

富士山御殿場口太郎坊における酸性ガスの連続分析

徳島大学大学院ヘルスバイサイエンス研究部 竹内政樹
 徳島大学大学院薬学科教育部 (M1) 宮崎祐樹

1. 目的

富士山御殿場口太郎坊において、酸性ガス連続分析システムを稼働させ、その性能を評価する。

2. 実験

2. 1 ガス捕集器 (ウェットデニューダー)

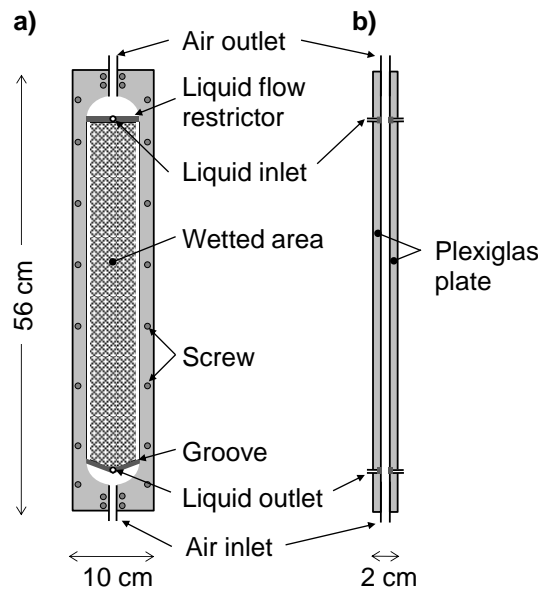


Fig. 1 ウェットデニューダー; a) 正面, b) 側面

Fig. 1 にウェットデニューダーの概略図を示す。デニューダーは両端のプレート (プレキシガラス) とスペーサー (テフロン) で構成される。ガス捕集液はデニューダー上部から両端のプレートの内壁面 (42 cm × 6 cm) に沿って流れる。捕集液による壁面の濡れ度を上げるため、プレート表面は微細構造となっている。大気サンプルはプレート間 (0.3 cm) を下部から上部に向けて吸引され、拡散係数の大きな水溶性のガス状物質のみがガス捕集液に衝突・捕集される。一方、拡散係数が小さなエアロゾル成分は補足されずにデニューダーを通過する。なお、これまでの実験結果より、ガス吸引流量 3 SLPM から 10 SLPM における SO₂ の捕集効率ほぼ 100% であることが分かっている (e.g. 99.9 ± 0.2% @ 5 SLPM, 97.1 ± 0.3% @ 10 SLPM)。

2. 2 酸性ガス (HCl, HONO, HNO₃, SO₂) 連続分析システム

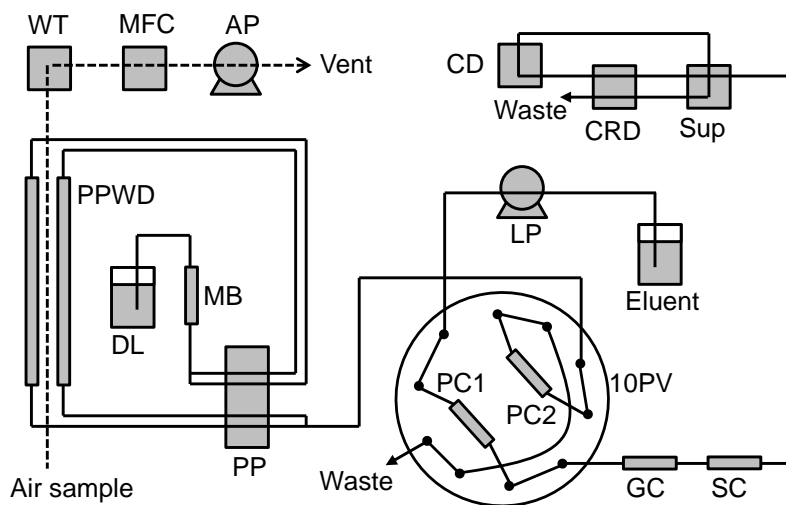


Fig. 2 酸性ガスモニタ PPWD, parallel plate wet denuder; DL, denuder liquid; MB, mixed-bed ion-exchange resin column; PP, 4-channel peristaltic pump; 10PV, 10-port valve; PC1, pre-concentration column 1; PC2, pre-concentration column 2; LP, liquid pump; GC, guard column; SC, separation column; Sup, suppressor; CRD, carbon removal device; CD, conductivity detector; AP, air pump; MFC, mass flow controller; WT, water trap.

ウェットデニューダーとイオンクロマトグラフ (Dionex, ISC-1500, カラム: Dionex, IonPac AG20 2-mm + IonPac AS20 2-mm, 溶離液: ≤ 15 mM KOH, 0.25 mL/min, サプレッサー: Dionex, ASRS-300 2-mm リサイクルモード, 炭酸除去デバイス: Dionex, CRD 2-mm) を組み合わせて構築した大気中酸性ガス連続モニタを Fig. 2 に示す。大気はエアポンプ (Gast, model DOA-P501-DB) を用いて吸引し、吸引流量はマスフローコントローラー (Kofloc, model 8500) により 5 SLPM または 10 SLPM に制御した。4 連ペリスタポンプ (Rainin, model RP-1) を用いて、不純物除去カラム (Dow, Dowex MR-3 mixed-bed resin を詰めたもの) を通過したガス捕集液 (0.5 mM H_2O_2) を 0.25 mL/min/plate でデニューダーに送液した。ガス成分を捕集した捕集液は、4 連ペリスタポンプにより吸引され、続いて、10 方電動バルブ (Valco, Cheminert C2) に装備された陰イオン濃縮カラム (Dionex, IonPac TAC-2) の片方に濃縮される。10 方電動バルブは 15 分毎または 30 分毎に切り替わり、濃縮成分は逐次的にイオンクロマトグラフで定量される。このときにデニューダーから送られてくる捕集液は、もう一方の濃縮カラムで濃縮される。このように、本モニタはデータの欠損なしに酸性ガス成分濃度をモニタリングすることが可能である。なお、システムの制御およびデータの収集はソフトウェア (Dionex, Chromeleon ver. 6.8) により行った。

本モニタを静岡県御殿場市の富士山中腹の太郎坊 (北緯 35 度 19 分、東経 138 度 48 分、標高 1,300 m) における小屋の中に設置した (Photo 1)。必要な電源は 30 m ほど離れた地点から供給した (Photo 2)。今回は 30 m のケーブルリールを用いたが、リール本体を小屋の中に置くためには、40 m 以上のものが必要であった。Photo 3 に小屋内に設置したガスモニタを示す。イオンクロマトグラフ本体と PC は作業台の上に置いた。大気ガスのインレット部 (Photo 4) は小屋の外に出し、インレット部からウェットデニューダーはテフロン管 (1 m) で接続した。



Photo 1 小屋



Photo 2 電源ケーブルリール



Photo 3 小屋内のガスモニタ



Photo 4 大気ガスのインレット

3. 結果と考察

2011年7月19日の午後より20日の午前中まで、大気中酸性ガス成分の連続測定を行った。しかし、各酸性ガス濃度のピークの確認は困難であった。そこで、測定条件をTable 1のように変更した。

Table 1 変更前後の測定条件

	変更前	変更後
大気吸引流量, SLPM	5	9.65 (最大設定値)
大気サンプリング時間, min	15	30
溶離液 (KOH) 濃度, mM	15	<15 (正確な濃度は不明)

測定条件変更後に得られたクロマトグラム(2011年7月21日午前4時53分から5時23分の大気試料)を Fig. 3 に示す。HNO₃ ピークと SO₂ ピークのベースラインが上昇しているが、これは大気中 CO₂ 由来の HCO₃⁻ によるものと思われる。なお、各ピークの同定および定量は研究室に戻ってから行い、HNO₃ と SO₂ の定量は HCO₃⁻ とと思われるピークを差し引いて行った。

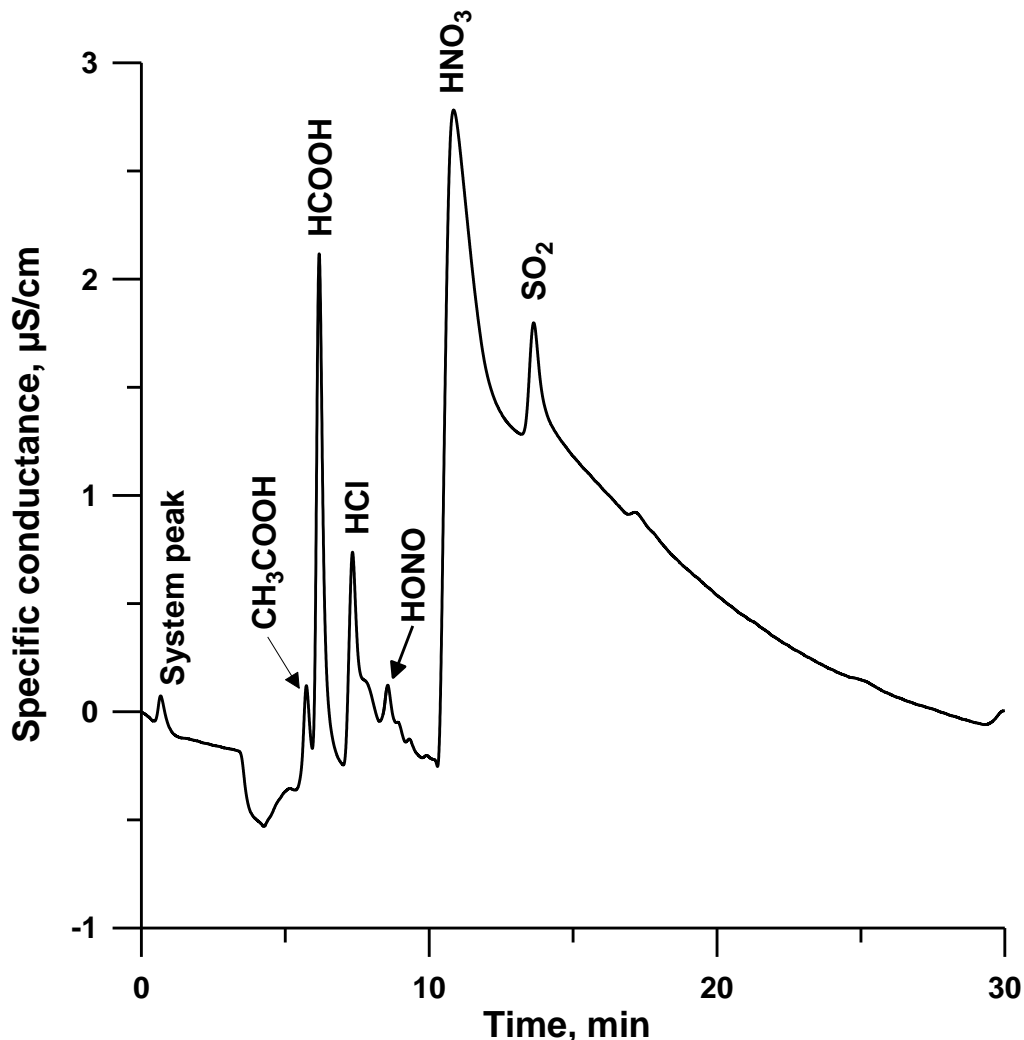


Fig. 3 測定条件変更後の典型的なクロマトグラム Sample, 04:53 – 05:23, July 21, 2011.

Table 2 に 2011 年 7 月 20 日 21 時 10 分から 21 日 11 時 10 分までの間、30 分毎に採取された酸性ガス濃度の平均値、最小値、最大値を、Fig. 4 に酸性ガス濃度の経時変化を示す。酸性ガス濃度の平均値は HNO₃ > SO₂ > HONO > HCl の順に高い値が得られた。

Table 2 酸性ガス濃度の平均値, 最小値, 最大値, n = 28

	HCl	HONO	HNO ₃	SO ₂
平均値, ng/m ³	6.0	7.8	47.5	20.5
標準偏差, ng/m ³	2.0	1.4	4.1	4.8
最小値, ng/m ³	4.0	4.8	39.6	13.2
最大値, ng/m ³	13.2	10.7	52.9	30.1

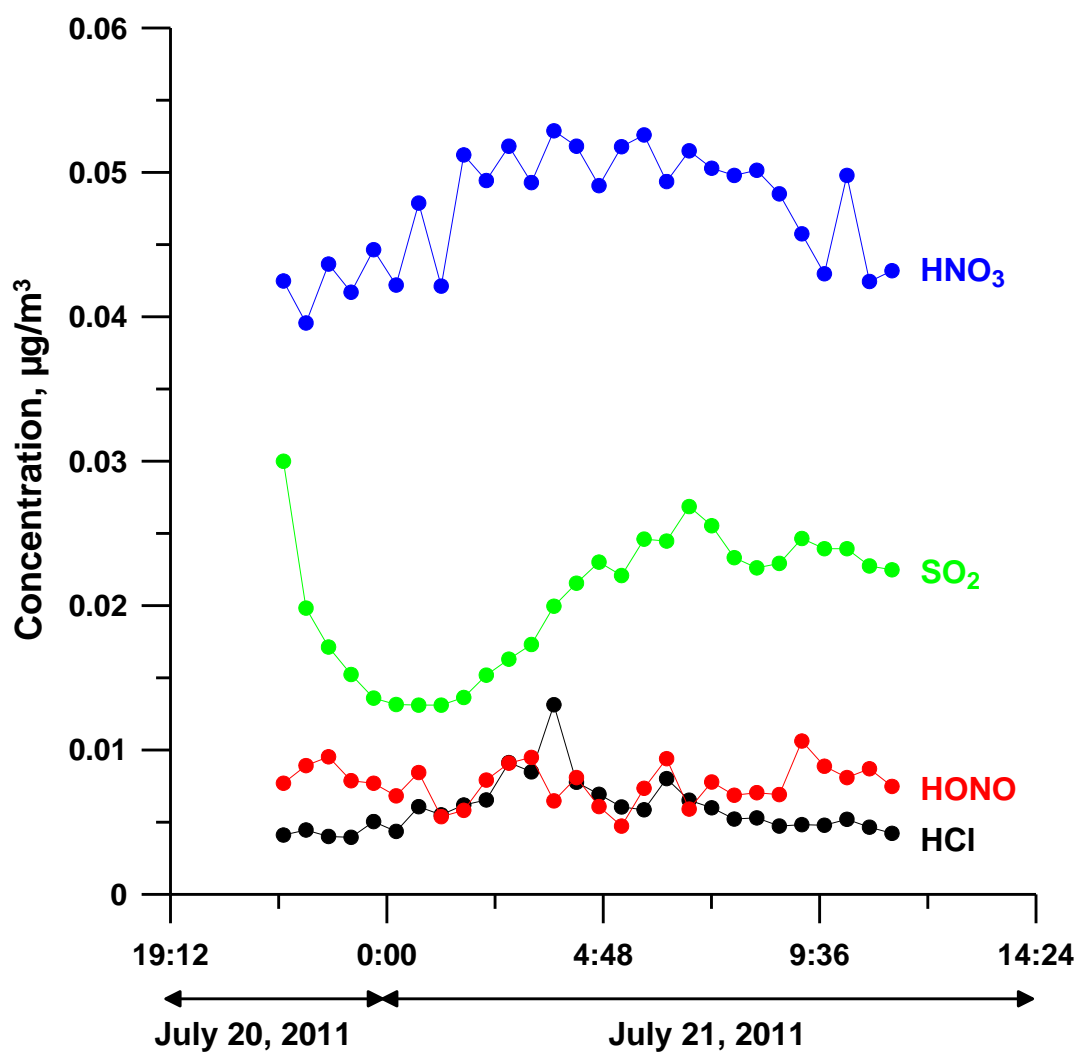


Fig. 4 酸性ガス濃度の時間変動

4. まとめ

富士山御殿場口太郎坊において、酸性ガス連続分析システムを用いて HCl, HONO, HNO₃ および SO₂ 濃度の連続測定を試みた。当初は 15 分毎の連続測定を考えていたが、測定地点における酸性ガス濃度が低かったため、30 分毎の測定となった。また、大気中 CO₂ のピークが HNO₃ および SO₂ のピークと重なっており、測定値の信頼性を損ねる結果となった。CO₂ の影響をどのように抑制するかが今後の課題である。