

## 土壌・地下水中におけるリン酸塩の輸送形態 Transport form of phosphate in soil and groundwater

○野崎真司\*・安元純\*・安元剛\*\*・飯島真理子\*\*・新城竜一\*

Masashi Nozaki, Jun Yasumoto, Ko Yasumoto, Mariko Iijima, Ryuichi Shinjo

### 1. はじめに

水環境中でのリンは様々な形態・サイズで存在しており、それらの輸送形態には未解明な部分が多い。土壌においては多くのリン識別のための連続抽出法が提唱されているが、いずれも個別のリン分子の識別をすることはできない(Wang et al.,2013)。近年、土壌生物学や土壌肥料学の分野で土壌中のリンの形態を識別する手法として<sup>31</sup>P核磁気共鳴分光法(<sup>31</sup>P-NMR)を用いた分析が行われている(Ohno. et al.,2011)。この手法は、連続抽出法では難しかった、リン酸塩の形態判別が可能であり、水環境中におけるリン酸塩の動態解析にも有用であると考えられる。

本研究では、沖縄本島南部地域の地下ダム流域において、従来、リン分析に用いられてきたモリブデンブルー法に加え、<sup>31</sup>P-NMRや誘導結合プラズマ発光分光法(ICP-AES)などを用いて、土壌および地下水中のリン酸塩の輸送形態の把握を試みた。

### 2. 研究方法

沖縄本島南部地域の地下ダム流域において、2016年11月7日～11日に湧水及び地下水を計17地点で採水した。くわえて、各採水地点付近の圃場から土壌を16試料、肥料を1試料、堆肥を2試料、直前に液肥を散布された土壌を1試料採取した。

水質測定項目は、pHやEC等の現地測定項目に加え、室内分析として主要成分(Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)、リン濃度、全リン(T-P)、浮遊懸濁物質(SS)、リン酸塩の形態分析を行った。分析には、陰イオンはイオンクロマトグラフ法(ICS-1600)、陽イオンはICP-AESを用いた。

リン濃度の分析にはモリブデンブルーによる吸光光度法およびICP-AESを用い、それぞれの方法で分析したリンを比色法リン(Col-P)、ICPリン(ICP-P)とした。なお、リン濃度の分析に用いた試料は分析前に0.45 μmフィルターでろ過を行った。またT-Pはペルオキシ二硫酸カリウム分解法による分解の後、吸光光度法で分析を行った。

土壌および地下水中のリン酸塩の形態分析は<sup>31</sup>P-NMRを用いた。分析前の処理手順として、土壌はサンプル3gを65℃で一晩乾燥し、250mM NaOHと50mM EDTA混合溶液を10mL添加し、4時間振とうした。振とう後10分間遠心分離を行い、その上清を検液とした。地下水はサンプル1000mlをエバポレータで蒸発乾固させた後、250mM NaOHと50mM EDTA混合溶液を20ml添加し、4時間抽出を行った。各サンプルを入れたNMRチューブには、外部標準として、パストゥールピペットの先端部分に10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>重水(D<sub>2</sub>O)溶液を封入して作成したガラス管を入れて測定した。

---

\*琉球大学 University of the Ryukyus, \*\*北里大学海洋生命科学部 Kitasato University School of Marine Biosciences キーワード：地下水, リン酸塩, NMR

### 3. 結果および考察

各分析法によるリン濃度を図 1 に示した。これより、T-P、ICP-P、Col-P の順で濃度が高く、同じ 0.45 μm フィルターでろ過を行い分析した Col-P と ICP-P 間に、濃度差が大きい地点があることが確認された。このことより、ICP-AES ではオルトリン酸以外の形態のリンも分析していると考え、0.45 μm フィルターでろ過したサンプルにペルオキシ二硫酸カリウム分解法を行い、モリブデンプルー法で分析したリンを酸分解リンとした。酸分解リンと ICP-P との間には相関係数 0.92 の高い正の相関が確認され、調査地域においてオルトリン酸以外の溶存無機リン(DIP)や溶存有機リン(DOP)の存在が示唆される。

また粒子状リンと懸濁性浮遊物質との関係を調べるため、T-P から ICP-P の値を差し引いた値を粒子状リンとして SS との相関関係を調べたところ、相関係数 0.80 の高い正の相関が確認された。

リンの形態分析の結果として土壌における分析結果を図 2 に示す。これより、最も生物利用性が高いといわれているオルトリン酸のほかに、重合態リン酸であるピロリン酸や、有機態リンであるリン酸エステルが確認された。これらはデオキシリボ核酸(DNA)やアデノシン 3 リン酸(ATP)の部分構造であることが知られており、生物由来のリン酸塩である可能性が示された。

### 4. 今後の方針

今回、地下水中の <sup>31</sup>P-NMR 分析はまだ実施できていないが、現在、リン酸塩の濃縮方法を検討している。また、形態分類において定性的な把握しかできていないため、定量方法を検討し、リン酸塩の形態別の輸送形態の把握を行っていきたい。

### 5. 参考文献

Wang, C., Zhang, Y., Li, H. et al. 2013 Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment. *Limnology*, Volume 14, Issue 2, pp 147–157

Ohne, T., Hiradate, S., and Zhongqi, H., 2011 Phosphorus Solubility of Agricultural Soils: A Surface Charge and Phosphorus-31 NMR Speciation Study. *SoilSci.Sbc.AmJ*, 75, 1704-1711.

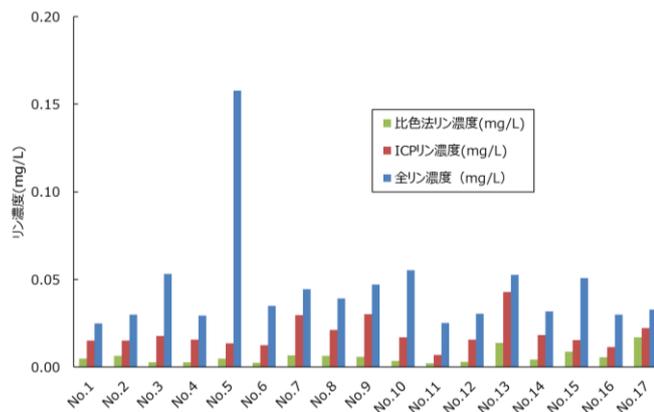


図 1 各分析法による地下水中のリン濃度

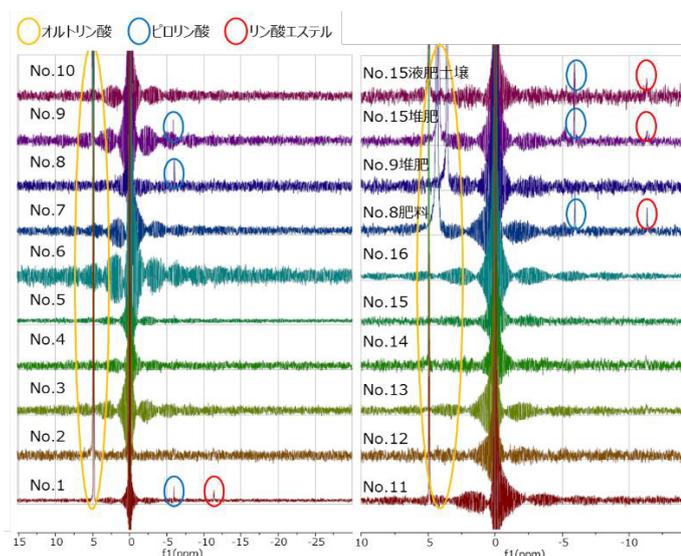


図 2 NMR による土壌の分析結果