

酸化還元状況下における物質移動

九州大学工学部 学生員 ○森田 守 九州大学工学部 学生員 久保田基寛
九州大学工学部 正会員 広城吉成 九州大学農学部 和田信一郎
九州大学工学部 正会員 神野健二

1. はじめに

酸化還元反応プロセスは自然の地下水系における O_2 、 Fe^{2+} 、 H_2S 、 CH_4 といった化学種の分布に対して大きな影響を与え、酸化還元状況下における物質移動の実態を明らかにすることは、汚染問題を考える上で重要となる¹⁾。

さて、水田のような湛水土壌は作土層の大部分で有機栄養微生物の活動により酸素が消費され、還元状態となる。還元状態のもとでは、土壌中の $Fe(III)$ 、 $Mn(III, IV)$ などの酸化物は Fe^{2+} 、 Mn^{2+} となって溶脱し、作土層(還元層)より下部の酸化状態にある層で酸化物となって沈積する。本研究では、上記のような酸化還元状況下における物質輸送特性を詳細に把握し、その輸送モデルを構築する際に必要となる基礎的知見を得るために、還元・酸化層を考慮した室内カラム実験を行った。

2. 実験概要

実験装置の概略を図-1に示す。カラム実験では、表層から深さ50cmまでは実際に使用されている水田作土を、深さ50cmから100cmまではマサ土を用いた。また、カラム実験では水田の湛水状態を再現するために水道水をoverflowさせ、水位を一定に保った。

実験(湛水)は、1997年9月9日13:00から開始し、分析・測定の対象項目は、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、pH、電気伝導度(EC)、酸化還元電位(ORP)とした。表-1はカラムに注入した水道水の各測定値を示す。

表-1 水道水の各測定値(mg/l)

Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	NH_4^+-N	NO_3^--N
16.10	5.70	9.14	60.66	0.27	0.11	0.45	1.93
pH	電気伝導度 (EC) (mS/cm)						
7.65	0.439						

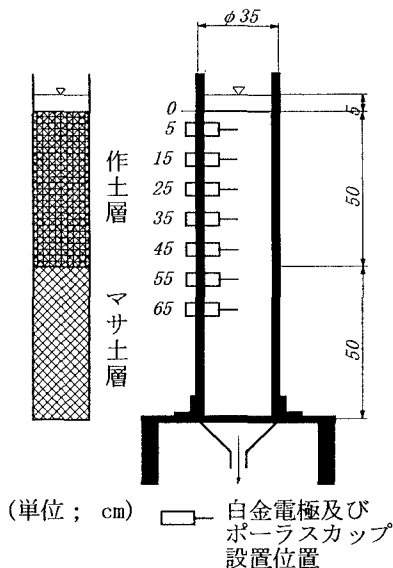


図-1 実験装置の概略図

3. 実験結果及び考察

図-2は酸化還元電位(ORP)の深さ毎の経時変化を示している。作土層で測定したORPは実験開始直後より急速に低下し、作土層の還元化が進んでいることがわかる。作土層におけるORPはおよそ2日間で0mVまで急激に低下し、それ以降のORP低下は小さい。酸化的状態を再現した50cm以深のマサ土層で測定したORPは+300~400mVで安定している。

図-3、4は Fe^{2+} 及び Mg^{2+} の濃度分布をそれぞれ示している。両図からカラムの作土層が還元状態となり、それに伴って Fe^{2+} 、 Mg^{2+} が溶脱し、その量が増加していることがわかる。両イオンは実験開始から1ヶ月後の10月9日に最大の濃度を示し、それ以降は濃度の変化はほとんどみられない。両イオンの溶脱量が一定に達したことが推察される。9月14日の両イオン濃度を比較すると Mn^{2+} は2mg程度溶脱しているのに対し、 Fe^{2+} はほとんど溶脱していない。このことから $Mn(III, IV)$ は $Fe(III)$ より高いORPで還元されることがわかる。深さ55cm、65cmでの Fe^{2+} 、 Mn^{2+} の溶脱量は酸化状態であるため、極端に少なくなっている。また、 Fe^{2+} に比べ、 Mn^{2+} の方が若干溶脱量が多いことから、 Mn^{2+} は Fe^{2+} より酸化されにくいことがわかる。

なお、深さ45cmで測定したORPは実験開始後約2日間で急速に低下し、それ以降は+400mV程度まで上昇して安定した。また、深さ35cmで測定したORPは実験開始から約3週間後に上昇を始め、最終的に+100mV程度となった。しか

し、両測定点とも Fe^{2+} 、 Mn^{2+} は溶脱していることからこの層が酸化的状态であるとは考えられない。この原因は白金電極の周辺部が部分的に不飽和状態となったために起こった現象であると考えられる。

また、実験開始5日後の9月14日には流量が43.1ml/hであったのに対し、実験終了直前の11月11日には14.9ml/hとなり、カラム中の透水性は徐々に小さくなった。

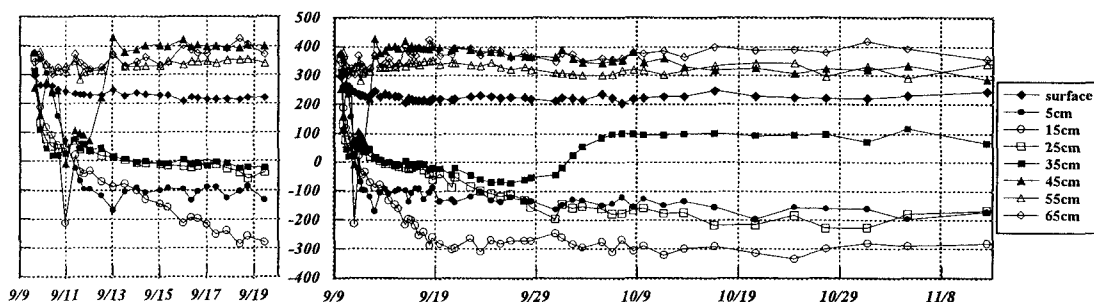


図-2 ORPの経時変化(mV)

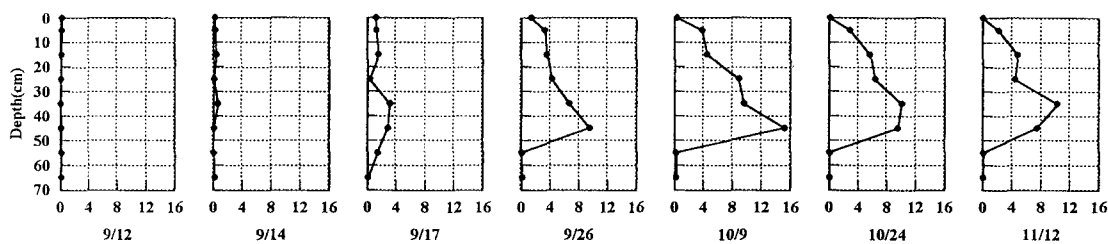


図-3 Fe^{2+} 濃度分布(mg/l)

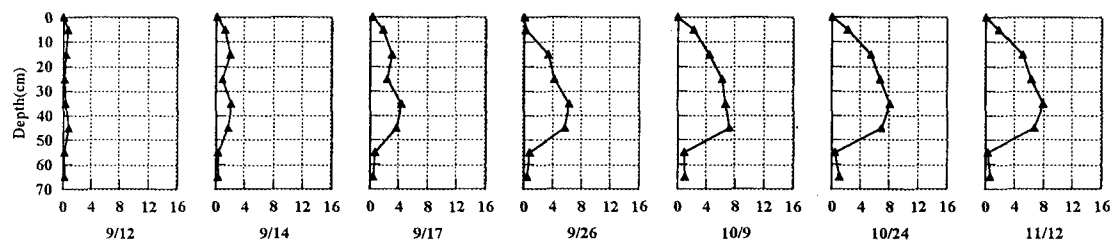


図-4 Mn^{2+} 濃度分布(mg/l)

4. まとめ

ORPは実験開始後の2日間で急速に低下し、およそ10日後に安定した。一方、 Fe(III) 、 Mn(III,IV) の溶脱について、実験開始5日後(9月14日)に Mn(III,IV) の溶脱が、また実験開始8日後(9月17日)には Fe(III) の溶脱がみられた。このように Mn(III,IV) が Fe(III) より早く溶脱することは一般に報告されている結果²⁾と一致する。さらに、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 濃度はORPが低く安定した後も増加し、実験開始後約1ヶ月で Fe(III) 、 Mn(III,IV) の溶脱量が安定することがわかった。

今後は本実験で得られた結果を定量・定式化し、酸化還元反応を考慮した物質移動のモデル化を行う予定である。

謝辞 : 本研究を行うに当たり、九州大学工学部の大石秀人技官には実験装置製作の際に多大な協力をいただきました。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- 1) Appelo, C.A.J. and D. Postma : Geochemistry, groundwater and pollution, A.A. Balkema, Rotterdam, pp.239~295, 1993.
- 2) 久馬一剛 他 : 新土壌学, 朝倉書店, pp.159~183, 1997.