



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	見かけの塩吸収によるアロフェン質黒ボク土下層土の硝酸イオン吸着と移動遅延
Author(s)	田村, 和杏; 中原, 治; 田中, 正一 他
Citation	日本土壌肥科学雑誌, 82(2), 114-122
Issue Date	2011-04-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/66280
Type	journal article
File Information	82_2_114_122_Tanaka_EF02S010PreviewPDF.pdf



見かけの塩吸収によるアロフェン質黒ボク土下層土の 硝酸イオン吸着と移動遅延

田村和杏¹・中原 治²・田中正一³・加藤英孝⁴・長谷川周一²

キーワード 硝酸態窒素, 吸着, 流出濃度曲線, 遅延係数, 火山灰土壌

1. 緒 言

農業活動は硝酸イオン (NO_3^-) による地下水汚染の主たる原因とされている (熊澤, 1999; Skinner *et al.*, 2002; 田瀬, 2003). 施肥窒素の一部は作物に吸収されずに, NO_3^- として溶脱する (小川ら, 1979). 汚染された地下水は最終的に河川や湖沼, 内海に達し, 富栄養化の原因となる (田瀬, 1999; Galloway, 2005). 土壌は一般に陰イオン吸着基に乏しく NO_3^- を保持しにくいために, NO_3^- 流出の問題が引き起こされている.

しかし, 黒ボク土下層土では, NO_3^- が吸着されるため, 移動に遅延が生じる例がいくつか報告されている. 三木ら (1999, 2000) は, ライシメータを用いた土壌浸透水のモニタリングから, 黒ボク土では NO_3^- 流出率が他の土壌類型に比べて低いことを見出した. 亀和田 (1995) は硫酸系肥料と塩素系肥料を施用した黒ボク土圃場で深度別の土壌溶液組成を追跡し, 土壌溶液のイオン組成の違いのために, NO_3^- 濃度ピークの移動距離は塩素系肥料施用区の方が2倍近く大きいことを見出した. 室内カラム実験では, NO_3^- 流出の遅延には陰イオン交換容量 (AEC) や NO_3^- 吸着量, 土壌溶液の pH, イオン強度が影響を及ぼすことが明らかにされている (Qafoku *et al.*, 2000; Ishiguro *et al.*, 1992; 前田ら, 2008; 三木ら, 2009).

黒ボク土下層土の NO_3^- 吸着は, 見かけの塩吸収によって起きている可能性が大きい. Katou *et al.* (1996, 2001) および加藤 (1999) は, NO_3^- 吸着が主として陰イオン総吸着量 (AEC) の増加によるものであり, SO_4^{2-} とのイオン交換は重要ではないことを見出し, AEC の増加は等量的な陽イオン交換容量 (CEC) の増加を伴うとして, NO_3^- 吸着は見かけの塩吸収にあたると論じた. しかし,

見かけの塩吸収による NO_3^- 吸着に関する研究例は少なく, これが黒ボク土下層土で起こる一般的現象であるか確認する必要がある.

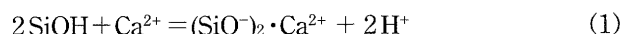
本研究の目的は, 黒ボク土下層土の NO_3^- 吸着に対する見かけの塩吸収の寄与の大きさ, および NO_3^- 吸着が移動に与える影響を明らかにすることである. このために, 北海道を中心とする地域から採取した9種の黒ボク土を用いて NO_3^- 吸着に伴う他のイオンの吸着・脱着の収支を測定した. また, 室内カラム試験により NO_3^- 流出濃度曲線を作成し, NO_3^- 流出の遅延係数を求め, NO_3^- 吸着の分配係数との関係を調べた.

2. 見かけの塩吸収

アロフェン質黒ボク土下層土は変異荷電土壌であり (和田, 1981; Wada, 1989a), 通常の土壌 pH (pH 5~7) では負電荷 (SiO^-) と正電荷 (AlOH_2^+ および FeOH_2^+) の両方をもつ (Inoue, 1986; Wada, 1989b).

変異荷電土壌では, “見かけの塩吸収” と呼ばれる現象が起こる. 今井・岡島 (1979, 1980a, 1980b) は, 黒ボク土下層土に塩溶液 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液) を添加すると, 大きな pH 変化もなく, 陽イオン (NH_4^+) と陰イオン (SO_4^{2-}) が互いに等量的に吸着されることを発見し, 「あたかも塩として土壌に吸収されているようだ」とこの現象を紹介した. Wada (1984) は Si 水酸化物と Al 水酸化物の混合物に NaCl 溶液を添加し, 見かけの塩吸収をモデル試験で再現した. そして, NaCl は塩として吸着されるのではなく, Na^+ は陽イオンとして陽イオン吸着基 (SiO^-) に, Cl^- は陰イオンとして陰イオン吸着基 (AlOH_2^+) にそれぞれ吸着されることを示し, 見かけの塩吸収のメカニズムを明らかにした.

見かけの塩吸収は, 弱酸性表面水酸基 (SiOH , COOH) から弱塩基性表面水酸基 (AlOH , FeOH) に H^+ が移動し, 同数の陽イオン吸着基 (SiO^- , COO^-) と陰イオン吸着基 (AlOH_2^+ , FeOH_2^+) を新たに生じる反応である (図 1). アロフェンの場合, H^+ を生成する陽イオン吸着反応



と, H^+ を消費する陰イオン吸着反応



¹ 北海道大学大学院農学院 (060-8589 札幌市北区北9条西9丁目)

² 北海道大学大学院農学研究院 (060-8589 札幌市北区北9条西9丁目)

³ 鹿児島県農業開発総合センター大隅支場 (893-1601 鹿屋市串良町細山田 4938)

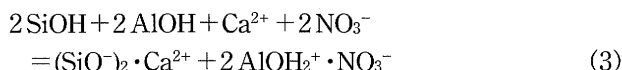
⁴ 農業環境技術研究所 (305-8604 つくば市観音台 3-1-3)

Corresponding Author: 中原 治

2010年4月14日受付・2011年1月5日受理

日本土壌肥科学雑誌 第82巻 第2号 p.114~122 (2011)

が共役した反応



により、等量の陽イオンと陰イオンが新たに吸着される。反応式 (3) から、見かけの塩吸収が起こるには、潜在的な陽イオン吸着基 (COOH 基や SiOH 基) と潜在的な陰イオン吸着基 (AlOH 基や FeOH 基) が共存する必要があることが分かる。黒ボク土の場合には、弱酸性表面水酸基 (SiOH) と弱塩基性表面水酸基 (AlOH, FeOH) の両方を持つ下層土で、この反応が起こることが予想できる。

3. 移動モデル

土壌中の溶質移動は、移流と流体力学的分散および分子拡散によって生じる。均質な土壌中の溶質移動の記述には、一般に移流分散式が用いられる。吸着を考慮した一次元定常水移動に対する移流分散式は次式で表される (Skaggs and Leij, 2002) :

$$R \frac{\partial c_r}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_r}{\partial x^2} - u \frac{\partial c_r}{\partial x} \quad (4)$$

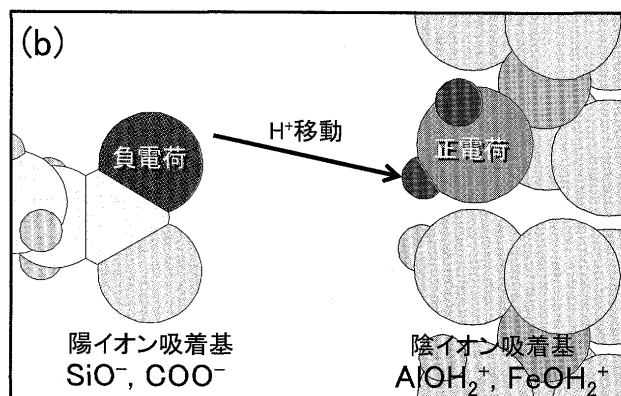
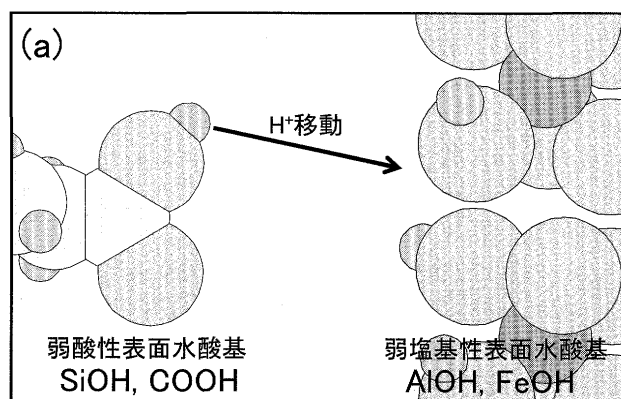


図1 見かけの塩吸収の模式図

弱酸性表面官能基 (COOH や SiOH) から弱塩基性表面官能基 (AlOH や FeOH) に H⁺ が移動して、同数の負電荷 (COO⁻ や SiO⁻) と正電荷 (AlOH₂⁺ や FeOH₂⁺) が生じる。そこに土壌溶液から等量の陽イオンと陰イオンが吸着され、あたかも塩として吸着したかのように見えるため、“見かけの塩吸収”の名前がついた。

ここで、 c_r は土壌溶液中の溶質濃度 (mol m^{-3})、 t は時間 (s)、 x は位置を表す空間座標 (m)、 D は分散係数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)、 u は平均間隙水流速 (m s^{-1})。遅延係数 R は非吸着性溶質の移動に対する、注目する溶質の移動の吸着による遅れの大きさを表す (吸着による遅れがみられる場合には $R > 1$)。溶質の土壌による吸着が線形吸着式

$$Q = K_d c_r \quad (5)$$

で近似できる場合には、 R は溶質の分配係数 K_d ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) と次式の関係がある (Wild, 1981; Wong *et al.*, 1990) :

$$R = 1 + \left(\frac{\rho}{\theta} \right) K_d \quad (6)$$

ただし、 Q は注目する溶質の乾土当たり吸着量 (mol kg^{-1})、 ρ は乾燥かさ密度 (kg m^{-3})、 θ は体積含水率 ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$)。長さ L (m) の土壌カラムに脱塩水を定常浸透させたのち、流入液の溶質濃度を瞬時に c_0 (mol m^{-3}) に変化させた時のカラム内の溶液中の溶質濃度は、次の初期・境界条件の下で式 (4) を解くことにより得られる :

$$\begin{aligned} c_r &= 0, & x &\geq 0, & t &= 0 \\ -D \frac{\partial c_r}{\partial x} + u c_r &= u c_0, & x &= 0, & t > 0 \\ c_r &= 0, & x &\rightarrow \infty, & t > 0 \end{aligned} \quad (7)$$

一方、カラム流出液中の溶質濃度は、カラムからの溶質流出フラックスを水流出フラックスで除したものに等しい。上述の c_r が“存在溶液濃度 (resident concentration)”と呼ばれるのに対し、土壌中の溶質フラックス J_s ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) を水フラックス J_w (m s^{-1}) で除した濃度 c_f (mol m^{-3}) は“フラックス平均濃度 (flux concentration)”と呼ばれ、 c_r とは

$$c_f = c_r - \frac{D}{u} \frac{\partial^2 c_r}{\partial x^2} \quad (8)$$

の関係がある (Skaggs and Leij, 2002)。ここで、時間、距離、分散係数および溶質濃度を

$$T = \frac{u \cdot t}{L}, \quad X = \frac{X}{L}, \quad Pe = \frac{u \cdot L}{D}, \quad C_f = \frac{c_f}{c_0} \quad (9)$$

によりそれぞれ無次元化し、式 (8) の関係を用いると、式 (4) および (7) は、それぞれ次のように変形される (Skaggs and Leij, 2002) :

$$R \left(\frac{\partial C_f}{\partial T} \right) = \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial^2 C_f}{\partial X^2} \right) - \frac{\partial C_f}{\partial X} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} C_f &= 0, & X &\geq 0, & T &= 0 \\ C_f &= 1, & X &= 0, & T > 0 \\ C_f &= 0, & X &\rightarrow \infty, & T > 0 \end{aligned} \quad (11)$$

ただし、 C_f は無次元化されたフラックス平均濃度、 Pe はペクレ数、 T は非吸着性溶質のカラム流出時間を基準とした相対時間で、カラム内存在溶液量 (“pore volume”(PV)) に対する積算流出液量の比に等しい。

式 (11) の初期・境界条件のもとでの移流分散式 (10) の解析解は

$$C_t = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{RX-T}{(4RT/Pe)^{1/2}} \right] + \frac{1}{2} \exp(Pe \cdot X) \operatorname{erfc} \left[\frac{RX+T}{(4RT/Pe)^{1/2}} \right] \quad (12)$$

で与えられる。ただし、 erfc は補誤差関数で

$$\operatorname{erfc}(y) = 1 - \operatorname{erf}(y) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-Y^2) dY \quad (13)$$

カラム流出液中の溶質濃度は、式 (12) で $X=1$ とおくことにより、 T の関数として求められる。本研究では、遅延係数 R およびペクレ数 Pe は、実測した NO_3^- 流出濃度曲線に移流分散式 (12) が最もよく適合するよう、Excel のソルバーツールを用いた非線形最小二乗法 (Skaggs *et al.*, 2002) によって求めた。

4. 実験方法

1) 供試土壌

実験には、北海道を中心とした8地点から採取した10種の土壌（いずれも下層土）を供した。採取地点は、北海道農業研究センター畑圃場（札幌市清田区羊ヶ丘）、同芽室研究拠点畑圃場（十勝総合振興局河西郡芽室町）、北里大学八雲牧場（渡島総合振興局八雲町）、北海道大学静内研究牧場（日高振興局新ひだか町）、および道東の民間牧場（根室振興局厚床）、岩手大学下台畑圃場（盛岡市上田）、農業環境技術研究所畑圃場（つくば市観音台）および鹿児島県農業開発総合センター大隅支場畑圃場（鹿屋市串良町）の8地点である。八雲牧場では、断面内の2層位から土壌を採取した。以下では、それらのうち駒ヶ岳古期火山灰由来のものを「八雲古」、駒ヶ岳d火山灰由来のものを「八雲d」と呼ぶ。北海道農業研究センター畑圃場では、火山灰性土壌に加え、非火山灰性土壌（野幌層）も採取した。

表1には、供試土壌の母材と理化学性を示した。供試土壌のpHはガラス電極法（土壌：水=1：2.5）、全炭素および全窒素含量はCNコーダー（エレメンタール社 vario max CN）を用いた乾式燃焼法、CECはSchollenberger法（村本ら, 1992）により、抽出された交換性陽イオンの定量には原子吸光光度法（日立ゼーマン原子吸光光度計 Z-5010）を用いた。吸着態陰イオンは土壌：溶液比=1：10の500 mg-P L⁻¹ Ca(H₂PO₄)₂ 溶液（Wada and Kakuto,

1994）で5回の繰り返し抽出を行い、イオンクロマトグラフィー（DIONEX DX-AQ2211）で測定した。乾燥密度は100 mLのコアに不攪乱で採取した土壌を105℃で乾燥し、乾燥後の重量から得た。

2) NO_3^- 吸着実験

土壌に濃度の異なる硝酸塩溶液を添加し、 NO_3^- 吸着およびそれに伴う各種陽イオンおよび陰イオンの吸脱着量を求めた。土壌中の水溶性塩類を除去するために、前処理として内径4 cm、長さ20 cmのカラムに0.84 mmの篩を通過させた風乾土を各採取地点での現場乾燥密度になるよう充填し、8 pore volume (PV) 相当の脱塩水を浸透させた。水溶性塩類を除去した土壌は再び風乾し、0.84 mmの篩を通して実験に供した。

濃度20段階、濃度範囲0~7 mmol L⁻¹ のCa(NO₃)₂ 溶液（ NO_3^- 濃度として0~14 mmol L⁻¹）を調製した。この NO_3^- 濃度範囲は、黒ボク土畑圃場下層土で観測される NO_3^- 濃度をカバーするように、江口（2006）およびMaeda *et al.* (2008) による報告値を参考に設定した。10 mL容の遠沈管に風乾土2 gを精秤し、上記いずれかの濃度のCa(NO₃)₂ 溶液を6 mL添加し、30分間往復振とう後、遠心分離（3,000 rpm, 10分間）し、上澄み溶液を採取した。上澄み溶液は孔径0.45 μmのメンブレンフィルターを通した後、陽イオンおよび陰イオン濃度をイオンクロマトグラフィー（DIONEX DX-AQ2211）で測定した。

着目するイオンの添加溶液中および平衡溶液中濃度の差から、 NO_3^- を含む各種イオンの吸着量の変化を求めた：

$$\Delta Q_i = \frac{C_i^{\text{add}} V^{\text{add}} - C_i^{\text{eq}} (V^{\text{add}} + M_{sw})}{M_s} \quad (14)$$

ここで、 ΔQ は乾土当たり吸着量の変化 (mol_e kg⁻¹)、 C^{add} は添加溶液中濃度 (mol_e m⁻³)、 V^{add} は添加溶液の体積 (m³)、 C^{eq} は平衡溶液中濃度 (mol_e m⁻³)、 M_s は乾土質量 (kg)、 w は溶液添加前の供試土壌の乾土当たり液相体積 (m³ kg⁻¹)、下付き添字 i はイオン種を表す。 ΔQ の値は正ならば溶液からの吸着を、負ならば土壌からの脱着を意味する。

3) NO_3^- 流出カラム実験

NO_3^- 流出カラム試験は飽和近傍条件で行った。カラム

表1 供試土壌の母材と理化学性

土壌試料名	母材	土壌亜群名*2	深さ (cm)	乾燥密度 (Mg m ⁻³)	pH	全炭素 (g kg ⁻¹)	全窒素 (g kg ⁻¹)	CEC (pH 7) (cmol _e kg ⁻¹)	交換性陽 イオン (cmol _e kg ⁻¹)	吸着態陰 イオン (cmol _e kg ⁻¹)
羊ヶ丘	恵庭岳火山灰 a	淡色黒ボク土	30-55	1.00	5.6	2.2	0.18	19	2.5	1.4
羊ヶ丘 (野幌層)	安山岩、凝灰岩	湿性黒ボク土	67-82	1.34	6.0	0.5	0.05	12	7.0	0.2
芽室	樽前山火山灰 d	淡色黒ボク土	35-60	0.71	6.2	1.5	0.16	28	3.8	2.4
八雲古	駒ヶ岳古期火山灰	淡色黒ボク土	45-60	0.87	5.9	2.5	0.23	22	0.9	0.2
八雲 d	駒ヶ岳火山灰 d	淡色黒ボク土	27-40	0.73	5.4	3.8	0.31	29	3.9	1.1
静内	支笏火山灰 1	普通黒ボク土	40-60	0.88	5.1	3.6	0.29	32	1.6	1.1
厚床	摩周火山灰 f	厚層黒ボク土	45-60	0.55	5.9	2.6	0.20	27	2.2	2.5
つくば	不明*1	淡色黒ボク土	50-70	0.55	6.1	1.7	0.13	37	4.0	4.0
盛岡	不明*1	厚層黒ボク土	40-60	0.95	5.4	0.5	0.05	27	9.8	0.1
鹿屋 (アカホヤ層)	鬼界カルデラ	淡色黒ボク土	50-70	0.40	5.4	1.7	0.08	7	0.5	4.2

*1 複数の給源をもち、母材が特定されていない。

*2 農耕地土壌分類第3次改訂版（農耕地土壌分類委員会, 1995）による。

試験装置を図2に示す。内径4 cm、厚さ1 cmのアクリルリングを20個重ねた長さ20 cmの解体可能なカラムに、乾燥密度が現場での採取時の値(表1)にできるだけ近くなるように、各種供試土壌の風乾土を充填した。なお、鹿屋土壌(アカホヤ層)は現場乾燥密度が 0.40 Mg m^{-3} と小さく、風乾土を同一密度で充填できなかったため、乾燥密度 0.7 Mg m^{-3} になるよう充填した。充填カラムの上端と下端にナイロンメッシュを敷いた後、カラム下端から脱塩水を供給し、約2日間放置して試料を毛管飽和させた。次に、カラム内土壌のマトリックポテンシャルが -20 cm になるようにマリOTT管およびカラムからの流出口を設置し、定水位で8 pore volume (PV) 相当(1 PVはカラム内存在溶液の体積)の脱塩水を浸透させた。供給溶液を $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ca(NO}_3)_2$ 溶液に切り替えて8 PV相当量浸透させ、カラム流出液を約0.1 PV毎に採取した。

5. 結果と考察

1) NO_3^- 吸着とそれに伴う各種イオンの吸脱着

全ての黒ボク土試料で NO_3^- 吸着が認められた。図3は、土壌への $\text{Ca(NO}_3)_2$ 溶液添加による各種イオンの吸着量変化 ΔQ を示している(Na^+ , K^+ および Cl^- は、脱着量が 1 mmol kg^{-1} 未満と小さかったため省略した)。黒ボク土に吸着された Cl^- , NO_3^- などの一価陰イオンは、脱塩水の浸入により溶液中濃度が零に近づくと、ほぼその全てが固相から脱離する(Katou *et al.*, 2001; Katou, 2004)。本研究では、前処理として十分な量の脱塩水で土壌を洗ったので、 $\text{Ca(NO}_3)_2$ 溶液添加前の NO_3^- 吸着量は零とみなすことがで

きる。したがって、式(14)で求めた NO_3^- 吸着量の変化 ΔQ_{NO_3} は、吸着量 Q_{NO_3} に等しいとみなせる。図3に示したように、全ての試料において、平衡溶液中の NO_3^- 濃度と NO_3^- 吸着量 Q_{NO_3} の関係は、原点を通る直線で近似できた。そこで、式(5)を用いた線形回帰を行い、得られた回帰直線の傾きを分配係数 K_d とした。本研究で得られた K_d の値は、 $0.29 \sim 1.57 \text{ L kg}^{-1}$ の範囲にあった(表2)。Katou (2004)が観音台黒ボク土下層土の NO_3^- 吸着実験で得た値 0.60 L kg^{-1} 、および江口(2006)が同土壌で圃場観測に基づいて推定した値 1.06 L kg^{-1} は、ともにこの範囲に含まれる。ここで、Eguchi and Hasegawa (2007)およびIwata *et al.* (2008)による報告をもとに、黒ボク土下層土の乾土当たり溶液体積(式(6)中の (ρ/θ) の逆数)の野外でよく観測される範囲を $0.4 \sim 0.7 \text{ L kg}^{-1}$ と想定し、試算した結果、本研究で供試した黒ボク土下層土では NO_3^- の約2.5~7割程度が固相に吸着して存在すると推定された。

NO_3^- 吸着に陰イオン交換は関与していなかった。 SO_4^{2-} 脱着量は、 NO_3^- 吸着量の変化に関係なく、ほぼ一定かつわずかであった(図3)。これは、すでに吸着している SO_4^{2-} が平衡溶液と吸着平衡を維持するために、 SO_4^{2-} の一部が脱着して放出された SO_4^{2-} であろう。表1の吸着態陰イオンはほぼ100%が SO_4^{2-} であることから、この値と図3の SO_4^{2-} 脱着量を使って試算した結果、黒ボク土試料に予め吸着していた SO_4^{2-} のうち、わずかに0.6~5.8%(平均2.3%)が脱着したに過ぎないことが分かった。全試料において、 SO_4^{2-} 脱着量は 1 mmol kg^{-1} 以下で、これは NO_3^- 吸着量(5~15 mmol kg^{-1})と比べ、はるかに小さい値であった。これに加えて、 NO_3^- 吸着量が増加してもそれに対応する SO_4^{2-} の脱着量の上昇が全くみられなかった(図3)。この2つの結果は、供試した全ての試料において NO_3^- と SO_4^{2-} との陰イオン交換が一切起きていなかったことを示している。これはKatou *et al.* (1996, 2001)および加藤(1999)による指摘と同様の結果であった。こうした結果は、 NO_3^- 吸着に SO_4^{2-} とのイオン交換が全く関与しないことがアロフェン質黒ボク土下層土の一般的な性質であることを強く示唆する。

NO_3^- 吸着同様に、 Ca^{2+} 吸着も陽イオン交換だけでは説明できなかった。図3は、 NO_3^- 吸着量の上昇に伴い、 Ca^{2+} 吸着量と Mg^{2+} 脱着量が増加することを示している。この結果は、 Ca^{2+} 吸着の一部が Mg^{2+} とのイオン交換によって起きていたことを示している。しかし、八雲古土壌を除けば、 Mg^{2+} 脱着量は Ca^{2+} 吸着増加量の0.1~0.3倍の大きさに過ぎなかった(図3)。この結果は、 Ca^{2+} と Mg^{2+} のイオン交換反応が Ca^{2+} 吸着増加量の1~3割を説明するに過ぎず、 Ca^{2+} 吸着増加量の残りの7~9割は他のメカニズムによって起きていることを示している。

陰イオン交換で説明できない NO_3^- 吸着と、陽イオン交換で説明できない Ca^{2+} 吸着の間には1:1の関係が認められた。図4の横軸 $\Delta(Q_{\text{Ca}} + Q_{\text{Mg}} + Q_{\text{K}} + Q_{\text{Na}})$ は、 Ca^{2+} 吸着量から Na^+ , K^+ および Mg^{2+} の脱着量を差し引いた値で、陽イオン交換では説明できない Ca^{2+} 吸着量の上昇を表す。

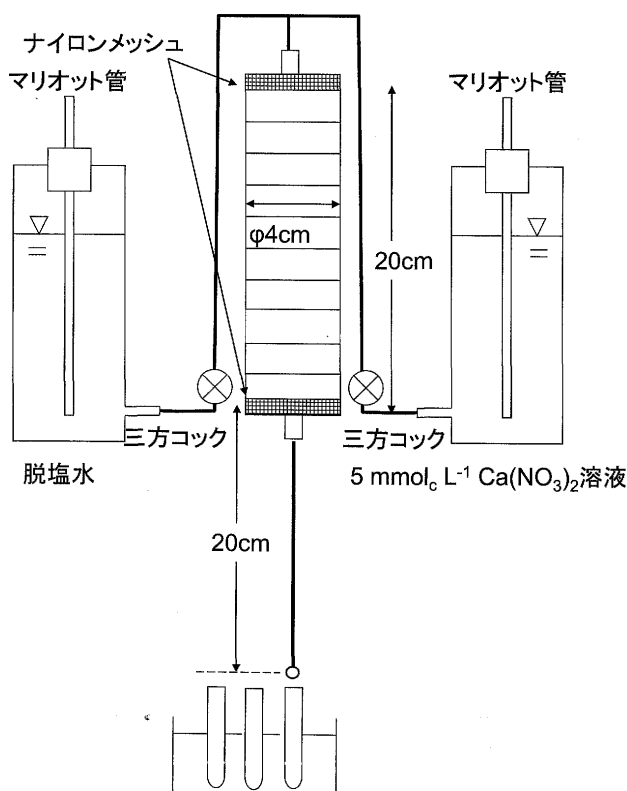


図2 NO_3^- 流出実験装置

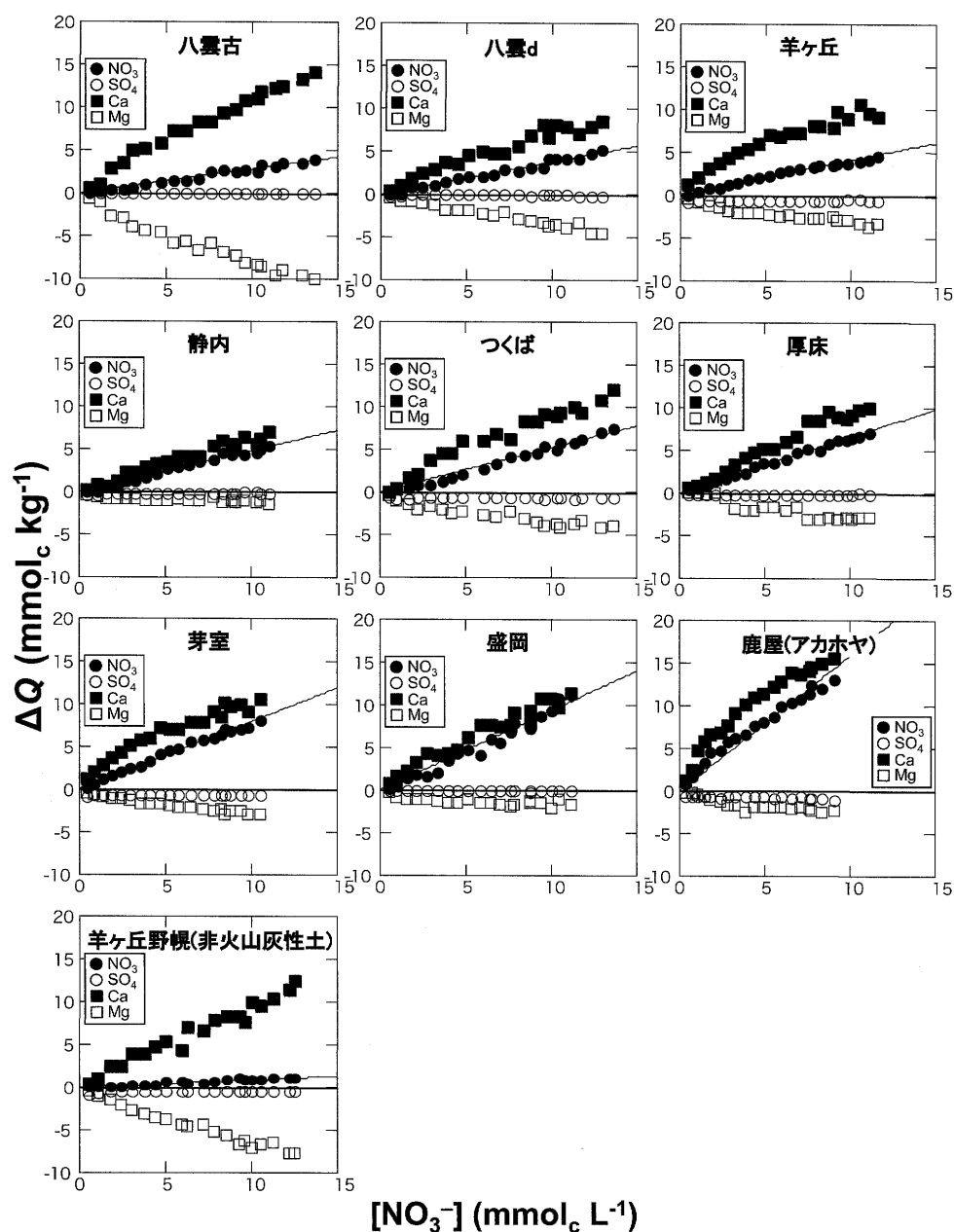


図3 土壌への $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液添加による各種イオンの吸着量の変化(ΔQ)
 ΔQ の値が正なら溶液からの吸着を, 負なら土壌からの脱着を意味する。 NO_3^- 濃度は平衡濃度。 Na^+ , K^+ および Cl^- は, 脱着量が 1 mmolc kg^{-1} 未満であったため, 図では省略した。直線は ΔQ_{NO_3} に対する原点を通る回帰直線。

表2 NO_3^- の分配係数(K_d)および吸着実験とカラム流出実験から求めた遅延係数(R)の比較

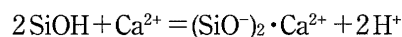
	羊ヶ丘	羊ヶ丘 (非火山灰性土)	芽室	八雲古	八雲d	静内	厚床	つくば	盛岡	鹿屋 アカホヤ
吸着実験										
$K_d (\text{L kg}^{-1})$	0.39	0.09	0.76	0.29	0.38	0.52	0.65	0.58	1.01	1.57
R^{*1}	1.57	1.20	2.00	1.38	1.45	1.74	1.69	1.58	2.74	3.20
カラム流出実験										
θ^{*2}	0.69	0.53	0.56	0.66	0.61	0.60	0.52	0.55	0.52	0.50
ρ/θ	1.46	2.22	1.32	1.31	1.18	1.42	1.06	1.00	1.72	1.40
Pe^{*3}	70	59	40	79	60	32	70	89	60	40
R^{*3}	1.60	1.10	2.17	1.28	1.49	1.72	2.08	1.96	2.57	3.15

*1 吸着実験で得られた K_d の値から, 式(6)を使って計算。

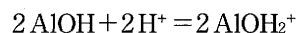
*2 マトリックポテンシャルを -20 cm に調整した時の値。

*3 ペクレ数 Pe および遅延係数 R は, 実測した NO_3^- のカラム流出濃度曲線と移流分散式の解析解(式(12))の比較により推定。

縦軸の $\Delta(Q_{\text{NO}_3} + Q_{\text{Cl}} + Q_{\text{SO}_4})$ は、 NO_3^- 吸着量から Cl^- および SO_4^{2-} の脱着量を差し引いた値で、陰イオン交換では説明できない NO_3^- 吸着量の上昇を表す。供試した全ての黒ボク土において、 $\Delta(Q_{\text{Ca}} + Q_{\text{Mg}} + Q_{\text{K}} + Q_{\text{Na}})$ と $\Delta(Q_{\text{NO}_3} + Q_{\text{Cl}} + Q_{\text{SO}_4})$ の間にほぼ 1:1 の関係が認められた。これは、今井・岡島 (1980a) が見出した、淡色黒ボク土への $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液添加に伴う NH_4^+ 吸着と SO_4^{2-} 吸着の間の電荷としての 1:1 の関係と同様である。図 4 の結果は、 Cl^- や SO_4^{2-} との陰イオン交換で説明できない NO_3^- 吸着が「見かけの塩吸収」、すなわち、陽イオン吸着による H^+ 生成 (反応式 (1))



によって生じた新しい陰イオン吸着基 (反応式 (2))



へのイオン吸着として起きていたことを示している。なお図 4 では、 $\Delta(Q_{\text{NO}_3} + Q_{\text{Cl}} + Q_{\text{SO}_4})$ に加えて ΔQ_{NO_3} を示した。 $\Delta(Q_{\text{NO}_3} + Q_{\text{Cl}} + Q_{\text{SO}_4})$ と ΔQ_{NO_3} はグラフ上でほとんど同じ位置 (ほぼ 1:1 の直線上) を占めた。この結果は、いずれの黒ボク土下層土においても、 NO_3^- 吸着は等量の陽イオン吸着量の増加を伴う見かけの塩吸収をほぼ唯一のメカニズムとして起きていたことを示している。また、供試し

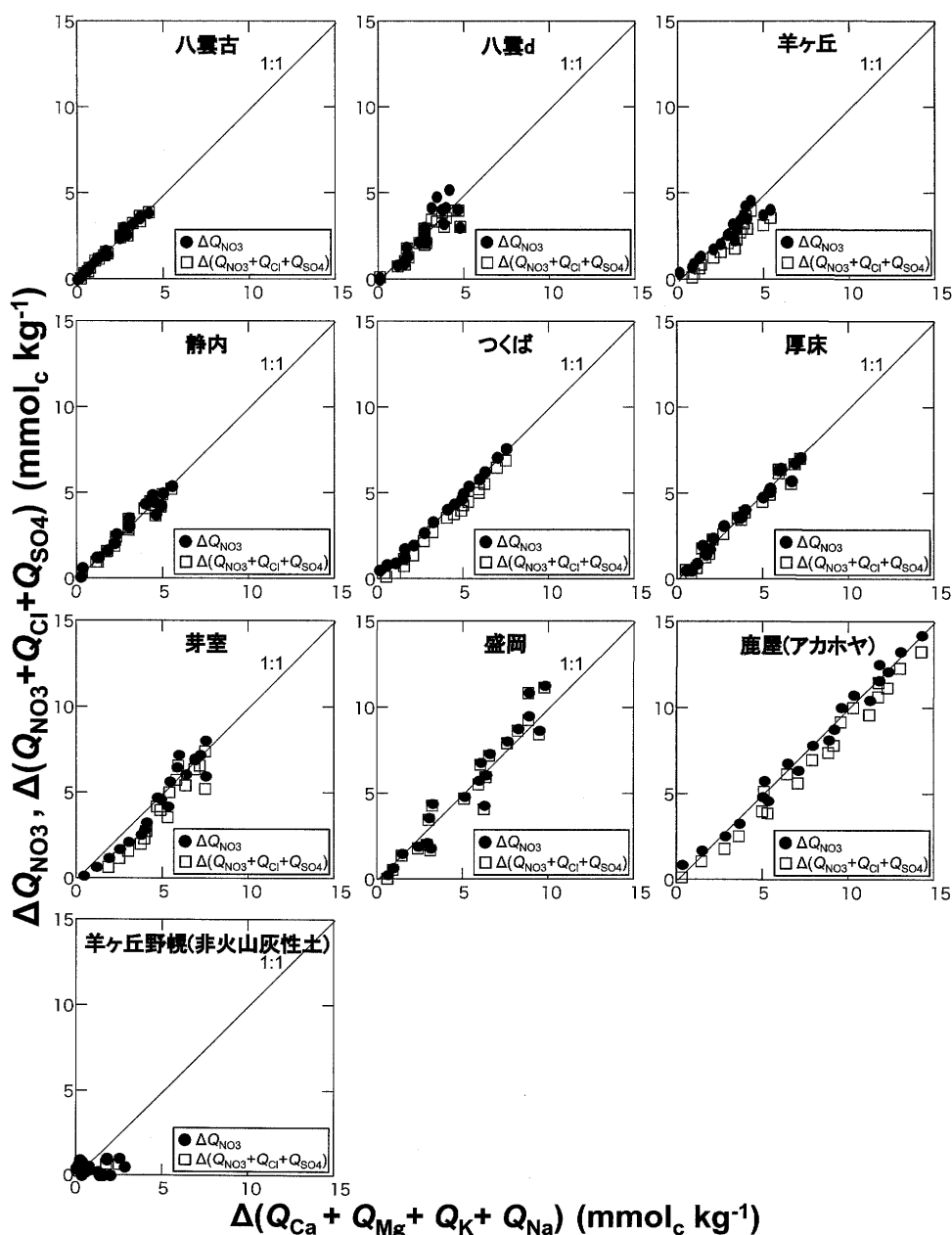


図 4 横軸の $\Delta(Q_{\text{Ca}} + Q_{\text{Mg}} + Q_{\text{K}} + Q_{\text{Na}})$ は正味の陽イオン吸着量増加で、 Mg^{2+} , Na^+ および K^+ との陽イオン交換では説明のつかない Ca^{2+} 吸着増加量に相当する。縦軸の ΔQ_{NO_3} は NO_3^- 吸着量増加で、 NO_3^- の初期吸着量が無視できるため NO_3^- 吸着量 Q_{NO_3} に等しいとみなせる。縦軸の $\Delta(Q_{\text{NO}_3} + Q_{\text{Cl}} + Q_{\text{SO}_4})$ は正味の陰イオン吸着量増加で、 Cl^- および SO_4^{2-} との陰イオン交換では説明のつかない NO_3^- 吸着量に相当する。図中の対角線は 1:1 の線を示す。

た全ての黒ボク土で1:1の関係が見られた結果は、見かけの塩吸収による NO_3^- 吸着が黒ボク土下層土で一般的に起こる現象であることを強く示唆する。

なお、本吸着実験での平衡溶液のpHは、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 添加によるイオン強度の上昇 (0.001 mol L^{-1} から 0.02 mol L^{-1}) に応じて、平均0.4程度の低下を示した。

2) 土壌カラム実験における NO_3^- 流出の遅延

図5は、10種の土壌を用いたカラム実験による NO_3^- 流出濃度曲線を示した。点線は、土壌による吸着がなく、かつ溶質がピストンフローで輸送される(分散および拡散がなく、移流によってのみ移動する)場合の仮想的な流出濃度曲線を示す。 NO_3^- 吸着実験から得られた分配係数が高い土壌ほど、 NO_3^- 流出が遅れた。これはIshiguro *et al.* (2003) や前田ら (2008)、三木ら (2009) の結果と同様であった。次いで、 NO_3^- 流出濃度曲線に式(12)を適用し、前述の方法によって遅延係数 R およびベクレ数 Pe を推定した。その結果、火山灰性土の R の値は最小で1.28、最大は3.15であった。得られた R の値から、黒ボク土下層土では水が1 m進む際に、 NO_3^- は約0.3~0.8 m程度し

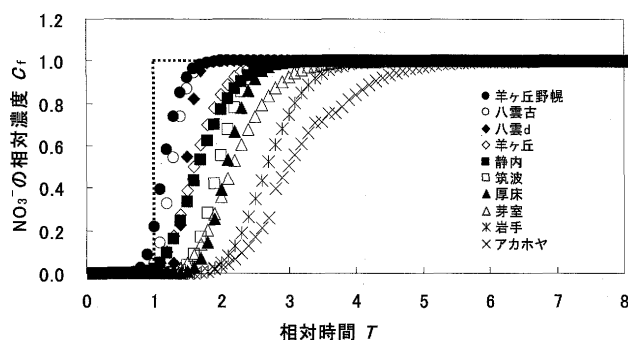


図5 土壌カラム実験による NO_3^- 流出濃度曲線
横軸 (T) はカラム内存在溶液量 (PV) に対する積算流出液量の比で、式(12)中の相対時間 T に等しい。縦軸は流入溶液の NO_3^- 濃度 (10 mmol L^{-1}) を基準にした、流出液中の NO_3^- の相対濃度(標準化したフラックス平均濃度 c_t)。点線は、土壌による吸着がなく、ピストンフローによる輸送で NO_3^- が移動する場合の仮想的な流出濃度曲線。

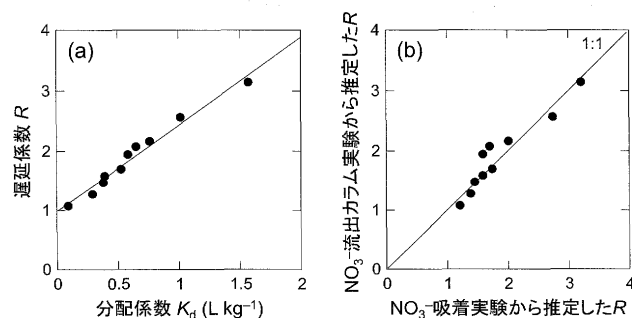


図6 NO_3^- 吸着実験から得られた分配係数 K_d と、 NO_3^- 流出濃度曲線への式(12)の適用により得られた R との関係 (a)。 NO_3^- 吸着実験から得られた分配係数 K_d 、 NO_3^- 流出カラム試験における乾燥かさ密度 ρ および体積含水率 θ の実測値から式(6)を用いて推定した遅延係数 R と、 NO_3^- 流出濃度曲線への式(12)の適用により得られた R との比較 (b)。

か移動しないと推定された。

NO_3^- 吸着実験から得た分配係数 K_d と (L kg^{-1})、 NO_3^- 流出濃度曲線への式(12)の適用により得られた R の間には、直線関係があった(図6(a), $r=0.97, p<0.001$):

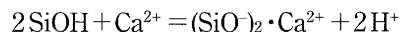
$$R = 1.0 + 1.40 K_d \quad (15)$$

回帰直線の勾配 $1.40 (\text{kg L}^{-1})$ は式(6)の ρ/θ にあたる。図6(a)の直線関係が得られたのは、 ρ/θ の値が1.00~2.22と比較的狭い範囲内にあったこと(表2)が1つの原因であろう。

図6(b)には、上述の方法で式(6)を用いて推定した R の値と、 NO_3^- 流出濃度曲線に式(12)を最小二乗法でフィッティングして推定した R の値を比較して示した。両者の間にはほぼ1:1の関係が見られた。この結果は、透水性が比較的良好、圃場条件下においても選択流の発生頻度が少ない黒ボク土下層土(Hasegawa and Sakayori, 2000)では、吸着実験から得られる分配係数 K_d を用いて、 NO_3^- 移動の水移動に対する遅延を予測できることを示している。

6. 要 約

北海道を中心に採取した9種の黒ボク土下層土を用いて、 NO_3^- 吸着およびそれに伴う他のイオンの吸着・脱着収支を測定した。溶液中 NO_3^- 濃度 $0 \sim 14 \text{ mmol L}^{-1}$ ($0 \sim 196 \text{ mg NO}_3\text{-N L}^{-1}$) の範囲では、供試したすべての土壌において、 NO_3^- 吸着は、等量の陽イオン吸着量増加を伴う「見かけの塩吸収」、すなわち、陽イオン吸着による H^+ 生成



で生じた新しい陰イオン吸着基



へのイオン吸着(Wada, 1984)として起きていた。予め土壌に吸着していた SO_4^{2-} とのイオン交換は NO_3^- 吸着に一切関与していなかった。 NO_3^- 吸着量は平衡溶液の NO_3^- 濃度とほぼ正比例の関係を示し、分配係数が一定の線形吸着で記述できた。得られた分配係数の値から、黒ボク土下層土では NO_3^- の2.5~7割程度が固相に吸着して存在していると推定された。次いで、これらの土壌を用いたカラム試験によって NO_3^- 流出濃度曲線を求めた。 NO_3^- 吸着実験で得られた分配係数の高い土壌ほど、水移動に対する NO_3^- 流出の遅延の程度が大きくなった。 NO_3^- 流出濃度曲線に移流分散式の解析解を適用して求めた遅延係数は、分配係数をもとに推定した遅延係数とほぼ一致した。得られた遅延係数の値から、黒ボク土下層土では、水が1 m移動する時に NO_3^- は0.8 mから0.3 m程度しか移動しないと見積もられた。以上の結果から、選択流が生じなければ、 NO_3^- 吸着の分配係数を用いることで、黒ボク土下層土の NO_3^- 移動の吸着による遅延を予測できると結論された。

謝 辞：本研究は、「気候変動に対する寒地農業環境の脆弱性評価と積雪・土壌凍結制御による適応策の開発」(環

境省地球環境研究総合推進費)の成果の一部である。本研究を遂行するに当たり、北海道農業研究センターの廣田知良氏(研究代表者)、岩田幸良氏から多大な協力を得た。また、土壌の採取に際しては北里大学フィールドサイエンスセンターの小野泰氏、岩手大学の向井田善朗氏、農業環境技術研究所の江口定夫氏、鹿児島県農業開発総合センターの松元順氏にご協力をいただいた。以上の方々に心より感謝申し上げます。

文 献

- 江口定夫 2006. 黒ボク土畑圃場における水移動と硝酸塩の溶脱. 土壌の物理性, 102, 19–30.
- Eguchi, S., and Hasegawa, S. 2007. Determination and characterization of preferential water flow in unsaturated subsoil of Andisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 72, 320–330.
- Galloway, J. N. 2005. The global nitrogen cycle. In W. H. Schlesinger (ed.) *Biogeochemistry*, p. 557–583. Elsevier, Amsterdam.
- Hasegawa, S., and Sakayori, T. 2000. Monitoring of matrix flow and bypass flow through the subsoil in a volcanic ash soil. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 46, 661–671.
- 今井弘樹・岡島秀夫 1979. 土壌の養分保持能に関する研究 (第1報) CEC, AEC が土壌溶液のイオン濃度に及ぼす影響. 土肥誌, 50, 33–39.
- 今井弘樹・岡島秀夫 1980a. 土壌の養分保持能に関する研究 (第2報) 養分保持におけるアニオン吸着と石膏生成の意義. 土肥誌, 51, 95–101.
- 今井弘樹・岡島秀夫 1980b. 土壌の養分保持能に関する研究 (第3報) NO_3^- 吸着について. 土肥誌, 51, 102–106.
- Inoue, K. 1986. Chemical properties. In K. Wada (ed.) *Ando soils in Japan*, p. 69–98. Kyushu Univ. Press, Fukuoka.
- Ishiguro, M., Manabe, Y., Seo, S., and Akae, T. 2003. Effects of sulfate on nitrate transport in volcanic ash soils sampled from A and B horizons. *Soil. Sci. Plant Nutr.*, 49, 249–254.
- Ishiguro, M., Song, K.-C., and Yuita, K. 1992. Ion transport in an allophanic Andisol under the influence of variable charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 1789–1793.
- Iwata, Y., Hayashi, M., and Hirota, T. 2008. Effects of snow cover on soil heat flux and freeze-thaw processes. *J. Agric. Meteorol.*, 64, 301–309.
- 亀和田國彦 1995. 黒ボク土露地畑での水分および NO_3^- の周年的垂直移動. 栃木農試研報, 43, 19–34.
- 加藤英孝 1999. 黒ボク土中の吸着性イオンの移動. 北海道土壌肥料研究通信, 第45回シンポジウム, p. 33–40.
- Katou, H. 2004. Determining competitive nitrate and chloride adsorption in an Andisol by the unsaturated transient flow method. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 50, 119–127.
- Katou, H., Clothier, B. E., and Green, S. R. 1996. Anion transport involving competitive adsorption during transient water flow in an Andisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 1368–1375.
- Katou, H., Uchimura, K., and Clothier, B. E. 2001. An unsaturated transient flow method for determining solute adsorption by variable-charge soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, 283–290.
- 熊澤喜久雄 1999. 地下水の硝酸態窒素汚染の現状. 土肥誌, 70, 207–213.
- Maeda, M., Ihara, H., and Ota, T. 2008. Deep-soil adsorption of nitrate in a Japanese Andisol in response to different nitrogen sources. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 72, 702–710.
- 前田守弘・田中正一・太田 健 2008. 土壌 pH 及び共存陰イオンが異なる黒ボク土における硝酸イオンの吸着と移動遅延. 土肥誌, 79, 353–357.
- 三木直倫・安積大治・橋本 均 2000. 北海道農耕地土壌における硝酸態窒素残存許容量と流れ易さの区分. 土肥誌, 71, 396–399.
- 三木直倫・安積大治・須田達也 1999. 農業域内での環境負荷の実態と制御法. 畑・野菜地域における特性と解明上・制御上の問題点. 北海道土壌肥料研究通信, 第45回シンポジウム, p. 7–22.
- 三木直倫・松本武彦・加藤英孝 2009. 北海道に分布する各種黒ボク土による硝酸イオンの吸着が移動速度に及ぼす影響. 土肥誌, 80, 365–378.
- 村本稷司・後藤逸男・蟄木 翠 1992. 振とう浸出法による土壌の交換性陽イオンおよび陽イオン交換容量の迅速分析. 土肥誌, 63, 210–215.
- 農耕地土壌分類委員会 1995. 農耕地土壌分類 第3次改訂版. 農業環境技術研究所資料第17号, p. 1–79.
- 小川吉雄・石川 実・吉原 貢・石川昌男 1979. 畑地からの窒素の流出に関する研究. 茨城農試特別研究報告, 4, 1–71.
- Qafoku, N. P., Sumner, M. E., and Radcliffe, D. E. 2000. Anion transport in columns of variable charge subsoils: Nitrate and chloride. *J. Environ. Qual.*, 29, 484–493.
- Skaggs, T. H., and Leij, F. J. 2002. Solute transport: Theoretical background. In J. H. Dane and G. C. Topp (ed.) *Methods of soil analysis, Part 4 Physical methods*, p. 1353–1380. Soil Sci. Soc. Am., Madison.
- Skaggs, T. H., Jayne, D. B., Kachanoski, R. G., Shouse, P. J., and Ward, A. L. 2002. Solute transport: Data analysis and parameter estimation. In J. H. Dane and G. C. Topp (ed.) *Methods of soil analysis, Part 4 Physical methods*, p. 1403–1434. Soil Sci. Soc. Am., Madison.
- Skinner, J. A., Lewis, K. A., Bardon, K. S., Tucker, P., Catt, J. A., and Chambers, B. J. 2002. An overview of the environmental impact of agriculture in the U.K. *J. Environ. Manage.*, 50, 111–128.
- 田淵俊雄 1999. 地下水の硝酸汚染と対策. 農土誌, 67, 59–66.
- 田瀬則雄 2003. 硝酸・亜硝酸性窒素による水質汚染の現状と動向. 水環境学会誌, 26, 546–550.
- 和田光史 1981. 土壌粘土によるイオンの交換・吸着反応. 日本土壌肥料学会編土壌の吸着現象, p. 5–57. 博友社, 東京.
- Wada, K. 1989a. Allophane and Imogolite. In J. B. Dixon and S. B. Weed (ed.) *Minerals in soil environments*, p. 1051–1081. Soil Sci. Soc. Am., Madison.
- Wada, K. (ed.) 1989b. *Ando soils in Japan*. Kyushu Univ. Press, Fukuoka.
- Wada, S.-I. 1984. Mechanism of apparent salt absorption in and soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 30, 77–83.
- Wada, S.-I., and Kakuto, Y. 1994. Evaluation of calcium dihydrogen phosphate solution as an extractant for inorganic sulfate applied to soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 25, 1947–1955.
- Wild, A. 1981. Mass flow and diffusion. In D. J. Greenland, and M. H. B. Hayes (ed.) *The chemistry of soil processes*, p. 37–80. John Wiley and Sons., New York.
- Wong, M. T. F., Hughes, R., and Rowell, R. L. 1990. Retarded leaching of nitrate in acid soils from the tropics: Measurement of the effective anion exchange capacity. *J. Soil Sci.*, 41, 655–663.

**Adsorption and retarded transport of nitrate in Andisol subsoils caused
by the apparent salt sorption**

Kazuki TAMURA¹, Osamu NAKAHARA², Shoichi TANAKA³, Hidetaka KATOU⁴ and Shuichi HASEGAWA²

¹*Graduate School of Agriculture, Hokkaido Univ.*, ²*Research Faculty of Agriculture, Hokkaido Univ.*,

³*Kagoshima Pref. Inst. Agric. Dev.*, ⁴*Natl. Inst. Agro-Environ. Sci.*

Adsorption and retarded transport of nitrate (NO_3^-) was studied using 9 Andisol subsoils in Japan. In all the soils investigated, NO_3^- adsorption in the NO_3^- concentration of 0–14 mM was caused almost exclusively by the apparent salt sorption, the simultaneous adsorption of equivalent amounts of cations and anions, and was not accompanied by the desorption of indigenous sulfate through anion exchange. The NO_3^- adsorption was approximated by a linear adsorption isotherm with the distribution coefficient, K_d , ranging from 0.3 to 1.6 L kg⁻¹, which suggests that 25 to 70% of NO_3^- in the subsoils were in the adsorbed phase. Nitrate transport in repacked soil columns showed increasing delay of NO_3^- breakthrough with the increase in K_d . Retardation factor, R , obtained by fitting the convection-dispersion model to the experimental NO_3^- breakthrough curves ranged from 1.3 to 3.2, and was in close agreement with that estimated from K_d for each soil. These results suggest that, in the absence of preferential flow, NO_3^- travel distance is 0.3 to 0.8 times that of water flow, and can be predicted using K_d obtained from batch adsorption experiments.

Key words: adsorption, breakthrough curve, nitrate, retardation factor, volcanic ash soil

(Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr., 82, 114–122, 2011)