

令和 2 年度

修士論文

凍結にともなう異なる硝酸態窒素濃度の土中の  
水分・窒素移動について

Water Flow and Nitrogen Transport in Freezing Soils  
with Different Nitrate Nitrogen Concentrations

三重大学 大学院生物資源学研究科  
共生環境学専攻 地球環境学講座  
土壌圏システム学教育研究分野

519M203 清本翼

# 凍結にともなう異なる硝酸態窒素濃度の土中の水分・溶質移動について

Water Flow and Nitrogen Transport in Freezing Soils with Different Nitrate Nitrogen Concentrations

土壌圏システム学研究分野 519M203 清本 翼

主査：渡辺 晋生

**1.はじめに** 土壌の凍結にともなう土中水分の移動は未凍土から凍土へ $\text{NO}_3\text{-N}$ を輸送し、土中に特有の $\text{NO}_3\text{-N}$ 分布を形成する。土中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 分布を理解するには凍結面近傍の溶質フラックス $J_{\text{tot}}$ を知る必要がある。 $J_{\text{tot}}$ は濃度勾配によって凍土から未凍土に向かう拡散と水分移動とともに未凍土から凍土へ向かう移流の総和として以下で表される。

$$J_{\text{tot}} = -D \frac{\partial c}{\partial z} + J_w c \quad \text{式(1)}$$

ここで、 $D$ は水中の拡散係数( $\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$ )、 $c$ は濃度( $\text{cmol L}^{-1}$ )、 $z$ は深さ( $\text{cm}$ )、 $J_w$ は水分フラックス( $\text{cm h}^{-1}$ )である。土中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変化は凍土中の不凍水量を変化させ、凍結深や未凍土から凍土への水分移動量に影響を与える。その結果として凍土の $\text{NO}_3\text{-N}$ 分布を決める凍結面近傍の $J_{\text{tot}}$ が変化すると考えられる。そこで本研究では、凍結過程において土中でどのような $\text{NO}_3\text{-N}$ 分布が形成されるのかを明らかにし、凍結前の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の違いによる凍結深や水分移動量、 $J_{\text{tot}}$ の変化機構を検討することを目的に初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が異なる不飽和土のカラム凍結実験を行った。

**2.試料と方法** 試料には岩手黒ボク土の2 mm 篩通過分を用いた。試料を、体積含水率が $0.40 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ 、土中水の初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度 $c_0$ が0, 3, 10, 30  $\text{cmol L}^{-1}$ となるように $\text{KNO}_3$ 溶液と混合し、内径7.8 cm、高さ35 cmのアクリル鉛直カラムに、乾燥密度 $1.0 \text{ g cm}^{-3}$ で詰めた。カラム側面より熱電対を1 cm 間隔で、テンシオメータと水分量・EC測定用のTDRセンサを5 cm 間隔で挿入した。なおTDRセンサは凍土の不凍水量やECを測定できるよう予め検量した。カラムを $2^\circ\text{C}$ の低温室に静置し、カラム上下端に設置した温度制御装置を48時間 $2^\circ\text{C}$ に保持することで試料に初期温度分布と重力水分分布を与えた。そして、下端の温度制御装置を $2^\circ\text{C}$ に保ちつつ、上端の制御装置の温度を1時間

に $1^\circ\text{C}$ ずつ低下することで $-8^\circ\text{C}$ まで低下し、試料を上端より48時間1次元的に凍結した。この際、試料上下端からの水・溶質の流入出はなしとした。凍結過程において、各深さの水分量(液状水量)と $\text{EC}_a$ 、温度、吸引圧をモニターした。また、任意の時間にカラムを解体し、炉乾法により各深さの全水量(液状水量+氷量)を測定するとともに、土中水を抽出し、吸光光度計を用いて $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を測定した。

**3.結果** 冷却を始めると試料の温度が上端から徐々に低下した。各深度の温度の経時変化に見られた潜熱の発生温度から各試料の凝固点を見積もった(30  $\text{cmol L}^{-1}$ の試料で $-0.8^\circ\text{C}$ )。これは $c_0$ から算出される凝固点と概ね一致した。Fig.1に $c_0$ が30  $\text{cmol L}^{-1}$ の試料中の冷却開始後0, 12, 48 hの温度と体積含水率の分布を示す。48 hで試料の12.5 cm 深までが凝固点以下に達し凍結した(Fig. 1a)。同じ深さであっても $c_0$ が高いほど凝固点に達するまでの時間が遅く、試料の温度降下が緩やかになった。凍土層の液状水量(不凍水量)は氷の形成により大きく低下した。未凍土層の体積含水率は凍土層付近で低下したが、カラム下端ではほとんど変化しなかった。全水量は未凍土層で減少し、凍土層で増加した。未凍土から凍土へ水分が移動したといえる(Fig. 1b)。また、 $c_0$ が高いほど同じ温度でも凍土中の不凍水量は増加した。試料単位体積当たりの $\text{NO}_3\text{-N}$ 量 $\theta c$ は凍土層で高く、未凍土層で低くなった。水分移動にともない未凍土中の $\text{NO}_3\text{-N}$ が凍土中に移動したと言える。また、 $c_0$ が高いほど凍土と未凍土の $\theta c$ の差が大きくなった。未凍土では $\theta c$ は減少したが $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度 $c$ は $c_0$ から変化しなかった。凍土形成時には土中氷が $\text{NO}_3\text{-N}$ を全て、あるいは一部を吐き出して形成する場合と吐き出さずに形成する場合が考えられる。氷が $\text{NO}_3\text{-N}$ を全て吐き出したときの不凍水中の濃度は $c_{\text{ex}}$ まで濃縮され、吐き出さない場合は

氷と不凍水中の濃度は  $c_{in}$  で等しくなる。そこで、 $c_{ex}$  とすると不凍水中の濃度は 48 h 凍結後の凍土層で最大で  $106.9 \text{ cmol L}^{-1}$  となった (Fig. 2b 塗丸)。  $c_0$  の約 4.2 倍に濃縮されたこととなる。一方、 $c_{in}$  とすると  $c$  は凍土層と未凍土層でほとんど一致した (Fig. 2b 白丸)。実際の不凍水の濃度は  $c_{ex}$  と  $c_{in}$  の間になると推定される。 Fig. 3a に凍結深の経時変化を示す。凍結深は時間の経過とともに深くまで進行した。  $c_0$  が高いほど、凍結線の進行は遅くなった。 0, 3, 10, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の試料の凍結深は 48 h でそれぞれ 17.5, 14.5, 11.5, 12.5 cm だった。 48 h 後の凍結深は  $c_0$  が 10 倍増加すると 0.8 倍浅くなった。溶質濃度の低い試料ほど不凍水量が減少し水量が増加するため、潜熱が多く発生する一方凍土の熱伝導率が高くなる。本実験では端面温度が一定になるように冷却しており、潜熱が速やかに放熱される。このため、凍結深の違いは熱伝導率の違いによると考えられる。ここで、未凍土の水分減少量が凍土への水分移動量に等しいと仮定して未凍土から凍土への積算水分移動量を計算した。  $c_0$  が高いほど水分移動量が増加した (Fig. 3b)。 48 h 後の水分移動量は  $c_0$  が 10 倍増加すると 1.5 倍増加した。溶質の影響で凍結前線の進行速度が遅くなり凍結面近傍の温度勾配が大きくなる。それにともない凍土内の不凍水圧も低下し凍結面を挟んだ圧力勾配が大きくなるため水分移動量が増加したと考えられる。 Fig.3c に式 (1) から計算した  $c_0$  が  $30 \text{ cmol L}^{-1}$  の試料の時の凍結面近傍の  $J_{tot}$  の経時変化を示す。 図中、未凍土から凍土の方向を正とする。移流と拡散は凍結直後に最も大きくなり、時間が経過すると小さくなった。実験期間中、拡散より移流が大きくなり、未凍土から凍土へ向けて  $\text{NO}_3\text{-N}$  が移動したと言える。また、  $c_0$  が高いほど  $J_{tot}$  は大きくなった。 48 h 後の  $J_{tot}$  は  $c_0$  が 10 倍増加すると 2.9 倍増加した。本研究では、土中の  $\text{NO}_3\text{-N}$  は凍結により未凍土から凍土に集積されること、凍結前の濃度が高くなると凍結深が浅く、未凍土からの水分移動量が増加し、凍土中により多くの  $\text{NO}_3\text{-N}$  が輸送されることが明らかになった。

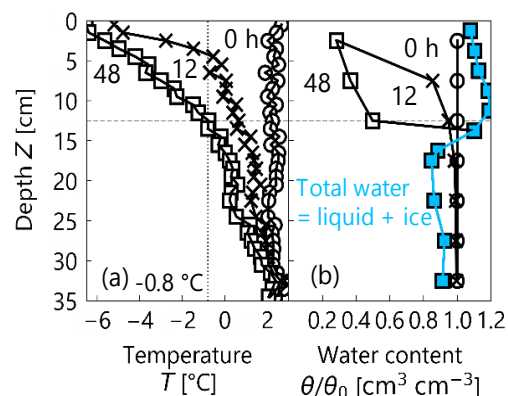


Fig.1 (a) Temperature and (b) moisture profiles in a soil mixed with  $30 \text{ cmol L}^{-1}$   $\text{KNO}_3$  solution.

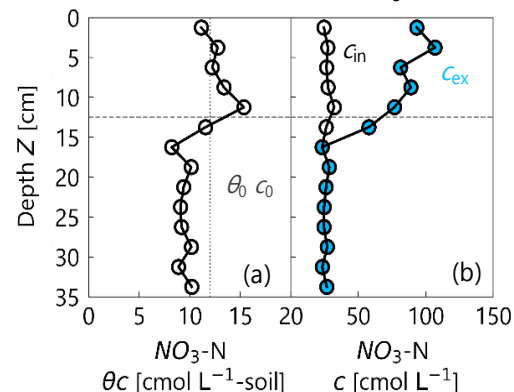


Fig.2  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentration of (a) soil  $\theta c$  and (b) soil solution  $c$  in the sample frozen for 48 h.

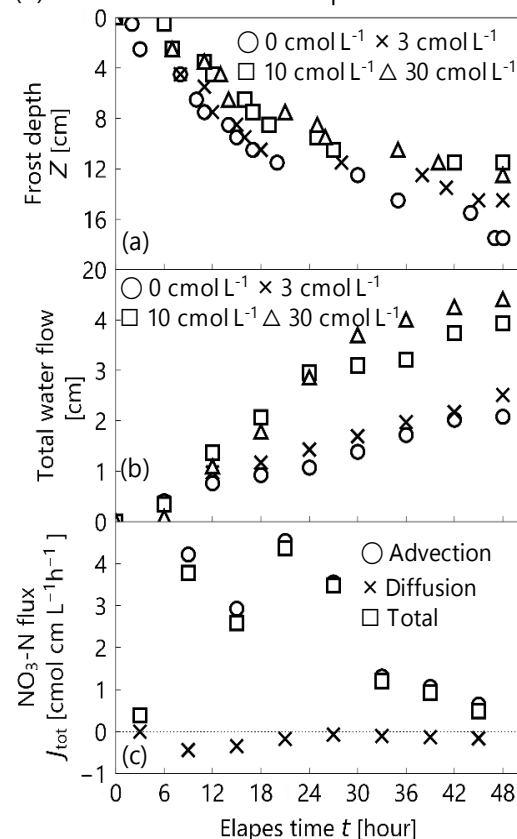


Fig.3 (a) Frost depth, (b) cumulative water flux from unfrozen to frozen soil and (c)  $\text{NO}_3\text{-N}$  flux.

## 目次

要旨 .....	2
第 1 章 はじめに .....	6
第 2 章 試料と方法 .....	9
2-1 試料 .....	9
2-1-1 熱的性質 .....	9
2-1-2 水理学的性質 .....	12
2-1-3 物理化学的性質 .....	15
2-2 測定方法 .....	16
2-2-1 温度 .....	16
2-2-2 土中水圧力 .....	16
2-2-3 体積含水率・不凍水量・全水量 .....	18
2-2-3-1 体積含水率 $\theta$ の測定 .....	18
2-2-3-2 不凍水量 $\theta_{un}$ の測定 .....	19
2-2-3-3 全水量 $\theta_{tot}$ の測定 .....	19
2-2-4 電気伝導度 .....	23
2-2-4-1 見かけの電気伝導度 $EC_a$ の測定 .....	23
2-2-4-2 見かけの電気伝導度 $EC_a$ から土中水の電気伝導度 $EC_w$ の推定 .....	23
2-2-5 硝酸態窒素 ( $NO_3-N$ ) 濃度 .....	26
2-2-5-1 吸光光度計を用いた濃度測定 .....	26
2-2-5-2 土中水の電気伝導度 $EC_w$ から $NO_3-N$ 濃度 $c$ の推定 .....	26
2-2-5-3 凍土中の $NO_3-N$ 濃度の推定・氷の取り込みについて .....	27
2-3 カラム実験 .....	28
2-4 水分・溶質フラックスの解析 .....	32
2-4-1 水分移動量・水分フラックスの計算 .....	32
2-4-2 全溶質フラックスの計算 .....	33
第 3 章 初期 $NO_3-N$ 濃度の異なる試料のカラム実験の結果 .....	35
3-1 経時変化 .....	35
3-1-1 温度 $T$ の経時変化 .....	35
3-1-2 体積含水率 $\theta$ , 不凍水量 $\theta_{un}$ の経時変化 .....	38
3-1-3 土中水圧力 $h$ の経時変化 .....	40
3-1-4 見かけの電気伝導度 $EC_a$ の経時変化 .....	42



3-1-5 土中水の電気伝導度 $EC_w$ の経時変化.....	44
3-2 分布.....	46
3-2-1 温度 $T$ 分布の変化.....	46
3-2-2 体積含水率 $\theta$ , 不凍水量 $\theta_{un}$ , 全水量 $\theta_{tot}$ 分布の変化.....	48
3-2-3 土中水圧力 $h$ 分布の変化.....	50
3-2-4 見かけの電気伝導度 $EC_a$ 分布の変化.....	52
3-2-5 土中水の電気伝導度 $EC_w$ 分布の変化.....	54
3-2-6 硝酸態窒素量 ( $NO_3$ -N 量) $\theta c$ 分布の変化.....	56
3-2-7 硝酸態窒素濃度 ( $NO_3$ -N 濃度) $c_{ex}$ , $c_{in}$ 分布の変化.....	58
第 4 章 初期 $NO_3$ -N 濃度の異なるカラム実験の考察.....	60
4-1 初期 $NO_3$ -N 濃度が凍結深の経時変化に与える影響.....	60
4-2 初期 $NO_3$ -N 濃度が未凍土から凍土への積算水分移動量に与える影響.....	62
4-3 初期 $NO_3$ -N 濃度の異なる試料の不凍水量曲線.....	65
4-4 初期 $NO_3$ -N 濃度が凍結面近傍の全溶質フラックスに与える影響.....	68
4-5 土中水の電気伝導度 $EC_w$ から土中水の濃度 $c$ の推定.....	72
第 5 章 数値計算の試行.....	74
5-1 未凍土中の水分・熱・溶質移動モデル.....	74
5-2 凍土中の水分・熱・溶質移動モデル.....	74
5-3 計算条件.....	75
5-3-1 試料の特性.....	75
5-3-2 初期条件・境界条件.....	76
5-4 $NO_3$ -N を含まないカラム実験と数値計算の比較.....	78
5-5 $NO_3$ -N を含むカラム実験と数値計算の比較.....	80
5-5-1 初期濃度 $3\text{ cmol L}^{-1}$ のカラム実験の数値計算.....	80
5-5-2 初期濃度 $10\text{ cmol L}^{-1}$ のカラム実験の数値計算.....	82
5-5-3 初期濃度 $30\text{ cmol L}^{-1}$ のカラム実験の数値計算.....	84
5-6 数値計算の課題.....	86
第 6 章 おわりに.....	87
参考文献.....	89
付録.....	92
謝辞.....	103

## 第 1 章 はじめに

土が冷却され氷点下になると、凍土が形成される。地球上の広い範囲に凍土が分布する。北半球では長期間凍結したままの永久凍土は 2279 万  $\text{km}^2$ （氷河や氷床を除く）で北半球の裸地の 23.9% を占める。さらに冬季に凍結する季節凍土が 4812 万  $\text{km}^2$  で裸地の内 50.5% を占める（Zhang et al. 2003）。日本でも大雪山と富士山で永久凍土が認められ、北海道、東北などの寒冷地を中心に季節凍土が形成される。

また、土の凍結は様々な方法で利用されている。凍土の難透水性を利用した凍土壁は東日本大震災における福島第一原子力発電所の汚染水対策で用いられ、凍土の強度を利用した地盤凍結工法はトンネル工事の際に活用されている（凍土分科会 2014）。土壌凍結時の水分や溶質の移動特性を活かしてクライオレメディエーションの実用化が検討されている（渡辺 2004）。さらに、北海道の農地では雪割りや雪踏みによって土壌凍結深をコントロールすることで野良イモを死滅させる技術が発達している（廣田 2020）。凍土は農業、建設業、環境保護などの様々な分野で活用されている。

ところで、農作物を育てる上で窒素は欠かすことの出来ない重要な栄養素の一つである。窒素は植物の体を形成するたんぱく質、あるいは植物内で代謝などの様々な反応に寄与する酵素や光合成の場である葉緑体などの主要成分である。また、窒素は植物の要求量も多く土壌中で不足しがちな養分である。そのため、窒素肥料は農地によく施用される。土中に施用される窒素肥料はアンモニア態窒素 ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) で与えられる。そして、土中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  は微生物によって硝化され硝酸態窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) に変化する。 $\text{NO}_3\text{-N}$  は土粒子に対する吸着が小さく、水とともに移動する。多くの作物が窒素成分を  $\text{NO}_3\text{-N}$  として吸収し利用する。また、作物に過剰に窒素を与えると葉が成長しすぎて実ができにくくなったり、病虫害の被害を受けやすくなったりするため、窒素の施肥量は作物の品質や収量に大きく影響する。さらに窒素肥料は環境に与える影響も大きい。作物に吸収されなかった  $\text{NO}_3\text{-N}$  や  $\text{NH}_4\text{-N}$  は窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$  : 一酸化窒素  $\text{NO}$ , 一酸化二窒素  $\text{N}_2\text{O}$  などを含む) としてガス化し大気へ放出され、大気汚染や地球温暖化の要因になりうる。さらに、作土層下へ浸透することで地下水を汚染し、河川の水質悪化を引き起こす。Tian et al. (2020) によれば、世界の人為的な  $\text{N}_2\text{O}$  排出量の内、農業生産活動による排出が 82 % を占めると言われている。さらに、畑地から放出される  $\text{N}_2\text{O}$  の量は凍土や雪の融解時に増加する (Koga et al. 2004, Wagner et al. 2017)。また、Yanai et al. (2011) によれば凍結深が深くなると融解時に  $\text{N}_2\text{O}$  の放出が促進される。積雪深が減少することで土中の凍結深が増加する。しかし、近年地球温暖化が進行することで積雪深や土壌凍結深の減少が報告されている（例えば Bach et al. 2018, Hirota et al. 2006）。さらに、Iwata et al. (2013) は凍結深が浅く凍土層が未発達だと、融解時に浸透した融雪水によって  $\text{NO}_3\text{-N}$  が土壌深くまで移動することを明らかにした。凍結深の減少が地下水汚染を促進することが危惧される。このように、季節凍土が形成される寒冷地での農業は環境に対して負荷がかかる。

寒冷地の農業では果樹や秋播きコムギの栽培で凍結する前の土壌に窒素肥料を与える。窒素を多く含む土壌で、冬季の凍結過程を経てどのような窒素分布が土中で形成されるのかを明らかにすることは、融雪期の土壌から大気や地下水への  $\text{NO}_3\text{-N}$  流出量の予測や融解後に圃場に与える窒素肥料の量を決定するために重要である。

冬季の凍土形成時には液状水の多くが氷になるが、土粒子表面や間隙の一部の水は凍らずに保持される。こうした  $0^\circ\text{C}$  以下でも凍らない水は不凍水と呼ばれる。不凍水量は温度によって変化する。凍土が発達すると未凍土から凍結面に向けて水分が移動する。凍土中の土中水圧力が氷の形成により大きく低下するため、液状水を多く含む未凍土からの水分移動が起こる。さらに、土壌中に溶質が存在する場合、熱や水分の移動に加えて溶質の移動も生じる。溶質存在下では、氷が形成されるときに氷から不凍水へ溶質が吐き出されることで不凍水中の濃度が上昇する。さらに、不凍水中の濃度と未凍土の濃度差が大きくなることで凍土から未凍土の方向に拡散によって移動する。また、未凍土から凍土への水分の移動とともに溶質が移動する移流も生じる。拡散よりも移流が大きければ凍土中に溶質が集積され、移流より拡散が大きくなれば未凍土に多くの溶質が移動する。このような土壌中の物質の移動によって土中の溶質分布が形成される。しかし、溶質の存在は土中の熱や水分の移動にも影響を与える。溶質が土中に存在すると凝固点降下により土中の水分は  $0^\circ\text{C}$  で凍らなくなる。凝固点が低下することで凍土中の不凍水量が増加し、氷量は減少する。不凍水量や氷量は凍土の熱的性質を決める重要な役割を持つため、これらの変化は凍土と未凍土間の熱の伝達にも影響を与える。溶質が存在することでどのような分布を形成するのか、凍結にともなう土中の凍結深や不凍水量、水分移動量がどのように変化させるのかを把握することが重要である。

土壌の凍結は熱と水分、溶質が相互に影響する現象であるため、溶質が存在する土壌での計測や解析は溶質が存在しない土壌より難しくなる。これまで、溶質を含まない土壌の凍結にともなう熱や水分の移動については多くのカラム実験や数値計算によって解析が進められてきた。例えば釘崎（2016）は凍結・融解にともなう土中水の再分布過程を調べた。奥田（2019）は、地表への熱流の伝達の違いが、土中内部の温度・水分分布に長期に渡り影響を及ぼすことを確認した。一方、溶質を含む土壌の凍結にともなう物質の移動については多くの先行研究がある。例えば八木ら（1990）や溝口ら（1986）はカラム実験により、凍土中の溶質濃度が未凍土よりも高くなること、この際凍結面における溶質の吐出し量は土質や凍結前の含水率、凍結速度に依存することを示した。これらの実験は同一温度条件下で異なる時間凍結した試料を切り分けることで各時間の溶質分布を測定したもので、経時変化を測定されていないことが課題だった。そこで、渡辺・和気（2013）は砂を詰めたカラムに TDR を挿入し、凍結時の不凍水量と溶質濃度の経時変化を測定した。その結果、溶質によって未凍結領域から凍結領域への水分移動が抑制され凍結深の進行が促進されること、溶質が移流によって凍結領域に蓄積することが確認した。しかし、いずれの実験においても初期溶質濃度が一種類のみで行われ、凍結にともなう水分・溶質移動の初期濃度依存性についての検

討は十分に進んでいない．また，電気伝導度から濃度を推定しており，濃度そのものを測定した例は少ない．さらに，これらの実験では溶質に塩化ナトリウム (NaCl) が用いられており，より畑地の現場に即して， $\text{NO}_3\text{-N}$  を用いて凍結にともなう  $\text{NO}_3\text{-N}$  分布を示した実験例は少ない．そこで本研究では  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度の異なる試料で一次元カラム凍結実験を行い，どのような  $\text{NO}_3\text{-N}$  分布が形成されるのかを明らかにするとともに，初期  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度の違いが，凍結過程にある土中の凍結深や不凍水量，水分移動量，溶質フラックスなどにどのような影響を与えるのかを検討することを目的とした．さらに，現行の数値モデルの課題 y 改善点を明らかにするために，カラム実験を再現するような数値計算を行い，凍結過程にある土中の熱・水分・溶質の移動を予測することを試みた．

## 第 2 章 試料と方法

### 2-1 試料

試料には岩手大学附属農場の表層土（黒ボク土）を 2 mm 以下に篩別し使用した。以下、岩手黒ボク土とする。

#### 2-1-1 熱的性質

浅井 (2016), 釘崎 (2016) の求めた岩手黒ボク土の熱容量, 熱伝導率を図 2-1 (A) ~ (D) に示す。ここで熱容量, 熱伝導率の測定には熱特性計 (KD2Pro, METER Group, Inc.) を用いた。また, 浅井 (2016) は岩手黒ボク土を冷却し, 凍土中の体積熱容量, 熱伝導率も測定した。図中円形のマーカーが浅井 (2016) による測定値, 三角のマーカーが釘崎 (2016) による測定値を示す。体積熱容量と熱伝導率は体積含水率が高くなるほど大きくなった。さらに, 0 °C から -5 °C に低下すると熱伝導率が上昇し, -5 °C 以下はほとんど一定だった。体積熱容量は温度の低下とともに減少した。-10 °C 以下で一定値となった。

渡辺ら (2007) は de Vries (1963) の熱容量モデルに氷量の項を加え以下の式 2-1 で凍土の体積熱容量を表わした。

$$C_p = \theta_n C_n + \theta_o C_o + \theta_a C_a + \theta_l C_l + \theta_i C_i \quad \text{式 2-1}$$

$C_p$  は体積熱容量 ( $\text{J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$ ),  $\theta$  は含有率 ( $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ ), 添え字の n, o, a, l, i はそれぞれ固相, 有機物, 気相, 液相, 氷を表す。ここで,  $C_n = 1.92 \times 10^6$ ,  $C_o = 2.51 \times 10^6$ ,  $C_a = 1250$ ,  $C_l = 4.18 \times 10^6$ ,  $C_i = 1.95 \times 10^6$  である。

Hansson et al. (2004) は Campbell (1985) の熱伝導モデル式 (式 2-2) を改良し, 凍土の熱伝導率の含水率依存性を式 2-3 で表した。

$$\lambda = C_1 + C_2 \theta_l - (C_1 - C_4) \exp[-(C_3 \theta_l)^4] \quad \text{式 2-2}$$

$$\lambda = C_1 + C_2 (\theta_l + F \theta_i) - (C_1 - C_4) \exp[-\{C_3 (\theta_l + F \theta_i)\}^4] \quad \text{式 2-3}$$

$$F = 1 + F_1 \theta_i^{F_2} \quad \text{式 2-4}$$

ここで,  $C_1 \sim C_4$  は試料の固相率, 石英分率  $\theta_q$ , 粘土分率  $m_c$ , その他の無機分率  $\theta_m$  を用いて以下の式 (式 2-5 ~ 2-8) から求められるパラメータである。また,  $F$  は氷量を考慮した関数で,  $F_1$ ,  $F_2$  は土質ごとに異なる値をとる。

$$C_1 = \frac{0.57 + 1.73\theta_q + 0.93\theta_m}{1 - 0.74\theta_q - 0.49\theta_m} - 2.8\theta_n(1 - \theta_n) \quad \text{式 2-5}$$

$$C_2 = 2.8\theta_n \quad \text{式 2-6}$$

$$C_3 = 1 + 2.6m_c^{\frac{1}{2}} \quad \text{式 2-7}$$

$$C_4 = 0.03 + 0.7\theta_n \quad \text{式 2-8}$$

図 2-1 (A) ～ (D) の実線は実測値をもとに各モデルで計算した値を示す．体積熱容量は式 2-1 の固相率  $\theta_n$  と体積有機物率  $\theta_o$  をパラメータとしてフィッティングを行った de Vries モデルの値を示す．熱伝導率は石英分率  $\theta_q$ ，粘土分率  $m_c$ ，その他の無機分率  $\theta_m$  をパラメータとして式 2-2 の Campbell モデルの値，式 2-2 に用いた  $\theta_q$ ， $m_c$ ， $\theta_m$  と  $F_1$  と  $F_2$  をフィッティングパラメータとして式 2-3 を用いて計算した Hansson モデルを示す．表 2-1 に決定したパラメータを示す．

表 2-1 岩手黒ボク土のパラメータ値

Table 2-1 Parameters of Eq.2-1, 2-2 and 2-3 for Iwate Andisol

$\theta_n$	$\theta_o$	$\theta_q$	$m_c$	$\theta_m$	$F_1$	$F_2$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$
0.405	0.000	0.068	0.152	0.173	2.5	0.6	0.306	1.134	7.669	0.145

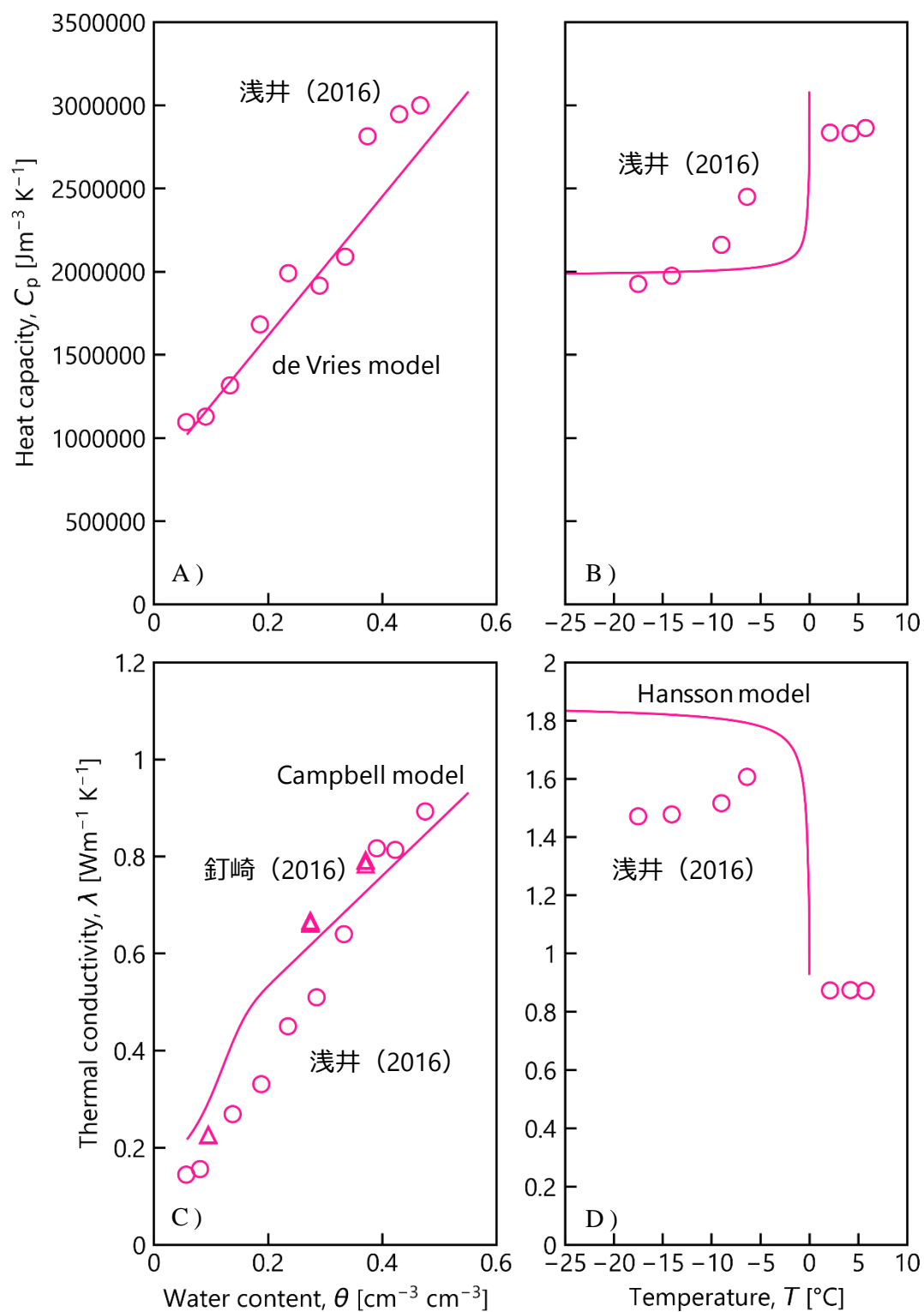


図 2-1 岩手黒ボク土の体積熱容量と熱伝導率

Figure 2-1 Heat capacity and thermal conductivity of Iwate Andisol

### 2-1-2 水理学的性質

図 2-2 (A) に吸引法, 加圧板法, 鏡面冷却式露点法によって求めた岩手黒ボク土の土中水圧力  $h$  と体積含水率  $\theta$  の関係である水分特性曲線を示す. 図 2-2 中のバツ印が実測値を示す.  $h = -24$  cm まで飽和体積含水率の  $0.55 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  を保つが,  $h = -300$  cm まで  $\theta$  は大きく低下した. およそ  $h = -4000$  cm までは緩やかに減少し,  $h = -4000$  cm 以降は急激に低下した. 水分特性曲線は実測値をもとに Durner モデル (Durner, 1994) でフィッティングした (図 2-2 (A) 中破線). 以下に水分特性曲線 (Durner モデル) を示す.

$$\frac{\theta_l - \theta_s}{\theta_s - \theta_r} = S_e = w_1 [1 + |\alpha h|^n]^{-m} + w_2 [1 + |\alpha_2 h|^{n_2}]^{-m_2} \quad \text{式 2-9}$$

ここで,  $S_e$  は有効飽和度,  $\theta_l$  は体積含水率 ( $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ ),  $\theta_r$  は残余体積含水率 ( $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ ),  $\theta_s$  は飽和体積含水率 ( $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ ),  $h$  は土中水圧力 (cm),  $w$  ( $= w_1 + w_2 = 1$ ) は重み付け係数,  $\alpha, n, m$  ( $= 1 - 1/n$ ) は曲線の形状を決定する因子である.

図 2-2 (A) 中の三角のマーカーはカラム実験の 2.5 cm 深の凍結後の TDR による液状水量  $\theta_l$  と温度から算出した土中水圧力  $h$  の実測値を示す.  $h = -300$  cm から  $h = -2700$  cm の間は  $\theta = 0.34 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  を保った. その後  $h$  の減少とともに  $\theta$  も減少した. 未凍土の水分特性曲線と形が大きく異なった. 凍土の水分特性曲線は未凍土の水分特性曲線 (図中 Unfrozen soil) をカラム実験による液状水量  $\theta_l$  と土中水圧力  $h$  の実測値を用いて補正することで得られる. 凍土中の水の固液界面と未凍土中の水の気液界面の形状を同一とみなし (渡辺ら, 2007), 凍土の  $\theta_{un}-h$  が未凍土の水分特性曲線  $\theta_l-h$  が等しいと仮定する. この時, Clausius-Clapeyron 式 ( $h-T$  関係) により, 未凍土の水分特性曲線 (式 2-9) を介して凍土の不凍水量を推定することが出来る. Clausius-Clapeyron 式を以下に示す.

$$h = \frac{L_f}{g} \ln \frac{T_m - T}{T_m} \quad \text{式 2-10}$$

ここで,  $L_f$  は水の凍結潜熱 ( $334000 \text{ J kg}^{-1}$ ),  $g$  は重力加速度 ( $9.8 \text{ m s}^{-2}$ ),  $T_m$  はバルクの水の融点 ( $273.15 \text{ K}$ ) である. カラム実験の 2.5 cm 深の凍結後の TDR による液状水量  $\theta_l$  と温度から算出した土中水圧力  $h$  の実測値を用いて水分特性曲線を修正することで凍土の水分特性曲線を得た (図 2-2 (A) 中実線). 以下, 修正した水分特性曲線 (Frozen soil) のパラメータを用いて解析を行う.

不飽和透水係数は式 2-11 から計算した.

$$K_{lh}(S_e) = K_s \frac{(w_1 S_{e1} + w_2 S_{e2})^l \{w_1 \alpha [1 - S_{e1}^{1/m}]^m + w_2 \alpha_2 [1 - S_{e2}^{1/m_2}]^{m_2}\}^2}{(w_1 \alpha + w_2 \alpha_2)^2} \quad \text{式 2-11}$$



ここで、 $K_s$ は飽和透水係数 ( $\text{cm day}^{-1}$ )、 $l$ は間隙結合係数、 $w$  ( $= w_1 + w_2 = 1$ ) は重み付け係数、 $\alpha, n, m$  ( $= 1 - 1/n$ ) は曲線の形状因子である。  $K_s$ と  $l$ はフィッティングによって決定した。  $K_s$ は変水位透水試験で測定した値と近くなった。 図 2-2 (B) に計算した不飽和透水係数を破線で示す。

凍土の透水係数は、氷の成長に伴う通水断面の減少などにより同じ液状水量でも未凍土の透水係数よりも小さくなる。 Lundin (1990) は、凍土の透水係数  $K_{fh}$  が全水量に対する氷量の割合によって指数関数的に減少するモデルを提唱した。

$$K_{fh}(\theta_l) = K_{lh}(\theta_l) \times 10^{-\frac{\theta_{ice}}{\theta_{tot}}\Omega} \quad \text{式 2-12}$$

ここで、 $\Omega$ は抵抗係数 (-)、 $\theta_{tot}$  ( $= \theta_l + \theta_{ice}$ ) は全水量 ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ ) である。  $\Omega$ の値が大きいほど、同じ氷量  $\theta_{ice}$ における透水係数が減少し $\Omega = 0$ の時は $K_{lh} = K_{flh}$ となる。  $\Omega$ は経験的なパラメータで、砂やシルトで 8 程度、礫で 20~30 が提唱されている (Gosink et al., 1988)。 本実験の解析では  $\Omega = 1$ を用いた。 図 2-2 の濃い青色の実線が $\Omega = 0$ 、薄い青色の実線が $\Omega = 1$ の時の透水係数を示す。 また、表 2-2 に未凍土と凍土の水分特性曲線、不飽和透水係数を表すパラメータを示す。

表 2-2 岩手黒ボク土の水分特性曲線、不飽和透水係数のパラメータ

Table2-2 Hydraulic parameters for Iwate Andisol									
	$\theta_r$	$\theta_s$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$n_1$	$n_2$	$l$	$K_s$	$w_2$
Unfrozen soil	0.03	0.55	0.0334	0.00011	1.63	1.56	0.5	14.57	0.391
Frozen soil	0.05	0.55	0.0523	0.00031	2.44	1.83	0.5	10.00	0.565

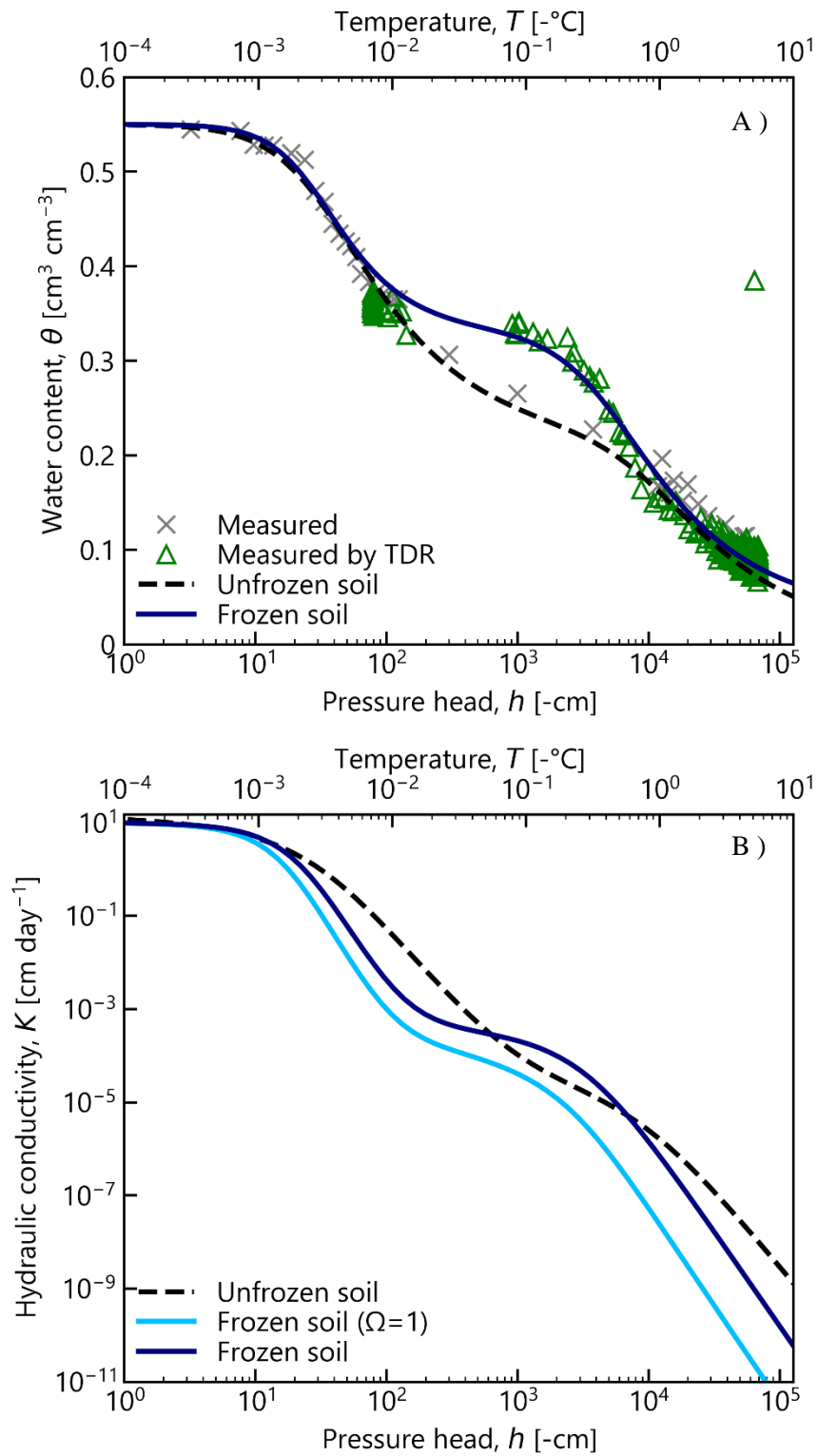


図 2-2 岩手黒ボク土の水分特性曲線と不飽和透水係数

Figure 2-2 Water characteristic curve and unsaturated hydraulic conductivity for Iwate Andisol

### 2-1-3 物理化学的性質

表 2-3 に岩手黒ボク土の土性と土粒子密度を示す。

表 2-3 岩手黒ボク土の土性と土粒子密度

Table 2-3 Soil texture and soil particle density for Iwate Andisol

砂 (%)	シルト (%)	粘土 (%)	土性	土粒子密度 (g cm <sup>-3</sup> )
69.4	19.1	11.5	SL	2.57

岩手黒ボク土は砂質ロームに分類され、団粒構造を持つ。風乾土は茶色、濡れると黒色を示す。また、表 2-4 に風乾土の含水比、電気伝導度  $EC_{1:5}$ 、pH を示す。 $EC_{1:5}$  と pH は試料乾土 1 に対し質量比 5 の蒸留水を加え、1 h 振盪した懸濁液を EC メータ (HORIBA B-711)、pH メータ (HORIBA B-711) で測定した。

表 2-4 岩手黒ボク土の含水比、 $EC_{1:5}$  と pH

Table 2-4 Soil moisture content,  $EC_{1:5}$  and pH for Iwate Andisol

含水比 $\omega$ (g g <sup>-1</sup> )	$EC_{1:5}$ (mS cm <sup>-1</sup> )	pH (-)
0.077	0.25	5.2

含水比が非常に低いのは湿度の低い部屋で保管されていたためだと考えられる。また、pH は 5.2 で酸性寄りだった。表 2-5 に中西 (2017) の測定した岩手黒ボク土の陽イオン交換容量 CEC と各種の初期陽イオン濃度を示す。

表 2-5 岩手黒ボク土の CEC と各種陽イオン濃度

Table 2-5 CEC and cation concentrations for Iwate Andisol

CEC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> (cmol kg <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
46.4	0.01	0.20	0.04	0.01	0.06

中西 (2017) が測定した黒ボク土ではない別の畑土の CEC が 8.6, 16.1 だった。比較すると、岩手黒ボク土の CEC の方が高く、土粒子は陽イオンを吸着しやすいと言える。また、試料に含まれる各種陽イオン濃度は低かった。中本 (2016) は岩手黒ボク土を含む様々な土壌試料で KNO<sub>3</sub> 溶液を用いたカラム通水試験を行い、カラムからの排出液中の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度を測定することで各試料の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸着特性を調べた。その結果、岩手黒ボク土はほかの試料と同様に NO<sub>3</sub><sup>-</sup>をほとんど吸着しないことが明らかになった。

## 2-2 測定方法

### 2-2-1 温度

温度の測定には、銅-コンスタンタンの熱電対（線径 2mm）を使用した。熱電対の検量は 2℃の恒温室内で行った。熱電対と校正用サーミスタ（TS109SS-L, Campbell Scientific Inc.）を 0℃付近の氷水に入れ温度を測定した。校正用サーミスタの温度を真値として熱電対ごとに温度差を算出し、切片とした。実験は複数回行ったが、実験毎に検量を行わず、熱電対を新品に取り換えたときのみ検量を行った。

純水の場合の凝固点は 0℃であるが、溶液の場合は溶液の濃度に応じて凝固点が低下する。この凝固点降下度  $\Delta T$  (K) を以下の式 2-12 を用いて表した。

$$\Delta T = K_f m \quad \text{式 2-13}$$

ここで  $K_f$  がモル凝固点降下度 ( $\text{K mol kg}^{-1}$ ) で溶媒（溶質を溶かすもの）によって異なる値をとる。本研究では溶媒に純水を用いた。純水の場合は  $K_f = 1.85 \text{ K mol kg}^{-1}$  である。 $m$  は質量モル濃度 ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) である。質量モル濃度は溶質が電離した時のイオンの濃度であるため、電離度 (0~1 の範囲で値をとり、完全に電離する場合は 1) やイオンの価数を考える必要がある。実験で使用した硝酸カリウム溶液 ( $\text{KNO}_3$ : 分子量  $101.1 \text{ g mol}^{-1}$ ) は溶液中では完全にカリウムイオン  $\text{K}^+$  と硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  に完全に電離していると仮定したため電離度は 1 として扱った。

### 2-2-2 土中水圧力

圧力の測定にはテンシオメータを用いた。テンシオメータは土中に埋め込むポーラスカップと圧力計に分けられる。ポーラスカップはセラミックで出来ており、真空ポンプを用いて脱気をしてから使用した。セラミックの間隙に目詰まりがあるとうまく測定できない。そのため、実験が終わるたびにセラミック部を紙やすりで軽く削り、その後超音波洗浄を行った。圧力計は出力される電圧を測定するため、電圧から圧力に変換する検量式を圧力計ごとに作成した。検量には減圧ポンプを用いた。圧力計と減圧ポンプをチューブで接続し、減圧ポンプで 0, -10, -20, -30, -40, -50 kPa の計 6 点の圧力をかけ、出力値をモニターした。測定した電圧と圧力の関係の 1 例を図 2-3 に示す。得られた検量式の切片は実験毎に修正した。また、本実験のような凍結が生じる場合、テンシオメータ内部の水も凍るため圧力測定が出来なくなる。そのため 0℃以下では Clausius-Clapeyron 式 (式 2-10) を用いて温度  $T$  (K) から圧力水頭  $h$  (m) を推定した。

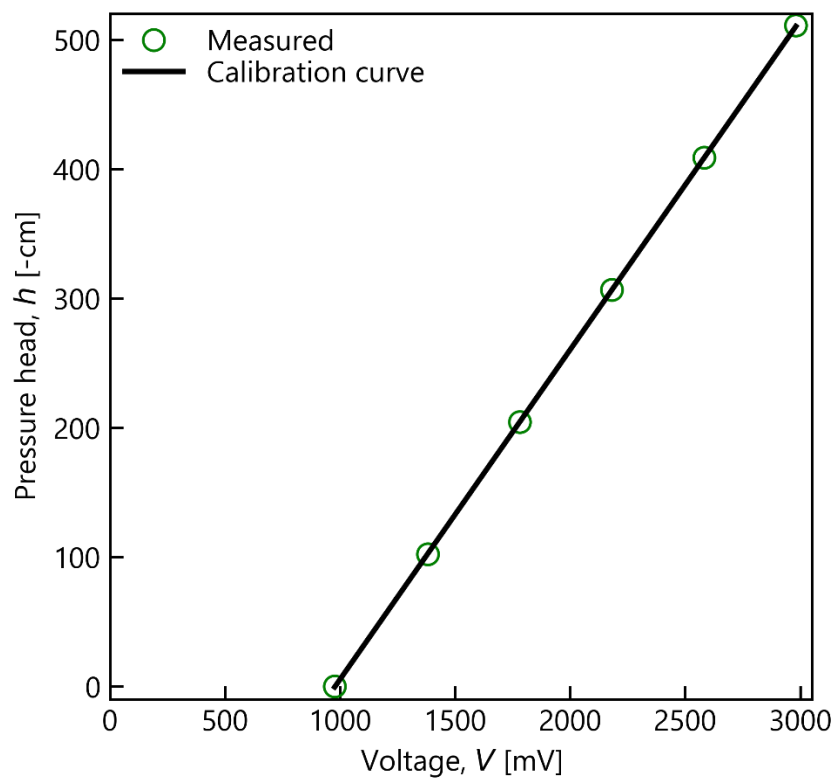


図 2-3 出力される電圧から圧力へ変換する検量線

Figure2-3 Calibration curve for voltage to pressure

## 2-2-3 体積含水率・不凍水量・全水量

### 2-2-3-1 体積含水率 $\theta$ の測定

体積含水率の測定には TDR 水分計(以下 TDR)を用いた。TDR とは Time Domain Reflection (時間領域反射法) の略で土に対して電磁波を流しその伝播時間からその試料の比誘電率と電気伝導度を同時に測定する方法である(電気伝導度の測定については後に記述する)。実際に使用した TDR を図 2-4 に示す。TDR で土や水などに電磁波を流すと図 2-5 のような波形を得ることが出来る。x 軸は電磁波が流れるセンサのケーブルとプローブを含む長さ、y 軸が反射係数で step 波と反射波の電圧の割合である。この波形から比誘電率  $\epsilon_r$  は図中点 a から点 b までの距離(見かけの距離)  $L_a$  を読み取り、別途検量したプローブ長  $L$ 、補正值  $offset$  を用いて以下の式 2-14 で表される。

$$\epsilon_r = \left( \frac{L_a - offset}{L} \right)^2 \quad \text{式 2-14}$$

$L_a$  と  $offset$  は個体差があるため、センサごとに検量する必要がある。カラム実験で使用する 7 本の TDR センサの検量を行った。比誘電率が既知である空気 (1.0)、水 (80)、エタノール (32.6)、メタノール (24.3) を検量に用いた。それぞれの物質と TDR をビーカーにいれて  $L = 0.07$ 、 $offset = 0$  の設定で比誘電率を測定し、式 2-14 から  $L_a$  を求めた。それぞれの  $L_a$  から物質の比誘電率を真値として、測定した比誘電率から最小二乗法でフィッティングし  $L$  と  $offset$  を決定した。こうして決定した  $L_a$  と  $offset$  を表 2-3 に示す。TDR は測定に電磁波を使うことから、電気機器の影響を受けやすい。例えば、恒温室や冷媒を流す機械などの電源の ON/OFF のタイミングで測定に誤差が生じることがある。安定化電源から電源を供給したり、TDR をつなぐデータロガーをアルミホイルで覆ったりすることで電磁波の影響を最小にできるように対策を行った。しかし、それでも発生した誤差については比誘電率の変化を最もよく表現できる関数で補完した。その一例を図 2-6 に示す。関数には 2 次式や式 2-15 のような関数形を用いた。

$$\epsilon = (1 + (at)^b)^{-(1-1/b)} \times (d - c) + c \quad \text{式 2-15}$$

ここで  $t$  は時間で  $a \sim d$  はフィッティングによって決定したパラメータである。算出した比誘電率  $\epsilon_r$  から体積含水率への換算には Topp et al. (1980) の提唱した経験式 (Topp 式) が適用できる。Topp 式は通常、土性や実験条件によって補正する必要がある。岩手黒ボク土に適用するために Topp 式のパラメータを補正した。本実験では、未凍土と凍土の液状水量(凍土では不凍水量  $\theta_{un}$  という)を同じ検量式から求めるために、未凍土と凍土で測定した水分量とその時の比誘電率を検量に用いた。凍土の不凍水量は温度が平衡に達したと考えられる時間に測定した温度と比誘電率の値を用いて算出した。この時に使用した不凍水量の算

出方法は後に記述する．求めた検量式（式 2-16）を以下に示し，比誘電率と体積含水率の関係を図 2-7 に示す．

$$\theta = 3.792 \times 10^{-6} \varepsilon_r^3 - 8.031 \times 10^{-4} \varepsilon_r^2 + 0.044 \varepsilon_r - 0.195 \quad \text{式 2-16}$$

### 2-2-3-2 不凍水量 $\theta_{un}$ の測定

不凍水量の測定には次の 2 つの方法を用いた．(1) TDR の比誘電率から検量式を用いて算出．(2) 温度から不凍水量曲線を用いて不凍水量  $\theta_{un}$  を推定．の 2 つである．(1) の方法は上で記述した通り，TDR で測定した凍土の比誘電率から検量式を用いて不凍水量を推定する方法である．(2) の方法は測定した温度を式 2-10 に示す Clausius-Clapeyron 式を用いて土中水圧力を計算し凍土の水分特性曲線（式 2-9）を用いて測定した温度における不凍水量を推定した（図 2-8）．この時に得られる温度と不凍水量の関係（ $T$ - $\theta_{un}$  関係）を不凍水量曲線という．

### 2-2-3-3 全水量 $\theta_{tot}$ の測定

全水量  $\theta_{tot}$  の測定には炉乾法を用いた．カラム解体時に採土した試料を 105℃の乾燥炉に入れ，24 時間後に重量を測定し，含水比を算出した．算出した含水比と乾燥密度から体積含水率に換算し全水量とした．全水量  $\theta_{to}$  は不凍水量  $\theta_{un}$  と氷量  $\theta_{ice}$  の総和で表される（ $\theta_{tot} = \theta_{un} + \theta_{ice}$ ）．



図 2-4 使用した TDR プローブ  
Figure 2-4 Schematic of a TDR probe

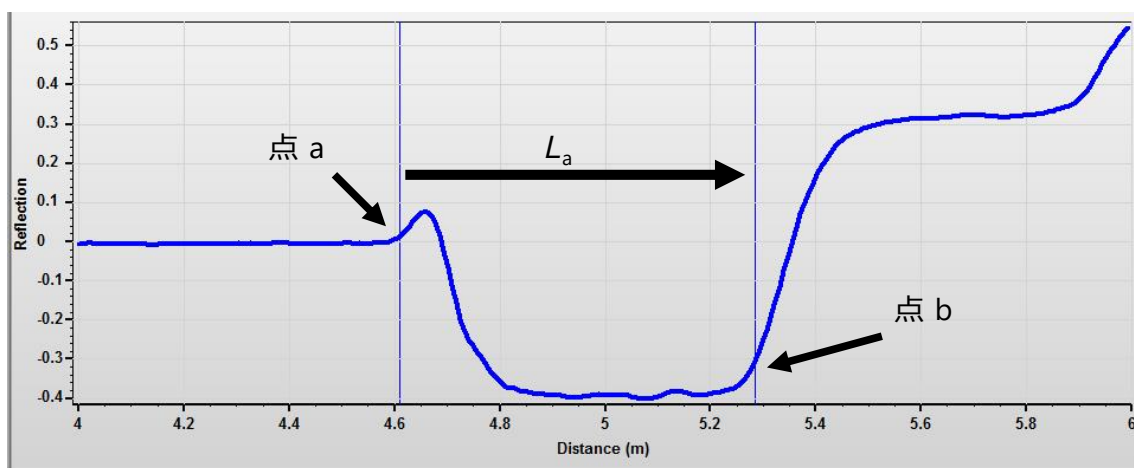


図 2-5 TDR から得られる波形（水の場合）

Figure 2-5 Waveform from TDR measurement

表 2-3 補正した  $L_a$  と *offset* の値

Table 2-3 Corrected values of  $L_a$  and *offset*

TDR No.	$L_a$ (m)	<i>offset</i>
1	0.074	0.003
2	0.074	0.000
3	0.072	0.015
4	0.074	0.000
5	0.073	0.000
6	0.074	0.000
7	0.073	0.000



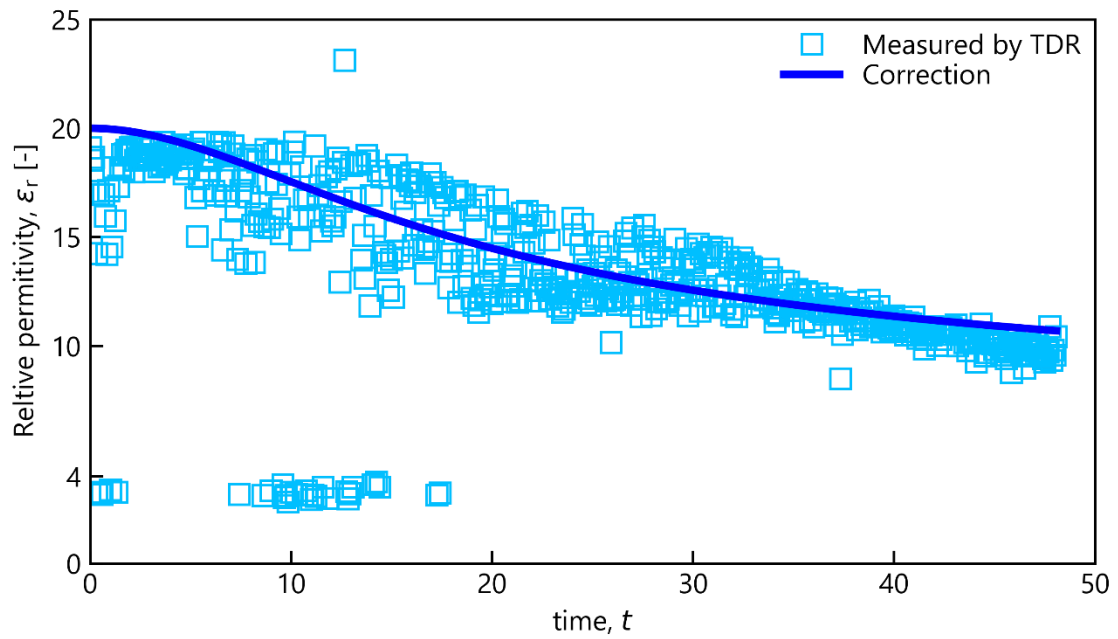


図 2-6 TDR 測定値の補正

Figure 2-6 Correction for TDR measurements

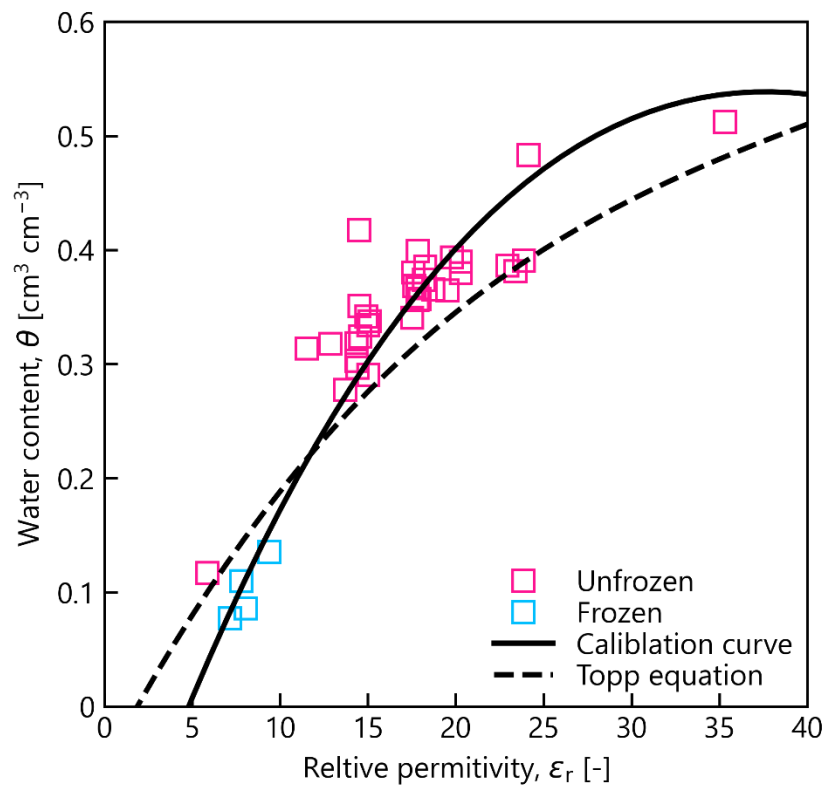


図 2-7 比誘電率と体積含水率の関係

Figure 2-7 Relationship between relative permittivity and water content

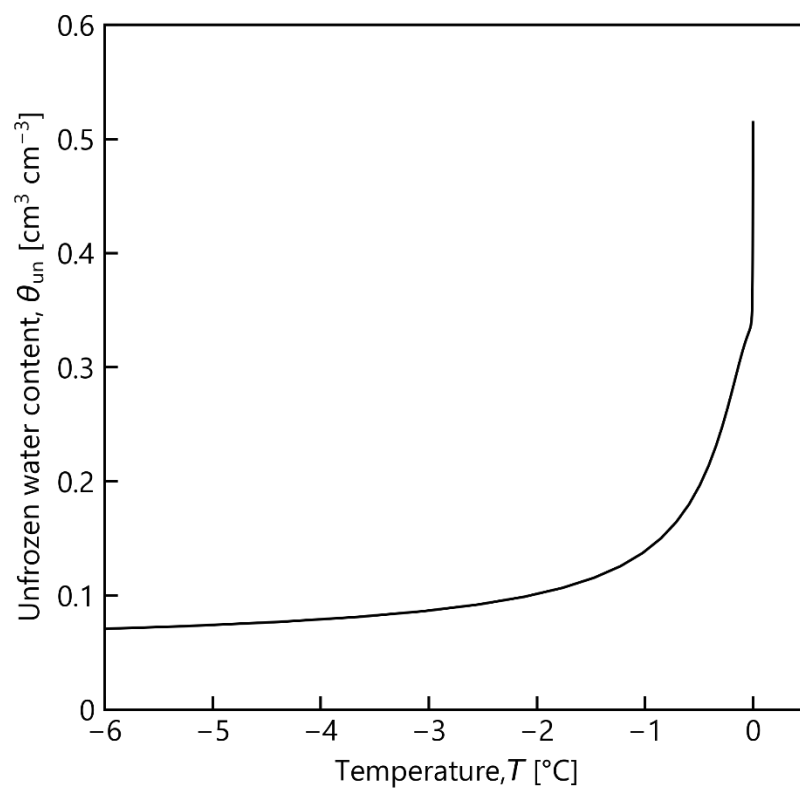


図 2-8 岩手黒ボク土の不凍水量曲線 ( $T$ - $\theta$ )

Figure 2-8 Unfrozen water curve for Iwate Andisol

#### 2-2-4 電気伝導度

電気伝導度 (Electric conductivity : EC) は物質の電気の流れやすさの度合いである。EC と水溶液の総塩濃度と密接に関連しているため、一般に総溶存塩濃度の指標として使われる (Rhoades, 1999)。一方、土の電気伝導度 EC は本実験では TDR を用いて試料全体の  $EC_a$  を測定した。Rhoades (1976) はみかけの電気伝導度  $EC_a$  は液相の伝導率  $EC_b$  と固相表面の伝導率  $EC_s$  の二つの平行なコンダクターに起因するとして式 2-17 で定義した。

$$EC_a = EC_b + EC_s \quad \text{式 2-17}$$

$EC_s$  は試料ごとに固有の値を持つ。 $EC_b$  は、土の体積含水率と土中水の電気伝導度  $EC_w$  に影響を受けるため、 $EC_a$  は土中の水分量や溶液濃度によって大きく変化する。土中水の塩濃度を評価するためには測定した  $EC_a$  から  $EC_w$  を推定する必要がある。

##### 2-2-4-1 見かけの電気伝導度 $EC_a$ の測定

TDR から電気伝導度 EC の算出は以下の式を用いた。

$$EC_a = \frac{K_p}{Z_c} \frac{1 - \rho_f}{1 + \rho_f} \quad \text{式 2-18}$$

$$\rho_f = \frac{V_f - V_0}{V_0} \quad \text{式 2-19}$$

ここで  $EC_a$  はみかけの電気伝導度 ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) である。 $K_p$  はセル定数で用いるセンサごとに異なる値をとる。測定の際に出力される値は  $K_p = 1$  で計算された値であるため、出力値に別途検量した  $K_p$  の値をかけることで  $EC_a$  とした。 $Z_c$  はセンサのケーブルのインピーダンス ( $\Omega$ ) で今回使用した TDR の場合は  $Z_c = 50 \Omega$  を用いた。 $V_f$  は電磁波減衰後の電圧 (V)、 $V_0$  は step 波の電圧 (V) である。溶質を含む土壌を測定した際の波形の一例を図 2-9 に示す。 $EC_a$  は電磁波が減衰したときの反射係数を用いて求められる。

セル定数  $K_p$  を求めるために様々な硝酸濃度の溶液を作り、EC メータ (HORIBA B-711) と TDR の両方で測定し  $K_p$  を決定した。TDR で測定した値が EC メータで測定した EC になるように近似直線を引き、その傾きを  $K_p$  とした。図 2-10 に EC メータと TDR の両方で測定した EC の関係と近似直線を示す。測定した結果から、 $K_p = 5.916$  とした。

##### 2-2-4-2 見かけの電気伝導度 $EC_a$ から土中水の電気伝導度 $EC_w$ の推定

Rhoades (1976) は  $EC_b$  が土中水の電気伝導度  $EC_w$  と線形の関係にあることを利用して、 $EC_w$  を用いて式 2-17 を以下の式で表した。

$$EC_a = EC_w \theta T + EC_s \quad \text{式 2-20}$$

$$T = a\theta + b \quad \text{式 2-21}$$

ここで、 $T$  は透過係数で固液界面のイオンの移動度の低下を説明する． $a$ 、 $b$  は定数でフィッティングによって決定される．武藤ら（2015）は Rhoades モデル（式 2-20 と式 2-21）を用いて様々な土壌に対して 5TE センサで測定した  $EC_a$  から  $EC_w$  の推定を試みた．この時、本実験と同じ試料である岩手黒ボク土で  $a = 2.396$ 、 $b = -0.501$  とした．本実験で土中水の濃度が  $10 \text{ cmol L}^{-1}$  で様々な体積含水率に調整した試料を用意して検量を行い  $a = 0.43$ 、 $b = -0.01$  に決定した．また武藤ら（2015）より  $EC_s$  は 0 とした．この時の  $EC_a$  と  $\theta$  の関係を図 2-11 に示す．

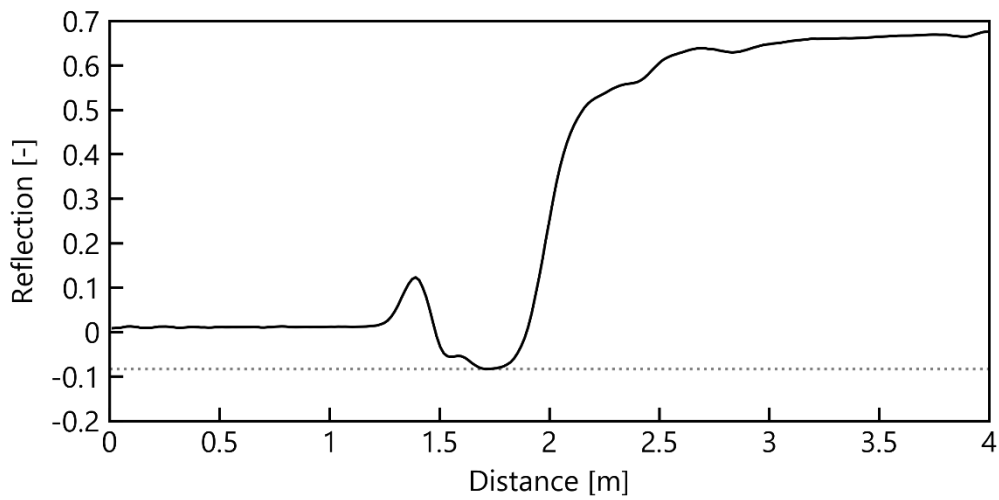


図 2-9 TDR 測定で得られる波形（溶質を含む土壌の場合）

Figure 2-9 Waveform from TDR measurement

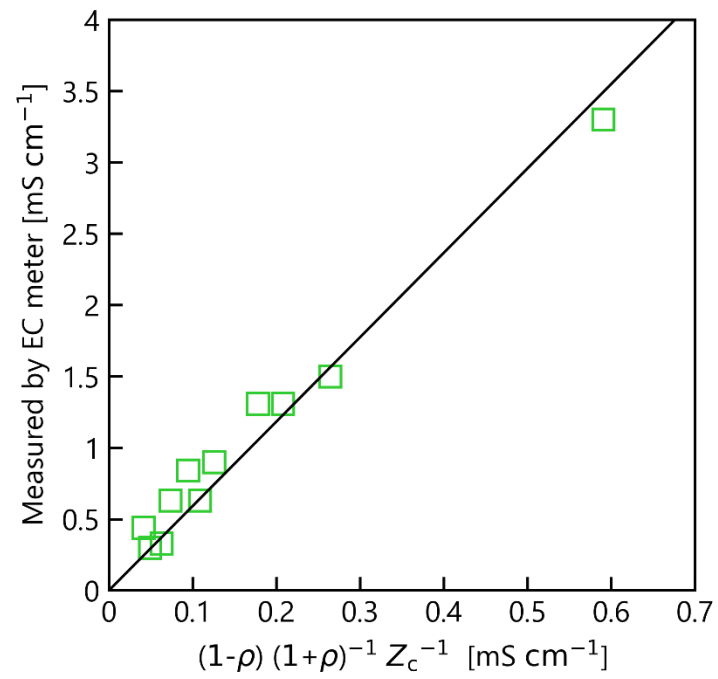


図 2-10 TDR の測定値と EC メータの測定値の関係

Figure2-10 Relationship between EC measured by TDR and EC meter

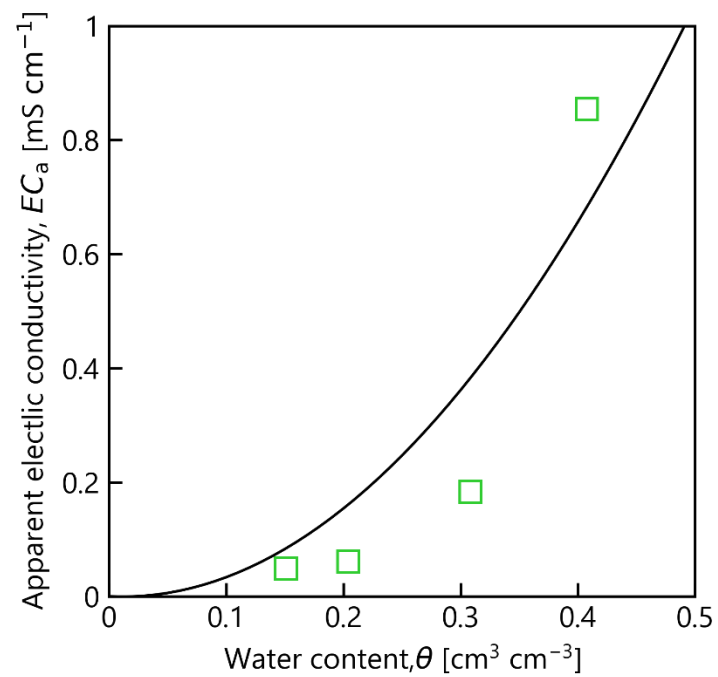


図 2-11  $EC_a$  と  $\theta$  の関係

Figure 2-11 Relationship between  $EC_a$  and  $\theta$

### 2-2-5 硝酸態窒素 (NO<sub>3</sub>-N) 濃度

硝酸態窒素 (NO<sub>3</sub>-N) 濃度の測定には吸光光度計 (DR6000, HACH Inc.) と土中水の電気伝導度  $EC_w$  からの推定の 2 つの方法を用いた。

#### 2-2-5-1 吸光光度計を用いた濃度測定

吸光光度計は Lambert-Beer の法則 (式 2-22) を利用して溶液濃度  $c$  を測定する。

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = EcD \quad \text{式 2-22}$$

ここで、 $A$  は吸光度、 $I$  と  $I_0$  はそれぞれ検出および照射した光の光量、 $E$  はモル吸光係数、 $c$  は光吸収物質の濃度、 $D$  は光が検出されるまでに通った経路の長さである。吸光光度計で測定される濃度  $c$  は単位が ( $\text{mg L}^{-1}$ ) のため、別途 ( $\text{cmol L}^{-1}$ ) に変換した。

まず、試料の土中水の抽出を行った。採土した試料を 5 g 測り取り、50 mL の遠沈管に 40 mL の純水とともに入れた。土と蒸留水を入れた遠沈管を振盪機で、1 時間振盪した。その後遠心分離機を用いて 4000 rpm で 10 分間遠心分離を行い、土粒子を沈殿させた。上澄み液をシリンジで採取し、直径 25 mm, 孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルター (ADVANTEC Inc.), 専用のプラスチックホルダーを用いてろ過を行った。サンプルごとにフィルターは交換し、ホルダーとシリンジは毎回水道水ですすいだ後、蒸留水で流してキムタオルで水滴をふき取り、使用した。シリンジの内側に着いた水滴は拭くことができないため、次のサンプルの上澄み液でシリンジ内部を共洗いしてから使用した。抽出後の上澄み液を 10 mL 計り取り、専用のセルに入れて試薬を添加した。その後 1 分間激しく振盪し上澄み液の色を変化させた。振盪後、セルを 5 分間静置し吸光光度計で濃度を測定した。この際、サンプル測定の前に同様の工程で抽出に用いた蒸留水の濃度を測定し、その濃度でサンプルの測定値を補正した。また、吸光光度計の測定範囲が 0.1~30  $\text{mg L}^{-1}$  のため、測定範囲を超えた場合には適宜、抽出溶液を希釈して測定に用いた。

#### 2-2-5-2 土中水の電気伝導度 $EC_w$ から NO<sub>3</sub>-N 濃度 $c$ の推定

井上ら (1994) は塩化ナトリウム (NaCl) 溶液を用いて NaCl 溶液の電気伝導度  $EC_w$  ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) と溶液濃度  $c$  ( $\text{cmol L}^{-1}$ ) との関係を式 2-23 で表した。

$$c = 0.008465 EC_w^{1.075} \quad \text{式 2-23}$$

KNO<sub>3</sub> も NaCl と同じく一価のイオンで構成されており、ほぼ完全に電離するため、式 2-23 が適用できると考えた。そこで、TDR で測定した  $EC_a$  から Rhoades モデル (式 2-20) を用いて  $EC_w$  を推定し、式 2-22 を用いて土中水の濃度を推定することを試みた。

### 2-2-5-3 凍土中の NO<sub>3</sub>-N 濃度の推定・氷の取り込みについて

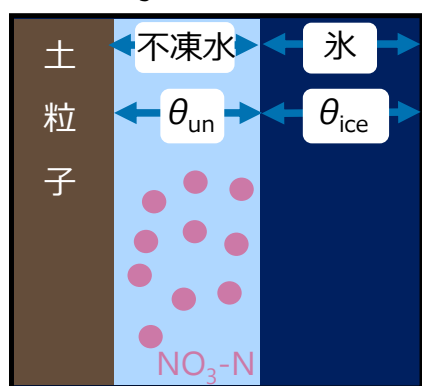
吸光光度計での濃度測定は凍土を融解してから測定しているため、全水量中の濃度を測定することになる。そのため、吸光光度計では凍土中の不凍水の濃度を直接測定することができない。また、通常氷は溶質を吐き出しながら形成するが、冷却速度が速い場合、氷が溶質を取り込みながら形成することがある。そこで氷の形成について (1) 氷が NO<sub>3</sub>-N を完全に吐き出して形成した、(2) 氷が不凍水と同じ NO<sub>3</sub>-N 濃度になるように取り込みながら形成した、という 2 つの仮定をして凍土中の NO<sub>3</sub>-N 濃度を推定した。それぞれの仮定を模式的に表すと図 2-12 のようになる。不凍水中の濃度  $c_{ex}$  (cmol L<sup>-1</sup>)、試料単位体積当たりの NO<sub>3</sub>-N 量  $\theta c$  (cmol L<sup>-1</sup>-soil) は以下の式で算出した。

$$c_{ex} = c_{in} \times \frac{\theta_{tot}}{\theta_{un}} \quad \text{式 2-24}$$

$$\theta c = \theta_{un} \times c_{ex} = \theta_{tot} \times c_{in} \quad \text{式 2-25}$$

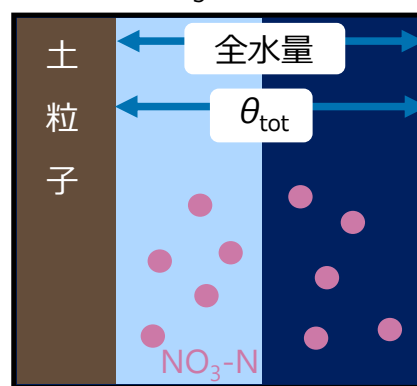
ここで、 $c_{in}$  は氷が不凍水と同じ NO<sub>3</sub>-N 濃度になるように取り込みながら形成したと仮定したときの全水量中の NO<sub>3</sub>-N 濃度（吸光光度計ではこれが測定できる。）、 $\theta_{tot}$  は炉乾法で測定した全水量、 $\theta_{un}$  は TDR で測定した不凍水量である。

(1) 氷が NO<sub>3</sub>-N を完全に吐き出し



不凍水中の濃度を  $C_{ex}$  とする

(2) 氷が NO<sub>3</sub>-N を取り込み



全水量中の濃度を  $C_{in}$  とする

図 2-12 氷形成時の NO<sub>3</sub>-N 吐き出しの模式図

Figure 2-12 Schematics of soil pore ice formations excluding N and including N

## 2-3 カラム実験

内径 7.8 cm, 高さ 5 cm のアクリルカラムを 7 個重ね 35 cm とし, 上下端に温度制御装置を設置することで実験装置とした (図 2-13). カラムの隙間から水漏れがないように O リングをかませ, その上から無色透明のビニールテープでとめた. 上部と下部の温度制御装置のそれぞれに恒温水槽をつなげ, 不凍液を循環させることで温度を制御した. 恒温水槽と温度制御装置をつなぐホースに断熱材を取り付けることで温度変化なく循環できるように心がけた. 熱電対を 1 cm 間隔で 35 点, TDR と事前に脱気したテンシオメータを 5 cm 間隔で 7 点をカラム側面から土中に設置した. 熱電対は土中に各深さで測定するカラム内壁からの距離がそろるように (約 1.5 cm) 設置した. TDR はカラム 1 段の 2/3 まで試料を詰めた時に試料に挿入し, テンシオメータはカラムに試料を詰め終えてから土中に差し込むように設置した. 試料の初期含水率と初期濃度をカラム 1 段分ずつ調整した. 風乾土の含水比とカラムの体積から初期体積含水率  $\theta_0$  が  $0.40 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  となるように混ぜる純水や  $\text{KNO}_3$  溶液の量を決定した. 風乾土中に含まれる水分量と試料に加える溶液の量から, 試料中での濃度が 3, 10,  $30 \text{ cmol L}^{-1}$  となるように  $\text{KNO}_3$  溶液の濃度を調整した. (風乾土中に液状水が多い場合, 加えた  $\text{KNO}_3$  溶液が希釈されて薄くなってしまうため, 設定したい濃度よりも高濃度の溶液を用いた.) 風乾土と純水, または各濃度の溶液をチャック付きポリ袋に入れ, 土に溶液がなじむようによく手でもみこんだ. その後 2~2.5 日ほど静置した.

試料を乾燥密度  $\rho_b$  が  $1.0 \text{ g cm}^{-3}$  となるようにカラム下端から充填した (図 2-14). カラムを 1 段ずつ充填していくと, カラムの境界あたりで圧密によって乾燥密度が高くなり水分移動を阻害することがある. そのため, カラムを 1 段詰めるたびに試料の表面を竹串で傷をつけてから次のカラムを充填した. カラム充填後にテンシオメータを取り付け, ポーラスカップと圧力計を脱気水で満たしたチューブでつないだ. 実験装置をゴムシート, 筒状断熱材, グラスウールの順に巻き付け, 断熱を施した (図 2-15). グラスウールを巻き付けた後, カラム上下端の温度制御装置を  $2^\circ\text{C}$  に設定し,  $2^\circ\text{C}$  の恒温室に 2 日程度静置することで試料に初期温度, 重力水分分布を与えた. この時に断熱材の巻き方などで初期温度分布が変化してしまうことがある. そのため, 実験毎に断熱方法が変わってしまわないように注意して作業した. その後, 恒温室の送風機の風が当たらないように風よけを付けた枠でカラムを覆った (図 2-16). 初期分布形成後に下端の温度は  $2^\circ\text{C}$  で維持したまま, 上端の温度を変化させ実験を開始した. 上端の温度は畑地での気温変化を模して図 2-17 のように段階的に変化させた. 初期温度の  $2^\circ\text{C}$  から  $0^\circ\text{C}$  に低下させた時間を実験開始とした. その後, 1 時間に  $1^\circ\text{C}$  ずつ段階的に温度を低下させた. 8 時間で  $-8^\circ\text{C}$  とし, その後 40 時間, 計 48 時間試料を冷却した. 実験中, 温度, 体積含水率, 電気伝導度, 土中水圧力を 5 分間隔でモニターした. 48 時間後に温度制御装置の電源を切り, 凍土が融けないように素早くカラムを解体し 2.5 cm ごとに採土を行った. この時, 上端は凍土が出来ているため非常に硬く, 温度制御装置を取り外すことが出来なかった. そこでカラムの上下をひっくり返し, 下端からカラムを解体した. 未凍土はスプーンで採土することが出来たが凍土ではスプーンでの採土は困難だったため,



のみを使って凍土を砕きながら採土を行った。カラム解体後に試料の全水量，土中水を抽出し  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度を測定した。

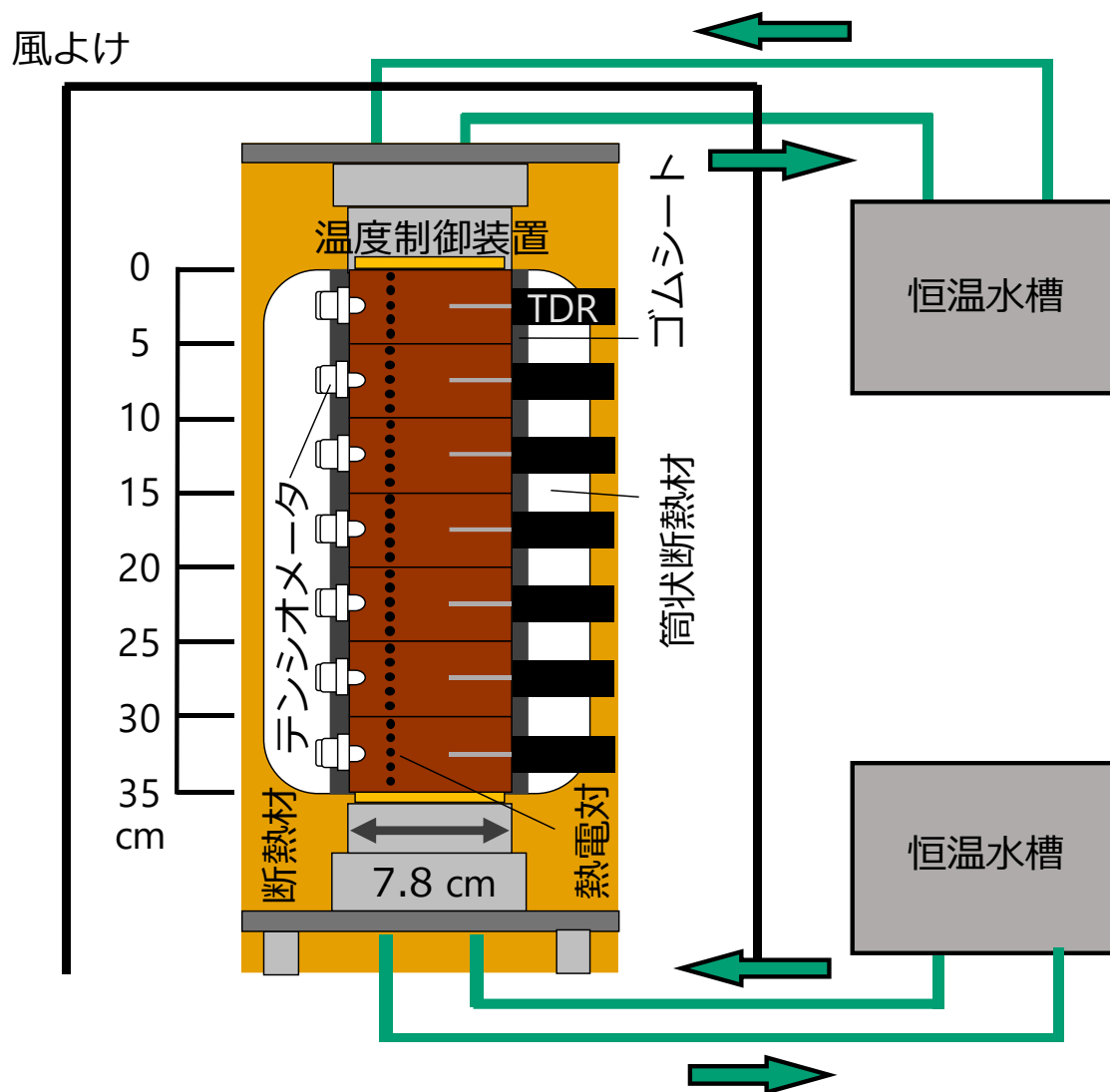


図 2-13 カラム実験の模式図

Figure 2-13 Schematic diagram of experimental apparatus

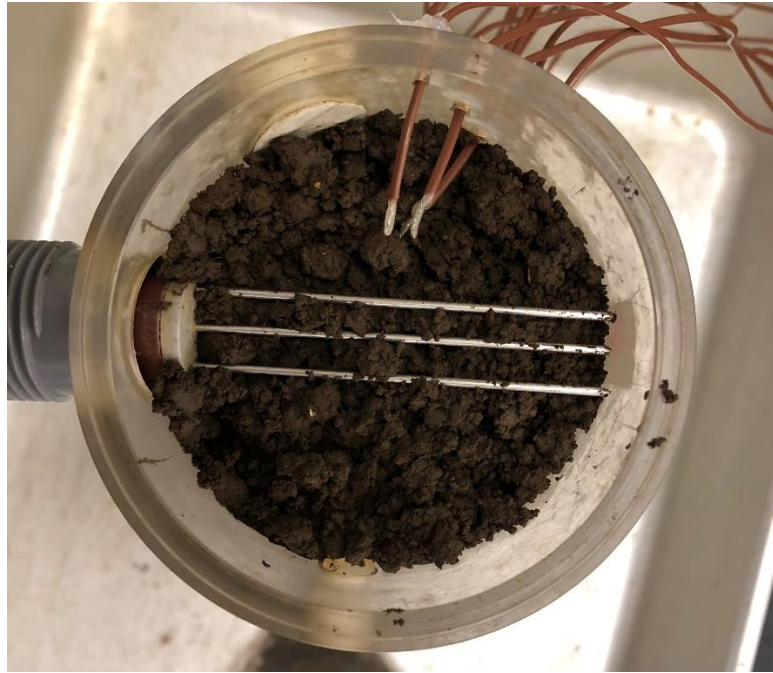


図 2-14 カラムに土を詰めている様子

Figure 2-14 Setting procedure of a TDR probe during soil packing



図 2-15 断熱材を巻いたカラムの写真

Figure 2-15 Column wrapped with insulations



図 2-16 風よけを付けたカラムの写真

Figure2-16 Column with windshield

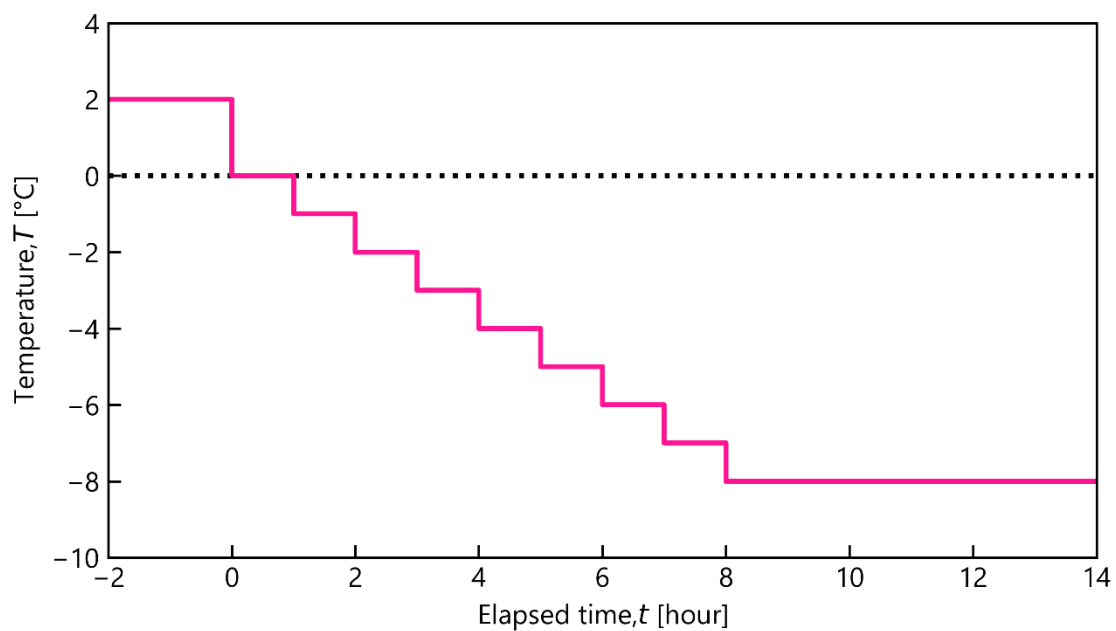


図 2-17 上端の温度制御装置の温度変化

Figure 2-17 Temperature of upper temperature control unit

## 2-4 水分・溶質フラックスの解析

### 2-4-1 水分移動量・水分フラックスの計算

TDR で測定した水分分布をもとに未凍土から凍土へ移動した水分量を算出した。凍土では、未凍土から水分が流入してきてもそのほとんどが凍結する。TDR は不凍水量を測定しているため、流入してきた液状水の量を測定することが出来ない。炉乾法で測定できる全水量と、凍結前の試料の初期体積含水率の差をとることで、凍土層で増加した水分量を算出することが出来る。しかし、全水量を測定するためには採土を行う必要があり、連続的に測定することが困難である。そこで、未凍土中に設置した TDR で測定した体積含水率の水分減少量がすべて凍土へ移動したと仮定して、未凍土から凍土への水分移動量を算出した。TDR はカラム 1 段（5 cm）に 1 本埋設した。TDR で測定した体積含水率はそのカラム内の代表値として、カラム内で一様な体積含水率であると考えた。また、凍結前線より下層のカラムの水分減少量の総量を台形則から計算した。凍結前線が到達したカラムは凍土と仮定し、カラムの途中までしか凍結前線が到達していなくてもそのカラムより下層のみの水分減少量を計算に使用した。計算例を図 2-18 に示す。冷却開始から 6 時間後までの水分移動量算出を例にする。6 h 後に 6.5 cm 深まで凍結した時、凍結前線はカラム 2 段目の上半分ほどまで到達したことになる。図中マーカで示しているのが、TDR による実測値、破線で示すのが水分移動量を計算するために使用した水分分布である。カラム 2 段目までが凍結したとして、3 段目以降の塗りつぶされた面積を台形則によって計算し、0 から 6 h までの水分移動量とした。同様の方法で任意の時間の水分移動量を計算し、積算水分移動量（cm）とした。前述のように算出した積算水分移動量の傾きを計算し、これを水分フラックス  $J_w$ （ $\text{cm h}^{-1}$ ）とした。

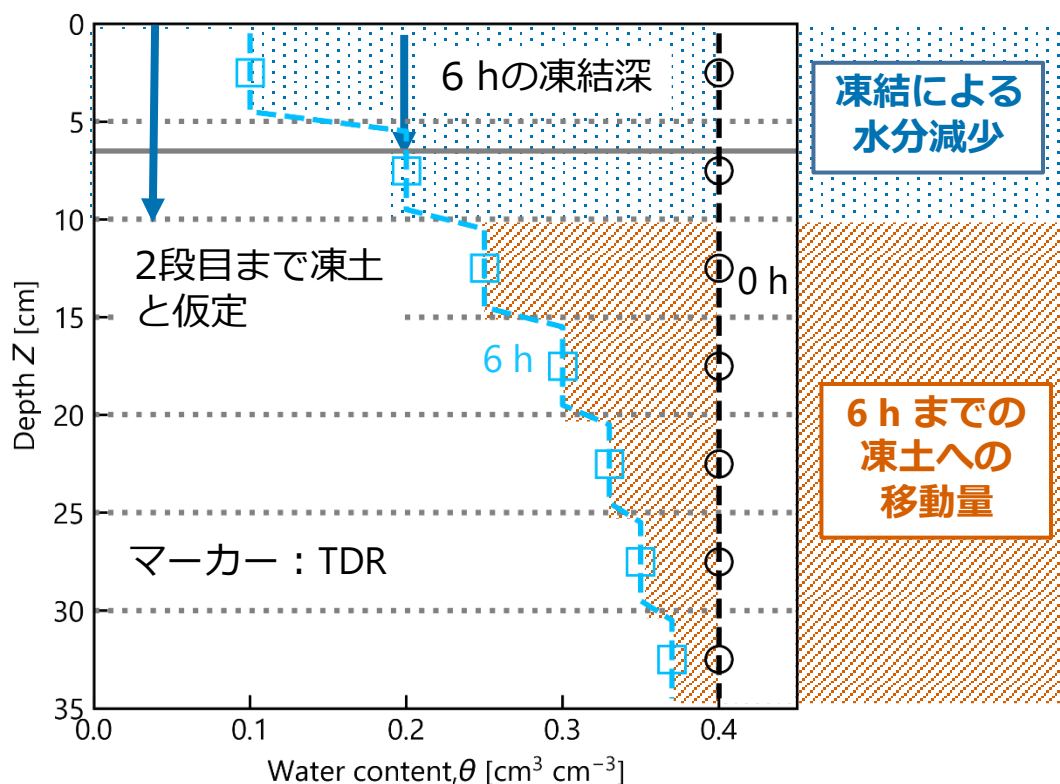


図 2-18 水分移動量を計算した例

Figure 2-18 Example of calculating the amount of water flow

#### 2-4-2 全溶質フラックスの計算

凍結面近傍の全溶質フラックスを以下の式から求めた.

$$J_{tot} = -(D + \Lambda V) \frac{\partial c}{\partial z} + J_w c \quad \text{式 2-25}$$

$$V = \frac{J_w}{\theta} \quad \text{式 2-26}$$

ここで、 $D$  は水中での拡散係数 ( $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ )、 $\Lambda$  は分散長 (cm)、 $V$  は平均間隙流速 ( $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ ) である. 全溶質フラックスは水の流れとともに移動する移流 (式 2-25 第二項) と濃度勾配によって高濃度側から低濃度側に移動する拡散 (式 2-25 第一項) の総和で表される. 平均間隙流速  $V$  は式 2-26 から求めることが出来る. 水中での拡散係数  $D$  は大井・岩田 (1988) が示した値  $D = 0.036$  ( $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ ) を用いた. Toride et al. (2003) と徳本ら (2005) はそれぞれ、黒ボク土と鳥取砂丘砂を用いて、飽和流れと不飽和流れにおける  $\Lambda$  の値を検討し、鳥取

砂丘砂の不飽和流れで最大 $\Lambda = 0.97 \text{ cm}$ , 黒ボク土の不飽和流れで $\Lambda = 0.4 \text{ cm}$  程度と示した. 本実験で用いた岩手黒ボク土を用いて  $\Lambda$  の値を検討した例はないため,  $\Lambda = 1 \text{ cm}$  として計算した. また, 本実験で測定した  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度分布はカラム解体時のみである. そのため, 以下に示す式 2-27 で各時間の濃度分布を推定した.

$$c_{\text{ex}}(t) = c_0 \times \frac{\theta_0}{\theta(t)} \quad \text{式 2-27}$$

ここで,  $c_{\text{ex}}(t)$ は各時間の  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度 ( $\text{cmolL}^{-1}$ ),  $c_0$ は初期濃度 ( $\text{cmolL}^{-1}$ ),  $\theta_0$ は初期体積含水率 ( $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ ),  $\theta(t)$ は各時間の液状水量 ( $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ ) である.

## 第 3 章 初期 NO<sub>3</sub>-N 濃度の異なる試料のカラム実験の結果

### 3-1 経時変化

#### 3-1-1 温度 $T$ の経時変化

図 3-1 に初期濃度  $c_0$  が 0, 3, 5, 30 cmol L<sup>-1</sup> の実験におけるカラム上端から 2.5 cm 深の温度  $T$  の結果を示す。縦軸が温度  $T$  (°C), 横軸が経過時間  $t$  (hour) である。各濃度の実験の上端から 2.5 cm 深では, 冷却を開始すると, 5.75, 6.75, 6, 7.58 h まで温度の低下が続き, その後温度が急激に上昇した。温度上昇後, しばらく一定の温度を保ったが, その後温度が低下に転じた。冷却開始から温度が急激に上昇するまでの間は 0 °C 以下でも氷が発生せず, 過冷却が生じた。本実験では図 2-17 に示したように上端からゆっくりと冷却した。温度を急激に変化させて冷却するよりも緩やかに冷却したほうが過冷却は進行しやすい。過冷却が進行し, ある瞬間に氷が生じると過冷却が破れる。氷が生じたときの潜熱によって, 温度が急激に上昇した。その後, 氷が形成している間は発生する潜熱による温度の上昇と冷却による温度低下が釣り合うことで温度が停滞する。温度停滞後, 氷が形成されたため再び温度が低下した。表 3-1 に潜熱によって温度が上昇した時の上昇後の温度  $T'$  と, 式 2-12 から計算した凝固点  $T_f$  を示す。各初期濃度での上昇後の温度  $T'$  と算出した凝固点の温度  $T_f$  を比較すると算出した凝固点の方が低くなった。 $c_0 = 0$  cmol L<sup>-1</sup> の実験での過冷却後の温度  $T' = -0.23$  °C だった。これはもともと試料にわずかに溶質が含まれていたことが示唆される。このことを各試料で考慮すると過冷却後の温度  $T'$  と算出した凝固点  $T_f$  は概ね一致した。以下, 各初期濃度の実験の凝固点は  $T'$  を使用し, 凝固点に達した深さを凍結深とする。

表 3-1 各濃度における凝固点

Table 3-1 Freezing point at each concentration

初期濃度 $c_0$ (cmol L <sup>-1</sup> )	$T'$ (°C)	$T_f$ (°C)	$T_f + T'$ (0°C)
0	-0.23	0	-0.23
3	-0.47	-0.19	-0.46
10	-0.60	-0.37	-0.64
30	-0.80	-1.11	-1.38

図 3-2 (A) ~ (D) に各実験での各深さの温度の経時変化を示す。縦軸が温度  $T$  (°C), 横軸が経過時間  $t$  (hour) で, カラム上端から, 2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 22.5, 27.5, 32.5 cm 深の 7 点の温度の経時変化を示す。また, 灰色の破線は各試料の凝固点を示している。上端の温度制御を開始すると, 上端から徐々に温度が低下した。2.5 cm 深の温度はどの初期濃度の実験においても過冷却が進行し, 氷形成時の潜熱によって急激に温度が上昇した。初期濃度が 0, 3, 10, 30 cmol L<sup>-1</sup> の実験でそれぞれ, 5.75, 6.75, 6, 7.58 h で凝固点に達し, 氷が形

成された．その後温度は低下し，48 h で-5.58, -5.71, -5.39, -5.64 °Cに達した．7.5 cm 深の温度が凝固点に達した時間は 0, 3, 10, 30 cmol L<sup>-1</sup> の実験でそれぞれ，12.17, 13.25, 15.17, 21.42 h だった．12.5 cm 深は 0, 3 cmol L<sup>-1</sup> の実験で凝固点に達し，その時間は 37.92, 42 h だった．0, 3 cmol L<sup>-1</sup> の実験 12.5 cm 深の温度は凝固点に達しなかった．17.5, 22.5, 27.5 cm 深の温度低下は初期濃度によらず類似しており，徐々に温度が低下した．32.5 cm 深の温度は実験期間中ほとんど変化せず，約 2 °C で一定だった．

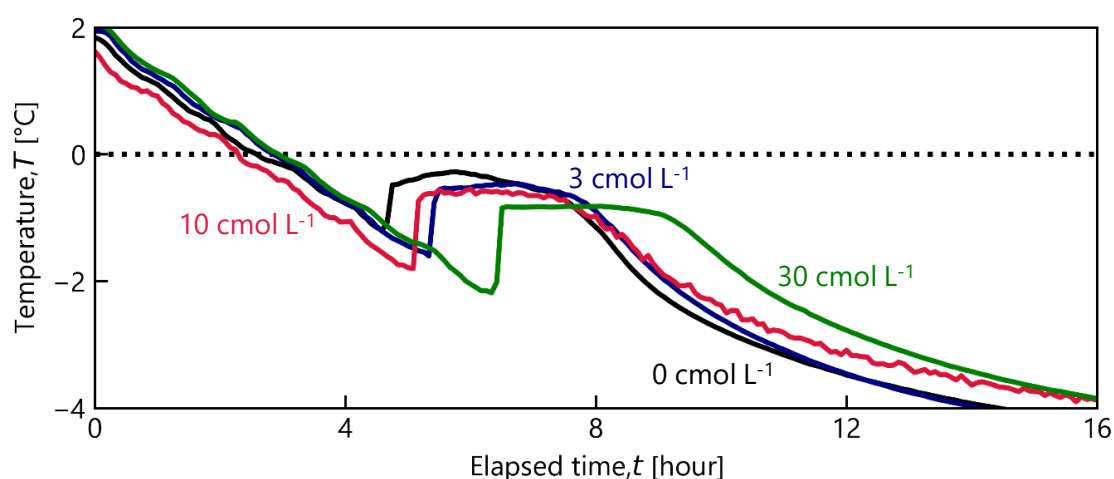


図 3-1 2.5 cm 深の温度の経時変化

Figure 3-1 Temporal change in temperature in 2.5 cm depth



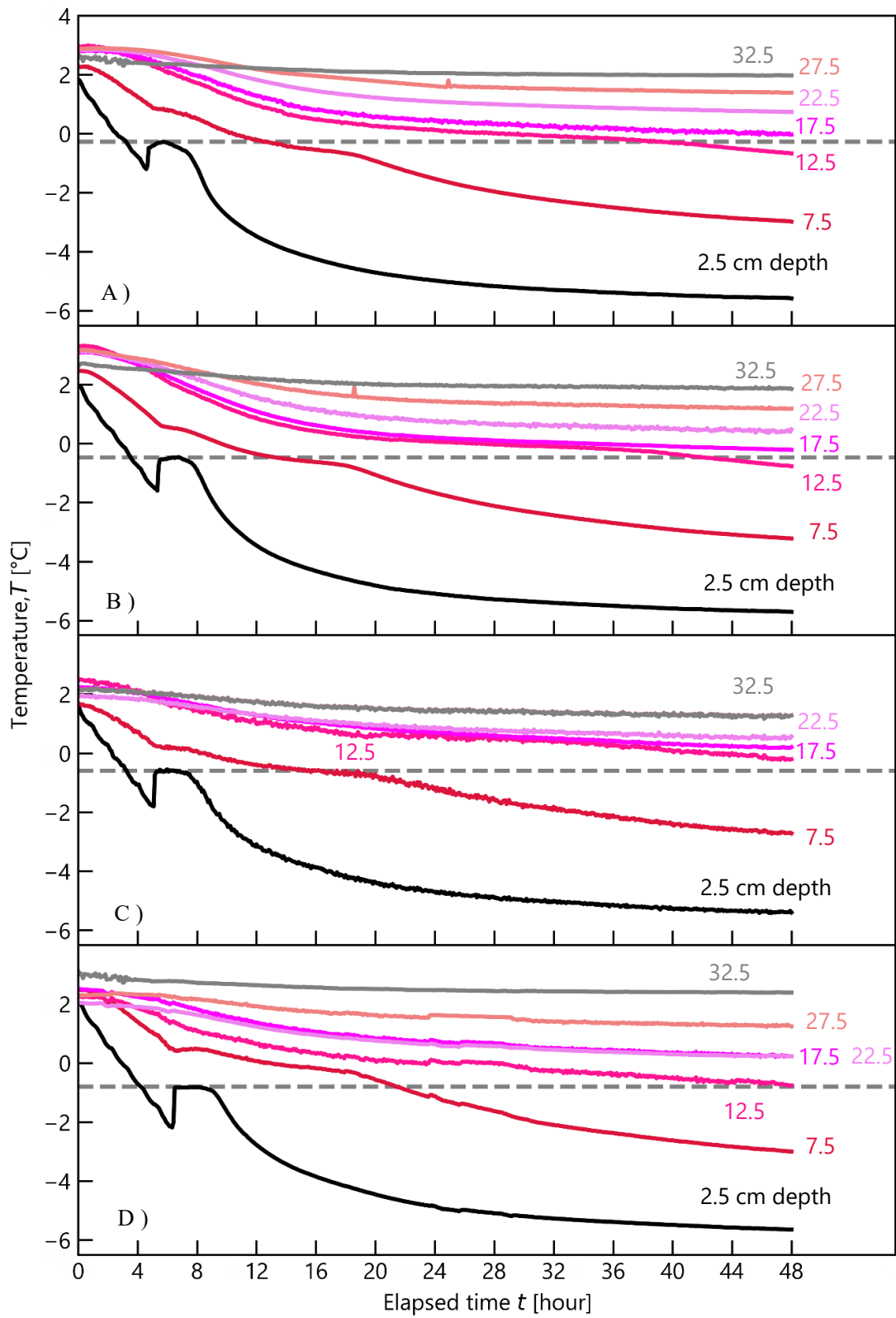


図 3-2  $T$  の経時変化 A)  $0 \text{ cmol L}^{-1}$ , B)  $3 \text{ cmol L}^{-1}$ , C)  $10 \text{ cmol L}^{-1}$ , D)  $30 \text{ cmol L}^{-1}$

Figure 3-2 Temporal change in temperature

### 3-1-2 体積含水率 $\theta$ , 不凍水量 $\theta_{un}$ の経時変化

図 3-3 (A) ~ (D) に各実験での体積含水率の経時変化を示す。縦軸が体積含水率  $\theta$  ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ )、横軸が経過時間  $t$  (hour) で、カラム上端から、2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 22.5, 27.5, 32.5 cm 深の 7 点の体積含水率の経時変化を示す。TDR で測定した比誘電率の誤差が大きかった値については比誘電率の変化を最もよく表現できる関数で補完していることに留意してほしい (2-2-3-1 体積含水率の測定を参照されたい)。上端から冷却を開始すると上端から順に減少した。2.5 cm 深の体積含水率は 0, 3, 10, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験で冷却開始から 6.67, 7.25, 6.92, 7.92 h までは初期体積含水率  $0.40 \text{ cm}^3 \text{cm}^{-3}$  を保ったが、その後急激に減少した。各実験で同深度の温度が凝固点に達した時間と体積含水率が低下し始めた時間が近いことから氷の形成にともなう水の相変化によって体積含水率が低下したと考えられる。急激に体積含水率が低下するとそれぞれ 0.091, 0.11, 0.12,  $0.12 \text{ cm}^3 \text{cm}^{-3}$  で一定となった。7.5 cm 深の体積含水率は 2.5 cm 深ほど急激な変化は見られなかった。それぞれの濃度で、2.5 cm 深の体積含水率が急激に低下し始めた時間以降に緩やかに体積含水率が減少した。この時の 7.5 cm 深の温度がまだ凝固点に達していなかった。そのため、2.5 cm 深の体積含水率が低下したことで圧力勾配が大きくなり上層へ移動したことが体積含水率減少の原因と考えられる。緩やかに減少を続け、それぞれの濃度で 28.50, 24.75, 24.08, 28.75 h 以降一定値となった。この時の体積含水率は 0.10, 0.11, 0.14,  $0.15 \text{ cm}^3 \text{cm}^{-3}$  でどの濃度でも 2.5 cm 深の体積含水率より高くなった。12.5 cm 深の体積含水率は実験期間を通して緩やかに減少した。17.5, 22.5 cm 深の体積含水率は 12.5 cm 深の変化よりは小さいが初期体積含水率から減少した。27.5, 32.5 cm 深では 0, 3  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験ではほとんど変化が見られなかった。一方、10, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験ではわずかに減少した。

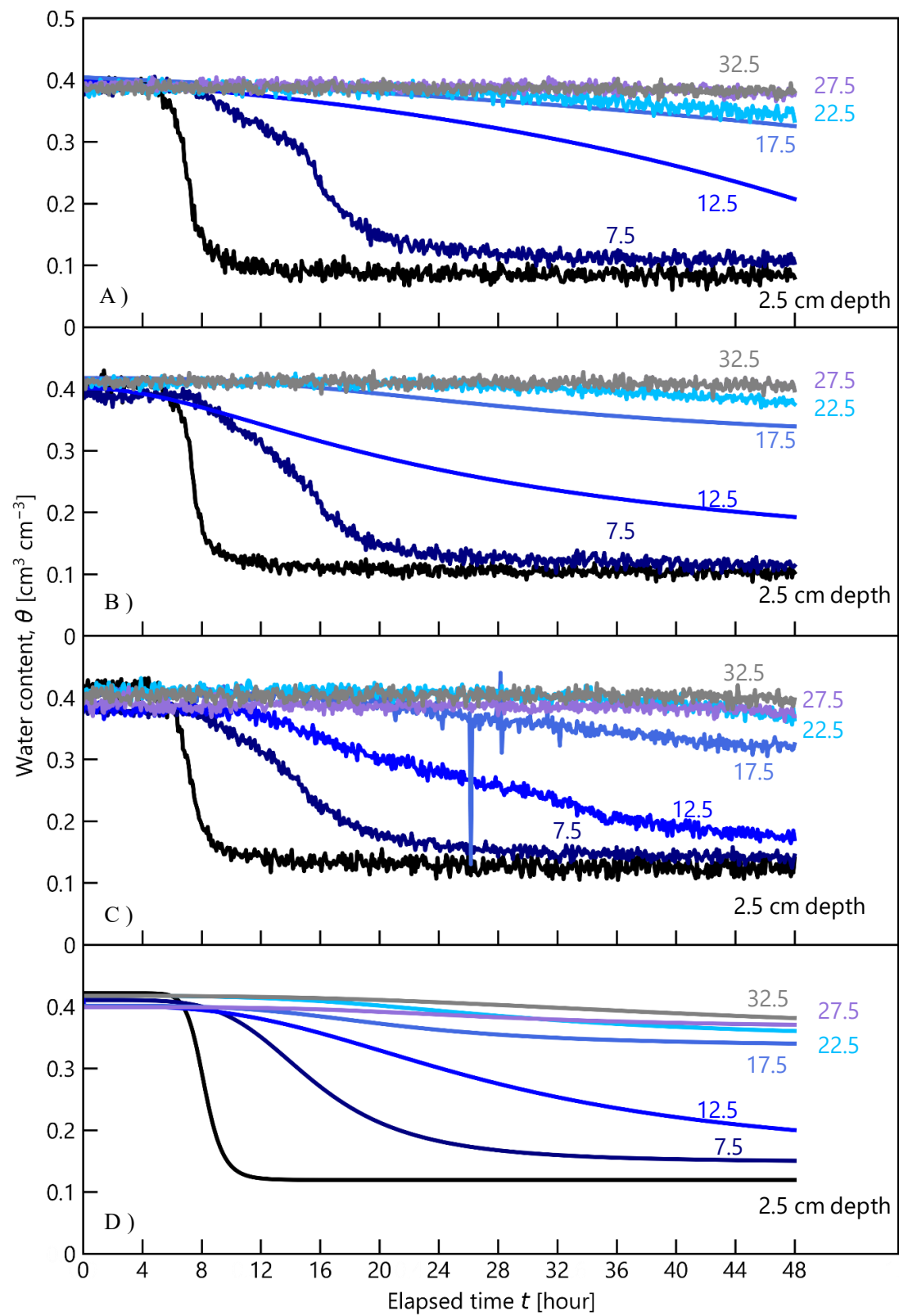


図 3-3  $\theta$  の経時変化 A) 0 cmol L<sup>-1</sup>, B) 3 cmol L<sup>-1</sup>, C) 10 cmol L<sup>-1</sup>, D) 30 cmol L<sup>-1</sup>

Figure 3-3 Temporal change in water content

### 3-1-3 土中水圧力 $h$ の経時変化

図 3-4 (A) ~ (D) に各実験での土中水圧力の経時変化を示す。縦軸が土中水圧力  $h$  (-cm), 横軸が経過時間  $t$  (hour) で, カラム上端から, 2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 22.5, 27.5, 32.5 cm 深の 7 点の温度の経時変化を示す。土中水圧力の単位が (-cm) となっており, 軸が正で示してあるが, 実際は負圧であることを留意して頂きたい。実験中にテンシオメータと圧力変換器をつなぐアンギオチューブ内に空気が混入し, 測定不可となるまでのデータを示す。テンシオメータの脱気の具合や, 試料との接触によって測定可能範囲の上限付近まで測定できたものや測定下限付近で測定できなくなったものなどばらつきがあった。0 cmol L<sup>-1</sup> の実験では 12.5, 17.5 cm 深のテンシオメータは反応しなかった。また, 30 cmol L<sup>-1</sup> の実験の 7.5 cm 深のテンシオメータも反応が見られなかった。全深度の冷却前の土中水圧力は -85 ~ -95 cm 程度だった。試料の水分特性曲線で  $\theta = 0.40 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  の時, 土中水圧力は -95 cm であるので測定したテンシオメータの値は妥当であった。2.5 cm 深の土中水圧力は冷却を開始すると徐々に上昇した。その後, -150 ~ -350 cm の範囲で測定不能となった。氷が形成されることで急激に圧力が低下したと考えられる。7.5 cm 深の土中水圧力は 2.5 cm 深の上昇とともに高くなった。凍結層への水分移動と氷への相変化が要因である。0, 3 cmol L<sup>-1</sup> の実験の 12.5 cm 深の土中水圧力の上昇も同深度の温度が凝固点に達したことから, 凍結層への水分移動と氷への相変化が要因である。温度が凝固点に達しなかった深度での土中水圧力の上昇は凍結による相変化ではなく, 凍結層へと水分が移動したためである。

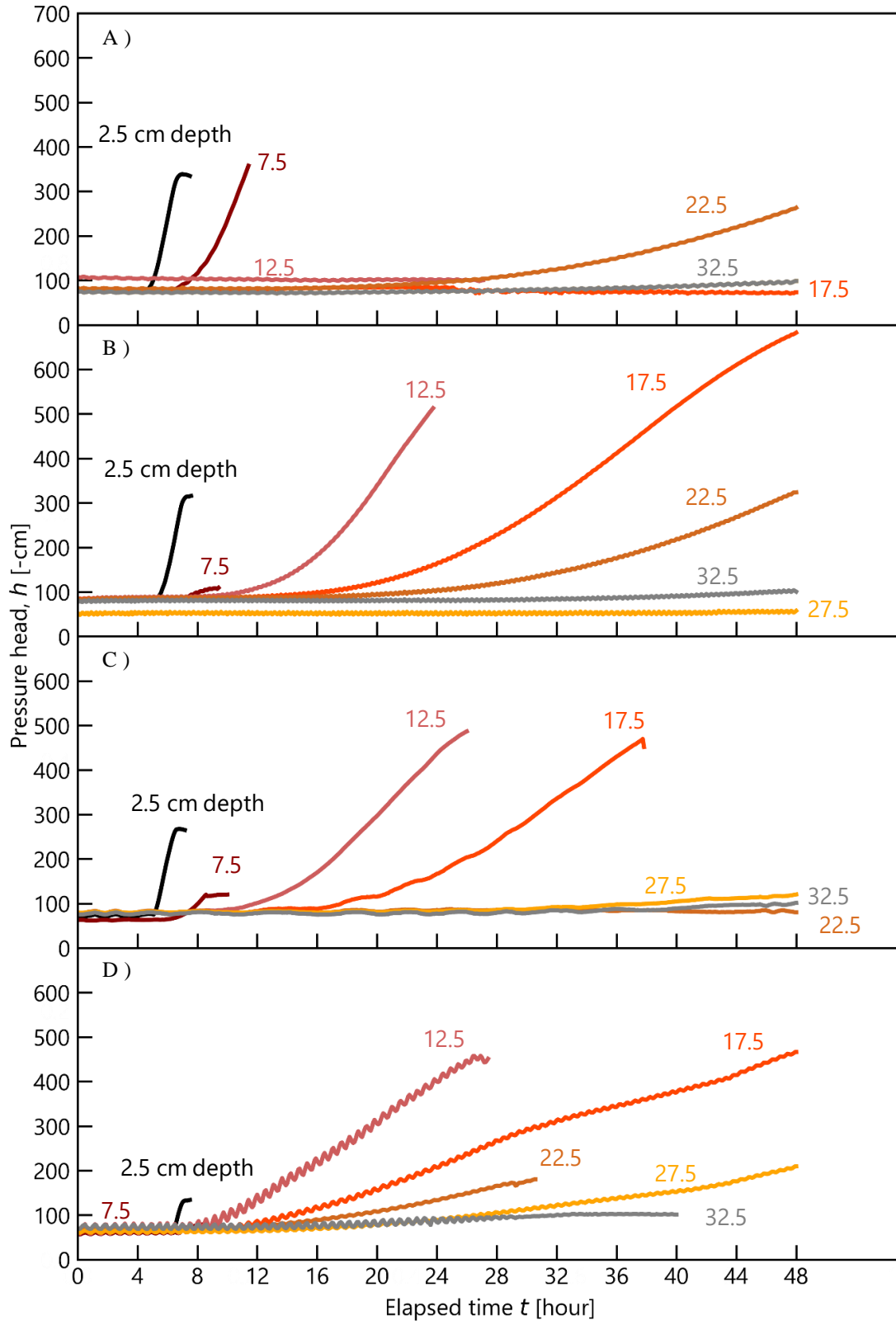


図 3-4  $h$  の経時変化 A)  $0 \text{ cmol L}^{-1}$ , B)  $3 \text{ cmol L}^{-1}$ , C)  $10 \text{ cmol L}^{-1}$ , D)  $30 \text{ cmol L}^{-1}$

Figure 3-4 Temporal change in pressure head

#### 3-1-4 見かけの電気伝導度 $EC_a$ の経時変化

図 3-5 (A) ~ (D) に各実験での見かけの電気伝導度  $EC_a$  の経時変化を示す。縦軸が見かけの電気伝導度  $EC_a$  ( $\text{mS cm}^{-1}$ )、横軸が経過時間  $t$  (hour) で、カラム上端から、2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 22.5, 27.5, 32.5 cm 深の 7 点の温度の経時変化を示す。(A) ~ (D) のグラフで、それぞれ縦軸の最大値が異なることに留意して頂きたい。各グラフの縦軸の範囲は (A)  $0 \leq EC_a \leq 0.3$ , (B)  $0 \leq EC_a \leq 0.4$ , (C)  $0 \leq EC_a \leq 0.9$ , (D)  $0 \leq EC_a \leq 1.7$  である。 $EC_a$  は初期濃度が高いほど高い値だった。土中の溶質濃度が反映されている。上端から冷却を開始すると上端から順に減少した。2.5 cm 深の体積含水率は 0, 3, 10, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験で冷却開始から 6.91, 7.17, 7.00, 7.17 h まではそれぞれの初期値を保ったが、その後急激に減少した。この時間は、2.5 cm 深の体積含水率が減少しはじめた時間とほぼ一致した。そのため、水の相変化にともない急激に  $EC_a$  が低下したといえる。 $EC_a$  低下後、それぞれの実験で 0.051, 0.051, 0.063, 0.089  $\text{mS cm}^{-1}$  で一定値となった。7.5 cm 深は 2.5 cm 深の低下とともに徐々に減少した。2.5 cm 深より緩やかに低下し、それぞれの濃度の実験で 0.058, 0.058, 0.079, 0.114  $\text{mS cm}^{-1}$  で一定値となった。12.5, 17.5 cm 深はどの実験においても実験期間中緩やかに減少した。0, 3, 10  $\text{cmol L}^{-1}$  では、22.5, 27.5, 32.5 cm 深の  $EC_a$  はほとんど変化せず、初期値を保った。30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では 22.5, 27.5, 32.5 cm 深の  $EC_a$  は緩やかに低下した。

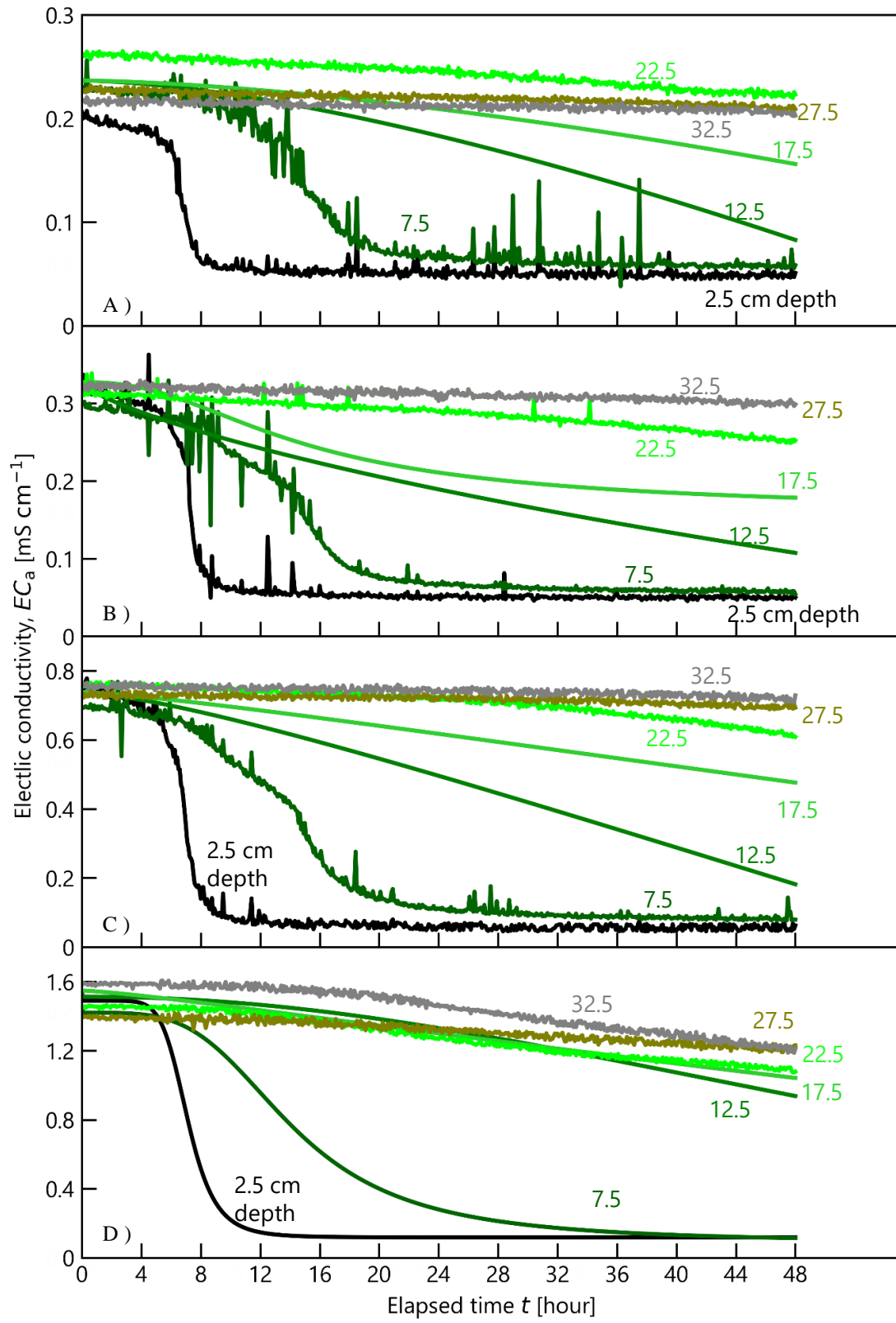


図 3-5  $EC_a$  の経時変化 A)  $0 \text{ cmol L}^{-1}$ , B)  $3 \text{ cmol L}^{-1}$ , C)  $10 \text{ cmol L}^{-1}$ , D)  $30 \text{ cmol L}^{-1}$

Figure 3-5 Temporal change in electric conductivity,  $EC_a$

### 3-1-5 土中水の電気伝導度 $EC_w$ の経時変化

図 3-6 (A) ~ (D) に各実験での土中水の電気伝導度  $EC_w$  の経時変化を示す。縦軸が土中水の電気伝導度  $EC_w$  ( $\text{mS cm}^{-1}$ )、横軸が経過時間  $t$  (hour) で、カラム上端から、2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 22.5, 27.5, 32.5 cm 深の 7 点の温度の経時変化を示す。(A) ~ (D) のグラフで、それぞれ縦軸の最大値が異なることに留意して頂きたい。各グラフの縦軸の範囲は (A)  $0 \leq EC_w \leq 40$ , (B)  $0 \leq EC_w \leq 20$ , (C)  $0 \leq EC_w \leq 30$ , (D)  $0 \leq EC_w \leq 60$  である。 $EC_w$  は式 2-20, 式 2-21 で示した Rhoades モデル (Rhoades, 1976) を用いて、見かけの電気伝導度  $EC_a$  から推定した値を示す。0, 3  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では 2.5, 7.5 cm 深の  $EC_w$  は大きく増加した。3  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では凍土での濃縮によると考えられる。0  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では 12.5 cm 深以降変化は見られなかった。3  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では 12.5 cm 深でわずかに上昇したが 17.5 cm 以深ではほとんど変化しなかった。一方、10  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では 12.5 cm 深で上昇したが、他の深度では変化はほとんど見られなかった。30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では 2.5 cm 深で冷却開始後にわずかに減少、その後増加した。増加後に初期値に戻って一定となった。7.5 cm 深はわずかに減少した。12.5 cm 深は冷却開始後に増加した。17.5 cm 以深はほとんど変化しなかった。



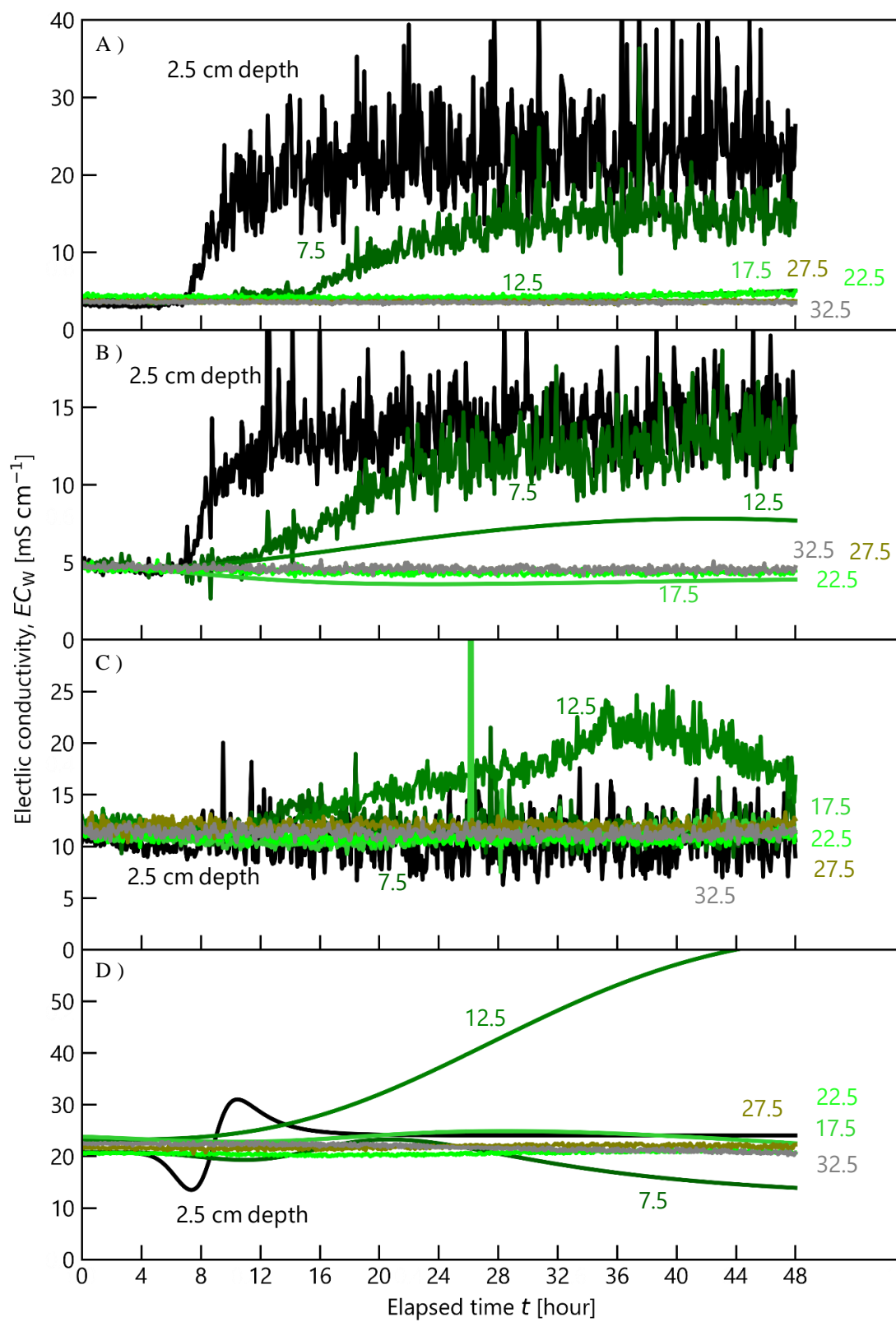


図 3-6  $EC_w$  の経時変化 A) 0 cmol L<sup>-1</sup>, B) 3 cmol L<sup>-1</sup>, C) 10 cmol L<sup>-1</sup>, D) 30 cmol L<sup>-1</sup>

Figure 3-6 Temporal change in electric conductivity,  $EC_w$

## 3-2 分布

### 3-2-1 温度 $T$ 分布の変化

図 3-7 (A) ～ (D) に初期濃度  $c_0$  が 0, 3, 5, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験における冷却開始から 0, 12, 24, 48 時間後の温度  $T$  の分布を示す。横軸が温度  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ )、縦軸が深さ  $Z$  (cm) である。図中の灰色の垂直方向の破線が各実験の凝固点、黒色の水平方向の点線が冷却開始から 48 時間後に凝固点に達した位置（凍結深）を示す。なお、測定点間を直線でつないだが、実際にこの限りでないことに注意が必要である。どの濃度でも 0 h の温度は各深さが 2～3 $^{\circ}\text{C}$  でカラム内は一定だった。実験毎の初期温度分布の違いはほとんどなかった。その後冷却を開始すると上端から温度が徐々に低下した。下端では温度がほとんど変化せず実験期間中、約 2 $^{\circ}\text{C}$  で一定だった。0, 3, 5, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験でそれぞれ 48 h で 0.5 cm 深の温度が約 -6 $^{\circ}\text{C}$  に達した。凝固点に達した深さは 0  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では 12 h で 7.5 cm, 24 h で 11.5 cm, 48 h で 17.5 cm だった。また、3  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では 12 h で 7.5 cm, 24 h で 10.5 cm, 48 h で 14.5 cm となった。次に、10  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では 12 h で 4.5 cm, 24 h で 8.5 cm, 48 h で 11.5 cm, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では 12 h で 3.5 cm, 24 h で 7.5 cm, 48 h で 12.5 cm だった。濃度が高いほど、凍結深が浅くなった。同深度でも凝固点に達した時間は濃度が高いほど遅かった。カラム全体の温度分布は濃度が低いほどカラム全体の温度が低下し、濃度が高いほど温度低下が緩やかだった。

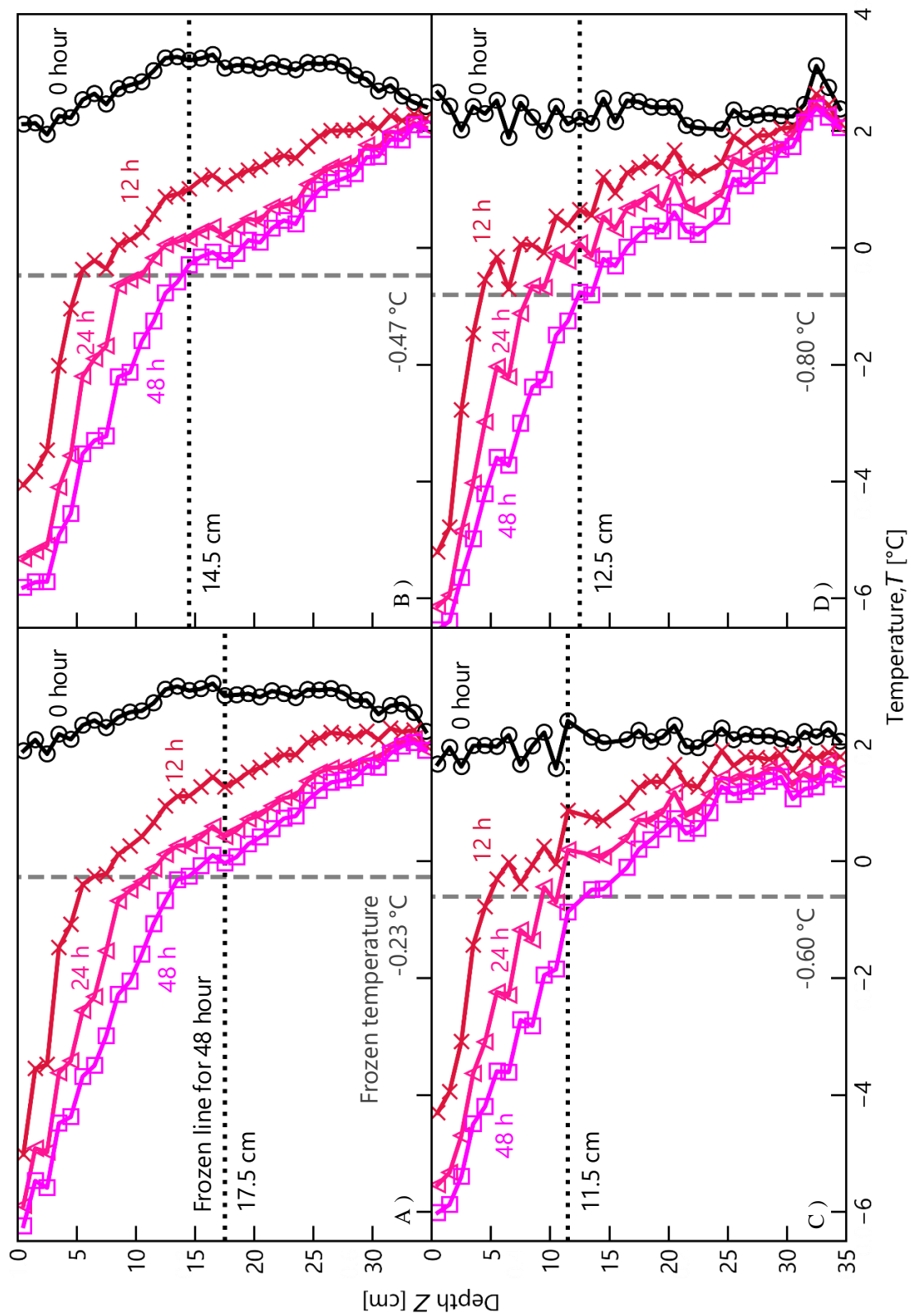


図 3-7 各濃度の  $T$  分布 A)  $0 \text{ cmol L}^{-1}$ , B)  $3 \text{ cmol L}^{-1}$ , C)  $10 \text{ cmol L}^{-1}$ , D)  $30 \text{ cmol L}^{-1}$

Figure 3-7 Temperature profiles in soils

### 3-2-2 体積含水率 $\theta$ , 不凍水量 $\theta_{un}$ , 全水量 $\theta_{tot}$ 分布の変化

図 3-8 (A) ~ (D) に初期濃度  $c_0$  が 0, 3, 5, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験における冷却開始から 0, 12, 24, 48 時間後の体積含水率  $\theta$ , 不凍水量  $\theta_{un}$ , 全水量  $\theta_{tot}$  ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ ) の分布を示す. 横軸が体積含水率  $\theta$  ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ ), 縦軸が深さ  $Z$  (cm) である. 図中の黒色の水平方向の点線が冷却開始から 48 時間後に凝固点に達した位置 (凍結深) を示す. 四角のマーカを点線でつないだ分布がカラム解体時 (冷却から 48 h 後) に炉乾法にて測定した全水量である. 炉乾法で求めた未凍土領域の全水量が, TDR で測定した水分量と一致したことから TDR による水分測定の妥当性を確認した. 0, 3, 5, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験の 0 h の分布は概ね初期水分量の  $0.40 \text{ cm}^3 \text{cm}^{-3}$  で一定だった. また, 実験毎にわずかに差が見られた. 冷却を開始すると温度が低下し, 氷が形成されることで凍土層の不凍水量は大きく減少した. 0, 3, 5, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験で 48 h 後の 2.5 cm 深の不凍水量はそれぞれ, 0.091, 0.11, 0.12,  $0.12 \text{ cm}^3 \text{cm}^{-3}$  で 7.5 cm 深では 0.10, 0.11, 0.14,  $0.15 \text{ cm}^3 \text{cm}^{-3}$  だった. 初期濃度が高いほど凍土の不凍水量は増加した. 未凍土層では凍土との境界付近で大きく減少した. 特に 10, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では 0, 3  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験に比べて大きく減少した. 初期濃度が低いとカラム下端ではほとんど変化しなかった. 30  $\text{cmol L}^{-1}$  では下端でも水分が減少した. 全水量分布はどの実験でも未凍土層で低く, 凍土層で高くなったことから未凍土から凍土へと水分移動が生じたといえる. また, 初期濃度が高いほど凍土層の全水量が高くなり, 未凍土での水分減少が大きいことから, より多くの水分が移動したと考えられる.

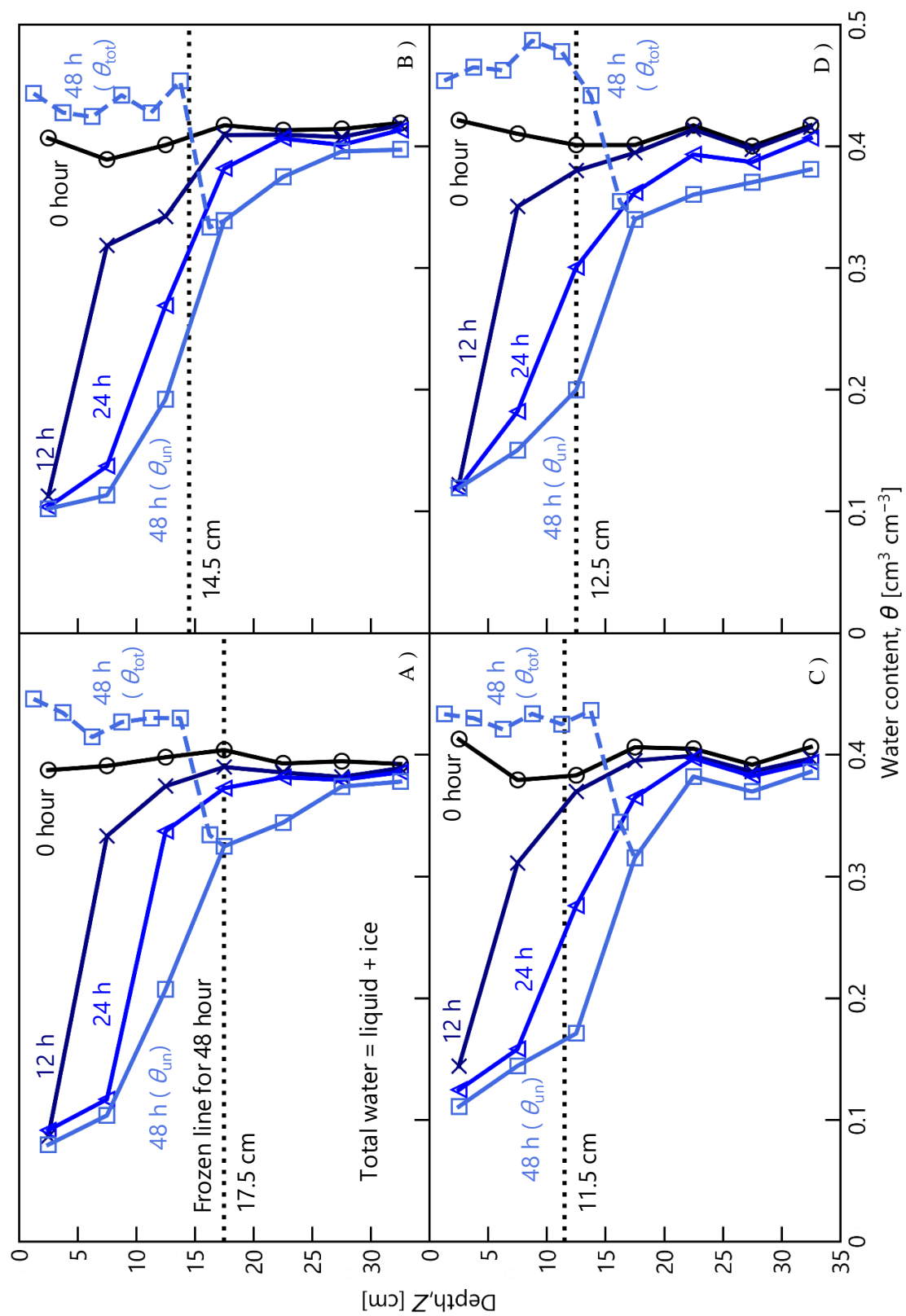


図 3-8 各濃度の  $\theta$  分布 A)  $0 \text{ cmol L}^{-1}$ , B)  $3 \text{ cmol L}^{-1}$ , C)  $10 \text{ cmol L}^{-1}$ , D)  $30 \text{ cmol L}^{-1}$

Figure 3-8 Water content profiles in soils

### 3-2-3 土中水圧力 $h$ 分布の変化

図 3-9 (A) ~ (D) に初期濃度  $c_0$  が 0, 3, 5, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験における冷却開始から 0, 12, 24, 48 時間後の土中水圧力  $h$  の分布を示す. 横軸が土中水圧力  $h$  (cm) を対数軸で示し, 縦軸が深さ  $Z$  (cm) である. 図中の黒色の水平方向の点線が冷却開始から 48 時間後に凝固点に達した位置 (凍結深) を示す. 塗りつぶされた円形のマーカーがテンシオメータで測定した土中水圧力を示し, 他の図形のマーカーが熱電対で測定した温度を用いて, 平衡状態に達したと仮定し式 2-13 の Clausius-Clapeyron 式から計算した土中水圧力を示す. 各実験の初期土中水圧力は -85 ~ -95 cm の範囲で一定だった. 冷却を開始すると上端から圧力が大きく低下した. 凍土層の土中水圧力が低下し, 凍土と未凍土の間での圧力差が大きくなった. この圧力差によって未凍土から凍土へ水分が移動する. 凍土での圧力の低下は液状水量の氷への相変化に起因する. 凍土の土中水圧力は最大で 0  $\text{cmol L}^{-1}$  で -78683 cm, 3  $\text{cmol L}^{-1}$  では -73195 cm, 10  $\text{cmol L}^{-1}$  では -75758 cm, 10  $\text{cmol L}^{-1}$  では -82466 cm だった. 凍結面に向けて圧力は初期土中水圧力に近づいた. どの濃度の実験においても未凍土層の土中水圧力は変化が小さかった. 初期濃度が高いほど未凍土での圧力は大きく低下した.

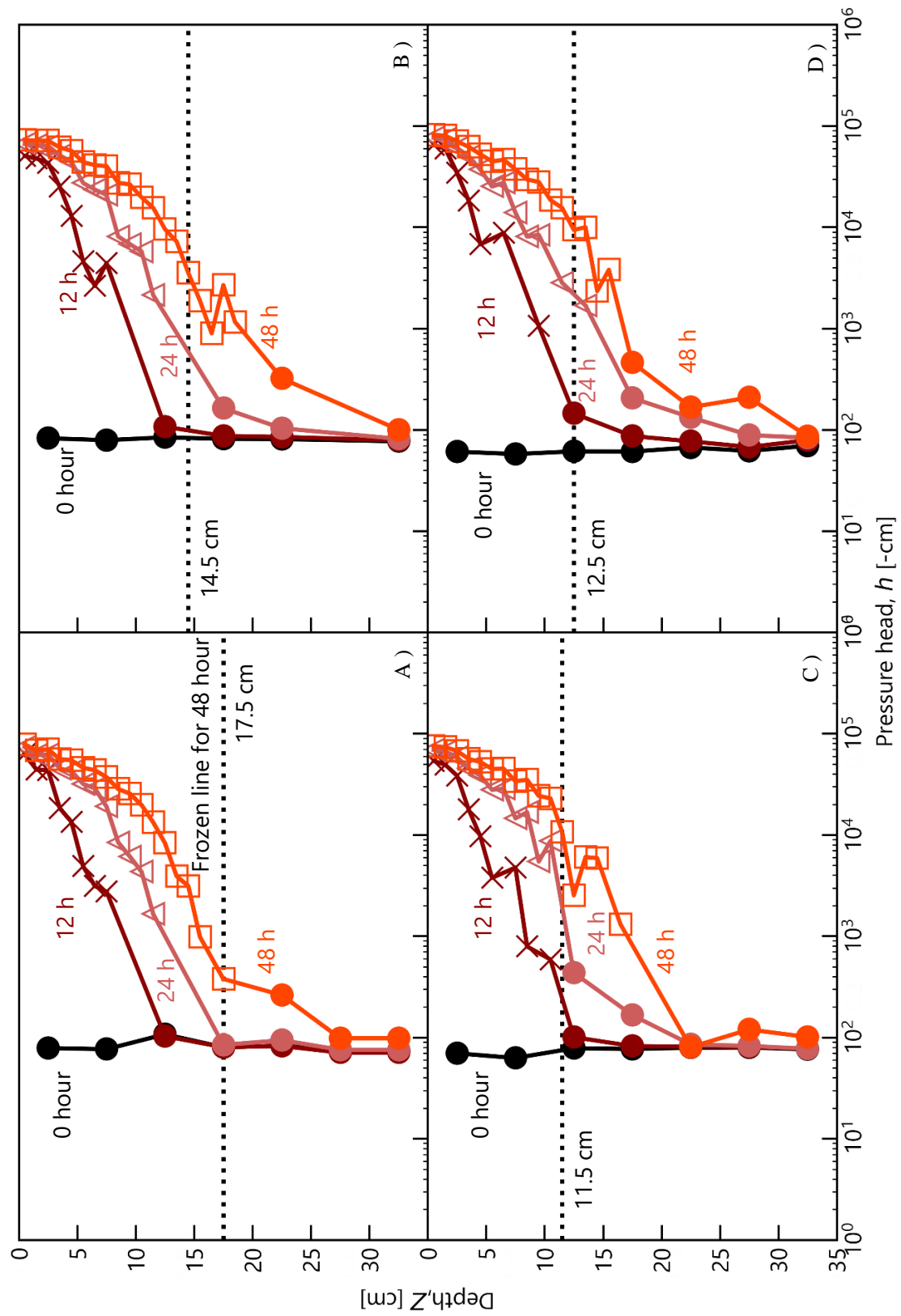


図 3-9 各濃度の  $h$  分布 A)  $0 \text{ cmol L}^{-1}$ , B)  $3 \text{ cmol L}^{-1}$ , C)  $10 \text{ cmol L}^{-1}$ , D)  $30 \text{ cmol L}^{-1}$

Figure 3-9 Pressure head profiles in soils

### 3-2-4 見かけの電気伝導度 $EC_a$ 分布の変化

図 3-10 (A) ~ (D) に初期濃度  $c_0$  が 0, 3, 5, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験における冷却開始から 0, 12, 24, 48 時間後の土の電気伝導度  $EC_a$  の分布を示す。横軸が見かけの電気伝導度  $EC_a$  ( $\text{mS cm}^{-1}$ )、縦軸が深さ  $Z$  (cm) で、(A) ~ (D) のグラフで、それぞれ縦軸の最大値が異なることに注意する。各グラフの横軸の範囲は (A)  $0 \leq EC_a \leq 0.3$ , (B)  $0 \leq EC_a \leq 0.4$ , (C)  $0 \leq EC_a \leq 0.9$ , (D)  $0 \leq EC_a \leq 1.7$  である。0, 3, 5, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験で深さごとにばらつきはあるものの 0h の分布はそれぞれの濃度で 0.25, 0.33, 0.75, 1.50  $\text{mS cm}^{-1}$  程度で一定だった。初期濃度が高いほど  $EC_a$  も高くなることから体積含水率がおおよそ等しいならば濃度の違いが反映される。冷却を開始すると上端から徐々に  $EC_a$  が低下した。特に凍結線より上部の凍土層では初期値から大きく低下した。0, 3, 5, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験における 2.5 cm 深の 48h 後の  $EC_a$  はそれぞれ, 0.051, 0.051, 0.063, 0.089  $\text{mS cm}^{-1}$  だった。30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験がわずかに高かった。 $EC_a$  は温度や水分の影響を強く受ける。氷は電気伝導度が低いため、不凍水が減少し氷の増加した凍土では  $EC_a$  が低下したと考えられる。濃度が高いほど凍土の不凍水量も増加したため、不凍水量の差が反映されている。未凍土では凍土層との境界では大きく、下端付近ではわずかに減少した。凍土と未凍土の境界付近で体積含水率も大きく低下していることから、水分の減少にともない  $EC_a$  の低下した。



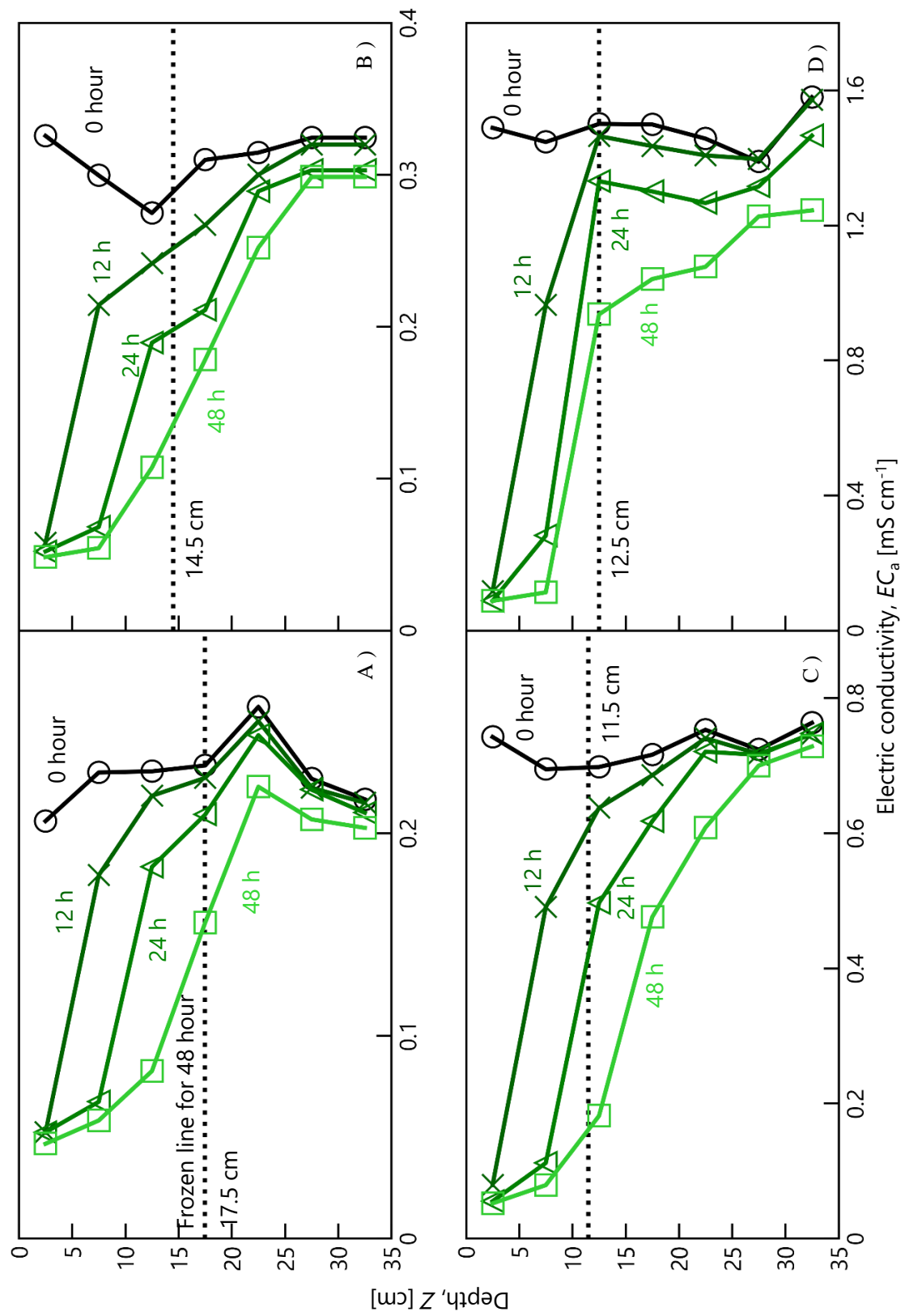


図 3-10 各濃度の  $EC_a$  分布 A) 0  $\text{cmol L}^{-1}$ , B) 3  $\text{cmol L}^{-1}$ , C) 10  $\text{cmol L}^{-1}$ , D) 30  $\text{cmol L}^{-1}$

Figure 3-10 Electric conductivity,  $EC_a$  profiles in soils

### 3-2-5 土中水の電気伝導度 $EC_w$ 分布の変化

図 3-11 (A) ~ (D) に初期濃度  $c_0$  が 0, 3, 5, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験における冷却開始から 0, 12, 24, 48 時間後の土中水の電気伝導度  $EC_w$  の分布を示す。横軸が土中水の電気伝導度  $EC_w$  ( $\text{mS cm}^{-1}$ )、縦軸が深さ  $Z$  (cm) で、(A) ~ (D) のグラフで、それぞれ縦軸の最大値が異なることに注意する。それぞれの横軸の範囲が (A)  $0 \leq EC_w \leq 40$ , (B)  $0 \leq EC_w \leq 20$ , (C)  $0 \leq EC_w \leq 30$ , (D)  $0 \leq EC_w \leq 60$  である。 $EC_w$  は式 2-20, 式 2-21 で示した Rhoades モデルを用いて、みかけの電気伝導度  $EC_a$  から推定した値を示す。初期濃度  $c_0$  が 0, 3, 5, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験の  $EC_w$  の 0 h の値はそれぞれ 3.5, 5.0, 11.0, 21.0  $\text{mS cm}^{-1}$  程度でカラム内は均一だった。初期濃度が高いほど  $EC_w$  も高くなった。0  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では冷却開始から凍土層で  $EC_w$  は増加した。未凍土ではほとんど変化が見られなかった。硝酸態窒素を加えていない試料だが、凍土層で  $EC_w$  が増加した。これはもともと試料に含まれていた様々な溶質が不凍水に濃縮されたと考えられる。3  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では 0  $\text{cmol L}^{-1}$  と同様に冷却を開始すると  $EC_w$  が上端から増加した。未凍土では、凍土との境界付近 (15~20 cm) でわずかに減少した。20 cm 以深ではほとんど変化がなかった。凍土の最大の  $EC_w$  は 13.97  $\text{mS cm}^{-1}$  だった。0  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験での最大の  $EC_w$  は 24.23  $\text{mS cm}^{-1}$  で、3  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験の方が低くなった。10  $\text{mol L}^{-1}$  の実験では凍土、未凍土の両方でほとんど見られなかった。12.5 cm 深では 12 h から 24 h にかけて  $EC_w$  が 11.0  $\text{mS cm}^{-1}$  から 16.7  $\text{mS cm}^{-1}$  に増加し、24 h 以降変化がなかった。30  $\text{mol L}^{-1}$  の実験でも凍土、未凍土の両方でほとんど見られなかった。12.5 cm 深では 12 h から 24 h にかけて  $EC_w$  が 21.0  $\text{mS cm}^{-1}$  から 37.1  $\text{mS cm}^{-1}$  に増加し、24 h から 48 h にかけて 61.7  $\text{mS cm}^{-1}$  まで増加した。凍土では氷の形成にともない氷から不凍水に  $\text{NO}_3\text{-N}$  が吐き出されるため、 $EC_a$  から  $EC_w$  を推定することで凍土中の  $EC_w$  は増加すると考えた。しかし、10, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では凍土と未凍土で差が見られなかった。3  $\text{cmol L}^{-1}$  では凍土の  $EC_w$  が増加した。

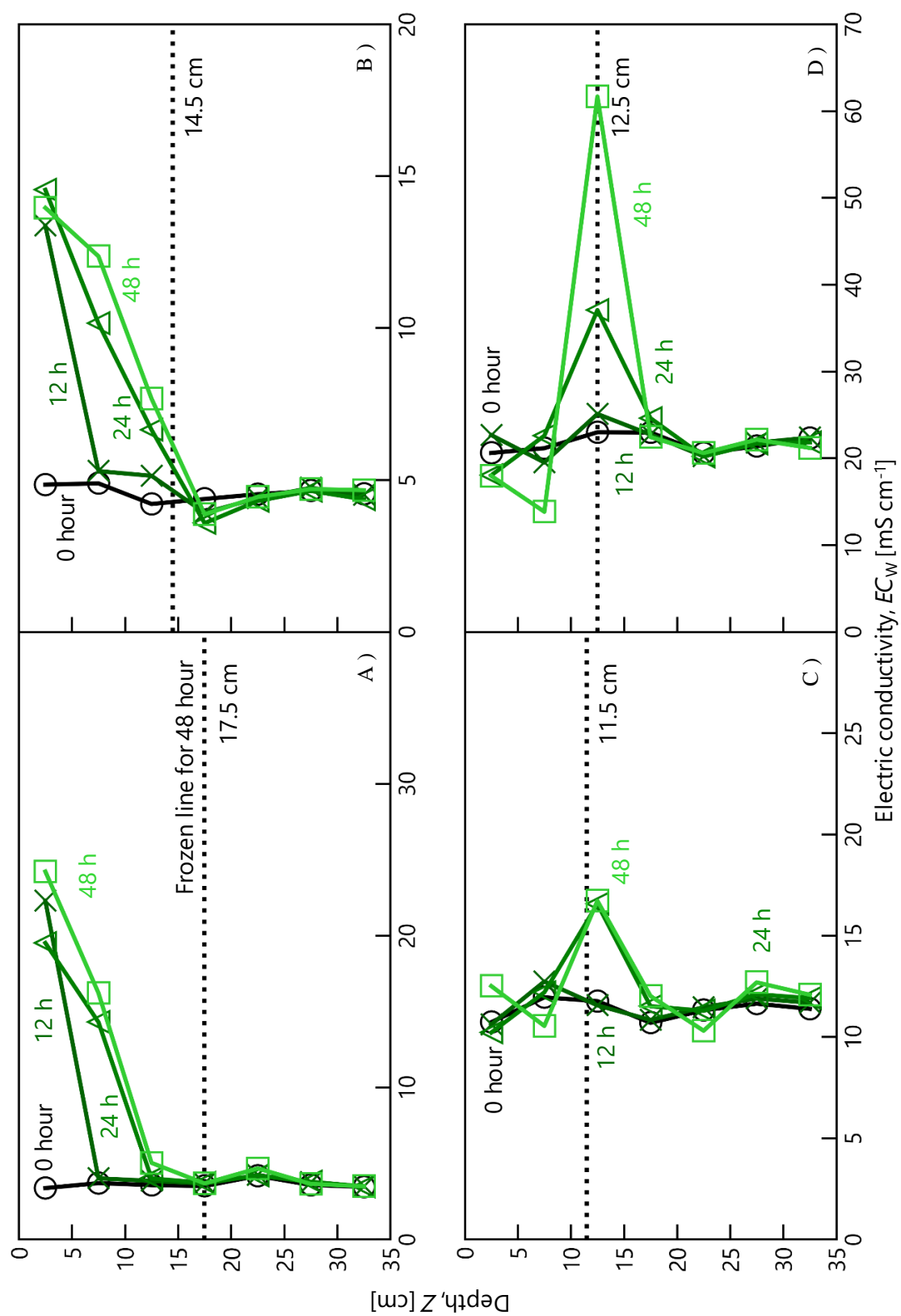


図 3-11 各濃度の  $EC_w$  分布 A) 0  $\text{cmol L}^{-1}$ , B) 3  $\text{cmol L}^{-1}$ , C) 10  $\text{cmol L}^{-1}$ , D) 30  $\text{cmol L}^{-1}$

Figure 3-11 Electric conductivity,  $EC_w$  profiles in soils

### 3-2-6 硝酸態窒素量 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ 量) $\theta_c$ 分布の変化

図 3-12 (A) ~ (C) に初期濃度  $c_0$  が 3, 5,  $30\text{ cmolL}^{-1}$  の実験における冷却開始から 48 時間後の単位体積当たりの硝酸態窒素量  $\theta_c$  の分布を示す. 横軸が単位体積当たりの硝酸態窒素量  $\theta_c$  ( $\text{cmolL}^{-1}\text{-soil}$ ), 縦軸が深さ  $Z$  (cm) で, (A) ~ (C) のグラフで, それぞれ縦軸の最大値が異なることに注意する. それぞれの横軸の範囲が (A)  $0 \leq \theta_c \leq 1.6$ , (B)  $0 \leq \theta_c \leq 5$ , (C)  $0 \leq \theta_c \leq 20$  である. 図中の黒色の水平方向の点線が冷却開始から 48 時間後に凝固点に達した位置 (凍結深), 灰色の垂直方向の実線が設定した初期濃度と体積含水率から想定される硝酸態窒素量 (想定値) を示す.  $\text{NO}_3\text{-N}$  量は初期濃度によらず凍土層で高く, 未凍土層で低くなった. 3,  $30\text{ cmolL}^{-1}$  の実験での凍土層では  $\text{NO}_3\text{-N}$  量の想定値 (灰色線) より高くなり, 未凍土層では想定値よりも低くなった.  $10\text{ cmolL}^{-1}$  の実験ではカラム全層で想定値よりも低くなったが, ほかの実験と同様に凍土層では未凍土層より  $\text{NO}_3\text{-N}$  量が大きくなった. 想定値よりも低くなった要因は, 測定機器の測定ごとの  $\text{NO}_3\text{-N}$  の回収率に差があったことがあげられる. 未凍土で  $\theta_c$  が低くなり凍土層で高くなったことから水分の移動にともない  $\text{NO}_3\text{-N}$  も移動した. 初期濃度が高いほど, 未凍土でより  $\text{NO}_3\text{-N}$  が減少し, 凍土層で増加したことで凍土と未凍土の差が大きくなった. 濃度が高いほど  $\text{NO}_3\text{-N}$  が移動しやすかったと考えられる.

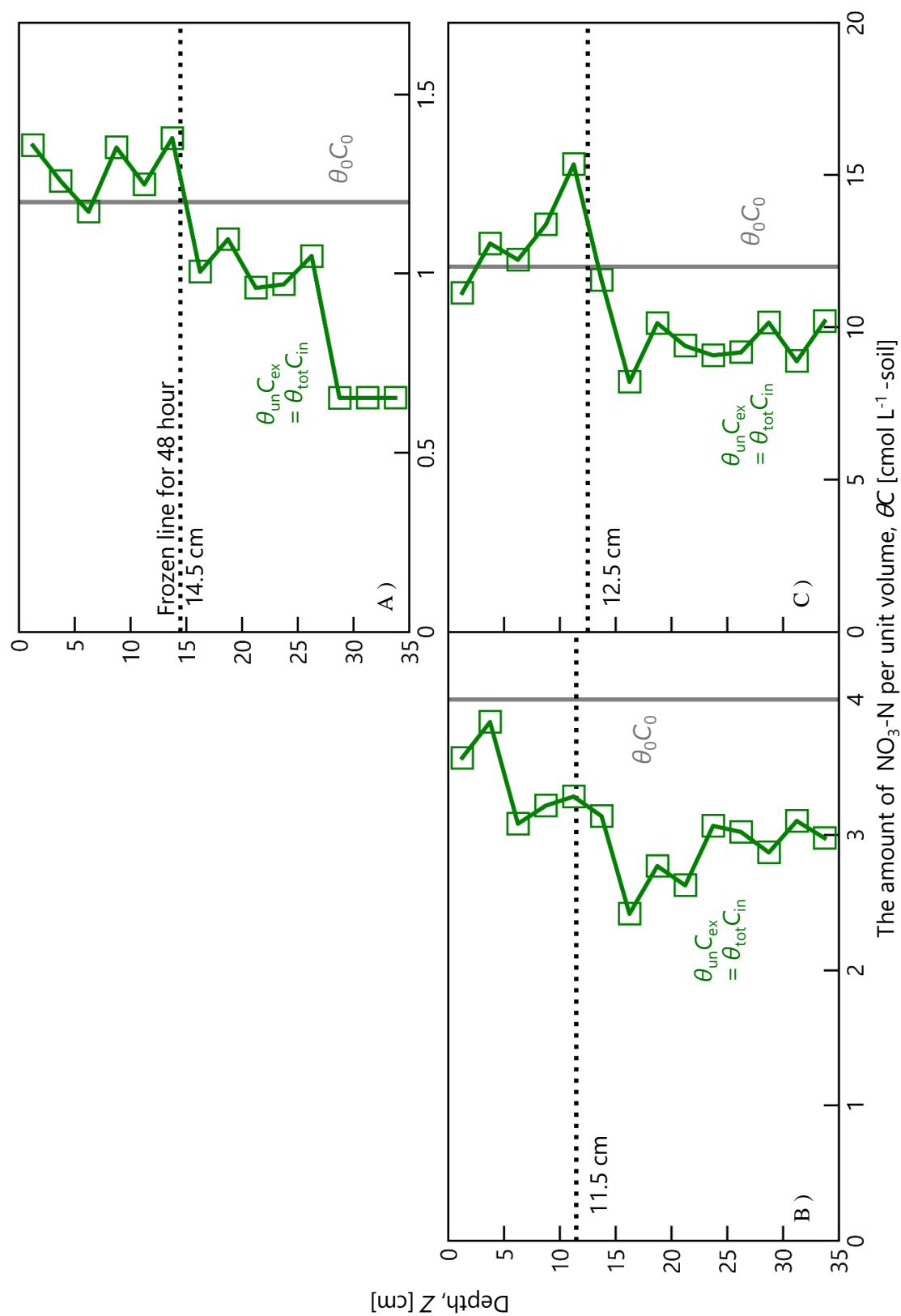


图 3-12  $\text{NO}_3\text{-N}$  量分布 A) 3  $\text{cmol L}^{-1}$ , B) 10  $\text{cmol L}^{-1}$ , C) 30  $\text{cmol L}^{-1}$

Figure 3-12 The amount of  $\text{NO}_3\text{-N}$  profiles in soils

### 3-2-7 硝酸態窒素濃度 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度) $c_{\text{ex}}$ , $c_{\text{in}}$ 分布の変化

図 3-13 (A) ~ (C) に初期濃度  $c_0$  が 3, 5, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験における冷却開始から 48 時間後の硝酸態窒素濃度  $c$  の分布を示す. 横軸が硝酸態窒素濃度  $c$  ( $\text{cmol L}^{-1}$ ), 縦軸が深さ  $Z$  ( $\text{cm}$ ) で, (A) ~ (C) のグラフで, それぞれ縦軸の最大値が異なることに注意する. それぞれの横軸の範囲が (A)  $0 \leq c \leq 15$ , (B)  $0 \leq c \leq 50$ , (C)  $0 \leq c \leq 150$  である. 図中の黒色の水平方向の点線が冷却開始から 48 時間後に凝固点に達した位置 (凍結深) を示す. また, 緑色で示すのが, 氷が  $\text{NO}_3\text{-N}$  を完全に吐き出して形成したと仮定したときの不凍水中の濃度  $c_{\text{ex}}$ , 黒色は氷が不凍水と同じ  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度になるように取り込みながら形成したと仮定したときの全水量中の  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度  $c_{\text{in}}$  である. 水分変化の少ない未凍土下端の濃度は 3, 5, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験でそれぞれ 2.91, 7.69, 25.4  $\text{cmol L}^{-1}$  だった. おおむね設定した濃度が測定された.  $c_{\text{in}}$  はどの濃度でも未凍土と凍土で差が見られず, 初期値と一致した. また,  $c_{\text{ex}}$  はどの濃度でも凍土層で高く, 未凍土層では初期濃度から変化が見られなかった. 各濃度で凍土層の最大の濃度は 3, 5, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験でそれぞれ 13.3, 34.6, 106.9  $\text{cmol L}^{-1}$  だった. 初期濃度から 4.2~4.6 倍ほど濃縮されたことになる. 氷から不凍水に吐き出されることで高濃度になる. この時に初期値から凝固点が変わっていると考えられる.

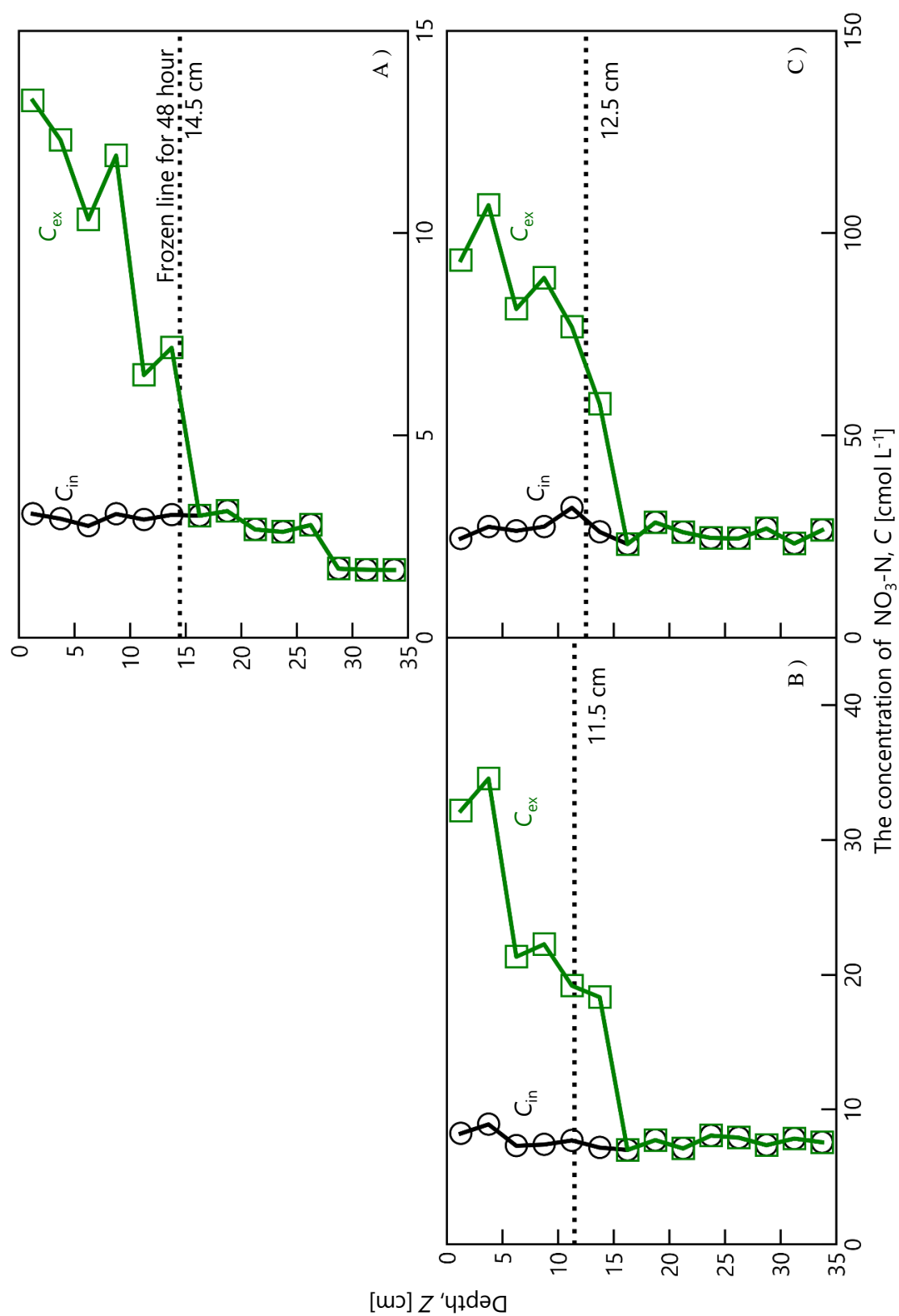


図 3-13  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度分布 A) 3  $\text{cmol L}^{-1}$ , B) 10  $\text{cmol L}^{-1}$ , C) 30  $\text{cmol L}^{-1}$

Figure 3-12 The concentration of  $\text{NO}_3\text{-N}$  profiles in soils

## 第 4 章 初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の異なるカラム実験の考察

### 4-1 初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が凍結深の経時変化に与える影響

図 4-1 に初期濃度  $c_0$  が 0, 3, 5, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験における凍結線の達した深さ  $Z$  の経時変化を示す。縦軸が凍結線の達した深さ  $Z$  (cm), 横軸が経過時間  $t$  (hour) である。温度分布から各時間で凝固点に達した深さをプロットした。黒色のマーカーが 0  $\text{cmol L}^{-1}$ , 赤色のマーカーが 3  $\text{cmol L}^{-1}$ , 青色のマーカーが 10  $\text{cmol L}^{-1}$ , 緑色のマーカーが 30  $\text{cmol L}^{-1}$  を表す。各初期濃度の実験で冷却開始から徐々に凍結線が深くまで進行した。0  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では冷却開始から 12 h で 7.5 cm, 24 h で 11.5 cm, 48 h で 17.5 cm までが凍結し, 3  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では 12 h で 7.5 cm, 24 h で 10.5 cm, 48 h で 14.5 cm までが凍結した。また, 10  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では 12 h で 4.5 cm, 24 h で 8.5 cm, 48 h で 11.5 cm までが凍結し, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では 12 h で 3.5 cm, 24 h で 7.5 cm, 48 h で 12.5 cm までが凍結した。0  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験が最も深くまで凍結し, 10  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験が最も凍結深が浅くなった。初期濃度が高いほど凍結しにくく, 凍結線の進行が緩やかだった。初期濃度が低いほど氷が出来やすく, 氷が形成する時に発生する潜熱も大きくなる。潜熱の発生によって熱フラックスが小さくなるため, 初期濃度が低いほど凍結深が浅くなると考えられた。しかし, 本実験では初期濃度が低いほど凍結深が深くなり, 初期濃度が高いほど凍結深が浅くなった。これは, 本実験で試料を冷却装置で直接冷却していることが要因と考えられる。上端から,  $-8^\circ\text{C}$  で冷却することで境界条件としての熱フラックスが大きくなり, 発生した潜熱が熱フラックスに与える影響が無視された。このことから, 小さくなると考えられた熱フラックスが変化せず, 液体の水より熱伝導率の高い氷を多く含む初期濃度の低い試料ほど凍結深が浅くなったと推察される。0, 3, 5, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験における 48 h 後の凍土の熱伝導率を式 2-3 と式 2-4 から計算した。計算した結果を図 4-2 に示す。縦軸が深さ  $Z$  (cm), 横軸が熱伝導率  $\lambda$  ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) で, 黒色が 0  $\text{cmol L}^{-1}$ , 赤色が 3  $\text{cmol L}^{-1}$ , 青色が 10  $\text{cmol L}^{-1}$ , 緑色が 30  $\text{cmol L}^{-1}$  を表す。初期濃度が 0~10  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験では凍土全体で濃度が高くなるほど熱伝導率が低下した。熱伝導率が高いほど熱を伝えやすく, 低いほど伝わりにくくなる。熱伝導率が低いと, 凍土が未凍土から熱を吸収しにくくなるため凍土の温度が低下せず, 凍結線が深くまで進行しなかったと考えられる。初期濃度が 30  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験は熱伝導率が高くなった。これは, 初期水分量が他の実験より多かったために, 氷量が増加したことと不凍水が多くなったことが要因と考えられる。



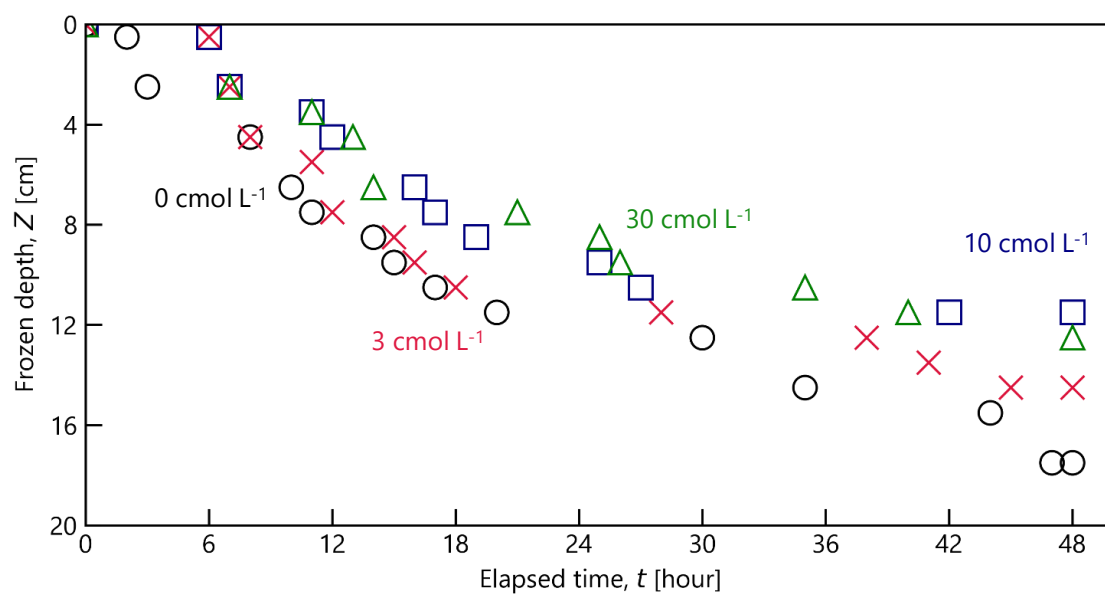


図 4-1 凍結深の経時変化

Fig. 4-1 Temporal change in frozen depth

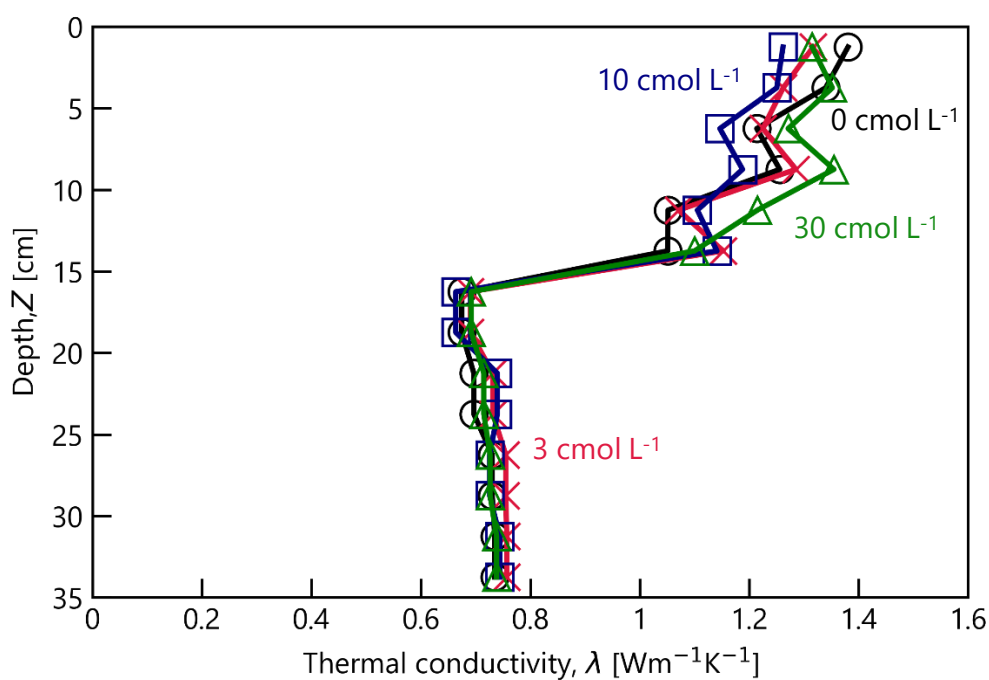


図 4-2 冷却開始から 48 h 後の熱伝導率の分布

Figure 4-2 Thermal conductivity profiles in soils

## 4-2 初期 NO<sub>3</sub>-N 濃度が未凍土から凍土への積算水分移動量に与える影響

未凍土の水分減少量を凍土への水分移動量と仮定して未凍土から凍土へと移動した水分量を計算した。実験毎に初期水分量がわずかに異なる。初期水分量が多いと水分は移動しやすく、少ないと水分が移動しにくくなる。初期水分量の影響を考えないために以下の式 4-1 で各時間、各深さの体積含水率と初期体積含水率から相対体積含水率  $\theta_R$  を計算した。

$$\theta_R = \frac{\theta(t)}{\theta_0} \quad \text{式 4-2}$$

式 4-1 を用いて計算した相対体積含水率の分布を図 4-3 (A) ~ (D) に示す。初期濃度  $c_0$  が 0, 3, 5, 30 cmol L<sup>-1</sup> の実験における冷却開始から 0, 12, 24, 48 時間後の相対体積含水率  $\theta_R$  (-) の分布を示す。横軸が相対体積含水率  $\theta_R$  (-), 縦軸が深さ  $Z$  (cm) である。図中の黒色の水平方向の点線が冷却開始から 48 時間後に凝固点に達した位置 (凍結深) を示す。体積含水率分布 (図 3-8) と同様に凍土層では氷の形成と共に水分量が減少し、未凍土層では凍土層との境界付近で減少が見られたが、下端では変化が小さかった。この分布から各時間の未凍土の水分減少量を計算した。図 4-4 に初期濃度  $c_0$  が 0, 3, 5, 30 cmol L<sup>-1</sup> の実験の積算水分移動量の経時変化を示す。黒色のマーカーが 0 cmol L<sup>-1</sup>, 赤色のマーカーが 3 cmol L<sup>-1</sup>, 青色のマーカーが 10 cmol L<sup>-1</sup>, 緑色のマーカーが 30 cmol L<sup>-1</sup> を表す。どの実験においても冷却開始から徐々に凍土へと水分が移動した。48 h 後には各初期濃度の実験で 2.08, 2.51, 3.93, 4.41 cm の水分が移動した。初期濃度が高いほど未凍土から凍土へ多くの水分が移動した。図 4-1 に示したように初期濃度が高いほど凍結線の進行が遅れる。この凍結線の遅れによって凍結面近傍での温度勾配が増大する。これに伴い Clausius-Clapeyron 式 (式 2-13) により温度から変換される凍土中の不凍水圧が低下し、未凍土の土中水圧力との差が大きくなることで、凍結面を挟んだ圧力勾配が大きくなったことが、未凍土から凍土への水分移動を促進した要因と考えられる。図 3-9 の圧力分布から各時間の凍結面近傍での圧力勾配を計算した。計算した圧力勾配の経時変化を図 4-5 に示す。縦軸が圧力勾配  $dh/dZ$  (-), 横軸が経過時間  $t$  (hour) である。黒色のマーカーが 0 cmol L<sup>-1</sup>, 赤色のマーカーが 3 cmol L<sup>-1</sup>, 青色のマーカーが 10 cmol L<sup>-1</sup>, 緑色のマーカーが 30 cmol L<sup>-1</sup> を表す。実験期間中、初期濃度が高いほど圧力勾配も大きくなった。必ずしも濃度が高いほど勾配が大きくなっていない値があるのは温度測定の実験誤差が含まれていることが挙げられる。この圧力勾配の差によって、水分移動量の差が生じたことが示唆される。

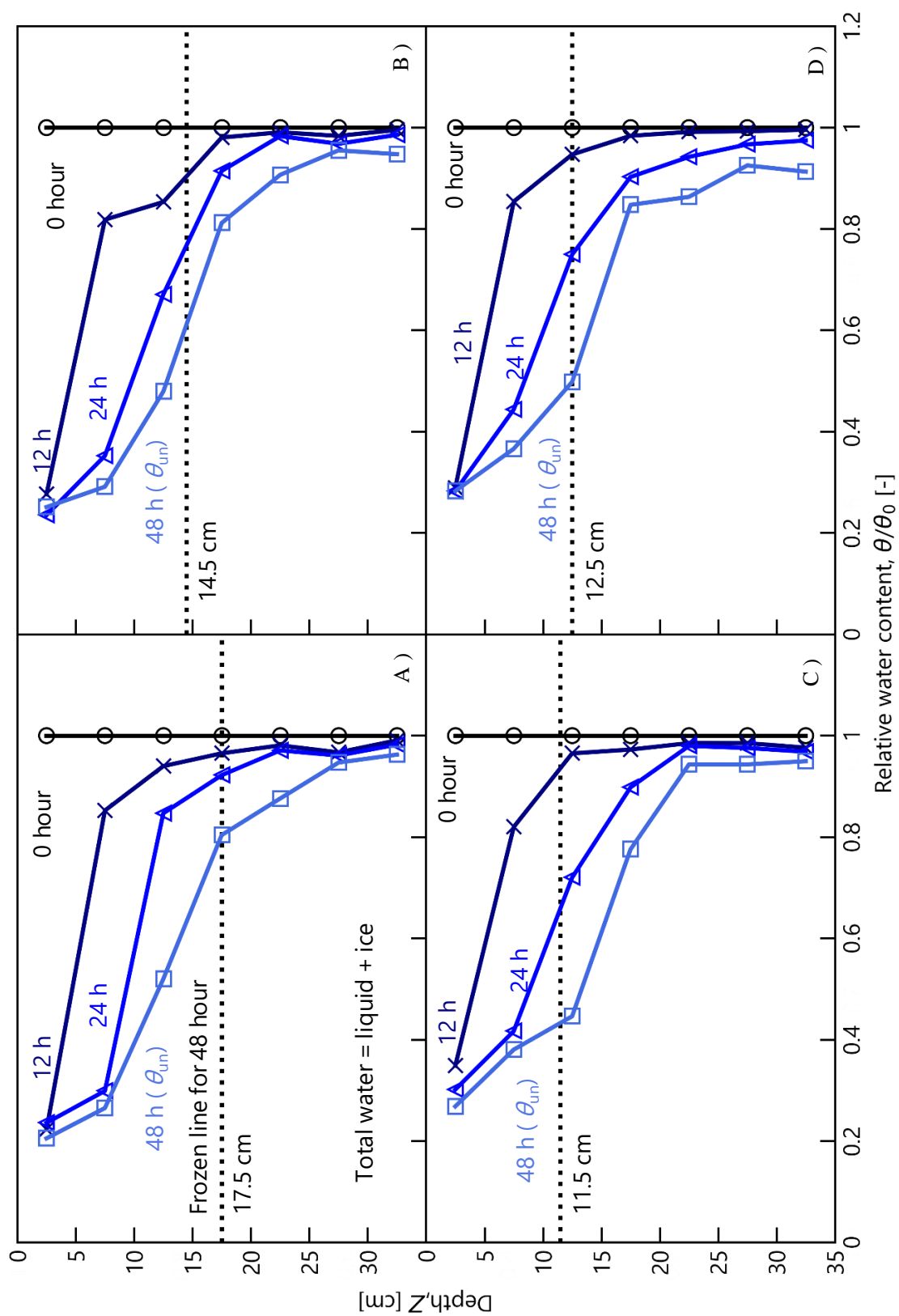


図 4-3 各濃度の  $\theta_R$  分布 A) 0  $\text{cmol L}^{-1}$ , B) 3  $\text{cmol L}^{-1}$ , C) 10  $\text{cmol L}^{-1}$ , D) 30  $\text{cmol L}^{-1}$

Figure 4-3 Relative water content profiles in soils

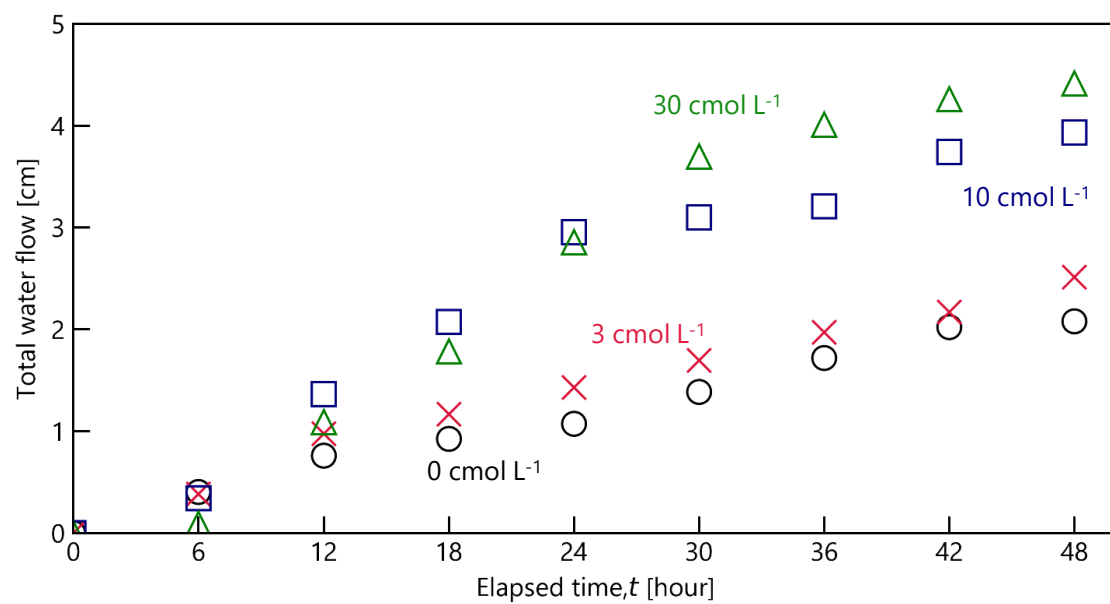


図 4-4 積算水分移動量の経時変化

Figure 4-4 Temporal change in total water flow in frozen soil

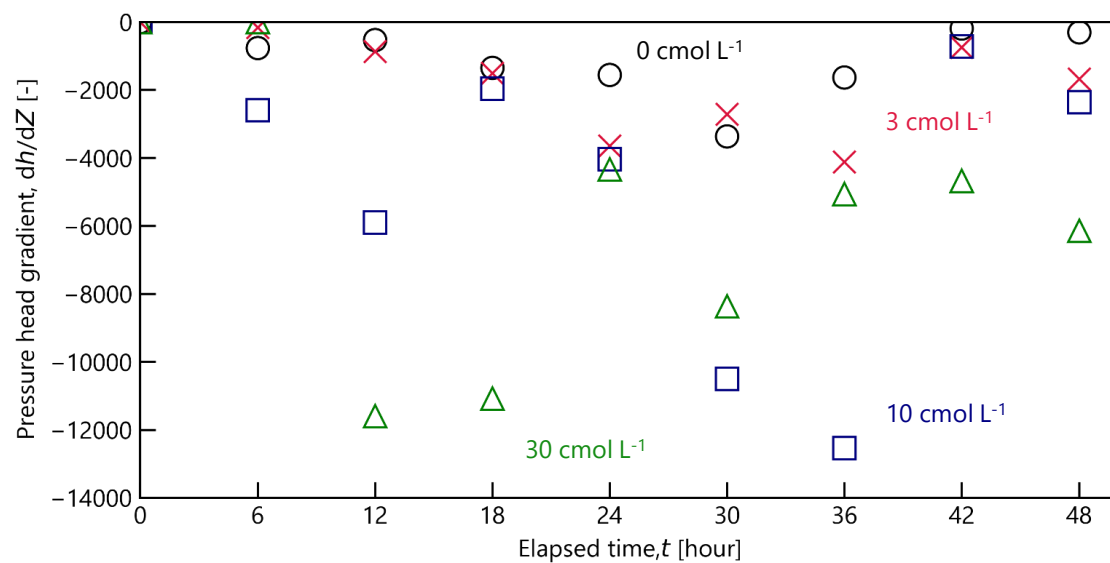


図 4-5 圧力勾配の経時変化

Figure 4-5 Temporal change in pressure gradient

#### 4-3 初期 NO<sub>3</sub>-N 濃度の異なる試料の不凍水量曲線

図 4-6 (A), (B) に初期濃度  $c_0$  が 0, 3, 5, 30 cmol L<sup>-1</sup> の実験のカラム上端から (A) 2.5 cm 深, (B) 7.5 cm 深のそれぞれに設置した TDR で測定した不凍水量曲線を示す. 横軸が温度  $T$  (°C), 縦軸が不凍水量  $\theta_{un}$  (cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>), 黒色のマーカーが 0 cmol L<sup>-1</sup>, 赤色のマーカーが 3 cmol L<sup>-1</sup>, 青色のマーカーが 10 cmol L<sup>-1</sup>, 緑色のマーカーが 30 cmol L<sup>-1</sup> を表す. 凝固点に達すると氷が形成され不凍水量が減少した. 温度が低下するにしたがって, 不凍水量も減少した. また, 不凍水量が減少しはじめる温度は濃度が高いほど低くなった. 2.5 cm 深の不凍水量は-5°C付近でそれぞれの濃度で 0.091, 0.11, 0.12, 0.12 cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup> となり, 濃度が高いほど不凍水量が増加した. 7.5 cm 深の不凍水量は-3°C付近でそれぞれの濃度で 0.10, 0.11, 0.14, 0.15 cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup> となり 2.5 cm 深の結果と同様に濃度が高いほど不凍水量が増加した. 氷が形成されるときに, NO<sub>3</sub>-N が氷から不凍水に吐き出されることで濃度が高くなり, 初期濃度以上に凝固点が低下したためと考えられる. 初期濃度  $c_0$  が 0, 3, 5, 30 cmol L<sup>-1</sup> の実験の 2.5 cm 深の TDR と熱電対で測定した不凍水量曲線と式 2-10 の Clausius-Clapeyron 式から計算される不凍水量曲線を図 4-7 (A) ~ (D) に示す. Clausius-Clapeyron 式で温度から土中水圧力を計算し, 計算した土中水圧力を水分特性曲線 (式 2-9) に代入して体積含水率を求めることで不凍水量曲線を得られる. Liu et al. (2012) は溶質を考慮した Clausius-Clapeyron 式を式 4-3 で表した.

$$h = \frac{L_f}{g} \ln \frac{T_m - T}{T_m} + \frac{icRT}{\rho_l g} \quad \text{式 4-3}$$

ここで,  $c$  はモル濃度 (mol L<sup>-1</sup>),  $R$  は気体定数 (Pa L K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>),  $i$  はファントホッフの因子である. 溶質による浸透圧ポテンシャルは Clausius-Clapeyron 式に浸透圧ポテンシャル項を足し合わせることで表現できると考えられた. また, Clausius-Clapeyron 式で求めた不凍水量曲線を凝固点分だけ  $x$  軸方向に平行移動させることで表せるとした. 図 4-5 と同様に横軸が温度  $T$  (°C), 縦軸が不凍水量  $\theta_{un}$  (cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>) を示す. (A) ~ (D) の図中マーカーが TDR による測定値, 実線が各実験の凝固点を考慮した式 4-3 から求めた不凍水量曲線 (CC.eq1), 点線が実験終了時の不凍水量を表すように CC.eq1 を平行移動させることで得た不凍水量曲線 (CC.eq2) を表す. 0 cmol L<sup>-1</sup> の実験では実測値は CC.eq1 の不凍水量曲線とよく一致した. 一方 3, 10, 30 cmol L<sup>-1</sup> の実験では 0 ~ -2°C の範囲では CC.eq1 と一致したが, -2°C を下回ると実測値は CC.eq1 より不凍水量が多くなった. CC.eq2 は 3, 10, 30 cmol L<sup>-1</sup> の実験でそれぞれ -1.924, -2.775, -2.775°C 平行移動した. 濃度に換算すると 52, 75, 75 cmol L<sup>-1</sup> に濃縮していると推定することが出来た. 初期濃度からの濃縮率を計算すると 17.9, 9.76, 2.96 倍だった. 3-2-7 節に示した通り, 測定した不凍水中の NO<sub>3</sub>-N 濃度  $c_{ex}$  の最大値で濃縮率を計算すると 4.2 ~ 4.6 倍ほどだった. 30 cmol L<sup>-1</sup> の実験では不凍水量曲線から推定した不凍水の濃度は実測値より低く見積もられた. これは, TDR で測定した不凍水量が 10 cmol L<sup>-1</sup> の

実験で測定した不凍水量よりも低かったことが要因として挙げられる．3, 10  $\text{cmol L}^{-1}$  では不凍水量曲線から推定した濃度が実測値を過大評価した． $\text{NO}_3\text{-N}$  を含む試料の場合，不凍水量を Clausius-Clapeyron 式から求めた不凍水量曲線で表現できなかった．式 4-3 のような Clausius-Clapeyron 式に浸透圧ポテンシャル項の足し合わせでは凝固点降下による不凍水量の増加を表現することが出来ないと考えられる．氷が形成する時の取り込む割合や凍結が進行した時に不凍水への吐出しによって濃度が変化する影響を考慮しなければならないと考えられる．

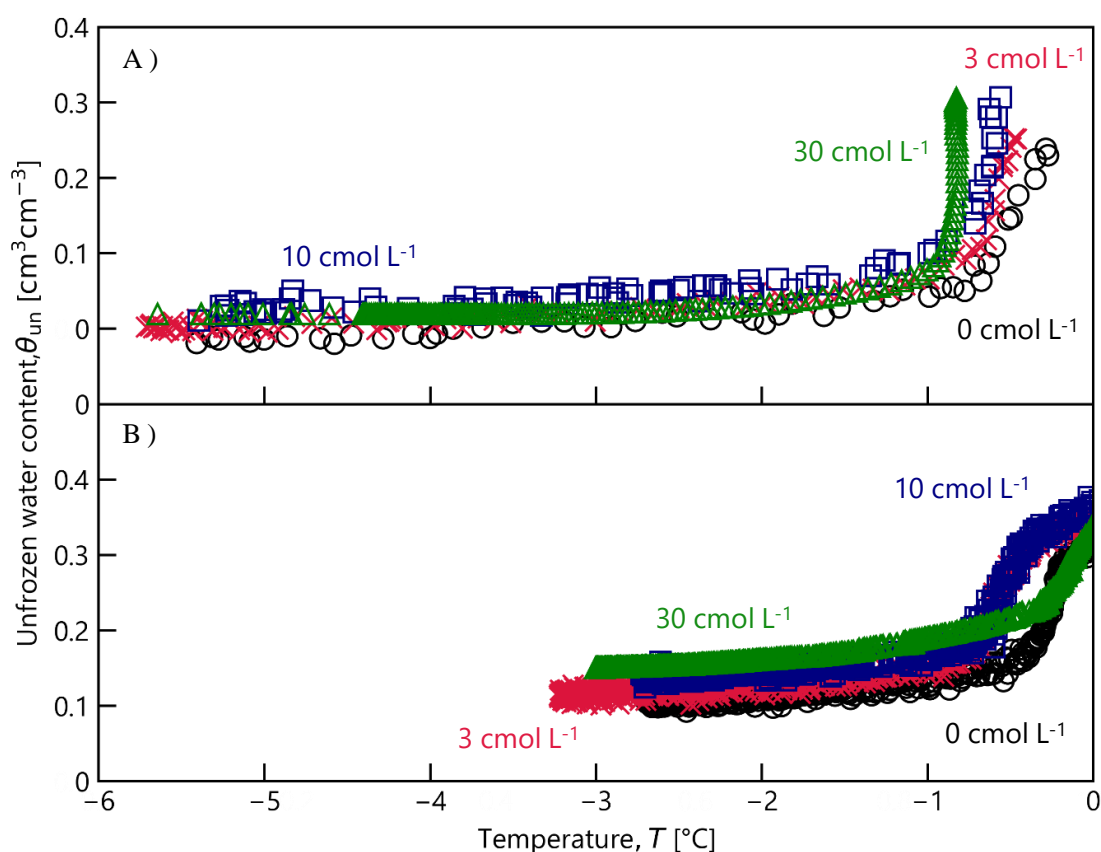


図 4-6 不凍水量曲線 A) 2.5 cm 深, B) 7.5 cm 深

Figure 4-6 The unfrozen water curve

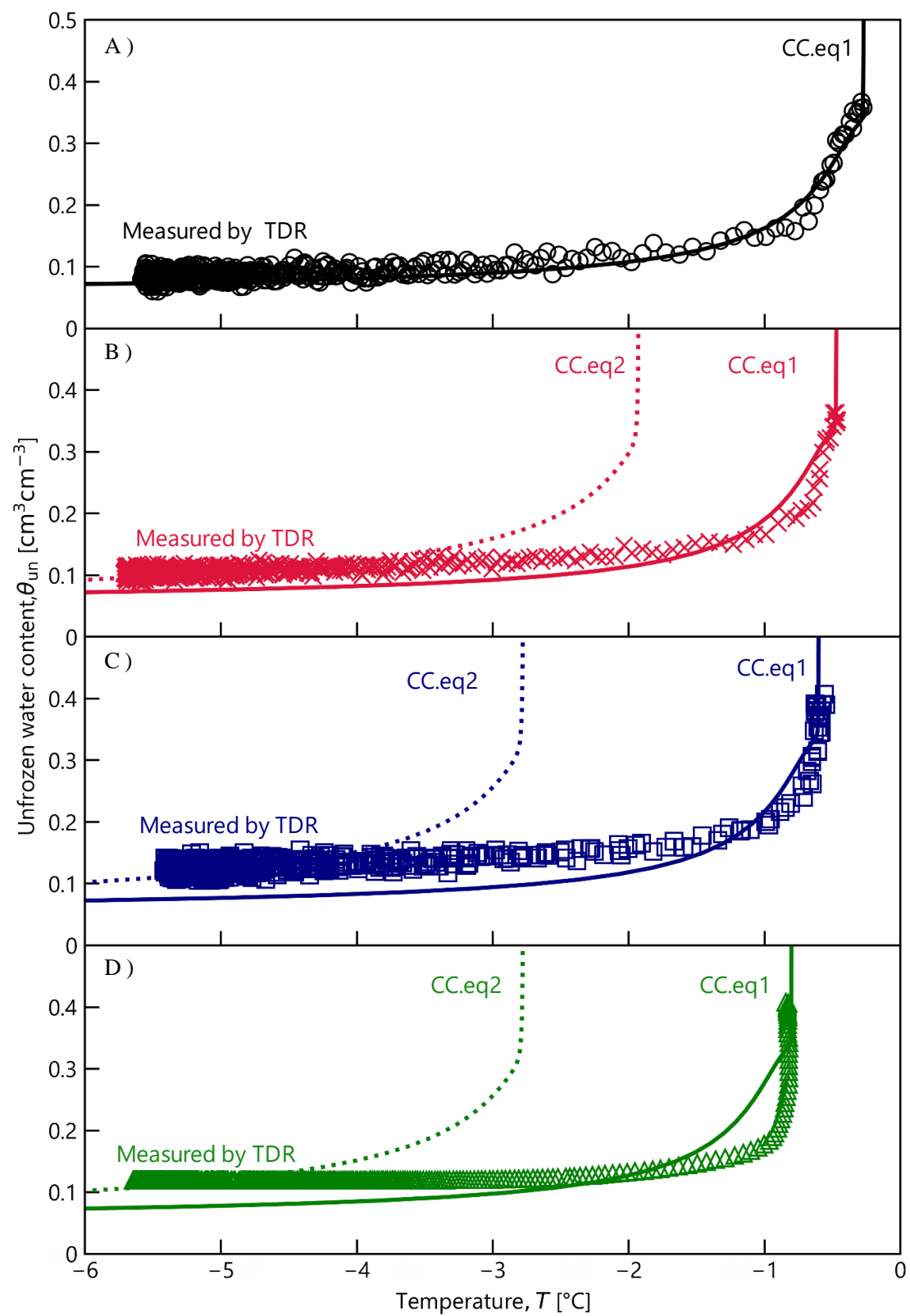


図 4-7 不凍水量曲線 A)  $0 \text{ cmol L}^{-1}$ , B)  $3 \text{ cmol L}^{-1}$ , C)  $10 \text{ cmol L}^{-1}$ , D)  $30 \text{ cmol L}^{-1}$

Figure 4-7 The unfrozen water curve

#### 4-4 初期 NO<sub>3</sub>-N 濃度が凍結面近傍の全溶質フラックスに与える影響

凍結過程にある土壤中で、凍土と未凍土のどちらにより多くの NO<sub>3</sub>-N が集積するのかというのは、式 2-25 で表される凍結面近傍の全溶質フラックスを計算することで明らかになる。各時間の全溶質フラックスを式 2-25 から計算するためには、各時間の NO<sub>3</sub>-N 濃度分布から濃度勾配を求める必要がある。しかし、本実験では冷却開始から 48 h 後の分布しか測定していないため、式 2-27 から各時間の NO<sub>3</sub>-N 濃度分布を推定した。図 4-8 (A) ~ (C) に推定した結果を示す。横軸が NO<sub>3</sub>-N 濃度  $c$  (cmol L<sup>-1</sup>)、縦軸が深さ  $Z$  (cm) で、(A) ~ (C) のグラフで、それぞれ横軸の最大値が異なることに注意する。それぞれの横軸の範囲が (A)  $0 \leq c \leq 15$ , (B)  $0 \leq c \leq 50$ , (C)  $0 \leq c \leq 150$  である。図中の黒色の水平方向の点線が冷却開始から 48 時間後の凍結深を示す。白抜きのマーカーが推定した NO<sub>3</sub>-N 濃度、塗りつぶされたマーカーがカラム解体時に吸光光度計で測定した不凍水中の NO<sub>3</sub>-N 濃度  $c_{ex}$  である。冷却を開始するとどの実験でも上端から濃度が上昇した。冷却開始から 48 h 後の濃度分布と  $c_{ex}$  の分布を比較すると、どの初期濃度の実験においても推定した分布と  $c_{ex}$  は概ね一致した。推定した濃度分布から各時間の凍結面近傍での濃度勾配を計算した。また、図 4-4 の積算水分移動量の各時間の傾きを計算し、各時間の凍結面近傍の水分フラックスとした。カラム下端から上端方向（未凍土から凍土方向）を正、上端から下端方向（凍土から未凍土方向）を負として濃度勾配と水分フラックスを用いて式 2-25 から各実験の溶質フラックスを計算した。計算した結果を図 4-9 (A) ~ (C) に示す。縦軸が溶質フラックス  $J_c$  (cmol cm L<sup>-1</sup> hour<sup>-1</sup>)、横軸が経過時間  $t$  (hour) である。(A) ~ (C) のグラフで、それぞれ横軸の最大値が異なることに注意する。それぞれの横軸の範囲が (A)  $-0.2 \leq J_c \leq 0.4$ , (B)  $-1 \leq J_c \leq 2$ , (C)  $-3 \leq J_c \leq 5$  である。円形のマーカーが移流項、バツ印のマーカーが拡散項、四角のマーカーが全溶質フラックスである。水分は未凍土から凍土方向へと移動したため移流項は正の値、凍土層の NO<sub>3</sub>-N 濃度が未凍土より高かったため、拡散項は負の値となった。どの実験でも冷却開始後は、移流と拡散のどちらも大きかった。しかし、冷却が進行すると小さくなった。特に拡散項は限りなく 0 に近づいた。実験期間中、すべての実験において移流項が拡散項より大きく全溶質フラックスが正の値をとった。このことから、凍結過程にある土中の NO<sub>3</sub>-N の移動は、移流によって未凍土から凍土への移動が支配的であることが分かった。図 3-12 に示したように未凍土から凍土へより多くの NO<sub>3</sub>-N が移動したということが溶質フラックスからも明らかになった。初期濃度ごとに比較すると、初期濃度が高いほど移流、拡散のどちらも大きくなった。4-2 節で述べた通り初期濃度が高いほど未凍土から凍土への水分移動量は増加した。加えて、未凍土の濃度も初期濃度が高いほど高くなるため、移流成分も増加しより多くの NO<sub>3</sub>-N が移動した。また、初期濃度が高いほど拡散項も大きくなり、凍土から未凍土へと NO<sub>3</sub>-N が移動しやすくなった。しかし、拡散項に比べて移流項の方がはるかに大きくなるため見かけ上、拡散によって移動する NO<sub>3</sub>-N の量は無視された。これらのことから、初期濃度が高いほど NO<sub>3</sub>-N が移動しやすくなることが分かった。時間の経過とともに移流項も小さくなった。本実験では冷却時間が 48 h になった時



に実験を終了したが，より長い時間冷却を続けるとカラム中の温度分布が釣り合うことで水分が移動しなくなる．水分の流れがなくなれば拡散によって凍土から未凍土へ  $\text{NO}_3\text{-N}$  が移動することが考えられる．

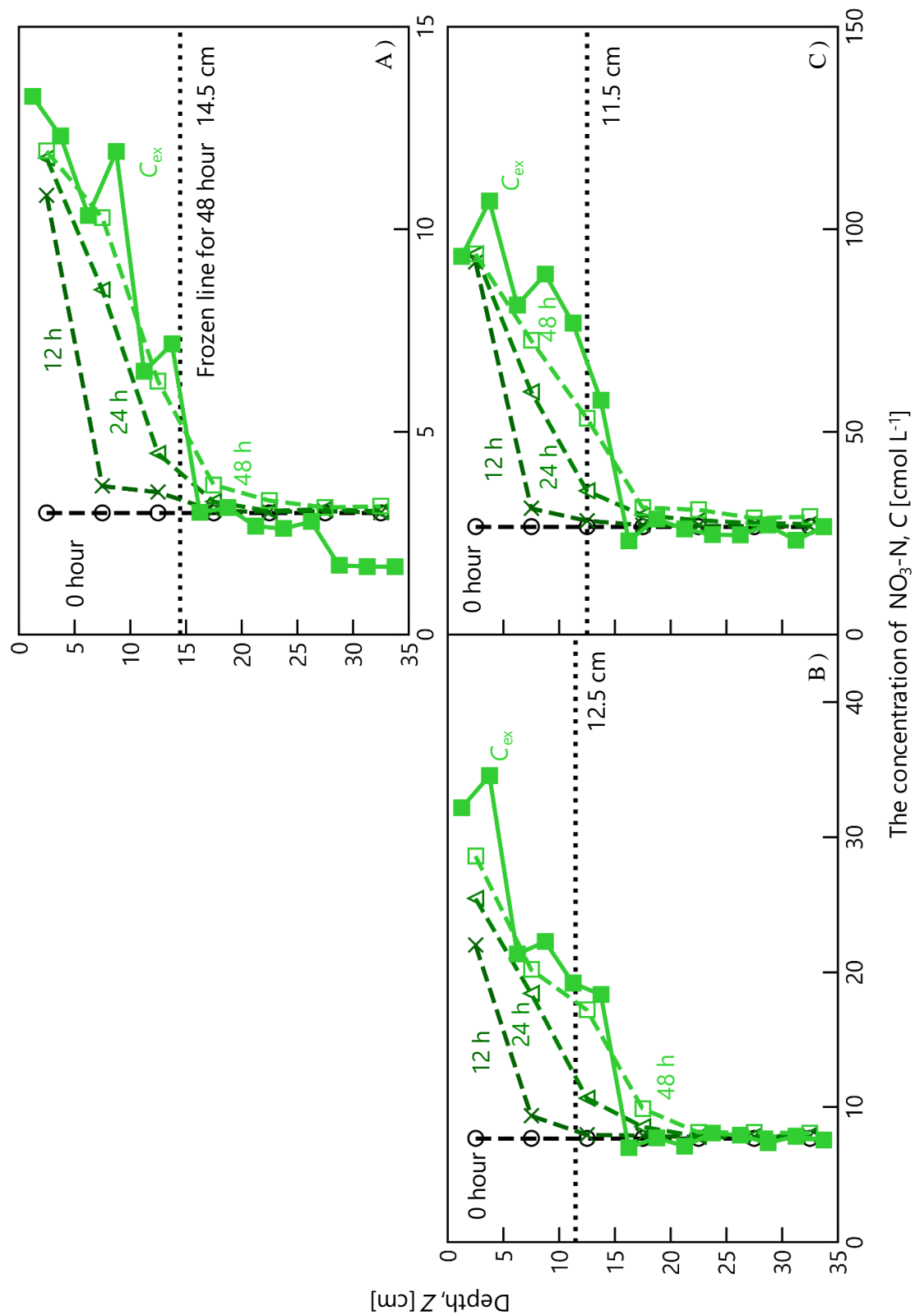


図 4-8 推定した  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度と  $c_{\text{ex}}$  の分布 A)  $3 \text{ cmol L}^{-1}$ , B)  $10 \text{ cmol L}^{-1}$ , C)  $30 \text{ cmol L}^{-1}$

Figure 4-8 Estimated concentration of  $\text{NO}_3\text{-N}$  and  $c_{\text{ex}}$  profiles

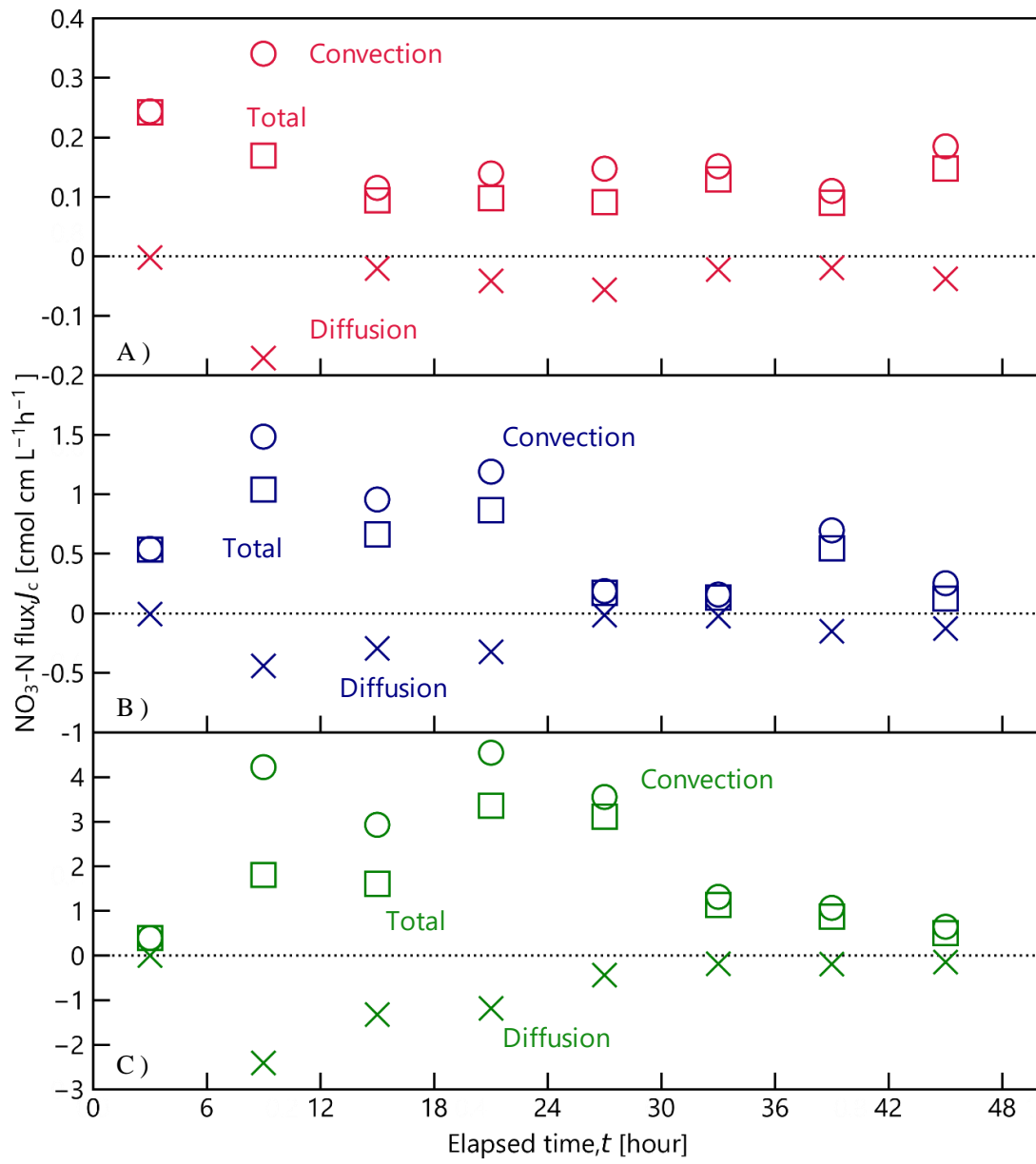


図 4-9 溶質フラックスの経時変化 A)  $3 \text{ cmol L}^{-1}$ , B)  $10 \text{ cmol L}^{-1}$ , C)  $30 \text{ cmol L}^{-1}$

Figure 4-9 Temporal change in  $\text{NO}_3\text{-N}$  flux

#### 4-5 土中水の電気伝導度 $EC_w$ から土中水の濃度 $c$ の推定

図 4-10 (A) ~ (C) に式 2-23 を用いて  $EC_w$  から推定した  $c$  の結果を示す。横軸が  $NO_3-N$  濃度  $c$  ( $cmol L^{-1}$ )、縦軸が深さ  $Z$  (cm) で、(A) ~ (C) のグラフで、それぞれ横軸の最大値が異なることに注意する。それぞれの横軸の範囲が (A)  $0 \leq c \leq 15$ , (B)  $0 \leq c \leq 50$ , (C)  $0 \leq c \leq 150$  である。図中の黒色の水平方向の点線が冷却開始から 48 時間後の凍結深を示す。白抜きのマーカーが推定した  $NO_3-N$  濃度、塗りつぶされたマーカーがカラム解体時に吸光度計で測定した不凍水中の  $NO_3-N$  濃度  $c_{ex}$  である。初期濃度  $c_0$  が  $3 cmol L^{-1}$  の実験では、 $c_{ex}$  と推定した  $c$  分布はおおむね一致した。また、初期濃度  $c_0$  が 10,  $30 cmol L^{-1}$  の実験では、未凍土ではおおむね一致したが、凍土の  $c_{ex}$  より低く推定された。特に凍土での  $NO_3-N$  の濃縮による濃度の変化を表すことができなかった。凍土中の濃度の推定精度を高くするためには見かけの電気伝導度  $EC_a$  から土中水の電気伝導度  $EC_w$  を推定する方法を検討する必要がある。どの濃度でも凍土中で減少した (図 3-10)。また、 $EC_a$  から推定した土中水の電気伝導度  $EC_w$  は低濃度の実験では凍土層で増加したが、高濃度の実験では凍土層でも変化が見られなかった (図 3-11)。10,  $30 cmol L^{-1}$  の実験では  $EC_a$  で見られた凍結による効果を  $EC_w$  で観察されなかった。Rhoades モデル (式 2-20, 式 2-21) を用いるためには定数  $a$ ,  $b$  を決定する必要がある。本研究では未凍土を用いて検量を行ったが、凍土に適用するには、凍土中の  $EC_a$ ,  $EC_w$  と不凍水量を用いて検量する必要があると考えられる。また、本研究では一つの濃度に対してのみの検量しか行えなかった。あらゆる濃度、水分量、温度がで検量を行い、パラメータを決定する必要がある。また、 $EC_a$  から  $EC_w$  を推定するモデルに Hilhorst モデル (式 4-4) がある。

$$EC_a = EC_w \frac{\epsilon_a - \epsilon_0}{\epsilon_w} \quad \text{式 4-4}$$

ここで、 $\epsilon_a$  は試料の比誘電率、 $\epsilon_0$  は  $EC_a$  が 0 の時の試料の比誘電率、 $\epsilon_w$  は水の比誘電率である。凍土に適用するには、氷の比誘電率も考慮した項を加える必要があるが、Hilhorst モデルを用いた推定を検討する必要があるとあげられる。

また、TDR による測定値の温度補正や測定に溶質が与える影響を考える必要がある。比誘電率の測定には温度依存があることが知られているが、本研究では温度補正は行っていない。常温での温度補正を行った例はあるが、低温 (特に氷点下) での温度補正の検証例は少ない。そのため、氷点下での温度補正について検討し、補正する必要があると考えられる。また、TDR 法に与える溶質濃度の影響も考えなければならない。TDR では波形の測定が非常に重要になるが、溶質は波形に影響を与える。溶質の存在により変化した波形が  $EC_a$  や比誘電率に対してどの程度の影響を与えているのかを検討する必要がある。

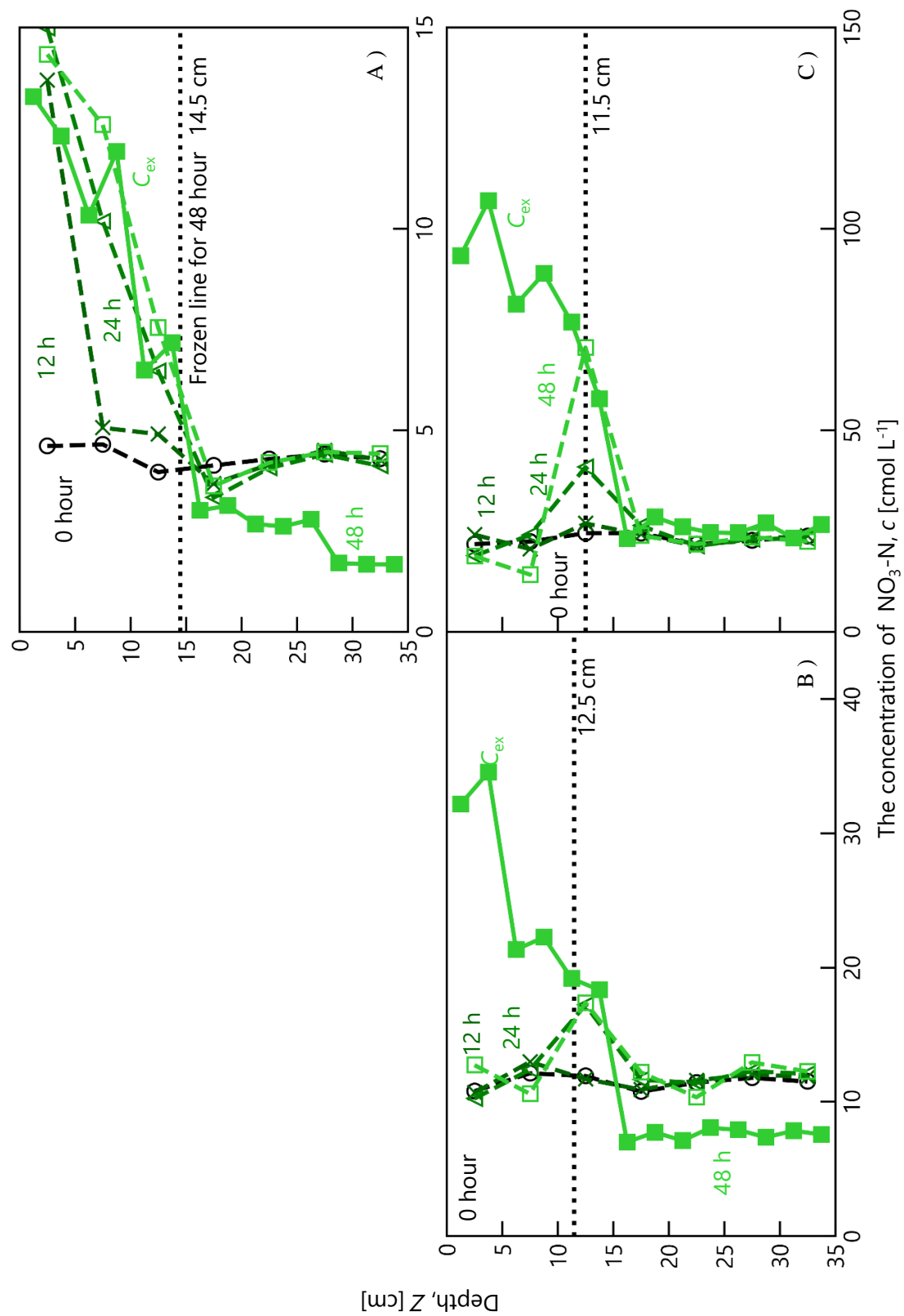


図 4-10 推定した  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度と  $c_{\text{ex}}$  の分布 A)  $3 \text{ cmol L}^{-1}$ , B)  $10 \text{ cmol L}^{-1}$ , C)  $30 \text{ cmol L}^{-1}$

Figure 4-10 Estimated concentration of  $\text{NO}_3\text{-N}$  and  $c_{\text{ex}}$  profiles

## 第 5 章 数値計算の試行

凍結にともなう土中の熱・水分・溶質の移動を予測するためには、それぞれの移動を表す数値モデルが必要である。そこで、第 5 章では現行のモデルを適用することでカラム実験を再現出来るのかを確認するとともに、現行のモデルの課題や改善点を明らかにすることを目的に数値計算を行った。初期濃度が 0, 3, 10, 30 cmolL<sup>-1</sup> のカラム実験を再現するような数値計算を行った。数値計算には不飽和未凍土中の汎用数値計算ソフト HYDRUS-1D (Simunek et al., 2005) を渡辺ら (2007) が修正した修正版 HYDRUS-1D を用いた。

### 5-1 未凍土中の水分・熱・溶質移動モデル

未凍土中の水分・熱・溶質の移動を HYDRUS-1D では以下の式から計算する。ただし、水蒸気の移動、溶質の吸着や態の変化は無視できるとする。

$$C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right] - C_l q_l \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{式 5-1}$$

$$\frac{\partial \theta_l}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( K_{lh} \left( \frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) + K_{lr} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad \text{式 5-2}$$

$$\frac{\partial \theta_l c_l}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( (D + \Delta V) \frac{\partial c_l}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (J_w c_l) \quad \text{式 5-3}$$

式 5-1 で熱の移動を計算する。熱の移動は温度の高い方から低い方へと移動する伝導 (式 5-1 右辺第一項)、水の流れとともに熱が伝わる移流 (式 5-1 右辺第二項) がある。ここで、 $C_p$  が体積熱容量 (JK<sup>-1</sup> m<sup>-3</sup>) であり式 2-1 から計算する。 $\lambda$  は熱伝導率 (W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) で式 2-2 から計算される。 $C_l$  は液状水の体積熱容量 (J K<sup>-1</sup> m<sup>-3</sup>)、 $q_l$  は液状水の流量 (cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) である。水分移動は式 5-2 で計算する。液状水の移動は圧力勾配による移動と温度勾配による移動の二種類を考える。 $\theta_l$  が体積含水率 (cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>) で式 2-9 から計算する。 $K_{lh}$  が圧力勾配による液状水移動の透水係数で、式 2-11 で与えた。 $K_{lr}$  が温度勾配による液状水移動の透水係数である。また、式 5-3 は移流分散式 (CDE) とよばれ、溶質移動を計算する。溶質移動は濃度勾配によって移動する拡散と水の移動による溶質の広がりを表す分散 (式 5-1 右辺第一項) と水の流れとともに移動する移流 (式 5-1 右辺第二項) がある。 $c_l$  は液状水の溶質濃度 (cmol L<sup>-1</sup>)、 $D$  は水中での拡散係数 (cm<sup>2</sup> h<sup>-1</sup>)、 $\Delta$  は分散長 (cm)、 $V$  は平均間隙流速 (cm<sup>2</sup> h<sup>-1</sup>) である。温度変化をとともなう土中の水分・熱・溶質の同時移動は式 5-1～5-3 を連立して計算する (取出ら, 2006)。

### 5-2 凍土中の水分・熱・溶質移動モデル

次に、凍土中の水分・熱・溶質の移動を HYDRUS-1D では以下の式から計算する。液状水

の凍結が生じるため、凍結による項が追加される。渡辺ら（2007）は式 5-1, 5-2 に凍結による項を追加し、以下の式のように表した。

$$C_p \frac{\partial T}{\partial t} - L_f \rho_i \frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right] - C_l q_l \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{式 5-4}$$

$$\frac{\partial \theta_l}{\partial t} + \frac{\rho_i}{\rho_l} \frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( K_{lh} \left( \frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) + K_{lr} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad \text{式 5-5}$$

凍結をともなう土中の熱移動は、式 5-1 の左辺に固液相変化による潜熱項を加えて、式 5-4 で表される。ここで、 $L_f$  は水の凍結潜熱 ( $334000 \text{ J kg}^{-1}$ )、 $\rho_i$  は氷の密度 ( $931 \text{ kg m}^{-3}$ ) である。氷の流動がないと仮定して、凍結をともなう土中の水分移動は、式 5-2 の左辺に氷量の時間変化を加えて表される。 $0^\circ\text{C}$  以下の液状水量（不凍水量）の計算は式 2-10 の Clausius-Clapeyron 式で表される  $h$ - $T$  関係により未凍土の水分特性曲線（式 2-9）を介して凍土の不凍水量を推定する。詳しくは 2-2-3-2 不凍水量の測定を参照されたい。凍土中の透水係数  $K_{lh}$  は式 2-12 から計算した。溶質移動は、氷中に溶質が含まれず不凍水中に完全に吐き出されると仮定して式 5-3 で計算される。式 5-3～5-5 を連立して凍土中の分・熱・溶質の同時移動は計算される。

### 5-3 計算条件

前節で述べた凍結過程モデルを組み込んだ修正版 HYDRUS-1D を用いて 48 h 凍結実験の再現計算を行った。本実験では凍結後の  $\text{NO}_3\text{-N}$  分布を計測したが、凍結進行中の分布が測定できていない。そこで、数値計算によって再現実験を行うことで凍結過程にある土中の  $\text{NO}_3\text{-N}$  分布が検討できると考えた。

計算領域となる鉛直一次元の土層の全長は 34 cm、総節点数は 101 個とした。全長が実験に用いたカラムより短い 34 cm なのは、上下端の温度境界条件に 0.5, 34.5 cm 深の実測値を与えているからである。土壌の凍結をともなう場合、計算が複雑になるため、上端の接点間隔を密に、下端を粗にした。計算結果は温度、体積含水率、溶質濃度の経時変化、分布が得られる。そのうち数値計算で得られた温度、体積含水率の経時変化と温度、体積含水率、溶質濃度の分布をカラム実験の結果と比較した。

#### 5-3-1 試料の特性

試料の体積熱容量は式 2-1、熱伝導率は式 2-3 式で与えた。各パラメータは表 2-1 の値を使用した。また、水分特性曲線には式 2-9、不飽和透水係数は式 2-11 を与え、各パラメータには表 2-2 の Frozen soil を用いた。図 2-1, 図 2-2 に試料の熱特性、水分特性について示す。凍結をともなう計算の場合、氷が形成されることで圧力の変化に対して体積含水率の変化が急激になる。この急激な変化によって計算が破綻することがよく発生する。未凍土の水分

特性曲線のまま計算に使用すると計算が破綻するためカラム実験の実測値を用いて水分特性曲線のパラメータを修正する必要がある。特に $-0.01^{\circ}\text{C}\sim-0.1^{\circ}\text{C}$ の範囲の変化が緩やかになると計算が安定する。また、熱伝導率に関するパラメータは熱特性計の実測値だけに合わせるのではなく、溶質を含まない実験で測定した温度の変化を再現するように決めると良い。この時に熱特性計の実測値から離れすぎないように注意する。

### 5-3-2 初期条件・境界条件

初期温度分布は各初期濃度の実験の熱電対で測定した冷却前の分布を与えた。測定点間は一次直線を引き、データを補完した。初期体積含水率分布も同様にカラム実験の TDR で測定した冷却前の分布を与えた。測定点間は一次直線で補完した。初期濃度は 0, 2.91, 7.69, 25.36  $\text{cmol L}^{-1}$  を全層均一で与えた。初期濃度は 3, 10, 30  $\text{cmol L}^{-1}$  のカラム実験での未凍土における測定値を与えた。

水分・溶質境界条件は上下端の流入出なし（ゼロフラックス）とした。温度境界条件は各カラム実験の 0.5 cm 深の温度変化を上端の境界条件に、34.5 cm 深の温度変化を下端の境界条件に与えた。しかし、0.5 cm 深の温度は過冷却が生じているため温度が一時的に上昇する。急激な温度変化を与えると計算が破綻してしまう。そのため上端の温度境界条件を修正する必要がある。そこで、本来は生じないはずの過冷却後の潜熱を無視するように補正を行った。例として初期濃度 0  $\text{cmol L}^{-1}$  の実験の 0.5 cm 深の温度変化を図 5-1 に示す。実線が実測値で点線が補正值を示す。過冷却後の温度が上昇している期間を一次式で補完した。ほかの再現計算でも同様に上端の温度を補正して境界条件とした。



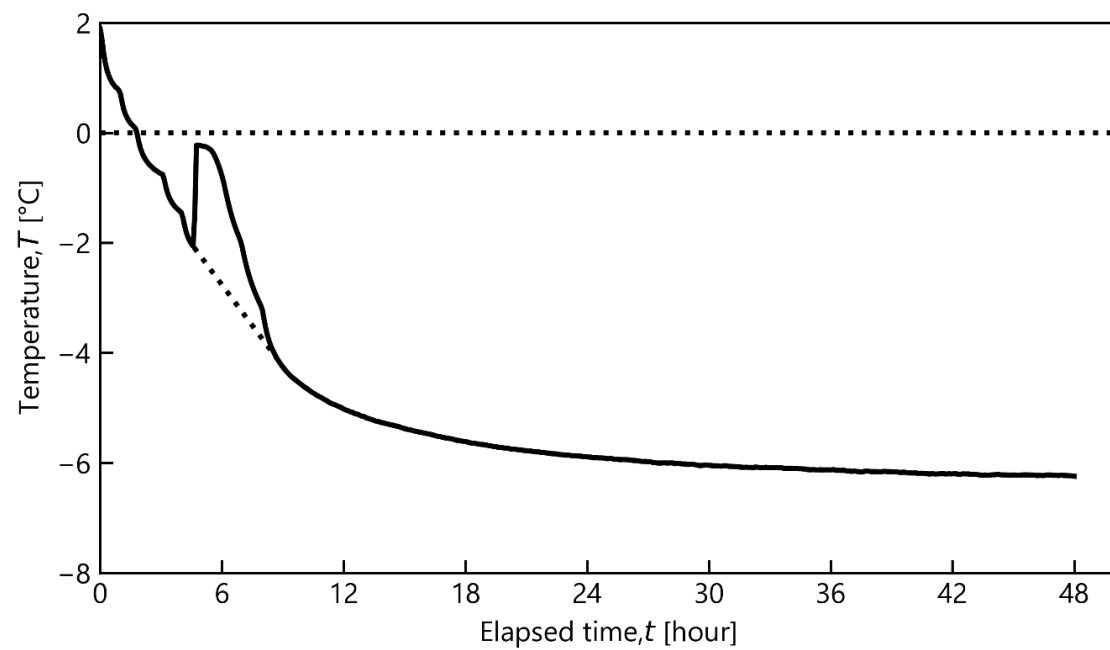


図 5-1 初期濃度  $0 \text{ cmol L}^{-1}$  の上端の温度境界条件

Figure 5-1 Upper temperature boundary conditions for no  $\text{NO}_3\text{-N}$  experiment

#### 5-4 NO<sub>3</sub>-N を含まないカラム実験と数値計算の比較

はじめに、初期濃度 0 cmol L<sup>-1</sup> の実験の実測値と数値計算の比較を行う。図 5-2 に (A) 温度、(B) 体積含水率の経時変化を示す。図中マーカーが 2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 22.5, 27.5, 32.5 cm 深の実測値 (1 h 間隔に間引きしたもの)、実線が実測値と同深度の計算値を示す。実測した温度の経時変化を数値計算は良く再現した。7.5 cm 深の温度は数値計算より実測値の方で温度低下が速かった。これは、試料中に NO<sub>3</sub>-N 以外の溶質が含まれており、わずかに凝固点降下が生じたためと考えられる。そのほかの深度では実験期間中の温度変化とよく一致した。体積含水率の経時変化も計算値は概ね再現した。2.5, 17.5, 22.5 cm 深は実測値を良く再現した。27.5, 32.5 cm 深の計算値は 0~10 h まで水分量がわずかに増加し、48 h まで実測値と同様に減少した。下層で水分量が一時的に増加したのは重力によってカラム下端に水分が移動したためである。7.5, 12.5 cm 深では実測値が計算値より早く水分が減少した。計算値の水分量の減少が遅れたのは、凍結し始めた時間がわずかにずれたからであると考えられる。特に、7.5 cm 深では温度が 0 °C 以下になる時間が実測値より遅かった。7.5 cm 深では 20 h 以降水分量は計算値とよく一致した。また、7.5 cm 深の計算値も 0 から 25 h と 45 h 以降はよく一致した。凍結した時間がわずかにずれたが、どの深度でも全体的に水分減少量を良く再現した。

次に、図 5-3 に (A) 温度、(B) 体積含水率分布を示す。図中マーカーが 0, 12, 24, 48 h の実測値、実線が実測値と同じ時間の計算値を示す。温度分布は計算値が実測値を良く再現した。計算値の凍結線は 12 h で 5.51 cm, 24 h で 9.64 cm, 48 h で 14.87 cm 深まで進行した。凍結線の位置も実測値と概ね一致した。体積含水率分布は 12 h, 24 h の下層でわずかに計算値が実測値を過大評価したが、凍土層や、48 h の分布は実測値を良く再現した。また、冷却開始から 48 h 後の全水量分布は実測値と計算値がよく一致した。未凍土から凍土への水分移動量も一致したと考えられる。HYDRUS-1D を用いることで NO<sub>3</sub>-N を含まない試料の実験を再現することが出来た。

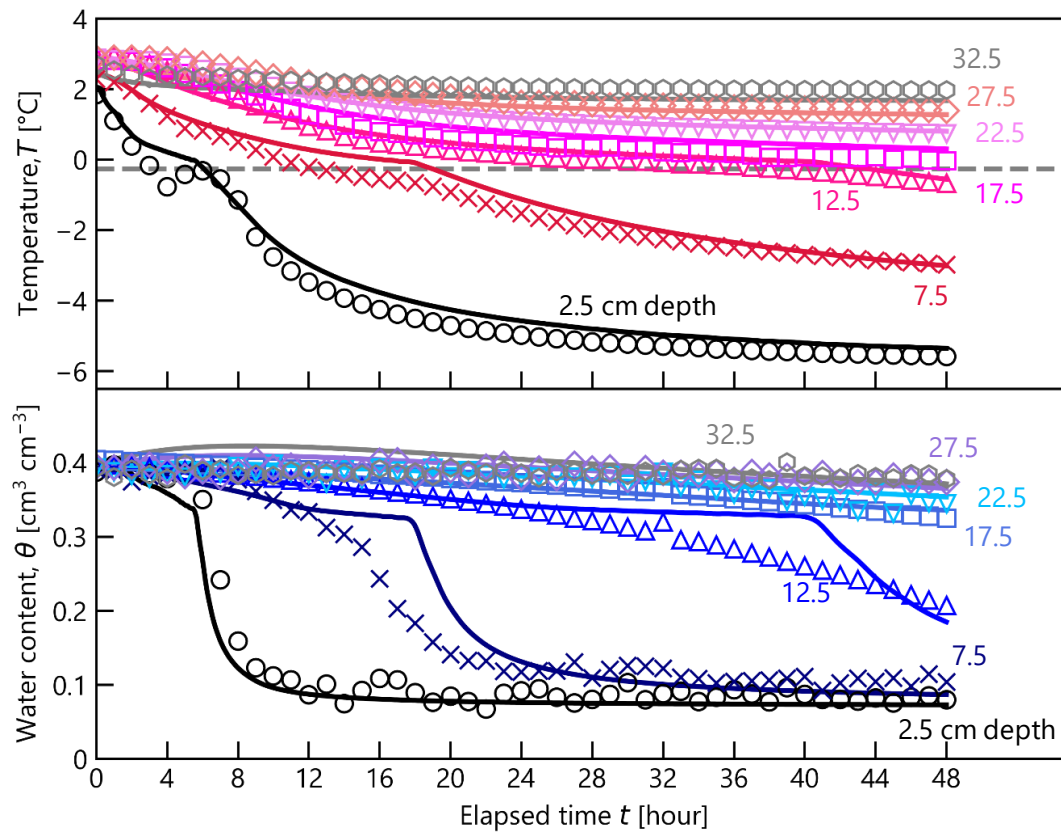


図 5-2 A) 温度と B) 体積含水率の経時変化. 実測値と計算値の比較

Figure 5-2 Temporal change in temperature and water content. Measured vs calculated values

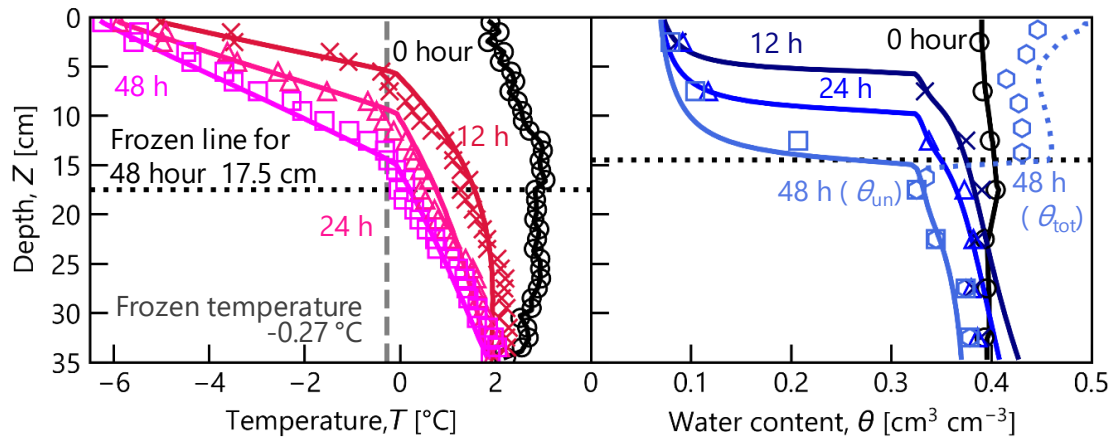


図 5-3 A) 温度と B) 体積含水率の分布. 実測値と計算値の比較

Figure 5-3 Profiles of temperature and water content. Measured vs calculated values

## 5-5 NO<sub>3</sub>-N を含むカラム実験と数値計算の比較

### 5-5-1 初期濃度 3 cmol L<sup>-1</sup> のカラム実験の数値計算

初期濃度 3 cmol L<sup>-1</sup> の実験の実測値と数値計算の比較を行う。図 5-4 に (A) 温度, (B) 体積含水率の経時変化を示す。図中マーカーが 2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 22.5, 27.5, 32.5 cm 深の実測値 (1 h 間隔に間引きしたもの), 実線が実測値と同深度の計算値を示す。各進度の計算値は実測値よりも高い温度を示した。32.5 cm 深はよく一致したが, 他の深度では実測値より計算値が高い値だった。48 h 後の 2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 22.5, 27.5 cm 深でそれぞれ計算値が -4.99, -2.86, 0.36, 0.90, 1.41 °C だった。特に 2.5 cm 深では 48 h 後の実測値が -5.71 °C だったため, 計算値との差が約 1 °C あった。体積含水率の経時変化は各深度で実測値と計算値は一致しなかった。2.5, 7.5 cm 深では体積含水率が減少しはじめる時間は概ね一致していた。しかし, 凍結が進行し, 不凍水量が一定になる時間 (2.5 cm では 10 h 以降, 7.5 cm では 20 h 以降) 以降は計算値が実測値の不凍水量を過小評価した。48 h 後の計算値は 2.5 cm で 0.074 cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>, 7.5 cm で 0.088 cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup> だった。実測値はそれぞれの深度で, 0.10, 0.11 cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup> であるから 0.02~0.03 cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup> ほど過小評価した。12.5 cm 深の実測値は冷却開始から緩やかに水分量が減少しているのに対して, 計算値は 40 h 以降急激に減少した。48 h の値は概ね一致したが, 減少過程を再現出来なかった。17.5 cm 深は概ね再現出来た。22.5 cm 以深の計算値は実測値を過小評価した。

図 5-5 に (A) 温度, (B) 体積含水率, (C) 不凍水中の NO<sub>3</sub>-N 濃度,  $c_{ex}$  (D) NO<sub>3</sub>-N 量,  $\theta_c$  分布を示す。図中マーカーが 0, 12, 24, 48 h の実測値, 実線が実測値と同じ時間の計算値を示す。温度分布は 12, 24, 48 h で計算値は実測値より温度が高くなった。また, 計算値の凍結線は 12 h で 4.36 cm, 24 h で 7.94 cm, 48 h で 13.34 cm 深まで進行した。凍結線は実測値と概ね一致した。計算値は実測値より試料全体の温度が低下しなかった。体積含水率分布は計算値が凍土層の不凍水量を過小評価した。全水量分布は概ね一致した。凍土中の全水量は計算値が実測値を過大評価した。不凍水中の NO<sub>3</sub>-N 濃度は時間の経過とともに凍土中では増加した。未凍土ではほとんど変化がなかった。48 h 後の計算値の分布は実測値の濃度を過大評価した。計算値の方が実測値より不凍水量が少なく濃縮率が高く見積もられたためであると考えられる。48 h 後の  $\theta_c$  分布は計算値が実測値を凍土層では過大評価した。未凍土では概ね一致した。計算値の分布も実測値と同様に未凍土で NO<sub>3</sub>-N 量が減少し凍土で増加した。

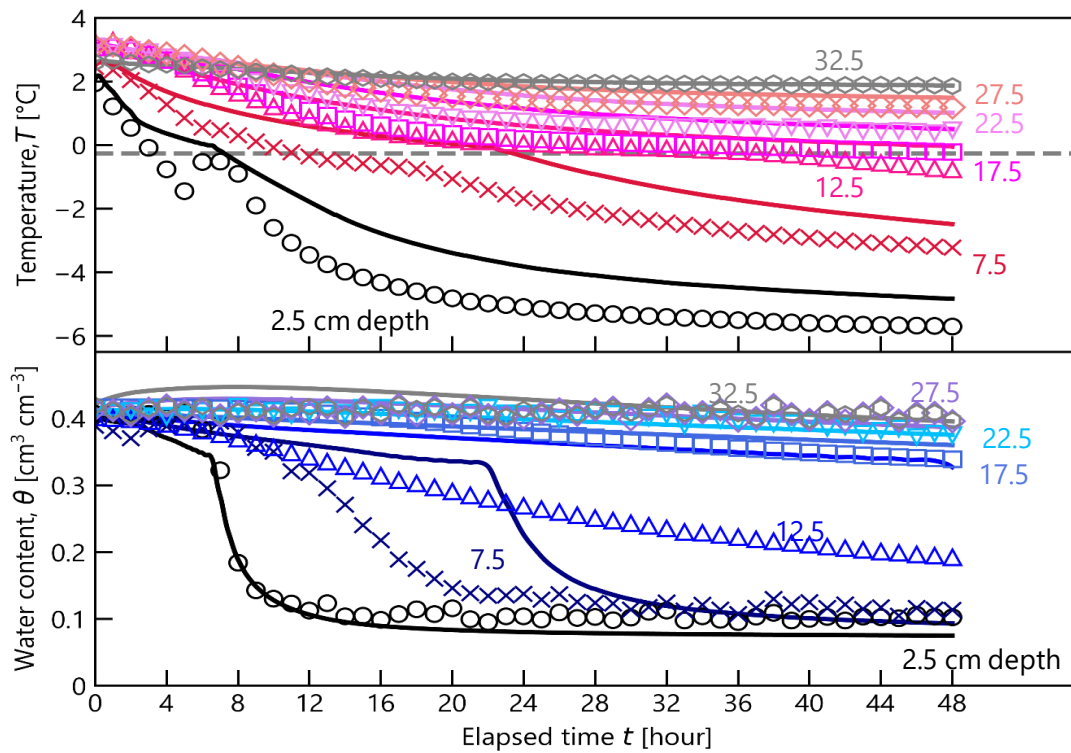


図 5-4 A) 温度と B) 体積含水率の経時変化. 実測値と計算値の比較

Figure 5-4 Temporal change in temperature and water content. Measured vs calculated values

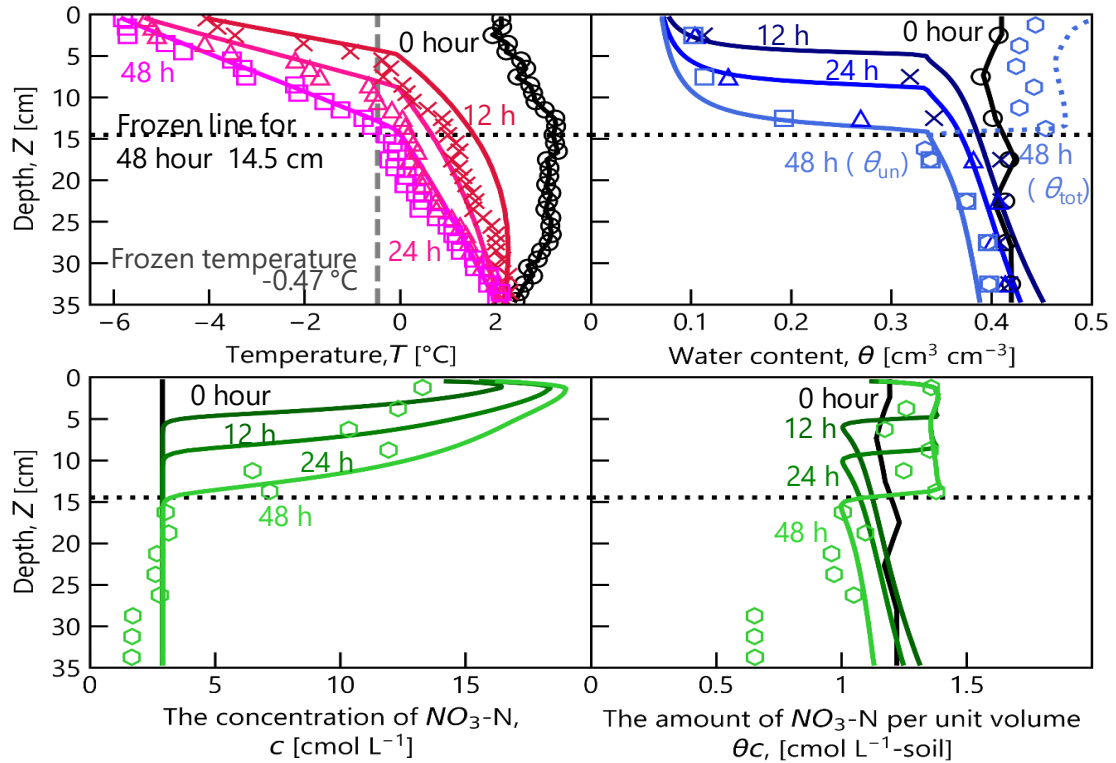


図 5-5 A) 温度, B) 体積含水率, C)  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度, D)  $\text{NO}_3\text{-N}$  量の分布

Figure 5-5 Profiles of  $T$ ,  $\theta$ ,  $c$  and  $\theta c$ . Measured vs calculated values

### 5-5-2 初期濃度 $10 \text{ cmol L}^{-1}$ のカラム実験の数値計算

初期濃度  $10 \text{ cmol L}^{-1}$  の実験の実測値と数値計算の比較を行う。図 5-6 に (A) 温度, (B) 体積含水率の経時変化を示す。図中マーカが 2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 22.5, 27.5, 32.5 cm 深の実測値 (1h 間隔に間引きしたもの), 実線が実測値と同深度の計算値を示す。17.5, 22.5, 32.5 cm 深の数値計算の結果は実測値と概ね一致した。他深度では計算値と実測値の差が大きくなった。特に 12.5 cm 深では計算値が実測値よりも温度が低下した。体積含水率はどの深度でも計算値と実測値の差が大きくなった。2.5 cm 深では 10 h 以降実測値を計算値が下回った。また, 7.5 cm 深では 20 h 以降に計算値が実測値を過小評価した。それぞれの深度で不凍水量は計算値が  $0.073, 0.086 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  で, 実測値が  $0.11, 0.14 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  だった。  $0.04 \sim 0.06 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  の差があった。

図 5-5 に (A) 温度, (B) 体積含水率, (C) 不凍水中の  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度,  $c_{\text{ex}}$ , (D)  $\text{NO}_3\text{-N}$  量,  $\theta_c$  分布を示す。図中マーカが 0, 12, 24, 48 h の実測値, 実線が実測値と同じ時間の計算値を示す。温度分布は凍土中と下端付近では概ね再現した。しかし, 凍土と未凍土の境界付近では計算値が実測値より温度が高くなった。計算値の凍結線は 12 h で 4.57 cm, 24 h で 8.23 cm, 48 h で 13.38 cm 深まで進行した。凍結線の位置は実測値より計算値の方が進行した。体積含水率分布はカラム全体で計算値が実測値を過小評価した。特に凍結面近傍での水分分布が実測値と計算値で合致しなかった。また, 凍土中の全水量は計算値が実測値を過大評価した。 $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度は時間の経過とともに凍土では上昇し, 未凍土ではほとんど変化が見られなかった。計算値は実測値と同様の傾向が見られた。48 h 後の分布を計算値と実測値で比較すると凍土層で, 計算値が実測値を過大評価した。48 h 後の分布の最大の濃度は計算値が  $50.17 \text{ cmol L}^{-1}$ , 実測値は  $34.55 \text{ cmol L}^{-1}$  だった。濃度を過大評価したのは計算値が凍土中の不凍水量を過大評価したためである。 $\text{NO}_3\text{-N}$  量は凍土層で増加, 未凍土層で減少した。実測値と同様の傾向が得られた。48 h 後の分布は計算値が実測値を凍土層では過大, 未凍土層では過小評価した。

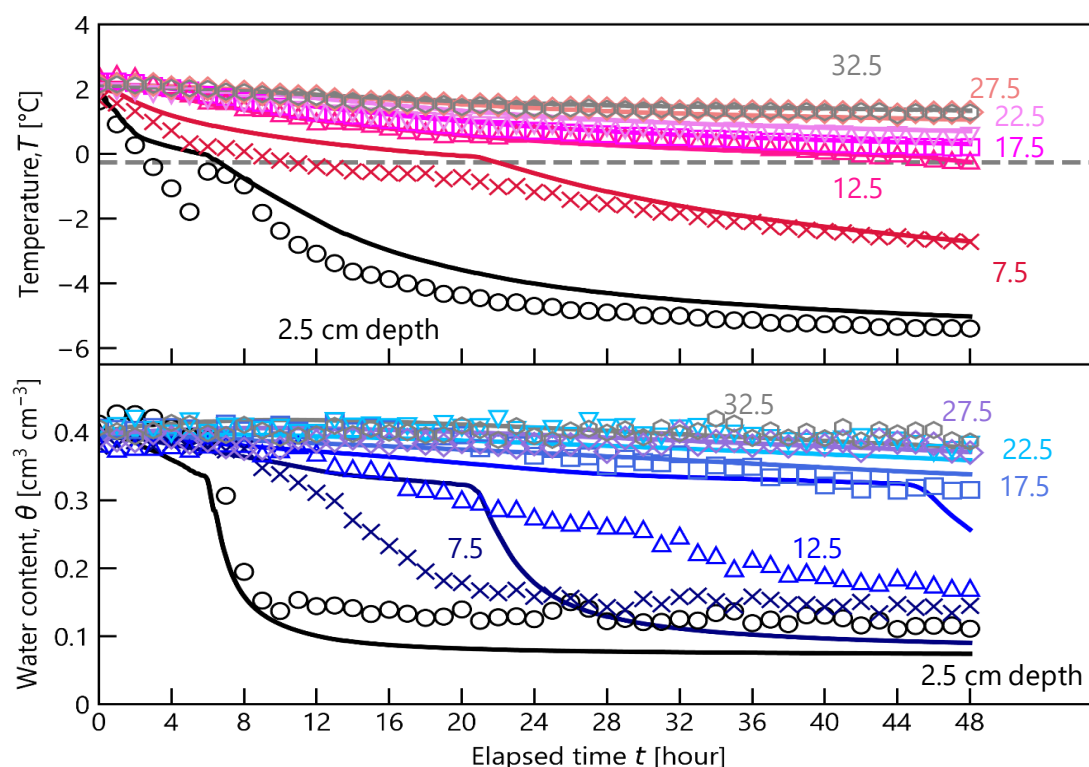


図 5-6 A) 温度と B) 体積含水率の経時変化. 実測値と計算値の比較

Figure 5-6 Temporal change in temperature and water content. Measured vs calculated values

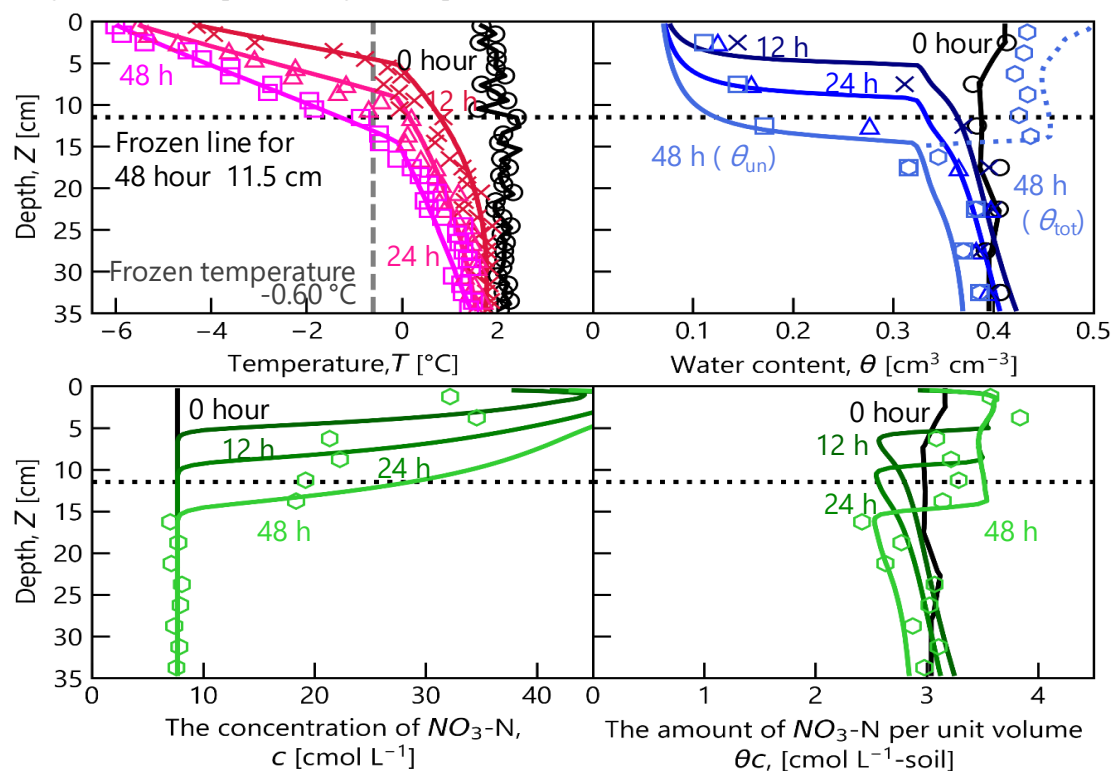


図 5-7 A) 温度, B) 体積含水率, C)  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度, D)  $\text{NO}_3\text{-N}$  量の分布

Figure 5-7 Profiles of  $T$ ,  $\theta$ ,  $c$  and  $\theta c$ . Measured vs calculated values

### 5-5-3 初期濃度 30 cmol L<sup>-1</sup> のカラム実験の数値計算

初期濃度 30 cmol L<sup>-1</sup> の実験の実測値と数値計算の比較を行う。図 5-8 に (A) 温度, (B) 体積含水率の経時変化を示す。図中マーカーが 2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 22.5, 27.5, 32.5 cm 深の実測値 (1 h 間隔に間引きしたもの), 実線が実測値と同深度の計算値を示す。温度の経時変化は凍土層では計算値が実測値よりも低い値となった。2.5 cm 深では計算値が 20 h 以降実測値を良く表現した。7.5 cm 深では 16 h まではよく一致していたが, それ以降は計算値が実測値よりも低下した。体積含水率の経時変化は 3, 10 cmol L<sup>-1</sup> と同様に, 2.5, 7.5, 12.5 cm 深の不凍水量を計算値が実測値を過小評価した。数値計算では 0°C を下回ると体積含水率が低下するが, 実測値は凝固点に達してから体積含水率が低下する。そのため, 体積含水率が低下するタイミングが数値計算の方が実測値よりも速くなった。2.5, 7.5, 12.5 cm で不凍水量は計算値が 0.072, 0.083, 0.13 cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup> で, 実測値が 0.12, 0.15, 0.20 cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup> だった。0.05~0.07 cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup> の差があった。未凍土では計算値の体積含水率が実測値よりもわずかに高くなった。

図 5-7 に (A) 温度, (B) 体積含水率, (C) 不凍水中の NO<sub>3</sub>-N 濃度,  $c_{ex}$ , (D) NO<sub>3</sub>-N 量,  $\theta c$  分布を示す。図中マーカーが 0, 12, 24, 48 h の実測値, 実線が実測値と同じ時間の計算値を示す。温度分布は計算値の方が実測値よりも温度が低下した。未凍土では, 実測値の方で温度が高かった。計算値の凍結線は 12 h で 4.80 cm, 24 h で 8.54 cm, 48 h で 13.38 cm 深まで進行した。実測値よりも深くまで凍結線が進行した。体積含水率分布は凍土層の不凍水量を計算値が実測値を過小評価した。未凍土では, 48 h 後の分布では計算値が実測値を良く再現した。凍結面近傍では実測値より計算値が大きくなった。全水量分布は概ね計算値が実測値を再現したが, 凍結面近傍で計算値の方が大きくなった。NO<sub>3</sub>-N 濃度は時間の経過とともに凍土では上昇し, 未凍土ではほとんど変化が見られなかった。他の濃度の実験と同様の傾向が得られた。48 h 後の分布を実測値と計算値で比較すると未凍土は概ね合致したが, 凍土では計算値の方が大きくなった。実測値と計算値で最大の濃度はそれぞれ 106.9, 172.1 cmol L<sup>-1</sup> だった。NO<sub>3</sub>-N 量は時間が経過すると凍土層で増加, 未凍土層で減少した。48 h の実測値の分布と比較すると未凍土では概ね一致したが, 凍土では実測値を過小評価した。



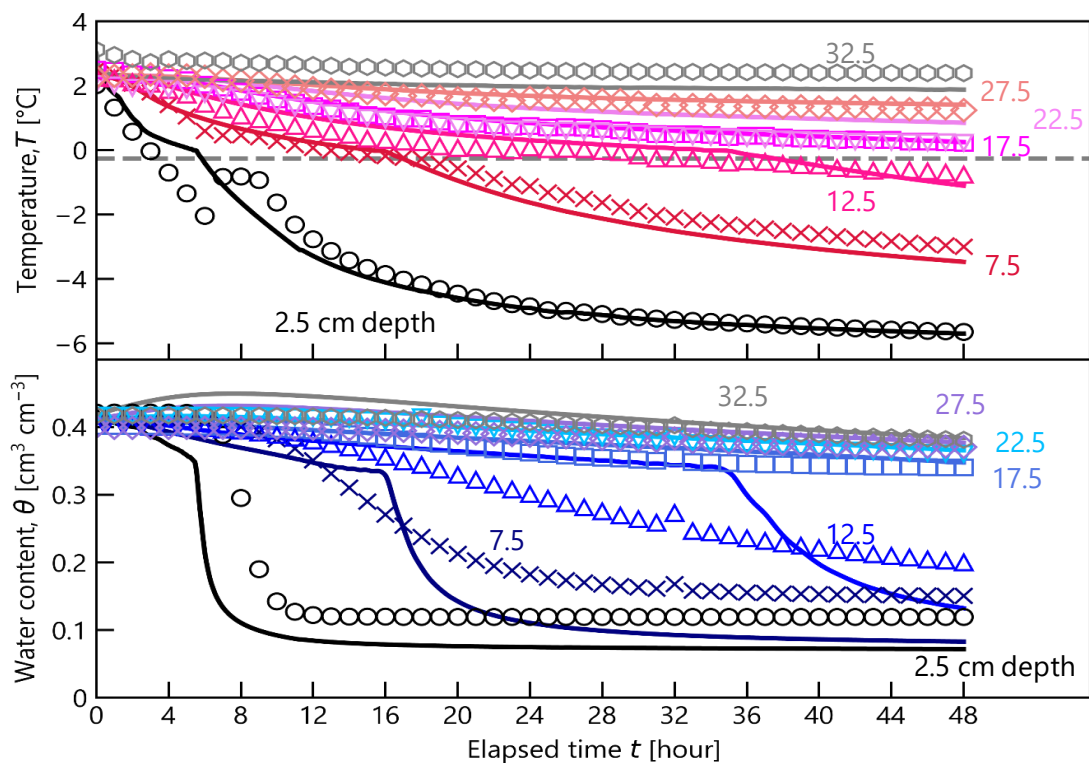


図 5-8 A) 温度と B) 体積含水率の経時変化. 実測値と計算値の比較

Figure 5-8 Temporal change in temperature and water content. Measured vs calculated values

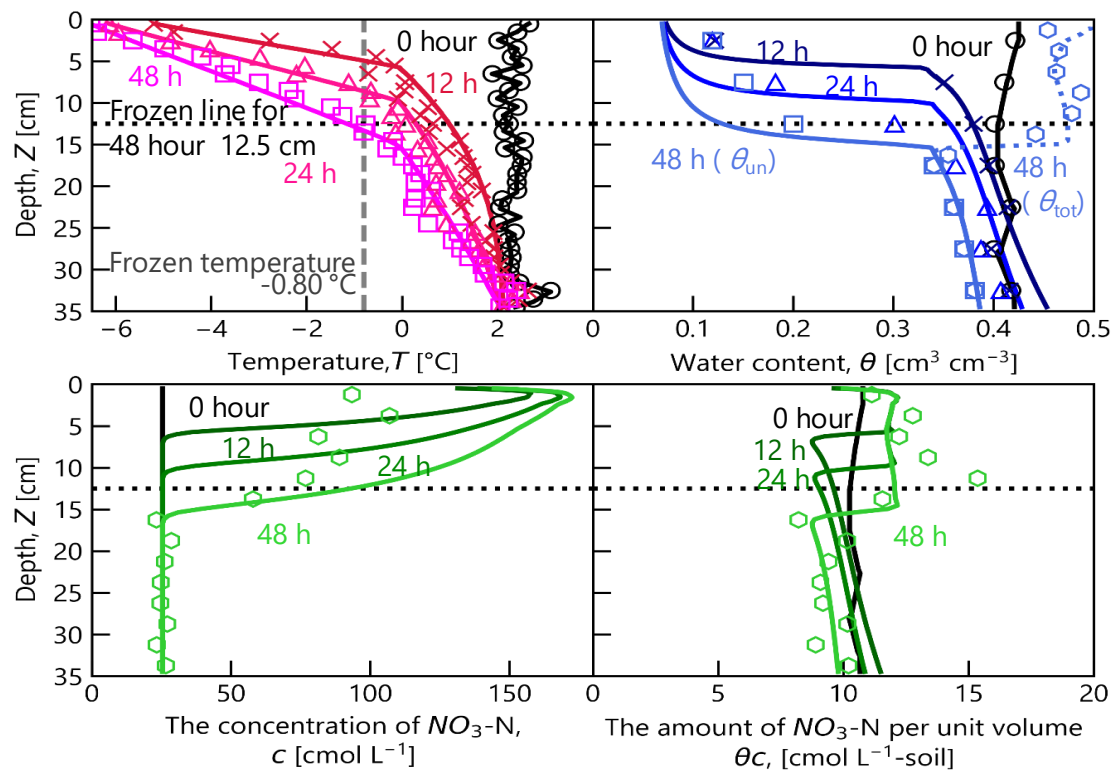


図 5-9 A) 温度, B) 体積含水率, C) NO<sub>3</sub>-N 濃度, D) NO<sub>3</sub>-N 量の分布

Figure 5-9 Profiles of  $T$ ,  $\theta$ ,  $c$  and  $\theta c$ . Measured vs calculated values

## 5-6 数値計算の課題

$\text{NO}_3\text{-N}$  を含まない試料と、含む試料の凍結実験を数値計算で再現した。 $\text{NO}_3\text{-N}$  を含まないカラム実験の再現計算は、温度や水分の挙動を概ね再現することが出来た。しかし、 $\text{NO}_3\text{-N}$  を含むカラム実験の再現計算は温度、水分の実測値と合致しなかった。温度は実測値よりも計算値の方が低下しやすかった。また、未凍土の不凍水量の実測値を計算値は過大評価した。HYDRUS-1D の再現計算で  $\text{NO}_3\text{-N}$  を含む試料の凍結過程を計算しても、実測値を再現出来なかったのは、計算の仮定に溶質による凝固点の変化を考慮していないためであると考えられる。初期濃度  $30 \text{ cmol L}^{-1}$  のカラム実験に対する数値計算と同じ初期温度、水分分布、境界条件を用いて初期濃度を 0, 10,  $30 \text{ cmol L}^{-1}$  に変化させて計算を行ったところ、温度分布と水分分布は初期濃度を変化させても一致し、カラム実験とは異なる結果だった。HYDRUS-1D では溶質濃度は温度や水分の変化に影響を与えない仮定だったが、カラム実験では凝固点降下によって土中の初期  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度が高いほど凍結深は浅くなり、凍土中の不凍水量は増加した。HYDRUS-1D で凍結過程にある  $\text{NO}_3\text{-N}$  を含む土中の温度、水分、溶質移動を計算するためには溶質の凝固点について考慮する必要があると考えられる。現行のリチャーズ式には溶質濃度が変化した時の不凍水量の増加は考慮されていない。そこで、式 4-2 のように Clausius-Clapeyron 式に浸透圧ポテンシャル項を足し合わせた式や、不凍水膜の厚さから不凍水量を計算する The capillary bundle model (Watanabe and Mizoguchi, 2003) を導入することが考えられる。また、CDE では氷中に  $\text{NO}_3\text{-N}$  は含まれず、完全に不凍水中に吐き出すことを仮定している。しかし、不凍水量曲線の結果 (図 4-7 (A) ~ (D)) では凍結の進行にともない、不凍水量が増加していることから、不凍水中の濃度が変化していると考えられる。Miyawaki et al. (2005) によると、凍結速度が遅いほど、氷は溶質を吐き出しながら形成し、凍結速度が速いと凍結速度に応じた割合で、氷が溶質を取り込みながら形成する。そのため、CDE に凍結速度に応じて氷と不凍水中の  $\text{NO}_3\text{-N}$  の割合を変化させる項の導入を検討する必要がある。

## 第 6 章 おわりに

本研究では、初期  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度の異なる土壌を用いて一次元カラム凍結実験を行い、どのような  $\text{NO}_3\text{-N}$  分布が形成されるのかを明らかにするとともに初期  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度の違いが凍結過程にある土中の凍結深や不凍水量、水分移動量、溶質フラックスなどにどのような影響を与えるのかを検討することを目的とした。さらに、現行の数値モデルの改善点を明らかにするために、カラム実験を再現するような数値計算を行い、凍結過程にある土中の熱・水分・溶質の移動を再現することを試みた。

第 3 章では、さまざまな初期  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度に調整した岩手黒ボク土を用いてカラム凍結実験を行った。初期  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度  $c_0$  が 0, 3, 10,  $30\text{ cmol L}^{-1}$  の 4 種類を設定し、48 h 上端から冷却した。冷却を開始するとどの実験でも冷却面に近い位置で過冷却が生じた。過冷却が破れ、氷が発生したときに生じる潜熱によって上昇したときの温度から各試料の凝固点を求めた。この時求めた凝固点は初期濃度から計算される凝固点降下度とおおむね一致した。初期濃度が高いほど、凍結深が浅くなり、カラム全体の温度低下が緩やかだった。冷却が開始すると氷への相変化によって凍土中の液状水量が低下した。さらに、未凍土層でも液状水量が減少した。特に凍土層との境界付近での減少は大きかった。48 h 後に測定した全水量は凍土層で多く、未凍土層で少ない分布が形成され、未凍土から凍土へ水分が移動したことを確認した。この時、初期濃度が高いほど凍土中の不凍水量が増加した。また、初期濃度が高いほど凍土層の全水量が高くなり、未凍土での水分減少が大きくなったことから、より多くの水分が移動したと考えられる。48 h 後に測定した  $\text{NO}_3\text{-N}$  量  $\theta_c$  は初期濃度によらず凍土層で高く、未凍土層で低い分布が形成された。初期濃度が高いほど、凍土と未凍土の  $\text{NO}_3\text{-N}$  量の差が大きくなった。濃度が高いほど  $\text{NO}_3\text{-N}$  が移動しやすかったと考えられる。 $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度は氷形成時の  $\text{NO}_3\text{-N}$  の取り込みを 2 種類の仮定を立てて考えた。氷が  $\text{NO}_3\text{-N}$  を完全に吐き出して形成したと仮定したときの不凍水中の濃度  $c_{\text{ex}}$ 、氷が不凍水と同じ  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度になるように取り込みながら形成したと仮定したときの全水量中の  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度  $c_{\text{in}}$  とした。 $c_{\text{in}}$  はどの濃度でも未凍土と凍土で差が見られず、初期値と一致した。また、 $c_{\text{ex}}$  はどの濃度でも凍土層で高く、未凍土層では初期濃度から変化が見られなかった。氷の形成に伴い不凍水中に  $\text{NO}_3\text{-N}$  が吐き出された。

第 4 章ではカラム実験の結果をもとに凍結深や不凍水量、水分移動量、溶質フラックスに初期  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度がどのような影響を与えるのかを考察した。凍結深の経時変化は、初期濃度が低いほど凍結深が深くなり、初期濃度が高いほど凍結深は浅かった。試料を温度制御装置に密着し、直冷したことで熱フラックスが大きくなったことや初期濃度が高い試料ほど不凍水量が増加し、凍土の熱伝導率が低下したことが要因であると考えられる。凍土中の不凍水量は同じ温度でも初期濃度が高いほど高くなった。 $\text{NO}_3\text{-N}$  を含む試料の不凍水量曲線は  $\text{NO}_3\text{-N}$  を含まない試料の不凍水量曲線を各凝固点分だけ低温側に平行移動した曲線より高くなった。不凍水への  $\text{NO}_3\text{-N}$  の吐出しによって初期濃度以上に凝固点が低下したと考え

られる。未凍土から凍土への水分移動量は初期濃度が高いほど多くなった。初期濃度が高い試料ほど凍結線の進行が遅れ、凍結面近傍での温度勾配が増大し、Clausius-Clapeyron 式 (式 2-10) から計算される圧力勾配が大きくなったからであると考えられる。溶質フラックスは初期濃度によらず、移流成分が拡散成分より大きくなった。これは吸光光度計で測定した  $\text{NO}_3\text{-N}$  量  $\theta c$  分布の結果を裏付けた。さらに、初期濃度が高いほど移流成分と拡散成分が大きくなった。また、測定した電気伝導度から土中水中の溶質濃度を推定することを試みた。未凍土中の溶質濃度は概ね推定することが出来たが、凍土の不凍水中の濃度を推定するには課題の残る結果だった。Rhoades モデル (式 2-20, 2-21) のパラメータの再検討や TDR の測定に溶質濃度が与える影響を検討する必要がある。

第 5 章ではカラム実験を再現するような数値計算を行った。 $\text{NO}_3\text{-N}$  を含まないカラム実験の計算値は実測値の温度、水分の変化を良く再現した。 $\text{NO}_3\text{-N}$  を含むカラム実験の再現計算は温度、水分の実測値と合致しなかった。温度は実測値よりも計算値の方が低下しやすかった。また、未凍土の不凍水量の実測値を計算値は過大評価した。さらに、凍土中の  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度を過大評価した。現行のモデルには溶質による凝固点の変化、氷から不凍水への吐出し、不凍水の濃度の増加やそれに伴う不凍水量の増加について考慮されていないことが明らかになった。

最後に本研究から明らかになったことを総括する。 $\text{NO}_3\text{-N}$  を含む土壌が凍結すると土中の  $\text{NO}_3\text{-N}$  量は凍土で増加し、未凍土で減少するように分布する。また、 $\text{NO}_3\text{-N}$  が存在することで凝固点が低下し、凍土中の不凍水量は増加する。不凍水量の増加に伴い、凍土全体の熱伝導率が増加したことで凍結線の進行が遅れ、凍結深が浅くなる。さらに、凍結線の進行が緩やかになったことで凍結面近傍の温度勾配が増加する。この際、温度勾配の増加に伴い、凍土中の不凍水圧が低下し、未凍土の土中水圧力との圧力勾配も大きくなることで未凍土から水分移動量が増加する。溶質フラックスは常に移流項が卓越し、未凍土から凍土へ硝酸態窒素が移動する。さらに、現行の数値モデルには溶質による凝固点の変化、氷から不凍水への吐出し、不凍水の濃度の増加やそれに伴う不凍水量の増加について考慮されていない。今後の更なる実験や解析とともに、モデルの改良が進むことが期待される。

## 参考文献

1. 浅井拓至 (2016): 黒ボク土と砂における電気伝導度と熱伝導率について, 三重大大学生物資源学部, 卒業論文
2. A. Fontrodona Bach, G. van der Schrier, L. A. Melsen, A.M. G. Klein Tank, and A. J. Teuling (2018): Widespread and Accelerated Decrease of Observed Mean and Extreme Snow Depth Over Europe, AGU100, Geophysical Research Letters, 45, 12312-12319
3. Campbell, G.S (1985): Soil physics with BASIC. New York, Elsevier Science
4. De Vries, D.A. (1963): Thermal Properties of Soil, Physics of Plant Environment, van Wijk W.R. Eds, Amsterdam, North Holland, 210-235
5. Durner, W. (1994): Hydraulic conductivity estimation for soils with heterogeneous pore structure, Water Resources Research, 30, 211-223
6. Gosink, J.P., Kawasaki, K. Osterkamp, T.E. and Holty, J. (1988) : Heat and moisture transport during annual freezing and thawing. In Proceedings of 5th International Conference on Permafrost, Trondheim, Norway. 355-360
7. Hansson, K., Simunek, J., Mizoguchi, M., Lundin, L.C., and van Genuchten, M.T. (2004): Water Flow and Heat Transport in Frozen Soil: Numerical Solution and Freeze-Thaw Applications, Vadose Zone Journal, 3, 693-704
8. 廣田知良 (2020) : 北海道における土壌凍結深の減少が農業に与える影響と対策, NARO Technical Report, 4, 18-21
9. Tomoyoshi Hirota, Yuki Yoshi Iwata, Masaki Hayashi, Shinji Suzuki, Takahiro Hamasaki, Ryoji Sameshima and Izuru Takayabu (2006): Decreasing Soil-Frost Depth and Its Relation to Climate Change in Tokachi, Hokkaido, Japan, Journal of the Meteorological Society of Japan, 84(4), 821-833
10. 井上光弘, 塩沢昌 (1994) : 4 極法による土壌カラム内の電気伝導度測定とその応用, 土壌の物理性, 70, 23-28
11. Yuki Yoshi Iwata, Tomotsugu Yazaki, Shinji Suzuki and Tomoyoshi Hirota (2013): Water and nitrate movements in an agricultural field with different soil frost depths: field experiments and numerical simulation, Annals of Glaciology, 54(62), 157-165
12. J.D. Rhoades, F. Chaudhry, and S. Lesch (1990): Soil Salinity assessment Methods and interpretation of electrical conductivity measurements, FAO IRRIGATION AND DRAINAGE PAPER, 57
13. J.D. Rhoades, P.A.C. Paats and R.J. Prather. (1976): Effects of Liquid - phase Electrical Conductivity, Water Content, and Surface Conductivity on Bulk Soil Electrical Conductivity, Soil Science Society of America Journal, 40, 651-655
14. Nobuhisa Koga, Haruo Tsuruta, Takuji Sawamoto, Seiichi Nishimura, and Kazuyuki Yagi (2004):

- N<sub>2</sub>O emission and CH<sub>4</sub> uptake in arable fields managed under conventional and reduced tillage cropping systems in northern Japan, *GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES*, 18, GB4025
15. 釘崎佑樹(2016)：凍結層の形成と融解にともなう不飽和土中の水分・熱移動に関する研究，三重大学大学院生物資源学研究科，修士論文
  16. Zhen Liu, Ye Sun and Xiong (Bill) Yu. (2012): Theoretical Basis for Modeling Porous Geomaterials under Frost Actions: A Review, *Soil Science Society of America Journal*, 76 (2), 313-330
  17. Lundin, L.C. (1990): Hydraulic Properties in an Operational Model of Frozen Soil, *Journal of Hydrology*, 118, 289-310
  18. Osato Miyawaki, Ling Liu, Yoshito Shirai, Shigeru Sakashita, Kazuo Kagitani. (2005): Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration, *Journal of Food Engineering*, 69, 107-113
  19. 溝口勝，中野政詩，白井清恒（1986）：不飽和土の凍結における水分・溶質・温度分布の変化，*農業土木学会論文集*，122，11-17
  20. 武藤由子，渡辺晋生，山本清仁，倉島栄一(2017)：5TE センサーで測定した土壌水分量の簡易補正と電気伝導度の検証，*農業農村工学会論文集*，IDRE Journal, 296(83-2), I\_9-I\_17
  21. 中本愛美(2016)：2種の畑土中の窒素動態，三重大学生物資源学部，卒業論文
  22. 中西真紀(2017)：浸透過程にある不飽和土中の窒素の硝化と挙動に関する研究，三重大学大学院生物資源学研究科，修士論文
  23. 大井節男，岩田進午(1988)：土の中の物質移動（その5）-土の中の化学物質の移動-，*農業土木学会誌*，56(10)，59-65
  24. 奥田涼太（2019）：土の凍結過程における地表面熱境界条件の実験的研究，三重大学大学院生物資源学研究科，修士論文
  25. Simunek, J., van Genuchten, M.Th. and Sejina, M. (2005): The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat and multiple solutes in variably-saturated media. Version .3.0 HYDRUS Software Series 1, Dep. of Environmental Sciences, Univ. of California Riverside, Riverside, CA.
  26. 凍土分科会（2014）：凍土の知識－人口凍土壁の技術－，*日本雪氷学会誌*，76(2)，179-182
  27. Hanqin Tian, Rongting Xu, Josep G. Canadell, Rona L. Thompson, Wilfried Winiwarter, Parvatha Suntharalingam, Eric A. Davidson, Philippe Ciais, Robert B. Jackson, Greet Janssens-Maenhout, Michael J. Prather, Pierre Regnier, Naiqing Pan, Shufen Pan, Glen P. Peters, Hao Shi, Francesco N. Tubiello, Sönke Zaehle, Feng Zhou, Almut Arneth, Gianna Battaglia, Sarah Berthet, Laurent Bopp, Alexander F. Bouwman, Erik T. Buitenhuis, Jinfeng Chang, Martyn P. Chipperfield, Shree R. S. Dangal, Edward Dlugokencky, James W. Elkins, Bradley D. Eyre, Bojie

- Fu, Bradley Hall, Akihiko Ito, Fortunat Joos, Paul B. Krummel, Angela Landolfi, Goulven G. Laruelle, Ronny Lauerwald, Wei Li, Sebastian Lienert, Taylor Maavara, Michael MacLeod, Dylan B. Millet, Stefan Olin, Prabir K. Patra, Ronald G. Prinn, Peter A. Raymond, Daniel J. Ruiz, Guido R. van der Werf, Nicolas Vuichard, Junjie Wang, Ray F. Weiss, Kelley C. Wells, Chris Wilson, Jia Yang & Yuanzhi Yao: A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks, *Nature*, 586, 248-256
28. 徳本家康, 取出伸夫, 井上光弘(2005): 団粒構造を持つ黒ボク土の溶質分散について, *水文・水資源学会誌*, 18(4), 401-410
  29. Topp, G.C., Davis, J.L. and Annan, A.P. (1980): Electromagnetic determination of soil water content: Measurements in coaxial transmission line. *Water Resour. Res.*, 16, 574-582.
  30. Nobuo Toride, Mitsuhiro Inoue, and Feike J. Leij (2003): Hydrodynamic Dispersion in an Unsaturated Dune Sand, *Soil Science Society of America Journal*, 67, 703-712
  31. 取出伸夫, 井上光弘, 長裕幸, 西村拓, 諸泉俊嗣, 渡辺晋生訳 ウィリアムジュリー, ロバートホートン著(2006): 土壌物理学 土中の水・熱・ガス・化学物質移動の基礎と応用, 築地書館.
  32. 取出伸夫, 渡辺晋生, 坂井勝, Jiri Simunek (2007): 凍結をともなう土中の水分・熱・溶質移動モデル, *土壌の物理性*, 106, 21-32
  33. Claudia Wagner-Riddle, Katelyn A. Congreves, Diego Abalos, Aaron A. Berg, Shannon E. Brown, Jaison Thomas Ambadan, Xiaopeng Gao and Mario Tenuta (2017): Globally important nitrous oxide emissions from croplands induced by freeze-thaw cycles, *Nature Geoscience*, 10, 279-283
  34. Kunio Watanabe, Masaru Mizoguchi (2003): Amount of unfrozen water in frozen porous media saturated with solution, *Cold Regions Science and Technology*, 34, 103-110
  35. 渡辺晋生 (2004): 一方向凍結法による土壌浄化, *Materials Integration*, 17(5), 39-44
  36. 渡辺晋生・和気朋己(2013): 凍結過程にある不飽和砂中の水分移動と透水係数に溶質移動が及ぼす影響, *雪氷*, 75(5), 253-261
  37. 八木陶子, 福田正己, 石崎武志 (1990): 塩分を含む土の凍結と凍上に関する実験的研究, *Low Temperature Science Ser.*, 49, 53-64
  38. Yosuke Yanai, Tomoyoshi Hirota, Yuki Yoshi Iwata, Manabu Nemoto, Osamu Nagata and Nobuhisa Koga (2011): Accumulation of nitrous oxide and depletion of oxygen in seasonally frozen soils in northern Japan e Snow cover manipulation experiments, *Soil Biology and Biochemistry*, 43, 1799-1786
  39. T. Zhang, R.G. Barry, K. Knowles, F. Ling and R.L. Armstrong (2003): Distribution of seasonally and perennially frozen ground in the Northern Hemisphere, In *Proceedings of 8th international conference on Permafrost*, 1289-1294

## 付録

### 付録 1 実験に用いたデータロガーのプログラム

Campbell 社のデータロガーCR1000 へ送る測定プログラムは，専用ソフト Logger Net の CR Basic を用いて作成した．本研究の実験では 2 台の CR1000 を使い，それぞれに別の測定プログラムを送信した．(a) 温度（AM25T およびロガー自身）を測定するプログラム，(b) その他（TDR，圧力計）を測定するプログラムに分け，以下にコードを記す．諸注意等は青字で記す．

#### 1-1 温度測定用

```
'CR1000 Series Datalogger
```

```
'date: 2017.06.09
```

```
'program author: Tsubasa Kiyomoto
```

```
'Declare Public Variables
```

```
'---basic item
```

```
Public PTemp, batt_volt,i,j
```

```
'---for thermocouple
```

‘データを格納する配列を指定する．AM25 の場合は刺さっている本数をカッコ内に指定

```
Public TCa(25)
```

```
Public TCb(25)
```

```
Public TCa1(25)
```

```
Public TCb1(25)
```

```
'Declare Constants
```

```
'---for thermocouple
```

```
Const Mult=1
```

```
Const Offset=0
```

```
'Declar Units
```

```
Units PTemp=degC
```

```
Units TCa=degC
```

```
Units TCb=degC
```

```
Units TCa1=degC
```

```
Units TCb1=degC
```



'-----

‘データを保存するタイミングを決める  
このプログラムだと 5 分に 1 回保存

'Define Data Tables

```
DataTable(Table1,True,-1)
DataInterval(0,5,min,5)
Minimum (1,batt_volt,IEEE4,0,False)
Average (1,PTemp,IEEE4,0)
'---for thermocouple
Average(25,TCa(1),IEEE4,0)
Average(25,TCb(1),IEEE4,0)
Average(25,TCa1(),IEEE4,0)
Average(25,TCb1(),IEEE4,0)
EndTable
```

'Define Subroutines

'SequentialMode

'Sub

'EnterSub instructions here

'EndSub

'-----

‘データを測定する間隔を指定  
20 秒おきに測定している

'Main Program

BeginProg

‘一度の測定に 5 回ずつ測定し平均を保存（温度測定が不安定なことがあったため）

TCa, TCb は測定用

TCa1, TCb1 は平均値を保存する用

```
Scan(20,sec,1,0)
For i=1 To 25
TCa1(i)=0
TCb1(i)=0
Next i
```

```

Battery (batt_volt)
PanelTemp (PTemp,_60Hz)
For j=1 To 5
'Measure the temperature by TC
  AM25T(TCa,25,mV2_5C,1,7,TypeT,PTemp,1,2,1,True,0,_60Hz,1.0,0))
  AM25T(TCb,25,mV2_5C,1,8,TypeT,PTemp,3,4,2,True,0,_60Hz,1.0,0))
  For i=1 To 25
    TCa1(i)=TCa1(i)+TCa(i)/5
    TCb1(i)=TCb1(i)+TCb(i)/5
  Next i
Next j
'Call Data Table
CallTable Table1
NextScan
EndProg

```

データの解析には TCa1, TCb1 を使った. AM25 の調子が良ければ 1 度の測定で十分なので TCa1, TCb1 と i と j を使ったループは不要

## 1-2 体積含水率，電気伝導度，圧力測定用

```

'CR1000 Series Datalogger
'date: 2017.06.09
'program author: Tsubasa Kiyomoto

```

```

'Declare Public Variables
'---basic item
Public PTemp, batt_volt
'---for TDR
Public LaL(7) '√ε 測定用
Public LaL2(7) '(√ε)2 測定用
Public Flag(2)
Public EC(7)
Public WavePT(260) '波形測定用
Public muxchan

```

```

Dim I
'---for tensiometer
Public Press1(11)
Public Press2(11)
Public Press3(11)
Public Press4(11)
Public Press5(11)
Public Press6(11)
Public Press7(11)
'Declare Constants
'---for TDR -----
Const high = true
Const low = false
'Declar Units
Units PTemp=degC
Units batt_volt=V
Units Press1(11)=|cm|
Units Press2(11)=|cm|
Units Press3(11)=|cm|
Units Press4(11)=|cm|
Units Press5(11)=|cm|
Units Press6(11)=|cm|
Units Press7(11)=|cm|

'-----

'Define Data Tables
DataTable(Press_and_TDR,True,-1)
DataInterval(0,5,min,5) '5分おきにデータを保存
Minimum(1,batt_volt,IEEE4,0,False)
'---for tensiometer
Sample(1,Press1(11),IEEE4)
Sample(1,Press2(11),IEEE4)
Sample(1,Press3(11),IEEE4)
Sample(1,Press4(11),IEEE4)

```

```

    Sample(1,Press5(11),IEEE4)
    Sample(1,Press6(11),IEEE4)
    Sample(1,Press7(11),IEEE4)
    Sample(7,LaL2(),IEEE4)
    Sample(7,EC(),IEEE4)
EndTable
DataTable(TDR_wave,1,240) '60 分おきにデータを保存
    Sample(1,muxchan,IEEE4)
    Sample(260,WavePT(),FP2)
EndTable
'Define Subroutines

'SequentialMode

'Sub
    'EnterSub instructions here
'EndSub

'-----
'Main Program
BeginProg
    SerialOpen(Com4,9600,10,100,10000)
    SDMSpeed(50)
    Scan(1,Min,1,0)
    Battery (batt_volt)
    PanelTemp (PTemp,60)
    '1 分おきに Flag(1), つまり, 比誘電率, 電気伝導度, 圧力の測定
    If TimeIntoInterval(0,1,Min) Then Flag(1)=high
    '60 分おきに Flag(2), つまり, 波形の測定. Flag(1)も行われる
    If TimeIntoInterval(0,60,Min) Then Flag(2)=high

    If Flag(1)=high Then '*****
        SW12 (1) 'Turn on 12V Power to TDR100 & SDMX50
        Delay (1,10,Sec) 'pause 10 sec to allow power supply voltage to settle
        'Measure La/L
        TDR100 (LaL(1),0,0,1001,4,1.0,251,4,2.0,0.074,0.003,1,0)

```

```

TDR100 (LaL(2),0,0,2001,4,1.0,251,4,2.0,0.074,0,1,0)
TDR100 (LaL(3),0,0,3001,4,1.0,251,4,2.0,0.072,0.015,1,0)
TDR100 (LaL(4),0,0,4001,4,1.0,251,4,2.0,0.074,0,1,0)
TDR100 (LaL(5),0,0,5001,4,1.0,251,4,2.0,0.073,0,1,0)
TDR100 (LaL(6),0,0,6001,4,1.0,251,4,2.0,0.074,0,1,0)
TDR100 (LaL(7),0,0,7001,4,1.0,251,4,2.0,0.074,0,1,0)
For I=1 To 7
    LaL2(I) = LaL(I)^2 'Apparent Dielectric Constant K = (La/L)^2
Next I

```

‘比誘電率から体積含水率に換算するプログラムを組むことも可能。換算式のパラメータは変動するのでロガー内で変換するのではなく比誘電率から自分で別途計算することを推奨。

```

Flag(1)=0 'reset state of Flag 1
'Measure EC
TDR100 (EC(1),0,3,1001,4,1.0,251,4,2.0,0.074,0.003,1,0)
TDR100 (EC(2),0,3,2001,4,1.0,251,4,2.0,0.074,0,1,0)
TDR100 (EC(3),0,3,3001,4,1.0,251,4,2.0,0.072,0.015,1,0)
TDR100 (EC(4),0,3,4001,4,1.0,251,4,2.0,0.074,0,1,0)
TDR100 (EC(5),0,3,5001,4,1.0,251,4,2.0,0.073,0,1,0)
TDR100 (EC(6),0,3,6001,4,1.0,251,4,2.0,0.074,0,1,0)
TDR100 (EC(7),0,3,7001,4,1.0,251,4,2.0,0.073,0,1,0)
'Measure the sanction
For i=0 To 10

```

‘圧力変換器の切片は実験毎に調整すること

```

    VoltSe (Press1(i),1,mV5000,1,1,0,_60Hz,0.2549,-248.398)
    VoltSe (Press2(i),1,mV5000,2,1,0,_60Hz,0.2573,-267.1577)
    VoltSe (Press3(i),1,mV5000,3,1,0,_60Hz,0.2571,-233.2153)
    VoltSe (Press4(i),1,mV5000,4,1,0,_60Hz,0.2559,-262.7896)
    VoltSe (Press5(i),1,mV5000,5,1,0,_60Hz,0.2588,-181.0388)
    VoltSe (Press6(i),1,mV5000,6,1,0,_60Hz,0.2561,-262.3392)
    VoltSe (Press7(i),1,mV5000,7,1,0,_60Hz,0.2561,-262.3392)
Next i

```

```

AvgSpa (Press1(11),10,Press1(1))
AvgSpa (Press2(11),10,Press2(1))
AvgSpa (Press3(11),10,Press3(1))

```

```

    AvgSpa (Press4(11),10,Press4(1))
    AvgSpa (Press5(11),10,Press5(1))
    AvgSpa (Press6(11),10,Press6(1))
    AvgSpa (Press7(11),10,Press7(1))
'Call Data Table
CallTable Press_and_TDR
Flag(1)=0
SW12(0)
EndIf

```

```

If Flag(2)=high Then '*****

```

```

    SW12 (1) 'Turn on 12V Power to TDR100 & SDMX50

```

‘TDR のデータがおかしい時は大元の波形がおかしい。だから、波形も同時に測定して後で見直せるようにしておくが良い。頻繁にとるとデータが多すぎるので 60 分に一回にした

```

    Delay (1,10,Sec) 'pause 10 sec to allow power supply voltage to settle

```

```

    muxchan=1001

```

```

    TDR100(WavePT(),0,1,1001,4,1.0,251,4,2.0,0.074,0.003,1,0)

```

```

    CallTable TDR_wave

```

```

    muxchan=2001

```

```

    TDR100(WavePT(),0,1,2001,4,1.0,251,4,2.0,0.074,0,1,0))

```

```

    CallTable TDR_wave

```

```

    muxchan=3001

```

```

    TDR100(WavePT(),0,1,3001,4,1.0,251,4,2.0,0.072,0.015,1,0)

```

```

    CallTable TDR_wave

```

```

    muxchan=4001

```

```

    TDR100(WavePT(),0,1,4001,4,1.0,251,4,2.0,0.074,0,1,0)

```

```

    CallTable TDR_wave

```

```

    muxchan=5001

```

```

    TDR100(WavePT(),0,1,5001,4,1.0,251,4,2.0,0.073,0,1,0)

```

```

    CallTable TDR_wave

```

```

    muxchan=6001

```

```

    TDR100(WavePT(),0,1,6001,4,1.0,251,4,2.0,0.074,0,1,0)

```

```

    CallTable TDR_wave

```

```

    muxchan=7001

```

```

    TDR100(WavePT(),0,1,7001,4,1.0,251,4,2.0,0.073,0,1,0)

```

```

    CallTable TDR_wave

```

```
Flag(2)=0
SW12(0)
EndIf
NextScan
EndProg
```

これを使えば測定することは可能。TDR の offset やプローブ長は必ず自分で検量を行ってから使用すること。

## 付録 2 熱電対の作り方

熱電対の作り方や作るときのポイントをまとめておく。熱電対の測定原理は環境土壌学実験のテキストを確認すること。本実験では、銅-コンスタンタンの熱電対（線径 2mm）を使用した。

まず、熱電対に必要な長さ（長めにとると良い 1.5～2 m くらい）を測り、必要な本数切った。熱電対のもっとも外側の茶色のカバーを両端 3 cm 程剥いて赤色と白色の 2 本の線が見えるようにした。この時赤色が銅線、白色がコンスタンタン線である。片方の端でそれぞれの線のカバーを 1 cm 剥いた。こちらをロガー接続部とする。さらに反対側も 1.5 cm 程剥いた。色のついたカバーを剥くときは中の線が切れないように注意すること。特に銅線は切れやすい。カバーを剥いた銅線、コンスタンタン線を丁寧によじった。この時、特に根本の方までよじることが出来ているか確認する。よじった部分をはんだごてを使ってはんだ付けをした。はんだ付けをしたら、デジタルマルチメーター（横河電機）を使って熱電対の抵抗を測定した。銅線、コンスタンタン線の両方を測定し、抵抗値が測定できれば断線していないため使用することが出来る。抵抗値が測定できなければ、どちらかの線が途中で断線しているので作り直すこと。熱電対が通電していることを確認したら、はんだ付けした側を 0.5 cm 以下になるように切った。この時、短くするほど空間に対する精度が良くなる。0.5 cm 以下に切りそろえたら、はんだ付けした部分を接着剤で絶縁する。接着剤にはアラルダイト（ハンツマンジャパン株式会社）を用いた。2 種類の接着剤を 1 : 1 で混ぜ合わせることで固まる。接着剤をはんだ付けした部分全体が包まれるようにつけた。こちらを温度測定部とする。特に根本の部分は折れやすいため、丁寧に接着剤を付けた。2～3 時間ほどで固まるので接着剤が固まったことを確認したら完成。

完成した熱電対をデータロガーあるいは AM25 に接続する。この時接続部の微妙な接し方によって切片が変化するので、熱電対を取り換える、または取り外す度に切片の補正を行う。熱電対内で通電していれば再利用可能なので、温度測定部を切ってしまうてもう一度はんだ付けをして、通電していることが確認できれば良い。熱電対の検量するために用いたロガープログラムを以下に示す。詳しい検量の方法は 2-2-1 を参照のこと。

'CR1000 Series Datalogger

'date: 2017.06.09

'program author: Ryota Okuda

'Declare Public Variables

'---basic item

Public PTemp, batt\_volt,i,Tref

'---for thermocouple

Public TCa(25)

Public TCb(22)

'---for 109SS

Public T109\_C

'Declare Constants

'---for thermocouple

Const Mult=1

Const Offset=0

'Declar Units

Units PTemp=degC

Units TCa=degC

Units TCb=degC

Units Therm109=degC

'-----

'Define Data Tables

DataTable(Table1,True,-1)

DataInterval(0,5,min,5)

Minimum (1,batt\_volt,IEEE4,0,False)

Average (1,PTemp,IEEE4,0)

'---for thermocouple



```

        Average(25,TCa(),IEEE4,0)
        Average(22,TCb(),IEEE4,0)
        '---for 109SS
        Average(1,T109_C,IEEE4,0)
    EndTable

'Define Subroutines

'SequentialMode

'Sub
    'EnterSub instructions here
'EndSub

'-----
'Main Program
    BeginProg
        SerialOpen(Com4,9600,10,100,10000)
        SDMSpeed(50)    'Fix TDR100 to CR1K communication timing
        Scan(20,sec,1,0)
        Battery (batt_volt)
        PanelTemp (PTemp,60)
        SW12 (1) 'Turn on 12V Power to TDR100 & SDMX50
        'Measure the temperature by TC
        AM25T(TCa,25,mV2_5C,1,7,TypeT,Tref,1,2,1,True,0,250,1.0,0))
        AM25T(TCb,22,mV2_5C,1,8,TypeT,Tref,3,4,2,True,0,250,1.0,0))
        'Measure the RH& temperature by HC2
        Therm109(T109_C,1,1,Vx1,0,_60Hz,1.0,0.0)
        'Call Data Table
        CallTable Table1
    NextScan
EndProg

```

### 付録 3 吸光光度計を使う際の注意

吸光光度計を用いた土中水の濃度測定の方法は 2-2-5-1 を参照のこと。ここでは、測定する際の注意点を記す。

まず、吸光光度計でサンプルの  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度を測定する前にすべきことがある。カドミウム還元法では、試料と薬品を混ぜ、1 分間激しく振盪する。しかし、振盪するときの、振る強さやスピードの違いで測定値が異なる場合がある。カドミウム還元法を行う際には、実際のサンプル測定を行う前に、様々な標準溶液の濃度や振盪時間を変えて測定を行い、最も誤差の少ない振盪時間を決めることが必要である。測定範囲が  $0.1\sim 30\text{ mg L}^{-1}$  なのでこの範囲で少なくとも 5 種類の濃度の標準溶液を作り、測定すること。

また、蒸留水の  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度を測定する必要がある（ゼロ合わせ）。必ず 1 回は測定すること。可能であれば、測定をするたびに（蒸留水を新しく汲むたびに）行ってほしい。サンプルの測定値を補正するためのものなので、サンプル測定と同じように丁寧に測定するのが良い。

### 付録 4 実験をしていて気づいたこと・注意事項

- データロガー、安定化電源は水気に弱いのでビニール袋などで覆う。さらに、測定に使っているセンサによっては電磁波の影響を強く受けるものもあるので、アルミホイルで覆うとなお良い。
- 各センサの測定原理は理解できるようにマニュアルなどを読んで勉強してから実験に用いること。センサによっては検量を要するものがある。測定原理がわかっていないと、何のために検量なのか、どの測定に影響する検量なのか理解できない。結果として意味のない検量を行うことになり、やり直す場合や、間違ったまま実験をしてしまうことになりかねない。
- 冷媒循環期には直風を当てないこと。低温室内での置き場所を工夫したり、通風孔に段ボールをおいて風が当たらないようにしたりすること。エラーが起きて運転が止まる。
- データロガーからデータを抜き取った後は必ず、抜き取ったはずのファイルの中身を確認すること。ダウンロードしたつもりでも思いがけないファイルを保存している可能性がある。確認もせずにロガーの電源を落とすと、その実験データは復旧できず実験がばあになる。
- 低温室内の PC の電源はなるべくつけたままにしておく。シャットダウンさせるとロガーとの接続が悪くなることもある。
- こまめに実験中のカラムの様子を見に行くこと。室内実験だからと油断していると機械が止まっていたり、エラーの表示が出ていたりすることがある。実験期間中に少なくとも一日に一度は様子を見に行くこと。この時、低温室の出入りは短時間で行う。人の出入りで低温室の温度は変化するので、なるべく短時間で済ませること。
- 実験は毎回決まった手順で行うこと。特にカラムに試料を詰める段階やそこに至るまでは条件がそろそろように毎回同じ手順で行うことを心掛ける。

## 謝辞

土壌圏システム学研究室の渡辺晋生教授には、研究室に配属された学部3年生から博士前期課程2年までの4年間大変お世話になりました。多くのことを学ばせて頂きました。研究に関する専門的な知識や実験の技術はもちろんですが、あらゆる資料作りには細部にこそこだわるといふこと、学会や講演会に出席した時には質問をしなければ出席したとは言えないことなどを学びました。これらのことを意識していたおかげで発表用資料の細かいところまでのこだわりが生まれたり、学会で誰かに対して質問をすることが怖くなくなったりしました。このように身につけたことは卒業してからの糧になってくれると思います。ありがとうございました。土壌圏循環学研究室の取出伸夫教授には学部3年時の授業から人と議論することの楽しさや難しさを学ばせて頂きました。HYDRUSゼミや学部4年時の卒論ゼミでは取出先生の圧に負けてしまっていたのですが、自分の主張を順序だてて説明すること、相手の意見はきちんと受け入れることが出来るようになったと思います。坂井勝講師には自分の意見に固執するのではなくフラットな状態で考え直すことや人の意見を聞くことを学びました。渡辺先生や取出先生とは違う視点でアドバイスしたり、私が理解できるようにかみ砕いて教えたりしてくれたおかげで研究が進められました。また、先生方にはランニングや水泳、バドミントンなどで競わせて頂けてとても楽しかったです。フューチャーアース学研究室の飯島慈裕准教授にはお忙しい中、修士論文審査会に出席いただきありがとうございます。貴重なご意見をいただけたこと嬉しく思います。

学部から大学院まで一緒に頑張ってくれた、岡田華保さん、三口貴久代さんありがとうございました。二人と一緒に頑張ってくれていなければここまでたどり着けなかったと思います。病みそうになりながら就活と研究と学会に取り組んだり、夜遅くまで学生実験のレポートを採点したりしたことはいい思い出の一つです。ありがとう。また、学部の同期である岡野綾さん、尾関健吾くん、佐伯知香さん、瀧本陸くんには卒業後も会ったり、話をしたりすることで気分転換が出来たし、違う環境で頑張っている話が聞けるとこちらも非常に頑張れました。ありがとう。研究室の先輩である、奥田涼太さん、佐藤郁弥さん、鈴木萌香さん、高橋由奈さんには研究のことだけではなく就活や学会などいろいろなことを教えていただきありがとうございました。また、株式会社精研の大石雅人さん、釘崎佑樹さんには会社見学や研究に関する助言をいただきありがとうございました。また、様々な学会や学内のゼミで私の発表を聞き、アドバイスをしていただいた皆様のおかげで研究が進められました。ここに感謝の意を表します。

研究室生活の約4年間は辛いこともたくさんありましたが、充実した時間だったように思います。休日も平日も、お盆も正月も、自分の時間の多くを費やして頑張ったこの4年間はかけがえのないものです。先生方や研究室のメンバーに恵まれて過ごすことができ、とても幸せでした。これまで、私をサポートしてくれた家族や友人、並びに支えて下さった皆様に心より感謝したいと思います。ありがとうございました。