

令和元年6月23日現在

機関番号：82111

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H02810

研究課題名(和文)地球表層最大の炭素プールの反応性：土壌と海底堆積物の共通メカニズムの検証

研究課題名(英文) Reactivity of organic carbon on earth surface: an examination of common mechanisms between soils and sediments matter

研究代表者

和穎 朗太 (WAGAI, Rota)

国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構・農業環境変動研究センター・上級研究員

研究者番号：80456748

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円

研究成果の概要(和文)：世界の5つの気候区、土壌タイプに属する自然および農地土壌(計22点)を対象に、活性金属(Fe, Al)が有機炭素の貯留および安定化を規定すること、そのメカニズムには低次構造(submicron size)中での炭素・活性金属の空間的相関が、また高次構造( $\mu\text{m}$ -mm size)における共局在が係わることが分かった。また国際共同研究から、粘土含量より活性金属が炭素貯留を規定することの普遍性を初めて明らかにした。米国の河川および大陸棚堆積物を対象に土壌と共通の物理分画手法の有効性を確認し、土壌に見られる高次構造の発達には弱いものの、低次構造中において活性Feが炭素貯留に寄与することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

土壌炭素貯留の増加は、地球温暖化に対する大きな緩和効果を持つと同時に、農業の持続性や生態系保全に繋がる。また、沿岸生態系におけるブルーカーボンを評価する上でも、鉱物による炭素安定化の評価が重要となる。

本研究は、土壌と堆積物中で起こる有機物・鉱物相互作用の統一的理解を目指した恐らく初めての試みであり、今後に繋がりうる成果が得られた。特に、世界の中性～酸性土壌に共通した活性金属の効果は、安定化メカニズムを既存モデルに導入するための基礎となる重要な知見だろう。鉱物粒子と有機物の集合体は階層構造を持つが、その低次構造における土壌と堆積物の相互作用様式の相違に関して、更なる研究が重要となる。

研究成果の概要(英文)：The current research showed the significant control of reactive metal (i.e. extractable Fe and Al) on soil carbon (C) storage and stability across a range of soils spanning 5 climate zones and 5 soil orders, and including both natural and agricultural soils. We also showed its greater significance over %clay via international collaboration. We also demonstrated the applicability of soil physical fractionation approach to marine sediments and showed important role of reducible Fe on C storage in the continental shelf sediment.

研究分野：土壌科学・生物地球化学

キーワード：炭素 地球温暖化 土壌有機物 堆積物 有機物・鉱物相互作用

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

全球レベルにおいて土壌が貯留する炭素量は 1,600 Pg 以上ある。これは、大気中 CO<sub>2</sub> の 2 倍以上、植物バイオマスの 3 倍以上に相当し、その大部分は有機炭素 (OC) である。一方、海底堆積物には 3,000Pg、表層だけでも 150Pg の OC が存在する。嫌氣的と思われるがちであるが、表層堆積物 OC 貯留量は酸素濃度だけでなく、鉱物の種類や量に規定されることが知られている。いづれの系においても OC 濃度は数%程度であり、OC は鉱物粒子マトリックス中に存在する。つまり、土壌および海洋堆積物中の有機物は、その大部分は鉱物粒子と集合体化(団粒化)した形態で存在し、気候変動等による環境変化に反応しやすいという共通性を持つ巨大な炭素プールである。

## 2. 研究の目的

土壌と海底堆積物中の有機物の安定化(分解抑制)に共通するメカニズムとして、微生物由来の有機物と鉱物粒子の化学的結合および物理的な集合化(団粒化)の重要性が認識されつつある。しかし、(I)土壌と堆積物における OC・鉱物相互作用にどのような相違があるのか、(II)化学結合と物理的隔離の2つの安定化メカニズムのどちらがどのような条件下で重要なのか等の根本的な知見が不十分であるのが現状である。また、鉱物マトリックスによる OC 安定化には、粘土(層状ケイ酸塩)鉱物よりも、鉱物風化の過程で溶出される活性金属(esp. Fe, Al)が重要である可能性を指摘する研究が増えている(Wagai & Mayer 2007)。

そこで本研究では、(I)幅広いタイプの土壌において、様々な鉱物と有機物が集合体化した土壌粒子における活性金属の重要性を明らかにすること、(II)堆積物中の OC・鉱物相互作用を調べるために、土壌評価に使われる物理分画手法の海洋堆積物への有効性を評価すること、(III)土壌・堆積物に共通する鉱物マトリックスによる OC 安定化の具体的なメカニズムを明らかにすること、を目的とした。

## 3. 研究の方法

まず、幅広い土壌を対象に連続比重分画法(Wagai et al., 2015)を用い、機械振とう処理に対して物理的安定である土壌団粒中の有機物・鉱物相互作用の評価を行った。試料は、11 調査地から得られた 22 土壌試料を試供。これらには、5つの土壌タイプ(Andisols, Spodosols, Inceptisols, Mollisols, Ultisols) 5気候区(熱帯湿潤、湿潤熱帯、暖温帯湿潤、冷帯湿潤・乾燥気候)自然および農地土壌が含まれ、主に表層土壌(A層)だが一部埋没A層やB層(Spodic層)も含む。高い炭素貯留能を持つ Andisol(農環研・黒ボク)については、直径約 500 μm の耐水性団粒を対象に、3次元構造中 OC の可視化技術の開発を進めた。

次に、上記試料のうち鉱物組成の大きく異なる4土壌を選び、最大分散後の粒径分画(Asano & Wagai, 2014)を行った。比重および粒径分画試料は、洗浄・凍結乾燥後に CN の全量(EA)および安定同位体比(IRMS) 放射性炭素(AMS) <sup>13</sup>C 固体 NMR、選択溶解による Fe, Al, Si 分析(ICP-AES) 比表面積(N<sub>2</sub>-BET)等による評価を行った。選択溶解は、ピロリン酸(PP)、酸性シュウ酸(OX)、ジチオナイト・クエン酸(DC)抽出を逐次で行った。以後、それぞれの抽出により溶出する鉄(Fe)、アルミニウム(Al)を総称して活性金属(Al+0.5Fe)と呼ぶ。

団粒の内部の有機物・鉱物の相互作用を評価するため、最大分散後の粒径分画(主に 0.2-2 μm) 分画を対象に、走査型透過軟 X 線顕微鏡(STXM)分析を行った。これには、高エネルギー加速器研究機構(KEK) Photon Factory BL13A を利用した。

海洋堆積物については、米国メイン州 Darling Marine Center の L. Mayer 教授の協力を得て、ミシシッピ川下流部の懸濁粒子およびメキシコ湾に面した三角州3地点のコアサンプル、メイン州 DMC に隣接する干潟および数 km 沖の大陸棚から採取したコアサンプルを試供した。Mayer 教授が所有するその他の海洋コア試料も分析する計画であったが、停電による冷凍室の停止によって残念ながら利用できなくなった。分析手法は土壌と同じだが、OC 分析のため塩酸を使って炭酸塩除去する前処理を加えた。

## 4. 研究成果

### 1) 幅広い土壌タイプに共通する有機物・鉱物相互作用パターンの検出

22 種類の各土壌から得られた 3~6 つの比重分画の共通の傾向として、以下が示された。一点目は、低比重から高比重にかけての C, N 濃度の低下である(既知)。二点目は、活性金属濃度は中比重(1.8-2.2 g cm<sup>-3</sup>)でピークとなる正規分布を示すという新知見である。活性金属は単体(例 .Allophane, Al/Fe oxides)の比重は 2.4-4.0 g cm<sup>-3</sup>であるため、この結果は、「活性金属に低比重である有機物が結合し、機械振とうで分散しない程度

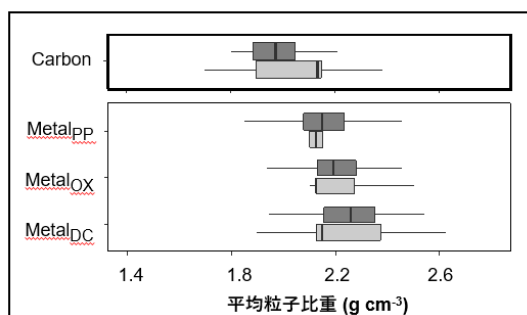


図 1. 各元素が最も局在化する粒子比重 (n=22). MetalはAl+0.5Fe、PP、OX、DCはそれぞれピロリン酸、酸性シュウ酸、ジチオナイト・クエン酸抽出を示す。

強固な集合体を形成している」ことを示唆する。更に、活性金属の濃度だけでなく密度勾配上の分布も中比重でピークとなり、C分布のピーク比重ともほぼ重なった(図1)。すべての試供土壌で見られたこの炭素と活性金属の中比重での共局在は、「鉱物の化学風化によって生じる活性金属

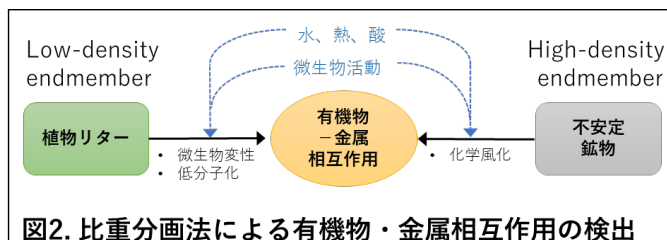


図2. 比重分画法による有機物・金属相互作用の検出

イオンおよび二次鉱物が、植物リター分解によって生じる分解産物・微生物代謝物と選択的に結合する」ことが、有機物供給と鉱物風化が起こるすべての土壌(植生を伴う土壌)で起こっていることを示唆する(図2)。この新発見は、これまでバルク土壌間の比較から示されてきた土壌炭素貯留量と活性金属濃度の正の相関の背後にあるメカニズムの一端であり、現在論文としてまとめている。

また、米国他の研究者と協力して、過去に報告された世界5500点の土壌断面データを解析し、既存のモデルで分解抑制パラメーターとして使われ続けている粘土含量(%clay)よりも、活性金属(この場合は、シュウ酸可溶性Fe, Al)が土壌炭素貯留の変動を説明できること、この傾向は降水量が蒸発散量を上回る湿潤気候条件下で顕著になることを示した(Rasmussen et al., 2018, 下記業績3)。

3点目の共通傾向は、各画分の炭素同位体比( $^{14}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ )、窒素同位体比( $^{15}\text{N}$ )の変動要因についてである。線形混合モデル解析から、活性金属( $\text{Al}_{\text{ox}}+0.5\text{Fe}_{\text{ox}}$ )濃度がC滞留時間を高めること、同時に $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ を高めることが示された。これは活性金属によって有機物の安定化が起こると同時に微生物変性が高まるという一見矛盾することを意味するため、両者に整合的なメカニズムの存在を現在考察中である。

## 2) 団粒破壊後のサブユニットの評価から得られる有機物・鉱物の相互作用の実態

上記の試料群から鉱物組成が対照的なアロフェン質黒ボク、非アロフェン質黒ボク、森林ステップ土壌(Mollisol)、熱帯林土壌(Ultisol)を選び、最大分散後に粒径分画を行った。各土壌の画分間の $^{14}\text{C}$ の違いはNMRによる炭素化学構造の違いでは説明できなかった。つまり最も安定性が高いと考えられてきた芳香族Cの割合と $^{14}\text{C}$ に相関はなく、これは比重画分にも共通していた。

いずれの土壌においても0.2-2 $\mu\text{m}$ 画分が全炭素の半分以上を占めていたため、この画分を対象にSEM, TEM, およびSTXM分析を行った。最大分散後の1 $\mu\text{m}$ 大の粒子の多くは、微小粒子の集合体として存在しており、詳細なC, Fe, Al空間分布(分解能:50nm)から、土壌タイプおよび粒子内の不均一性があること(図3)およびAl, FeとCの空間分布に有意な正の相関があることが明らかになった。更に、粒子上の炭素官能基組成を炭素のK吸収端NEXAFS分析から調べたところ、Al, Feと相関していない部位(炭素のみの局在化した箇所)には、アミドCや脂肪族Cに比べ芳香族Cが多い傾向が、特に黒ボク土壌において示された。

以上の結果は、1)比重分画アプローチによって土壌高次構造中に

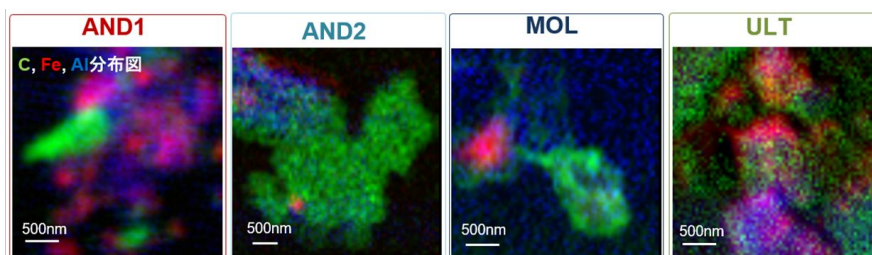


図3. 0.2-2.0 $\mu\text{m}$ 画分中の微粒子のC, Fe, Alの分布(STXM分析)

見いだされたAl, FeとCの共局在性と整合的であり、鉱物との相互作用による有機物安定化をナノスケールで示すことに成功したと言える。

## 3) 海洋堆積物における有機物・鉱物の相互作用

河川や海洋堆積物の起源は(少なくとも鉱物粒子に関しては)土壌である。ミシシッピ川河口の懸濁粒子から外洋に向かう三角州にかけて、堆積物粒子はより強い還元作用を受ける。これに対応して、粒子中の鉄酸化物濃度が低下し、同時に鉄結合体C濃度も低下することを、我々が過去に開発した選択溶解法(Wagai&Mayer 2007)を用いて明らかにした(論文再投稿準備中)。

また、海洋堆積物については物理分画手法が確立していないため、干潟堆積物試料を用いて前処理法の検討を行った。凍結乾燥処理により、C, N回収率が6-9%低下し、2.1-2.3g  $\text{cm}^{-3}$ 画分が微増した。比重<1.9から>2.7g  $\text{cm}^{-3}$ までの6画分したところ、<1.9 g  $\text{cm}^{-3}$ が最も主要なC, N貯留プールであり、また最表層(0-0.3cm)と下層(7-10cm)に大きな差は見られなかった。

次に、大陸棚（水深 13.5m）から 20cm コアを採取し、深さ 2cm 刻みに分離し、深度（約 100 年の堆積時間、CN 濃度減少）に応じた有機物・鉱物の相互作用の変化を、粒径分画手法から評価した。深いほど有機炭素（OC）濃度は低下、C:N 比は増加傾向を示した（図 4a）。更に図赤矢印の 5 試料を分散・粒径分画を行ったところ、土壌と

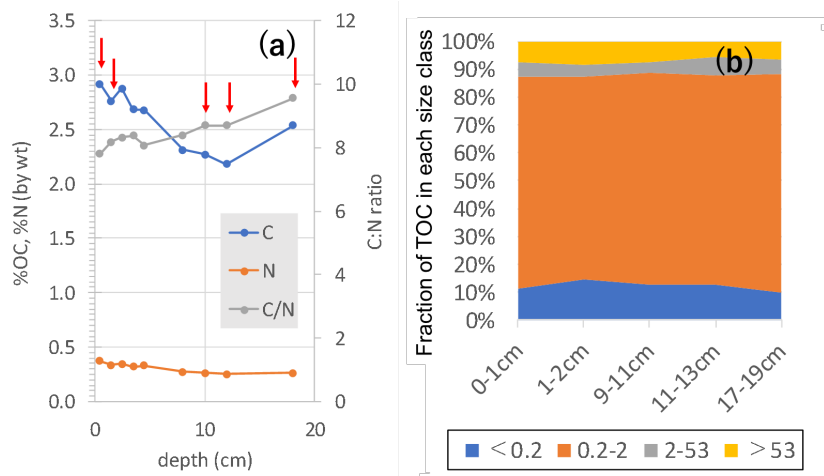


図4. 大陸棚堆積物(Maine, DMC沖)の深度別のOC, N, & C:N比 (a)および最大分散後の粒径分画によるTOCの各粒径分画への分布 (b)

同様に0.2-2 μm画分がTOCの70-80%を占めた(図 4b)。また深度に伴い、C:N 比は約 7 で一定な画分 (<0.2 μm 画分)および 14 まで増加する画分(2-53 μm)が見られた。

バルク堆積物の比表面積は9-12 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>あり、有機物除去により 11-25%増加した。つまり鉱物表面積当たりのOC濃度は1.8-2.3 mg g<sup>-1</sup>を示し、鉱物マトリックスによる安定化の指標である Mono-layer equivalent 水準 (Mayer et al., 1994, GCA) よりやや高めであった。

バルク堆積物および各粒径画分の選択溶解分析から、土壌と同様に活性鉄（特にOX可溶性Fe）と有機物濃度が高い正の相関が見られた（図5）。全体的な正の相関は、OX可溶性Al, Siとの間にも見られたが、C,Nの大部分を占める<2 μm画分同士の間にも正の相関が見られたのはFeのみであった。また、選択溶解によって可溶化した主要な無機成分はカルシウムであったが、カルシウムとC,Nに相関はなかった。以上の結果から、海洋堆積物における有機物安定化には、鉱物マトリックスの中で特にFeが重要である可能性が示唆された。

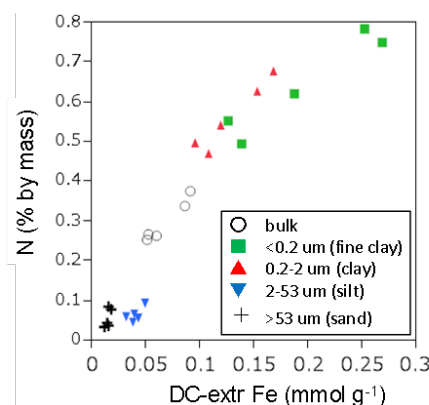


図5. 堆積物バルクおよび粒径画分の有機物濃度（ここでは窒素）と選択溶解Fe濃度の散布図

#### 4) 土壌・堆積物に共通した有意物安定化メカニズム

以上の研究から、土壌および堆積物において鉱物との相互作用による有機物の安定化について以下の新しい知見を得ることができた。

数百マイクロメートル以上の高次構造（団粒）が形成されるのは土壌のみであり、特に接着物質である微生物分解を受けた有機物や活性金属が多い土壌（例：黒ボク土）では強固な団粒構造が形成されていた。また、有機物と活性金属の強い親和性のため、両成分の大部分は土壌中の中比重に共局在していた。

団粒破壊後の粒径分画および STXM 分析から、低次構造中においても有機物と活性金属（Fe, Al）の密接な空間的關係が示された。このナノスケールでの有機物・金属の複合体が接着物質となって高次構造形成に寄与するという新たなメカニズムを提示することができた。

試供した海洋堆積物においては高次構造は見られなかったが、低次構造中では、土壌と同様に活性金属（特にFe）と有機物は強く相関することが示された。

#### < 引用文献 >

Mayer, L. M. (1994). "Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(4): 1271-1284.

Wagai, R. and L. M. Mayer (2007). "Sorptive stabilization of organic matter in soils by hydrous iron oxides." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71(1): 25-35.

Wagai, R., et al. (2015). "Nature of soil organo-mineral assemblage examined by sequential density fractionation with and without sonication: Is allophanic soil different?" *Geoderma* 241-242: 295-305.

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

1. Arai M, Uramoto G-I, Asano M, Uematsu K, Uesugi K, Takeuchi A, Morono\* Y, Wagai R (2019) An improved method to identify osmium-stained organic matter within soil aggregate structure by electron microscopy and synchrotron X-ray micro-computed tomography. **Soil and Tillage Research** 191: 275-281.  
<https://doi.org/10.1016/j.still.2019.04.010> 査読有り
2. Asano, M., Wagai, R., Yamaguchi, N., Takeichi, Y., Maeda, M., Suga, H., Takahashi, Y. (2018) In search of a binding agent: nano-scale evidence of preferential carbon associations with poorly-crystalline mineral phases in physically-stable-clay-sized aggregates. **Soil Systems** 2(2), 32; <https://doi.org/10.3390/soilsystems2020032> 査読有り
3. Rasmussen C, Heckman K, Wieder W, Keiluweit M, Lawrence C, Berhe AA, Blankinship S, Crow S, Druhan J, Pries CH, Marin-Spiotta E, Plante A, Schadel C, Schimel J, Sierra C, Thompson A, Wagai R (2018) Beyond clay: towards an improved set of variables for predicting soil organic matter content. **Biogeochemistry** 137 (3): 297-306.  
<https://doi.org/10.1007/s10533-018-0424-3> 査読有り

[学会発表](計 11 件)

1. Rota Wagai, Masako Kajiura, Maki Asano, Yudzuru Inoue . Isotopic enrichment of C-13 and N-15 with older radiocarbon age for the organo-mineral aggregates from low- to higher density soil particles: evidence of mineral protection? European Geosciences Union General Assembly 2018 (国際学会) , Vienna, Austria. 2018 年 4 月 9-13 日
2. Wagai, Rota. Mineral-Organic Matter Interaction: a key biogeochemical process to understand major carbon reservoir on earth surface. The 4th International Conference on Geobiology. Wuhan, China. (国際学会) 2017 年 6 月 24-26 日 <招待講演>
3. 浅野真希、武市 泰男、菅 大暉、小野 寛太、高橋 嘉夫、和穎 朗太 . 異なる土壌タイプの微小団粒中の有機無機集合体の不均一性 . 日本地球惑星連合大会 ( JpGU ) . 2017 年 5 月 20-25 日
4. 浅野真希、和穎 朗太、山口紀子、武市 泰男、菅 大暉、小野 寛太、高橋 嘉夫 . 鉱物組成が異なる土壌の微小団粒中の炭素官能基空間分布 . 日本ペドロロジー学会 2017 年 3 月 9-12 日
5. Blankinship, J.C. Wagai, R. 他 13 名. Improving understanding of soil organic matter dynamics by triangulating theories, measurements, and models. The Soil Carbon Paradigm Shift: Triangulating Theories, Measurements, and Models . American Geophysical Union 2016 Fall Meeting (国際学会) 2016 年 12 月 13 日
6. Rasmussen C, Wagai, R. 他 13 名 Beyond clay - using selective extractions to improve predictions of soil carbon content. American Geophysical Union 2016 Fall Meeting(国際学会) 2016 年 12 月 13 日
7. Aaron Thompson, Wagai, R. 他 13 名. Representation of diffusion controlled carbon stabilization in reactive transport models. American Geophysical Union 2016 Fall Meeting (国際学会) 2016 年 12 月 15 日
8. Wagai, Rota. Studies on soil organic matter dynamics and organic-mineral aggregation towards land sustainability. Max-Schonleutner Award Seminar, Technische Universitat Munchen, Freising, Germany 2016 年 08 月 03 日 . <招待講演>
9. 浅野真希、和穎朗太、山口紀子、武市泰男、平館俊太郎、菅大暉、小野寛太、高橋嘉夫 . Nature of organo-mineral particles at a lower level of aggregate hierarchy among contrasting soil types. 地球惑星連合大会 ( JpGU ) 2016年05月22日
10. 和穎朗太、浅野真希、梶浦雅子、平館俊太郎. Organo-mineral associations at different levels of soil aggregate hierarchy: What do we get from physical fractionation? 地球惑星連合大会 ( JpGU ) 2016年05月22日
11. Wagai, Rota. Organo-mineral associations at different hierarchical levels of soil aggregates:

what do we get after physical fractionation? ISMOM 2015: Symposium on Interactions of Soil Minerals with Organic Components and Microorganisms McGill University, Montreal, Canada. (国際学会) 2015年7月4-9日 <招待基調講演>

〔図書〕(計 3件)

1. 和穎朗太(2015)「土壌と地球環境 - 目に見えない小さな世界の大きな役割」科学 Vol.85, No.11, 岩波書店, p1084 - 1090
2. 和穎朗太、浅野眞希(2015)「土の粒々から考える身近な環境、地球の環境」ミルシル No.5(Vol.8), 国立科学博物館, p16-19
3. 和穎朗太(2015)「3-6 土壌構造(団粒)」土のひみつ, 朝倉書店, p74-77

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名: 長尾 眞希 (浅野眞希)

ローマ字氏名: ASANO Maki

所属研究機関名: 筑波大学

部局名: 生命環境系

職名: 助教

研究者番号(8桁): 80453538

研究分担者氏名: 諸野 祐樹

ローマ字氏名: MORONO Yuki

所属研究機関名: 国立研究開発法人海洋研究開発機構

部局名: 高知コア研究所

職名: グループリーダー代理

研究者番号(8桁): 30421845

研究分担者氏名: 浦本 豪一郎

ローマ字氏名: URAMOTO Go-ichiro

所属研究機関名: 高知大学

部局名: 海洋コア総合研究センター

職名: 特任助教

研究者番号(8桁): 70612901

研究分担者氏名: 平舘 俊太郎

ローマ字氏名: HIRADATE Syuntaro

所属研究機関名: 九州大学

部局名: 農学研究院

職名: 教授

研究者番号(8桁): 60354099

### (2)研究協力者

研究協力者氏名: ローレンス メイヤー教授(メイン州立大学・海洋学部)

ローマ字氏名: Lawrence M. Mayer (University of Maine, Darling Marine Center)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。