

学位 (博士) 論文要旨  
(Doctoral thesis abstract)

論文提出者 Ph. D. Candidate	生物システム応用科学府 <u>生物機能システム化学</u> 専攻 博士後期課程 <u>第3</u> 専修/グループ(Department Course) 平成 <u>31</u> 年度入学(Your Entrance Fiscal Year) 氏名 <u>高本 慧</u> (Your Name(Family, First) and Seal)				
主指導教員 氏 名 Chief Advisor's Name	橋本 洋平	副指導教員 氏 名 Vice Advisor's Name	豊田 剛己	副指導教員 氏 名 Vice Advisor's Name	佐藤 令一
論文題目 Title	黒ボク土農耕地に含まれるリンが集積している比重の階層と化学形態の連関				
<p>論文要旨 (和文要旨(2000字程度)または英文要旨(500words))          ※欧文・和文どちらでもよい。但し、和文の場合は英訳を付すこと。          Write a summary in Japanese (2000 characters) or in English (500words).          If the abstract is written in Japanese, needed to translate into English.</p> <p>世界でも有数の火山国である日本は、火山灰から成る黒ボク土が畑土壌の48%を占めている。黒ボク土はリン収着量が多く、蓄積しているリンの植物利用率が低いため、可給態リン濃度が低く、長らく低位生産土壌とされてきた。作物生産のために可給態リン濃度を高めることを目的として、農耕地では多量のリン肥料が施用された。その結果、多量のリンが黒ボク土に蓄積し、作物病害の発生や流域の環境負荷の原因となっていることを鑑みると、資源、環境保護、および作物生産の観点から、黒ボク土農耕地の適切な管理を行う必要がある。</p> <p>黒ボク土は、主な粘土鉱物組成によってアロフェン質ならびに非アロフェン質黒ボク土に分類される。アロフェン質黒ボク土では非晶質アルミノシリケートであるアロフェン・イモゴライト、非アロフェン質黒ボク土ではアルミニウム-土壌有機物複合体がリン収着相と考えられている。アロフェン質と非アロフェン質黒ボク土は、リンの収着に重要な役割を果たしているアルミニウムの化学および鉱物形態が異なるため、リンの化学形態や蓄積機構も異なると推測されている。しかし、既往の研究では、両黒ボク土に含まれる無機態リン、有機態リン、あるいはこれらの土壌コロイドとの複合体について、定性的・定量的に明らかにされていない。また、長期にわたる輪作と施肥に伴う黒ボク土のリン濃度とその化学形態の変化に関する知見は少ない。これら知見は、土壌におけるリンの動態に関わる本質的な情報で、適切なリンの施肥法および土壌管理法の確立に不可欠である。本研究の目的は、(1)アロフェン質および非アロフェン質黒ボク土農耕地に含まれるリンの化学形態ならびに蓄積機構の分析、(2)長期間の堆肥・化学肥料の施用と輪作が黒ボク土のリンの化学形態に及ぼす影響の検証である。本論文の2章では、アロフェン質と非アロフェン質黒ボク土に比重分析法、逐次抽出法、XANES法、<sup>31</sup>P-NMR法を適用して、リンの化学形態ならびに蓄積状態を比重階層別に明らかにした。3章では、同一母材の黒ボク土で肥培管理が異なる試験区に含まれるリンを、逐次抽出法、<sup>31</sup>P-NMR法+限外ろ過法、および<sup>13</sup>C-CP/MAS NMR法を組み合わせることで化学形態を明らかにした。</p> <p>2章より、アロフェン質は中比重画分(1.8–2.25 g cm<sup>-3</sup>)、非アロフェン質では低比重画分(1.6–2.0 g cm<sup>-3</sup>)にリンが蓄積していた。比重画分におけるリンの分布は、アロフェン質ではシュウ酸塩可溶アルミニウムまたは鉄、非アロフェン質ではピロリン酸可溶アルミニウムの分布とよく一致した。XANESの結果から、両黒ボク土に含まれるリンは主にアルミニウムへ収着し、特に非アロフェン質黒ボク土ではアルミニウム-有機</p>					

物複合体と結合していることが示唆された。有機態リンの主な化学形態は、両黒ボク土ともリン酸モノエステル類で、比重が小さくなるにつれてその割合は増加した。よって、黒ボク土におけるリンの収着にはアルミニウムが寄与し、アロフェン質と非アロフェン質でアルミニウムの化学形態が異なることで比重階層別の蓄積分布に影響することが明らかとなった。

3章より、耕地および未耕地の黒ボク土に含まれる無機態リンの主要な化学形態はオルトリン酸、有機態リンはリン酸モノエステル類であった。四半世紀にわたる施肥により、オルトリン酸濃度は10.2–15.4倍増加し、リン酸モノエステル類は1.1–1.3倍増加した。限外ろ過法と $^{31}\text{P}$ -NMRを組み合わせた結果、すべての試験区の高分子量(> 10 kDa)画分に含まれるリン酸モノエステル類の濃度は、低分子量(< 10 kDa)画分の2.7–11.8倍含まれていた。このことは、(超)高分子構造を有するリン酸モノエステル類が、耕地および未耕地黒ボク土の有機態リンにおける主要な形態であることを示唆する。高分子量および低分子量画分に含まれるリン酸モノエステル類濃度は、施肥によりそれぞれ1.3–1.9倍、5.5–6.9倍増加し、その増加程度は堆肥のほうが化学肥料の施用よりも大きかった。よって、黒ボク土での長期にわたる輪作と施肥は、オルトリン酸濃度だけでなく、リン酸モノエステル類濃度とその種類を増加させることを本研究は示した。

本研究により、アロフェン質および非アロフェン質黒ボク土は、同じ黒ボク土大群に分類されながらも、リンの蓄積比重階層、収着形態、有機態リン割合が顕著に異なることを明らかにした。黒ボク土では土地管理・施肥管理が異なると、無機態リンだけでなく、有機態リンの濃度と化学形態も異なることも明らかにした。現在、黒ボク土農耕地に含まれるリンは「黒ボク土」として一元的に管理されている。本研究の結果は、アロフェン質と非アロフェン質黒ボク土農耕地を別々に、かつ地目ごとに、新たなリン管理基準を設ける必要があることを示唆している。

(英訳) ※和文要旨の場合(300 words)

If the abstract is written in Japanese, needed to translate into English.(300 words)

Japan is one of the most volcanic countries in the world and Andisols, which mainly consist of volcanic ash, widely distribute. Andisols contain a large amount of aluminum (Al) and ferrous (Fe) minerals and thus have significantly high phosphorus (P) retention capacity. Andisols are classified into allophanic and non-allophanic Andisols in accordance with the clay minerals. Previous studies reported that the chemical species and accumulation mechanism of P were different between allophanic and non-allophanic Andisols. However, the insights were limited to inorganic P from macroscopic viewpoints. In Japan, Andisols have accumulated a large amount of P due to excessive P fertilization for crop production. However, the current knowledge of the changes in the concentration and chemical species of P in Andisols receiving the long-term fertilization through crop rotation is also limited. This study aimed to examine i) the difference of the accumulation and chemical species of P between allophanic and non-allophanic Andisols and ii) the effect of repeated fertilizer and manure application on chemical species of P in Andisols. This study showed that accumulation and chemical species of P across density fraction and the percentage of organic P were significantly different between allophanic and non-allophanic Andisols. This study also showed that soil and fertilization management affected the concentrations and chemical species of organic P. In Japan, the standard of P fertilization for Andisols is collectively set on the concentration of inorganic P regardless of the type of Andisols. However, this study indicated that the new standard needed to be set in consideration of the type of Andisols, soil and fertilization management, and inorganic and organic P. The results of this study greatly contribute to the development of the practice of soil and fertilization management for P in Andisols.