

## 研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB	高エネルギーX線吸収分光法を用いた土壌中イオウ化合物の形態とその分解抵抗性の解明				
研究テーマ (欧文) AZ	Sulfur XANES spectroscopy reveals differences in sulfur speciation of forest soils and their resistance to degradation				
研究氏 代表名 者	カタカナ CC	姓)タニカワ	名)トウコ	研究期間 B	2010 ~ 2012 年
	漢字 CB	谷川	東子	報告年度 YR	2012年
	ローマ字 CZ	Tanikawa	Toko	研究機関名	(独)森林総合研究所
研究代表者 CD 所属機関・職名	(独)森林総合研究所関西支所森林環境研究グループ 主任研究員				
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)	<p>土壌によるイオウ化合物の蓄積機構は、土壌の耐酸性に深くかかわる。その機構を解明するため、降灰年代が既知の火山灰土についてイオウ含量測定と形態分析を行い、土壌中に蓄積されやすく長く存在できる形態のイオウ種を特定することを本研究の目的としている。土壌イオウ形態分析法として現在普及している湿式化学分析法ではイオウ種の変質が疑われることから、本研究では世界最先端技術である高エネルギーX線吸収分光法を用いる。</p> <p>供試土壌は日光今市市から採取した火山灰土 2 断面 14 層位であり、ともに最下層年代は 10000 年を超えている。当該試料について、酸分解法で全 S 含量を測定し、また高エネルギー加速器研究機構 KEK の BL11B において K 吸収端領域の XAFS 測定を行った。さらに L 吸収端領域の測定法を確立するため、兵庫県立大学放射光施設ニュースパルの BL05B において、標準試薬の XAFS 測定を行った。</p> <p>供試土壌の全 S 含量は 760~2160 mg S kg<sup>-1</sup> の範囲で推移し、表層から下層まで変動しながらも高い値を維持していた。K 端 XAFS 測定の結果、酸化数+6 であるエステル硫酸態イオウと無機硫酸イオンが全 S の 65%を、残りの 35%を酸化数が中間型(+2~4)のイオウ化合物が占めていることが明らかになった。欧米の土壌は酸化数の低い化合物を蓄積する傾向があるが、日本の火山灰土は酸化数の高い化合物を蓄積する能力が高いと推察された。我々は土壌培養実験の結果からも酸化数の高い化合物が残留することを示しており、本研究の結果を加味すると「日本の火山灰土では、エステル硫酸イオンの分解抵抗性が高く、このイオウ種が土壌中に長く存在することが、土壌が大気沈着イオウを閉じ込める仕組みの一部を担っている」という考察が導かれる。現在、培養実験に供する土壌種を増やし、本結果の普遍性を確認中である。世界でも測定例がほとんどないイオウの L 端測定では、イオウ種別に特徴的なスペクトルが得られ、形態分析への有用性が示された。</p>				
キーワード FA	XAFS	イオウ	エステル硫酸イオン	蓄積機構	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Sulfur L <sub>3,2</sub> -edge XANES spectroscopy reveals differences in sulfur speciation of reference S compounds.							
	著者名 <sup>GA</sup>	Tanikawa, T, Kanda, K, Uemura, M, Hasegawa, T, Ohashi, M, Hirano Y	雑誌名 <sup>GC</sup>	LASTI Annual Report					
	ページ <sup>GF</sup>	48	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	1	巻号 <sup>GD</sup>	12
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	K and L-edge Spectra of Several Sulfur Compounds							
	著者名 <sup>GA</sup>	Hasegawa T, Uemura M, Fukada N, Tanikawa T, Tsurui T, Shimizu M, Yokoi S, Usuki N, Ohta T, Amemiya K, Motoyama M, Kanda K, Fukushima S	雑誌名 <sup>GC</sup>	European conference on X-ray Spectrometry 2012 Abstract					
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	2	巻号 <sup>GD</sup>	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	K and L-edge Spectra of Several Sulfur Compounds							
	著者名 <sup>GA</sup>	Hasegawa T, Uemura M, Tanikawa T, Fukushima S, Motoyama M, Kanda K	雑誌名 <sup>GC</sup>	LASTI Annual Report					
	ページ <sup>GF</sup>	印刷中	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	2	巻号 <sup>GD</sup>	13
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

#### 欧文概要 EZ

Soils receive sulfate inputs from the atmosphere via processes such as adsorption onto mineral surfaces, precipitation as Al-hydroxy sulfate minerals, and immobilization of organic sulfur, all of which can diminish or delay net soil acidification. To understand S-accumulating mechanisms, this study examined the contributions of sulfur fractions to S accumulation at two soil profiles which are geohistorically old being exceed more than 10,000 years in the lowest layer. The aim of this study was to specify a major sulfur fraction that was an appropriate to be accumulated in soils with Sulfur K- and L-edge XANES spectroscopy.

Fourteen soils from two sites (St and Ys) in the Kanto district were sampled with an interval of 10cm depth. Grounded soils were oxidized with HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> to determine a total S. The total S concentration in the digested soils was further determined by the ICP-AES. For reference compounds and the soil samples, S L- and K-edge XANES spectra were acquired by the beamline 11B at the High Energy Accelerator Research Organization (KEK) in Tsukuba, and by the beamline BL05B at New SUBARU, Univ. of Hyogo, Japan.

The total S pools down to 76-cm and 60-cm depth at the St and Ys sites were 3,900 and 4,440 kg S ha<sup>-1</sup>, respectively. These values were corresponded to those in the other Japanese volcanic soils, and were much higher than those of European and North American soils whose S pools were usually less than 1,000 kg S ha<sup>-1</sup> with 50cm depth. Sulfur XANES spectroscopy revealed differences in sulfur speciation of reference S compounds and of the sample soils. Both ester sulfate-S and inorganic sulfate-S were predominant species which accounted for 65 % of total S. These compounds were strongly oxidized states (S<sup>+6</sup>). The remaining S had intermediate oxidation states (S<sup>+2</sup> to S<sup>+4</sup>). European and North American soils tended to accumulate organic S with more reduced states. However, this study indicated that Japanese volcanic soils have a high ability to accumulate organic and inorganic S with the strongly oxidized state. Our previous study showed that an ester sulfate-S was recalcitrant against microbial mineralization. These studies suggest that the ester sulfate-S was protected due to soil mineral-association from mineralization, and that the fraction has a long resistance time in soils. This intrinsic nature of soils might contribute to delay soil acidification caused by atmospheric sulfur deposition.