

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：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26660048

研究課題名(和文)多様な環境下で生成した土壌の細孔分布とそのリンおよび炭素の環境動態への影響

研究課題名(英文)Effects of soil micropores on phosphorus and carbon dynamics in soils formed under different environmental conditions

研究代表者

渡邊 哲弘(Watanabe, Tetsuhiro)

京都大学・地球環境学堂・助教

研究者番号：60456902

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：土壌において、リン酸の可動性は植物栄養や水系汚染の観点から、また有機物の分解性は炭素の蓄積・放出や肥沃度の観点から重要である。リン酸の可動性や有機物の分解性には、土壌中の二次鉱物組成のみではなく、その形状、すなわち細孔分布が影響している。本研究では、広域の土壌について土壌生成条件が二次鉱物組成に与える影響、細孔分布がリン酸の可動性に与える影響、土壌粒子表面の水酸基と細孔分布が有機物の分解性に与える影響を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In soils, phosphorus and carbon are most important elements in terms of agriculture and environments: highly mobile phosphorus is available for plants while it may flow into and pollute water system; stabilization organic carbon in soils is beneficial both for soil fertility and mitigation of climate change. Mobility of phosphorus and stability of organic carbon are controlled by surface properties of soils as well as composition of soil secondary minerals. In this study, I revealed 1) the effects of soil forming factors on soil secondary mineral composition in various soils, 2) retarding effect of soil micropores on phosphorus mobility, and 3) the effects of surface hydroxides and micropores of soil particles on organic carbon stabilization.

研究分野：土壌学

キーワード：土壌生成 二次鉱物 リン酸 土壌有機物

1. 研究開始当初の背景

土壌において、リン酸の可動性は植物栄養や水系汚染の観点から、また有機物の分解性は炭素の蓄積・放出や肥沃度の観点から重要である。

これら土壌中のリン酸や有機物の蓄積には、二次鉱物組成が強く影響しており、広域での土壌二次鉱物の分布を明らかにする必要がある。

また、リン酸の可動性や有機物の分解性には、二次鉱物の組成のみではなく、それらの形状、すなわち細孔分布が影響している。しかし細孔分布の測定は、これまで限られた種類の欧米の温帯土壌や純鉱物を対象として行われているのみで、母材や気候などの土壌生成条件の異なる多様な土壌について、細孔分布や細孔分布がリン酸の可動性や有機物の分解性に与える影響は評価されていない。

細孔は吸着の場として重要であり、そのサイズにより、マイクロ孔 (2 nm 以下)、メソ孔 (2 - 50 nm)、マクロ孔 (50 nm 以上) に分けられる。土壌中においては、Al・Fe 酸化物が、細孔の存在量に大きく寄与している。リン酸の大きさは約 0.4 nm であり、マイクロ孔および小さいメソ孔の奥にリン酸が吸着した場合、脱着しにくいと考えられる。よりサイズが大きい有機物については、メソ孔や小さいマクロ孔に、リン酸と同様に吸着し、分解しにくくなると想定される。

2. 研究の目的

本研究では、土壌生成条件が二次鉱物の分布に与える影響、細孔分布がリン酸の可動性に与える影響、細孔分布および土壌表面の水酸基が有機物の分解性に与える影響を評価し、これまでの二次鉱物組成に加え、その表面状態がリン酸の可動性と有機物の分解性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) カメルーン火山列における土壌二次鉱物の分布とその生成条件の検討

カメルーン火山列において、海岸から内陸に向って A~E の 5 地域計 30 点 (標高 100 ~ 2600 m) から B 層土壌を採取した。

二次鉱物組成について、非晶質 Al、Fe は酸性シュウ酸抽出、有機複合態 Al はピロリン酸抽出、結晶性二次鉱物は X 線回折分析と示差熱分析により測定した。土壌の風化程度は、一次鉱物量 (全塩基量) と鉄の結晶度により評価した。生成条件について、各地点における気温、降水量は WorldClim (<http://www.worldclim.org/>) を参照した。土壌溶液は土液比 1:2 で 1 週間静置した後、その組成を分析し、化学熱力学解析、鉱物の生成のしやすさや安定性を評価した。

(2) 風化指標とケイ酸活動度に基づいた土壌粘土鉱物の風化経路の解明

多様な母材、気候、生成時間を有する B 層土壌を日本、タイ、インドネシア、カメルーン、タンザニアにて採取し、実験に供した。

粘土鉱物組成は X 線回折分析、示差熱分析、選択溶解法により調べた。風化指標を得るために全化学組成と鉄の選択溶解を行った。土壌中のケイ酸活動度は土壌水抽出液 (土液比 1:2、1 週間) について測定した。

(3) 土壌の微小孔隙特性がリン酸の吸脱着に与える影響の解明

湿潤アジア (日本、インドネシア、タイ) において採取した、活性 Al、Fe 含量を大きく異にする下層土 30 点を実験に供した。

個々の土壌について P 収着容量に相当する P を添加し体積含水率 60% で 1 日間静置した後、P 収脱着強度として、P 収着形態分布を Hedley 連続抽出法により、P 脱着速度定数を陰イオン交換樹脂膜反復抽出法によりそれぞれ調べた。さらに P 収着前後の供試土壌について、全比表面積 (SSA_{total}) および直径 0.7 ~ 50 nm の微小孔隙比表面積 ($SSA_{0.7-50\text{ nm}}$) を、 N_2 吸着法により定量し、土壌の微小孔隙率 (= $SSA_{0.7-4\text{ nm}}/SSA_{total}$) と、孔隙内 P 保持率 (孔隙内 P 収着量/全収着量) を算出した。

(4) 土壌の表面特性が有機炭素の分解抵抗性に与える影響

インドネシア、タンザニア、タイ、日本の 13 地点で採取した試料を分析に供した。

活性鉄・アルミ水酸化物は、酸性シュウ酸塩溶解法を用いて定量した (Al_0+Fe_0)。抵抗性 SOC 量として、酸化剤 (次亜塩素酸ナトリウム) で酸化・分解されずに残存した全炭素量 (TCR) を測定した。また、硫酸イオン (SO_4^{2-}) の、有機イオンより OH 基への吸着親和力が弱いこと、有機物と結合している OH 基には吸着しないが、有機物と結合していない OH 基には吸着するという性質を利用し、土壌の表面 OH 基の指標として、 SO_4^{2-} 吸着実験から求められる SO_4^{2-} 交換容量 (SEC) を測定した。さらに、 SSA_{total} と $SSA_{0.7-50\text{ nm}}$ を N_2 吸着法により定量し、土壌の微小孔隙率を算出した。

4. 研究成果

(1) カメルーン火山列における土壌二次鉱物の分布とその生成条件の検討

各地域の風化程度を検討した。A 地域は全塩基量が多く鉄の結晶度は低かった。すなわち風化の程度は弱かった。一方、C、D、E 地域は全塩基量が少なく鉄の結晶度が高かった。すなわち風化の程度は強かった。B 地域は A 地域と C、D、E 地域の中間の風化程度であった。続いて各地域の非晶質 Al を検討した。土壌中の非晶質 Al、Fe の量は、A 地域と、他の地域の標高約 2000 m 以上の地点で火山灰土壌の基準を満たしていた (20 g kg^{-1} 以上)。A 地域と、B 地域の最高地点では非晶質 Al の大部分が鉱物性非晶質 Al として存在していた。それに対して B 地域の他地点、C、D 地域

では非晶質 Al の大部分が有機複合態 Al として存在していた。結晶性二次鉱物について、カオリナイトとギブサイト（結晶性水酸化 Al）は全ての地域でみられたが、その含量比は地域間で異なり、A 地域、最高地点を除く B 地域ではカオリナイトが優占し、B 地域の最高地点と C、D、E 地域ではギブサイトが優占していた。土壤溶液中のケイ酸濃度は、A 地域において他地域より高かった。土壤溶液組成による安定性の評価は B 地域を除き概ねギブサイトとカオリナイトの分布と一致していた。

以上より、当該地域の土壤二次鉱物分布を決定する条件として、時間と温度が重要であると考えられた。鉱物風化の時間が短い A 地域では、土壤溶液中のケイ酸濃度が高く、主として鉱物性非晶質 Al やカオリナイトなどのアルミノケイ酸塩が生成していると考えられた。鉱物風化の時間が経過した C、D、E 地域では土壤溶液中のケイ酸濃度が低いため、ギブサイトが生成していると考えられた。加えて、気温が低い C、D、E 地域の 2000 m 以上の地点では低温によって有機物の分解が抑制され、有機複合態 Al が存在していると考えられた。風化程度が中程度の B 地域の中で、最高地点以外の気温が高い地点では、過去に A 地域と同様に鉱物性非晶質 Al やカオリナイトが生成し、現在それらの風化・脱ケイ酸に伴いギブサイトが生成していると考えられた。

(2) 風化指標とケイ酸活動度に基づいた土壤粘土鉱物の風化経路

層状ケイ酸塩の 2 : 1 型構造を保つ Transformation について、雲母は主にケイ長質あるいは堆積岩母材の土壤に含まれており、概ね Ustic な条件下で風化が進みにくく、一方 Udic な条件下でパーミキュライトに風化していた。鉱物の溶解析出である Neof ormation について、ケイ酸活動度が高い順から、風化程度が弱い場合には高 Si/Al 比アロフェン、低 Si/Al 比アロフェン、ギブサイトが、風化程度が中程度の場合にはスメクタイト、カオリナイト、ギブサイトが、風化程度が強い場合にはカオリナイト、ギブサイトが多く含まれていた。風化程度には、火山灰かどうかといった母材、温度、地形から推測される生成時間が、各風化程度における土壤中のケイ酸活動度には水分状況が強く影響していた。

(3) 土壤の微小孔隙特性がリン酸の吸脱着に与える影響

活性 Al, Fe 含量の高い土壤ほど、P 吸着強度が大きく、P 脱着速度が小さかった。活性 Al, Fe 含量の高い土壤ほど、微小孔隙率が高かった。孔隙内 P 保持率が高い土壤ほど、P 吸着強度が大きく、P 脱着速度が小さかった。

以上により、土壤のリン酸吸脱着反応において活性 Al, Fe は、その量に伴う土壤の微

小孔隙特性を介して、P 吸脱着強度を支配することが明らかとなった。そのメカニズムとして、活性 Al, Fe 含量の高い土壤ほど、微小孔隙に富み、より高い割合でその微小孔隙内部に P を保持することで P 可動度を減ずることが示された。

(4) 土壤の表面特性が有機炭素の分解抵抗性に与える影響

各試料の全炭素(TC)に対する TCR の割合は、9~63%と幅広い値をとった。熱帯の試料と日本の試料の TCR/TC の値を比較したところ、熱帯では、TCR の割合が日本よりも低かった。TCR/Al₀+Fe₀の値は、熱帯で低く、日本で高い値を示していた。この結果は、有機物を多く蓄積するとされる活性鉄・アルミ水酸化物あたりの炭素蓄積量が、熱帯で日本よりも小さいことを示す。熱帯と日本の抵抗性 SOC 蓄積の差が、表面活性に影響を与えているのか調べるため、鉄・アルミ水酸化物あたりの活性 OH 基(SAC/Al₀+Fe₀)と抵抗性 SOC(TCR/Al₀+Fe₀)の量的関係を調べたところ、強い負の相関がみられた。表面の OH 基は、有機物と結合すると活性を失うが、結合していない状態では活性を保っているためと考えられた。微小孔隙率と有機物の分解特性の間に有意な関係はなく、細孔が純鉱物から想定されるよりもはるかに少なかった。

以上の結果より、比較的高温で微生物による分解の進みやすい熱帯では、低温で分解の進みにくい日本に比べ抵抗性 SOC の蓄積が少ないことが明らかとなった。また、抵抗性 SOC の蓄積が多い土壤では、表面の OH 基は活性が低いことから、SOC の表面官能基(主に COOH 基)が、表面の OH 基と配位子交換することで SOC は難分解化されること、土壤有機物が蓄積するにつれ比表面積が減少し、有機物は細孔に優先的に吸着しそれを塞ぐことが示唆された。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計6件)

Hseu, Z.Y., Watanabe, T., Nakao, A., Funakawa, S., Partition of geogenic nickel in paddy soils derived from serpentinites, Paddy and Water Environment, 査読有, 2015, 1 - 10

DOI:10.1007/s10333-015-0510-2

Watanabe, T., Hase, E., Funakawa, S., Kosaki, T., Inhibitory effect of soil micropores and small mesopores on phosphate extraction from soils, Soil Science, 査読有, 180 巻, 2015, 97 - 106

DOI:10.1097/SS.000000000000116

劉文、西垣内祐太、荒木誉之、李学広、渡邊哲弘、Salikupt Wituspong、汐見浩二、豊原治彦、有機物分解能に優れた高機能土壤バイオリクターの開発、日本水産学会誌、

査読有、81 巻、2015、81 - 89
DOI:10.2331/suisan.81.81

Nguyen, L., Watanabe, T., Funakawa, S., Spatiotemporal variability in soil salinity and its effects on rice (*Oryza sativa* L.) production in the north central coastal region of Vietnam, *Soil Science and Plant Nutrition*, 査読有, 60 巻, 2014, 874 - 885
DOI: 10.1080/00380768.2014.961030

〔学会発表〕(計 10 件)

Watanabe, T., Nakao, A., Sugihara, S., Shibata, M., Funakawa, S., Preservation of organic carbon in Cameroon soils by active Al and Fe, Forest-Savanna Sustainability Project Cameroon (FOSAS) International Symposium, 11th, 12th November 2015, Younde (Cameroon)

渡邊哲弘、太田頼子、長谷中洋輔、浦山慧美、上田史織、Hartono Arief、Mvond Ze Antonie、Kilasara Method、小崎隆、舟川晋也、風化指標とケイ酸活動度に基づいた土壌粘土鉱物の風化経路、日本土壌肥料学会、2015 年 9 月 9～11 日、京都大学(京都府・京都市)

矢ヶ崎泰海、渡邊哲弘、舟川晋也、地球化学計算プログラム PHREEQC への腐植モデル WHAM Model-V の統合とその土壌システムへの適用、日本土壌肥料学会、2015 年 9 月 9～11 日、京都大学(京都府・京都市)

河本裕子、西垣智弘、柴田誠、渡邊哲弘、Nivong Sipaseuth、舟川晋也、ラオス北部の山間地域において土地利用の違いが水食特性に与える影響、日本土壌肥料学会、2015 年 9 月 9～11 日、京都大学(京都府・京都市)

渡邊哲弘、火山灰土壌の分布と物理化学的特殊性、日本生態学会、2015 年 3 月 18～22 日、鹿児島大学(鹿児島県、鹿児島市)

Hseu, Z. Y., Watanabe, T., Nakao, A., Zehetner, F., Fujii, K., Ok, Y. S., Chromium and nickel dynamics in serpentine, 2nd International Conference on Contaminated Land, Ecological Assessment and Remediation, 5 - 8 October 2014, Chuncheon (Korea)

上田史織、渡邊哲弘、中尾淳、杉原創、A. D. Mvondo Ze、舟川晋也、カメルーン火山列の土壌における二次鉱物の分布、日本土壌肥料学会、2014 年 9 月 9～11 日、東京農工大学(東京都・小金井市)

Watanabe, T., Hase, E., Funakawa, S.,

Kosaki, T., Effects of active aluminium and iron on phosphate extractability with special reference to soil micro- and meso-pores, 20th World Congress of Soil Science, 8 - 13 June 2014, Juju (Korea)

Nguyen, H.L., Watanabe, T., Funakawa, S., Spatiotemporal variability of soil salinity and its effects on rice production in the north central coastal region of Vietnam, 20th World Congress of Soil Science, 8 - 13 June 2014, Juju(Korea)

〔図書〕(計 2 件)

渡邊哲弘、朝倉書店、土の生成に及ぼす地形の影響、日本土壌肥料学会「土のひみつ」編集グループ編集、土のひみつ 食料・環境・生命、2015、40 - 41

Funakawa, S., Fujii, K., Kadono, A., Watanabe, T., Kosaki, T., Springer International Publishing Switzerland, Could soil acidity enhance sequestration of organic carbon in soils?, A. E. Hartemink and K. McSweeney 編集, Soil Carbon, 2014, 209 - 216

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 哲弘 (WATANABE, Tetsuhiro)
京都大学・地球環境学堂・助教
研究者番号： 60456902