

機関番号：82107

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20580067

研究課題名（和文）安定同位体比を用いた黒ボク土下層土中の吸着態硫酸イオンの起源と移動性の解明

研究課題名（英文）Origin and mobility of adsorbed sulfate in Andosol subsoils as revealed by stable isotope analysis

研究代表者

加藤 英孝 (KATOU HIDETAKA)

独立行政法人農業環境技術研究所・物質循環研究領域・上席研究員

研究者番号：10354036

研究成果の概要（和文）：火山灰を母材とする黒ボク土下層土には硫酸イオンが多量に吸着されている。硫酸イオンの起源と移動性を明らかにするために、吸着態硫酸イオン含量の土壌断面内鉛直分布の測定、異なる深さから採取した硫酸イオンの硫黄安定同位体比と脱離・溶出特性の測定、および吸着態硫酸イオンの同位体交換反応特性の解析を行った。農耕地土壌に集積した硫酸イオンは施肥成分由来で未耕地のそれとは異なる起源を有すること、施肥成分由来の硫酸イオンは比較的脱離・移動しやすく、硝酸イオンなどの他種の陰イオンを脱離させて下方移動させる働きを持つことが明らかになった。

研究成果の概要（英文）： Andosol subsoils derived from volcanic ash often contain large amounts of adsorbed sulfate. To elucidate the origin and mobility of the adsorbed sulfate, measurements were made on the vertical distribution of sulfate content in soil profiles and the stable isotope ratio of sulfate-S in soils sampled at different depths, together with desorption/elution characteristics and isotopic exchange properties of the adsorbed sulfate. The results demonstrate that sulfates accumulated in agricultural soils have been derived from fertilizers and have origins distinct from those in uncultivated soils, and that the fertilizer-derived sulfate has a relatively large mobility in soil profile, causing desorption and downward displacement of antecedently adsorbed other anions such as nitrate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：土壌学

科研費の分科・細目：農芸化学，植物栄養学・土壌学

キーワード：土壌，土壌圏現象，安定同位体，物質動態，黒ボク土

1. 研究開始当初の背景

わが国の畑土壌の約半分は黒ボク土と呼ばれる火山灰を母材とする土壌により占められている。アロフェン・イモゴライトなどの準晶質・非晶質鉱物を主体とする黒ボク土下層土には多量の硫酸イオン(SO_4^{2-})が吸着

されていることが多い。農耕地には施肥により SO_4^{2-} が供給されるが、土壌断面内に蓄積した SO_4^{2-} の主たる起源が何なのか、 SO_4^{2-} は硝酸イオン(NO_3^-)などの他種陰イオンの移動にどのような影響を与えるのかについては十分に明らかにされていない。

一般に、 SO_4^{2-} を多量に吸着した黒ボク土は陰イオン吸着基に富む。このため、 SO_4^{2-} は他種陰イオンと吸着基をめぐって競争するにもかかわらず、 NO_3^- などの一価陰イオンに対する土壌の吸着能は、多くの場合、吸着態 SO_4^{2-} 含量と正の相関がある。これに対し、興味あることに、吸着態 SO_4^{2-} 含量が低くかつ NO_3^- に対して高い吸着能を示す下層土が、黒ボク畑土壌断面内深層から最近見出された。

このように、黒ボク土下層土中の吸着態 SO_4^{2-} については、その主たる起源・由来や土壌断面内での移動性や集積過程に関して、未解明の問題が多く残されている。これらの土壌の持つ陰イオン吸着能は、農耕地からの NO_3^- の溶脱を抑制すると期待されることから、吸着態 SO_4^{2-} の挙動とその役割の解明は環境保全上も重要な意味を有している。

2. 研究の目的

本研究では、黒ボク土下層土に存在する吸着態 SO_4^{2-} の起源と移動性の解明を目的として、硫黄安定同位体比($\delta^{34}\text{S}$)に着目した。 $\delta^{34}\text{S}$ の値は起源により大きな違いがあるため、吸着態 SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ 値からその起源を推定することができる。また、バッチ実験による同位体交換速度からは、吸着態 SO_4^{2-} の脱離・移動特性を明らかにすることができる。それらにより、吸着態 SO_4^{2-} の起源と移動性および土壌断面内の物質動態における吸着態 SO_4^{2-} の役割を理解するための基礎的知見を得る。

3. 研究の方法

同一の降下火山灰累積層を母材とする黒ボク土普通畑と茶園、および施肥来歴の異なる黒ボク土野菜畑を研究対象とし、黒ボク土壌断面内の吸着態 SO_4^{2-} および他種陰イオン含量の鉛直分布の測定、土壌断面内の異なる深さにおける SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ 値の測定、薄型ディスクを用いた SO_4^{2-} の脱離実験、および同位体希釈法による吸着態 SO_4^{2-} の交換反応特性の解析を行った。

(1) 土壌試料の採取と吸着態 SO_4^{2-} および他種

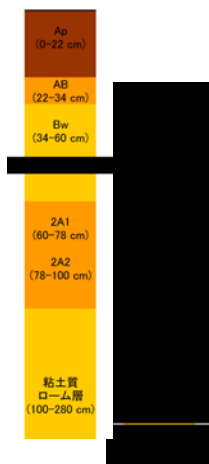


図1 中央農業総合研究センター谷和原畑圃場(淡色黒ボク土)の断面構成。化学肥料区の年間窒素施肥量は 320 kg-N ha^{-1} 、うち7割が硫安。

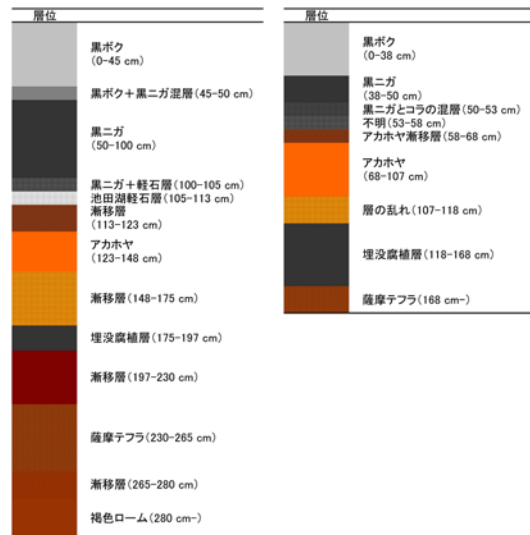


図2 鹿児島県農業開発総合センター大隅支場畑圃場化学肥料区(左)および同茶業部知覧茶園(右)の土壌断面構成(ともに厚層多腐植質黒ボク土)。年間窒素施肥量はそれぞれ 140 kg-N ha^{-1} および 500 kg-N ha^{-1} 、硫安および硫安+有機質配合肥料による。

陰イオン含量の土壌断面内鉛直分布の測定

農業・食品産業技術総合研究機構中央農業総合研究センター谷和原畑圃場化学肥料区・無肥料区(茨城県つくばみらい市)、鹿児島県農業開発総合センター大隅支場畑圃場化学肥料区(鹿児島県鹿屋市)および同茶業部知覧茶園(鹿児島県南九州市)から、約5~10 cmごとに深さ1.8~5.0 mまで土壌を採取した。図1および図2に調査圃場の土壌断面構成の概要を示す。

採取した土壌は風乾・篩別(<2 mm)後、吸着態 SO_4^{2-} および他種陰イオンを0.01 M NaOH(土壌:溶液比=1:100)により抽出し、イオンクロマトグラフィーで定量した。

(2) 土壌断面内の異なる深さにおける吸着態 SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ 値の測定

谷和原畑圃場化学肥料区の深さ95~100 cmおよび241~250 cm、大隅支場畑圃場化学肥料区ならびに知覧茶園のアカホヤ層上部、同下部および埋没腐植層(図1および2を参照)から採取した土壌中の吸着態 SO_4^{2-} を0.01 M NaOHにより抽出し、 BaSO_4 の沈殿としたのち、質量分析装置により $\delta^{34}\text{S}$ 値を測定した。大隅支場内未耕地の黒ニガ層、アカホヤ層および埋没腐植層についても吸着態 SO_4^{2-} を抽出し、 $\delta^{34}\text{S}$ 値を測定した。また、これらの圃場に施用される肥料(硫安・燐安配合肥料、硫安、過石および有機質配合肥料)に含まれる SO_4^{2-} を同様に抽出し、 $\delta^{34}\text{S}$ 値を求めた。

(3) 薄型ディスクを用いた吸着態 SO_4^{2-} の脱離実験

吸着態吸着態 SO_4^{2-} 含量の異なる土壌試料

(谷和原化学肥料区深さ 95–100 cmおよび 241–250 cm)を内径 42 mm, 厚さ 4 mmの薄型ディスクに充填し, 1 mM NaOHまたは蒸留水を供給し, 流出液中の脱離陰イオン濃度を積算流出液量の関数として測定した。

(4)同位体希釈法による吸着態 SO_4^{2-} の交換反応特性の解析

谷和原化学肥料区深さ 90–100 cm, 大隅支場化学肥料区深さ 128–138 cm, および知覧茶園深さ 53–58 cmから採取した土壤に, 1 mM K_2SO_4 溶液 ($\delta^{34}\text{S} = -5.7\%$)を土壤:溶液比=1:10で添加・攪拌した。液相中の SO_4^{2-} 濃度および $\delta^{34}\text{S}$ 値を経時的に測定し, 同位体交換性の SO_4^{2-} 含量(E 値)を求めた。

4. 研究成果

(1)黒ボク土壤断面内の吸着態 SO_4^{2-} および他種陰イオン含量の鉛直分布

谷和原畑圃場化学肥料区・無肥料区における SO_4^{2-} および他種陰イオン含量の鉛直分布を図3, 図4に示す。同圃場では深さ 15 cm

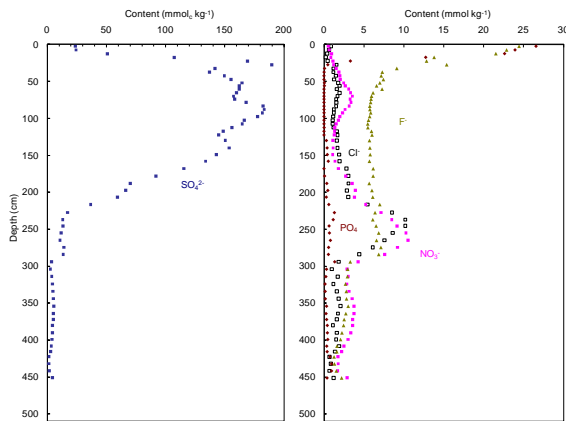


図3 谷和原畑圃場化学肥料区における硫酸イオンおよび他種陰イオン含量の鉛直分布。

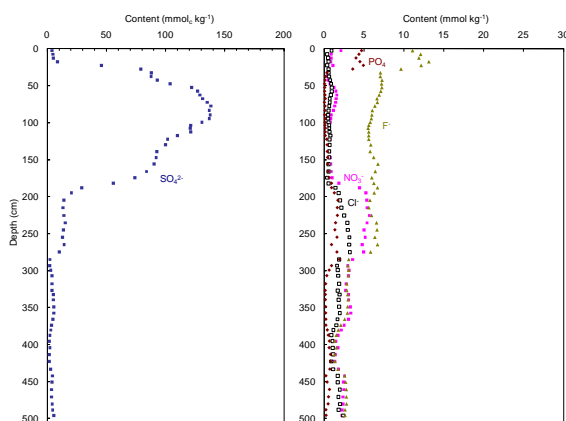


図4 谷和原畑圃場無肥料区における硫酸イオンおよび他種陰イオン含量の鉛直分布。

から約 2 mにかけて SO_4^{2-} の集積が見られたが, SO_4^{2-} 含量はどの深さでも化学肥料区が無

肥料区より高く(最大含量はそれぞれ 190 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ および 138 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$), 分布域もより深くまで達していた。その下方には常総粘土層との境界(深さ約 2.8 m)まで SO_4^{2-} 含量の低いローム層が存在し, 塩化物イオン(Cl^-)や NO_3^- の集積がみられた。これらの結果は, 下部ローム層の SO_4^{2-} が上方から移動してきたこと, 化学肥料区では到来した SO_4^{2-} とのイオン交換により Cl^- および NO_3^- が脱離し, より下方へと押し出されていることを示唆する。なお, 化学肥料区と無肥料区の土壤断面内 SO_4^{2-} 蓄積量の差 66 $\text{mol}_c \text{ m}^{-2}$ は, 化学肥料区における現在の硫酸由来 SO_4^{2-} 年間負荷量 1.6 $\text{mol}_c \text{ m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ の約 40 年分に相当する。

図5, 図6には大隅支場畑圃場化学肥料区および知覧茶園における SO_4^{2-} および他種陰イオン含量の鉛直分布を示す。大隅支場畑圃

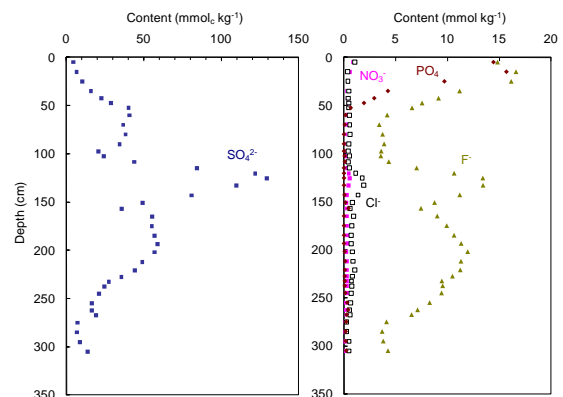


図5 大隅支場化学肥料区における硫酸イオンおよび他種陰イオン含量の鉛直分布。

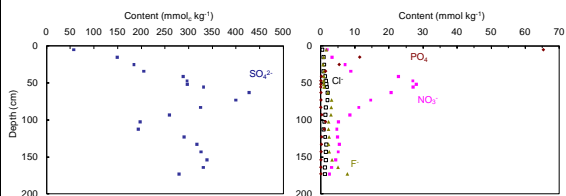


図6 知覧茶園における硫酸イオンおよび他種陰イオン含量の鉛直分布。

場の SO_4^{2-} 含量は, 陰イオン吸着特性を強く反映して層位による違いが大きく, アカホヤ層および直上の漸移層で最も高く, ついで埋没腐植層および黒ニガ層で高かった。施肥量の多い知覧茶園では, ほぼ全層を通じて多量の SO_4^{2-} が存在し(最大で約 430 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$), 黒ニガ層・アカホヤ漸移層には NO_3^- の集積もみられた。アカホヤ層および直上の漸移層, 埋没腐植層で SO_4^{2-} が集積する傾向は大隅支場畑圃場と同様であったが, 含量はいずれも対応する層の数倍高かった。施肥由来の SO_4^{2-} は断面内を下方まで移動しながら集積したものと考えられる。

(2) 土壤断面内の異なる深さにおける吸着態 SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ 値

断面内の異なる深さ(または層位)から採取した土壤中の吸着態 SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ 値, およびそれぞれの圃場に施用された肥料から抽出した成分で使用された SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ 値を表 1 および表 2 に示す。いずれの圃場においても, SO_4^{2-} の集積がみられた深さでの $\delta^{34}\text{S}$ 値は肥料成分の $\delta^{34}\text{S}$ 値に近く, 集積した SO_4^{2-} が施肥由来であることを示す。一方, SO_4^{2-} 集積の及んでいない谷和原化学肥料区深さ 241–250 cm および大隅支場未耕地土壌の SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ 値は +7.5~+11.8‰ と高く, これらが海塩性硫酸塩などの風送塩に由来することを示唆する。黒ボク土農耕地では, 肥料成分由来の“軽い” SO_4^{2-} が土壌中にもともと存在した“重い” SO_4^{2-} を置換しながら下方移動・集積してきたものと推定される。

表 1 断面内の異なる深さから採取した土壌中の吸着態 SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ 値。

圃場	深さ (cm) または層位	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
谷和原化学肥料区	95–100	+1.5
	241–250	+9.4
大隅化学肥料区	アカホヤ上部	-0.1
	アカホヤ下部	+0.1
	埋没腐植層	+2.2
大隅未耕地	黒ニガ	+7.5
	アカホヤ	+9.1
	埋没腐植層	+11.8
知覧茶園	アカホヤ上部	-0.8
	アカホヤ下部	+1.2
	埋没腐植層	+1.8

表 2 圃場に施用された肥料成分の $\delta^{34}\text{S}$ 値。

圃場	肥料	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
谷和原	硫安・燐安配合肥料	+0.6
大隅	硫安	-4.8
	過石	-3.9
知覧	硫安	+1.4
	有機質配合肥料 A	-2.2
	有機質配合肥料 B	+0.1

(3) 薄型ディスクからの吸着態 SO_4^{2-} の脱離特性

薄型ディスクに充填した谷和原化学肥料区深さ 95–100 cm および 241–250 cm 土壌試料への 1 mM NaOH 溶液の継続的な浸透による SO_4^{2-} の溶出を図 7 に示す。硫酸イオンを多量に吸着した深さ 95–100 cm の土壌からは, 1 mM NaOH 供給開始直後に著しい SO_4^{2-} の脱離溶出が生じた。積算流出液量の増加とともに濃度は低下したものの, 溶出は流出液量約 400 pore volume まで続き, ほぼすべての吸着

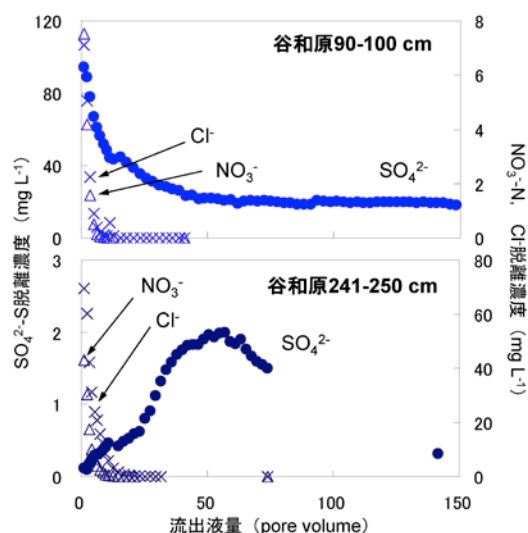


図 7 1 mM NaOH 溶液の継続的な浸透による, 薄型ディスクに充填した谷和原化学肥料区下層土からの SO_4^{2-} の溶出。

態 SO_4^{2-} が脱離した。また蒸留水の継続的浸透によっても, 吸着態 SO_4^{2-} のほぼ 1/2 が脱離した。これに対し, 吸着態 SO_4^{2-} 含量が低く, Cl^- および NO_3^- 含量の高い深さ 241–250 cm の土壌では, 一価陰イオンの脱離が終了した後, 徐々に流出液中 SO_4^{2-} 濃度が高まった。また, 蒸留水による脱離量は吸着態 SO_4^{2-} 含量の 13% に過ぎなかった。これらの結果は, 施肥により高濃度に集積した SO_4^{2-} は比較的脱離しやすく, 土壌断面内での移動性も高いことを示す。

(4) 吸着態 SO_4^{2-} の同位体交換反応特性

図 8 には, 吸着態 SO_4^{2-} の集積した谷和原化学肥料区深さ 90–100 cm, 大隅化学肥料区深さ 128–138 cm, および知覧茶園深さ 53–58 cm 土壌の吸着態 SO_4^{2-} の同位体交換反応特性を示した。いずれの土壌でも, 吸着態 SO_4^{2-} と添加した SO_4^{2-} の間の同位体交換反応は速やかに生じ, 100 分以内にほぼ平衡に達した。また, 平衡後の E 値は 0.01 M NaOH 抽出性 SO_4^{2-}

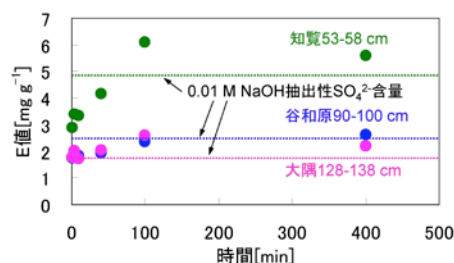


図 8 吸着態硫酸イオンの同位体交換反応特性。

含量にほぼ等しく, 吸着態 SO_4^{2-} のほぼすべてが交換可能で移動性を持つことが示唆された。

以上のように, 農耕地黒ボク土下層土に集

積した吸着態 SO_4^{2-} は、未耕地や施肥の影響の及んでいない深層の吸着態 SO_4^{2-} とは明らかに異なる $\delta^{34}\text{S}$ 値を示すこと、施肥由来の SO_4^{2-} は比較的高い移動性を有し、起源の異なる“先住”の SO_4^{2-} を置換しながら土壌断面内を下方移動・集積することが明らかになった。また、施肥由来の SO_4^{2-} は下層土に吸着された NO_3^- を脱離させ、より下方へと押し下げることが、断面内の陰イオン含量分布から確かめられた。農耕地では施肥により SO_4^{2-} が継続的に富化されるため、下層土の NO_3^- 吸着能が長期的に失われていくことが懸念される。今後、土壌断面内における SO_4^{2-} の動態とその役割をより詳細に解明する必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ①田村和杏, 中原治, 田中正一, 加藤英孝, 長谷川周一 (2011) 見かけの塩吸収によるアロフェン質黒ボク土下層土の硝酸イオン吸着と移動遅延, 日本土壌肥料学雑誌, 82, 114-122, 査読有り
- ②井原啓貴, 前田守弘, 高橋茂, 駒田充生, 太田健 (2010) 重窒素標識牛ふん堆肥を施用した黒ボク土モノリスライシメータにおける2年半の窒素動態, 日本土壌肥料学雑誌, 81, 489-498, 査読有り
- ③井原啓貴, 前田守弘, 高橋茂, 駒田充生, 太田健 (2009) 重窒素標識牛ふん堆肥を施用した砂丘未熟土畑モノリスライシメータにおける2年半の窒素動態, 日本土壌肥料学雑誌, 80, 494-501, 査読有り
- ④三木直倫, 松本武彦, 加藤英孝 (2009) 北海道に分布する各種黒ボク土による硝酸イオンの吸着が移動速度に及ぼす影響, 日本土壌肥料学雑誌, 80, 365-378, 査読有り
- ⑤前田守弘, 田中正一, 太田健 (2008) 土壌pHおよび共存陰イオンが異なる黒ボク土における硝酸イオンの吸着と移動遅延, 日本土壌肥料学雑誌, 79, 353-357, 査読有り
- ⑥Morihiro Maeda, Hiroataka Ihara, and Takeshi Ota (2008) Deep-soil adsorption of nitrate in a Japanese Andisol in response to different nitrogen sources. Soil Science Society of America Journal, 72, 702-710, 査読有り

[学会発表] (計8件)

- ①山田大介, 前田守弘, 加藤英孝, 千葉仁, 黒ボク下層土における硫酸イオンの起源と交換性-安定同位体自然存在比を用いた解析-, 日本土壌肥料学会つくば大会, 2011年8月8日-10日(発表確定), つくば市.
- ②前田守弘, 畑地における有機物施用と窒素

環境負荷, 第28回土水研究会, 2011年2月23日, つくば市.

- ③前田守弘, 畑作と地下水, 第19回日本水環境学会市民セミナー, 2010年8月27日, 大阪市.
- ④加藤英孝, 原田大二郎, 宮本宏幸, 前田守弘, 山田大介, 尾坂兼一, 施肥来歴の異なる黒ボク土圃場における硫酸イオンおよび他種陰イオン含量の鉛直分布, 日本土壌肥料学会北海道大会, 2010年9月7日, 北海道大学.
- ⑤Hidetaka Katou and Nobiru Kozai, Anion adsorption and transport in an unsaturated High-humic Andosol. 19th World Congress of Soil Science, 2010年8月6日, ブリスベン市(オーストラリア).
- ⑥前田守弘, 畑地における窒素環境負荷と有機物管理, CREST「気候変動を考慮した農業地域の面的水管理・カスケード型資源循環システムの構築」公開シンポジウム, 2010年3月10日, 北見工業大学.
- ⑦Hidetaka Katou, Morihiro Maeda, Daisuke Yamada, Ken'ichi Osaka, Koji Uchimura, and Nobiru Kozai, Adsorbed sulfate: Indicator of anion exchange capacity or competitor against nitrate adsorption? ASA-CSSA-SSSA 2009 International Annual Meetings, 2009年11月5日, ピッツバーグ(米国)
- ⑧山田大介, 前田守弘, 加藤英孝, 尾坂兼一, 駒田充生, 黒ボク土畑における硝酸および硫酸イオンの深層分布, 日本土壌肥料学会京都大会, 2009年9月15日, 京都大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 英孝 (KATOU HIDETAKA)
独立行政法人農業環境技術研究所・物質循環研究領域・上席研究員
研究者番号: 10354036

(2) 研究分担者

前田 守弘 (MAEDA MORIHIRO)
岡山大学・大学院・環境学研究科・准教授
研究者番号: 00355546

(3) 連携研究者

尾坂 兼一 (OSAKA KEN'ICHI)
滋賀県立大学・環境科学部・助教
研究者番号: 30455266