

研究種目：若手研究（B）
研究期間：2005～2008
課題番号：17780050
研究課題名（和文） 森林土壌におけるエステル硫酸態イオウの保持機構の解明
研究課題名（英文） Retention of ester sulfate in forest soils

研究代表者

谷川 東子（TANIKAWA Toko）
独立行政法人森林総合研究所・関西支所・主任研究員
研究者番号：10353765

研究成果の概要：

森林土壌におけるエステル硫酸態イオウの保持機構を調査した。まずエステル硫酸態イオウは土壌中の金属酸化物に吸着されているという仮説をたて、吸着実験を行ったが、吸着等温線は得られなかった。この結果は鉄酸化物の存在が土壌中でのエステル硫酸態イオウの保持に寄与するものの、単純な吸着反応では説明できない可能性があることを示す。また、エステル硫酸態イオウは従来の測定法では過剰評価になる恐れが最近になって欧州で指摘されたため、その測定法を改良し、土壌における貯留量を再評価した。その結果、エステル硫酸態イオウは全イオウの 2～3 割程度を占める主要画分であることには変わりがなく、腐植金属複合体中に含まれ、土壌中に安定して存在していると考えられた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	0	0	0
2006年度	1,800,000	0	1,800,000
2007年度	1,200,000	0	1,200,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
総計	3,500,000	150,000	3,650,000

研究分野：農学

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：土壌学・植物・土壌圏現象・酸緩衝能・酸性雨

1. 研究開始当初の背景

大気により負荷されたイオウが土壌に蓄積されると、随伴する酸が消費されることから、イオウの蓄積は土壌の耐酸性に深く関わっている。研究担当者はこれまで、森林土壌におけるイオウ現存量とその蓄積機構を調査し、日本の森林土壌にはエステル硫酸が集積していること、エステル硫酸の保持には土壌の酸化物が関与していると推察される

研究結果を得ていた。本研究の開始時、エステル硫酸態イオウの土壌における動態や蓄積機構は、未解明であった。

2. 研究の目的

(1) エステル硫酸の保持機構、とくに酸化物との共存形態を解明することを目的としている。

(2) 本科研費交付後に、エステル硫酸態イオウ

ウは従来の測定法では過剰評価になる恐れが欧州で指摘されたため、エステル硫酸態イオウの測定法を改良し、エステル硫酸態イオウの蓄積量の再評価を目的に追加した。

3. 研究の方法

(1) 高純度合成酸化物を用いてエステル硫酸の吸着等温線を作成する。複数の種類のエステル硫酸について行い、吸着しやすい（結果的に土壤に残存しやすい）エステル硫酸の構造を特定する。

(2) 日本の森林土壤に集積するエステル硫酸態イオウ量の再評価するため、関東地方から採取した火山灰土に含まれるエステル硫酸と誤認されている無機硫酸イオン含量を調査した。0.1 M のピロリン酸溶液抽出法、0.2M の酸性シュウ酸アンモニウム溶液抽出法、500ppmP のリン酸カルシウム溶液抽出法を組み合わせた硫酸イオン定量法を考案した。イオウ評価法の詳細を表-1 に、各イオウ画分の関係を図-1 に示す (Geoderma, 151, 42-49, 2009 参照)。

表-1. イオウの評価方法

イオウ画分 (主形態)	評価法
Total S (全S)	酸分解した後 ICP-AES で定量
HI-reducible S	JN 蒸留法で定量
S _{oxa}	シュウ酸溶液で抽出後、過酸化水素分解し IC で定量
S _{pyp}	ピロリン酸溶液で抽出後、過酸化水素分解し IC で定量
SO _{4pyp}	ピロリン酸溶液で抽出後、IC で定量
S _{phos} (吸着態硫酸リン酸溶液で抽出後、イオン)	JN 蒸留法で定量
Additional sulfate (吸蔵 Additional sulfate 態・沈殿態硫酸イオン)	$\text{inorgS}_{\text{oxa}} - \text{S}_{\text{phos}}$
OrgS _{pyp} (腐植金属複合体)	$\text{orgS}_{\text{pyp}} = \text{S}_{\text{pyp}} - (\text{S}_{\text{phos}} + \Delta\text{SO}_4)$
Residual S (アミノ酸・その他)	$\text{Residual S} = \text{total S} - (\text{orgS}_{\text{pyp}} + \text{S}_{\text{phos}} + \text{additional sulfate})$
InorgS _{oxa}	$\text{inorgS}_{\text{oxa}} = \text{S}_{\text{oxa}} - \text{orgS}_{\text{pyp}}$
ΔSO_4	$\Delta\text{SO}_4 = \text{SO}_{4\text{pyp}} - \text{S}_{\text{phos}}$

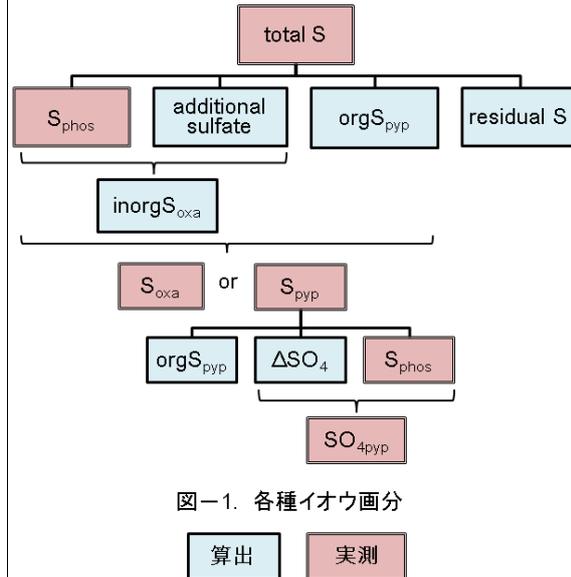


図-1. 各種イオウ画分

鉄やアルミニウムの遊離酸化物の定量は、International Soil Reference and Information Centre (1993) が定める方法に従った。各イオウ画分と、土壤の鉱物的特徴との相関関係は、STATISTICA ver. 06 (StatSoft, Tulsa, OK, USA) を用いて解析した。

4. 研究成果

(1) 高純度合成酸化物を用いてエステル硫酸の吸着等温線の作成を試みた。高純度鉄酸化物に土壤中に存在することが知られているエステル硫酸態イオウを、0.01mmol~2.00 mmol の5段階の濃度で添加し、16時間26度環境下で振とうしたところ反応液中のイオウ濃度の減少を認めたが、吸着等温線は得られなかった。この結果は鉄酸化物の存在が土壤中でのエステル硫酸態イオウの保持に寄与するものの、単純な吸着反応では説明できない可能性があることを示している。

(2) 表1によるイオウの評価法のうち、HI-reducible S 含量、S_{oxa} 含量、S_{pyp} 含量はほぼ一致しており (図-2)、同じ内容物であると考えられた。HI-reducible S はエステル硫酸態イオウと硫酸イオンを含有するため、S_{oxa} と S_{pyp} もエステル硫酸態イオウと硫酸イオンを含有すると考えられる。

表1における additional sulfate 含量、OrgS_{pyp} 含量、Residual S 含量、InorgS_{oxa} 含量の計算式は、S_{oxa} 含量と S_{pyp} 含量が一致するという条件を満たす場合に成立する。

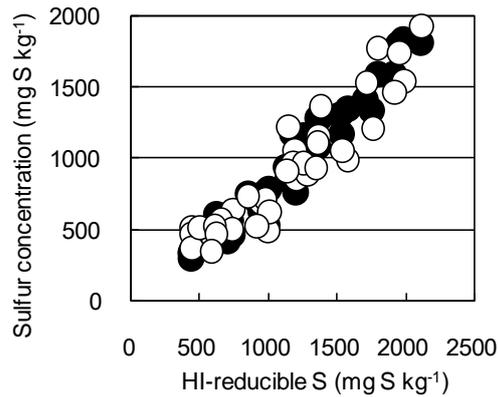


図-2 HI-reducible S、 S_{oxa} 、 S_{pyp} 含量の関係
(黒丸は S_{oxa} 、白丸は S_{pyp})

(3) 本研究開始前まで、エステル硫酸態イオウは火山灰土で全イオウ現存量の5割を占めると計上されていた。今回の結果では、供試土壌でエステル硫酸態イオウを含むHI-reducible Sと、腐植複合体を含む S_{pyp} の各含量が一致すること、HI-reducible Sの中にアミノ酸態イオウは含まれないことを考えると、腐植金属複合体中イオウを示す $OrgS_{pyp}$ はエステル硫酸態イオウが主体であると考えられる。 $OrgS_{pyp}$ は供試土壌の全イオウの2~3割を占めるため、エステル硫酸態イオウは最大でも3割程度含まれると、見積もられる。

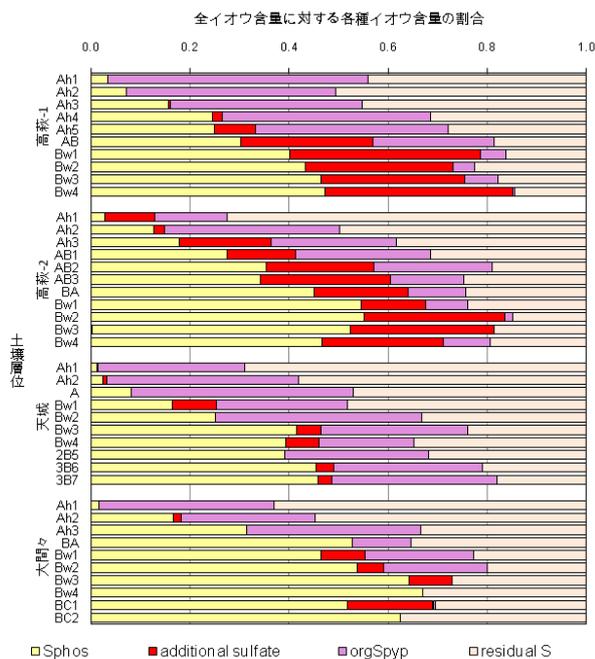


図-3 全イオウ含量に占める
各種形態のイオウ含量の比

一方、改良法で定量される硫酸イオン（アルミニウム硫酸塩鉱および吸蔵態硫酸イオン）は、火山灰土では全イオウ現存量の1割程度であった。これらの結果から、動態が十分解明されていないが存在量が無視できないイオウ画分としては、エステル硫酸態イオウのほかにアルミニウム硫酸塩鉱および吸蔵態硫酸イオンがあることが明らかになった（図-3）。

(4) Additional sulfate（吸蔵態・沈殿態硫酸イオン）は遊離酸化物含量と高い相関を持ち、一方、修正後のエステル硫酸イオン含量（ $= OrgS_{pyp}$ ）と鉄の遊離酸化物含量の間の相関はなく、アルミニウム遊離酸化物含量とは（吸蔵態・沈殿態硫酸イオンよりは弱い）相関が認められた。これらの結果から、今回のエステル硫酸態イオウ含量の再評価によって、エステル硫酸態イオウは硫酸イオンのように比較的単純な吸着反応に支配されるのではないこと、遊離酸化物との共存にも選択性があることが明らかになった。

表-2. 各種イオウ画分と、土壌特性との相関関係

Variable	Al _o	Fe _o	Al _d	Fe _d
S_{phos}	0.62 ***	0.59 ***	0.41 *	0.78 ***
additional sulfate	0.56 ***	0.64 ***	0.44 **	0.78 ***
$orgS_{pyp}$	0.37 ***	NS	0.56 ***	NS
residual S	NS	NS	NS	NS

Variable	Si _o	Al _o -Al _d	Al _o -Al _p	Carbon
S_{phos}	0.59 ***	0.65 ***	0.91 ***	-0.57 ***
additional sulfate	0.55 ***	0.51 **	0.74 ***	NS
$orgS_{pyp}$	NS	NS	NS	0.73 ***
residual S	NS	NS	-0.52 ***	0.90 ***

*, **, *** は、それぞれ危険率 $P < 0.05, 0.01, 0.001$ で有意な相関があることを示す。NS は危険率 $P \geq 0.05$ で有意な相関がないことを示す。

以上の結果から、エステル硫酸態イオウは全イオウの2~3割程度を占める主要画分であり、金属に吸着しているのではなく、腐植金属複合体中に含まれる形で土壌中に安定して存在していると考えられた。

5. 主な発表論文等
(研究代表者には下線)

[雑誌論文](計1件)

- ① Toko Tanikawa, Masamichi Takahashi, Akihiro Imaya, Kazuhiro Ishizuka, Highly accumulated sulfur constituents and their mineralogical relationships in Andisols from central Japan (中日本の火山灰性土壌におけるイオウの大量集積と、それにかかわる土壌の鉱物的特徴)、Geoderma、151, 42-49、2009、査読有

[学会発表](計10件)

- ① 谷川東子、高橋正通、今矢明宏、アンディソルにおける吸蔵態・沈殿態硫酸イオンの集積、日本森林学会大会学術講演集(日本森林学会大会発表データベース)、120巻、550項、2009、査読無
- ② 溝口岳男、平野恭弘、谷川東子、牧田直樹、カメラ埋設型ミニリフトによる落葉広葉樹二次林の細根動態の解析、日本森林学会大会学術講演集(日本森林学会大会発表データベース)、120巻、258項、2009、査読無
- ③ 石田卓也、竹中千里、宮岡邦任、沼本晋也、谷川東子、過去大量排出された硫黄化合物の森林土壌における痕跡、日本森林学会大会学術講演集(日本森林学会大会発表データベース)、120巻、549項、2009、査読無
- ④ 谷川東子、高橋正通、野口享太郎、重永英年、長倉淳子、赤間亮夫、石塚和裕、衰退林分を含む奥日光地域における樹木と土壌の栄養診断的調査、日本森林学会大会学術講演集(日本森林学会大会発表データベース)、119巻、511項、2008、査読無
- ⑤ 溝口岳男、平野恭弘、谷川東子、異なる斜面位置に生育する壮齢ヒノキの生葉、葉リター、細根の養分ステータス、日本森林学会大会学術講演集(日本森林学会大会発表データベース)、119巻、188項、2008、査読無
- ⑥ 谷川東子、相澤州平、高橋正通、溝口岳男、吉永秀一郎、北関東低山帯の森林小流域における土壌中のイオウ分布、日本森林学会大会学術講演集(日本森林学会大会発表データベース)、118巻、447項、2007、査読無
- ⑦ 溝口岳男、平野恭弘、谷川東子、金子真司、古澤仁美、上田泰弘、伏屋尚香、比叡山壮齢ヒノキ林表層土壌の空間異質性、

日本森林学会大会学術講演集(日本森林学会大会発表データベース)、118巻、695項、2007、査読無

- ⑧ 上田泰弘、溝口岳男、平野恭弘、谷川東子、伏屋尚香、比叡山壮齢ヒノキ林内の下層植生パッチがヒノキ菌根に及ぼす影響、日本森林学会大会学術講演集(日本森林学会大会発表データベース)、118巻、680項、2007、査読無
- ⑨ Toko Tanikawa, Masamichi Takahashi, Akihiro Imaya, Kazuhiro Ishizuka, Highly accumulated sulfur and its mineralogical relations in Andisols, The proceedings of the International Symposium on Forest Soils and Ecosystem Health 2007(2007年森林土壌と生態系の健全性に関する国際集会)、Centre for forestry and horticultural research griffith university、Brisbane、111-112、2007、査読有
- ⑩ Yasuhiro Hirano、Toko Tanikawa、Takeo Mizoguch、Physiological and morphological adaptations of Japanese cedar roots under aluminum stress(アルミニウムストレス下におけるスギの生理的・形態的適応)、COST E38 Proc. Roots, mycorrhizas and their external mycelia in carbon dynamics in forest soil、2006、査読無

[その他]

ホームページ等

- ① 森林総合研究所関西支所研究情報 NO.87, Feb 2008, ISSN1348-9755
http://www.fsm.affrc.go.jp/Joho/res_info_087.pdf
- ② 森林総合研究所ホームページ、プレスリリース
<http://www.ffpri.affrc.go.jp/labs/kouho/Press-release/2009/20090511/sulfur20090511.html>
- ③ 日経ネット(NIKKEI NET)
<http://release.nikkei.co.jp/detail.cfm?rellD=219570&lindID=5>
- ④ 日経エコロミー(NIKKEI ECOLOMY)
<http://eco.nikkei.co.jp/release/article.aspx?id=RSP219570%2011052009>

6. 研究組織

(1)研究代表者

谷川 東子(TANIKAWA Toko)

独立行政法人森林総合研究所・関西支所・主任研究員

研究者番号:10353765