

新潟県内における光化学オキシダントの週末効果

武 直子, 村山 等, 福崎 紀夫

新潟県保健環境科学研究所

(〒950-2144 新潟市曾和 3 1 4 - 1)

1. 緒言

光化学オキシダント (Ox) は、工場・事業場や自動車から排出される窒素酸化物 (NOx) や揮発性有機化合物 (VOC) を主体とする一次汚染物質が太陽光線の照射を受けて光化学反応により二次的に生成されるオゾン (O₃) などの総称で、いわゆる光化学スモッグの原因となる物質である。強い酸化力を持ち、高濃度では目やのどへの刺激や呼吸器に影響を及ぼすおそれがあり、樹木や農作物にも悪影響を及ぼすとされている^{1,2)}。近年、対流圏オゾン濃度の増加傾向が指摘されており³⁻⁷⁾、関連して大陸間輸送と半球規模汚染という視点がクローズアップされている³⁾。我が国においても大気常時監視局でモニタリングされているOx濃度に増加傾向があることが報告されており⁸⁾、こうした傾向の確認とその原因に関心が集まっている⁹⁻¹¹⁾。

一方、Oxの生成機構と削減対策の観点から週末効果 (weekend effect) が注目されている¹²⁻¹⁸⁾。週末効果は、NOx及び非メタン炭化水素 (NMHC) の排出量が減少する週末 (土・日曜日) にOx (O₃) 濃度が上昇する現象であり、Ox濃度が高い欧米^{12,17,18)}や日本の関東及び関西地域^{13,15,16)}、兵庫県¹⁴⁾を対象とした解析結果が報告されている。ここではOx (O₃)、NOx及びNMHC等の大気常時監視測定値から新潟県内における週末効果の状況について報告する。

2. 解析方法

新潟県内における大気常時監視局から地域的分布を考慮して、図1に示す大山台公園、東消防署、杉谷内、新津、燕、長岡工業高校、青少年文化センター、西福島及び大崎の各測定局における大気常時監視測定値を解析対象とした。以下では、局名を簡略化して、「大山台」、「東消防署」、「杉谷内」、「新津」、「燕」、「長岡工業」、「文化センター」、「西福島」及び「大崎」と称する。これらと比較のため、環境省測定の佐渡関岬酸性雨測定局 (以下、「佐渡関」という。) における測定値も用いた。解析年度は最近の6年間 (2000年度～2005年度) とした。NMHCについては、大山台、東消防署及び西福島における測定値を解析対象とした。なお、測定局によっては解析対象測定値が全期間にわたってO₃の測定値である局 (大山台、長岡工業、西福島、大崎、佐渡関) と、測定方法の変更により期間中に乾式測定法によるO₃測定への変更があった測定局 (文化センター、2003年度から) 及び全期間にわたってOxであった測定局 (東消防署、杉谷内、新津、燕) があったが、本解析では主に、週日 (月～金曜日) と週末 (土曜日、日曜日) の比 (土曜日濃度/週日平均濃度比、及び、日曜日濃度/週日平均濃度比、以下ではそれぞれ、土曜日/週日比、日曜日/週日比、とする。) について解析したことからその影響は小さいと判断し、ここでは測定方法は考慮に入れず、全てOxとして取り扱った。なお、1日の測定時間数が20時間未満の場合はその日の測定値は欠測とした。

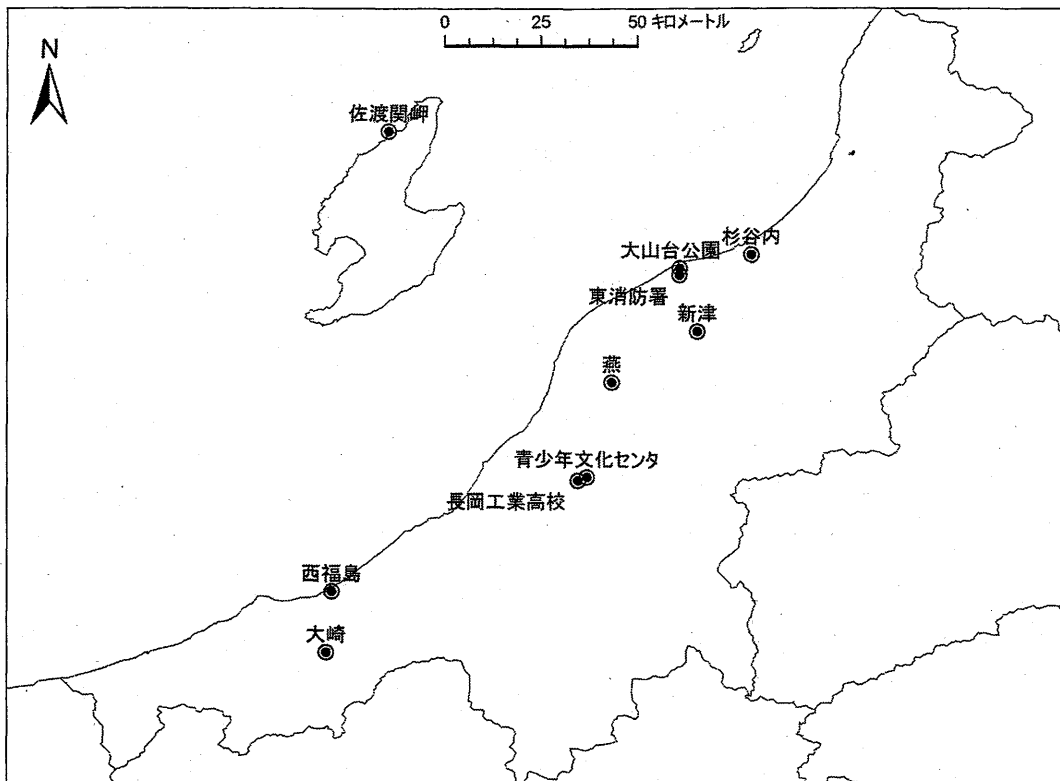


図1 解析対象測定局の分布

3. 解析結果

3.1 日平均濃度の週末効果

O_x、NO_x及びNMHCの1時間値の曜日別年日平均値の6年間平均値をそれぞれ表1から表3に示す。表1に示すO_xの曜日別日平均濃度は、佐渡関を除く全測定局で週日に比較して週末、特に日曜日が高い傾向が見られ、土曜日/週日比、及び、日曜日/週日比は、佐渡関を除き、いずれの測定局とも1よりも大きい値となっている。日曜日/週日比は、長岡工業で1.14と最も高く、次いで杉谷内及び西福島の1.12であった。一方、佐渡関では週日と週末でその差がほとんど無く、土曜日/週日比、及び、日曜日/週日比はともに0.99と週末には逆にやや低い値を示している。週日の曜日間では、全局とも月曜日にやや低い傾向が見られる。なお、本解析では対象測定値として日平均値(1時～24時)を用いているが、昼間の平均値(6時～20時)を用いても、土曜日/週日比及び日曜日/週日比には大きな違いは認められず、日平均値を用いた解析結果と同様な傾向が見られている。国内の他地域における解析例では、東京都(1995年、日平均濃度)で1.15(休日/週日比)¹³⁾、関東地域(1998-2002年、昼間の平均値)及び関西地域(同)で1.13(日曜日/週日比)¹⁵⁾、兵庫県(1976-2003年の5月～10月の昼間の平均値)で週日に比較して週末には1～11%の増加¹⁴⁾が報告されている。新潟県内においても佐渡関を除きこれらと同程度の週末における濃度上昇率が見られている。

一方、O_xの原因物質であるNO_x濃度の曜日別平均値は、表2に示すように佐渡関を除き、週末に濃度が低下する傾向が見られる。週末に最も濃度低下が著しい測定局は長岡工業であり、土曜日/週日比、及び、日曜日/週日比は、それぞれ、0.84及び0.57で、次いで杉谷内局の0.83及び0.59であった。佐渡関では、その差は土曜日では認められず(土曜日/週日比は1.00)、日曜日にはやや低

表1 Oxの曜日別日平均濃度(1-24時, ppb) (2000-2005年度平均値)

	月	火	水	木	金	土	日	土/週日*	日/週日**
大山台	31.8	32.0	32.4	32.6	32.1	32.8	34.4	1.02	1.07
東消防署	26.4	26.4	26.9	27.1	27.0	28.1	29.8	1.05	1.11
杉谷内	25.2	25.5	25.4	24.9	25.2	26.6	28.3	1.06	1.12
新津	29.9	30.2	30.3	30.7	30.5	31.5	31.8	1.04	1.05
燕	25.6	25.8	25.6	26.2	26.6	26.7	28.4	1.03	1.10
長岡工業	27.1	26.8	27.0	26.9	27.3	28.8	30.9	1.07	1.14
文化センター	25.3	25.5	25.3	25.5	25.9	26.7	28.2	1.05	1.10
西福島	26.8	26.7	27.5	27.4	28.3	29.0	30.7	1.06	1.12
大崎	32.0	32.4	32.4	32.9	33.7	34.4	34.9	1.05	1.07
佐渡関	45.1	45.7	45.9	46.1	46.1	45.5	45.1	0.99	0.99

*土曜日/週日(月～金)平均値 **日曜日/週日(月～金)平均値

表2 NOxの曜日別日平均濃度(1-24時, ppb) (2000-2005年度平均値)

	月	火	水	木	金	土	日	土/週日*	日/週日**
大山台	15.7	16.9	16.7	16.2	17.5	14.7	11.1	0.89	0.67
東消防署	20.6	22.6	21.9	22.0	22.9	18.7	14.2	0.85	0.64
杉谷内	17.5	18.2	18.4	18.6	18.2	15.1	10.7	0.83	0.59
新津	8.8	9.2	9.0	9.3	9.4	8.0	6.8	0.88	0.74
燕	19.9	22.4	22.7	22.3	22.2	19.1	13.2	0.87	0.60
長岡工業	21.7	22.7	22.8	23.0	22.5	19.0	12.8	0.84	0.57
文化センター	19.4	20.4	20.7	20.9	20.4	18.1	12.7	0.89	0.62
西福島	28.9	32.2	31.3	31.7	30.5	26.2	20.3	0.85	0.66
大崎	12.5	13.3	13.6	13.3	13.6	11.5	9.4	0.87	0.70
佐渡関	1.5	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.5	1.00	0.96

*土曜日/週日(月～金)平均値 **日曜日/週日(月～金)平均値

下が見られる(日曜日/週日比は0.96)。週日の曜日間では、各局とも月曜日にやや低い傾向が見られている。国内の他地域における解析例では、東京都(1995年、日平均濃度)で0.67(休日/週日比)¹³⁾、関東地域(1998-2002年、昼間の平均値)及び関西地域(同)で、それぞれ、0.54及び0.51(日曜日/週日比)¹⁵⁾、兵庫県(1976-2003年の5月～10月の昼間の平均値)で週末には19～39%の減少¹⁴⁾が報告されている。新潟県内においても佐渡関を除きこれらと同程度かあるいはやや小さい週末における濃度減少率が見られている。

表3に示すNMHCの曜日別平均値では、大山台、東消防署及び西福島における土曜日/週日比、及び日曜日/週日比は、それぞれ、0.92～0.96、0.81～0.84の範囲にありNOxと同様な週末における濃度低下が見られている。他地域における解析例では、東京都(1995年、日平均濃度)で0.79(休日/週日比)¹³⁾、関東地域(1998-2002年、昼間の平均値)及び関西地域(同)で、それぞれ、0.79及び0.70(日曜日/週日比)¹⁵⁾、兵庫県(1976-2003年の5月～10月の昼間の平均値)で週末に11～25%の減少¹⁴⁾が報告されている。新潟県内においてはこれらよりやや小さな週末における濃度減少率が見られている。

以上のことから、新潟県内においても、日平均濃度で見た場合NOx及びNMHC濃度が低下する週末、特に日曜日にOx濃度に上昇が見られるという週末効果が認められる。なお、参考までに表4には浮遊粒子状物質(SPM)の曜日別平均値の6年間平均値を示す。表4からわかるようにSPMにおいても土曜日は週日よりやや低い濃度となっており、土曜日/週日比は、0.91(佐渡関)から1.01

表3 NMHCの曜日別日平均濃度(1~24時、ppmC) (2000-2005年度平均値)

	月	火	水	木	金	土	日	土/週日*	日/週日**
大山台	0.15	0.16	0.16	0.15	0.16	0.15	0.13	0.96	0.83
東消防署	0.18	0.19	0.18	0.19	0.19	0.17	0.15	0.92	0.81
西福島	0.15	0.16	0.15	0.15	0.15	0.14	0.13	0.92	0.84
*土曜日/週日(月~金)平均値		**日曜日/週日(月~金)平均値							

表4 SPMの曜日別日平均濃度(1~24時、 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (2000-2005年度平均値)

	月	火	水	木	金	土	日	土/週日*	日/週日**
大山台	23.3	24.5	24.2	25.0	25.4	24.1	22.8	0.98	0.93
東消防署	22.9	24.2	24.7	25.1	25.8	23.8	22.6	0.97	0.92
杉谷内	24.4	25.4	25.3	25.8	26.7	24.7	23.7	0.97	0.93
新津	17.6	18.2	17.4	18.8	18.2	17.2	18.1	0.95	1.00
燕	21.6	23.1	23.3	23.9	23.9	23.2	21.4	1.00	0.93
長岡工業	19.8	21.1	21.8	21.1	22.0	20.9	18.7	0.99	0.88
文化センター	19.2	20.6	21.0	21.6	22.0	20.8	19.1	0.99	0.92
西福島	26.3	29.5	29.3	29.6	29.7	28.5	25.0	0.99	0.87
大崎	23.3	24.4	24.2	24.9	25.3	24.6	22.8	1.01	0.93
佐渡関	23.8	25.5	26.2	27.2	26.5	23.6	23.6	0.91	0.91
*土曜日/週日(月~金)平均値		**日曜日/週日(月~金)平均値							

表5 O_x の曜日別日最高値(ppb) (2000-2005年度平均値)

	月	火	水	木	金	土	日	土/週日*	日/週日**
大山台	47.2	48.1	48.9	48.8	49.3	49.0	49.2	1.01	1.01
東消防署	39.6	40.4	40.6	41.2	41.9	41.6	42.1	1.02	1.03
杉谷内	39.5	39.8	39.9	39.7	40.0	40.5	41.3	1.02	1.04
新津	43.5	43.2	43.5	44.4	44.5	44.6	44.1	1.02	1.01
燕	41.6	42.6	43.0	43.4	44.0	43.0	43.1	1.00	1.00
長岡工業	45.2	45.9	47.0	47.3	48.3	47.7	48.2	1.02	1.03
文化センター	43.5	43.9	44.4	44.1	45.6	44.3	44.3	1.00	1.00
西福島	45.8	46.5	47.2	48.0	49.1	48.5	49.0	1.03	1.03
大崎	48.2	49.6	49.8	50.6	51.5	51.3	50.1	1.03	1.00
佐渡関	51.6	52.3	53.2	53.2	53.4	52.6	51.6	1.00	0.98
*土曜日/週日(月~金)平均値		**日曜日/週日(月~金)平均値							

(大崎)の範囲にあり、また、日曜日/週日比は、土曜日/週日比よりも小さい0.87(西福島)から0.93(大山台、杉谷内、燕及び大崎)の範囲となっている。

3.2 日最高値の週末効果

次に O_x の1時間値の日最高値に週末効果があるか否かを検討した。6年間の日最高値の曜日別平均値を表5に示す。表5からわかるように、 O_x の日最高値は、週末にやや高い傾向が見られるものの大きな違いは見られず、週末の増加率は最高でも4%(杉谷内、日曜日/週日比)である。この点は日平均濃度の週末効果と違いが見られる。燕、文化センター、佐渡関及び大崎(日曜日)では、土曜日/週日比、日曜日/週日比は、1.00かそれ未満となっており、日最高値で見た場合、週末に上昇する傾向は見られていない。国内の他地域における解析例では、関東地域(1998-2002年、昼間の最高値)及び関西地域(同)で、それぞれ、1.07及び1.03(日曜日/週日比)¹⁵⁾と日平均濃度に比較してやや低い濃度上昇率が報告されている。

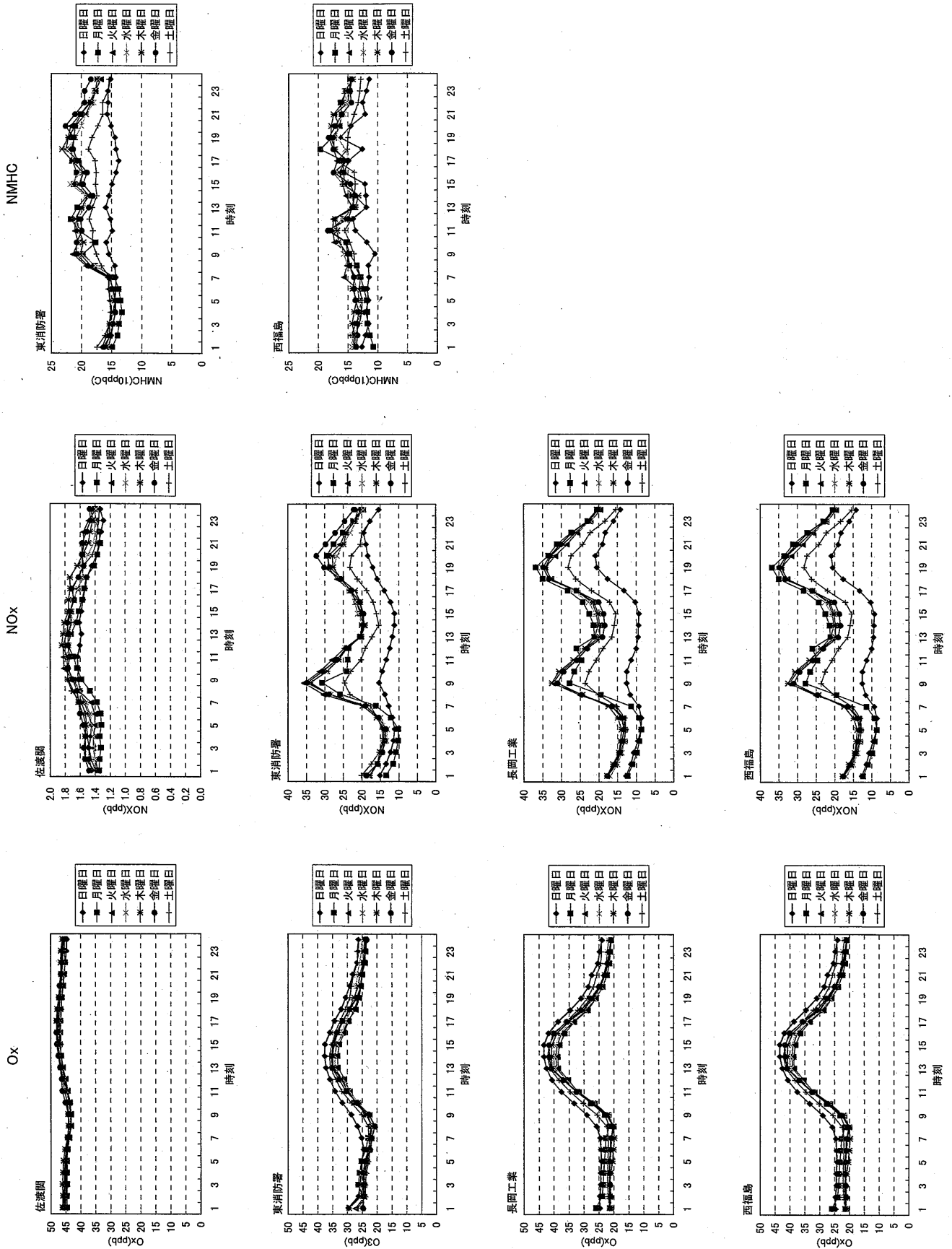


図2 O_x、NO_x及びNMHCの日内変動 (2000～2005年度)

3.3 曜日別日内変動

図2に、O_xの週末効果が大きい長岡工業、東消防署、西福島及び佐渡関におけるO_x、NO_x及びNMHC（長岡工業及び佐渡関を除く）の曜日別日内経時変動（6年間の平均値）を示す。図2から、O_xでは佐渡関では曜日にかかわらず日内変動は非常に小さく、他の3局では、14～15時をピークとする1山型の経時変化を示すことがわかる。長岡工業、東消防署及び西福島では、日曜日及び土曜日の日中は他の曜日よりも高い濃度となっている。また、月曜日の1時から6時は、他の曜日より高い値を示し前日の日曜日の値と同程度かそれよりもやや低い値となっている。一方、NO_xでは、佐渡関で日中に、また、他の3局では共に9～10時及び18～20時（東消防署では19～21時）にピークを示す2山型の経時変動が見られる。月曜日の1時から6時は日曜日と同程度かやや低い値となっておりほぼO_xと逆の傾向が見られる。また、NMHCでは週末を除いて、明瞭ではないが午前及び夕方が高い値となる2山型の日内変動が見られる。

3.4 週末効果の月別変化

図3に、大山台、東消防署、長岡工業、西福島及び佐渡関におけるO_x、NO_x及びNMHC（長岡工業及び佐渡関を除く）の日平均値の日曜日/週日比の6年間平均値を月別に示す。NO_x及びNMHCとも明確な季節変動が見られないのに対し、O_xでは8月から9月の夏期にはこの値が1.1未満となり週末における濃度上昇が小さい

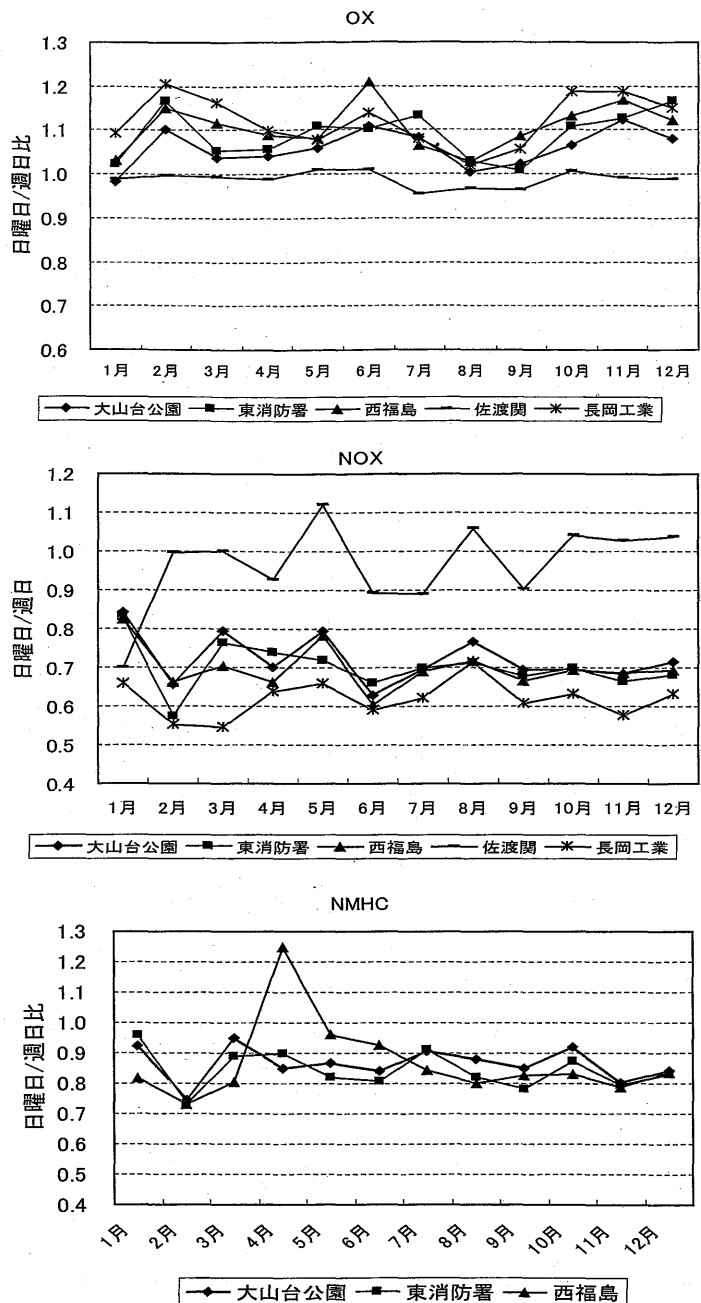


図3 O_x、NO_x及びNMHCの日曜日/週日比の月別変化（日平均濃度）

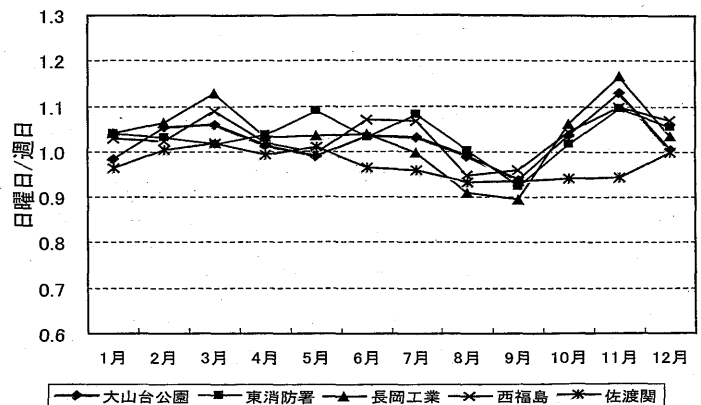


図4 O_xの日最高値の日曜日/週日比

か、また、8月にはほとんど無いことがわかる。また、図4に示す日最高値の日曜日/週日比では各局とも8・9月にこの比が0.9~1未満となっており、週末に濃度減少傾向が見られる。佐渡関ではこの傾向がやや長期にわたっており6月~11月に日最高値の日曜日/週日比が1よりも小さく、週末に濃度減少傾向が見られる。

4. 考察

週末効果を考察する上で必要なO₃の生成と消滅に関する主要な反応過程¹²⁾を付録として文末に記載した。都市地域においてO_x濃度が週末に上昇する主な原因として、①週末に自動車をはじめとする移動発生源等からのNOの排出量が減少し、平日に比べ付録に示す(3)式によるO₃の消費が少なくなること、②移動発生源からのNO_x排出パターンが違うこと(週末には朝晩のラッシュアワーが無く昼間に排出量が多くなる)、③地表付近において金曜日及び土曜の夜に原因物質の排出が増加し翌日に持ち越されること、又は、金曜日及び土曜の夜に上空にO₃及び原因物質が蓄積されそれが影響すること、④週末に排出量が増加すること、⑤週末にエアロゾルの排出が減少し紫外線強度が増加すること、が可能性として考えられる¹⁷⁾。しかし、新潟県では②、③及び④は図2に示すNO_x及びNMHCの経時変化から考えにくく、また、⑤については詳しい検討は今後の課題であるもののSPM濃度自体が高濃度ではないので影響は小さいものと予想される。最近では多くの地域での解析と光化学反応のモデル計算から、①のNO濃度の減少が原因とする説が有力とされる¹⁸⁾。すなわち、付録に記載したHC-limitedな状況でNO_x発生量の減少によって(3)式によるO₃の消滅の低下が主原因と考えられている。

国内では神成・山本は、東京都内における1990~1995年度の大気汚染濃度を平日と休日で比較して、O_xの日最高値の98パーセンタイル値は都心で休日に高く郊外で低くなっていることを報告している¹³⁾。また、神成は、O_xの昼間平均濃度及び日最高値とも長期間平均濃度における日曜日の週末上昇効果が、関東及び関西地域のほぼ全ての測定局で認められ、日曜日のO_x濃度上昇量はNO_xの低減量と強い相関関係があり、HC-limitedの環境でのNO_xの生成抑制効果が週末のNO_x排出量減少によって解除されることが原因であると推定している¹⁵⁾。しかし、O_x濃度別に週末効果を調べると、低濃度側ではほとんどの地点でO_xの週末濃度上昇が見られるものの、高濃度側に移るにつれて、多くの地点で週末濃度減少が見られ、また、高濃度域で比較した場合発生源地域では週末濃度上昇が見られるが、発生源地域から離れると週末濃度減少が見られることを報告している。この原因として、主要な生成過程に関わる重要な条件であるNMHC/NO_x比が、発生源地域でHC-limited寄り、遠隔地域でNO_x-limited寄りの空間的な傾向が存在し、また、O_xが低濃度日ではHC-limited寄り、高濃度日ではNO_x-limited寄りとなっているためと推定している¹³⁾。

新潟県における週末効果の詳細な実態解明には、上記の神成のような解析を実施しなくてはならないと考えられる。しかし、大まかな状況としては日平均値で見た場合、NO_x濃度がきわめて低濃度(1.5~1.6ppb)である佐渡関ではO_xの週末の濃度上昇は見られなくむしろわずかながら濃度減少が見られているが、本土側の9局ではいずれも週末に濃度上昇が見られ、日最高値ではわずかながら週末に濃度上昇が見られる局と見られない局が存在することが明らかとなった。こうした原因

として、本県においてはバックグラウンド局の佐渡関における O_x が最も高いことから、付録に示す(1)~(4)式によって光化学的に生成する O_x 量は関東地域や関西地域に比較して少ないことが推定される。佐渡関と他測定局との濃度差は、主に(3)式による O_3 の消滅と地表面や樹木などへの乾性沈着によるものとする、週末には NO_x の排出が減少し大気中濃度が減少するので付録に示す(3)式による O_3 の消滅過程で消費される O_3 量が減少し、結果として O_x 濃度が上昇するものと考えられる。日最高値では週末・週日間で大気中濃度に大きな違いが見られない原因としては、 NO_x の濃度上昇が主に朝夕のラッシュアワーの時間帯であり、最高値を記録しやすい午後の早い時間帯には大気の擾乱が激しく、地表付近における(3)式による O_3 消滅に見合う上空からの供給ないしは生成が推定されるがこれらの検証については今後の検討が必要である。なお、月曜日の1時から6時には、 O_x は他の曜日より高い値を示し前日の日曜日の値と同程度かやや低い値となっており夜間においても(3)式による消滅低減効果が働いていると考えられる。

一方、神成の解析においても示されているように、週末の O_x 濃度上昇及び濃度減少を考察する上でNMHC/ NO_x 比の時間的・空間的分布の解析が不可欠であるが、新潟県内ではNMHCの測定値点数が限られており、NMHC/ NO_x 比の空間分布等の解析は困難な状況にある。曜日別日最高値の日曜日/週日比の季節変化では8~9月にこの比が1.0未満となる局が多く、夏期の日中のように光化学反応が進みやすい状況で、 NO_2 から HNO_3 への酸化などの速やかな NO_x の除去等により、NMHC/ NO_x 比が上昇しHC-limitedから NO_x -limitedへの主要 O_x 生成過程の変化にともなう O_x 濃度の低下の可能性も否定できない。したがって、 O_x 高濃度時のNMHC/ NO_x 比の時間変化及び季節変化についての解析が今後必要と考えられる。また、佐渡関のように極めて NO_x 濃度が低い場合には NO_x -limitedの状況となっていて、週末の NO_x 濃度低下によって O_3 濃度低下がもたらされている可能性があるが、佐渡関ではNMHCは測定されていないので現在のところ詳細は不明である。

5. 結言

新潟県内における大気常時監視局10局における2000年度から2005年度における曜日別日平均値及び日最高値から土曜日/週日比及び日曜日/週日比を調べた。その結果、日平均値で見た場合 NO_x 及びNMHC濃度が低下する週末、特に日曜日に O_x 濃度が上昇する週末効果が認められる。この原因として週末に NO_x 排出量が減少することによって朝夕の NO 濃度の低下による O_3 消滅の減少が考えられる。しかし、 O_x の日最高値で見た場合には、週末にやや高い傾向が見られるものの週日と週末で大きな違いは見られず、これらの原因について今後の解析が必要である。

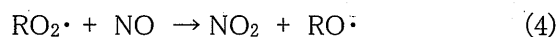
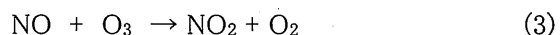
文 献

- 1) 平成18年度 環境白書, 67(2006).
- 2) 古俣 修, 阿部智夫, 鈴木博之: 新潟県保健環境科学研究所年報, 17, 65(2002).
- 3) 秋元 肇: 大気環境学会誌, 41, A1(2006).
- 4) 酸性雨研究センター: 増えつつける対流圏オゾンの脅威.

- 5) V.Vingarzan : Atmos. Environ..., 38, 3431(2004).
- 6) S.J.Oltmans et al. : Atmos. Environ..., 40, 3156(2006).
- 7) C.-K. Chou et al. : Atmos. Environ..., 40, 3898(2006).
- 8) 大原利眞, 坂田智之:大気環境学会誌, 38, 47(2003).
- 9) 水元美佳, 山川和彦, 筒井剛毅:京都府保環研年報,48,43(2003).
- 10) 阿相敏朗, 飯田信行 : 全国環境研会誌,31,219(2006).
- 11) 大野隆史, 山神真紀子 : 名古屋市環境科学研究所報, 35,11(2005).
- 12) J.M.Heuss, D.F. Kahlbaum, G.T. Wolff: J.Air Waste Manage. Associ., 53, 772(2003).
- 13) 神成陽容,山本宗一 : 大気環境学会誌, 33, 384(2003).
- 14) 坂本美德, 吉村 陽, 小坂 浩, 平木隆年 : 大気環境学会誌, 40, 201(2005).
- 15) 神成陽容 : 大気環境学会誌, 41, 209(2006).
- 16) 神成陽容 : 大気環境学会誌, 41, 220(2006).
- 17) P.Jimenez, R.Parra et al. : Atmos. Environ., 39, 429(2005).
- 18) C.M.Atkinson-Palombo at al. : Atmos. Environ., 40, 7644(2006).

(付録)

光化学反応によるO_xの主成分を占めるO₃の生成と消滅に関する主要な過程は次式で示すことができる¹²⁾。



ここでRは水素 (H) 又はNMHCのフラグメントを示す。

O₃の生成におけるNO_xの役割は次のように理解される。NO₂は太陽エネルギーを吸収し光化学的に解離して一酸化窒素 (NO) と1個の酸素原子(O)を生成する ((1)式)。Oは酸素分子(O₂)と反応してO₃を生成する ((2)式) が、NO_xに比べ十分な濃度のNMHCが存在しない状態 (HC-limitedな状態) では、O₃は速やかにNOと反応してNO₂を生成して、自身はO₂にもどる ((3)式、消滅過程)。ここで、NMHCが相対的に十分な量存在する場合 (NO_x-limited) には、フリーラジカル (RO₂·) が大気中の酸化過程で生成され、NOをNO₂に酸化する ((4)式)。(4)式は連鎖反応であり、(4)式と(1)(2)式により、O₃を効果的に生成することが可能となる。(5)式はNO₂が一方でRO·と結合し安定な化合物 (HNO₃等) を生成し連鎖が終結する反応を示している。(5)式によりNO₂は系から除去されるので(1)と(2)式の反応でO₃を生成することはなくなる。

このように、NO_xは(1)、(2)及び(4)式でO₃生成を促進するとともに(3)及び(5)式でO₃の生成を抑制する両方の効果に働く。NO_xがO₃生成の促進に働くか抑制に働くかは一義的にNMHC/NO_x比に依存すると考えられている。NMHC/NO_x比が高い場合には、NO_xに比較して有機ラジカルが豊富に

存在することになりNO_xが制限物質となり (NO_x-limited)、NO_xの濃度減少はO_x濃度を減少させる。一方、NMHC/NO_x比が低い場合 (HC-limitedな状態) には、NMHCが制限物質となりNMHCの減少は生成されるO₃量を減少させ、また、NOの減少は(3)式によるO₃の消滅を少なくさせる方向に働く。