

平成 21 年 6 月 19 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19780051
 研究課題名（和文） アルミニウムが鉄と比べて効率よく腐植酸を集積する要因の解明
 研究課題名（英文） Factors controlling effective accumulation mechanism of humic acid by Al compared to Fe

研究代表者

山口 紀子 (YAMAGUCHI NORIKO)
 独立行政法人農業環境技術研究所・土壤環境研究領域・主任研究員
 研究者番号：80345490

研究成果の概要：日本に広く分布する「黒ぼく土」とよばれる火山灰起源の土壤は、世界に分布する土壤の中でも有機物集積能が突出して高く、その効率的な炭素隔離機能は注目に値する。本研究では、土壤有機物と黒ぼく土における有機物蓄積に深く関与すると考えられるアルミニウム、および一般に土壤中有機物の蓄積に関与している鉄の有機物複合体中における化学形態およびアルミニウム・鉄と結合した有機物の安定性を、X線吸収スペクトル、核磁気共鳴、加熱ガス発生質量分析により比較した。鉄は、有機物との錯形成反応よりも鉱物相の生成が優先されるのに対し、アルミニウムは錯形成反応が優先することが示された。アルミニウムが土壤有機物との強い錯形成能を持つために、黒ぼく土では効率的に有機物が集積されると考えられた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	0	1,900,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	420,000	3,720,000

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：土壤炭素、腐植酸、アルミニウム、鉄

1. 研究開始当初の背景

日本には黒ぼく土とよばれる火山灰起源の土壤が広範囲に分布する。黒ぼく土はその表層における炭素の蓄積能がきわめて高い。蓄積した炭素の大部分は、腐植酸とよばれる高分子有機物の構成成分として存在する。黒ぼく土は表層に多量の有機物を集積できるため、自然界における効率的な炭素隔離の場としてその機能が注目されている。黒ぼく土の有機物中には、多量のアルミニウムが含まれ

る特徴があることから、有機物を多量に土壤に蓄積するためには、火山ガラスなどから供給されるアルミニウムの存在が重要であると考えられる。一方鉄は、アルミニウムと同様に土壤中に普遍的に存在するものの、有機物の蓄積への寄与が小さい。アルミニウムと鉄の腐植酸集積能がなぜ著しく異なるのか、これまで不明であったそのメカニズムを示すことにより、炭素貯蔵能力が土壤により異なる要因の解明が進むと期待される。

2. 研究の目的

本研究は、腐植酸と共存するアルミニウムと鉄の化学形態の違いを示すことで、アルミニウム含量の多い日本の黒ぼく土で、特異的に多量の炭素集積がおこる科学的根拠を示すことを目的とし、

1) 腐植酸-アルミニウム・鉄の共存系では、腐植酸錯体と水酸化物沈殿のどちらの生成が優先されるか。

2) 腐植酸には水酸化物沈殿あるいはアルミニウム・鉄鉱物の Al-O-Al、Fe-O-Fe 結合を切る能力があるか

の2点について検証をおこなった。

3. 研究の方法

黒ぼく土から抽出・精製した腐植酸と硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) あるいは硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) 溶液を混合し、pH を 4.0、7.0 に調整後、1日~180日間 30°C でインキュベーションした。アルミニウムおよび鉄の濃度は、腐植酸のカルボキシル基の 30%~600% を占有するように調整した。同様に、腐植酸溶液とアルミニウム鉱物 (ギブサイト、非晶質アルミニウム水酸化物) および鉄鉱物 (フェリハイドライト、ゲーサイト、非晶質鉄水酸化物) を混合した懸濁液を作成し、pH を 4.0、7.0 に調整後、10日~180日間、 30°C でインキュベーションした。インキュベーション期間終了後、懸濁液を凍結乾燥し、粉末試料をメノウ乳鉢で粉碎した。なお、懸濁液の一部は濾過し、濾液の 400nm 吸光度、鉄・アルミニウム濃度を吸光度法、ICP 発光分析法により定量し、凝集・沈殿した腐植酸、鉄・アルミニウムの量を算出した。

高エネルギー加速器研究機構 PF BL12C において、合成した腐植酸-鉄複体の Fe K 吸収端 (7111 eV) X線吸収スペクトル微細構造 (EXAFS) 測定をおこなった。腐植酸-アルミニウム複体については、PF, BL11A において Al K 吸収端 (1559 eV) X線吸収端近傍構造 (XANES) の測定および ^{13}C 、 ^{27}Al 固体核磁気共鳴分析 (JNM- α 300 FT-NMR system, JEOL, Tokyo) をおこなった。さらに、熱重量分析、加熱発生ガス質量分析 (Thermo plus TG8120, Rigaku, Tokyo) により、腐植酸からの CO_2 発生の温度依存性の比較から、鉄、アルミニウムとの結合による、腐植酸の安定性の変化を評価した。

4. 研究成果

(1) アルミニウム・鉄イオン添加による腐植酸凝集沈殿量の比較

図1に、アルミニウムおよび鉄イオンとの反応1日後、および180日後の腐植酸凝集沈殿量を示す。鉄イオンを添加した系に比べ、アルミニウムイオンを添加した系の方が、腐植酸の凝集沈殿量が多かった。また、腐植酸の

凝集沈殿量は、1日後よりも180日後で多く (図1)、一度沈殿した腐植酸が180日後に、固相から液相へ放出された、すなわちアルミニウムおよび鉄の腐植酸保持能が、1日から180日の間に低下したことが示された。腐植酸保持能の低下は、アルミニウムよりも鉄で顕著であった。180日後のアルミニウム共存系と鉄共存系において腐植酸保持能低下の程度に違いがあるのは、腐植酸と共存するアルミニウムと鉄の形態が異なるためであると考えられた。

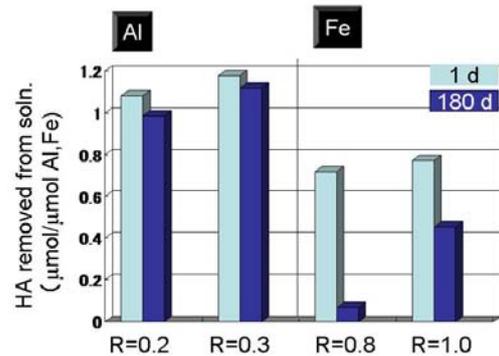


図1: 反応1日後、180日後の腐植酸凝集沈殿量 (R: Al (Fe) /COOH モル比)

(2) 腐植酸-アルミニウム複合体中のアルミニウムの化学形態

図2に、腐植酸-アルミニウム複合体中アルミニウムの ^{27}Al NMR スペクトルを示す。ギブサイト (e) と非晶質水酸化アルミニウム (d) 中の6配位アルミニウムのケミカルシフト値は、6ppm であったのに対し、シュウ酸アルミニウム中のカルボキシル錯体のアルミニウムのケミカルシフト値は、0ppm、 -5.5ppm であった。腐植酸-アルミニウム複合体中のアルミニウムのケミカルシフト値は、アルミニウム添加量がカルボキシル基の0.8倍量の系では -8ppm 、6倍の系では0ppm であった。腐植酸-アルミニウム複合体中では、複数の化学形態が混在しているため、 ^{27}Al -NMR のケミカルシフト値は、複数の化学形態を反映した平均的な値をとると考えられる。ケミカルシフト値からは、化学形態の推定は困難であったが、アルミニウム添加量の多い系ほど、低磁場側にシフトする傾向は明らかであった。ただし、 -8ppm のピークは、アルミニウムが腐植酸のカルボキシル基と結合していると考えると説明がつかず、スペクトルの帰属についてはさらなる検討が必要である。図3に腐植酸-アルミニウム複合体中アルミニウムの Al K 吸収端 XANES スペクトルを示す。Al/COOH 比 0.8、反応時間3日で合成した腐植酸-アルミニウム複体の XANES スペクトルは、クエン酸アルミニウムの XANES スペクトルと同様であったため、

Al/COOH 比 0.8、反応時間 3 日で合成した腐植酸-アルミニウム複合体を腐植酸と錯体を形成しているアルミニウムの標準物質として用いた。ギブサイト(e)、非晶質水酸化アルミニウム(d)、腐植酸-アルミニウム錯体(b)の XANES を用いて腐植酸-アルミニウム複合体の XANES スペクトル(例: 図 3 a)を線形最小二乗法でフィッティングした。XANES フィッティングには、XAFS スペクトル解析用ソフトウェア、REX2000 ver.2.5.7 (Rigaku)を用いた。腐植酸のカルボキシル基の 0.8 倍モル量に相当するアルミニウムを腐植酸に添加し、180 日経過後の腐植酸-アルミニウム複合体の XANES スペクトルは、腐植酸-アルミニウム錯体の寄与率を 100%としてフィットできた (Fig. 3b)。すなわち、カルボキシル基の占有率が低い場合、アルミニウムの大部分が腐植酸と錯体を形成していると考えられた。カルボキシル基の占有率が増加するにつれ、腐植酸-アルミニウム複合体の XANES への錯体の寄与率が減少し、ギブサイトの寄与率が増加した。腐植酸-アルミニウム共存系において、アルミニウムの一部はギブサイトとして存在することがわかった。カルボキシル基のアルミニウムによる占有率が同じでも、pH が高いほど、ギブサイトの割合が高い傾向にあった。腐植酸のカルボキシル基の 6 倍モル量に相当するアルミニウムを腐植酸に添加し、180 日経過後では、腐植酸-アルミニウム複合体中のアルミニウムのうち 52%が錯体、48%がギブサイトであった。反応時間 180 日までは、腐植酸によるギブサイト、非晶質水酸化アルミニウムの溶解は認められなかった。

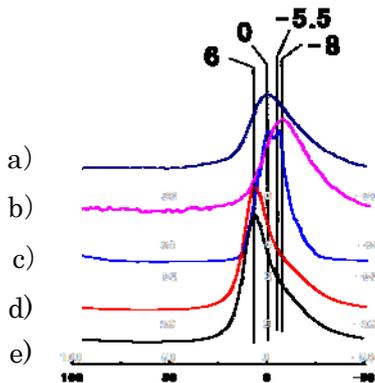


図 2. ^{27}Al -NMR スペクトル
 a)腐植酸-アルミニウム複合体(Al/COOH=6, pH6, 180d) b) 腐植酸-アルミニウム複合体 (Al/COOH=0.8, pH4, 180d), c) シュウ酸アルミニウム、d) 非晶質水酸化アルミニウム、e) ギブサイト

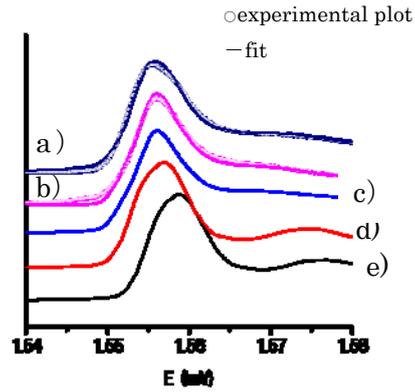


図 3. Al K 吸収端 XANES スペクトル
 a) 腐植酸-アルミニウム複合体(Al/COOH=6, pH6, 180d) b) 腐植酸-アルミニウム複合体 (Al/COOH=0.8, pH4, 180d), c) クエン酸アルミニウム、d) 非晶質水酸化アルミニウム、e) ギブサイト

(3) 腐植酸-鉄複合体中の鉄の化学形態
 図 4 に腐植酸-鉄複合体の Fe K 吸収端 EXAFS スペクトルから抽出した EXAFS 振動($\chi(k)$)を示す。EXAFS スペクトルからの $\chi(k)$ の抽出には、REX2000 ver.2.5.7 を用いた。Fe/COOH 比 0.5、反応時間 3 日で合成した腐植酸-鉄複合体の XANES スペクトルは、クエン酸鉄の XANES スペクトルと同様であったことから、Fe/COOH 比 0.5、反応時間 3 日で合成した腐植酸-鉄複合体を腐植酸-鉄錯体の標準物質とした。フェリハイドライト(e)、ゲーサイト(d)、腐植酸-鉄錯体(b)の $\chi(k)$ を用いて腐植酸-鉄複合体の $\chi(k)$ (例: 図 5a)を線形最小二乗法でフィッティングした。腐植酸のカルボキシル基の 0.8 倍モル量に相当する鉄を腐植酸に添加し、180 日経過後の腐植酸-鉄複合体の $\chi(k)$ は、腐植酸-鉄錯体の寄与率を 88%、フェリハイドライトの寄与率を 12%としてフィットできた。カルボキシル基の占有率が 8 割程度の場合、腐植酸複合体中のアルミニウムは 100%が錯体として存在していたが、鉄では錯体の割合が腐植酸-アルミニウム複合体に比べて少なかった。腐植酸-アルミニウム複合体と同様、カルボキシル基の占有率が増加するにつれ、腐植酸-鉄複合体の $\chi(k)$ への錯体の寄与率が減少し、フェリハイドライトの寄与率が増加した。腐植酸のカルボキシル基の 6 倍のモル量に相当する鉄を腐植酸に添加し、180 日経過後では、腐植酸-鉄複合体中の鉄のうち 18%が錯体、82%がフェリハイドライトであった。反応時間 180 日までは、腐植酸によるゲーサイト、フェリハイドライトの溶解は認められなかった。

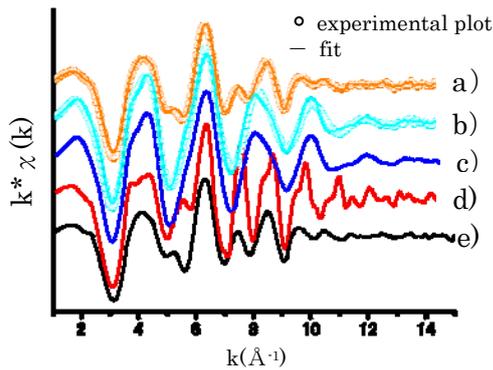


図4. Fe K 吸収端 EXAFS
 a) 腐植酸-鉄複合体 (Fe/COOH=6, pH6, 180d) b) 腐植酸-鉄複合体 (Fe/COOH=0.8, pH4, 180d), c) クエン酸鉄, d) ゲーサイト、e) フェリハイドライト

(4) CO₂ 発生温度依存性の比較

図5に、腐植酸-アルミニウム錯体、腐植酸-鉄錯体、およびプロトン型腐植酸の加熱温度上昇にともなう、CO₂ 発生量のプロファイルを示す。金属と複合体を形成していない、プロトン型腐植酸に比べ、腐植酸-アルミニウム複合体からの腐植酸分解に伴う二酸化炭素発生温度が高く、アルミニウムと複合体を形成している方が、腐植酸の分解が遅い傾向があることが示唆された。

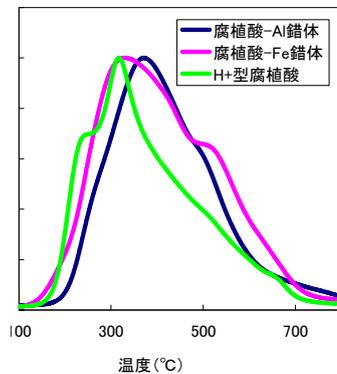


図5 CO₂(m/z=44)発生温度プロファイル

(5) アルミニウムが鉄と比べて効率よく腐植酸を集積する要因

腐植酸は、金属イオンとの錯形成能の高いカルボキシル基をもつ。腐植酸のカルボキシル基同士がプラス電荷をもつ鉄またはアルミニウムイオンにより架橋され (図 6a)、電荷が中和されることで腐植酸は凝集沈澱する。一方、錯形成反応よりも鉱物の前駆体である金属水酸化物の生成が優先すると (図 6b)、腐植酸の凝集沈澱が効率よくおこらない。アルミニウムの場合、図 6a のようにカルボキシル基とアルミニウムとの間の錯形

成反応が優先し、図 6b のような鉱物化が進行しない。鉄の場合、図 6b のように、腐植酸存在下でも鉱物化が進行する。すでに鉄が鉱物として存在した場合も、鉄鉱物は腐植酸により容易に溶解しない。このためアルミニウムは腐植酸を効率よく凝集沈澱させることができるのに対し、鉄では効率が悪いと考えられる。

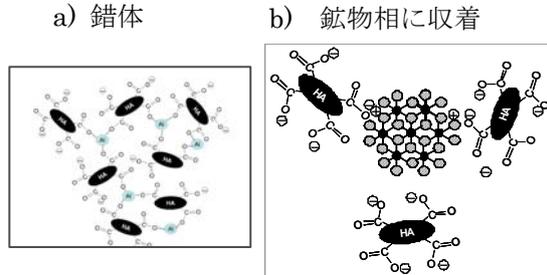


図6 腐植酸-金属複合体の構造

以上より、腐植酸の強い錯形成能により、アルミニウムの鉱物相への形態変化が遅れること、腐植酸-アルミニウム複合体が比較的安定であることが、黒ぼく土が高い腐植酸集積能を持つ要因として重要であることが示された。

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 1 件)

- ① 平舘俊太郎、寺田靖子、北島信行、高橋美智子、西澤直子、山口紀子、竹中眞 シンクロトロン放射光を用いた微量元素の動態解明-植物・土壌試料への適用-日本土壌肥料学雑誌 79 229-237 (2008) 査読無

〔学会発表〕 (計 2 件)

- ① 山口紀子、平舘俊太郎、森田沙綾香 Atomic Status of Al and Fe Reacted with Humic Acid as Determined by XAFS and Solid-State NMR 2008 Joint Annual meeting. GSA, SSSA-ASA-CSSA, and GCAGS 2008年10月 アメリカ合衆国ヒューストン
- ② 山口紀子、平舘俊太郎、森田沙綾香 腐植酸と結合した鉄、アルミニウムの化学形態 日本土壌肥料学会愛知大会、2008年9月、名古屋市立大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 紀子 (YAMAGUCHI NORIKO)

独立行政法人農業環境技術研究所・土壌環境研究領域・主任研究員

研究者番号：80345490