

令和元年6月6日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K20044

研究課題名(和文)濃度差6桁の多成分ガスを一括測定するGC-MSシステムの開発

研究課題名(英文) Development of a new GC-MS system for the simultaneous measurement of multiple gases with concentrations spanning six-orders of magnitudes using a portable ultra-high resolution mass spectrometer

研究代表者

豊田 岐聡 (Toyoda, Michisato)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：80283828

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：土壌から放出される温室効果ガス(GHGs)を、同時かつ連続的にフィールド観測を行うために、高質量分解能をもつ可搬型質量分析計(MULTUM)を用いた濃度測定システムの開発を行った。主要な成果として、濃度差6桁をもつガス成分O₂、CO₂、N₂O、CH₄の2分間隔での高頻度連続測定システムの確立、土壌大気間のフラックス測定法の開発、開発したシステムによる土壌フィールド観測の実施が挙げられる。フィールド観測の結果から、GHGフラックスの変化が土壌水分や温度などの環境変化に関連していることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発された世界で唯一の可搬型高分解能質量分析計「MULTUM」を活用した多成分土壌生物起源ガスのフィールド同時・連続測定により、土壌中での物質の循環や土壌生物の活動状態や生物活性を考慮した、新たな土壌診断評価法が実現可能となる。土壌診断に用いる土壌生物起源ガス類は、主要な温室効果ガスでもある。新しい土壌診断の開発は、作物の生育に適した土壌環境条件の設定だけでなく、農業生産による温室効果ガスの放出量を抑制するための応用研究へもつながることが期待され、世界的な課題である「持続的な開発」や「持続的な農業生産」の実現にも、大きく貢献できると期待される。

研究成果の概要(英文)：A new portable gas measurement system of multiple soil gases (N₂O, CO₂, CH₄, and O₂) using a high resolution multi-turn time-of-flight mass spectrometer (MULTUM) combined with an automated flux chamber system was developed, which wider dynamic range allows qualitative and simultaneous measurement of multiple gases with different concentrations spanning six-orders of magnitudes every ~2 min in a single measurement. To demonstrate the utility of the system, we conducted an agricultural field observation. To demonstrate the utility of the system, we conducted an agricultural field observation. Our preliminary result shows that high time-resolution flux data obtained by MULTUM system are quite useful for tracking the variation in soil properties and biological processes and their activity in the soil environment.

研究分野：質量分析学

キーワード：可搬型高分解能質量分析計 多成分ガス自動連続同時分析 土壌由来温室効果ガス マルチターン飛行時間型質量分析計

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化や成層圏オゾン破壊の原因物質である CO₂、CH₄、N₂O といった微量ガスは、一連の生物代謝過程により逐次生成あるいは消費される。温室効果ガスの生成および消費量の正確な推定や、将来的な濃度変化などを予測するためには、単に現在の放出量だけでなく、生成/消費過程やその環境変化への応答などを明らかにする必要がある。しかし、これまでの研究において、温室効果ガスを含む多成分ガス (CO₂、CH₄、N₂O、および O₂) を同時かつ連続的に測定した例はほとんどない。その原因として、各成分の濃度差が最大 6 桁 (大気中濃度: N₂O (330 ppbv) ~ O₂ (20%)) にも達するこれらのガス成分を、一挙に検出できる測定装置がない点が多い。申請者らは、世界で唯一のフィールドに持ち出せる高分解能質量分析計である「マルチターン飛行時間型質量分析計 (MULTUM)」を活用して、質量の違いが僅か 0.0112 しかない CO₂ と N₂O (それぞれ質量 43.9898 と 44.0011) を一括して連続測定する研究を進めてきた。その結果、N₂O の濃度が数 ppmv 程度と高い場合には、分離カラムを用いた大まかな時間分離と MULTUM による高分解能イオン検出によって、N₂O と CO₂ を同時に測定することができた。しかし、大気濃度レベルの N₂O (330 ppbv) と、濃度差 3~6 桁以上異なる CO₂、CH₄、O₂ も含めた多成分ガスを一括測定しようとするれば、質量分析部に 6 桁のダイナミックレンジ (測定可能信号強度範囲) を持たせる大きな技術革新が必要であった。

2. 研究の目的

本研究では、濃度差が 6 桁異なる多成分ガス N₂O、CH₄、CO₂、O₂ 濃度を、2 分間隔程度の高頻度で一括連続測定を行うための可搬型高質量分解能質量分析計 (MULTUM) を用いたシステムの開発、開発したシステムを土壌フィールド観測へ適用して、土壌から放出される多成分ガスの濃度変動を連続的に捉え、土壌環境と大気土壌間フラックスの関係を解明すること、を目標とした。

3. 研究の方法

6 桁のダイナミックレンジをもつ MULTUM システムの構築

多成分ガス N₂O、CH₄、CO₂、O₂ は、分離カラムを用いて大まかに時間分離して質量分析計に導入した。各成分の導入時間に応じて、イオン検出器のゲインなどの質量分析プロトコルを変更できるようにソフトウェアの開発を行い、イオン検出器のゲインを動的に変更することで 6 桁の定量ダイナミックレンジを達成させた。極微量成分である N₂O (大気中濃度 ~320 ppbv) および CH₄ (大気中濃度~1.8 ppmv) の高精度定量を可能にするために、イオン検出法に研究代表者らが開発した「イオンカウンティングモード」(特願 2016-081605) を採用した。極微量成分以外の高濃度ガス測定定量には、従来どおり「波形積算 (アベレージング) モード」を適用した。これらの 2 つの検出モードは、同時平行でデータ収集でき (ハイブリッド検出)。これと合わせてイオン検出器の時間イベントによるゲイン変更を制御するシステムを開発することで、リアルタイム信号処理、質量分析計の測定プロトコル変更など複雑な処理を全て同期させるためのシステムを完成させた。これらは、研究分担者の本堂が開発したオープンソースソフトウェア「QtPlatz」をベースに行った。

自動連続サンプリングシステムの開発

MULTUM システムに自動連続サンプリングシステムを連動させることで、数分間隔で試料を MULTUM に導入し、測定出来るようにした。ダイヤフラムポンプにより~100 μL のサンプルループに試料が連続的に導入され、6 方バルブの電磁弁による自動制御により一定時間毎に分離カラムへと送り込まれる。これらの一連のサンプリング動作もソフトウェアで制御することでサンプルインジェクションの時間と MULTUM 測定開始時間を同期させ、一連の動作を繰り返し行う連続測定が可能になった。また、研究期間後半からは、1 測定毎に標準試料を挟み込むことで、各気体濃度の測定精度を確保した。

土壌フィールドでの多成分ガスの高頻度連続濃度測定とフラックスの挙動解析

土壌ガスフラックス測定用の自動開閉チャンバーシステムと、開発した MULTUM システムを連結させて、実際の土壌フィールド観測に適用した。愛媛大学農学部附属農場で一週間の連続観測を 2 回実施し、その期間の多成分ガスフラックスの動態を明らかにした。環境変化に応じて大気土壌間のガスフラックスがどのように変化するかを気象データと合わせて解析した。フィールド観測については研究分担者の中山、当真、古谷が協力して行った。

4. 研究成果

[1] MULTUM-土壌フラックスチャンパーによる多成分ガスの同時連続測定システムの開発と室内実験

MULTUM システムによる測定システムの開発は、2017 年度から 2018 年度前期に行った。図 1 は本研究で構築した自動測定システムの概略図である。測定システムは、自動チャンパー部、サンプル/STD ガスインジェクション部、および MULTUM システム部の 3 つの構成からなる。

イオン検出器への各成分導入時間イベントに応じたゲインの変更、加えてソフトウェア的に微量成分に対してはイオンカウンティング処理、高濃度ガスに対しては波形積算処理を行うハイブリッド手法により、大気試料 100 μL の 1 試料で、測定精度 ($n=10$) が N_2O と CH_4 が 6%以内、 CO_2 と O_2 が 2%以内、測定時間 2 分程度の高頻度測定を可能にした。これらの測定データを基に、各ガス成分の大気-土壌間フラックスを求めた。

フィールドにおける多成分ガスの同時連続測定へ向けた最初の試みとして、室内実験における土壌ガスの濃度測定を行った。愛媛大学農学部附属農場から採取した土壌試料に尿素肥料を添加後、数日間乾燥させ、チャンパーを被せて経過を観察した。測定開始後、全てのガス成分で濃度変化は見られなかったが、24 時間後に水を添加した後に N_2O および CO_2 で濃度が増加する現象が明瞭に観察された。また、 N_2O と CO_2 がそれぞれ異なる挙動を示すことも捉えられた。一方、 CH_4 および O_2 については濃度変化が見られなかった (図 2)。

[2] MULTUM-土壌チャンパーシステムによるフィールド観測

2018 年度前期までに構築した可搬型超高分解能質量分析計 MULTUM と自動開閉土壌チャンパーを連結させた「6 桁濃度が異なる土壌ガスのフラックス測定システム」を愛媛大学農学部附属農場に持ち出し、フィールド観測を 2018 年 9 月と 2019 年 3 月に計 2 回実施した。実際に圃場から放出される N_2O と CO_2 、および CH_4 (2 回のみ) 濃度の連続測定を行った。

2018 年 9 月に実施した 1 回目のフィールド観測では、2 分毎のガス濃度測定を、5 日間連続で実施した。土壌チャンパーをクローズ状態にした 20 分間の濃度変化から、1 時間に 1 サイクルでフラックスを求めた。土壌から放出される N_2O と CO_2 のフラックスが、降雨後 1 時間以内に急激に増加することを初めて捉えることができた。しかし、1 回目の観測時点では、 N_2O について 10 ppbv 以下の微小な濃度変動を測定する精度を達成できていなかった。これを改善するため、分離カラム部や質量分析計のセッティングを最適化することで、イオン検出感度を 3~4 倍程度に増強し、また各フラックス測定の前後に標準ガスを挟み込む測定シーケンスに変更することで、感度ドリフトの改善を果たした。

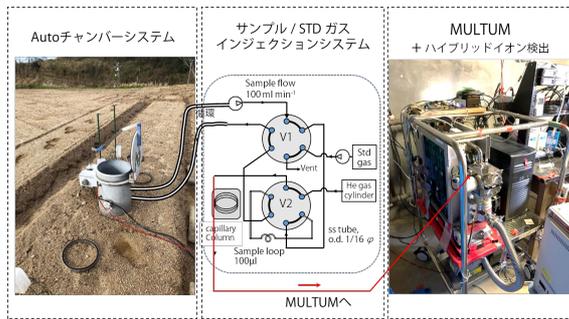


図 1 フラックス測定用土壌チャンパーシステムと MULTUM を連結した多成分ガス連続同時測定システムの概略図

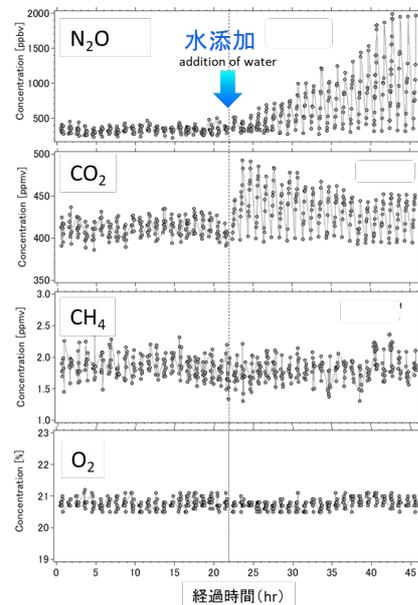


図 2 実験室実験における土壌ガス N_2O ・ CO_2 ・ CH_4 ・ O_2 の濃度変化。測定開始後、全ガス成分で濃度変化が見られなかったが、24 時間後に水を添加した後に N_2O および CO_2 で濃度が増加した。

2019年3月に行った2回目のフィールド観測では、1週間の連続観測を実施した(図3)。観測経過は良好であり、測定精度の向上ならびに感度ドリフトの補正は想定通り達成された。観測されたフラックスの時間変動と、気象・土壌条件(気温・気圧、地温・土壌水分率・電気伝導度)などの環境変化との相関を調べ、土壌起源ガスフラックス変動に与える要因について考察を行った。N₂Oについては、降雨後の土壌水分の増加および土壌温度の上昇が、急激かつ爆発的にフラックス増加を招いていることが示された。このN₂Oフラックスで観測された突発的イベントが、観測期間内の全フラックスに大きく影響を与えていることも示された。一方、CO₂フラックスについては、N₂Oに見られるような急激な変化は観測されなかった。また、N₂Oフラックスの日変化は土壌温度の変化に連動していたが、CO₂フラックスの日変化は、土壌温度の変化との間に時間的なズレが生じていることも明らかとなった。環境変動への応答がガス種によって異なる要因については現段階では未解明であり、ガス種毎の発生源(深度)や生成メカニズムの違いに注目した新しい研究プロジェクトを立てて追求すべき課題である。

また、フィールド観測中に N₂O・CO₂・CH₄ の3種混合標準ガスを用いて、本研究で開発した MULTUM + 自動開閉土壌チャンパー法と従来法である GC 法による相互比較も実施した。両者ともに保証値と良く一致し、開発した MULTUM システムによる濃度差 6 桁の異なる多成分ガスの同時定量測定の妥当性を確認することができた。

5. 主な発表論文

(研究代表者、研究分担者および研究協力者には下線)

[雑誌論文・査読有り](計2件)

Y. Kawai, T. Hondo, K. R. Jensen, M. Toyoda and K. Terada, Improved Quantitative Dynamic Range of Time-of-Flight Mass Spectrometry by Simultaneously Waveform-Averaging and Ion-Counting Data Acquisition, Journal of The American Society for Mass Spectrometry, 29 (7), 1403-1407, 2018.

中山典子, 小型の超高分解能のマルチターン飛行時間型質量分析計がひらく多成分ガスのその場同時分析, ぶんせき, 10, 505-506, 2017.

[学会発表](計5件)

N. Nakayama, Y. Iwai, Y. Toma, H. Furutani, R. Hatano and M. Toyoda, Continuous and simultaneous flux measurement of N₂O and CO₂ from agricultural soil using a portable multi-turn time-of-flight mass spectrometer, JpGU 2019, Makuhari Messe, Chiba, Japan, May 30, 2019.

中山典子・岩井祐介・当真要・古谷浩志・波多野隆介・豊田岐聡: 可搬型マルチターン飛行分析計を用いた土壌起源 N₂O, CO₂, CH₄ 連続同時計測: 愛媛大農附属農場におけるフラックス観測, 第67回質量分析総合討論会, つくば(つくば国際会議場)2019年5月15日
豊田岐聡: 質量分析の最前線, ミューオンによる非破壊分析の可能性(招待講演), 大阪大学 2018年11月13日

中山典子・当真要・波多野隆介・本堂敏信・松岡久典・豊田岐聡: 可搬型超高分解能質量分析計 MULTUM を用いた多成分土壌起源ガスの同時連続フラックス観測, 日本地球化学会年会第65回年会, 沖縄(琉球大学)2018年9月11日

中山典子・大庭明・当真要・波多野隆介・豊田岐聡: 可搬型マルチターン飛行時間型質量分析計を用いた多成分土壌起源ガスの同時連続フィールド測定システムの開発, 第66回質量分析総合討論会, 大阪(ホテル阪急エキスポパーク)2018年5月17日

[図書](計0件)

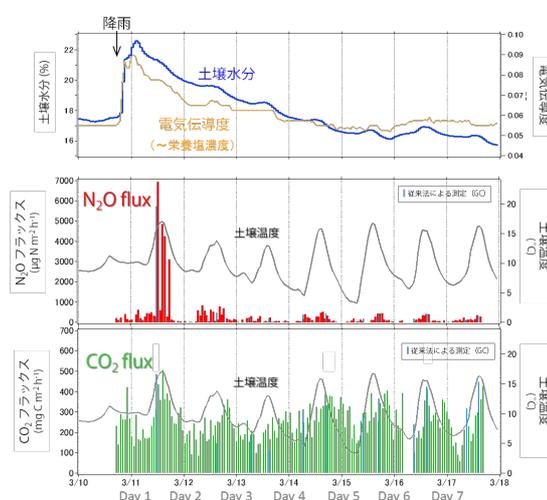


図3 1週間のフィールド観測における大気土壌間の N₂O (中段), CO₂ (下段)フラックスと土壌環境条件(水分(青), 電気伝導度(黄), 温度(黒))の時間変化。

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

古谷 浩志 (FURUTANI, Hiroshi)

大阪大学・科学機器リノベーション・工作支援センター・准教授

研究者番号：40536512

中山 典子 (NAKAYAMA, Noriko)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：60431772

本堂 敏信 (HONDO, Toshinobu)

大阪大学・理学研究科・研究員

研究者番号：90723924

当真 要 (TOMA, Yo)

愛媛大学・農学研究科・准教授

研究者番号：10514359

(2) 研究協力者

波多野 隆介 (HATANO, Ryusuke)

松岡 久典 (MATSUOKA, Hisanori)

岩井 佑介 (IWAI, Yusuke)