

熱脱着法と陽子移動反応質量分析計による生物起源揮発性有機化合物の定量法の確立

伊藤 響生 (筑波大学 生物学類) 指導教員: 大森 裕子 (筑波大学 生命環境系)

【背景と目的】

硫化ジメチル (Dimethyl sulfide: DMS) は、硫黄を含む揮発性有機化合物のひとつであり、大気中で雲凝結核となり、雲形成に寄与している。そのため地球の気候システムを理解する上で重要な役割を担っている。DMS の主な放出源は海洋であり、海洋表層における植物プランクトンや細菌の代謝活動により生成されることが知られている。DMS は、海洋の生物起源の硫黄循環に直接リンクしており、DMS の動態を明らかにすることは、海洋生態系から気候システムへの影響を理解する上で重要だ。

DMS の海洋-大気間収支を精度良く評価するには、海洋表層における DMS の観測データが不足している。原因のひとつは、DMS の揮発性および生物に対する反応性が高いため、海水試料を保存できないことである。採水現場で DMS 濃度を速やかに測定する方法として、パージ&トラップ法とガスクロマトグラフ (GC) を組み合わせた方法や、平衡器と陽子移動反応質量分析計 (PTR-MS) を用いた連続測定システムが用いられている。しかし、測定装置を載せられる大型の船で高頻度の観測が難しいという課題がある。

近年、Li et al. (2020) により、吸着剤「CarbopackX」が海水からパージ&トラップ法で得られた DMS を室温下で吸着保持し、7日間保存可能であることが報告された。また、保持された DMS を吸着剤から熱脱着し、GC により精度よく測定できることが示された。そこで、GC と比較し、カラムに依存せず網羅的に化合物を高感度で検出することが可能であり、測定時間も短時間 (約 30 秒) という利点がある PTR-MS と熱脱着法を組み合わせた測定方法の開発を目的とした。本研究により測定時間の短縮、DMS 以外の揮発性有機化合物の保存および測定への応用も期待される。

【方法】

(1) 熱脱着法と PTR-MS を用いた DMS 測定方法

DMS の吸着剤に CarbopackX を 80 mg 用いた。吸着剤を充填した石英ガラス管に、DMS を含むガス試料を流し、DMS を吸着させた。その後、石英ガラス管をキューポイントインジェクターに挿入し、358°C で熱脱着したガス試料をキャリアガス (N₂、流量 100 sccm) 中に導入し、PTR-MS で DMS (m/z 63) のイオン強度を検出した。

(2) DMS 標準ガスを用いた検量線の作成

DMS 標準ガスを、吸着時間を変えて 0~300 pmol (海水中の濃度 0~15 nM に該当) を吸着剤に吸着させ、熱脱着して PTR-MS で測定した。

(3) DMS 水溶液を用いた検量線の作成

パージ&トラップ法により、DMS 水溶液から DMS を気相に移動させ、吸着剤に吸着させた。そこで、DMS 水溶液を N₂ ガス (流量 200 sccm) でパージしたとき、最も DMS の吸着量が高くなるパージ時間を調べた。そして、NaCl 水溶液に DMS (aq) を添加し、DMS 濃度が 0~15 nM の DMS 水溶液を作成した。作成した水溶液を用いて、検量線を作成した (n=2)。

(4) 自然海水中の DMS 濃度の測定

静岡県下田市鍋田湾で採水した沿岸海水の DMS 濃度を、(3) と同様の方法で測定した。

(5) DMS を吸着させた吸着剤の保管期間の確認

DMS を吸着させた吸着剤を、室温または -30°C のもと、1~3 日間保管し、保管前後の DMS 量を測定した。

【結果と考察】

標準ガスの吸着量を変えた実験では、DMS 吸着量と測定されたイオン強度の間に一次直線の関係がみられた ($R^2=0.997$)。このことから、本測定方法は DMS 測定が可能であることが示された。

DMS 水溶液のパージ時間の検証において、吸着量が 0 分から 7 分までは上昇し、7 分から 9 分までは一定になり、10 分以降は減少したことから、パージ時間を 7 分間に決定した。DMS 水溶液を用いて得られた検量線は、高い相関係数 ($R^2=0.997$) をもつ一次直線であった (図 1)。自然海水の測定の結果、DMS 濃度は 0.56 ± 0.16 nM、従来報告された沿岸海水の DMS 濃度範囲内であった (Lana et al. 2011)。これらの結果から、熱脱着法と PTR-MS を組み合わせた本測定方法は水試料中の DMS 濃度の分析を十分に行えることが示された。

吸着剤の保持率は、吸着剤に DMS 標準ガスを 100 pmol 吸着させ、室温の 22 度で保存した場合でも約 22 時間後に 83.2% の高い保持率であった。一方、-30 度で冷凍保存した場合は 22 時間後に 96.7% の保持率であり、保存に際して冷凍が有効であることが示された。

これらのことから、その場測定かつ大型の測定装置が必要という従来の課題を解決できる、吸着剤 CarbopackX での DMS の吸着保存と PTR-MS での定量が可能だと示された。

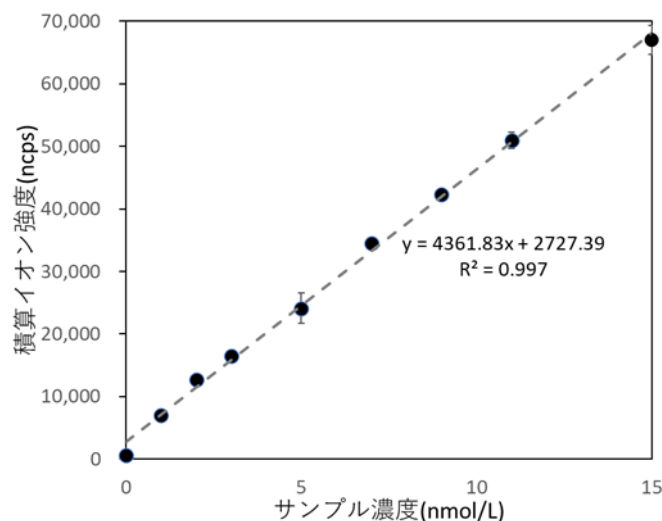


図 1. DMS 水溶液から得られた検量線
エラーバーは誤差を示す (n=2)

【参考文献】

- Lana et al. (2011). *Global Biogeochemical Cycles*, 25.
Li et al. (2020). *Marine Chemistry*, 222.