

VI 環境保全

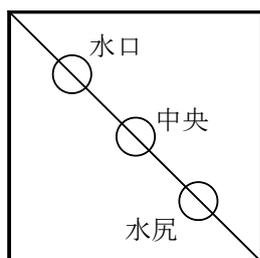
1. 土壌の重金属類分析法

1. 1 重金属分析の概略

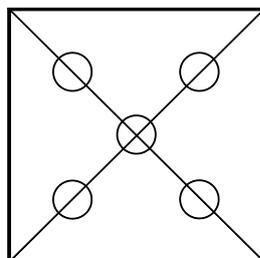
1) 試料の採取法

試料はステンレス製の採取器具を用い、1枚のほ場について、深さ15cmまでの作土層を3カ所以上から、500g～1kg程度になるように採取し、ポリエチレン製の袋に入れて持ち帰る。

採取土壌はプラスチックのバットに清浄な紙を敷いた上に、土塊を碎きながら混合して広げ、陰干しする。風乾後、2mm目のステンレス製ふるいに通し、ポリエチレン製広口ビンに入れて保存する。



水田土壌：土壌汚染防止法では1ほ場の水口、中央、水尻の土壌を別個の試料としている。非汚染土壌では水口、中央、水尻各2、3カ所ずつ（計6～9カ所）の土壌を現地で混合して1つの試料とするか、畑土壌と同様の採取方法を用いる。



畑土壌：左図のように1ほ場につき5カ所以上から土壌を採取し、現地で混合して1つの試料とする。

2) 簡易抽出法と全量分析法

試料から目的重金属を溶液中に抽出する方法として、多数の試料を扱える簡易抽出法と全含量測定のための分解法がある。

簡易抽出法は所定の溶液で抽出されてくる重金属を測定するもので、抽出液として0.1mol/L塩酸（対象元素：銅、亜鉛、カドミウム）、1mol/L塩酸（同：ヒ素）、pH7-1mol/L酢酸アンモニウム液（同：ニッケル、亜鉛）、0.2%ヒドロキノン含有pH7-1mol/L酢酸アンモニウム液（同：マンガン）がある。この方法はイオン置換や酸化還元反応を利用しているため、試薬の調製を厳密に行う必要がある。

全含量測定のための分解法として過塩素酸分解法を用いるが、この方法は厳密な全量分析法ではない。しかし、操作が簡単で分解試料量を多くすることができることから、公害関連元素分析によく用いられている。本項では汚泥施用基準にある亜鉛含量の測定のみを記したが、その他に銅、カドミウム、ヒ素、ニッケル等の全量分析も可能である。

3) 使用する器具、試薬

ピペット、メスフラスコ、メスシリンダー、ポリエチレン製広口ビン、三角フラスコ、共栓試験管（20mLと25mLの標線付き）、ロート（ポリエチレン製、ガラス製）など、一般的に使用される器具については記載を省略した。一方、その分析で特異に使用される器具や特殊な器具についてはその都度記載・説明した。また、ろ紙はNo. 5Bが使われることが多い。

試薬の濃度表記はmol/Lに統一した。断りがない場合、試薬は水溶液で、電気伝導率 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の純水を使用することが望ましい。

4) 機器による測定

上記2) で調製した試料溶液中の重金属濃度を原子吸光光度計 (AAS)、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) 等により測定する。

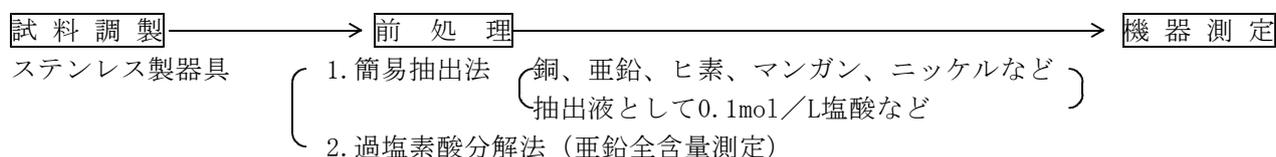
本書における重金属元素の測定可能範囲は、主に偏光ゼーマン型原子吸光光度計日立Z-8200を使用した結果から得られたものである。使用する測定装置によって分析可能な濃度範囲は大きく異なるので、予め標準試料溶液の測定を行い、使用機種各元素の測定可能範囲を把握しておく必要がある。

5) 計算

土壌中の各重金属含量は次の式により求める。

$$\begin{aligned} \text{土壌中濃度 (mg/kg)} &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times \text{抽出液の希釈倍率} \\ &\times \frac{\text{抽出液量}}{1000 \text{ (mL)}} \times \frac{1000 \text{ (g)}}{\text{供試土壌重量 (g)}} \times \frac{100}{100 - \text{含水率 (\%)}} \end{aligned}$$

6) 分析のフロー



1. 2 簡易抽出法による重金属の分析法

(1) 0.1mol/L塩酸可溶銅 (Cu)、亜鉛 (Zn) およびカドミウム (Cd)

(重金属測定法¹⁾、土壤環境分析法²⁾に準拠)

1) 操作

- ①風乾土5gを100mL容ポリエチレン製広口ビンに秤取する。土は分析前日に室内に置いておき、できれば30℃にしておいたほうがよい。
- ②予め30℃にした抽出液25mLを加え、1時間振とうする。室温が低い(25℃以下)場合は液温が下がらないように、発泡スチロール製の箱やクーラーボックス等に入れて振とうする。
- ③No. 5Bのろ紙でろ過をおこなう。ろ液は50mL容の三角フラスコに受ける。CuおよびCdの測定にはろ液の原液を、Zn測定には抽出液で5～10倍に希釈した液を供する。

2) 測定・計算

原子吸光計の条件

- (1) Cu : Cu単元素ランプを使用し、波長は324.7nmに設定する。土壤の検出限界は0.15mg/kgである。グラフアイトアトマイザーを使用した場合は、0.10mg/kgになる。

$$\begin{aligned}\text{土壤中Cu濃度 (mg/kg)} &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times 1 \times \frac{25\text{mL}}{1000\text{mL}} \times \frac{1000\text{g}}{5\text{g}} \times \frac{100}{100 - \text{含水率}\%} \\ &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times 5 \times \frac{100}{100 - \text{含水率}\%}\end{aligned}$$

(ただし、土壤5g、抽出液25mL、ろ液の原液を供試した場合。)

- (2) Zn : Zn単元素ランプを使用し、波長は213.9nmに設定する。土壤の検出限界は0.10mg/kgである。

$$\begin{aligned}\text{土壤中Zn濃度 (mg/kg)} &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times 10 \times \frac{25\text{mL}}{1000\text{mL}} \times \frac{1000\text{g}}{5\text{g}} \times \frac{100}{100 - \text{含水率}\%} \\ &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times 50 \times \frac{100}{100 - \text{含水率}\%}\end{aligned}$$

(ただし、土壤5g、抽出液25mL、ろ液の10倍希釈液を供試した場合。)

- (3) Cd : Cd単元素ランプを使用し、波長は228.8nmに設定する。土壤の検出限界は0.35mg/kgである。

$$\begin{aligned}\text{土壤中Cd濃度 (mg/kg)} &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times 1 \times \frac{25\text{mL}}{1000\text{mL}} \times \frac{1000\text{g}}{5\text{g}} \times \frac{100}{100 - \text{含水率}\%} \\ &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times 5 \times \frac{100}{100 - \text{含水率}\%}\end{aligned}$$

(ただし、土壤5g、抽出液25mL、ろ液の原液を供試した場合。)

3) 試薬

- (1) 塩酸 (12mol/L、有害金属測定用または特級)
- (2) 0.05mol/Lシュウ酸溶液 (容量分析用)
- (3) 0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液 (容量分析用)
- (4) フェノールフタレイン溶液：フェノールフタレイン0.25gをエタノール50mLに溶かし、水で全量を100mLにする。
- (5) 原子吸光分析用Cu、ZnおよびCd標準液 (100mg/L)

4) 抽出液と標準液の調製

- (1) 0.1mol/L塩酸 (抽出液)
 - ①12mol/L塩酸1容に対して水11容を加え、1mol/L塩酸として保存しておく (12倍希釈)。
 - ②①の1mol/L塩酸1容に水9容を加えた後 (10倍希釈)、あらかじめ0.05mol/Lシュウ酸で標定した0.1mol/L水酸化ナトリウム標準液を用いて正確に0.1mol/Lにする。pH指示薬にはフェノールフタレイン溶液を用いる。
 - ③抽出の前に30°Cにしておく。
- (2) 標準液
 - ①Cu、ZnおよびCd標準液 (100mg/L) を0.1mol/L塩酸を用いて希釈し、Cu、Zn、Cd各5mg/Lの標準液をつくる (Cu、Zn、Cdをこの割合で混合したものでも良い)。この標準液を冷蔵庫で保存しておく、分析の前に室温に戻しておく。
 - ②①の標準液を、分析の都度、抽出液 (これを0mg/Lの標準液とする) を用いてさらに希釈し、0.03~2mgCu/L、0.02~0.5mgZn/Lおよび0.02~0.2mgCd/Lの範囲で数点の標準液をつくる。
 - ③この範囲の検量線は直線で、大部分の土壌は測定可能であるが、供試液がこの範囲外の時は抽出液を用いて適宜希釈する。
銅欠乏症状が発生する土壌では、測定限界値未満となることがある。この場合、ろ液を溶媒抽出するか、グラファイトアトマイザーを用いるフレイムレス法による測定を行う必要がある (V-1.4補足事項を参照)。

5) 補足説明

- (1) 抽出液として、市販の1mol/L塩酸1容を水で10容にメスアップして用いても実用上問題ない。
- (2) 抽出温度が分析結果に影響するため、30°Cの恒温振とう機を用いることが望ましい。恒温振とう機を用いない場合、抽出温度が低くなるに従って分析値が低下するため、抽出温度別の補正係数を用いて補正する必要がある。Ⅲ. 化学性の2.3に補正表と参考文献を掲載した。

6) 参考文献

- 1) 渋谷政夫ら.” 重金属測定法、土壌汚染元素と定量法の解説”. 博友社, 1978.
- 2) 日本土壌肥料学会監修 土壌環境分析法編集委員会編.” 土壌環境分析法”. 博友社, 1997.

(2) 交換性亜鉛 (Zn) (高分子系消化下水汚泥の畑地施用と簡易モニタリング法¹⁾に準拠)

1) 操作

- ① 風乾土5gを100mL容ポリエチレン製広口ビンに秤取する。土は分析前日に室内に置いておき、できれば30℃にしておいたほうがよい。
- ② 予め30℃にした抽出液25mLを加え、1時間振とうする。室温が低い(25℃以下)場合は液温が下がらないように、発泡スチロール製の箱やクーラーボックス等に入れて振とうする。
- ③ No. 5Bのろ紙でろ過をおこなう。ろ液は50mL容の三角フラスコに受ける。Zn測定にはろ液の原液を供試する。

2) 測定・計算

原子吸光計の条件：Zn単元素ランプを使用し、波長は213.9nmに設定する。土壤の検出限界は0.10 mg/kgである。

$$\begin{aligned} \text{土壤中Zn濃度 (mg/kg)} &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times 1 \times \frac{25\text{mL}}{1000\text{mL}} \times \frac{1000\text{g}}{10\text{g}} \times \frac{100}{100 - \text{含水率}\%} \\ &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times 5 \times \frac{100}{100 - \text{含水率}\%} \end{aligned}$$

(ただし、土壤5g、抽出液25mL、ろ液の原液を供試した場合。)

3) 試薬

- (1) 特級酢酸アンモニウム
- (2) 特級酢酸
- (3) 特級アンモニア水
- (4) 原子吸光分析用Zn標準液 (100mg/L)

4) 抽出液と標準液の調製

(1) pH7、1mol/L酢酸アンモニウム液 (抽出液)

- ① 特級酢酸アンモニウム77.08gを水940mLに溶かし、1Lに定容する(1mol/L溶液)。または、2ml/L酢酸と2mol/Lアンモニア水を1:1で混合する。
- ② pHメーターを使用して、①の1mol/L酢酸アンモニウム液が正確にpH7になるように、水で3倍程度に希釈した酢酸およびアンモニア水を添加して調整する。
- ③ 抽出液の温度は測定に影響しない。

(2) 標準液

- ① Zn標準液(100mg/L)を抽出液を用いて希釈し、5mgZn/Lの標準液をつくる。この標準液を冷蔵庫で保存しておき、分析前に室温に戻しておく。
- ② ①の標準液を分析の都度、抽出液を用いてさらに希釈し、0.02~0.5mgZn/Lの範囲で数点の標準液をつくる。また、抽出液を0mgZn/Lの標準液とする。
- ③ この範囲の検量線は直線で、大部分の土壤は測定可能であるが、供試液がこの範囲外の時は抽出液を用いて希釈する。

5) 参考文献

- 1) 道立中央農業試験場. ”高分子系消化下水汚泥の畑地施用と簡易モニタリング法”. 昭和63年普及奨励ならびに指導参考事項, 北海道農政部, 1988, p. 421-425. および成績会議資料

(3) 交換性ニッケル (Ni) (重金属測定法¹⁾に準拠)

1) 操作

- ①風乾土10g (蛇紋岩質土壌の場合は2.5g) を100mL容ポリエチレン製広口ビンに秤取する。
- ②予め25℃にした抽出液25mLを加え、1時間振とうする。室温が20～25℃程度であれば、特に恒温状態にする必要はない。
- ③No. 5Bのろ紙でろ過し、ろ液を50mL容三角フラスコに受ける。測定にはろ液の原液を供する。

2) 測定・計算

原子吸光計の条件：Ni単元素ランプを使用し、波長は232.0nmに設定する。土壌の検出限界は0.5mg/kgである。フレームレス法の場合は、0.1mg/kgになる。

$$\begin{aligned} \text{土壌中Ni濃度 (mg/kg)} &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times 1 \times \frac{25\text{mL}}{1000\text{mL}} \times \frac{1000\text{g}}{5\text{g}} \times \frac{100}{100 - \text{含水率}\%} \\ &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times 2.5 \times \frac{100}{100 - \text{含水率}\%} \end{aligned}$$

(ただし、土壌10g、抽出液25mL、ろ液の原液を供試した場合。)

3) 試薬

- (1) 特級酢酸アンモニウム
- (2) 特級酢酸
- (3) 特級アンモニア水
- (4) 原子吸光分析用Ni標準液 (100mg/L)

4) 抽出液と標準液の調製

(1) pH7-1mol/L酢酸アンモニウム液 (抽出液)

- ①特級酢酸アンモニウム77.08gを水940mLに溶かし1Lに定容する (1mol/L溶液)。または、2mol/L酢酸と2mol/Lアンモニア水を1:1で混合する。
- ②pHメーターを使用して、①の1mol/L酢酸アンモニウム液が、正確にpH7になるように、水で3倍程度に希釈した酢酸とアンモニア水を添加して調整する。

(2) 標準液

- ①Ni標準液 (100mg/L) を、分析の都度、抽出液を用いて希釈し、0.2～3.0mgNi/Lの範囲で数点の標準液をつくる。また、抽出液を0mgNi/Lの標準液とする。この範囲の検量線は直線である。
- ②土壌抽出液のNi濃度が0.2mg/Lより低くなる場合は、溶媒抽出法あるいはフレームレス法による測定が必要となる。この場合、濃度0.04～0.7mgNi/Lの標準液を作製する。
- ③蛇紋岩質土壌では土壌と抽出液の比率を1:10とする。

5) 参考文献

- 1) 渋谷政夫ら.” 重金属測定法、土壌汚染元素と定量法の解説”. 博友社, 1978.

(4) 易還元性マンガン (Mn) (土壤環境分析法¹⁾に準拠)

1) 操作

- ①風乾土5gを100mL容ポリエチレン製広口ビンに秤取する。
- ②抽出液25mLを加え1時間振とうする。室温が20～25℃程度であれば、特に恒温状態にする必要はない。
注) 振とう条件について:「土壤標準分析・測定法」では“2時間毎に数回振りまぜて6時間以上放置”となっているが、測定値が大きく異なることはない。
- ③振とう終了後、6時間以上放置する。
- ④No. 5Bのろ紙でろ過し、ろ液を50mL容三角フラスコに受ける。
- ⑤ろ液0.5mLを25mL容共栓試験管に入れ、抽出液を20mLの標線まで注入し、よく振り混ぜる(40倍希釈)。

2) 測定

原子吸光計の条件: Mn単元素ランプを使用し、波長は279.5nmに設定する。土壤の検出限界は0.15(mg/kg)である。

$$\begin{aligned} \text{土壤中Mn濃度 (mg/kg)} &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times 40 \times \frac{25\text{mL}}{1000\text{mL}} \times \frac{1000\text{g}}{5\text{g}} \times \frac{100}{100 - \text{含水率}\%} \\ &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times 200 \times \frac{100}{100 - \text{含水率}\%} \end{aligned}$$

(ただし、土壤5g、抽出液25mL、ろ液の40倍希釈液を供試した場合。)

3) 試薬

- (1) 特級酢酸アンモニウム
- (2) 特級酢酸
- (3) 特級アンモニア水
- (4) 特級ヒドロキノン
- (5) 原子吸光分析用Mn標準液(1000mg/L)

4) 抽出液と標準液の調製

(1) 0.2%ヒドロキノン含有pH7-1mol/L酢酸アンモニウム液(抽出液)

- ①特級酢酸アンモニウム77.09gを水940mLに溶かし、1Lに定容する(1mol/L溶液)。または、2mol/L酢酸と2mol/Lアンモニウム水を1:1で混合する。
- ②pHメーターを使用して、①の1mol/L酢酸アンモニウム液が正確にpH7になるように、水で3倍程度に希釈した酢酸およびアンモニア水を添加して調整する。抽出液はこの状態で保存する。
- ③分析の直前にpH7-1mol/L酢酸アンモニウム液1Lにつき2g(0.2w/v%)のヒドロキノンを溶解する。
- ④抽出液の温度は測定にあまり影響しない。

(2) 標準液

- ①Mn標準液(1000mg/L)を抽出液を用いて希釈し、25mgMn/Lの標準液をつくる。この標準液を冷蔵庫で保存しておき、分析前に室温に戻しておく。
- ②①の標準液を、分析の都度、抽出液を用いてさらに希釈し、0.02～2.5mgMn/Lの範囲で数点の標準液をつくる。また、抽出液を0mgMn/Lの標準液とする。
- ③この範囲の検量線は直線で、大部分の土壤は測定可能であるが、供試液がこの範囲外の時は抽出液を用いて希釈する。

5) 参考文献

- 1) 日本土壤肥料学会監修 土壤環境分析法編集委員会編.”土壤環境分析法”.博友社, 1997.

(5) 1mol/L塩酸可溶ヒ素 (As) (重金属測定法¹⁾、土壤環境分析法²⁾に準拠)

1) 操作

- ①風乾土5gを100mL容ポリエチレン製広口ビンに秤取する。土は分析前日に室内に置いておき、できれば30℃にしておいたほうがよい。
- ②予め30℃にした1mol/L塩酸25mLを加え、1時間振とうする。室温が低い(25℃以下)場合は液温が下がらないように、発泡スチロール製の箱やクーラーボックス等に入れて振とうする。
- ③No. 5Bのろ紙でろ過をおこなう。ろ液を50mL容の三角フラスコに受ける。

2) 測定・計算

ヒ素の測定にはジエチルジチオカルバミン酸銀による発色法²⁾、アルゴン-水素フレイム、水素化物発生装置-加熱石英セル、またはグラファイトアトマイザーによる原子吸光法、水素化物発生装置-ICP-AESを用いる。ここではグラファイトアトマイザーを用いたフレイムレス原子吸光法について述べる。

(1) 修飾液 (マトリックスモディファイア)

硝酸ニッケル (II) 溶液 (15%硝酸溶液、原子吸光分析用)

(2) 装置条件

As: As単元素ランプを使用し、波長は193.7nmに設定する。土壤の検出限界は0.1mg/kgである。

$$\begin{aligned} \text{土壤中As濃度 (mg/kg)} &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times 1 \times \frac{25\text{mL}}{1000\text{mL}} \times \frac{1000\text{g}}{5\text{g}} \times \frac{100}{100 - \text{含水率}\%} \\ &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times 5 \times \frac{100}{100 - \text{含水率}\%} \end{aligned}$$

(ただし、土壤5g、抽出液25mL、ろ液の原液を供試した場合。)

3) 試薬

- (1) ヒ素分析用塩酸 (12mol/L)
- (2) 0.5mol/Lシュウ酸標準液
- (3) 1mol/L水酸化ナトリウム標準液
- (4) フェノールフタレイン溶液: フェノールフタレイン0.25gをエタノール50mLに溶かし水で全量を100mLにする。
- (5) 原子吸光分析用As標準液 (100mg/L)
- (6) 硝酸ニッケル (II) 溶液 (15%硝酸溶液、原子吸光分析用)

4) 抽出液と標準液の調製

(1) 1mol/L塩酸

①ヒ素分析用塩酸1容に対して水11容を加え、0.5mol/Lシュウ酸標準液で標定した1mol/L水酸化ナトリウム標準液を用いて正確に1mol/Lにする。pH指示薬にはフェノールフタレインを用いる。あるいは、市販の1mol/L塩酸1容を水で10容にメスアップして用いても実用上問題ない。

②抽出の前に30℃にしておく。

(2) 標準液

①As標準液 (100mg/L) を1mol/L塩酸を用いて希釈し、5mgAs/Lの標準液をつくる。この標準液を冷蔵庫で保存しておき、分析前に室温に戻す。

②①の標準液を分析の都度、1mol/L塩酸を用いてさらに希釈し、0.04~0.6mg/Lの範囲で数点の標準液をつくる。また、1mol/L塩酸を0mgAs/Lの標準液とする。

5) 参考文献

- 1) 渋谷政夫ら. "重金属測定法、土壤汚染元素と定量法の解説". 博友社, 1978.
- 2) 日本土壤肥料学会監修 土壤環境分析法編集委員会編. "土壤環境分析法". 博友社, 1997.

1. 3 過塩素酸分解亜鉛 (Zn) (重金属測定法¹⁾、土壤環境分析法²⁾に準拠)

1) 操作

- ①土2gを300mL容トルビーカーに入れる。
- ②分解液25mLを加える。なお、有機物含量が多いときは分解液添加の前に、硝酸を10～20mL添加して分解を進めておく。
- ③時計皿をかぶせてホットプレートで温度130℃で褐色の煙が出なくなるまで加熱する。
- ④ホットプレートの温度を200℃に上げて過塩素酸の白煙が発生し、内容物がシロップ状（土壤によってはムース状）になるまで加熱する。
- ⑤冷却後、時計皿を熱水で洗浄し洗液はトルビーカーに流し込む。
- ⑥1mol/L塩酸10mLを加え、熱水20mL程度でビーカーの壁面を洗う。
- ⑦沸騰直前まで加熱し、直ちに内容物を100mL容メスフラスコに移す。
- ⑧トルビーカーの内容物を、ポリスマンを用いて熱水ですべてメスフラスコに洗い落とす。
- ⑨放冷後、全量を100mLにし、No. 5Bのろ紙でろ過する。
- ⑩ろ液4mLを25mL容共栓試験管に入れ、0.1mol/L塩酸で20mLの標線までメスアップする（5倍希釈）。

2) 測定・計算

原子吸光計の条件：Zn単元素ランプを使用し、波長は213.9nmに設定する。土壤の検出限界は1mg/kgである。

$$\begin{aligned} \text{土壤中Zn濃度 (mg/kg)} &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times 5 \times \frac{100\text{mL}}{1000\text{mL}} \times \frac{1000\text{g}}{2\text{g}} \times \frac{100}{100 - \text{含水率}\%} \\ &= \text{供試液の測定濃度 (mg/L)} \times 250 \times \frac{100}{100 - \text{含水率}\%} \end{aligned}$$

(ただし、土壤2g、分解液100mL、ろ液の5倍希釈液を供試した場合。)

3) 試薬

- (1) 特級塩酸 (12mol/L)
- (2) 特級過塩素酸 (60%)
- (3) 特級硝酸 (16mol/L)
- (4) 特級硫酸 (18mol/L)
- (5) 原子吸光分析用Zn標準液 (100mg/L)

4) 分解液の調製

- (1) 三酸混合分解液：過塩素酸：硝酸：硫酸＝20：5：1の容量割合で混合する。
- (2) 1mol/L塩酸（洗浄用）：特級塩酸1容に水11容を加え、1mol/L塩酸として保存しておく。
- (3) 0.1mol/L塩酸（洗浄用）：(2)液1容に水9容を加える。

5) 標準液の調製

- ①Zn標準液 (100mg/L) を0.1mol/L塩酸を用いて希釈し、5mgZn/Lの標準液をつくる。この標準液を冷蔵庫で保存しておき、分析前に室温に戻しておく。
- ②①の標準液を、分析の都度、0.1mol/L塩酸（これを0mg/Lの標準液とする）を用いてさらに希釈し、0.02～0.5mgZn/mLの範囲で数点の標準液をつくる。
- ③この範囲の検量線は直線である。供試液がこの範囲から外れる場合には、0.1mol/L塩酸を用いてこの範囲内の濃度になるよう適宜希釈する。

6) 参考文献

- 1) 渋谷政夫ら.” 重金属測定法、土壤汚染元素と定量法の解説”. 博友社, 1978.
- 2) 日本土壤肥料学会監修 土壤環境分析法編集委員会編.” 土壤環境分析法”. 博友社, 1997.

1. 4 補足事項

(1) フレームレス原子吸光法について（低濃度の試料を測定する場合）

通常の原子吸光光度計は、試料溶液をバーナー炎の中に吸引させて、溶液中の元素を原子化している。グラフアイトアトマイザー（黒鉛炉）は黒鉛製のキュベット内に試料溶液（最近では固体試料のままで測定可能な機種もある）を注入し、高圧電流で加熱して元素を原子化するための付属機器である。このことから、前者をフレーム原子吸光法、後者をフレームレス原子吸光法と呼んでいる。

グラフアイトアトマイザーを使用する場合、測定元素によっては試料溶液中の塩化物イオンが干渉を引き起こすため、標準溶液を硝酸酸性にする必要がある。

(2) ICP-AES (ICP-MS)

ICPでは多元素を同時に測定できるが、元素により原子吸光光度計に比べ感度が低くなる元素がある。また、様々な干渉を受けるため試料溶液に近い元素組成の標準液を作製し、適切な波長を選択する必要がある。

(3) 溶媒抽出法（低濃度の試料を測定する場合）

溶媒抽出法は、測定する重金属元素をジエチルジチオカルバミン酸三水合物 (DDTC) にキレートさせ、これを4-メチル-2-ペンタノン（メチルイソブチルケトン、MIBK）で抽出する方法である。この4-メチル-2-ペンタノン抽出液を直接、あるいはさらに少量の酸で分解した溶液を原子吸光計で測定するため、検出限界をさらに数倍低くすることができる。以下に簡単なフローを示すが、詳細は重金属測定法¹⁾ および、土壤環境分析法²⁾ を参照すること。

1) 操作

- ①分解液、抽出液、標準液等の試料液の一定量を100mL容分液ロートに移す。
- ②50%クエン酸二アンモニウム液10mLを加える。
- ③飽和硫酸アンモニウム液10mLを加える。
- ④チモールブルーを指示薬として1+1アンモニア水でpH9.5にする。
- ⑤1%DDTC液5mLを加えて軽く振り混ぜる。
- ⑥4-メチル-2-ペンタノン10mLを加える。
- ⑦5分間振とう機で振とうし、静置する。
- ⑧水層を捨て4-メチル-2-ペンタノン層を測定に供する。



2) 試薬

- (1) 50%クエン酸二アンモニウム液：原子吸光分析用クエン酸二アンモニウム500gを水1Lに溶かす（50w/v%溶液）。
- (2) 飽和硫酸アンモニウム液：原子吸光分析用硫酸アンモニウム500gを水1Lに溶かす（飽和溶液）。
- (3) 1+1アンモニア水：原子吸光分析用アンモニア水と水を1+1で混合する。
- (4) チモールブルー：チモールブルー0.1gを水に溶かし全量を100mLとする。
- (5) 1%DDTC液：原子吸光分析用ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水合物 (DDTC) 5gを水に溶かし全量を500mLとする（1%溶液）。
- (6) 4-メチル-2-ペンタノン：原子吸光分析用4-メチル-2-ペンタノン

3) 参考文献

- 1) 渋谷政夫ら. "重金属測定法、土壤汚染元素と定量法の解説". 博友社, 1978.
- 2) 日本土壤肥料学会監修 土壤環境分析法編集委員会編. "土壤環境分析法". 博友社, 1997.

(4) 水素化物発生装置 (Asを測定する場合)

水溶液中のAs、Se、Sn等は、気体状の水素化物にしてこれを熱分解することで、高感度分析が可能となる。水素化物発生装置は、水素化ホウ素ナトリウムと塩酸を混合し水素を発生させ、試料液中のAsを水素化し、アルゴン (Ar) ガスを用いて、原子吸光計の空気アセチレンフレイム上で加熱した石英セル内に、この水素化物を送り出す仕組みになっている。装置は種々のメーカーから市販されているので、詳細についてはそれぞれのマニュアルに従うこと。

1) 操作

As測定は前述の1.2- (5) の抽出液を試料吸引キャピラリーで装置内に導入する。

2) 試薬

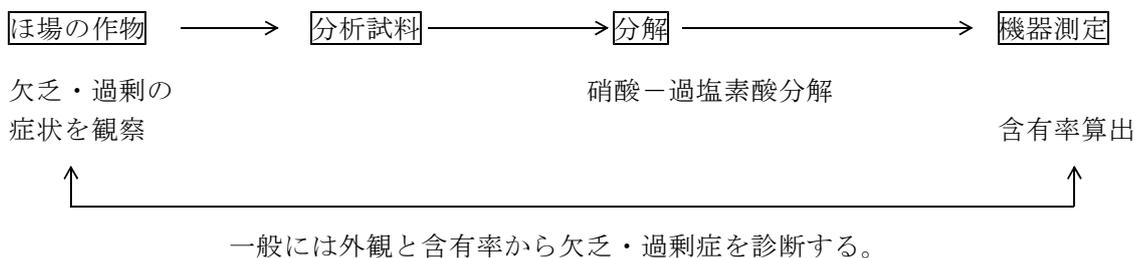
- (1) ヒ素分析用塩酸 (12mol/L)
- (2) 原子吸光分析用水素化ホウ素ナトリウム錠 (NaBH₄、正式名：テトラヒドロホウ酸ナトリウム)
- (3) 特級水酸化ナトリウム

3) 水素化物発生装置用試薬

- (1) 0.1%水酸化ナトリウム含有1%水素化ホウ素ナトリウム溶液：特級水酸化ナトリウム1gを水800mL程度に溶かして溶液をアルカリ性にした後、水素化ホウ素ナトリウム錠10gを溶解する。直接水に溶かすと水素ガスが発生し危険である。全量の水で1Lにする。この液は分析の都度調製する。
- (2) 5%塩酸：ヒ素分析用塩酸 (12mol/L) 50mLを水で希釈し、全量を1Lにする。

2. 作物中の重金属分析法

2.1 重金属分析の概略



1) 欠乏症

- 鉄 : 新葉から黄白化するが葉脈は緑色を保つ。全面白化することもある。茎頂端の枯死は伴わない。
- マンガン : 新葉に小斑点またはすじが出る。茎頂端の枯死は伴わない。
- 銅 : 新葉がしおれ濃緑色を呈し軟化する。また著しい場合は不稔を生じる。茎頂端の枯死は伴わない。道内では小麦で発生事例が散見されている。
- 亜鉛 : 古葉の葉脈間が黄変したり黄色い小斑点が生じるけれども、葉脈は緑色を保つ。葉は厚化し小さい。道内では豆類、とうもろこしで発生事例が散見されている。

2) 過剰症

- 鉄 : 過剰症はほとんど認められない。
- マンガン : 葉脈、葉柄が黒褐変する (ウリ科)。
褐色小斑点を生じる (ナス科)。
新葉の葉縁にクロロシスを生じる (アカザ科、アブラナ科)。
耐性大……大麦、小麦、ばれいしょ、えん麦
耐性小……インゲンマメ、キャベツ
- 銅 : 根の伸長阻害と地上部の生育抑制が生じる。
- 亜鉛 : 新葉にクロロシスを生じたり、葉脈が赤紫色化 (葉脈間の黄化および葉脈間の斑点) する。
耐性大……小麦、とうもろこし、ライグラス、ねぎ、にんじん、セルリー
耐性小……かぶ、きゅうり、大豆、ほうれん草

3) 補足説明

欠乏症・過剰症等の診断については、「V 作物栄養、4. 栄養生理障害診断」にも記載されているので参照のこと。

2. 2 作物体の分解および作物体の重金属測定法（鉄、マンガン、銅、亜鉛、カドミウム）

(1) 硝酸－過塩素酸混合液分解法（水銀以外の重金属）

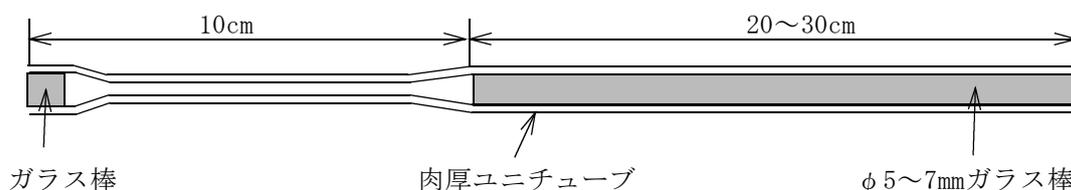
1) 分析操作

①粉砕した作物体試料2gを300mL容のトールビーカーまたは分解びんにとり硝酸20mLを入れる。酸を加えると作物体の分解が徐々に始まり酸化窒素が出てくるため、直ちに過塩素酸対応のドラフト内に容器を移し以下の操作を続ける。試料によっては激しい発泡が起こることがあるので注意する。

②トールビーカーの場合、時計皿でビーカーにふたをし、ホットプレート上で加熱分解を行う（150℃程度に設定）。全体が褐色になり固形分がなくなってきたら、過塩素酸10mLを添加し温度を上げて（250℃程度に設定）加熱分解を続ける。分解びんの場合も、最初はやや低めの温度で分解を開始し、その後は温度を上げて加熱分解を行う。

分解が不十分な場合は硝酸10mLをさらに添加する。分解液が無色～薄黄色の透明になると分解はほぼ完了である。過塩素酸の白煙が生じ、溶液がシロップ状になるまで加熱を続ける。

③放冷後熱水を用い、トールビーカーの場合はポリスマンで時計皿およびビーカー内を洗う。分解びんの場合、下図のような器具を用いて洗浄する。洗液はNo. 5Bのろ紙を用いて100mLのメスフラスコにろ過する。ろ紙上の粗ケイ酸を洗浄しながら、洗浄、ろ過を3回繰り返す、冷却後純水を用いて100mLに定容する。



④本液を原子吸光法等の機器分析に供する。機器分析の方法等については、「IV 土壌化学性 2. 微量元素」「V 作物栄養 2. 作物体の無機成分分析法」「VI 環境保全 1. 土壌中の重金属分析法」を参照のこと。

⑤試料を加えずに酸のみを用い上記と同様の操作を行った試薬ブランクを作り、供試した試薬中の重金属濃度を求め、これを分解液の重金属濃度から差し引く。

2) 計算

試料の重金属濃度 (mg/kg)

$$= (\text{分解液の重金属濃度 (mg/L)} - \text{試薬ブランク液の重金属濃度 (mg/L)}) \times \frac{100\text{mL}}{1000\text{mL}} \times \frac{1000\text{g}}{2\text{g}}$$

$$= (\text{分解液の重金属濃度 (mg/L)} - \text{試薬ブランク液の重金属濃度 (mg/L)}) \times 50$$

3) 溶液、試薬の作り方

- (1) 標準溶液には過塩素酸を添加すること。なお試料分解中に過塩素酸の一部が揮散することを考慮して、過塩素酸を5mL/100mLの割合で添加する。
- (2) 標準溶液は以下の濃度のものを準備する。標準溶液のブランクは過塩素酸のみを約5mL/100mLの割合で添加したものをうい(0mg/L)、試薬ブランクとは別に調製し使用する。

準備する標準溶液濃度	測定可能な範囲	
	下限	上限
Zn:0, 1, 2, 3, 4mg/L		4mg/L
Cd:0, 2, 4, 6, 8, 10 μg/L (フレイムレス)	0.2 μg/L	8 μg/L
0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04mg/L (フレイム)		6mg/L
Fe:0, 2, 4, 6, 8, 10mg/L		20mg/L
Mn:0, 2, 4, 6mg/L		20mg/L
Cu:0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0mg/L		30mg/L

(日立Z-2000型原子吸光光度計の場合)

4) 試薬

- (1) 特級硝酸 (16mol/L)
- (2) 特級過塩素酸
- (3) 原子吸光分析用鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、カドミウム (Cd) 標準溶液：
市販の1000mg/L標準液を測定の度、希釈して使用する。特に標準溶液の濃度が薄い場合には、保存中に器壁に吸着されて濃度が薄まる可能性が大きいので注意する。
- (4) 水：純水を用いる (電気伝導率1 μS/cm以下)。

5) 補足説明

- (1) 過塩素酸を使用する湿式灰化法は危険を伴うため、ドラフトを完備して行わなければならない。さらに、ドラフト内面はしばしば水洗し腐食の防止に努める必要がある。
- (2) 分解中茶色煙がうすれてもなお内容物がこげ茶色の場合には、加熱を中止し放冷後、更に硝酸を5mL加えること。硝酸を加えずにそのまま加熱すると過塩素酸と有機物が反応して爆発を起こす恐れがある。
- (3) 分解中は過塩素酸が蒸発し内容物が乾固しないように注意する。
- (4) ポリスマンの先端はシリコンチューブがよい。黒ゴムは厳禁である。

6) 参考文献・資料

- (1) 作物分析法委員会編. “栽培植物分析測定法”. 養賢堂, 1975.
- (2) 水野直治. ”硫酸-過酸化水素分解に使用した分解ビンのケイ酸定量のための洗浄法”. 日本土壤肥料学雑誌, 55 (5), p.481, 1984.

(2) 硫酸-過酸化水素分解法 (水銀とカドミウム以外の重金属)

本法の分解に要する時間は硝酸-過塩素酸混合液分解法と大差はない。しかし、安全性の面で本法はトールビーカーを用いた硝酸-過塩素酸混合液分解法より優れている。具体的な操作や試薬類は「V作物栄養 2.1 作物体分析のための分解法 (1) 硫酸-過酸化水素分解法」を参照のこと。

2. 3 作物体の栄養診断基準値と環境保全基準値および一般的な作物体含有率の範囲

1) 環境保全基準

作物	診断時期、部位	カドミウム
水稻	玄米、精米	0.4mg/kg以下（食品衛生法、平成22年4月改訂、平成23年2月28日施行） （0.4mg/kgを超える米を生産すると認められる地域およびそのおそれの著しい地域は、土壌汚染対策地域指定の基準に該当する）

2) 作物栄養診断基準値

作物	診断時期、部位	重金属含量 (mg/kg)			
		Fe	Mn	Zn	Cu
水稻	成熟期、茎葉乾物	200~800	400~2,000	30~80	2~15
秋まき小麦	収穫期、地上部全体				2~5
大豆	7月中旬、葉部乾物				20~25
りんご	7月下旬~8月上旬成木		50~300		
ぶどう	7月下旬~8月上旬成木		50~300		

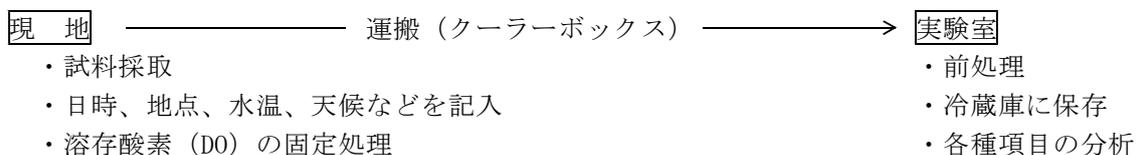
3) 一般的な作物体の重金属含有率

作物	診断時期、部位	重金属含量 (mg/kg)				(μ g/kg)
		Fe	Mn	Zn	Cu	Cd
りんご	成熟期 葉部乾物	90	140	60	20	
大麦	葉部乾物	70	38	26	7	
小麦	葉部乾物	80	60	32	8	0.1*
とうもろこし	絹糸期 葉部乾物	130	80	33	10	
	収穫期 葉部乾物	140	50	26	8	0.05
水稻	葉部乾物	120	145	19	6	0.3
大豆	葉部乾物	130	95	36	11	0.1*
てん菜	葉部乾物	180	105	35	14	0.1**
ばれいしょ	葉部乾物	200	120	44	18	
トマト	成熟期 葉部乾物	160	130	36	20	
きゅうり	葉部乾物	140	115	35	16	
キャベツ	葉部乾物	185	70	38	8	
アルファルファ	開花期 全植物体	95	60	35	11	
クローバー	全植物体	65	45	34	11	
オーチャードグラス	一番草 全植物体	107±50	126±59	30±13	7	0.06
	二番草 全植物体	128±63	126±81	35±15	10	0.06
だいこん	根					0.3

*：子実部、**：根部

3. 水質分析法

3. 1 水質分析の概略



また、本節の分析方法は、原則として「工場排水試験法JIS K0102」（日本規格協会、2008）または「水の分析 ー第5版ー」（日本分析化学会北海道支部編、2005）によった。

3. 2 試料の採取法

1) 採取時期・地点

水田のかんがい用水は、原則としてかんがい期間中3回（活着期、分けつ～幼穂形成期、出穂開花期）、調査ほ場の水口から試料を採取する。用水の水量が通常と著しく異なるときは、採取を避けた方がよい。

2) 採取方法及び容器

試料ビン通常1L容のポリエチレンビンを使用する。ビンを試料で十分洗ってから口まで試料を満たし密栓する。溶存酸素 (DO) を測定する場合には、生物化学的酸素消費量 (BOD) 測定用ふ卵ビンを用いる。

3) 採取時の記録事項

採取日時、地点、天候、水温、その他（試料の外観、周囲の特徴、流量など）。

4) 試料の運搬及び保存方法

- (1) 試料はできるだけ速やかに持ち帰る。化学的酸素要求量 (COD) のように微生物の作用を受けやすい項目を分析する場合、氷詰めにして持ち帰るのが望ましい。
- (2) 試料は通常冷蔵庫などの冷暗所 (5℃以下) に保存する。なお、pH、CODおよび硝酸イオンはできるだけ早く分析する。
- (3) 重金属類 (As、Zn、Cu等) 測定用の試料は、粗大な有機物やすぐ沈降する土砂を除いた後、試料にpHが1以下になるように硝酸を加える。このように処理すれば、長時間の保存が可能である。

3. 3 試料の分析法

水質分析の際、試薬の調製あるいは標準液の希釈には純水を用いる。

JIS K 0557（用水・排水の試験に用いる水）で規定されている水の種別および質を表1に示す。

表1 JIS K 0557（用水・排水の試験に用いる水）の種別および質（抜粋）

項目	種類および質			
	A1	A2	A3	A4
電気伝導率 mS/m(25°C)	0.5以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下
有機態炭素 (TOC) mgC/L	1 以下	0.5以下	0.2以下	0.05以下
亜鉛 $\mu\text{gZn/L}$	0.5以下	0.5以下	0.1以下	0.1以下
シリカ $\mu\text{gSiO}_2\text{/L}$	-	50以下	5.0以下	2.5以下
塩化物イオン $\mu\text{gCl}^-/\text{L}$	10以下	2以下	1以下	1以下
硫酸イオン $\mu\text{gSO}_4^{2-}/\text{L}$	10以下	2以下	1以下	1以下

(1) pH

原則としてガラス電極法を用いるが、プロモチモールブルー（BTB）またはフェノールレッド（PR）による比色法^{注1)}も簡便である。携帯用pH計かパックテストを用いれば、現地における測定が可能である。

一般的な陸水のpHは主に炭酸塩によって支配されている。そのため、藻類の繁茂している夏季の水田やため池では、日中の旺盛な光合成により水中の炭酸塩が消費されることにより、著しいアルカリ性を示すことがある。

注1) 試験管に試料水を約5mLとり、それにBTB溶液またはPR溶液数滴を加える。生じた色と市販されている標準比色板の色調を比較してpHを求める。比色法の測定範囲は、BTBはpH5.8～7.0、PRは7.2～8.4程度である。

(2) 電気伝導率（EC）

電気伝導率計により測定する。結果はmS/cmを単位とする。なお、携帯用EC計を用いれば、現地における測定が可能である。

(3) 化学的酸素要求量 (COD)

100℃酸性過マンガン酸カリウム法による。

1) 分析操作

- ①懸濁物質が均一になるようによく振り混ぜた試料水の適量^{注1)}を300mLの三角フラスコにとる。水を加えて100mLとし、6mol/L硫酸10mLを加え、振り混ぜながら硝酸銀溶液^{注2)} 5mLを加える。
- ②0.025mol/L過マンガン酸カリウム溶液10mLを加えて振り混ぜ、直ちに沸騰水浴中にいれ、30分間加熱する。
- ③水浴から出し、0.0125mol/Lシュウ酸ナトリウム溶液10mLを正確に加え、60～80℃に保ちながら0.005 mol/L過マンガン酸カリウム溶液で逆滴定する^{注3)}。液の色が薄い紅色を呈する点を終点とする。別に同一条件で空試験を行う。

注1) 試料の量は反応後の0.005mol/L過マンガン酸カリウム溶液量が添加量の約1/2量以上残るようにする。一般に、残留する過マンガン酸カリウム量が多ければCOD値は大になり、逆に1/2より少なければCOD値は小となる傾向がある。COD値が10mgO₂/Lの試料を希釈しないで100mL用いた場合、残留する過マンガン酸カリウム量が1/2になる計算なので、多くの場合、試料を希釈する必要はない。

注2) 硝酸銀は塩素の妨害を除くために添加される。塩素量に応じて硝酸銀添加量を増加させる。

注3) この滴定は溶液の温度が60℃以下になると反応速度が遅くなり能率が悪くなるので、溶液が冷えないうちに手早く行い、必要があれば60～80℃に加温して行う。

2) 計算

次式によって試料の過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 (mg/L) を算出する。

$$\text{COD (mg/L)} = (a-b) \times f \times \frac{1000}{V} \times 0.2$$

COD : 過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 (mg/L)

a : 滴定に要した0.005mol/L過マンガン酸カリウム溶液量 (mL)

b : 空試験の滴定に要した0.005mol/L過マンガン酸カリウム溶液量 (mL)

f : 0.005mol/L過マンガン酸カリウム溶液のファクター

V : 試料 (mL)

0.2 : 0.005mol/L過マンガン酸カリウム溶液1mLの酸素要求量 (mgO₂)

3) 試薬

- (1) 水 : JIS K 0557に規定するA4の水。COD値を与える物質を含んでいてはいけない。

<水の使用適否の確認法>

水100mLについて分析操作の①～③をおこなう。このときの滴定に要した0.005mol/L過マンガン酸カリウム溶液量を a mLとする。別に、水100mLについて、加熱を除いて 1) 分析操作の①～③をおこなう、このときの滴定に要した0.005mol/L過マンガン酸カリウム溶液量を b mLとする。 a-bが0.2mLを超えるようであれば、水 (あるいは試薬) に有機物が含まれていると考えられ、使用に適さない。

- (2) 6mol/L硫酸

水2容に特級硫酸 (18mol/L) 1容をかき混ぜながら加えた後、薄い紅色を呈するまで過マンガン酸カリウム溶液 (特級過マンガン酸カリウム0.5gを再蒸留水100mLに溶かしたもの) を加える。

- (3) 硝酸銀溶液

特級硝酸銀20gを水に溶かして100mLにする。着色ガラスビンに入れて保存する。

- (4) 0.005mol/L過マンガン酸カリウム溶液 (市販)

- (5) 0.0125mol/Lシュウ酸ナトリウム溶液

特級シュウ酸ナトリウム1.8gを水に溶かして1Lにする。

(4) 懸濁物質 (SS)

ガラス繊維ろ紙 (GFP) 法による。

1) 分析操作

- ① クランプ式ろ過器に装着したガラス繊維ろ紙を、アスピレーターで吸引しながらよく水洗する。105～110℃で2時間乾燥し、デシケーター中で放冷した後、ろ紙の重量を測る (a mg)。
- ② SSが均一になるようによく振り混ぜた試料水^{注1)}の適量 (V mL)^{注2)}を吸引ろ過する。さらにメスシリンダーやろ過器に付着した懸濁物を、ガラス繊維ろ紙^{注3)}上に洗い落とす。
- ③ 吸引のできるだけ水を除いたガラス繊維ろ紙を105～110℃で2時間乾燥し、デシケーターで放冷した後、重量を測る (b mg)。

2) 計算

懸濁物質の濃度は下式で求める。

$$\text{SS (mg/L)} = (b-a) \times \frac{1000}{V_0}$$

SS : 懸濁物質濃度 (mg/L)

a : ろ紙の水洗後乾燥重量 (g)

b : 試料吸引後のろ紙乾燥重量 (g)

V : 試料の液量 (mL)

3) 器具

- (1) ガラス繊維ろ紙 (孔径1 μm、直径25～50mm)^{注3)}
- (2) クランプ式ろ過器
- (3) 水流ポンプまたは真空ポンプ
- (4) デシケーター

4) 補足説明

- (1) 注1 : 試料水中に木片や石などの異物・固形物が存在する場合は、2mmのふるいを通した試料を供する。
- (2) 注2 : ろ過前後の重量差が2mg以上になるように試料をとる。ろ紙が目詰まりするるとろ過に要する時間が著しく増加するので、濁りの大きい試料の測定では少量ずつ (1) 分析操作の②を繰り返すことが望ましい。
- (3) 注3 : Whatman GF/B、ADVANTEC GS-25など。

(5) 溶存酸素 (D0)

よう素滴定法 (旧名: ウィンクラー・アジ化ナトリウム変法) または隔膜電極法による。ここではよう素滴定法について述べる。

よう素滴定法では、前処理として採取時に現地で溶存酸素を固定した後、実験室で定量操作を行う。

1) 現地における固定操作

- ① 100mLBODふ卵ビンを水中に沈め試料水を静かに満たす。この際できるだけ空気に触れないように、またビンの中に気泡が入らないようにする。
- ② 硫酸マンガン溶液1.0mLとアルカリ性ヨウ化カリウム-アジ化ナトリウム溶液1.0mLを、それぞれ試料水中にメスピペットの先端を挿入して手早く注入する。このとき、加えた試薬量 (2mL) 分の試料があふれでる。
- ③ 直ちにふ卵ビン中に空気が残らないように栓をし、次いで栓を指でおさえて1分間連続転倒し、生成した沈殿がビン全体におよぶように十分混合する。
- ④ しばらく静置し、沈殿が沈降したら、再び③の操作をおこなった後、静置する。
- ⑤ 直射日光を避けて保存する。少なくとも半日から1日は安定である。

2) 定量操作

- ① ふ卵ビンを静置し、沈殿が沈降し上澄み液が全体の1/2以上になっていたら栓を取り、駒込ピペットで6mol/L硫酸1mLを器壁に沿って底の方に入るように加え、直ちに栓をして数回連続転倒し、沈殿を溶解し、ヨウ素を遊離させる。
- ② 300mL三角フラスコに液を移し、少量の水でふ卵ビンを洗い三角フラスコ中に加える。
- ③ 0.025mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、液の黄色が薄くなったら駒込ピペットでデンプン溶液 1mLを加え、青色が消えるまで滴定する。

3) 計算

溶存酸素濃度は以下の式で求める。

$$D0 \text{ (mg/L)} = a \times f \times \frac{1000}{v-2} \times 0.2$$

D0 : 溶存酸素濃度 (mg/L)

f : 0.025mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

a : 滴定に要した0.025mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液の量 (mL)

V : ふ卵ビンの内容積 (mL)

2 : 固定操作であふれ出る試料量相当分 (mL)

0.2 : 0.025mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液1mLの酸素相当量 (mgO₂)

4) 試薬

(1) アルカリ性ヨウ化カリウム-アジ化ナトリウム溶液

特級水酸化カリウム350g、特級ヨウ化カリウム75g、特級アジ化ナトリウム20gをそれぞれ水に溶かし、これを混合して1Lとする。ポリエチレンビンに入れて暗所に保管する。

(2) 硫酸マンガン溶液

特級硫酸マンガン四水和物240gを水に溶かして500mLとする。

(3) 6mol/L硫酸

水2容に特級硫酸 (18mol/L) 1容をかき混ぜながら加える。

(4) デンプン溶液

可溶性デンプン1gを水約10mLと混ぜ、次いで熱水100mL中によくかき混ぜながら加え、約1分間煮沸した後放冷する。使用の都度、作成する。

(5) 0.025mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液 (市販)

(6) 全窒素 (T-N)

ペルオキシ二硫酸カリウム分解—紫外線吸光光度法による。

試料は0～10℃の暗所に保存し、できるだけ早く以下の分析操作を実施する。

1) 操作

- ①良く振り混ぜて懸濁物質を均一にした試料50mLを分解ビンにとる。
- ②水酸化ナトリウム—ペルオキシ二硫酸カリウム溶液10mLを加え、直ちに密栓した後混合する。
- ③オートクレーブに入れ、120℃で30分間分解を行う。その後オートクレーブから取り出して放冷する。
- ④上澄み液10mLを25mL試験管にとり、塩酸 (1+16) 2mLを加える。
- ⑤波長220nmにおける吸光度を測定する。
- ⑥空試験として水50mLを分解ビンにとり、②～⑤と同様の操作を行う。
- ⑦20ppm窒素標準液0～10mLを段階的に100mLメスフラスコにとり、それぞれに水を加えて100mLに定容する。その10mLをそれぞれ試験管にとり、塩酸 (1+500) 2mLを加えた後、波長220nmの吸光度を測定して検量線を作成する。試料を希釈せず直接定量できる範囲は、全窒素濃度で2.4mg/Lまでである。

2) 計算

次式によって試料中の全窒素の濃度 (mg/L) を算出する。

$$N \text{ (mg/L)} = (a-b) \times \frac{50+10}{50} = (a-b) \times 1.2$$

N: 全窒素濃度 (mg/L)

a: ④溶液の全窒素濃度 (ppm)

b: 空試験の全窒素濃度 (ppm)

50: 試料供試量 (mL)

10: 水酸化ナトリウム—ペルオキシ二硫酸カリウム溶液の添加量 (mL)

3) 器具および装置

- (1) 分解ビン: 容量100mLの耐熱・耐圧のガラスビンまたは耐圧のテフロンビンで、オートクレーブ (約120℃) で密栓して使用できるもの。

4) 試薬

(1) 水

JIS K 0557に規定するA3の水

(2) 塩酸 (1+16)

水16容に特級塩酸 (12mol/L) 1容を加える。

(3) 塩酸 (1+500)

水500容に特級塩酸 (12mol/L) 1容を加える。

(4) 水酸化ナトリウム—ペルオキシ二硫酸カリウム溶液

水500gに、窒素・リン測定用水酸化ナトリウム (窒素・リン測定用) 20gを溶かした後、窒素・リン測定用ペルオキシ二硫酸カリウム15gを溶かす。使用時に調製する。

(5) 100mg/L窒素標準液

105～110℃で約3時間乾燥した特級硝酸カリウムをデシケーター中で放冷した後、0.722gを水に溶かして全量を1000mLメスフラスコに入れ、水を標線まで加える。0～10℃の暗所に保存する。

(6) 20mg/L窒素標準液

(5)の50mLを250mLメスフラスコにとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

5) 補足説明

この方法は試料中の有機物が少なく、かつ分解されやすい試料に適する。また、臭化物イオンおよびクロムの妨害を受けるが、通常の試料では問題ない。

(7) ヒ素 (As)

水素化ヒ素分離－フレーム原子吸光法による。以下は日立HFS－2形水素化物発生装置での試料調製法について述べる。

1) 分析操作

- ①試料の適量 (Asとして0.1～1 μ g) を100mLビーカーにとり、9mol/L硫酸1mL、特級硝酸 (16mol/L) 2mLを加え、溶液が着色するまで0.3w/v%過マンガン酸カリウム溶液を滴下する。ホットプレート上で硫酸の白煙が発生するまで加熱する。室温まで放冷後、標線付き試験管に移し、10mLに定容する。この溶液の全量を定量に用いる。
- ②①に20%ヨウ化カリウム溶液5mL、塩酸 (12mol/L) 4mLを添加し、水で20mLに定容してから5分間放置する。
- ③取扱説明書に従って197.3nmにおける吸光度の測定を行う。空試験として水で同様の操作を行う。
- ④0.1ppmヒ素標準溶液を段階的に標線付き試験管にとり、20%ヨウ化カリウム溶液5mL、塩酸 (12mol/L) 4mLを添加し、水で20mLに定容してから5分間放置する。この後、③と同様に吸光度の測定をおこない検量線を作成する。
 - 注1) 一般の陸水では試料の前処理を省略してもよいことが多い。
 - 注2) 加熱中に過マンガン酸カリウムの色が消えたら0.3w/v%過マンガン酸カリウム溶液を追加する。
 - 注3) 硝酸が存在すると水素化ヒ素の発生が阻害されるので、硫酸の白煙が発生するまで加熱して、硝酸を除去しなければいけない。

2) 計算

次式によりヒ素濃度を求める。結果はmg/Lで表示する。

$$\text{試料中As (mg/L)} = \text{測定液As (mg/L)} \times \frac{20\text{mL}}{\text{分解供試液量mL}}$$

3) 器具および装置

- (1) 原子吸光計 (水素化物発生装置を付属させたもの)
- (2) ヒ素中空陰極ランプ

4) 試薬

- (1) 20%ヨウ化カリウム溶液
特級ヨウ化カリウム20gを水で溶かし、全量を100mLにする。
- (2) 9mol/L硫酸
水1容に特級硫酸 (18mol/L) 1容を加える。
- (3) 特級硝酸 (16mol/L)
- (4) 0.3w/v%過マンガン酸カリウム溶液
特級過マンガン酸カリウム0.3gを水100mLに溶かす。
- (5) ヒ素分析用塩酸 (12mol/L)
- (6) 原子吸光分析用ヒ素標準溶液 (100mg/L)
市販のものを用いる。
- (7) 0.1mg/Lヒ素標準溶液
分析の都度、市販のヒ素標準液を希釈して調製する。溶液100mL当たり塩酸 (12mol/L) 1mLを加えておく。

(8) 亜鉛 (Zn)

硝酸煮沸、硝酸分解または硝酸-過塩素酸分解およびフレイムレス原子吸光法による。

1) 分解操作

(1) 有機物や懸濁物がきわめて少ない試料（硝酸酸性による煮沸）^{注1)}

①試料100mLに硝酸（16mol/L）5mLを加え、10分間静かに煮沸する。

②放冷後、必要に応じて水で一定量にする。

(2) 難分解性の有機物が含まれる試料（硝酸と過塩素酸による分解）

①試料を良く振り混ぜ、直ちにその適量をビーカーにとり、硝酸（16mol/L）5～10mLを加える。

②ホットプレート上で加熱し、易分解性の有機物が十分に分解されて液量が約10mLになったら放冷する。

③硝酸（16mol/L）5mLを加え、過塩素酸10mLを少量ずつ加える。

④ホットプレート上で加熱を続け、過塩素酸の白煙が発生し始めたら、時計皿で容器を覆い、過塩素酸が器壁を流下する状態に保って分解する。

⑤有機物が分解しないで残っている時（着色している時）は、さらに、硝酸（16mol/L）5mLを加えて④の操作を繰り返し、有機物を分解する（透明になるまで）。

⑥放冷後、分解液を標線付き試験管に移し、ビーカーを少量の水で洗浄し、その洗液を加え50mLに定容する。

2) 定量操作^{注2)}

①上記1) で調製した測定液について、213.9nmにおける吸光度を測定する。その際、マトリックスモディファイアとして硝酸パラジウム溶液を用いる。空試験として水で同様の操作を行う。

②市販のZn標準液を分析の都度、段階的に希釈して①と同様に吸光度を測定して検量線を作成する。その際、酸濃度が試料のそれと同じになるようにする。

3) 計算

次式により亜鉛濃度を求める。

$$\text{試料中Zn (mg/L)} = (a-b) \times \frac{V}{V_0}$$

a : 測定液中Zn (mg/L)

b : 空試験Zn (mg/L)

V_0 : 分解に供試した試料量 (mL)

V : 分解・定容後の液量 (mL)

4) 試薬

(1) 特級硝酸（16mol/L）

(2) 特級過塩素酸

(3) 原子吸光分析用Zn標準液（市販品）

(4) 硝酸パラジウム溶液：硝酸パラジウム（II）0.108gを硝酸（1+1）10mLで溶かし、メスフラスコ中で500mLに希釈する。さらに、この溶液20mLをメスフラスコで200mLに希釈する。

5) 補足説明

(1) 注1：前処理としてpHが1になるように硝酸を加えた試料では、そのまま煮沸をおこなえば良い。

(2) 注2：偏光ゼーマン型原子吸光度計日立Z-2000シリーズで測定可能な範囲は、 $0.1 \sim 3 \mu\text{g/L}$ （ $0.0001 \sim 0.003\text{mg/L}$ ）である。

(9) 銅 (Cu)

硝酸煮沸、硝酸分解または硝酸-過塩素酸分解およびフレイムレス原子吸光法による。

1) 分解操作

(1) 有機物や懸濁物がきわめて少ない試料（硝酸酸性による煮沸）^{注1)}

①試料100mLに硝酸（16mol/L）5mLを加え、10分間静かに煮沸する。

②放冷後、必要に応じて水で一定量にする。

(2) 難分解性の有機物が含まれる試料（硝酸と過塩素酸による分解）

①試料を良く振り混ぜ、直ちにその適量をビーカーにとり、硝酸（16mol/L）5~10mLを加える。

②ホットプレート上で加熱し、易分解性の有機物が十分に分解されて液量が約10mLになったら放冷する。

③硝酸（16mol/L）5mLを加え、過塩素酸10mLを少量ずつ加える。

④ホットプレート上で加熱を続け、過塩素酸の白煙が発生し始めたら、時計皿で容器を覆い、過塩素酸が器壁を流下する状態に保って分解する。

⑤有機物が分解しないで残っている時（着色している時）は、さらに、硝酸（16mol/L）5mLを加えて

④の操作を繰り返し、有機物を分解する（透明になるまで）。

⑥放冷後、分解液を標線付き試験管に移し、ビーカーを少量の水で洗浄し、その洗液を加え50mLに定容する。

2) 定量操作^{注2)}

①上記1) で調製した測定液について、324.7nmにおける吸光度を測定する。その際、マトリックスモディファイアとして硝酸パラジウム溶液を用いる。空試験として水で同様の操作を行う。

②市販のCu標準液を分析の都度、段階的に希釈して①と同様に吸光度を測定して検量線を作成する。その際、酸濃度が試料のそれと同じになるようにする。

3) 計算

次式により銅濃度を算出する。

$$\text{試料中Cu (mg/L)} = (a-b) \times \frac{V}{V_0}$$

a : 測定液中Cu (mg/L)

b : 空試験Cu (mg/L)

V_0 : 分解に供試した試料量 (mL)

V : 分解・定容後の液量 (mL)

4) 試薬

(1) 特級硝酸（16mol/L）

(2) 特級過塩素酸

(3) 原子吸光分析用Cu標準液（市販品）

(4) 硝酸パラジウム溶液：硝酸パラジウム（II）0.108gを硝酸（1+1）10mLで溶かし、メスフラスコ中で500mLに希釈する。さらに、この溶液20mLをメスフラスコで200mLに希釈する。

5) 補足説明

(1) 注1：前処理としてpHが1になるように硝酸を加えた試料では、そのまま煮沸をおこなえば良い。

(2) 注2：偏光ゼーマン型原子吸光光度計日立Z-2000シリーズで測定可能な範囲は、1~40 $\mu\text{g/L}$ (0.001~ 0.04mg/L) である。

(10) 硝酸イオン

イオンクロマトグラフ法による。

本法で分析をおこなう場合には、試料は0～10℃の暗所に保存し、可及的速やかに以下の分析操作を実施する。

1) 分析操作

- ①試料を孔径0.22または0.45 μm のメンブランフィルターまたはNo. 5CあるいはNo. 6のろ紙でろ過し、初めのろ液は捨て、その後のろ液を分析試料とする。
- ②イオン濃度の高い試料は水で希釈することが望ましい。その目安は電気伝導率0.1mS/cm以上である。
- ③イオンクロマトグラフの分離カラムに溶離液を一定の流量で流しておく。サプレッサーを必要とする装置では再生液を一定の流量で流しておく。
- ④試料の一定量をイオンクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを記録する。
- ⑤硝酸イオンのピーク高さまたはピーク面積を読み取る。
- ⑥試料を希釈した場合には、希釈に用いた水について④および⑤の操作をおこない値を補正する。
- ⑦4～5段階に希釈した標準液について、④～⑥の操作をおこない検量線を作成する。
- ⑧検量線から硝酸イオン濃度を求め、試料中の硝酸イオン濃度を算出する。

2) 試薬の作り方

- (1) 水：JIS K 0557に規定するA2またはA3の水。
- (2) 溶離液：分析方法・使用するカラムによって異なるため、分析マニュアルに従って作成する。
- (3) 再生液：サプレッサーを用いるときに使用する。分析方法・使用するカラムによって異なるため、分析マニュアルに従って作成する。
- (4) 標準液：適宜、市販品を希釈して使用する。

3) 補足説明

- (1) イオンクロマトグラフ法では、使用するカラム、溶離液、サプレッサーおよび検出器によっては、同時に複数の無機陰イオン（塩化物、フッ化物、亜硝酸、リン酸、臭化物、硫酸など）が測定可能である。
- (2) 試料および溶離液中の微細粒子や溶存有機物は、カラムの劣化をもたらす。脱塩水は、イオン交換樹脂に由来する溶存有機物を高濃度で含む場合があるため、これを試薬の調製や試料の希釈に用いることはできない。

3. 4 農業用水基準（水稲用）

農業用水質基準値は、水稲のかんがい用水として維持することが望ましい水準であり、被害（減収）が発生しないための許容限度濃度を基準値として決定している。

水質汚濁指標項目	農業（水稲）用水基準値	水質障害対策事業に係わるかんがい用水基準値
水素イオン濃度（pH）	6.0 ～ 7.5	6.0 以下または7.5 以上
化学的酸素要求量（COD）	6 mg/L以下	6 mg/L以上
無機浮遊物質（SS）	100 mg/L以下	100 mg/L以上
溶存酸素（DO）	5 mg/L以上	5 mg/L以下
全窒素（T-N）	1 mg/L以下	1 mg/L以上
電気伝導度（EC）	0.3 mS/cm以下	
ヒ素（As）	0.05 mg/L以下	0.05 mg/L以上
亜鉛（Zn）	0.5 mg/L以下	
銅（Cu）	0.02 mg/L以下	
カドミウム（Cd）		0.01 mg/L以上
鉛（Pb）		0.1 mg/L以上
六価クロム（Cr ⁶⁺ ）		0.05 mg/L以上
シアン		検出されること
アルキル水銀		検出されること
有機リン		検出されること

注1) 農業用水基準は農林水産省公害研究会（1970）による。

注2) 水質障害対策事業に係わるかんがい用水基準（昭和45年6月24日農地D第491号農林事務次官通達3の（2）のA、イ）では、「水質汚濁が農作業を行う者の労働環境を悪化させ、労働生産性を著しく害すること、または汚濁水を利用する結果得られた農産物が人体に有害となること」とされている。

注3) かんがい用水基準値は、水質が汚染しているかどうかの判定基準である。

3. 5 海水の混入する用水（水稲用）の取水管理指標

1) 管理指標

- (1) 活着後～幼穂形成期前に塩分濃度0.25%（EC値4.6mS/cm）を超えた場合には取水を停止する。
- (2) 幼穂形成期以降に塩分濃度0.20%（EC値3.7mS/cm）を超えた場合には取水を停止する。
- (3) 上記の取水管理を行った場合でも、塩分濃度0.10%（EC値2.0mS/cm）を越える用水はほ場を乾燥させないような入水にとどめ、0.10%以下になった場合は十分なかけ流しを行うと共に、その後の塩分濃度上昇に備え田面水を蓄える水管理をする。また、田面水の希釈、除塩が見込める降雨があったときは0.10%を超える用水の取水を停止する。

2) 補足説明

- (1) 海水混入の可能性が大きい取水場では、取水時に塩分濃度を測定する。
- (2) この取水管理指標は、用水の塩分濃度が高くなった場合の取水判定の参考である。
- (3) この指標は、透水性の良いほ場条件で設定したものである。土壌の透排水性が極めて不良な条件では、塩分の濃縮が起これ、塩分が作土に蓄積する危険性があるため、このような土壌条件のほ場を広く抱える取水場では取水を停止する塩分濃度をさらに低くする必要がある。

3) 参考文献

- 1) 道立中央農業試験場．“塩分を含むかんがい用水の取水管理”．平成13年普及奨励ならびに指導参考事項，北海道農政部，2001，p.126－127. および成績会議資料

4. 参考文献・資料

●土壌に関するもの

- 1) 渋谷政夫ら.” 重金属測定法、土壌汚染元素と定量法の解説”. 博友社, 1978.
- 2) 日本土壌肥料学会監修 土壌環境分析法編集委員会編.” 土壌環境分析法”. 博友社, 1997.
- 3) 道立中央農業試験場.” 高分子系消化下水汚泥の畑地施用と簡易モニタリング法”. 昭和63年普及奨励ならびに指導参考事項, 北海道農政部, 1988, p. 421-425. および成績会議資料
- 4) 日本土壌肥料学会監修 土壌標準分析・測定法委員会編.” 土壌標準分析・測定法”. 博友社, 1986.

●作物に関するもの

- 1) 作物分析法委員会編.” 栽培植物分析測定法”. 養賢堂, 1975.
- 2) 水野直治.” 蛇紋岩質土壌の化学的特性と農作物の生理障害に関する研究”. 北海道立農業試験場報告第29号, 1979.
- 3) 植物栄養実験法編集委員会編.” 植物栄養実験法”. 博友社, 1990.
- 4) 日立理化学機器分析データ集編集委員会.” 日立理化学機器分析データ集 偏光ゼーマン原子吸光編”. 1987.
- 5) 渡辺和彦.” 生理障害の診断法”. 農山漁村文化協会, 1986.

●水質に関するもの

- 1) 日本規格協会.” 工場排水試験法JIS K0102”. 2008.
- 2) 日本分析化学会北海道支部編.” 水の分析－第5版－”. 2005.

●その他全般

- 1) 道立中央農業試験場, 道農政部農業改良課.” 土壌および作物栄養の診断基準－分析法－”. 1981.
- 2) 道立中央農業試験場, 道農政部農業改良課.” 土壌および作物栄養の診断基準－分析法 (改訂版)”. 1992.
- 3) 農林水産省農蚕園芸局農産課編.” 土壌環境基礎調査における土壌、水質および作物体分析法”. 1979.
- 4) 日本土壌協会.” 土壌機能モニタリングのための土壌、水質及び植物体分析法”. 2001.