

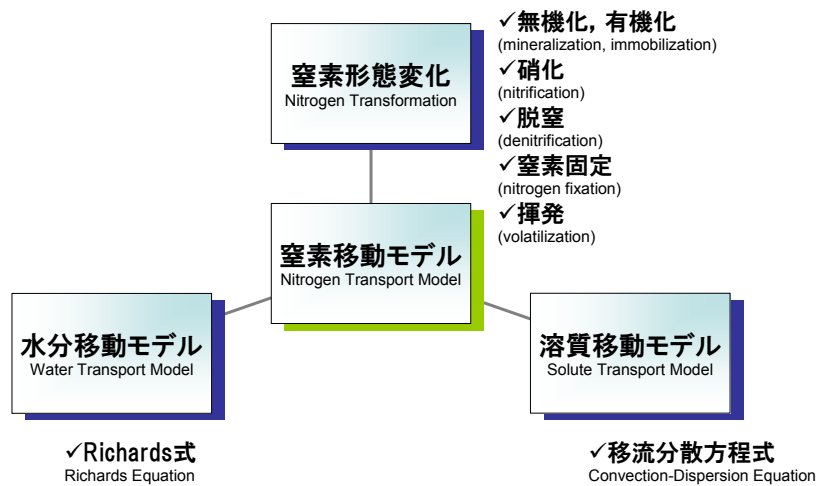
メタン発酵消化液を投入した水田土中の窒素移動モデル

京都大学大学院農学研究科
地域環境科学専攻 水環境工学分野
中村 公人

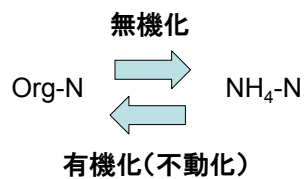
今回の発表

- 土中(とくに水田)の窒素移動のモデル化
- 適用例
メタン発酵消化液を投入した水田土中の窒素移動
(京都府南丹市八木町のバイオマスエネルギー技術)

土中の窒素移動のモデル化

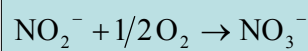
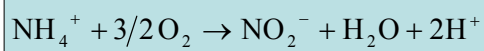
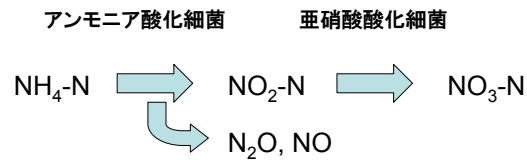


無機化 mineralization



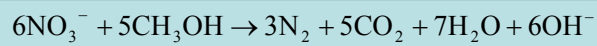
- 正味の無機化量を考慮
- 土壤有機物のC/N比の大小に依存

硝化 nitrification



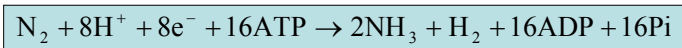
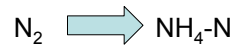
- 絶対好気性
- pH依存性
- 酸性…阻害
- アルカリ性…亜硝酸酸化細菌阻害

脱窒 denitrification



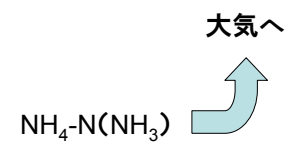
- 還元状態(酸素がない状態)での呼吸作用
- 有機物が必要
- 脱窒菌は通性嫌気性
- pHが低下すると、 N_2O で止まる
- 水田土、高硝酸態窒素の灌漑水
- 畑土内の団粒内部

窒素固定 nitrogen fixation



□ 根粒菌(共生窒素固定)など

揮発 volatilization



- pH, 風速, 大気中の NH_3 濃度に依存
- 乾性, 湿性降水物として地表に戻る

連鎖反応による窒素形態変化のモデル化

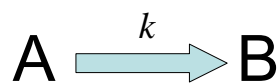
- 反応速度論



$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^n \quad \text{「n次反応」}$$

k : 反応速度定数

1次反応



$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = kC_A$$

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

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

($t=0$ のとき $C_A = C_{A0}$)

1次連鎖反応（逐次反応）



$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B$$

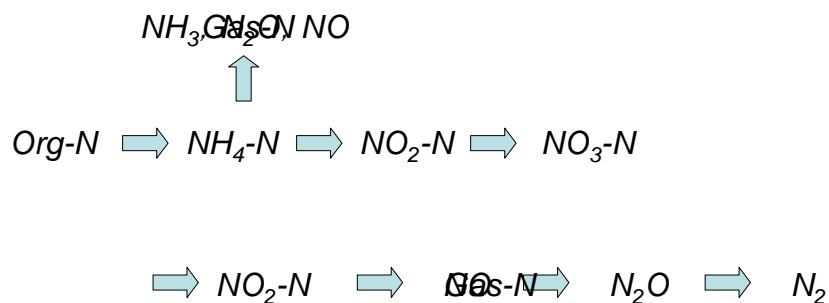
$$C_A = C_{A0} \exp(-k_1 t)$$

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

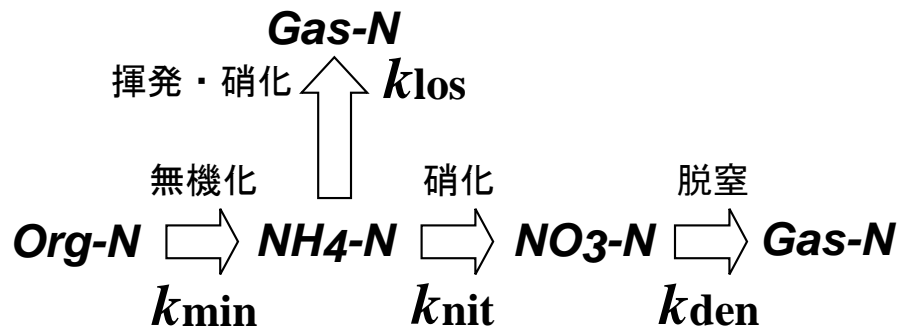
$$C_C = C_{A0} \left[1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) \right]$$

それぞれの濃度の経時変化を測定して、反応速度定数を同定する

連鎖反応としての窒素形態変化



単純化した窒素形態変化モデル



反応速度定数の測定-バッチ試験

水田圃場から採土 (2003年4月)
 第1層: 0 ~ 30cm
 第2層: 30 ~ 60cm
 第3層: 60 ~ 90cm
 2mm 篩通過風乾土



脱窒実験の様子

25°C暗所

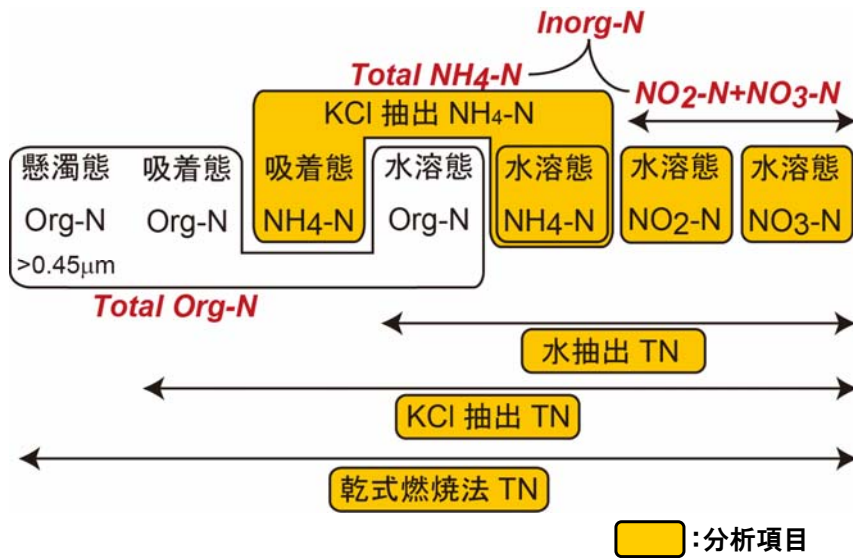
(1) 硝化実験

- 風乾土 70g
- $(NH_4)_2SO_4$ 溶液 0, 10, 20, 30mgN/100g
- 飽和度 80%
- 0, 2, 7, 14, 21, 28 日後に分析

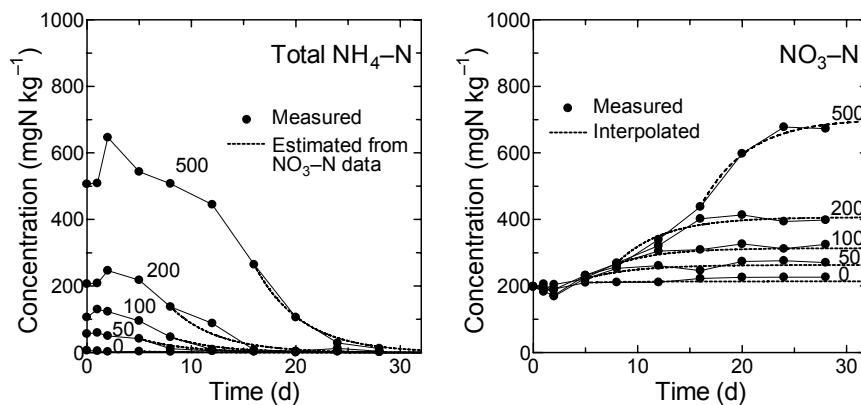
(2) 脱窒実験

- 乾土 70g
- KNO_3 溶液 0, 9.3, 18.6, 27.9mgN/100g
- 飽和度 100% + 蒸留水 70mL
- 0, 2, 6, 11, 21, 37 日後に分析

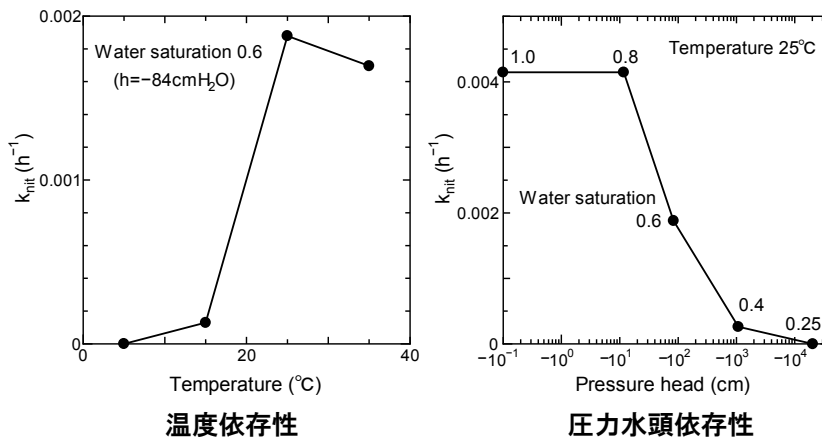
各態窒素の分析項目



黒ボク土のバッチ試験結果（硝化実験）



硝化反応速度定数の性質



一般的な1次反応速度定数（文献値より）

- 畑土
 - 無機化 0.0002h⁻¹
 - 硝化 0.01h⁻¹
- 水田土(酸化状態)
 - 無機化 0.0002h⁻¹
 - 硝化 0.01h⁻¹
- 水田土(還元状態)
 - 脱窒 10⁻³~10⁻¹h⁻¹

連鎖反応を含む窒素移動式

Org-N

$$\frac{\partial \theta c_1}{\partial t} + \frac{\partial \rho_d s_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D_1 \frac{\partial c_1}{\partial z} \right) - \frac{\partial qc_1}{\partial z} - \underbrace{k_{\min} \theta c_1 - k_{\min} \rho_d s_1}_{\text{無機化}}$$

水溶態 吸着態 分散 移流 無機化

NH₄-N

$$\frac{\partial \theta c_2}{\partial t} + \frac{\partial \rho_d s_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D_2 \frac{\partial c_2}{\partial z} \right) - \frac{\partial qc_2}{\partial z} + \underbrace{k_{\min} \theta c_1 + k_{\min} \rho_d s_1}_{\text{無機化}} - \underbrace{k_{\text{nit}} \theta c_2 - k_{\text{nit}} \rho_d s_1}_{\text{硝化}} - S c_2$$

水溶態 吸着態 分散 移流 無機化 硝化 吸収

NO₃-N

$$\frac{\partial \theta c_3}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D_3 \frac{\partial c_3}{\partial z} \right) - \frac{\partial qc_3}{\partial z} + \underbrace{k_{\text{nit}} \theta c_2 + k_{\text{nit}} \rho_d s_1}_{\text{硝化}} - k_{\text{den}} \theta c_3 - S c_3$$

水溶態 分散 移流 硝化 脱窒 吸収

水移動式

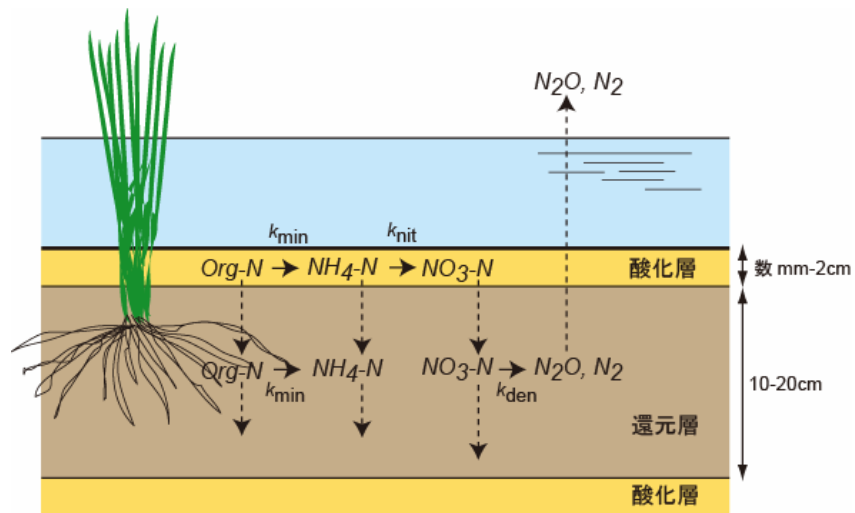
• Richards式

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial h}{\partial z} + K \right) - S$$



体積含水率 θ
水分フラックス q

水田土中の窒素移動

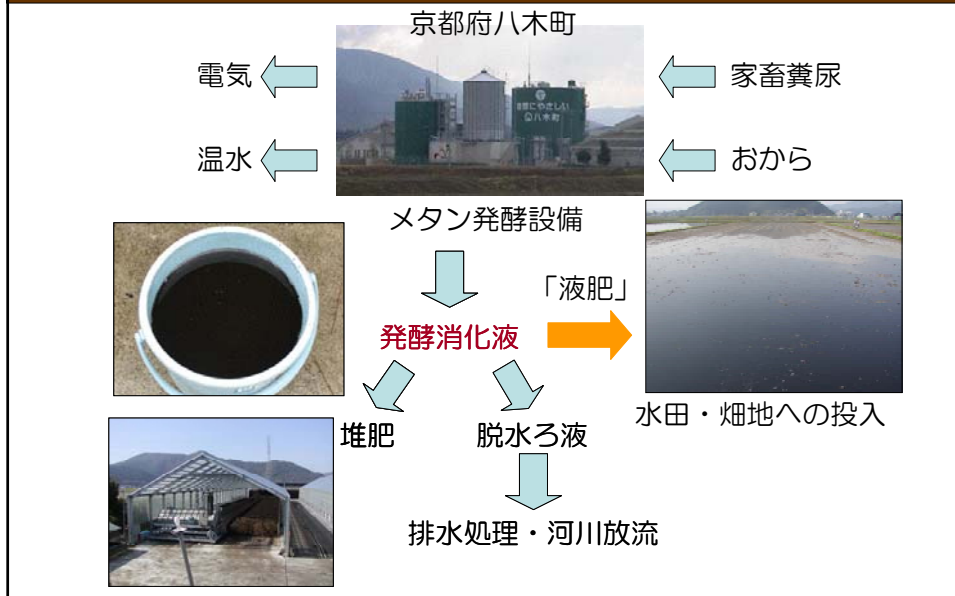


適用例

メタン発酵消化液を投入した 水田土中の窒素移動へのモデルの適用



メタン発酵処理における物質の流れ



研究課題

水田への液肥施用における施肥設計のあり方

投入量, 投入時期

液肥に含まれる窒素は土中でどのように形態変化および移動するか？
有機態窒素はどれだけ無機化して、イネにとって有効になるか？

○現地水田土中の窒素濃度変化

○水分移動条件下での無機化量の推定法

←窒素移動モデルの適用

調査概要

用水

田面水(排水)

地下水

土壌

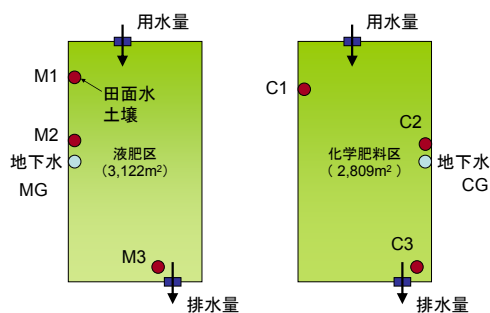
TN, DTN, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N
 TP, DTP, PO₄-P
 TOC
 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻
 SS, pH, EC, 水温

深さ 0-10cm
 10-20cm
 20-30cm

○水抽出試料

○KCl溶液抽出試料
 (吸着態成分を含む)

全窒素, 全炭素量
 (乾式燃焼法)



用水量測定三角堰



排水量測定三角堰



地下水パイプ
 (深さ約2m, ストレーナ1.7-2m)

栽培管理状況

	2005年度		2006年度	
	液肥区	化学肥料区	液肥区	化学肥料区
品種	キヌヒカリ	キヌヒカリ	キヌヒカリ	キヌヒカリ
基肥	液肥7t (5月27日)	磷加安60kg (5月26日)	液肥12t (6月3日)	堆肥6t 磷加安60kg (5月25日)
田植え	5月30日	5月28日	6月10日	5月25日
つなぎ肥	液肥4t (6月27日)	なし	なし	なし
穂肥	液肥4t (7月26日)	NK化成20kg (7月16日)	なし	NK化成30kg (7月16日)
収穫	9月18日	9月20日	9月21日	9月19日, 21日
収穫量	469kg 10a ⁻¹	540kg 10a ⁻¹	541kg 10a ⁻¹	699kg 10a ⁻¹

液肥の成分

	(mg L ⁻¹)	2005/5/27	2005/6/27	2005/7/26	2006/6/3
NH ₄ -N / TN =35~65%	TN	2501	2284	3283	4778
	PON	597	635	568	2354
	DON	795	157	1214	738
	NH ₄ -N	1106	1491	1501	1683
Org-N / TN =35~65%	NO ₂ -N	2	0	0	2
	NO ₃ -N	0	0	0	0
	TP	189	187	413	306
	PO ₄ -P	84	112	187	96
	Na ⁺	-	546	563	485
	K ⁺	-	1958	2422	2515
	Ca ²⁺	-	183	263	1003
	Mg ²⁺	-	84	154	230
	Cl ⁻	-	1583	1959	1440
	SO ₄ ²⁻	-	0	0	250

窒素成分の投入量

(kg 10a ⁻¹)	液肥区				
	2005年度				2006年度
	5月27日	6月27日	7月26日	計	6月3日
PON	1.3	0.8	0.7	2.8	9.1
DON	1.8	0.2	1.6	3.6	2.8
NH ₄ -N	2.5	1.9	1.9	6.3	6.5
TN	5.6	2.9	4.2	12.7	18.4

(kg 10a ⁻¹)	化学肥料区					
	2005年度			2006年度		
	5月26日	7月16日	計	5月25日	7月16日	計
PON	—	—	—	—	—	—
DON	—	—	—	—	—	—
NH ₄ -N	2.6	1.1	3.7	3.8	1.7	5.5
TN	2.6	1.1	3.7	3.8	1.7	5.5

液肥の流し込み

1.用水と同時に流し込む



2.均一になるまで用水を流す



3.代かきを行う



基肥の場合

バッチ試験



	不飽和土壌実験 (酸化状態)	飽和土壌実験 (還元状態)
採土	2003/10/9	2003/12/10
採土深さ	0-10, 15-25, 30-40cm	0-10, 10-20, 20-30cm
水分飽和度	80%	100%+蒸留水湛水
添加溶液	21倍希釈液肥(LM) (NH ₄) ₂ SO ₄ 20mgN/100g(CF) 蒸留水(NF)	21倍希釈液肥(LM) KNO ₃ 20mgN/100g(CF) 蒸留水(NF)
分析日	0, 2, 7, 14, 21, 28日後	0, 2, 7, 11, 19, 30日後
実験条件	約25°Cの恒温暗所	

液肥のバッチ実験

パラフィルムで覆う
小孔を開ける

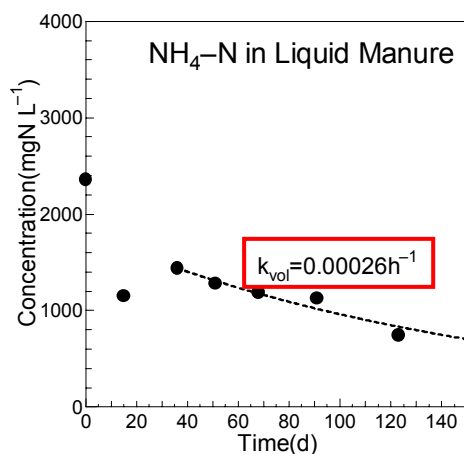
1L採水ビン



約20°Cの恒温暗所に静置
2週間ごとに窒素項目を分析

アンモニア揮発反応速度定数

アンモニア態窒素濃度変化



1次反応速度定数の推定

k : 1次反応速度定数 (T⁻¹)

$$\frac{d[\text{NH}_4 - \text{N}]}{dt} = k_{\text{min}} [\text{Org} - \text{N}] - k_{\text{nit}} [\text{NH}_4 - \text{N}] - k_{\text{vol}} [\text{NH}_4 - \text{N}]$$

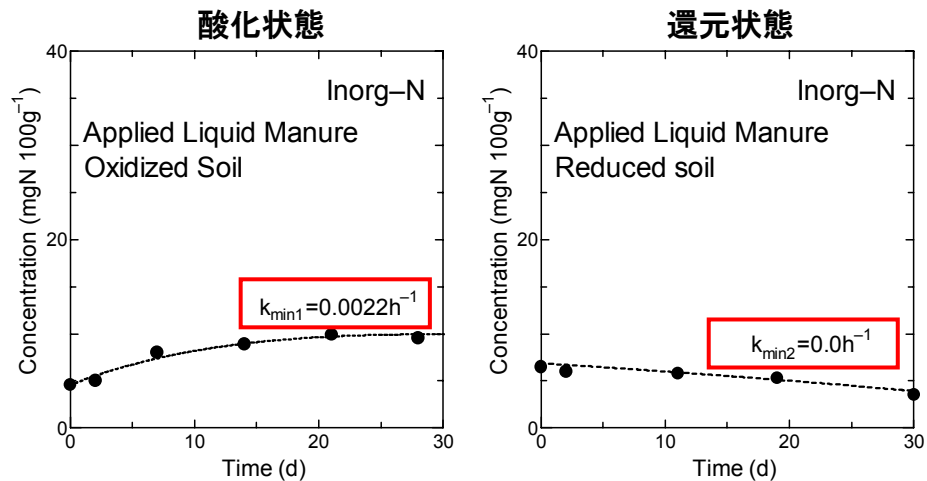
無機化 硝化 揮発

$$\frac{d[\text{NO}_3 - \text{N}]}{dt} = k_{\text{nit}} [\text{NH}_4 - \text{N}] - k_{\text{den}} [\text{NO}_3 - \text{N}]$$

硝化 脱窒

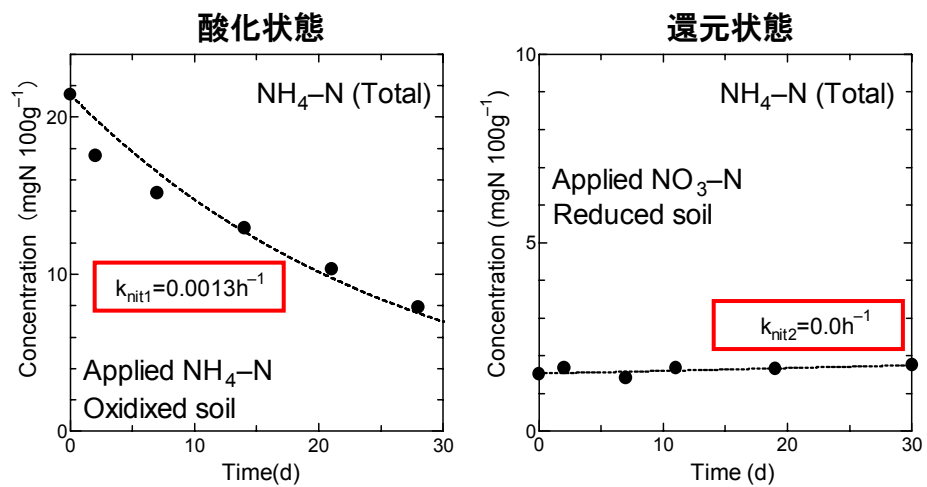
無機化反応速度定数

無機態窒素濃度変化(液肥投入)



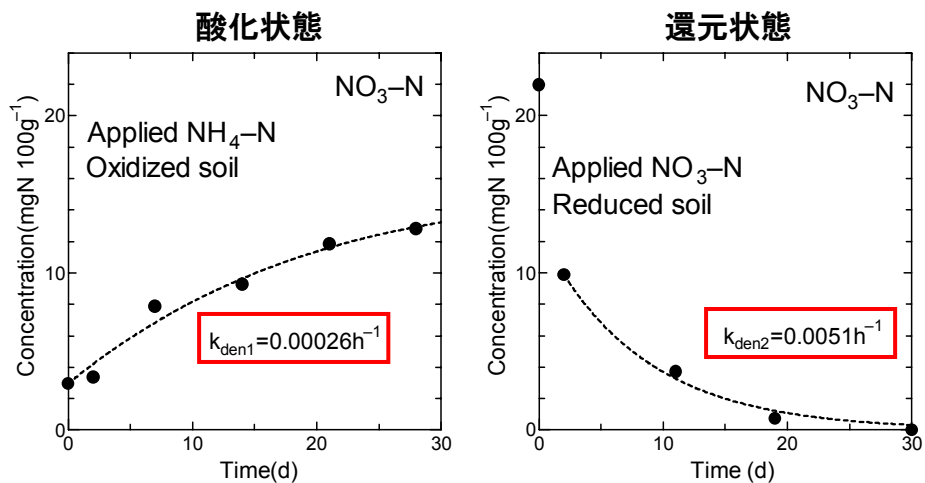
硝化反応速度定数

アンモニア態窒素濃度変化(NH₄-N, NO₃-N投入)



脱窒反応速度定数

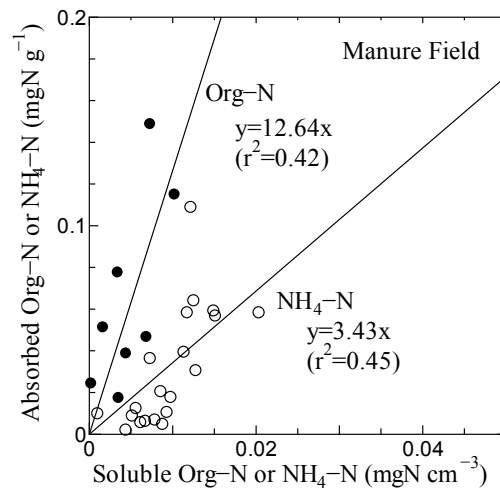
硝酸態窒素濃度変化(NH₄-N, NO₃-N投入)



1次反応速度定数

	h ⁻¹	酸化状態	還元状態
無機化	k_{min}	0.0022	0
硝化	k_{nit}	0.0013	0
脱窒	k_{den}	0.00026	0.0051
揮発	k_{vol}	0.00026	

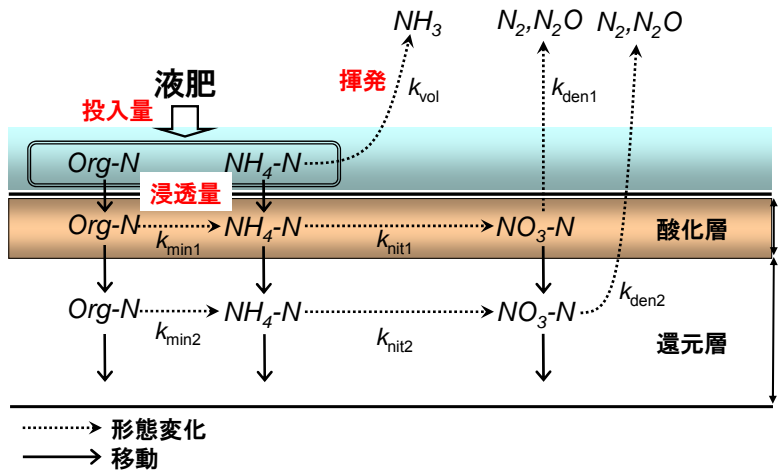
Org-NとNH₄-Nの線形吸着等温線



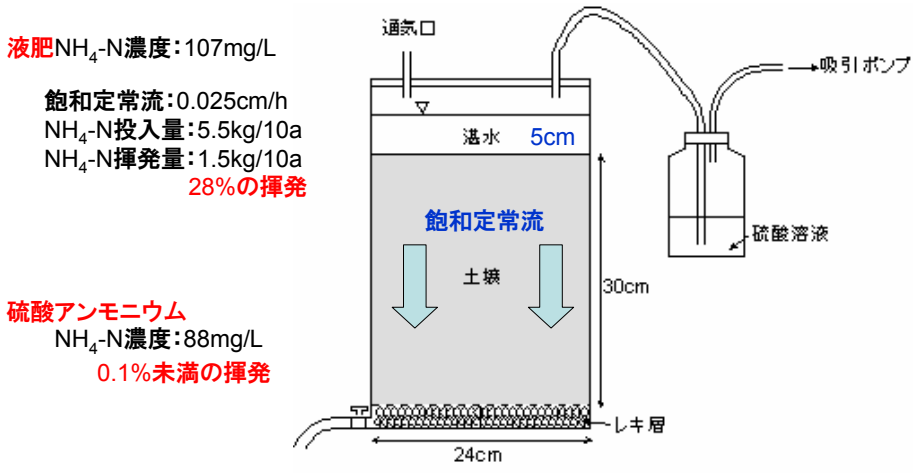
モデルの適用

1. 液肥投入直後の計算例
2. 灌漑期を通しての計算例

1. 液肥投入直後の計算



田面からのアンモニア揮発速度の推定



計算条件

2006年6月3日～7月6日の湛水期(33日間)

投入量

Org-N : 11.9kg/10a

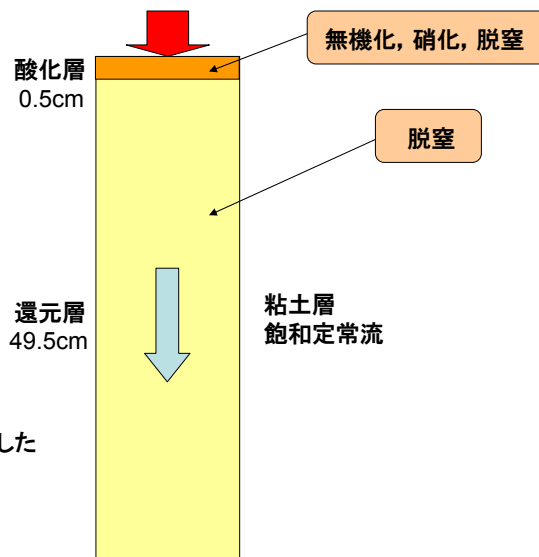
NH₄-N : 6.5kg/10a

○飽和定常流であるとした

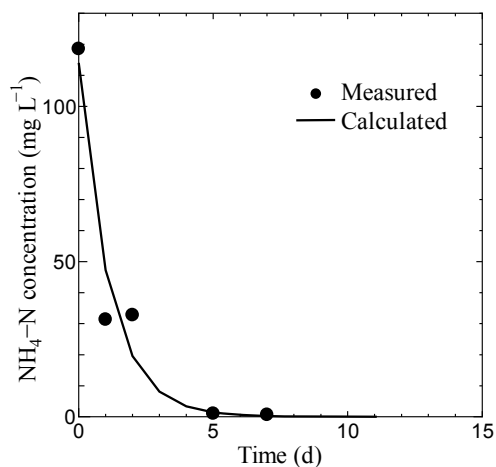
○NH₄-Nの浸透量と揮発量が
投入量とほぼ等しくなるように
上端濃度を決定した

○下端濃度境界条件は、
濃度勾配をゼロとした

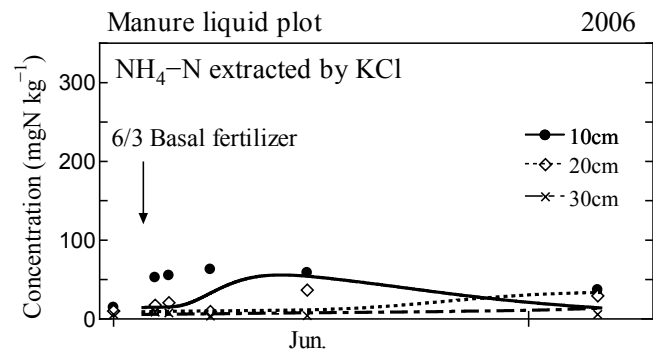
○イネによる吸収を無視できるとした



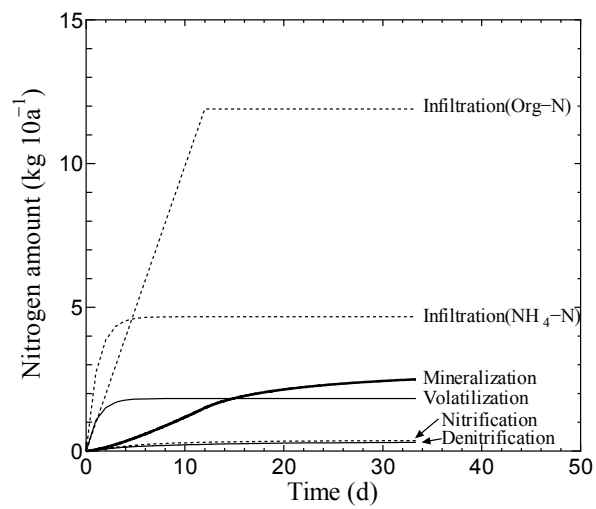
田面水中のNH₄-N濃度変化



土中のNH₄-N濃度変化



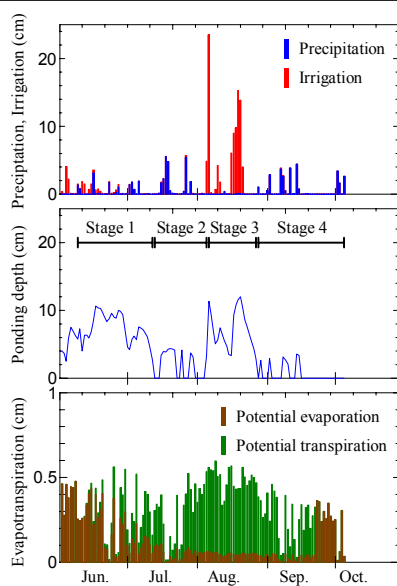
窒素形態変化量，浸透量の積算値



まとめ

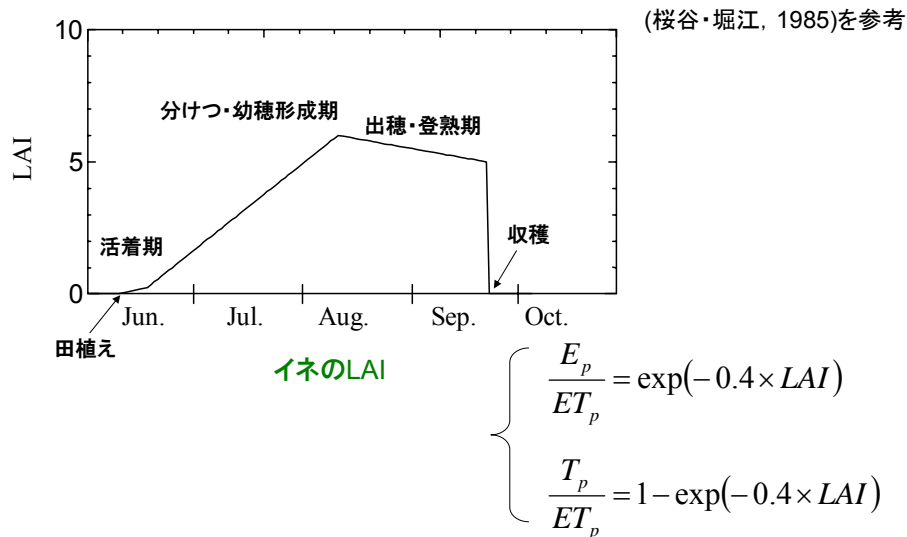
- ここで示したモデル化に基づいて無機化の推定が可能である。
- たとえば、従来の基肥時期よりも早く液肥を投入して耕起することで揮発を抑制し、無機化を促進させることができると推測できる。

2. 灌漑期を通しての計算



6/3	基肥
6/8~7/11 (6/10:田植え)	Stage 1(湛水)
7/12~8/4(中干し)	Stage 2
8/5~8/26	Stage 3(湛水)
8/27~10/4 (9/21:収穫)	Stage 4

蒸発量と蒸散量の分離



根の成長と窒素吸収特性

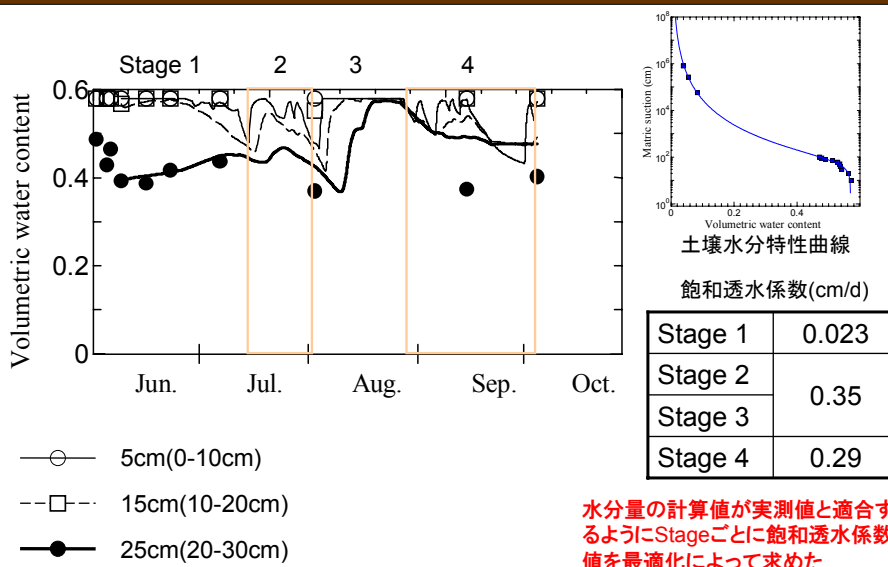
- **根の長さ** 40cm前後(キヌヒカリ)
- **根の成長速度** 出穂前の30日間に根数の60~80%が形成
種子根の成長速度 2~3cm/d
- **根の分布** 生殖成長期(幼穂分化期以降)は表層に多く、深くなるほど少なくなる。
栄養成長期では、表層が少なく、中層で多く、その下で少なくなる
- **窒素吸収特性** 活着前後に約2000ppmのアンモニアにさらされると一時的に生育が停滞することがある(それ以下の濃度では、吸収阻害はない)
硝酸態窒素とアンモニアでは、アンモニアが先に吸収される
秋口、水田が乾いてくると硝酸態窒素も吸収される
有機態窒素の吸収割合はアンモニア、硝酸態に比べて極めて小さい

境界条件, 土層条件

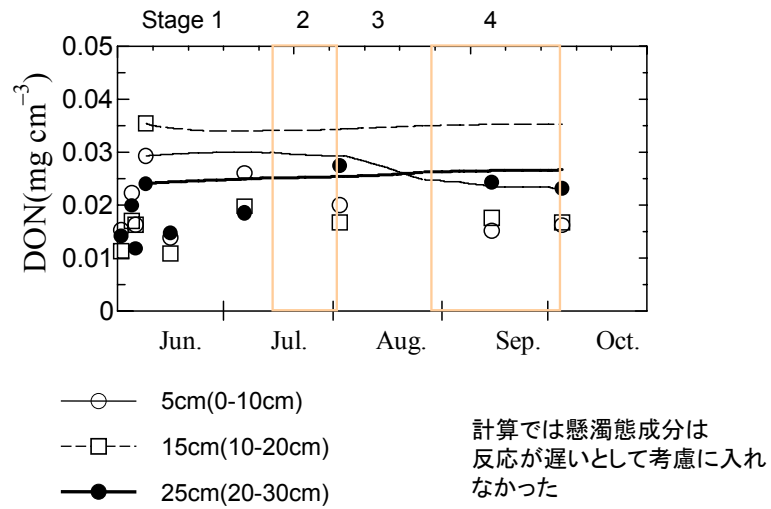
対象領域:50cm

	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4
	6/8~7/11 (湛水期)	7/12~8/4 (中干し期)	8/5~8/26 (湛水期)	8/27~10/4
水移動・上端	変動圧力数頭条件 (湛水深実測値)	大気境界条件 (降水量, 灌漑水量, 蒸発散量)	変動圧力数頭条件 (湛水深実測値)	大気境界条件 (降水量, 灌漑水量, 蒸発散量)
水移動・下端	自由排水条件			
N移動・上端	濃度フラックス境界条件 (田面水濃度実測値)			
N移動・下端	濃度勾配ゼロ条件			
酸化層厚さ	表層0.5cm	表層2cm	表層0.5cm	表層2cm

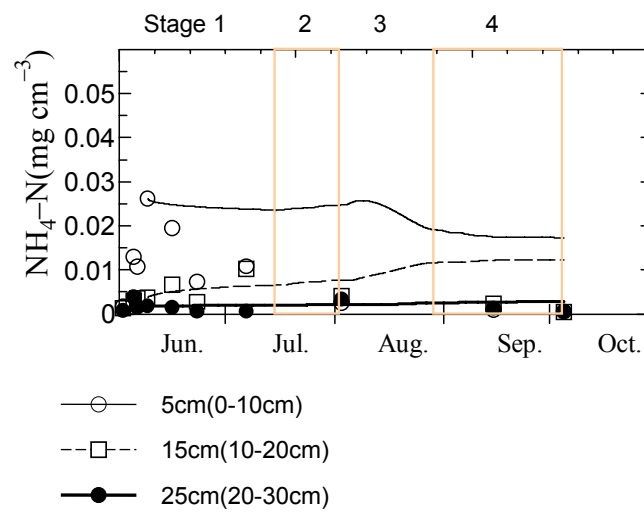
土中水分量の計算値



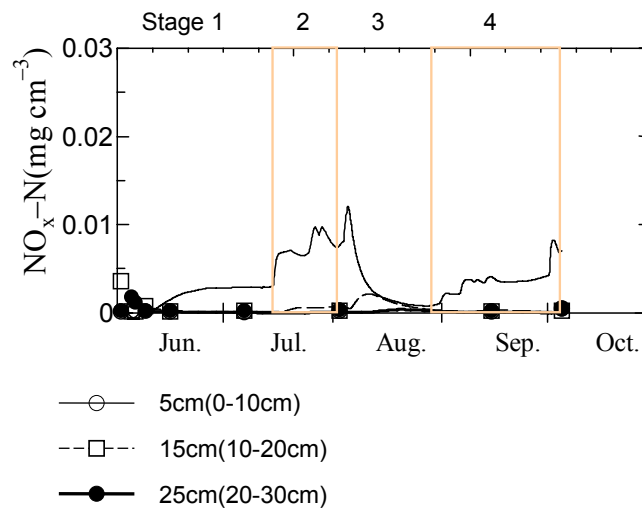
土中水中の有機態窒素濃度の計算値



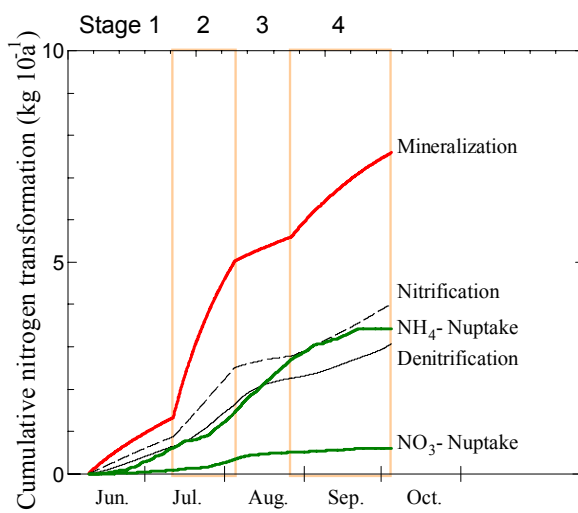
土中水中のNH₄-N濃度の計算値



土中水中のNO₃-N濃度の計算値



窒素形態変化と吸収量の積算値



出穂期のイネの窒素保有量
実測値: 9.6kg/10a

窒素吸収量が過小評価

シミュレーションの課題

- 表層10cmの濃度変化の再現性が不良

NH₄-N濃度の低下量が過小評価

窒素吸収量が過小評価

- 窒素吸収特性の把握が重要

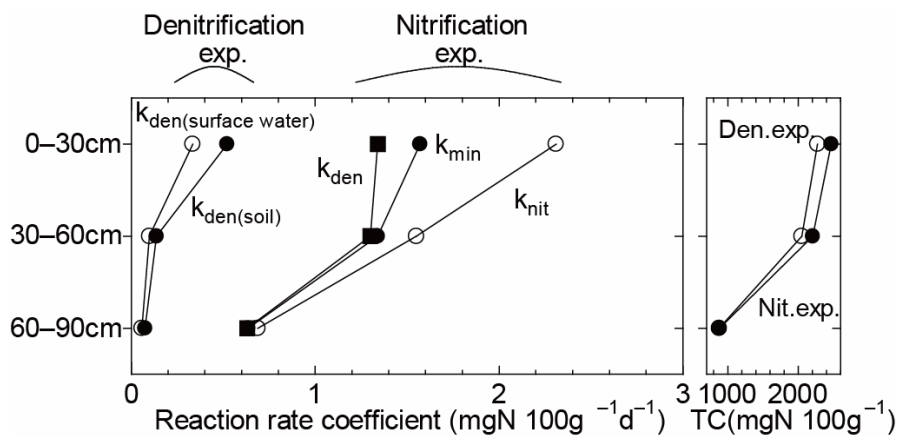
蒸散量の与え方

根の成長速度

根の深さ方向の分布

- 土層の反応速度定数の適切な与え方(酸化層と還元層, 深さ方向の変化)

深さ方向の反応速度定数



HYDRUS-1Dで考慮できる項目

- 反応速度定数の温度依存性
- 揮発, 硝化に伴うガス態窒素の発生
- 窒素固定
- 非平衡な吸着特性
- 吸着態と水溶態の窒素成分の微生物利用割合
(吸着態の窒素と水溶態の窒素の反応速度定数の違い)

モデルの発展のための検討項目

- いかに時空間的に適切な反応速度定数を与えるか。
 - pH, 水分量, 酸素濃度, 酸化還元電位, 炭素量に対する依存性
 - 吸着態と水溶態の反応速度定数の違い
- 1Dモデルは圃場レベルの定量化が可能か。
 - 2D, 3Dモデルのための検証データの蓄積
 - 圃場の不均一性の考慮