

IGEシリーズ 11\*\*\*

水田湛水生態系の新研究(2)  
化学生態学と元素の周期律



IGE

東北大学遺伝生態研究センター  
Institute of Genetic Ecology

## IGEシリーズの発刊にあたって

地球上の環境は、今、かつてない大きな問題に直面しております。世界各地で進行している生態系の急速な変化のなかには、人間生活に深刻な影響をもたらす可能性のあるものが、多数含まれています。一方、人間の活動が宇宙空間へと広がるにつれ、地球外生態系の構築が、新しい課題として登場しつつあります。生態系の崩壊を防ぎ、より豊かな環境を創造するための科学的努力が、今日ほど強く求められている時はありません。

本研究センターは、DNA分子技術を中心に遺伝子的段階にまで到達した生物研究の諸成果を生かし、生態系における生物の生活を一層深く解明し、新たな人間環境の創造に貢献することを目指しております。いうまでもなく、この課題はきわめて学際的であり、多分野の研究者との相互交流と協力によって、はじめて達成されるものであります。本研究センターでは、ワークショップによる研究者間の討論と意見交換を重視するとともに、その成果をより多くの方々にご利用いただく出版活動にとり組んでおります。ここに発刊しますIGE (Institute of Genetic Ecology の略) シリーズも、こうした努力

の一環であります。

本シリーズの内容は、多岐にわたる可能性をもっておりますが、3つのタイプに大きく類別されるだろうと考えております。すなわち、(i) 特定のテーマ、又はトピックについての解明に関するもの（\*印を付します）、(ii) 特定のテーマ又はトピックに関する最新の文献、実験法の紹介に重点をおくもの（\*\*印）、そして(iii) 新しい可能性を求める学際的交流、対話を試みるもの（\*\*\*印）であります。

このIGEシリーズが、多方面の方々のお役に少しでも立つことを願って、発刊の辞とします。

1989年3月

東北大学遺伝生態研究センター

## ❖ 目 次 ❖

はじめに 服部 勉 .....	1
水田土壌の化学組成と元素の周期律 浅見 輝男 .....	3
イネの元素組成から何がわかるか 高橋 英一	15
水田元素の移動分布における水の役割 — 水と $K^+$ 及び $Na^+$ の相互作用の相違を中心と し — 木村 優 .....	29
水田の土壌を分析する — 國 雅巳 .....	41
地球誕生から水田まで 野津 憲治 .....	53
水田化学生態学建設への道程 —— まとめにかえて —— 服部 勉 .....	61
IGE シリーズ第一期分総目次	

# はじめに

服部 勉

---

最近、化学生態学の名で諸生物の間を関係づける色々な分子種や原子種の役割が注目されております。しかし生物の側の行動や生育から注目されるため、対象となる分子種や原子種の種類は比較的限られたものになりがちであります。いまひとつ生態系との関連で化学種が注目される契機に、環境汚染があります。しかしこの場合も、対象となるのは生物に対して有害な化学種に限られます。生物の生活とそれをとりまく環境を総合的に研究しようとする生態学の基本姿勢とは、かなり掛け離れた現状だと言えますでしょう。

ところで化学の立場に立ちますと、原子種の場合なら、すべての原子と生態系との関連性の問題が、すぐ気になります。そんなふうに徹底して考える習慣と申しますか、あるいは伝統と申しますか、そんなものがあると思います。つまり、こうした伝統をもつ化学の立場を強調して、化学生態学を考えてみたらどうだろうか、これが今回のワーク・ショップで試みようとするテーマであります。

ご承知のように、水田はイネ作と関連してわが国の土壌化学研究者によって、大変よく研究されてきた対象であります。私どもは、こうした水田湛水生態系を新しい立場から研究することをめざし、1988年のワーク・ショップではこの生態系を「遺伝情報、エントロピー則から見る」(IGEシリーズ No.3)試みを行ないました。今回は、その二つ目の試みとして、化学生態学の新しい立場をとりあげさせていただきます。



# 水田土壌の化学組成と元素の周期律

浅見 輝男

## 1. 土壌とは、水田土壌とは

土壌は、ロシアの土壌学者ドクチャエフによって確立された成因的土壌観に基づいて、次のように定義されています。「土壌とは、地殻の表層において岩石・気候・生物・地形ならびに土地の年代といった土壌生成因子の総合的な相互作用によって生成する岩石圏の変化生成物であり、多少とも腐植・水・空気・生きている生物を含みかつ肥沃度をもった、独立の有機－無機自然体である。」(大羽・永塚, 1988)。土壌は生物の影響によって出来たものです。月の表面にある粉状の物質を、月の「土壌」と言うことができますが、これは本来の意味における土壌ではありません。明治時代に日本にはドイツ流の土壌学が輸入されました。その頃の土壌の定義は「土壌とは地球の最上部に位せる軟き物質にして地殻を構成せる岩石の崩壊せるもの及び分解せるものより成り尚ほ多少の生物体朽廃物を混合し植物を支持し且之れに養料を供給するところのものなり」(麻生・村松, 1907) というものでした。すなわち、岩石の風化生成物に動植物遺体が混ざったもの、という定義です。このような定義の背景にある土壌のみかたは、地質学的土壌観と言われています。最近においても専門外の人を書いた本には、この明治時代の土壌の定義が述べられているのを見かけます。

さてつぎに水田土壌ですが、これは水稲が栽培されている土壌のことであり、それは、主として水との関係から2つに大別されます。すなわち ①

図1 クララク数と土壌の元素組成 ( $\mu\text{g/g}$ )  
(上: クララク数, 下: 土壌の元素組成)

族 周期	I	II	III																IV	V	VI	VII	0					
1	H																						H	He				
2	Li 20 25	Be 2.6 1.3																	B 10 20	C 480 20000	N 25 2000	O 474000 490000	F 950 200	Ne				
3	Na 23000 5000	Mg 23000 5000																	Al 82000 71000	Si 277000 330000	P 1000 800	S 260 700	Cl 130 100	Ar				
4	K 21000 14000	Ca 41000 15000	Sc 16 7	Ti 5600 5000	V 160 90	Cr 100? 70	Mn 950 1000	Fe 41000 40000	Co 20 8	Ni 80? 50	Cu 50 30	Zn 75 90	Ga 18 20	Ge 1.8 1	As 1.5 6	Se 0.05 0.37	Br 0.05 10	Kr										
5	Rb 90 150	Sr 370 250	Y 30 40	Zr 190 400	Nb 20 10	Mo 1.5 1.2	Tc Tc	Ru Ru	Rh Rh	Pd Pd	Ag 0.07 0.05	Cd 0.11 0.35	In 0.049 0.037	Sn 2.2 4	Sb 0.2 0.37	Te Te	I 0.14 5	Xe										
6	Cs 3 4	Ba 500 500	La 32 40	Hf 5.3 6	Ta 2 2	W 1 1.5	Re Re	Os Os	Ir Ir	Pt Pt	Au Au	Hg 0.05 0.06	Tl 0.6 0.2	Pb 14 35	Bi 0.048 0.34	Po Po	At At	Rn										
7	Fr $6 \times 10^{-7}$	Ra $8 \times 10^{-7}$	Ac Ac	Th 12 9	Pa Pa	U 2.4 2																						
ランタニド		Ce 68 50	Pr 9.5 7	Nd 38 35	Pm Pm	Sm 7.9 4.5	Eu 2.1 1	Gd 7.7 4	Tb 1.1 0.7	Dy 6 5	Ho 1.4 0.6	Er 3.8 2	Tm 0.48 0.6	Yb 3.3 3	Lu 0.51 0.4													

土壌の Be, In, Sb, Bi: は浅見らのデータ, その他は Bowen (1979) より作成



地下水型土壌（天然の水成土）と ② 表面水型土壌（人工的水成土）です。① はもともと十分な水分条件下で土壌生成が行なわれたものであり、② はもともとは、水の影響の少ない土壌に灌漑水を引いて水稲を栽培するようになった土壌です。したがって、水田土壌の特長は2つの起源、すなわちその土壌がもともと持っていた特長と、水をはり水稲を栽培したために出来た特長とを持っています。

## 2. クラーク数と水田土壌の元素組成

土壌の構成成分は土壌の基となった岩石に大部分由来しているので、土壌の元素組成は岩石の元素組成にかなり似ています。図1に地殻の元素組成（クラーク数）と土壌の元素組成（Bowen, 1979）を示しました。2つの値はほとんどの元素についてほぼ同じですが、違うものもあります。土壌のほうが大きいのは N (80 倍), C (42 倍) です。これは N や C を沢山含んだ生物遺体が土壌には加わるからです。S (3 倍) もやや多く、これも生物遺体に由来したものでしょう。I (36 倍), Br (27 倍), Se (8 倍), Bi (7 倍), As (4 倍) が土壌に多い理由はよく判りません。これらの元素はいずれも微量なので、精度のよい分析方法による良質のデータを大量に集める必要があります。土壌のほうが少ない元素には Na (1/5 倍), Mg (1/5 倍), F (1/5 倍), Tl (1/3 倍) があります。Na と Mg は土壌が生成する過程で

表1 土壌と母岩の化学組成

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O
土 壌 (A 層) (%)	51.16	20.61	19.37	1.35	3.67	0.16
母 岩 (%)	49.74	17.11	14.98	8.11	6.42	0.02
土壌中の見かけの濃縮* (%)	2.9	20.5	29.3	-83.4	-42.8	700.0
	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	SiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
土 壌 (A 層) (%)	0.99	2.53	0.20	0.37	2.73	
母 岩 (%)	2.32	1.64	0.10	0.29	3.39	
土壌の見かけの濃縮* (%)	-57.3	54.2	100.0	27.6	-	

100 {(土壌中% - 母岩中%) - 1}

(分析値は永塚, 1975 による)

溶脱したからです。FとTIについては良く判りません。いずれにせよ精度のよい微量分析が出来るようになったのは、最近のことですので、母岩から土壌が出来るときの元素組成の変化を地球規模で論ずるにはまだ機が熟していないと思います。

そこで日本における1例を静岡県下の塩基性岩から出来た土壌(A層:表層)について見てみましょう(表1)。土壌生成の過程でCa, Mg, Naなどのアルカリ金属, アルカリ土類金属が溶脱して減少し, AlとFeが他元素の溶脱によって相対的に増加し, Siは平均的な溶脱のために組成が殆ど変わらないことが判ります。Kは土壌のほうが多く, これは恐らく植物による表面濃縮によるものと考えられます。

次に, 水田土壌と他の土壌との元素組成の比較をしてみましょう。環境庁(1984)が7種類の金属とAsについて, 浸出法により, 非汚染の水田土壌231点, 畑土壌166点, 森林土壌236点の作土または表層土を分析した結果をまとめたのが表2(浅見ら, 1988)です。畑土壌と森林土壌のPbの値がほぼ等しいことを除いて, 森林土壌<畑土壌<水田土壌の順に濃度が高くなっています。その理由は, 特に汚染が考えられない土壌であっても, 森林には大気降下物, 畑にはさらに肥料・農薬などの農業資材, 水田には

表2 非汚染水田土壌, 畑土壌および森林土壌の浸出法による重金属濃度 (μg/g 乾土)

元 素	水田土壌 n: 231	畑 土 壌 n: 166	森林土壌 n: 236
Cd*	0.265	0.177	0.118
Zn*	7.23	6.97	4.35
Pb*	3.06	1.42	1.63
Cu*	4.47	1.11	0.84
Ni**	0.42	0.38	0.25
Cr**	0.16	0.15	0.13
Mn*	76.3	50.1	32.3
As***	0.97	0.66	0.30

環境庁(1984)より作成, 幾何平均。

\* 0.1 M HCl 浸出。

\*\* 0.2 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (pH 4.5) 浸出。

\*\*\* 1 M HCl 浸出。

そのうえ灌漑水も加わり、これらとともに各種元素が土壌に付加されるものと考えられます。また、各土壌が存在する平均的な位置は森林土壌、畑土壌、水田土壌の順に低くなっているため、表面流去水や浸透水によって、森林土壌の各種元素が減少し、水田土壌に付加されるものと考えられます。したがって他の条件が同じならば、森林土壌、畑土壌、水田土壌の順に、可溶性の重金属の値が高くなるわけです。但し重金属と違って、アルカリ金属やアルカリ土類金属など水を溶けやすい元素は水田土壌に強固には結合されないため流亡し、水田土壌に付加されることはないと考えられます。

### 3. 元素の存在形態と分布

水田土壌中における元素の挙動については、土壌肥沃土との関連での研究がほとんどです。元素としては、今までに N, P, K, Ca, Mg, Si, Fe, Mn, S, C, Zn, I が取り上げられました (川口, 1978)。なかでも水稻の生産に最も重要な N について、詳しい研究がされています。近年、重金属等による土壌汚染が問題になり、Cd, Zn, Pb, Cu, Hg, As の研究が行なわれるようになりました。

水田は、少なくとも夏期高温の時期に灌漑されて、たん水状態となっています。そのために、水田土壌では田面水によって大気と遮断された土壌中において、土壌微生物による活発な有機物の分解が行なわれて酸素が消費され還元層が発達します。やがて分解しやすい有機物が消費されると、田面水を通して大気中の酸素が土壌にもたらされる量が、土壌微生物による酸素消費量より多くなって、還元層の上部には薄い酸化層が再び出来ます。したがって畑土壌とは異なった条件下で各種の物質変化が行なわれます。図2には水田土壌作土の酸化層と還元層における5種類の元素の存在形態を示しています。ただし、ここで示されているのは各元素の動きやすい部分についてのものであり、FeやMnには一次鉱物や二次鉱物に含まれたり、酸化鉄や酸化マンガンとして土壌に存在し、水田土壌作土における酸化還元反応に関与しないものもあります。なお $Fe^{2+}$ や $Mn^{2+}$ はかなりの部分が硫化物となっています。またこれら元素の酸化還元反応には土壌微生物が関与しています。

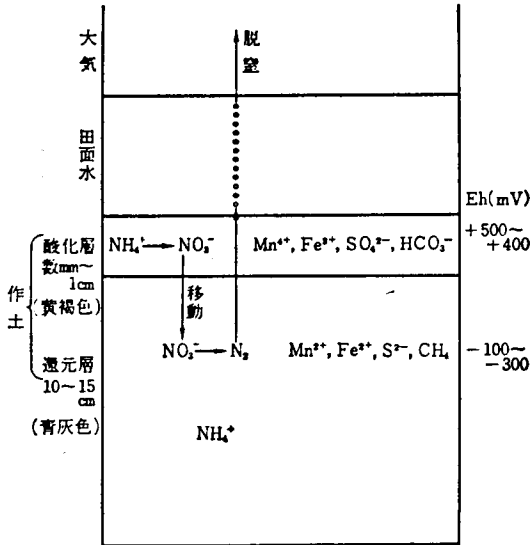


図2 水田作土の酸化層と還元層における各種元素の主要な存在形態

水田土壤にある他の元素の存在形態についてはあまり分かっていません。しかし、複数の荷電をとる元素は、酸化層で酸化型を、還元層で還元型をとるものと考えられます。また還元層には  $\text{S}^{2-}$  が生成されるので、硫化物として存在する元素も多くあるものと考えられます。

水溶液中におけるある元素の異なった化学形態の安定性については、Pourbaix 図により説明されると言われています。Pourbaix 図は縦軸に酸化還元電位を、横軸に pH をとったグラフです。Brookins (1988) はほとんどすべての元素について Pourbaix 図を作成しました。これを使って、水田土壤における元素の存在形態を推定することはある程度可能です。しかし Pourbaix 図は有機配位子やコロイド配位子の存在を考慮していません。それはこれらの性質が未知であるか、熱力学的データが入手出来ないためです。土壤中には沢山の有機配位子や腐植-粘土複合体のようなコロイド配位子があります。ですから水田土壤における元素の存在形態を Pourbaix 図から推定するのにも、おのずから限界があることを知っておく必要があります。一例として Cd (Cd-C-S-O-H 系) の Pourbaix 図を示

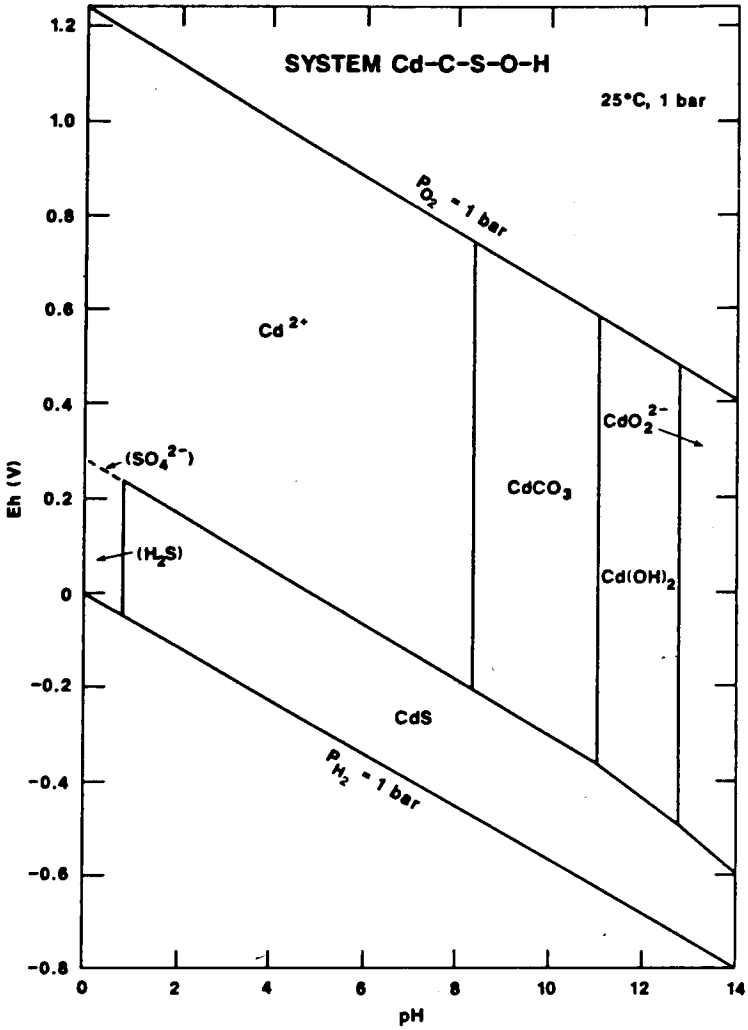


図3 Cd-C-S-O-H系のEn-pH図 (Brookins, 1988)  
 活動度は  $Cd=10^{-8}$ ,  $C=10^{-3}$ ,  $S=10^{-3}$

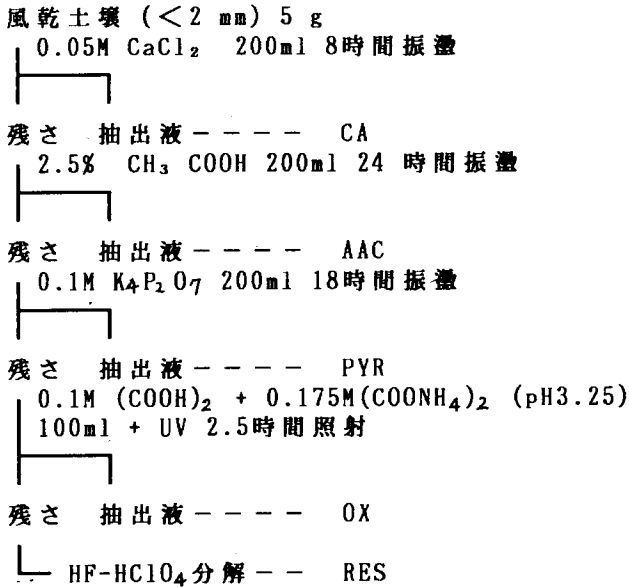


図4 土壤中の重金属の逐次抽出法

します (図3)。

#### 4. 抽出法による元素の存在形態の推定

現在土壤や底質中に存在している元素の存在形態を分別定量するのによく用いられるのが、逐次抽出法です。著者ら (1990) は神通川流域や安中市の重金属汚染土壤や非汚染土壤 38 点の Cd, Zn, Pb, Cu をこの方法で分析してみました。著者らは、McLaren ら (1973) の方法を改良して用いました。逐次抽出法の概略は図4に、各抽出剤により抽出されると考えられる各金属の形態を図5に示しました。分析結果は38点の土壤の平均値として図6に示しました。図6から、Cdは土壤コロイドの表面に吸着保持されているものが、他の元素よりも遥かに多くて半分近くもあり、Cdが植物によって吸収しやすいことを示しています。PbとCuは有機物に特異的に吸着しているものが多く、またCd以外は鉱物の結晶格子に存在するものや、量は少ないと思われませんが土壤中にいる生物に含まれているものが半分近

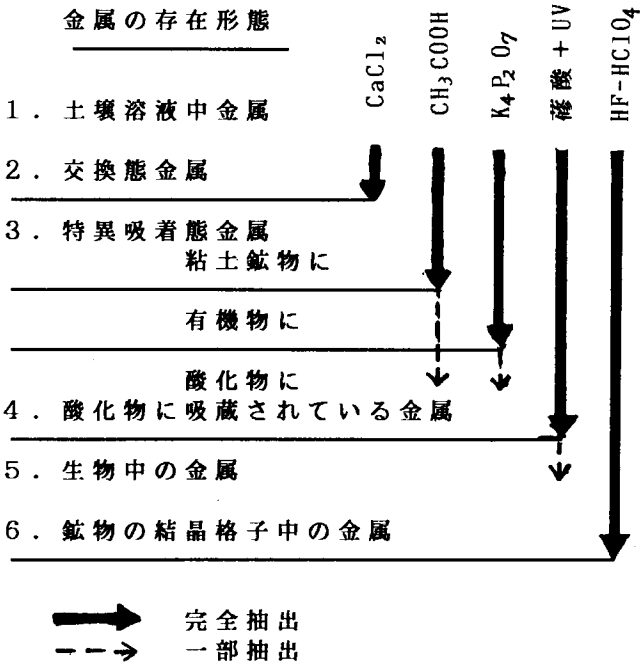


図5 土壌金属の分劃

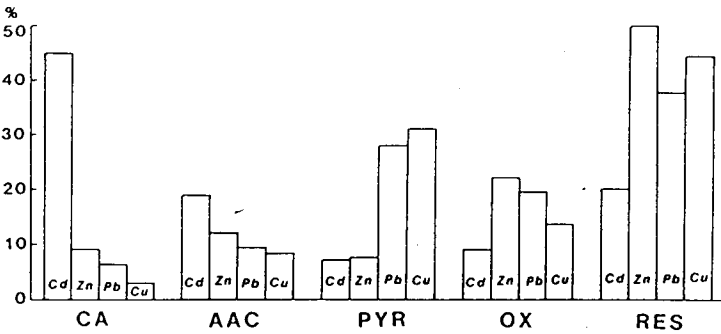


図6 神通川流域土壌および安中土壌の Cd, Zn, Pb, Cu の分劃

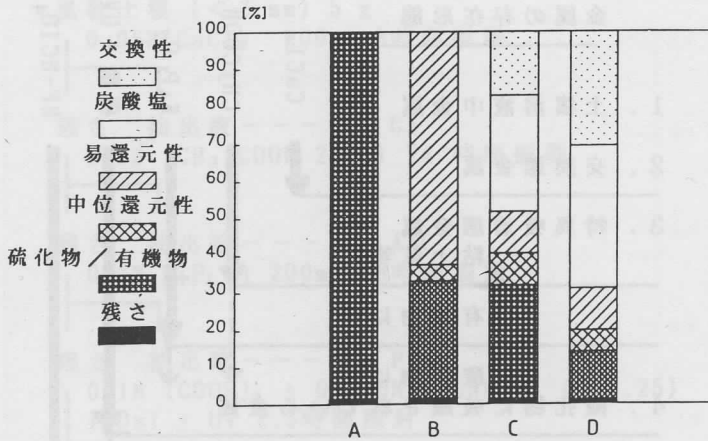


図7 ハンブルグ港の還元性底質中カドミウムの分割と前処理との関係  
 (A) 無酸素状態で抽出 (B) Elutriate Test 処理 (C) 凍結乾燥  
 (D) 60°Cで乾燥

くあることが判ります。

ただしこの方法は室温で乾燥させた試料を用いており、落水後の水田土壌には適用可能ですが、還元状態にある水田土壌や底質に適用するわけにはいきません。なぜなら、空気中での乾燥によって酸化がおり、元素の存在状態が変化してしまうからです。ハンブルグ港の還元性底質に種々の前処理を施した後、Tessierら(1979)の方法を改良した逐次抽出法を適用した結果を図7に示します(Förstner, 1987)。図7から明らかなように、前処理によってまったく異なった結果が得られています。

このように逐次抽出法による土壌中元素の分別定量には種々の問題点があります。したがって、土壌中の元素について本来の意味における化学種の同定法の確立が待たれています。

### 参考文献

- 浅見輝男・久保田正亜・南沢 究 (1988) 土壌中カドミウム、アンチモン、ビスマスなど重金属元素の自然界値, 土肥誌, 59. 197-199.  
 Asami, T., Kubota, M. and Orikasa, K. (1990) Forms of cadmium, zinc, lead



- and copper in soils, *Trans. 14th Int. Cong. Soil Sci.*, Vol. II, p. 365-366.
- 麻生慶次郎・松村舜祐 (1907) 土壤学, p. 3, 大日本図書.
- Bowen, H.J.M. (1979) *Environmental Chemistry of the Elements*, p. 36, p. 60-61, Academic Press.
- Brookins, D.G. (1988) *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, p. 1-176, Springer-Verlag.
- Förstner, L. (1987) Metal speciation in solid waste—Factors affecting mobility, in Landner, L. ed., *Speciation of Metals in Water, Sediment and Soil Systems*, p. 13-41, Springer-Verlag.
- 環境庁 (1984) 土壤汚染環境基準設定調査——カドミウム等重金属自然賦存量調査解析——, p. 1-211.
- 川口桂三郎 編 (1978) 水田土壤学, p. 1-583, 講談社.
- McLaren, R.G. and Crawford, D.V. (1973) Studies on soil copper I. The fractionation of copper in soils, *J. Soil Sci.*, **24**, 172-181.
- 大羽 裕・永塚鎮男 (1988) 土壤生成分類学, p. 11, 養賢堂.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**, 844-851.



# イネの元素組成から何がわかるか

高橋 英一

分析技術や機器の長足の進歩によって、多くの種類の元素を精度よく、簡便、迅速に測定することができるようになりました。これを利用して、いろんな試料を片端から分析して元素組成を求め、それらを適当に編集すると、いままで気付かなかった新しい像が浮び上がっていることがあります。ここではその一つの例を紹介したいと思います。

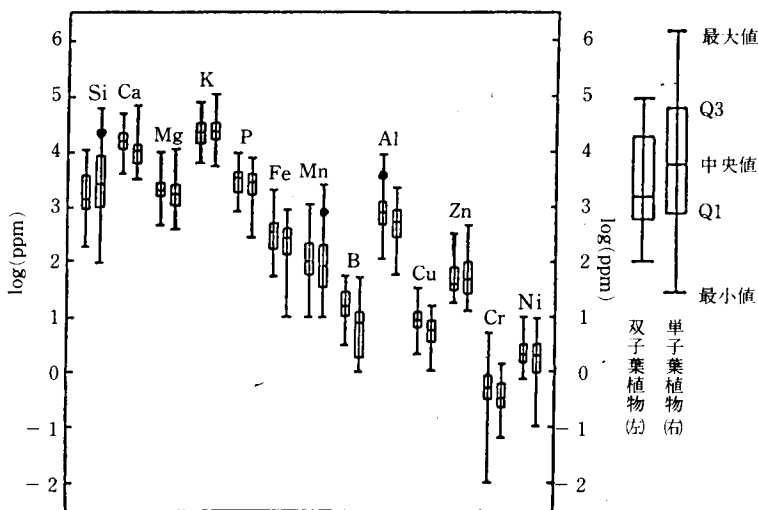


図1 双子葉、单子葉植物の13種の元素含量の基本統計量から描いた箱ひげ図 (box-whisker scheme) ・は集積植物の存在の可能性を示す

## 1. 植物の元素組成は何で定まるか

せまい土地に沢山の種類の植物が生育しているところ(たとえば植物園)からいろいろな植物の葉を集めてきて分析してみますと、植物の種類によって元素組成のちがいがみとめられます。植物に含まれている元素のうち、CとHとO以外のものは土の中にあつたものが根から吸収されたと考えられますが、土が同じなら、元素組成のちがいは植物の種特異性にもとづいているとみることができます。

植物は被子植物や裸子植物や羊歯植物など、また被子植物も双子葉類、単子葉類、単子葉類もユリ科、イネ科という風に系統的にこまかく分類されていますが、植物の元素組成の特徴はこのような分類とどのような関係があるのでしょうか。

図1はある菜草園から採集してきた147種の被子植物(双子葉類85種、単子葉類62種)の葉の元素組成の箱ヒゲ図です。この図の最小値と $Q_1$ の間にはもっとも値の小さいものから数えて全体の4分の1が、 $Q_1$ と中央値の間には次の4分の1が、中央値と $Q_3$ の間にはその次の4分の1が、そして $Q_3$ と最大値の間には値の最も大きい最後の4分の1が入ります。この最後の部分のひらきが大きい場合は、その元素を平均より著しく高含量集積する植物種のあることを示しています。たとえば単子葉類にはSiとMnの、双子葉類にはAlの集積植物のあることが予想されます。

図2はSi, Ca, B, Alについて含量と頻度の関係をみたものです。これから単子葉類にはSi含量の高いものがあるが、Ca, B, Al含量の高いものはないこと、逆に双子葉類にはCa, B, Al含量の高いものがあるが、Si含量の高いものはないことがわかります。

集積植物は一般の植物よりある元素を根がよく吸収する能力、あるいは吸収した元素を体のある部位に集積する能力がすぐれています。そしてこのような栄養生理的特性は、一般の植物が生育しにくい環境(たとえば酸性土壌や塩類土壌)に進出できるという生態的特性と深い関係があります(文献1参照)。

植物の元素組成は当然生育している土壌の化学的性質の影響をうけま

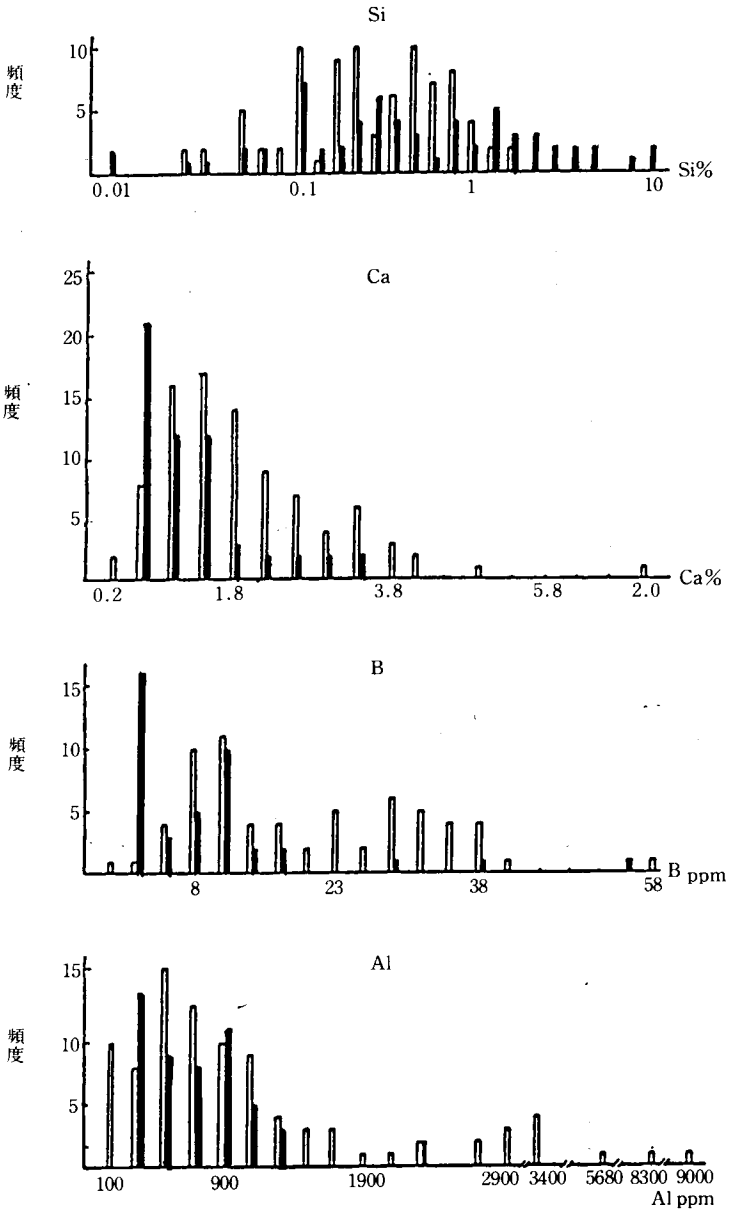


図2 双子葉, 単子葉植物のケイ素, カルシウム, ホウ素, アルミニウムのヒストグラム  
 □ 双子葉植物    ■ 単子葉植物

す。それで植物の種類を固定して、いろいろなところからその植物を採集してきて元素組成をしらべれば、土壌の化学的性質を比較、評価することができます。この場合土壌は source、植物は sink として機能するわけですから、sink として適した植物の種類や部位を選ぶ必要があります。そのためには集積植物についての知識が役に立ちます。

植物の元素組成は植物の遺伝的特性と生育土壌の特性によってまゝります。したがって植物の元素組成をしらべることによって、植物の生理的生態的特性を研究したり、環境の化学的質を評価する上の基礎的資料が得られます。

## 2. 環境としての水田の特徴

きりひらいた土地を半分は畑、半分は水田にして栽培をつづけてゆくと、はじめは同じであった土壌の性質は次第に変わってゆきますが、その原因は水を湛えることにあります。水田は普通年間 10 アール当り 1000 トン以上の灌がい水の供給をうけます。灌がい水は蒸留水ではなく、いろいろな成分が溶けており、また土砂のほか人間活動に起因するいろいろな物質も運んできます。また湛水によって土壌は還元的になるので、鉄やマンガンやリン酸やケイ酸が可溶化します。有機物の分解もおさえられるので有機物が富化するようになり、無機化された有機態窒素もアンモニアのまま硝酸にはなりません。さらに田面水には藍藻が繁茂し、そのためかなりの量の窒素が固定されます。

こうしてはじめは同じ土であっても、湛水によってその性質は大きくかわります。可給態養分が多くなり、また当然干ばつはおこらないので水田環境は畑環境にくらべてめぐまれているといえます。しかし必ずしもいいことばかりでなく、硫化水素の発生に見舞われたり、近年はいろいろな有害物質が流れこんできたりして被害の出るのも水田です。

水稻とムギは同じイネ科の仲間、ほかの科の植物にくらべれば生理的によく似ているといえますが、水田と畑という対照的な環境への適応はかなりのちがいを生じさせました。水稻の栄養生理的特性はこの水田という特異な環境によって育かれたところが多いといえます。

### 3. 養分吸収性からみたイネの特徴

イネとムギは Ca, B 含量が低く、要求性も小さいというよく似た特徴もっています。また両者ともケイ酸集積植物の一員でもあります。これらはイネとムギが共通した遺伝的特性をもっていることを示しています。しかし同じケイ酸集積植物といっても、イネのケイ酸含量は十数パーセントとムギの倍以上の高さです。またイネの Mn 含量も 1000 ppm をこえることは珍しくなく、ムギにくらべて著しく高い。これらは一つには湛水土壤では可給態の Mn やケイ酸が多いという環境が反映しています。

嫌気的な水田土壤中の無機態窒素がアンモニアであるのに対して、好気的な畑土壤では硝化菌が働くので、アンモニアは硝酸態にかわってしまいます。水耕栽培で窒素をアンモニア態か硝酸態のいずれかで与えて、植物がどちらを好むかをくらべてみると、イネはアンモニアの方が、ムギは硝酸の方がよいことがわかります。植物は原則的にはどちらの形態の窒素も利用できますが、このような優劣がみられるのは、生育環境中の主要な窒素の形態に植物が適応していることを示しています。

イネの根は酸化力が強いことでも有名です。湛水土壤中では Fe は還元溶出され、濃度が高まりますが、イネの根はこれを酸化不溶化し、過剰吸収による障害がおこらないようにしています。水田では硫酸イオンが硫酸還元菌によって還元され、時として硫化水素が発生しますが、健全なイネの根はこれを酸化して無毒化することができます。Mn に対しては体内に蓄積しても無害なようにする働きをもっているようです。これは耐酸性が強い茶樹が、生育をそこなわれることなく数千 ppm も Mn を葉に集積するのと似ています。

これに対して B 含量の低いイネは過剰の B に対する耐性が弱く、この性質はかつて工場から漏れ出したホウ酸塩が、灌がい水を通して水田へ入り、しばしばイネに障害を与える原因になりました。

イネの養分吸収特性の中でひととき目立つのはその著しいケイ酸吸収性です。これは日本でケイ酸が肥料として施用されている原因でもありますので、少しくわしく紹介します（ケイ酸肥料は最盛期には年間 100 万トン

表1 脱ケイ酸水のつくり方と水中のケイ酸濃度

水の種類	ケイ酸濃度 (ppm)
原水*	25.6
イオン交換樹脂 (IR 120 IRA 410 mixture) による	0.760
脱塩水	
同上 再脱塩水	0.020
ガラス製蒸留器による蒸留水	0.982
同上 再蒸留水	0.672
銅製蒸留器による蒸留水	0.005
イネによりケイ酸を吸収せしめた水**	0.6~0.4

\* 実験室の水道水 (井戸水が混じているのでケイ酸濃度が高い)

\*\* 原水 200 ml にイネ苗 (新鮮重 40 g) の根部を浸し 48 時間後 (約半分が吸水蒸散され、残存水量は約 100 ml) のケイ酸濃度

以上が施用されていました)。

普通の植物は水に溶けているケイ酸 (pH 8 以下では  $H_4SiO_4$  でほとんどが分子状) を、水と同じか水よりおそく吸収します。ところがイネは数十 ppm のケイ酸を含む水からほとんど痕跡程度になるまで吸収しつくします (表 1 参照)。これはエネルギーに依存した積極吸収で、そのしくみは根にあります。根を切除するとイネのケイ酸吸収は一般の植物と同じく受動的になります。

このようにして積極的に吸収されたケイ酸は蒸散流によって地上部に上り、茎や葉などの表皮細胞壁に沈積し、いわゆるケイ質化をおこします。これは地上部を剛直にし、耐倒伏性、耐病虫害性を高めるのに役立ちます。また葉身をより直立型にして受光態勢をよくし、葉面からの過蒸散を抑えて水ストレスを軽減し、光合成を高めます。

100 kg の玄米を生産するためにはイネが吸収するケイ酸の量は約 20 kg で、窒素の 10 倍、リン酸の 20 倍、カリウムの 6 倍、カルシウムの 30 倍にのぼります。10 アール当たり 500 kg の玄米収量をあげるためには約 100 kg のケイ酸が土壌から吸収されることとなります。日本の稲作は多窒素栽培が行なわれてきましたが、試験研究の結果窒素の効果を上げるためにはケイ酸を十分吸収させる必要があることがわかりました。このようなこと



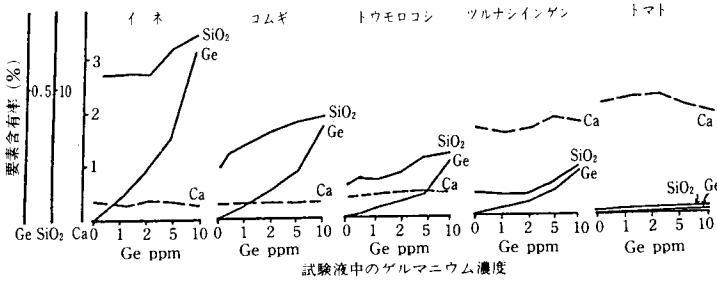


図3 各種作物の Ge, SiO<sub>2</sub>, Ca 含有率に及ぼす試験液中のゲルマニウム濃度の影響

から、日本では欧米にはみられないケイ酸肥料なるものが誕生したのです。

ところで Si の同族元素に Ge があります。これは土壤にごく微量 (Si の数十万分の 1) しか存在しないので、土壤肥料の分野では以前は全く注目されていませんでした。ところが今から 20 年あまり前、あるトランジスター工場周辺の水田でイネの生育障害がおこったのがきっかけで、イネと特殊な関係のあることがわかりました。Ge は半導体の原料として利用されます。そのため、トランジスター工場内では人為的に Ge が集積されます。そのごく一部が漏れて工場周辺の水田に入ったところ、イネは Ge (H<sub>4</sub>GeO<sub>4</sub>) を Si (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) とまちがえて吸収集積してしまったのです。

集積した Ge は Si とことなり有害であるため、イネは被害をうけたという事です。イネの根は Si と同じように Ge を積極吸収し、たとえば水耕液中に数 ppm の Ge があると、数日中に数千 ppm の Ge が葉に集積し、葉は褐変枯死します。図 3 にみられるように植物の Si の吸収性と Ge の吸収性の間には平行な関係があります。一般の非ケイ酸植物は Ge を余り吸収しませんので、低濃度の Ge の存在で生育に害をうけることはありません。イネに Ge 過剰害が発生したのは、水田といういろいろなものが流入しやすい低位な立地環境と、イネがケイ酸を積極的に吸収するという特殊性をもっているために起こったのでした。

イネのケイ酸集積性は著しいものがありますが、このような性質は植物界のどのような系統のものにみられるのでしょうか。それを知るため藓苔植物から被子植物にわたる約 600 種の植物についてしらべてみました。集積

性の指標としては Si 含量のほかに、Si と Ca の含量が相反的な傾向を示すことから Si/Ca 比も参考にしました。このような仕方では植物系統樹の上にケイ酸植物の分布を辿ってみると次のようになりました（紙面の都合で詳細は省きましたが興味のある方は参考文献の 2 を参照して下さい）。

初期のケイ酸集積性は蘚苔植物と羊歯植物にみられますが、シダ綱のシダ目になると失われはじめ、裸子植物、被子植物にいたり、ケイ酸集積性が再び現われるのは単子葉類のカヤツリグサ目とイネ目（いずれも 1 目 1 科）においてであります。一方このころ藻類の中に著しいケイ酸集積性を示すケイ藻が現われています。双子葉類には明らかなケイ酸集積性を示すものはありませんでしたが、ウリ科やイラクサ科の植物はかなり高いケイ酸含量を示しました。しかしそれ以上に Ca が高いため Si/Ca 比は低く、ケイ酸植物というにはいたりませんでした。

イネ科（目）については 200 種以上を供試しましたが、すべてケイ酸植物でした（イネ科植物が何故ケイ酸を集積するようになったかについては文献 3 を参照して下さい）。しかしケイ酸集積性の程度は亜科の間で差異があり、イネ亜科→タケ亜科→イチゴツナギ亜科・キビ亜科→スズメガヤ亜科の順に含量は低下し、逆に Ca および P 含量が上昇する傾向を示しました。このようにみてゆきますと、イネ科の中でもケイ酸集積性に関して分化がおこっているのではないかと思われます。

#### 4. イネの元素組成の部位別特徴

植物の元素組成は種によるちがいがみられますが、同一個体でも部位や age によって異なりますので、試料採取には注意が必要です。イネを水耕して部位別（根、稈、下位葉、上位葉、籾殻、糠、白米）の元素集積性をみますと、籾殻や糠は集積性が高く、とくに籾殻は部位的にも age 的にもはっきりしているほか、量の確保や保存もしやすいという点がすぐれていると思われました。

水田は日本全土に分布しており、またいろいろな物質が流入するという立地条件を具えています。このような地域的多様性のある、日本人にとって重要な環境の質を測るのに、籾殻の元素組成は有用な尺度になると考え、

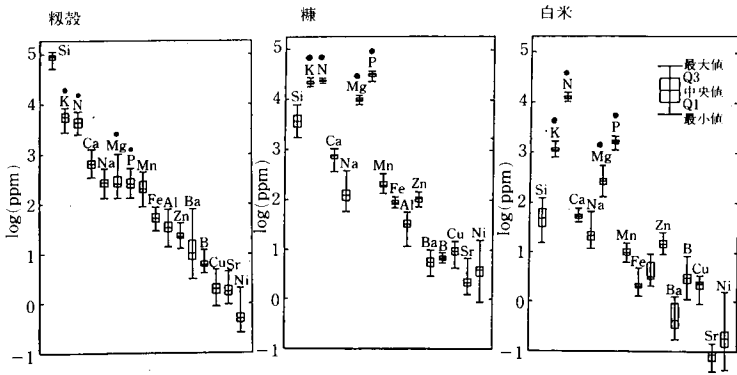


図4 籾殻，糠，白米の元素含量の箱ひげ図 (box-whisker scheme) 糠，白米も籾殻の元素含量の高い順に配列した。●は施肥元素

表2 籾全体に占める籾殻・糠・白米の元素配分比\*

元 素	籾 殻	糠	白 米
Si	• 98.7	1.1	0.2
K	38.1	35.9	26.1
N	8.4	11.8	• 79.8
Ca	• 68.7	16.1	15.2
Na	• 86.8	4.0	9.2
Mg	9.6	• 65.7	24.7
P	2.0	• 58.1	39.9
Mn	• 87.4	7.7	4.9
Fe	• 82.2	13.6	4.2
Al	• 82.8	7.3	9.9
Zn	36.0	22.1	41.9
Ba	• 93.6	3.4	3.0
B	39.2	10.3	• 50.4
Cu	34.4	15.9	• 49.7
Sr	• 79.5	14.2	6.3
Ni	• 96.8	2.0	1.2

試みてみました。つぎにその概略を紹介します。

表3 粃殻・糠・白米の元素含量の圃場間、品種間差の検定

	粃 殻		糠		白 米	
	圃 場 F value	品 種 F value	圃 場 F value	品 種 F value	圃 場 F value	品 種 F value
Si	3.50***	1.12	2.18***	1.61*	5.57***	0.99
K	4.38***	1.24	1.84*	3.26***	2.44***	1.64*
N	4.14***	1.00	1.12	1.47	1.49	1.60*
Ca	5.92***	1.92*	5.62***	1.37	2.84***	1.23
Na	5.55***	1.15	7.60***	1.02	3.28***	0.68
Mg	7.41***	1.54*	2.00**	2.35**	1.66*	1.84**
P	3.41***	0.98	1.59*	1.24	1.65*	2.00**
Mn	5.17***	0.99	3.10***	1.58*	1.58*	1.58*
Fe	2.52***	0.98	2.66***	2.42***	1.73*	1.68*
Al	3.03***	1.44	1.78**	1.52*	1.41	0.59
Zn	6.28***	0.54	4.43***	2.17***	2.94***	0.85
Ba	6.06***	0.64	5.79***	1.23	1.86**	1.28
B	4.95***	1.30	1.44	0.72	1.33	1.29
Cu	3.65***	1.31	2.95***	1.58*	2.19***	1.12
Sr	4.39***	1.22	6.00***	0.84	2.01***	0.75
Ni	1.99*	1.33	5.72***	1.04	3.48***	1.20

\*\*\*P&lt;0.001, \*\*P&lt;0.01, \*P&lt;0.05

表4 粃殻の元素含量の基本統計量 (N=139)\*

	Median	Maximum	Minimum	C.V.(%)
Si (%)	8.65	11.5	5.07	15.8
K (%)	0.554	0.894	0.172	36.0
N (%)	0.424	0.825	0.233	27.1
Ca	637	1260	318	27.0
Na	253	1180	93.6	62.4
Mg	252	568	113	31.5
P	269	645	124	32.2
Mn	218	506	62.1	41.7
Fe	51.3	118	26.1	28.8
Al	33.3	79.1	12.9	39.6
Zn	23.1	53.4	13.1	26.0
Ba	10.2	81.8	2.81	83.6
B	6.33	13.0	3.29	22.3
Cu	1.94	6.02	0.66	39.6
Sr	1.70	4.90	1.00	36.5
Ni	0.49	2.96	0.18	66.4

\* % 表示以外は ppm

## 5. 籾殻の元素組成の物語るもの

### —— rice kush watching の試み ——

図4、表2は全国の都道府県農試の場内圃場でとれた昭和59年度産米の、代表的品種平均3種類合計139点の分析結果であります。白米はN, B, Cuの、糠はMg, Pの半分以上を含むのに対して籾殻はSi, Ca, Na, Mn, Fe, Al, Ba, Sr, Niの大部分を含み、いわゆる生理的に必須でないものや、必要以上のものは籾殻に隔離される傾向のあることを示しています。

つぎに分析値の試料間の差異の原因が圃場にあるのか、品種にあるかという問題がありますが、この場合のように、圃場が異なるだけでなく同一圃場でも異なる品種が存在する試料から、圃場のちがいでなく同一品種のちがいでだけを取り出すことはむづかしいので、分散分析によって、元素含量に圃場間差異あるいは品種間差異がどの程度寄与しているかを推定してみました。

その結果は表3のようで、品種間差異は主に糠と白米に現われましたが、圃場間差異は籾殻に最もよく現われました。供試した品種の中でもっとも多かったのは「ニホンバレ」の25点、「コシヒカリ」の16点でしたが、この2つを比較したところ、明瞭な差異として籾殻では「ニホンバレ」のCa, 糠, 白米では「コシヒカリ」のMgの高いことがみとめられました（データは紙面の関係で省略）。

籾殻の元素含量には圃場のちがいがよく現われていましたが、元素間の相関係数を求めてみると（データは省略）、Ca-Mg-Sr-Ba, B-Ca-Mg, Ni-Cu, N-P-K-Mgの間に有意の正の相関が、SiとN, Ca, Bの間に負の相関が認められました。アルカリ土族の元素は土壤-植物生態系で類似の行動をとることが認められます。SiとN, Ca, Bの間の負の相関は、イネがこれらの元素を吸収するときの生理的な関連によるものと思われれます。N-P-K-Mgの相関は施肥の影響のあらわれでしょう。B-Ca-Mg, Ni-Cuの間にみられる正の相関は、土壤に起因するものではないかと思われれますがたしかかなことは判りません。表4に籾殻の元素含量の基本統計量を示しましたが、Na, Ba, NiのC.V.の大きいのが目立ちます。おそらく土壤に起因する

ものでしょう。

これらの籾の栽培された土壌と灌がい水中の成分濃度の分析データがあれば、両者の関係をもっと詳細に検討できるのですが、それがないので残念乍らこれ以上のことはわかりません。しかしこれらの籾はみな試験場内圃場で栽培されたものですので、正常な環境での籾の元素組成を示すものとみてよいでしょう。したがって表4の Median と C.V. で標準の物差しをつくることのできるのではないのでしょうか。将来汚染の疑いのあった水田の籾の分析値と比較することによって、判定に役立てばと思っています。

無機栄養を営む植物の食べものは光と炭酸ガスと水と十余りの無機イオンで、これらを太陽と大気と雨と土とからとっています。いわば植物は食べものの中に住んでいるわけで、動物のように食べものを求めて動きまわる必要はなく、ただその中へ伸びてゆけばよいわけであります。植物は自然を食べることによって自然を少しずつかえてゆきますが、一方で多様な自然は植物の食生活に変化をもたらしてきました。今日われわれが目にする形態や生態を異にする様々な植物は、基本的なところは共通していますが、いろいろ個性的な食生活を営んでいます。

植物体を分析すると植物が何を食べたかがわかります。同じ種類の植物で生育状態の異なるものを比べると、食べものである土の良し悪しがどこにあるかが分かりますし、正常に生育しているいろいろな種類の植物を比較すれば、植物の栄養特性が浮かび上がってきます。土だけを分析するのではなく、その土に育った植物も分析することによって、より正確なより豊富な情報が得られます。幸い現在は分析機器の進歩によって、手間さえいとわなければそれは可能であります。

水田は特殊な、そしてわれわれ日本人にとって非常に重要な環境であります。ここではこの水田と、植物としてもまた作物としても（イネほど育種的にも栽培的にも改良に多大の努力が払われてきた作物はありません）興味の深いイネとの関係について述べました。それはこのワークショップの基本テーマでもあったからです。しかし筆者はこれと並ぶもう一つ重要なテーマがあると思います。それは塩性環境と塩生植物の関係です。この関係をしらべてゆくことは、21世紀の課題の一つである塩性環境の農業利

用に役立つものと考えております（これについては文献4を参照下さい）

### 参考文献

1. 高橋英一：自然の中の植物たち，研成社，1986.
2. 高橋英一：ケイ酸植物と石灰植物——作物の個性をさぐる——，農文協，1987.
3. 高橋英一：シリカと私——植物におけるシリカの役割——，化学，45(5)，299-305 p., 1990.
4. 高橋英一：生命にとって塩とは何か——土と食の塩過剰——，農文協，1987.





# 水田元素の移動分布における水の役割

— 水と $K^+$ 及び $Na^+$ の相互作用の相違を中心とし —

木村 優

---

水は、生物細胞、生体組織、河川、海、地下および水田など、ミクロからマクロな環境にわたって存在し、そこに溶解または接している元素の移動および分布を制御する役割を持っている。本稿では、水田を含むあらゆる天然水中に普遍的に存在し、必須元素の $Na^+$ と $K^+$ イオンを中心として水との相互作用および水の自然界における役割について記述する。

食塩として $NaCl$ の代わりに $KCl$ を使ったらどうかという問いに対して、まともな解答をすることができないまま終わることが多い。 $Na^+$ と $K^+$ の生体内における役割や化学的挙動はかなり複雑で、簡単な説明で終わることはできない。生理塩水として $NaCl$ の代わりに $KCl$ を注射したりしたら大変なことになるということは誰でも知っているが、それが何故かについては簡単に答えられない。

$Na$ も $K$ も生物にとって必須元素であり、 $Na^+$ は $Ca^{2+}$ と共に細胞外の主要イオンとして、一方、 $K^+$ は $Mg^{2+}$ と共に細胞内の主要イオンとして、 $Cl^-$ イオンなどと共に細胞内外の浸透圧の維持や膜電位の決定に重要な役割をしている。従って、植物はその生育に多くのカリウムを必要とし、これが土壌から十分に供給されないので、カリ肥料が使われる。

生体の細胞の外側では $Na^+$ 濃度が $K^+$ 濃度よりはるかに高いのに、内側では逆に $K^+$ のほうがはるかに高い。

バリノマイシンと呼ばれる抗生物質は、 $K^+$ に対する親和性が $Na^+$ に対するよりも $10^4$ 倍も高く、カリウムイオンを選択的にかつ効率よく捕捉す

ることができる。パリノマイシンの抗生物質としての作用は、 $K^+$  の捕捉作用により細菌の細胞内外のカリウムイオン濃度分布に変化を与えることによって生じると云われている。

地殻の  $Na$  と  $K$  の存在度には大きな違いがないのに、河川水や海水中では  $Na^+$  濃度は  $K^+$  よりもはるかに高い。河川水によって運ばれた  $Na^+$  および  $K^+$  は海で、それぞれの溶解度に従って堆積・沈澱してゆく。

以上のような事実は、水中における  $Na^+$  と  $K^+$  の両イオンのどのような相違に基づくのであろうか。細胞、河川水、海水などの天然水の陽イオン濃度は、そこにおける陰イオン種および水の特性その他の条件によって決まる。すなわち、そのイオンの塩 (salt) の水に対する溶解度によって決まる。

溶質の  $K^+$  または  $Na^+$  粒子が溶媒の  $H_2O$  粒子の中に溶ける状況は、喩えるならば満員電車の中に犬や猫が乗り込む状況と似ている。静かな犬ならば人の足元の隙間に入って人々に気付かれもしないかもしれない。同じ大きさの犬でも吠えるなら犬の周辺は騒めきだすであろう。猫なら人に抱かれてじっとしているであろう。図体の大きい犬なら、いくら静かにしても人を押し退けなければ入れないであろう。また、満員電車といっても、夏と冬でも違うでしょうし、老人か若者かによっても騒めき度合いが違う筈である。つまり、溶解という現象は、溶けようとするもの、すなわち溶質と溶かそうとするもの (溶媒) との相互作用の結果として現われるものである。従って、溶質粒子の大きさ、電荷密度などの相違、および溶媒粒子との相対的大きさの違い、更に溶質と溶媒の親和性などが相互作用を支配する。

## 2. 溶液中の水の構造とイオンの大きさ

イオンの大きさというのは、そのイオンの化学的な性質を決定づけていることが多い。 $Na^+$  および  $K^+$  イオン半径はそれぞれ 0.98 および 1.33 Å ですから、体積比では  $K^+$  のほうが  $Na^+$  より 2.5 倍も大きい。したがって、同じ 1 価の陽イオンであるが、単位体積当りの電荷、すなわち、陽電荷密度は  $K^+$  のほうが相当低い。

電荷密度が比較的低く大きなイオンの  $K^+$  のような粒子が、水素結合によって網目構造のクラスター (図1参照) 状の水の溶けるときの、逆に電荷密度が高く図体が小さい  $Na^+$  のようなイオン粒子が溶けるときは、どのような違いが現われるでしょうか。

なお、水分子  $H_2O$  は  $\angle HOH$  が  $105^\circ$  で平面三角形をしているが、球形とみなした場合の半径は約  $1.4 \text{ \AA}$  で  $K^+$  とほぼ同程度の大きさといえることができる。

### 3. 溶液中の水分子の動的挙動 (水のダイナミクス)

溶液中の水分子は互いに水素結合によってつながっていて、水分子の会合体およびクラスターと平衡状態になっている。局所的には氷の結晶と同

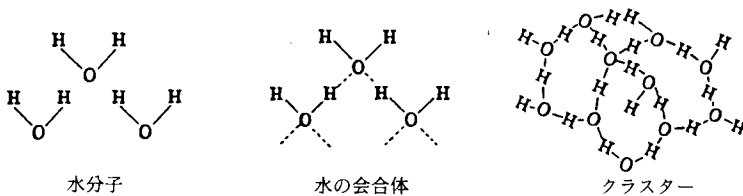


図1 水の構造の概略

表1 水と特性 (25°C)

イオン	半径/ $\text{\AA}$	$\Delta E/\text{kJ mol}^{-1}$	$t/t_0$	$p^*$
$Li^+$	0.68	1.6	1.9	0.63
$Na^+$	0.98	0.7	1.3	0.43
$K^+$	1.33	-0.8	0.71	0.23
$Rb^+$	1.52	-1.3	0.60	0.20
$Cs^+$	1.70	-1.4	0.56	0.18
$Cl^-$	1.81	-0.42	0.84	0.28
$Br^-$	1.96	-0.59	0.78	0.26
$I^-$	2.20	-0.63	0.77	0.25
Ar	1.88	1.2	1.60	0
Kr	2.02	0.84	1.40	0
Xe	2.16	0.42	1.19	0

\*  $p = (\text{イオンが水分子を伴って跳び移る割合}) / (\text{裸のイオンのままで跳び移る割合})$

様に空孔があるが、秩序のある構造をしている (図 1 参照)。

まず、水分子の熱運動の配向の様子について考察してみよう。水分子の熱運動は、分子のある位置における滞留時間によって知ることができる。いま、純水中の任意の瞬間的平衡位置における  $\text{H}_2\text{O}$  分子への滞留時間を  $t_0$  ( $=2.5 \times 10^{-12}$  s), イオンに接している水分子が脱離して別の平衡位置へ移るまでに滞留する時間を  $t$  とすると、次の関係が成り立つ。

$$t/t_0 \equiv \exp(\Delta E/RT) \quad (1)^{1)}$$

ここで、 $\Delta E$  はイオンに接している水分子が隣の位置へ飛び移るのに必要な活性化エネルギーと純水中の対応する活性化エネルギーとの差である。

$\text{Na}^+$  および  $\text{K}^+$  などに対する  $t/t_0$  および  $\Delta E$  の値を表 1 に示す。

$\Delta E > 0$  のときは  $t/t_0 > 1$  である。このようなイオンが溶けるときの水分子の熱運動は純水中より動きにくい状態であり、このようなイオンを正の水和 (structure making) 性のイオンという。これとは逆に、イオンの周りの水分子が純水中よりも動きやすい状態のときは  $\Delta E < 0$  かつ  $t/t_0 < 1$  で、このようなイオンを負の水和 (structure breaking) 性のイオンという。

さて、表 1 の値からわかるように  $\text{Na}^+$  は正の水和 (structure making) のイオンであり、逆に  $\text{K}^+$  は負の水和 (structure breaking) のイオンである。

$\text{Na}^+$  は小さなイオンで電荷密度が高いため、水分子の双極子の負極を静電的に強く引きつけられるため水分子の熱運動はかなり拘束される。他方、 $\text{K}^+$  は大きいイオンで電荷密度が低いため、水分子を引きつける力が弱く、むしろ周辺の水の水素結合を弱めて水分子の熱運動をしやすくする。

$\text{Na}^+$  のようなイオンを親水性 (hydrophobic) のイオンといい、それに対して  $\text{K}^+$  のような性質のイオンを疎水性 (hydrophobic) のイオンともいう。

イオンが水中を移動するとき、水和の強いイオンは水分子を引きつけて移動し、水和の弱いイオンは裸のイオン (naked ion) として周りの水分子を置き去りにして移動する。表 1 の  $p$  というのはイオンが移動するとき、イオンが水分子を引きつけて移る割合と裸のイオンとして移る割合の

表2 Na<sup>+</sup>およびK<sup>+</sup>の移動に伴う諸特性定数(無限希釈, 25°C) \*

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
拡散定数 $D$ [ $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ]	1.35	1.98
拡散の活性化エネルギー $E$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]	18.4	16.7
イオンの輸率 $T_+$	0.3962	0.4906
当量イオン伝導度 $L_+$ [ $\text{S cm}^2$ ]	50.10	73.50

\* 日本化学会編, 「化学便覧, 基礎編 II」, 丸善 (1966)

比を意味する。Na<sup>+</sup> は  $p=0.43$ , K<sup>+</sup> は  $p=0.23$  であるから K<sup>+</sup> が移動するときの抵抗は, Na<sup>+</sup> が移動するときと比べてはるかに小さい。

ここで, 両イオンの水溶液中の拡散速度および輸率(輸率はイオンの電荷, 易動度および濃度の関数である)を比較してみよう。表2には, 無限希釈における水溶液中のNa<sup>+</sup>およびK<sup>+</sup>の拡散定数  $D$ , 拡散の活性化エネルギー  $E$ , イオンの輸率  $T_+$ , および当量イオン伝導度  $L_+$  を示す。

表2の定数値から, イオンとして図体が2.5倍も大きいK<sup>+</sup>が, 水中ではNa<sup>+</sup>よりも動き易いことがわかる。これは, K<sup>+</sup>は裸のイオンとして移動する割合が高いからです(表1中の  $p$  値参照)。すなわち, すでに述べたように, K<sup>+</sup>は水構造の破壊性イオン(structure breaking ion)であり, また, 疎水性(hydrophobic)のイオンでもある。さらにつけくわえるなら, 表1のようなK<sup>+</sup>の水和特性はCl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>のような陰イオンと類似している。図体は大きい, K<sup>+</sup>は水分子を伴わずに裸イオンの移動ができるため, 移動に要する抵抗が小さい。図体の大きいイオンが水中を, 周りの水構造を破壊しながら悠々と遊泳するという様子が想像される。その点で, 常に水を纏いつつ移動するNa<sup>+</sup>とは, 大いに違う。

#### 4. ナトリウム塩とカリウム塩の溶解度の違い

化学者なら誰でも知っているように, 溶液のイオン強度(ionic strength)の調節に過塩素酸ナトリウム NaClO<sub>4</sub> を使うが, 過塩素酸カリウム KClO<sub>4</sub> は使わない。また, 過塩素酸イオン ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> を含む溶液のpHを水素電極(内部液にKClを用いている)のpHメーターで測定しようとするときは, 内部液のKClをNaClに換えなければならない。これらのことは, 水に対す

表3 Na塩とK塩の溶解度の比較

K塩の溶解度のほうが小さい場合の陰イオン(例)	$\text{ClO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ , $[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6]^-$ , $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ , ジベンゾ-18-クラウン-6	強酸の陰イオン (疎水性)
Na塩の溶解度のほうが小さい場合の陰イオン(例)	$\text{CN}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{HCO}_2^-$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	弱酸の陰イオン (親水性)

る  $\text{NaClO}_4$  と  $\text{KClO}_4$  の溶解度の違いによるわけです。すなわち、 $\text{NaClO}_4$  は水に易溶であるのに対し、 $\text{KClO}_4$  は難溶なのです。また、 $\text{K}^+$  の沈澱剤として知られているテトラ(フェニル)ホウ素ナトリウム  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  という試薬があるが、 $[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_5)_4]^-$  イオンは  $\text{K}^+$  とイオン結合して難溶性塩  $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  となって沈澱する。

$\text{ClO}_4^-$  および  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$  の両陰イオンはともに、大きくかつ水分子との親和性が弱い。このような疎水性の陰イオンは疎水性の陽イオン  $\text{K}^+$  とは強く結合して難溶性の塩を形成することができるが、水分子が強く結合している親水性の  $\text{Na}^+$  とは水分子を押しつけて結合することはできない。

塩の溶解度を調べてみると、K塩のほうの溶解度が小さい陰イオンのグループとNa塩のほうの小さいグループがあることが分かる(表3参照)。

表中で過塩素酸イオン  $\text{ClO}_4^-$ 、テトラフェニルホウ酸イオン  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ 、一水素化酒石酸イオン  $[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6]^-$ 、テトラクロロ白金(IV)酸イオン  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、ヘキサ(ニトロ)コバルト(III)酸イオン  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  は、どれも水溶液中で  $\text{K}^+$  と結合して沈澱を生じる。また、これらの陰イオンはどれも  $\text{K}^+$  と似て疎水性でかさ高いイオンばかりです。

$\text{PO}_4^{3-}$  や  $\text{AsO}_4^{3-}$  のように負電荷が大きく親水性のイオンは、 $\text{Na}^+$  塩のほうの溶解度が小さいけれども、これらがプロトン化した  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  や  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  のように負電荷が減ると親水性が弱まり、むしろ疎水性イオンのグループに属するようになって、 $\text{K}^+$  とのほうの溶解度が小さくなる。

ナトリウムおよびカリウムの両イオンのつくる塩の溶解度を分類してみると、強酸の陰イオンは  $\text{K}^+$  とより強く結合し、弱酸の陰イオンは  $\text{Na}^+$  と強く結合するという傾向がみられる。このことから類推すると、強酸と弱

酸の中間に当る酸の陰イオンには  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  の溶解度の選択性がなくなると考えられる。ロッシェル塩と呼ばれる塩は、酒石酸ナトリウム・カリウム塩  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  であり、酒石酸イオン1個に対して2個の  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  がイオン結合している塩です。酒石酸には2個のカルボキシル基があり、その酸解離定数は  $\text{p}K_1=2.90$ ,  $\text{p}K_2=4.01$  であるので、 $\text{p}K_1$  にあたるカルボキシル基と  $\text{K}^+$  が結合し、 $\text{p}K_2$  にあたる基とは  $\text{Na}^+$  が結合していると解釈することができる。実際、酸性酒石酸カリウム  $\text{K}[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6]$  は酒石と呼ばれ、非常に難溶性で溶解度が  $0.57 \text{ g}/100 \text{ g}$  (水  $20^\circ\text{C}$ ) です。したがって、溶液の  $\text{pH}$  を2程度に酸性にすると  $\text{Na}^+$  が少々共存している溶液からでも、 $\text{K}^+$  のみを選択的に沈澱させることができる。

さて、強酸性陽イオン交換樹脂に  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  を捕持させて、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液を流して捕持イオンを溶離させると、 $\text{Na}^+$  のほうが先に溶離する<sup>2)</sup>。これは強酸性イオン交換樹脂の官能基がスルホン基  $-\text{SO}_3^-$  であるから、 $\text{K}^+$  をより強く捕持・吸着しているからです。もし弱酸性イオン交換樹脂を使えば、事状は逆転し、 $\text{Na}^+$  のほうがカルボキシル基  $-\text{COO}^-$  とより強く捕持され、 $\text{K}^+$  のほうが先に溶離されるであろう。

一般に、ナトリウム塩とカリウム塩の溶解度に対する温度依存を比較すると、カリウム塩のほうが相当大きい。カリウム塩の水への溶解は、ナトリウム塩のそれと比べて、エントロピー支配的であるといえることができる。実際、両イオンの部分モルエントロピーの固有値を比較すると、 $\text{Na}^+$  ( $2.1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )  $<$   $\text{K}^+$  ( $45 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) であり<sup>3)</sup>、 $\text{K}^+$  のほうが20倍も大きい。このことは、 $\text{K}^+$  は  $\text{Na}^+$  に比べてイオンの周りの秩序ないし規則性、または構造的に乏しいことを意味し、表1および2のデータとよく一致・対応している。

## 5. 細胞内外の $\text{Na}^+$ と $\text{K}^+$ 濃度は何故違うか

細胞内では  $\text{Na}^+$  濃度が低く、外側のほうが高い。逆に、 $\text{K}^+$  濃度は内側が高く外のほうが低い。細胞内では大部分の  $\text{K}^+$  はタンパク質の官能基の解離基陰イオンと結合している。タンパク質に接している水分子は、官能基との相互作用によって著しく熱運動が拘束され  $t$  値 (式(1)参照) は

$10^{-6}$ - $10^{-7}$  s のオーダーとなる<sup>1)</sup>。すなわち、その水は著しく構造化していて、 $-190^{\circ}\text{C}$  になっても凍らない。タンパク質に直接接している水層の外側の水でも  $t=10^{-9}$  s のオーダーで、これでも純水の  $t_0=2.5\times 10^{-12}$  s と比べたら 2 千倍にもおよび、 $-25^{\circ}\text{C}$  でも凍らない<sup>1)</sup>。

構造化している水の中にイオンが溶けるとき、 $\text{Na}^+$  のような親水性の強いイオンは強く水和するので、構造化している水分子を再配向させる結果、 $\text{K}^+$  のような疎水性のイオンが溶けるときと比較して、よりエネルギーを必要である。そのため、細胞内のように構造化が著しい水には、 $\text{K}^+$  のようなイオンが優先的に溶け込んで、タンパク質の官能基と結合することになる。そのため、 $\text{K}^+$  濃度は細胞内で高くなる。他方、 $\text{Na}^+$  は逆に、構造化している水の多い細胞内には溶け難く、そこでは濃度が低い。以上のように、細胞の内側と外側に存在する水の構造化の度合いが著しく違うため、それに伴って  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  の濃度が内側と外側で差を生じている。また、これに関連して、がん細胞の水は正常組織細胞水の水に比べて、水の構造化の度合いが低いとか、糖の分子中の equatorial 位の OH 基の数の多いグルコースは水の構造化を著しく促進するとかいう<sup>1)</sup> ことは、非常に興味深いことと思う。

バリノマイシンと呼ばれる抗生物質は、 $\text{K}^+$  に対する親和性が  $\text{Na}^+$  に対するよりも 1 万倍も高く、カリウムイオンを選択的にかつ効率よく捕捉することができる。バリノマイシンの抗生物質としての作用は、 $\text{K}^+$  の選択的

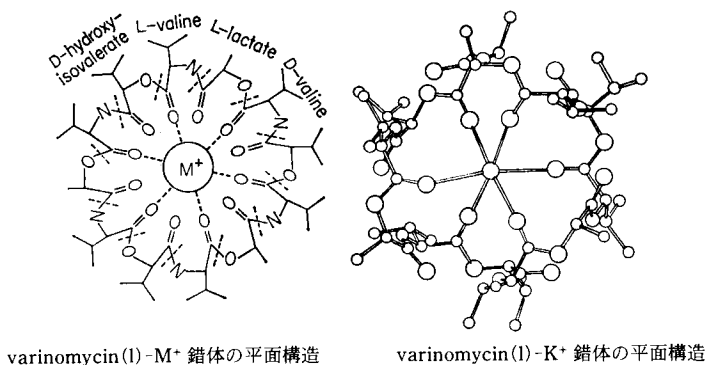


図 2 バリノマイシンの  $\text{K}^+$  錯体の構造



表4 地殻、河川水および海水中の Na と K の存在量の比較

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
地殻(%) <sup>4)</sup>	2.36	2.09
河川水(mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>5)</sup>	5.1	1.0
河川水(mol dm <sup>-3</sup> ) <sup>5)</sup>	$2.7 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-5}$
海水(mol dm <sup>-3</sup> ) <sup>5)</sup>	$4.7 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-2}$
海水と平衡にあたる固相 <sup>5)</sup>	Na <sub>0.33</sub> Al <sub>2.33</sub> Si <sub>3.67</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (Na-mont)	K <sub>0.5</sub> Al <sub>2.5</sub> Si <sub>3.5</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (K-illite)
1億年に海洋で堆積した量 <sup>5)</sup>	Na-mont = $555 \times 10^{18}$ mol	K-illite = $378 \times 10^{18}$ mol
平衡反応系と	H-mont + Na <sup>+</sup> ⇌ Na-mont + H <sup>+</sup>	H-illite + K <sup>+</sup> ⇌ K-illite + H <sup>+</sup>
平衡定数 <sup>6)</sup>	$[H^+]/[Na^+] = 10^{-7.4}$	$[H^+]/[K^+] = 10^{-5.7}$

捕捉作用によりバクテリアの細胞内外のカリウムイオン濃度分布に変化を与えることによって生じるとされている。

さて、だいふ脇道に反れることになるが、カリウムは海藻や陸の植物の組織細胞に多く濃縮されている。例えば、向日葵の茎やヒヤシンスを燃やした灰には約2.5%ものK<sub>2</sub>Oが含まれる。ふるくは、藻塩<sup>もしお</sup>という言葉の示すように、海藻を燃やしてその灰の浸出液を煮詰めて食塩をつくっていた。藻塩にはNaClの他に、相当のKClやK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>などが含まれていた。浸出液を煮詰めてゆくと、イオン含量と塩の溶解度に従って析出するわけですが、まず、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が析出し、次いでNaClが析出し、放冷するとKClが析出する。そのため、元素名のPotassiumはpot(皿)とash(灰)に因んでいる。

## 河川水および海水中の Na と K の濃度

地殻中のNaおよびKの存在度を比べると、Naのほうが大きいけれども、大きな違いはないように思われる。一方、河川水および海水中のNa<sup>+</sup>の濃度を比べると、Na<sup>+</sup>のほうがはるかに高い(表4参照)。

Na<sup>+</sup>およびK<sup>+</sup>が河川水や降水によって海に運び込まれ、主としてNa-モンモリロナイト(Na-mont)およびK-イライト(K-illite)の化学種として海底に堆積する。ここで、モンモリロナイトおよびイライトは酸型陽イオン交換体に相当する。

表5 河川水および降水中のNaとKの濃度、および濃縮係数<sup>5)</sup> (菅原建, 1963)

元素	河川水		降水	
	濃度/mg dm <sup>-3</sup>	濃縮係数*	濃度/mg dm <sup>-3</sup>	濃縮係数*
Na	5.1	1.8	1.1	1.82
K	1.0	9.6	0.26	2
Cl*	5.2	1.0	1.1	1.0

\* Clを指標として、海水と比較してどれだけ濃縮されているかを示す。

$$\text{すなわち、濃縮係数} = \frac{(E/Cl)_{\text{河川水, 降水}}}{(E/Cl)_{\text{海水}}}$$

ここで、Eは各成分元素濃度である。濃縮係数が1に近ければ、海洋起源であることを示し、大きい値は海洋以外からの起源であることを意味する。

表4における平衡定数を酸解離定数とすると、H-illiteのほうがH-montよりも強い酸に相当する。このことは、先の項4に記述したNa<sup>+</sup>とK<sup>+</sup>を予め捕持させた強酸性型陽イオン交換樹脂をNH<sub>4</sub>Cl溶液で溶離させると、Na<sup>+</sup>のほうが先に溶離され、逆に、弱酸性型陽イオン交換樹脂を用いるとK<sup>+</sup>が先に溶離されるということと対応している。

同じpHでは  $([H^+]/[K^+])/([H^+]/[Na^+]) = [Na^+]/[K^+] = 51$  と算出される(表4参照)。この値は、水中の濃度比  $[Na^+]/[K^+] = 4.7 \times 10^{-1} / 10^{-2} = 47$  (表4参照) とよく一致している。

河川水および降水中のNa<sup>+</sup>とK<sup>+</sup>の濃度、および河川水や降水中のナトリウムやカリウムは海水からもたらされたのか、その他からもたらされたのかについて考察してみよう。表5には河川水および降水中のナトリウムの濃度、および塩素濃度を基準とする濃縮係数(表5の脚注\*を参照)を示す。この濃縮係数が1に近ければ、その元素は海洋からもたらされたことを意味し、大きな値ほどその元素は海洋とは別のところから河川水や降水中に溶け込んだことを意味する。

NaとKの濃縮係数を比べると、Naでは河川水も降水もともに2で殆ど等しいのに対して、Kでは降水は2で河川水は9.6です。このことは、ナトリウムの起源は河川水でも降水でも主として海洋からであるのに対し、

カリウムの起源は河川水では海洋以外からもたらされている。カリウムは河川水に岩石や植物の腐敗物などから溶解するのであろう。このような溶解の割合がカリウムのほうがナトリウムより大きいのは何故でしょう？

河川水や海中では、いろいろな塩類や酸類が共存し化学的平衡反応が成立していて、溶存化学種および pH が一定にもたれている。ナトリウムやカリウムのような陽イオンの溶液濃度は、どのような陰イオンがどれだけあるか、すなわち、塩の溶解度によって決まる。その際、溶解度は溶液の pH に依存し、特に、酒石酸のような二塩基酸または多塩基酸では  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  の溶解度が pH によって大きく差を生じることもある（先に記した項 4 参照）。また、モンモリロナイトやイライトのような天然にある固体のイオン交換体が  $\text{Na}^+$  と好んで結合するか、 $\text{K}^+$  と好んで結合するかということが極めて重要なことです。

$\text{Na}^+$  および  $\text{K}^+$  の塩の溶解度は、陰イオンの種類や溶液の pH に依存するほかに、海洋では深海の圧力や温度が塩の溶解度に影響を与えるから、このことも  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  の濃度差を与える原因となるであろう。実際、天然水中のイオンの濃度分布を決定づけている因子は多いため、 $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  の天然水中の濃度の違いとか、河川水中のカリウムの起源は海水以外からも相当多いとかいう事実に対して、十分な説明ないしは解答するのは難しいのです。たとえば、海底に沢山存在するマンガン溜（または団塊）の化学組成とそれの生成条件との関係を明瞭にするというような課題は極めて困難なことであろう。

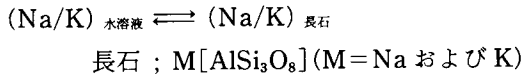
## 7. 地下水中の $\text{Na}^+$ と $\text{K}^+$ の濃度

化学平衡反応に対する温度の影響を利用して、地下 1500 m ぐらいの所での 250°C 程度の温度を  $\pm 10^\circ\text{C}$  程度の正確さで推定・測定することができるとい<sup>7)</sup>。化学反応の平衡定数  $K$  は、次のような式で表される。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K ; \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

したがって、 $K$  は温度の関数である。このことを利用して、地球の地下部分の温度を測定することができる。地下 1500 m で岩石・鉱物と熱水とが

化学平衡にあれば、その熱水の化学成分の濃度または濃度比というのは温度の関数となる。地下 1500 m における長石と熱水中での Na と K との平衡反応は、次式で表される。



水溶液と長石とが化学平衡の状態にあれば、水溶液中の Na/K (原子比または濃度比) は長石と接している熱水の温度によって決まる。地下の熱水が地表に噴出したとき、Na や K は沈澱や吸着によって殆ど失われないので、噴出水中の Na/K を測定すれば、地下 1500 m の温度が推定・測定できることになる。多少の地表水が混入しても、熱水中のナトリウムおよびカリウムの濃度に比べて地表水中のそれらの濃度は低いので、噴出水中の Na/K の値を変えることはない、このことが Na/K の測定により地下の温度の推定・測定法としての利点である<sup>7)</sup>。熱水の化学成分の濃度は地下で熱水が生成したときの温度を示していることを利用するため、これを地球化学的溫度計と呼んでいる<sup>7)</sup>。

## 8. おわりに

生体細胞、河川、海および地下などの天然水と溶存イオンとの相互作用、および元素の移動・分布について実例を示しながら独断や思い違いなどのあることを承知のうえで、データーの蓄積があり、学問的に体系化されている事項を選んで元素の移動・分布に対する基本的考察を行ってみた。水田や水田土壌、更に稲の中での水とイオンの相互作用および元素の移動や分布についても、本稿で記述したことと同じ原理に従うと考えられるので、何らかの型で水田および稲における水の役割や元素の移動・分布に対する考察に適用されるならば、望外の慶びであります。

## 参考文献

- 1) 上平 恒, 化学, **36**, 257 (1981).
- 2) 米田速水, 化学, **35**, 463 (1980).
- 3) 小泉正夫, 「化学平衡」, 共立出版 (1958), p. 140.

- 4) 一国雅巳, 化学教育, **30**, 461 (1982).
- 5) 金森 悟, 化学教育, **30**, 456 (1982).
- 6) 北野 康, 化学, **24**, 597 (1969).
- 7) 綿抜邦彦, 化学教育, **30**, 431 (1982).



# 水田の土壌を分析する

一國 雅巳

---

## 1. はじめに

日本人の食生活が多様化したといっても、主食の中で米の占める割合は依然として大きいことが知られています。わが国では米の増産のため水田についていろいろな角度から研究が進められてきました。水田の土壌を構成する元素についても研究されましたが、これは主として米の生産量を増やす見地からのもので、イネの生長に関係のない元素についての研究はほとんどないか、あるいはあってもわずかでした。

ところが環境汚染は水田にも影響を与えるようになりました。わが国の水田にみられた環境汚染としては鉱山からの排水が原因とされるカドミウム汚染が代表的です。このときの汚染物質はかんがい水を通じて水田に運び込まれたものです。

カドミウムは重金属の一つで、化学的性質は亜鉛に似ていますが、人体に対しては毒性が強く、人間がこれを摂取しますと臓器中に蓄積して障害を起こすことが知られています。イネは土壌中に存在するカドミウムを少しずつ吸収します。汚染された水田から収穫された米には少量のカドミウムが含まれます。玄米1 kg中に1 mg以上のカドミウムを含むとき、これを汚染米としています。汚染米を食用にすることはできません。

水田がいったんカドミウムで汚染されますと、その水田は半永久的に使用不能となります。これは土壌に取り込まれたカドミウムが移動しにくい

ために起こる現象です。水田は一年のうちのある期間は湛水されていますが、このときでも水に溶けにくい元素はほとんど移動しません。これに対して可溶性の元素は土壌粒子の中から水の中へ溶けだし、水と一緒に流れ去ってしまいます。

人類活動から発生する廃棄物によって水田が汚染される可能性は今後も残されています。肥料、農薬を長期にわたって使用していると、その中に微量に含まれている有害元素が水田土壌中に蓄積するかもしれません。そのような場合に迅速に対処するためにも水田土壌中ですべての元素がどのように挙動するかを詳しく調べておく必要があるのです。

## 2. 元素の移動度

元素の動き易さを測る尺度が移動度です。移動度は水田土壌のもとになっている土壌（これを母土壌とよぶことにします）の元素組成と水田土壌の元素組成を比較することで求めることができます。大まかなところでは、元素 X の移動度は水田土壌中と母土壌中の X の濃度比で表されます。水田土壌中から元素 X が完全に溶出してしまっているとき、濃度比は 0 となります。この比が小さいほど移動度は大きいこととなります。

それでは全く移動しない元素の移動度はどのような値をとるでしょうか。このときの値が 1 となるとデータを元素相互で比較する上で大変都合がよいのです。ところが水田土壌は母土壌よりも水分や有機物を多量に含むために、ほとんどの元素について水田土壌中の濃度は母土壌中の濃度よりも低く、そのため全く移動しない元素であっても濃度比は 1 よりも小さくなります。

自然界における元素の移動を調べている研究者は経験的にアルミニウムが土壌環境中ではほとんど移動しないことを知っています<sup>1)</sup>。このことを利用し、アルミニウムを基準にとって、元素 X の移動度を評価することにしました。すなわち、

元素 X の移動度

$$= (\text{水田土壌中の X/Al 比}) / (\text{母土壌中の X/Al 比})$$



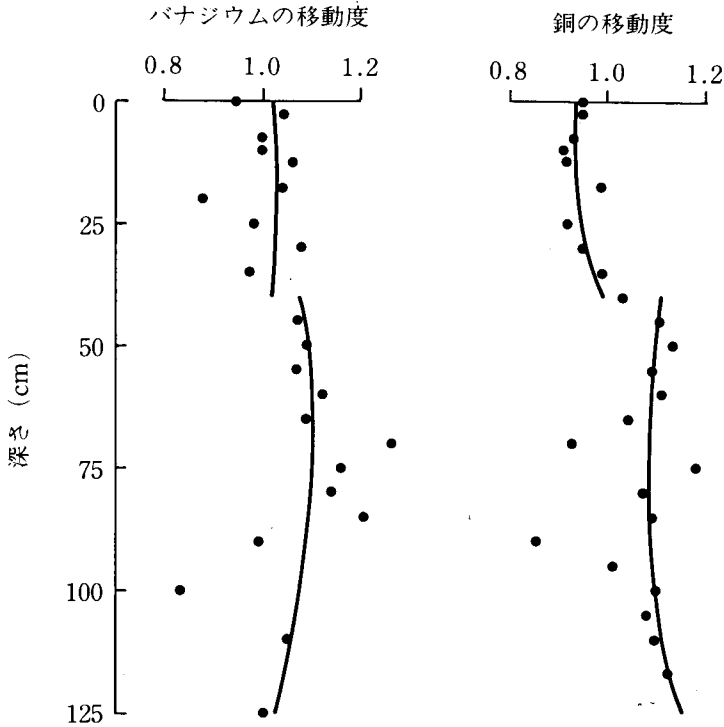


図1 水田土壌におけるバナジウムと銅の移動度

となります。移動度をこのように定義しますと、多くの元素の移動度は0と1との間の値をとります。

横浜市緑区にある水田を例に元素の移動度が深さとともにどのように変化するかを調べてみましょう。この水田の母土壌は富士・箱根火山のかつての活動で噴出した火山灰が風化してできたものです。この土壌は関東ロームの名でよばれています。調査した水田の周辺にはこの関東ロームが広く分布しています。噴火が何回にもわたって起こったために、関東ロームは多くの層からなっています。層によって元素組成は異なりますが、およその平均組成はわかります。

水田の土壌を深さ別に採取して分析した結果と、付近の関東ロームの平均組成からいくつかの元素について求めた移動度が図1～3です。移動度が

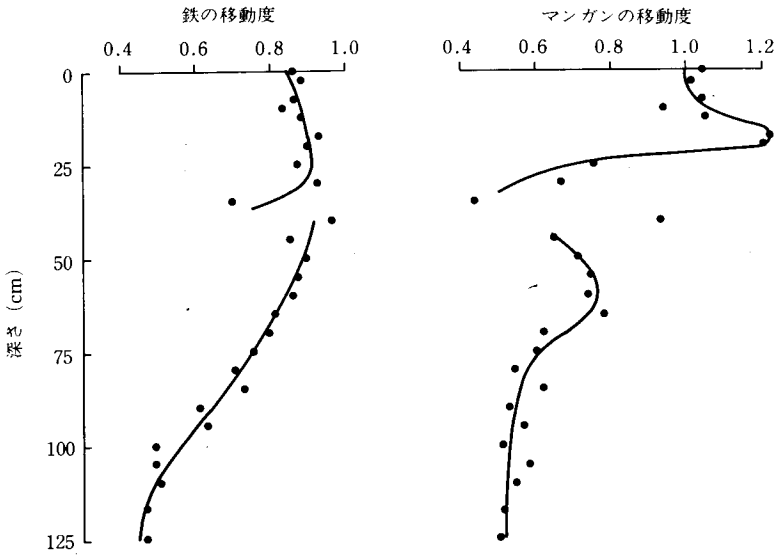


図2 水田土壌における鉄とマンガンの移動度

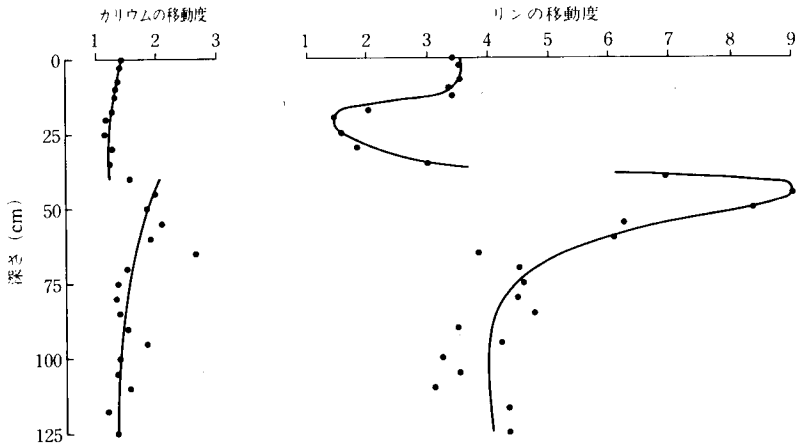


図3 水田土壌におけるカリウムとリンの移動度

深さによって変化せず、しかもその値が1に近い元素は動きにくい元素ということになります。図1に示したバナジウム、銅はそのような元素の例です。しかしよくみますと移動度は一定ではなく、深さ40 cm付近で不連続に変化しています。

移動度の式から分かるように、移動度の変化は土壌中のその元素の濃度変化に対応しています。ですから図1~3に示された深さによる移動度の変化は各元素の深さ方向の濃度変化を表すと考えてもよいのです。

この水田の土壌は昔からあった古い水田土壌によそから新しい土壌を運んできて積み上げたものです。表面から深さ40 cmまでが新しい土壌です。新しいといっても水田となってからおよそ10年を経過しています。

深さ40 cmから125 cmの間ではバナジウム、銅の移動度が $1.0 \pm 0.2$ の範囲で変動しています。これは元素が移動したのではなく、深さによって母土壌の組成が違っているためと考えられます。

図2に示した鉄、マンガンの移動度は図1のバナジウム、銅の場合とやや異なります。明らかに深いところで鉄、マンガンの移動度が大きくなっています。これは深いところで鉄、マンガンの移動度が大きくなっています。これは深いところほどこれらの元素が溶け出しやすいことを意味しています。この効果はわずか10年間使用しただけの上部40 cmの土壌にも表れています。溶け出した元素が別の場所へ移動して沈殿しますと、そこにその元素の集積帯が生成します。その場所では元素の移動度は1よりも大きくなります。深さ20 cm付近でマンガンの移動度が1より大きくなっているのはそのためです。この例では20 cmよりも深いところにあった土壌から溶け出したマンガンが上方へ移動し、深さ20 cm付近で沈殿したものでしょう。鉄の場合は深さ125 cmまで移動度が1を越えることはありません。この理由はよく分かりません。

図3に示したカリウム、リンの移動度はどの深さをとつても1より大きくなっています。これは元素が移動によって濃縮したのではなく、外部から水田に供給されたためです。イネを育てるとき、農家は水田に肥料を施します。肥料は窒素・カリウム・リンを含む配合肥料です。これらの成分はイネに吸収されるか、あるいは水に溶けて流れ出してしまうますが、そ

れでも一部は土壤粒子に吸着されて残留します。このためにカリウム・リンの移動度はみかけ上異常な値をとるのです。耕作地ではこのような人為的な影響が強く表れるものです。

### 3. 移動度を決定する要因

土壤中の元素が移動するためには、土壤に固定されていた元素が水の中に溶け出すことが必要です。土壤は粘土鉱物、水酸化鉄(III)、有機物の混合物とみることができます。岩石が風化されて土壤になる過程で水に溶けやすい元素の大半はすでに失われています。したがって、土壤を水の中に浸しておいても元素の溶出はほとんど起こりません。

水田が湛水されているときは、事情がやや違ってきます。土壤中の微生物は水の中に溶けている酸素を使って有機物を二酸化炭素にまで酸化します。空気に飽和している水でもその中に溶けている酸素は水1Lあたりせいぜい10mgです。このため水田の表層の数cmを除けば水の中の酸素はたちまちなくなってしまいます。こうなりますと酸素に代わって鉄(III)が有機物の酸化に使われます。もちろんこれも微生物の働きによるのです。同時に鉄(III)は還元され、その一部は2価のイオンとなって水の中に溶け出していきます。水田の水は中性ですから3価の鉄イオンは全く溶けません。つまり鉄の移動度は水の中に酸素があるかないかで大きく違っているのです。酸素が含まれている状態を酸化的、酸素がない状態を還元的といいます。

土壤が還元的状態になりますと鉄ばかりでなく、マンガンも溶け出していきます。マンガンのかなりの部分は4価の形で水酸化鉄(III)に含まれています。鉄の還元と同時にマンガンも還元され、2価イオンとして水中に移動してくるのです。水に溶けている鉄イオン、マンガニオンは水と一緒にどこかへ運ばれて行ってしまいます。図2で深いところの土壤ほど鉄・マンガンの移動度が大きくなっているのはそのためです。結果として深いところの土壤は鉄・マンガンに乏しくなってきます。還元的条件下における移動は鉄よりもマンガンの場合にとくに顕著です。

水に溶けている2価の鉄イオン、マンガニオンが酸素に触れますと再

び不溶性の化合物となって沈殿します。上で述べた鉄あるいはマンガンの集積帯は酸素の作用でできるのです。

土壌の酸化還元条件によってイオンの価数が変化する元素の多くは遷移元素に属しています。鉄、マンガンは天然に存在する代表的な遷移元素です。バナジウムも遷移元素であって、環境条件によっていろいろなイオンをつくることが知られています。そのなかには水によく溶けるものもあります。それにもかかわらず、バナジウムが移動しないのはなぜでしょうか。関東ローム中のバナジウムは磁鉄鉱に含まれています。磁鉄鉱は風化に対して非常に安定な鉱物です<sup>2)</sup>。このため磁鉄鉱中に閉じ込められているバナジウムは酸化還元を受けず、したがって溶け出すこともありません。このことから分かるように水田土壌中の元素の移動は元素の性質ばかりでなく、その元素が取り込まれている鉱物の種類によっても変化します。

それでは銅の移動度が小さいのも同じ理由によるのでしょうか。この付近の関東ローム 1 kg には約 200 mg の銅が含まれています。これは土壌の銅濃度としてはかなり高い方に属します。関東ロームを 0.1 M 塩酸と振りまぜますと約 50% の銅が水に溶け出してきます<sup>3)</sup>。この程度の酸で半分の銅が溶け出すということは、銅が土壌粒子にそれほど強くは結合していないということを意味しています。ですから水田の水を落としてしまって乾燥したところへ酸性雨が降りますと銅のいくらかは溶け出すかもしれません。

ところで肥料として加えたカリウムやリンが土壌中に固定されるのはどのような作用によるのでしょうか。カリウムが粘土鉱物によって捕捉されることはよく知られています<sup>4)</sup>。粘土鉱物はイオン交換体であって、水の中のイオン濃度が高くなるとイオンを鉱物中に取り込み、逆に水の中のイオン濃度が低くなると取り込んでいたイオンを放出します。植物がカリウムを吸収しても、水の中のカリウムがなくなってしまうのは粘土鉱物のおかげです。

またリンはリン酸塩として田畑に施されますが、リン酸イオンは粘土鉱物、水酸化鉄 (III) に強く吸着されることが実験的に確かめられています。図 3 でリンの濃度が深さが 0~20 cm 付近と 40~60 cm 付近で高くなって

いることが分かります。この部分はそれぞれ新しい土壌とその下にある古い水田土壌の表層部に相当します。肥料として水田に施されたリンは直ちに土壌に吸着されたのです。土壌中のリンは少しずつ溶け出して地下水に移行しますが、カリウムに比べるとその速度は遅く、そのため施肥の影響がいつまでも土壌の中に残るのです。ただリンの場合は土壌粒子とあまりにも強く結合してしまうために、植物がそのリンを利用できないといった問題が起こることもあります。このようなときには通常よりも多量のリンを与えなければなりません。

このように二次的に蓄積したリンが他の元素の挙動に影響することがあります。重金属のリン酸塩は水に溶けないものがほとんどです。このためにリンの集積帯に重金属も濃縮されることがあります。その一例として亜鉛を挙げておきます。

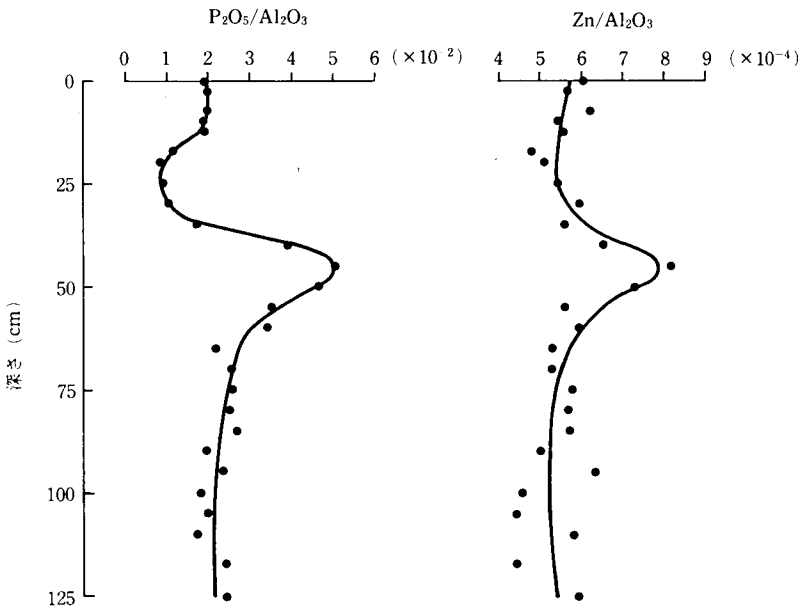


図4 水田土壌におけるリンと亜鉛の濃度の深さ方向の分布（濃度を  $Al_2O_3$  との比として表わす）

岩石、土壌の化学分析ではリン酸イオンは  $P_2O_5$ 、アルミニウムは  $Al_2O_3$  として表すのが普通です。図 4 に土壌中のリンと亜鉛の濃度が深さとともにどのように変化するかを  $P_2O_5/Al_2O_3$ 、 $Zn/Al_2O_3$  (いずれも重量比) として示しました。ここでリン、亜鉛の濃度を  $Al_2O_3$  の濃度で割ったのは水、有機物による希釈効果を打ち消すためです。このことは元素の移動度のところで説明したことと同じです。図 4 ではどちらの比も深さ 40~50 cm で明らかに増大しています。亜鉛は少しずつですが自然界には広く存在する元素で、この水田にも肥料や土壌改良剤と一緒に入ってきたものと思われます。亜鉛は関東ロームにも含まれていますから土壌中の亜鉛がすべて外来性ということではありません。

昨今、都市の大気粉じんの中にはかなりの有害重金属が見いだされています<sup>9)</sup>。したがって都市近郊では粉じんの降下による土壌汚染の可能性も無視できなくなってきました。重金属の量が少ないときにはリン酸肥料を施すことによって重金属を不溶化し、植物がそれを吸収するのを防ぐことができます。ただしこれでは土壌汚染の根本的解決にはなりません。

#### 4. おわりに

水田中の元素の移動にはさまざまな因子が作用しています。その中でも重要なものは酸化還元状態です。酸化還元の程度は土壌に含まれる気相中の酸素分圧、あるいは液相(水溶液)の示す酸化還元電位によって表されます。系が平衡にあれば、これらの値を測定することによって鉄、マンガンなどの存在状態を推定することができます。実際は酸素分圧、酸化還元電位ともその測定は技術的にはかなり困難です。その上系全体が平衡にあるという保証もありません。

土壌中には微生物が棲息し、その働きによって無機化学的には非常に遅い反応も迅速に進行します。温度は微生物の活動と密接な関係があります。ですから温度も土壌の状態を支配する重要な因子です。温度の影響に関連したいろいろ面白い問題がありますが、これは次の機会に譲りたいと思います。

また元素の移動ということでは pH も大きな影響力をもっています。水

田の水がいつも中性とは限りません。土壤中で二酸化炭素、有機酸が発生すれば pH は酸性に傾きます。反対に水中の二酸化炭素が消費されることで pH は上昇します。ケイ酸塩鉱物の分解は酸性、アルカリ性のどちらでも pH が中性から離れるほど速くなります<sup>6)</sup>。

水中に溶けだしたイオンの挙動はその化学的性質によって決まりますが、イオンの移動は運搬体である水の流れに支配されます。ですから水田土壤中の元素分布は水田ごとに異なるといっても過言ではありません。しかしその中からどの水田にも共通した特性を見いだすことが水田土壌の化学的研究の最終目標であるといってもよいでしょう。

### 参考文献

- 1) 一國雅巳：無機地球化学，培風館，東京（1972），p. 55.
- 2) B. Mason and C.B. Moore：Principles of Geochemistry, 4th Ed., Wiley, New York (1982), p. 175.
- 3) 櫃本礼二：道路際土壌における重金属汚染，東京工業大学修士論文（1982）.
- 4) C.B. Amphlett：Inorganic Ion Exchangers, Elsevier, Amsterdam (1964), p. 15.
- 5) 位地正年，鶴見 実，一國雅巳：首都圏の降下物に含まれる金属元素，地球化学，17, 93-101 (1983).
- 6) 一國雅巳：ケイ酸塩の風化とその生成物，季刊化学総説，No. 4, 6-18(1989).



# 地球誕生から水田まで

野 津 憲 治

## 1. 地球における水田土壌

地球は半径がほぼ 6400 km の球形に近く、中心から核(コア)、マントル、地殻(クラスト)という層構造をもっていることが知られています。地表をおおっている地殻の厚さは海洋地域と大陸地域とでは異なり、それぞれ 5-8 km, 20-60 km ですが、その体積は  $1.5 \times 10^{19} \text{ m}^3$  で、全地球の体積 ( $1.083 \times 10^{21} \text{ m}^3$ ) の約 1.4% を占めています。地球の表層には地殻の厚さとも対応して、高低差 20 km 近くの凸凹があり、低い部分には水がたまり海洋となっています。海洋は地球表面の 70.8% を占めており、その体積は  $1.37 \times 10^{18} \text{ m}^3$  に及びます。

土壌は、陸域の地球と大気との接触面に存在する、いわば地球をおおう膜であり、生物が生存する場を提供しています。土壌が存在する陸域の面積は  $1.315 \times 10^{14} \text{ m}^2$  (Bridges, 1978) で、地球全体の陸域の面積 ( $1.4889 \times 10^{14} \text{ m}^2$ ) の 90% 近くに当たります。仮に地表から 2 m 土壌が存在するとしても、地球全体での体積は  $2.63 \times 10^{14} \text{ m}^3$  にすぎず、地球の体積からすれば全く無視できる量です。尚、稲作に利用される人工土壌である水田土壌に限りますと、その面積は  $1.25 \times 10^{12} \text{ m}^2$  (Bridges, 1978) と見積られています。地球全体としては無視できる体積の土壌ですが、生物活動を維持するためには必要不可欠な地球の構成要素となります。なぜなら、植物の生育は土壌の存在と切り放せないし、人類も含めて動物は植物や動物を栄養源

として生存しているからです。また、生物活動のないところに土壤の生成はありませんから、土壤と生物との関係は、いわば鶏と卵の関係になります。

地球史をひもときますと、45.5億年前に地球が誕生してから数億年たった頃にはすでに大気や海洋が存在していたとされています。そのころから、風化作用、堆積作用は起こっていたでしょうが、土壤が地表をおおい始めるのは、植物が陸上で生育するようになってからでしょう。生物活動や風化作用によって地球表層は激しく変化しており、生成した土壤はいつも入れ替わっています。したがって、我々が手にする土壤の年代は若く、温帯土壤の年代は通常  $10^3$ - $10^6$  年と見積もられています (Bowen, 1977)。

## 2. 地球誕生からの元素の挙動

地球は誕生以来何度もの分別過程を経て、現在の姿になりました。地球物質の元素組成の多様性は、過去に起きた分別過程の積み重ねの結果であり、それらを解析することにより、地球の進化や過去の地球の組成を推定することができます。

地殻を構成している岩石の大部分は火成岩であり、堆積岩や変成岩ももとをただせば火成岩にたどりつきます。したがって、地球の歴史をたどっていくためには、火成岩ができる火成作用における元素の挙動を理解することが重要になります。現在地球で起きている火成作用は上部マントルか下部地殻において部分融解が起き、マグマが発生することから始まります。発生したマグマは集積して上昇し、マグマ溜りの中で分別結晶作用を受けた後、地表や海洋底へ噴出して急冷固化したり、地下でそのまま徐冷固化します。つまり、基本的な過程としては融解と固化という固相液相転移です。

地球は高温の原始太陽系星雲の冷却にともない星雲ガスが凝縮して固相を生じ、固相が衝突を繰り返して集積し、現在の大きさにまで成長したと考えられています(中沢, 1978)。この段階での元素の挙動を支配しているのは、気相固相間での分別であり、元素や化合物の揮発性の大きさが重要になります(小沼, 1978)。地球誕生直後には地球全体にわたる大規模な融

解が起きたらしく、原始地殻の形成とかかわっていると考えられています。この段階から元素の挙動は固相液相間の分別が支配することになります。

地球のマントルと地殻はケイ酸塩の岩石から構成されているので、そこで起きる固相液相転移に伴う元素の挙動はケイ酸塩溶融体であるマグマとマグマから晶出する結晶（斑晶鉱物と呼びます）との間の元素分配と単純化して理解することができます。マグマと斑晶鉱物間の分配係数が多くの元素について調べられた結果、元素分配は、「結晶構造支配則」に従っていることが明らかにされました。すなわち、鉱物の結晶構造中に存在する陽イオンサイトの大きさに近いイオン半径をもつ元素ほど固相に濃縮しやすく、元素のイオン半径が陽イオンサイトの大きさに離れるにしたがって固相に入りにくくなるのです。

図1に、カンラン石 ( $[\text{Fe}, \text{Mg}]_2\text{SiO}_4$ ) とオーザイト ( $[\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg}]$ )

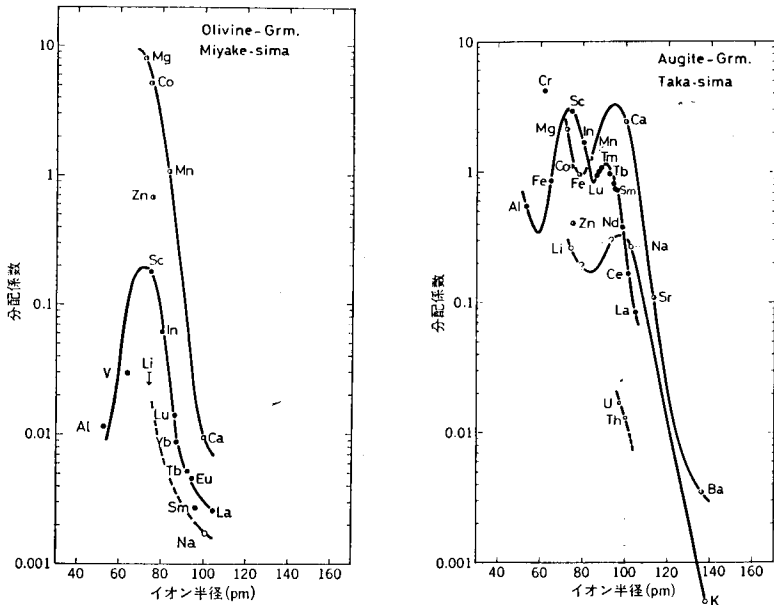


図1 斑晶鉱物とマグマの間の元素の分配 (松井, 1979)

(a) カンラン石-石基

(b) オーザイト-石基

SiO<sub>3</sub> (単斜輝石の一種) の例を示します。この図は各元素の分配係数 (Partition Coefficient) を 6 配位イオン半径 (Ionic Radius) に対してプロットしてあり、PC-IR 図と呼ばれています。なお、分配係数は斑晶鉱物中の濃度と共存する液相であるマグマ (すなわち石基) 中の濃度との比で定義されています。カンラン石では、イオン半径 70 pm あたりに 3 価イオンの分配係数のピークが現れます。2 価イオンについては、Mg よりイオン半径が小さい側の曲線が引けません。3 価で得られた曲線と調和的です。カンラン石は M1, M2 の 2 種類の非等価な陽イオンサイトをもっていますが、その大きさにはほとんど差がなく、70 pm 付近のピークは両サイトの存在に対応しています。一方、オーザイトでは、M1 サイトと M2 サイトの大きさの差が大きく、両サイトに対応する 2 つのピークが分離して現れま

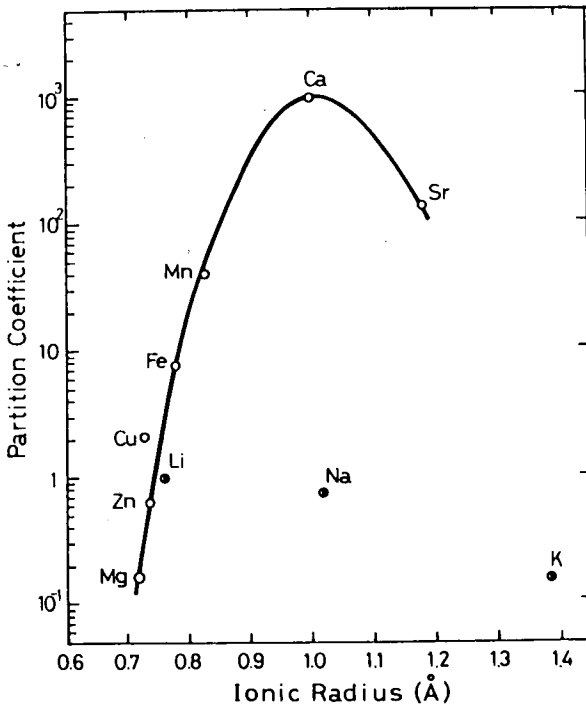


図2 アョヤ貝の貝殻と外套液の間の元素の分配 (Onuma et al. 1979)

す。もっと複雑な構造をもつ鉱物についても、各陽イオンサイトに対応した分配係数のピークが現れ、結晶中のサイトの大きさにあったイオン半径の元素が固相に入りやすいことを示しています(松井, 1979)。ただし, Ni, Co, Fe, Cr など配位子場効果をみせる遷移金属イオンや, Zn のように異常な配位数をとりやすいイオンについては、結晶構造支配則だけでは説明できないこともあります。

結晶構造支配則は火成作用で成り立っているだけではなく、生物の関与する系でも成り立っています。図2に二枚貝の貝殻( $\text{CaCO}_3$ )形成における元素の挙動を示します。分配係数をアラゴナイト貝殻中の濃度と貝の外套液中の濃度の比で示しますと, Ca のイオン半径にピークをもつ曲線が得られます。

### 3. 水田土壌の化学組成を考える

土壌生成にかかわる諸過程における元素の挙動を理解できれば、与えられた条件下で生成する水田土壌の化学組成を推定することができるかも知れません。しかし、この場合はすでに紹介した火成作用の場合ほど単純ではないように思われます。土壌生成過程を簡略化しますと、母岩が風化し

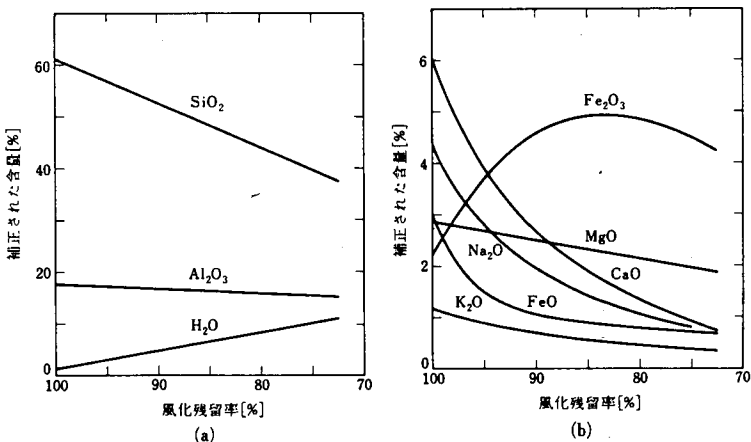


図3 風化過程における石英閃緑岩の化学組成の変化 (一国, 1972)

て母材ができ、そのままの場所かあるいは別の場所へ運ばれて土壌化することになります。土壌化は、母材の違いばかりでなく、気候条件、地形条件、生物環境、土壌化の時間などの違いが、大きく影響しており、いくつかの基本的な過程が組合わさって多種多様な土壌が生成します。

土壌生成過程の第一段階である風化作用は、物理的風化により細かい粒子に碎かれる過程と化学的風化により水との反応で鉱物が溶解し二次鉱物ができる過程とを含みます。風化作用における元素の挙動の例を図3に示します。風化の進行にともなって  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  は急激に減少し、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  も減少が見られます。Bowen (1979) は、土壌の平均元素組成と火成岩や堆積岩の平均元素組成（大陸地殻の元素組成に置き換えてもよい）とを比べ、多くの元素でかなりよく一致していると述べています。土壌に著しく濃縮しているのは C, N だけであり、土壌中には有機物が平均的には 5% 程度含まれていることの反映です。一方、土壌中の濃度が低い元素は B, Ca, Cl, F, Hg, K, Mg, Na, Sr, Tl, U など、これらの多くは風化作用で減少する元素であり、土壌中の無機物は風化生成物からなることと対応しています。

土壌化作用は、水田土壌の場合を例にとりますと、季節的逆グライ化作用、疑似グライ化作用、還元溶脱・酸化集積作用、塩基再編成作用、クロライト化作用などの基本的な過程が含まれています (Bridges, 1988)。これらの過程における元素の挙動を微量成分まで含めて理解できると水田土壌の元素組成の全容が明らかになるでしょう。また、水田土壌では、水田化される前の土壌の化学組成が多様であるので、水田化以前の土壌の生成も考慮して元素組成を理解しなければならないでしょう。

#### 4. 水田土壌から地球への新たななかかわり合い

地球上における生物の誕生と進化は、土壌の存在と深くかかわっていますが、人類が出現し農耕を始めたことは土壌の性質を大きく変えることになりました。人類は自然の土壌を作物栽培に適した土壌へと変えていきました。水田土壌はまさに人類の英知の結集といえます。人口増加に伴い食糧生産活動が活発になると、工業活動ほどではないまでも、地球そのもの

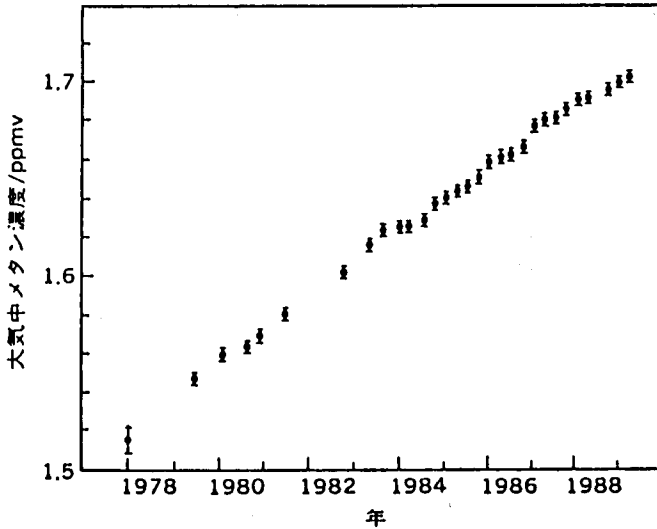


図4 大気中のメタン濃度の経年変化（巻出，1989）

を変化させる要因となるかも知れません。

近年、大気中の  $\text{CO}_2$  増加による地球温暖化が、クローズアップされており、大気の化学組成の経年変化が詳しく調べられると、水田土壌も地球温暖化とかかわっている可能性が浮かび上がってきました。大気による温室効果は、 $\text{CO}_2$  ばかりでなくさらに微量の  $\text{CH}_4$  や  $\text{N}_2\text{O}$  も寄与し、これらの化合物の分子当りの温室効果率は  $\text{CO}_2$  より大きく、それぞれ  $\text{CO}_2$  の 20 倍、200 倍に相当します。驚くべきことは、 $\text{CO}_2$  が年間 1.4 ppmv ずつ増え続けて現在は 350 ppmv を越えたと同様に、 $\text{CH}_4$  は年間 0.016 ppmv ずつ増えて 1.7 ppmv を越え、 $\text{N}_2\text{O}$  は年間 0.6-0.7 pbv ずつ増えて 307 ppbv を越えています（巻出，1989）。図4に大気中の  $\text{CH}_4$  濃度の経年変化を示します。

大気中の  $\text{CH}_4$  の全量は、現在約 4800 Tg ( $\times 10^{12}$  g) で、年間 50 Tg ずつ増加しています。 $\text{CH}_4$  の大気中での寿命が約 9 年であることから、年間 550 Tg 生成し 500 Tg 消滅することになります。消滅の過程は、大部分が対流圏での OH ラジカルによる分解ですが、発生源と生成量については不確定なところが多いのが現状です。反刍動物の腸内発酵、水田からの発生、湿

地からの発生が三大発生源で、この中でも水田からの発生が大気中の濃度増加にかなり寄与しているとの考えも出されています。Schutz *et al.*, (1989)によれば、水田からの  $\text{CH}_4$  放出量は 1940 年には 55 Tg 程度でしたが、米の生産量の増加により、1980 年には 100 Tg 以上まで増加しました。

水田からの  $\text{CH}_4$  発生量の問題は、現在のところ研究者によってまちまちで、どの程度大気中の  $\text{CH}_4$  増加に寄与しているかは、定説がないのが現状です。今後の重要かつ興味深い研究課題ですが、 $\text{CH}_4$  発生が水田土壌の元素組成と結びつけて議論される日が来るのかも知れません。

現在、作物栽培に作用されている土壌面積は、地球上の全土壌面積の 10～11% にすぎません (Bridges, 1978)。人口増加に伴う食糧増産の要請は、耕地の増加と土壌の生産性の向上を促すことになるでしょう。そのような場合、土壌の元素組成の知識が大変重要であり、全地球的な視野から土壌を考えることが必要であると思われます。

## 参考文献

- Bowen, H.J.M. (1979) Environmental Chemistry of Elements (浅見輝男・茅野充夫訳, 「環境無機化学」, 博友社, 1983, pp. 369)
- Bridges, E.M. (1987) World Soils (永塚鎮男・漆原和子訳, 「世界の土壌」, 古今書院, 1990, pp. 200)
- 一国雅巳 (1972) 無機地球化学, 培風館, pp. 148
- 巻出義紘 (1989) 大気中微量気体による地球温暖化, 現代化学, 11月号, 49-54
- 松井義人 (1979) 火成作用における元素の行動, 岩波講座地球科学 4「地球の物質科学 III」, 岩波書店, pp. 165-189
- 中沢 清 (1978) 太陽系の起源と進化, 岩波講座地球科学 13「太陽系における地球」, 岩波書店, pp. 21-87
- 小沼直樹 (1978) 始源惑星物質: 隕石, 岩波講座地球科学 13「太陽系における地球」, 岩波書店, pp. 89-150
- Onuma, N., Masuda, F., Hirano, M. and Wada, K. (1973) Crystal structure control on trace element partition in molluscan shell formation. *Geochem. J.*, Vol. 13, 187-189
- Schutz, H., Holzapfel-Pschorn, A., Conrad, R., Rennenberg, H. and Seiler, W. (1989) A 3-year continuous record on the influence of daytime, season, and fertilizer treatment on methane emission rates from an Italian rice paddy. *J. Geophys. Res.*, Vol. 94, 16405-16416



# 水田化学生態学建設への道程

—— まとめにかえて ——

服 部 勉

今回のワーク・ショップには、水田の化学や水稻の栄養について研究されてきた浅見先生や高橋先生とともに、分析化学の木村先生、地球化学の一国先生、野津先生にもご参加いただき、広範な視野から議論をしていただき、大変有意義であったと思います。まず、先生方に厚くお礼申し上げます。

さてこういう多方面の専門の先生方による討論は、当然のことながら同一の専門分野の研究者だけで行なうのとは違って、多岐にわたると同時に、その成果も示唆的なものが重点となります。したがって、今回の討論を簡単にまとめることは難しいと思います。ここでは、水田化学生態学の建設との関連で印象的な点に触れさせていただきます。すなわち、逐次抽出法による土壤中元素の分別定量法の確立の緊急性、そこに生育する各植物のそれぞれの器官の元素組成に関する情報の解折、水田中における各元素の形態の変化、およびその分布と移動をそれぞれのイオン形態と水分子との相互作用を基礎に統一的に論じうる可能性、水田における各元素の垂直分布の分析により自然環境および人間活動の影響などに関する多様な情報がえられる可能性、地球史的グローバルな観点から水田の諸元素の存在を見直してみるものの意味など、こうした諸点について今後も探求していく必要があるかと思えます。また都合でとりあげなかった諸元素の酸化・還元を営む微生物の働きの解明が、今後一層重要になってくるものと思われま

す。ところで化学生態学の問題ですが、すでに「はじめに」で申しましたように従来生態学の立場はそこに住む諸生物、存在する諸物質、環境諸因子

の間にみられる連関の総合的な探求ということになっているようであります。また食物連鎖などは、生態学的観点が環境問題で果たした役割が、ユニークな例としてよく引き合いに出されます。しかし、生態学の具体的研究は経験的な事実<sup>1</sup>に制約されることが多いようです。化学生態学の場合もそこにあるすべての化学種を問題とするというよりは、栄養とか毒性とか誘因性などで注目される化学種を中心に研究が進められる傾向にあります。そこには本ワーク・ショップが問題としたような、兎に角そこにある全化学種（今回は元素に注目しましたが）を対象に研究しようとする強い意欲は、殆んど認められないのが現状だと思います。

一方、化学という研究分野には、すべての化学種、とくにこの世に存在しうるすべての元素（原子種）に強い関心を示す知的伝統があるようでもあります。メンデレーフやモズレーなど、思い浮かべるだけでも、この点がよく分かると思います。今回の私たちの討論が、こうした化学の伝統が生態学的研究に影響し、本格的な化学生態学建設にいくらかの刺激ともなればと願う次第であります。

多分野の研究者間の討議というご苦勞の多い今回の企画にご参加くださったことに、重ねてお礼を申し上げます。ありがとうございました。

## IGE シリーズ第一期分総目次

本研究センターのワーク・ショップは平成3年度から新しい方針で行なわれることになりました。この機会に、これまでの13回分のIGEシリーズを第一期分として、その総目次を掲げます。

### IGE シリーズ1\* 植物の系統発生と重力反応

IGE シリーズの発刊にあたって

ワークショップのねらい	菅 洋
重力研究の史的展開	藤伊 正
細胞性粘菌の生長に対する	
人工重力の影響	河崎 行繁
ヒゲカビにおける重力屈性	大瀧 保
藻類, コケ, シダ類の重力反応	片岡 博尚
高等植物の重力反応	
根の重力反応	鈴木 隆
高等植物の重力反応	
電気生理の立場	石川 秀夫
高等植物の重力反応	
突然変異種の利用	高橋 秀幸
高等植物の重力反応	
細胞壁研究の立場	神坂盛一郎・保尊 隆享
ワークショップのまとめに代えて	菅 洋

### IGE シリーズ2\* 微生物と光

ワークショップ「微生物と光」

開催の目的と意義	大瀧	保
細菌と光		
光合成細菌による水素生産	伊藤	一敏
真性粘菌と光	上田	哲男
細胞性粘菌と光	前田	靖男
接合菌類と光	大瀧	保
子のう菌, 不完全菌類と光	熊谷	忠
担子菌類と光	鎌田	堯
藻類と光 (I)		
光走性を中心として一単細胞鞭毛藻類の		
光運動反応の作用スペクトルと光受容部位	渡辺	正勝
藻類と光 (II)		
光屈性を中心にして	片岡	博尚
高等植物と光からのコメント	菅井	道三
ワークショップ「微生物と光」のおわりに	大瀧	保

**IGE シリーズ 3\*\*\* 水田湛水生態系の新研究 (1)**  
**遺伝情報, エントロピー則から見る**

はじめに

水田研究への新しい試み .....服部 勉

土壌生成・土壌生化学から

みた水田 .....木村 真人

水田生物群集の種の

多様性と安定性 .....川端善一郎

エントロピーの立場からみた

水田・湛水生態系 .....勝木 渥

新しい試みへの期待

まとめに代えて .....服部 勉

IGE シリーズ 4\*\* トランスジェニック植物および  
オルガネラの遺伝子発現

ワークショップのねらい ..... 亀谷 寿昭

トランスジェニック植物

の作出法について .....内宮 博文

ミトコンドリアの構造と機能 (I) ..... 山谷 知行

ミトコンドリア構造と機能 (II)

蛋白質の膜透過の分子機構 ..... 竹田 真敏

イネオルガネラ DNA の構造 ..... 平井 篤志

IGE シリーズ 5\* エチレンの生態的役割

ワークショップのねらい ..... 菅 洋

Regulation of biosynthesis and action

of ethylene .....Shang Fa Yang

ACC 合成酵素の不活性反応 ..... 佐藤 茂

生態系におけるエチレンの動態について

澤田 信一

種子発芽とエチレン ..... 江刺 洋司

水生植物の生長とエチレン ..... 菅 洋

植物の重力反応とエチレン ..... 高橋 秀幸

接触刺激とエチレン ..... 太田 保夫

傷害とエチレン ..... 兵藤 宏

病害抵抗誘導とエチレン ..... 関沢 泰治

## IGE シリーズ 6\*\* 植物の光反応機構の解析と変異株

ワークショップ「植物の光反応

機構の解析と変異株」の目的……………大瀧 保

ヒゲカビの光反応変異株の

単離とその解析……………大瀧 保

藻類光反応変異体

分離の現状と夢……………片岡 博尚

シダ配偶体の光形態形成の研究に

おける突然変異体の利用……………菅井 道三

突然変異体を用いたレタス種子

発芽機構の解析（計画案）……………井上 康則

シロイヌナズナにおける光形態形成

突然変異体の単離の試み

—— 長胚軸 (*hy*) 突然変異を中心として ——

後藤 伸治

生物物理学的立場からのコメント

フィトクロムとクラミドモナス……………徳富 哲

ワークショップの終わりに……………大瀧 保

## IGE シリーズ 7\*\*\* 土壤微生物アセスメントの背景 (1)

—— 検出・定量の諸問題 ——

はじめに……………服部 勉

1. 自然界における破傷風菌の分布

—— とくに定量的分析の試み ——

海老沢 功

2. 土壌中のボツリヌス菌 ……………阪口 玄二
3. 土壌中の軟腐病菌 ……………菊本 敏雄
4. 土壌中の軟腐病菌のファージ特異性  
富樫 二郎
5. 土壌中のセルロース分解菌の分布  
山本 広基
6. 平板法による土壌中の細菌の検出・定量  
服部 勉
7. 微生物アセスメントをめざして  
—— まとめて代えて —— ……服部 勉

## IGE シリーズ 8\* イネの遺伝子発現と系統分化

- はじめに ……………亀谷 寿昭
- イネ培養細胞におけるアイソザイム  
遺伝子の発現 ……………石川 隆二
- イネ植物再体分化にともなう遺伝子発現の変動  
阿部 利徳, 笹原 健夫
- イネ細胞質ゲノムの遺伝子発現  
平井 篤志, 菅野 明
- イネ生態型分化と環境適応に関わる発現形質  
佐藤 雅志, 上埜 喜八
- イネの粒大および粒形に係わる主働遺伝子  
高牟禮逸朗, 木下 俊郎
- Multi-locus association としてのイネの進化  
佐藤洋一郎

## IGE シリーズ 9\*\*\* 生態研究と環境制御

- ワークショップのねらい……………菅 洋  
発芽生態学の二つの目標と実験における環境  
制御 ……………鷺谷いづみ  
作物の根系研究における実験的方法  
……………鯨 幸夫  
制御環境下における植物の表現型可塑性の解析  
石栗 義雄, 工藤 洋, 河野 昭一  
生態研究・環境制御・成長モデル……………広瀬 忠樹  
植物の形質発現機構と進化……………河野 昭一

## IGE シリーズ 10\*\* 植物・微生物の光反応

—— 変異株などを用いた新しい解析法の開発 ——

- 発刊に際して ……………大瀧 保  
原生動物の光受容と応答 ……………中岡 保夫  
ヒゲカビの光反応に関する遺伝子単離への  
アプローチ ……………宮寄 厚  
アカパンカビの青色光反応, 生物時計の場合  
……………中島 秀明  
シロイヌナズナの光, 重力および接触屈性異常突然  
変異体の分離と解析 ……………岡田 清孝  
シロイヌナズナを用いた光反応機構変  
異体利用の可能性 ……………米田 好文  
オーキシン作用の分子生物学的研究……………山本興太郎



IGE シリーズ 11\*\*\* 水田濁水生態系の研究 (2)  
化学生態学と元素の周期律

はじめに .....	服部 勉
水田土壌の化学組成と元素の周期率.....	浅見 輝男
イネの元素組成から何がわかるか.....	高橋 英一
水田元素の移動分布における水の役割	
— 水と $K^+$ 及び $Na^+$ の相互作用の	
相違を中心として — .....	木村 優
水田の土壌を分析する .....	一國 雅巳
地球誕生から水田まで .....	野津 憲治
水田化学生態学建設への道程	
— まとめにかえて — .....	服部 勉

IGE シリーズ 12\* 植物病原体の分子生態学

はじめに .....	菊本 敏雄
1. ウイロイドの分子疫学 .....	高橋 壯
2. 植物ウイルスの分子生態学 .....	江原 淑夫
3. 遺伝子操作細菌の行動 .....	豊田 秀吉
4. プラスミドの生態 .....	佐藤 守
5. DNA からみた <i>Alternaria</i> の生態	
柘植 尚志・足立 嘉彦	
6. プラスミドからみた <i>Rhizoctonia</i> の生態	
羽柴 輝良	
ワークショップのおわりに .....	菊本 敏雄

IGE シリーズ 13\* 土壤環境 —— 保全と機能の増進 ——

- はじめに .....佐藤 匡  
土壤及び水系の硫酸及び硫黄の挙動と微生物  
若尾 紀夫  
土壤中の非標的微生物に対する農薬の影響  
— その研究動向をめぐって — .....佐藤 匡  
菌類と土壤動物の相互関係 .....斎藤 紀  
土壤および根圏における蛍光性シュードモナス  
について .....加藤 邦彦  
土壤中におけるダイズ根粒菌の遺伝的  
多様性と生態 .....南沢 究  
水田及び畑の土壤酵素とその分布.....金沢晋二郎  
土壤中における有機物の変化と土壤条件  
菅家文左衛門  
作物根圏のバイオマス窒素循環.....丸本 卓哉  
むすび .....佐藤 匡

IGE シリーズ 11

水田湛水生態系の新研究 (2)  
化学生態学と元素の周期律

---

発行 1991年3月  
発行者 東北大学遺伝生態研究センター  
〒980 仙台市青葉区片平2-1-1  
☎022-227-6200 (代)  
印刷所 笹氣出版印刷株式会社