

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：25101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K21294

研究課題名(和文) 不攪乱土壌を用いた土壌炭素蓄積過程の高精度モニタリングとその反応動力学的解析

研究課題名(英文) Precise monitoring and kinetic analysis of soil organic carbon sequestration using undisturbed soil samples

研究代表者

角野 貴信 (Atsunobu, Kadono)

公立鳥取環境大学・環境学部・准教授

研究者番号：50511234

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：土壌炭素の分解・蓄積過程は、多段の酵素反応と有機-鉱物間の吸着・錯体形成反応を含む、反応動学的に複雑な系であり、環境中における動態予測のためには、そのモデル構築が不可欠である。本研究では、鳥取県内の八東川・千代川水系において土壌気象モニタリング、リン酸イオンを用いた吸着ポテンシャルの推定を行い、流域における物質移動(窒素および有機物)に及ぼす土壌の影響をモデル化してその評価を行った。その結果、流域内の物質移動を規定する土壌有機物、粘土鉱物、および水分状況の寄与が明らかになり、より精緻なモデル構築の可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：The processes of soil carbon decomposition and sequestration consists of a lot of kinetic reactions, such as enzyme reactions, adsorption and complex formation between organic matter and minerals. Thus it is quite necessary to construct a model predicting the dynamics under the changing environment. In this study, I monitored soil climatic conditions, predicted soil adsorption potentials and modeled the effect of soils that control nitrogen and organic matter dynamics in Hatto and Sendai river basin. I concluded those dynamics was controlled by the soil organic matter, clay minerals and soil moisture conditions. which leads the more precise model to predict the dynamics in soils.

研究分野：土壌学

キーワード：反応速度論

1. 研究開始当初の背景

土壌中の化学反応は、元来空間的に限られた土壌溶液中で、かつ非平衡状態で進行する。また、土壌炭素の分解・蓄積過程は、多段の酵素反応と有機 鋳物間の吸着・錯体生成反応を含む、反応動力学的に複雑な系である。これまで、このような多段の反応系を詳細にモデル化することは、計算の複雑さと、土壌の不均一性から考えて不可能に近いと考えられてきたが、近年では、酵素反応を利用した土壌炭素蓄積過程の解明や、有機 アルミニウム結合を考慮した土壌炭素動態モデルの構築が進むなど、より現実の土壌環境を考慮した予測が可能になってきた。しかしながら、非平衡状態の土壌水中において複数の反応過程が同時進行する系を正確に予測するまでには至っておらず、まずは土壌水分・温度を厳密に管理した土壌において、炭素動態に係る反応物と生成物の濃度を土壌水レベルで高精度にモニタリングし、それらを理論的に予測するモデルの構築が喫緊の課題である。

2. 研究の目的

(1) 研究対象地域における現場での水動態を明らかにするため、計 11 地点において土壌気象モニタリングを行うことと、浸透水中のイオン組成形成要因を明らかにすることを目的とした。

(2) 黒ボク土等の火山灰土壌を含めた吸着能の評価を行い、炭素蓄積に影響する鋳物側における反応動力学に基づいた吸着モデルの構築を目的とした。

(3) 鳥取県千代川流域の物質移動特性を明らかにした上で、上記(1)と(2)を組み合わせることによる、不攪乱環境における鋳物 - 有機物反応における動力学モデルの構築を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 鳥取県八東川流域において 9 地点を選定し、さらに鹿野と関金の各 1 地点をあわせた計 11 地点において、気温データロガー (T&D Co., おんどとり Jr.) およびボタン型温度データロガー (KN ラボラトリーズ、サーモクロン G) を用い、各地点の気温および地温を 2017 年 7 月 7 日から 11 月 22 日まで 30 分ごとに高さ 1.5m、深さ 10cm でそれぞれ計測した。これを 7 月中旬、下旬、8 月上旬・中・下旬、9 月上旬・中・下旬、10 月上旬、中旬、下旬、11 月上旬、中旬までの平均気温、平均最高気温、平均最低気温、平均気温日較差として解析した。

(2) 用いた試料は、火山灰シラス、加熱火山灰シラス、鹿沼土、加熱鹿沼土、粉碎鹿沼土、粉碎加熱(500)鹿沼土、鳥取県大山山麓で採取した黒ボク土、加熱(500)黒ボク土の 8

つである。

まず、それぞれの試料を用いてリン酸イオンの吸着実験を行った。試料を、それぞれ遠心管に 5g ずつ加え、そこにリン酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4) 水溶液 1、2、3、4、5ppm を 40mL ずつ加え、恒温振とう機を用いて 30 で 1 時間振とうした。その後、アスピレータを用いて吸引る過を行い、アスコルビン酸法を用い、710nm の吸光度を測定した。

次に、黒ボク土を覆砂材として用いた覆砂実験を行った。栓付きメスシリンダー 8 つにリン酸水素二ナトリウム (以下、P) を 0.710g ずつ入れ、全てに川砂を、重量を統一して約 30mL ずつ入れた。そこに黒ボク土または、加熱黒ボク土を加えることで以下の 7 処理区を作成した。つまり、川砂のみ、P+川砂、P+川砂+黒ボク土 1g、P+川砂+黒ボク土 2g、P+川砂+黒ボク土 5g、P+川砂+加熱黒ボク土 1g、P+川砂+加熱黒ボク土 2g、P+川砂+加熱黒ボク土 5g であり、それぞれ 3 連で行った。そこに、表面から 100mL となるように蒸留水を注ぎ、その上澄み液約 100mL を採水し、アスコルビン酸法を用いて、710nm の吸光度を測定した。その後、統計解析を行った。

(3) 千代川流域 (鳥取市、八頭町、智頭町、若桜町) において、実測値は国土交通省の水文・水質データベースにある行徳、源太橋、稲常、佐貫地点を使用した。各調査地点での最新の实測値データが 2014 年であったため、2014 年の全窒素のデータを実測値として使用した。この時、源太橋、稲常、佐貫地点に関しては、実測値が 1 月、4 月、7 月、10 月のデータのみだったため、それらを使用した。また、行徳、稲常に関しては、全窒素の実測値データがなかったため、行徳は硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素、アンモニウム態窒素、有機態窒素の計測値を足し合わせたものを全窒素とし、稲常は硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の値を使用した。生物化学的酸素要求量 (BOD) および化学的酸素要求量 (COD) は、2012 年 4 月から 2013 年 3 月までの 1 年間の水質データを取得して使用した。一方、国土数値情報ダウンロードサービスから河川 (2008 年)、土地利用 (2014 年)、降水量 (2012 年)、e-Stat「地図で見る統計 (統計 GIS)」から人口 (2015 年)、畜産 (2015 年) のデータを取得し、ArcGIS (Version 10.5.1 ESRI 社) で一つの 100m メッシュのデータにまとめた。地理情報をまとめた各メッシュに原単位をかけて、窒素、BOD、COD 負荷量を算出した。ただし、生活排水の窒素負荷量に関する原単位は、文献値である 11.9g-N/人/日を使用した。本研究では、流域内の降水が全て河川流量となることを仮定して、各メッシュの窒素負荷量を降水量で割り、河川に流れ出る窒素濃度を算出した。算出した窒素、BOD、COD 濃度の予測値を各観測地点の月別で示し、実測値と比較した。

BOD と COD に関しては、モデル A と B を構築して比較した。モデル A は測定地点より上流の部分すべてを発生地域とし、下流に行くにつれて上流の負荷量が加算されるように原単位法を用いて一日発生汚濁負荷量を求めた。また、各地点の水質データと流量をかけたものを流達汚濁負荷量とした。モデル B は前地点と現地点との間の流域を発生地域とし、原単位法を用いて求めた汚濁負荷量と前地点から流達した負荷量を流下負荷量として足したものを発生汚濁負荷量とした。また、各地点の水質データと流量をかけたものを流達汚濁負荷量とした。

どちらのモデルが実測値をより正しく推定したかは二乗平均平方根誤差 (RMSE) を比較することで決定した。比較方法には、決定係数 (RSQ) と RMSE を使用した。

また、上記の結果を (1)、(2) の結果と合わせて解析し、対象地域における不攪乱土壌中の吸着過程に対する動力学モデルの構築を行った。

4. 研究成果

(1) 2017 年 7 月下旬～11 月中旬の期間平均の日平均、日最高、日最低気温は、それぞれ 20.2、26.4、15.5 であり、気温は 8 月上旬まで高く、その後徐々に下がり始めた。同期間中の気温日較差の平均は 10.8 であり、2.3 - 20.0 の範囲で変動していた。気温日較差が 10 以上および 15 以上の日数は、前期よりも後期の方が高くなる傾向があった。また、同期間中の地温の日平均、日最高、日最低地温は、それぞれ 22.0、23.5、20.7 であり、同期間中の地温日較差の平均は 2.8 であり、0.4 - 6.4 の範囲で変動していた。平均地温は気温より平均約 2 高く、日較差は約 8 低い傾向が見られた。土壌固相および液相の持つ高い比熱によるものと考えられた。

(2) 火山灰シラスは、加熱の有無に関わらず、リン酸の吸着は確認できなかった。これは、火山灰が風化しておらず、吸着サイトが少ないからだと考えられ、吸着サイトを増加させるためには、加水分解や酸化などの風化過程が必要であることが分かった。鹿沼土はいずれもリン酸の吸着が確認できた。ラングミュアプロットによる解析により、鹿沼土の粉碎による吸着量の増加は、吸着サイトの増加によらず、むしろ吸着平衡定数の増加によるものであることが明らかとなった。鹿沼土の 500 での加熱は、粉碎の有無に関わらず吸着量を減少させた。元来鹿沼土は有機物が少なく、吸着サイトが有機物で埋まっていないため、加熱することで吸着サイトが増加することはなく、むしろ吸着サイトが加熱により酸化されるか吸着サイト同士が架橋され、吸着サイトが減少したと考えられる。黒ボク土は加熱の有無に関わらず、リン酸の吸着が確認でき、鹿沼土と比べてリン酸の吸着量は

多かった。しかし、両方ともほとんどのリン酸を吸着したため、加熱によるリン酸吸着量の増加は検出できなかった。黒ボク土と加熱黒ボク土ともに覆砂材として用いることにより、リン酸の溶出を抑制する効果があった。しかし、1g、2g、5g 全てにおいて、黒ボク土の方が加熱黒ボク土よりも溶出が始まるのが有意に遅かった。これは、黒ボク土自体だけでなく、有機物が多いため貧酸素になり黒ボク土から鉄が溶出し、黒ボク土内、もしくは上澄み液内でリン酸を吸着したのでリン酸の値が低くなったと考えられる。黒ボク土と加熱黒ボク土 5g でそれぞれ 54.5、48.1 $\text{gPO}_4^{3-}/\text{m}^2$ の溶出抑制が可能であると推定された。仮に 6.8 $\text{mgPO}_4^{3-}/\text{m}^2$ 日の溶出速度を持つ底質においては、抑制効果がそれぞれ 21.9、19.4 年持続すると推定された

(3) 窒素負荷量に関し、予測値(補正なし)と実測値を比較すると、佐貫は近い値を示したが、それ以外の地点では大きく離れた。また、どの観測地点でも、実測値は夏に下がり、冬に上がる傾向が見られたが、予測値(補正なし)では逆の傾向が見られた。そのため、窒素負荷量は気温が低い冬に最大 2 倍出ると仮定し、予測値(補正あり)を算出した。予測値(補正あり)と実測値を比較すると、佐貫は値が離れたが、それ以外の地点では比較的近い値を示した。また、気温補正を行ったことで佐貫以外の地点では、RMSE の値が小さくなった。ただし、各観測地点の決定係数は有意な値ではなかった。気温補正を行ったことにより、佐貫以外の地点では、誤差が小さくなった。このことから、千代川水系への窒素負荷を推定する際、気温を考慮したことはある程度妥当であったと考えられる。しかし、気温を考慮してもなお、有意な決定係数が見られなかった上に、誤差が拡大した地点が存在した。このことから、モデルの中で使用した原単位を再検討する必要性が示唆された。つまり、本来なら月別で窒素濃度を算出する際に、年あたりの原単位ではなく、月あたりの原単位を扱うことが望ましいが、土地利用の月あたりの原単位を算出している研究データがなく、年あたりの原単位を使用したため、誤差が生まれたと考えられる。また、鳥取の地域性を考慮した原単位を用いる必要性があったと考えられる。

BOD と COD に関して、どのモデルにおいても、概ね BOD の発生負荷量は流達負荷量より大きな値になっていた。しかし、COD に関しては流達負荷量を下回った地点も存在した。今回は原単位法を使って流域から発生する負荷量を計算したが、鳥取県や千代川を調査して詳細に検討した原単位ではないため過小評価した可能性がある。RSME の結果から、モデル B の方がより測定値を正しく推定していたことが分かる。COD について佐貫地点ではモデル A がより小さい値を示した。佐貫地点は 2 月、3 月において発生負荷量と流達負

荷量が違った変動をしていた。この原因として、2 地点間においてモデルで考慮していない何らかの負荷による可能性が考えられる。

公立鳥取環境大学・環境学部・准教授
研究者番号：50511234

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

角野貴信、佐々木美奈、ミネラルウォーターのおいしさに係る簡単な水質指標の導出、鳥取環境大学紀要、15 巻、2017、103-108

〔学会発表〕(計 2 件)

角野貴信、杉尾龍弥、覆砂材としての火山灰土壌が溶存態リンの吸着と拡散に及ぼす影響、日本土壌肥料学会、2017

Atsunobu KADONO、 Yasutaka Inoue、 Tamaki Nanjo、 Ayumi Fukumoto、 Kaoru Kominami、 Kota Migishita. The effect of bamboo powder application on the yield of Japanese white radish (*Rhaphanus sativus* L.) and soil properties. World Congress of Soil Science. 2018.

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

角野 貴信 (KADONO、 Atsunobu)

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者

()