

露・霜に含まれる無機態窒素量について

永井 恭三・久保田正亜

On the Amount of Inorganic Nitrogen Contained in Dew and Frost for a Year

KYOZO NAGAI and MASATSUGU KUBOTA

1. 緒 言

農業における窒素の天然供給源の1つとして、雨水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の含量については、わが国においても古くは、元農林省農事試験場¹⁾や、比較的最近では三宅²⁾によって発表されている。

これに対して、露や霜に含まれるこれら窒素成分量についての報告は、わが国においては今までに見当たらないようである。露・霜の発生は、多くの気候的因子に左右されるといわれるが、その含有窒素量は、雨水よりはるかに、発生地付近の、地表に近い空気中の水溶性窒素成分を反映すると考えられる。この観点にたつて次に述べる2つの理由から、表題の研究を思いついた。

著者らは、先に畑土壌、特に熟畑土壌からは、酸化状態において、亜硝酸態窒素の相当量が、揮散する可能性を確認した³⁾。したがって耕地から発散する $\text{NO}_2\text{-N}$ 量が大气中の $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 量、ひいては露・霜中のそれらの含有成分量に、どの程度の季節的变化をもたらすものであるかどうかを知ろうと考えた。

また近ごろは大气中の二酸化イオウの公害のことが、多く論じられていることはいうまでもないが、これよりもさらに、その恐るべきものは、酸化態窒素であるときれ、最近はこれに対して論議が行なわれようとしている。この点において、表題の研究成績が将来なんらかの参考資料になることも期待されよう。

2. 実験方法

1) 採取の場所・時期と方法

霞が浦を北東半 km 以遠に見おろす、阿見町曙住宅団地のはずれ、台地の端に所在する、阿見町大室 604 番地の住宅に隣接するトタン屋根上で採取した。すなわち高

さ 2 m ぐらいの、こう配のゆるやかな井戸屋根の上に、長方形の農業用塩化ビニルフィルム (96 cm×195 cm) を広げ、その周囲、下方と両側には 2 m、または 1 m の角材 (2 cm×3 cm) をフィルムの下に置いて、たまった露の流出を防いだ。フィルムの四方の周囲には鉄棒 (径約 1 cm) を載せ、フィルムが風によってまくれないようにした。平家建て住宅の屋根の端は、採取場所の西北方約 1 m にあり、東南方約 2 m にも井戸屋根に続いて平家建て建物がある。冬の季節風は採取場所にはあまり当たらない。井戸屋根の他の 2 方は畑で、畑の周囲は雑木林が続き人家はない。

試料の採取は昭和 41 年 11 月から始めて、1 年間継続し、雨天の日のほかは、たいてい毎日ビニールを広げた。しかし数回は採取や定量に失敗した。時間は必ずしも一定しなかったが、日没後まもなく、ビニールを広げる。一夜そのまま放置して、翌朝、日の出後まもなくビニールを折りたたみ、液をこぼさないようにして、1 kg 上ざら天秤で秤量して、あらかじめ秤量した風袋を差し引いて、液量を求めた。

露は 100 ml または 50 ml ポリエチレン製試薬瓶に入れてから、密封して農学部に持参するが、なるべく動揺しないように注意した、その日のうちに後述のように分析を行なった。日曜・休日などの日は冷蔵庫 (5~8°C) 内に入れておいて、次の日に分析した。

霜の採取は、朝秤量後に霜の付着したビニールを室内に持ち込み、室内の暖気で約 30 分後にとかしてから、上記のように処理した。露・霜の採取後のビニールは井戸水で、よく残りの液を洗い流してから、清浄にした物干しざおに掛けて、日で乾かす。風でほこりが付着しないよう、乾いたらなるべく早く折りたたんでしまっておいた。露・霜のおりなかった場合も、同様に洗って乾かした。なおフィルムの片面に印をつけて、採取する面を決めておき、乾かすときは、常にこの採取する面を外側に

して干した。

2) 分析方法

イ) pH

採取液について、Zeromatic pH 計（東芝・ベックマン）により測定した。

ロ) アンモニア態窒素

採取液を一定量（5 ml または 10 ml）セミマイクロコンウェイユニットの外室に採り、2% ホウ酸を内室にいれ、外室をアルカリ性としてから、30°C に一夜放置して微量拡散分析法によった⁴⁾。

ハ) (NO₂+NO₃)-N

NH₄-N 滴定後のユニットを、内室の液をピペットで

吸い出し、数回水洗吸い出しを繰り返す。これを 100°C 乾燥器内に約 20~30 分間置いて、外室のアルカリ液を半量程度に濃縮する。冷却後、外室にアルカリを追加し、内室に 2% ホウ酸を加えてから、デバルダ合金粉末、濾紙を使用して微量拡散分析法で求めた⁴⁾。

ニ) 亜硝酸態窒素

Peter Griess 試薬を用いる比色法によった⁵⁾。被検液の混濁の場合はブランク用の対照液にこれを用いた。

3. 実験結果と考察

1月から12月までの採取日別の分析結果を第1表、に示した。これらの成績から、月別の露量、採取各無機態窒素量および1ヘクタール当たりのそれらの降下量などをまとめて第2表に示した。

第1表 露(霜)の各無機態窒素含量 (μg/100 ml)

採取月日	露, 霜別の	液量 (ml)	pH	NH ₄ -N	(NO ₂ +NO ₃)-N	NO ₂ -N	備 考	
1. 3	霜	155	6.4	371	451	12	1日雨, 2日霜なし。	
4	//	130	6.2	265	583	20		
5	//	150	6.4	199	490	12		
6	//	85	6.45	398	742	20		
7	//	130	6.25	530	689	24		
14	//	215	5.9	424	292	24		8日霜なし。9日微量 (30 ml), 10日微量 (10 ml), 11日微量 (30 ml), 雪降り 12, 13日なし。
16	//	35	6.3	371	371	50		
18	//	45	6.35	581	788	42		
19	//	80	6.2	506	900	40		
20	//	55	6.2	713	1,013	39		
21	//	125	6.05	413	713	52		
22	//	160	6.05	525	675	38		
26	//	25	7.0	874	1,249	63	23, 24日霜なし。25日微量 (15 ml)	
27	//	145	6.3	413	525	40		
31	//	75	6.05	450	656	14	28日霜なし。28, 29日雨。30日霜なし。	
2. 1	//	40	6.3	375	1,538	30	2日微量 (20 ml), 3日微量 (10 ml), 4日夜明けに雨。	
5	//	160	6.15	338	563	24		
6	//	140	6.15	338	580	16		
7	//	110	6.1	375	710	30		
14	//	105	5.95	488	655	16		8日露微量 (30 ml), 本年初の露, 採取不能, 9日朝雨。10, 11日雪。12日も雪あり。13日雪のこる。
15	//	85	6.0	525	319	22		
16	//	180	7.0	375	544	38		
17	//	95	6.3	不明	788	22		
19	//	95	6.3	319	695	26.5		18日微量 (30 ml)

採月	取日	露、霜の別	液量 (ml)	pH	NH ₄ -N	(NO ₂ +NO ₃)-N	NO ₂ -N	備 考
	20	霜	85	6.9	525	920	51	
	21	〃	140	6.3	263	750	23	
	22	〃	55	6.35	676	2,170	25	
	28	〃	230	5.8	244	432	4	23日なし、夜にいり雨。24日朝小雨。25日朝雨。26日雨。27日朝小雨。
3.	1	〃	115	6.1	300	600	16	
	2	〃	170	6.0	413	675	16	
	3	〃	185	6.0	450	563	13	
	4	露	115	5.3	394	544	20	
	8	霜			採 取 せ ず			5日露なし、夕方より雨。6日、7日朝雨。
	13	〃	205	6.0	300	394	22	9日なし。10、11日朝雨。12日なし。
	15	〃	150	6.3	281	525	34	14日微量 (20 ml)
	16	露と霜少	115	6.0	488	750	26	
	17	露	95	5.75	525	675	41	
	19	霜	65	6.05	375	300	8	18日雨。
	21	露	120	5.9	319	580	8	20日微量 (25 ml)
	24	霜	75	6.4	319	618	12	22、23日朝まで雨。
	25	霜と露	90	6.55	375	675	19	
	26	半露	128	6.1	357	900	18	
4.	1	〃	95	7.35	413	563	42	26日夜より雨。27日雨。28、29日なし。30日微量 (10 ml)。30日夜より雨。
	4	〃	70	5.9	881	1,369	43	2日なし。3日朝雨。
	6	〃	45	6.4	563	450	18	5日なし。
	18	〃	30	5.95	600	300	24	7日微量 (10 ml)、8日30 ml、9、10日雨。11~17日雨模様。
	21	〃	約80		採 取 せ ず			19日なし。20日雨。
	24	〃	65	6.8	433	788	32	22日露なし。23日微量 (15 ml)
	25	〃	100	6.9	394	731	24	
	26	〃	130	6.2	338	600	32	
	27	〃	170	6.55	413	225	39.5	
	28	〃	30	6.3	900	788	26	29日朝雨。30日朝霧。
5.	3	〃	245	6.85	216	150	9	1日露なし。2日雨。
	4	〃	80	6.3	638	975	17	
	6	〃	125	6.6	394	300	32	5日前夜の雨あり。
	8	〃	約50		採 取 せ ず			7日雨。
	12	〃	290	5.95	488	225	10.5	9日露なし。10、11日雨。
	13	〃	180	5.95	300	450	11	
	16	〃	140	6.1	600	488	30	14日露なし、午後雨。15日露なし。
	17	〃	70	6.6	675	1,050	32	
	18	〃	250	6.45	300	431	30	
	19	〃	230	5.8	244	375	22	
	21	〃	105	6.3	375	581	208	20日微量 (20 ml)
	22	〃	185	6.35	150	131	24	
	23	〃	210	6.4	206	282	17	
	24	〃	155	6.9	525	544	44	
	25	〃	210	5.85	75	169	384	NO ₂ -N は27日に定量。
	26	〃	165	6.3	225	281	54	

採 取 月 日	露・霜 の 類 別	液 量 (m l)	pH	NH ₄ -N	(NO ₂ + NO ₃)-N	NO ₂ -N	備 考
27	露	100	6.5	225	412	462	NO ₂ -N は29日に定量。
31	〃	115	6.35	375	544	12	28朝, 29日朝雨。30日露なし。
6. 1	〃	190	6.0	475	475	31.5	
3	〃	130	—	375	487	24	2日微量 (20 ml)
8	〃	125	6.5	375	656	14	4日微量 (20 ml)。5日雨。6日微量 (30 ml)。 7日朝までに雨。
13	〃	105	6.8	356	113	16	9日露なし。10日雨。11日なし。12日露なし。
14	〃	40	6.5	638	1,088	56	
16	〃	215	6.0	450	93	32	15日露なし。
17	〃	110	6.0	450	675	17	
18	〃	190	6.2	450	394	22	
20	〃	240	5.6	300	244	7.6	19日朝雨。
21	〃	150	6.25	281	244	14	
24	〃	245	6.2	432	262	24	22日朝雨。23日雨。
25	〃	100	6.2	563	675	30	
30	〃	185	6.3	224	328	19	26日朝雨。27, 28日露なし。29日朝雨。
7. 20	〃	200	6.1	224	224	6.5	1日露なし。2~19日梅雨空で露なし。
21	〃	195	6.4	175	121	14	
22	〃	250	6.4	136	107	22	
23	〃	100	6.1	224	378	42	
24	〃	205	6.5	136	121	16	
26	〃	160	5.9	155	155	15	25日朝雨。
27	〃	250	6.1	107	86	17	
28	〃	180	6.0	155	136	12	
29	〃	115	6.0	241	276	19	
31	〃	150	6.9	535	0	10	30日朝雨。
8. 2	〃	80	6.3	656	328	12	1日微量 (25 ml)
3	〃	145	6.0	810	345	27	
4	〃	55	6.05	207	345	34	
5	〃	115	6.05	396	742	27	
7	〃	150	5.85	380	242	13	6日朝雨。
8	〃	185	6.0	136	122	11.5	
9	〃	115	6.2	93	255	13.5	
10	露+霧	235	5.7	109	204	21	
11	露	175	5.9	174	204	26	
16	〃	125	5.9	102	102	11	12, 13, 14, 15日露なし。
17	〃	145	5.95	136	102	19	
19	〃	340	6.4	221	68	12	18日朝雨。
20	〃	165	5.8	102	118	15	20, 21, 22, 23日台風18号で雨。
24	〃	85	5.6	255	170	18	
25	〃	135	5.5	118	262	13.5	
26	〃	120	5.35	156	221	11	26日夜より雨。
28	〃	85	5.6	604	222	0	27日朝雨。29, 30, 31日露なし。
9. 2	〃	165	5.8	272	255	19	1日露なし。
3	〃	75	6.15	0	85	35	
4	〃	155	5.8	102	136	14	

永井・久保田：露・霜に含まれる無機態窒素量について

採月	取日	露・霜の別	液量 (ml)	pH	NH ₄ -N	(NO ₂ +NO ₃)-N	NO ₂ -N	備考	
	23	露	85	5.2	85	102	0	5日露なし。6日微量(35ml)。7,8日露なし。9日微量(25ml)。10日なし。11日雨。12日朝雨(台風22号)。13,14,15日雨。16,17,18日露なし,18日雨。19,20日露なし。21日雨。22日露なし。 24,25日露なし。26日微量(30ml)。	
	27	〃	230	5.85	17	85	0		
	28	〃	205	6.0	136	102	5		
	29	〃	360	5.7	0	54	8		
10.	5	〃	85	5.6	483	72	0	30日朝雨。1日露なし。2,3日雨。4日なし。	
	9	〃	115	6.7	500	85	17	6日露なし。7日雨。8日露なし。	
	10	〃	280	6.0	72	125	12		
	12	〃	270	6.4	196	251	10	11日露なし。	
	13	〃	240	6.0	286	196	12		
	16	〃	135	6.65	72	定量せず	0	14日雨。15日露なし。	
	19	〃	普通量		探	取	せ	ず	17日露なし。18日雨。
	20	〃	195	6.2	125	212	22		
	21	〃	270	6.45	125	196	22		
	22	〃	285	6.15	85	161	16		
	23	〃	220	6.25	286	161	10		
	26	〃	60	6.1	143	500	20	24,25日露なし。	
	30	〃	230	6.6	146	231	27	27日雨。28日朝雨。29日露なし。	
	31	〃	240	6.45	125	196	21.5		
11.	1	〃	197	6.45	257	342	30		
	4	霜	170	6.7	143	371	5	2日朝雨のこる。3日露なし。4日初霜。	
	5	〃	150	6.55	185	314	10		
	6	〃	140	6.65	228	185	18		
	8	〃	235	5.85	200	328	8.5	7日前夜の雨あり。	
	9	〃	130	6.4	228	570	18		
	10	〃	175	6.25	228	363	18		
	11	〃	160	6.55	250	375	16.5		
	13	〃	123	7.0	400	415	45	12日露なし。	
	18	〃	普通量		探	取	せ	ず	13日午後雨。14,15,16,17日露なし。
	20	霧+霜	320	6.5	350	325	35	19日朝雨,夜半より霧。20日朝まで。	
	21	露	30					微量で分析不能	
	23	〃	50	6.7	350	750	52	22日露なし。	
	24	氷	135	6.85	213	625	31	朝冷えて氷となる。	
	25	露	160	6.35	625	563	114	夜雨	
	28	霜	145	6.15	313	600	20	26,27日露なし。	
12.	2	〃	120	5.95	239	504	18	29日露なし。30日雨。1日露なし。	
	3	〃	150	6.25	345	477	22		
	4	露	45	6.55	346	538	22		
	5	霜	250	6.5	265	384	40		
	7	〃	90	6.2	345	596	28	5日夜雨。6日朝小雨。	
	9	露	普通量		探	取	せ	ず	8日なし。
	11	霜	170	6.05	278	543	36	10日微量の霜。	
	12	〃	155	6.1	239	438	33		

採月	取日	露・霜の別	液量 (ml)	pH	NH ₄ -N	(NO ₂ +NO ₃)-N	NO ₂ -N	備考
14		霜	55	7.05	318	742	34	13日微量 (25 ml)
15		〃	150	6.95	239	504	34	
17		〃	120	6.2	345	795	28	16日微量
18		〃	125	6.4	345	530	24	
24		〃	88	6.2	530	663	18	19日微量。20日朝雨。21日なし。22日微量。23日なし。
28		〃	95	6.6	265	769	18	25日前夜の雨あり。26日なし。27日なし。
29		〃	45	6.7	225	689	26	
30		〃	65	7.1	398	901	22	31日霜なし

第2表 露・霜により1か年に供給された露量と無機態窒素量

月別	採取回数	液量 (ml)		露量 (mm)	NH ₄ -N		NO ₃ -N		NO ₂ -N	
		合量	毎回平均採取量		採取量 (μg)	1 ha 当たり換算量 (g)	採取量 (μg)	1 ha 当たり換算量 (g)	採取量 (μg)	1 ha 当たり換算量 (g)
1月	15	1,610	107	0.86	6,859	36.7	9,179	49.1	465	2.48
2	13	1,520	117	0.815	5,263	28.1	10,119	54.0	355	1.89
3	13	1,628	125	0.87	6,086	32.5	9,377	50.2	321	1.71
4	9	735	81.5	0.39	3,526	18.8	4,181	22.4	247	1.32
5	17	2,855	168	1.52	9,231	49.4	9,707	51.8	786*	4.23
6	13	2,025	156	1.08	7,980	42.6	7,034	37.5	441	2.36
7	10	1,805	180.5	0.965	3,498	18.65	2,307	12.35	298	1.59
8	17	2,455	144.5	1.31	6,080	32.5	4,775	25.5	404	2.16
9	7	1,275	182	0.68	996	5.3	1,220	6.52	118	0.63
10	13	2,625	202	1.36	4,675	25.0	4,312	23.1	405	2.16
11	15	2,290	152.5	1.22	6,440	34.4	8,667	46.25	656	3.50
12	15	1,723	115	0.925	5,220	28.0	9,163	48.9	494	2.66
合計	157	22,546	143.6	12.05	65,854	352.2	80,041	428.1	4,990	26.7

- 注) 1. 備考の欄の微量は液量に加算しない
 2. NO₃-N は月別合計 (NO₃+NO₂)-N と同じく NO₂-N の差
 3. * 25, 27両日の異常値は加算していない
 4. 採取用ビニールの面積は 1.87m²

第1, 2表をみると、ビニルフィルム (面積 1.87m²) による毎回の採取液量は、一般に12~4月までの冬期間は、5~11月の夏期間に比べて少ない。pH は年間を通じて、5.5~7の範囲を示すが、これも夏期間、特に8月は低く、冬期間は高い。露との比較のために、一回分の露量に相当する程度の、降り始め直後の雨や雪を採取して、同様な分析を行なったが、その成績を第3表に示した。

第3表に示した採取液量は、露の採取量より多めであり、一般の比較検討は省くが、露と比較して大きな相違は、雨水の pH はだいぶ低く、NO₂-N 含量も著しく少ない。雷電による NO₂ の生成が古くからいわれているが、表にみるように、3回の採取雷雨の中には溶存

NO₂-N は皆無であった。

第1表における各無機態窒素含量について、少しく考察してみると、一般に雨水と同様に、露量の多いものは希釈されるのであろうが希薄となり、少ないものは濃くなっている。この点について、空気中の各水溶性窒素成分が水蒸気の凝縮に伴っていかなる挙動を示すかは興味深く感じられるので、今後に検討したい。また晴天の続く場合は日ごとに露の各窒素濃度は増加する傾向があつて、採取液も混濁してくる。雨降りの次の日の露の窒素濃度は小さい。

さて第2表において、1年間の総露量は 12.0 mm、これにより、1ヘクタール当たり耕地にもたらされる供給量は NH₄-N 350 g, NO₃-N 425 g, NO₂-N 25 g 計 800 g

第3表 降り始めの雨・雪に含まれる無機態窒素含量 (μg/100 ml)

採取月日	液量 (ml)	pH	NH ₄ -N	(NO ₂ +NO ₃)-N	NO ₂ -N	備 考
1. 1	240	4.3	292	636	1.5	
1. 11	400	4.8	119	239	12	雪
2. 23	270	5.6	394	206	23	
2. 26	90	3.8	2,490	1,390	5.5	
6. 9	245	5.35	225	375	0	
6. 15	200	6.4	244	412	0	夕方雷雨
6. 23	80	4.2	38	113	0	
7. 18	255	5.55	175	345	0	夜雷雨, 数日来 32~33°C
8. 5	200	4.1	259	397	0	午後雷雨
8. 12	280	5.4	104	340	0	夜雷雨
11. 7	327	5.0	171	285	12.5	
11. 19	113	6.05	113	400	3.5	

注) 1. 採取場所, 採取用ビニールは露の場合と同じ
2. 採取年月は昭和41年11月より昭和42年8月

と算出された。この量は、熊本市、秋田県大曲市において、それぞれ大正8~13年の6か年平均年間雨量1,670, 1,730 mm のもたらした窒素量の2/5, 1/5以上である。これは少量の露量に比しはく大な窒素量というべきで、露霜の窒素含量は雨水に比べて著しく大きく、それぞれ約50倍、30倍と計算された。さらにこの両地方の雨水の供給した各無機態窒素割合、NH₄-N: NO₃-N: NO₂-N はいずれも、75:20:5とみてよいのに対して、露・霜のこれら3者の比は、44:53:3となり、NO₃-Nの割合が非常に大きい。しかし、ここで注意すべきことは、露・霜によって供給される水量・窒素量は、雨水と比べて次の点で区別されねばならない。すなわち、雨と比較して露は場所の気象的因子に強く影響され、その発生量に相違があると考えられるので、上記の第2表の成績をそのまま近在の耕地に適用することは正しくないであろう。また裸地畑について考えてみても、地表に凹凸の小さい起伏が存在しているとき、上方がおおわれていないかぎり、大気に直接接触する箇所には、地温の低下が同一であれば、一様に露が凝縮すると思われる。そのため、実際には一定面積当たりの計算量よりも、さらに多量の水分・窒素が同一面積の畑に供与されることになる。

月別の露の各無機態窒素含量を比較するために、第2表より、月々の合計液量で、それに含まれる各窒素量を除して、月別平均濃度を求めたのが第4表である。これによると、各窒素いずれにもいえることであるが、これらの濃度は12月から4月までは最高を示し、5月よりしだいに減少し、9月で最低となる。また徐々に増加し12~4月で最高となる。NH₄-N, NO₃-N量の割合をみると、5月にはまだ少しNO₃-Nが多いが、6~10月は

第4表 露・霜の無機態窒素の月別平均含量

(μg/100 ml)

月 別	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N NO ₂ -N
1月	426	570	28.9	19.8
2	346	665	23.4	28.5
3	374	575	19.7	29.2
4	480	570	33.6	17.0
5	323	341	27.5	12.35
6	395	347	21.7	16.0
7	194	128	16.5	7.75
8	248	194.5	16.5	11.8
9	78	95.75	9.27	10.35
10	178	164	15.4	10.65
11	281	378	28.6	13.2
12	302	532	28.6	18.55
合計の平均	292	356	22.1	16.3

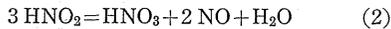
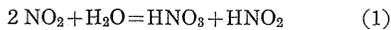
(9月はちがうが) NH₄-Nが多い。以後11~5月はNO₃-Nが多く、特に2月に大差がみられる。

次に問題はNO₂-N, NO₃-Nの季節的変化であるが、硝化作用に伴って畑からのNO₂-Nの揮散量の多少が、春や秋の施肥期に空気を通して露のこれら含量に反映しているかどうかの点である。この問題はのちほど述べるが、第4表において、5月の月別採取液量は最大であるにもかかわらず、その平均NO₃-N, NO₂-N含量はさほど低下していない。第1表の5月後半の毎回採取の露のNO₂-N含量も他に比べて多い傾向を示す。同様のことが11月の後半にもいえるようで、これらのことが、畑土壌からの亜硝酸揮散の事実を裏付けていると断定するの

は早い、一応その可能性は認められよう。

さて空気中の $\text{NO}_3\text{-N}$ は、 RAO , DHAR によると、光化学反応により生成する²⁾といわれるが、三宅によると、 $\text{NO}_2\text{-N}$ は光化学反応によって生成するものではないという²⁾。事実、三宅は雨水中の $\text{NO}_2\text{-N}$ 分析成績は $\text{NH}_4\text{-N}$ と異なり、寒冷季に増して温暖季に少ないことを認め、これを石炭燃焼の産物と解している²⁾。

光化学反応が非常に強烈で、 $\text{NO}_3\text{-N}$ だけが N_2 と O_2 とから直接生成されるもので $\text{NO}_2\text{-N}$ が生成されるのには、その反応が強烈すぎる、すなわち $\text{NO}_3\text{-N}$ が光化学反応によって生成し、 $\text{NO}_2\text{-N}$ はそうでないということは、普通の化学常識からいって納得できないように思われる。 N_2 と O_2 からの最初の反応生成物は、光化学反応によるにせよ、燃焼によるにせよ $\text{NO}(\text{NO}_2)$ か HNO_2 であるのが、実際ではないであろうか。ここで硝酸生成反応を推測してみると、



が考えられる。一般に (1), (2) の反応は水溶液の場合について論じられているが、空気中において同様な反応がみられるか否かは知らない。今この反応を空気中でも認めるとすれば、(1), (2), (3) の繰り返しの多少により、大気中の $\text{NO}_2\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ の存在割合に大小の違いが生じてくるのは当然である。三宅は雨水中の $\text{NO}_2\text{-N}$ 量の比較から、大気中の $\text{NO}_3\text{-N}$ の生成機構を推測していることは前述したが、第4表にみるように、露・霜の $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量は12~4月、特に2月で最高を示す。これは冬において増加した燃焼により空気中に NO_2 が増産され、これが上記反応式の繰り返しにより、大部分が $\text{NO}_3\text{-N}$ に変化した結果ではないかと推定される。上記の硝酸生成反応に関連するが、 $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ の値を月別に求めて第4表に示した。この値はもちろん露に溶解した2成分の比であるが、空気中のそれらの存在比率を表わすものとすれば、 $\text{NO}_2\text{-N}$ に対する $\text{NO}_3\text{-N}$ の割合は、2, 3月が最大で、12, 1月がこれに次ぎ、4~6月がその次、最低は7~11月となっている。すなわち、気温および湿度の最低期を最大として、最高期を最小としている。もっとも第3表によると、降り始めの雨には6~8月採取のものには、 $\text{NO}_2\text{-N}$ は全く存在しないが、これは雨は上空ですでに液・固相として存在しており、露と比較はできない。上記のように、空気中の $\text{NO}_3\text{-N}$ は $\text{NO}_2\text{-N}$ から導かれうるとするならば、湿気の多い高温の夏の空気中では、なにゆえに $\text{NO}_3\text{-N}$ 量の変化は少ないのであろうか。これについて、全く単なる推測である

が、著者らは、上記の反応方程式(2)における HNO_2 の分解反応は、空気中においては湿度の影響が温度のそれよりも優越していて、夏期に進みにくいためでないかと解釈している。

なお $\text{NO}_2\text{-N}$ 量について気づいたことを述べておく。それは第1表に示される5月下旬、および11月下旬いづれも晴天の続いた場合に、定量誤差の疑いもあるにせよ、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の値は特に前者の場合に、極端に大きい。試薬瓶に露を採り入れて1, 2日後に、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が大きな値を示すのは、液中の $\text{NO}_3\text{-N}$ が共存有機物によって還元された結果ではないかと考えて、その後たびたび採取試料について貯蔵日数と $\text{NO}_2\text{-N}$ 量との関係をしらべた。しかし日数がたつにつれて、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 量は減少こそすれ、増加を示すものは全くなかった。

この問題は今後のじゅうぶんな検討を必要とするので、今論議するのは尚早であるが、次のことも考えられないことではない。畑土壌から $\text{NO}_2\text{-N}$ の揮散することは再三述べたが、 HNO_2 よりも前のアンモニア酸化生成物の一部が空気中に揮散し露にとける。これがやがて液中で $\text{NO}_2\text{-N}$ に酸化する過程であるが、5月、11月の施肥期にこの現象のみられることを、単に偶然だとしてかたづけることは、適当でないと思う。

4. 要 約

農学部所在地の阿見町において、昭和41年11月から継続して1年間、露と霜を採取して、露量とpHおよび $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ 含量を求めた。

得られた結果は次のようである。

1. だいたい月の半分は露・霜がおきる(最高は5月の18日、最低は9月の7日)。平均毎回の露量は夏に多く、冬に少ない。月別の含量は5月が最大で10, 8, 11月とこれに続いた。その最小は4月で5月の1/4であった。

2. pHは5.5~7(普通は6以上)で、降り始めの雨水より一般に高い。

3. それぞれ1年間の含量より求めた露・霜の各窒素の年平均含量は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 2,900 ppm, $\text{NO}_3\text{-N}$ 3,500 ppm, $\text{NO}_2\text{-N}$ 220 ppmであった。各窒素の濃度は夏に少なく冬に多い。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は6~10月にあっては、 $\text{NH}_4\text{-N}$ のそれより大きい、11~5月にあってはそれより小さい。月別平均含量では、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の最大濃度の月は4月(4,800 ppm)で、最小は9月(780 ppm), $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量の最大の月は2月(6,650 ppm), 最小は9月(950 ppm)であった。

4. 1年間の露量合計は 12.0 mm に達した。これにより年間1ヘクタール当たりの耕地に与えられる $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ 量はそれぞれ 350 g, 425 g, 25 g 計 800 g と算出された。

なお大気中の $\text{NO}_3\text{-N}$ は $\text{NO}_2\text{-N}$ から導かれるとして、これについて露の $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量の変化をもとにして、多少の推論を試みた。

文 献

- 1) 川島祿郎：肥料学，p. 50 (1949) 地球出版社
- 2) 菅原 健：地球化学 (岩波講座現代化学)，p. 20 (1956) 岩波書店
- 3) 永井恭三・久保田正亜：土壤肥料，投稿中
- 4) 永井恭三：土壤肥料，**36**，398 (1965)
- 5) 永井恭三・藤田一二三・茨大農学術報告，**No. 4**，p. 49 (1956)

Summary

Dew and frost water were collected on a sheet of a rectangular vinyl film (1.87 m²) from 1966 to 1967 for a year at Ami-machi, Ibaraki Prefecture. Liquid measure, pH value, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, and $\text{NO}_2\text{-N}$ were determined whenever the sample was taken.

The results obtained were as follows.

1. Monthly mean amount of the liquid obtained at a time was more in summer season than in winter. The added up quantity during a month period was greatest in May and least in April (about a fourth of the amount in May).

2. Values of pH were in the range from 5.5 to 7 (generally over 6). They were usually higher than those of rain water taken immediately after it began to fall.

3. Yearly mean values of $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, and $\text{NO}_2\text{-N}$ in the liquid were 2900, 3500 and 220 ppm, respectively. Monthly mean concentration of all the three inorganic nitrogen in the sample was higher in winter months than in summer ones and that of $\text{NH}_4\text{-N}$ was higher during the period from June to October and lower from November to next May than that of $\text{NO}_3\text{-N}$. The former was greatest in April (4800 ppm) and least in September (780 ppm), the latter being highest in February (6650 ppm) and lowest in September (950 ppm). The ratio of the $\text{NO}_3\text{-N}$ value to the $\text{NO}_2\text{-N}$ value was higher in winter than in summer.

4. The total fall of dew and frost for the year was calculated at 12.0 mm. The amount of $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ and $\text{NO}_2\text{-N}$ given to a hectare of field by them during the same period was summed up 350, 425 and 25 g respectively.