

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K07649

研究課題名(和文)核磁気共鳴スペクトルを駆使した土壌リンの化学構造の解明

研究課題名(英文)Elucidation of chemical structure of soil phosphorus by using nuclear magnetic resonance spectra

研究代表者

平舘 俊太郎 (Hiradate, Syuntaro)

九州大学・農学研究院・教授

研究者番号：60354099

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：土壌に施用されたリン(P)は、時間の経過とともに化学的に安定な化合物に変換され、これにともなって植物による利用効率も低下していく。本研究では、固体試料中のPの化学構造情報を抽出過程を経ずに直接得ることができる固体核磁気共鳴スペクトルを測定することによって、土壌中のPを分析する手法を開発した。また、開発した手法を用いて、火山灰土壌や土壌鉱物と反応したPがリン酸アルミニウム化合物に変換される様子を観察するとともに、その反応速度、反応特性、および水分依存性などを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Pは限られた天然資源であるにもかかわらず、農地への過剰施用は現在も続いており、環境の富栄養化を起すなど問題となっている。Pを効果的に活用するためには、環境中でPを適正に循環させる必要があるが、Pは土壌中に貯留される傾向が強く、また土壌中におけるPの存在形態やその安定化機構は不明な点が多く、これらのことが問題解決の大きな障壁となっている。本研究により、土壌中におけるPの化学形態についてより確かな情報を得る道筋が開かれ、また土壌中におけるPの反応特性についても新たな情報が得られ、これらの問題解決に向けて前進したと考えられる。

研究成果の概要(英文)：When phosphorus (P) is applied into soils, it is stabilized and transformed into more stable form with time, resulting in decrease in its availability for plants. In the present study, a non-destructive and direct analytical method of the soil P was developed to obtain the chemical structural information of the P present as a solid phase by measuring solid-state nuclear magnetic resonance spectra without applying extraction procedures. In addition, the developed method was applied to clarify the transformation processes of P in volcanic ash soils and in solid mixtures of P and soil minerals which resulted in P-Al compounds, and kinetic reactions, reaction characteristics, and the reaction dependency on water contents were clarified.

研究分野：土壌化学

キーワード：非破壊分析 表面吸着 沈殿 火山灰土壌 アロフェン リン酸アルミニウム 家畜堆肥

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

- (1) わが国では、とくに火山灰土壤中においてリン(P)の溶解性が低く、農地における植物生育の制限因子となっている。このため、農地では毎年P施肥が行われるが、植物による施肥Pの利用率は約20%と低く、残りの約80%は土壤中に残留する。土壤中に残留するPは、毎年累積的に増加しており、周辺環境の富栄養化をもたらすとともに、生態系の変化を引き起こしている。
- (2) 施肥によって土壤中へと投入されたPは、土壤と接触直後から徐々にその化学構造を変化させ、これに伴って水に対する溶解性は低下し、同時に植物に対する可給性も低下する。しかし、土壤中におけるPの化学構造変化の詳細は未解明である。
- (3) 現状では、特定の試薬に対する溶解性から間接的に土壤Pの化学構造を推定する手法が一般的であるが、より確かな情報を得るためには、直接土壤Pを解析する手法が必要である。

### 2. 研究の目的

固体状態の試料からPの化学構造情報が得られる固体<sup>31</sup>P核磁気共鳴(NMR)分光法を利用し、土壤Pの化学構造を解明する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 標準<sup>31</sup>P-NMRスペクトルの収集と解析:

土壤Pとして想定される標準P化合物を入手し、固体<sup>31</sup>P-NMRスペクトルを測定するとともに、そのシグナルの帰属を行い、スペクトル解釈のための基礎情報を充実させる。

#### (2) 土壤Pの化学構造および化学構造変化プロセスの解明:

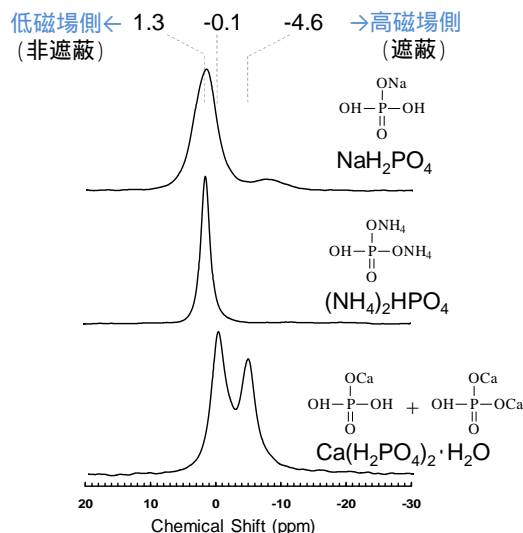
実際の土壤を対象に、固体<sup>31</sup>P-NMRスペクトルを測定し、これを解析することによって、土壤Pの化学構造を明らかにする。また、土壤や土壤鉱物とP肥料を反応させ、反応生成物の固体<sup>31</sup>P-NMRスペクトルを経時的に測定することによって、土壤中におけるPの動態を解明する。

### 4. 研究成果

#### (1) 標準<sup>31</sup>P-NMRスペクトルの収集と解析:

土壤に施用される標準的な無機P化合物として、リン酸アンモニウム、リン酸カルシウム、リン酸カリウム、過リン酸石灰、ようりん(熔成りん肥)を、有機P化合物としてグアノ肥料、豚糞堆肥、牛糞堆肥、および植物系バイオマス資材を収集し、固体<sup>31</sup>P-NMRスペクトルを測定した。また、これらのP化合物からアルカリ溶液によって抽出したPの液体<sup>31</sup>P-NMRスペクトル、および抽出残差の固体<sup>31</sup>P-NMRスペクトルを測定することによって、<sup>31</sup>P-NMRスペクトルの帰属を確かめた。ことにより、これら基礎データを参照することによって固体中のPの化学構造を解析する手法を確立した。また、これらのP化合物はいずれもケミカルシフト値が10~-10ppmの間にピークを示す4配位構造を持っていること、これらのケミカルシフト値は概ねP化合物の水溶解度と関係が深く、高ケミカルシフト値(低磁場での共鳴)を示す化合物ほど水溶解度が高い傾向が認められた(図1)。

ただし、ようりんは4ppm付近にピークを示すにもかかわらず水溶解度が低いため、固体中では他のP化合物とは異なる形態で存在していると考えられた。



(解離状態) イオン結合 水素結合 配位結合  
弱い結合(植物は吸収しやすい) 強い結合(植物は吸収しにくい)

図1 標準化合物の固体<sup>31</sup>P-NMRスペクトル  
基準物質は85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液(0ppm、外部標準)  
解離状態のリン酸イオン(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)は6.2ppmにシグナルが見れる

#### (2) 土壤Pの化学構造および化学構造変換プロセスの解明:

##### 2-1. 土壤Pの化学構造

施肥履歴が明確な農耕地土壤を選定し、固体<sup>31</sup>P-NMRスペクトルを測定した。その結果、土壤中のPは、多くの場合、肥料や資材に含まれるP同様、いずれもケミカルシフト値が10~-10ppmの間にピークを示す4配位構造を持っていること、ケミカルシフト値10~0ppmに観測されるのは有機P化合物あるいはオルトリン酸のCa塩など水溶解度の高い化合物であること、0~-10ppmに観測されるのはオルトリン酸のAl塩など水溶解度の低い化合物であること、施肥されたPは土壤中ではより低いケミカルシフト値(より高磁場)で観測されることなどが明らかになった。

これらの低いケミカルシフト値は、P-AI 化合物のケミカルシフト値と近いことから、施肥された P は土壤中の AI によって安定化され、水溶解度の低い P 化合物に変換されたと考えられた。

## 2-2. 土壌に添加された過リン酸石灰の動態

土壌における P の化学構造変換速度におよぼす土壌水分含量の影響を調べたところ、凍結乾燥状態（含水比 5%）の土壌中では P の化学構造は変化しないことが明らかになった。また、含水比 53%のアロフェン質火山灰土壌に微粉碎した過リン酸石灰を施用した場合、反応開始 3 時間後には半分以上の過リン酸石灰由来 P がより安定な化合物に変換されること、反応開始 15 日後には大部分の過リン酸石灰由来 P がより安定な AI 化合物に変換されることことが明らかになった（図 2）。また、土壌の含水比を 40%および 26%に低下させると、土壌中における P の安定化速度は遅くなることが明らかになった。なお、ようりんは、含水比 53%の火山灰土壌中でも反応しにくく、土壌中では AI 化合物に変換されにくいことが明らかになった。

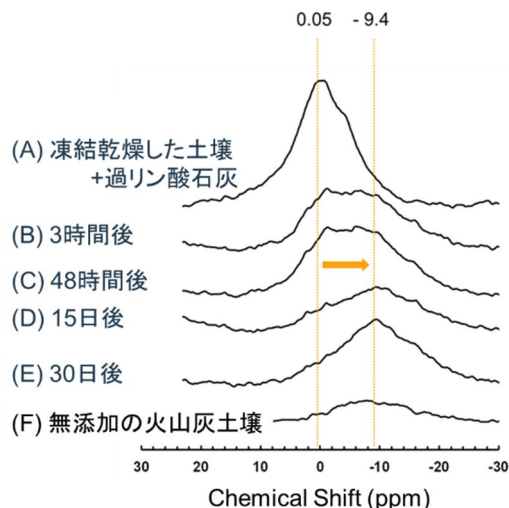


図2 火山灰土壌と微粉碎した過リン酸石灰の混合物(A~E)の固体<sup>31</sup>P-NMRスペクトル  
基準物質は85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液 (0 ppm)

## 2-3. 米ぬかおよび米ぬか発酵飼料中の P 化合物の化学構造およびこれらの土壌中における動態

植物系バイオマス資材である米ぬかは、含有されている P の化学形態は大部分がフィチン酸（イノシトール 6 リン酸）であること、米ぬかを数週間程度発酵させて作成する米ぬか発酵飼料では、その発酵過程においてフィチン酸が分解され大部分がオルトリン酸になることが明らかになった。また、米ぬかおよび米ぬか発酵飼料を火山灰土壌に添加した場合、含有される P はいずれも数日で AI 化合物に変換されることが明らかになった。

## 2-4. 家畜堆肥に含まれる P の土壌中における動態

家畜堆肥は P を多量に含み、肥効率も高いことから、P 肥料資材として期待されている。数種の家畜堆肥について固体 <sup>31</sup>P-NMR スペクトルを測定したところ、7ppm から -7ppm の間にいくつかのシグナルが観測され、最も主要なシグナルは 3ppm 付近に観測された。このシグナルは、水溶解度の高いオルトリン酸塩に由来すると考えられた。これらの家畜堆肥を火山灰土壌と混合し、一定水分条件下、25 °C にて 3 日間 ~ 3 か月間インキュベートしたところ、2ppm から -6ppm の間にシグナルが観測され、最も大きなシグナルは 3 か月経過後でも 2ppm 付近のシグナルであった。このことから、家畜堆肥中の P は土壌中では AI 化合物に変換されにくいと考えられた。すなわち、家畜堆肥中の P は土壌中で安定化されにくく、このことが家畜堆肥中の P の肥効が高い原因であると推察された。

## 2-5. 火山灰土壌に見られるアルミノケイ酸塩鉱物・アロフェンとオルトリン酸の反応生成物

アロフェンは主として火山灰土壌に見られる低結晶性アルミノケイ酸塩鉱物であるが、オルトリン酸との反応性が高いため、植物の P 吸収を制限している。しかし、オルトリン酸はアロフェンに対して表面吸着しているのか、あるいはオルトリン酸がアロフェンを溶解し P-AI 化合物として沈殿を生成しているのか、依然として不明である。そこで、アロフェンとオルトリン酸との反応生成物の固体 <sup>31</sup>P-NMR スペクトルを測定することにより P の化学構造を解析した。

天然に産するアロフェンを精製し、オルトリン酸を加えて一定時間液相中で反応させ、反応生成物の固体 <sup>31</sup>P NMR スペクトルを測定した。また、比較のため、AlCl<sub>3</sub>水溶液にオルトリン酸を加え、その反応生成物も同様に解析した。

その結果、AlCl<sub>3</sub>水溶液とオルトリン酸の反応生成物の固体 <sup>31</sup>P NMR スペクトルは、高 P/AI 比で得られた生成物（オルトリン酸に結合する AI が少ない状態：表面吸着状態の化学形態を想定）では -8 ppm 付近にシグナルを示したのに対して、低 P/AI 比で得られた生成物（オルトリン酸に多くの AI が結合する状態：沈殿状態の化学形態を想定）では -15 ppm 付近にシグナルを示した。一方、アロフェンとリン酸の反応生成物では、リン酸初濃度が 0.01 ~ 0.1mM 程度の低濃度の場合には -8 ppm 付近に、リン酸初濃度が 1 ~ 4mM 程度の高濃度の場合には -13 ~ -15ppm にシグナルを示した。このことから、アロフェンとオルトリン酸の反応生成物は、オルトリン酸濃度が 0.1 mM 以下と低い場合にはオルトリン酸はアロフェンの表面に吸着しており、一方オルトリン酸濃度が 1 ~ 4mM 程度と高い場合にはアロフェンから AI イオンが溶解し、低 P/AI 比のリン酸アルミニウムの沈殿を生成すると考えられた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 和頼朗太・藤井一至・磯部一夫・平館俊太郎・伊田奈緒美・西村 拓・常田岳志・光延 聖・妹尾啓史	4. 巻 87
2. 論文標題 土壌の物質循環機能を多角的にみる - 最先端手法が切り拓く新たな姿	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 日本土壌肥科学雑誌	6. 最初と最後の頁 283-288
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 平館俊太郎	4. 巻 13
2. 論文標題 土壌中における炭化物の存在とその機能	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 木質炭化学会誌	6. 最初と最後の頁 3-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大島正稔・山口紀子・平館俊太郎
2. 発表標題 31P-NMRを利用した家畜堆肥中リンの土壌中における動態解析
3. 学会等名 日本土壌肥科学会講演要旨集
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平館俊太郎・大島正稔・伊田奈緒美・西村 拓
2. 発表標題 固体31P-NMRによる施肥リン酸の動態解析
3. 学会等名 日本土壌肥科学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大島正稔・人見・中西・平舘俊太郎
2. 発表標題 31P-NMRによる米ぬか及び米ぬか発酵肥料の土壌中における動態解析
3. 学会等名 日本土壌肥料学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 境 圭一郎・森 裕樹・平舘俊太郎
2. 発表標題 小笠原諸島の下層土が保持する交換性陽イオンの化学組成とその変動要因
3. 学会等名 日本ペドロロジー学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浅岡宏行・森 裕樹・平舘俊太郎
2. 発表標題 人工改良草地としての利用が土壌特性および植物栄養元素の深度分布に及ぼす影響： - 九州大学高原農場(大分県久住町)の非アロフェン質黒ボク土における事例
3. 学会等名 日本ペドロロジー学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田伸城, 森 裕樹, 平舘俊太郎
2. 発表標題 小笠原諸島・媒島の土壌中に存在する粘土の鉱物学的特性
3. 学会等名 日本ペドロロジー学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平舘 俊太郎
2. 発表標題 土壌への炭化物施用が農業生産および環境にもたらす効果
3. 学会等名 第14回木質炭化学会大会（招待講演）
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 大島正稔・中西陽子・人見良実・平舘俊太郎
2. 発表標題 米ぬか発酵肥料作製過程におけるリンの化学形態変化：31P-NMRによる解析
3. 学会等名 2016年度日本土壌肥料学会関東支部栃木大会
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 大竹久夫（分担執筆）	4. 発行年 2017年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 360
3. 書名 リンの事典	

〔産業財産権〕

〔その他〕

九州大学農学部 土壌学研究室 研究内容 土壌中におけるリンの化学形態の解析 <a href="http://www2.bpes.kyushu-u.ac.jp/~www-dojo/research.html#res_phosphorus">http://www2.bpes.kyushu-u.ac.jp/~www-dojo/research.html#res_phosphorus</a>
--

## 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	山口 紀子  (Yamaguchi Noriko)  (80345090)	国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構・農業環 境変動研究センター・ユニット長     (82111)	