高齢化したスギ・ヒノキ人工林小流域における下層土の NO₃⁻吸着による窒素流出の遅延効果*

浦川梨恵子^{**1}・戸田浩人²・生原喜久雄²

浦川梨恵子・戸田浩人・生原喜久雄：高齢化したスギ・ヒノキ人工林小流域における下層土のNO₃⁻吸着による窒素流出の遅延効果 日林誌 89: 190~199, 2007 火山灰土壌は変位荷電による陰イオン交換容量(AEC)を有し、非特異吸着により陰イオンを吸着する。この特性が森林土壌におけるNO₃⁻動態に及ぼす影響を明らかにするため、バッチ法およびカラム法で火山灰の混入した森林土壌のA層およびB層のNO₃⁻吸脱着の特性を調べた。バッチ実験より、B層土壌は添加溶液(KNO₃溶液)の濃度上昇に伴いNO₃⁻吸着量が増加し、変異荷電によるイオン吸着の特徴がみられた。A層のNO₃⁻吸着量はB層に比べて非常に少なかった。土壌の全C濃度とNO₃⁻吸着量との間には強い負の相関がみられ、正荷電量は有機物含量に規制されていた。一方、A層にはpHとNO₃⁻吸着量との間に負の相関が認められ、腐植による変異荷電が存在し、B層とは正荷電の主体が異なることが示唆された。カラム実験の結果、現地土壌水の伐採前後のNO₃⁻濃度の変動、およびB層厚より、伐採後の下層土のNO₃⁻吸着保持の増加は60 kgN ha⁻¹と算出され、伐採後に林床で分解・放出された多量のNを一時的に保持し、渓流のNO₃⁻濃度の急激な上昇を抑制していると考えられた。カラム実験より、NO₃⁻溶液で平衡に達したB層カラムに脱イオン水を通すと、最終的には添加したNO₃⁻の全てが脱着することから、現地伐採流域における渓流へのNO₃⁻-N流出増加量は少ないが、流出増加は長期にわたると予測された。また、カラム実験および現地土壌水の陰イオン量の測定から、将来はNO₃⁻流出に引き続き、SO₄²⁻の流出の増加も予測された。

キーワード：陰イオン吸着、火山灰土壌、下層土、カラム実験、伐採施業

Urakawa, R., Toda, H., and Haibara, K.: Retardation of Nitrogen Leaching by the NO₃⁻ Adsorption in the Subsoil in a Watershed of Old Japanese Cedar and Cypress Stands. J. Jpn. For. Soc. 89: 190 ~ 199, 2007 Volcanic ash soils contain appreciable quantities of anion adsorption capacity (AEC) due to the variable charge, and they adsorb anions by non-specific adsorption. To study the effect of this characteristic on the NO₃⁻ dynamics in forest soil, the NO₃⁻ adsorption-desorption process by the A-horizon and the B-horizon soils that are under the influence of volcanic ash were determined by the batch and the column methods. The batch experiment indicated that the adsorbed NO₃⁻ by the B-horizon soils increased with the additive KNO₃ concentration. This result revealed the characteristics of the anion adsorption due to the variable charge soils. The A-horizon soils adsorbed less amount of NO₃⁻ than B-horizon soils. The NO₃⁻ adsorption amounts were negatively correlated with the total C concentration in soils, suggesting the amount of positive charge in the soil was controlled by the organic matter. Meanwhile, the NO₃⁻ adsorption amounts were negatively correlated with pH in the A-horizon soils. Therefore, the A-horizon soils have variable charge due to the presence of humic substances, which was different from the B-horizon in composition of the positive charge. From the column experiment, the NO₃⁻ concentrations in soil water of the field before and after cutting, and the thickness of the B-horizon soil, the increment of NO₃⁻ adsorption amounts in the subsoil after cutting was calculated to be approximately 60 kgN ha⁻¹. This value indicated that the subsoil temporarily retained large amounts of N decomposed and released from forest floor, which inhibited the rapid increase in the NO₃⁻ concentration of stream water. When the soil columns filled with adsorbed NO₃⁻ were combined with deionized water, the entire additive NO₃⁻ was finally leached out from the columns. Therefore, it is expected that, while the increase in NO₃⁻ leaching from the cutting watershed would be reduced, the period of the increase would be long. From the column experiment and field observation, SO₄²⁻ leaching is also expected to increase followed by NO₃⁻ leaching, in the future.

Key words: anion adsorption, column experiment, forest cutting, subsoils, volcanic ash soils

I. は じ め に

樹木による養分吸収、表層土壌での有機物の分解とそれに伴う無機化生成物の移動、土壌コロイドによるイオン交換や土壌鉱物の化学風化等による森林土壌中の物質動態は、そのほとんどが水を媒体になされており、これらの過

程の結果として渓流水質が形成される。森林のもつ水質保全機能が期待されている今日、渓流水質に森林施業や環境変化が及ぼす影響を明らかにするために、森林生態系における水質形成機構を解明する必要がある。そのためには、表層から下層までの土壌中における水移動に伴う溶存物質動態の把握が不可欠である。

* 本研究の一部は第117回日本森林学会大会で発表した。

** 連絡・別刷請求先 (Corresponding author) E-mail: rieko@y7.dion.ne.jp

¹ 東京農工大学大学院連合農学研究科 (183-8509 府中市幸町 3-5-8)

United School of Agricultural Science, Tokyo University of Agriculture and Technology, 3-5-8 Saiwai-cho, Fuchu 183-8509, Japan.

² 東京農工大学大学院農学教育部 (183-8509 府中市幸町 3-5-8)

Graduate School of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology, 3-5-8 Saiwai-cho, Fuchu 183-8509, Japan.

(2006年3月18日受付; 2007年3月1日受理)

伐採等の森林施業と渓流水質との関係に関する研究は、世界各地で行われている。これらの研究の多くで、攪乱後の植生による養分吸収の減少および裸地化に伴う表層土壌の有機物分解の促進により、渓流水の NO_3^- 濃度が上昇することが示されている（たとえば、Likens *et al.*, 1969; Martin *et al.*, 1985; Tiedemann *et al.*, 1988; Haibara and Aiba, 1990; Swank *et al.*, 2001）。北関東地方でスギ・ヒノキ高齡林小流域の斜面下部を伐採した筆者らの調査においても同様の傾向がみられたが、伐採後3年間で NO_3^- 濃度の上昇率は土壤水に比較して渓流水で小さいこと、伐採に伴い林地に供給された枝条等の分解放出によるN量と比べて、溪流からのN流出量が非常に少ないことが明らかになった。また、筆者らは土壤水中の NO_3^- 量が、伐採から3年が経過しても下層土壤に多く保たれていることも示した。これらのことから表層土壌で伐採初期に生成した NO_3^- が数年間、下層土壤に保持されていると推察した（浦川ら, 2005）。

土壤表面の荷電は、一般に負荷電が優勢であるが正荷電も存在し、陰イオンの吸着保持に寄与している（井上, 1993）。正荷電は土壤表面のAlやFeの酸化物（井上, 1993; 土壤物理学会, 2002）、それらの水酸化物（和田, 1981; 松田, 1987; 井上, 1993）、および腐植物質（Edwards, 1998; 土壤物理学会, 2002）に H^+ が結合することにより生じ、土壤溶液のpH低下（和田, 1981; 松田, 1987; 井上, 1993）やイオン強度（=総イオン濃度）の増加（和田, 1981; Katou *et al.*, 1996; 加藤, 2004）により荷電量が増加する変異荷電である。熱帯地域の赤黄色土壌、火山灰土壌のように、土壌が主として1:1型の層状ケイ酸塩粘土鉱物、アロフェン、FeまたはAlの酸化物および水酸化物に富む物質で構成される場合には、変異荷電による陰イオン交換容量が多いことが知られており（松田, 1987; 井上, 1993）、 Cl^- や NO_3^- などの特異吸着を示さない陰イオンでも粘土鉱物-土壤溶液間で吸着・脱着を繰り返し受けながら下方へ移動するために、水の移動よりも陰イオンの移動が遅くなることが示されている（竹内, 1997; Katou *et al.*, 1996; 加藤, 2004）。

筆者らが前報（浦川ら, 2005）で調査を行ったスギ・ヒノキ人工林の伐採流域のある東京農工大学フィールドミュージアム（FM）大谷山は火山（赤城山）の東麓、また男体山の南方に位置し、斜面や沢筋に火山灰の堆積がみられる。このため、当該伐採流域も火山灰の影響を少なからず受けていると考えられ、 NO_3^- 吸着により NO_3^- の溪流への流出が遅延している可能性がある。

下層土の陰イオン吸着に関する研究は、オーストラリアのサトウキビ畑の風化の進んだ土壌の下層における NO_3^- 蓄積（Donn and Menzies, 2005）や、わが国の黒ボク土農耕地における研究（Katou *et al.*, 1996）等、おもに農耕地を中心に行われているが、森林土壌、特に森林流域の水質形成に関連した研究はほとんど行われていない。このため、本研究では伐採を行った森林流域の下層土における

NO_3^- の挙動を明らかにするために、室内で土壌の NO_3^- 吸脱着実験を行った。また、調査流域における伐採前後の土壤水中イオン量の観測値を用いて、室内実験と野外測定値との関係についても考察した。

土壌の陰イオン吸着量の測定方法には大きく分けてバッチ法とカラム法の二つがある。バッチ法は一定量の風乾土壌に任意の濃度の溶液を加え、振とう抽出する方法である。一度に多くの試料を処理することができ、異なる土壌間の吸着力の比較には適するが、溶液中で土壌粒子が分散するため、測定値をそのまま現地土壌の吸着量とするには問題がある。一方カラム法は、攪乱または非攪乱の土壌を筒に充填し、カラムの上端から溶液を添加し、下端から流出する浸透溶液濃度をモニタリングする方法である。カラム法は実験の所要時間が長い欠点をもつが、現地土壌の陰イオン吸着・脱着の状況をより正確に再現することができる。本研究では以上の実験方法の特徴をふまえ、バッチ法により伐採地を含む流域全体の土壌の NO_3^- 吸着特性を把握し、カラム法で伐採地土壌における NO_3^- の吸脱着の過程を調査した。

II. 調査方法

1. 供試土壌

土壤採取地は群馬県みどり市（旧・勢多郡東村）の東京農工大学FM大谷山内のスギ・ヒノキ高齡人工林小流域（1.8 ha）である（図-1）。本流域では2000年11月に斜面最下部のスギ林0.33 haを伐採し、翌年春にスギを再植林した。この斜面下部伐採地を取り囲むように斜面中部にスギ（0.71 ha）、さらにその外側の斜面上部にヒノキ（0.76 ha）が植栽されている。斜面中部スギおよび斜面上部ヒノキの林齢は101年、斜面下部伐採地スギ林の林齢は7年である（2007年現在）。母材は秩父中古生層の砂岩・粘板岩で

図-1. 調査地の概況

Topography of study site.

-----, Boundary line of cedar stand and cypress stand; —, Boundary line of cutting area and cedar stand.

あるが、前述の理由より、火山灰が相当量混入していると考えられる。土壌型はスギ林が B_D 型、ヒノキ林が $B_{D(d)}$ 型である。

バッチ実験用の土壌は、2005年8月に、斜面下部伐採地、中部スギ林および上部ヒノキ林にそれぞれ繰り返し断面として3カ所の土壌断面を作成し、伐採地ではA層(0~10 cm)、AB層(20~30 cm)およびB層(50~60 cm)、スギ林およびヒノキ林ではA層(0~10 cm)およびB層(50~60 cm)から土壌を採取した。ここで採取した土壌の一部を用いて常法(風乾土: CO_2 不含水 = 1:2.5, ガラス電極法, TOA pH メーター HM-7 E)による土壌 pH (H_2O) と, CN コーダー(柳本製作所 CN コーダー MT-500)で全 C および全 N 濃度を測定した。カラム実験用の土壌は2005年10月に、伐採地に設けた三つの土壌断面のうち代表的な1断面のA層(0~10 cm)およびB層(50~60 cm)から非攪乱の土壌試料を100 mL 採土円筒(断面積 20 cm^2 , 高さ 5 cm)で採取した。

2. 室内実験

1) バッチ法による土壌の NO_3^- 吸着量の測定

上述の伐採地、スギ林およびヒノキ林地の土壌断面より採取した土壌を風乾し、2 mm の円孔ふるいに通した後、風乾土 12 g に対して5段階の濃度(0, 16, 32, 60, 120 mgN L^{-1})の KNO_3 溶液 50 mL を添加し、1時間振とうすることで、土壌と NO_3^- のイオン吸着平衡を得た。この土壌懸濁液を No.6 ろ紙を用いて減圧ろ過し、平衡溶液を抽出し、さらに $0.20\text{ }\mu\text{m}$ のシリンジフィルターでろ過して、イオンクロマト法(島津 HIC-6 A)で NO_3^- 濃度の分析を行った。土壌の NO_3^- 吸着量は、土壌採取時に含まれていた水溶性 NO_3^- 量を考慮し、以下のように計算した。

$$Q = (A + E_0) - E \quad (1)$$

ここで、 Q : 土壌の吸着 NO_3^- 量 (mgN)、 A : 添加溶液中の NO_3^- 量 (mgN)、 E : 平衡溶液中の NO_3^- 量 (mgN)、 E_0 : 0 mgN L^{-1} 添加時の平衡溶液中の NO_3^- 量 (mgN) である。

2) カラム法による NO_3^- 吸脱着の測定

土壌カラムは、伐採地から採取したA層およびB層の採土円筒試料(100 mL)を、同じ層位どうし縦に3個、ビニールテープでつなぐことにより作成した。図-2に土壌カラムの模式図を示す。土壌カラムの上端は2 mm メッシュの寒冷紗で覆い、ウォータースペースを確保するために直径 5.6 cm、高さ 7 cm の塩ビパイプをかぶせた。このウォータースペースには、溶液注入によるカラム表面への衝撃を和らげるため、発泡スチロール片を置いた。またカラムの下端はガラスフィルター(Whatman GF/A)と寒冷紗で覆い、土壌粒子の流出を防いだ。

実験期間を通じてカラムへの溶液添加は、1日に180 mL を50 mL 容のシリンジでおおむね2時間ごとに45 mL ずつ4回注入することにより行った。毎日の4回目の注入後は重力水を排水するために1晩放置した。土壌に残存していた NO_3^- の洗脱とカラムの含水率一定化のため、実験開

図-2. カラム実験の模式図
Schematic of the column experiment.

始後3日間はすべての処理区に脱イオン水を通した。この処理の後、4日目からA層カラムには脱イオン水または 20 mgN L^{-1} の KNO_3 溶液を、B層カラムには脱イオン水、 7 mgN L^{-1} または 20 mgN L^{-1} の KNO_3 溶液の注入を開始した。 7 mgN L^{-1} 、 20 mgN L^{-1} はそれぞれ、伐採前、伐採直後に観測された表層土壌水の NO_3^- 濃度の最高値である(浦川ら, 2005)。下層土における伐採前後の NO_3^- 溶液の挙動を再現するため、B層に通す溶液濃度を以上のような2段階の濃度に設定した。以後カラム実験の処理区を、層位名と添加濃度をとってA-0, A-20, B-0, B-7, B-20と表す。カラムの繰り返しは、 KNO_3 添加区ではそれぞれ三つ、脱イオン水添加区ではそれぞれ二つ設けた。カラムの下部から出る浸透溶液は250 mL 容のポリビンで受け、1日ごとに回収して重量を測定し、あらかじめ測定しておいたポリビンの重量を差し引くことで流出水量を求めた。流出水量の測定後、浸透溶液の一部を用いて電気伝導度(EC)の測定を行い(TOA 電導度計 CM-40 S)、土壌カラムへの NO_3^- 浸透度合を把握した。浸透溶液のEC値が添加溶液とほぼ等しくなった時点土壌カラム内の陰イオン吸着基が飽和した状態とみなし、さらに数日間 KNO_3 溶液の添加を継続した。すべての処理区において、 KNO_3 溶液(A-0, B-0区では脱イオン水)の添加は12日間だった。その後、再びすべての処理区に9日間脱イオン水を通し、土壌カラム内の

吸着 NO_3^- の洗脱を行った。EC 値が十分低い値に収束した時点で、実験を終了した。本カラム実験に要した期間は合計 24 日間であった。

実験終了後の土壌カラムはただちに解体し、体積含水率と土壌の容積重を測定した。浸透溶液の NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 濃度はイオンクロマト法で分析した。実験進行度合は、累積流出水量をカラム断面積で除した単位面積あたりの流出水量 (mm) で示した。カラム土壌の NO_3^- 吸着量を求めるため、カラム中で土壌による陰イオン吸着、分散・拡散を受けない仮想的な溶質の流れを以下の式により求め、実験値との比較を行った。

・ n 日目の仮想 NO_3^- 流出量 $X_{(n)}$ (mgN)

$$X_{(n)} = D_{(0)} \cdot C_{A(n-1)} + (D_{(n)} - D_{(0)}) \cdot C_{A(n)} \quad (2)$$

・ n 日目の仮想累積 NO_3^- 流出量 $Y_{(n)}$ (mgN)

$$Y_{(n)} = \sum_{k=1}^n X_{(k)} \quad (3)$$

・ n 日目のカラム土壌の NO_3^- 吸着量 $Z_{(n)}$ (mgN)

$$Z_{(n)} = Y_{(n)} - \sum_{k=1}^n (D_{(k)} \cdot C_{D(k)}) \quad (4)$$

ここで、 $D_{(n)}$: n 日目の流出水量 (L)、 $C_{A(n)}$: n 日目に添加した NO_3^- 濃度 (mgN L^{-1})、 $C_{D(n)}$: n 日目の浸透溶液中の NO_3^- 濃度 (mgN L^{-1})、 $D_{(0)}$: カラムにもともと含まれていた含水量 (L)、 $C_{A(0)}$: カラムにもともと含まれていた NO_3^- 濃度 ($=0 \text{ mgN L}^{-1}$) である。

なお、バッチ試験およびカラム試験で用いる NO_3^- 添加溶液として、 KNO_3 を選択した理由は以下のとおりである。本研究の対象地である伐採流域での調査の結果、土壌水に含まれる陽イオンの中で最も濃度が高いのは Ca^{2+} であるが (浦川ら, 2005)、添加溶液として大量に土壌に加えた場合、 Ca^{2+} は SO_4^{2-} と結合し、不溶性の石膏を生じる可能性があるため、水溶液中でイオンとして安定な K^+ を NO_3^- 添加溶液の随伴イオンとして選んだ。

3. 土壌水中の陰イオン量の測定

伐採地では 1999 年から伐採前後の土壌水質を継続的に測定している。土壌水はポーラスセラミックカップを用いた自作の簡易採水器を土壌断面の深さ 5, 15, 50 cm に横向きに挿入し、ポンプで -40 cmHg ($-5.3 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ 相当) に減圧して採水した。土壌水の採水は土壌が凍結する冬季を除き、原則として月 1 回行った。採取した土壌水はイオ

ンクロマト法で NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 濃度を測定した。土壌の水分状態を把握するため、土壌水採取日に含水比を測定した。また、伐採前 (1999 年) および伐採後 (2004 年) のそれぞれで採土円筒試料を採取し、遠心法により初期しおれ点に相当する pF 3.8 時の体積含水率と、細土量の測定を行った。毎月測定している含水比を細土量から体積含水率に換算し、さらに pF 3.8 体積含水率を引くことで、土壌中で移動、または植生に利用されやすい水分量を求めた。以上の方法で測定した土壌水の NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 濃度に pF 3.8 までの体積含水率をかけ合わせることによって、土壌水中に含まれるイオン量を算出した (詳しい調査方法は前報 (浦川ら, 2005) を参照)。本報では伐採前 2 年間、伐採後 5 年間と、前報よりも観測期間を延長して図示した。また陰イオンの種類も NO_3^- に加え、 Cl^- および SO_4^{2-} もあわせて示した。

III. 結 果

1. 供試土壌の理化学的性質

表-1 に供試土壌の理化学的性質を示す。土壌 pH (H_2O) は A 層および B 層でスギ > 伐採地 > ヒノキであった。伐採地およびスギ林では B 層よりも A 層の pH が高かったが、ヒノキ林では B 層の方が高く、A 層および B 層とも pH が 4.7 以下と低かった。A 層の全 C および全 N 濃度は伐採地・スギ > ヒノキであったが、B 層の全 C および全 N 濃度はスギ > 伐採地 > ヒノキで、スギ林土壌は下層まで有機物がよく浸透していた。伐採地の AB 層の pH 値、全 C および全 N 濃度値は、同伐採地の A 層と B 層の間にあった。

2. バッチ実験

バッチ実験結果を、三つの繰り返し断面の値を平均し、 x 軸に平衡溶液の NO_3^- 濃度、 y 軸に土壌の NO_3^- 吸着量をとった吸着等温線 (土壌物理学会, 2002) として図-3 に示す。A 層土壌はスギ、ヒノキ、伐採地とも、すべての平衡濃度で NO_3^- 吸着量はほぼ 0 だった。一方、すべての林分の B 層、および伐採地の AB 層では、平衡溶液の NO_3^- 濃度上昇とともに吸着量が増加した。この増加傾向は直線的で、本実験で添加した濃度では吸着量の頭打ちはなかった。スギ B 層および伐採地 AB 層は、ヒノキおよび伐採地の B 層よりも NO_3^- 吸着量が少なくなる傾向があった。

土壌の全 C 濃度と添加溶液 120 mgN L^{-1} のときの NO_3^- 吸着量との間には負の相関がみられた (図-4)。また、植生

表-1. 土壌の理化学性
Physical and chemical characteristics of soils.

	Soil horizon	Depth (cm)	Bulk density (g cm^{-3})	Soil color	pH(H_2O)	C (g kg^{-1})	N (g kg^{-1})
Cypress	A	0~10	0.51	10YR 2/2	4.58	81.4	4.4
	B	50~60	0.75	2.5YR 3/3	4.68	13.3	0.8
Cedar	A	0~10	0.41	7.5YR 3/2	5.22	114.3	7.5
	B	50~60	0.56	10YR 3/2	5.13	29.9	2.4
Cutting area	A	0~10	0.43	10YR 2/2	5.08	114.8	7.0
	AB	20~30	0.49	10YR 3/3	4.98	47.6	3.4
	B	50~60	0.53	10YR 4/4	4.93	24.2	1.8

図-3. 調査地の土壌の NO_3^- 吸着等温線
Nitrate adsorption isotherms for the soils in the study site.

○, Cutting area A-horizon; ●, Cutting area AB-horizon; ●, Cutting area B-horizon; △, Cedar A-horizon; ▲, Cedar B-horizon; □, Cypress A-horizon; ■, Cypress B-horizon.

図-4. 土壌の全C濃度と NO_3^- 吸着量との関係
(120 mgN L^{-1} KNO_3 溶液添加時)

Relationships between total-C concentration and adsorbed NO_3^- in soils (at the time of the additive nitrate concentration is 120 mgN L^{-1}).

Legend is the same as Fig. 3. Regression line is derived from the data of all soil horizons.

および土壌深に関係なく一つの直線で近似できた ($p < 0.005$)。一方, pH (H_2O) と NO_3^- 吸着量との間には (図-5), 植生・土壌層位を含めた全体的な傾向はなかったが, A層だけをみると弱い負の相関 ($p < 0.05$) が認められた。

3. カラム実験

カラム実験中の流出溶液の NO_3^- 濃度変化を図-6に示す。実験期間を通じて脱イオン水を添加したA-0およびB-0区の NO_3^- 濃度は, 0.2 mgN L^{-1} 以下と KNO_3 添加区に比べて非常に低いので, 実験期間中の硝化の影響は無視した。20 mgN L^{-1} または 7 mgN L^{-1} の KNO_3 溶液を添加したB層のカラムの濃度上昇は, A-20区よりも遅かった。流

図-5. 土壌の pH(H_2O) と NO_3^- 吸着量との関係
Relationships between soil pH(H_2O) and adsorbed NO_3^- in soils.

Legend is the same as Fig. 3. Regression line is derived from the data of A-horizon only.

図-6. カラム実験による流出溶液の NO_3^- 濃度の変化
Changes of NO_3^- concentration in drainage solutions in the column experiment.

●, A-20; ▲, B-20; △, B-7; ○, A-0; △, B-0.

出溶液の NO_3^- 濃度が添加溶液と同濃度に達するのに必要な流出水量は, A-20区で 350 mm, B-20区で 570 mm, B-7区で 890 mm だった。 KNO_3 溶液添加後に脱イオン水を通すと, 濃度上昇時と同様に B-20 および B-7 区は A-20 区よりも低下が遅く, NO_3^- 濃度がほぼ 0 mgN L^{-1} に低下したときの流出水量は A-20, B-20 および B-7 区でそれぞれ 260, 440, 610 mm だった。 NO_3^- 溶液による濃度上昇時は, 長さ 15 cm のカラムの下端まで平衡に達するために, B-20 区, B-7 区はそれぞれ A-20 区の 1.6 倍, 2.5 倍, 脱イオン水による濃度下降時は同様に A-20 区のそれぞれ 1.7 倍, 2.3 倍の流出水量が必要だった。

A-20, B-20 および B-7 処理区における累積 NO_3^- 流出量とカラム中で NO_3^- 吸着および拡散が起こらないと仮定したときの仮想累積 NO_3^- 流出量を図-7に示す。A-20, B-20 および B-7 区とも実験終了時の累積 NO_3^- 流出量は仮想

図-7. 累積 NO_3^- 流出量の推移Changes of cumulative NO_3^- discharge.

●, A-20; ▲, B-20; △, B-7; —, hypothetical value.

図-8. 流出溶液の SO_4^{2-} および Cl^- 濃度変化
Changes of SO_4^{2-} and Cl^- concentrations in drainage solution.

Legend is the same as Fig. 6.

NO_3^- 流出量とほぼ同量で、 KNO_3 溶液添加の後、脱イオン水を流すことでカラムに通した NO_3^- のほぼすべてを回収できた。添加溶液と流出溶液の NO_3^- 濃度が同等になったときの土壌 NO_3^- 吸着量（以降、平衡 NO_3^- 吸着量とよぶ。脱イオン水を再添加する直前の、実験開始 15 日目のカラム土壌の NO_3^- 吸着量）を求めると、A-20、B-20 および B-7 区でそれぞれ 4.0、33.6、20.6 mgN kg^{-1} 風乾土となり、A 層土壌の NO_3^- 吸着量は B 層に比べ、1/5 以下と少なかった。

カラム実験中の他の陰イオンの挙動として、 SO_4^{2-} 濃度および Cl^- 濃度の流出水量に対する変化を図-8 に示す。 Cl^- 濃度は浸透の進行に伴い低下し、実験終了時にはどの処理区も 0 mgCl L^{-1} だった。一方 SO_4^{2-} は、実験開始から 3 日間において脱イオン水を添加しているときは、A 層および B 層のそれぞれで濃度が一定だったが、 NO_3^- 添加区 (A-20、

図-9. 伐採地の土壌水中の主要陰イオン量の経時変化

Changes of major anion amounts in cutting area.

■, Cl^- ; □, SO_4^{2-} ; ▨, NO_3^- .

B-20 および B-7 区) では KNO_3 溶液を添加し始めると、それぞれの層位の脱イオン水区 (A-0 および B-0 区) よりも濃度が低下した。 KNO_3 溶液の後、再び脱イオン水を通すと、 SO_4^{2-} 濃度は急上昇し、特に A-20 および B-20 区で著しく、いずれも最高濃度は実験開始時よりも高くなった。濃度変化を層位で比較すると、 NO_3^- 濃度の変化と同様に、B-20 区よりも A-20 区の方が SO_4^{2-} 濃度の上昇が早かった。しかし、A-20 区の SO_4^{2-} 濃度は流出水量が 1,320 mm 以上になると急激に低下した。同じ B 層でみると B-20 区の方が B-7 区よりも濃度上昇がはやく、また最高濃度も高かった。

4. 土壌水中の陰イオン量

図-9 に伐採地土壌深 0~60 cm までに含まれる土壌水中の陰イオン量の経時変化を示す。伐採前は $250 \sim 300 \text{ molc ha}^{-1}$ だった NO_3^- 量は、伐採 1 年目に最大で 800 molc ha^{-1} まで増加したが、その後徐々に減少して伐採 5 年目の 2005 年には、土壌水中の NO_3^- はほとんどみられなくなった。一方 SO_4^{2-} は伐採 1~2 年目の NO_3^- 量の多いときは減少したが、 NO_3^- の減少に伴って増加し、伐採 5 年目には $200 \sim 250 \text{ molc ha}^{-1}$ と伐採前の約 2 倍で陰イオンの大部分を占めていた。 Cl^- は三つの陰イオンの中で最も量が少なく、伐採後の時間経過とともに、減少する傾向を示した。

IV. 考 察

1. バッチ実験による土壌の NO_3^- 吸着量とその性質

土壌コロイドにおける正荷電は、粘土鉱物の表面にある 1 個の Al 原子と結合している水酸基、あるいは酸化鉄鉱物の表面にある 1 個の Fe 原子と結合している水酸基が土壌溶液から H^+ を一つとって発現する (和田, 1981)。

以上の化学反応は可逆反応であり、粘土鉱物による正荷電は、土壌溶液 pH の低下および総イオン濃度の上昇で反

応が右向きに進んで強まるという変位荷電である(松田, 1987; 加藤, 2004)。バッチ実験におけるB層土壤で、平衡溶液の NO_3^- 濃度上昇に伴い NO_3^- 吸着量が増加したのは、この変位荷電の性質による。一方、A層では、平衡濃度にかかわらず吸着量がほぼ0だったことから、A層土壤の NO_3^- 吸着量は非常に少ないといえる。

土壤の全C濃度と吸着量の間には負の相関がみられ、土壤の全C濃度が高まると、 NO_3^- 吸着量が減少した(図-4)。この理由として、腐植と結合し、複合体を形成しているAl-OH基およびFe-OH基には正荷電が生じないことや(和田, 1981)、土壤有機物は負荷電を帯びるため、陰イオン吸着の障害となること(Tani *et al.*, 2002)が挙げられる。全C濃度の高いA層土壤が NO_3^- をほとんど吸着せず、またヒノキおよび伐採地のB層よりも全C濃度の高い伐採地AB層およびスギB層で吸着量が少なくなったのは(図-3)、土壤中の腐植や有機物の影響を反映しているといえる。前述の(5)および(6)式から、理論的にはpH低下に伴い正荷電が増加するが、pH(H_2O)と NO_3^- 吸着量との間には明瞭な負の相関関係がみられなかった(図-5)。これらのことから、土壤中の有機物による正荷電の抑制の方が、pHによる正荷電の増減よりも NO_3^- 吸着量に与える影響が大きいと考えられた。

一方で、腐植物質のカルボキシル基、フェノール基、アミノ基の H^+ 付加によっても正荷電は生じる(Edwards, 1998; 土壤物理学会, 2002)。この荷電も粘土鉱物による正荷電と同様、非特異吸着を示し、pH依存性である(Edwards, 1998)。図-5のA層だけをみると、pH(H_2O)と NO_3^- 吸着量の間には弱い負の相関がみられ、わずかながら腐植による変異正荷電が生じると考えられる。

以上バッチ実験により、変異荷電による正荷電の発現とそれに伴う NO_3^- 吸着量は、基本的に土壤の全C濃度に影響を受けること、A層とB層では発現する正荷電の主体が異なることが示唆された。

2. カラム実験による陰イオンの吸脱着

1) NO_3^- 吸脱着

カラム実験における濃度変化は、同じ添加濃度間で比較すると、B-20区はA-20区よりも遅かった(図-6)。B-20区、B-7区は KNO_3 溶液添加時および脱イオン水添加時の両方で、流出溶液の濃度が添加溶液と同濃度に達するのに必要な流出水量が、A-20区のそれぞれ1.6倍、2.5倍であったことから、イオン吸着により NO_3^- 濃度変化の伝達を遅らせたといえる。また同じB層間でも、添加濃度の低い方が NO_3^- の浸透速度が遅くなることが明らかになった。本研究と同様に、正荷電を多く含んだわが国の火山灰土壌および風化が非常に進んだ熱帯土壌の下層土を用いたカラム実験で、低濃度の溶液ほど土壤による陰イオンの浸透遅延効果が大きいことが指摘されている(Bellini *et al.*, 1996; Qafoku *et al.*, 2000)。

KNO_3 溶液で NO_3^- 濃度が平衡に達した後、脱イオン水をカラムに通して吸着イオンを洗脱すると(図-7)、添加し

た NO_3^- はほぼ100%回収されたことから、 NO_3^- は不可逆的に吸着されているのではなく、土壤水の濃度低下に伴う正荷電の減少に応じて、土壤層から脱着することが示唆された。

2) NO_3^- 浸透に伴う SO_4^{2-} 吸脱着

図-8ではカラム実験の進行に伴う Cl^- および SO_4^{2-} 濃度の変動を示した。土壤コロイドにおける陰イオンの交換侵入力は一般に、 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- \approx \text{Cl}^-$ であることが知られている(松田, 1987)。このため、カラムへの NO_3^- 溶液浸透に伴うイオン強度の上昇により土壤表面の正荷電が増加すると、 SO_4^{2-} が他の陰イオンよりも先に吸着し、逆に脱イオン水浸透により正荷電が減少すると、はじめに吸着力の弱い NO_3^- が放出され、次いで SO_4^{2-} が放出することになる。図-8で SO_4^{2-} 濃度が NO_3^- 濃度の変動とは逆の動きをみせたことは、吸着基をめぐる競合する陰イオン間の吸着力が異なるため、土壤の正荷電の増減に伴うイオン吸脱着の優先度が異なることが原因と考えられた。

A-20区もB層の KNO_3 添加区と同様、 NO_3^- 溶液の添加に伴い SO_4^{2-} 濃度が低下しており、A層土壤にも SO_4^{2-} が吸着していることを示している。A層で NO_3^- 吸着量は少ないが、 SO_4^{2-} の吸着がみられた理由として、前述の陰イオン吸脱着の優先度を反映していると考えられる。このように、陰イオン吸着力の小さいA層では、 SO_4^{2-} の選択的吸着(和田, 1997)の性質が強く表れ、 SO_4^{2-} の挙動に NO_3^- 濃度が関わっていることが示唆された。

SO_4^{2-} 濃度の変動の速さをA-20およびB-20区間で比較すると、濃度上昇時また下降時とも、B層の方がA層よりも遅く、 NO_3^- 吸着の場合と同様に、B層の陰イオン吸着力の大きいことが、濃度変化の伝達を遅らせたと考えられる。一方、同じB層間で比較すると、B-20区はB-7区よりも、それぞれの添加溶液から脱イオン水に切り替えたときの SO_4^{2-} 濃度の上昇が早い。これは、 20 mgN L^{-1} から 0 mgN L^{-1} への濃度差の方が、 7 mgN L^{-1} から 0 mgN L^{-1} への濃度差よりも急激に正荷電を減少させたためと考えられ、濃度変化の幅によって、吸着基における正荷電の消長速度が異なることが示唆された。

3. 野外での陰イオンの動態

図-9に示した土壤水中の陰イオン量の経時変化で、伐採後の時間の経過とともに、 NO_3^- 量が減少したが、これは、表層土壤の窒素無機化が低下したことと、幼齢木による養分吸収が活発になってきたためと考えられる。伐採4年目からは、この NO_3^- 量の減少を補うように、 SO_4^{2-} 量が増加している。これは、図-8における SO_4^{2-} 濃度変動の結果を支持するものであり、現地における測定でも NO_3^- の土壤水中の含有量の変化に伴う SO_4^{2-} の吸脱着がみられた。結果として陰イオン総量($\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$)は伐採4年目の後半から5年目を通じて $200 \sim 300 \text{ mol}_e \text{ ha}^{-1}$ と一定であった。

濃度平衡時におけるB層のカラム土壤への NO_3^- 吸着量を $1 \text{ ha} \cdot 10 \text{ cm}$ 深当たりの吸着量に換算すると、 20 mgN L^{-1}

平衡時、 7 mgN L^{-1} 平衡時にはそれぞれ約 16 kgN ha^{-1} 、 10 kgN ha^{-1} となった。前述のように、 7 mgN L^{-1} および 20 mgN L^{-1} はそれぞれ伐採前および伐採 1 年目に現地で観測された土壌水の NO_3^- 濃度である。本試験地で作成したいくつかの土壌断面の観察、溪流の湧出点の位置および地形から、伐採地で NO_3^- 吸脱着に寄与する土壌層厚は約 1 m と推察されることから、B 層厚を 1 m と仮定し土壌の NO_3^- 吸着量を計算すると、伐採前後の濃度変化によって NO_3^- の吸着量が約 60 kgN ha^{-1} 増加したことになる。

ここまで述べてきた下層土による NO_3^- 吸着が伐採流域での NO_3^- 流出に及ぼす影響を評価するため、本流域の伐採に伴う下層土への N 付加量と溪流からの N 流出量の比較を行った。なお、伐採前の降雨による流域への N 流入量と溪流からの N 流出量はほぼ等しく（それぞれ平均で $11, 13\text{ kgN ha}^{-1}\text{ yr}^{-1}$ ）表層土壌での N 無機化量は林木による N 吸収量とほぼ均衡していると考えられたため、伐採前の下層土への N 付加量は 0 と仮定し、伐採後の下層土への N 付加量と溪流からの N 流出増加量を比較した。

本流域における伐採後 5 年間の下層土への N 付加量は以下のように推定される。伐採後の枝条および A_0 層から表層土壌へ付加された N 量は、枝条および A_0 層の減少量から約 180 kgN ha^{-1} （未発表）と推定した。一方、本調査流域の伐採地で行われた調査より、枝条・ A_0 層通過水中の無機態 N 濃度が低いことから（未発表）、枝条・ A_0 層より放出された N の大部分が有機態であると考えられ、この N 量は表層土壌への N 移行量とすることができる。また、図-9 より伐採 5 年目以降、土壌水中の NO_3^- 量がほとんどみられず、表層土壌の可分解性 N の分解・無機化が終了したと推測されることから、伐採後 5 年間の N 無機化量は表層土壌の可分解性 N 量と等しいと仮定した。伐採前の本調査流域を含む群馬県内の針葉樹林および広葉樹林下の森林土壌における N 無機化特性の研究（戸田，2000）により、鉾質土壌中の可分解性 N 量は全 N 量のおおむね 5% と報告されている。以上のことから、伐採後 5 年間の N 無機化量は、上述の枝条・ A_0 層より放出された N 量および表層土壌（0~20 cm）の全 N 量（ 6.1 Mg ha^{-1} ，小柳ら，2004）との合計量（約 6.3 Mg ha^{-1} ）の約 5% で約 320 kgN ha^{-1} と推定した。

一方、本流域に近接する流域において過去に行われた調査（生原，1980；相場ら，1981）より、スギ幼齢木と雑草木による N 吸収量を算出した。スギ幼齢木による N 吸収量は、リターフォールによる還元がほとんどないので、スギ幼齢木の地上部に含まれる N 量とした。値を参照した調査林分は本調査地よりも幼齢林の成長が速かったため、スギ幼齢木の地上部に含まれる N 量としては、本調査流域の 5 年生林分と樹体サイズが同等の 3 年生林分より 30 kgN ha^{-1} （生原，1980）と推定した。幼齢スギ林に生育する雑草木に含まれる N 量は、相場ら（1981）より約 40 kgN ha^{-1} と推定した。以上より、合計 70 kgN ha^{-1} の N が植生により固定され、差し引きで伐採後の 5 年間の下層土への N 付加量は約

250 kgN ha^{-1} と算出される。本流域における伐採面積は流域面積の 18% であることから、面積比率を加味して、約 40 kgN ha^{-1} が下層土へ付加されたものと考えられる。

一方、溪流からの年間 NO_3^- -N 流出量は、伐採前の平均で $13\text{ kgN ha}^{-1}\text{ yr}^{-1}$ だったのが、伐採後は $4\sim 5\text{ kgN ha}^{-1}\text{ yr}^{-1}$ 増加し、 $17\sim 18\text{ kgN ha}^{-1}\text{ yr}^{-1}$ となった（浦川ら，2005）。この NO_3^- -N 流出の増加は伐採後 5 年目も継続しており、溪流からの NO_3^- -N 流出の増加量は伐採後 5 年間の合計で約 20 kgN ha^{-1} だった（未発表）ことから、溪流からの NO_3^- -N 流出増加量は、伐採から 5 年が経過しても下層土への N 付加量（約 40 kgN ha^{-1} ）の半分程度と少ない。また図-9 より、土壌水中の NO_3^- 量は伐採 5 年目では 0 近くに減少しているが、前述のように伐採 5 年目も溪流からの NO_3^- -N 流出の増加がみられていることから、伐採 5 年目以降は B 層に吸着保持されている NO_3^- が流出源になっていると考えられる。以上のことから、野外における観測からも下層土による NO_3^- の吸着保持および溪流への流出遅延効果が推察され、また、当分は伐採前よりも N 流出の多い状態が継続するものと考えられる。

一方、本室内実験より算出される伐採に伴う B 層土壌の NO_3^- 吸着量の増加（約 60 kgN ha^{-1} ）は、上記と同様に伐採面積比率を加味すると約 10 kgN ha^{-1} となる。この値は、伐採前年および伐採 1 年目の表層土壌における最高 NO_3^- 濃度をもとにしたポテンシャルであることから、現地観測より得られる値と直接比較することは難しいが、伐採に伴い多量に付加された NO_3^- を一時的に保持し、流域からの急激な NO_3^- の流出を軽減する要因として重要であるといえる。

さらに、図-9 より土壌中の陰イオンが 2003 年以降 SO_4^{2-} が主体になっていることから、今後、スギ幼齢木や雑草木による活発な養分吸収により、根圏下へ流出する土壌水中に NO_3^- をはじめとするイオンの濃度の低い状態が継続すれば、将来的には溪流からの SO_4^{2-} の流出増加が予測される。

V. お わ り に

火山灰の影響を受けた森林土壌で NO_3^- の吸着実験を行った結果、A 層は腐植物質による変異荷電、B 層は粘土鉱物による変異荷電と、正荷電の主体が異なることが示唆された。A 層では、陰イオン吸着力が弱いながらも、 NO_3^- の濃度変動に伴う SO_4^{2-} の選択的吸着の性質が明瞭に現れていたことから、腐植物質による変異荷電特性は、表層土壌における陰イオン動態に影響を与えていた。今後は、A 層や B 層における変異荷電の主体を明らかにするとともに、それぞれの荷電の強さ、有機物や pH による荷電特性について詳細に検討していく必要がある。

カラム実験、現地土壌水の NO_3^- 濃度測定値および B 層厚から推定した、伐採後の下層土の NO_3^- 吸着保持量は約 60 kgN ha^{-1} と多く、溪流への NO_3^- の高濃度の流出を緩和する重要な要因と考えられた。土壌カラムに脱イオン水を

通すと、最終的には吸着した NO_3^- のほぼ全量が脱着することから、現地で観測されている溪流への N 流出増加は、年間あたりにすると量が少ないが ($+4 \sim 5 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$)、時間的には長期にわたることが予測された。また将来の SO_4^{2-} の流出増加も予測されることから、今後も現地観測を継続し、室内実験による予測を検証していく必要がある。

本研究で用いたカラム実験では、土壤に添加溶液または脱イオン水が浸透し、平衡に達したときの NO_3^- 吸着および放出の様子を知ることができた。しかし、現地土壤では、表層で生成し浸透してきた土壤溶液で、常に B 層の正荷電が平衡に達しているとは限らず、伐採あるいは施肥のように一時的に土壤溶液濃度が変化する場合の NO_3^- の動態は、添加する溶液の濃度や、濃度変化のタイミングが無限に考えられ、カラム実験ですべて再現するのは非常に難しい。近年、土壤中での水移動および溶質移動を予測するシミュレーションモデルが開発されており（たとえば HYDRUS-2 D, Simunek *et al.*, 1999）、 NO_3^- 等の土壤中で吸脱着や拡散・分散等の複雑な過程を受けるイオンの移動過程を予測していくためには、溶質移動モデルを活用していくことも重要である。

一方で、森林流域からの窒素流出を決定する要因としては、本論文で明らかにした火山灰土壤下層土による NO_3^- 吸脱着の他に、当該伐採で C/N 比の高い枝条が多量に林地に残されたことに伴う表層土壤での微生物による N の不動化（有機化）（武田，1994）、下層土の還元条件下で進行する脱窒（木平ら，1997）、降雨による流出経路の変動（平田・村岡，1988；大類ら，1992）などが従前より指摘されている。さらに流域全体の窒素動態をみると、表層土壤での微生物による窒素無機化・有機化と植生による無機態窒素の吸収により構成される表層での窒素循環が、下層土を通過し流出に至る経路に比べて非常に大きい（岩坪，1989）。

環境変化や森林施業等の林地攪乱が溪流水質へ与える影響の予測のために、北米を中心に養分循環モデルが開発されている（PnET モデル（Aber and Driscoll, 1997）など）。しかし、これらは表層土壤・植生による表層での循環に重点を置いており、わが国に広く分布する火山灰土壤下層土の窒素流出への影響については考慮していないため、わが国の窒素動態様式に適合した養分循環モデルを開発していくためには、下層土での NO_3^- 吸脱着プロセスを組み込むことが重要である。

このために、前述のように土層各層における変異荷電の特性を明らかにすること、イオン組成の異なるさまざまな濃度の溶液を用いたカラム実験や、伐採流域における土壤・溪流水質モニタリングを通じて、森林土壤における陰イオンの吸着特性および移動特性を解明することが重要である。また今回は、群馬県の火山灰の影響を受けた土壤の陰イオン吸着力の測定を行ったが、異なる母材、地理条件の土壤でも試験を行い、わが国の森林土壤における陰イオン吸着とその動態についてさらに知見を深める必要がある。

本研究の一部は文部科学省科学研究費 No. 15208015 および No. 18208014 によって行った。本研究のフィールド調査では、東京農工大学 FM 大谷山・草木の桑原繁枝官、桑原誠枝官および金子喜一郎技官をはじめとする職員の方々に多大なご協力いただきました。ここに記して感謝の意を表します。

引用文献

- Aber, J.D. and Driscoll, C.T. (1997) Effects of land use, climate variation, and N deposition on N cycling and C storage in northern hardwood forests. *Global Biogeochem. Cycles* 11: 639-648.
- 相場芳憲・生原喜久雄・木下喜博 (1981) 地力に及ぼす集約的保育作業の影響 (I) 壮齡林と対比した幼齡林での養分状態と流失. *日林誌* 63: 425-434.
- Bellini, G., Sumner, M.E., Radcliffe, D.E., and Qafoku, N.P. (1996) Anion transport through columns of highly weathered acid soil: adsorption and retardation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 132-137.
- 土壤物理学会編 (2002) イオン交換容量, 吸着等温線. (新編 土壤物理用語事典. 養賢堂, 東京). 18, 63-64.
- Donn, M.J. and Menzies, N.W. (2005) The effect of ionic strength variation and anion competition on the development of nitrate accumulations in variable charge subsoils. *Aust. J. Soil Res.* 43: 43-50.
- Edwards, P.J. (1998) Sulfur cycling, retention, and mobility in soils: a review. *Gen. Tech. Rep. NE-250*. Radnor, P.A. ed., USDA Forest Service, Northeastern Research Station, Shepherdstown. 18 p.
- 生原喜久雄 (1980) スギ施肥林分の栄養均衡に関する研究—北関東地方の秩父古生層地帯について—. *東京農工大演報* 16: 1-72.
- Haibara, K. and Aiba, Y. (1990) Effects of tending practices on nutrient dynamics in a young stand of sugi (*Cryptomeria japonica*) and hinoki (*Chamaecyparis obtusa*). *For. Ecol. Manage.* 30: 233-246.
- 平田健正・村岡浩爾 (1988) 森林域における物質循環特性の溪流水質に及ぼす影響. *土木学会論文集 II* 399/II-10: 131-140.
- 井上隆弘 (1993) 陰イオン交換容量, 陰イオンの交換. (土壤の事典. 久馬一剛・佐久間敏雄・庄子貞雄・鈴木 皓・服部 勉・三土正則・和田光史編, 朝倉書店, 東京). 24, 25.
- 岩坪五郎 (1989) 4.3 物質の動きと環境要因. (森林生態学. 堤 利夫編, 朝倉書店, 東京). 124-148.
- 加藤英孝 (2004) 6. 土壤中の硝酸性窒素移動の時間スケール. (農業生態系における炭素と窒素の循環. (独) 農業環境技術研究所編, 養賢堂, 東京). 90-113.
- Katou, H., Clothier, B.E., and Green, S.R. (1996) Anion transport involving competitive adsorption during transient water flow in an andisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 1368-1375.
- 木平英一・楊 宗興・戸田任重・八木一行・窪田順平・塚本良則 (1997) 森林流域谷底部土壤の脱窒作用— NO_3^- -N 窒素安定同位体比による解析—. *日林誌* 79: 83-88.
- Likens, G.E., Bormann, F.H., and Johnson, N.M. (1969) Nitrification: Importance to nutrient losses from a cutover forested ecosystem. *Science* 163: 1205-1206.
- Martin, C.W., Noel, D.S., and Federer, C.A. (1985) Clearcutting and the biogeochemistry of streamwater in New England. *J. For.* 83: 686-689.
- 松田敬一郎 (1987) IV. 土壤の化学的性質. (土壤・肥科学 1・土壤学. 松田敬一郎編, 文永堂, 東京). 79-91.
- 大類清和・生原喜久雄・相場芳憲 (1992) 降雨イベントでの溪流水の溶存物質の流出特性と流出成分の分離. *日林誌* 74: 203-212.
- 小柳信宏・戸田浩人・久保井喬・生原喜久雄 (2004) 北関東地方の高齡化したスギ・ヒノキ人工林小流域における炭素と窒素の動態特性. *日林誌* 86: 134-143.
- Qafoku, N.P., Sumner, M.E., and Radcliffe, D.E. (2000) Anion transport in columns of variable charge subsoils: nitrate and chloride. *J. Environ. Qual.* 29: 484-493.
- Simunek, J., Sejna, M., and van Genuchten, M.Th. (1999) Simulating water flow and solute transport in two-dimensional variably saturated media. *International Ground Water Modeling Center,*

- Golden, CO.
- Swank, W.T., Vose, J.M., and Elliott, K.J. (2001) Long-term hydrologic and water quality responses following commercial clearcutting of mixed hardwoods on a southern Appalachian catchment. *For. Ecol. Manage.* 143: 163–178.
- 武田博清 (1994) 森林生態系において植物—土壌系の相互作用が作り出す生物多様性. *日生態誌* 44: 211–222.
- 竹内 誠 (1997) 農耕地からの窒素・リンの流出. *日土肥誌* 68: 708–715.
- Tani, M., Okuten, T., Koike, M., Kuramochi, K., and Kondo, R. (2002) Nitrate adsorption in some andisols developed under different moisture conditions. *Soil Sci. Plant Nutr.* 50: 439–446.
- Tiedemann, A.R., Quigley, T.M., and Anderson, T.D. (1988) Effects of timber harvest on stream chemistry and dissolved nutrient losses in Northeast Oregon. *Forest Sci.* 34: 344–358.
- 戸田浩人 (2000) 森林土壌における窒素無機化特性に関する研究. *森林環境資源科学* 38: 1–95.
- 浦川梨恵子・戸田浩人・生原喜久雄 (2005) 高齢化したスギ・ヒノキ人工林小流域の斜面下部伐採が土壌および溪流の水質に及ぼす影響. *日林誌* 87: 471–478.
- 和田光史 (1981) 土壌粘土によるイオンの交換・吸着反応. (土壌の吸着現象. 日本土壌肥科学会編, 博友社, 東京). 5–57.
- 和田信一郎 (1997) 6.3 陰イオンの吸着. (最新土壌学. 久馬一剛編, 朝倉書店, 東京). 82–84.