

土中の有機物分解と硝化に伴う酸化還元状態の変化について

Variation of Redox Status as a result of Decomposition of Organic Matters and Nitrification in Soils

○松岡健介 取出伸夫

Matsuoka Kensuke and Nobuo Toride

はじめに 土中の有機物分解過程は土壤微生物が有機物を酸化することによりエネルギーを獲得する過程である。好氣的環境では、酸化過程における電子受容体として溶存酸素が用いられるが、湛水条件下の水田土中等の嫌氣的環境では溶存酸素の不足に伴い NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , H^+ が順次電子受容体として用いられる。本研究では、LEACHM に基づく窒素・炭素循環モデルに対して酸化還元平衡反応を加えた有機物分解モデルを PHREEQC により構築し、土中の水分・溶質・ガス移動モデル HYDRUS-1D と結合させた。そして、土中の有機物分解及び硝化反応と、上端からの酸素供給が酸化還元状態に与える影響について検討した。

有機物分解モデル Fig.1 は酸化還元反応を加えた有機物分解モデルの模式図である。

土中に投入された有機態炭素 (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), $\text{CO}_2(\text{aq})$ に分解される。生成されたバイオマスは、再び有機物として分解される。



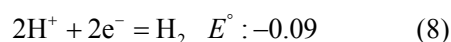
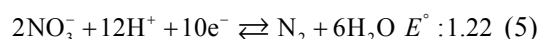
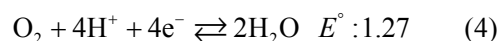
$$\frac{dC_{\text{Org-C}}}{dt} = -k_{\text{Org}} \times e_{\text{O}_2, \text{Org}} \times C_{\text{Org-C}} \quad (2)$$

ここで、 $C_{\text{Org-C}}$ は有機態炭素の土単位体積あたり濃度 [$\text{mmol cm}^{-3} \text{soil}$], k_{Org} は分解定数 [day^{-1}] である。また、溶存酸素濃度 $[\text{O}_2]$ の低下に伴う分解速度の減少は次式の補正関数 e_{O_2} で与えた。

$$e_{\text{O}_2, \text{Org}} = e_{\text{O}_2, \text{Org}}^{\text{min}} + (1 - e_{\text{O}_2, \text{Org}}^{\text{min}}) \left(\frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]_{\text{atm}}} \right)^N \quad (3)$$

ここで、 $[\text{O}_2]_{\text{atm}}$ は空気の酸素分圧 (0.21 atm) と平衡する溶存酸素濃度、 $e_{\text{O}_2}^{\text{min}}$, N は経験的パラメータである。

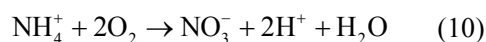
$\text{CO}_2(\text{aq})$ の生成は C の酸化過程であるため、土中水に含まれる電子受容体に応じた還元反応が同時に起こる。本研究では、有機物分解に伴い以下の還元反応が進行するとした。 E° は標準電極電位 [V] であり、値が大きい電子受容体ほど還元されやすい。必要に応じて他の還元反応を追加することは可能である。



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 NH_3 として無機化される。逆に、供給が不足すると、土中の NH_3 が有機化されて利用される。



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。 $\text{CO}_2(\text{aq})$ と NH_3 は液相中で電離し、土中水の pH に影響する。 NH_4^+ から NO_3^- への硝化は、 O_2 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 $[\text{O}_2]$ 依存性を与えた。



$$\frac{dC_{\text{NH}_4^+}}{dt} = -k_{\text{nit}} \times e_{\text{O}_2, \text{nit}} \times C_{\text{NH}_4^+} \quad (11)$$

HP1を用いた移動モデル 酸化還元反応を加えた有機物分解モデルは 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 と結合した.

計算例 10cm 長のカラムにシルト質粘土を乾燥密度 1.5 g cm^{-3} で充填した. 全土層に渡って C/N 比 10 の有機物を炭素量にして $11.9 \mu\text{g cm}^{-3} \text{ soil}$ とした. 分解開始後 21 日間は湛水の生じる $0.051 \text{ cm day}^{-1}$ の灌漑を与え, その後は重力排水させた. 液相はゲータイト (FeOOH) と平衡しており, 初期溶存酸素濃度は $[\text{O}_2]_{\text{atm}}$ とした.

Fig.2 は 0 cm, 1 cm, 5 cm 深における溶液 pe と溶液 pH の経時変化, および 1 cm, 5 cm 深における O_2 , NO_3^- , Fe^{2+} , CH_4 の溶液濃度の経時変化である. いずれの深さも pe は酸素濃度がゼロになるまで約 15 を示し, その後 1 cm 深では 22 日, 5 cm 深では 18 日に NO_3^- の還元に対応して約 14 まで低下した. また, 1 cm 深では 25 日に, 5 cm 深では 20 日に Fe^{3+} の還元に対応して pe が 1 近くまで低下したが, 1 cm 深ではその後再び 15 まで上昇した. これは, 上端からの溶存酸素の供給量が, 有機物分解と硝化に伴う消費量を上回ったためである. 一方, 5 cm 深では溶存

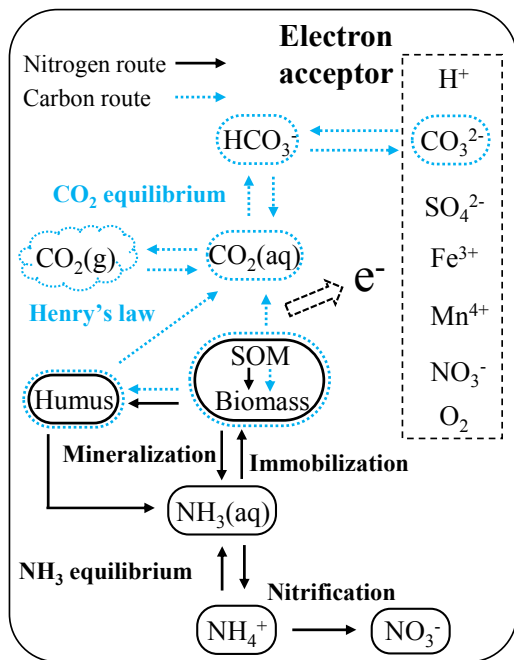


Fig.1 The SOM decomposition model with redox reactions.

酸素の供給量が少なく, 26 日に pe は約-3 まで低下し CH_4 が生成した. pH はいずれの深さにおいても pe の低下に対応した上昇がみられた.

本研究では(4)-(8)式の還元反応の計算結果を示したが, 異なる反応や土の pH 緩衝能を考慮すると pe の計算値は変化する. 計算値は Eh の実測値から求まる値と一致しないことが予想されるが, pe の変化傾向から支配要因の特定は可能である. また, 還元の際に進んだ状態における分解定数の pe 依存性は今後の検討課題である.

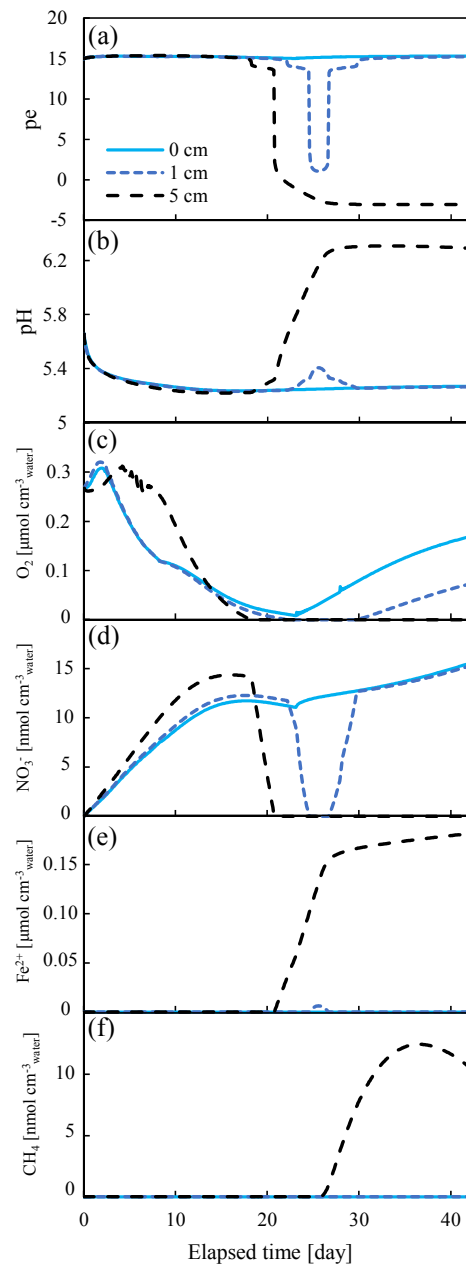


Fig.2 Temporal variations in (a) pe, (b) pH, concentration of (c) O_2 , (d) NO_3^- , (e) Fe^{2+} , and (f) CH_4 in a soil profile.