

環境制御装置内植物のNO₂ および O₃ 収着速度の同時測定法について

大政謙次・安保文彰・相賀一郎

(国立公害研究所)

A Method for Simultaneous Measurement of NO₂ and O₃ Sorptions
by Plants in Environmental Control Chamber

Kenji OMASA, Fumiaki ABO and Ichiro AIGA

(National Institute for Environmental Studies,
Yatabe, Ibaraki Pref. 300-21)

1. はじめに

都市域等の汚染された大気には、硫黄酸化物、窒素酸化物、光化学オキシダント等の種々の汚染物質が混在している(環境庁編, 1978)。複数成分の混合した汚染ガスによる植物影響に関する研究は、単一成分の汚染ガスによる植物影響に関するものに比べれば少ないが、近年多くの研究者により報告されるようになった(Reinert, Heagle and Heck, 1975; Wellburn, Capron, Chan and Horsman, 1976; 山添, 1976; 日本公衆衛生協会, 1977)。これらの複数成分の混合した汚染ガスによる植物影響に関する研究、また、植物による大気浄化の予測モデルに関する研究の前提として、単一成分のガスの場合と同様、植物による汚染ガスの収着の機構が明らかにされる必要がある(Bennett and Hill, 1975; Unsworth, Biscoe and Black, 1976; 大政・安保, 1978)。

植物による汚染ガスの収着の機構を調べるためのガス収着速度の測定法としては、Hill (1967, 1971) や Rogers *et. al.* (1977) が単一成分の汚染ガスの場合について報告している。しかし、汚染ガスは種類によって異なるが反応性に富む。また、混合ガス暴露下においては、ガス相互間の反応や実験装置内の熱交換器や壁面での反応等による測定精度への影響は顕著である。しかし、これらの反応による影響を考慮した測定法に関する報告はみあたらない。

反応を考慮した混合ガス暴露下での汚染ガス収着速度の測定に際しては、次の条件が満たされる必要がある。

(1) 装置内でのガス相互間の反応、熱交換器や壁面での

反応、その他測定精度にかかわる現象が整理され、測定誤差の検討が十分なされていること、(2) 対象となる個々のガス収着速度および蒸散速度が同時測定可能なこと、(3) 測定系が植物反応に対して十分な動特性を有すること等である。著者らは、主要な汚染ガスであるNO₂+O₃の混合ガス暴露の場合について、国立公害研究所に設置されている汚染ガス暴露実験装置(相賀・大政・小林, 1979)を用いて、上記の条件を満たす測定法の検討を行った。

2. 測定法の原理

植物のガス収着速度を測定するための環境制御装置内における汚染ガスの流れをFig. 1に示す。装置内の空気の動特性が完全混合流モデルであると仮定すると(Hemmi, 1969; Nakanishi, Pereira, Fan and Hwang, 1973; 橋本・大政・船田, 1975)、ガス収支は次式で表わされる。

$$d(V \cdot C_d)/dt = F_i \cdot C_i - F_d \cdot C_d - P - R - D + U \quad (1)$$

ただし、 V ；チャンバ内容積(13m³)、 F_i ；新鮮空気取入れ量(m³・s⁻¹)、 F_d ；排気量(m³・s⁻¹)、 C_i ；新鮮空気のガス濃度(g・m⁻³, volppm)、 C_d ；チャンバ内ガス濃度(g・m⁻³, volppm)、 P ；植物のガス収着速度(g・s⁻¹, m³・volppm・s⁻¹)、 R ；反応速度(g・s⁻¹, m³・volppm・s⁻¹)、 D ；外乱(g・s⁻¹, m³・volppm・s⁻¹)、 U ；ガス供給量(g・s⁻¹, m³・volppm・s⁻¹)、 t ；時間(s)。装置内の汚染ガスの反応には、ガス相互間の反応、熱交換器によるガス吸収、壁面へのガス吸着等が考えられるが、反応系の複雑さから、一般にこれらのガス反応を正確かつ詳細な反応モデルとして確定することは困難である。そこで、簡便的に、ガス濃度に依存し、再現性のある反応

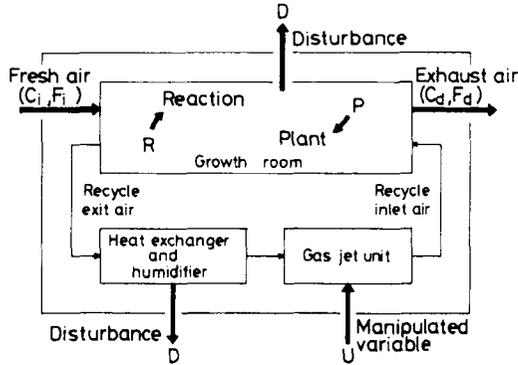


Fig. 1 Schematic diagram of the material balance of air pollutants in an environmental control chamber.

- C_i : gas concentration of fresh air
- C_d : gas concentration of room and exhaust air
- F_i : air flow rate of fresh air
- F_d : air flow rate of exhaust air
- R : reaction rate which depends on gas concentration
- P : gas sorption rate of plants
- U : manipulated variable
- D : disturbance

を反応項 R , その他を外乱項 D と考える。 R は、実験により求められるが、 N 成分ガス ($C_d^1, C_d^2, \dots, C_d^N$) による反応の場合、一般に次式で表わされる。

$$R = R(C_d^1, C_d^2, \dots, C_d^N) \quad (2)$$

式(2)を考慮して、式(1)を状態 S の近傍でテーラー展開し、2次以上の項を無視することにより線形化し、偏差をそれぞれ、 $\Delta C_i, \Delta C_d^i, \Delta P, \Delta D, \Delta U$ で表わせば次式を得る。

$$V \cdot d \Delta C_d / dt = F \cdot \Delta C_i - F \cdot \Delta C_d - \Delta P - \sum_i [\partial R / \partial C_d^i]_s \cdot \Delta C_d^i - \Delta D + \Delta U \quad (3)$$

ただし、添字 S は状態 S での値、 $\Delta C_i, \Delta C_d, \Delta P, \Delta D$ および ΔU は N 成分ガスの中で測定対象となるガス成分での値を示す。また、 $F_i = F_d = F$ とし、 F, V は一定と仮定する。

植物のガス収着速度の測定法としては、式(3)を用いて、装置内のガス濃度変化 ΔC_d^i から推定する手法と供給量の変化 ΔU から推定する手法が考えられる。本報では、ガス濃度変化から推定する手法、特に、測定対象のガスを一定量供給し、装置内のガス濃度が十分定常になった後、植物を搬入し、その後のガス濃度変化から推定する手法について述べる。この場合、供給量が一定に制御さ

れるので、 $\Delta U = 0$ である。さらに、新鮮空気に含まれる汚染ガスがフィルタにより十分に除去される場合には、 $\Delta C_i = 0$ である。今、状態 S を植物を搬入する前の定常状態と仮定すれば、 $\Delta P, \Delta C_d^i, \Delta D$ 等は、植物を搬入した後の定常状態からの偏差を表わす。以上の点を考慮し、式(3)より、植物のガス収着速度の変化量 ΔP を求めると次式を得る。

$$\Delta P = -F \cdot \Delta C_d - \sum_i [\partial R / \partial C_d^i]_s \cdot \Delta C_d^i - V \cdot d \Delta C_d / dt - \Delta D \quad (4)$$

ここで、状態 S すなわち植物を搬入する前の定常状態において、植物のガス収着速度 P は $P = 0$ であるので、上記のガス収着速度の変化量 ΔP は、ガス収着速度と同義である。以後、 ΔP をガス収着速度とする。

実際に装置を用いてガス収着速度を測定する場合には、対象となるガス成分についての反応項 $\sum_i [\partial R / \partial C_d^i]_s \cdot \Delta C_d^i$ と外乱項 ΔD を実験により十分に検討する必要がある。そして、反応項については、 $[\partial R / \partial C_d^i]_s$ を前もって求めておき、ガス収着速度の測定の際に使用する。他方、外乱項については、その原因を調べ、 $\Delta D = 0$ と仮定できるような対策を施す。その他、 ΔC_d を測定する際の分析計のノイズに対する対策が必要である。青木(1978)は、光合成速度を測定する際、濃度測定値の時間平均を用いる手法を提案している。この様に濃度測定値を平滑化して用いる手法は、分析計のノイズのみならず、完全混合流モデルで代表されない空気流の高周波成分の除去にとっても効果がある。本報では、計算機で処理するのに便利な、次式のデジタルフィルタを用いる。

$$\Delta \hat{C}_{dh} = \{ (2T_c - \tau) / (2T_c + \tau) \} \cdot \Delta \hat{C}_{dh-1} + \{ \tau / (2T_c + \tau) \} \cdot (\Delta C_{dh} + \Delta C_{dh-1}) \quad (5)$$

このフィルタは、アナログ系での時定数 T_c の1次遅れフィルタをデジタル化したものである。ただし、 τ はサンプリング周期、添字 h は、サンプリング時点 h での値であることを示す。以上の点を考慮し、植物のガス収着速度を測定する際に必要なガス収着速度の推定式を求めると次式を得る。

$$\Delta \hat{P}_h = -F \cdot \Delta \hat{C}_{dh} - \sum_i [\partial R / \partial C_d^i]_s \cdot \Delta \hat{C}_{dh}^i - V \cdot (\Delta \hat{C}_{dh} - \Delta \hat{C}_{dh-1}) / \tau \quad (6)$$

ここで、サンプリング周期 τ は、プロセスおよびフィルタの遅れに対して十分小さい値をとる。

3. 実験装置および方法

3.1 環境制御装置

今回の実験には、当研究所に設置されている汚染ガス暴露実験装置(相賀・大政・小林, 1979)を用いた。こ

の装置は、植物に汚染ガスを暴露し、汚染ガス収着速度を測定するための測定用チャンバ(グロースルーム内容積：2.3(W)×1.7(D)×1.9(H)；m³)、測定用チャンバへ実験目的にあった新鮮空気を安定した状態で供給するための給気処理装置および排気に含まれる汚染ガスを除去するための排気処理装置で構成される。給気処理装置は、外気に含まれる汚染ガスをフィルタにより除去するとともに新鮮空気の温湿度を制御する機能を有している。処理された新鮮空気の測定用チャンバへの供給量(換気量) F は、自動ダンパにより高精度に調節される。測定用チャンバは、チャンバ内循環空気の温湿度、および汚染ガス濃度を制御する機能を有している。また、循環空気の風速は一定に保たれており、グロースルーム内で $0.22 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (標準偏差 $0.05 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) である。

3.2 測定法検討のためのDDCシステム

測定法の検討のためのDDC(Direct Digital Control)システムのブロック線図をFig. 2に示す。このシステムでは、計算機が、ガスチャンバ側の検出端あるいは操作端とオンラインで接続され、実験目的に応じた任意のアルゴリズムによる解析が可能である。操作端では、既知濃度の供給ガスが、計算機からの操作信号に従って質量流量計により調節され、測定用チャンバに供給される。ここで使用される供給ガスは、NO₂が既知濃度のボンベ詰めガス、また、ボンベ供給のできないO₃については、O₃を原料に無声放電を利用した発生器により供給する方式で、できる限り一定濃度の供給が可能なシステムを選択した。そして、必要に応じて供給ガス濃度をモニタした。検出端であるガス分析計の測定原理は、NO₂、O₃共にケミルミネッセンス法である。

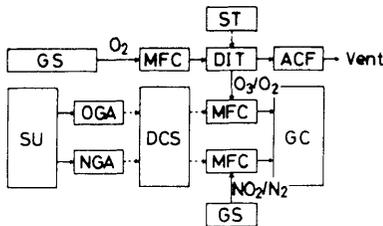


Fig. 2 Block diagram of DDC system.

- GS : gas storage
- ST : stabilized power supply
- DIT : discharge tube
- MFC : mass flow controller
- ACF : active carbon filter
- SU : gas sampling unit in growth room
- OGA : O₃ gas analyzer
- NGA : NO₂ gas analyzer
- DCS : digital computer system
- GC : gas jet unit in control chamber

3.3 実験方法

主要な汚染ガスであるNO₂+O₃の混合ガス暴露の場合について、先に述べた測定原理に基づく測定法の検討を行なった。具体的な実験方法は、以下の様であった。

実験Ⅰ…反応項の検討—NO₂ (1.0~8.0 volppm)とO₃ (0.2~0.8 volppm)について、種々の濃度の組み合わせ実験を行ない、反応項の検討を行なった。反応項 R は、換気量 F が一定の条件下で、片方のガス濃度を一定値に制御し、他方のガス濃度の目標値を2時間毎にプログラムで変化させた場合の各濃度状態でのNO₂およびO₃のガス供給量の定常値 U から次式を用いて推定した。

$$R = U - F \cdot C_d \quad (7)$$

その際、空調系の影響を少なくするために、チャンバ内空気の温湿度、コイル表面温度および新鮮空気の温湿度等を一定に制御した。

実験Ⅱ…ガス濃度におよぼす空調系の影響の検討—NO₂+O₃の混合ガス暴露の場合のガス濃度におよぼす空調系の影響の定性的な特性を調べた。測定用チャンバへNO₂およびO₃を一定量供給し、ガス濃度が、十分定常になった後、チャンバ内空気の温湿度および熱交換器のコイル表面温度を変化させ、その時の経時的なガス濃度変化を測定した。

実験Ⅲ…測定精度の検討(Ⅰ) NO₂+O₃の混合ガス暴露の場合の本測定法における反応項の効果に関する検討を行なった。実験は、NO₂およびO₃を一定量供給し、十分定常になった後、ヒマワリ10個体のガス収着速度 ΔP と同程度のNO₂およびO₃の供給量を順次ステップで変化させた。そして、その時のガス濃度変化から反応項を考慮した場合と考慮しない場合について測定誤差を調べた。この場合、推定式における微分項は除いた。供給ガスの変化量 $-\Delta U$ を、真のガス収着量 ΔP と考え、測定誤差 $\Delta P - \Delta \hat{P}$ を、 $-\Delta U - \Delta \hat{P}$ で与えた。なお、 $\Delta \hat{P}$ は、式(6)すなわち、式(11)により得られる。

実験Ⅳ…測定精度の検討(Ⅱ) NO₂+O₃の混合ガス暴露の場合の本測定法におけるデジタルフィルタおよび微分項の効果に関する検討を行なった。Fig. 3に実験および測定精度の評価の手法を表わす概念図を示す。具体的には、O₃濃度が一定に制御された条件下で、NO₂を一定量供給し、十分定常になった後、NO₂供給量をFig. 3に示す様にステップあるいはランプで変化させた。そして、その時のガス濃度変化から $\Delta \hat{P}^{\text{NO}_2}$ を推定し、さらに、次式で定義される真のガス収着速度とガス収着速度の推定値の偏差の絶対値積分の時間平均値 $I A E$ を用いて、推定値 $\Delta \hat{P}^{\text{NO}_2}$ の評価を行なった。

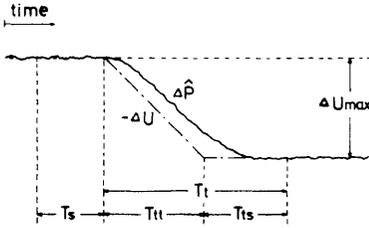


Fig. 3 Schematic representation for the evaluation of measurement error. ΔU denotes changes of manipulated variable, and $-\Delta U$ is net sorption rate (ΔP). $\Delta \hat{P}$ denotes sorption rate calculated from Eq. (6), (cf. Eq. (11)). In the experiments, ΔU is manipulated as a step or lamp mode, and reliability of $\Delta \hat{P}$ is evaluated by IAE (Eq. (8)).

$$IAE = \sum_{i=1}^n |\Delta \hat{P}^{NO_2} + \Delta U^{NO_2}| \cdot \tau / T$$

$$= \sum_{i=1}^n |\Delta \hat{P}^{NO_2} - \Delta P^{NO_2}| \cdot \tau / T \quad (8)$$

ただし、 T は、定常特性の評価の場合には、Fig.3に示した区間 T_s 、過渡特性の評価の場合には、区間 T_r を用いた。整数 n は、 $n=T/\tau$ により得られる。また、サンプリング周期 τ は、区間 T およびデジタルフィルタの時定数 T_c に比べて十分小さな値 $\tau=2$ secを選んだ。

実験V…植物の蒸散速度、 NO_2 収着速度および O_3 収着速度の連続同時測定—実際に植物を用いて蒸散速度、 NO_2 収着速度および O_3 収着速度の連続同時測定を行なった。 NO_2 収着速度および O_3 収着速度は、本測定法により、また蒸散速度は、0.1 gまで測定可能な上皿電子天秤を用いて測定した。実験材料としては、播種後6週間のロシアヒマワリ (*Helianthus annuus* L. c.v. Russian Mammoth) 10 個体 (全葉面積: 2.06×10^4 cm^2) を用いた。

4. 測定用チャンバ内におけるガス反応

4.1. $NO_2 + O_3$ の混合ガス暴露下における反応

大気中で生じる汚染ガスの化学反応については、数多くの報告がみられる (例えば, Hecht and Seinfeld, 1972; 近藤編, 1975)。測定用チャンバ内では、これらの大気中でのガス反応に加えて、熱交換器、調湿器、壁面等を含めた複雑な反応系が生起しているものと考えられる。しかし、チャンバ内でのガス反応については、不明点が多い。そこで、植物によるガス収着を測定するための反応項を確定するという観点から、 $NO_2 + O_3$ の混合ガス暴露下におけるチャンバ内での反応についての検討を行なった。

Fig.4に実験Iにより得られた各濃度状態での NO_2 あるいは O_3 の反応速度を示す。Fig.4(a), (b)が NO_2 濃度をプログラムで変化させた場合、Fig.4(c), (d)が

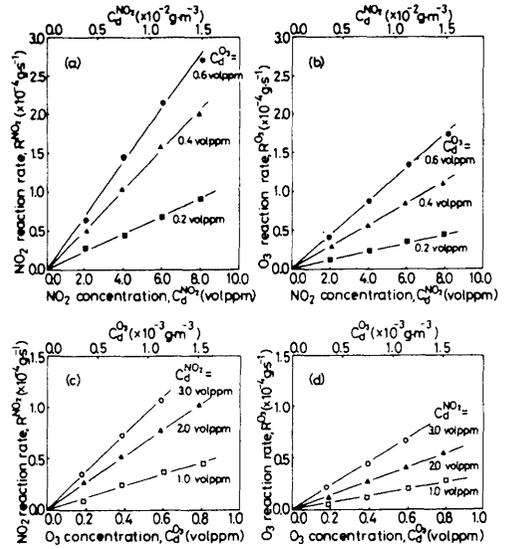


Fig. 4 NO_2 reaction rate (R^{NO_2}) and O_3 reaction rate (R^{O_3}) in the chamber. (a) and (b) were obtained from experiments in which NO_2 concentration was varied and O_3 concentration was maintained constant. (c) and (d) were obtained from experiments in which O_3 concentration was varied and NO_2 concentration was maintained constant.

O_3 濃度を変化させた場合の結果である。濃度変化のプログラムを実行するのに約8時間必要とするが、その間に得られた各濃度状態での NO_2 の反応速度 R^{NO_2} あるいは O_3 の反応速度 R^{O_3} とガス濃度との間には、プログラム変化させたガスの種類には関係なく、線形関係が成立した。以上の結果より、反応速度 R^{NO_2} あるいは R^{O_3} と NO_2 濃度 $C_d^{NO_2}$ および O_3 濃度 $C_d^{O_3}$ の間には、次の関係が成立すると考えられる。

$$R^{NO_2} = k^{NO_2} \cdot C_d^{NO_2} \cdot C_d^{O_3} \quad (9)$$

$$R^{O_3} = k^{O_3} \cdot C_d^{NO_2} \cdot C_d^{O_3} \quad (10)$$

これらの関係を確かめるために、Fig.4で得られた結果を $R/C_d^{NO_2}$ と $C_d^{O_3}$ との関係として整理した (Fig.5)。Fig.5の結果から式(9)および式(10)の関係が成立することが確かめられた。そして、Fig.5における回帰係数すなわち式(9)、式(10)の反応速度定数 k^{NO_2} および k^{O_3} は、 $k^{NO_2} = 17.5 \text{ m}^6 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $k^{O_3} = 9.5 \text{ m}^6 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、 $k^{NO_2} = 2k^{O_3}$ の関係が成立した。さらに、この値をチャンバ内容積 V で除し、単位容積当りの反応速度定数 k'^{NO_2} および k'^{O_3} を求めれば、 $k'^{NO_2} = 1.3 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($0.16 \text{ volppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)、 $k'^{O_3} = 0.7 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($0.08 \text{ volppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)を得る。他方、チャンバ内でのガス反応を $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$ 、 $NO_3 + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ と仮定し、反応速度定数を求めると $k'^{NO_2} = 0.164 \text{ volppm}^{-1} \cdot$

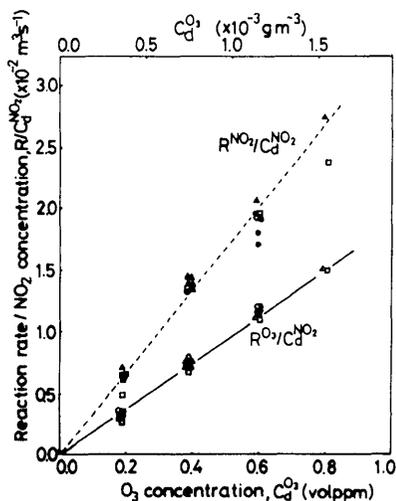


Fig. 5 Relation between O₃ concentration ($C_d^{O_3}$) and the ratio of reaction rate to NO₂ concentration ($R/C_d^{NO_2}$). The data are obtained from the results in Fig. 4.

min⁻¹, $k^{O_3} = 0.082 \text{ volppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ を得る(近藤編, 1975)。この値は、チャンバで得られた実験結果とはほぼ一致している。このことから、チャンバ内で生成する反応生成物の大部分は、上記の反応により生じ、熱交換器で除湿された水と共に外部へ除去されるものと推定される。

4.2 ガス反応におよぼす空調系の影響

チャンバ内でのガス反応の反応速度定数は、チャンバ内空気の温湿度および熱交換器のコイル表面温度等の空調系の変化に対して若干影響を受ける(実験II)。空調系の変化に対する影響の一例として、Fig. 6にチャンバ内空気の温度を25℃から30℃にステップで変化させた場合について示す。キャビネット内空気の温度を変化させると、湿度およびコイル表面温度が変化し、同時に除湿量も変化する。この様な雰囲気の変化に対して、NO₂で0.07 volppm, O₃で0.01 volppmの濃度変化が認められた。この原因については、温度変化に伴う反応速度定数の変化、コイル表面での湿面の変化等種々の原因が考えられるが明確ではない。しかし、Fig. 7に示される様に、チャンバ内空気の温湿度、コイル表面温度および新鮮空気の温湿度等の空調系が一定の状態に制御された場合には、ガス濃度の変化すなわちガス反応の反応速度定数の変化は認められなかった。このことから、実際に植物のガス収着速度を測定する場合には、空調条件を測定期間中一定に保つ必要があり、各空調条件によって若干ではあるが変化する反応速度定数については、実験の都度求める必要があることが明らかになった。しかし、反応速度定

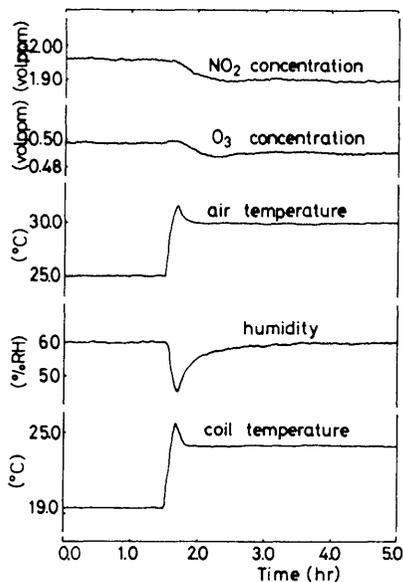


Fig. 6 Influence of air conditions on reaction of NO₂ and O₃. Mass flow rates of NO₂ and O₃ (U) were maintained constant.

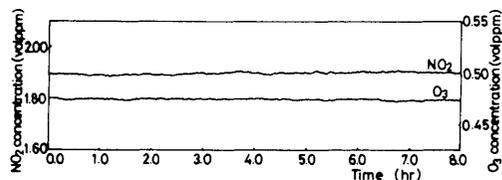


Fig. 7 Time course of NO₂ concentration and O₃ concentration, when air temperature, humidity, temperature on coil surface and mass flow rates of NO₂ and O₃ were maintained constant.

数は、先に得られたガス反応に関する知見を利用すれば、状態Sすなわち植物搬入前の定常状態でのガス濃度およびガス供給量から式(9)、(10)を用いて容易に推定できる。

5. 測定精度の検討

NO₂+O₃の混合ガス暴露下における各ガス成分に関するガス収着速度の推定式は、式(9)、(10)を式(6)に代入すれば得られる。2成分であるのでベクトル表示すれば、次式を得る。

$$\hat{P}_h = A \cdot x_h + B \cdot x_h + C \cdot z_h \quad (11)$$

ただし、

$$\hat{P}_h = \begin{bmatrix} \Delta \hat{P}_h^{NO_2} \\ \Delta \hat{P}_h^{O_3} \end{bmatrix}, \quad x_h = \begin{bmatrix} \Delta \hat{C}_{dh}^{NO_2} \\ \Delta \hat{C}_{dh}^{O_3} \end{bmatrix}$$

$$z = \begin{bmatrix} \Delta \hat{C}_{dh}^{NO_2} - \Delta \hat{C}_{dh-1}^{NO_2} \\ \Delta \hat{C}_{dh}^{O_3} - \Delta \hat{C}_{dh-1}^{O_3} \end{bmatrix}, \quad A = \begin{bmatrix} -F & 0 \\ 0 & -F \end{bmatrix}$$

$$B = \begin{bmatrix} -k^{NO_2} \cdot C_d^{O_3} & -k^{NO_2} \cdot C_d^{NO_2} \\ -k^{O_3} \cdot C_d^{O_3} & -k^{O_3} \cdot C_d^{NO_2} \end{bmatrix}_S,$$

$$C = \begin{bmatrix} -V/\tau & 0 \\ 0 & -V/\tau \end{bmatrix}$$

式(11)における反応項 $B \cdot x_h$ と微分項 $C \cdot x_h$ は、植物のガス収着速度の測定精度を高めるための補正項と考えられるが、その機能はまったく異なる。すなわち、ガス収着速度は、式(11)によれば、チャンバ内のガス濃度変化を測定することにより求められるが、ガス濃度が変化すると、式(9)、(10)から明らかな様に、反応速度も変化する。それ故、正確なガス収着速度を求めるためには、反応速度の変化による誤差を補正する必要がある。この役割をするのが、反応項であり、反応速度の変化に伴う定常偏差すなわち、静特性の補正に効果がある。他方、チャンバ内のガス濃度は、ガス収着速度の変化に対して、式(2)から明らかな様にチャンバ容積の大きさに起因する遅れを持つ。それ故、正確なガス収着速度を求めるためには、遅れによる誤差を補正する必要がある。この役割をするのが微分項であり、ガス濃度の遅れに伴う過渡偏差すなわち、動特性の補正に効果がある。しかし、微分による補正であるので、ノイズに対して影響を受けやすい。一般に、これらの反応項および微分項による補正効果は、条件により異なり一様ではない。そこで、これらの微分項や反応項の効果について実験Ⅲおよび実験Ⅳにより検討した。

Fig. 8 に実験Ⅲにより得られた反応項の効果についての例を示す。反応項の効果は、係数マトリクス B がガス濃度に依存することから、ガス濃度が高い程補正効果が大いといえる。Fig. 8 において、反応項を考慮しない場合、 NO_2 で約 20%、 O_3 で約 30% の測定誤差 ($1 - \Delta \hat{P} / \Delta U_{max}$) が生じたが、反応項を考慮することにより NO_2 、 O_3 共に定常状態での測定誤差が 5% 以下になった。このことから、実際に植物のガス収着速度を測定する場合にも反応項の補正効果は十分に期待できる。

他方、微分項は、プロセスあるいは分析計ノイズの影響を顕著に受けるため、これらのノイズ対策との関係から補正効果を検討する必要がある。そこで、 NO_2 を例に実験Ⅳにより微分項の効果調べた。Fig. 9 にノイズ対策のために用いたデジタルフィルタの時定数 T_c と定常あるいは過渡状態における微分項の効果との関係を示す。定常状態では、微分項を考慮しない場合の方が、微分項を考慮した場合に比べて測定誤差が少なかった。特に、デジタルフィルタの時定数 T_c が小さい場合には顕著であった。これは、 T_c が小さい場合には、ノイズの影

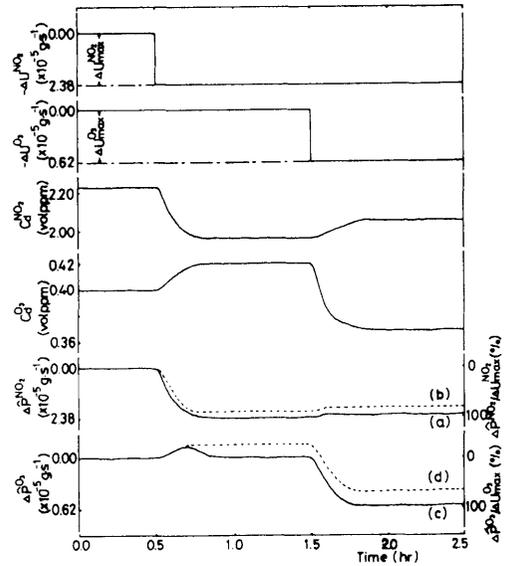


Fig. 8 Effect of reaction term ($B \cdot x_h$) on sorption rate (\hat{P}_h). The sorption rates of (a) and (c) are calculated from $A \cdot x_h + B \cdot x_h$, and those of (b) and (d) from $A \cdot x_h$.

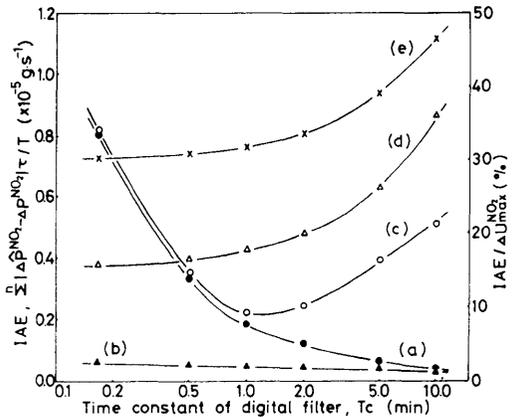


Fig. 9 Effect of differential term ($C \cdot z_h$) on sorption rate (\hat{P}_h). (a) and (b) are obtained in steady-state, and (c), (d) and (e) in transient conditions (Fig. 3), where the sorption rates of (a) and (c) are calculated from Eq. (11), those of (b) and (d) from $A \cdot x_h + B \cdot x_h$, and that of (e) from $A \cdot x_h$. Parameters: T_s , 30 min; T_{ts} , 20 min; $\Delta U_{max}^{NO_2}$, $2.4 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$; NO_2 concentration, $C_d^{NO_2}$, 2.3 volppm; O_3 concentration, $C_d^{O_3}$, 0.4 volppm.

響により微分項がかえって測定誤差を助長し、誤差要因になることを示している。しかし、 T_c を大きくするとノイズが平滑化され誤差が少なくなる。過渡状態においても、 $T_c < 1.0 \text{ min}$ の場合には同様の傾向がみられた。しかし、 $T_c \geq 1.0 \text{ min}$ の場合には、 T_c を大きくすると誤差

が増大した。これは、 T_c が大きい場合には、フィルタによる遅れで誤差が増大するためである。しかし、適切な T_c を選らべば、過渡特性が、微分項を考慮しない場合に比べて微分項を考慮した場合、測定誤差の評価基準 $IAE/\Delta U_{max}^{NO_2}$ で約2倍改善され、 $IAE/\Delta U_{max}^{NO_2} < 10\%$ での測定が可能であることが分かった。

次に種々のガス収着速度の過渡変化に対する測定の追従性について検討した(実験Ⅳ)。Fig. 10にその結果を示す。Fig. 9の過渡特性の結果と同様にフィルタの時定数 T_c が小さい場合にはノイズの影響で、また、 T_c が大きい場合にはフィルタによる遅れの影響で誤差が増大した。本装置における最適なフィルタ時定数 T_c を求めると、 T_{it} あるいは $\Delta P^{NO_2}/T_{it}$ で表わされる過渡変化の程度にかかわらず、 $T_c=1\sim 2$ minであった。そして、最適な時定数のフィルタを用いることにより、 $T_{it}=20$ minすなわち、 $\Delta P^{NO_2}/T_{it} \cdot C_{d_s}^{NO_2} = 0.9 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{volppm}^{-1}$ 程度の過渡変化に対して、 $IAE/\Delta U_{max}^{NO_2}$ 評価で10%以内の誤差で測定が可能であることが分かった。ここで、 $C_{d_s}^{NO_2}$ は、状態S、すなわち、植物を搬入する前の定常状態でのNO₂濃度を表わす。

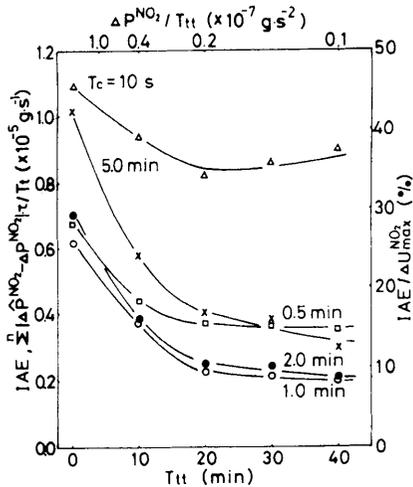


Fig. 10 IAE in transient conditions. The sorption rate is calculated from Eq. (11). Parameters: T_{it} , 20 min; $\Delta U_{max}^{NO_2}$, $2.4 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$; NO₂ concentration, $C_{d_s}^{NO_2}$, 2.3 volppm; O₃ concentration, $C_{d_s}^{O_3}$, 0.4 volppm.

6. 植物の蒸散速度、NO₂収着速度およびO₃収着速度の同時測定

本測定法を用いて、実際に植物の汚染ガス収着速度を測定する場合の具体的な測定手順をFig. 11に示す。植物を搬入し、ガス収着速度を測定する以前に、空調方式、

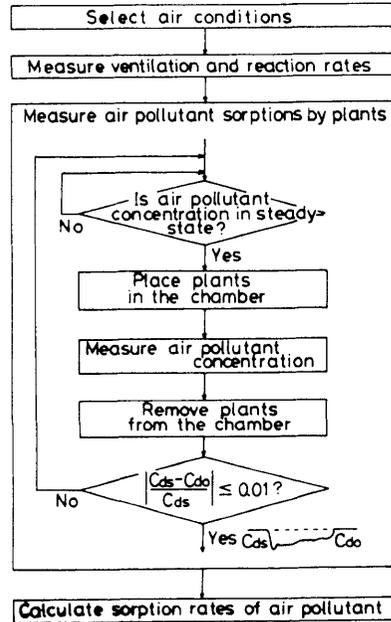


Fig. 11 Flow chart for simultaneous measurement of air pollutant sorptions. C_{d_s} and C_{d_o} in the figure denote gas concentrations in steady-state. C_{d_s} is the initial value and C_{d_o} is the value after plants are removed from the chamber.

換気風量、化学反応速度定数等を決定する必要がある。空調方式は、SO₂の様に冷却除湿の影響が定量的に再現性のとれないガスの場合には、温湿度の制御を多少犠牲にしても冷却除湿を用いない空調方式を選択する必要がある(大政・相賀, 1976; 大政・安保, 1978)。しかし、NO₂+O₃の場合の様に冷却除湿を含めたガス反応に再現性がある場合には、冷却除湿を用いた空調方式の選択が可能である。換気風量は、反応を伴わないガスのガス収支から推定する。化学反応速度定数は、測定対象とするガスの反応を十分検討する必要があるが、NO₂+O₃の場合には先に述べた知見を利用し、式(9)、(10)より推定する。これらの特性把握を行なった後、チャンバ内のガス濃度が定常になっているかどうかを確認し、植物を搬入し、測定を開始する。測定終了後、植物を搬出し、ガス濃度が植物搬入前の状態に回復することを確認する。回復しない場合には、原因を確認し再度実験をくり返す。

以上の測定手順に従って、NO₂+O₃の混合ガス暴露下における蒸散速度、NO₂収着速度およびO₃収着速度の同時測定を行なった。Fig. 12にその結果の例を示す。植物反応に伴うガス収着速度の変化は、最も大きい場合でも、 $1.5 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{volppm}^{-1}$ 程度であり、Fig. 10の結果から推察するに、植物反応に対して十分な追従性が

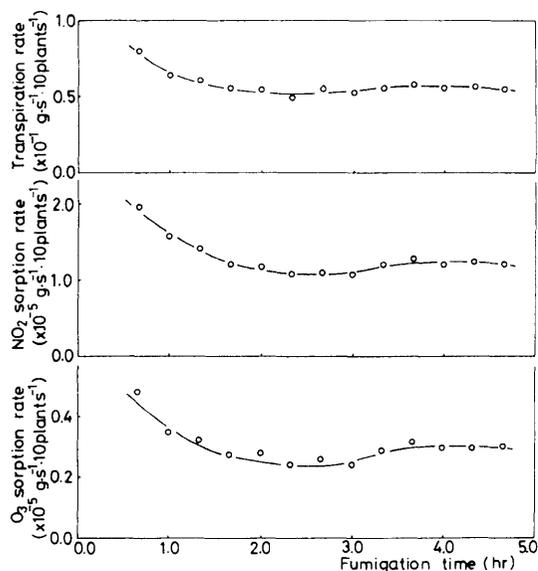


Fig. 12 Example of simultaneous measurement of transpiration rate, NO₂ sorption rate and O₃ sorption rate of plants. Conditions: air temperature, 30 °C; humidity, 60% RH; light intensity, 40 klux; NO₂ concentration, C_{d_s}^{NO₂}, about 2 volppm; O₃ concentration, C_{d_s}^{O₃}, about 0.5 volppm.

あり、測定法および測定装置の有効性が確かめられた。

7. 要 約

NO₂+O₃の混合ガス暴露の場合について、環境制御装置内のガス反応を考慮した植物の汚染ガス収着速度の測定法の検討を行なった。得られた結果は、次の様に要約される。

(1) 測定用チャンバ内でのNO₂とO₃のガス反応は、式(9), (10)で表わされる。ここでの反応速度定数k^{NO₂}, k^{O₃}は、空調条件により若干異なるが、k^{NO₂}=17.5 m⁶・g⁻¹・s⁻¹, k^{O₃}=9.5 m⁶・g⁻¹・s⁻¹であった。これは、チャンバ内でのガス反応をNO₂+O₃→NO₃+O₂, NO₃+NO₂+H₂O→2HNO₃と仮定した場合の反応速度定数とほぼ一致していた。

(2) (1)で得られたガス反応を考慮したNO₂+O₃の場合のガス収着速度の推定式は式(11)で表わされる。式(11)における反応項B・x_hと微分項C・z_hは、ガス収着速度の測定精度を高めるための補正項と考えられるが、反応項は静特性の補正に、微分項は動特性の補正に効果がある。一例ではあるが、反応項の補正効果を調べたところ、反応項を考慮しない場合、定常状態で、NO₂で約20%、O₃で約30%の測定誤差が生じたが、反応項を考慮することにより、NO₂、O₃共に5%以下の測定誤差での測定が可能になった。他方、微分項の補正効果を調べ

たところ、分析計あるいはプロセスのノイズおよびノイズ除去のためのデジタルフィルタの時定数T_c(式(5))により影響を受け、定常と過渡で特性が異なることが分かった。すなわち、定常状態では、ノイズの影響により微分項がかえって測定誤差を助長し、誤差要因になる。しかし、T_cを大きくするとノイズが平滑化され誤差が少なくなる。過渡状態では、T_cが小さい場合には定常状態と同様にノイズの影響で、T_cが大きい場合には、フィルタによる遅れの影響で誤差が大きくなる。しかし、最適なT_cを選ぶことにより、ΔP/T_{tt}・C_{d_s}=0.9×10⁻⁸ g・s⁻²・volppm⁻¹程度の過渡変化に対して、IAE/ΔU_{max}評価で10%以内の誤差での測定が可能であることが分かった。この場合、本装置における最適なT_cは、T_c=1~2minであった。

(3) 実際に、植物のNO₂収着速度、O₃収着速度および蒸散速度の同時測定を行なった。その結果、植物反応に伴うガス収着速度の変化は、最も大きい場合でも、1.5×10⁻⁹ g・s⁻²・volppm⁻¹程度であり、(2)の結果から推察するに、植物反応に対して十分な追従性があり、測定法および測定装置の有効性が確かめられた。

終りに、本研究にあたって貴重な助言をたまわった、当研究所技術部の松本茂氏、また、装置の維持管理および材料植物の栽培に携わっている技術部の関係諸氏に心からの謝意を表する。

引用文献

- 1) 相賀一郎・大政謙次・小林雄一, 1979: 国立公害研究所植物実験用環境調節施設, 最新空調設備・空調方式実例集(経営開発センタ編), 印刷中。
- 2) 青木正敏, 1978: 環境制御室内作物の光合成速度の動的測定法, 農業気象, **34**, 1-6。
- 3) Bennett, J. H. and Hill, A. C., 1975: Interactions of air pollutants with canopies of vegetation. In *Responses of plants to air pollution* (ed. by J.B. Mudd and T.T. Kozlowski). Academic Press, New York, 273-306。
- 4) 橋本 康・大政謙次・船田 周, 1975: 植物育成用グロースキャビネットにおける空調システムの計算機制御(Ⅲ) 冷凍, **50**, 792-805。
- 5) Hecht, T. A. and Seinfeld, J. H., 1972: Development and validation of a generalized mechanism for photochemical smog. *Environmental Science and Technology*, **6**, 47-57。
- 6) Hemmi, P., 1968: Temperatur-und feuchteverhalten klimatisierter räume. *Schweizerische Blätter für Heizung und Lüftung*, Heft 1, 8-14。
- 7) Hill, A. C., 1967: A special purpose plant environmental chamber for air pollution studies. *Journal of the Air Pollution Control*

- Association, **17**, 743-748.
- 8) Hill, A. C., 1971: Vegetation: a sink for atmospheric pollutants. *Journal of the Air Pollution Control Association*, **21**, 341-346.
 - 9) 環境庁編, 1978: 環境白書 昭和53年版, 大蔵省印刷局, 121-206.
 - 10) 近藤次郎編, 1975: 大気汚染一現象の解析とモデル化, コロナ社, 129-202.
 - 11) Nakanishi, E., Pereira, N. C., Fan, L. T. and Hwang, C. L., 1973: Simultaneous control of temperature and humidity in a confined space Part 1. *Building Science*, **8**, 39-49.
 - 12) 日本公衆衛生協会, 1977: 大気汚染の植物影響に関する調査報告書, 日本公衆衛生協会, 115-129.
 - 13) 大政謙次・相賀一郎, 1976: 植物実験用グロースキャビネットにおける低濃度大気汚染ガス制御(I) 冷凍協会学術講演会講演論文集, 27-30.
 - 14) 大政謙次・安保文彰, 1978: 植物による大気汚染物質の収着に関する研究(I), 農業気象, **34**, 51-58.
 - 15) Reinert, R. A., Heagle, A. S. and Heck, W. W., 1975: Plant responses to pollutant combinations. In *Responses of plants to air pollution* (ed. by J. B. Mudd and T. T. Kozlowski). Academic Press, New York, 159-177.
 - 16) Rogers, H. H., Jeffries, H. E., Stahel, E. P., Heck, W. W., Ripperton, L. A. and Witherpoon, A. M., 1977: Measuring air pollutant uptake by plants: a direct kinetic technique. *Journal of the Air Pollution Control Association*, **27**, 1192-1197.
 - 17) Unsworth, M. H., Biscoe, P. V. and Black, V., 1976: Analysis of gas exchange between plants and polluted atmospheres. In *Effects of air pollutants on plants* (ed. by T. A. Mansfield). Cambridge University Press, London, 5-16.
 - 18) Wellburn, A. R., Capron, T. M., Chan, H. S. and Horsman, D.C., 1976: Biochemical effects of atmospheric pollutants on plants. In *Effects of air pollutants on plants* (ed. by T. A. Mansfield). Cambridge University Press, London, 105-114.
 - 19) 山添文雄, 1976: 植物におよぼす大気複合汚染の影響, 遺伝, **30**, No.7, 31-36.

Summary

A method for simultaneous measurement of NO₂ and O₃ sorption rates of plants in an environmental control chamber was examined. Namely, NO₂ and O₃ reactions in the chamber were identified and an equation for calculation of the sorption rates, which took the reactions of gases into consideration, was examined. The results obtained were as follows.

(1) NO₂ reaction rate R^{NO_2} and O₃ reaction rate R^{O_3} in the chamber were given by

$$R^{NO_2} = k^{NO_2} \cdot C_d^{NO_2} \cdot C_d^{O_3},$$

and

$$R^{O_3} = k^{O_3} \cdot C_d^{NO_2} \cdot C_d^{O_3},$$

where k^{NO_2} is the rate constant of the NO₂ reaction, k^{O_3} is the rate constant of the O₃ reaction, $C_d^{NO_2}$ is the NO₂ concentration and $C_d^{O_3}$ is the O₃ concentration. The value of k^{NO_2} was about 17.5 m⁶·g⁻¹·s⁻¹ and k^{O_3} was about 9.5 m⁶·g⁻¹·s⁻¹, and these values were slightly influenced by the air conditioning system. The results were nearly equal to the rate constants of the reactions of NO₂ + O₃ → NO₃ + O₂ and NO₃ + NO₂ + H₂O → 2HNO₃.

(2) An equation for the calculation of gas sorption rates in NO₂ + O₃ was given by

$$\hat{P}_h = A \cdot x_h + B \cdot x_h + C \cdot z_h,$$

where,

$$\hat{P}_h = \begin{bmatrix} \Delta \hat{P}_h^{NO_2} \\ \Delta \hat{P}_h^{O_3} \end{bmatrix}, \quad x_h = \begin{bmatrix} \Delta \hat{C}_{dh}^{NO_2} \\ \Delta \hat{C}_{dh}^{O_3} \end{bmatrix}, \quad z_h = \begin{bmatrix} \Delta \hat{C}_{dh}^{NO_2} - \Delta \hat{C}_{dh-1}^{NO_2} \\ \Delta \hat{C}_{dh}^{O_3} - \Delta \hat{C}_{dh-1}^{O_3} \end{bmatrix},$$

$$A = \begin{bmatrix} -F & 0 \\ 0 & -F \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} -k^{NO_2} \cdot C_d^{O_3} & -k^{NO_2} \cdot C_d^{NO_2} \\ -k^{O_3} \cdot C_d^{O_3} & -k^{O_3} \cdot C_d^{NO_2} \end{bmatrix}_S, \quad C = \begin{bmatrix} -V/\tau & 0 \\ 0 & -V/\tau \end{bmatrix},$$

and

$$\Delta \hat{C}_{dh} = \{(2T_c - \tau)/(2T_c + \tau)\} \cdot \Delta \hat{C}_{dh-1} + \{\tau/(2T_c + \tau)\} \cdot (\Delta C_{dh} + \Delta C_{dh-1}),$$

and where $\Delta \hat{P}_h^{\text{NO}_2}$ is the NO_2 sorption rate, $\Delta \hat{P}_h^{\text{O}_3}$ is the O_3 sorption rate, F is the ventilation flow rate, V is the volume in the chamber, τ is a sampling time, $\Delta C_d^{\text{NO}_2}$ is the change in NO_2 concentration from the initial condition and $\Delta C_d^{\text{O}_3}$ is the change in O_3 concentration. The suffix h denotes the values at time $h \cdot \tau$ and S denotes the values in the steady-state before plants are placed in the chamber. The reaction term $B \cdot x_h$ and the differential term $C \cdot z_h$ in the equation are correction terms to obtain the exact sorption rates. The $B \cdot x_h$ term corrects the static characteristics, and the $C \cdot z_h$ term corrects the dynamic characteristics. As an example, the effect of $B \cdot x_h$ on static characteristics was examined. If $B \cdot x_h$ was not considered, errors in the measurements of the sorption rates would be 20% of $\Delta U_{\text{max}}^{\text{NO}_2}$ and 30% of $\Delta U_{\text{max}}^{\text{O}_3}$, where $\Delta U_{\text{max}}^{\text{NO}_2}$ and $\Delta U_{\text{max}}^{\text{O}_3}$ are given in Fig. 3. By considering $B \cdot x_h$, the errors were reduced to 5%. Effects of the $C \cdot z_h$ term on dynamic characteristics were also examined. The effect of $C \cdot z_h$ depended upon the time constant T_c of the digital filter and noise of the process and the gas analyzer. In the steady-state, the errors were increased by $C \cdot z_h$. However, increase of T_c tended to reduce the noise, because the noise was smoothed by the filter. In transient conditions, the error was increased by the noise, like steady-state with small T_c and also by the lag time of the filter in the case of large T_c . By choosing an optimal T_c , however, the error was reduced to within 10% ($IAE/\Delta U_{\text{max}}$) to changes in $\Delta P/T_{it} \cdot C_{d_s} = 0.9 \times 10^{-8} \text{ g}^{-2} \cdot \text{s} \cdot \text{volppm}^{-1}$, where T_{it} was given in Fig. 3. In the system, the optimum value of T_c was found to be 1~2 min.

(3) Rates of transpiration, NO_2 sorption and O_3 sorption were measured simultaneously. The fastest change of gas sorption rate of plants was approximately $1.5 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{volppm}^{-1}$. Therefore, the method of measurement and the system described here may have satisfactory dynamic characteristics.