

浸透過程にある不飽和土中の窒素の硝化と挙動に関する研究

中西 真紀

共生環境学専攻 地球システム学講座

Keywords: 窒素循環, CEC, 吸着平衡定数, 硝化速度定数

I はじめに

作物の生育環境を考える際、土壌圏の窒素循環の把握が重要である。土中の NH_4^+ は、土粒子に吸脱着し、 NO_3^- に硝化され、水の流れとともに植物へ供給あるいは地下水に流出する。 NH_4^+ の吸着態・溶存態や NO_3^- など窒素各態が土中にどのように分布するかを把握するには、 NH_4^+ の吸着量、硝化の開始時間や硝化速度を、土中水の流れとともに考えることが重要である。

NH_4^+ の吸着量は、土の陽イオン交換容量 (CEC) と土に含まれる他の陽イオンの挙動に依存する。こうした NH_4^+ の吸着特性はイオン交換の平衡定数に支配されるが、平衡定数に水の流れが及ぼす影響はよく分かっていない。 NH_4^+ の硝化速度は、一次分解反応で表現できるが、硝化の開始時間は、 NH_4^+ 濃度のみならず土中環境にも左右されると考えられる。また、 NH_4^+ の吸着態と溶存態の硝化速度の違いも詳しくは分かっていない。そこで本研究では、 NH_4^+ の吸着や硝化が、水の流れによりどのように異なるかを明らかにするため、CEC の異なる 3 種の土を用いて、土中水の流れのないバッチ試験と、土に水を浸透させるカラム実験を行った。そして、 NH_4^+ の吸着平衡定数や硝化の開始時間、吸着態と溶存態の硝化速度定数を、数値解析により検討した。

II イオン交換および硝化反応モデル

1. イオン交換モデル

溶存態と吸着態の交換は、土の総 CEC (式 1) を一定とし、交換反応が可逆的と仮定することで、各イオン間の化学平衡式で近似される。例えば $\text{NH}_4^+ - \text{K}^+$ の交換は式 2 のように表される。

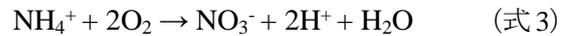
$$\text{CEC} = \text{Na}_{\text{abs}} + \text{K}_{\text{abs}} + \text{NH}_{4\text{abs}} + 2\text{Mg}_{\text{abs}} + 2\text{Ca}_{\text{abs}} + \text{H}_{\text{abs}} \quad (\text{式 1})$$

$$K_{\text{NH}_4/\text{K}} = \frac{[\text{NH}_{4\text{abs}}][\text{K}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{K}_{\text{abs}}]} \quad (\text{式 2})$$

ここで、CEC [$\text{cmol}_c/\text{kg}_{\text{soil}}$] は陽イオン交換容量、 K_i はイオン間の平衡定数を、下付の abs , i はそれぞれ吸着態、イオン種を示す。

2. 硝化反応モデル

硝化の化学反応式を式 3 に示す。 NH_4^+ の硝化は、 H^+ を放出し、土の pH 低下を誘起する。



硝化速度は一次分解反応式 (式 4) で表されることが多い。

$$\begin{cases} \frac{dC_{\text{NH}_{4\text{abs}}}}{dt} = -k_a C_{\text{NH}_{4\text{abs}}} \\ \frac{dC_{\text{NH}_{4\text{liq}}}}{dt} = -k_1 C_{\text{NH}_{4\text{liq}}} \\ \frac{dC_{\text{NO}_3}}{dt} = k_a C_{\text{NH}_{4\text{abs}}} + k_1 C_{\text{NH}_{4\text{liq}}} \end{cases} \quad (\text{式 4})$$

k_a , k_1 は、 NH_4^+ の吸着態と溶存態それぞれの硝化速度定数 [d] である。

III 試料

試料には、低地土、黄色土、黒ぼく土の風乾土 2 mm 篩通過分を使用した。それぞれの採取地は、三重大学内圃場休耕畑、三重大学附属農場野菜畑、岩手大学内圃場休耕畑、CEC は 9, 16, 46 $\text{cmol}_c/\text{kg}_{\text{soil}}$ であった。

IV 水の流れのないバッチ試験

1. 方法

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 5 cmol-N/L で含水率 0.25 ~ 0.35 に調整した土を、内径 5 cm の 50 cm^3 カラムに詰め、25°C で 47 日間静置した。乾燥密度は、黒ぼく土で 0.86 g/cm^3 、他 2 種の土で 1.0 g/cm^3 とした。任意の時間に含水率を測定するとともに、土:水 = 1:5 の懸濁液で pH と電気伝導度 EC を測定した。この際、

純水抽出液を用いて NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} の溶存量を、10% KCl 抽出液を用いて NH_4 全量を測定した。窒素各態および SO_4^{2-} の測定には吸光光度計を、他のイオンの測定には液体クロマトグラフィーを用いた。

2. 結果

図 1, 2, 3 に低地土の窒素各態の土中量と、pH・EC、陽イオン溶存量の時間変化を示す。0~10 d では、 NH_4 全量は一定で、同時に NO_3^- の増加が見られた (図 1)。その後 37 d 間で、 NH_4 全量は 40% 減少し、それとほぼ等量の NO_3^- が増加した。 NH_4^+ の減少とともに、EC は上昇、pH は低下し、47 d には $\text{pH} = 4.8$ になった (図 2)。また、硝化の進行にともない主に Ca^{2+} の溶存量が増加した (図 3)。陽イオン溶存態の増加量を荷電として表すと、 $0.65 \text{ cmol}_e/\text{kg}_{\text{soil}}$ であった。他の土でも、同様の時間変化が見られた。 NH_4 全量と NO_3^- の時間変化を基に、 $k_a = k_1$ として硝化速度定数を求めると、低地土で $0.014/\text{d}$ 、黒ぼく土で $0.06/\text{d}$ 、黄色土で $0.07/\text{d}$ となった。この差は、土ごとの含水率や硝化細菌の活性の違いによるものと考えられる。硝化速度定数が大きいほど、pH と EC の変化も大きかった。実験期間中、3 種の土の NH_4 全量に対する吸着量の割合はほぼ一定で、低地土で 45%、黄色土で 57%、黒ぼく土で 68% と、CEC が高いほど大きくなった。0~10 d で NH_4 全量に変化しないにも関わらず NO_3^- が増加したのは、無機化による NH_4^+ の補填があったためと考えられる。また、pH の低下は硝化により放出された H^+ に、各種陽イオンの溶出や EC の上昇は、pH の低下にともなう CEC の低下にそれぞれ起因すると考えられる。 NH_4^+ の溶存態と吸着態は、一定割合を維持して減少したが、これらは土中で互いに補填されるため、それぞれがどのくらい硝化したのかは評価できなかった。

V カラム浸透実験

1. 方法

高さ 20 cm、内径 5 cm のカラムに試料を詰め、上端から純水を 5 d、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 5 cmol-N/L を 9 d、純水を 18 d 滴下した。滴下速度は 0.8 cm/d で一定とした。以下、 NH_4 溶液滴下開始を 0 d とし、0~9 d を NH_4 期間、9 d 以降を純水期間と表記する。カラムの 4 深度に 4 極センサとテンシオメータを設置し、EC と圧力水頭を 10 分間隔で測定した。下端から 35.5 cm 下方に排水口を設け、排液を 30 mL 毎に採取した。排液については、窒素濃度と

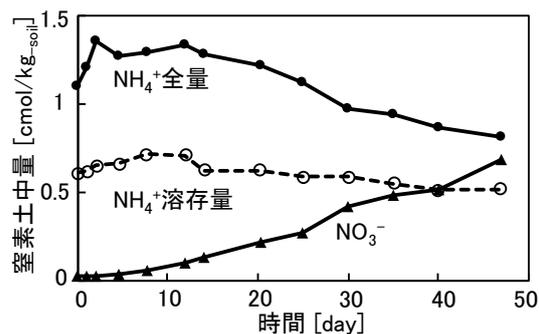


図1 窒素各態の土中量時間変化

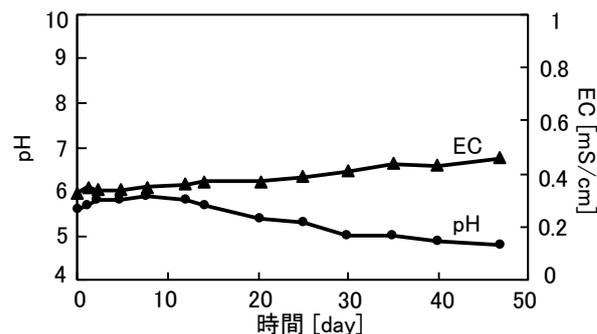


図2 pH, ECの時間変化

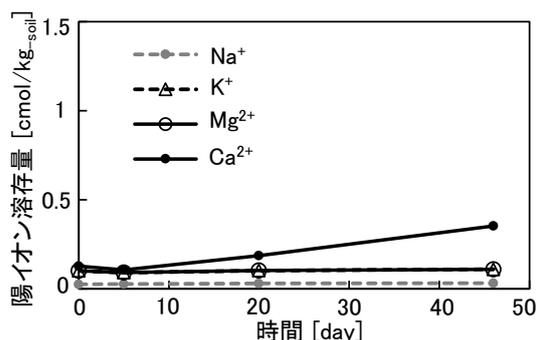


図3 陽イオン溶存態の土中量時間変化

pH、EC、陽イオン濃度を測定した。9, 27, 40 d にカラムを解体し、各深さの含水率と pH、窒素量を測定した。実験は 25°C の室内で行った。図 4 に、実験装置の概略を示す。

2. 結果

いずれの試料についても、各深さの含水率は 0.3 または 0.4 で均一であった。含水率にカラムの体積をかけた量を 1 PV とすると、1 PV は約 9 d の流出量に相当した。図 5 に、低地土における窒素各態の土中分布を示す。上端から加えた NH_4^+ は、上層で一旦吸着し、時間とともに下層に浸透した (図 5(a))。26 d では、 NO_3^- は下端に向けて増加した (図 5(b))。1 PV 以上純水を流した 40 d でも、9 d より多くの NO_3^- が土中に存在した。pH は実験期間中徐々に低下し、中下層で 5 となったが、上層で

は 6 を保っていた。26 d の NH_4^+ の浸透深さは、低地土で 20 cm、黄色土で 15 cm、黒ぼく土で 10 cm と、CEC が高いほど浅くなった。また、 NH_4 全量に占める吸着態の割合は、バッチ試験とは異なり、純水の浸透とともに増加した。26 d の NH_4 吸着態の割合は、低地土で 88 %、黄色土で 72 %、黒ぼく土で 96 % となり、土中の NH_4^+ はほとんどが吸着していた。図 6 に、3 種の土における排液の NO_3^- 濃度の時間変化を示す。-5 ~ 10 d には、土に含まれていた NO_3^- の流出が見られた。その後、 NO_3^- 濃度は再び増加した。増加量は黒ぼく土 < 低地土 < 黄色土の順に大きかった。加えた NH_4^+ に対し 10 d 以降に生成した NO_3^- は、低地土と黄色土では 9 割となったが、黒ぼく土では 1 割に満たなかった。図 7 に、低地土における排液の陽イオン濃度の時間変化を示す。 NH_4 期間後 1 PV の間、高濃度の陽イオンが流出し、特に 2 価の陽イオンの流出量が卓越した。その後、流出濃度は低下したが、初期より高い濃度を維持した。これは、pH の低下とともに CEC が低下したためと考えられる。

26 d 以降、土中に NH_4^+ 溶存態はほぼ存在しないにも関わらず、その後 1 PV 以上純水を流下しても土中に NO_3^- が存在したことから、26 d 以降の硝化には主に NH_4 吸着態が寄与したと考えられる。上層の pH が、バッチ試験に比べ高い値を保ったのは、純水の浸透で H^+ が流下したためと考えられる。すなわち、浸透過程では水の流れがない場合に比べ、pH 低下による硝化阻害が起きにくいと考えられる。また、26 d における NH_4 吸着態の割合がいずれの土でも 7 割を超えており、 NH_4^+ を除く陽イオンの土中量が減少していたことから、浸透過程では、バッチ試験よりも NH_4 吸着態が交換されにくい状態にあると考えられる。

VI 数値解析

1. 方法

土中の水分移動はリチャーズ式に各試料の水分特性を与え、溶質移動は移流分散方程式にイオン交換モデル（吸脱着）と一次分解反応モデル（硝化）を適応して計算した。まず、バッチ試験の NH_4 吸着量とカラム実験の NH_4^+ の浸透深さを表すよう NH_4^+ の吸着平衡定数 K_{NH_4} をそれぞれ求めた。次に、バッチ試験の硝化速度を表すよう、 NH_4^+ の吸着態と溶存態の硝化速度定数 k_a と k_l を 3 組決定した。3 組は、両者が等しい条件、片方のみが硝化に寄与する条件とした。そしてこれらの k を用いてカラム実験の窒素の挙動を検討した。

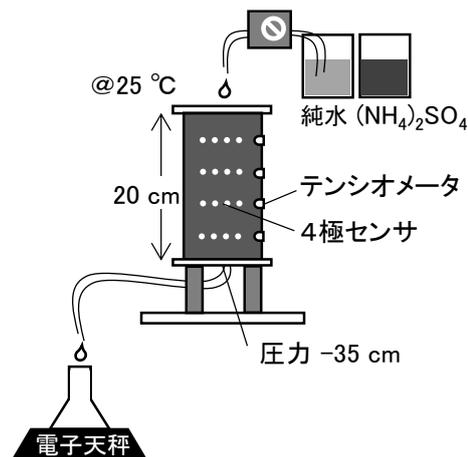


図4 浸透実験装置 概略

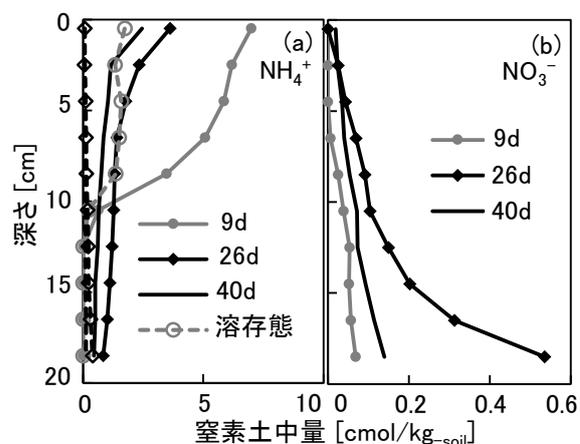


図5 NH_4^+ (a), NO_3^- (b) 土中分布

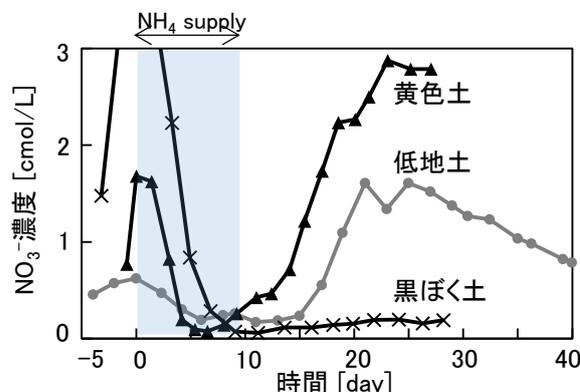


図6 排液の NO_3^- 濃度 時間変化

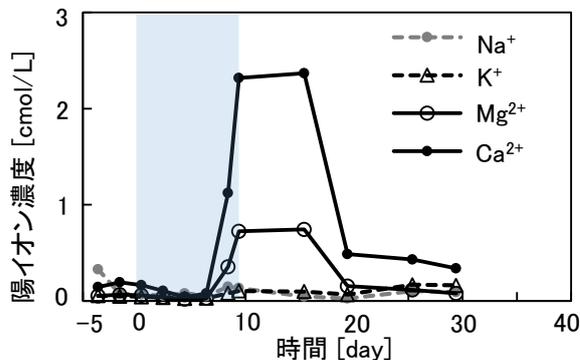


図7 排液の陽イオン濃度 時間変化

2. 結果

まず、 NH_4^+ の吸着平衡定数 K_{NH_4} を検討した。バッチ試験で測定した NH_4^+ の吸着態と溶存態、他の陽イオン溶存態の時間変化 (図 1, 3) を表すようモデルを適合すると、 $\log K_{\text{NH}_4} = 0.1$ となった。浸透実験については、 NH_4^+ の浸透深さ (図 5(a)) に基づき推定すると $\log K_{\text{NH}_4} = 0.6$ となり、バッチ試験より高くなった。この差は、陽イオンの溶存濃度の違いによると考えられる。バッチ試験は、 NH_4^+ を加えた後に排水のない系であり、 NH_4^+ や他の陽イオンの溶存濃度が高い。そのため、 NH_4 吸着態は交換されやすい状態にあると考えられる。一方浸透実験では、流下・排出により、 NH_4^+ や他の陽イオンの溶存濃度がバッチ試験よりも低い。この時、 NH_4 吸着態は交換されにくい状態にあると考えられる。すなわち、浸透過程にある土中では、水の流れない土中より NH_4 吸着態が脱着しにくく、吸着平衡定数 K_{NH_4} が高いと見なせる。

次に、 NH_4^+ の吸着態・溶存態それぞれの硝化速度定数 k_a , k_i を検討した。バッチ試験で決定した、両者が等しい条件、片方のみが硝化に寄与する条件の 3 組の k_a , k_i を、浸透実験の解析に使用した。低地土と黒ぼく土の計算結果を、実測値とともに図 8, 9 に示す。図中(a), (b)は、26 d の NH_4^+ と NO_3^- の土中分布、(c)は排液の NO_3^- 濃度の時間変化である。また、実測値をマーカーで、計算値を 3 本の線で示した。実測の NO_3^- の流出濃度の上昇は、 k_a , k_i の組合せに依らず計算値より遅かった (図 8(c), 9(c))。硝化の開始時間は NH_4^+ 濃度のみならず、微生物同士の競合など、他の土中環境にも依存すると考えられる。

低地土では、いずれの k_a , k_i を用いても、計算は実測の硝化量を過小評価したが、 k_a のみが硝化に寄与する条件で実測に近くなった (図 8)。黄色土も、低地土と同様であった。一方、黒ぼく土は、 k_i のみが硝化に寄与する条件が最も実測に近かった (図 9)。低地土と黄色土の硝化傾向から、 NH_4^+ は溶存態より吸着態として硝化されやすいと考えられる。これは、土粒子表面に生息する硝化細菌にとって、同じく土粒子に吸着している吸着態の方が、水とともに移動する溶存態よりも獲得しやすいためと考えられる。一方、黒ぼく土では吸着態がほとんど硝化しなかったことから、吸着サイトごとに NH_4^+ の吸着・保持力が異なり、硝化細菌による吸着態の利用が阻害される場合があると考えられる。

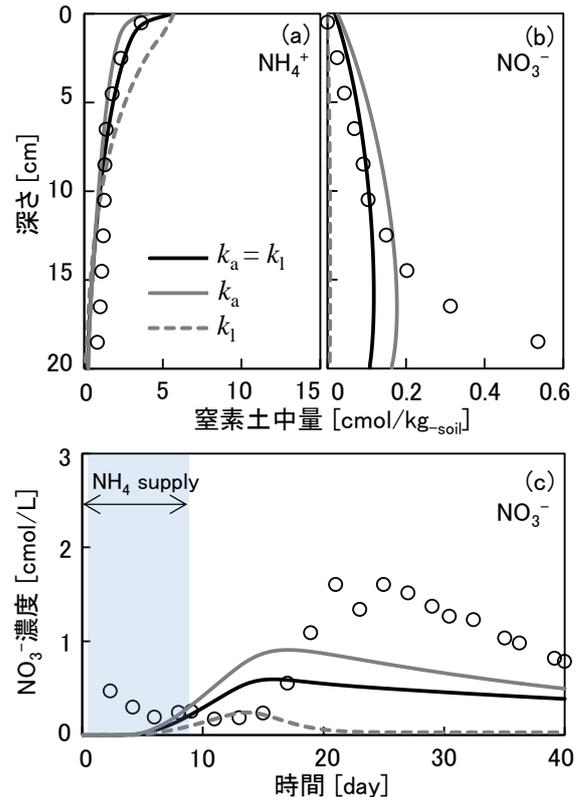


図8 低地土の実測値と計算値 NH_4^+ (a), NO_3^- (b) 26 d の土中分布 排液の NO_3^- 濃度 時間変化 (c)

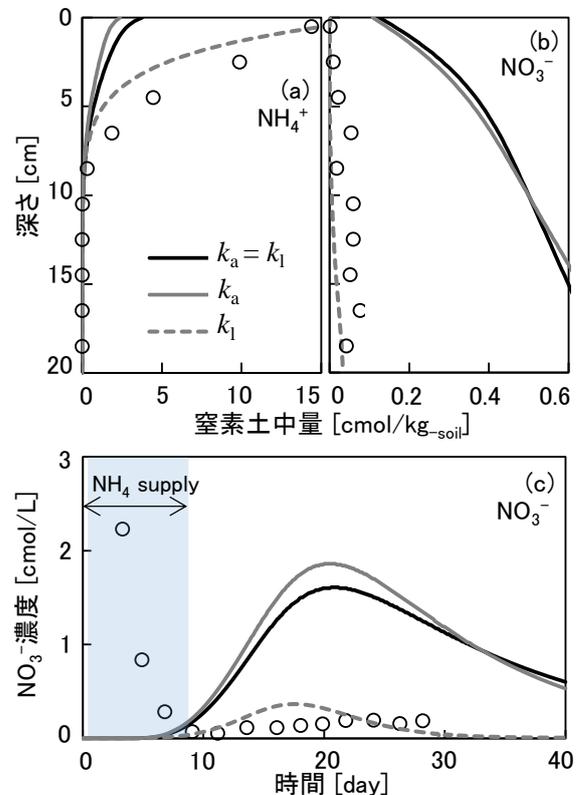


図9 黒ぼく土の実測値と計算値 NH_4^+ (a), NO_3^- (b) 28 d の土中分布 排液の NO_3^- 濃度 時間変化 (c)