

## 市街化地域における環境大気的光化学反応実験(第3報)

### — 紫外線強度を変化させた場合の比較 —

早 福 正 孝   宇田川   満   石 井 康一郎  
石 黒 辰 吉

#### 1 はじめに

光化学スモッグの現象を解明する方法は、まず野外で起きている現象を的確に把握することにある。次にその現象が普遍性をもつものかどうかを検証する必要がある。しかしながら野外では変動要因が多いため汚染物質や他の要因等との間の一般的関係を見つけ出すことは難しい。そこで変動要因を少なくした系で室内実験を行い野外の現象を解明する方法がとられている。その方法としてスモッグチャンバー実験やシミュレーション実験(計算機による数値実験)が行われている。これらの実験結果を用いての現象解析だけでなく、その研究成果に光化学スモッグ削減の役割を積極的に持たせようとする傾向が強くなってきている。そこで大気条件に合わせるため次第に単純化した系から野外のような諸関係の複雑な系へと実験方法が変化せざるを得なくなっている。従来からプロピレン—NO<sub>x</sub>系のような単純化した系の実験が行われているが、環境大気のような諸物質の混合された系を使った筆者らの実験は上述のような流れに沿ったものといえる。

本研究の第1報<sup>1)</sup>は、当研究所周辺の環境大気を用いて照射実験を行い、炭化水素と窒素酸化物の反応二次生成物への役割を検討した。第2報<sup>2)</sup>は、実験例をさらにふやし $k_4$  [R $\dot{O}_2$ ] を反応性の指標として解析し、環境大気中のトルエンの光化学反応性への役割の大きいことを検討した。本報では照射実験に用いる紫外線強度を変化させた場合の反応性への影響の問題を扱っている。

照射実験結果に及ぼす影響因子としては反応物質の量と質の問題は別にして、反応容器の問題(材質、形状、容量等)、反応温度、湿度、紫外線強度、攪拌等の問題があげられるが、中でも紫外線強度の問題は大

きい。

環境大気的光化学スモッグ現象をみるには実際の太陽光で実験を行うことが重要であるとの考えからoutdoor smog chamberという装置で照射実験を行っている例<sup>3)</sup>もあるが、従来の実験はほとんど室内での人工光源によるものである。人工光源の利点は天候、季節にかかわらずいつでも設定された条件で再現性のある実験がやりやすいことにある。

紫外線強度を各ランク別に分けて実験終了時まで照射強度を一定のまま実験を行い、各照射強度と汚染物質の量や変化をみる実験はかなり行われている。例えばGlassonら<sup>4)</sup>はNOの光化学的酸化について、炭化水素の種類にかかわらず照射強度の増加とともにNOのNO<sub>2</sub>への酸化を早めることを述べている。柳原ら<sup>5)</sup>はO<sub>3</sub>の生成濃度あるいは生成速度と照射強度との間には同様な関係があるとしている。Kopczynski<sup>6)</sup>は紫外線量の多い場合と少ない場合に分けて照射強度の増加は炭化水素の減少およびPANの生成を早めると述べている。

室内実験のほとんどが実験の開始時から終了時まで同一の紫外線強度のままで行われており、一定の紫外線強度で行った研究に基づくオキシダント抑制戦略は保守的な戦略となろうとJeffriesら<sup>7)</sup>はきめつけているが、それほどでないにしろ、環境での太陽光強度が時々刻々変化していることを考えると、スモッグチャンバー実験の紫外線強度は無視し得ない問題である。

本研究は以上のことを考慮において、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NO<sub>x</sub>系および環境大気系の実験において紫外線強度を一定にして行った場合と変化させた場合の比較を行ったものである。

## 2 実験方法

実験装置および実験方法は第1報<sup>1)</sup>で述べたとおりである。ここでは今回の実験に関係する部分についてのみ述べる。基礎実験としてのC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NO<sub>x</sub>系はN<sub>2</sub>バランスの高濃度C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>とNO, NO<sub>2</sub>を清浄空気で希釈しながらテフロンバッグに導入する。環境大気系実験は除塵用フィルターを介してダイヤフラムポンプで直接外気をテフロンバッグに導入する。ガス導入後直ちに初期濃度を測定し、照射開始する。照射終了はC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NO<sub>x</sub>系では原則としてオゾンが最大濃度((O<sub>3</sub>)<sub>max</sub>)に達するまで、環境大気系では10時間照射とした。

紫外線強度の変化は162本の紫外線ランプを1/6づつ手で切り換えて行った。NO<sub>2</sub>の光分解速度定数(k<sub>1</sub>)を紫外線強度表現とする各切り換え段階のk<sub>1</sub>値は図1のとおりである。この図から本実験の紫外線の最大強度はk<sub>1</sub>=0.39min<sup>-1</sup>とした。k<sub>1</sub>値法による太陽光強度は測定していないが、kd値法による測定では1978年の夏至の南中時で0.462min<sup>-1</sup>であった(晴天であったが時々測定中曇った)。kd値法によるスモッグチャンバーの紫外線強度は0.458min<sup>-1</sup><sup>1)</sup>であることからみて、当所のスモッグチャンバーの最大紫外線強度は夏の太陽光強度に匹敵するものと思われる。

この紫外線強度の1/6づつを時間とともに増減させるパターンを図2に示す。併せて1979年8月27日の太陽光の紫外線量の変化を图示している(Eplay

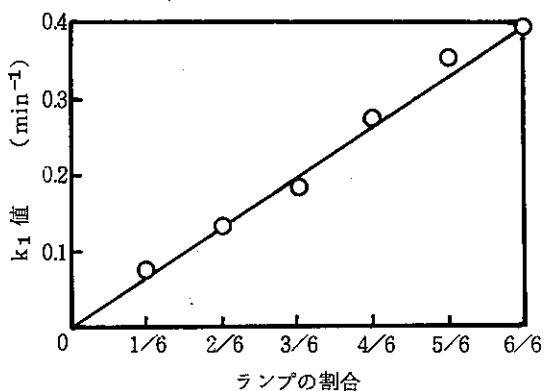


図1 ランプの割合とk<sub>1</sub>値の関係

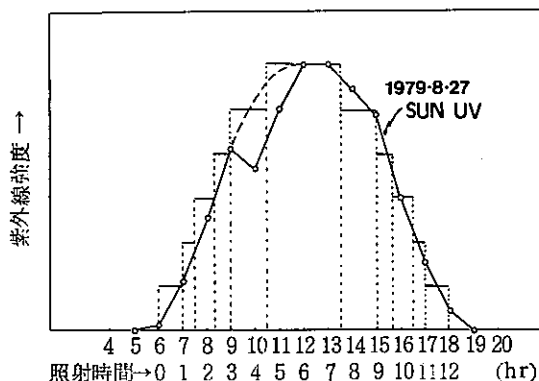


図2 紫外線強度の時間的变化(スモッグチャンバーと野外)

photometer, 290~385nm)。6時を日の出、18時を日没とした日照時間12時間としたパターンである。従って環境大気系実験の10時間照射は6時から16時までの太陽光の変化に相当する。なお、図2の太陽光強度変化は正午頃がk<sub>1</sub>=0.39min<sup>-1</sup>であるというわけではない。

紫外線ランプの点滅による温度変化を少なくするため赤外線ランプを点滅させ反応温度を30℃近辺に維持させた。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NO<sub>x</sub>系実験に用いる清浄空気は相対湿度5~10%であるため、本実験は実質的には乾燥状態の実験とみなされる。

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NO<sub>x</sub>系実験の初期条件は変動因子を少なくして紫外線強度の変化による反応の影響をみやすくするためNO<sub>x</sub>の初期濃度を0.1ppmに固定し、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の初期濃度を変化させて実験を行った。初期のNO<sub>x</sub>の内訳は(NO)<sub>i</sub>/(NO<sub>2</sub>)<sub>i</sub>比を1:1近辺に固定した。

## 3 測定方法

測定方法は第1報<sup>1)</sup>、第2報<sup>2)</sup>に述べてあるため、ここでは概略のみ述べる。NO<sub>x</sub>, NO, NO<sub>2</sub>(=NO<sub>x</sub>-NO)およびO<sub>3</sub>は化学発光法、非メタン炭化水素(NMHC)およびCH<sub>4</sub>は直接方式のFID付炭化水素計、PANはECD付プロセスガスクロマトグラフ、ホルムアルデヒドはアセチルアセトン法である。温度は白金抵抗式温度計、湿度は静電容量方式湿度計を用いた。炭化水素成分はFID付ガスクロマトグラフを用い、高沸点成分は25%アピソングリースL

付クロモソルブW (AW) カラム, 低沸点成分は1% アピエゾングリースL付活性アルミナカラムである。

#### 4 結果および考察

反応ガスが $C_3H_6-NO_x$ および環境大気に対して, それぞれ紫外線量を一定にさせた場合と変化させた場合とに分けて以下に比較検討を行う。

##### (1) $C_3H_6-NO_x$ の実験

$C_3H_6-NO_x$ 系の実験の初期条件および結果を表1に示す。

ア 各段階の紫外線強度 ( $k_1$  値) を一定にした照射実験

紫外線強度と汚染質の量や変化の関係は既述のとおりかなり行われている。ここではイで述べる紫外線強度を一定にした照射実験と図1のように時間とともに紫外線量を変化させて照射実験を行った場合とを比較する際の基本と考えいくつかの関係を調べてみた。この実験では $C_3H_6$ と $NO_x$ の初期濃度を一定にし紫外線強度を変えた。まず各 $k_1$  値の変化と $(O_3)_{max}$  の関係を図3に示す。これは秋元ら<sup>8)</sup>が報告していると同様に $(O_3)_{max}$  は $\sqrt{k_1}$  に比例する関係が求められる。 $O_3$ の生成速度( $R(O_3)$ )と $k_1$ との関係は図4に示す。この $R(O_3)$  は $(O_3)_{max}$  の1/2の濃度を, $O_3$ が生成し始めてから1/2の濃度までの時間で除した値である。 $k_1$ 値の増加とともに $O_3$ の生成速度は直線的に増加する。同時に $C_3H_6$ と $NO_x$ の初期濃度比を $(C_3H_6/NO_x)_i = 10$ から64に上げると生成速度は5.5倍ほど早くなっている。

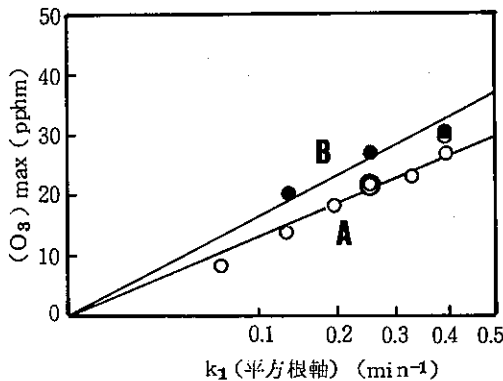


図3  $k_1$  値と $(O_3)_{max}$  の関係

A:  $(NO_x)_i = 0.1 \text{ ppm}$ ,  $(C_3H_6)_i = 6.2 \sim 6.5 \text{ ppmc}$ ,  $(C_3H_6/NO_x)_i = 64$   
 B:  $(NO_x)_i = 0.1 \text{ ppm}$ ,  $(C_3H_6)_i = 1 \text{ ppmc}$ ,  $(C_3H_6/NO_x)_i = 10$

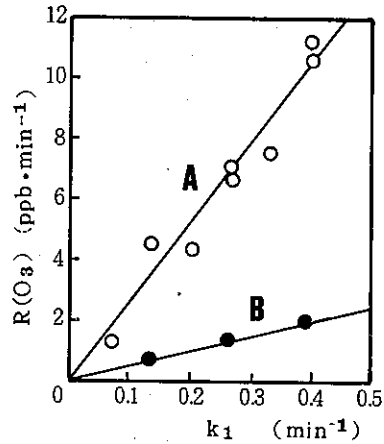


図4  $k_1$  値と $R(O_3)$  の関係

A:  $(NO_x)_i = 0.1 \text{ ppm}$ ,  $(C_3H_6)_i = 6.2 \sim 6.5 \text{ ppmc}$ ,  $(C_3H_6/NO_x)_i = 64$   
 B:  $(NO_x)_i = 0.1 \text{ ppm}$ ,  $(C_3H_6)_i = 1 \text{ ppmc}$ ,  $(C_3H_6/NO_x)_i = 10$

$k_1$ と $O_3$ が最高濃度に達する時間 ( $T(O_3)_{max}$ ) との関係を図5に示す。実験範囲内では $k_1$ 値の増加とともに $O_3$ の最高濃度に到達する時間は短くなる。 $k_1$ と $O_3$ の dosage (濃度×時間) の関係を図6に示す。この dosage の値は $O_3$ 生成時から $(O_3)_{max}$ までの濃度×時間の積算値をグラフから求めたものである。

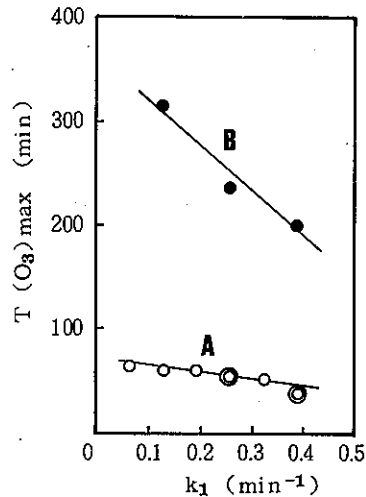


図5  $k_1$  値と $T(O_3)_{max}$  の関係

A:  $(NO_x)_i = 0.1 \text{ ppm}$ ,  $(C_3H_6)_i = 6.2 \sim 6.5 \text{ ppmc}$ ,  $(C_3H_6/NO_x)_i = 64$   
 B:  $(NO_x)_i = 0.1 \text{ ppm}$ ,  $(C_3H_6)_i = 1 \text{ ppmc}$ ,  $(C_3H_6/NO_x)_i = 10$

表 1 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NO<sub>x</sub> 系の照射実験結果

Exp.	(NOx) <sub>i</sub>		(NO) <sub>i</sub>	(NO <sub>2</sub> ) <sub>i</sub>	(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>i</sub>	(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>i</sub> /NO <sub>x</sub> <sub>i</sub>	k <sub>1</sub>	(O <sub>3</sub> ) <sub>max</sub>	(O <sub>3</sub> ) <sub>t-max</sub>	(PAN) <sub>t-max</sub>	(NO <sub>2</sub> ) <sub>max</sub>	(NO <sub>2</sub> ) <sub>t-max</sub>	R(O <sub>3</sub> )	R(PAN)	(O <sub>3</sub> ) <sub>dosage</sub>	(PAN) <sub>dosage</sub>	(PAN) <sub>(O<sub>3</sub>)<sub>max</sub></sub>	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>dt</sub>	
	pphm	pphm	pphm	pphm	pphmc	pphmc/pphm		pphm	min	max	min	pphm	min	ppb·min <sup>-1</sup>	ppb·min <sup>-1</sup> × 100	ppm·min	ppm·min		ppm·min <sup>-1</sup>
1	10.0	5.0	5.0	5.0	631	63.1	0.065	7.8	66	23.1	378	9.5	23	1.22	7.3	2.57	4.84	0.30	0.75
2	10.0	4.5	5.5	5.5	620	62.0	0.130	13.5	60	28.5	245	9.3	17	4.50	15.8	5.24	3.98	0.21	1.52
3	10.2	5.2	5.0	5.0	628	61.6	0.195	18.2	60	31.1	210	9.2	12	4.33	20.7	6.93	4.00	0.17	2.09
4	9.5	5.1	4.4	4.4	623	65.6	0.260	21.5	55	(30.1)	(137)	8.5	15	7.15	25.1	7.64	(2.36)	0.14	3.11
5	9.0	4.7	4.3	4.3	641	71.1	0.260	21.6	53	29.4	215	欠	欠	6.75	23.3	6.97	3.63	0.14	2.56
6	9.4	5.2	4.2	4.2	620	66.0	0.325	22.7	50	30.4	225	8.8	11	7.55	29.8	7.22	5.08	0.13	3.04
7	10.0	3.5	6.5	6.5	641	64.1	0.390	26.6	40	欠	欠	8.8	10	11.09	—	4.68	—	—	3.56
8	10.5	4.0	6.5	6.5	653	62.2	0.390	29.5	40	37.3	166	9.5	10	10.54	41.4	5.90	4.21	0.12	4.19
9	9.5	5.3	4.2	4.2	302	31.8	0.390	31.3	70	35.5	180	8.2	15	5.40	29.6	10.52	4.53	0.11	1.94
10	10.0	5.6	4.4	4.4	154	15.4	0.390	32.8	118	36.1	240	8.4	25	3.65	22.6	22.47	5.77	0.11	1.00
11	9.8	5.0	4.8	4.8	100	10.2	0.390	30.6	200	35.2	270	8.5	43	1.96	15.2	34.79	7.45	0.12	0.52
12	9.7	5.2	4.5	4.5	68	7.0	0.390	31.7	360	30.4	375	8.0	60	1.22	8.2	69.07	8.29	0.10	0.28
13	9.8	5.2	4.6	4.6	97	9.9	0.260	27.0	270	32.3	360	8.4	67	1.34	11.0	45.00	6.63	0.12	0.38
14	9.7	5.0	4.7	4.7	99	10.2	0.130	20.5	330	32.0	450	8.3	96	0.72	7.4	37.79	6.98	0.15	0.26
15	9.3	5.0	4.3	4.3	608	65.4	酸化的 変化	14.0	110	欠	欠	8.7	25	1.09	—	7.70	—	—	1.51
16	9.5	4.5	5.0	5.0	300	31.6	"	22.0	146	(36.8)	(480)	9.0	37	1.41	17.5	15.66	(13.48)	(0.17)	1.01
17	9.8	5.3	4.5	4.5	151	15.4	"	27.4	250	(32.2)	(510)	8.3	90	1.17	14.9	31.51	(10.70)	(0.12)	0.47
18	9.5	5.7	3.8	3.8	99	10.4	"	28.1	344	(33.1)	(390)	8.2	90	1.03	12.1	56.24	(6.84)	(0.12)	0.32
19	9.5	5.0	4.5	4.5	97	10.2	"	28.9	364	(36.4)	(510)	8.0	140	0.93	15.8	58.23	(10.73)	(0.13)	0.28
20	9.6	5.3	4.3	4.3	72	7.5	"	29.5	350	(33.8)	(580)	8.0	90	0.68	9.1	64.40	(11.80)	(0.11)	0.16

(注) ( ) は max に達してなくその実験の最高濃度と時間  
 ( )<sub>i</sub> は初期濃度 ( )<sub>max</sub>, ( )<sub>t-max</sub> は最高到達濃度とその時間, R(O<sub>3</sub>), R(PAN) は O<sub>3</sub>, PAN の生成速度  
 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 濃度は 3 倍して pphmc に換算した (GC 分析) (NO<sub>2</sub>)<sub>i</sub> = (NOx)<sub>i</sub> - (NO)<sub>i</sub>

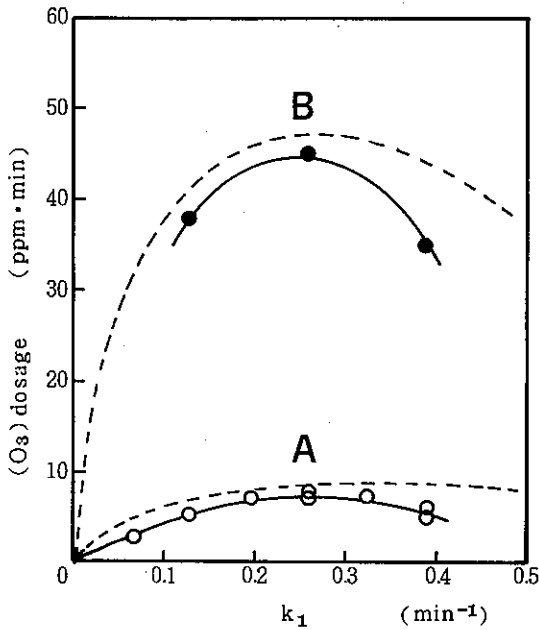


図6  $k_1$  値と  $(O_3)$  dosage の関係  
実線は実測値, 点線は計算値

A:  $(NO_x)_i = 0.1 \text{ ppm}$ ,  $(C_3H_6)_i = 6.2 \sim 6.5 \text{ ppmc}$ ,  $(C_3H_6/NO_x)_i = 64$   
B:  $(NO_x)_i = 0.1 \text{ ppm}$ ,  $(C_3H_6)_i = 1 \text{ ppmc}$ ,  $(C_3H_6/NO_x)_i = 10$

同一の  $k_1$  値で初期の  $NO_x$  濃度が同じならば  $(O_3)$  max 濃度は同じになり (表1), かつ図5から  $k_1$  値が同じで  $(C_3H_6/NO_x)_i$  比の小さい方が  $(O_3)$  max に到達する時間が長くなることとあわせて考えれば  $(C_3H_6/NO_x)_i$  比が小さい方が  $(O_3)$  dosage の値が当然高くなる (図6)。図6から  $k_1 = 0.25 \text{ min}^{-1}$  近辺で,  $(C_3H_6/NO_x)_i$  比を64から10へと約  $1/6$  に下げると  $(O_3)$  dosage は約6倍に増加している。また紫外線強度の増加とともに  $(O_3)$  dosage はある紫外線強度までは増加するが, さらに紫外線強度を上げると  $(O_3)$  dosage は減少することを示している。これは紫外線量を強くすればするほど反応は早くなり  $(O_3)$  max までの時間が非常に短くなる (図5) ため結果として上に凸の曲線となる。これを図5と図6から考察すると次のようになる。図3から,

$$(O_3)_{\max} = a \sqrt{k_1}$$

また, 図5から実験範囲内を直線とみなすと,

$$T(O_3)_{\max} = -b k_1 + c$$

でそれぞれ表わせる ( $a, b, c$  は任意の正の数値)。  
 $(O_3)$  dosage の値を簡略化して求めると,

$$\begin{aligned} (O_3) \text{ dosage} &= \frac{1}{2} (\text{濃度} \times \text{時間}) \\ &= \frac{1}{2} (O_3)_{\max} \times T(O_3)_{\max} \\ &= \frac{1}{2} a \sqrt{k_1} (-b k_1 + c) \\ &= \frac{1}{2} (-ab k_1^{3/2} + a c k_1^{1/2}) \end{aligned}$$

となる。これは明らかに原点を通り,  $0 < k_1 < 1$  の範囲内で上に凸の放物線となる。図3, 5から  $a, b, c$  を求め計算による  $(O_3)$  dosage を求めてみたのが図6の点線の曲線である。計算値の方がやや高めであるがかなりよい一致をみている。実測値より高めに出ているのは  $(O_3)_{\max}$  までの  $(O_3)$  dosage の積算が簡略化されていることによる。

PANと  $k_1$  の関係は  $O_3$  に比べ良好な関係はとれなかった。傾向としては  $(PAN)_{\max}$  と  $k_1$  の関係は  $k_1$  の増加とともに  $(PAN)_{\max}$  は高くなるが,  $O_3$  のような原点を通る  $\sqrt{k_1}$  の直線関係はとれてない (図7)。

PANの生成速度  $R(PAN)$  と  $k_1$  の関係は  $O_3$  の

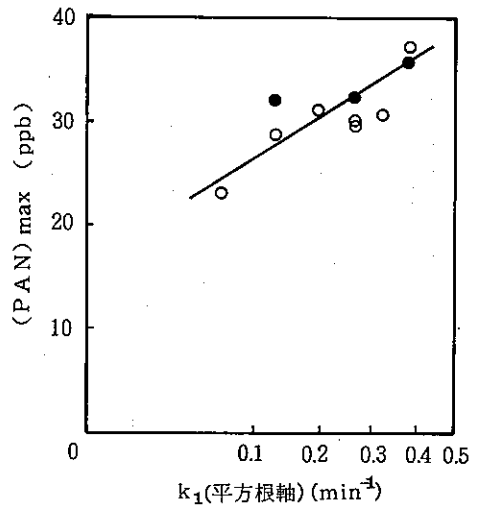


図7  $k_1$  値と  $(PAN)_{\max}$  の関係

A:  $(NO_x)_i = 0.1 \text{ ppm}$ ,  $(C_3H_6)_i = 6.2 \sim 6.5 \text{ ppmc}$ ,  $(C_3H_6/NO_x)_i = 64$   
B:  $(NO_x)_i = 0.1 \text{ ppm}$ ,  $(C_3H_6)_i = 1 \text{ ppmc}$ ,  $(C_3H_6/NO_x)_i = 10$

ただし; ○印A, ●印B

場合と同様に  $k_1$  の増加とともに早くなる。PANが最高濃度に達するまでの時間 ( $T(\text{PAN})_{\text{max}}$ ) と  $k_1$  の関係は  $\text{O}_3$  の場合と同様に  $k_1$  の増加とともに時間は短くなる。 $(\text{PAN}/\text{O}_3)_{\text{max}}$  と  $k_1$  の関係は  $\text{O}_3$  のように上に凸の曲線にはならず明白な傾向がない。

PANと  $\text{O}_3$  の最高濃度の比 ( $(\text{PAN}/\text{O}_3)_{\text{max}}$ ) と  $k_1$  との関係を図8に示す。双曲線のような形状を示して  $k_1$  が小さくなるほどPANの割合が高く、 $k_1$  が大きくなると  $(\text{PAN}/\text{O}_3)_{\text{max}}$  比の変動が小さくなる傾向を示している。 $\text{O}_3$  やPAN濃度の増加は生成反応と消失反応の差の結果として表われる。 $k_1$  の減少に伴ない  $\text{O}_3$ 、PANの生成速度は低下し消失反応の割合が大きくなり、結果として生成を抑制することになる。図8は  $\text{O}_3$  とPANでは反応物質や器壁との消失の割合が異なっていることを示している。

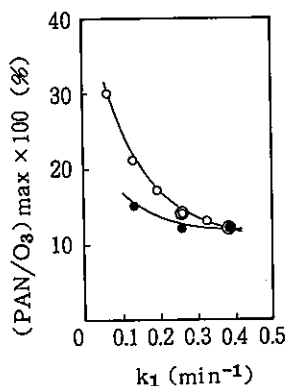


図8  $k_1$  値と  $(\text{PAN}/\text{O}_3)_{\text{max}}$  比の関係

A:  $(\text{NO}_x)_i = 0.1 \text{ ppm}$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_6)_i = 6.2 \sim 6.5 \text{ ppmc}$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_6/\text{NO}_x)_i = 64$   
 B:  $(\text{NO}_x)_i = 0.1 \text{ ppm}$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_6)_i = 1 \text{ ppmc}$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_6/\text{NO}_x)_i = 10$

ただし、○印A, ●印B

イ 一定光量の照射実験と段階的変化光量の照射実験の比較

一定の紫外線強度 (以下、一定光量という) で実験終了時まで照射した場合と紫外線強度を図1のように時間とともに段階的に変化させた場合 (以下、変化光量という) との比較を行ってみる。一定光量の  $k_1$  はすべて  $k_1 = 0.39 \text{ min}^{-1}$  である。

Na 10 (一定光量) と Na 17 (変化光量) との時間変化のプロフィールを図9、図10にそれぞれ示す。反応変化を概略追ってみる。

これらの実験の  $(\text{C}_3\text{H}_6/\text{NO}_x)_i$  比は両方とも15.4 ( $\text{pphmc}/\text{pphm}$ ) である。一定光量の場合、照射開始と同時に  $\text{NO}$  と  $\text{C}_3\text{H}_6$  が急激に減衰し、それと反対に  $\text{O}_3$  が急激に生成し始め、やや遅れてPANが  $\text{O}_3$  と類似した上昇カーブを示している。一方変化光量の場合、最初は最高光量の  $1/6$  照射のため  $\text{C}_3\text{H}_6$  は1時間近くまで減衰量が少なく、 $3/6$  光量以降に大きく減衰している。 $\text{NO}$  はNa 10の場合には  $1/2$  減衰するのに12分要しているが、Na 17は48分と4倍の時間を要している。照射開始後1時間目に全体の  $1/6$  の光量から  $2/6$  の光量に切り換える。このあとから  $\text{O}_3$  の生成速度が早くなり、PANは照射開始後90分に  $3/6$  の光量に切り換えたあとから生成速度が早くなっている。 $(\text{NO}_2)_{\text{max}}$  の時間がNa 10では25分

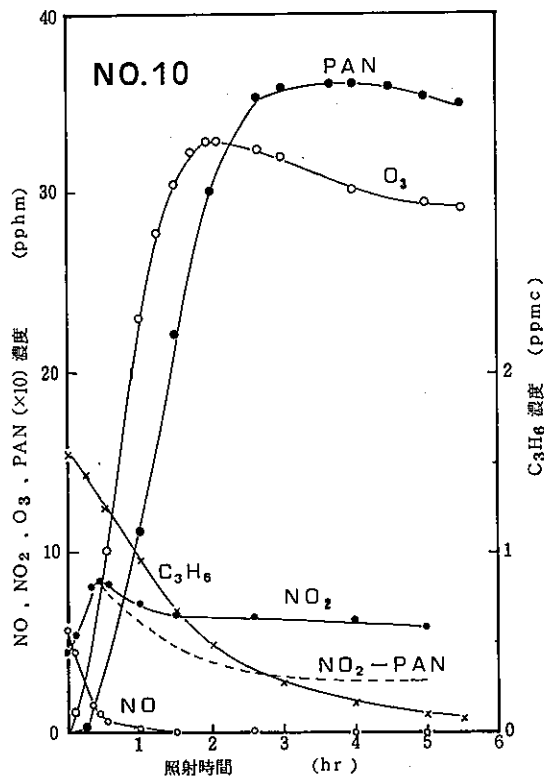


図9 一定光量照射 ( $k_1 = 0.39 \text{ min}^{-1}$ ) の反応経過図

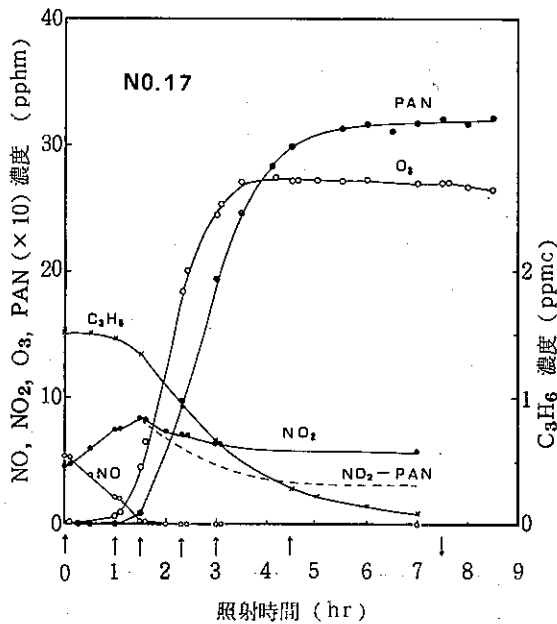


図10 変化光量照射の反応経過図  
矢印上向きはライト点灯増、  
下向きは点灯減

であるがNo.17では90分と3.6倍の時間を要している。最高光量の4/6(140分), 5/6(180分)光量に切り換えても、O<sub>3</sub>, PANは上昇カーブを示している。270分に当スモッグチャンバーの最高光量に切り換え450分までの180分間この光量を継続させる。No.17では最高光量に達する前に(O<sub>3</sub>)maxとなつて、その後わずかづつ減衰している。それに対してPANは最高光量に切り換えた270分あたりから生成速度は鈍くなり、(PAN)maxの510分までゆっくりと増加している。No.10もNo.17もNO<sub>2</sub>(=NO<sub>x</sub>-NO)はピークの後半は微減の状態を示している。これはNO<sub>2</sub>のPANに対する補正をしてない変化図である。使用したNO<sub>x</sub>計のPANに対する影響は次式

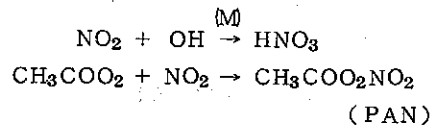
$$y = 0.833x \quad (\text{ppb})$$

y : 化学発光法のNO<sub>x</sub>-NO(=NO<sub>2</sub>)濃度  
x : PAN濃度

で示す結果を得ている。この結果を用いてNo.10, 17をそれぞれ補正すると図の点線の変化となる。この実

験では測定していないが井上<sup>9)</sup>, Gay<sup>10)</sup>が報告している硝酸化合物の量を差しひくとさらにNO<sub>2</sub>は低濃度の変化となるだろう。

ある初期条件のもとでの一定光量と変化光量との結果の差異について検討を加えてみる。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の初期濃度の変化と(O<sub>3</sub>)maxの関係を一定光量の場合と変化光量の場合とを比較した結果を図11に示す。NO<sub>x</sub>の初期濃度を約0.1ppmに固定してあるため、(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/NO<sub>x</sub>)<sub>i</sub>と(O<sub>3</sub>)maxとの関係とみても差いつかえない。実験は光量を一定にした場合と変化させた場合との差を明確にするためC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の初期濃度がやや高めにしてあるので、(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/NO<sub>x</sub>)<sub>i</sub>比が7(pphm/pphm)未満は原点に向かう点線で示してある。一定光量の場合、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の増加とともに(O<sub>3</sub>)maxは増加しある濃度レベル(この場合C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>が2ppmc近辺)に達すると秋元<sup>8)</sup>が報告しているプラトー領域になる。さらにC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を増加させていくと、つまり(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/NO<sub>x</sub>)<sub>i</sub>比を増していくと従来から指摘されているようにある比率において極大値をもつことは図11からも認められる。これはO<sub>3</sub>の生成が抑制された形をとっている。これはO<sub>3</sub>の生成源であるNO<sub>2</sub>がOHラジカルと反応する<sup>11)</sup>ことによりHNO<sub>3</sub>やPANが生



成しNO<sub>2</sub>が系外に除去される。その結果O<sub>3</sub>の生成が抑制されることによる。変化光量の場合は、一定光量の場合のO<sub>3</sub>の生成反応に比べ生成速度が遅いため容器の壁面効果も作用し、さらにO<sub>3</sub>の生成が低く抑えられるものと思われる。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の増加に伴う(O<sub>3</sub>)maxの低下は、(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>i</sub>を1ppmcから6ppmcに増加させた場合、一定光量では(O<sub>3</sub>)maxは約10%減少し、変化光量では約50%の減少となっている。

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の反応による減衰の速度とO<sub>3</sub>の生成速度の関係を図12に示す。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の減衰速度はC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の初期濃度の1/2のときの濃度をそのときの経過時間で除した値である。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の減衰速度が早いほど反応の進行が早いわけだからO<sub>3</sub>の生成速度が早いのは当然であるが、ここで2つの点が注目される。一つは一定

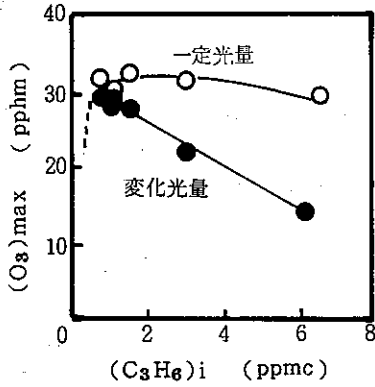


図11 一定光量と変化光量における  $(C_3H_6)_i$  と  $(O_3)_{max}$

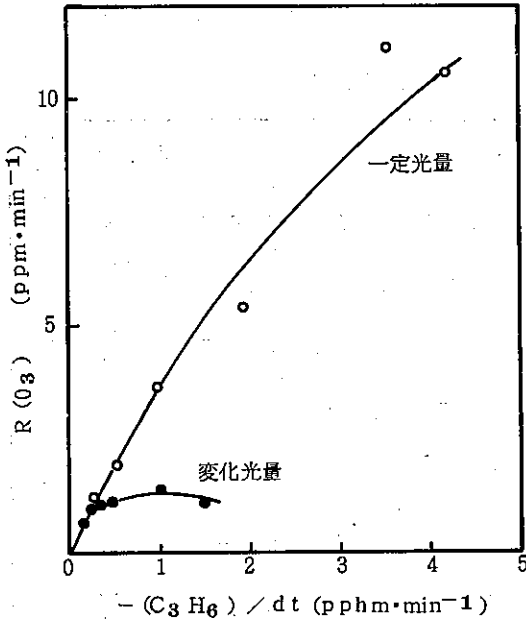


図12 一定光量と変化光量における  $C_3H_6$  の減少速度と  $O_3$  の生成速度の関係

光量の場合と変化光量の場合との  $O_3$  の生成速度の絶対量(縦軸)の差の大きさと、もう一つは  $C_3H_6$  の減衰速度の絶対量(横軸)の差の大きさである。実験における  $C_3H_6$  と  $NO_x$  の初期濃度条件はほぼ同一条件で行っているにもかかわらず非常に大きな差となっている。これは従来から行われているスモッグチャンバ

実験等での  $O_3$  の生成に関する議論をする場合、紫外線強度そのものの値の大きさとその紫外線強度の時間変化が無視し得ないことを示しているといえよう。

次に一定光量と変化光量とにおける  $O_3$  の最高濃度に到達する時間 ( $T(O_3)_{max}$ ) の比較を図13に示す。

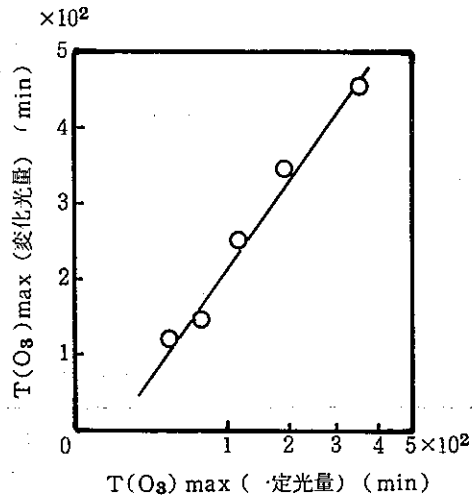


図13 一定光量と変化光量における  $T(O_3)_{max}$  の比較  
横軸は平方根軸

両者の関係式を求めると、

$$y = 27.9\sqrt{x} - 67.6 \text{ (min)}$$

y: 変化光量の場合の  $T(O_3)_{max2}$

x: 一定光量の場合の  $T(O_3)_{max1}$

原点を通っていないが、横軸は平方根軸にとっているため  $x$  軸切片の値は 5~6 分であり、通常の実験誤差の中に入ると考えられる。従って光化光量における  $O_3$  の最高濃度に到着する時間 ( $T(O_3)_{max2}$ ) は一定光量における  $O_3$  の最高濃度に到着する時間 ( $T(O_3)_{max1}$ ) の平方根に比例すると

$$T(O_3)_{max2} \propto \sqrt{T(O_3)_{max1}}$$

考えてよいだろう。なお  $T(O_3)_{max}$  は初期の  $NO/NO_2$  比に影響を受けるという報告も<sup>8)</sup>あるが、



筆者らの実験では大気環境を考慮にいれていたため、NOあるいはNO<sub>2</sub> のみの実験を行ってない。従って (NO/NO<sub>2</sub>)<sub>i</sub> 比の変化による影響の確認は行っていない。

(2) 環境大気系の実験

今まで述べてきた実験は照射開始時から終了時まで同一の紫外線強度で行われている通常の実験と、大気中における太陽の紫外線変化パターンに類似させて照射する実験とを単純な系内で行い、その反応結果を比較検討したものである。環境大気を反応物質として実験を行う場合、実験で最も重要な初期条件のガス成分とガス濃度が任意に設定できない。従って両者の実験結果の比較を行う場合単純系のようにはいかず、対照実験例の選定が限定された範囲で行わざるを得ない。

実験は10回行い、その実験の初期条件を表2、3、4に、実験結果を表5にそれぞれ示す。実験結果の表

5には比較のため一定光量実験のNo.1からNo.60までのうち、変化光量実験の初期条件に対応するものを各1例ずつ再掲してある。選定基準は初期のNO<sub>x</sub>、NMHC濃度およびNMHC/NO<sub>x</sub> 比の類似しているものに限定し、No.70は適当な対照例がないのでせてない。No.1~44まではNMHCが差量方式で測定されているため直接法の値に換算して対照させてある。既述したごとく初期条件を任意に設定できない大気系であるので満足すべき対応をすべてが示しているわけではない。その中でもNo.64とNo.6の場合初期条件が非常によく類似している組み合わせのひとつである。その反応の経過を図14に示し、その経過の概略を追ってみる。

一定光量のNOの減衰および(NO<sub>2</sub>)<sub>max</sub>後のNO<sub>2</sub>の減衰は変化光量に比べ大きく、特にNOの減衰速度は各々0.96, 0.29 ppb・min<sup>-1</sup>で一定光量の方が3倍

表2 環境大気照射実験初期条件(紫外線強度変化実験)

EXP. No.	月 日 ( )	大 気 採 取		照射開 始時刻	(NO <sub>x</sub> ) <sub>i</sub>	(NO) <sub>i</sub>	(NO <sub>2</sub> ) <sub>i</sub>	(NMHC) <sub>i</sub>	(CH <sub>4</sub> ) <sub>i</sub>	(PAN) <sub>i</sub>	(O <sub>3</sub> ) <sub>i</sub>	(HCHO) <sub>i</sub>	(RH) <sub>i</sub>	Temp. °C	(NMHC/NO <sub>x</sub> ) <sub>i</sub>
		時 間	天 候		pphm	pphm	pphm	pphm	pphm	ppb	pphm	pphm	%		pphmc/pphm
61	1979年 10/30 (火)	7:45~8:45	⊙	9:20	9.8	5.6	4.2	100	188	0	0	—	40	30±1.0	10.2
62	10/31 (水)	8:30~9:00	⊙	9:20	6.7	3.2	3.5	71	179	0.1	0	0.7	32	30±1.0	10.6
63	11/1 (木)	7:45~8:40	○	9:05	9.2	5.1	4.1	71	185	0	0	0.8	38	30±1.0	7.7
64	11/2 (金)	4:00~4:50 8:36~8:52	⊙	9:00	6.2	2.4	3.8	80	176	0.2	0	0.6	43	30±1.0	12.9
65	1980年 2/5 (火)	7:50~8:47	☉	9:10	5.0	1.8	3.2	40	188	0.3	0	0.4	42	30.5±1.0	8.0
66	2/6 (水)	5:00~6:00 8:45~9:00	○	9:15	3.3	0.7	2.6	20	171	0.3	0	0.3	21	30.5±1.0	6.1
67	2/13 (水)	7:50~8:43	○	9:00	11.5	7.2	4.3	52	176	0	0	0.7	24	30±1.0	4.5
68	2/28 (木)	7:50~8:45	☉	8:55	7.0	3.0	4.0	48	190	0	0	0.7	38	30±2.0	6.9
69	3/4 (火)	8:05~8:45	○	9:10	10.0	4.5	5.5	58	190	0.2	0	1.2	30	30±1.0	5.8
70	3/7 (金)	8:05~8:37	●☉	8:55	9.5	6.0	3.5	70	195	0.2	0	1.0	40	30±0.5	7.4

(注) ○:快晴, ⊙:晴, ☉:曇, ●☉:小雨, ☉:みぞれ

$$(NO_2)_i = (NO_x)_i - (NO)_i$$

NMHCは直接法

表3 初期炭化水素組成 (高沸点)

単位 ppbc

実験番号	エタン・エチレン	プロピレン	i-ブタン	n-ブタン	i-ペンタン	n-ペンタン	2-メチルペンタン	3-メチルペンタン	n-ヘキサン	メチルシクロペンタン	ベンゼン	2-メチルヘキサン	トルエン	エチルベンゼン	m,p-キシレン	o-キシレン	m,p-エチルトルエン	o-エチルトルエン	1,2,4-トリメチルベンゼン	1,2-ジエチルベンゼン	1,4-ジエチルベンゼン	
61	61	36	14	38	23	13	11	6	16	6	2	20	5	111	13	33	11	15	8	13	0	8
62	47	27	13	36	21	17	10	6	11	4	3	19	5	72	6	22	9	11	7	7	0	4
63	47	30	13	35	23	16	10	7	11	4	3	22	5	61	7	23	10	8	5	5	0	3
64	45	35	15	35	20	15	9	6	14	5	3	21	4	116	10	25	10	10	7	7	0	5
65	48	31	7	15	7	4	3	2	8	3	1	11	2	59	2	8	2	0	0	0	0	0
66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
67	55	34	12	33	14	10	-	5	11	4	3	19	5	84	6	22	8	10	6	4	0	0
68	84	80	9	24	17	11	9	5	8	2	2	12	-	53	3	14	2	0	0	0	0	0
69	-	-	10	26	19	13	9	6	12	4	3	19	3	100	8	22	8	9	5	4	0	0
70	63	71	8	22	14	11	9	6	13	3	2	16	4	81	7	22	8	8	5	5	0	0

(注) 使用カラム：25%アピエゾングリースL付クロモソルブW(AW)

-：欠測および定量不能(欠測扱い)

表4 初期炭化水素組成 (低沸点)

単位 ppbc

実験番号	エタン	エチレン	プロピレン	i-ブタン	n-ブタン	アセチレン	トランス-2-ブタン	シス-2-ブタン
61	17	29	26	0	25	28	6	0
62	15	21	20	0	20	27	16	5
63	12	24	19	4	14	23	19	0
64	13	19	25	0	19	27	9	0
65	13	18	28	4	4	9	0	0
66	10	8	13	2	5	10	6	0
67	-	-	-	-	-	-	-	-
68	22	52	48	16	11	17	20	5
69	20	38	56	8	12	21	19	3
70	27	54	66	16	13	23	22	5

(注) 使用カラム：1%アピエゾングリースL付活性アルミナ

-：欠測

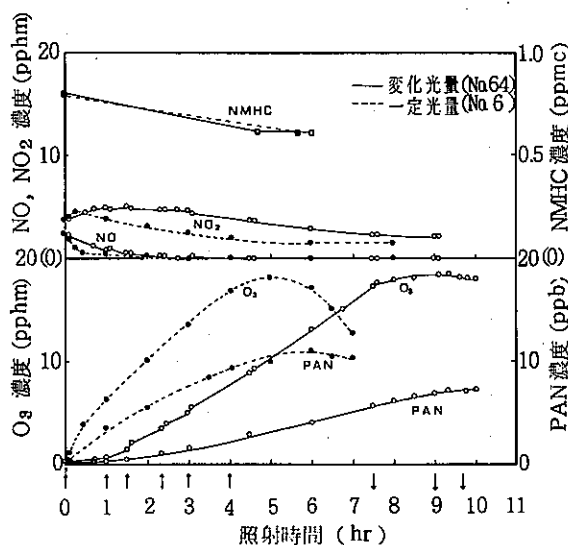


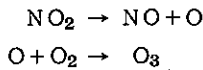
図14 一定光量と変化光量における環境大気照射の反応経過の比較  
矢印上向きはライト点灯増  
下向きは点灯減

表 5 環境大気照射実験結果

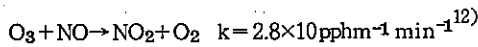
EXP.	(NOx) <sub>i</sub>	(NO) <sub>i</sub>	(NO <sub>2</sub> ) <sub>i</sub>	(NMHC) <sub>i</sub>	(CH <sub>4</sub> ) <sub>i</sub>	(NMHC) <sub>i</sub>	(NO <sub>2</sub> ) <sub>max</sub>	(O <sub>3</sub> ) <sub>max</sub>	(PAN) <sub>max</sub>	(NO <sub>2</sub> ) <sub>t-max</sub>	(HCHO) <sub>f</sub>	R (O <sub>3</sub> )	(O <sub>3</sub> ) <sub>6-max</sub>	(PAN) <sub>6-max</sub>	(O <sub>3</sub> ) <sub>t-0.1</sub>	(PAN) <sub>t-5</sub>
Na	pphm	pphm	pphm	pphm	pphm	pphm	pphm	pphm	pphm	min	pphm	ppb-min	pphm	pphm	min	min
61	9.8	5.6	4.2	100	188	10.2	19.1	(0.99)	(600)	7.0	90	0.44	14.0	0.60	285	324
12	8.6	4.4	4.2	90	189	10.5	28.3	1.40	450	5.9	60	0.87	26.8	1.22	115	126
62	6.7	3.2	3.5	71	179	10.6	18.0	(0.61)	(600)	4.8	140	0.35	11.0	0.30	330	497
5	8.1	3.3	4.8	87	211	10.7	24.6	1.50	480	5.9	54	0.66	22.7	1.30	147	150
63	9.2	5.1	4.1	71	185	7.7	15.8	(0.56)	(660)	7.7	180	0.31	9.4	0.23	377	595
34	9.0	4.2	4.8	75	168	8.3	27.6	1.14	630	6.5	90	0.49	18.0	0.57	210	338
64	6.2	2.4	3.8	80	176	12.9	18.4	0.70	600	5.0	90	0.33	13.3	0.41	290	420
6	6.2	2.5	3.7	78	192	12.6	18.1	1.10	360	4.5	30	0.89	17.0	1.10	120	93
65	5.0	1.8	3.2	40	188	8.0	(16.4)	(0.69)	(600)	4.0	180	0.25	9.4	0.39	375	440
50	6.0	0.9	5.1	40	168	6.7	22.7	0.75	600	4.2	60	0.47	16.2	0.46	210	357
66	3.3	0.7	2.6	20	171	6.1	(10.9)	(0.31)	(600)	2.7	180	0.15	5.5	0.13	560	-
57	3.0	0.4	2.6	32	170	10.6	18.6	0.47	630	2.0	60	0.38	12.7	0.28	270	-
67	11.5	7.2	4.3	52	176	4.5	(12.6)	(0.59)	(600)	7.2	260	0.25	5.9	0.23	480	545
54	13.5	6.3	7.2	70	176	5.2	25.9	1.16	(630)	11.5	135	0.42	15.0	0.48	235	365
68	7.0	3.0	4.0	48	190	6.9	(17.4)	(0.98)	(600)	5.7	140	0.33	10.4	0.50	350	360
48	7.2	2.2	5.0	57	168	7.9	21.2	0.92	480	4.8	90	0.73	20.0	0.72	135	230
69	10.0	4.5	5.5	58	190	5.8	(17.6)	(0.86)	(600)	6.3	140	0.33	10.2	0.41	355	405
55	9.8	2.4	7.4	59	168	6.0	28.2	1.36	540	7.5	90	0.75	23.0	0.99	108	167
70	9.5	6.0	3.5	70	195	7.4	19.1	1.19	(600)	6.2	140	0.45	11.2	0.54	336	345

(注) 変化光量と一定光量の場合と比較するのに便利のためNo.1~60のうちNo.61~70に対応するものを一例づつ再掲した。No.70は概算するものなし。  
 ( )はmaxに達してなく、その実験の最高濃度と時間。(HCHO)<sub>f</sub>は初期濃度をひいたHCHOの増加量、(HCHO)<sub>f-O<sub>3</sub></sub>はHCHO測定時のO<sub>3</sub>濃度(照射開始後5時間近辺)No.1~60のNMHCの値は差量方式の値へ次式で換算した。 $y = 1.008x + 23.529$  (pphmc)  
 ( )<sub>6-max</sub>は照射6時間の濃度、(O<sub>3</sub>)<sub>t-0.1</sub>、(PAN)<sub>t-5</sub>はO<sub>3</sub>が0.1 ppm、PANが5 ppbに達した時間。

以上も早い (NO<sub>2</sub> 濃度は PAN の補正をしていない。) 紫外線量の増加直後は、



の反応が急速に起き、図上で NO<sub>2</sub> 濃度の減衰、NO、O<sub>3</sub> 濃度の増加が顕著に見られる。しかしながら、これらの反応は NO、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> に関する次の反応によって紫外線強度が強くなったにもかかわらず NO、O<sub>3</sub> の増加は抑制されている。それは生成した O<sub>3</sub> と NO が上記の反応に続き



の急速な反応により O<sub>3</sub> と NO は減少し、それに応じて NO<sub>2</sub> が生成される。従って照射ランプを増加し紫外線強度を強めた直後の NO の増加は減少傾向へ、O<sub>3</sub> の急上昇の増加は緩慢な増加傾向へ、NO<sub>2</sub> は急激な減少が緩和されて反応は進む。

(O<sub>3</sub>)<sub>max</sub>、T(O<sub>3</sub>)<sub>max</sub> は一定光量で 18.1 pphm、300 分、変化光量で 18.4 pphm、546 分と最高濃度は同じ程度であるが T(O<sub>3</sub>)<sub>max</sub> は変化光量の方が約 1.8 倍遅くなっている。PAN は一定光量では 6 時間でピークに達しているが変化光量では 10 時間でもまだピークに達していない。照射 9 時間では光量が全体の 2/3 になり、その影響を受けて PAN の生成は急激に緩慢になっている。

少ない実験例ではあるが、実際の環境大気を一定光量と変化光量とで照射した結果についていくつか比較検討してみる。

2 種の光量における O<sub>3</sub> の生成速度の比較を図 15 に示す。図から変化光量の O<sub>3</sub> の生成速度は一定光量の場合に比べて約 1/2 である。図 16 には O<sub>3</sub> の最大到達濃度と照射 6 時間の O<sub>3</sub> 濃度の比較を示している。照射 6 時間の値との比較をしているのは反応物質初期濃度の持っている O<sub>3</sub> の生成ポテンシャル ((O<sub>3</sub>)<sub>max</sub>) が、環境中で高濃度オキシダントの出現率の高い 12 時 (照射 6 時間に相当) 頃にどの程度生成するかをみたものである。a 線が変化光量で ((O<sub>3</sub>)<sub>max</sub> に達していない場合は 10 時間値)、b 線は Na 1 ~ 60 (x = 55) までの結果である。参考に表 5 から Na 61 ~ 69

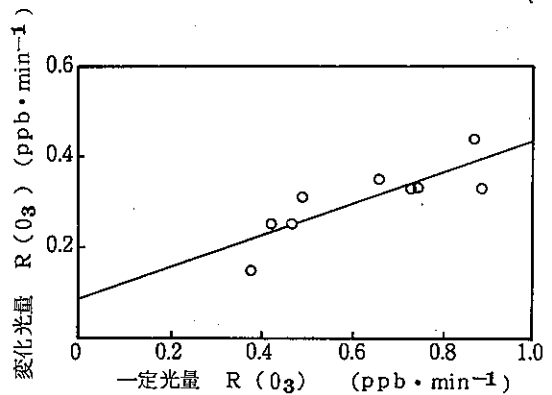


図 15 一定光量と変化光量における O<sub>3</sub> の生成速度の比較 (環境大気)

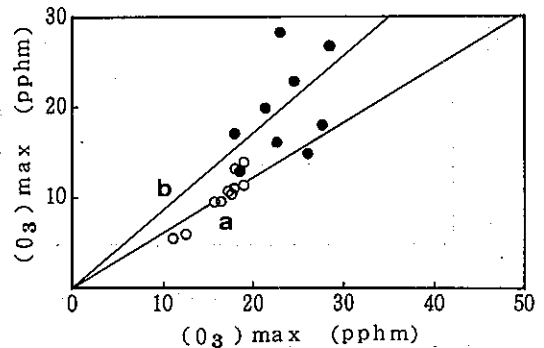


図 16 (O<sub>3</sub>)<sub>max</sub> と (O<sub>3</sub>)<sub>6-max</sub> の関係 (環境大気)  
a : 変化光量, b : 一定光量 (Na 1 ~ 60, n = 55) 黒丸は表 5 からの一定光量の場合のプロット

に対応する値を黒丸印に示してある。a、b 線は原点を通る直線を最小二乗法で求めたものである。

a : 変化光量  $y = 0.615 x$

b : 一定光量  $y = 0.859 x$

但し、x : (O<sub>3</sub>)<sub>max</sub>, y : (O<sub>3</sub>)<sub>6-max</sub>

6 時間照射時における O<sub>3</sub> 濃度は (O<sub>3</sub>)<sub>max</sub> に比べ、これらの式から変化光量で約 6 割、一定光量で 8 割以上である。これは一定光量が変化光量より R(O<sub>3</sub>) が早く (図 15)、それだけ照射 6 時間で (O<sub>3</sub>)<sub>max</sub> に近く

なっている事を意味している。

図17は6時間照射時のO<sub>3</sub>濃度の比較をするため表5の初期濃度の対応した組み合わせをプロットした。両者の回帰式は、

$$y = 0.478x + 0.788 \quad (r = 0.746)$$

但し、 $x$ :一定光量の6時間照射時のO<sub>3</sub>濃度

$y$ :変化光量の6時間照射時のO<sub>3</sub>濃度

この式あるいは図から変化光量の(O<sub>3</sub>)<sub>6-max</sub>値は一定光量のその1/2程度であることがわかる。

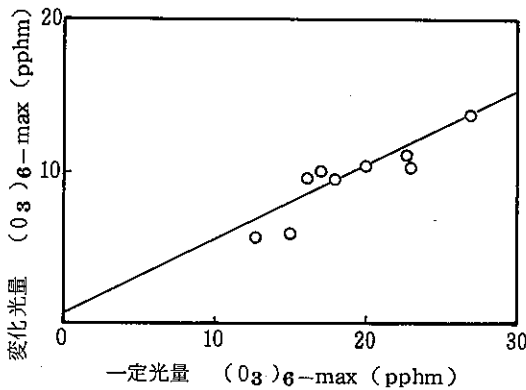


図17 一定光量と変化光量における6時間照射時のO<sub>3</sub>濃度の比較(環境大気)

O<sub>3</sub>が0.1ppmに達する時間((O<sub>3</sub>)<sub>t-0.1</sub>)の比較を図18に示す。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NO<sub>x</sub>系(図13)の場合と同じく時間の平方根に比例する関係にある。回帰式は、

$$y = 34.365\sqrt{x} - 66.839 \quad (r = 0.864)$$

但し、 $x$ :一定光量の場合の(O<sub>3</sub>)<sub>t-0.1</sub>(min)

$y$ :変化光量の場合の(O<sub>3</sub>)<sub>t-0.1</sub>(min)

一定光量に比べ変化光量の場合は2倍前後の遅れがある。

これらは例数が少なく相関式を求めることに多少問題があるが、従来行われている一定光量の照射実験を変化光量と比較する場合の一つの目安として扱うことができよう。以上はO<sub>3</sub>のみについて述べた。他の物

質、特にPANについても同様の検討を行ったがO<sub>3</sub>のような関係は得られなかった。

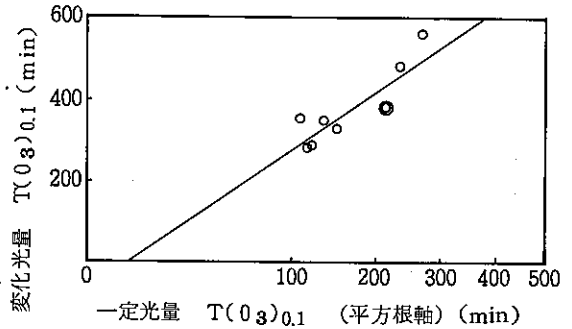


図18 一定光量と変化光量におけるO<sub>3</sub>が0.1ppmに達する時間の比較(環境大気)

### 5 ま と め

スモッグチャンバー実験に影響を与えるものの中でも大きい因子である紫外線強度の問題をとり上げて、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NO<sub>x</sub>系と環境大気系においてそれぞれ一定の紫外線強度で実験を行った場合と太陽光強度に類似させて紫外線強度を変化させ実験を行った場合の結果の比較を行った。紫外線強度の変化による各因子間の関連性は既述のとおりであるが、要約すると一定光量と変化光量の結果の差は反応初期段階の紫外線強度の大小による反応速度の差に起因する面が多いといえよう。また、これからのスモッグチャンバー実験はC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NO<sub>x</sub>系であれ、環境大気系であれ、実験結果から環境へ何らかの適用を考える場合、紫外線強度の問題は重要な意義をもつものと考えられる。

### 参 考 文 献

- 1) 早福正孝ほか:市街化地域における環境大気の光化学反応実験(第1報),公害研究報告(大気編),P.41,昭和52年度,東京都公害研究所.
- 2) 石井康一郎ほか:市街化地域における環境大気の光化学反応実験(第2報),東京都公害研究所年報,P.43,(1980)東京都公害研究所.
- 3) Wright, R.S. et al.: Comparison between Two Outdoor Smog Chamber Facilities:

- Matched Experiments, J. Air Poll. Control Assoc., Vol. 28, No 3, 248 (1978).
- 4) Glasson, W. A., Tuesday C. S.: Hydrocarbon Reactivity and the Kinetics of the Atmospheric Photooxidation of Nitric Oxide, J. Air Poll. Control Assoc., Vol. 20, No 4, 239 (1970).
- 5) 柳原茂ほか：自動車排気ガスの光化学反応実験（第1報），機械技術研究所報，Vol. 26, No 5, 189 (1972) 工業技術院機械技術研究所。
- 6) Kopczynski, S. L., *et. al.*: Photochemistry of Atmospheric Samples in Los Angeles, Environ. Sci. Tech., Vol. 6, No 4, 342 (1972).
- 7) Jeffries, H., *et. al.*: Outdoor Smog Chamber Studies: Light Effects Relative to Indoor Chambers, Environ. Sci. Technol., Vol. 10, No 10, 1006 (1976).
- 8) 秋元筆ほか：真空型光化学スモッグチャンパーによる，プロピレン-窒素酸化物系光酸化反応におけるオゾン生成の研究，国立公害研究所研究報告，第4号，P. 53 (1977) 国立公害研究所。
- 9) 井上元ほか：プロピレン-NO<sub>x</sub>系光化学反応における硝酸エステル生成，第19回大気汚染学会講演要旨集，P. 254 (1978)。
- 10) Gay, B. W., Bufalini, J. J.: Nitric Acid and the Nitrogen Balance of Irradiated Hydrocarbons in the presence of Oxides of Nitrogen, Environ. Sci. Technol., Vol. 5, No 5, 422 (1971).
- 11) Graedel, T. E., *et. al.*: Kinetic Studies of the Photochemistry of the Urban Troposphere, Atmospheric Environment, Vol. 10, 1095 (1976).
- 12) 池田有光ほか：大気汚染光化学反応機構のモデル化-炭化水素，窒素酸化物系，大気汚染研究，Vol. 11, No 6, 19 (1977)。