

Feature Article

アプリケーション

コンパクト水質計〈LAQUAtwin〉による 土壌の簡易分析

—土壌中の交換性カルシウムイオンおよびカリウムイオンの測定—

Simplified Analysis for Soil Samples with Compact Water Quality Meter 〈LAQUAtwin〉

—Measurement of exchangeable calcium ion and potassium ion in soil—

桑本 恵子

Keiko KUWAMOTO

土壌中の交換性カルシウムイオンおよびカリウムイオンの測定法として、1 mol/L 酢酸アンモニウム水溶液にて抽出し、原子吸光分析法(AAS)や誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-OES)等で測定することが一般的である。しかし、これらは大型装置であるため、生産現場にて簡易に迅速に測定することは困難である。そこで、現場で簡単に測定する手段として、コンパクト水質計〈LAQUAtwin〉(イオン選択性電極法; ISE法)を用いた測定を試みた。ISE法でカルシウムイオンおよびカリウムイオン濃度を測定する場合、高濃度の酢酸アンモニウム共存下では、電位シフトが生じ、正確な測定値が得られない。本稿では、ISE法であるLAQUAtwinを用いて土壌中の交換性カルシウムイオンおよび交換性カリウムイオンを測定可能にする手法を紹介する。

In general, exchangeable calcium ion (Ca^{2+}) and potassium ion (K^+) extracted with 1 mol/L ammonium acetate (NH_4OAc) solution were measured with atomic absorption spectroscopy (AAS) or inductivity coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). However, simply and quick measurement by AAS or ICP-OES was difficult in the field because there are large apparatuses. So simplified analysis was tried with compact water quality meter 〈LAQUAtwin〉 (ion-selective electrode; ISE). In case of measurement of Ca^{2+} and K^+ with ISE methods, accurate results can not be obtained due to potential difference shift in high NH_4OAc concentration solution. In this report, LAQUAtwin are used for soil sample measurements. The procedure used herein proves that Ca^{2+} and K^+ are easily measurable through the ISE methods.

はじめに

農業における土壌診断は、作物の生育培地として適切な土壌環境を作るために必要である。土壌診断には、土壌中の養分含量を分析する化学的診断、硬度や透水性を分析する物理的診断がある^[1]。化学的診断の中で一般的なものがpH、電気伝導度、窒素、りん、カリウム、カルシウム、マグネシウム濃度等である。その中でもカリウム、カルシウム、マグネシウム(塩基成分)は、作物への吸収に対して相互に拮抗作用があるため、塩基バランスとして適正な比率を保つ必要がある^[2]。また、この3成分の分析

値は土壌粒子の保肥力を示す陽イオン交換容量(CEC)に占める塩基の割合(塩基飽和度)を求めることができ、作物生育においての土壌の適正さの指標として用いられる^[3]。土壌中の塩基成分は、酢酸アンモニウム水溶液で抽出され、原子吸光分析法(AAS)や誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-OES)等で定量されるが、これらの分析装置は、現場に可搬できない上、専門技術が必要であることから通常は分析機関に依頼することになる。そのため日常的に分析値から施肥管理をしようとする場合、依頼分析費用および結果を得るまでに時間がかかることが予想される。一方、生産現場において迅速・簡易に正確

な分析結果を得ることができれば、リアルタイムでの土壌への適切な施肥が可能となる。実際、分析の専門知識や技術に精通していなくても簡易に測定可能なキットが流通、販売されている^[2, 3]。これらの簡易測定キットは、比色法・比濁法を原理とするものがほとんどであり、標準チャートから目視によって値を読み取るものから、比色計や反射式光度計といった小型装置によって数値化できるものがある。

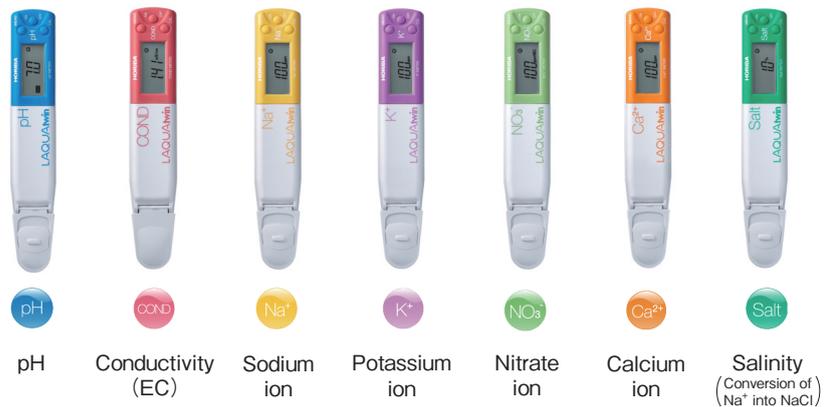


Figure 1 Appearance of Compact Water Quality meter (LAQUAtwin).

コンパクト水質計 (LAQUAtwin)

LAQUAtwinシリーズは昨年堀場製作所から発売したコンパクト水質計であり、Figure 1に示すように、pH、電気伝導率(EC)、ナトリウムイオン、カリウムイオン、硝酸イオン、カルシウムイオン、塩分の7項目がある。本シリーズのセンサ部はすべて電気化学センサであり、pHについてはガラス電極法、電気伝導率は交流2極法、イオンおよび塩分計についてはイオン選択性電極(ISE)法というようにすべて実験室用電極と同じ原理を採用している(Figure 2)。これらは、実験室において卓上で使用していた表示部とセンサ部が一体型の片手で持ち運べる大きさになっており、実験室内から測定装置をそのまま外へ持ち出せると考えてよい。本シリーズの中でもpHメータ、電気伝導率メータ、硝酸イオンメータについては、LAQUAtwinブランドとなる以前から販売しており、すでに簡易土壌診断ツールの一つとして紹介されている^[2]。本稿では、カリウムイオンメータおよびコンパクトタイプでは新規のカルシウムイオンメータによる土壌中の交換性カリウムイオンおよび交換性カルシウムイオンの簡易分析への適用を紹介する。

手順

試料調製

5種類の土壌試料を採取し、プラスチック製トレイ上に薄く広げ、室内にて1週間風乾させた後、2 mm角のふるいに通した。風乾土壌試料5 gと、1 mol/L酢酸アンモニウ

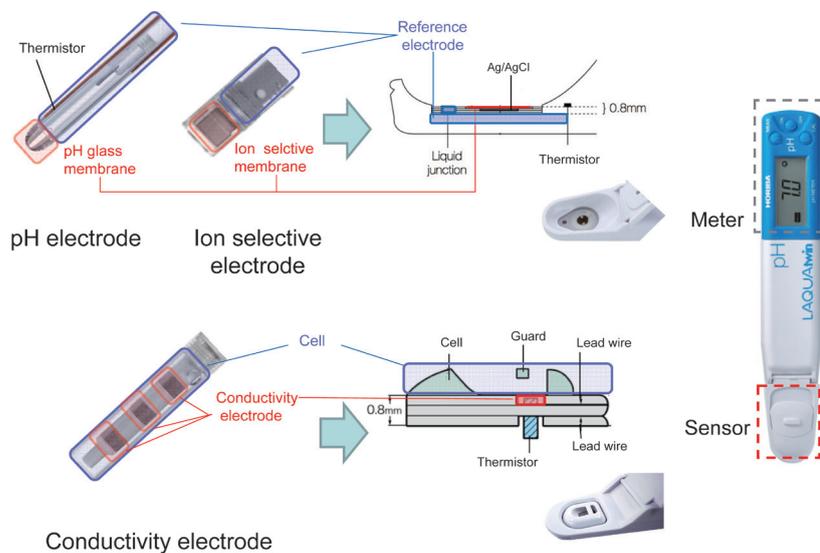


Figure 2 Diagram of LAQUAtwin flat sensors.

ム水溶液(pH7.0)100 mLを混合し大洋科学工業(株)製 RECIPRO SHAKER SR-IIWを用い振とう抽出した(条件: 振幅40 m/m, 振とう速度250 rpm程度で1時間)。振とう後の液を濾紙(JIS規格: 6種)で濾過し、得られた濾液を土壌抽出液として測定に用いた。カリウムイオン測定用については、酢酸アンモニウム濃度を1 mol/L以外に0.1, 0.01, 0.005 mol/Lと準備し、上記と同様に抽出操作および濾過を行なった。

装置および標準液

コンパクトイオンメータ (LAQUAtwin) カルシウムイオン B-751 およびカリウムイオン B-731 (以降それぞれ表記を LAQUAtwinCa²⁺メータ, LAQUAtwinK⁺メータとする) の原理はISE法を用いており、試料測定前には標準液による校正が必要である。LAQUAtwinCa²⁺メータの校正には、抽出液と同じ濃度の1 mol/L酢酸アンモニウム水溶液で調製したカルシウムイオン濃度150 mg/L, 2000

mg/L標準液を用い、LAQUAtwinK⁺メータでは計器の付属品であるカリウムイオン濃度150 mg/L, 2000 mg/L標準液を用い、2点校正で行なった。またLAQUAtwinイオンメータの測定結果の比較対象として、HORIBA Jobin Yvon製誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-OES)ULTIMA 2によるカルシウムおよびカリウムの分析結果を用いた。

結果と考察

LAQUAtwinCa²⁺メータによる 交換性カルシウムイオンの測定

ISE法では、正確には測定対象イオンの活量(活量=[イオン濃度]×活量係数)を測定している。活量係数は溶液中のイオン強度の影響を受けて変動し、測定誤差の原因となるため、測定対象溶液のイオン強度を一定に保つ必要がある^[4]。通常行われる対策は、測定対象イオンに反応せず電極電位に影響を与えない無関係塩(支持塩又は支持電解質とも呼ばれる)を添加する方法である^[4]。LAQUAtwinCa²⁺メータに付属している標準液は、カルシウムイオンセンサの電位に影響を与えない0.1 mol/Lの塩化カリウムが支持塩として添加されている。しかしながら、ISE法で土壌抽出液中のカルシウムイオン濃度を測定する場合、カルシウムイオン濃度に対して酢酸アンモニウムが大量に存在していることから、付属標準液を校正に用いるとイオン強度の差により電位シフトが生じ、正確な測定が困難になる。

1 mol/L酢酸アンモニウム水溶液による土壌抽出液をICP-OESとLAQUAtwinCa²⁺メータにて測定した結果をTable 1に示した。付属の標準液にて校正したLAQUAtwinCa²⁺メータの結果は、土壌抽出液のICP-

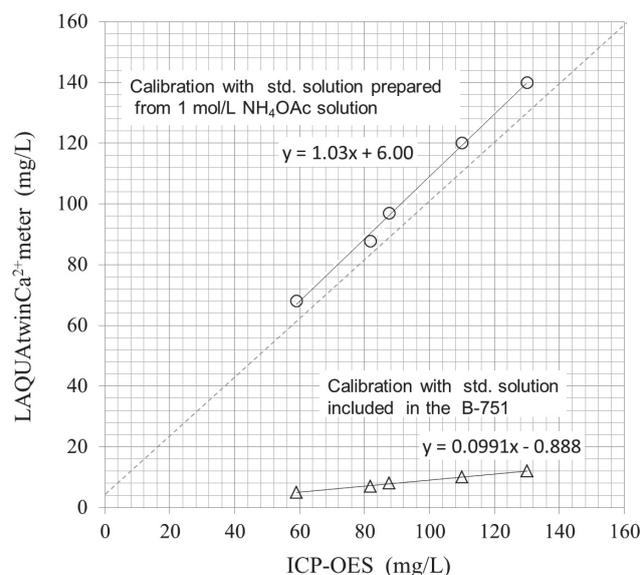


Figure 3 Plots of LAQUAtwinCa²⁺meter vs. ICP-OES for extracted calcium ion concentration in 1 mol/L ammonium acetate (NH₄OAc)solution. LAQUAtwinCa²⁺meter calibrated with Ca²⁺ std. solutions prepared by the addition of 1 mol/L NH₄OAc solution(○)and Ca²⁺ std. solutions containing 0.1 mol/L KCl as accessories included in the B-751(△).

OESの結果に対して約1/10の値を示した。これに対し、土壌抽出液と同じ濃度の1 mol/L酢酸アンモニウムを含む標準液で校正することでICP-OESでの定量値とほぼ一致する結果が得られた。またTable 1の結果からICP-OESでの値に対するLAQUAtwinCa²⁺メータの値をプロットした(Figure 3)。Figure 3では、1 mol/L酢酸アンモニウム含有標準液での校正の場合、両者の関係を示す傾きがほぼ1であり、また高い相関性(R=0.998)を示した。

LAQUAtwinK⁺メータによる 交換性カリウムイオンの測定

ISE法にて土壌中のカリウムイオン濃度を測定する場合、

Table 1 Results of calcium ion concentration extracted by 1 mol/L ammonium acetate(NH₄OAc)solution.

Grove soil	Calcium ion concentration (mg/L)			CaO (mg/100 g _{air-dried soil})	
	ICP-OES	LAQUAtwinCa ²⁺ meter		ICP-OES	LAQUAtwinCa ²⁺ meter
		Calibration with std. sol. prepared from 1 mol/L NH ₄ OAc solution	Calibration with std. sol. included in B-751*		Calibration with std. sol. prepared from 1 mol/L NH ₄ OAc solution
Green pepper	130	140	12	360	390
Tomato	110	120	10	310	340
Spinach	82	88	7	230	240
Lettuce	88	97	8	240	270
Kale	59	68	5	160	190

*Ca²⁺ std. solutions containing 0.1 mol/L KCl.

カリウムイオン濃度に対して酢酸アンモニウムが大量に存在するとアンモニウムイオンの妨害を受けて正確な測定が困難になる。ここで述べる妨害とは、共存イオンが、測定される応答電位に影響を与えることである⁴⁾。応答電位に与える共存イオンの妨害の程度は目的イオン種や共存イオン種によって様々で、また共存の割合によっても異なる。

1 mol/Lおよび0.01 mol/L酢酸アンモニウム水溶液による土壌抽出液をICP-OESとLAQUAtwinK⁺メータにて測定した結果をTable 2に示した。また、1 mol/L酢酸アンモニウム抽出液のICP-OESによるカリウムイオンの定量結果を100%として、酢酸アンモニウム濃度によるカリウムイオンの抽出効率の変動をFigure 4に示した。Table 2より、1 mol/L酢酸アンモニウム抽出液ではICP-OESの結果に比べてLAQUAtwinK⁺メータの結果は共存するアンモニウムイオンの影響を受けて高い値を示した。一方、0.01 mol/L抽出液では、抽出効率が約80%前後に低下するものの(Figure 4)、ICP-OESでの定量値とほぼ一致する結果が得られた。Figure 5で示す0.01 mol/L酢酸アンモニウム抽出液のICP-OESの結果に対するLAQUAtwinK⁺メータの結果のプロットでは、高い相関性(R=0.999)を示した。このことから、抽出効率がそれ程低くなく、且つICP-OESとの相関性が良い0.01 mol/L酢酸アンモニウム水溶液を使用することで、LAQUAtwinK⁺メータでの交換性カリウムイオンの測定が可能である。しかし、本手法において、LAQUAtwinK⁺メータで得られた値は、抽出効率から1 mol/L酢酸アンモニウム水溶液抽出へ換算する必要があり、また酢酸アンモニウム濃度低減による抽出効率への影響も土壌試料中のカリウムイオン量によって異なることから、目安の数値を知るための手段として利用できる。

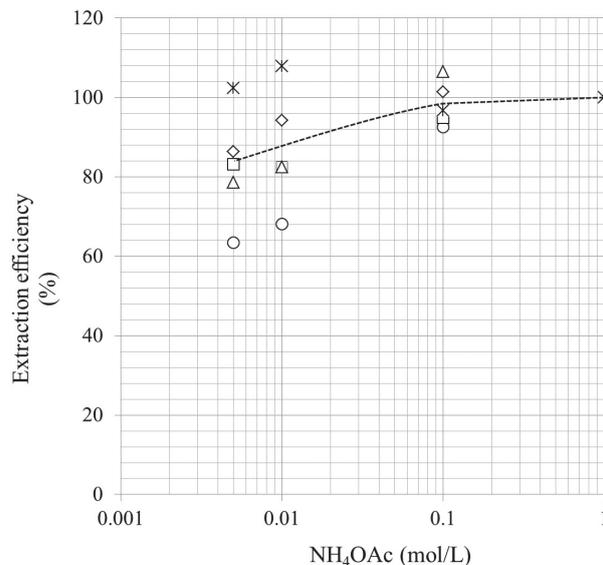


Figure 4 Variation of extraction efficiency with ammonium acetate(NH₄OAc) concentration. Soil samples: Green pepper (○), tomato (△), spinach (□), lettuce (◇)and kale (*). Dotted line indicates the trend of average value of 5 items each NH₄OAc concentration.

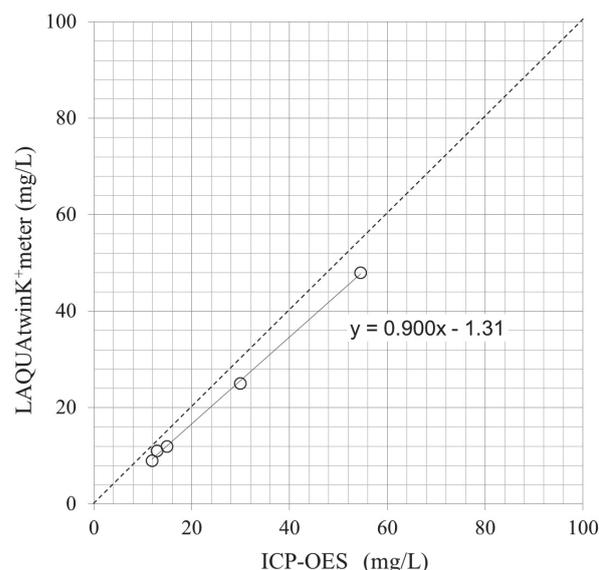


Figure 5 Plots of LAQUAtwinK⁺meter vs. ICP-OES for extracted potassium concentration in 0.01 mol/L ammonium acetate (NH₄OAc)solution.

Table 2 Results of potassium ion concentration extracted by 1 and 0.01 mol/L ammonium acetate(NH₄OAc)solution.

Grove soil	Potassium ion concentration (mg/L)				K ₂ O (mg/100 g _{air-dried} soil)	
	Extraction by 1 mol/L NH ₄ OAc solution		Extraction by 0.01 mol/L NH ₄ OAc solution		ICP-OES	LAQUAtwinK ⁺ meter
	ICP-OES	LAQUAtwinK ⁺ meter	ICP-OES	LAQUAtwinK ⁺ meter		
Green pepper	80	170	55	48 (71)	190	170
Tomato	36	140	30	25 (30)	87	73
Spinach	16	130	13	11 (13)	38	32
Lettuce	16	130	15	12 (13)	38	31
Kale	11	120	12	9 (8)	26	20

※The values within() indicate the results obtained from 0.01 mol/L NH₄OAc solution converted into 1 mol/L NH₄OAc solution values using each extraction efficiency. Each extraction efficiency at 0.01 mol/L NH₄OAc solution for the following vegetable soils are green pepper 68%, tomato 82%, spinach 82%, lettuce 94% and kale 107%. The values of K₂O for LAQUAtwinK⁺meter were calculated from converted potassium ion concentration.

土壌診断結果への適用

LAQUAtwinイオンメータでの測定結果を土壌診断結果として適用する場合、測定で得られたカルシウムイオンおよびカリウムイオン濃度は、それぞれ風乾土100 g当たりのカルシウム酸化物(CaO)、又はカリウム酸化物(K₂O)のmg量として表記する必要があるため、換算のための計算式を以下に示す^[5]。

カルシウム(Ca)イオン濃度からCaO_(mg/100 g風乾土)への換算式

$$CaO_{(mg/100\text{ g風乾土})} = [Ca\text{イオン濃度}_{(mg/L)}] \times \left(\frac{a}{1000}\right) \times \left(\frac{100}{b}\right) \times 1.399 \dots\dots\dots(1)$$

カリウム(K)イオン濃度からK₂O_(mg/100 g風乾土)への換算式

$$K_2O_{(mg/100\text{ g風乾土})} = [K\text{イオン濃度}_{(mg/L)}] \times \left(\frac{a}{1000}\right) \times \left(\frac{100}{b}\right) \times 1.205 \dots\dots\dots(2)$$

a: 抽出に使用した酢酸アンモニウム水溶液量(mL)
b: 抽出に使用した土壌試料量(g)

参考として、今回の測定結果から算出したCaO_(mg/100 g風乾土)とK₂O_(mg/100 g風乾土)の値はそれぞれTable 1とTable 2に記した。

おわりに

LAQUAtwinイオンメータを用いた土壌中の交換性カルシウムイオンおよび交換性カリウムイオンの簡易測定法を紹介した。LAQUAtwinイオンメータシリーズはコンパクトで可搬性があり測定場所を選ばない簡易計測機器であるが、試料の種類によっては、他の大型の精密装置と相関を得るために試料中の共存物質の影響や、目的イオンの溶存状態を考慮した測定手法が必要な場合がある。今後も引き続き、一つでも多くの分野に適用できるよう測定手法の開発と提案に努めたい。

参考文献

- [1] 米山忠克, 長谷川功, 関本 均, 牧野 周, 間藤 徹, 河合成直, 森田明雄: “新植物栄養・肥料学”, (朝倉書店), (2010),
- [2] 渡辺和彦, 後藤逸男, 小川吉雄, 六本木和夫: “環境・資源・健康を考えた土と施肥の新知識”, (全国肥料商連合会), (2012),
- [3] 日本土壌協会: “平成21年度 土壌診断によるバランスのとれた土づくりVol.2 -土壌診断結果の見方-”, (日本土壌協会), (2009)
- [4] JIS K0122, イオン電極測定方法通則(1997).
- [5] 農林水産省: “土壌・作物栄養診断マニュアル”, (http://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyō/hozen_type/h_sehi_kizyun/ibaraki01.html), (参照: 2013.06.25 17:00).



桑本 恵子

Keiko KUWAMOTO

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部
博士 (理学)