

報 文

阿蘇山及び熊本市における大気中二酸化硫黄及び 硫化水素の長期モニタリングとモバイル調査

大平 慎一¹, Md. Abul Kalam AZAD², 倉岡 里佳², 田中 孝佳¹,
森 功太郎², 戸田 敬^{®1}

Long-Term and Mobile Monitoring of Atmospheric Sulfur Dioxide and Hydrogen Sulfide at Mt. Aso and Kumamoto City

Shin-Ichi OHIRA¹, Md. Abul Kalam AZAD², Rika KURAOKA², Takayoshi TANAKA¹,
Kotaro MORI² and Kei TODA¹

¹ Department of Environmental Science, Faculty of Science, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555

² Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555

(Received 19 July 2005, Accepted 24 November 2005)

Flow analysis was applied to atmospheric analyses, and its usefulness and reliability were examined through a long-term measurement. The analysis system was comprised of small diffusion scrubbers and homemade fluorescence and conductivity detectors to measure H₂S and SO₂. The systems were settled in Kumamoto city and Mt. Aso, and the gases were monitored for two and a half years. We also brought this system to Aso crater, to walk around with, and investigated the gas distributions. Based on the gas data obtained at the two locations, the gas behaviors were investigated. The daily variations of SO₂ and H₂S were opposite, and the effects from the wind of the two gases were also different. The volcanic activity greatly affected the gas levels. In the active period, the SO₂ gas level and the gas ratio of SO₂/H₂S became high. Near the fumaroles, the gas levels changed by 3 or 4 orders in a very short time. At 1 km downstream of the wind from the crater, the H₂S ratio was much lower, which indicated that H₂S decomposition occurred in a short time.

Keywords : diffusion scrubber; volcanic gas; sulfur dioxide; hydrogen sulfide; long-term flow analysis.

1 緒 言

大気成分を直接測定するフロー分析の報告は、特に国内ではまだまれだが、コイルデヌーダー¹⁾やクロマトメンブラン²⁾を組み込んだものが報告されつつある。それらに加え、膜を介して気相と液相が接する拡散スクラバーも、大

気分析における有用な捕集ツールである³⁾⁴⁾。最も一般的な円筒型は高い捕捉率^{そく}が得られる反面、透過膜チューブ外側を満たす吸収液の体積が大きく、その結果ある程度長いサンプリング時間と採取後の濃縮操作が採り入れられている。一方、著者らは細いガス透過膜チューブの内側に吸収反応液を流す二重管（アンニュラー）型拡散スクラバーを利用した大気分析を進めてきた。モノフィラメントを挿入して溶液体積を減じ、高い濃縮効果も得た⁵⁾。微小容量拡散スクラバーでは、吸収溶液を流しながら捕集することができ、フロー分析との相性がよい。

¹ 熊本大学理学部環境理学科: 860-8555 熊本県熊本市黒髪 2-39-1

² 熊本大学大学院自然科学研究科自然システム専攻: 860-8555 熊本県熊本市黒髪 2-39-1

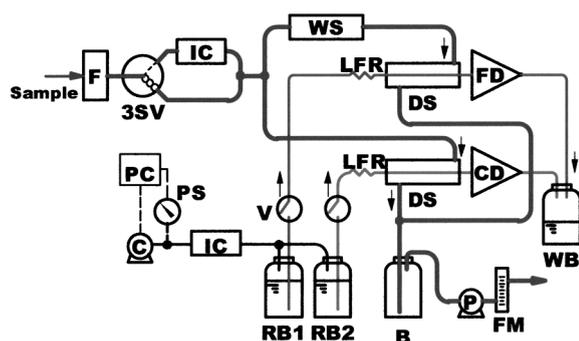


Fig. 1 Flow system

F: inlet filter; IC: iodinated charcoal column; WS: water saturator; LFR: liquid flow restrictor; DS: diffusion scrubber; B: buffer bottle; P: airpump; FM: flow meter; C: compressor; PC: pressure control circuit; PS: pressure sensor; RB1: reagent bottle for FMA solution; RB2: reagent bottle for $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$; V: stop valve; FD: fluorescence detector; CD: conductivity detector; WB: waste bottle

これまで、フルオレッセイン酢酸水銀 (FMA) の蛍光消光反応を利用した硫化水素 (H_2S) の測定や、溶液導電率法による二酸化硫黄 (SO_2) の測定^{6,7)}を試みてきた。固体素子を組み合わせた蛍光検出器やマイクロ電極による導電率検出器^{8,9)}を組み込んでポータブル型の装置を開発し、その有用性はトピックスにもなった¹⁰⁾。ただし、これらの報告は、プロトタイプを試作して初期特性を述べたものであり、装置の長期的信頼性は未知数であった。チャンピオンデータが得られただけでは、環境分析に応用することはできない。本研究では、 H_2S 、 SO_2 の分析装置を熊本市と阿蘇山の2箇所に設置し2年半にわたって連続分析を試みた。その間、種々の特性再評価や改良を行った。

また、火山ガスは火山活動の指標のひとつと言える。熊本県の阿蘇山は、世界最大のカルデラを持つ活火山で、気象庁から火山活動状況が公表されている¹¹⁾。阿蘇火山博物館での長期モニタリングや火口周辺の火山ガスマッピングデータを基に、火山活動と火山ガスとの関連についても述べる。

2 実験

2.1 試薬

保存溶液として、1 mM FMA/0.1 M NaOH 溶液、500 μM H_2SO_4 溶液、0.6% H_2O_2 溶液を調製し、冷暗所に保存した。実際の測定には1~10 μM FMA/0.1 M NaOH 溶液、5 μM H_2SO_4 /0.006% H_2O_2 溶液を調製し、それぞれ H_2S と SO_2 の分析に用いた。長期測定では、吸収反応試薬溶液 3 l を褐色ガロン瓶に入れ、10日に1度溶液を補充した。

2.2 分析システム

システムフロー図を Fig. 1 に示す。各吸収反応溶液を150~200 $\mu\text{l min}^{-1}$ で圧送し、拡散スクラバーに導いた。スクラバーのガス透過性チューブには、多孔性ポリテトラフルオロエチレンチューブ (pPTFE, id 1 mm \times 30 cm) にモノフィラメントを挿入したもの⁶⁾に加え、id 0.5 mm の多孔性ポリプロピレンチューブ (pPP, 50 cm) を新たに評価した。それぞれ id 3 mm のテフロンジャケットに設置し、ジャケット内に0.7~1.0 l min^{-1} の一定流量で大気試料を導入した。スクラバー及び検出器の詳細は、文献^{5,6)}を参照されたい。

2.3 データ処理

システム制御・データ取り込み及びデータ処理のため、Visual Basic で専用プログラム GASANA を製作した (Fig. 2)。2時間ごとに装置内でゼロガスを調製し空試験時のゼロシグナル Z (V) を得る。また、10日に1度キャリブレーションを行い、スパン S (ppbv V^{-1}) を得る。測定時は1分ごとに信号 X を取り込み、その都度ガス濃度 C (ppbv) を計算し、最新値をデジタルで示すとともに濃度の経歴をグラフに表示する。

$$C = (X - Z)S \quad (1)$$

X や Z などの値は、1 Hz で16回信号を取り込み、大小4つずつデータを取り除いた残り8個のデータの平均から得た。

なお、フィールド分析のときは、分析時間が8時間以下であるので、データロガー (8421, 日置電機製) に信号を毎秒取り込み、その後エクセル上で濃度変換を行った。

3 結果と考察

3.1 応答特性

Fig. 3 に、本システムで得られた FMA 蛍光信号と導電率信号を示している。 H_2S と SO_2 を導入した場合、それぞれ FMA 蛍光と導電率信号が選択的に変化している。また、吸収液が弱酸性のため他の酸性ガスの溶解が進みやすく、1 ppmv NO_2 でも SO_2 1.2 ppbv 相当の信号変化であり、通常の大気レベルでは問題とならない。一方、塩基性ガスである NH_3 は、低濃度では溶液導電率が減少し、200 ppbv より高い濃度では上昇した。ただし、シュウ酸カラムを SO_2 用拡散スクラバーの直前に取り付けると¹²⁾、2 ppmv の NH_3 でも妨害しなかった。

3.2 温度影響

拡散スクラバーにおけるガスの捕捉特性や検出信号であ

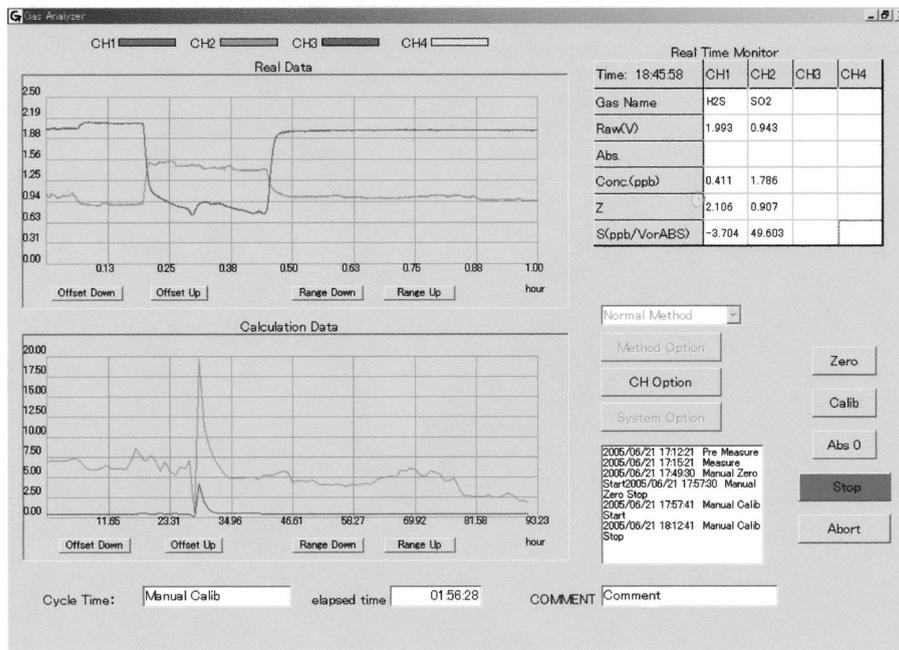
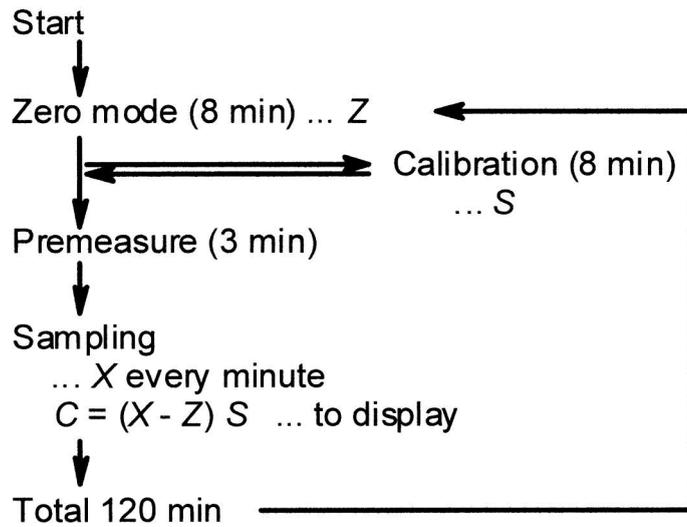


Fig. 2 Program for system control, data acquisition and data processing
Flow diagram (above) and display in the computer screen (below)

る蛍光強度・導電率などの物理量は温度の影響を受けることが懸念される。これらの温度影響を調べ、25℃を基準とする相対値を Fig. 4 にまとめた。ePTFE (expanded PTFE⁵⁾), pPTFE, pPP いずれのメンブランチューブにおいても捕捉率 f は温度とともに上昇した。捕捉率は、拡散スクラバーに通じた目的ガス成分の吸収液に取り込まれる割合を示す。捕捉率の温度影響は Fig. 4b のように拡散係数¹³⁾の上昇に起因すると考えられる。アンニュラー型コレクターの場合、ひとつの式 (例えば円筒管型における Gormley-Kennedy 式¹⁴⁾) で理論値を提供することはできず、内管外径 d_i と外管内径 d_o の比に応じて個別の取り扱いを

する必要がある¹⁵⁾。ちなみに、著者らの拡散スクラバーにおいては、pPTFE (30 cm) 及び pPP (50 cm) の SO₂ の理論捕捉率 (25℃) はそれぞれ 99.997, 98.548% となり、メンブラン表面に到達するガス分子すべてが吸収液に溶解すればほぼ完全な捕捉となる。しかし、メンブランを介して捕集する場合は膜の透過が律速となり、実際の捕捉率は 40% 前後で、このような温度影響が見られた。各材質の温度影響を比較すると、pPP が比較的溫度影響が小さかった。しかも、pPP は内径が小さく良い捕集濃縮特性を示した。そこで、当初 ePTFE や pPTFE を用いていたが、この実験後すべて pPP に切り替えた。

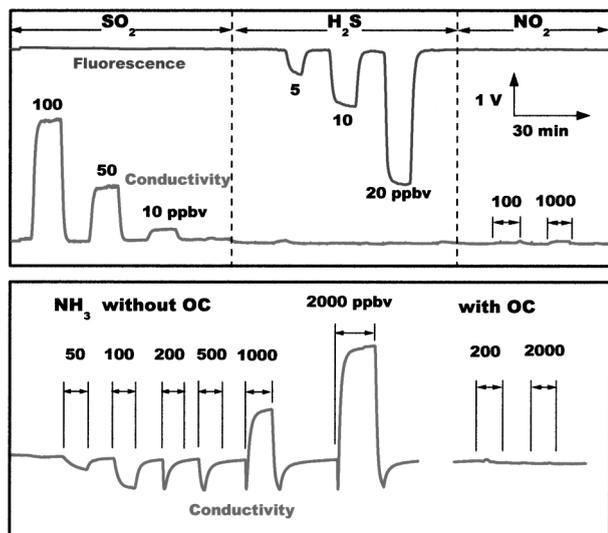


Fig. 3 Response of fluorescence and conductivity signals to SO_2 and H_2S

NO_2 did not interfere and NH_3 interference was eliminated by oxalic acid column. Flow rates of the absorbing solutions and sample air were $160 \mu\text{l min}^{-1}$ and 0.70l min^{-1} , respectively.

溶液の蛍光強度の温度影響をみると、若干負の影響を示しているが、拡散スクラバーの温度影響をうまく相殺する。一方、導電率は $5 \sim 35^\circ\text{C}$ の間で直線的に上昇し ($1.5\% \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)、無視できないレベルであった。そこで SO_2 の出力は装置内の温度で補正することとした。

3.3 長期的装置動作状態

およそ2年半にわたり2箇所連続測定を行った(熊本市: 2002年1月11日~2004年8月5日, 阿蘇山: 2002年4月11日~2004年5月17日)。吸収反応溶液は10日に1度補充したが、同時に SO_2 100 ppbv/ H_2S 10 ppbvの混合ガスでキャリブレーションを行った。阿蘇火山博物館では標準ガスをテドラバッグ内に詰めたものを現地へ運んで行った。阿蘇の測定は遠隔地であったため、装置の調子が不明で数日にわたり不具合があったままだったり、落雷による停電後データロギングが停止したままであったりして、結局データが得られたのは設置期間の77%であった。熊本では不具合があるとすぐに対処できたので95%の割合でおおむね問題なく測定することができた。また、測定期間中、3か月に1度インレットフィルターの交換、半年に1度ゼロガス発生用カラム充填剤の交換などのメンテナンスを要した。特に阿蘇火山博物館では火山灰でフィルターが詰まりやすく、スポンジによるプレフィルターで解消した。キャンペーン開始当初は1分ごとに得たデータをエクセルで処理していたが、膨大なデータ量の取り扱いに限界があった。GASANAソフトによ

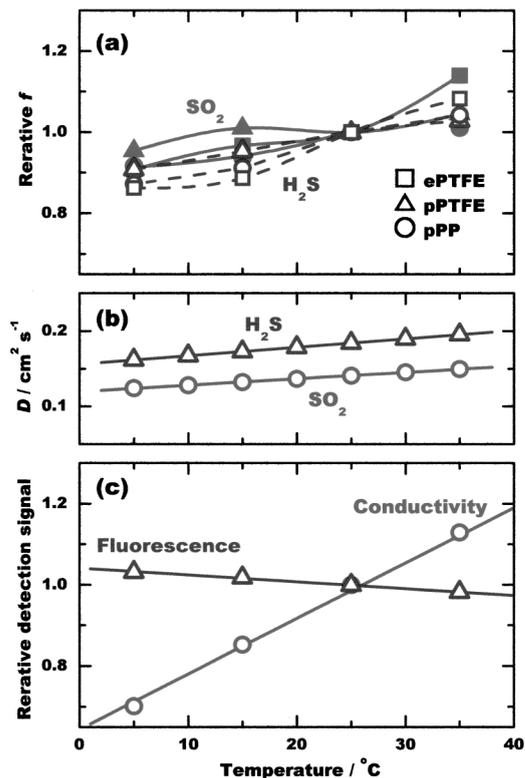


Fig. 4 Temperature effects of the collection efficiency f (a), diffusion coefficient of the gases D (b) and detector signals (c)

って長期間の分析が可能となった。

3.4 観測地点での測定データ

阿蘇火山博物館及び熊本大学内で得られた典型的な日変化のチャートを Fig. 5 に示す。都市部(熊本大学内)では、 SO_2 濃度は日中に上昇し、夜間に減少する現象が見られた。日中の人為的発生量の増加に加え、昼間土壌から水の蒸発とともに SO_2 が発生していることも考えられる¹⁶⁾。また時折朝9時夕方18時前後にピークが見られ、150 m 北方の旧国道渋滞時の自動車排ガスの影響が示唆される。一方、 H_2S は夜間濃度が上昇し、昼間減少した。日中は紫外線によって OH ラジカルや O_3 が生成しており¹⁷⁾、このような化学種との反応が一つの要因と考えられる。

阿蘇火山博物館では、日変化はあまり見られず、濃度も通常は都市部に比べてむしろ低い。しかし、時折大きなピークが見られる。ちょうど火口から火山ガスが運ばれてきたため、 SO_2 濃度は6月28日のピーク時で43 ppbv、6月29日には47 ppbvに達した。この現象はしばしば見られ、100 ppbv、ときには1 ppmvを超えることもあった。このように、阿蘇でのガス濃度は風向き及び風速の影響を強く受けた。そこで、10か月間(2002年4月~2003年1月)の測定データを風向・風速¹⁸⁾ごとに平均値をとり

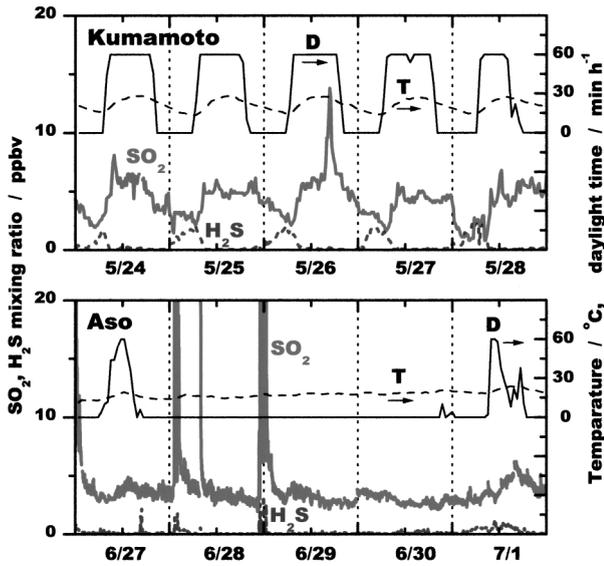


Fig. 5 Daily variations of SO₂ and H₂S obtained at Kumamoto (May 24~28, 2002) and Mt. Aso (June 27~July 1, 2002)

SO₂ and H₂S data are shown with temperature *T* (°C) and daylight time *D* (min h⁻¹).

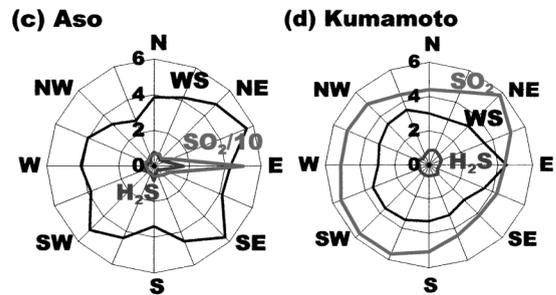
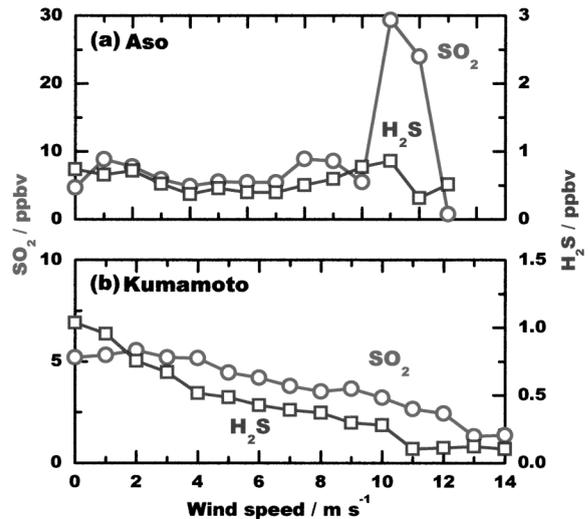


Fig. 6 The gas level variation with wind speed (a) (b) and wind direction (c) (d)

In the panels (c) and (d), wind speed averages are also shown.

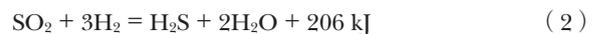
Fig. 6 に示した。熊本大学では、SO₂, H₂S いずれも風速が大きくなるにつれ、ガス濃度は低下した。風速の上昇に伴うガス濃度の低下は、風によるガスの拡散が原因と考えられ、特に H₂S は弱い風でも濃度が低下し、発生源が比較的近いことが分かる。また、SO₂ は、5 m s⁻¹ までは風速が増加してもガス濃度は低下せず、発生源が多く風向や風速の影響を受けにくいと考えられる。一方、阿蘇では 10 m s⁻¹ 以上の強風時に高濃度になる現象が見られた。火口からのガスが気団として運ばれるのにむしろある程度強い風が必要であると推定できる。このことは、木下によっても述べられている¹⁰⁾。これとは別に弱風域で若干ガス濃度が高くなっている。周囲を山に囲まれており、火口からのガスが滞留したと考えられる。

風向との関係では、阿蘇火山博物館の場合、火口から吹き付ける東風のときに顕著に高い濃度を示しており、火山ガスの影響が支配的であることがうかがえる。一方、熊本市内における測定では、風向による濃度の変化はほとんどない。発生源が周囲にまんべんなくあることがうかがえる。

3・5 火山活動とガス濃度

阿蘇火口からは水蒸気を主成分とした噴煙が常に放出し¹⁸⁾、噴煙とともに SO₂ を中心とした硫黄ガスも噴出ししている。1997 年には SO₂ に暴露した観光客の死亡事故もあり²⁰⁾、それ以来厳重な火口立入規制体制が敷かれている。火山ガス中の SO₂ はマグマからの直接放出、H₂S は

硫化鉄の酸溶解によるといわれている²¹⁾。また、SO₂ と H₂S は地中、



の平衡関係があり、高温低圧下では、SO₂ の生成へと平衡が移動する²²⁾。このことから SO₂/H₂S 比はマグマの温度、圧力の状態を反映し、火山噴火の前兆を得る一つの手掛かりになると言われているが²²⁾、定かではない。

阿蘇火山博物館におけるデータの 1 日平均値を火山活動の各種指標²³⁾とともに Fig. 7 に示す。なお、SO₂/H₂S 濃度比は火山ガス由来のものに限定するため、SO₂ 濃度が 10 ppbv 以上の事象のみを抽出してプロットした。2002 年から 2004 年頃はちょうど阿蘇山の活動が活発になっていく時期で、2004 年 1 月 14 日に小規模噴火を起こした。高温型火山である阿蘇から放出される火山ガスは、SO₂ のほうが H₂S に比べ支配的であった。火山性地震とガス濃度の関係をみると、1 日の地震回数が多い 2003 年 2 月中旬や 9 月下旬、11 月中旬には SO₂ 濃度が上昇している。特に、火口壁面が高温でかつ地震が頻発した 2 月に、SO₂

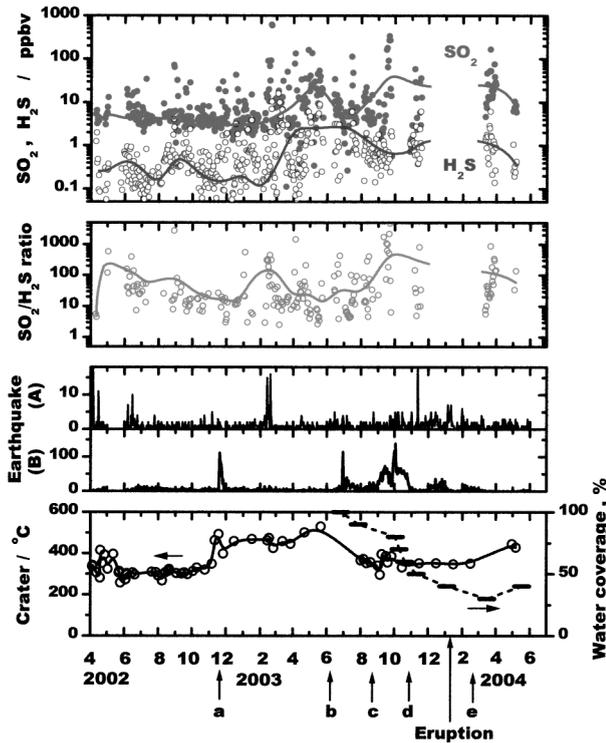


Fig. 7 SO₂ and H₂S gas levels and volcanic activity indexes

In the top panel, daily average of SO₂ ● and H₂S ○ levels are plotted in log scale with the lines show monthly average. Second panel shows gas ratio of SO₂/H₂S as well. The third panel shows daily number of earthquake A and B which occur in the deep and shallow ground, respectively. The bottom panel is for crater wall surface temperature and water coverage of the crater lake. Small characters a~e indicate the mobile campaigns date which data are shown in Fig. 8.

は測定期間中の最大値を示した。また、震源の比較的深い(1~10 km) A型地震が頻発するときに SO₂/H₂S比が上昇している。火山性地震は、新たな亀裂の発生やマグマの移動に起因するため、ガスの放出及び組成に影響を与えていると思われる。また、噴火(2004年1月)の数か月前 SO₂, H₂S双方とも高くなり、その後 SO₂のみ更に高くなっている。1989年の噴火の際も表面活動と SO₂との相関が見られている²⁴⁾。また、噴火直前の H₂Sは逆に下がっている。このように、火口から放出される SO₂や H₂Sは火山活動状況を反映している。

また、全地球測位システム(GPS)とともに火口周辺を移動しながら SO₂, H₂Sの同時測定を試み、火口周辺における濃度分布マップを作成した(Fig. 8)。通常火口を1周するルートをとったが、2004年2月は噴火直後の警戒と雪のため移動測定ができず、火口縁で定点観測を行った。これらを比較すると、その時々で濃度レベルが大きく異なっている。例えば、2003年6月は火口からどの方角

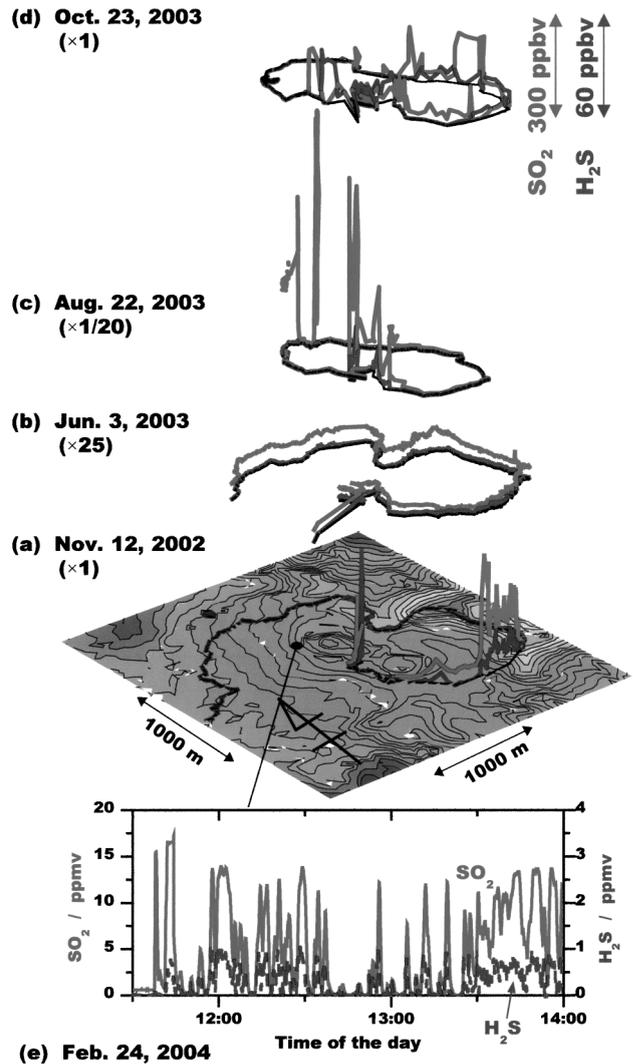


Fig. 8 Mobile campaign data obtained around Mt. Aso crater

The gas levels are plotted on the map of Mt. Aso crater. Black lines indicate the route we walk around with the instrument, and red and blue lines are SO₂ and H₂S gas levels. Note that data (b) is enlarged 25 times and data (c) is made 20 times smaller. Data (e) was obtained beside the crater edge without moving.

でも際立った火山ガスは見られなかったが、他のキャンペーンでは高濃度のガスに遭遇した。2002年11月では、火口から南西へ1 km離れていても高濃度のガスがとどまっている場所があった。この地点では噴火口近くに比べ H₂S濃度の割合が大きく落ち込み、噴気孔からの移動の間に H₂S → SO₂の反応が進んでいると思われる。この日の平均風速は 5.9 m s⁻¹(北西の風)であるのでこの間の移動すなわち反応時間はわずか3分程度と思われる。この測定日は紫外線が強く、反応を後押ししたようだ。2003年8月はガスレベルが極めて高く SO₂ 10 ppmv, H₂S 1 ppmvに達する極めて危険な状態であった。2002年11月に比べ

ると活動が活発になっているためか SO₂/H₂S 比も約 3 倍に増加している。2004 年 2 月の定点観測は、小規模噴火の直後であり、2003 年 8 月と同じ程度のガスレベルであった。ただし、火口壁では 1 万倍の濃度変化がわずかな時間で起こっていることが分かる。

4 ま と め

拡散スクラバーと小型検出器を用いたフロー分析によって長期にわたる環境分析を実行できた。また、阿蘇山の火山活動とガス濃度との間に相関関係が見られた。本フローシステムは定置型長期モニタリングや山岳域でのモバイル分析両方に威力を発揮した。

本研究を実施するに当たり、阿蘇火山博物館の池辺伸一郎館長並びに玉置久弥学芸員の長期にわたるご協力に感謝します。

文 献

- 1) X. Chen, Y. Oro, K. Tanaka, N. Takenaka, H. Bandow: *Anal. Sci.*, **20**, 1019 (2004).
- 2) P. Sritharathikhun, M. Oshima, Y. Wei, J. Simon, S. Motomizu: *Anal. Sci.*, **20**, 113 (2004).
- 3) K. Toda: *Anal. Sci.*, **20**, 19 (2004).
- 4) P. K. Dasgupta: Automated Diffusion Based Collection and Measurement of Atmospheric Trace Gases, in "Sampling and Sample Preparation Techniques for Field and Laboratory", J. Pawliszyn (Ed.), p. 97 (2002), Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry Series, Vol. XXXVII, (Elsevier).
- 5) K. Toda, P. K. Dasgupta, J. Li, G. A. Tarver, G. M. Zarus: *Anal. Chem.*, **73**, 5716 (2001).
- 6) K. Toda, S. Ohira, T. Tanaka, T. Nishimura, P. K. Dasgupta: *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1529 (2004).
- 7) S. Ohira, K. Toda: *Lab Chip*, **5**, 1374 (2005).
- 8) 戸田 敬, 井上博史, 實政 勲: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 727 (1998).
- 9) S. Ohira, K. Toda, S. Ikebe, P. K. Dasgupta: *Anal. Chem.*, **74**, 5890 (2002).
- 10) Analytical Currents: *Anal. Chem.*, **76**, 83A (2004).
- 11) 気象庁火山情報: http://www.jma.go.jp/JMA_HP/jp/volcano/.
- 12) 酒井 馨, 坂田 衛, 高田芳矩: "環境分析のための機器分析", p. 435 (1995), (日本環境測定分析協会).
- 13) 藤田重文: 化学工学, **28**, 251 (1964); 化学工学協会編: "化学工学便覧 第 4 版", p. 66 (1978), (丸善).
- 14) P. G. Gormley, M. Kennedy: *Proc. R. Ir. Acad.*, **52**, 163 (1949).
- 15) R. E. Lundberg, W. C. Reynolds, W. M. Kays: NASA Technical Note D-1972, 1963, National Aeronautics and Space Administration, Washington DC.
- 16) M. A. K. Azad, S. Ohira, M. Oda, K. Toda: *Atmos. Environ.*, **39**, 6077 (2005).
- 17) 角皆静男, 山本 宏: "大気の化学", p. 76 (1990), (学会出版センター).
- 18) お天気 web 九州: <http://www.jwaq.gr.jp/>.
- 19) 木下紀正: 気象利用研究, **13**, 61 (2000).
- 20) 木下紀正, 池辺伸一郎, 金柿主税, 直江寛明, 今村和樹: 自然科学災害科学研究西部地区部会報・論文集, **22**, 133 (1998).
- 21) P. C. Legittimo, M. Martini: *Chemistry and Ecology*, **4**, 15 (1989).
- 22) 平林順一: 月刊地球, 号外 7, "火山噴火予知", p. 91 (1993), (海洋出版).
- 23) 気象庁火山活動解説資料; http://www.seisvol.kishou.go.jp/tokyo/STOCK/monthly_v-act_doc/monthly_vact.htm.
- 24) 池辺伸一郎, 木下紀正, 直江寛明, 渡辺一徳: 地球惑星科学関連学会 1993 年合同大会予稿集, p. 319 (1993).

要 旨

フロー分析の大気成分測定への応用について、長期にわたる連続分析を通しその実用性や信頼性に関する評価検討を行った。分析システムは、多孔性メンブランチューブから成る拡散スクラバーにガス捕集反応液を連続的に通じ、下流の検出器で大気中の二酸化硫黄及び硫化水素を同時測定するものである。本分析システムを阿蘇山と熊本市の 2 箇所 に設置し、2 年半にわたって分析を続けた。熊本市では、SO₂ と H₂S の日変化は逆転する傾向があった。これに対し、阿蘇でのガス濃度は火山活動の影響を強く受け、活動の活発な時期に SO₂ 濃度が高くなるとともに SO₂/H₂S 濃度比も大きく上昇した。更に本システムをポータブル分析計として活用し、阿蘇火口周囲での測定を 5 回にわたり行い、ガスの分布や存在比に関する知見を得た。また、火口壁近傍では、3~4 けたのガス濃度変化が短い時間で起こっていることも観測された。