

4 葉中全窒素の分析方法の検討

前川 勉, 宮永信幸

I 緒 言

植物の葉中の全窒素は、当所では、スギの枯損の原因調査における栄養源の欠乏や過多の指標として調査を行なっている。¹⁾ また、近年、植物による大気の浄化能の測定にも利用されている。²⁾

全窒素の分析は、従来キュルダール分解法によることが一般であるが、その分解が困難で時間と熟練を要する。そこで、水質の全窒素の分析に利用される過硫酸カリウム分解法³⁾について検討した。固形物の過硫酸カリウム分解法についての報告は少ないが、ARIELLA R. らは⁴⁾ 過硫酸カリウム分解後、デバルダ合金でアンモニウムイオンに還元して定量している。著者らは、過硫酸カリウム分解後、カドミウム・銅カラム還元・オートアナライザー分析について検討し良好な結果を得たので報告する。

II 実験方法

1 試薬および器具

過硫酸カリウム：和光純薬製、窒素・リン測定用試薬を固形物として使用した。

水酸化ナトリウム：試薬特級 10%水溶液

ホウ酸緩衝液：ホウ酸 40 g を水 900 ml にとかし、アンモニア水で PH 8.5 に調整し水で 1ℓ とする。

オートアナライザー用試薬：公害センター年報の方法参照⁵⁾

標準試料：環境標準試料 NIES No. 1 リョウブ, NIES No. 2 池底質, No. 3 クロレラ
NBS1572 Citrus leaves

分解びん：DURAN 製耐熱ねじ口びん(黒キャップ・エスプレッパッキン) 100ml

2 機 器

オートアナライザー：テクニコン社オートアナライザー AA II 型

オートクレーブ：トミー精工社, SD-30N

天びん：ザルトリウス セミマイクロ電子天びん R180D

試料粉碎器：Fritsch 社 P-15 型カッティングミル

3 試料の前処理

試料の葉は、枝のまま採取し、虫くい、病気等の選別をしながら、葉の部分を取り、水洗後、100℃で一夜熱風乾燥する。これを試料粉碎器で粉碎し、スチロール製棒びんに保存し、分析に供する。

4 分析方法

試料 0.1 g を分解びんにとり、過硫酸カリウム 3 g を加え、これに水 65ml、水酸化ナトリウム 10% 溶液、15ml を加えた後、かるくふりまぜながら、出来る限り過硫酸カリウムを溶解する。一夜放置後、再びかるく振り混ぜ、過硫酸カリウムを溶解し、オートクレーブ中で 120℃ 1 時間加熱する。冷却後、100 ml 比色管に移し、洗液を合わせて 100 ml とする。この溶液の適量(希釈後、窒素として 1 ppm 以下となるように) 50 ml 比色管にとり、1 N-塩酸で中和し、ホウ酸緩衝液 5 ml を加えて、50 ml とする。この溶液をオートアナライザーでカドミウム・銅カラム法によって分析する。

オートアナライザーの標準溶液は 0~1 ppm(N として)とし、サンプル約 10 本毎に標準液 1 本ずつ

を入れて、感度の変化の補正をする。

II 実験結果と考察

1 過硫酸カリウムの添加量

ケヤキの葉 0.1 g に過硫酸カリウムの量を 0.075 g ～ 6 g の範囲に変えて分解した溶液の紫外～可視スペクトルおよび硝酸を分析した結果について図-1 に紫外部 250 nm の吸光度と窒素の分析結果を示した。

分解液の着色は、過硫酸カリウム添加量 1 g 未満では黄褐色に着色するが、2 g 添加以上ではほとんど着色は認められない。

窒素の分析値は、過硫酸カリウム 1 g 未満では、ほとんど検出されず、分解が行なわれていないが、これ以上では分解がおり、添加量 2 g 以上で、分析値はほぼ一定値に達する。6 g の添加では逆に低い値を示した。

過硫酸カリウムの添加はカドミウム・銅カラムの活性を低下することが知られていることから、過剰の添加を避けるために、添加量を 3 g とすることとした。過硫酸カリウムの添加量について、ARIELLA R. らは⁴⁾ 土および植物の有機物含量の 50 倍としている。

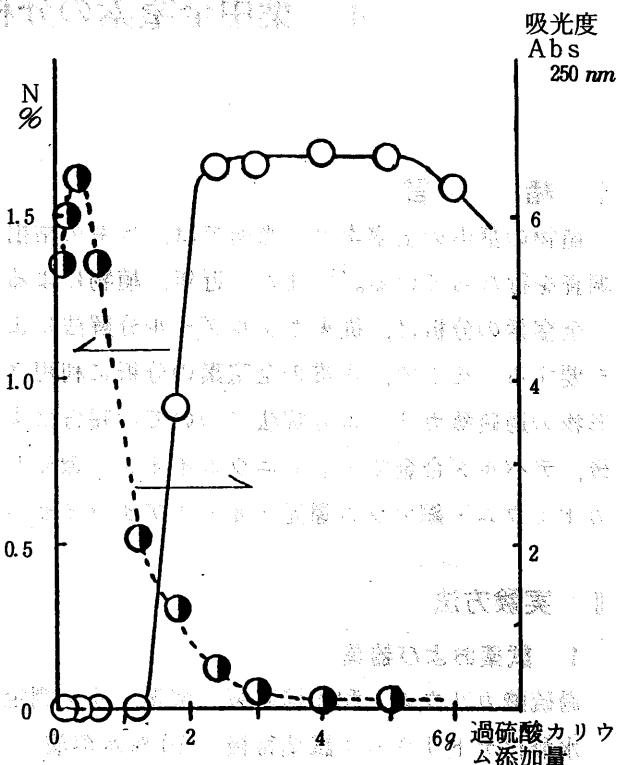


図-1 過硫酸カリウム添加量と紫外部の吸収および窒素分析値の関係

● 紫外部吸収 λ 250 nm (0.01 N 塩酸酸性)
○ 窒素の分析値
水酸化ナトリウム過剰添加量 0.6 g

2 水酸化ナトリウムの添加量

過硫酸カリウムを加熱すると、次式に従って酸素を放出し、定量的に硫酸を生成する。



酸性条件においても有機物の分解が行なわれ、リンの分解に用いられるが、窒素の分解は、アルカリ性において、安定に硝酸が生成することが知られている。⁶⁾ そこで、生成する硝酸の当量以上のアルカリ添加量について検討し、結果を図-2 に示した。

過剰の水酸化ナトリウムの添加量が、0.4 g 未満では、分析値が低く、あまり安定していないが、0.4 g ～ 0.8 g 添加では安定な分析値を示した。0.01 g 添加においても、十分な分析値が得られ、この特性について興味を持たれるが、この量は生成する硫酸量の約 1% であり、過硫酸カリウム添加量の誤差内に入り、分解液が酸性化する危険性があるので、過剰アルカリの添加量を安定な領域の中央値 0.6 g とし、硫酸中和量と合わせて全量 1.5 g (10

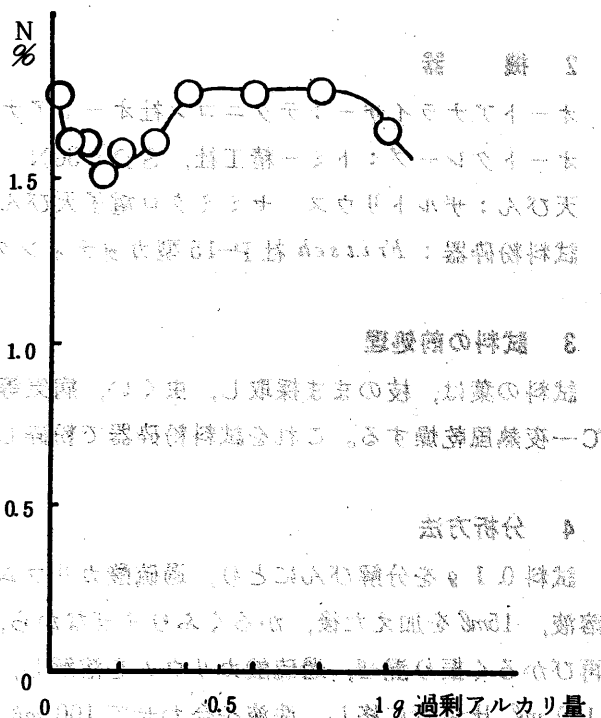


図-2 過剰アルカリ添加量と窒素分析値
過硫酸カリウム添加量 3 g

%水酸化ナトリウム溶液15ml)とした。

3 標準試料等によるデータの確認

本分析方法による分析値の確認のために、国立公害研究所の環境標準試料とNBSの標準試料、スギおよびケヤキの葉について分析し、結果を他の測定機関のデータと比較した。

国立公害研究所の分析値は、同所で行なった元素分析を中心とした参考値である。⁷⁾

北陸公衆衛生研究所の分析値は、キエルダール分解法による分析値である。⁸⁾

分析の結果は、リョウブ、底質、スギ葉、ケヤキ葉については、各々よい一致を示した。分析値の再現性も変動係数2.3%と非常に良い結果を示した。

クロレラおよびNBS Citrus leaves については、かなり低値を示したが、これは窒素含量が高く、過硫酸カリウムが不足したためと考えられ、特に窒素含量の高い試料については、試料の量の検討が必要であろう。

次に、キエルダール分解法による全窒素既知のスギの葉について、本法による分析を行ない、両方法の分析値の比較を行なったところ、図-3に示すように、両分析方法の分析値は、良い直線関係が認められたが、キエルダール分解法の方法がやや高い値を示す傾向があった。

環境標準試料No.3池底質についても分析値が良い一致を示し、底質の分析方法としても利用できる可能性がある。

IV 結 語

植物の葉中窒素の過硫酸カリウム分解法について検討した。分析値はキエルダール分解法や元素分析による方法とよい一致を示し、前処理が、短時間に多量の試料を処理でき、分析値の再現性も良好であった。しかし、窒素含有量の多い試料では低値を示し、試料の量についての検討が必要である。

最後に、標準試料の分析を快く引き受けて頂きました(財)北陸公衆衛生研究所 北川所長、角部長をはじめ、関係各位に感謝の意を表します。

表-1 固体試料の分析値の比較

試 料 名	本 法	*1 NIES	*3 角 ら
NIES No.1 リョウブ	1.30%	1.48%	1.38%
NIES No.2 底 質	0.42	0.43	0.38
NIES No.3 クロレラ	7.00	11.1	10.2
NBS Citrus leaves	2.34	2.86*2	2.59
スギ葉	1.19	—	1.26
ケヤキ葉	1.72 ±0.039 (n=7)	—	1.80

注) *1 国立公害研究所の岡本による参考分析値

*2 NBSの参考分析値

*3 北陸公衆衛生研究所 角らによる分析値

キエルダール法

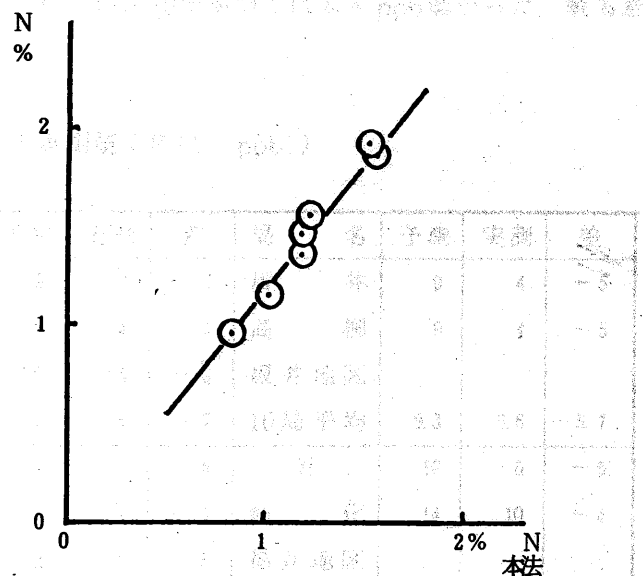


図-3 スギ葉中の窒素のキエルダール分解法と本法(過硫酸カリウム分解法)の比較

$$\text{回帰式 } y = 1.327x - 0.5 \\ r = 0.982$$

参考文献

- 1) 福井県公害技術会議，福井平野におけるスギの樹勢衰退に関する調査報告書，昭和61年12月
- 2) 岡野邦夫，第28回大気汚染学会講演要旨集，280，昭和62年
- 3) JIS K 0102-1986
- 4) ARIELLA R., YORAM A.; Water Research 13, 911, 1979
- 5) 前川勉他，公害センター年報 11, 218, 1981
- 6) 細見正明，須藤隆一 用水と廃水，21(12), 1433, 1979
- 7) 岡本研作（国立公害研究所計測技術部）私信
- 8) 角昭美他（財）北陸公衆衛生研究所）私信

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38</																																																														