

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 23 年 6 月 17 日現在

機関番号：82101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2012

課題番号：20540477

研究課題名（和文） 陸水中におけるカルシウムの化学形態が森林生態系の物質循環におよぼす影響

研究課題名（英文） Speciation of Ca in terrestrial water and its role in element cycle in forested ecosystem

研究代表者

越川 昌美（金尾 昌美）(KOSHIKAWA MASAMI (KANO MASAMI))

独立行政法人国立環境研究所・地域環境研究センター・主任研究員

研究者番号：80291045

研究成果の概要（和文）：酸性降下物等により森林土壌からのカルシウム(Ca)流出が増加すると、Ca 欠乏が動植物の生育に悪影響を及ぼすことが懸念される。本研究では、水に溶解しやすく土壌に保持されにくい有機錯体 Ca により Ca 流出が加速される可能性に着目し、「森林土壌から溪流に流出する溶存態 Ca は、Ca イオンとして存在するのか、可溶性有機錯体として存在するのか」を明らかにすることを目的とした。Ca 選択性電極を利用した可溶性有機錯体 Ca の定量方法を開発する過程で、従来注目されてこなかった、電極リガンドが有機錯体 Ca から Ca イオンを引き剥がして Ca イオン濃度を過大評価する現象が明らかになった。この現象の影響を受けないで有機錯体 Ca の定量が可能となる条件を検討したが、環境試料がこの条件を満たすことは希であり、渓流水試料中の有機錯体 Ca の定量は困難であることが判明した。

研究成果の概要（英文）：In our previous study, we found that acidic deposition in Japan has already resulted in elevated concentrations of $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ in stream waters, and a high level of Ca (instead of Al) is serving as a major counterion for $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$. However, an additional loading of acidic deposition may result in shortage of Ca (essential element for plants) and mobilization of Al (toxic element for plants and fishes). We also found that reactive Al increased in proportion to the DOC/Ca ratio in Japanese stream waters, which imply the higher ratio of (organic ligand concentration)/(competitive cation concentration) in solution enhancing formation of soluble organic aluminum complexes. In this study, we tried to determine concentrations of soluble organic calcium complexes in stream waters in order to evaluate the influence of calcium complex on behavior of aluminum. We determined calcium ion concentration (CaI) using calcium ion selective electrode, reactive calcium concentration (CaR) using ion chromatography, and organic calcium complex concentration as a difference between CaR and CaI. However, we unexpectedly found the tendency of calcium ion selective electrode to overestimate CaI under dilute sample such as stream waters. It was found that more selective method is necessary to determine soluble organic calcium complexes in stream waters.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：無機分析化学・生物圏地球化学

1. 研究開始当初の背景

カルシウムは、動植物の生命維持に欠かせない必須元素の一つである。しかし、近年、酸性降水の影響により森林土壌からのカルシウム流出が増加していることが報告されており(Likens et al., 1998)、カルシウムの欠乏が動植物の生育に悪影響をおよぼすことが懸念されている(Schaberg et al, 2001)。森林土壌からのカルシウム流出を促進している主な反応として、酸性降水由来の水素イオン(van Breemen et al, 1984)あるいは酸性降水により鉱物から溶解したアルミニウムイオン(Lawrence et al, 1995)と、土壌の交換性カルシウムとの無機イオン交換反応が挙げられている。しかし、各種有機物とカルシウムの親和性が高いことを考慮すると、土壌や植物から放出される有機物との錯形成反応によってカルシウムの可溶性有機錯体が生成し、この錯体が土壌に保持されにくい性質を持つことが、カルシウム流出をさらに促進している可能性がある。

代表者は、本課題開始前に、酸性降水物によって溶解したアルミニウムの毒性を評価する目的で、日本各地の渓流水に溶存するアルミニウムの濃度と形態を観測してきた(越川と高松, 2004; Koshikawa et al, 2007)。その結果、毒性の低い有機錯体アルミニウムの濃度が(溶存有機炭素濃度) / (溶存カルシウム濃度) にほぼ比例すること、すなわち、有機物濃度が同じでも、カルシウムが多いほどアルミニウムが錯形成しにくくなることが明らかになった。この比例関係の原因を考察するために、全溶存態アルミニウム濃度、溶存有機炭素濃度(ただし、溶存有機炭素がすべてクエン酸であると仮定した)および pH を、渓流水を代表する値(順に、1 μM、20 μM、pH 7)で一定に保ち、全溶存態カルシウム濃度を渓流水を代表する範囲(20 ~ 400 μM)で変化させた場合について平衡計算を行ったところ、溶存態カルシウムの 5 ~ 40% が可溶性有機錯体として存在し、溶存態カルシウムの増加に伴って遊離のクエン酸およびアルミニウムの有機錯体が減少するという計算結果が得られた(図1)。

以上の結果に基づいて、申請者は、天然水中のカルシウムの一部が有機錯体として存在する可能性が高く、この有機錯体の生成がカルシウム自身や他の元素の挙動に影響をおよぼすであろうと着想するに至った。

実験室においてカルシウムが種々の有機物と錯体を生成することは明らかであり、個々の錯生成定数も決定されている。しかし、天然水中の有機物の同定と定量が十分に行われていないため、平衡計算によって天然水

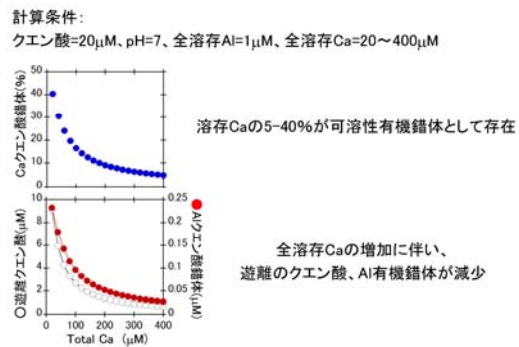


図1 渓流水中にカルシウムの有機錯体が存在する可能性の試算

中のカルシウムの有機錯体濃度を求めることは困難である。

従来の研究、たとえば降水のイオンバランス計算などでは、カルシウムはそのすべてがカルシウムイオンとして存在することが前提とされていた。マグネシウム、カリウム、ナトリウムも同様であり、アルミニウムだけが有機・無機錯体の存在を考慮されていた。そして、カチオンに対してアニオンが不足する場合、不足分は「未定量の有機アニオン」として処理されていた。しかし、見かけ上アニオンが不足するのは、実際には、カルシウムイオンと有機アニオンが独立に溶存しているのではなく、カルシウムの有機錯体が溶存しているためである可能性があると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、「森林土壌から溪流に流出する溶存態カルシウムは、カルシウムイオンとして存在するのか、それとも可溶性有機錯体として存在するのか」を、野外観測と室内実験に基づいて判定することを第一の目的とする。

カルシウムの可溶性有機錯体の存在が確認できた場合は、その地球化学的役割、具体的には「可溶性有機錯体が生成すると、カルシウムの流出がどの程度促進されるか」、「カルシウムが有機リガンドと結合すると、アルミニウムをはじめとする他のイオンの可溶性有機錯体の生成をどの程度妨げるか」を説明することを第二の目的とする。

一方、カルシウムのほぼすべてがカルシウムイオンとして存在するという結論を得た場合は、申請者がこれまでに行ったアルミニウムの研究において、カルシウムと有機物の結合に起因すると解釈してきた現象を再度検証し、「土壌からのカルシウムおよびアル

ミニウムの流出を支配している条件は何か」を解明することを第二の目的とする。

3. 研究の方法

溶存態カルシウムの形態別分析法として、イオン計を用いた方法（電極法）を検討した。

電極法は、イオン計に接続したカルシウム選択性電極を試水に浸すと、試水に含まれるカルシウムイオンだけが検出され、カルシウムの有機錯体は検出されないことを利用した方法である。さらに滴定を行うことにより、試水中の有機リガンドとカルシウムの錯化容量および錯形成定数を求めることができる。この方法は、申請者らがこれまでに実施した、銅(Cu)選択性電極を用いたCu²⁺の有機錯体の研究(Hou et al., 2005)を応用したものである。

さらに、カルシウムイオンおよびカルシウムの有機・無機錯体を合わせた全反応性カルシウム濃度は、イオンクロマトグラフ法で定量し、それにコロイド状カルシウム(フィルターを通過する微粒子に含まれるカルシウム)を加えた全溶存態カルシウム濃度はICP発光法で定量した。

各分析法の操作ブランク値や検出感度なども検討して、最適な分析法を確立した。

電極法を利用した有機錯体カルシウム分析は、まず、カルシウムとEDTA・クエン酸を混合したモデル溶液を用いて行い、その結果を平衡計算結果と照合することによって、分析法の条件を最適化した。

4. 研究成果

筑波山溪流水中のカルシウム濃度の範囲(0.02-0.4mM)における、カルシウムイオン選択性電極の繰り返し精度を求めたところ、0.01mMで20%、0.1mMで11%、1mMで7%との値を得た。従って、有機錯体カルシウムをカルシウムイオンと区別して定量するためには、有機錯体カルシウムが全溶存カルシウムの分析誤差(10-20%)以上の割合で存在する必要があるという目安が明らかになった。

上記目安を満たすモデル溶液

(pH6.78-6.74, クエン酸0.1mM, 全溶存カルシウム0.05-0.3mM)を調製し、カルシウムイオン濃度の実測値と理論計算値(Mineqlを利用)を比較したところ、全溶存カルシウム0.25-0.3mMでは理論値とほぼ一致する(誤差+3%から+9%)のに対して、0.05-0.1mMでは理論値と一致しない(誤差+50%から+180%)ことが明らかになった(図2)。カルシウムイオン選択性電極の原理を検討したところ、電極液膜にリガンドとして含有されているリン酸基を含むイオン交換体が、試料溶液中のカルシウム有機錯体からカルシウムイオンを奪う働きを持つため、とくに低濃度条件において有機錯体カルシウム濃度が過小評価さ

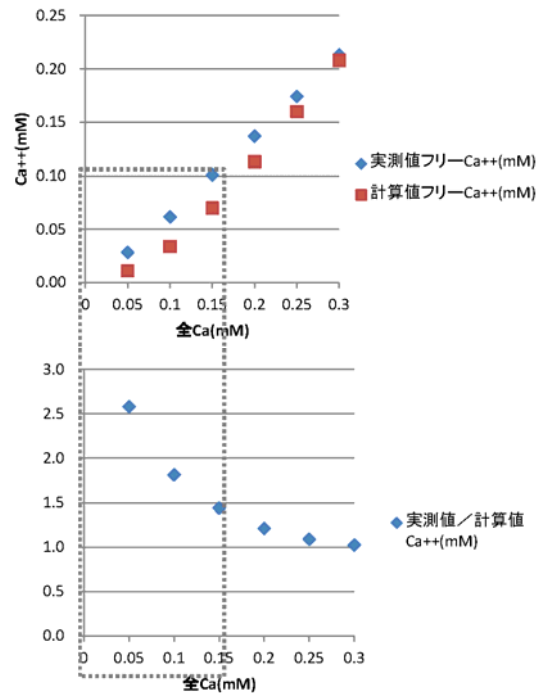


図2 クエン酸-カルシウム錯体の平衡計算値とカルシウム選択性電極実測値の比較

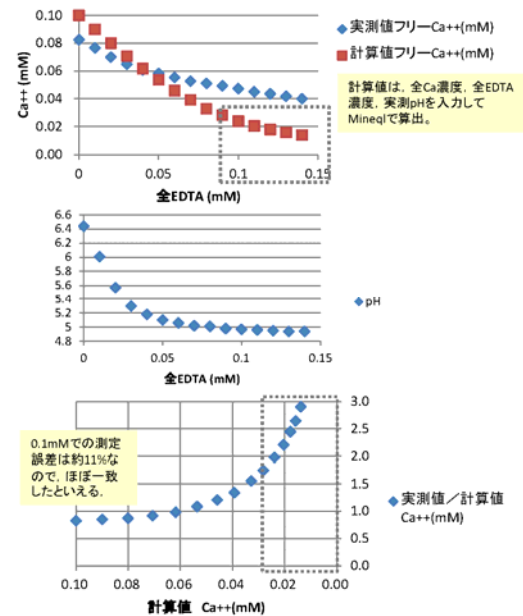


図3 EDTA-カルシウム錯体の平衡計算値とカルシウム選択性電極実測値の比較

れ、カルシウムイオン濃度が過大評価されると考えられた。

次いで、クエン酸よりもカルシウムとの結合能力が高いEDTAについて検討した。EDTA-カルシウム錯体溶液中カルシウムイオン濃度の実測値は、0.05mM以上では理論値と一致するのに対して、0.03mM以下では理論値の1.5倍以上となった(図3)。EDTAでは、実測値と理論値が一致する濃度範囲がクエン酸よりやや広いものの、クエン酸と同様に低濃度でカルシウムイオン濃度が過大評価される問題が明らかになった。

カルシウム選択性電極を利用して、カルシウム有機錯体の平衡定数などを求める実験は、通常高濃度で実施される。従って、環境水のようにカルシウムイオン濃度が比較的低い条件で、電極リガンドが有機錯体カルシウムからカルシウムイオンを引き剥がしてカルシウムイオン濃度を過大評価することは、従来注目されてこなかった現象であった。

室内実験結果を総合すると、有機錯体カルシウムの定量が可能となる条件は次のとおりであった。1) 電極法によるカルシウムイオンの定量誤差(1mMで7%, 0.1mMで11%, 0.01mMで20%)よりも高い割合で有機錯体カルシウムが存在すること。例えばクエン酸0.02mMの場合、全溶存カルシウムは0.06mM以下であること。2) 電極リガンドが有機錯体カルシウムからカルシウムイオンを引き剥がしてカルシウムイオンを過大評価する現象が問題とならないほどカルシウムイオン濃度が高いこと。例えばクエン酸0.1mMの場合、全溶存カルシウムは0.2mM以上であること。試料がこれらの条件を満たすか否かは試料中リガンドの質と量に依存するが、環境試料が1)と2)を同時に満たすことは希であり、渓流水試料中の有機錯体カルシウムの定量は困難であることが判明した。

引用文献:

Hou et al. (2005) Water, Air, and Soil Pollution 162, 229-245.

Lawrence et al. (1995) Nature 378, 162-165.

Likens et al. (1998) Biogeochemistry 41, 89-173.

越川と高松 (2004) 地球環境 9, 83-91.

Koshikawa et al. (2007) Applied Geochemistry 22, 1209-1216.

Schaberg et al. (1998) Ecosystem Health 7, 214-228.

van Breemen et al. (1984) Nature 307, 599-604.

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2件)

- ① 越川昌美, 渡邊未来, 高松武次郎, 林誠二, 野原精一, 佐竹研一 (2011) 新潟県三面川水系における渓流水質と集水域の地質および地形の関係. 陸水学雑誌, 72, 75-84
- ② 越川(金尾)昌美, 渡邊未来, 越川海, 小松一弘, 今井章雄, 稲葉一穂, 高松武次郎 (2010) 霞ヶ浦湖水におけるアルミニウムの化学形態. 分析化学, 59 (12), 1137-1142

〔学会発表〕(計4件)

- ① 越川昌美, 渡邊未来, 渡邊圭司, 林誠二 (2012) 筑波山における渓流水中Ca濃度と集水域地質の関係. 日本陸水学会, 2012年9月14日, 名古屋大学(愛知県)
- ② 越川昌美, 渡邊未来, 越川海, 小松一弘, 今井章雄, 稲葉一穂, 高松武次郎 (2011) 霞ヶ浦湖水におけるアルミニウムの化学形態. 日本陸水学会 2011年9月23日, 島根大学(島根県)
- ③ 渡邊未来, 林誠二, 三浦真吾, 山村茂樹, 渡邊圭司, 越川昌美, 高松武次郎 (2010) 筑波山の窒素飽和森林における無機態窒素の流入量と流出量の算定. 日本陸水学会, 2010年9月19日, 弘前大学(青森県)
- ④ 林誠二, 渡邊未来, 山村茂樹, 渡邊圭司, 越川昌美 (2010) 高窒素負荷を受ける森林集水域の林内環境が窒素流出に及ぼす影響について. 日本陸水学会, 2010年9月19日, 弘前大学(青森県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

越川 昌美(金尾 昌美) (KOSHIKAWA MASAMI (KANA O MASAMI))

独立行政法人国立環境研究所・地域環境研究センター・主任研究員

研究者番号: 80291045

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし