光化学スモッグの動特性とその制御指針[†]

松原正一*・西村義行*・今枝正夫**

Photochemical Smog Dynamics and Its Control Strategies

Masakazu MATSUBARA*, Yoshiyuki NISHIMURA* and Masao IMAEDA**

Some digital simulation studies of photochemical smog dynamics are undertaken by use of a model in which the mass transfer and the chemical reaction kinetics are described by the travelling air parcel model and by the Eschenroeder-Martinez model, respectively. Of various factors governing the formation of photochemical smog, uncontrollable factors such as meteorological and geographical conditions are fixed at some standard values while the initial concentrations of nitrogen oxides (NO_x) and hydrocarbons (HC) at the base of the air parcel are chosen as controllable factors. One daytime simulation from 7.00 to 17.00 is repeated for various sets of initial concentrations and the maximal value of the generated ozone concentration $[\text{O}_3]_{\max}$ and the corresponding time $t_{\max}$ are determined. Then, contour curves of $[\text{O}_3]_{\max}$ and $t_{\max}$ are traced on a plane whose coordinate axes correspond to the fictitious initial concentrations of NO_x and HC which will be attained if they diffuse uniformly within the air parcel.

Distinctive features of photochemical smog dynamics which are clarified through the above simulation studies suggest some useful strategies for the smog control. The generated secondary pollutant concentration depends much more on the primary pollutant composition than on its total concentration. In consequence, the suppression of total primary pollutant emission does not always result in the secondary pollutant concentration decrease, but it is much more effective to bias the primary pollutant composition toward either one of NO_x and HC in order to decrease the

secondary pollutant concentration. The automobile traffic control will cause the change in the average engine operating mode together with suppression of total primary pollutant emission and so a marked change in the primary pollutant composition will result in. Therefore, an insufficient traffic control will be apt to be the cause of a secondary pollutant concentration increase.

1. ま え が き

光化学スモッグは大気中に排出される窒素酸化物(NO_x)、炭化水素(HC)などの1次汚染物質に紫外線が作用することによって、オゾン(O_3)、PAN(peroxyacynitrate)などのオキシダントを主成分とする2次汚染物質が生成する現象であるが、これによる人体被害は1951年からLos Angelesで現われるようになり、1970年からはわが国でも現われるようになった。そのために1次汚染物質の大気中への排出を厳しく規制することが必要となったが、規制の強化は環境の改善と引換えに経済性の低下をもたらすものであるから、どのような規制を行うかは環境保護政策、工業政策のいずれの面から見てもきわめて重要な問題である。

光化学スモッグ制御のためには、気象条件などの予測に基づいて、2次汚染物質濃度を環境基準以下に抑えるためには1次汚染物質の排出をどの程度まで許しうるかを推定し、早目に必要な規制の指令を発する予測制御を用いるほかに、そのためには各種の要因と光化学スモッグの生成との間の因果関係の知識が必要不可欠である。米国では早くから光化学スモッグの研究が進められ、チェンバによる反応実験および大気空間における実測の結果に基づいて、それらとかなり良く合うようなモデルが確立されているが、それを制御に活用しようとする研究はまだ少なく、わずかにKyanら¹⁾によるものがあるが、それもシミュレーションに基づくケーススタディに終わっている。しかし純

[†] 環境汚染制御に関するシンポジウムで発表(昭50・3)

* 名古屋大学工学部 名古屋市千種区不老町

** 徳島大学工学部 徳島市南常三島町2-1

* Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya

** Faculty of Engineering, Tokushima University, Tokushima

(Received September 3, 1976)

理論的な立場から最適制御を決めることは光化学スモッグの生成が不確定性やあいまいさを含む多くの要因に支配されることや、疫学上の問題および環境保護と経済性とのバランスの問題など意思統一の困難な問題を含んでいることなどのために無理であると思われる。そこで筆者らはすでに開発されているモデルを用いるシミュレーションによって光化学スモッグの動特性の特徴をとらえ、それに基づいて大局において誤りのない予測制御を行うための指針を得ることを試みた。

2. 光化学スモッグのモデル

光化学スモッグのモデルは物質移動の記述と化学反応の記述とを含んでいる必要がある。光化学スモッグのシミュレーションに用いられる物質移動モデルとしては流跡モデル^{2),3)}、ボックスモデル¹⁾、拡散方程式を差分化して得られるモデル⁴⁾などがある。あとの二つは固定した広い空間における汚染物質の濃度分布の時間的変化を計算するものである。これに対して流跡モデルは風によって水平方向に運ばれていく柱状空気塊を考え、その内部に排出される 1 次汚染物質は光化学反応を起しながら地表面から最も低い逆転層の底までの区間に拡散するが、隣接空気塊との間の物質移動は起らず、かつ同一水平断面上の汚染物質濃度は均一であるとするものである。このモデルを適用しうするためには隣接空気塊との同一水平面上の各汚染物質の濃度の差がきわめて小さいことが必要であるが、1 次元の拡散だけを考えればよいから、現象を著しく単純化して取扱うことができる。したがってこのモデルは本研究のように現象の重要な特徴の抽出を主な目的とする場合に対してはきわめて適していると考えられる。このモデルはつぎのように書くことができる。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(z) \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) + r_i(c_1, c_2, \dots, c_m) + q_i$$

$$(0 < z < H; i=1, 2, \dots, m) \quad (1)$$

$$D(z) \frac{\partial c_i}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad D(z) \frac{\partial c_i}{\partial z} \Big|_{z=H} = 0$$

$$(i=1, 2, \dots, m) \quad (2)$$

ただし t は時間、 z は地表面からの高さ、 H は最も低い逆転層底の高さ、 $c_i(t, z)$ は成分 i の濃度、 $r_i(c_1, \dots, c_m)$ はその単位体積当り生成速度、 $q_i(t, z)$ はその単位体積当り排出速度、 $D(z)$ は有効拡散係数である。

つぎに光化学スモッグの反応モデルは数多く提出されているが、実際の大气空間に排出される多くの種類の HC のうちで特定の単一の HC だけを考えているものと、複数の HC の効果を適当に集約して取入れて

いるものがある。本研究の目的に対しては後者に属するものを用いる必要があるが、Wayneらのモデル⁵⁾、Eschenroeder-Martinez モデル²⁾、Hecht-Seinfeld モデル⁶⁾、Hecht-Seinfeld-Dodge モデル⁷⁾などが知られている。はじめの 3 種類のモデルでは複数の HC の効果を単一の HC に集約してしまっているが、最後のモデルでは忠実度を増すために 4 種類の HC に集約しているので 39 の反応ステップを含む複雑なモデルになっている。本研究では比較的単純であり、かつ流跡モデルを用いた検証がなされている E-M モデルを用いることにした。このモデルを Table 1 に示す。表中の反応速度定数は 1 atm, 25°C における値であり、M は第 3 物質であって空気または窒素である⁸⁾。また最初と最後の反応は光化学反応であるから、その速度定数 k_1, k_{12} は紫外線強度に依存し、緯度、日、天候を指定すれば時刻だけの関数になる。表中の $f(t)$ はこのような意味をもつ関数であるが、その形は後に与える。なおこのモデルでは k_5 の値が他のモデルに比べてかなり小さく見積られているが、このままで Los Angeles における実測データによる検証がなされて良い一致がみられているので、そのまま用いることにした。この反応モデルに対して (1) 式中の r_i はつぎようになる。ただし c_{NO} などを便宜上 $[NO]$ などと書いておく。

$$r_{NO} = k_1[NO_2] + k_{12}[HNO_2] - \{k_3[O_3]$$

$$+ k_6[RO_2] + k_8[OH] + k_{11}[NO_2]\} [NO]$$

$$r_{NO_2} = \{k_3[O_3] + k_6[RO_2]\} [NO] - \{k_1 + k_7[RO_2]$$

$$+ k_9[OH] + k_{11}[NO]\} [NO_2]$$

$$r_{HC} = -\{k_4[O] + k_5[OH] + k_{10}[O_3]\} [HC]$$

$$r_O = k_1[NO_2] - \{k_2[O_2] + k_4[HC]\} [O]$$

$$r_{O_3} = k_2[O][O_2] - \{k_3[NO] + k_{10}[HC]\} [O_3]$$

Table 1 Eschenroeder-Martinez model

Reaction	Rate Constant	
$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$	$k_1 = 24f(t)$	hr^{-1}
$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$k_2 = 792$	$ppm^{-1}hr^{-1}$ *
$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$k_3 = 2.4 \times 10^8$	"
$O + HC \rightarrow 2RO_2$	$k_4 = 3.66 \times 10^5$	"
$OH + HC \rightarrow 2RO_2$	$k_5 = 4.8 \times 10^8$	"
$RO_2 + NO \rightarrow NO_2 + 0.5OH$	$k_6 = 9 \times 10^4$	"
$RO_2 + NO_2 \rightarrow PAN$	$k_7 = 360$	"
$OH + NO + M \rightarrow HNO_2$	$k_8 = 600$	" *
$OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3$	$k_9 = 1.8 \times 10^8$	" *
$O_3 + HC \rightarrow RO_2$	$k_{10} = 0.75$	"
$NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$	$k_{11} = 0.6$	" **
$HNO_2 + h\nu \rightarrow NO + OH$	$k_{12} = 0.06f(t)$	hr^{-1}

* Rate constant lumps third body concentration

** Rate constant lumps water vapor concentration

$$\begin{aligned}
 r_{\text{PAN}} &= k_7[\text{RO}_2][\text{NO}_2] \\
 r_{\text{OH}} &= 0.5k_8[\text{RO}_2][\text{NO}] + k_{12}[\text{HNO}_2] \\
 &\quad - \{k_9[\text{HC}] + k_8[\text{NO}] + k_9[\text{NO}_2]\}[\text{OH}] \\
 r_{\text{RO}_2} &= \{2k_4[\text{O}] + 2k_5[\text{OH}] + k_{10}[\text{O}_3]\}[\text{HC}] \\
 &\quad - \{k_6[\text{NO}] + k_7[\text{NO}_2]\}[\text{RO}_2] \\
 r_{\text{HNO}_2} &= \{k_8[\text{OH}] + 2k_{11}[\text{NO}_2]\}[\text{NO}] \\
 &\quad - k_{12}[\text{HNO}_2] \\
 r_{\text{HNO}_3} &= k_9[\text{OH}][\text{NO}_2] \quad (3)
 \end{aligned}$$

3. 光化学スモッグ生成に影響を及ぼす要因の分析

光化学スモッグの生成はきわめて多くの複雑な要因の影響を受けるが、制御できない外乱と制御できる操作変数とに大別することができる。

3.1 制御できない要因

制御できない要因としては気象条件、地理的条件、季節変動などがあるが、これらは物質移動または反応速度に影響を及ぼす。すなわち

物質移動を支配する要因：風速、風向、最低逆転層底の高さ、地形、地物など

反応速度を支配する要因：気圧、気温、湿度、雲量、太陽高度など

これらの要因は空間的にも時間的にも広い範囲にわたって変化するから、あらゆる場合を調べ尽すことは不可能である。そこでこれらについてはある標準的な状態を仮定した。Los Angeles に関しては光化学スモッグに関する多くのデータが集積されているが、特に1969年9月29日のデータがよく知られていて、光化学スモッグのモデルの検証などにしばしば利用されている^{1), 2)}。そこで本研究でも制御できない要因についてはこの日の状態に近いものを仮定することにした。

まず風速は1 m/sec、最低逆転層底の高さ H は180 mであって、いずれも一定であるとした。(1)式中の有効拡散係数 $D(z)$ (m^2/hr) は高さ z (m) の関数であって、風速の増大とともに大きくなるが、上の風速と逆転層底の高さに対して Eschenroeder ら²⁾が見積っているつぎの値を用いることにした。

$$D(z) = \begin{cases} 1800 + 207.69z & 0 \leq z \leq 78 \\ 18000 & 78 \leq z \leq 138 \\ 71229 - 385.71z & 138 \leq z \leq 180 \end{cases} \quad (4)$$

風向は本研究では問題にしないが、Los Angeles では日中は海風、夜間は陸風が吹く場合が多い。また地形、地物の影響は考えないことにしておく。

気圧、気温、湿度は Table 1 に示す速度定数を与える値になっているものとし、 $f(t)$ については快晴であるものとして Los Angeles の上記の日に対して

与えられているつぎの近似式を用いることにした¹⁾。

$$f(t) = 1.017 - 0.06846 \left(\frac{t-12}{6} \right) - 1.0764 \left(\frac{t-12}{6} \right)^2 \quad (5)$$

ただしこの式の t (hr) は PST (Pacific Standard Time) である。

3.2 制御できる要因

制御できる要因は各種の排出源からの1次汚染物質の排出であるが、それはさらにつぎのような要因に支配される。

移動排出源 (自動車、航空機など) からの排出を支配する要因：トラフィック (数、種類、位置、走行モード)

固定排出源 (火力発電所、製鉄製鋼工場、石油精製工場、ガソリンスタンドなど) からの排出を支配する要因：操業状態

光化学スモッグは太陽高度が高い季節の快晴の日の午前中に多量の1次汚染物質の局地的な蓄積が起りかつ最低逆転層底が低い場合に最も発生しやすいと考えられる。Los Angeles では1次汚染物質は自動車から排出されるものの割合が最も大きい。早朝には自動車トラフィックの顕著なピークが現われるのに加えて、陸風から海風に切換わる時刻にあたって無風状態になるために、フリーウェイなどに多量の1次汚染物質が蓄積すると考えられる。無風状態では拡散係数が小さいために排出された1次汚染物質は地表面付近に停滞するが、風が吹きはじめると拡散係数が大きくなるために上方への拡散が始まり、同時に水平方向に運ばれていくことになる。その後は移動が続くこととラッシュ時を過ぎることのために、道路上をよぎることがあっても1次汚染物質の追加は微々たるものになってしまうであろう。このような考え方に基づいて本研究では注目する柱状空気塊が PST の7時にその底面上にある濃度の1次汚染物質を与えられ、その後は1次汚染物質を供給されることなく風に運ばれていくものとして、17時までの10時間のシミュレーションを行うことにする。底面上に与える1次汚染物質の初期濃度 $[\text{NO}_x]$ および $[\text{HC}]$ は広い範囲に変化させて計算を行うが、 $[\text{NO}]$ と $[\text{NO}_2]$ の初期値の比は自動車排ガスの平均組成のデータに基づいて常に19:1となるように選ぶことにする。

化学反応の進行は原料の組成によって大きく変わるものであるから、光化学スモッグの生成は1次汚染物質の組成に強く依存することになると考えられる。自動車排ガスの組成はその走行モードによって大幅に変化し、アイドリングまたは減速運転状態ではエンジン

Table 2 [HC]/[NO_x] ratio in gaseous emissions from motor vehicles

Mode Fuel	Idling	Decelerating	Constant Speed	Accelerating
Gaso- line	146	931	0.490	0.713
Propane	51.3	340	0.161	0.302
Diesel	6.61	11.0	0.388	0.247

が不完全燃焼かつ低温となって排ガスは HC の割合が大きいものになり、定速または加速運転状態では完全燃焼かつ高温となって NO_x の割合が大きいものになる。たとえば伊東氏の著書⁹⁾に示されているデータに基づいて自動車排ガスの [HC]/[NO_x] 比を計算してみると、Table 2 に示すようになる。自動車交通の制御を行うと平均の走行モードが変化し、それに伴って排ガスの平均組成が大幅に変化する可能性があるから、注意を要すると思われる。

4. 数値計算の方法

数値計算の方法としては Runge-Kutta 法、Padé 近似解法、有限要素法なども考えられるが、高次元の問題を多数回解く必要があるため、種々検討したが結局は最も単純な解法である Crank-Nicholson 法を用いることにした。また Table 1 の反応モデルにおいて k_4 の値が特に大きいために、生成する原子状酸素 O はたちまち消費されてしまうので、[O] は常にきわめて低い値に保たれている。そこで (3) 式の中の r_0 は常に 0 に等しいとするいわゆる擬定常仮定を設けて

$$[O] = \frac{k_1[NO_2]}{k_2[O_2] + k_4[HC]} \quad (6)$$

によって [O] を計算することにした。この仮定を設けないと数値計算の安定性と精度を確保するためには極端に短い時間刻みを用いることが必要になる。

$0 \leq z \leq H$ の区間を n 等分して、両端を含む $n+1$ 個の分点を $z_j (j=0, 1, \dots, n)$ と書くことにする。ただし $z_j = jh$, $h=H/n$ である。 $\tau=t_1-t_0$ が微小であるとする、 $t_0 \leq t \leq t_1$ に対して (1) 式中の $r_i(c_1, \dots, c_m)$ を Taylor 展開して 2 次以上の微小項を無視してしまいうことができる。そのうえで (2) 式の境界条件のもとで Crank-Nicholson 法を適用すると、つぎの連立 1 次方程式が得られる¹⁰⁾。ただし 1 次汚染物質の排出はないものとする。

$$-\sum_{k=1}^m \frac{\rho_{ijk}}{2} c_{kj} - \frac{D_{j-1/2}}{2h^2} c_{i,j-1} + \left(\frac{1}{\tau} + \frac{D_{j-1/2} + D_{j+1/2}}{2h^2} \right) c_{ij} - \frac{D_{j+1/2}}{2h^2} c_{i,j+1}$$

$$= -\sum_{k=1}^m \frac{\rho_{ijk}}{2} c_{kj} + \frac{D_{j-1/2}}{2h^2} c_{i,j-1} + \left(\frac{1}{\tau} - \frac{D_{j-1/2} + D_{j+1/2}}{2h^2} \right) c_{ij} + \frac{D_{j+1/2}}{2h^2} c_{i,j+1} + \sigma_{ij} \quad (i=1, 2, \dots, m; j=0, 1, \dots, n) \quad (7)$$

ここで

$$c_{ij}^0 = c_i(t_0, z_j), \quad c_{ij}^1 = c_i(t_1, z_j),$$

$$D_{j\pm 1/2} = D(z_{j\pm 1/2}),$$

$$\rho_{ijk} = \frac{\partial r_i(c_1(t_0, z_j), \dots, c_m(t_0, z_j))}{\partial c_k},$$

$$\sigma_{ij} = r_i(c_1(t_0, z_j), \dots, c_m(t_0, z_j)) - \sum_{k=1}^m \rho_{ijk} c_k(t_0, z_j)$$

ただし

$$c_{i,-1}^0 = c_{i,1}^0, \quad c_{i,-1}^1 = c_{i,1}^1, \quad c_{i,n+1}^0 = c_{i,n-1}^0,$$

$$c_{i,n+1}^1 = c_{i,n-1}^1, \quad D_{-1/2} = D_{1/2}, \quad D_{n+1/2} = D_{n-1/2}$$

後に述べるように拡散は最初の約 100 分で完了するので、その後は考えている柱状空気塊全体が均一濃度になってしまう。この状態では $c_{ij}^0, c_{ij}^1, \rho_{ijk}, \sigma_{ij}$ はいずれも j に無関係になるので、これらをそれぞれ $c_i^0, c_i^1, \rho_{ik}, \sigma_i$ と書くことにすると、(7) の $m(n+1)$ 個の式は

$$-\sum_{k=1}^m \frac{\rho_{ik}}{2} c_k^1 + \frac{1}{\tau} c_i^1 = -\sum_{k=1}^m \frac{\rho_{ik}}{2} c_k^0 + \frac{1}{\tau} c_i^0 + \sigma_i \quad (i=1, 2, \dots, m) \quad (8)$$

の m 個の式になってしまう。

c_{ij}^0 を与えて c_{ij}^1 を求める計算を初期状態からはじめて逐次時間をずらしながら続けられればよいわけであるが、(7) 式は左辺の係数行列が block tri-diagonal になっている点に注目すると比較的簡単に解くことができ、(8) 式は普通の解法で簡単に解くことができる。(6) 式の仮定を設けると $m=9$ となり、一方 n は 10 に選ぶことにした。使用した計算機は FACOM 230-38 であるが、1 個の時間刻みの計算に要した時間は (7) 式が約 0.755 sec, (8) 式が約 0.030 sec であった。

初期状態としては PST の 7 時における m 個の成分の垂直濃度分布を与える必要がある。差分法では分点間の分布は直線として取扱うことになるので、本研究では 1 次汚染物質の各成分の濃度は $z=z_0$ からはじまって直線的に減少し、 $z=z_1$ で 0 となるものとした。成分 i の分子量を M_i 、柱状空気塊の単位底面積当りの排出量を m_i [g/m²] とすると、これが $0 \leq z \leq H$ の全区間に均一に拡散したとき、1 atm, 25°C における濃度は

$$c_{i,n}^{av} = \frac{m_i}{HM_i} \times 22.4 \times 10^{-3} \times \frac{298}{273} \quad [\text{ppm}] \quad (9)$$

となる。また前に述べたような直角三角形の初期濃度分布に対してはつぎようになる。

$$\begin{aligned} c_{i, in}(z_0) &= 2nc^{av}_{i, in}, \\ c_{i, in}(z_j) &= 0 \quad (j=1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (10)$$

5. 動特性の特徴

前節の方法によって計算した主な成分の時間的変化の一例を Fig. 1 に示す。この時間的変化のパターンはチェンバによる反応実験や大気空間における実測の結果からすでに知られているものと同じ傾向を示している。特に目新しいものではないが、他の初期値に対してもほぼ同様であって、つぎのような特徴を示している。

(1) はじめは主に拡散によって $[\text{NO}]$, $[\text{NO}_2]$, $[\text{HC}]$ が $z=z_0$ では急速に減少し、 $z=z_n$ では急速に増加するが、約 100 分後までにすべての成分の濃度が $z_0 \leq z \leq z_n$ の全区間にわたってほとんど均一になってしまう。

(2) 反応の進行によって $[\text{NO}]$, $[\text{HC}]$ の $z_0 \leq z \leq z_n$ における平均値はいずれも減少しつづけ、 $[\text{NO}_2]$ のそれははじめ増加した後、減少に転ずる。 $[\text{NO}_2]$ の平均値が最大に達した頃から $[\text{O}_3]$ と $[\text{PAN}]$ が急増しはじめ、 $[\text{O}_3]$ は最大値を経て減少に転ずるが、 $[\text{PAN}]$ は一定値に漸近していく。

このような時間的変化のパターン自体は各種の要因が変化してもあまり変化するものではない。しかし反応進行の程度とその速さは大幅に変化する。そこで本研究では反応進行度および反応進行速度の指標としてそれぞれオゾン濃度の最大値 $[\text{O}_3]_{\max}$ およびその最大値が現われる時刻 $t_{\max}$ をとり、これらが制御できる

要因である $[\text{NO}_x]$ と $[\text{HC}]$ の初期値の変化に伴ってどのように変化するかを調べてみた。 $[\text{O}_3]_{\max}$ および $t_{\max}$ の値としては $z=z_0$ におけるものをとることにしたが、ほとんどの場合においてオゾン濃度の最大値が現われるのは全区間が均一濃度になった後であった。また制御できない要因は一定に保ったが、その変化の影響はほぼ類推できるし、また条件さえ指定されれば計算することもできるものである。

PST の 7 時における $[\text{NO}_x]$ と $[\text{HC}]$ の値として $z_0 \leq z \leq z_1$ の区間に直角三角形の分布をもつ種々の値を与えて、 $z=z_0$ における $[\text{O}_3]_{\max}$ と $t_{\max}$ を求め、つぎに等高線作図プログラムを用いてそれぞれの等高線を XY プロットに描かせた。座標軸には 1 次汚染物質が直ちに全区間に均一に拡散したと仮定したときの初期濃度 $[\text{NO}_x]^{av}_{in}$, $[\text{HC}]^{av}_{in}$ をとることにした。結果を Fig. 2(a), (b) に示す。 $D(z)$ は風速の増加とともに大きくなるが、その影響を見るために $D(z) \rightarrow \infty$ の場合についても計算を行ってみた。その結果を Fig. 3(a), (b) に示す。この場合には $z_0 \leq z \leq z_n$ における 1 次汚染物質の濃度は直ちに均一になってしまうから最初から (8) 式を用いることができる。なお Fig. 2, 3 のいずれにおいても地表面上における NO_x および HC の初期値は $20[\text{NO}_x]^{av}_{in}$ および $20[\text{HC}]^{av}_{in}$ にとられている。また Fig. 2(b) および 3(b) における 17 時の等高線はオゾン濃度が 17 時においてそれまでの最高値を示すことを表わしている。

Fig. 2 および 3 において $[\text{NO}_x]^{av}_{in} + [\text{HC}]^{av}_{in} =$ 一定の直線（こう配 -1 の直線）上では 1 次汚染物質の排出総量が一定である。このことに注意すると光化学スモッグの動特性はつぎのような特徴をもっていることがわかる。

(1) 1 次汚染物質の排出総量を一定に保ちながら $[\text{HC}]^{av}_{in}/[\text{NO}_x]^{av}_{in}$ 比を変化させていくと、 $[\text{O}_3]_{\max}$ はしだいに増加して最大値に達した後、減少に転ずる。排出総量の増加とともにこの最大値は増大し、かつ最大値を与える $[\text{HC}]^{av}_{in}/[\text{NO}_x]^{av}_{in}$ 比は減少していく。

(2) 1 次汚染物質の排出総量を一定に保ちながら $[\text{HC}]^{av}_{in}/[\text{NO}_x]^{av}_{in}$ 比を変化させていくと、 $t_{\max}$ はしだいに増加して最大値に達した後、減少に転ずる。 $t_{\max}$ の最大値を与える比の値は排出総量の増加とともに小さくなり、かつ $[\text{O}_3]_{\max}$ を最大にする比の値より小さい。

(3) 風速が 1 m/sec 以上の範囲では $[\text{O}_3]_{\max}$ および $t_{\max}$ が $D(z)$ によって受ける影響は小さい。

(4) $[\text{O}_3]_{\max}$ および $t_{\max}$ の値は $[\text{NO}_x]^{av}_{in}$ および $[\text{HC}]^{av}_{in}$ の値が与えられるとほぼ決まってしまう、

Fig. 1 Photochemical smog dynamics ($[\text{NO}_x]^{av}_{in} = 0.5$ ppm, $[\text{HC}]^{av}_{in} = 1.5$ ppm, wind velocity = 1 m/sec, $H = 180$ m)

Fig. 2 Contour curves of $[O_3]_{\max}$ and $t_{\max}$ (wind velocity = 1 m/sec, $H = 180$ m)

Fig. 3 Contour curves of $[O_3]_{\max}$ and $t_{\max}$ ($D(z) \rightarrow \infty$, $H = 180$ m)

後者は無風状態の期間に排出される 1 次汚染物質の総量が多いほど、また最低逆転層底の高さが低いほど大きくなる。

まず (1) は化学量論的な考察から自明のことであるが、多くの反応の複合反応であるために一定の 1 次汚染物質排出総量に対して $[O_3]_{\max}$ を最大にする $[HC]_{av}/[NO_x]_{av}$ 比は 1 次汚染物質の排出総量によって変化する点に注意を要する。また (2) は従来あまり明らかにされていなかった。(3) は Fig. 2 と 3 の比較から結論づけられるものであるが、拡散の影響を無視してもよいことになるから、これによって動特性計算時間の大幅な短縮が可能になる。

なお $[NO_x]_{av} + [HC]_{av}$ の値が大きくなるにつれて、各成分の時間的変化が速くなるために、時間刻みを短かくとる必要が起こる。この値が 0 ppm に近いところでは時間刻みは 0.5 min で十分であったが、2.5 ppm に近いところでは 0.025 min 程度にとる必

要があった。

6. 制御のための指針

前節で明らかにした光化学スモッグの動特性の特徴から、その制御のためにはつぎの点に注意しなければならないことがわかる。

(1) 1 次汚染物質の排出総量を規制することによって、2 次汚染物質濃度を一定値以下に抑えるためには、その排出総量に対して最低逆転層底の高さが予想される最も低い値で、しかも $[HC]/[NO_x]$ 比が $[O_3]_{\max}$ を最大にする値のときでも、2 次汚染物質濃度が目標の値以下になるようにしなければならない。

(2) 1 次汚染物質の排出総量を前の条件を満足するところまでは抑制することができない場合には、排出される 1 次汚染物質の $[HC]/[NO_x]$ 比が著しく大きい値または著しく小さい値になるようにする必要がある。この場合 Fig. 2(a) または 3(a) の等高線に

- 5) L. G. Wayne, M. Weisburd, R. Danchick and A. Kokin: Final Report-Development of a Simulation Model for Estimating Ground Level Concentrations of Photochemical Pollutants, System Development Corp., Santa Monica, Calif. (1971)
 - 6) T. A. Hecht and J. H. Seinfeld: Development and Validation of a Generalized Mechanism for Photochemical Smog, *Environmental Science and Technology*, 6-1, 47/57 (1972)
 - 7) T. A. Hecht, J. H. Seinfeld and M. C. Dodge: Further Development of Generalized Kinetic Mechanism for Photochemical Smog, *ibid.*, 8-4, 327/339 (1974)
 - 8) P. A. Leighton: *Photochemistry of Air Pollution*, 107, Academic Press (1961)
 - 9) 伊東 彊 自: 大気汚染と制御, 50, 地人書館 (1961)
 - 10) I. Babuška, M. Práger and E. Vitásek: *Numerical Processes in Differential Equations*, 307/313, Wiley (1966)
-