

遅沢式拡散係数測定装置を用いた 草地土壌のガス拡散係数の測定

Measurement of Gaseous Diffusion Coefficient
in a Grassland Soil Using an Osozawa-Type
Diffusion Apparatus

濱田 洋平*・及川 武久*

Yohei HAMADA* and Takehisa OIKAWA*

Abstract

Gaseous diffusion coefficient in a soil (D_s) is essential to evaluate soil gas fluxes such as soil respiration rate using diffusion equations. Although many researchers have studied on the relationship between D_s and soil physical properties such as air-filled porosity (θ_a) and total porosity, a universal relationship that can be applied to any soil has not been established. Considering spatial heterogeneity of the soil, a simple, rapid and inexpensive method that can directly measure D_s of soil samples is needed. In this study, a diffusion apparatus that can be used to determine D_s of undisturbed soil core samples was developed after previous works by Osozawa (1987) and Osozawa and Kubota (1987), and the procedure of operation and the correction of measured values were established. The influence of measurement errors of the parameters used in the calculation of D_s was also evaluated. Measured values of D_s for a grassland soil were generally proportional to θ_a , and the relationship was well represented by Troeh's model, which gives the relative diffusion coefficient (D_s/D_a , where D_a is gaseous diffusion coefficient in free air) as $[(\theta_a - u)/(1 - u)]^v$ (where u and v are empirical constants determined by statistical analysis), rather than other traditional models having no empirical parameters. Indeed the discovery of a universal relationship between D_s and soil physical properties is one of the ultimate goals in soil physics, the direct measurement of D_s and the use of Troeh's model are more useful and practical for flux researches.

* 筑波大学生命環境科学研究科

はじめに

陸域生態系における炭素循環の中で、土壌から大気へ向かう二酸化炭素 (CO_2) のフラックスは土壌呼吸と呼ばれ、光合成と並んで大気 - 生態系間における主要な炭素フラックスの1つである。そのため、様々な生態系における土壌呼吸速度の定量は、その生態系における炭素動態の把握にとどまらず、大気中の CO_2 濃度の決定における陸域生態系の役割を評価する上でも不可欠である。土壌呼吸速度の定量には、チャンバー法と総称される直接測定法が以前より用いられている。これは、チャンバーと呼ばれる小型の容器を地表面にかぶせ、土壌から容器中へ放出される CO_2 量から土壌呼吸速度を求める方法であり、 CO_2 の定量の仕方によっていくつかの手法に細分される。この手法の利点は、土層全体からの CO_2 生産速度を直接定量可能な点であるが、土壌内部をブラックボックスとして扱っているため、土壌呼吸に対する深度別の寄与率の評価といった詳細な解析を行うことはできない。

土壌呼吸速度を定量するもう1つの方法として、拡散法と呼ばれる手法がある。土壌中におけるガス輸送は、主として土壌空気中における分子拡散によるとされており、この場合任意の深度 z における鉛直方向のガスフラックス q は次式で与えられる。

$$q = -D_s \frac{dC}{dz} \quad (1)$$

ここで、 D_s は対象とするガスについての土壌中の拡散係数、 C はガスの濃度を表し、 dC/dz は深度 z における鉛直方向の濃度勾配を意味する。濃度勾配は複数深度における対象ガスの濃度測定から求めることができるため、 CO_2 についての土壌のガス拡散係数が分かれば、(1) 式より各深度における CO_2 フラックスが求まり、またその差分から土層別の CO_2 生産速度を計算することがで

きる。この手法は、チャンバー法と比較すると適用事例が限られているが (例えば de Jong and Schappert, 1972; Uchida, 1995; Hamada, 1999 など)、チャンバー法では不可能な土壌内部における CO_2 の生産・輸送過程を解析することが可能である。植物の根系や土壌有機物の含有量、地温・土壌水分量といった、土壌呼吸速度に影響を及ぼす環境因子の多くが深度方向に大きく変化することを考慮すると、地上部の環境変化に対する土壌呼吸速度の応答をより正確に予測するためには、このような詳細な解析が必要となる。

このような有効性にもかかわらず、適用事例が少ない理由の一つとして、 D_s の値を決定することの難しさが挙げられる。ガスの拡散が土壌空気中で生じることから、 D_s と土壌の気相率との関係を調査する研究が従来から行われてきており、これまでに Penman (1940)、Millington (1959)、Millington and Quirk (1961) などによって、気相率 (および間隙率) から D_s を推定するモデル式が提示されている。これに対して、すべての土壌に適用可能なモデル式というのは現実的ではないという考えもある。Jin and Jury (1996) は、攪乱土壌を再充填した試料については従来の推定式が成立するが、不攪乱土壌については試料によるばらつきが大きく、 D_s と土壌物理特性との間にユニバーサルな関係は成立しないと結論している。Troeh *et al.* (1982) が提示したモデル式には、土壌によって異なる経験的なパラメータが2つ含まれており、実測結果に基づいてそれらを決定する必要がある。このような現状を踏まえると、より正確な D_s 値の決定には、気相率や間隙率といった容易に測定可能な土壌物理特性からの推定では不十分であり、調査対象の土壌における D_s の実測を行うことが望ましい。

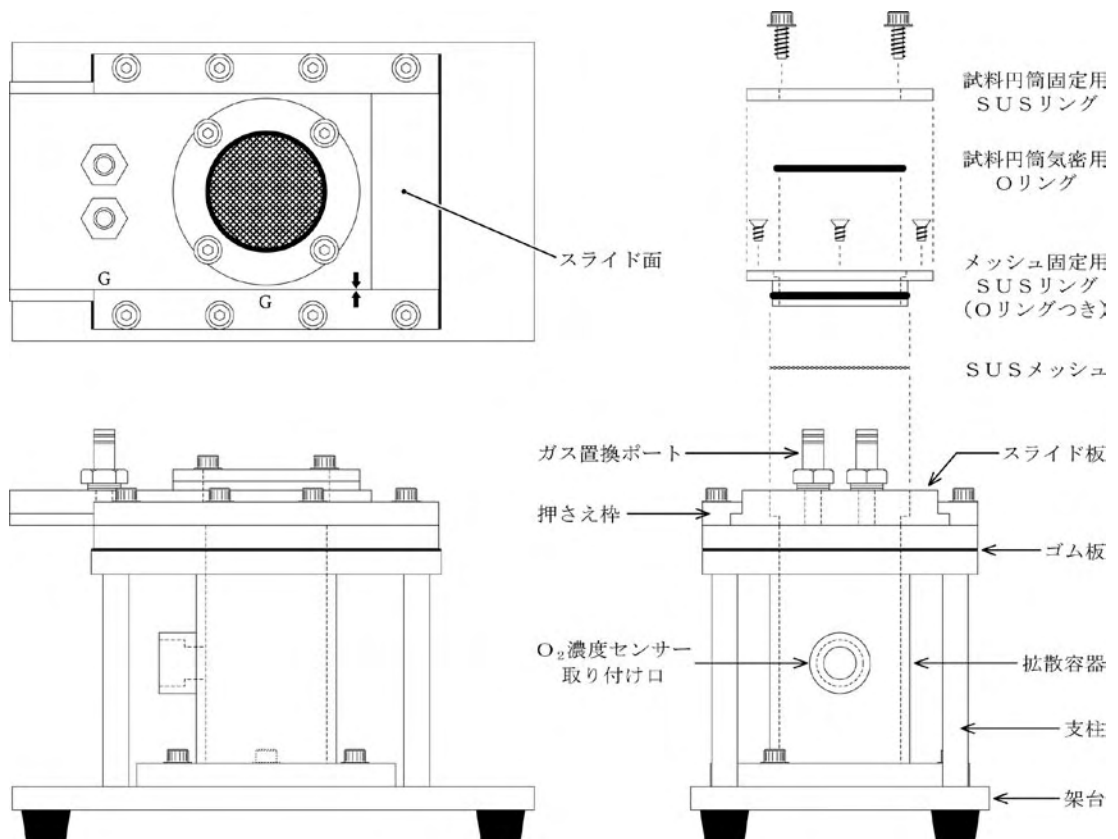
D_s を直接測定する手法についても、推定法と同様に従来から多くの研究事例があるが、土壌の空間不均一性を考慮すると、数多くの土壌試料について迅速かつ簡便に測定できることが要求され

方法

る。遅沢(1987)および遅沢・久保田(1987)は、従来の測定法を比較検討した上で、簡便・安価かつ能率的な測定手法として非定常状態における N_2 ガスと大気の相互拡散の原理に基づく測定装置を開発し、その有効性を検証している。本研究ではこれと同等の装置を製作し、測定操作の手順、生じる測定誤差の影響評価やその補正、最終的な D_s 値の決定法などについての検討を通して、不攪乱土壌試料のガス拡散係数を測定する手法を確立した。また、対象とした草地土壌における D_s と気相率との関係を調査し、従来のモデル式による関係との比較を行った。

1. 拡散係数測定装置の概要

本研究において製作および使用した、土壌のガス拡散係数測定装置の概要を第1図に示す。本装置は、遅沢(1987)および遅沢・久保田(1987)が開発した装置に基づいて製作したもので、同装置による測定結果の妥当性については原論文において十分に検証されている。同タイプの装置の適用事例としてShimamura(1992)、町野(1995)などがある。またXu *et al* (1992)は、本装置と同一の測定原理に基づくほぼ同じ構造を持つ装置を開発している。なお、実際の設計および製作はサンケイ理化株式会社に委託した。



第1図 遅沢式拡散係数測定装置の概要(左上:上面図;左下および右下:側面図;右上:試料円筒据え付け機構の詳細)

装置の基本構造は、大きく分けてスライド部と台座部からなる。スライド部は、長さ 155mm・幅 94mm(上面は 84mm)・厚さ 15mmのステンレス板(スライド板)に、100cm³の土壤試料円筒(DIK・1801, 大起理化; 内径 50mm)の据え付け機構と2つのガス置換ポート(外径 9mm)を取り付けたもので、必要に応じて所定の位置にスライドさせることができる。試料円筒の据え付け部には、試料円筒の内径と同じ直径 50mmの開口径があるが、上面から深さ 11mmまでは一回り大きい直径 60mmの穴になっており、この底部に土壤試料の落下を防ぐためのステンレスメッシュを置き、その上からリングの付いたリング状のステンレス金具を締め付けてメッシュを固定した。測定時には、土壤試料をメッシュの上に載せ、その上からさらにリングと固定用のステンレスリングで締め付ける仕組みになっている。

スライド板の下面に接する台座部の上端は、長さ 150 mm・幅 118 mm・厚さ 10 mm、中央に直径 50 mmの開口径を持つステンレス板で、スライド面は平滑に研磨されている。スライドのしやすさと気密性を向上させるため、スライド面には真空グリースを薄く塗布し、またスライド方向を固定するためにスライド板を挟む形で押さえ枠を取り付けた。台座部の中央には、内径 50 mm・高さ 83 mmの亚克力製の円筒(拡散容器)があり、円筒の下端には直径 110 mm・厚さ 10 mmの亚克力製円盤を接着して底部とし、円筒の上端には台座部上端のステンレス板とほぼ同じサイズ・構造の亚克力板を取り付け、厚さ 1 mmのゴム板を介してステンレス板と接合させた。また、円筒側面の中ほどに内径 20 mmの亚克力製小パイプを取り付け、後述する O₂ 濃度センサーの取り付け口とした。台座部の一番下には、長さ 224 mm・幅 128 mm・厚さ 10 mmのゴム足付きのステンレス板を置いて架台とし、亚克力板の四隅に支柱を立ててこれを支えると同時に、

重心の位置を低くして装置全体の安定性を向上させた。

拡散容器に取り付ける O₂ 濃度センサーには、デジタル酸素濃度計 XO・326ALB(新コスモス電機)を使用した。この測器は隔膜ガルバニ電池式の O₂ センサーで、測定範囲 0 ~ 40%、分解能 0.1%、指示精度 ± 0.3%、90% 応答が 20 秒以内となっている。本器の受感部は直径 20 mmのゴム製カバーに覆われた円形構造になっており、使用時にはカバーに真空グリースを塗布して取り付け口に直接挿入した。また、O₂ 濃度が 18% 以下になると警報音が鳴るようになっているが、これを切るスイッチがないため内部の配線を切断して対処した。

遅沢らの装置に対する本装置の改良点としては、架台と支柱を追加して拡散容器のみにかかっていた上からの荷重を分散させた点、また試料円筒をはめる Oリングを締め付ける機構を追加してリークの危険性を低減させた点などが挙げられる。

2. 測定の原理

本装置を用いた拡散係数の測定原理は以下の通りである。まず、ガス置換ポートを通して拡散容器内を N₂ ガスで満たす。その後、スライド板を動かして拡散容器の直上に土壤試料を移動させ、試料中を通して容器内の N₂ と外部の大気とを相互に拡散させる。大気の流入に伴って容器内の O₂ 濃度が上昇するが、その速度は土壤試料中での拡散のしやすさに依存する。したがって、拡散容器内の O₂ 濃度の時間変化から土壤試料の拡散係数を求めることができる。

測定結果から拡散係数を求める計算式として、遅沢(1987)および遅沢・久保田(1987)は、用いる仮定の違いによって2種類の式を提示しているが、本研究ではより現実の条件に近い、土壤試料中のガス貯留を考慮した式(Currieの式)を使用した(式の導出過程については原論文を参照)。

土壌試料の上端における O₂ 濃度が常に大気中の濃度に等しく、また拡散容器内ではガスはすみやかに混合し濃度差が生じないと仮定すると、土壌試料の拡散係数 D_s を含む以下の式が近似的に成り立つ。

$$\frac{C(t) - C_i}{C_o - C_i} = \frac{2\theta_a}{L_A} \cdot \frac{\exp(-D_s \alpha_1^2 \cdot t / \theta_a)}{L_S \{\alpha_1^2 + (\theta_a / L_A)^2\} + \theta_a / L_A} \quad (2)$$

ここで C は O₂ 濃度を表し、 C_o および $C(t)$ はそれぞれ初期および時刻 t における拡散容器内の濃度、 C_i は大気中の濃度を表す。 L_S および L_A はそれぞれ試料円筒および拡散容器の長さ、 θ_a は土壌試料の気相率である。また α_1 は、次の (3) 式を満たす α_n の 1 番目の正の根である。

$$\alpha \tan(\alpha \cdot L_S) = \theta_a / L_A \quad (3)$$

(2) 式は、両辺の自然対数を取ることで以下のように変換される。

$$\ln \frac{C(t) - C_i}{C_o - C_i} = -\frac{D_s \alpha_1^2}{\theta_a} t + \ln \left[\frac{2\theta_a}{L_A} \frac{1}{L_S \{\alpha_1^2 + (\theta_a / L_A)^2\} + \theta_a / L_A} \right] \quad (4)$$

(4) 式の右辺第 2 項は時間変化しない定数項であるため、(4) 式の左辺と時刻 t の間には勾配 $-D_s \alpha_1^2 \theta_a$ の直線関係が成立する。この勾配は、任意の時刻 $t_1 \sim t_2$ ($t_1 < t_2$) 間の時間差と、それぞれの時刻における (4) 式の左辺値の差から以下のように求められる。

$$-\frac{D_s \alpha_1^2}{\theta_a} = \frac{\ln(C_2 - C(t_2)) - \ln(C_1 - C(t_1))}{t_2 - t_1} \quad (5)$$

(5) 式を D_s について整理し、各パラメータに測定値を代入すれば、土壌試料の拡散係数が求められる。

なお、 D_s は温度や気圧、対象とするガスの種類などによって異なるため、土壌中の拡散しやすさを表す指標としては一般に、同じ温度・気圧条件下での自由大気中の拡散係数 D_a に対する比で

ある相対拡散係数 D_s / D_a で示ることが多い。これを求めるため、 D_a を次式から計算した。

$$D_a = D_0 \cdot \frac{1013}{P} \cdot \left(\frac{T}{273.15} \right)^n \quad (6)$$

ここで、 P および T はそれぞれ D_s 測定時の気圧 (hPa) および温度 (K) である。 D_0 は標準状態における D_a 、 n は経験的なパラメータであり、いずれも対象とするガスによって異なるが、N₂ - 大気相互拡散の場合はそれぞれ 0.178 cm² · s⁻¹ および 1.67 という値が知られており (化学工学協会, 1970)、計算にはこれらの値を用いた。

3. 操作の手順

(1) 測定前の準備

測定に先立ち、2 つのガス置換ポートに開閉コック付きのチューブを取り付け、一方を圧力調整器を介して N₂ ガスボンベに接続し、もう一方を大気開放とした。また、清浄な外気中で O₂ 濃度センサーの校正を行い、21.0% を示すよう調整した。なお、実験室内と外気との気温差が大きいうまく校正できない傾向が見られたため、そのような場合は外気にさらず時間を短くしたり、十分に換気した室内で校正を行うなどの対処をした。

(2) 土壌試料の据え付け

まず、試料を据え付ける際にメッシュを通してスライド面に土粒子が落ちないように、開口部がスライド面から完全に外れる位置までスライド板を動かし (スライド板の G マークと押さえ枠の矢印を合わせる; 第 1 図)、また試料円筒固定用リングと気密用 O リングを外しておく。次に、試料の下側の蓋を外し、端から約 5 mm のところまで O リングをはめ込んだ。この際、O リングに土粒子が付着しないよう注意した。続いて、O リングを装着した側を下にして試料をメッシュの上に静置し、上側の蓋を外して固定用リングを通した。その後再び上側の蓋を付け、試料をメッシュ

に押し付けながら固定用リングのボルトを六角レンチで締め付けた。試料の乾燥を防ぐため、上側の蓋は測定開始直前まで付けたままとした。

(3) N_2 ガスの充填

まず、拡散容器の上にガス置換ポートが来る位置までスライド板を動かした(スライド板と押さえ枠のGマークを合わせる;第1図)。開閉コックを2つとも開いた状態にしてから圧力調整器の出口弁を開き、拡散容器内の O_2 濃度が0.1%以下になるまで N_2 ガスを通気した。2~3分以内にこの濃度まで低下するよう、 N_2 ガス流量を調整した。 O_2 濃度が十分低下したら、出口弁とポンベ側のコックを閉じて N_2 ガスを止めた後、容器内の圧力を大気圧と平衡させるため、大気開放側のコックを開いた状態で約1分放置した。大気の逆流を抑制するため、チューブ(長さ70cm)の出口には桁違い管を介して内径3mmの細いチューブ(長さ5cm)を取り付けたが、この条件では5分経過後も容器内の O_2 濃度の上昇は見られなかった。

(4) O_2 濃度のモニタリング

スライド板を、試料が拡散容器の直上に重なる位置(スライド板と押さえ枠の矢印を合わせる;第1図)にすばやくスライドし、その瞬間を時刻ゼロとして測定を開始した。はじめのうちは短く、徐々に間隔を広げ、数分~十数分間隔で O_2 濃度センサーの読みを記録した。使用したセンサーの分解能が0.1%と低かったため、読み取り時刻の前後数秒~数十秒(濃度の上昇速度に応じて変更)の間にセンサーの値が変化した場合はその平均をその時刻の値とし、擬似的に分解能を2倍にした。30分経過した時点で O_2 濃度が8~10%以上に達した場合はそこで測定を終了した。拡散係数が小さく、この濃度に達しない試料については引き続き測定を継続したが、試料の乾燥を抑制するため最長でも60分までとした。

(5) 各パラメータ値の測定および決定

拡散容器内の O_2 濃度の時系列以外に D_s および

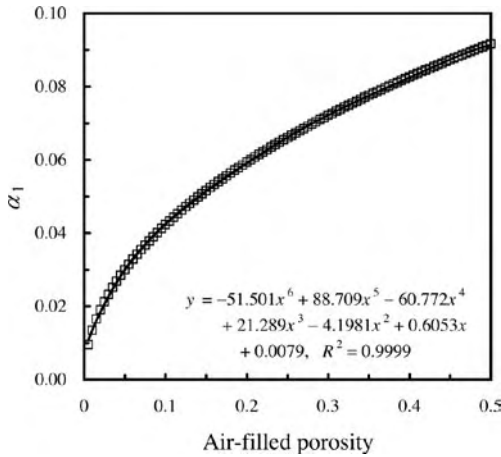
D_s/D_a の計算に必要となる、(2)~(6)式中の各パラメータの値を以下のように測定あるいは決定した。

C_i は、測定の前後に O_2 濃度センサーを拡散容器から取り外し、数分間安定させて実験室内の濃度を読み取ってその平均値を用いた。 L_s は5.1cm、 L_a はアクリル円筒の底部からメッシュの上端までの10.8cmとした。 θ_a には、測定の前後に秤量した試料重量から計算した気相率を適用した。試料からの水分の蒸発に伴い、測定中に0.3~0.4%の気相率の増加が生じたが、測定値に対する影響はないと判断した。 α_1 については陽解的に求めることができないため、MS・Excel上で動作するマクロを作成して収束計算を行って求めた。なお、 L_s および L_a が一定であれば、 α_1 は θ_a のみの関数となるため、使用する装置と試料円筒のサイズに応じて近似式を求めておけば、 θ_a から α_1 を直ちに算出できる。参考までに、本装置における両者の関係ならびにそれを6次式で近似した結果を第2図に示す。

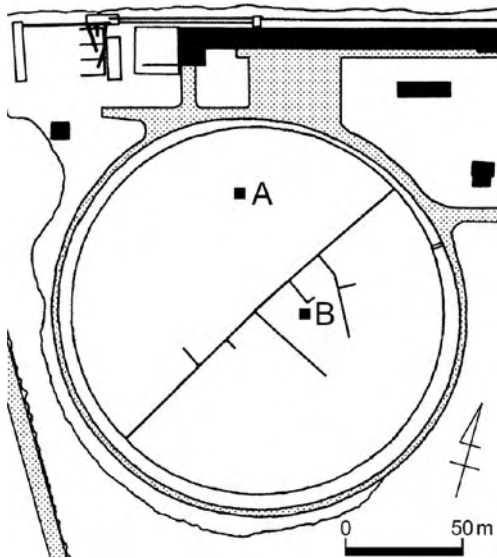
D_s/D_a の計算に必要である T には、装置近傍における測定前後の室温の平均値を適用した。また気圧 P は1013hPaで一定とした。

4. 土壌試料の採取および気相率の調整

土壌試料の採取は、筑波大学陸域環境研究センター(TERC)熱収支・水収支観測圃場で行った。試料の採取地点を第3図に示す。採取は2006年1月に行い、A・B各地点で12試料ずつ、合計24試料を深度10~40cmから10cm間隔で採取した。採取にはコアサンプラー(HSC・5、藤原製作所)および採土器(DIK・1601、大起理化)を使用した。採取した土壌試料は蓋の周囲にパラフィルムを巻いて水分の蒸発を抑制し、作業終了後直ちに重量および土壌三相計(DIK・1130、大起理化)による気相率の測定を行った。なお、これ以降の重量変化はすべて含まれている水分量の増加あるいは減少(=気相率の減少あるいは増



第2図 α_1 と気相率の関係



第3図 土壌試料採取地点の位置

加)によるものとみなし、これ以降の気相率は、その時の試料の重量と採取時の重量と気相率の関係から計算した。

D_s の測定は、まず採取時の気相率で行った後、試料を湿潤あるいは乾燥させて異なる気相率に調整し、試料ごとに2～5回行った。試料を乾燥させる場合は、金網付きの蓋(DIK・4001・15, 大起理化)を試料の上下にかぶせて放置した。乾燥

時間による気相率の増加はおおむね8時間で2～3%、16時間で4～5%、24時間で7～8%であった。なお、粘土質の試料は乾燥しすぎると収縮を起こし、亀裂や試料円筒との間に隙間を生じるため、必要最小限の乾燥にとどめた。試料を湿潤化する場合は、まず金網付きの蓋と試料の間に濾紙を挟み、小さい容器内に浅く張った蒸留水に浸して密閉し、24時間以上放置して吸水させた。その後、残った蒸留水を捨てて丸めたキムワイプを試料の下に敷き、再度24時間以上密閉して重力排水を促した。重力排水を行ったのは、測定中に排水が生じて拡散容器や O_2 濃度センサーを濡らすおそれがある、水分が試料の下部に集中し拡散を効率的に遮断する可能性がある、野外では降雨後約24時間で重力排水が終了するため、圃場容水量以上の水分領域での測定は実際の野外条件におけるガスフラックスの推定にはあまり重要ではない、などの理由による。なお、乾燥・湿潤いずれの場合も、気相率の調整終了後パラフィルムを巻いて密封し、3日以上放置して試料内の気相率分布を十分均一化した後に測定に供した。

すべての測定が終了した後、試料を110℃で24時間以上炉乾燥して水分を飛ばし、重量を測定して採取時の体積含水率および間隙率を計算した。

結果および考察

1. 測定結果に基づく拡散係数の決定手順の確立

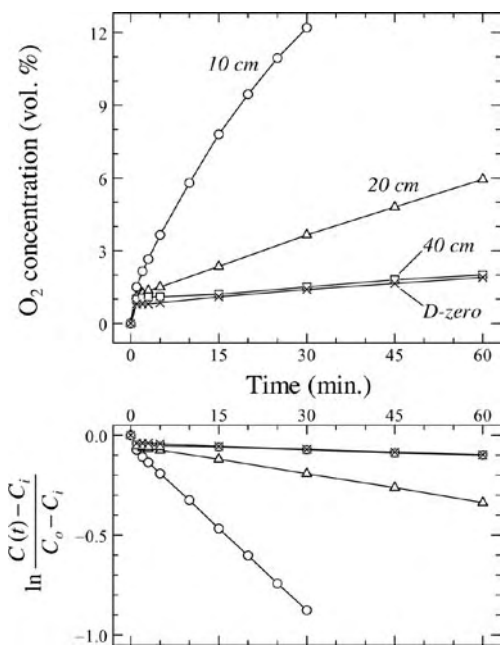
(1) 測定原理に対する本装置の適合性

実際の測定時における拡散容器内の O_2 濃度、およびそれから求めた(4)式の左辺値の時系列を第4図に示す。例としてプロットしたのは、B地点の深度10cm、20cm、40cmから採取した試料についての測定結果であり、いずれも各深度について得られた典型的な時系列である。これらの試料の測定時の気相率はそれぞれ38.9%、16.9%、2.3%であった。また、 D_s がゼロである試料(D-zero)についての結果も併せてプロッ

トした。これは、試料円筒とほぼ同じ外径を持つ有底のプラスチック円筒を試料円筒の代わりに取り付け、他の土壌試料と同様に測定したものである。

O₂ 濃度は測定開始時にはほぼ 0% であるが、開始と同時にメッシュ下部の空間に含まれていた大気が拡散容器内の N₂ に混合するため、開始 1 分後には 1% 前後まで急速に上昇した。その後、土壌試料中を通じた拡散に伴って容器内の O₂ 濃度が徐々に上昇するが、その速度は試料によって異なり、気相率の大きい深度 10 cm の試料で最も大きく、ついで 20 cm、40 cm の順となった。また、深度 10 cm の時系列によく示されているように、O₂ 濃度の上昇速度は測定の初期に大きく、時間とともに漸減した。

このような O₂ 濃度の変化から計算された (4) 式の左辺値は、大気混合の影響を受ける開始直後を除いてほぼ直線的な時間変化を示した。この事



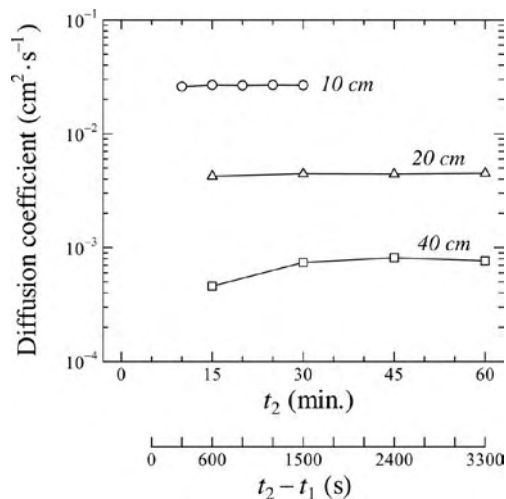
第 4 図 測定中の拡散容器内の O₂ 濃度 (上) および (4) 式左辺値 (下) の時系列。数字は土壌試料の採取深度, D・zero は拡散係数がゼロの試料を表す

実は、本装置を用いた測定が、前述した測定の原理を適用できる条件を満たしていることを示すものである。これに関連して遅沢・久保田 (1987) では、本研究と同様に開始後数分間における直線性の悪さを指摘しているほか、(4) 式の左辺値が -3 を下回るような、大気と容器内の O₂ 濃度差が極めて小さくなった領域においても直線から外れる傾向があることを示している。

(2) D_s の決定

(5) 式より、この直線の勾配は任意の時刻 t₁ および t₂ の時間差と、それぞれの時刻における拡散容器内の O₂ 濃度差から求められる。t₁ としては、開始直後の攪乱が十分に安定したと考えられる 5 分 (300 秒) を適用した。この t₁ に対して、組み合わせる t₂ を変えた場合の D_s の値を比較した結果を第 5 図に示す。各深度の値は、第 4 図に示した対応する深度についての時系列から計算した。深度によって D_s 値のオーダーが異なっていたため、縦軸を対数軸としてプロットした。

測定開始後 5 分以降の (4) 式の左辺値が時刻に対して完全に直線的に変化すれば、D_s は t₂ によらず一定となるが、実際にはある程度のばらつ



第 5 図 異なる t₂ を適用して (t₁ は 5 分に固定) 計算された拡散係数の比較。数字は土壌試料の採取深度を表す

きが見られる。ばらつきの大きさは全般的に、 t_1 が小さく容器内の O_2 濃度があまり高くない範囲で大きく、 t_2 が増加するにつれて一定値に収束してゆく傾向が各深度で見られた。また、 O_2 濃度の上昇速度が小さい深度 40 cm におけるばらつきは、速度の大きい深度 10 cm よりも顕著であった。

この原因として、 t_1 からの濃度の上昇幅が、 O_2 濃度測定 of 分解能に対して十分大きくないことが考えられる。 O_2 濃度の読み取り分解能は前述の通り 0.05% であるが、濃度の上昇速度が小さい試料では測定開始後 5 分～60 分の上昇幅がわずかに 0.5% 程度の場合もあった。いま、 $t_1=300$ 秒、 $t_2=3600$ 秒、 $C_f=21.0\%$ 、 $\alpha(t_1)=1.0\%$ であるとし、 $\alpha(t_2)$ として $1.5 \pm 0.05\%$ および $10.0 \pm 0.05\%$ (分解能分の誤差を考慮) を与えると、(5) 式の値はそれぞれ $-7.67 \pm 0.77 \times 10^{-6}$ および $-1.81 \pm 0.01 \times 10^{-4}$ となり、値に対する誤差の大きさの割合はそれぞれ 10.1% および 0.8% となる。このように、 $\alpha(t_1) \sim \alpha(t_2)$ 間の濃度差があまり大きくない時間範囲あるいは試料の場合、読み取った O_2 濃度の分解能レベルのわずかな違いが D_s の計算結果に大きな影響を及ぼす。この影響を最小にするには、 t_2 として最も大きな濃度差が得られる測定終了時の時刻を与えればよい。しかし、第 4 図に示した深度 40 cm のように濃度の上昇速度が極めて小さい場合は、終了時の濃度を用いてもこの影響は依然として大きく、ある 1 つの期間の濃度差のみから D_s を計算することは大きな誤差を生じる危険がある。

以上の点を考慮し、 D_s の計算を以下のように行うこととした。まず、 O_2 濃度の上昇速度が大きく 30 分で測定を終了した試料については、 $t_2=30$ 分 (1800 秒) として (5) 式から計算した値をそのまま採用した。それ以外の試料については、 t_2 として 30 分、45 分 (2700 秒)、60 分 (3600 秒) を与えて計算した値の平均値をその試料の D_s とした。 $t_2=15$ 分 (900 秒) での値は、多くの

測定で 30 分以降の値との間に差が見られたため使用しないこととした。この方法に基づいて、第 4 図に示された結果から各深度の D_s 値を計算すると、浅い順に 2.67×10^{-2} 、 4.45×10^{-3} 、 7.75×10^{-4} ($cm^2 \cdot s^{-1}$) となった。

(3) 装置からのリークとその補正法

第 4 図にプロットされた D-zero は、試料円筒の内部を通じた拡散が生じない状態で測定されたものである。装置の他の部位から拡散容器中への大気の流入がなければ、容器内の濃度は測定開始時の大気の混合分を除いて時間的に変化しないが、実際には時間経過に伴ってわずかに上昇する傾向を示し、開始後 5 分～60 分の間に 0.4～1.1% の上昇が見られた。この上昇は、試料円筒中以外を通じた大気の流入の結果であり、通常の土壤試料の測定時にも生じていると考えられる。すなわち、第 4 図に示された O_2 濃度の上昇には、土壤試料中を拡散した成分に加えて装置の他の部位からリークした成分が含まれている。土壤試料の真の D_s を求めるためには、このリーク分を補正する必要がある。

遅沢・久保田 (1987) では、試料円筒中にガラス管を粘土で固定して屈曲のない気相系を作り、得られた D_s と気相率の関係式から気相率 0% における D_s を求め、この値を差し引くことでリーク分を補正している。本研究では、同様の試料が用意できなかったこと、また、リークの状態はスライド面の摩耗やグリースの塗布具合などによってその時々により変化すると考えられるが、 D_s と気相率の関係式を求める作業をその都度行うのは煩雑であることから、一連の D_s 測定の最初と最後に D-zero の測定を行い、その結果に基づく補正を行った。

具体的には、前述した D_s の決定と同様、 $t_2=30$ 分、45 分、60 分における D-zero についての (5) 式の値の平均を、土壤試料について得られた (5) 式の値から差し引き、それに基づいて計算した D_s をその試料の真の D_s とした。(5) 式の値を用

定時のパラメータ値を基準とし、項目ごとに適当な大きさの誤差を与えて計算した D_s (あるいは D_s/D_a) の真値に対するずれの割合 (%) を示してある。なお、ここでは測定時に生じる誤差の影響を議論するのが目的であるため、リーク分の補正は行っていない。以下、項目ごとに詳細に議論する。

(1) O_2 濃度

D_s の決定に必要な O_2 濃度は、(5) 式に含まれる $C_i \cdot \alpha(t_1) \cdot \alpha(t_2)$ の3つである。ここでは t_2 の値として深度 10 cm で 30 分、深度 20 cm および 40 cm で 60 分を適用して解析を行った。その結果のうち、 C_i および $\alpha(t_1)$ にそれぞれ個別に $\pm 0.05\%$ (O_2 濃度センサーの読み取り分解能) $\sim \pm 0.3\%$ (メーカー公称精度) の誤差が生じた場合の結果を表中に示した。

まず、3 つすべてに同じ符号かつ同じ量の誤差が生じた場合は、 D_s への影響はまったく見られなかった。これは (5) 式にある通り、濃度自体ではなくその差が用いられるためである。このような状況は、校正後の時間経過に伴うセンサー応答のドリフトによって生じる可能性があるが、 D_s の値への影響は考えなくてよい。

次に、大気中の濃度 C_i のみに誤差が生じた場合、 $\pm 0.3\%$ の誤差によって 1.5 ~ 2.5% の影響が生じ、深度が浅い方にその影響がより強く現れた。 C_i は測定の前後に拡散容器からセンサーを外して測定するが、この時の安定待ち時間が不十分な場合に過小評価されることが考えられる。浅い深度で影響が大きくなったのは、終了時の濃度 $\alpha(t_2)$ が C_i に近いほどその差分は小さくなり、その自然対数が D_s の計算に用いられるため、差分が小さいほど誤差の影響が大きく現れるためである。実際の状況を考えて、 D_s が大きく $\alpha(t_2)$ が C_i に近い場合は C_i 測定時の安定待ち時間は短くなり、過小評価が生じる可能性は低下するであろう。したがって、実際の測定時に生じる誤差は表中に示した値よりも低くなるものと予想され

る。

続いて、測定開始後 5 分の濃度 $\alpha(t_1)$ のみに誤差が生じた場合、その影響は深度とともに急増し、深度 10 cm では $\pm 0.3\%$ の誤差の影響が 2.5% 程度であるのに対し、深度 40 cm では 30% を超える結果となった。このような状況は、開始後 5 分における拡散容器内の濃度上昇が速く、センサーの応答が追従できない場合などに生じる可能性がある。しかし、第 4 図に示したように深度 40 cm における濃度上昇の速度は極めて小さく、センサー応答の顕著な遅れが生じるとは考えにくい。したがって、計算上示された 30% を超える影響は実際には生じないであろう。むしろ、深度 10 cm のように濃度上昇の速度が大きい場合、 $\alpha(t_1)$ に加えて $\alpha(t_2)$ にもセンサー応答の遅れが出る可能性がある。この 2 つに等量の誤差が生じた場合の結果は表中に示さなかったが、その値は C_i のみに誤差が生じた場合の誤差の正負の符号を反対にしたものとまったく同一であった。すなわち、 $\pm 0.3\%$ の誤差によって 1.5 ~ 2.5% の影響が生じた。

ところで、本研究で使用した O_2 濃度センサーの校正は、その原理上 O_2 濃度 0% での値は固定しておき、清浄な大気中の濃度である 21.0% の方でスパン調整を行うというものである。このため、校正後にセンサー出力のドリフトが生じた場合、その影響はすべての濃度範囲で等しく作用するとは限らず、低濃度で小さく高濃度で大きくなる可能性も検討しておく必要がある。このような場合の測定誤差は $\alpha(t_1)$ で小さく、 C_i および $\alpha(t_2)$ で大きくなる。後者 2 つに等量の誤差が生じた場合の結果はやはり表中に示していないが、その値は先ほどと同様、 $\alpha(t_1)$ のみに誤差が生じた場合の誤差の正負の符号を反対にしたものとまったく同一であった。すなわち、 $\pm 0.3\%$ の誤差によって深度 10 cm で約 2.5%、深度 40 cm で 30% を超える影響が現れた。しかしこの場合もまた、第 4 図に示したように深度 40 cm の試料

では濃度の上昇幅が小さく、 $\alpha(t_2)$ はあまり高くなっていないため、ドリフトに伴う誤差も小さいと考えられる。

最後に、 $\alpha(t_2)$ のみに誤差が生じた場合の影響は、 $\alpha(t_1)$ のみに生じた場合よりやや大きく、 $\pm 0.3\%$ の誤差によって深度 10 cm では約 5%、深度 40 cm では 34% 前後であった。誤差による影響は大きめであるが、実際の測定において $\alpha(t_2)$ のみに顕著な誤差が生じる可能性は考えにくいいため、考慮する必要は小さいであろう。

なお、これまで各深度における D_s の真値に対するずれの割合で議論してきた結果、深度によって大きな違いが見られる場合もあったが、 D_s の値自体が深度によって大きく異なるため、実際のずれの絶対値で議論すると状況は異なる。例として、表中に示された値の中で最大である、 $\alpha(t_1)$ のみに $+0.3\%$ の測定誤差が生じたケースで計算すると、各深度における D_s (リーク分の補正前) のずれの大きさは浅い順に 6.84×10^{-4} 、 2.66×10^{-4} 、 2.54×10^{-4} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) となり、すべての深度で同じオーダーとなる。

(2) 試料円筒および拡散容器の長さ

試料円筒の長さ L_S および拡散容器の長さ L_A は、(3) 式から決定される α_1 の値を介して D_s に影響を及ぼす。いずれも深度による差は小さく、 D_s に対する影響を 1% 前後に抑えるためには L_S を ± 0.5 mm、 L_A を ± 1 mm の精度で測定すればよい。 $L_S \cdot L_A$ とともに、使用する装置や試料円筒の種類が変わらなければ一定であり、一度測定しておけば測り直す必要は基本的にない。ただし、土壌試料底面の整形が悪く大きなえぐれや盛り上がりが見られるものや、底面の近傍のみが極度に乾燥した場合などは、 L_S の値を実質的に増減させる可能性がある。 L_A についても、試料の据え付けが悪く試料下面とメッシュの間に空間ができると、その分は L_A の増加分として作用する。このような状態での測定結果に対して既知の値を適用してしまうと、測定時の値との差が誤差を生じ

るので注意が必要である。

(3) 気相率

気相率 θ_a は、(5) 式による D_s の計算に直接影響を及ぼすほか、(3) 式を通して α_1 の決定にも関与する。 D_s への影響は、 $\pm 5\%$ の誤差に対しても 0.8% 未満と小さく、深度による違いもほとんどなかった。これは、 θ_a と α_1 の間に第 2 図に示したような関係があり、また (5) 式において両者が分母と分子に別れているため、 θ_a の直接的な影響と α_1 を介した間接的な影響とが相殺し合うためと考えられる。このように、 θ_a の誤差の影響は D_s の測定値自体に対しては小さいものの、後述するような D_s/D_a と θ_a との関係を議論する際の信頼性に影響を及ぼすため、できる限り正確に測定しておくことは重要である。また、粘土質の試料は乾燥に伴って亀裂や隙間を生じやすいが、このような連続した空気間隙は拡散によるガス輸送を容易にし、 θ_a の増加による効果以上の D_s 値の上昇を生じさせる可能性がある。

(4) α_1

α_1 は $L_S \cdot L_A \cdot \theta_a$ の関数であり、それぞれの測定誤差が及ぼす影響については既に触れた。ここでは、 α_1 をどの程度の桁数まで求める必要があるかを調べるため、 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ の各オーダーレベルでの誤差の影響を示した。 10^{-5} オーダーの誤差の影響がいずれの深度においても 0.1% 以下であるのに対し、 10^{-3} オーダーでは深度 10 cm で 2.5%、深度 40 cm では 10% に及んだ。表中に示した通り、 α_1 の推定精度としては最低でも 10^{-4} オーダー(深度 40 cm で 1% 以内のずれ)が必要であろう。なお、本研究におけるマクロを用いた推定では収束計算の打ち切りを 10^{-8} に設定しており、十分な精度で推定できていると言える。また、第 2 図に示した近似式を使用した場合の D_s の真値からのずれは、浅い方から順に $+0.04\%$ 、 $+0.56\%$ 、 $+5.78\%$ となり、深い深度ほどずれが大きい結果となった。

(5) 温度および気圧

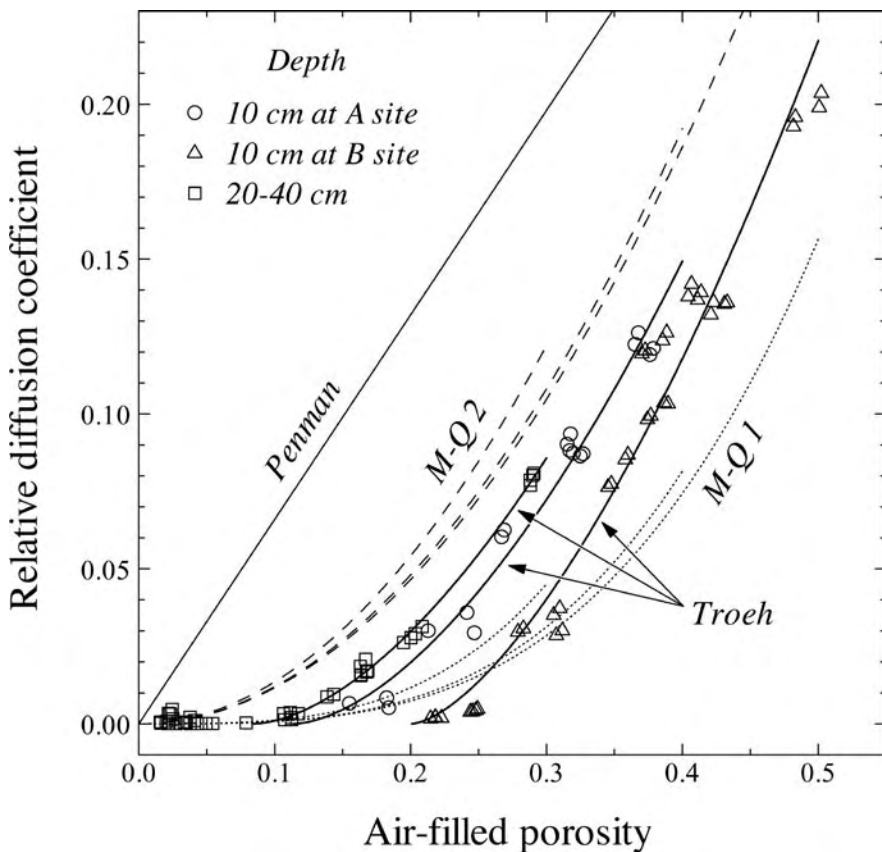
温度 T および気圧 P は、測定時の条件における D_s 値の決定には関与しないが、異なる条件下での D_s 値の推定や D_s/D_a の計算に関係するため、表中には D_s/D_a の真値に対する誤差の影響を示した。 $T \cdot P$ とともに深度による違いはほとんどなく、 ± 1 および ± 10 hPa の誤差あるいは変動の影響はいずれも 1% 未満であった。したがって、室温の測定に用いる温度計の精度は ± 1 あれば十分であり、また通常の気象条件における気圧変動の影響はほぼ無視できる。

3. 草地土壌における拡散係数と気相率の関係

これまでに述べた測定操作および決定の手順、ならびにリーク分の補正を経て、最終的に得られ

た D_s の測定結果を、 D_s/D_a と気相率の関係として第 6 図に示す。両者の間には全体的に正の相関が見られるが、より詳しく見ると最表層である深度 10 cm と 20 ~ 40 cm との間で異なっているほか、10 cm については A・B の地点間でも違いが認められたため、この 3 つのグループに分類してプロットした。また、両者の関係を表す既存のモデルを適用した結果を併せて示した。それぞれのモデル式は、Penman (Penman, 1940), M・Q1 および 2 (Millington, 1959; Millington and Quirk, 1961), Troeh (Troeh *et al.*, 1982) の順に以下の通りである。

$$D_s/D_a = 0.666\theta_a \quad (7)$$



第 6 図 相対拡散係数と気相率の関係および既存のモデル式の適用結果

$$D_s/D_a = \theta_a^{10/3} \theta_t^2 \quad (8)$$

$$D_s/D_a = \theta_a^2 \theta_t^{2/3} \quad (9)$$

$$D_s/D_a = \left(\frac{\theta_a - u}{1 - u} \right)^v \quad (10)$$

ここで、(8)式および(9)式の θ_t は間隙率であり、グループごとの平均値を適用した。第6図に示した曲線の長さが短い順に、深度20~40cm、A地点の深度10cm、B地点の深度10cmであり、それぞれの間隙率の平均は63.3%、76.0%、79.7%であった。また、(10)式の u および v は土壌によって異なるパラメータであり、実測値に基づいて決定する必要がある。そこで、データ解析ソフトウェアKyPlot 3.0の関数フィット機能を使用してグループごとに u および v の値を求め、その結果を第2表に示した。

実測結果とモデル式の適合の度合を比較すると、まず最も初期に提示されたモデルの1つであるPenman式は、すべての範囲で実測値を大きく過大評価する結果となった。Penman式は乾燥した砂についての実験結果から導かれたものであり、本研究で用いた水分を含む粘質な黒ボク土壌とは試料の性質が著しく異なっているため、適合性が悪かったと考えられる。次にM・Q1式は、気相率5%以下の湿潤で D_s/D_a がほぼ0となる範囲では実測値とよく合っていたが、より乾燥した条件ではおおむね過小評価する傾向を示した。M・Q2式では逆に、大半の実測値に対して過大な値を示す結果となった。最後のTroeh式による近似曲線は、第2表に示したように決定係数がいずれも0.96以上という結果となり、実測値をよく再現することができた。

Troeh式は実測結果に基づいてパラメータを決定しているため、実測値との適合性がある程度高いことは当然であるが、式の形として他のモデルより優れているのは、気相率が0%より大きい値で D_s/D_a が0になるという関係を再現できる点

第2表 Troeh式におけるパラメータの推定結果

Depth	u	v	n	R^2
10 cm at A site	0.114	1.682	18	0.9720
10 cm at B site	0.201	1.539	38	0.9644
20 - 40 cm	0.084	1.699	41	0.9952

である。これは、団粒内部の封入空気や開口部が1ヶ所しかない袋小路状の空間など、土壌中のすべての空気間隙が拡散フラックスに寄与するわけではないことを考えれば妥当である。これに関してShimamura(1992)は、乾燥した砂と細粒物質を様々な割合で混合した試料についての実測結果ならびに乾燥条件で実測された過去の事例について、 D_s/D_a が原点を通る式である気相率の n 乗($n=1.33 \sim 10$)の形でよく再現できることを示している。これは、毛管力によって間隙の狭いところに保持される土壌水分が拡散に寄与しない空気間隙の形成に大きな役割を果たしていること、水分を含まない試料ではこの効果が期待できないため気相率が0%になるまで D_s/D_a が0にならないことを示す結果であると考えられる。

(10)式の u が、 D_s/D_a が0になる時の気相率の値に対応する。Troeh *et al.* (1982)では、15件の研究で示された23種類の試料の実測結果について u の値を概算し、一部の特殊な試料を除き0~0.15という値を得ている。遅沢(1987)では複数の種類の土壌についての D_s/D_a を比較し、黒ボク土・黄色土は灰色低地土・砂丘未熟土に比べてグラフの立ち上がりの気相率が高いことを指摘しているが、 u としては0.05~0.2という値がグラフから読み取れる。先に挙げたShimamura(1992)の試料を湿潤化した場合の実測結果では、おおむね0.1~0.2の間であった。本研究で得られた値は、従来の研究で示されたこれらの値の範囲内であり、妥当な測定結果であると言える。なお、Troeh式のもう1つのパラメータである v は曲線の曲率を表すもので、 $v=1$ で直線になり、値が大きいほど曲線の曲がりが大きくなる。先に

示した Troeh *et al.* (1982) による過去の実測事例に基づく概算では、 v の値として 1.1 ~ 2.0 を得ているが、本研究の結果は 1.54 ~ 1.70 と、やはりこの範囲内に収まるものであった。

3 つに分類されたグループ間の違いを定量的に吟味すると、 u の値は深度 20 ~ 40 cm, A 地点の深度 10 cm, B 地点の深度 10 cm の順に大きくなっており、これは各グループの間隙率の順に一致する。土壤試料を採取したのは人工的に造成された草地であり、天地返しを含めた大規模な土壤の改変が行われているため (濱田ほか, 1998), 局所的な分布の不均一性を除けば、土粒子の粒径分布や土壤の母材に深度あるいは地点間で系統的な違いがあるとは考えにくい。したがって、この間隙率の違いは植物根の伸長や土壤動物の活動といった、草地の造成後に生じた間隙率を増加させる作用の深度・地点による違いを反映していると考えられる。主として生物学的なこれらの作用は、間隙率を増加させると同時に土壤に有機物を供給し、団粒の生成にも寄与するであろう。その結果、生物活動が活発であるほど、間隙率および封入空気などの拡散に寄与しない空気間隙が増加し、Troeh 式における u の値が大きくなったと推察される。これに関連して、遅沢 (1987) はつくば地域の黒ボク土壌において、上位層の土壤ほどグラフの立ち上がり時の気相率が高いことを観測し、この理由として黒ボク土表層では粒状構造が発達し、孔隙が入り組み封入空気が多いためであるとしている。なお、式中に間隙率をパラメータとして持つ M・Q モデルの 2 つの式は、 D_s/D_a の値自体は十分に再現しているとは言えないものの、間隙率が大きいほど同じ気相率の値に対して D_s/D_a が小さくなる関係を再現している。この関係を Troeh 式に組み入れることにより、間隙率の違いに起因するグループ間のパラメータの差異を解消できるような、新たなモデル式を構築することができるかもしれない。

まとめ

遅沢 (1987) および遅沢・久保田 (1987) によって開発された装置に基づいて、不攪乱土壤試料のガス拡散係数を測定する装置を製作し、測定手順を確立した。測定から得られた草地土壤の拡散係数と気相率の関係は、土壤固有のパラメータに依存しない既存のモデル式では十分に再現できず、このパラメータを持つ Troeh *et al.* (1982) が提示したモデル式によって良好に近似された。Troeh 式におけるパラメータの値は過去の実測事例の範囲内であり、本装置による測定値の妥当性を示す結果となった。

本研究で示されたように、土壤の拡散係数と気相率をはじめとする土壤物理特性との関係は、土性や母材が同じ土壤においても深度や地点によって異なる。土壤固有のパラメータに依存しない、すべての土壤に対して適用可能なモデル式を導出することは、土壤物理学における重要な課題の一つと言えるが、物質循環研究の一環として野外におけるガスフラックスを評価する場合には、対象とする土壤ごとに拡散係数を測定するのが現実的である。本研究で製作した装置は 30 万円弱と比較的安価であり、多数の土壤試料の拡散係数を十分な精度で測定可能である。Troeh 式のパラメータについても、以前はグラフ上のプロットから視覚的に概算するしかなかったが、現在では安価なデータ解析ソフトウェアを用いて PC 上で求めることができる。今後、本装置を用いた拡散係数測定が広く行われることにより、土壤中におけるガス拡散フラックスの推定精度の向上に寄与することが期待される。

謝辞

本研究を進めるに当たり、筑波大学陸域環境研究センターのスタッフの方々には、土壤試料の採取に関して便宜を図って頂きました。ここに記し

て感謝申し上げます。

なお、本研究は平成 11 年度 科学研究費補助金 (特別研究員奨励費) ならびに環境省 地球環境研究総合推進費 S-1 による助成を受けた。

文献

- 遅沢省子 (1987): 土壌ガス拡散係数測定と土壌診断。土壌の物理性, **55**, 53-60.
- 遅沢省子・久保田 徹 (1987): 土壌のガス拡散係数の測定法。日本土壌肥科学雑誌, **58**, 528-535.
- 化学工学協会 編 (1970): 「物性定数・8 集」。丸善, 230p.
- 濱田洋平・A. R. インドラ F. 田中 正 (1998): 筑波大学水理実験センター内アカマツ林および熱収支・水収支観測圃場における土壌の物理特性。筑波大学水理実験センター報告, **23**, 1-10.
- 町野 彰 (1995): 首都圏の土壌からのメタン発生量の推算。日本化学会誌, 1995, 203-207.
- de Jong, E. and Schappert, H. J. V. (1972): Calculation of soil respiration and activity from CO₂ profiles in the soil. *Soil Sci.*, **113**, 328-333.
- Hamada, Y. (1999): Production and transport processes of carbon dioxide in soil profiles at a coniferous forest and an adjacent grassland. *Ph.D. diss*, University of Tsukuba.
- Jin, Y. and Jury, W. A. (1996): Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties. *Soil Sci. Soc Am J.*, **60**, 66-71.
- Millington, R. J. (1959): Gas diffusion in porous media. *Science*, **130**, 100-102.
- Millington, R. J. and Quirk, J. P. (1961): Permeability of porous solids. *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1200-1207.
- Penman, H. L. (1940): Gas and vapor movements in the soil. I. The diffusion of vapors through porous solids. *J Agric Sci.*, **30**, 437-462.
- Shimamura, K. (1992): Gas diffusion through compacted sands. *Soil Sci.*, **153**, 274-279.
- Troeh, F. R., Jabro, J. D. and Kirkham, D. (1982): Gaseous diffusion equations for porous materials. *Geoderma*, **27**, 239-253.
- Uchida, M. (1995): Determination of CO₂ flux from forest soil using ²²²Rn and diffusion process of soil CO₂ to the atmosphere. *M. Env. S. diss*, University of Tsukuba.
- Xu, X., Nieber, J. L. and Gupta, S. C. (1992): Compaction effect on the gas diffusion coefficient in soils. *Soil Sci. Soc Am J.*, **56**, 1743-1750.
- (2006 年 5 月 31 日受付, 2006 年 8 月 10 日受理)