

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05624

研究課題名(和文)黒ボク土の土壤有機物とアルミニウム・アロフェンの相互作用による炭素貯留機能の解明

研究課題名(英文)Studies on carbon storage function of interaction between soil organic matter and aluminium-alphen in Andosol

研究代表者

西村 周作(Nishimura, Syusaku)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・核燃料・バックエンド研究開発部門 核燃料サイクル工学研究所
放射線管理部・研究職

研究者番号：70622348

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：陸地における炭素貯留機能の解明の一環として、微生物分解抵抗性のあると考えられている黒ボク土の土壤有機物(腐植物質)とアルミニウムイオン(Al^{3+})との結合を明確することを目的とし、腐植物質(フミン酸とフルボ酸)及び有機酸(イソフタル酸、ピロガロール及び没食子酸)と Al^{3+} との結合について定量した。得られた結果、標準腐植物質と Al^{3+} の結合割合は約2～87%であり、 Al^{3+} 添加量の増減に関係なかった。一方、有機酸と Al^{3+} の結合割合は約16～32%であり、 Al^{3+} 添加量の増加に伴って増加した。これは、腐植物質が有機酸に比べ、構造が複雑であるため結合に要する時間が有機酸と異なることが考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

黒ボク土における土壤有機物およびアルミニウムイオンに関する研究は、長きにわたり数多く行われているが、定量的に行った研究は殆どないといえる。本研究では、土壤有機物およびアルミニウムイオンとの関係性について新たな知見を得るものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：As a part of the studies of the carbon storage function in land, soil organic matter (humus) were combined with aluminum ion (Al^{3+}) of Andosol, which is considered to be resistant to microbial degradation. The amounts of humic substances (humic acid and fulvic acid) and organic acids (isophthalic acid, pyrogallol acid and gallic acid) combined with Al^{3+} were measured. The amounts of humic substances combined with Al^{3+} were in the range of 2-87%, which were had no relevance to Al^{3+} additions. On the other hand, the amounts of organic acids combined with Al^{3+} were in the range of 16-32%, with the increasing of Al^{3+} additions. These results are considered that humic substances are differs from the complex structures and the time required for combined with Al^{3+} of organic acids.

研究分野：土壤学

キーワード：土壤学 炭素貯留

1. 研究開始当初の背景

地球上の生物の生活圏において、炭素は、海洋、大気、陸地の三つの貯蔵庫に分布している。これらの貯蔵庫は動的な平衡状態にあり、相互作用をして炭素を交換しあっている。

陸地では、土壌有機物が最大の炭素貯蔵庫としての役割を担っている。この炭素量は 1,500Gt と算出されており、陸上の全植物バイオマス炭素量の約 3 倍、大気中に含まれる炭素量の約 2 倍に相当する。

近年、地球温暖化によって、土壌有機物の分解による炭酸ガスの放出が増大し、さらに温暖化傾向に拍車をかけることが懸念されている (e.g., Koarashi et al. 2009)。このように、土壌有機物は地球規模での炭素循環において重要な役割を果たしている。

我が国は環太平洋火山帯地域に属する世界有数の火山国である。そのため、火山噴出物を母材として生成した黒ボク土が北海道から九州にかけて広く分布している。黒ボク土の面積は我が国土の約 16% に相当し、農林畜産業などに欠くことのできない重要な土壌となっている。黒ボク土中には、火山噴出物から溶出したアルミニウムイオン (Al^{3+}) および非晶質粘土のアロフェンが多く存在している (庄子, 1984)。黒ボク土は世界に分布する土壌の中でも突出して多くの土壌有機物を含有する土壌として知られており、その有機物は、グラファイト様の積層構造を多く有する (ベンゼン環構造を多く含有する) 腐植物質が卓越することによって特徴づけられている (Kumada, 1987; Nishimura et al., 2006)。

土壌中において、土壌有機物の多くは、金属や粘土鉱物などの無機物と複合体を形成して存在する。この結合は強固なものであり、遊離している (無機物と結合していない) 土壌有機物に比べて難分解性となり、安定な状態で存在する一因であると考えられている (米林, 2003)。これまで、黒ボク土における土壌有機物および Al^{3+} ・アロフェンに関する研究は、長きにわたり数多く行われている。いずれの研究も「黒ボク土における有機物量と Al^{3+} ・アロフェンの量の間には有意な正の相関関係がみられる」ことから、「土壌有機物と Al^{3+} ・アロフェンとの複合体の形成により、黒ボク土が多くの炭素を貯留している」とまとめている。

黒ボク土の土壌有機物は、「 Al^{3+} やアロフェンとの複合体の形成」によって微生物の分解・無機化に対して強い抵抗性を示し、長期間 (数百～数千年) 隔離・貯留されると推測されている (米林, 2003)。しかしながら、土壌有機物と Al^{3+} ・アロフェンの複合体の形成状態や複合体の微生物による分解・無機化への抵抗性の強度 (長期貯留に寄与する滞留時間) を示す直接的な証拠は無いに等しい。

以上の背景から、研究代表者及び研究分担者は、土壌有機物と Al^{3+} ・アロフェンの複合体の分解抵抗性を明確にすることは、黒ボク土の炭素貯留メカニズムの解明に極めて重要であり、ひいては、現在人類が直面している地球温暖化に対する土壌機能を評価する上で重要であると考えた。

2. 研究の目的

日本に広く分布する黒ボク土では、腐植物質がアルミニウムイオン (Al^{3+}) やアロフェンと複合体を形成することで分解に対して安定な状態となり、土壌中の炭素貯留に寄与していると考えられている。この効率的な炭素貯留機能は世界に分布する土壌の中でも突出して高く、特に地球温暖化の緩和への貢献という点で注目値する。本研究では、黒ボク土中の炭素貯留機能についての科学的根拠を示すことを目的とし、(1) 標準腐植物質と Al^{3+} ・アロフェンの複合体の形状および微生物分解に対する安定性、(2) 性質の異なる黒ボク土 (アロフェン質・非アロフェン質黒ボク土) における土壌腐植物質と Al^{3+} ・アロフェンの複合体の形状および微生物分解に対する安定性の違いについての実験的調査を行うことを本研究課題の目的とした。

3. 研究の方法

本研究課題における各年度の研究計画とその実施方法は以下のとおり。

(1) 初年度の研究計画と実施方法

腐植物質と Al^{3+} ・アロフェンの結合状態の解明

化学組成などが明らかになっている標準腐植物質 (日本腐植物質学会) 4 種類を用いる。 Al^{3+} 試料は Al 標準液 ($Al(NO_3)_3$) を、アロフェンは化学組成が明確なアロフォサイト (P-1, 品川化成製) を使用する。また、標準腐植物質と Al^{3+} ・アロフェンとの結合状態と比較するために、標準腐植物質に代わって、結合部位数の異なる有機酸 (イソフタル酸 ($C_8H_6O_4$, 結合部位: 2 点) ピロガロール ($C_6H_6O_3$, 結合部位: 3 点) 没食子酸 ($C_7H_6O_3$, 結合部位: 4 点)) を使用した実験も実施する。

具体的な実施方法は、以下のとおり。

- a) 標準腐植物質・有機酸と Al³⁺・アロフェンの結合：標準腐植物質・有機酸の溶液（濃度 10mg/L）5mL に Al³⁺試料・アロフェンを加え、希硝酸で pH4.0 に調整後、25-100rpm で 12 時間往復振とうする。Al³⁺の濃度およびアロフェンの量は腐植物質・有機酸の結合部位の 30～300%を占めるように添加する。
なお、標準腐植物質は天然試料であることから結果にばらつきが生じる可能性が想定されるので N = 5 の繰り返し実験を行う。
- b) 標準腐植物質・有機酸の Al³⁺結合量の定量：標準腐植物質・有機酸の溶液に Al³⁺試料を添加した試料の一部に Al³⁺と反応する発色剤を添加し、分光光度計で波長 370nm の吸光度を測定し、溶液中の腐植物質・有機酸と結合しなかった Al³⁺量を定量する。別途、Al³⁺試料のみを添加した試料の一部も同様の手順で Al³⁺量を定量し、上記の結果との差し引きにより標準腐植物質・有機酸の Al³⁺結合量を算出する。
- c) 標準腐植物質・有機酸のアロフェン結合量の定量：標準腐植物質・有機酸の溶液にアロフェンを添加した試料を孔径 0.2 μm のろ紙でろ過し、ろ液の炭素量を TOC 計で測定し、アロフェンと結合しなかった腐植物質・有機酸量を定量する。別途、腐植物質・有機酸量のみを添加した試料も同様の手順で炭素量を定量し、上記の結果との差し引きにより標準腐植物質・有機酸のアロフェン結合量を算出する。

標準腐植物質と Al³⁺・アロフェンの結合物の微生物分解への抵抗性の解明
標準腐植物質・有機酸と Al³⁺・アロフェンの複合物として、で調整した試料の中で結合状態が飽和状態になった試料を供試する。微生物は、既往の研究において腐植物質を分解すると考えられている担子菌（*Coriolus consors*, 製品評価技術基盤機構）と放線菌（*Streptomyces Aureofaciens*, 製品評価技術基盤機構）を用いる。

具体的な実施方法は、以下のとおり。

- a) 標準腐植物質・有機酸と Al³⁺試料・アロフェンの結合物の培養実験：
腐植物質・有機酸と Al³⁺試料・アロフェンとの結合操作後、溶液内の余分な Al³⁺をイオン交換樹脂（IR124, オルガノ製）を詰めたカラムキットを用いて取り除き、培養試料とする。この培養試料に微生物溶液 100 μL 添加し、10 日～100 日間、25°C に調節した恒温培養機器で培養する。
培養後、培養液の炭素濃度について、TOC 計を用いて測定し、微生物による分解量を算出する。また、微生物分解による腐植物質・有機酸の構造変化を、高速液体クロマトグラフィーを用いた分子量分布の変化の測定により調べる。

(2) 二年度目の研究計画と実施方法

標準腐植物質と Fe²⁺・カオリナイトの結合状態および微生物分解への抵抗性の解明
標準腐植物質・有機酸・微生物は前年度と同じものを使用する。Fe²⁺試料は Fe 標準液（Fe(NO₃)₂）、粘土鉱物は化学組成分析済のカオリナイト（粘土学会）を使用した実験を実施する。

具体的な実施方法は、以下のとおり。

- a) 標準腐植物質・有機酸と Fe²⁺試料・カオリナイトの結合、結合量の定量：
手法・作業は初年度に実施したと同様に行い、標準腐植物質・有機酸と Fe²⁺試料・カオリナイトの結合量および形状を調査する。得られた結果と Al³⁺試料・アロフェンの結合物の結果を比較して、腐植物質との複合体形成における、Al や Fe の役割や結合状態を考察する。
- b) 標準腐植物質・有機酸と Fe²⁺試料・カオリナイトの結合物の培養実験：
手法・作業は、初年度実施したと同様に行い、標準腐植物質・有機酸と Fe²⁺試料・カオリナイトの微生物分解抵抗性を調べる。
得られた結果と Al³⁺試料・アロフェンの結合物の結果と比較して、腐植物質の分解抵抗性における、Al や Fe の役割や結合状態を考察する。

(3) 最終年度の研究計画と実施方法

アロフェン質・非アロフェン質の黒ボク土から分画・抽出した土壤腐植物質の微生物分解抵抗性の解明：
既往の研究で性質が明らかになっているアロフェン質黒ボク土を岩手県花巻市、長野県上川村付近、鹿児島県霧島市で、非アロフェン質黒ボク土を岩手県二戸市付近、長野県駒ヶ根市付近で採取し供試する。

具体的な実施方法は、以下のとおり。

a) 土壤腐植物質の微生物分解抵抗性の評価：

土壤腐植物質は化学抽出法によって遊離型(無機物とあまり結合していない、蒸留水と塩酸で抽出される画分)と結合型(多くの無機物と結合している、ピロリン酸ナトリウム(pH3.0)で抽出される画分)に分けて抽出する。

初年度に実施したと同様の手法・作業を行い、抽出したそれぞれの形態の土壤腐植物質の微生物分解に対する抵抗性を定量評価する。また、土壤腐植物質の分解抵抗性の指標として、炭素の平均滞留年代を推定するために、抽出した土壤腐植物質の¹⁴C分析を行う。

滞留時間の推定には、研究分担者が2012年に発表した方法を用いる。

得られた結果と初年度及び二年度目の結果を統合して、黒ボク土における炭素貯留のメカニズムについて、特にAlとの結合量、結合形態、微生物分解性、土壤中での滞留時間の観点で考察にする。

4. 研究成果

本研究課題における各年度の研究成果は以下のとおり。

- (1) 初年度は、腐植物質とAl³⁺との結合についての定量を行った。実験には、標準腐植物質・有機酸とAl³⁺の結合する量について、化学組成などが明確な標準腐植物質(段戸フミン酸とフルボ酸(D-HAとD-FA)および猪之頭フミン酸とフルボ酸(I-HAとI-FA))・結合部位数の異なる有機酸(イソフタル酸(結合部位:2点)、ピロガロール(結合部位:3点)および没食子酸(結合部位:4点))とAl³⁺試料を用い、比色法により定量した。得られた結果として、有機酸(1ppm)とAl³⁺(1~10ppm)の結合割合は、イソフタル酸では約17%、ピロガロールでは約24~32%、没食子酸では約16~24%であり、すべての試料においてAl³⁺添加量の増加に伴って増加した。一方、標準腐植物質とAl³⁺(0.1~10ppm)の結合割合は、D-HAでは約8~23%、D-FAでは約2~87%、I-HAでは約7~34%、I-FAでは約6~18%であった。しかしながら、標準腐植物質とAl³⁺との結合割合は、Al³⁺添加量の増減に関係がなく、有機酸と異なる傾向がみられた。これは、標準腐植物質が有機酸に比べ、構造が複雑であるため結合に要する時間が有機酸と異なることが考えられる。
- (2) 二年度目は、初年度と同様の標準腐植物質とAl³⁺の結合実験を行ったが、微生物分解培養実験まで行うことができなかった。
- (3) 最終年度は、機関内異動等により、当初計画どおりに実験を行うことができず、補助事業期間を1年度延長したものの、当初目的を達成することができなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小嵐 淳 (Koarashi Jun) (30421697)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究主幹 (82110)	