

第2部門 土壤化学・土壤鉱物

平館俊太郎¹・松永俊朗²・和田信一郎³・渡邊 彰⁴

1. 土壤の物質科学

1) 有機物

腐植物質その他土壤有機物の化学構造については未だ不明な点が多いが、分析技術の発達により徐々に解明が進んでいる。Alberts *et al.* (2008) は、これまで用いられてきた腐植物質構造モデルの¹³C NMR スペクトルをシミュレートし、いずれも環境試料から分離した腐植物質のスペクトルと異なる特徴を含むことを指摘し、新たなモデルを提案した。¹³C NMR は固体試料を用いて測定されることが多いが、測定が短時間で行えるCPMAS (交差分極/マジック角度回転) 法で求めたC官能基組成の妥当性が液体¹³C NMR との比較から明らかにされた (Watanabe and Fujitake, 2008)。Fang *et al.* (2010)、Mao *et al.* (2010) は、パルスシークエンスを組み合わせて¹³C NMR スペクトルをより詳細に解析し、全腐植、粘土画分中の腐植の芳香族Cのうち70~80%が縮合環C等の芳香族C-Cであること、芳香環の縮合度の評価が可能であること等を示した。フミン酸 (腐植酸) 中の縮合環については、Ikeya *et al.* (2011) がX線回折プロファイル解析を行ってベンゼン環数4~37に相当するC網面構造を検出し、それらの平均分子量、含有量とも黒色度が高いものほど大きいことを見出した。Monreal *et al.* (2010) はTEMにより土壤ナノ粒子画分中の遊離および鉱物と結合した腐植物質が線状あるいはコイル状で存在していることを示唆した。分子サイズについてはそのほかにも高速サイズ排除クロマトグラフィーにおける適正条件が検討され、多段階限外濾過との整合性が確認された (Asakawa *et al.*, 2008)。熱分解GC/MS、有機アルカリ試薬共存下での反応熱分解 (THM) GC/MSがEUの代表的な土壤のフミン酸に適用され、炭化水素、脂肪酸、フェノール酸その他化合物と起源植生、腐植化の程度との関係が解析された (Buurman *et al.*, 2009)。各種土壤フミン酸の三次元蛍光プロファイルのPARAFAC (parallel factor analysis) 解析から、腐植化度の増大に伴って増大するピーク、減少するピークが存在が見出された (He *et al.*, 2010)。これらの研究で用いられてきた手法を含む、三次元蛍光プロファイルのPARAFAC解析 (眞家, 2009)、X線光電子分光分析 (阿部, 2009)、RuO₄酸化分解-GC分析およびX線回折プロファイルによる縮合環組成の解析 (池谷, 2009)、THM-GC分析 (石

田, 2010)、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型質量分析 (杉山, 2010)、および固体高分解能NMR分析 (渡辺, 2010) について、土肥誌の講座で解説がなされた。

その他、Kawasaki *et al.* (2008a) は、分別沈殿法を用いて、堆肥施用畑土壤では黒色度の低いフミン酸が増え、堆肥無施用土壤ではより黒色度の高いフミン酸が増えることで、それぞれフミン酸の平均腐植化度が経時的に変化することを表現した。また、堆肥の連用がフミン酸中の芳香族成分の減少と脂肪族成分の増大をもたらすこと (Mao *et al.*, 2008) や、元々フミン酸含量が高い土壤では土壤フミン酸の分解を促進し、低い土壤では抑制すること (Kawasaki *et al.*, 2008b) が推定された。土壤を粒径別に見た場合、堆肥施用に伴う全C、フミン酸、フルボ酸画分の増加はいずれもシルト画分で特に顕著であり、元々黒色度が低い粗砂画分を除き、いずれの画分のフミン酸も黒色度が低下することが確認された (田中・進藤, 2009)。李ら (2009) は各種牛糞尿堆肥について、腐熟度の高い試料ほどNaOH抽出物に占めるフミン酸の割合が大きくかつ腐植化度が高く、水抽出ではより腐植化度の高い物質が得られると報告した。

Navarrete and Tsutsuki (2008) は、フィリピン二次林、マホガニー樹林、コーヒー園、熱帯有用樹林、草地土壤を分析し、この順に土壤全C、全N、炭水化物C含量が高く、熱帯有用樹林や草地では全Cに占める炭水化物Cの割合や、全中性糖に占める非セルロース糖の割合が低く、易分解性有機物の消耗が早い環境であることを示唆した。Navarrete *et al.* (2010) は、上述の差がフルボ酸画分のPVP非吸着画分 (非腐植物質画分) の量に反映されていること、フミン酸の腐植化度は常に低く、土地利用との関係が見られないことを示した。

森泉・松永 (2009) は土壤有機Nに関する総説で、特に易分解性有機Nの形態に着目し、主に「タンパク質態」であり、腐植物質と複合体を作る等によって多様な分解速度をもつと述べた。水溶性アミノ酸については林種の遷移と関連させた評価が行われ、全Nの蓄積とともにアミノ酸含量が増大する一方、アミノ酸組成は常に類似していることが確認された (Werdin-Pfisterer *et al.*, 2010)。植物体中の窒素は炭化の際に複素環化合物となって残存するため富化が起り、土壤の難分解性有機物プールに有意に寄与することが示唆された (Knicker, 2010)。

2) 鉱物

(1) 土壤の鉱物組成

土壤の鉱物組成からは、土壤の化学的、物理的性質、また土壤の母材や生成過程に関する有用な情報を得ることができる。日本に分布する主要な土壤の鉱物組成に関してはすでに膨大な研究がなされているため、新たな研究は多くない。それでも、東北地方 (佐野ら, 2008; 佐野ら, 2010)、

¹ 農業環境技術研究所

² 農業・食品産業技術総合研究機構中央農業総合研究センター

³ 九州大学

⁴ 名古屋大学

滋賀県（西堀ら, 2009）の水田土壌の粘土鉱物組成に関する系統的な調査が行われている。また小集水域の地形面における粘土鉱物の分布（脇山ら, 2008）などの調査も行われている。国外では、ベトナム（Quang and Egashira, 2007; Quang and Egashira, 2008a, b, c）およびバングラデシュ（Moslehuddin *et al.*, 2008a, b）、韓国の済州島（平井ら, 2010）に分布する各種土壌の粘土鉱物組成に関する研究が行われた。

最近の粉末X線回折装置およびデータ処理装置の進歩のおかげで、短時間に非常に多くの試料の鉱物分析を行うことが可能になっている。上述の研究の多くでも数十点ないしそれ以上の土壌試料の鉱物分析が行われており、総体としては貴重な情報である。このような調査研究で蓄積された情報を集積して有効利用するための枠組み作りが、今後の重要な研究課題であると考えられる。

現在、X線回折法、赤外スペクトル法、熱分析法、選択溶解法などの組み合わせにより、鉱物組成の定性分析は可能である。しかし定量分析となると、未だ標準化された方法がなく、精度も十分とは言えない。粉末X線回折データにリートベルト法を適用して粘土鉱物を定量することや（Alves *et al.*, 2007; Alves and Omotoso, 2009; Brinatti *et al.*, 2010）、ルビジウムの固定反応を利用してパーミキュライトを定量すること（Murashkina *et al.*, 2008）が試みられているが、すべての土壌に適用できるような方法とはなっていない。これもまたもさらに研究を継続する価値のある領域であろう。

(2) 土壤鉱物の構造、生成機構

雲母鉱物は世界の土壌中で最も賦存量の多い鉱物であり、土壌生成の過程でパーミキュライトやパーミキュライト-クロライト中間種鉱物へ変化する。この一連の変質の第1段階となるのは雲母鉱物粒子の縁辺部におけるカリウムイオンの溶出とマグネシウムなどの水和イオンの吸着である。この結果、雲母鉱物の縁辺部にはくさび状の不完全膨潤領域が形成され、この領域はセシウムを非常に選択的に吸着する（Cremers *et al.*, 1988）。放射性セシウムを用いてこの部位を定量する方法が検証され（Nakao *et al.*, 2008）、異なる気候条件化で生成した土壌に適用された（Nakao *et al.*, 2009a, b）。日本の森林土壌では土壌の酸性化の進行とともにパーミキュライト-クロライト中間種鉱物が減少しパーミキュライトが増加すること（Nakao *et al.*, 2009a）、上述の機構による雲母鉱物の変質は水分環境に大きく依存すること（Nakao *et al.*, 2009b）等が示された。

ポット栽培された水稻根上でリン酸鉄の一種であるビビアナイトが初めて同定された（Nanzyo *et al.*, 2010）。この結果は水田作土および根圏の化学環境の研究に非常に重要な成果である。

多くの土壤鉱物の基本構造や生成機構はすでにかなり詳細に明らかにされているため、構造科学的研究は多くなかった。例外はアロフェンとイモゴライトであり、構造の精密化、生成機構や合成法などに関する研究が行われた。

Guimares *et al.* (2007) は密度汎関数法による電子状態計算を行い、ギブサイト単位胞12個からなる構造単位が安定であることを再確認、内外表面の静電ポテンシャルがそれぞれ負、正であることを示した。合成に関しては、非晶質シリカの溶解によってモノケイ酸溶液を調製する方法（Abidin *et al.*, 2008）が提案された。また、従来の方法でも反応時間を60日まで延長することにより、Al濃度が0.1 mol L⁻¹ オーダーの出発溶液からもX線回折で確認できる程度のイモゴライトが生成しうることが明らかにされた。この他、二重管構造のゲルマニウム置換イモゴライトも報告された（Maillet *et al.*, 2010）。アロフェン、イモゴライトおよびそれらの類縁物質の合成に関してはこの他にも多くの研究が行われているが、大部分の研究では、土壌の理解というよりも、材料として利用することが目的とされている（鈴木, 2009）。

層状ケイ酸塩鉱物の場合も、単位層縁辺部の構造は未知の部分が多い。モンモリロナイトを想定し、pH変化による縁辺部の水酸基へのプロトン付加やそれが溶解性に及ぼす影響などについての電子状態計算がおこなわれた（四辻ら, 2008）。

ベトナムの酸性硫酸塩土壌における酸の生成とそれに伴う塩基の溶脱、アルミニウムイオン生成プロセスに関する研究が行われた（Kawahigashi *et al.*, 2008a, b）。

(3) 土壤鉱物の界面物性

土壤鉱物および関連鉱物によるイオン吸着の定量的記述のためには、陽イオン交換に関しては化学熱力学が、重金属やオキソ酸イオン吸着は表面錯形成モデルが標準として用いられている。これらを精密化しようとするときには吸着イオンの活量という測定不能の量が問題になる。吸着過程と拡散過程を同一視することにより、活量なしでイオンの分布を記述する新しいモデルが提案された（Li and Wu, 2007）。また、鉱物粒子の表面電位を求めるための新しい方法も提案された（Hou *et al.*, 2009）。これらの方法はまだ、他の研究者によって検証されておらず、適用事例も少ないが、もし有用性が証明されれば、吸着のモデル化の進展に寄与することが期待される。

土壌、土壤鉱物やその関連物質による様々な物質の吸着に関しては非常に多くの研究が行われている。多くは確立された測定法や吸着モデルを利用した事例研究的なものであった。中でも、有害物質の吸着に関する研究が多く、フッ化物イオン（谷口・松本, 2007）、ピレスロイド系殺虫剤（Kodaka *et al.*, 2007）、フルオレセイン（杉田ら, 2008）、一酸化窒素（関・奥村, 2007）などが研究された。有害重金属に関してはリン酸共存下での亜セレン酸およびアンチモン酸イオンの吸着（Nakamura and Sekine, 2008）、ヒ酸、クロム酸、亜セレン酸イオンの吸着（大橋ら, 2008）が調べられ、後者においては、吸着等温線の傾きが土壌の種類やpHによらずほぼ一定であることが報告された（大橋ら, 2008）。この他、アロフェンへのリン酸イオンとシュウ酸イオンの競合吸着も調べられた（Elsheikh *et al.*, 2008）。

有害陰イオンの捕集や汚染土壌の安定化という観点から、酸化水酸化鉄鉱物の一種であるシュベルトマナイトによるヒ素およびその他の陰イオン吸着について系統的な研究が行われた (Fukushi, 2007)。

日本の土壤学分野においては、土壌の陽イオン交換容量測定法としてはショーレンベルガー法が実質的な標準法として採用されている。地盤工学会の標準法としてはISO法(バリウムによる飽和とマグネシウムによる置換による方法)に基づく方法が新たに定められた(地盤工学会基準部, 2008)。

2. 土壌における元素の動態

1) 炭素の動態

(1) 無機化速度

Kadono *et al.* (2008) は、ウクライナおよびカザフスタン土壌の培養実験における無機化CおよびN量を土壌の特性値を変数とした重回帰分析によって解析し、CおよびN無機化ポテンシャルは軽比重 ($< 1.6 \text{ g cm}^{-3}$) 画分のCまたはN量と粘土含量に規定されていることを示唆した。類似の結果はタイ、インドネシア、日本の土壌に対しても得られ (Kadono *et al.*, 2009)、難分解性C、N量は同じ2因子と非品質鉱物含量に規定されていることが示された。Imaya *et al.* (2010) は、ピロリン酸可溶Al、酸性シュウ酸塩可溶Al含量と土壌全C含量との関係から火山灰の付加が褐色森林土へのC蓄積量を支配していることを示唆した。土壌フミン酸分解細菌数は針葉樹林と草地の間で有意差はなく、フミン酸分解糸状菌は火入れを行っている草地土壌で数および全糸状菌に対する割合が高いことが認められた (Yanagi *et al.*, 2008)。

von Lützwow *et al.* (2008) は、更新速度が異なる3つの土壌有機物プールを想定し、化学構造に起因する難分解性、物理的安定化(分解者がアクセスできなくなる)、化学的安定化(無機物との相互作用による)の各プールへの寄与のモデル化を行った。Marschner *et al.* (2008) は、土壌有機物の難分解性に関する総説の中で、リグニンなど分解速度が遅いとされている生体成分は無機物との相互作用によってのみ長い滞留時間を持つことができ、遊離の状態では安定な有機物は専ら炭化物由来であると述べた。

(2) 炭化物

Inoue and Inoue (2009) は黒ボク土に含まれる遊離の黒色植物片について、反射率の類似から主に草本植物由来の炭化物であることを示唆した。宮崎ら (2010) は、宮崎県の累積性黒ボク土断面について、土壌鉱物と結合して存在している炭化物量をHCl-HF処理と比重分画により求め、炭化物量 ($< 0.5 \sim 16 \text{ g kg}^{-1}$) と土壌有機C含量との間に正の相関が存在することを示した。黒ボク土の全C量に対する炭化物の寄与率は10~28%で、粒径分画では全有機Cと同様シルト画分に最も多く(59~84%)分配された (Nishimura *et al.*, 2008)。また、カザフスタンのチェルノーゼムでは、炭化物含量は $0.5 \sim 7.1 \text{ g kg}^{-1}$ 、全Cに対する寄与率は2~9%であった (Nishimura *et al.*, 2009)。黒ボ

ク土3試料から同様の方法で分離した炭化物の化学的性質について、Sultana *et al.* (2010) は芳香族Cが全Cに占める割合が61~74%、平均C網面サイズが1.26~1.37 nmで、深い層の炭化物ほど縮合芳香族Cが多いことを示した。一方、ブラジル (Liang *et al.*, 2008)、スペイン (Kaal *et al.*, 2008) の土壌に含まれていた600~9000 yBPの炭化物の表面分析、熱分解GC分析では試料間に差が認められず、構造的に難分解性であるのに加え、鉱物との複合体形成により物理的にも安定化されていると結論された。

Major *et al.* (2009) は、土壌に添加した炭化物(400~600°Cで調製)の動態について、2年で2%が分解し、1%が洗脱し、20~53%が他の何らかの原因により失われたと報告した。350°Cで炭化させたライグラスと松材の48日間の培養における分解割合は0.5~3.2%で、同時に脂肪族Cの減少とカルボキシルCの増大が認められた (Hilscher *et al.*, 2009)。後者は、無機化以外に炭化物の酸化が進んだことを示唆しており、自然条件では表面の酸化は5年以内にかかなり進むものの (Nguyen *et al.*, 2009)、炭化物全体で有意な酸化が認められるには100年以上を要することが示された (Cheng *et al.*, 2008)。作物残さや木質材料から調製した炭化物 (bio-char) の農地への施用は、大気C濃度の削減対策として多くの国々で注目されており、bio-charの特性や農地への施用効果、施用後の土壌構成成分との相互作用等に関する総説がSohi *et al.* (2010)、Joseph *et al.* (2010) によってまとめられた。

(3) 農地土壌へのC蓄積

中津・田村 (2008) は、牛糞バーク堆肥および収穫残さを30年連用した北海道の淡色黒ボク畑土壌の全C、全N含量を分析し、有機物施用量と土壌C、N含量の変化率との間に高い相関があり、堆肥と残さの違いはC集積量に影響しないことを示した。作土全C含量が 8.6 g kg^{-1} と低い暗赤色土畑へのサトウキビの葉を原料とした堆肥の7年連用では、50ないし 100 Mg ha^{-1} 施用区において作土全C、全N含量の一次関数的な増大が認められた (後藤・永田, 2008)。

作物残さは土壌有機物の分解による土壌C量の減少を補償できないが (Mu *et al.*, 2008)、堆肥施用により作物生育量が増大する時には、作物由来C供給量が増大することで土壌C蓄積量が増大することが確認された (Matsumoto *et al.*, 2008; Koga and Tsuji, 2009)。後藤・米山 (2010) は、炭素自然安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) を用いて、下水汚泥コンポスト連用畑圃場の表層0~10 cmに含まれる土壌Cの35~44%がコンポスト由来であり、施用停止後2年では大きく変化(分解)しないことを示した。鉱物粒子の付着した低比重有機物画分の組成に関する総説において、植物残さの分解過程で鉱物粒子に覆われる以外にも低比重有機物画分の形成過程がありうることを示された (Wagai, 2009)。

4年間の省耕起は通常耕起と比較して黒ボク土0~30 cmの全有機C量を変化させず (Koga and Tsuji, 2009)、5年半の不耕起二毛作栽培も淡色黒ボク土0~20 cmのC、

N存在量を増大させなかった(戸上ら, 2009). 東北タイの熱帯砂質土壌では, 不耕起によりわずかに土壌C量が増大し, 有機物分解速度の減少によるものと推察された(Matsumoto *et al.*, 2008). また, 15年間にわたる水稲の不耕起直播栽培では, 投入された稲わら由来Cの28%に相当する $860 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ が蓄積されたと見積もられた(石橋ら, 2009). 不耕起栽培における土壌有機物の更新速度は, 作土表層で早く, 下層で遅かったが, いずれの層においてもフミン酸, フルボ酸, ヒューミンの間に更新速度に明瞭な差はなかった(Murage and Voroney, 2008).

Takata *et al.* (2008a, b) は, 北カザフスタン畑土壌の炭素収支と作物生育期間の平均気温との間に負の相関関係があること, 作物残さの供給が無い休耕頻度が高くなるほど土壌C量が減少することを示した. 東北タイ, 北カザフスタンいずれの場合も, 土壌水分の増大は CO_2 フラックスを増大させた. 関谷ら(2010)は, 北海道十勝管内耕地土壌の全C, 全N含量が多湿黒ボク土, 黒ボク土, 褐色低地土の順に高く, 土壌有機物分解速度(CO_2 発生速度)も多湿黒ボク土>黒ボク土であることを示し, 排水改良事業が多湿黒ボク土の土壌有機物分解速度を増大させている可能性を示唆した.

その他, Shan *et al.* (2008) は, 稲わらよりC/N比の高い裏作で得られた麦わらを水田に鋤き混む際に, 尿素を添加することで有機酸の集積を抑制できずることを見出した.

スギ, ヒノキの植林を行うと, 黒ボク土表層0~5 cmの炭素蓄積量が25年間に $21\sim 23 \text{ g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ で増大することが報告された(Sakai *et al.*, 2010). 同じ土壌群について森林, 農地, 草地の土壌炭素量を比較すると, 森林土壌よりも農地土壌は21%, 草地土壌は18%低いことが明らかにされた(Takahashi *et al.*, 2010).

リター構成成分の分解速度定数はO-アルキルC>芳香族C>アルキルC>カルボニルCであり, A層上の全てのリターをいったん取り除いた後, 量と組成が元に戻るまで約10年かかると見積もられた(Ono *et al.*, 2009). ヒノキの葉と細根の分解速度が比較され, 1年ではいずれも非酸加水分解性成分の減少が見られなかったのに対し, 非加水分解性成分に富む根の方がその他の成分および全重の減少速度が大きいことが示された(Fujii and Takeda, 2010). リターの分解に伴う酸不溶リグニン画分の濃縮は, 樹種によってリター $\delta^{13}\text{C}$ の低下を伴う場合と伴わない場合が認められた(Osono *et al.*, 2008). ^{13}C 標識リグニンの畑作土への添加培養実験では, 44週間で6%が無機化され, 1%が微生物バイオマスおよび溶存有機物(DOM)プールに入り, 全体の更新速度は約25年と見積もられた(Bahri *et al.*, 2008). この値に土壌無機成分との相互作用が影響していることは先に述べた(Marschner *et al.*, 2008)とおりである.

(4) DOM

DOMの動態については, 森林Oi層で生成したDOMがOa層へ移動すると, 吸着と分解によりその>90%が失

われ, その結果, Oa層から溶脱するDOMは生成後数年以上のものが主成分(>70%)となることが報告された(Müller *et al.*, 2009). また, Fujii *et al.* (2009)は, 熱帯(インドネシア)の森林土壌におけるO層からのDOC溶脱量およびO層へのC供給量に占めるDOC溶脱量の割合が温帯の森林土壌の値に匹敵することを明らかにした.

DOCの起源となりうる土壌から水で抽出される有機物(WEOM)については, ベトナムの酸性硫酸塩土壌断面では土壌全Cの0.1~2.0%と少なく, 両者の間に相関がないこと(Kawahigashi *et al.*, 2008a), 乾燥により抽出量が増大すること(Kawahigashi *et al.*, 2008b)が見出された. 常緑針葉樹リター中の水溶性有機物の溶出を繰り返すと, 最初は紫外外部吸収の弱い物質が多く, 溶出量の減少とともに紫外外部吸収やIRスペクトルにおけるカルボキシル基による吸収が強い物質の割合が大きくなった(Satou and Higashi, 2008).

Fellman *et al.* (2009)は, PARAFAC解析による蛍光成分組成とその季節変動の類似性に基づき, 小さい溪流中のDOMはその起源として集水域土壌中のDOMの影響を受けやすいこと, 湿地土壌中のDOMは関連する溪流中のDOMより生物分解性の高い成分を多く含むが森林土壌ではそのような傾向は見られないこと, 生物分解性の高いDOMの存在比とタンパク様物質含量との間に正の相関がみられることを明らかにし, 集水域土壌中のDOMが河川および河口域生態系にとって重要であることを示唆した.

2) 多量養分元素の動態

(1) 窒素

農地由来の窒素による環境負荷評価およびその低減技術を開発するという観点から, 硝酸イオンと土壌物質との相互作用が研究された. 硝酸イオンは層状ケイ酸塩鉱物とはほとんど相互作用しない. しかし黒ボクでは吸着により, 硝酸イオンの移動が遅延するが, 共存硫酸イオン濃度が高いと遅延が少なくなることなどが明らかにされた(前田ら, 2008; 三木ら, 2009). 黒ボク土の場合, その保水容量の大きさもまた硝酸の下方浸透が少ないことの原因であることも指摘された(藤富・末吉, 2009). 現場に近い条件で土壌の硝酸イオン吸着能を評価するための方法が提案された(Kubotera and Wada, 2008; 遠藤ら, 2009). また, 土壌に施用する有機資材を鉄塩処理することにより硝酸イオン吸着能を付与することができることが示された.

アンモニウムイオンは硝酸イオンよりも移動しにくい, 有効陽イオン交換容量の小さい土壌ではアンモニウムイオンが硝酸イオンと同程度に溶脱する場合もあるという事例が報告された(藤富・末吉, 2009)

(2) カルシウム, マグネシウム, カリウム

これらの元素の動態に関する土壌化学的な研究は少なかった. わずかに, アジアの湿潤地域の土壌における酸負荷にとまらうカルシウム, マグネシウムの挙動が報告された(Watanabe *et al.*, 2008). カリウムに関しては, 日本の土壌中のカリウムの形態やその評価法に関する総説(森塚,

2009) が発表された。

(3) リン, イオウ

2007年~2008年にリン酸肥料価格は急騰した。その一方日本の農地では多量のリン酸が蓄積している。このような状況を反映してリン酸に関しては多くの研究が行われている。まず、リン酸吸着能などの土壌の性質や肥料の施用様式などと関連させたリン酸の蓄積量の調査が行われた(藤富・黒柳, 2009; 谷ら, 2010; 八木ら, 2010)。日本以外では、ミャンマーの農地におけるリンの存在形態(Than and Egashira, 2008)や台湾の急斜面茶園におけるリンの移動(Zehetner *et al.*, 2008)が調べられた。

農地ではないが、小笠原諸島に、局所的に1.3-7 g P₂O₅ kg⁻¹という非常に高い可給態リン含量の土壌が存在することが見出された。これは海鳥の営巣活動によるものと解釈された(Morita *et al.*, 2010)。

リン鉱石の酸処理によって製造されるリン酸肥料の代替としてリン含有有機廃棄物の利用が検討されている。その方向で、豚ふんや鶏ふん堆肥中のリン酸の形態が調べられた(伊藤ら, 2010)。同様の趣旨で牛ふんおよび豚ふん堆肥を調べたところ、塩化カリウムによっては抽出できないアンモニウムイオンが含まれることが見出され、それは難溶性のリン酸マグネシウムアンモニウムであることが同定された(棚橋ら, 2010)。無機リン資源としてアパタイトを含有する火砕流堆積物を利用することが試みられ、アパタイトとして400-100 mg kg⁻¹のリンを含む堆積物を土壌に混入してテンサイの栽培実験を行い、増収、品質向上に効果があったことが報告された(中丸ら, 2008)。

土壌中のリンの存在形態と生物循環に関する総説が発表された(武田, 2010)。

土壌中での硫酸イオンの存在量および形態は酸性降下物の土壌影響評価の観点から重要である。土壌に吸着された硫酸イオンの抽出に用いられてきたリン酸塩は抽出力が十分でないことが示唆された(高橋ら, 2009)。それに代わるシュウ酸塩抽出法を用いた研究(Tanikawa *et al.*, 2009)において、日本のいくつかの土壌では無機態硫黄存在量は従来の推定より多く、有機態硫黄:無機態硫黄の比は約1:1であることが報告された。

3) 微量元素の動態

土壌中における元素の存在形態解析では、とくにシンクロトロン放射光を利用した研究が大きく進展した。輝度が高くかつ直進性に優れている特長を生かし、マイクロ蛍光X線イメージングやX線吸収スペクトルに頻繁に利用されるようになった(平館ら, 2008; 山口, 2011)。土壌中の低濃度元素に対してもX線吸収スペクトルが適用可能となったのは、新たな測定法や検出器の開発によるところが大きく、近年の研究成果がレビューされた(山口, 2011)。

射撃に用いられる鉛弾が混入した土壌についてX線吸収スペクトルを測定した結果、土壌固相中Pbの20~30%が溶解性の高いPbOおよびPbCO₃であったこと、土壌の上層から下層へのPbの移動は有機化合物との錯体の形態

であったことが示された(Hashimoto *et al.*, 2009a)。この土壌中の可溶性Pbを不溶化する目的でリン酸カルシウム、鶏糞焼却灰、低結晶性ヒドロキシアパタイトなどが投入されるが(Hashimoto and Sato, 2007)、不溶化は主に溶解性の高いPbOおよびPbCO₃の緑鉛鉱[Pb₅(PO₄)₃Cl]への変換によること、有機化合物と錯体を形成したPbやFe/Mn吸蔵態Pbはこれらの資材によって緑鉛鉱に変換されにくいことが示された(Hashimoto *et al.*, 2009a)。また、鶏糞焼却灰の添加によるPb不溶化はギニアグラスの植栽によってより効果的となることが示された(Hashimoto *et al.*, 2008; 2009b)が、Pbの超集積植物であるソバは根圏を酸性化させることによってPbの溶解度を10倍程度上昇させ、リン資材によるPbの不溶化を抑制することが報告された(Hashimoto *et al.*, 2011a)。鉛弾汚染土壌に対してコンポストおよび石こうを湛水条件下で施用すると、有機物と結合したPbが約2倍になり、オランダガラシのPbおよびSb吸収量が大幅に低減されたことが示された(Hashimoto *et al.*, 2011b)。

土壌固相中のヨウ素(I)をX線吸収スペクトルにより解析した結果、還元状態では有機態Iとして残存すること(Yamaguchi *et al.*, 2006; Kodama *et al.*, 2006)、有機態Iは酸化的条件でも腐植物質によるIO₃⁻の還元を経て生成すること(Yamaguchi *et al.*, 2010)、有機態Iは土壌に蓄積する形態として重要であること(Shimamoto and Takahashi, 2008)が示された。また、植物が土壌から吸収可能なIが水酸化テトラメチルアンモニウム抽出によって水抽出態I+有機態Iとして推定され、日本の水田土壌では畑土壌に比較して可給態Iが少ないこと、全Iが5 mg kg⁻¹以下の水田土壌では約40%が不可給態Iであることが報告された(Tagami *et al.*, 2010)。不可給態Iについては、非破壊分析等によってその化学形態の実態解明が望まれる。

その他、X線吸収スペクトルを用いた化学形態解析が、土壌中におけるAs(Mitsunobu *et al.*, 2006a; Yamaguchi *et al.*, 2011)、As-Fe(Kocar *et al.*, 2006; Mitsunobu *et al.*, 2008; Takahashi *et al.*, 2004; Weber *et al.*, 2010; Yamaguchi *et al.*, 2011)、As-Mn(Mitsunobu *et al.*, 2006b)、Fe(Prietzl *et al.*, 2007; 2010)、Sb(Mitsunobu *et al.*, 2006a; 2010)、Cr(Tokunaga *et al.*, 2001; 2003)、Hg-S(Hesterberg *et al.*, 2001; Skyllberg *et al.*, 2003)、S(Lehmann *et al.*, 2008; Prietzl *et al.*, 2003, 2010; Prietzl *et al.*, 2009a)、根圏土壌中におけるAs(Blute *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2006; Seyfferth *et al.*, 2010; Voegelin *et al.*, 2007)、Cu(Manceau *et al.*, 2008)、Cu-Mn(Naftel *et al.*, 2007)、Zn-Mn(Lanson *et al.*, 2008)について報告された。

農耕地土壌における重金属汚染の現状と対策がとりまとめられ(小野・阿部, 2007)、対策技術としての客土(山田, 2007)、ファイトレメディエーション(村上, 2007; 茨木・谷口, 2007)、化学洗浄法(牧野ら, 2008)、電気泳動法(川地, 2008)、水稻のCd吸収抑制技術(石川, 2008)、ムギ類、

ダイズ、野菜類の吸収抑制技術(荒尾, 2009)がレビューされた。また、台湾におけるAs, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn等による農地土壤汚染およびその対策がレビューされた(Hseu *et al.*, 2010)。

水稲6品種を用いてCd低汚染土壤(腐植質黒ボクグライ土)のファイトレメディエーションを試行した結果、品種IR8で地上部Cd吸収量が3年間の合計で 158 g ha^{-1} と最大になり、作土層の0.1M HCl抽出Cdは 0.48 mg kg^{-1} から 0.33 g ha^{-1} へ低下し、IR8が土壤中の無機結合態および有機結合態Cdを減少させた事例が示された(本間ら, 2009)。また、インディカ系統のCd高吸収イネを2年間早期落水栽培することにより土壤中の 0.1 mol L^{-1} HCl抽出Cdを 2.44 mg kg^{-1} から 2.01 mg kg^{-1} に低減した事例が示された(Ibaraki *et al.*, 2009)。同様に、ハクサンハタザオを人工光室内にて5回繰り返し栽培することによってCd濃度が $2.3 \sim 5.0 \text{ mg kg}^{-1}$ の汚染土壤から6~8割のCdが除去された事例が示された(久保田ら, 2010)。また、ベニバナボロギク(大和ら, 2010; Yamato *et al.*, 2008)、アメリカセンダングサ、コセンダングサ、アオビユは土壤からのCdの除去に有望な植物であることが報告された(Abe *et al.*, 2008)。スズメノナスを台木とした接ぎ木栽培によってナス果実中Cd濃度を低減できるが、これはスズメノナスでは根から地上部へのCd移行能が低いことに起因することが示された(Arao *et al.*, 2008)。ある種の植物は 0.1 mol L^{-1} HClで抽出されない土壤Cdも吸収しているとみられ、その吸収メカニズムの解明が待たれる。

宮城県の農耕地土壤877点における42元素の濃度範囲が調べられ、ほとんどが低値側に強い片寄りを示す対数正規分布型であり、原子番号の変化に伴う各元素の濃度範囲の変化は全国試料と酷似していることが示された(木村ら, 2008)。また、上記の宮城土壤を含む日本全国の土壤試料1530点についてCd含量を詳細に検討した結果、中央値 0.27 mg kg^{-1} 、95%信頼区間 $0.06 \sim 1.09 \text{ mg kg}^{-1}$ の対数正規分布を示すこと、Cd濃度が高い要因として(1)外部起源Cdによる汚染と(2)石灰岩起源Cdの自然濃縮の少なくとも2パターンがあること、Cd含量は火山灰土壤(0.245 mg kg^{-1})よりも非火山灰土壤(0.286 mg kg^{-1})で有意に高いこと(0.1%水準)が示された(山崎ら, 2009)。また、日本全国の農耕地土壤180点について全セレン濃度が調べられ、算術平均 0.51 mg kg^{-1} の対数正規分布を示すこと、土壤有機物が全セレン濃度を規定する主要因であることが報告された(Yamada *et al.*, 2009)。

農地への堆肥や化学肥料の投入に伴ってCd等重金属類の負荷も同時に起こるが(大森・朝倉, 2010; 松波ら, 2009b; 森, 2010; 伊藤ら, 2010)、 0.01 mol L^{-1} あるいは 0.1 mol L^{-1} HClで抽出される土壤Cdは堆肥施用によりむしろ減少し、収穫物であるダイズおよびコムギのCd含量も堆肥無施用の場合と大きな差がない例が示された(柿内, 2009)。また、数 mg kg^{-1} のCdを含む有機質コンポストの施用/無施用に関わらず、収穫物であるチモシーに含ま

れるCdは $0.02 \sim 0.07 \text{ mg kg}^{-1}$ と低い事例が示された(古館・乙部, 2009)。同様の事例が、石灰系下水汚泥コンポスト施用下における水稲栽培で、Cd, As, Zn, Cuについて報告された(杉川ら, 2009)。農地内へCd等重金属類が負荷され続ける状況は回避する必要があるが、負荷された重金属類が土壤中で不可給化されるメカニズムや植物が吸収可能な土壤中重金属類の化学的実態について、今後さらに解明する必要があるだろう。

水稲栽培において出穂前15日から出穂後25日までの期間の湛水処理は玄米中Cd濃度を低減させる効果が高く、この期間中は作土中のCdは硫化物として不溶化していることが示された(稲原ら, 2007a)。また、品種選抜と水管理による水稲Cd濃度低減技術が紹介された(中津ら, 2010)。また、Cd汚染土壤をpH4の 0.5 mol L^{-1} CaCl₂水溶液で化学洗浄する技術が試みられ、コメ中Cd濃度は 0.2 mg kg^{-1} 以下に低減されたが、その効果発現には土壤をアルカリ性に保つか湛水処理が必要であることが報告された(Hayashi *et al.*, 2007)。しかし、ケイ酸質アルカリ資材の施用による玄米中Cd濃度の低減効果は不安定であり、効果が認められたとしても玄米中Cd濃度は 0.4 mg kg^{-1} を超える場合があるなど不十分であるケースが報告された(稲原ら, 2007b)。アルカリ資材施用により土壤pHを6~7まで上昇させ、土壤溶液中Cd濃度を低減させ、ダイズ子実中のCd濃度を 0.5 mg kg^{-1} 程度から 0.25 mg kg^{-1} 程度まで低減させた事例が示された(雄川・稲原, 2009)。シュンギクのCd吸収量は、土壤溶液中Cd濃度、土壤のCd吸着定数、土壤のCd吸着全量およびCd吸着容量から推定できることが示された(Kamewada and Nakayama, 2009)。この報告では、土壤溶液中Cd濃度はCl⁻濃度と直線的な関係にあったことから、Cdは主にCdCl⁺イオンペアとして挙動していると推定している。また、ある土壤でイネの栽培を行った際、玄米中Cd濃度の最高値および最低値を予察するための簡易小規模栽培実験法が提案された(中島・市川, 2007)。リン酸化した植物繊維をCd汚染土壤に添加しこれを回収することによって植物に吸収されやすいCd画分を除去できることが示された(原田ら, 2007)。土壤中のCoおよびCdは、クロロホルム燻蒸によりMn酸化物吸蔵態から交換態および酸可溶態に移行することが示された(Suda *et al.*, 2009)。

土壤およびコメに含まれるAs化合物の化学形態別分析について総説がとりまとめられた(馬場, 2009)。腐植質アロフェン黒ぼく土におけるAsの収着挙動が調べられ、As(V)であるHAsO₄²⁻は配位子交換反応により、As(III)であるHAsO₂はポリマー化を伴う表面沈殿反応により固相表面に濃縮されることが報告された(Saeki, 2008a)。ベトナム紅河デルタの農耕地土壤におけるAs含量が調査され、As含量がベトナム農耕地土壤の最大許容値(12 mg kg^{-1})を超える事例が報告された(Phuong *et al.*, 2008)。As汚染水が灌漑された場合、非晶質鉄水酸化物の施用によって水稲の生育が改善されAsの吸収が抑制されること

が示された(Ultra *et al.*, 2009). アーバスキュラー菌根菌は, As 汚染土壌に生育するヒマワリのリン吸収量を増加させるとともに As 毒性を緩和し, またジメチルアルシン酸を生成させるなど土壌中 As の化学形態を変化させていることが報告された (Ultra *et al.*, 2007).

ポルドー液が散布されるリンゴ園土壌の表層では多量の Cu の蓄積が確認されたが, リンゴ植物体には Cu の過剰症は見られなかった (井上ら, 2007). コマツナの根圏において, Al, Fe, Zn, Pb 等は溶存有機物と複合体を形成し, 可溶化されていることが示された (Takeda *et al.*, 2009). 下水汚泥コンポストを 26 年間連用した圃場において, 持ち込まれた Zn と Cu の多くは作土層にとどまるが, 施用停止後 18 年で作土層より下方への移動が約 10%, 作物による持ち出しが約 10% となる事例が紹介された (後藤ら, 2008). また, 家畜ふん堆肥連用畑土壌における K, Mn, Fe, Cu, Zn の存在形態および 0.1 mol L⁻¹ HCl による抽出性が検討された (伊藤ら, 2010). 北海道内の 6 ペドンについて層位別に Hg 含量が調べられ, 1600 yBP 以降は大気経由 Hg 降下速度が大きくなっていることが示された (Hobara *et al.*, 2009). 堆積物中に蓄積されたブチル Pb 化合物の無機化反応は, 太陽光照射と脱水ではほとんど進行しないものの, 乾湿を繰り返すことにより反応速度が速くなることが報告された (Saeki *et al.*, 2007). 中国上海市において, 工場および日常生活に由来する下水をかつて農地内に灌漑した影響により, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Cd, Hg の土壌中含量が顕著に上昇しており, 場所によっては中国の環境基準を大きく上回り農地としての利用が不適となっている事例が報告された (Chen *et al.*, 2007). ベトナムのクロム鉱山周辺の水田土壌では, Cr, Co, Ni の全含量と水溶性含量がそれぞれ 5,750, 375, 5,590 mg kg⁻¹, および 12.7, 1.16, 32.3 mg kg⁻¹ に達する事例が報告された (Kien *et al.*, 2010).

Se および Sb の土壌に対する取着反応が調べられ, オキソ酸の形態をとりうる両者はいずれも配位子交換反応によって活性 Al および Fe に取着されること (Nakamaru *et al.*, 2005; Nakamaru and Sekine, 2008), とくにリン酸イオンによって脱着されやすいこと (Nakamaru *et al.*, 2006a, 2006b; Nakamaru and Sekine, 2008) が示された. F の吸着は TiO₂ およびゲータイトで多いこと, MnO₂ およびヘマタイトはフッ化物イオンをほとんど吸着しないこと, アロフェン, α-アルミナ, モンモリロナイト, カオリナイトなど Al を含む鉱物は F を吸着するものの, 酸性条件では吸着した F が AlF₃ 錯体として脱着することが示された (Oh and Saeki, 2009). 水処理施設からの廃棄物として産出されるスラッジが水中の F の除去に有効であることが示された (Oh *et al.*, 2009). 無機アニオンの腐植質アロフェン黒ぼく土に対する吸着親和性を, pH5 におけるラングミュアモデルによる最大吸着量から推定すると, F⁻ >> リン酸 > Se (IV) > Mo (VI) ≧ As (V) > Se (VI) ≧ Cr (VI) ≧ NO₃⁻ の順であること, またこの吸着に伴う H⁺ の消費 (OH⁻ の生成) は, F⁻ >> リン酸

> Se (IV) > Mo (VI) ≧ As (V) であり, Se (VI), Cr (VI), NO₃⁻ は酸塩基反応を行わないことが報告された (Saeki, 2008b). また, 容量一定モデルによる極限表面錯生成定数を用いて金属カチオンの取着親和性が評価され, 腐植酸 (P あるいは B 型) に対しては Zn²⁺ > Cd²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺ >> Ca²⁺ であり, シリカに対しては Zn²⁺ > Cd²⁺ > Ni²⁺ >> Co²⁺ > Ca²⁺ であることが示された (Saeki and Kunito, 2009).

火山灰土壌の風化に伴う元素濃度変化が調べられ, 土壌化の進行度合いと岩質の影響が大きいこと (Nanzyo *et al.*, 2007), Si, Ca, Na など溶脱する元素と Al, Fe および多くの希土類元素など濃縮される元素がとりまとめられた (Nanzyo *et al.*, 2007; 南條, 2010). 樽前山を起源とする噴出物 (Ta-a, 1739AD) について, その鉱物組成および元素組成が噴出源からの距離との関係で調べられ, 近距離ほど重鉱物の割合が高くなることおよび重鉱物中の Fe と Mg 含量は高くなることが示された (Mizuno *et al.*, 2008).

タンザニアにてベンパと呼ばれる食用土壌について, その効用を調査した結果, 毒性物質の吸着よりも Mn, Cu, Fe といった微量養分の補給としての機能が低いと結論された (Yanai *et al.*, 2009).

4) ケイ素, アルミニウムの動態

水稲に吸収された Si は, 低日照量条件下でも光合成速度を高め収量を維持する効果 (藤井ら, 2008), 塩害を軽減する効果 (森ら, 2009) など有益な機能を果たすため (森, 2010), 水稲に対する Si 供給能ポテンシャルがいくつかの土壌について検討された (森ら, 2008). また, 庄内平野の沖積水田土壌について可給態 Si と土壌特性との関係が調べられ, 酸性シュウ酸塩によって抽出される Si および Fe, 粘土画分の Si/Al 比などが土壌の可給態 Si と強い正の相関を持つことが報告された (Makabe *et al.*, 2009). インドネシア・ジャワ島においては, 湖沼粘土堆積物を母材とする地域よりも凝灰岩や火山灰を母材とする地域で土壌中の可給態 Si 含量が高く, 河川水中およびイネ止葉中の Si 濃度もこれに対応していることが報告された (Husnain *et al.*, 2009). しかし, 植物が吸収可能な土壌中 Si の化学的実態は依然として不明な点が多く, 今後の課題である.

凍結融解過程における溶存態ケイ酸の動態を HPLC を用いて解析したところ, 常温におけるモノケイ酸飽和水溶液濃度は 57 Si mg L⁻¹ であること, この溶液の凍結過程では一時的に約 400 Si mg L⁻¹ までの過飽和となること, これを溶解した後 1 日経過してもポリケイ酸の生成によってモノケイ酸濃度は 5 Si mg L⁻¹ 以下にとどまること, 塩類等はポリケイ酸からモノケイ酸を生成させる効果があることなどが報告された (駒田ら, 2007). モノケイ酸イオンと AlCl₃ を急速混合することによって生成するヒドロキシアルミノケイ酸イオンは, リン酸との親和性は高くないものの取着容量が大きく, またトウモロコシ根に対する伸長抑制作用は Al モノマーイオンよりも著しく弱いことが示された (Nakanishi and Wada, 2007).

非アロフェン質黒ぼく土ではAlによる植物生育阻害が発生しやすいが、このAlは土壤鉱物表面に交換・吸着されている画分に加えて腐植物質と複合体を形成している画分からも由来していること (Takahashi *et al.* 2007), このAlによる植物生育阻害はアロフェン質物質の共存によって緩和されること (Ito *et al.*, 2009) が示された。また、ある茶園のうね間は、本来はアロフェン質黒ぼく土であっても、多量の窒素施肥によって強酸性化しており、その結果アロフェン質物質含量が低下し、Alの溶解性がAl-腐植複合体によって制御されている事例が報告された (Takahashi *et al.*, 2008)。

3. 土壤分析法

本節では、土壤構成元素の全量および抽出成分(可給態)の定量分析について、2008年以後の国内の文献を取り上げ、国外については総説を紹介する。土壤分析法全体に関する総説としては、近赤外分光法による土壤分析 (Nduwamungu ら, 2009; Cécillon ら, 2009), レーザー誘起ブレイクダウン分光法による土壤分析 (Burakov ら, 2010) およびICP-MSによる環境分析 (Beauchemin, 2010) についてまとめられた。

1) 多量元素の全量分析

全国の森林土壤の全炭素・窒素含量について反復測定され、測定精度基準としての変動係数の外れ値の閾値が決定された (Ugawa ら, 2010)。国内各地の圃場でトラクター装着センサーによりリアルタイム測定された可視・近赤外スペクトル (600~1550 nm) から、GAWLS法により波長選択することにより、土壤の全炭素・窒素含量の実用的なPLS回帰モデルが構築可能であった (安藤ら, 2009)。全国の農耕地土壤の全リン含量の簡易測定法として、乾式灰化-塩酸抽出による前処理や蛍光X線分析が検討された (小宮山ら, 2009)。また総説では、土壤の全炭素定量法としての乾式燃焼法、近赤外分光分析法、レーザー誘起ブレイクダウン分光分析法などが比較評価された (Chatterjee ら, 2009)。

2) 微量元素の全量分析

6種類 (Cd, Pb, As, Se, Cr および Hg) の有害元素の含有率 (添加最大 1500 mg/kg) を認証した汚染土壤の標準物質が開発された (中村ら, 2008)。蛍光X線分析用として、Cr, As, Se, Cd, Pb (500~3000 mg kg⁻¹) および Hg (50~300 mg kg⁻¹) を含有する土壤標準物質が開発された (柴田ら, 2008)。

偏光光学系を採用したエネルギー分散型蛍光X線分析法により、土壤などの試料中の31元素の、また臭素、ヨウ素および微量元素の多元素同時迅速分析法が確立され (Matsunami ら, 2010; Takeda ら, 2011; 山崎ら, 2011), 堆肥の肥料成分及び微量成分分析に応用された (松波ら, 2009a, b)。ノイズ低減化のための2次ターゲットや偏光光学系を装備した蛍光X線分析装置の検出下限は、ICP発光分析装置に並んできてきている。また、小型のエネルギー分散型蛍光X線分析装置が開発され、土壤中のCd, Pb, As,

Seに対して検出下限値 3 mg kg⁻¹ 以下で定量可能であった (荒木ら, 2008; 村岡ら, 2009)。

土壤試料中のSe, Cd, Hg, Pbのスクリーニング分析法として、土壤試料をタングステン炉上で直接原子化して原子吸光度分析する方法が報告された (藤田・中村, 2009)。石炭飛灰、土壤などの試料中の水銀定量法として、酸素フラスコ燃焼法-冷蒸気原子蛍光法が開発された (Geng ら, 2008)。ICP-MSによる岩石、土壤など試料中のクロムと鉄の定量への、ダイナミックリアクションセルを用いた干渉除去の有用性が示された (Ogawa ら, 2010)。土壤の全臭素定量法として、試料のアルカリ処理により抽出した臭素と3-ペンタノンとの誘導体をHPLC/紫外検出 (305 nm) する方法が確立された (山田ら, 2010)。

長野県において、放射性核種 (¹³⁷Cs, ⁴⁰K) 含量の土壤中分布状況から、環境放射能調査での土壤試料の採取方法に関して検討された (中込ら, 2008; 中込・川村, 2009)。加速器質量分析法による土壤中¹²⁹Iの定量法について、我が国の核施設の影響がない土壤 (Muramatsu ら, 2008)、東海再処理施設周辺土壤 (國分ら, 2011) を対象として、土壤試料からのヨウ素分離の前処理法を中心に検討が行われた。

3) 可給態窒素の土壤診断分析

土壤の可給態窒素量は、通常は培養法により求められるが、培養に長期間 (4週間など) を要するという問題点がある。培養法では、培養期間中に無機化した土壤の有機態窒素量が測定される。そこで、迅速化を目的として、これまで土壤の有機態窒素の様々な抽出法 (熱水抽出法、リン酸緩衝液抽出法など) が提案されてきており、本期間においても活発に研究が行われた。Griffin (2008) は、可給態窒素評価について総説をまとめた。

熱水抽出法では、千葉県のみ土壌を対象として、100℃、6時間の熱水抽出 (煮沸浸出) により、培養窒素量が標準誤差 2 mg/100 g で推定された (八槇, 2009)。全国の有機物連用畑試験圃場の土壤を対象として、熱水抽出法の温度 (60~120℃) および抽出時間 (1~36時間) が検討された結果、80℃ 16時間が適当であった (上蘭ら, 2010a)。リン酸緩衝液 (1/15 mol L⁻¹, pH7.0) 抽出法では、栃木県黒ボク畑土壤を対象に、リン酸緩衝液のpH条件 (pH6.4, 6.7 および 7.0) が検討された結果、pH6.7が最適であった (阿部, 2008)。ニジェール国サヘル地帯の砂質土壤では、リン酸緩衝液抽出有機態窒素は、ポット栽培されたトウジンビエの窒素吸収量と相関が見られた (Suzuki ら, 2008)。その他、岩手県のハウス栽培ホウレンソウについて、作付け前土壤の0.4 M 硫酸抽出法による推定窒素供給量とホウレンソウの窒素吸収量との関係が検討された (小田島ら, 2010)。Ros ら (2011) の総説では、これまでの抽出法に関する論文 218 報をメタ解析し、無機化窒素量予測における Acid K₂Cr₂O₇, Acid KMnO₄, Hot CaCl₂, Hot water, Hot KCl 抽出の優位性や 'single soil test' の限界、抽出される有機態窒素と無機化する窒素の関連性研究の必要性など

が述べられている。今後、より正確な可給態窒素抽出法を開発するには、窒素無機化の基質となる有機態窒素の分子実体の理解をより深めることが重要であろう。

これら可給態窒素抽出法では、抽出液中の有機態窒素量を分析する必要がある。そのために、実験室では試料の分解操作や機器分析が行われてきたが、より現場へ向けた簡易分析法の開発が行われている。北海道の畑土壌で広く利用されている熱水抽出性窒素の簡易測定法として、トリプトファンを指標物質とした280 nm吸光度法が開発された(坂口ら, 2010)。また、80°C 16時間水抽出液中の有機態窒素量をCOD簡易測定キットを用いて推定することにより、生産者が簡便迅速に測定できる畑土壌の可給態窒素測定法が開発された(上菌ら, 2010b)。なお、土壌抽出液中のタンパク質をBradford法など各種吸光・蛍光法により定量する場合には、共存する腐植物質により大きな干渉を受けることが報告された(Robertson and Jones, 2008)。土壌抽出液中の有機態窒素量の定量に、タンパク質定量法として知られている方法(280 nm吸光度, Bradford法など)を適用している例が見られるが、その場合は腐植物質の共存に留意する必要がある。

4) 可給態窒素以外の土壌診断分析

土壌診断のための合理的なサンプリング法を検討する目的で、水田圃場(50×100 m)から毎年100点、4年間採取した土壌試料のpH, EC, 全炭素, 全窒素, 可給態窒素, 可給態リン酸などの空間・時間変動が評価された(矢内ら, 2008)。土壌(生土)の水抽出液中の硝酸態窒素, リン酸態リンなどの濃度を水質検査キットを用いて測定する簡易分析法が考案された(松岡・波田, 2008)。これまで臨床分析に汎用されてきているディスクリット方式による自動化学分析装置が土壌診断分析に応用され、分析の飛躍的な迅速化が可能であることが示された(馬場・後藤, 2009)。北海道において行われている土壌診断のための分析法(可給態リン酸, 可給性亜鉛・銅, 遊離酸化鉄など)について、省力化を目的とした簡易分析法が開発された(田丸, 2009)。土壌硝酸態窒素の簡易分析法として、飽水土壌(土に水を加えつつこねていき、土が光沢を持つ点まで加水した状態)から土壌溶液採取用セラミック管で採取した溶液中の硝酸態窒素濃度を、小型反射式光度計を用いて定量する方法が開発された(建部ら, 2009)。森林土壌の塩化カリウム抽出液中の硝酸態窒素濃度を、220 nmと260 nmにおける吸光度から推定する方法が提案された(金子ら, 2009)。リン蓄積施設土壌の可給態リン酸抽出法として、無振とう水抽出法(前後懸濁法)が有望であることが示された(金澤ら, 2010)。福岡県のリン蓄積施設土壌の可給態リン酸が5種類の抽出法により評価され、トルオーグ法とメーリッヒ3法がカルシウム態リン酸の推定により結果を与えた(Ayeら, 2011)。

5) 微量元素の抽出分析

土壌汚染対策に係る重金属類の溶出試験(水(pH6), 1 mol L⁻¹ HCl)に関して、溶出操作法など種々の前処理条件

が分析値に及ぼす影響が検討された(吉川ら, 2009; 日本環境測定分析協会水質・土壌技術委員会 2010)。新しい発光原理の液体電極プラズマ発光分析法(LEP-AES)による小型元素分析装置(山本・高村, 2009)が、土壌分析に適用された。土壌溶出液(1M HCl)を固相抽出後、LEP-AESによるハンディ元素分析装置を用いて、認証汚染土壌中の鉛が測定され、認証値82.7 mg kg⁻¹に近い結果が得られた(熊井ら, 2009)。LEP-AESによる四国山岳地帯の土壌の1 mol L⁻¹ 塩酸抽出液中のNa, K, Mg, Ca, Mn, Fe測定では、H原子発光線を内部標準とすることにより定量精度が向上した(山本ら, 2010)。また、Cd-EDTAに対する抗原抗体反応を利用したイムノクロマトグラフィキットを用いて、土壌の0.1 mol L⁻¹ HCl抽出Cd濃度が測定可能であった(Abeら, 2009)。

文 献

- 阿部倫則 2009. 土肥誌, 80, 538-544.
 阿部盟夫 2008. 土肥誌, 79, 193-197.
 Abe, K., Sakurai, Y., Okuyama, A., Sasaki, K., and Tawarada, K. 2009. *J. Sci. Food Agric.*, 89, 1097-1100.
 Abe, T., Fukami, M., and Ogasawara, M. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 566-573.
 Abidin, A., Matsue, N. and Henmi, T. 2008. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47, 5079-5082.
 Alberts, C. N., Banta, G. T., Jacobsen, O. S., and Hansen, P. E. 2008. *Eur. J. Soil Sci.*, 59, 693-705.
 Alves, M. E., Mascarenhas, Y. P., French, D. H., and Vaz, C. P. M. 2007. *Aust. J. Soil Res.*, 45, 224-232.
 Alves, M. E., and Omotoso, O. 2009. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 73, 2191-2197.
 安藤正哉・荒川正幹・船津公人 2009. *J. Computer Aided Chem.*, 10, 53-62.
 荒木淑絵・村岡弘一・宇高 忠・谷口一雄 2008. X線分析の進歩, 39, 151-160.
 Arao, T., Takeda, H., and Nishihara, E. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 555-559.
 荒尾知人 2009. 土肥誌, 80, 58-62.
 Asakawa, D., Kiyota, T., Yanagi, Y., and Fujitake, N. 2008. *Anal. Sci.*, 24, 607-613.
 Aye, T. A., Araki, M., and Wada, S. 2011. *J. Fac. Agr. Kyushu Univ.*, 56, 87-92.
 馬場康尋・後藤逸男 2009. 土肥誌, 80, 611-615.
 馬場浩司 2009. 土肥誌, 80, 297-303.
 Bahri, H., Rasse, D. P., Rumpel, C., Dignac, M.-F., Bardoux, G., and Mariotti, A. 2008. *Soil Biol. Biochem.*, 40, 1916-1922.
 Beauchemin, D. 2010. *Mass Spectrom. Rev.*, 29, 560-592.
 Blute, N.K., Brabander, D.J., Hemond, H.F., Sutton, S.R., Newville, M.G., and Rivers, M.L. 2004. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6074-6077.
 Brinatti, A. M., Mascarenhas, Y. P., Pereira, V. P., Partiti, C. S. M., and Macedo, A. 2010. *Sci. Agric.*, 67, 454-464.
 Burakov, V. S., Raikov, S. N., Tarasenko, N. V., Belkov, M. V., and Kiris, V. V. 2010. *J. Appl. Spectroscopy*, 77, 595-608.
 Buurman, P., Nierop, K. G. J., Kaal, J., and Senesi, N. 2009. *Geoderma*, 150, 10-22.
 Cécillon, L., Barthès, B. G., Gomez, C., Ertlen, D., Genot, V.,

- Hedde, M., Stevens, A., and Brun, J. J. 2009. *Eur. J. Soil Sci.*, 60, 770–784.
- Chatterjee, A., Lal, R., Wielopolski, L., Martin, M. Z., and Ebinger, M. H. 2009. *Crit. Rev. Plant Sci.*, 28, 164–178.
- Chen, Z., He, M., Sakurai, K., Kang, Y., and Iwasaki, K. 2007. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 53, 517–529.
- Cheng, C. H., Lehmann, J., and Engelhard, M. H.. 2008. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 1598–1610.
- Cremers, A., Elsen, A., De Preter, P., Maes, and A. 1988. *Nature*, 335, 247–249.
- Elsheikh, M. A., Abidin, Z., Matsue, N., and Henmi, T. 2008. *Clay Sci.*, 13, 181–188.
- 遠藤 明・三島慎一郎・神山和則 2009. 土壌の物理性, 113, 25–30.
- Fang, X., Chua, T., Schmidt–Rohr, K., and Thompson, M. L. 2010. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 584–598.
- Fellman, J. B., D’ Amore, D. V., Hood, E., and Boone, D. 2008. *Biogeochem.*, 88, 169–184.
- Fujii, K., Uemura, M., Hayakawa, C., Funakawa, S., Sukartiningsih, Kosaki, T., and Ohta, S. 2009. *Geoderma*, 152–127–136.
- Fujii, S., and Takeda, H. 2010. *Soil Biol. Biochem.*, 42, 2224–2230.
- 藤井弘志・森 静香・安藤 豊 2008. 土肥誌, 79, 471–477.
- 藤田一広・中村利廣 2009. 分析化学, 58, 609–615.
- 藤富真一・黒柳直彦 2009. 福岡県農業総合試験場報告, 28, 23–28.
- 藤富慎一・末吉孝行 2009. 土肥誌, 80, 23–29.
- Fukushi, K. 2007. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 1–24.
- 古館明洋・乙部裕一 2009. 土肥誌, 80, 506–510.
- Geng, W., Nakajima, T., Takanashi, H., and Ohki, A. 2008. *J. Hazard. Materials*, 154, 325–330.
- 後藤茂子・山岸順子・米山忠克・茅野充男 2008. 79, 17–26.
- 後藤茂子・米山忠克 2010. 土肥誌, 81, 16–22.
- 後藤 忍・永田茂穂 2008. 土肥誌, 79, 9–16.
- Griffin, T. S. 2008. Nitrogen availability, In J. S. Schepers, W. R. Raun, R. F. Follett, R. H. Fox, and G. W. Randall (ed.) Nitrogen in Agricultural Systems, p.613–646. Amer. Soc. Agron., Crop Sci. Soc. Amer., *Soil Sci. Soc. Amer.*, Madison.
- Guimares, L., Enyashin, A. S. N., Frenzel, J., Heine, T., Duarte, H. A. and Seifert, G. 2007. *ACS NANO*, 1, 362–368.
- Hai, N. Q., and Egashira, K. 2007. *Clay Sci.*, 13, 139–148.
- Hai, N. Q., and Egashira, K. 2008a. *Clay Sci.*, 13, 189–197.
- Hai, N. Q., and Egashira, K. 2008b. *J. Fac. Agr. Kyushu Univ.*, 53, 171–178.
- Hai, N. Q., and Egashira, K. 2008c. *J. Fac. Agr. Kyushu Univ.*, 53, 179–186.
- 原田直樹・須田 誠・斎藤陽子・藪崎克己 2007. 土肥誌, 78, 89–91.
- Hashimoto, Y., and Sato, T. 2007. *Chemosphere*, 69, 1775–1782.
- Hashimoto, Y., Takaoka, M., Oshita, K., and Tanida, H. 2009a. *Chemosphere*, 76, 616–622.
- Hashimoto, Y., Matsufuru, H., Takaoka, M., Tanida, H., and Sato, T. 2009b. *J. Environ. Qual.*, 38, 1420–1428.
- Hashimoto, Y., Matsufuru, H., and Sato, T. 2008. *Chemosphere*, 73, 643–649.
- Hashimoto, Y., Takaoka, M., and Shiota, K. 2011a. *J. Environ. Qual.*, 40, 696–703.
- Hashimoto, Y., Yamaguchi, N., Takaoka, M., and Shiota, K. 2011b. *Sci Total Environ.*, 409, 1001–1007.
- Hayashi, T., Kida, T., Nanzyo, M., Takahashi, T., Honna, M., Aikawa, Y., and Yoshihara, K. 2007. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 53, 720–728.
- Hesterberg, D., Chou, J.W., Hutchison, K. J., and Sayers, D. E. 2001. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2741–2745.
- Hilscher, A., Heister, K., Siewert, C., and Knicker, H. 2009. *Org. Geochem.*, 40, 332–342.
- 平館俊太郎・寺田靖子・北島信行・高橋美智子・西澤直子・山口紀子・竹中 眞 2008. 土肥誌, 79, 229–237.
- 平内央紀・伊藤豊彰・中村茂和・南条正巳・三枝雅彦 2010. 土肥誌, 81, 1–6.
- Hobara, S., Mizuno, N., Amano, Y., Yokota, H., and Taniyama, H. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 55, 582–589.
- Hobara, S., Mizuno, N., Amano, Y., Yokota, H., and Taniyama, H. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 55, 582–589.
- 本間利光・大峽広智・金子綾子・星野 卓・村上政治・大山卓爾 2009. 土肥誌, 80, 116–122.
- Hou, J., Li, H., Zhu, H., and Wu, L. 2009. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 73, 1658–1663.
- Hseu, Z., Su, S., Lai, H., Guo, H., Chen, T., and Chen, Z. 2010. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 56, 31–52.
- Husnain, H., Wakatsuki, T., Setyorini, D., Hermansah, Sato, K., and Masunaga, T. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 916–927.
- 茨木俊行・谷口 彰 2007. 土肥誌, 78, 627–632.
- Ibaraki, T., Kuroyanagi, N., and Murakami, M. 2009. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 55, 421–427.
- 池谷康祐 2009. 土肥誌, 80, 634–640.
- Ikeya, K., Hikage, T., Arai, S., and Watanabe, A. 2011. *Org. Geochem.*, 42, 55–61.
- Imaya, A., Yoshinaga, S., Inagaki, Y., Tanaka, N., and Ohta, S. 2010. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 56, 734–744.
- Imaya, A., Yoshinaga, S., Inagaki, Y., Tanaka, N., and Ohta, S. 2010. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 56, 734–744.
- 稲原 誠・雄川洋子・東 英男 2007a. 土肥誌, 78, 149–155.
- 稲原 誠・雄川洋子・東 英男 2007b. 土肥誌, 78, 253–260.
- 井上博道・増田欣也・坂本 清・額田光彦・梅宮善章・喜多正幸 2007. 土肥誌, 78, 81–83.
- 井上博道・増田欣也・坂本 清・額田光彦・梅宮善章・喜多正幸 2007. 土肥誌, 78, 81–83.
- Inoue, J., and Inoue, Y. 2009. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 55, 358–362.
- 石橋英二・山本章吾・赤井直彦・岩田 徹・鶴田治雄 2009. 土肥誌, 80, 123–135.
- 石田康行 2010. 土肥誌, 81, 66–72.
- 石川 寛 2008. 土肥誌, 79, 408–416.
- 伊藤篤史・村山重俊・池田順一・福永亜矢子・堀 兼明 2010. 土肥誌, 81, 563–572.
- 伊藤篤史・村山重俊・池田順一・福永亜矢子・堀 兼明 2010. 土肥誌, 81, 563–572.
- 伊藤政憲・山崎紀子 2008. 土肥誌, 79, 155–161.
- Ito, K., Takahashi, T., Nanzyo, M. 2009. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 55, 35–41.
- 伊藤豊彰・小宮山鉄平・三枝正彦・森岡幹夫 2010. 土肥誌, 81, 215–223.
- 地盤工学会基準部 2008. 地盤工学会誌, 56, 47–48.
- Joseph, S. D., Camps–Arbestain, M., Lin, Y., Munroe, P., Chia, C. H., Hook, J., van Zwieten, L., Kimber, S., Cowie, A., Singh, B. P., Lehmann, J., Foidl, N., Smernik, R. J., and Amonette, J. E. 2010. *Aust. J. Soil Res.*, 48, 501–515.
- Kaal, J., Brodowski, S., Baldock, J. A., Nierop, K. G. J., and Cortizas, A. M. 2008. *Org. Geochem.*, 39, 1415–1426.
- Kadono, A., Funakawa, S., and Kosaki, T. 2008. *Soil Biol. Biochem.*, 40, 947–955.
- Kadono, A., Funakawa, S., and Kosaki, T. 2009. *Soil Sci. Plant*

- Nutr.*, 55, 243–251.
- 柿内俊輔 2009. 土肥誌, 80, 54–57.
- 金子真司・稲垣昌宏・森下智陽 2009. 土肥誌, 80, 392–395.
- 金澤健二・駒田充生・加藤直人 2010. 土肥講要, 56, 126.
- Kamewada, K., and Nakayama, M. 2009. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 55, 441–451.
- 川地 武 2008. 土肥誌, 79, 209–211.
- Kawahigashi, M., Minh Do, N., Nguyen, V. D., and Sumida, H. 2008a. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 342–352.
- Kawahigashi, M., Minh Do, N., Nguyen, V. D., and Sumida, H. 2008b. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 495–506.
- Kawasaki, S., Maie, N., and Watanabe, A. 2008a. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 57–61.
- Kawasaki, S., Maie, N., Kitamura, S., and Watanabe, A. 2008b. *Eur. J. Soil Sci.*, 59, 1027–1037.
- 木村和彦・本吉博美・武田 晃・山崎慎一 2008. 土肥誌, 79, 358–364.
- Knicker, H. 2010. *Org. Geochem.*, 41, 947–950.
- Kodaka, R., Suzuki, Y., Sugano, T., and Katagi, T. 2007. *J. Pssticide Sci.*, 32, 393–401.
- Koga, N., and Tsuji, H. 2009. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 55, 546–557.
- 駒田充生・谷口 悟・板橋 直・三島慎一郎 2007. 土肥誌, 78, 313–315.
- Kien, C.N., Noi, N.V., Son, L.T., Ngoc, H.M., Tanaka, S., Nishina, T., and Iwasaki, K. 2010. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 56, 344–356.
- Kocar, B.D., Herbel, M.J., Tufano, K.J., and Fendorf, S. 2006. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6715–6721.
- Kodama, S., Takahashi, Y., Okumura, K., and Uruga, T. 2006. *Sci. Total Environ.*, 363, 275–284.
- 國分祐司・藤田博喜・中野政尚・住谷秀一 2011. *RADIOISOTOPES*, 60, 109–116.
- 小宮山鉄兵・新妻成一・藤澤英司・森國博全 2009. 土肥誌, 80, 616–620.
- 久保田洋・菅原玲子・北島信行・矢島 聡・谷 茂 2010. 土肥誌, 81, 118–124.
- Kubotera, H., and Wada, S. 2008. *Prdologist*, 52, 118–125.
- 熊井みゆき・中山慶子・古庄義明・山本 保・高村 禪 2009. 分析化学, 58, 561–567.
- Lanson, B., Marcus, M.A., Fakra, S., Panfili, F., Geoffroy, N., and Manceau, A. 2008. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 2478–2490.
- Lehmann, J., Solomon, D., Zhao, F.J., and McGrath, S.P. 2008. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3550–3555.
- Levard, C., Masion, A., Rose, J., Doelsch, E., Borschnek, D., Dominici, C., Ziarelli, F., and Bottero, J. 2009. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 17080–17081.
- Li, H. and Wu, J. 2007. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 71, 1694–1698.
- 李 香珍・谷 昌幸・相内大吾・小池正徳・倉持勝久 2009. 土肥誌, 80, 335–346.
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Sohi, S., Thies, J. E., Skjemstad, J. O., Luizão, F. J., Emgelhard, M. H., Neves, E. G., and Wirrick, S. 2008. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 6069–6078.
- Liu, W.J., Zhu, Y.G., Hu, Y., Williams, P.N., Gault, A.G., Meharg, A.A., Charnock, J.M., and Smith, F.A. 2006. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5730–5736.
- 前田守弘・田中正一・太田 健 2008. 土肥誌, 79, 353–357.
- 眞家永光 2009. 土肥誌, 80, 419–426.
- Maillet, P., Levard, C., Larquet, E., Mariet, C., Spalla, O., Menguy, N., Masion, A., Doelsch, E., Rose, J. and Thill, A. 2010. *J. Am. Chem. Soc.*, 1208–1209.
- Major, J., Lehmann, J., Rondon, M., and Goodale, C. 2010. *Global Change Biol.*, 16, 1366–1379.
- Makabe, S., Kakuda, K., Sasaki, Y., Ando, T., Fujii, H., and Ando, H. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 55, 300–308.
- 牧野知之・神谷 隆・近藤和子 2008. 土肥誌, 79, 101–107.
- Manceau, A., Nagy, K.L., Marcus, M.A., Lanson, M., Geoffroy, N., Jacquet, T., and Kirpichtchikova, T. 2008. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 1766–1772.
- Mao, J., Olk, D. C., Fang, X., He, Z., and Schmidt–Rohr, K. 2008. *Geoderma*, 146, 353–362.
- Mao, J., Palazzo, A. J., Olk, D. C., Clapp, E., and Senesi, N. 2008. *Soil Sci.*, 175, 329–338.
- Marschner, B., Brodowski, S., Dreves, A., Gleixner, G., Gude, A., Grootes, P. M., Hamer, U., Heim, A., Jandl, G., Ji, R., Kaiser, K., Kalbitz, K., Kramer, C., Leinweber, P., Rethemeyer, J., Schäffer, A., Schmidt, M. W. I., Schwark, L., and Wiesenberg, G. L. B. 2008. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 171, 91–110.
- Matsumoto, N., Paisancharoen, K., and Hakamata, T. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 277–288.
- 松波寿弥・松田賢士・三浦吉則 2009a. 土肥誌, 80, 219–225.
- 松波寿弥・小川泰正・山崎慎一・三浦吉則 2009b. 土肥誌, 80, 250–256.
- Matsunami, H., Matsuda, K., Yamasaki, S., Kimura, K., Ogawa, Y., Miura, Y., Yamaji, I., and Tsuchiya, N. 2010. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 56, 530–540.
- 松岡憲吾・波田善夫 2008. *Naturalistae*, 12, 33–40.
- 三木直倫・松本武彦・加藤英孝 2009. 土肥誌, 80, 365–378.
- Mitsunobu, S., Harada, T., and Takahashi, Y. 2006a. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 7270–7276.
- Mitsunobu, S., Sakai, Y., and Takahashi, Y. 2008. *Appl. Geochem.*, 23, 3236–3243.
- Mitsunobu, S., Takahashi, Y., and Terada, Y. 2010. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 1281–1287.
- Mitsunobu, S., Takahashi, Y., and Uruga, T. 2006b. *Anal. Chem.*, 78, 7040–7043.
- 宮崎 圭介・井上 弦・西村 周作・進藤 晴夫 2010. 土肥誌, 81, 112–117.
- Mizuno, N., Amano, Y., Mizuno, T., and Nanzyo, M. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 839–845.
- Monreal, C. M., Sultan, Y., Schnitzer, M. 2010. *Geoderma*, 159, 237–242.
- 森 昭憲 2010. 土肥誌, 81, 413–418.
- 森 静香 2010. 土肥誌, 81, 470–471.
- 森 静香・柴田康志・松田裕之・藤井弘志 2009. 土肥誌, 80, 347–354.
- 森 静香・藤井弘志・安藤 豊 2008. 土肥誌, 79, 387–391.
- 森泉美穂子・松永俊朗 2009. 土肥誌, 80, 304–309.
- Morita, Y., Kato, H., Iwasaki, N., Kusumoto, Y., Yoshida, K. and Hiradate, S. 2010. *Geoderma*, 160, 155–164.
- 森塚直樹 2009. 土肥誌, 80, 80–88.
- Moslehuddin, A. Z., Islam, Z., Chowdhury, S. M. A and Egashira, K. 2008a. *J. Fac. Agr. Kyushu Univ.*, 53, 155–161.
- Moslehuddin, A. Z., Habibullah, N., and Egashira, K. 2008b. *J. Fac. Agr. Kyushu Univ.*, 53, 163–169.
- Mu, Z., Kimura, S. D., Toma, Y., and Hatano, R. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 650–661.
- Müller, M., Alewell, C., and Hagedorn, F. 2009. *Soil Biol. Biochem.*, 41, 1066–1074.
- Murage, E. W., and Voroney, P. 2008. *Can. J. Soil Sci.*, 88, 99–106.
- 村上政治 2007. 土肥誌, 78, 525–533.
- Muramatsu, Y., Takada, Y., Matsuzaki, H., and Yoshida, S. 2008.

- Quatern. Geochronol.*, 3, 291–297.
- 村岡弘一・宇高 忠・谷口一雄 2009. X線分析の進歩, 40, 219–224.
- Murashkina, M. A., Southard, R. J., and Shiraki, R. 2008. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 72, 830–837.
- Naftel, S.J., Martin, R.R., Macfie, S.M., Courchesne, F., and Seguin, V. 2007. *Can. J. Anal. Sci. Spectroscopy*, 52, 18–24.
- 中込和徳・川村 實・薩摩林光 2008. 長野環境保全研報, 4, 71–73.
- 中込和徳・川村 實 2009. 長野環境保全研報, 5, 45–47.
- 中丸康夫・斉藤鷹一・小林宏之・加藤木俊介・栗原祐一・佐藤和実・田淵博之・二谷慎亮・小林輝行 2008. 東京農大農学集報, 53, 200–208.
- Nakamaru, Y., and Sekine, K. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 332–341.
- Nakamaru, Y., Tagami, K., and Uchida, S. 2005. *Chemosphere*, 58, 1347–1354.
- Nakamaru, Y., Tagami, K., and Uchida, S. 2006a. *Chemosphere*, 63, 109–115.
- Nakamaru, Y., Tagami, K., and Uchida, S. 2006b. *Environ. Pollut.*, 141, 321–326.
- Nakamura, Y. M., and Sekine, K. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 332–341.
- 中村利廣・浅田正三・石橋耀一・岡田 章・川瀬 晃・中野和彦・濱本亜希・坂東 篤・村上雅志・小野昭紘・吉原 登・柿田和俊・坂田 衛・瀧本憲一 2008. 分析化学, 57, 191–198.
- Nakanishi, R., and Wada, S.-I. 2007. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 53, 545–550.
- Nakao, A., Thiry, Y., Funakawa, S., and Kosaki, T. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 479–489.
- Nakao, S.A., Funakawa, S., and Kosaki, T. 2009a. *Eur. J. Soil Sci.*, 60, 127–138.
- Nakao, S.A., Funakawa, S., Wanatanbem, T., and Kosaki, T. 2009b. *Eur. J. Soil Sci.*, 60, 139–152.
- 中島秀治・市川泰之 2007. 土肥誌, 78, 603–606.
- 中津智史・田村 元 2008. 土肥誌, 79, 139–145.
- 中津智史・中本 洋・松本武彦・五十嵐俊成・菅原 彰 2010. 土肥誌, 81, 514–517.
- Nanzyo, M., Yamasaki, S., Honna, T., Yamada, I., Shoji, S., and Takahashi, T. 2007. *Eur. J. Soil Sci.*, 58, 465–477.
- 南條正巳 2010. 土肥誌, 81, 451–453.
- Nanzyo, M., Yaginuma, H., Sasaki, K., Iro, K., Aikawa, Y., Kanno, H., and Takahashi, T. 2010. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 52, 376–381.
- Navarrete, I. A., and Tsutsuki, K. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 321–331.
- Navarrete, I. A., Tsutsuki, K., and Navarrete, R. A. 2010. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 56, 289–296.
- Nduwamungu, C., Ziadi, N., Parent, L.-É., Tremblay, G. F., and Thuriès, L. 2009. *Can. J. Soil Sci.*, 89, 531–541.
- 日本環境測定分析協会水質・土壌技術委員会 2010. 環境と測定技術, 37, 38–50.
- Nishimura, S., Noguchi, T., and Shindo, H. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 490–494.
- Nishimura, S., Tani, M., Fujitake, N., and Shindo, H. 2009. *Pedologist*, 53, 86–93.
- Nguyen, B. T., Lehmann, J., Kinyangi, J., Smernik, R., Riha, S. J., and Engelhard, M. H. 2009. *Biogeochem.*, 92, 163–176.
- 西堀康士・柴原藤善・武久邦彦・北川靖夫・久馬下一剛 2009. 滋賀県農技セ研報, 48, 35–52.
- 小田島ルミ子・阿江教治・松本真悟 2010. 園学研, 9, 311–317.
- Ogawa, Y., Yamasaki, S., and Tsuchiya, N. 2010. *Anal. Sci.*, 26, 867–872.
- Oh, T., and Saeki, K. 2009. *Clay Sci.*, 14, 111–116.
- Oh, T., Chikushi, J., and Saeki, K. 2009. *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.*, 54, 205–208.
- 大橋優子・亀谷隆志・小林 剛 2008. 水環境学会誌, 31, 533–539.
- 雄川洋子・稲原 誠 2009. 土肥誌, 80, 589–595.
- 大森健司・朝倉健司 2010. 土肥誌, 81, 289–294.
- Ono, K., Hirai, K., Morita, S., Ohse, K., and Hiradate, S. 2009. *Geoderma*, 151, 351–356.
- 小野信一・阿部 薫 2007. 土肥誌, 78, 323–328.
- Osono, T., Takeda, H., and Azuma, J. 2008. *Ecol Res.*, 23, 51–55.
- 大和政秀・牧 浩之・吉田 聡・桑名健夫 2010. 土肥誌, 81, 140–143.
- Phuong, N.M., Kang, Y., Sakurai, K., Iwasaki, K., Kien, C.N., Noi, N.V., and Son, L.T. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 53, 846–855.
- Prietzel, J., Thieme, J., Eusterhues, K., and Eichert, D. 2007. *Eur. J. Soil Sci.*, 58, 1027–1041.
- Prietzel, J., Thieme, J., Neuhausler, U., Susini, J., and Kogel-Knabner, I. 2003. *Eur. J. Soil Sci.*, 54, 423–433.
- Prietzel, J., Thieme, J., Tyufekchieva, N., Paterson, D., McNulty, I., and Kogel-Knabner, I. 2009. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 172, 393–403.
- Prietzel, J., Thieme, J., and Salome, M. 2010. *J. Synchrotron Radiation*, 17, 166–172.
- Roberts, P., and Jones, D. L. 2008. *Soil Biol. Biochem.*, 40, 1485–1495.
- Ros, G. H., Temminghoff, E. J. M., and Hoffland, E. 2011. *Eur. J. Soil Sci.*, 62, 162–173.
- Sakai, H., Inagaki, M., Noguchi, K., Sakata, T., Yatskov, M. A., Tanouchi, H., and Takahashi, M. 2010. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 56, 332–343.
- 坂口雅己・櫻井道彦・中辻敏朗 2010. 土肥誌, 81, 130–134.
- Satou, T., and Higashi, T. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 353–361.
- Saeki, K. 2008a. *Soil Sci.*, 173, 248–256.
- Saeki, K. 2008b. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 81, 508–512.
- Saeki, K., and Kunito, T. 2009. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 40, 3252–3262.
- Saeki, K., Nabeshima, A., Kunito, T., and Oshima, Y. 2007. *Chemosphere*, 68, 1114–1119.
- 佐野大樹・伊藤豊彰・安藤正・南條正巳・斉藤元也・三枝雅彦 2008. ペドロジスト, 52, 10–18. 北東北地方の代表的な水田の粘土鉱物.
- 佐野大樹・伊藤豊彰・安藤正・南條正巳・斉藤元也・三枝正彦 2010. ペドロジスト, 54, 83–92.
- 関 平和・奥村綱雄 2007. 農業気象, 63, 193–200.
- 関谷長昭・高階史章・丹羽勝久・木村園子ドロレア・波多野隆介 2010. 土肥誌, 81, 224–233.
- Seyfferth, A.L., Webb, S.M., Andrews, J.C., and Fendorf, S. 2010. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 8108–8113.
- Shan, Y., Cai, Z., Han, Y., Johnson, S. E., and Buresh, R. J. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 46–56.
- 柴田康博・巢山潤之介・濱本亜希・吉原 登・鶴田 暁・中野和彦・中村利廣 2008. 分析化学, 57, 477–483.
- Shimamoto, Y.S., and Takahashi, Y. 2008. *Anal. Sci.*, 24, 405–409.
- Skyllberg, U., Qian, J., Frech, W., Xia, K., and Bleam, W.F. 2003. *Biogeochemistry*, 64, 53–76.
- Sohi, S. P., Krull, E., Lopez-Capel, E., and Bol, R. 2009. *Ad. Agronom.*, 205, 48–82.
- Suda, A., Makino, T., Maejima, Y., and Akahane, I. 2009. *Soil Sci.*

- Plant Nutr.*, 55, 62–636.
- 杉田 創・駒井 武・柳沢教雄・松永 烈 2008. *J. MMIJ.*, 124, 513–518.
- 杉川陽一・後藤英次・安積大治 2009. 土肥誌, 80, 530–533.
- 杉山 裕子 2010. 土肥誌, 81, 162–167.
- Sultana, N., Ikeya, K., Shindo, H., Nishimura, S., and Watanabe, A. 2010. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 56, 793–799.
- Suzuki, K., Matsunaga, R., Hayashi, K., Matsumoto, N., Tobita, S., and Okada, K. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 449–458.
- 鈴木正哉 2009. 岩石鉱物化学, 38, 19–24.
- 武田容枝 2010. 土と微生物, 64, 25–32.
- Tagami, K., Uchida, S., Takeda, A., Yamasaki, S., and Tsuchiya, N. 2010. *Soil Sci. Soc Am. J.*, 74, 1562–1567.
- 高田盛生・福土圭介・佐藤 努・米田哲郎 2008. 粘土科学, 47, 255–260.
- 高橋純子・東 照雄・田村憲司 2009. ペドロジスト, 53, 94–99.
- Takahashi, M., Ishizuka, S., Ugawa, S., Sakai, Y., Sakai, H., Ono, K., Hashimoto, S., Matsuura, Y., and Morisada, K. 2010. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 56, 19–30.
- Takahashi, T., Mitamura, A., Ito, T., Ito, K., Nanzyo, M., and Saigusa, M. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 362–368.
- Takahashi, T., Nanzyo, M., and Hiradate, S. 2007. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 53, 115–124.
- Takahashi, Y., Minamikawa, R., Hattori, K.H., Kurishima, K., Kihou, N., and Yuita, K. 2004. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1038–1044.
- Takata, Y., Funakawa, S., Yanai, J., Mishima, A., Akshalov, K., Ishida, N., and Kosaki, T. 2008a. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 159–171.
- Takata, Y., Funakawa, S., Akshalov, K., Ishida, N., and Kosaki, T. 2008b. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 794–806.
- 棚橋寿彦・矢野秀治・伊藤 元・小柳 渉 2010. 土肥誌, 81, 329–335.
- 田中麻依子・進藤晴夫 2010. *Humic Sub. Res.*, 7, 15–21.
- 谷 昌幸・溝田千尋・八木哲生・加藤 拓・小池正徳 2010. 土肥誌, 81, 350–359.
- 谷口智則・松本尚己 2007. 熊本県保健環境研究所報, 37, 72–81.
- Takeda, A., Tsukada, H., Takaku, Y., and Hisamatsu, S. 2009. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 55, 349–357.
- Takeda, A., Yamasaki, S., Tsukada, H., Takaku, Y., Hisamatsu, S., and Tsuchiya, N. 2011. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 57, 19–28.
- 田丸浩幸 2009. 圃場と土壌, 41, 37–42.
- Tanikawa, T., Takahashi, M., Imaya, A., and Ishizuka, K. 2009. *Geoderma*, 151, 42–49.
- 建部雅子・岡崎圭毅・岡 紀邦・水落勁美 2009. 土肥誌, 80, 285–287.
- Than, A. A., and Egashira, K. 2008. *J. Fac. Agr. Kyushu Univ.*, 53, 193–200.
- 戸上和樹・中井 信・米村正一郎 2009. 土肥誌, 80, 511–515.
- Tokunaga, T.K., Wan, J., Firestone, M.K., Hazen, T.C., Olson, K.R., Herman, D.J., Sutton, S.R., and Lanzirrotti, A. 2003. *J. Environ. Qual.*, 32, 1641–1649.
- 上蘭一郎・加藤直人・森泉美穂子 2010a. 土肥誌, 81, 39–43.
- 上蘭一郎・加藤直人・森泉美穂子 2010b. 土肥誌, 81, 252–255.
- Tokunaga, T.K., Wan, J., Firestone, M.K., Hazen, T.C., Schwartz, E., Sutton, S.R., and Newville, M. 2001. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3169–3174.
- Ugawa, S., Hashimoto, T., Aizawa, S., Kaneko, S., and Takahashi, M. 2010. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 56, 466–475.
- Ultra, V.U., Nakayama, A., Tanaka, S., Kang, Y., Sakurai, K., and Iwasaki, K. 2009. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 55, 160–169.
- Ultra, V.U.Y., Tanaka, S., Sakurai, K., and Iwasaki, K. 2007. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 53, 499–508.
- Voegelin, A., Weber, F.-A., and Kretzschmar, R. 2007. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 5804–5820.
- Von Lützow, M., Kögel-Knabner, I., Ludwig, B., Matzner, E., Flessa, H., Ekschmitt, K., Georg Guggenberger, G., Marschner, B., and Kalbits, K. 2008. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 171, 111–124.
- Wagai, R., Mayer, L. M., and Kitayama, K. 2009. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 55, 13–25.
- 脇山義史・井出淳一郎・大槻恭一・江頭和彦 2008. 九州大学農学部演習林研究報告, 89, 127–136.
- Weber, F.A., Hofacker, A.F., Voegelin, A., and Kretzschmar, R. 2010. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 116–122.
- Watanabe, A., and Fujitake, N. 2008. *Anal. Chim. Acta*, 618, 110–115.
- 渡辺 彰 2010. 土肥誌, 81, 394–401.
- Watanabe, T., Ogawa, N., Funakawa, S., and Kosaki, T. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 856–869.
- Werdin-Pfisterer, N. R., Kielland, K., and Boone, R. D. 2009. *Soil Biol. Biochem.*, 41, 1210–1220.
- 八木哲生・谷 昌幸・笹木伸彦・田村 元・加藤 拓・小池正徳 2010. 土肥誌, 81, 594–597.
- 山田秀和・尾崎麻衣・川村悠子・下斗米亜美・矢内純太・山崎慎一 2010. 土肥誌, 81, 499–503.
- Yamada, H., Kamada, A., Usuki, M., and Yanai, J. 2009. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 55, 616–622.
- 山田信明 2007. 土肥誌, 78, 411–416.
- Yamaguchi, N., Nakamura, T., Dong, D., Takahashi, Y., Amachi, S., and Makino, T. 2011. *Chemosphere*, 83, 925–932.
- Yamaguchi, N., Nakano, M., Takamatsu, R., and Tanida, H. 2010. *J. Environ. Radioact.*, 101, 451–457.
- Yamaguchi, N., Nakano, M., Tanida, H., Fujiwara, H., and Kihou, N. 2006. *J. Environ. Radioact.*, 86, 212–226.
- 山口紀子 2011. 土肥誌, 82, (印刷中).
- 八槇 敦 2009. 土肥誌, 80, 173–176.
- 山崎慎一・木村和彦・本吉博美・武田 晃・南條正巳 2009. 土肥誌, 80, 30–36.
- Yamato, M., Yoshida, S., and Iwase, K. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 738–743.
- 山本 孝・黒谷 功・山下歩美・河合 潤・今井昭二 2010. 分析化学, 59, 1125–1131.
- 山本 保・高村 禪 2009. ぶんせき, 2009, 32–36.
- 山崎慎一・松波寿弥・武田 晃・木村和彦・山路 功・小川泰正・土屋範芳 2011. 分析化学, 60, 315–323.
- 矢内純太・松原倫子・李 忠根・森塚直樹・真常仁志・小崎 隆 2008. 土肥誌, 79, 61–67.
- Yanai, J., Noguchi, J., Yamada, H., Sugihara, S., Kilasara, M., and Kosaki, T. 2009. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 55, 215–233.
- Yanagi, Y., Yoda, K., Ogura, K., and Fujitake, N. 2008. *Microbes Environ.*, 23, 44–48.
- Yanagi, Y., Yoda, K., Ogura, K., and Fujitake, N. 2008. *Microbes Environ.*, 23, 44–48.
- 吉川光英・執行響子・佐々木裕子 2009. 東京都環境科学研究所年報, 2009, 149–153.
- 四辻健治・武田聖司・木村英雄 2008. 日本原子力学会誌, 7, 166–176.
- Zehetner, F., Vemuri, M. L., Huh, C. -A., Kao, S. -J., Hsu, S. -C., Huang, J. -C., and Chen, Z. -S. 2008. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54, 618–626.