

## 論文内容の要旨

応用生命化学専攻  
平成 10 年度博士課程入学  
氏名 千 小乙  
指導教官名 松本聰

論文題目： 脱硫石膏を利用した中国東北部におけるアルカリ塩類土壌の改良

FAO (国連世界食糧農業機構) によると内陸の河川や湖沼の面積を除く地球の内地面積は約 130 億 ha で、そのうち主食である穀物や芋類を生産する主な農地は 13 億 ha である。このことは人類がわずかに約 10%に過ぎない限りある農地面積を利用し、約 60 億人の食糧を生産していることを示している。一方、UNEP (国連環境計画) の調査では、自然的または人為的要因によりこれまで約 20 億 ha に及ぶ面積の土壌劣化が生じており、さらに今後 20 年間で約 1 億 4 千万 ha もの肥沃な農地が土壌劣化によって失われると予想されている。これは現在農地として使われている面積の約 10%にも相当するものであり、このような状況のもとでの食糧問題の当面課題はアフリカ、アジアの開発途上国における高い人口増加率とそれを支える土壌の生産性減退、食糧生産大国アメリカにおける土壌劣化 (塩類化と侵食) ならびに中国及びインドのような人口大国における食糧自給の維持などであろう。食糧問題を抱えている人類の農業における課題とは、主要な農地の地力維持・向上を図るとともに生産性の低い土壌あるいは問題土壌に対し積極的な改良を行い、安定な食糧生産のための土壌資源を確保することである。

本研究では、食糧を増産していくための新たな土壌資源として現在使用不可能な不良土壌である塩性土壌群 (表) の改良に焦点をあてた。特に中国東北部のアルカリ土壌及びアルカリ塩類土壌を対象に従来改良材として用いられてきた石膏にかわって (1) 火力発電所等からの副産物として大量に生成される脱硫石膏 (石膏成分約 88%) を用いる可能性を検討するとともに (2) アルカリ塩類土壌改良における脱硫石膏の限界を補

うため、塩性土壌の化学的改良材 (chemical amendments) のうち、脱硫装置の脱硫過程で  $\text{SO}_x$  ガスの吸収方法をかえることにより得られる  $\text{FeSO}_4$  及び  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を用いアルカリ塩類土壌に対する効果を従来の石膏と比較した。また、(3) 化学的土壌改良材を用いない改良の方法を試みるため  $\text{CO}_2$  による土壌改良効果 (有機物から発生する  $\text{CO}_2$  を利用した方法) などを検討することでアルカリ塩類土壌修復に対する具体的な提案を行った。

表. 塩性土壌群 (salt-affected soils) の分類

	ECse <sup>†)</sup> (dS m <sup>-1</sup> )	pH	ESP <sup>‡)</sup> (%)
塩類土壌 (saline soil)	4 以上	8.5 以下	15 以下
アルカリ土壌 (alkali soil)	4 以下	8.5 以上	15 以上
アルカリ - 塩類土壌 (saline - alkali soil)	4 以上	8.5 以上	15 以上

<sup>†)</sup> ECse, electrical conductivity of saturation extract of soil

<sup>‡)</sup> ESP, exchangeable sodium percent

#### 1. 中国東北部アルカリ土壌及びアルカリ塩類土壌地帯の土壌改良

塩性土壌類 (salt-affected soils) は主に乾燥地または半乾燥地の農耕地に分布する土壌劣化を起こした土壌である。しかし、我々の食糧のうちコムギ、ダイズ及びトウモロコシは大部分が乾燥地または半乾燥地で生産されているほど乾燥地農業は重要である。乾燥地域では気温の日較差が大きく、岩石は化学的な風化とともに強い物理的風化を受けるので風化の速度は加速され多量の塩類が生じる。しかも降水量が少なく地下への浸透量が少ないため、風化と共に生じたイオンは表層に濃縮・蓄積され潜在的な塩性土壌群となる。これら塩性土壌群の農業における問題としては、(1) 土壌溶液の塩類濃度が一定の限界値 (通常、 $\text{ECse} > 2.0 \text{ dS m}^{-1}$ ) を超えると植物の成長が急激に低下すること、(2) 特定元素 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、若しくは B など) による植物成長の阻害、及び (3) 高 pH による肥料成分の不給化などがあげられる。実験を行った遼寧省瀋陽市郊外、康平県 ( $42^\circ 70' \text{N}$ ,  $123^\circ 50' \text{E}$ ) に分布するアルカリ土壌は高 pH のほかに、強い緩衝効果の原因となる方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) を 3.0~3.8% と多量に含んでおり、硫酸根 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) の濃度が著しく低く、部分的にアルカリ塩類土壌の発生が見られた。

土壌粒子は一般に陰荷電を持つが、 $\text{Na}^+$  イオンを吸着し Na 型粘土となった土壌は高膨潤性及び難透水性を示す。これは Na 型粘土をとり囲む電気二重層が広く発達し、荷電した Na 粒子間に働く反発力はより広い範囲に作用するからである (1 価イオンの場合 2 価イオンにくらべると個々の粘土粒子を凝集させる力が半減するからである)。したがって多量の  $\text{Na}^+$  イオンで飽和された土壌は土壌粒子が分散 (dispersion) するために団粒を形成できず、土壌は孔隙の少ない極めて緻密な状態になっている。その結果、土壌は構造的のないナトリック層 (Natric horizon) を作り、透水性は著しく低下し、リーチングによる除塩効果はほとんど期待できなくなる。このような土壌の改良においては粘土表面負電荷が中和され全体的には中性を保っているので過剰の  $\text{Na}^+$  イオンのみを系外に取り出すことは不可能である。し

性を保っているため過剰の  $\text{Na}^+$  イオンのみを系外に取り出すことは不可能である。しかし、ターゲットとなる  $\text{Na}^+$  イオンを他の陽イオンに交換し除去することで系の電気的中性は維持しながら  $\text{Na}^+$  イオンを追い出すことができる。すなわち、アルカリ土壌の改良材として一般的に用いられる石膏 ( $\text{CaSO}_4$ ) による改良メカニズムは、 $\text{CaSO}_4$  から 2 価の  $\text{Ca}^{2+}$  イオンが供給されることにより、粘土コロイド表面に吸着している  $\text{Na}^+$  イオンを  $\text{Ca}^{2+}$  イオンで置換する「イオン置換反応 (ion exchange effect)」によるものである。安価で供給できる土壌改良材として脱硫石膏 (by-product of flue gas desulfurization) を用いた実験結果によると脱硫石膏の施用 ( $6\sim 23 \text{ ton ha}^{-1}$ ) はアルカリ土壌の化学性を改良 (主に pH と水溶性  $\text{Na}^+$  イオンの低下) し、トウモロコシ生産の著しい増産 (1999 年 Field Experiment II の結果、生産量の約 25% 増加) をみせた。また、これらの効果は持続性があることも確認された (Field Experiment I、最低 4 年間以上)。しかしながらクロロシス (chlorosis) が発生すること及び部分的に発生していたアルカリ塩類化した土壌では正常な植物の生産が行われなかったことなど脱硫石膏の限界性も確認された。

## 2. アルカリ塩類土壌に対する化学的土壌改良材 (chemical amendments) の効果

圃場実験の結果、脱硫石膏はアルカリ土壌に対する改良効果は認められたが、アルカリ塩類土壌の改良に対しては限界があることがわかった。そこで、アルカリ塩類土壌の新たな改良法が求められた。康平県のアルカリ塩類土壌はアルカリ土壌に比べ、より多量の  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  イオンを含むことを特徴とし、そのため難溶性改良材である石膏は十分な  $\text{Na}^+$  イオンの除去及び透水性の改善を示さなかった場合や改良に伴い一時的に塩濃度が上がり土壌浸透圧の上昇が起きることが示唆された。そのため、実験室内でカラム実験を行い、他の土壌改良材として知られている  $\text{FeSO}_4$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  によるアルカリ塩類土壌の改良効果を  $\text{CaSO}_4$  と比較し、その効果を解析した。これら改良材は石膏と同様に石炭の排煙脱硫方法の副産物として得ることができ、脱硫石膏と同等の経済的な改良材となる可能性がある。

石膏は  $\text{Na}\text{-Ca}$  イオン置換反応に基づき粘土コロイドの分散を抑え、透水性を回復させるのに対し、 $\text{FeSO}_4$  及び  $\text{H}_2\text{SO}_4$  は酸性の改良材であるため土壌 pH を下げることでアルカリ成分 ( $\text{NaHCO}_3$  及び  $\text{CaCO}_3$  など) を中和する。また、これらの改良は土壌中の方解石を可溶化させることで  $\text{Ca}^{2+}$  イオンを生じ、間接的には  $\text{Na}\text{-Ca}$  イオン置換反応も期待できる。実験結果によると 1 GR (gypsum requirement、要求される改良材量を飽和石膏水中の  $\text{Ca}^{2+}$  イオンと土壌中の  $\text{Na}^+$  イオンとの反応量として求め  $\text{cmol kg}^{-1}$  で表したもの。施用土壌の 1 GR は  $3.70 \text{ cmol kg}^{-1}$  であった。) あたりの  $\text{Na}^+$  イオン除去効果は  $\text{CaSO}_4$  ( $6.42 \text{ mmol } 100\text{g}^{-1}$ ) <  $\text{FeSO}_4$  ( $7.51 \text{ mmol } 100\text{g}^{-1}$ ) <  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $8.72 \text{ mmol } 100\text{g}^{-1}$ ) であり、とくに  $\text{H}_2\text{SO}_4$  は  $\text{CaSO}_4$  と  $\text{FeSO}_4$  に比べ本実験では透水性 (hydraulic conductivity) に対する著しい効果が確認された。また、これら酸性改良材処理区では  $\text{CaSO}_4$  区と異なり  $\text{CaCO}_3$  減少と透水性上昇の間に高い相関性 ( $\text{FeSO}_4$  で  $R^2=0.682^{***}$  及び  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で  $R^2=0.602^{**}$ ) が認められた。このことから  $\text{CaCO}_3$  が溶解され、生じた空隙が透水性の改善に繋がるということが明らかとなった。しかし、これら酸性改良材の過剰の施用 (1 GR

以上)は炭酸イオンの放出に伴う CO<sub>2</sub> 発生及び土壌有機物の溶脱を促進させるなど実用化に問題を残した。

### 3. CaCO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub>系を利用したアルカリ塩類土壌の改良効果

土壌中では CO<sub>2</sub> 分圧が大気 CO<sub>2</sub> 分圧より著しく高いため、CO<sub>2</sub> が土壌溶液に溶解し易く、その結果生じた H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の溶解作用により土壌溶液の HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオン濃度が上昇する。土壌中の CaCO<sub>3</sub> (方解石) —H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub>系では土壌水中の CO<sub>2</sub> 溶存濃度が高まると pH が下がり (H<sub>2</sub>O と反応し HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンを生成することで H<sup>+</sup>イオンが発生)、CaCO<sub>3</sub> の溶解が急増することが推定された。したがって、ある程度の水分と通気性が確保される条件下ではアルカリ塩類土壌中の CaCO<sub>3</sub> の溶解を高め、Ca<sup>2+</sup>イオンを供給させることが期待できる。そこで、これらの想定されたメカニズムを利用し土壌中の方解石を有効利用することでアルカリ塩類土壌改良を試みた。実験系としては CO<sub>2</sub> 除去人工灌漑水 (TW区)、CO<sub>2</sub> 飽和水 (+CO<sub>2</sub>区)、及び CO<sub>2</sub> を含まない人工灌漑水 (TW+CO<sub>2</sub>区) を用いモデル灌漑実験を室内で行い CO<sub>2</sub> 溶存水の有効性を検討した。また、有機物添加による間接的な CO<sub>2</sub> 発生についても有効性の検討を行った。

灌漑実験系 (1GR、4.39 cmol kg<sup>-1</sup>) の最終リーチング溶液の pH が TW+CO<sub>2</sub>区 (pH 8.7) < +CO<sub>2</sub>区 (pH 8.9) < TW区 (pH 9.5) 順であったこと及び最終 Na<sup>+</sup>イオン除去量が TW区 (3.03 mmol 100g<sup>-1</sup>) < +CO<sub>2</sub>区 (3.15 mmol 100g<sup>-1</sup>) < TW+CO<sub>2</sub>区 (3.47 mmol 100g<sup>-1</sup>) 順であったことから CO<sub>2</sub> はアルカリ塩類土壌の Na<sup>+</sup>イオン除去に有効であることが認められた。また、有機物添加実験によると有機物の添加は水溶性 Ca<sup>2+</sup>イオンを増加させることは出来なかったが、土壌水中の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>イオン ( $P < 0.001$ )、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオン ( $P < 0.001$ )、及び Na<sup>+</sup>イオン ( $P < 0.05$ ) 濃度を減少させるのに有効性であることがわかった。土壌物理性の改良においてはリーチング溶液量の増加はあったものの透水性及び土壌硬度 (consistency) においては有意差が認められなかった。以上の結果から本法は化学的改良材 (CaSO<sub>4</sub>、FeSO<sub>4</sub>、及び H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) に比べアルカリ塩類土壌の改良効果が小さいものの、土壌中の方解石を有効利用することで化学的改良材を添加することなくアルカリ塩類土壌の改良が可能である有利性がある。しかし CaCO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub>系を利用しアルカリ塩類土壌を改良するには方解石を溶かすための十分な H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の供給を要求し、これには十分な水分と透水性の維持を前提とする。したがってこの改良法は化学的改良材施用における応用、あるいは化学的改良材の施用が制限される地域でのアルカリ土壌及びアルカリ塩類土壌の土壌改良などに適用できる可能性があると考えた。

### まとめ

地球上にはさまざまな種類の問題土壌が分布しているが、アルカリ土壌及びアルカリ塩類土壌のような問題土壌を脱硫過程で得られる硫酸塩資材 (CaSO<sub>4</sub>、FeSO<sub>4</sub>、及び H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) を用いて改良することが可能であることが本研究で明らかとなった。これは大気環境汚染対策と共に食糧生産増大に寄与することに大きな期待ができた。また、大気中の CO<sub>2</sub> 及び有機物の分解などで生じる CO<sub>2</sub> を土壌水分中の H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> として有効に利用することにより、アルカリ塩類土壌の改善が示唆されたことから、化学的改良材施用が制限される地域、あるいは改良材施用と応用できることが考えられた。