて Los Angeles における月ごとの主風向の解析を行った。若松ら<sup>8)</sup>は主成分スコアを利用して南関東地域の風系の地域分けを試みている。

表 1 拡張された PCA における諸変数の定義  
 Table 1 Description of variables in the generalized PCA method

データ行列 ;		格子点	
$W$	=	$w_{ij}$	$w = u + \sqrt{-1}v$
$(T \times M)$		↓ 観測時間	
分散・共分散行列	$\Sigma$	$W^* W / T$	$(M \times M)$ 行列
固有値	$\lambda$		実数値カラー
固有ベクトル	$e$	$\Sigma e = \lambda e$	$(M \times 1)$ ベクトル
主成分スコア	$z$	$W e$	$(T \times 1)$ ベクトル
因子負荷量	$f$	$\sqrt{\lambda} e$	$(M \times 1)$ ベクトル

#### 4. 解析結果と考察

前節で述べた拡張された PCA を利用して観測期間中の海陸風の立体構造の解析を行う。

##### 4.1 南北断面 AB について

表 2 に PCA の適用の結果を示す。第 1 主成分は 62% の寄与率を示し、第 3 主成分までで 87% の累積寄与率を示し、以下の主成分の寄与はほぼ無視できる。第 1 主成分は、風の日変動成分を抽出しており、第 2, 3 成分はそれでは説明できない現象を示している。

図 8 に第 1 固有ベクトル  $e_1$  を式 (8) により、各格子点ごとにプロットした結果を示す。主成分分析により得られる固有ベクトル  $e_k$  は、任意の位相角  $\theta_k$  を用いて  $b_k = \exp(i\theta_k) e_k$  と変換しても、 $b_k$  は、固有ベクトルになるから<sup>9)</sup>、偏角それ自身よりも、その相対的な角度差が重要となる。また、 $e_{1(j)}$  の各々の絶対値は、各格子点の日変動の大きさを示しており、この図より次の点が明らかとなる。すなわち、固有値の絶対値(原点からの距離)は地上よりも上空 200~500m 付近の方が大きく、上空に行くにつれ減少する。この傾向は、すべての格子点について共通している。一方、偏角が風のホドグラフの主軸に関連しており、海上の A 点(格子 1)を基準として、角度のずれは時計回りに回転しており、平塚付近と熊谷(格子 7)では、偏角が 90° 程度ずれており、図 6 のホドグラフの結果に対応している。

次に南北断面の鉛直方向の分布について検討しよう。図 9 に第 1 主成分因子負荷量  $f_1$  を各格子点において展開し、絶対値と偏角で示した。

表 2 AB断面についての結果

Table 2 Vertical section AB (generalized PCA result)

Component	Eigenvalue	Proportion	Accumulated Proportion
1	698	0.622	0.622
2	206	0.183	0.805
3	75	0.067	0.871

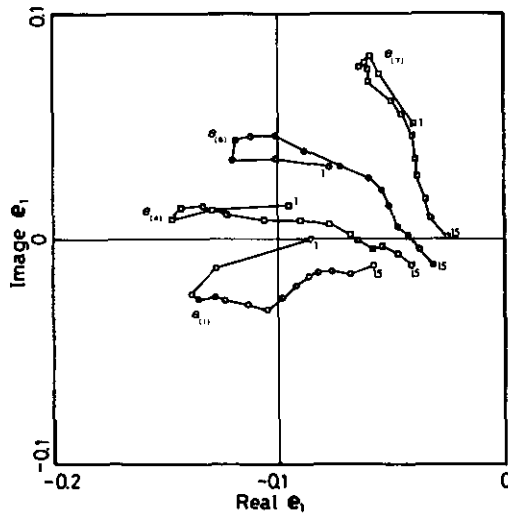
trace  $[\Sigma]=1123.1$ 

図 8 AB断面における第1固有ベクトルを  $e_1$  を格子点に展開したプロット  $e_{1j}$  は式(8)に従い、各観測点ごとにプロットされており、図中の数字は高度を示す。

Fig. 8 Plot of first eigenvector of section AB at each lattice point  $e_{1j}$  is the eigenvector for the  $j$ -th observation point and the number in the figure is an altitude index.

$f_1$  の第  $j$  要素  $f_{1j}$  は複素量で、 $f_{1j} = \alpha_{1j} \exp(i\beta_{1j})$  と書ける。偏角の物理的解釈を容易にするためには、ある基準点からの差で考察した方が便利であり、基準点として海岸線上の地表の格子点の偏角(=  $\theta_{1\text{fixed}}$  とおく)を用いて、図9(b)は

$$\Delta \beta_{1j} = \theta_{1\text{fixed}} - \theta_{1j}$$

なる偏角をプロットしている。

図9(a)の絶対値  $\alpha$  の分布より、変動の最大は海岸線付近の上空に存在し、 $\alpha$  の値は高度

500m 以下の層内で南北方向の差が顕著であり、その上空では、 $\alpha$  の値の大きさは比較的小さく、かつ、南北方向に同じ値を持つようになる。さらに、絶対値  $\alpha$  の厚み(例えば等値線3.6の高さ)は、海岸で大きいことなどがわかる。海風の変動は高度500m 以下で顕著であり、さらに、海岸付近でピークを示すことから、第1主成分因子負荷量の絶対値  $\alpha$  は海陸風変動の層の厚みの尺度を与えていると思われる。一方、図9(b)の偏角  $\Delta\beta$  のプロットより、鉛直面内における角度の差の分布が明示でき、海岸から内陸に侵入するにつれて、主軸の角度は時計回りに回転し、等値線は内陸部ほど密であり、海上では角度差が大きくないことがわかる。また、 $\Delta\beta$  の等値線は内陸部では立っており、高度300m 付近にピークを持ち、1000m 程度まで均一に近い。この低層部のピークは図9(a)の分布と類似しており、海風層に対応している。

以上の固有ベクトル、因子負荷量の議論はある格子点について時間平均をもとにした展開である。これに対して、式(13)で定義される主成分スコアを利用することで、解析断面の全平均の時間変動を把握することが可能となる。主成分スコア  $z$  も複素量であるので、絶対値と偏角で表すことができる。図10にその結果を示す(偏角は  $x$  軸からの反時計回りの値)。主成分スコアの絶対値は、1日に二つのピークを持ち、各々が海風・陸風時のピークに対応している。主成分スコア値は62時間の観測期間全体の中の相対的な大きさを示しており、海風時に注目すると7月16日には、7月15日、17日に比べて海風成分が相対的に小さな値をとっている。一方、陸風時には、7月17日の未明に特異な挙動を示しているが、陸風の継続時間は海風のそれより長い。主成分スコアの偏角は、その時点における鉛直断面内の平均風向の尺度を与える。この点から判断すると、海風時と陸風時における偏角の位相差は、ほぼ160~180°程度であり、両風系の向きが逆になることに対応する。前述のとおり、主成分スコアは断面 AB の全データの平均値の時間変動を示すから、全断面内の平均値のホドグラフを描くことができる(図11)。ホドグラフの回転は時計回りであり、図6の平塚のホドグラフとよく類似した動きをしている

#### 4.2 東西断面 CD について

表3に解析結果を示す。結果は断面 AB とよく類似しており、第3主成分までで、90%の累積寄与率を示している。CD 断面は、AB に比べて水平方向の格子幅が約半分になっており、本断面に大きな寄与を示す相模湾・東京湾海風の二つの海風の構造を検討する。

解析は第1主成分について、因子負荷量と主成分スコアの二つを利用して行った。

図12に第1主成分因子負荷量  $f_{1j}$  を格子点に展開した結果を示す。図12(a)によれば、高度600m~700m に絶対値  $|f_{1j}|$  の小さいゾーンが存在し、その上下では大きい値をとっている。すなわち、 $|f_{1j}|$  の比較的小さい値をとるゾーンより下層部が図9(a)と対比され、海陸風層の厚さと判断される。この下層部のピークは、観測点5(横浜付近)に存在し、これは東京湾・相模湾の二つの海風の相互作用によるものと考えられる。一方、上層は、一般風と補償流の変動を示すと考えられる。

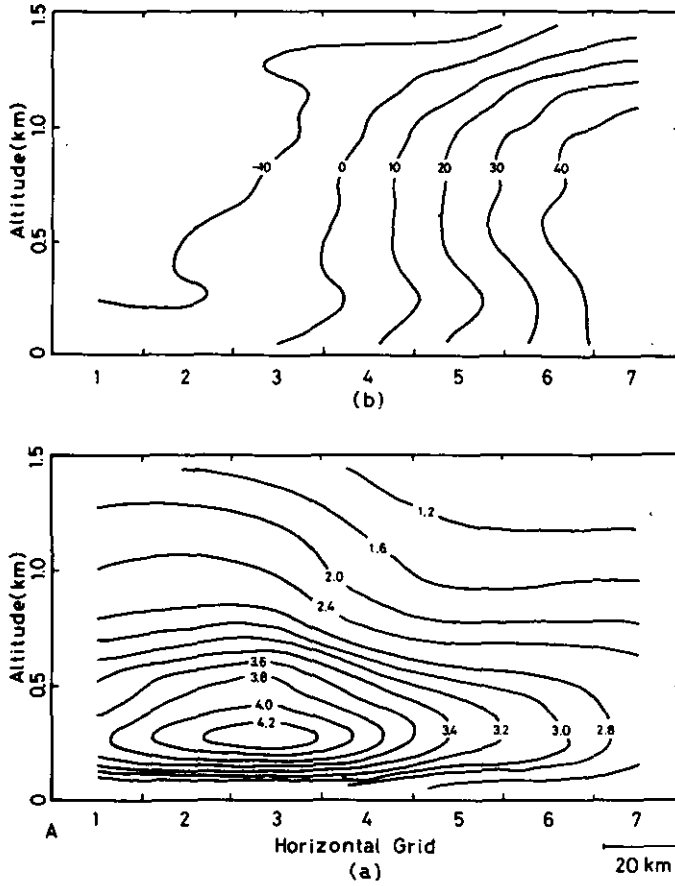


図 9 A B断面における第 1 因子負荷量  $f_1$  の絶対値 (a) と偏角 (b)

Fig. 9 The vertical distribution of value of 1st factor loading  $f_1$  for section AB (a) is the magnitude of  $f_1$ , (b) is the argument, which is set zero at the surface of the observation point 3.

図12(b)には  $f_1$  の偏角を示す。偏角は  $-180^\circ \sim +180^\circ$  までの値をとり、 $\pm 180^\circ$  で不連続点をとる。図より、1000m より上層では東西方向の偏角の差が存在せず、変化パターンは均一であることがわかる。それより下層において偏角の差が存在し、特に格子点 3 から 6 にかけて斜めに角度差に著しいこう配が存在する。これは図 6 (b) に示されたように、厚木・平塚付近と東京湾岸では海陸風の吹き始めの時間差があり、その風向の差が大きく反映したものと考えられる。また、図中のハッチングの部分は角度差が40度以内の範囲で、ほぼ同じ挙動を示すゾーン、海陸風層に対応する。



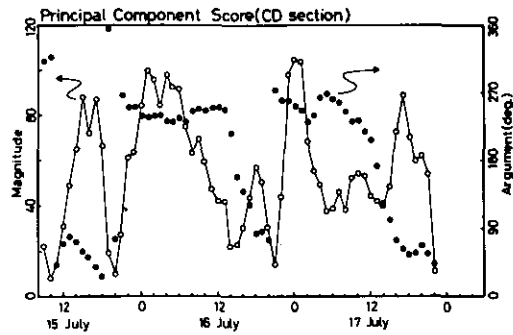


図 10 AB断面の第1主成分スコア $z_1$ の時間変化

Fig. 10 Hourly change of the 1st principal component score  $z_1$  for section AB  
Time is plotted on the x-axis and the magnitude and argument of  $z_1$  are plotted on the y-axis.

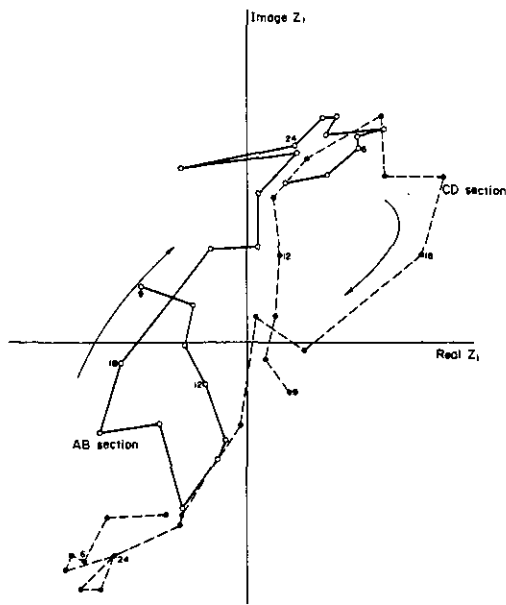


図 11 AB. CD両断面における第1主成分スコアを用いた hodograph  
プロットは、7月15日9時から7月16日8時までの24時間分を示す。

Fig. 11 The hodograph of first principal component score in section AB and CD

表 3 CD断面についての結果

Table 3 Vertical section CD (generalized PCA result)

Component	Eigenvalue	Proportion	Accumulated Proportion
1	846	0.651	0.651
2	229	0.177	0.829
3	97	0.075	0.902

trace  $[\Sigma] = 1298.9$

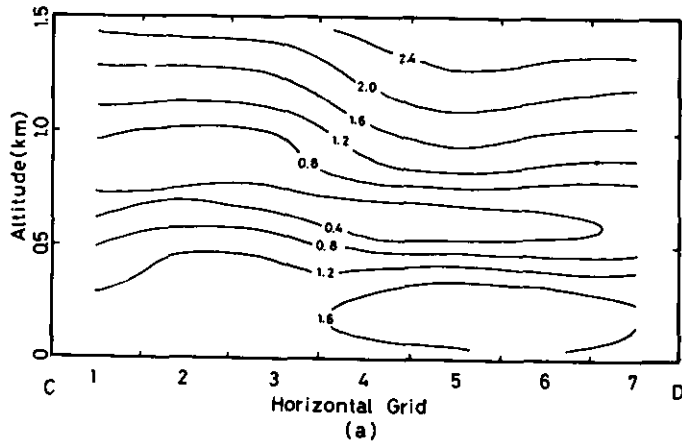
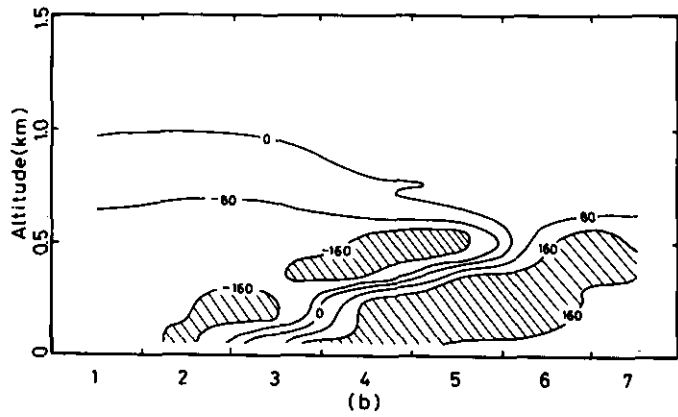


図 12 CD断面における第1因子負荷量 $f_1$ の絶対値(a)と偏角(b)

Fig. 12 The vertical distribution of value of the 1st factor loading  $f_1$  for section CD (a) is the magnitude of  $f_1$  (b) is the argument (deg), which is taken from x-axis to counterclockwise direction.

次に、AB断面と同様に主成分スコアを図13に示す。 $z_1$ の絶対値 $|z_{1t}|$ の時間変化は図10のAB断面のそれとほぼ同一である。このことより、PCA解析により得られた現象はAB断面のものとはほぼ同じであり、CD断面では、AB面で検出された分布の東西方向の分布を検討したことが確認できる。一方、偏角の角度差より本断面内では海風時と陸風時には風向が平均的に $180^\circ$ 異なることが示される。なお、図11には、CD断面についてのホドグラフも示した。CD面のホドグラフを $180^\circ$ 回転することでAB面のそれとほぼ完全に一致していることがわかる。

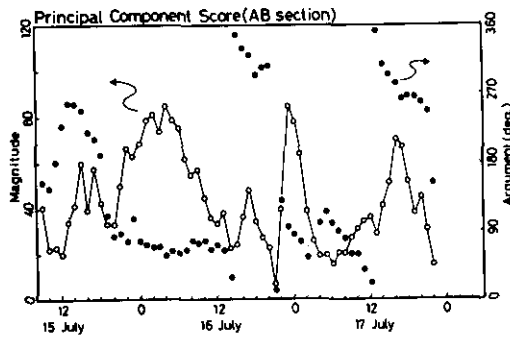


図 13 CD断面の第1主成分スコア $z_1$ の時間変化  
プロットは絶対値・と偏角・を示す。

Fig. 13 Hourly change of the 1st principal component store  $z_1$  for section DC.  
Time is plotted on the x-axis and the magnitude and argument of  $z_1$  are plotted on the y-axis.

### 5. まとめ

夏季の気圧傾度力が弱い場合の南関東地域の気流、特に相模湾海風成分の平均的立体構造をパイロットバルーンによる立体観測データに主成分分析法を適用して解析を行った。解析には、複素変数に拡張された主成分分析法を利用し、 $u$ 、 $v$ 両成分を同時に取り扱った。本報の解析により次の点が明らかになった。

1) 第1主成分は風の日変動の大きさに対応しており、固有ベクトル $e_1$ の絶対値は変動量、偏角は変動の主軸方向の情報を与える。第1主成分因子負荷量 $f_1$ より、海陸風成分の変動は高度500mより下層で顕著であり、海岸付近程その厚さは厚く、変動のピークは地上よりも上空200~400mに存在することが示された。

2)  $f_1$ の偏角の考察より、南北の断面を考えた場合、海岸から内陸部に向かうにつれて角度が時計回りに回転し、高度300m付近にピークを持つことが示された。この事実は、 $f_1$ の絶対値の特徴と対応している。以上のことより第1固有ベクトル $e_1$ または主成分因子負荷量 $f_1$ から、海

風の変動の空間的スケールの情報が得られることがわかる。

3) 主成分スコアを利用することにより、解析断面の全データの平均的な時間変化を把握することができ、ホドグラフとしてプロットすることで、海陸風系の回転方向を明らかにすることが可能である。

拡張された PCA により、海陸風に代表される局地風の構造を統計的に把握することができる。光化学汚染質の循環には、海陸風の存在が重大な影響を持つ<sup>1)</sup>。本報で客観的に解明された海風層の厚さや空間的スケールは、観測期間中の光化学汚染質の地域分布の特性解析の際の一つの尺度を与えるものである。

なお、以上の結果は、観測時間が62時間という短い観測データについて計算されたものであり、今後、さらに長期間の観測データについて解析を行い、物理現象との対応を明確にする必要がある。

#### 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 6-th Clean Air Congress, Paris, May, 1983.
- 2) Simpson, J.E., D.A. Mansfield and J.R. Milford (1977): Inland penetration of sea-breeze fronts. Quart. J. Royal Meteorol. Soc., **103**, 47-76.
- 3) Mitsumoto, S., H. Ueda and H. Ozoe (1983) : A laboratory experiment on the dynamics of land and sea breeze. J. Atmos. Sci., **40**, 1228-1240.
- 4) Derwent, R.G. and O. Hov (1982): The potential for secondary pollutant formation in the atmospheric boundary layer in a high pressure situation over England. Atmos. Environ., **16**, 655-665.
- 5) Ozoe, H., T. Shibata, H. Sayama and H. Ueda (1983): Characteristics of air pollutant in the presence of land and sea breeze—A numerical simulation. Atmos. Environ., **17**, 35-42.
- 6) Peterson, J.T. (1970): Distribution of sulfur dioxide over metropolitan St. Louis, as described by empirical eigenvectors, and its relation to meteorological parameters. Atmos. Environ., **4**, 501-518.
- 7) 広瀬元孝(1977) : 数値統計モデルによる低層大気のシミュレーション. 南関東大気環境調査報告書(Ⅱ), 1977年3月気象庁.
- 8) 若松伸司・畠野昌治(1981) : 主成分分析による局地風系解析. 大気汚染学会誌, **16**, 379-386.
- 9) Hardy, D.M. and J.J. Walton (1978): Principal components analysis of vector wind measurements. J. Appl. Meteorol., **17**, 1153-1162.

- 10) 若松伸司・五井邦宏・油本幸夫・畠野昌治・奥田典夫 (1981) : 関東地方における光化学汚染質の地域分布と局地気流. 大気汚染学会誌, **16**, 146-157.
- 11) Karl, T.R., A.J. Koscielny and H.F. Diaz (1982): Potential errors in the application of principal component (eigenvector) analysis to geophysical data. *J. Appl. Meteorol.*, **21**, 1183-1186.
- 12) Goodin, W.G., G. J. McRae and J.H. Seinfeld (1979): A comparison of interpolation methods for sparse data: Application to wind and concentration fields. *J. Appl. Meteorol.*, **18**, 761-771
- 13) Hardy, D.M. (1977): Empirical eigenvector analysis of vector observations. *Geophysical Research Letters*, **4**, 319-320.
- 14) Stidd, C.K. (1967): The use eigenvectors for climatic estimates. *J. Appl. Meteorol.*, **6**, 255-264.

## II-6 首都圏地域上空における大気エアロゾル中の 硝酸イオン, 硫酸イオン濃度\*

### Nitrate and Sulfate Ion Concentration in Ambient Aerosol over the Tokyo Metropolitan Area

村野健太郎<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>・小川 靖<sup>1</sup>・五井邦宏<sup>3</sup>

Kentaro MURANO, Motoyuki MIZUOCHI, Katsuyuki IZUMI, Itsushi UNO,  
Shinji WAKAMATSU, Yasushi OGAWA and Kunihiko GOI

#### 要 旨

首都圏地域では、京浜、京葉工業地帯と多くの移動発生源からの排出物により、夏季には光化学スモッグが発生する。1980年8月6、7日と1981年7月16、17日に小型航空機を使用して、首都圏地域上空の光化学スモッグ調査を行った。大気エアロゾル中の硝酸イオン、硫酸イオン濃度を5分間の短時間サンプリングで定量した。硝酸イオン、硫酸イオン濃度はオゾン濃度と正の相関があり、オゾン生成と同時に両イオンが高濃度を示した。同時に行ったパイロットバルーンの測定による関東地方上空の風系の変化で汚染物質の水平分布を解釈した。午前中に排出された汚染物質は北又は北東の風により相模湾方面へ運ばれ、午後には光化学反応を起こしながら相模湾海風により北方へ運ばれる。このため東京都や埼玉県で汚染物質が高濃度を示す。1981年には鹿島灘からの東風と相模湾からの南風により、東京都と埼玉県の境界に不連続線が形成された。

\*この論文の内容の一部は、Chem. Lett., 1037 (1981)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 16-2  
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 16-2  
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 Address: Saitama Institute of Environmental Pollution, Kamiookubo Higashi 639, Urawa, Saitama 338, Japan.

### Abstract

In summer time, a photochemical smog is observed in the Tokyo Metropolitan Area, by the emitted air pollutants from the Keihin and the Keiyo industrial zones and a large number of mobile sources. We conducted a photochemical smog survey at 6th and 7th August in 1980 and 16th and 17th July in 1981, using a small aircraft. The concentration of nitrate and sulfate ion in atmospheric aerosol was determined by as short as 5 min sampling. The concentration of nitrate and sulfate ion is correlated well with that of ozone, and both ion showed high concentration at the time of ozone maxima. We interpreted the horizontal distribution of air pollutants by the wind field obtained from pilot balloon observation conducted simultaneously. Air pollutants emitted in the morning are transported toward the Sagami Bay by north or northeast wind, then they are transported northward by the Sagami Bay sea breeze suffering from photochemical reaction in the afternoon. So, the high concentration of air pollutants are observed at the Tokyo Metropolitan and the Saitama Prefecture. The discontinuous line is constructed at the border of the Tokyo Metropolitan and the Saitama Prefecture by the east wind from the Kashima Nada and south wind from the Sagami Bay in the field survey conducted in 1981.

### 1. はじめに

首都圏地域は、京浜、京葉工業地帯と多くの移動発生源からの排出物により日本でも最も汚染された地域である。夏季には首都圏地域の西部には海風(相模湾、鹿島灘)により作り出される複雑な風系により光化学スモッグが発生する<sup>1)</sup>。

大気エアロゾル中の硫酸イオン濃度は、フィルターで捕集し、続いて湿式分析する<sup>2-4)</sup>、あるいはイオンクロマトグラフィーで分析する<sup>5)</sup>ことにより、地上であるいは上空で多数の研究者により測定されている。最近炎光光度法による大気中の硫酸塩の直接測定法が開発され、2秒間の高時間分解能で上空で測定できることが示された<sup>6)</sup>。しかしながら、大気エアロゾル中の硝酸イオン濃度の高時間分解能測定は上空ではなされていない。

筆者らは、首都圏地域上空において、大気エアロゾル中の硝酸イオン、硫酸イオン濃度をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ろ紙を捕集材とする、連続エアースンプラーとイオンクロマトグラフィーを使用することにより5分間の時間分解能で測定した。PTFEろ紙はろ材における硝酸塩生成がないために<sup>7)</sup>、また、水溶性の硝酸イオン、硫酸イオンが少ないために使用した。大気中にエアロゾルとして豊富にある硝酸アンモニウムは揮発しやすい化合物である<sup>8)</sup>。サンプリング中における硝酸アンモニウムの揮散を避けるためと、捕集したエアロゾルと二酸化窒素や二酸化硫黄との不均一反応を避けるためには短いサンプリング時間が望ましい。1980年、1981年の上空の調査において、両イオン濃度とオゾン濃度との相関を求め、両イオンの水平分布を関東地方の風系の変化により解釈した。

## 2. 調査方法

テフロン製のサンプリングチューブ(内径約13mm)を小型航空機セスナ404又はエアロコマンダー685のノーズから前方に差し出し動圧により空気を導入した。航空機の飛行速度は約70m/sであった。航空機内部に図1に示した連続エアースンプラーを設置した。サンプラーはロール状(幅100mm, 長さ10m)のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ろ紙(住友電工製, AF07P)を2本装着している。エアロゾルの捕集面は80mmφ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。調査時の吸引流量は約400 l/minであった。

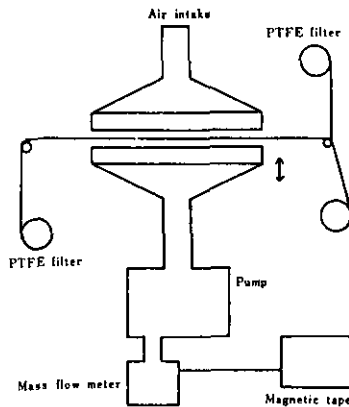


図 1 連続エアースンプラーの構成

Fig.1 Schematic diagram of the sequential sampler

飛行終了後直ちに PTFE ろ紙の捕集面を約90mmφの大きさに切り抜き, 共栓三角フラスコ(50ml)に入れ, イオンクロマトグラフィー(IC)の溶離液 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。抽出した水溶性成分は, 1週間は濃度変動がないため1週間以内に分析した。

硝酸イオン, 硫酸イオンの分析は一般的な IC の分析条件によった<sup>9)</sup>。分析条件は(Dionex Model 10 イオンクロマトグラフ, ループ容積100 μl, 溶離液 3 mM NaHCO<sub>3</sub>, 2.4 mM, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, アニオンプレカラム, アニオン分離カラム: 3×250mm, アニオン除去カラム: 6×250mm)であった。硝酸イオン, 硫酸イオンの定量誤差は以下の要因による。(1) サンプリングチューブが長いので, 大粒子のサンプリング損失が起こる。(2) 吸引流量, 抽出効率, 分析の誤差であるが, これらの誤差要因は全体で10%以下であると思われる。

オゾン(O<sub>3</sub>)濃度, 窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)濃度は応答の速いそれぞれ, エチレン, オゾンによる化学発光式の計器によった。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,



20点以上で上空の風向,風速の観測を行った。

### 3. 結果と考察

フィールド調査は1980年8月6,7日と1981年7月16,17日に行われた。

#### (1) 1980年の調査

飛行を順番に RUN 6, 8, 10, 12, 14 とする。飛行高度は以下のものであった。RUN 6, 6日 13:00~15:00, RUN 8, 6日 20:00~22:00, RUN10, 7日 4:00~6:00, RUN12, 7日 10:00~12:00, RUN14, 7日 16:00~18:20はほとんど380~430mであったが, RUN 6, 14:15~15:00, RUN 8, 21:45~21:50, RUN10, 5:45~6:00, RUN12, 11:24~12:00, RUN14, 16:40~17:10は地上600mであった。図2(a), 3(a), 4(a), 5(a), 6(a)には飛行コースと飛行時刻と, 5分間のサンプリングの中心を×印で, 関東地方の地図上に示した。図2(b), 3(b), 4(b), 5(b), 6(b)には大気エアロゾル中の硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ ), 硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ ),

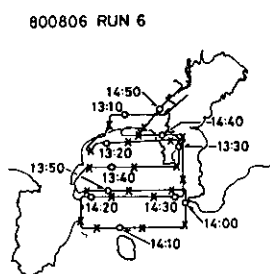


図 2 (a) RUN 6 の飛行コース  
Fig. 2(a) Flight course of RUN 6

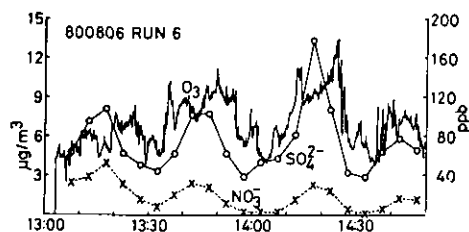


図 2 (b) RUN 6 の  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度  
( $\text{O}_3$  : ppb,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  :  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )  
Fig. 2(b) The concentration of  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  
and  $\text{SO}_4^{2-}$  in RUN 6

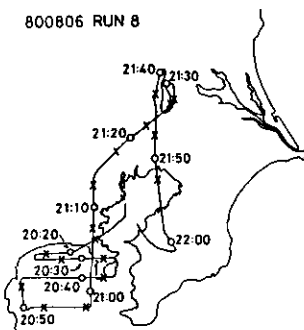


図 3 (a) RUN 8 の飛行コース  
Fig. 3(a) Flight course of RUN 8

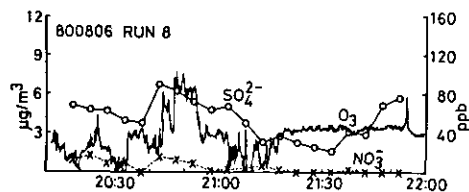


図 3 (b) RUN 8 の  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度  
Fig. 3(b) The concentration of  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  
 $\text{SO}_4^{2-}$  in RUN 8

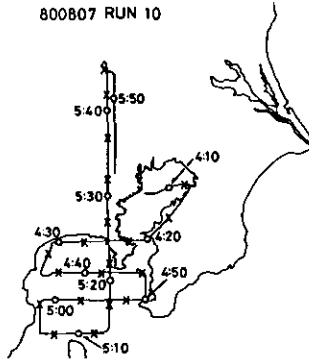


図4 (a) RUN10の飛行コース  
Fig. 4(a) Flight course of RUN 10

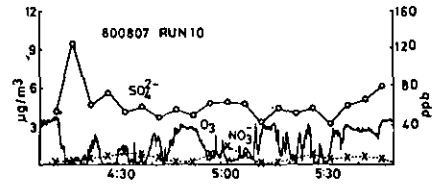


図4 (b) RUN10の  $O_3$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ 濃度  
Fig. 4(b) The concentration of  $O_3$ ,  $NO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$  in RUN 10

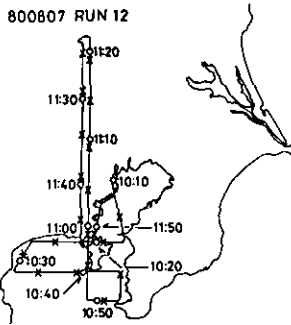


図5 (a) RUN12の飛行コース  
Fig. 5(a) Flight course of RUN 12

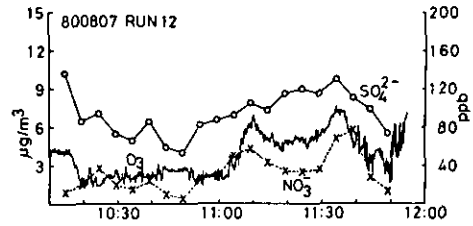


図5 (b) RUN12の  $O_3$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ 濃度  
Fig. 5(b) The concentration of  $O_3$ ,  $NO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$  in RUN 12

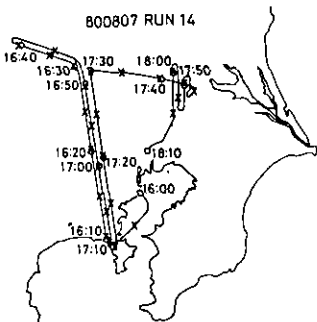


図6 (a) RUN14の飛行コース  
Fig. 6(a) Flight course of RUN 14

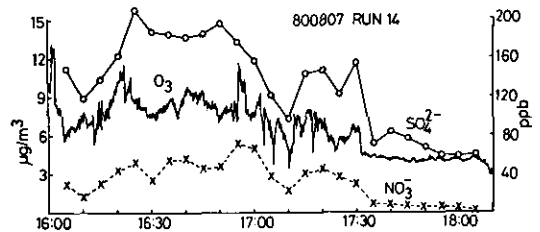


図6 (b) RUN14の  $O_3$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ 濃度  
Fig. 6(b) The concentration of  $O_3$ ,  $NO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$  in RUN 14

オゾン(O<sub>3</sub>)濃度をそれぞれ、 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とppb単位で示した。パイロットバルーンの測定結果によると RUN 6, 8, 10においては主に北東の風が吹いていたが、RUN12, 14では南東風であった。

RUN 6においては北東風であったので、飛行は相模湾上を行った。O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のピークは13:18, 13:45, 14:20に伊豆半島の東側で一致して出現している。北東風が汚染物質を南西方面に移流させ、伊豆半島の山々が汚染物質の移流を妨げたために、光化学反応により、伊豆半島東側に、O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が蓄積された。

RUN 8は飛行時刻が遅いために、光化学反応が停止し、粒子状物質が除去されたために、汚染物質濃度は激減している。21:20からは、O<sub>3</sub>は大気中のバックグラウンド濃度の約40ppbで、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は約0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

RUN10においては、早朝の飛行であるために、4:00~4:20の間を除いては、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は低くて、それぞれ、1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であった。4:17のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のピークは、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度がほぼ0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、O<sub>3</sub>濃度が0 ppbであることから、前日の光化学反応生成物のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>ではなく、京葉工業地帯で煙突からの1次排出物としてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が放出され、同時にNOが放出され、O<sub>3</sub>との反応によりO<sub>3</sub>濃度が0 ppbになったと思われる。夜間に大気は十分に混合してしまうため、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は平均化され、伊豆半島東側の、両イオン濃度のピークは消失した。

RUN12では、午前中の遅い飛行であるため太陽光による紫外線照射が次第に強くなり、11:00に80ppb, 11:35に100ppbのO<sub>3</sub>濃度が首都圏において観測された。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>も同時刻に、それぞれ、5~6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と一致した増加を示した。これらの結果はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の生成機構がO<sub>3</sub>の生成機構と似ていることを示唆している。Calvertらは、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)の酸化が次の反応により起こることを示した<sup>10)</sup>。



Gay と Bufalini は、硝酸ガスの生成反応を示した<sup>11)</sup>。



Graedel らが示しているように、光化学スモッグ発生時には、O<sub>3</sub>, OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>の生成が同時に起こる<sup>12)</sup>ことから、上空においてもこれらの機構により、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が生成すると考

えられる。

RUN14においては、 $O_3$ 濃度は16:20~17:00の間100ppb以上と高い。 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ とも $O_3$ 濃度の変化と一致した変化を示し、それぞれ、 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。この飛行においてはRUN12と比較して、汚染物質の最高濃度地点は、相模湾海風により北方へ移動している。17:30からは飛行コースは東方へ向かったが、 $O_3$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 濃度は激減し、それぞれ、約50ppb、 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。これらの濃度変化は清浄な鹿島灘からの海風により生じている。RUN12,14の結果からは、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ は首都圏地域で濃度が高く、相模湾海風により、南方から北方へ移流し、午後には埼玉県で高濃度を示すことが明らかとなった。

(2)1981年の調査

気象条件と風系の日内変化は7月16, 17日の両日はほぼ同じであった。午前中早くには北ないし北東の風が吹き、京浜、京葉工業地帯からの排出物や移動発生源からの汚染大気を相模湾方面へ運んだ。午前中は天気は良く、日射が強く、光化学反応が起こり、汚染気塊は相模湾海風により内陸部へ運ばれた。12:00からは、鹿島灘からの東からの風が関東平野の北方に吹き始めたため図7に示したように、東京都と神奈川県境界に、南方からの風と東方からの風の地域を分けるように不連続線が東西に向かって形成された。7月16日の15:00の地上の風向と、大気汚染監視網で測定されたオキシダント濃度を図7に示した。不連続線の北方においては清浄な鹿島灘海風によりオキシダント濃度は23~60ppbであったが、これに反して南方では、光化学反応を

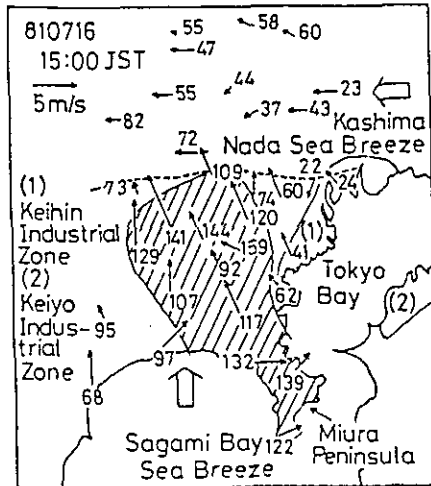


図 7 相模湾、鹿島灘海風による地上の風系と測定局のオキシダント濃度

Fig.7 Wind profile at ground level produced by Sagami Bay and Kashima Nada sea breezes, and oxidant concentration at the monitoring network

起こした汚染気塊を内陸部へ輸送する相模湾海風によりオキシダント濃度が高かった。斜線をつけた部分が100ppb以上の地上オキシダント濃度の部分である。

RUN14(7月16日14:20~15:50)とRUN24(7月17日14:15~15:40)の飛行コースを図8(a)9(a)に示した。飛行高度、二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の変化を図8(b), 9(b)に示した。RUN14,24においては飛行コースは相模湾上と神奈川県上空であった。

RUN14においては、神奈川県南部と三浦半島上の14:35, 14:52, 15:12, 15:30に200ppb以上の $\text{O}_3$ の高濃度が観測された。相模湾の西方と高度1600mのコースは汚染物質濃度は

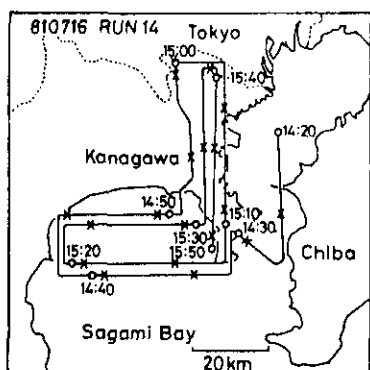


図8(a) RUN14の飛行コース

Fig. 8(a) Flight course of RUN 14

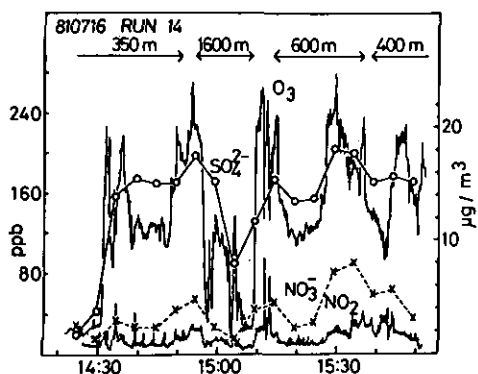


図8(b) RUN14の飛行高度と $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度

Fig. 8(b) Flight height and the concentration of  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in RUN 14

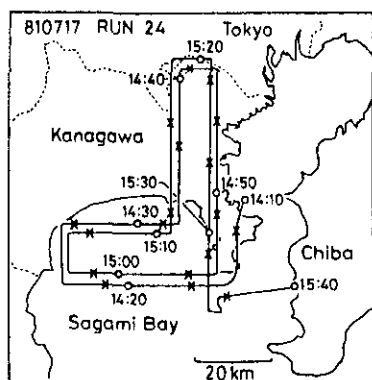


図9(a) RUN24の飛行コース

Fig. 9(a) Flight course of RUN 24

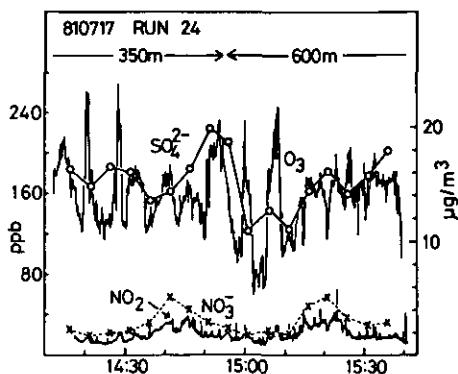


図9(b) RUN24の飛行高度と $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度

Fig. 9(b) Flight height and the concentration of  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in RUN 24

低かった。高度350, 400, 600mのO<sub>3</sub>濃度のパターンは、地上でのオキシダント濃度と同様であったが、これはパイロットバルーンの測定から350mから600mまで同様の風系であったことにより理解される。7月16日の350mと600mの大気塊の流跡線解析の結果を図10に示す。午前中に排出され、北又は北東風により相模湾方面へ移流した汚染気塊は午後には、強い太陽光により、光化学反応を起こしながら、相模湾海風により徐々に北方へ運ばれる。高度1600mの飛行コースを除いては、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は約16µg/m<sup>3</sup>の濃度を示していた。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は、神奈川県南部の15:34の地点で高かったが硫酸イオン濃度と比べると低い。1980年の調査の結果と同じように、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度変化はO<sub>3</sub>の濃度変化と傾向が似ている。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度変動はNO<sub>2</sub>の濃度変動とも一致していた。

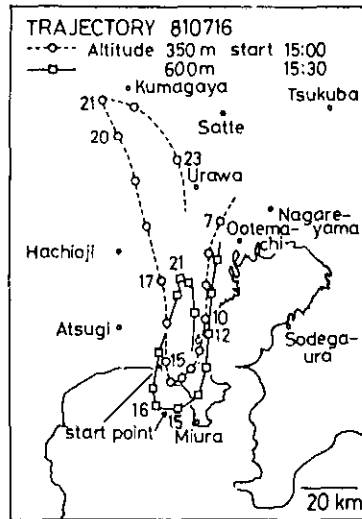


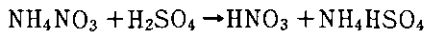
図 10 高度350mと600mにおける流跡線解析  
(350m, 15:00スタート, 600m, 15:30スタート)

Fig. 10 Trajectory analyses at 350m and 600m above ground  
(350m, 15:00 start, 600m 15:30 start)

RUN24においては、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度変動は全飛行コースでO<sub>3</sub>と正の相関を示している。しかしながら、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度変動はO<sub>3</sub>よりもNO<sub>2</sub>の濃度変動と正の相関があり、東京都と神奈川県境界で、14:40と15:20にピーク濃度を示している。14:22, 14:29, 15:00, 15:08の地点を除いては、相模湾上ではO<sub>3</sub>濃度は低い。

両飛行においては、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に比べて低い。大気中で均一気相反応が主なNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>生成反応であるなら、反応(1)(4)(5)により硫酸、硝酸生成が起こる。不均一の硝酸生

成反応である(8)はどの程度の寄与をするか明らかではなく、大きい寄与をするためにはエアロゾルが大気中に多いとか、相対湿度が高いとかの条件が必要であろう<sup>13)</sup>。SO<sub>2</sub>やNO<sub>2</sub>の濃度が上空で10~20ppbの値で、ほぼ差がない場合には、OHラジカルとの速度定数の差により<sup>14,15)</sup>、硝酸生成が硫酸生成に比べて約10倍大きい。しかし、我々の測定では、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の方がSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に比べて少ない。Harkerらは、粒子状物質中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の増減が逆相関の関係にあることを指摘した<sup>16)</sup>。光化学反応で生成した硫酸は以下に示すように硝酸塩と反応して揮発性のガスを放出する。



このために上空でのNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の逆転を説明するためには硝酸ガス濃度を測定することが必要であろう。

#### 4. まとめ

硝酸イオン、硫酸イオンの含有量の少ないポリテトラフルオロエチレンろ紙を捕集材とする連続エアースンプラーで、上空のエアロゾルを捕集した。操作が容易で感度の高いイオンクロマトグラフィーで、陰イオンを分析することにより、5分間の短時間のサンプリングで大気エアロゾル中の硝酸イオン、硫酸イオンの定量ができた。1980年、1981年に行った首都圏地域上空の調査では、同時に測定したオゾン、二酸化窒素濃度と両イオン濃度の相関が求められたが、オゾン濃度は両イオン濃度と正の相関があり、オゾン生成と同時に両イオンが生成することが上空でも示された。硝酸イオンは二酸化窒素と正の相関がある場合もあった。水平分布の測定がなされたために、パイロットバルーンにより測定した関東地域上空の風系変化により汚染物質の分布を説明することができたが、首都圏地域においては二つの海風(相模湾、鹿島灘)により汚染物質分布が支配されていることが明らかとなった。

#### 引用文献

- 1) Wakamatsu S., Y. Ogawa, K. Murano, K. Goi and Y. Aburamoto (1983): Aircraft Survey of the Secondary Photochemical Pollutants covering the Tokyo Metropolitan Area. *Atmos. Environ.*, **17**, 827.
- 2) Husar J.D., R.B. Husar, E.S. Macias, W.E. Wilson, J.L. Durham, W.K. Shepherd and J.A. Anderson (1976): *Particulate Sampling in Plumes. Atmos. Environ.*, **10**, 591.
- 3) Appel B.R., E.L. Kothny, E.M. Hoffer, G.M. Hidy and J.J. Wesolowski (1978): Sulfate and Nitrate Data from the California Aerosol Characterization Experiment (ACHEX). *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 418.
- 4) 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.
- 5) Stevens R.K., T.G. Dzubay, G. Russwurm and D. Richel (1978): Sampling and Analysis of Atmospheric Sulfates and Related Species. *Atmos. Environ.*, **12**, 55.

- 6) Cobourn W.G., J.D. Husar, R.B. Husar and S. Kohli (1981): Airborne In-Situ Measurement of Particulate Sulfur and Sulfuric Acid with Flame Photometry and Thermal Analysis. *Atmos. Environ.*, **15**, 2565.
- 7) Appel B.R., S.M. Wall, Y. Tokiwa and M. Haik (1979): Interference Effects in Sampling Particulate Nitrate in Ambient Air. *Atmos. Environ.*, **13**, 319.
- 8) Loyle G.J., E.C. Tuazon, R.A. Graham, T.M. Mischke, A.M. Winer and J.N. Pitts, Jr. (1979): Simultaneous Concentrations of Ammonia and Nitric Acid in a Polluted Atmosphere and Their Equilibrium Relationship to Particulate Ammonium Nitrate. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 1416.
- 9) Mulik J., R. Ruckett, D. Williams and E. Sawicki (1976): Ion Chromatographic Analysis of Sulfate and Nitrate in Ambient Aerosols. *Anal. Lett.*, **9**, 653.
- 10) Calvert J.G., F. Su, J.W. Bottenheim and O.P. Strausz (1978): Mechanism of the Homogeneous Oxidation of Sulfur Dioxide in the Troposphere. *Atmos. Environ.*, **12**, 197.
- 11) Gay, Jr. B.W. and J.J. Bufalini (1971): Nitric Acid and the Nitrogen Balance of Irradiated Hydrocarbons in the Presence of Oxides of Nitrogen. *Environ. Sci. Technol.*, **5**, 422.
- 12) Graedel T.E., L.A. Farrow and T.A. Weber (1976): Kinetic Studies of the Photochemistry of the Urban Troposphere. *Atmos. Environ.*, **10**, 1095.
- 13) Calvert J.G. (1976): Hydrocarbon Involvement in Photochemical Smog Formation in Los Angeles Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 256.
- 14) Davis D.D., A.R. Rabishankara and S. Fisher (1979): SO<sub>2</sub> Oxidation via the Hydroxyl Radical: Atmospheric Fate of HSO<sub>x</sub> Radicals. *Geophys. Res. Lett.*, **6**, 113.
- 15) O'Brien R.J., P.J. Green and R.A. Doyle (1979): Rate Constant for the Reaction NO<sub>2</sub> + OH + M → HNO<sub>3</sub> Measured under Simulated Atmospheric Conditions Using a Novel Analysis Procedure. *J. Phys. Chem.*, **83**, 3302.
- 16) Harker A.B., L.W. Richards and W.E. Clark (1977): The Effect of Atmospheric SO<sub>2</sub> Photochemistry upon Observed Nitrate Concentrations in Aerosols. *Atmos. Environ.*, **11**, 87.



## II-7 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

### Atmospheric Concentration of OH radical and its Relation to Nitrate Formation

鈴木 睦<sup>1</sup>・若松伸司<sup>1</sup>・鶴野伊津志<sup>1</sup>・村野健太郎<sup>1</sup>・昆野信也<sup>2</sup>

Makoto SUZUKI<sup>1</sup>, Shinji WAKAMATSU<sup>1</sup>, Itsushi UNO<sup>1</sup>,  
Kentaro MURANO<sup>1</sup>, and Shinya KONNO<sup>2</sup>

#### 要 旨

南関東地域におけるフィールド調査の結果から海面上を移流する汚染大気中の OH ラジカル濃度を算出した。観測した 3 次元気流場を内挿し、炭化水素サンプルが移流した時間を逆流跡線によって推定した。炭化水素の組成比を移流時間に対しプロットし傾きから既知の反応速度定数と平均 O<sub>3</sub>濃度を用いて OH ラジカルの濃度、 $(2.1 \pm 0.9) \times 10^{-7}$  ppm が得られた。この OH ラジカル濃度から決まる NO<sub>2</sub>の減衰速度  $0.192 \text{h}^{-1}$  は観測された減衰速度  $0.164 \text{h}^{-1}$  とよく一致した。同一のブルーム中での粒子状ナイトレートの実測生成速度は  $0.3 \text{gm}^{-3} \text{h}^{-1}$ 、 $0.005 \text{h}^{-1}$  に相当、であった。この NO<sub>2</sub>減衰速度とナイトレート生成速度の差はカウンターカチオンが不足したためと推察され、大部分の N 成分はガス状硝酸に留まっていると考えられる。

#### Abstract

It was calculated that the OH radical concentration within the polluted atmosphere transporting over the sea surface, based upon the field observation at South-Kanto area in Japan. The transport time of hydrocarbon sample was estimated from the backward trajectory calculated by the interpolation of the observed 3-dimensional wind field. It was obtained that the average OH radical concentration,  $(2.1 \pm 0.9) \times 10^{-7}$  ppm from the slope of the relative hydrocarbon decay, on the basis of the known kinetic rate

- 
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 16-2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
  2. 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, Kamiookubo higashi 639, Urawa, Saitama 338, Japan.

constants and the observed average  $O_3$  concentrations. The  $NO_2$  decay rate  $0.192\ h^{-1}$  calculated from the estimated OH radical concentration agreed well with the observed decay of  $NO_2$   $0.164\ h^{-1}$ . The observed formation rate of particulate nitrate in the same plume was  $0.3\ gm^{-3}h^{-1}$ , corresponding to  $0.005\ h^{-1}$ . It was assumed that the this discrepancy between the  $NO_2$  decay and particulate nitrate formation was based on the shortage of counter cation, and most of the N components exist in gaseous form.

## 1. はじめに

現在では、OH ラジカルが汚染大気 of 化学反応において中心的役割を演じており、光化学スモッグの中で  $O_3$  やその他の二次汚染質の生成を引き起こしていることはかなり明らかとなっている<sup>1-7)</sup>。この化学反応過程において、炭化水素等の有機化合物は OH ラジカルによって開始された連鎖反応の中で含酸素化合物へ反応して行き、一方 NO は  $NO_2$  へ酸化されて行く。さらに  $NO_2$  は主に OH ラジカルと反応することでガス状の硝酸に成り、最終的に粒子状ナイトレート(無機硝酸塩もしくは有機ナイトレート等を含む大気浮遊粉じん)に変化する。硝酸やナイトレートエアロゾルの生成は雨水の pH 低下を引き起こすことから、汚染大気中での  $NO_x$  の先行は、酸性雨問題との関連から関心が持たれている。

殊に我が国において観測されたような短中距離の酸性雨現象は光化学スモッグ生成に伴った  $NO_2$  の速い酸化によって引き起こされたことと示唆されている。そのため環境大気中での OH ラジカル濃度の推定は、 $O_3$  濃度の予測とナイトレート生成の二つの観点から関心が持たれている。

J. G. Calvert は、1976年にロサンゼルスにおいて汚染大気中の OH ラジカル濃度を、幾つかの炭化水素の OH ラジカルとの反応性の差を用いることによって推定した<sup>8)</sup>。レーザーけい光(LIF)法による OH ラジカルのより直接的な測定法も開発されてきている<sup>14, 17-19)</sup>、この炭化水素の減衰速度に基づく方法は依然として汚染大気や清浄大気中における平均的 OH ラジカル濃度を推定する最も簡便な方法である。

しかしながら、現在では Los Angeles Reactive Pollutant Program (LARPP) においての実験条件は、(そこにおいて Calvert により平均 OH ラジカル濃度が推定された) relative hydrocarbon decay rate method を適用するにはかなり厳しいものであったと考えられている。初期のサンプリング地点から移流する間に都市の地上発生源からの  $NO_x$  と炭化水素の付け加わりが推定 OH ラジカル濃度に対しかなり変化を与えたであろうと考えられ、そのため推定された平均 OH ラジカル濃度が過少評価された可能性がある。けれどもこの方法は例えば海上のような外部からの干渉の少ない領域では、より確かな OH ラジカル濃度の推定を可能にすると考えられる。

1978年以來、光化学オキシダント生成の機構を解明するために、一連のフィールド実験が国立公害研究所と地方自治体の研究者との協力の下に行われた<sup>26-28)</sup>。本研究は、1980年8月6日に、都市プルームの流跡線が海面上を移流したときの OH ラジカル濃度の推定について報告している。同時に行われたエアロゾル中のナイトレートイオン( $NO_3^-$ )濃度と推定された OH ラジ

カル濃度と NO<sub>2</sub>との反応による硝酸生成の間の比較についても議論した。

## 2. 実験

2機の双発軽飛行機、Aero Commander685(AC685)とCessna404を汚染質の測定とエアロゾル及び炭化水素のサンプリングに使用した。表1は本研究において使用した搭載測器を示す。データは演算処理後4秒間隔で収録された。ガスサンプリングは航空機の先端からPTFE管(20mm ID)を用いて導入し、ガラス製マニホールドから各測器に分配した。

表 1 搭載測定器と分析法  
Table 1 Measurement Instruments and Analytical Method

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
Ambient Temperature	Platinum Resistor	Degussa	-50.0~50.0°C	<1 s.	0.1°C
Ambient Humidity	Electronic Capacity	National Weather Service	20-90% RH	<3 s. (90%)	3%
Ultraviolet Radiation	Photocell	Eppley UV Radiometer	0-5 mW/cm <sup>2</sup>	<2 s.	0.02 mW/cm <sup>2</sup>
Pressure (Altitude)	Bellows Barometer	Tokyo Koku Keiki ATP-20-1	760-380 mmHG (0-5400 gpm)	<2 s. (90%)	1 mmHg (10 gpm)
Position	Loran-C	FURUNO LC-30	—	2 s. (periodic)	0.03 min (50 m)
Nitrate	—	—	—	5 min	—
Hydrocarbon	—	—	—	15 sec	0.1 ppbC

航空機の巡航速度は約80m/sであった。Run 6にはAC685が使用された。(OHラジカル濃度及びナイトレート生成速度の推定が行われたフライト)

キャリブレーション：すべての測器について各フライトの前後に較正を行った。O<sub>3</sub>、NO及びNO<sub>x</sub>測定器は市販のガス流量比希釈法標準ガス発生器(紀本電子(株)DS-30, RG-30A)を用い気相滴定法により較正された。

炭化水素試料採取：各フライトで6個の炭化水素分析用サンプルを高度350mにおいて採取した。試料は2本の直列に連結したパイレックス製の1l真空ビンを用い採取した。サンプル空気は航空機のノーズコーンから内径20mmのテフロン管を用い導入し、一部をオイルレスダイヤフラムポンプ20 l/minを用い、10~15秒間流通置換後約1.3気圧で加圧採取した。(注・水平分解能約1 km)。

炭化水素分析：各試料の2本のビンについて、 $\text{CH}_4$ 、NMHC値を市販の測器(島津 HCM-3AS)を用いて測定した。

次にガスクロ(島津 GC-4 AM)を使用して低沸点成分(エタン～*n*-ペンタン)と、それより高沸点成分(*i*-ペンタン～スチレン)に分けて合計47成分について定量を行った。同定は保持時間に基づき、定量はインテグレーター(島津 CR1-A)を用いて行われた。炭化水素成分分析の定量限界は多くの成分をについて約0.1ppbCであった<sup>37)</sup>。

低沸点炭化水素：各サンプルの2本の11試料ビンの内1本の空気約750mlを定量に使用した。サンプルはプレカラム(30-60mesh セライト 545, 0.3m×3mm ID, SUS)に液体  $\text{O}_2$ を用いて低温濃縮され、その後、80～100mesh 活性アルミナカラム(3m×3mm ID, SUS)を用いて分離された。キャリアーガスとしては  $\text{N}_2$ を使用した。カラム温度は40℃から130℃まで5℃/minに設定された。

高沸点炭化水素成分：他の1本の試料ビンの空気750mlを用いて分析を行った。試料空気は30-60mesh ガラスビーズ(0.3m×3mm ID, SUS)のプレカラム上に低温濃縮後(lq.  $\text{O}_2$ )、5% SPI200+1.7% Benton34/80-100メッシュ Chromosorb W(AWDMCS)(3.5m×3mm ID, SUS)のカラムを用いて分離された。キャリアーガスには  $\text{N}_2$ を使用した。カラム温度は40℃から100℃まで3℃/minに設定された。

粒子状ナイトレート及びサルフェート：連続 PTFEテープ空気採取装置(紀本電子)を粒子状物質のサンプリングに使用した。この装置は、ハイボリウムサンプリングポンプ、電磁フィルターホルダーとモーター駆動テーパーロール、電磁流量計から構成されている。内径20mmのPTFEサンプリングチューブを航空機の先端から引き込み、前述のシーケンシャルサンプラーを用いて約300l/minの流量で3分間隔で粒子状物質をPTFEテープ(住友電工、フロロポア AFC7P)サンプリングした。

各飛行直後に、粒子の付着したテープを切り出し、10mlの溶離液(イオンクロマトのキャリアー液)を用い電気振とう器を用いて30分間抽出した。 $\text{NO}_3^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ イオンの濃度は0.1mlインジェクションループ仕様のイオンクロマトグラフ(ダイオネックス社、Model 10)を用い分析した。キャリアー溶液としては0.003 M  $\text{NaHCO}_3$ +0.002 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を用いた。アニオンプレカラムとアニオン分離カラムとして25cm×30mm OD、アニオンサプレッサーカラムとして250cm×6mm ODを各々使用した。サンプルの抽出とクロマト分離におけるナイトレート定量の実験誤差は1%以下と推定された<sup>35, 36)</sup>。

### 3. 観測

フィールド実験の行われた南関東地域は東京湾岸に沿った京浜と京葉地域の二つの工業地帯と東京とその周辺の都市地域(人口3000万以上)の三つの大規模発生域で特徴づけられる。パイロットバルーン観測が21か所において鉛直方向の風向風速分布を測定するため行われた。パイロット

バルーンの測定点は図1中に示してある。調査飛行は8月6日～7日にかけて2機の航空機を交互に用い1日6回計12回行われた。(2回のテストフライトが8月5日に行われた。)これらのフライトの内、本研究で報告されるOHラジカル濃度の解析は8月6日12:30～14:30にかけてのRun 6においてのみ行った。

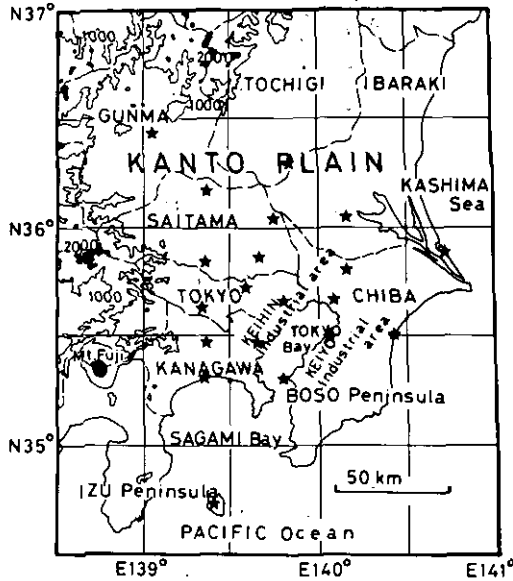


図 1 関東地方の地形とパイロット・バルーン(★)

Fig. 1 Map of Kanto Area. The pilot balloon observation station (★)

1980年8月6日における南関東地域における気象状況とそれに伴う大気汚染現象は以下のようであった。未明から早朝にかけて北東風が卓越し、京浜及び京葉工業地帯からの高濃度汚染質は狭いブルームとなって伊豆半島へ向かって移流した。1400 JST 頃風向は東に変わり汚染質は伊豆半島の東岸沖に滞留する形となった。午後の飛行においてこの近辺で約150ppbの高いO<sub>3</sub>濃度が観測された。NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>及びエアロゾルの相模湾上における水平分布がRun 3～7において得られた。図2はO<sub>3</sub>とNO<sub>2</sub>のRun 3, 6及び7、高度350mにおける水平方向の等濃度線分布図である。

本研究において解析を行った3か所の炭化水素サンプルの採取地点は図2(e)に示されている。これらのサンプリング地点は京浜及び京葉工業地帯からの高濃度汚染ブルーム中に設定されている。

#### 4. データ解析法

我々は、相模湾上におけるOHラジカル濃度をLARPPにおいてCalvertが用いたのと類似

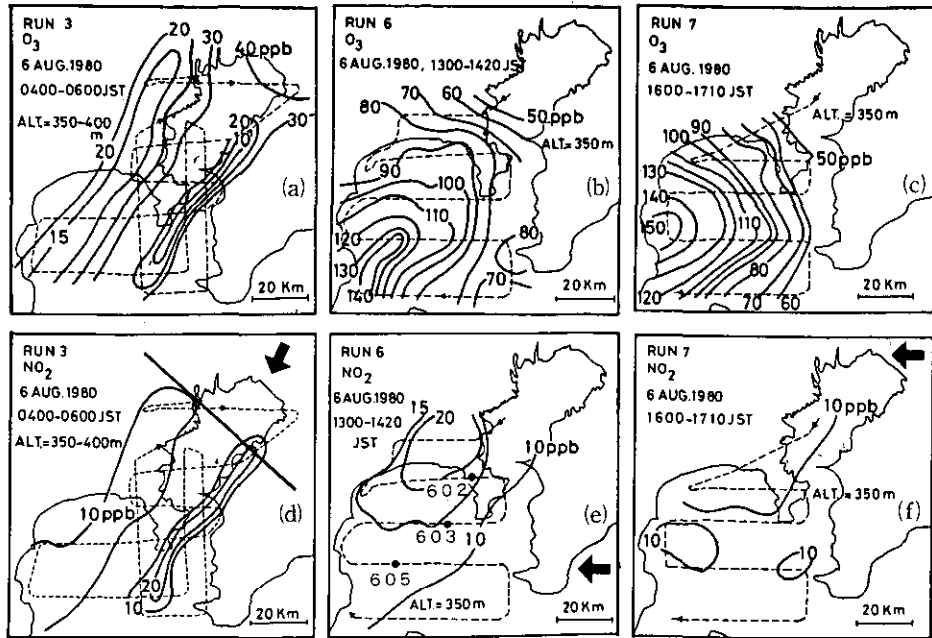


図 2 Run3, 6, 7における O<sub>3</sub> と NO<sub>2</sub> の平面分布

Fig. 2 The horizontal contours of ozone and NO<sub>2</sub> at the altitude of 350m for Runs 3, 6 and 7

The broken lines show the flight courses. The fixed line in (d) shows the imaginary source line.

な手法によって計算した。本研究の方法との主要な差は Calvert が用いた実時間でブルーム中の炭化水素の減衰を追跡する代わりに、都市ブルームの軌跡を解析することにより得られた、短時間内に捕集された試料空気の履歴を用いることである。解析手法の詳細は以下に述べられている。

#### 4.1 OH ラジカル濃度の計算法 Calvert's method

一般に、気相の炭化水素やその他の有機化合物は、汚染大気中において主に OH ラジカルと反応し含酸素化合物を生成する。



一方、オレフィン類炭化水素は O<sub>3</sub> ともかなり早く反応する。大気中での炭化水素の減衰速度は近似的に次のように表される。

$$\frac{d[HC]}{dt} = -k_{OH}[OH][HC] - k_{O_3}[O_3][HC] \quad (2)$$

$k_{OH}$  と  $k_{O_3}$  は各々 OH 及び  $O_3$  の炭化水素との反応速度定数である。任意の二つの炭化水素の比の時間に対する微分をとると、拡散の効果は打ち消されて、比の速度式は次のように与えられる。

$$\frac{d([HC_i]/[HC_j])}{dt} = -\frac{[HC_i]}{[HC_j]} \left[ (k_{OH,i} - k_{OH,j})[OH] + (k_{O_3,i} - k_{O_3,j})[O_3] \right] \quad (3)$$

添字  $i, j$  は任意の二つの炭化水素を表す。

ここでもし OH と  $O_3$  の濃度が近似的に一定であると仮定すると、この微分方程式は次のように積分できる。

$$\ln \left( \frac{[HC_i]}{[HC_j]} \right) = -[(k_{OH,i} - k_{OH,j})[OH]_{ave} + (k_{O_3,i} - k_{O_3,j})[O_3]_{ave}]t \quad (4)$$

$$+ \ln \left( \frac{[HC_i]}{[HC_j]} \right)_0$$

ここで  $ave$  と  $0$  は各々平均及び初期状態を表わし  $t$  は定めた境界条件の下での移流時間である。式(4)はある気塊中での炭化水素の対数組成比が初期地点からの経過時間に対し直線的に変化することを示している。時間に対して濃度比を片対数プロットし最小自乗法で回帰直線を求めると、その傾きから平均 OH ラジカル濃度を計算することができる。(前提条件としては各炭化水素の速度定数と平均  $O_3$  濃度が必要とされる。)

#### 4.2 定常状態近似の妥当性

我々の議論は、OH ラジカル濃度が解析しようとする炭化水素サンプルの選ばれた組合せの占める時間空間領域内で大きく変化しないという仮定に基づいている。環境大気中における OH ラジカル濃度は  $NO_2$  の光分解速度  $k_1$  に比例することが知られている<sup>38)</sup>。図3は8月6日の南関東地域の数地点における  $NO_2$  光分解速度で表された紫外線量を示している。後で述べるように、解析を行ったブルームは0830 JST 以降に発生源線を出発している。0830-1400 JST の間の紫外

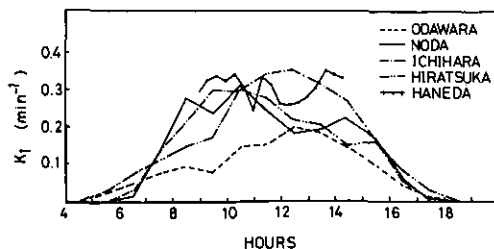


図 3 1980年8月6日における  $k_1$  の時間変化

Fig.3 The  $NO_2$  photolysis rate constant obtained from several solar UV station are shown

The  $k_1$  is calculated by Zafonte's method.

線量は図3に示されているようにほぼ一定であるので、OHラジカル濃度一定の仮定は妥当であると考えられる。

さらに本研究における手法によってプルーム中の平均OHラジカル濃度を推定する際には初期の(移流時間を0とした時の)炭化水素成分比が時間とともに変化しないことが必要とされる。しかしながら個々の炭化水素の発生強度の時間変化についての情報が全くないため我々は解析を始める段階で*a priori*に「炭化水素成分比は一定である」と仮定した。

式(4)に示されるように平均的O<sub>3</sub>濃度もまた平均OHラジカル濃度を計算する際に知る必要がある。O<sub>3</sub>濃度は図2から明らかなように増加しているが我々は平均OHラジカル濃度を計算する際の平均O<sub>3</sub>濃度を60ppbと置いた。それはオレフィン炭化水素の減衰におけるO<sub>3</sub>濃度の寄与はOHラジカルに比較して小さいと推定されるからである。

#### 4.3 流跡線の計算

我々は内挿3次元気流場をMATHEW<sup>25)</sup>を用いて計算した。図4は炭化水素サンプリング地点の空気塊に対し、内挿気流場上での逆方向流跡線を示している。京葉工業地帯を0900 JSTに出発した幾つかの順方向流跡線もまた図5に示されている。両方の流跡線は互いに良く一致した特徴を示している。

反応の経過時間、つまり仮想発生源からサンプル採取までの時間は上で述べたようにして行われた流跡線上で計算された。ここで我々は仮想上の線発生源を朝方における平均風向に対し直角方向に設定した。この線は千葉県袖ヶ浦から東京都羽田を通過しており図2(d)に実線で示されている。このように線を設定した根拠は、図2(a)(d)から明かなように袖ヶ浦と羽田がフィールド実験当日、朝の風向の下では各々京葉及び京浜工業地帯における事実上の発生源の風上側原点

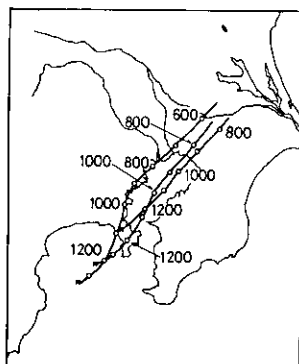


図 4 炭化水素採取点からの逆方向流跡線

Fig. 4 Backward trajectories for the air-masses in notice hydrocarbon sampling was made are shown. The (X) marks show the hydrocarbon sampling points.



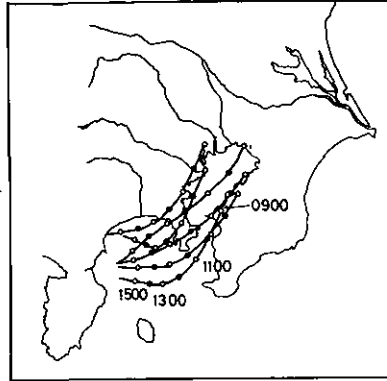


図 5 東京湾岸からの順方向流跡線

Fig. 5 Forward trajectories from several points at the altitude 350m around Tokyo Bay

と見なすことができるからである。採取された空気の移流時間の時間原点は逆流跡線がこの発生源線に到達する時間とした。(図 4 参照)

## 5 結果と考察

### 5.1 平均 OH ラジカル濃度

Run 6 において得られた 3 点のサンプルの炭化水素濃度は表 2 に示されている。図 6 (a)-(f) は、二つの炭化水素の比を MATHEW によって得られた風の場合を用いて計算した、「仮想的発生源線からの移流時間」を横軸としたプロットの内の典型的なものを示している。図に示されるように、非常に良い直線関係が、特に反応性が近い場合や濃度が検出下限に近い場合を除いて得られた。ほぼ一般的にこのような良い直線関係が得られたことから、我々は先に *a priori* に仮定した「領域内での炭化水素の相対発生強度は時間とともに変化しない」という前提が実際に成立していると結論した。表 3 は、式(4)により計算した OH ラジカルの推定値を示す。ここで我々は六つの標準的炭化水素エタン、プロパン、ブタン、トルエン、 $\sigma$ -キシレンと *m*-キシレンを反応性の広い領域を包含するように選んでいる。プロピレンについてサンプル No. 605 は濃度が低すぎ計算上の誤差を招くため除外してある。計算に際して用いた炭化水素の OH との反応速度定数は表 4 に示されている。 $O_3$  との速度定数はプロピレン  $19.2 \times 10^{-3}$  及びエチレン  $7.5 \times 10^{-3} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  とした<sup>24)</sup>。

選ばれた六つの炭化水素を分母として計算した値を平均した結果 OH 濃度について  $(2.1 \pm 0.9) \times 10^{-7} \text{ ppm}$  が得られた。アセチレンは濃度変動が大きいこと、*n*-ペンタンと 1-ペンテンは GC 上で分離されていないことを理由に各々平均化の際に除外した。

表 2 RUN 6における炭化水素組成

Table 2 Concentrations of the selected HC samples from Run 6

*Sample No.	602	603	605
Time (JST)	1326	1336	1351
Longitude	139°39'	139°29'	139°20'
Latitude	35°17'	35°08'	35°01'
	(ppb)	(ppb)	(ppb)
Ethane	3.56	2.99	2.71
Ethylene	4.03	3.29	2.01
Propylene	4.15	3.29	3.23
Propane	0.77	0.40	0.06
<i>i</i> -Butane	1.63	1.59	1.21
Butane	3.22	2.76	2.24
Acetylene	2.31	2.74	2.39
<i>i</i> -Pentene	2.38	2.09	1.63
Pentane	1.85	1.27	0.94
2-Methyl-pentane	1.17	0.95	0.80
3-Methyl-pentane	0.68	0.47	0.49
Hexane	1.78	1.19	1.03
Heptane	0.50	0.25	0.32
Benzene	1.84	1.43	1.25
Octane	0.25	0.19	0.18
Toluene	4.94	4.05	2.64
Ethyl-benzene	1.59	1.11	0.66
<i>p</i> -Xylene	0.52	0.31	0.26
<i>m</i> -Xylene	0.69	0.32	0.22
<i>o</i> -Xylene	0.54	0.37	0.25

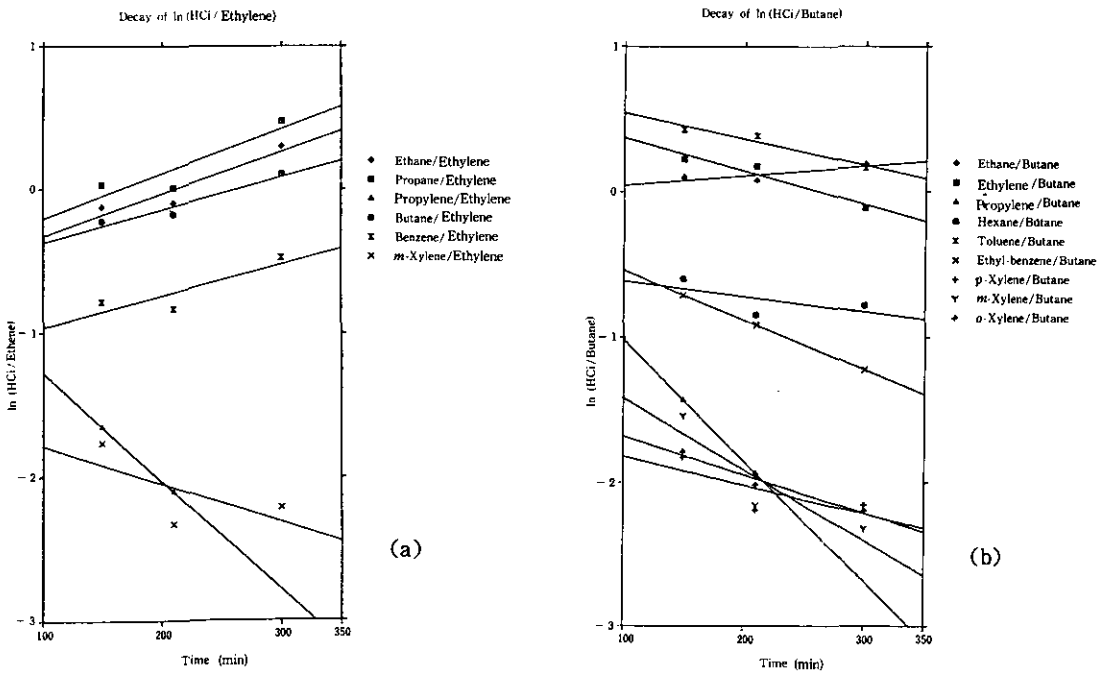
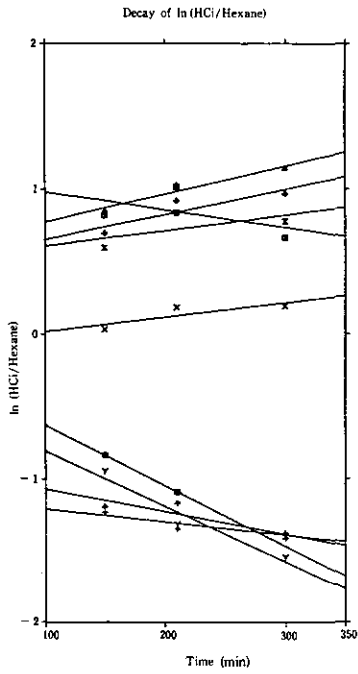
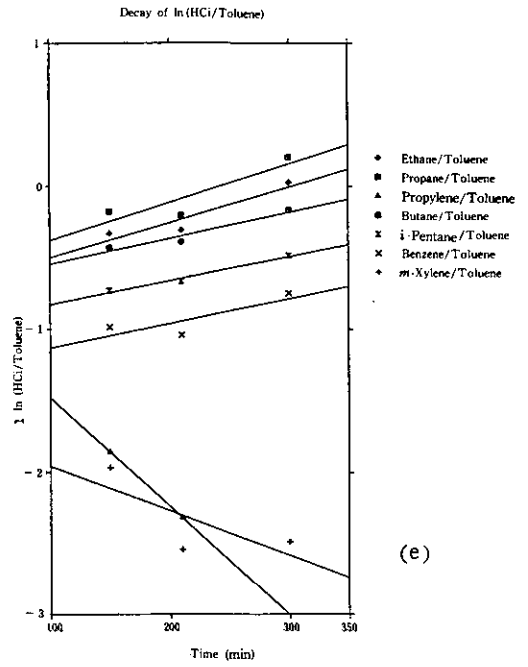


図 6 炭化水素組成比の時間変化

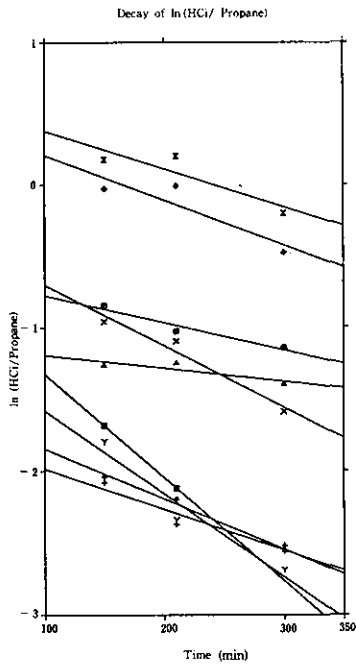
Fig. 6 Ratio of selected hydrocarbons versus transport time



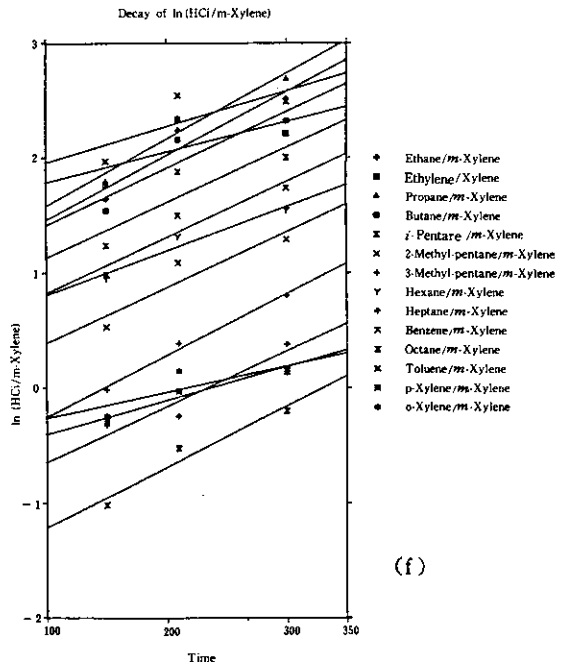
(c)



(e)



(d)



(f)

図 6 (つづき)  
Fig. 6 (continued)

表 3 計算されたOHラジカル濃度  
 Table 3 Calculated OH-radical concentrations for several combination of hydrocarbons

Ethane		Propane		Hexane	
	$10^7[\text{OH}], \text{ppm}$		$10^7[\text{OH}], \text{ppm}$		$10^7[\text{OH}], \text{ppm}$
Ethylene	2.5	Ethylene	3.2	Ethane	2.1
Propylene	1.9	Propylene	1.8	Ethylene	3.5
<i>n</i> -Butane	1.8	iso-Pentane	3.1	Propane	3.0
iso-Pentane	1.5	2M-Pentane	1.8	Propylene	1.1
2M-Pentane	1.0	<i>n</i> -Hexane	3.0	iso-Butane	2.0
<i>n</i> -Hexane	2.1	<i>n</i> -Octane	0.50	<i>n</i> -Butane	2.3
Toluene	2.5	Toluene	3.4	Benzene	1.4
E-Benzene	3.6	E-Benzene	4.6	<i>p</i> -Xylene	0.67
<i>p</i> -Xylene	1.2	<i>p</i> -Xylene	1.4	<i>m</i> -Xylene	1.4
<i>m</i> -Xylene	1.6	<i>m</i> -Xylene	1.7	<i>o</i> -Xylene	1.3
<i>o</i> -Xylene	1.6	<i>o</i> -Xylene	1.7		
Ave.	$1.9 \pm 0.7$	Ave.	$2.4 \pm 1.2$	Ave.	$1.9 \pm 0.9$

Toluene	$10^7[\text{OH}], \text{ppm}$	<i>m</i> -Xylene	$10^7[\text{OH}], \text{ppm}$	<i>o</i> -Xylene	$10^7[\text{OH}], \text{ppm}$
Ethane	2.5	Ethane	1.6	Ethane	1.6
Propane	3.4	Ethylene	1.2	Propane	1.9
Propylene	2.5	Propane	3.4	Propylene	2.3
<i>n</i> -Butane	2.9	<i>n</i> -Butane	2.9	<i>n</i> -Butane	1.6
iso-Pentane	1.5	iso-Pentane	1.6	iso-Pentane	1.6
Benzene	2.0	2M-Pentane	1.7	2M-Pentane	1.9
<i>m</i> -Xylene	1.6	3M-Pentane	2.1	3M-Pentane	2.8
		<i>n</i> -Hexane	1.4	<i>n</i> -Hexane	1.3
		<i>n</i> -Hexane	1.9	Benzene	1.3
		Benzene	1.4	Octane	3.5
		Octane	2.3	<i>m</i> -Xylene	2.3
		Toluene	1.2		
		<i>p</i> -Xylene	2.3		
		<i>o</i> -Xylene	1.6		
Ave.	$2.3 \pm 0.8$	Ave.	$1.9 \pm 0.6$	Ave.	$2.0 \pm 0.7$

Averaged O<sub>3</sub> concentration was assumed as 60 ppb.  
 For propylene, sample No. 602 and 603 was used for calculation.

表 4 炭化水素とOHラジカルの反応速度定数  
Table 4 Reaction Rate of OH-radical with Hydrocarbons for Calculation

Component	$10^{12}k, \text{cm}^3 \text{molec}^{-1}\text{s}^{-1}$	References
Ethane	0.3	[A41, A111, A164]
Ethylene	8.0	[A142]
Propane	1.6	[A148]
Propylene	24.6	Nip (1979)
iso-Butane	2.52	[A148]
n-Butane	2.72	[A167]
Acetylene	0.78	Michael (1980)
iso-Pentane	3.78	[A148]
n-Pentane	3.74	[A148]
2-Methyl-Pentane	5.0	[A142]
3-Methyl-Pentane	6.8	[A142]
n-Hexane	5.9	[A142]
Benzene	1.25	Tully (1981)
n-Octane	8.42	[A41]
Toluene	6.95	Tully (1981)
Ethyl-Benzene	7.95	[A110]
p-Xylene	15.3	[A264]
m-Xylene	24.0	[A264]
o-Xylene	14.3	[A264]

cf. The reaction rates whose references are not shown are taken from R. Atkinson et al (1979). Kinetics and mechanisms of the reactions of the hydroxyl radical with organic compounds in the gas phase. *Advances in Photochemistry*, 11, 375-488, John Wiley & Sons, New York. The reference A110 implies that the value was taken from the number 110 of this review.

## 5.2 得られた平均OHラジカル濃度の誤差について

得られた平均OHラジカル濃度は次のような誤差要因を持っている。

- (1) 炭化水素の濃度
- (2)  $O_3$ 濃度
- (3) 海上での流跡線の計算

我々はこれらの要因について次のように評価した。

炭化水素濃度：炭化水素濃度の頃に起因する誤差は、分析上の誤差は0.1ppbCを超えていないことから10%以下と考えられる。

オゾン反応：平均 $O_3$ 濃度が正しくないとエチレンとプロピレンについて減衰速度が影響を受ける。1次近似として $[O_3]=0.06\text{ppm}$ ,  $[OH]=2.0\times 10^{-7}\text{ppm}$ とおくと、各々エチレン+ $O_3$ ,  $=1.5\times 10^{-4}$ , エチレン+OH,  $=2.4\times 10^{-3}$ , プロピレン+ $O_3$ ,  $=1.2\times 10^{-3}$ , プロピレン+OH,  $=7.3\times 10^{-7}\text{min}^{-1}$ となる。それゆえ、もし平均 $O_3$ 濃度が±50%程度の誤差を持つと仮定しても、計算された平均OHラジカル濃度はエチレンの場合±3%程度プロピレンの場合も±7%程度しか影響されず、結局、オゾン反応に起因する誤差は無視できる。

流跡線と移流時間：MATHEWを用いて計算された風の場合を直接的に実験結果に基づいて評価する方法は無い。さらに内挿気流場の誤差はOHラジカル濃度の系統的誤差を引き起こしているかも知れない、けれども8月6日当日に観測された単調な風の場合と高い観測密度は計算された流跡線に関しての誤差を小さくしていると思われる。さらに言えば、図2(a)と(b)における

O<sub>3</sub>とNO<sub>2</sub>の水平分布と図4, 5の流跡線を比較すると風の場合が正確に再現されているように思われる。このことは解析に用いたサンプルが同一の発生領域に起因し、さらに我々の平均OHラジカル濃度の算出が誤っていないであろうということと等しい。

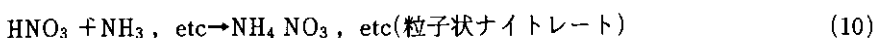
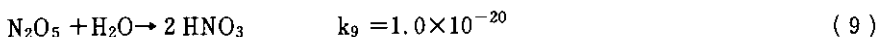
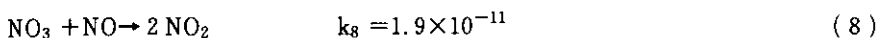
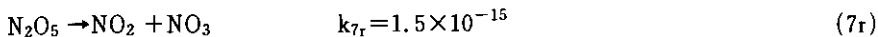
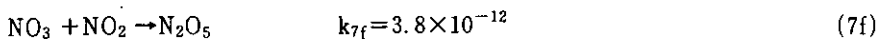
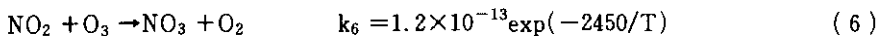
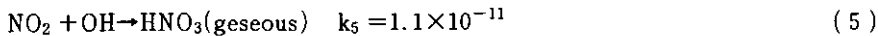
結論として、炭化水素の定量、O<sub>3</sub>濃度、移流時間と経路等は、表3に示されたパラッキを超えられることはないので計算された平均OHラジカル濃度に関して無視できる。さらに、サンプル採取地点の選択は正しく行われかつ計算された平均OHラジカル濃度は著しく系統的に偏ってないと考えられる。

### 5.3 計算された平均OHラジカル濃度と他の研究との比較

我々は $(2.1 \pm 0.9) \times 10^{-7}$  ppm, すなわち $(5.2 \pm 2.2) \times 10^6$  molecule cm<sup>-3</sup>というOHラジカル濃度は現在認められている光化学スモッグ生成機構で説明できると考える<sup>1,2,20-22</sup>。相対炭化水素減衰速度によって、CalvertはLos Angelesの市街地上の汚染大気中でのOHラジカル濃度を $(1.0 \pm 0.8) \times 10^{-7}$  ppmと推定した<sup>8</sup>。C. C. Wangらはデトロイト近郊の汚染大気中でLIF法により $(1-5) \times 10^7$  molecule cm<sup>-3</sup>という値を観測している<sup>17</sup>。D. D. Davisらは同様にして発電所からのブルーム中で $9.5 \times 10^6$  molecule cm<sup>-3</sup>という値を測定している<sup>18</sup>。バックグラウンド大気中においては、 $2 \times 10^5 - 3 \times 10^6$  molecule cm<sup>-3</sup>という値が相対減衰速度を用いて推定されている<sup>9-16</sup>。またD. D. Davisらは1976年<sup>18</sup>と1979年<sup>31</sup>にLIF法で $(1-3) \times 10^6$  molecule cm<sup>-3</sup>と報告している。これらの観測が異なった気象的なあるいは光化学的な条件下で行われたにもかかわらず、本研究において得られた値は光化学的な汚染大気中における一つの典型例として扱えると思われる。

### 5.4 NO<sub>x</sub>のガス状硝酸への変換

汚染大気中における平均OHラジカル濃度が決定されたのであるから、その値を用いて既知の反応機構に基づくNO<sub>x</sub>のガス状硝酸への変換速度と実際のNO<sub>x</sub>の減衰を比較することはかなり興味深いことである。汚染大気中におけるNO<sub>2</sub>の反応速度論的機構としては主に次のようなものが知られている。



ここで、速度定数は  $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{S}^{-1}$  で Hampson<sup>24)</sup>からの引用である。 $\text{HNO}_3$ と無機ナイトレートの他にも、幾つかの  $\text{NO}_2$ に由来する窒素を含む有機化合物、例えば PAN が汚染大気中には存在する。しかし最近の研究では PAN の生成は可逆反応で夏期には  $\text{HNO}_3$ 程蓄積しないこと<sup>21)</sup>、また有機硝酸化合物又は有機ニトロ化合物はガス状硝酸と無機状硝酸塩の生成よりも遅い<sup>23)</sup>ということが示されている。そのため、ガス状硝酸と無機ナイトレートのみが本研究においては  $\text{NO}_2$ の主要かつ最終的な行先として考えられている。

図7は移流時間に対する、炭化水素サンプルNO. 602, 603, 605の地点における平均  $\text{NO}_2$ 濃度の一次減衰プロットを示している。図から明らかなように  $\text{NO}_2$ の減衰は一次であり、最小自乗近似プロット次のようになる。

$$[\text{NO}_2] = 27.6 \exp(-0.164t) \quad (\text{ppb})$$

ここで27.6ppbは移流時間原点に外挿された  $\text{NO}_2$ の初期濃度であり、 $t$ はhourを単位とする時間である。つまり  $\text{NO}_2$ の減衰速度  $0.164 \text{h}^{-1}$ である。平均の  $[\text{OH}] = 2 \times 10^{-7}$ ,  $[\text{O}_3] = 6 \times 10^{-2}$  ppm,  $[\text{NO}_3] = 10^{-6}$  ppmを仮定すると、 $\text{NO}_2$ の減衰速度は二つの反応径路(5)と(6-9)に依存する。そしてその速度はそれぞれ  $3.2 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ 及び  $3.0 \times 10^{-6} \text{min}^{-1}$ である。結局、反応(6-9)の径路は  $\text{NO}_2$ の最終的行先としては重要でなく、 $\text{NO}_2$ の化学的減衰は、我々の観測した条件下ではガス状硝酸を生成する反応(5)によると言うべきである。計算された  $\text{NO}_2$ の減衰速度、 $3.2 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ つまり  $0.192 \text{h}^{-1}$ は観測値  $0.164 \text{h}^{-1}$ と実験誤差内で非常に良く一致している。

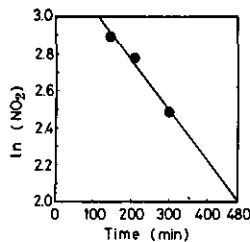


図7  $\text{NO}_2$ 濃度の時間変化

Fig. 7 Observed  $\text{NO}_2$  concentration versus transport time

次に問題となるのは、 $\text{NO}_2$ の減衰速度(ガス状硝酸の生成とほぼ等しい)と粒子状ナイトレートの生成速度の比較である。図8はRun 6において5分のサンプリング間隔で観測された粒子状ナイトレート濃度をOHラジカル濃度を解析した際と同様な移流時間に対してプロットした結果を示している。黒丸はOHラジカル濃度の解析に用いた3か所の炭化水素採取地点を含む場合の結果であり、白丸はそれ以外の同一の発生領域を持たない場合の結果である。図から明らかなように炭化水素採取地点を含むサンプルは移流時間と高い相関を示している。このことは前

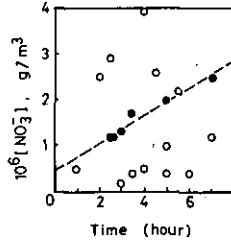


図 8 実測 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度と移流時間

Fig. 8 Observed NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration versus transport time

述の「流跡線上の空気塊の動きを反応時間に置きかえることができる」という議論を正当化している。

図 8 の傾きから、粒子状ナイトレート生成速度は、 $0.3 \times 10^{-6} \text{ gm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ 、 $0.005 \text{ h}^{-1}$  (NO<sub>2</sub> の初期濃度を前に示したように 27.6 ppb として) である。この粒子状ナイトレート生成速度は、文献に報告されている陸上の上空における値 (Richards, 1981 ; Forrest, 1981 ; Davis, 1979) より幾分小さい。Forrest らは、STATE プロジェクトにおいて石炭火力発電所のプルームについて夏の日中のナイトレート生成速度が  $0.03\text{-}0.12 \text{ h}^{-1}$  であると観測している<sup>30)</sup> Richards らは、EPA VISTA プロジェクトの中で夏の日中におけるナイトレート生成速度は  $0.055 \text{ h}^{-1}$  であると報告している<sup>29)</sup>

本研究において観測された粒子状ナイトレート生成速度  $0.005 \text{ h}^{-1}$  をガス状硝酸の生成速度 = NO<sub>2</sub> の減衰速度、 $0.164 \text{ h}^{-1}$  と比較すると、後者の方が約 30 倍早い。このことはガス状硝酸に変換された NO<sub>x</sub> が大部分そのまま残っており粒子状物質に転換されないことを意味している。本研究ではガス状硝酸と NH<sub>3</sub> のどちらも測定されていない。NO<sub>x</sub> の減衰速度と粒子状ナイトレート生成速度の差は海面上における NH<sub>3</sub> フラックスの欠如に起因すると考えられるが、この議論をするためにはさらにフィールド実験を行うことが必要であろう。

## 引用文献

- 1) Heicklen, J., K. Westberg and N. Cohen (1971): Chemical Reaction in Urban Atmospheres. C.S. Tuesday, Ed., American Elsevier Press, New York, 55p.
- 2) Niki, H., E.E. Daby and B. Weinstock (1972): Mechanisms of smog reactions. Adv. Chem. Ser., **113**, 16-57.
- 3) Demerjian, K.L. J.A., Kerr and J.G. Calvert (1974): The mechanisms of photochemical smog formation. Adv. Environ. Sci. Technol., **4**, 1-262.
- 4) Doyle, G.J., A.C. Lloyd, K.R. Darnall, A.M. Winer, and J.N. Pitts, Jr. (1975): Gas phase kinetic study of relative rates of reaction of selected aromatic compounds with hydroxyl radicals in an environmental chamber. Environ. Sci. Technol., **9**(3), 237-241.



- 5) Calvert, J.G. and R.D. McQuigg (1975): Computer simulation of the rates and mechanisms of photochemical smog formation. *Int. J. Chem. Kinet. Symp.*, **1**, 113-154.
- 6) Darnall, K.R., A.C. Lloyd, A.M. Winer and J.N. Pitts, Jr. (1976): Reactivity scale for atmospheric hydrocarbons based on reaction with hydroxyl radical. *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 692-696.
- 7) Wu, C.H., S.M. Japer and H. Niki (1976): Relative reactivities of hydroxyl-hydrocarbon reactions from smog reactor studies. *J. Environ. Sci. Health*; **A11**, 191-200.
- 8) Calvert, J.G. (1976): Hydrocarbon involvement in photochemical smog formation in Los Angeles atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 256-262.
- 9) Crutzen, P.J. (1974): Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air. *Tellus*, **26**, 47-57.
- 10) Warneck, P. (1975): Hydroxyl production rates in the troposphere. *Planet. Space Sci.*, **23**, 1507-1518.
- 11) Levy, H. (1972): Photochemistry of minor constituents in the troposphere. *Planet. Space Sci.*, **21**, 575-590.
- 12) Chameides, W. and J.C.G. Walker (1973): Photochemical theory of tropospheric ozone. *J. Geophys. Res.*, **78**, 8751-8760.
- 13) Crutzen, P.J. and J. Fishman (1977): average concentrations of hydroxyl radicals in the troposphere, and the budgets of methane, carbon monoxide, molecular hydrogen and 1,1,1-trichloroethane. *Geophys. Res. Lett.*, **4**, 321-324.
- 14) Davis, D.D., G. Machado, B. Gonaway, Y. Oh and R. Watson (1976): A temperature dependent kinetics study of the reaction of hydroxyl with chloromethane, dichloromethane, trichloromethane and bromomethane. *J. Chem. Phys.*, **65**, 1268-1274.
- 15) Singh, H.B. (1977): Preliminary estimation of average tropospheric hydroxyl radical concentrations in the Northern and Southern Hemispheres. *Geophys. Res. Lett.*, **4**, 453-456.
- 16) Neely, W.B. and J.H. Plonka (1978): Estimation of time averaged hydroxyl radical concentration in the troposphere. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 317-321.
- 17) Wang, C.C., L.I. Davis, Jr., O.H. Wu, S. Japer, H. Niki and B. Weinstock (1975): Hydroxyl radical concentrations measured in ambient air. *Science*, **189**, 797-800.
- 18) Davis, D.D., W. Heaps and T. McGee (1976): Direct measurements of natural tropospheric levels of hydroxyl via an aircraft borne tunable dye laser. *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 331-333.
- 19) Wu, C.H., C.C. Wang, C. Charles, S.M. Japer, L.I. Davis Jr., M. Hanabusa, D. Killinger, H. Niki and B. Weinstock (1976): Hydroxyl radical measurements in a photochemical reactor by laser-induced fluorescence. *Int. J. Chem. Kinet.*, **8**, 765-776.
- 20) Niki, H. (1979): An evaluation of chemical kinetic data needs for modeling the lower troposphere—reactions of olefines with hydroxyl radicals and with ozone. *Chemical Kinetic Data Needs for Modeling the Lower Troposphere*. NBS Spec. Publ., **557**, 7-26.
- 21) Cox, R.A. (1979): Tropospheric chemistry of Nitrogenoxide — A summary of the status of chemical kinetic data. *ibid*, 71-84.
- 22) Lloyd A.C. (1979): Tropospheric chemistry of Aldehydes. *ibid*, 27-50.
- 23) Whitten, G.Z., H. Hogo, M.J. Meldgin, M.J. Killus and P.J. Beckwies (1979): Modeling of Simulated Photochemical Smog with Kinetic Mechanisms. EPA-600/3-79-001b.
- 24) Hampon, R.F. and D. Garvin (1978): Reaction rate and photochemical data for atmospheric chemistry—1977. NBS Spec. Publ., **513**.
- 25) Sherman, C.A. (1978): A mass-consistent model for wind fields over complex terrain. *J. Appl. Meteorol.*, **17**, 312-319.
- 26) Wakamatsu, S., Y. Ogawa, K. Murano, M. Okuda, H. Tsuruta, K. Goi and Y. Aburamoto (1981): Aircraft survey of photochemical smog in Tokyo metropolitan area. *J. Japan Soc. Air Pollut.*, **16**, 199-214. (Japanese)

- 27) Wakamatsu, S., K. Goi, Y. Aburamoto, S. Hatano and M. Okuda (1981): Relationship between the areal distribution of photochemical pollutants and local wind flow covering Kanto district. *J. Japan Soc. Air Pollut.*, **16**, 146-157 (Japanese).
- 28) Wakamatsu, S., I. Uno, M. Suzuki and Y. Ogawa: Study on the photochemical reaction processes in the atmosphere using a Lagrangian observation system. (in preparation)
- 29) Richards, L.W., J.A. Anderson, D.L. Blumenthal, A.A. Brandt, J.A. McDonald, N. Waters, E.S. Macias and P.S. Bhardwaja (1981): The chemistry, aerosol physics, and optical properties of a western coal-fired power plant plume, *Atmos. Environ.*, **15**, 10/11, 2111-2134.
- 30) Forrest, R., W. Garber and L. Newman (1981): Conversion rates in power plant plumes based on filter pack data: the coal-fired Cumberland plume. *Atmos. Environ.*, **15**, 2273-2282.
- 31) Davis, D.D., W. Heaps, D. Philen and T. McGee (1979): Boundary layer measurement of the OH radical in the vicinity of an isolated power plant plume SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> chemical conversion times *Atmos. Environ.*, **13**, 1197-1203.
- 32) Nip, W.S. and G. Paraskevopoulos (1979): Rates of hydroxyl radical reactions. VI. Reactions with propylene, 1-butene and 1-pentene at 1J. *Chem. Phys.*, **71**(5), 2170-2174.
- 33) Sink, M.L., A.D. Bandrauk, D. Andre and R. Lefebvre (1980): Theoretical analysis of the predissociation of the A<sub>2</sub> SIGMA. + state of hydroxyl radical. *J. Chem. Phys.*, **73**, 4451-4459.
- 34) Tully, F. Pl., A.R. Ravishankara, R.L. Thompson, J.M. Nicovich, R.C. Shah, N.M. Kreutter and P.H. Wine (1981): Kinetics of the reactions of hydroxyl radical with benzene and toluene. *J. Phys. Chem.*, **85**(15), 2262-2269.
- 35) Murano K., 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.
- 36) Murano, K.: Aerosol sampling and determination of Nitrate and Sulfate in this field experiment is directed by Dr. Murano, K. (*Atmos. Div., NIES*)
- 37) Konno S.: Hydrocarbon component analysis was achieved by Mr. Konno S, (*Saitama Inst. Environ. Pollut.*)
- 38) Akimoto, H., F. Sakamaki, G. Inouee and M. Okuda (1980): Estimation of hydroxyl radical concentration in a propylene—NO<sub>x</sub>—dry air system. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 93-97.
- 39) Whitten, G.Z., H. Hogo and J.P. Killus (1980): The carbonbond mechanism: a condensed kinetic mechanism for photochemical smog. *Environ. Sci. Technol.*, **14**(6), 690-700.
- 40) Garber, R.W., J. Forrest and L. Newman (1980): Conversion rates in power plant plumes based on filter pack data: the oil fired Northport plume. *Atmos. Environ.*, **15**(10), 2283-2292.

## 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 A G P 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 Orthocladiinae recorded at the summer survey and their distri-  
bution 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 Orthocladiinae 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 土壌環境の遠隔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 Orthoclaadiinae 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 スモッグチャンパーによる炭化水素-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 特別研究中報告. (1983)
- 第 45 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, 重金属等の土壌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, 重金属等の土壌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) — 湯の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)

## 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, *Microcystis* – 1978-1979. (1981)
- No.26\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Determination of algal growth potential by algal assay procedure – 1978-1979. (1981)
- No.27\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Summary of researches – 1978-1979. (1981)
- No.28\* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Progress report in 1979-1980. (1981)
- No.29 Studies on chironomid midges of the Tama River. (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.
- No.30\* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment – Progress report in 1979-1980. (1982)
- No.31\* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1980. (1981)
- No.32\* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1979 – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 1). (1982)
- No.33\* Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region – Simulation of atmospheric motions and diffusion processes – Progress report in 1980. (1982)
- No.34\* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1980. (1982)
- No.35\* Comprehensive evaluation of environmental impacts of road and traffic. (1982)
- No.36\* Studies on the method for long term environmental monitoring – Progress report in 1980-1981. (1982)
- No.37\* Study on supporting technology for systems analysis of environmental policy – The evaluation laboratory of Man-environment Systems. (1982)
- No.38 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)
- No.39\* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1981. (1983)
- No.40\* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1981. (1983)
- No.41\* Statistical studies on methods of measurement and evaluation of chemical condition of soil. (1983)
- No.42\* 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 natural 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)

\* in japanese

RESEARCH REPORT FROM  
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

No. 61

国立公害研究所研究報告 第61号

(R-61-'84)

---

昭和59年3月31日発行

編集 国立公害研究所編集委員会

発行 環境庁国立公害研究所

茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

---

印刷 株式会社イセブ

茨城県新治郡桜村天久保2-11-20

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