

環境大気中の低沸点炭化水素挙動の 重回帰モデルによる解析

茅 島 正 資 青 木 一 幸

1 はじめに

環境大気中の非メタン炭化水素は、光化学スモッグを生成する一連の反応で重要な役割を演じている。このため、自動車、石油貯蔵施設、塗装、印刷など各種の炭化水素発生源で、排出量低減のための対策が講じられている。

現在、都内22カ所の大気汚染測定局で、メタン以外の炭化水素のメタン換算濃度である非メタン炭化水素(NMHC)濃度が観測されている。しかし、環境大気への各種発生源の寄与率を求めたり、環境中の炭化水素濃度の光化学反応性を評価しようとする、NMHCを構成する各成分ごとの濃度が必要になってくる。

本研究では、すでに1972年夏季に、 $C_3 \sim C_8$ の炭化水素の2時間おきの連続測定を断続的に10日間行い、4成分の経時変化について報告している¹⁾。我々は、 $C_2 \sim C_4$ の炭化水素を30分周期で連続自動測定する測定システムを作り、分析精度等の評価を行った。この結果については、すでに報告している²⁾。昭和61年度冬季と昭和62年度夏季に、本測定システムの有効性を実証するため、環境科学研究所の所在する江東区新砂の環境大気中の低沸点炭化水素の連続測定を行った。本報文では、このとき収集したデータを解析して得られた、低沸点炭化水素の環境挙動に関する知見について報告する。

2 実験及び解析方法

(1) 装置

測定システムは、FID(水素炎イオン化検出器)付きガスクロマト装置に、市販の気体試料濃縮装置を装着したもので、積分計に内蔵されたコントローラで、両装置を時間制御し、濃縮・導入・分析の動作を行う。

測定システムの動作は以下のとおり。まず、電子冷却装置で -5°C に冷却した気体試料濃縮装置内の濃縮管

(ステンレス管、 $4\text{cm} \times$ 内径 3mm 、アドソルブC 60/80メッシュを充填)に、環境大気を導き前濃縮する。濃縮は、 $100\text{ml}/$ 分で4分間行い、完了後、弁を切り替えて濃縮管を閉じる。次にこの濃縮管を 250°C に加熱し、弁を切り替え捕集した炭化水素類をガスクロマト装置内の分離カラムに導入する。このカラムは、ユニパックS 100/150メッシュを充填したステンレス管($2\text{m} \times$ 内径 3mm)で、 55°C で定温分析する。濃縮・分析・冷却は、30分以内に完了し、次の定刻の試料採取に備える。捕集条件では、測定したどの炭化水素の破過も見られなかった。捕集効率は、93%以上、変動係数は2.7%以下、検出下限界は 0.1ppb であった。本測定システムの詳細については、すでに報告している²⁾。

(2) 測定方法

測定は、30分間隔で、冬季(1986年12月、翌年1月)40日間、夏季(1987年7月、8月)35日間行った。1回の連続測定は、3~5日間続けて行った。採気口は、研究所の5階の北側ベランダから3m外側に突き出た位置(地上21m)に設けた。定量校正は、連続測定の開始時と終了時に、校正ガスをガスタイトシリンジで導入して行った。

(3) 使用データ及び処理方法

データ解析に用いたデータセットの項目は、①日付、②時刻、③エタン濃度、④エチレン濃度、⑤プロパン濃度、⑥アセチレン濃度、⑦イソブタン濃度、⑧風向、⑨風速である。データ数は、冬季1722サンプル、夏季1426サンプルである。③~⑦の5種類の炭化水素の濃度データは、測定システムからクロマトグラムと同時に30分ごとに打ち出される各成分についての面積カウント値から計算した。測定値の異常については、クロマトグラムでチェックし、取捨選択した。これらの炭化水素濃度は、正時及び30分時からの4分間の平均値である。⑧と⑨の

風速と風向のデータについては、城東大気汚染常時測定局の1時間ごとのデータを利用した。これらの気象データは、毎正時ごとの値であり、これらのデータの30分時の値は、内挿法によって推定した。

データの処理は、基本統計量、重回帰分析及びグラフ出力とも、パーソナルコンピュータにより、新たにプログラムを作成して行った。

(4) 重回帰モデル

炭化水素濃度の変動に対する、風速、風向、24時間周期要因(時刻)の各変動要因の寄与率を評価するため、モデル1~3の3種類の重(単)回帰モデルを作成した。

まず、モデル3は、説明変数に、風速と風向と24時間周期要因を選択した場合である(式1)。風向依存性を表す関数と、24時間の周期的な変化パターンを表す関数を三角級数で近似した。一般に、Lを周期とする関数を三角級数で近似するには、変数を $2\pi/L$ という因子でスケールを変更すればよい。風向の場合、16方位を0~15の整数で表し、L=16で変数変換し(式2)、24時間周期要因(時刻)の場合は、24時間を0~47の整数で表し、L=48で変数変換した(式3)。炭化水素濃度は、後述するバックグラウンド濃度等に対する考察からバイアス値Cbを引いた後、対数変換を行った(式4)変換炭化水素濃度を用いた。

$$y = a + bX_1 + \sum_{m=1}^5 (c_m \sin m x_2 + d_m \cos m x_2) + \sum_{n=1}^5 (e_n \sin n x_3 + f_n \cos n x_3) \dots\dots\dots (1)$$

$$x_2 = 2\pi X_2 / 16 \dots\dots\dots (2)$$

$$x_3 = 2\pi X_3 / 48 \dots\dots\dots (3)$$

$$y = \log_{10} (Y - C_b) \dots\dots\dots (4)$$

- ここで、 y : 変換炭化水素濃度
- X₁ : 風速 (m/sec)
- X₂ : 風向 (1~16)
- X₃ : 時刻 (0~47)
- Y : 炭化水素濃度 (ppb)
- C_b : バイアス値 (ppb)

モデル1は、説明変数に風速のみを選択した単回帰モデルであり、モデル2は、説明変数に風速と風向を選んだモデルである。

3 結果

(1) 平均值、分布型、相関係数

重回帰モデルによる解析を行う前に、測定した5種の低沸点炭化水素について基本的解析を行った。図1に、累積度数分布(対数正規確率プロット)を、表1に、平均值、最低値及び最高値を示す。図1のプロットは、エタン、プロパン及びイソブタンが低濃度域で、高濃度側にずれているがほぼ直線で、また表1の幾何平均値は、図1の累積度数分布の中央(50%)値とよく一致している。したがって、これらの炭化水素濃度の分布は概略、

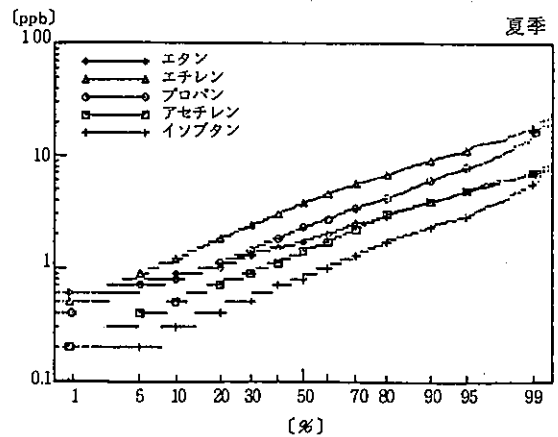
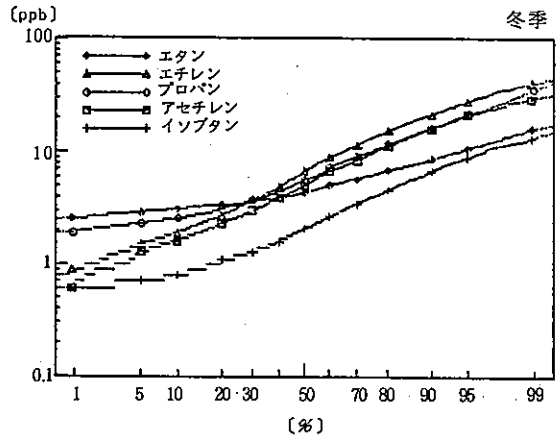


図1 炭化水素濃度の累積度数分布(対数正規確率紙)

表1 環境大気中の炭化水素濃度の
平均値・最低値・最高値

【冬季】

炭化水素	幾何平均値 [ppb]	平均値 -標準偏差 [ppb]	平均値 +標準偏差 [ppb]	最低値 [ppb]	最高値 [ppb]
エタン	4.8	3.2	7.4	2.0	39.3
エチレン	6.5	2.6	16.4	0.5	52.9
プロパン	6.1	3.0	12.5	1.4	81.9
アセチレン	5.1	2.1	12.2	0.4	62.9
イソブタン	2.2	1.0	4.9	0.5	19.0

【夏季】

炭化水素	幾何平均値 [ppb]	平均値 -標準偏差 [ppb]	平均値 +標準偏差 [ppb]	最低値 [ppb]	最高値 [ppb]
エタン	1.8	1.0	3.2	0.4	11.2
エチレン	3.5	1.6	7.7	0.3	33.8
プロパン	2.2	1.0	4.9	0.2	44.0
アセチレン	1.4	0.6	3.1	0.1	13.1
イソブタン	0.8	0.4	1.9	0.1	21.7

表2 炭化水素成分間の相関行列

【冬季】

	エチレン	プロパン	アセチレン	イソブタン	エタン
エチレン	0.87	0.94	0.83	0.89	エタン
プロパン	0.83	0.75	0.87	0.92	プロパン
アセチレン	0.31	0.56	0.47	0.89	アセチレン
イソブタン	0.54	0.48	0.65	0.47	
エタン					エチレン

【夏季】

対数正規分布に従っているといえる。冬季の低濃度域での正規プロットでのずれに対応して、エタンとプロパンの最低値がかなり高くなっている。炭化水素濃度を正規化するためにはこのバックグラウンド濃度を考慮する必要があり、重回帰モデルによる解析では、前述したとおり式4によりバイアス値を引いた後に対数変換した値を用いた。

表2に低沸点炭化水素成分間の相関行列を示す。全体に冬季(0.83~0.97)の方が夏季(0.31~0.83)よりも相関係数は高いが、特にエチレンとアセチレンの相関係数が冬季の0.97に対して、夏季には0.56と著しく低下しているのが注目される。図2にエチレンとプロパンの散布図を示す。冬季には高濃度域に細長く分布し、夏季に

は分布が低濃度域に移動し丸く広がる、ここで見られる傾向が、その他のどの炭化水素の組合せでも見られた。

(2) 重回帰モデル式

表3に得られた重回帰モデル式の定数項及び係数の値を、表4に各モデルの決定係数を示す。決定係数は、被説明変数(ここでは、炭化水素濃度)の実測値の総変動のうち何パーセントが、説明変数によって説明されているかを示しており、モデル式の適合度の指標となる。風速、風向、時刻から、炭化水素濃度を推測するモデル3

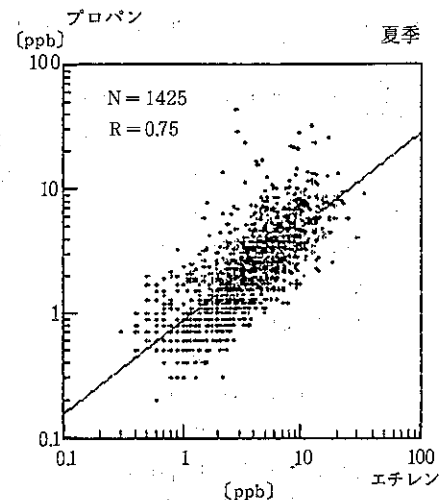
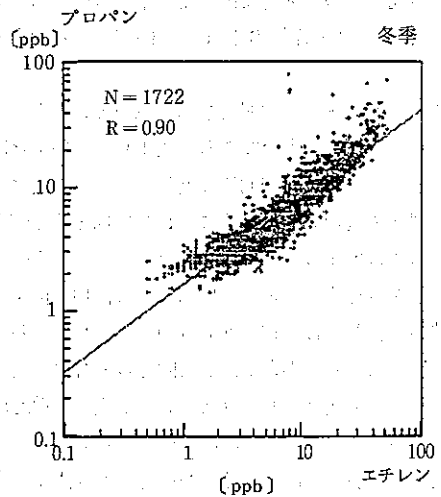


図2 エチレンとプロパンの関係

表3 重回帰モデル式 (モデル3) の定数項・回帰係数の値

パラメータ		冬 季			夏 季		
要因記号		エチレン	プロパン	アセチレン	エチレン	プロパン	アセチレン
定数項	a	1.328	1.179	1.159	0.882	0.631	0.578
風速	b	-0.201	-0.213	-0.181	-0.143	-0.111	-0.115
風向	c ₁	0.05	0.08	0.08	0.01	0.04	0.12
	d ₁	-0.08	-0.09	-0.07	-0.13	-0.18	-0.16
	c ₂	0.03	0.03	0.01	-0.04	-0.03	-0.01
	d ₂	0.04	-0.02	0.06	0.00	0.00	0.07
	c ₃	-0.06	-0.06	-0.08	0.03	0.01	-0.03
	d ₃	-0.01	-0.01	-0.02	0.04	0.04	0.06
	c ₄	0.04	0.07	0.06	0.07	0.05	0.04
	d ₄	-0.03	-0.02	-0.04	0.06	0.04	-0.02
時刻	c ₅	-0.01	0.00	0.00	-0.07	-0.06	-0.01
	d ₅	-0.02	0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.02
	e ₁	-0.13	0.00	-0.14	-0.11	-0.05	-0.15
	f ₁	-0.07	0.07	-0.10	-0.10	-0.04	-0.19
	e ₂	-0.14	-0.09	-0.13	-0.06	0.01	-0.07
	f ₂	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	-0.01
	e ₃	0.03	0.02	0.03	0.03	0.01	0.04
	f ₃	0.05	0.02	0.05	0.04	0.00	0.03
時刻	e ₄	-0.01	-0.02	-0.02	-0.02	-0.01	0.00
	f ₄	-0.02	-0.02	-0.02	0.01	0.02	-0.03
	e ₅	0.00	0.00	-0.01	-0.02	-0.01	-0.02
	f ₅	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.00

表4 モデルの適合度と説明力 (決定係数)

[冬季]

モデル		エチレン		プロパン		アセチレン	
名称	変動要因	決定係数 ×100	差	決定係数 ×100	差	決定係数 ×100	差
モデル1	風速	44.3	44.3	49.5	49.5	40.8	40.8
モデル2	+風向	45.4	1.1	53.2	3.7	43.0	2.2
モデル3	+時刻	54.8	9.4	56.6	3.4	55.3	12.3

[夏季]

モデル		エチレン		プロパン		アセチレン	
名称	変動要因	決定係数 ×100	差	決定係数 ×100	差	決定係数 ×100	差
モデル1	風速	11.8	11.8	8.9	8.9	11.0	11.0
モデル2	+風向	21.6	9.8	17.4	8.5	20.1	9.1
モデル3	+時刻	29.6	8.0	18.7	1.3	42.3	22.2

で、冬季は約55%、夏季は約20~40%の炭化水素濃度の変動が説明されている。実測値との比較でモデルの適合度を調べるために、図3にモデル3によるアセチレン濃度の推測値と実測値の日内変化グラフを示す。アセチレンの場合、冬季、夏季とも小刻みのピークを除けば、大きな変動にはかなり追従している。

4 考 察

モデル1~3では、炭化水素濃度の変動を推測するのに、風速、風向、24時間周期要因 (時刻) の各変動要因

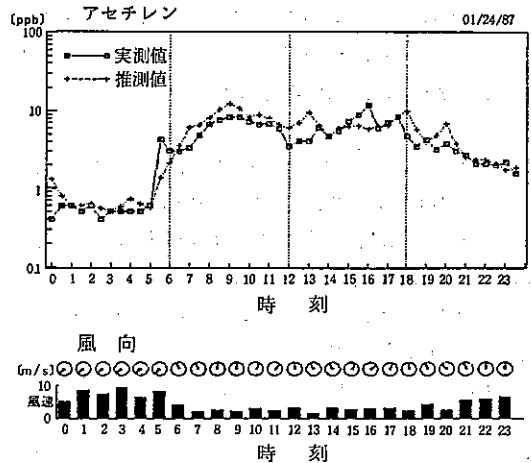


図3 (A) アセチレン濃度のモデル3による推測値と実測値の比較 (冬季)

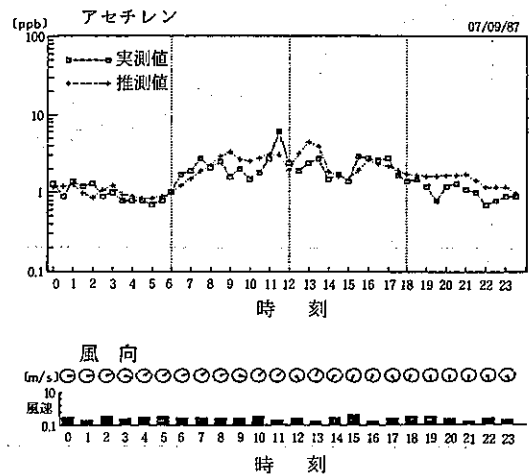


図3 (B) アセチレン濃度のモデル3による推測値と実測値の比較 (夏季)

を用いた。これらの要因がそれぞれどの程度炭化水素の濃度変動に寄与しているかを、おおよそ見積るためには、表4に示したモデル間の決定係数の違いを調べればよい。

冬季には、どの炭化水素も風速だけ (モデル1) で約40~50%の変動が説明されており、風向の追加 (モデル2) による決定係数の増加は、どの炭化水素もほとんではない。エチレンとアセチレンでは、24時間周期要因の追加 (モデル3) により決定係数が約10%増加している。夏季では、どの炭化水素も風速だけ (モデル1) で10%

の説明力（決定係数）があり，風向の追加（モデル2）によって，約10%ずつ説明力が増加している。アセチレンでは，24時間周期要因の追加（モデル3）によって，決定係数がさらに約20%増加しており，時刻依存性が大きいといえる。エチレンでは，24時間周期要因の追加（モデル3）によって，決定係数が10%程度増加している。プロパンでは，24時間周期要因の追加（モデル3）による決定係数の増加は，冬季，夏季とも小さい。

モデル3の重回帰モデル式で，他の2個の説明変数を平均的な値に固定すれば，それぞれの要因の依存性を他の要因に影響されない形で抽出できる。この方法で導き

出した炭化水素濃度の各変動要因依存性のグラフを，図4（風速），図5（風向）及び図6（24時間周期要因）に示す。

図5で炭化水素濃度の風向依存性を調べてみると，冬季ではWとN，夏季ではNとSSWとWが突出しているのが注目される。このうち夏のSSWの突出だけは，プロパンとエチレンの増加にアセチレンが追随していない。都市部でのアセチレン濃度は，ほとんど自動車排ガス由来しているので，3つの炭化水素がすべて突き出したNとWの方向の炭化水素の増加は，自動車排ガスによるものであり，アセチレンの増加の見られないSS

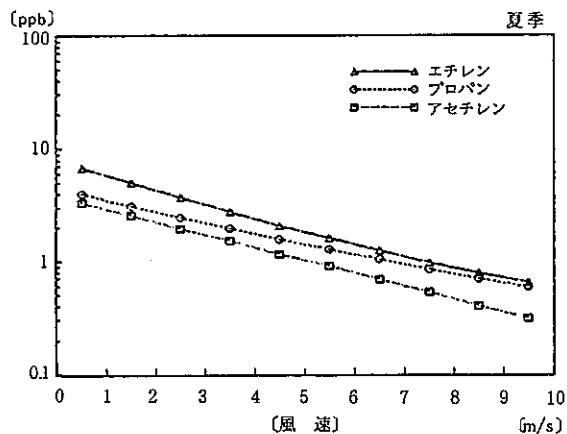
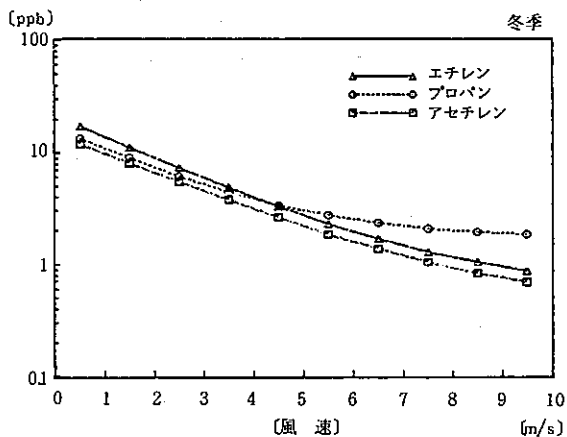


図4 モデル3式より求めた炭化水素濃度の風速依存性

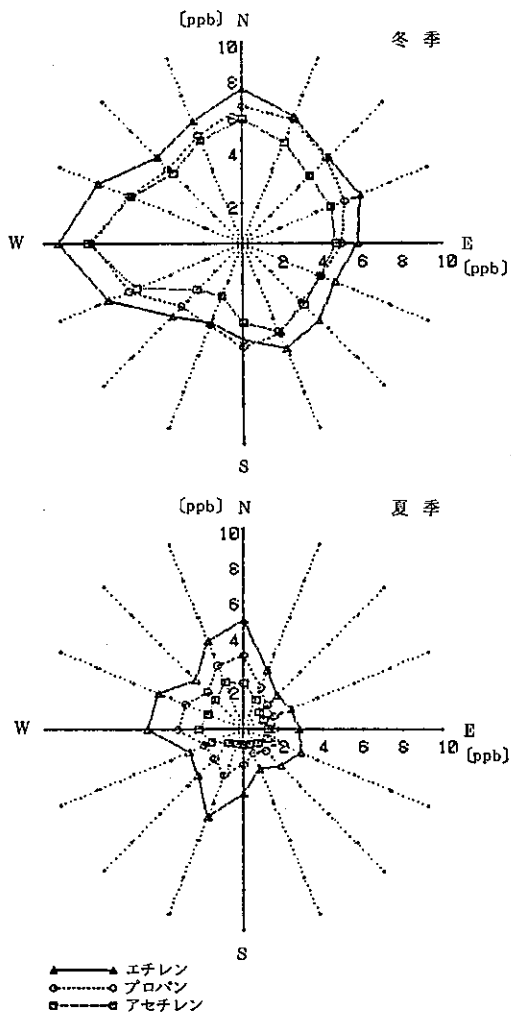


図5 モデル3式より求めた炭化水素濃度の風向依存性

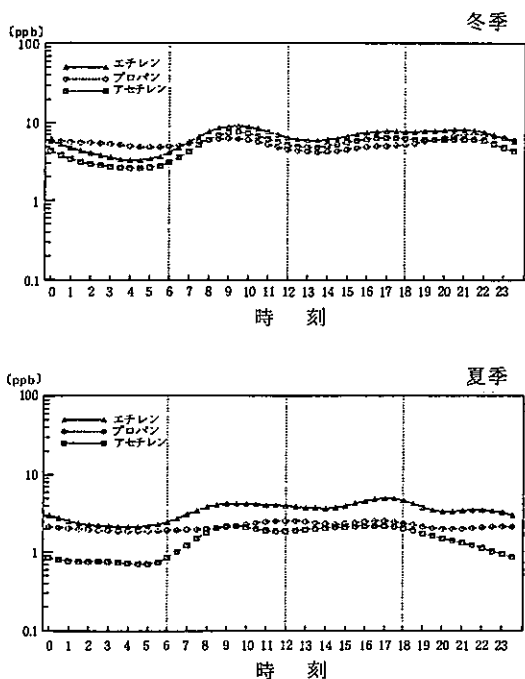


図6 モデル3式より求めた炭化水素濃度の時刻依存性

Wのプロパンとエチレンの濃度の増加は、自動車以外の排出源によるものであるといえる。また、測定地点のWの方向は、交通量の多い千代田、中央、港の3区の方角であり、N方向にも交通量の多い明治通りが走っていることも、この結論に一致している。測定地点のSSWの方向に川崎市浮島の石油コンビナートがあることを考えると、SSWの突き出しは石油コンビナート由来のものであるかもしれない。図7に、風向別のアセチレンとエチレンの散布図を示したが、それでも、SSWの風向のときにエチレンに対するアセチレンの濃度比が低いことが示されている。また、風向がENE~N~WNWの時の、アセチレンとエチレンの相関係数は、0.89と冬季同様、高いのに対して、SSWでは0.50と低く、両者の発生源の違いを示唆している。

図8に風向別の、炭化水素成分間の相関係数のグラフを示した。冬季、相関係数はやや南東側で低い傾向があるが、全体に高く方位による変化も小さい。夏季の相関係数は、全体に小さく方位によるでこぼこが目につく。

図6は、モデル式より求めた炭化水素濃度の日内変動パターンであるが、午前と午後ピークが2つ現れてお

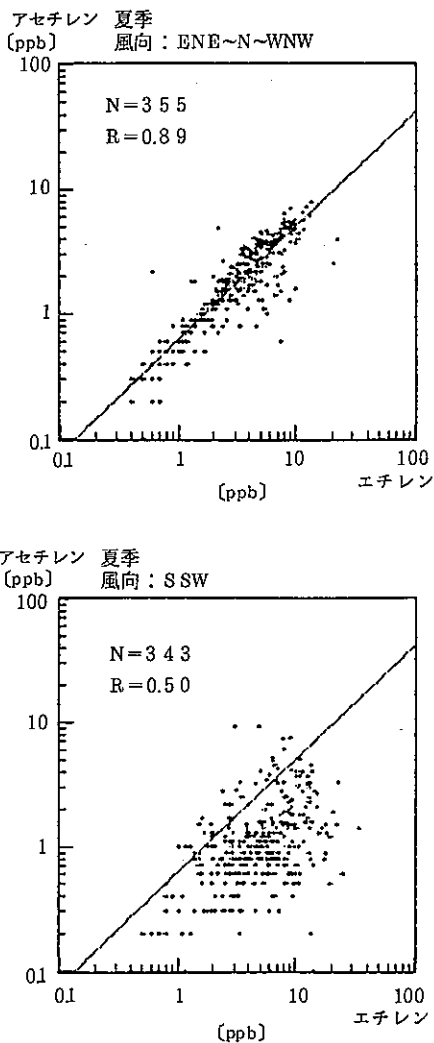


図7 アセチレンとエチレンの関係の風向による相違

り、窒素酸化物や一酸化炭素等都市の一次汚染質で典型的な変化パターンである。午前のピークは社会活動の開始に伴う汚染質の排出量の増大が混合層の発達による希釈の増加によって追いつかれてでき、午後のピークは、大気の安定化による希釈の減少が排出量の減少を追い抜いてできると説明されている⁴⁾。エチレンとアセチレンで、この変化パターンが顕著に見られるが、プロパンでは昼夜の濃度変化が小さい。明け方まで続く夜間の濃度の減少は、大気安定下で起こっており、発生量の減少に起因していると考えられるが、エチレンやアセチレンに

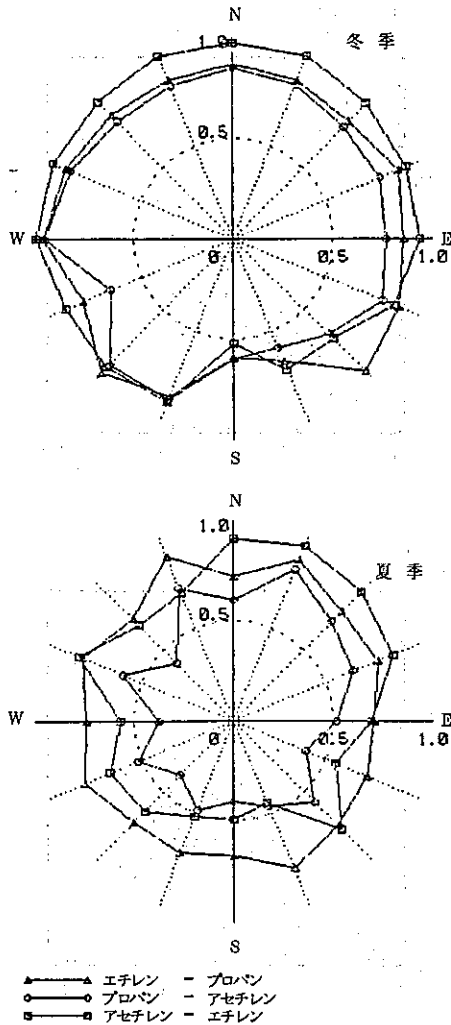


図8 炭化水素成分間の風向別の相関係数

比べプロパンの減少速度が小さいことは、夜間にも排出の続く発生源の存在が考えられる。

5 まとめ

本研究で新たに得られた知見及び主要な成果は、次のとおりである。

(1) 風速、風向及び24時間周期要因を説明変数にして、環境大気中のエチレン、プロパン及びアセチレン濃度を推測する重回帰モデルを作った。このモデルで、冬季炭化水素濃度変動の約55%、夏季20~40%を説明できた。

(2) このモデル式を使って、炭化水素濃度変動に対する風速、風向、24時間周期要因の各変動要因の寄与度(説明力)を評価した。冬季にはどの炭化水素も風速の寄与が大きい(40~50%)。夏季はどの炭化水素も風速と風向あわせて説明力が20%程度あり、24時間周期要因の追加による説明力の増加はアセチレンで特に高い(20%)。

(3) このモデル式から導いた風向依存性のグラフからNとWで自動車排ガスに由来すると思われる炭化水素濃度のピークが見られた。SSWにもピークが見られるが、このピークは、アセチレン/エチレン濃度比が低く、自動車排ガス以外の発生源に由来すると思われる。

(4) このモデル式から導いた時刻依存性のグラフは、午前と午後には2個のピークを有する典型的な都市一次汚染質のパターンを示した。アセチレンとエチレンに比べプロパンは日内変動が小さく、また夜間の減少速度が小さい。

参考文献

- 1) 伊藤宣夫他: 非メタン炭化水素と炭化水素組成について、東京光化学スモッグに関する調査研究第三報 p.307-322 (1974)。
- 2) 茅島正資, 青木一幸: 低沸点炭化水素の測定手段としての低温吸着法の検討, 東京都環境科学研究所年報1988, p.42-49。
- 3) Nelson P.F. and Quigley S.M., : Non-methane Hydrocarbons in the Atmosphere of Sydney, Australia. *Envir. Sci. Technol.* 16, p.650-655 (1982)。
- 4) Benarie M.M., : *Urban Air Pollution Modelling*, p.238-243 (1980)。