

大学化学実験カリキュラムでの環境教材 - 吸光法によるNO₂濃度マップ作成 -

小松原恵子*¹⁾ ・ 大橋ゆか子*²⁾

An Environmental Material in the Chemistry Experiment Program for Undergraduate Students

Keiko Komatsubara, Yukako Ohasi

抄録

我々は基礎的化學実験項目の中に紫外可視分光法の応用例として大気汚染物質の簡易測定法を組み込んだ。簡易測定法は1日の吸着量を発色させる方法であるので自動計測の数値と比較することにより、ppm単位に換算した。樹木の多い庭では常にNO₂の濃度は他の測定点に比べて低い値であった。緑地では明らかに濃度が低く、植物による吸収効果が顕著であった。構内の工事中の箇所では遮蔽されていた時期に、値が低くでたところでも工事終了後は高濃度となり分布は局所的に変化し障害物の影響を受けやすいことが解った。構内のNO₂濃度マップの作成により、NO₂濃度を決める要因に気づく。学内では0.009~0.050ppmの違いがあった。また埼玉県環境生活部大気水質課の自動計測データの提供をうけそれを分析することにより、気体成分間の関係が解った。

1. はじめに

我々は、本学教育学部理科専修の化学実験を担当しているが学習効果を上げる方法の1つとしてできるだけ身近な物質や現象を取り入れている。

今回は、紫外可視分光法の実験項目に応用例として大気汚染物質NO₂の簡易測定を組み込んだ。単純にNO₂濃度を測定するだけではなく、多人数が同時に測定するという授業形式の特徴を生かして大学構内のNO₂濃度マッ

プを作成させた。簡易測定法は1日のNO₂吸着量を発色させる方法であるので、自動計測の数値と比較することにより、吸光度をppm単位に換算して環境基準と比較するようになった。大学構内でもNO₂濃度にかかなり幅があり、樹木の影響も明瞭にみられたことから学生は大気汚染を実感として捉えることが出来たようである。

2. 測定条件の検討

測定法は、図1に示した天谷式簡易測定法を用いた。⁽¹⁾ 捕集びんの濾紙に20%トリエタノールアミン溶液を4滴滴下してしみ込ま

*1) こまつばら けいこ 文教大学教育学部

*2) おおはし ゆかこ 文教大学教育学部

せ、70度で乾燥した後アルミホイルで遮光し、口を下にして測定点に設置する。24時間後に回収し、発色液をいれ25℃で15分放置した後可視分光光度計で540nmで吸光度をはかる方法である。

多勢の学生が同時に測定することから測定条件の敏感さを調べる予備実験を行った。

2-1. 発色前の保管時間の影響

図2(a)は、回収時に捕集びんに栓をして発色させずに暗所に保管した場合の時間変化を示している。横軸は日数で、4日目までは変化はなかった。

2-2. 発色後の時間変化

図2(b)は、発色直後捕集びんに栓をして保存した場合である。冷蔵庫内、室内暗所、室内のいずれも1日経過すると吸光度は約10%減少し、発色後はすぐに測定しなくてはならないことが解った。

2-3. 恒温槽の温度と時間

図3(a)は、発色時の恒温槽の温度と時間変化のグラフである。矢印で標準の条件を示している。恒温槽の温度を10~35度に変えても差は認められなかったことから通常の場合は恒温槽にいれなくても良いことが解る。

また、恒温槽につけておく時間については、25度で5~30分について測定したとこ

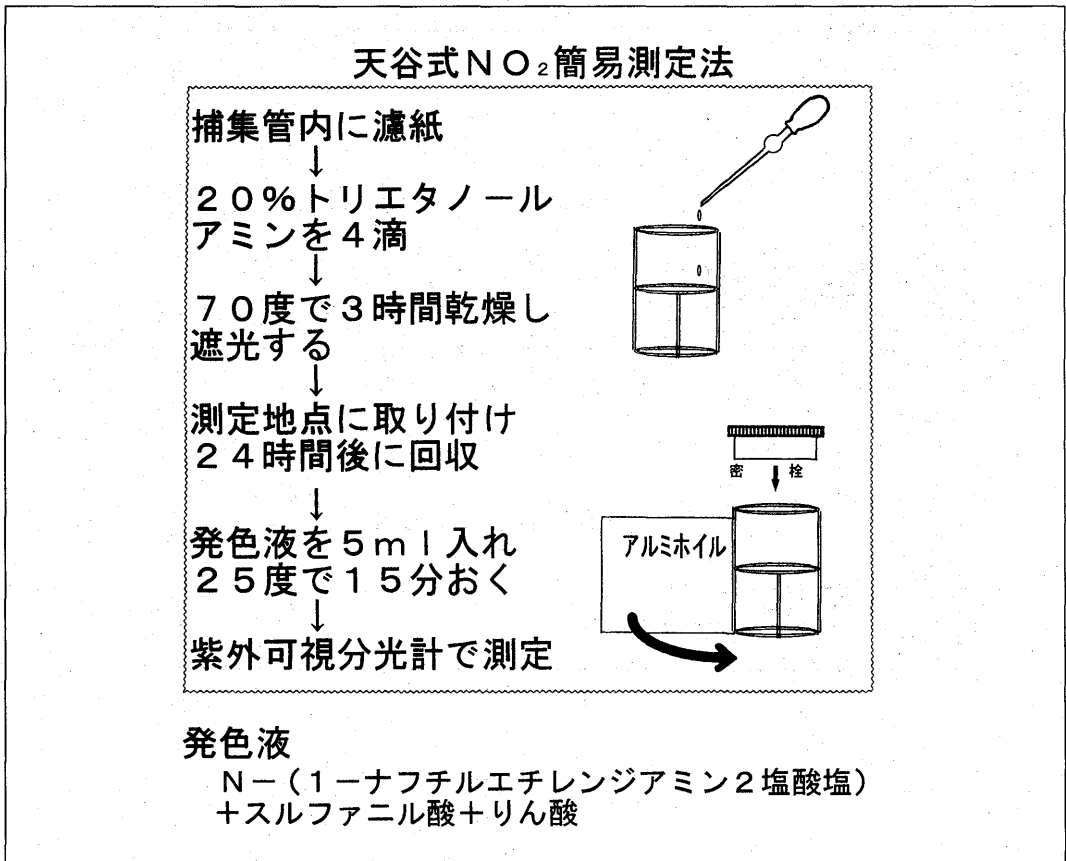


図1 天谷式簡易測定法

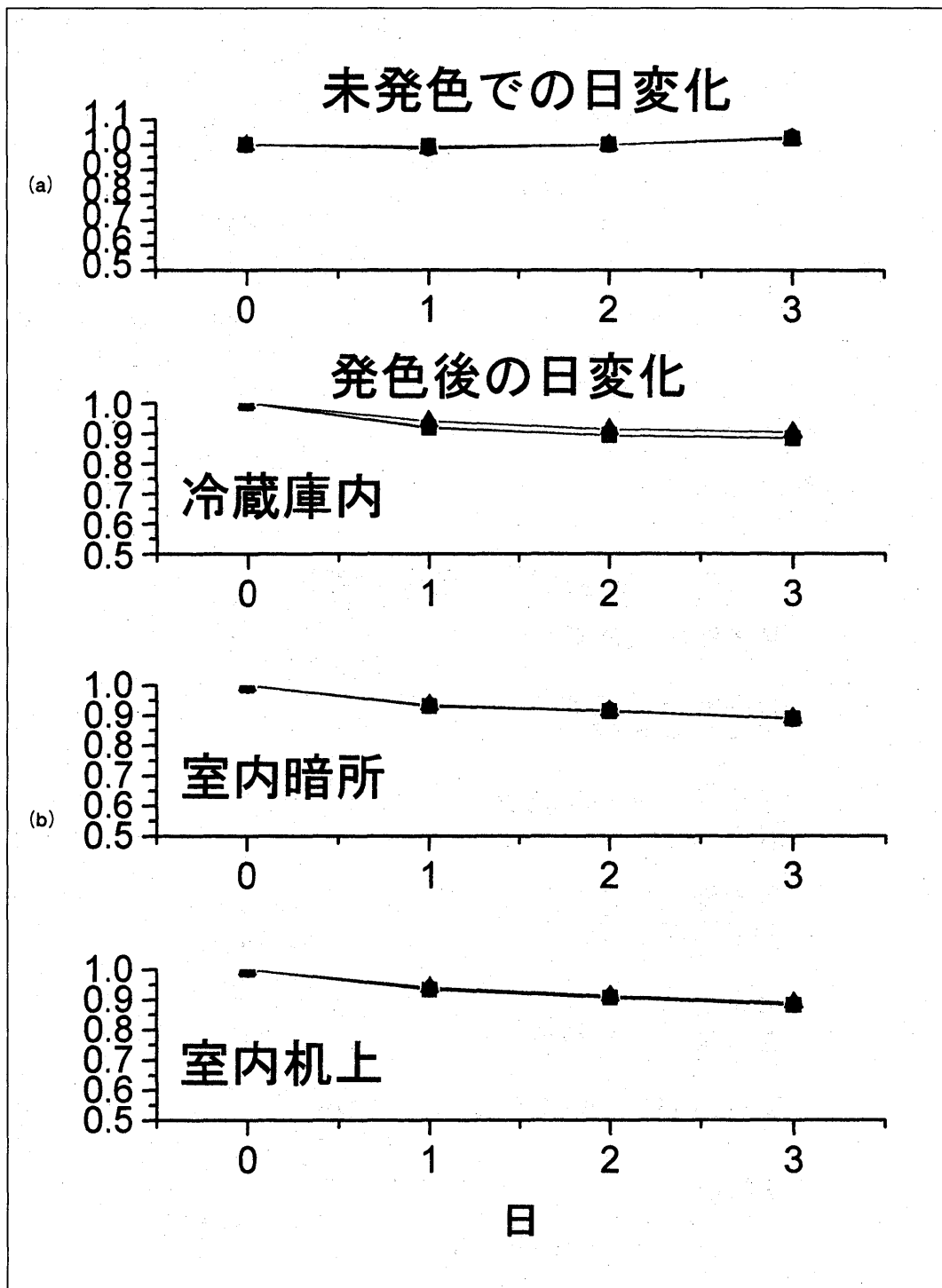


図2 日変化

ろほとんど差はみられなかった。

2-4. 試薬の量

図3(b)は、捕集びんに濾紙をいれ、20%トリエタノールアミン溶液を4~8滴と変えて測定した。4滴が濾紙全面にちょうどしみわたる量でこの量が最適であることが解った。

発色液の量も3~7mlに変えて測定した。体積変化を補正すると測定値は変わらなかった。

2-5. 発色のよみとり

分光光度計のない場合でもおおまかな測定ができるようにイメージスキャナーとカラープリンタでNO₂発色表を作成した。小学校などで大気汚染を視覚的に学習するの

に利用できる。

3. ppmへの換算

NO₂環境基準は0.04~0.06ppmであり、比較するために換算表が必要である。埼玉県の大気汚染常時監視測定地点に3本の捕集びんを設置し、埼玉県環境生活部大気水質課から提供を受けたデータをもとに吸光度-ppm換算表を作成した。換算式は吸光度(540nm) = 20.2 × ppmである。NO₂吸着量はびんの形によるので換算式は測定時と同じ捕集びんと吸着時間について作る必要がある。

4. 結果と考察

4-1. 学生実験の結果と学生による考察

以上の検討結果をふまえて、1クラス20人の学生が、1地点につき3サンプルずつ

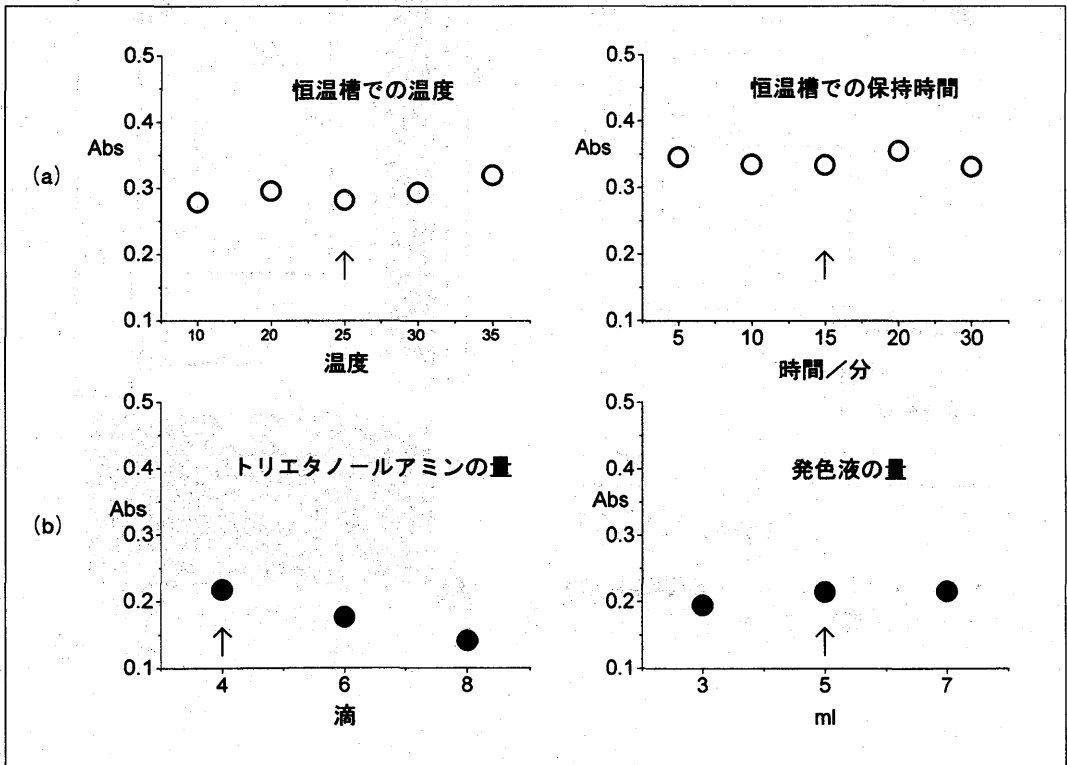


図3 恒温槽の温度と時間及び試薬の量

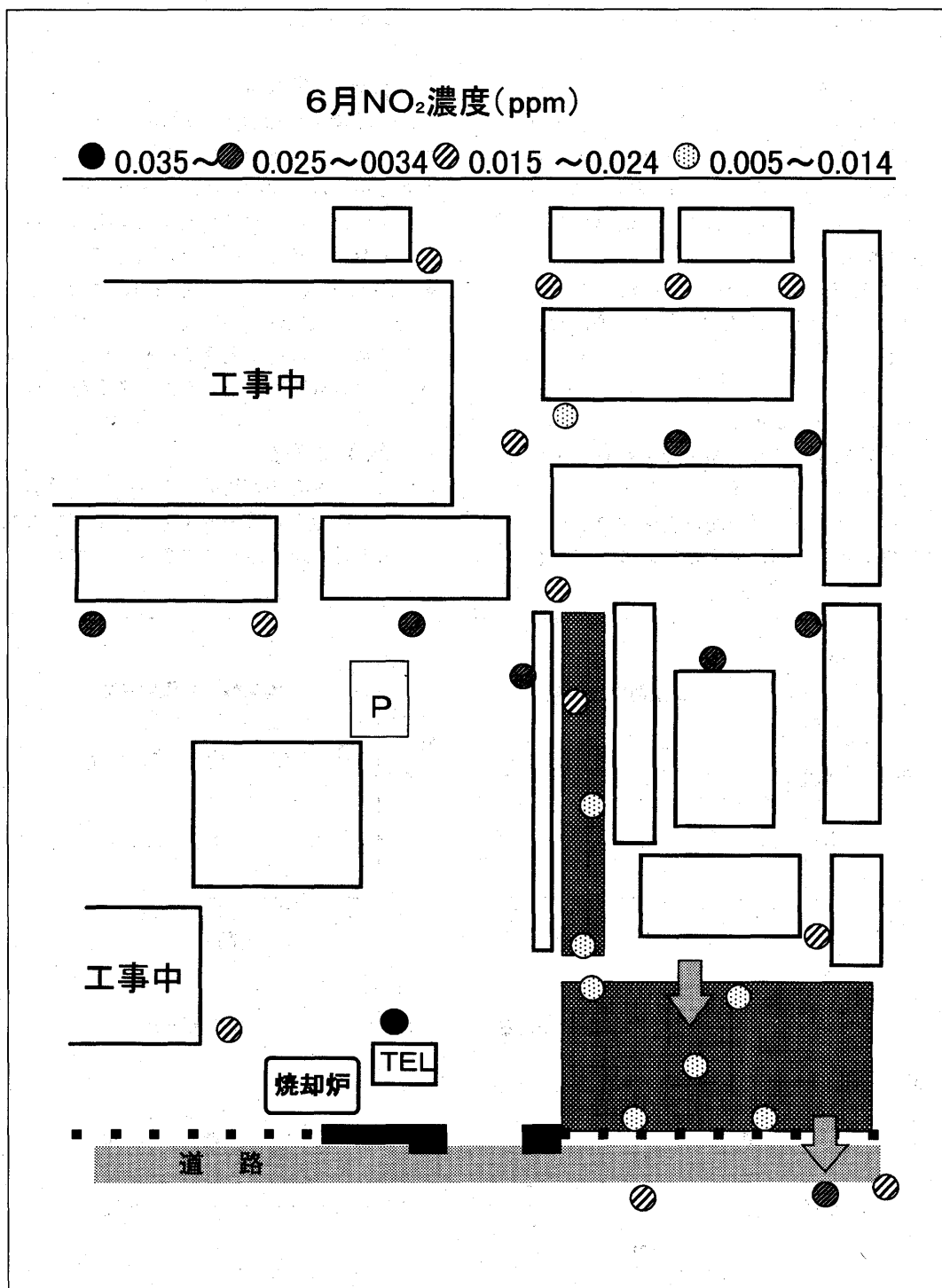


図4 大学構内の6月NO₂濃度

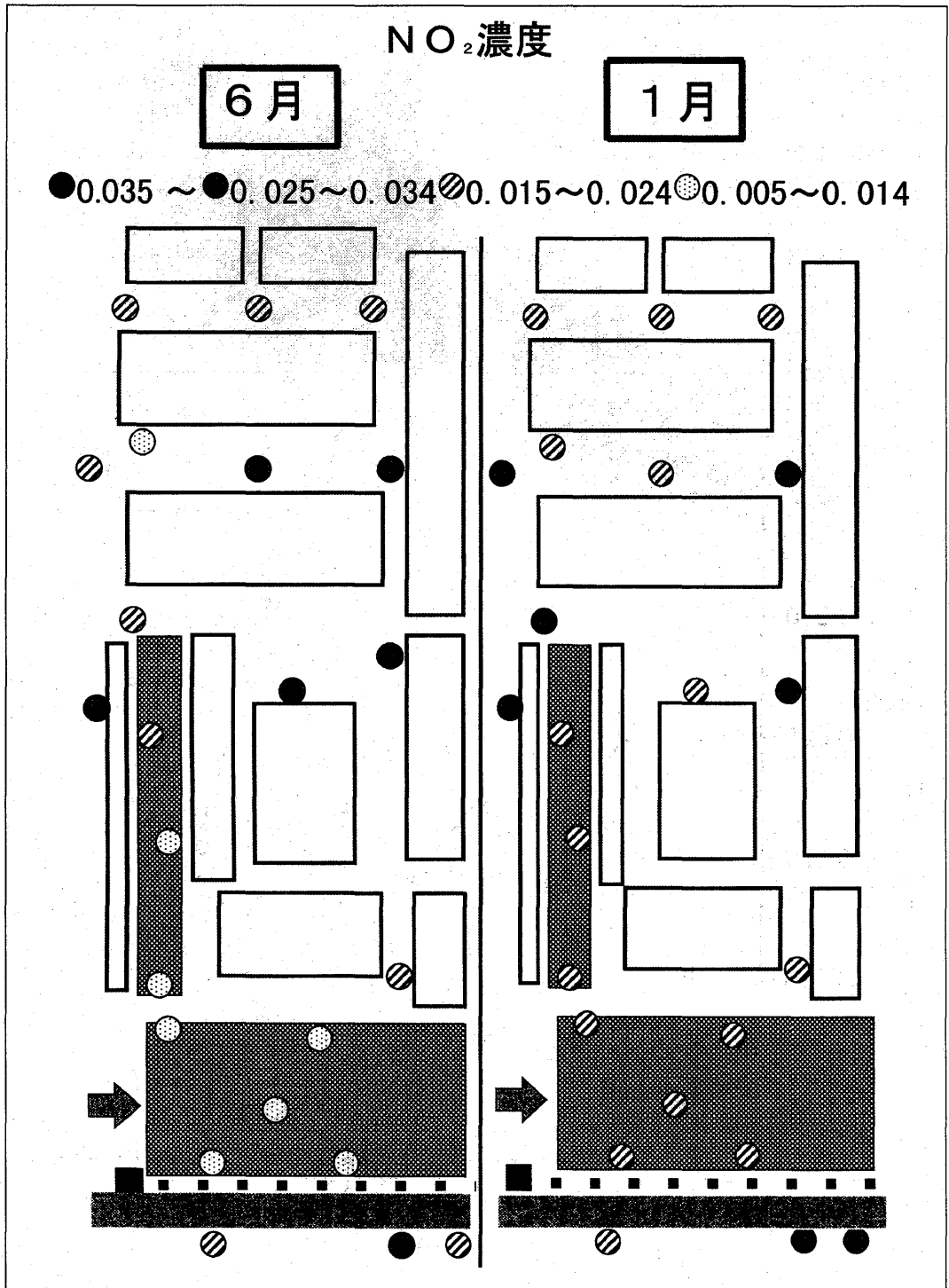


図5 大学構内の6月及び1月NO₂濃度

設置し、30ヶ所の地点を測定した。実験科目は、前記と後期に行われるので、マップの作成は6月と1月に行った。

図4は、6月の測定である。全測定点のppm値結果を0.01きざみでまとめ地図と一緒に学生へ渡し、レポートを作成させた。

格子の所は緑地、灰色の所は道路である。レポートの考察欄でマップに見られるNO₂濃度の特徴として、学生は次のような点を指摘している。

NO₂の濃度は矢印で示した道路ぎわでの0.034ppmに対して道路から約30m離れたケ

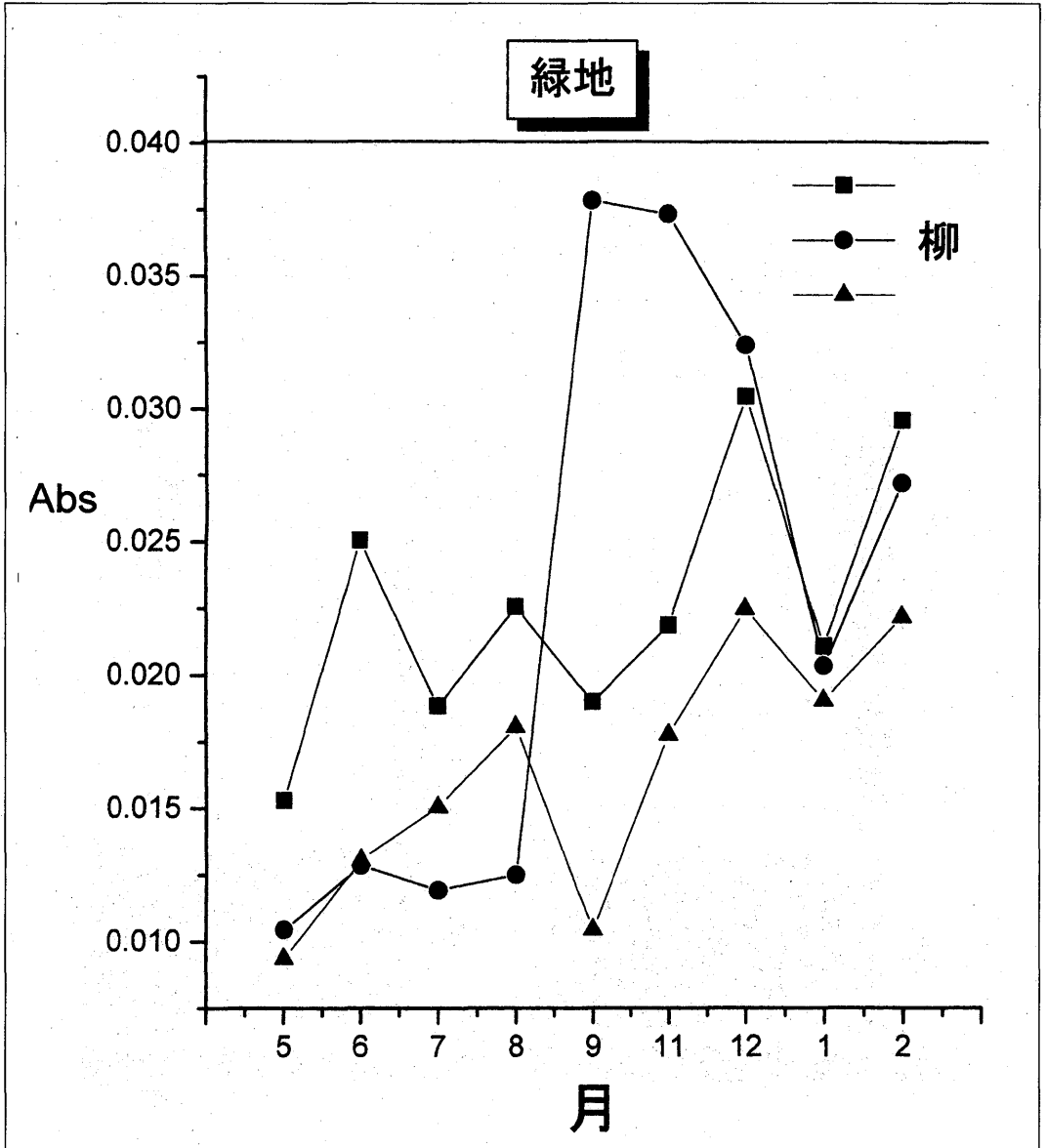


図6 大学構内の緑地におけるNO₂濃度 (1997年5月～1998年2月)

ヤキでは約2分の1になっている。

画面の格子で示した緑地では0.014ppm以下になっており、植物によるNO₂の吸収効果が顕著であった。

敷地中央は、車の出入りがあり、建物に囲まれていて空気がたまりやすいことから高い値になっている。

追加実験としてガス検知管（ガステックGV-100S）を使用して、構内の最も汚染されている地点と車から直接採取した排ガスのNO₂濃度を測定し、比較させた。汚染されている地点では検知管に反応はなく、車の排ガスは180~250ppmの値であった。

4-2. 補充実験の結果と考察

図5は前記及び後期実験のマップを並べたものである。矢印の緑地では、落葉樹が多く、葉の落ちた1月は予想どおり緑地のNO₂濃度が高くなり、植物による吸収効果が減少したことに対応する。学生実験のない期間も毎月1回測定し、マップのを作成した。

図6は緑地の月毎の測定結果を示したものである。柳では8月まで0.01ppmであったものが9月に0.04ppmと急に4倍になっている。この地点には、工事の塀が作られており、9月に撤去されたことから空気の流れが変わったためと考えられる。このようにNO₂濃度分布は障害物や樹木の影響をうけ局所的に変化する。このためNO₂濃度を自動計測する時、計測地点の選択が重要であることが解った。

図7は本学専攻科木村の半年にわたる測定結果をグラフにしたものである。(2) 天候によるデータのばらつきを減らすため、各月とも1週間継続測定し平均している。

図に示した3地点は、植物のないところであるが、9月から12月をみると全地点でNO₂値約2倍に増加している。冬期には地表面の温度が上層より低いいため逆転層が形

成され排ガスの拡散が減少する。グラフにみられる季節変化はこれに対応する。

5. 自動計測データからのNOとNO₂の分析

市街地の大気中NO₂は主に自動車エンジンの排ガスに含まれるNOの酸化で生じる。(3) NO₂とNOの自動計測データを分析し、どのような濃度の関係が成り立つか検討した。埼玉県環境生活部大気水質課の大気汚染常時監視測定局（越谷局）の1997年4月1日~1997年10月30日の測定データの提供を受けた。

図8は同時期のデータを縦軸に比(NO₂/NO)横軸に温度をとって4時間ごとに区切ってグラフにしたものである。温度の高くなる13~16時にNO₂/NO濃度比はあがっていない。このことからNO→NO₂に対する温度による影響はないと考える。

NOは水に溶けにくいNO₂は溶けやすい性質がある。大気中のNO₂は雨上がりに少ないのはこのためである。そこで湿度との関係についてデータの分析をした。図9は縦軸にNO₂/NO濃度比、横軸に湿度をそれぞれとってグラフにした。NO→NO₂に対する湿度の影響は認められない。

図10は、1997年4月1日から30日のデータを横軸にNO濃度、縦軸にNO₂濃度を取りプロットしたものである。4時間ごとに分けて示したところ13~16時、17~20時のグラフでは、他の時間帯とは異なり、NO₂とNOがほぼ比例関係を示した。5月~10月のデータも同様に2つのパターンに分けることができた。5月~9月は9~12時も比例関係を示し、10月は13~16時だけが比例関係を示した。これらの結果から太陽光線の強い時間帯ではNO₂/NO比は2~4の一定値を示すことが解った。

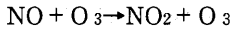
NO、NO₂の生成・消滅過程は複雑であるが、太陽光の関係する過程が2つ提案されている。(3)

(1) $\text{NO} + \text{ROOH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{ROH}$

過酸化水素 (ROOH) は排ガス中の炭化水素が太陽光により変化して生ずる。

(2) $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$

生じたOはオゾンに変化し、NOをNO₂に変える。



(1)、(2)の結果から1日のサイクルの中でNO発生→NO₂発生→O₃発生となり、各気体濃度が最大値を示す時間は数時間ずつずれているといわれている。

図11の13~16時に見られる直線関係は(1)の過程に対応すると解釈することが出来る。一方、太陽光線が弱くなる17~20時でも直線関係が見られることは(1)より時間的に遅れて起こる(2)の過程で生じたO₃によるNO₂の発生として理解できる。21~24時、1~8時の間はO₃も減少し(2)の過程もおさえられると考えられる。

図12は1997年4月1日から同月30日までのNOとNO₂濃度 (ppb) の経時変化をプロットしたものである。これを見るとのNOピークは午前中にあり、NO₂のピークは夜中になっている。NO→NO₂→O₃の変化による各成分の最大濃度時間のずれは数時間と考えられており、測定結果の大きなずれを説明することはできない。NO、NO₂ピーク時間の大きなずれは図10で明らかになったようにNO→NO₂過程が1つではなく、(1)、(2)のような複数の過程が存在していることで説明できる。ロスアンゼルススのデータとして今回と同様にNO₂が20時以降も上昇している例が報告されている。

今回自動計測データを分析することで気体成分間の関係を知ることが出来た。今後自動計測データを利用して、コンピュータによるデータ処理の学生実験課題として活用することもできる。

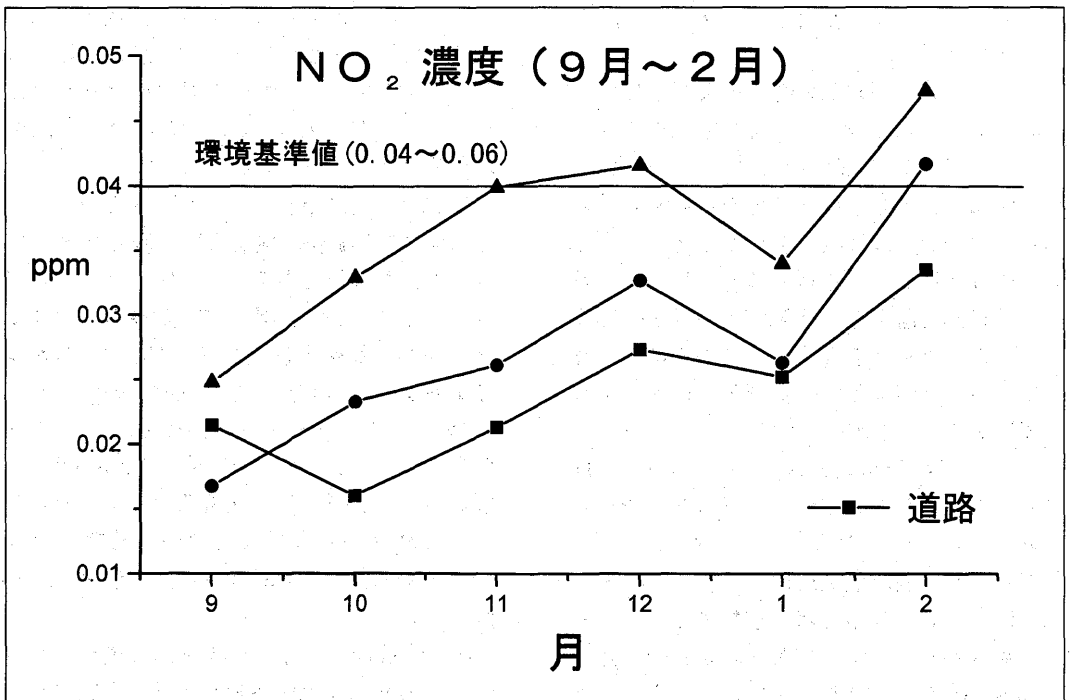


図7 NO₂濃度 1週間継続測定結果 (文献1)

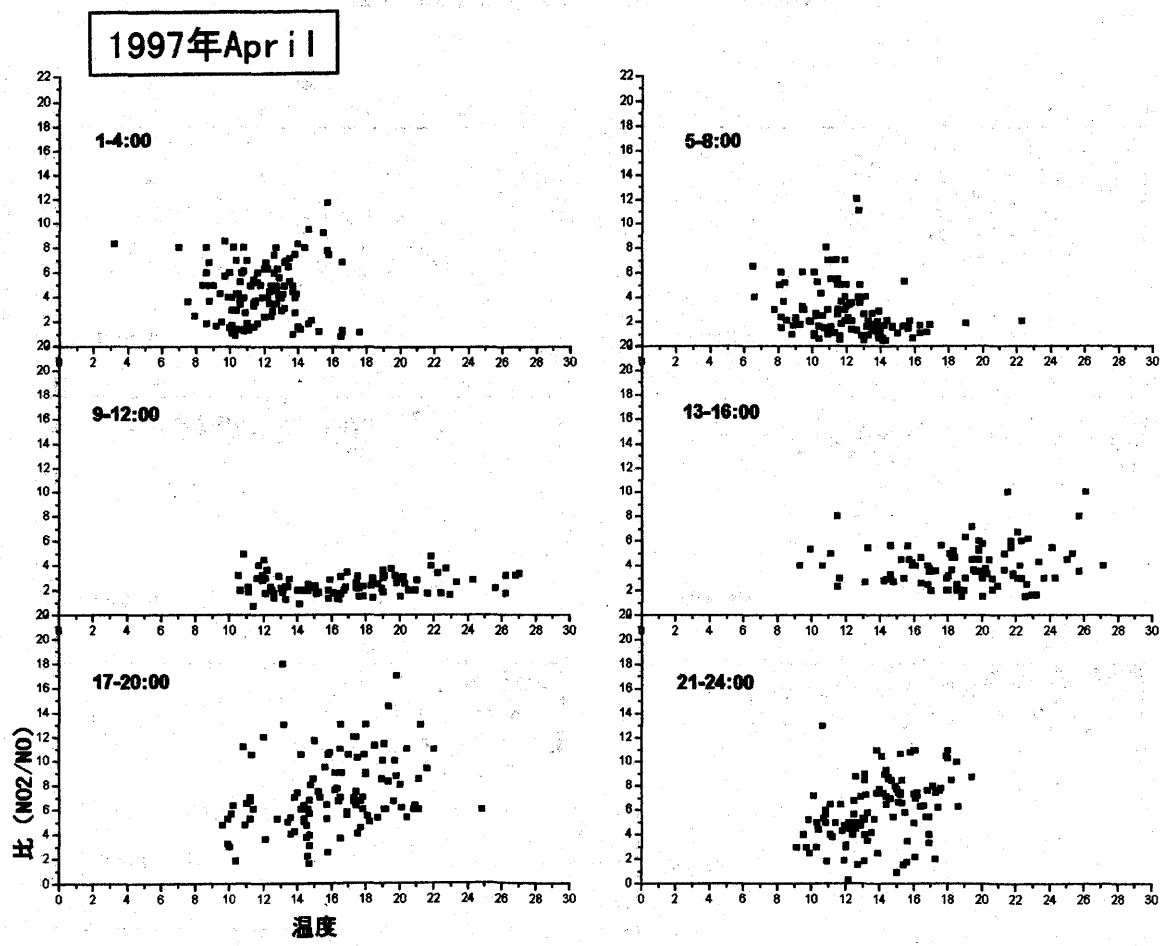


図8 自動計測データによる温度と NO_2/NO 濃度比

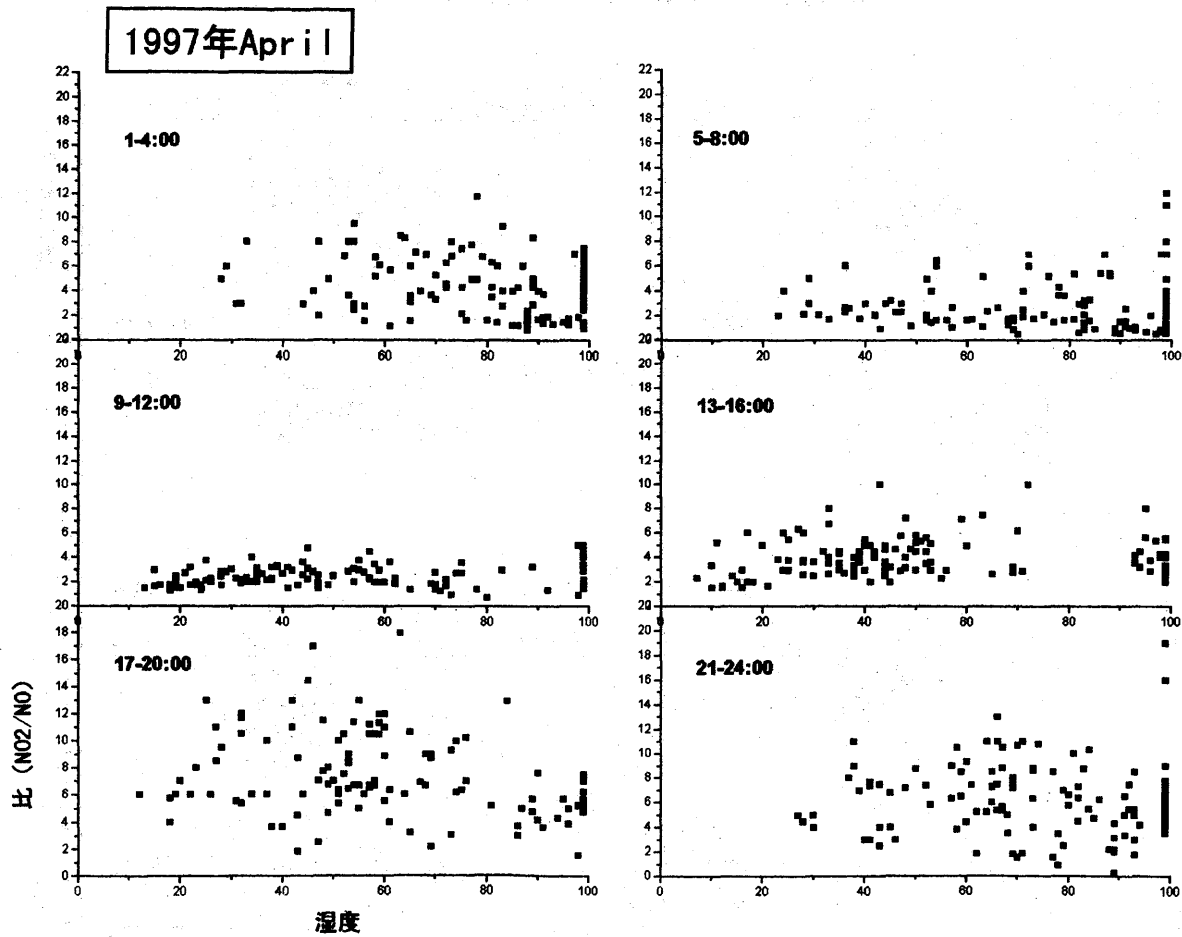


図9 自動計測データによる湿度とNO₂/NO濃度比

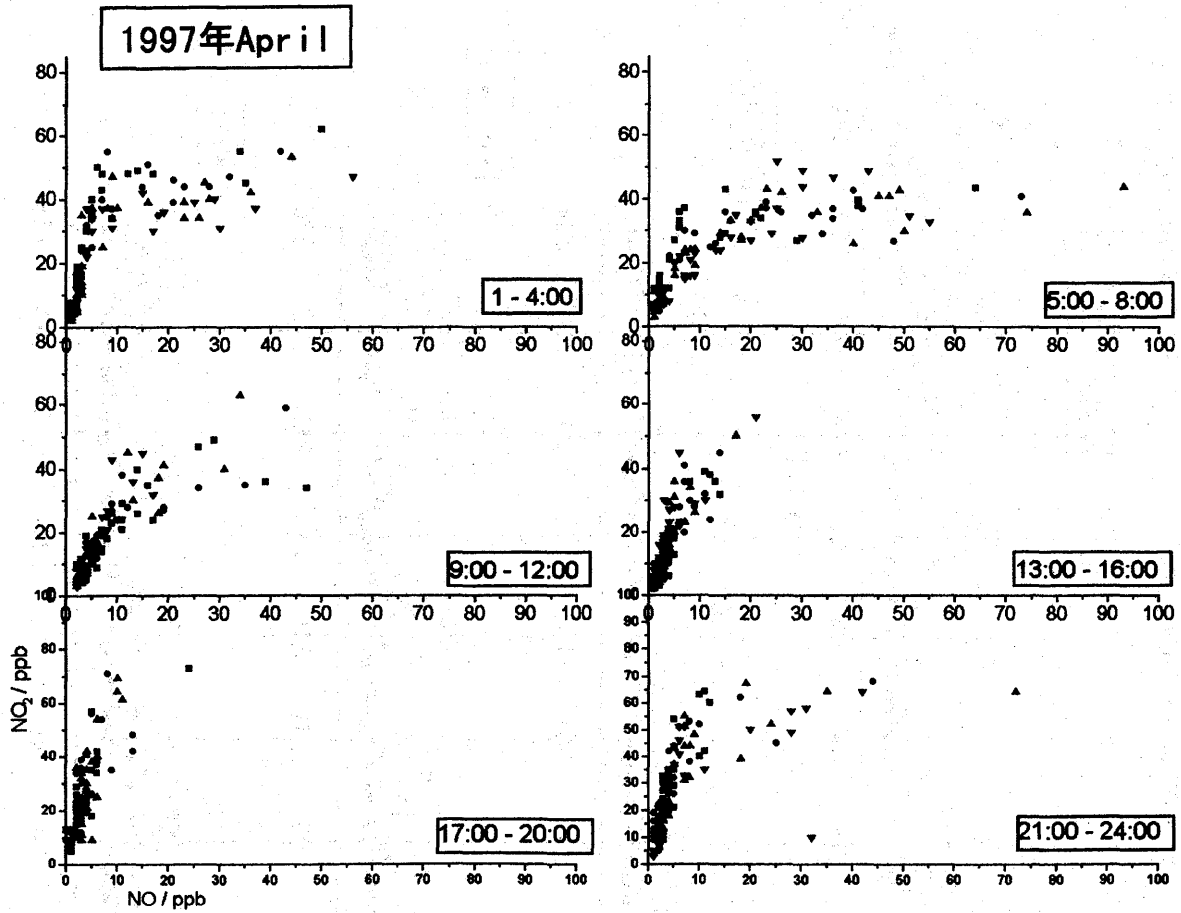


図10 NOとNO₂濃度比 (1997年4月1日~30日)

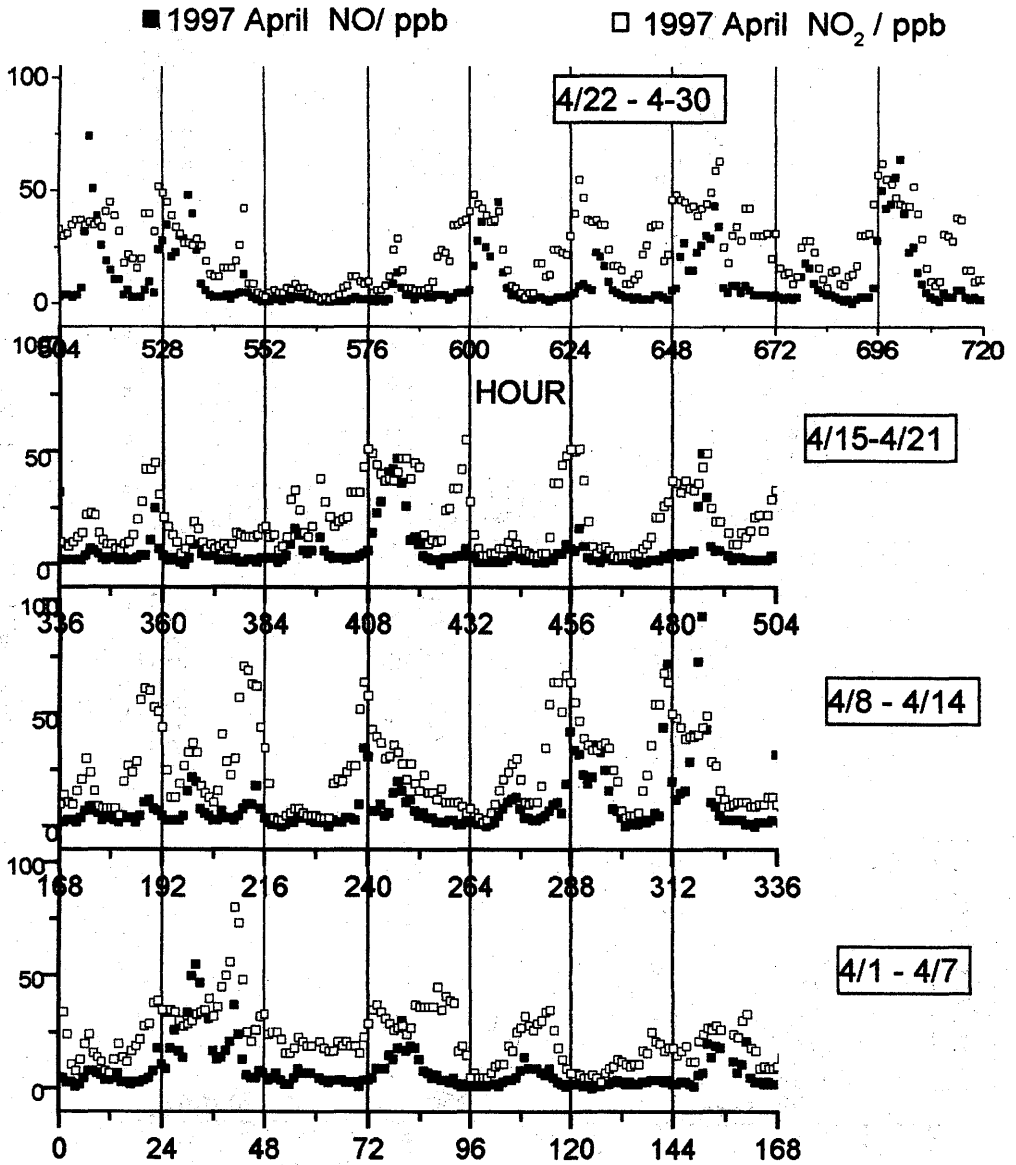


図11 NOとNO₂濃度 (1997年4月1日~30日)

6. おわりに

この実験に対する学生の反応は大きく、特に車から直接採取した排ガスの濃度の大きさに驚きを示していた。車の排ガスによる大気汚染を実感し、車の利用の在り方を考えなくてはならないと述べている。また自宅付近の測定もしてみたいという学生もあり、授業外への働きかけにもなったと思う。マップやグラフを作成することでNO₂汚染の特徴や樹木の大気浄化作用に気付くことによって身近な環境への興味や関心を喚起するようにしたことが成功したといえる。

埼玉県環境生活部大気水質課から貴重なデータの提供を快くしていただきました。深謝いたします。

文献

- 1) 天谷和夫：大気の汚れ 合同出版 (1996)
- 2) 木村友則：文教大学教育専攻科終了論文 (1998)
- 3) 木地実夫他：環境改善の化学
大日本図書 (1986)
- 4) 大竹千代子他：地球の化学汚染
開成出版 (1993)
- 5) 黒田千秋他：地球環境問題に挑戦する
培風館 (1997)