

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

山田 秀和・服部 共生・藤田 俊幸

HIDEKAZU YAMADA, TOMOO HATTORI and TOSHIYUKI FUJITA

Distribution of fluorine on the cultivated land in Kameoka basin of Kyoto prefecture

要旨：京都府亀岡盆地の耕地土壌を例に、土壌におけるフッ素の分布を調査し以下の知見を得た。

1. 土壌の全フッ素濃度の平均値は、作土層 384ppm, 第二層 407ppm で、作土層と第二層間に大きな差はみられなかった。盆地周辺の未耕地山地土壌の全フッ素濃度は、平均値 429ppm で耕地土壌に近い値を示したが、耕地土壌の場合に比べ分析値の分布範囲の広い傾向がみられた。

2. 土壌の可溶性フッ素濃度は、作土層>第二層>未耕地土壌の順位を示し、土壌の可溶性フッ素は主に施肥に由来するものと推定された。

3. 土壌の全フッ素濃度は正規分布型で、塩酸可溶性フッ素濃度は対数正規型でそれぞれの頻度分布を近似できることが認められた。

4. 土壌の全フッ素濃度の地理的分布を検討し、盆地南部の中～高位段丘上の土壌で他の地域よりも低いフッ素濃度を示すことを認め、これはフッ素濃度の低い後背山地の影響の反映であると推定された。

5. 可溶性フッ素の存在状態を考察し、主要形態が土壌 pH が5以上でヒドロキシフルオロオパタイト、pH 5以下でフッ素・アルミニウム錯体とした既報の推定が裏付けられた。

はじめに

京都府亀岡盆地は、柱川の上流大堰川流域に展開する標高約 90~120 m, 周辺を秩父古生層系岩石及び花こう岩より成る峻険な山々に囲まれた南北約 18 km, 東西約 2~4 km の第三紀末の断層運動によって形成されたものである。著者らは本地域を対象に土壌における各種元素の分布と、分布を支配する要因についての検討を進めており重金属元素と粘土鉱物の分布については既に報告¹⁾した。本報ではハロゲン元素のフッ素をとりあげ、土壌におけるフッ素の分布についての結果を報告する。

供試土壌と分析方法

土壌試料を採取した亀岡盆地の地質・地形区分と試

料採取地点を第1図に示した。地質・地形区分の詳細は既に報告¹⁾したとおりである。

分析に供した土壌試料は第1図に示した地点(地点番号1~53)の作土層と第二層から採取した。また耕地以外に周辺の山地(第1図のA~Hの地点:未耕地)から数点の試料を採取した。風乾細土について以下の(1)~(3)の分析を各2連で行い、結果は2連の平均値を乾土当たりで表示した。なお各分析に供試した試料数は第1表に併記したとおりである。

(1) 全フッ素(以下 Total-F と略)

土壌 1.00g に (2→3)H₂SO₄ 80ml を加え水蒸気蒸留(硫酸銀 0.1 g 添加, 蒸留温度 160±5°C, 蒸留の速さ 6~8 ml/min) を行い留液 500 ml を得たのち、留液中のフッ素をフッ化物イオン選択性電極法で定量した²⁾。試料の分析期間中に適宜 Total-F 濃度の平均

京都府立大学農学部 土壌学・植物栄養学研究室

Laboratory of Soil Science and Plant Nutrition, Faculty of Agriculture, Kyoto Prefectural University, Kyoto, Japan.

要旨は昭和57年度日本土壌肥料学会で発表

昭和57年7月10日受理

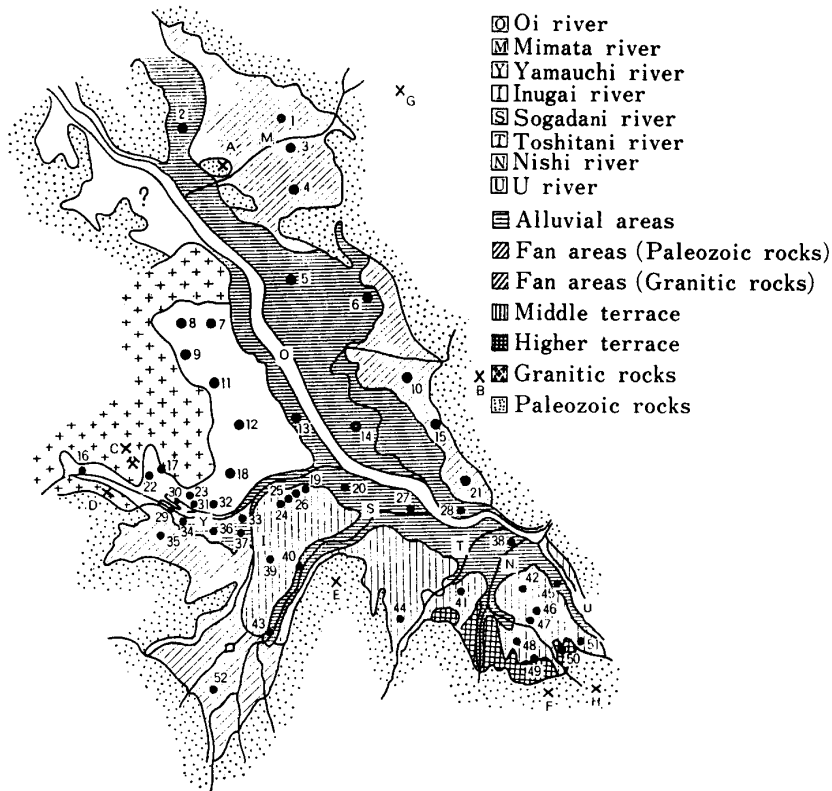


Fig. 1. Map showing geology and topography of the Kameoka basin and sampling sites.

値が 293ppm の土壌を供試して求めた本法の再現精度は、変動係数で 4.2%($n=5$) であった。

この直接蒸留法は、操作が比較的簡便であることから広汎に使用されているが、難分解性の鉱物中等のフッ素については完全に遊離・定量することはできない。そこで前処理として土壌を融解（過酸化ナトリウム Na_2O_2 使用）後蒸留する方法と、土壌を直接蒸留する方法とを比較したところ、前者の融解前処理による測定値を 100% とすると直接蒸留法の測定値の平均値は 87.3%($n=5$) であった。

(2) 塩酸可溶性フッ素（以下 HCl-F と略）

土壌 1.0 g に 1 M 塩酸 40 ml を加え室温下で 1 時間振盪抽出したのち濾過し、濾液中のフッ素をフッ化物イオン選択性電極法（共存成分をマスキングするため、供試液の組成を pH 6 の 0.2 M クエン酸ナトリウム溶液にして分析）で定量した。HCl-F 濃度が 63.3ppm の土壌を供試して検討した本法の繰り返し精度は変動係数で 9.6% ($n=4$) であった。

分析に先立って HCl-F の抽出に及ぼす塩酸濃度、振盪時間及び抽出温度の影響を検討した。その結果、塩酸濃度が 0.2~1.0M までは最大一定の値を示すが 2~4M になると分析値の低下する傾向が認められた。振盪時間（1M 塩酸使用時）は 30 分以上少なくとも 6 時間まで一定した値を、また抽出時の温度（1M 塩酸

使用、1 時間振盪）は、10°C ではやや低値を示したが 20~40°C では最大一定の値を示した。

(3) 水溶性フッ素（以下 H_2O -F と略）⁹⁾ 及び 2.5% 酢酸可溶性フッ素（以下 HOAc-F と略）

土壌 1.0 g に蒸留水または 2.5% 酢酸 50 ml を加え、室温下で 2 時間振盪抽出した後濾過し、濾液中のフッ素を HCl-F の場合と同様にフッ化物イオン選択性電極法で定量した。さらに酢酸抽出液については、リン酸を塩酸・モリブデン酸法によって定量した。（以下 2.5% 酢酸可溶性リン酸を HOAc-P と略）

結果と考察

1. 土壌のフッ素濃度

土壌の Total-F と可溶性フッ素の分析結果を第 1 表に示した。土壌の Total-F 濃度の平均は作土層 384 ppm、第二層 407ppm で、第二層でわずかに高値である。しかし各層とも標準偏差値の比較的大きいことを考慮すると、作土層と第二層の Total-F 濃度には殆んど差がないといえる。またこれらの分析値は従来報告されている土壌の Total-F 濃度の値と比較して大差はみられない。

周辺山地土壌の Total-F 濃度の平均値は 429ppm で耕地の結果と比べ大きな差はみられない。しかし耕地土壌に比べ Total-F 濃度の分布範囲（最大値~最

Table 1. Total and soluble fluorine concentrations in soils at Kameoka basin.

		Fluorine concentration (ppm)			
		Total	1M HCl soluble	HOAc soluble	H ₂ O soluble
Plough layer	Mean	384 (53)	56.3 (53)	41.8 (24)	14.3 (24)
	S.D.	94	30.7	22.3	7.5
	Max.~Min.	630~189	161~8	96.9~4.7	31.6~2.3
Second layer	Mean	407 (21)	30.5 (21)	13.1 (12)	5.9 (12)
	S.D.	69	10.9	5.0	2.9
	Max.~Min.	555~271	56~9	19.5~3.2	11.5~1.6
Mountain soils	Mean	429 (8)	9.8 (8)		
	Max.~Min.	856~140	16~7		

Figures in parentheses show the number of samples. S.D.: Standard deviation.

小値)の広い傾向がみられる。

可溶性フッ素濃度は、HCl-F が最も多く次いで HOAc-F、H₂O-F の順に低くなる。HCl-F 濃度の平均値は作土層 56.3ppm、第二層 30.5ppm で、作土層で高値を示す。周辺山地土壌の HCl-F 濃度の平均値は 9.8ppm で耕地に比べると極めて低い。HOAc-F 濃度の平均値は、作土層 41.8ppm、第二層 13.1ppm、H₂O-F 濃度の平均値は作土層 14.3ppm、第二層 5.9ppm で、いずれも作土層で高値を示す。

2. 土壌フッ素の垂直分布

平均値で比較すると、Total-F 濃度は作土層と第二層間に大差はみられず、可溶性フッ素濃度は作土層で高値を示している。この点を同一地点の作土層と第二層の組について比較した結果を第2表に示した。また第2図には Total-F と可溶性フッ素の関連性を示した。

作土層と第二層のフッ素濃度の比(作土層の濃度/第二層の濃度)は、Total-F の場合には 0.84~1.32、平均1.04で、作土層と第二層間に統計的にも有意差はみられない。しかし HCl-F の場合、この比は 0.89~5.23、平均1.82で明らかに作土層で高値を示す。HOAc-F、H₂O-F の場合も HCl-F と同様に、作土層で高値を示し、10地点の作土層と第二層の可溶性フッ素の濃度比の平均は、HOAc-F 3.19、H₂O-F 2.03を示す。

可溶性フッ素濃度が作土層で高値を示す傾向は、第2図からも読みとることができる。それとともに第2図から土壌の Total-F 濃度と各可溶性フッ素濃度の間には、単純な関連性のみられないことが指摘できる。

以上のように Total-F と可溶性フッ素の土層内に於ける分布傾向が異なることや、Total-F 濃度と可溶

性フッ素濃度の間に単純な関連性のみられないこと等から、Total-F と可溶性フッ素は各々独立した挙動をとるものと理解できる。そして可溶性フッ素がいずれも作土層で高値を示すこと、未耕地の周辺山地土壌の HCl-F 濃度が耕地土壌の場合に比べて低いこと等を考え合わせると、土壌の可溶性フッ素は施肥等に由来しているものと考えられる。

リン酸系肥料の原料であるリン鉱石中には高濃度のフッ素が含まれており、その大部分は肥料製造工程で除去されるが、なお残留するフッ素がリン酸系肥料の施用とともに土壌中に残留していくものと思われる。

可溶性フッ素が施肥等に由来すると考えられることから、各土壌について Total-F 濃度から HCl-F 濃度を差し引き、これを土壌固有のフッ素濃度とみなして垂直分布の検討を行ってみた。その結果、第2表に併記したように [(Total-F)-(HCl-F)] の(作土層の濃度/第二層の濃度)比は、0.80~1.19、平均0.97で、[(Total-F)-(HCl-F)] 濃度も作土層と第二層間に差異は認められない。

従来の土層内での Total-F の分布を検討した多くは、下層ほどフッ素濃度の増大する例や下層でフッ素濃度がピークを示す例をあげ、土層内においてフッ素の下層への移動が起こることを報告している⁴⁾⁵⁾。本地域の場合、作土層と第二層間の Total-F 濃度に大差がみられなかったのは、対象とした土層の深さが比較的浅く、Total-F 濃度が顕著に変化する深さにまで達していなかったことが考えられる。

3. 土壌フッ素濃度の頻度分布

作土層(n=53)の Total-F 濃度と HCl-F 濃度の頻度分布図と分布の正規分布性を正規確率紙を用いて検討した結果を第3図に示した。

Table 2. Comparison of total and HCl-soluble fluorine concentrations between plough layer and second layer.

No.	Fluorine concentration (ppm)								
	Total (A)			1M HCl soluble (B)			(A)-(B)		
	P	S	P/S	P	S	P/S	P	S	P/S
1	426	440	0.97	39	35	1.11	387	405	0.96
2	423	443	0.95	48	40	1.20	375	403	0.93
5	418	470	0.89	18	18	1.00	400	452	0.89
7	395	403	0.98	28	24	1.17	367	379	0.97
8	509	475	1.07	88	19	4.63	421	456	0.92
9	444	340	1.31	94	45	2.09	350	295	1.19
10	431	507	0.85	36	27	1.33	395	480	0.82
11	355	271	1.31	87	38	2.29	268	233	1.15
12	453	344	1.32	115	22	5.23	338	322	1.05
13	349	362	0.96	26	17	1.53	323	345	0.94
14	379	451	0.84	42	32	1.31	337	419	0.80
15	360	398	0.90	8	9	0.89	352	389	0.91
16	524	440	1.19	54	31	1.74	470	409	1.15
18	400	383	1.04	103	56	1.84	297	327	0.91
19	286	297	0.96	70	31	2.26	216	266	0.81
20	357	378	0.94	61	38	1.61	296	340	0.87
21	463	463	1.00	34	37	0.92	429	426	1.01
22	396	371	1.07	44	26	1.69	352	345	1.02
23	370	359	1.03	53	42	1.26	317	317	1.00
27	447	403	1.11	28	19	1.47	419	384	1.09
28	602	555	1.08	55	35	1.57	547	520	1.05
Mean	418	407	1.04	54	31	1.82	365	377	0.97
S.D.	68	67	0.14	28	11	1.09	66	70	0.11

P: Plough layer, S: Second layer.

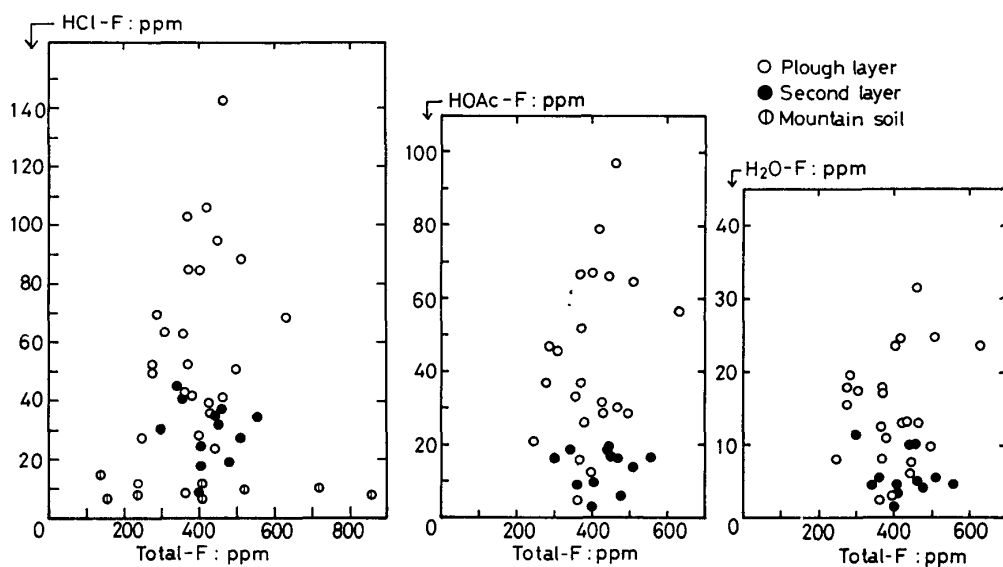


Fig. 2. Relation between total and soluble fluorine concentrations in soils.

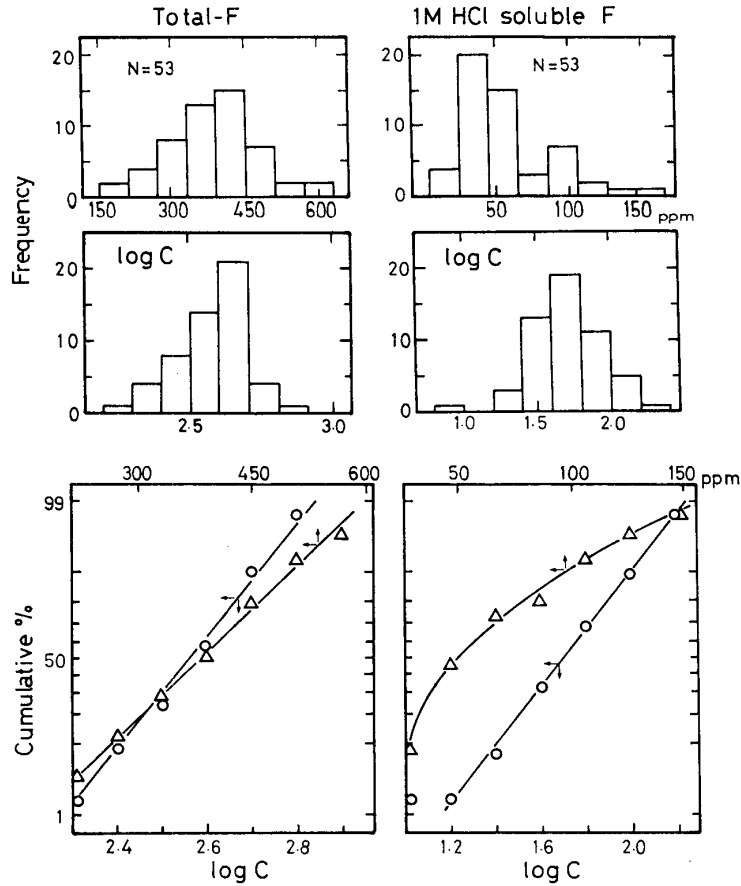


Fig. 3. Frequency distribution of total and 1M HCl soluble fluorine concentrations in soils.

Total-F 濃度の分布は、正規分布と対数正規分布の中間的の傾向が認められる。しかし分布の適合性を χ^2 値で比較すると、分析値をそのまま用いた場合 0.74、分析値の対数変換値を用いた場合 4.4で、Total-F の分布は正規分布により近いといえる。一方 HCl-F 濃度の分布は、正規確率紙上で分析値の対数変換値を目盛った場合に良好な直線性を示すことより、対数正規型分布を示すといえる。なお HCl-F 濃度の分布が対数正規型であることから、HCl-F 濃度の対数平均値を算出すると、作土層 49.0ppm、第二層 28.3ppm、周辺山地土壌 9.4ppm である。

4. 土壌フッ素の地理的分布

Total-F 濃度の地理的分布の検討結果を第4図に示した。第4図は、各地点の Total-F 濃度を黒丸の大きさで表現してプロットしたものである。また図中の数字は周辺山地試料の Total-F 濃度を示している。

現在、本地域土壌を対象に銅、亜鉛等の重金属元素や砒素等の地理的分布を検討中であるが、その結果によれば本地域にはこれらの成分が高濃度を示す地点が局在する特徴的な分布が確認されている。Total-F の分布には特に高濃度を示す地点が局在するという傾向は認められないが、本地域南部の年谷川の東西には比

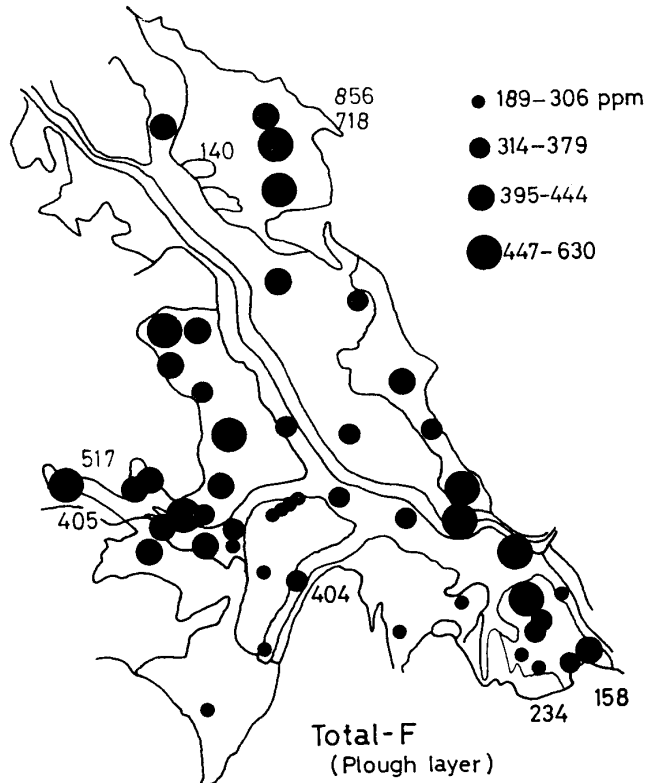


Fig. 4. Geographical distribution of total fluorine concentration in soils at Kameoka basin. (Figures in the map show total fluorine concentrations in the mountain soils surrounding the basin.)

Table 3. Relation between fluorine concentrations and geological-topographical division.

Geological-topographical division	Sample number	Fluorine concentration (Mean±S.D.; ppm)			
		Total (A)	1M HCl soluble (B)	(A)–(B)	
1	1 a	2, 5, 6, 14, 28	421±77	40±14	381±75
	1 b	13, 20, 27, 38			
2		29, 33, 34, 36, 40, 43, 45	381±89	41±11	340±86
3	3 a	1, 3, 4, 10, 15, 21	421±123	39±16	382±117
	3 b	35, 52			
4	4 a	42, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 45', 50'	317±80	67±40	250±48
	4 b	19, 24, 25, 26, 37, 39, 41, 44			
5		7, 8, 9, 11, 12, 16, 17, 18, 22, 23, 31, 32	426±58	74±27	352±64

* Geological-topographical division: 1. Alluvial lowland of the Oi river (1a. Left bank of the river, 1b. Right bank of the river.) 2. Local alluvial lowland of the tributaries. 3. Recent fan areas formed by the weathered paleozoic rocks (3a. Northern part of the basin, 3b. Southern part of the basin). 4. Older fan terrace areas formed by the weathered paleozoic rocks (4a. Eastern part of the Toshitani-river; middle and higher terrace, 4b. Western part of the Toshitani-river; middle terrace). 5. Fan areas formed by the granitic rocks (Foot of the Gyoja-mountain)

* S.D.: Standard deviation.

較的 Total-F 濃度の低い地域の存在していることが認められる。

この点をさらに検討するため、既報⁹⁾の地質・地形区分に従って作土層の Total-F と HCl-F の分析値を区分した結果を第3表に示した。地質・地形区分1, 2, 3及び5の Total-F 濃度は 381~426ppm を示し、区分間に差が殆んどみられないのに対し、区分4の Total-F 濃度は 317ppm で、他区に比べて明らかに低値である。施肥等による負荷分を補正したと考えられる [(Total-F)–(HCl-F)] 値についても、Total-F と同様に区分4で低値を示す傾向が認められる。区分4の地域は、年谷川の東西に分布する中~高位段丘で、古生層系の岩石風化物からなる扇状地である。この地域の Total-F 濃度が他の地域に比べ低値を示すのは、この地域の後背山地3地点の Total-F 濃度の平均値が 265ppm で、他の5地点の山地土壌の平均値 527ppm に比べて低値であることから、後背山地の影響を反映したためではないかと考えられる。しかしこの点については、さらに検討を要すと思われる。

一方 HCl-F 濃度の地質・地形区分による違いをみ

ると、区分1, 2及び3では約 40ppm 前後の値を示すのに対し、区分4, 5では約 70ppm と高値を示す。これは区分4a及び5の一部が畑地利用されており、水田利用を主とする他区に比べ施肥量の多いことを反映した結果と考えられる。水田利用地域に比べ畑地利用地域で HCl-F 濃度が高値を示すことは、区分4の分析値を畑地利用を含む4aと水田利用を主とする4bに区分した場合、HCl-F 濃度の平均値が4a 84.8ppm, 4b 47.5ppm で、畑地利用を含む4aで高値を示すことから容認できる。

5. 可溶性フッ素の存在状態

既報⁹⁾で土壌の可溶性フッ素の存在状態について検討し、土壌 pH が約 5* 以下の場合には主にフッ素・アルミニウム錯体 (イオン) AlF_2^+ , AlF_2^+ の形態を、土壌 pH が約 5 以上の場合には主にヒドロキシフルオロアパタイト $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}(x \leq 2)$ の形態をとるものと推定した。ヒドロキシフルオロアパタイトは土壌リン酸の観点からはカルシウム型リン酸といえ

* 以下本文及び図中で示す土壌 pH は、 $pH(H_2O; 1:5)$ と $pH(M-KCl; 1:5)$ の相加平均値である。

る。そこで本報ではカルシウム型リン酸の抽出に常用される 2.5% 酢酸を抽出溶液に使用し、H₂O-F のほか HOAc-F や HOAc-P の溶解挙動を検討することで、既報の推定の再確認を試みた。

H₂O-F と HOAc-P 間の関係を第 5 図に、H₂O-F と HOAc-F 間の関係を第 6 図に示した。

H₂O-F と HOAc-P 間には相関関係がみられる。しかし相関の傾向は土壌 pH によって異なり、土壌 pH が 5 以上の場合には、HOAc-P 濃度の増大に対して H₂O-F 濃度の増大も比較的大きく（相関係数 $r=0.745^{***}$ ）、HOAc-P と H₂O-F が同一の給源に由来することが予想される。HOAc-P が主にカルシウム型リン酸に由来することを考えると、土壌 pH が 5 以上の土壌の H₂O-F はカルシウム型リン酸の形態にあるフッ素に由来するものと理解でき、可溶性フッ素の形態を $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}$ とした既報の推定³⁾と一致する。

土壌 pH が 5 以下の場合には、HOAc-P と H₂O-F 間に有意の相関が成立せず（相関係数 $r=0.453$ ）、また土壌 pH 5 以上の場合に比べ H₂O-F 濃度の低い傾向が認められる。このことは、pH 5 以下では $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}$ 型のフッ素の非常に少ないことを反映したものと理解できる。

HOAc-F と H₂O-F 間にも、土壌 pH で傾向の異なる相関関係が認められる。相関係数は pH 5 以下の土壌で 0.724*、pH 5 以上の土壌で 0.953*** を示す。H₂O-F 濃度に対する HOAc-F 濃度の比を求めてみると、両成分間の相関傾向が土壌 pH によって異なることから予想されるように、この比の大きさは土壌 pH によって相違し、pH 5 以上で平均 2.5、pH 5 以下で平均 4.3 を示す。

酢酸を用いる抽出では、酢酸の酸性によって抽出系

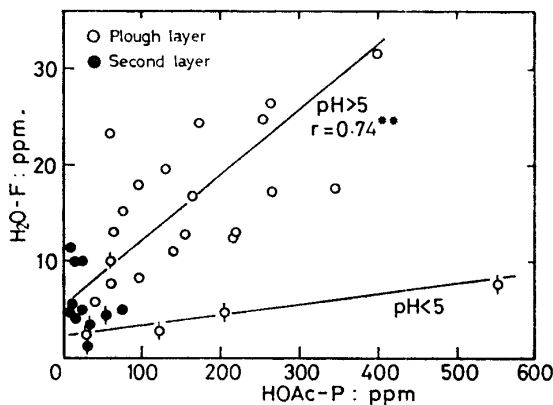


Fig. 5. Relation between water soluble fluorine (H₂O-F) and 2.5% acetic acid soluble phosphate (HOAc-P) concentrations in soils.

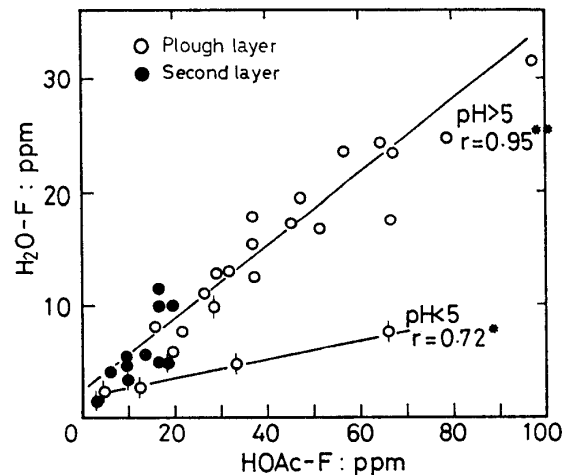


Fig. 6. Relation between water soluble (H₂O-F) and 2.5% acetic acid soluble (HOAc-F) fluorine concentrations in soils.

の pH が低下する。土壌の無機態リン酸の形態別抽出という観点からは、抽出系の pH 低下によるカルシウム型以外のリン酸の溶解を考慮する必要はあまりないといえる。しかし土壌フッ素の場合に酢酸を用いて抽出を行うと、抽出系の酸性化と酸性化のため土壌から溶出するアルミニウムとに起因する土壌フッ素の溶出³⁾がおこる。そのため土壌 pH が 5 以上で可溶性フッ素が $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}$ の形で存在する場合、水抽出では $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}$ の一部が H₂O-F として溶出するのに対し、酢酸を用いた抽出では系の酸性化と溶出アルミニウムによる $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}$ の溶解が促進され、H₂O-F を上回る量のフッ素が HOAc-F として溶出することになると考えられる。

さらに酸性土壌の場合には、交換性イオンとして存在が推定される AlF_2^{2+} や AlF_2^+ が HOAc-F として

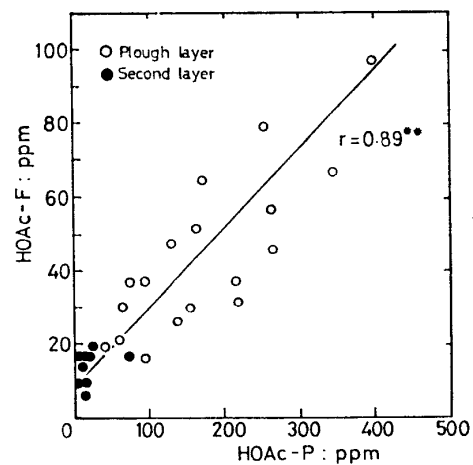


Fig. 7. Relation between 2.5% acetic acid soluble fluorine (HOAc-F) and 2.5% acetic acid soluble phosphate (HOAc-P) concentrations in soils.

溶出することが考えられる³⁾。土壌 pH が5以下の場合に、 H_2O-F 濃度に対する $HOAc-F$ 濃度の比が pH 5以上の土壌に比べ高値であったのは、 $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}$ の溶解のほか、 AlF^{2+} や AlF_2^+ 型のフッ素の溶解が加わったためと理解できる。すなわち、 H_2O-F 濃度に対する $HOAc-F$ 濃度の比の大きさは、上述のような酢酸の酸性に起因する二次的な土壌フッ素の溶出の程度を示しているものと解釈できる。

可溶性フッ素が主に $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}$ の形態で存在すると考えられる土壌 pH が5以上の場合の、 $HOAc-F$ と $HOAc-P$ 間の関係を第7図に示した。両フッ素間には、相関関係が成立（相関係数 $r=0.885^{***}$ ）し、各土壌の可溶性フッ素は組成の類似した $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}$ の形態で存在していることが予想される。

なお $HCl-F$ 濃度は $HOAc-F$ 濃度の平均1.8倍を示し、かつ $HCl-F$ と $HOAc-F$ 間には相関係数 $r=0.966^{***}$ の相関関係が認められる。このことより塩酸と酢酸は、フッ素の溶出能力には差異があるが、

$HOAc-F$ と $HCl-F$ 間に相関関係の成立することからほぼ同一の形態の土壌フッ素を溶出しているものと推定される。

引用文献

- 1) 服部共生・松井敏彦・米林甲陽(1974)：京都府亀岡盆地の耕地土壌における粘土鉱物と重金属元素の分布について，京都府立大学学術報告・農学，第26号，131-143.
- 2) McClenahan, J. R. and Schulz, E. R. (1976): Total Soil Fluoride Determination by a Single Distillation Selective Ion Electrode Procedure. *Soil Sci.*, **122**, 267-270.
- 3) 山田秀和(1980)：ツバキ科植物のフッ素吸収に関する生物地球化学的研究，京都府立大学学術報告・農学，第32号，138-170.
- 4) Robinson, W.O. and G. Edington (1946): Fluorine in Soils. *Soil Sci.*, **61**, 341-353.
- 5) Omueti, J. A. I. and R. L. Jones (1980): Fluorine Distribution with Depth in Relation to Profile Development in Illinois. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 247-249.

Summary

The distribution of fluorine in the soils on the cultivated land in Kameoka basin of Kyoto prefecture was examined.

On the average, the total fluorine concentration of plough layer was almost equal to that of second layer, but the soluble fluorine concentration of plough layer was much higher than that of second layer. The frequency distributions of total and HCl soluble fluorine concentration were of normal and lognormal type, respectively. Soils sampled on the southern

part of the basin showed lower concentration of total fluorine than the other soils, and the low fluorine areas were considered to be reflecting the back-mountain poor in fluorine.

In the previous paper, it was estimated that soil soluble fluorine exist in the forms of fluoro-aluminium complexes or hydroxyfluorapatite. To clarify the estimation, the existing state of soil soluble fluorine was examined, and the estimation was also confirmed.