

土壌中における有機態窒素無機化の 反応速度論的解析法

杉 原 進*・金 野 隆 光**・石 井 和 夫***

(1985年10月31日受理)

シノプシス

土壌中における有機態窒素の無機化量を定量的に予測する方法を開発するために、無機化モデルの設定と最適モデルの判定法、有機態窒素の無機化に及ぼす温度の影響の理論の開発、有機態窒素の無機化の特性値を求めるための理論と方法の開発ならびに必要な最小培養日数の決定基準の作成等を検討して、土壌中における有機態窒素無機化の反応速度論的解析法を明らかにした。

(1)酵素反応速度論に基づいて、窒素無機化の解析のための一次反応速度式を導いた。(2)Arrheniusの法則を用いて、ある温度における培養日数を標準温度の培養日数に変換する理論を開発した。(3)有機態窒素の無機化の基本的なモデルとして三つのモデル(単純型、単純並行型、有機化・無機化並行型)を設定した。(4)有機態窒素の無機化の特性値として三つの指標を提案した(可分解性有機態窒素量、無機化速度定数、速度定数の温度係数)。(5)無機化モデルと時間軸変換法を用いて、有機態窒素の無機化の特性値(三つの指標)を求める方法を開発した。(6)無機化速度定数を正しく求めるために必要な最小培養日数の決定基準を作成し、また、簡便法を提案した。(7)湿潤土壌の有機態窒素の無機化は単純型モデルに適合したのに対し、風乾土壌では単純並行型モデルに適合した。(8)有機性汚泥では単純並行型モデルに適合したものと、有機化・無機化並行型に適合したものがあつた。

目 次

I 緒 言	128	7. 反応速度式と誘導期の取扱い	132
II 窒素無機化の反応速度論的解析の理論	129	8. 温度別無機化曲線の重合せによる 活性化エネルギーの求め方	133
1. 基本的な無機化モデルと反応速度式	129	(1)理論、変換係数、変換日数	133
2. 無機化速度の温度変化	130	(2)温度20, 25, 30°Cの3段階の窒素無 機化曲線から活性化エネルギーを求 める方法	134
3. 有機態窒素の無機化特性値	130	9. 速度定数を正しく求めるための培養 日数の決定基準	134
4. 窒素無機化モデルの類型	131	10. 小 括	135
5. 有機化を伴う無機化曲線のモデル	131	III 無機態窒素生成曲線の反応速度式への 適用例と解析結果	135
6. モデルの選択の基準	132		

*資材動態部肥料動態科

**環境資源部気象管理科

***農業研究センター

1. 試験の方法	136
(1)有機態窒素の無機化試験	136
(2)培養法	136
(3)長期培養における pH の変化と窒素の無機化	136
(4)無機態窒素の定量	136
2. 窒素無機化曲線の反応速度式への適用例	136
(1)土壌有機態窒素の無機化	136
1) 湿潤土壌 (人工圃場および厩肥連用土壌)	137
2) 風乾土壌 (十勝農家圃場土壌)	137
3) 風乾土壌 (厩肥連用土壌)	137
(2)有機質資材中の有機態窒素の無機化	137

1) 下水汚泥および工場排水汚泥	137
2) 下水汚泥コンポスト, し尿汚泥	140
3. 小 括	144
IV 論 議	148
V 要 約	150
謝 辞	151
引用文献	151
Summary	153
Appendix I 必要な最小培養日数の決定基準	155
Appendix II Y 切片モデルの N_0 の求め方	156
Appendix III 培養試験から得られた測定値	157

I 結 言

土壌および各種有機質資材中に含有される有機態窒素の可給性を明確にすることは、窒素肥料の適正な使用による作物の増収を計るとともに耕地、水系など農業内外の環境を窒素汚染から保全するために重要である。

有機態窒素の無機化は土壌微生物を介して行われるために窒素の無機化の評価法として、微生物過程を応用した培養法が広く用いられている。これまで、わが国では土壌および有機質資材を畑もしくは湛水条件下で温度 25~30°C, 2~4 週間培養し、生成する無機態窒素をそれぞれの窒素可給性の指標あるいは無機化率の目安として、また土壌の窒素可給性の長期的傾向を知る手がかりとして利用してきた。例えば昭和54年度から開始された農林水産省の「土壌環境基礎調査」では、土壌の可給態窒素の測定法として 30°C, 4 週間培養が使われている (農林水産省農蚕園芸局農産課, 1979)。このような比較的短期間の培養試験は、土壌および有機質資材の無機化特性を簡便に把握するのにきわめて便利である。

しかしながら、最近の施肥技術の進歩および環境汚染の深化に伴って、土壌有機物や有機質資材からの窒素の無機化量を正確に見積るための定量的予測法の開発が必要となった。

窒素の無機化量の評価法としては、重窒素法および有効積算温度の方法が使われてきた。

重窒素法は、作物が肥料から吸収する窒素、土壌から吸収する窒素あるいは作物残渣から吸収する窒素を調べる方法として有効であり、広く使われてきた (三井ら, 1950; 徳永ら, 1974; 小山, 1975; 西宗ら, 1980, 1982; 西宗, 1984)。しかし、重窒素法は多大の経費と労力を要し、試験規模を小面積にせざるを得ず、また、サンプリング回数も限定される欠点を持っている。

また、有効積算温度による土壌窒素供給力の推定法も

提案されている (吉野ら, 1977)。この方法は有効温度という概念が明確で計算も簡単である。しかし、有効積算温度を算出する際に用いられている生成零点 D の意味が不明確であり、また、推定の精度が悪い欠点を持っていることは既に指摘した (金野, 1980)。

最近、STANFORD ら (1972) が土壌窒素無機化を解析する方法として反応速度論的方法を導入して以来、この方法を用いた研究報告が増えて来ている。

反応速度論的方法による有機態窒素の無機化の予測を行うためには、①無機化モデルの設定と、その適合度の判定法、②無機化速度の環境条件による変動の定量的関係を把握するための理論 (特に温度と無機化速度との定量的関係)、および③無機化特性値を求めるための方法等の開発が必要である。

有機態窒素の無機化モデルとしては、一次反応式を基本として、一次反応式のモデル、二つの一次反応式の和で表すモデルおよび三つの一次反応式の和で表すモデル等が報告されている (STANFORD ら, 1972; NUSKE ら, 1981; CAMPBELL ら, 1984)。しかし、どのような場合に、どのモデルが最適であるか、また、最適モデルの判定をどのようにするかについての検討が進んでいない。

また、有機態窒素の無機化速度と温度との関係を解析した報告では、Arrhenius の法則を用いて解析したにもかかわらず温度係数として Q_{10}^{*1} の値で報告した例が多い (STANFORD ら, 1973; WESTERMANN ら, 1980; CAMPBELL ら, 1984)。筆者らは温度係数として Q_{10} を用いるのは不適当であり、Arrhenius の法則から導いた表示法が優れていることを既に報告した (金野, 1980)。

更に、反応速度論的解析法の特徴の一つに長期培養実

*1 Q_{10} : 温度を 10°C 上昇させると反応速度が 2~4 倍になる。この倍率を Q_{10} という。

験がある。STANFORD ら (1972) は210日間、CAMPBELL (1984) は126日間の長期培養を行っている。このような長期培養は大変な労力を要するのであるが、最小限度何日間の培養日数を必要とするのか判断基準がないのが現状である。

以上述べたように、反応速度論的方法の導入は土壌中の窒素無機化を予測するのに有効な方法であるが、その理論と方法がいまだ確立するに至っていない。

著者らは、①数種の無機化モデルの設定と最適モデルの判定法、②有機態窒素の無機化に及ぼす温度の影響の指標化の理論の開発、③有機態窒素の無機化の特性づけと特性値を求めるための方法の開発、④必要な最小培養日数の決定基準の作成等を検討した。

これらの検討に基づいて、本報では土壌中における有機態窒素無機化の反応速度論的解析法および解析法の適用例について報告する。

II 窒素無機化の反応速度論的解析の理論

土壌および有機質資材を適正な水分、温度条件のもとで培養すると窒素無機化曲線が得られる。この曲線を反応速度論的に解析するためには、無機化モデルの設定と無機態窒素の生成速度に影響を及ぼす要因について、その影響の仕方、影響要因相互の関係を理論的に明らかにする必要がある。

1. 基本的な無機化モデルと反応速度式

土壌中における有機態窒素の無機化は土壌微生物の働きによるものであるから、その律速反応は酵素反応と考えられ、反応速度式には Michaelis Menten 式が適用できる。



$$v = \frac{V_s}{K_m + s} \quad (3)$$

ここで、

E : 酵 素

S : 基 質

ES : 酵素—基質複合体

P : 反応生成物

V : 最大速度

e, s, x, p : それぞれのモル濃度

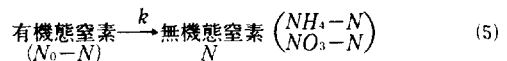
v : 生成物 P のできる速度

K_m : Michaelis の定数

基質濃度が低い条件では $K_m \gg s$ であり(3)式は(4)式となり、生成速度は基質濃度に比例する。したがって、反応は基質濃度に関して一次 (First order) であり、速度式は一次反応速度式となる。

$$v = \frac{V}{K_m} s \quad (4)$$

この(4)式を適用して土壌中の窒素無機化の速度式を導くと、次の通りである。



$$\text{無機態窒素の生成速度 } v = \frac{dN}{dt} = k(N_0 - N) \quad (6)$$

Table 1. Relationship between the rate of decomposition (R.D.) and $(k \cdot t)$

R.D.(%)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$k \cdot t$	0.0513	0.105	0.163	0.223	0.288	0.357	0.431	0.511	0.598	0.693

R.D.(%)	55	60	65	70	75	80	85	90	95
$k \cdot t$	0.799	0.916	1.050	1.204	1.386	1.609	1.897	2.303	2.996

The rate of decomposition (R.D.) = $N/N_0 = 1 - \exp(-k \cdot t)$

N_0 : 反応前の有機態窒素量 (mgN/100g 乾土)

N : 生成した無機態窒素量 (mgN/100g 乾土)

t : 時間 (day)

k : 速度定数 (day^{-1})

(6)式を積分して、 $t = 0$, $N = 0$ の初期条件を与えると (7)式が得られる。

$$N = N_0[1 - \exp(-k \cdot t)] \quad (7)$$

または

$$\ln(N_0 - N) = -k \cdot t + \ln N_0 \quad (7')$$

可分解性有機態窒素の分解率は(8)式で示され、培養日数と速度定数の積で決まる。

$$\text{分解率} = N/N_0 = 1 - \exp(-k \cdot t) \quad (8)$$

有機態窒素の50%が無機化する培養日数は、半減期 $t_{0.5}$ とも呼ばれており(9)式で示される。

$$t_{0.5} = 0.693/k \quad (9)$$

Table 1 に分解率と $k \cdot t$ の関係を示した。

2. 無機化速度の温度変化

無機化の速度定数と温度との間には定量的な関係があり、Arrhenius の式で表される。

$$k = A \exp(-Ea/RT) \quad (10)$$

k : 速度定数 (day^{-1})

A : 定数

Ea : 見かけの活性化エネルギー (cal mol^{-1})

R : 気体定数 ($1.987 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T : 絶対温度 (deg)

温度変化によって無機化速度が大きく変るか、あるいはわずかしかならないのかを知ることは、無機化の特性を知る上で重要である。Arrhenius の式から速度定数の温度係数 K を導くことができ、次式で定義される (金野, 1980)。

$$K = Ea/RT^2 \quad (11)$$

酵素反応の活性化エネルギー Ea は 5,000~25,000 (cal mol^{-1}) 範囲にあるのに対し、(11)式の分母 RT^2 は約 180,000 (cal deg mol^{-1}) であるから、 K は 1 より小さい正の数で、単位は (deg^{-1}) である。 K は温度変化によって受ける影響の強さを表す数値であり、有機態窒素の無機化の指標の 1 つとして重要である。

温度が T_1 から T_2 に変わった時、速度定数 k_1 は k_2 に変化する。この関係は(12), (13)式で表され、温度変化が小さければ、速度定数の変化は温度変化に比例し、比例定数が K であることを意味している。

$$k_2/k_1 = \exp(K \cdot \Delta T)$$

$$= 1 + (K \cdot \Delta T) + \frac{(K \cdot \Delta T)^2}{2!} + \frac{(K \cdot \Delta T)^3}{3!} + \dots \quad (12)$$

$1 > (K \cdot \Delta T) > 0$ ならば

$$k_2/k_1 \approx 1 + K \cdot \Delta T \quad (13)$$

$$\text{または} \quad k_2/k_1 \approx 1 + (K \cdot \Delta T) + \frac{1}{2}(K \cdot \Delta T)^2 \quad (13')$$

ただし $\Delta T = T_2 - T_1$

K は 1°C の温度変化による速度定数の変化率であり、実用的には便利な値である。しかし、 K は温度によって変る値であるから、一般的論議をする場合には、 K を用いるのは適していない。本論文では温度の影響の指標として、温度指定の必要のない活性化エネルギー Ea を用いることとした。

3. 有機態窒素の無機化特性値

窒素無機化曲線を速度論的に解析することによって、有機態窒素の無機化特性値として三つの指標が得られる。

① 可分解性有機態窒素量 N_0 (mgN/100g 乾土, または%)

土壌あるいは有機質資材の有機態窒素のうち、潜在的に無機化し得る窒素の量、または割合である。この値は作物に対する窒素供給力の大きさを示す指標である。

② 無機化速度定数 k (25°C) (day^{-1})

窒素の無機化速度の大小を表す指標である。無機化速度は温度によって変化するので、標準温度 (25°C) における値で表す。肥効の面では速効性か緩効性かの判断をするのに用いる。実用的には $k \times 100$ という数値は、1日に可分解性有機態窒素の何%が無機化するかを示す指標である。

③ k の温度係数 K (25°C) (deg^{-1}) またはみかけの活性化エネルギー Ea (cal mol^{-1})

無機化速度定数 k に及ぼす温度の影響の強さを示す指標で、 K または Ea を用いる。 K と Ea は(11)式に示したように相互に変換できる。 $K \times 100$ の値は、温度が 1°C 変化すると速度定数 k が何%変化するかを示す指標で、実用的な表示法である。 K は温度によって変化するので、標準温度 (25°C) における値で表す。一方 Ea は温度を指定する必要がないので、本論文では k に及ぼす温度の影響の指標として Ea を用いることとした。

4. 窒素無機化モデルの種類

“1. 基本的な無機化モデルと速度式”では基本的な無機化モデルの反応速度式として(6)および(7)式を導いた。これに基づいて実用可能と考えられる3種類のモデルを設定した (Table 2)。

最初の単純型モデル (Simple type) は、有機態窒素 A から無機態窒素 N が生成する最も単純な不可逆一次反応モデルである。

2番目の単純並行型モデル (Two-simple type) は、分解の速い有機態窒素 A と分解の遅い有機態窒素 B とが独立して別々に無機化する不可逆一次反応モデルであ

る。すなわち、二つの一次反応速度式の和で示される。

3番目の有機化・無機化並行型モデル (Simple type combined with immobilization) は、窒素の無機化と有機化とが独立して同時に進行する不可逆一次反応モデルである。すなわち、有機化と無機化の速度式の和で示される。このモデルについては次節で詳しく述べる。

以上3種類の窒素無機化モデルを設定した。これら以外のモデルも考え得るが、“Ⅲ 無機態窒素生成曲線の反応速度式への適用例と解析結果”で示すように、著者らの解析した事例の範囲内では、3種類のモデルの範囲で十分な解析が可能であった。

Table 2. Basal reaction schemes and rate equations

Type	Reaction schemes	Contents of scheme	I. Rate equations	II. Integral equations
Simple type	$A \xrightarrow{k} N$	Organic matter A is mineralized directly	I. $dN/dt = k(N_0 - N)$ II. $N = N_0[1 - \exp(-k \cdot t)]$	
Two-simple type	$A \xrightarrow{k_1} N$ $B \xrightarrow{k_2} N$	Organic matter A and B are mineralized apart from the others	I. $dN/dt = k_1(N_0^1 - N^1) + k_2(N_0^2 - N^2)$ II. $N = N_0^1[1 - \exp(-k_1 \cdot t)] + N_0^2[1 - \exp(-k_2 \cdot t)]$	
Simple type combined with immobilization	$A \xrightarrow{k} N \xrightarrow{k_{im}} M$	Mineralization and immobilization advance separately	I. $dN/dt = k(a - n) - k_{im}(bd - m)$ II. $N = N_{im}[1 - \exp(-k_{im} \cdot t)] + N_0[1 - \exp(-k \cdot t)] + C$	

5. 有機化を伴う無機化曲線のモデル

土壌あるいは有機質資材の無機化曲線は、単純型あるいは単純並行型のモデルに適合する場合が多い。

しかし、有機質資材の中には可分解性炭素源を多く含むするために、培養直後の窒素の有機化速度が無機化速度を上回り、一時的に無機態窒素が減少するものがある。そのような事例については“Ⅲ 無機態窒素生成曲線の反応速度式への適用例と解析結果”で述べる。

有機化を伴う無機化曲線の反応モデルを Fig. 1 に示した。有機態窒素 A から無機態窒素 N が生成すると並行して微生物が炭素源 D を消費して菌体を合成するのに必要な窒素を取り込み有機態窒素 M を生成すると想定したものであり、反応速度式は次のようにして導いた。

$$\frac{dn}{dt} = k(a - n) \rightarrow (a - n) = a \exp(-k \cdot t)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_{im}(bd - m) \rightarrow (bd - m) = bd \cdot \exp(-k_{im} \cdot t)$$

$$\frac{d(n - m)}{dt} = \frac{dN}{dt} = k(a - n) - k_{im}(bd - m)$$

$$\frac{dN}{dt} = ka \cdot \exp(-k \cdot t) - k_{im} \cdot bd \cdot \exp(-k_{im} \cdot t)$$

$$N = -a \exp(-k \cdot t) + bd \cdot \exp(-k_{im} \cdot t) + E$$

$t = 0$ のとき $N = C$ とすると

$$E = a - bd + C$$

$N_{im} = -bd$, $N_0 = a$ とすると

$$N = N_{im}[1 - \exp(-k_{im} \cdot t)] + N_0[1 - \exp(-k \cdot t)] + C \quad (14)$$

ここで A , a : 可分解性有機態窒素およびその量

N , n : 無機態窒素およびその量

M , m : 有機化した窒素およびその量

D , d : 可分解性炭素源およびその量

b : 可分解性炭素源を消費して微生物菌体を合成する際に取込まれる窒素量の可分解性炭素源に対する割合

k : 無機化速度定数

k_{im} : 有機化速度定数

N_0 : 可分解性有機態窒素量

N_{im} : 有機化窒素量

E : 積分定数

ここで N : データの数

S : 残差平方和

r : パラメータの数

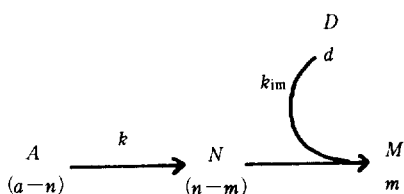


Fig. 1. Scheme of N-mineralization combined with immobilization

6. モデルの選択の基準

実測値をモデルにあてはめる場合に、一般にパラメータ数の多いモデルの方が、パラメータ数の少ないモデルよりも残差平方和が小さくなり、見かけの適合性は良い。

良いモデルを選ぶための客観的な基準として AIC 法 (赤池の情報量基準, Akaike's Information Criterion) を用いた (赤池, 1976; 中川ら, 1982)。

AIC は(15)式で表され、モデルの悪さを表す量である。パラメータ数を増やすと、(15)式の第1項は減少するが、第1項に著しい差がなくなると、第2項が作用して AIC は増大し始める。AIC の最小値を与えるモデルを最良のモデルと判定する。

$$AIC = N \ln S + 2r \quad (15)$$

7. 反応速度式と誘導期の取扱い

窒素の無機化試験を実施してみると誘導期 (lag-time) のある場合がある。誘導期のある実験データを反応速度式にあてはめる場合の数学的取扱いを検討した。

単純並行型モデルを例にとると、(16)式は誘導期がありながらそれを考慮しない数式であり、(17)および(18)式は誘導期を考慮した数式である。Fig. 2 に示したように、(17)式は誘導期のデータを除外して Y 軸切片 C を求める方式で Y 切片モデルと呼ぶ。また(18)式は誘導期のデータを除外して X (t) 軸切片 τ を求める方式で X 切片モデルと呼ぶ。

$$Y = A[1 - \exp(-k_1 \cdot t)] + B[1 - \exp(-k_2 \cdot t)] \quad (16)$$

$$Y = A[1 - \exp(-k_1 \cdot t)] + B[1 - \exp(-k_2 \cdot t)] + C \quad (17)$$

$$Y = A[1 - \exp(-k_1 \cdot (t - \tau))] + B[1 - \exp(-k_2 \cdot (t - \tau))] \quad (18)$$

(16)式および(18)式では A , B の値は可分解性有機態窒素量 N_0^1 , N_0^2 に等しいが、(17)式では等しくない (Appendix II 参照)。(17)式では N_0^1 , N_0^2 はそれぞれ $N_0^1 = A + C$, $N_0^2 = B$ として示される。

Table 3 にナタネ油かすの無機化試験のデータを上記三つの数学モデルにあてはめて、得られたパラメータ、

Table 3. Fit of two simple type model regarded for lag-time to experimental results

Equations	Parameters obtained		AIC
$N = N_0^1[1 - \exp(-k_1 \cdot t)] + N_0^2[1 - \exp(-k_2 \cdot t)]$	$k_1 = 0.21$	$N_0^1 = 29.49$	634 ^a
	$k_2 = 0.03$	$N_0^2 = 3.39$	
$N = N_0^1[1 - \exp(-k_1 \cdot t)] + N_0^2[1 - \exp(-k_2 \cdot t)] + C$	$k_1 = 0.26$	$N_0^1 = 30.59$	574
	$k_2 = 0.03$	$N_0^2 = 6.63$	
		$C = -3.15$	
Corrected for Y intercept	true $N_0^1 = 27.44$		
$N = N_0^1[1 - \exp(-k_1 \cdot (t - \tau))] + N_0^2[1 - \exp(-k_2 \cdot (t - \tau))]$	$k_1 = 0.26$	$N_0^1 = 27.40$	574
	$k_2 = 0.03$	$N_0^2 = 6.60$	
Corrected for X (t) intercept	$\tau = 0.4$		

Note : AIC is Akaike's Information Criterion, which is useful to compare with some models. Smaller AIC-value means that a fitness of model to experimental results is high. Rape cake was added to humic Andosol and was incubated for 42 days. a : not regarded for lag-time.

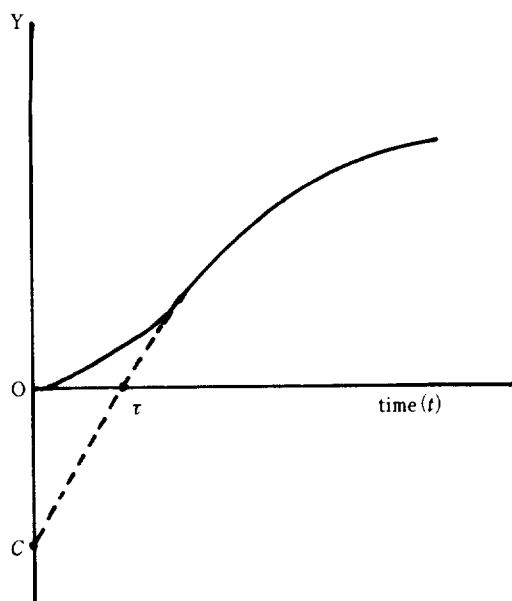


Fig. 2. Model of nitrogen mineralization curve with lag-time

If there is a lag-time in incubation period, model equation must be corrected.

(16) : no correction

(17) : the equation is corrected for Y intercept

(18) : the equation is corrected for X(t) intercept

AIC の値を示した。パラメータと AIC の値から判断して誘導期がある場合には、誘導期のデータを除外して、Y 切片モデルの(17)式、あるいは X 切片モデルの(18)式を用いて解析すべきである。誘導期に関する情報を特に必要としない場合には、(17)式の方が計算時間が短い利点がある。

8. 温度別の無機化曲線の重合せによる活性化エネルギーの求め方

無機化の速度定数と温度との関係は(10)式で示され、両辺の対数をとると(19)式が得られる。

$$\ln k = -Ea/RT + \ln A \quad (19)$$

したがって、各種の温度で実験を行い、それぞれの温度の速度定数の対数を温度の逆数に対してプロットすると、一般に負の勾配を有する直線が得られる (Arrhenius プロットと呼ばれている)。この勾配から活性化エネルギー Ea を求めることができる。

活性化エネルギーを求めるには Arrhenius プロットを実施するのが一般的な方法であるが、そのためには温度条件を細かく設定しなければならないので、非常に手間がかかる。

著者らは温度 20, 25, 30°C の 3 段階で培養実験を行い、三つの無機化曲線を重合せることによって、活性化エネルギーを求める方法を考案した。

(1) 理論, 変換係数, 変換日数

一次反応モデルの(7)式を前提として、系 1, 系 2, 系 3……系 n のそれぞれの温度を $T_1, T_2, T_3, \dots, T_n$, 速度定数を $k_1, k_2, k_3, \dots, k_n$ とし、同一生成量 (Nx) になるまでの培養日数を $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ とすると、下記の式が得られる。

$$Nx = N_0[1 - \exp(-k_1 \cdot t_1)]$$

$$Nx = N_0[1 - \exp(-k_2 \cdot t_2)]$$

$$\vdots$$

$$Nx = N_0[1 - \exp(-k_n \cdot t_n)]$$

これらの式から(20)式が得られる。

$$k_1 \cdot t_1 = k_2 \cdot t_2 = k_3 \cdot t_3 = \dots = k_n \cdot t_n = \text{一定} \quad (20)$$

(20)式によれば、同一量の窒素を生成するのに要する培養日数は、温度によって異なるが、培養日数と速度定数との積は一定であることを示している。

Arrhenius の法則の(10)式と(20)式から(21), (22)式を導くことができる。

$$t_2 = t_1 \cdot \frac{k_1}{k_2} = t_1 \cdot \exp(-Ea \Delta T / RT_1 T_2) \quad (21)$$

$$t_2 = t_3 \cdot \frac{k_3}{k_2} = t_3 \cdot \exp(Ea \Delta T / RT_2 T_3) \quad (22)$$

ただし $T_3 - T_2 = T_2 - T_1 = \Delta T > 0$

ここで

$$t_2/t_1 = k_1/k_2 = \exp(-Ea \Delta T / RT_1 T_2) = m \quad (23)$$

$$t_2/t_3 = k_3/k_2 = \exp(Ea \Delta T / RT_2 T_3) = l \quad (24)$$

とおけば

$$t_2 = m \cdot t_1 \quad (25)$$

$$t_2 = l \cdot t_3 \quad (26)$$

m, l を変換係数と呼び、 $m \cdot t_1, l \cdot t_3$ を変換日数と呼ぶ。(25), (26)式は系 1 および系 3 の培養日数を系 2 の培養日数に変換できることを示している。

以上まとめると標準温度における培養日数は一般に次式で表される。

$$t_s = t_a \exp(Ea(T_a - T_s) / RT_a T_s) \quad (27)$$

ここで t_s : 標準温度 T_s における培養日数

t_a : 任意の温度 T_a における培養日数

Fig. 3にはモデル曲線を用いて、上記の関係が成り立つことを示した。系1 (T_1, k_1) の曲線では無機態窒素が50mg生成するまでの培養日数は70日で $k_1 \cdot t_1 = 0.7$ である。系2 (T_2, k_2) の曲線では50mg生成するまでの培養日数は35日で $k_2 \cdot t_2 = 0.7$ である。系3 (T_3, k_3) の曲線においても $k_3 \cdot t_3 = 0.7$ で、この数値は一定で(20)式が成り立っていることが分る。

したがって、系1の曲線を系2に重合せようとするならば、系1の培養日数に変換係数 m を掛けて系2の培養日数に変換すればよい。同様に系3の曲線を系2の曲線に重合せる場合は、変換係数 l を用いて培養日数を系2の培養日数に変換すればよいことが分る。

このように培養日数を変換して重合せることを時間軸変換による重合せと呼ぶことにする。

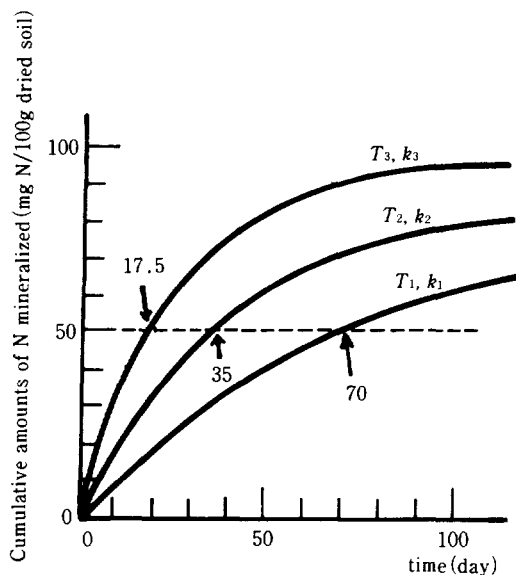


Fig. 3. Model curve showing decomposition of organic nitrogen at different rate constants. Decomposition of organic nitrogen was calculated from the equation: $N = N_0[1 - \exp(-k \cdot t)]$. Parameters are as follows: $N_0 = 100\text{mg}$, $k = 0.01$, $k = 0.02$, $k = 0.04 (\text{day}^{-1})$.

(2) 温度20, 25, 30°Cの3段階の窒素無機化曲線から活性化エネルギーを求める方法

温度3段階で実験を行って温度別に速度定数を求めてから Arrhenius プロットをして活性化エネルギーを求める従来の方法では、プロットが3点しかないの、活性化エネルギーを精度よく求めることはできない。

しかし、前段で述べた理論を用いることによって、温度3段階の実験から活性化エネルギーを精度よく求めることができる。方法は次の通りである。

時間軸変換をして系1 (20°C) の曲線を25°Cに重ねる場合のモデル式は(7)式と(23)式から(28)式で表され、系2 (25°C) のモデル式はそのまま(29)式で、また系3 (30°C) の曲線を25°Cに重ねる場合のモデル式は(7)式と(24)式から(30)式で表される。

系1 (20°C) の25°Cでのモデル式

$$N = N_0[1 - \exp(-k_2 \cdot m \cdot t_1)] \quad (28)$$

系2 (25°C) のモデル式

$$N = N_0[1 - \exp(-k_2 \cdot t_2)] \quad (29)$$

系3 (30°C) の25°Cでのモデル式

$$N = N_0[1 - \exp(-k_2 \cdot l \cdot t_3)] \quad (30)$$

これらの式を用いて、あてはめを行う場合の手順を述べる。 N_0 は k_2 と E_a が決まれば求まるので、あてはめをする際に入力するパラメータは k_2 と E_a である。そこで、任意の k_2 と E_a を代入して N_0 を求め残差平方和を計算する。これを繰り返して、残差平方和が最小となった時のパラメータが最適パラメータ (N_0, k_2, E_a) である。 k_2, E_a が求まれば、(23), (24)式から k_1, k_3 が求められる。

このように時間軸変換を行ってパラメータを求める方法は、三つの温度別の曲線を別々にあてはめてパラメータを求めるより、短時間で済み、また、すべてのデータを一括して残差平方和を計算するので、精度よくパラメータを求めることができる。

なお、この計算はマイクロコンピュータ用のプログラムを作成して実行した。

9. 速度定数を正しく求めるための培養日数の決定基準

一次反応式に適合する窒素無機化のモデル曲線を Fig. 4 に示した。無機化率20~80%の間に注目すると、図から分るように、速度定数が大きければ培養日数は短期間でよいが、 k が小さくなるにしたがって培養期間を長くしなければならない。

いま $k = 0.02$ の曲線を例にとると、培養日数は35日以上必要である。仮りに培養日数が短くて35日までしか測定値がなかった場合には、あてはめの結果は直線となり、曲線へのあてはめは不可能であり、したがって正しい k を求めることはできない。そのような例について金野 (1983) は報告した。

正しい速度定数を求めるために必要な最小培養日数

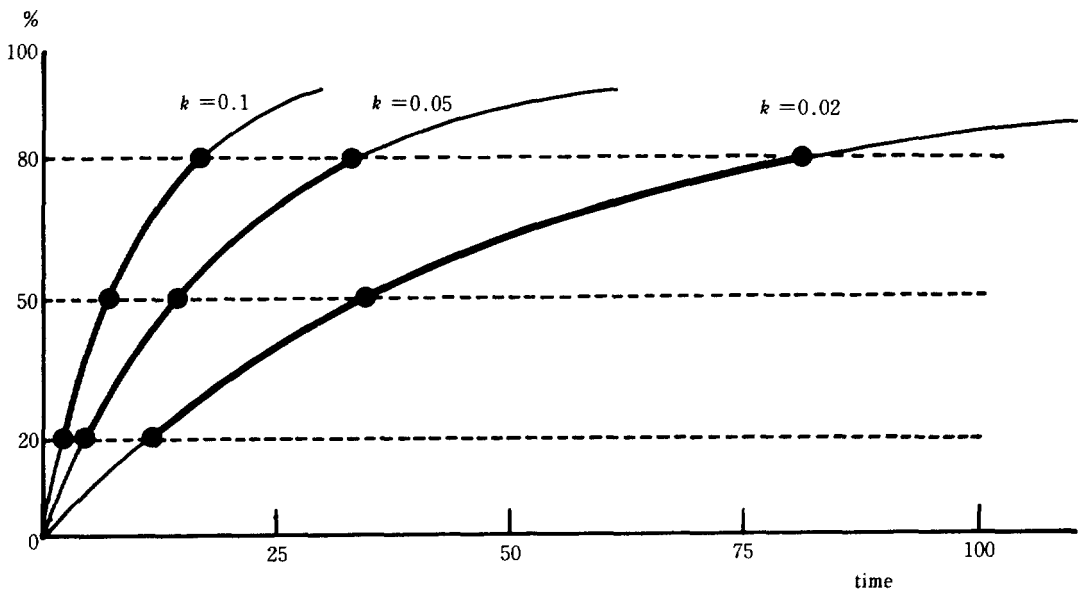


Fig. 4. Relationship between the rate of mineralization and $(k \cdot t)$.

k ; rate constant, t ; incubation period.

As the rate constant is getting smaller, the longer incubation time is needed. $t_{0.5} = 0.693/k$ was proposed as a simple method to determine the incubation period.

は、速度定数の大きさと、実験誤差の大きさとで決まり、
③1式の関係式から求めることができる (Appendix I)。

$$ER/100 < [1 - \exp(-k \cdot t_m/2)]^2/2 \quad (31)$$

ここで ER; 可分解性有機態窒素量 N_0 に対する実験誤差の割合 (%)

k ; 速度定数

t_m ; 必要な最小培養日数

さらに、必要な最小培養日数を決定するための簡便法として次式を提案する。

$$t_m = 0.693/k \quad (32)$$

これは Table 1 および(9)式からわかるように、可分解性有機態窒素量の1/2が無機化する日数に相当している。
③2式を用いれば $k=0.005$ の場合には、必要な最小培養日数は139日であると簡単に計算できる。この簡便法は③1式から、実験誤差が4.3%以内の場合の計算方式である。

10. 小 括

- (1) 窒素無機化の推移を速度論的に解析するための基礎理論を整理した。
- (2) 窒素無機化を特徴づける指標として可分解性有機態窒素量 N_0 、無機化速度定数 k 、速度定数 k の温度

係数 K (または、みかけの活性化エネルギー E_a) の三つが重要である。

- (3) 有機態窒素無機化の基本的な反応モデルとして三つのモデルを設定した。
- (4) モデルの選択の基準として AIC 法を用いた。
- (5) Arrhenius の法則を用いて、ある温度における培養日数を標準温度の培養日数に変換する理論を開発した。
- (6) 無機化試験から得られる 20, 25, 30°C の温度別無機化曲線を、時間軸変換して 25°C 曲線に重わせて、無機化モデルへのあてはめをして三つの特性値を同時に求める方法を開発した。
- (7) 無機化速度を正しく求めるための培養日数の決定基準を作成し、また簡便法を提案した。

III 無機態窒素生成曲線の反応速度式への適用例と解析結果

土壌および有機質資材中の有機態窒素の無機化特性を解明するため、土壌および有機性汚泥類の長期間培養を行い、無機態窒素生成曲線を Table 2 の速度式に適用し、解析した。

1. 試験の方法

(1)有機態窒素の無機化試験

1) 供試した畑土壌

(A)湿潤土壌:東北農業試験場内の人工圃場の標準および多量(標準の1.5倍量)施肥処理区の中性火山灰土壌(厚層多腐植質黒ボク土), 花崗岩土壌(黄色土), 沖積土壌(灰色低地土)と厩肥の0, 2, 4, 8, 16, 32t/10aを6年連用した中性火山灰土壌(厚層多腐植質多湿黒ボク土)の12点。

(B)風乾土壌:北海道十勝地方の畑作農家圃場に設置した試験区から採取した乾性火山灰土壌(淡色黒ボク土), 湿性火山灰土壌(表層多腐植質多湿黒ボク土), 沖積土壌(灰色低地土)と東北農業試験場内の厩肥0, 8, 16, 32t/10aを3年連用した中性火山灰土壌(厚層多腐植質多湿黒ボク土)など9点。

2) 供試した有機質資材

- (A)下水汚泥A(消化汚泥, 高分子凝集剤添加), D-10
- (B)下水汚泥B(消化汚泥, 高分子凝集剤添加), D-30
- (C)下水汚泥C(余剰汚泥, 塩化第2鉄, 消石灰添加), D-53
- (D)石油化学工場汚泥(余剰汚泥, 高分子凝集剤添加), DIK
- (E)ビール工場汚泥(余剰汚泥, 高分子凝集剤添加), KRN
- (F)下水汚泥コンポスト(コンポスト, 石灰添加), TAM
- (G)し尿汚泥(余剰汚泥, 凝集剤無添加), C-20
- (H)し尿汚泥(消化汚泥, 高分子凝集剤添加), C-21

(2) 培養法

1) 土壌

各種土壌を乾土として25あるいは50g採取し, 飽和容水量の60%の水分で, (A)の湿潤土壌は20, 25, 30°Cで171日, (B)の風乾土壌のうち十勝農家圃場の土壌は, 20, 25, 30°Cでそれぞれ398, 257, 105日, 厩肥を3年連用した土壌は30°Cで180日間培養した。

2) 有機質資材

西ヶ原心土(厚層多腐植質黒ボク土のB層とC層の混合した土壌)50g(乾土)に1mmのフルイを通過した汚泥風乾物を窒素として25もしくは50mg相当添加し(Attached Table 2-1, 2-2), それぞれ飽和容水量の60%の水分で, 20, 25, 30°Cで140日, 同様の条件で133~161日間培養した。

培養直後の窒素の推移を正確に把握するため培養開始後7~10日間までは, はほぼ毎日無機態窒素を測定した。培養期間中, 培養に供試した西ヶ原土壌からの無機態窒素の生成はほとんど無視できた(Attached Table 11-

3)。

3) 培養容器と水分補給

培養の容器は, (A)の湿潤土壌と厩肥連用土壌の風乾土壌では100ml容ビーカー, (B)の十勝農家圃場の風乾土壌では85ml容ガラス製棒びん, 有機質資材の培養には200ml容三角フラスコを用いた。蒸散による過大な水分損失を防ぐために容器の口をアルミホイルで覆った。一方, 通気性を保持するためアルミホイルに直径2mmの通気孔を1個設けた。1週間に1回, 容器の重量を測定し, 減量分の水を補給した。

培養容器の形状が変化すると土壌の厚さ, 土壌に対する空間の割合, 土壌の充填密度が異なるので, 容器の形状が窒素の無機化に及ぼす影響を知ろうとし, 200ml容三角フラスコと100ml容ビーカーを用いて汚泥の培養試験を行い両者を比較した。その結果, Attached Table 3に示したように両者の窒素無機化量の推移に差は全く認められなかった。したがって, 本試験では容器の差異が窒素無機化に及ぼす影響は無視できた。

(3)長期培養におけるpHの変化と窒素の無機化

凝集剤に石灰を用いていない有機性汚泥(KRN)を窒素として0~225mg相当量を乾土50gに添加し, 窒素の無機化量とpHの推移をみた。その結果, 添加有機態窒素の無機化率(Attached Table 4)は汚泥施用量, 生成した無機態窒素の絶対量, 硝酸化量(Attached Table 5), pHの変化(主として低下, Attached Table 6)に関係なくほぼ一定であった。このことは, 上記の窒素添加量の範囲内では土壌中の窒素の無機化は順調に進行していることを示唆している。したがって, この実験例より有機態窒素の添加量, 窒素無機化量とも低かった本論文の培養試験では, 土壌および有機質資材中の窒素の無機化は順調に進んだものと考えられた。

(4)無機態窒素の定量

培養土壌を20または40g採取し, 15% KCl溶液100mlで浸出後, 一定量を取り, これに酸化マグネシウム, デュラダ合金を加えて蒸留し, 無機態窒素を定量した。

2. 窒素無機化曲線の反応速度式への適用例

土壌および有機質資材の窒素無機化曲線を反応速度式へ適用した例を示す。なお, 窒素無機化曲線の速度式へのあてはめ, 25°C標準温度への重合せ, 無機化特性値などの計算は金野(1983年)が作成したBASICプログラムにより行った。

(1)土壌有機態窒素の無機化

ここでは, 土壌の種類, 施肥処理, 土壌採取後の風乾

処理の有無などに違いのある場合の土壌の有機態窒素の無機化について反応速度式への適用例を検討した。

1) 湿潤土壌（人工圃場および厩肥連用土壌）

湿潤土壌の培養によって得られた窒素無機化曲線は Table 2 の単純型の反応速度式に適合した。20, 25, 30°C の温度 3 段階で培養を行ったので、20, 25, 30°C の無機化曲線のデータを“II 8. 温度別無機化曲線の重合せによる活性化エネルギーの求め方”で述べる方法を用いて、標準温度 25°C へ日数変換をして重合せを行い、得られた特性値を Table 4 に、また無機化窒素の推移と実際の重合せの一例を Fig.5-1, 5-2, 6-1, 6-2 に示した。20, 25, 30°C で得た窒素の無機化量のデータが 25°C における推定曲線によく適合していることが分る。

Table 4 に得られた数値を中性火山灰、沖積、花崗岩の各土壌について施肥処理の差で比較すると、多肥により可分解性有機態窒素 N_0 が増大しているものの速度定数 k 、みかけの活性化エネルギー E_a の施肥処理による差は明確ではなかった。一方、土壌別に比較すると k は、沖積土壌 > 花崗岩土壌 > 中性火山灰土壌の順であり、 E_a は沖積土壌では他の土壌より低かった。すなわち k 、 E_a は施肥処理よりも土壌による差が大きく、可分解性有機態窒素を含めた土壌固有の性質が k 、 E_a に反映しているものと思われる。

次に厩肥を 6 年連用した中性火山灰土壌について見ると、8 t/10a 以上の厩肥施用により、 N_0 が増大する一方で E_a は低下する傾向が見られ、厩肥の多量連用により土壌中の有機物が量的、質的に変化しつつあることを示唆している。速度定数 k は 0.002~0.004 (day^{-1}) であり、施肥処理との間に一定の傾向は見出されなかった。

2) 風乾土壌（十勝農家圃場土壌）

風乾土壌の培養によって得られた窒素無機化曲線は単純並行型によく適合した。1) と同じ方法で整理し、得られた特性値を Table 5 に示した。また、乾性火山灰土壌、沖積土壌の NPK 区の無機態窒素の推移と推定曲線、窒素無機化の推移を 25°C に重合せたグラフを Fig.7-1, 7-2, 8-1, 8-2 に示した。

供試した風乾土壌の窒素無機化曲線の特徴は、分解速度の大きい可分解性有機態窒素と小さいものの 2 種類が存在することである。1) の湿潤土壌では可分解性有機態窒素の画分を一つと仮定した単純型の反応モデルに適合したことから、風乾処理が湿潤土壌中の有機態窒素の性質に影響を及ぼしたものと考えられる。可分解性有機態窒素のうち分解速度の大きい画分の速度定数 k_1 は、

乾性火山灰土壌では 0.08~0.16 (day^{-1})、湿性火山灰土壌、沖積土壌では 0.17, 0.18 (day^{-1}) であった。一方、分解速度の小さい画分の速度定数 k_2 は 3 種類の土壌とも 0.005 (day^{-1}) 前後の値で似かよっていた。同様に E_{a1} は乾性土壌の厩肥連用土壌 (NPK + manure) ならびに沖積土壌でやや小さく、1) の厩肥多施用土壌、沖積土壌でみられた傾向と一致した。 E_{a2} は沖積土壌でやや低かったほかは、大差が認められなかった。可分解性有機態窒素 N_0^1 、 N_0^2 は土壌の種類、施肥処理の差を明白に示したが速度定数の大きい N_0^1 の ($N_0^1 + N_0^2$) に占める割合は多少のばらつきは見られるものの 17~21% でありほぼ同じ割合を示した。

3) 風乾土壌（厩肥連用土壌）

厩肥を 3 年間連用した中性火山灰土壌の風乾土壌を 30°C で培養し、無機態窒素の推移とそれを単純並行型モデルにあてはめた曲線を Fig. 9 に、また特性値を Table 6 に示した。本土壌では培養開始直後に無機態窒素の急激な増大が認められた。Fig. 9 に示したように無機態窒素の推移は単純並行型モデルによる推定曲線と良く適合した。また、可分解性有機態窒素は厩肥施用量の増大に伴って増大したが速度定数の大きい N_0^1 の ($N_0^1 + N_0^2$) に占める割合は無施用区を除き 17~20% であり、2) の場合とほぼ似かよった値を示した。

(2) 有機質資材中の有機態窒素の無機化

有機性汚泥類の培養試験を行い、窒素無機化曲線に反応速度式を適用して解析し、各々の特性値を求めた。培養試験に当たっては、25°C の標準温度の無機化曲線に、20°C, 30°C の無機化曲線を重合せること（日数変換）を考慮し、20°C では 161 日、25°C では 147 日、30°C では 133 日間の培養を行った。ただし、下水汚泥コンポスト (TAM)、石油化学工場汚泥 (DIK)、ビール工場汚泥 (KRN) は培養温度に関係なく、それぞれ 140, 140, 56 日間の培養を行った。

1) 下水汚泥および工場排水汚泥

下水汚泥の窒素無機化曲線の解析は AIC 法により判定した結果、単純並行型の速度式に適合した。結果の一例を Fig.10-1, 10-2 に、また得られた特性値は Table 7 に示した。

下水汚泥 (D-10, D-30, D-53) 中の可分解性有機態窒素のうち分解速度の大きい画分の速度定数 k_1 は 0.14~0.27 (day^{-1}) で半減期は 2.6~5 日、小さい画分の速度定数 k_2 は 0.005~0.008 (day^{-1}) で半減期 87~139 日、同様に E_{a1} は 11,000~13,500 (cal mol^{-1})、 E_{a2} は 16,000~26,000 (cal mol^{-1}) であった。

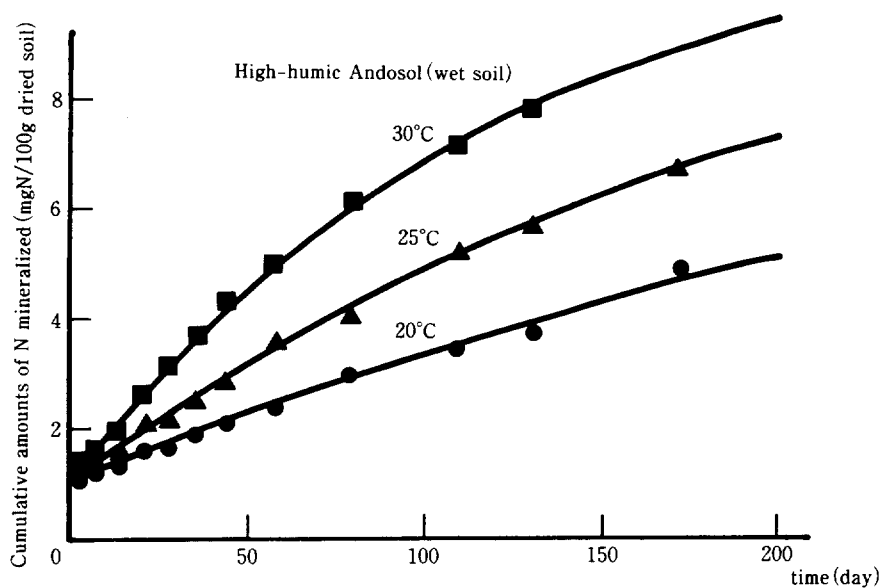


Fig. 5-1. Time course of nitrogen mineralized at three temperatures for High-humic Andosol. Fit of Simple type model (lines) to experimental results. In this case, wet soils were incubated.

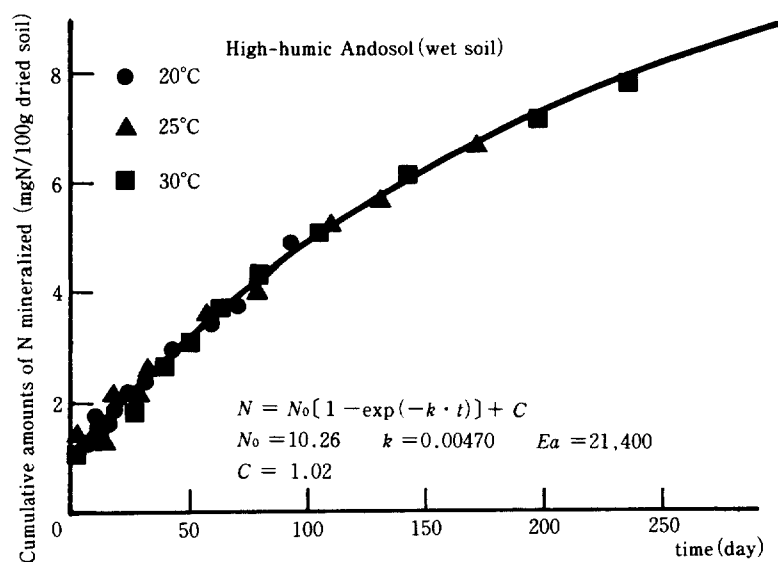


Fig. 5-2. N-mineralization curve optimized by transformation of time axis, showing that all plots are nearly traced on the estimated curve at 25°C.

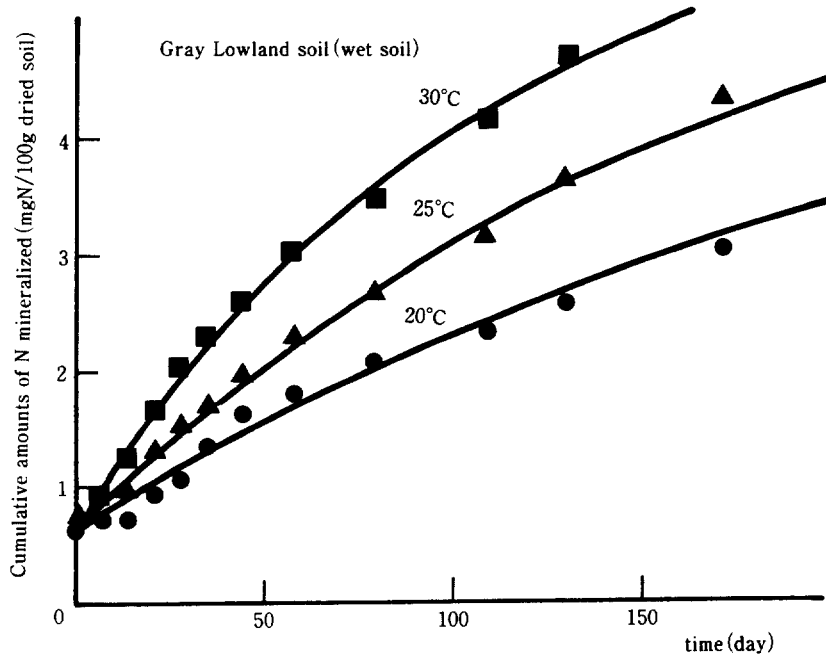


Fig. 6-1. Time course of nitrogen mineralized at three temperatures for Gray Lowland soil. Fit of Simple type model (lines) to experimental results. In this case, wet soils are incubated.

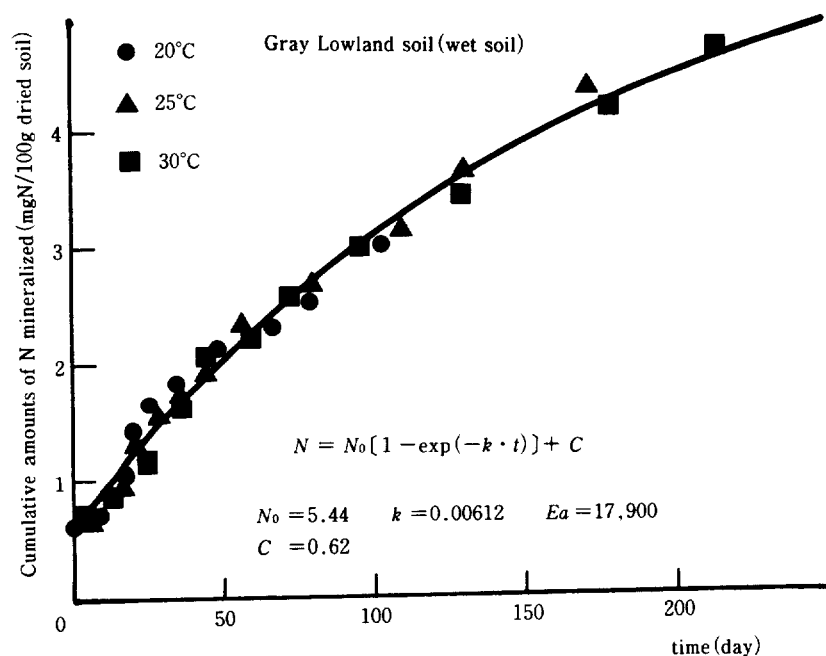


Fig. 6-2. N-mineralization curve optimized by transformation of time axis, showing that all plots are nearly traced on the estimated curve at 25°C.

Table 4. Characteristic parameters derived from results of wet soil incubation at three temperatures.

		Simple type model						Other models	
Soil	treatment	No	k(25°C)	Ea	C	S	AIC	S	AIC
High-humic Andosol	M 0	10.26 ± 0.50	0.00470 ± 0.00034	21,400 ± 490	1.02 ± 0.03	0.42	-25.5	0.35	-25.9 ^c
	M 1 ^a	14.78 ± 0.91	0.00424 ± 0.00037	21,200 ± 530	1.07 ± 0.05	0.90	3.8	0.90	9.9 ^d
Gray Lowland soil (alluvial)	M 0	5.44 ± 0.31	0.00612 ± 0.00057	17,900 ± 680	0.62 ± 0.03	0.33	-33.7	0.30	-32.2 ^d
	M 1 ^a	7.66 ± 0.58	0.00523 ± 0.00060	17,900 ± 730	0.67 ± 0.04	0.63	-9.5	0.63	26.9 ^d
Yellow soil (granitic)	M 0	3.06 ± 0.14	0.00874 ± 0.00075	21,800 ± 1,010	0.34 ± 0.03	0.29	-39.0	0.24	-40.6 ^d
	M 1 ^a	4.58 ± 0.20	0.00989 ± 0.00088	23,100 ± 1,200	0.41 ± 0.05	0.97	6.9	0.96	12.4 ^c
High-humic greyed Andosol ^b	M 0	18.70 ± 3.17	0.00239 ± 0.00050	23,300 ± 810	1.27 ± 0.06	1.40	20.9	1.39	26.6 ^c
	M 2	16.27 ± 1.28	0.00422 ± 0.00047	22,700 ± 730	1.26 ± 0.07	1.99	34.2	2.00	40.2 ^d
	M 4	16.81 ± 1.79	0.00342 ± 0.00048	23,100 ± 780	1.47 ± 0.07	1.78	29.9	1.72	34.6 ^c
	M 8	27.18 ± 2.90	0.00334 ± 0.00047	19,500 ± 610	1.97 ± 0.09	3.09	50.9	3.09	56.8 ^c
	M16	42.71 ± 7.25	0.00208 ± 0.00042	20,900 ± 580	2.09 ± 0.09	3.24	52.7		undeterminable
	M32	73.67 ± 17.07	0.00302 ± 0.00088	15,100 ± 930	2.67 ± 0.37	51.33	157.7		undeterminable

Note: According to value of AIC, Simple type model fits to experimental results. AIC is Akaike's Information Criterion characterizing the fitness of models.

No: N-mineralization potential (mg/100g dried soil).

E_a : apparent activation energy (cal mol⁻¹).

K : mineralization rate constant (day⁻¹).

S: residual sum of squares.

C: intercept of Y axis (mg/100g air dried soil), corresponding to initial level of mineral nitrogen obtained from calculation.

a: soil amended with manure applied annually at the rate of 1t/10a.

b: soil amended with manure applied annually at the rate of 0-32t/10a.

c: AIC-value obtained from a fitness of Simple type combined with immobilization model to experimental results.

d: AIC-value obtained from a fitness of Two-simple type model to experimental results.

Incubation time was 171 days (130days at 30°C)

一方、工場排出汚泥 (DIK, KRN) では、 k_1 は両者とも $0.22 \text{ (day}^{-1}\text{)}$ で半減期は3.2日、 k_2 は $0.009, 0.03 \text{ (day}^{-1}\text{)}$ で半減期は77日、23日であった。また、 E_{a1} は $9,000, 10,000 \text{ (cal mol}^{-1}\text{)}$ 、 E_{a2} は $15,000, 18,000 \text{ (cal mol}^{-1}\text{)}$ であった。

可分解性有機態窒素の有機態窒素に占める割合は、下水汚泥では46~55%、工場排出汚泥では42%、59%であり、40~60%の範囲に分布した。

ただし、余剰汚泥では分解速度の大きい画分 N_0^1 の可分解性有機態窒素 ($N_0^1 + N_0^2$) に占める割合は57~75%であったのに対し、消化汚泥では26~37%であり、消化汚泥は分解速度の小さい画分の占める割合の多いことが分った。

次に同一の速度式を適用した場合の土壌 (風乾土壌) と有機性汚泥類の窒素の無機化の特性値を比較すると、汚泥類では k_1, k_2 は土壌の場合より大きく、 E_{a1} はやや低目であった。このことから汚泥類中有機態窒素の方が土壌有機態窒素より分解しやすいものと考えられる。

2) 下水汚泥コンポスト、し尿汚泥

下水汚泥コンポスト、し尿汚泥では、多量の可分解性炭素化合物の共存による無機態窒素の有機化が生じたので、窒素無機化の推移は Table 2 の有機化・無機化並行型の反応速度式への適用を行った。なお、し尿汚泥では AIC 法の判定結果から、上記反応速度式に可分解性有機態窒素の画分 N_0^1 の項を加えた反応速度式を解析に用い、結果を Fig.11-1, 11-2, Table 8 に示した。

下水汚泥コンポストでは、無機態窒素の有機化の速度定数 k_{im} は $0.29 \text{ (day}^{-1}\text{)}$ で、2.4日で50%、7.9日で90%が有機化し、その最大有機化量は 2.7mg となる。また、 E_{aim} は $11,000 \text{ (cal mol}^{-1}\text{)}$ であった。一方、無機化速度定数は $0.008 \text{ (day}^{-1}\text{)}$ 、半減期87日、 E_a は $17,000 \text{ (cal mol}^{-1}\text{)}$ 、可分解性有機態窒素は 5.4mg (有機態窒素の24%) となった。適用した反応速度式に得られた特性値を代入し、無機態窒素量が最少となる日数を求めると10日であり、その時の量は約 1.1mg であった。

し尿汚泥では、無機態窒素の有機化の速度定数 k_{im} は $0.18 \text{ (day}^{-1}\text{)}$ 、可分解性有機態窒素の無機化速度定数 k_1 はそれぞれ $0.045, 0.0016 \text{ (day}^{-1}\text{)}$ であった。最大

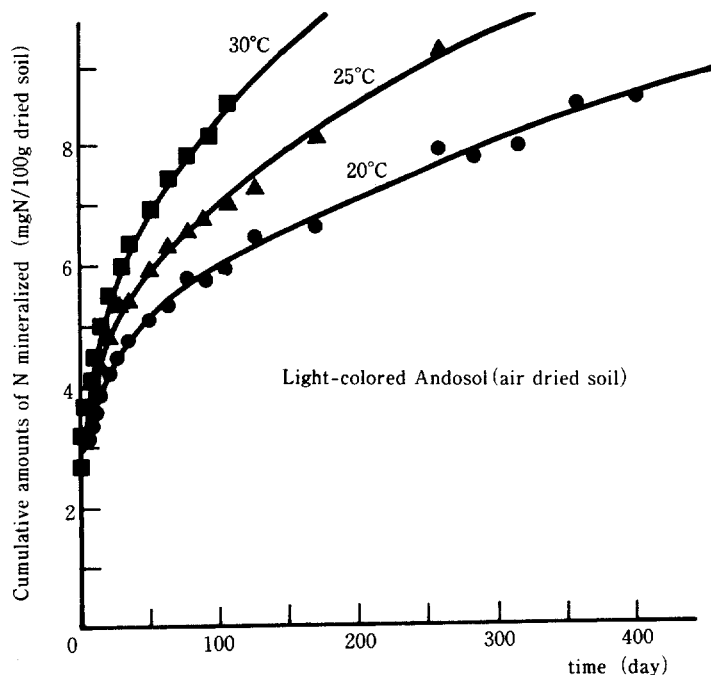


Fig. 7-1 Time course of nitrogen mineralized at three temperatures for Light-colored Andosol. Fit of Two-simple type model (lines) to experimental results.

In this case, air dried soils were incubated.

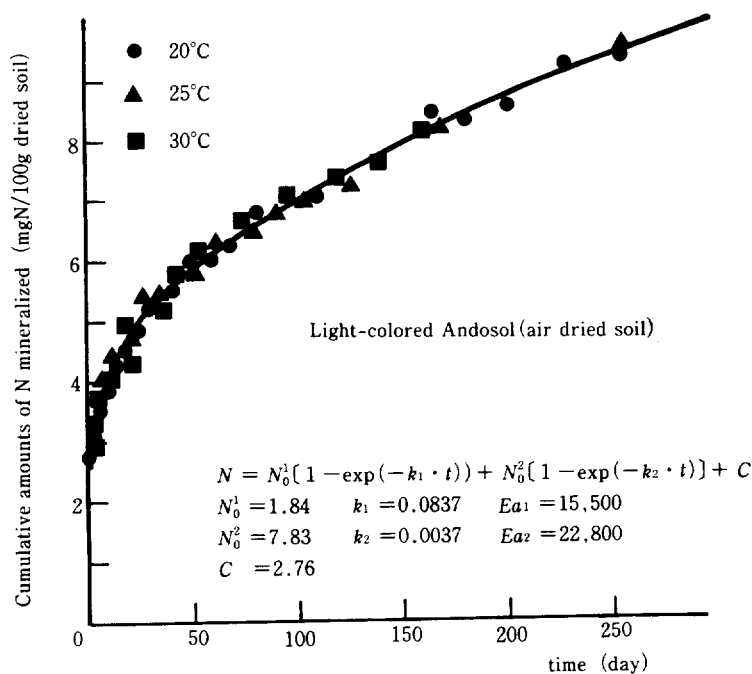


Fig. 7-2. N-mineralization curve optimized by transformation of time axis, showing that all plots are nearly traced on the estimated curve at 25°C.

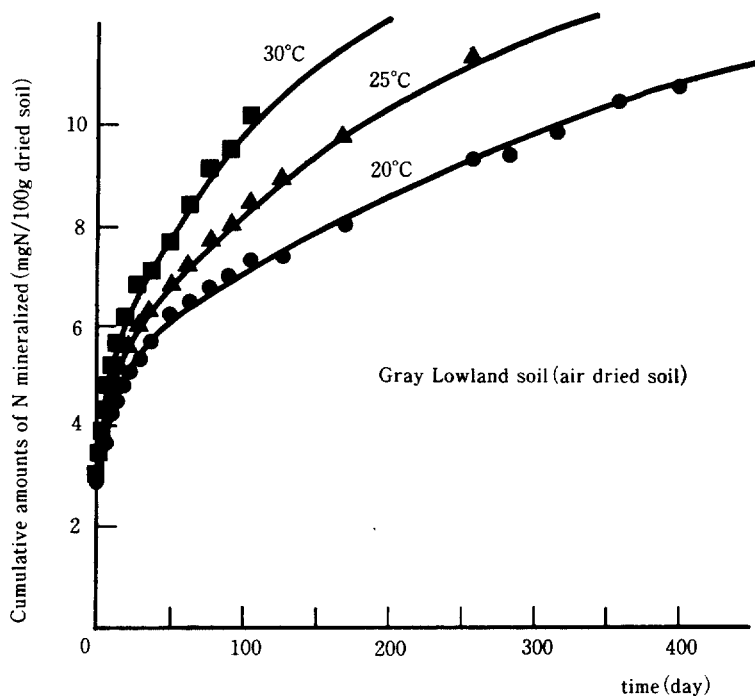


Fig. 8-1. Time course of nitrogen mineralized at three temperatures for Gray Lowland soil. Fit of Two-simple type model (lines) to experimental results.

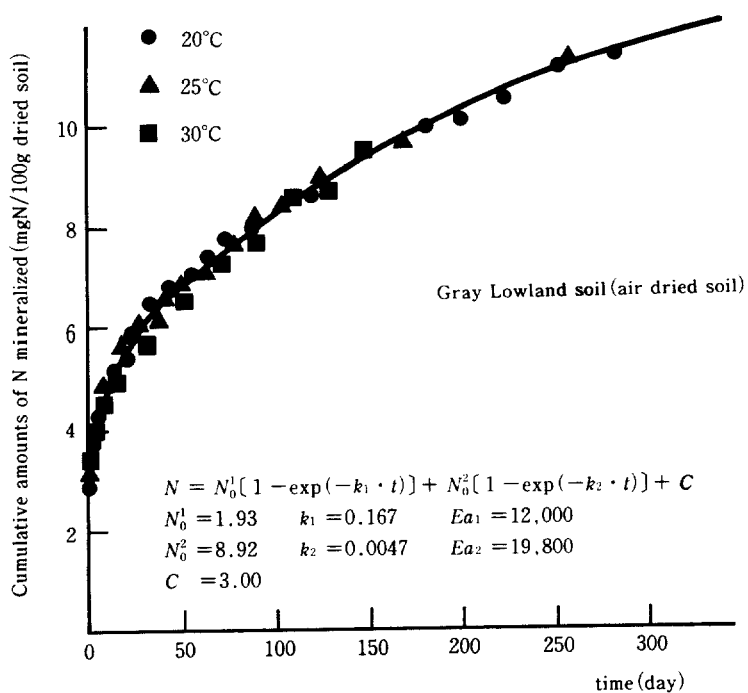


Fig. 8-2. N-mineralization curve optimized by transformation of time axis, showing that all plots are nearly traced on the estimated curve at 25°C.

Table 5. Characteristic parameters derived from results of air dried soil incubation at three temperatures

Two-simple type model							Simple type model
Soil	treatment	N_0^1 N_0^2	k_1 (25°C) k_2 (25°C)	Ea_1 Ea_2	C	AIC S	AIC S
Light-colored Andosol	PK	1.58±0.17	0.105 ±0.019	10,600±3,570	6.97±0.07	37.2	99.5
		6.17±0.54	0.0055±0.0011	22,900± 770		1.5	4.8
	NPK	1.84±0.12	0.0837±0.0092	15,500±1,880	2.76±0.04	-14.7	0.6
		7.83±0.90	0.0037±0.00075	22,800± 450		0.6	4.3
	NPK+manure	2.16±0.13	0.157 ±0.020	11,200±2,710	2.81±0.08	41.9	142.3
		10.48±0.66	0.0050±0.00061	21,400± 480		1.6	10.1
High-humic greyed Andosol	NPK	3.61±0.18	0.178 ±0.019	14,300±2,300	4.81±0.11	80.6	199.2
		13.48±0.86	0.0051±0.00064	21,800± 514		3.2	27.0
Gray Lowland soil	NPK	1.93±0.09	0.167 ±0.017	12,000±2,150	3.00±0.06	1.8	127.3
		8.92±0.52	0.0047±0.0005	19,800± 410		0.8	7.8

Note : Comparing the two AIC-values, Two-simple type model was adopted.

N_0^1, N_0^2 : N-mineralization potential (mg/100g dried soil).

k_1, k_2 : mineralization rate constant (day⁻¹).

C : intercept of Y axis, corresponding to initial level of mineral nitrogen obtained from calculation.

Ea_1, Ea_2 : apparent activation energy (cal mol⁻¹).

S : residual sum of squares.

Duration of soil treatment is 6 years from 1976 to 1981 at Tokachi district in Hokkaido (NPK : applied three major nutrients, manure : applied at the 2t/10a annually).

Incubation period was 398 days at 20°C, 257 days at 25°C, 105 days at 30°C.

The first 10 days, mineral nitrogen was determined in short interval.

The rate of rapidly decomposable nitrogen (N_0^1) was 17-21 % of N-mineralization potential ($N_0^1 + N_0^2$) in soil.

Table 6. Characteristic parameters derived from results of air dried soil incubation

treatment	Two-simple type model					Simple type model	
	N_0^1 N_0^2	k_1 (30°C) k_2 (30°C)	C	S	AIC	S	AIC
Manure 0t/10a	1.84±0.85	0.474 ±0.375	1.31±0.93	1.13	11.88	2.01	16.44
	11.57±0.57	0.0124±0.0019					
Manure 8t/10a	3.93±0.67	0.330 ±0.114	1.16±0.71	1.27	13.58	6.21	33.39
	16.51±0.90	0.010 ±0.0016					
Manure 16t/10a	4.27±0.41	0.355 ±0.067	1.67±0.45	0.45	-1.92	6.20	33.36
	20.56±0.67	0.009 ±0.00074					
Manure 32t/10a	5.24±0.51	0.240 ±0.052	1.58±0.47	0.89	8.18	9.92	40.41
	20.81±0.76	0.010 ±0.0011					

Note : Comparing the two AIC-values, Two-simple type model was adopted.

N_0^1, N_0^2 : N-mineralization potential (mg/100g dried soil).

k_1, k_2 : mineralization rate constant (day⁻¹).

C : intercept of Y axis, corresponding to initial level of mineral nitrogen obtained from calculation.

S : residual sum of squares.

The field of High-humic greyed Andosol was amended with manure applied annually at the rate of 0-32t/10a for three years in Tohoku Natl. Agricultural Experiment Station.

Only in this case, soils were incubated at 30°C.

The rate of rapidly decomposable nitrogen (N_0^1) was 17-21 % of N-mineralization potential ($N_0^1 + N_0^2$) in soil amended with manure.

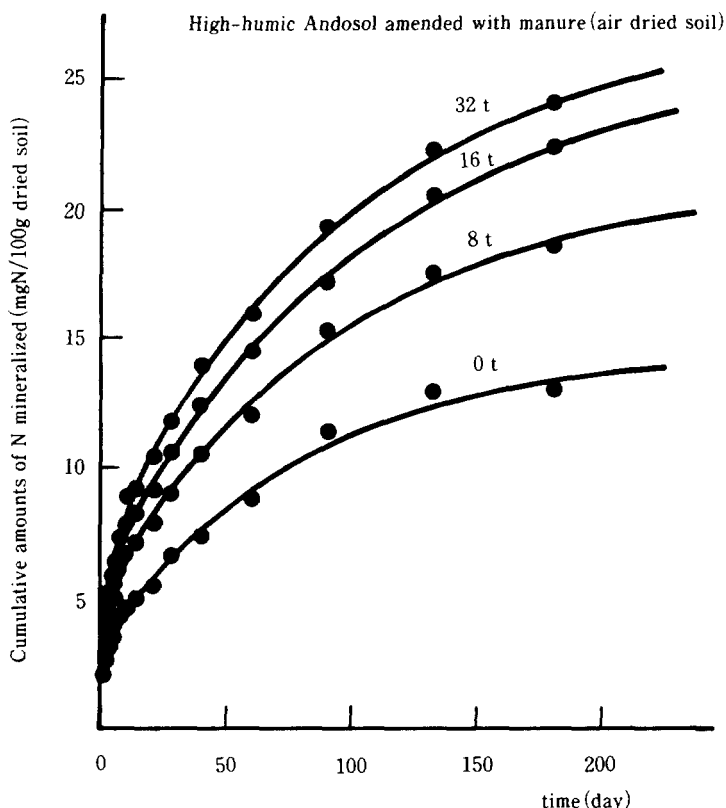


Fig. 9. Time course of nitrogen mineralized from the soil amended with manure. Fit of Two-simple type model (lines) to experimental results.

有機化量は添加有機態窒素の37%に相当する17.2mgであり、もともと存在していた無機態窒素は8.8mgであるから実際に有機化される量は8.4mgとなり、添加有機態窒素の18%に相当する。可分解性有機態窒素は N_0 と N_0^1 を加えた32.8mgで添加有機態窒素の71%となるが、18%が有機化を受けるので最終的には、見かけ上、24.4mg、53%が無機化すると予測できる。Table 8に示すように N_0^1 の標準誤差が大きかったのは、“II 9. 速度定数を正しく求めるための培養日数の決定基準”に述べたように k_1 の値に対して培養時間が短かったためと思われる。本汚泥は、25°Cの標準温度において培養開始11日後に無機態窒素の最少量0.24mgを示すことが分る。

3. 小 括

(1) 湿潤土壌の窒素無機化曲線は単純型に適合した。速度定数 k 、みかけの活性化エネルギー Ea は施肥処理より土壌間差が大きく、 k は沖積土壌 > 花崗岩土壌 >

中性火山灰土壌の順で、 Ea は沖積土壌 < 中性火山灰土壌 < 花崗岩土壌の順であった。中性火山灰土壌に厩肥を8 t/10a以上連用すると N_0 、 Ea が変化し、土壌の性質が変化しつつあることが示唆された。

(2) 風乾土壌の窒素無機化曲線は単純並行型に適合した。これは風乾処理により有機態窒素の一部が分解しやすくなったものと考えられる。風乾土壌の速度定数 k_1 は湿潤土壌の速度定数 k より著しく大きくなった。

(3) 有機性汚泥のうち窒素の有機化を生じないもの5点の窒素無機化曲線を単純並行型に適用した結果、 k_1 は1点を除き0.22~0.27 (day⁻¹)で比較的似かよっており、風乾土壌の場合と比べ k_1 、 k_2 はともに大きく、一方 Ea は低い傾向にあり、汚泥中の窒素の方が土壌中の窒素より分解しやすい傾向にあった。

(4) 窒素の有機化を伴う汚泥の窒素無機化における特性値をみると、窒素の有機化の速度定数は無機化の速度定数と比べ3~4倍の大きさであった。無機態窒素の有機化はきわめて迅速に進行し、2点の試料とも培養開始約

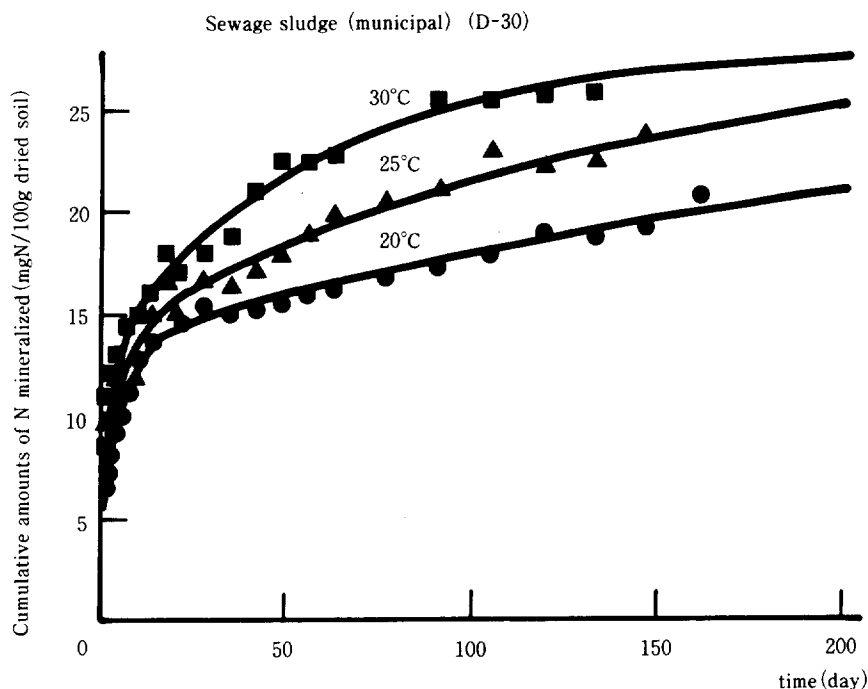


Fig. 10-1. Time course of nitrogen mineralized at three temperatures for sewage sludge (municipal). Fit of Two-simple type model (lines) to experimental results.

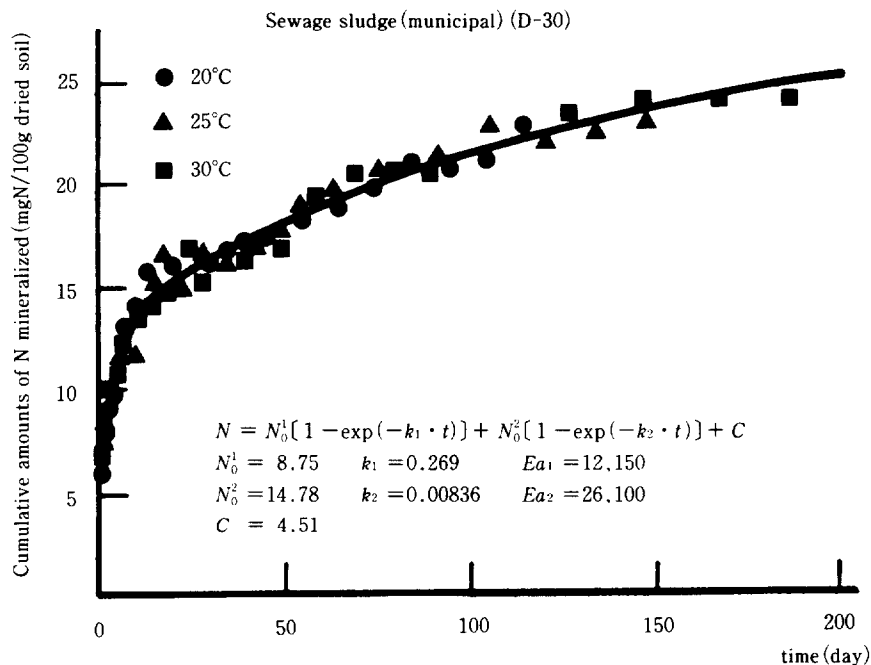


Fig. 10-2. N-mineralization curve optimized by transformation of time axis, showing that all plots are nearly traced on the estimated curve at 25°C.

Table 7. Characteristic parameters derived from results of sludge incubation at three temperatures

Sludge	Two-simple type model					Simple type model
	N_0^1 N_0^2	k_1 (25°C) k_2 (25°C)	Ea_1 Ea_2	C	AIC S	AIC S
Sewage sludge (digested; D-10)	6.45±0.50 17.94±2.07	0.265 ±0.041 0.00469±0.00089	13,500±2,890 25,000±1,250	2.99±0.52	211.0 19.8	300.6 84.3
Sewage sludge (digested, D-30)	8.75±0.55 14.78±0.72	0.269 ±0.034 0.00836±0.00096	12,150±2,270 26,100±1,220	4.51±0.57	214.6 21.9	322.5 126.3
Sewage sludge (not digested, D-53)	13.73±0.63 9.10±1.69	0.136 ±0.013 0.00740±0.00337	11,000±1,500 16,000±2,090	-1.76±0.42	234.2 28.1	304.7 89.6
Sludge (chemical factory, DIK)	20.35±0.84 3.78±0.38	0.220 ±0.011 0.0090 ±0.0025	10,000± 430 15,000±1,790	-9.05±0.94	183.4 5.84	306.6 22.4
Sludge (brewery, KRN)	7.49±0.33 2.48±0.29	0.220 ±0.014 0.030 ±0.010	9,000± 690 18,000±2,380	0.38±0.13	15.01 1.02	66.2 2.94

Note: N_0^2 values of DIK and D-53 were corrected as follows, because these samples gave lag-time after incubation started. "estimated N_0^1 " = $N_0^1 + C + N_0^2$ (see Appendix II). For example, N_0^1 of DIK is the value of 11.3 and total N-mineralization potential is calculated as 15.08.

Rate of N-mineralization as against T-N is 55% in D-10, 50% in D-30, 46% in D-53, 59% in DIK, 42% in KRN, respectively. Incubation period of D-10, D-30 and D-53 were 161 days at 20°C, 147 days at 25°C, 133 days at 30°C. DIK and KRN were incubated for 140 days and 56 days at three temperatures, respectively.

Table 8. Characteristic parameters derived from results of sludge incubation at three temperatures

Simple type combined with immobilization					
Sludge compost (TAM)	$N_{im} = -2.69 \pm 0.15$	$k_{im} = 0.29 \pm 0.030$	$Ea_{im} = 11,000 \pm 1,780$	$C = 3.21 \pm 0.16$	
	$N_0 = 5.41 \pm 0.24$	$k = 0.0080 \pm 0.0080$	$Ea = 17,000 \pm 740$		
	AIC = 100.3		S = 2.46		
	Two-simple type combined with immobilization				
	AIC = 106.3		S = 2.46		
Two-simple type combined with immobilization					
Sludge (C-20) (human waste)	$N_{im} = -17.20 \pm 3.85$	$k_{im} = 0.184 \pm 0.035$	$Ea_{im} = 8,800 \pm 1,470$	$C = 8.81 \pm 0.53$	
	$N_0 = 15.51 \pm 3.11$	$k = 0.0451 \pm 0.0147$	$Ea = 7,350 \pm 1,860$		
	$N_0^1 = 17.31 \pm 39.41$	$k_1 = 0.00159 \pm 0.00480$	$Ea_1 = 21,200 \pm 7,160$		
	AIC = 20.0		S = 14.2		
Simple-type combined with immobilization					
	AIC = 240.7		S = 31.0		

Note: Sludge compost was incubated for 140 days at 20°C, 25°C and 30°C.

Sludge (C-20) was incubated for 161 days at 20°C, for 147 days at 25°C, for 133 days at 30°C.

N_{im} : amounts of immobilized nitrogen (mg), N_0 , N_0^1 : N-mineralization potential (mg),

k_{im} : immobilization rate constant (day⁻¹), k , k_1 : mineralization rate constant (day⁻¹),

Ea_{im} , Ea , Ea_1 : apparent activation energy (cal mol⁻¹).

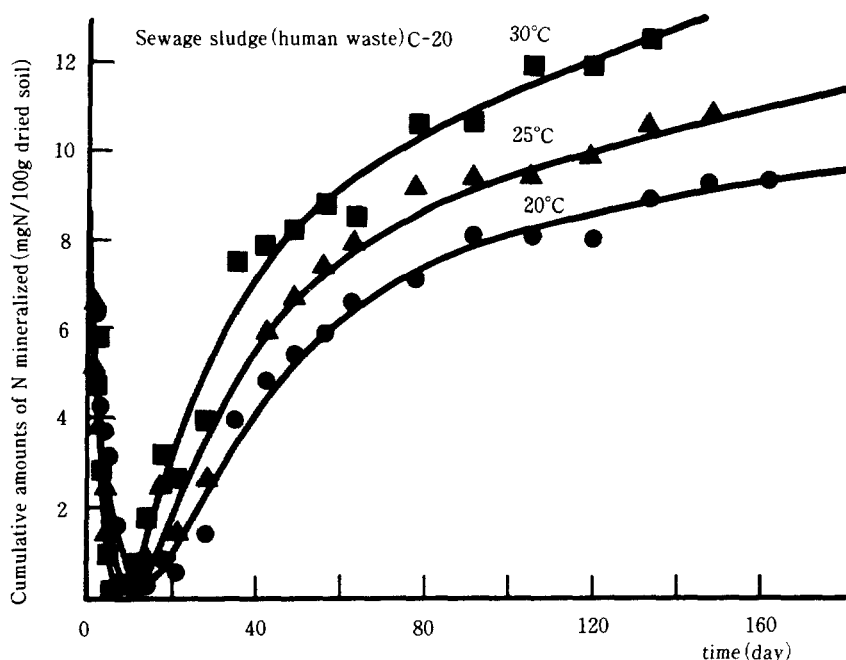


Fig. 11-1. Time course of nitrogen mineralized at three temperatures for sewage sludge (human waste). Fit of Two-simple type combined with immobilization model (lines) to experimental results.

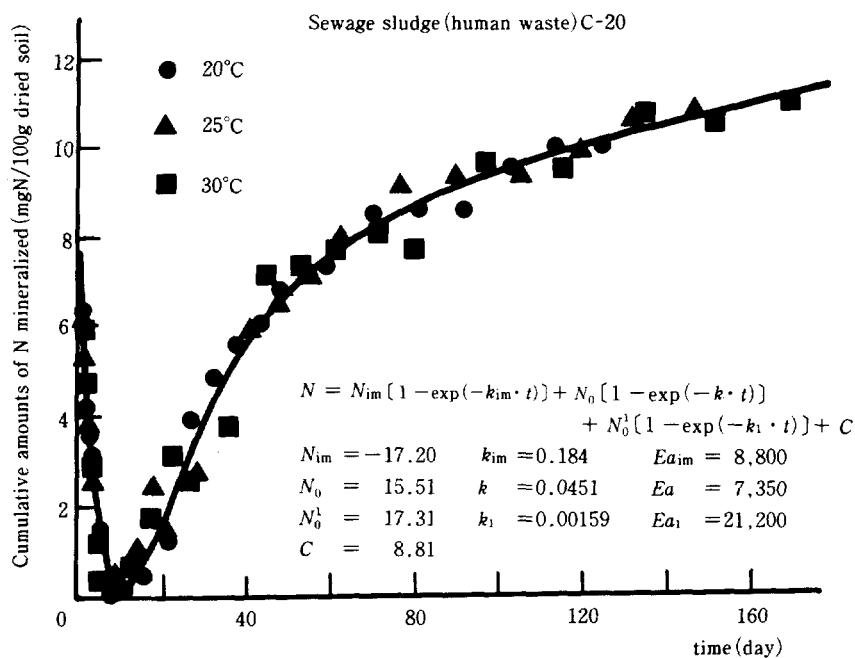


Fig. 11-2. N-mineralization curve optimized by transformation of time axis, showing that all plots are nearly traced on the estimated curve at 25°C.

10日後に無機態窒素は最低値を示した。

IV 論 議

土壌および有機質資材中の有機態窒素の形態は多様であり、その無機化過程は複雑である。したがって、窒素の可給性を論ずる場合には、培養によって得た窒素無機化曲線の特徴を見出し、窒素の無機化と関係する基本的な特性値と反応モデルを明らかにすることが重要である。

STANFORD ら (1972) は、土壌の長期間洗浄培養を行い、窒素の無機化が一次反応速度式にしたがうことを示した。この中で彼らは生成した無機態窒素 N 、日数 (週) t 、任意に変化させられる N_0 とから $\ln(N_0 - N)$ と t との相関を取り、相関の最も良い直線の得られた時の N_0 を無機化窒素の潜在量とした。その後、何人かの研究者により土壌の窒素の無機化が調べられ、一次反応速度式による整理に成功している (STANFORD ら, 1974; SMITH ら, 1977; GRIFFIN ら, 1983)。このように一次反応の速度式、すなわち筆者らのいう単純型の速度式は、微生物作用に基づく窒素無機化の基本的な速度式の一つであると考えられる。

Fig. 9 の厩肥連用土壌の窒素の無機化曲線を詳細に見ると、培養初期の無機態窒素の増加が著しいことが分る。そこで可分解性有機態窒素を分解の速い画分と遅い画分とを想定したモデルを用いて解析した結果、Fig. 9 に示した生成曲線とよく適合する推定曲線を得た。これは窒素無機化が単一の有機態窒素から生じているものではないことを示しており、培養初期の無機態窒素の急増は乾土効果によるものと考えられる。LINDEMANN ら (1983) も汚泥施用土壌の窒素無機化曲線が分解の速い有機態窒素の画分と遅い画分のそれぞれの一次反応速度式の和、すなわち筆者ら単純並行型の推定曲線に適合させることに成功した。NUSKE ら (1981) は可分解性窒素を古い有機物と新鮮残渣の窒素に分画したが、その後 RICHTER ら (1982) は同一土壌を湿潤土壌と風乾土壌とで培養し、両者の無機化窒素量の差の推移が年間を通してほとんど変化しないことから、これが微生物バイオマスに相当すると推定し、これを第3番目の有機態窒素の画分としている。

このように培養による無機態窒素が時間とともに一樣に増大していく場合には窒素生成曲線の一般式としては、RICHTER ら (1982) の示している

$$N_{\min}(t) = \sum_i \min N_i \{1 - \exp(-k_i \cdot t)\}$$

が適切と思われる。窒素無機化曲線への適合を考えるのであれば $\min N_i$ の項が多いほど良い適合が得られる。しかし、有機態窒素は形態が複雑で物質的にみて意味のある分画ができにくいこと、速度定数 k が小さい時は、これを正確に求めるためには、“II 9. 速度定数を正しく求めるための培養日数の決定基準”に述べたように長期間培養 ($k=0.005$ の時139日以上) を必要とすることなどから、 $N_{\min}$ の項は適用例で示したように最大で3項 (し尿汚泥)、一般的には2項 (風乾土、有機質資材) を設ければ窒素無機化に関する情報は十分に得られるものと思われる。

土壌のみを培養する場合には窒素有機化が無機化を上回る例は少ないが、Fig. 11-1, 11-2, Table 8 にみられるように、し尿汚泥や下水汚泥コンポストの一部にはそれら自身、無機態窒素を含有しているにもかかわらず、C/N 比の高い可分解性の有機物を含むため、培養初期に窒素有機化が無機化を上回る場合がある。このような時間推移をもった窒素の無機化曲線のモデルが取り上げられ、速度論的に解析された例はほとんど見当たらない。Table 2 に示した有機化・無機化並行型の速度式は、単純並行型と類似するが $N_{im} (= -bd)$ は N_0 と異なり、有機化される窒素は有機性炭素源の量と関係すること、有機化によって無機態窒素が減少するのでそれ自身負号であることが単純並行型と異なる。無機態窒素生成の項は単純型で示されているが汚泥コンポストでは分解の速い有機態窒素の分解はコンポスト化過程ですでに終了しているので、無機態窒素の放出は分解の遅い画分に基づくと考えられ、汚泥コンポストの窒素の無機化曲線は、有機化・無機化並行型の速度式に適合すると思われた。なお、し尿汚泥では AIC 法による判定の結果、窒素無機化速度の小さい画分 N_0' の項を加えたが、この項の速度定数 k_1 は小さく、また精度高く N_0' を求めるためには147日の培養日数では不十分であり、“II 9. 速度定数を正しく求めるための培養日数の決定基準”における検討によれば436日以上培養日数を必要とすることが分った。

上述のように窒素の無機化曲線の反応速度式への適用によって得られた速度定数は、可分解性有機態窒素が2画分 (N_0', N_0'') の場合には、風乾土壌、有機質資材とも25°C では k_1 は0.1~0.3 (day^{-1})、 k_2 は0.005 (day^{-1}) 前後の値であった。土壌では種類によって、ばらつきが大きかったのに対して、菌体を主体とした汚泥では似かよった値を示していた。速度定数は、これまで多くの研究者によって求められているが適用した速度式や培養温

度が異なる場合には、そのまま比較できない。RICHTERら(1982)は13点の土壌について速度定数の大きいものは、 35°C で $0.07\sim 0.56$ (day^{-1})、平均で 0.25 (day^{-1})、速度定数の小さいものは、 $0.0032\sim 0.0095$ (day^{-1})、平均で 0.0057 (day^{-1})を得ている。また、TALPAZら(1981)はSTANFORDら(1972)の求めた39土壌の速度定数を非線形法によって計算しなおし、 35°C で $0.007\sim 0.023$ (day^{-1})、平均 0.012 (day^{-1})を得ている。

RICHTERら(1982)が用いた反応速度式は筆者らの単純並行型であり、STANFORDら(1972)の単純型に相当する。そこで比較のため筆者らは同一モデルを用いて 25°C で得た速度定数をSTANFORDら(1973)が求めた Q_{10} ($25\sim 35^{\circ}\text{C}$)の値1.9を用いて便宜的に 35°C の値に換算した。その結果、単純並行型の十勝農家圃場土壌(6点)では、 k_1 は $0.16\sim 0.34$ (day^{-1})、平均 0.26 (day^{-1})、 k_2 は $0.007\sim 0.01$ (day^{-1})、平均 0.009 (day^{-1})であり、単純型の人工圃場土壌(6点)では k_1 は $0.008\sim 0.019$ (day^{-1})、平均 0.012 (day^{-1})であった。十勝農家圃場の土壌の k_1 はRICHTERら(1982)の結果とはほぼ一致したが k_2 は十勝農家土壌の方が大きかった。一方、STANFORDら(1972)の求めた k は、人工圃場のものとはほぼ一致していたが、STANFORDら(1972)の用いた土壌は風乾土壌であるのに対し、人工圃場土壌は湿潤土壌であったから、同一風乾処理が加えられれば人工圃場土壌の k の方が大きくなるものと予測される。以上の結果、筆者らの得た速度定数は外国の研究者が得た値よりやや大きい傾向にあることが分かった。

さて、筆者らはさきに風乾土壌を培養した場合の窒素無機化曲線を単純並行型に適合させて解析したが、この中で速度定数の大きい画分 N_0^1 が可分解性有機態窒素($N_0^1 + N_0^2$)に占める割合が $17\sim 21\%$ の範囲にあったことを認めた。RICHTERら(1982)も同一モデルを用いて13点の土壌について13%前後の値を多く得ており、一部の土壌を除けば、ばらつきは小さかった。したがって、 $N_0^1/(N_0^1 + N_0^2)$ の値が「特定値」と考えることができれば、短期間の培養で($N_0^1 + N_0^2$)を予測できる。すなわち、Table 1に示したように N_0^1 の90%が無機化するのに必要な時間は $k_1 = 0.23$ の場合は10日間であり、一方この期間に無機化する N_0^2 由来の窒素は少なく、無機化窒素の大部分は N_0^1 に由来すると考えられるから「特定値」が利用できれば、可分解性有機態窒素($N_0^1 + N_0^2$)が推定できる。このためには、風乾土壌の培養で得た $N_0^1/(N_0^1 + N_0^2)$ の値が「特定値」であるか否か、データの蓄積により明らかにするとともに N_0^1 がどのような

形態の窒素に由来するか、合わせて検討が必要である。

これまで窒素の無機化を速度論的に解析する場合、STANFORD以来 35°C で実施されたものが多い。しかし、活性化エネルギー E_a が示されていないので温度が異なる場合には、そのまま比較できない。「標準温度は、大多數の既存の化学的データとの比較を容易にするために、 25°C を選ぶ」ことが生物熱力学合同委員会から勧告されており(広海ら, 1977)、 25°C における特性値を測定すべきであろう。

速度定数は窒素無機化速度を知るために重要であるばかりでなく、温度との間には、Arrheniusの法則が成立し、温度の上昇に伴って定数 k の大きくなることが実際に培養試験で示されている(STANFORDら, 1973; CAMPBELLら, 1981)。ところで速度定数 k に及ぼす温度の影響を示す特性値として K を提唱したが、 K は $1 > K \cdot \Delta T > 0$ を満たす T_1 , T_2 の範囲では $K \times 100$ は 1°C の温度変化により無機化の速度が何%変化するかを示したものであることを述べた。一方、STANFORDら(1973)やCAMPBELLら(1981)は、速度定数 k に及ぼす温度の影響を温度が 10°C 変化した時の速度定数 k の比 Q_{10} で示している。STANFORDら(1973)は、 5 , 15 , 25 , 35°C で土壌を培養し、 Q_{10} の 2.3 , 2 , 2 を得ており、一般的に圃場温度の範囲では 2 という値を提示している。CAMPBELLら(1981)は 10 , 20 , 30 , 40°C で $0\sim 15\text{cm}$ の深さの土壌を培養し、 Q_{10} 1.83 , 1.76 , 1.70 を得ているが Q_{10} は温度が高まるにつれ徐々に減少する傾向を示した。 Q_{10} には温度指定が必要であること、また、 Q_{10} は E_a に換算できることを金野(1980)は報告している。先に述べたように速度定数 k と温度 T の間にはArrheniusの法則があり、活性化エネルギー E_a を用いれば、この E_a は温度指定を行う必要がなく、 k と T との関係は E_a で示す方が便利である。これまで、STANFORDら(1973)、CAMPBELLら(1981)もArrheniusの法則に言及しながら E_a を用いず Q_{10} を用いているが温度範囲によって変化する Q_{10} より活性化エネルギー E_a の方が特性値としてふさわしいと考える。 E_a を正確に求めるためには、少なくとも $5\sim 6$ 段階の温度で培養試験を行い、Arrheniusプロットから求めるのが一般的である。しかし筆者らは、Arrheniusの法則を用いて“Ⅱ 8. 温度別無機化曲線の重ねせによる活性化エネルギーの求め方”で述べた関係式(25, 26式)を導き、温度 20 , 25 , 30°C の3段階で培養して得られたデータを標準温度に重ねせ、最適パラメータ(N_0 , k_{20} , k_{25} , k_{30} , E_a)を求める方法を開発した。この方法の特徴は温度

3段階の培養にもかかわらず、それぞれの温度で得られた測定値を標準温度に重合せるために、すべてのデータによって活性化エネルギー、速度定数を同時に求めることができることである。こうして求めた E_a はその反応系の特性値として用いられる。この E_a は先に示した速度定数の温度係数 K とも読代えができ、かつ反応速度論上の概念が確立しているので本論文中、とくに“Ⅲ 無機態窒素生成曲線の反応速度式への適用例と解析結果”では E_a を用いて表すこととした。 E_a の意味は本論文では K と同様、温度変化によって受ける影響の強さを示し、 E_a が小さいほど反応速度に対する温度の影響は小さいことを表している。筆者らは温度を変えた培養試験で得られる E_a の実際的な意味としてはCAMPBELLら(1984)のいう Q_{10} と同様、有機物の分解抵抗性を示すものと考えている。それは同一土壌でも施用した有機物の種類によって E_a が異なるからである。

本論文では土壌及び有機質資材の培養試験を20, 25, 30°Cで実施し、速度定数などの特性値を標準温度の(25°C)の値で示した。わが国では、培養試験は一般に30°Cで行われる場合が多く、25, 30, 35°Cで培養試験を行う方が過去のデータの利用および培養期間を短縮できる長所があるが、YAMANO(1983)によれば土壌中の微生物の増殖のピークが30~40°Cに存在するものがあり、35°Cでは窒素無機化に関与する微生物が高温の影響を受ける恐れもあり、STANFORDら(1972)が最初に行った35°Cを培養試験の温度として用いるのは適当ではないと判断した。

“Ⅲ 無機態窒素生成曲線の反応速度式への適用例と解析結果”では土壌、有機性汚泥などの長期間培養による窒素無機化曲線に反応速度式を適用し、窒素無機化の特性値を得た。わが国では窒素の可給性を速度論的に検討した例は下野ら(1981)の報告に限られているので、得られた特性値、主として速度定数を外国の例(TALPAZら, 1981; RICHTERら, 1982)と比較した。しかし当然のことながら、速度定数は解析に用いる反応速度式、培養温度、採取後の土壌処理の差によって異なる。したがって、現状では厳密な比較は困難であるが、外国で得られた値は筆者らが得たものより速度定数が全般的に小さい傾向にあった。今後、窒素の合理的施肥を進めるためには、土壌や有機質資材の窒素の可給性をさらに明らかにしていく必要がある、そのためには同一の方法、少なくとも無機化にかかわる温度の条件を統一し、窒素の無機化の特性値に関するデータを蓄積することが重要である。これまでの検討の結果から、筆者らは土壌、有機質資材の

培養は20, 25, 30°Cの三段階で行うこと、速度定数 k は25°Cの値で表示することを提案する。

V 要 約

土壌および有機質資材中の有機態窒素の可給性を明らかにすることは、窒素肥料の合理的施肥を行うための必要条件であり、また、耕地・水系を窒素汚染から保全するためにも重要である。

最近の施肥技術の進歩および環境汚染の深化に伴って、土壌有機物や有機質資材からの窒素の無機化量を正確に見積るための定量的予測法の開発が必要となった。

土壌中における有機態窒素の無機化量を定量的に予測するためには、無機化モデルの設定と最適モデルの判定法、有機態窒素分解の温度の影響の理論の開発、有機態窒素の分解の特性値を求めるための理論と方法の開発、特性値を正確に求めるために必要な最小培養日数の決定基準の作成等を必要とする。

著者らはこれらの事項を検討して、土壌中における有機態窒素の無機化の速度論的解析法を開発した。これを要約すると次の通りである。

- (1) 酵素反応の速度式に基づいて、土壌中における有機態窒素の無機化の速度式として一次反応速度式を導いた。
- (2) Arrheniusの法則を用いて、ある温度における培養日数を標準温度の培養日数に変換する理論を開発し、変換係数、変換日数を定義した。
- (3) 有機態窒素の無機化の基本的な反応モデルとして、単純型、単純並行型および有機化・無機化並行型の3つのモデルを設定した。
- (4) 有機態窒素の無機化の特性値として、3つの指標を提案した。
 - 1) 可分解性有機態窒素量 N_0 (mgN または %); 潜在的に分解し得る有機態窒素量で、その量の大きさを表す指標。
 - 2) 無機化速度定数 k (25°C) (day^{-1}); 無機化の速度を表す指標。
 - 3) 無機化速度定数 k の温度係数 K (25°C) (deg^{-1}); 温度変化による影響の強さを表す指標。 $K = E_a/RT^2$ の関係があって、活性化エネルギー E_a (cal mol^{-1}) で表すこともできる。
- (5) 無機化モデルと時間軸変換法とを用いて、有機態窒素の無機化の特性値(3つの指標)を求める方法を開発した。すなわち、長期培養試験から得られる20, 25, 30°Cの温度別無機化曲線を時間軸変換して、

25°C 曲線に重ねて、無機化モデルへあてはめて、特性値を求める方法である。この際、最適モデルの判定法として AIC 法を用いた。

- (6) 無機化速度定数を正しく求めるための必要な最小培養日数の決定基準を作成した。また、簡便法として次式を提案した。

必要な最小培養日数 = $0.693/k$

- (7) 湿潤土壌の有機態窒素の無機化は単純型モデルに適合したのに対し、風乾土壌では単純並行型モデルに適合した。風乾土壌が単純並行型に適合したのは、風乾により有機物の一部が分解されやすいものに変化するためと考えられた。また、厩肥の多量施用によって N_0 と E_a とが変化した。

- (8) 窒素の有機化が起らない有機性汚泥の窒素無機化は単純並行型モデルに適合した。汚泥窒素は土壌窒素より分解しやすい傾向にあった。

- (9) 窒素の有機化を伴う有機性汚泥では、有機化・無機化並行型モデルに適合した。窒素の有機化は極めて速く、25°C では培養開始10日間で見かけ上の有機化は終了した。

謝 辞

本研究を行うに当たり元北陸農業試験場長赤塚 恵氏には本研究開始の端緒を与えて頂いた。農業環境技術研究所山添文雄元肥料動態科長、栗原 淳前肥料動態科長には有益な御助言と終始励ましを頂いた。東野正三資材動態部長、志賀一肥料動態科長、卯野忠子廃棄物利用研究室長には校閲の労を煩わせた。また、北海道農業試験場畑作部藤本堯夫火山灰土壌研究室長、下水汚泥資源利用協議会には試料の入手に御協力を頂いた。

記してここに深甚な謝意を表します。

引用文献

- 1) 赤池弘次(1976): 情報量基準 AIC とは何か。数理科学, 153, 5-11
- 2) CAMPBELL, C.A., R.J.K MYERS and K.L. WEIER (1981): Potentially mineralizable nitrogen, decomposition rates and their relationship to temperature for five Queensland soils. *Aust. J. Soil Res.*, 19, 323-332
- 3) CAMPBELL, C.A., Y.W. JAME and G.E. WINKLEMAN (1984): Mineralization rate constants and their use for estimating nitrogen mineralization in some Canadian prairie soils. *Can. J. Soil Sci.*, 64, 333-343
- 4) GRIFFIN, G.F. and A.F. LAINE (1983): Nitrogen mineralization in soils previously amended with organic wastes. *Agron. J.*, 75, 124-129
- 5) 広海啓太郎・菅 宏訳(1977): 生物熱力学の分野における国際的活動(Ⅱ)―生化学における平衡データの測定および表示に関する推奨(上). 生物熱力学合同委員会, 熱測定, 4, 172-176
- 6) 金野隆光(1980): 土壌中の生物活性と温度. 土壌の物理性, 41, 7-16
- 7) 金野隆光(1983): 土壌肥料試験研究のため統計計算用 BASIC プログラム. 農技研化学部資料, 1, 79-111
- 8) LINDEMANN, W.C. and M. CALDENAS (1984): Nitrogen mineralization potential and nitrogen transformation of sludge-amended soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 1072-1077
- 9) 三井進午・太田寛一(1950): 窒素肥料の土壌における行動追跡元素として N^{15} の利用に就て. 土肥誌, 21, 83-85
- 10) 中川 徹・小柳義夫(1982): 最小自乗法による実験データ解析. 東京大学出版会, 150-156
- 11) 西宗 昭・藤田 勇・金野隆光(1980): 十勝地方の畑作物の窒素利用. 第1報 NH_4 態および NO_3 態窒素肥料の土壌中での動向とテンサイによる利用. 北農試研報, 126, 31-52
- 12) 西宗 昭・藤田 勇・金野隆光(1982): 十勝地方の畑作物の窒素利用. 第2報 土壌別にみたテンサイの肥料及び土壌窒素の利用. 北農試研報, 133, 17-29
- 13) 西宗 昭(1984): 十勝地方における畑作物の生産に対する土壌窒素の評価. 北農試研報, 140, 33-91
- 14) 農林水産省農蚕園芸局農産課編(1979): 土壌環境基礎調査における土壌, 水質及び作物体分析法, P 84-85
- 15) NUSKE, A. and J. RICHTER (1981): N-mineralization in Loss-Parabrownearthes: Incubation experiments. *Plant and Soil*, 59, 237-247
- 16) 小山雄生(1975): ^{15}N 利用による水田土壌窒素肥沃度測定の実際と生産力. 土肥誌, 46, 260-269
- 17) RICHTER, J., A. NUSKE, W. HABENICHT and J. BAUER (1982): Optimized N-mineralization parameters of loess soils from incubation experiments. *Plant and Soil*, 68, 379-388
- 18) SMITH, S.J., L.B. YOUNG and G.E. MILLER (1977): Evaluation of soil nitrogen mineralization potentials

- under modified field conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 74-76
- 19) STANFORD, G. and S.J. SMITH (1972): Nitrogen mineralization potentials of soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 36, 465-472
- 20) STANFORD, G., M. H. FRERE and D. H. SCHWANINGER (1973): Temperature coefficient of soil nitrogen mineralization. *Soil Science*, 115, 321-323
- 21) STANFORD, G., J. N. CARTER and S. J. SMITH (1974): Estimates of potentially mineralizable soil nitrogen based on short-term incubations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 38, 99-102
- 22) TALPAZ, H., P. FINE and B. BAR-YOSEF (1981): On the estimation of N-mineralization parameters from incubation experiments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 993-996
- 23) 徳永美治・深山政治・北原健吾・草野 秀(1974): 畑土壤に施用した肥料および新鮮有機物中の窒素の動態. 第1報 ポット試験について. 農事試験報, 20, 1-58
- 24) YAMANO, H. and K. TAKAHASHI (1982): Temperature effect on the activity of soil microbes measured from heat evolution during the degradation of several carbon sources. *Agric. Biol. Chem.*, 47, 1493-1499
- 25) 吉野 喬・出井嘉光(1977): 土壤窒素供給料の有効積算温度による推定法について. 農事試験報, 25, 1-62
- 26) WESTERMANN, D.T. and S.E. CROTHERS (1980): Measuring soil nitrogen mineralization under field conditions. *Agron. J.*, 72, 1009-1012

Kinetics of Mineralization of Organic Nitrogen in Soil

Susumu SUGIHARA*, Takamitsu KONNO* and Kazuo ISHII**

Summary

Nitrogen availability in soil is very important to establish reasonable methods of N-application to crop fields and the preservation method of natural environment. The quantitative prediction of N-dynamics, particularly N-mineralization in soils plays an important role in establishment of those methods. In this report, the authors studied the mineralization dynamics of organic nitrogen in soils and obtained a simple model for predicting the N-mineralization process. The results obtained through experiments and analysis can be summarized as follows.

1) It was found that an equation of the first order reaction for enzymatic reaction can be applied to describe the time process of N-mineralization in soils. By comparing experimental results and the reaction equation, the following three N-mineralization models were proposed to simulate the N-mineralization process in soils.

simple type model $N = N_0 [1 - \exp(-k \cdot t)]$

two simple type model $N = N_0^1 [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] + N_0^2 [1 - \exp(-k_2 \cdot t)]$

simple type model combined with immobilization

$$N = N_{im} [1 - \exp(-k_{im} \cdot t)] + N_0 [1 - \exp(-k \cdot t)] + C$$

where N (mg/100g soil or %); amounts of mineralized nitrogen

N_0 (mg/100g soil or %); N-mineralization potential (N_0^1, N_0^2 : 1 and 2 is the index of the different component. N_0^1 and N_0^2 show component such as rapidly decomposable one (N_0^1) and moderately decomposable one (N_0^2).

N_{im} (mg/100g soil or %); amounts of immobilized nitrogen

k, k_1, k_2 (day⁻¹); mineralization rate constant, (Half time is shown as $0.693/k_i$)

k_{im} (day⁻¹); immobilization rate constant

2) The respective models mentioned above were well characterized by the following characteristic parameters

$$N_0, k, K \text{ (or } Ea)$$

K and Ea is connected with each other by $K = Ea/RT^2$.

where K (25°C) (deg⁻¹); temperature coefficient of rate constant

Ea (cal mol⁻¹); apparent activation energy

Apparent activation energy (Ea) was determined separately for rapidly decomposable (Ea_1) and moderately decomposable (Ea_2) components in organic nitrogen

3) The criterion of minimum incubation time needed to find out a typical decomposition curve of organic nitrogen in soil can be evaluated by the following relation.

$$ER/100 < [1 - \exp(-k \cdot t_m/2)]^2/2$$

where ER ; percentage of measurement error to N_0

*National Institute of Agro-Environmental Sciences. Yatabe, Tsukuba, Ibaraki, 305 JAPAN

**National Agriculture Research Center. Yatabe, Tsukuba, Ibaraki, 305 JAPAN

k ; rate constant

t_m ; minimum required incubation time

However, for the simplicity, the next approximate relation was used practically in stead of the above accurate relation to determine the magnitude of t_m .

$$t_m = 0.693/k$$

4) The following relation was obtained from Arrhenius' law to transform of process time at arbitrary temperature (T_a) to that at a standard temperature (T_s).

$$t_s = t_a \exp(Ea(T_a - T_s)/RT_a T_s)$$

where t_s, t_a ; the process times at temperatures of T_s and T_a

$R(1.987 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1})$; gas constant

Using the above relation, experimental results obtained under various temperature conditions can transform into that at the standard temperature (25°C). Decomposition data of soil organic nitrogen transformed into that at the standard temperature condition were used to determine the three characteristic paramaters such as N_0 , k and Ea important for the decomposition models. Curve fitting and determination of the characteristic parameters were made by an iteration method on a personal computer.

5) The value of Akaike's Information Criterion ($AIC = N \ln S + 2r$, where N ; number of data, S ; residual sum of squares, r ; number of parameter) was used to evaluate the fitness of the reaction models to experimental results. The results so obtained are shown Table 3, 4, 5, 6, 7, 8. The conclusion to be drawn from the results presented in Figs. 5-11 is that the time course of nitrogen mineralized for wet soil incubation experiments is well approximated by the simple type model (i. e., single exponential function), while that for air dried soil incubation experiments is well approximated by the two simple type model consisting of two exponential functions. This suggests that a part of organic nitrogen in solis changed into rapidly decomposable one by air drying treatment. The rate of rapidly decomposable organic nitrogen (N_0^1) in air dried soil was found to be between 17 and 21 % of N-mineralization potential given by ($N_0^1 + N_0^2$).

The following values were obtained for the characteristic parameters by processing experimental results.

k of wet soil at 25°C is 0.002–0.010 (day^{-1}),

k_1, k_2 of air dried soil at 25°C are 0.08–0.18 and 0.004–0.006, respectively,

Ea of wet soil is 15,100–23,300 (cal mol^{-1}), and

Ea_1 and Ea_2 of air dried soil are, respectively, 10,600–15,500 and 19,800–22,900.

It was found that the value of Ea is smaller for Gray Lowland soil than for other soils and that Ea decreases with increasing the amount of applied manure.

6) The time course of mineralized nitrogen obtained from the incubation experiment of air dried soil with the application of sludges was well approximated by the two simple type model as described above.

Providing that applied sludge contains rapidly decomposable organic carbon source, the time course of N-mineralization was approximated by the simple type combined with immobilization model. Experiments indicated that N-immobilization process in soils containing sludges is more rapid as characterized by $k_{im} = 0.29$. Due to larger value of k_{im} , N-immobilization in that soil practically ceased about 10 days after the start of its incubation.

Appendix I 必要な最小培養日数の決定基準

速度定数を正しく求めるための培養日数は速度定数の大きさと実験誤差の大きさで決まる。(1)式のモデルを用いて、必要な最小培養日数の決定基準を導いた。

必要な最小培養日数を t_m とし、Attached Fig. 1 の直線 l と曲線 m との交点の座標を (t_m, N_m) とすると、 l 曲線は(2)式で表される。

$$N = N_0 [1 - \exp(-k \cdot t)] \quad (1)$$

$$N = \frac{N_m}{t_m} \cdot t = \frac{t}{t_m} \cdot N_0 [1 - \exp(-k \cdot t_m)] \quad (2)$$

ここで N ; 生成した無機態窒素量

N_0 ; 可分解性窒素量

k ; 速度定数

t ; 培養日数

t_m ; 必要な最小培養日数

N_m ; 日数 t_m における窒素無機化量

培養日数が $t_m/2$ の時の m 曲線と l 直線の差を ΔN とすると、(3)式が得られる。

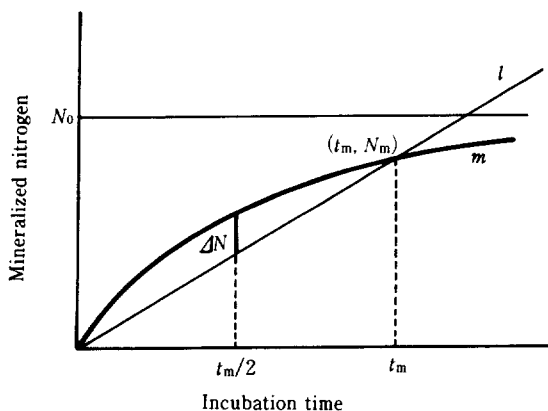
$$\begin{aligned} \Delta N &= N_0 [1 - \exp(-k \cdot t_m/2)] - \frac{N_0}{2} [1 - \exp(-k \cdot t_m)] \\ &= \frac{N_0}{2} [1 - \exp(-k \cdot t_m/2)]^2 \end{aligned} \quad (3)$$

ΔN が実験誤差の範囲内にある場合には、(1)式の曲線モデルにあてはめる意味がないので、 ΔN は実験誤差より大きくなければならない。実験誤差の N_0 に対する割合 (%) を ER とすると、(4)式の必要条件を導くことができる。

$$ER/100 < \Delta N/N_0 = [1 - \exp(-k \cdot t_m/2)]^2/2 \quad (4)$$

したがって、(1)式の曲線へのあてはめをする場合の必要な最小培養日数は、実験誤差の大きさと速度定数の大きさとで決まり、(4)式から計算することができる。

(4)式を用いて必要な最小培養日数を求めるための表を作成した (Attached Table 1)。この表から、実験誤差が 4 % で、速度定数が 0.005 の場合には、必要な最小培養日数は $0.665/0.005 = 135$ 日以上に設定しなければならないという計算が可能である。



Attached Fig. 1. Model curves are showing how to decide the minimum incubation time to distinguish exponential curve from linear curve. l is linear relation. m is a first order reaction curve.

t_m ; minimum incubation time(day),

ΔN ; the difference between l and m at half time of t_m ,

N_0 ; potentially decomposable nitrogen,

N_m ; mineralized nitrogen at t_m .

Attached Table 1. The criterion of judgement for determining minimum incubation time

ER (%)	1	2	3	4	5
$k \cdot t_m$	0.305	0.446	0.562	0.665	0.760

ER (%)	6	7	8	9	10
$k \cdot t_m$	0.851	0.937	1.022	1.104	1.186

Note: ER is the percentage of measurement error to N_0 . $k \cdot t_m$ is product of rate constant and minimum incubation time.Appendix II Y切片モデルの N_0 の求め方

誘導期のある測定値を Y 切片モデルにあてはめた場合の N_0 は次のように求める。

1) 単純型モデルの場合

Y 切片モデルを(1)式で, X 切片モデルを(2)式で表す。(2)式を変形すると(3)式が得られる。ここで τ は誘導期である。

$$Y = A[1 - \exp(-k \cdot t)] + B \quad (1)$$

$$Y = N_0[1 - \exp(-k \cdot (t - \tau))] \quad (2)$$

$$Y = N_0[1 - \exp(-k \cdot t) \cdot \exp(k \cdot \tau)]$$

$$Y = N_0 - N_0 \exp(-k \cdot t) \cdot \exp(k \cdot \tau) + N_0 \exp(k \cdot \tau) - N_0 \exp(k \cdot \tau)$$

$$Y = N_0 \exp(k \cdot \tau) [1 - \exp(-k \cdot t)] + N_0 [1 - \exp(k \cdot \tau)] \quad (3)$$

したがって, (1)式の A, B は(4), (5)式で表され, したがって N_0 は(6)式で表される。

$$A = N_0 \exp(k \cdot \tau) \quad (4)$$

$$B = N_0 [1 - \exp(k \cdot \tau)] \quad (5)$$

$$N_0 = A + B \quad (6)$$

ここで注意を要することは $B < 0$ になることである。

2) 単純並行型モデルの場合

Y 切片モデルを(7)式で, X 切片モデルを(8)式で表す。(8)式を変形すると(9)式が得られる。ここで τ は誘導期である。

$$Y = A[1 - \exp(-k_1 \cdot t)] + B[1 - \exp(-k_2 \cdot t)] + C \quad (7)$$

$$Y = N_0^1 [1 - \exp(-k_1 \cdot (t - \tau))] + N_0^2 [1 - \exp(-k_2 \cdot (t - \tau))] \quad (8)$$

$$Y = N_0^1 \exp(k_1 \cdot \tau) [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] + N_0^2 \exp(k_2 \cdot \tau) [1 - \exp(-k_2 \cdot t)] + N_0^1 [1 - \exp(k_1 \cdot \tau)] + N_0^2 [1 - \exp(k_2 \cdot \tau)] \quad (9)$$

したがって(7)式の A, B, C は(10), (11), (12)式で表される。

$$A = N_0^1 \exp(k_1 \cdot \tau) \quad (10)$$

$$B = N_0^2 \exp(k_2 \cdot \tau) \quad (11)$$

$$C = N_0^1 [1 - \exp(k_1 \cdot \tau)] + N_0^2 [1 - \exp(k_2 \cdot \tau)] \quad (12)$$

しかし, 実際には $k_2 < 0.01$ であるから $\exp(k_2 \cdot \tau) \approx 1$ である。したがって, 近似的に N_0^1, N_0^2 は次式で表される。

$$N_0^1 = A + C \quad (13)$$

$$N_0^2 = B \quad (14)$$

ここで $C < 0$ である。

Appendix III 培養試験から得られた測定値

Attached Table 2-1. Amounts of applied nitrogen to soil for incubation experiments

(mg)

Applied organic materials	Mineral-N	Organic-N	Total
Sewage sludge (municipal) (D-10)	2.50	44.18	46.68
Sewage sludge (municipal) (D-30)	5.09	47.29	52.38
Sewage sludge (municipal) (D-53)	0.17	45.82	45.99
Sewage sludge (human waste) (C-20)	5.07	46.08	51.15
Sewage sludge (human waste) (C-21)	6.05	44.33	50.38

Attached Table 2-2. Amounts of applied nitrogen to soil for incubation experiments

(mg)

Applied organic materials	Mineral-N	Organic-N	Total
Sludge from chemical factory (DIK)	0.25	25.58	25.83
Sludge from brewery (KRN)	0.50	23.60	24.10
Sewage sludge compost (TAM)	2.91	22.51	25.42

Attached Table 3. Influence of shape of incubation vessel on N mineralization.

(mg)

Vessel	1	2	4	7	14	21	28	35	49	70	156 day
conical ^a flask	2.28	3.00	6.61	11.59	18.02	20.21	21.55	22.83	23.31	24.73	27.06
beaker ^b	2.45	3.02	5.59	11.78	17.82	20.83	21.16	22.83	23.41	24.89	27.69

a : 200ml, b : 100ml, 60mg of sludge N was added to 50g of soil.

Attached Table 4. Time course of the rates of nitrogen mineralized

(%)

Added sludge N	3	5	7	14	21	28	35	42day
0 mg	—	—	—	—	—	—	—	—
15	12.9	19.1	22.2	27.2	29.1	29.1	31.3	33.2
30	13.3	20.3	23.1	28.8	29.9	30.3	31.2	33.2
45	13.1	19.9	23.0	28.6	29.9	29.6	30.9	32.4
75	13.0	20.7	23.0	28.5	30.5	30.4	31.1	32.0
105	13.2	20.5	23.3	29.1	30.6	30.8	31.2	32.7
135	13.4	19.9	23.9	29.2	30.7	30.9	31.7	32.6
165	13.6	20.4	23.8	29.0	31.0	31.5	32.1	33.1
195	13.7	20.8	24.1	28.7	30.4	30.9	32.0	32.6
225	13.7	20.9	24.0	29.4	31.5	32.2	32.3	32.7

Note : The rates of nitrogen mineralized were similar to each other in spite of an increase in sludge application rate. This shows that the sludge nitrogen applied at the rate of 0 to 225mg/50g is mineralized normally by soil microbes. soil : humic Andosol (Yatabe soil), sludge : derived from the brewery (KRN).

Attached Table 5. Time course of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ in incubated soil
(Yatabe soil)

		(mg)				
Added sludge N		14	21	28	35	42 day
0 mg	$\text{NH}_4\text{-N}$	0.34	0.12	0.11	0.04	0.01
	$\text{NO}_3\text{-N}$	4.43	4.86	5.04	5.17	5.39
15	$\text{NH}_4\text{-N}$	3.13	0.42	0.06	0.05	0.05
	$\text{NO}_3\text{-N}$	6.04	9.12	9.78	10.18	10.66
30	$\text{NH}_4\text{-N}$	6.91	1.60	0.13	0.09	0.10
	$\text{NO}_3\text{-N}$	7.14	12.88	14.76	15.12	15.90
45	$\text{NH}_4\text{-N}$	10.94	3.59	0.07	0.05	0.09
	$\text{NO}_3\text{-N}$	7.66	15.68	19.37	20.00	20.87
75	$\text{NH}_4\text{-N}$	18.93	8.53	0.31	0.17	0.13
	$\text{NO}_3\text{-N}$	8.78	20.80	29.25	29.92	30.87
105	$\text{NH}_4\text{-N}$	28.15	15.02	1.62	0.43	0.36
	$\text{NO}_3\text{-N}$	9.41	24.16	38.13	39.73	41.61
135	$\text{NH}_4\text{-N}$	35.81	22.98	5.56	0.68	0.38
	$\text{NO}_3\text{-N}$	11.23	26.15	44.15	50.19	51.89
165	$\text{NH}_4\text{-N}$	47.87	31.65	13.16	5.33	0.92
	$\text{NO}_3\text{-N}$	7.98	27.83	47.48	56.38	62.64
195	$\text{NH}_4\text{-N}$	57.63	40.13	23.79	12.12	7.08
	$\text{NO}_3\text{-N}$	7.26	28.23	45.76	59.70	65.96
225	$\text{NH}_4\text{-N}$	68.99	52.71	26.84	19.98	13.17
	$\text{NO}_3\text{-N}$	6.80	27.70	55.50	62.75	70.54

Attached Table 6. Time course of pH(KCl) in
incubated soil

Added sludge N	14	21	28	35	42 day
0 mg	4.8	4.6	4.9	4.5	4.4
15	4.8	4.4	4.7	4.4	4.2
30	5.0	4.4	4.4	4.4	4.2
45	5.3	4.3	4.5	4.4	4.2
75	5.8	4.3	4.3	4.3	4.0
105	6.2	4.5	4.3	4.4	4.1
135	6.4	4.4	4.1	4.3	4.2
165	6.6	4.6	4.2	4.3	4.1
195	6.8	4.6	4.3	4.4	4.6
225	6.9	4.6	4.3	4.5	4.2

Note : Yatabe soil ; humic Andosol

Attached Table 7-1. Cumulative amounts of nitrogen mineralized (wet soil)

(mg N/100g)

Incubation time	Soil A-I			Soil A-II			Soil B-I		
	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C
0 day	1.09	1.09	1.09	1.29	1.29	1.29	0.63	0.63	0.63
2	1.17	1.34	1.12	1.44	1.54	1.37	0.73	0.77	0.73
7	1.55	1.35	1.23	1.82	1.58	1.52	0.89	0.71	0.72
14	1.99	1.41	1.32	2.77	1.99	1.62	1.23	0.97	0.72
21	2.62	2.06	1.59	3.48	2.56	2.02	1.66	1.32	0.95
28	3.15	2.20	1.65	4.22	2.84	2.16	2.04	1.53	1.06
35	3.72	2.58	1.91	4.65	3.44	2.58	2.30	1.71	1.36
44	4.31	2.88	2.14	5.49	3.90	2.77	2.59	1.99	1.63
58	5.09	3.54	2.37	6.79	4.76	3.21	3.01	2.31	1.81
79	6.17	4.03	2.97	7.89	5.14	3.74	3.47	2.67	2.09
109	7.17	5.20	3.47	9.54	6.49	4.38	4.14	3.14	2.37
130	7.82	5.66	3.73	10.45	7.50	4.77	4.66	3.61	2.57
171	9.96	6.68	4.92	13.36	9.30	6.28	5.17	4.33	3.02

Soil A : High-humic Andosol, Soil B : Gray Lowland soil, I : ordinary application of N, P, K.
 II : 50% increment as against I and 1t/10a of manure.

Attached Table 7-2. Cumulative amounts of nitrogen mineralized (wet soil)

(mg N/100g)

Incubation time	Soil B-II			Soil C-I			Soil C-II		
	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C
0 day	0.70	0.70	0.70	0.30	0.30	0.30	0.45	0.45	0.45
2	0.83	0.87	0.73	0.42	0.47	0.35	0.52	0.61	0.50
7	1.08	0.84	0.77	0.62	0.46	0.42	0.69	0.68	0.63
14	1.54	1.16	0.84	0.94	0.68	0.48	1.33	1.01	0.70
21	2.13	1.55	1.13	1.26	0.90	0.64	1.82	1.31	0.94
28	2.40	1.63	1.23	1.44	1.05	0.66	2.26	1.36	1.07
35	2.66	1.99	1.39	1.65	1.31	0.97	2.75	1.71	1.40
44	3.20	2.39	1.71	1.89	1.37	1.00	3.10	1.98	1.41
58	3.59	2.77	1.99	2.16	1.56	1.15	3.56	2.42	1.61
79	4.11	3.23	2.45	2.26	1.98	1.20	3.66	2.82	1.74
109	5.15	4.08	2.73	2.89	2.31	1.50	4.70	3.63	2.25
130	5.82	4.63	3.24	3.21	2.49	1.74	4.11	3.85	2.64
171	6.72	5.56	3.55	3.67	2.58	1.89	5.92	4.52	2.89

Soil B : Gray Lowland soil, Soil C : Yellow soil (granitic), I : ordinary application of N, P, K.
 II : 50% increment as against I and 1t/10a of manure.

Attached Table 8-1. Cumulative amounts of nitrogen mineralized from soil^a amended with manure (wet soil)

Incubation time	(Nmg/100g)								
	0t/10a			2t/10a			4t/10a		
	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C
0 day	1.33	1.33	1.33	1.27	1.27	1.27	1.53	1.53	1.53
2	1.46	1.38	1.49	1.44	1.38	1.51	1.62	1.65	1.65
7	1.30	1.44	1.79	1.39	1.62	1.94	1.53	1.81	2.04
14	1.56	1.80	2.37	1.76	2.09	2.83	1.91	2.21	2.79
21	1.69	2.17	3.07	2.07	2.55	3.85	2.12	2.63	3.56
28	1.84	2.40	3.68	2.26	2.98	4.59	2.26	3.01	4.37
35	2.14	2.97	4.13	2.69	3.59	5.44	2.61	3.47	4.88
44	2.10	3.13	4.67	2.84	3.94	6.09	2.69	3.84	5.72
58	2.54	3.71	5.91	3.36	4.94	7.40	3.16	4.52	7.11
79	3.06	4.48	6.68	4.03	5.98	8.59	3.76	5.13	8.09
109	3.39	5.07	8.44	4.41	6.99	10.41	4.02	6.63	9.82
130	3.98	5.96	9.52	4.96	7.64	11.62	4.80	6.99	10.81
171	4.83	8.33	11.15	6.34	10.59	14.91	5.88	9.83	14.30

Soil : High-humic greyed Andosol, a : Manure was applied annually at the rate of 0-32t/10a (for 6 years).

Attached Table 8-2. Cumulative amounts of nitrogen mineralized from soil^a amended with manure (wet soil)

Incubation time	(Nmg/100g)								
	8t/10a			16t/10a			32t/10a		
	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C
0 day	2.04	2.04	2.04	2.05	2.05	2.05	3.18	3.18	3.18
2	2.13	2.15	2.27	2.17	2.24	2.31	3.37	3.55	3.69
7	2.16	2.41	2.90	2.21	2.52	3.13	3.81	4.13	5.09
14	2.63	3.21	4.15	2.69	3.28	4.29	4.42	5.68	7.54
21	3.16	3.79	5.19	3.16	4.04	5.75	5.50	7.10	9.86
28	3.35	4.49	6.06	3.39	4.62	6.58	6.02	8.66	11.95
35	3.96	4.91	7.17	3.72	5.21	7.24	7.08	9.78	14.22
44	4.28	5.59	8.27	4.29	5.90	8.69	6.61	11.87	16.69
58	4.89	6.79	9.58	5.09	7.13	10.46	9.62	14.95	20.28
79	5.82	8.11	11.77	5.96	8.53	12.35	11.69	18.96	23.19
109	6.41	9.72	14.60	6.79	10.53	15.17	15.54	25.99	30.18
130	7.79	11.72	15.64	7.60	11.96	18.76	17.73	29.74	33.58
171	9.45	15.01	20.03	9.85	15.66	21.75	22.89	35.12	41.13

Soil : High-humic greyed Andosol, a : Manure was applied annually at the rate of 0-32t/10a (for 6 years).

Attached Table 9-1. Cumulative amounts of nitrogen mineralized (air dried soil)

(mg N/100g)

Incubation time	Light-colored Andosol								
	PK			NPK			NPK + Manure 2t/10a		
	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C
0 day	6.88	6.88	6.88	2.63	2.63	2.63	2.67	2.67	2.67
1	7.09	6.88	7.23	2.88	3.09	3.02	3.14	3.31	3.37
2	7.55	7.44	7.67	3.06	3.16	3.29	3.43	3.60	3.75
3	7.29	7.38	7.74	3.11	3.29	3.69	3.46	3.87	4.20
5	7.76	7.94	8.27	3.28	3.56	4.00	3.78	4.29	4.79
7	7.66	7.98	8.16	3.52	3.78	4.11	4.55	4.59	4.90
10	8.07	8.18	8.69	3.67	4.18	4.50	4.58	5.00	5.46
14	8.19	8.59	9.28	3.92	4.35	4.99	4.63	5.35	6.06
21	8.61	9.08	9.72	4.25	4.82	5.50	5.18	5.88	6.67
28	8.85	9.35	10.01	4.48	5.39	6.02	5.47	6.47	7.22
35	8.98	9.46	10.18	4.76	5.41	6.37	5.86	6.84	7.65
50	9.33	10.08	11.04	5.13	5.92	6.69	6.31	7.32	8.76
63	9.41	10.19	11.11	5.35	6.30	7.45	6.81	8.12	9.34
78	9.86	10.74	11.89	5.78	6.58	7.83	7.05	8.50	10.07
91	9.86	10.89	12.22	5.78	6.81	8.10	7.31	8.92	10.91
105	10.67	11.57	12.91	5.98	7.03	8.68	7.74	9.42	11.25
126	10.42	11.82	—	6.45	7.23	—	7.70	9.74	—
169	10.91	12.53	—	6.65	8.14	—	8.51	11.11	—
257	11.66	13.26	—	7.90	9.48	—	10.34	12.83	—
282	11.77	—	—	7.78	—	—	10.60	—	—
314	11.99	—	—	7.97	—	—	10.53	—	—
356	12.57	—	—	8.62	—	—	11.55	—	—
398	12.55	—	—	8.76	—	—	11.56	—	—

Attached Table 9-2. Cumulative amounts of nitrogen mineralized
(air dried soil)

(mg N/100g)

Incubation time	High-humic gleyed Andosol			Gray Lowland Soil		
	NPK			NPK		
	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C
0 day	4.53	4.53	4.53	3.00	3.00	3.00
1	5.06	5.46	6.05	2.91	3.18	3.54
2	5.82	6.23	6.85	3.37	3.77	4.04
3	6.42	6.74	7.28	3.66	4.01	4.35
5	6.82	7.38	7.78	4.14	4.30	4.60
7	7.28	7.87	8.66	4.34	4.61	4.90
10	7.30	8.26	8.97	4.60	4.88	5.24
14	7.87	8.87	9.59	4.84	5.19	5.66
21	8.71	9.66	10.88	5.13	5.63	6.14
28	9.30	10.26	11.37	5.40	6.04	6.87
35	9.61	10.75	12.27	5.70	6.26	7.08
50	10.16	11.70	13.51	6.20	6.86	7.69
63	10.82	12.71	14.18	6.48	7.19	8.40
78	11.35	13.09	15.34	6.73	7.69	9.17
91	11.51	13.60	16.09	6.95	8.06	9.50
105	11.78	13.76	16.58	7.31	8.45	10.16
126	12.40	14.86	—	7.47	8.91	—
169	13.17	16.31	—	8.05	9.74	—
257	14.92	18.66	—	9.30	11.28	—
282	15.23	—	—	9.38	—	—
314	15.98	—	—	9.79	—	—
356	16.97	—	—	10.41	—	—
398	17.37	—	—	10.72	—	—

Attached Table 10. Cumulative amounts of nitrogen mineralized (air dried soil)

(mg N/100g)

Incubation time	Amounts of manure applied			
	0t/10a	8t/10a	16t/10a	32t/10a
1 day	2.12	2.50	3.14	3.17
2	2.85	3.50	4.15	3.72
3	3.10	3.87	5.24	4.77
4	3.22	4.41	5.49	5.70
5	3.63	5.02	5.95	5.99
7	4.33	6.45	6.97	7.34
10	4.67	6.72	7.83	8.93
14	5.05	7.18	8.28	9.25
21	5.50	7.88	9.17	10.43
28	6.68	9.10	10.59	11.79
40	7.43	10.53	12.39	13.89
60	8.79	12.05	14.52	15.94
90	11.36	15.29	17.10	19.29
132	12.95	17.47	20.45	22.23
180	13.06	18.62	22.39	24.08

Soil ; High-humic greyed Andosol

Attached Table 11-1. Cumulative amounts of nitrogen mineralized (sludges)
(mg N/50g)

Incubation time	D-10			D-30			D-53		
	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C
1 day	3.92	4.82	5.48	6.45	6.48	7.37	1.50	1.43	1.16
2	4.84	6.18	6.85	7.16	8.42	10.36	1.42	1.48	1.55
3	5.72	6.90	7.77	8.08	10.06	11.11	1.40	1.48	1.55
4	6.38	7.35	8.58	9.30	10.99	12.24	1.82	3.36	5.46
5	6.72	7.86	9.17	9.99	11.59	12.89	2.35	5.12	7.25
7	7.69	9.27	10.37	11.24	12.84	14.45	5.04	7.81	9.38
10	8.84	9.82	11.09	12.77	11.67	14.91	7.71	9.42	11.60
14	9.87	10.53	11.17	13.78	15.31	16.08	9.25	10.94	13.09
18	10.24	11.00	13.09	15.47	16.70	18.10	12.30	13.01	13.78
21	10.48	10.39	11.84	14.99	14.97	17.04	11.27	12.28	13.15
28	10.78	11.67	13.07	15.45	16.68	18.08	12.28	13.00	13.76
35	11.03	11.83	13.95	15.07	16.36	18.92	12.14	13.70	14.80
42	10.83	12.36	15.02	15.17	17.20	21.08	12.98	14.49	15.74
49	11.30	13.09	15.46	15.52	17.81	22.57	13.30	14.96	16.01
56	11.67	14.09	17.15	16.02	18.96	22.59	13.39	14.48	15.90
63	12.05	13.33	17.22	16.20	19.82	22.98	13.49	15.24	16.61
77	12.75	15.74	19.58	16.97	20.67	—	14.71	16.31	17.37
91	13.03	16.85	20.92	17.25	21.42	25.59	15.00	17.05	17.79
105	12.81	15.36	20.97	18.11	23.02	25.66	15.83	16.72	18.81
119	13.49	18.53	19.43	19.06	22.59	26.06	15.54	18.21	18.44
133	14.60	17.96	22.82	18.91	22.70	25.89	16.66	17.46	18.80
147	13.92	17.61	—	19.30	23.78	—	16.34	18.14	—
161	14.54	—	—	20.93	—	—	16.88	—	—

D-10, D-30, D-50 : municipal sewage sludge, D-10, D-30 were digested anaerobically. Soil : Humic Andosol (subsoil).

Attached Table 11-2. Cumulative amounts of nitrogen mineralized (sludges)

(mg N/50g)

Incubation time	DIK			KRN			TAM		
	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C
1 day	1.42	1.53	1.55	1.79	1.95	2.35	2.69	2.46	2.42
2	1.62	1.73	2.02	2.53	3.30	3.73	2.32	2.17	1.88
3	1.86	2.42	3.47	3.29	4.16	4.94	2.23	1.91	1.61
4	2.27	3.26	4.87	4.17	5.08	5.90	1.87	1.28	1.37
5	2.67	4.28	6.31	4.70	5.95	6.66	1.73	1.14	1.38
6	3.91	6.21	8.04	5.69	6.46	7.18	1.23	1.20	1.19
7	4.66	7.30	8.88	5.89	7.05	7.77	1.30	0.88	1.22
8	5.58	7.92	10.00	6.15	7.03	7.82	1.20	1.05	1.21
9	7.02	8.72	10.24	6.72	7.35	8.07	1.20	1.22	1.39
10	7.50	9.68	11.07	6.97	7.62	8.42	1.00	1.13	1.29
12	9.30	10.40	11.60	7.35	7.88	8.71	1.31	1.14	1.46
14	9.91	10.80	11.66	7.36	8.20	8.96	1.30	0.70	1.37
16	10.14	11.25	12.50	8.08	8.50	9.02	1.21	1.28	1.72
18	10.49	11.07	12.21	8.39	8.67	9.51	0.73	1.07	1.59
21	10.48	11.12	12.07	8.56	9.31	9.54	0.91	1.24	1.70
28	11.14	12.18	12.83	8.83	9.18	9.83	1.21	1.16	2.09
35	11.79	11.99	12.48	9.14	9.38	10.03	1.41	1.76	2.35
42	12.11	12.97	13.40	—	—	—	1.70	2.31	3.21
49	12.45	13.01	13.28	—	—	—	1.71	2.36	3.15
56	12.55	13.01	13.14	9.34	9.89	10.10	2.09	2.50	3.32
63	12.54	12.92	13.20	—	—	—	2.27	2.92	3.67
70	11.94	12.79	13.18	—	—	—	1.80	3.01	3.45
77	12.36	13.02	13.82	—	—	—	2.15	2.99	3.70
84	12.81	13.55	13.58	—	—	—	2.45	3.06	3.99
91	12.63	13.47	13.86	—	—	—	2.61	3.32	4.38
98	13.30	13.64	13.89	—	—	—	2.41	3.38	4.11
105	12.71	13.06	14.04	—	—	—	2.66	3.56	4.50
112	13.12	13.17	14.36	—	—	—	2.96	3.53	4.70
119	13.02	13.63	14.31	—	—	—	2.93	3.66	4.97
127	13.46	14.08	14.35	—	—	—	2.97	4.11	4.94
133	13.46	14.15	14.66	—	—	—	3.02	4.03	5.18
140	13.62	14.29	14.56	—	—	—	3.22	4.14	5.16

DIK ; sludge from chemical factory. KRN ; sludge from the brewery.

TAM ; sewage sludge compost with high content of CaCO₃.

Soil ; Humic Andosol (subsoil).

Attached Table 11-3. Cumulative amounts of nitrogen mineralized (sludges)

(mg N/50g)

Incubation time	control			C-20			C-21		
	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C	20°C	25°C	30°C
1 day	1.18	1.20	1.19	6.15	6.41	5.95	28.00	26.75	26.83
2	—	—	—	6.37	5.31	4.76	26.17	26.13	26.50
3	—	—	—	4.28	3.83	2.93	26.62	26.15	26.29
4	—	—	—	3.72	2.49	1.21	27.16	27.24	26.89
5	—	—	—	3.15	1.23	0.22	27.05	22.09	22.30
7	1.17	1.11	1.08	1.58	0.28	0.27	26.61	26.59	25.77
10	—	—	—	0.13	0.35	0.63	26.38	26.09	26.39
14	1.25	1.22	1.29	0.31	1.07	1.76	25.46	25.85	24.97
18	—	—	—	0.87	2.49	3.18	26.91	25.98	26.32
21	1.31	1.25	1.30	0.61	1.46	2.68	26.45	24.44	28.01
28	1.12	1.11	1.04	1.41	2.68	3.99	26.01	25.59	25.00
35	1.15	1.15	1.19	3.99	2.12	7.51	25.56	26.13	24.45
42	1.20	—	1.29	4.90	6.02	7.86	24.84	26.55	26.27
49	1.16	1.21	1.27	5.51	6.74	8.30	27.45	26.80	26.72
56	—	—	—	5.95	7.34	8.82	27.65	25.96	24.17
63	—	—	—	6.55	7.91	8.50	27.01	26.72	24.92
77	—	—	—	7.17	9.21	10.57	24.58	27.10	26.54
91	1.42	1.40	1.51	8.09	9.41	10.70	26.01	25.23	26.01
105	—	—	—	8.12	9.48	11.93	26.28	27.38	27.81
119	1.20	1.21	1.34	8.01	9.97	12.01	27.86	27.82	27.36
133	1.31	1.31	1.38	8.87	10.57	12.53	27.93	26.18	28.92
147	1.34	1.36	—	9.24	10.85	—	23.99	25.15	—
161	—	—	—	9.33	—	—	26.27	—	—

C-20, C-21 : Sewage sludge (human waste). C-21 was digested anaerobically.

Soil : Humic Andosol (subsoil).