

水田土壌溶液中溶存ガス濃度測定のための採取装置の考察

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	山川, 泰弘 三枝, 正彦
巻/号	73巻5号
掲載ページ	p. 515-518
発行年月	2002年10月

ノ ー ト

水田土壌溶液中溶存ガス濃度測定のための
採取装置の考案

山川泰弘*・三枝正彦*

キーワード 土壌溶液, 採取装置, ポーラスカップ法, 二酸化炭素, メタン

1. はじめに

土壌溶液中に溶存するガスは、地球環境と土壌化学の面で重要な意味を有している。現在、地球の平均気温が年々増加しており、その原因として、二酸化炭素やメタン、亜酸化窒素といった温室効果ガスの大気中濃度上昇が考えられている。これらのガスは、化石燃料などのエネルギー消費に伴い発生するだけでなく、農耕地や草地、森林、湖沼、家畜などからも発生している。農耕地においてこれらのガスは、土壌中で発生するため、発生を抑えるためには、土壌中での動態を明らかにする必要があり、土壌水の移動に伴う溶存ガスの移動も重要である。

一方、水田土壌において、溶存二酸化炭素は解離し、炭酸水素イオンとして主要な陰イオンになるため、土壌溶液化学を論ずる上で、炭酸水素イオンもしくは溶存する二酸化炭素濃度の総量（全炭酸）の測定を避けては通れない。

一般に、圃場において土壌溶液を採取する場合、ポーラスカップを埋設し、それとチューブで接続した採取容器およびポーラスカップの内圧を何らかの方法で低下させ、ポーラスカップ外部との圧力差によって土壌溶液を採取する方法が用いられる¹⁾。しかし、この方法では、採取容器内の初期圧が低かったり、容器内の土壌溶液とは気体の分圧組成が異なる空気が残ったりするため、採取した土壌溶液の溶存ガス組成に影響を与える可能性がある。村山²⁾は、ポット試験ではあるが、土壌溶液中に溶存するガスを測定するために、サイフォンやシリンジプランジの重量を利用することで、吸引圧を大気圧に近い一定の値で保ち、土壌溶液を採取する方法を考案している。本報では同様にシリンジ内部の余分な空気を排除し、一定の吸引圧で、圃場における土壌溶液を採取するための装置を考案したので、その構造と操作、採取・測定例について報告する。

2. 装置概略

採取装置は、採取・導管部、採取容器、牽引部の3部から構成されている(図1)。採取・導管部は、ある深さの土壌溶液を地表の採取容器に導く部分で、土壌溶液採取用として市販されているポーラスカップとチューブのセット(大起理化製, DIK-8391)に、プラスチック製三方活栓を接続して用いた。ポーラスカップは、直径8 mm、長さ(露出部)51 mmのセラミック製で、チューブは内径1 mm、長さ60 cmである。試験期間中は試験土壌に常に埋設された状態にあり、採取・導管部の内部およびポーラスカップ表面での酸化を防ぐために、土壌溶液採取時以外は常に三方活栓を閉じた状態にした。採取容器は、採取・導管部の内圧を下げ、吸引によって採取された土壌溶液を保持する部分で、市販の10 mL容ガラスシリンジを用いた。牽引部は、ガラスシリンジのプランジに一定の牽引力をかけることで、シリンジ内の圧力を低下させ、一定に保つ装置である。底板および三角形に組んだ支柱で支持された梁に滑車が固定されており、この2つの滑車を介し、錘とプランジを糸で連結している。これにより、錘の重力を水平方向のプランジを牽引する力に変換している(図2)。また、底板に固定したL字アングルにより、シリンジパレルの後退を防いでいる。今回製作した装置では、錘、滑車、L字アングルのセットを4組設置し、1つの装置で最大4試料の同時採取を可能にしている(図3)。

採取装置は、湛水条件下の土壌に対する利用を前提としているので、採取容器部・牽引部が水没しないように、市販の塗料塗布ローラー受け皿に収納した(図1)。牽引部の三角形に組んだ支柱は、滑車側の一端をネジ止めせずに、L字アングルに留めるようにしたため、折り畳むことで、複数個重ねることが可能で、可搬性に優れている。

採取時の採取容器部内の圧力は、錘の重量が約400 g、シリンジパレルの内径15.1 mmであることから、牽引力によりシリンジにかけられた圧力は約-22 kPaであり、シリンジ内部の圧力は約80 kPaと推定される。そのため、土壌溶液中の気体が大気圧(101 kPa)で飽和している状態であれば気化するが、飽和量のおおよそ80%以下の溶存量であれば、気化を防ぐことができる。

3. 操作

1) 採取・導管部の埋設

採取・導管部は、蒸留水で満たし、三方活栓のポーラスカップ側が閉じた状態で、ポーラスカップが水平になるように土壌中に埋設する。チューブを予め、長さ40 cm程度の棒に、ポーラスカップの基部から地表まで固定し、鋤床まで差し込んで、試験期間中にポーラスカップの深さが変化しないようにする。

2) 土壌溶液の採取

牽引部を組み立て、採取容器を錘と糸で連結し、先端に採取・導管部の三方活栓を接続する。次に、三方活栓を操作し、採取・導管部と採取容器とが直結した状態にする。操作後、採取容器をL字アングルに引っ掛け、採取を開

Yasuhiro Yamakawa and Masahiko Saigusa : Device of Sampling Apparatus to Determine the Gas Concentration of Soil Solution in Paddy Field

* 東北大学大学院農学研究科 (989-6711 宮城県玉造郡鳴子町大口字蓬田 232-3)

2002年2月8日 受付・受理

日本土壌肥科学雑誌 第73巻 第5号 p. 515~518 (2002)

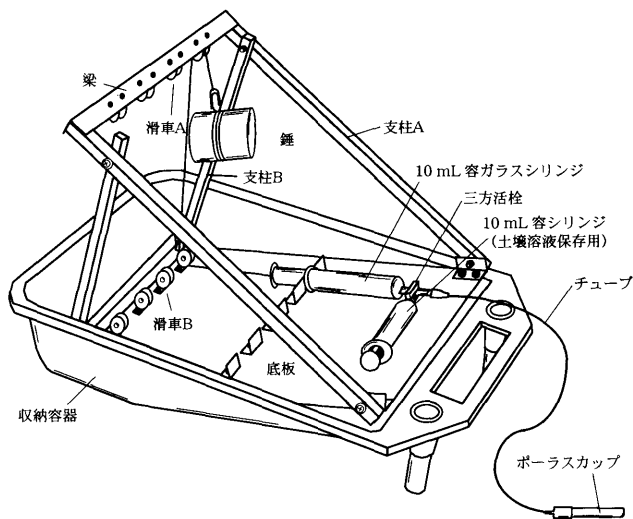


図1 土壌溶液採取装置

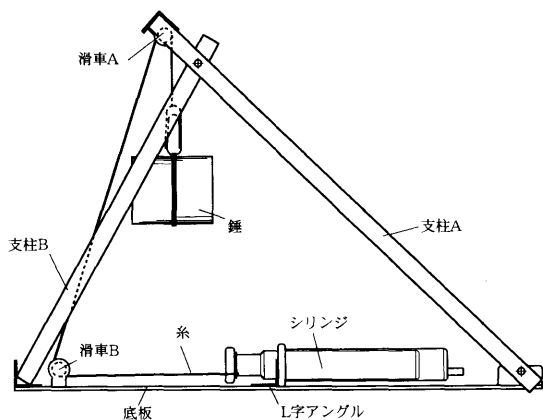


図2 土壌溶液採取装置の側面図
三方活栓, チューブおよびポラスカップは省略。

始する。約 1 mL 採取した後、ポラスカップ側が閉じた状態になるようにコックを操作し、採取容器内の空気と土壌溶液を三方活栓の何も接続されていない口から排出する。排出後、土壌溶液保存用シリンジを接続し、再びコックを操作して、採取・導管部と採取容器が直結した状態とし、土壌溶液の吸引を再開する。数 mL 吸引されたところで、三方活栓を操作し、ポラスカップ側が閉じた状態になるようにし、採取容器部のシリンジを静かに押して、採取容器内の土壌溶液を土壌溶液保存用シリンジに移す。このとき、強く押すと、溶存ガスが気化するので注意する。再び、三方活栓を操作、土壌溶液を採取し、保存用シリンジに送出する操作を繰り返し、必要量が採取できたところで終了する。採取に要する時間は、土壌や採取時期にもよるが、8 mL 程度で 30 分から 1 時間を要する。また、シリンジによっても時間が異なってくるので、予め採取に適したシリンジを選択しておく必要がある。蒸留水によりシリンジの擦り合せ部を潤した状態とし、シリンジの口を上に向けたときに、シリンジプランジが自重のみで滑らか

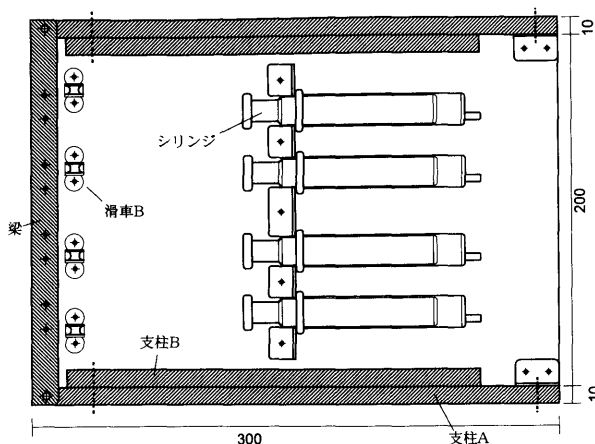


図3 土壌溶液採取装置
牽引部の上面図。斜線部は梁・支柱。数字の単位は mm。

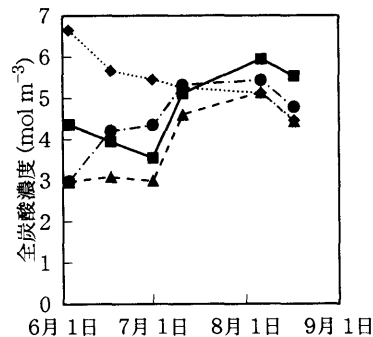


図4 水田土壌溶液における全炭酸濃度の推移
■, ●, ▲, ◆は、それぞれ A, B, C, D 水田を示す。

に落下し、かつ、吸引圧をかけた時に接触部からの空気漏れがないものを選択する。これにより、引圧に影響を及ぼすシリンジプランジとバレルの摩擦を極力小さくすることで、シリンジの個体によらない一定の引圧を得ることができる。

4. 実際の測定例

農林水産省 FACE 試験圃場である岩手県雫石町の農家水田において、1999 年 6~8 月に土壌溶液を採取し、pH、電気伝導度 (EC)、全炭酸、溶存メタン、陽・陰イオン、ケイ酸濃度を測定した。土壌は厚層黒ボク土 (Melanudand)、作土の土性は軽植土~埴壤土であった。採取位置は、隣接する 4 つの稲株の中央の深さ 10 cm とし、1 つの水田に 3 カ所ずつポラスカップを埋設した。採取は A, B, C, D の水田で行った。

採取した土壌溶液は、採取後はほとんど無色透明であった。採取後は 5°C で保存し、pH、EC、溶存二酸化炭素・メタン濃度の測定は、採取後 48 時間以内に行った。その間も着色は認められなかったが、その後は、保存用のシリンジから排出し、小型の試験管で保存したため、徐々に赤~黄色に着色し、沈殿も生じた。

全炭酸濃度は、3.0~6.7 mol m⁻³ で推移し、D 水田を

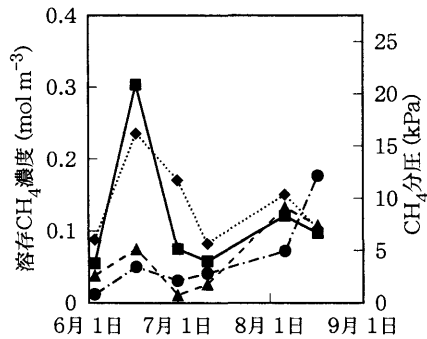


図5 水田土壤溶液における溶存メタン濃度(分圧)の推移
 ■, ●, ▲, ◆は、それぞれA, B, C, D水田を示す。
 $pK_H=8.15$ (20°C).

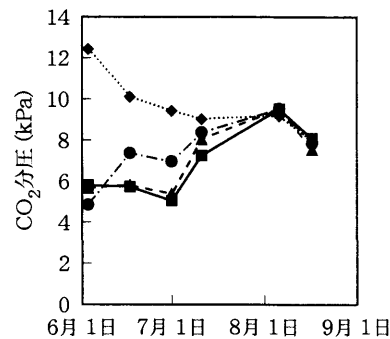


図6 水田土壤溶液における二酸化炭素分圧の推移
 ■, ●, ▲, ◆は、それぞれA, B, C, D水田を示す。
 $pK_H=6.416$ [mol L⁻¹ Pa⁻¹], $pK_1=6.381$, $pK_2=10.377$ (20°C).

表1 異なる採取日時・水田の土壤溶液における各成分濃度の平均値および処理内変動係数

	EC dS m ⁻¹	pH	CO ₂ mol m ⁻³	CH ₄ mol m ⁻³
平均値	0.237	6.1	4.6	0.095
処理内変動係数(%)	14	1	20	68

除き、経時的に増加した(図4)。一方、溶存メタン濃度は、C水田を除き、6月中旬にピークを有し、いずれの水田も7月以降は増加傾向を示した(図5)。このように全炭酸・溶存メタン濃度は、水田により濃度変化が異なっていたが、各水田ごとでもばらついており、全炭酸、溶存メタン濃度の処理内変動係数はそれぞれ20、68%であった(表1)。溶存メタン濃度の処理内変動係数は68%で、全炭酸濃度のそれと比較して高いことから、採取段階で気化していた可能性が考えられる。そこで、採取時の気化の可能性について、採取時の採取容器内圧力とそれぞれの溶存ガスの分圧を推定し、検討した。

溶存ガスの気化は、溶液が空気と接し、その空気と平衡にあると仮定した時の空気中の各成分の分圧と、溶液に実際に負荷されている圧力によって決定する。二酸化炭素については、溶液中で解離するために、濃度だけでなくpHを考慮する必要がある。炭酸イオンや炭酸水素イオンと錯体を形成する陽イオンが含まれない場合には、次式³⁾により、二酸化炭素分圧を計算できる(図6)。

$$P_{CO_2} = \frac{C_T}{K_H \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}\right)} \quad (1)$$

P_{CO_2} : 二酸化炭素分圧 [Pa]

C_T : 全炭酸濃度 [mol L⁻¹]

K_H : ヘンリーの法則の定数 [mol L⁻¹ Pa⁻¹]

K_1, K_2 : 炭酸の解離定数

実際の土壤溶液にはナトリウムやマグネシウム、カルシウムといった錯体を生成する可能性のある陽イオンが存在しており、実際の二酸化炭素分圧は(1)式で求めた値よりも平均で約6%低いと推定される。メタン分圧は、メタン

が溶液中で解離しないので、ヘンリーの法則に従い、濃度に係数を乗ずることで容易に計算することが可能である(図5)。解離定数、ヘンリーの定数は、簡便のため、全て20°Cの場合の値を用いた。二酸化炭素分圧は、4.9~12.5 kPaで全炭酸濃度とほぼ同様に推移するが、全炭酸濃度と異なり、4水田の値が1つの値に収束していた。メタン分圧の推移は濃度の場合と等しく、0.7~20.9 kPaで推移した。この二酸化炭素分圧とメタン分圧の和は5.2~26.7 kPaであり、全圧がこの範囲であれば、土壤溶液中の溶存ガスが気化することはないが、この他にも水田土壤中には窒素ガスが多く存在しており⁴⁾、土壤溶液中の溶存窒素濃度についても考慮する必要がある。田面水から土壤に浸透する過程において、土壤固相からの窒素フラックスが全くなく、気化もないと仮定すると、田面水と土壤溶液中の窒素濃度は同じであり、田面水は大気と平衡になっているので、土壤溶液中の窒素分圧も大気中の窒素分圧と同じ80 kPaと見積もることができる。これらを合計するとほぼ大気圧と同程度の85~107 kPaとなる。したがって、引圧により、溶存ガスが気化する可能性は十分ある。そのときに気化する量は、気化後に空気と溶液が平衡であるとすると、気化後の溶存濃度と空気中の分圧の間でヘンリーの法則が成り立つので(二酸化炭素については、pHの変化が十分に小さいと仮定し、pHが6.1の時の全炭酸濃度に対する見かけの $K_H (=10^{-6.233})$ を用いる)、

$$\frac{n - \Delta n}{V_{soil}} = K_H P_{final} \quad (2)$$

n : 溶存ガス量 [mol]

Δn : 気化ガス量 [mol]

V_{soil} : 土壤溶液の採取量 [L]

P_{final} : 気化後の分圧 [Pa]

また、気化ガスの量と分圧、体積の間には、

$$P_{final} V_{gas} = \Delta n RT \quad (3)$$

R : 気体定数 (8.3144) [J K⁻¹ mol⁻¹]

T : 温度 [K]

V_{gas} : 気化ガスの体積 [m³]

が成り立つ。(2), (3) 式より,

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{1}{K_H RT \frac{V_{\text{sol}}}{V_{\text{gas}}} + 1} \quad (4)$$

したがって、溶存ガスの気化する割合は、ヘンリーの定数と溶液と気化ガスの体積比によって決定する。溶液の体積の1%の気化ガスが生じたとすると、二酸化炭素、メタン ($K_H = 10^{-7.84}$), 窒素 ($K_H = 10^{-8.15}$) の気化割合は、0.7, 22, 37%となる。気化前の窒素分圧が80 kPaとすると、窒素分圧の低下は30 kPaとなるので、全圧の低下は30 kPa以上となる。吸引による容器内圧力の低下は20 kPaであるので、実際に窒素が気化する割合はさらに少なく、二酸化炭素の気化もさらに少ないと考えられる。したがって、二酸化炭素の気化による濃度低下は1%以下であり、十分信頼できる値であると考えられる。一方、メタンは、20%近くが気化する可能性があり、溶存ガス組成と全圧・分圧の低下について考慮する必要がある。ただし、二酸化炭素についても、測定値が実際の土壤溶液中の濃度を従来

法よりも正確に反映しているかどうかについては、他の採取法との比較検討が必要である。

謝 辞 本報告中の測定例として、農業環境技術研究所・新技術事業団共同研究プロジェクト「CO₂ 倍増時の生態系のFACE実験とモデリング」の中で著者らが測定したデータの一部を利用しました。プロジェクトリーダーの農環研・小林和彦氏並びにその他の多くの方々にご協力頂いたことに感謝いたします。

文 献

- 1) 木方展治・渡辺久男・結田康一：圃場における土壤溶液採取法，土壤の物理性，**55**，61～69 (1987)
- 2) 村山 登：たん水田における土壤内部溶液の連続自動採取法，土肥誌，**48**，441～443 (1977)
- 3) Wolt, D. J.: Soil Solution Chemistry, p.80～84, John Wiley & Sons, New York, U. S. A. (1994)
- 4) 山根一郎：水田圃場よりのガス組成，東北大学農学研究so彙報，**6**，187～192 (1954)