



## 熊本大学 理学部理学科

理学部 理学科 として一括入試

1年生	基盤科目として 数・物・化・地・生 をすべて履修				
2年生	共通科目				
3年生	数学	物理	化学	地球科学	生物
4年生	コース	コース	コース	コース	コース

物理化学 ・ 無機化学 ・ **分析化学** ・ 有機化学

### 分析化学

何を? 何の? どれだけ? どうやって? どこで?

新しい「分析の原理」の創出, 「分析法・分析デバイスの開発」

生体中の  
化学物質の追跡

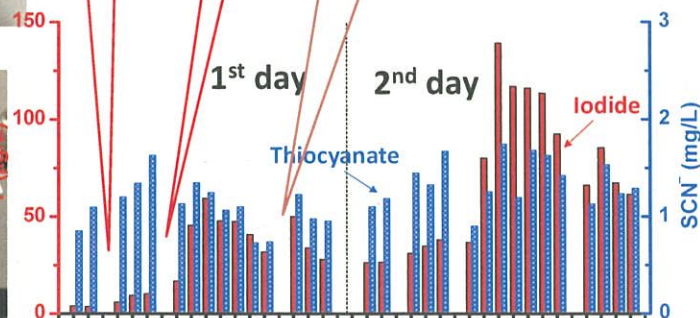
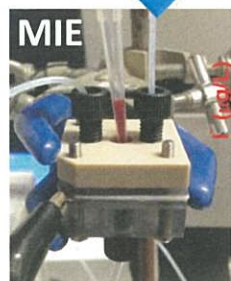
大気中化学物質  
の実態調査

大気化学の解明

新しい排水浄化  
排ガス浄化



Micro ion extractor (MIE) for one drop of whole blood analysis



第6回 熊本大学東京連合同窓会

# 熊本の大気・世界の空気をみる

- PM2.5 について  
PAHs, ニトロフェノール, 過塩素酸, ホルムアルデヒド
- ローカルな化学物質による  
オキシダントの増幅, ホルムアルデヒドの二次生成
- ロシアバイカル湖のパルプ工場からの悪臭硫黄化合物
- 養豚と悪臭 熊本・デンマークそして天草
- バイカル湖のプランクトンが生成する化学物質の不思議



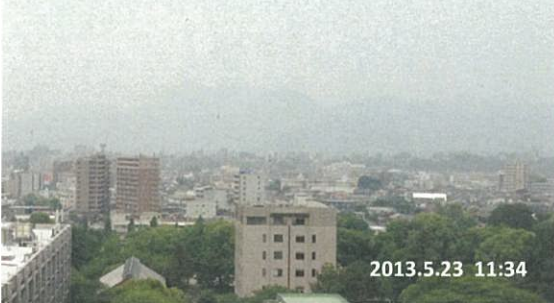


# 1. PM 2.5 について



2013.6.12 11:22

熊本大学大学院棟(9階建)屋上より



2013.5.23 11:34

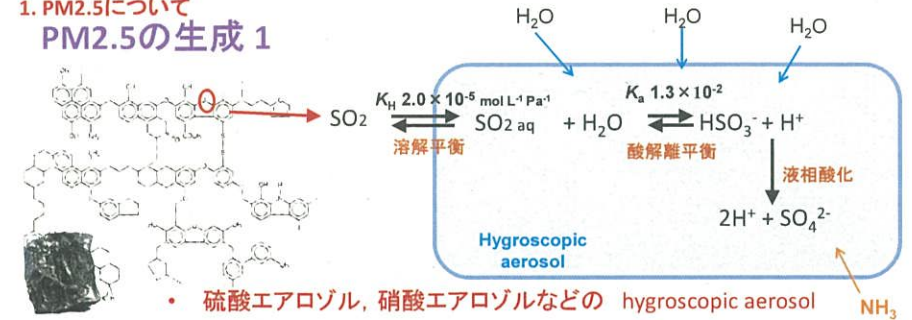
これまで日本では、 $10\ \mu\text{m}$ 以下の浮遊粒子状物質 (suspended particulate matter: SPM) について環境基準 (1日平均  $0.10\ \text{mg m}^{-3}$ , 1時間値  $0.20\ \text{mg m}^{-3}$ ) が定められていた。

2009年9月にPM 2.5 (微小粒子状物質) の環境基準 (年平均  $15\ \mu\text{g m}^{-3}$ , 1日平均  $35\ \mu\text{g m}^{-3}$ ) が定められた。分画粒径  $2.5\ \mu\text{m}$  の分粒器で微小粒子だけにふるいわけ、フィルターで捕集してその質量増加分から求める。

PM 2.5のような微小粒子は粗大粒子と生成機構が異なる。粗大粒子は土壌や海塩粒子が舞い上げられたものが主であるが、微小粒子は大気中で生成したものが多く、例えば、微小粒子には揮発性有機化合物が互いに反応して粒子状になったものや、 $\text{SO}_2$ などの硫黄化合物が酸化して硫酸あるいは硫酸塩となり水蒸気の凝集をともなって生成するいわゆる硫酸エアロゾルなどがある。その他に、ディーゼル車からの排出ガスにも多く含まれる。最近中国におけるPM 2.5の発生がニュースに取り上げられている。硫黄を多く含む石炭が多くの事業所や家庭で使用されているのが大きな要因と考えられるが、日本への影響も懸念されている。このようなスモッグの発生には、汚染物質の排出のほか気象条件も関与している。

「これからの環境分析化学」講談社サイエンスティフィク 第2章 大気環境の分析

# 1. PM2.5について PM2.5の生成 1



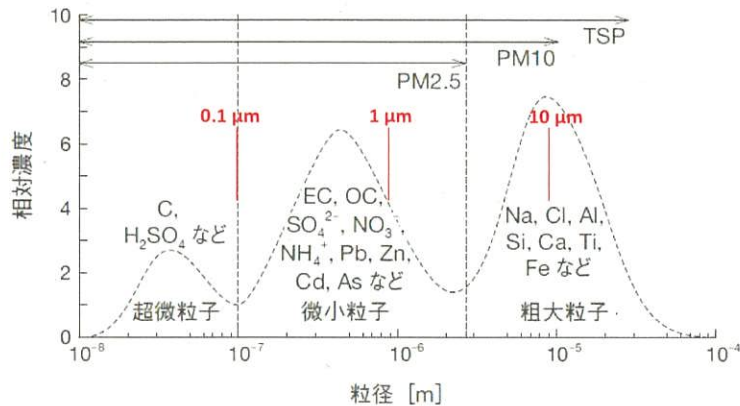
- 硫酸エアロゾル, 硝酸エアロゾルなどの hygroscopic aerosol
- 有機物・炭素系物質によるエアロゾル
  - Elementary (black) carbon
  - Organic carbon

化石燃料燃焼 や 野焼き・山火事による不定形炭素 の 凝集

人為的に放出された揮発性有機化合物の反応・凝集木々から放出される化合物の光化学反応をともなう凝集 Blue haze 春霞

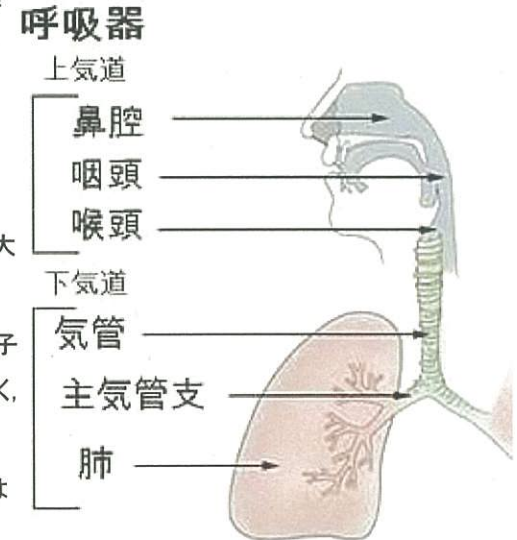
## 1. PM2.5について エアロゾルの粒径分布と起源

- > .一次粒子 ... 黄砂や粉塵
- > .二次粒子 ... 気相で気体が反応して生成
  - 硫酸や硫酸塩が水蒸気を取り込んで生成する **硫酸エアロゾル**
  - 有機化合物が反応して生成する **有機エアロゾル**
- エアロゾル同士も **凝集** し成長
- エアロゾルは固体もしくは液体の粒子であるが、
- 気相との接触面は種々の **反応の場** や **吸着場** として働く → 大気環境をつかさどる



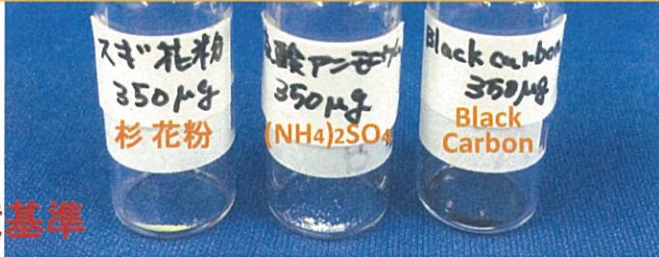
## 1. PM2.5について エアロゾルの吸引

- エアロゾルは呼吸を通して呼吸器官に導入される。
- 数 $\mu\text{m}$ 以上のエアロゾル粒子は **慣性衝突** により **鼻腔や咽頭に沈着**
- 逆に $0.1\ \mu\text{m}$ 以下のものは拡散が大きく **拡散による沈着** が支配的
- 結果的に  $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$  程度の粒子の気管への沈着率が比較的小さく、**肺の深部まで侵入**
- 肺まで到達しても溶解性の粒子は血液や尿を通して排泄される





1. PM2.5について



PM2.5 の環境基準

- 1年平均 15 µg/m<sup>3</sup>
- 1日平均 35 µg/m<sup>3</sup>
- 暫定指針値II 70 µg/m<sup>3</sup> 2013.11.13
- 注意報解除 < 50 µg/m<sup>3</sup> 2 h 以上継続した場合

1. PM2.5について

PM2.5 濃度の測定

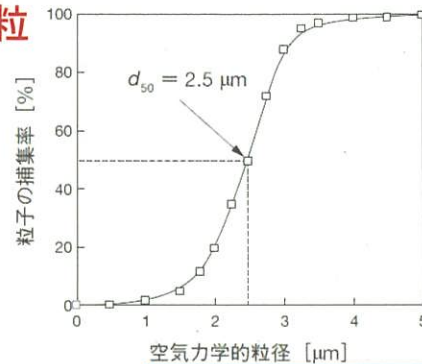
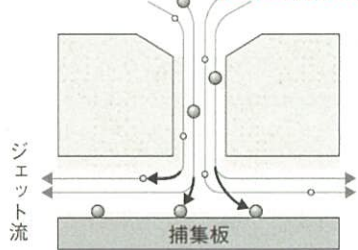
- PM2.5濃度の測定 ... m (µg/m<sup>3</sup>)  
分級 → フィルター捕集 → 秤量 or β線吸収法
- 秤量(クリーンルームでの作業, 温度・湿度管理)  
TEOM (tapered element oscillating micro balance)  
フィルターカートリッジの振動数変化



福岡市保健環境研究所 屋上にて

1. PM2.5

粒径別の分粒

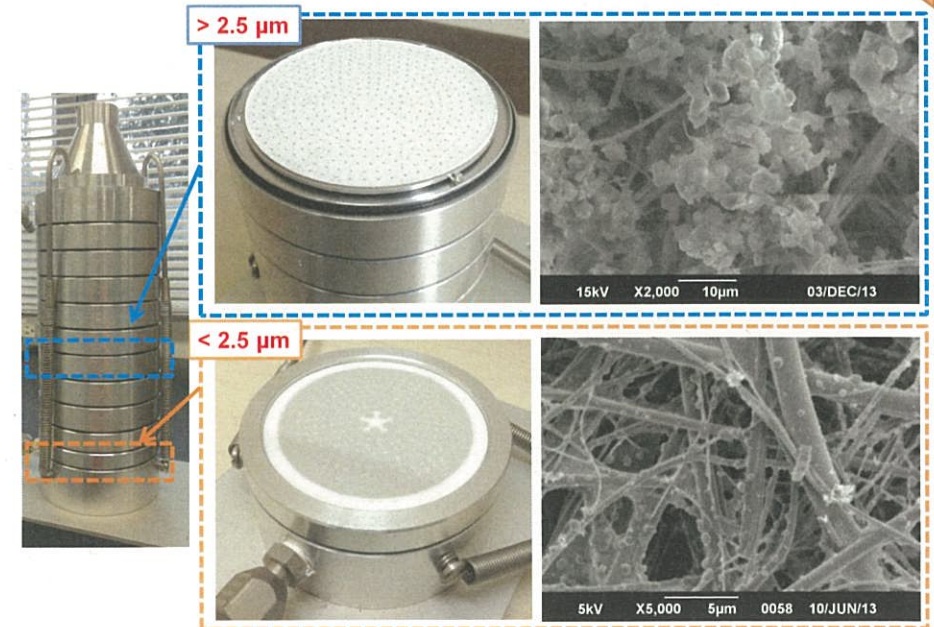


$$dp_{50} = \sqrt{\frac{18\mu\psi_{50}N\pi \times 60 (Dc)^3}{4CQ\rho}}$$

- dp: Particle diameter collected with 50% efficiency (cm)
- C: Cunningham correction factor (= 1.0 + 0.16 × 10<sup>-4</sup> /dp)
- Q: Gas volumetric flow rate through impactor (cm<sup>3</sup>/min)
- ρ: Density of particle (1.0 g/cm<sup>3</sup>)
- μ: Gas viscosity (1.8 × 10<sup>-4</sup> g/cm·sec)
- N: Number of jets per impactor stage
- Dc: Diameter of jet (hole in impactor stage, cm)
- ψ<sub>50</sub>: Inertial impaction parameter at 50% collection efficiency



1. PM2.5 Aerosols collected on the filters



> 2.5 µm

< 2.5 µm

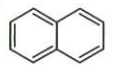
15kV X2,000 10µm 03/DEC/13

5kV X5,000 5µm 0058 10/JUN/13




# 1. PM2.5 PM2.5中の多環芳香族炭化水素の分析

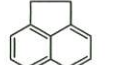
Naphthalene (Nap)



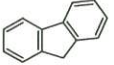
Acenaphthylene (Acy)



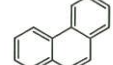
Acenaphthene (Ace)



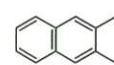
Fluorene (Fl)



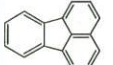
Phenanthrene (Phe)




Anthracene (Ant)



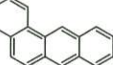
Fluoranthene (Flu)



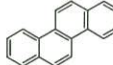
Pyrene (Pyr)



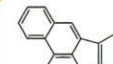
Benzo[a]anthracene (BaA)



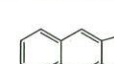
Chrysene (Chr)



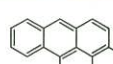
Benzo[k]fluoranthene (BkF)



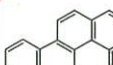
Benzo[b]fluoranthene (BbF)




Benzo[a]pyrene (BaP)



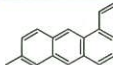
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene (IP)



Benzo[g,h,i]perylene (BghiP)



Dibenzo[a,h]anthracene (DBA)



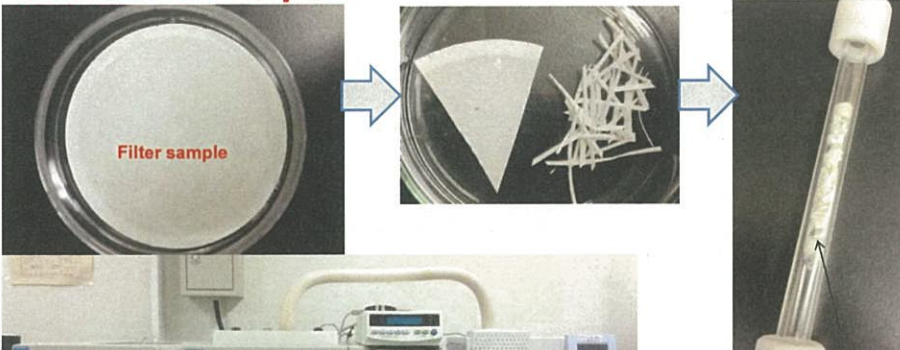
**TD-GC-MS**

TD : Turbomatrix 650ATD (Perkin Elmer)  
 Desorb time : 1 st stage 7 min  
 2 nd stage 5 min  
 Flow rate : desorb 50 mL/min  
 Inlet split 0 mL/min  
 Outlet split 10 mL/min  
 Valve : 225°C  
 Desorption temperature : 240°C  
 Trap : high 330°C, low 5°C  
 Heating rate 40°C/s  
 Transfer line : 280°C

GC : TRACE GC ULTRA (Thermo Fischer SCIENTI)  
 Column : DB-XLB 0.25 mm x 30 m (Agilent)  
 Oven : 60°C(1min)→30°C/min→200°C→10°C/min  
 → 300°C(12.5 min)  
 Carrier gas : He 1.0 mL  
 Transfer line : 280°C  
 MS : DSQ (Thermo Fischer SCIENTIFIC)  
 Ionization mode : EI  
 Ion source : 250°C  
 Scan mode : Selected ion monitoring

# 1. PM2.5 PAHs

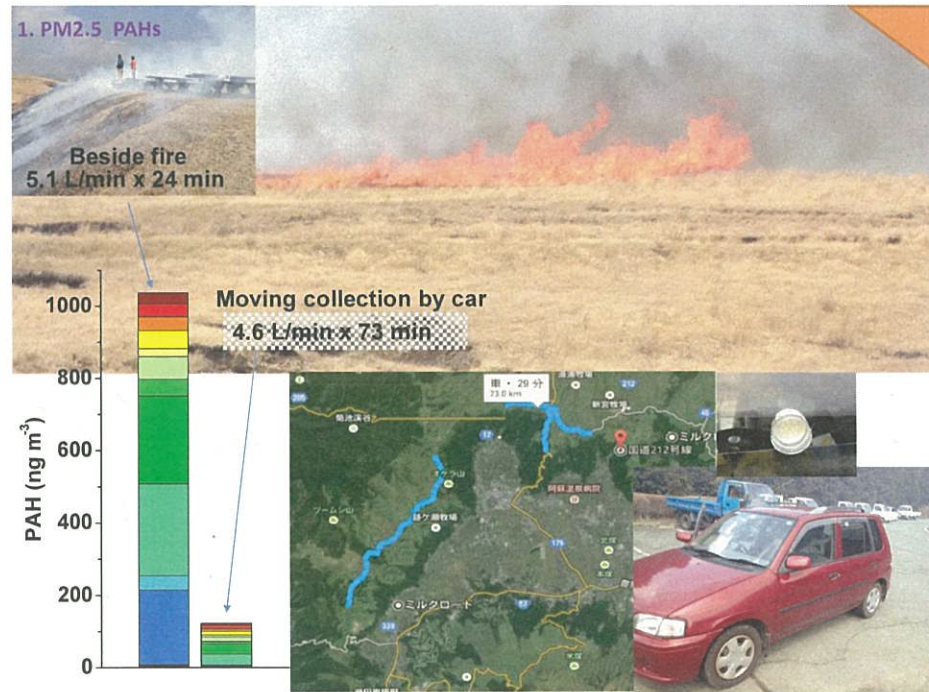
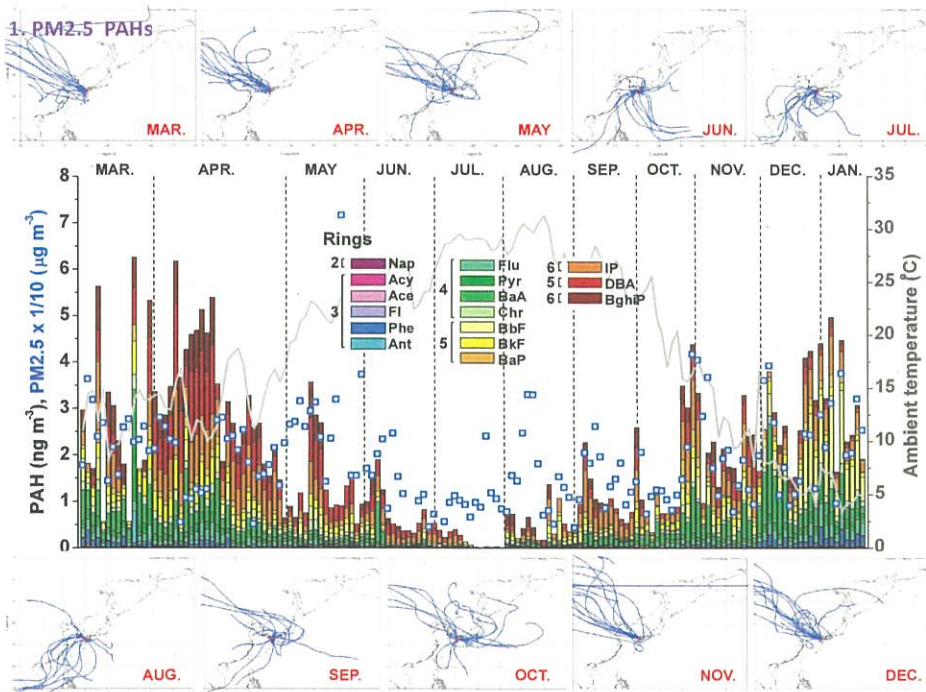
## Direct introduction of organic compounds by thermal desorption



Filter sample

Addition of internal standard

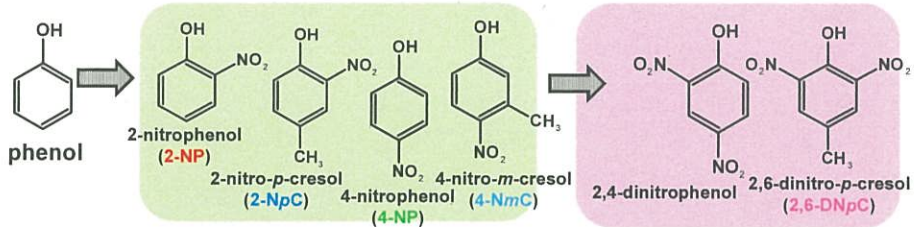
TD-GC-MS





1. PM2.5 nitrophenols

## Nitrophenols (NPs) ... secondary produced in the atmosphere



- ベンゼン環にニトロ基と水酸基の双方を持つ
- N含有有機物は一般に毒性高、かつ-OH極性が高く生体組織に取り込まれやすい
- NPsの吸入・経口摂取 → メトヘモグロビン血症、痙攣や頭痛、意識喪失等[1]
- 植物：表皮から浸透し生育を阻害[2]、森林衰退要因のひとつ[3,4]、
- US EPA 優先汚染物質として指定[5,6]

Nitrophenols (NPs)の工業適用用途：除草剤や殺虫剤の分解によるNPsの生成

プラスチック産業、製紙産業での用途

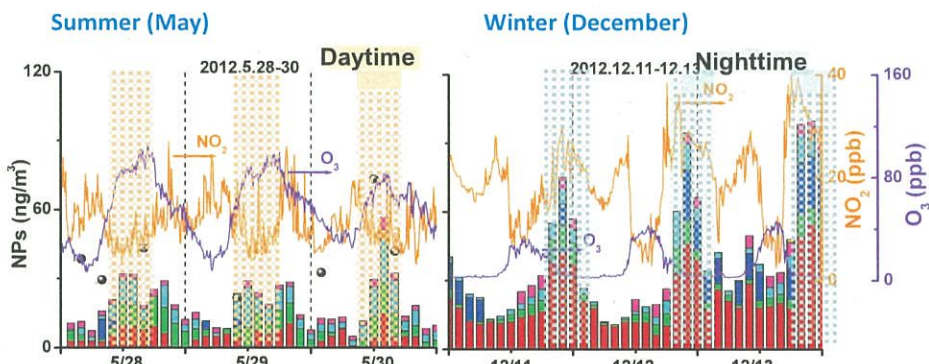
一次放出 ... 化石燃料、有機物の燃焼などによる一次放出

大気中での二次生成 ... OHラジカルやNO<sub>3</sub>ラジカルの存在下、芳香族炭化水素とNO<sub>2</sub>が反応して生成

NPsの大気中における動態はあまり知られていない

1. PM2.5 nitrophenols

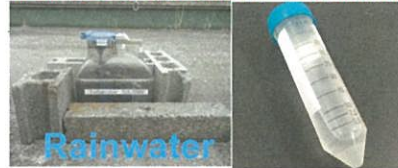
## Daily variation in summer and winter



NP concentrations:	Summer (May) lower	<	Winter (December) higher
NP concentrations changed	synchronize with O <sub>3</sub>		synchronize with NO <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> and O <sub>3</sub> may contribute to the formation of NPs.)
Notes	high in 4-NP, 4-NmC conc.		High in 2-NP, 2-NpC conc.

1. PM2.5 nitrophenols

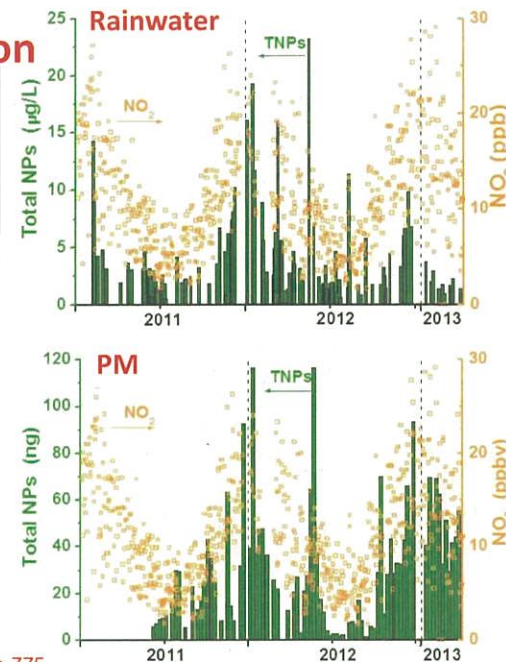
## NPs seasonal variation



- Filter samples were weekly obtained and total NPs were presented in the figure.
- Weekly averages of NO<sub>2</sub> are plotted together.

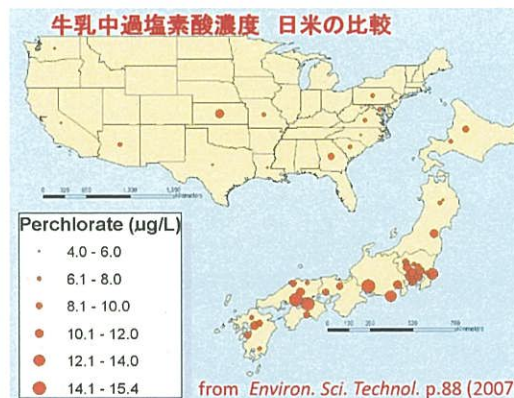


分析化学 2013 p.775



1. PM2.5 perchlorate

## Chlorate and perchlorate in PM



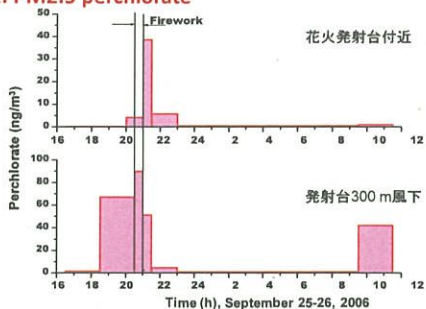
- 甲状腺ホルモンの生産を阻害
- 米国における汚染源  
チリ硝石肥料  
ミサイル・ロケット燃料の酸化剤
- 牛乳中の過塩素酸塩  
米国 5.74 ± 1.98 µg/L  
日本 9.39 ± 2.71 µg/L
- 日本に固有の発生源があるのでは？

上記データの内、九州産牛乳の過塩素酸データ(熊大から提供分)

- 甘木(福岡) 7.6 µg/L
- 熊本(熊本) 8.9, 6.9, 6.1, 7.0, 13.4, 6.3, 10.6, 9.2, 9.9 µg/L
- 小国(熊本) 9.2 µg/L
- 菊池(熊本) 11.7 µg/L
- 都城(宮崎) 7.2 µg/L
- 船井(京都) 10.3 µg/L



### 1. PM2.5 perchlorate



花火大会での過塩素酸沈着量の測定  
2006年

結果:  
全国の花火消費量や過塩素酸残存率から  
推定すると花火の影響は少ない



日本で1年間に打ち上げられている  
花火(2006年) 3,602,138発  
過塩素酸カリウム およそ  $0.82 \times 10^6$  kg  
爆発により飛散  
年間13 tが環境へ

単位面積当たりの飛散量では...  
 $0.0344 \text{ kg km}^{-2} \text{ y}^{-1}$   
年間沈着量は...  
 $1.73 \text{ kg km}^{-2} \text{ y}^{-1}$   
花火の寄与 = 1.9 %  
花火の過塩素酸塩の寄与は少ない

### 中国春節時の大気・室内空気環境中の塩素酸・過塩素酸

#### 1. PM2.5 perchlorate

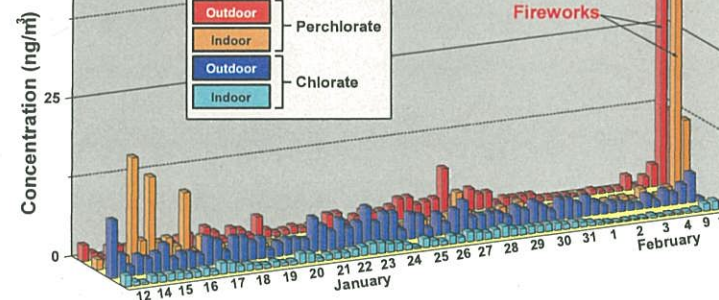
春節以前の通常時と熊本の平均值 ( $\text{ng/m}^3$ )

		塩素酸	過塩素酸
中国	屋外	$2.85 \pm 1.35$	$1.57 \pm 1.12$
	室内	$0.87 \pm 0.47$	$0.86 \pm 0.73$
熊本(2009-2012)		$0.71 \pm 0.26$	$0.17 \pm 0.08$

塩素酸塩濃度は熊本の4.0倍, 過塩素酸塩は9.2倍

春節時:  $125 \text{ ng/m}^3$  通常時の約136倍

室内においても過塩素酸塩を検出  
屋外の4-7割の過塩素酸塩が存在する



平成18年(2006年)6月8日 木曜日

### 2. Oxidants

## 4. オキシダントの増幅 特に自然起因物質

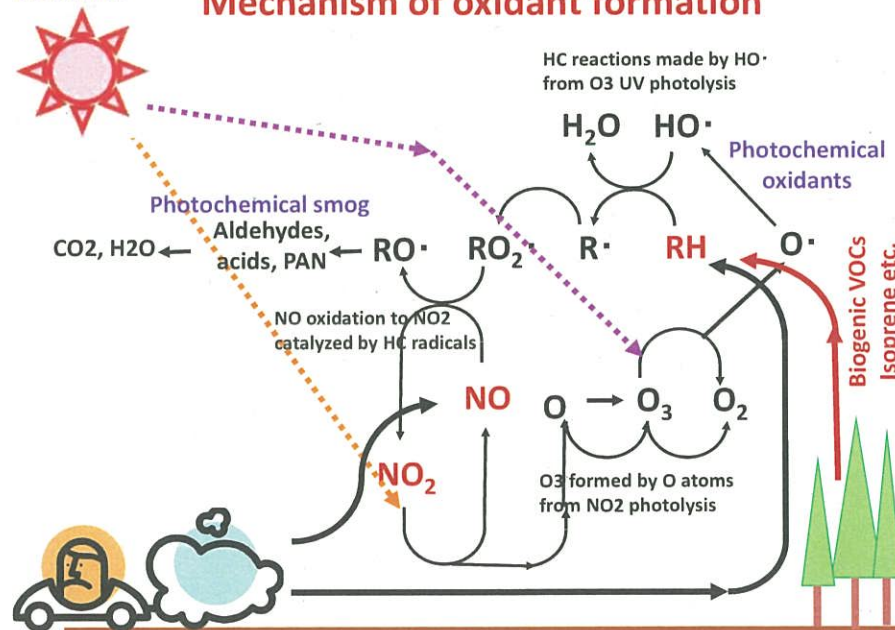
熊本市2人、目の異常訴え  
光化学スモッグ注意報発令

熊本市2人、目の異常訴え  
熊本市で初めて注意報が発令されたのは、平成18年6月8日。熊本市環境保健課によると、この日は、熊本市で初めて注意報が発令された。これは、熊本市で初めて注意報が発令された。これは、熊本市で初めて注意報が発令された。

Photochemical smog warning was announced first time in Kumamoto 2006

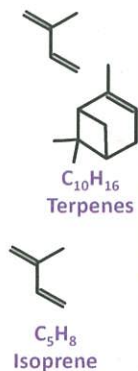
### 2. Oxidants

### Mechanism of oxidant formation



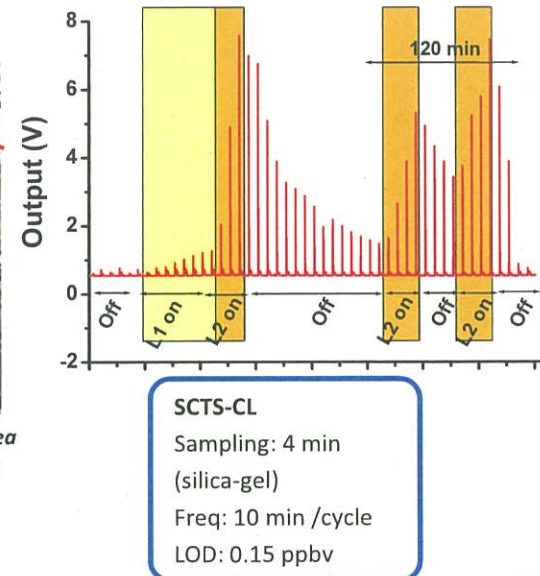
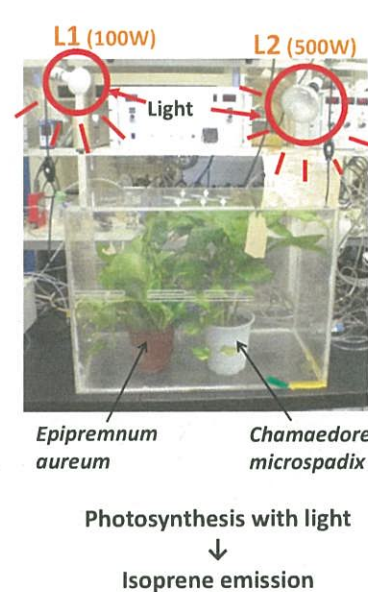


2. Oxidants



2. Oxidants

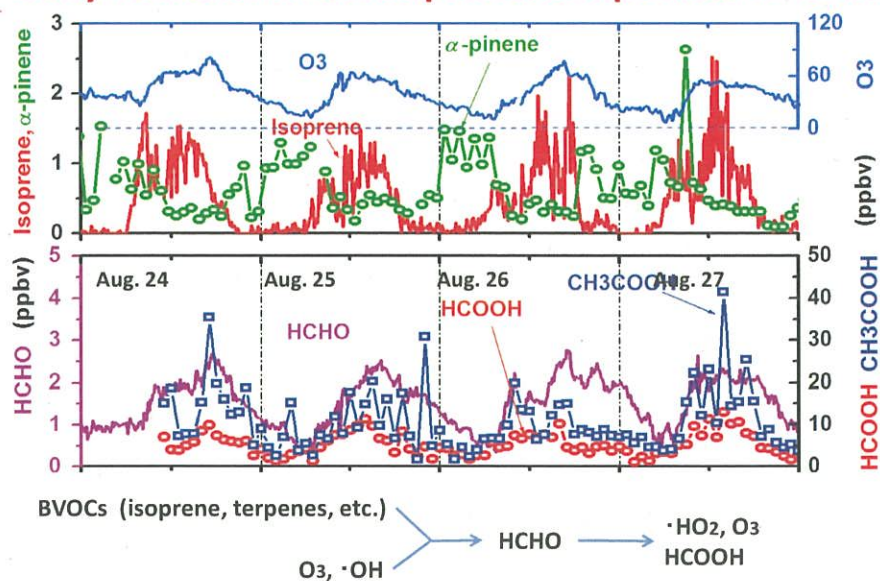
Isoprene from plants (monitored by SCTS-CL)



分析化学 2011, p.489

2. Oxidants

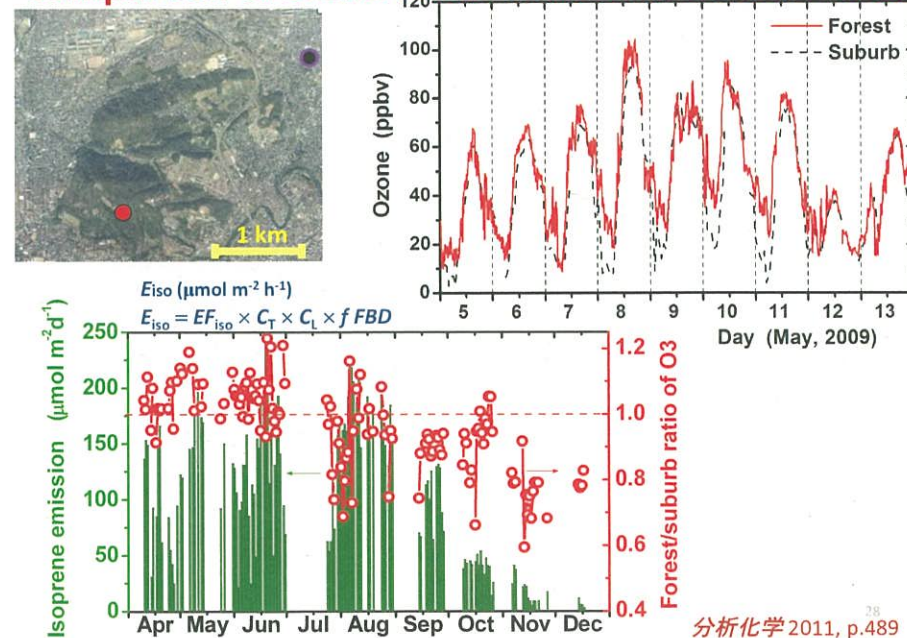
Daily variation of atmospheric compounds in forest



Bunseki Kagaku 2011

2. Oxidants

Comparison of ozone levels inside and outside forest



分析化学 2011, p.489



2. Oxidants

# Emissions and ozone amplifications of BVOCs & AVOCs

	Emission (mol km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	(kg km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> MIR (g/g)	(mol/mol)	O <sub>3</sub> GenMax (mol km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )
Isoprene	31	2.1	9.1	12.9	400
α-Pinene	9.5	1.3	3.3	9.3	88
β-Pinene			4.4	12.4	
HCHO	6.1	0.18	7.2	4.5	27
Toluene	17	1.6	2.7	5.2	88
Benzene			0.42	0.68	

\*O<sub>3</sub> MIR : maximum incremental reactivity

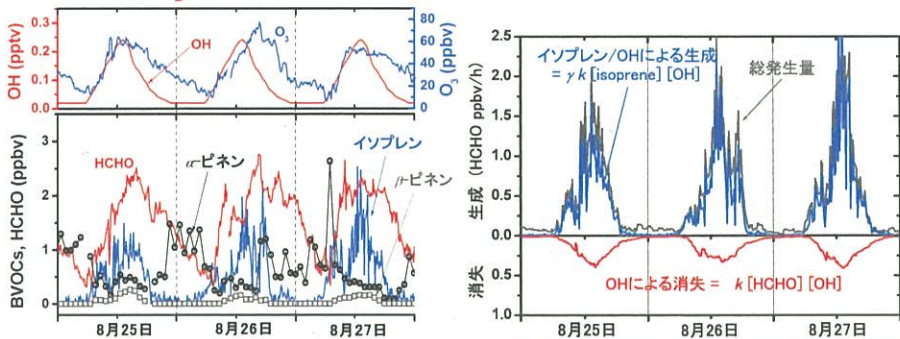
$$MIR = \text{Max} \left( \frac{\partial(O_3)}{\partial E_i} \right) \quad \text{for all VOCs \& NO}_x$$

オキシダント濃度を低減するのに人為的なVOCs排出削減を行っても効果は...

分析化学 2011, p.489

2. Oxidants HCHO

# Daily variation of HCHO formation rate



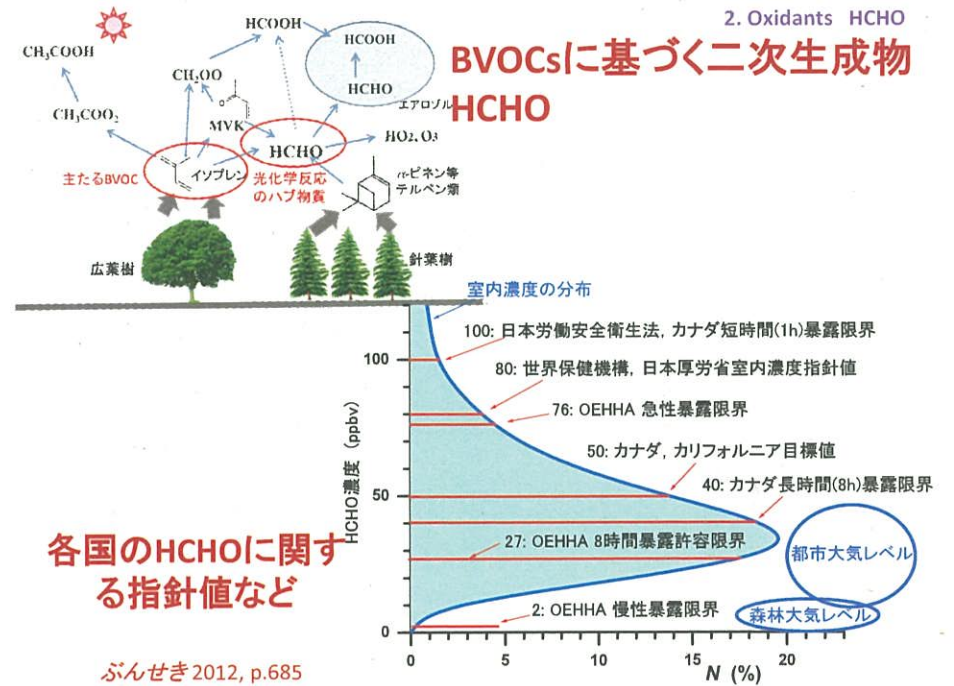
立田山のHCHOの66%はイソプレンとOHラジカルの反応によって生成

$$P_{\text{HCHO}} = \sum_i \sum_j (\gamma_{ij} k_{ij} [\text{BVOC}]_j [\text{Oxidant}]_i)$$

Reaction	k	Yield $\gamma$	P max ppb/h	P ppb/d	P %
Isoprene + OH	$2.7 \times 10^{-11} \exp(390/T)$	0.55	1.7	6.57	66
Isoprene + O <sub>3</sub>	$1.03 \times 10^{-14} \exp(-1995/T)$	0.90	0.093	0.47	4.7
α-pinene + OH	$1.2 \times 10^{-11} \exp(440/T)$	0.19	0.11	0.89	8.5
α-pinene + O <sub>3</sub>	$6.3 \times 10^{-16} \exp(-580/T)$	0.25	0.099	1.05	10
β-pinene + OH	$7.8 \times 10^{-11}$	0.51	0.21	0.92	9.2
β-pinene + O <sub>3</sub>	$1.5 \times 10^{-15}$	0.65	0.014	0.068	0.69
<b>Total</b>			<b>2.11</b>	<b>9.96</b>	<b>100</b>

2. Oxidants HCHO

# BVOCsに基づく二次生成物 HCHO

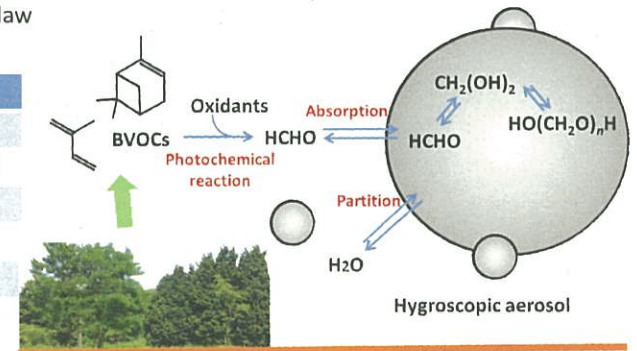


1. HCHO in PM2.5

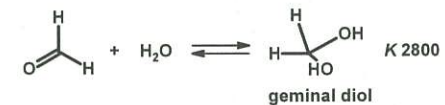
# Question: Formaldehyde ... only as gaseous species?

HCHO has high Henry's law constant KH (M/atm)

Gas	KH (M/atm)
HCHO	5000
N <sub>2</sub>	0.000065
O <sub>2</sub>	0.0013
NO	0.0019
SO <sub>2</sub>	2.0
NH <sub>3</sub>	54



Formation of hydrate

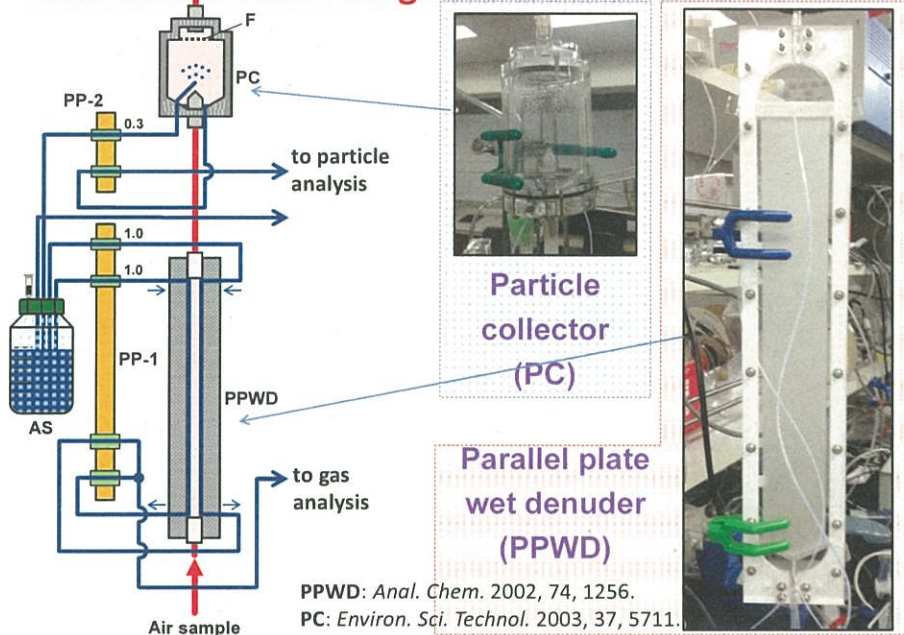


HCHO is sticky

HCHO may exit in aerosol.

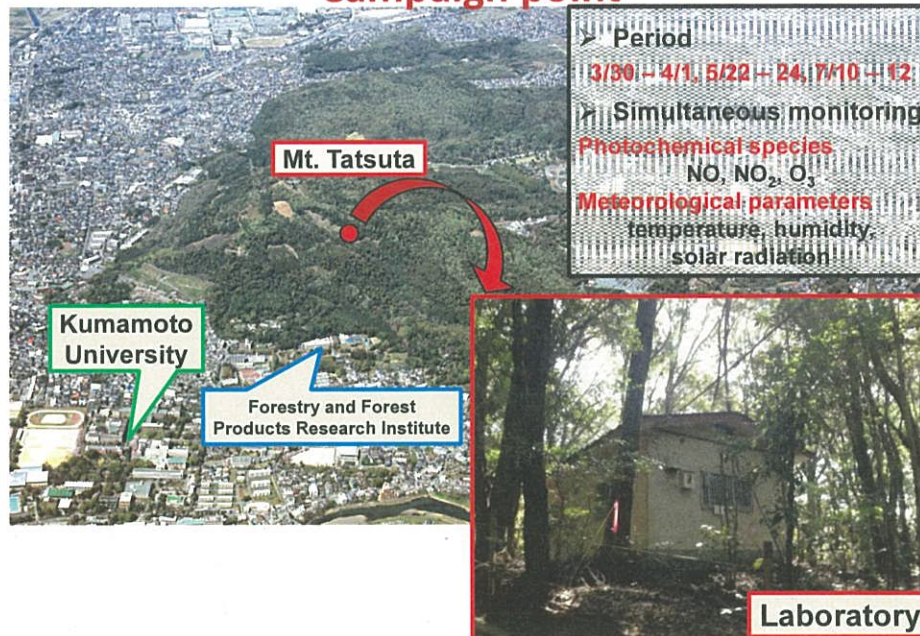


# 1. HCHO in PM2.5 Collection devices for gaseous and aerosol HCHO



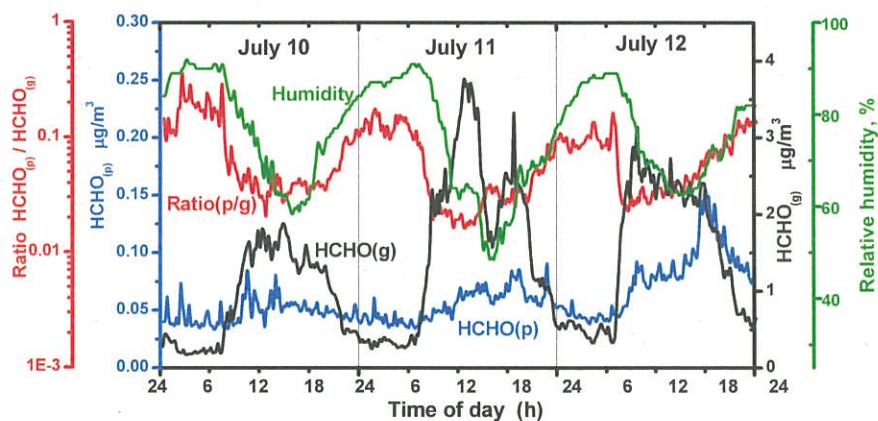
1. HCHO in PM2.5

# Campaign point



1. HCHO in PM2.5

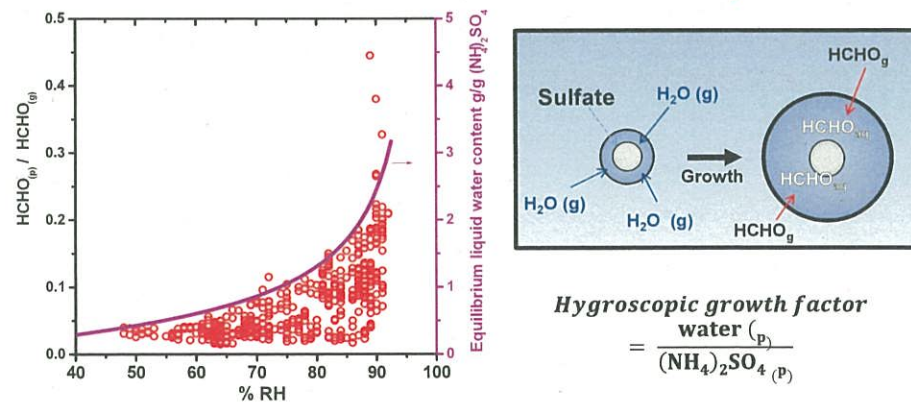
# Time variations of particulate HCHO, gaseous HCHO, ratio of HCHO<sub>(p)</sub>/HCHO<sub>(g)</sub> with change in relative humidity



BaP: 0.1 ng/m<sup>3</sup> → HCHO<sub>p</sub> 100 ng/m<sup>3</sup> (x1000)  
 PM 2.5 10~20 µg/m<sup>3</sup> → HCHO 0.1 µg/m<sup>3</sup> → HCHO is 0.5~1 % of PM2.5  
 The HCHO<sub>(p)</sub>/HCHO<sub>(g)</sub> ratio changed very similar to change in relative humidity.

1. HCHO in PM2.5

# Partition between gas and aerosol ... effect of humidity



Hygroscopic growth factor  

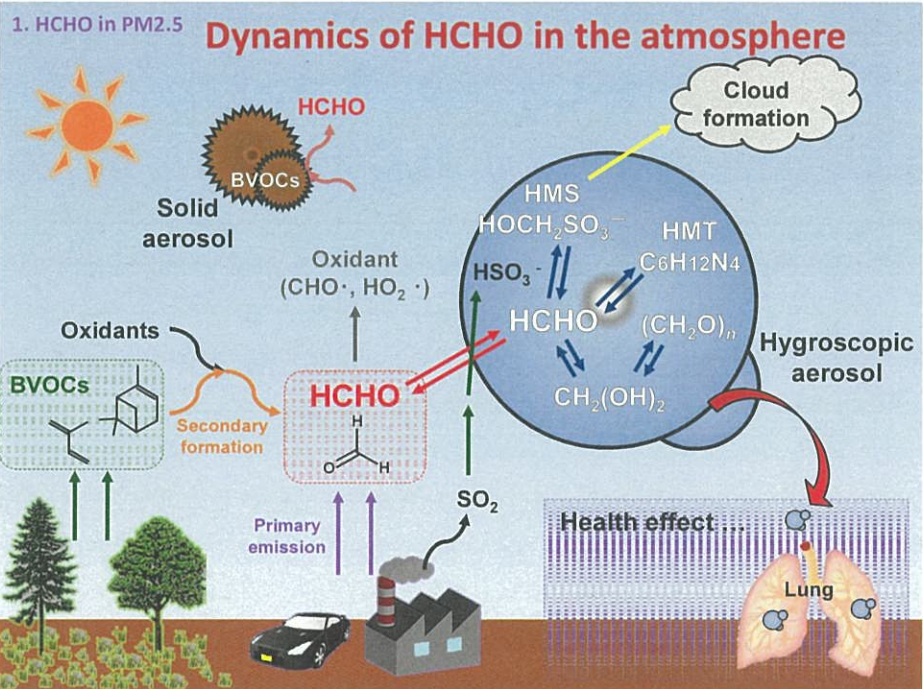
$$= \frac{\text{water (p)}}{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 (p)}$$

$$\%RH = 100 - 0.2715 w + 3.113 \times 10^{-3} w^2 - 2.336 \times 10^{-4} w^3 + 1.412 \times 10^{-6} w^4$$

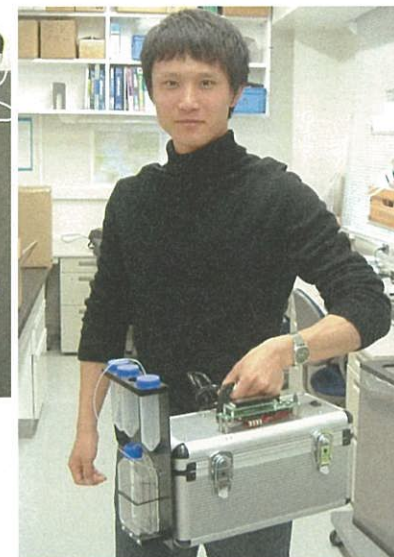
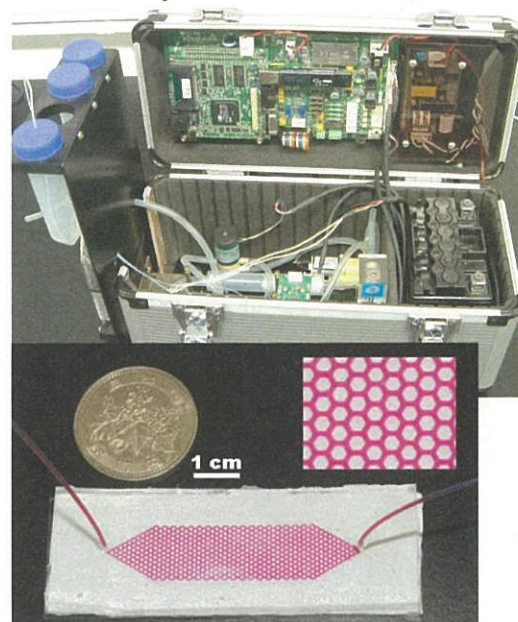
w: weight% of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the droplet, the rest being water

The partition ratio : similar pattern to hygroscopic growth factor

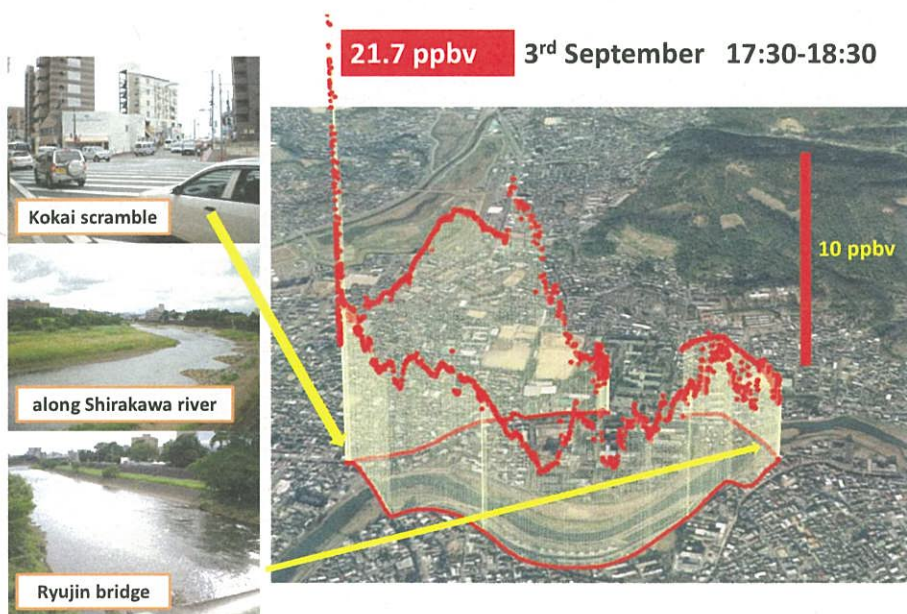




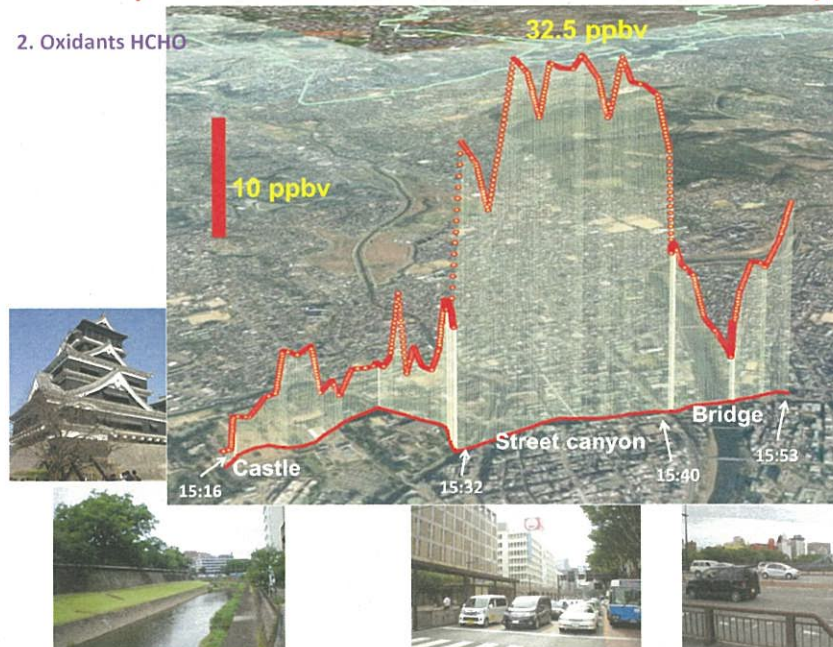
2. Oxidants HCHO  **$\mu\text{GAS}$  micro Gas Analysis System**



2. Oxidants HCHO **Mobile monitoring of HCHO around Kumamoto University**



**HCHO spatial variation in downtown Kumamoto measured by  $\mu\text{GAS}$**









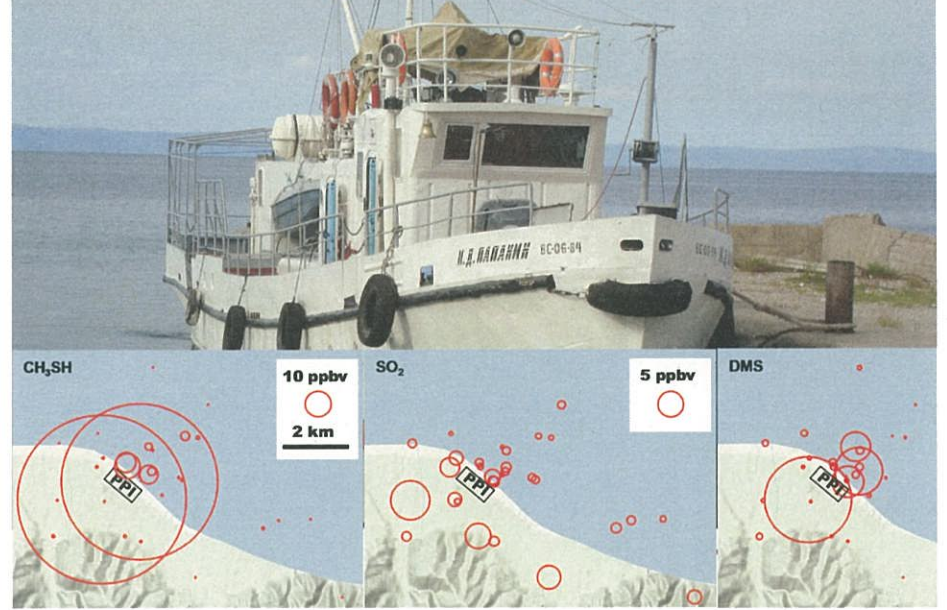
3. Baikal

# Papanin 操舵室屋根への設置



3. Baikal

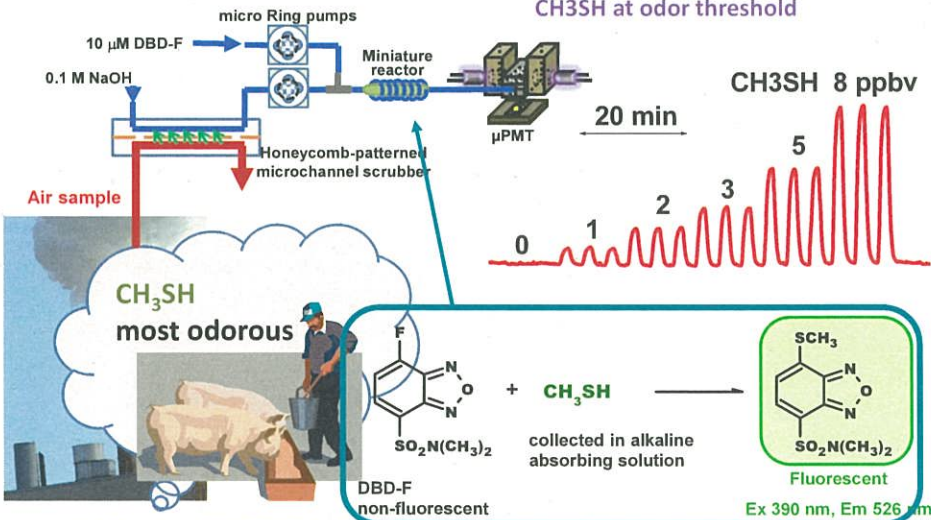
# Investigation ship Papanin



4. Odor

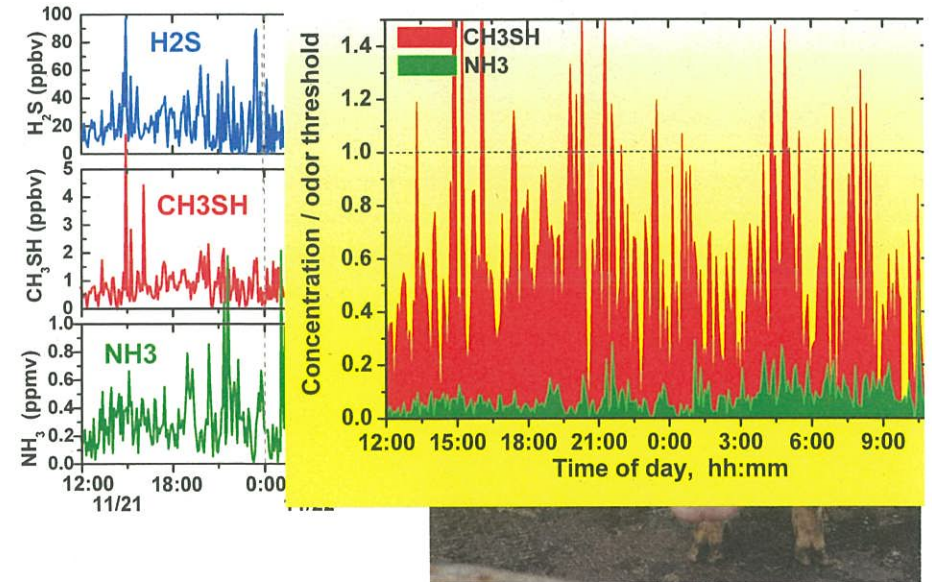
# μGAS for CH3SH ... selected as featured article in 2014

Real time field analysis of ambient CH3SH at odor threshold

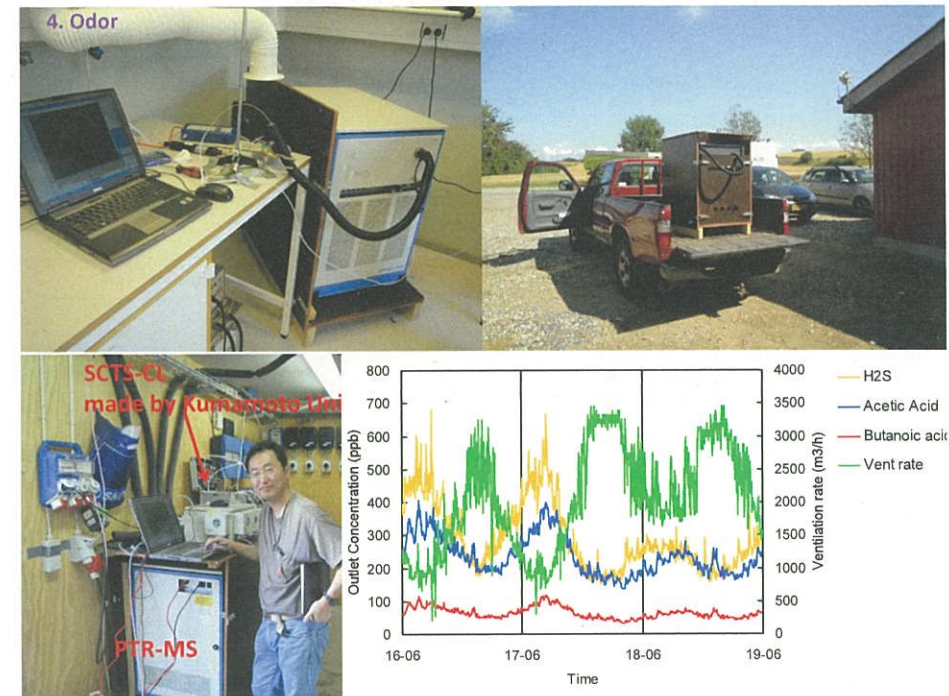
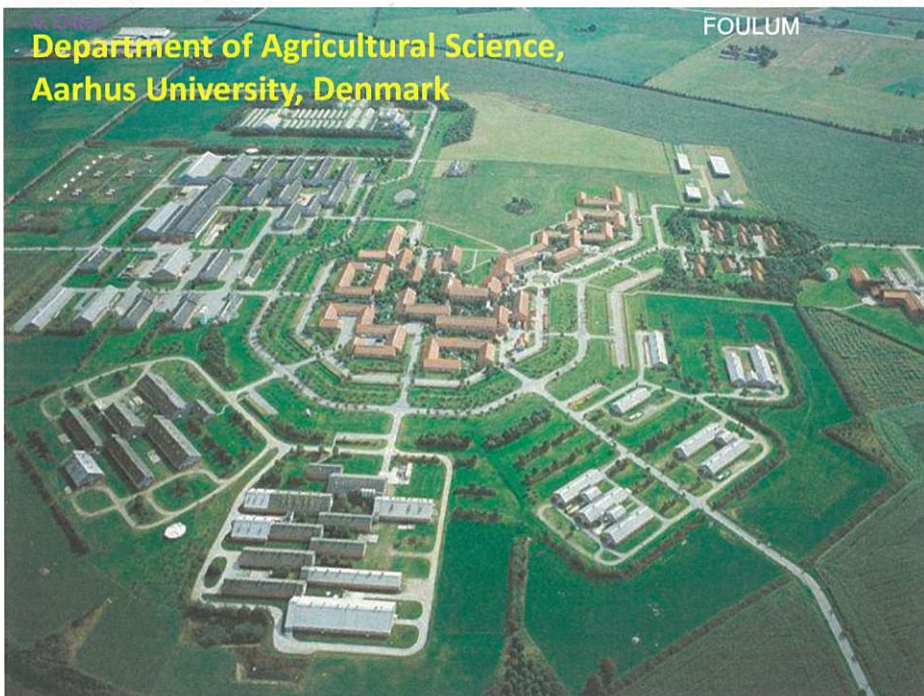
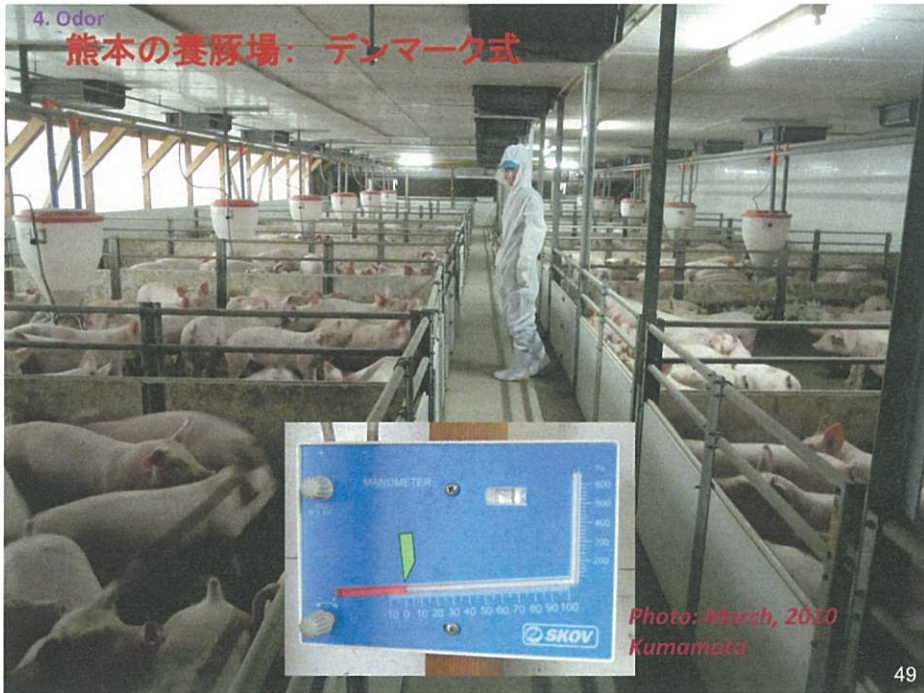


4. Odor

# Variations of odor compounds in pig production





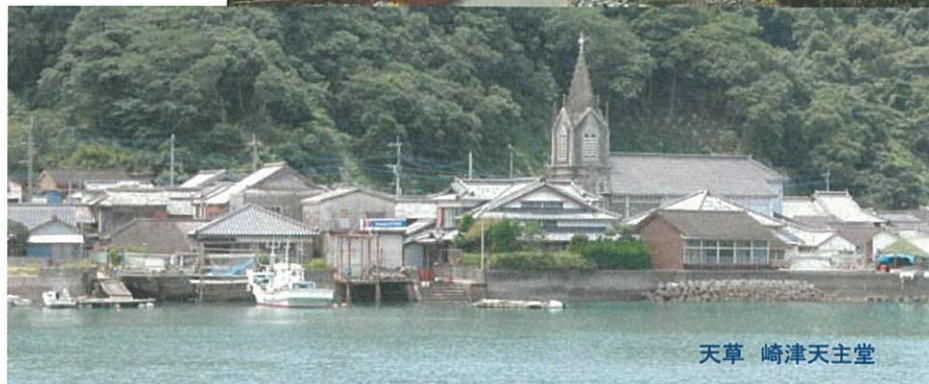




4. Odor

# 2016年度 世界文化遺産候補

天草  
大江天主堂



天草 崎津天主堂

5. Baikal DMSP

Another story in Baikal

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—

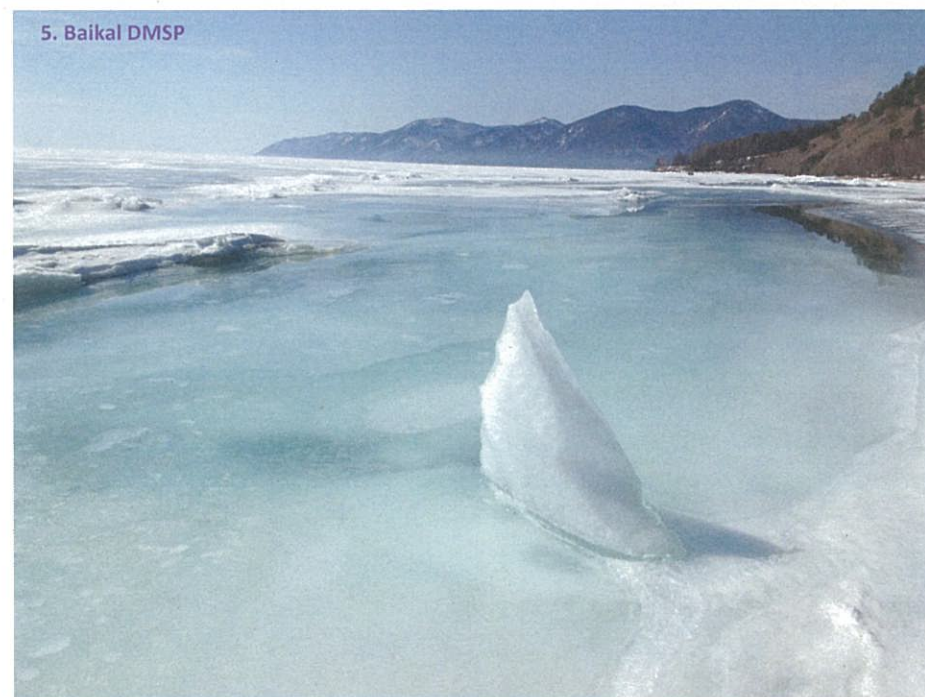


5. Baikal DMSP

ホーバークラフトにて移動



5. Baikal DMSP

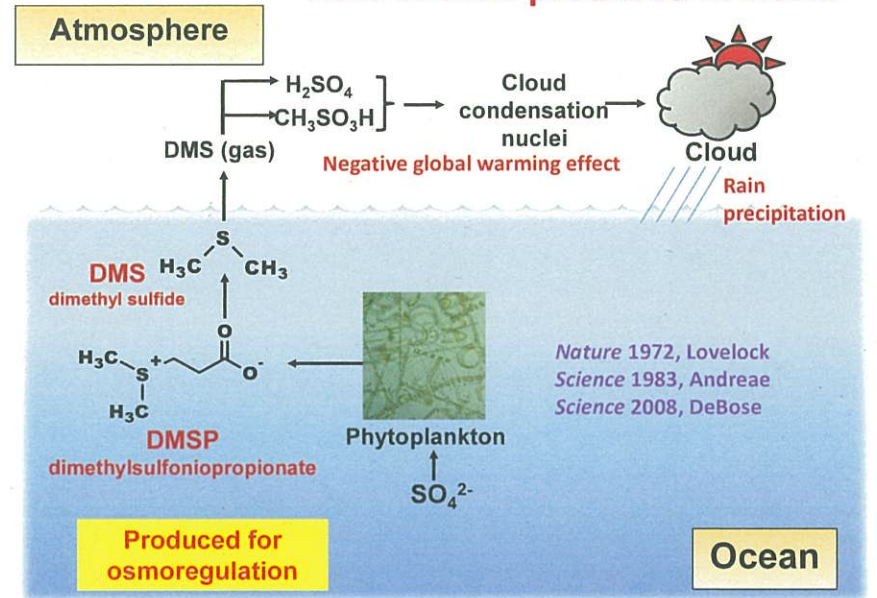






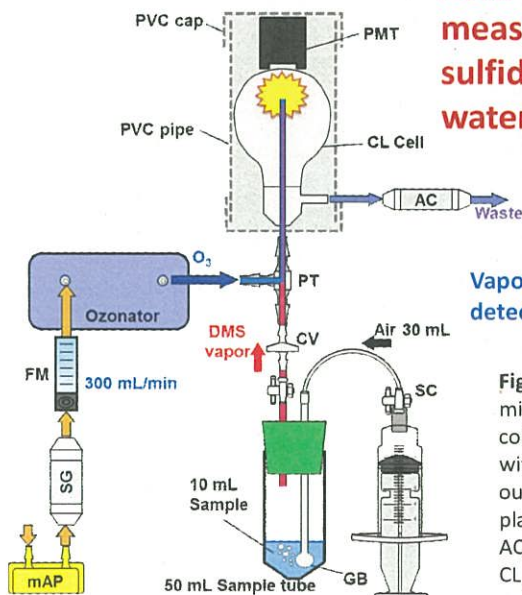
5. Baikal DMSP

Role of DMS produced in water



5. Baikal DMSP

Field measurement of sulfide in water



Vapor detection

Figure showing the components of the field measurement setup: PMT, PVC cap, PVC pipe, CL Cell, AC, Waste, PT, CV, Air 30 mL, SG, 10 mL Sample, 50 mL Sample tube, GB, mAP, and FM.



5. Baikal DMSP

Do phytoplankton produce DMSP/DMS in Baikal water?

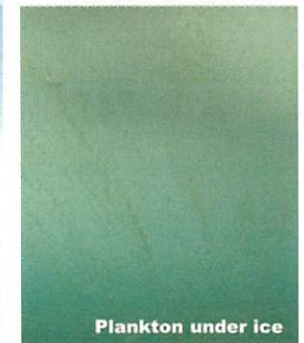
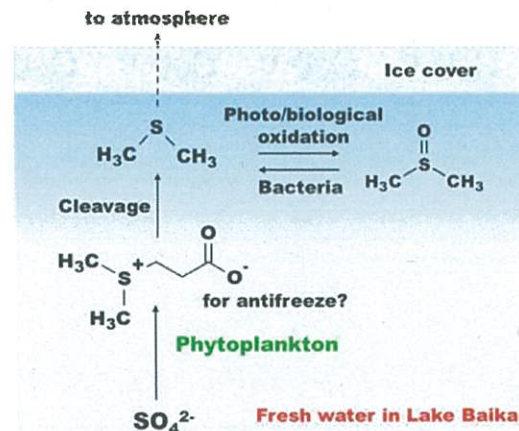


Fig. Schematic diagram of production and fate of DMSP under ice (left), and picture of algal bloom under ice in Lake Baikal (right). Photo by I. Khanaev, Limnological Institute, Irkutsk.



## Water sampling

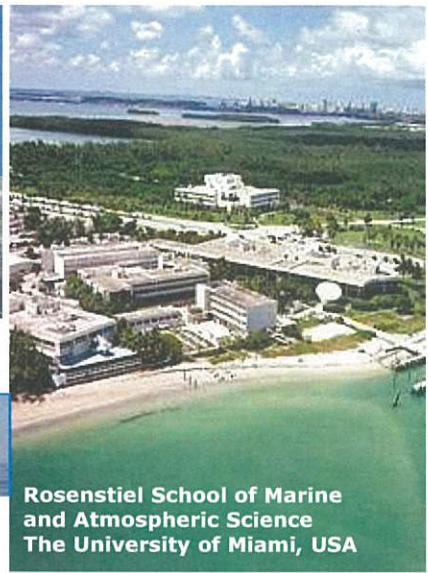


in March



in August

## 今年度からの共同研究やニーズ



## Dimethyl sulfur compounds found in March and August, Lake Baikal

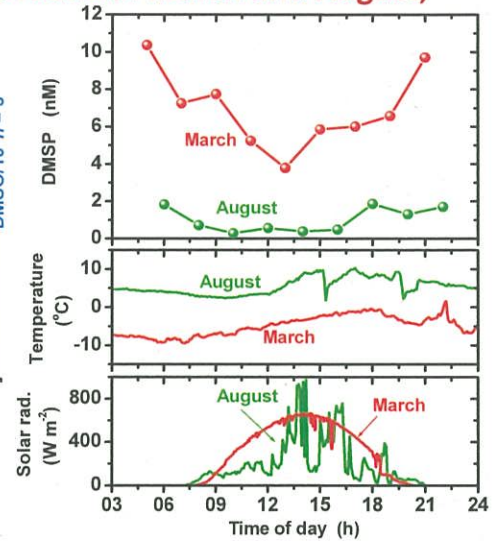
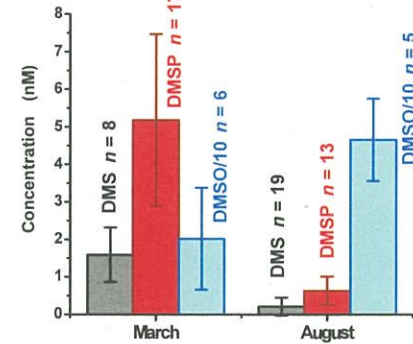


Fig. Sulfur compounds found in Lake Baikal water in March 22–25 and July 27–August 17, 2012. Note that DMSO concentrations divided by 10 are also shown.

Fig. Daily variations in DMSP observed in March and August 2012 at Koty, Lake Baikal. Changes in ambient temperature and solar radiation are shown in the two bottom panels.

ご清聴ありがとうございました。  
Thank you for your attention.

熊本大学  
自然科学研究科(理学系)  
戸田 敬

