有機物分解を考慮した反応移動モデルによる水田の表面酸化層の形成に関する考察

Formation of the Surface Oxidized Layer in a Paddy Soil based on a Reactive Transport Model with Decomposition of Organic Matter

O松岡健介 取出伸夫 Matsuoka Kensuke and Nobuo Toride

はじめに水田土に形成される表面酸化層では, 好気的な有機物分解による窒素成分の無機化 や硝化が起こり,生成されたNO₃は,表面酸化 層直下の還元層で脱窒される.表面酸化層は, 有機物分解による酸素の消費速度と光合成など により溶存酸素濃度 DO が変化する田面水から の供給速度に応じて形成される.表面酸化層の 厚さは,表層土における窒素の形態変化に影響 を及ぼす.しかし,厚さが数 mm から2 cm 程度と 言われている表面酸化層の形成に関しては,定 量的な解析は少ない.本研究では,有機物分解 を考慮した反応移動モデルにより,水田表層土 における窒素・炭素成分の形態変化を計算し, 有機物分解速度と灌漑水の DO が表面酸化層 の形成と厚さに及ぼす影響について検討した.

有機物分解を考慮した反応移動モデル土中に 投入された易分解性有機態炭素(Org-C)は,一 次分解反応によりバイオマスの炭素成分(Bio-C),腐植の炭素成分(Hum-C),炭素元素(C)に 分解される.生成されたバイオマスは,再び易分 解性有機物として分解される.

 $Org-C \rightarrow Bio-C + Hum-C + C$ (1)

$$\frac{dC_{\text{Org-C}}}{dt} = -k_{\text{Org-C}} \times F_{\text{O}_2,\text{Org}} \times C_{\text{Org-C}}$$
(2)

ここで, $C_{\text{Org-C}}$ は Org-C の土単位体積あたり 濃度, $k_{\text{Org-C}}$ は分解定数[day⁻¹], $F_{O_2,\text{Org}}$ は DO に 依存した補正関数である.

Org-Cの分解に伴い生成される C は, H⁺と e^- の生成を伴う次式により酸化され CO₂となる.

 $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$

この C の酸化は,好気・嫌気呼吸による次の一 連の還元反応を伴う.

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$
 (4)

 $2\mathrm{NO}_{3}^{-} + 12\mathrm{H}^{+} + 10\mathrm{e}^{-} \rightleftharpoons \mathrm{N}_{2} + 6\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \qquad (5)$

 $MnOOH(s) + 3H^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O \quad (6)$

 $FeOOH(s) + 3H^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2H_2O$ (7)

易分解性有機態窒素(Org-N)は、バイオマスの 窒素成分(Bio-N)と腐植の窒素成分(Hum-N) に利用され、その余剰分は NH₃ として無機化さ れる. 逆に、供給が不足すると、土中のNH₃が有 機化されて利用される.

Org-N → Bio-N + Hum-N ± NH₃ (8) 窒素と炭素成分の分解は各成分の C/N 比で関 係づけられる. NH₄⁺からNO₃⁻への硝化は, O₂ の 消費とH⁺ の生成を伴う一次分解反応として表現 し, 有機物分解と同様に分解速度の DO 依存性 を与えた.

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$$
 (9)

$$\frac{dC_{\mathrm{NH}_{4}^{+}}}{dt} = -k_{\mathrm{nit}} \times F_{\mathrm{O}_{2},\mathrm{nit}} \times C_{\mathrm{NH}_{4}^{+}}$$
(10)

これらの反応を PHREEQC によるモジュールとし て表現し, HP1 を用いて土中の水分・溶質・ガス 移動プログラム HYDRUS-1D と結合し,反応移 動モデルを構築した.

<u>数値実験</u>計算対象は 0.1 cm 間隔の節点で区 切られた 20 cm 長の土層とした. 全層に渡り C/N 比 10 の易分解性有機物を乾土 100 g あた り炭素量にして 400 mg 与え, 21 日間の分解過 程を計算した. 上端は 2 cm の湛水による 1 cm day⁻¹ の定常水分フラックスを与えた. 液相は

(3)

三重大学大学院生物資源学研究科 Graduate school of Bioresources, Mie Univ. 表面酸化層, 有機物分解, 酸化還元反応, 窒素・炭素循環, 反応移動モデル

MnOOH(s)および FeOOH(s)と平衡しており, 初 期 DO は 0 mg L⁻¹ とした. 分解定数 $k_{\text{org-C}}$ と灌 漑水の DO をそれぞれ変化させ, 表面酸化層の 厚さ d を比較した. なお, d は DO が 3.2×10^{-5} mg L⁻¹を超えた節点とその下の節点の中間点の 深さとした.

Fig.1 は, 稲わらの代表的な分解定数 k_{Org-C} と して 0.02 day⁻¹, 灌漑水の DO が大気の酸素分 圧と平衡した 8.56 mg L⁻¹の条件における 0-0.5 cm 深の土中水の Eh, DO, NO₃ 濃度, N₂ 濃度の 分布である. DO が大きい 0-0.1 cm 深の表面酸 化層では硝化によりNO₃ 濃度が増加し, Eh が 700 mV 以上の値を保った. 0.2 cm 以深は DO が増加することはなく, 脱窒が進行して N₂ 濃度 が増加した. それぞれの経過時間においてNO₃ と N₂が共存する深さでは Eh が 600 mV 以上に 保たれたが, 脱窒が完了しN₂のみが存在する深 さでは, Eh が 600 mV を下回った.

Fig.2 は dの korg-C および灌漑水の DO に対す る依存性を表し、(a)は灌漑水の DO を 8.56 mg L⁻¹に固定し korg-c を変化させた場合, (b)は korgcを0.02 day⁻¹に固定し灌漑水の DO を変化させ た場合をそれぞれ示す. d は korg-c に半比例し, 灌漑水の DO に比例した. korg-C が 0.02 day-1, ま た,光合成により過飽和となった状態(江口 (2012))の DO 値である 14 mg L⁻¹のときの d の値 は 0.25 cm となり, 通常報告されている表面酸化 層の厚さの2 cm 程度より小さくなった. 表面酸化 層の形成のさらなる解明には, 有機物の分解定 数に加えて補正関数 F_{o,.org}の検証が必要である. また、水みち流れによる局所的な酸素の供給も 生じて,酸化還元状態か混在することも考えられ る.水みち流れを含む反応移動モデルの構築は 今後の検討課題である.



Fig.2 Effects of (a) $k_{\text{Org-C}}$ and (b)inflow DO on the surface oxidized layer thickness d.