

アンモニウム溶液よりのアンモニア揮散に伴う残留アンモニア 態窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
巻/号	673
掲載ページ	p. 314-316
発行年月	1996年6月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



アンモニウム溶液よりのアンモニア揮散に伴う残留アンモニア態窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化*1

朴 光来*2・山本洋司*3・中西康博*4
熊澤喜久雄*2

キーワード アンモニア揮散, 同位体分別, $\delta^{15}\text{N}$ 値

1. はじめに

近年, 世界各地において各種の要因による自然環境汚染が問題になっている。その中の一つに地下水や河川水の硝酸汚染がある。この主な原因としては土壤に施用された各種の窒素化合物の分解に由来する硝酸が考えられる。この硝酸の起源を明らかにするための一つの方法として窒素安定同位体自然存在比 ($\delta^{15}\text{N}$) 測定法がある。

$\delta^{15}\text{N}$ 値は次式で求められるように, 試料中の窒素の同位体原子数比と標準としての空気中の窒素の同位体原子数比より算出される数値であり, 通常は‰(permil) 単位で示される。

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{試料}} - (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{空気}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{空気}}} \times 1000$$

土壤中における窒素化合物の行動を $\delta^{15}\text{N}$ 値で追跡するためには, その形態変化の各段階における, 分別化反応による $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化程度を知らなければならない。

本研究では, 土壤よりのアンモニアの揮散などに伴って起きる $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化の程度を推定するために, アンモニウム溶液より, アンモニアが揮散するときの窒素に関する同位体分別について調べたものである。

$^{14}\text{NH}_4^+(\text{L}) + ^{15}\text{NH}_3(\text{G}) \rightleftharpoons ^{15}\text{NH}_4^+(\text{L}) + ^{14}\text{NH}_3(\text{G})$
における平衡定数 1.034 (25°C) が与えられている。

その結果, もしアンモニウム溶液よりアンモニアがガスとして系外に放出される場合は, 残ったアンモニウム溶液中の窒素は徐々に ^{15}N の存在比を高めることになる。

FLIPSEらは, 馬鈴薯農場における施肥窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値は+0.2‰で, 地下水の硝酸態窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値は+6.2‰, ゴルフコースではそれぞれ+5.0‰, +6.5‰であったが, このように地下水の硝酸態窒素の同位体比が高いのはアンモニアの揮散によるものが大きいと推定している¹⁾。KREITLERは, テキサスにおける耕地土壤窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値は+2~+14‰(平均+8.8‰)であったが, この場合でもアンモニア水が施肥された圃場は一般の圃場よりも高い値を示した。これはアンモニアの揮散によるものであると推定している²⁾。

CHENGらは中国における土壤窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定し, 森林土壤(+0.47‰)に比べてステップ土壤(+6.33‰)や砂漠土壤(+10.85‰)が特に高い値を示すのは, アンモニア揮散の影響であるとしている³⁾。SHIらは炭酸-アンモニウム水溶液を開放的に室内で140日間放置することによりアンモニア揮散を起こさせ, $\delta^{15}\text{N}$ 値が-3.97‰より+51.11‰にまで上昇することを観察している⁴⁾。

山本らも沖縄県宮古島の地下水の硝酸態窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値がそこで使用されている化学肥料中の窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値に比べて, 一般的に高い値を示していたこと, すなわち化学肥料の $\delta^{15}\text{N}$ 値が-3.9~-1.4‰であるのに対し, 地下水の硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ 値は最小でも+3.7‰の値を示していたことなどから, 土壤に施用された肥料から生成したアンモニアの空気中への揮散の可能性も考慮する必要があることを述べている⁵⁾。

本報ではアンモニア揮散に伴う $\delta^{15}\text{N}$ の変化を近似的に評価するための基礎的数値を得る目的で, アンモニウム塩を含む水溶液よりのアンモニア揮散に伴う残液中のアンモニア態窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化を調べた。

2. 実験方法

実験区は, 硫酸アンモニウム(和光製薬, 特級試薬)および硫加燐安(化成肥料)を水に溶解し, 希水酸化ナトリウム溶液により, pH 7およびpH 8に調節した窒素濃度 10 mg L⁻¹ の溶液を作成した。これらの溶液 50 mL を 200 mL のビーカーに入れ, ドラフトチャンバー中(19~25°C)に, 0, 24, 48, 72, 96, 192時間静置してアンモニアを揮散させた。

それぞれの静置時間後に, ビーカー中に1N硫酸5 mLを入れてアンモニアの揮散を停止し, アンモニア態窒素濃度とその $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した。なお揮散試験終了時のpHの測定は行っていない。またアンモニア態窒素濃度は初期溶液量に換算して求めた。

Kwang-Lai PARK, Youji YAMAMOTO, Yasuhiro NAKANISHI and Kikuo KUMAZAWA: Variation of Ammonium in Solution due to the Evaporation of Ammonia

*1 本研究の概要は, 1993年度日本土壤肥料学会関東支部東京大会(東京農工大)において発表した。

*2 東京農業大学 総合研究所(156 東京都世田谷区桜丘1-1-1)

*3 東京大学 大学院農学生命科学研究科(113 東京都文京区弥生1-1-1)

*4 東京農業大学 宮古亜熱帯農場(906-01 沖縄県宮古郡城辺町福里72-2)

1995年6月16日受付・1995年9月26日受理

日本土壤肥料学雑誌 第67巻 第3号 p.314~316(1996)

アンモニア態窒素濃度は蒸留滴定法により、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は山本らの報告⁵⁾と同様に、試料濃縮後、リッテンベルグ法により窒素ガスとし、不純物除去後、質量分析計(Finnigan MAT 252)により測定した。

3. 実験結果

実験結果は第1表に示した。揮散の性質上実験室内の状況の微妙な相違を反映して、同一時間でもアンモニア揮散量に明らかな相違が認められたもので、各ビーカーについてそれぞれ対応する残留アンモニア態窒素濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値を示した。

^{15}N の濃縮係数 ϵ は、MARIOTTIら^{6,7)}により導かれ、BÖTTCHERら⁸⁾、川西ら⁹⁾によっても使用されている、いわゆるRAYLEIGHの式により求めた。

$$\delta_s = \delta_{s0} + \epsilon \ln C/C_0 \quad (1)$$

ここで

δ_s : 試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値 (%),

δ_{s0} : 測定開始時の試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値 (%),

C : 試料のアンモニア態窒素濃度 (mg L^{-1}),

C_0 : 測定開始時の C (mg L^{-1}),

$a = \delta_{s0} - \epsilon \ln C_0$ とすると (1) 式より、

$$\delta_s = a + \epsilon \ln C \quad (2)$$

ただし、 a , ϵ は定数である。

(2) 式における ϵ は実験的に求めることができる。

すなわち、第1表の各実験ごとの測定値について(2)式に対応した直線を求めた。その結果は第1図に示してある。

硫加磷安区においては実験開始時において、pH 7区とpH 8区で $\delta^{15}\text{N}$ 値が異なっていた。これは試料調製段階において痕跡量のアンモニア態窒素汚染が生じたためであると想定されるが、結果の考察においては影響がない。

第1図に示すように(2)式における ϵ の推定値として、硫酸アンモニウム区においては -3.99 , -3.51 , (平均 -3.75)、硫加磷安区においては -5.92 , -5.67 (平均 -5.80)が得られた。この両区間の差は、恐らく共存イオンやイオン強度などの差がアンモニアの溶液中の平衡状態に影響したために起こったものと推定される。

両区の総平均値 -4.8 を ϵ の推定値とすると(1)式は、

$$\delta_s = \delta_{s0} - 4.8 \ln C/C_0$$

となる。

すなわち、同一の反応系での濃度 C_1 から C_2 までのアンモニア揮散による $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化を $\Delta\delta^{15}\text{N}$ 値とすると、

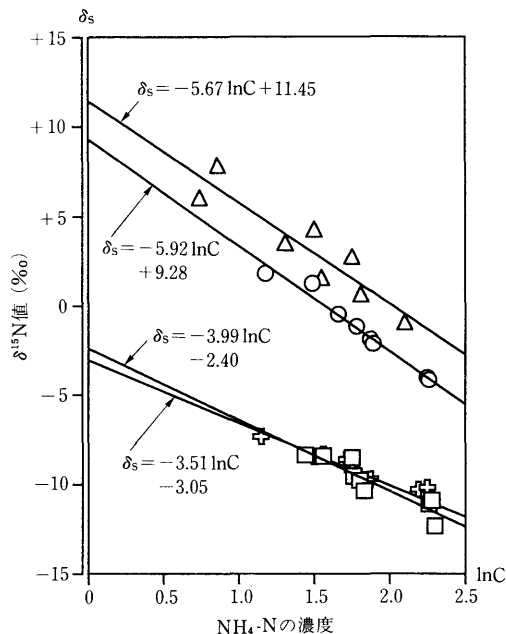
$$\begin{aligned} \Delta\delta^{15}\text{N}(\%) &= \delta^{15}\text{N}_2 - \delta^{15}\text{N}_1 \\ &= 4.8 \ln C_2/C_1 \end{aligned}$$

となるが、この式を用いて、 $\delta^{15}\text{N}$ 値の差($\Delta\delta^{15}\text{N}$)からアンモニアの揮散率を推定することができる。

第2図は上式の自然対数を常用対数に変換した後、アンモニア揮散後の残存比(C_2/C_1)に対する $\Delta\delta^{15}\text{N}$ の関係を半対数図表として示したものである。なお第2図には本実験で求められた硫酸アンモニウム区、硫加磷安区の ϵ に対応した図も示してある。この図より、例えば

第1表 アンモニアの揮散に伴う溶液中のアンモニア態窒素の濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化

区	pH	時間	$\text{NH}_4\text{-N}(\text{mg L}^{-1})$	$\delta^{15}\text{N}(\%)$
実験1 (硫酸アンモニウム)				
7		0	10	-12.35
		24	9.75	-10.91
		24	9.59	-11.13
		72	5.74	-8.51
		72	6.24	-10.36
		96	5.79	-9.54
		96	6.06	-9.78
		192	7.74	-8.42
192	4.22	-8.36		
実験2 (硫酸アンモニウム)				
8		0	10	-12.35
		24	9.50	-10.19
		24	8.96	-10.29
		48	6.32	-9.72
		48	6.49	-9.71
		72	5.53	-8.61
		72	5.76	-9.20
		96	4.46	-8.45
		96	4.74	-8.31
		192	3.16	-7.33
		実験3 (硫加磷安)		
7		24	9.54	-4.17
		24	9.49	-4.04
		48	6.59	-2.14
		48	6.48	-1.88
		72	5.74	-1.17
		96	5.27	-0.48
		192	3.26	1.77
		192	4.22	1.22
実験4 (硫加磷安)				
8		24	8.70	-0.94
		48	6.11	0.63
		72	4.69	1.56
		72	5.74	2.75
		96	4.47	4.28
		96	3.69	3.52
		192	2.10	6.05
		192	2.37	7.82



第1図 アンモニア揮散に伴う溶液中のアンモニア態窒素の濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値

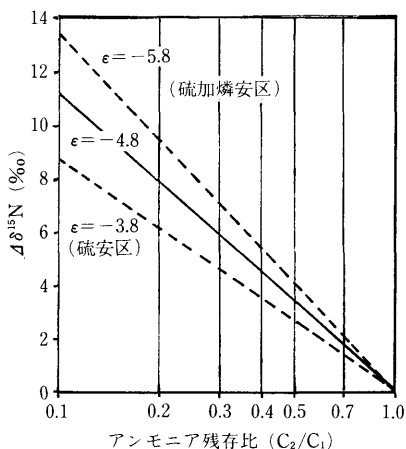
□: 実験1 硫安 pH 7; ○: 実験3 硫加磷安 pH 7;
◇: 実験2 // pH 8; △: 実験4 // pH 8.

$\Delta\delta^{15}\text{N}$ の2‰に対して残存比は約0.7, すなわちアンモニア揮散率約30%が得られる。

実際に農地に施肥された窒素肥料中のアンモニアは硝酸化成や有機化などの変化過程もたどり, これらの過程は同時に同位体分別を伴っている, 農地に施肥された窒素肥料からのアンモニア揮散に伴う $\delta^{15}\text{N}$ の変化を土壌中の残存アンモニア態窒素等の濃度より直接推定することは厳密には難しい。硝化作用における N_2O 生成による $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化も考慮しなければならないが, 土壌中のアンモニア態窒素は比較的速やかに, 大部分が硝酸態窒素に変化するので, アンモニア揮散に伴う $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化が, 土壌窒素中の硝酸態窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値に強く反映するものとする。したがって, 本実験で得られた関係式を, 施用窒素肥料からのアンモニア揮散が重要とされるサトウキビ畑などの比較的塩基性の土壌地帯における土壌溶液あるいは浸透水中の硝酸態窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値の解析に役立てることはできると考える。

文 献

1) FLIPSE, W. J. and BONNER, F. T.: Nitrogen-isotope ratios of nitrate in ground water under fertilized fields,



第2図 アンモニア揮散に伴う溶液中のアンモニア残存比に対する $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化

Long Island, New York. *Ground Water*, **23**(1), 59~67 (1985)

- 2) KREITLER, C. W.: Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas. *J. Hydrol.*, **42**, 147~170 (1979)
- 3) CHENG, H. H., BREMNER, J. M. and EDWARDS, A. P.: Variations of nitrogen-15 abundance in soils. *Science*, **146**, 1574~1575 (1964)
- 4) SHI, S.-L., XING, G.-X., ZHOU, K.-Y., CAO, Y.-C. and YANG, W.-X.: Natural nitrogen-15 abundance of ammonium nitrogen and fixed ammonium in soils. *Pedosphere*, **2**, 265~272 (1992)
- 5) 山本洋司・朴 光来・中西康博・加藤 茂・熊澤喜久雄: 宮古島の地下水中の硝酸態窒素濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値, 土肥誌, **66**, 18~26 (1995)
- 6) MARIOTTI, A., GERMON, J. C., HUBERT, P., KAISER, P., LETOLLE, R., TARDIEUX, A. and TARDIEUX, P.: Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles; Illustration for the denitrification and nitrification processes. *Plant Soil*, **62**, 413~430 (1981)
- 7) MARIOTTI, A., LANDREAR, A. and SIMON, B.: ^{15}N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **52**, 1869~1878 (1988)
- 8) BÖTTCHER, J., STREBEL, O., VOERKELIUS, S. and SCHMIDT, H.-L.: Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *J. Hydrol.*, **114**, 413~424 (1990)
- 9) 川西琢也・木方展治・尾崎保夫・米山忠克: カラムによる脱窒過程 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 分別係数の測定, 土肥誌, **62**, 424~426 (1991)