

## 光化学スモッグに関するモデル解析

## Application of multiple regression analysis to photochemical smog

長 島 常 一\* 渋谷 勝 雄\* 古 庄 隆\*\*

Tsunekazu Nagashima, Katsuo Shibuya and Takashi Furusho

## 1 はじめに

光化学スモッグは NO<sub>x</sub>・炭化水素 (HC) 等の一次汚染物質と、温度・湿度・天然光中の紫外線強度等の気象条件に関する諸因子が、相互に複雑に作用し合って発生するものである。

本研究は、過去数年間にわたり移動用光化学スモッグチャンバー車を用いて、各地で環境大気による紫外線照射実験を行った結果をまとめて、対数回帰式により回帰分析を行い、光化学反応により生成されるオゾンと諸因子との関係を明らかにし、オゾン生成の制御等の光化学スモッグ対策のための基礎資料とすることを目的としたものである。

## 2 解析の対象

本研究に用いた測定データは、環境庁の委託事業として著者らが昭和47年度から昭和51年度までの5か年間に、東京湾地域および大阪湾地域で行った紫外線照射実験で得られたものである。

## 3 統計解析法

光化学反応により生成されるオゾンに最も相関があると思われる因子を求めるために、単相関解析および重相関解析を行った。

## 3-1 単相関解析

非メタン炭化水素濃度 (以下 [HC] とする) 区分別による NO<sub>x</sub> 初期濃度 (以下 [NO<sub>x</sub>]<sub>i</sub> とする) とオゾン濃度の増分 (以下 [ΔO<sub>3</sub>] とする), NO<sub>x</sub> 濃度 (以下 [NO<sub>x</sub>] とする) 区分別による非メタン炭化水素初期濃

度 (以下 [HC]<sub>i</sub> とする) と [ΔO<sub>3</sub>], [HC]/[NO<sub>x</sub>] 区分別による [NO<sub>x</sub>]<sub>i</sub>, [HC]<sub>i</sub> と [ΔO<sub>3</sub>] について、それぞれ単相関解析を行った。その際に単回帰式として、

$$[\Delta O_3] = a \cdot [NO_x]_i^b \text{ あるいは } a' \cdot [HC]_i^{b'}$$

なる単相関モデルを仮定し、両辺の常用対数を取り、

$$\log [\Delta O_3] = \log a + b \log [NO_x]_i$$

として、最小二乗法により a, b を求めた。

## 3-2 重相関解析

[ΔO<sub>3</sub>] と最も相関のある因子 [NO<sub>x</sub>]<sub>i</sub> のつぎに相関のある因子を求めるために、[HC]<sub>i</sub>, HC 組成 (A+O, A+O-ベンゼン; A: 芳香族炭化水素, O: オレフィン類炭化水素), 紫外線強度 ([UV]) を因子として加え重相関解析を行った。その際に、重回帰式として単相関解析と同様に、

$$[\Delta O_3] = \alpha [NO_x]_i^\beta [HC]_i^\gamma \dots$$

なる重回帰モデルを仮定し重回帰解析を行った。そして、両辺の常用対数を取り

$$\log [\Delta O_3] = \log \alpha + \beta \log [NO_x]_i + \gamma \log [HC]_i + \dots$$

として、最小二乗法により、α, β, γ... を求めた。

## 4 回帰計算の結果

## 4-1 単相関解析における結果

1) [NO<sub>x</sub>] 区分別による [HC]<sub>i</sub> と [ΔO<sub>3</sub>] の対数一元回帰式を表1に示した。この結果、[HC]<sub>i</sub> と [ΔO<sub>3</sub>] の相関はかなり小さく、とくに [NO<sub>x</sub>] 区分の小さい範囲では点が水平または楕円状に分布し、相関は有意でなかった。

2) [HC] 区分別による [NO<sub>x</sub>]<sub>i</sub> と [ΔO<sub>3</sub>] の対数一元回帰式を表2に示した。この結果、1) の関係に比べて点はおよそ直線に近い状態で分布し、どの区分においても高い相関を示した。

3) [HC]/[NO<sub>x</sub>] 区分別による [NO<sub>x</sub>]<sub>i</sub> と [ΔO<sub>3</sub>] の対数一元回帰式を表3に示した。この結果、[NO<sub>x</sub>]<sub>i</sub> と [ΔO<sub>3</sub>] の関係においてほぼ右上りの有意な関係を示

\* 日本環境衛生センター公害部大気課

Air Pollution Laboratory, Department of Environmental Pollution, Japan Environmental Sanitation Center

\*\* 環境庁大気保全局特殊公害課

Special Pollution Division, Air Quality Bureau, Environment Agency

表 1 NO<sub>x</sub> 区分による [HC]<sub>I</sub>-[ΔO<sub>3</sub>] の相関

NO <sub>x</sub> 区分 (pphm)	回 帰 式	相 関 係 数	試 料 数
0~1.9	$\log [\Delta O_3] = 0.07003 \log [HC]_I + 0.329391$	0.156	15
2.0~4.9	$\log [\Delta O_3] = 0.317916 \log [HC]_I + 0.761574$	0.295	32
5.0~1.9	$\log [\Delta O_3] = 0.179531 \log [HC]_I + 0.919700$	0.234	24
10.0~	$\log [\Delta O_3] = 0.295753 \log [HC]_I + 1.136603$	0.396	16
0~	$\log [\Delta O_3] = 0.501138 \log [HC]_I + 0.841176$	0.506**	87

\*\* 1%有意

表 2 NMHC 区分による [NO<sub>x</sub>]<sub>I</sub>-[ΔO<sub>3</sub>] の相関

NMHC区分 (ppm C)	回 帰 式	相 関 係 数	試 料 数
0~0.40	$\log [\Delta O_3] = 0.708418 \log [NO_x]_I + 0.312749$	0.917**	15
0.41~0.90	$\log [\Delta O_3] = 0.733738 \log [NO_x]_I + 0.302741$	0.631**	31
0.91~1.40	$\log [\Delta O_3] = 0.661059 \log [NO_x]_I + 0.403940$	0.752**	21
1.41~1.90	$\log [\Delta O_3] = 0.793269 \log [NO_x]_I + 0.206125$	0.851**	12
1.91~	$\log [\Delta O_3] = 0.775520 \log [NO_x]_I + 0.340942$	0.604*	8
0~	$\log [\Delta O_3] = 0.721694 \log [NO_x]_I + 0.325707$	0.780**	87

\*\* 1%有意, \* 5%有意

表 3 NMHC/NO<sub>x</sub> 区分による [NO<sub>x</sub>]<sub>I</sub>-[ΔO<sub>3</sub>] の相関

NMHC/NO <sub>x</sub> 区分 (ppmC/pphm)	回 帰 式	相 関 係 数	試 料 数
0~0.09	$\log [\Delta O_3] = 0.703436 \log [NO_x]_I + 0.340302$	0.902**	20
0.1~0.14	$\log [\Delta O_3] = 0.716944 \log [NO_x]_I + 0.340447$	0.906**	16
0.15~0.21	$\log [\Delta O_3] = 0.727462 \log [NO_x]_I + 0.237436$	0.528*	18
0.22~0.40	$\log [\Delta O_3] = 0.361499 \log [NO_x]_I + 0.582184$	0.313	18
0.41~	$\log [\Delta O_3] = 0.901367 \log [NO_x]_I + 0.282560$	0.801**	15

\*\* 1%有意 \* 5%有意

した。また [HC]/[NO<sub>x</sub>] 区分別の [NO<sub>x</sub>]<sub>I</sub> と [ΔO<sub>3</sub>] の相関関係を図1~図5に示し、回帰式を図示した。

4-2 重相関解析における結果

[ΔO<sub>3</sub>] に最も相関の高い因子・[NO<sub>x</sub>]<sub>I</sub> のつぎの因子として [HC]<sub>I</sub> を加え、[ΔO<sub>3</sub>] について重回帰式を求めたものが、

$$[\Delta O_3] = 2.327 [NO_x]_I^{0.671} [HC]_I^{0.0904} \quad (R = 0.785) \dots (1)$$

である。さらに、実測 [ΔO<sub>3</sub>] 値と (1) 式から計算した [ΔO<sub>3</sub>] 値との比に対して相関関係があると考えられる因子として UV・Dose (紫外線強度×照射時間) または紫外線強度について各々の相関を調べたところ、UV・Dose よりも紫外線強度の方が高い相関を示した。した

がって、紫外線強度を第三番目の因子として付け加えて重回帰式を求めたものが、

$$[\Delta O_3] = 1.671 [NO_x]_I^{0.676} [HC]_I^{0.0749} [UV]^{0.145} \quad (R = 0.787) \dots (2)$$

であるが、重相関係数はあまりよくなかった。

(1) 式について NO<sub>x</sub> と非メタン炭化水素の初期濃度を代入して [ΔO<sub>3</sub>] を計算して、その計算値と実測値の対比を図6に示した、また、(2) 式について NO<sub>x</sub> と非メタン炭化水素の初期濃度と紫外線強度の測定値を代入して [ΔO<sub>3</sub>] を計算し、その計算値と実測値との対比を図7に示した。これらの図を比較すると図6よりも図7の方が低濃度域において相関がよくなってきている。図8に NO<sub>x</sub> および非メタン炭化水素の初期濃度に対する

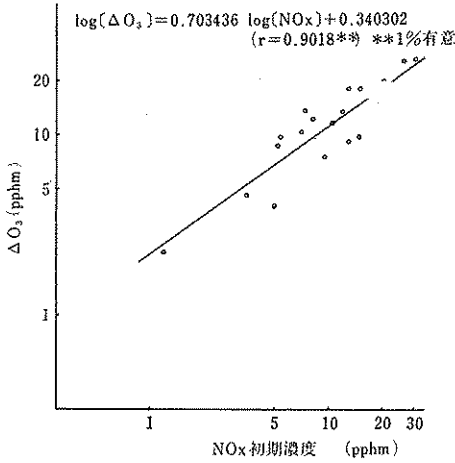


図1 NO<sub>x</sub> 初期濃度と ΔO<sub>3</sub> の関係 (NMHC/NO<sub>x</sub> 0~0.09 ppmC/pphm)

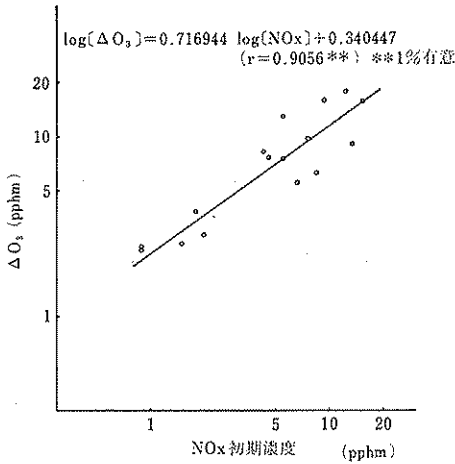


図2 NO<sub>x</sub> 初期濃度と ΔO<sub>3</sub> の関係 (NHMC/NO<sub>x</sub> 0.10~0.14 ppmC/pphm)

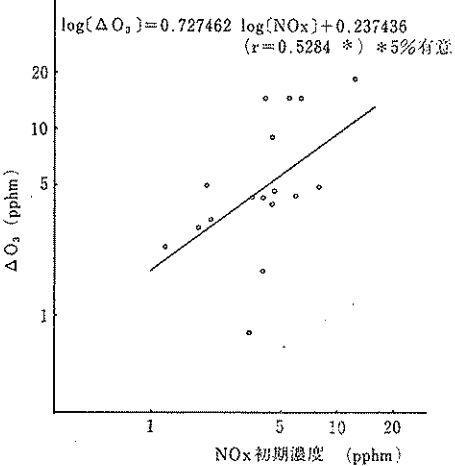


図3 NO<sub>x</sub> 初期濃度と ΔO<sub>3</sub> の関係 (NMHC/NO<sub>x</sub> 0.15~0.21 ppmC/pphm)

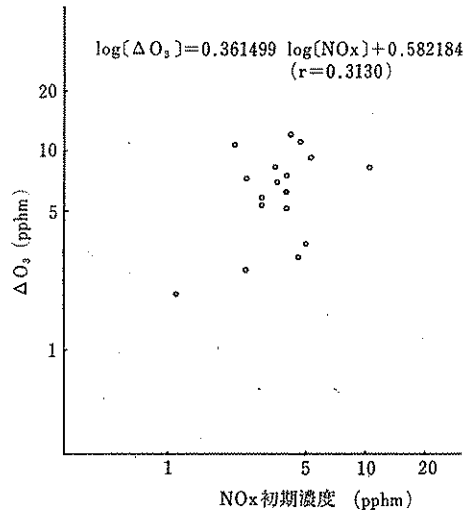


図4 NO<sub>x</sub> 初期濃度と ΔO<sub>3</sub> の関係 (NMHC/NO<sub>x</sub> 0.22~0.40 ppmC/pphm)

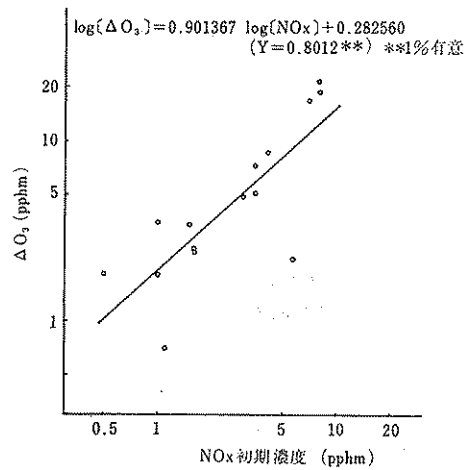


図5 NO<sub>x</sub> 初期濃度と ΔO<sub>3</sub> の関係 (NMHC/NO<sub>x</sub> 0.41~ ppmC/pphm)

[ΔO<sub>3</sub>] の実測値と (1) 式より求めた等 [ΔO<sub>3</sub>] 曲線を示した。

つぎに、炭化水素の初期の組成について分析した実験データについて、炭化水素のうち活性が高いといわれているオレフィン類炭化水素と、芳香族炭化水素の成分ごとの測定値の総計を非メタン炭化水素濃度として [NO<sub>x</sub>]<sub>I</sub> のつぎの因子として加え重回帰分析を行った結果は、

$$[\Delta O_3] = 2.210 [NO_x]_I^{0.702} [A+O]_I^{0.0965} \quad (R=0.807) \dots (3)$$

ただし [A+O]<sub>I</sub> : オレフィン類炭化水素と芳香族炭化水素の初期濃度の合計

であ  
ま  
いる  
帰分  
[Δ  
た]

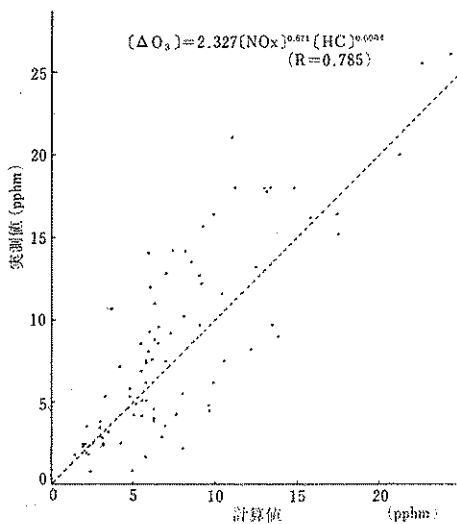


図 6  $[\Delta O_3]$  の回帰式による計算値と実測値の対比

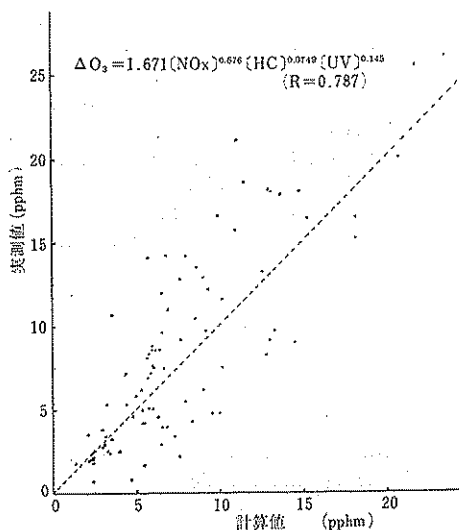


図 7  $[\Delta O_3]$  の回帰式による計算値と実測値の対比

であった。

また、芳香族炭化水素のうちで安定であるといわれているベンゼンをのぞいた炭化水素を因子として加え重回帰分析を行った結果は

$$[\Delta O_3] = 2.099 [\text{NOx}]_I^{0.715} [\text{A+O-ベンゼン}]_I^{0.0674} \quad (R=0.805) \dots (4)$$

ただし  $[\text{A+O-ベンゼン}]_I$ : オレフィン類炭化水素とベンゼンをのぞいた芳香族炭化水素の初期濃度の合計

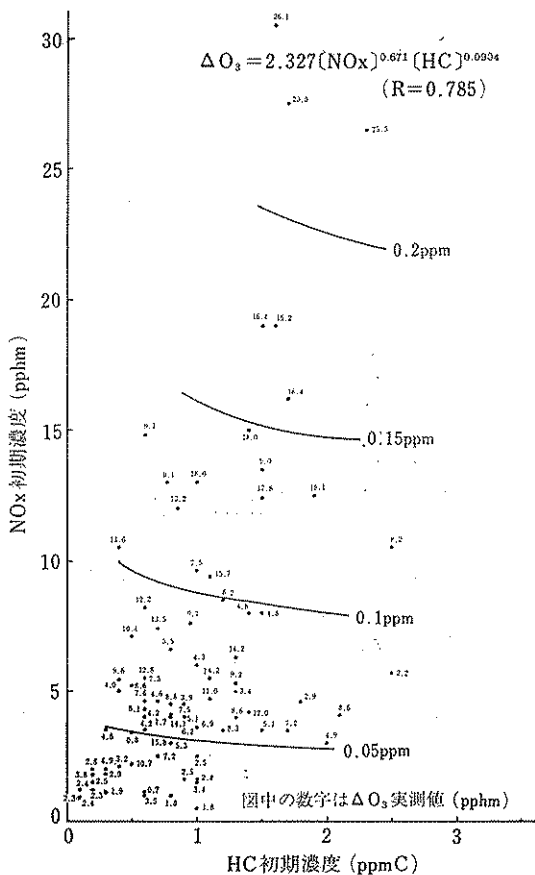


図 8  $[\text{NOx}]_I, [\text{HC}]_I, [\Delta O_3]$  の関係と等  $\Delta O_3$  曲線

であった。

(3), (4) 式について、前と同様に  $[\Delta O_3]$  の計算値と実測値の対比を図 9, 図 10 に示した。これらの図を図 6, 図 7 と比較すると、 $[\Delta O_3]$  の実測値と計算値との対比が低濃度域でさらによくなってきていることがわかる。

(3), (4) 式と (1), (2) 式を比較すると、重相関係数はかなりよくなってきている。これは  $[\text{HC}]_I$  を  $[\Delta O_3]$  の因子として考えた場合には、非メタン炭化水素中の活性の高いオレフィン類炭化水素や芳香族炭化水素の濃度を考慮する必要があることを示唆している。

### 5 ま と め

これまでの統計解析から、 $[\Delta O_3]$  を  $[\text{NOx}]_I, [\text{A+O}]_I, [\text{A+O-ベンゼン}]_I$ , 紫外線強度等の関数として表わすことにより、数量的な判断の基礎的な確立を試みた。

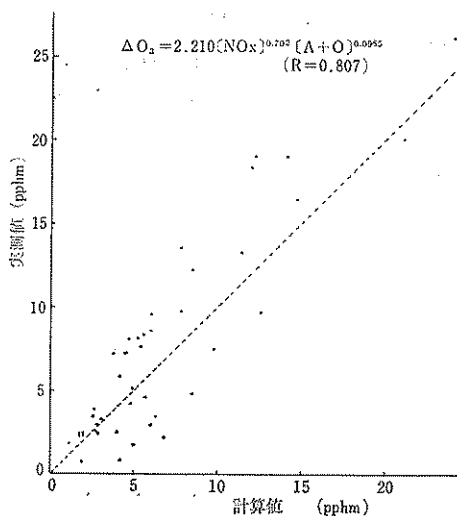


図9  $[\Delta O_3]$  の回帰式による計算値と実測値の対比

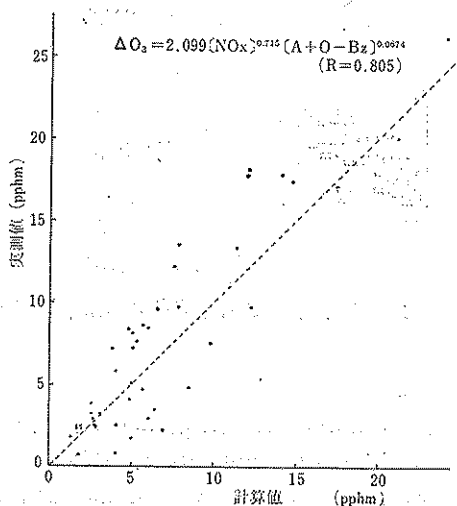


図10  $[\Delta O_3]$  の回帰式による計算値と実測値の対比

その結果、オゾン生成に関与する物質として、単相関解析により、 $[\text{NO}_x]_I$  が第一の因子であることがわかった。しかし、 $[\text{NO}_x]_I$  だけではオゾン生成に関しては十分に説明することができなかった。そこで、重回関解析を行い、非メタン炭化水素中のオレフィン類炭化水素や

ベンゼンを除いた芳香族炭化水素の初期濃度が  $[\text{NO}_x]_I$  のつぎの因子であることがわかった。また、紫外線強度を因子として加え重回関解析を行ったが、有効な因子とはならなかった。これは、今回使用した実験データ（チャンパー内に設置してある紫外線主検知器による測定値）に問題があるのではないかとと思われる。

また、 $[\Delta O_3]$  の計算値と実測値との差が大きい実験例がみられることから、今後の調査により原因を追求する必要がある。また、統計解析において、データの分類・因子の選定と組合せ、他の重回帰モデル等についてもさらに検討を加える余知があるものと思われる。

なお、本研究は環境庁の委託により行ったものをまとめたものであり、調査・解析にあたり、御指導を賜った移動用光化学スモッグチャンパー分科会の各委員の方々に深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) Environment Agency: Results of smog chamber studies in Japan, 1976.
- 2) 塩谷 実・浅野長一郎: 多変量解析論, 1967.
- 3) 土木学会: 土木学会論文報告書, No. 258, 1977.
- 4) 日本環境衛生センター・環境庁: 移動用光化学スモッグチャンパー調査報告書, 昭和47年度から昭和51年度までの8編.
- 5) 日本環境衛生センター・環境庁: 移動用光化学スモッグチャンパー調査総合解析, 1976.

#### Summary

The primary pollutants, such as  $\text{NO}_x$  and HC, interact intricately one another with environmental conditions such as temperature, humidity, wind, ultra violet intensity and so on, and the result inducing photochemical smog. In order to make clear the relationship between ozone caused by photochemical reactions and the surrounding miscellaneous environmental parameters, multiple regression analysis was studied and a ozone-precursor relationship was examined.

As the results, statistical analysis suggested that the quantity of ozone induced was represented as functions of  $\text{NO}_x$ , HC and UV intensity.