

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：82105

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24580096

研究課題名(和文) 土壌中でエステル硫酸はアルミニウム腐植複合体に取り込まれるのか？

研究課題名(英文) Whether ester sulfate is incorporated into the aluminum humus complex in the soil?

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：エステル硫酸は、森林土壌中においてアルミニウム腐植複合体に取り込まれ安定して存在していると仮説を立て、土壌培養、比重分画、XAFS測定、SEM-EDX測定を組み合わせた総合的な知見から仮説検証を試みた。培養前の土壌と比較し培養後の土壌では軽/重画分両方にエステル硫酸とみられるピークラインが若干伸長したように観察されたが、その量の序列は明瞭でなく、今後のLinear-combination fitting解析が必要である。SEM-EDX点分析では、測定点によりイオウ濃度・アルミニウム濃度は幅広く変動したため、上記仮説の立証には、土壌粒子によるエステル硫酸偏在の可能性をさらに検討する必要がある。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we hypothesized that the inhibition of ester sulfate-S mineralization was caused by higher contents of active Al ions in forest soils which might leads to the stabilization of ester sulfate-S incorporated into Al-humus complexes. For this aim, we conducted comprehensive analytic approaches combining with soil incubation, sequential density fractionation, XAFS and SEM-EDX measurements. The peak line in both lighter/heavier fractions of ester sulfate-S in the soils after the incubation treatment seemed slightly extended compared with those before the incubation treatment. However, the order of the ester sulfate-S concentration in these fractions was not clear in the spectra. In the SEM-EDX point analysis, both of the sulfur concentration and aluminum concentrations varied widely at measurement points. To verify the hypothesis, further investigations about/on the possibility of uneven ester sulfate-S distribution by soil particles would be needed.

研究分野：森林土壌学

キーワード：イオウ化合物 蓄積機構 アルミニウム遊離酸化物 鉄遊離酸化物 エステル硫酸 森林土壌

1. 研究開始当初の背景

大気により負荷されたイオウや窒素の酸化物は、森林土壌(以下、土壌)の酸性化をもたらし森林衰退を引き起こすことが、欧米の調査から示されている。一方我が国では、欧米と同じレベルの酸性負荷物質があるにもかかわらず、土壌は酸性化しないと言われてきた。しかし近年、我が国において土壌河流水系の酸性度の上昇が報告され、土壌の耐酸能が限界に達し、酸性雨の長期的影響が顕在化しつつあるのではないかと懸念されている。さらに経済発達が著しいアジア大陸で排出されるイオウ・窒素酸化物の飛来(越境大気汚染)が、この現象を加速することが危惧されている。

大気から供給されるイオウが土壌に蓄積されると、随伴する酸が消費される。そこで土壌の耐酸性を評価するためには、土のイオウ蓄積能を評価する必要がある。先行研究において我々は、これまで情報のなかった日本の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、日本の土壌にはエステル硫酸態イオウと硫酸イオンが多く含まれることを見出した。

2. 研究の目的

日本の森林土壌に多く蓄積されているエステル硫酸は、無機の硫酸イオンになる直前の形態として知られている。これが微生物の分解に関して不安定な有機物であれば、貯留量が多いことから流域への流出が懸念されるが、我々はこのエステル硫酸はアルミニウム腐植複合体に取り込まれ安定して存在していると仮説を立てている。土壌培養、比重分画、XAFS 測定を組み合わせた総合的な分析知見から、この仮説を検証する。

3. 研究の方法

高知から宮城までの広い範囲で、褐色森林土と黒色土の表層土壌を採取した。ナルゲン社のポトルトップフィルターに乾燥重量 50 g 相当の生土を 50 g のガラスビーズに混入し、透水性と通気性を確保した状態で 280 日間、25 度と 35 度で培養した。培養中は水分の蒸発速度を抑制し、異物の混入を防ぐため、ラップをかけた。また保水性を保つためにガラスウールを土壌の下部と表面に敷き詰めた。有機物の無機化により生成した硫酸イオンを、2 週間に 1 度の割合で 0.02N の塩化カリウム溶液でリーチングして洗い落としオープンシステム培養を採用した。またリーチングを行わない週には蒸発水分の補充を行った。培養期間と温度は先行研究に基づき設定した。培養実験は 3 反復で行った。

培養の終了した土壌を比重分画法により比重基準 1.8 で分画した。重液にはタンゲステン酸ナトリウムを用いた。得られた土壌画分を凍結乾燥して、放射光分析(XAFS 測定)と SEM-EDX 分析に供試した。

土壌の XAFS 測定は 1.5GeV Decay 運転モードで、標準試薬の場合は 1.0 GeV Top Up 運転モードで行った。標準試薬は S8 粉末、L-システイン酸、亜硫酸ナトリウム、DL メチオニンスルホキシド、ドデシル硫酸ナトリウム、L-メチオニン、エチルフェニルスルホン、トロイライト、パイライト、無機硫酸塩(カリウム塩、ナトリウム塩、バリウム塩、カルシウム塩)を用いた。また各種試薬のイオウ濃度が 20mg S g^{-1} 以下になるように、窒化ホウ素粉末で希釈した。なお 6 価のイオウについての識別のため、クラスター計算を DV-X α (Discrete Variational - X α)法を用いて行った(Adachi, et al., 1978)。

培養前の土壌について、アルミニウム遊離酸化物量を、酸性シュウ酸抽出-ICP 法を用いて定量した。

4. 研究成果

採取した森林土壌表層の遊離酸化アルミニウム含量は $1.81\text{-}16.6\text{ g Al kg}^{-1}$ であり、変動範囲が広がった。培養中に土壌にカビが発生して培養中断を余儀なくされた試料を除き、比重分画を行い、XAFS 測定を行った。

4 種類の無機の硫酸塩のスペクトルが測定され、いずれのイオウも本来は SO_4^{2-} として同じ状態のはずであるが、それぞれの結晶構造の違いによって僅かに正四面体からのひずみ方も違い、それによって高エネルギー側のピークの出方が違っている事が指摘できる。図 1 は、ほぼ平均的な硫酸イオンの S-O 結合距離(0.149nm)を用いた正四面体モデル(図では Td と表示)と、硫酸カルシウムの結晶構造より直接求めた SO_4 (Bushuev, et al., 1988)よりクラスター計算で求めたスペクトルの違いである。完全な正四面体であれば微細構造もほとんど出現しないが、硫酸カルシウム(S-O の長さが 2 種類ある)は微細構造が出現している。硫酸カルシウムについて比較すると、強度変化の一致は良くないが、各成分の位置はほぼ対応しており、XANES スペクトルのメインピーク(ホワイトライン)の高エネルギー側の形状は硫酸イオンのひずみの違いをある程度反映していると考えられる。

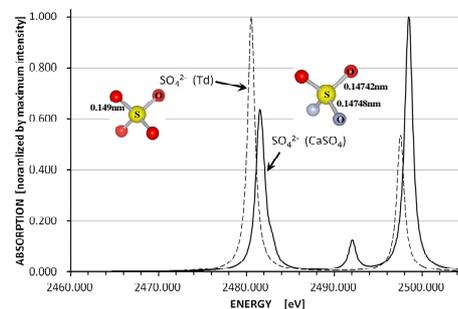


図 1. 種類の異なる無機硫酸塩のメインピーク位置の違い

エステル硫酸と硫酸ジエステルに対応した C-O-SO₃、及び C-O-SO₂-O-C というモデルを作成して、予備的なスペクトル形状変化を検討した。この場合、SO₄ はトータルとして 2 のチャージを持ち、C はチャージゼロであるようモデル中の電子数を仮定した。計算モデルを図 2 に示す。C-O の結合距離は、通常のエステル結合における値である。



図 2 硫酸エステルの結合距離

硫酸イオンの計算結果と実際の測定スペクトルの比較から、吸収端直上のピーク（主に酸素との結合に起因。励起プロセスの影響により理論計算より強く出ることが多い）は計算との対比ができるが、それより高エネルギー側（主に結合に起因。ブロードな幅を示すため、理論計算結果との対比が比較的難しい）は対比がわかりにくいため、この後は吸収端直上のピークを中心に議論する。

計算結果からは、エステル硫酸は無機の硫酸イオンより高エネルギー側にピークを示し、硫酸エステルは両者の間ぐらいにピークを示し、かつ低エネルギー側に成分を持つ（ピークの傾斜が、左側の方が緩い）と予測できる（図 3）。また、硫酸ジエステルは頭をつぶれた幅広いピークで、かつ低エネルギー側にも裾の持ち上がりを持つと予測できる。

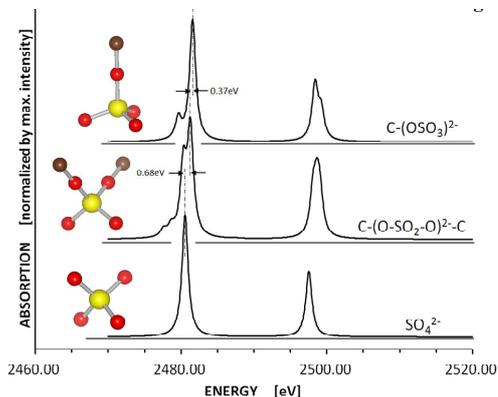


図 3 モデル計算上のエステル硫酸、硫酸ジエステル、無機硫酸イオンのメインスペクトル位置の違い

実際のスペクトルにおいては、無機の硫酸のピーク位置（化合物によらずほぼ一定であることが、測定データからわかる）とドデシル硫酸はほぼ同じ位置であった。これは、SO₄ の存在環境によるもので、試料中に SO₄ として孤立系では無いことに起因すると推察される。したがって以下のようなデータの解釈が可能と考えられる。

- ピークが硫酸塩やドデシル硫酸より高エネルギー側（右側）にあれば、モノエステル硫酸の存在を疑って良い。
- ピークが硫酸塩やドデシル硫酸と同じぐらいの位置でも、形状がドデシル硫酸に似て低エネルギー側に緩い形状を示していたら、モノエステル硫酸の存在を疑って良い。
- ピークが硫酸塩やドデシル硫酸と同じぐらいの位置かそれより高エネルギー側にあり、幅が広く頭がつぶれた形状で、かつ低エネルギー側に緩い形状であればジエステル硫酸が存在する可能性がある。
- ピークが L-システイン酸とほぼ同じような位置にあるのであれば、硫酸の酸素が一つとれて炭素に変わったスキームが生じた可能性が高い。
- 4 価のイオウまで還元されていれば、DL-メチオニンとほぼ同じような位置に成分が出現するはずである。

ただし、ピークの頭がつぶれて見える場合は、同じぐらいの強さを持つ 2 つから 3 つのピークからなる場合もあるため、データの解釈には注意が必要である。

以上の検討事項を整理すると、土壤試料の XAFS スペクトル図（例として図 4）からは、以下の 3 点の傾向が認められる：

- KW1 土壤のように、2480eV 付近に出ているピークのトップがつぶれていない場合、ピークは必ず低エネルギー側が緩く、硫化物に対応する低エネルギー側のピークもしくは立ち上がりが小さかった。
この形状で考えられる存在状態は、硫酸モノエステルか、硫酸モノエステルや硫酸イオンとスルホン（L-システイン酸など）の混合物であるという二つの可能性がある。
- KU 土壤のように、2480eV 付近に出ているピークのトップがつぶれている場合は、相対的に硫化物のピークもしくはエッジも強くなっている。この場合は試料中の硫酸もしくは硫酸モノエステルの分解が進んでいると考えられる。またピークの低エネルギー側の立ち上がり近傍に構造が認められれば硫酸ジエステルの存在を疑う根拠となり得るが（例えば KW1 25 LF）測定されたピークの立ち上がりはほ

とんどがシャープであり、硫酸ジエステルの存在を示唆するデータとはなっていない。

- c. 土壌試料総てにおいて、ピークの立ち上がりは 2475eV 近辺(亜硫酸ナトリウムのピークの立ち上がり近傍。DL-メチオニン - 有機物の 4 価 - はもっと低エネルギー側)よりも明確に高エネルギー側である。したがって、試料中のイオウは、いずれも酸化数 6 + から変化していない。

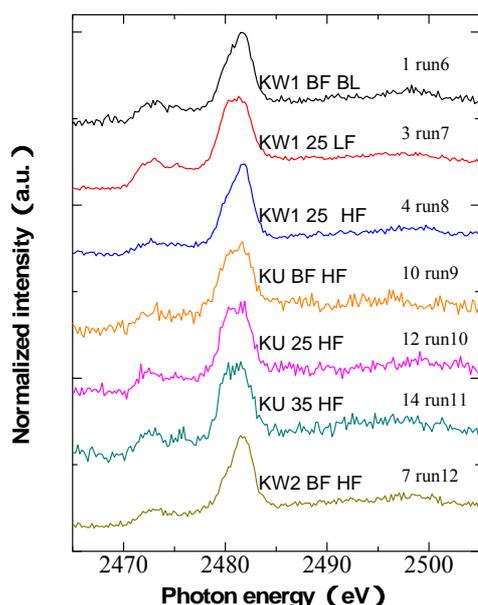


図 4 供試土壌の XAFS スペクトルの例

今後より詳細に培養処理の影響や、比重分画による軽比重画分/重比重画分の差異を検出するためには、先行研究で行ったような行った Linear-combination fitting (LCF)解析が必要であると考えられた。

SEM-EDX の元素マッピング解析では、イオウはアルミニウムよりむしろ、鉄との親和性が微弱な傾向として観察された(図 5)。エステル硫酸とアルミニウム遊離酸化物(あるいは鉄遊離酸化物)との親和性を測るためには、エステル硫酸の保持に有効なアルミニウムや鉄の酸化物の形態を把握していく必要があることが示された。

また SEM-EDX の点分析による半定量的解析では、培養と比重分画を経てなお土壌粒子 1 粒 1 粒の外観に多様性が認められ(例として図 6)、またイオウ濃度・アルミニウム濃度は測定点によって幅広く変動した。従って上記仮説を立証するためには、ヘテロな土壌粒子のどこかにエステル硫酸が偏在している可能性をも検討しなければならないことが明らかになった。

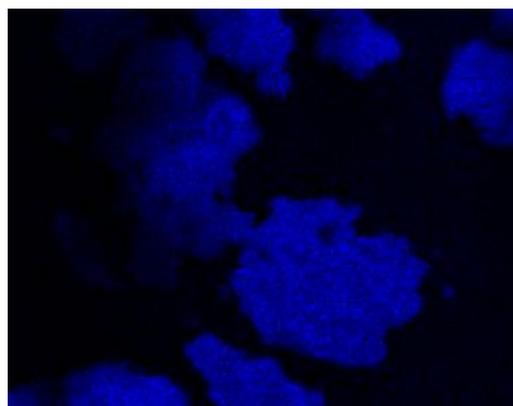
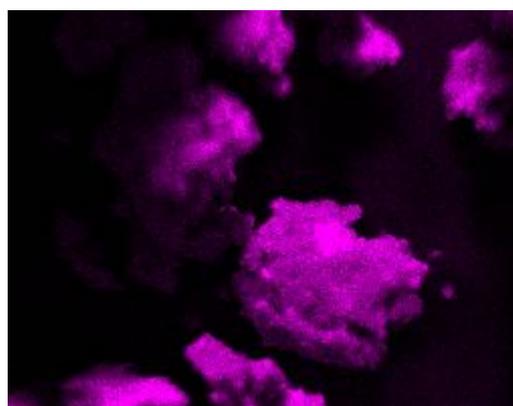


図 5 SEM-EDX の元素マッピング解析の例(上からイオウ、アルミニウム、鉄を示す)

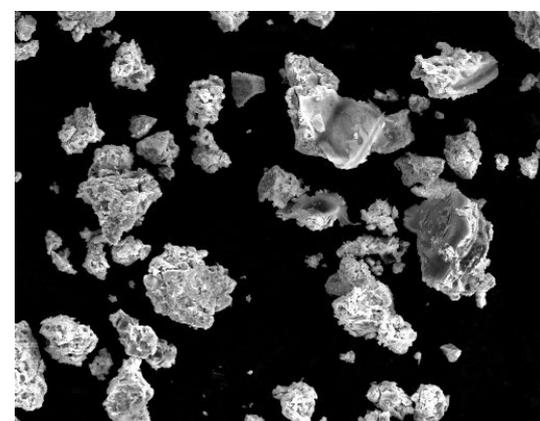


図 6 培養比重分画後の土壌 SEM 画像の例

引用文献)

Bushuev NN, Nikonova NS, Mishenina NV, Russ.J. Inorg.Chem. 33 p.299-301 (1988)
Adachi H, et al. J. Phys. Soc. Jpn., 45 875 (1978)

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3件)

Tanikawa T, Hashimoto Y, Yamaguchi N, Ito Y, Fukushima S, Kanda K, Uemura M, Hasegawa T, Takahashi M, Yoshinaga S. Sulfur accumulation in Melanodands during development by upbuilding pedogenesis since 14–15cal. ka. Geoderma、査読有、vol 232、2014、pp. 609-618
DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.06.013

Tanikawa T, Noguchi K, Nakanishi K, Shigenaga H, Nagakura J, Sakai H, Akama A, Takahashi M. Sequential transformation rates of soil organic sulfur fractions in two-step mineralization process. Biology and Fertility of Soils、査読有、vol 50、2014、pp. 225-237
DOI: 10.1007/s00374-013-0849-8

Tanikawa T, Yamashita N, Aizawa S, Ohnuki Y, Yoshinaga S, Takahashi M. Soil sulfur content and its spatial distribution in a small catchment covered by volcanic soil in the montane zone of central Japan. Geoderma 査読有、vol 197-198、2013、pp.1-8
DOI: 10.1016/j.geoderma.2012.12.017

[学会発表](計5件)

谷川東子、吉永秀一郎、高橋正通(2014) テフロクロノロジーによる火山灰土壌におけるイオウ蓄積速度の推定. 第126回日本森林学会大会、2015年3月26-29日、北海道大学

谷川東子、吉永秀一郎、高橋正通(2014) 日本の火山灰土壌におけるイオウ化合物と遊離酸化物の時空間的親和性. 第62回日本生態学会大会、2015年3月18-22日、鹿児島大学

谷川東子、橋本洋平(東京農工大)、山口紀子(農業環境研)、伊藤嘉昭(京大化研)、福島整(物質材料研)、神田一浩(兵庫県立大)、上村雅治、長谷川孝行(シンクロトロンアナリシス LLC)、高橋正通、吉永秀一郎.(2013) 日光七本桜テフラ(14000-15000年前)上に発達した melanic epipedon に存在するエステル硫酸態イオウ. 第125回日本森林学会大会、2014年3月26-30日、大宮ソニックシティ

谷川東子、橋本洋平(東京農工大)、山口紀子(農業環境研)、伊藤嘉昭(京大化研)、福島整(物質材料研)、神田一浩(兵庫県立大)、上村雅治、長谷川孝行(シンクロトロンアナリシス LLC)、高橋正通、吉永秀一郎.(2013)日光七本桜テフラ(14000-15000年前)上に発達した累積性黒ボク土にみるイオウの形態. 日本生態学会第61回全国大会、2014年3月14-18日、広島国際会議場

谷川東子、山下尚之(アジア大気汚染研究センター)、相澤州平、大貫靖浩、高橋正通、吉永秀一郎(2012) 火山灰の混入した森林小流域土壌におけるイオウ化合物の空間分布 -ジオスタティスティクスを用いた解析- 日本土壌肥科学会2012年大会、2012年9月4-6日、鳥取大学

[図書](計1件)

谷川東子他、東海大学出版会、森のバランス、2012、300

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

谷川東子(2012) 森林土壌におけるイオウ化合物の蓄積機構 - イオウを多く貯める日本の土壌のナゾ - . SALLC オープンセミナー2012(招待講演)

谷川東子(2012) 森林土壌におけるイオウ化合物の蓄積機構 - イオウを多く貯める日本の土壌のナゾ - . 兵庫県計量協会事例発表会(招待講演)

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

(2)研究分担者

橋本 洋平(Hashimoto, Yohey)
東京農工大学(連合)農学研究科准教授
研究者番号: 80436899

(3)連携研究者

和穎 朗太(Wagai, Rota)
独立行政法人農業環境技術研究所主任研究員
研究者番号: 80456748

神田 一浩(Kanda, Kazuhiro)
兵庫県立大学高度産業科学技術研究所教授
研究者番号: 20201452

黒田 克史(Kuroda, Katsushi)
独立行政法人森林総合研究所主任研究員
研究者番号: 90399379