



水田土中の有機物の好気・嫌気分解に伴う 物質の形態変化と反応移動のモデル化

田崎小春¹・取出伸夫²・小泉匠平³・徳本家康⁴

Fate and transport of substances associated with aerobic and anaerobic SOM decomposition in paddy soils

Koharu TASAKI¹, Nobuo TORIDE², Shohei KOIZUMI³ and Ieyasu TOKUMOTO⁴

1. はじめに

Abstract: We developed a reactive transport model that describes aerobic and anaerobic soil organic matter (SOM) decomposition, carbon and nitrogen cycling, ion exchange, and mineral dissolution and precipitation in paddy soils using the HYDRUS1D-PHREEQC (HP1) program. The first-order organic matter decomposition model based on LEACHM was modified to incorporate oxidation of organic carbon, sequential reduction of electron acceptors, and pH buffering of variable charges. These modifications enable the model to simulate aerobic and anaerobic SOM decomposition processes depending on redox potential (Eh) and pH. A numerical experiment was conducted, assuming a one-dimensional soil layer with organic matter application under saturated water flow conditions.

The results successfully replicated the formation of about 1 cm surface oxidized layer and a reduced layer where reduction has progressed to the methane generation, and evaluated the concentration distribution changes of each component, as well as reactive transport, including ion exchange, depending on Eh and pH. Furthermore, the dissolution and precipitation of minerals such as manganese and goethite had significant impacts on the composition of the soil solution and solid-phase minerals. The high concentration of FeS in the reduced layer, formed through precipitation, played a critical role in mitigating H₂S formation, while also influencing the increase in H₂S due to a depletion in Fe²⁺ concentration.

Key Words : paddy soil, SOM decomposition, redox reaction, surface oxidized layer, reactive transport model

水田では、田面水からの溶存酸素 (O₂) の供給と微生物の有機物分解による O₂ の消費により、表層 0.5 ~ 1 cm 程度には酸化的な表面酸化層が分布し、その直下では O₂ 供給の限られた条件下の有機物の嫌気分解が進行する還元層が形成される (Fig. 1)。有機物の好気・嫌気分解過程では、有機物の酸化と酸化還元電位 (Eh) に応じた O₂、硝酸 (NO₃⁻)、マンガン (Mn³⁺)、鉄 (Fe³⁺)、硫酸 (SO₄²⁻)、二酸化炭素 (CO₂) の還元が進行する (Strawn et al., 2020 (Chap. 5) ; 和田, 2018 (14. 2. 2 節) ; Weil and Brady, 2017 (Sec. 7. 3))。なお、本報においてこれらの引用文献の引用箇所は複数にわたるため、該当箇所を括弧書きで追記する。有機物が無機化されて液相中で生成された CO₂、窒素 (N₂)、アンモニア (NH₃)、メタン (CH₄)、亜酸化窒素 (N₂O) などは、ガス態として大気に放出される。また土中水の陽イオンや陰イオンは、粘土鉱物や有機物が持つ負の永久荷電や正と負の pH に依存する変異荷電 (和田, 2018 (8.3 節)) に対して、イオン交換を生じながら水分とともに移動する。また酸化的下層土 (Fig. 1) では、還元層におけるマンガン鉱物や鉄鉱物の還元溶解により可動化した Mn²⁺ と Fe²⁺ が流下して酸化沈殿する (佐々木ら, 2000)。このように水田土中において有機物の好気・嫌気分解により生成する各種成分は、pH と Eh に依存した形態変化、イオン交換、鉱物の溶解析出など気相、液相、固相が相互に関わる反応を生じながら複雑な経路を移動する。

水田土中の有機物の好気・嫌気分解は、CH₄ の放出や硝酸態窒素による地下水汚染など環境への影響を評価する上で重要なプロセスであり、炭素窒素循環における各種成分の排出機構の解明や移動量の予測モデルの構築が行われてきた。水田土中の物質移動は物理的、化学的、生物学的現象が相互に関わる極めて複雑な現象であるため、それらの相互関係において各種現象の果たす役割の詳細を明らかにするためには、プロセスモデルが必要不可欠である (Vereecken et al., 2016)。本研究の取り組む

¹The United Graduate School of Agricultural Sciences, Kagoshima University, 21-24, 1 Korimoto, Kagoshima 890-8580, Japan.

²Graduate School of Bioresources, Mie University, 1577 Kurimamachiya-cho Tsu, Mie 514-8507, Japan.

³Research Section-II, Environmental Technology Research Department, Environment Research Laboratory, Advanced Technology Research Laboratories, NIPPON STEEL CORPORATION, 20-1 Shintomi, Futtsu-shi, Chiba 293-8511, Japan.

⁴Faculty of Agriculture, Saga University, 1 Honjo, Saga 840-8502, Japan. Corresponding author: 徳本家康, 佐賀大学農学部.

2025年1月11日受稿 2025年2月13日受理

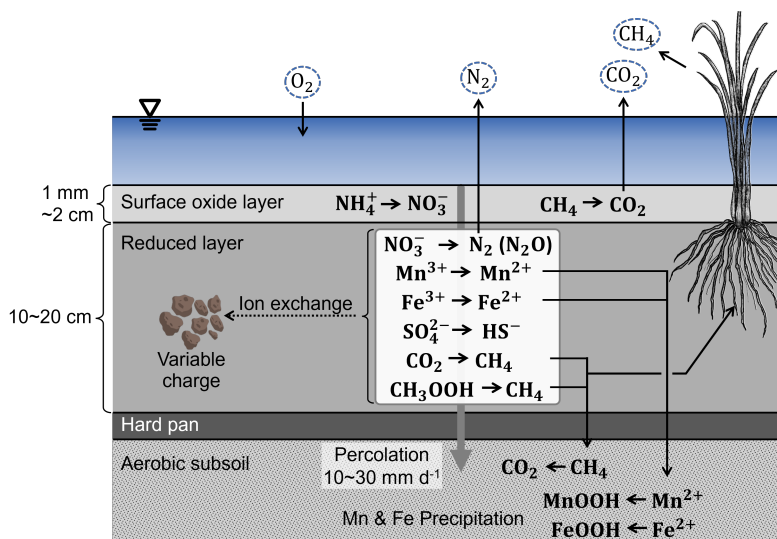


Fig. 1 水田土中の酸化還元による物質の形態変化の概略図 (松中 (2018), 和田 (2018) に基づき作図). Schematic illustration of the transformation of substances due to oxidation and reduction in paddy soil according to Matsunaga (2018) and Wada (2018).

多成分の反応と移動を対象とする汎用モデルには、土壌物理学、土壌化学、土壌微生物学の分野の成果を反映した可能な限りプロセスベースでかつ単純なモデルの構築が求められる。

土中の有機物分解に関連する既往のモデルとして、水田土中からの CH_4 発生量の予測には DNDC-rice (Fumoto, 2017) が広く用いられている。DNDC-rice では、Eh の予測に Fe^{2+} 濃度と H_2S 濃度を説明変数とした回帰式が用いられ、 CH_4 の生成速度は $\text{Eh} < 100 \text{ mV}$ のときの H_2 濃度に基づき推定している。また、還元条件下の電子受容体の還元速度は、それぞれの電子受容体の濃度を用いて定式化しており、還元の進行を Eh に基づく嫌気分解の一連の酸化還元反応としては捉えていない。また、代表的な有機物分解過程の炭素成分と窒素成分の循環モデルには、C/N 比に基づき有機物の無機化速度を表現する LEACHM (Hutson and Wagenet, 1995; Hutson, 2005) がある。LEACHM では不飽和水分移動のリチャーズ式、溶質移動式の移流分散式を用いて不飽和条件の炭素成分、窒素成分の移動を表しているが、有機物の嫌気分解には対応していない。DNDC-rice および LEACHM はプログラムとしての完成度が高く、畑地や水田での CH_4 放出量や地下水への硝酸態窒素の浸透量など観測データの解析に用いられてきた。しかし、いずれのモデルも有機物分解に対して電荷は考慮しておらず、嫌気条件の有機物分解過程を酸化還元反応として与えていない。また、水田土中のマンガンを鉄成分動態を考える上で重要な鉄物の溶解析出反応は考慮していない。そのため、これらのモデルの成果を生かしながら定式化されていないプロセスを補足する汎用モデルを構築することは、より複雑な現象の解明に役立つと考える。しかし、DNDC-rice、LEACHM とともに、現在はソースコードが公開されていないことやプログラムのサポートが終了していることな

どからさらなるプログラムの改良は困難な状況にある。

有機物分解により生成される CO_2 および NH_3 の電離反応、微生物の嫌気呼吸による Eh に応じた酸化還元反応、硝化や脱窒など窒素の形態変化、鉄物の溶解析出反応はすべてプロトン (H^+) の生成と消失を伴う反応である。水田土中の各種成分の反応移動モデルの構築には、土中の Eh と pH を適切に予測する必要がある。土中の様々な化学反応により液相中の pH は変動するが、土の変異荷電による pH 緩衝作用により pH の急激な変動は抑えられる。そのため、土中の Eh と pH の予測には、土中で生じる様々な化学反応と土の pH 緩衝作用を表す変異荷電モデルの結合が必要である。しかし、土中の飽和・不飽和水分溶質移動モデル、化学反応モデル、変異荷電モデルを統一的に表現するプロセスモデルは世界にも例をみない。

そこで本研究では、水田土中の Eh と pH の予測に基づく有機物の好気・嫌気分解の酸化還元反応と形態変化により生成される様々な成分の諸反応と移動を計算する反応移動モデルの構築を目的とした。モデル開発には、土中の物質移動を計算する HYDRUS-1D (Šimůnek et al., 2022) と熱力学的および速度論的な地球化学的プロセスのソルバーである PHREEQC (Appelo and Postma, 2005) の結合プログラムの HYDRUS1D-PHREEQC (HP1) プログラム (Jacques et al., 2018) を用いた。このプログラム開発の特徴は、水分・溶質移動とは独立して様々な反応を PHREEQC により記述する点である。それにより、多くの化学反応には PHREEQC のデータベースを利用することができ、さらに分解反応などを目的に合わせて追加して HYDRUS-1D に対して組み込むことができる。そして、構築したプログラムを用いて、有機物を添加した飽和定常流れの生じる水田を想定した数値実験を行った。それにより、表面酸化層と還元層のそれぞれにおけ

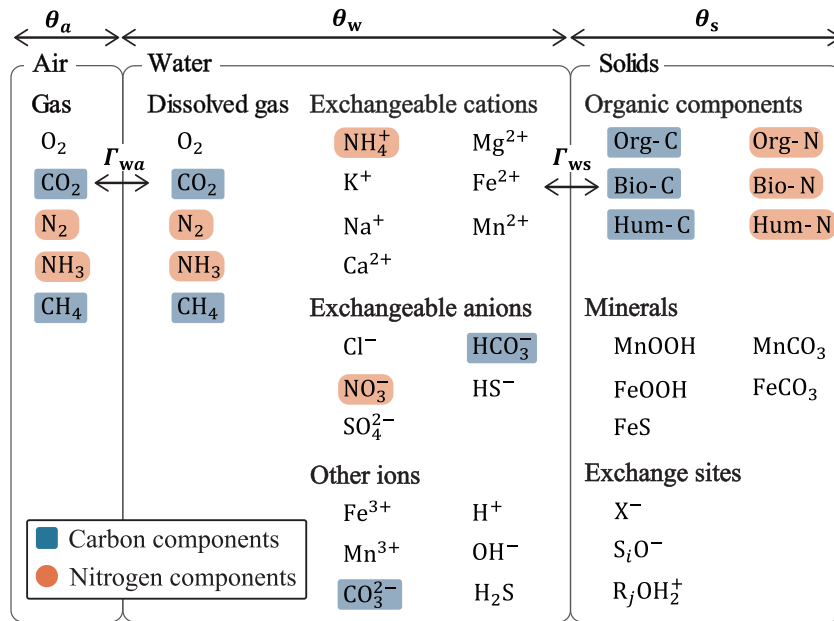


Fig. 2 水田土中の物質移動モデルにおける気相・液相・固相の主な成分。
Main components in gas, aqueous and solid phases in the reactive transport model for paddy soil.

る Eh と pH の変動とそれに対応する各種成分の経時変化および濃度分布を調べた。また、液相と固相の相互関係を着目し、マンガンや鉄を含む鉱物の溶解析出が硫化水素 (H_2S)、 CH_4 の生成に与える影響および変異荷電における陽イオン、陰イオンのイオン交換が各種成分の移動に与える影響について考察した。

2. 水田土中の物質移動モデル

水田土中では有機物が嫌氣的に分解されて還元が進行し、様々な物質が pH や Eh によって形態を変化させて、イオン交換、溶解析出などの様々な反応を生じながら移動する (Fig. 1)。一般に水分不飽和土中の化学物質の成分 i は、液相中の溶質、固相の有機物や粘土鉱物における吸着態や鉱物、気相中のガス態として存在する。液相を water、固相を solid、気相を air と表記すると、液相の溶質濃度は単位水体积あたりのモル濃度 c_i ($\mu\text{mol cm}^{-3}$ water)、固相の吸着濃度は単位土質量あたりのモル濃度 s_i ($\mu\text{mol g}^{-1}$ solid)、気相のガス濃度は単位空气体積あたりのモル濃度 $c_{g,i}$ ($\mu\text{mol cm}^{-3}$ air) である。単位土体積あたりの全濃度 $c_{T,i}$ ($\mu\text{mol cm}^{-3}$ soil) は、各相の単位土体積あたりの物質の和として表わされる (ジュリー・ホートン, 2006 ((7.2) 式))。

$$c_{T,i} = v_i(\theta_w c_i + \rho_b s_i + \theta_a c_{g,i}) \quad (1)$$

ここで、 v_i は電荷を持つイオンの価数であり、分子数に対応する全モル濃度では $v_i = 1$ 、全モル濃度に v_i を乗じると全電荷濃度であり、電荷量の単位は mol_c (モルチャージ) である。また、電荷を持たない成分は $v_i = 1$ とする。 θ_w は体積含水率 (cm^3 water cm^{-3} soil)、 ρ_b は

乾燥密度 (g solid cm^{-3} soil)、 θ_a は体積気相率 (cm^3 air cm^{-3} soil) である。以下、それぞれの相を区別する必要がある場合以外は単位の water, solid, air は省く。また、本研究では各種成分の濃度は水田における標準的な値を用いて cm スケールの現象を対象とするため、以下、溶質濃度には $\mu\text{mol cm}^{-3}$ ($= \text{mmol dm}^{-3}$)、電荷濃度には $\mu\text{mol}_c \text{cm}^{-3}$ を用いる。

Fig. 2 に水田土中の物質移動モデルにおける気相・液相・固相の主な成分を示す。図中の θ_s は体積固相率 ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$) である。液相中の電荷を持つ成分はイオンとして存在し、陽イオンと陰イオンの総和は等しく電気的中性条件を満たす。そして、電離反応、加水分解などの反応、固相とのイオン交換、鉱物の溶解析出、揮発成分は気相とのガス平衡が生じる。また、有機物分解における各種成分の無機化と有機化により固相と液相の物質交換が生じ、有機物の嫌気分解による還元の進行は、各種成分の形態変化をもたらす。このような様々な反応を生じながら液相中の溶質成分は移流分散により移動する。また、気相のガス成分は拡散により移動する。なお、現在のモデルでは、水分移動に影響を及ぼす気相中の空気の流れによるガス成分の移流は考慮しない。また、有機物と鉱物は固相として取り扱うが、鉱物の溶解析出や有機物分解により土の乾燥密度は変化しないと仮定する。

Table 1 は、Fig. 2 に示した各種成分のイオン交換、溶解析出、酸化還元、電離、加水分解の主な化学反応式である。それぞれの平衡反応式の反応定数は、本研究で用いた PHREEQC (Appelo and Postma, 2005) の標準データベースの値を示した。なお、後述のモデルの式番号は、Table 1 で定義した (2) ~ (36) 式に続き (37) 式からとするが、引用箇所を明確にするために、これ以降はたとえば「Table 1 中の (2) 式」を「T (2) 式」と省略して表記する。

Table 1 水田土中の物質移動モデルにおける主な反応式.
Main reaction equations in the reactive transport model for paddy soil.

Reactions	log K	Equation
Gas dissolution		
$O_2(g) = O_2(aq)$	-2.8983	(2)
$CO_2(g) = CO_2(aq)$	-1.468	(3)
$N_2(g) = N_2(aq)$	-3.1864	(4)
$NH_3(g) = NH_3(aq)$	1.7966	(5)
$CH_4(g) = CH_4(aq)$	-2.8	(6)
Cation exchange half reactions (X^- , S_iO^-)		
$Na^+ + S_iO^- = NaS_iO$	0	(7)
$K^+ + S_iO^- = KS_iO$	0.7	(8)
$NH_4^+ + S_iO^- = NH_4S_iO$	0.6	(9)
$Ca^{2+} + S_iO^- = Ca(S_iO)_2$	0.8	(10)
$Mg^{2+} + S_iO^- = Mg(S_iO)_2$	0.6	(11)
$Mn^{2+} + S_iO^- = Mn(S_iO)_2$	0.52	(12)
$Fe^{2+} + S_iO^- = Fe(S_iO)_2$	0.44	(13)
Anion exchange half reactions ($R_jOH_2^+$)		
$Cl^- + R_jOH_2^+ = ClR_jOH_2$	0	(14)
$NO_3^- + R_jOH_2^+ = NO_3R_jOH_2$	0	(15)
$HCO_3^- + R_jOH_2^+ = HCO_3R_jOH_2$	0	(16)
$HS^- + R_jOH_2^+ = HSR_jOH_2$	0	(17)
$SO_4^{2-} + R_jOH_2^+ = SO_4(R_jOH_2)_2$	0.5	(18)
Precipitation-dissolution reactions		
$MnOOH + 3H^+ + e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	25.34	(19)
$FeOOH + 3H^+ = Fe^{3+} + 2H_2O$	1.0	(20)
$FeS + H^+ = Fe^{2+} + HS^-$	-4.648	(21)
Oxidating half reactions		
$C + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$	-	(22)
$NH_4^+ + 3H_2O \longrightarrow NO_3^- + 10H^+ + 8e^-$	-	(23)
Reducing half reactions		
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	86.08	(24)
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- = N_2 + 6H_2O$	207.08	(25)
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	13.02	(26)
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$	33.65	(27)
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- = CH_4 + 2H_2O$	24.39	(28)
Ionization reactions		
$CO_2 + H_2O = CO_3^{2-} + 2H^+$	16.681	(29)
$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$	10.329	(30)
$NH_3 + H^+ = NH_4^+$	-9.252	(31)
$HS^- + H^+ = H_2S$	6.994	(32)
Cation hydrolysis		
$Fe^{3+} + H_2O = FeOH^{2+} + H^+$	-2.19	(33)
$Fe^{3+} + 2H_2O = Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	-5.67	(34)
$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + H^+$	-12.56	(35)
$Fe^{3+} + 4H_2O = Fe(OH)_4^- + 2H^+$	-21.6	(36)

計算には、PHREEQC と土中の水分・溶質・熱・ガス移動の数値シミュレーションプログラムの HYDRUS-

1D (Šimůnek et al., 2022) を結合させた HP1 を用いた (Jacques et al., 2018). PHREEQC のデータベースには、

標準データベースの phreeqc.dat に対して NH₃ の代わりに仮想的なアンモニア (Amm) を定義した Amm.dat を用いた。本研究では微生物活動による有機物の無機化と形態変化を対象としている (Strawn et al., 2020 (Fig. 5. 20)). そのため, Amm.dat を用いて NH₃ と N₂ の酸化還元反応を止めた (Appelo and Postma, 2005 (p. 431)). また, 亜硝酸 (NO₂⁻) を対象としないために, NO₃⁻ と N₂ に対しても仮想的な物質で T (25) 式の脱窒反応を定義した。さらに, N₂ から NO₂⁻ へ酸化反応が生じないように生成された N₂ を別の仮想物質へ変換した。

HP1 による溶質移動は, 計算の各時間ステップにおける反応の生じない溶質移動の計算を HYDRUS-1D で行い, 様々な反応項は別に PHREEQC で計算しながらマスバランスに基づき収束させる手法を用いる。そのため, 次節に示す溶質移動式には, HP1 の計算手法に準じて移流分散による移動項と反応項を分離した移動式を与えた。なお, PHREEQC による各種平衡反応式の計算には活量が用いられるが, 本報で主に対象とする 10 μmol cm⁻³ (= mmol dm⁻³) 以下の濃度では活量係数による補正は小さい (Appelo and Postma, 2005 ((4. 14) 式))。

2.1 溶質・ガス移動式

液相中の溶質成分 i の溶質移動は, 液相中の各種反応, 気相および固相との物質交換を湧き出し項として加えた移流分散式で与える (Jacques et al., 2018)。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\theta_w c_i) = \\ \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_w D_w \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (J_w c_i) + R_i + \Gamma_{wa,i} + \Gamma_{ws,i} \end{aligned} \quad (37)$$

ここで, t は時間 (d), z は上向き正の位置 (cm), R_i は液相中の各種反応による湧き出し, $\Gamma_{wa,i}$ は気相と液相の物質交換による湧き出し, $\Gamma_{ws,i}$ は固相と液相の物質交換による湧き出し (μmol cm⁻³ d⁻¹) である。それぞれの湧き出し項は, 正符号で液相中への湧き出し, 負符号で液相中からの消失を表す。 J_w は水分フラックス (cm d⁻¹), D_w は土中の溶質分散係数 (cm² d⁻¹) であり, 以下の式で与えられる (ジュリー・ホートン, 2006 ((7. 14) 式))。

$$D_w = D_{w0} \frac{\theta_w^{7/3}}{\theta_{sat}^2} + \lambda v \quad (38)$$

ここで, D_{w0} は水中の溶質拡散係数 (cm² d⁻¹), θ_{sat} は飽和体積含水率 (cm³ cm⁻³), $\theta_w^{7/3}/\theta_{sat}^2$ は液相の屈曲率, λ は分散長 (cm), $v (= J_w/\theta_w)$ は平均間隙流速 (cm d⁻¹) である。

気相中のガス成分 i は, 濃度勾配による拡散により移動する。気相の拡散式には気相と液相の物質交換による吸い込み項として $-\Gamma_{wa,i}$ を加える。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_a c_{g,i}) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_a D_g \frac{\partial c_{g,i}}{\partial z} \right) - \Gamma_{wa,i} \quad (39)$$

ここで, D_g は土中のガス拡散係数であり, 液相中の拡散と同様に次式で与える (Šimůnek et al., 2022)。

$$D_g = D_{g0} \frac{\theta_a^{7/3}}{\theta_{sat}^2} \quad (40)$$

ここで, D_{g0} は空気中の拡散係数, $\theta_a^{7/3}/\theta_{sat}^2$ は気相の屈曲率である。固相に固定された成分 i の土体積濃度 $\rho_b s_i$ の変化式には, 固相から液相への物質交換による吸い込み項として $-\Gamma_{ws,i}$ を与える。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_b s_i) = -\Gamma_{ws,i} \quad (41)$$

気相, 液相, 固相のそれぞれの土体積濃度変化の和 ((37) 式 + (39) 式 + (41) 式) は, 単位土体積あたりの全濃度 $c_{T,i}$ の移動式で与える。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\theta_w c_i + \rho_b s_i + \theta_a c_{g,i}) \\ = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_a D_g \frac{\partial c_{g,i}}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_w D_w \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \\ - \frac{\partial}{\partial z} (J_w c_i) + R_i \end{aligned} \quad (42)$$

このとき, $\Gamma_{ws,i}$ と $\Gamma_{wa,i}$ は相殺されて式中には現れない。

2.2 気液相の物質交換 ($\Gamma_{wa,i}$)

揮発性物質の気相中のガス成分 i の分圧 $P_{g,i}$ (atm) は, ヘンリーの法則により溶液濃度 c_i と平衡する (Appelo and Postma, 2005 ((10.2) 式))。

$$P_{g,i} = K_{H,i} c_i \quad (43)$$

ここで, $K_{H,i}$ はヘンリー定数 (atm cm³ mmol⁻¹) である (T (2) ~T (6) 式)。また, ガス分圧 $P_{g,i}$ (atm) は気体の状態方程式よりガス濃度 $c_{g,i}$ に変換される。土中の有機物分解により CO₂, O₂, N₂ などの溶液濃度 c_i が変化すると, (43) 式に基づく新たな気液平衡に向けて気相と液相の物質交換 $\Gamma_{wa,i}$ が生じる。

2.3 固液相の物質交換 ($\Gamma_{ws,i}$)

2.3.1 イオン交換

土は粘土鉱物の永久荷電の負電荷, pH 依存の正と負の電荷の生じる変異荷電に加えて, 腐植物質などの有機物も pH 依存の変異荷電を持つ (Strawn et al., 2020 (Chap. 9); 和田, 2018 (8 章); Weil and Brady, 2017 (Chap. 8)). 土の負電荷には陽イオン, 正電荷には陰イオンが静電的に交換性イオンとして吸着して電荷バランスが保たれ

る。多成分の土中溶液では、溶液の濃度と組成は吸着組成と平衡する。土中溶液が変化すると、新たな平衡に向けてイオン交換が生じる (取出ら, 2024)。

土中の陽イオン交換サイトは、永久荷電の X^- と 2.6 節で示す変異荷電モデルの脱プロトン反応基 S_iO^- である (Fig. 2, 2.6 節 (84) 式)。本研究では永久荷電と変異荷電の陽イオン交換特性は等しいと仮定した。Fig. 2 に示した 7 種類の陽イオンの半反応式と反応定数を反応基は S_iO^- として T (7) ~T (13) 式に示す。2 種類のイオンの交換式は、それぞれの半反応式から S_iO^- を消去すると得られる。また、交換性イオンの吸着濃度には電荷分率を用い、活量係数は溶液中のイオンと等しいと仮定する (取出ら, 2024)。マンガン鉱物や鉄鉱物の溶解度が低いため、3 価の Mn^{3+} と Fe^{3+} は還元条件下の Mn^{2+} と Fe^{2+} に比べて相対的に濃度が数オーダー小さい。また、計算対象とする弱酸性から中性の pH 領域での H^+ の濃度も他の陽イオンに比べて小さい。そのため、 Mn^{3+} , Fe^{3+} , H^+ は、陽イオン交換反応から外した。

一方、土中の陰イオン交換サイトは、変異荷電の脱プロトン反応基 $R_iOH_2^+$ である (Fig. 2, 2.6 節 (85) 式)。しかし、土の陰イオン交換特性に関しては既往のデータは少なく、PHREEQC の標準データベースにも記載はない。そこで、Fig. 2 に示した 4 種類の 1 価の陰イオンには選択性はないと仮定した (T (14) ~T (17) 式)。また、2 価の SO_4^{2-} の反応定数は、2 価の陽イオンの値と同程度の 0.5 を仮定した (T (18) 式)。また、計算対象の pH 領域での OH^- の濃度は他の陰イオンに比べて小さいため、陰イオン交換反応には含めない。

2.3.2 鉱物の溶解・析出

固相中に存在する鉱物は、溶解して土中溶液の成分の濃度と平衡する。マンガン鉱物のマンガナイト (Manganite, $MnOOH$) の溶解度は極めて小さく、還元条件下で Mn^{2+} への還元を伴い溶解する。そのため、 $MnOOH$ 中の Mn^{3+} の Mn^{2+} への還元溶解式の半反応式を T (19) 式に示す。鉄鉱物のゲータイト (Goethite, $FeOOH$) の溶解平衡式は T (20) 式に示す。 $FeOOH$ の溶解度も小さく、T (20) 式において pH = 6 のとき、 $c_{Fe^{3+}} = 10^{-16} \mu mol cm^{-3}$ (= $mmol dm^{-3}$) である。しかし、還元が進行する条件においては、 $MnOOH$ と同様に $FeOOH$ 中の Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元溶解が生じる (T (26) 式, 付録 1 の (A4) 式)。また還元条件下の Fe^{2+} と HS^- が生成する硫化鉄 (FeS) の溶解平衡式を T (21) 式に示す。その他、本研究では対象としないが、条件により炭酸塩などの塩類の溶解・析出も固液相の物質交換の要素である。

2.3.3 有機物の好気・嫌気分解

固相中の有機物は微生物により分解され、 CO_2 , H_2O , 窒素などの無機成分が無機化される。また、有機物分解過程において窒素が欠乏すると、溶液中の NH_3 を有機化して取り込む (2.5.2 (3) 節 (67) 式)。本モデルでは、有機物の分解プールは固相とし、(37) 式の液相の移動式に対しては、分解プールからの無機化成分は固相から液

相への湧き出し、有機物プールへの有機化成分は液相から固相への吸い込みとして与える。有機物の好気・嫌気分解モデルの詳細は 2.5 節に示す。

2.4 液相中の反応 (R_i)

Fig. 2 の液相中の成分は、土中水の Eh, pH に応じて様々な反応により生成や消失、形態変化が生じる。以下、液相中の主な反応を示す。

2.4.1 酸化還元反応

有機物の好気・嫌気分解モデルでは、有機炭素 (Org-C) から炭素元素 C への分解速度を一次反応として与え、T (22) 式に示す C が CO_2 に酸化される半反応を仮定した (Appelo and Postma, 2005 (Example 9.6))。この C から CO_2 への酸化は速やかに進行し、同時に 4 個の電子を放出するため、C は他の物質を還元する電子供与体として作用する。T (22) 式は平衡反応ではなく、Org-C の分解速度に基づく酸化速度を与える関係式として用いるため、左から右の矢印で示した。好気条件であれば T (24) 式の O_2 を電子受容体とした還元反応が進行する。 O_2 が消費されて嫌気条件になると、T (25) 式の NO_3^- , T (19) 式の $MnOOH$, 付録 1 の (A4) 式の Fe^{3+} , T (27) 式の SO_4^{2-} , T (28) 式の CO_2 を電子受容体とした還元反応が順に生じる。付録 1 の Fig. 18 にそれぞれの電子受容体の Eh-pH 図を示す。

土中では、T (23) 式の硝化菌による硝化において NH_4^+ を電子供与体とした NO_3^- への酸化が生じる (和田, 2018 (表 4.3))。この硝化は好気条件でのみ生じるため、本モデルでは T (23) 式と T (24) 式の O_2 の還元反応と組み合わせた反応式を用いる (2.5.2 (5) 節 (71) 式)。なお、本モデルでは硝化の反応速度を与え、 NH_4^+ と NO_3^- の平衡反応は考慮しないため、T (23) 式も左から右の矢印で示した。

2.4.2 電離反応と加水分解

水中の CO_2 , NH_3 , H_2S は電離して、pH に応じた存在形態を持つ (T (29) ~T (32) 式)。付録 2 の Fig. 19 の (a) NH_3 , (b) H_2S , (c) CO_2 は、T (29) ~T (32) 式に基づくそれぞれの成分割合と pH の関係を示す。また、水和した陽イオンは、pH に応じて加水分解して形態を変化させる。T (33) ~T (36) 式に Fe^{3+} の加水分解反応を示す (Strawn et al., 2020 (Fig. 4.12))。

2.4.3 その他

本モデルでは液肥としての尿素肥料の NH_3 への無機化を一次分解反応で与え (2.5.2 (4) 節 (69) 式)、液相中の窒素成分の形態変化の一要素としている (Fig. 3)。

2.5 有機物の好気・嫌気分解モデル

水田土中の有機物分解による炭素成分と窒素成分の無機化と形態変化は好気・嫌気分解モデルを用いる。有機物の分解速度に基づき炭素成分と窒素成分の形態変化を求める LEACHM (Hutson and Wagenet, 1995; Hutson, 2005) の有機物分解モデルに対して、それぞれの成分の電荷を考慮し、有機物分解を酸化還元反応で表す好気・嫌気分解モデルを構築した (Fig. 3)。なお、Fig. 3 の分

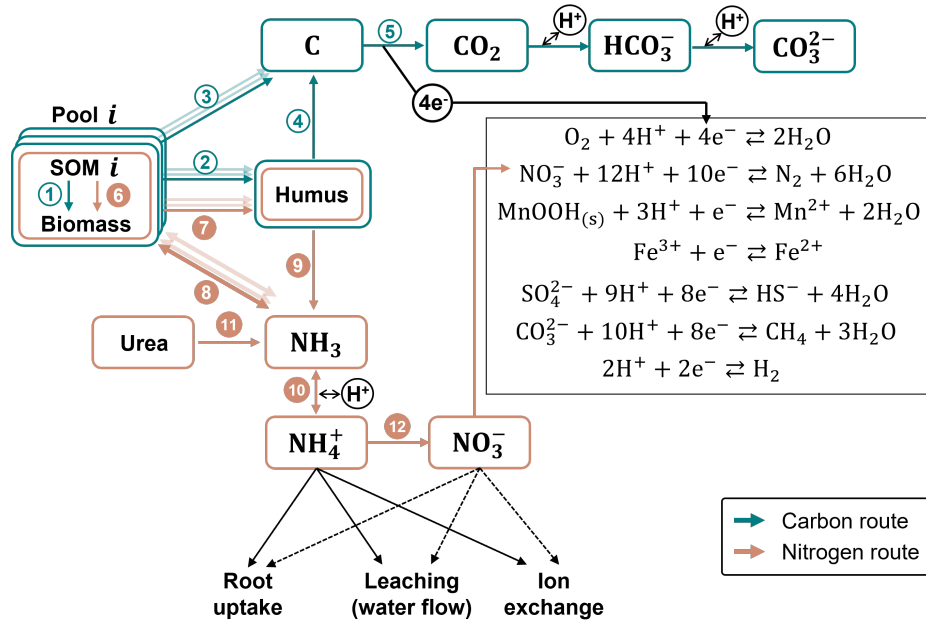


Fig. 3 有機物の好気・嫌気分解モデルの概略図. 図中の数字は経路番号を示す.
Schematic view of aerobic and anaerobic SOM decomposition model. The number in the figure shows the route number of each reaction.

解モデルには, CO₂ の電離反応, 尿素の分解, 無機化された窒素成分の形態変化を含めた. 有機物と腐植の分解プールは固相とし, 炭素元素 (C) とアンモニア (NH₃) の無機化とイオン交換は固液相の物質交換項 ($\Gamma_{ws,i}$), 無機化された炭素成分と窒素成分の形態変化, 酸化還元反応などは液相中の反応項 (R_i) として (37) 式に加わる.

2.5.1 炭素成分の形態変化

(1) 有機炭素 (Org-C) の分解

有機物分解プールは n 個とする. 有機物分解プール i に投入された易分解性有機炭素 (Org-C _{i}) は, 微生物バイオマス中の炭素 (Bio-C _{i}), 腐植炭素 (Hum-C _{i}), 二酸化炭素 (CO₂) に分解される (Fig. 3 の経路 1, 2, 3, 5). 好気・嫌気分解モデルでは, Org-C _{i} から CO₂ への酸化反応を表現するために, Org-C _{i} は無機化されて炭素元素 (C _{i}) として液相へ排出され (経路 3), 液相中で CO₂ へ酸化されて電子を放出すると仮定する (経路 5, T (22) 式). そのため, 分解プール i における Org-C _{i} の分解反応を次式で与える.



単位時間あたりのそれぞれの成分の変化量を $\Delta\text{Org-C}_i$, $\Delta\text{Bio-C}_i$, $\Delta\text{Hum-C}_i$, ΔC_i としたとき, Bio-C _{i} と Hum-C _{i} の生成割合を効率化係数 f_{e_i} , また, Bio-C _{i} と Hum-C _{i} に対する Hum-C _{i} の相対的生成割合を腐植化係数 f_{h_i} として定義する.

$$f_{e_i} = \frac{\Delta\text{Bio-C}_i + \Delta\text{Hum-C}_i}{\Delta\text{Bio-C}_i + \Delta\text{Hum-C}_i + \Delta\text{C}_i} \quad (45)$$

$$f_{h_i} = \frac{\Delta\text{Hum-C}_i}{\Delta\text{Bio-C}_i + \Delta\text{Hum-C}_i} \quad (46)$$

このとき, Bio-C _{i} , Hum-C _{i} , C _{i} の生成割合は, それぞれ $f_{e_i}(1 - f_{h_i})$, $f_{e_i}f_{h_i}$, $1 - f_{e_i}$ である. 分解過程において f_{e_i} と f_{h_i} は一定と仮定するが, それぞれの分解プール異なっても良い. 本研究では, Johnsson et al. (1987) の $f_{e_i} = 0.5$, $f_{h_i} = 0.2$ を用いる.

有機成分の分解と生成は単位土体積濃度に対して考え, Org-C _{i} の分解速度を一次分解反応で与える.

$$\frac{dc_{\text{Org-C}_i(d)}}{dt} = -k_{\text{Org-C}_i} c_{\text{Org-C}_i} \quad (47)$$

ここで, $c_{\text{Org-C}_i}$ は単位土体積あたりの Org-C _{i} の濃度 ($\mu\text{mol cm}^{-3}$ soil), $k_{\text{Org-C}_i}$ は一次分解定数 (d^{-1}) である. 左辺の分解速度の下添え字 (d) は, 分解による消失 (disappearance) を表す. また, 分解プール i からの Bio-C _{i} (経路 1), Hum-C _{i} (経路 2), C _{i} (経路 3) の生成速度は, 負符号を乗じた Org-C _{i} の分解速度にそれぞれの生成割合を乗じることで表される.

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{Bio-C}_i(p)}}{dt} &= -f_{e_i}(1 - f_{h_i}) \frac{dc_{\text{Org-C}_i(d)}}{dt} \\ &= f_{e_i}(1 - f_{h_i}) k_{\text{Org-C}_i} c_{\text{Org-C}_i} \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{Hum-C}_i(p)}}{dt} &= -f_{e_i}f_{h_i} \frac{dc_{\text{Org-C}_i(d)}}{dt} \\ &= f_{e_i}f_{h_i} k_{\text{Org-C}_i} c_{\text{Org-C}_i} \end{aligned} \quad (49)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{C_i(p)}}{dt} &= -(1-f_{e_i}) \frac{dc_{Org-C_i(d)}}{dt} \\ &= (1-f_{e_i}) k_{Org-C_i} c_{Org-C_i} \end{aligned} \quad (50)$$

ここで、左辺の分解速度の下添え字 (p) は、生成 (production) を表す。生成されたバイオマスは、有機物分解プールで再利用され再び分解される。そのため、分解プール中の Org-C_i の正味の濃度変化は、(47) 式と (48) 式の和で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{dc_{Org-C_i}}{dt} &= -k_{Org-C_i} c_{Org-C_i} \\ &+ f_{e_i} (1-f_{h_i}) k_{Org-C_i} c_{Org-C_i} \end{aligned} \quad (51)$$

(2) 腐植炭素 (Hum-C) の分解

すべての分解プールにおいて (44) 式で生成された Hum-C_i は腐植分解プールに入り Hum-C となる (経路 2)。難分解の Hum-C の無機化に対しては、易分解の Org-C_i とは異なりバイオマスの生成と再利用は考慮せず、一次分解反応によって炭素元素 (C) に無機化され、液相中に湧き出す (経路 4)。



$$\frac{dc_{\text{Hum-C}(d)}}{dt} = -k_{\text{Hum-C}} c_{\text{Hum-C}} \quad (53)$$

ここで、 $c_{\text{Hum-C}}$ は単位土体積あたりの Hum-C の濃度 ($\mu\text{mol cm}^{-3}$ soil)、 $k_{\text{Hum-C}}$ は一次分解定数 (d^{-1}) である。腐植分解プール中の Hum-C の正味の濃度変化は、 n 個の分解プールからの生成 ((49) 式) と腐植分解プールにおける Hum-C の無機化 ((53) 式) の和である (経路 2, 4)。

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{Hum-C}}}{dt} &= \sum_{i=1}^n f_{e_i} f_{h_i} k_{Org-C_i} c_{Org-C_i} - k_{\text{Hum-C}} c_{\text{Hum-C}} \end{aligned} \quad (54)$$

(3) 炭素元素 (C) の酸化と CO₂ の電離

炭素元素 C の正味の濃度変化は、 n 個の分解プールからの生成 ((50) 式) と腐植分解プールからの生成 ((53) 式) の和である (経路 3, 4)。

$$\begin{aligned} \frac{dc_C}{dt} &= \sum_{i=1}^n (1-f_{e_i}) k_{Org-C_i} c_{Org-C_i} + k_{\text{Hum-C}} c_{\text{Hum-C}} \end{aligned} \quad (55)$$

(55) 式により液相中において生成した炭素元素 (C) は、

T (22) 式に基づき直ちに CO₂ へ酸化される (経路 5)。そのため、(55) 式は CO₂ の生成速度に等しく、同時に進行する還元反応速度を与える。この C から CO₂ への速やかな酸化には、PHREEQC の酸化数 0 の C から酸化数 +4 の CO₃²⁻ への酸化反応を進行させる機能を利用した (Appelo and Postma, 2005 (Example 9. 6))。電子供与体の C の酸化に伴い生成される H⁺ と e⁻ は、O₂ (T (24) 式)、NO₃⁻ (T (25) 式)、MnOOH 中の Mn³⁺ (T (19) 式)、FeOOH 中の Fe³⁺ (付録 1 の (A4) 式)、SO₄²⁻ (T (27) 式)、CO₂ (T (28) 式) を電子受容体とする還元反応に用いられて酸化還元反応が進行する。また、液相中の CO₂ は、T (29) 式、T (30) 式に基づき電離が生じる (Fig. 19 (c))。

2.5.2 窒素成分の形態変化

(1) 有機窒素 (Org-N) の分解

有機物分解プール i に投入された易分解性有機態窒素 (Org-N_i) は、微生物バイオマス中の窒素 (Bio-N_i)、腐植窒素 (Hum-N_i) に分解し (経路 6, 7)、余剰分はアンモニア (NH_{3,i}) に無機化される (経路 8)。



生成された Bio-N_i は Bio-C_i と同様に再び有機物分解プールに加えられ、再利用される。有機物の分解過程では Org-C_i と Org-N_i は同時に分解される。そのため、Org-N_i の分解速度は、有機物の C/N 比を用いて Org-C_i の分解速度と関連付けられる。有機物の C/N 比は、単位土体積あたりの炭素濃度 $c_{\text{Org-C}_i}$ ($\mu\text{mol cm}^{-3}$) に対する窒素濃度 $c_{\text{Org-N}_i}$ ($\mu\text{mol cm}^{-3}$) の比で定義される。

$$r_{\text{Org}_i} = \frac{c_{\text{Org-C}_i}}{c_{\text{Org-N}_i}} \quad (57)$$

分解プールではバイオマスが再利用されながら CO₂ と NH₃ へ無機化されるため、 r_{Org_i} は分解過程で変化する。また、初期値は分解プール i に投入にされる易分解性有機物の C/N 比である。

Org-N_i の分解速度は、(47) 式の Org-C_i の分解速度に r_{Org_i} を除して得られる。

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{Org-N}_i(d)}}{dt} &= \frac{1}{r_{\text{Org}_i}} \frac{dc_{\text{Org-C}_i}}{dt} \\ &= -\frac{1}{r_{\text{Org}_i}} k_{\text{Org-C}_i} c_{\text{Org-C}_i} \end{aligned} \quad (58)$$

Org-N_i の分解により生成される Bio-N_i と Hum-N_i の生成速度は、Org-N_i の分解速度と同様にそれぞれの C/N 比を用いて、炭素成分の生成速度と関連付けられる。このとき、バイオマスの C/N 比 r_{Bio} と腐植の C/N 比 r_{Hum} は、それぞれの炭素濃度に対する窒素濃度の比で定義される。

$$r_{\text{Bio}} = \frac{C_{\text{Bio-C}}}{C_{\text{Bio-N}}} \quad (59)$$

$$r_{\text{Hum}} = \frac{C_{\text{Hum-C}}}{C_{\text{Hum-N}}} \quad (60)$$

ここで、 $C_{\text{Bio-C}}$ 、 $C_{\text{Bio-N}}$ 、 $C_{\text{Hum-C}}$ 、 $C_{\text{Hum-N}}$ は、それぞれバイオマスと腐植の炭素と窒素の単位土体積あたりの濃度 ($\mu\text{mol cm}^{-3}$) である。分解プール i からの Bio-N_i と Hum-N の生成速度は、(48) 式、(49) 式をそれぞれの C/N 比で除して得られる。

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{Bio-N}_i(\text{p})}}{dt} &= \frac{1}{r_{\text{Bio}}} \frac{dc_{\text{Bio-C}_i(\text{p})}}{dt} \\ &= \frac{f_{e_i}(1-f_{h_i})}{r_{\text{Bio}}} k_{\text{Org-C}_i} c_{\text{Org-C}_i} \end{aligned} \quad (61)$$

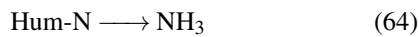
$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{Hum-N}_i(\text{p})}}{dt} &= \frac{1}{r_{\text{Hum}}} \frac{dc_{\text{Hum-C}_i(\text{p})}}{dt} \\ &= \frac{f_{e_i} f_{h_i}}{r_{\text{Hum}}} k_{\text{Org-C}_i} c_{\text{Org-C}_i} \end{aligned} \quad (62)$$

生成された Bio-N_i は再び有機態窒素として分解プールに加えられる。そのため、分解プール i における Org-N_i の正味の濃度変化は、(58) 式と (61) 式の和である。

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{Org-N}_i}}{dt} &= -\frac{1}{r_{\text{Org}_i}} k_{\text{Org-C}_i} c_{\text{Org-C}_i} \\ &\quad + \frac{f_{e_i}(1-f_{h_i})}{r_{\text{Bio}}} k_{\text{Org-C}_i} c_{\text{Org-C}_i} \end{aligned} \quad (63)$$

(2) 腐植窒素 (Hum-N) の分解

難分解の Hum-N の無機化は、 Hum-C と同じくバイオマスの生成はなく、一次分解反応によって NH_3 に無機化され、液相中に排出される (経路 9)。



Hum-N の分解速度は、(53) 式の Hum-C の分解速度を腐植の C/N 比の r_{Hum} で除して得られる。

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{Hum-N}(d)}}{dt} &= \frac{1}{r_{\text{Hum}}} \frac{dc_{\text{Hum-C}(d)}}{dt} \\ &= -\frac{1}{r_{\text{Hum}}} k_{\text{Hum-C}} c_{\text{Hum-C}} \end{aligned} \quad (65)$$

腐植分解プール中の Hum-N の正味の濃度変化は、(62)

式で与える n 個の分解プールからの生成と (65) 式の和である。

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{Hum-N}}}{dt} &= \sum_{i=1}^n \frac{f_{e_i} f_{h_i}}{r_{\text{Hum}}} k_{\text{Org-C}_i} c_{\text{Org-C}_i} \\ &\quad - \frac{1}{r_{\text{Hum}}} k_{\text{Hum-C}} c_{\text{Hum-C}} \end{aligned} \quad (66)$$

(3) アンモニウム (NH_3) の無機化・有機化

有機物分解プール i に投入された Org-N_i は (58) 式により分解され、(61) 式のバイオマス窒素 (Bio-N_i)、(62) 式の腐植窒素 (Hum-N_i) の生成に利用され (経路 6, 7)、余剰分はアンモニウム ($\text{NH}_{3,i}$) として無機化される (経路 8)。そのため、分解プール i における Org-N_i の無機化による NH_3 の生成速度は、 Org-N_i の分解速度と Bio-N_i と Hum-N_i の生成速度の差で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{NH}_{3,i}(\text{p})}}{dt} &= -\frac{dc_{\text{Org-N}_i(d)}}{dt} - \left(\frac{dc_{\text{Bio-C}_i(\text{p})}}{dt} + \frac{dc_{\text{Hum-N}_i(\text{p})}}{dt} \right) \\ &= \left[\frac{1}{r_{\text{Org}_i}} - \frac{f_{e_i}(1-f_{h_i})}{r_{\text{Bio}}} - \frac{f_{e_i} f_{h_i}}{r_{\text{Hum}}} \right] k_{\text{Org-C}_i} c_{\text{Org-C}_i} \end{aligned} \quad (67)$$

バイオマスと腐植の C/N 比が $r_{\text{Bio}} = r_{\text{Hum}} = r_0$ で等しいとき、(67) 式は単純化される (Johnson et al., 1987)。

$$\frac{dc_{\text{NH}_{3,i}(\text{p})}}{dt} = \left(\frac{1}{r_{\text{Org}_i}} - \frac{f_{e_i}}{r_0} \right) k_{\text{Org-C}_i} c_{\text{Org-C}_i} \quad (68)$$

NH_3 の反応速度の符号は、(67) 式または (68) 式の右辺の丸括弧内の値の正負に依存する。すなわち、丸括弧内が正のときの反応速度は正であり、分解プール i 中の窒素成分の余剰分は NH_3 として無機化されて液相に排出される。反対に丸括弧内が負のときの反応速度は負であり、 Bio-N_i 、 Hum-N_i として利用される窒素成分の不足を補うために、液相中の NH_3 を分解プール i に取り込む有機化が進行する。

(4) 尿素の分解

土中に投入された尿素肥料も微生物により NH_3 に無機化される (経路 11)。水溶性の尿素の分解も有機物分解と同様に一次分解反応で与える。

$$\frac{dc_{\text{Urea}}}{dt} = -k_{\text{Urea}} c_{\text{Urea}} \quad (69)$$

ここで、 c_{Urea} は尿素の溶質濃度 ($\mu\text{mol cm}^{-3}$ water)、 k_{Urea} は尿素の一次分解定数 (d^{-1}) である。ここでは単純に液肥としての尿素を想定したが、固形肥料の溶解度等の設定は可能である。

(5) 硝化反応

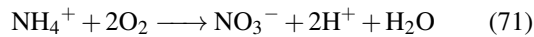
液相中の NH_3 の全生成速度は、(67) 式で与える n 個の分解プールからの生成 (経路 8), (65) 式で与える Hum-N からの生成 (経路 9), (69) 式で与える尿素からの生成 (経路 11) の和である。

$$\frac{dc_{\text{NH}_3(\text{p})}}{dt} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{r_{\text{Org}_i}} - \frac{f_{e_i}(1-f_{h_i})}{r_{\text{Bio}}} - \frac{f_{e_i}f_{h_i}}{r_{\text{Hum}}} \right] k_{\text{Org-C}_i} c_{\text{Org-C}_i} \quad (70)$$

$$+ \frac{1}{r_{\text{Hum}}} k_{\text{Hum-C}} c_{\text{Hum-C}} + k_{\text{Urea}} \theta_w c_{\text{Urea}}$$

生成された NH_3 は、液相の pH に応じて T (31) 式の電離作用により NH_4^+ へと形態変化する (Fig. 19 (a), 経路 10)。

生成された NH_4^+ は、酸素の存在条件下で硝化反応により NO_3^- に形態変化する (経路 12)。



硝化反応は、 NH_4^+ を電子供与体とする亜硝酸菌による NO_2^- への酸化と NO_2^- を電子供与体とする硝酸菌による NO_3^- への酸化の連鎖反応であり、好気性菌による酸素の還元により進行する (和田, 2018 (表 4. 3); Weil and Brady, 2017 (Sec. 13. 7)). このとき、 NH_4^+ の NO_3^- へ酸化は T (23) 式で表され、T (24) 式と足し合わせると (71) 式が得られる。硝化反応も有機物分解と同様に一次分解反応で与えると、 NH_4^+ の分解速度と NO_3^- の生成速度は次式で与えられる。

$$\frac{dc_{\text{NH}_4^+(\text{d})}}{dt} = -k_{\text{nit}} c_{\text{NH}_4^+} \quad (72)$$

$$\frac{dc_{\text{NO}_3^-(\text{p})}}{dt} = k_{\text{nit}} c_{\text{NH}_4^+} \quad (73)$$

ここで、 $c_{\text{NH}_4^+}$ は NH_4^+ の溶質濃度 ($\mu\text{mol cm}^{-3}$ water), $c_{\text{NO}_3^-}$ は NO_3^- の溶質濃度 ($\mu\text{mol cm}^{-3}$ water) である。(71) 式の反応では、硝化される NH_4^+ と生成される NO_3^- の 2 倍の O_2 が消費され、2 倍の H^+ と等倍の H_2O が生成される。また、生成された NO_3^- は、嫌気分解の還元反応の T (25) 式により N_2 へ形態変化する脱窒が生じる。

(6) 有機化速度の制限

有機化が進行する条件では、土中の NH_3 の現存量 (利用可能量) が有機化の要求量に対して十分に大きい場合は、(67) 式による NH_3 の有機化は制限を受けない。しかし、液相中の NH_3 濃度が低下して利用可能量が少なくなると、 NH_3 の欠乏 (窒素飢餓) が生じる。この欠乏

は、数値計算上においても負の NH_3 濃度が生じる問題を引き起こす。そこで本モデルでは、LEACHM (Hutson, 2005) に従い、液相中の NH_3 の利用可能量に応じて有機物分解速度を減少させて有機化速度を制限した。

(47) 式において有機物分解プール i における単位時間 (1 日) の Org-C 分解量を $\Delta c_{\text{Org-C}_i} = k_{\text{Org-C}_i} c_{\text{Org-C}_i}$ と近似する。このとき、(67) 式において単位時間の有機化量 $\Delta c_{\text{NH}_3, i(\text{p})}$ は次式で表される。

$$\Delta c_{\text{NH}_3, i(\text{p})} = \left[\frac{1}{r_{\text{Org}_i}} - \frac{f_{e_i}(1-f_{h_i})}{r_{\text{Bio}}} - \frac{f_{e_i}f_{h_i}}{r_{\text{Hum}}} \right] \Delta c_{\text{Org-C}_i} \quad (74)$$

ここで、有機化が生じる条件では、角括弧の値は負である。一方、1 日の NH_3 の最大利用可能量として、溶液中の NH_3 , NH_4^+ , 交換性 NH_4^+ の総量である $c_{\text{T}, \text{NH}_3}$ の 1/10 を仮定する。このとき $\Delta c_{\text{NH}_3, i(\text{p})} = c_{\text{T}, \text{NH}_3} / 10$ を (74) 式に代入すると、1 日の Org-C の最大分解量 $\Delta c_{\text{Org-C}_i, \text{Max}}$ が得られる。

$$\Delta c_{\text{Org-C}_i, \text{Max}} = \frac{c_{\text{T}, \text{NH}_3}}{10} \times \frac{r_{\text{Org}_i} r_{\text{Bio}} r_{\text{Hum}}}{r_{\text{Bio}} r_{\text{Hum}} - r_{\text{Org}_i} f_{e_i} \left\{ r_{\text{Bio}} f_{h_i} + r_{\text{Hum}} (1 - f_{h_i}) \right\}} \quad (75)$$

(75) 式の $\Delta c_{\text{Org-C}_i, \text{Max}}$ を指標として、 $\Delta c_{\text{Org-C}_i}$ との関係から 3 つの有機化段階を仮定する。

第 1 段階: $\Delta c_{\text{Org-C}_i, \text{Max}} > \Delta c_{\text{Org-C}_i}$

第 1 段階では、 $c_{\text{T}, \text{NH}_3}$ が十分であるため、Org-C の分解速度は制限されない。すなわち、Org-C の分解速度は (47) 式で与える。

第 2 段階: $\Delta c_{\text{Org-C}_i} > \Delta c_{\text{Org-C}_i, \text{Max}} > 0.1 \Delta c_{\text{Org-C}_i}$

液相中の NH_3 の利用可能量が少なくなると、(47) 式の Org-C の分解速度に $\Delta c_{\text{Org-C}_i, \text{Max}} / \Delta c_{\text{Org-C}_i}$ を乗じて (67) 式の有機化速度を制限する。

第 3 段階: $0.1 \Delta c_{\text{Org-C}_i} > \Delta c_{\text{Org-C}_i, \text{Max}}$

さらに NH_3 の利用可能量が低下して $0.1 \Delta c_{\text{Org-C}_i}$ より $\Delta c_{\text{Org-C}_i, \text{Max}}$ が小さい段階では、 NH_3 の有機化を停止する。この段階では、(67) 式において $f_{e_i} = 0$ として Bio- N_i と Hum- N_i の生成を停止する。そして、分解プールの C/N 比 r_{Org_i} に応じて、炭素経路では C のみ、窒素経路では NH_3 のみが生成される。この段階の継続により液相中の NH_3 の利用可能量は増加して有機化が再開され、最終的には分解プール中の有機物はゼロになる。

2.5.3 分解定数の補正

土中の易分解有機物と腐植の分解速度や硝化速度は、土中温度、水分量、溶存酸素濃度、酸化還元電位などの環

境条件の影響を受ける。そうした要因の依存性は、それぞれの要因の補正関数を反応速度定数に乗じて与える。

(1) 温度補正関数

反応速度の温度依存性は、土中温度補正関数 e_T (Johnsson et al., 1987) を反応速度定数に乗じることで与える。

$$e_T = Q_{10}^{\frac{T-T_h}{10}} \quad (76)$$

ここで、 T_h は基準温度 ($^{\circ}\text{C}$)、 Q_{10} はパラメータで、一般に、温暖な地域に分布する土の Q_{10} は 2 または 3 が与えられる (Johnsson et al., 1987)。本研究の計算には Johnsson et al. (1987) の $T_h = 20$ ($^{\circ}\text{C}$)、 $Q_{10} = 3$ を用いた。なお、PHREEQC の諸反応の反応定数は、 25°C を基準として温度補正が行われている。

(2) 水分補正関数

反応速度の水分依存性は、土中水分補正関数 e_m (Johnsson et al., 1987) を反応速度定数に乗じることで与える。

$$e_m = \begin{cases} 0 & (\theta_w \leq \theta_{\text{wilt}}) \\ \left(\frac{\theta_w - \theta_{\text{wilt}}}{\theta_{\text{low}} - \theta_{\text{wilt}}}\right)^m & (\theta_{\text{wilt}} \leq \theta_w \leq \theta_{\text{low}}) \\ 1 & (\theta_{\text{low}} \leq \theta_w \leq \theta_{\text{high}}) \\ e_{\text{sat}} + (1 - e_{\text{sat}}) \left(\frac{\theta_{\text{sat}} - \theta_w}{\theta_{\text{sat}} - \theta_{\text{high}}}\right)^m & (\theta_{\text{high}} \leq \theta_w \leq \theta_{\text{sat}}) \end{cases} \quad (77)$$

ここで、 θ_w は体積含水率 ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)、 θ_{wilt} は反応が生じる最小の体積含水率 ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)、 θ_{sat} は飽和体積含水率 ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)、 θ_{high} および θ_{low} はそれぞれ、最大の反応速度を与える体積含水率の最大値と最小値 ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)、 e_{sat} 、 m は経験的パラメータである。本研究の計算には、坂井・取出 (2007) の熊本黒ボク土の水分保持曲線を参考に、低水分領域では圧力 $h = -1000$ cm 以下、高水分領域では $h = -20$ cm 以上から反応速度が制限されるとして、 $\theta_{\text{wilt}} = 0.036$ ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)、 $\theta_{\text{low}} = 0.4$ ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)、 $\theta_{\text{high}} = 0.618$ ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)、 $\theta_{\text{sat}} = 0.678$ ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)、 $e_{\text{sat}} = 0.6$ 、 $m = 1$ を与えた。本研究の計算条件は飽和流れであるため、 $e_m = e_{\text{sat}} = 0.6$ である。

(3) pe 補正関数

土の還元が進行すると、土中の有機物分解速度は低下する (McLatchey and Reddy, 1998)。しかし、還元状態の有機物分解速度に関する文献データは限られている。そこで、本モデルでは、pe の低下により指数関数的に嫌気的分解速度を低下させる pe 補正関数 e_{pe} を次式で定義した。

$$e_{\text{pe}} = \begin{cases} e_r + (1 - e_r) \{n_1 (\text{pe}_1 - \text{pe})^{n_2}\}^{n_3} & (\text{pe} \leq \text{pe}_1) \\ 1 & (\text{pe} > \text{pe}_1) \end{cases} \quad (78)$$

$$\text{pe}_1 = 20.47 - \text{pH}$$

ここで、 e_r は還元が進行したときの収束値、 n_1 、 n_2 、 n_3 は補正関数の形状を決定するためのパラメータである。 pe_1 は、微生物活性が低下し始める O_2 濃度が 2 ppm ($= 0.0625 \mu\text{mol cm}^{-3}$) と仮定し、T (24) 式の O_2 の酸化還元平衡式から得られる境界値とした。本研究の計算には、 $e_r = 0.006$ 、 $n_1 = 65$ 、 $n_2 = 1.5$ 、 $n_3 = -0.5$ を用いた。4 種類の pH が与える pe_1 に対する補正関数を Fig. 4 に示す。

(4) 溶存酸素補正関数

硝化反応 ((71) 式) は、 O_2 の消費を伴う反応であり、 O_2 濃度の変動する水田土中では硝化速度が溶存酸素濃度に制限される。微生物による酸素消費速度と土中の酸素濃度の関係は Michaelis-Menten 式で表現できる (Sierra and Renault, 1995)。本モデルでは Michaelis-Menten 式に基づき、溶存酸素濃度に依存した硝化速度の低下を表現する溶存酸素濃度関数 e_{O_2} を定義した。

$$e_{\text{O}_2} = \max \left[\frac{c_{\text{O}_2}}{K_m + c_{\text{O}_2}}, e_{\text{O}_2}^{\text{low}} \right] \quad (79)$$

ここで、 c_{O_2} は O_2 濃度 ($\mu\text{mol cm}^{-3}$ water)、 K_m は Michaelis-Menten 定数 ($\mu\text{mol cm}^{-3}$ water)、 $e_{\text{O}_2}^{\text{low}}$ は e_{O_2} の最小値を与えるパラメータである。酸素濃度に応じた硝化速度の低下を実測された例は少ないため、本研究では c_{O_2} が 2 ppm ($c_{\text{O}_2} = 0.0625 \mu\text{mol cm}^{-3}$) から硝化速度が制限されると仮定し、 $K_m = 7.1 \times 10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-3}$ water、 $e_{\text{O}_2}^{\text{low}} = 0$ を用いた (Fig. 5)。

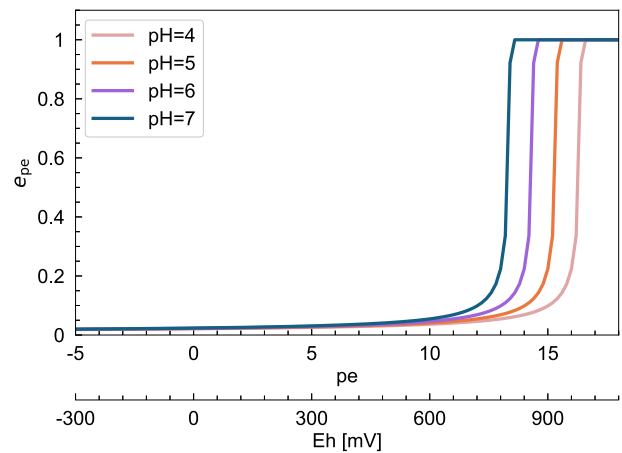


Fig. 4 有機物の嫌気分解の pe 補正関数 e_{pe} .
pe correction factor, e_{pe} , for anaerobic SOM decomposition.

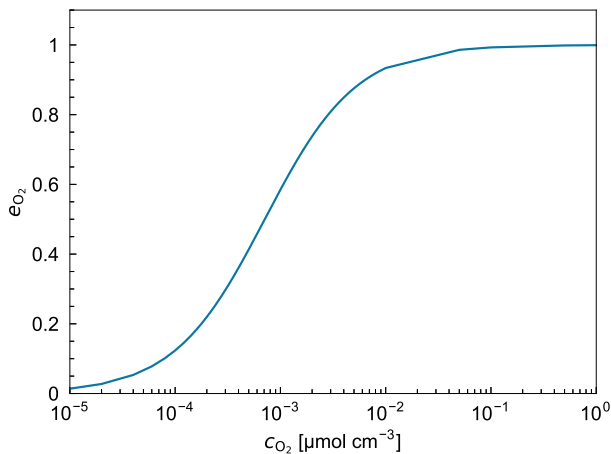


Fig. 5 硝化反応の溶存酸素補正関数 e_{O_2} .
Dissolved oxygen correction factor, e_{O_2} , for nitrification.

(5) 各種補正関数の適用

有機物の好気・嫌気分解モデルの有機炭素の分解定数 (k_{Org-C_i}), 腐植炭素の分解定数 (k_{Hum-C_i}), 尿素の一次分解定数 (k_{Urea}), 硝化定数 (k_{Nit}) に対して, 各種補正関数をそれぞれ以下のように適用した.

$$k_{Org-C_i} = k_{0,Org-C_i} \cdot e_T \cdot e_m \cdot e_{pe} \quad (80)$$

$$k_{Hum-C_i} = k_{0,Hum-C_i} \cdot e_T \cdot e_m \cdot e_{pe} \quad (81)$$

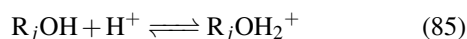
$$k_{Urea} = k_{0,Urea} \cdot e_T \cdot e_m \quad (82)$$

$$k_{Nit} = k_{0,Nit} \cdot e_T \cdot e_m \cdot e_{O_2} \quad (83)$$

ここで, k_0 は基準温度, 最適水分量, 好気条件, 大気圧と平衡 O_2 濃度の各種成分の反応定数である. なお, 有機窒素 ($Org-N_i$) および腐植窒素 ($Hum-N_i$) の分解速度は C/N 比を用いて炭素成分の分解速度に関係づけられるため, 窒素成分の分解速度にも炭素成分と等しく温度, 水分量, pe 依存補正関数が適用される.

2.6 変異荷電モデル

粘土鉱物や有機物の脱プロトン反応基 S_iOH が pH に依存してプロトンの解離が生じると, 負電荷が発生する. また, プロトン化反応基 R_jOH もプロトンが付加して正電荷が発生する.



ここで, S_i は i 番目の脱プロトン化反応基 ($i = 1 \sim n$), R_j は j 番目のプロトン化反応基 ($j = 1 \sim m$) である. それぞれの反応基は, 固有の平衡定数 (intrinsic constant) を持つ.

$$K_i^- = \frac{(S_iO^-)(H^+)}{(S_iOH)} \quad (86)$$

$$K_j^+ = \frac{(R_jOH_2^+)}{(R_jOH)(H^+)} \quad (87)$$

ここで, 丸括弧は活量である. これらの反応基は, PHREEQC の SURFACE SPECIES により定義できる. 変異荷電モデルでは, 発生した負荷電には交換性陽イオン, 正荷電には交換性陰イオンがそれぞれ吸着して, 電荷バランスを保つと仮定する. そのため, 電荷の生じた S_iO^- , $R_jOH_2^+$ は, 溶液中の陰イオン, 陽イオンとしては存在せず, 必ず交換性イオンを吸着した状態で存在する. また, 交換性イオン以外の形態の吸着, 拡散二重層は考慮しない.

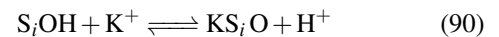
一例として交換性陽イオンとして NH_4^+ が S_iO^- に吸着する場合を考える. 陽イオン交換サイト S_iO^- に対する NH_4^+ の吸着の半反応式 T (9) 式と (84) 式から S_iO^- を消去すると, 発生した負電荷に交換性 NH_4^+ が吸着する反応式が得られる.



反応の平衡定数は,

$$K_{i-NH_4}^- = \frac{(NH_4S_iO)(H^+)}{(S_iOH)(NH_4^+)} = K_i^- K_{NH_4^+} \quad (89)$$

変異荷電の陽イオン交換は, (88) 式と同様に他の陽イオンが吸着する反応式を定義すると表現できる. たとえば, 交換性 K^+ が吸着する反応式は次式で与えられる.



(84) 式と (90) 式から S_iOH を消去すると, K^+ と NH_4^+ のイオン交換式が得られる.



陽イオン交換定数は,

$$K_{K^+-NH_4^+}^- = \frac{(NH_4S_iO)(K^+)}{(NH_4^+)(KS_iO)} = \frac{K_{K^+}}{K_{NH_4^+}} \quad (92)$$

$K_{K^+-NH_4^+}^-$ は T (8) 式の K_{K^+} と T (9) 式の $K_{NH_4^+}$ によって得られ, その他の陽イオンのイオン交換定数も T (7) ~ T (13) 式の半反応式の平衡定数の組み合わせにより与えられる.

ここで簡単のため陽イオンは NH_4^+ のみ存在する溶液を考えると, 交換性陽イオンも NH_4^+ のみである. 単位土質量あたりの S_iOH の総電荷モル濃度を $S_{T,i}$ ($\mu\text{mol}_c \text{g}^{-1}$), 交換性 NH_4^+ の電荷モル濃度を $s_{i-NH_4^+}$ ($\mu\text{mol}_c \text{g}^{-1}$), S_iOH の未反応サイトの電荷モル濃度を s_{S_iOH} ($\mu\text{mol}_c \text{g}^{-1}$) とすると次式が得られる.

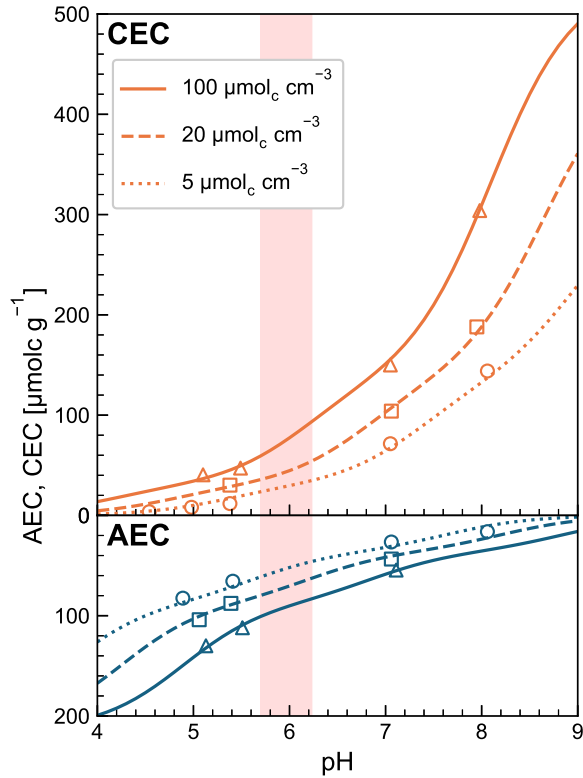


Fig. 6 黒ボク土 (905 soil) の CEC と AEC の pH と濃度依存性の実測値 (Okamura and Wada, 1983) と変異荷電モデルによる適合曲線.

Observed and fitted CEC and AEC for 905 Andisol as a function of solution pH and electrolyte concentrations using the variable charge model (Experimental data from Okamura and Wada, 1983).

$$s_{i\text{-NH}_4^+} + s_{S_i\text{OH}} = S_{T,i} \quad (93)$$

(86) 式に (93) 式より得られる $s_{S_i\text{OH}}$ を代入すると, (86) 式の K_i^- と (93) 式の $S_{T,i}$ の 2 種類のパラメータとする交換性陽イオンの $s_{i\text{-NH}_4^+}$ を得ることができる. これら平衡式は活量に関する関係式であるが, PHREEQC では永久荷電のイオン交換の場合と同様に, 吸着濃度を電荷分率として交換性イオンの活量を溶液中のイオンの活量と等しいと仮定している (取出ら, 2024).

異なる n 個の脱プロトン反応基が存在するときは, 永久負荷電による陽イオン交換容量 CEC_p ($\mu\text{molc g}^{-1}$) と各反応基の交換性陽イオンの総和の n 個の和が単位土質量あたりの全 CEC ($\mu\text{molc g}^{-1}$) である. たとえば交換性陽イオンとして NH_4^+ のみの場合の CEC は次式で与えられる.

$$\text{CEC} = \text{CEC}_p + \sum_{i=1}^n s_{i\text{-NH}_4} \quad (94)$$

現実の土では無数の異なる種類の反応基が存在するが, 変異荷電モデルでは, 多くの土の通常の pH 領域に対して, (86) 式の K_i^- と (93) 式の $S_{T,i}$ の異なる 2~3 種類の反応基の和として CEC の pH 依存性を近似することができる.

プロトン化反応基の $R_j\text{OH}_2^+$ に対する交換性陰イオンの吸着は, (88) 式と同様に定義できる. さらに陰イオン交換も, (90) ~ (91) 式と同様に定義でき, 陰イオン交換定数は T (14) ~ T (18) 式の半反応式の平衡定数を用いて与えられる. m 個のプロトン反応基が存在するときは, 各反応基の交換性陰イオンの総和が単位土質量あたりの全 AEC ($\mu\text{molc g}^{-1}$) である.

陽イオンと同じく簡単のため, 陰イオンは Cl^- のみ存在する溶液を考える. 単位土質量あたりの $R_j\text{OH}$ の総電荷モル濃度を $R_{T,j}$ ($\mu\text{molc g}^{-1}$), 交換性 Cl^- の電荷モル濃度を $s_{j\text{-Cl}^-}$ ($\mu\text{molc g}^{-1}$), $R_j\text{OH}$ の未反応サイトの電荷モル濃度を $s_{R_j\text{OH}}$ ($\mu\text{molc g}^{-1}$) とすると, 次式の関係がある.

$$s_{j\text{-Cl}^-} + s_{R_j\text{OH}} = R_{T,j} \quad (95)$$

変異荷電モデルにおける交換性陰イオン濃度は, (87) 式の K_j^+ と (95) 式の $R_{T,j}$ の 2 種類のパラメータで得ることができる. また, m 個のプロトン反応基が存在するときは, 各反応基の交換性陰イオンの総和が単位土質量あたりの AEC ($\mu\text{molc g}^{-1}$) である.

$$\text{AEC} = \sum_{j=1}^m s_{j\text{-Cl}^-} \quad (96)$$

Okamura and Wada (1983) は, 異なる NH_4Cl 溶液濃度と pH に対して CEC と AEC を測定している. Fig. 6 は, CEC と AEC が大きく変化の大きい 905 soil に対する変異荷電モデルの適合結果である. この 905 soil は, B 層におけるアロフェンとイモゴライトを含む黒ボク土である. 脱プロトン反応基 ($S_{T,i}$) とプロトン反応基 ($R_{T,j}$) のどちらも 3 種類ずつの反応基を与えたとき, 計算値は実測値によく適合した. それぞれのパラメータ値は Table 2 に示す. 永久荷電の CEC_p は含まれていない. 本研究の計算には, この 905 soil の荷電特性を用いた.

3. 計算例

3.1 計算条件

計算土層は, 50 cm の 1 次元鉛直の黒ボク土層 (905 soil) とした. 黒ボク土の荷電特性には, Fig. 6 に示した 905 soil の実測値に対する変異荷電モデルの適合曲線を用いた (Okamura and Wada, 1983). 水分流れは, 上端に 2 cm の湛水を与え, $J_w = 4 \text{ cm d}^{-1}$, $\theta_w (= \theta_{\text{sat}}) = 0.678 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ の水分量の変化しない飽和定常流れとした. そのため, 気相は存在せず ($\theta_a = 0$), ガス移動は生じない (Fig. 2). Table 2 に初期土中溶液の成分および平衡する初期交換性陽イオンの成分をモル濃度と価数の積である電荷濃度の単位で示す. また, Table 2 には, 大気分圧と平衡した HCO_3^- 濃度, 溶存 O_2 濃度, Eh, pH も示す. HCO_3^- は, T (29) および T (30) 式により電離平衡している (Fig. 19 (c)). 初期溶液の全電荷濃度は $1.4 \mu\text{molc cm}^{-3}$ である.

Table 2 初期溶液および初期交換性陽イオンの組成.
Initial solution compositions and exchangeable ions used in the simulation.

Inflow solutions [$\mu\text{mol}_c \text{cm}^{-3}$]													
Cation						Anion			Others				
Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Fe^{3+}	Mn^{3+}	SO_4^{2-}	Cl^-	HCO_3^-	CO_2^*	O_2^*	Eh [mV]	pH	
0.25	0.25	0.84	0.18	–	–	0.14	1.30	0.070	0.01	0.29	811	7.11	
Initial solutions													
Cation						Anion			Others				
Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Fe^{3+}	Mn^{3+}	SO_4^{2-}	Cl^-	HCO_3^-	CO_2^*	O_2^*	Eh [mV]	pH	
0.25	0.25	0.74	0.18	1.4×10^{-7}	2.4×10^{-5}	0.14	1.30	0.005	0.01	0.29	879	5.94	
Exchangeable ions [$\mu\text{mol}_c \text{g}^{-1}$]													
Cation						Anion			–				
Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Fe^{3+}	Mn^{3+}	SO_4^{2-}	Cl^-	HCO_3^-	–	–	–	–	
6.13	3.87	0.80	0.98	–	–	29.2	6.40	0.024	–	–	–	–	

*Unit: $\mu\text{mol cm}^{-3}$

Table 3 水田土中の物質移動モデルのパラメータ設定値.
Parameter values of the reactive transport model for paddy soil.

Symbol	Value	Unit	Equation	Symbol	Value	Unit	Equation
Flow and transport				Nitrification			
Water flow				$k_{0,\text{Nit}}$	0.1	d^{-1}	(72), (83)
θ_{sat}	0.678	$\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$	–	Variable charge model			
K_s	4	cm d^{-1}	–	CEC_p	0	$\mu\text{mol}_c \text{g}^{-1}$	(94)
Solute transport				$\text{S}_{\text{T},1}$	60.0	$\mu\text{mol}_c \text{g}^{-1}$	(93)
ρ_b	0.48	g cm^{-3}	(37)	$\text{S}_{\text{T},2}$	83.7	$\mu\text{mol}_c \text{g}^{-1}$	(93)
D_w	1	$\text{cm}^2 \text{d}^{-1}$	(37)	$\text{S}_{\text{T},3}$	35.3	$\mu\text{mol}_c \text{g}^{-1}$	(93)
D_g	10000	$\text{cm}^2 \text{d}^{-1}$	(39)	$\log K_1^-$	–3.2	–	(86)
λ	1	cm	(38)	$\log K_2^-$	–4.7	–	(86)
SOM decomposition reaction				$\log K_3^-$	–6.2	–	(86)
$k_{0,\text{Org-C}_1}$	0.18	d^{-1}	(47), (80)	$\text{R}_{\text{T},1}$	63.1	$\mu\text{mol}_c \text{g}^{-1}$	(91)
$k_{0,\text{Hum-C}_1}$	1.0×10^{-6}	d^{-1}	(53), (81)	$\text{R}_{\text{T},2}$	26.7	$\mu\text{mol}_c \text{g}^{-1}$	(91)
f_{e_1}	0.5	–	(45)	$\text{R}_{\text{T},3}$	121.0	$\mu\text{mol}_c \text{g}^{-1}$	(91)
f_{h_1}	0.2	–	(46)	$\log K_1^+$	9	–	(87)
r_{Bio}	10	–	(59)	$\log K_2^+$	7.5	–	(87)
r_{Hum}	10	–	(60)	$\log K_3^+$	6	–	(87)

溶液の陽イオンの組成は、丸岡ら (2015) による細粒質水田土の交換性陽イオン組成の測定値を参考に与えた。また、初期溶液の Mn^{3+} と Fe^{3+} の濃度は、初期に与えた MnOOH と FeOOH との溶解平衡濃度である。溶液の陰イオンは、土中に多く含まれる SO_4^{2-} と Cl^- とし、交換性 SO_4^{2-} が 8 割程度となる組成とした。溶液境界条件は上端をフラックス条件とし、初期溶液の成分から Fe^{3+} および Mn^{3+} を除いたものを境界溶液とした。下端は濃度勾配ゼロ条件とした (取出ら, 2006)。

Table 3 は計算に設定したパラメータ値である。本計

算例では、1 つの易分解性有機物分解プールを想定した。窒素成分の分解では有機化を考慮せず、無機化のみによる各種成分の生成・消失を考える。上層 20 cm に C/N 比 10 ($\text{Org-C } 800 \mu\text{mol cm}^{-3}$, $\text{Org-N } 80 \mu\text{mol cm}^{-3}$) の易分解性有機物を添加した。有機炭素の分解定数 $k_{0,\text{Org-C}}$ は、(78) 式の p_e 補正関数 e_{pe} が乗じられる。さらに水分補正関数 e_m は飽和条件で $e_{\text{sat}} = 0.6$ ((77) 式) となる。本計算例では、 e_{pe} と e_m の補正を考慮して、100 日間の計算期間で一連の還元反応が観察される $k_{0,\text{Org-C}} = 0.18 \text{ d}^{-1}$ を与えた。還元条件での硝化定数 $k_{0,\text{nit}}$ の情報も限

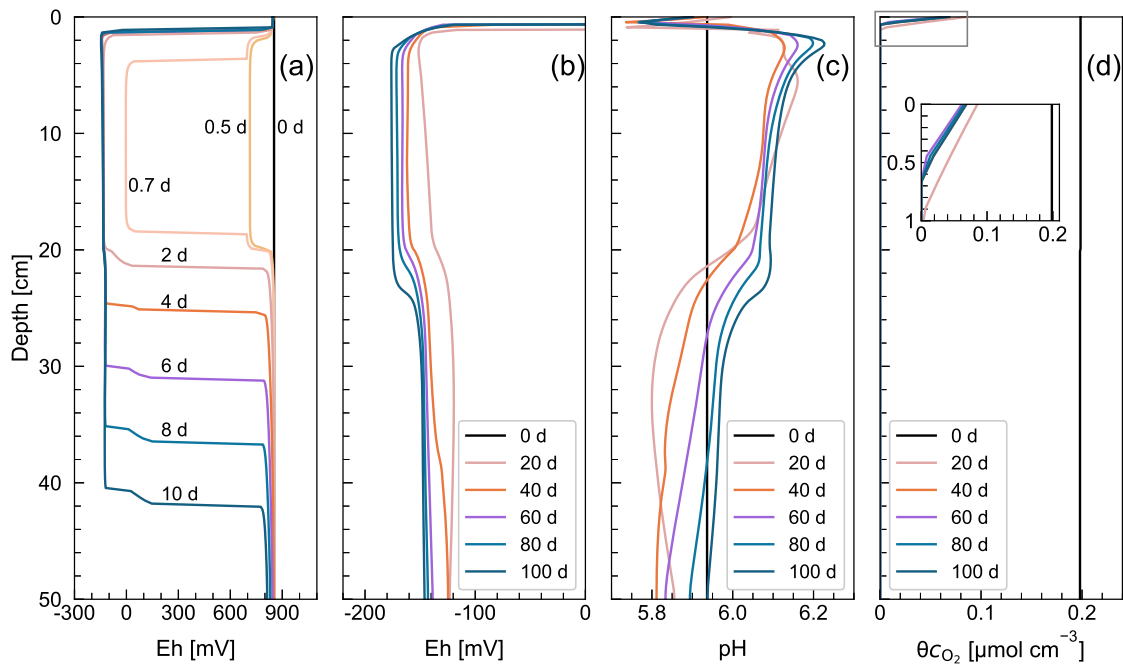


Fig. 7 (a) 0～10日および (b) 20～100日の Eh, (c) pH, (d) O₂ 濃度の鉛直分布。
Simulated profiles of Eh (a) for 0 d to 10 d, (b) for 20 d to 100 d, (c) pH, and (d) O₂ concentration.

られるため、既報の酸化条件における測定例（たとえば Nakamura et al., 2004; Johnsson et al., 1987）を参考に、水分飽和の水田では酸化条件より $k_{0,\text{nit}}$ が小さいことを想定し、 $k_{0,\text{nit}} = 0.1 \text{ d}^{-1}$ とした。また、上層 20 cm には、マンガナイト (MnOOH) を $1 \mu\text{mol cm}^{-3}$ 、ゲータイト (FeOOH) を $10 \mu\text{mol cm}^{-3}$ と与えた。鉱物量は、50 日程度から CH_4 への還元が始まる存在量とした。腐植炭素の分解定数 $k_{0,\text{Hum-C}}$ は $1.0 \times 10^{-6} \text{ d}^{-1}$ とし、 $k_{0,\text{Org-C}}$ に比べて小さいとしたため、腐植により生成される炭素・窒素成分の寄与は小さい。下層 20 cm には有機物分および鉱物は含まれないとした。温度条件は 20°C (293.15K) で一定とした。

3.2 結果と考察

本計算例では、水分飽和条件下の各種成分の液相中の移動と固相中の変化を考える。結果は一部を除き単位土体積あたりの濃度で示す ((1) 式)。 θ_w と ρ_b は深さ位置に寄らず一定であるため、 $\theta_w c_i$ ($\mu\text{mol cm}^{-3}\text{soil}$) と c_i ($\mu\text{mol cm}^{-3}\text{water}$)、 $\rho_b s_i$ ($\mu\text{mol cm}^{-3}\text{soil}$) と s_i ($\mu\text{mol g}^{-1}\text{soil}$) の深さ分布の形状はそれぞれ等しい。以下、区別の必要がある場合を除き単位の soil, water は省く。また、体積含水率の θ_w は単に θ と表記する。

3.2.1 表面酸化層と還元層の土層分化

Fig. 7 (a) ~ (d) は、Eh, pH, θ_{CO_2} の鉛直分布である。pe の計算値を 20°C (293.15K) 条件の次式に基づき Eh (mV) に変換した (Strawn et al., 2020 ((5. 25) 式))。

$$\text{Eh} = 58\text{pe} \quad (97)$$

Eh は酸化還元状態の判断指標として用いられ、300 mV

以上は酸化条件であり、0～300 mV は亜酸化条件。0 mV 以下は還元条件である (Strawn et al., 2020 (Fig. 5. 6))。Eh の初期値は、液相中の各種電子受容体と還元により生成される物質の濃度から算出される pe から求められる。また、pH の初期値は、各種イオンの濃度から算出される (Table 2)。Fig. 7 (a) は、Eh の変化の大きい 0～10 日、Fig. 7 (b) はその後の 20～100 日の分布である。

Eh, pH, θ_{CO_2} は、有機物分解や還元反応の進行により、それぞれ初期の値から分布形状が変化した。表層 1 cm には、Eh が 850 mV 程度と酸化的で、O₂ 濃度が減少する表面酸化層が形成された (Fig. 7 (a), (d))。O₂ 濃度は、浸透水による表層からの O₂ の供給と有機物分解による O₂ の消費により決まる。この Eh が高い表面酸化層では、好気分解と硝化反応、すなわち、O₂ を電子受容体 (T (24) 式) とする有機炭素 (Org-C) から CO₂ への一次分解反応 (T (22), (47) 式) と、NH₄⁺ から NO₃⁻ への酸化反応 (T (23), (71) 式) により O₂ は消費される。表面酸化層の直下では O₂ 濃度がゼロとなり、2 日ほどで Eh が -132 mV 程度まで段階的に低下する還元層が形成された。還元層では、嫌気有機物分解により電子受容体の NO₃⁻、MnOOH 中の Mn³⁺、FeOOH 中の Fe³⁺、SO₄²⁻、CO₂ の順に還元反応が進行する (付録 1, Fig. 19)。10 日以降の Eh は緩やかに低下し、嫌気分解が継続している 1 cm から 20 cm ではより低下し、100 日には -176 mV となった。

土中水の pH は、各種成分の生成反応やその存在形態に影響する。有機物分解により生成される CO₂ は土中水中で電離平衡して弱酸である (T (29), T (30) 式)。一方、無機化された NH₃ が電離した NH₄⁺ は弱アルカリで

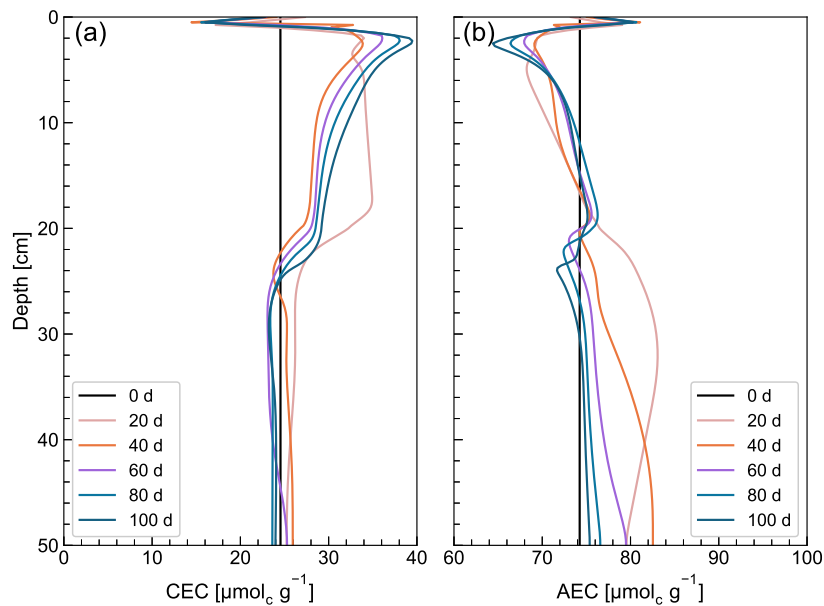


Fig. 8 変異荷電の (a) CEC および (b) AEC の鉛直分布。
Simulated profiles of (a) CEC and (b) AEC of variable charges.

あるが (T (31), (70) 式), 硝化された NO_3^- は強酸である ((71), (73) 式). 嫌気条件下において強酸の SO_4^{2-} が還元されて HS^- となり (T (27) 式) さらに H_2S を生成する反応 (T (32) 式) は, H^+ の消費を伴うため pH を上昇させる. また, H^+ を消費する MnOOH , FeOOH の溶解反応 (T (19), T (20) 式) は pH を上昇させ, 逆に H^+ を生成する析出反応は pH を低下させる. 土層内のそれぞれの位置の pH は, こうした各種要因と土の変異荷電の pH 緩衝作用により決まる ((84), (85) 式).

pH 分布は, 表層 1 cm の表面酸化層では pH が低下し, それ以深では pH が徐々に上昇した (Fig. 7 (c)). 表面酸化層において pH が低下する主な要因は硝化による NO_3^- の発生である. 一方 1 cm 以深の還元層における pH の上昇は, 嫌気分解により H^+ が消費される方向に酸化還元反応が進行するためである (T (19), T (20), T (25) ~ T (28) 式). 特に表面酸化層を除く表層 20 cm 深さにおいて pH が 6.1 ~ 6.2 程度まで上昇するのは, 主に表層 20 cm に与えた MnOOH と FeOOH の溶解反応 (T (19), T (20) 式) が影響している. また, 20 cm 以深の pH の変動は, NH_4^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- のそれぞれの濃度分布の変化が影響している.

このような pH 分布の変動は, Fig. 6 の荷電特性に対応して変異荷電の CEC と AEC を変化させる. Fig. 8 は, 交換性陽イオンおよび交換性陰イオンの電荷モル濃度の総和として求まる変異荷電の CEC と AEC の分布である ((94), (96) 式). 交換性イオン, CEC, AEC の単位は単位土質量あたりの電荷モル濃度 ($\mu\text{mol g}^{-1}\text{soil}$) である. 100 日までに, pH が低い表面酸化層の CEC は初期の $24 \mu\text{mol g}^{-1}$ から $15 \mu\text{mol g}^{-1}$ 程度まで低下し, それ以深の pH が高い層では $35 \mu\text{mol g}^{-1}$ 程度まで増加した. AEC は pH が低いほど大きく, pH が高いほど小さくなる. AEC も pH 分布に対応した変動を示し, 100 日

までに表面酸化層では初期の $74 \mu\text{mol g}^{-1}$ から $80 \mu\text{mol g}^{-1}$ 程度まで増加し, 還元層では, $65 \mu\text{mol g}^{-1}$ 程度まで低下した. なお, Fig. 14 以降の交換性イオンの分布は ρ_{bs_i} ($\mu\text{mol cm}^{-3}\text{soil}$) であり, 単位土体積あたりの電荷モル濃度である. CEC と AEC の変化は交換性イオンの総吸着量を変化させ, それぞれのイオンの移動に影響を及ぼす. 計算期間の pH は 5.7 ~ 6.2 の範囲で変動し, この pH 領域の AEC は CEC よりも溶液濃度 $5 \mu\text{mol cm}^{-3}$ のとき 2.6 倍, 溶液濃度が 20, $100 \mu\text{mol cm}^{-3}$ のとき最大で 2 倍大きい (Fig. 6). このように AEC が顕著に大きいことが 905 soil の特徴である.

Fig. 9 は (a) 20 日と (b) 100 日の CEC の内訳を示す交換性陽イオンの積み上げ鉛直分布である. Fig. 9 (a) の 20 日は, 初期の交換性陽イオン (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) に加えて, 表面酸化層以深には, NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} が新たに吸着態として分布した. NH_4^+ は有機窒素 (Org-N) の分解, Mn^{2+} , Fe^{2+} は, 初期鉱物として 0 ~ 20 cm 深さに与えた MnOOH と FeOOH の溶解にそれぞれ由来する. 還元の進行に伴い生成された Mn^{2+} および Fe^{2+} は, 液相中を移動する溶質として生成されるが, その大半は交換性陽イオンとして負荷電に吸着された. これは, 2 価の陽イオンで選択性が高いためである (T (12), T (13) 式). 吸着濃度が最も高かった 20 日の濃度分布における CEC に占める交換性 Fe^{2+} と Mn^{2+} の合計は, 10 cm 深さで 12.8 % であった. その後, 100 日の交換性 Fe^{2+} 濃度は $0.01 \mu\text{mol cm}^{-3}$ オーダーまで低下した. これは, 後述するように, 50 日程度で FeOOH が全て溶解し (Figs. 12 (c), 15 (a)), SO_4^{2-} の還元により生成された HS^- が Fe^{2+} と結合して FeS として析出し (T (21) 式, Fig. 16 (f)), Fe^{2+} が枯渇したためである.

Fig. 10 は (a) 20 日と (b) 100 日の AEC の内訳を示す交換性陰イオンの積み上げ鉛直分布である. 20 日には

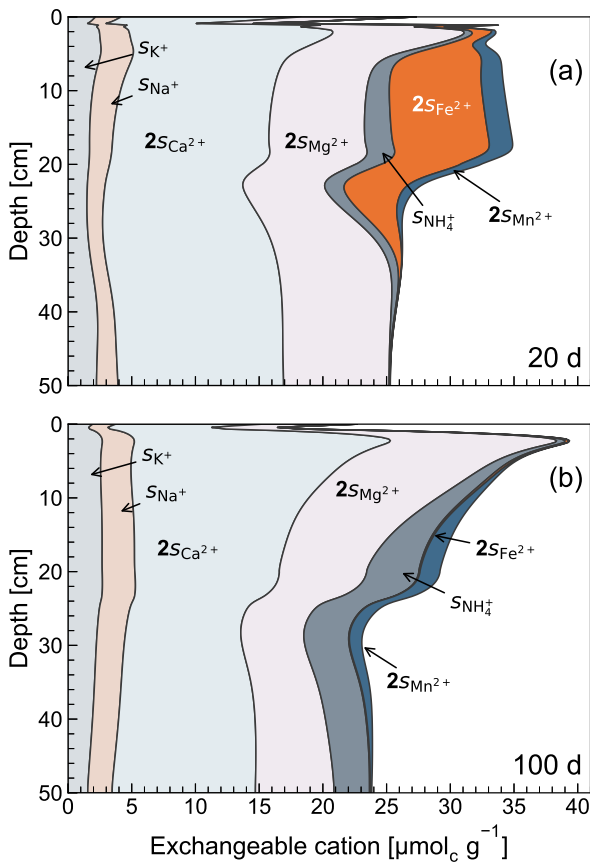


Fig. 9 交換性陽イオンの内訳の鉛直分布 (a) 20 日 (b) 100 日.
Simulated profiles of details of exchangeable cation composition for (a) 20 d and (b) 100 d.

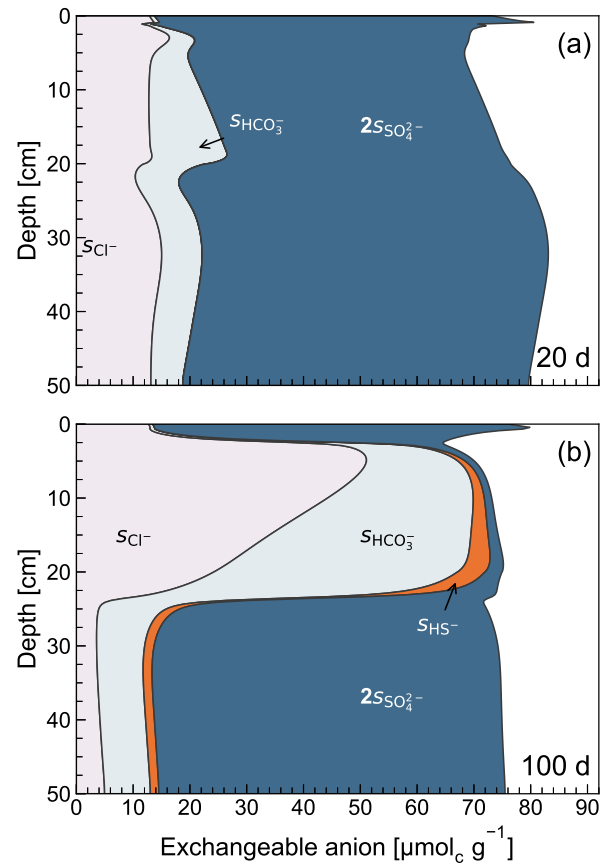


Fig. 10 交換性陰イオンの内訳の鉛直分布 (a) 20 日 (b) 100 日.
Simulated profiles of exchangeable anion composition for (a) 20 d and (b) 100 d.

Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , HS^- が分布し、そのうち全層において SO_4^{2-} が 7 割程度を占めた。 SO_4^{2-} と HS^- の溶液濃度は同程度で分布した (Fig. 16 (a), (c)) にも関わらず、 SO_4^{2-} の吸着濃度が高いのは、2 価の SO_4^{2-} の選択性が高いためである (T (18) 式)。このように各種イオンの吸着選択性は、Table 1 の T (7) ~ T (18) 式で与えたイオン交換反応の反応定数に依存する。100 日では、 SO_4^{2-} が還元反応に消費されるため、還元層における交換性 SO_4^{2-} の割合は小さくなり、 Cl^- , HCO_3^- が大部分を占めた。

以下、Eh と pH の変動要因について、それぞれのイオン濃度の経時変化と鉛直分布から、さらに詳細に検討する。

Fig. 11 は、表面酸化層に位置する深さ 0.5 cm の (a) Eh および pH, (b) O_2 , NO_3^- の濃度, (c) MnOOH , FeOOH の濃度の経時変化である。表面酸化層では O_2 濃度が 7 時間程度の短時間で $0.06 \mu\text{mol cm}^{-3}$ まで急低下し、その後も低下傾向を維持したが、40 日以降に $0.02 \mu\text{mol cm}^{-3}$ 程度でほぼ一定になった。Eh は O_2 濃度の微小な変動によらず 850 mV 程度の酸化条件が維持された (Fig. 11 (a))。pH は $5.7 \sim 5.9$ の範囲で変動した。 NO_3^- の濃度が 10 日にかけて上昇していることから、10 日までの O_2 濃度の低下は、硝化反応による O_2 消費

((71) 式) が原因である。 MnOOH と FeOOH の増加は、還元層から表面酸化層へ拡散移動した Mn^{2+} および Fe^{2+} が鉱物として再析出したことを示す (Fig. 11 (c))。30 日までの pH の低下は、硝化反応の進行により NO_3^- が生成されたためである ((71) 式)。また、30 日以降のさらなる pH の低下は MnOOH と FeOOH の急激な濃度増加に対応しており、鉱物の再析出 (T (19), T (20) 式) により H^+ が生成されたことに起因する。

Fig. 12 は、有機物分解の生じている還元層に位置する深さ 15 cm の (a) Eh および pH, (b) O_2 , SO_4^{2-} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , HCO_3^- , H_2S , CH_4 の濃度の経時変化である。表層から境界溶液により供給される O_2 は表面酸化層で完全に消費されるため、還元層への O_2 の供給はない。Eh の変動は、各種電子受容体の濃度と pH によって決まる。Fig. 18 における $\text{pH} = 5.7 \sim 6.2$ の範囲では、 MnOOH-Mn^{2+} , FeOOH-Fe^{2+} , $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{S}$, CO_2-CH_4 の酸化還元対の境界となる Eh はそれぞれ $693 \sim 780 \text{ mV}$, $-133 \sim -64 \text{ mV}$, $-157 \sim -119 \text{ mV}$, $-184 \sim -154 \text{ mV}$ である。初期溶液に含まれる O_2 濃度は 16 時間程度でゼロとなり、Eh が 853 mV から 31 mV まで低下した (Fig. 12 (a))。その間、Eh の低下に伴い Mn^{2+} , Fe^{2+} 濃度が 2 日にかけて急激に増加した。1 日以降には Eh が -118 mV を下回り、硫化水素 (H_2S) 濃度

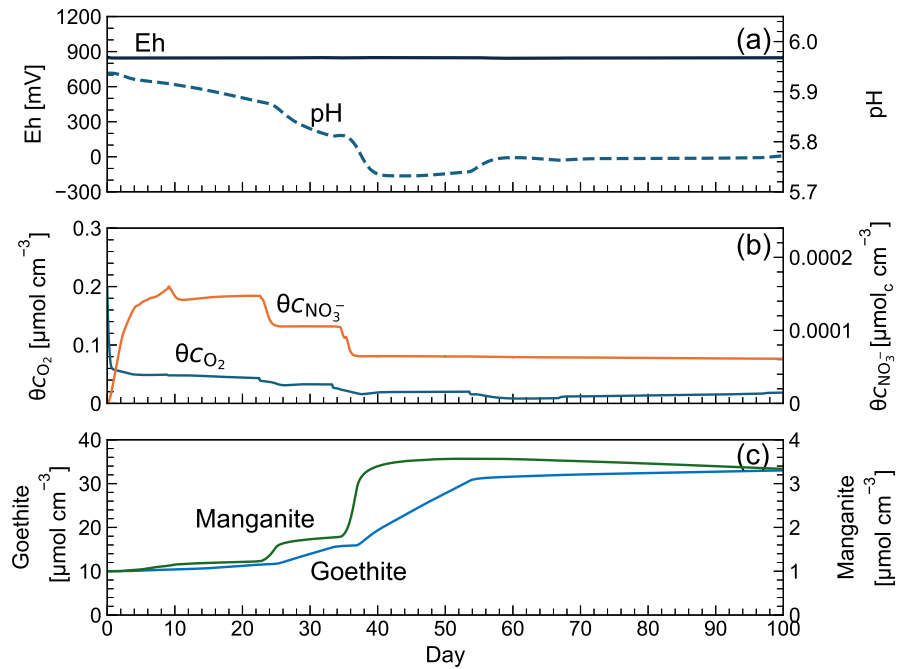


Fig. 11 深さ 0.5 cm の (a) Eh および pH, (b) O_2 , NO_3^- の濃度, (c) $MnOOH$, $FeOOH$ の濃度の経時変化。
Simulated (a) Eh and pH, concentrations of (b) O_2 and NO_3^- , and (c) $MnOOH$ and $FeOOH$ at 0.5 cm depth as a function of time.

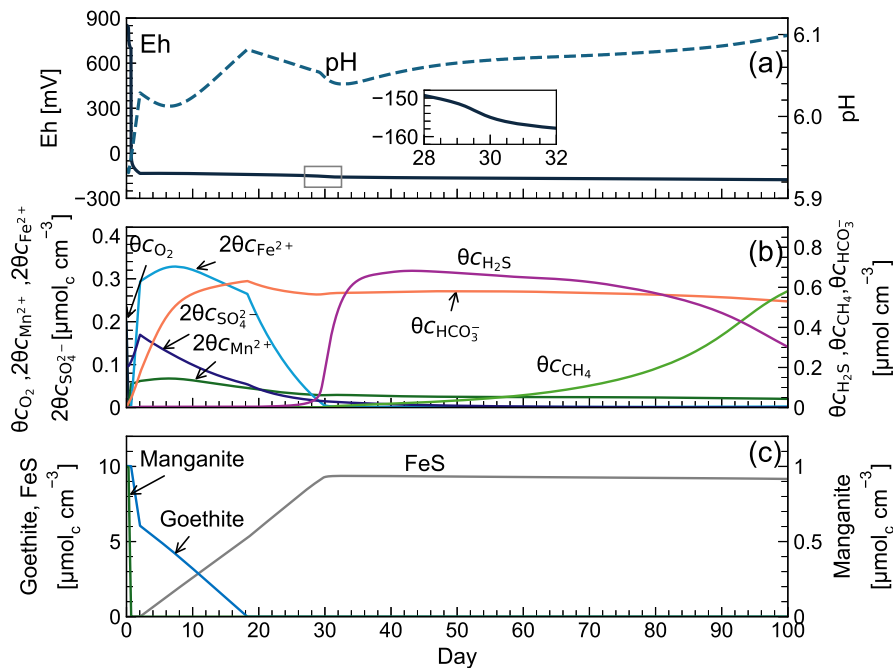


Fig. 12 深さ 15 cm の (a) Eh および pH, (b) O_2 , SO_4^{2-} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , HCO_3^- , H_2S , CH_4 の濃度, (c) $MnOOH$, $FeOOH$, FeS の経時変化。 θ_{CO_2} , θ_{H_2S} および θ_{CH_4} の単位は $\mu\text{mol cm}^{-3}$ 。
Simulated (a) Eh and pH, concentrations of (b) O_2 , SO_4^{2-} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , HCO_3^- , H_2S , and CH_4 , and (c) $MnOOH$, $FeOOH$, and FeS at 15 cm depth as a function of time. The units of $\mu\text{mol cm}^{-3}$ is used for θ_{CO_2} , θ_{H_2S} , and θ_{CH_4} .

が $0.004 \mu\text{mol cm}^{-3}$ 程度の低濃度で推移した。 Fe^{2+} 濃度が低下し Eh が -155 mV となる 30 日以降に H_2S 濃度が急増した。 Fe^{2+} の存在下では、 HS^- は硫化鉄 (FeS) の生成 (T (21) 式) に用いられ、 H_2S の生成 (T (32) 式) を抑制する効果が働く。しかし、 $FeOOH$ が完全に溶

解して Fe^{2+} 濃度が低下すると、 FeS の生成が減り、 HS^- 濃度が増加して H_2S 濃度も増加する。この現象について 3.2.5 でも詳しく述べる。 Eh がさらに低下し -160 mV 程度となる 40 日以降には、 CH_4 濃度が徐々に増加し始め、 $0.6 \mu\text{mol cm}^{-3}$ 程度で最大となった。還元により生

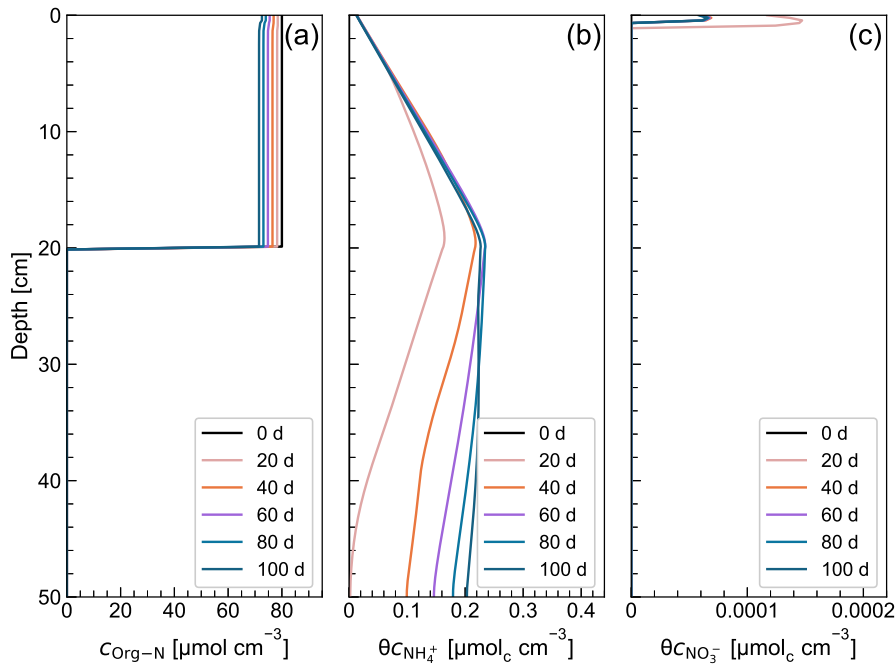


Fig. 13 (a) Org-N, (b) 液相の NH_4^+ , (c) 液相の NO_3^- の濃度分布.
Simulated concentration profiles of (a) Org-N, (b) NH_4^+ , and (c) NO_3^- .

成された H_2S および CH_4 の濃度が他の成分に比べて高いのは (Fig. 12 (b), 第2軸), 電荷を持たないために変異荷電における吸着が生じないためである. なお, 15 cm 深さには NO_3^- が分布しないため, T (25) 式の NO_3^- の還元反応は生じない. 30日までの pH の上昇は MnOOH と FeOOH の溶解による Mn^{2+} および Fe^{2+} の濃度増加, 30日以降の緩やかな pH の増加は H_2S および CH_4 の生成が原因である.

3.2.2 窒素成分の形態変化

Fig. 13 は, (a) 有機態窒素 (Org-N), (b) NH_4^+ 濃度, (c) NO_3^- の濃度の鉛直分布である. Org-N 濃度は初期の $80 \mu\text{mol cm}^{-3}$ から 100 日で $75 \mu\text{mol cm}^{-3}$ まで低下した. Org-N の分解速度は, 有機態炭素 (Org-C) の分解速度に有機物の C/N 比 ($r_{\text{Org-C}}$) の逆数を乗じて与えられる ((58) 式). 還元条件下での Org-C の分解速度は, pe 補正関数 (e_{pe}) ((78) 式) および水分量補正関数 (e_m) ((77) 式) を乗じて小さくなり ((80) 式), 0.7 日以降の表面酸化層より下層の還元層の Org-C の分解定数は, $k_{\text{Org-C}} = 0.18 \times 0.02 \times 0.6 = 2.16 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$ である. なお, Org-N の正味の濃度変化は, バイオマスの再利用分を加えた濃度変化であるが ((63) 式). 有機物とバイオマスの C/N 比は異なるため ($r_{\text{Org-C}} \neq r_{\text{Bio}}$), (51) 式で与える Org-C の正味の濃度変化の $1/r_{\text{Org-C}}$ 倍とは異なる. しかし, 初期の $r_{\text{Org-C}}$ と r_{Bio} がどちらも 10 の計算条件であるため, Org-C の濃度分布も Fig. 9 (a) とほぼ等しい形状の変化を示す.

3.2.3 マンガン鉱物, 鉄鉱物の還元

Fig. 14 は, 10 日間の (a) MnOOH および 100 日間の (b) 液相の Mn^{2+} , (c) 交換性 Mn^{2+} の濃度の鉛直分布で

ある. 1 ~ 20 cm の還元層では, 初期に与えた MnOOH の還元溶解は 0.25 日から始まり, 1 日で MnOOH 濃度はゼロとなり, Mn^{2+} が生成された (Fig. 14 (a), T (19) 式). 初期溶液の O_2 濃度は 16 時間程度で消費されたが (Fig. 12 (b)), 還元層には NO_3^- が存在しないため, O_2 消費後速やかに MnOOH の還元溶解が進行した (Fig. 18). 1 日で MnOOH が消失するのは, 有機物の分解速度に対して初期の MnOOH の存在量が小さいためである.

MnOOH の還元反応は 1 日程度であり, 液相の Mn^{2+} はその後下方ヘリーチングされるが, 100 日においても土層内に大半が分布している. これは, 2 価の Mn^{2+} の陽イオン交換に対する選択性が高く (T (12) 式), その大部分は吸着態として分布したためである (Figs. 9, 14 (c)). 土層内の全マンガン量に占める吸着態 Mn^{2+} の割合を分布から求めたところ, 99.6 ~ 97.6 % であった.

Fig. 15 は, (a) FeOOH , (b) 液相の Fe^{2+} , (c) 交換性 Fe^{2+} の濃度の鉛直分布である. 1 ~ 20 cm の還元層では, 初期に与えた FeOOH の Fe^{2+} への還元溶解は MnOOH の消失していく 1 日以内から始まり, 20 日程度ですべて消失した (T (20), T (26), 付録 1 の (A4) 式). この計算例では, 鉄鉱物は FeOOH のみであるため, FeOOH の還元溶解が始まると Eh は大きく低下した (Figs. 7 (a), 12 (a), 18). 還元された Fe^{2+} は Mn^{2+} と同様に陽イオン交換により吸着されながら下方ヘリーチングされる (Fig. 15 (c)). 2 価の Fe^{2+} も陽イオン交換に対する選択性が高く (T (13) 式), 全鉄量の 95.8 ~ 98.0 % が吸着態として分布した. 還元層において FeOOH の還元溶解の多い 10 日まで Fe^{2+} 濃度は高濃度で分布し, その後は減少し, 30 日には溶液態, 交換態ともにほぼゼロとなった.

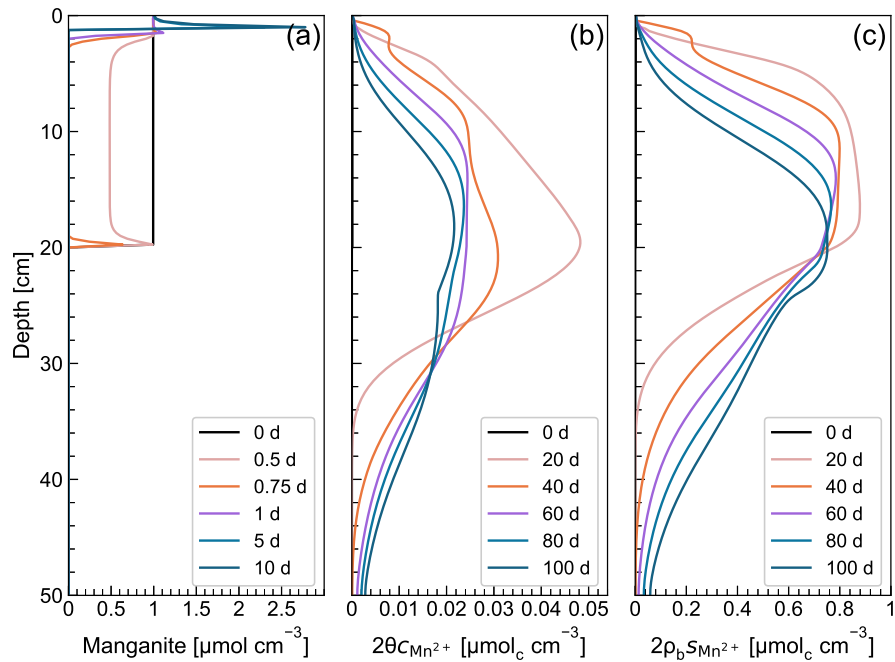


Fig. 14 (a) MnOOH, (b) 液相の Mn^{2+} , (c) 交換性 Mn^{2+} の濃度分布.
Simulated concentration profiles of (a) MnOOH, (b) Mn^{2+} , and (c) exchangeable Mn^{2+} .

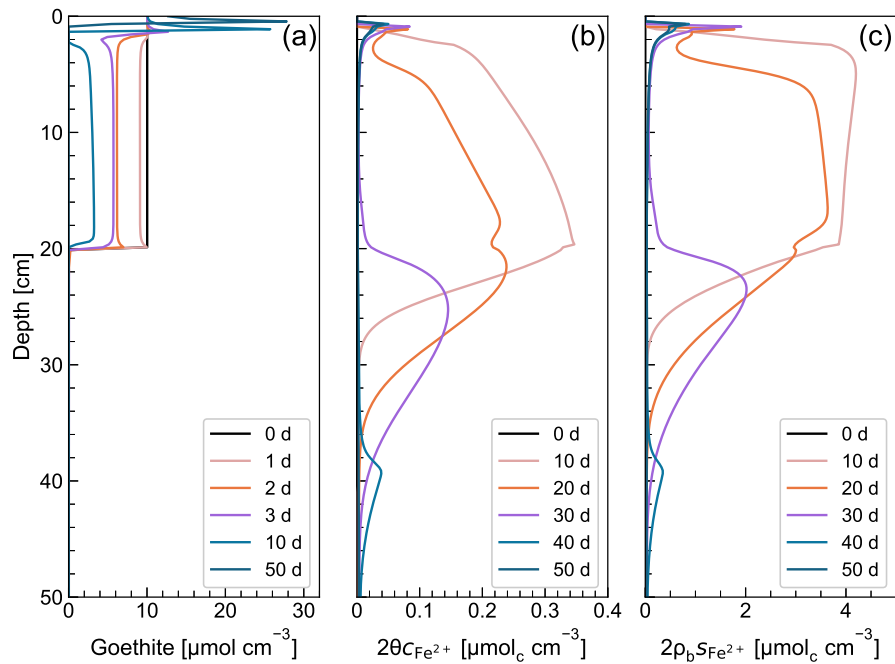


Fig. 15 (a) FeOOH, (b) 液相の Fe^{2+} , (c) 交換性 Fe^{2+} の濃度分布.
Simulated concentration profiles of (a) FeOOH, (b) Fe^{2+} , and (c) exchangeable Fe^{2+} .

これは、100 日においても土層内に高い濃度で留まった Mn^{2+} と大きく異なる。これは、FeOOH に続き生じる SO_4^{2-} の還元により生じる HS^- と反応して FeS として還元層において析出するためである (Fig. 16 (f))。

表面酸化層では、MnOOH および FeOOH が析出して初期値よりも高い濃度で分布した (Fig. 15 (a))。これは還元の進行により可動化した Mn^{2+} および Fe^{2+} が還元層から表面酸化層へ濃度勾配により拡散移動し、酸化されて再析出したためである。この還元溶解により生成

した Mn^{2+} および Fe^{2+} が酸化条件の土層に移動し、再び鉱物として析出する現象は、実際の水田においても観測されている (佐々木ら, 2000)。

3.2.5 硫酸の還元

Fig. 16 は、(a) 液相の SO_4^{2-} , (b) 交換性 SO_4^{2-} , (c) 液相の HS^- , (d) 交換性 HS^- , (e) 液相の H_2S , (f) 固相の FeS の濃度の鉛直分布である。初期溶液および境界溶液から供給された SO_4^{2-} は、還元反応 (T (27) 式) と電離反応 (T (32) 式) で形態変化し、陰イオン交換

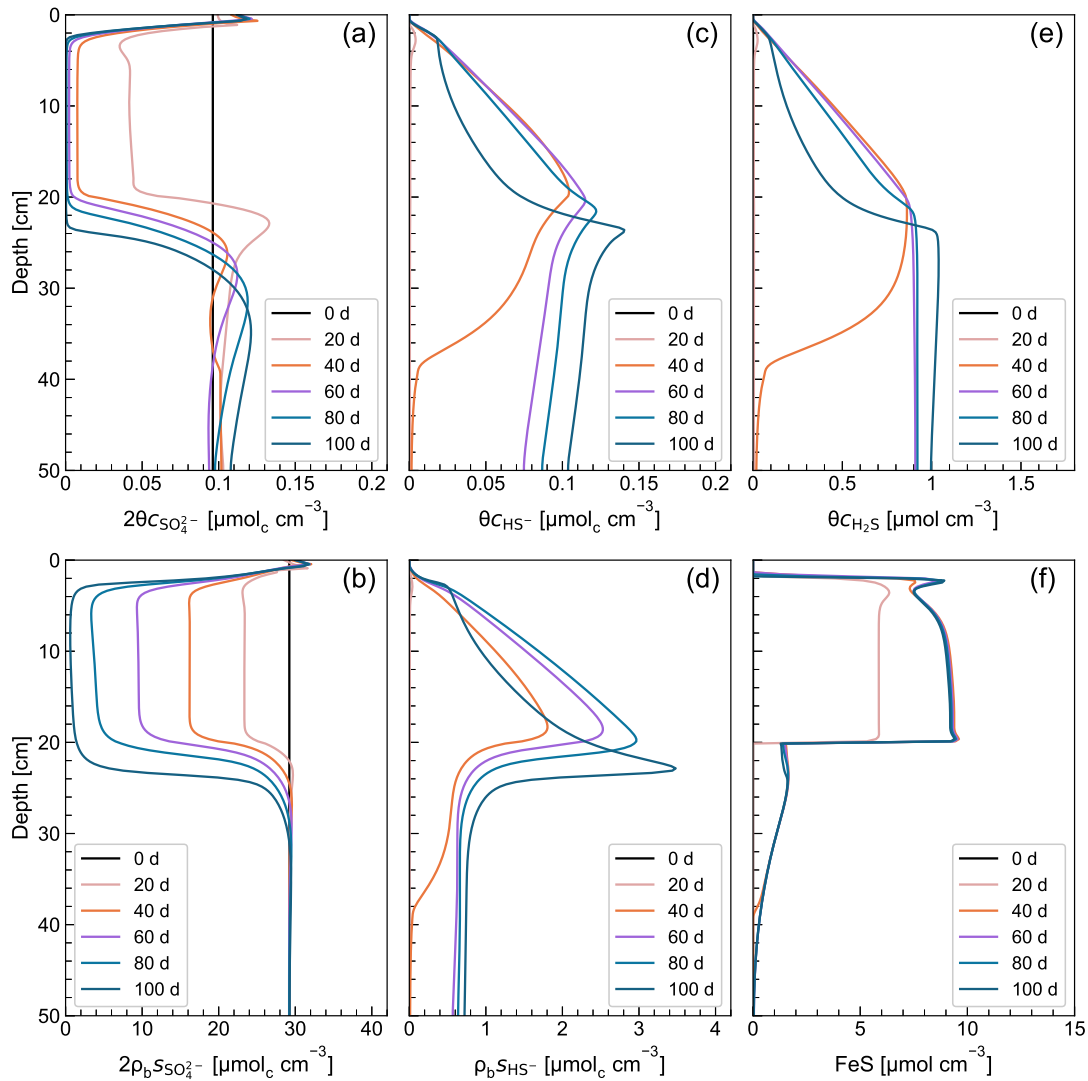


Fig. 16 (a) 液相の SO_4^{2-} , (b) 交換性 SO_4^{2-} , (c) 液相の HS^- , (d) 交換性 HS^- , (e) 液相の H_2S , (f) FeS の濃度分布.

Simulated concentration profiles of (a) SO_4^{2-} , (b) exchangeable SO_4^{2-} , (c) HS^- , (d) exchangeable HS^- , (e) H_2S , and (f) FeS .

(T (17), T (18) 式) と Fe^{2+} との反応 (T (21) 式) をしながら土中を移動する. 還元層における SO_4^{2-} の還元は 2 日程度から生じ, 5 ~ 20 cm 深さの還元層において SO_4^{2-} 濃度は低下して 30 日程度でほぼゼロになった (Fig. 16 (a)). O_2 濃度に対する表面酸化層 (Fig. 7 (d)) と同様に, 浸透水による表層からの SO_4^{2-} 供給と嫌気分解による SO_4^{2-} の消費により形成される SO_4^{2-} 濃度分布の厚さは 5 cm と表面酸化層より大きい. これは, 好気分解が生じている表面酸化層では SO_4^{2-} は消費されないこと, また嫌気分解速度が小さいことが原因である. 20 cm 以深では初期溶液濃度よりも高い濃度でピークを形成しながら下方へ浸透した.

還元層における SO_4^{2-} 濃度の低下は, Fe^{2+} が分布する 30 日までは FeS の生成 (T (21) 式), 30 日以降は還元反応の進行による H_2S の生成 (T (27), T (32) 式) が主な要因である. H_2S の電離反応により HS^- と H_2S の割合は pH に応じて変化し, pH = 5.7 ~ 6.2 の範囲では, H_2S の存在割合が大きい (Fig. 19 (b)). そのため, HS^-

と H_2S の濃度分布においては, H_2S 濃度の方が 10 倍程度高い (Fig. 16 (c), 16 (e)). 40 日には全層において HS^- および H_2S が生成され, どちらも特に 20 cm 以深において高濃度で分布した. 0 ~ 20 cm 深さの HS^- および H_2S 濃度がそれ以深より低いのは, HS^- が交換性 Fe^{2+} として蓄えられている Fe^{2+} と反応して FeS として析出するためである. この作用は, 作物の生育において有害とされる H_2S の生成を抑制する一方, 生成した FeS は $10 \mu\text{mol cm}^{-3}$ 程度と高濃度で分布し, 溶液態, 交換態の Fe^{2+} を枯渇させる.

また, SO_4^{2-} は 99.6 ~ 99.7 %, HS^- は 87.3 ~ 93.5 % が吸着態として分布し (Fig. 16 (b), 16 (d)), これらの成分の移動にも陰イオン交換が影響する. 初期の AEC の大部分を占めていた交換性 SO_4^{2-} は (Fig. 10 (a)), 還元反応の進行により還元層において SO_4^{2-} の濃度が低下すると交換性 Cl^- , 交換性 HCO_3^- , 交換性 HS^- と陰イオン交換し, 液相の SO_4^{2-} の一部が下方へ移動する. しかし, 還元層より深い位置では, HCO_3^- , HS^- , Cl^- の交

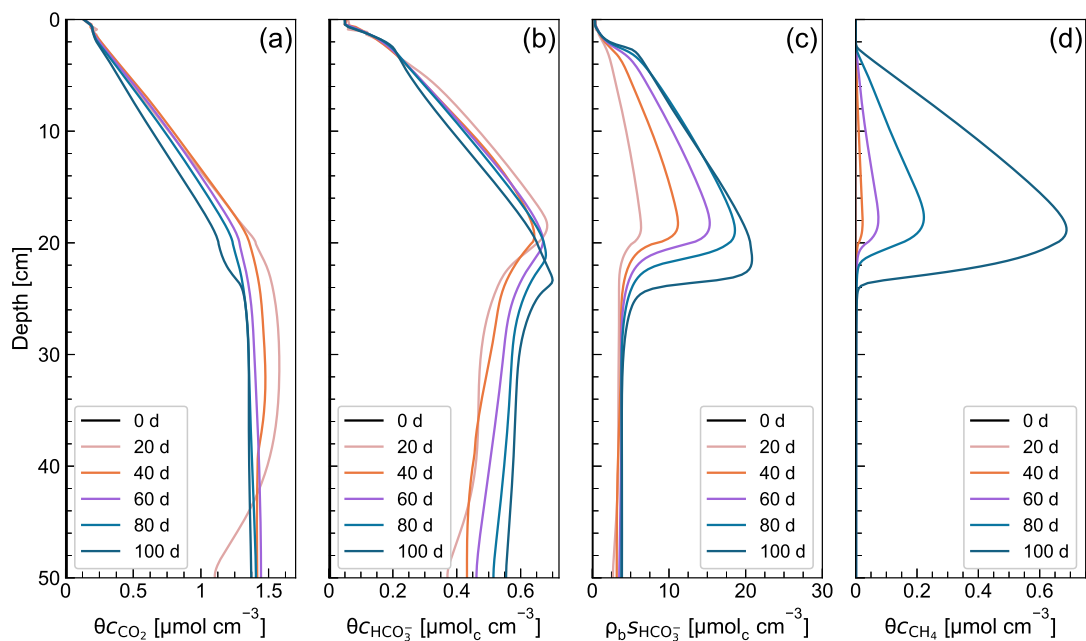


Fig. 17 (a) 液相の CO_2 , (b) 液相の HCO_3^- , (c) 交換性 HCO_3^- , (d) 液相の CH_4 の濃度分布。
Simulated concentration profiles of (a) CO_2 , (b) HCO_3^- , (c) exchangeable HCO_3^- , and (d) CH_4 .

換吸着が主に生じて交換性 SO_4^{2-} の変化は小さい (Fig. 10 (b)). 一方, 交換性 HS^- の濃度が溶液濃度の 10 倍程度の HS^- も, Mn^{2+} などと同じく交換吸着により下方へのリーチングが遅れる (Fig. 16 (c)). 電荷を持たない H_2S はイオン交換による吸着は生じないが, HS^- との電離平衡により溶液の HS^- 濃度と分布形状はほぼ等しい (Fig. 16 (e)). 鉄成分や硫酸の消失は Eh をさらに低下させ, 炭酸の還元による CH_4 生成を促進する.

3.2.6 炭酸の還元

Fig. 17 は, (a) 液相の CO_2 , (b) 液相の HCO_3^- , (c) 交換性 HCO_3^- , (d) 液相の CH_4 の濃度の鉛直分布である. CO_2 と HCO_3^- は液相の pH に応じてそれらの存在形態が変わり, $\text{pH} = 5.7 \sim 6.2$ の範囲では, CO_2 の存在割合が大きい (T (29), T (30) 式, Fig. 19 (c)). CO_2 と HCO_3^- は, 上層 20 cm の有機炭素 (Org-C) の分解により継続的に生成される. また, HCO_3^- は陰イオン交換により吸着しながら下方へ移動する. HCO_3^- の 87.3 ~ 94.4 % は吸着態として分布し (Fig. 17 (b), 17 (c)), 2 ~ 25 cm において吸着濃度が増加した. HCO_3^- 吸着濃度は Cl^- , SO_4^{2-} , HS^- の吸着濃度変動の影響を強く受ける. 特に SO_4^{2-} の還元による SO_4^{2-} の消失に伴い 25 cm までの SO_4^{2-} の吸着濃度の減少分を埋めるように HCO_3^- の吸着濃度が増加した (Figs. 10, 16 (a), 16 (b)). 電荷を持たない CO_2 は吸着が生じないため, 20 cm より深い位置の 40 日以降では $1.5 \mu\text{mol cm}^{-3}$ 程度で濃度変化が小さいのに対して (Fig. 17 (a)), HCO_3^- は溶液濃度と吸着濃度を緩やかに増加させた (Fig. 17 (b), (c)). 液相中の CO_2 と HCO_3^- の一部は嫌気条件下で Eh が -154 mV 程度となると還元反応により CH_4 となる. CH_4 は還元層において Fe^{2+} および SO_4^{2-} の濃度がほとんどゼロとなる 29 日以降に生成され (Figs. 12

(b), 15 (b), 16 (a)), 100 日には $0.7 \mu\text{mol cm}^{-3}$ 程度の濃度ピークを示した (Fig. 17 (c)). 先述のように, 還元過程における FeS の生成は Fe^{2+} および SO_4^{2-} の濃度低下に伴う Eh の低下を促進する. 本計算例の結果から, Fe^{2+} および SO_4^{2-} が少なく Eh が低下した条件下における CH_4 濃度の増加を, 還元反応進行と鉄成分の溶解と化合物の FeS の生成を含む地球化学的作用の観点から考察し, 定量的に示すことができた.

4. おわりに

本研究では, 有機物の好気・嫌気分解の生じる水田土中の Eh, pH を予測し, 各種成分の形態変化, イオン交換, 鉱物の溶解析出を考慮した反応移動モデルを構築した. LEACHM に準じた有機物の一次分解モデルに対して, 有機炭素の酸化と好気・嫌気条件における電子受容体の還元反応を組み合わせ, さらに変異荷電モデルにより土の pH 緩衝作用を評価して, Eh と pH に応じた好気・嫌気分解の生じるモデルに改良した. プログラム開発には, HYDRUS-1D と PHREEQC の結合プログラムの HP1 を用いた. そして, 有機物を施用した飽和水分定常流れの生じる水田を対象に数値実験を行った. 特に pH 緩衝作用と陰イオン交換に焦点を当てるため, AEC が顕著に存在する黒ボク土を解析対象とした. その結果, 以下の成果を得た.

1. 本モデルを用いて, 水田土中の特徴である表面酸化層と還元層への土層分化を再現できた. また, O_2 濃度が減少した後, マンガンナイト (MnOOH) 中の Mn^{3+} , ゲータイト (FeOOH) 中の Fe^{3+} , SO_4^{2-} , CO_2 を電子受容体とする還元反応が進行し, 最終的

に CH_4 が生成されることを確認した。開発したモデルにより各層における Eh と pH の変動や各種成分の濃度の経時変化と鉛直分布の双方から評価することが可能となった。

2. 表層 1 cm に形成された O_2 濃度が減少する表面酸化層では、下方に位置する還元層で生成された Mn^{2+} および Fe^{2+} が上方方向に拡散移動し、マンガンナイト (MnOOH)、ゲータイト (FeOOH) として酸化沈殿した。表面酸化層では、硝化による NO_3^- 濃度の増加と MnOOH , FeOOH の析出により pH が低下した。
3. 還元層では、還元進行に伴い生成される Fe^{2+} と HS^- が結合し、 FeS が高濃度で沈殿した。 FeS が生成される期間は作物生育に有害な H_2S 生成を抑制する効果が働くが、同時に Fe^{2+} 濃度の低下を招き、 Fe^{2+} が枯渇すると H_2S が急増した。還元された Fe^{2+} の大半は交換性 Fe^{2+} として留まるので、 H_2S の生成抑制には十分な鉄鉱物の施用が必要である。また、 FeS の生成および沈殿は Fe^{2+} の下方移動量を減少させ、有機物分解層より下層において H_2S が高濃度で分布した。
4. 土の荷電特性が陽イオンおよび陰イオンの移動の遅れに大きく影響した。特に吸着選択性の高い Fe^{2+} , Mn^{2+} が液相中に溶出されるとその 9 割強が交換性陽イオンとして留まり、下方への移動を遅らせた。また、黒ボク土の荷電特性では、陰イオンの HCO_3^- や SO_4^{2-} の陰イオン交換による吸着量も多く、還元反応の進行と移動速度に影響した。特に本研究で用いた黒ボク土 (905 soil) のように変異荷電に富む土の場合、土中のイオンの反応移動の解析には、CEC と AEC の pH と濃度依存性を把握することが重要である。

今回の成果を踏まえて、水田土中の物質移動現象の解明には、さらに異なる条件の数値実験によるデータの蓄積が必要である。本研究では、飽和定常流れの単純な条件を対象としたが、水田においては、湛水と落水による中干しなどにより飽和と不飽和の水分移動が繰り返される。本モデルを用いて、飽和状態の還元層の形成過程と不飽和状態の酸化過程を繰り返す環境における水田土中の各種成分の動態を明らかにすることは重要である。酸化的下層土 (Fig. 1) における酸化の進行も本モデルの検討課題である。また、 MnOOH と FeOOH 以外の鉱物や複数の鉱物が混在する条件についても、より現実的な水田土中の現象把握のために必要である。

付録

1. 各種電子受容体の Eh-pH 図

Fig. 18 は本研究の各種電子受容体の Eh-pH 図である。 MnOOH 中の Mn^{3+} の還元溶解反応 ((19) 式) の半反応の平衡定数を K_R とする。

$$K_R = \frac{(\text{Mn}^{2+})(\text{H}_2\text{O})^2}{(\text{MnOOH})(\text{H}^+)^3(\text{e}^-)} \quad (\text{A1})$$

H_2O と純粋な鉱物の活量を 1 として (Strawn et al., 2020 ((5.37) 式)), (A1) 式の両辺に対数を取り、 $-\log(\text{H}^+) = \text{pH}$, $-\log(\text{e}^-) = \text{pe}$ を用いる。

$$\text{pe} = -3\text{pH} + \log K_R - \log(\text{Mn}^{2+}) \quad (\text{A2})$$

ここで、(Mn^{2+}) が与えられると、pe と pH の関係が得られる。Fig. 14 (b) の液相中の $c_{\text{Mn}^{2+}}$ は、 $0 \sim 0.02 \mu\text{mol cm}^{-3} \text{ soil}$ ($= \text{mmol dm}^{-3}$) 程度の範囲であったため、ここでは $c_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3}$ とする。また、活量係数による補正を行わない理想溶液とする。このとき、(97) 式を用いると、 MnOOH 中の Mn^{3+} の還元溶解反応 ((19) 式) における Eh と pH の関係が得られる。

$$\text{Eh} = -174\text{pH} + 1771.32 \quad (\text{A3})$$

(A3) 式の直線より上の Eh の範囲では MnOOH 、下の

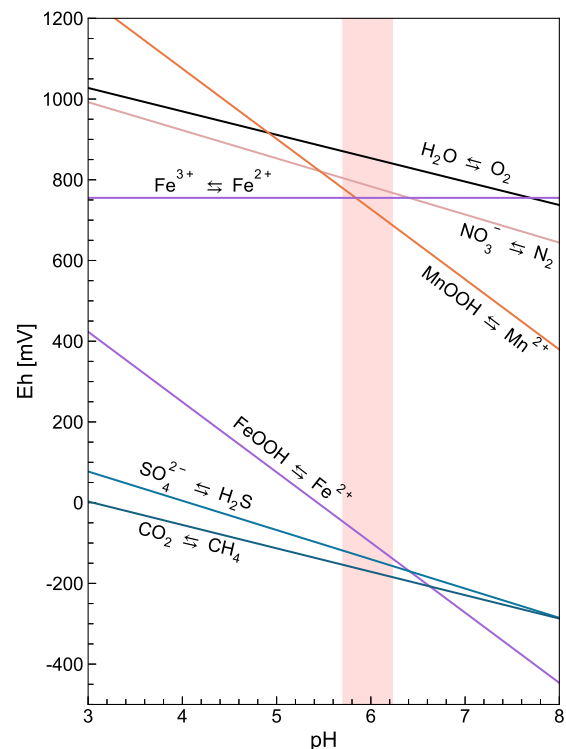


Fig. 18 電子受容体の O_2 , NO_3^- , MnOOH , Fe^{3+} , FeOOH , SO_4^{2-} , CO_2 に対する Eh-pH 図。直線は $c_{\text{O}_2} = 0.0625 \text{ mmol dm}^{-3}$, $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.01 \text{ mmol dm}^{-3}$, $c_{\text{Fe}^{2+}} = 0.1 \text{ mmol dm}^{-3}$, その他の酸化還元対の NO_3^-/N_2 , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$, CO_2/CH_4 は活量が等しいときの安定境界を示す。

Eh-pH diagram for electron acceptors of O_2 , NO_3^- , MnOOH , Fe^{3+} , FeOOH , SO_4^{2-} , and CO_2 . Lines show stability boundaries of each redox couple, assuming $c_{\text{O}_2} = 0.0625 \text{ mmol dm}^{-3}$, $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.01 \text{ mmol dm}^{-3}$, $c_{\text{Fe}^{2+}} = 0.1 \text{ mmol dm}^{-3}$, and equal activities for the other redox couples of NO_3^-/N_2 , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$, CO_2/CH_4 .

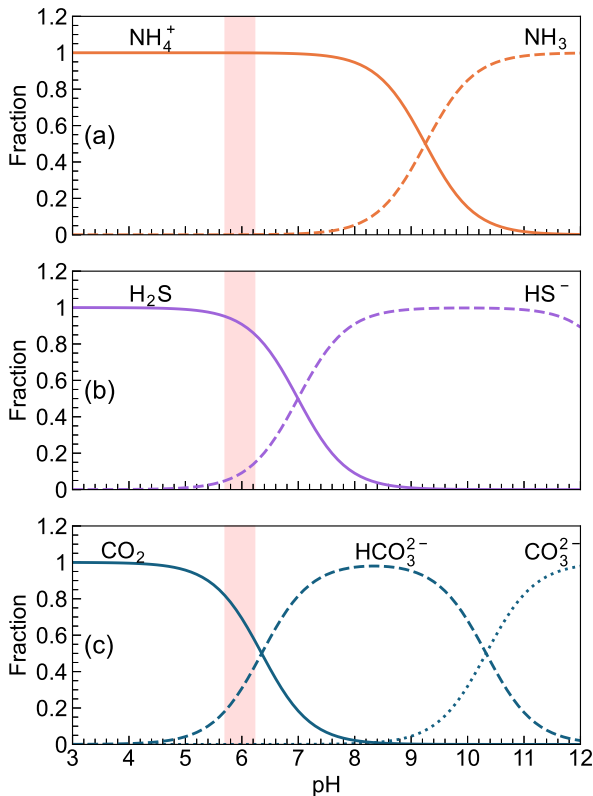
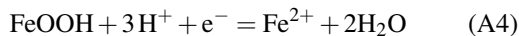


Fig. 19 (a) NH_3 , (b) H_2S , (c) CO_2 の電離反応における各種成分の存在割合と pH の関係。Fractions of (a) NH_3 , (b) H_2S , and (c) CO_2 species as a function of pH.

Eh の範囲では Mn^{2+} が安定に存在することを示す。

FeOOH 中の Fe^{3+} の還元溶解反応は (20) 式と (26) 式の和により得られる。



同様に Fig. 15 (b) より $c_{\text{Fe}^{2+}} = 0.1 \text{ mmol dm}^{-3}$ とすると、 FeOOH 中の Fe^{3+} の還元溶解反応の Eh と pH の関係が得られる。

$$\text{Eh} = -174\text{pH} + 945.4 \quad (\text{A5})$$

(24) 式の O_2 の還元反応に対しては、 H_2O の活量を 1 とし、大気圧と平衡濃度である Eh-pH 図として求めた。電子受容体とその還元により生成される物質が溶質で与えられる (25) ~ (28) 式に対しては、 NO_3^- と N_2 、 Fe^{3+} と Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} と H_2S 、 CO_2 と CH_4 の活量が等しいとしたときの直線関係を示す。また、図には計算事例の pH = 5.7 ~ 6.2 の範囲を示した。Fig. 19 において、pH = 6 付近で還元して Eh が低下するため、上に位置する直線から順番にそれぞれの Eh に低下した段階で還元反応に寄与する。

(26) 式の Fe^{3+} の還元反応には H^+ が含まれないため、Eh = 755.16 mV で一定である。pH = 6 のときは、(20) 式の FeOOH の溶解反応より $c_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-16} \text{ mmol dm}^{-3}$

である。そのため、Eh = 755.16 mV においては、(26) 式の還元反応の寄与は限りなく小さい。しかし、(A5) 式の pH = 6 における Eh = -98.6 mV に低下した段階で、 FeOOH の Fe^{2+} への還元溶解反応が進行する。すなわち、この段階では、還元反応が FeOOH の溶解を促進する。

2. 電離反応

Fig. 19 は、(a) NH_3 、(b) H_2S 、(c) CO_2 の電離反応における各種成分の存在割合と pH の関係である。ここでは、(29) ~ (32) 式の活量係数による補正を行わない理想溶液の計算結果を示す。図には計算事例の pH = 5.7 ~ 6.2 の範囲を示した。 CO_2 の電離反応についての関係式の導出は、Strawn et al. (2020) の Fig. 4.6 などを参照されたい。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金(基盤研究(B) 23H02326)によって行われた。ここに記して謝意を表す。

引用文献

- Appelo, C.A.J. and Postma, D. (2005): *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd edition, p. 649. CRC Press, Amsterdam, The Netherlands.
- Fumoto, T. (2017): *Process-based modeling of methane emissions from rice fields*. https://www.naro.go.jp/publicity-report/publication/files/niaes_report38-2.pdf. (2024 年 11 月 1 日確認)
- Hutson, J.L. and Wagenet, R.J. (1995). An Overview of LEACHM: A process based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. In *Chemical equilibrium and reaction models*, eds R.H. Loeppert, A.P. Schwab and S. Goldberg, pp.409-422, doi:10.2136/sssaspecpub42.c19
- Hutson, J.L. (2005): *LAECHM-Leaching Estimation and Chemistry Model — A process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone*, Version 4.1. School of Chemistry, Physics and Earth Sciences Flinders University Adelaide, Australia.
- Jacques, D., Šimůnek, J., Mallants, D. and van Genuchten, M.Th. (2018): The HPx software for multicomponent reactive transport during variably-saturated flow: Recent developments and applications. *J. Hydrol. Hydromech.*, 66: 211-226, doi:10.1515/johh-2017-0049.
- Johnsson, H., Bergström, L., Jansson, P.-E. and Paustian, K., (1987): Simulated nitrogen dynamics and losses in a layered agricultural soil. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 18: 333-356.
- 松中照夫 (2018): *土壌学の基礎生成・機能・肥沃度・環境*, p.

248. 農文協, 東京.
- 丸岡伸洋, 大久保道正, 柴田浩幸, 高 旭, 伊藤豊彰, 北村信也 (2015): 除塩された水田土壌の製鋼スラグ系肥料の施用による改善 (津波被災水田の製鋼スラグ系肥料による復興-1), 鉄と鋼, 101(8): 445–456.
- McLatchey, G.P. and Reddy, K.R. (1998): Regulation of organic matter decomposition and nutrient release in a wetland soil. *Journal of Environmental Quality*, 27–5: 1268–1274, doi:10.2134/jeq1998.00472425002700050036x.
- Nakamura, K., Harter, T., Hirono, Y., Horino, H. and Mitsuno, T. (2004): Assessment of root zone nitrogen leaching as affected by irrigation and nutrient management practices. *Vadose Zone J.*, 3: 1353–1366, doi:10.2136/vzj2004.1353.
- Okamura, Y. and Wada, K. (1983): Electric charge characteristics of horizons of Ando (B) and Red-Yellow B soils and Weathered pumices. *Journal of Soil Science*, 34: 287–295.
- 坂井 勝, 取出伸夫 (2007): 砂質土と団粒土に対する水分移動特性関数の検討. 土壌の物理性, 107: 63–77.
- 佐々木長一, 小関 恭, 谷口 健, 稲垣元昭 (2000): 開放ライシメータを用いた水田土壌溶液中の鉄, マンガン, カルシウムおよびカリウム濃度の動態調査. 土壌の物理性, 84: 3–12.
- Sierra, J. and Renault, P. (1995): Oxygen consumption by soil microorganisms as affected by oxygen and carbon dioxide levels. *Applied Soil Ecology*, 2–3: 175–184, doi:10.1016/0929-1393(95)00051-L.
- Šimůnek, J., Šejna, M., Brunetti, G. and van Genuchten, M. Th. (2022): The HYDRUS software package for simulating the one-, two-, and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media. technical manual I, Hydrus 1D, Version 5.0, p. 334, PC Progress, Prague, Czech Republic.
- Strawn, D.G., Bohn, H.L. and O'Connor, G.A. (2020): *Soil Chemistry 5th Edition*, p.384. Wiley Blackwell, Oxford, UK.
- 取出伸夫, 坂井 勝, 齋藤広隆 (2006): 土中の溶質移流分散モデルにおける境界条件, 土壌の物理性, 104: 75–84.
- 取出伸夫, 田崎小春, 三口貴久代, 徳本家康 (2024): Ca^{2+} - Na^{+} イオン交換を伴う土中の溶質移動 I. イオン交換特性の及ぼす影響. 土壌の物理性, 156: 15–27.
- Vereecken, H., Schnepf, A., Hopmans, J.W., Javaux, M., Or, D., Roose, T., Vanderborght, J., Young, M.H., Amelung, W., Aitkenhead, M., Allison, S.D., Assouline, S., Baveye, P., Berli, M., Brüggemann, N., Finke, P., Flury, M., Gaiser, T., Govers, G., Ghezzehei, T., Hallett, P., Hendricks Franssen, H.J., Heppell, J., Horn, R., Huisman, J.A., Jacques, D., Jonard, F., Kollet, S., Lafolie, F., Lamorski, K., Leitner, D., McBratney, A., Minasny, B., Montzka, C., Nowak, W., Pachepsky, Y., Padarian, J., Romano, N., Roth, K., Rothfuss, Y., Rowe, E.C., Schwen, A., Šimůnek, J., Tiktak, A., Van Dam, J., van der Zee, S.E.A.T.M., Vogel, H.J., Vrugt, J.A., Wöhling, T. and Young, I.M., (2016): Modeling soil processes: Review, key challenges, and new perspectives. *Vadose Zone J.*, 15: 1–57.
- 和田信一郎 (2018): 土壌学, 2.03 版. <https://soilsci.info/Books.html>. (2024 年 12 月 17 日確認)
- Weil, R.R. and Brady, N.C. (2017): *The nature and properties of soils 15th edition*, p.1086. Pearson, England.
- ウィリアム ジュリー・ロバート ホートン (取出伸夫監訳) (2006): 土壌物理学 ~ 土中の水・熱・ガス・化学物質移動の基礎と応用 ~, p. 224. 築地書館, 東京.



This article is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY-NC-ND) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

要 旨

HYDRUS1D - PHREEQC (HP1) を用いて水田土中の有機物の好気・嫌気分解に伴う炭素窒素成分の形態変化, イオン交換, 鋳物の溶解析出を含めた反応移動モデルを構築した. LEACHM に準じた有機物の一次分解モデルに対して, 有機炭素の酸化と好気・嫌気条件における電子受容体の還元反応を組み合わせ, さらに変異荷電により土の pH 緩衝作用を評価して, 酸化還元電位 (Eh) と pH に応じた好気・嫌気分解の生じるモデルに改良した. そして, 有機物を施用した飽和水分定常流れの生じる水田を対象に数値実験を行った. その結果, 水田土の表層 1 cm 程度の表面酸化層とメタン発生まで還元の進行した還元層の土層分化を再現できた. また, 各層の Eh, pH に応じた各種成分の形態変化と濃度変化, イオン交換を伴う移動を評価できた. マンガン鋳物と鉄鋳物の溶解析出反応は, 液相の溶液組成および固相の鋳物組成の形成に大きな影響を与える. 還元層における FeS の高濃度の沈殿は, H_2S の生成抑制効果を持つが, Fe^{2+} が枯渇すると H_2S 濃度は増加した.

キーワード：水田土, 有機物分解, 酸化還元反応, 表面酸化層, 反応移動モデル