

C-2 酸性汚染物質の環境-生命系に与える影響に関する研究

(2) アルミニウムの環境中動態に関する研究

①アルミニウムの化学形態と土壌・水-植物系影響機構に関する研究

環境中アルミニウムの挙動とスペシエーション

環境庁 国立環境研究所

地球環境研究グループ 酸性雨研究チーム

佐竹研一

群馬大学工学部

角田欣一

東京大学農学部

吉村悦郎

平成8～10年度予算額 24,069千円

[要 旨]

アルミニウムは土壌成分として数%程度含まれているが、酸汚染によって土壌が酸性化すると溶出し生物活動に影響を与える。その影響は無機態のアルミニウムイオンになると大きいと考えられるが、この他、植物の生長に必須のリン酸と結合して植物によるリンの吸収阻害をおこすことも考えられる。アルミニウムの動植物に対する毒性はその化学形態に強く依存していることが数多くの研究により指摘されているため、酸汚染による森林被害等の発生機構を解明するためには、アルミニウムの総量と共にその化学形態を明らかにすることが重要である。そこで、アルミニウムのスペシエーションの方法を開発し、それらの方法を土壌抽出液の分析に応用し、アルミニウムの土壌中での挙動を明らかにすべく、アルミニウム分析用ポストカラム HPLC システムを開発した。この方法を用いると、アルミニウム化学種をその電荷により3種類(AlX^{4-} 、 AlX^{2-} 、 Al^{3+})に分離することができる。またアルミニウム化学種の動植物に対する毒性に強く影響を与えると言われているアルミニウム化学種の「反応活性度」(水和 Al^{3+} になりやすさ)を評価するために、8-キノリノール抽出速度法を検討するとともに、抽出速度法と HPLC 法を組み合わせることによりアルミニウムのさらに詳しいスペシエーションを試みた。一方、こうした方法の問題点として、1) 結合型の Al の定量性に疑問が残る、2) アルミニウムの情報しか得られない、3) 感度が不十分、等の問題もある。そこで、これらの問題の解決を期待して HPLC-ICP-MS 装置の開発を行った。この方法を用いて宇曾利湖 (pH3.6)、猪苗代湖 (pH5.0) および天竜川 (pH7.7) から採取した水に含まれるアルミニウムのキャラクタリゼーションを行った結果、酸性湖における溶存態アルミニウムの水中の化学形態は無機能の Al^{3+} 、有機物と結合している AlX^{2-} および AlX^{4-} であり、水中の溶存態アルミニウムの総量は宇曾利湖 $0.51mg\ l^{-1}$ 、猪苗代湖で $0.05mg\ l^{-1}$ 、そして天竜川では $0.01mg\ l^{-1}$ 以下であること。そして宇曾利湖ではその 90%以上が Al^{3+} の形で存在し猪苗

代湖ではその大部分が AlL^{2+} の形で存在していることが明らかとなった。

[キーワード] アルミニウム、化学形態、土壌、水、酸性化

1. はじめに

酸性降水物は生態系に様々な影響を与えると考えられているが、現在、注目を集めている問題の1つに、土壌酸性化に伴い溶出する Al の動植物に対する毒性があげられる。溶出した Al の毒性は、その化学形態に強く依存することが知られており、Al の化学形態別分析すなわちスペシエーションが環境分析化学の大きな課題となっている。そこで報告者らは、まずアルミニウムのスペシエーションの方法の検討を行い、以下の4つの方法を開発を行った。

- 1) 蛍光検出イオンクロマトグラフィー (IC)
- 2) 8-キノリノール抽出速度法
- 3) IC および抽出速度法の結合法
- 4) ICP-MS 検出イオンクロマトグラフィー

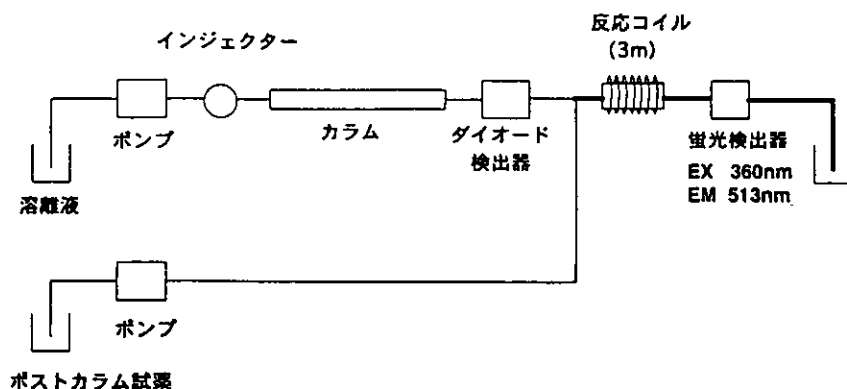
さらに、それらの方法を土壌抽出液の分析に応用し、アルミニウムの土壌中での挙動を明らかにすべく研究を行った。

2. アルミニウムのスペシエーションのための方法の開発

1) 蛍光検出 HPLC 装置の開発

Al の化学形態別分析すなわちスペシエーションの方法として、HPLC は、原理的な制約はあるものの、有力な方法の一つである。特に、イオンクロマトグラフィー (IC) は、Al 化学種をその電荷数で分けるもので、これまでも応用例が多い¹⁻³⁾。本研究でもその適用を試みた。また、この IC の検出手段として、種々の方法が提案されている。中でも、ポストカラム蛍光検出法は高感度であり有効な方法として知られている。我々は、特に Jones ら²⁾、および Garcia Alonso³⁾ により提案された HQS (8-キノリノール-5-スルホン酸) を用いる検出法に改良を加え、高感度な Al の分析システムを開発した。さらに、この検出システムを分子ふるいカラム (GPC) を用いる HPLC の検出手段にも応用した。

装置と方法 HPLC システムを図 1 に示す。キャリア溶液の流れの中に試料 (20 μ l) を注入し、カラムを通過させた後、フォトダイオードアレイ検出器において吸光度 (260~360nm) を測定した。その後、試料を HQS (8-キノリノール-5-スルホン酸) の流れと合流させ、反応コイル内で試料中の Al と HQS を反応させ、生成した HQS-Al 錯体を蛍光検出器において測定した。この時、蛍光検出器の励起波長は 360nm、発光波長は 513nm とした。分離カラムには陽イオン交換カラム (Dionex IonPac CG-2) と分子ふるいカラム (Shodex AsahiPac-320HQ) を用いた。溶離液は陽イオン交換カラムを用いるときは 0.2MK₂SO₄ 溶液 (pH=3.0) を用い、分子ふるいカラムを用いるときは 0.1M NaNO₃ 溶液 (pH=3.0) を用いた。



	カラム	溶解液	ポストカラム試薬
IC法	陽イオン交換カラム	0.2M K_2SO_4 (pH=3.0)	4mM HQS (pH=4.7) 4mM CTAB
GPC法	分子ふるいカラム	0.1M $NaNO_3$ (pH=3.0)	4mM NaF

図1 ポストカラム蛍光検出HPLCシステム

蛍光検出 HPLC(IC)による Al 化学種の分離 上記カラムを用い、まず既知濃度の種々の配位子を添加して、本カラムの Al 化学種の分離能力を検討した。図 2 に一例として、 F^- イオンを添加した例を示す。添加した F^- 濃度に従い、 AlF_4^{2+} 、 AlF_2^+ 、 Al^{3+} に分離されることがわかる。このようなそれぞれのピークの面積から各化学種の存在比を計算し、それらを平衡計算の結果と比較した。表 1 にその結果を示す。この表から、両者がよく一致することがわかる。

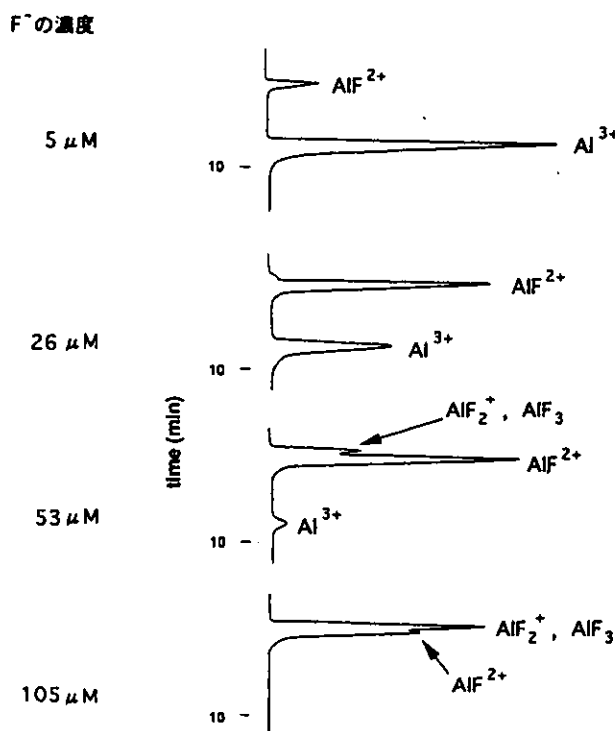


図2 様々な濃度のフッ化物イオンを含むAl標準溶液のIC法によるクロマトグラム

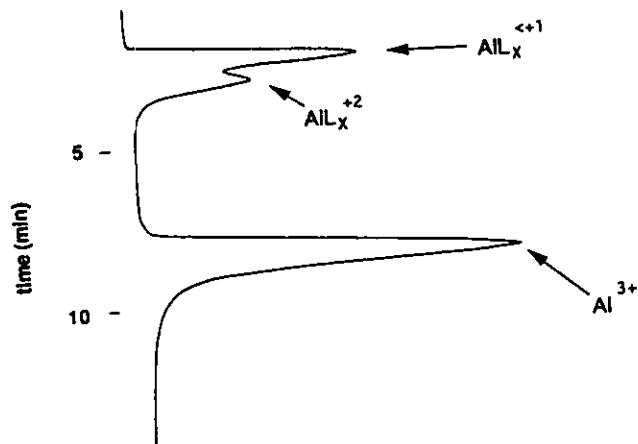
表1 共存配位子による各Al化学種の存在比の変化(1)

配位子の種類	加えた配位子の量 (μM)	pH	各Al化学種の存在比 (%)		
			$\text{Al}_{\text{x}}^{<+1}$	$\text{Al}_{\text{x}}^{2+}$	Al^{3+}
シュウ酸イオン	18.6	2.7	44 (49)	0 (0)	56 (51)
	37.1	2.7	85 (87)	0 (0)	15 (13)
	74.2	2.7	95 (99)	0 (0)	5 (1)
クエン酸イオン	18.6	3.0	12 (14)	2 (0)	86 (86)
	37.1	3.0	26 (24)	0 (0)	74 (76)
	74.2	2.8	22 (17)	0 (0)	78 (83)
フッ化物イオン	5.3	2.9	0 (0)	11 (13)	89 (86)
	26.3	2.9	2 (5)	53 (43)	45 (52)
	52.6	2.9	21 (25)	73 (62)	6 (13)
	105.2	2.9	58 (64)	41 (35)	1 (1)

() は平衡計算プログラムによって算出した値

測定: IC法

蛍光検出HPLCによるAlの存在状態の検討 HPLCシステムを土壌抽出液に適用したところ、一例として図3に示すような陽イオン交換カラムによるクロマトグラムが得られた。すなわち、遊離の3価の Al^{3+} や配位子と結合した $\sim+2$ 価の荷電をもつ少なくとも数種のAl化学種が存在することが分かる。



試料: 土壌抽出液(1)
G-1 (0cm)

図3 IC法により得られたクロマトグラム

2) 8-キノリノール抽出速度法

HPLC 法は Al 化学種による分別定量は可能であるが、Al 化学種の反応性など、その毒性と特に関係の深い性質に関する情報を得ることは出来ない。そこで、抽出速度法を開発し、その評価を試みた。

錯化した Al を AlL_x と表すと、Al の HOX(8-キノリノール) による抽出反応は



となる。ここで添字 org は有機相を表す。Al³⁺の抽出が擬一次反応と仮定すると、反応速度は

$$\text{rate} = v = -d[AlL_x]/dt = k_{obsd}[AlL_x] \quad (2)$$

と表される。ここで k_{obsd} は擬一次反応速度定数である。(2)式を積分し、濃度のかわりに蛍光強度を用いると次式が得られる。

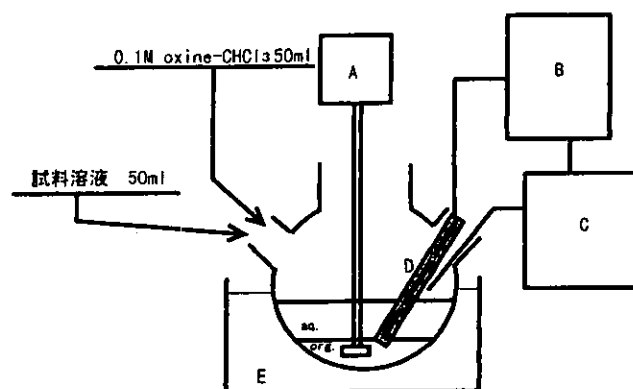
$$I(t) = I_0 - I_1 \exp(-k_{obsd} t) \quad (3)$$

ここで、 I_0 、 $I(t)$ 、 I_1 は、それぞれ $t = 0$ 、時間 t 、および平衡到達後の蛍光強度である。この抽出速度は、OX⁻ による AlL_x の配位子交換速度に依存すると考えられるので、 k_{obsd} を反応活性度と定義する。試料溶液が複数 (n 個) の Al 化学種を含む場合、 $I(t)$ は

$$I(t) = I_0 - \sum_{i=1}^n I_i \exp(-k_{obsd,i} t) \quad (4)$$

と表される。ここで、 I_i は平衡到達時の Al 化学種 i による蛍光強度、 $k_{obsd,i}$ は Al 化学種 i の反応活性度を表す。この式に基づき、実験的に得られた $t - I(t)$ プロットからカーブフィッティング法により、 n 、 I_0 、 I_i 、 $k_{obsd,i}$ を推定し、さらにその結果から各 Al 化学種濃度を求める。

実験装置および方法. 図 4 に測定装置図を示す。この装置は Watarai らにより開発された反応速度測定用抽出装置に基づいている。⁴⁾ 試料溶液 50ml と同体積の 0.1M 8-キノリノール (HOX)-クロロホルム溶液を反応溶液にとり、直ちに、攪拌と、ポンプによる有機相の循環、すなわち、テフロン製相分離膜により有機相のみをポンプで蛍光検出器に導き (流速 3.0 ml)、さらにその有機相を反応容器に戻し循環させる、を開始し、Al-OX 錯体の蛍光強度を、約 1 h にわたりモニターした (励起波長 380nm, 蛍光波長 520 nm)。



A: 攪拌機
 B: 蛍光検出器 EX 380nm EM 520nm
 C: PUMP 3ml/min
 D: 相分離膜
 E: 恒温槽 28 °C

図4 循環式抽出速度測定装置

結果と考察 表2に、既知濃度にFを含むAl標準溶液に本法を適用した場合の結果を示す。Al化学種はその反応活性度の値から3種類(おそらく、 Al^{3+} ($AlOH^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ を含む)、 AlF^{2+} 、 AlF_2^+)に分類されることが分かった。また、この結果と平衡計算の結果もよく一致している。そこで、次に、土壌抽出液試料に本法を適用した(表3)。土壌試料中のAlもその反応活性度から3種類に分類されることが分かった。また、表4に同じ土壌抽出液をCE-HPLCで分析した結果を示す。表3と表4の結果は、CE-HPLCで得られた AlL_x^{3-x} 成分が表3の第二成分、また AlL_x^{3-x} 成分が第三成分と考えるとそれぞれ対応づけられる。

表2 Analytical Results of Al^{3+} Standard Solutions Containing F⁻ 1) by the Kinetic Method

F/Al ²⁾		1st-Component ³⁾		2nd-Component ⁴⁾		3rd-Component ⁵⁾	
		Percentage Lability		Percentage Lability		Percentage Lability	
		%	$/10^{-3}s^{-1}$	%	$/10^{-3}s^{-1}$	%	$/10^{-3}s^{-1}$
1/4	Present Method	77	58	23	11	n.d.	
	Calculation ⁶⁾	78		21		1	
1/2	Present Method	56	74	44	8.4	n.d.	
	Calculation	57		39		4	
1/1	Present Method	36	82	64	4.8	n.d.	
	Calculation	27		55		18	
2/1	Present Method	n.d.	-	33	3.3	67	0.7
	Calculation	9		36		55	

1) Al^{3+} Concentration: $37 \mu M$ (1 ppm), pH 4.75

2) Molar Ratio

3) Al^{3+} , $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$

4) AlF^{2+}

5) AlF_2^+

6) Estimated Values by Equilibrium Calculation

表3 Analytical Results of Soil Extract Samples¹⁾ by the Kinetic Method

Sampling Depth /cm	Total Al	1st-Component		2nd-Component		3rd-Component	
	/ppm	Percentage	Lability	Percentage	Lability	Percentage	Lability
		/%	/10 ⁻³ s ⁻¹	/%	/10 ⁻³ s ⁻¹	/%	/10 ⁻³ s ⁻¹
0	0.19	43	(19)	28	4.7	29	0.6
50	0.33	68	69	29	4.4	4	0.7
100	0.14	60	35	26	3.6	14	0.2

1) Granitoid Soil Samples (Azuma, Gunma, Japan)

The water soluble Al fraction was applied to the measurements.

表4 Analytical Results of Soil Extract Samples¹⁾ by CE-HPLC Method

Sampling Depth /cm	Total Concentration of Al			Percentage of Al Species		
	/ppm			/%		
	IC	K.M. 2)	ICP-AES	Al ³⁺	AlL _x ⁺²	AlL _x ⁺¹
0	0.23	0.19	0.3	60	14	26
50	0.27	0.33	0.3	70	16	14
100	0.11	0.14	0.2	65	20	15

1) Granitoid soil samples (Azuma, Gunma, Japan)

The water soluble Al fraction was applied to the measurements.

2) Kinetic method with 8-quinolinol extraction

3) IC および抽出速度法の結合法

アルミニウム分析用ポストカラム HPLC システムにより、Al を 3 種類 (AlL_x⁺¹, AlL_x⁺², Al³⁺) に分離することができる。またアルミニウム化学種の動植物に対する毒性に強く影響を与えるとされているアルミニウム化学種の「反応活性度」(水和 Al³⁺ になりやすさ) を評価するために 8-キノリノール抽出速度法を検討した。しかしながら、たとえば反応活性度が低いアルミニウム化学種が具体的にどのような性質をもつ化学種であるかなどについては全く情報が得られなかった。そこで、抽出速度法と HPLC 法を組み合わせることによりアルミニウムのさらに詳しいスペシエーションを試みた。

実験操作 図 5 に今回の実験操作を示す。前年度までの抽出速度法の検討により、Al³⁺ や Al(OH)²⁺ などの反応活性度の高い Al は 40 s 以内にそのほとんどが有機相に抽出されることがわかっている。また、土壌抽出液中にはそれ以外に 6min 程度で抽出される化学種と 1 時間程度で抽出される化学種が含まれていると推定されている。そこで、本研究では、土壌抽出液中の Al を 0.1M 8-キノリノール/クロロホルム溶液で、それぞれ 0 s (抽出操作なし)、40 s、6 min、1 h 抽出した試料 (水相) について HPLC 分析を行った。そして、それら 4 つの分析値を相互に比較した。HPLC 分析はこれまでの方法と同様である。

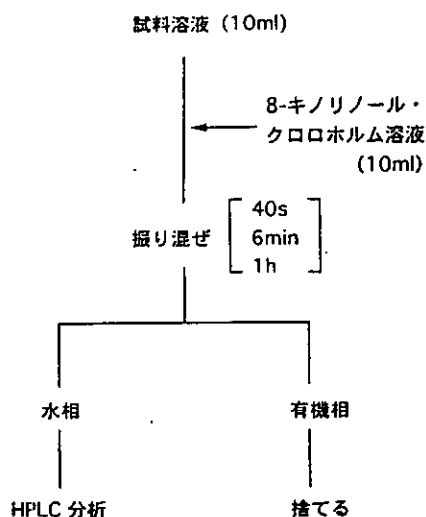


図5 実験操作

結果と考察 実験例として S-1(恐山鬼石川) の分析例を表 5 にまとめる。この試料は酸性河川の川岸で採取したものであり、土壌 pH も 3.12 とかなり低いが、 Al^{3+} のほかに結合型の Al もかなり存在していることが分かる。8-キノリノール抽出前の試料に対して、 AIL_x^{2+} と Al^{3+} は抽出時間につれて減少しているのに対して、 $AIL_x^{<+1}$ はほとんどその濃度が変化していないことがわかる。すなわち、 $AIL_x^{<+1}$ は非常に安定な錯体がほとんどであると推定されるのに対し、 AIL_x^{2+} は比較的反応活性の高い化合物であると推定される。このように、本法により、HPLC で分離された Al 錯体の反応活性度を評価することが可能となった。

さらに S-3a (ブナの木の下) と S-3b (ヒバの木の下) の分析例を表 6、7 に示す。S-3a および S-3b は距離にして約 10m はなれた同じ森林内部で採取した試料であり S-3a はブナの木の根本、S-3b はヒバの木の根本でそれぞれ採取した試料であるが、この場合はいずれの場合もそのほとんどが結合型の Al であることがわかる。また、抽出時間による Al 濃度の減衰の様子から、両者の場合とも、 $AIL_x^{<+1}$ は反応活性度の異なる 2 つ以上の化学種からなることが推定される。一方、両者にはかなり大きな差も見られる。たとえば、濃度は S-3b のほうが約 2 倍高く (1ppm 以上の試料は希である)、また 1 時間抽出操作を行った後に水相に残る Al 化学種の量も 3 倍多い。すなわち、S-3b は、極めて安定な水溶性の Al 化学種を多量に含むことがわかる。また、pH にも差が見られ土壌 pH の差は少ないものの、抽出操作後の pH はほぼ 1 違っており、これも土壌中の有機酸やフミン酸などの金属イオンと錯形成する有機物質の性質が異なっていることを反映しているものと推定される。これらはブナやヒバの土壌に対する作用の違いとも推定され、今後の検討課題と思われる。

また、他の土壌試料に関しても同様な分析を行ったが、たとえば、 AIL_x^{2+} について比較的高い反応活性度を示す場合とむしろ安定な化学種と推定される場合があるなど、Al 化学種の性質が土壌によりかなり異なることが推定された。

表5 8-キノリノール抽出速度法 / HPLC による土壌抽出液中の Al の分析 (1)

(試料：S-2、恐山鬼石川 (酸性河川) の川岸の表層土)

抽出時間	pH	総 Al (ppm)	$AlL_x^{<+1}$ (ppm)	AlL_x^{2+} (ppm)	Al^{3+} (ppm)
0 s	3.12	0.34	0.15	0.08	0.11
40 s	4.43	0.23	0.21	n.d.	0.02
6 min	4.63	0.18	0.17	n.d.	0.01
1 h	4.45	0.18	0.17	n.d.	0.01

表6 8-キノリノール抽出速度法 / HPLC による土壌抽出液中の Al の分析 (2)

(試料：S-3a、恐山大沢のブナの木の下を表層土)

抽出時間	pH	総 Al (ppm)	$AlL_x^{<+1}$ (ppm)	AlL_x^{2+} (ppm)	Al^{3+} (ppm)
0 s	3.84	0.85	0.71	n.d.	0.14
40 s	4.98	0.60	0.50	n.d.	0.10
6 min	5.10	0.50	0.44	n.d.	0.06
1 h	5.10	0.37	0.32	n.d.	0.05

表7 8-キノリノール抽出速度法 / HPLC による土壌抽出液中の Al の分析 (3)

(試料：S-3b、恐山大沢のヒバの木の下を表層土)

抽出時間	pH	総 Al (ppm)	$AlL_x^{<+1}$ (ppm)	AlL_x^{2+} (ppm)	Al^{3+} (ppm)
0 s	3.63	1.64	1.37	n.d.	0.27
40 s	4.11	1.49	1.25	n.d.	0.24
6 min	4.20	1.04	0.95	n.d.	0.09
1 h	4.10	0.91	0.90	n.d.	0.01

4) ICP-MS 検出イオンクロマトグラフィー

蛍光検出 HPLC は優れた方法であるが、1) 結合型の Al の定量性に疑問が残る。2) アルミニウムの情報しか得られない、3) 感度が不十分、などの問題もある。そこで、これらの問題の解決を期待して HPLC-ICP-MS 装置の開発を行った。

実験 HPLC-ICP-MS の概略図を図6に示す。HPLC-ICP-MS 装置の HPLC 部分は、ほとんど蛍光検出 HPLC に依っている。分離カラムには、陽イオンのイオンクロマトグラフィー用のガードカラム (Dionex IonPac CG-2) およびサイズ排除カラム (Shodex Asahipac-320HQ) を検討したが、現在は、主として IC 用カラムを使用している。両法の分離条件で最も大きな違い

は、蛍光検出HPLCでは、溶離液として、硫酸カリウム溶液をベースに用いているのに対し、HPLC-ICP-MSでは硝酸アンモニウム溶液を用いていることである。これは、ICP-MSへの試料導入を考慮したからである。また、イソクラテイク溶離とグラディエント溶離の両方を試みている。前者においては、溶離液中に不純物として含まれるAlは、常にバックグラウンドとして一定の蛍光（あるいはイオンカウント）を与え、不純物Alピークを与えない。そのため、あまり注意を払う必要はないが、一方、後者の場合、Al³⁺のピーク位置に不純物ピークが出現するため、不純物Alの除去が必須であった。そのため、8-キノリノール抽出など種々の方法を検討したが、結局、図2に示すように、イオンクロマトグラフィーの分離用カラム（Dionex IonPac CS-2）を不純物除去用のカラムとして用いることにより、ほぼ問題点を解決することができた。なお、分離用カラムにあえてガードカラムを用いる理由は、カラム内でのAl化学種の解離の影響をできるだけ抑えるためである。また、HPLCとICP-MSの結合は、単純に超音波ネブライザーを介して行っている。それによるピークの広がりもHPLCの分解能を損なうほどではない。Al測定を強く妨害する分子イオンの存在は特に知られていないが、溶媒の高濃度塩による質量分析計への負担を考慮して、分解能3000として実験を行っている。

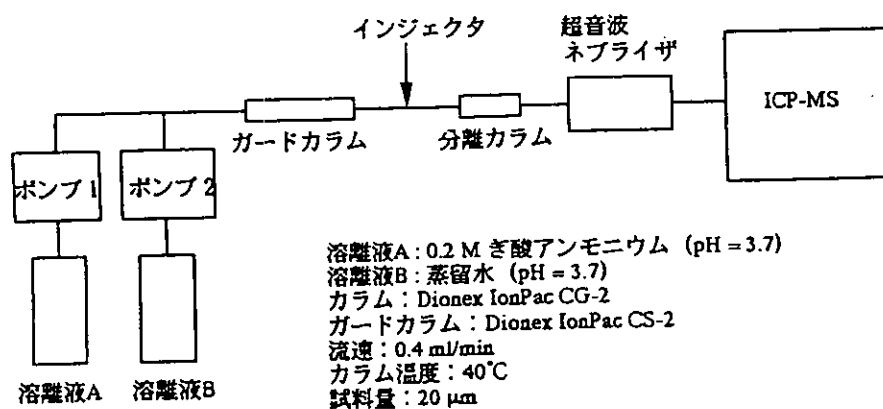


図6 HPLC-ICP-MS装置

結果と考察 HPLC-ICP-MSにおいても、分離性能はHPLCにより決定される。特に、金属錯体の分離を行う場合には、カラム内での再平衡により、本来、予想される試料中の化学種の分布とは似てもつかぬ結果を与えることが多い。そこで、水溶液中のフッ化物イオン共存下でのAl化学種について、平衡計算の結果とHPLC-ICP-MSによる測定結果を比較した結果の比較を試みた。その結果両者の値がよく一致していることがわかった。

図7、8に、蛍光検出HPLCおよびHPLC-ICP-MSで得られた同じ土壌抽出液についてのAlのクロマトグラムを示す。蛍光検出HPLCにおいては、イソクラテイク分離においても、Al_L³⁺とAl_H³⁺のピークが不完全ながら分離できているが、HPLC-ICP-MSでは困難である。しかし、グラディエント溶離では問題なく達成できている。このように、蛍光HPLCではやや感度が不足していると感じられる濃度領域の試料でも、問題なく測定できることがわかった。

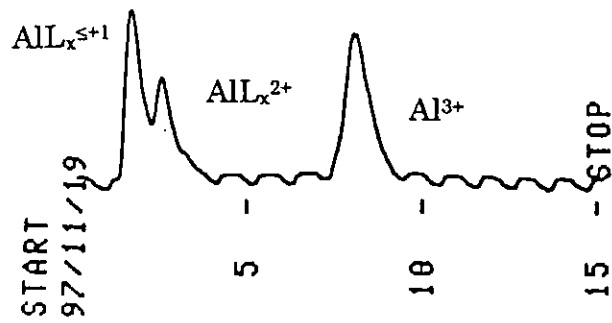


図7 蛍光 HPLC による土壌抽出液中のアルミニウムの分析
 土壌試料：花崗岩風化土壌の表層土（群馬県勢多郡東村沢入）
 イソクラテック溶離

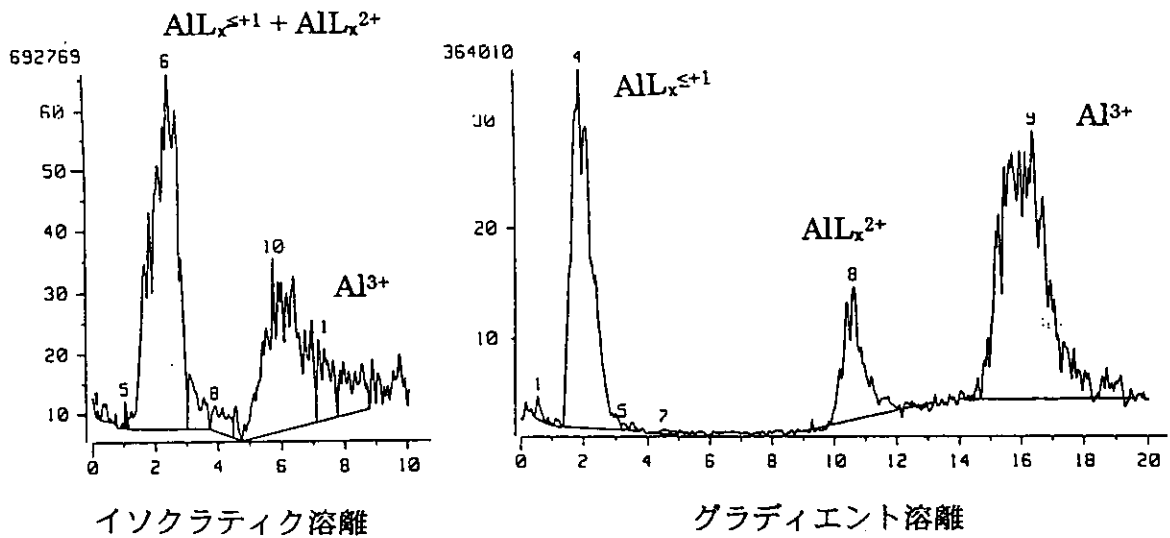
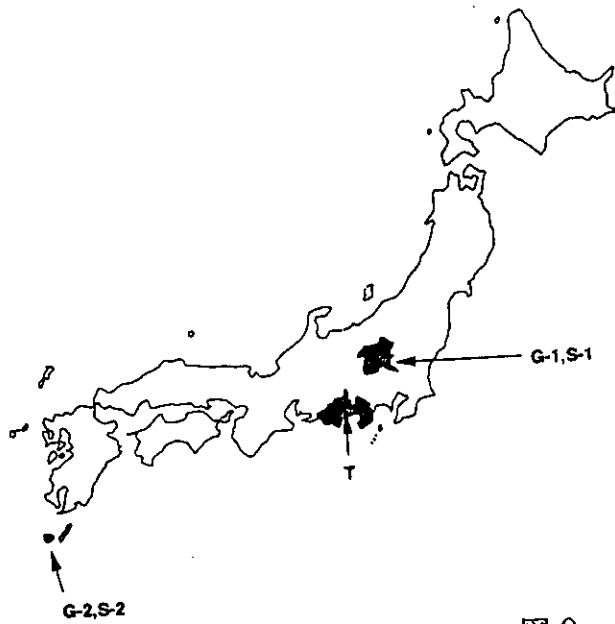


図8 HPLC-ICP-MS による土壌抽出液中のアルミニウムの分析
 土壌試料：同上

3. 土壌抽出液中の Al の定量とスペシエーション

上記の方法により、これまで、種々の土壌試料について、その抽出液中の Al の定量およびスペシエーションを行い、土壌中の Al の挙動を検討してきた。本報告書では、鹿児島県屋久島と群馬県で採取した花崗岩風化土壌と堆積土壌についての結果を報告する。

実験 花崗岩風化土壌は群馬県勢多郡東村沢入と鹿児島県屋久島紀元杉付近で採取し、堆積土壌は桐生市梅田町津久原と鹿児島県屋久島屋久杉自然館付近で採取した。また、比較として酸性土壌として有名な茶園土壌試料（農林省野菜・茶業試験所（静岡県榛原郡金谷町））の分析も行った（図9）。土壌試料を採取した深さは 0cm、50cm、100cm であった。土壌抽出液は、土壌試料と蒸留水または 1M KCl を 1:1 で振り混ぜ、遠心分離後、 $0.45\mu\text{m}$ メンブレンフィルターで濾過することにより調製した。土壌抽出液中の Al は ICP-AES および HPLC 法によって定量した。一般的な土壌分析法に従い、蒸留水中に抽出される Al を「水溶性 Al」、また 1M KCl により抽出される Al を「交換性 Al」と定義した。併せて、土壌抽出液の pH と 240nm における吸光度も測定した。



サンプリング地点	土壌の特性
G-1	花崗岩風化土壌
G-2	
S-1	堆積土壌
S-2	
T	茶園

図9 土壌のサンプリング地点

図10(1)~(3)に、IC法による水溶性Alについての分析結果を示す。すなわち、それぞれ $AlX_x^{<+1}$ (負イオン、ゼロ価および+1として存在するAlで有機配位子と結合していると推定される)、 AlX_x^{2+} (簡単な有機配位子あるいは F^- などの無機配位子と結合しているAlと推定される)、および Al^{3+} (水和イオン) の溶存性Al全体に対して占める割合を示す。これらの図から、土壌試料の採取位置が浅いところでは錯形成したAlが多く、深くなるにつれ錯形成したAlが減少し、 Al^{3+} が増加することがわかる。また、群馬県桐生市津久原で採取した堆積土壌の溶存性Alの7ほとんどは、蛍光検出HPLCでは検出できなかった。すなわち、そのAlは極めて安定な形態で存在している。さらにそのAl含有物質は分子量10,000以上であることが分かった。また交換性Alについての同様な結果を図11(1)~(3)に示す。交換性Alの多くは水和 Al^{3+} として抽出されることがわかる。

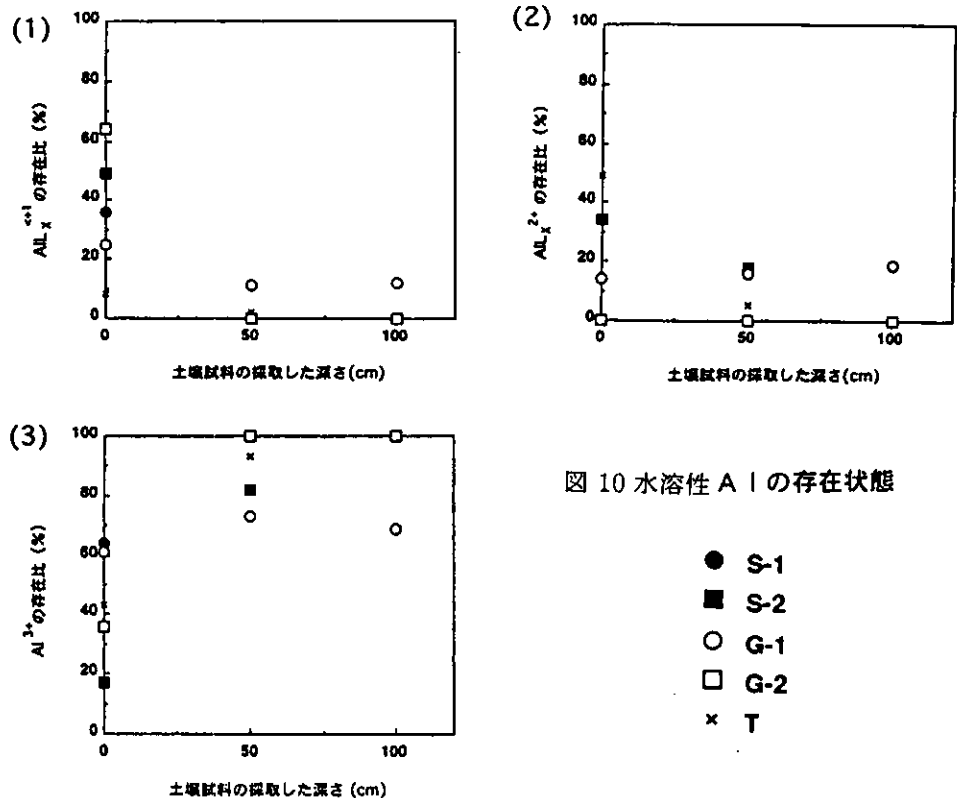


図10 水溶性Alの存在状態

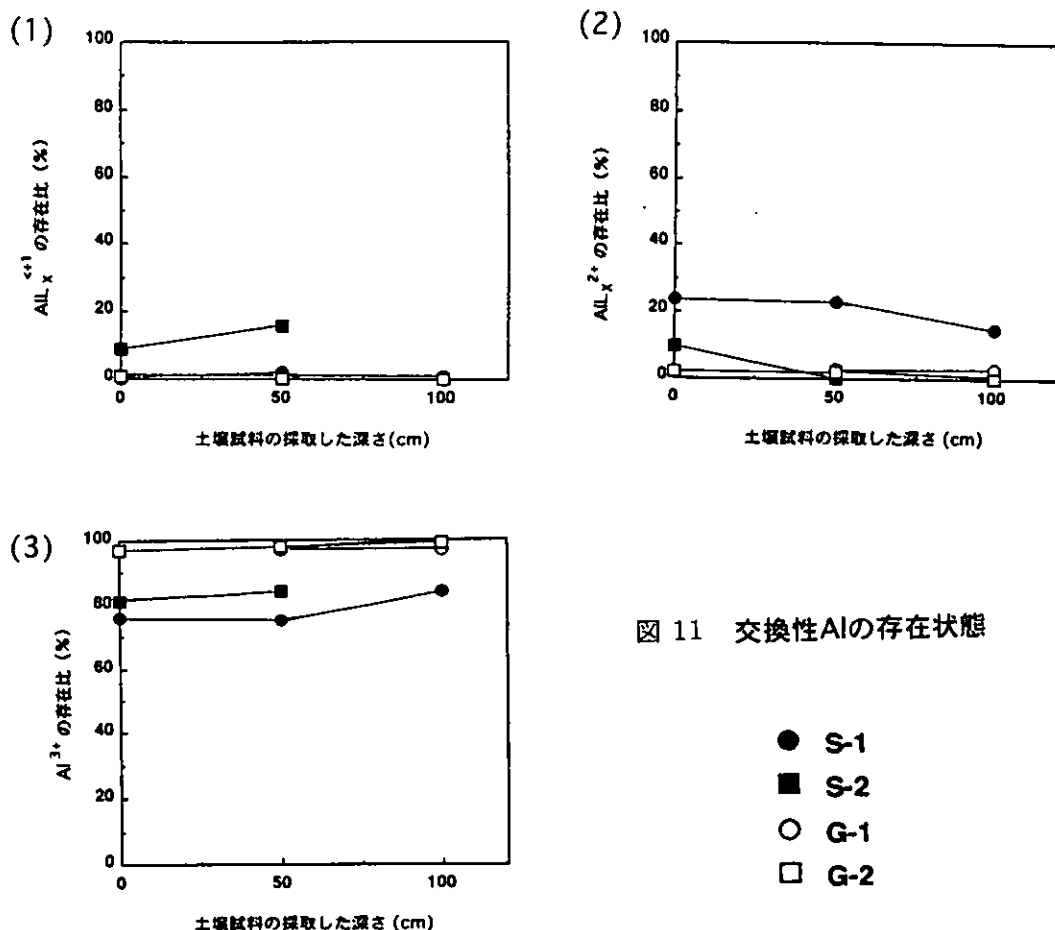


図 11 交換性Alの存在状態

4. 結論と今後の課題

これまでの研究から、植物に対する毒性を示すと考えられている水溶性 Al と交換性 Al の挙動および、その化学形態およびその反応性に関する基本的な知見を得ることができた。すなわち、酸性雨に対する耐性が低いとされている花崗岩風化土壌に関して、交換性 Al が多量に存在することが示された。また、酸に対する緩衝能も花崗岩風化土壌が堆積土壌に比べてかなり低いことが確認された。一方、水溶性 Al は、主として土壌中の配位性の有機物質により制御されており、反応性の異なる種々の Al 化合物の存在が明らかとなった。今後、化学的な立場から酸性環境下での土壌 Al の生物への影響を評価するためには、以下のような課題について、さらに研究する必要があると考えられる。

- (1) Al と結合している配位子の性質の分子レベルでの解明
- (2) 土壌 Al の挙動における土壌有機物質 (Al と結合する物質) の役割の解明
- (3) 植物 (根) / 土壌境界における Al の挙動と化学形態の解明

5. 引用文献

- 1) I.R. Willett, Soil Sci. Soc. Am. J., 53, 1385-1391(1989).
- 2) P. Jones, et al., Analyst, 113, 641-644(1988).
- 3) J.I. Garcia Alonso, et al., Anal. Chim. Acta, 225,339-350 (1989).
- 4) H. Watarai, et al., Anal. Chem., 54, 2390(1982).

[国際共同研究等の状況]

なし

[研究発表の状況]

(1) 誌上発表

- ① Kinichi Tsunoda, Toshiyuki Yagasaki, Shoichi Aizawa, Hideo Akaiwa and Kenichi Satake (1997).
Determination and Speciation of Aluminum in Soil Extracts by High-Performance Liquid chromatography with Fluorescence Detection Using 5-Sulfo-8-quinolinol. Anal. Sci., 13, 757-764.
- ② 高津章子、角田欣一、吉村悦郎 (1998) アルミニウムの環境への影響とその分析化学、ぶんせき、10, 772-776.

(2) 口頭発表

- ① Kinichi Tsunoda and Hideo Akaiwa (1996). Chemical Speciation of Aluminum in Soil. The 8th Russian-Japan Joint Symposium on Analytical Chemistry, Saratov (Russia)
- ② Kinichi Tsunoda, Toshiyuki Yagasaki, Hideo Akaiwa and Kenichi Satake (1996). Chemical Speciation of Aluminum in Soil Extracts by High-performance Liquid Chromatography and Kinetic method Based on 8-Quinolinol Extraction. The International Symposium on Acidic Deposition and Its Impacts, 10-12, December, Tsukuba, Japan
- ③ 角田欣一、武諾敏、大島一将、赤岩英夫、佐竹研一 (1997) イオンクロマトグラフィーおよび抽出速度法を用いる土壌抽出液中のアルミニウムのスペシエーション. 日本分析化学会第46年会、p.271、東京、10月
- ④ 角田欣一、大島一将、赤岩英夫 (1997). イオンクロマトグラフィーによる環境試料中のアルミニウムの定量とスペシエーション. 1997 機器分析東京討論会、p.63、東京11月
- ⑤ 角田欣一 (1998). 高分解能 ICP-MS の生物・環境試料への応用 (講演依頼)、プラズマ分光分析研究会、プラズマ分光分析研究会第42回講演会、pp.23-27、堺、3月
- ⑥ 角田欣一、大島一将、武諾敏、赤岩英夫、佐竹研一 (1998). 酸性雨影響評価を目的とした土壌抽出液中のアルミニウムのスペシエーションー HPLC-ICP-MS 法および抽出速度法による検討ー、日本分析化学会、第59回分析化学討論会、p4、小樽、5月
- ⑦ 角田欣一、山田秀彦、大島一将、佐竹研一 (1998). 酸性雨影響評価を目的とした土壌抽出液中のアルミニウムのスペシエーションー分子暈分画法及びイオンクロマトグラフ法による検討ー、日本分析化学会、第59回分析化学討論会、p176、小樽、5月
- ⑧ 角田欣一、大島一将、赤岩英夫、佐竹研一 (1998). 蛍光検出および ICP-MS 検出イオンクロマトグラフ法による土壌抽出液中のアルミニウムの定量とスペシエーション、日本分析化学会、Separation Science '98、pp.113-114、八王子、6月
- ⑨ 角田欣一、山田秀彦、大島一将、佐竹研一 (1998). 酸性雨影響評価を目的とした HPLC-ICP-MS 法による土壌抽出液中のアルミニウムのスペシエーション、日本分析化学会、第47年会、p.185、岐阜、10月

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

日本工業新聞 8/26/1998