

# 螢光 X 線分析法の土壤肥料学的研究への応用 II

柑橘葉中の亜鉛，鉄および土壤中の全マンガンの定量

服部 共生・青木 朗・森田 修二

TOMOYO HATTORI, AKIRA AOKI and SHUJI MORITA: Application of fluorescent X-Ray spectrography to the studies on soil science and plant nutrition II.  
The quantitative determination of zinc and iron in citrus leaves and total manganese in soils.

**摘要** 柑橘葉中の亜鉛，鉄および土壤中の全マンガンに螢光 X 線分析法による定量法の検討を行ない次の結果をえた。

柑橘葉中の亜鉛含量の定量の場合，Dithizon 法で行なった結果とは必ずしもよい一致を示さなかったが，内部標準法，標準曲線法ともに亜鉛欠乏症の発現と濃度を関係づけるに足る精度での分析は可能であった。しかし葉中の鉄の定量結果は化学分析値に対しよい一致を示さず半定量の程度の精度しかえられなかった。

土壤中のマンガンの定量の場合，標準曲線の変異はかなり大きい，化学分析結果との対応においては CV 8% とかなりよい精度で分析が可能であった。

## I は し が き

前報<sup>1)</sup>においては柑橘葉中の微量元素の定性に螢光 X 線分析法が有効に利用されうること，葉中のマンガン濃度を化学分析法とほぼ同程度の精度で比較的短時間に多数の試料について決定しうることを述べた。

本報においては前報に引続き葉中の亜鉛，鉄濃度および土壤中の全マンガン濃度の定量への螢光 X 線分析法の適用の可否を検討したので報告する。

## II 試料および実験方法

試料として当研究室において採取した異常落葉現象を示す柑橘園およびその対照となる園の土壤および葉を供試した。柑橘葉は洗剤で洗浄後 70°C で乾燥，石川式らいかい機で粉碎，約 0.5mm のナイロンフルイ

を通過したものを実験に供した。土壤は風乾細土 30g を 20 分間石川式らいかい機で粉碎したものを供試した。

使用機器は島津螢光 X 線分析装置 FX402 型を用い，機器の使用条件は種々検討の結果第 1 表のように行なった。

柑橘葉中の亜鉛，鉄の定量は前報と同様 Dixon らの方法<sup>2)</sup>によって標準曲線用試料を作成して，前報と同様に測定して標準曲線を求め，これによる定量を行なった。なお亜鉛の定量にさいしては内部標準法をも検討した。すなわち測定しようとする柑橘葉を正確に 3,000g ずつ 2 コ秤取し，ポリエチレン製ビーカーに入れ少量のアセトンでうるおし，一方には 50ppm の亜鉛が添加されるように亜鉛標準液を加え他の一方には添加した亜鉛標準液と同量の蒸溜水を加えポリエチレン製スプーンまたはスパチュラでよく混合する。そ

第 1 表 機器の使用条件

測定元素	対陰極の種類	一次 X 線強度		計数管電圧 V	計数管感度	波高分析		設定角度	
		電圧 KV	電流 mA			Level V	Width V	F. C. °	S. C. °
Zn	W	30	20	1000	H-2	10	infinite	41.80	40.90
Fe	W	40	20	1000	H-2	12	〃	57.55	40.90
Mn	W	40	20	1000	H-2	10	〃	62.95	60.99

の後 70°C で十分乾燥して試料とし、蛍光X線を両者につき測定して F.C./S.C. を求める。同時に亜鉛を全く含まない試料（バレイショデンプン）の F.C./S.C. を求めておく。上記の測定値から次式に従ってもとの葉中亜鉛濃度を決定する。

$$\text{柑橘葉中 Zn ppm} = 50\text{ppm} \times \frac{(F/S)_{\text{sample}} - (F/S)_{\text{blank}}}{(F/S)_{\text{sample}+50\text{ppm Zn}} - (F/S)_{\text{sample}}}$$

土壤中マンガン測定のための標準曲線は、蛍光X線分析法による定性分析から全マンガン量の異なる8点の土壤をえらび、化学分析により全マンガン量を知ったものを標準試料とし、柑橘葉と全く同様に標準曲線を作製して、これにより土壤中の全マンガン量を測定した。

蛍光X線分析値と対比のための化学分析は、柑橘葉中の亜鉛、鉄の定量は試料を温式灰化後、デチゾンおよび0-フェナンスロリンによる比色法で行われた。土壤中の全マンガンは弗酸一過塩素酸分解後、過ヨード酸法により定量された。

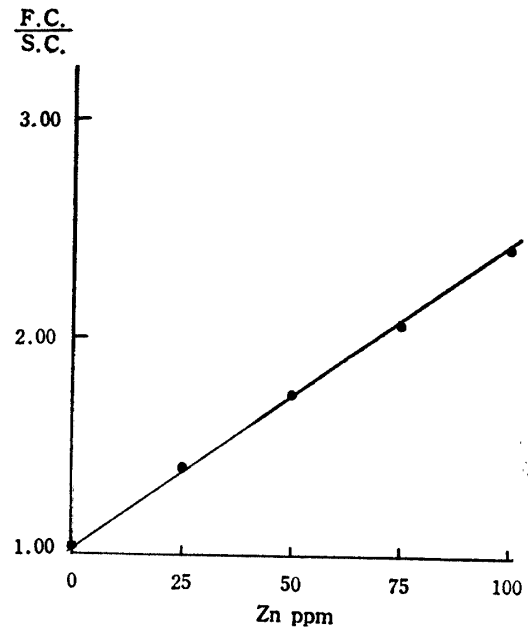
### III 結果および論議

(1) 葉中亜鉛の定量：亜鉛標準試料の日を変えて3回測定した F.C./S.C. 値を第2表に示し、ブランクの F.C./S.C. を亜鉛を全く含まない試料の F.C./S.C. として求めた標準曲線は第1図のとおり直線である。この直線式は3回測定の平均として次式がえられる。

$$\text{葉中 Zn ppm} = 71.4 \times \left( \frac{F.C.}{S.C.} \right)_{\text{sample}} - 1.4$$

この標準曲線または直線式から求めた葉中亜鉛含量は第3表である。同一試料について内部標準法により求めた結果を同じく第3表に示す。

この表において各測定値は各々2個の抽出試料について各2回の測定結果から求めた値の平均である。まづ標準直線法と内部標準法の各3回の測定値のばらつきは夫々の平均値に対して4.6%と10.6%となり、標



第1図 亜鉛定量用標準直線

第2表 亜鉛標準試料の F.C./S.C.

試料番号	1回目	2回目	3回目	平均
標準 Zn 0	2.35	2.38	2.36	2.36
標準 Zn 25	2.76	2.75	2.76	2.76
標準 Zn 50	3.14	3.10	3.06	3.10
標準 Zn 75	3.41	3.43	3.41	3.42
標準 Zn 100	3.77	3.80	3.77	3.78
バレイショデンプン	1.01	1.04	1.04	1.03

準直線法がより高い精度をもつといえる。そこで標準直線法でえられた値に対して内部標準法でえられた値がどの程度ばらつくかをみると平均値に対して9.0%である。この程度のばらつきでおさまるところをみると内部標準法も十分利用できるものと思われる。この両法の特徴はその予備装作において標準直線法は比較的マトリックスの等しい多数の試料の定量に適するが、

第3表 柑橘葉中の亜鉛含量 (Zn ppm)

試料番号	標準直線法				内部標準法				A-B
	1回目	2回目	3回目	平均 (A)	1回目	2回目	3回目	平均 (B)	
1	131	125	132	129	127	132	131	130	-1
2	97	96	95	96	82	87	91	87	9
3	112	113	108	111	93	98	113	98	13
4	81	83	79	81	65	70	73	70	11
5	55	56	53	55	51	56	48	52	3
6	72	76	74	74	71	76	71	73	1
標準 Zn 25 (F.C./S.C.)	2.76	2.70	2.75						
バレイショデンプン (F.C./S.C.)	1.03	1.03	1.04						

内部標準法は少数の試料でマトリックスの組成の異なるものの組合せにおいても行なえるといえよう。

次に第1図とは別に求めた標準直線を用いて測定した10点の柑橘葉中の亜鉛含量を化学分析値と比較したものが第4表である。

第4表 柑橘葉中 Zn 含量の化学分析値と 蛍光X線分析値の比較 (Zn ppm)

試料番号	X線法			平均	化学分析値	化学分析値 - X線値
	1	2	3			
11	25	20	21	22	30	-8
12	14	20	23	19	48	-29
13	30	35	31	32	50	-18
14	25	26	24	25	53	-28
15	40	41	44	42	64	-22
16	52	51	48	50	80	-30
17	72	83	76	77	100	-23
18	92	80	70	81	100	-19
19	101	103	103	102	102	0
20	128	118	106	117	125	-8

この表からも明らかなように蛍光X線分析法で求めた値は化学分析値に対してCV約30%で必ずしも良好な一致を示さない。しかし化学分析値がすべて蛍光X線分析値よりも大きいことは化学分析法における何らかのプラスの誤差の混入も考えられる。そこで京都府下の由良および日置の柑橘園で採取された亜鉛欠乏症を示す葉と正常葉について蛍光X線分析法により亜鉛を定量した結果は第5表である。この結果は欠乏症を示す葉は常に15ppm以下であり正常葉は30ppm以上である。これはChapman<sup>3)</sup>のいう欠乏範囲、正常範囲と一致しており、化学分析値とは一致しなかったが、十分葉中亜鉛含量の測定に蛍光X線分析法が適応

第5表 Zn 欠乏症葉および正常葉中の Zn 含量

試料	症状	Zn ppm	試料	症状	Zn ppm
由良 1	正常	45	日置 1	欠乏	13
2	〃	34	2	〃	9
3	〃	41	3	〃	15
4	〃	29	4	〃	14
5	〃	48	5	〃	12
6	〃	39	6	〃	10
			7	〃	6
			8	〃	12
			9	〃	15
			10	〃	12
			11	〃	3
			12	〃	3
			13	〃	9
正常葉		39±7 ppm			
欠乏葉		10±4 ppm			

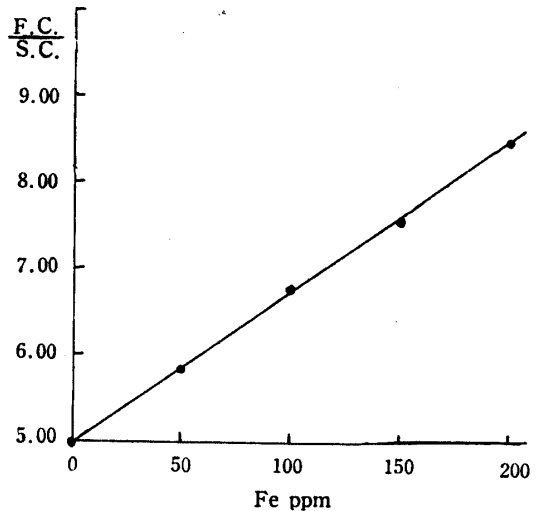
できることを示すものであろう。

そこで異常葉と正常葉中の亜鉛含量を約50点の試料につき測定したところ、異常葉で13~128ppm、正常葉で17~108ppmで両者の間に差異を認めなかった。

(2) 葉中铁の定量: 葉中铁の定量は化学分析法においても亜鉛などより極めて容易に正確に行ないうるので、蛍光X線分析法を適応する必要は認められないが、重金属元素を連続的に測定しうるか否かを知るために一応標準曲線を作製し、それによる測定値と化学分析値とを比較した。その結果は第6表、第2図、第7表である。

第6表 標準鉄試料の F.C./S.C.

	1回目	2回目	平均
標準 Fe 0	6.55	6.72	6.64
標準 Fe 50	7.53	7.44	7.48
標準 Fe 100	8.35	8.43	8.39
標準 Fe 150	9.35	9.03	9.19
標準 Fe 200	10.37	9.84	10.11
バレイショデンプン	4.92	5.01	4.96



第2図 葉中铁含量定量用標準直線

第7表 柑橘葉中の Fe 含量の化学分析値と 蛍光X線分析値の比較 (Fe ppm)

試料番号	蛍光X線分析法			平均 (A)	化学分析法平均 (B)	(A)-(B)
	1	2	3			
1	61	69	71	67	68	-1
2	85	85	86	85	70	15
3	63	57	62	61	73	-12
4	87	76	75	79	84	-5
5	128	115	122	122	83	+39
6	82	81	77	80	96	-16
7	118	142	120	127	103	24
8	127	128	115	123	104	19

これらの結果から明らかなように、鉄の標準試料は亜鉛のものに比べばつきは大きい、標準曲線は直線性を示す。それより求めた葉中の鉄含量の測定値は化学分析値に対し CV 27% となりかなりの差異がある。これよりすれば鉄に対しては蛍光X線分析法は適応し難いといえよう。この原因として Fe K $\alpha$  の位置の近くに Mn K $\beta$  の蛍光X線があることと対陰極中にかなり量の鉄が存在することのためわずかな電圧変動による蛍光X線の強度変化があるためと思われる。

(3) 土壤中の全マンガン含量：全マンガン量のわかっている試料（標準試料）の F.C./S.C. との関係を示したものが第8表である。また1回目、2回目、3回目の各標準直線式（式2,3,4,）作成時と同時に未知試料について行なった測定結果と3回の F.C./S.C. の平均値を標準直線式(1)に入れて測定した結果とを化学分析値と対比したものが第9表である。

第8表 土壤中の全マンガン含量と F.C./S.C. との関係

土壤 番号	化学分析 (Mn ppm)			X線法 (F.C./S.C.)			
	1	2	平均	1回目	2回目	3回目	平均
1	365	351	358	3.06	2.94	2.97	2.99
2	673	602	638	4.02	3.58	3.56	3.72
3	764	730	747	4.51	4.28	4.32	4.37
4	842	757	800	4.44	4.50	4.62	4.53
5	893	784	848	4.44	4.69	4.62	4.48
6	971	854	914	4.88	4.94	4.88	4.90
7	1650	1530	1590	7.03	8.63	8.01	7.86
8	2205	2380	2290	9.98	10.25	11.86	10.71

平均から  $y$  (全マンガン) ppm = 240x - 282... (1)  
 1回目から = 284x - 402... (2)  
 2回目から = 234x - 269... (3)  
 3回目から = 211x - 159... (4)

第9表 土壤中の全マンガン含量 (ppm) の化学分析値と蛍光X線分析値との比較

土壤 番号	母材	X線分析法				化学分析		
		式1	式2	式3	式4 (平均)	1	2	平均
1	古生層	472	463	516	472	434	491	463
2		1029	847	881	894	891	761	826
3		1600	1216	1255	1321	1231	1205	1218
4		3148	2567	2445	2675	2510	2770	2640
5	花コウ 岩	947	728	772	791	669	1104	887
6		623	594	605	592	584	372	478
7		754	805	710	740	893	1000	946
8	安山岩	1526	1463	1243	1387	1369	1436	1403
9		1631	1385	1348	1427	1547	1498	1523
10	沖積層	1870	1516	1443	1588	1584	1494	1539

第8表および第9表において化学分析による全マンガン濃度の誤差は夫々 CV 16%, 24% であって、再現性に乏しいことがわかる。特に花こう岩を母体とする土壤において誤差が大きいのは試料の不均一性によるものであろう。一方蛍光X線分析における F.C./S.C. の誤差も亜鉛、鉄に比べて大きい。しかし化学分析値との対比においては化学分析値に対して CV 8.0% と非常に良い結果がえられている。このことは蛍光X線分析法によって全マンガン濃度の定量の可能なことを示すものであろう。

そこで全国各地の柑橘園の異常落葉を示す園土と正常な園土の全マンガン濃度を測定しそのうちから異常落葉園と正常園が同一母材の土壤で同じ地区にあるものを取り上げてみると第10表のような結果をえた。すなわ

第10表 異常落葉柑橘園土および正常柑橘園土中の全マンガン濃度(ppm)

土壤採取地点	母材	異常落葉園		正常園	
		表層	下層	表層	下層
広島県倉橋町海越	花コウ 岩	942	492	982	439
大分県豊後高田市 芝場	安山岩	2052	2114	1912	2042
佐賀県大和町	古生層	1579	2097	1330	1876
香川県府中町	サスキ 安山岩	2293	2193	2134	2412
熊本県飽託郡河内 芳野村	安山岩	590	1671	1316	1418
和歌山県有田市糸 賀町	古生層	1069	—	1913	—
〃 箕島町山地	〃	640	—	1069	—
山口県大島郡東和 町西方	花コウ 岩	936	528	398	422
静岡県三ヶ日町下 尾奈	古生層	1257	921	578	535

ち異常落葉園と正常園において全マンガン濃度が変わらない場合（この場合が最も多い）、異常落葉園の方が異常に少ない場合、逆に異常に多い場合の3つの型があることを知った。最後の場合には異常落葉の原因をマンガン過剰に求めるならば土壤中の全マンガン濃度の差が、異常落葉の原因となっていることを示している。しかし残りの2つの場合には土壤中マンガン濃度の柑橘への可給度に影響する種々の因子例えば土壤酸性、酸化還元状態、土壤の乾湿などが異常落葉の原因として考えられよう。

謝辞 本研究の一部は本学学生藤山文次君によって行なわれたもので、厚く感謝する。

文 献

- 1) 服部・青木・森田(1966): 京府大学報・農18: 107.
- 2) Dixon, J. B. & J. I. Wear (1964): Soil Sci. Soc.

Amer. Proc. 28: 744.

3) Chapman, H. D. & R. F. Pratt(1961): Methods

of Analysis for Soil, Plant and Waters, p.58,  
Cali. Univ. Div. Agr. Sci.

#### Summary

The methods of quantitative determinations of zinc and iron contents in citrus leaves and manganese contents in soils by X-ray fluorescent analysis were examined and the following results were obtained.

In the case of determination of zinc, the zinc contents in the citrus leaves could be estimated by both the internal standard and standard curve methods in X-ray fluorescent analysis to establish the relationship between the appearance of symptom of zinc deficiency and the contents of zinc in leaves, though the data determined by chemical method did not show good agreement with the

ones estimated by X-ray fluorescent analysis.

For the determination of iron contents in leaves, the X-ray fluorescent analysis can not adapt, because the variance was large in the repetition of determination and in the comparison with the data estimated by chemical method.

The coefficient of variance of manganese contents in soils determined by X-ray fluorescent analysis to the data estimated by chemical method was about 8 per cent and considerably low. From this result, the manganese contents in soils may be determined by X-ray fluorescent analysis.