

ガスクロマトグラフィーによる土壌の含硫ガスの測定法

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	陽, 捷行 福士, 定雄
巻/号	52巻1号
掲載ページ	p. 62-66
発行年月	1981年2月

ガスクロマトグラフィーによる土壌の含硫ガスの測定法

陽 捷 行*・福 士 定 雄*

キーワード 含硫ガスの定量法, イオウの揮散

1. 緒 言

湿潤な気候の影響下にあるわが国では、土壌中のイオウの大部分が有機態の形で存在する。この有機態のイオウは微生物により分解されると、大部分が硫酸イオンとなり、植物に吸収されるかまたは溶脱されるが、その一部はガス態になって土壌空气中に現われる。この含硫ガス成分には植生に害作用を及ぼすもの¹⁻⁶⁾や、土壌中の窒素代謝、とくに硝化作用に著しい影響を及ぼすものがある⁷⁻¹⁰⁾。

水田土壌の硫化水素^{1,5)}およびメチルメルカプタン¹¹⁾を除いて、これまで含硫ガスに関する研究は比較的少なかった。それは、土壌中の含硫ガス成分の濃度が低いため、確立された分析方法がなかったことに起因している。しかし、近年ガスクロマトグラフィーにおける FPD (flame photometric detector) の開発によって、微量の含硫ガス成分の測定ができるようになった¹²⁻¹⁵⁾。その結果、微生物の作用によって土壌のイオウ化合物から数種の含硫ガスが発生していることが明らかになりつつある¹⁶⁻¹⁹⁾。

含硫ガスの植物への害作用、土壌中の物質変化への影響および必須元素としてのイオウの揮散・損失²⁰⁾、さらに、環境科学者の関心の対象である大気含硫ガス濃度と土壌由来の含硫ガスとの因果関係²¹⁾などを解明するため、土壌の含硫ガスの測定法は今後その必要性を増すものと思われる。われわれは、すでに報告された方法^{13,14,22-24)}について検討した結果、従来の方法に若干の改良を加え、本邦の水田土壌のように還元が発達しやすい土壌でも信頼しうるデータのとれる方法を組立てることができたのでこれを提案し、この方法を圃場におけるガス発生調査に応用した具体例を併せて報告する。

2. 装置と材料

1) ガスクロマトグラフ

島津 FPD-1A 型検出器付き島津 GC-5 型ガスクロ

トグラフを用いた。FPD 検出器に S フィルター (394 nm) をつけ、検出器の温度を 150°C に調節した。H₂ および空気の流速はいずれも 50 ml/min とした。GC-5 型の感度およびレンジはそれぞれ 10 MΩ および 0.04~5.12 V で作動させた。記録計は島津卓上型自動平衡記録計 R 201 (測定範囲 1 mV) を用いた。

2) カラムおよびカラム温度

次の充てん剤をガラスカラムに充てんして使用した。キャリアーガスには He を用いた。カラム温度、カラム長、カラム口径および He 流量は以下に示すとおりである。

(a) Chromosorb T (12% ポリフェニールエーテル + 0.5% H₃PO₄ コート, 30~60 メッシュ): 80°C, 3 m × 3 mm, 50 ml/min.

(b) Chromosorb century 101 (60~80 メッシュ): 110°C, 2.5 m × 3 mm, 50 ml/min.

3) ガスシリンジ

ガスの採取には PS 社 (U. S. A.) 製のロックのついた A 型シリンジを用いた。

4) 標準ガス

硫化水素 (H₂S), 二酸化イオウ (SO₂) およびメチルメルカプタン (CH₃SH) は北沢産業 (株) 製のパーミエーションチューブ (以下 P チューブと略す) を用いた。これらのガスの濃度範囲は P チューブの保持時間と有効長、希釈ガス量に左右される²⁵⁻²⁷⁾。二硫化炭素 (CS₂), エチルメルカプタン (C₂H₅SH), エチルメチルスルフィド (CH₃SC₂H₅), 硫化メチル [(CH₃)₂S], 硫化エチル [(C₂H₅)₂S], 二硫化メチル [(CH₃)₂S₂] および二硫化エチル [(C₂H₅)₂S₂] の標準ガスは北沢産業 (株) 製のディフュージョンチューブ (以下 D チューブと略す) を用いて調製した。D チューブは一般に試料液体の蒸気圧が常温で約 5 mmHg 以上ある物質の標準ガス調製に適用できる²⁸⁾。濃度範囲は希釈ガス量、拡散管の断面積、長さ、保持時間に左右される²⁹⁻³¹⁾。P チューブまたは D チューブを用い標準ガスを調製するのにガステック社の標準ガス発生装置 D-1 型を使用した。

硫化カルボニル (COS) の標準ガスは高千穂化学製の混合ガス (200 ppm, N₂ ベース) および Matheson 社 (U. S. A.) 製のガス (97.5%) を希釈して調製した。

干渉実験に用いた多量ガス成分は、いずれも高千穂化

* 農業技術研究所化学部 (305 茨城県筑波郡谷田部町観音台 3-1-1)

昭和 55 年 5 月 15 日受理

日本土壤肥科学雑誌 第 52 巻 第 1 号 p.62~66 (1981)

学製の混合ガスで、その成分は以下のとおりである。

二酸化炭素 (CO₂) : 3.98%, 5.1%, 30.1%.

メタン (CH₄) : 5.88%, 31.2%.

亜酸化窒素 (N₂O) : 1.01%.

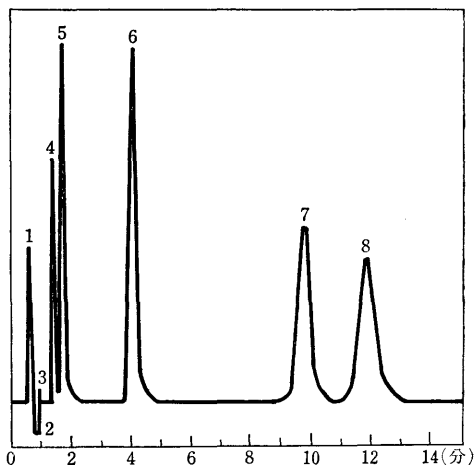
水素 (H₂) : 1.8%, 5.25%.

3. 分離定量法

1) 含硫ガス成分の分離

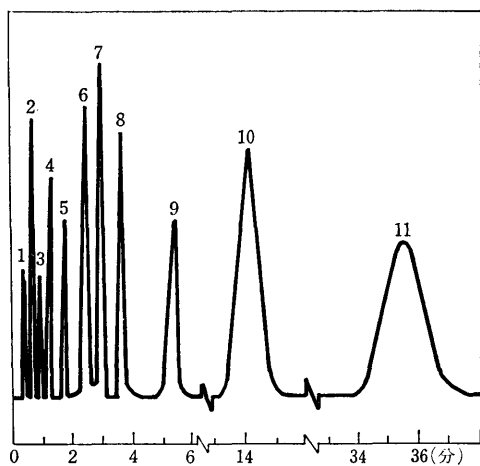
ナノグラム単位の11種の含硫ガス成分は Chromosorb T で分離できる(第1図)。しかし、このカラムには H₂S と COS が分離できない欠点がある。Chromosorb century 101 によるナノグラム単位の含硫ガスの分離結果を第2図に示した。このカラムを用いれば H₂S と COS が完全に分離できる。したがって、まず試料を Chromosorb T で分離し、ここで H₂S+COS が検出された場合には、同じ試料を Chromosorb century 101 で分離する。こうして COS と H₂S の存在を確認することができる。

BANWART and BREMNER¹⁶⁻¹⁸⁾ は各種有機物、畜産廃棄物および硫酸根肥料を添加した土壌から発生する含硫ガスの同定を室内実験で行なった。また LEWIS and PAPAIVIZAS¹⁹⁾ は、アブラナ科植物が土壌中で分解される過程で発生してくる含硫ガスを室内実験で同定した。これらの結果によれば、土壌中に存在する含硫ガスまたは土壌から発生するガスの種類は、主として H₂S, COS, CH₃SH, (CH₃)₂S, CS₂ および (CH₃)₂S₂ の6成分と考



第2図

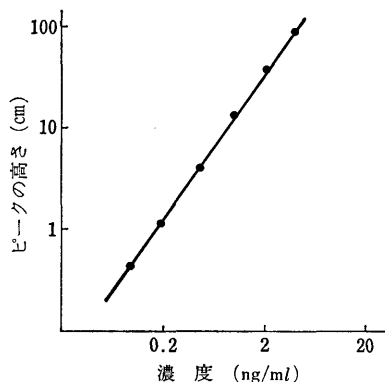
カラム : Chromosorb century 101, 3 mm × 2 m₂ ガラスチューブ, 温度 110°C; キャリヤーガス : He (50 ml/min).
1, air (CH₄ を含む); 2, CO₂; 3, N₂O; 4, H₂S; 5, COS; 6, CH₃SH; 7, (CH₃)₂S; 8, CS₂.



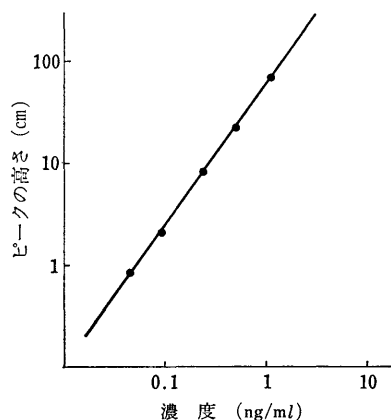
第1図

カラム : Chromosorb T (polyphenyl ether + H₃PO₄), 3 mm × 3 m ガラスチューブ, 温度 80°C; キャリヤーガス : He (50 ml/min).

1, air (N₂O, NH₃, CH₄, CO₂ を含む); 2, H₂S+COS; 3, SO₂; 4, CH₃SH; 5, C₂H₅SH; 6, (CH₃)₂S; 7, CS₂; 8, CH₃SC₂H₅; 9, (C₂H₅)₂S; 10, (CH₃)₂S₂; 11, (C₂H₅)₂S₂.



第3図 CH₃SH の標準曲線 (Pチューブ)



第4図 CS₂ の標準曲線 (Dチューブ)

えられる。したがって、この2種のカラムを使用すれば土壤から発生する含硫ガス成分はすべて測定できるものとみなしてよいであろう。

2) 検量線

PチューブとDチューブから発生する CH_3SH と CS_2 のガス濃度とFPD検出感度(ピークの高さ)との関係例を第3, 4図に示した。なお、この場合のガスクロマトグラフへの試料の注入量はいずれも1mlである。濃度はng/mlで表示した。

4. 応用例

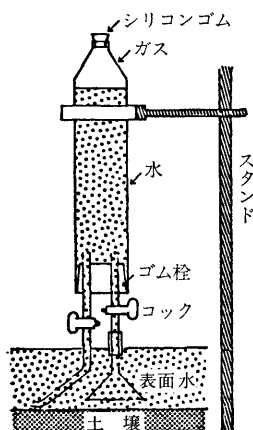
土壤中に存在する含硫ガス成分として H_2S , COS , CH_3SH , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, CS_2 および $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ の6種が報告されている^{5,11,16,18,19,24}。しかし、これらのガスはいずれも室内実験によって確認されたもので、圃場においてこれらのガスを確認した例はきわめて少ない。著者は、宇都宮火山灰土壌および長野沖積土壌を充てんしたライシメータ圃場の土壤空気を経時的に採取し、含硫ガスの分離定量を行なったので、その測定例を紹介する。

1) 畑土壌

土壤中に存在するガスは土壤ガス採取管³²⁾を用い層別に採取した。化学肥料を施用した土壤から調査期間中(1979年6月~8月)に発生した含硫ガスは、 COS と CS_2 だけであった。この期間に検出された COS および CS_2 の濃度範囲はそれぞれ0~100ppb, 0~50ppbであった。牛ふん施用区では、 COS および CS_2 の他に $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ および $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ が検出された。

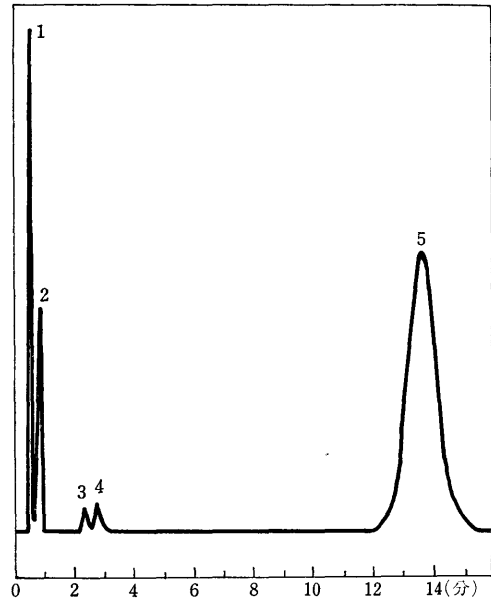
2) 水田土壌

水田土壌から発生するガスを捕集するため第5図に示す装置を用いた。土壤から発生したガスはロートを通



第5図 水田土壌から発生するガスの捕集器

てガラス円筒の上部に捕集される。これをシリンジで採取し、試料とした。調査期間中に牛ふん施用区で検出された含硫ガスは、 COS , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, CS_2 および $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ の4種であった(第6図)。これらのガス濃度はそれぞれ0~180, 0~25, 0~100および0~850ppbの範囲を変動した。なお、これらの値はChromosorb Tカラムを用いた結果である。同じ試料を



第6図 水田土壌から発生した含硫ガス成分
カラム: Chromosorb T, 1979年6月28日。

1, air; 2, COS ; 3, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$; 4, CS_2 ; 5, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 。

Chromosorb century 101 で分離したが、 H_2S は検出されなかった。

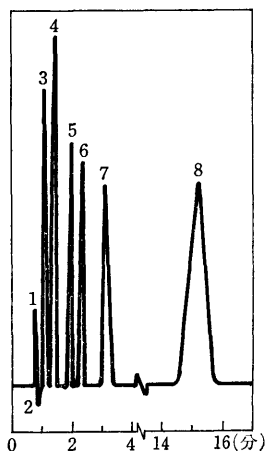
5. 論 議

1) カラムの選定

近年、FPD検出器の開発によって微量の含硫ガスの同定が可能になり^{12~15}、多くの研究者によって数多くの充てん剤が検討されてきた。ここではSTEVENSら^{13,14}、RONKAINENら²²⁾およびBREMNER and BANWART²³⁾の結果について検討を加えた。

STEVENSら^{13,14)}はテフロンカラムにポリフェニールエーテルと H_3PO_4 をコートしたHalport Fを充てんし、微量の H_2S , SO_2 , CH_3SH および $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ を分離定量した。一方、BREMNER and BANWART²³⁾はSTEVENSら^{13,14)}と同様な処理をしたChromosorb Tをテフロンに充てんし、カラム温度 100°C (STEVENSらの場合は 50°C)の条件で13種の含硫ガスの分離に成功している。著者はガラスカラムに同様な処理をしたChromosorb Tを充てんし、カラム温度を 80°C に保ち、11種の含硫ガス[$\text{COS}+\text{H}_2\text{S}$, SO_2 , CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, CS_2 , $\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$]を分離することに成功した(第1図)。

第1図の結果から明らかなように、このカラムでは H_2S と COS を分離することができない。そこでBREMNER and BANWART²³⁾はこれらのガスを分離するために Dea-



第7図

カラム：Chromosorb W(AW, DMCS 処理, 10% TCEP), 3mm×3m ガラスチューブ, 温度 40°C; キャリヤーガス: He (50 ml/min).

1, air; 2, CO₂; 3, COS+CH₄; 4, H₂S; 5, CS₂;
6, CH₃SH; 7, (CH₃)₂S; 8, (CH₃)₂S₂.

ctigel の使用をすすめている。Deactigel は H₂S を吸着保持するので、両ガスが存在する場合でも COS のピークしかあらわれない。これを利用して H₂S の存在を確認している。

著者は H₂S と COS を同時に分離定量する方法をこころみた。酸洗浄、ジメチルジクロロシラン処理を施した Chromosorb W に 10% TCEP [1, 2, 3-tris (2-cyanoethoxy) propane] をコートしたカラムの結果を第7図に示した。このカラムを用いれば H₂S と COS を同時に分離定量できる。しかし、このカラムは COS と CH₄ に対する保持時間が等しいため、CH₄ が多量に発生するような還元状態の土壌の含硫ガスの同定には適さない。

ELLIOTT and TRAVIS²⁴⁾ は、嫌気条件の下で堆肥をインキュベートすると微量の COS が発生することを明らかにしている。この実験では、H₂S と COS の分離に Porapak Q と Chromosorb century 101 が用いられている。彼らの研究をもとにして、他の多量ガス成分との関連で H₂S と COS の分離定量を行なった結果、Chromosorb century 101 は Chromosorb W にまさることが明らかになった (第2図)。

なおこれら以外の充てん剤、Deactigel, Shimalite TPA (ポリエチレングリコール 6000 処理), Chromosorb W (アピエゾングリース L 処理), Porapak Q, Chromosil 310 についても検討したが、上記の3種の充てん剤が含硫ガスの分離には最適なのでその結果は省略する。

2) 多量ガス成分による干渉

含硫ガス以外に、土壌中には多量のガス成分が存在する。これらの多量ガス成分は含硫ガスの測定に際して干渉作用を及ぼすおそれがある。そこで、上記の3種のカラムについて多量ガス成分による干渉実験を行なった。

Chromosorb T で含硫ガスを分離する場合、N₂O (最大 1.01%), CO₂ (最大 30.1%), CH₄ (最大 31.2%) および NH₃ (最大 5.25%) が試料中に混在していても分離に支障はない (第1図)。Chromosorb W (10% TCEP) では CH₄ と COS の保持時間が重なる。そのためこのカラムは、CH₄ が大量に発生するような還元状態の土壌での測定には適さない (第7図)。一方、Chromosorb century 101 の場合 CH₄, CO₂, N₂O および NH₃ の保持時間は H₂S の保持時間に比べて短いため、多量ガス成分による干渉のおそれはない (第2図)。

BREMNER and BANWART²³⁾ は Chromosorb T に対する多量ガス成分の干渉実験のなかで、約 2% の CO₂, CO, CH₄, NH₃, H₂, NO および N₂O の存在は含硫ガスの分離に影響を及ぼさないと報告している。しかし、水田土壌のように還元状態が発達した土壌には、2% をこえる CO₂, CH₄ などが認められるので、これらの多量ガス成分と H₂S+COS をカラム温度 100°C で分離することはきわめて困難である。すなわち、彼らの方法は水田土壌の H₂S+COS の分離には適さない。

6. 要 約

ガスクロマトグラフィー (FPD 使用) による微量含硫ガス成分の分離定量法を検討し、還元状態の発達した水田土壌にも適用可能な方法を提案した。この方法を用いれば、ナノグラム単位の土壌中の含硫ガス成分の測定ができる。

1) 土壌から発生する H₂S, COS, CH₃SH, CS₂, (CH₃)₂S, および (CH₃)₂S₂ は、ポリフェニールエーテルおよびリン酸でコートした Chromosorb T および Chromosorb century 101 のカラムによって完全に分離することができる。

2) Chromosorb T では COS と H₂S は分離されないが、これが検出された場合、Chromosorb century 101 を用いれば H₂S と COS を分離できる。

3) 上記の充てん剤を併用する限り、CO₂, CH₄ などの多量ガス成分による干渉は避けられる。

4) 含硫ガス成分の検量線は P チューブまたは D チューブを用いて調製した標準ガスにより作成する。

5) 畑および水田土壌から発生する含硫ガス成分の、本法による測定例を示した。両土壌から COS, CS₂,

$(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ が検出された。

謝辞 この研究を行なうにあたり貴重な助言をいただいた農技研横井肇博士、熱心に討議に参加して下さった白井喬二技官（現在、林業試験場）に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 水田の土壤化学：土壤肥料講話，塩入松三郎博士論文集，p.181~236，朝倉書店（1953）
- 2) 三井進午・麻生末雄・熊沢喜久雄：作物の養分吸収に関する動的的研究，第1報，水稻根の養分吸収に対する硫化水素の影響について，土肥誌，22，46~52（1971）
- 3) 岡島秀夫・高城成一：水稻体に於ける硫化水素の行動，第5報，硫化水素による水稻根の呼吸阻害について，同上，26，323~328（1955）
- 4) 大杉 繁・川口桂三郎：水田における硫酸アンモニウム施肥による障害について，同上，12，453~462（1938）
- 5) 鈴木新一・志賀一一：湛水土壤中に於ける硫化水素の行動に関する研究（予報），中国農試報，1，45~62（1954）
- 6) 井上 肇・岩本利一・藤井 浩・今井太磨雄：一種の水稻木稔青立について，第4報，水稻の稔害に障害を与える物質について，土肥要旨集，1，9（1955）
- 7) GAINNEY, P. L.: Effect of CS_2 and Toluol upon Nitrification. *Zentralbl. Bakteriologie. Parasitenkunde*, II, 39, 584~595 (1914)
- 8) JENSEN, H. L. and SØRENSEN, H.: The Influence of Some Organic Sulfur Compounds and Enzyme Inhibitors on *Nitrosomonas europaea*. *Acta Agric. Scand.*, 2, 295~304 (1952)
- 9) POWLSON, D. S. and JENKINSON, D. S.: Inhibition of Nitrification in Soil by Carbon Disulfide from Rubber Bungs. *Soil Biol. Biochem.*, 3, 267~269 (1971)
- 10) BREMNER, J. M. and BUNDY, L. G.: Inhibition of Nitrification in Soils by Volatile Sulfur Compounds. *ibid.*, 6, 161~165 (1974)
- 11) ASAMI, T. and TAKAI, Y.: Formation of Methyl Mercaptan in Paddy Soils (II). *Soil Sci. Plant Nutr.*, 9, 65~69 (1963)
- 12) BRODY, S. S. and CHANEY, J. E.: Flame Photometric Detector. The Application of a Specific Detector for Phosphorus and Sulfur Compounds—Sensitive to Subnanogram Quantities. *J. Gas Chromatogr.*, 4, 42~46 (1966)
- 13) STEVENS, R. K. and O'KEEFFE, A. E.: Modern Aspects of Air Pollution Monitoring. *Anal. Chem.*, 42, 143A~148A (1970)
- 14) STEVENS, R. K., MULIK, J. D., O'KEEFFE, A. E. and KUOST, K. J.: Gas Chromatography of Reactive Sulfur Gases in Air at the Parts-per-billion Level. *ibid.*, 43, 827~831 (1971)
- 15) BRUNER, F., LIBERT, A., POSSANZINI, M. and ALLEGRI, I.: Improved Gas Chromatographic Method for the Determination of Sulfur Compounds at the ppb Level in Air. *ibid.*, 44, 2070~2074 (1972)
- 16) BANWART, W. L. and BREMNER, J. M.: Formation of Volatile Sulfur Compounds by Microbial Decomposition of Sulfur-containing Amino Acids in Soils. *Soil Biol. Biochem.*, 7, 359~364 (1975)
- 17) BANWART, W. L. and BREMNER, J. M.: Volatilization of Sulfur from Unamended and Sulfate-treated Soils. *ibid.*, 8, 19~22 (1976)
- 18) BANWART, W. L. and BREMNER, J. M.: Evolution of Volatile Sulfur Compounds from Soils Treated with Sulfur-containing Organic Materials. *ibid.*, 8, 439~443 (1976)
- 19) LEWIS, J. A. and PAPAIVIZAS, G. C.: Evolution of Volatile Sulfur-containing Compounds from Decomposition of Crucifers in Soil. *ibid.*, 2, 239~246 (1970)
- 20) NICOLSON, A. J.: Soil Sulfur Balance Studies in the Presence and Absence of Growing Plants. *Soil Sci.*, 109, 345~350 (1970)
- 21) SANDALLS, F. J. and PENKETT, A.: Measurements of Carbonyl Sulphide and Carbon Disulphide in the Atmosphere. *Atmos. Environ.*, 11, 197~199 (1978)
- 22) RONKAINEN, P., DENSLow, J. and LEPPANEN, O.: The Gas Chromatographic Analysis of Some Volatile Sulfur Compounds. *J. Chromatogr. Sci.*, 11, 384~390 (1973)
- 23) BREMNER, J. M. and BANWART, W. L.: Identifying Volatile S Compounds by Gas Chromatography. *Sulphur Inst. J.*, 10, No.1, Spring, 6~10 (1974)
- 24) ELLIOTT, L. E. and TRAVIS, T. A.: Detection of Carbonyl Sulfide and Other Gases Emanating from Beef Cattle Manure. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37, 700~702 (1973)
- 25) 寺部本次：大気汚染測定法の実際，p.103~107，技報堂（1969）
- 26) O'KEEFFE, A. E. and ORTMAN, G. C.: Primary Standards for Trace Gas Analysis. *Anal. Chem.*, 38, 760~763 (1966)
- 27) SCARINGELL, A. E., O'KEEFFE, A. E., ROSENBERG, E. and BELL, J. P.: Preparation of Known Concentrations of Gases and Vapors with Permiation Devices Calibrated Gravimetrically. *ibid.*, 42, 871~876 (1970)
- 28) ALTSHULLER, A. P. and COHEN, I. R.: Application of Diffusion Cells to the Production of Known Concentrations of Gaseous Hydrocarbons. *ibid.*, 32, 802~810 (1960)
- 29) 有藤平八郎・左右田礼典：低濃度蒸気混合気流発生用拡散セルの性質，分析化学，21，1584~1589（1972）
- 30) LUGG, G. A.: Diffusion Coefficients of Some Organic and Other Vapors in Air. *Anal. Chem.*, 40, 1072~1076 (1968)
- 31) MCKELVEY, J. M. and HOELSCHER, H. E.: Apparatus for Preparation of Very Dilute Gas Mixtures. *ibid.*, 29, 123 (1957)
- 32) 土壤養分測定法委員会編：土壤養分分析法，p.212~224，養賢堂（1970）