

移動用光化学スモッグチャンバーによる 光化学反応機構の解明

Studies on photochemical reaction mechanisms by a
movable smog chamber

長島 常一* 渋谷 勝雄* 興嶺 清志*

Tsunekazu Nagashima, Katsuo Shibuya, Kiyoshi Okimine

鈴木 保美

and Hiromi Suzuki

1. はじめに

昭和45年7月に東京都杉並区で光化学スモッグによると思われる健康被害が発生、その後全国各地で被害が多発し、大きな社会問題となった。そこで大気汚染の新しい現象である光化学スモッグの発生機構等を解明することが当時社会的に急務となっていた。環境庁は昭和47年、光化学反応機構の解明を目的として移動用光化学スモッグチャンバー車を製造し、本機構解明のために同車の運営を日本環境衛生センターに委託した。当センターは同車の製造時より環境庁の委託を受け、その後10余年にわたって光化学スモッグの発生している地域の環境大気を試料として、光化学反応のチャンバー実験を行ってきた。

これらの実験結果から、光化学反応機構の解明として、窒素酸化物及び炭化水素がオゾン等の二次汚染物質の生成に果たす基本的役割、また二次汚染物質の生成パターンへの寄与、あるいは光量等によるオゾン生成への影響に関して明らかにすることができた。ここに、現在までに得られた成果¹⁾等について概説する。

2. 移動用光化学スモッグチャンバー車の概要

移動用光化学スモッグチャンバー車は二台の車より構成されており、一台はスモッグチャンバーを搭載した光化学スモッグチャンバー車で、他の一台は各種の測定機器類を搭載した光化学スモッグ解析車である。光化学ス

モッグチャンバー車は環境大気をスモッグチャンバー内に採取し、人工的に紫外線を照射し、光化学反応を起こすための装置をもっている。

図1に作製時のチャンバー車内部の機器配置図を、図2に光化学スモッグチャンバー車のフローシートを示した。

昭和47年製造時のスモッグチャンバーはパイレックス製の容器であったが、(1) チャンバー内容積が小さいこと、(2) 紫外線照射光量の不足、(3) 希釈空気中の不純物の影響等があり、精度のよいデータが得られない欠点があったため、昭和52年にF.E.P. フィルム及びアルミニウムよりなるスモッグチャンバー（以下「テフロン製チャンバー」という）に改修を行った。この新旧チャンバーの設備と諸性能の比較を表1に示す。

光化学スモッグ解析車は、光化学スモッグチャンバー車からドッキング装置によって送気されてきた試料大気を測定・分析するための各種の測定機器及び気象測器等を搭載している。図3に製造時の解析車内部の機器配置図を、図4に解析車のフローシートを示した。また、表2に製造時の解析車搭載機器の一覧表を示した。

3. 移動用スモッグチャンバー調査²⁾⁻¹⁵⁾

炭化水素-窒素酸化物系の光化学反応は、光化学スモッグ生成の基礎反応であり、とくに炭化水素及び窒素酸化物の初期濃度と生成するオゾンまたはオキシダント濃度との間の定性・定量的関係を確立する目的で、数多くのスモッグチャンバー実験が行われてきている¹⁶⁾⁻²⁰⁾。

しかしながら従来のスモッグチャンバー実験では、設定濃度が高く環境レベルでの研究はほとんど行われておらず、またその内容は定性的な研究報告が多かった。

* 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

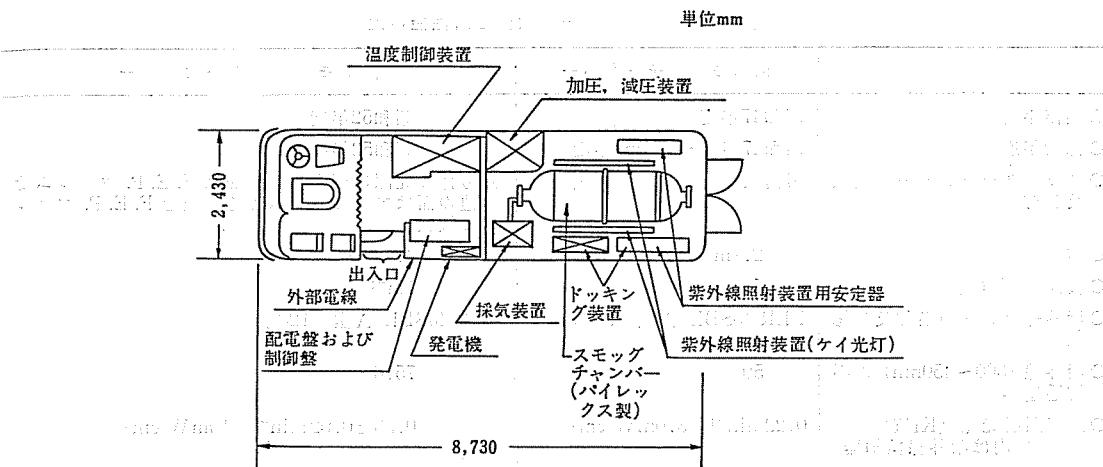


図1 チャンバー車内部機器配置図

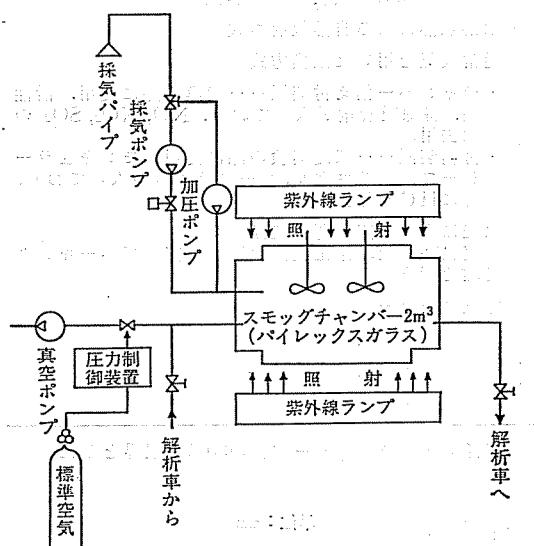


図2 光化学スモッグチャンバー車のフローシート

そこで、前述のとおり昭和47年に環境庁が環境大気を試料とした光化学反応の現地実験が可能な移動用光化学スモッグチャンバー車を作製したのを期に、昭和47年度から昭和51年度までは、光化学スモッグの実態を把握する実験を行った。

第一に、炭化水素一窒素酸化物によるオゾン等濃度曲線をつくることを目的として、東京湾地域及び大阪湾地域の各地で環境大気を採取し、紫外線照射実験を行った。昭和52年度に国立公害研究所に真空排気型スモッグチャンバーが完成し、これを用いてプロピレン一窒素酸化物一空気系におけるチャンバー実験からオゾンの最大生成量に関して「オゾン生成ポテンシャル」という反応指標³³⁾で、またオゾン生成速度に関しては「実効オゾン生

成速度定数」という反応指標³³⁾で定量化できることが明らかとなった。

当センターでは、昭和52年度から昭和57年度にかけて移動用光化学スモッグチャンバー車を用いて、環境大気の最大生成オゾン濃度・最大オゾン濃度到達時間等の予測式を得ることを目的として、東京湾地域において環境大気の照射実験を行い、「オゾン生成ポテンシャル」、「実効オゾン生成速度定数」等の一般化パラメータを用いて解析を行った。図5～図6に昭和47年度から昭和57年度までの調査の目的、経緯等のフローシートを示した。

3-1 調査地域

移動用光化学スモッグチャンバー調査は、表3に示すように昭和47年度から昭和51年度までは東京湾地域(13地区-13回)、大阪湾地域(5地区-7回)で行い、昭和52年度から昭和57年度までは東京湾地域(6地区-9回)のみで行った。

3-2 実験方法

3-2-1 実験の手順

調査実験の一般手順は次のとおりである。

(I) パイレックスチャンバー

- 1) 測定前日に、スモッグチャンバー内を真空洗浄する。
- 2) 採気前に、スモッグチャンバー内を、外気温度より数度高くする。
- 3) 外気をスモッグチャンバー内に採取する。
- 4) 採取空気中の汚染物質濃度を測定・分析する(初期濃度の測定・分析)。なお、アルデヒド類、エアロゾル類は測定・分析に多量の空気を必要とする。

表 1 新旧チャンバーの設備と諸性能の比較

	旧スモッグチャンバー	新スモッグチャンバー
○製作年度	昭和47年度	昭和52年度
○稼動年度	昭和47年度～昭和51年度	昭和52年度～
○スモッグチャンバーの型状及び材質	円筒状でパイレックス製	直方体で光源に面する両側面はF.E.P. フィルムその他の面はアルミニウムでその上をF.E.P. フィルムで被膜
○容 積	2.1m ³	4.28m ³
○表面積／容積	5m ⁻¹	1m ⁻¹
○紫外線ランプの名称及び総数	FLR 40SBL-A型 98本	FLR 40SBL-A型 120本
○紫外線(300～450nm)の平均透過率	50%	75.6%
○最高照射光量(K ₁ 値) ()内は紫外線検知器	0.22min ⁻¹ (8.0mW/cm ²)	0.33±0.02min ⁻¹ (10mW/cm ²)
○希釈方法	高純度空気(ポンベ)による希釈方式	スモッグチャンバーの内装バッグに高純度窒素を補給する無希釈方式
○最大使用可能試料ガス量	600l*	600l (内装バッグ容量)
○加湿装置	なし	水浴加熱による自然放射方式
○排気方法	真空排気	通常大気を用いた置換方式
○浄化装置	なし	<ul style="list-style-type: none"> チャンバー備え付装置…置換の際に使用。活性炭、特殊吸着剤が入っており、NO, NO₂, SO₂ の除去用。 付属装置…基礎実験の際に使用。モレキュラーシーブ、シリカゲル、ソーダライムが入っており、特にHCの除去。
○スモッグチャンバー内の洗浄方法とその頻度	トリクレン及び水洗による1回/年の洗浄	水洗による1回/週の洗浄 (実験終了後、浄化装置を通じた空気でベーキング処理を行う)
○チャンバー内温度制御	発動発電機によるクーラー	電気クーラー
○チャンバー内温度検知器数	2個	4個
○チャンバー内湿度検知器数	1個	1個
○攪拌器	上2基	横1基

(*): 淨化空気は希釈方式のため無限であるが、希釈補正の関係もありチャンバー容積の30%を限界とした。

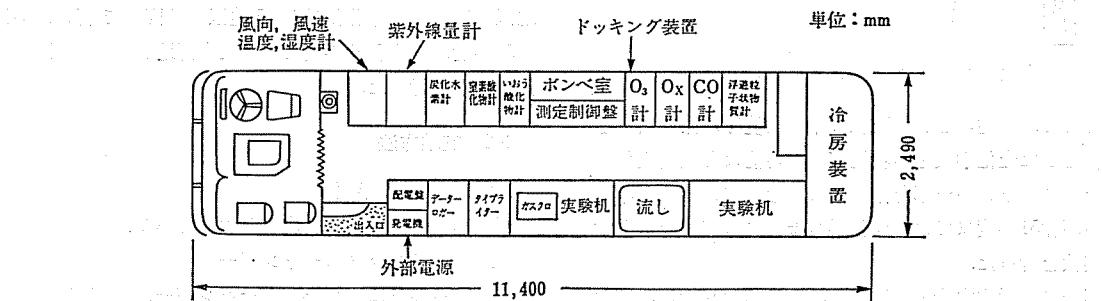


図 3 解析車内部機器配置

- で、採気時における外気の濃度を測定し、これを初期濃度とする。
- 5) 初期濃度の測定が終わり次第、紫外線の照射を開始する。同時にスモッグチャンバー内の温度を30±1°Cに設定する。
- 6) 紫外線照射により、光化学反応がはじまった試料空気の測定・分析を連続的または間けつ的に行う。
- 7) スモッグチャンバー内照射が5時間以上になったら実験を中止する。アルデヒド類、エアロゾルは、実験終了後スモッグチャンバー内の空気を採取し、

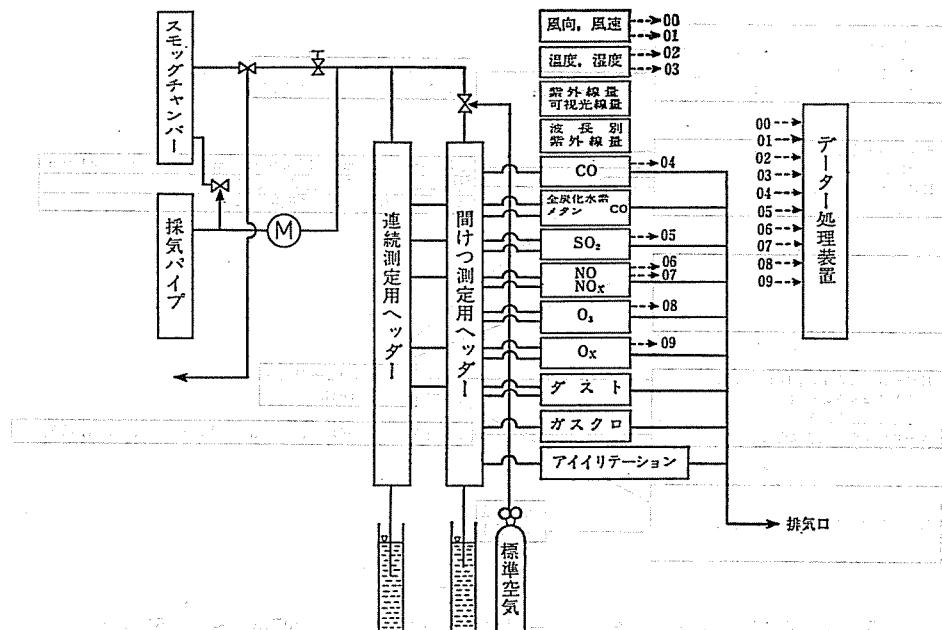


図4 解析車のフローシート

表2 解析車搭載機器一覧表

測定項目	メーカー名	品名	形式	測定方法	範囲	備考
CO	島津製作所	赤外ガス分析計	URA-2S	NDIR法	0~50, 100ppm	注) ○印は連続測定可能なもの
炭化水素	東芝ベックマン	光化学大気汚染連続測定装置	6800形	ガスクロマトグラフ法		○
NOおよびNOx	島津製作所	化学発光式窒素酸化物測定装置	CLM-201	化学発光法	0~0.5, 1.25, 10, 25, 100ppm	○
Ox	東洋理化	オキシダントレコータ	OXR-S	クーロメトリー法		○
O ₃	紀本電子	オキシダントモニター	803A	化学発光法	0~1ppm	○
SO ₂	島津製作所	Sモニター	SFM-1A	FPD法		○
浮遊粒子状物質	柴田化学	デジタル粉じん計	A-703	光散乱方式		○
風向・風速	千野製作所				0~540°, 0~20m/sec	
温度・湿度	"				0~40°C, 20~100%	
紫外線量(全量)	東洋理化	積算照度記録計	PH-11P2		紫外線300~400nm 可視域400~700nm	
"(波長別)	日本分光	紫外線波長分布自記測光装置	UV-55		300~500 nm の 10 nm かんかく	
炭化水素(組成)	島津製作所	ガスクロマトグラフ	GC-4 BMPFE			

これを分析する。

8) スモッグチャンバー内を真空洗浄し、翌日の調査に備える。

(II) テフロンチャンバー

1) 測定前日に採気プロワーを用い、淨化装置を通し

た空気でチャンバー内の空気を置換しながら 45°C で14時間、チャンバーの焼き出し処理を行う。

2) チャンバー内温度を 30±1°C に設定する。

3) プロワーを止め、平均 O₃ 濃度 10 ppm で30分間の O₃ 暴露を行う。

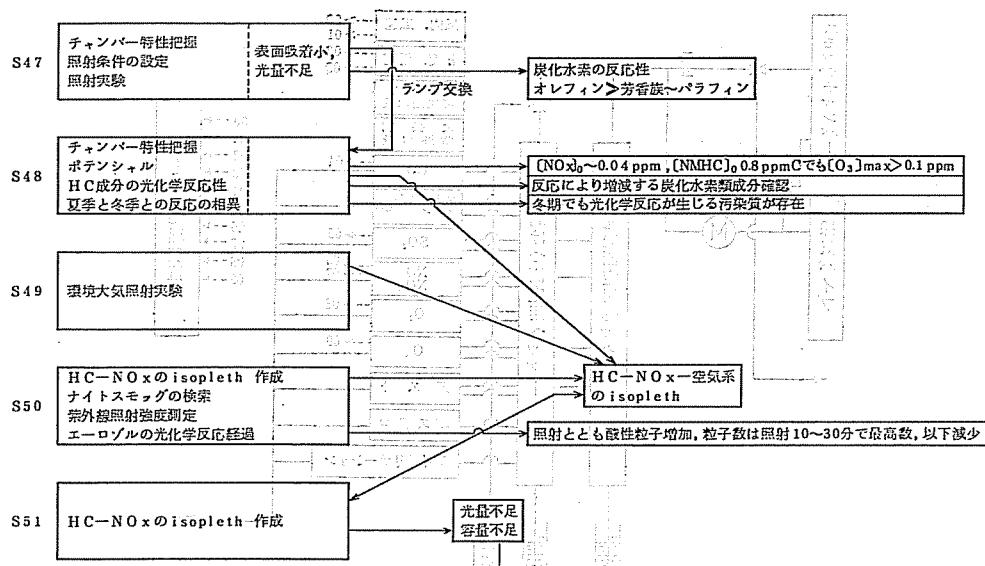


図 5 移動用光化学スモッグチャンバー調査フローシート (昭和47年度～昭和51年度)

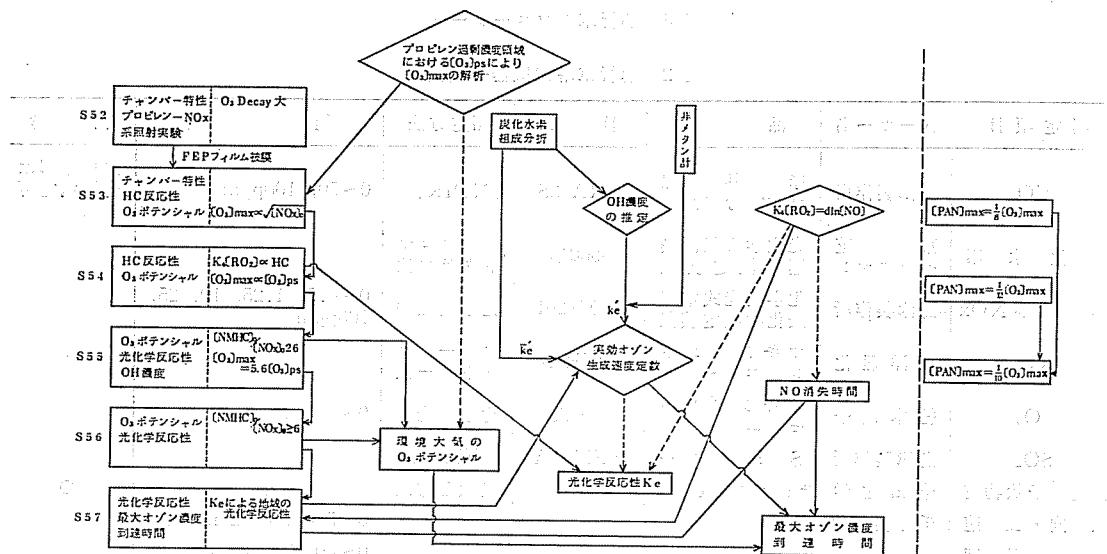


図 6 移動用光化学スモッグチャンバー調査フローシート (昭和52年度～昭和57年度)

- 4) 净化装置を通した空気でチャンバー内を置換する。
- 5) O_3 が完全に消失したことを確かめた後、採気ランプに切換え、外気をスモッグチャンバー内に採取する。
- 6) チャンバーに備えてある加湿器を用いてチャンバー内湿度を $65 \pm 5\%$ に設定する。
- 7) 採取空気中の各種汚染物質濃度を測定・分析する(初期濃度の測定・分析)。なお、アルデヒド類、エ
- アロゾル類は測定・分析に多量の空気を必要とするので、採気時における外気の濃度を測定して初期濃度とする。
- 8) 初期濃度の測定が終り次第、紫外線の照射を開始する。
- 9) 紫外線照射により、光化学反応がはじまった試料空気の測定・分析を連続的または間けつ的に行う。
- 10) スモッグチャンバー内照射は、最大オゾン濃度に達するまで最長12時間行う。

表3 調査地域一覧表

項目 年度	地 域 名	季節	分類 ^{a)}
昭和47年 度	東京都杉並区井草	夏	D
	東京都新宿区番衆町	夏	A
	神奈川県川崎市川崎区夜光	夏	B
	東京都大田区蒲田	夏・冬	C
	東京都港区白金台	夏	C
昭和48年 度	神奈川県川崎市幸区小向	夏・冬	C
	埼玉県浦和市大字上大久保	夏	D
	大阪府高石市東羽衣	夏	B
	大阪府藤井寺市国府	夏	A
昭和49年 度	大阪府大阪市住吉区平林町	夏	B
	大阪府藤井寺市国府	夏	A
	京都府大山崎町	夏	D
	千葉県市川市国府台	夏	D
	群馬県館林市大字堀江	夏	D
昭和50年 度	千葉県千葉市穴川	冬	E
	京都府大山崎町	夏	E
	千葉県市原市五井	夏	C
昭和51年 度	栃木県黒磯市	夏	D
	神奈川県川崎市川崎区四谷上町(センター)	夏	C
昭和52年 度 ^{b)}	大阪府門真市大字門真	夏	A
	神奈川県川崎市川崎区四谷上町(センター)	夏	C
昭和53年 度	東京都千代田区皇居外苑北の丸公園内	夏	A
	神奈川県川崎市川崎区四谷上町(センター)	夏	C
	東京都千代田区皇居外苑北の丸公園内	夏	A
昭和54年 度	神奈川県川崎市川崎区四谷上町(センター)	夏	C
	神奈川県川崎市川崎区千鳥町	夏	B
昭和55年 度	神奈川県川崎市川崎区幸区堀川町	夏	A
	神奈川県川崎市川崎区四谷上町	夏	C
昭和56年 度	神奈川県川崎市川崎区四谷下町	夏	A
	神奈川県川崎市川崎区四谷下町	夏	A

- 1) プロピレン-NO_xの基礎実験のみ
- 2) A : 自動車排ガスの影響を受けていると思われる地区 B : 工場ばい煙の影響を受けていると思われる地区 C : 工場ばい煙及び自動車排ガスの混在していると思われる地区 D : 郊外・住宅地区(非汚染地区) E : 二次汚染物質の移流を受けていると思われる地区

11) 実験終了後、翌日の調査に備え焼き出しを行う。

なお、チャンバー内壁に付着した粒子状物質の除去については、

- 1) 週1回の頻度で蒸留水、ガーゼによる洗浄を行う。
- 2) この洗浄のためにチャンバー内壁面の O₃処理効果が失われるため、チャンバー内を最低30 ppm の O₃にて再度46時間の暴露処理を行う。

3-2-2 測定・分析項目及び測定・分析方法

表4に示すような項目について分析を行った。

非メタン炭化水素の測定は昭和52年度からそれまでの差量方式から直接方式に、オゾンの測定も同年度から化學発光法から紫外線吸収法に変わった。また、ガスクロマトグラフィーによる炭化水素の組成分析に用いた分離カラムは昭和51年度までは、

C₂ : 1%スクワラン 活性アルミナ

C₂~C₅ : 25% DMS+25%セバコニトリル

C₅以上 : 25%アピエゾングリースL

を用い、いくつかの分析機関で分担して分析を行っていた。しかし、昭和52年度より、当センターのみで全成分の分析を行うことになり、以後、

C₂ : 1%スクワラン 活性アルミナ 2mカラム

C₂~C₅ : 25% DMS+25%セバコニトリル (3m+6m)カラム

C₅以上 : 10%スクワラン SUS キャピラリー 90m カラム

の条件で分析を行った。

3-2-3 紫外線強度の測定

オゾン生成反応は NO₂ (二酸化窒素) が紫外線により光解離することにより、引き起こされるものである。

本チャンバー実験では光源として紫外線ランプを用いており、紫外線照射強度、波長別紫外線エネルギー分布が天然光と異なっているため、人工光源としての紫外線強度を把握しておく必要がある。

昭和51年度までは当センターでは、チャンバー内の紫外線強度の測定には、

①NO₂ の光解離速度 k_d による光量測定²⁷⁾

②ONBA 法による光量測定^{28), 29), 30)}

③紫外線検知器による光量測定

なる方法で行っていた。

昭和52年度以降の紫外線の測定方法は Wu & Niki による NO₂ の光解離速度定数 k₁³¹⁾から求めた。

k₁ を求める式は N₂ 中の NO₂ の光分解から、

表 4 測定分析

測定項目 汚染物質	化学式または略称	調査年度									
		47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
いおう酸化物	SOx	○	○	○	○	○					
全炭化水素	THC	○	○	○	○	○					
メタン	CH ₄	○	○	○	○	○	◎	○	○	○	○
非メタン炭化水素	non-CH ₄	○	○	○	○	○	◎	○	○	○	○
窒素酸化物	NOx	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
二酸化窒素	NO ₂	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
一酸化窒素	NO	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
一酸化炭素	CO	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
オゾン	O ₃	○	○	○	○	○	◎	○	○	○	○
オキシダント	Ox	○	○	○	○	○					
パーオキシ	PAN	○	○	○				○	○	○	○
アセチルナイトレート											
炭化水素の各組成		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総アルデヒド(脂肪族)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ホルムアルデヒド	HCHO	○	○	◎	○	○	◎	○	○	○	○
アセトアルデヒド	CH ₃ CHO							○	○	○	○
アクリロレン	CH ₂ =CHCHO	△	○								
エアロゾル											
硝酸イオン・硫酸イオン	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻										○
環境大気測定											
風向・風速		○	○	○	○	○					
温度・湿度		○	○	○	○	○					
紫外線量		○	○	○	○	○					
可視光線量		○	○	○	○	○					
波長別紫外線量		○	○	○	○	○					
照射条件											
チャンバー内温度		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
// 温度		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
紫外線照射強度		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

◎: その年度から分析法を変更 △: 冬期のみ

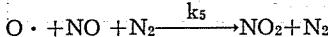
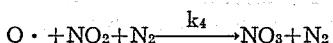
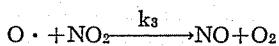
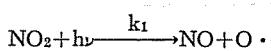
$$k_1 = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} \left\{ \left(1 + \frac{k_4}{k_3} [M] - \frac{k_5}{k_3} [M] \right) \times \right.$$

$$\ln \frac{[NO_2]_1}{[NO_2]_2} + \frac{k_5}{k_3} [M] \left(\frac{1}{[NO_2]_2} - \frac{1}{[NO_2]_1} \right) \times$$

$$\left. [NO_x]_0 \right\}$$

で求めることができる。

ただし、 k_1 , k_3 , k_4 , k_5 は以下に示す反応速度定数である。



4. 得られた知見

4-1 パイレックスチャンバーを用いた調査^{29-30, 32}

パイレックスチャンバーを用いた調査（昭和47年度～昭和51年度）では、各地における光化学反応の実態を把握し、HC-NO_x の O₃ 等濃度曲線をつくるために、図5のフローシートに従って環境大気の照射実験を行った。このパイレックスチャンバーには加湿装置を装備しておらず、高純度乾燥空気で希釈していたため、実際の環境大気中の湿度よりも低く、ほとんど乾燥空気系にお

項目及び測定分析方法

項目	測定分析法	分析法	
		直接方式	間接方式
57	FPD ガスクロマトグラフィー		
<input type="radio"/>	FID ガスクロマトグラフィー → FID ガスクロマトグラフィー		
<input type="radio"/>	(差量方式) → FID ガスクロマトグラフィー (直接方式)		
<input type="radio"/>	化学発光法		
<input type="radio"/>	ザルツマンによる比色法 → 化学発光法		
<input type="radio"/>	化学発光法		
<input type="radio"/>	FID ガスクロマトグラフィー		
<input type="radio"/>	化学発光法 → 紫外線吸収法		
	クーロメトリー法		
	ECD ガスクロマトグラフィー		
<input type="radio"/>	FID ガスクロマトグラフィー		
	M.B.T.H. 法による吸光光度法		
<input checked="" type="radio"/>	パラロザニリン法 → A.H.M.T. 法による吸光光度法 → FID ガスクロマトグラフィー → 液体クロマトグラフィー		
	FID ガスクロマトグラフィー → 液体クロマトグラフィー		
	4-ヘキシルレゾルシノール法		
	金属薄膜法 → 凝縮核		
<input type="radio"/>	イオンクロマトグラフィー		
	風向・風速計		
	温度・湿度計		
	積算照度記録計		
	紫外線波長分布自記測光装置		
	Dew cell 法による		
<input type="radio"/>	紫外線分光検知器他		

ける照射実験であった。また、パイレックス製のため紫外線の透過率が悪く紫外線強度は実際の環境大気中のうす曇り日の強度と同じであった。さらに、希釈空気中の不純物等の問題があり、最長6時間の照射時間内で O_3 が完全に最大濃度に達した実験例は少なかったが以下のことが明らかとなった。

4-1-1 オゾン

図7は環境大気試料の採取時刻を変化させた時のオゾン初期濃度の測定結果であり、午前7時30分以前の採気であれば、オゾン初期濃度は零であるが、午前8時以後の採気中にはオゾンが存在していた。

紫外線の照射によってオゾン濃度は増加し、生成オゾン濃度0.05 ppm から0.195 ppm の範囲にあり、照射中(5時間)にオゾンが最高濃度に達した例と実験終了時も漸増傾向を示している例とがあった。

表5に紫外線照射による生成オゾン濃度、表6に最大オゾン濃度到達時間($T[O_3]_{max}$)の各区分の頻度を示す。

図8は非メタン炭化水素初期濃度と生成オゾン濃度の関係を示したものである。試料採気中にオゾンが存在している場合には、オゾンが存在しない場合と比較すると生成オゾン濃度は低い傾向を示した。

図9に紫外線照射後に生成オゾン濃度が0.06 ppm に達した時間と、非メタン炭化水素初期濃度との関係を示した。

データは若干ばらついているが、非メタン炭化水素初

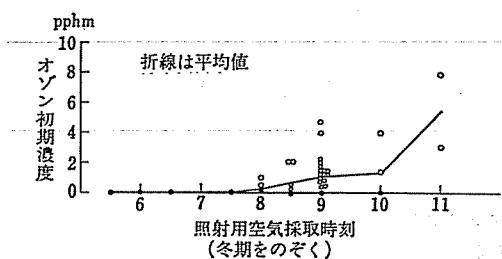


図 7 環境太気試料の採取時刻と O_3 初期濃度の関係

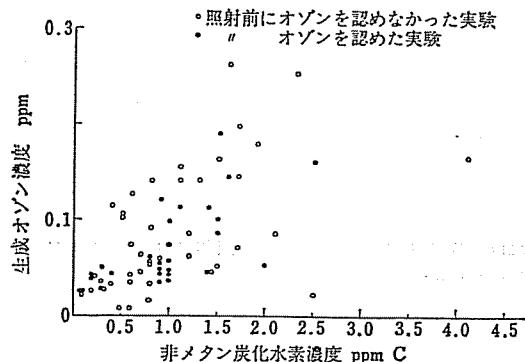


図 8 非メタン炭化水素初期濃度と生成オゾン濃度の関係

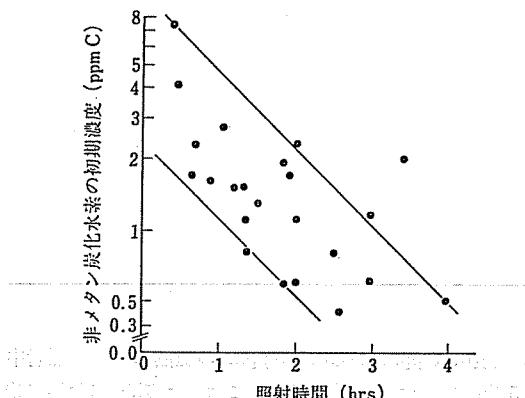


図 9 O_3 濃度が 0.06 ppm に達するまでの照射時間と非メタン炭化水素初期濃度の関係

期濃度が高ければ、生成オゾン濃度が 0.06 ppm に達する時間は早くなる傾向にある。

4-1-2 アルデヒド類

ホルムアルデヒド初期濃度及び全脂肪族アルデヒド初期濃度の出現状況を表 7, 表 8 に示す。

この結果、東京湾及び大阪湾地域における一般環境大気中における午前中のホルムアルデヒド濃度は 10 ppb 以下であり、全脂肪族アルデヒド濃度は 15 ppb 以下と

思われる。

図 10 は全脂肪族アルデヒド生成量と O_3 生成量の関係を図示したものであるが、全脂肪族アルデヒドの生成量の大きい時には、オゾン生成量との間に比例関係がみられた。

4-1-3 その他の生成物質
光化学スモッグチャンバーの照射実験によりオゾン、アルデヒド類の他にパーオキシアセチルナイトレート(PAN), 硝酸メチル、粒子状物質等の生成が確認された。

表 9 には照射により PAN が生成された例を示す。

4-1-4 窒素酸化物及び非メタン炭化水素の初期濃度と最大生成オゾン濃度

図 11 に示すように、窒素酸化物及び非メタン炭化水素初期濃度と最大生成オゾン濃度との関係は非常に複雑である。これらの関係を明らかにし、炭化水素(HC)-窒素酸化物(NOx)によるオゾン等濃度曲線をつくるために重相関解析を行った。この結果、

$$[O_3]_{\max} = 2.347 [NO_x]^{0.652} [HC]^{0.119}$$

$$(R=0.774)$$

なる回帰式が得られ、オゾン生成には炭化水素濃度よりも窒素酸化物濃度に依存していることを示唆している。図 12 に回帰式より求めた値と実測値の関係を図示する。

4-2 テフロンチャンバーによる調査¹⁰⁾⁻¹⁵⁾

パイレックスチャンバーの各種問題点を克服するため、昭和52年度にテフロンフィルムとアルミニウムによるチャンバーに改修を行った。このチャンバーはパイレックスチャンバーと比較して表面吸着が大きいため、 O_3 の減衰が激しいという欠点があった。しかし、実験後の焼き出し及び実験直前の O_3 暴露等により O_3 減衰を小さくすることができた。

また、夏季時の環境の気象条件に近づけるために加湿装置を備え、 O_3 が最大濃度に到達するまで最長 12 時間の照射実験を行い、以下のことが明らかとなった。

4-2-1 最大生成 O_3 濃度

炭化水素が存在しない NO_2 -空気系に光を照射し、光定常状態に到達したときのオゾンの光定常濃度 $[O_3]_{ps}$ を用いて最大生成オゾン濃度の解析を行った。

炭化水素- NO_x 系に長時間光照射したときの窮屈の最大生成オゾン濃度 $[O_3]_{\max}$ は、一般に、

$$[O_3]_{\max} = P [O_3]_{ps}$$

で表わされる^{33), 34)}。ここで $[O_3]_{ps}$ は、

表 5 紫外線照射によるオゾン生成量($\Delta[\text{O}_3]$)

$\Delta[\text{O}_3]^*(\text{pphm})$	回数	%
0.1以下	0	0
0.1~1.0	2	3
1.1~2.0	8	10
2.1~3.0	7	9
3.1~4.0	13	17
4.1~5.0	11	14
5.1~6.0	4	5
6.1~7.0	5	6.5
7.1~8.0	5	6.5
8.1~9.0	4	5
9.1~10.0	1	1.3
10.1~11.0	2	3
11.1~12.0	2	4
12.1~13.0	1	1.3
13.1~14.0	3	4
14.1~15.0	3	4
15.1~16.0	1	1.3
16.1~17.0	—	—
17.1~18.0	1	1.3
18.1~19.0	2	3
19.1~20.0	1	1.3
合計	77	100

(*) 最高 O₃ 濃度 [O₃]_{max} から O₃ 初期濃度 [O₃]₀ を引いた濃度

表 6 最大 O₃ 濃度到達時間 (T[O₃]_{max})

T[O ₃] _{max} (時間)	回数	%
1	0	0
2	4	5
3	11	14
4	22	29
5*	40	52
合計	77	100

(*) O₃ が上昇しているときは 5 時間とした。

$$[\text{O}_3]_{ps} = \frac{-k_1 + \sqrt{k_1^2 + 4 k_1 k_2 [\text{NO}_x]_0}}{2 k_2} \quad (1)$$

$$\approx \sqrt{\frac{k_1}{k_2} [\text{NO}_x]_0} \quad (2)$$

なる式で求められる (k₁: NO_x 光分解速度定数, k₂: NO+O₃ の反応速度定数)。

図13に示すように, P ([O₃]_{max}/[O₃]_{ps}) は一般に [NMHC]₀/[NO_x]₀ の関数となる。環境大気においては [NMHC]₀/[NO_x]₀ ≥ 6 の炭化水素過剰濃度領域では,

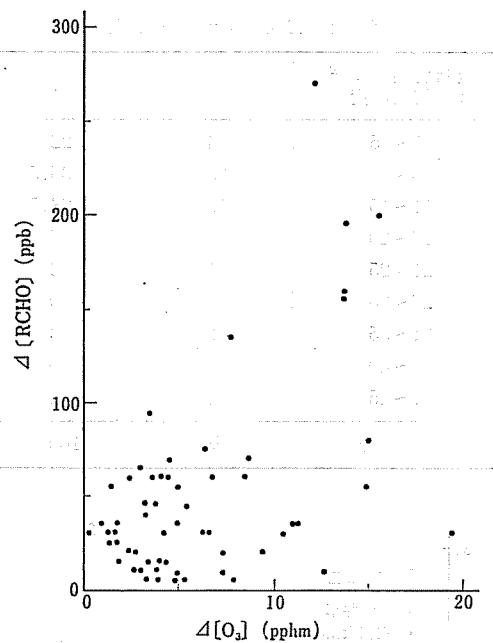
図 10 Δ[RCHO] と Δ[O₃] の関係

表 7 ホルムアルデヒドの初期濃度

濃度	回数	%
0	3	5
1~5	31	51
6~10	17	28
11~15	5	8
16~20	3	5
21~25	2	3
合計	61	100

ほぼ一定の値 (5.5±0.6) であった。この係数 P は環境大気における移動用光化学スマッグチャンバーのオゾン生成ポテンシャルを示している。一方, [NMHC]₀/[NO_x]₀ < 6 の窒素酸化物過剰濃度領域においては, P は ([NMHC]₀/[NO_x]₀)^{1/2} に比例しており,

$$[\text{O}_3]_{max}/[\text{O}_3]_{ps} = (2.27 \pm 0.24) ([\text{NMHC}]_0/[\text{NO}_x]_0)^{1/2} \quad (3)$$

なる関係が成り立っている。

これらの関係と(2)式より, [O₃]_{max} は [NMHC]₀/[NO_x]₀ ≥ 6 の領域では $k_1^{1/2} \cdot [\text{NO}_x]_0^{1/2}$ に比例し, [NMHC]₀/[NO_x]₀ < 6 の領域では $-k_1^{1/2} \cdot [\text{NMHC}]_0^{1/2}$ に比例することが明らかとなった。

図14, 図15は環境大気の照射実験結果をプロットしたものであり,

表 8 全脂肪族アルデヒド初期濃度

全脂肪族アルデヒド初期濃度	回 数	%
1~5	14	22
6~10	23	36.5
11~15	18	28.5
16~20	4	6
21~25	1	2
26~30	—	0
31~35	2	3
36~40	—	0
41~45	1	2
合 計	63	100

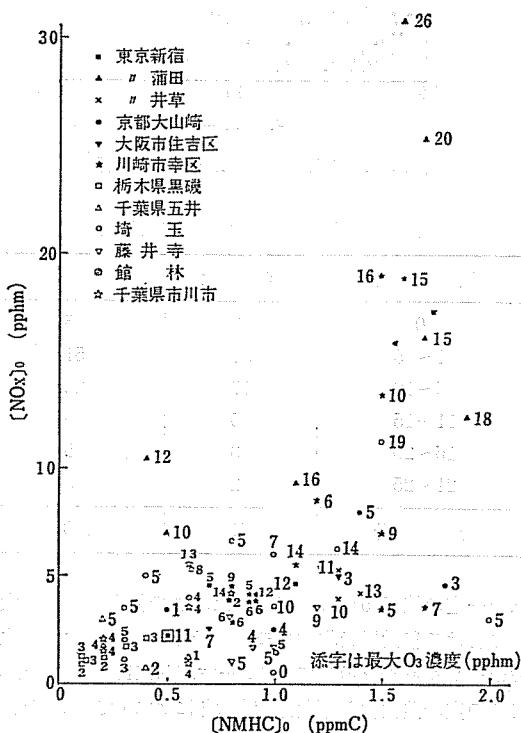


図 11 NOx 初期濃度、非メタン初期濃度と最大 O₃ 濃度の関係

$$[O_3]_{\max} = \begin{cases} (0.86 \pm 0.09) k_1^{1/2} \cdot [NO_x]_0^{1/2} & ([NMHC]_0/[NO_x]_0 \geq 6) \\ (0.35 \pm 0.03) k_1^{1/2} \cdot [NMHC]_0^{1/2} & ([NMHC]_0/[NO_x]_0 < 6) \end{cases}$$

なる関係が得られた³⁵⁾ (ただし, $k_1 = 27.5 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ を用いた)。

4-2-2 環境大気中の OH ラジカル濃度

汚染大気中の有機化合物(炭化水素)は OH ラジカルと直接反応して減少することが明らかとなり、大気中の光化学反応においても、OH ラジカルと炭化水素の反応は NO から NO₂への変換及び光化学反応による O₃生成等をもたらしていると思われる。従来の OH 濃度は直接測定により求められていた^{36), 37)}が、炭化水素の減衰から逆に汚染大気中及びバックグラウンド大気中の平均の OH 濃度を、次なる関係式

$$\ln [HC]/[HC]_0 = -k_{OH}[OH]_{AV} \cdot t$$

より推定できることが明らかとなった^{38), 39)}。

このような方法で、Calvert³⁸⁾はロスアンゼルスの汚染大気中の OH 濃度を求めた結果 $(1.0 \pm 0.8) \times 10^{-7} \text{ ppm}$ であった。

また、秋元³⁹⁾も環境大気のチャンバー実験から $1.3 \times 10^{-7} \text{ ppm}$ ($K_1 = 0.20 \text{ min}^{-1}$)を得ている。本チャンバー実験においては、環境大気の OH 濃度は $(1.55 \pm 0.21) \times 10^{-7} \text{ ppm}$ ($k_1 = 0.37 \text{ min}^{-1}$)と見積られた¹⁴⁾。

4-2-3 環境大気の最大オゾン生成速度

HC-NO_x 系の光酸化反応は OH ラジカルを連鎖キャリアとする連鎖反応であり、オゾンの最大生成速度と OH 濃度及び炭化水素初期濃度との間には、

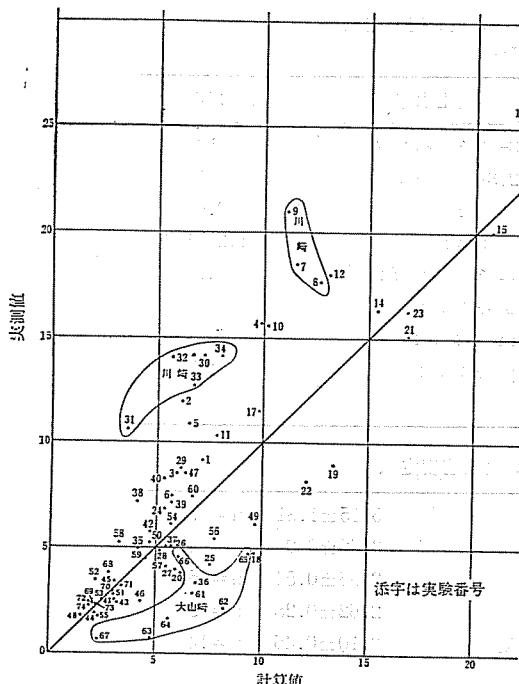
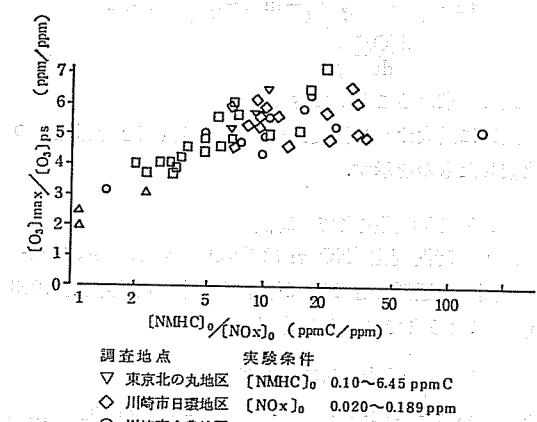
$$(d[O_3]/dt)_{\max} = k_e [OH]_{\max} [HC]. \quad (4)$$

なる関係式が成り立つことが明らかとなっている⁴⁰⁾。ここで、[OH]_{max} は炭化水素の減衰速度と炭化水素-OH 反応の素反応速度定数 (k_{OH}) から算出される OH 濃度、 k_e は「実効オゾン生成速度定数」と呼ばれる見かけの反応速度定数であり、炭化水素過剰濃度領域においては一定値となるので、光化学反応性の指標とすることができます。 k_e の値は k_{OH} とよい相関をもっている⁴¹⁾。

さらに、炭化水素混合系については k_e の加成性が成り

表 9 紫外線照射によって生じた PAN の濃度 (ppb) (1973)

月 日	照 射 時 間 (hour)						初 期 NOx 濃 度 (ppm)	5 時 間 照 射 後 の O₃ 濃 度 (ppm)
	0	0.5	1	2	3	4		
1月31日	—	—	tr	4	12	13	19	0.215
2月 1日	tr	2	5	6	20	34	37	0.310
2月 2日	—	—	2	3	5	8	13	0.105

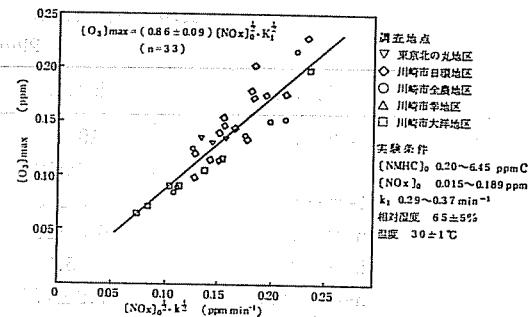
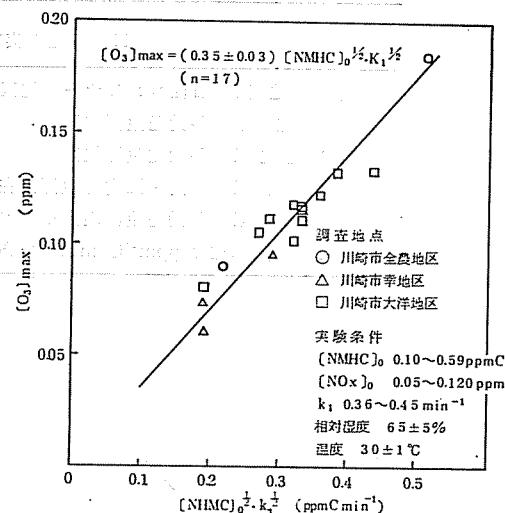
図 12 $4[O_3]_{\text{max}}$ の計算値と実測値の関係図 13 環境大気の照射実験における $[O_3]_{\text{max}}/[O_3]_{\text{ps}}$ の $[NMHC]_0/[NOx]_0$ の依存性

立つことが明らかとなっている⁴²⁾.

$$\bar{k}_e = \sum_i k_e^i [HC]_0^i / \sum_i [HC]_0^i \quad (5)$$

ここで、 \bar{k}_e は炭化水素混合系に対する平均の実効オゾン生成速度定数である。

そこで、各地の紫外線照射前の環境大気中の炭化水素をガスクロマトグラフを用いて組成分析を行い、表10に示す17成分の炭化水素の $k_e^{43)}$ を用いて(5)式より各地

図 14 環境大気の照射実験における $[NOx]_0^{1/2} \cdot k_1^{1/2}$ と $[O_3]_{\text{max}}$ の関係図 15 環境大気の照射実験における $[NMHC]_0^{1/2} \cdot k_1^{1/2}$ と $[O_3]_{\text{max}}$ の関係

の \bar{k}_e を求めた。その結果を表11に示す。

4-2-4 NO の減少が速い場合の最大オゾン濃度到達時間

オゾンが最大濃度に到達するまでの時間は反応初期の NO が酸化され、消失（または一定濃度以下になる）するまでの時間 T_1 と、その後オゾン濃度が上昇し最大濃度に達するまでの時間 T_2 との和として求められる。

ここで、NO の減少が速く、NO が消失するまでの時間 T_1 が無視できる場合の最大オゾン濃度に達するまでの時間 T は $T = T_1 + T_2$ で近似でき、

$$\int_0^{T_2} \left(\frac{d[O_3]}{dt} \right) dt = [O_3]_{T_2}$$

の式より求めることができる。そこで、 t 時間後のオゾン生成速度 $d[O_3]/dt$ が $\left(\frac{d[O_3]}{dt} \right)_{\text{max}} e^{-\beta t}$ で表わされると仮定すると、最大オゾン濃度到達時間 T_2 は、

表10 各種炭化水素の実効オゾン生成速度定数
($\text{ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

炭化水素	$k_e \times 10^3$	炭化水素	$k_e \times 10^3$
エチレン	19±4	3-メチルペンタン	18
プロピレン	40±10	2,3-ジメチルブタン	11
1-ブテン	43±8	ベンゼン	2.0
n-ブタン	6.4±2.1	トルエン	11.2±1.4
iso-ブタン	5.9	エチルベンゼン	13
n-ペンタン	7.9±1.6	o-キシレン	34
iso-ペンタン	7.4	m-キシレン	49±3
n-ヘキサン	9.9±2.7	p-キシレン	25
2メチルペンタン	27		

表11 各地の実効オゾン生成速度定数

全農地区(石油コンビナート地区)	5.15±1.81 (n=7)
幸地区(移動発生源地区)	3.60±0.20 (n=4)
北の丸地区(移動発生源地区)	2.86±0.54 (n=5)
大洋地区(移動・固定発生源混在地区)	2.62±0.28 (n=9)
四谷下町地区(移動発生源地区+ガソリン蒸気) (ただし、単位は $\text{ppm}^{-1} \text{C min}^{-1}$ である)	3.10±0.46 (n=14)

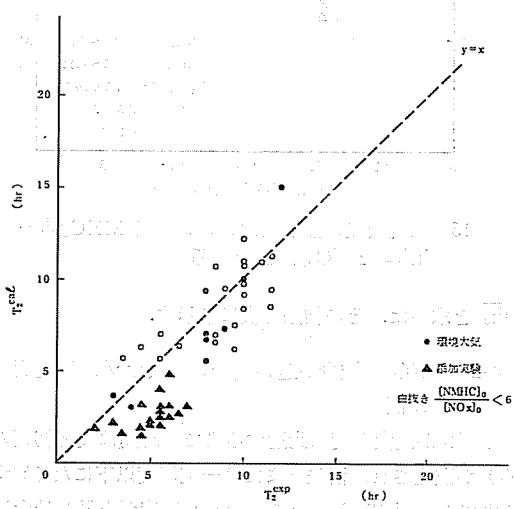


図16 オゾン最大濃度到達時間 T_2 の計算値と実験値の比較

$$1 - e^{-\beta T_2} = \beta [O_3]_{T_2} / (d[O_3]/dt)_{\max} \quad (6)$$

の式より求めることができる。

チャンバー実験の精度を考慮して

$$([O_3]_{\max} - [O_3]_{T_2}) / [O_3]_{\max} = \varepsilon = 0.35 / ([\text{NMHC}]_0 / [\text{NO}_x]_0)$$

なる上式の誤差係数 ε を仮定し、 $\varepsilon = 1 - e^{-\beta T_2}$ として定数をかけると T_2 は、

$$T_2 = \frac{2}{3} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \left\{ -\ln(1-\varepsilon) \right\} [O_3]_{\max} / \left(\frac{d[O_3]}{dt} \right)_{\max} \quad (7)$$

の式より求めることができる。

図16に最大オゾン濃度到達時間の実験値と計算値との比較したものを示す。

4-2-5 NO 消失までの時間

NO の時間変化 $[NO]_{T_1}$ は $[NO]_{T_1} = [NO]_0 \cdot e^{-k_4 t} T_1^2$ なる関数で近似でき、NO が計測器の検出限界濃度 0.003 ppm になるまでにかかる時間は、

$$T_1 = \sqrt{\frac{1}{\alpha} \ln [NO]_0 / 0.003}$$

より求めることができる。ただし、 $\alpha = k_4 [RO_2^{\cdot}]_{\max} / t_{\max}$ である。 t_{\max} は $k_4 [RO_2^{\cdot}]$ が最大値に達したときの時間である。また、 $k_4 [RO_2^{\cdot}]$ は NOx-HC-Air 系の反応において $d[O_3]/dt = 0$ とおいたときに求められる量で $k_4 [RO_2^{\cdot}]_{\max}$ は、

$$k_4 [RO_2^{\cdot}]_{\max} = \frac{1}{2} k_{OH} [OH]_{\max} [HC]_0 \times [NO]_{\max}^{-1}$$

で求めることができ、 $[NO]_{\max}^{-1}$ は $k_4 [RO_2^{\cdot}]$ が最大となったときの濃度である。

$$[NO]_{\max} = \begin{cases} (0.10 \pm 0.03) [NO]_0 & ([\text{NMHC}]_0 / [\text{NO}_x]_0 \geq 6) \\ (0.05 \pm 0.007) [NO]_0 & ([\text{NMHC}]_0 / [\text{NO}_x]_0 < 6) \end{cases}$$

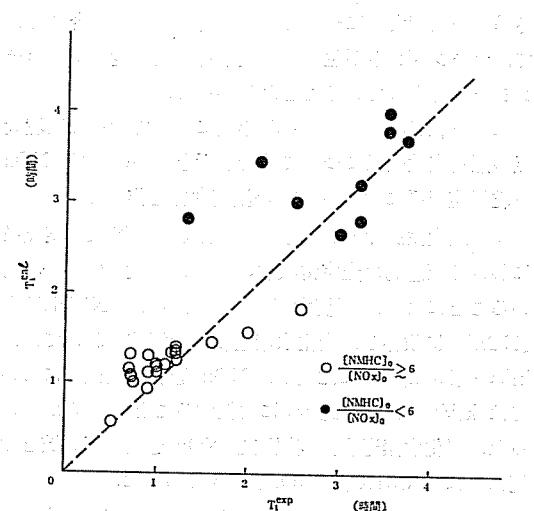


図 17 NO 消失までの時間 T_1 の実験値と計算値の関係

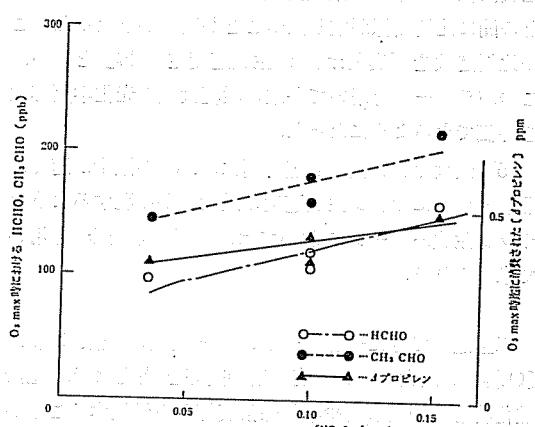


図 18 $[プロピレン]$ 一定条件下における $[NO_x]_0$ の HCHO, CH₃CHO への生成への影響
実験条件: $[プロピレン]$, 0.55 ± 0.04 ppm
R. H. $65 \pm 5\%$, 温度 $30^\circ C$
 k_1 0.29 min^{-1}

と仮定し、NO が消失するまでの時間を求め、実験値と計算値を比較したものを図17に示す。

4-2-6 窒素酸化物及び炭化水素とアルデヒドの生成

プロピレン-窒素酸化物系の照射実験において、アルデヒド生成量は図18に示すように $[NO_x]_0$ に依存している。また、プロピレンの減少量（以下「 Δ プロピレン」という）についても同様の傾向が認められ、図19に示すように、最大 O_3 濃度時におけるアルデヒドの生成量は Δ プロピレン量に依存し、

$$[CH_3CHO]_{O_3 \max} = 0.47 [\Delta \text{プロピレン}]$$

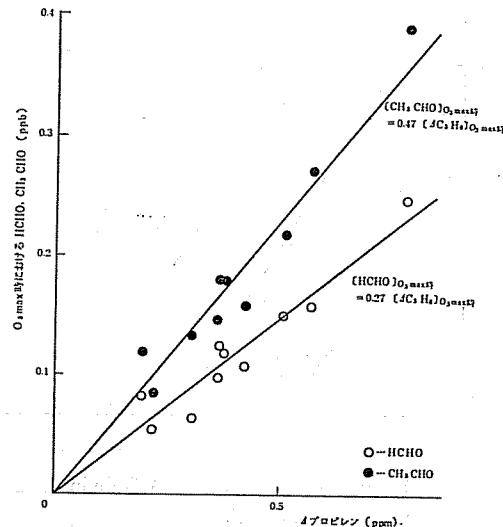


図 19 プロピレン-NO_x-空気(加湿)系における Δ プロピレンとアルデヒド生成量との関係
実験条件: R. H. $65 \pm 5\%$, 温度 $30^\circ C$ ($[\Delta \text{プロピレン}]_0$, $[NO_x]_0$, k_1 可変)

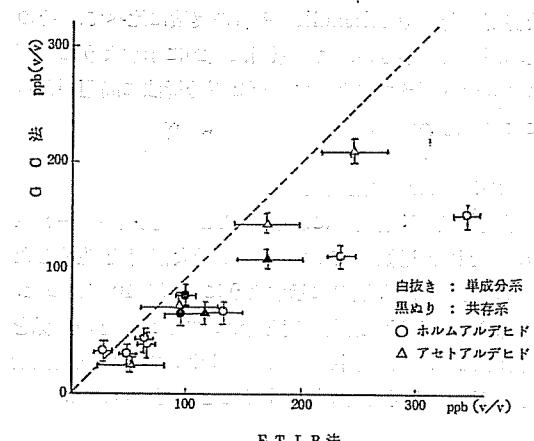


図 20 FTIR 法と GC 法の比較

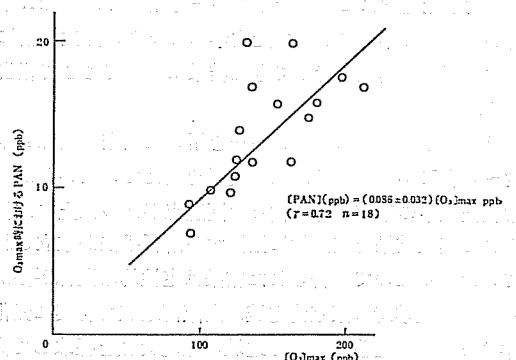


図 21 環境大気の照射実験における $[O_3]_{\max}$ と [PAN] との関係

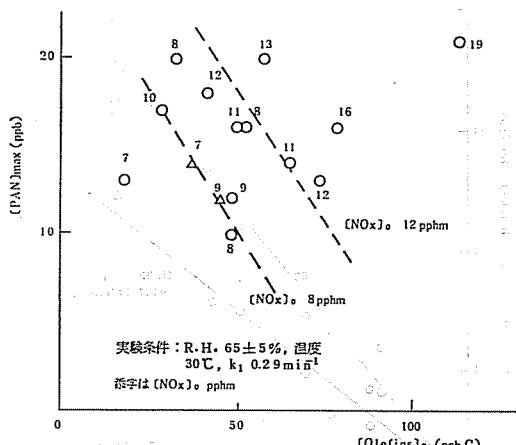


図 22 環境大気の照射実験における $[Olefins]_0$ と $[PAN]_{max}$ との関係

$[HCHO]/[O_3]_{max} = 0.27$ [4 プロピレン] なる関係式が得られた。

しかし、 $[HCHO]/[CH_3CHO]$ は 0.65 であり、国立公害研究所⁴⁴⁾や Altshuller¹⁶⁾ らの実験に比べて、その比率がかなり小さい。この原因は図 20 に示すように、ガスクロマトグラフによるアルデヒド分析法に問題があったためと思われる。

4-2-7 PAN の生成量

環境大気の照射実験における PAN の生成パターンは O_3 のそれと近似しており、 O_3 最大濃度と生成した PAN 濃度の比は図 21 に示すようにほぼ 1/10 であった。

図 22 には PAN 最大濃度と $[Olefins]_0$ との関係を図示したが、この図から PAN はオレフィン 初期濃度及び NO_x 初期濃度に依存することが認められた。

5. まとめ

移動用光化学スモッグチャンバーを用いて、昭和47年度から昭和57年度にかけて光化学スモッグの発生機構に関する調査と実験を行ってきた結果についてここで報告する。

(1) パイレックスチャンバーを用いた調査（昭和47年度～昭和51年度）では、加湿装置を備えていないとか、希釈空気中の不純物等の種々の問題点があった上に、得られた実験結果を定量的に把握する解析手法が確立されていなかったので、得られた結果は定性的な関係が多かったが、夏季時の東京湾地域、大阪湾地域で現実に光化学スモッグが発生している地域の環境大気を採取して光照射を行った場合、野外で実測されるのと同程度のオキシダントが生成されることを実験的に確認した。また、

冬季時の環境大気についても光照射を行った場合において、オキシダントが生成し、夏季時と同程度の O_3 ポテンシャルをもっていることがわかった。

(2) 昭和47年度から昭和50年度にかけて行った環境大気の照射実験結果について統計解析を行い、 $HC-NO_x$ 一乾燥空気系における O_3 等濃度曲線を作成した。

(3) 最大生成オゾン濃度 ($[O_3]_{max}$) は NO_2 一空気系における仮想的な光定常状態のオゾン濃度 $[O_3]_{ps}$ を用いることにより、環境大気の $[O_3]_{max}$ は $[NMHC]_0/[NOx]_0$ に依存し、炭化水素過剰濃度領域においては、 $k_1^{1/2} \cdot [NOx]_0^{1/2}$ に比例し、 NO_x 過剰濃度領域においては $k_1^{1/2} \cdot [NMHC]_0^{1/2}$ に比例することが明らかとなった。炭化水素過剰濃度領域と NO_x 過剰濃度領域との境はほぼ $[NMHC]_0/[NOx]_0 = 6$ であった。

(4) 光化学反応中における炭化水素の減衰より求められる OH 濃度と非メタン炭化水素濃度との積、オゾン生成曲線より求めた最大生成オゾン速度 ($d[O_3]/dt)_{max}$ との間に比例関係が成立つことが明らかとなった。この比例定数を「実効オゾン生成速度定数 k_e 」といい、このパラメータを用いて各地の環境大気の光化学反応性を評価できるようになった。

(5) 最大オゾン濃度到達時間は、NO の減少が速く、照射後すぐにオゾン生成速度の最大値が出現するようなオゾン生成パターンにおいては、 $[O_3]_{max}$ と k_e を用いて求められる。

以上述べてきた一連のチャンバー実験の成果より、 $[O_3]_{max}$ 、最大オゾン濃度到達時間等を炭化水素、窒素酸化物等の初期濃度や紫外線強度等から予測することが可能となった。

本調査の策定及び解析について、移動用スモッグチャンバー検討会及び各委員の方々に厚く謝意を表する。

<引用文献>

- (財)日本環境衛生センター：移動用光化学スモッグチャンバーによる調査の総括まとめ報告書（昭和57年度環境庁委託調査）（昭和58年3月）。
- (財)日本環境衛生センター：移動用光化学スモッグチャンバーによる調査報告書（昭和47年度環境庁委託調査）（昭和47年12月）。
- (財)日本環境衛生センター：移動用光化学スモッグチャンバーによる調査報告書（昭和47年度環境庁委託調査）（昭和48年2月）。
- (財)日本環境衛生センター：移動用光化学スモッグチャンバーによる調査報告書（昭和48年度環境庁委託調査）（昭和48年12月）。
- (財)日本環境衛生センター：移動用光化学スモ

- ラグチャンバーによる調査報告書（昭和48年度環境庁委託調査）（昭和49年2月）。
- 6) (財)日本環境衛生センター：移動用光化学スマッグチャンバーによる調査報告書（昭和49年度環境庁委託調査）（昭和49年12月）。
- 7) (財)日本環境衛生センター：移動用光化学スマッグチャンバーによる調査報告書（昭和49年度環境庁委託調査）（昭和50年3月）。
- 8) (財)日本環境衛生センター：移動用光化学スマッグチャンバーによる調査報告書（昭和50年度環境庁委託調査）（昭和51年3月）。
- 9) (財)日本環境衛生センター：移動用光化学スマッグチャンバーによる調査報告書（昭和51年度環境庁委託調査）（昭和51年11月）。
- 10) (財)日本環境衛生センター：移動用光化学スマッグチャンバーによる調査報告書（昭和52年度環境庁委託調査）（昭和53年3月）。
- 11) (財)日本環境衛生センター：移動用光化学スマッグチャンバーによる調査報告書（昭和53年度環境庁委託調査）（昭和54年3月）。
- 12) (財)日本環境衛生センター：移動用光化学スマッグチャンバーによる調査報告書（昭和54年度環境庁委託調査）（昭和55年3月）。
- 13) (財)日本環境衛生センター：移動用光化学スマッグチャンバーによる調査報告書（昭和55年度環境庁委託調査）（昭和56年2月）。
- 14) (財)日本環境衛生センター：移動用光化学スマッグチャンバーによる調査報告書（昭和56年度環境庁委託調査）（昭和57年2月）。
- 15) (財)日本環境衛生センター：移動用光化学スマッグチャンバーによる調査報告書（昭和57年度環境庁委託調査）（昭和58年3月）。
- 16) Altshuller, A.P., Kopczynski, S.L., Lonneman, W.A., Becker, J.L., Slater, R., Environ. Sci. Technol., 1 : 899(1967).
- 17) Romanovsky, J.C., Ingels, R.M., Gordon, R.J., J. Air Pollut. Control Assoc., 7 : 454 (1967).
- 18) Stephens, E.R., Price, M.A., Atmos. Environ., 3 : 573(1969).
- 19) Altshuller, A.P., Kopczynski, S.L., Wilson, D., Lonneman, W.A., Sutterfield, F.D., J. Air Pollut. Control Assoc., 19 : 787(1969).
- 20) Altshuller, A.P., Kopczynski, S.L., Lonneman, W.A., Sutterfield, F.D., Wilson, D. L., Environ. Sci. Technol., 4 : 44(1970).
- 21) Glasson, W.A., Tuesday, C.S., Environ. Sci. Technol., 4 : 37(1970).
- 22) Dimitriades, B., Environ. Sci. Technol., 6 : 253(1972).
- 23) Kopczynski, S.L., Altshuller, A.P., Sutterfield, F.D., Environ. Sci. Technol., 8 : 909 (1974).
- 24) Shen, C.H., Springer, G.S., Stedman, D.H., Environ. Sci. Technol., 11 : 151(1977).
- 25) 柳原 茂, 鶴田 勇, 篠山銳一, 斎藤敬三, 千坂文武, 石井 康: 自動車排気ガスなどの光化学反応, 自動車技術会論文集, No. 12, p 11, (1976).
- 26) (a) Altshuller, A.P., Bufalini, J.J., Photocem. Photobiol., 4 : 97(1965).
 (b) Altshuller, A.P., Bufalini, J.J., Environ. Sci. Technol., 5 : 39(1971).
- 27) Tuesday, C.S., "Chemical Reactions in the Lower and Upper Atmosphere" R.D. Cadl. ed. P 17, Interscience, New York, N.Y. (1961).
- 28) Pitts, Jr. J.N., Vernon, J.M., Van, J.K.S., Internat. J. Air Water Pollut., 9 : 595(1965).
- 29) Macormick, R.N., Vernon, J.M., Pitts, Jr. J.N., "Pilot study of ultraviolet radiation in Los Angeles", October, 1965.4., Photocemical Measurements, Environmental Health Series, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Public Health Service, 49-58 (1967).
- 30) Gordon, G.J., "Photochemical measurements of ultraviolet sunlight", presented at the Anual Meeting of the Air Pollution Control Association in 1966 (A. Pull-Paper Copy).
- 31) Wu, C.H., Niki, H., Environ. Sci. Technol., 9 : 46(1975).
- 32) 中央公害対策審議会大気部会, 炭化水素に係る環境基準専門委員会: 光化学オキシダント生成防止のための大気中炭化水素濃度の指針に関する報告（昭和51年）。
- 33) Akimoto, H., Sakamaki, F., Hoshino, M., Inoue, G., Okuda, M., Environ. Sci. Technol., 13 : 53(1977).
- 34) Shibuya, K., Nagashima, T., Imai, S., Akimoto, H., Environ. Sci. Technol., 15 : 661(1981).
- 35) 長島常一, 鈴木保美, 興嶺清志, 渋谷勝雄, 秋元聰: 第23回大気汚染学会講演要旨集, p 178, 宮崎, 1982. 11.
- 36) Wang, C.C., Davis, Jr. L.I., Wu, C.H., Japar, S., Niki, H., Weinstock, B., Science, 189 : 797(1975).
- 37) Davis, D.D., Heaps, W., McGee, T., Geophys. Res. Lett., 3 : 331(1976).
- 38) Calvert, J.G., Environ. Sci. Technol., 10 : 257(1976).
- 39) Akimoto, H., Sakamaki, F., Inoue, G., Okuda, M., Environ. Sci. Technol., 14 : 95 (1980).
- 40) Akimoto, H., Sakamaki, F., Environ. Sci. Technol., 17 : 94(1983).
- 41) 酒巻史郎, 秋元 聰: 第23回大気汚染学会講演要旨集, p 173, 宮崎, 1982. 11.
- 42) 酒巻史郎, 秋元 聰: 第23回大気汚染学会講演

- 要旨集, p 175, 宮崎, 1982. 11.
- 43) 酒巻史郎, 秋元 肇, 奥田典夫: 第22回大気汚染学会講演要旨集, p 207, 秋田, 1981. 10.
- 44) 秋元 肇, 坂東 博, 酒巻史郎, 井上 元, 星野幹雄, 奥田典夫: 国立公害研究所報告, 第9号, p 9(1979).

Summary

The Environmental Agency of the Japanese Government had constructed a movable photochemical smog chamber, in order to clarify

mechanisms of photochemical reactions in 1962. Since then the Japan Environmental Sanitation Center has been carrying out ambient air photochemical experiments in many locations using the smog chamber.

The results of these experiments showed that NO_x and nonmethane hydrocarbons played important roles in forming secondary pollutants such as O₃ and the maximum concentration of O₃ was able to be estimated from the initial concentrations of primary pollutants and the UV intensity.