

## 不飽和黒ボク土中の有機物分解による陰イオン交換が炭素窒素循環におよぼす影響 Response of anion exchange on carbon-nitrogen cycling caused by organic matter decomposition in unsaturated Andisol

○三口貴久代<sup>1</sup>, 取出伸夫<sup>1</sup>, 田崎小春<sup>2</sup>, QI DEXIA<sup>1</sup>

OKikuyo Mikuchi<sup>1</sup>, Nobuo Toride<sup>1</sup>, Koharu Tasaki<sup>2</sup>, Dexia Qi<sup>1</sup>

### 1.はじめに

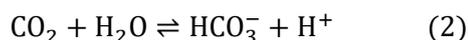
土中有機物が分解されて生じる重炭酸( $\text{HCO}_3^-$ ), アンモニウム( $\text{NH}_4^+$ ), 硝酸( $\text{NO}_3^-$ )は pH を変化させる. 一方, 土には変異荷電による pH 緩衝作用がある. 本研究では, LEACHM (Hutson, 2005)に基づく有機物分解モデルに対してイオンの電荷を考慮し, 変位荷電モデル(VCM)を用いて陽イオン・陰イオン交換を表現するモデルを HYDRUS1D-PHREEQC(HP1)により構築した. そして, 黒ボク土を対象に, 不飽和土中の窒素炭素成分の動態と pH 変化を数値実験により検討した.

### 2.電荷を考慮した有機物分解モデル

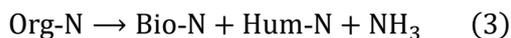
有機炭素は一次分解反応により, バイオマスと腐植と二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )に変化し, バイオマスは分解プールで再分解する.



$\text{CO}_2$ の電離により,  $\text{HCO}_3^-$ を生じる.



発生した $\text{CO}_2$ は, 溶質成分に加えて $\text{CO}_2$ ガスとして気相中を拡散する. 有機窒素の分解は, 有機炭素の分解速度と CN 比で関連付け, アンモニア( $\text{NH}_3$ )に無機化される.



$\text{NH}_3$ の電離で,  $\text{NH}_4^+$ を生成する.



また, 硝化は有機炭素とは異なる一次分解反応

で電荷バランスを満たす次式で与える.



### 3.変位荷電モデル(VCM)とイオン交換

VCM では, 脱プロトン基とプロトン基の pH 依存荷電を定義する.



この $\text{H}^+$ の脱着と吸着により pH 緩衝作用が生じる. 発生した電荷( $\text{CEC}_v$ ,  $\text{AEC}_v$ )には交換性イオンが吸着し, 多成分の場合には陽イオン交換, 陰イオン交換が生じる. Fig.1 は, 黒ボク土の陽イオン交換容量( $\text{CEC}_v$ )と陰イオン交換容量( $\text{AEC}_v$ )の pH 依存性(Okamura and Wada, 1983)に対して, 脱プロトン基, プロトン基, それぞれ 3 種類の反応基を用いた VCM の適合値である.

### 4.数値計算

CN 比 10 の有機物( $88 \mu\text{mol cm}_{\text{soil}}^{-3}$ )を上層 30cm に添加した 100 cm の Fig. 1 の黒ボク土層の下端に地下水を与えた. 初期圧力は表面圧力が  $-100 \text{ cm}$  の平衡分布とし, 上端より  $0.5 \text{ cm d}^{-1}$ の水分フラックスを与えて, 100 日間計算した. 初期溶液と浸透溶液は等しい濃度組成で, 大気と気液平衡した $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ 混合溶液( $1.45 \mu\text{mol}_c \text{ cm}_{\text{water}}^{-3}$ )である. 陽イオン交換係数は PHREEQC のデータベースを用い, 陰イオン交換係数は 1 価の陰イオンには選択性はなく, 2 価の $\text{SO}_4^{2-}$ は陽イオン

1 三重大学大学院生物資源学研究所 Graduate School of Bioresources, Mie University

2 鹿児島大学大学院連合農学研究科 The United Graduate School of Agricultural Sciences, Kagoshima University

キーワード: 有機物分解, 陽イオン交換, 陰イオン交換, 黒ボク土, pH緩衝作用

に準じた。Fig.2は20cm深の陽イオンと陰イオンの溶存態と吸着態の変化, Fig.3はpH, CEC<sub>v</sub>, AEC<sub>v</sub>と溶存態NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の分布の時間変化である。10~30cmのpHは30日まで5.5程度だったが, 50日には硝化によるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の生成により5まで低下した(Fig.3 a)。一方, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が未到達かつ, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が到達した40cm付近のpHは, 5から5.5まで上昇した(Fig.3 d, e)。pH上昇により, CEC<sub>v</sub>は, 30cmまでは減少し, 40cm付近では増加した(Fig.3 b)。一方, 気相のCO<sub>2</sub>ガス拡散により, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>分布は下方まで拡大した(Fig.3 f)。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>は, 下方のpHを低下させた(Fig.3 a)。それにより, AEC<sub>v</sub>は増加し, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>は吸着した。pHが減少した10~30cmでは, CEC<sub>v</sub>が小さいためNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の吸着は少なく, AEC<sub>v</sub>は大きいいためNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が多く吸着した。その結果, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の移動はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>より遅くなった(Fig.3 d, e)。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の発生にともなうCEC<sub>v</sub>の減少により, 吸着したNH<sub>4</sub><sup>+</sup>は, 脱着して流下した(Fig.2 a, b)。一方, AEC<sub>v</sub>の変化は小さく, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は溶存態の濃度分率に応じて吸着した(Fig.2 c, d)。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度分率は小さいが, 2価イオンのため多く吸着した。陽イオン・陰イオン交換では, 電荷濃度に応じて逆電荷イオン種の吸着・脱着が起こり, 溶液の電気的中性は保たれた(Fig.2 a, c)。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>は, 土層全体のpHを低下させてAEC<sub>v</sub>の増加をもたらした, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の流出抑制に貢献した。

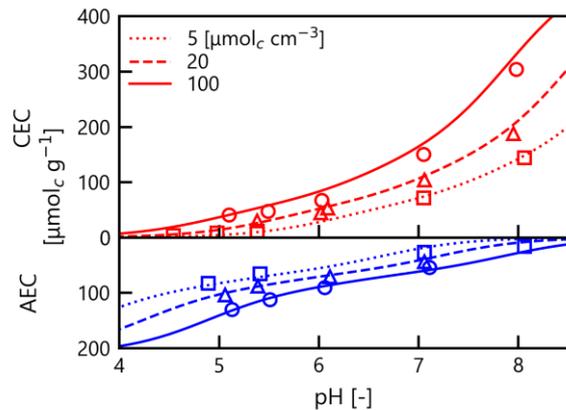


Fig.1 黒ボク土のCEC・AEC特性  
CEC and AEC properties of Andisol

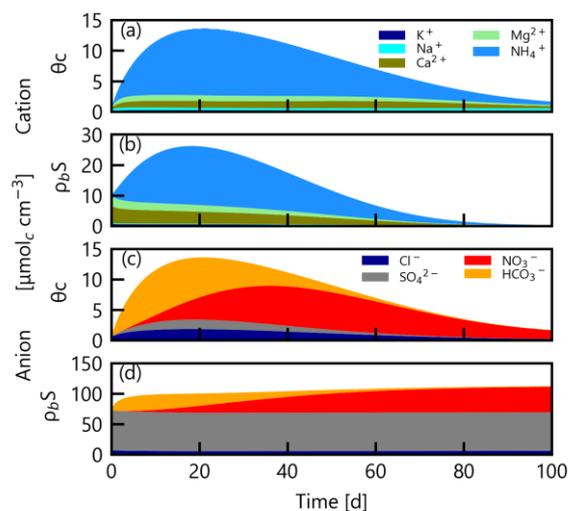


Fig.2 溶存態と吸着態の変化(20cm深)  
Dissolved and adsorbed concentrations at 20 cm depth

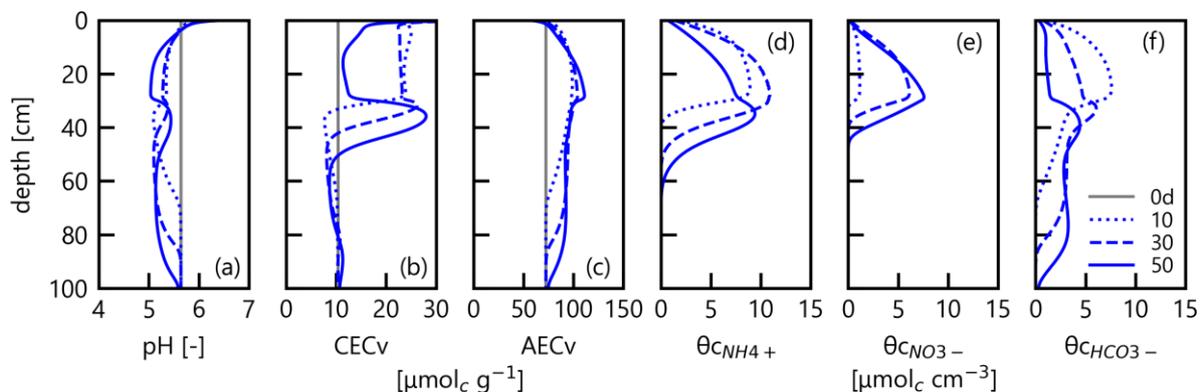


Fig.3 pH, CEC<sub>v</sub>, AEC<sub>v</sub>, 溶存態イオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)の分布  
Profiles of pH, CEC<sub>v</sub>, AEC<sub>v</sub> and dissolved ions (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)