

底質及び土壌における全りん分析について

横山智子 星野武司

1 はじめに

底質調査方法は、1975年10月28日付け環水管第120号で通知され、1988年9月8日付け環水管第127号において、JIS K0102との整合や閉鎖性水域の富栄養化の原因物質として重視される全窒素及び全りん、分析方法が著しく改良されたシアン化合物等を新たに追加する全面改定が行われた¹⁾。その後、長らく改定が行われなかったが、2012年8月8日付け環水大発120725002号によりJISの改定、分析技術の進展等を反映する改定が行われ、現在の「底質調査方法」となった²⁾。

底質調査方法における全りんの前処理は、採取した底質から酸又は酸化剤を用いてホットプレート等により加熱分解する湿式分解による方法が一般的である。しかしながら、湿式分解法は、加熱・放冷を繰り返すなど前処理時間が長いだけでなく作業手順が複雑である。そこで、従来の湿式分解法の代替法として、近年前処理法に採用³⁾されているマイクロ波加熱酸分解法に着目した。

今回、マイクロ波加熱酸分解法を前処理とし、湖沼の底質及び畑の土壌における全りん分析を行うとともに、全りん濃度が既知の底質標準試料を同時分析し、回収率を確認した。分析結果及び分析時の留意点等を報告する。

2 方法

畑の土壌は一般的には土壌分析法のトルオーグ法により、可給態りんを分析するのが一般的だが、可給態りんの分析は作物へのりんの供給能力、すなわち地力を測ることが目的である³⁾。当センターでは、湖沼への面源系負荷量の調査を行っており、畑地等からの粉塵による負荷量供給についても検討している。そのため、畑の土壌に含まれる全りん濃度の検討が必要であり、今回、底質試料とともに分析を行った。

2・1 採取方法

千葉県北印旛沼の底質及び千葉県内の畑の土壌を採取し、全りんの分析を行った。底質試料は港研式採泥器（大起理化工業(株)製、DIK-190A-A1）を用いて採泥し、表層の底質を採取した。また、畑の土壌は土壌分析法³⁾に従い採取したものをを用いた。いずれの試料も乾熱乾燥を行った後、植物片等の夾雑物を取り除いて乳鉢にて団塊を粉碎し、目開き2mmのナイロン製篩を通して均一化した。

2・2 前処理方法

マイクロウェーブ分解装置（MILESTONE 製、MLS-1200MEGA）により、試料0.5g/dryをテフロン容器に入れ、硝酸（1.41）5mL及び過酸化水素水（30%）1mLを添加して、表1の条件により分解を行った。分解後は、ろ紙5Bで濾過し、硝酸濃度が約5%となるように調製した。

2・3 湖沼底質及び畑の土壌中の全りん分析方法の検討

前処理後の試料について、モリブデン青吸光光度法で全りんを分析するため、水素イオンとモリブデンのモル比による影響、鉄などの金属水酸化物の影響を検討した。また、印旛沼の底質及び畑の土壌について、モリブデン青吸光光度法とICP-AES（Seiko Instruments Inc.製、Vista-PRO）の分析値を比較するとともに、認証標準物質（湖底質、NMIJ CRM7303-a No.E-0185、産業技術総合研究所）を同時にマイクロウェーブ分解し、回収率を確認した。

表1 マイクロ波加熱分解の条件

Step	時間	出力
1	6分	250 W
2	6分	400 W
3	6分	650 W
4	6分	250 W

3 結果

3・1 発色時の水素イオンとモリブデンのモル比による影響

モリブデン青吸光度法において、発色時の水素イオンとモリブデンのモル比は重要である⁴⁾。Going⁵⁾は発色に適する濃度として、モリブデン0.8~10 mmol/Lで水素イオンとモリブデンのモル比が 70 ± 10 としている。一般的に湖沼等で採水した試料を公定法のペルオキシ二硫酸カリウム分解法（JIS K0102 46.3.1）で分析する際には、分解前の試料が pH 5~9 の間にあるため、特に留意することなく分析しても発色に適した濃度となっている。しかしながら、底質の前処理を行った試料については、強酸性であるため pH 調整の必要性が出てくる。

水素イオン濃度の違いによる検量線の違いを図1に示した。超純水で調製した検量線が適正に発色したのに対して、硝酸5%で調製した検量線は全く発色していないことがわかる。

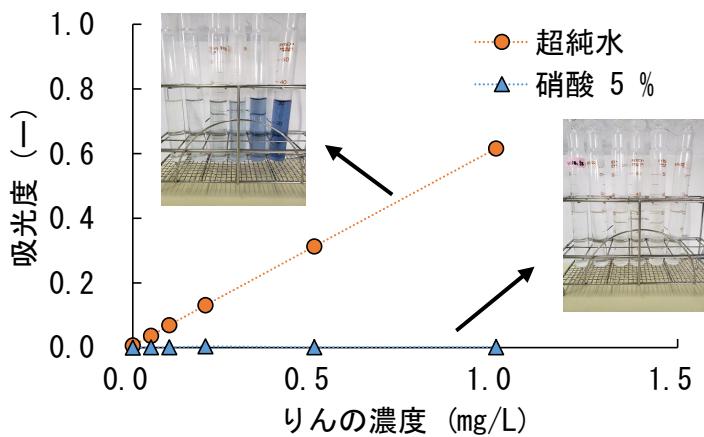


図1 水素イオン濃度の違いによる検量線の違い

3・2 金属水酸化物の影響

りん及び鉄標準液を混合し、pHを酸性からアルカリ性に調製した試料をモリブデン青吸光度法により分析した。結果を表2に示すとともに、着色した時の様子を図2に示す。pHが約3.5以上で着色し始め、pHが約9で沈殿を生じた。りんの分析値は調製濃度より6~19%低く、いずれのpHにおいても調製濃度と差が生じた。その理由は、pHが1及び3

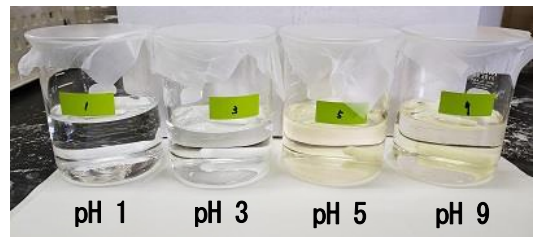


図2 pHによる金属水酸化物の着色の様子

の時は上述したように水素イオンとモリブデンのモル比の影響によるものであり、pHが5及び9の時は、金属水酸化物による着色、沈殿による影響と考えられた。このことから、適正な発色のためにはpH調整が必要であるが、畑などのように鉄などを多く含む土壌の分析においては、pH調整をすることは難しいと考えられた。

表2 pH調整による鉄イオンのりん濃度への影響

T-P (mg/L)	Fe (mg/L)	pH (—)	分析値	調製濃度との差	着色	沈殿
0.1	10	1.14	0.088	-12%		
0.1	10	3.16	0.091	-9%		
0.1	10	5.02	0.091	-9%	あり	
0.1	10	9.11	0.081	-19%	あり	あり
0.5	10	1.09	0.460	-8%		
0.5	10	3.14	0.471	-6%		
0.5	10	5.29	0.454	-9%	あり	
0.5	10	9.28	0.466	-7%	あり	

3・3 分析方法の検討

発色時の水素イオンとモリブデンのモル比による影響と、金属水酸化物の影響を考慮し、水素イオンとモリブデンの比が 70 ± 10 となるように、マイクロ波加熱後の試料を希釈した。その後、アスコルビン酸溶液 (7.2 g/L) を 1.5 mL 添加⁶⁾し、底質調査法²⁾にしたがってモリブデン青吸光光度法により発色させて測定した。分析精度の確認のため、琵琶湖の底質標準試料を同時分析し、さらに前処理後の試料について、モリブデン青吸光光度法と ICP-AES によって分析し結果を比較した。なお、認証標準物質の P は ICP-OES による分析の参考情報として、質量分率 390 mg/kg (0.39 g/kg) である。

分析結果を表 3 に示す。認証標準物質の分析はモリブデン青吸光光度法で 3 回、ICP-AES で 2 回行った。いずれも回収率 80 % 以上となっており、おおむね良好に分析できていると考えられた。また、印旛沼の底質と畑の土壌について、モリブデン青吸光光度法と ICP-AES で同時に分析を行ったところ、結果はほぼ一致した。

表 3 P の分析結果

P (g/kg)	モリブデン青 吸光光度法	回収率 (%)	ICP-AES	回収率 (%)	標準試料 の値
琵琶湖底質1	0.32	82%	0.34	87%	0.39
琵琶湖底質2	0.34	87%	0.36	92%	0.39
琵琶湖底質3	0.33	85%	—	—	0.39
印旛沼底質	0.78		0.76		
畑の土壌	2.7		2.8		

4 おわりに

湖沼の底質試料及び畑の土壌の全りん分析について検討した。その結果、マイクロ波加熱による前処理後に水素イオンとモリブデンの比が 70 ± 10 となるように希釈した後に、モリブデン青吸光光度法で測定する方法、及びマイクロ波加熱による前処理後に ICP-AES により分析できることがわかった。本方法は、湖沼の底質試料及び畑の土壌等の全りん分析に適用できるものと思われる。

引用文献

- 1) 環境省ホームページ：底質調査方法の改定について。 <https://www.env.go.jp/hourei/05/000178.html> (2022 年 7 月時点)。
- 2) 環境省ホームページ：底質調査方法。 <https://www.env.go.jp/water/teishitsu-chousa/index.html> (2022 年 7 月時点)。
- 3) 農林水産省農産局農産政策部：土壌分析法。
https://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen_type/h_sehi_kizyun/attach/pdf/ibaraki01-4.pdf (2022 年 7 月時点)。
- 4) 詳解 工場排水試験方法[JIS K0102 : 2019] 改訂 6 版
- 5) J.E.Going, S.J.Eisenreich : Anal. Chim. Acta, 70, 95. 1974
- 6) 坂本俊彦 吉澤明子 牛木英雄, ペルオキシ二硫酸カリウム分解による汚泥系試料の全りん分析について。第 45 回下水道研究発表会講演集, 935-937. 2008