

■ 研究論文 ■

都市大気中 N_2O 濃度の連続モニタリングデータを用いた時系列解析Timing Analysis of Continuous Monitoring Data of N_2O Concentration in the Urban Atmosphere

鎌田 祐一*・松波 有高**・北川 邦行***

Yuichi Kamata Aritaka Matsunami Kuniyuki Kitagawa

新井 紀男****・古畑 朋彦*****

Norio Arai Tomohiko Furuhata

(原稿受付日1997年8月7日, 受理日1998年2月3日)

Abstract

We report the results of a temporal variability analysis of N_2O concentration from January 1st to December 31st in the urban atmosphere, at Nagoya University in 1996.

A power spectrum obtained by a FFT(Fast Fourier Transform)roughly shows $1/f$ dependence, except for several particular periodic components. One of them is a group of several peaks like quasi-periodic structure around 3 days(2~5 day).

To search for periodic components more clearly, we tried a folding-method in a frequency range equivalent to 1-10 day periods. As a result, no periodicity was explicitly detected. To minimize the effect of quasi-periodic components with large amplitude, quiescent data during January in 1996 were used. Consequently, a significant periodicity at 1 day was discovered with a small amplitude(~1%). A minimum and a maximum appear at around 9 o'clock in the morning and in the evening, respectively, which suggests correlation with human activities. However, the small amplitude implies that the effects of human activity and temperature difference between day and night, on change in N_2O concentration, are relatively small, because the dominant temporal fluctuation show much larger amplitudes above 10%. Hence, the primary process which affects N_2O concentration involves such meteorological process as wind or rain.

1. はじめに

環境破壊ガスとして知られているフロンや二酸化炭素の大気中濃度のモニタリング及び解析は世界中で行われている。しかしながら、亜酸化窒素(N_2O)は二酸化炭素に比べて、1分子当たりでは数百倍も強い地球温暖化への寄与があり、フロンと同様にオゾン層破壊にも寄与しているにも関わらず、未だにあまり研究されていない。これは、大気中の濃度が二酸化炭素の $1/1000$ と低いため、測定が技術的に困難な事もその要因の一つと考えられる。

最近の新井ら(1994, 1997)の研究によって^{1), 2)}, 日本における N_2O の大気中濃度の上昇率は、一般に

認識されている年率 $0.2\sim 0.3\%$ と比較して数倍以上である事が判明した。この事は地球環境への影響が現在の予想よりはるかに進行している事を示しており、その意味で今後この様な亜酸化窒素のモニタリングが非常に重要な役割を示すと考えられる。

さらに、 N_2O は難分解性を示す安定な物質であり、汚染の程度を知る良いトレーサーになると期待される。

新井ら(1997)のデータは気象庁が測定を行っている岩手県の綾里(北緯東経= $39.02N, 141.80E$)のものであり、都市部特有の移動発生源等の人為的な影響は受けにくいものと予想される。一方、本研究で解析をしたデータの取得地点は名古屋市東部(北緯東経= $39.04N, 136.58E$)のものであり、 N_2O の濃度も高いと考えられ人為的要因を含んだ複雑な変動をする事が予想される。当然の事ながら、これらの時間的変動に対しては、その物理的要因があり、個々の変動を特定する事ができれば、その原因を推定する事が可能である。

*名古屋大学高温エネルギー変換研究センター非常勤研究員

** " " 技官

*** " " 助教授

**** " " 教授

***** " " 助手

この様な観点から、本報告では1996年の1年間のデータを用いた名古屋市東部における観測データに対して行った時系列解析の結果を報告する。

2. 時系列解析の手法について

本研究では以下に示す高速フーリエ変換 (FFT) 法とフォルディング法の二つの解析を試みた。前者は最も一般的な時系列解析法であるが、後者は一般的には余り知られていない方法である。ここでは、これら二つの解析法を N_0 の時間変化に適用する場合の問題と解析結果で得られた $1/f$ 型スペクトルについての簡単な解説のみを行う。

2.1 パワースペクトル (FFT)

パワースペクトルは、複雑な時間変化をする系に対して周期性を明確に検出、推定する事の難しい量である。これは、フーリエ変換がもともと連続無限領域に対して定義されており、実際の有限の観測データを取り扱う場合はデータの離散性、雑音の存在などが、推定に大きな影響を与えるからである。しかしながら、変動の全体的な性質を定性的に知るには有用である。

適切なパワースペクトルを得るためには、いくつもの解析上のテクニックがあるが、推定の安定化を目的としたもので全データのスペクトルに適当な重みの移動平均 (スムージング) をとって平滑化する方法がある。この方法はスペクトル中に特徴的な周期構造がある場合に効果的である。

本研究では、全時系列データの移動平均処理 (スムージング) をする事により高周波成分をカットした後、このデータを用いて解析し、さらに周期構造を明確にするため、パワースペクトルについても移動平均を行った。

2.2 フォルディング法

フォルディング法による周期探査は、X線天文学の分野で、ほとんど変化のない時系列データから、微弱な周期性を検出する場合に一般的に用いられる方法である³⁾。

ある誤差をもつ時系列データが一定 (時間依存性がない) で、その統計誤差がポアソン分布に従うと仮定した場合、その有意性は統計量 χ^2 で、

$$\chi_r^2 = \sum (x - x_0)^2 / \sigma^2 / \text{dof}$$

$$\text{dof} = N - 1$$

の様に表示す事ができ、ここで χ^2 の大小は有意性の大小に対応している。ここで、 x は任意の観測量、 x_0 はその平均、 σ は標準偏差、 N はデータ点の数で、

dofは自由度である。自由度はこの場合、時系列データを一定値と仮定して検定するため、データ点数 N からパラメータの自由度1を引いた値となる。フォルディングは、任意の周期を仮定して、その周期を任意の位相に分割して、各位相毎に全データを重ね合わせてゆき、その周期を変化させる事により、 χ_r^2 の増減から特定の周期を探索する技法である。つまり、亜酸化窒素データの場合、 N 個の位相におけるデータ点がある周期 T 毎に足しあわせてゆく事により、最終的に N 個の積算されたデータ点ができる。この N 個のデータ点について上式で表されるような χ^2 を求める事ができる。もし、時系列データがまったく変動しない一定値であり、ポアソン分布に従ったゆらぎのみをもつとすると、重ね合わせた結果 χ_r^2 の期待値は1となる。逆に特徴的な周期変動があれば、 χ_r^2 の値はその特定の周期で重ね合わせる毎に増幅されていき、ピークが現れる。このピークを探す事によって周期を特定する事ができる。

この方法の特徴は、特に複雑な周期変動を伴う場合に有効であるが、周波数成分の大局的な議論には適していない。パワースペクトルは変動の振幅と周波数を同時に見渡す事ができるが、フォルディングでは、まず周期を探した後に、その周期で重ね合わせて周期変動のパターンを見るという2段階を踏む必要がある。

2.3 $1/f$ ゆらぎの定性的解釈

通常、電圧の揺らぎを測定した場合、その測定時間は電子の平均衝突時間に対して十分長いので、低周波領域のみを観察する事になり、すべて白色スペクトルになると考えて差し支えない。ところが、J. B. Johnsonは、1918年にShottokyによって発見された、ショット雑音 (真空管の陰極線から電子が不規則に飛び出す事により、電流または電圧がゆらぐ現象) を研究して、その揺らぎの周波数成分が白色スペクトルを示さず、 $1/f$ 型を示す事を発見した。この $1/f$ ゆらぎは熱平衡状態では観測不可能であり、これ以降この $1/f$ ゆらぎの研究が様々な対象について行われた。

1975年にはVossとClarkeらが音楽が $1/f$ ゆらぎとしての性質をもつ事を示し⁴⁾ 1976年にはMushaとHiguchiらが高速道路の車の流れが同様に $1/f$ ゆらぎを示す事を発見した⁵⁾。現在では、電車の揺れ、心臓の鼓動、絵画の描画パターン、気象現象 (気温、気圧、台風等) などあらゆる現象にこの $1/f$ 型ゆらぎが現れる事が分かっているが、いまだにその原因は

分かっていない。

1/fゆらぎは、散逸的なものと非散逸的なものがあらゆるスケールで半々に混じりあったものである。これは、現実の世界では定常的な状態というものも存在せず、いつも過渡的である事に起因する。前述の抵抗の両端電圧の例で、電流を流しても流さなくても抵抗の値が1/fゆらぎを示す事から、電流を流す事が1/fゆらぎの発生原因ではない。これは、抵抗値のゆらぎに関する記憶がかなり長い時間持続している事を意味している。通常、熱雑音の様に単純な統計的性質によって記述できる定常的な雑音成分は時間依存性を持たないが、これに対して1/fゆらぎの成分は、過去の情報を十分消去できずに、長時間にわたって時間に対して相関が残る事に起因すると考えられている。

3. 測定装置

観測点は名古屋市内東部に位置する、名古屋大学内におけるサンプルを、島津GC-14Bガスクロマトグラフィ⁶⁾を用いた電子捕獲検出器によって行った(図-1)。この装置は自動化されたモニターで、1時間毎に1日24点の観測が行われた。また大気のスAMPLINGは地上約5メートルの地点で採取し、サンプルチューブを通して導入し定量したものである⁷⁾。

図-1中の装置において、大気はSAMPLINGポンプ(P)により吸引され計量管であるSAMPLERで3ml計量される。バルブ(V1)が実線から波線位置に切り替わり、サンプルはプレカラム(PC)に導入

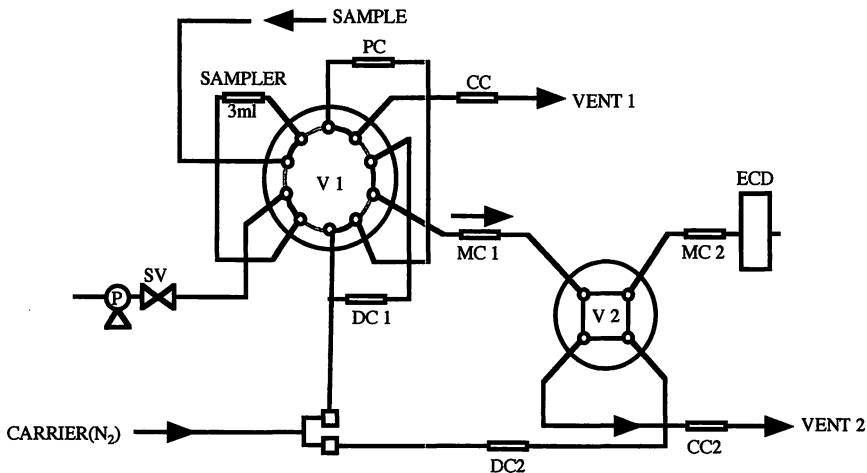
される。空気、CO₂、N₂OがPCからメインカラム1(MC1)に移行した時点でV1は実線にもどりの時水分が系外へ排出される。一方N₂Oを含む成分はMC1で溶出の早い空気と分離され、空気はチョークカラム(CC2)を通り系外へ排出される(V2は波線位置)。その後V2が実線位置に切り替わり、CO₂とN₂OがMC2へ送られ分離してECD(electron capture detector)で検出される。

この様にして得られたデータの内、1日24回の測定における変動の振幅が+/-10%以内のものを取捨選択し、本報告ではそれらのデータに対して時系列解析を行った。

4. 結果と考察

大気汚染の度合のトレーサーとなる、N₂Oの大気中のモル比の1996年の一年間の変動履歴データを用いて、時系列解析を行った。データは1996年1月1日～12月31日の期間、1時間毎に測定されたもので、測定された全期間の70%をカバーしている。

図-2は一年間のN₂Oの濃度の時間変化を示している。横軸は1996年1月1日からの日数を、縦軸はN₂O濃度[ppb]を表わす。1データ点は1日の平均値を用いており、誤差は統計誤差のみを考慮して表示してある(4.1参照)。7-8月に非常に大きな増加変動が見られるが、それ以外の期間については、長時間継続する様な大変動もなく、比較的安定している。この1996年7-8月期の爆発的な増加ピークを除いたデータを



V1 : 10way-rotary valve V2 : 4 way-rataly valve PC : Pre Column MC : Main Column DC : Dummy Colum
CC : Choke Column SV : Solenoid Valve

図-1 N₂Oモニタリング装置

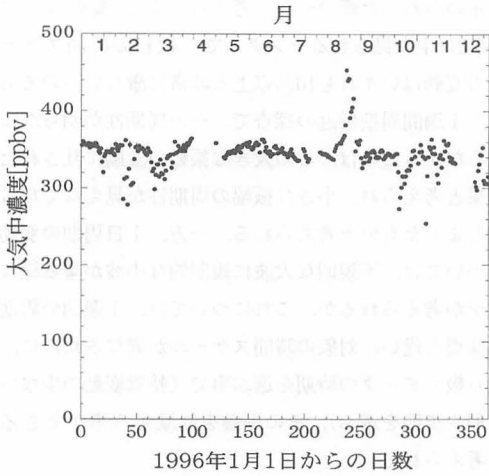


図-2 大気中N₂O濃度の1996年における変動曲線

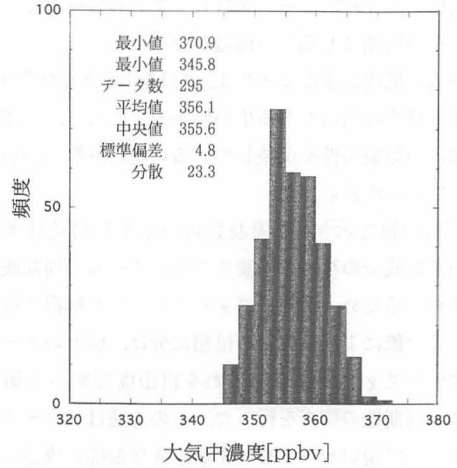


図-3 安定期(1996年1月1日~15日)における測定値の分散

用いて、高速フーリエ変換 (FFT)、フォールディング解析を行った。

解析に用いたソフトは、アメリカ航空宇宙局/ゴダード宇宙飛行センターのX線天体物理学のソフトウェア開発チームによって開発された、XANADU/XRONOS4.0.2である。

4.1 誤差解析

変動の有意性やフォールディング解析において用いられる、各データ点の誤差を見積もる必要がある。誤差の中には系統誤差及び統計誤差が含まれるが、ここではこれらのデータがポアソン分布に従う統計誤差のみを伴うものと仮定した。ポアソン分布の場合、観測量 m と標準偏差 σ の間には、

$$\sigma = \sqrt{\mu}$$

が成り立つ。1996年1月1日~15日までの1996年の1年間で最も安定した期間の時系列データに対して、前述の仮定の下に誤差を評価した結果が図-3である。その結果、平均値356.1ppbに対して、4.8ppbの誤差(〜1.3%)が求められた。

数学的には厳密ではないが、この様な処理で得られた誤差を各データ点について求めた後、以下の時系列解析を行った。また、誤差伝搬もポアソン分布を仮定して行った。

4.2 パワースペクトル

図-4はFFT解析によって得られたパワースペクトルに4データ点での移動平均をかけたものである。7-8月期の異常増加期を除いたデータを使用しており、横軸は周波数 [Hz]、縦軸はパワースペクトル密度を表す。図からは、全体の形状はべき-1のpower-law

でよく再現されるとともに、二つの目立った構造がある事がわかる。

1/f型については、前述の様なショットキーノイズに対応した移動発生源の流量の変化と、大気変動(気温、気圧、温度等)との両方に起因する可能性を示唆する。N₂Oの変動が、自動車の排気ガスに影響されるとすれば、前述の様に、自動車の流れが1/fの性質を示す事から、このパワースペクトルを定性的に理解する事ができる。ただし、これ以外に気象変動も同様に1/fの性質を示すので、単純に原因を突き止める事はできないので、これと別に人為的な周期性を探索してこれらを分離する必要がある。

目立ったピークの内、高周波側のピークは1日周期

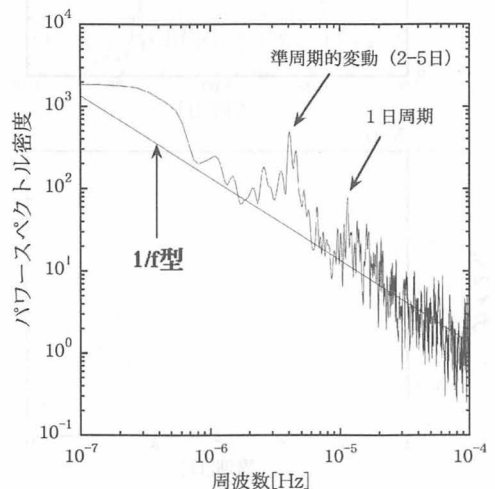


図-4 パワースペクトル

に対応し、比較的シャープなピークとして見えているが、その周囲にも細かい構造が存在する。

一方、低周波側のピークは2.85日を中心とした広がった準周期的な構造がある事がわかる。これは、三寒四温などの気象条件を反映している可能性が考えられる。

4.3 フォールディング

FFT解析で示された周波数毎の細かい構造は多くの周波数成分の存在を示唆するが、これらの周期成分を探索するため、前述のフォールディング解析を行った。この際に1周期は16の位相に分け、個々のデータ点について χ^2 を計算し、これを自由度で割った値を元に、周期性の探索を行った。この方法はパワースペクトル上で鋭いピークを示すが小さな振幅の成分に対してその威力を発揮する。その様な意味において、人為的な周期性を考慮し、(1) 1日、(2) 1週間の2通りの周期付近を探索した。(1)は朝晩の移動発生源の流量および昼夜の温度差等を、(2)は週末とそれ以外でのこれらの増減が反映される可能性があると考えられる。

図-5はそれらの探索の結果で、横軸は周期[日]で縦軸は χ_r^2 を表わす。図からは明らかなピークは見られなかった(不規則な細かいピークは、離散的なデータ

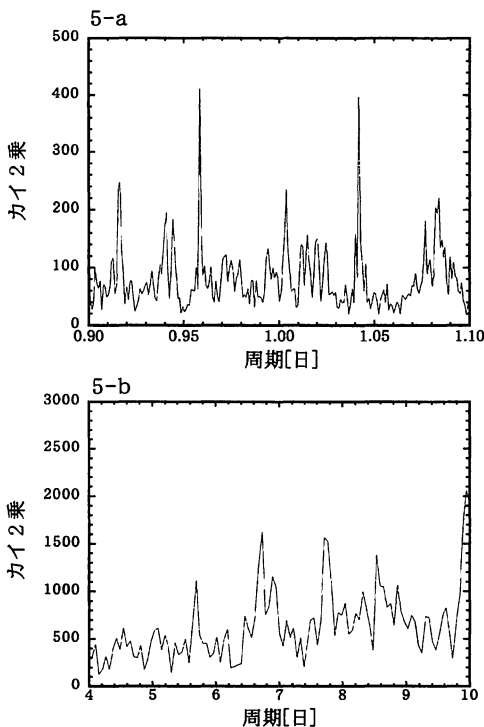
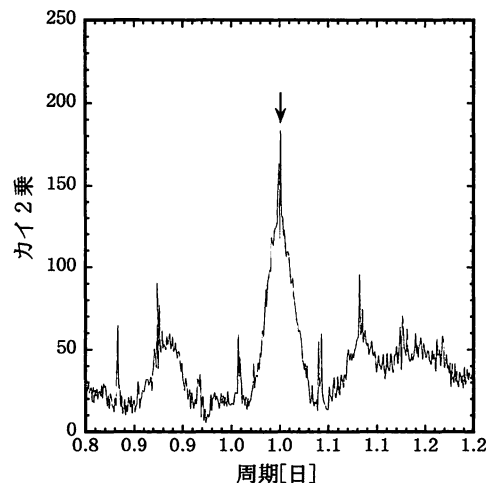


図-5 フォールディング法による周期探索の結果

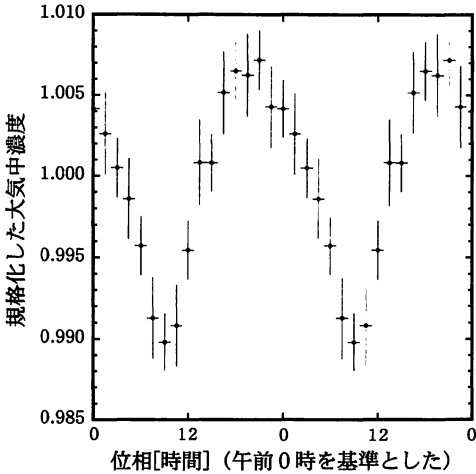
と重ね合わせた際の干渉と考えられる)。変動カーブ(図-2)中に見られるランダムで、数日の時間スケールの変動はいずれも10%以上と非常に激しいものである。1週間周期付近の探索で、その周期性が明らかにならなかったのは、この大きな振幅の変動に乱された結果と考えられ、小さな振幅の周期性が見えなくなってしまったものと考えられる。一方、1日周期の変動については、不規則な大波に規則的な小波が乗る様な状況が考えられるが、これについては、1週間の周期性探索と違い、対象の時間スケールが異なるために、取り扱うデータの時期を選ぶ事で(特異変動の少ない時期や季節を選ぶ)、その影響を削減する事ができると考えられる。

この事から、1996年1月の1カ月間の変動の、振幅が小さく大きな特異変動が見られない時期に限ってフォールディング探索を行ったのが図-6である。ここで、横軸は周期[日]で縦軸は χ_r^2 を表わす。これを見ると、24時間のところにははっきりとした対称性のよいピークが見られる事がわかる。この周期で重ね合わせたのが図-7である。横軸は2周期分(2日分)の時間を表わし、縦軸は平均値で規格化した N_2O 濃度である。重ね合わせの際の誤差伝搬(相対誤差は二乗和で伝搬すると仮定)については、ポアソン分布を仮定して求めた統計誤差のみを表示してある。1データ点は1.5時間に対応する。

この図からその振幅が1%程度と小さい事がわかるが、朝8-9時頃で最小となり夜8-9時でピークを示す様な周期変動がみてとれる。



(長周期の大きな振幅の変動のない1996年1月のみ)
図-6 フォールディング法による周期探索の結果



(1996年1月のみ使用)

図-7 1日周期で重ね合わせた変動曲線

これから、ラッシュアワー時の移動発生源の増減と昼夜の温度変化による N_2O の濃度変化への影響は、他の特異変動の10%以上と比較して、非常に小さいと考えられる。昼夜の温度変化による振幅が小さいことから、全体を通してみられる、振幅の大きな変動パターンは、何らかの固定発生源と関係した風向きによる影響が主な原因である事と考えられる。

また、この名古屋市内の平均値である350ppbは岩手県綾里に比べて20-30ppb多い。この差は1日周期の振幅、数ppbと比較して十分大きく、都市部全体での N_2O の定常的な発生源（移動発生源および固定発生源）が農村部に比べて多い事を意味している。

5. 結言

名古屋市東部の都市部での亜酸化窒素の大気中濃度の1996年1年のデータについて、FFT解析およびフォー

ルディング法を用いた時系列解析を行った。その結果、前者からは全体の変動パターンは $1/f$ 型となり、気象変動と移動発生源の流量の変化等の人為的な影響との区別はつかなかったが、3日程度の準周期的変動の存在が確認された。一方、フォルディング法によって得られた1日周期の変動の振幅は1%で、午前9時頃に最小となり、午後9時頃最大となる事がわかった。このような手法は亜酸化窒素に限らず、その他の大気汚染物質の時系列データにも適用できるだろう。

異常ピークおよび変動曲線に見られた大きな増減のデータについては、気象データとの相関を検討中である。

謝辞

解析ソフトを開発した、アメリカ航空宇宙局/ゴダード宇宙飛行センターのX線天体物理学のソフトウェア開発チームのメンバー、また解析に際してワークステーションを使用させて頂いた、名古屋大学理学研究科素粒子宇宙物理学専攻U研X線グループに対して、ここに深い感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Arai, N. 1994 J. Institute of Energy, 67, p61-69
- 2) Arai, N., Matsunami, A., Matsumoto, K., Kitagawa, K., Kobayashi, N., and Asai, K. . 1997 Anal. Comm. 34, p205-206
- 3) 土井恒成 数理科学 (1983) 244号, p7~15
- 4) Voss, R. F. and Clarke, J. 1975 Nature 258, p317-318
- 5) Musha, T. and Higuchi, H. 1976 Japan J. Appl. Phys. 15, p1271-1275
- 6) 島津アプリケーションニュース1995 No.G161
- 7) Matsunami, A., Kitagawa, K., Asai, K., Kobayashi, N., Arai, N., and Matsumoto, K. 1997 J. Spectrosc. Soc. Japan 46, p16-19

