

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：17701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25660280

研究課題名(和文) 我が国の農耕地土壌におけるフッ素蓄積の実態

研究課題名(英文) Fluorine concentration in cultivated soil in Japan

研究代表者

赤木 功 (AKAGI, Isao)

鹿児島大学・農水産獣医学域農学系・助教

研究者番号：40500004

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：生産者圃場から採取した農耕地土壌に含まれるフッ素の濃度を明らかにし、その土壌蓄積の可能性について検証した。農耕地土壌中の全フッ素濃度は、135～363 mg/kg(普通畑：黒ボク土)、43.4～300 mg/kg(普通畑：赤黄色土)、125～293 mg/kg(水田)および163～471 mg/kg(施設)の範囲にあった。農耕地土壌の約72%が非耕地よりも高いフッ素濃度を示し、農耕地土壌においてフッ素の蓄積が生じていることが示唆された。また、土壌中の全フッ素濃度と全リン酸濃度との間には有意な正の相関が認められることから、リン酸質肥料がこれらの負荷源となっている可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：We analyzed the fluorine concentration in cultivated soils sampled farms, and investigated the possibility of fluorine accumulation in these soils. The total fluorine concentration in cultivated soils ranged from 135-363 mg/kg (upland field, Andosol), 43.4-300 mg/kg (upland field, Red-yellow soils), 125-293 mg/kg (paddy field) and 163-471 mg/kg (greenhouse field), respectively. About 72% of all the cultivated soils had a higher total fluorine concentration than the neighboring non-cultivated soils. A positive correlation was observed between the total fluorine and total phosphate concentrations in these soils, which indicates that the fluorine in cultivated soils is derived from phosphate fertilizers.

研究分野：土壌肥科学，環境農学

キーワード：フッ素 土壌蓄積 農耕地土壌

1. 研究開始当初の背景

近年、人間活動に起因する各種化学物質による土壤汚染のリスクが懸念されている。農業生産活動においては、有機物や化学肥料などの施肥によって持ち込まれる肥料成分および副成分の土壤蓄積がその一つに挙げられる。

作物生産において重要な化学肥料の一つであるリン酸質肥料は、不純物として原材料のリン鉱石に由来するフッ素を $10\sim 20\text{ g kg}^{-1}$ 程度含有していることが知られており、リン酸質肥料が農耕地土壤への大きなフッ素負荷源であることは以前より指摘されてきた

(Robinson and Edgington 1996)。わが国は単位面積当たりのリン酸質肥料消費量が世界最高水準にあり、過剰施肥ないし継続的な施肥による肥料成分の土壤蓄積が進んでいることなどから考えると、わが国の農耕地土壤においてリン酸質肥料に由来するフッ素の土壤蓄積が進行しつつある可能性があるかと予想される。これまで研究代表者らは、南九州地域の野菜畑土壤において、水溶性フッ素濃度が高い圃場がいくつか存在することを見いだしており、その原因としてリン酸質肥料が関与しているのではないかと推測している。しかしながら、これまで日本国内の農耕地土壤のフッ素濃度について調査した事例は少なく、その情報は断片的であり、農業生産活動による土壤へのフッ素蓄積の実態は明らかになっていない。

フッ素は人の健康や生態系に悪影響を及ぼす可能性のある有害元素の一つとみなされており、土壤汚染対策法では第2種特定有害物質として規定されている。フッ素は土壤に特異的に吸着されること (Bower and Hatcher 1967)、また、一部の植物種を除いて、植物体中のフッ素濃度は極めて低いことなどから (Kabata-Pendias 2011)、フッ素の土壤蓄積が農産物を介して直ちに人の健康に悪影響を及ぼす可能性はないものと想定されるが、作物生産の基盤である農耕地土壤の持続的利用を考える上で、農業生産活動に起因するフッ素の蓄積実態を把握することは極めて重要であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、わが国の農耕地土壤におけるフッ素蓄積の実態を明らかにすることを目的として行った。ここでは、土壤型あるいは土壤利用形態が異なる農耕地土壤のフッ素濃度を分析するとともに、それらに隣接した非耕地土壤のフッ素濃度を分析し、両者を比較することでフッ素の蓄積実態について評価した。

また、土壤中のリン酸濃度を分析し、その濃度とフッ素濃度との関連性を検証することで、リン酸質肥料施用が農耕地土壤のフッ素蓄積に及ぼす影響について考察を試みた。

3. 研究の方法

(1) 土壤試料の採取

供試土壤として、土壤型および土壤利用形態の異なる農耕地土壤およびそれに近接する非耕地土壤をそれぞれ採取した。普通畑土壤は鹿児島県南薩地域 (土壤型: 黒ボク土) および北薩地域 (土壤型: 赤黄色土) より採取した。水田土壤は鹿児島県伊佐地域 (土壤型: 灰色低地土) より採取した。施設土壤は南九州 10 地域 (土壤型: 砂丘未熟土, 灰色低地土および黒ボク土) より採取した。土壤は地表より約 15 cm の深さまでを採取し、ポリエチレン袋に詰めて運搬した。採取した土壤は風乾させ、2 mm のふるいを通したものを分析試料とした。

(2) 分析方法

土壤中のフッ素濃度として、全フッ素濃度と水溶性フッ素濃度をそれぞれ分析した。全フッ素濃度は底質調査方法 (環境省 2012) に示されているランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法に準じた。すなわち、土壤試料を硫酸酸性下で水蒸気蒸留 (温度: $145\pm 5^{\circ}\text{C}$, 速度: $3\sim 5\text{ mL min}^{-1}$, 留出液量: 200 mL) することで土壤からフッ素を抽出し、その抽出液にアルフッソソ試薬を用いて調製した発色溶液を一定量添加することで発色させ、その吸光度からフッ素濃度を定量した。水溶性フッ素は山田ら (1982) が用いた方法に準じて抽出した。すなわち、土壤に対して 50 倍量の蒸留水を添加し、室温で 2 時間往復振とうすることで土壤からフッ素を抽出した。抽出された水溶性フッ素は、全フッ素と同様に、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法によって定量した。

土壤中のリン酸濃度 (全リン酸濃度) は、硝酸-過塩素酸分解によって抽出されたリン酸をバナドモリブデン酸による吸光光度法によって定量した。

4. 研究成果

(1) 普通畑土壤 (土壤型: 黒ボク土)

① 土壤中フッ素濃度

全フッ素濃度は、非耕地土壤が $160\sim 207\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 200 mg kg^{-1})、普通畑土壤が $135\sim 363\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 219 mg kg^{-1}) であった。調査した 23 地点の普通畑圃場の中で全フッ素濃度が非耕地の最大値よりも高かった圃場は 13 地点であった。普通畑土壤と非耕地土壤の濃度の差から算出した全フッ素の蓄積量は、土壤 1 kg あたり $6\sim 156\text{ mg}$ と見積もられた。一方、水溶性フッ素濃度は、非耕地土壤が $0.42\sim 2.85\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 1.32 mg kg^{-1})、普通畑土壤が $4.35\sim 22.6\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 10.7 mg kg^{-1}) であった。23 地点の普通畑圃場の中で水溶性フッ素濃度が非耕地の最大値よりも高かった圃場は 16 地点であった。以上のように、調査地域の普通畑は、半数以上の圃場で土壤中フッ素濃度 (全フッ素および水溶性フッ素濃度) が高まっていることが確認された。

② 土壌中の全リン酸濃度との関連性

土壌中の全リン酸濃度は、非耕地土壌が $1.64\sim 2.61\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 2.23 mg kg^{-1}) であったのに対し、普通畑土壌は $3.60\sim 6.09\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 5.09 mg kg^{-1}) と 2 倍以上の高い値を示し、リンの蓄積が進んでいることが明らかとなった。現地における施肥実態から考えると、普通畑土壌に蓄積しているリンの大部分は施用されたリン酸質肥料に由来するものと推測される。土壌中の全リン酸濃度と全フッ素濃度について相関分析 (スピアマンの順位相関) を行った結果、両者の間には有意な正の相関 ($r_s=0.502$, $p<0.001$) が認められた (図 1)。このことは、施設土壌のリン酸濃度に大きく寄与していると考えられるリン酸質肥料が施設土壌におけるフッ素蓄積に関与していることを示唆しているものと考えられた。

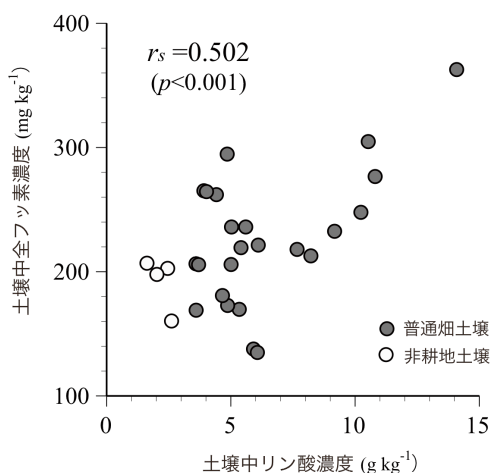


図 1. 普通畑土壌 (黒ボク土) における土壌中リン酸濃度と全フッ素濃度との関係

(2) 普通畑土壌 (土壌型: 赤黄色土)

① 土壌中フッ素濃度

全フッ素濃度は、非耕地土壌が $40.1\sim 92.0\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 52.1 mg kg^{-1})、普通畑土壌が $43.4\sim 300\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 140 mg kg^{-1}) の範囲にあった。調査した 15 地点の普通畑圃場の中で濃度が非耕地の最大値よりも高かった圃場は 10 地点であった。普通畑土壌と非耕地土壌の濃度の差から算出した全フッ素の蓄積量は、土壌 1 kg あたり $23.7\sim 208\text{ mg}$ と見積もられた。一方、水溶性フッ素濃度は、非耕地土壌が $0.19\sim 2.35\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 1.13 mg kg^{-1})、普通畑土壌が n. d. (定量下限) $\sim 11.3\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 3.04 mg kg^{-1}) であった。普通畑 15 圃場の中で水溶性フッ素濃度が非耕地の最大値よりも高かった圃場は 9 圃場であった。以上のように、赤黄色土からなる本調査地域の普通畑は、半数以上の圃場で土壌中フッ素濃度 (全フッ素および水溶性フッ素濃度) が高まっていることが確認された。

② 土壌中の全リン酸濃度との関連性

土壌中の全リン酸濃度は、非耕地土壌が $0.51\sim 1.73\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 0.77 mg kg^{-1}) であったのに対し、普通畑土壌は $2.07\sim 11.5\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 6.27 mg kg^{-1}) と極めて高い値を示し、リンの蓄積が進んでいることが示唆された。土壌中の全リン酸濃度と全フッ素濃度について相関分析 (スピアマンの順位相関) を行った結果、両者の間には有意な正の相関 ($r_s=0.678$, $p<0.001$) が認められた (図 2)。このことは、施設土壌のリン酸濃度に大きく寄与していると考えられるリン酸質肥料が施設土壌におけるフッ素蓄積に関与していることを示唆しているものと考えられた。

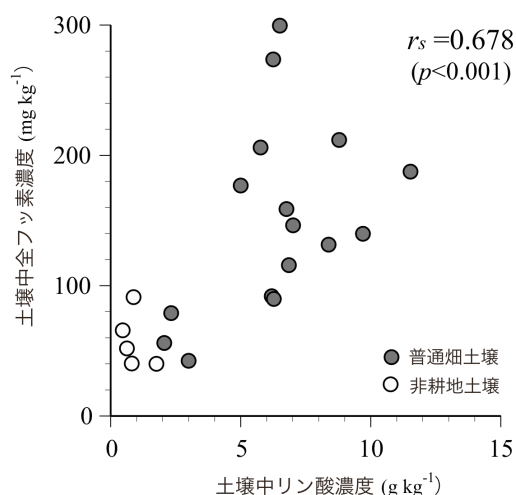


図 2. 普通畑土壌 (赤黄色土) における土壌中リン酸濃度と全フッ素濃度との関係

(3) 水田土壌

① 土壌中フッ素濃度

全フッ素濃度は、非耕地土壌が $90.3\sim 143\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 130 mg kg^{-1})、水田土壌が $125\sim 293\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 195 mg kg^{-1}) であった。調査した 13 地点の水田圃場の中で全フッ素濃度が非耕地の最大値よりも高かった圃場は 10 地点であった。水田土壌と非耕地土壌の濃度の差から算出した全フッ素の蓄積量は、土壌 1 kg あたり $22.1\sim 150\text{ mg}$ と見積もられた。一方、水溶性フッ素濃度は、非耕地土壌が $2.09\sim 3.96\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 2.50 mg kg^{-1})、水田土壌が $3.28\sim 11.5\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 6.58 mg kg^{-1}) であった。13 地点の水田圃場の中で水溶性フッ素濃度が非耕地の最大値よりも高かった圃場は 12 地点であった。以上のように、灰色低地土からなる調査地域の水田は、半数以上の圃場で土壌中フッ素濃度 (全フッ素および水溶性フッ素濃度) が高まっていることが確認された。

② 土壌中の全リン酸濃度との関連性

土壌中の全リン酸濃度は、非耕地土壌が $0.57\sim 1.37\text{ mg kg}^{-1}$ (中央値: 1.00 mg kg^{-1}) であったのに対し、普通畑土壌は $2.24\sim 7.39$

mg kg⁻¹ (中央値: 4.81 mg kg⁻¹) と非常に高い値を示し、リンの蓄積が進んでいることが示唆された。土壤中の全リン酸濃度と全フッ素濃度について相関分析(スピアマンの順位相関)を行った結果、両者の間には有意な正の相関($r_s=0.827$, $p<0.001$)が認められた(図3)。このことは、施設土壌のリン酸濃度に大きく寄与していると考えられるリン酸質肥料が施設土壌におけるフッ素蓄積に関与していることを示唆しているものと考えられた。

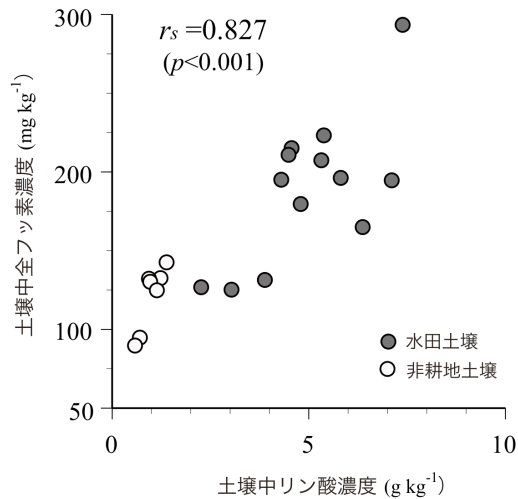


図3. 水田土壌における土壌中リン酸濃度と全フッ素濃度との関係

(4) 施設土壌

① 土壌中フッ素濃度

10 地域から採取した施設土壌および非耕地土壌は、砂丘未熟土(3 地域)、灰色低地土(3 地域)および黒ボク土(4 地域)の3つの土壌型に分類されるものであった。

非耕地土壌の全フッ素濃度は 53~248 mg kg⁻¹ (中央値: 169 mg kg⁻¹) の範囲にあった。土壌型の違いによって含有率に差が認められ、砂丘未熟土では 53~72 mg kg⁻¹ (中央値: 72 mg kg⁻¹)、灰色低地土では 168~247 mg/kg (中央値: 207 mg kg⁻¹)、黒ボク土では 122~248 mg/kg (中央値: 191 mg kg⁻¹) であった。一方、施設土壌の全フッ素濃度は 163~471 mg kg⁻¹ (中央値: 258 mg kg⁻¹) の範囲にあった。非耕地の場合と異なり、土壌型による含有率の違いは明瞭ではなく、砂丘未熟土では 170~321 mg kg⁻¹ (中央値: 228 mg kg⁻¹)、灰色低地土では 163~435 mg/kg (中央値: 250 mg kg⁻¹)、黒ボク土では 217~471 mg kg⁻¹ (中央値: 288 mg kg⁻¹) であった。調査した 23 地点の施設圃場の中で同一地域内の非耕地よりも濃度が高かった圃場は 20 地点であった。施設土壌と非耕地土壌の濃度の差から見積もられた全フッ素の蓄積量は、土壌 1 kg あたり 17~249 mg と算出された。

一方、水溶性フッ素濃度は、非耕地土壌が

0.2~4.5 mg kg⁻¹ (中央値: 1.2 mg kg⁻¹)、施設土壌が 1.7~20.3 mg kg⁻¹ (3.8 mg kg⁻¹) であり、全フッ素濃度と同様に、施設土壌が非耕地土壌よりも高い傾向にあった。各圃場毎に見ると、施設土壌は 23 地点中 19 地点において、同一地域内の非耕地土壌の濃度よりも高い値を示した。以上のように、施設土壌においては、土壌型の違いにかかわらず、いずれの地域においても土壌中フッ素濃度(全フッ素および水溶性フッ素濃度)が高まっており、フッ素の土壌蓄積が生じていることが示された。

② 土壌中の全リン酸濃度との関連性

土壌中の全リン酸濃度は、非耕地土壌が 0.16~3.19 g/kg (中央値: 0.98 g/kg) であったのに対し、施設土壌は 5.94~23.6 g/kg (11.9 g/kg) と顕著に高い値を示し、施設土壌においてリンの蓄積が進んでいることが明らかとなった。現地における施肥実態から考えると、これら施設土壌に蓄積しているリンの大部分は施用されたリン酸質肥料に由来するものと考えられる。全リン酸濃度と全フッ素濃度について相関分析(スピアマンの順位相関)を行った結果、両者の間には有意な正の相関($r_s=0.684$, $p<0.001$)が認められた(図4)。このことは、施設土壌のリン酸濃度に大きく寄与していると考えられるリン酸質肥料が施設土壌におけるフッ素蓄積に関与していることを示唆しているものと考えられた。

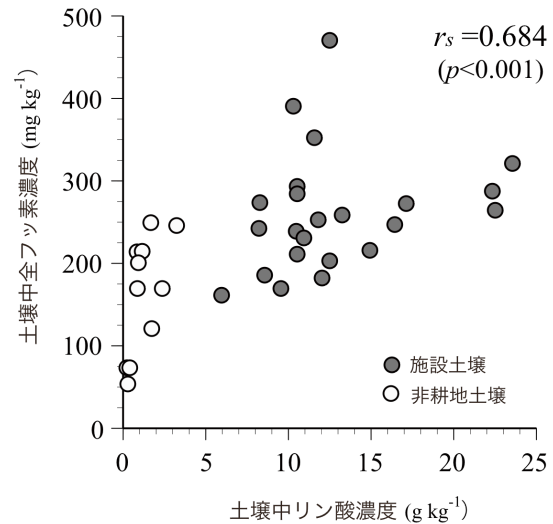


図4. 施設土壌における土壌中リン酸濃度と全フッ素濃度との関係

(5) 総括

以上の調査・研究によって、調査を行った普通畑、水田および施設土壌は、いずれの土壌型についても、その地域内の非耕地土壌よりもフッ素濃度が高い傾向(全調査圃場の72%)にあることが明らかとなった。また、普通畑、水田および施設土壌のいずれの事例においても、土壌中リン酸濃度とフッ素濃度

の間には有意な正の相関が認められることが明らかとなり、農耕地土壌におけるリン酸の大きな供給源であるリン酸質肥料が農耕地土壌へのフッ素蓄積に関与している可能性が示された。調査地域における農耕地土壌のフッ素蓄積量（土壌 1 kg あたり）は、同一地域内における非耕地土壌との濃度差から、普通畑では 6~156 mg（腐植質・多腐植質黒ボク土）および 23.7~208 mg（赤黄色土）、水田では 22.1~150 mg、施設土壌では 17~249 mg 程度であると見積もられた。継続的なリン酸質肥料の施用による土壌へのフッ素の蓄積の可能性については、これまでも指摘されてきたが、我が国で営利栽培が行われている農家圃場において、リン酸質肥料の施用に起因しているフッ素の土壌蓄積が認められた事例は、本研究が初めてであるといえる。

ここで、施設土壌を例にとり、リン酸質肥料のフッ素負荷量と土壌中のフッ素蓄積量との関係について若干の考察を試みる。本研究では、調査圃場における施肥実態の詳細は把握できなかったが、当地域の代表的な施設野菜である促成ピーマンの栽培では、1 作あたり 35 g m⁻² のリン酸の施用が基準とされている。リン酸質肥料として過リン酸石灰（リン酸含有率：約 17.5%）を用いたならば、その施用量は年間 200 g m⁻² 程度となる。過リン酸石灰に含まれるフッ素含有率を 10 g kg⁻¹ とみなすと、年間 1 m² あたり 2.0 g のフッ素が土壌へ負荷されているものと見積もられる。当地域では、施設野菜栽培が広く普及してから 40~50 年経過しており、長期にわたって連作が行われている圃場も少なくない。ここで、10 年間にわたって、毎年継続して基準量のリン酸質肥料が施用されていたとすれば、土壌へ 20 g m⁻² のフッ素が負荷されていたと推定される。一方、本研究で得られた施設土壌のフッ素蓄積量は、上述のとおり、17~249 mg 程度であると見積もられた。これを圃場 1 m² 当たりに換算すると、表層 15 cm に 2.6~37 g 蓄積している計算となる（土壌容積重：1.0 g mL とした場合）。以上に得られたリン酸質肥料のフッ素負荷量と土壌中のフッ素蓄積量を比較すると、両者の値は非常に近い値を示しているといえる。以上の推定の結果からも、リン酸質肥料が農耕地土壌のフッ素負荷源として大きく関与していることが示唆された。

<引用文献>

- ① Robinson, W. O. and Edgington, G. Fluorine in soils, *Soil Science*, Vol. 61, 1946, pp. 341-354.
- ② Bower, C.A. and Hatcher, J.T. Adsorption of fluoride by soils and minerals, *Soil Science*, Vol. 103, 1967, pp. 151-154.
- ③ Kabata-Pendias, A. Elements of group 17. in Kabata-Pendias, A. (ed), *Trace elements in Soils and Plants* 4th ed.,

2011, pp. 385-401.

- ④ 環境省, 底質調査方法, pp. 88-90, 2012.
- ⑤ 山田秀和, 服部共生, 藤田俊幸, 京都府亀岡盆地の耕地土壌におけるフッ素の分布について, *京都府立大学学術報告*, Vol. 34, 1982, 127-134.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① I. AKAGI, Y. SATOH and N. CHISHAKI. Fluorine concentrations in greenhouse soils sampled from farms in southern Kyushu, Japan. *環境化学*, 査読有, 25 巻, 2015, 63-68
DOI: 10.5985/jec.25.63

[学会発表] (計 1 件)

- ① 赤木 功, 佐藤賀俊, 樗木直也, 施設栽培圃場における土壌中フッ素濃度の実態調査, *日本環境化学第 23 回討論会*, 2014 年 5 月 14-16 日, 京都大学(京都府京都市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤木 功 (AKAGI, Isao)

鹿児島大学・農水産獣医学域農学系・助教
研究者番号：40500004