

ノート

アクティブ法およびパッシブ法による大気中オゾンの測定

阪本品子, 佐来栄治, 寺本佳宏, 岩崎誠二*, 佐藤邦彦, 西山 亨, 川合行洋

Analysis of Ozone in the Air Samples by Active and Passive Sampler.

Akiko SAKAMOTO, Eiji SARAI, Yoshihiro TERAMOTO, Seiji IWASAKI,
Kunihiko SATO, Toru NISHIYAMA and Yukihiko KAWAI

光化学オキシダントの主成分であるオゾンの測定方法について検討し, パッシブ法に HPLC 分析が適応できることを確認した. アクティブ法とパッシブ法の並行サンプリングによるオゾン濃度を比較したところ, 両者間で良好な相関が得られた.

三重県北部の市街地, 沿道, 山間部の 3 地点で, アクティブ法とパッシブ法による 2 年間の大気中オゾンの実態調査を行ったところ, オゾン濃度は両測定法で類似の挙動を示し, 濃度は山間部に位置する桜 (四日市市) が最も高く, 沿道に位置する鈴鹿で低い傾向があった. また, オゾン濃度が高くなった日は湿度が低い傾向にあり, オゾン濃度と湿度に負の相関が認められた.

キーワード: オゾン, アクティブ法, パッシブ法, BPE-DNPH, DSD-OZONE

はじめに

大気汚染に係る環境基準として, 二酸化硫黄, 一酸化炭素, 浮遊粒子状物質, 二酸化窒素および光化学オキシダントの 5 物質が定められている. このうち, 光化学オキシダントの環境基準達成率は, 全国的に極めて低い状況が長年継続している. 三重県内の一般環境測定局 24 局でも環境基準を達成している測定局はない.

光化学オキシダントの主成分はオゾンであり, 太陽からの紫外線によって, 大気中の酸素と窒素酸化物や炭化水素などが光化学反応を起こすことで発生する.

オゾンは不安定な物質なため, 大気をサンプリングする場合, 誘導体化する必要がある. また, 大気のサンプリング方法には, ポンプを用いて捕集するアクティブ法とポンプを用いずに捕集するパッシブ法がある.

今回, アクティブ法とパッシブ法の各捕集管を用いたオゾンの測定方法を検討するとともに, 三重県北勢地域の 3 地点で, アクティブ法とパッシブ法による同

時サンプリングを継続的に行い, オゾン濃度の実態調査を行った¹⁾.

方法

1. 試薬等

1) 試薬

アセトニトリルは関東化学(株)製高速液体クロマトグラフィー用を, 水は蒸留水を超純水製造装置により精製したものを, リン酸は和光純薬工業(株)製試薬特級を, 1mM ピリジン-2-アルデヒド DNPH, 99%ピリジン-2-アルデヒドおよび 3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン塩酸塩水和物 (MBTH 塩酸塩) はメルク製を用いた.

2) PA-DNPH 標準液: 1mM ピリジン-2-アルデヒド DNPH を 2mL 採り, アセトニトリルで 20mL に定容し標準溶液とした. これを段階的に希釈し, 検量線用標準液とした.

3) PA-MBTH 標準液: 99%ピリジン-2-アルデヒドを 1.082g 採り, 水で 100mL に定容後, 水で 100 倍希釈し

* (公財) 三重県下水道公社

標準溶液とした。これを段階的に分取し、検量線作成用 MBTH 溶液を 5mL 加え、水で 10mL に定容し、検量線用標準液とした。

4) 検量線作成用 MBTH 溶液：1g の MBTH 塩酸塩に水 50mL、アセトニトリル 50mL、リン酸 0.4mL を加えた。

5) サンプラー抽出用 MBTH 溶液：1g の MBTH 塩酸塩に水 100mL、アセトニトリル 100mL、リン酸 0.4mL を加えた。

2. 器具および装置

- 1) 捕集管：BPE-DNPH カートリッジ，DSD-OZONE カートリッジ（メルク製）
- 2) 自動ガス採取装置：GSP-400FT（ガステック製）
- 3) 測定装置：高速液体クロマトグラフ 1290 Infinity（アジレント製）

3. 大気の捕集および試験液の調製

1) 調査地点

大気の捕集は、三重県北部の市街地に位置する桑名庁舎（桑名：桑名市中央町 5-71），自動車排気ガス測定局である国道 23 号鈴鹿局（鈴鹿：鈴鹿市白子駅前 6-33），山間部に位置する当研究所（桜：四日市市桜町 3684-11）の 3 地点で、2015~2016 年度に行った。

2) 大気の捕集方法

アクティブ法の大气捕集は、捕集管 BPE-DNPH を用い、ポンプ吸引量 0.1L/min で 24 時間行った。パッシブ法の場合、捕集管 DSD-OZONE を用い、アクティブ法と同時に 24 時間捕集を行った。

3) 試験液の調製

捕集後の BPE-DNPH はアセトニトリル：水（70:30）で、DSD-OZONE はサンプラー抽出用 MBTH 溶液でそれぞれ溶出し、各々 5mL に定容した。

4. HPLC 測定条件

カラム：Inertsil ODS-3 3.0 μ m, 4.6mm \times 150mm
（ジューエルサイエンス製）

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

移動相：アセトニトリル：水（55：45）

流速：0.3 mL/min

検出器：ダイオードアレイ検出器 G4212A

測定波長：360nm

試料注入量：10 μ L

結果および考察

1. オゾン誘導体の測定

1) アクティブ法

図1にBPE-DNPHによる大気サンプルのクロマトグラムを示した。BPE-DNPHはオゾンとアルデヒド類を同時にサンプリングでき、オゾンはBPE (trans-1,2-bis(2-pyridyl)ethylene)と反応しPA (pyridine-2-aldehyde)となり、さらにDNPH (2,4-dinitrophenyl hydrazine)と反応してPA誘導体(PA-DNPH)となる。アルデヒド類も、DNPHにより誘導体化される。HPLC測定において定量するのは各物質の誘導体であり、図1では、ホルムアルデヒド、オゾン、アセトアルデヒドの順に、それぞれの誘導体が溶出したことを示している。

2) パッシブ法

DSD-OZONEによる捕集では、オゾンはBPEと反応後、誘導体化剤MBTH (3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone)と反応し、PA-MBTHとなる。DSD-OZONEを分析方法では、試験液は分光光度計で波長435nmにおける吸光度を測定することとなっているが、今回アクティブ法と同条件での分析を検討した。

図2にパッシブ法のオゾン誘導体PA-MBTHとアクティブ法のオゾン誘導体PA-DNPHの吸収スペクトルを示した。PA-MBTHは435nmよりPA-DNPHの測定波長である360nmのほうが吸収が強く、感度よく定量できると考えられた。

図3にPA-MBTH標準液の検出波長360nmにおけるHPLCのクロマトグラムを、図4にPA-MBTHの検量線を示した。PA-MBTHがアクティブ法と同じ測定条件で問題なく溶出し、検量線は直線性が得られたことから、パッシブ法においても、HPLC分析が適応できることが分かった。

2. アクティブ法およびパッシブ法の相関

アクティブ法およびパッシブ法による並行サンプリングを行い、HPLCで測定後、気温・気圧補正して、大気中の各オゾン濃度を算出した。図5に、その結果を示した。相関係数(r)は0.89と良好であり、アクティブ法とパッシブ法は同等に捕集可能であることが示された。

3. アクティブ法およびパッシブ法による実態調査

表1、表2、表3に、桑名、鈴鹿、桜の各地点におけるサンプリング日、アクティブ法およびパッシブ法によるオゾン濃度、アクティブ法とパッシブ法の平均オゾン濃度、サンプリング時間中の平均気温、平均湿度、平均気圧および設置時と回収時の天候を示した。サンプリングの不具合により一部欠測となったが、その場合の平均値は片方だけの測定値とした。

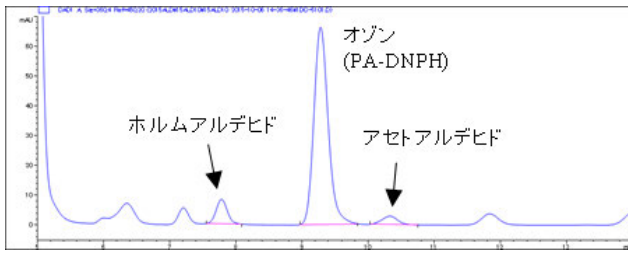


図1 アクティブ法で採取した大気サンプルのクロマトグラム

(カラム: Inertsil ODS-3 3.0 μ m, 4.6mm \times 150m, 移動相: アセトニトリル:水 (55:45), 検出器: ダイオードアレイ検出器 G4212A, 測定波長: 360nm)

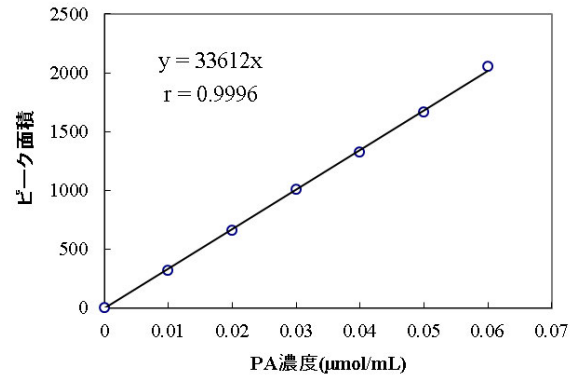


図4 HPLCによるPA-MBTHの検量線

(カラム: Inertsil ODS-3 3.0 μ m, 4.6mm \times 150m, 移動相: アセトニトリル:水 (55:45), 検出器: ダイオードアレイ検出器 G4212A, 測定波長: 360nm)

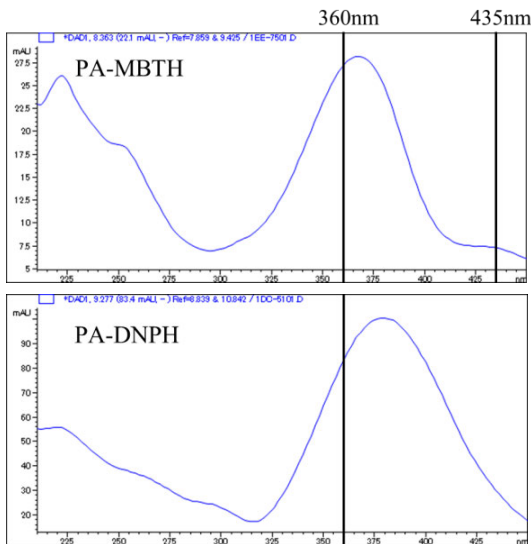


図2 パッシブ法によるオゾン誘導体 PA-MBTH およびアクティブ法によるオゾン誘導体 PA-DNPH の吸収スペクトル

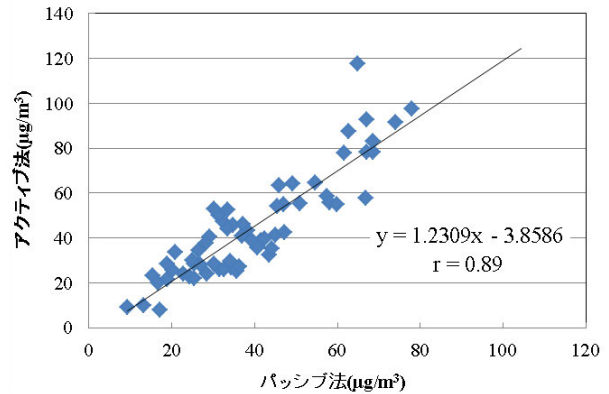


図5 アクティブ法およびパッシブ法による大気中オゾン濃度の比較

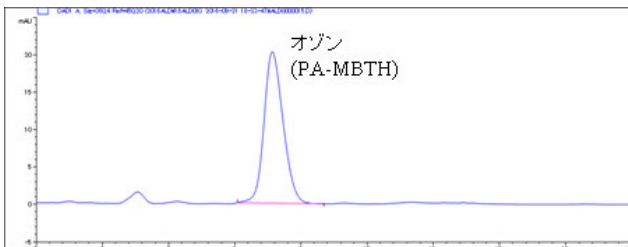


図3 オゾン誘導体 (PA-MBTH) 標準品のクロマトグラム

(カラム: Inertsil ODS-3 3.0 μ m, 4.6mm \times 150m, 移動相: アセトニトリル:水 (55:45), 検出器: ダイオードアレイ検出器 G4212A, 測定波長: 360nm)

表1 桑名における各サンプリング法による大気中オゾン濃度および気象条件

サンプリング日	アクティブ法 オゾン濃度(μg/m ³)	パッシブ法 オゾン濃度(μg/m ³)	平均 オゾン濃度(μg/m ³)	平均気温 (°C)	平均湿度 (%)	平均気圧 (hPa)	天候
2015年 4月 16-17日	76	—*	76**	16.4	48	1009.3	晴-晴
5月 13-14日	96	—*	96**	23.5	27	1010.6	晴-晴
6月 9-10日	69	83	76	22.8	63	1005.0	曇-晴
7月 23-24日	23	24	23	27.8	58	1007.5	曇-曇
8月 19-20日	55	65	60	26.8	63	1007.5	曇-雨
9月 24-25日	38	43	41	20.3	60	1002.6	雨-雨
10月 5- 6日	29	40	35	19.8	39	1018.3	曇-晴
11月 9-10日	28	38	33	19.2	63	1010.7	曇-晴
12月 1- 2日	35	46	40	10.9	35	1024.4	晴-晴
2016年 1月 12-13日	32	47	40	5.9	37	1014.9	晴-晴
2月 3- 4日	46	63	55	5.0	35	1023.1	晴-晴
3月 8- 9日	67	93	80	15.3	34	1014.4	晴-雨
4月 4- 5日	63	88	75	16.2	42	1008.6	雨-曇
5月 10-11日	34	27	31	18.6	75	1002.0	曇-曇
6月 1- 2日	78	97	88	20.0	26	1002.9	曇-晴
7月 4- 5日	31	50	41	29.9	65	1013.0	晴-晴
8月 3- 4日	47	55	51	29.8	72	1007.6	曇-晴
9月 13-14日	34	44	39	26.5	77	1013.9	曇-曇
10月 3- 4日	13	9.8	12	22.5	95	1012.0	雨-曇
11月 8- 9日	41	39	40	12.6	72	1016.3	曇-晴
12月 7- 8日	36	25	30	9.4	60	1017.5	晴-晴
2017年 1月 25-26日	36	27	32	2.8	62	1026.3	晴-晴
2月 1- 2日	58	59	58	5.0	59	1017.8	晴-晴
3月 1- 2日	42	—*	42**	7.6	85	1014.5	曇-雨

*: 未実施 ** : 片側のみの測定値

表2 鈴鹿における各サンプリング法による大気中オゾン濃度および気象条件

サンプリング日	アクティブ法 オゾン濃度(μg/m ³)	パッシブ法 オゾン濃度(μg/m ³)	平均 オゾン濃度(μg/m ³)	平均気温 (°C)	平均湿度 (%)	平均気圧 (hPa)	天候
2015年 4月 16-17日	63	—*	63**	15.4	66	1009.5	晴-晴
5月 13-14日	72	—*	72**	22.7	41	1011.4	晴-晴
6月 9-10日	37	46	42	22.2	55	1006.1	曇-晴
7月 23-24日	25	28	27	28.2	68	1008.1	曇-晴
8月 19-20日	20	26	23	26.5	79	1007.6	曇-曇
9月 24-25日	46	54	50	20.8	65	1002.6	雨-雨
10月 5- 6日	25	30	28	19.6	38	1016.3	曇-晴
11月 9-10日	15	23	19	18.5	60	1008	曇-晴
12月 1- 2日	19	29	24	9.4	38	1018.8	晴-晴
2016年 1月 12-13日	21	34	27	5.3	41	1015.7	曇-曇
2月 3- 4日	37	41	39	4.9	36	1022.5	晴-晴
3月 8- 9日	33	53	43	14.3	40	1014.9	曇-雨
4月 4- 5日	67	58	62	14.8	44	1008.3	曇-曇
5月 10-11日	34	30	32	18.8	67	1002.2	曇-曇
6月 1- 2日	62	78	70	20.3	29	1003.7	曇-晴
7月 4- 5日	30	53	42	29.7	66	1013.9	晴-晴
8月 3- 4日	42	40	41	28.8	78	1008.3	晴-晴
9月 13-14日	24	23	23	26.0	83	1014.6	雨-曇
10月 3- 4日	9.3	9.1	9.2	23.0	91	1012.5	雨-曇
11月 8- 9日	37	—*	37**	12.6	71	1016.9	雨-晴
12月 7- 8日	29	24	26	8.8	65	1018.1	晴-晴
2017年 1月 25-26日	31	26	29	3.3	70	1028.6	晴-晴
2月 1- 2日	—*	45	45**	4.6	69	1018.2	曇-雪
3月 1- 2日	25	22	24	7.2	93	1013.6	曇-曇

*: 未実施 ** : 片側のみの測定値

表3 桜における各サンプリング法による大気中オゾン濃度および気象条件

サンプリング日	アクティブ法 オゾン濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	パッシブ法 オゾン濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均 オゾン濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均気温 ($^{\circ}\text{C}$)	平均湿度 (%)	平均気圧 (hPa)	天候
2015年 4月 16-17日	92	—*	92**	14.9	62	991.4	晴-晴
5月 13-14日	104	—*	104**	20.4	43	989.0	晴-晴
6月 9-10日	44	32	38	19.4	88	984.0	曇-晴
7月 23-24日	27	28	28	24.6	90	991.6	曇-晴
8月 19-20日	38	—*	38**	25.3	84	991.7	曇-雨
9月 24-25日	41	36	38	19.0	96	986.2	雨-雨
10月 5- 6日	30	28	29	17.1	71	997.6	曇-晴
11月 9-10日	17	20	18	17.5	95	992.4	曇-晴
12月 1- 2日	51	55	53	7.8	62	1003.7	晴-晴
2016年 1月 12-13日	49	64	57	4.0	62	993.8	曇-曇
2月 3- 4日	67	78	73	2.6	55	1001.9	晴-晴
3月 8- 9日	65	118	91	13.7	62	994.2	曇-雨
4月 4- 5日	69	78	73	13.7	74	988.3	曇-曇
5月 10-11日	33	26	29	17.4	98	981.6	雨-曇
6月 1- 2日	74	91	83	17.9	49	982.9	曇-晴
7月 4- 5日	27	34	30	26.6	75	993.3	曇-晴
8月 3- 4日	44	35	40	27.2	79	988.2	曇-晴
9月 13-14日	19	21	20	23.9	95	994.0	雨-曇
10月 3- 4日	17	7.9	13	21.2	98	991.9	雨-曇
11月 8- 9日	39	39	39	11.3	79	995.3	曇-晴
12月 7- 8日	45	41	43	7.9	61	996.3	晴-晴
2017年 1月 25-26日	58	56	57	0.3	77	1007.7	晴-晴
2月 1- 2日	60	55	57	3.4	67	996.1	晴-晴
3月 1- 2日	47	43	45	6.3	86	994.5	曇-雨

* : 未実施 ** : 片側のみの測定値

図6, 図7, 図8に, 桑名, 鈴鹿, 桜の各地点においてサンプリングしたオゾンの大気中濃度の月変動を示した。一部欠測となったポイントもあるが, アクティブ法とパッシブ法で, 似通ったパターンを示した。

オゾンの発生量は日照時間や天候に大きく左右され, 日差しが強く風の弱い日に特に発生しやすい。天候の良かった春先から夏にかけてオゾン濃度の高い日が多く, 夏場は曇や雨天の日が多かったためオゾン濃度が低くなるが多かった。オゾン濃度の最高値を記録したのはアクティブ法, パッシブ法とも桜であった。桜は山間部に位置し, 森林からの酸素供給量が多いため, 天候や風などの気象条件が重なるとオゾン発生量が多くなると考えられた。

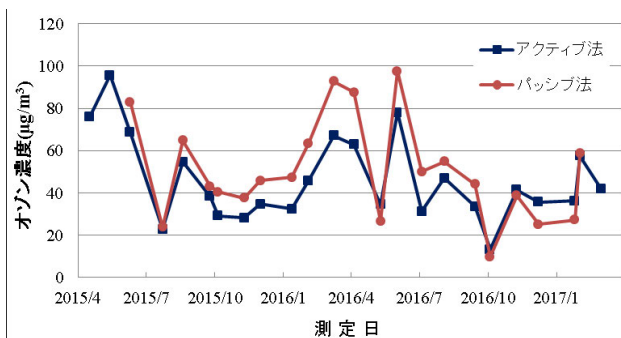


図6 桑名における大気中オゾン濃度の変動

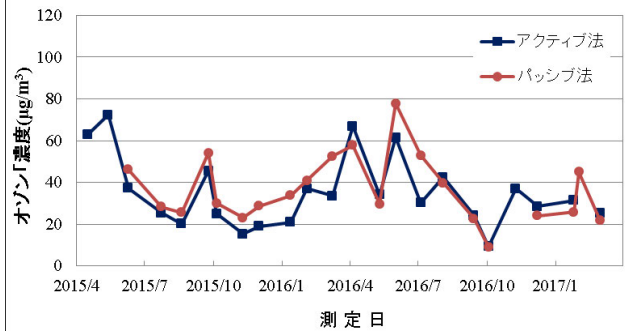


図7 鈴鹿における大気中オゾン濃度の変動

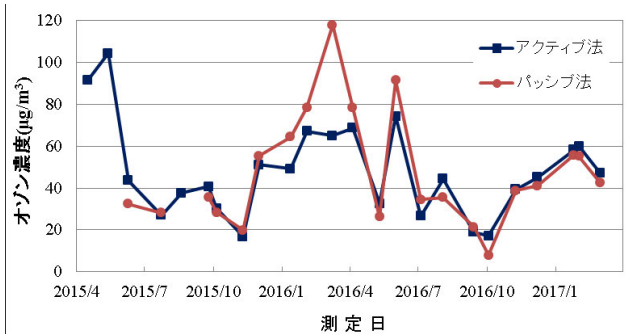


図8 桜における大気中オゾン濃度の変動

図9に3地点のアクティブ法とパッシブ法によるオゾン濃度の平均値を示した。3地点の中で、桜のオゾン濃度が高い日が多く、逆に鈴鹿のオゾン濃度の低い日が多かった。鈴鹿は交通量の多い沿道に位置するため、反応性の高いオゾンは排ガスなどと反応し消費されて低くなったと考えられた。

2015年度と2016年度の平均オゾン濃度は、それぞれ桑名が54, 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、鈴鹿が38, 37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、桜が55, 44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、どの地点も2015年度が高かった。

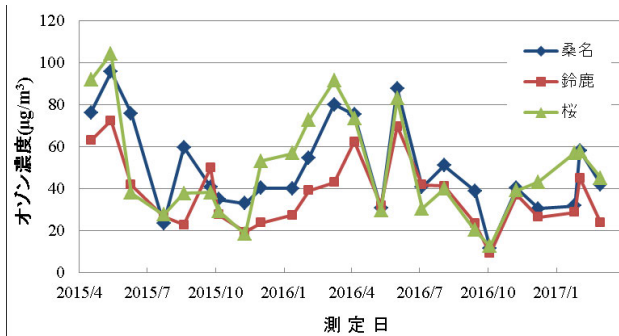


図9 3測定地点における大気中オゾン濃度の比較

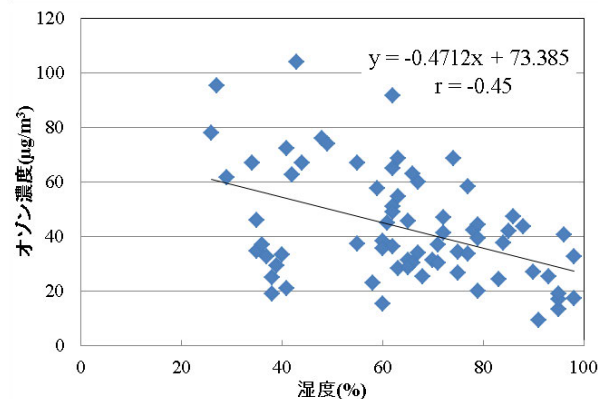


図10 アクティブ法による大気中オゾン濃度と湿度の関係

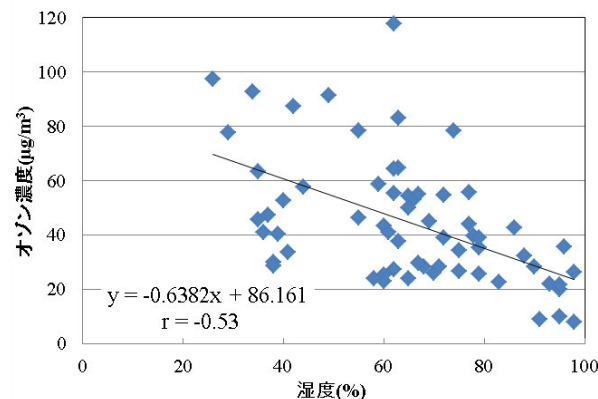


図11 パッシブ法による大気中オゾン濃度と湿度の関係

4. オゾン濃度と湿度の関係

図9において、2016年10月のオゾン濃度が3地点とも2年間の中で最も低くなっている。この日の天気は3地点とも雨のち曇りで、サンプリング時の平均気温は、桑名、鈴鹿、桜の順に22.5, 23.0, 21.2 $^{\circ}\text{C}$ 、平均湿度は、95, 91, 98%であった。湿度が非常に高かったため、オゾン濃度との関係を調査した。図10には、アクティブ法によるオゾン濃度と湿度の関係を示した。図11にはパッシブ法によるオゾン濃度と湿度の関係を示した。

アクティブ法、パッシブ法とも、高濃度となった日は低湿度の場合が多く、湿度が高くなるほどオゾン濃度は低下しており、湿度の影響が認められた。

温度との関係も調査したが、今回オゾン濃度と温度との相関は認められなかった。

まとめ

光化学オキシダントの主成分であるオゾンの測定方法について検討し、パッシブ法にHPLC分析が適応できることを確認した。アクティブ法とパッシブ法の並行サンプリングによるオゾン濃度を比較したところ、良好な相関が得られた。

三重県北部の市街地、沿道、山間部の3地点で、アクティブ法とパッシブ法による2年間の実態調査を行ったところ、アクティブ法とパッシブ法で類似の挙動を示した。山間部のオゾン濃度が最も高く、沿道が低い傾向が見られた。また、湿度が高くなるほどオゾン濃度の低下が見られ、オゾン濃度に湿度の影響が認められた。

文献

- 1) 阪本品子, 佐来栄治, 川合行洋: 第31回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会講演要旨集, 7-8 (2017.1).