

# 流動する汚染気塊への光化学反応式の適用\*

—京阪地方の広域汚染解析—

池田 有光\*\* 中島 暢太郎\*\*\* 梅木 雅幸\*\*\*\*

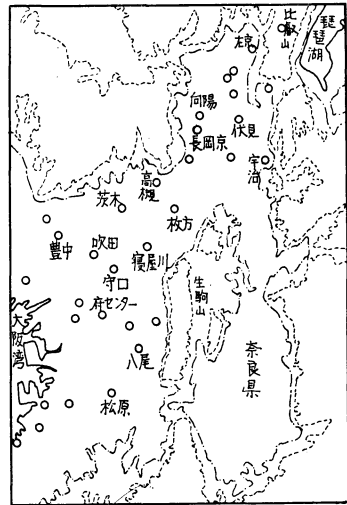
## 要旨

京阪地方の夏期の光化学スモッグの伝播過程を、両府市で測定されている一酸化窒素、二酸化窒素、オキシダントの観測値を使って解析した。オキシダントによる地域汚染パターンは3つのタイプに分けられた。これらはそれぞれ空気の流跡パターンとよく対応している。京都南部の高濃度汚染はとくに適当に発達した南西風が日中京都盆地にまで吹きこみ、大阪市域で発生した汚染物質を京都南部にまで運ぶと思われる日に発生することが推定された。

また光化学反応機構、拡散および日変化する日射の効果を考慮した数式モデルを使って空気の流れに沿って移動する同一汚染気塊中のオゾン濃度の変動を計算した。これは試算の域をでないが実側値と比較のよく一致する結果を得た。

## 1. まえがき

大気環境に含まれる有害成分のうち、いおう酸化物で代表される化学変化をさほど考慮する必要のない汚染物質については、それらと気象条件との関係がこれまでにたびたび論じられている。これらは統計的予測法や物理拡散モデルによる定量的な処理によって行なわれている。しかしながら一次汚染物質が環境中を移動している間にそれが太陽照射などによって化学変化をおこし、二次汚染物質たとえばオキシダントなどを生じるいわゆる光化学スモッグについては、定性的に論じられている場合が多く、定量的に伝播過程まで研究されていることは少ない。したがって因果関係が明白にされず、有効適切な対策がなされている段階には達していない。このことは第1には汚染物質の排出量の推定、化学種の同定が困難なこと、オキシダントなどの環境の汚染データ蓄積が少ないこと、光化学反応機構が十分解明されていないこと等によるものと考えられる。しかし最近、室内実験の結果をつかって反応過程を比較的うまく表わせるものと



第1図 京都地方の大気汚染モニタリングステーション

みられる一般化光化学反応モデルが提案されはじめ、試算の域をでないが環境大気中の反応拡散伝播過程の解析にも適用されはじめている (Eschenroeder and Martinez, 1972; Kyan and Seinfeld, 1973)

筆者らは、京都市域と大阪市域およびそれらを結ぶ淀川沿いの夏期の汚染した大気の挙動の定性的かつ定量的な考察を行なったので、ここに報告する。

## 2. 光化学スモッグと気象条件

\* Application of Photochemical Reaction Model to Flowing Polluted Air Mass, —Analysis for Large Scale Air Pollution of the Keihan District—

\*\* Y. Ikeda: 京都大学工学部

\*\*\* C. Nakajima: 京都大学防災研究所

\*\*\*\* M. Umeki: 京都大学工学部

—1974年2月26日受理—

京都市域は三方山に囲まれ、大阪市域とは北東から南西に流れる淀川沿いに平地で結ばれており、両市域の距離はおよそ40~50kmである。大阪平野は南西を大阪湾に面し、北は六甲山系、東は生駒信貴連山、南は金剛山系に囲まれている。第1図は京都、大阪を示すが、ここで、○印は汚染モニタリングステーションと、2種類の曲線は、海拔200mと400mの等高線を示している。

一次汚染物質の運搬、希釈、二次汚染物質の生成等に関与する気象要因は、風向、風速、日射量などがあげられるが、光化学スモッグのもっとも重要なことは、太陽の紫外線のエネルギーをNO<sub>2</sub>が吸収することからその反応が始まり、そして一次汚染物質が大气中へ排出されてから二次汚染物質が生成されるまでには、ある時間を要することである。したがってオキシダントは拡散、希釈があるにもかかわらず、一次汚染物質の発生源の付近よりもある離れた地点で高濃度になることがたびたびおきる。

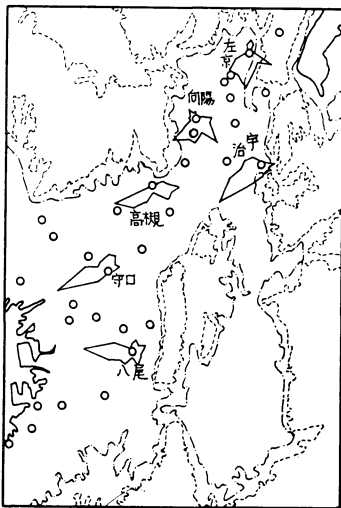
昭和47年7月30日から8月2日にかけて、京都市の南10数 kmにある宇治モニタリングステーションで、最高値が0.2ppmをこえる日が4日間も持続した。同地は人口約10万の小都市で、光化学スモッグの生成原因となる一次汚染物質の排出量は、京都、大阪の両都市域のそれらよりもはるかに少ないと推定される。したがってそのオキシダントの高濃度汚染を発生せしめた原因物質がどこからやって来たかが問題となった。このような現象を解明するためには、まず第1に気象、気流の特徴を知

る必要がある。そこで順次汚染と気象要素の関連を述べよう。

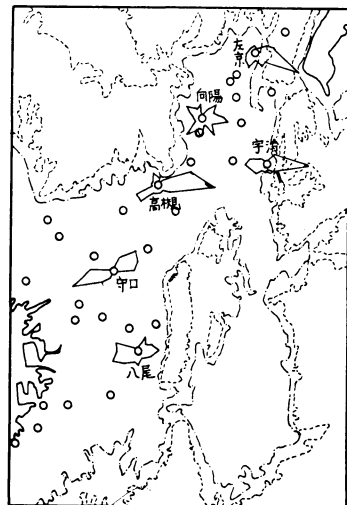
まず風向が汚染に与える影響を述べる。大阪の3測定点(守口、八尾、高槻)、京都の3測定点(左京、向陽、宇治)の風配図をその日のオキシダント最高濃度が0.1ppm以上と0.1ppmより低い場合に分けて図示すると第2図(1)、(2)となる。同図では48年7月と8月の7時から18時までのデータを使い、降雨のある日を除外している。この図から、高濃度日はどの地点でも海に向けた方向からの風が卓越しており、低濃度日は京都地方では東風系が卓越している。このことはとくに京都南部においてよく現われている。

このようなことから、汚染分布、移流のパターンにある特徴があることが推定される。その特徴を大別すると3つになる。

第1は大阪平野全域に汚染が及んでおり、日中西よりの風の領域が大阪の東部に達する時間が短い型、ないしは西風型で、気圧配置は南高型の場合である(I型)。第2は大阪南部から汚染域が広がっていき、南西風の領域が大阪南部より北部へと徐々に広がっていく型で、気圧配置は東からのびる気圧の峰の場合にあたる(II型)。第3は大阪南部が汚染域となる傾向がみられる場合であり、大阪中部以南に南西寄りの風の領域が停滞する型で、気圧配置は北高型に属する(III型)。第3図(1)~(3)は、これらの気圧パターンを示す。なお高気圧の中心が大阪の西側に位置するか、東側に位置するかによ

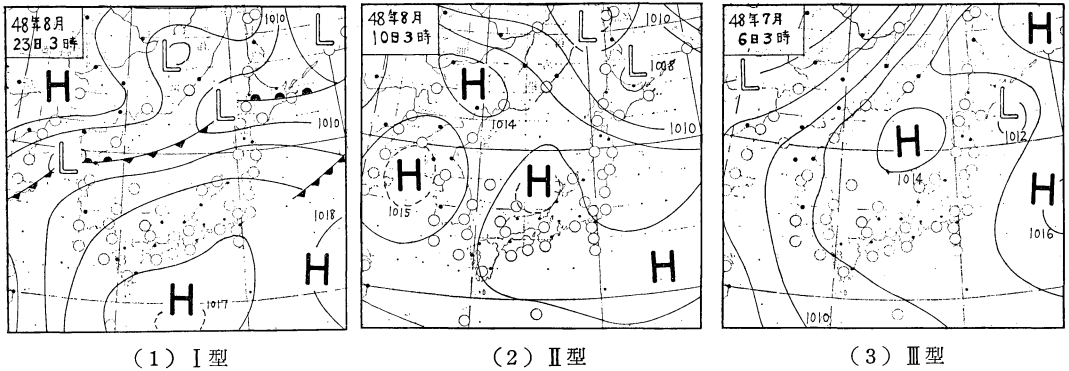


(1) オキシダント高濃度汚染日



(2) オキシダント低濃度汚染日

第2図 日中の風配とオキシダント汚染の関係



第3図 汚染パターンによる気圧配置の分類

っても似た分類ができる。

昭和48年7月には大阪地方にオキシダント高濃度日が頻発し、8月には京都地方に頻発した。これは7月には北よりの風の日が多く、8月には南西風の日が多かったことによる。

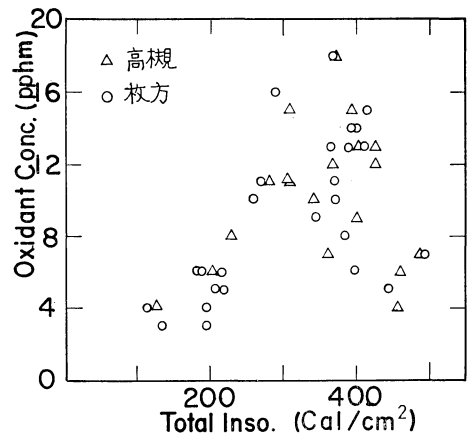
次に日射量とオキシダント汚染の関係を述べる。高槻と枚方両市は、京都と大阪市域の中間に位置するが、同地域は大阪市域の風下になる頻度が非常に高く、大阪市域から同地域の間で発生した汚染物質によって、光化学スモッグは引き起こされると推定される。そこで日射量とオキシダントの関係を第4図に示す。

第4図は1日の全日射量を横軸に、日最高オキシダント濃度を縦軸にとっている。同図によると、400cal/(cm<sup>2</sup>日)になるまではほぼ、比例的に日射量とともにオキシダントは増加しており、それを越えると逆に濃度の減少をみる。同地域の風速と日射量にはほとんど相関が認められないので、このことは日射が強くなりすぎると大気が不安定になり、一次汚染物質と共に、生成したオキシダントを、つよく拡散希釈することによるのではなかろうかと推定される。局地域のオキシダント濃度は、一次汚染物質の発生源との距離、風向、風速、日射量など各種の要素によって支配されるので、ただ単に日射量とオキシダント濃度の関係のみを考察しても、あまり意味をなさない。しかしながら、風向が比較的定まっており、そこに作用する汚染源も定まっていると思われる地点に対する現象を問題にするならば、物理的に重要な意味もでてくる。

光化学スモッグと気象条件の一般的な特徴を述べたが次節では具体例をもって現象を説明する。

### 3. 光化学スモッグの移流

昭和48年8月前半には7月に続いて、高気圧の中心が

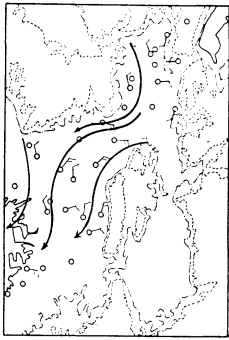


第4図 全日射量とオキシダントピーク濃度の関係

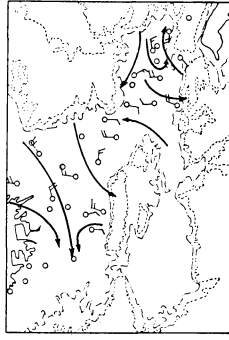
西方に偏り、北冷西暑の型であり、気圧配置はⅡ型であった。8月後半は、8月16日頃の集中豪雨を境として太平洋高気圧が東方から全日本を覆う型、すなわち気圧配置Ⅰ型となった。そこで前者の例として8月10日、後者の例として8月28日を採用し、具体的な解析を行なった。

8月10日、28日の汚染と気象データから、流線と汚染パターンの時間変化を求めた。

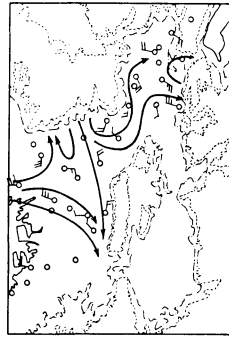
第5図(1)~(12)は流線図の時間変化を、第6図(1)~(12)はオキシダント濃度の分布パターンの時間変化を示している。これらによると、風向の与えるオキシダント濃度分布への影響が非常に大きいことがわかる。8月10日〔第5図(1)~(6)、第6図(1)~(6)〕においては、西風の領域が大阪地方に留まり、京都地方まで到達しなかった例であるが、この日のオキシダント等濃度線図を見ると、大阪の東部と京都地方とに別々に



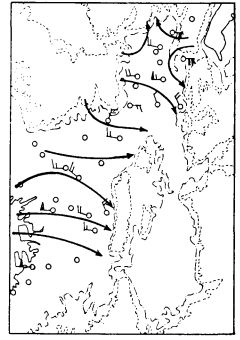
(1) 48年8月10日8時



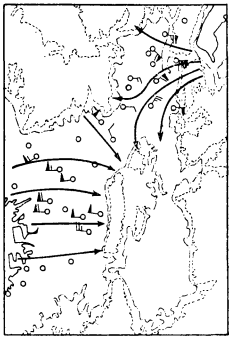
(2) 48年8月10日10時



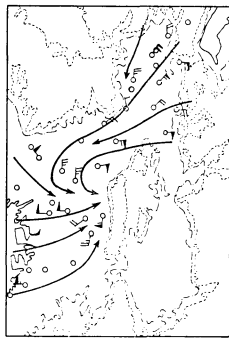
(3) 48年8月10日12時



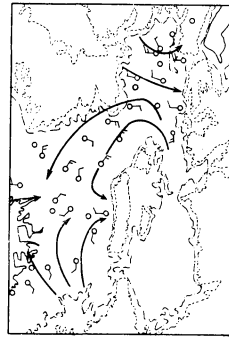
(4) 48年8月10日14時



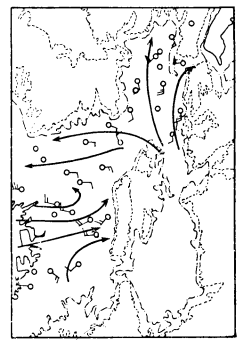
(5) 48年8月10日16時



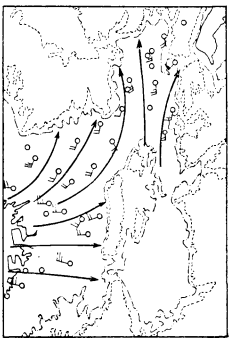
(6) 48年8月10日18時



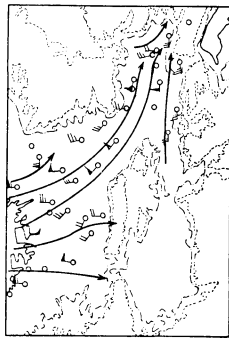
(7) 48年8月28日8時



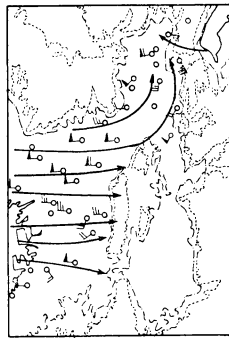
(8) 48年8月28日10時



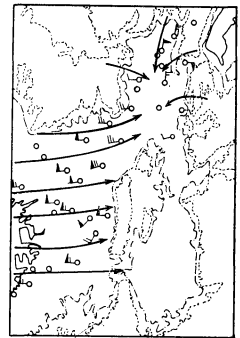
(9) 48年8月28日12時



(10) 48年8月28日14時



(11) 48年8月28日16時



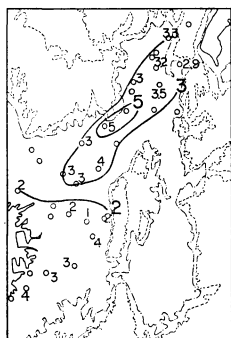
(12) 48年8月28日18時

第5図 流線図

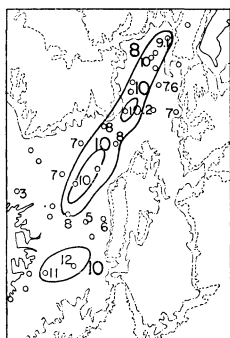
高濃度域が出現している。京都地方は13時頃に濃度が最高値をとり、この日は京都市域で発生した汚染物質で、同地の光化学スモッグが発生したと考えられる。一方大阪東部は、大阪の海岸部あるいは市域からでた汚染物質が移流して、西風が生駒山にぶつかる地域で高濃度になったことが考えられる。これに対して8月28日の例は、南西風が淀川沿を10時頃からさかのぼり〔第5図(7)～(12)、第6図(7)～(12)], 京都地方に汚染物質を運ん

だと考えられる。この日のオキシダント等濃度線図をみると、全体として淀川沿いの地域が高く、15時に京都の伏見に最高濃度を発生せしめている。

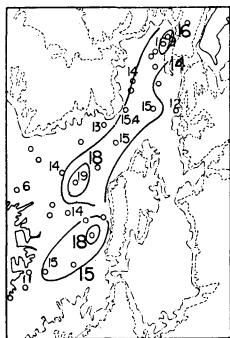
次にオキシダント濃度の日変化グラフを用いてこの移流の問題を検討する。これについて従来の研究の中で、よく知られているものとしては南カリフォルニア各地におけるオキシダント濃度の月平均日変化グラフがある。(U.S. Dept. of Health Education and Welfare, 1970)



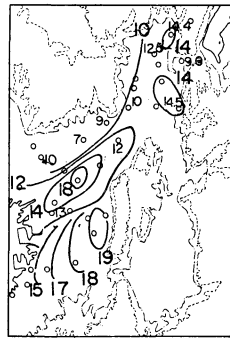
(1) 8月10日 8時



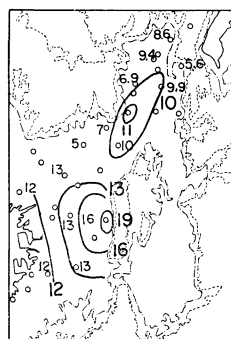
(2) 8月10日 10時



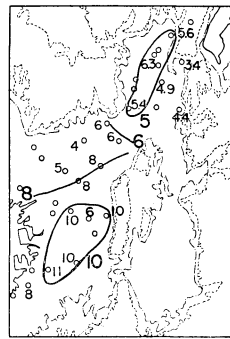
(3) 8月10日 12時



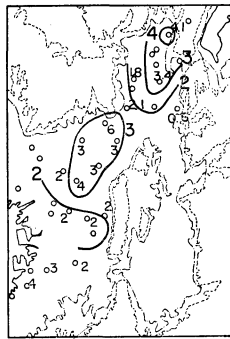
(4) 8月10日 14時



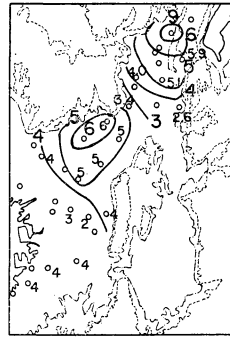
(5) 8月10日 16時



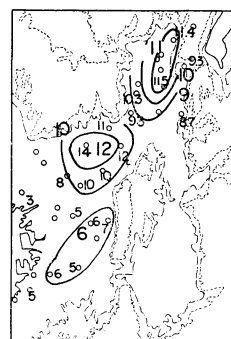
(6) 8月10日 18時



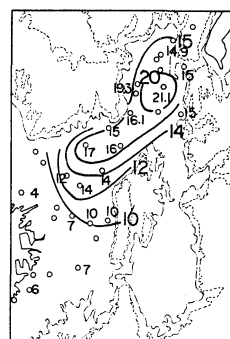
(7) 8月28日 8時



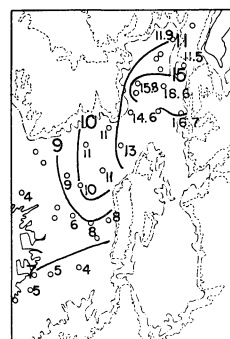
(8) 8月28日 10時



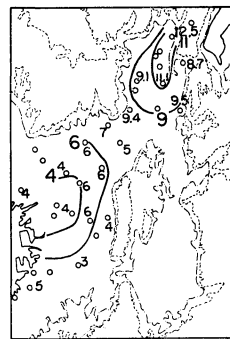
(9) 8月28日 12時



(10) 8月28日 14時



(11) 8月28日 16時



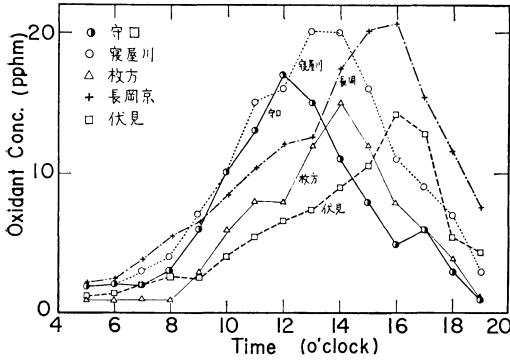
(12) 8月28日 18時

第6図 オキシダントの汚染濃度分布 (単位 ppm)

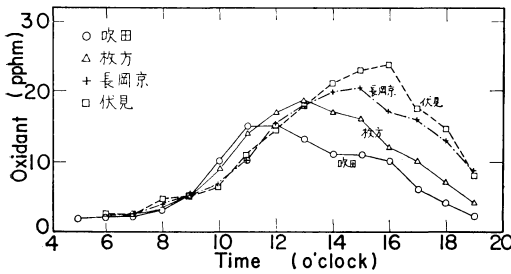
それによると、ロサンゼルス市内のオキシダント濃度のピークは12時前後であり、ロサンゼルス北東の岬地点であるアズサは14時頃、さらに東方のリバーサイドでは16時頃ピークに達している。ロサンゼルス市内、周辺の地形からみて、ロサンゼルス市内で発生した汚染気団が西から東へ流れており、そのときの汚染気団の移流速度は平均風速に一致すると考えられる。

同様のことが京都大阪間についても言える。すなわ

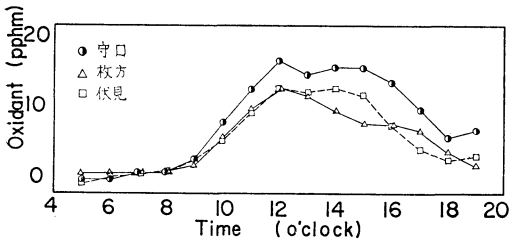
ち、第7図(1),(2)はこういった意味での移流の影響が顕著に現われた例である。両者とも淀川沿をさかのぼる南西風が京都にまで達している。淀川沿いの大阪側の地点である守口、吹田では12時前後にオキシダント濃度のピークが出現しているが、京都方面に行くにつれて、徐々にピークが遅れ、伏見では16時によくピークが出現している。吹田あたりから伏見まで約30kmであり、気塊の到達時間は、平均風速が2m/secで4時



(1) 7月15日



(2) 8月11日



(3) 8月10日

第7図 京阪間の各局オキシダント濃度の日変化

間、3 m/sec で3時間弱程度となり、このようにピークが遅れる理由として風による汚染気塊の移流によって矛盾なく説明できる。もちろん現実の光化学スモッグ出現時における汚染気塊の動きがいつもこのように単純なものとして説明されるべくもなく、汚染気塊の合流や中途における反応汚染物質の補給などがまざり合っているものと思われる。第7図(3)は8月10日の例を示す。同日は淀川沿いに風が吹かなかった例で、前2者とはまったく異なったパターンを示し、当然のことながら移流の法則性を認めることはできない。

光化学スモッグでは風向、風速による汚染大気の影響

作用とあわせて日射によって光化学反応を起こし、化学種が変化する。そこで次にラグランジュ的に移動気塊に着目し、それに反応式を導入し、実際の汚染について検討を行なう。

#### 4. 汚染物質の反応と伝播過程の定量的評価

##### 4.1. 光化学反応モデル

光化学反応の一般化モデルは、すでに2, 3提案されている (Friedlander *et al.*, 1969; Hecht, 1972) 筆者らはこれらのうちどの反応モデルがもっとも合理的であるかを反応速度定数を検討しながら探求してきた。今までのところ、一応 Hecht ら (1973) のものがもっともプロピレンに関する室内実験値をよく表現するとの結論に達した。反応モデルは、他にもいくつか提案することもできるが、反応過程における化学種の存在と、その濃度変化など不明な点が多いため、どれがもっとも反応機構をよく表現するかということは明らかでない。ただ一酸化窒素、二酸化窒素、炭化水素や第二次汚染物質であるオゾン、パン、アルデヒドなど限られた個数の化学種の濃度変動をよく表現しているかどうか、モデルの合理性を評価する一つの尺度となる。Hecht らのモデルを第1表、第2表に示す。この反応式で一酸化炭素の反応性は炭化水素らのそれとくらべて非常に低いためここで省略することも可能である。Hecht のモデルの欠点は、同表中にも示されているパラメータ  $\alpha$  が一酸化窒素と炭化水素の濃度比によって変化すること、および炭化水素と原子状酸素との反応速度定数が常識的な値よりオーダーが1つ大きいということである。今川 (1974) は非線形連立常微分方程式のパラメーター推定を行なって Hecht の与えた数値より合理的でかつ、プロピレンの室内実験値をさらによく表現するパラメーターを得た。

この結果を第1表、第2表の右端列に示す。そこで彼の得た結果と Hecht の反応式を利用して次節の計算を行なった。化学反応式には、炭化水素、一酸化窒素、二酸化窒素、オゾン、一酸化炭素以外の成分には定常状態法を利用し、数値計算には逆オイラー法を利用した。計算の精度についてはすでに検討済みである (平岡ら, 1973) なお、亜硫酸ガスの夏期光化学スモッグに与える影響についてはまだわからない所が多く、ここでもその存在を無視している。

##### 4.2. 光の強さ

光化学スモッグの発生は、二酸化窒素の太陽放射による光分解にある。したがって1日に、その分解に作用する太陽放射がどのように変化するかを示す必要がある。

第1表 一般化光化学反応モデルと反応速度定数

光化学反応機構	Hecht らによる反応速度定数	改良した反応速度定数	単位
(1) $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	0.37		$\text{min}^{-1}$
(2) $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$2.76 \times 10^6$		$\text{min}^{-1}$
(3) $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	21.8		$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
(4) $\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	0.006	0.00891	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
(5) $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_3$	0.1		$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
(6) $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_2$	0.0025	0.00434	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
(7) $\text{HNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	0.005		$\text{min}^{-1}$
(8) $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2$	200.0		$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
(9) $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	1800.0		$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
(10) $\text{HC} + \text{O} \rightarrow \alpha\text{RO}$	50000.0	3000.0	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
(11) $\text{HC} + \text{O}_3 \rightarrow \beta\text{RO}_2 + \gamma\text{RCHO}$	0.0075	0.01	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
(12) $\text{HC} + \text{OH} \rightarrow \delta\text{RO}_2 + \epsilon\text{RCHO}$	1000.0		$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
(13) $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \theta\text{OH}$	1800.0		$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
(14) $\text{RO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	10.0	9.998	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
(15) $\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{O}_2$	10.0		$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$

第2表 反応式に含まれる係数

パラメータ	Hecht らによる値	改良した値
$\alpha$	$(\text{NO}/\text{HC}) < 0.25$ 2.45	2.46
	$(\text{NO}/\text{HC}) > 0.25$ $9.8 \times (\text{NO}/\text{HC})$	
$\beta$	1.7	1.607
$\delta$	0.8	1.316
$\theta$	0.02	0.5311

二酸化窒素の吸収する光の波長は  $4,500\text{\AA}$  以下のものである。

京都大阪地方での7月末の紫外線量の日変化を太陽の天頂角とそれぞれの天頂角に対する紫外線量との関係から理論的に求めたのが第8図である。二酸化窒素の太陽輻射の吸収速度  $k_a$  はそのピークが

波長  $2,900 \sim 3,850\text{\AA}$  で  $0.426\text{min}^{-1}$

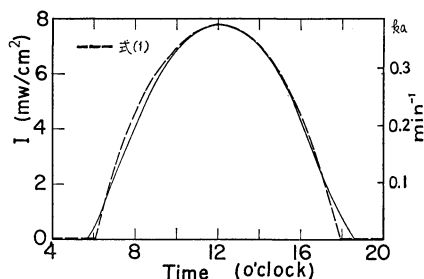
$3,850 \sim 4,150\text{\AA}$  で  $0.351\text{min}^{-1}$

であることからピークの  $k_a$  を  $0.37\text{min}^{-1}$  とした。この値をとる時刻はほぼ正午であるということを考慮して、吸収速度の日変化を2次曲線近似し式(1)を得た。

$$k_a = 0.37(1 - 0.02964(T - 12)^2)\text{min}^{-1} \quad (1)$$

ここで  $T$  は時刻を示す。なお亜硝酸の光分解の反応速度定数は式(1)の右辺の数値  $0.37$  を  $0.005$  におきかえることによって得られる。

地表面に到達する光は、その間に存在する大気汚染状態、雲量、水蒸気量などによってその強さと波長分布



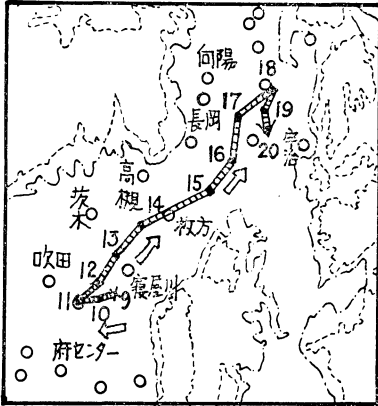
第8図 7月末の京阪地方の紫外線量日変化

が異なる。しかしこの式は典型的な快晴日で空気が清澄な場合にあたる。したがって、実際に  $k_a$  を使って計算する場合は、これに何割かの光量の減少の補正を行なわねばならない。

光量の鉛直方向の強弱と、水平方向の分布のどちらが地表面での光化学スモッグ汚染に重要な役割をするかについてはまだ十分明らかでない。本計算では空間的に光量を均一と仮定した。

#### 4.3. 移流気塊への光化学反応モデルの導入

光化学スモッグの伝播過程の定量的な取り扱いをするとき、光化学反応機構を表わす数式モデルと拡散モデルを組み合わせることになる。反応しない物質に対しての拡散伝播過程は従来からいくつかの公式が得られているが、他の物質との関連において、化学変化を起こす物質に対して、これらの式を適用することはできない。Eschenroeder らは一つの汚染気塊に着目してその気塊



第9図 汚染気塊の流跡

の化学反応と上方向へのみの拡散を考慮した一種のラグランジュ的モデルをたてて計算を行なっている<sup>1)</sup>。

筆者らは彼と同様、発生源が面的に広がっていることとその汚染の広域性から、汚染物質の拡散希釈は、水平方向よりも鉛直方向が主となると考え流跡を追う汚染大気に光化学反応式を結びつけた。すなわち一つの汚染気塊に着目し、その気塊の拡散希釈はそれが移動中にたて方向に膨脹することによって説明した。

$$\frac{d(VC_i)}{dt} = R_i V + q_i \quad (2)$$

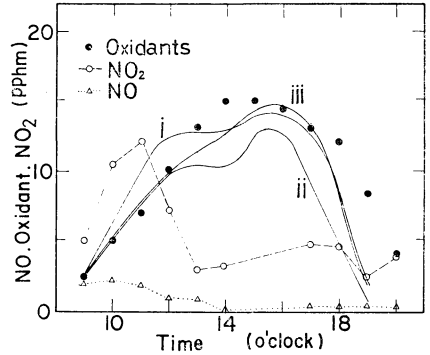
ここで  $V$  は汚染気塊の体積、 $t$  は時間、 $C_i$  は  $i$  汚染成分の濃度、 $R_i$  は  $i$  成分の反応速度式、 $q_i$  は  $i$  成分の発生項を示す。

$V$  は定常拡散公式の煙の鉛直方向の拡散の標準偏差  $\sigma_z$  の変化に対応させることができる。 $\sigma_z$  は近似的に  $\sigma_z = a_1 t^{a_2}$  とおける。ここで  $t$  は点源として煙の発生した時刻からの経過時間で、 $a_1, a_2$  は大気安定度によって変化する係数である。 $a_2$  は Pasquill の図表から、ほぼ 0.5~1.0 の値域の値である。結局式 (2) は

$$\frac{dC_i}{dt} = R_i - \frac{a_2}{t} C_i + q_i' \quad (3)$$

#### 4.4. 計算の実例

汚染物質は滞留時間に反比例した希釈速度でうすくなるとすることができる。第9図は8月28日の9時に吹田付近にあった汚染気塊がたどった流跡線を示している。この気塊の汚染濃度を付近のモニタリングステーションの実測データによって補間推定した値を第10図に示す。場所的にも時間的にも一次汚染物質の発生量を推定する手段はないので式 (3) の  $q_i'$  の値を与えることができ



第10図 汚染気塊の汚染濃度とオゾン濃度計算値

ない。そこで排出強度を与える代りに、一酸化窒素と二酸化窒素については環境汚染濃度の刻々の値を、炭化水素については日変化データが欠いているので一定の値 1.5ppm を仮定し、その値を式 (3) に代入した。枚方では8月28日日中、炭化水素濃度が 1.5ppm 付近の値をとっているのをそれを採用した。以上のことからこれら3成分についてはそれらの式で右辺第2、第3項を除けばよい。他の成分については第2項を考慮する必要があり、また第3項は零となる。

第10図中の実線は、計算によって求めたオゾン濃度を示している。ここで計算は次の諸条件で行った。同図中の数字はこの条件の番号を示している。

- (i)  $a_2=1.0$ ,  $t$  に計算開始以前の拡散時間を考えて、その値を  $t_1=1.0$  分としたとき
- (ii)  $a_2=1.0$ ,  $t_1=100.0$  分としたとき
- (iii)  $a_2=0.8$ ,  $t_1=100.0$  分、同日は午前中の日射量が快晴日の凡そ70%であったので午前中には式 (1) に 0.7 を乗じた値を利用したとき

これらの計算結果から条件 (iii) の場合がもっとも実測値によく一致することがわかった。

環境中のオキシダントはほとんどその成分がオゾンであるものと見なし計算値との対応を見た。

#### 5. 結論

以上の結果をまとめると次のようになる。

- (1) 気圧配置と流線、オキシダント濃度パターンとの関係がある程度明らかになった。
- (2) 京都市域南部の伏見や宇治のオキシダント濃度が高くなる理由に大阪地方からの汚染大気の伝播によることをあげることができる。
- (3) 試算ではあるがラグランジュ的に汚染大気を追跡した集中定数系式と化学反応式を組み合わせた式でオ



キシダント濃度の変動をよく表現し得た。計算値の考察として、日射量が零になるとオキシダント濃度は実測値が比較的、高いにもかかわらず計算値は非常に低くなる。この原因はまだ明らかでないが、考えられる理由としては3つの項目があげられる。すなわち(イ)オキシダント成分としてオゾン以外の何か不明の物質が存在する。(ロ)一酸化窒素のデータが不正確である。たとえばオゾンの消費は主に一酸化窒素との反応による。したがって一酸化窒素が実際の値より高くでなければそれが計算でオゾン濃度を低くする原因となる。(ハ)日中にオゾンが地表付近よりも上空で高濃度に、一酸化窒素、二酸化窒素、炭化水素はその逆となり、その結果、夜間には拡散作用によって地表面近くは上空からオゾンの供給を受けて高濃度を持続する。

等である。なお炭化水素の濃度に1日中一定値を与えているが、試算によってそれを変化させても夜間のオキシダントの高濃度を生ずる理由づけにはならないことが確かめられた。

本研究では拡散効果と汚染濃度の高さ方向の分布を持たせなかった。もし鉛直方向に変動する汚染濃度と日射量、拡散係数等の観測データが得られれば、今後の問題として分布定数系モデルの適用も意味をもつようになるであろうし、計算の精度をあげることが期待できる。また環境中炭化水素の濃度測定は、化学種ごとに行なわれていないので反応性について未知な部分が多いと同時に、場所的にもオキシダント、窒素酸化物などよりもデータが乏しい。この研究では、反応性の高いプロピレン-NO<sub>x</sub>-空気系の反応式の定数を利用しているため、実際の環境中への適用が必ずしも向いているとは言いが、今後のデータの分析結果や観測項目の充実を期待している。

終りにあたり、本研究では京都府衛生研究所、京都市

公害課、大阪府公害監視センター、大阪管区气象台、他多数の官署から大気汚染資料ならびに気象資料の提供を受け、御協力を賜ったこと、紫外線量の資料は京都大学原子エネルギー研究所助手の笠原三紀夫氏から提供されたものを利用させていただいたことを記して、心から感謝の意を表します。

また本研究は文部省科学研究費、特定研究「環境汚染制御、大気拡散」の補助を得て行ったものであり、研究代表者、近藤次郎東京大学教授ならびに研究分担者、平岡正勝京都大学教授から熱意ある御支援、御協力を賜ったことを記して心から感謝の意を表します。

## 文 献

- Eschenroeder, A.Q. & J.R. Martinez, 1972: Photochemical Smog and Ozone Reaction, *Advances in Chemistry Series*, **113**, 101-168.
- Friedlander, S.K. & J.H. Seinfeld, 1969: A Dynamic Model of Photochemical Smog. *Env. Sci. & Tech.*, **3**, 11, 1175-1181.
- Hecht, T.A. & J.H. Seinfeld, 1972: Development & Validation of a Generalized Mechanism for Photochemical Smog, *Env. Sci. & Tech.*, **6**, 1, 47-57.
- 平岡正勝, 池田有光, 今川徹三, 1973: 光化学反応式の数値解法について, *大気汚染研究*, **8**, 3, 567.
- Kyan, C.P. & J.H. Seinfeld, 1973: Real Time Control of Air Pollution, *AICh E Journal*, **19**, 3, 579-588.
- 今川徹三, 1974: 大気汚染化学反応のモデル化に関する一考察, 京都大学修士論文.
- U.S. Dept. of Health Education & Welfare, 1970: Air Quality Criteria for Photochemical Smog.