

蛍光 X 線分析装置半定量分析の農業及び環境課題への活用

三浦吉則

Utilization for agricultural and environmental issues
by fluorescent X-ray analyzer semi-quantitative analysis

Yoshinori MIURA

Abstract

Regarding research on soil and the environment, the following three research cases in which a semi-quantitative analysis of a fluorescent X-ray analyzer was performed are shown. Research case 1: Vertical distribution of substances in the bottom sediment of Lake Inawashiro. Research case 2: Effect of long-term application of NPK elements on paddy soil chemistry. Research case 3: Elucidation of factor that impair paddy rice growth.

By utilizing the semi-quantitative analysis of fluorescent X-ray analysis, it was very useful for narrowing down the target elements such as changes in the lake environment and the effects on the soil by long-term application of fertilizer nutrients, and we got suggestions that will lead to the progress of research. In addition, the cause of the rice growth disorder was clarified, which led to the solution of the problem that occurred in the field.

Fluorescent X-ray analysis does not require pretreatment such as decomposition with acid and can be analyzed non-destructively. It can be measured with solid, powder, and liquid samples. Multiple elements can be measured simultaneously. In addition to such advantages, semi-quantitative analysis makes it possible to quickly obtain rough numerical values without preparing a standard substance. It can be expected to be used as a screening analysis for research and surveys in agriculture and environment.

(Received October 29, 2021; Accepted March 4, 2022)

Key words : Fluorescence X-ray analysis, Semi-quantitative analysis, Soil, Sediment

キーワード : 蛍光 X 線分析、半定量分析、土壌、堆積物

1 緒言

蛍光X線分析は酸による分解などの危険な前処理が不要、装置の取り扱いが容易であり、複数元素の同時測定が可能などの利点を有する。近年、同機器の開発、改良が進み性能の向上が図られたことにより、定量法の開発の取組みが行われている。蛍光X線分析の農業分野への活用として、松波ら⁴⁾による家畜ふん堆肥中の肥料成分（リン、カリウム、カルシウム、マグネシウム）及び微量元素等（マンガン、鉄、銅、亜鉛、モリブデン、ヒ素、鉛、カドミウム、ナトリウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、ルビジウム、ストロンチウム、バリウム、セリウム）の定量や、Matsunami ら⁵⁾による土壌や環境試料中の元素（カリウム、カルシウム、チタン、マンガン、鉄、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、バナジウム、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、ルビジウム、ストロンチウム、スズ、バリウム、ランタン、セリウム、鉛、トリウム）の分析法が報告されている。

さらに、蛍光X線分析には上記の定量分析の他に、X線を試料に照射し発生する蛍光X線の波長や強度などから、試料中に含まれる元素とその量を理論計算によりおおまかに分析できる半定量分析がある。判別できる元素の範囲は原子番号 11 ナトリウムから 92 ウランまでと広範囲で、量（濃度）もパーセントから ppm オーダーまでのデータ表示ができる。したがって、土壌や環境に関する試験研究に取り組む際、試料中の元素等に起因する課題の要因解析や予想外の元素の挙動の把握など、スクリーニング分析として有効であると考えられる。

本報では土壌や環境に関する研究課題について、半定量分析を実施した次の3つの研究事例をもとに蛍光X線分析（のうち半定量分析）の活用の可能性を論ずる。

研究事例1：猪苗代湖の湖底堆積物中物質の垂直分布

研究事例2：三要素の長期試験における水田土壌化学性への影響

研究事例3：水稻生育障害要因の解明

2 研究事例1：猪苗代湖の湖底堆積物中物質の垂直分布

(1) 背景と目的

猪苗代湖は福島県のほぼ中央に位置し、湖面積が103.3km²と国内4位であり、平均水深51.5mで、湖水の貯水量は国内5位の5.4km³で豊富な水資源を有しており、農業用水、飲料水、水力発電や工業用水として利用されている。湖水は、安達太良山中腹にある硫黄鉱山跡からの浸出水を源流とする強酸性水が、硫黄川から酸川とつながり、さらに流下し長瀬川と合流して湖に注いでいることで弱酸性を呈してきた。併せて、この強酸性水に含まれる硫酸イオンや鉄イオン、アルミニウムイオンが、他の河川からの流入水や湖水に含まれる有機物やリンなどの汚濁物質を沈殿させる水質浄化機能により、猪苗代湖の清浄な水質が保たれてきた。しかし、1995年までpH5程度であった水質は、1996年から中性化が進み、CODや大腸菌数も増加の傾向がみられており大きな変化が起こっている^{3)、9)}。

猪苗代湖の湖心で採取した比較的浅層の堆積物のサンプルを入手することができたことから、堆積過程での湖水環境等に与えた影響についての手がかりを得るために、堆積物中の元素をスクリーニングする目的で蛍光X線分析装置による半定量分析を実施した。

(2) 試験方法

A 湖底堆積物

湖底堆積物は2004年8月に、猪苗代湖湖心部の湖底（水深93.5m）より堆積物を採取し、深度（0～1cm、1～2cm、2～3cm、3～4cm、4～5cm、5～7cm、7～9cm、9～11cm、11～13cm、13～15cm、15～17cm）に分取後、風乾し微粉碎したものを供試した。なお、この試料は福島県環境センターより提供された。

B 分析方法

微粉碎試料は6.0μm厚さポリプロピレンフィルムを底面に装着した円筒型プラスチック製試料カップ（内径42mm）に、底面が十分に埋まるよう充填し、同試料カップを蛍光X線分析装置にセットした。蛍光X線分析は、2次ターゲット方式

を採用した偏光光学系のエネルギー分散型蛍光 X 線装置 (Epsilon5、PANalytical) を用い、ファンダメンタルパラメーター (F P) 法である定性定量プログラム : Auto Quantify により半定量分析を行った。分析値は酸化物として計算するよう設定した。

(3) 試験結果および考察

湖底堆積物を試料として半定量分析を行った結果を表 1 に示した。判別した元素は、Al アルミニウム、Si ケイ素、S 硫黄、K カリウム、Ca カルシウム、Ti チタン、V バナジウム、Cr クロム、Mn マンガン、Fe 鉄、Cu 銅、Zn 亜鉛、As ヒ素、Se セレン、Rb ルビジウム、Sr ストロチウム、Y イットリウム、Zr ジルコニウム、Nb ニオブ、I ヨウ素、Ba バリウム、Ce セリウム、Nd ネオジム、Pb 鉛、La ランタン、Br 臭素であった。その中で元素濃度の垂直分布を確認した結果、上層に向かって増加

の傾向が明瞭にみられた元素は、硫黄、クロム、鉄、ヒ素、ヨウ素であった。また、上層に向かって減少傾向を示した元素はカルシウムであった。

増減の変化は深度 15-17cm 層から 9-11cm 層では大きな変化はみられなかったが、深度 7-9 cm 層或いは 5-7 cm 層をターニングポイントとしてその層以浅で濃度の増減の変化が起こる傾向がみられた。したがって、同時期を境に、同要因により変化が進んだ可能性があることが示唆された。変化した元素の中には、pH に関わる硫黄やカルシウム、そして低 pH の原因である硫酸イオンが自然界で不溶化し生成する硫黄化合物には鉄が含まれる場合が多いと推察されるなど、湖水の中性化に関する観点でも興味深いと考えられた。

この分析、解析の後、前述した元素を選択し、定量分析を実施するとともに、全炭素や全窒素等の分析値も入れ、考察を加え論文⁶⁾として掲載した。

表 1 湖底堆積物中元素の垂直分布

元素	単位	深 度 (cm)											
		0~1	1~2	2~3	3~4	4~5	5~7	7~9	9~11	11~13	13~15	15~17	
Al ₂ O ₃	%	20.1	20.5	20.5	20.9	19.2	22.7	23.4	23.0	23.4	23.3	20.4	
SiO ₂	%	59.1	59.8	60.3	61.5	59.9	61.8	61.6	62.3	62.2	61.7	60.6	
SO ₃	%	3.11	3.19	3.20	2.74	2.30	1.34	0.92	0.66	0.61	0.70	0.73	
K ₂ O	%	1.21	1.19	1.16	1.14	1.33	1.10	1.07	1.10	1.08	1.08	1.30	
CaO	%	1.25	1.39	1.54	1.75	2.29	2.29	2.73	3.00	2.63	3.32	3.85	
TiO ₂	%	0.83	0.85	0.86	0.92	1.12	0.87	0.86	0.86	0.85	0.88	1.13	
V ₂ O ₅	ppm	369	296	331	337	382	258	214	198	206	204	277	
Cr ₂ O ₃	ppm	80.0	68.2	62.9	44.5	28.9	23.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
MnO	ppm	1312	1426	1515	1557	2250	1776	1807	1809	1845	1792	2490	
Fe ₂ O ₃	%	14.0	12.7	12.1	10.7	13.4	9.6	9.1	8.7	8.9	8.8	11.6	
CuO	ppm	113	111	109	101	125	86	76	68	74	67	94	
ZnO	ppm	195	182	168	135	193	140	137	129	138	138	190	
As ₂ O ₃	ppm	308	280	302	247	229	111	59	46	54	48	64	
SeO ₂	ppm	3.88	N.D.	7.75	7.99	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Rb ₂ O	ppm	64	60	57	52	75	53	50	52	54	54	74	
SrO	ppm	211	222	232	247	363	273	291	308	280	332	458	
Y ₂ O ₃	ppm	50	52	55	58	80	63	60	58	59	58	80	
ZrO ₂	ppm	259	268	272	297	398	329	315	306	310	310	400	
Nb ₂ O ₅	ppm	N.D.	15.4	N.D.	N.D.	N.D.	14.0	N.D.	16.4	13.9	13.5	20.8	
I	ppm	87.5	68.6	45.3	22.0	27.3	17.6	N.D.	N.D.	12.9	N.D.	N.D.	
BaO	ppm	277	293	256	307	408	357	312	302	265	255	308	
CeO ₂	ppm	36.6	36.7	29.0	38.3	52.1	44.7	38.8	40.3	31.9	30.3	32.9	
Nd ₂ O ₃	ppm	35.3	37.3	31.6	N.D.	49.9	41.2	38.8	38.1	35.3	32.4	41.9	
PbO	ppm	104	96	N.D.	N.D.	68	36	27	24	25	25	35	
La ₂ O ₃	ppm	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	17.8	16.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Br	ppm	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.3	7.4	7.2	7.6	10.3	

(備考) 元素は酸化物換算による蛍光 X 線分析 (半定量分析) 値

N. D. は検出なし

3 研究事例2：三要素の長期試験における水田土壌化学性への影響

(1) 背景と目的

水稲の三要素試験は土壌肥料分野の基本的な研究として全国的に実施されている。本県においても農業試験場において会津支場（会津坂下町）、冷害試験地（猪苗代町）、本場（郡山市）の3地域のは場で長期試験が実施された。試験期間は会津支場では途中移転を伴っているが、通算で86年間という長期の連用となる。冷害試験地は50年間連用、本場では21年間連用した。これら3試験箇所での試験は試験研究機関の統廃合により2005年に終了した。

本試験の終了にあたり、3試験箇所でも共通に跡地土壌の採取を行い、三要素試験による長期の要素欠除が土壌化学性へ与える影響について調査したが、土壌中の元素スクリーニングのために蛍光X線分析装置による半定量分析を実施した。

(2) 試験方法

A 土壌試料

供試した土壌試料は2005年に三要素試験の窒素、リン酸、カリの三要素施用区（三要素区）、窒素を欠除した区（無窒素区）、リン酸を欠如した区（無リン酸区）、カリを欠除した区（無カリ区）から水稲収穫後に採取した。層位は作土層（深さ0～12cm）から採取後、風乾・砕土・篩別（2mm）し、タングステンカーバイト製の振動ミル（CMT社製、Ti-100）で微粉碎したものを供試した。

B 分析方法

微粉碎試料は塩ビ製のプレス用リング（内径31mm、高さ5mm）に入れて油圧プレス機により荷重量20Mgで加圧し、ブリケット試料（加圧成型試料）を作成し、同試料を蛍光X線分析装置にセットした。蛍光X線装置や半定量分析法については、研究事例1と同様である。

(3) 試験結果および考察

土壌の半定量分析を行った結果を表2に示した。判別した元素は、Naナトリウム、Mgマグネシウム、Alアルミニウム、Siケイ素、Pリン、S硫黄、Cl

塩素、Kカリウム、Caカルシウム、Tiチタン、Vバナジウム、Crクロム、Mnマンガン、Fe鉄、Niニッケル、Cu銅、Zn亜鉛、Asヒ素、Br臭素、Rbルビジウム、Srストロンチウム、Yイットリウム、Zrジルコニウム、Nbニオブ、Baバリウム、Laランタン、Ceセリウム、Ndネオジウム、Ybイッテルビウム、Pb鉛であった。その中で注目した元素は三要素試験ということからリンとカリウムである。試験区の中で無リン酸区、無カリ区は、それぞれリン酸、カリを長期に欠除して水稲栽培を続けたことから、跡地の土壌についてリン、カリウム濃度への影響を確認した。リンについては、3試験箇所とも無リン酸区が他区に比べ低く、試験年数の長い会津支場や冷害試験地では無リン酸区がN.D.を示すなど、リン酸欠除の影響が明確にみられた。一方、カリウムについては、3試験箇所ともカリ欠除の影響がみられなかった。三要素試験の土壌への影響について、土壌中の全リン酸や全カリについての調査はほとんど実施されていないことから、この分析、解析の後、全リン酸と全カリの定量分析を実施し、三要素試験に係る論文⁷⁾に掲載した。

次にナトリウムに注目した。冷害試験地や農業試験場本場ではN.D.であったが、会津支場の土壌から5～6% Na₂Oの濃度レベルのナトリウムが検出された。鈴木ら⁸⁾による会津盆地の発達史に関わる地質学的論文によると、ほぼ盆地をとりまく形で会津盆地周辺には、ひとつづきのかかなり広範な海底の堆積地域が存在していたと推定している。盆地の北側等にみられる熱塩や大塩等の塩にまつわる地名が存在し、湧出する塩水より塩が精製されているところがある実態からも、太古の会津盆地は海であったことを物語るものである。会津支場の土壌のナトリウム含有は、こうした会津盆地の形成要因を反映した結果であると推察された。会津支場でのほ場土壌にナトリウムが含まれることについては、三要素試験とは関連はなかったが、会津盆地に係る耕地土壌中のナトリウムに関する情報はあまり知られていないことから記載した。

表 2 三要素試験における作土層土壌中の元素分析結果

元素	単位	会津支場				冷害試験地				農業試験場本場			
		無窒素	無リン酸	無カリ	三要素	無窒素	無リン酸	無カリ	三要素	無窒素	無リン酸	無カリ	三要素
Na ₂ O	%	5.76	6.93	4.82	5.27	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
MgO	%	2.48	2.51	2.37	2.59	2.64	2.91	2.76	2.96	4.09	3.74	3.58	3.81
Al ₂ O ₃	%	21.9	21.9	22.1	21.9	22.8	23.6	23.3	22.8	24.0	24.1	23.8	23.9
SiO ₂	%	63.9	63.1	64.8	64.0	66.7	64.8	65.4	66.7	64.4	64.8	64.9	64.7
P ₂ O ₅	%	0.26	N.D.	0.25	0.29	0.55	N.D.	0.42	0.55	0.32	0.11	0.32	0.29
SO ₃	ppm	945	1167	1410	1451	2820	2830	2810	3220	980	1035	1119	1089
Cl	ppm	183	192	186	169	104	134	137	116	N.D.	80	N.D.	N.D.
K ₂ O	%	0.94	0.86	0.92	0.93	0.59	0.56	0.50	0.58	0.98	0.93	0.93	0.95
CaO	%	1.28	1.39	1.23	1.45	1.59	1.54	1.45	1.54	1.03	1.14	1.22	1.09
TiO ₂	%	0.41	0.42	0.46	0.43	0.61	0.60	0.57	0.63	0.61	0.59	0.58	0.59
V ₂ O ₅	ppm	108	81	99	86	212	211	192	211	132	120	102	146
Cr ₂ O ₃	ppm	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	22.8	34.4	51.1	36.5	33.5	28.0	30.3	38.3
MnO	ppm	464	438	445	501	491	634	529	481	885	700	741	700
Fe ₂ O ₃	%	2.83	2.59	2.82	2.81	4.02	5.50	5.13	3.82	4.34	4.32	4.35	4.34
NiO	ppm	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.3	N.D.	N.D.	9.6	10.2	10.9	9.8	9.6
CuO	ppm	16.2	15.0	20.6	18.7	38.4	32.6	35.2	42.6	22.3	22.1	21.1	22.5
ZnO	ppm	69.4	58.5	71.3	67.8	87.6	79.2	75.9	94.3	77.4	76.6	74.6	75.7
As ₂ O ₃	ppm	3.1	4.3	4.2	4.2	6.5	7.5	6.1	6.7	16.0	13.7	13.6	14.2
Br	ppm	1.4	1.3	1.3	1.6	3.2	2.8	2.7	4.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Rb ₂ O	ppm	23.1	19.9	22.2	22.3	20.4	19.5	17.7	20.2	35.9	34.4	32.4	34.3
SrO	ppm	140.6	145.0	138.8	148.7	138.6	129.9	135.3	130.2	106.9	113.4	118.0	110.8
Y ₂ O ₃	ppm	20.2	17.1	20.2	20.1	21.8	19.8	21.5	23.3	17.8	17.5	18.0	18.1
ZrO ₂	ppm	106.5	98.4	118.6	103.6	121.6	120.5	125.3	128.3	127.4	112.6	127.7	129.0
Nb ₂ O ₅	ppm	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.7	7.8	N.D.	8.9	7.6	8.0
BaO	ppm	386.3	360.4	380.1	378.0	269.9	268.9	261.3	264.5	343.6	351.2	342.6	348.6
La ₂ O ₃	ppm	17.6	N.D.	N.D.	14.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	19.3	21.7	17.1	20.2
CeO ₂	ppm	N.D.	34.9	43.8	38.8	38.3	43.9	N.D.	40.0	45.4	52.6	44.2	49.5
Nd ₂ O ₃	ppm	57.2	50.0	55.1	53.1	53.5	56.5	53.3	54.5	58.5	N.D.	62.0	60.7
Yb ₂ O ₃	ppm	N.D.	N.D.	N.D.	142.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PbO	ppm	13.9	13.0	15.8	13.7	24.3	19.1	20.6	29.8	12.3	13.9	13.4	13.7

(備考) 元素は酸化物換算による蛍光 X 線分析 (半定量分析) 値
N.D. は検出なし

4 研究事例 3 : 水稻生育障害要因の解明

(1) 背景と目的

現地の水田ほ場で、水稻の生育障害とみられる症状が発生した。障害の症状で甚だしいところは移植後、それ以上の生育もなく移植した苗のままの状態に枯死するような箇所もみられた。そこで、生育障害の要因解明のための試験を実施した。障害のみられた水田土壌を採取し、農業総合センター内でポット試験により水稻を栽培した結果、同様の症状がみられたことから、土壌が原因と判断され土壌要因の解明を進めた。当初は、酸性害や濃度障害を想定した。酸性害や濃度障害の原因を明らかにするために、土壌の一般分析項目である pH、EC、全炭素、全窒素、CEC、置換性塩基 (ナトリウ

ム、石灰、苦土、カリ)、トルオーグリン酸、遊離酸化鉄を測定し、また、土壌溶液中の塩素、亜硝酸、硝酸、硫酸、リン酸等のイオン分析を行った結果、土壌 pH は 6.0 レベルで酸性害ではなく、EC や塩基類、陰イオン分析からも濃度障害ではないと判断された。次にポット試験の際、稲わらを添加すると症状が明確に悪化したことから還元障害について検証した。内容としては、酸化還元電位や土壌溶液中のギ酸、酢酸、プロピオン酸、土壌ガス中の硫化水素やメルカプタン類の調査を行ったが、障害に結びつく要因が明らかにならなかった。

このような状況の中、土壌中の元素スクリーニングのために蛍光 X 線分析装置による半定量分析を実施した。

(2) 試験方法

A 土壌試料

水稻の生育が不良な2箇所(区名:障害①、②)と、対照として生育不良が認められなかった2箇所(区名:良①、②)、また、参考に福島県農業総合センター内有機物連用試験ほ場の稲わら連用区(区名:センター)の土壌を水稻収穫後に採取した。層位は、1層:作土層、2層:鋤床層、3層:下層にて採取を行った。採取後、風乾・砕土・篩別(2mm)し、微粉碎したものを供試した。

B 分析方法

蛍光X線分析装置への装着用試料の作成は、研究事例2と同様。また、蛍光X線分析装置や半定量分析法については、研究事例1、2と同様に行った。

土壌の可溶性ヒ素含量²⁾は、1規定塩酸抽出により抽出液を作成し、液中のヒ素濃度は水素化物発生-ICP発光分光分析法(Varian社製、Vista Pro)で定量することにより算出した。

(3) 試験結果および考察

土壌の半定量分析を行った結果を表3に示した。判別した元素は、Na ナトリウム、Mg マグネシウム、Al アルミニウム、Si ケイ素、P リン、S 硫黄、Cl 塩素、K カリウム、Ca カルシウム、Ti チタン、V バナジウム、Cr クロム、Mn マンガン、Fe 鉄、Ni ニッケル、Cu 銅、Zn 亜鉛、As ヒ素、Rb ルビジウム、Sr ストロンチウム、Y イットリウム、Zr ジルコニウム、Ba バリウム、La ランタン、Ce セリウム、Nd ネオジウム、Pb 鉛であった。それぞれの元素の濃度の状況を確認した結果、水稻生育の障害がみられなかった良①、良②、センターに比較し、障害①、障害②の濃度が10倍以上のオーダーで明確に高かったのはヒ素であった。浅見の「日本土壌の有害金属汚染」¹⁾のヒ素の章では、農林省農産園芸局(1974)による全国の水田一般地点2,749地点の全ヒ素濃度の平均値が7.7mg/kg DWであること、また、ヒ素を要因とする水稻の生育障害は、水田土壌の還元に伴いヒ素が可溶化し、しかも毒性の高い

表3 水稻生育障害等水田土壌の元素分析結果

元素	単位	障害①		障害②		良①		良②		センター
		1層	2層	1層	1層	2層	1層	2層	1層	
Na ₂ O	%	3.9	N.D.	N.D.	N.D.	3.4	4.7	4.4	N.D.	
MgO	%	3.4	3.0	2.9	1.9	2.7	2.0	2.9	3.3	
Al ₂ O ₃	%	24.1	25.0	27.2	27.5	24.3	22.8	25.5	24.5	
SiO ₂	%	61.5	64.4	63.5	63.8	61.0	64.9	61.7	64.4	
P ₂ O ₅	%	0.6	0.4	0.3	0.3	0.8	0.1	0.0	0.4	
SO ₃	%	0.4	0.5	0.1	0.1	0.4	0.1	0.2	0.1	
Cl	ppm	135	152	N.D.	129	199	149	71	89	
K ₂ O	%	1.0	0.9	1.0	1.0	0.8	1.5	1.4	1.2	
CaO	%	1.3	1.6	1.1	1.4	1.4	1.2	0.9	1.0	
TiO ₂	%	0.5	0.6	0.5	0.4	0.8	0.3	0.4	0.6	
V ₂ O ₅	ppm	112	146	88	88	270	95	82	140	
Cr ₂ O ₃	ppm	41	49	11	N.D.	24	N.D.	N.D.	76	
MnO	ppm	567	735	570	788	844	502	540	706	
Fe ₂ O ₃	%	3.1	3.4	3.1	3.3	4.1	2.3	2.6	4.3	
NiO	ppm	11	14	N.D.	N.D.	7	N.D.	N.D.	21	
CuO	ppm	26	27	23	23	24	20	18	27	
ZnO	ppm	96	85	86	64	86	45	61	79	
As ₂ O ₃	ppm	245	176	184	21	14	5	8	11	
Rb ₂ O	ppm	32	32	31	31	21	35	40	51	
SrO	ppm	109	131	111	132	158	111	93	118	
Y ₂ O ₃	ppm	29	30	31	26	22	20	24	21	
ZrO ₂	ppm	122	130	124	114	123	90	97	164	
BaO	ppm	343	350	459	348	273	327	394	419	
La ₂ O ₃	ppm	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	18	20	
CeO ₂	ppm	44	44	51	40	N.D.	35	45	52	
Nd ₂ O ₃	ppm	58	N.D.	62	N.D.	51	51	56	63	
PbO	ppm	29	24	20	14	17	14	17	14	

(備考) 元素は酸化物換算による蛍光X線分析(半定量分析)値
N.D.は検出なし

亜ヒ酸に変化することによって発生するとの記載がある。障害が起きた水田土壌の全ヒ素は半定量分析ではあるが、全国の平均値を大きく超える濃度であったこと、また、ポット試験により稲わらの添加で土壌の還元化が進み症状が悪化した状況から、ヒ素が原因である可能性が高いと推察された。

そこで、水稻の生育、収量への影響の判断となる可溶性ヒ素の定量分析を行った。結果は表4に示した。障害がみられた水田土壌の可溶性ヒ素は、基準値 15mg/kg DW（農用地の土壌の汚染防止等に関する法律に係る基準）を超えており、水稻生育、収量への悪影響が発生するレベルであったことから、あらためて土壌中のヒ素が要因であることが確認できた。

表4 水稻生育障害等水田土壌の可溶性ヒ素

区名	層位	可溶性ヒ素 (As mg/kg)	全ヒ素 (As mg/kg)
障害①	1層	67.6	186
	2層	39.4	133
	3層	20.6	121
障害②	1層	47.8	139
良①	1層	7.7	16
	2層	4.3	11
良②	1層	3.6	4
	2層	4.4	6
	3層	1.3	5
センター	1層	5.1	8

(備考) 可溶性ヒ素：1N 規定塩酸抽出
全ヒ素：蛍光 X 線半定量分析

5 総合考察

猪苗代湖の湖底堆積物への課題については、堆積物中の元素の半定量分析を行った結果、水質の pH に関わる硫黄やカルシウム、水質浄化に関わるアルミニウムや鉄、人為的な影響が関わりと考えられるクロムやヒ素などの重金属、ハロゲン元素であるヨウ素などの垂直分布が、あらかじめ把握することができ有効であった。また、半定量分析は分析装置に装

着する試料は円筒型プラスチック製試料カップに充填したのみで分析できたので、試料の再利用が可能であり、少量で貴重な試料を心配なく供試することができた。

三要素の長期試験については、土壌中のリンについて欠除区の濃度が明らかに低いことが分かったことから、これまでの三要素試験であまり実施されていない土壌の全リン酸、全カリの調査を行い、リン酸については水稻による吸収や肥料等による供給などが土壌の全リン酸へ反映しているが、カリについては土壌の全カリへ反映しないことを明らかにすることができた。

水稻生育障害要因の解明については、生産現場で発生し、原因の特定が難しかった課題について、蛍光 X 線分析装置の半定量分析により土壌中の元素組成を解析したことにより要因を明らかにすることができた。原因であった土壌中のヒ素の分析には、水稻生育障害の判断となる可溶性ヒ素の定量方法が、1 規定塩酸液で抽出した液中のヒ素を普段使用しない水素化物発生装置を通し、ICP 発光分光分析や原子吸光分析などで分析することになるので、かなり特殊で労力や手間の掛かる前処理を必要とすることに加え、精度良く分析するためには専門的な知識が必要となる。こうしたハードルが、原因の特定を難しくした理由であった。本課題については、原因が明らかになったことで適切な対策が講じられた。

以上のように、蛍光 X 線分析の半定量分析を活用したことにより、ターゲットとなる元素の絞り込みに大いに役立ち、研究の進展につながる示唆を得ることができた。また、生産現場で発生した問題の解決につながった事例もあった。蛍光 X 線分析は、酸による分解などの前処理が不要で非破壊で分析できる。固体や粉体、液体試料で測定できる。多元素を同時測定できる。などの利点に加え、半定量分析では標準物質を用意せずに大まかな数値を迅速に得ることができる。農業や環境分野の研究や調査等のスクリーニング分析として今後の活用を期待したい。

なお、測定した半定量分析の結果については、データを省略せずに掲載した。

6 摘要

土壌や環境に関する研究について、蛍光X線分析装置の半定量分析を活用した次の3つの事例を示す。

研究事例1：猪苗代湖の湖底堆積物中物質の垂直分布

研究事例2：三要素の長期試験における水田土壌化学性への影響

研究事例3：水稻生育障害要因の解明

蛍光X線分析の半定量分析の活用により、湖沼環境の変化や肥料成分の長期試験による土壌への影響など、ターゲットとなる元素の絞り込みに大いに役立ち、研究の進展につながる示唆を得た。また、生産現場で発生した水稻生育障害の原因を明らかにし問題の解決につながった成果もあった。

蛍光X線分析は、酸による分解などの前処理が不要かつ非破壊で分析できる。固体や粉体、液体試料で測定できる。多元素を同時測定できる。などの利点に加え、半定量分析では標準物質を用意せずに大まかな数値を迅速に得ることが可能である。農業や環境分野の研究や調査等のスクリーニング分析として活用が期待できる。

引用文献

- 1) 浅見輝男. 2001. 日本土壌の有害金属汚染. 平河工業社
- 2) 土壌機能モニタリング調査のための土壌、水質及び植物体分析法. 2001. 日本土壌協会
- 3) 菊地宗光・佐藤政寿. 2010. 猪苗代湖における水質の中性化について. 全国環境研会誌 35(1) : 33~38
- 4) 松波寿弥・松田賢士・三浦吉則. 2009. エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDXRF)を用いた家畜ふん堆肥中の肥料成分および微量元素の定量. 土肥誌 80(3) : 219~225
- 5) Matsunami, H., Matsuda, K., Yamasaki, S., Kimura, K., Ogawa, Y., Miura, Y., Yamaji, I. and Tsuchiya, N. 2010. Rapid simultaneous multi-element determination of soils and environmental samples with polarizing energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry using pressed powder pellets. *Soil Sci.*

Plant Nutr. 56(4) : 530~540

- 6) 三浦吉則. 2021. 猪苗代湖の湖底堆積物中物質の垂直分布. 福島農総セ研報 12 : 51~57
- 7) 三浦吉則・松本靖・笹川正樹. 2022. 三要素、有機物及び土壌改良資材の長期施用が水稻収量や水田土壌化学性に及ぼす影響. 福島農総セ研報 13 : 33~48(印刷中)
- 8) 鈴木敬治・真鍋健一・吉田義. 1977. 会津盆地における後期新生代層の層位学的研究と会津盆地の発達史. 地質学論集 14 : 17~44
- 9) 渡邊稔・國井芳彦・渡辺俊次. 2012. 流入河川が猪苗代湖に及ぼす影響について. 全国環境研会誌 37(3) : 159~16