

形態変化を1次反応式により考慮した土中の窒素移動モデル

中村公人*・取出伸夫**

Numerical Modeling of Nitrogen Transport with First-Order Transformation Processes in Soils

Kimihiro NAKAMURA* and Nobuo TORIDE**

1. はじめに

窒素は動植物の生体の重要な構成元素の一つであるが、他方で、地下水の硝酸態窒素汚染、湖沼の富栄養化、地球温暖化といった、窒素が原因で生じる環境問題が世界的に問題となっている。これらの原因が農地からの肥料成分の溶脱や家畜排泄物由来の窒素成分の流出(田淵, 1998)、水田からの亜酸化窒素の放出(木村, 2004)であるといわれている。

農地における土中の窒素は様々な形態(有機態、アンモニア態、亜硝酸態、硝酸態、ガス態)をとり、特に微生物活動を介してその形態を変化させる。形態変化には有機態窒素がアンモニア態窒素に変化する無機化、アンモニア態窒素が亜硝酸態窒素や硝酸態窒素になる硝化、硝酸態窒素がガス態窒素になる脱窒などがある(服部, 宮下, 1996b)。これらに關与する微生物活動は、土中水分量、酸化還元状態、土中温度、pHに依存し(鈴木, 2003)、そうした土の環境は、気象条件や灌漑条件によって絶えず変化する。

このように、土中の窒素動態は非常に複雑であるが、過剰な窒素負荷が土に投入されると、地下水などの周辺環境に排出され、汚染が生じる。したがって、窒素に關わる環境問題の防止策を考えると、地表から地下水に至るまでの不飽和帯での窒素移動のメカニズム解明とそのモデル化が不可欠となる。

農地における窒素移動を対象とすると、水分不飽和の畑と湛水下の水田では窒素移動の特徴が大きく異なる。すなわち、土中空気存在する畑土では、酸化的環境下にあるため、硝化過程が支配的となる。そして、生成される硝酸態窒素は、土粒子への吸着が少なく易移動性であるため、地下水を汚染しやすい。一方、水田土では、ごく表層の酸化層では硝化が生じるが、その下層で

は還元層が形成されて脱窒が支配的となり、硝酸態窒素はガス態窒素へと変換される(若月, 1997)。そのため、硝酸態窒素による地下水汚染は畑に比べて起こりにくい(三野, 2003)。

窒素の形態変化は微生物による生化学的な反応であるが、これが反応速度式で表されるとすると、広く用いられている土中の水分・溶質移動モデルに適用することができ、形態変化を考慮した窒素移動のモデル化が可能となる。本解説では、特に無機化、硝化、脱窒過程を1次反応速度式で定式化し、これを移流分散式(CDE)に組み込んだ窒素移動モデルについて解説した。また、従来の研究の多くは畑土中の窒素移動であり、水田への適用例が少ないことを踏まえ、典型的な畑土と水田土の特徴を考慮して、それぞれの1次反応速度定数の大きさと分布を与えた。そして、畑土と水田土中の特徴的な窒素移動について各種条件下での計算を行い、形態変化の速度定数や吸着特性の観点からの考察を行った。

2. 窒素移動のモデル化

2.1 窒素形態変化

土中における窒素は様々な形態で存在しており、生物及び化学的な働きによって、その形態は変化して循環系を形成している。形態変化には、無機化、有機化、硝化、脱窒、窒素固定、揮発がある。以下にこれらの概要を述べる。

2.1.1 無機化と有機化

無機化(mineralization)とは、土壌有機物が土壌生物と従属栄養微生物や通性独立栄養微生物の活動によって、アミノ酸を介してアンモニア態(NH_4^+)に変化する過程をいう。アンモニウム化(ammonification)ともよばれる。一方、有機化は不動化(immobilization)ともよばれ、 NH_4^+ が微生物に取り込まれて同化され、アミ

* 京都大学大学院農学研究科 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町

** 三重大学大学院生物資源学研究所 〒514-8507 津市栗真町屋町 1577

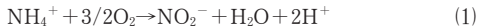
キーワード: 窒素移動, 窒素形態変化, 反応速度論, 反応速度定数

ノ酸が合成される現象である。

無機化されて生成された NH_4^+ が有機化され、菌体の死滅分解後、再度 NH_4^+ へと無機化されるといふ代謝回転を繰り返す (植田・松口, 1994) ため、 NH_4^+ の生成量としては、無機化量と有機化量の差である正味の無機化量を考えることになる。正味の無機化量は、土壌有機物の C/N 比の大小によって異なり、土壌有機物の C/N 比が 20 以上であると、無機化された窒素は土壌微生物によって有機化されるため、土中に NH_4^+ は放出されず、作物と微生物との間に無機態窒素の奪い合いが生じて窒素飢餓状態となる (植田・松口, 1994)。

2.1.2 硝化

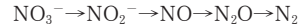
硝化 (nitrification) は、硝化細菌の活動によって、 NH_4^+ が亜硝酸態窒素 (NO_2^-)、さらに硝酸態窒素 (NO_3^-) に酸化される過程である。硝化細菌は、主に NH_4^+ を NO_2^- に酸化するアンモニア酸化細菌と NO_2^- を NO_3^- に酸化する亜硝酸酸化細菌に分類される。これらは絶対好気性で、 CO_2 のみを炭素源とし、 NH_4^+ や NO_2^- の酸化でエネルギーを得る独立無機栄養微生物である (服部・宮下, 1996b)。また、 NH_4^+ を直接 NO_3^- に酸化する従属栄養細菌や糸状菌も存在する (植田・松口, 1994)。アンモニア酸化細菌、亜硝酸酸化細菌による硝化過程の化学反応式は以下の通りである。



アンモニア酸化細菌による硝化の過程において、亜酸化窒素 (N_2O) が発生する場合がある (Schmidt, 1982)。Cheng *et al.* (2004) は、様々な土を対象に、乾土 1 kg 当たり 200 mgN (200 mgN kg⁻¹) のアンモニア態窒素を添加後の硝化過程において、硝酸態窒素の生成量に比較すれば少ない量ではあるが、約 0.5 mgN kg⁻¹ の N_2O 放出や約 3 mgN kg⁻¹ の NO 放出があることを示している。さらに、硝化には pH 依存性があり (服部・宮下, 1996b; Cheng *et al.*, 2004)、中性域を好むため、pH が 6.0 以下になると硝化細菌の活動が急激に低下する。一方、高 pH では亜硝酸酸化細菌の活動が阻害される。また、酸素を必要とするために還元状態下では硝化細菌の活動は阻害される。

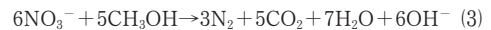
2.1.3 脱窒

酸素が不足する還元状態下では、酸素分子の代わりに硝酸に含まれる酸素を最終電子受容体とする呼吸作用を行う微生物が存在する。この過程を脱窒 (denitrification)、あるいは異化的硝酸還元反応とよぶ。脱窒により、硝酸は亜硝酸、一酸化窒素、亜酸化窒素、窒素ガスへと還元される。



それぞれの変化には、それぞれ酸化窒素還元酵素が必要である。ただし、pH が低下すると窒素ガスへの反応が停止し、 N_2O の放出量が増加する (植田・松口, 1994)。

脱窒菌の大きな特徴は、好氣的にも嫌氣的にも生きることができる通性嫌気性であるため、窒素酸化物以外に O_2 も利用でき、かつ O_2 を優先的に利用することである。一般的な脱窒菌は、酸素の欠乏、窒素酸化物の存在に加え、有機物の存在が条件となる従属栄養性である。たとえば、有機物としてメタノールを栄養源とする場合、次に示す脱窒が生じる。



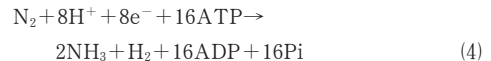
また、一部の独立栄養細菌や糸状菌も脱窒能を有している。脱窒によって生成された N_2 あるいは N_2O 、NO は大気へと放出される。

水田土では、表層数 mm の酸化層で生成された NO_3^- がその直下の還元層に移動して、この層で脱窒が生じると考えられている (鳥山, 1996)。また、灌漑水に NO_3^- が多量に含まれていると、脱窒が生じる (槽谷, 1999)。一方、畑土においては、降雨や灌漑直後 (西尾, 1994)、酸素濃度の低い団粒内部 (Højberg *et al.*, 1994)、また地下水が常時滞留している領域などで脱窒が生じる。

2.1.4 窒素固定

大気中の窒素ガスを生物が利用しやすいアンモニアに変換させる細菌を窒素固定菌とよび、その過程を窒素固定 (nitrogen fixation)、特に生物的窒素固定という。

窒素固定菌は、菌体内にもつニトロゲナーゼにより、 N_2 を NH_3 に還元する。



ここで、Pi は H_3PO_4 を表す。窒素固定量が最も大きいのは根粒菌であり、植物 (主にマメ科植物) の根に共生する (共生窒素固定)。そして、固定したアンモニアを植物に供給する代わりに、植物から有機物や酸素を受け取る。水稲根に入り込む窒素固定菌 (共同窒素固定菌) や非共生窒素固定菌の存在も明らかになっている (植田・松口, 1994)。

2.1.5 揮発

大気への窒素損失の 1 つとしてアンモニア (NH_3) の揮発 (volatilization) がある。揮発の起源は家畜糞尿に含まれる NH_4^+ や無機化によって生じた NH_4^+ である。揮発量は、pH、風速、大気中の NH_3 濃度に依存する (Ritter and Bergstrom, 2001)。特に、多量の施肥によ

て土がアルカリ性になったり、水田において田面水中で光合成生物の活動が活発化したりすると、田面水のpHが上昇し、揮発量が増加する(犬伏, 1997)。NH₃は乾性降下物や湿性降下物として地表に戻る。

2.2 連鎖反応による窒素形態変化のモデル化

2.2.1 反応速度論

ここまで示した化学反応式は、化学量論に基づいて、反応に関与する物質や成分の種類と量についての情報を与える。一方、反応速度論を用いると、物質濃度の経時変化を明らかにすることができる(千田・土屋, 1996)。

たとえば、物質Aから物質Bが生成される場合、



物質Aの濃度C_Aの減少速度は、C_Aのn乗に比例する反応速度式で表される。

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^n \quad (5)$$

ここで、tは時間、kは反応速度定数、nは反応次数である。n=0、すなわち反応速度が濃度に依存しない場合を0次反応、n=1のときを1次反応、そしてn次のときをn次反応という。1次反応の場合、(5)式をt=0のときC_A=C_{A0}の初期条件の下で解くと、

$$C_A = C_{A0} \exp(-kt) \quad (6)$$

したがって、物質Bの濃度C_Bは、

$$C_B = C_{A0} [1 - \exp(-kt)] \quad (7)$$

また、物質Aが物質Bを経て物質Cになるような複数の反応が連続的に生じる場合を連鎖反応(逐次反応)という。



反応がすべて1次反応とすると、それぞれの物質の濃度変化速度は以下の式で表される。

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (8)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (9)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B \quad (10)$$

ここで、k₁は物質AからBへの反応速度定数、k₂は物質BからCへの反応速度定数、Cは物質濃度である。これをt=0のときC_A=C_{A0}、C_B=0、C_C=0の初期条件の下で解くと、

$$C_A = C_{A0} \exp(-k_1 t) \quad (11)$$

$$C_B = C_{A0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (12)$$

$$C_C = C_{A0} \left[1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) \right] \quad (13)$$

このように移動がない場合の連鎖反応は、物質濃度の時間変化を表すことができる。同様にして、3段階以上の連鎖反応系における物質濃度変化も導出することができる。

典型的な土中の窒素形態変化は、有機態窒素(Org-N)→NH₄⁺→NO₂⁻→NO₃⁻→NO₂⁻→NO→N₂O→N₂の順に生じる反応であるが、これは反応速度論での連鎖反応と考えることができる。また、硝化過程において、アンモニア酸化菌と亜硝酸酸化菌は土中で共存しており、NO₂⁻が蓄積することはほとんどない(服部・宮下, 1996b)。そのため、Yamaguchi *et al.* (1996)と同様に、硝化過程をNH₄⁺からNO₃⁻への変化と単純化することができる。また、脱窒過程においては、特に発生するガス態の形態(NO, N₂O, N₂)を特定しないとする。図-1は、無機化、硝化、脱窒過程を、Org-N→NH₄-N→NO₃-N→Gas-Nに単純化した窒素形態変化である。ここで、たとえばNH₄-Nの「-N」は、NH₄⁺中の窒素を意味する。図中のk_{min}、k_{nit}、k_{den}は、それぞれ無機化、硝化、脱窒過程の反応速度定数である。なお、ここでの無機化は先述したように、有機化を差し引いた正味の無機化である。

また、NH₃(NH₄⁺)の揮発や硝化によるガス態窒素(NO, N₂O)の発生も、図-1に示すNH₄-Nから揮発と硝化によるガス態窒素への変換に対する反応速度定数k_{ios}によって、付加的に考慮することも可能である。

2.2.2 窒素形態変化の反応速度定数

(1) 硝化反応速度定数の測定例

ここまで示した1次反応の反応速度定数は、反応に伴う濃度変化を測定することにより、実験で定めることができる。ここでは、畑として利用されている黒ボク土の硝化速度定数k_{nit}を、バッチ試験によって推定した例を示す(Nakamura *et al.*, 2004)。

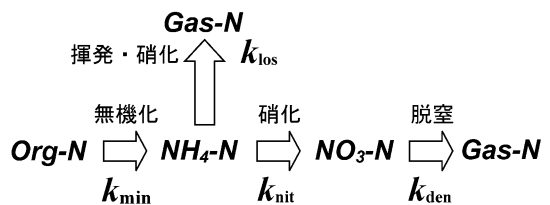


図-1 単純化した窒素形態変化モデル

容量 225 ml の広口ガラス瓶に乾土 50 g 相当の風乾土を入れ (乾燥密度 0.94 g cm^{-3}), 肥料に見立てた所定濃度の硫酸アンモニウム溶液 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) を飽和度 80% になるように与えて, 室温約 25°C の暗所に静置した。ガラス瓶は全体を小さなエアバントを設けたアルミ箔で覆い, 外気との通気性は保つようにして, 蒸発を抑制した。所定日数経過後 (0, 1, 2, 5, 8, 12, 16, 20, 24, 28 日後) にガラス瓶から土を取り出して分析に供した。 NH_4^+ は交換性陽イオンであるため, その一部は土に吸着する。一方, NO_3^- の吸着に関して, 黒ボク土は pH 依存荷電をもつため, 酸性条件下では陰イオン吸着が大きくなるが, 硫酸イオン (SO_4^{2-}) の選択性が NO_3^- よりも高いことを考慮して NO_3^- の吸着は無視できるものとした。分析では, 土に KCl 溶液 (100 g L^{-1}) を添加して抽出した試料中の $\text{NH}_4\text{-N}$ を全 $\text{NH}_4\text{-N}$ (水溶態+吸着態) とし, 水溶態の $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ は, 蒸留水で土から抽出した試料中の濃度とした。実験は, 乾土 1 kg 当たり 0, 50, 100, 200, 500 mgN の溶液濃度に対して行い, 2 回の測定の前平均値を用いた。

図-2 は, 全 $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の時間変化である。なお, $\text{NO}_2\text{-N}$ の濃度は, 他の濃度に比べて極めて小さかった。また, 土の pH は 6.5, 硫酸アンモニウム溶液の pH は 7.2 であることから, アルカリ性で生じる NH_3 の揮発は無視できると考えられた。この仮定は, 全 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の急激な低下が見られなかったことから妥当と考えられた。また, 全無機態窒素濃度の経時的な変化はほとんど見られず, さらに, 土が酸化的であったことから, 脱窒は生じず, 無機化も無視できると考えられた。以上より, このバッチ試験においては, $\text{NH}_4\text{-N}$ から $\text{NO}_3\text{-N}$ へ

の硝化過程の 1 次反応のみが生じていると仮定し, 図-2 (b) の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度変化と (7) 式に基づき k_{nit} を定め, $k_{\text{nit}} = 0.00933 \text{ h}^{-1}$ を得た (図-2 (b) 中の点線)。服部・宮下 (1996 a) によると, 吸着した $\text{NH}_4\text{-N}$ は吸着していないものに比べてアンモニア酸化細菌によって酸化されやすい。しかし, 水溶態, 吸着態 $\text{NH}_4\text{-N}$ ともに同じ k_{nit} によって $\text{NO}_3\text{-N}$ に変換されると仮定し, 全 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の変化を再現すると図-2 (a) 中の点線となり, 実測値とほぼ適合した。水溶態と吸着態の反応速度定数を実験的に求めた研究例は見られないが, 第 1 近似として両者を等しいと仮定することは妥当であろう。そのため, 後述の計算例では, $\text{NH}_4\text{-N}$ ならびに Org-N の水溶態と吸着態に対する反応速度定数は等しいとした。

図-3 は, 同じ黒ボク土に対して同様の方法によって求めた k_{nit} の温度依存性と水分量依存性である。水分飽和度が 60% の一定条件では, 20°C 程度で k_{nit} は大きく増加し, また温度約 25°C の一定条件下では, 飽和度 60% 以下で k_{nit} は大きく減少した。飽和度 100% でも硝化速度が低下せず最大値を示したのは, 湛水状態でないために, 十分な還元状態に達しなかったためと考えられる。このように, k_{nit} には温度および土中水分量に対する大きな依存性があることが確認された。

ここでは, $\text{NH}_4\text{-N}$ から $\text{NO}_3\text{-N}$ への硝化過程のみが生じているという仮定に基づき k_{nit} を推定したが, 無機化, NH_3 の揮発, 硝化や脱窒に伴うガス態窒素の発生が無視できない場合もある。たとえば, 無機化 ($\text{Org-N} \rightarrow \text{NH}_4\text{-N}$) と硝化 ($\text{NH}_4\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3\text{-N}$), あるいは硝化 ($\text{NH}_4\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3\text{-N}$) と脱窒 ($\text{NO}_3\text{-N} \rightarrow \text{ガス態窒素}$) がそれぞれ同時に生じている場合には, (11) ~ (13) 式を用いて, 反応速度

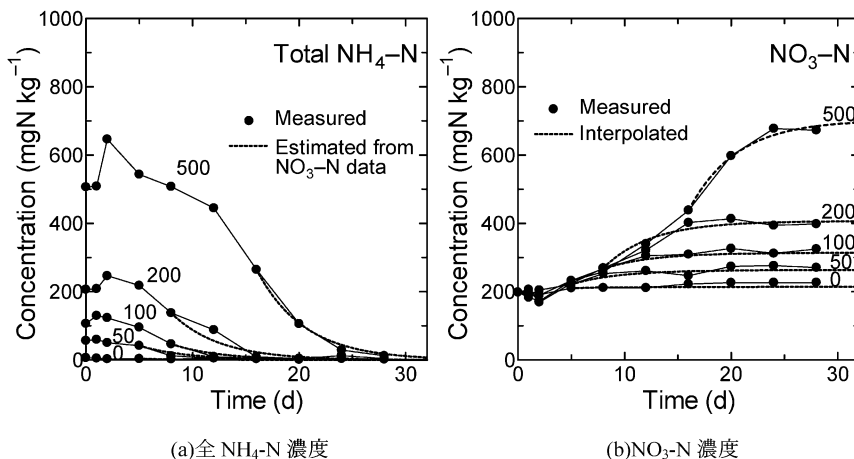


図-2 黒ボク土を用いた硝化過程のバッチ試験における無機態窒素濃度変化 (点線: 1 次反応式, 数値: 添加 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度 (mgN kg^{-1}))

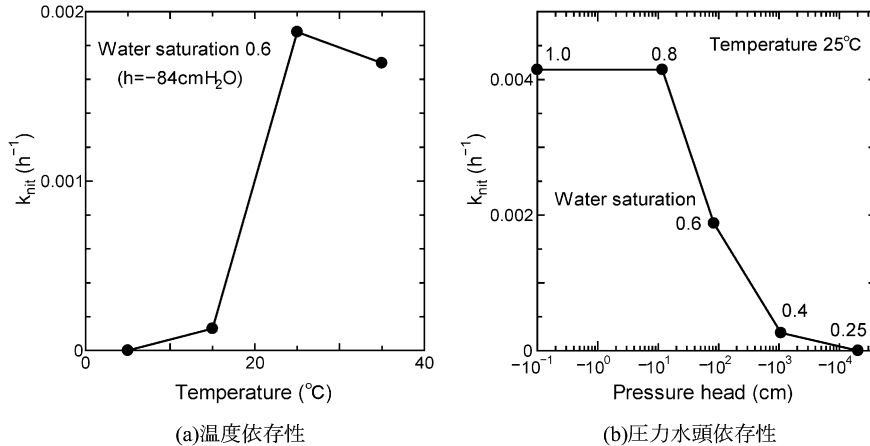


図-3 黒ボク土を用いた硝化過程のバッチ試験から求めた硝化1次反応速度定数の温度および圧力水頭依存性

定数を推定することができる。

(2) 1次反応速度定数の文献値

このような硝化の反応定数の推定と同様に、様々な窒素の形態変化に対して、1次反応式に基づき反応速度定数を求めた研究は多い。たとえば、Tanji *et al.* (1979) は、1年を単位とした窒素溶脱モデルに対してOrg-Nの無機化を1次反応式で与え、トウモロコシ畑の無機化反応速度定数 k_{min} を $6 \times 10^{-7} h^{-1}$ ($1 \times 10^{-4} week^{-1}$) としている。Zak *et al.* (1999) は、森林土の k_{min} の温度とマトリックポテンシャルに対する依存性をバッチ試験から検討し、25°C、-0.90 MPa のとき最大値 $8.6 \times 10^{-4} h^{-1}$ ($0.145 week^{-1}$) を得ている。杉原ら (1986) は、バッチ試験より畑土の k_{min} (25°C 換算値) を求め、中性火山灰土で $2.0 \times 10^{-4} h^{-1}$ ($0.00470 d^{-1}$)、灰色低地土で $2.6 \times 10^{-4} h^{-1}$ ($0.00612 d^{-1}$)、黄色土で $3.6 \times 10^{-4} h^{-1}$ ($0.00874 d^{-1}$)、堆肥を連用した中性火山灰土で $8.7 \times 10^{-5} \sim 1.7 \times 10^{-5} h^{-1}$ ($0.00208 \sim 0.00422 d^{-1}$) とした。山本 (1990) は、九州地方の水田土 (代かき前の湿潤土) の25°Cの無機化特性に対して、 $k_{min} = 1.0 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-4} h^{-1}$ ($0.0025 \sim 0.0061 d^{-1}$) を得ている。無機化については、有機態窒素を易分解性と難分解性に分けて、それぞれが NH_4^+ に無機化する過程を1次反応式 (並行1次反応式) で表す場合も見られる (杉原ら, 1986; 犬伏, 1990; 白谷ら, 1996 a; 白谷ら, 1996 b; Roelcke *et al.*, 2002; Heumann and Böttcher, 2004; Nendel *et al.*, 2004)。

硝化と脱窒に対しても1次反応式が広く用いられている (Nielsen *et al.*, 1982; Ma *et al.*, 1999)。Ma *et al.* (1999) は、Crowley silt loam (水田土) を用いた湛水土中のカラム試験を行い、硝化反応速度定数 k_{nit} を 0.0169

h^{-1} 、脱窒反応速度定数 k_{den} を $0.6910 h^{-1}$ と推定した。Cheng *et al.* (2004) は、アルカリ性土の硝化過程に1次反応式が適用できることを示し、たとえば、中国の各種農地土に対して $200 mgN kg^{-1}$ の NH_4-N を添加した場合 (温度 25°C、飽和度 60%) の1次反応速度定数の値として、水田土で $8.2 \times 10^{-3} h^{-1}$ 、畑土で $5.4 \times 10^{-3} \sim 1.6 \times 10^{-2} h^{-1}$ を得ている。Kanwar *et al.* (1982) は、1次反応式で表される脱窒を考慮した土中の NO_3-N の移動モデルを構築している。Blackburn *et al.* (1994) は湖沼の底泥中の脱窒を1次反応式で表している。Minzoni *et al.* (1988) は、湛水条件下での水田土の k_{den} が $4 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-2} h^{-1}$ の範囲で変化したことを実験的に示している。

窒素の形態変化は土の環境により異なるが、過去の研究に基づき1次反応速度定数の値を整理すると、酸化状態の畑土では、無機化 $k_{min} = 0.0002 h^{-1}$ 、硝化 $k_{nit} = 0.01 h^{-1}$ 、酸化状態の水田土では、無機化 $k_{min} = 0.0002 h^{-1}$ 、硝化 $k_{nit} = 0.01 h^{-1}$ 、還元状態の水田土では、脱窒 $k_{den} = 10^{-3} \sim 10^{-1} h^{-1}$ 程度である。酸化状態の脱窒 k_{den} 、還元状態での無機化 k_{min} 、硝化 k_{nit} の測定例は少ないが、特に酸化状態の k_{den} 、還元状態での k_{nit} の値は、他の状態における反応定数に比べて小さな値であると考えられる。

2.2.3 連鎖反応を含む窒素の移動式

窒素の形態変化を連鎖反応として反応速度式で表現すると、土中の溶質移動式に組み込むことにより、それぞれの形態の窒素の移動予測が可能となる。ここでは、図-1に示す無機化、硝化、脱窒の1次の連鎖反応を移流分散式 (CDE) に組み込んだOrg-N、 NH_4-N 、 NO_3-N の移動式を示す。なお、Org-Nと NH_4-N は水溶態と吸着

態が存在するが、NO₃-Nは吸着態は存在しないとする。

$$\frac{\partial \theta C_{\text{Org-N}}}{\partial t} + \frac{\partial \rho S_{\text{Org-N}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D_{\text{Org-N}} \frac{\partial C_{\text{Org-N}}}{\partial z} \right) - \frac{\partial q C_{\text{Org-N}}}{\partial z} - k_{\text{min}(w)} \theta C_{\text{Org-N}} - k_{\text{min}(s)} \rho S_{\text{Org-N}} \quad (14)$$

$$\frac{\partial \theta C_{\text{NH}_4\text{-N}}}{\partial t} + \frac{\partial \rho S_{\text{NH}_4\text{-N}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D_{\text{NH}_4\text{-N}} \frac{\partial C_{\text{NH}_4\text{-N}}}{\partial z} \right) - \frac{\partial q C_{\text{NH}_4\text{-N}}}{\partial z} + k_{\text{min}(w)} \theta C_{\text{Org-N}} + k_{\text{min}(s)} \rho S_{\text{Org-N}} + k_{\text{nit}(w)} \theta C_{\text{NH}_4\text{-N}} - k_{\text{nit}(s)} \rho S_{\text{NH}_4\text{-N}} \quad (15)$$

$$\frac{\partial \theta C_{\text{NO}_3\text{-N}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D_{\text{NO}_3\text{-N}} \frac{\partial C_{\text{NO}_3\text{-N}}}{\partial z} \right) - \frac{\partial q C_{\text{NO}_3\text{-N}}}{\partial z} + k_{\text{nit}(w)} \theta C_{\text{NH}_4\text{-N}} + k_{\text{nit}(s)} \rho S_{\text{NH}_4\text{-N}} - k_{\text{den}} \theta C_{\text{NO}_3\text{-N}} \quad (16)$$

ここで、 C は土中水中の溶質濃度 (g cm^{-3})、 θ は体積含水率、 D は分散係数 ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)、 q は水分フラックス (cm h^{-1})、 z は鉛直座標 (cm)、 t は時間 (h)である。 S は吸着態濃度 (g g^{-1})、 ρ は乾燥密度 (g cm^{-3})である。(14)式ではOrg-Nの吸着、また、(15)式においてはNH₄⁺が交換性陽イオンであるために、吸着量を考慮している。陰イオンのNO₃⁻は、酸性条件で生じる土の正荷電には陰イオン吸着するが、ここでは無視できると仮定する。 k_{min} 、 k_{nit} 、 k_{den} はそれぞれ無機化、硝化、脱窒過程の1次反応速度定数 (h^{-1})である。また、添字(w)、(s)はそれぞれ水溶態、吸着態に対する反応速度定数を示す。分散係数 D は、

$$D = \lambda |v| + D_w \tau \quad (17)$$

ここで、 λ は分散長 (cm)、 $v (=q/\theta)$ は平均間隙流速 (cm h^{-1})、 D_w は自由水中のそれぞれの窒素形態の分子拡散係数 ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)、 τ は屈曲度である。

3. 計算例

窒素の形態変化の反応を組み合わせた溶質移動式を用いると、それぞれの反応が窒素の移動形態に及ぼす影響について、定量的な検討が可能となる。ここでは、畑土と水田土を想定して各種パラメータを設定し、(14)~(16)式に基づき Org-N、NH₄-N、NO₃-Nの移動の数値計算を行い、各種反応定数に関する感度解析を行った。表-1は、従来の測定例に基づき定めた畑土と水田土に対する標準的なパラメータ値である。そして感度解析は、対象とする1次反応速度定数の値を、表中の基準値に対して変化させて計算を行った。

水分が不飽和状態の畑土では、酸化的であるため、無機化と硝化が支配的である。ただし、団粒が発達した土では、不飽和状態であっても団粒内が還元的なときには脱窒が生じる。一方、水田土では、図-4に示すように、表層に酸化層、下層に還元層があり、酸化層では無機化と硝化、還元層では無機化と脱窒が生じると仮定した。さらに、地下水が深い場合には還元層の下が水分不飽和になり、酸化層が存在する(若月, 1997)。このような畑土と水田土に対して1次反応速度定数を与えた。なお、

表-1 定常重力流れ条件下の計算に用いた畑土と水田土の基準パラメータ設定値

		Upland field (Sandy loam)	Paddy field (Silty Clay)	Unit
Bulk density	ρ	1.56	1.70	g cm^{-3}
Particle density	ρ_s	2.65	2.65	g cm^{-3}
Saturated soil water content	θ_s	0.41	0.36	$\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$
Saturated hydraulic conductivity	K_s	4.42	0.02	cm h^{-1}
Solute transport properties	λ	1	1	cm
	D_w	0.06	0.06	$\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$
Org-N	K_d	10	10	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
	k_{min}	0.0002	0.0002	h^{-1}
NH ₄ -N	K_d	0.5	3	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
	k_{nit}	0.01	Oxidized layer 0.01 Reduced layer 0	h^{-1}
NO ₃ -N	K_d	0	0	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
	k_{den}	0.005	Oxidized layer 0 Reduced layer 0.1	h^{-1}

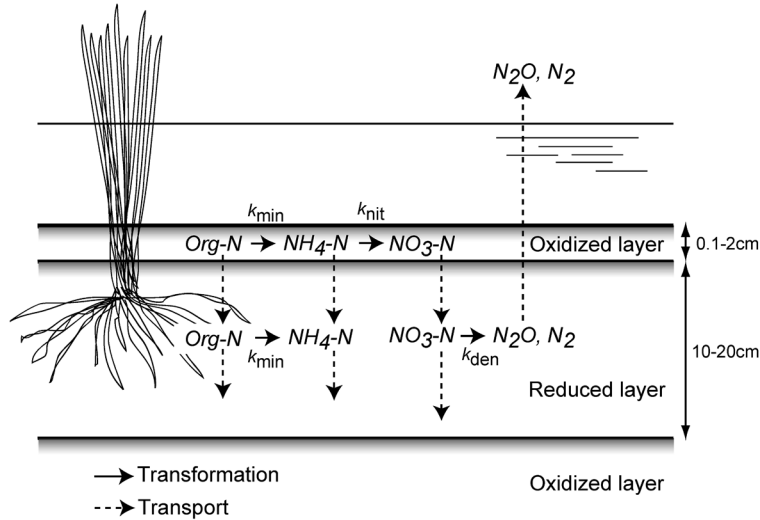


図-4 水田土中の窒素移動のモデル化（若月（1997）を参考）

Org-N と $\text{NH}_4\text{-N}$ の反応速度定数は、水溶態と吸着態で等しいとした ($k_{\min(w)}=k_{\min(s)}$, $k_{\text{nit}(w)}=k_{\text{nit}(s)}$)。

土への吸着が無視できる $\text{NO}_3\text{-N}$ に対して、Org-N と $\text{NH}_4\text{-N}$ は吸着が生じるため、水溶態濃度 C と吸着態濃度 S の関係（吸着等温線）が必要となる。陽イオンの NH_4^+ は、交換性陽イオンとしてイオン交換により吸着するため他の陽イオンの種類や濃度に依存するが、ここでは、両者とも線形吸着等温線で表されたとした。

$$S=K_d C \tag{18}$$

ここで、 K_d は分配係数 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) で、基準値には表-1 に示す値を与えた。この値は、先述の黒ボク土と実際の水田土の Org-N と $\text{NH}_4\text{-N}$ の吸着態、水溶態濃度の測定値から得た。

計算は、3種類の溶質による連鎖反応としてHYDRUS-1D (Šimůnek *et al.*, 2005) を用いて行った。なお、本解説では定常水分流れの窒素移動を対象とするが、HYDRUS-1D では、非定常水分流れや、図-1 に示す揮発を形態変化に含ませることも可能である。

3.1 畑土

土性は砂質壤土で均質とし、水分移動特性は van Genuchten 式で与えた (Jury and Horton, 2006)。そして、土層全体が圧力水頭 -20 cm であり、水分フラックス $0.9669 \times 10^{-1} \text{ cm h}^{-1}$ の定常重力流れが生じている状態を対象にした。各態窒素の初期濃度はすべてゼロ、また下端溶質境界は濃度勾配ゼロ条件とした。上端溶質境界はフラックス条件とし、水溶態の Org-N が 0.03 mgN cm^{-3} の一定濃度、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度はゼロとした

(取出ら, 2006)。また、土深さは 100 cm、節点間隔は 0.5 cm とし、計算時間は 720 h とした。なお、720 h に対する Org-N 施用量は、畑作物の標準的な施肥基準の約 200 kg ha^{-1} に相当する。

3.1.1 無機化反応速度定数の影響

図-5 は、 k_{\min} を基準値 $2 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ に対して 10 分の 1 の $2 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ 、10 倍の $2 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ とした場合について、720 h 後の Org-N、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の全濃度分布である。この全濃度は、単位土体積当たりの溶質量 ($\text{mgN cm}^{-3} \text{ soil}$) として定義される。

$$\theta C + \rho K_d C \tag{19}$$

無機化反応速度定数 k_{\min} が大きくなる程、無機化が進行するため上層部の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が増加し、さらに $\text{NH}_4\text{-N}$ は硝化されて下方に移動するため、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が土層全体に高くなる。吸着の生じない $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度前線は、吸着する $\text{NH}_4\text{-N}$ の前線に比べて先行して進むのが特徴である。なお、Org-N 濃度は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度に比べて高いため、720 h 後の Org-N 濃度には、 k_{\min} が $2 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ 以下では顕著な違いが見られない。

3.1.2 硝化反応速度定数の影響

無機化した $\text{NH}_4\text{-N}$ の濃度分布は、硝化反応速度定数 k_{nit} に大きく依存する。図-6 は、図-5 の 720 h 後の無機化基準値 $k_{\min}=2 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ の全 Org-N 濃度分布に対して、硝化反応速度定数 k_{nit} が基準値の 0.01 h^{-1} 、10 分の 1 の 0.001 h^{-1} 、10 倍の 0.1 h^{-1} のときの、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の全濃度分布の比較である。

畑土では、 k_{nit} が大きい程、硝化が進行するため上層

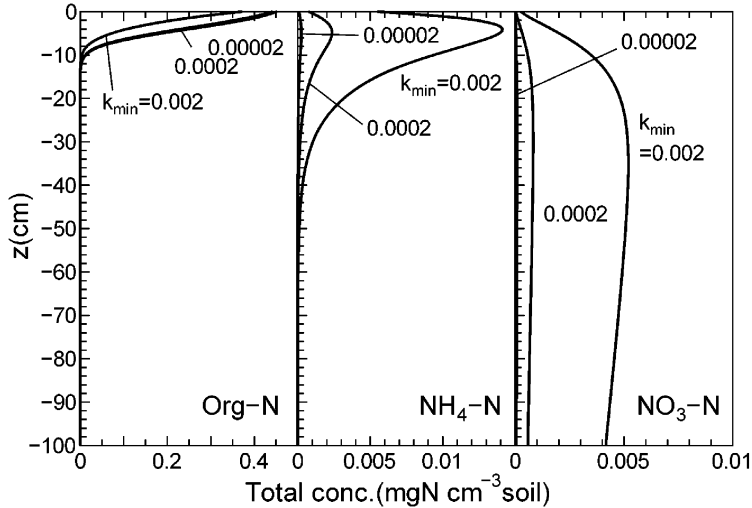


図-5 畑土において無機化反応速度定数を変化させたとき ($k_{\min}=2 \times 10^{-5}, 2 \times 10^{-4}, 2 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) の720 h後のOrg-N, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 全濃度分布

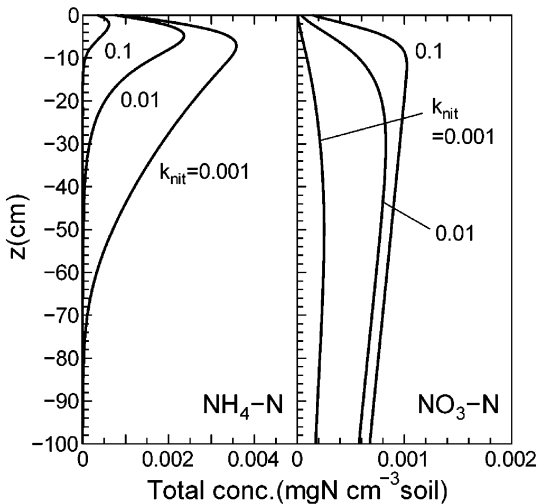


図-6 畑土において硝化反応速度定数を変化させたとき ($k_{\text{nit}}=0.001, 0.01, 0.1 \text{ h}^{-1}$) の720 h後の $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 全濃度分布

部の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は減少する。そのため、吸着の生じない $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は土層全体に増加し、下端境界からの $\text{NO}_3\text{-N}$ の流出量が増加する。 $k_{\text{nit}}=0.1 \text{ h}^{-1}$ と $k_{\text{nit}}=0.01 \text{ h}^{-1}$ の $\text{NO}_3\text{-N}$ 分布の違いが比較的小さいのは、無機化反応速度定数 $k_{\min}=2 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ に比べて硝化定数 $k_{\text{nit}}=0.1 \text{ h}^{-1}$ が大きいため、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が小さくなり、硝化の制限要因となっているためである。連鎖反応の場合、そ

れぞれの反応速度定数の大きさに加えて、全体の反応を制限する要因の特定が重要である。

3.1.3 $\text{NH}_4\text{-N}$ の分配係数の影響

NH_4^+ の土への吸着量を与える $\text{NH}_4\text{-N}$ の分配係数も、窒素の移動形態に影響を及ぼす。図-7は、図-6と同様に、図-5の720 h後の無機化基準値 $k_{\min}=2 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ の全Org-N濃度分布に対して、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の分配係数 K_d を変化させたときの $\text{NH}_4\text{-N}$ 水溶態および吸着態濃度、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 全濃度分布である。 $\text{NH}_4\text{-N}$ の分配係数 K_d は0.05, 0.5, $5.0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、硝化反応速度定数 k_{nit} はすべて基準値の 0.01 h^{-1} である。 $\text{NH}_4\text{-N}$ の K_d が大きいく程、表層付近に $\text{NH}_4\text{-N}$ が吸着態として保持され、水溶態の $\text{NH}_4\text{-N}$ の下方への浸透が遅れる。しかし、水溶態と吸着態の硝化反応定数 k_{nit} が等しいと仮定しているため、硝化量自体の違いは K_d の大きさに関わらず小さい。そのため、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は表層を除きほぼ等しく、下端境界からの $\text{NO}_3\text{-N}$ の流出量の違いは小さくなっている。土への吸着の大きい $\text{NH}_4\text{-N}$ に対しては、分配係数 K_d の大きさに加え、水溶態と吸着態の硝化反応定数 k_{nit} を適切に推定することが重要である。

3.1.4 脱窒反応速度定数の影響

畑土においても団粒が発達し、団粒内部が還元状態にある場合に脱窒が生じる。図-8は、脱窒反応速度定数 k_{den} が0, 0.005, 0.01 h^{-1} の場合の $\text{NO}_3\text{-N}$ 全濃度分布である。Org-N, $\text{NH}_4\text{-N}$ 全濃度は、図-5~7の基準値($k_{\min}=2 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, $k_{\text{nit}}=0.01 \text{ h}^{-1}$, $K_d=0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)の場合である。 k_{den} が大きくなる程、土中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 全濃度は低下

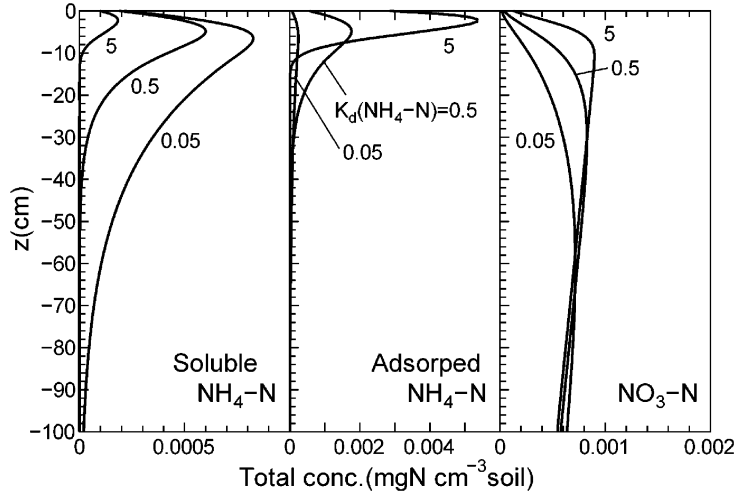


図-7 畑土において $\text{NH}_4\text{-N}$ の分配係数を変化させたとき ($K_d=0.05, 0.5, 5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) の 720 h 後の $\text{NH}_4\text{-N}$ 水溶態, 吸着態濃度, $\text{NO}_3\text{-N}$ 全濃度分布

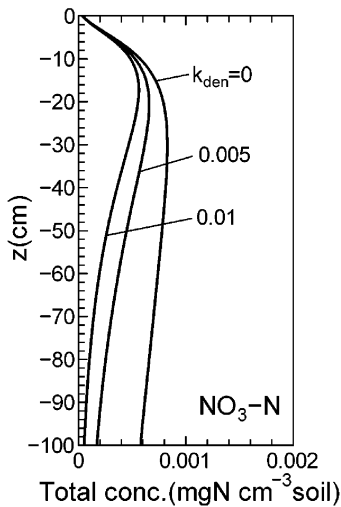


図-8 畑土において脱窒反応速度定数を変化させたとき ($k_{\text{den}}=0, 0.005, 0.01 \text{ h}^{-1}$) の 720 h 後の $\text{NO}_3\text{-N}$ 全濃度分布

し、下方への $\text{NO}_3\text{-N}$ 移動量を抑制できることがわかる。すなわち、団粒化を促進して、脱窒菌の活性を高めれば $\text{NO}_3\text{-N}$ の溶脱抑制が可能になると推察される。なお、脱窒の生じている $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は、 $k_{\text{den}}=0$ の濃度分布が全体的に減少する分布となっている。これは、 $k_{\text{den}}=0$ の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が全層にわたりほぼ等しいこと、脱窒反応速度定数 k_{den} が位置によらず等しいことが原因である。

3.2 飽和定常流れ条件下での水田土

水田土に対しては、土性はシルト質粘土で均質とし、水分移動特性は畑土と同様に van Genuchten 式で与えた。表-1 は、用いた各種設定値である。Org-N と $\text{NH}_4\text{-N}$ の吸着等温線は同様に線形吸着等温線で表し、 K_d は畑土に比べて、水田土の $\text{NH}_4\text{-N}$ の吸着量が大きいことを考慮して与えた。

水分移動は、飽和状態 (圧力水頭 0 cm) で定常重力流れが生じているとし、計算時間は 720 h とした。水分フラックスは、飽和透水係数値と等しい 0.02 cm h^{-1} である。また、各態窒素の初期濃度はすべてゼロとし、窒素移動の下端境界条件は濃度勾配ゼロ条件とした。土深さは 100 cm、節点間隔は、後述の開放浸透の場合の物質収支の精度を上げるため、水田土に対しては畑土の場合より小さい 0.25 cm とした。さらに、先述したように表層の $0.1\sim 2 \text{ cm}$ 程度の水田土は酸化状態にあり、硝化が生じる。ここでは、表層の酸化層は 2 cm とし、また酸化層とその下の還元層における k_{min} は等しく、 k_{nit} と k_{den} は異なると仮定した (表-1)。

上端の溶質境界条件は、以下に示す施肥条件を考慮して与えた。近年、バイオマスの循環利用においてメタン発酵によって発生する発酵消化液を肥料として利用することが望まれている。発酵消化液には Org-N と $\text{NH}_4\text{-N}$ がおよそ同濃度で含まれており、液肥とよばれる。たとえば、京都府南丹市八木町では試験的に液肥を水田に投入しているが、化学肥料において基準とされている $\text{NH}_4\text{-N}$ 量と同量の $\text{NH}_4\text{-N}$ となるように液肥を与えてい

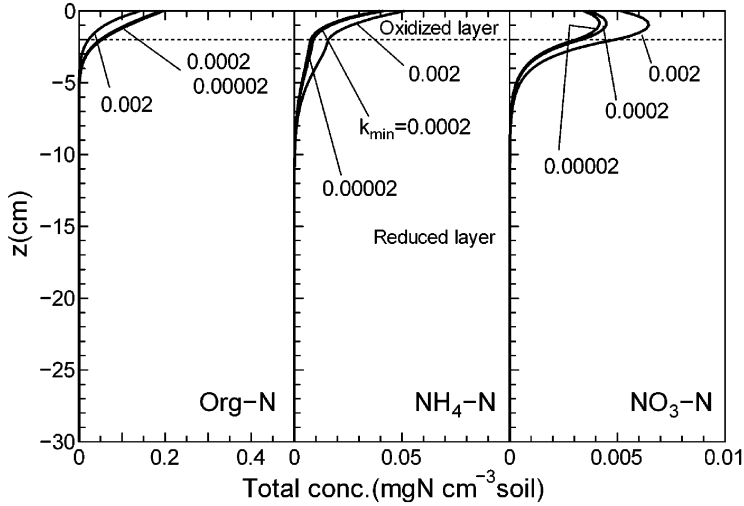


図-9 水田土において無機化反応速度定数を変化させたとき ($k_{min}=2\times 10^{-5}, 2\times 10^{-4}, 2\times 10^{-3} h^{-1}$) の720 h後の Org-N, NH_4 -N, NO_3 -N 全濃度分布

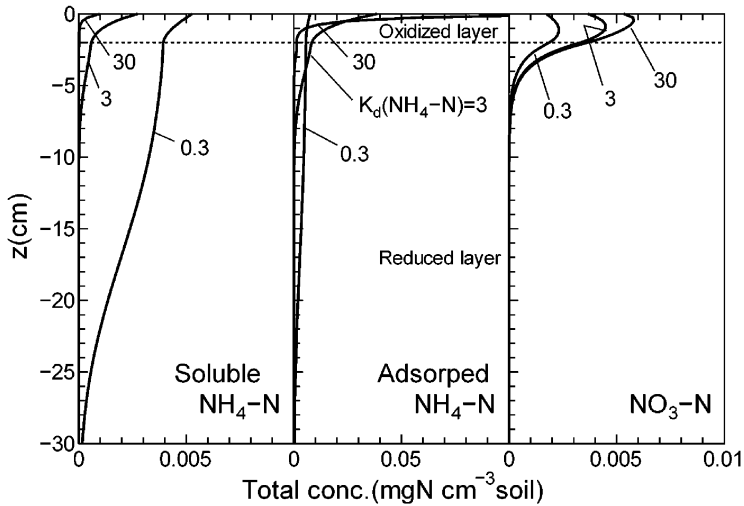


図-10 水田土において NH_4 -N の分配係数を変化させたとき ($K_d=0.3, 3, 30 cm^3 g^{-1}$) の720 h後の NH_4 -N 水溶態, 吸着態濃度, NO_3 -N 全濃度分布

る。そこで、水田における化学肥料による基肥の基準例 ($29 kg ha^{-1}$) (深山, 1990) を基に NH_4 -N の投入量を定めた。そこで、720 h に基準量の NH_4 -N が供給されるように、 NH_4 -N の上端フラックス境界濃度を $0.02 mgN cm^{-3}$ とし、さらに液肥の場合は同量の Org-N が投入されることになるため、同じく $0.02 mgN cm^{-3}$ の Org-N を境界濃度として与えた。また、畑土と同様に、各態窒素の初期濃度はすべてゼロ、下端溶質境界は濃度勾配ゼロ条件である。

3. 2. 1 無機化反応速度定数の影響

図-9 は、液肥を与えた場合の、異なる無機化反応速度定数 k_{min} , $2\times 10^{-5}, 2\times 10^{-4}$ (基準値), $2\times 10^{-3} h^{-1}$ に対する、720 h 後の各態窒素全濃度分布である。下層の窒素濃度がゼロであったため、上層 30 cm を表示した (図-10 も同様)。無機化反応速度定数 k_{min} が大きい程無機化が進行し、上層部の NH_4 -N, NO_3 -N が増加する。図-5 ~8 の畑土の結果と比較して窒素成分が表層に留まっているのは、水分フラックスが小さいこと、 NH_4 -N の K_d

が大きく吸着量が大きいためである。

1次反応速度定数が k のとき、半減期は次式で与えられる。

$$t_{1/2} = -\ln(0.5)/k \quad (20)$$

この半減期の値は、反応時間の指標となる。与えた無機化反応速度定数 k_{\min} は 2×10^{-5} , 2×10^{-4} , $2 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ であり、半減期はそれぞれ 34657, 3465, 346 h である。計算時間は 720 h であり、 $k_{\min} = 2 \times 10^{-5}$, $2 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ の場合は、半減期が観測時間のスケールより大幅に大きい。そのため、Org-N からの無機化される $\text{NH}_4\text{-N}$ は小さく、土中に存在する $\text{NH}_4\text{-N}$ の大半は、液肥として境界から与えられたものである。そのため、 $k_{\min} = 2 \times 10^{-5}$, $2 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ の場合、無機化の及ぼす影響は小さく、Org-N, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 全濃度分布はほぼ等しい。液肥として与えられた Org-N 成分の有効性は、Org-N の土中への滞留時間と無機化速度の関係で決まる。このように、反応速度論に基づく移動定数を考える場合、無機化の反応時間と観測時間の大小を比較することにより、各種成分の移動形態とそれらの有効性を見積もることができる。

3.2.2 $\text{NH}_4\text{-N}$ の分配係数の影響

図-7 の畑土の場合と同様に、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の分配係数 K_d は、水田土中の $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ の移動形態に影響を及ぼす。図-10 は、図-9 の無機化基準値 $k_{\min} = 2 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ の全 Org-N 濃度分布に対して、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の K_d を 0.3, 3 (基準値), $30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ に変化させたときの $\text{NH}_4\text{-N}$ 水溶態および吸着態濃度、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 全濃度分布である。分配係数 K_d が大きい程、上層の $\text{NH}_4\text{-N}$ の吸着濃度が増加し、 $\text{NH}_4\text{-N}$ は表層に留まっている。水溶態の $\text{NH}_4\text{-N}$ は、 $K_d = 0.3$ と小さいときは深さ 30 cm 程度まで到達している。しかし、還元層の脱窒反応速度定数 k_{den} は 0.1 h^{-1} と大きく、(20) 式の半減期は 6.9 h と観測時間に比べて十分小さい。そのため、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の大半は還元層で脱窒されるため、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の K_d が小さい場合でも $\text{NO}_3\text{-N}$ は深さ 30 cm 程度まで到達していない。

3.3 開放浸透条件下での水田土

一般に、水田土は作土、耕盤、下層土からなるが、地下水面が低く、かつ、耕盤の飽和透水係数に比べて下層土の飽和透水係数が大きい場合、下層土の圧力水頭は負圧になり、土中の空気が大気と連続している場合は、水分不飽和となり、酸化的になる(岩田, 1982)。この下層土の不飽和水分流れは、古くから開放浸透とよばれている。ここでは、作土、耕盤、下層土に対して表-2 に示す水分特性値を設定し、上下端境界の圧力水頭を 0 cm とした。そして、図-11 に示す定常圧力水頭分布における水分フラックスが 0.174 cm h^{-1} の条件下での計算を行っ

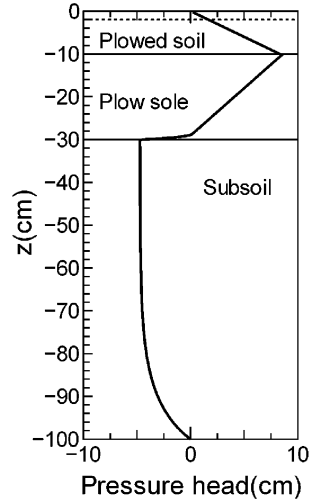


図-11 開放浸透における成層水田土の定常圧力水頭分布

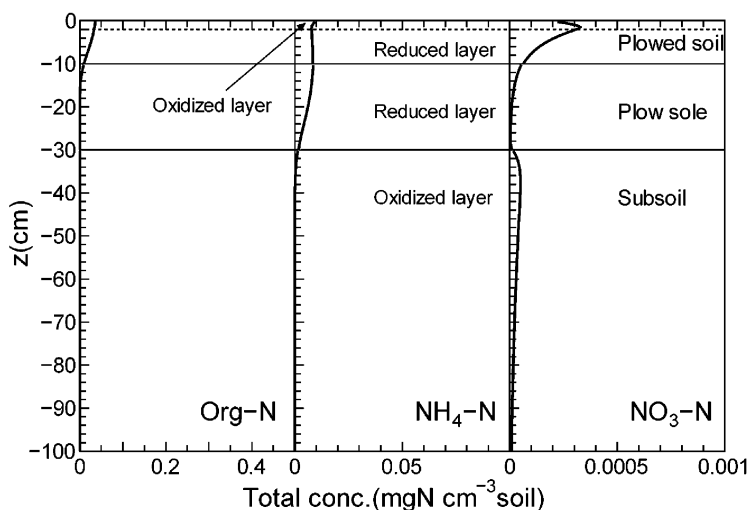
た。このとき、下層土では負圧が生じており、水分不飽和になっている。設定した Org-N, $\text{NH}_4\text{-N}$ の分配係数、各形態変化の反応速度定数などを表-2 に示した。作土層内の上層 2 cm はここまでの水田の計算例と同様に酸化層とした。下層土の k_{\min} , k_{nit} は上層に比べて小さい(中村・三野, 2006)ことを考慮して、酸化状態にある下層土での反応速度定数値を、作土内の酸化層の値の半分とした。上端境界の窒素濃度は、3.2 節と同条件の液肥施用を想定した Org-N, $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を与えた。この場合、水分フラックスが 0.174 cm h^{-1} であるので、境界濃度はそれぞれ $0.0023 \text{ mg N cm}^{-3}$ となる。また、各態窒素の初期濃度、窒素移動の下端境界条件、土の深さ、節点間隔は先の水田土の計算例と同様とした。

図-12 は、720 h 後の Org-N, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ の全濃度分布である。還元層を通過した $\text{NH}_4\text{-N}$ は、酸化的な下層土で硝化し、還元層を通過した $\text{NO}_3\text{-N}$ と共に下層へと移動する。この例では、還元層を通過する $\text{NH}_4\text{-N}$ 量は小さく、また還元層における脱窒が大きい条件であるため、下層土における $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は非常に小さい。しかし、下層土においては $\text{NO}_3\text{-N}$ の脱窒や吸着が生じないため、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は下端にまで達している。

さらに、地下水位の上昇が $\text{NO}_3\text{-N}$ の流出に及ぼす影響をみるために、下端境界を一定圧力水頭値 10, 20, 30 cm に設定し、下層土の地下水面以下の飽和領域を還元状態として反応速度定数を与えて同様の計算を行った。定常状態での水分フラックスは先と同様に 0.174 cm h^{-1} である。下層土飽和領域の無機化反応速度定数 k_{\min} は

表-2 開放浸透条件下の計算に用いた水田土の基準パラメータ設定値

		Plowed soil (Loam)		Plow sole (Sandy clay)	Subsoil (Silt loam)	Unit
		Oxidized layer	Reduced layer	Reduced layer	Oxidized layer	
Depth		0-2	2-10	10-30	30-100	cm
Bulk density	ρ	1.56		1.64	1.46	g cm^{-3}
Particle density	ρ_s	2.65		2.65	2.65	g cm^{-3}
Saturated soil water content	θ_r	0.078		0.1	0.067	$\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$
Residual soil water content	θ_s	0.43		0.38	0.45	$\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$
Inverse of air-entry value	α	0.036		0.027	0.02	cm^{-1}
Pore-size distribution index	n	1.56		1.23	1.41	—
Saturated hydraulic conductivity	K_s	1.04		0.12	0.45	cm h^{-1}
Pore-connectivity parameter	l	0.5		0.5	0.5	—
Solute transport properties	λ	1	1	1	1	cm
	D_w	0.06	0.06	0.06	0.06	$\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$
Org-N	K_d	10	10	10	10	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
	k_{\min}	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001	h^{-1}
NH ₄ -N	K_d	3	3	3	3	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
	k_{nit}	0.01	0	0	0.005	h^{-1}
NO ₃ -N	K_d	0	0	0	0	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
	k_{den}	0	0.1	0.1	0	h^{-1}

図-12 開放浸透が生じている成層水田土における 720 h 後の Org-N, NH₄-N, NO₃-N 全濃度分布

0.0001 h⁻¹, 硝化反応速度定数 k_{nit} は 0 h⁻¹, 脱窒反応速度定数 k_{den} は 0.05 h⁻¹ とした。下層土の脱窒が小さいとする報告 (中村・三野, 2006) を考慮し, k_{den} は上層の還

元層の半分とした。図-13 は, 異なる地下水位における 100 cm の下端境界からの NO₃-N の積算流出フラックスである。図中の A は地表面から地下水面までの距離, B

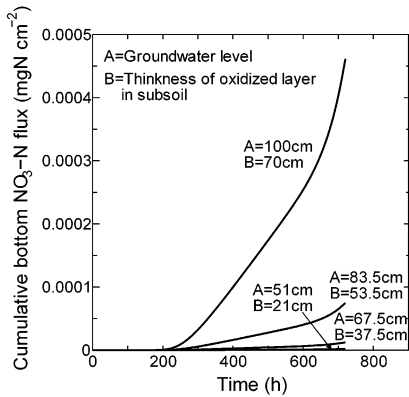


図-13 開放浸透が生じている成層水田土における地下水位による下端境界（深さ 100 cm）からの積算 $\text{NO}_3\text{-N}$ フラックスの違い

は下層土内の酸化層の厚さである。

ここで示した計算条件では、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の流出濃度は小さいが、この例は、地下水位の $\text{NO}_3\text{-N}$ の流出に対する重要性を示している。地下水位が上昇し、下層土内の酸化層の厚さが小さくなる程、下端からの $\text{NO}_3\text{-N}$ の流出を抑制できる。すなわち、より複雑な土層から構成されている場合においても、各層に対して適切に反応速度定数を与えることにより、地下水位の制御による土中の窒素移動管理に対する予測を行うことができる。今回は、反応速度定数を酸化、還元状態で別途与えたが、図-3 (b) に示すように反応速度定数を圧力水頭、あるいは水分量の関数として与えることができれば、より現実的な評価が可能になると考えられる。

4. おわりに

窒素形態変化を組み込んだ土中の窒素移動モデルを解説し、畑土と水田土に対して適用した計算例を示した。それぞれの条件における無機化、硝化、脱窒の反応速度定数のさらなる詳細な検討は必要であるが、こうした連鎖反応を用いた移動モデルが、畑土と水田土における窒素管理を行う上で有用であることを示すことができたと考えられる。とりわけ、今まで適用事例の少ない水田土に対しても、同じ連鎖反応の移動モデルを用いてある程度の予測が可能であることを示した意義は大きいと思われる。今回は水分移動を定常流れとしたが、たとえば、降雨条件、灌漑条件、さらに施肥条件を変化させることも可能であり、土中の窒素濃度や地下への硝酸態窒素の浸出フラックスを推定し、より最適な水・施肥管理法の提案をすることができる (Nakamura *et al.*, 2004)。

本解説では図-3 に 1 例を示したに過ぎないが、反応速度定数は温度に強い依存性がある (たとえば、中村ら (2003))。反応速度定数の温度依存性は Arrhenius 式 (たとえば、千田・土屋 (1996)) によってモデル化が可能であり、本解析で用いた HYDRUS-1D でも考慮することができる。計算例としては示さなかったが、先述したように $\text{NH}_4\text{-N}$ の揮発と硝化過程に伴う N_2O などガス態窒素の発生は、同様な反応速度式によるモデル化が可能である。また、窒素固定についても N_2 からの何らかの反応速度式で表現することができれば同様のモデル化が可能である。

より厳密な解析を行おうとすれば、反応速度定数の土中の pH、水分量、酸素濃度、酸化還元電位、炭素量などに対する依存性や、各態窒素成分の非平衡吸着特性、微生物が吸着態成分と水溶態成分をどのような割合で利用するのかといった知見のモデルへの組み込みが必要になると考えられる。ただし、今回紹介した反応速度定数を利用した窒素移動モデルを用いる場合、このような因子を考慮した上で、それに応じた反応速度定数を適切に決定することができれば、様々な場面に適用が可能となると考えられる。

今後は、上述の詳細な因子に対する窒素移動に与える影響を明らかにするとともに、実験室レベル、圃場レベルでの実測値とモデルとの検証事例の蓄積が不可欠である。地域の適切な窒素循環における土の役割は極めて大きいものがある。本報がこれを解明するための一助になることを期待したい。

引用文献

- Blackburn, T.H., Blackburn, N.D., Jensen, K. and Risgaard-Petersen, N. (1994): Simulation model of the coupling between nitrification and denitrification in a freshwater sediment, *Applied and Environmental Microbiology*, **60** (9): 3089-3095.
- Cheng, W., Tsuruta, H., Chen, G. and Yagi, K. (2004): N_2O and NO production in various Chinese agricultural soils by nitrification, *Soil Biology & Biochemistry*, **36**: 953-963.
- 服部 勉・宮下清貴 (1996 a): 土の微生物学, pp. 30-54, 養賢堂, 東京.
- 服部 勉・宮下清貴 (1996 b): 土の微生物学, pp. 55-84, 養賢堂, 東京.
- Heumann, S. and Böttcher, J. (2004): Temperature functions of the rate coefficients of net N mineralization in sandy arable soils Part I. Derivation from laboratory incubations, *J. Plant Nutr. Soil*

- Sci., **167** : 381-389.
- Højberg, O., Revsbech, N.P. and Tiedje, J.M. (1994) : Denitrification in soil aggregates analyzed with microsensors for nitrous oxide and oxygen, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **58** : 1691-1698.
- 犬伏和之 (1990) : 水田土壌の窒素無機化と施肥 (日本土壌肥科学会編), pp. 9-33, 博友社, 東京.
- 犬伏和之 (1997) : 土の環境圏 (岩田進午・喜田大三監修), pp. 223-228, フジ・テクノシステム, 東京.
- 岩田進午 (1982) : 水田土壌学 (山根一郎編), pp. 94-131, (社)農山漁村文化協会, 東京.
- Kanwar, R.S., Johnson, H.P. and Kirkham, D. (1982) : Transport of nitrate and gaseous denitrification in soil columns during leaching, *J. Hydrol.*, **55** : 171-184.
- 糟谷真宏 (1999) : 地下水かんがいによって流入した硝酸態窒素の水田作土浸透過程における脱窒, *日本土壌肥科学雑誌*, **70** (2) : 123-131.
- Jury, W.A. and Horton, R. (2006) : 土壌物理学—土中の水・熱・ガス・化学物質移動の基礎と応用—(取出伸夫監訳: 井上光弘・長裕幸・西村拓・諸泉利嗣・渡辺晋生訳), pp. 105-106, 築地書店, 東京.
- 木村真人 (2004) : 農業生態系における炭素と窒素の循環 (独立行政法人農業環境技術研究所編), pp. 76-89, 養賢堂, 東京.
- Ma, L., Lindau, C.W., Hongprayoon, C., Burhan, W., Jang, B.C., Patrick, W.H. and Selim, H.M. (1999) : Modeling urea, ammonium, and nitrate transport and transformations in flooded soil columns, *Soil Sci.*, **164** : 123-132.
- Minzoni, F., Bonetto, C. and Golterman, H.L. (1988) : The nitrogen cycle in shallow water sediment systems of rice fields. Part 1 : The denitrification process, *Hydrobiologia*, **159** : 189-202.
- 三野 徹 (2003) : 畑地における窒素の挙動と制御 (1) —窒素循環について—, *畑地農業*, **534** : 2-8.
- 深山政治 (1990) : 水田土壌の窒素無機化と施肥 (日本土壌肥科学会編), pp. 63-97, 博友社, 東京.
- Nakamura, K., Harter, T., Hirono, Y., Horino, H. and Mitsuno, T. (2004) : Assessment of root zone nitrogen leaching as affected by irrigation and nutrient management practices, *Vadose Zone Journal*, **3** : 1353-1366.
- 中村公人・三野 徹・廣野祐平 (2003) : 畑地における窒素の挙動とその制御 (2) —畑地土壌の硝化特性—, *畑地農業*, **535** : 2-10.
- 中村公人・三野 徹 (2006) : 水田土の窒素形態変化特性とそのモデル化, 第48回土壌物理学学会講演要旨集 : 64-65.
- Nendel, C., Reuter, S., Kubiak, R. and Nieder, R. (2004) : Nitrogen mineralization from mature bio-waste compost in vineyard soils 1. Long-term laboratory incubation experiments, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **167** : 397-407.
- Nielsen, D.R., Biggar, J.W. and Wierenga, P.J. (1982) : Nitrogen in Agricultural Soils, *Agronomy No.22* (Stevenson, F.J. (ed.)), pp. 423-448, ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI.
- 西尾 隆 (1994) : 耕地土壌の脱窒過程, *日本土壌肥科学雑誌*, **65** (4) : 463-471.
- Ritter, W.F. and Bergstrom, L. (2001) : Agricultural Nonpoint Source Pollution — Watershed Management and Hydrology - (Ritter, W.F. and Shrimohammadi, A. (ed.)), pp. 59-89, Lewis Publishers, USA.
- Roelcke, M., Han, Y., Cai, Z. and Richter, J. (2002) : Nitrogen mineralization in paddy soils of the Chinese Taihu Region under aerobic conditions, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **63** : 255-266.
- Schmidt, E.L. (1982) : Nitrogen in Agricultural Soils, *Agronomy No.22* (Stevenson, F.J. (ed.)), pp. 253-288, ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI.
- 千田 信・土屋範芳 (1996) : 地球化学反応速度と移動現象 (千田 信編著), pp. 1-19, コロナ社, 東京.
- 白谷栄作・戸原義男・四ヶ所四男美・井上久義 (1996 a) : 麦作圃場における窒素流出のモデル化, *農業土木学会論文集*, **181** : 97-105.
- 白谷栄作・戸原義男・四ヶ所四男美・井上久義 (1996 b) : 麦作圃場からの窒素流出簡易評価モデルの開発, *農業土木学会論文集*, **181** : 107-113.
- Šimůnek, J., van Genuchten, M.Th. and Sejna, M. (2005) : The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media, Version 3.0. HYDRUS Software Series 1, Dep. of Environmental Sciences, University of California Riverside, Riverside, CA.
- 杉原 進・金野隆光・石井和夫 (1986) : 土壌中における有機態窒素無機化の反応速度論的解析法, *農業環境技術研究所報告*, **1** : 127-166.
- 鈴木 彰 (2003) : 土壌微生物生態学 (堀越孝雄, 二井一

- 植編著), pp. 20-36, 朝倉書店, 東京.
- 田淵俊雄 (1998): 地域環境工学シリーズ4 清らかな水のためのサイエンス—水質環境学— (田淵俊雄ら), pp. 91-126, 農業土木学会, 東京.
- Tanji, K.K., Broadbent, F.E., Mehran, M. and Fried, M. (1979): An extended version of a conceptual model for evaluating annual nitrogen leaching losses from croplands, *J. Environ. Qual.*, **8** (1): 114-120.
- 取出伸夫・坂井 勝・斉藤広隆 (2006): 土中の溶質移流分散モデルにおける境界条件, *土壌の物理性*, **104**: 75-84.
- 鳥山和伸 (1996): 多様な水稻栽培方式における水田土壌肥料研究の現状と方向 1. 水田土壌における養分動態研究の進歩 その1 一窒素一, *日本土壌肥料学雑誌*, **67** (2): 198-205.
- 植田 徹・松口龍彦 (1994): 土壌生化学 (木村真人ら著), pp. 111-131, 朝倉書店, 東京.
- 若月利之 (1997): 最新土壌学 (久馬一剛編), pp. 157-178, 朝倉書店, 東京.
- Yamaguchi, T., Moldrup, P., Rolston, D.E., Ito, S. and Teranishi, S. (1996): Nitrification in porous media during rapid, unsaturated water flow, *Water Research*, **30** (3): 531-540.
- 山本富三 (1990): 水田土壌の窒素無機化と施肥 (日本土壌肥料学会編), pp. 110-123, 博友社, 東京.
- Zak, D.R., Holmes, W.E., MacDonald, N.W. and Pregitzer, K.S. (1999): Soil temperature, matric potential, and kinetics of microbial respiration and nitrogen mineralization, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **63**: 575-584.

要 旨

土中の水分移動と窒素形態変化を考慮した土中の窒素移動モデルを解説した。土中の窒素は様々な形態を有し、無機化、有機化、硝化、脱窒、窒素固定といった生化学的活動によって、その形態を変化させる。ここでは、窒素形態変化を反応速度論によって1次反応式で表し、移流分散式(CDE)により土中の窒素移動を表現する方法を述べた。そして、定常水分流れの生じている畑土と水田土を想定した窒素移動の解析を行った。畑土と水田土の特性を考慮して、それぞれの窒素形態変化の反応速度定数の大きさと深さ方向の分布を与えることにより、畑土や水田土中の特徴的な窒素移動形態が表現でき、窒素移動管理において有効な予測手法であることを示した。

受稿年月日: 2007年1月14日

受理年月日: 2007年2月7日