

# 土壌中有機物含量が及ぼす酸化還元状況の変化と鉄-ヒ素の吸脱着との関係

九州大学 工学部 学生会員 田尻竜章  
九州大学大学院工学研究院 正会員 広城吉成

九州大学大学院 工学府 学生会員 小田圭太  
九州大学大学院工学研究院 正会員 神野健二

## 1. はじめに

現在、世界各地でヒ素による地下水汚染が報告されている。ヒ素は土壌中及び地下水中において3価及び5価の無機態として存在しており、これらは土壌中の鉄の水酸化物と錯体を形成しその表面に吸着されるという性質を有する。これにより、鉄の多くが水酸化第二鉄として存在するような酸化環境下においては、ヒ素は水酸化第二鉄の沈殿物に吸着・固定され安定的である。しかし、土壌が還元環境下におかれると、水酸化鉄の沈殿物は不安定となって分解し、沈殿物に吸着していたヒ素が脱着することで地下水に溶出する。それによって地下水のヒ素汚染の被害が増大するということが知られている。

この地下水の還元プロセスにおいて、微生物による酸化還元反応の影響が考えられる。好気性生物の酸素消費により嫌氣的な環境に置かれた地下水は、硝酸還元菌や鉄還元菌などの増殖により還元的になる。これらの微生物は有機物を基質として消費し増殖するため、土壌中の有機物濃度が微生物の増殖速度とそれに伴い変化する酸化還元状況に与える影響は大きい。そこで、本研究では水田土壌中の有機物量の違いによる酸化還元環境の変化と、それにとまなう各化学種 (As, Fe, Mn) の動態の違いについて考察した。

## 2. 内容

### 2.1 実験内容

実験装置の概略を図-1に示す。本研究では、カラムに土壌試料を充填し、飽和状態で通水して還元的環境を作り出すカラム (カラム1, 図-1中のD, D')を用いた還元カラム実験と、カラムにガラスビーズを充填し、カラム1からの流出水 (以下流出水1) を不飽和状態で浸透させ酸化的環境を作り出すカラム (カラム2, 図-1中のG, G')を用いた酸化カラム実験を同時に実施した。流出水1をカラム2に直接導入することで、これら2つの実験を連続して行った。

カラム1については水田土壌のみを充填したカラム (図-1中のD, 以下0%カラム)、および有機物として竹チップを用い、水田土壌に体積比で30%の竹チップを添加したカラム (図-1中のD', 以下30%カラム) の2種類

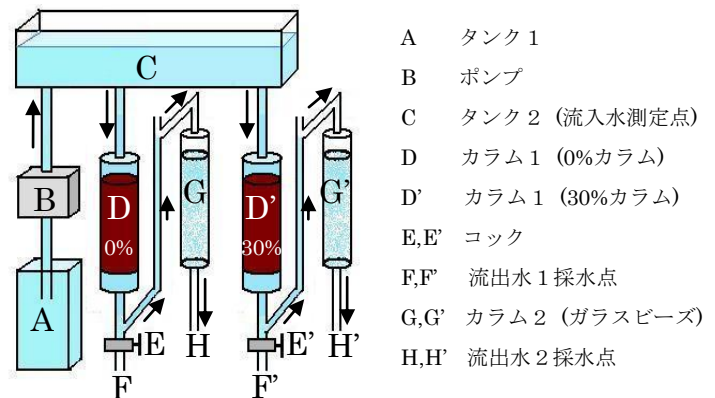


図-1 実験装置の概略

を用意し、これらを同時に並行して実験を行った。

### (1) 水田土壌を用いた還元カラム実験 (カラム1)

湛水された水田における還元反応は土壌の表面下数 mm 以下の酸素の欠乏した部分 (還元層)で行われている。本実験では最初にカラム内土壌を飽和させるために土壌充填後にカラム下部から再生水 (九州大学伊都キャンパス内) を緩速浸透させカラム内の水田土壌を飽和させた (土壌高さ; 30cm)。この操作によりカラム内の土壌の還元状態を再現させた。次に、図中 B のポンプを作動させ、カラム内への水の流入開始時点を実験開始とした。流出水1は連続的にカラム2へ連結され、定期的にポイント F, F'で採水した。0%カラム, 30%カラムは滞留時間を等しくするために、断面平均流速を  $1.0 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$  になるよう調整した。

### (2) ガラスビーズを用いた酸化カラム実験 (カラム2)

カラム1を通して還元状態になった流出水1を十分に酸化させ、酸化物の沈殿を観察するためにガラスビーズを詰めて不飽和状態においたカラム2を準備した。アクリルパイプ (内径 4cm, 高さ 50cm) に粒径 1.2mm のガラスビーズを高さ 40cm になるように詰めた。次に、実験開始後にカラム1から導入される流出水1を、十分に空気に触れ酸化されるようにカラム上部から滴下した。カラム2を通った水 (以下流出水2) はカラム下部のポイント H, H'から定期的に採水した。

2.2 分析・測定

流出水1および流出水2を採取し、ICP-MSによりAs, Fe, Mn濃度を分析した。また、カラム1に流入する再生水(以下流入水)、流出水1及び流出水2のpH, Eh(酸化還元電位), DO(溶存酸素)濃度, EC(電気伝導度), 水温を測定した。測定及び採水は1日1回行った。

2.3 実験結果および考察

本実験は現在実施中であるため、本概要では事前に行った予備実験の結果について記す。予備実験はカラム1を用いて10日間行った。

カラム1に流入する流入水のpHは7.7程度, Ehは450~600mV程度, DOは6.0~6.9mg/L, ECは0.110~0.126mS/cmの間で変化し, 経時的な変化は見られなかった。

図-2は両カラムの流出水1でのEhおよびDO濃度の経時変化を示している。図よりカラム間に竹チップの有無によるEhおよびDO濃度の大きな差が見られた。30%カラムにおいては実験開始直後から好気性生物によるDOの消費が盛んに行われたことがうかがわれ, 3日目以降は両カラムのEhの間に常時150~200mV程度の差が見られる。また, このときのpHは0%カラムで6.4~6.8, 30%カラムで6.9~7.1程度で変動し, 経時的な変化は見られなかった。

次に図-3, 図-4に0%カラムおよび30%カラムそれぞれにおける流出水1のAs, Fe, Mn濃度の経時変化を示す。これらの図より, カラム間における酸化還元電位の差による化学種の挙動の明確な違いが見られる。0%カラムでは10日間を通して各化学種に主だった変化は見られなかったが, 30%カラムにおいてはMnは実験開始直後から徐々に, そしてFeは7日目あたりから還元され溶出し始めていることがわかる。また, 30%カラムにおいてFeとAsの急激な増加がほぼ同時に起こっていることから, ヒ素の溶出が鉄の還元による水酸化鉄からの脱着によるものであるということが示唆される。

3. 結論

今回行った予備実験の結果から, 土壌中の有機物の存在が酸化還元状況とそれに伴う化学種の動態, とりわけヒ素の溶出に影響を及ぼすということが明らかとなった。

発表時には, これに竹チップ含有率10%のカラムおよびカラム2を含んだ実験の結果を提示する予定である。

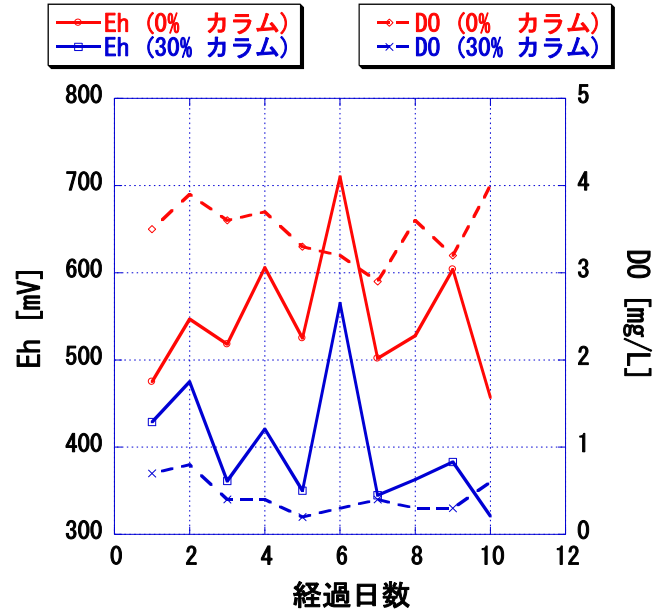


図-2 Eh, DO濃度の経時変化(流出水1)

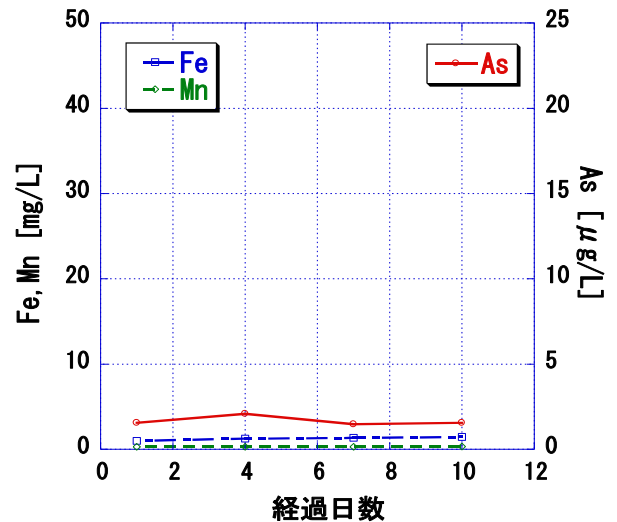


図-3 流出水1のAs, Fe, Mn濃度の経時変化(0%カラム)

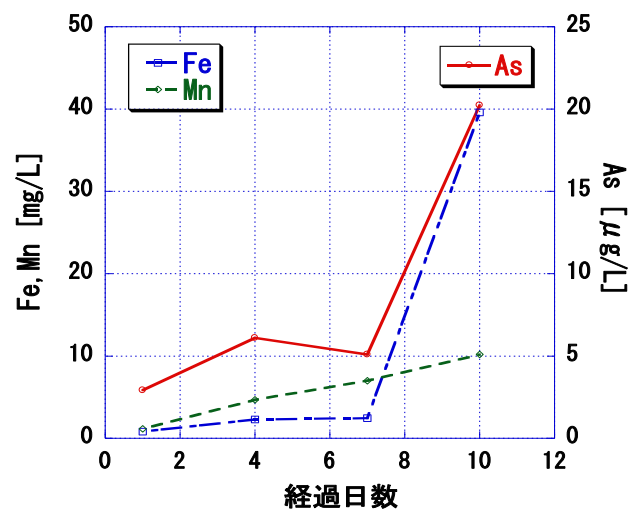


図-4 流出水1のAs, Fe, Mn濃度の経時変化(30%カラム)