

アキヤマ ヒロコ
秋山 博子

共同研究者

山本 昭範
(東京学芸大学 講師)

略 歴

1995年 3月 東京農工大学大学院農学研究科
修了
1995年 4月 農林水産省 四国農業試験場
研究員
1995年 10月 農業環境技術研究所
環境管理部資源生態管理科
影響調査研究室 研究員
2001年 4月 農業環境技術研究所
地球環境部温室効果ガスチーム
主任研究員
2017年 4月 農業・食品産業技術総合研究機構
農業環境変動研究センター
気候変動対応研究領域
温室効果ガス削減 ユニット長
現在に至る

バイオ炭の施用による農耕地における温室効果ガスの発生削減

バイオ炭は生物資源を材料とした炭化物である。農耕地への堆肥や作物残さ等の有機物の土壌への施用は、土壌炭素を蓄積させることにより大気中の二酸化炭素濃度を低減できる可能性があると考えられており、比較的低コストで大きなポテンシャルを持つ炭素隔離技術として注目されている。堆肥や作物残さ等の有機物の土壌中での分解は比較的早く、施用した炭素の一部が難分解性有機物として土壌中に蓄積されるのに対し、バイオ炭の土壌中での分解は非常に遅く、施用した炭素の多くが数千年単位で土壌に残るため、バイオ炭の施用は通常の有機物施用よりもさらに大きなポテンシャルを持つ炭素隔離技術として、近年国際的に関心を集めている。一方、農耕地土壌における化学肥料および有機肥料の施用は、温室効果ガスである一酸化二窒素 (N_2O) の最大の人為的発生源であると推定されており、その削減技術の開発は重要な課題となっている。バイオ炭は作物の収量増加および N_2O の発生削減技術としても有効である可能性が指摘されているが、圃場実験の例は少ない。このため、性質の異なるバイオ炭が N_2O 発生量に与える影響を圃場実験により評価した。茨城県つくば市農業環境変動研究センター内の黒ぼく土圃場において圃場試験を行った。圃場実験の試験区は、化学肥料区 (CF)、もみ殻燻炭区 (RH)、竹炭区 (BA)、広葉樹炭 (HW)、おがくずブリケット炭 (針葉樹および広葉樹の混合; SH) である。炭の施用量は 25t ha^{-1} である。栽培作物は春作がコマツナであり、秋作がハウレンソウである。化学肥料はすべての区に同量施用し、N 施用量は春作が 120kgN ha^{-1} 、秋作が 180kgN ha^{-1} である。その結果、炭の施用が N_2O 発生量に与える影響は有意ではなかった。一方、炭の NH_4^+-N 吸着可能量とバイオ炭区 N_2O 発生量 / 化学肥料区 N_2O 発生量とに相関がみられた。炭の NH_4^+-N 吸着量の増加が表層土壌における硝化の基質を増加させることにより、硝化および脱窒による N_2O 発生量を増加させたと考えられた。

1. 背景および目的

土壌は地球規模の炭素循環において重要な役割を果たしている。地球全体の土壌中の炭素貯留量は約 2 兆トンと推計されており、大気中の二酸化炭素 (CO₂) に含まれる量 (約 7600 億トン) の 2 倍以上にあたる。このため、土壌炭素を蓄積させることにより大気中の CO₂ 濃度低減が可能であると考えられている。堆肥や作物残さ等の土壌中での分解は比較的早く、施用した炭素の数パーセントが難分解性有機物として蓄積されるのに対し、バイオ炭 (生物資源を材料とした炭化物) の土壌中での分解は非常に遅く、施用した炭素の約 50 % が数千年単位で土壌中に残るといわれ、大きなポテンシャルを持つ炭素隔離技術として、近年国際的に関心を集めている。

一方、一酸化二窒素 (N₂O) は CO₂ の 298 倍の温室効果をもつ温室効果ガスであり、オゾン破壊物質でもある (Stocker et al. 2013)。農耕地土壌における窒素肥料 (化学肥料、有機肥料) の施用は、N₂O の最大の人為的発生源である (Stocker et al. 2013)。窒素肥料を施用した土壌においては、主に微生物による硝化と脱窒の過程から N₂O が発生している (Granli & Bockman 1994; Baggs & Philippot 2010)。人口増加による食糧需要の増加に伴い、窒素肥料からの N₂O 発生量も増加すると予測されているおり、N₂O 削減技術の開発は重要な課題である。

日本ではもみ殻燻炭などのバイオ炭が土壌改良剤や保肥剤としてとして伝統的に農業利用されてきた。しかし、現在の国産炭の生産量はピーク時 (1940 年代) のわずか 1 % である (中部産業・地域活性化センター、2010)。また日本の農業におけるバイオ炭の利用は年間 10 万トンであり、日本の農地におけるバイオ炭施用面積は 1 % 程度と推定されている (中部産業・地域活性化センター、2010)。また現在、稲わら、もみ殻等の農作物副産物の多くは利用されずに廃棄されており、未利用バイオマス資源の利活用の重要性が指摘されている。

Cayuela ら (2014) のメタアナリシスによりバイオ炭による N₂O 発生抑制効果が報告されているが、圃場実験の例は少ない。また日本では土壌インキュベーション実験によりバイオ炭の N₂O 発生抑制効果が報告されている (Yanai et al. 2007)。一方でバイオ炭による N₂O 発生抑制効果がみられなかった例 (Scheer et al. 2011; Suddick & Six 2013; Koga et al. 2017) や、逆に N₂O 発生量が増加した例も報告されている (Clough et al. 2010; Wells & Baggs 2014; Feng & Zhu 2017)。このため、本研究では各種バイオ炭が N₂O 発生量に与える影響を圃場実験により評価した。

2. 材料および方法

2-1. 試験圃場

茨城県つくば市農業環境変動研究センター (36° 01' N、140° 07' E) 内の黒ぼく土圃場において圃場試験を行った。年平均気温は 13.8 °C であり、年間平均降水量は 1292.9mm である (1981 年～2010 年)。表層土壌 (0-5cm) の pH (H₂O) は 5.89、仮比重は 0.59 Mg m⁻³、C 含有量 67.6g kg⁻¹、N 含有量 4.7g kg⁻¹、陽イオン交換容量 (CEC) は 31.3cmol (+) kg⁻¹ である。

2-2. 処理区

圃場実験の試験区は下記のとおりである。

- 1) 化学肥料区 (CF): 化学肥料は高度化成 (N:P:K=8%:8%:8%) を用いた。
- 2) もみ殻燻炭区 (+化学肥料) (RH): もみ殻燻炭は茨城県の農家により、もみ殻を煙突とフードを用いて炭化したものを用いた。
- 3) 竹炭区 (+化学肥料) (BA): 竹炭チップを原料としてロータリーキルンで炭化された竹炭を用いた。
- 4) 広葉樹炭区 (+化学肥料) (HW): 広葉樹チップを原料としてキルンで炭化した広葉樹炭を用いた。
- 5) おがくずブリケット炭区 (+化学肥料) (針葉樹と広葉樹の混合; SH): 針葉樹と広葉樹が混合したおがくずを原料としたブリケットをキルンで炭化したのち、チップ化したものを用いた。

炭の施用量は各 25t ha^{-1} であり、春作の施肥時に1回のみ施用した。炭の性質は表1にまとめた。各処理区の大きさは $6\text{m} \times 6\text{m}$ で、各3連とした。

栽培作物は春作がコマツナ (*Brassica rapa* L. var. *perviridis* L.H. Bailey) であり、秋作がホウレンソウ (*Spinacia oleracea* L.) である。化学肥料は高度化成 (N:P:K=8%:8%:8%) をすべての区に同量を播種時に施用した。N 施用量は春作が 120kgN ha^{-1} 、秋作が 180kgN ha^{-1} である。肥料および炭は表層土壌約 15cm にロータリー耕運機を用いて混和した。

表 1 バイオ炭の性質

バイオ炭	原料	炭化温度 (°C)	pH (H ₂ O)	Ash (%)	C (%)	N (%)	H (%)	CEC (cmol (+) kg^{-1})	BET 比表面積 (m^2 g^{-1})	NH ₄ -N ($\mu\text{g N g}$ DW^{-1})	NO ₃ -N ($\mu\text{g N g}$ DW^{-1})
RH	もみ殻	No data	8.9±0.1	41.87±0.1	50.39±14.5	0.67±0.2	1.73±0.6	19.65	53	4.12±2.4	0.25±0.0
BA	竹	850	10.2±0.1	6.50±0.0	71.26±11.5	0.21±0.1	1.18±0.4	10.61	204	5.89±3.7	nd
HW	広葉樹	600	9.2±0.0	6.67±1.1	72.57±7.0	0.71±0.2	1.92±0.7	17.97	25	1.67±1.8	nd
SH	おがくず ブリケット (広葉樹、 針葉樹)	>800	9.6±0.0	2.05±0.0	68.56±22.1	0.45±0.1	1.18±0.4	4.52	261	4.21±1.7	nd

nd: not detected

平均値±SD (3連、Ashは2連)、(SDの表示のないものは一連で分析)

2-3. ガスフラックスと土壌水分の測定

ガスサンプリングは自動開閉チャンバーと可搬型ガスサンプリング装置 (Akiyama et al., 2009) を用いた。チャンバーの底面積は 0.81m^2 ($0.9\text{m} \times 0.9\text{m}$) であり、高さは 0.65m である。チャンバーは各プロットを中心に設置し、約 0.05m の深さまで地面に埋めてある。チャンバー内には土壌と作物2列が含まれている。チャンバーは透明なポリカーボネート製で、通常は上面の蓋が全開になっており、フラックス測定時間のみ蓋が自動的に閉じるようになっている。フラックス測定は作物栽培期間は2日おき、冬季は4日おきとした。近隣圃場において日平均フラックスは朝と夕方に観測されることが明らかになっていること (Akiyama et al. 2000; Akiyama & Tsuruta 2002, 2003) から、本試験の測定は16時から17時の1時間とした。15-mlの真空バイアルにチャンバー閉鎖後0, 30, 60分に自動的にサンプリングしたガスを注入した。

ガスサンプルはECD付きガスクロマトグラフ (GC-2014; 島津) を用いて分析した。キャリアガスはN₂ ガスを用い、検出器の添加ガスとしてCH₄を用いた。検出器温度は340℃とした。スタンダードガスはN₂O濃度0.3, 0.5, 1.0, 10.0ppmvを用いた。

土壌水分は0~0.05mにセンサー (ECH₂O EC-5; Decagon Devices) を設置し1時間おきに測定を行った。事前に容器に充填した黒ぼく土に既知量の水を徐々に添加することによりセンサーのキャリブレーションを行った ($y=0.95x+0.086, r^2=0.99$)。

2-4. 土壌中無機態窒素とpH測定

0-0.05mの土壌を定期的にサンプリングし、土壌中無機態窒素とpHの測定を行った。各処理区の中のランダムな5地点から土壌を採取し、混合したものを分析用サンプルとした。10gの土壌を10% KCl溶液100mlで抽出し、抽出液中のNO₃⁻、NH₄⁺濃度をオートアナライザー (QuAAtro 2HR; BLTEC) を用いて分析した。土壌pHは1:2.5 (土壌/水, w/v) の割合で水を添加し、pHメーター (model FE20; Mettler Toledo AG) で測定した。

2-5. 土壌およびバイオ炭の分析

炭のpHは1:10 (炭/水, w/v) の割合で水を添加し、pHメーターで測定した。C, N, H含有量は元素分析計 (FlashEA 1112 series; Thermo Fisher Scientific) を用いて測定した。比表面積はBET法 (Brunauer et al. 1938) により、A-1 Autosorbアナライザー (Quantachrome Corp.) を用いて測定した。灰分含量はASTM (2007) に従い、マッフル炉で750℃、6時間加熱により求めた。陽イオン交換容量 (CEC) は定法 (Schollenberger & Simon 1945) により測定した。

2-6. バイオ炭の吸着ポテンシャルの測定

バイオ炭のNH₄⁺-NおよびNO₃⁻-N吸着ポテンシャルを測定した。バイオ炭0.2gを50mlのNH₄ClまたはKNO₃溶液に加えた。溶液の濃度は10, 50, 100, 300mg L⁻¹である。25℃、200rpmで24時間の振とうを行い、濃度平衡とした (Gai et al. 2014)。溶液は濾紙 (type 5C; ADVANTEC) で濾過した。濾過後の溶液の無機態窒素濃度はオートアナライザーにより測定した。実験は4連で行った。

吸着NH₄⁺-N量またはNO₃⁻-N量 (AN; mg g⁻¹) は下記の式により算出した (Ok et al. 2007; Gai et al. 2014):

$$A_N = (C_{in} - C_{eq}) V/M \quad (1)$$

C_{in} および C_{eq} はNH₄⁺-NまたはNO₃⁻-Nの初期濃度および平衡濃度 (mg L⁻¹)、Vは溶液の量 (L)、Mはバイオ炭の量 (g) である。

NH₄⁺-N および NO₃⁻-N 吸着量は、吸着量の解析に一般的に用いられてるLangmuir吸着等温式を用いて解析した (Gai et al. 2014)。本方法は各種バイオ炭の解析にも用いられている (Langmuir 1916; Foo & Hameed 2010)。Langmuir吸着等温式は:

$$C_e/Q_e = C_e/Q_m + 1/(Q_m K_L) \quad (2)$$

C_e はNH₄⁺-NまたはNO₃⁻-Nの平衡濃度 (mg L⁻¹)、Q_e はNH₄⁺-NまたはNO₃⁻-Nの平衡時の吸着量 (mg g⁻¹)、Q_m は最大吸着量 (mg g⁻¹)、K_L はLangmuir定数であり、吸着可能量と吸着速度により決定される。C_e/Q_e に対するCは、傾き1/Q_mで切片が1/(Q_m K_L)の直線となる。

2-7. 統計解析

N₂O フラックス、積算 N₂O 発生量、土壌中 NH₄⁺-N および NO₃⁻-N 量、土壌 pH、収量における処理区による影響は分散分析 (ANOVA, P = 0.05) および Tukey 法により解析した。また N₂O 発生量に及ぼす要因 (土壌 NH₄⁺-N および NO₃⁻-N 濃度、土壌 pH、WFPS) は Pearson の相関係数により解析した。すべての解析には統計解析ソフトウェア SPSS ver. 22.0 (IBM corp.) を用いた。

3. 結果

3-1. 測定期間中の環境要因

土壌 pH は試験期間を通じて低下した。土壌 pH は各施肥後に低下した後増加していた (図 1)。土壌 pH は処理区による有意差はみられなかった。なお、バイオ炭が土壌 pH および N₂O 発生量に与える影響をみるため、試験期間において石灰施用は行わなかった。

土壌 NH₄⁺-N 濃度は施肥直後に最大となり、土壌 NO₃⁻-N 濃度は施肥の約 1 週間後に最大となり、施肥後の土壌中で硝化が起こったことが示唆された (図 2)。土壌 NH₄⁺-N および NO₃⁻-N 濃度に処理区の有意な差はみられなかった。

収量は処理区による有意な差はみられなかった (図 3)。

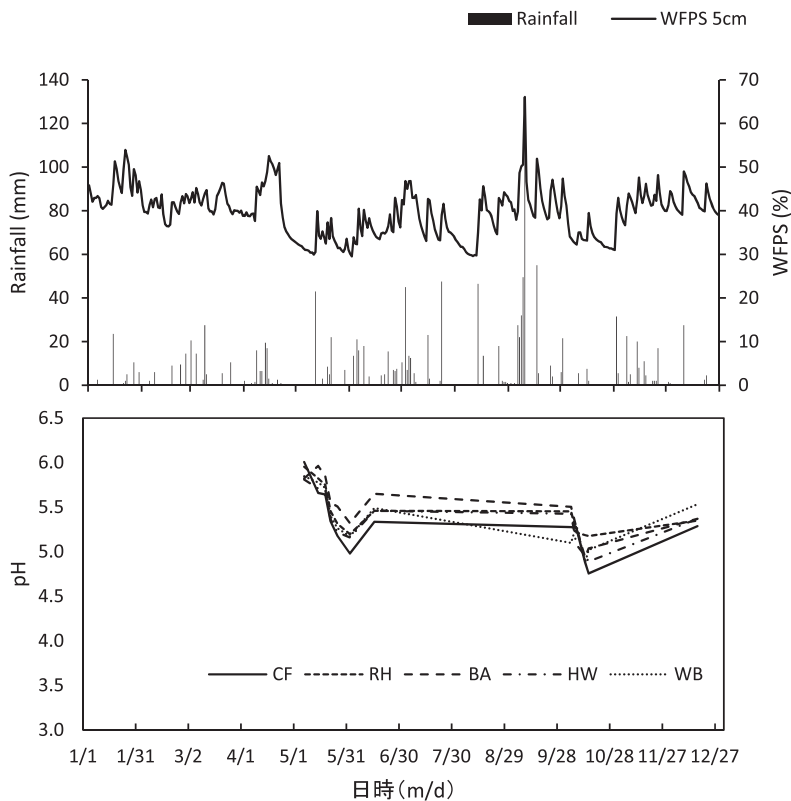
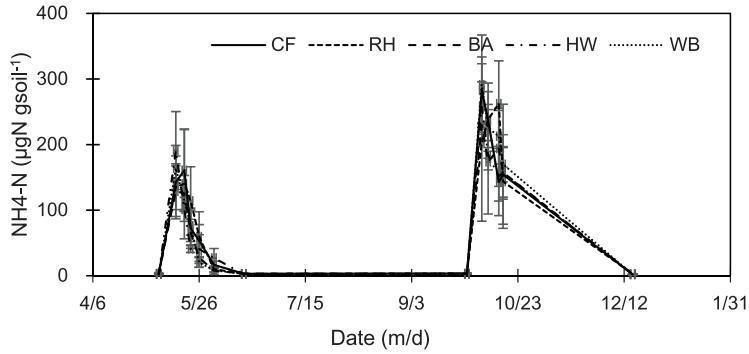


図 1 降雨量と土壌水分 (WFPS) および土壌 pH

NH₄-N



NO₃-N

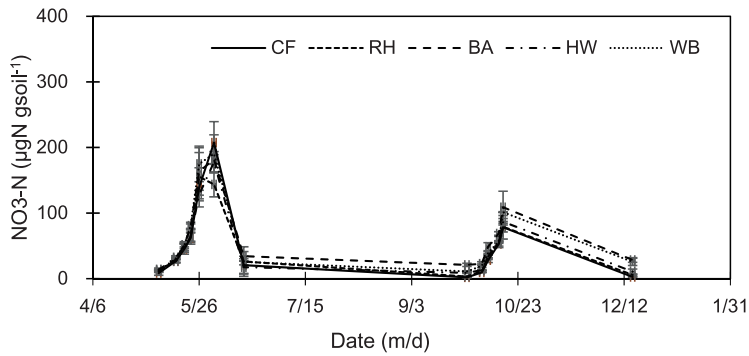


図2 土壌中無機態窒素の変化

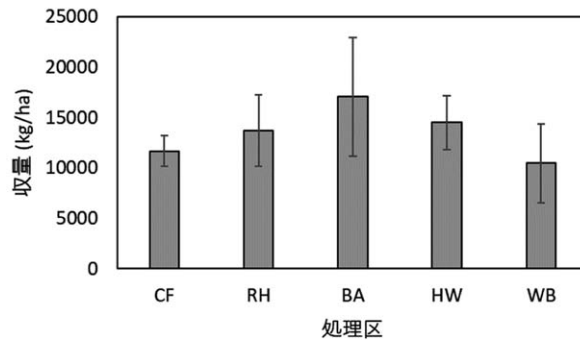
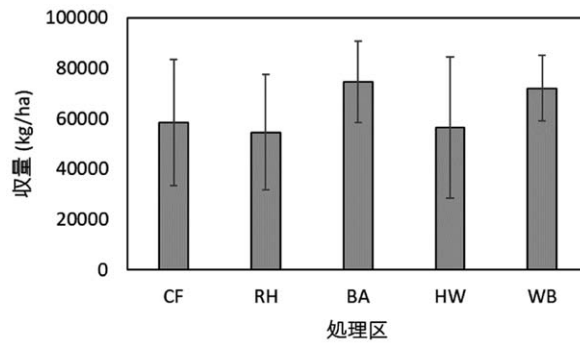


図3 コマツナ (上) およびホウレンソウ (下) の収量

3-2. バイオ炭の性質

バイオ炭のpHは8.9～10.2の範囲であった(表1)。またバイオ炭のC, N, および H 含量はそれぞれ50.39%～72.57%, 0.21%～0.71%, 1.18%～1.92%であった。もみ殻燻炭の灰分量は他のバイオ炭よりも高かった。一方、おがくずブリケット炭のCECは他のバイオ炭よりも低かった。もみ殻燻炭の炭化温度は製造法から300-500℃と推定される(Liu et al., 2012; Ahmad et al., 2014; Claoston et al., 2014)(表1)。竹炭、おがくずブリケット炭の比表面積(204, 261m² g⁻¹)はもみ殻燻炭、広葉樹炭の比表面積(53, 25m² g⁻¹)よりも高くなっていた。すべてのバイオ炭においてNH₄⁺-Nがわずかに含まれていた一方で、NO₃⁻Nはもみ殻燻炭のみで検出された。

3-3. バイオ炭による無機態窒素の吸着ポテンシャル

すべてのバイオ炭はNH₄⁺-Nを吸着したが、吸着ポテンシャルは炭により異なっていた(図4)。もみ殻燻炭と竹炭の吸着ポテンシャルが高い傾向がみられた一方で、おがくずブリケット炭は低い傾向がみられた。

NH₄⁺-Nとは対照的に、バイオ炭のNO₃⁻N吸着は初期NO₃⁻N濃度10, 50, および100mg L⁻¹において非常に低くなっていた(図4)。しかし、もみ殻燻炭、竹炭、広葉樹炭は初期NO₃⁻N濃度300mg L⁻¹においてNO₃⁻N吸着を示した。また、もみ殻燻炭とおがくずブリケット炭はいくつかの初期NO₃⁻N濃度においてNO₃⁻Nを放出した(もみ殻燻炭:100mg L⁻¹ NO₃⁻-N; おがくずブリケット炭:100, 300mg L⁻¹ NO₃⁻-N)。

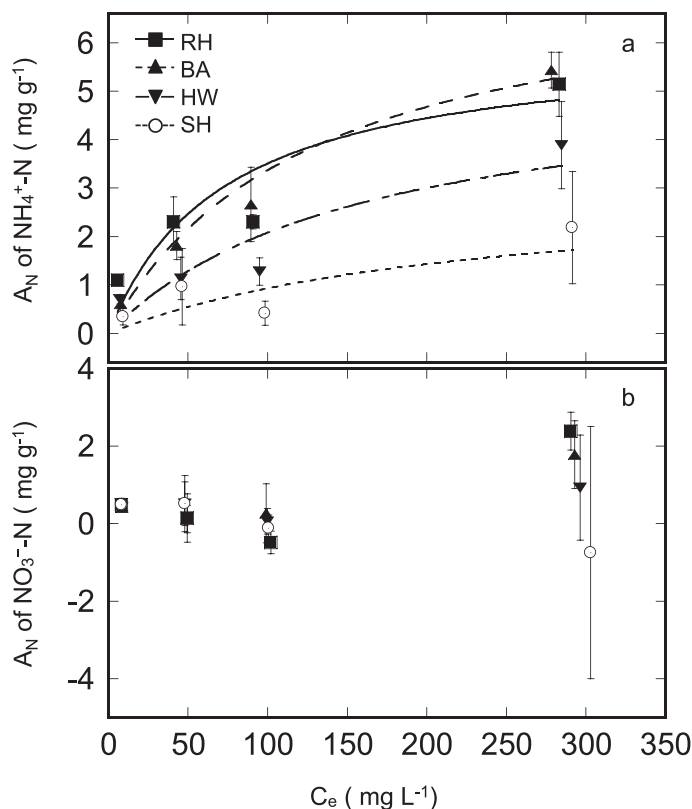


図4 バイオ炭のNH₄⁺-N、NO₃⁻-N吸着量

3-4. N₂O 発生量

N₂Oフラックスはいずれの処理区も同様の季節変化を示し、施肥後に発生ピークがみられた(図5)。春作収穫後にN₂O発生ピークがみられたが、秋作収穫後にはみられなかった。積算N₂O発生量は処理区による有意差がみられなかった(図6)。

バイオ炭の性質は土壤中で時間の経過とともに変化する可能性がある(Spokas 2013)。この影響を最小限とするため、肥料・バイオ炭施用後のN₂Oピーク期間(17日間)における積算N₂O発生量とバイオ炭の性質との相関について調べた。その結果、バイオ炭区N₂O発生量/化学肥料区N₂O発生量(Cum.N₂O_{biochar}/Cum.N₂O_{CF})は、いずれの初期濃度においてもバイオ炭のNH₄⁺-N吸着量の増加とともに増加していた(表2)。初期濃度300mg L⁻¹ NH₄⁺-Nにおいて、Cum.N₂O_{biochar}/Cum.N₂O_{CF}とバイオ炭のNH₄⁺-N吸着量とに有意な相関がみられた(図7)。一方、Cum.N₂O_{biochar}/Cum.N₂O_{CF}とNO₃⁻-N吸着量には相関がみられなかった(表2)。またその他の環境要因とCum.N₂O_{biochar}/Cum.N₂O_{CF}にも相関は見られなかった。

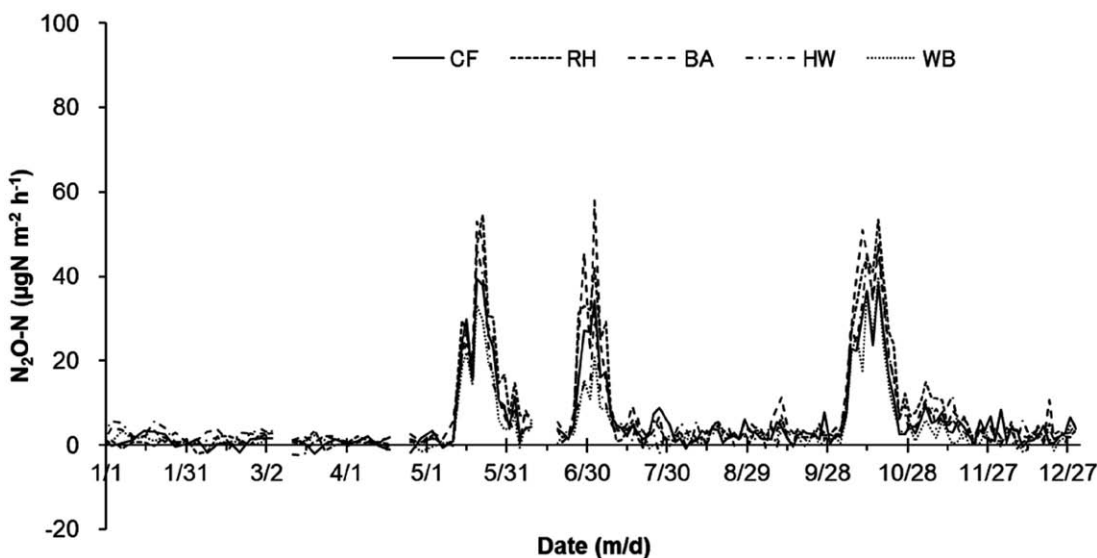


図5 N₂Oフラックスの変化

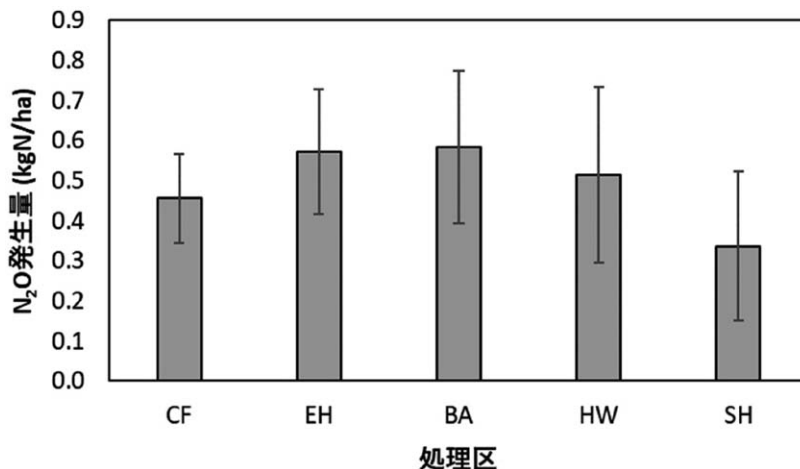


図6 年間積算N₂O発生量

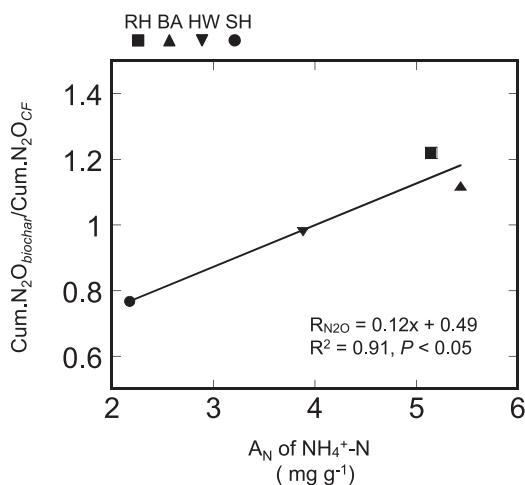


図7 バイオ炭のNH₄⁺-N、NO₃⁻-N吸着量とCum.N₂O_{biochar}/Cum.N₂O_{cf}の関係

表2 Cum.N₂O_{biochar}/Cum.N₂O_{cf}とバイオ炭のNH₄⁺-NまたはNO₃⁻-N吸着ポテンシャルのPearson相関係数

Pearson's correlation coefficient							
AN of NH ₄ ⁺ -N				AN of NO ₃ ⁻ -N			
10 mg L ⁻¹	50 mg L ⁻¹	100 mg L ⁻¹	300 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	50 mg L ⁻¹	100 mg L ⁻¹	300 mg L ⁻¹
0.868	0.936	0.931	0.958*	-0.168	-0.857	nd	nd

Cum.N₂O_{biochar}/Cum.N₂O_{cf} :

肥料および炭の施用後のN₂O発生ピーク期間(17日間)におけるバイオ炭区N₂O発生量/化学肥料区N₂O発生量

nd: バイオ炭のNO₃⁻-N吸着が検出限界以下のため値なし

*P < 0.05

4. 考 察

バイオ炭施用によるN₂O発生削減が報告されている(Cayuela et al. 2014)。またバイオ炭の性質がN₂O発生量に影響を及ぼすという報告がある(Spokas et al. 2009; Cayuela et al. 2015)。しかし、本研究ではバイオ炭がN₂O発生に与える影響は有意ではなかった。この理由は主に土壌のCECとpHによるものと考えられる。

土壌CECは主なN₂O生成過程である硝化と脱窒の基質(無機態窒素)濃度に影響を及ぼす(Mu et al. 2009)。バイオ炭によるN₂O発生削減の理由としてバイオ炭のNH₃吸着により、土壌微生物が利用可能な窒素プールが減少する可能性が挙げられている(Taghizadeh-Toosi et al. 2011)。本研究ではバイオ炭施用が土壌NH₄⁺-Nへ与える影響はみられなかった。この理由として、黒ぼく土のCECが他の土壌と比べて非常に高いことが挙げられる(Aran et al. 2001; Guicharnaud & Paton 2006; Maejima et al. 2016)。本圃場の土壌CEC(31.3 cmol(+) kg⁻¹)はバイオ炭のCECよりも高かった(表1)。このため、バイオ炭を施用しても土壌NH₄⁺-N濃度に影響がなく、またN₂O発生量にも有意な影響がみられなかったと考えられる。Kogaら(2017)は北海道の黒ぼく土畑において木炭0-40 Mg ha⁻¹施用によるN₂O発生削減効果はみられなかったと報告している。また、Shimotsumaら(2017)のインキュベーション実験においても、黒ぼく土へののみ殻燻炭施用によるN₂O発生量への影響はみられなかった。

また、土壌 pH も N_2O 発生に影響を及ぼすことが知られている (Granli & Bockman 1994; Baggs & Philippot 2010)。Castaldi ら (2011) はバイオ炭施用による土壌 pH 上昇が N_2O 発生削減の一つの要因と推定している。また Liu ら (2017) はバイオ炭施用による土壌 pH 上昇が硝化や脱窒を促進し N_2O 発生削減すると示唆している。しかし、本研究では N_2O 発生量と土壌 pH に相関は見られなかった。黒ぼく土は pH 緩衝能が高い (Baba et al. 1995; Takahashi et al. 2001) ため、バイオ炭施用による土壌 pH への影響は小さかった (図 1)。同様に Koga ら (2017) も黒ぼく土圃場においてはバイオ炭施用による土壌 pH の影響は見られなかったと報告している。

本研究において $Cum.N_2O_{biochar}/Cum.N_2O_{CF}$ とバイオ炭の NH_4^+-N 吸着量に相関がみられた (図 7)。バイオ炭は NH_4-N を吸着するが (Hale et al. 2013)、吸着された NH_4-N はゆっくりと脱着され植物に利用されると考えられている (Laird et al. 2010; Taghizadeh-Toosi et al. 2012a, 2012b)。無機態窒素濃度は主な N_2O 生成経路である硝化と脱窒に影響を及ぼす (Baggs & Philippot 2010)。バイオ炭から脱着される NH_4-N は植物だけでなく微生物にも利用されると考えられる。

一方、バイオ炭の $NO_3^- -N$ 吸着ポテンシャルと $Cum.N_2O_{biochar}/Cum.N_2O_{CF}$ に相関は見られなかった (表 2)。これはバイオ炭の $NO_3^- -N$ 吸着ポテンシャルがほとんどなかったためと考えられる。

謝 辞

本研究の遂行にあたり公益財団法人アサヒグループ学術財団から研究助成を賜りましたことを深く感謝申し上げます。

引用文献

- Ahmad M, Rajapaksha AU, Lim JE, Zhang M, Bolan N, Mohan D, Vithanage M, Lee SS, Ok YS (2014) Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* 99:19-33
- Akiyama H, Hayakawa A, Sudo S, Yonemura S, Tanonaka T, Yagi K (2009) Automated sampling system for long-term monitoring of nitrous oxide and methane fluxes from soils. *Soil Sci Plant Nutr* 55:435-440
- Akiyama H, Tsuruta H (2002) Effect of chemical fertilizer form on N_2O , NO and NO_2 fluxes from Andisol field. *Nutr Cycl Agroecosys* 63:219-230
- Akiyama H, Tsuruta H (2003) Effect of organic matter application on N_2O , NO, and NO_2 fluxes from an Andisol field. *Global Biogeochem Cycles* 17. doi:10.1029/2002GB002016
- Akiyama H, Tsuruta H, Watanabe T (2000) N_2O and NO emissions from soils after the application of different chemical fertilizers. *Chemosphere Global Change Sci* 2:313-320
- American Society for Testing and Materials (ASTM) (2007) Standard test method for chemical analysis of wood charcoal. ASTM D1762-84, ASTM International, West Conshohocken PA.

- Aran D, Gury M, Jeanroy E (2001) Organo-metallic complexes in an Andosol: a comparative study with a Cambisol and Podzol. *Geoderma* 99:65-79
- Baba M, Okazaki M, Hashitani T (1995) Effect of acidic deposition on forested Andisols in the Tama hill region of Japan. *Environ Pollut* 89:97-106
- Baggs EM, Philippot L (2010) Microbial terrestrial pathways to nitrous oxide. In: Smith K (ed) *Nitrous Oxide and Climate Change*, Earthscan, London, pp 4-35
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc* 60:309-319
- Castaldi S, Riondino M, Baronti S, Esposito FR, Marzaioli R, Rutigliano FA, Vaccari FP, Miglietta F (2011) Impact of biochar application to a Mediterranean wheat crop on soil microbial activity and greenhouse gas fluxes. *Chemosphere* 85:1454-1471
- Cayuela ML, Jeffery S, van Zwieten L (2015) The molar H:Corg of biochar is a key factor in mitigating N₂O emissions from soil. *Agric Ecosys Environ* 202:135-138
- Cayuela ML, van Wieten L, Singh BP, Jeffery S, Roig A, Sánchez-Monedero MA (2014) Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis. *Agric Ecosys Environ* 191:5-16
- Claoston N, Samsuri AW, Husni MHA, Amran MSM (2014) Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of empty fruit bunch and rice husk biochars. *Waste Manage Res* 32:331-339
- Clough TJ, Bertram JE, Ray JL, Condon LM, Callaghan MO, Sherlock RR, Wells NS (2010) Unweathered wood biochar impact on nitrous oxide emissions from a bovine-urine-amended pasture soil. *Soil Sci Soc Am J* 74:852-860
- Feng Z, Zhu L (2017) Impact of biochar on soil N₂O emissions under different biochar-carbon/fertilizer-nitrogen ratios at a constant moisture condition on a silt loam soil. *Sci Total Environ* 584-585:776-782
- Foo KY, Hameed BH (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng* 156:2-10
- Gai X, Wang H, Liu J, Zhai L, Liu S, Ren T, Liu H (2014) Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. *PLOS ONE* 3:1-19
- Granli T, Bøckman OC (1994) Nitrous oxide from agriculture. *Norw J Agric Sci* 12:7-127
- Guicharnaud R, Paton GI (2006) An evaluation of acid deposition on cation leaching and weathering rates of an Andosol and a Cambisol. *J Geochem Explor* 88:279-283
- Hale SE, Alling V, Martinsen V, Mulder J, Breedveld, GD, Cornelissen G (2013) The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars. *Chemosphere* 91:1612-1619
- Koga N, Shimoda S, Iwata Y (2017) Biochar impact on crop productivity and greenhouse gas emissions from an Andosol. *J Environ Qual* 46:27-35
- Laird D, Fleming P, Wang B, Horton R, Karlen D (2010) Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. *Geoderma* 158:436-442

- Langmuir I (1916) The constitution and fundamental properties of solids and liquids Part I solids. *J Am Chem Soc* 38:2221–2295
- Liu Q, Liu B, Zhang Y, Lin Z, Zhu T, Sun R, Wang X, Ma J, Bei Q, Liu G, Lin X, Xie Z (2017) Can biochar alleviate soil compaction stress on wheat growth and mitigate soil N₂O emissions? *Soil Biol Biochem* 104:8-17
- Liu P, Liu WJ, Jiang H, Chen JJ, Li, WW, Yu HQ (2012) Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresour Technol* 121:235-240
- Maejima Y, Murano H, Iwafune T, Arao T, Baba K (2011) Adsorption and mobility of aromatic arsenicals in Japanese agricultural soils. *Soil Sci Plant Nutr* 57:429-435
- Mu Z, Huang A, Kimura SD, Jin T, Wei S, Hatano R (2009) Linking N₂O emission to soil mineral N as estimated by CO₂ emission and soil C/N ratio. *Soil Biol Biochem* 41:2593-2597
- Ok YS, Yang JE, Zhang YS, Kim SJ, Chung DY (2007) Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. *J Hazard Mater* 147:91-96
- Scheer C, Grace PR, Rowlings DW, Kimber S, Zwieten LV (2011) Effect of biochar amendment on the soil-atmosphere exchange of greenhouse gases from an intensive subtropical pasture in northern new south wales, Australia. *Plant Soil* 345:47-58
- Schollenberger CJ, Simon RH (1945) Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soils. *Soil Sci* 59:13-24
- Shimotsuma M, Uchida Y, Nakajima Y, Akiyama H (2017) The effects of rice (*Oryza sativa* L. ssp. Japonica) husk biochar on nitrogen dynamics during the decomposition of hairy vetch in two soils under high-soil moisture condition. *Soil Sci Plant Nutr* 63:178-184
- Spokas KA (2013) Impact of biochar field aging on laboratory greenhouse gas production potentials. *GCB Bioenergy* 5:165-176
- Spokas KA, Koskinen WC, Baker JM, Reicosky DC (2009) Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. *Chemosphere* 77:574-581
- Stocker TF, Qin D, Plattner GK, Tignor MMB, Allen SK, Boschung J, Nauels A, Xia Y, Bex V, Middley PM (2013) *Climate change 2013: the physical science basis: contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge
- Suddick EC, Six J (2013) An estimation of annual nitrous oxide emissions and soil quality following the amendment of high temperature walnut shell biochar and compost to a small scale vegetable crop rotation. *Sci Total Environ* 465:298-307
- Taghizadeh-Toosi A, Clough TJ, Condon LM, Sherlock RR, Anderson CR, Craigie RA (2011) Biochar incorporation into pasture soil suppresses in situ nitrous oxide emissions from ruminant urine patches. *J Environ Qual* 40:468-476
- Taghizadeh-Toosi A, Clough TJ, Sherlock RR, Condon LM (2012a) Biochar adsorbed ammonia is bioavailable. *Plant Soil* 350:57-69

- Taghizadeh-Toosi A, Clough TJ, Sherlock RR, Condron LM (2012b) A wood based low-temperature biochar captures $\text{NH}_3\text{-N}$ generated from ruminant urine-N, retaining its bioavailability. *Plant Soil* 353:73-84
- Takahashi, M, Sakata T, Ishizuka K (2001) Chemical characteristics and acid buffering capacity of surface soils in Japanese forests. *Water Air Soil Pollut* 130:727-732
- Wells NA, Baggs EM (2014) Char amendments impact soil nitrous oxide production during ammonia oxidation. *Soil Sci Soc Am J* 78:1656-1660
- Yanai Y, Toyota K, Okazaki M (2007) Effects of charcoal addition on N_2O emissions from soil resulting from rewetting air-dried soil in short-term laboratory experiments. *Soil Sci Plant Nutr* 53:181-188