

(41) 酸性雨降雨条件での有機農耕土壌からの酸および窒素流出特性

Nitrogen and acid leaching from agricultural soil columns fertilized with compost

池 本 良 子*, 谷 欣 也**, 小 森 友 明*, 高 野 典 礼***

Ryoko YAMAMOTO-IKEMOTO*, Kinya TANI**, Tomoaki KOMORI*, Morihiro TAKANO***

ABSTRACT; Nitrogen and acid leaching from agricultural soil fertilized with compost was examined during acid rain fall conditions using soil columns. The pH value in the effluent from the soil columns increased to >8.0 although pH of rain water was 4.1. Exchangeable calcium and magnesium neutralized the hydrogen ions and eluted from the soil. Carbonate produced from the organic carbon in the compost was also useful for neutralization. Nitrification and denitrification occurred in the soil during low rainfall conditions, Sulfate reduction and sulfur denitrification also occurred in the soil. Supplement of exchangeable calcium by compost promoted to ion exchange in the upper layer. IC produced from the soil organic matters and the compost was also effective to neutralize the acid rain. In the lower soil layer, denitrification occurred and neutralized the acid rain. Fertilization with compost accelerated denitrification and sulfate reduction in the lower soil layer, and decreased nitrate concentration in the effluent.

KEYWORDS; Agricultural soil; nitrogen leaching, acid rain; neutralization; fertilizer; compost,

1. 緒言

農耕地由来の窒素が地下水の硝酸汚染や閉鎖水域の富栄養化の要因になっていることが指摘されており、硝酸流出を抑制することが重要な課題となっている。堆肥等の有機肥料は、土壤微生物を増大し土を活性化させることにより硝酸の流出を抑制することから、環境保全型農法として期待されている。一方、近年わが国でも降雨が酸性化し、土壌や水環境にさまざまな影響を与えている^{1),2)}。土壌は、交換性塩基による中和などの酸緩衝能力を有しており、さまざまな研究者による短期間のカラム実験結果から、森林土壌の酸緩衝能が高いことが報告されている^{3),4),5)}。しかし、これらのカラム実験では大量の降雨を一度のカラム内に通水して調べたものであり、生物作用は考慮されていない。農耕土壌の場合、土壤微生物が豊富に存在しており、酸性雨の降雨が土壌の生態系に影響を及ぼすことが考えられる、酸性雨降雨条件で、農耕土壌からの窒素流出特性を把握しておくことは、窒素流出抑制を行う上できわめて重要である。

そこで、本研究では、土壌カラムを用いて長期間の酸性雨連続降雨実験を行うことによって、農耕土壌からの水素イオンおよび硝酸塩の流出特性と土壌内の変化について調べるとともに、施肥の効果について検討を行った。

2. 実験装置及び実験方法

2. 1 実験に用いた土壌、堆肥および人工酸性雨

実験に用いた土壌は、金沢市田上本町の畑地から採取したものである。本畑地は、平成2年に山砂を客土し、主として有機農法により葉菜類および根菜類を栽培していたものである。平成10年6月5

* 金沢大学工学部 (Department of Civil Engineering, Kanazawa University), ** 石川工業高等専門学校 (Ishikawa National College of Technology), *** 金沢大学大学院自然科学研究科前期課程 (Master Course Student at Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

日に同畑地より表層部 10cm－30cm の土壌を採取し、実験室に持ち帰り実験に供した。実験の開始に先立ち、土壌含水率、土壌含有全窒素、および蒸留水による溶出実験を行った。土壌含水率は土壌試験方法に準じた。全窒素はアルカリ性ペルオキシ 2 硫酸カリウムによる分解法（下水試験方法）を用いた。溶出実験は土壌 5 g を採取し、蒸留水 100mL を添加して 1 時間攪拌した後、水質分析を行った。

実験に用いた堆肥は、松任市農業有機物供給センターで製造された牛糞ともみがらの堆肥であり、その表示成分は水分 53%，窒素 1.5%，リン酸 2.1%，カリウム 1.4% である。土壌と同様な方法で、全窒素および蒸留水による溶出成分の測定を行った。

酸性雨は Table 1 に示す 2 種類の組成のものを用いた。酸性雨 1（Rain 1）は、降雨 pH の測定の際の標準酸性雨⁶⁾であり、酸性雨 2（Rain 2）は、硝酸塩の濃度を増加させたものである。降雨中の硝酸塩濃度は、高いところでは 30mg/L 以上の場合があることが報告されている⁷⁾ことから、酸性雨 2 程度の雨も十分に想定することができる。両酸性雨の pH は 4.10 である。

2. 2 実験装置と運転方法

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。土壌カラムは内径 140mm、高さ 1000mm のアクリル樹脂製で、下部に集水装置を設けてある。カラム下部からの土壌の流出を防ぐため、カラムの下層部にあらかじめ酸性雨で洗浄した砂利を 15cm 詰め、その上部によく混合した農耕土壌 13kg を約 60cm の高さまで圧密しないように充填した。同様のカラムを 2 本作成し、カラム 1 上層 10cm に堆肥を 40g 混和した。カラム上部からマイクロチューブポンプを用いて、Table 1 に示す人工酸性雨を約 200 日間連続的に室温で滴下した。滴下の際、チューブの先端を攪拌機によって揺らすことにより雨滴が土壌の 1 点に集中して滴下されないように工夫した。Table 2 に降雨条件を示す。Period 1 では酸性雨 1 を用いて降雨量 5mm/hr に設定した。Period 2 以降は硝酸塩濃度の高い酸性雨 2 を用い、Period 3 では降雨量を 3mm/hr に変更した。運転開始から 155 日後にカラム 1 に追肥を行った (Period 4)。

土壌部分を浸透した流出水を採取し、直ちに pH および無機炭素 (IC)、電気伝導度の測定を行うとともに、0.45μm のメンブレンフィルターろ液について、NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻ (イオンクロマトグラフ)、IC (TOC 計)、Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺、Na⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Cd²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ (原子吸光度法) および NH₄⁺ (フェノール硫酸法) の測定を行った。

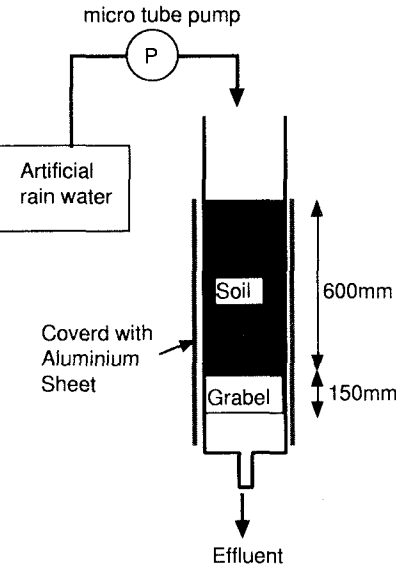


Fig. 1 Experimental set up.

Table 1 Composition of artificial acid rain.

	Acid Rain 1 (mg/L)	Acid Rain 2 (mg/L)
NaCl	5.0	5.0
KNO ₃	1.0	10.0
CaSO ₄	5.0	5.0
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	3.0	30.0
(NH ₄) ₂ SO ₄	5.0	5.0
HCl	3.2	3.2
HNO ₃	1.1	1.1

Table 2 Experimental conditions.

No.	Experimental Period [day]	Rain [mm/hr]	Flow rate [L/day]	Acid Rain	Compost (Column 1) [g]
1	0 - 68	5.00	1.85	Rain 1	40
2	69 -100	5.00	1.85	Rain 2	-
3	101 -154	3.00	1.11	Rain 2	-
4	155 -200	3.00	1.11	Rain 2	40

2. 3 土壌成分分析

運転終了後にそれぞれのカラムの土壌を上層から 15cm 間隔（上層から D1～D4 層）にわけ取り出し、土壌水分（土壌養分分析法⁸⁾）、土壌 pH（土壌養分分析法⁸⁾）、全窒素（アルカリ性ペルオキシ 2 硫酸カリウム分解法）および土壌内交換性塩基（Schollenberger 酢酸アンモニウム改良法）、土壌溶液の成分分析（土壌 40 g に蒸留水 200 mL で溶出）を行った。

2. 4 土壌の脱窒活性測定

前述の D1 層の土壌を用いた、以下の手順で脱窒活性の測定を行った。土壌 40 g を試験管にとり、硝酸カリウム（5mg as N）とクエン酸ナトリウム（5mg as C）を添加して密閉し、試験管内空気を窒素で置換した後、37℃の恒温槽内に静置した。試料作成直後と 5 日後、20 日後に 3 本ずつ試験管を開封し、蒸留水 200mL で土壌水を抽出して、イオンクロマトグラフにより硝酸塩、亜硝酸塩および硫酸塩濃度の測定を行った。

3. 実験結果と考察

3. 1 実験に用いた土壌の成分

アルカリ性ペルオキシ 2 硫酸カリウム分解法によって、肥料中の全窒素の測定を行った結果、肥料 1 g 中の窒素含有量は 14.0mgN という結果が得られた、これは肥料の表示成分である 1.5% とほぼ一致した結果であったことから、本方法を固体試料に適用しても差し支えないことが示された。土壌中の窒素成分の多くは肥料由来のものであると推定されることから、土壌中の全窒素を同様の方法で求めることとした。その結果、土壌中の全窒素は 0.28mgN/g 湿土であり、カラム 1 本あたり、3.6g の窒素が含有させていたことになる。また、カラム 1 には 1 回当たり 0.56g の窒素を 2 回、計 1.12g 添加したことになる。

3. 2 流出水の組成

Fig. 2 は検出されたイオン濃度から計算した伝導度と実測伝導度を比較したものである。両者はほぼ一致していることが示された。Fig. 3 はイオンバランスを示したものであるが、検出された陽イオンと陰イオン量はほぼ一致していることがわかる。以上のことより、本実験で測定したイオンで流出水中のほとんどのイオンが分析できており、分析の信頼性も高いことが示された。

3. 3 流出水の経日変化

Fig. 4 に流出水の pH の変化を示した。人工酸性雨の pH は 4.1 であるのに対して、流出水

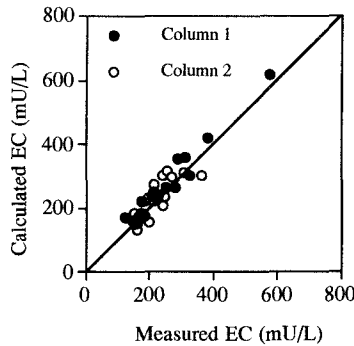


Fig. 2 Relationship between calculated EC and measured EC.

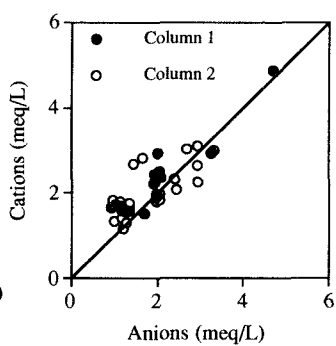


Fig. 3 Relationship between anions and cations.

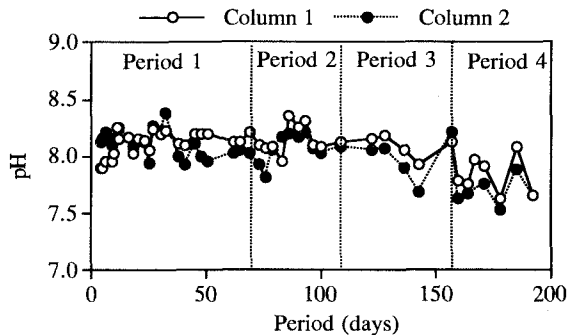


Fig. 4 Course of pH in effluent water from the soil columns.

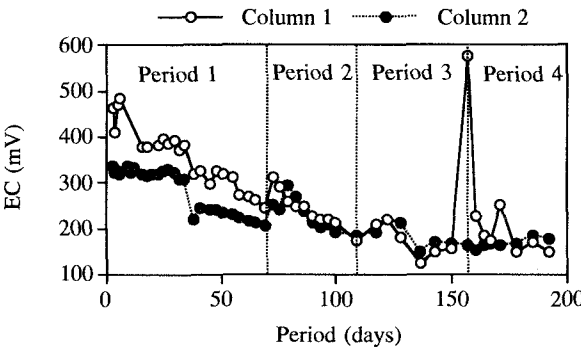


Fig. 5 Course of Electrical Conductivity (EC) in effluent water from the soil columns..

pHは両カラムともpH8程度まで上昇していることから、実験に用いた農耕土壌の酸緩衝能が高いことがわかる。また、運転期間全体を通じて、施肥を行ったカラム1の方が、pHが高くなっている。Fig. 5に電気伝導度、Fig. 6に代表的な交換性塩基である Ca^{2+} および Mg^{2+} の経日変化を示す。電気伝導度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 濃度ともにカラム1の方が初期に高く、徐々に減少している。このことから土壌内で交換性塩基による酸性雨の中和が起こっていることがわかる。また、施肥による交換性塩基の供給が緩衝能を高めていること、そのなかでCaが酸緩衝に大きく寄与していることが推定される。しかし、交換性塩基による中和のみでは、pHが8まで、上昇することが説明できない。

Fig. 7にICの経日変化を示した。ICが直接施肥から供給されることはないので、施肥により有機物が供給され、微生物反応によりICが生成されたと考えられる。ICの流出がカラム1の方が多いことから、堆肥由来の有機物の無機化が活発に起こっていることがわかる。生成されたICも酸の中和に重要な役割を果たしていると考えられる。Fig. 8に NO_3^- の経日変化を示す。図中の点線は降雨中の NO_3^- 濃度を示しているが、実験期間を通じてほとんど降雨中の NO_3^- 濃度よりも流出水中の濃度の方が高かった。初期土壌から NO_3^- が溶出することはなかったこと、カラム1に添加した施肥中の NO_3^- は初期に急激に流出していることから、増加した NO_3^- は土壌および肥料に含まれていた有機体窒素がアンモニア化さらに硝化されて生じたものと考えられる。これらの生成した NO_3^- がさらに脱窒により消費された結果、ICの増加につながると考えられることから、土壌中では硝化と脱窒の両者が起こっていると予想できる。一方、施肥を行ったカラム1の NO_3^- 濃度がカラム2よりも低く、特に、降雨量を減少したRun 3でその差が顕著に現れている。これは施肥を行ったカラム1でカラム2よりも脱窒が活発化しており、降雨量の減少によりカラム内がより好気的な条件となり、硝化が活発化した結果、両者の差が大きく出たものと

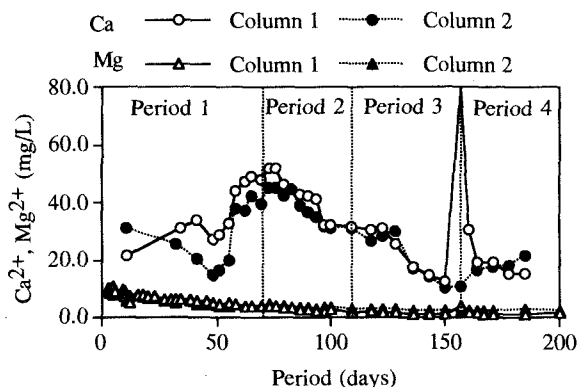


Fig. 6 Course of Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations in effluent water from the soil columns.

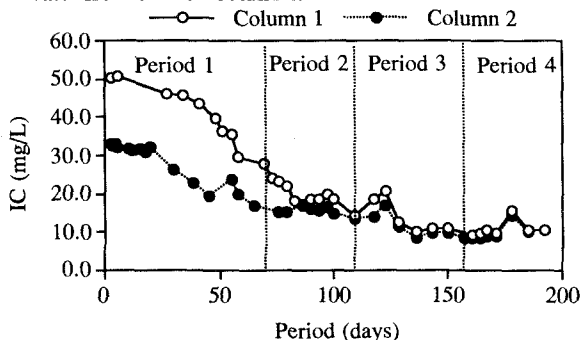


Fig. 7 Course of IC in effluent water from the soil columns.

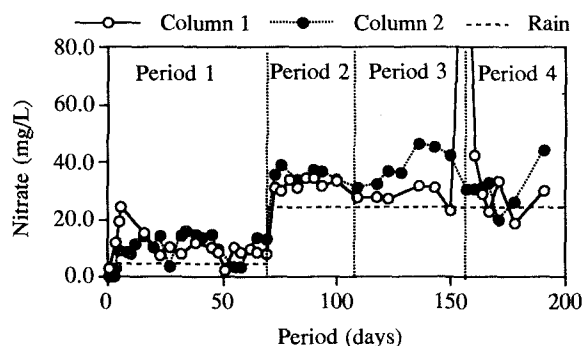


Fig. 8 Course of nitrate in effluent water from the soil columns.

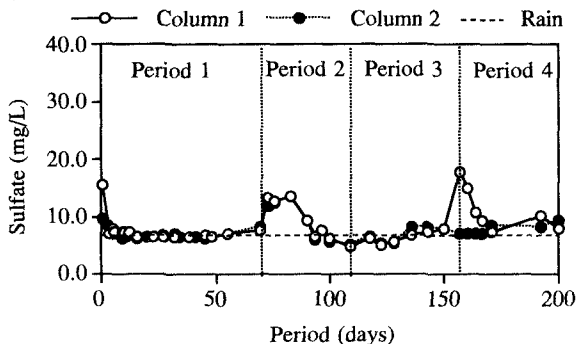


Fig. 9 Course of sulfate in effluent water from the soil columns.

考えることができる。さらに、Run4で追肥を行った結果、肥料由来の硝酸の流出後に、急激に硝酸塩濃度が減少し降雨濃度 23.7mg/l よりも低くなった。以上のことから、土壌内では硝化と脱窒の両者が起こっており、施肥を行うことにより、脱窒反応がより促進されたと考えられる。脱窒反応は酸消費反応であり、その結果、流出水の pH の増大を招いたと考えることができる。

Fig. 9は流出水中の硫酸塩の変化を示したものである。流出水中の硫酸塩濃度は降雨中の濃度とほぼ等しかったが、カラム1のRun1とRun3の開始直後および両カラムのRun2の初期に濃度が上昇している。Run1およびRun2の開始直後は施肥からの流出であり、施肥由来の硫酸塩は溶解性が高く、すぐに流出することがわかる。一方、Run3の開始直後は、土壌中に蓄積されていた還元型硫黄が、急激な硝酸塩の増大に対応して酸化されて流出したものである。即ち、土壌中には硫酸塩還元細菌と硫黄脱窒細菌が存在し、硫黄の酸化還元を行って均衡を保っており、急激な窒素の増大により均衡が崩れ硫酸塩が一時的に流出したものと考えられる。

3. 4 土壌分析結果

Fig. 10に土壌 pH および土壌内交換性 Ca 濃度を示す。カラム1はカラム2より土壌 pH が1程度高く、施肥により土壌の酸性化が抑制されたことがわかる。特に、カラム2の上層（D1層）では、土壌 pH が6と土壌の酸性化が進行しており、交換性塩基が減少している。一方、カラム1では土壌内交換性Caが多く、施肥からの交換性Caの供給が、上層の酸性化の抑制に効果的に働いたと考えられる。Fig. 11に土壌内全窒素濃度を示す。いずれの層でも窒素の初期土壌と比較して窒素の減少が起こっており、硝化と脱窒が進行したことがうかがえる。Fig. 12, 13に土壌溶液の分析結果を示す。土壌溶液の濃度は、カラム2ではあまり変化がないのに対して、カラム1では下層へ行くに従ってNO₃⁻濃度が減少していることから、下層で脱窒反応が進行していることがわかる。施肥による有機物の供給により、下

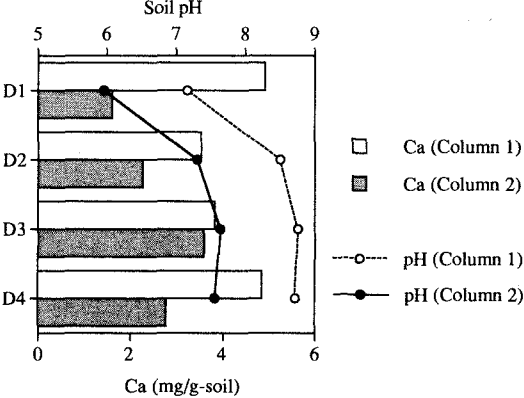


Fig. 10 pH and Ca content in the soil.

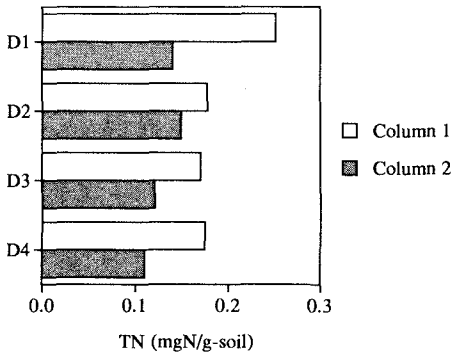


Fig. 11 Nitrogen content in the soil.

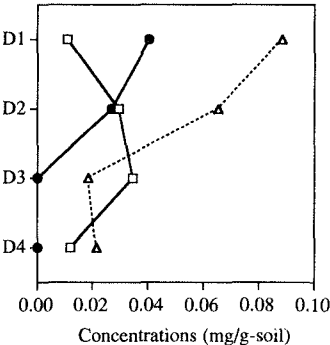


Fig. 12 Ammonium, nitrate and sulfate in the soil water of column 1.

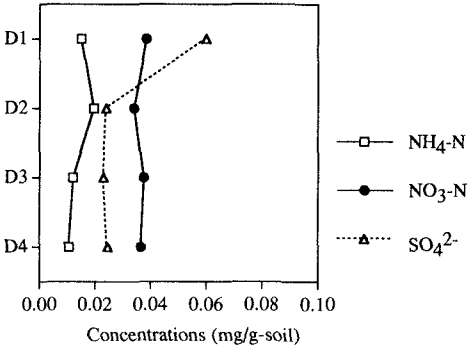


Fig. 13 Ammonium, nitrate and sulfate in the soil water of column 2.

層の嫌気部において酸消去反応である脱窒が促進され、酸性化が抑制されたと考えられる。一方、 SO_4^{2-} 濃度は、下層に行くに従って低下していることがわかる。下層において、硫酸塩還元が起こっていることが示された。

3. 5 窒素収支

Table 3は、降雨実験前後における窒素の収支を示したものである。降雨量がややカラム2の方が少なくなったために、降雨でもたらされる窒素量が少なくなっている。カラム1に追肥を行う前のPeriod 3までで比較すると、カラム1に投入された窒素量がカラム2の約1.2倍であるにも関わらず、流出量にほとんど差がなかった。このことは、カラム1の方が窒素の流出が抑制されたことを示している。全体としての脱窒量も、カラム1の方が、カラム2よりもやや多かった。全期間で計算すると、カラム2では初期土壌の有機体窒素のうち約半分が硝化されて土壌から溶出し、そのうち1.5%が硝酸として流出するが、残りの85%は窒素ガスに転換されている。カラム1では土壌および堆肥中の窒素の34%が消失し、そのうち9%が硝酸として流出、91%が窒素ガスとして大気中に放出されたことになる。

Table 3 Nitrogen balance in the columns during the rain fall experiment.

Column No.	Period	Input (gN)				Output (gN)			
		Initial Soil	Compost	Rain	Total	Remained in column	Effluent water	Total	Denitrified Nitrogen
Column 1	Period 1-3	3.60	0.56	1.36	5.52		1.41		
	all	3.60	1.12	1.65	6.37	2.94	1.81	4.75	1.62
Column 2	Period 1-3	3.60	0.00	1.09	4.69		1.33		
	all	3.60	0.00	1.32	4.92	1.84	1.58	3.42	1.50

3. 6 脱窒活性の比較

Fig. 14, 15はD1層土壌を用いた脱窒回文実験の結果を示したものである。どちらの土壌も5日後には硝酸が消失し、亜硝酸がやや蓄積されていた。脱窒速度はきわめて早く、脱窒活性が高いことがうかがえる。一方、硫酸塩の増加が同時に認められた。これは土壌内に蓄積されていた還元型硫黄が硫黄脱窒に伴って酸化されたことを示している。硫酸塩の増加速度から、硫黄脱窒による脱窒量を計算し、全窒素の消失速度を1次反応と仮定して脱窒速度を求めた。結果をTable 4にまとめて示した。脱窒速度はカラム1カラム2でほぼ等しかったことから、両カラムの表層部の脱窒活性はほぼ同程度であったことがわかる。本実験ではD1層のみの脱窒活性を測定したが、D2層以下で脱窒が

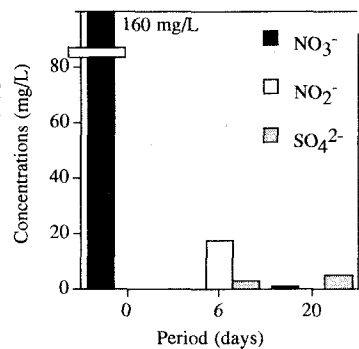


Fig. 13 Results of denitrification experiments using the soil in D1 layer of column 1.

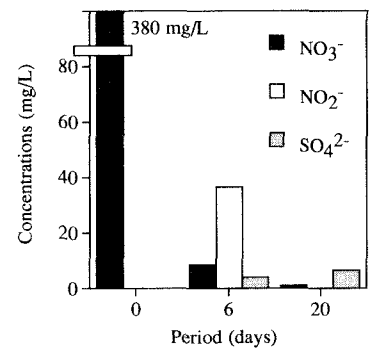


Fig. 14 Results of denitrification experiments using the soil in D1 layer of column 2.

Table 4 Denitrification rates and accumulated sulfur in the soil

	Denitrification Rate		Accumulated Sulfur (mg-S/g-soil)
	Heterotrophic Denitrification (1/day.g-soil)	Sulfur Denitrification (1/day.g-soil)	
Column 1	0.0024	0.0013	0.008
Column 2	0.0027	0.0015	0.011

より活発に起こっていたことが土壌水の分析結果から示されたことから、下層の脱窒活性には差があったものと考えられる。

一方、土壌に蓄積されていた還元型硫黄の蓄積量は0.008-0.011mg/g-soilと少なかったが、硫黄脱窒活性は高かったことから、上層では硫黄の酸化と還元サイクルが形成されていたと考えられる。下層では土壌水中の硫酸塩の減少が認められたことから、より多くの還元型硫黄が蓄積されていたと予想される。

4. 結言

酸性雨降雨条件での農耕土壌からの酸および窒素の流出特性を長期のカラム実験により調べた結果、以下のことがわかった。

- 1) 降雨pHが4.1であるにも関わらず、土壌流出液のpHは8以上と高く、有機肥料を追加した方が高いpHを示した。これは、土壌内の交換性塩基による中和と、生物作用によって供給された炭酸イオンによる中和に加え、土壌下部での脱窒に伴う酸消費によるpHの上昇に起因していた。
- 2) 土壌内では硝化と脱窒が同時に起こり、降雨量が少ない条件では硝化が促進された。有機肥料の添加により、土壌下部での脱窒が促進され、その結果窒素の流出が抑制されることが示された。
- 3) 土壌内で硫酸塩還元により徐々に蓄積された硫化物が降雨中の窒素濃度の急増に伴い硫黄脱窒により流出した。
- 4) 200日の連続降雨実験終了後の土壌のpHは施肥量により大きな違いが認められ、施肥による交換性塩基の供給と生物反応の活性化が、土壌の酸性化抑制に効果的であることが明らかとなった。
- 5) 土壌水の分析結果から、施肥により特に土壌底部での脱窒と硫酸塩還元が促進されることが示された。
- 6) 土壌上層部でも高い脱窒活性が示されたが、表層部の脱窒活性には施肥量による差異は認められなかった。

以上のことより、有機農法は酸性雨降雨条件下での土壌の酸性化抑制と窒素流出の抑制に効果的であることが明らかとなった。本実験では連続降雨条件で行ったことから、実際の畑地の場合にはより好氣的になり、硝化が促進されて窒素流出量がより多くなることが予想される。本実験より、畑地内でも硫黄脱窒が起こることが示されたことから、硫黄の酸化還元を活性化することによりより窒素の流出量を押さえることが可能であると考えられる。

謝辞 本研究を卒業研究として取り組んでくれた金沢大学卒業生吉田香織さんに多大なる感謝の意を表します。また、実験に協力いただいた石川高専研究室卒業生のみなさまに感謝します。

参考文献

- 1) 宗宮信「わが国の酸性雨問題の現状と課題」環境技術, Vol. 23, No. 10, 1994.
- 2) 溝渕鷹彦・松本光弘・斎藤和夫「大和川流域における酸性降下物の河川の水質への寄与に関する研究」, 環境科学会誌, Vol. 6, No. 4, pp. 329-333, 1993.
- 3) 石塚和裕・堀田庸「土壌カラムを用いた人工酸性雨試験による杉林土壌pHの変化と溶出成分」99回日林論, pp179-182, 1988
- 4) 石塚和裕・高橋正道・高橋美代子「人工酸性雨による土壌のpH緩衝能」101回日林論, pp249-252, 1990
- 5) 佐藤一男・大岸弘「酸性降下物に対する土壌中和能の簡易測定法」環境科学会誌, Vol. 3, No. 1, pp.37-48, 1990.
- 6) 押尾敏夫, 佐々木淳「模擬酸性雨試料のpH測定結果」環境技術, Vol. 22, No.10, pp587-589, 1993
- 7) 玉置元則「酸性雨調査におけるpH測定の目的」, 環境技術, Vol. 22, No.10, pp566-571, 1993
- 8) 農林水産省農林水産技術会議事務局監修「土壌養分分析法」