修　士　論　文

論文題名

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

令和　6 年　1 月 30 日

専攻名　　物理学専攻

氏　名　　鈴木　舜也

大阪大学大学院理学研究科

目次

第 1 章　はじめに 3

1.1 研究背景 3

1.2 クローズドチャンバーを用いた従来の土壌ガス分析 5

1.3 マルチターン飛行時間型質量分析計を用いた土壌ガス分析 7

1.4 GC-MULTUM を用いた土壌ガス分析 8

第 2 章　測定装置・測定手法 9

2.1 質量分析 9

2.2 飛行時間型質量分析計 10

2.3 マルチターン飛行時間型質量分析計 12

2.4 EI イオン源 16

2.5 MCP・MIGHTION 18

2.6 ガスクロマトグラフィー 20

2.7 GC/MS 21

2.8 GC-MULTUM 24

第 3 章　ガスサンプリングシステム 25

3.1 ガスインジェクションユニット 25

3.2 最適なサンプルループ容量の検討 28

3.3 ガスサンプリングパイプ 32

3.3.1 多孔質パイプ 32

3.3.2 多孔質パイプを含めた測定系全体の時間応答性 33

3.3.2 タイベック®を用いたパイプ 36

3.3.4 タイベック®を用いたパイプを含めた測定系全体の時間応答性 37

第 4 章　多成分ガスの測定手法 40

4.1 先行研究での多成分ガス測定手法 40

4.2 イオンカウンティング法 41

4.3 本研究での多成分ガス測定手法 42

4.3.1 CO_2 と N_2O の測定 42

4.3.2 CH_4 の測定 45

4.3.3 CO_2、N_2O、CH_4 の同時測定 46

第 5 章　オンサイト測定に向けた性能評価 47

5.1 時間の連続測定に伴うピーク面積値・飛行時間の変動 47

5.2 長時間測定における最適な標準ガス導入タイミングの検討 50

5.3 電圧による飛行時間の変化 54

5.4 室温の変化による電圧値の変動 56

第 6 章　土壌中ガスの連続測定 61

6.1 検量線 61

6.2 オンサイトを模擬した環境下における土壌中ガス長時間測定 66

第 7 章　まとめと今後の課題 72

第 1 章　はじめに

1.1 研究背景

土壌中では、窒素（N_2）、酸素（O_2）、メタン（CH_4）、二酸化炭素（CO_2）、亜酸化窒素（N_2O）といった様々なガスが生成、消費される[1]。これらの土壌ガスを測定することで、その土壌の状態を知ることができる。具体的には、N_2O の発生量から農業における「肥料のまきすぎ」といった情報を得ることができる。また、CO_2、N_2O、CH_4 は温室効果ガスであり、気候変動に関する政府間パネル（IPCC: Intergovernmental Panei on Climate Change）によると、CO_2 の温室効果に比べて、CH_4 の温室効果は 19 倍、N_2O の温室効果は 298 倍あるといわれており[2]、またオゾン層破壊の原因ともなっている[3]。そのため、それらの発生を抑制することは環境保全につながる。

N_2O、CO_2、CH_4 は図 1.1 に示す経路で生成される。

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[4]。図 1.2 に窒素の循環の経路を示す。硝化は好気条件下（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[5]。N_2O はこの過程で生成される NH_2OH の不完全な酸化によって生成されると言われている[6]。脱窒は嫌気条件下（土壌に酸素が少ない状態）で反応が進行する[7]。脱窒過程における中間生成物として N_2O が生成される。

一方、土壌から排出される CO_2 は、「植物の根や根茎などによる呼吸」、「土壌中の動物、バクテリアによる土壌中有機物の分解」という 2 つのプロセスによって生成される[8]。この動物、バクテリアによる有機物の分解は従属栄養呼吸と呼ばれる。この有機物分解は好気条件下で反応が進行する。

CH_4 は、水田のような土壌が嫌気的な条件下において、メタン生成菌の活動によって、有機物分解が行われ、その最終生成物として生成される[9]。

これら土壌ガスの生成量、消費量は、肥料の投与量や環境要因（土壌温度、水分、pH、降雨量等）に影響される。土壌の状態や環境要因は数分から数時間以内に変化していくため、土壌ガスの濃度もそれらに合わせて変動していくと予想される。そのため、高い時間分解能で複数の土壌ガス成分を測定することが、ガス生成のプロセスを理解し、土壌の状態を知る上で有効であると考えられる。

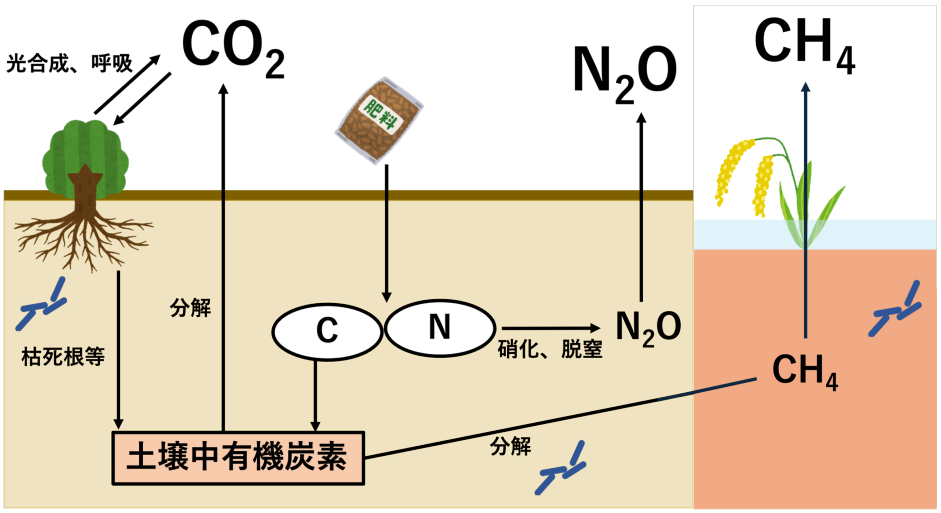

図 1.1: 農地で発生する土壌ガスの生成経路

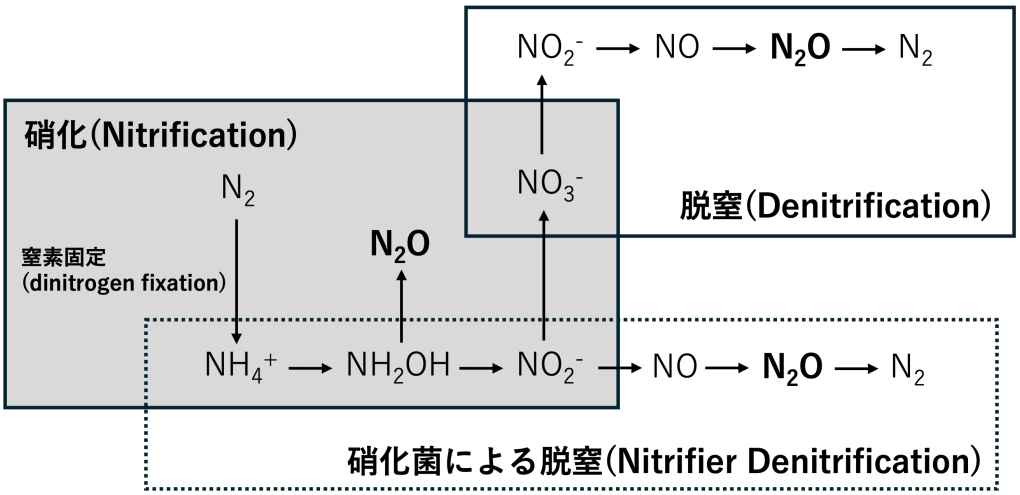

図 1.2: 窒素の循環の経路

1.2 クローズドチャンバーを用いた従来の土壌ガス分析

土壌から発生するガスの測定には、従来、クローズドチャンバー法が用いられてきた[10]。クローズドチャンバー法とは、図 1.3 に示すようなチャンバーを土壌の上に被せ、チャンバー内における対象物質の濃度が増加する速度からフラックス（土壌表面から大気への拡散によるガス放出速度）を算出する方法である。フラックスは、チャンバー内のガスを数十分間隔で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で分析し、得られたガス濃度のデータから求める。CO_2 に関しては、チャンバー内に赤外線ガス分析計を取り付け、フラックスを求める手法[8]や渦相関法により 1 秒に 10 回の頻度でガス濃度を測定し、15 分から 30 分に 1 回フラックスを求める手法が用いられている[11]。フラックスの測定頻度は、測定の目的に合わせて決定する（1 日ごとに 1 回、1 週間ごとに 1 回など。

クローズドチャンバー法を用いることによって、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[12]。しかし、この手法にはいくつかの問題点が存在する。

まず一点目に、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、ガスが変質したり、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[13]。

二つ目に、GC を用いて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という点である[14] [15]。具体的には、N_2、O_2、CO_2 の分析には熱伝導検出器（TCD: thermal conductivity detector）、N_2O の分析には電子捕獲検出器（ECD: electron captured detector）、CH_4 の分析には水素炎検出器（FID: flame ionization detector）が用いられている。そのため、GC を用いた単一のシステムで複数の土壌ガス成分を測定した先行研究では、ガス種に合わせた異なる複数のカラム、キャリアガス、検出器を組み込んだ複雑なシステムを構築し、測定を行っていた[16]。

三つ目の問題点は、高頻度（数分間隔程度）でガス濃度を測定することが難しいため、突発的なフラックスの変化を捉えきれず、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という点である。

よって上記の問題点を解決するために、以下を実現可能な測定装置が求められる。

・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可能
・一つの装置で複数種のガスを同時に測定することができ、それらの相関を得ることが可能
・長期間にわたり、高頻度でガスの濃度変化を測定することが可能

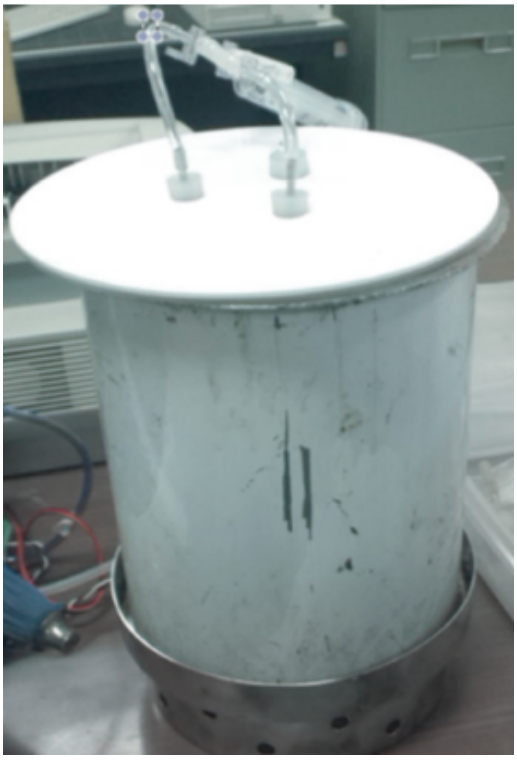

図 1.3: ガス捕集用チャンバー

1.3 マルチターン飛行時間型質量分析計を用いた土壌ガス分析

1.2 節で挙げたクローズドチャンバーと GC を用いた手法では、複数のガス種を同時に測定することが難しいという問題点があった。この問題点を解決する方法として、ガスクロマトグラフの検出器として質量分析計を用いた GC/MS（gas chromatography/mass spectrometry）が挙げられる。

当研究室では質量分析計に小型・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（MULTUM）[17]を用いた GC-MULTUM の開発をおこなってきた[18]。MULTUM を用いる利点は以下の通りである。

第一には、測定装置が小型であることである。デスクトップ PC ほどのサイズであるため、装置を外に持ち出して現地（オンサイト）での測定を行うことが可能である。

第二には、高い質量分解能を有していることである。一般的に GC/MS に用いられる四重極質量分析計では、質量分解能が低いため、整数質量が 44 で等しい $^{12}C^{16}O_2$ や $^{14}N_2{}^{16}O$、16 で等しい ^{16}O や $^{12}C^{1}H_4$ を区別して測定することが困難である。そのため、GC で各ガス成分を完全に分離する必要がある。一方、MULTUM の場合にはそれらを質量で分離することが可能であるため、GC で完全に分離する必要がなくなる。そのため、1 回の測定時間を短縮し、より高頻度で測定を行うことが可能になる。

先行研究ではクローズドチャンバーと GC-MULTUM を組み合わせた測定装置を愛媛大学農学部附属農場に持ち出して、1、2 週間にわたる土壌ガス連続測定を行っている[19]。この測定では土壌表面にチャンバーを被せ、2.5 分ごとに 1 回チャンバー内のガス濃度を測定した。チャンバーは 1 時間のサイクルで、閉じた状態（20 分間）、開いた状態（40 分間）を繰り返しており、閉じている間のガス濃度の変化から 1 時間に 1 回フラックスを求めた。この測定では、降雨時に突発的な N_2O フラックスの増加を捉えることができた。一方で、CO_2 のフラックスについては明らかな増加は見られなかったが、土壌温度に合わせて日間変動していた。

このように土壌ガス生成のプロセス、その反応時間を理解する上で、複数のガス種について、高頻度での濃度測定、フラックスの測定が可能である GC-MULTUM が有用であることが先行研究から示された。

1.4 本研究の目的

前節では、クローズドチャンバーと GC-MULTUM を組み合わせた長時間にわたる高頻度でのガス濃度測定とフラックス測定について説明した。これにより、降雨時の突発的な N_2O フラックスの増加、N_2O と CO_2 のガス濃度の増減の仕方に違いがあることがわかった。しかし、この手法で測定される土壌ガス濃度は、土壌表面から排出されるガスをチャンバー内に捕集し測定していることになるため、土壌中のどの位置で、どのようなガスの濃度変化が起こっているかといった詳細な情報を得ることは困難である。

そこで、本研究では土壌深さによるガス濃度変化の違いを捉えることを目的として、ガスサンプリングシステムの改良を行い、土壌中の 2 点におけるガスの濃度を測定するシステムを開発した。

これにより、深さによる土壌の状態の違い（地下水の有無や土壌成分の違い）を捉えることができると考えられる。土壌中に大量の N_2O を放出するような地点があれば、その位置では大量に地下水を含む層が存在し、土壌が嫌気状態になることで、バクテリアによる脱窒反応が進行しているといったことを推測することができる。

本論文では、第 2 章では本研究で用いる測定手法・測定装置について説明する。第 3 章では開発したガスサンプリングシステムについて説明する。第 4 章では GC-MULTUM を用いた複数ガスの同時測定手法について説明する。第 5 章ではオンサイト測定に向けた測定装置の性能評価と最適な濃度補正用標準ガスの導入タイミングについて説明する。第 6 章では実際に土壌中から発生するガスを連続測定した結果を報告する。第 7 章ではまとめと今後の課題を述べる。

第 2 章　測定装置・測定手法

本章では土壌ガス分析に用いられる測定装置、測定手法について説明する。

2.1 質量分析（MS: mass spectrometry）

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することで、それらの質量電荷比とその強度を測定する手法である。その結果、図 2.1 に示す縦軸信号強度、横軸 m/z（イオンの質量を統一原子質量単位で割って得られた無次元量をさらにイオンの電荷数の絶対値で割って得られた無次元量）のマススペクトルを得ることができる。質量分析装置はイオン源、質量分離部、検出器、真空排気系から構成される。図 2.2 に質量分析装置の概略図を示す。

質量分析は、他の分析手法に比べて 1 度の測定に必要なサンプル量が微量ですみ、また、 1 つの分析装置で同時に多成分のガスを測定できるという利点がある。近年ではその利点を活かし、環境分析の分野でも利用されている。

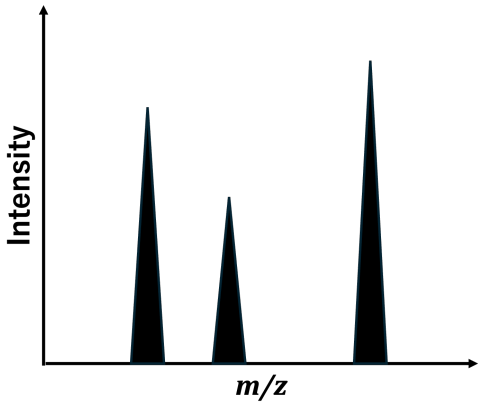

図 2.1: マススペクトルの概念図

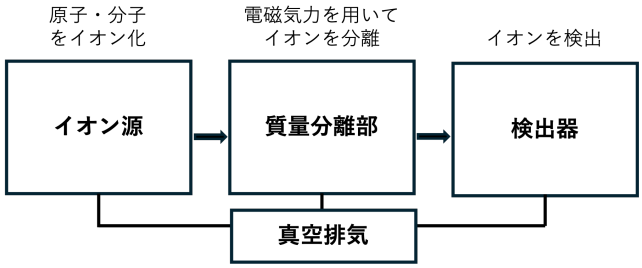

図 2.2: 質量分析装置の概略図

2.2 飛行時間型質量分析計

飛行時間型質量分析計とは、図 2.3 のように、イオンを電場で加速し、ある一定距離を飛行させた際に得られる飛行時間から、m/z を求める質量分析計のことである。飛行時間型質量分析計の特徴には以下の通りである[20]。

・原理上測定できる質量に制限がない。

・ミリ秒程度の時間内に全質量範囲のマススペクトルが得られる。

・イオンの透過率が高く、生成したイオンをほとんど検出できる。

以下に飛行時間型質量分析計の原理を示す。イオンの質量を m、価数を z、加速電圧を V、飛行距離 L とする。イオンの速度を vとすると、エネルギー保存則は

$$zeV = \frac{1}{2}mv^2 \tag{2.1}$$

と表すことができる（イオンの初期速度は 0 とする）。eは素電荷である。この式から加速された後のイオンの速度 vは

$$v = \sqrt{\frac{2zeV}{m}} \tag{2.2}$$

である。よって、検出器に到達するまでの飛行時間 tは

$$t = L\sqrt{\frac{m}{2zeV}} \tag{2.3}$$

となる。(2.3) 式より得られた飛行時間 t から m/z を求めることができる。

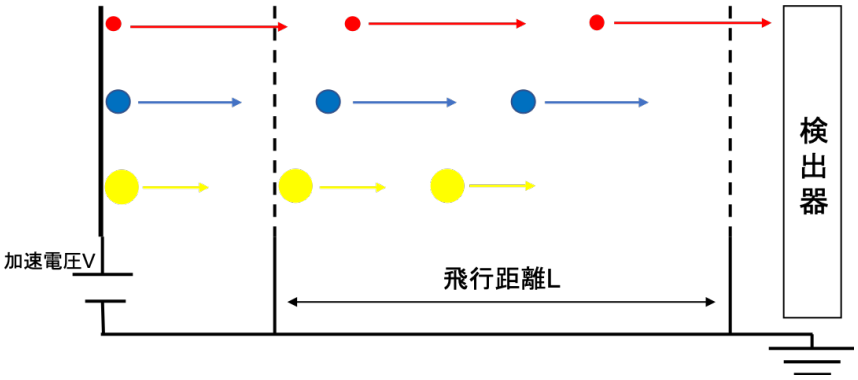

図 2.3: 飛行時間型質量分析計の模式図

質量分解能は、マススペクトル上の隣接したピークの分離状態を評価するための指標であり、その値が大きいほど質量の近いイオンを分離することができる。飛行時間型質量分析計の質量分解能 R は

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \tag{2.4}$$

で表すことができる。ここでΔt は飛行時間スペクトルのピーク半値幅である。(2.4)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イオンの飛行時間のずれを小さくする必要がある。それにはリフレクトロン[21]や後述する二段加速法[22]などが用いられる。また、飛行時間 t を大きくするためには、飛行距離 L を長くとるか、電圧 V を小さくする必要がある。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率の低下に繋がるという問題点がある。

2.3 小型マルチターン飛行時間型質量分析計

飛行時間型質量分析計では、質量分解能を高めるために飛行距離を伸ばした場合、装置が大型化してしまうという問題点がある。そこで、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[23]。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イオンビームが発散してイオン透過率が低下してしまう。また、収差が増大し、イオンが拡がってしまうため、かえって質量分解能が低下してしまうといった問題点が考えられる。これらの問題点を解決するにはイオン光学系が完全時間収束、完全空間収束を満たされなければならない 。つまり、イオンが周回する前と後で全く同じ状態であることが要求される。

当研究室では、完全収束条件を満たすイオン光学系をトランスファーマトリックス法[24], [25]を用いて見出した。トランスファーマトリックス法とは、任意のイオン軌道をイオン光学系の光軸からのずれで表し、扇形場などへの入射前と出射後の軌道を一次変換で表す手法である。図 2.4 のように、任意の自由空間と扇形場が組み合わさったイオン光学系を考える。質量m_0、エネルギーU_0のイオンが通る中心軌道を光軸と呼び、任意の軌道を飛行するイオンの質量を$m_0(1+\gamma)$、エネルギーを$U_0(1+\delta)$と表すとする。この時の任意のイオン軌道を位置ベクトル（$x,\ \alpha, y,\ \beta,\ \gamma,\ \delta, l$）で表す。$x,\ \alpha$は光軸に対して水平方向の位置のずれ、角度のずれである。$y,\ \beta$は鉛直方向の位置、角度のずれである。$l = v_0 t$は path length deviation である[26]。v_0は光軸を通るイオンの速度$v_0 = \sqrt{2U_0/m_0}$である。tは任意のイオンと光軸を通るイオンの飛行時間の差である。

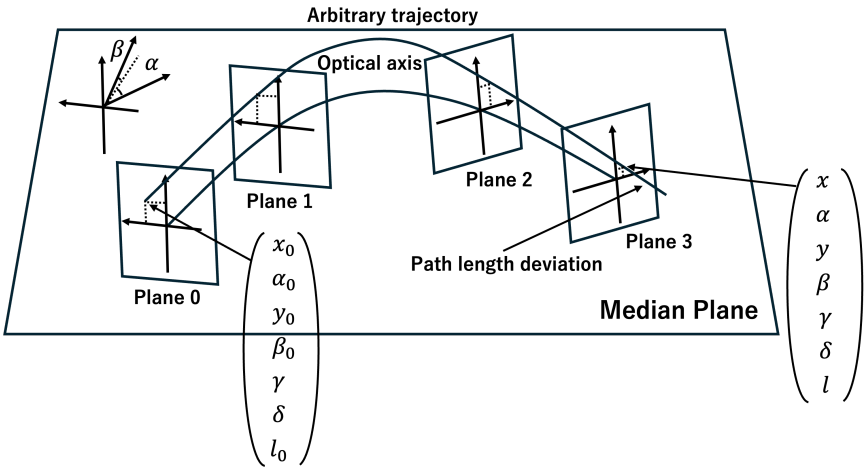

図 2.4: 光軸と任意のイオン軌道

位置ベクトルを初期位置のベクトル（x_0, α_0, y_0, β_0, γ, δ, l_0）で級数展開し、1 次項についてのみ考えると、トランスファーマトリックス法を用いて以下のように記述できる。

$$\begin{pmatrix} x \\ \alpha \\ y \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (x|x) & (x|\alpha) & 0 & 0 & (x|\gamma) & (x|\delta) & 0 \\ (\alpha|x) & (\alpha|\alpha) & 0 & 0 & (\alpha|\gamma) & (\alpha|\delta) & 0 \\ 0 & 0 & (y|y) & (y|\beta) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (\beta|y) & (\beta|\beta) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ (l|x) & (l|\alpha) & 0 & 0 & (l|\gamma) & (l|\delta) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ \alpha_0 \\ y_0 \\ \beta_0 \\ \gamma \\ \delta \\ l_0 \end{pmatrix} \tag{2.5}$$

ここで$(x|x)$、$(x|\alpha)$は級数展開した時の係数であり、電場や磁場などの形状で決まる。1 となっているものは定義より 1 となる。

電場ならびに Q レンズのみを用いた系において、完全収束条件を満たす条件をトランスファーマトリックス法を用いて表すと次のようになる。

$$\begin{pmatrix} x \\ \alpha \\ y \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pm 1 & \underline{0} & 0 & 0 & 0 & \underline{0} & 0 \\ \underline{0} & \pm 1 & 0 & 0 & 0 & \underline{0} & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 & \underline{0} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \underline{0} & \pm 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ \underline{0} & \underline{0} & 0 & 0 & (l|\gamma) & \underline{0} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ \alpha_0 \\ y_0 \\ \beta_0 \\ \gamma \\ \delta \\ l_0 \end{pmatrix} \tag{2.6}$$

ここで$\underline{0}$は完全収束を満たすために 0 にしなければならない要素である。したがって、完全収束条件を満たすには 9 つの要素を 0 にし、かつ、周回後の拡がりを抑制するために、対角要素が± 1であることが要求される。

当研究室ではイオン光学系の構成要素を対称に配置することで、完全収束条件を満たす光学系として、円筒電場 4 個と Q レンズ 8 個からなる光学系「MULTUM」、トロイダル電場 4 個からなる光学系「MULTUM II」を発見している。これらはイオンが 8 の字軌道を描く光学系であり、一周単位で完全収束の条件を満たしている。

「MULTUM II」の光学系を採用した MULTUM-S II は、図 2.5 に示すように 4 つの扇形電極、入射、射出用の扇形電極から構成される。

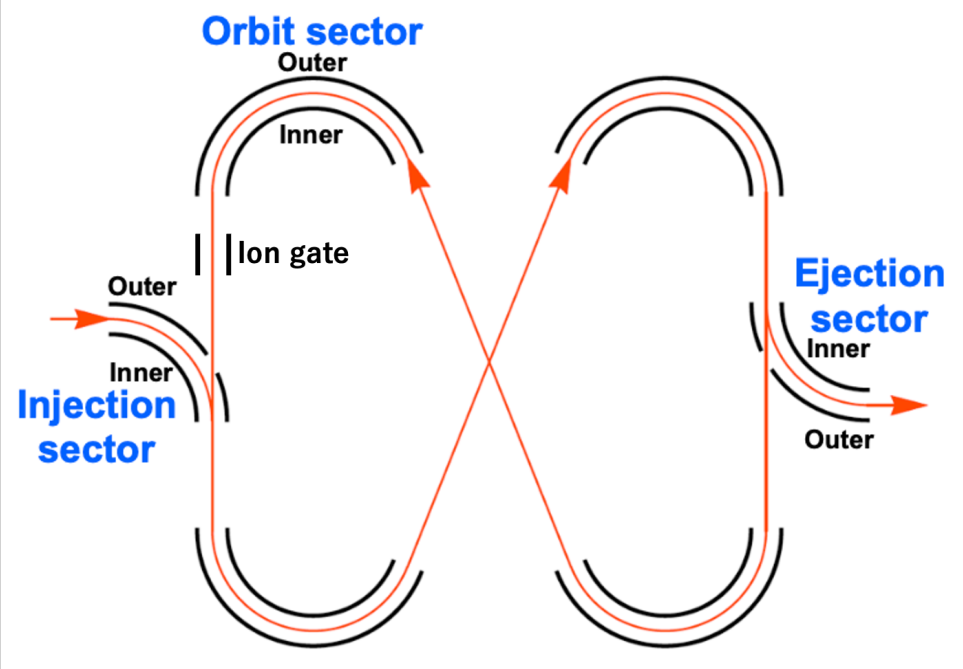

図 2.5: MULTUM-S II の模式図

MULTUM-S II は半周モードと周回モードでの測定が可能である（図 2.6）。

半周モードではイオン源でイオン化されたイオンを入射用扇形電極（Injection sector）を通し、MULTUM-S II の軌道を半周させたところで、出射用扇形電極（Ejection sector）を通し検出器に到達させる。この間、常に出射用扇形電極には電圧が印加されている。半周モードは低質量分解能であるが、イオンの透過率が高く生成したイオンをほとんど検出できる。

一方で、周回モードではイオンを MULTUM-S II の軌道を希望の回数周回させたところで検出する。周回モードでは、図 2.7 に示すように出射用扇形電極には電圧が印加されておらず、希望の周回数だけイオンを周回させたところで電圧を印加する（入射用扇形電極はイオンが周回をはじめ、戻ってくるまでにアース電位に落とす）。入射用と出射用の電圧印加タイミングを制御することで、周回数を制御する。複数周回によってイオンの透過率が低下するが、高質量分解能での測定が可能である。また、周回モードではイオンゲートにパルス電圧を印加することで、測定対象としないイオンを取り除くことができる。イオンゲートに電圧が印加されるとイオンの進行方向と垂直方向の電場が生じ、ゲートを通過するイオンが偏向される。

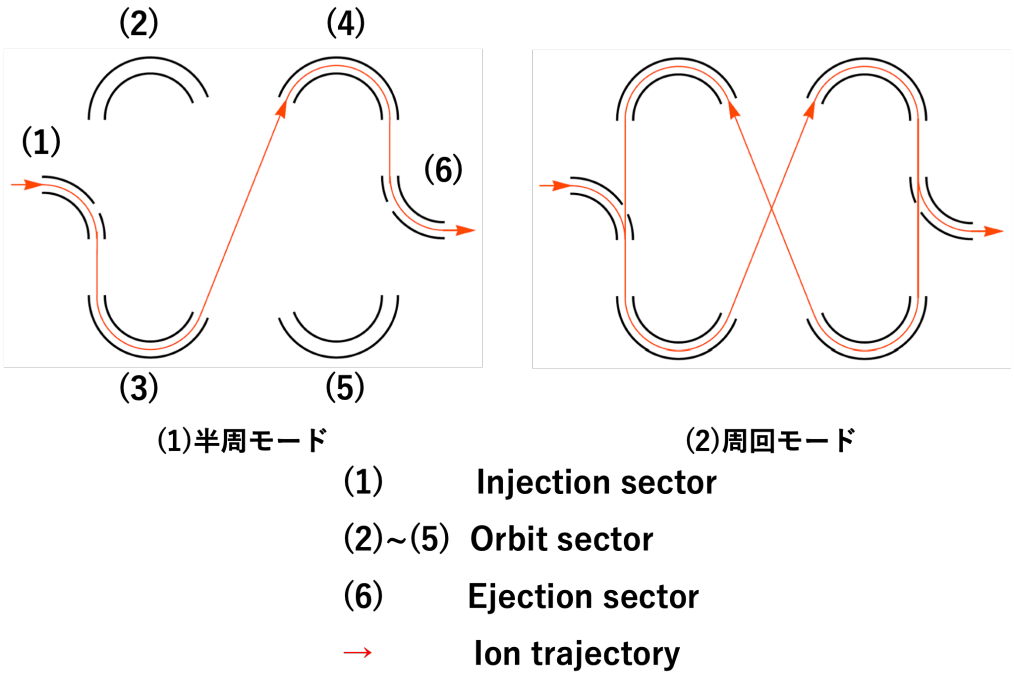

図 2.6: MULTUM-S II の測定モード

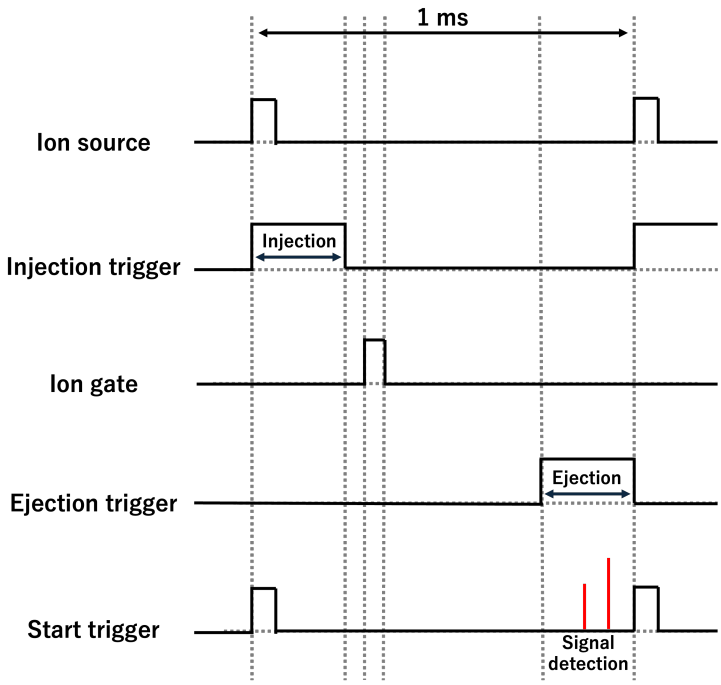

図 2.7: タイミングチャート

2.4 EI イオン源

電子イオン化法（EI: electron ionization）の原理について説明する。EI とは金属製フィラメントから放出された熱電子を加速させ、気体試料に衝突させることで、試料をイオン化する方法である。フィラメントから放出された熱電子はイオン化電圧V_{ion}で加速され、数十 eV 程度の運動エネルギーを持つ。それが気体試料に衝突する際に、そのエネルギーの一部を気体分子に受け渡す。その後、気体分子が自身の電子を放出することで正のラジカルイオンとなる。

$$\mathrm{M} + e^- \rightarrow \mathrm{M}^{+*} + 2e^-$$

図 2.8 に EI イオン源の模式図を示す。イオンが加速される位置の違いによる飛行時間のばらつきを抑えるために、本研究で用いる装置では Wiley-McLaren タイプの二段加速型のイオン源を採用している[22]。以下、二段加速法の原理について説明する。イオン化領域から二段目領域までの飛行時間t_1は，一段目の電極に印加する電圧V_{push}、二段目の電極に印加する電圧をV_{float}、グリッド 1 からイオンまでの距離を s、質量を m、電荷を q とすると、

$$t_1 = \sqrt{\frac{2ms}{qV_{push}}} \tag{2.7}$$

と表すことができる。グリッド 1 からグリッド 2 までの距離をd_2とすると、同様に、二段目の領域での飛行時間t_2は

$$t_2 = \frac{1}{V_{float}}\sqrt{\frac{2m}{q}}\left(\sqrt{sV_{push} + d_2V_{float}} - \sqrt{sV_{push}}\right) \tag{2.8}$$

と表すことができる。

自由空間での飛行距離t_3は

$$t_3 = L\sqrt{\frac{m}{2q}}\frac{1}{\sqrt{sV_{push} + d_2V_{float}}} \tag{2.9}$$

と表すことができる。

したがって、イオンの全飛行時間$t(s)$は式（2.7)、(2.8)、(2.9）を代入して

$$t(s) = t_1 + t_2 + t_3 \tag{2.10}$$

と表せる。ここで一段目の加速領域の中心までの距離をs_0として、s について一次近似を取る。s の位置によらずに$t(s)$が一定になるのは s の係数が 0 の時である。

その条件は

$$L = 2s_0 k_0^{\frac{3}{2}} \left\{ 1 - \frac{\mathrm{d}_2}{(k_0 - \sqrt{k_0}) s_0} \right\} \tag{2.11}$$

となる。ただし、k_0は

$$k_0 = \frac{s_0 V_{push} + d_2 V_{float}}{s V_{push}} \tag{2.12}$$

である。距離Lは装置固有の値であるため、V_{push}とV_{float}の比を変化させることで、同じ質量のイオンの初期位置によるばらつきによって生じる飛行時間の違いが収束するように調節する。

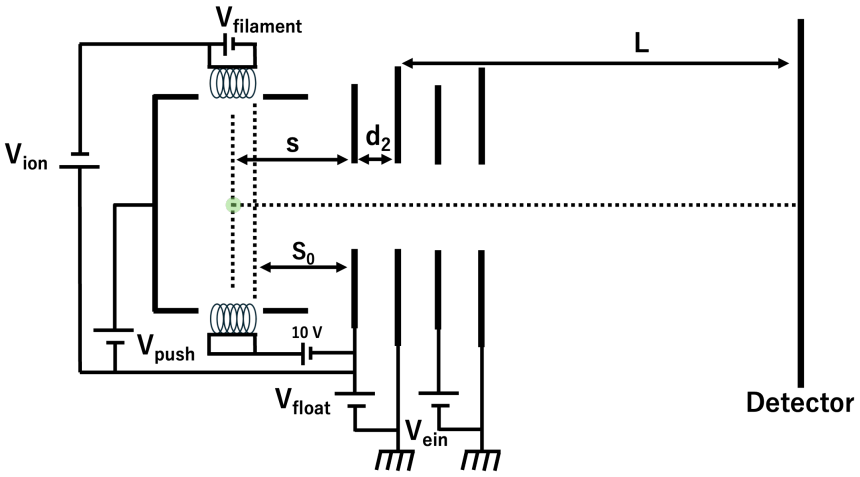

図 2.8: EI イオン源の模式図

2.5 MCP・MIGHITION

飛行時間型質量分析計の検出器としては時間応答性が高いマイクロチャンネルプレート（MCP: microchannel plate）が広く用いられている。

MCP はガラスのキャピラリを多数束ねて、薄く切り出した構造をしており、各キャピラリをチャンネルと呼ぶ。チャンネル径は 5~20 μm 程度で、板の厚さは 0.5 mm 程度である。

チャンネルにイオンが入射し、チャンネル壁に衝突すると二次電子が放出される。放出された二次電子は MCP の両端にかけられた電圧によって、衝突を繰り返しながらチャンネル内を進行する。衝突を繰り返すことで、電子が増倍され、MCP1 枚で 10^3~10^4 程度の増幅率を得ることができる。また、1 イオンが入射した時に MCP から出力される電子の時間拡がりは 0.5 ns 程度である。通常 MCP は 2 枚組で使用される。

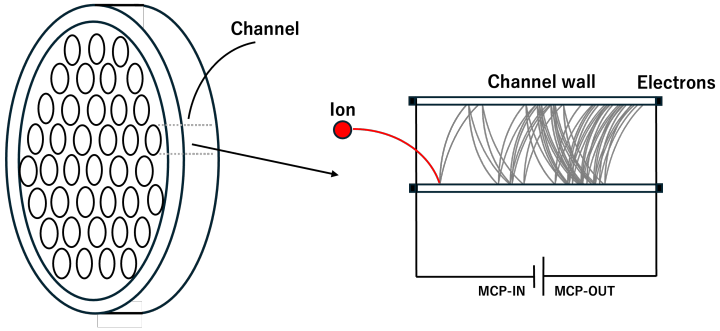

図 2.9: MCP（左）とチャンネルの拡大図（右）

MCP は上記のように優れた特性を持つ一方で、信号を増幅すると一時的にゲインが下がるゲイン低下現象が知られている[27]。この現象により、後続の信号に対する出力が低下するという問題がある。ゲイン低下は主に出力が大きくなる 2 枚目の MCP で起こっていると考えられる[28]。そこで、ゲイン低下を回避するために、2 段目の MCP の代わりに APD（APD: avalanche photodiode）を用いた MIGHTION（Hamamatsu Photonics K.K., Hmamatsu, Japan）が浜松ホトニクスによって開発された[29]。APD は pn 接合の半導体である。図 2.10 に示すように、MCP から放出された二次電子は MCP と APD の間に印加された電圧によって加速され、APD に入射する。入射した二次電子はエネルギーに応じた複数の二次電子群を生成する。これを電子打ち込み増倍と呼ぶ。この過程で生成された二次電子群はアバランシェ領域に到達

すると、アバランシェ増倍によって、さらに連鎖的に電子が生成される。APD の増幅率は電子打ち込み増倍とアバランシェ増倍の積で 10^4 程度である。MIGHTION 単体で 10^6 程度の増幅率を得ることができる。

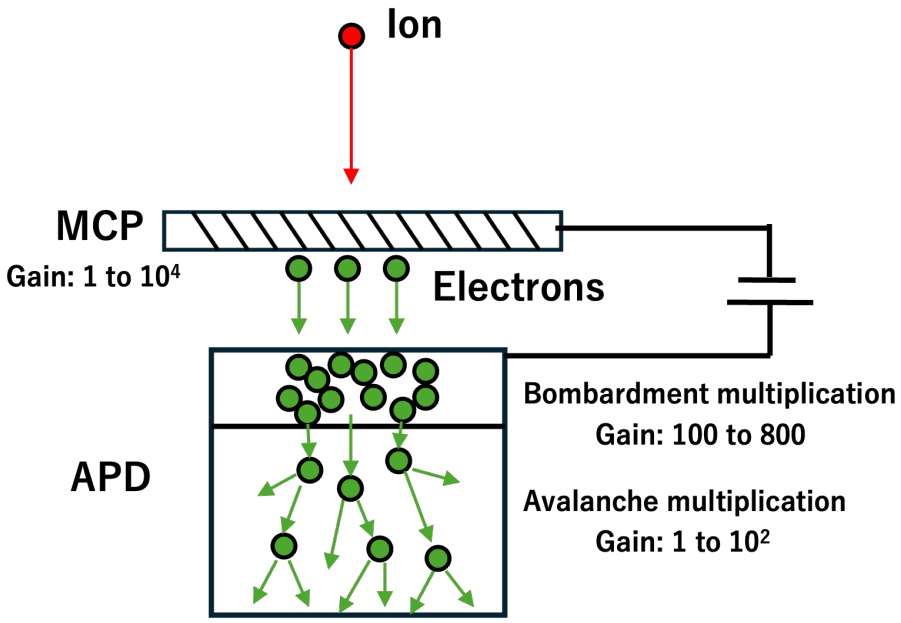

図 2.10: MIGHTION の模式図:

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

クロマトグラフィーとは気体、液体、超臨界流体を移動相とし、カラムと呼ばれる長い配管に保持された固定相に対する試料成分の相互作用に違いがあることを利用して、それぞれの成分を分離する分析手法である。ガスクロマトグラフィーとは、移動相に気体を用いる手法のことである。カラム入口から出口までの移動時間（保持時間）は化合物ごとにより異なる。固定相との相互作用が大きい成分ほど、固定相での滞留時間が長くなり、検出器に到達するまでの時間が遅くなる。

ガスクロマトグラフは、試料導入部、オーブン、カラム、検出器、キャリアガス制御部から構成される。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。図 2.11 に示すように、カラム内に導入された試料ガスは、カラム内の固定相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、図 2.12 に示す縦軸が信号強度、横軸が保持時間であるクロマトグラムを得ることができる。得られたクロマトグラムのピーク面積値を用いて定量を行う。

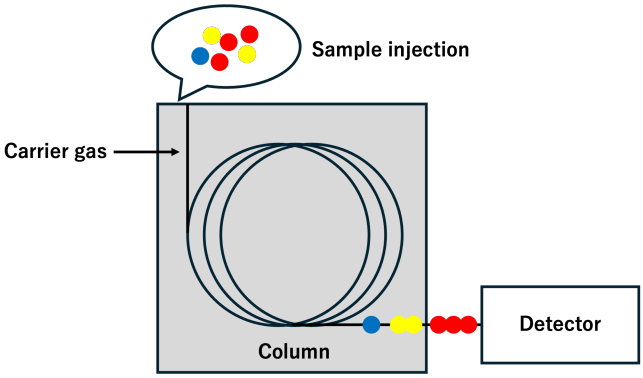

図 2.11: ガスクロマトグラフの概略図

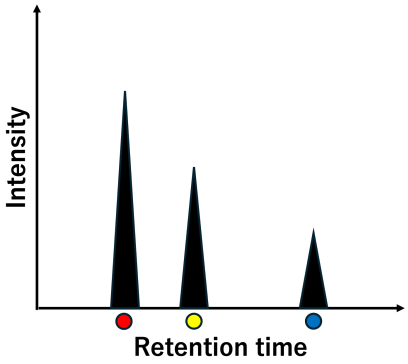

図 2.12: クロマトグラムの概念図

2.7　ガスクロマトグラフィー/質量分析（GC/MS）

ガスクロマトグラフの検出器として質量分析計を使用し、ガスクロマトグラフィーで分離した各成分について、質量分析を行う手法をガスクロマトグラフィー/質量分析（GC/MS: gas chromatography/mass spectrometry）という。質量分析計を用いる利点として、以下のことが挙げられる。

・複数の化合物を一つの装置で測定することが可能である。

・定性分析、定量分析に優れている。

GC のみで定性分析を行う場合、未知試料とあらかじめ測定対象とする化合物を含んだ標準試料を用意し、それらを測定し保持時間を比較することで、化合物の同定を行う。一方で、GC/MS の場合、保持時間ごとにマススペクトルを得ることができるため、保持時間とマススペクトルの情報から化合物が同定できる場合がある。その場合、標準試料の作製、測定を行う必要がない。また、GC のみで定量分析を行う場合、クロマトグラム上で 1 つのピークに見えていても、実際には複数の成分から構成されていることがあり、正確に定量できないという問題点がある。一方で GC/MS の場合、一定の時間間隔ごとにマススペクトルを測定しコンピュータに記憶させることで、特定の m/z ごとの抽出イオンクロマトグラム（extracted ion chromatogram）を得ることが可能である。そのため、各成分についてより正確に定量することが可能である。

一般的に GC/MS の質量分析計には四重極質量分析計が用いられる[30]。四重極質量分析計は、質量分解能が数百程度であるため、質量の近いイオンをマススペクトル上で分離できない（整数質量が異なるイオンを分離できる程度)。そのため、それらを定量するためには、クロマトグラム上で完全分離する必要がある。

GC/MS で土壌ガスを分析する場合、図 2.13 に示すように共に整数質量が 44 である CO_2 と N_2O をクロマトグラム上で完全に分離する必要がある。その場合、30 m の長さを持つ Carbon-PLOT カラムで 5 分程度の長い測定時間が必要とされる[14]。
しかし、ガスの排出量は、天候などの急激な変化による突発的な増減が起こ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。測定時間を短縮するには、試料ガス成分の保持時間を小さくする必要がある。
保持時間 t_R は、保持の程度を示すパラメータである保持係数 k、カラムに保持されない成分の保持時間 t_0 を用いて、

$$t_R = t_0(1 + k) \tag{2.9}$$

と表すことができる。
また、t_0はキャリアガスの線流速$\bar{u}$とカラムの長さLを用いて

$$t_0 = \frac{L}{\bar{u}} \tag{2.10}$$

と表すことができる。
よって、式（2.9）は

$$t_R = \frac{L}{\bar{u}}(1+k) \tag{2.11}$$

と書き換えることができる。つまり、保持時間t_RはLを小さくする（カラムの長さを短くする）か、線流速$\bar{u}$を大きくする、または、保持係数kを小さくする必要がある。線流速を大きくすると、イオン源へのキャリアガス流入量が増加することにより、イオン源内の真空度が悪くなるため好ましくない。保持係数はカラムを GC オーブンを用いて昇温することで小さくなるが、オンサイトでは「簡便な測定を行うため」また、「消費する電力を抑えるため」GC オーブンの使用は避けたい。カラムの長さを短くする場合には、各ガス成分が完全に分離されず保持時間が重なって溶出されてしまうため、質量分析計側に高い質量分解能が要求される。また、イオン源の真空度が悪くなるため、放電を起こさない程度に、カラムの長さを調節して真空度を保つ必要がある。図 2.14 にカラムを短くした場合に GC/MS で得られるデータの模式図を示す。

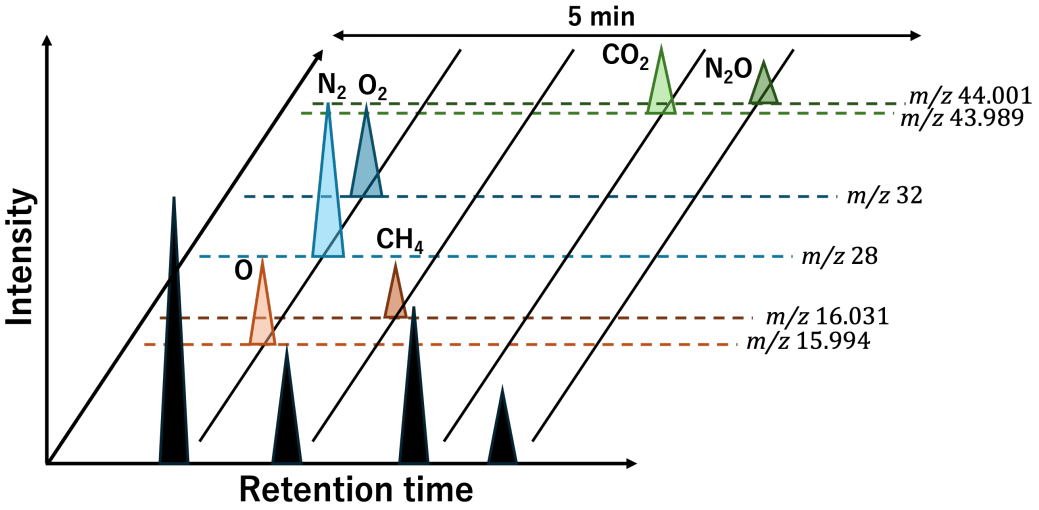

図 2.13: GC/MS で土壌ガスを分析した際に得られるデータの模式図

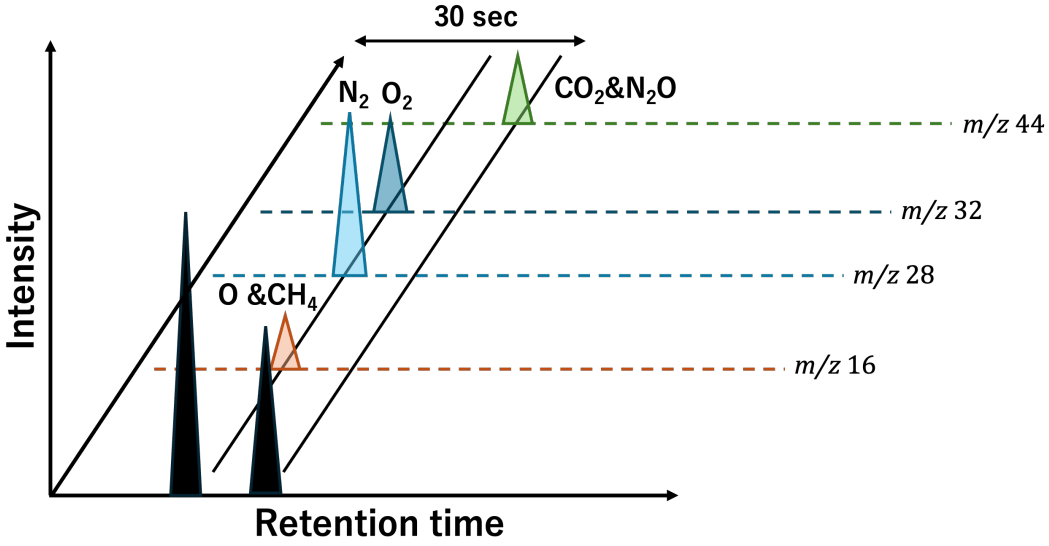

図 2.14: カラムを短くした場合に GC/MS で得られるデータの模式図

2.8 GC-MULTUM

2.7 節で 1 回の測定時間を短縮する方法として、カラムの長さを短くし、質量分析計側に高い質量分解能を有する質量分析計を用いる方法を説明した。そこで、当研究室で開発された小型でありながら高い質量分解能を達成可能であるマルチターン飛行時間型質量分析計（MULTUM）をガスクロマトグラフの検出器として用いた GC-MULTUM を本研究で用いることにした。

GC-MULTUM で土壌ガス分析を行う場合、カラム上で試料ガス成分を完全に分離する必要がなくなる。土壌ガスの主成分である N_2、O_2 と微量な成分である CO_2、N_2O は、同時にイオン源に入ると「微量なガスのイオン化を抑制してしまう」また、「N_2、O_2 が同時にイオン源内に入ると、電子イオン化の過程で N_2O が生成されてしまう」ため、分離する必要がある。

保持時間が重なって溶出する成分については、マススペクトル上で分離することが必要である。特に、質量が近い ^{16}O（*m/z*: 15.994）と $^{12}C^{1}H_4$（*m/z*: 16.031）、$^{12}C^{16}O_2$（*m/z*: 43.989）と $^{14}N_2{}^{16}O$（*m/z*: 44.001）をマススペクトル上で分離しなければならない。

土壌学の分野において、土壌中のバクテリアによるガス代謝の動態を調べるには、1 分以内に分析を行うことが求められている[17]。図 2.15 に示すように、GC-MULTUM を用いることで、一回の測定にかかる時間を 30 秒程度に短縮することが可能である。

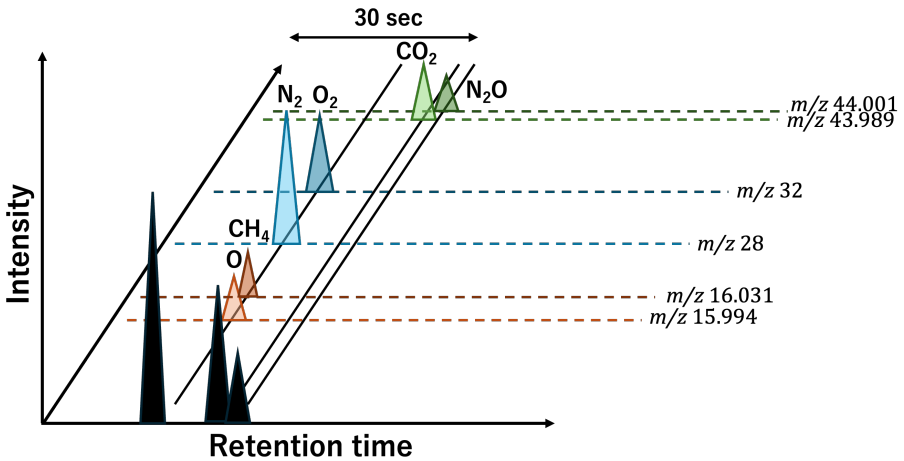

図 2.15: GC-MULTUM で土壌ガスを分析した際に得られるデータの模式図

第 3 章　ガスサンプリングシステム

本章では GC-MULTUM のイオン源に土壌中ガスを導入するために開発したサンプリングシステムについて説明する。図 3.1 に示すように、本システムは一定量のガスサンプルを装置に導入するためのガスインジェクションユニット、サンプリングパイプから構成される。

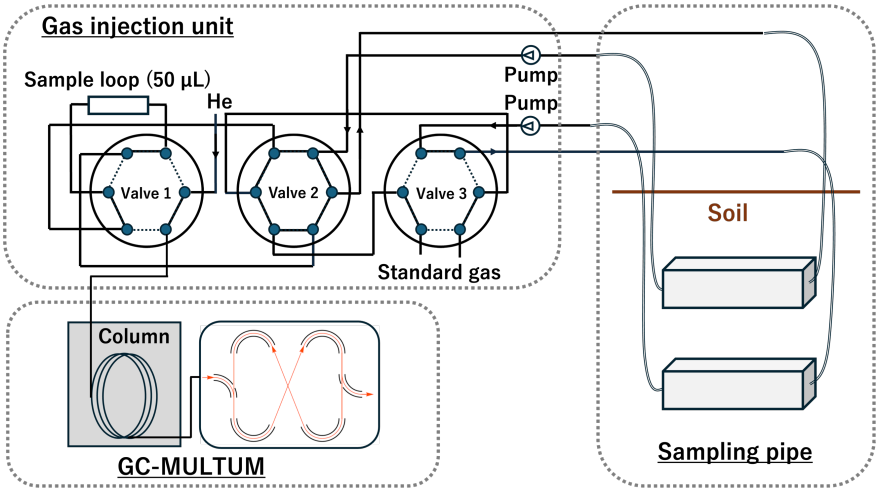

図 3.1: サンプリングシステム全体の概略図

3.1 ガスインジェクションユニット

ガスを一定量 GC-MULTUM に導入するための機構であるガスインジェクションユニットについて説明する。ガスインジェクションユニットは、3 つの 6 方バルブ（SAV-VA-11-65, FLOM Inc., Tokyo, Japan）、50 µL のサンプルループ（SL50CW, Valco Instruments Co.,Ltd., Houston, TX, USA）、ポンプ（CM-15-12, Enomoto Micro Pump, Tokyo, Japan）、ガスの流路となる外径 1.58 mm、内径 0.8 mm、長さ 1 m のステンレスチューブ（3004-28062, GL Sciences Inc., Tokyo, Japan）、外径 3.18 mm、内径 1.58 mm、長さ 4 m のテフロンチューブ（300432231, NICHIAS Co., Tokyo, Japan）から構成されている。ステンレスチューブは 6 方バルブ間のガスの流路に用いた。また、テフロンチューブはガスサンプリング用のパイプから 6 方バルブまでの流路に用いた。

本システムでは 3 つの 6 方バルブを組み合わせることで、土壌中の 2 点の位置からのガスサンプル、濃度補正用の標準ガスを 1 つの機構で GC-MULTUM に導入することを可能にしている。

図 3.2 に示すように Soil gas1 を測定する場合、サンプリングパイプ内のガスをポンプを用いて、サンプルループを通して、パイプへと循環させる（この土壌ガスをサンプルループに溜めている状態を load と呼ぶ)。サンプルループ内のガスは、6 方バルブ V_1 を回転させることで、キャリアガスである He（99.99995 %, Neriki Gas Inc., Hyogo, Japan）によって Carbon-PLOT（porous layer open tubular）カラム（GS-CARBONPLOT, 10 m × 0.32 mm i.d.; film thickness 3.00 µm, Agilent Technologies, Inc, CA, USA）へと導入される（この土壌ガスを GC-MULTUM に導入する状態を inject と呼ぶ)。inject に切り替わると同時にクロマトグラムの取得を開始し、次の load に切り替わるタイミングで終了する。

Soil gas 2 を測定する場合、図 3.2 の状態から 6 方バルブ V_2、6 方バルブ V_3 を回転させる、または、図 3.4 の状態から 6 方バルブ V_3 を回転させる（図 3.3)。濃度補正用の標準ガスを測定する場合、図 3.2 の状態から 6 方バルブ V_2 を回転させる、または、図 3.3 に示す状態から 6 方バルブ V_3 を回転させる（図 3.4)。

6 方バルブの切り替えタイミングは FPGA（DE0-Nano-SoC Development Kit, Terasic Inc., Hsinchu, Taiwan）で制御している。FPGA 上の web サーバーにアクセスし、web ブラウザ上で 6 方バルブの切り替えタイミングを設定する。

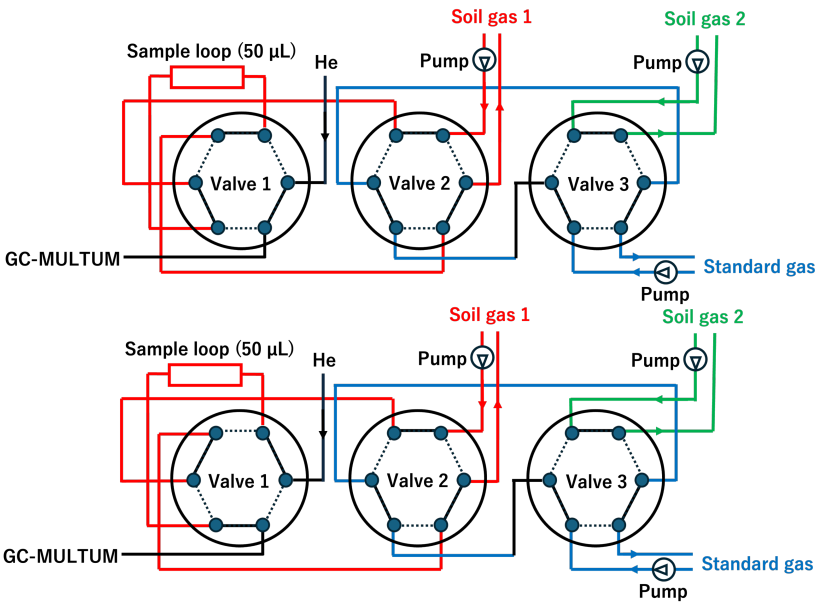

図 3.2: Soil gas 1 を GC-MULTUM に導入する際の流路図

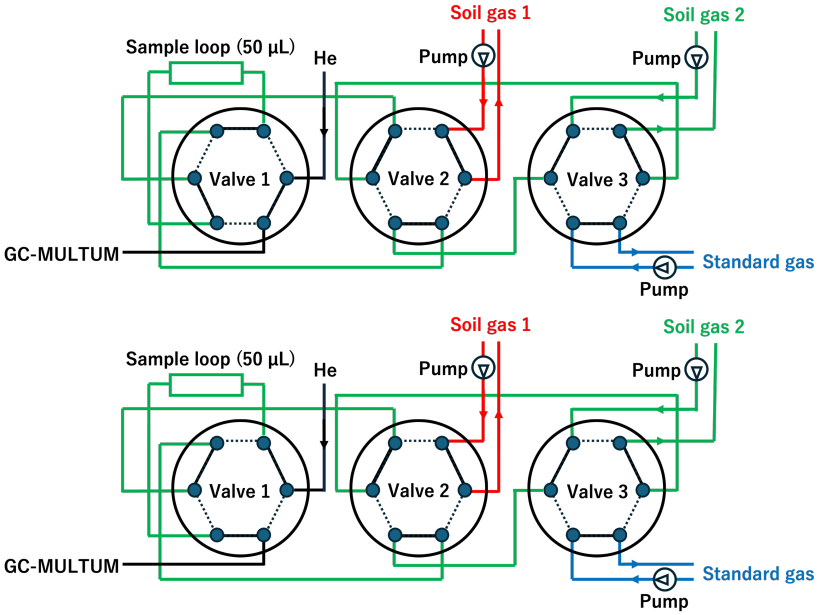

図 3.3: Soil gas 2 を GC-MULTUM に導入する際の流路図

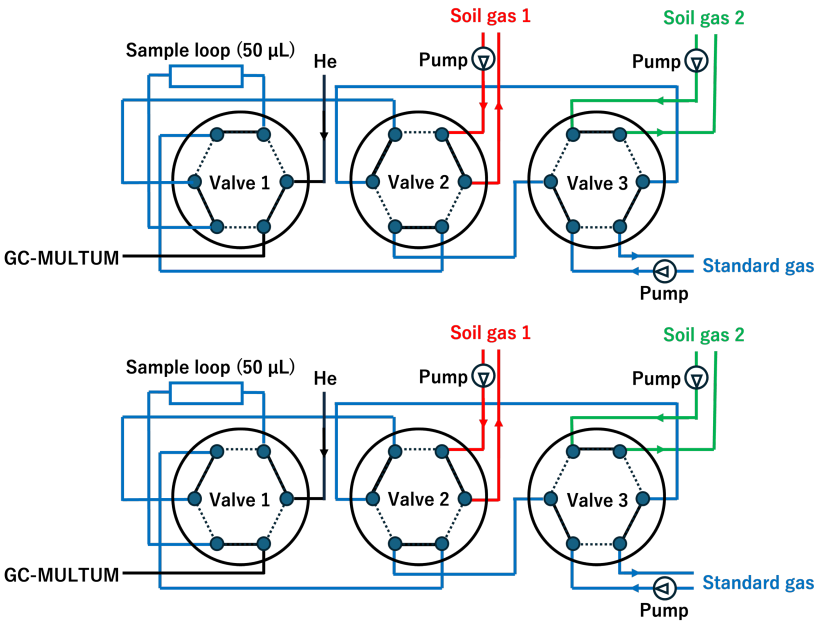

図 3.4: Standard ガスを GC-MULTUM に導入する際の流路図

3.2 最適なサンプルループ容量の検討

ガスインジェクションユニットのサンプルループについて、最適な容量を検討した。

土壌中のバクテリアの活動を観測するには、N_2O, CH_4 といった微量ガスを精度良く定量する必要がある。測定の精度を表す指標として、相対標準偏差（RSD: Relative Standard Deviation）が用いられる。RSD は標準偏差σと算術平均$\bar{x}$を用いて、

$$\mathrm{RSD} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100 \tag{3.1}$$

と定義される。測定データの標準偏差σは測定回数 n、測定データ x、測定データの平均$\bar{x}$を用いて、

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n}} \tag{3.2}$$

と表すことができる。

先行研究[31]では、測定精度を高めるために、サンプルループの容量を 50 μLから 200 μLに増加させることで、生成されるイオン量を増やした。その結果、大気中の N_2O のピーク面積値の RSD が 20 %から 11.3 %と向上した。しかし、過剰にサンプルのインジェクション量を増やすことは、サンプル量がカラムの容量限界を越えることにつながる。特に、本研究で測定対象としている土壌ガスの場合、過剰にサンプルを導入することで、サンプルの約 80 %を占める N_2 がキャリアガスとして働き、他成分ガスのクロマトグラム上でのピーク幅を広げ、検出感度を低下させるという報告もある[32]。N_2 がイオン源に同時導入されることで、微量イオンのイオン化が抑制されてしまうといったことも考えられる。

そこで、サンプルループの容量とイオン量の関係を調べた。サンプルループの容量は 5 μL, 20 μL, 50 μL と変更した。サンプルは研究室内の大気をガスインジェクションユニットを用いて、40 秒間隔（load: 10 秒、inject: 30 秒）で GC-MULTUM へと導入し、各サンプルループ容量について 10 回分ずつ測定した。

本研究では質量分析計に MULTUM-S II の市販モデル infiTOF-UHV（MSI Tokyo Inc., Tokyo, Japan）を使用した。表 3.1 に本実験における MULTUM の測定条件を示す。「Injection centre voltage」、「Ejection centre voltage」、「Orbit centre voltage」は図 2.5 に示す質量分離部のそれぞれの電極（入射用電極、出射用電極、周回部電極）の Outer 側と Inner 側の電圧の絶対値の和を 2 で割った値である。「Injection δ voltage」、「Ejection δ voltage」、「Orbit δ voltage」はそれぞれの電極の Outer 側と Inner 側の電圧の絶対値の差である。「$V_{matsuda}$」はマツダプレート（周回部電極の上下にあり、トロイダル場を生成する電極）に印加する電圧である。「V_{float}」、「V_{push}」、「V_{ion}」、「V_{einzel}」は図 2.9 に示す EI イオン源に印加する電圧である。「filament current」はフィラメントに流す電流の値である。「MCP-IN」、「MCP-OUT」は図 2.9 に示す MCP に印加する電圧、「APD」は APD に印加する電圧である。「Cycle condition」はイオンの周回数である。

検出器からの信号はプリアンプ（C11184, Hamamatsuphotonics K.K., Hmamatsu, Japan）で増幅された後、デジタイザー（U5303A, Keysight Technologies, CA,USA ）で取得した。デジタイザーのサンプリングレートは 1 GHzS である。データ収集、解析にはオープンソースソフトウェアである「Qtplatz」（https://github.com/qtplatz）を使用した。

ガスクロマトグラフには（Agilent6890N, Agilent Technologies, CA, USA）を使用した。表 3.2 に GC の測定条件を示す。「Gas flow」はキャリアガスの流量である。「Column temperature」は GC オーブンの温度、「Length of column」は使用するカラムの長さである。

表 3.1: MULTUM のパラメータ

Injection centre voltage	533 V
Injection δ voltage	-52 V
Ejecton centre voltage	522 V
Ejection δ voltage	-23 V
Orbit centre voltage	546 V
Orbit δ voltage	13 V
$V_{matsuda}$	313 V
V_{float}	1697 V
V_{push}	332 V
V_{einzel}	1566 V
V_{ion}	23 V
Filament current	3300 mA
MCP-IN	700 V
MCP-OUT	4000 V
APD	350 V
Cycle condition	40 cycle

表 3.2: GC のパラメータ

Gass flow	3.3 cc/min
Column temperature	50 ℃
Length of column	10 m

図 3.5 にサンプルループ容量と大気中の $^{13}CO_2$ のピーク面積値との関係を示す。サンプルループの容量が増加するにつれて、生成されるイオンの量が増えるため、ピーク面積値が大きくなった（5 μL: 104.6→50 μL: 603）。また、ピーク面積のカウント数が増えるにつれて統計的な誤差が小さくなったため（カウント数を N とすると、カウンティング法における統計的な誤差は$\sqrt{N}$で定義される。）、RSD が 10.4%→2.1%と向上した。

図 3.6 にピーク面積の平均値とサンプルループの関係を示す。最小 2 乗法で線形近似直線を求めたが、プロットは直線に乗らなかった。これはサンプルループの工作精度の問題である。サンプルループの容量は標準値であり、ループの内径には±0.025 mm の公差が存在する(Valco Instruments ホームページより: https://www.vici.com/v_access/sample_loops.php)。本実験で使用したサンプルループの内径は 0.3 mm であるため、その容量にはおよそ±19 %の容量誤差が生じる。そのため、実際の容量と表示値が異なり、比例関係にならなかったと考えられる。通常は標準試料も未知試料も同じサンプルループを使用するため、ガス濃度を定量する際には正確な容量は問題にならない。

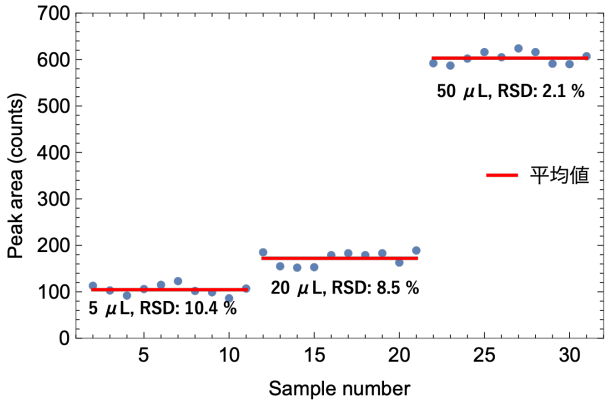

図 3.5: サンプルループ容量と大気中の $^{13}CO_2$ ピーク面積値の関係

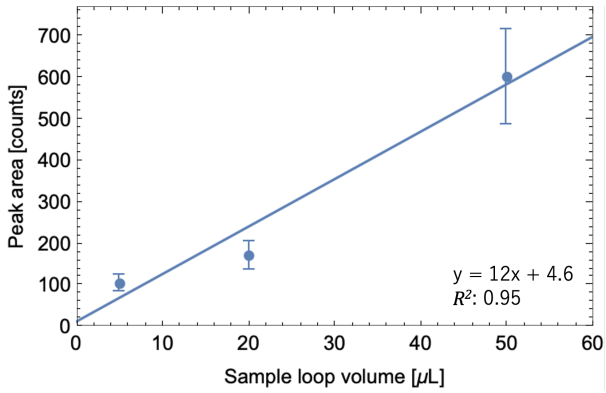

図 3.6: サンプルループ容量とピーク面積平均値の関係

3.3 ガスサンプリングパイプ

3.3.1 多孔質パイプ

従来、土壌中ガス濃度の測定にはガス採取管を所定の深さに挿入し、ガスを吸引、採集する方法が用いられてきた[33]。この手法では直接ガスを吸引するため、土壌空気が減圧され、ガスの移流が生じる可能性がある。これに対し近年、土壌中のガス圧力環境を乱さずにガス濃度を測定する手法として、ガス透過性を有する樹脂でできたパイプの内部に赤外線ガス検出計を封入し、それを土壌中に埋めて内部のガス濃度を測定する手法が試みられている[34]。

本研究においても、土壌中にパイプを埋め内部に入り込むガスのみをサンプリングする手法を試みた。ガスサンプリング用のパイプには、再生ゴムでできており、側面に小さな穴の空いた多孔質パイプ（5785-25, KAKUDAI MFG. CO., Osaka, Japan）を用いた（図 3.7)。パイプの両端にはガスインジェクションユニットに接続されているガス吸引用のチューブ、土壌中のガス圧力環境を可能な限り乱さないために、吸引したガスを再びパイプ内に戻すためのチューブを粘着テープで貼り付けた。

このパイプを土壌中の任意の位置に埋め、内部のガスをガスインジェクションユニットを用いて GC-MULTUM に導入することで、その位置でのガス濃度を測定することが可能である。

図 3.7: 多孔質パイプ

3.3.2 多孔質パイプを含めた測定系全体の時間応答性

パイプを土壌中に埋めて測定を行った際に、どれくらいの時間でパイプ内のガスが土壌中（外部）のガスと平衡に達するのかを知るため、パイプを含めた測定系全体の時間応答をしらべた。仮にパイプ内のガスが土壌中のガスと平衡に達するまでの時間が、GC-MULTUM での 1 回の測定に要する時間を上回った場合、測定自体を高頻度で行ったとしても、実際に土壌中のガス濃度が測定の結果として現れるのは、平衡に達するまでに要した時間分だけ遅れてしまう。

パイプをジッパー付きのポリ袋（容量 2 L）の中に入れ、袋内のガス濃度を意図的に変化させ、どれくらいの時間でパイプ内のガスが袋内のガスと平衡に達し、測定結果として現れるのかを調べた。パイプ内のガスはガスインジェクションユニットを用いて、1 分間隔で GC-MULTUM に導入した（load: 20 秒, inject: 40 秒）。図 3.8 に示すように、測定を開始してから 8 回目の測定の load が終わるまで（測定開始から 7 分 20 秒）は、袋のジッパーは開けておき、袋内のガス濃度は大気と同じにした。8 回目の load が終わり inject が始まった段階で、袋を潰して内部のガスを抜き、ジッパーを閉めた（この作業工程自体は数秒である）。そして、袋に取り付けたチューブから混合ガス（N_2O: 1752 ppb, CH_4: 2.97 ppm, CO_2: 1705 ppm, N_2: Balance, Sumitomo Seika Chemicals, Osaka, Japan）を 1.5 L 程度（袋が膨らむ程度）導入した。パイプ内のガスが平衡に達する時間が 1 分以内であれば、9 回目の測定のデータから、混合ガスを直接測定した際に得られるデータと同様のものが得られるはずである。その後、33 回目の測定の load が終わる段階（測定開始から 32 分 20 秒）で、袋を開け、袋内のガス濃度が再び大気レベルに戻るようにした。測定の対象は CO_2 とした。表 3.3、表 3.4 に測定条件を示す。

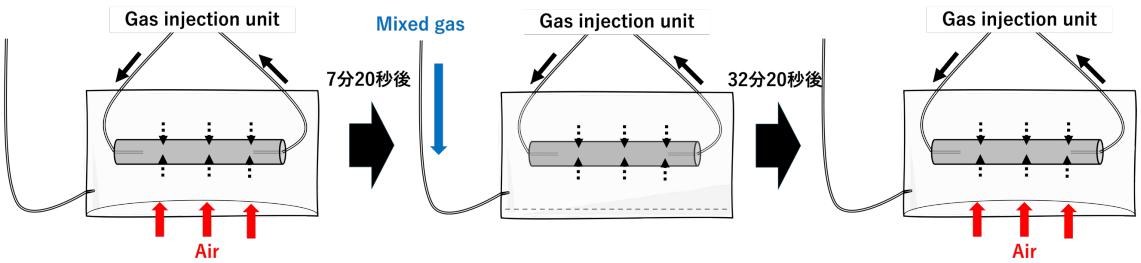

図 3.8: 実験の概要図

表 3.3: MULTUM のパラメータ

Injection centre voltage	1164 V
Injection δ voltage	-104 V
Ejecton centre voltage	1190 V
Ejection δ voltage	-46 V
Orbit centre voltage	1179 V
Orbit δ voltage	26 V
$V_{matsuda}$	546 V
V_{float}	3465 V
V_{push}	1000 V
V_{einzel}	3390 V
V_{ion}	30 V
Filament current	3000 mA
MCP-IN	4000 V
MCP-OUT	700 V
APD	350 V
Cycle condition	50 cycle

表 3.4: GC のパラメータ

Gass flow	3.3 cc/min
Column temperature	50 ℃
Length of column	10 m

図 3.9 に得られた CO_2 のピーク面積値と経過時間の関係を示す。図 3.9 より、混合ガスを袋内に導入してから、ピーク面積値が増加し、一定値になるまでに 11 分 40 秒の時間を要している（赤丸で示す 19 回目の inject で得られたデータで一定値になった)。これは 18 回目の inject が始まってから、19 回目の load が終わるまでの間にパイプ内外のガスが平衡に達したということを意味する。チューブがガスを吸引してからサンプルループに到達するまでに要する時間（5 秒）も考慮すると、混合ガスを導入してから 10 分から 10 分 55 秒の間にパイプ内外のガスが平衡に達したと考えられる。一方で、袋を再び大気解放した際には、ピーク面積値が減少し、再び大気レベルの値に戻ってくるまでに 8 分 40 秒の時間を要している。同様にクロマトグラムの取得時間、吸引したガスがサンプルループに到達するまでの時間を考慮すると、大気解放してから 7 分から 7 分 55 秒の間にパイプ内外のガスが平衡に達したと考えられる。

実際に土壌中ガスの測定を行った場合、ガス濃度の変化を測定結果として得られるまでには 11 分 40 秒程度の遅れが生じるため、土壌中ガスの濃度をリアルタイムでモニタリングすることには適していない。

これは多孔質パイプには 3 mm 程度の厚みがあり、スポンジ状の構造をしているため、ガスがにじみ出るように通気されることにより、コンダクタンスが悪いためだと考えられる。

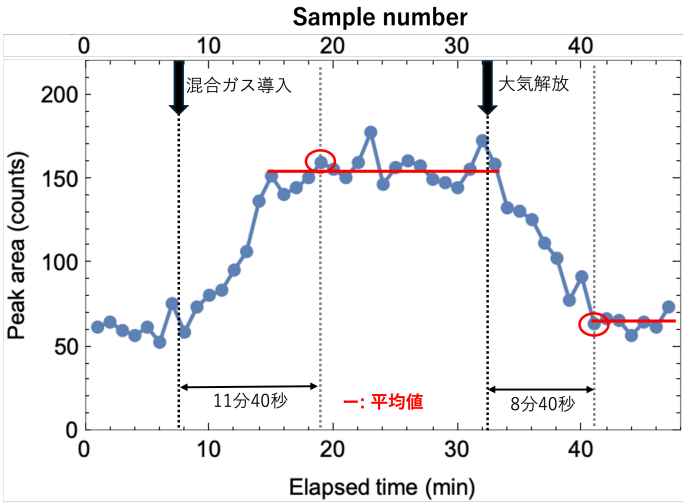

図 3.9: 多孔質パイプを用いた場合の CO_2 のピーク面積値と経過時間の関係

3.3.3 タイベック®を用いたパイプ

3.3.2 節で多孔質パイプを用いたガスの測定を試みたが、パイプ内外のガスが平衡に達して、測定の結果として現れるまでに 10 分程度の時間を要し、リアルタイムでのガスモニタリングには不適であることがわかった。そこで、パイプ内外のガスが平衡に達する時間を短くするために、厚さ 0.5 mm 程度であり、通気性、撥水性に優れたタイベック®（1025D, Dupont-Asahi Flash Spun Products Co., Tokyo, Japan）と呼ばれるポリエチレンのポリマーでできた素材を用いてパイプを作成することを試みた。

図 3.10 に示すように、パイプのフレームは紫外線硬化樹脂（SK01W, FELIDENTIA CAPITAL LIMITED Co., Tokyo, Japan）を用いて、3D プリンター（QIDI TECH S-Box 3D Printer, QIDI Technology, Shenzhen, China）で作製した。紫外線硬化樹脂から発生するガスについては、本研究の測定対象（CO_2、N_2O、CH_4）とするピークに被らないことが確認されている[35]。

土壌中の深さによるガス濃度の違いを調べるため、フレームは側面のみを解放し、埋めた位置での横方向からのガスが入り込む構造にした。また、ガスインジェクションユニットに用いるテフロンチューブの外径に合わせたチューブ接合部を取り付けた。そして、フレームの側面の縁に粘着テープでタイベック®の膜を貼り付けることで、パイプを作製した。図 3.11 に作製したパイプの写真を示す。

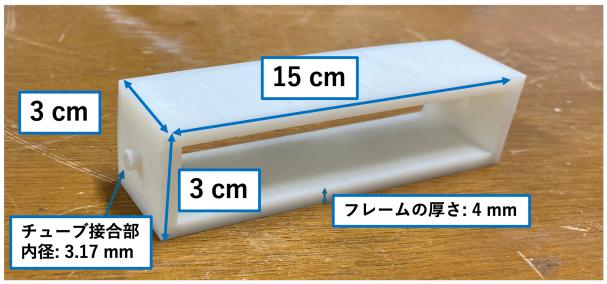

図 3.10: 3D プリンターで作製したフレーム

図 3.11: フレームの側面にタイベック®を貼り付けて作製したパイプ

3.3.4 タイベック®を用いたパイプの時間応答性

3.3.3 節で作成したタイベック®を用いたパイプで、3.3.2 節と同様の実験を行った。3.3.2 節の実験では、パイプ内のガスをガスインジェクションユニットを用いて、1 分間隔（load: 20 秒、inject: 40 秒）で GC-MULTUM に導入していた。1 回のサンプルインジェクションに対して、40 秒間クロマトグラムを取得していた。本実験ではより細かい時間間隔でガス濃度を測定するために、クロマトグラムの取得時間を長く設定し（350 秒）、1 つのクロマトグラムを取得する間に連続してガスを導入した（load: 5 秒、inject: 5 秒）。

測定を開始してから 10 回目の load が終わるまで（測定開始から 95 秒）は、袋のジッパーは開けておき、袋内のガス濃度は大気と同じにした。10 回目の load が終わり inject が始まった段階で、袋を潰して内部のガスを抜き、ジッパーを閉めた。そして、袋に取り付けたチューブから混合ガス（N_2O: 1752 ppb, CH_4: 2.97 ppm, CO_2: 1705 ppm, N_2: Balance, Sumitomo Seika Chemicals, Osaka, Japan）を 1.5 L 程度（袋が膨らむ程度）導入した（この作業工程自体は数秒である）。20 回目の load が終わる段階（測定開始から 195 秒）で、袋を開け、袋内のガス濃度が再び大気濃度に戻るようにした。測定の対象は CO_2 とした。実験の概要図を図 3.12 に示す。測定条件を表 3.5、表 3.6 に示す。

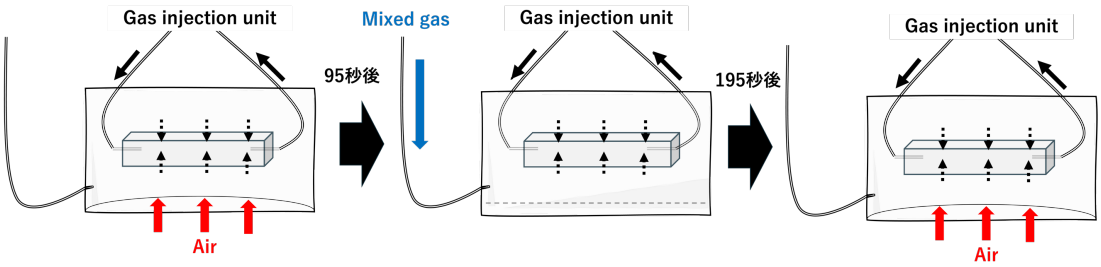

図 3.12: 実験の概要図

表 3.5: MULTUM のパラメータ

Injection centre voltage	545 V
Injection δ voltage	-52 V
Ejecton centre voltage	521 V
Ejection δ voltage	-23 V
Orbit centre voltage	546 V
Orbit δ voltage	13 V
$V_{matsuda}$	298 V
V_{float}	1688 V
V_{push}	316 V
V_{einzel}	1492V
V_{ion}	23
Filament current	3300 mA
MCP-IN	700 V
MCP-OUT	4000 V
APD	350 V
Cycle condition	50 cycle

表 3.6: GC のパラメータ

Gass flow	3.3 cc/min
Column temperature	50 ℃
Length of column	10 m

図 3.13 に得られた CO_2 のピーク面積値と経過時間の関係を示す。図 3.13 より、混合ガスを袋内に導入してから、ピーク面積値が増加し一定値になるまで 35 秒の時間を要している（青丸で示す 13 回目の inject で得られたデータで一定値になった）。これは 12 回目の inject が始まってから、13 回目の load が終わるまでの間にパイプ内外のガスが平衡に達したということを意味する。チューブがガスを吸引してからサンプルループに到達するまでに要する時間（5 秒）を考慮すると、混合ガスを導入してから 20 から 25 秒の間にパイプ内外のガスが平衡に達したと考えられる。
一方で、袋を再び大気解放した際には、ピーク面積値が減少し、再び大気レベルの値に戻ってくるまでに 35 秒程度の時間を要していることがわかる。同様に inject に要する時間、吸引したガスがサンプルループに到達するまでの時間を考慮すると、大気解放してから 20 から 25 秒の間にパイプ内外のガスが平衡に達したと考えられる。

本実験においては、パイプ内のガスが外部のガスと平衡に達して、測定の結果として現れるまでに 35 秒程度の時間を要した。これは GC-MULTUM での 1 回の測定に要する時間 40 秒（load: 10 秒、inject: 30 秒）より短い時間である。今後の実験では、タイベック®を用いたパイプで実験を行うこととした。

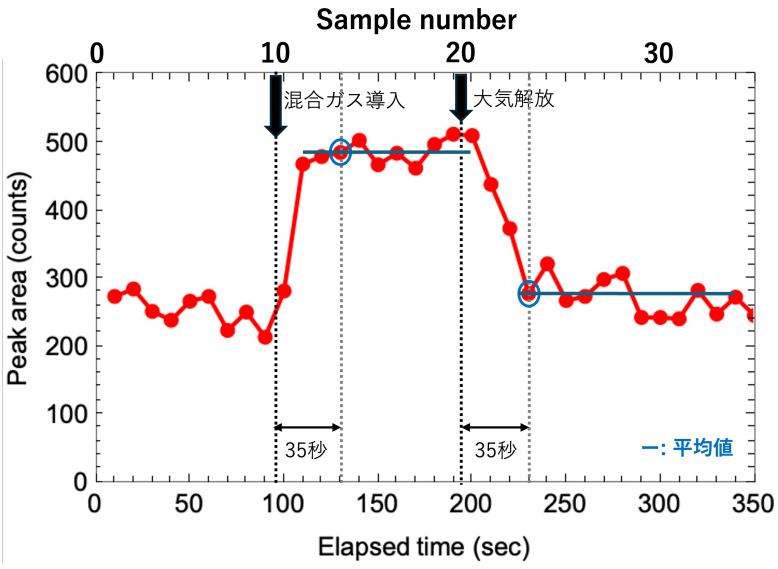

図 3.13: タイベック®を用いた場合の CO_2 のピーク面積値と経過時間の関係

第 4 章 多成分ガスの測定手法

前章では土壌中ガスのサンプリングシステムを説明した。本章ではサンプリングしたガスについて、GC-MULTUM を用いた多成分同時測定手法について説明する。

4.1 先行研究での多成分ガス測定手法

先行研究では、チャンバー内の土壌ガス濃度を測定するために、GC-MULTUM を用いた多成分（O_2、CO_2、N_2O、CH_4）同時測定システムが構築された[19]。図 4.1 に本システムで得られるデータのイメージを示す。

① CO_2 と N_2O の測定

大気中での存在量が 1000 倍異なる CO_2（大気中濃度: 約 400 ppm）と N_2O（大気中濃度: 約 300 ppb）を同時に測定する場合、検出器（二次電子増倍管）の電圧を N_2O が測定できる条件にすると、CO_2 のピークが飽和してしまいガス濃度を定量できないという問題点があった。そこで、図 4.1 に示すようにクロマトグラム上で CO_2 と N_2O を完全分離し、保持時間に合わせて検出器の電圧を切り替え、CO_2 は「波形積算（アベレージング）モード」（取得される波形信号を積算して平均化する）で測定し、微量な N_2O は後述する「イオンカウンティングモード」で測定していた。マススペクトル上での CO_2 と N_2O の分離はイオンの周回数を 30 周（質量分解能: 10000）に設定して行っていた。

② O と CH_4 の測定

O_2（大気中濃度: 約 21 %）の測定には、O_2 そのものを測定するのではなく、O_2 由来のフラグメントイオンである O（*m/z*: 15.994）を測定対象とし、CH_4（大気中濃度: 約 2 ppm、*m/z*: 16.031）と同時に「イオンカウンティングモード」で測定を行っていた。マススペクトル上での O と CH_4 の分離はイオンの周回数を 30 周に設定して行っていた。

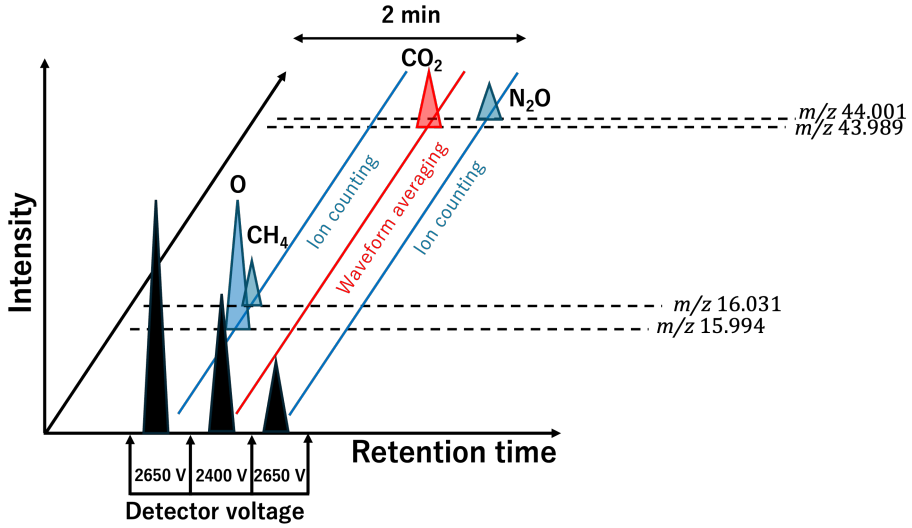

図 4.1: 先行研究で得られるデータのイメージ

4.2 イオンカウンティング法

一般的に、微量ガスを測定する方法として、イオンカウンティング法と呼ばれる手法が存在する。この手法では検出器から取得された信号をそのまま読み取るのではなく TDC（Time-to-Digital Converter）を用いて、図 4.2 に示すように、ある閾値をこえる信号がきた時に、それを 1 とカウントし、その時間を記録していく手法である。この手法を用いた場合、微少量のイオンが測定可能であるが、同時に複数のイオンが検出器に到達した場合にそれらをカウントすることは不可能なため、「数え落とし」が発生する。

本研究ではデジタイザで取得した信号に、「Qtplatz」で閾値を設定し、その閾値を超えたイオンの飛行時間をカウントしている。カウンティング処理はデジタイザ上で行われる。

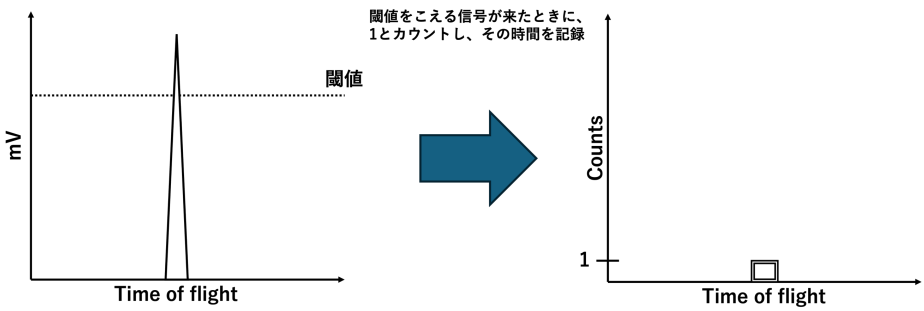

図 4.2: カウンティング法のイメージ

4.3 本研究での多成分ガス測定手法

4.3.1 CO_2 と N_2O の測定

CO_2（*m/z*: 43.989）と N_2O（*m/z*: 44.001）は整数質量が 44 で等しく、それらを分離するためには質量分解能 8000 以上は必要となる。そこで、MULTUM の周回数を 50 周（質量分解能: 15000）に設定した。

先行研究では大気中での存在比が 1000 倍異なる CO_2（400 pmm）と N_2O（350 ppb）を同時測定するため、CO_2 と N_2O をカラム上で完全に分離し、それぞれの保持時間に合わせて検出器の電圧を切り替えることで、同時測定を行っていた。しかし、この手法では各ガス種成分を完全に分離するまでに、また、測定条件を完全に切り替えるまでに時間を要することから、一回の測定時間が長くなってしまうという問題点がある。そこで、本研究では測定対象ごとに検出器の電圧を切り替えるのではなく、これまで測定対象としてきた $^{12}CO_2$ の代わりに、存在量が 100 倍少ない $^{13}CO_2$（*m/z*: 43.989）を測定することにした。これにより、N_2O の測定に合わせた検出器の電圧設定、フィラメント電流の値で、カウンティング法での測定が可能である。また、検出器の電圧を切り替える必要がなくなったため、これまで CO_2 と N_2O はカラム上で完全に分離していたが、これらは粗分離するにとどめ、1 回の測定時間を短縮することにした（140 秒→30 秒）。

この条件で研究室内の大気をガスインジェクションユニットを用いて GC-MULTUM に導入し、データを取得した（load: 10 秒、inject: 30 秒）。測定によって得られた *m/z* 45.024 を中心に± 0.007（マススペクトル上での $^{13}CO_2$ のピーク幅）の範囲で作成した $^{13}CO_2$ の抽出イオンクロマトグラムを図 4.3 に、$^{13}CO_2$ の保持時間（17.5 秒から 22.0 秒）で積算したマススペクトルを図 4.4 に示す。*m/z* 44.011 を中心に ±0.007（マススペクトル上での N_2O のピーク幅）の範囲で作成した N_2O の抽出イオンクロマトグラムを図 4.5 に、N_2O の保持時間（21.5 秒から 25.5 秒）で積算したマススペクトルを図 4.6 に示す。表 4.1、表 4.2 に測定条件を示す。

表 4.1: MULTUM のパラメータ

Injection centre voltage	533 V
Injection δ voltage	-52 V
Ejecton centre voltage	522 V
Ejection δ voltage	-23 V
Orbit centre voltage	546 V
Orbit δ voltage	13 V
$V_{matsuda}$	313 V
V_{float}	1697 V
V_{push}	332 V
V_{einzel}	1566 V
V_{ion}	23 V
Filament current	3300 mA
MCP-IN	700 V
MCP-OUT	4000 V
APD	350 V

表 4.2: GC のパラメータ

Gass flow	3.3 cc/min
Column temperature	50 ℃
Length of column	10 m

図 4.5 より、N_2O は 23.5 秒付近にピークが検出された。また、19.5 秒付近にも N_2O のピークが検出されているが、これは CO_2 のイオンが大量に検出されたために、マススペクトル上で CO_2 のピークが飽和しており、それにより広がったピークの幅が N_2O の質量領域にまで影響を及ぼしていることが原因ではないかと考えられる。また、10 秒から 15 秒付近にも僅かにピークが見られる。これは N_2 と O_2 の保持時間と同じであるため、EI イオン源内で N_2 と O_2 が反応し、N_2O が生成されたと考えられる。

1

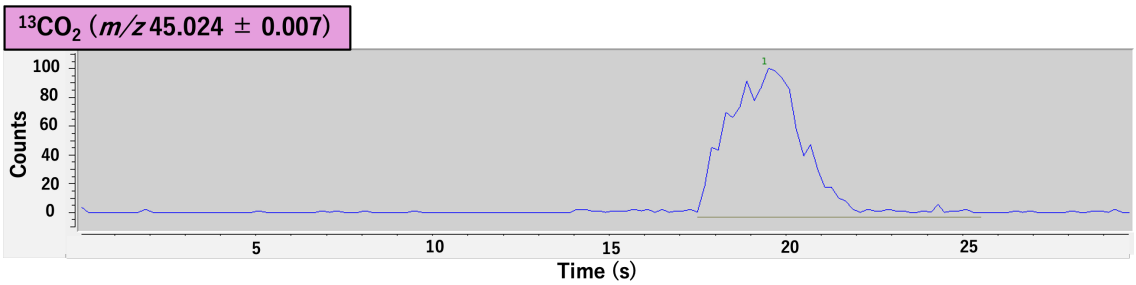

図 4.3: 大気を導入して得られた $^{13}CO_2$ の抽出イオンクロマトグラム

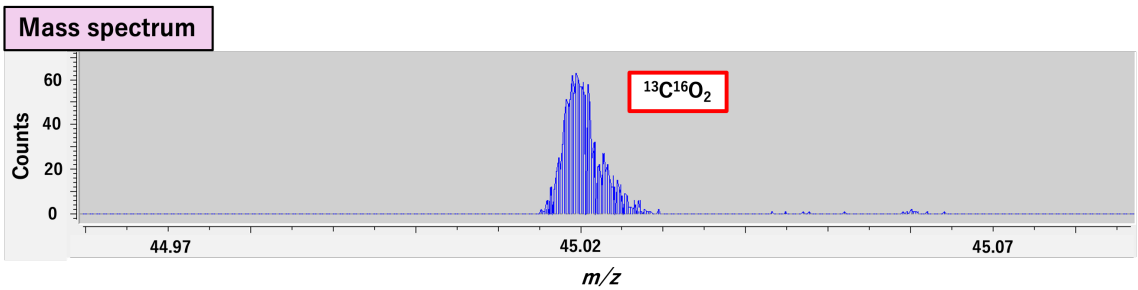

図 4.4: 保持時間 17.5 s~22.0 s を積算した際に得られるマススペクトル

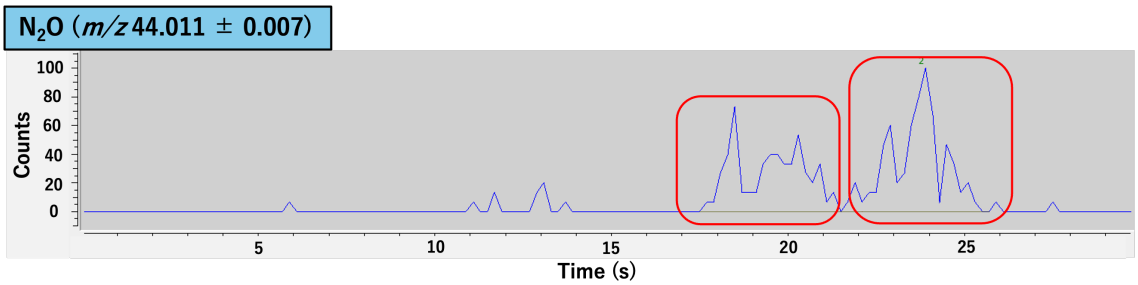

図 4.5: 大気を導入して得られた N_2O の抽出イオンクロマトグラム

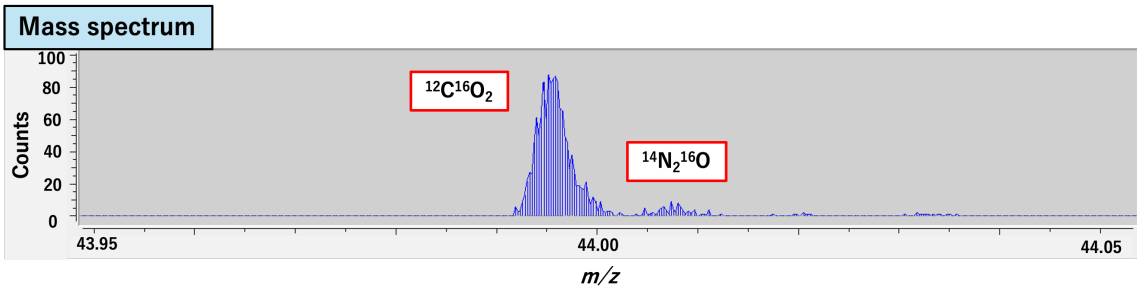

図 4.6: 保持時間 21.5 s~25.5 s を積算した際に得られるマススペクトル

4.3.2 CH_4の測定

短いカラム（10 m）を使用した場合、CH_4 は O_2 と保持時間が重なって溶出する。そのため、整数質量が 16 で等しい O_2 由来のフラグメントイオン O（*m/z*: 15.994）と CH_4（*m/z*: 16.031）を分離する必要がある。それらの分離には質量分解能 2000 以上が必要となる。そこで、MULTUM の周回数を 30 周（質量分解能: 10000）に設定した。

先行研究と同様に、O と CH_4 の同時測定を試みたが、N_2O の測定に合わせて検出器の電圧、フィラメント電流の値を設定すると、O のピークが飽和してしまい定量が難しいため、本研究では CH_4 のみを測定対象とすることとした。CH_4 はカウンティング法で測定を行った。

この条件で研究室内の大気（CH_4 濃度: 1.92 ppm ）をガスインジェクションユニットを用いて、GC-MULTUM に導入しデータを取得した（load: 10 秒、inject: 30 秒）。その際に得られた *m/z* 16.024 を中心に± 0.002（マススペクトル上での CH_4 のピーク幅）の範囲で作成した CH_4 の抽出イオンクロマトグラムを図 4.7 に、CH_4 の保持時間（13.5 秒から 15.5 秒）で積算したマススペクトルを図 4.8 に示す。測定条件は 4.3.1 節と同じである。（表 3.1、表 3.2）

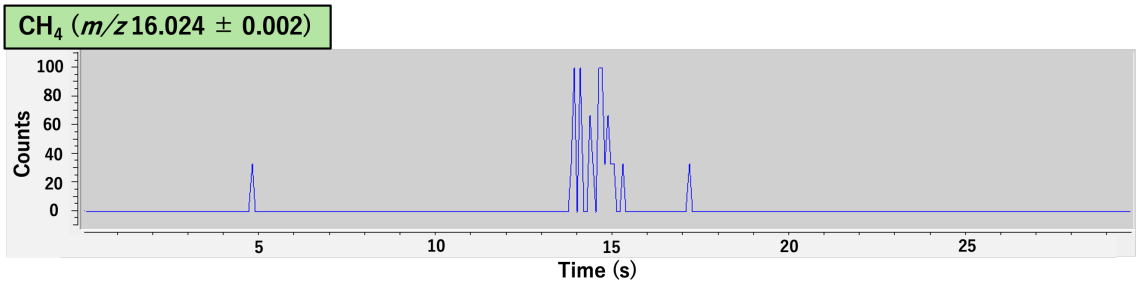

図 4.7: 大気を導入して得られた CH_4 の抽出イオンクロマトグラム

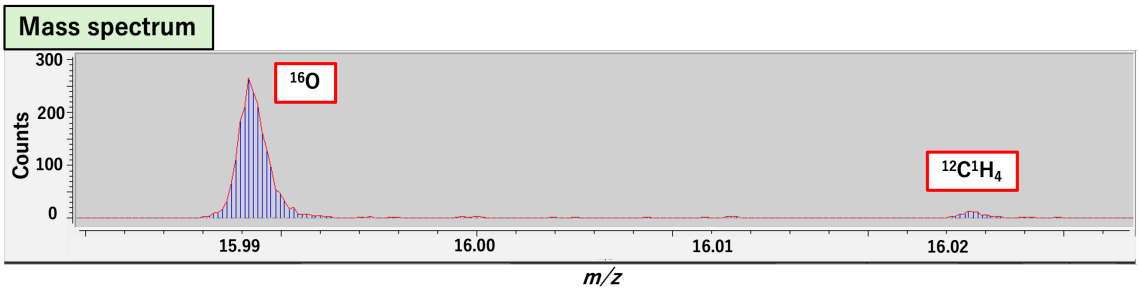

図 4.8: 保持時間 13.5 s~15.5 s を積算した際に得られるマススペクトル

4.3.3 CO_2、N_2O、CH_4の同時測定

4.3.1 節、4.3.2 節で N_2O、$^{13}CO_2$、CH_4 それぞれの測定方法を説明した。

本研究では CO_2 と N_2O（*m/z* 44 付近）、CH_4（*m/z* 16 付近）を異なる周回数で同時測定するために、FPGA（DE0-Nano-SoC Development Kit, Terasic Inc., Hsinchu, Taiwan）を用いて、1 ms 間隔で出射用電極、イオンゲートに電圧を印加するタイミングを切り替えた。これにより、それぞれの測定に合わせた周回数（N_2O、$^{13}CO_2$: 50 周、CH_4: 30 周）、質量範囲（N_2O、$^{13}CO_2$:が *m/z* 43.42~45.16、CH_4: が 15.14~16.86）のマススペクトルを交互に取得した（=プロトコル切り替え）。電圧の印加タイミングは「Qtplatz」で設定する。本研究で得られるデータのイメージを図 4.9 に示す。

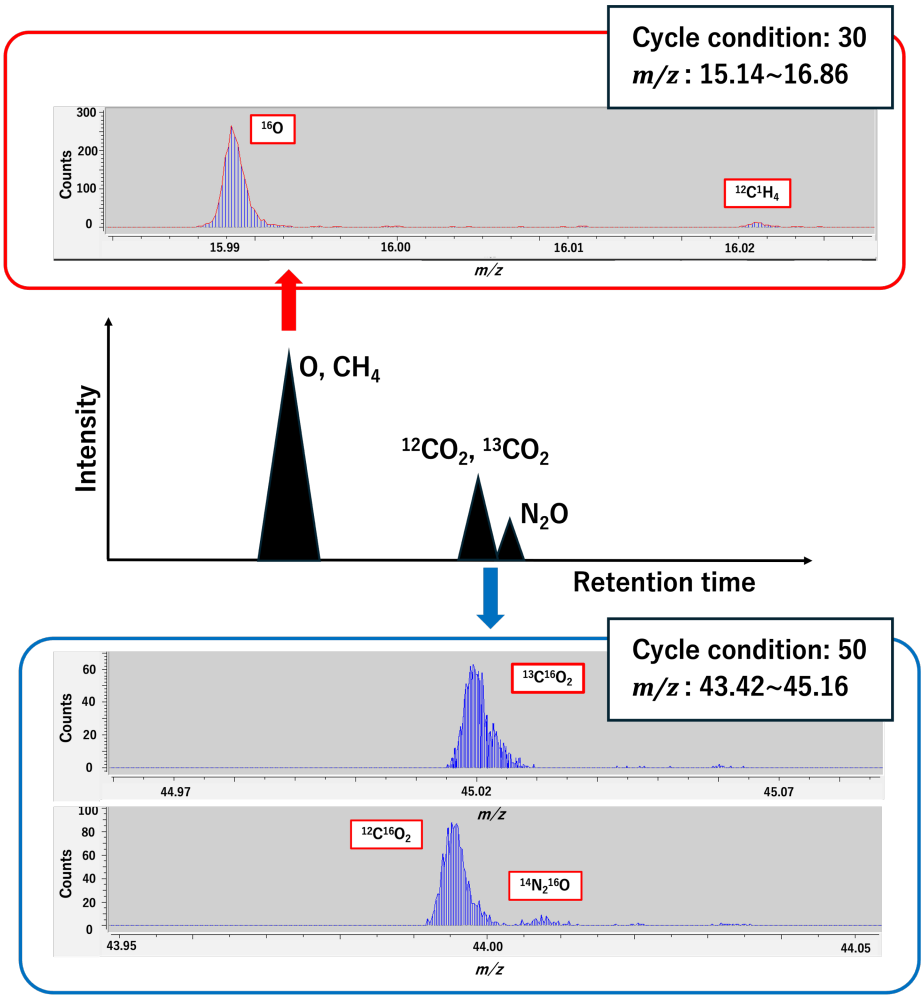

図 4.9: 本研究で得られるデータのイメージ

第５章　オンサイト測定に向けた性能評価

オンサイト測定に向けた測定装置の性能評価、濃度補正用の標準ガス導入タイミングの検討を行った。

5.1 長時間の連続測定に伴うピーク面積値・飛行時間の変動

長時間測定においては、測定装置の電圧値、EI イオン源のフィラメント電流値等が変動するため、それに伴いイオンのピーク面積値、飛行時間も変動する。そのため、同一濃度のガスを測定していた場合においても、ピーク面積値が変動してしまい、ガス濃度を定量することが難しくなる。そこで、オンサイトを模擬した環境下での長時間測定におけるピーク面積値、飛行時間の変動について調べた。

実験室内のエアコンを止め窓を開けることで、室温が外気温と同じになるようにした。その条件下で、実験室の大気をガスインジェクションユニットを用いて 1 分間隔（load: 25 秒、inject35 秒）で GC-MULTUM に導入し、24 時間の連続測定を行った。表 5.1、表 5.2 に測定条件を示す。測定対象は $^{12}CO_2$ とした。図 5.1 に大気中の $^{12}CO_2$ ピーク面積値の変動、図 5.2 に飛行時間の変動、図 5.3 に室温の変化を示す。室温は Thermo Recorder おんどとり（TR72wf, T&D Co., Nagano, Japan ）を用いて、1 分間隔でデータを記録した。

表 5.1: MULTUM のパラメータ

Injection centre voltage	545 V
Injection δ voltage	-52 V
Ejecton centre voltage	521 V
Ejection δ voltage	-23 V
Orbit centre voltage	546 V
Orbit δ voltage	13 V
$V_{matsuda}$	298 V
V_{float}	1688 V
V_{push}	316 V
V_{einzel}	1492V
V_{ion}	23
Filament current	3300 mA
MCP-IN	700 V
MCP-OUT	4000 V
APD	350 V
Cycle condition	50 cycle

表 5.2: GC のパラメータ

Gass flow	3.3 cc/min
Column temperature	50 ℃
Length of column	10 m

図 5.1、図 5.3 より、ピーク面積値は室温に依存していることがわかる。測定開始から 850 分経過し室温が最も低くなった時点で、ピーク面積値も最小値を取った。その後、温度が上昇するにつれて、ピーク面積値も大きくなっていった。このように室温にピーク面積値が依存するのは、室温の変化によって電源基板から出力される電圧値が変動してしまい、軌道を周回し検出器に到達できるイオンの量が変化しているのではないかと考えられる。また、EI イオン源のフィラメントに流れるエミッション電流の値が時間変化することにより、イオンの生成量が変化しているのではないかと考えられる。

本実験におけるピーク面積の最大値との最小値には約 5 倍程度の違いがあった。これは定量を行う上では大きな問題である。そのため、長時間測定においては、濃度既知のガスを一定間隔で測定し、濃度補正を行う必要があることがわかった。

図 5.2、図 5.3 より、飛行時間も室温に依存していることがわかる。これはピーク面積値同様、室温の変化に伴い、電源基板から出力される電圧値が変化するためではないかと考えられる。測定開始から 500 分から 1100 分まで飛行時間が大きく変動している（最も変動した位置では、測定開始位置から 2 μs 程度動いている）が、これについての原因は現時点では不明である。

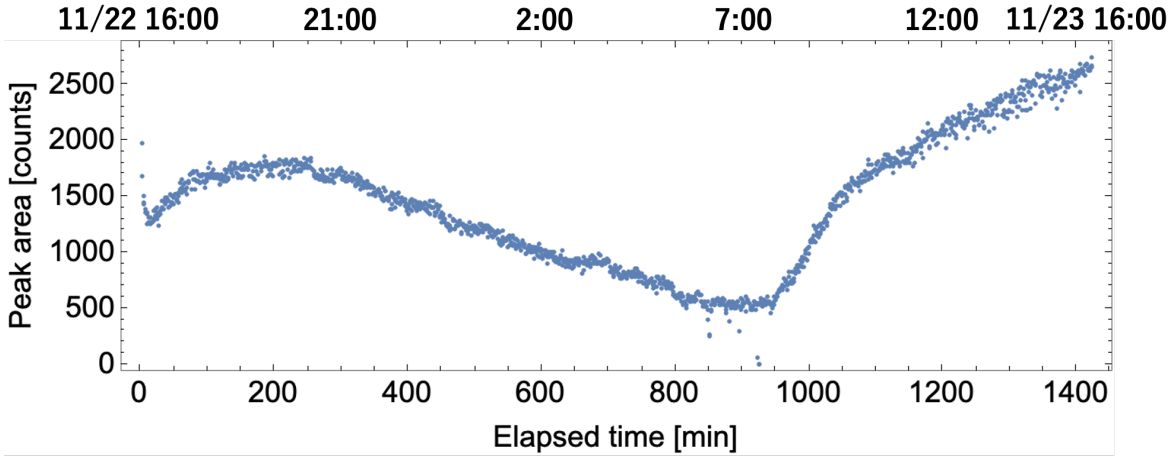

図 5.1: 24 時間測定における CO_2 ピーク面積値の変動

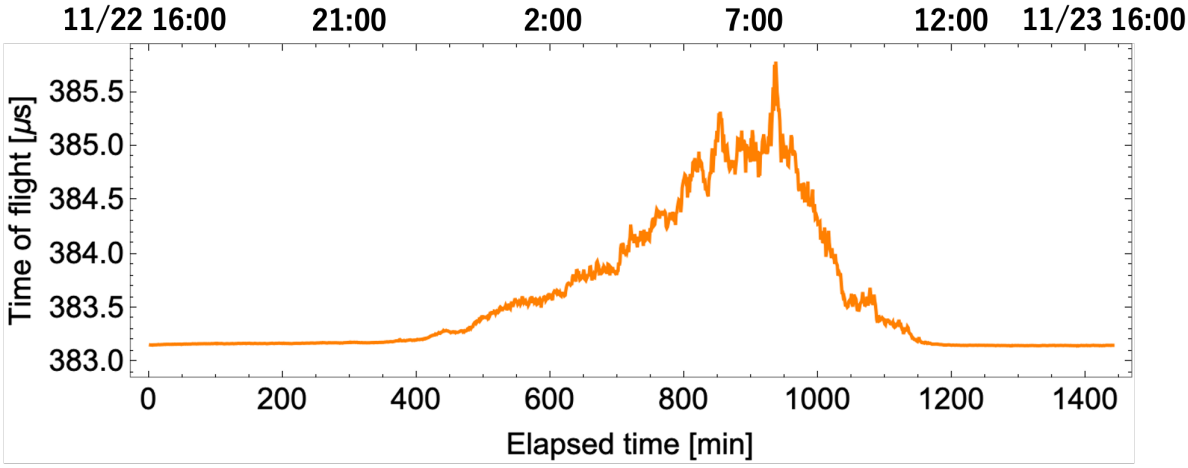

図 5.2: 24 時間測定における CO_2 の飛行時間の変動

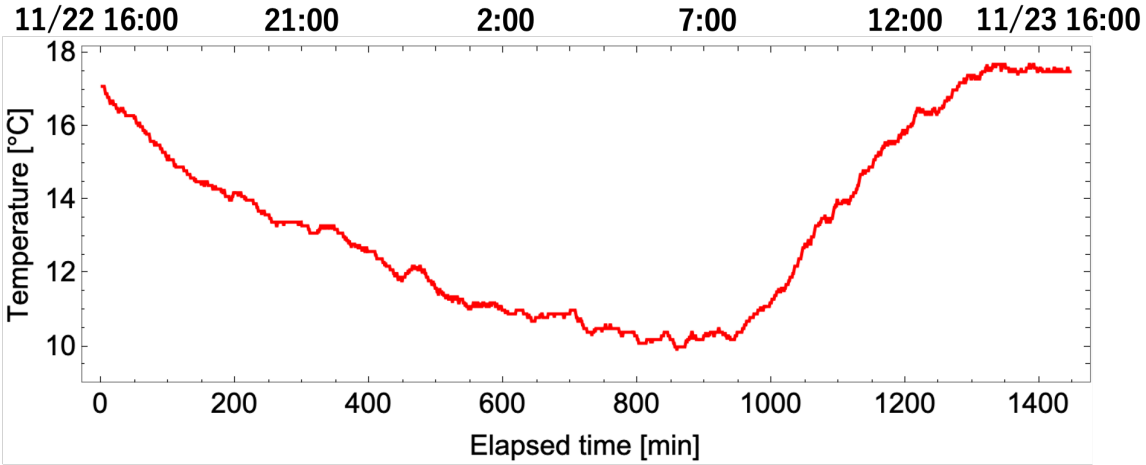

図 5.3: 24 時間測定における室温の変化

5.2 長時間測定における最適な標準ガス導入タイミングの検討

5.1 節で説明したように、長時間のガス連続測定においては実験室内の温度変化に伴い、同一濃度のガスを連続測定していてもピーク面積値が変動し、定量できないという問題が発生した。この問題を解決するためには、ピーク面積値の変動に合わせて一定の時間間隔で濃度既知の標準ガスを測定し、濃度補正する必要がある。そこで、長時間測定における最適な標準ガスの導入タイミングを検討した。

本実験ではオンサイトでの測定を想定し、実験室内のエアコンを止め窓を開けることで、室温が外気温と同じになるようにした。図 5.4 に示すように、ガスインジェクションユニットを用いて、ポンプで吸引した実験室内の大気を 45 秒間隔（load: 10 秒、inject: 35 秒）で 10 回連続で GC-MULTUM に導入した後、6 方バルブ V_2 を回転させることでガスの流路を切り替えて、容量 5 L のアルミニウムバッグ（3008-26305, GL Sciences Inc., Tokyo, Japan）に捕集した濃度既知の標準ガス（N_2O: 1752ppb, CH_4: 2.97 ppm, CO_2: 1705 ppm, N_2: Balance, Sumitomo Seika Chemicals, Osaka, Japan）を同様に 45 秒間隔で 10 回連続で GC-MULTUM に導入する。上記の測定を 1 セット（15 分）とし、15 時間連続で繰り返し測定を行った。測定条件は表 5.3、表 5.4 に示す。

得られた 15 時間の測定における大気中の $^{13}CO_2$ ピーク面積値を、図 5.5 に示すように 15 分、30 分、60 分、120 分の時間間隔で、標準ガスのピーク面積値を用いて濃度補正する。データを解析するにあたり、大気、標準ガスの測定を切り替えた直後の最初の 3 回分のデータは除外して解析を行うことにした。一般的に、6 方バルブを使用して測定を行う場合、濃度の異なるガスを測定する際にはサンプルインジェクションの前に何度も空打ちを行い，6 方バルブをリンスする必要がある（＝バルブのリンス）[31]。

図 5.6 に 15 時間の測定における大気中の $^{13}CO_2$ のピーク面積値の変動、図 5.7 にそれぞれの時間間隔で濃度補正した際に得られた $^{13}CO_2$ 濃度変動を示す。

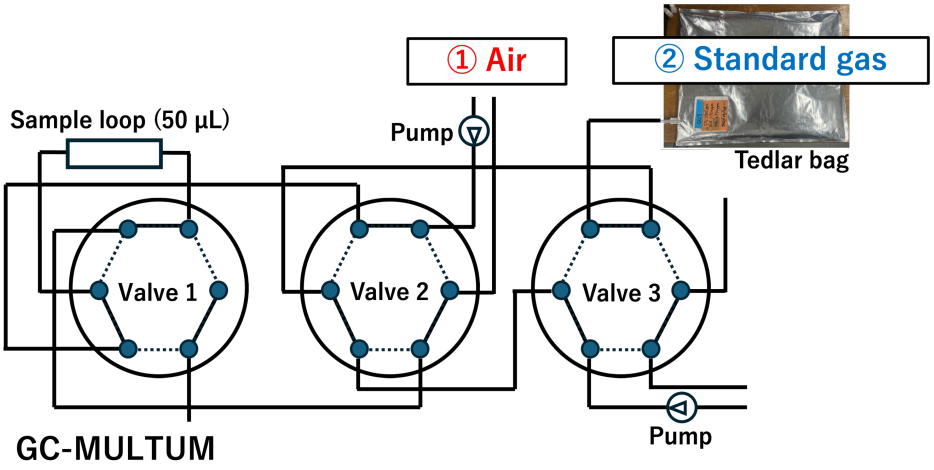

図 5.4: ガスインジェクションユニットを用いた大気と標準ガスの導入方法

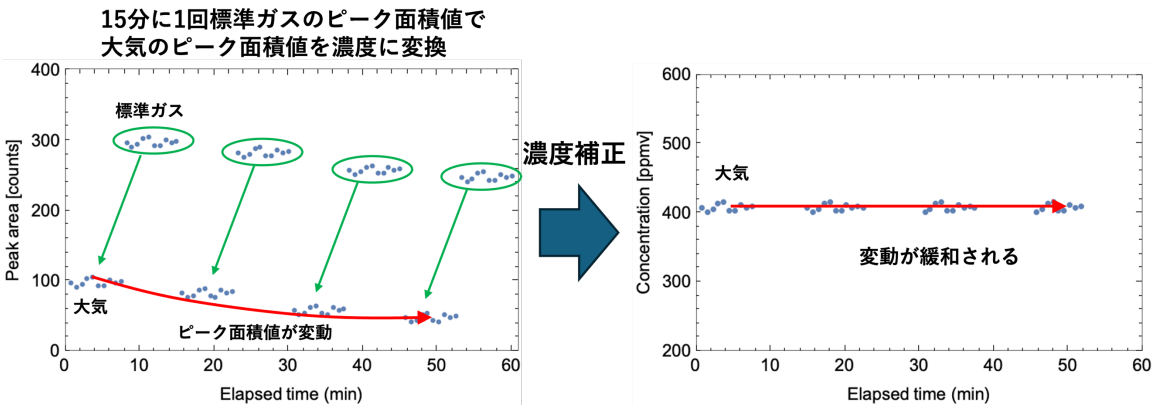

図 5.5: 15 分に 1 回大気のピーク面積値を標準ガスのピーク面積値を用いて
濃度補正した際に得られるデータのイメージ

表 5.3: MULTUM のパラメータ

Injection centre voltage	525 V
Injection δ voltage	-52 V
Ejecton centre voltage	524 V
Ejection δ voltage	-23 V
Orbit centre voltage	546 V
Orbit δ voltage	13 V
$V_{matsuda}$	304 V
V_{float}	1675 V
V_{push}	298 V
V_{einzel}	1683V
V_{ion}	23 V
Filament current	3600 mA
MCP-IN	700 V
MCP-OUT	4000 V
APD	350 V
Cycle condition	50 cycle

表 5.4: GC のパラメータ

Gass flow	3.3 cc/min
Column temperature	50 ℃
Length of column	10 m

図 5.6 より、測定時間が経過するにつれてピーク面積値が減少していき、測定終了時にはピーク面積値が測定開始時と比較して約 1/5 程度になった。これは 5.2.1 節で述べたように、室温の変化に伴う電源基板から出力される電圧値の変化、また、フィラメントからのエミッション電流の低下が原因だと考えられる。

図 5.7 より、濃度補正を行うことで、図 5.6 のピーク面積値の変動が緩和された。データのばらつきは濃度補正を行う時間間隔を長くするにつれて大きくなった。(15 分に 1 回: 8.8 %、30 分に 1 回: 8.8 %、60 分に 1 回: 10.4 %、120 分に 1 回: 15.0 %)) 60 分、120 分に 1 回では、ピーク面積値の変動を補正できず、データの値自体が不連続となっているため、不適であると考えた。(例: 経過時間 200 分のあたり)

15 分に 1 回の補正、30 分に 1 回の補正では RSD の値に違いはなかったが、実際の土壌ガス測定では標準ガスを導入する回数はできるだけ少なくしたいため、濃度補正を行うタイミングとしては 30 分に 1 回が最適であると考えた。

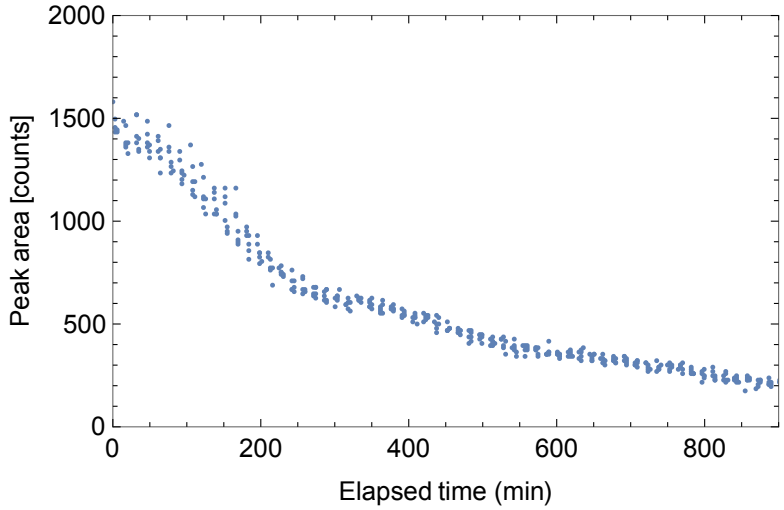

図 5.6: $^{13}CO_2$ のピーク面積値変動

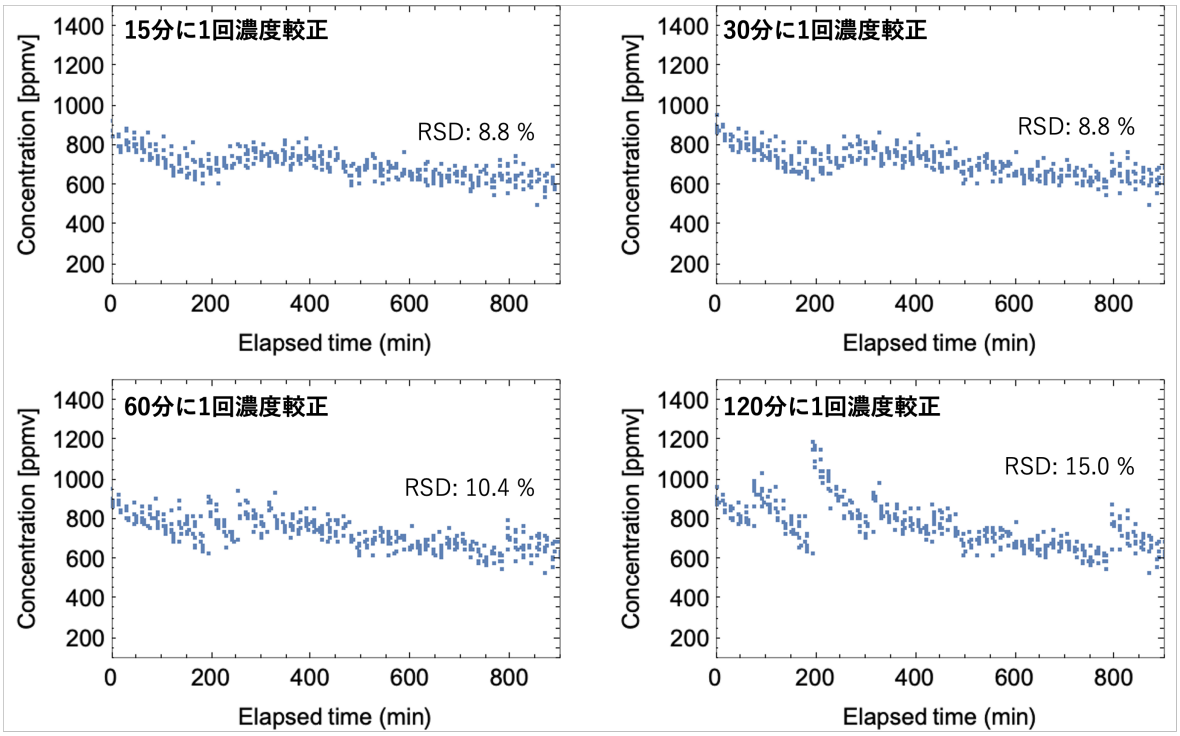

図 5.7: 図 5.6 の $^{13}CO_2$ のピーク面積値変動を 15 分、30 分、60 分、120 分に一回の時間間隔で濃度補正した際に得られるグラフ

5.3 電圧による飛行時間の変化

MULTUM の各設定電圧値を変化させた際の飛行時間の変化を求め、1 V あたりの飛行時間の変化が最も大きいパラメータを調べた。

図 5.8 に示すように、イオン源の加速電圧であるV_{push}、V_{float}、周回部の電圧$V_{matsuda}$、V_{orbit}（=Orbit center voltage）について、V_{push}を 258 V, 278 V, 298 V, 318 V, 338 V、V_{float}を 1648 V, 1668 V, 1688 V, 1708 V, 1728 V、$V_{matsuda}$を 296 V, 306 V, 316 V, 326 V, 336 V、V_{orbit}を 545 V, 546 V, 547 V と変化させた。それぞれ変化させる電圧以外は、表 5.5 に示す条件で値を固定して測定を行った。

測定対象はイオン源内に残留する $^{12}CO_2$ とし、各電圧設定で 5 回分ずつマススペクトル（10 秒積算）を取得した。図 5.9 に各電圧設定値と 5 回分の測定における $^{12}CO_2$ のピーク重心値の平均の関係をプロットした。

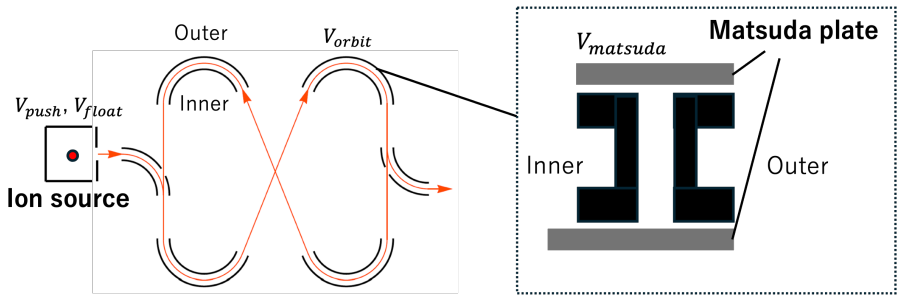

図 5.8: MULTUM の概略図

表 5.5: MULTUM のパラメータ

Injection centre voltage	545 V
Injection δ voltage	-52 V
Ejecton centre voltage	521 V
Ejection δ voltage	-23 V
Orbit centre voltage	546 V
Orbit δ voltage	13 V
$V_{matsuda}$	316 V
V_{float}	1688 V
V_{push}	298 V
V_{einzel}	1492 V
V_{ion}	23 V
Filament current	3300 mA
MCP-IN	700 V
MCP-OUT	4000 V
APD	350 V
Cycle condition	50 cycle

図 5.9 に設定電圧値と $^{12}CO_2$ の飛行時間の関係を示す。得られたプロットから最小 2 乗法で線型近似直線を求めた。得られた直線の傾きから、各設定電圧を 1 V ずつ変化させた時の飛行時間の変動はV_{push}が 0.5303 ns、V_{float}が 0.3446 ns、$V_{matsuda}$が 1.251 ns、V_{orbit}が 345.5 ns であることがわかった。この結果から、1 V あたりの飛行時間の変化が最も大きいのはV_{orbit}であった。このことから、長時間測定での飛行時間変動が電圧値の変動で起こると考えた場合、V_{orbit}の変化が主な原因であると考えられる。

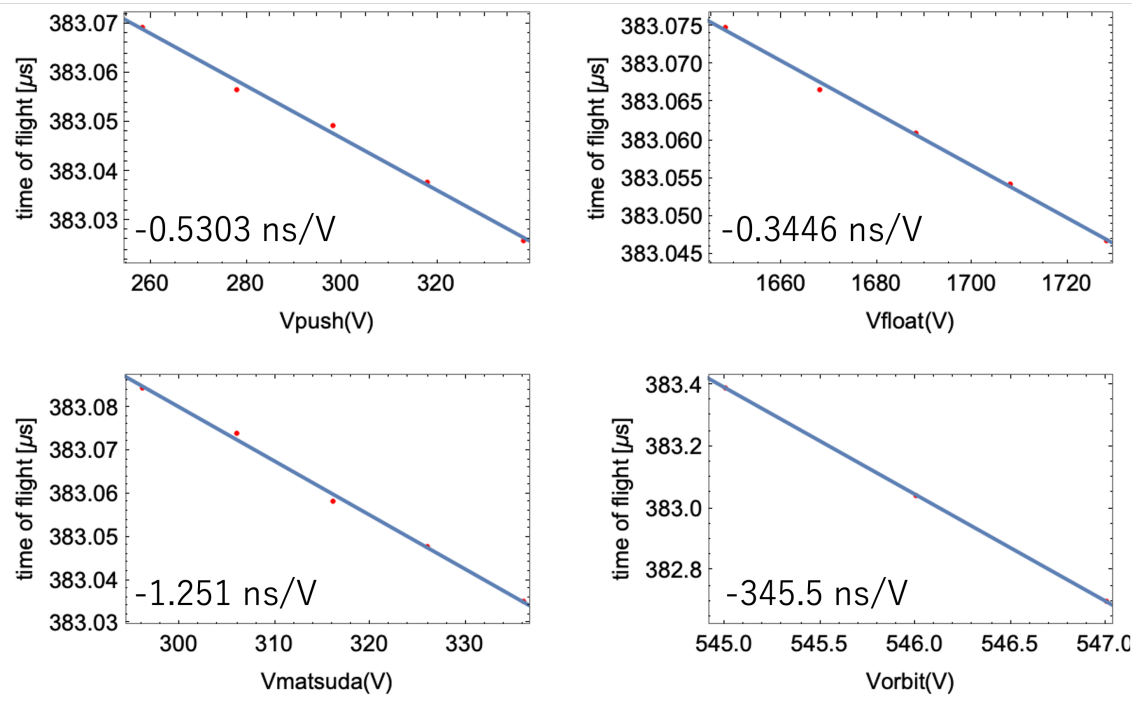

図 5.9: 設定電圧値と $^{12}CO_2$ の飛行時間の関係

5.4 室温の変化による電圧値の変動

5.1 節でオンサイトを模擬した環境下における長時間測定でのイオンの飛行時間の変動を調べ、その原因が室温の変化による電源基板から出力される電圧値の変化にあるのではないかと考えた。そこで、室温が変化することで、どの程度電圧値が変化するのかを調べた。また、その変化量から計算によって求めた飛行時間と、実際に測定された飛行時間とを比較した。

本実験では室温を意図的に変化させるために、測定開始から 10 分が経過した段階で部屋の窓をあけ、エアコンを止めることで室温を低下させた。その後、49 分が経過した段階で再び窓を閉め、エアコン（設定温度: 26 ℃）をつけた。

上記の条件下で、図 5.10 に示すように、設定電圧値 1 V あたりの飛行時間の変化が最も大きかった MULTUM の周回部電極の Outer 側の電圧（V_{outer}）と Inner 側の電圧（V_{inner}）を出力する基板に、プローブを取り付け、デジタルマルチメーター（Outer 側: VOAC7510, IwatsuElectric Co., Ltd., Tokyo, Japan）（Inner 側: ADCE7351A, Advantet Co., Tokyo, Japan）を用いて、実際に出力されている電圧値を測定し、表示された値を 1 分間隔で記録した。また、温度変化によるイオンの飛行時間変動も同時に調べるために、ガスインジェクションユニットを用いて 1 分間隔（load: 25 秒、inject: 35 秒）で GC-MULTUM に大気を導入し、データを取得した。測定対象は $^{12}CO_2$ とした。室温の測定には Thermo Recorder おんどとりを使用し、1 分間隔でデータを記録した。測定条件は表 5.6、表 5.7 に示す。図 5.11 に測定を開始してからのV_{outer}、V_{inner}の変化量、図 5.12 に室温の変化を示す。

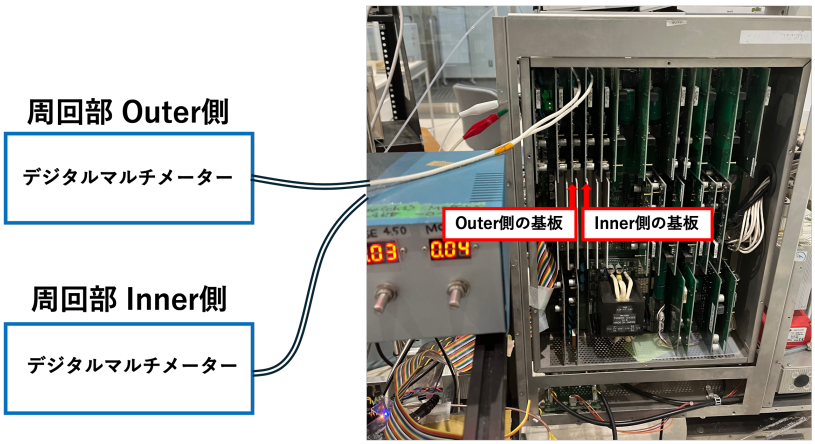

図 5.10: 実験系（基板から出力される電圧をデジタルマルチメータで測定）

表 5.6: MULTUM のパラメータ

Injection centre voltage	530 V
Injection δ voltage	-52 V
Ejecton centre voltage	538 V
Ejection δ voltage	-23 V
Orbit centre voltage	552 V
Orbit δ voltage	539 V
$V_{matsuda}$	297 V
V_{float}	1727 V
V_{push}	282 V
V_{einzel}	1575 V
V_{ion}	23
Filament current	3500 mA
MCP-IN	350 V
MCP-OUT	4000 V
APD	700 V
Cycle condition	50 cycle

表 5.7: GC のパラメータ

Gass flow	3.3 cc/min
Column temperature	50 ℃
Length of column	10 m

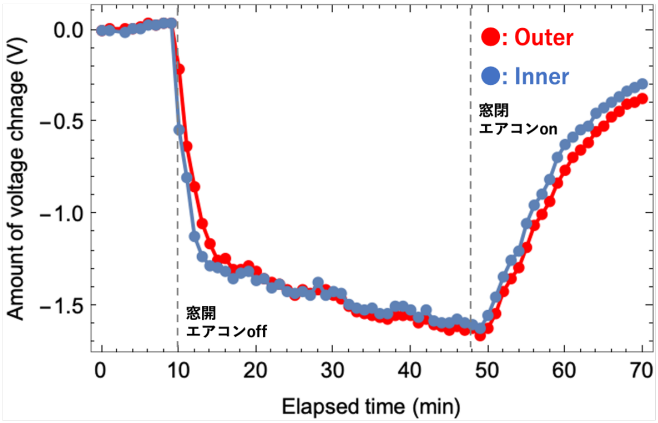

図 5.11: 電圧値（Outre 側、Inner 側）の測定開始時の値からの変化量

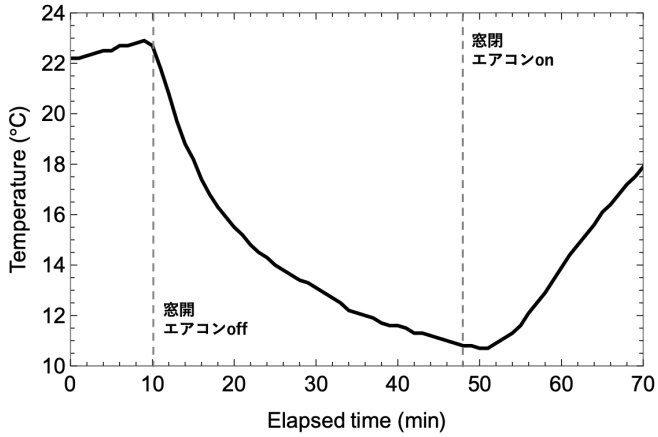

図 5.12: 室温の変化

図 5.11 より、室温の変化に依存してV_{outer}、V_{inner}の値が変動していることがわかる。立ち下がりの仕方に違いがあるのは、おんどとりは応答に 7 分の時間を要するためである（データシート: https://cdn.tandd.co.jp/jp/product/outline-spec_tr7wf_nw-jpn.pdf)。それにより、電圧値よりも室温が遅れて変化しているように見える。電圧値の変化率は Outer 側で 314 ppm/℃、Inner 側で 350ppm/℃であった。これは高電圧を出力する非絶縁 DC/DC コンバータ（2D24-P4, Advanced energy Industries Inc., Colorado, USA）の温度特性 100 ppm/℃とオーダーが一致している。また、V_{outer}、V_{inner}の変化量に大きな違いはなかった（データシート: https://www.mouser.jp/datasheet/2/863/ENG_HV_DSeries_230_A_WEB-1137729.pdf)。

次に、得られたV_{outer}、V_{inner}の変化量と図 5.13 に示す Outer 側と Inner 側それぞれの 1 V あたりの飛行時間の変化（表 5.6 に示す条件で、節 5.3 と同様の実験を行い求めた）から計算した飛行時間の変動と実際に測定された飛行時間の変動を比較した。

飛行時間t_{tof}はV_{outer}の変化量ΔV_{outer}、V_{outer}の 1V あたりの飛行時間の変化a_+（=-203.8 ns/V）、V_{inner}の変化量ΔV_{inner}、V_{inner}の 1V あたりの飛行時間の変化a_-（=-143.0 ns/V）、測定開始時の飛行時間t_0を用いて以下の式で表される。

$$t_{tof} = a_+ \Delta V_{outer} + a_- \Delta V_{inner} + t_0 \quad (5.1)$$

図 5.14 に式（5.1）によって求めた飛行時間の変動と本実験における実際の $^{12}CO_2$ の飛行時間の変動を示す。測定を開始してから 25 分が経過するまでは、計算で求めた飛行時間と実際に測定された飛行時間が一致している。25 分以降は計算値と測定値が一致しなかった。これは今回、a_+とa_-を求める際に、設定電圧を動かしてない方の電極の電圧値を固定して求めたが、実際には Outer 側も Inner 側も変化するため、単純に式（5.1）の形では飛行時間を計算できないためだと考えられる。図 5.15 に別日に同様の測定を行った際の結果を示すが、やはり、計算値と測定値は一致しなかった。

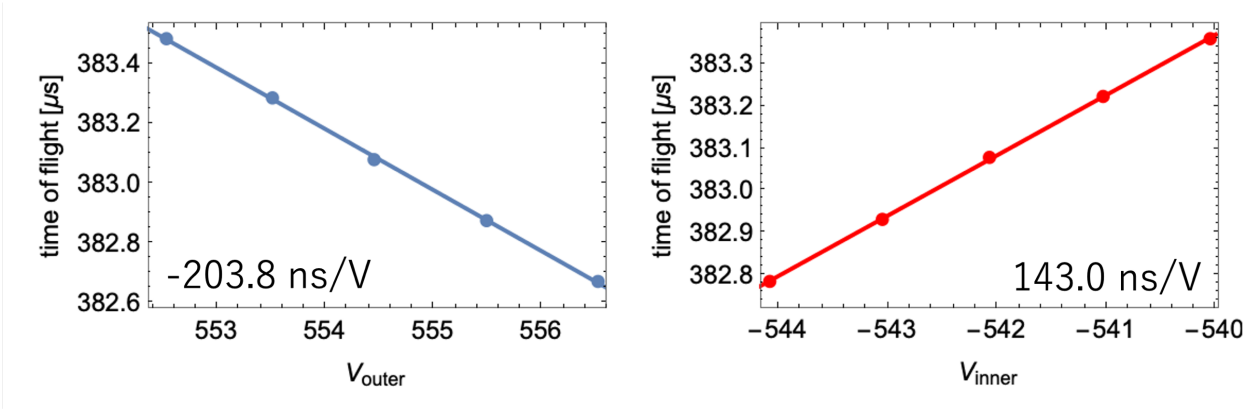

図 5.13: 周回部電極（Outer 側、Inner 側）の設定電圧値と飛行時間の関係

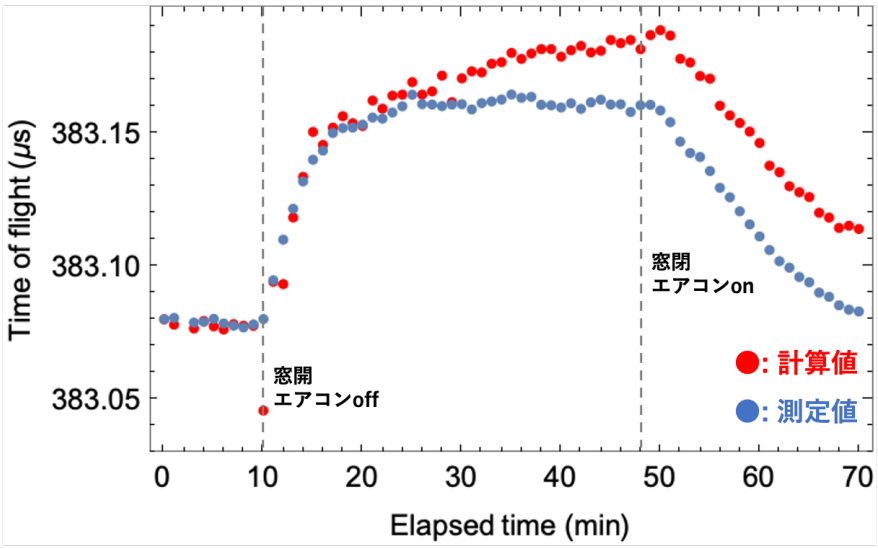

図 5.14: 計算により求められた飛行時間と実際に測定された飛行時間

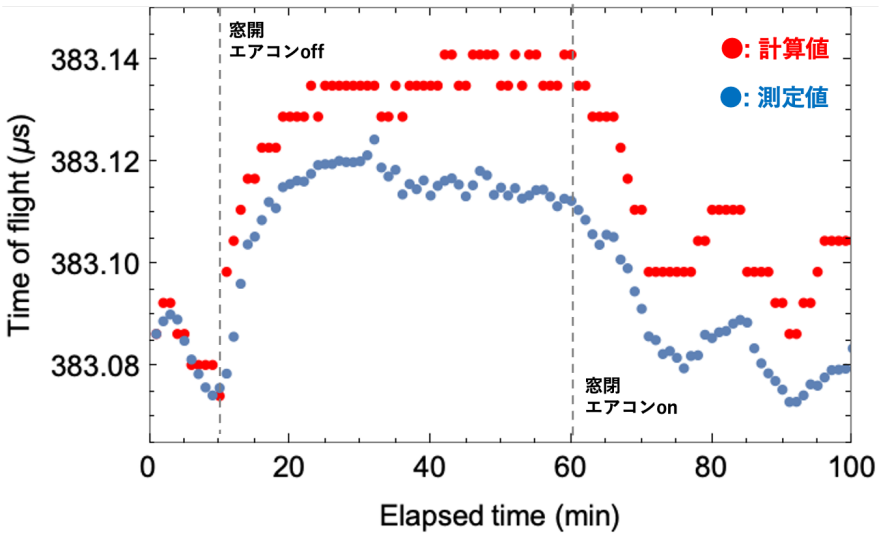

図 5.15: 別日に測定を行った際の計算により求められた飛行時間と実際に測定された飛行時間

※図 5.15 の実験では Outer 側のみを測定したため、Outer と Inner の変化量が同じであると仮定し、式（5.1）で飛行時間を求めた。

第 6 章 土壌中ガスの連続測定

本章では開発した測定システムを用いて、バクテリアによって生成される土壌中ガスを測定した結果について説明する。

6.1 検量線

ガス濃度を定量するためにはピーク面積値と濃度の関係（検量線）を得る必要がある。開発したシステムを用いて、N_2O、$^{13}CO_2$、CH_4 の検量線を引いた。作成するサンプルの濃度は、先行研究[33]において、畑でガス採取管を用いて土壌中ガス（深さ 10 cm）を測定した際に観測された濃度範囲[33]（N_2O: 0.4~0.6 ppm、CO_2: 1500~4000 ppm、CH_4: 1.5~2.0 ppm）が含まれるようにした。

まず、N_2O の検量線を作成するために、30 ppm 濃度の N_2O（N_2O: 30 ppm,N_2: Balance, DAIHO SANGYO Inc., Tokyo, Japan）を高純度 N_2（99.999 %, Neriki Gas Inc., Hyogo, Japan）で希釈することで、0.3 ppm, 1.5 ppm, 3 ppm, 10 ppm, 20 ppm のガスサンプルを作成した。ガスサンプルは最大流量が 3 L/min のマスフローコントローラ（FCST1005LC-4F2-F3L-N2, Fujikin Inc., Osaka, Japan）と 50 mL/min のマスフローコントローラ（FCST1005LC-4F2-F50-N2, Fujikin Inc., Osaka, Japan）をマスフローメーター（522161001, KIMOTO ELECTRIC Co., Ltd., Osaka, Japan）で制御して作製した。図 6.1 に希釈系の概略図、図 6.2 に実際の写真を示す。希釈したガスサンプルは容量 1 L のテドラーバッグ（3008-11201, GL Sciences Inc., Tokyo, Japan）に捕集し、ガスインジェクションユニットを用いてバッグ内のガスを GC-MULTUM に導入した。

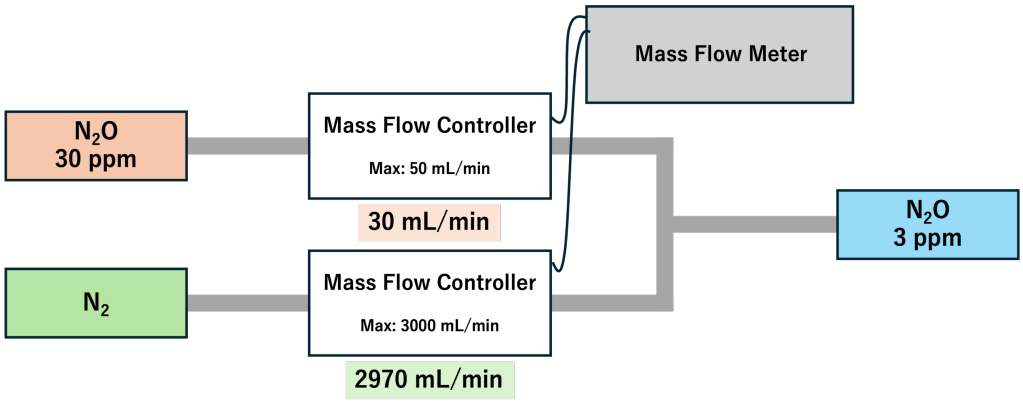

図 6.1: 希釈系の概略図

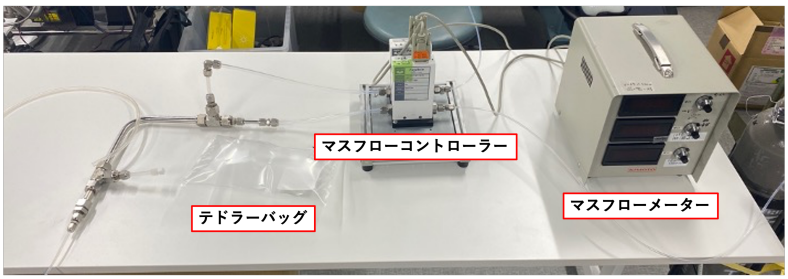

図 6.2: 希釈系の写真

それぞれのサンプルについて 10 回分ずつデータを取得し、得られた N_2O のピーク面積の平均値を用いて検量線を引いた。測定条件は表 6.1、表 6.2 の通りとした。図 6.3 に測定して得られた N_2O の検量線を示す。R^2 値とは決定係数であり、ピーク面積値y_i、ピーク面積の平均値$\bar{y}$、回帰線上の値f_iを用いて以下のように定義される。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - f_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \tag{6.1}$$

式（6.1）に従うと、図 6.3 の検量線の R^2 値は 0.99 であり、0.3 ppm から 20 ppm の間で高い線形性が保たれていることがわかった。

表 6.1: MULTUM のパラメータ

Injection centre voltage	1187 V
Injection δ voltage	-106 V
Ejecton centre voltage	1170 V
Ejection δ voltage	-45 V
Orbit centre voltage	1179 V
Orbit δ voltage	25 V
$V_{matsuda}$	644 V
V_{float}	3850 V
V_{push}	280 V
V_{einzel}	4330 V
V_{ion}	23 V
Filament current	3800 mA
MCP-IN	700 V
MCP-OUT	4000 V
APD	350 V
Cycle condition	40 cycle

表 6.2: GC のパラメータ

Gass flow	3.3 cc/min
Column temperature	50 ℃
Length of column	10 m

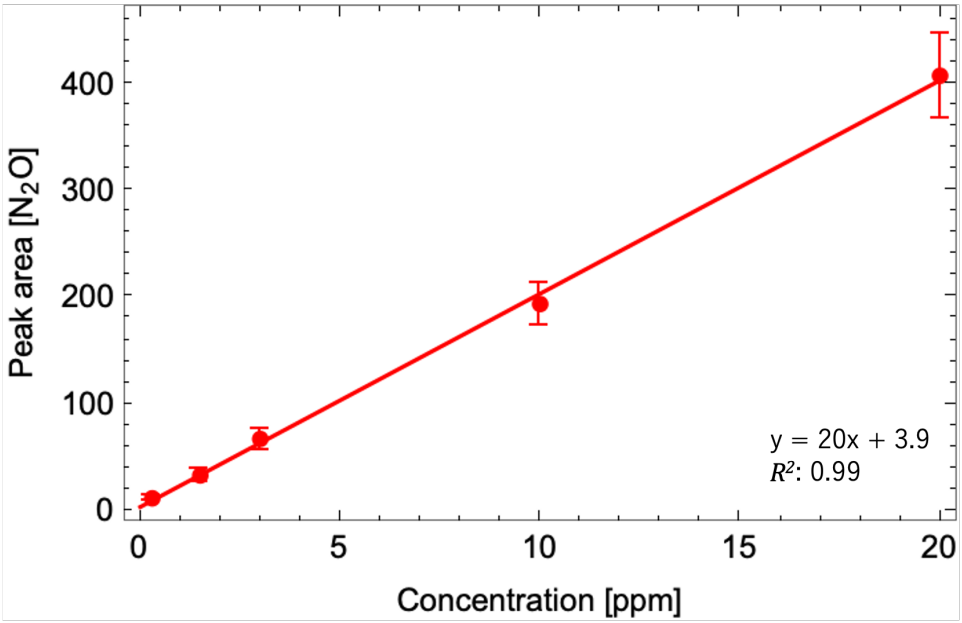
Peak area [N2O]
400
300
200
100
0
0
5
10
15
20
Concentration [ppm]
y = 20x + 3.9
R2: 0.99

図 6.3: N_2O の検量線

次に $^{13}CO_2$ の測定結果について述べる。$^{12}CO_2$ 濃度 410 ppm, 1705 ppm, 5000 ppm, 10000 ppm のサンプルを作製した。濃度 410 ppm のサンプルは大気を使用した。410 ppm は本実験開始時に実験室内の CO_2 モニター（FUSO77232, Tokyo Garasu Kikai Co., Ltd., Tokyo, Japan）に表示された値である。濃度 1705 ppm のサンプルは混合ガス（N_2O: 1752ppb, CH_4: 2.97 ppm, CO_2: 1705 ppm, N_2: Balance, Sumitomo Seika Chemicals, Osaka, Japan）を使用した。濃度 5000 ppm, 10000 ppm のガスは図 6.1 の希釈系を用いて、CO_2 と N_2O の混合ガス（CO_2: 49.6 %, N_2O: 50.6 %, DAIHO SANGYO Inc., Tokyo, Japan）を高純度 N_2 で希釈することで作成した。測定条件は表 6.1、表 6.2 に示す通りである。図 6.4 に得られた $^{13}CO_2$ の検量線を示す。

図 6.4 より、R^2 値は 0.99 であり、410 ppm から 10000 ppm の間で高い線形性が保たれていることがわかった。検量線が原点を通っていないのは、イオン源内に残留している CO_2 の影響で、ピーク面積値が本来の値より高めに出ているためだと考えられる。そのため、実際に土壌ガス濃度の定量を行う際には、濃度が異なる 2 種類の標準ガスを測定して 2 点で検量線を引く、または、何もサンプルを測定しない間に放出される $^{13}CO_2$ のピーク面積値で標準ガスのピーク面積値と土壌ガスのピーク面積値を差し引きして、ガス濃度を定量する必要がある。

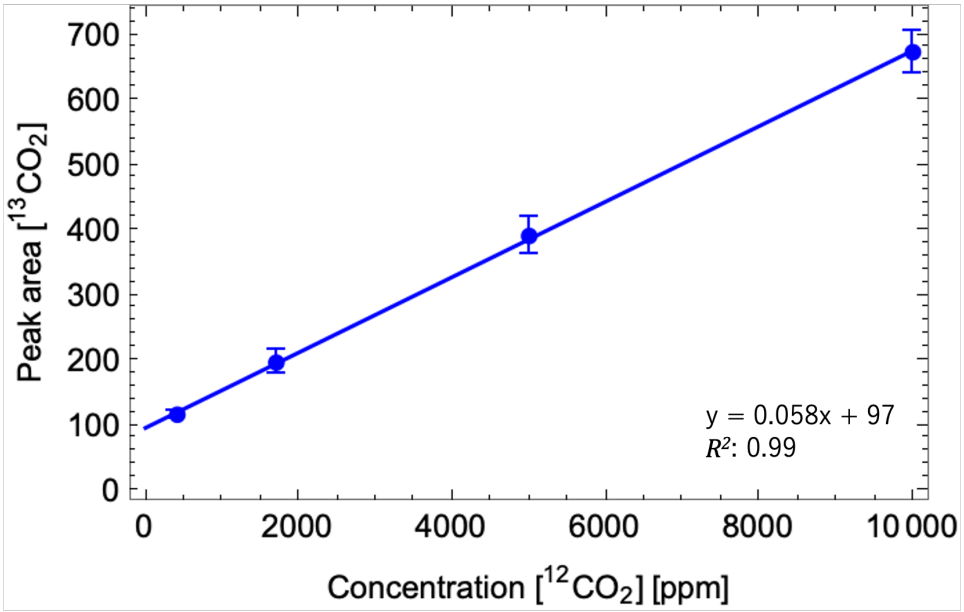

図 6.4: $^{13}CO_2$ の検量線

次に CH_4 の測定結果について述べる。1.92 ppm, 2.97 ppm, 266 ppm, 333 ppm 濃度のサンプルを作製した。濃度 1.92 ppm のサンプルは大気を使用した。1.92 ppm は 2022 年の大気中メタンの世界平均濃度である[36]。濃度 2.97 ppm のサンプルは混合ガス（N_2O: 1752ppb, CH_4: 2.97 ppm, CO_2: 1705 ppm, N_2: Balance, Sumitomo Seika Chemicals, Osaka, Japan）を使用した。濃度 266 ppm, 333 ppm のガスは図 6.1 の希釈系を用いて、CH_4 100 %のガスを高純度 N_2 で希釈することで作成した。測定条件は表 6.1、表 6.2 に示す通りである。図 6.5 に得られた CH_4 の検量線を示す。

図 6.6 より、R^2 値は 0.99 であり、1.92 ppm から 333 ppm の間で高い線形性が保たれていることがわかった。

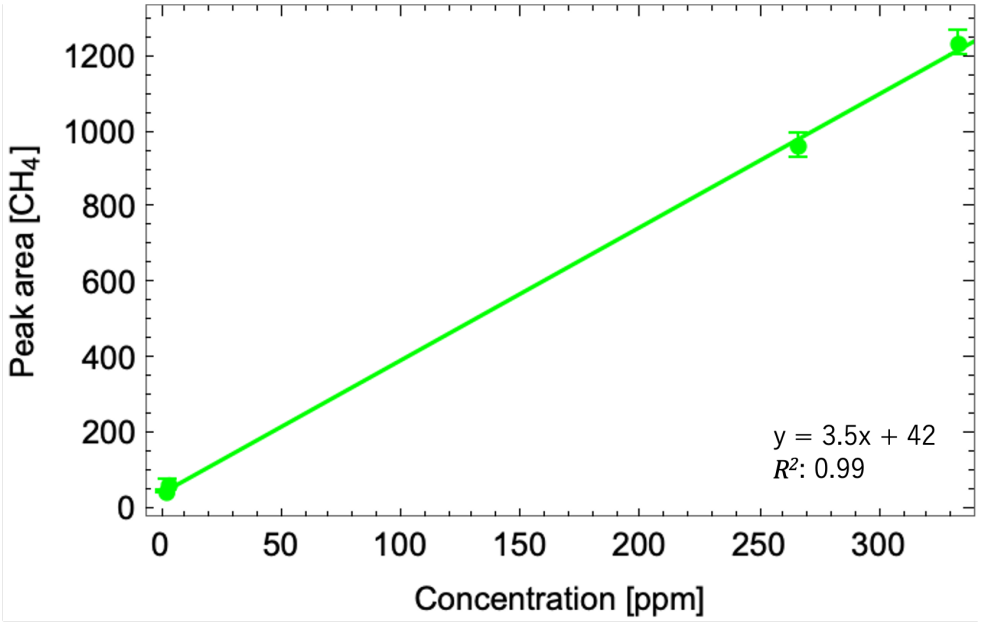

図 6.5: CH_4 の検量線

6.2 オンサイトを模擬した環境下における土壌中ガス長時間測定

開発したガスサンプリングシステムを用いて、オンサイトを模擬した環境下における土壌中ガスの長時間測定を行った。本実験では 2 種類の異なる培養土を用意し、それらの土壌中ガス濃度の変化を測定した。測定に使用した土壌試料は pH が 6.0±0.5 であらかじめ肥料が配合されていた土壌試料 1（さし芽・種まきの土，コーナン商事株式会社，大阪，日本)、pH が 7.0±0.7 で肥料が配合されていない土壌試料 2（果樹柑橘の土，株式会社花心，愛知，日本）である。2 種類の土壌試料 3 kg をそれぞれケース（縦: 29 cm、横: 41 cm、高さ: 30cm、体積: 36 L）に入れ、土壌表面から深さ 10 cm の位置にガスサンプリング用のパイプを埋めた。本実験では実験室内のエアコンを止め窓を開けることで、室温が外気温とほとんど同じになるようにした。気温の測定には Thermo Recorder おんどとりを使用し、1 分間隔でデータを記録した。また、実際のオンサイトでの測定を想定しケースを屋外に設置し、それに合わせてガスインジェクションユニットのテフロンチューブの長さも 4 m から 8 m に変更した。

1 回の測定サイクルを図 6.6 のように設定した。まず初めに土壌試料 1 のガスを 5 回連続で測定（275 s）した後、土壌試料 2 のガスを 5 回連続で測定（275 s）する。その後、もう 1 度、土壌試料 1 のガスを 5 回連続で測定（275 s）した後、土壌試料 2 のガスを 5 回連続で測定（275 s）する。その後、第 5 章 5.2 節で述べたオンサイトを模擬した環境下における濃度補正の標準ガス導入タイミングを考慮し、標準ガスを 10 回連続で測定（550 s）する。この測定を 1 セット（1550 s）とし、繰り返す。上記の条件で測定開始から 4 時間 30 分後、バクテリアの活動を促すため、土壌試料に硝化菌、脱窒菌の至適温度（30℃付近）に近い 35 ℃の温水 1.2 L を添加した。測定対象は CO_2, N_2O, CH_4 とした。

「バルブのリンス」のため、土壌ガス 1、土壌ガス 2、標準ガスの測定を切り替えた直後の最初の 2 回分のデータは除外して解析を行うことにする。

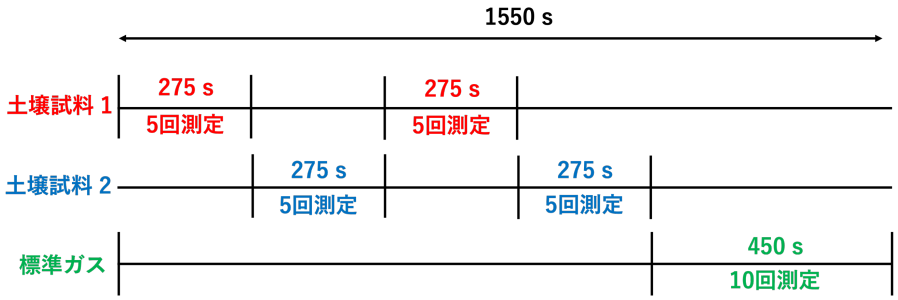

図 6.6: 1 セットの測定サイクル

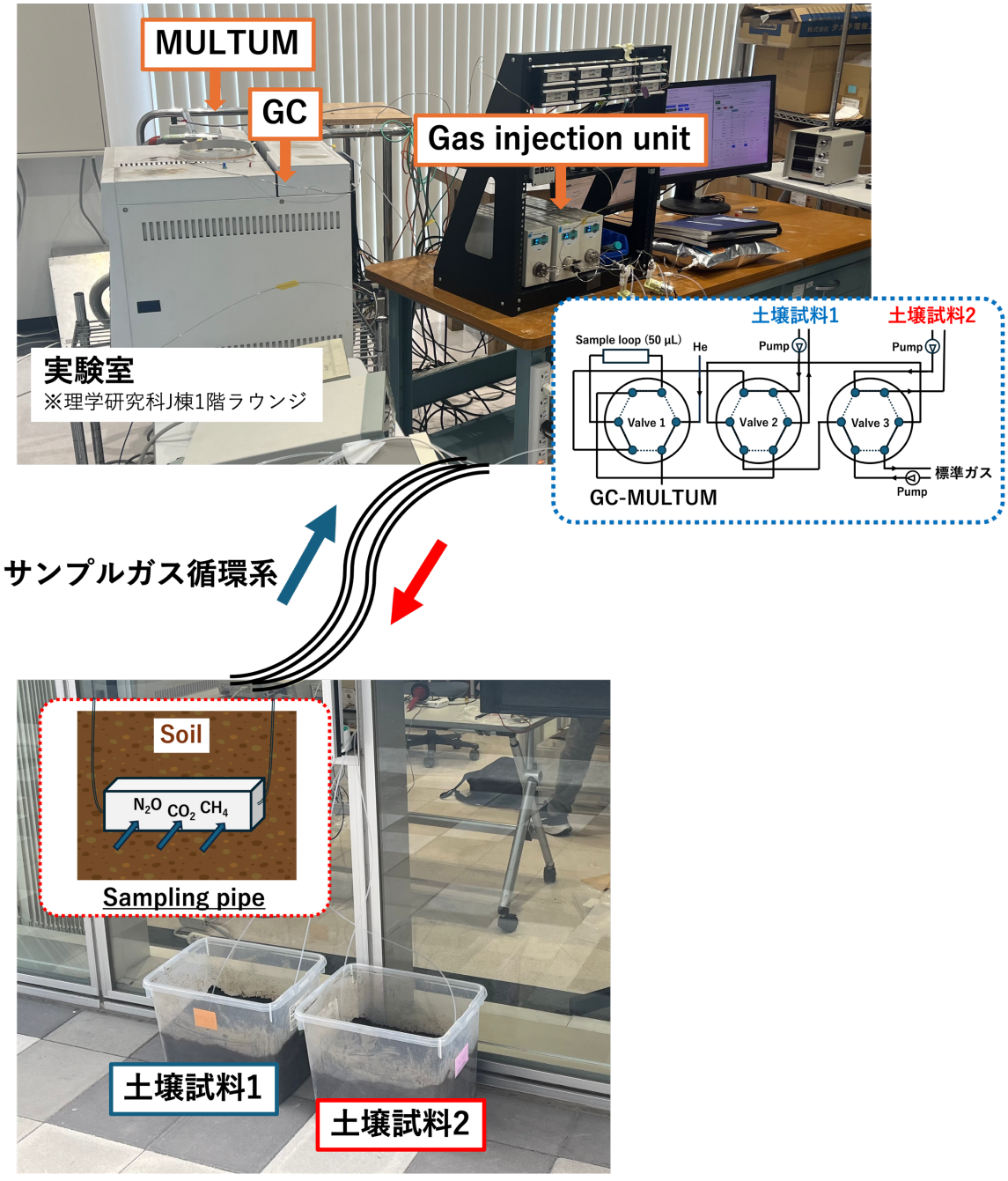

図 6.7: 土壌中ガスのサンプリングシステムと GC-MULTUM を連結した多成分ガスの同時連続測定システムの概略図

表 6.3: MULTUM のパラメータ

Injection centre voltage	528 V
Injection δ voltage	-52 V
Ejecton centre voltage	522 V
Ejection δ voltage	-23 V
Orbit centre voltage	546 V
Orbit δ voltage	13 V
$V_{matsuda}$	292 V
V_{float}	1678 V
V_{push}	292 V
V_{einzel}	1807 V
V_{ion}	23 V
Filament current	3800 mA
MCP-IN	700 V
MCP-OUT	4000 V
APD	350 V
Cycle condition(CO_2, N_2O)	50 cycle
Cycle condition (CH_4)	30 cycle

表 6.4: GC のパラメータ

Gass flow	3.3 cc/min
Column temperature	50 ℃
Length of column	10 m

図 6.8、図 6.9、図 6.10 に 12 時間の測定で得られた CO_2、N_2O、CH_4 の濃度変化を示す。縦軸は標準ガスのピーク面積値を用いて濃度へと変換して表している。検出器に異常が発生したため、350 分から 400 分のデータは取得できなかった。図 6.11 に本測定における気温の変化を示す。

CO_2 については水添加直後、急激に濃度が増加し、水添加前の濃度から土壌試料 1 については 1.5 倍、土壌試料 2 については 2 倍の値になった。これは水を添加することで、休眠状態にあったバクテリアが活動的になることで、呼吸を開始したたためである。特に、数分から十数分で急激に濃度が増加していることから、胞子を形成し休眠状態にあった枯草菌等の胞子形成菌が、胞子構造を破壊して一斉に発芽し、活動を再開したことが原因だと考えられる[37]。その後、ガス濃度は緩やかに減少を続け、土壌試料 1 では水を添加してから 280 分で水添加前の土壌中濃度に再び戻った。土壌試料 2 に関しては、130 分で水添加前の土壌中濃度に戻った。ガス濃度が減少していったのは、気温の低下に伴う土壌温度の低下によって、バクテリアの活性が弱まったためだと考えられる。

N_2O については水を添加してから 180 分後までガス濃度が増加し、水添加前の濃度から土壌試料 1 については 2 倍、土壌試料 2 については 1.5 倍の値になった（肥料を含む土壌試料 1 の方が、排出されるガスの量が多かった）。この増加は土壌に水を添加することでバクテリアの活動が活発になり、土壌に含まれる窒素成分を利用して硝化反応が進んだためだと考えられる。本実験では先行研究[19]で報告されているような N_2O 濃度の増加（大気レベルの濃度から約 10 倍近く濃度が増加する）といったような変化は見られなかったが、これは気温の影響によるものだ考えられる。硝化菌、脱窒菌の至適温度に合わせて温水を添加したが、土壌の温度は数分から数十分ですぐに気温と同等の温度に低下したと考えられる。硝化菌は通常、10~35℃で活動することが可能であるが、その反応速度は 25℃から 15℃まで温度が低下すると約 1/2 倍になると言われている[38]。そのため、先行研究のような N_2O 濃度の増加が見られなかったと考えられる。土壌試料 1 では水を添加してから 400 分で水添加前の土壌中濃度に再び戻った。土壌試料 2 に関しては、300 分で水添加前の土壌中濃度に戻った。

次にガス濃度変化の時間について考察する。Kostyanovsky らによって、人工的な散水によるガスフラックスの変化を測定した実験を行われた際には、水添加後、CO_2 については 180 分が経過するまでフラックスの値が増加し、720 分が経過した段階で水添加前の値に戻った[39]。N_2O については 300 分が経過するまで増加し、900 分が経過した段階で水添加前の値に戻った。また、先行研究[19]では、CO_2 については 120

分が経過するまでフラックスの値が増加し続け、その後緩やかに減少していったが、26 時間が経過しても（実験が終了するまで）元の値には戻らなかった。N_2O については水を添加してから 26 時間フラックスの値が増加し続けた。このように、反応の時間が異なっているのは、土壌成分、環境要因の違いが原因であると考えられる。それを解明するには土壌試料の C や N の含有量等を調べるとともに、測定を行う際にはガス濃度、気温だけではなく、土壌温度、pH、水分量、電気伝導度など様々な要素を同時にモニタリングする必要がある。

CH_4 については時間が経過するにつれて、濃度が減少していった。これは土壌表面に近い位置にパイプを埋めたこと、また、硝化が進むような好気的な条件であることから、好気性細菌のメタン酸化菌によって、土壌中の CH_4 が分解されたためだと考えられる[40]。CH_4 は水田のような土壌にほとんど酸素がない状態でないとメタン生成菌による反応が進行しないため[9]、今回の実験では増加は見られなかった。

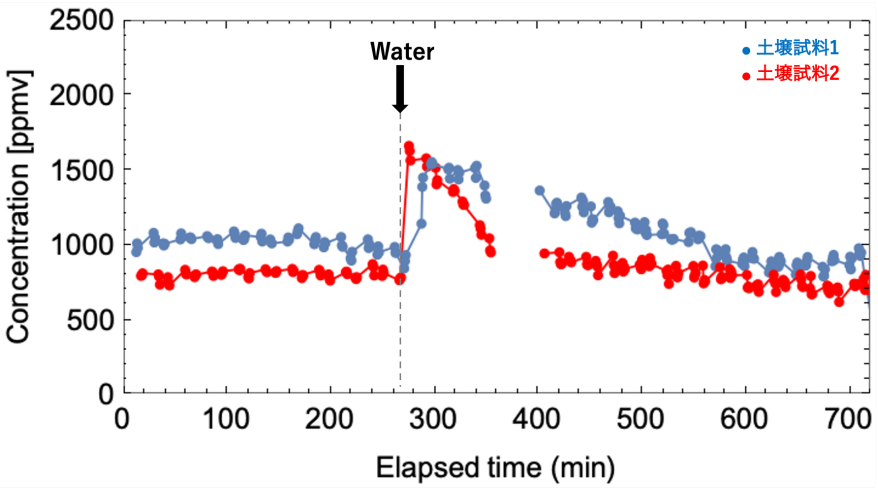

図 6.8: 土壌中測定における CO_2 の濃度変化

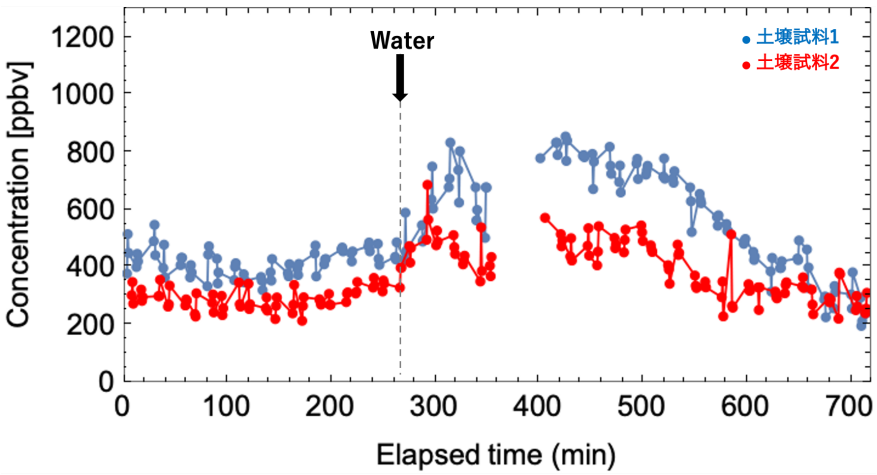

図 6.9: 土壌中における N_2O の濃度変化

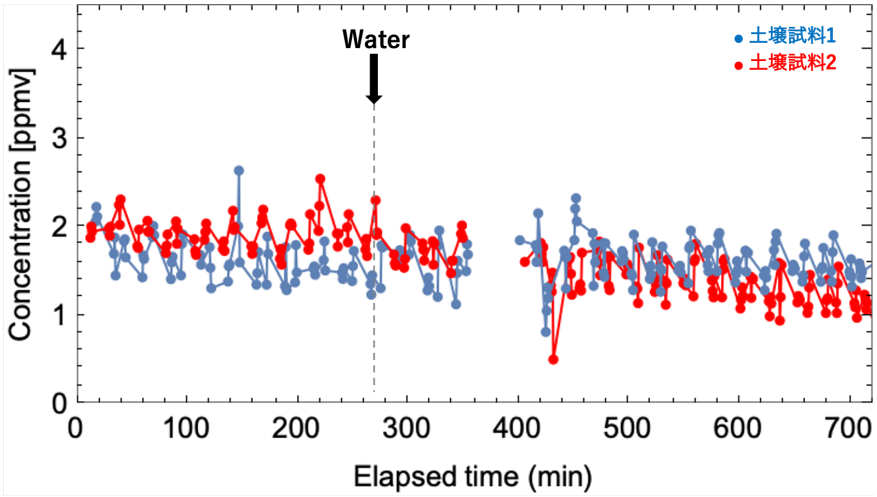

図 6.10: 土壌中における CH_4 の濃度変化

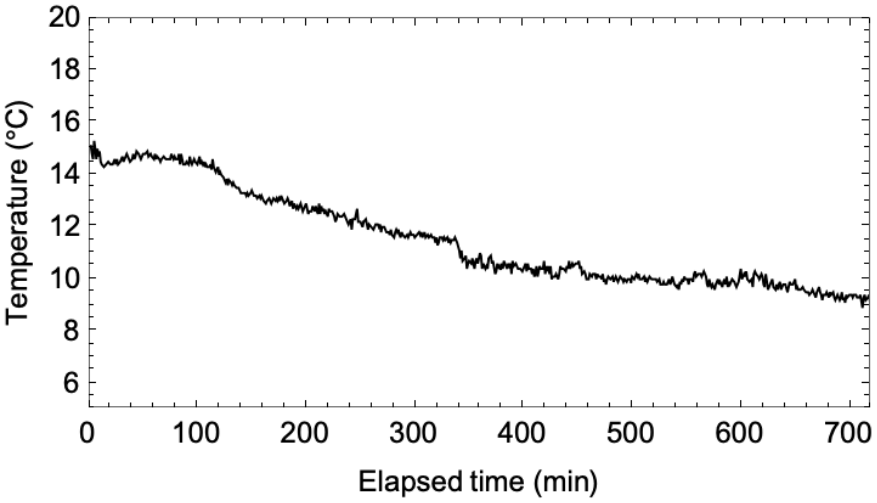

図 6.11: 気温の変化

第 7 章　まとめと今後の課題

本研究では土壌中の深さによるガス発生状態の違いを捉えるため、GC-MULTUM を用いた新たな測定システムを構築し、オンサイトを模擬した環境下における土壌中ガスの連続測定を行った。

第 3 章では土壌中ガスをサンプリングするために、通気性、撥水性に優れたタイベック®を用いてパイプを作成した。また、3 つの 6 方バルブを組み合わせることで、土壌中 2 点におけるガスと濃度補正用の標準ガスを GC-MULTUM に導入するためのガスインジェクションユニットを開発した。

第 4 章では土壌ガスの多成分（CO_2、N_2O、CH_4）測定手法について説明した。先行研究では CO_2 と N_2O を同時に測定するために、それらをカラム上で完全分離し、測定対象に合わせて検出器の電圧を切り替えていたが、本研究では $^{12}CO_2$ の代わりに $^{13}CO_2$ を測定することで、検出器の電圧を切り替える必要がなくなり、CO_2 と N_2O は粗分離するにとどめることで、1 回の測定時間を 2 分から 30 秒に短縮した。

第 5 章ではオンサイトを模擬した環境下での 24 時間連続測定を行い、イオンの飛行時間、ピーク面積値の変動について評価し、それらは室温の変化に依存していることがわかった。飛行時間の変動は室温による電圧値の変化が原因であることがわかった。また、濃度補正用標準ガスの導入タイミングを検討し、30 分に一回のガス導入が最適であることがわかった。

第 6 章では開発したガスサンプリングシステムを用いて、オンサイトを模擬した環境下で 2 種類の培養土を用いた土壌中ガスの連続測定を行った。その結果、今回開発したシステムを用いることで、土壌試料の成分によるガス濃度の違い、水を添加した際のガス濃度の変化の仕方の違いを捉えることができた。本システムをオンサイトで用いることで、深さによるガス濃度変化の仕方の違いを捉え、土壌の状態の違いを知ることができると考えられる。

実際にオンサイトで測定を行うためには、より長時間（1 週間）の連続測定テストを行う必要がある。今回は CO_2、N_2O、CH_4 の測定しか行わなかったが、バクテリアによる呼吸や脱窒反応による N_2O の還元などを見るためには、N_2 や O_2 といったガスも同時に測定する必要がある。また、土壌温度、水分量、電気伝導度などの環境要素も同時にモニタリングする必要がある。これにより、詳細なガス生成メカニズムの解明が可能になると考えられる。

参考文献

[1] R. Conrad, “Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases (H_2, CO, CH_4, OCS, N_2O, and NO),” *Microbiol. Rev.*, vol. 60, no. 4, pp. 609–640, Dec. 1996, doi: 10.1128/mr.60.4.609-640.1996.

[2] R. N. Cooper, J. T. Houghton, J. J. McCarthy, and B. Metz, “Climate Change 2001: The Scientific Basis,” *Foreign Aff.*, vol. 81, no. 1, p. 208, 2002, doi: 10.2307/20033020.

[3] A. R. Ravishankara, J. S. Daniel, and R. W. Portmann, “Nitrous Oxide (N_2O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century,” *Science*, vol. 326, no. 5949, pp. 123–125, Oct. 2009, doi: 10.1126/science.1176985.

[4] M. Hayatsu, K. Tago, and M. Saito, “Various players in the nitrogen cycle: Diversity and functions of the microorganisms involved in nitrification and denitrification,” *Soil Sci. Plant Nutr.*, vol. 54, no. 1, pp. 33–45, Feb. 2008, doi: 10.1111/j.1747-0765.2007.00195.x.

[5] J. M. Bremner and A. M. Blackmer, “Nitrous Oxide: Emission from Soils During Nitrification of Fertilizer Nitrogen,” *Science*, vol. 199, no. 4326, pp. 295–296, Jan. 1978, doi: 10.1126/science.199.4326.295.

[6] N. Wrage, G. L. Velthof, M. L. van Beusichem, and O. Oenema, “Role of nitri®er denitri®cation in the production of nitrous oxide,” *Soil Biol.*, 2001.

[7] J. Wijler and C. C. Delwiche, “Investigations on the denitrifying process in soil,” *Plant Soil*, vol. 5, no. 2, pp. 155–169, Feb. 1954, doi: 10.1007/BF01343848.

[8] 木部 剛 and 鞠子 茂, “土壌呼吸の測定と炭素循環,” 地球環境, vol. 9, no. 2, pp. 203–212, 2004.

[9] 八木 一行, “農耕地からのメタン・一酸化二窒素の排出はどこまで明らかになったか,” 日本LCA学会誌, vol. 7, no. 1, pp. 2–10, 2011.

[10] D. E. Rolston, “Gas Flux,” in *Methods of Soil Analysis: Part 1 Physical and Mineralogical Methods*, John Wiley & Sons, Ltd, 1986, pp. 1103–1119. doi: 10.2136/sssabookser5.1.2ed.c47.

[11] H. J. Zemmelink *et al.*, “Primary production and eddy correlation measurements of CO_2 exchange over an intertidal estuary,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 36, no. 19, p. 2009GL039285, Oct. 2009, doi: 10.1029/2009GL039285.

[12] K. Kusa, T. Sawamoto, and R. Hatano, “Nitrous oxide emissions for 6 years from a gray lowland soil cultivated with onions in Hokkaido, Japan”.

[13] K. Sahashi and 末永明博, “エアサンプル用ポリエステル製エアバッグ中のNO(x)の保存性の検討,” 環境制御, vol. 17, pp. 27–30, Dec. 1995.

[14] H. Akiyama, H. Tsuruta, and T. Watanabe, “N_2O and NO emissions from soils after the application of di⊠erent chemical fertilizers,” 2000.

[15] P. Ineson, P. A. Coward, and U. A. Hartwig, “Soil gas fluxes of N_2O, CH_4 and CO_2 beneath Lolium perenne under elevated CO_2: The Swiss free air carbon dioxide enrichment experiment”.

[16] M. Lopez *et al.*, “Three years of semicontinuous greenhouse gas measurements at the Puy de Dôme station (central France),” *Atmospheric Meas. Tech.*, vol. 8, no. 9, pp. 3941–3958, Sep. 2015, doi: 10.5194/amt-8-3941-2015.

[17] S. Shimma, H. Nagao, J. Aoki, K. Takahashi, S. Miki, and M. Toyoda, “Miniaturized High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometer MULTUM-S II with an Infinite Flight Path,” *Anal. Chem.*, vol. 82, no. 20, pp. 8456–8463, Oct. 2010, doi: 10.1021/ac1010348.

[18] S. Shimma, S. Miki, and M. Toyoda, “Polychlorinated biphenyls (PCBs) analysis using a miniaturized high-resolution time-of-flight mass spectrometer ‘MULTUM-S II,’” *J. Environ. Monit.*, vol. 14, no. 6, pp. 1664–1670, May 2012, doi: 10.1039/C2EM30112A.

[19] N. Nakayama *et al.*, “Mass spectrometric multiple soil-gas flux measurement system with a portable high-resolution mass spectrometer (MULTUM) coupled to an automatic chamber for continuous field observations,” *Atmospheric Meas. Tech.*, vol. 13, no. 12, pp. 6657–6673, Dec. 2020, doi: 10.5194/amt-13-6657-2020.

[20] 早川滋雄, “飛行時間質量分析法 Time-of-Flight Mass Spectrometer,” 質量分析, vol. 41, no. 3, pp. 121–158, 1993.

[21] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, and V. A. Zagulin, “The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution”.

[22] W. C. Wiley and I. H. McLaren, “Time‐of‐Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 26, no. 12, pp. 1150–1157, Dec. 2004, doi: 10.1063/1.1715212.

[23] M. Toyoda, “The Investigation of a Multi-turn Time-of-Flight Mass Spectrometer,” Doctoral Thesis, Osaka University, 2000.

[24] Yavor M., *Optics of charged particle analyzers*. Elsevier, 2009. Accessed: Jan. 22, 2024. [Online]. Available: https://ci.nii.ac.jp/ncid/BA90973345

[25] Toyoda M., Shimma S., Aoki J., and Ishihara M., “Multi-Turn Time-of-Flight Mass Spectrometers,” *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, vol. 60, no. 6, pp. 87–102, 2012, doi: 10.5702/massspec.12-47.

[26] H. Nakabushi and T. Sakurai, “Flight time of relativistically fast particles in crossed toroidal electric and inhomogeneous magnetic fields,” *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 50, no. 3, pp. 275–286, May 1983, doi: 10.1016/0020-7381(83)87005-3.

[27] H. Kobayashi, T. Hondo, Y. Kanematsu, M. Suyama, and M. Toyoda, “Evaluation of transient gain-drop and following recovery property on microchannel plate: Comparison between two evaluation methods,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 1053, p. 168355, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.nima.2023.168355.

[28] A. Westman, G. Brinkmalm, and D. F. Barofsky, “MALDI induced saturation effects in chevron microchannel plate detectors,” *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, vol. 169–170, pp. 79–87, Dec. 1997, doi: 10.1016/S0168-1176(97)00205-X.

[29] H. Kobayashi, T. Hondo, N. Imaoka, M. Suyama, and M. Toyoda, “Development of novel ion detector that combines a microchannel plate with an avalanche diode,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 971, p. 164110, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.nima.2020.164110.

[30] 岩永政也, “GC-MSとマススペクトロメトリの最近の動向,” 島津評論, vol. 34, no. 2, pp. 127–139, 1977.

[31] 宮田祐貴, “小型マルチターン飛行時間型質量分析計を用いた土壌起源ガスの多成分同時連続測定システムの構築,” 修士論文, 大阪大学大学院理学研究科物理学専攻, 2016.

[32] T. Hondo, N. Nakayama, and M. Toyoda, “Gas chromatography/miniaturized time-of-flight mass spectrometry technique for high-throughput quantitative on-

site field analysis," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 463, p. 116555, May 2021, doi: 10.1016/j.ijms.2021.116555.

[33] 柳井洋介 and 常田岳志, "ガス透過性膜を用いた土壌ガス採取による土壌微生物活性の原位置計測の可能性," 土と微生物, vol. 63, no. 1, pp. 26–31, 2009, doi: 10.18946/jssm.63.1_26.

[34] 加藤千尋, 井本博美, 西村拓, and 宮崎毅, "小型チューブ埋設型土壌ガスモニタリングシステムを用いた農地土壌中CO_2ガス濃度変動の検討," 土壌の物理性, vol. 124, pp. 25–33, 2013, doi: 10.34467/jssoilphysics.124.0_25.

[35] 吉松佑華, "パイプの素材(紫外線硬化樹脂)から出るガスの影響について." 大阪大学理学部物理学科, 2022.

[36] "気象庁 | 大気中メタン濃度の経年変化." Accessed: Jan. 22, 2024. [Online]. Available: https://www.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ghgp/ch4_trend.html

[37] H. S. Levinson and M. T. Hyatt, "CORRELATION OF RESPIRATORY ACTIVITY WITH PHASES OF SPORE GERMINATION AND GROWTH IN BACILLUS MEGATERIUM AS INFLUENCED BY MANGANESE AND l-ALANINE," *J. Bacteriol.*, vol. 72, no. 2, pp. 176–183, Aug. 1956.

[38] "窒素除去 – 水浄化フォーラム －科学と技術－." Accessed: Jan. 28, 2024. [Online]. Available: http://water-solutions.jp/commentary/nitrogen-phosphorus-removal/nitrogen-removal/

[39] K. I. Kostyanovsky, D. R. Huggins, C. O. Stockle, J. G. Morrow, and I. J. Madsen, "Emissions of N_2O and CO_2 Following Short-Term Water and N Fertilization Events in Wheat-Based Cropping Systems," *Front. Ecol. Evol.*, vol. 7, p. 63, Apr. 2019, doi: 10.3389/fevo.2019.00063.

[40] R. Lessard, P. Rochette, E. Topp, E. Pattey, R. L. Desjardins, and G. Beaumont, "Methane and carbon dioxide fluxes from poorly drained adjacent cultivated and forest sites," *Can. J. Soil Sci.*, vol. 74, no. 2, pp. 139–146, May 1994, doi: 10.4141/cjss94-021.

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。心より感謝いたします。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。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、本堂敏信先生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、北海道大学大学院農学研究院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。