

#### (4) 都市大気環境への影響評価および対策に関する研究

研究代表者

北海道大学工学部 太田幸雄

北海道大学工学部

太田幸雄・村尾直人

平成2-4年度合計予算額 9,387千円

#### [要旨]

本研究では、地球温暖化の都市大気環境への影響評価に関して、「地球温暖化、および、それと並行して進むと予想される地球規模の大気環境の変化と都市大気と様々な相互影響」という視点から、気温上昇による直接影響とともに、様々な間接影響をもたらすと考えられる対流圏オゾンの増加に関する観測とモデル計算を行った。観測結果からは、都市大気の組成が地表近くの発生源だけではなく、都市境界層上端のオゾンやPAN濃度にも依存していることが明らかになった。また、観測結果をふまえて、都市環境の将来予測とそれに基づく大気汚染物質の排出量削減計画の立案を目的とした大気輸送・化学モデルの構築を行い、地域規模あるいは対流圏全般といった広域的な空間スケールで起こるオゾンやPANの濃度変動について検討を行った。さらに、それまでの測定結果を利用して計算結果の妥当性の検討を行った。

#### [キーワード]

都市大気汚染、PAN、対流圏化学・輸送モデル、対流圏オゾン

#### 1. 序

地球の温暖化に伴い、都市の大気環境も大きな影響を受けることが予想される。すなわち、都市の気温の上昇は、都市大気中で起こる様々な反応の速度を増加させるだけでなく、冷房需要の増大等によってエネルギー使用量が増大し、大気汚染の激化、長時間化、広域化が心配される。さらに、温暖化の結果あるいはそれと並行して進むと予想される地球規模の大気環境の変化は、都市大気と様々な相互影響を持つものと考えられる。たとえば、欧州では対流圏オゾンの増加傾向（年率1%）が観測されているが、対流圏オゾンが都市のNO<sub>2</sub>問題に大きく関与していることが知られている。したがって、地球温暖化の都市大気環境への影響を考える場合、気温上昇による直接影響だけではなく、様々な間接影響を考慮する必要があり、それらを総合的に判断してゆくことが肝要であると考えられる。

#### 2. 目的

地球温暖化の都市大気環境への影響を評価し、より効果的な対策を検討するため、本研究では以下に示す課題の設定を行った。

- (1) 気温の変化に伴う都市大気反応系のふるまいに関する予測・評価
- (2) 地球温暖化に伴う電力およびエネルギー需要の変動による一次汚染物質排出量の増大に伴う対流圏オゾン濃度の増加予測とその都市大気環境への影響評価

### (3) 都市大気環境の将来予測および汚染物質の排出量の削減計画立案に必要な大気輸送・化学モデルの開発

本研究は、フィールド測定とモデル計算によって、以上の課題を達成しようとするものである。平成2年度には、まずモデル計算によって地球温暖化の直接影響である気温上昇が都市大気環境に及ぼす影響を調べた。次に、対流圏オゾンの都市大気環境に及ぼす影響に関して、硝酸、PAN等の汚染物質の測定及びモデル計算を行った。

気温の上昇の影響に関しては、オゾン濃度の上昇、パーオキシアセチルナイトレート(PAN)濃度の低下が既に指摘されている。このうちPANの濃度低下はその分解速度が温度に大きく依存するためである。しかし、今後の温暖化に伴い、PANを生成する都市内の汚染物質濃度が増加することも考えられ、将来的な変動を理解するためには、PAN濃度の現状調査と濃度変動に寄与する様々な要因の感度解析が必要である。さらに、PANは対流圏オゾンの生成に重要な役割を果たしており、地球温暖化に対する対流圏のPANの将来変動の理解は「地球温暖化による都市環境の影響評価」に不可欠であると考えられる。そこで、平成3年度では、PAN濃度の年間変動調査およびその濃度変動に関する感度解析計算を行った。

以上の結果をもとに、平成4年度では、都市大気環境の将来予測および汚染物質の排出量の削減計画立案に必要な大気輸送・化学モデルの開発を行った。本モデルは、現在の広域大気環境の再現を目的としたもので、計算結果より、地域規模あるいは対流圏全般といった広域的な空間スケールで起こるオゾンやPANの濃度変動について検討を行った。また、これまでの測定結果を利用して計算結果の妥当性の検討を行った。

## 3. 方法

### (1) 温度の変動が都市大気環境に及ぼす影響（地球温暖化の直接影響）

首都圏を対象としたボックスモデルを作成し、夏期および冬期の晴天日を対象として計算を行った。気温は、夏期（最高 35 °C、最低 25.5 °C）、冬期（最高 35 °C、最低 25.5 °C）を基本条件として、各時刻の気温を基本条件から変化（-5 °C～10 °C）させた条件で同様の計算を行い、気温変動の影響を調べた。

### (2) 対流圏オゾンの変動が都市大気環境に及ぼす影響（地球温暖化の間接影響）

#### ① フィールド測定

測定期間は、1989年4月20日～5月15日とした。測定項目は、ガス状成分（硝酸、SO<sub>2</sub>、PAN）、粒子状成分（硝酸塩、硫酸塩）とした。以上の項目は北海道大学工学部屋上で測定を行った。また、オゾンは札幌市郊外の手稲山山頂（標高1000m）で測定した。硝酸ガス、SO<sub>2</sub>及び粒子状成分は、フィルターに吸引捕集し、イオンクロマトグラフ法で分析した。サンプリング時間は3時間とした。

#### ② モデル計算

対流圏オゾンの濃度変動が都市大気環境に及ぼす影響の評価を目的に、札幌市を対象としたボックスモデルを作成した。ボックスへの物質の出入りは、汚染物質の排出、混合層発達による上層からのオゾンの取り込みによる。反応計算には、Atkinsonら<sup>1)</sup>の反応機構を用い

た。計算は、対象日を特に設定せず、春期、夏期の代表的な気温、湿度及び初期濃度に対して行い、上層のオゾン濃度をパラメータとした。

### (3) PAN濃度の年間変動調査およびその濃度変動に関する感度解析

#### ① PAN濃度の測定

測定は1989年4月～11月および1990年10月～1991年4月に行った。各月に約10日間の測定期間を設定し、期間内では、毎日約3時間おきに5回程度、北海道大学工学部屋上の空気をサンプリングしPAN濃度の測定を行った。分析は中西らの方法<sup>2)</sup>に従った。この方法では、PANを冷却捕集しその後GC-ECDにより定量を行う。

#### ② 感度解析計算

都市内の生成・消滅過程がPAN濃度の変動に与える影響を見積もるために、札幌市を対象とした反応モデル計算を行った。計算では、13時から15時までの2時間の反応時間を設定し、13時に与えた各種大気汚染物質濃度（炭化水素、窒素酸化物、PAN）の初期濃度、紫外線強度や温度の影響が大きいいくつかの反応速度のPAN濃度に対する感度を求めた。感度の計算にはDunkerの方法<sup>3)</sup>を用いた。

### (4) 大気輸送・化学モデルの開発

開発を行った大気輸送・化学モデルは、北半球中緯度帯（北緯30度から北緯60度）の対流圏（地表面～地上約10 km）を対象とした二次元モデルである。この緯度帯にはヨーロッパ、日本、アメリカ合衆国などの工業の進んだ国々や近年工業化が進展しているアジアの国々が含まれており、人為起源の汚染物質の排出量が最も多い緯度帯である。モデルは、発生源からの排出、風による移流、積雲対流による鉛直輸送、拡散、化学反応および地表面への乾性および湿性沈着の各過程を考慮し、経度方向には5度刻みで72点、高度方向には8点の計算格子を設けた。本モデルでは緯度方向に計算点を設けていないため、各点での計算結果はそれぞれ特定の経度、高度における北半球中緯度帯の平均的な状態を表し、モデル全体としては北半球中緯度帯の対流圏内における化学種濃度の平均的な経度-高度分布を表すと考えられる。解法にあたっては、疑似拡散が小さく、また計算が比較的速く記憶容量を小さいといった利点を持つガレルキン法を使用した。

また、使用データは以下のとおりである。

ア 排出データ<sup>4)・5)・6)</sup>：人為発生源から排出される物質としてはNO、CO、揮発性有機化合物を文献値に基づき考慮した。その他に、土壤中微生物の活動により発生するNO、雷により生成するNO、成層圏からのオゾン、NOの流入を考慮した。

イ 気象データ：風速、気温、ジオポテンシャル等のデータは、NOAAによる月別平均値<sup>7)</sup>を使用した。また、積雲対流による輸送計算および雷によるNOの生成に必要な積雲の雲頂高度や発生頻度および降水量については、文献値<sup>8)・9)</sup>と気象衛星による統計値<sup>10)</sup>を併用した。

ウ 化学反応：本研究で用いた反応機構はKleinman<sup>11)</sup>によるもので、45の化学種と78の反応式で構成される。光解離定数はDemerjianら<sup>12)</sup>によった。反応計算は、ギア-法を用いた。

エ 沈着：乾性沈着速度の値は化学種や地表面の性状などにより異なるが、このモデルでは地表面の性状については陸地と海上の二種類のみを与え、値の設定は Kastingら<sup>13)</sup> に従った。また、湿性沈着の取り扱いについては Rodheら<sup>14)</sup> に従った。

#### 4. 結果および考察

##### (1) 温度の変動が都市大気環境に及ぼす影響（地球温暖化の直接影響）

図1に夏期に関する計算結果を示す。気温の上昇とともに、オゾン濃度の上昇、PAN濃度の低下がみられ、特に日最大濃度にその影響が大きい。この原因は、反応速度の温度依存性が大きくNO<sub>2</sub>を生成するHO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、PANの分解反応にあると考え、これらの反応速度定数を固定し同様の計算を行った。その結果、PANの分解反応が、PANの濃度低下とオゾンの濃度増加のいずれにも強く影響していることがわかった。

一方、冬期の場合には、オゾンについては夏期と同様に気温の上昇とともに濃度増加がみられたが、全体の濃度は夏期に比べてかなり減少した。これは温度とともに、光解離定数の値も低いためである。一方、PANに関しては、夏期と異なり気温の上昇とともに若干の濃度増加がみられた。冬は一日を通して気温が低く分解反応が進まないためと思われる。また、夏期に比べて混合層高さが低く、一次汚染物質の濃度が高くなっていることも全体の反応の進行に関係している。

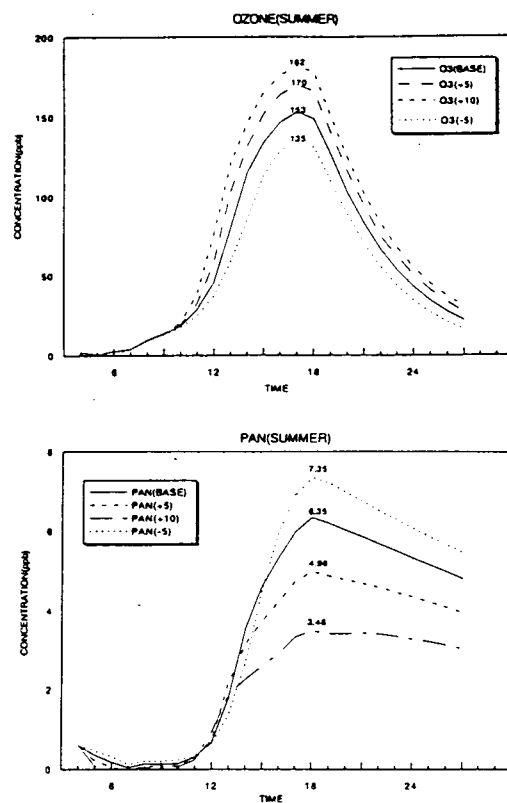


図1 基本条件と温度変化した場合のオゾンとPANの濃度変動（夏）

##### (2) 対流圏オゾンの変動が都市大気環境に及ぼす影響（地球温暖化の間接影響）

###### ① 硝酸の濃度変動

筆者らが札幌市で行ったガス状、粒子状汚染物質の年間測定<sup>15)</sup>では、総硝酸（硝酸ガス+硝酸エアロゾル）濃度が、春に最大(0.7ppb)、秋に最小(0.1~0.2ppb)の季節変動を示した(図2)。同様に、PANも春期に最大濃度となる年間変動が得られている。図3に、1989年5月1日~10日までの総硝酸濃度の時間帯別平均濃度を示す。最高濃度は5時~8時の0.8ppb、最低濃度は17時~20時の0.5ppbで、日変化は小さく、夏期の光化学スモッグ時の日中に最大値をとる変動と大きく異なることがわかる。この期間の総硝酸平均濃度は0.7ppbで、この値は年間変動調査(図2)の春期の値にほぼ等しい。また、個々のデータをみると、夜間の総硝酸濃度が日中の濃度を上回る場合もあり、以上のことは、硝酸の春期高濃度現象に関して、日中の光化学反応による生成と共に夜間の化学による生成が重要である

ことを示していると考える。

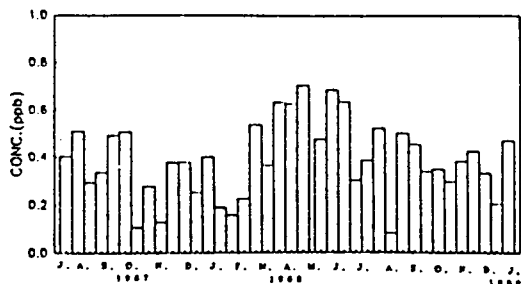


図2 札幌市における総硝酸濃度の年間変動

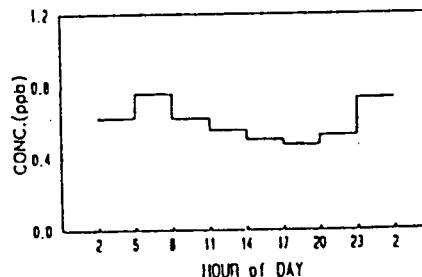


図3 総硝酸濃度の時間帯別平均濃度

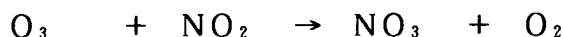
## ② 硝酸の濃度変動モデル計算結果及び考察

図4に、硝酸の生成速度の日変化に関する計算結果を春期（対流圏オゾン濃度 60ppb）、夏期（対流圏オゾン濃度 30ppb）別に示す。両者を比較すると、昼間の生成速度は夏期のほうが大きい、夜間では春期の方が大きく、春期においては、昼間と夜間の生成速度に大きな違いがみられないことがわかる。

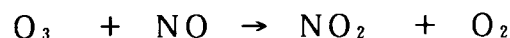
硝酸の昼間の生成は次の反応による。



一方、夜間の生成は次に示す機構による。



日中には、 $\text{NO}_3$  の光解離反応があるため以上の反応は起こらない。また、夏期には上層の高濃度オゾンの取り込みが小さく、



の反応により、オゾンが消費されてしまうので、夜間の生成は小さくなる。すなわち、春期においては、上層の高濃度オゾンの取り込みにより、地表近くの $\text{NO}_2/\text{NO}$ 比が高くなり、このことが春期の硝酸高濃度の原因となっていると考えられる。

また、春期の条件下で、対流圏オゾン濃度を 0, 30, 90 ppb とした場合の硝酸の生成速度を計算したところ、対流圏オゾン濃度が 30ppb 以下では、夜間の生成がみられないこと、および、対流圏オゾン濃度が 90ppb では、夜間の生成速度が日中の生成速度を上まわることが明らかになった。

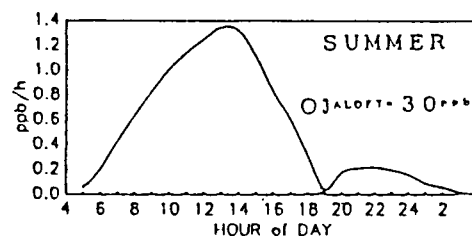
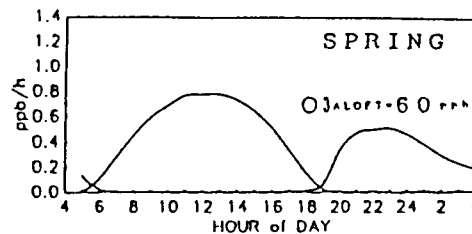


図4 春期および夏期における硝酸生成速度に関する計算結果

### (3) PAN濃度の年間変動調査およびその濃度変動に関する感度解析

#### ① 季節変動

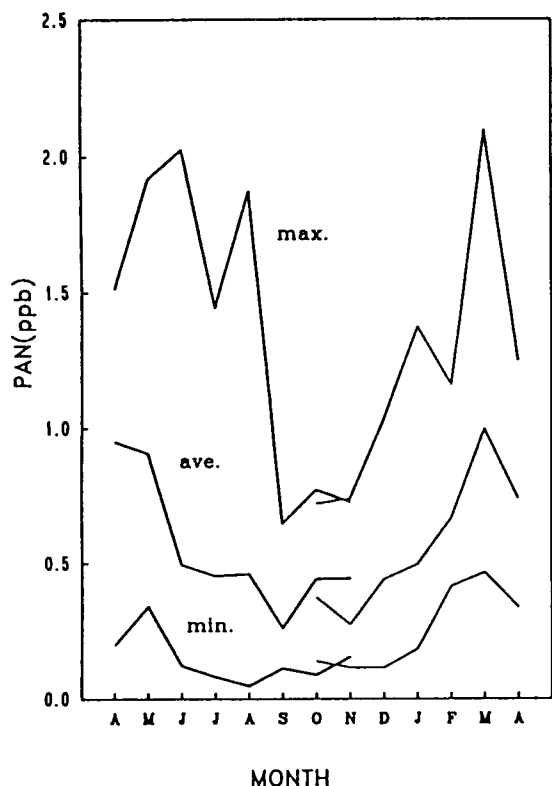


図4 PANの月平均濃度の測定結果  
(1989年4月～10月(太線)および  
1990年10月～1991年4月(細線))

PAN濃度(月平均、月最大、月最低濃度)の季節変動を図5に示す。月平均濃度は、春に最大(1991年3月に1ppb)、秋に最小(1989年9月に0.24ppb)となり、秋から12月までの変化は小さかった。この変動は、諸外国の非汚染地域の観測結果<sup>16)・17)</sup>や、対流圏一次元モデルの計算結果<sup>18)</sup>と一致するものであるが、非汚染地域での春季の最大濃度が0.3ppb程度であることから、濃度レベルはかなり高く汚染の影響が大きいといえる。一方、月最大濃度は、春～夏にかけて高く(2ppb程度)、秋に低い結果となった。これまでに報告されている都市での測定では、夏期に光化学スモッグによる高濃度が多数みられる。したがって、この結果は札幌では、光化学反応による生成が比較的小さいことを示していると考えられる。また、測定で得られた月最小濃度は非汚染地域での濃度レベルとほぼ同等であること、春季において月平均濃度以上の濃度が強風や低温下で見られることから札幌でのPAN濃度の月平均濃度変動は、広域の変動の寄与が大きいことが示唆される。札幌で測定されるPAN濃

度は、広域の変動に都市内の生成や消滅が加わったものであると考えられる。

#### ② 高濃度現象

冬期(11月～1月)におけるPAN濃度の日変動、各月の観測期間中の毎日の変動は、一般的に小さいが、12月には、平均濃度を上まわる高濃度が一日以上続く場合が見られた。この期間について、PANの濃度変動と市内の気象・大気汚染物質濃度との関係を見たが、特に明確な関係は見られず、また変動が1日以上にわたることから、冬期の高濃度現象に対する都市内の生成・消滅過程の寄与は小さいと考えた。また春期～夏期の高濃度も、強風時や降水時に生じる事例が見られること、夏期の月最大値が春と同程度(2ppb程度)かそれ以下で小さいこと、秋の月最大値(0.6ppb程度)が春に比べてかなり低いこと等からみて、都市内の生成・消滅は比較的小さく、平均的には対流圏下層の濃度変動を代表していると考えられる。

#### ③ モデル計算

都市内の生成・消滅過程のPAN濃度の変動に与える影響を見積もるために、札幌市を対象とした反応モデル計算を行った。計算では、2時間の反応時間を設定し、各種大気汚染物

質濃度（炭化水素、窒素酸化物）、気温および紫外線強度のPAN濃度に対する感度を求めた。その結果、春期と夏期の日中では、ほとんどの項目で感度が高かった。このことはPAN濃度の変動が感度計算対象項目のすべての要因で起こることを示している。一方、冬期では日中、夜間共にいずれの項目の感度も低い値となり、広域の変動によって都市に流入するPANの濃度がそのまま維持されると考えられる。

#### (4) 大気輸送・化学モデルの開発

前節で説明したモデルを用いて一年分の計算を行った。平成3年度に行ったPAN濃度の観測結果を計算結果の検証に用いることとして、以下ではPAN濃度の計算結果について述べる。

##### ① 日本付近のPANの下層濃度の季節変動

日本付近の計算点における計算結果では、地表面付近のPAN濃度は2月に最高、7月に最低となるような季節変動が得られた。これらの変動は、大気中のPANの生成・分解に関連する一次汚染物質濃度、紫外線強度および温度と密接に関係している。すなわち、PANの濃度が2月頃に最も高くなるのは、秋頃から大気中に蓄積されてきた炭化水素などが日射量の増加に伴って反応が活発になるためにPANの生成が盛んになり、また気温が低いためにPANの分解が起こりにくいことが原因と考えられる。逆に7月から8月にかけて濃度が低くなるのは、日射が強く、PANの生成は盛んに起こるが、気温が高いために分解も盛んに起こるために大気中への蓄積が起こらないことによるものと考えられる。実際に、一次汚染物質である炭化水素やアセトアルデヒド、NO<sub>x</sub>の濃度は12月に最も高く、6月に最も低くなっている。夏季は大都市圏では日中にPANの大気中濃度が非常に高くなり、いわゆる光化学スモッグによる被害が問題となるが、北半球中緯度帯について平均すると、大気中濃度はこの時期に最も低くなる。これは、この緯度帯で平均すると汚染物質の大気中へのフラックスが大都市圏内のみの場合と比べると小さいために、大都市で起こるような、PANの熱分解の速度を大幅に上回るPANの生成が起こらないことを意味するものと考えられる。この結果を平成3年度観測結果と比較すると、季節変動はほぼ再現できているが、計算値の変動は観測値の変動よりも大きい変化をしており、2月は計算値の方が大きく夏季の濃度は計算値の方が低い。

##### ② PANの経度-高度分布

図6に2月末日におけるPANの経度-高度分布を示す。地表面付近の濃度がヨーロッパ、東アジア、アメリカ大陸の地表面付近で濃度が高く、大陸西岸からその大陸の東方海上にかけて大陸規模の濃度変動が見られることがわかる。札幌付近で見られた季節変動はいずれの地域でも明確に見られた。すなわち、夏季には冬季に比べて全般に濃度が低くなり、分布もヨーロッパや北アメリカ大陸東部など汚染物質の発生源の近傍に高濃度領域が限られた。夏季の濃度のピークが現れる地点はNO<sub>x</sub>や揮発性有機化合物の地表面からの排出量のピークが存在する地点とほぼ一致している。

また、対流圏におけるPANの挙動が対流圏内のいくつかの化学種の分布に影響を及ぼしていることが示唆された。たとえば、ホルムアルデヒドとNO<sub>x</sub>は、冬季にいずれも対流圏中層部で等温線と似たような形の等濃度線がみられ、大陸の地表面付近のほか、太平洋および大西洋の西部海面付近で濃度のピークが認められた。PANの寿命が気温に大きく左右さ

れ、海上では風下へゆくのに従って濃度が急速に低下することを考慮すると、このことは冬季および春期の対流圏内のこれらの化学種の分布に対してPANが強く影響していることを示唆している。

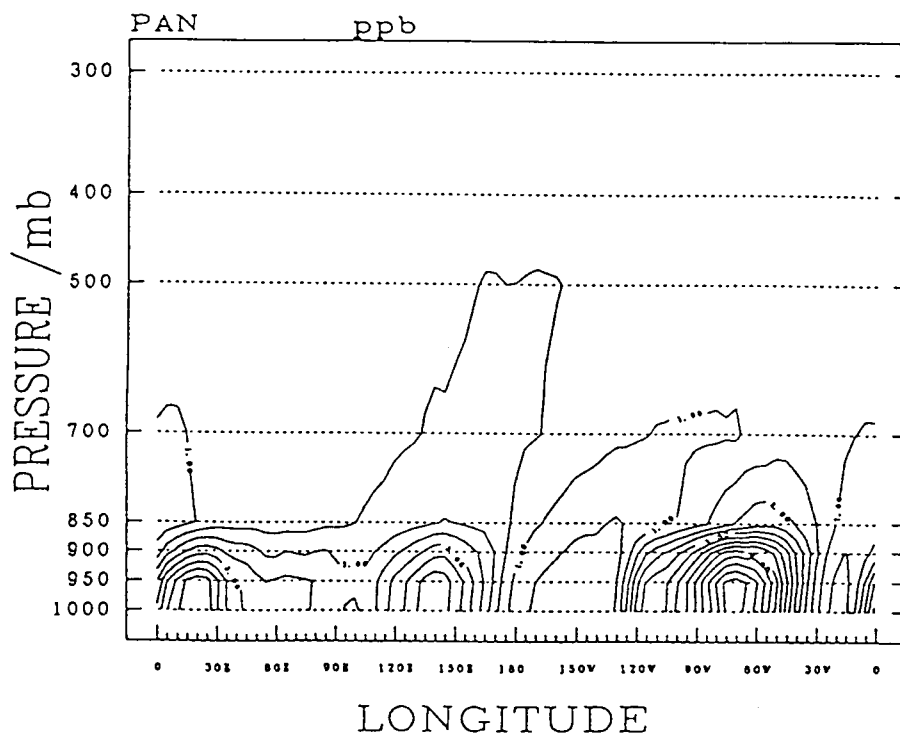


図6 PANの経度-高度分布(2月)

## 5. まとめ

地球温暖化の直接影響として、温度の変動が都市大気環境に及ぼす影響についてモデル計算を行った。その結果、夏期には気温の上昇とともに、オゾン濃度の上昇、PAN濃度の低下がみられた。その原因について検討したところ、PANの分解反応が、PANの濃度低下とオゾンの濃度増加のいずれにも強く影響していることがわかった。また、冬期についても、オゾンの濃度増加がみられた。温暖化による気温上昇は夏期よりも冬期の方が大きいと考えられていることから、地球温暖化の都市大気環境への直接影響は、夏期における光化学スモッグの激化とともに、冬期のNO<sub>2</sub>問題にも生じると考えられる。

次に、地球温暖化の間接影響として、対流圏オゾンの濃度変動に起因する都市内の汚染物質の濃度変動に関する測定ならびにモデル計算を行い、以下の結果を得た。温暖化に伴うエネルギー需要の増大に伴って、都市から排出される汚染物質が増え対流圏オゾンが増加した場合、都市大気中に上層からとりこまれたオゾンが都市大気中の高濃度窒素酸化物と反応することにより、従来の都市型光化学反応機構とは異なる機構で、硝酸やPAN等の有害汚染物質が生成する。札幌では総硝酸濃度の春期高濃度現象がみられるが、それは対流圏オゾンが春期に高濃度になり、夜間の化学を促進することによって生じており、その反応に対する対流圏オゾン濃度の感度は非常に高い。

都市大気を構成する重要な大気成分であり、対流圏化学に重要な役割を果たすPANについ



て、年間変動調査を行い、春に最大（月平均値で約1 ppb）、秋に最小（同0.2 ppb）の季節変動を得た。さらに気象解析やモデル計算から、札幌で測定されるPAN濃度は、都市内の生成・消滅は比較的小さく、平均的には対流圏下層の広域の濃度変動を代表していると考えられることを示した。また、冬期にみられる数日規模の高濃度現象についても、広域の変動によって都市に流入するPANの濃度が低温下でそのまま維持されることが示された。

地球規模の大気環境を再現できることを目的とした経度-高度の2次元大気輸送・化学モデルの構築を行い、地域規模あるいは大陸規模といった広域的な空間スケールで起こるオゾンやPANの濃度変動について検討を行った。また、これまでの測定結果を利用して計算結果の妥当性の検討を行った。計算結果を観測結果と比較すると、冬期～春期にかけての高く、夏期～秋期にかけて低い濃度となる季節変動は再現できたが、定量的には高濃度がより高く、低濃度がより低い結果となった。今後、将来予測等のシミュレーションを行うためには、より正確なデータの収集とモデルの改良が必要であると思われる。北半球中緯度帯のPANの高度-経度分布は、気温および一次汚染物質の発生源の位置により形態がかなり決定され、季節変動は汚染物質の大気中濃度と日射量、気温のバランスにより決定されていると考えられる。具体的には、冬季にはヨーロッパ、アジア、アメリカで濃度が高く、大陸西岸からその大陸の東方海上にかけて大陸規模の濃度変動が見られるが、夏季はヨーロッパや北アメリカ大陸東部など汚染物質の発生源の近傍に濃度が高い領域が限られた。また、対流圏におけるPANの動向は対流圏内のいくつかの化学種の分布に影響を及ぼしていることが示された。

以上のように、地球温暖化の影響は、気温上昇による直接影響だけではなく、対流圏オゾンによる様々な間接影響が考えられる。都市から排出されている様々な微量物質は、対流圏オゾン濃度に大きく影響していると考えられ、その排出量制御は、地球温暖化の直接影響を軽減するだけではなく、本研究で示した様々な間接影響をも軽減するものであると考えられる。

## 6. 参考文献

- 1) Atkinson et. al. (1982), Atmos. Environ., 16, 1341
- 2) 中西ら(1986)、大気汚染学会誌、21、29.
- 3) Dunker, A. M. (1984), J. Chem. Phys., 81, 2385.
- 4) Penner, J. E. et al. (1991) J. Geophys. Res., 96, 959.
- 5) Piccot, S. D. et al. (1992), J. Geophys. Res., 97, 9897.
- 6) Frantzblau, E. and Popp, C. J. (1989), J. Geophys. Res., 94, 11089.
- 7) Oort, A. H. (1983) NOAA professional paper No. 14.
- 8) Hahn, C. J et al. (1982) NCAR/TN-201+STR.
- 9) Warren, S. G et al. (1986), NCAR/TN-273+STR.
- 10) Rossow, B. W and Schiffer, R. A. (1991), Bull. Am. meteorol. Soc., 72, 2.
- 11) Kleinman, L. I. (1986), J. Geophys. Res., 94, 10889.
- 12) Demerjian, K. L et al. (1980), Adv. Environ. Sci. Technol., 10, 369.
- 13) Kasting, J. F. and Singh H. B. (1986), J. Geophys. Res., 91, 13239.
- 14) Rodhe, H. and Isaksen, I. (1980), J. Geophys. Res., 85, 7401.

- 15) 太田ら(1989)、第25回衛生工学研究討論会講演集、19
- 16) S. A. Penkett and K. A. Brice(1986), Nature, 19, 655.
- 17) J. M. Roberts(1990), Atmos. Environ., 24A, 243.
- 18) A. M. Hough and C. E. Johnson(1991), Atmos. Environ., 25A, 1819.

#### 研究発表の状況

N. Murao, S. Ohta, I. Mizoguchi, K. Kubota and H. Hayami, Atmospheric measurements of PAN in Sapporo, JAPAN, Proc. 9th World Clean Air Congress, 5, 301-308.