

硝酸態窒素・酸素同位体比同時測定法開発に向けた 前処理条件の検討

中易 佑平

【緒言】生物圏における窒素循環を知ることは非常に重要であり、中でも水に溶けて輸送されやすい硝酸イオン(NO_3^-)の挙動は関心が高い。自然・生活排水・農業・畜産業などの様々な起源由来の NO_3^- は植物の成長に欠かせない物質であるが、湖沼や海洋の富栄養化の要因にもなる物質である。中村(2002)、佐藤(2003)は硝酸態窒素同位体比から河川と地下水における NO_3^- の起源について議論したが、嫌気的な環境下で起こる脱窒素反応($4\text{NO}_3^- + 5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{H}^+ = 5\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$)に関する考察は無かった。脱窒の有無については硝酸態窒素同位体比($\delta^{15}\text{N}$)だけでなく、酸素同位体比($\delta^{18}\text{O}$)の情報も必要である。本研究は、硝酸態窒素同位体比と酸素同位体比の同時測定法開発を目的とした。

【方法】Sliva et al.(2000)の硝酸態酸素同位体比測定の前処理方法を参考にし、本研究では真空ラインで還元銅(Cu)を用いて NO を N_2 に還元することで $\delta^{15}\text{N}$ を測定する方法を提案した。従来の窒素処理ライン(佐藤、2003)を基に、還元銅を詰めた石英管(還元管)を組み込んだ真空ラインを新たに設計し、自作した。実験は還元管を電気炉で任意の温度に加熱して NO を真空ラインに導入し、ガスの移動は活性炭を詰めたガラス管を液体窒素に浸して行った。還元前後の圧力から NO の還元率を求め、還元後の気体を回収して $\delta^{15}\text{N}$ を質量分析計で測定し、精度の高い $\delta^{15}\text{N}$ 値が得られるための測定条件を検討した。

【結果・考察】本研究において、以下の3つが明らかになった。①還元温度：還元後の気体の圧力から、還元温度が $600\sim 800^\circ\text{C}$ の時に NO が最も効率良く還元されることが分かった。また、 600°C で最も精度の高い $\delta^{15}\text{N}$ 値となった($\delta^{15}\text{N}=+7.0\pm 0.1\text{‰}$)。だが、 750°C 以上では NO を還元して出来た酸化銅(II)から解離する酸素が多いため NO の還元には適していない。②還元回数：還元回数1、3、4、5回で比較し、還元を4回行ったものが最も精度が高いことが分かった($\pm 0.1\sim 0.3\text{‰}$)。しかし、 $600\sim 700^\circ\text{C}$ の温度間や還元回数ごとに $\delta^{15}\text{N}$ 値が分散した。その原因として、活性炭へのガスの吸着や、元々活性炭に吸着していた気体により $\delta^{15}\text{N}$ 値が分散したと考えられる。③活性炭の吸着：還元の温度・回数以外での $\delta^{15}\text{N}$ 値の分散の要因を知るために、参考窒素ガス($\delta^{15}\text{N}=-2.4\text{‰}$)を用いて活性炭への吸着後の $\delta^{15}\text{N}$ 値を比較した。その結果、吸着回数及び活性炭の加熱回数と共に $\delta^{15}\text{N}$ 値が高くなったが、ドライアイスエタノールで不純物を取り除くことで $\delta^{15}\text{N}$ 値が真値に近づくことが分かった。【まとめ】①、②、③より精度の高い $\delta^{15}\text{N}$ 値を得るための NO の還元条件は、 $600\sim 700^\circ\text{C}$ で4回行い、ドライアイスエタノールで不純物を除去することが最適であると判明した。今後は更なる活性炭の吸着、 $\delta^{18}\text{O}$ 測定のための前処理条件の検討が必要である。