

# 光化学大気汚染に関する野外調査結果について

宇田川 満 早 福 正 孝 泉 川 碩 雄  
 石 井 康 一 郎 栗 田 恵 子 小 林 温 子  
 茅 島 正 資 石 黒 辰 吉

## 1 はじめに

光化学大気汚染に関する野外調査は、光化学スモッグによる被害が多発した1972年から1974年にかけて、気象関係調査を含め大規模に、またきめ細かく実施され、汚染機構の解明がなされてきた。その後、亜硫酸ガス規制、自動車排出ガス規制等の対策が進められ、現在では光化学スモッグ注意報、警報の発令回数は少なくなり、重症被害はむろんのこと、眼刺激被害の届出数も著しく減少している。しかしながら、今なお光化学スモッグ注意報が発令されているからには、減少の理由を規制措置の効果と断定することはできない。さらに徹底した防止対策が必要である。そこで、オキシダントの環境基準の達成、高濃度汚染未然防止のための情報を得ることを目的として、あらためて非メタン炭化水素、炭化水素組成、2次汚染物質等についての調査を1978年から1979年にかけて実施したので、その結果について報告する。なお各汚染物質間の関係については本年報別稿の「大気中の炭化水素組成について」<sup>4)</sup>、「大気中のPANとアルデヒドの挙動について」<sup>5)</sup>、「環境大気の照射実験と野外調査との比較」<sup>6)</sup>、を参照されたい。

## 2 調査内容および方法

### (1) 調査場所

調査場所は工業地域、市街地域および郊外の住宅地域を対象とした。

東京都公害研究所 千代田区有楽町

都立大田高等職業訓練校 大田区木羽山

都立蚕業試験所内、多摩公害事務所検査室

立川市柴崎町

多摩総合測定室 多摩市多摩団地内

### (2) 調査期間

53年度は季節変動をみるため、5月、7月、10

月、2月について実施し、54年度は光化学スモッグシーズンとオフシーズンの2回に分けて実施した。

53年度 第1回 5月29日～ 6月 9日

第2回 7月 3日～ 7月10日

7月17日～ 7月26日

第3回 10月23日～11月 2日

第4回 1月29日～ 2月 9日

54年度 第1回 6月18日～ 7月13日

第2回 11月19日～12月 7日

### (3) 調査項目および分析方法

#### ① トータル脂肪族アルデヒド (TCHO)

採気方法：32点自動空気採取装置にて期間連続測定

採気量：1ℓ/min × 2時間 = 120ℓ

分析法：MBTH法

#### ② PAN

測定法：ECD付プロセスガスクロマトグラフ  
(柳本製GPH-10A)

測定値：1時間に3回の瞬間値を算術平均して1時間値とする。

#### ③ メタン (CH<sub>4</sub>)、非メタン炭化水素 (NMHC)

測定機：炭化水素自動測定機 (柳本製作所製YANACOAG-201 直接法)

多摩測定場所

：炭化水素自動測定機 (Beckman社製

6800型、差量法) 当公害研究所

：炭化水素自動測定機 (柳本製作所製YANACOAG-201 直接法) 立川測定場所

：炭化水素自動測定機 (電気化学計器製G

HC-75型)、稲谷総合測定室

#### (4) 炭化水素組成

(低沸点炭化水素)

採気方法：液体酸素を用いて濃縮

脱水剤：使用していない

採気流量：0.3 ℓ/min ~ 0.5 ℓ/min の流速で  
2 ℓ採気  
分析法：FID付ガスクロマトグラフ  
充填剤：1%アピエゾングリースL付活性アルミ  
ナ(60~80メッシュ)  
カラム：ステンレスカラム3mmφ×3m  
流速：N<sub>2</sub>；20ml/min、H<sub>2</sub>；25ml/min  
air；0.9 ℓ/min  
昇温：80°C~250°C 8°C/min

なお低沸点炭化水素に使用したカラム充填剤は酸素の影響を受けるため、酸素除去回路を設けて採気した。

(中高沸点炭化水素)

採気方法：液体酸素を用いて濃縮  
脱水剤：過塩素酸マグネシウム  
採気流量：0.3 ℓ/min ~ 0.5 ℓ/min の流速で2  
ℓ採気  
分析法：FID付ガスクロマトグラフ  
充填剤：2.5%アピエゾングリースL付クロモソ  
ルブWAW(80~100メッシュ)  
カラム：ステンレス3mmφ×6m  
流速：N<sub>2</sub>；50ml/min、H<sub>2</sub>；40ml/min、  
air；0.9 ℓ/min  
昇温：50°C~250°C 4°C/min

(4) サンプルング時間

CH<sub>4</sub>、NMHC：期間連続、自動測定機  
PAN：期間連続、自動測定機  
TCHO：2時間平均、期間連続  
炭化水素組成：原則として午前9時、午後2時の1  
日2回

(5) 測定場所周辺の状況とサンプルング孔の高さ

ア 東京都公害研究所

東側約20mに高架の首都高速道路があり、およそ  
毎分70~80台の車が走行している。また南側には  
建物を1つおいて比較的交通量の多い晴海通りが走っ  
ており、自動車排出ガスの影響が強い場所である。  
サンプルング孔は4階建の屋上(地上約20m)から  
塩ビ製150mmφの通気管を用いてブローで吸気し  
ており、その通気管からテフロンパイプで分枝して実  
験室に導入した。

イ 大田高等職業訓練校

東側に交通量の多い産業道路があり(約50m)、

南側には多摩川をへだてて川崎の工業地域がある。ま  
た東側約1.5kmには羽田空港がある。サンプルング孔  
は4階建校舎の屋上(地上約30m)からテフロンパ  
イプで2階測定場所に導入した。なお糀谷保健所は訓  
練校から産業道路沿いに北へ約1.5km行った所にあり、  
立地条件としては訓練校とよく類似している。サン  
プリーング孔の高さもほぼ同じである。

ウ 多摩公害事務所検査室

周辺に大きな道路はなく、住宅地域に位置する。サ  
ンプルング孔の高さは地上約2mの高さである。

エ 多摩総合測定室

周辺に大きな道路はなく、高台につながる斜面の中  
腹高さ約5mの所に単独に作られた測定室で、サン  
プリーング孔は測定室の上部にセットされている。

3 結果と考察

(1) 各汚染物質濃度間の関係

昭和53年度、54年度に実施したNMHC、CH<sub>4</sub>、  
TCHO、PANの測定結果を表1に示す。比較する  
意味で窒素酸化物(NO<sub>x</sub>、NO<sub>2</sub>)について調査期間  
の平均値と、その月の平均値を示す。なお窒素酸化物  
濃度は常時監視データ(公害研屋上測定室、糀谷総合  
測定室、立川総合測定室、多摩総合測定室)である。  
また大田地域のNMHCの値も糀谷総合測定室のデー  
タである。公害研究所の炭化水素の測定結果は差量法  
の炭化水素計を用いているため、比較測定結果から導  
き出した次式による補正を行っている。

$$Y = 1.008X + 23.529 \text{ (pphm)}_c$$

Y=直接法(柳本製)

X=差量法(ベックマン製)

各測定期間の汚染状況は、窒素酸化物の調査期間平  
均値と、その月の平均値からみて、53年度の第3回の  
期間が月平均値よりやや高い値を示している他は、平  
均的な汚染状態であった。なお汚染状態をみやすくす  
るために、図1-1から図1-4に地域ごとのTCHO  
とNMHCの日変化グラフを示す。これらの結果から  
おもな特徴を挙げると、およそ次のとおりである。

① 地域差については、過去の調査結果と同様に、1  
次汚染物質に関しては郊外、都心部、工業地域の順に  
悪化している。2次汚染物質であるPANについては

表1 環境大気測定結果

場所	調査期日	NMHC pphmc		CH <sub>4</sub> pphm		PAN ppb		TCHO ppb		NO <sub>2</sub> pphm		NO <sub>x</sub> pphm									
		最高	最低	最高	最低	最高	最低	最高	最低	最高	最低	最高	最低								
公害研究所 (千代田区)	昭和53年 5月29日~6月9日	368	29	81.5	456	158	171.5	3	0	1.2	31	2	6.9	14	2	5月4日 6月3日	18	2	6.5	5月6日 6月5日	
	7月3日~7月10日	717	54	124.9	434	152	175.5	4	0	0.6	47	1	9.1	11	1	3.7	7月3日	12	1	5.5	7月5日
	7月17日~7月26日																				
	10月23日~11月2日	362	42	124.6	351	163	180.0	9	0	0.8	47	4	19.4	16	1	5.1	10月4日	20	2	8.0	10月6日
職業訓練校 (大田区)	昭和54年 1月29日~2月9日	313	49	92.5	550	164	177.3	4	0	0.3	22	3	10.6	7	1	3.6	2月3日	21	1	6.5	2月6日
	6月18日~7月13日	-	-	-	-	-	-	7	0	0.5	23	Tr	7.6	8	1	2.9	7月3日	10	1	4.5	7月5日
	11月19日~12月7日	332	29	91.4	455	175	204.9	4	0	0.3	43	1	10.5	8	1	3.0	11月30日 12月3日	27	2	8.0	11月7日 12月8日
	昭和53年 5月29日~6月9日	220	55	91.5	469	151	183.9	-	-	-	28	2	9.2	11	1	3.4	5月3日 6月2日	16	2	5.5	5月5日 6月4日
多摩公害 事務所 (立川)	7月3日~7月10日	297	70	120.8	315	144	164.3	8	0	0.3	46	2	11.7	10	1	2.3	7月2日	12	1	4.4	7月4日
	7月17日~7月26日																				
	10月23日~11月2日	-	-	-	-	-	-	12	0	1.2	36	2	9.2	11	2	5.1	11月5日	30	2	10.7	10月6日
	昭和54年 1月29日~2月9日	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21	1	6.4	10	1	3.7	2月3日	43	1	9.3	2月6日
多摩公害 事務所 (立川)	6月18日~7月13日	220	85	77.8	296	153	158.7	9	0	0.2	24	4	9.3	5	1	2.1	7月2日	13	1	4.4	7月5日
	11月19日~12月7日	328	33	91.3	500	162	192.1	4	0	0.1	33	1	9.8	15	1	4.1	11月3日 12月4日	65	1	12.8	11月10日 12月14日
	昭和53年 5月29日~6月9日	189	21	50.4	235	158	172.8	-	-	-	24	1	10.1	4	1	2.0	5月23日 6月1日	10	1	3.2	5月3日 6月1日
	7月3日~7月10日	131	27	53.3	220	151	167.2	-	-	-	26	2	9.0	4	1	1.9	7月1日	10	1	3.2	7月3日
多摩公害 事務所 (立川)	10月23日~11月2日	270	21	82.6	215	158	174.4	5	0	0.3	25	1	7.9	8	1	2.9	10月2日	16	1	5.5	10月4日
	昭和54年 1月29日~2月9日	267	15	74.1	272	157	192.8	-	-	-	19	1	6.5	8	1	2.9	2月2日	25	1	7.0	2月4日
	6月18日~7月13日	101	18	41.9	195	137	163.6	15	0	1.3	17	1	5.6	4	1	1.7	7月1日	6	1	1.8	7月2日
多摩公害 事務所 (立川)	11月19日~12月7日	196	11	61.5	195	163	173.6	-	-	-	28	1	6.0	11	0	3.0	11月2日 12月3日	24	0	5.5	11月4日 12月6日

平均値……調査期間の平均  
TCHO……2時間採気  
大田: NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NMHC, CH<sub>4</sub>…糞谷総合測定室  
立川: NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>…立川総合測定室

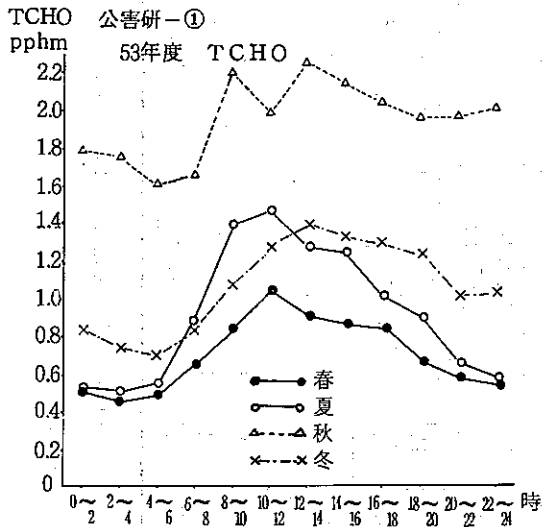


図1-1① NMHCとTCHO日変化グラフ (公害研)

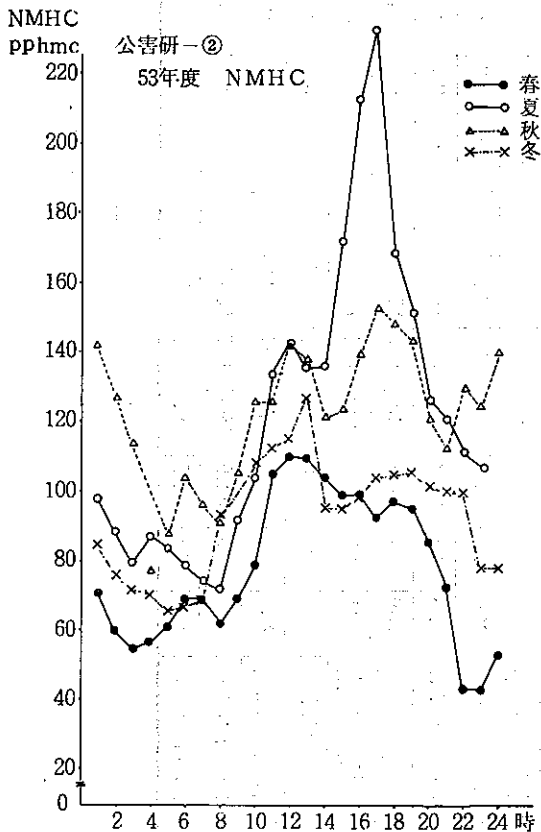


図1-1② NMHCとTCHO日変化グラフ (公害研)

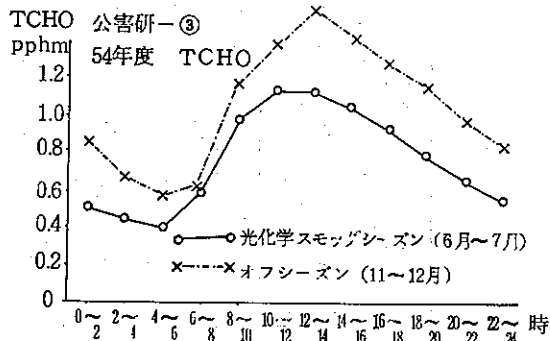


図1-1③ NMHCとTCHO日変化グラフ (公害研)

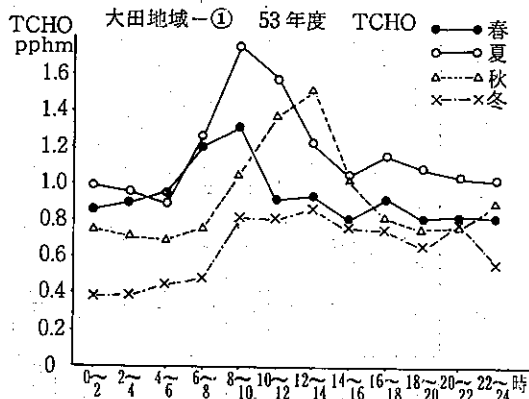


図1-2① NMHCとTCHO日変化グラフ (大田地域)

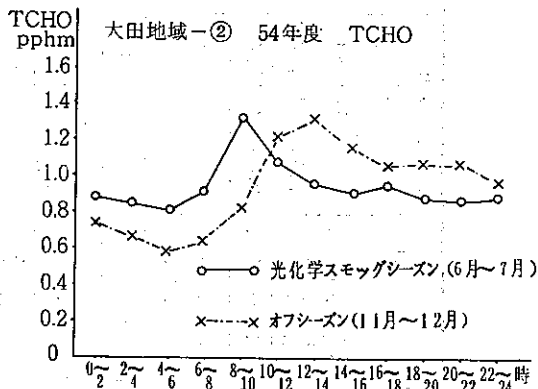


図1-2② NMHCとTCHO日変化グラフ (大田地域)

今回の調査でははっきりとした地域差はみられなかった。TCHOの場合は自動車排出ガス等からの供給があるため、1次汚染質型の地域傾向を示す。

② 光化学スモッグシーズンとオフシーズンの比較では2次汚染物質については光化学スモッグシーズンの方が高い。ただし公害研の場合ははっきりとした傾向はつかみにくい。

③ メタン濃度については、地域差がみられないが、500pphm以上の高濃度現象が公害研、大田地域で出現している。

④ TCHOとNMHC濃度は、光化学スモッグシーズン、オフシーズンとも相関はよくない。早朝や、夕刻から夜半にかけてのNMHCの濃度上昇にTCHO濃度は対応していない。多摩地域、大田地域では日中はTCHOのみが上昇している。

⑤ TCHOの日変化をみると各季節とも日中に最高濃度を示すピークがみられる。そのピークは、光化学スモッグシーズンとオフシーズンでは2～4時間のずれがみられる。

⑥ 公害研では他の汚染質と無関係にNMHCが600pphm以上の高濃度に達する現象がみられる。

以上の結果からさらに、NMHCとTCHOとの関係のみをみる。ディーゼル排出ガス中の炭化水素に対するTCHOの比率はほぼ14%であるとの報告例<sup>7)</sup>がある。また、ガソリン車については、当研究所で実施したトンネル内汚染調査の結果<sup>8)</sup>によると、大型車と小型車の混入割合が変化してもTCHO濃度の変動は小さいとされている。そこで、炭化水素に関して、自動車排出ガスの環境大気への寄与率を28%<sup>9)</sup>とし、排出ガス中の炭化水素に対するTCHOの比率を算出してみる。今仮りに環境大気中に100pphmのNMHCがあるとすると、自動車排出ガスによるものは28pphmとなる。この28pphmに対するTCHOの比率が14%とすると、環境大気中のTCHOは約4pphmとなり、NMHCに対する比率は4%となる。調査期間中の各シーズンごとのNMHCとTCHOについてその比率を求めると、公害研、大田地域では、光化学スモッグシーズン、オフシーズンでの比率の差はなく、計算値の1/4すなわち1%前後と低い値となっている。多摩地域については、光化学スモッグシーズンでは立川で1.9、多摩総合測定室で1.3とやや高くなっているが、オフシーズンでは他の場合

同様に1%となっている。このことは、多摩地域に限り光化学スモッグシーズンで2次的に生成されたTCHOが寄与して比率に差となって現われたといえそうであるが、環境大気でのNMHCに対するTCHOの比率が小さすぎることを、日変化での濃度の相関がわるいことから、NMHCとTCHO濃度からではTCHOと光化学反応との関係はつかみにくいものと思われる。

そこで比較的安定な物質である一酸化炭素(CO)に着目して、TCHOとの関係をみでみる。まず当公害研究所で実施したトンネル内汚染調査の結果から伊瀬ら<sup>9)</sup>によって、自動車排出ガスのCOに対するTCHOの排出比率が試算されている。この結果によると、大型車でのCOに対するTCHO比率(以下TCHO/CO比とする。)0.004、普通車のTCHO/CO比は0.003となっている。大型車と普通車の混入率によって変動はするが、環境大気においても1次汚染質としてのTCHOのTCHO/CO比はおよそ0.003～0.004の範囲に入ることが予測される。

調査期間中の地域、シーズンごとのTCHO/CO比を表2に示す。光化学スモッグオフシーズンでは各調査場所ともTCHO/COはだいたい0.003～0.004の範囲内にあり予測値と一致している。光化学スモッグシーズンでは地域による差が大きい。53年度の結果から季節別の比較をみると、公害研では一定の関係はみられないが、大田区では、春：0.007 夏：0.013 秋：0.004 冬：0.003と光化学スモッグの発生しやすい季節の順にTCHO/CO比は高くなっている。光化学反応による2次生成のTCHOの影響の少ない光化学スモッグオフシーズンのTCHO/CO比を用いて、日中(8時から18時)のCO、TCHOの平均濃度から、自動車排出ガスからの寄与率を計算しTCHOの平均濃度から差引くことにより、日中の2次生成物としてのTCHO寄与率を算出することができる。(但し2次生成物の他に自動車排出ガス以外の発生源の影響も考えられるが、以下2次生成物として取扱う。)ただし公害研の場合はオフシーズンのTCHO/CO比が高いため、各シーズンの平均的なTCHO/CO比を用いている。計算結果によると、各地域とも日によって大きく異なっているが、公害研では最高で63%、平均すると約20%が2次生成物としてのTCHOとなる。オフシーズンでも10%前後の寄与率をもっている。

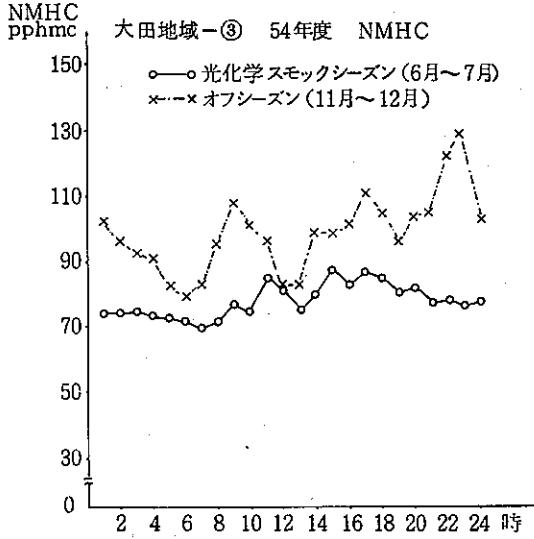


図1-2③ NMHCとTCHO日変化グラフ (大田地域)

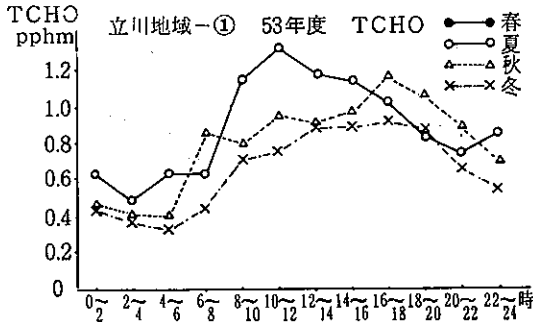


図1-3① NMHCとTCHO日変化グラフ (立川地域)

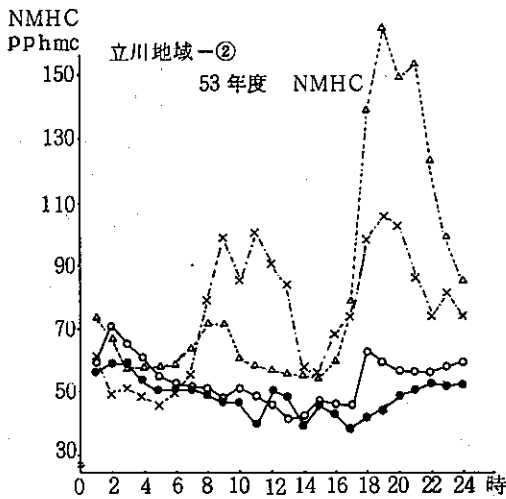


図1-3② NMHCとTCHO日変化グラフ (立川地域)

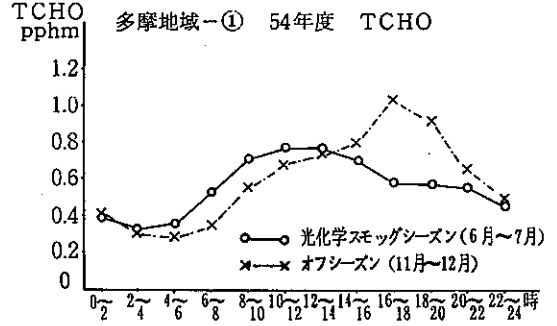


図1-4① NMHCとTCHO日変化グラフ (多摩地域)

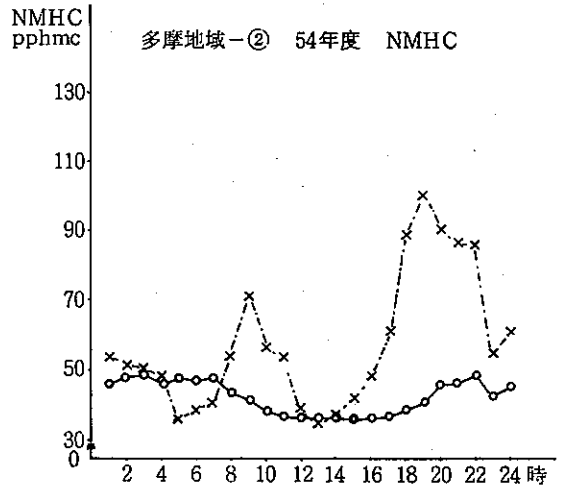


図1-4② NMHCとTCHO日変化グラフ (多摩地域)

表2 調査期間中のCOに対するTCHOの濃度比率 (TCHO/CO)

		53年度		54年度	
		光化学スモッグシーズン	オフシーズン	光化学スモッグシーズン	オフシーズン
公害 研	日中 8~18時	0.0033	0.0036	0.0038	0.0073
	夜間 18~8時	0.0020	0.0037	0.0027	0.0054
	全日	0.0026	0.0036	0.0032	0.0061
大田 地域	日中	0.0123	0.0054	0.0077	0.0050
	夜間	0.0108	0.0037	0.0068	0.0034
	全日	0.0114	0.0044	0.0072	0.0041
立川 (53度) 多摩 (54度)	日中	0.0096	0.0040	0.0358	CO欠測
	夜間	0.0073	0.0031	0.0122	"
	全日	0.0083	0.0034	0.0184	"

大田地域では、光化学スモッグシーズンで最高81%、平均50%となり、オフシーズンでも18%と高い値を示す。立川地域については大田地域の場合とほぼ同程度で、光化学スモッグシーズンの平均で60%、オフシーズンで18%となっている。なお多摩測定室の場合はCO濃度が非常に低いため著しく高い寄与率を示す。この多摩地域については0xと同様に移流による汚染現象も考慮する必要があるものと思われる。以上の日中のCO、TCHO平均濃度と、オフシーズンのTCHO/CO比から日中の2次生成物としてのTCHOの寄与率を算出してみたが、大田地域の場合は、光化学スモッグシーズンのTCHO/CO比は日中、夜間とも他の地域と比較すると高いため、おおめに計算されているものと思われる。そこで日中の増加率をより正確に求めるために、各地域でのTCHO/CO比はその地域固有のものとして仮定して、各シーズンの夜間（18時から翌日の8時）のTCHO/CO比の平均値を用いて時刻別に自動車排出ガスからのTCHOと2次生成物としてのTCHOとの関係を求め図2に示す。図にみられるように公害研では53年度、54年度の光化学スモッグシーズンでは同程度の結果が得られているが、オフシーズンでは全く異なった結果となっている。調査期間の気象条件の影響の大きいことがわかる。大田地域の場合では、前述の方法で求めた場合と大きく異なった結果が得られている。先に述べたようにTCHO/CO比が日中、夜間を通して高いことから、自動車排出ガス以外の発生源の影響を受けているものと推察される。なおオフシーズンとも異なった傾向を示すことから、気象条件特に季節の主風向の影響等も考慮する必要がある。

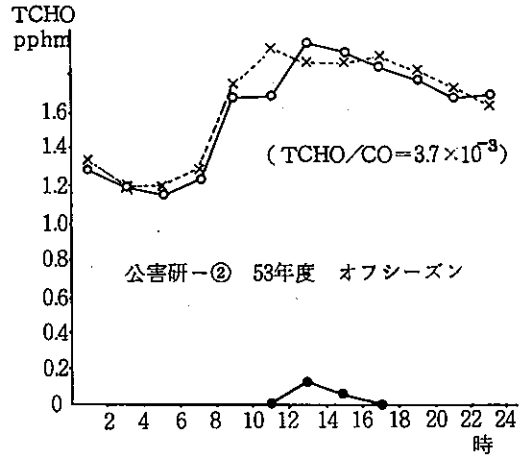


図2-1② 2次汚染物質としてのTCHO推定濃度日変化グラフ(公害研)

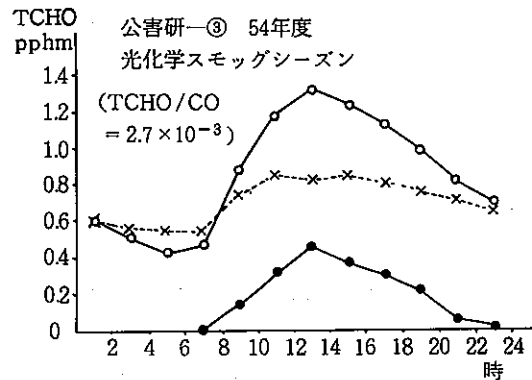


図2-1③ 2次汚染物質としてのTCHO推定濃度日変化グラフ(公害研)

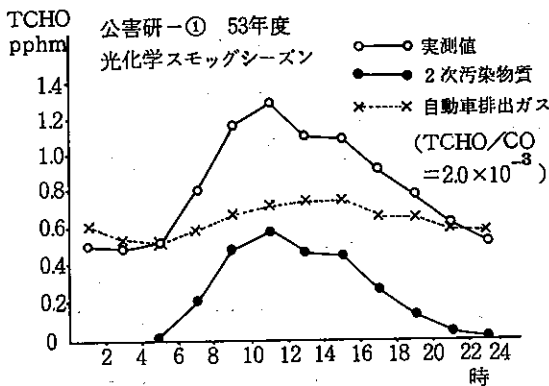


図2-1① 2次汚染物質としてのTCHO推定濃度日変化グラフ(公害研)

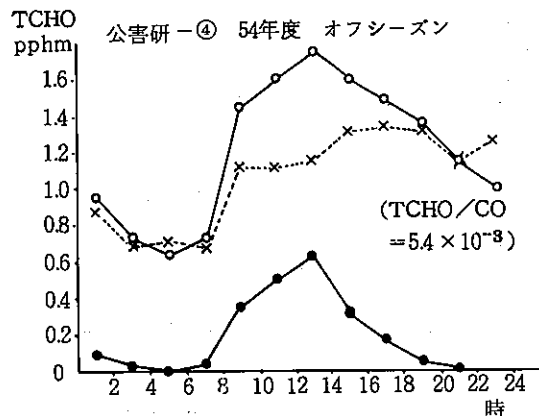


図2-1④ 2次汚染物質としてのTCHO推定濃度日変化グラフ(公害研)

図2-2のグラフから、dosage（濃度×時間の積算値）を求め日中の2次汚染物質としてのTCHOの寄与率を求めてみると、公害研では光化学スモッグシーズンで、53年度41%、54年度29%、オフシーズンでは15%、25%となる。次に大田地域では光化学スモッグシーズンの方が寄与率は小さく12%、11%となり、オフシーズンでは31%、34%という結果が得られる。郊外での立川では光化学スモッグシーズンで25%と小さいが、多摩測定室では64%と最も大きな値を示している。なおオフシーズンは21%と他の地域と同程度の寄与率を示している。

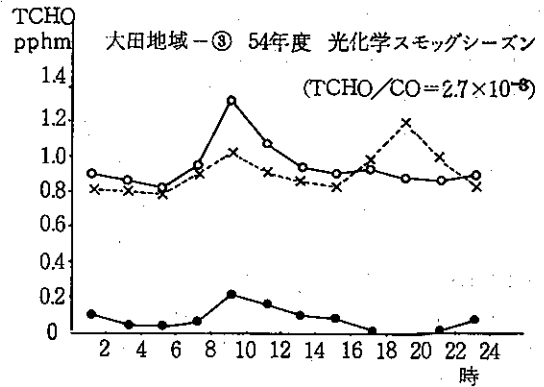


図2-2③ 2次汚染物質としてのTCHO 推定濃度日変化 (大田地域)

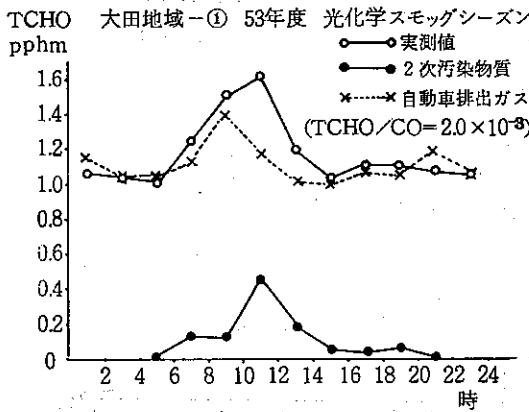


図2-2① 2次汚染物質としてのTCHO 推定濃度日変化 (大田地域)

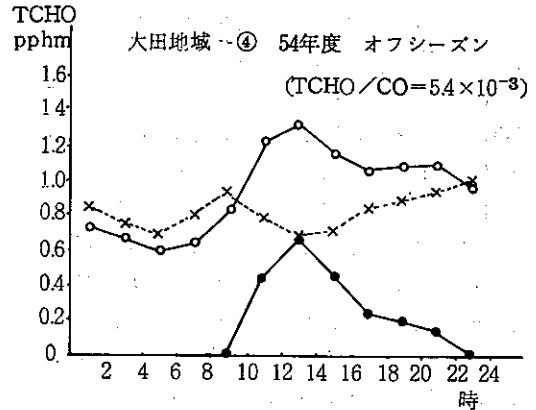


図2-2④ 2次汚染物質としてのTCHO 推定濃度日変化 (大田地域)

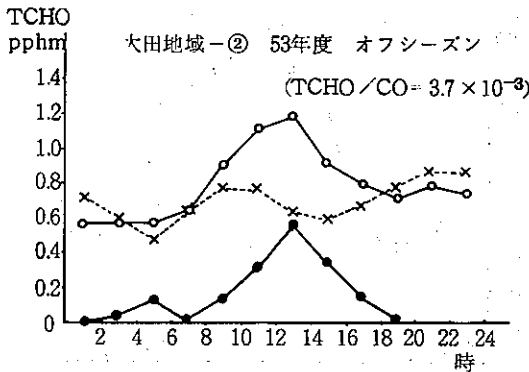


図2-2② 2次汚染物質としてのTCHO 推定濃度日変化 (大田地域)

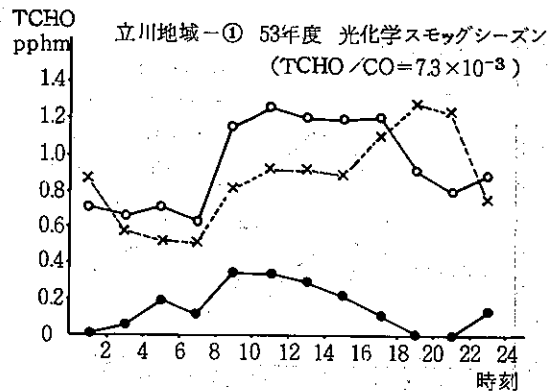


図2-3① 2次汚染物質としてのTCHO 推定濃度日変化 (立川地域)



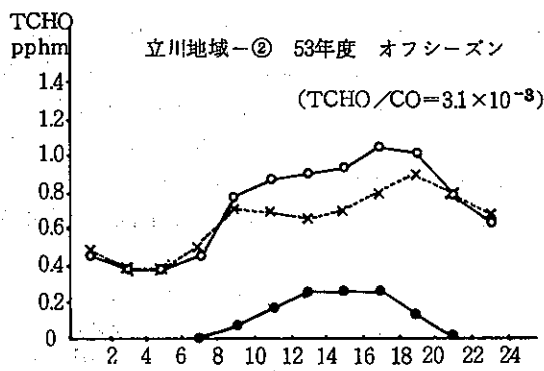


図2-3 ② 2次汚染物質としてのTCHO 時刻推定濃度日変化(立川地域)

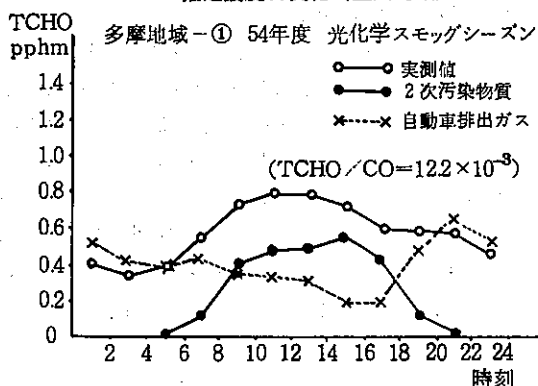


図2-4 2次汚染物質としてのTCHO 時刻推定濃度日変化(多摩地域)

以上2次生成物質としてのTCHOの寄与率についてCO濃度を用いて試算したが、各測定局のCO濃度は比較的低いこと、大田地域と立川についてはTCHOとCOの測定場所が若干離れていること、測定日数が少ないことなどの問題点はあるが、ある程度の傾向はつかむことはできるものと思われる。なお図1、図2でTCHOの日変化の値が異なっているのは、CO濃度欠測日を除外して平均しているためである。

(2) 光化学スモッグ発生と各汚染質濃度

53年度、54年度の調査期間中の光化学スモッグ注意報、学校情報発令日(Ox : 0.10 ppm以上)について、TCHOとPANとOxとの関係を表3に示す。

表3 光化学スモッグ注意報 学校情報発令日のTCHO濃度

条 件		53	54
公害研	全 平 均 値	9.1 ppb	7.6 ppb
	8時~18時平均	12.7	10.0
	注意報発令日	17.8 (5)	17.9 (3)
	学校情報発令日	14.0 (4)	12.3 (2)
大田区	全 平 均 値	10.7	9.3
	8時~18時平均	11.8	10.0
	注意報発令日	17.4 (4)	16.3 (4)
	学校情報発令日	10.5 (3)	10.0 (2)
立川	全 平 均 値	9.0	多摩 5.6
	8時~18時平均	11.7	
	注意報発令日	13.1 (3)	11.7(3)
	学校情報発令日	-	8.8(2)

( ) 日数

- ◎ 注意報、学校情報発令日 8~18時の平均濃度。
- ◎ 注意報、学校情報発令日は発令地域に関係なく発令日とした。

公害研では注意報発令日の8時から18時のTCHO平均濃度は発令地域に関係なく高くなる傾向がみられる。学校情報程度のOx汚染状態ではTCHO平均濃度は他の日と大差がないことから、光化学スモッグ注意報が都内のどこかで発令される気象条件下ではTCHO

表4 注意報・学校情報発令日のTCHO、NMHC、PAN濃度(54年度)

	種 類	公 研			大 田			多 摩		
		TCHO	Ox	PAN	TCHO	Ox	PAN	TCHO	Ox	PAN
6月25日	○	19.6 ppb	3.5 pphm	3.8 ppb	19.0 ppb	8.5 pphm	1.3 ppb	10.4 ppb	8.5 pphm	5.6 ppb
7月5日	○	15.8	1.2	2.3	10.6	3.6	0.6	9.6	6.8	5.7
7月6日	○	18.2	2.1	4.6	19.2	8.6	3.7	13.2	9.8	3.7
7月7日	△	13.8	2.4	1.4	9.8	4.3	0.3	8.8	5.7	3.5
7月9日	△	10.2	6.6	1.6	10.2	4.2	0.6	7.6	6.8	4.2

(8~18時平均濃度)

- 注意報
- △ 学校情報

の生成がかなり促進されるものと思われる。ただ公害研の場合はOx濃度が他の地域と比較して著しく低い  
ためTCHOとの濃度相関はよくないがPANとの対  
応はかなりよい。54年度の注意報発令日のOx PAN,  
TCHOの8時から18時の平均濃度を表4に示す。多  
摩地域、大田地域ではTCHOとPAN, Oxとの対  
応はよい。そこで大田地域、多摩地域について昭和54  
年度の光化学スモッグシーズンの調査期間全日につ  
いて、TCHO, Ox, PANの8時から18時の平均濃  
度についての関係をみた結果が図3に示す相関図であ  
る。各汚染質間の相関はかなりよい。回帰直線を求め  
た結果では、TCHO-Oxについて大田区の1.57に  
対して多摩地域では0.80と小さく約1/2となっており、  
光化学反応にの地域差がよく表われている。またy切  
片では大田地域では多摩地域の0.40に対して、0.54  
と大きいのは光化学反応による2次生成物としての  
TCHO以外の影響が強いものと思われる。一方PAN  
とTCHOについては、大田地域はOx濃度が低い日  
はPAN濃度はほとんど零ないしトレースと低いため  
相関はよくない。しかし多摩地域では強い相関がみら  
れる。PANとTCHOの回帰直線の勾配は1.1とほ  
ぼ1対1の関係となっている。

以上光化学スモッグシーズンにおけるTCHO, P  
AN, Ox, の関係をみたが、フィールド調査結果で  
もチャンバー実験と同様に高い相関がみられた。

(3) 炭化水素組成と光化学反応性

光化学反応性と炭化水素成分については数多くの研  
究結果が報告されている。Stephens<sup>10)</sup>は低沸点の

炭化水素について光照射時間と各成分の変化量につ  
いての報告をしている。ここでは主として芳香族炭化水  
素について、チャンバー実験とフィールド調査結果との  
比較討を加えたものである。なお炭化水素組成はガス  
クロマトグラフによる中高沸点のデータを使用し、カ  
ラムの分離能から19の組成に分けて集計した(図4参  
照)。

ア チャンバー実験による炭化水素成変化

環境大気中の炭化水素の組成変化と比較するため、昭  
和53年度に実施した14回の環境大気照射実験<sup>11)</sup>から照  
射開始前とO<sub>3</sub> max 時の炭化水素水素組成の濃度変  
化を図4に示す。各成分ともかなり変動が大きく傾向  
がつかみにくい。そこで極端に値が異なる例および特  
殊なケースを除外して各成分の初期濃度O<sub>3</sub> max 時  
の濃度からその減少率を求めると表5ようになる。  
この結果をみると各成分とも平均して減少しているが、  
ピークNo15のn-ヘプタン以降の成分の減少率が比較  
的大きい。トルエンは33%と減少率は小さいが、筆者  
らのチャンバー実験結果からトルエンの重要性につ  
いてすでに報告<sup>11)</sup>しているとおりで、絶対量からみて影  
響力の大きいことは確かであろう。

次に照射時間と減少率の関係について代表的な成分  
について求めた減少率曲線を図5に示す。減少率曲線  
の求め方は、チャンバーによる照射実験中に測定した  
照射開始からの時間ごとの分析結果をグラフ上にプロ  
ットし、60分ごとのデータをグラフから読みとり、そ  
の値を平均してグラフにプロットした。この結果エタ  
ン+エチレン、プロパン+プロピレン、2メチルヘキ

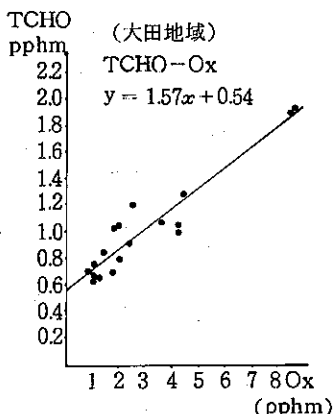


図3① 光化学スモッグシ  
ズンにおける各汚染物  
質濃度相関 (54年度)

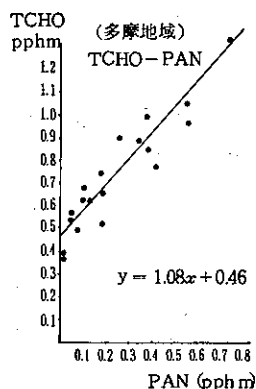


図3② 光化学スモッグシ  
ズンにおける各汚染物  
質濃度相関 (54年度)

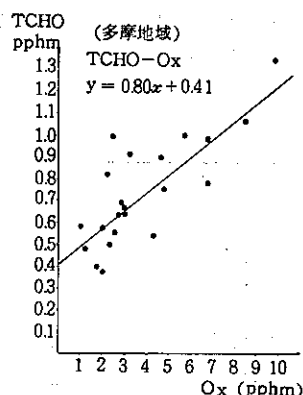


図3③ 光化学スモッグシ  
ズンにおける各汚染物  
質濃度相関 (54年度)



サン+ベンゼン+3メチルヘキサンはほぼ同じ傾向を示す。反応性の高いプロピレンを含むプロパン+プロピレンの減少率が小さいのはプロピレンよりもプロパンの割合が大きく、みかけ上の減少率が小さくなるためである。トルエン、m, p-キシレン、O-キシレンについては、トルエンは照射開始後480分までは直線的に減少しているのに対して光化学反応性の高いm, p-キシレン、O-キシレンは共に指数関数的に減少している。

#### イ 環境大気中の炭化水素組成変化

環境大気の炭化水素組成については、午前、午後の変化をみるため両方のデータがそろっている日および組成の比率変化をみるため各成分に欠測のない日を抽出して集計した。したがって本報別掲の「大気中の炭化水素組成について」とその値は異なる。なお地域差季節変動、過去における測定結果との比較については上記別掲に報告されている。集計結果については1例として大田地域の53年度、54年度の光化学スモッグシーズンにおけるOx高濃度日(注意報発令日)と同シーズンのその他の日について表6に示す。

まず午前、午後の各成分の濃度および比率の変化をみると、公害研では各シーズンとも午後に濃度が高くなる傾向にあり、成分比率では、光化学スモッグシーズンにおいては、全量の増加率に沿って各成分とも平均的に濃度の上昇がみられ、成分比率は大きく変化していない。ただトルエンの濃度が減少しており、成分比率も21.8から14.7となっている。オフシーズンではトルエンも他の成分と同様に増加しており、成分比率の変化は小さい。トルエンの午前、午後の成分比率は22.8、20.5である。

工業地域である大田地域の場合は午後の炭化水素の全量は減少または同程度である。濃度変化、成分比率変化については、公害研の場合と同様に光化学スモッグシーズンでのトルエンのみ若干減少傾向がみられる。53年度、54年度の光化学スモッグシーズンに、都内でスモッグ注意報が発令された日3例の平均値と同シーズンの他の日の平均についての各成分の濃度、平均についての各成分の濃度、比率を表6に示す。

濃度については午後の全量が半減しているため、各成分とも濃度は減少している。濃度比(午後の濃度/午前の濃度)についてはプロパン+プロピレン、トルエン、キシレン等の比較的反応性の高いものが小さい。

したがって成分比率も反応性の高い上記のものに減少がみられる。ただ伊藤ら<sup>12)</sup>がNO酸化等から試算した活性度ではトルエンよりキシレンの方が大きくなっているが、減少率では圧倒的にトルエンの方が大きい。なお同じシーズンでの他の日では表6に示されているようにトルエンは濃度、成分比率とも他の成分と同様の傾向を示している。

多摩地域については光化学スモッグシーズンでのデータの一部分が欠測しているため正確な比較はできないが、立川、多摩測定室では午前、午後の各成分濃度、成分比率とも大きな差は見られない。参考の意味で54年度の多摩測定室のトルエンまでのデータ(トルエン以降欠測)を用いて、光化学スモッグ発令日(2日間)と同シーズンの他の測定日(16日間)のデータについて比較すると、プロパン+プロピレンについては増減がみとめられないが、トルエンはOx高濃度日の午前の濃度103.0ppbc、成分比率45.1に対し午後の濃度は39.1ppbc、比率18.2と著しい変化がみられる。なおOx高濃度日以外の日以外の日の平均では午前の濃度150.9ppbc、比率54.2、午後の濃度221.9ppbc、比率57.0となっている。

次に環境大気での午前の濃度を1としたときの午後の濃度について、チャンバー実験から求めた時間経過にともなう濃度変化との比較を行なった結果を表7に示す。

なお午前、午後の全量の増減率から各成分の午前のデータを補正して午前・午後の濃度の変化を求めた。この結果、光化学スモッグシーズンとオフシーズンとで明確に差がみられるのはトルエンのみであり、大田地域のデータでOx高濃度汚染日ではプロパン+プロピレン、トルエン、キシレンで午前と午後の濃度差がみられる。チャンバー実験との比較ではトルエンが比較的類似した減少率を示しているが、他の成分については明確な傾向はなかった。

表6 炭化水素成分ごとの濃度および比率変化(大田地域)

ピーク時	Ox条件		Ox高濃度日 (Ox = 0.12ppm以上)				その他の日			
	午前	午後	濃度 ppbc	変化率 (午後/午前)	成分比率%	比率変化 (午後/午前)	濃度 ppbc	変化率 (午後/午前)	成分比率%	比率変化 (午後/午前)
1	午前	7.87	0.9	8.9	1.5	7.40	0.8	15.7	0.9	
	午後	6.90		13.5		50.7		13.3		
2	午前	181.0	0.6	17.6	0.9	52.7	1.3	9.3	1.4	
	午後	60.7		12.6		54.3		10.2		
3	午前	3.97	0.8	4.2	1.3	15.1	0.9	3.1	1.0	
	午後	2.20		5.0		1.24		2.9		
4	午前	9.23	0.9	10.4	1.4	40.8	0.8	8.1	1.0	
	午後	7.47		14.5		30.5		7.1		
5	午前	50.0	0.7	6.0	1.2	29.2	0.9	6.1	1.1	
	午後	31.3		6.8		24.2		5.9		
6	午前	3.60	0.8	4.5	1.2	19.8	1.6	3.8	3.0	
	午後	2.23		5.0		17.0		4.0		
7~10	午前	6.80	0.9	8.3	1.5	4.31	1.0	8.4	1.1	
	午後	5.80		11.4		4.34		8.7		
11~12	午前	1.30	1.0	1.6	1.7	5.5	5.5	1.0	5.7	
	午後	1.27		2.6		4.8		1.0		
13~14	午前	4.23	0.7	5.7	1.2	27.6	0.8	5.4	0.8	
	午後	28.0		6.2		20.8		4.2		
15	午前	1.23	0.9	1.5	1.3	6.5	0.9	1.2	0.9	
	午後	6.7		1.6		5.5		1.1		
17~18	午前	2.3	0.3	0.4	0.5	4.2	2.6	0.6	2.1	
	午後	0.2		0.0		3.2		0.5		
20	午前	120.3	0.4	18.0	0.7	98.5	1.1	18.8	1.2	
	午後	43.7		9.6		90.1		21.0		
24~25	午前	4.67	0.5	6.6	0.9	47.0	1.3	9.5	1.4	
	午後	23.0		6.0		44.9		11.3		
26	午前	1.47	0.6	1.8	1.1	15.5	0.9	3.1	1.0	
	午後	8.3		1.8		10.9		2.5		
27	午前	-	-	-	-	3.0	1.7	0.5	2.8	
	午後	-		-		5.1		1.4		
28~29	午前	18.3	0.4	2.5	0.7	19.8	6.9	4.0	7.2	
	午後	8.0		1.8		17.8		4.0		
30	午前	7.5	0.3	1.3	0.4	9.7	1.55	2.1	1.07	
	午後	3.1		0.8		7.9		1.8		
31~32	午前	8.0	0.6	1.5	0.9	6.3	1.24	1.2	2.12	
	午後	5.0		1.3		7.8		1.5		
UNK	午前	9.3	0.3	1.4	0.4	10.1	14.7	1.8	1.12	
	午後	3.6		0.9		9.6		2.3		
TOTAL	午前	828.7	0.6	100.0	-	508.3	0.9	100.0	-	
	午後	474.6		100.0		440.7		100.0		
サンプル	3	-				45				

表7 環境大気とチャンパー実験の炭化水素成分減少率の比較

ピーク	チャンパー グラフから 300分	大田区				公研	
		スモック シーズン	オフ シーズン	高濃度日	その他の日	スモック シーズン	オフ シーズン
①	0.75	0.70	0.77	1.46	0.76	0.84	0.87
②	0.75	0.90	0.77	0.56	1.14	0.95	0.79
⑬~⑭	0.82	0.96	0.83	1.10	0.84	0.77	1.03
⑳	0.72	0.70	0.99	0.61	1.02	0.61	0.85
㉓~㉔	0.42	1.01	0.88	0.82	1.06	0.96	1.17
㉖	0.42	0.85	0.83	0.94	0.81	1.34	1.10

- ◎ シーズン、オフシーズンは54年度の測定結果
- ◎ 高濃度日は53年、54年の注意報発令日3日間の平均。その他の日は同シーズン中の記3日間を除く17日間の平均。

4 おわりに

昭和53年度、54年度の2年度にわたっての野外調査結果についてマクロ的な解析を加えたが、データ数、測定場所等について若干の問題点はあるが、次の事項についての知見が得られた。

(1) 大気中に存在するTCHOとNMHCとの濃度相関はよくない。NMHCに対するTCHOの濃度をみても自動車排出ガス(ディーゼル)の場合と比較して非常に小さい。したがってNMHCについては自動車以外の発生源の影響はかなり大きいものと思われる。

(2) CO濃度に対するTCHO濃度比率から2次の生成するTCHOの寄与率の推定計算を行った結果、

各地域とも気象条件によって大きく異なるが、平均的にみると、工業地域では12%程度と低く、都心地域で30~40%、郊外では64%程度にまで及ぶ可能性がある(日中8時~18時の平均)。また光化学スモッグオフシーズンでも寄与率は比較的高く、地域差は少なく全地域で20~30%となっている。

(3) TCHO, PAN, O<sub>x</sub> の関係を見ると、光化学スモッグシーズンでは、日中の平均濃度の相関は野外でもチャンバー実験と同程度の高い結果が得られた。

(4) 炭化水素組成の変化では、チャンバー実験と異なり発生源からの影響を受けるため明確な濃度変化、成分変化を求めることはむずかしいが、光化学スモッグシーズンとオフシーズンの間ではトルエンの午前、午後の濃度変化、成分比率変化に明らかな差が認められた。また光化学スモッグ注意報発令日の平均との比較では、プロパン+プロピレン、トルエン、キシレン、等の反応性の高いものに成分比率の変化がみられた。

(5) チャンバー実験結果と野外調査での炭化水素組成ごとの減少率の比較では、トルエンのみがよい対応がみられた。

以上の事項の他にも、CH<sub>4</sub> 高濃度現象、NMHC 高濃度現象等の原因が明らかでない現象もみられている。これらの調査結果を光化学反応拡散モデル等の開発および環境基準達成等の資料として活用するものであるが、今後さらに規模を広げ、広域に渡るきめ細かい野外調査が必要であろう。

なお本調査に当って、協力をいただいた多摩公害事

務所、大田高等職業訓練校の関係職員の方々に深謝の意を表す。

#### 参 考 文 献

- 1) 東京光化学スモッグに関する研究(第一報)1971
- 2) 東京スモッグに関する調査研究(第二報)1972.
- 3) 東京スモッグに関する調査研究(第三報)1974.
- 4) 泉川頑雄ら「大気中の炭化水素組成について」  
本年報
- 5) 早福正孝ら「大気中のPANとアルデヒドの挙動について」本年報.
- 6) 石井康一郎ら「環境大気の照射実験と野外調査との比較」本年報.
- 7) 中公審大気部会、自動車専門委員会、自動車排気ガス許容限度長期設定分筆に関する証明資料。  
1977年7月.
- 8) 伊瀬洋昭ら「粒子状物質の発生源寄与に関する調査」本年報.
- 9) 自動車公害ハンドブック、公害局大気保全部自動車対策室1980. 3.
- 10) Stephens, E.R., Burleson, R., Analysis of the Atmosphere for Light Hydrocarbon, J. Air poll. Control Assoc., vol. 17, No 3 (1976).
- 11) 石井康一郎ら、「市街化地域における環境大気的光化学反応実験」東京都公害研究所年報1980.
- 12) 伊藤宣夫「非メタン炭化水素と炭化水素組成について」東京スモッグに関する調査研究(第三報)1974.