

小型マルチターン飛行時間型質量分析計
を用いた土壌中ガスの連続測定

大阪大学理学部物理学科

豊田研究室
鈴木舜也

2022年4月

要旨

従来の土壌ガスの分析では、クローズドチャンバーを用いて、手動でのサンプリングと持ち帰った試料をラボで測定してきた。これでは高頻度での測定が困難である。そこで、当グループでは、小型でありながら高質量分解能を達成可能なマルチターン飛行時間型質量分析計を用いて上記の問題を解決する手法を確立してきた。これまで、土壌表面から排出されるガスの連続測定を行ってきた。本研究では、土壌の深さによるガスの濃度変化の違いを捉えることを目的として、土壌中のガスを連続測定する手法の開発をおこなった、開発した土壌中ガスサンプリングシステムを用いて、室内での培養中における N_2O の連続測定を行った。結果、土壌中に水を添加することによって排出される N_2O の量が増加することを確認した。これは土壌中のバクテリアによる脱窒反応の変化を捉えることに成功したと考えられる。

要旨	1
第1章 はじめに	3
第2章 土壌ガス分析に用いられる測定手法・測定装置	6
2.1 質量分析	6
2.2 飛行時間型質量分析計	7
2.3 マルチターン飛行時間型質量分析計	8
2.4 ガスクロマトグラフィー	11
2.5 GC/MS	12
2.6 GC-MULTUM	14
3.2 ガスインジェクションユニット	15
第3章 開発したモニタリングシステムを用いたガスの測定	17
3.1 ガスサンプリングシステム	17
3.2 CO ₂ とN ₂ Oの測定手法	18
3.3 N ₂ Oの検量線	19
3.3 N ₂ Oの濃度測定	21
3.4 実験概要	22
3.5 実験方法	22
3.2 実験結果	23
第4章 まとめと今後の課題	24

第1章 はじめに

土壌中では、バクテリアの活動によって N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O といったガスが生成、消費される。中でも N_2O は土壌学において土壌の状態を示す指標の一つであり、また、温室効果ガスの一つで、その温室効果は CO_2 の 298 倍あると言われている[1]。さらにオゾン層の破壊の原因にもなっている[2]。

大気中に含まれる N_2O のほとんどは土壌中のバクテリアの活動によって生成される。 N_2O は主にバクテリアの活動による窒素の循環のうち、硝化と脱窒という過程で生成される(図 1.1)。硝化は好気条件(土壌に酸素が十分に含まれている状態)で反応が進行する。一方で、脱窒は嫌気条件(土壌に酸素が十分でない状態)で反応が進行する。具体的には降雨時などに土壌に大量の水分が含まれると、土壌が嫌気状態になり脱窒反応が進行する。

N_2O を含む土壌から発生するガスの測定手法として従来、クローズドチャンバー法が用いられてきた[3]。クローズドチャンバー法とは、土壌の上に円筒状のチャンバーを被せ、チャンバー内のガスを 30 分から数時間ごとにサンプリングバッグに捕集し、そのガスを実験室に持ち帰り、ガスクロマトグラフィーで分析するという手法である。クローズドチャンバー法を用いることによって、窒素肥料を土壌に投与した後や、雨の降った日に、 CO_2 や N_2O の濃度が増加することが確認されている[4]。しかし、この手法にはいくつかの問題点が存在する。まず一つ目にガスをサンプリングバッグに捕集し実験室に持ち帰るという過程で、ガスが他のガスに変化したり、サンプリングバッグにガスが吸着して、正確に定量を行うことができないという点である。この問題点を解決するためには、ガスを持ち帰るのではなく、装置を実際に現地に持ち出してその場で測定を行うことが望ましい。二つ目に、複数のガスを同時に測定する場合、感度良く検出するためには、ガス種ごとに異なる検出器を用いる必要がある[5][6]。具体的には、 N_2O の測定には電子捕獲検出器、 CO_2 の測定には赤外線ガス分析計を用いるのが一般的である。このため同時に複数のガスの定量的な相関を得ることが難しい。この問題点を解決するためには、一つの装置で複数種のガスを同時に測定することが望ましい。また、ECD 検出器には、放射線源が用いられるため、測定装置を野外に持ち出すことが困難である[5]。三つ目の問題点は、30 分から数時間ごとの測定結果では、土壌ガスの突発的な濃度変化が捉えきれず、短時間で起こる濃度変化のメカニズムを明らかにすることが難しい。この問題点を解決するためには、より高頻度でガスの濃度変化を測定することが望ましい。

上記の問題点を解決するため、当研究室ではガスクロマトグラフィーと質量分析を組み合わせた GC/MS の内、質量分析計に小型で高質量分解能達成可能なマルチターン飛行時間型質量分析計[7]を用いた GC-MULTUM の開発をおこなってきた[8]。GC-MULTUM を用いることで、複数のガスを一つの装置で検出することができ、かつ、現地で高頻度の測定が可能となる。一般に GC/MS に用いられる四重極質量分析計等ではなく、より高分解能な質量分析計を用いることで、ガスクロマトグラフィーで試料ガスを完全に分離する必要がなくなり、一回の測定時間を数分オーダーへと短縮するこ

とが可能である。

先行研究[8]では GC-MULTUM を用いて土壌表面にチャンバーを被せて、その中に捕集される土壌ガスの濃度変化を測定した。しかし、チャンバーを用いた方法では土壌全体から排出されるガスの濃度変化を測定していることになり、土壌中のどの位置でどのようにガスが発生しているかといった情報を得ることは困難である。

本研究では、土壌中におけるガスの濃度変化を捉えることを目的として、サンプリングシステムの改良を行い、開発したシステムを用いて土壌から発生する N_2O ガスの濃度変化の測定をおこなった。

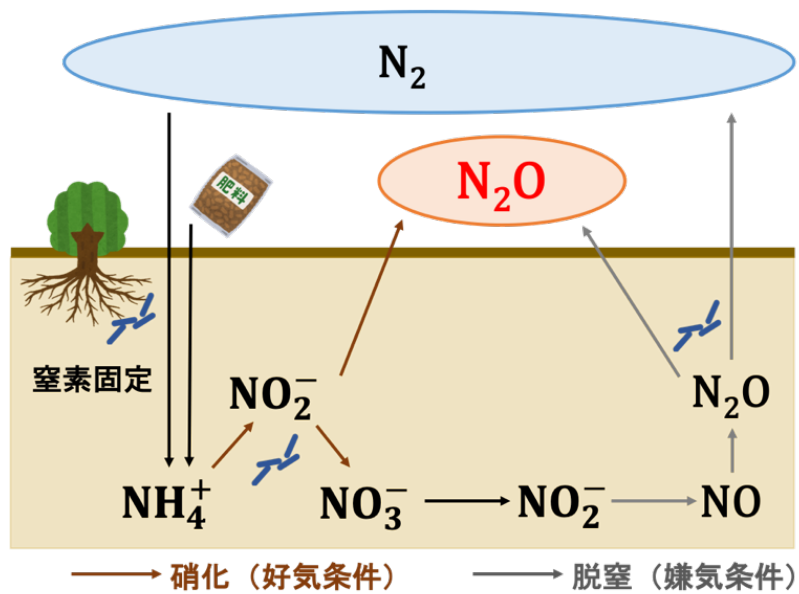


図 1.1 バクテリアによる N_2O 生成過程

好気条件で反応が進行する硝化、嫌気条件で反応が進行する脱窒の2つの過程で、主に N_2O が生成される。



図 1.2 ガス捕集用チャンバーの写真

クローズドチャンバー法において、土壌ガス捕集に用いられる。

第2章 土壌ガス分析に用いられる 測定手法・測定装置

本章では本研究に関する装置、分析手法について説明する。

2.1 質量分析 (Mass Spectrometry: MS)

質量分析とは物質をイオン化し、電磁気力を用いてイオンを分離し、イオンの質量電荷比 (m/z) とその強度を測定する手法である。その結果、縦軸を信号強度、横軸を m/z のマススペクトルを得ることができる (図 2.1.1)。質量分析装置はイオン源、質量分離部、検出器から構成される。図 2.1.2 に質量分析装置の概略図を示す。

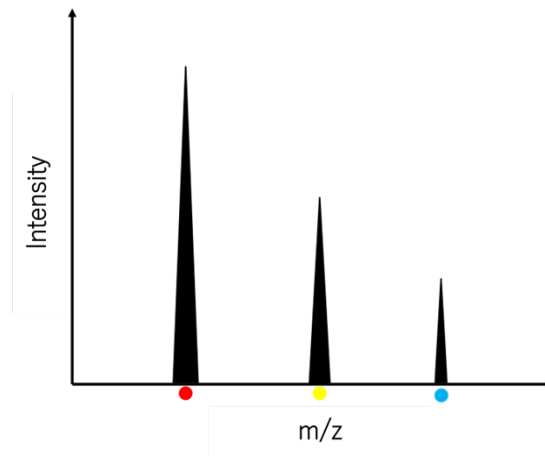


図 2.1.1 マススペクトル

縦軸が検出されるイオンの信号強度、横軸がイオンの質量を価数で割った質量電荷比。

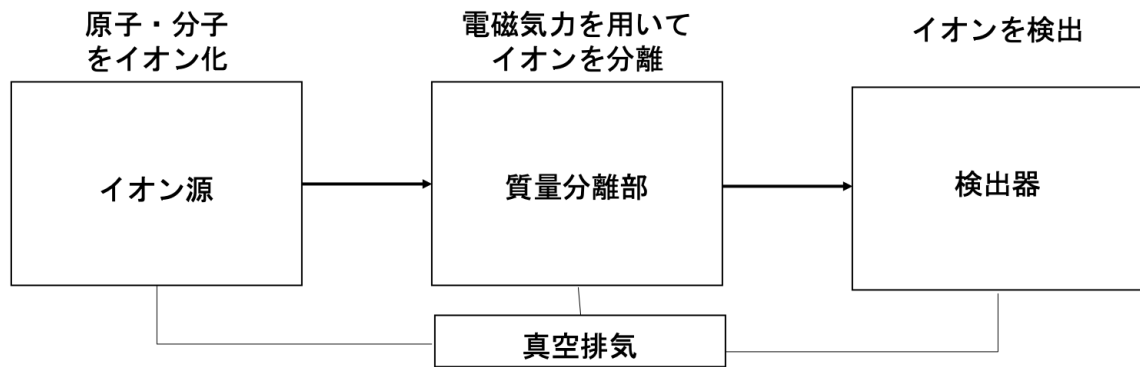


図 2.1.2 質量分析装置の概略図

イオン源、質量分離部、検出器から構成される。

2.2 飛行時間型質量分析計

飛行時間型質量分析計とは、イオンに加速電圧をかけ、ある距離を飛行させたイオンの飛行時間から質量電荷比を求める質量分析計のことである。以下に飛行時間型質量分析計の原理を示す。イオン源でイオン化された質量 m 、価数 z のイオンは電圧 V で加速される。

エネルギー保存則から加速された後のイオンの速度 v は

$$v = \sqrt{\frac{2zeV}{m}} \quad (2.1)$$

と表すことができる。ある距離 L を飛行した時イオンの飛行時間 t は

$$t = L\sqrt{\frac{m}{2zeV}} \quad (2.2)$$

と表すことができる。 e は素電荷である。(2.2)式より t は質量電荷比 m/z に依存していることがわかる。

飛行時間質量分析計の質量分解能 R は

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (2.3)$$

で表すことができる。質量分解能とはどれだけ質量の近いイオンを分離できるかを示す。ここで Δt は飛行時間スペクトルのピーク半値幅をとる。(2.3)式から質量分解能 R を大きくするには Δt を小さくするか、 t を大きくする必要がある。 Δt を小さくするには同じ m/z を持つイオンの飛行時間のずれを小さくする必要がある。また、飛行時間 t を大きくするためには、飛行距離 L を長くするか、電圧 V を小さくする必要がある。

る。しかし、 L を長く取ると装置が大型化する、電圧 V を小さくするとイオンの検出効果の低下に繋がるという問題点がある。

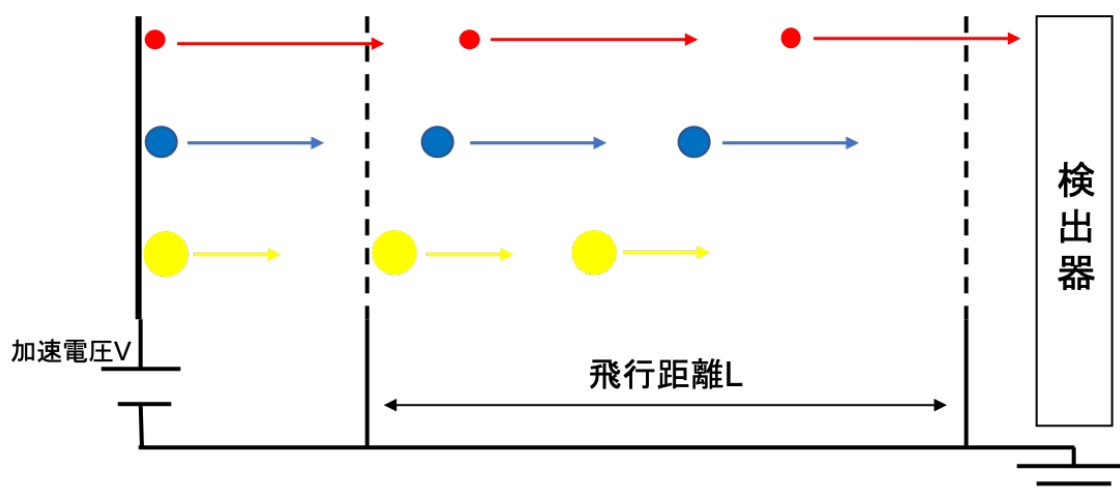


図 2.2.1 飛行時間型質量分析計の模式図

加速されたイオンの検出器への飛行時間はイオンの m/z の値によって異なり、その差によってイオンを分離する。

2.3 小型マルチターン飛行時間型質量分析計 (MULTUM)

一般に飛行時間型質量分析計において、質量分解能を高めるために飛行距離を伸ばすと、装置が大型化してしまう。当研究室では同一軌道を複数回周回させることで、飛行距離を伸ばし、装置を大型化することなく高い質量分解能を達成することが可能なマルチターン飛行時間型質量分析計 (MULTUM) を開発した[9]。一般的に同一空間を複数回周回させると、飛行距離は長くなるが、イオンを周回させるにつれて同一イオンの空間的、時間的広がりが大きくなってしまう。MULTUM ではイオン光学系の構成要素 (電場、 Q レンズ等) を対称に配置することで、完全時間収束、完全空間収束を満すように設計しており[10]、複数回周回によるイオン透過率の低下、質量分解能の低下を防いでいる。MULTUM は 4 つの扇形電極、入射、射出用の扇形電極から構成される。図 2.3.1 に MULTUM の写真を示す。

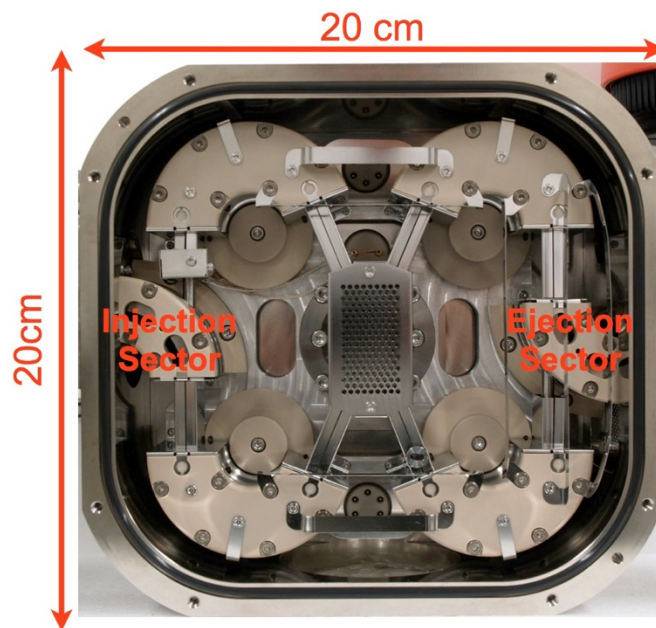


図 2.3.1 MULTUM

マルチターン飛行時間型質量分析計の内部の構造。周回部を構成する4つの扇形電極と、入射用（Injection Sector）、射出用（Ejection Sector）の扇形電極から構成される

MULTUM は半周モードと周回モードでの測定が可能である（図 2.3.2、2.3.3）。半周モードではイオン源でイオン化されたイオンが入射用扇形電極を通り、イオンが MULTUM の軌道を半周したところで出射用扇形電極を通り検出される。半周モードは低質量分解能であるがイオンの透過率は高いため高感度での測定が可能である。一方で、周回モードではイオンが MULTUM の軌道を希望の周回数周回したところで検出される。周回モードではイオンの飛行距離が伸びることで、イオンの透過率は低下するが、高質量分解能での測定が可能である [7]。

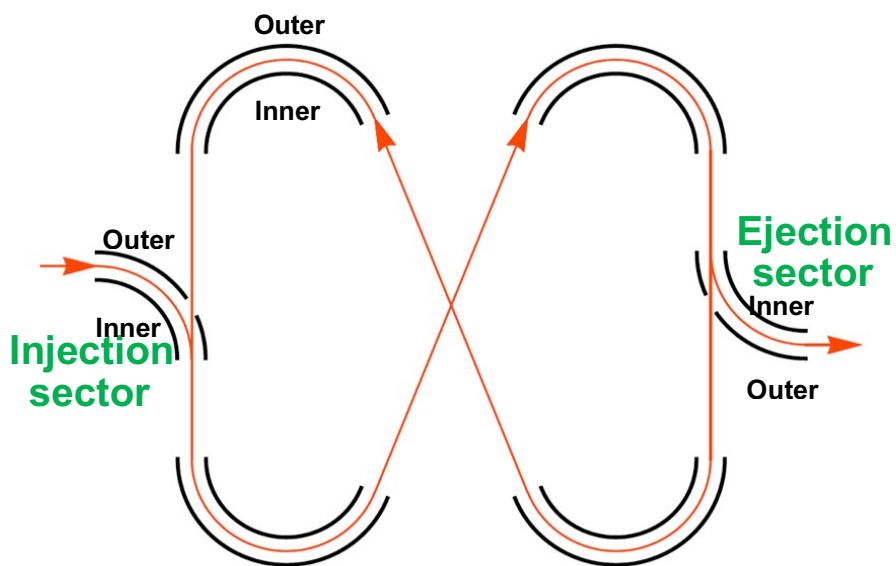


図 2.3.2 MULTUM の模式図

入射電極から射出されたイオンを八の字型の同一軌道を複数回周回させ、イオンの飛行距離を稼ぐ。希望の周回数周回したところで、射出電極からイオンを検出器へ射出する。

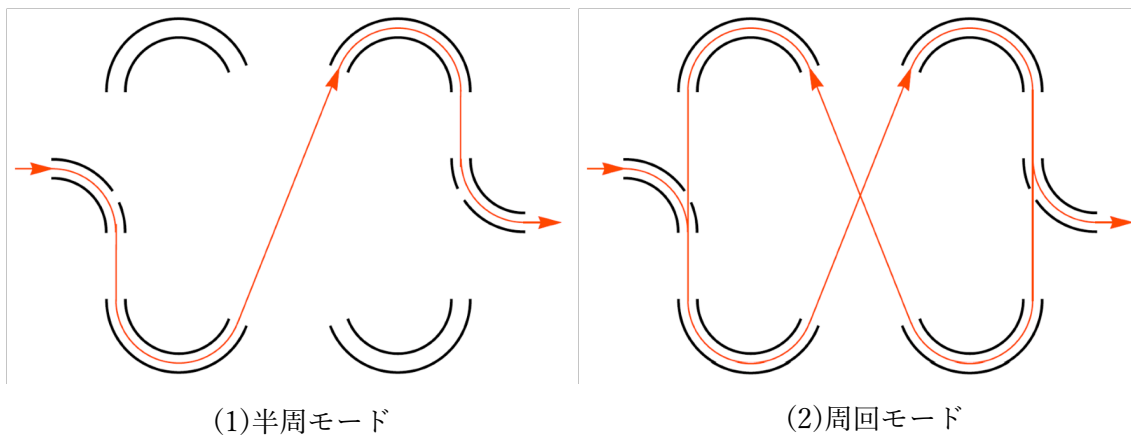


図 2.3.3 MULTUM の測定モード

(1)半周モードを用いることで高感度での測定 (2)周回モードでは高質量分解能での測定が可能

2.4 ガスクロマトグラフィー (gas chromatography : GC)

ガスクロマトグラフィーとは、カラムと呼ばれる長い配管への吸着の仕方がガス種に応じて異なることを利用して、試料ガスを成分ごとに分離する手法のことである。ガスクロマトグラフ装置は、試料導入部、オープン、カラム、検出器、キャリアガス制御部から成る。キャリアガスにはヘリウム、水素、窒素といった化学的に不活性なものが用いられる。カラム内に導入された試料ガスは、カラムとの相互作用によって成分が分離され、キャリアガスと共に検出器に至る。その結果、縦軸を信号強度、横軸を保持時間（試料ガスをカラムに導入にしてから、検出器に到達するまでの時間）のクロマトグラムを得ることができる。図 2.4.1 に GC の基本構成、図 2.4.2 にクロマトグラムの概念図を示す。

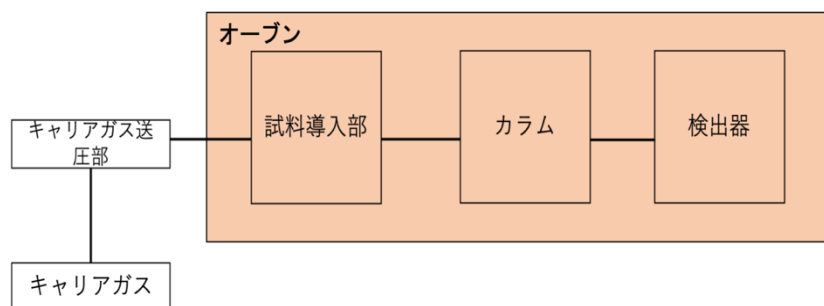


図 2.4.1 ガスクロマトグラフの概略図

ガスクロマトグラフに導入された試料ガスはキャリアガスによって運ばれながらカラムを進み、検出器に到達する。

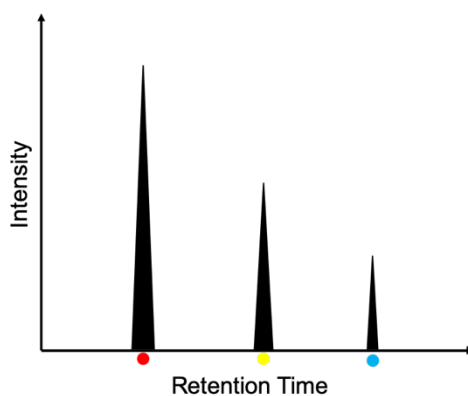


図 2.4.2 クロマトグラム

縦軸が試料ガス成分の強度、横軸が試料ガスを導入してから検出器に到達するまでの時間。

2.5 ガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/MS)

第1章で述べたガス種ごとに異なる検出器を用いる必要があるという問題点を解決するために、複数のガスを一つの装置で測定する手法として、GCの検出器として質量分析計を用いたガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/MS) が利用されている。

GC/MSを用いることで、特定の m/z ごとのクロマトグラム (マスクロマトグラム) を得ることが可能である。また、保持時間毎に区切ったマススペクトルを得ることも可能である。一般に質量分離部には四重極型、イオントラップ型の質量分析計が用いられる。図2.5に実際に一般的なGC/MSを用いて土壌ガスの分析を行った場合に得られるデータのイメージ図を示す。

土壌ガス分析において質量分析計のイオン源に直接試料ガスを導入するのではなく、GC/MSを用いるのは、質量分析計のみの分析では、大気中に大量に含まれる N_2 、 O_2 によって、 N_2O といった微小なガスのイオン化が抑制されてしまうからである。

四重極型やイオントラップ型の質量分析計を用いた場合の短所として、土壌ガスの分析では、質量分析計の質量分解能が低いと、質量の近いイオンをマススペクトル上で分離できず、試料ガス成分それぞれを定量するのが難しいことが挙げられる。また、これを避けるため、試料ガス成分をクロマトグラム上で完全に分離するには3~10分の測定時間を要する。土壌ガスを分析する場合、突破的なガスの濃度変化が発生する可能性があるため、より短時間で高頻度の測定を行うことが求められる。そのためには、試料ガス成分の保持時間を小さくする必要がある。一般に保持時間を短くするにはGCのカラムの長さを短くするか、キャリアガスの流量を多くして、キャリアガスの線速度を速くする、または、GCのオーブンを用いてカラムの温度を昇温する方法がある。カラムを短くした場合には、クロマトグラム上での各試料ガス成分のピークの分離度が悪くなるため、GCで試料ガス成分を完全に分離することは難しく、その先の質量分析計で分離する必要がある。キャリアガスの流量を増やして線速度を速くすることは、質量分析計のイオン源の真空度を悪くすることにつながり好ましくない。また、装置を現地に持ち出しての測定を行う場合、装置の可搬性を考慮するとGCオーブンを使用することは避けたい。

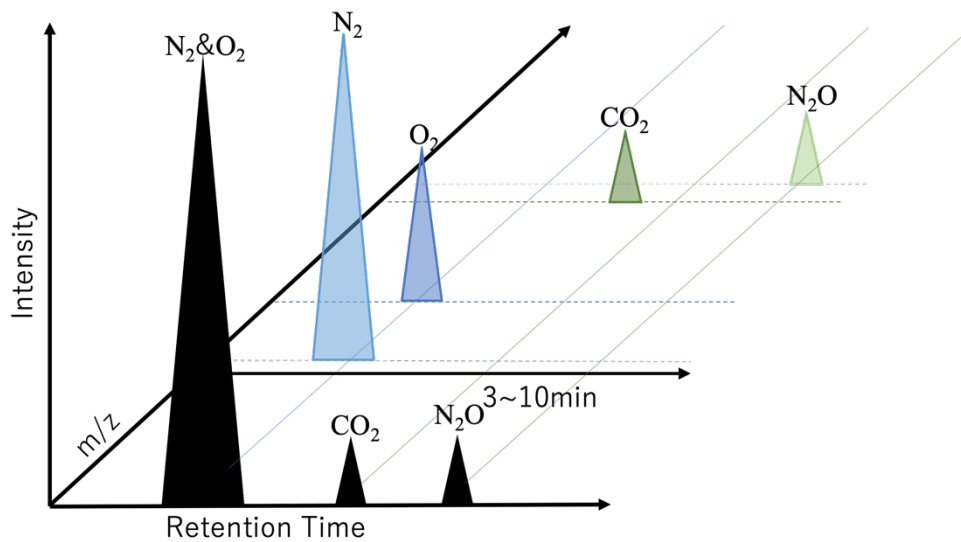


図 2.5.1 四重極型やイオントラップ型の質量分析計を用いた GC/MS によって得られるデータのイメージ図

縦軸が信号強度、横軸が保持時間、奥行き軸が m/z 。保持時間を固定することで、その時間に得られるマススペクトルを示す。土壌ガス分析において、整数質量が 44 で等しい CO_2 と N_2O の定量を行う場合、それらを GC で分離する必要があるため、1 回の測定に 3~10 分の時間を要する。

2.6 GC-MULTUM

GC-MULTUM は、検出器に高い質量分解能を有する小型マルチターン飛行時間型質量分析計 (MULTUM) を用いた分析装置である。

土壌ガスの分析を行う場合、GC-MULTUM を用いることで、GC で試料ガス成分を完全に分離する必要がなく、その先の MULTUM で試料ガス成分を完全に分離することが可能である。そのため、 CO_2 や N_2O といった微小なガスのイオン化を抑制する N_2 、 O_2 といった成分を GC で分離する必要があることに注意すれば、GC のカラムを短くして保持時間を短縮し、一回の測定時間を短くすることが可能である。

土壌ガスの分析において、整数質量が 44 で等しい CO_2 と N_2O を同時に測定する場合、質量分解能 8000 以上が必要である。

図に実際に土壌ガスを GC-MULTUM を用いて測定した場合に得られるデータのイメージ図を示す。GC-MULTUM を用いることで一回の分析にかかる時間を 1 分程度に短縮することが可能である。

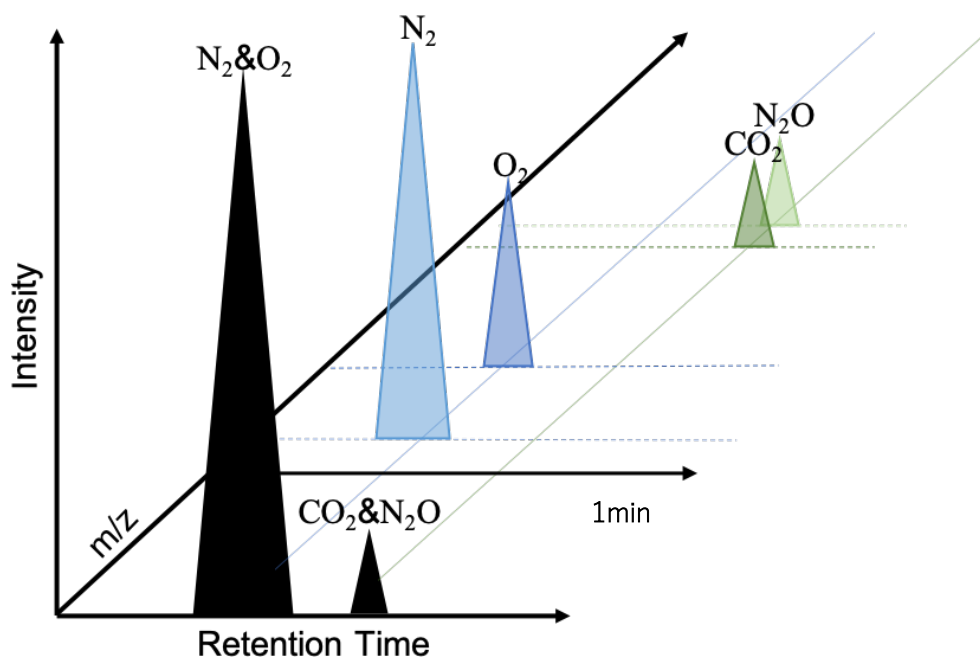


図 2.6.1 GC-MULTUM によって得られるデータのイメージ図

縦軸が信号強度、横軸が保持時間、奥行き軸が m/z 。保持時間を固定することで、その時間に得られるマススペクトルを示す。土壌ガス分析において、整数質量が 44 で等しい CO_2 と N_2O のピークを MULTUM で分離可能なため、1 回の測定時間を 1 分程度に短縮可能である。

2.7 ガスインジェクションユニット

GC-MULTUM に一定量の土壌ガスを導入するためのガスインジェクションユニット [8] について説明する。図 2.7.1、2.7.2 に概略図を示す。本システムは六方バルブ (SAV-VA-11-65、FLOM)、サンプルループ (50 μ l)、ポンプ (CM-15-12、榎本マイクロポンプ製作所)、ガスの経路となるテフロンチューブから構成される。

図 2.7.1 に示した状態では、ポンプによって吸引された土壌ガスがサンプルループを通る経路を循環している (操作①)。

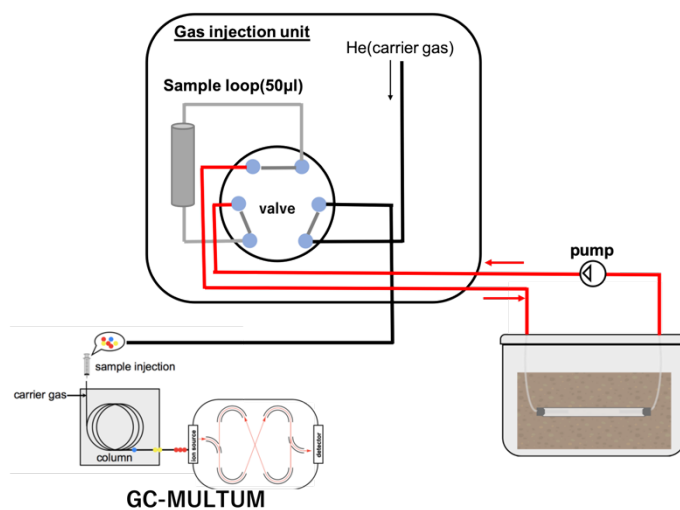


図 2.7.1 操作①

ポンプによって吸引された土壌ガスが赤い線で示した経路を通して、サンプルループにためられる。

図 2.7.1 の状態から、六法バルブが切り変わることによってガスの流路が変わり、図 2.7.2 の状態になる。この状態ではキャリアガスである He によってサンプルループ内に溜まった土壤ガスが流され、GC-MULTUM に送られて分析が行われる（操作②）。

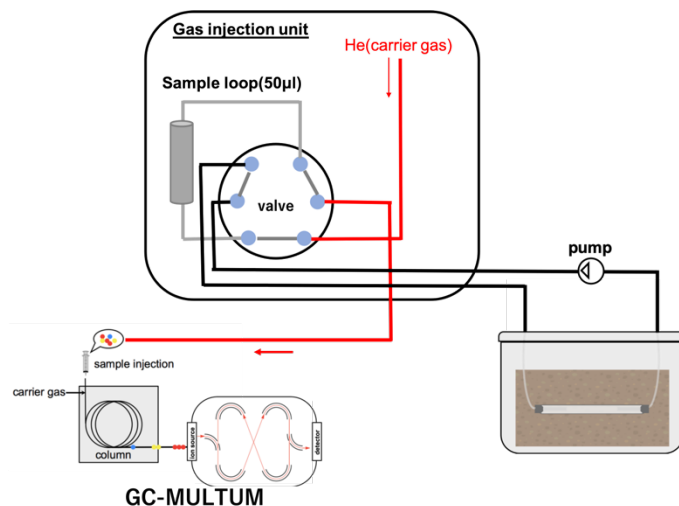


図 2.7.2 操作②

キャリアガスによって、操作①でサンプルループにたまったガスが赤い線で示した経路を通過して、GC-MULTUM に送られる。

上記の操作①（20 秒間）、操作②（60 秒間）を繰り返すことによって数分間隔でのガスの濃度変化を測定する。

第3章 開発したシステムを用いた土壌中の N₂O ガスの連続測定

3.1 ガスサンプリングシステム

先行研究[8]では土壌表面から排出されるガスをサンプリングする手法として、土壌表面にチャンバーを被せ、チャンバー内に排出されるガスを捕集し、チャンバー内のガスの濃度変化を測定してきた。この手法によって、土壌全体から排出されるガスの濃度変化を測定することができた。しかしながら、チャンバーを用いた手法では土壌全体から排出されるガスの濃度変化を測定していることになり、土壌中のどの位置でどのようにガスが発生しているかといった情報を得ることは困難である。

土壌中のガスを測定するための手法として、多孔質のパイプを用いて測定を試みた。土壌中にパイプを埋め、パイプ内に入ったガスをポンプで吸引し、2.7 節で説明したガスインジェクションユニットを用いてガスの濃度変化を測定した。多孔質パイプを用いる理由は、チューブを土壌中に埋めて直接ガスを吸引した場合、ガスだけではなく、土壌に含まれる水や土を吸引し、それらが測定装置内に入り込むことによって装置が故障することを防ぐためである。また、パイプを埋める位置によって土壌中の深さによるガスの発生状態の違いを捉えることができる。図 3.1 に実際に実験に用いた多孔質パイプの写真を示す。



図 3.1 多孔質パイプ

パイプの先にポンプと繋がったテフロンチューブを繋ぐことで、パイプ内に入ったガスをガスインジェクションユニットに送る。

3.2 CO₂ と N₂O の測定手法

質量分析計で整数質量が 44 で等しい CO₂ と N₂O を、マススペクトル上で分離するためには質量分解能 8000 以上が必要となる。そこで MULTUM の周回条件を 50 周にして、得られる N₂O のピークの強度が最適な値になるように MULTUM の測定条件の設定を行なった。表 3.2 に質量分析計と GC のパラメータを示す。得られた N₂O の質量分解能は 15000 に達した。

Injection centre voltage	1164 V
Ejection centre voltage	1180 V
Orbit centre voltage	1179 V
Gate centre voltage	500 V
<i>V_{matsuda}</i>	607 V
<i>V_{float}</i>	3465 V
<i>V_{push}</i>	921 V
<i>V_{einzel}</i>	3751 V
<i>V_{ion}</i>	30 V
APD	350 V
MCP-in	4000 V
MCP-out	700 V
Cycle condition	50 cycle

表 3.2.1 質量分析計のパラメータ

Length of column	13 m
Gas flow	3 cc/min
Column temperature	25 °C

表 3.2.2 GC のパラメータ

3.3 N₂O の検量線

N₂O の濃度を定量するために、ピーク面積値と濃度の関係（検量線）を得る必要がある。N₂O の検量線を作成するために 30ppmv の N₂O ガスをベースに N₂ ガスで希釈し、10ppmv、3 ppmv、0.3ppmv（大気レベル）のサンプルガスを作成した。ガスの希釈にはマスフローコントローラーを2つ使用し、マスフローメーターを用いてガスの流量を調節することで濃度を調節した。作成したサンプルそれぞれについて MULTUM を用いてマススペクトルを得て、そこから N₂O についてのピーク面積値を求めた。

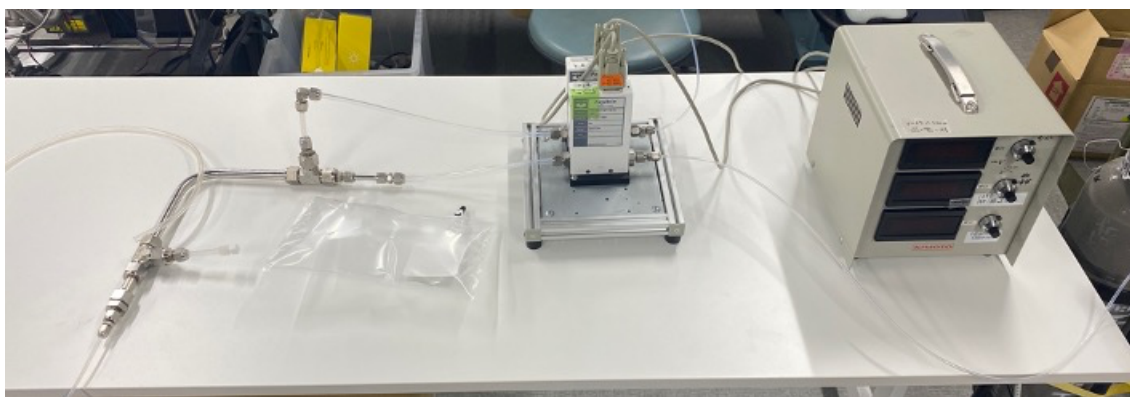


図 3.3 サンプル作成に用いた装置

2つのマスフローコントローラーを用いて、30ppmv の N₂O ガスを N₂ ガスで希釈し、希釈したガスは容量 1L のテドラーバッグに捕集した。

得られた各サンプルでのピーク面積値を表 3.3.1 に、検量線を図 3.3.2 に示す。検量線の決定係数 R²が 0.989 となっており、高い線形性が保たれている。

Concentration(ppmv)	Peak area
0.3	56
3	188
10	313
30	734

表 3.3.1 各濃度におけるピーク面積値

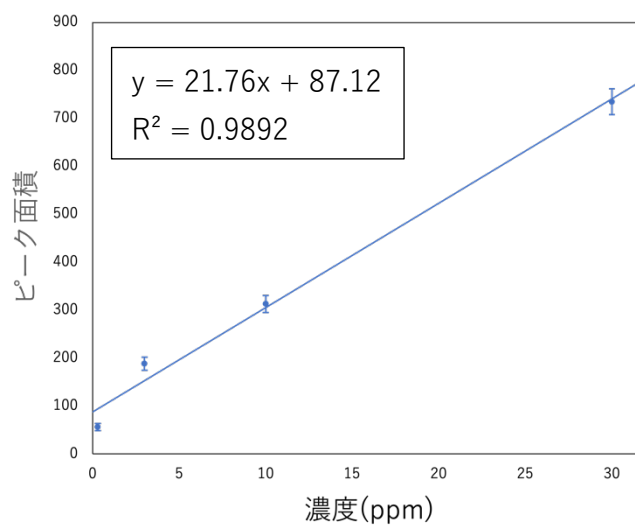


図 3.3.2 検量線

縦軸が N₂O のピーク面積値、横軸が N₂O の濃度 (ppmv)。

Injection centre voltage	1163 V
Ejection centre voltage	1170 V
Orbit centre voltage	1179 V
Gate centre voltage	500 V
<i>V_{matsuda}</i>	506 V
<i>V_{float}</i>	3436 V
<i>V_{push}</i>	910 V
<i>V_{einzel}</i>	3390 V
<i>V_{ion}</i>	30 V
APD	350 V
MCP-in	4000 V
MCP-out	700 V
Cycle condition	50 cycle

表 3.3.3 質量分析計のパラメータ

3.4 N₂O の濃度測定

表 3.2.1、3.2.1 の条件で得られた、一回の土壌ガスの分析で得られるクロマトグラムを図 3.4.1 に示す。保持時間 38s から 42s の間に検出されているのが CO₂ で、保持時間 48s から 51s の間に検出されているのが N₂O である。上記の GC の条件ではクロマトグラム上の CO₂ と N₂O のピークが完全に分離されている。

図 3.4.1 のクロマトグラムから保持時間 48s から 51s の間積算したマススペクトル図 3.4.2 に示す。前節で示したように、図のマススペクトルの内、N₂O のピーク面積 (m/z 43.995 ~ m/z 44.005) が一回の測定で得られる N₂O の濃度に比例する。

大気中に微量しか含まれない N₂O (300ppbv 程度) を測定する方法としてカウンティング法を用いた[11]。カウンティング法とは微量のイオンを測定する方法で、検出器から得られた信号をそのまま読み取るのではなく、Time-to-Digital Converter を用いて一定以上のレベルの信号が来た場合を 1 イベントとし、その飛行時間におけるイベント数をカウントしていく方法である。

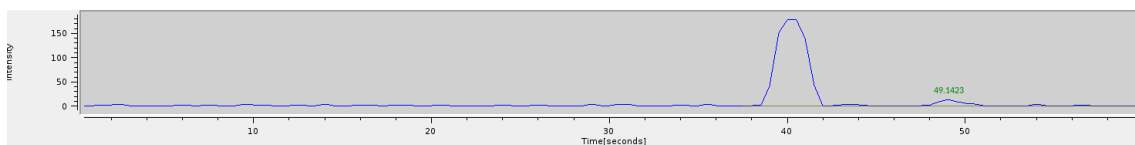


図 3.4.1 土壌ガス分析で得られるクロマトグラム

縦軸が信号強度、横軸が保持時間。

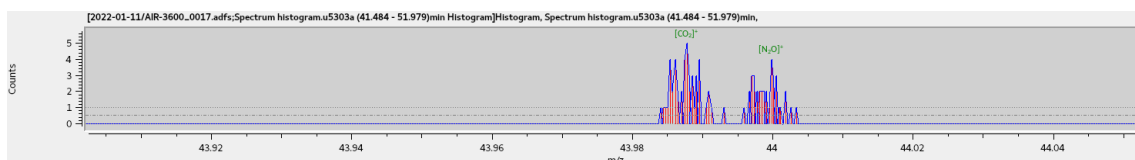


図 3.4.2 クロマトグラム上の保持時間 48s から 51s で積算したマススペクトル
縦軸が信号強度、横軸が m/z 。左のピークが CO₂、右のピークが N₂O。

3.5 土壌中 N₂O ガスの連続測定

上述のガスサンプリングシステムを用いて、実際に土壌中の N₂O ガスの濃度変化の測定を行った。

3.6 実験方法

衣装ケース（36L）に窒素肥料を含む培養土（21L）を入れ、そこから 10cm ほど深さに、長さ 35cm、内径 1.5cm の多孔質パイプ（ポーラスパイプ、カクダイ）を埋め、パイプ内のガスを 2.7 節で述べたガスインジェクションユニットを用いて、80 秒に一回の間隔で N₂O の濃度を連続測定した。

開発した測定システムの性能評価を行うため、以下の①から④の位置にパイプを設置して測定を行なった。

- ① 土壌表面（30 分間）
- ② 乾燥した土壌中（40 分間）
- ③ 土壌表面（30 分間）
- ④ 水を添加した土壌中（40 分間）

④では、パイプを土壌に埋めた状態で水を大量に添加すると、多孔質パイプの穴に水が入り込みパイプ内へのガスの通気が悪くなってしまうため、あらかじめ土壌に水を添加してかき混ぜ、その後、パイプを埋めた。



図 3.6 実際の測定の写真

②の分析において乾燥した土壌中にパイプを埋めての測定の様子。

3.7 実験結果

図 3.7 に測定で得られた土壌中の N_2O の濃度変化を示す。一回の測定で得られる N_2O のピーク面積を一点としてプロットした。得られたピーク面積は濃度が既知のガスを用いて濃度 (ppbv) への変換を行なった。

図からパイプを土壌表面においているときにはパイプ内の N_2O の濃度は大気レベルの約 300ppbv で安定していることがわかる (①)。

パイプを土壌中に埋めると約 300ppbv であった N_2O が増加していき、20 分後に、約 1500ppbv の一定値を示した (②)。この結果からパイプを埋めてから、パイプ内のガスが土壌ガスに完全に置換されるまでに 20 分程度時間を要すると考えられる。

再びパイプを土壌表面に戻すと、20 分ほど時間を要してパイプ内の N_2O の濃度が約 300ppbv まで戻った (③)。この結果からも、やはりパイプ内のガスが完全に置換されるまでには 20 分程度時間を要すると考えられる。

さらに、土壌に水を添加した場合には、水を添加しなかった場合に比べて、同じ時間経過した後で N_2O の濃度が約 2 倍の値を示した (④)。この結果から、土壌中の細菌による脱窒反応の変化を捉えることに成功したと考えられる。

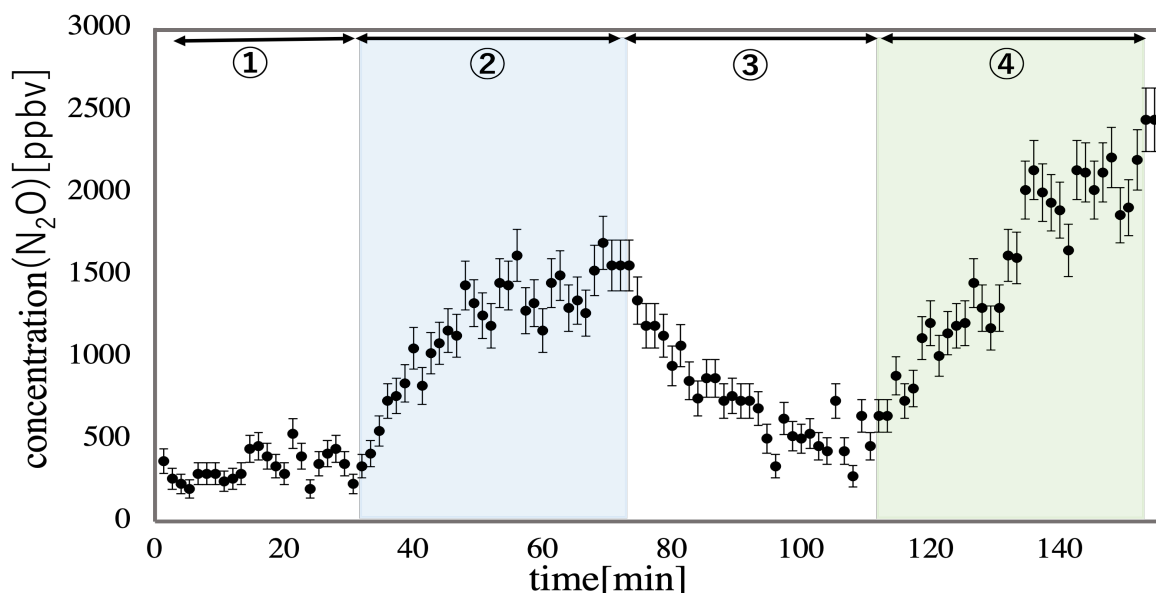


図 3.7 N_2O の濃度変化

縦軸が N_2O の濃度 (ppmv)、横軸が測定を開始してから経過した時間。①から④はそれぞれ、土壌表面、乾燥した土壌中、土壌表面、水を添加した土壌中における測定結果を示す。

第4章 まとめと今後の課題

先行研究でガスクロマトグラフィーと小型で高質量分解能達成可能なマルチターン飛行時間型質量分析計を組み合わせた GC-MULTUM を用いて、土壌表面から発生するガスの濃度変化を測定した。

本研究では、土壌中におけるガスの発生状態の違いを捉えることを目的として、土壌中において発生するガスの連続測定を可能にするためのシステムの開発とそのシステムを用いて実際に N_2O ガスの連続測定を行なった。

今回、土壌中のガスを測定する手法として多孔質のパイプを用いて測定を行なったが、この方法ではパイプ内のガスが完全に置換され、 N_2O の濃度がわかるまでに 20 分程度のラグがあることがわかった。ガスの突発的な濃度変化を捉えるためには、このラグを小さくしてより高頻度での測定を行う必要がある。今後の課題としてパイプの条件を見直して、上記の問題を解決する必要がある。また、今回 N_2O のみの濃度変化を測定したが、今後は土壌中において発生する N_2 、 O_2 、 CO_2 等のガスを測定することで、それらの定量的な相関を得たいと考えている。

参考文献

- [1] IPCC (intergovernmental Panel on climate Change), *Climate Change 2001: The Scientific Basis.*, Cambridge University Press, Cambridge, 2001
- [2] A. R. Ravishankara, J. S. Daniel, R. W. Portmann, *Science*, **326**, 123, 2009
- [3] Y. Toma, R. Hatano, *Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition*, **53**, 198, 2007
- [4] K. Kusa, T. Sawamoto, R. Hatano, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **63**, 239, 2002
- [5] H. Akiyama, H. Tsuruta, T. Watanabe, *Chemosphere-Global Change Science*, **2**, 313, 2000
- [6] P. Ineson, P. A. Coward, U. A. Hartwig, *Plant and Soil*, **198**, 89, 1998
- [7] S. Shimma, H. Nagao, J. Aoki, K. Takahashi, S. Miki and M. Toyoda, *Analytical Chemistry*, **82**, 8456, 2010
- [8] N. Nakayama, Y. Toma, Y. Iwai, H. Furutani, T. Hondo, R. Hatano, and M. Toyoda, *Atmospheric Measurement Techniques*, **13**, 6657, 2020
- [9] M. Toyoda, *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, **62**, 87, 2012
- [10] M. Ishihara, M. Toyoda, T. Matsuo, *International Journal of Mass Spectrometry*, **197**, 179, 2000
- [11] K. R. Jensen, T. Hondo, H. Sumino, M. Toyoda, *Analytical Chemistry*, **89**, 7535, 2017

謝辞

本研究を行うにあたって、多くの方々から多大なる支援、ご指導をいただきました。心より感謝致します。指導教員の豊田岐聡先生には本研究テーマを与えていただき、質量分析の基礎から論文執筆に至るまで懇切丁寧にご指導をいただきました。大塚洋一先生、河井洋輔先生には質量分析装置の扱い方から実験結果、研究方針に関して助言をいただきました。中山典子先生、本堂敏信博士には土壌ガスの測定方法、測定装置の扱い方についてご指導いただきました。

また、北海道大学農学部の当真要先生には土壌学に関する知識や実験方法の提案をしていただきました。深く感謝致します。

最後に、毎日のように研究生活を支えていただいた豊田研究室の皆様には深く感謝致します。