

## 全窒素分析における高濃度試料取扱い時の注意点について Notice on Treatment of High Concentration Sample in Total Nitrogen Analysis

○坂西研二\* 板橋直\* 駒田充生\*\*

Kenji Banzai, Sunao Itahashi and Michio Komada

農村地域の湖沼や河川の水質は、近年悪化が進行していると見られる。筆者らは長年河川および湖沼からの水質汚濁や栄養塩流出の観測を行っている。採水したサンプルは持ち帰り、分析は JIS の水質分析法に基づき分析を行っている。今回全窒素の分析において、アンモニウム態窒素濃度が以上に高いとき、希釈倍率が適切でないと酸化剤の不足による誤差が生じることが確認された。本発表では茨城県鉾田川支川の畜産事業場近くの貯水池と高濃度窒素を示す地点の水質サンプルをモデルとして、全窒素の前処理としての希釈倍と適正濃度について検討した。



図 1 貯水池の採水現地（鉾田川支流）

### 1. 研究方法

(1) 茨城県の鉾田川はハウス園芸や畜産が盛んな地域を流下する。鉾田川は窒素汚濁が進行しており、普段でも窒素濃度は高いが、鉾田川上流域の大規模養豚事業場近くの貯水池において著しく高い濃度を示している（図 1）。他に鉾田川支流で高濃度の地点 A と B、集落排水出口で採水した。サンプルは月 1 回の現地で採水しアンモニウム態窒素の高濃度（NH<sub>4</sub>-N）データを元にして、希釈と全窒素（TN）分析の関係を示した。

(2) TN 分解はサンプルにアルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウムを加え 120 °C オートクレーブ分解して窒素化合物を硝酸イオンに変えるとともに有機物を分解する。これは JIS K0102 の水質分析法（工場排水試験方法）の通りであり、それを連続流れ分析法を用いて測定する。分解液の一部を自動サンプラーのカップに採りテクニコンのオートアナライザー II 型で流れ分析を行い、TN を測定する。

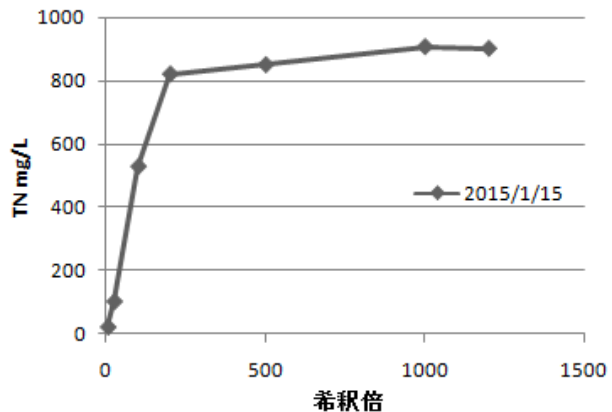


図 2 希釈倍と TN の関係（貯水池鉾田川支流）

### 2. 高濃度アンモニア態窒素の TN 測定誤差

希釈倍を小さくすると TN 測定に大きな誤差が生まれる。アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウムの酸化力が高濃度の窒素に対し小さいため、分析機械の感度が上がらず、過小な値になることについて示した（図 2～4）。他方、貯水池サンプルのような TN 高濃度分析に濃度の上限を 4 mg/L としていることから、大きな希釈倍で問題となるのは十分に混合した少量のサンプルをピペットで採水し、メスフラスコで希釈することに伴う誤差であり、操作によっては大きくなることも考えられる。図 2 は希釈倍の増加と TN 濃度値の真値に近似していく経過が顕著に示されたものである。TN 分析する前後に NH<sub>4</sub>-N と硝酸態窒素 (NO<sub>3</sub>-N) 濃度を測定していることにより、希釈倍を特定して分析すれば問題は起こらないことではある。

採水日の異なる貯水池サンプル (2014/10/10) についても、この場合希釈倍が 100 倍と 250 倍で TN 濃度は安定しており、回収率も 1 前後である（図 3, 5）。2015/3/10 のサンプルは同程度の TN 濃度でありながら、その希釈倍を大きくしないと TN 濃度値が見極められない（図 3）。また、

\* (独) 農業環境技術研究所 National Institute for Agro-Environmental Sciences \*\* (独) 農研機構中央農業研究センター National Agricultural Research Center 河川水質、全窒素、流れ分析法

希釈操作によるバラツキも考えられる。

銚田川で貯水池以外の地点Aのサンプルは、TN濃度値が貯水池よりも1/10ほど小さいが、希釈倍によってかなり変化する(図4)。他方、同図にある地点BのTN濃度値は希釈倍が20倍40倍小さくても、安定しており、回収率も1を超えている(図5)。

その相違については不明であり、さらに検討を要するが、季節的なことや有機体窒素の影響が考えられる。

### 3. 分解液中無機態窒素と無機態窒素合計量に対する回収率の関係

分解液中無機態窒素とは、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-NおよびNO<sub>3</sub>-Nの各濃度を合計した量をいい、回収率とはTN濃度がその合計量に対して大きい小さいかを表す、1以上であれば正常であり、1を超える量は有機態窒素量と見られる。1以下ではTN分析が過小であり、何らかの測定に誤差が生じたことになる(図5)。高濃度測定の回収率では図5に前節で述べた貯水池と地点A、B、それに集落排水出口のデータを示した。無機態窒素濃度が4 mg/L以下で回収率1前後に各サンプル値は集まっているようである。誤差を減らす注意点は適正な濃度値に希釈すること、その希釈操作も2段階で行い、サンプルが均一になるよう十分な混合が必要と考えられる。

参考文献：細見・須藤，全窒素および全リンの同時分解による定量，用水と廃水 21(12)，pp.1433-1439(1979)

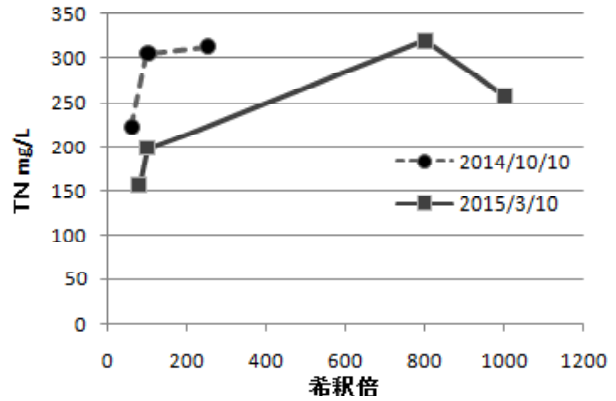


図3 希釈倍とTNの関係(貯水池銚田川支流)

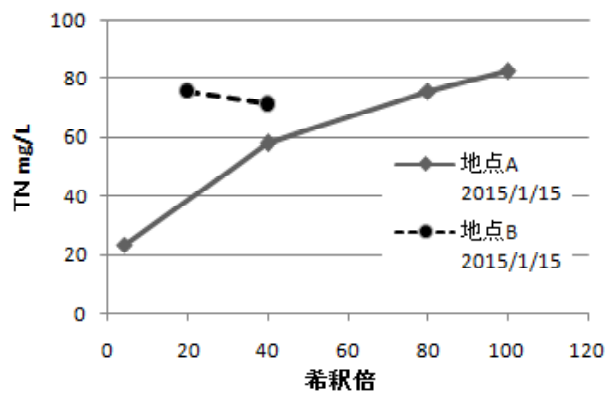


図4 希釈倍とTNの関係(地点A,B 銚田川)

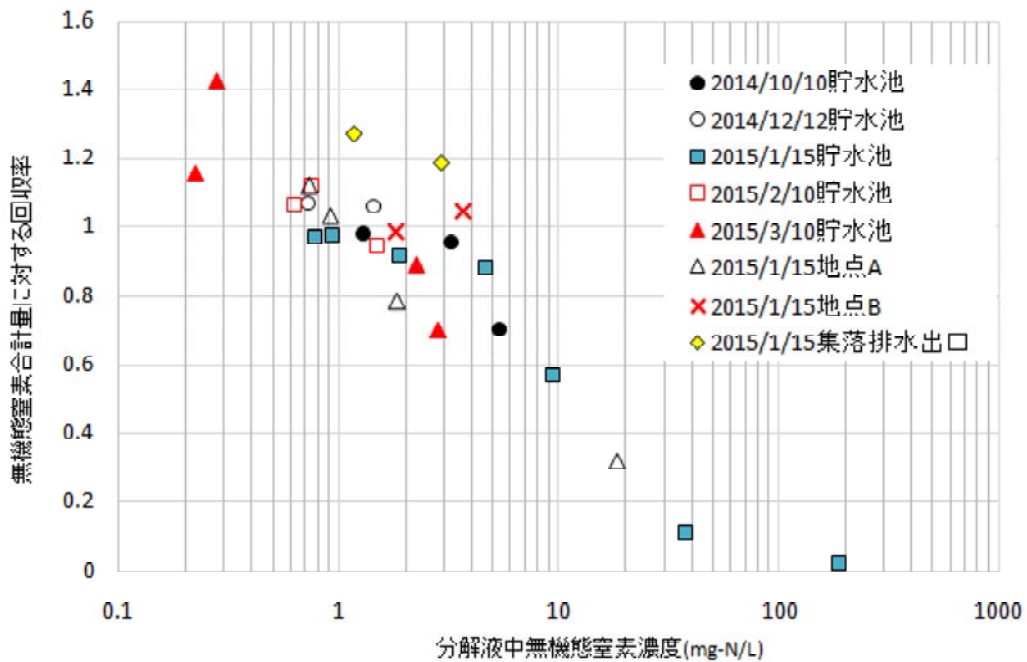


図5 分解液中無機態窒素と無機態窒素合計量に対する回収率の関係(銚田川)