

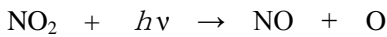
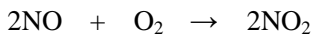
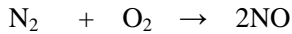
大阪の対流圏（地表）オゾンの分布とその成因についての研究

大阪府立高津高等学校化学部 細川恭太 藤田雅輝 池本裕哉 小西玲央 吉田龍平

指導教員：藤村直哉

1. はじめに

対流圏（地表）オゾンは、主として排ガス中の一酸化窒素が、酸素と反応して二酸化窒素となった後、紫外線を吸収して分解して生じるため、都市部で高い傾向が見られる。



(Mは再結合反応に必要な反応の第3体で、 N_2 や O_2 など)

高津高校化学部では公共機関の測定点の無い山域オゾンがどのように変化するかに興味を持ち、2年間大阪の山域でのオゾン濃度の測定をポンプを使うアクティブサンプリング法の一つである中性KI法で行ってきた。その結果、生駒山、金剛山、妙見山など大阪の山域では排ガス（二酸化窒素）の発生源である都市の中心部から遠いものに関わらず、図1のようにオゾン濃度は、晴天の日には都市部に劣らず高いことを発見した。

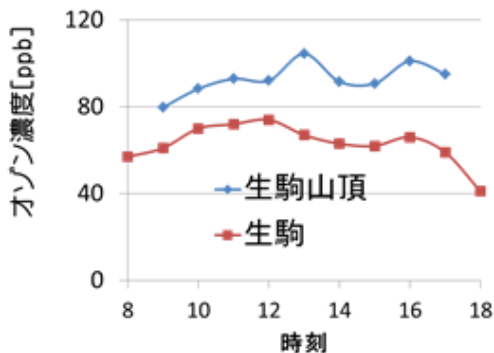
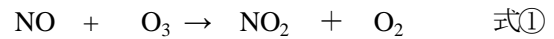


図1 生駒山頂でのオゾン濃度（青色）、生駒市役所（測定局）での測定値（赤色）2015.4.25

そこで、大阪全体ではどのような傾向がみられるかに興味を持ち、二酸化窒素とオゾンの2種類

の気体を検出するパッシブサンプラーを作成し、大阪港～生駒山頂まではほぼ一直線をなす東西の9地点に設置して測定した結果、二酸化窒素は西の都市部（臨海部）が高いのに、オゾンは東の生駒山付近が最も高くなっていることがわかった。一酸化窒素の濃度の高い都市では次の反応（式①）でオゾン濃度が低く観測される場合があること知られている。¹⁾



そこで、これを補正する「ポテンシャルオゾンPO」を採用し、潜在的なオゾンの総量を計算した（式②）が、やはり生駒山に近い大阪東部地域のオゾン濃度が高かった（図6）。

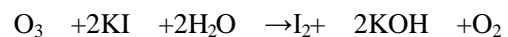
$$[\text{PO}] = [\text{O}_3] + [\text{NO}_2] \quad \text{式②}$$

その原因を検討したところ、揮発性有機物がオゾン濃度を高めるという研究報告があったので^{2)、3)}、生駒山に多いコナラなどの植物から放出される「イソプレンが、微量のオゾン、二酸化窒素を微量含む大気中で、光化学反応によってオゾン濃度を高めている」という仮説を設定し、簡易チャンバーを製作し、各種の揮発性有機化合物を加えて実際にチャンバー中のオゾン濃度が増加するかどうかの実験を行った。

2. 実験方法

2-1 中性KI法による山岳オゾンの測定

中性KI法におけるオゾンとヨウ化カリウムとの化学反応式を以下に示す。



この測定法ではオゾン O_3 を含んだ30Lの大気を、リン酸緩衝液を加えpHを7.0付近に保ったKI水溶液10mLに通し、オゾン O_3 とKIを反応させた。生成したヨウ素 I_2 の濃度を比色法で測定することで、反応した大気中のオゾンの量を求めた。

2-2 パッシブサンプラーによる測定

2-2-1 二酸化窒素サンプラー

0.10mL の 20% トリエタノールアミン $N(C_2H_4OH)_3$ 水溶液を染みこませた 2cm×9cm のろ紙をフィルムケースの内側に貼り付け、捕集カプセルを作った。このカプセルを測定点まではこび、フタを取った後、カプセルを 48 時間下向きにして放置し、 NO_2 を吸収させた。その後、回収し、塩酸を加えて亜硝酸 HNO_2 を遊離させ、この亜硝酸水溶液に、スルファニルアミド水溶液および N-1-ナフチルエチレンジアミン水溶液を作用させて、赤色のジアゾ化合物を作り、その濃度から二酸化窒素の量を決定した (BR 法)

2-2-2 オゾンサンプラー

インジゴはオゾンによって脱色され、脱色による吸光度の減少量は測定場所のオゾン濃度に比例することが知られている。⁴⁾ インジゴトリスルホン酸カリウム 0.770g にイオン交換水 500mL, リン酸 1.0mL を加えて溶かし、全容を 1 L にしたインジゴ水溶液を作る。この溶液に 1cm×2cm に切断したクロマトグラフィー用ろ紙 (ADVANTEC No. 514A) を浸し、乾燥機内で乾燥した。このインジゴろ紙をテフロンシート (ADVANTEC PF100) に 5 枚ずつはさんだパッシブサンプラーを製作した。このサンプラーを測定場所に運んで、48 時間放置し、大気に曝露させた。回収したインジゴろ紙を 1 枚ずつ 4.0mL のイオン交換水を入れた試験管に入れてインジゴを抽出し、抽出液の 600nm における吸光度を分光光度計で測定した。曝露せずポリエチレン袋に入れて保存したインジゴろ紙の吸光度から各地で曝露したインジゴろ紙の吸光度を引いて、各地点の吸光度の減少量を求めた。⁵⁾

2-3 チャンバーの実験

塩化ビニールパイプで骨組みを作り、透明なビニールシートを貼った 45cm×45cm×130cm のチャンバー (容積 0.263m³) を製作し、内部には気体を循環させるための小型ファンを設置した。また、大気水準のオゾン環境を作るため、オゾンランプ



図2 製作した簡易チャンバー

(セン特殊光源 (株)SL5DH) を気体乾燥塔内部に設置した紫外線式オゾン発生器を製作し、この装置からエアープンプによってチャンバー内にオゾンを含む空気を導入した。オゾンランプの発光面をアルミホイルで覆い調節することと、導入空気量を調節することにより、オゾンの濃度を一定の定常状態に保てるようにした。二酸化窒素は、銅と濃硝酸の反応で生成したものを 50mL の注射器で 10mL をチャンバー内に注入した。イソプレン、トルエンは市販の薬品を、エチレンはエタノールを濃硫酸で分子内脱水して作ったものを気化させて 10mL をチャンバー内に加えた。チャンバー内のオゾン濃度はよく公的測定局で使われている紫外線吸収オゾン計 (ダイレック Model1150 大気環境用) および気体の酸化力を検出する自作の中性 KI 式オゾン濃度測定装置で行った。

3. 結果と考察

3-1 パッシブサンプラーによる測定

大阪を東西に横断する線上に、下図の 1 から 6 のような測定地点を設定して測定を行った。



図3 設定した測定点 (大阪港～生駒山頂)

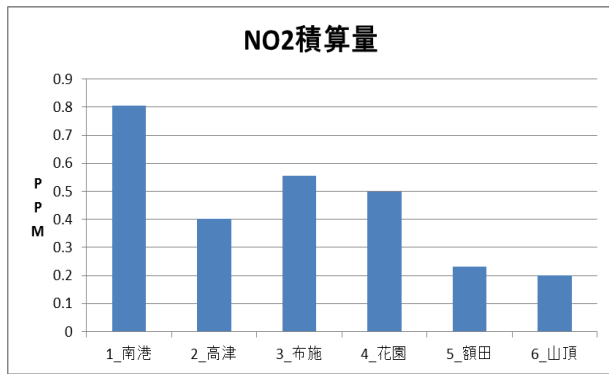


図4 二酸化窒素測定値（積算値，2015. 4. 25 22:00～4. 27 22:00）

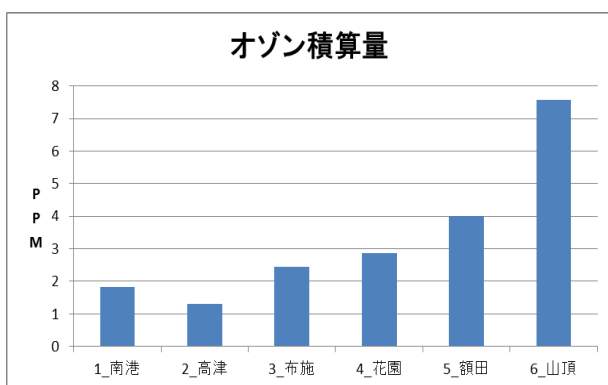


図5 オゾン測定値（積算値，2015. 4. 25 22:00～4. 27 22:00）

測定結果は図4、図5に見られるように二酸化窒素は都市部（西側、海より）で高く、オゾン濃度は山側（東側、生駒山より）で高くなった。一酸化窒素の多い地域では、式①のような反応が進み、オゾンが二酸化窒素に変化して測定値が減少するため、オゾンと二酸化窒素の濃度を合計した

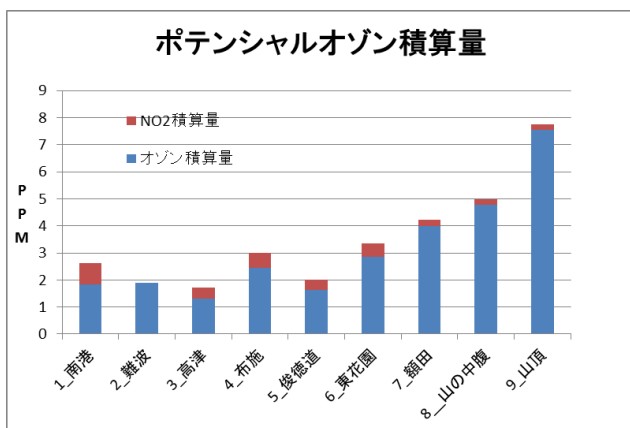


図6 ポテンシャルオゾン（積算値，2015. 4. 25 22:00～4. 27 22:00）

「ポテンシャルオゾン」（式②）を潜在的なオゾ

ン量として比較する方が良いという指摘があり、ポテンシャルオゾン濃度を計算したところ、図6のように、やはり大阪東部（生駒山側）のオゾン濃度が高いという結果になった。

3-2 チャンバーでの実験

測定結果より、やはり大阪の東部地域にはオゾン濃度を高くする別の要因が存在すると考えられる。文献を調査したところ、自然起源のイソプレンや人為起源のエチレンやトルエンなどの揮発性炭化水素が、オゾンと水の反応によって生じたOHラジカルと反応することによって高濃度のオゾンを生成するという研究報告^{2), 3)}があり、これらの炭化水素によって実際に、オゾンが増加するかを実際の大气に近い模擬大气を作って実験してみた。チャンバー内のオゾン濃度を一定に保った後、揮発性炭化水素、二酸化窒素の順で注入を行い、オゾン濃度の変化を測定した。オゾン濃度の測定は12秒間隔で行った。イソプレン注入の実験では、図7のようにイソプレン注入直後は、オゾン濃度の減少が見られたが、二酸化窒素注入後には増加し、約200秒で最大値（146ppb）になった。エチレン注入の実験では図8のように二酸化窒素注入後、小さな減少が見られ、その後わずかに増加した。図9のトルエンの実験ではほとんどオゾンの増加は確認できなかった。

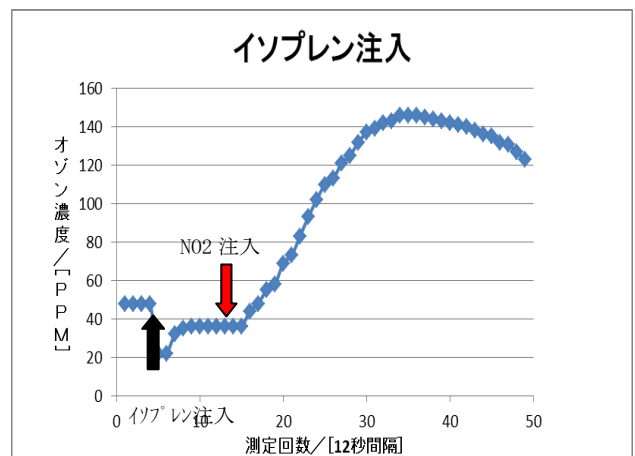


図7 注入時のオゾン変化（紫外線強度 $2560 \mu W/cm^2$ ）

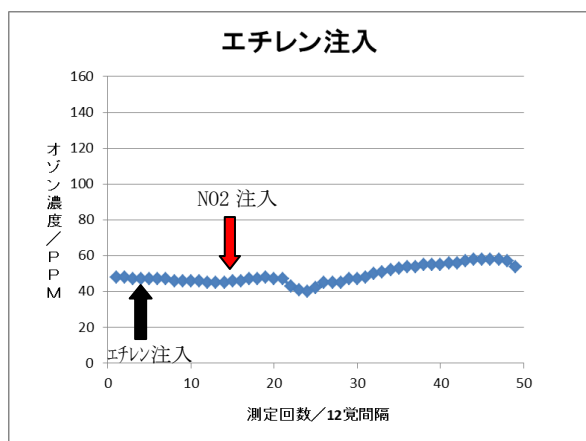


図8 注入時のオゾン変化(紫外線強度 $3430 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)

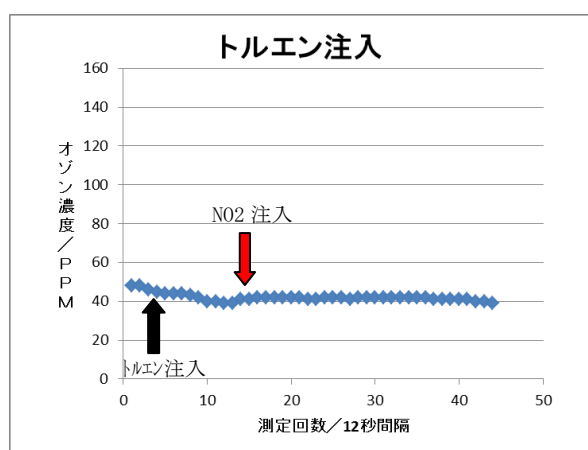


図9 注入時のオゾン変化(紫外線強度 $2270 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)

紫外線吸収式のオゾン測定器(測定波長 253.7nm)は、炭化水素の吸収にも反応するため、オゾン濃度の測定は、酸化力を測定する中性 KI 法でも並行して行った。

4 まとめと今後の課題

2種類のパッシブサンプラーを用いて大阪の東西の二酸化窒素濃度とオゾン濃度を測定した。オゾン濃度は都市部(臨海部)である西側が低く、農業地域や山域である東側が高かった。山域でオゾン濃度が高くなる原因が植物の放出するイソプレンであるという仮説を立て、チャンバーを製作して実験を行った。その結果、屋外(直射日光下)で、微量のオゾンを含む大気にイソプレン、二酸化窒素を注入するとチャンバー内のオゾン濃度が増加し、イソプレンによって実際にオゾン濃度が高くなることが確認できた。このような実

験は従来研究所や大学などの大規模な実験装置で行われてきたもので、今回のような簡単な手作りのチャンバーでも行うことができたことは、中学・高校などで生徒の大気実験への関心を高めるものとして意義深いと考えられる。また、実験の初期において、室内でブラックライト(光源より 10cm 紫外線強度 $600 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)では、ほとんどオゾンが生成せず、直射日光下で実験を行って、オゾンの生成が確認できたことより、光化学スモッグ(オゾン)の生成に、強い紫外線の存在が重要であることが改めて確認できた。

実際に植物から放出されるイソプレンが大阪東部の山域のオゾン濃度増加の原因になっているかどうかは、今後、山域の大気を採取・分析して、測定地点でのイソプレン濃度とオゾンの生成量との間に正の相関関係があることを確認する必要がある。また今回の測定条件では、トルエンではオゾンの増加がほとんど見られなかった。トルエンは都市オゾンの増加に大きな関わりを持つことが指摘されている物質であり、トルエンではどのような条件でオゾン濃度の増加が起こるか、その反応条件をチャンバーで調べてみたい。

5. 謝辞

この研究は化学グランドコンテストの研究サポートを受け、大阪府立大学の藤原亮正先生にお世話になりました。ありがとうございました。

6. 参考文献

- 1) 板野泰之「ポテンシャルオゾン都市大気汚染研究への適用と問題点」大気環境学会近畿支部反応と測定部会, 2015.5.22
- 2) 秋本肇ほか編「対流圏大気の化学と地球環境」学会出版センター, 2002
- 3) 秋本肇著 朝倉化学大系8「大気反応化学」朝倉書店, 2014
- 4) 杉原英俊「オゾンの基礎と応用」光琳, 2004
- 5) 市村、大久保「自作のパッシブサンプラーによる大気中のオゾン濃度測定」大阪府立千里高等学校発表、第10回高校化学グランドコンテスト要旨集, 2013