

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25288068

研究課題名(和文) オンサイト気化-質量分析によって水圏/気圏間の物質移動をはかる

研究課題名(英文) Monitoring of volatile compound flux between seawater and atmosphere by using on site vaporization and mass spectrometry

研究代表者

戸田 敬 (TODA, KEI)

熊本大学・先端科学研究部(理)・教授

研究者番号：90264275

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は地球環境・大気環境に影響をもたらしている海洋の揮発性化合物について、海面から大気へ放出される量、すなわちフラックスをモニタリングするための手法を確立し、さらにその手法やシステムを活用して物質のフラックスの変動を明らかにしようというものである。我々は海水試料を逐次自動サンプリングし、かつそこから揮発性物質を追い出して質量分析に導入する手法を確立した。特に海洋の植物プランクトンが生成するDMSPという物質に注目し、DMSPから生じる潮の香りの成分である硫黄化合物のフラックスの変動を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：This study regard with oceanic volatile compounds, which largely affect on global environment and atmospheric environment. We established method and system to monitor the flux of the compounds occurring at the interface between seawater and atmosphere by using sequential vaporization and mass spectrometer. Dimethyl sulfide (DMS), which is known as sea salt smell compound, in seawater and atmosphere were analyzed simultaneously every 30 min and we presented that the flux of DMS dynamically changed diurnally.

研究分野：分析化学

キーワード：フラックス 硫化メチル シーケンシャル分析システム ソフトイオン化質量分析

### 1. 研究開始当初の背景

地球規模での化学物質の動態や地球環境への影響が注目される中、天然・自然起因の化学物質でも気象や有害物質の二次生成に寄与しているものが多く、その定量的な把握はあまりなされていない。天然に発生している物質については、放出量の制御が不可能にも関わらず未解明なことが多い。また、実態を把握するには、各化学物質の分析をリアルタイムに継続して行うことと、放出や二次反応、沈着などのモデル化などが必要となってくる。

大気中の化学物質の中には陸水や海水からの揮散を起源としているものが多く、また逆に水中に取り込まれていく場合もある。このような化学物質の気/液間のフラックスの算出には、大気中濃度だけでなく水中溶存濃度の把握も必要である。

水圏を起源とし大気中で重要な役割を担っているものは多く、例えば硫黄化合物はやがて硫酸やメタン sulfon 酸に変換され雲の凝結核 (CCN) として気象現象をつかさどっている。また大気中の水銀は海洋からの揮散を起源としているものも多い。このような環境中物質の相間移動を把握するには、二相間の物質を同時に分析する高いレベルの分析技術が必須であり、分析化学者の果たす役割が大きい。

### 2. 研究の目的

本研究では、まず、陸水や海水の水中とその上部にある大気に含まれる揮発性物質を同時にかつ多成分測定する分析方法ならびに分析システムを構築する。揮発性物質の把握にはその前駆体となる物質のモニタリングも重要で、前駆物質も含めた測定を可能にする。実際に取り組み最初のターゲットとして、揮発性硫黄化合物の天然水溶存量と大気中濃度の同時分析法を確立し、両相の濃度から各種化学物質の水圏/気圏間のフラックスの日内変化および総フラックス量を求める。実際のフィールド測定に基づき硫黄化合物の陸水や海水の気液界面におけるフラックスの変動や物理的環境との相関を明らかにする。また、本法は、種々のインライン前処理の導入によって、酸性物質や塩基性物質ならびに重金属など微量溶存物質の現場分析が可能であり、その応用範囲を実証する。

### 3. 研究の方法

質量分析 MS への接続を目的とし、MS への負荷の小さな vapor extractor の開発を行う。

また、多成分同時定量および気相・水相濃度同時定量を達成するため質量分析の導入が必須である。現場で微量分析が可能な MS の選定と導入を行い、手持ちの標準ガスを利用して分析条件の決定と分析性能の検証を行う。

検出器の sample inlet 手前の三方弁 (V) にて空気試料と気化器からの蒸気を交互に MS 検出器に導入し、水相中溶存濃度  $C_L$  (mol/m<sup>3</sup>) とヘッドスペースの気相濃度  $C_g$  (mol/m<sup>3</sup>) の同時測定を行ってフラックスを求める。フラックス  $F$  (mol/m<sup>2</sup>/s) の算出には、気-液界面のガス交換速度  $k$  (m/s)、ヘンリー定数  $K_H$  を組み入れた Liss and Slater の式 (Nature 1974) を用いる。

DMS について以下の項目をクリアしフラックス測定を実施する。

実地試験 I 天草の海岸にある熊本大の研究施設に当システムを設置して、海水中の溶存 DMS<sub>d</sub>、DMSP<sub>d</sub>、DMSP<sub>p</sub>、大気中のガス状 DMS<sub>g</sub> の同時連続分析を行う。海水からの DMS フラックス量日内変動の解析を行う。合わせて DMSP<sub>d</sub> や DMSP<sub>p</sub> の日内変動についても調査する。硫黄種についてフラックスの日内変動を求め、硫黄循環システムの中での寄与について解析と考察を行う。本データをもとにこれまで報告された単発的なフラックスデータを再評価し地球規模の放出量の見直しをはかる。

### 4. 研究成果

天然水に溶存する揮発性化合物を気相で測定するためのソフトイオン化質量分析を導入した。これには、プロトン移動反応型 (PTR-MS)、選択イオンフローチューブ型 (SIFT-MS)、イオン分子反応型 (IMR-MS) の3タイプを検討したが、対象成分のフレキシビリティや汎用性、電源容量や重量からみたポータブル性などの観点から IMR-MS を選択した。

本 IMR-MS に溶存物質を導入するためのシーケンシャルインジェクション分析システム (SIA) を構築した。さらに、DMSP を加水分解する条件を検討し、溶存 DMSP やプランクトン中の DMSP を DMS に変換する工程を SIA に組み入れた。また、この加水分解には 15 分を要したが、この間に大気中の DMS を測定するシーケンスを組むのに成功し、その結果、海水中の DMS と DMSP ならびに大気中の DMS の3成分のデータを 30 分毎に得ることができるようになった。この装置をもとに、水槽や海洋での模擬測定やフィールド測定を行った。熊本県天草におけるフィールド測定では、これら3つの項目についてそれぞれが日内に変動する様子を得ることができ

た。例えば DMSP 濃度は日中高くなることが判明した。これは太陽光によりプランクトンが活性化したためと考えられる。また、溶存 DMS もそれにもない日中に高い。これに反し大気中の DMS は日中に低くなった。おそらく光化学反応や高濃度になったオキシダントにより分解が進んでいるものと考えられる。その結果、日中は海水/大気間の気液平衡からのずれがより大きくなり、海面から放出する DMS のフラックスが大きくなることが判明した。しかもフラックスの変動は非常に大きく 3 乗程度の変動が見られた。このような動的なデータを世界で初めて提供することができた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 28 件)

1. Arsine gas sensor based on gold-modified reduced graphene oxide.  
Ryo Furue, Edwin P. Koveke, Shotaro Sugimoto, Yuta Shudo, Shinya Hayami, Shin-Ichi Ohira, Kei Toda  
Sensors and Actuators, B: Chemical, 査読有, 240, 657-663 (2017).  
doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.131
2. Monitoring variations of dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate in seawater and the atmosphere based on sequential vapor generation and ion molecule reaction mass spectrometry.  
Iyadomi, S., Ezoe, K., Ohira, S.-I., Toda, K.  
Environmental Science: Processes and Impacts, 査読有, 18, 464-472 (2016).  
DOI: 10.1039/c6em00065g
3. Automated determinations of selenium in thermal power plant wastewater by sequential hydride generation and chemiluminescence detection.  
Ezoe, K., Ohyama, S., Hashem, Md.A., Ohira, S.-I., Toda, K.  
Talanta, 査読有, 148, 609-616 (2016).  
DOI: 10.1016/j.talanta.2015.06.085
4. Formaldehyde vapor produced from hexamethylenetetramine and pesticide: Simultaneous monitoring of formaldehyde and ozone in chamber experiments by flow-based hybrid micro-gas analyzer.  
Yanaga, A., Hozumi, N., Ohira, S.-I., Hasegawa, A., Toda, K.  
Talanta, 査読有, 148, 649-654 (2016).  
DOI: 10.1016/j.talanta.2015.05.060
5. Simultaneous Electrodealytic Preconcentration and Speciation of Chromium(III) and Chromium(VI).  
Ohira, S.-I., Nakamura, K., Shelor, C.P., Dasgupta, P.K., Toda, K.  
Analytical Chemistry, 査読有, 87, 11575-11580 (2015).  
DOI: 10.1021/acs.analchem.5b03464
6. Leaching behavior of arsenite and arsenate from the contaminated sediment by the effect of phosphate ion under anaerobic conditions.  
Hashem, M.A., Toda, K., Ohira, S.-I.  
Environmental Earth Sciences, 査読有, 74, 737-743 (2015).  
DOI: 10.1007/s12665-015-4078-3
7. Micro Ion Extractor for Single Drop Whole Blood Analysis.  
Nakamura, Y., Maeda, S., Nishiyama, H., Ohira, S., Dasgupta, P.K., Toda, K.  
Analytical Chemistry, 査読有, 87, 6483-6486 (2015).  
DOI: 10.1021/acs.analchem.5b01681
8. Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review.  
Toda, K., Furue, R., Hayami, S.  
Analytica Chimica Acta, 査読有, 878, 43-53 (2015).  
DOI: 10.1016/j.aca.2015.02.002
9. Direct determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM2.5 by thermal desorption-GC/MS and analysis of their diurnal/seasonal variations and field burning in Kumamoto.  
Yamasaki, D., Kajiwara, H., Kirii, M., Ohira, S., Toda, K.  
Bunseki Kagaku, 査読有, 64, 571-579 (2015).  
DOI: 10.2116/bunsekikagaku.64.571
10. Levels, indoor-outdoor relationships and exposure risks of airborne particle-associated perchlorate and chlorate in two urban areas in Eastern Asia.  
Yao, L., Yang, L., Chen, J., Toda, K., Wang, X., Zhang, J., Yamasaki, D., Nakamura, Y., Sui, X., Zheng, L., Wen, L., Xu, C., Wang, W.  
Chemosphere, 査読有, 135, 31-37 (2015).  
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.026
11. Gas analyzer for continuous monitoring of trace level methanethiol by microchannel collection and fluorescence detection.  
Toda, K., Kuwahara, H., Kajiwara, H., Hirota, K., Ohira, S.-I.  
Analytica Chimica Acta, 査読有, 841, 1-9 (2014).  
DOI: 10.1016/j.aca.2014.06.019

12. Sulfurized limonite as material for fast decomposition of organic compounds by heterogeneous Fenton reaction.  
Toda, K., Tanaka, T., Tsuda, Y., Ban, M., Koveke, E.P., Koinuma, M., Ohira, S.-I.  
Journal of Hazardous Materials, 査読有, 278, 426-432 (2014).  
**DOI:** 10.1016/j.jhazmat.2014.06.033
  13. Formaldehyde content of atmospheric aerosol.  
Toda, K., Yunoki, S., Yanaga, A., Takeuchi, M., Ohira, S.-I., Dasgupta, P.K.  
Environmental Science and Technology, 査読有, 48, 6636-6643 (2014).  
**DOI:** 10.1021/es500590e
  14. Development of micro gas analysis system and its applications to environmental analysis.  
Toda, K.  
Bunseki Kagaku, 査読有, 63, 873-883 (2014).  
**ISSN:** 05251931
  15. Flow-based ammonia gas analyzer with an open channel scrubber for indoor environments.  
Ohira, S.-I., Heima, M., Yamasaki, T., Tanaka, T., Koga, T., Toda, K.  
Talanta, 査読有, 116, 527-534 (2013).  
**DOI:** 10.1016/j.talanta.2013.07.037
  16. Simple field device for measurement of dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate in natural waters, based on vapor generation and chemiluminescence detection.  
Nagahata, T., Kajiwara, H., Ohira, S.-I., Toda, K.  
Analytical Chemistry, 査読有, 85, 4461-4467 (2013).  
**DOI:** 10.1021/ac303803w
  17. Investigation of daily variation of atmospheric nitrophenols by means of inline preconcentration-HPLC/MS analysis with large volume injection.  
Nagai, J., Nakamura, Y., Ohira, S.-I., Toda, K.  
Bunseki Kagaku, 査読有, 62, 775-783 (2013).  
**DOI:** 10.2116/bunsekikagaku.62.775
- 他 11 件
- [学会発表](計 124 件)
1. Kei Toda, Gas phase chemiluminescence detection for ultra-trace field analysis: arsenic and selenium in drinking water and dimethyl sulfide in natural water. Asianalysis XII, Fukuoka, Japan, Aug. 23, 2013.
  2. Kentaro Ezoe, Seiichi Ohyama, Shin-Ichi Ohira, Kei Toda, Chemiluminescence detection of selenium for monitoring of thermal power plant wastewater. Asianalysis XII, Fukuoka, Japan Aug. 23, 2013.
  3. Satoru Yunoki, Akira Yanaga, Shin-Ichi Ohira, Masaki Takeuchi, Kei Toda, Measurement of gaseous and particulate formaldehyde in the atmosphere. Asianalysis XII, Fukuoka, Japan Aug. 23, 2013.
  4. 戸田 敬, 先端分析技術賞 (CERI 賞) 受賞講演, マイクロガス分析システムの開発と環境分析への応用  
日本分析化学会第 62 年会, G1012 近畿大学, 2013 年 9 月 10 日.
  5. 梶原 英貴・山崎 大・大平 慎一・戸田 敬, ”フィルター捕集物の加熱脱着 GC-MS 分析によって得られた粒子状物質中多環芳香族炭化水素類の濃度変動” 日本分析化学会第 62 年会, Y1136 近畿大学, 2013 年 9 月 10 日.
  6. 廣田和敏, 戸田 敬, 蛍光誘導体化によるポリマー中連鎖移動剤の定量, 第 51 回フローインジェクション分析講演会, P5, 熊本大学, 2013 年 11 月 8 日.
  7. 戸田 敬, マイクロガス分析システム  $\mu$ GAS によって解き明かす大気中 HCHO の動態 (生成・消失・PM2.5), 第 27 回九州分析化学若手の会 春の講演会, 九州大学箱崎キャンパス, 2014 年 5 月 17 日.
  8. 戸田 敬, 長畑孝典, Vladimir Obolkin, Vladimir Potemkin, バイカル湖淡水中の海洋性溶存硫黄化合物の検出 - 化学発光による nmol/L レベルの現場分析 -, 第 74 回分析化学討論会, B1003, 日本大学工学部, 福島, 2014 年 5 月 24 日.
  9. 戸田 敬, PM2.5 関連化学物質の分析からみる大気化学,  
日本分析化学会・機器分析ワークショップ<sup>®</sup> 2014, 九州大学箱崎キャンパス, 2014 年 6 月 17 日.  
日本分析化学会・機器分析ワークショップ<sup>®</sup> 2014, かごしま環境未来館, 2014 年 6 月 18 日.
  10. 彌富 聡, 江副健太郎, 大平慎一, 戸田 敬, 大気中および海水中硫化ジメチルとその前駆物質の日内濃度変動, 第 32 回九州分析化学若手の会, P53, かんぼの宿 北九

州, 2014年7月25日.

11. 彌永 輝, 穂積成斗, 大平慎一, 戸田 敬, ヘキサメチレンテトラミンとオキシダントの相互作用により生成するホルムアルデヒドの検出, 第32回九州分析化学若手の会, P54, かんぽの宿 北九州, 2014年7月25日.  
九州分析化学若手ポスター賞 受賞
12. Kei Toda, Takanori Nagaharta, Kentaro Ezo, Akira Yanaga, Satoshi Iyadomi, Naruto Hozumi, Shin-Ichi Ohira, Vladimir A. Obolkin, Vladimir L. Potemkin, Tamara V. Khodzher, Field device for measurement of dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate in Lake Baikal. 2014 China-Japan-Korea symposium on analytical chemistry, P38, Shenyang, China, Aug. 24th, 2014.
13. 山崎 大, 梶原英貴, 大平慎一, 戸田 敬, 加熱脱着法による PM2.5 中多環芳香族炭化水素類の分析および季節変動の解析, 日本分析化学会第63回年会, Y1066, 広島大学, 2014年9月17日.  
ポスター賞受賞
14. 戸田 敬, 柚木 悟, 彌永 輝, 穂積成斗, 大平慎一, 竹内政樹, Purnendu K. Dasgupta, 【依頼講演】PM2.5に含まれるホルムアルデヒドの分析. 日本分析化学会第63回年会, D1007, 広島大学, 2014年9月17日.
15. 戸田 敬, 大気環境・水環境・生体のアニオン~環境中のアニオンの動態とその分析技術の創出~. アニオンの科学, 東京工業大学, 2014年9月5日.
16. 戸田 敬, PM2.5 関連化学物質の分析からみる大気化学. 日本分析化学会機器分析ワークショップ 2014, 鹿児島みらい館, 2014年11月12日.
17. 戸田 敬, 【記念講演】PM2.5中の化学物質を探る. 日本環境測定分析協会九州大会, ホテルニューオータニ熊本, 2014年11月21日.
18. Kei Toda, Kentaro Ezo, Satoshi Iyadomi, Shin-Ichi Ohira, Sequential analysis of dissolved dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate in seawater by using ion-molecule reaction - mass spectrometer. 19th the International Conference on Flow Injection Analysis and Related Technologies (ICFIA2014), Fukuoka,

Dec. 2014.

19. 戸田 敬, 彌永 輝, 山崎 大, 穂積成斗, 大平慎一, 長谷川麻子, 大気中ホルムアルデヒドおよびニトロフェノール類の二次生成や PM2.5 への分配. 大気環境学会九州支部第15回研究発表会・室内環境学会九州支部第8回研究発表会, 2015年1月23日.
20. 戸田 敬, 柚木 悟, 彌永 輝, 穂積成斗, 竹内政樹, 大平慎一, PM2.5 中揮発性化学物質のニアリアルタイム分析: ホルムアルデヒドの気相/粒子間の移動をみる. 第75回分析化学討論会, C1009, 山梨大学, 2015年5月23日.
21. 戸田 敬, 特別講演 熊本の気候・世界の空気をみる. 第6回熊本大学東京連合同窓会, 東京ガーデンパレス, 2015年5月30日.
22. 戸田 敬, フロー分析による大気成分の分析 悪臭・火山ガス・呼気から PM2.5 まで. JAIMA セミナー, 幕張メッセ, 2015年9月4日.
23. Kei Toda, Hiroka Nishiyama, Yukihide Nakamura, Yurika Imoto, Shin-Ichi Ohira, Micro ion extractor for transferring inorganic and organic trace anions from a single drop of whole blood. 2015 China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry, Haeundae Grand Hotel, Busan, KL-15, Oct. 14, 2015.
24. Kei Toda, Shota Yunokihara, Monitoring of ppbv-level volatile sulfur compounds by continuous gas absorbing and miniaturized flow analysis method. Pacificchem 2015, Hawaii, ANYL 17, Dec. 15, 2015.
25. Kei Toda, Vladimir Obolkin, Takanori Nagahata, Satoshi Iyadomi, Naruto Hozumi, Shin-Ichi Ohira, Vladimir Potemkin, Tamara Khodzher, On site monitoring of methanethiol and dimethyl sulfide in Lake Baikal water and atmosphere. Pacificchem 2015, Hawaii, ANYL 722, Dec. 17, 2015.
26. 戸田 敬, 長井 淳, 山崎 大, 大平慎一, 大気中ニトロフェノール類の分析とその二次生成の解析. 第16回大気環境学会九州支部研究発表会, アクロス福岡, 平成

28年1月29日。

27. 戸田敬,長谷川麻子,大平慎一,古江稜,教会も空気もきれいな天草を世界遺産に「地(知)の拠点整備事業(大学COC事業)」研究活動報告会,熊本大学,平成28年3月2日。
28. 戸田 敬,彌富 聡,江副健太郎,大平慎一,海水から大気への硫化ジメチル DMS 放出のダイナミクスを探る分析化学:シーケンシャル反応気化-イオン分子反応質量分析による溶存および大気中ジメチル硫黄化合物の変動解析.第76回分析化学討論会,C2005,岐阜大学,2016年5月29日。
29. 戸田 敬,第53回化学関連支部合同九州大会,依頼講演6,イオン分子反応質量分析による海水/大気界面における硫黄フラックスの動的解析.北九州国際会議場,2016年7月2日.依頼講演
30. 戸田 敬,岩崎真和,井本ゆりか,光石夏澄,大平慎一,大気中ジカルボニル化合物の気相/大気粒子間の分配.日本分析化学会第65年会,N3002,北海道大学,2016年9月16日。
31. 岩崎真和,井本ゆりか,光石夏澄,大平慎一,戸田 敬,大気中のガス状および粒子状カルボニル類の追跡.日本分析化学会第65年会,Y1055,北海道大学,2016年9月14日.ポスター賞受賞
32. 戸田 敬,シーケンシャル反応気化質量分析により海洋/大気間の物質移動を探る.第53回フローインジェクション分析講演会,同志社大学寒梅館,2016年11月5日。
33. 戸田 敬,大気観測におけるイオンクロマトグラフィーの新しい活用.第33回イオンクロマトグラフィー講演会,熊本市国際交流会館,2016年12月1日。
34. Kei Toda, Environmental applications of sequential injection vapor generation coupled with chemiluminescence detection and mass spectrometry. ASIANALYSIS XIII, Chiang Mai, 2016年12月9日. Invited Lecture

他 90件

〔図書〕(計3件)

戸田敬,大平慎一ほか共訳,丸善出版,クリスチャン分析化学I基礎編,2016.12.

戸田敬,大平慎一ほか共訳,丸善出版,クリスチャン分析化学II機器分析編,2017.1.

角田欣一,戸田敬 監訳,丸善出版,クリスチャン Excel で解く分析化学,2017.3.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等  
<http://www.sci.kumamoto-u.ac.jp/~todakei/>

6. 研究組織

- (1)研究代表者  
戸田 敬(TODA, Kei)  
熊本大学・大学院先端科学研究部・教授  
研究者番号: 90264275
- (2)研究分担者  
大平慎一(Ohira, Shin-Ichi)  
熊本大学・大学院先端科学研究部・准教授  
研究者番号: 60547826
- (3)連携研究者  
長谷川麻子(HASEGAWA, Asako)  
熊本大学・大学院先端科学研究部・准教授  
研究者番号: 80347004
- (4)研究協力者  
なし