<ノー ト>

酸化還元状況下における主要陽イオンの動態

広 城 吉 成* 神 野 健 二* 和 田 信 一 郎**
 徳 永 隆 司*** 森 田 守*

Behavior of Major Cations in a Laboratory Column Experiment under Redox Condition

Yoshinari HIROSHIRO*, Kenji JINNO*, Shin-Ichiro WADA**,
 Takashi TOKUNAGA*** and Mamoru MORITA*

* Institute of Environmental Systems, Graduate School of Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581 Japan

** Division of Bioresources and Environmental Sciences, Graduate School of Kyushu University, (ditto)

*** Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences, 39 Mukaida, Mukaisano, Dazaifu, 818-0135 Japan

Abstract

In order to make clear the transformation mechanism of chemical species in pore water under reducing condition, a column experiment which reproduced redox condition, was carried out. The upper part of the column was filled with the soil taken from the paddy field and the lower of the column was filled in the quartz sand and glass beads. The major findings of experimental results are as follows:

ORP(Oxidation Reduction Potential) decreased for first ten days after the beginning of this experiment, thereafter, showed a constant value. Mn^{2+} and Fe^{2+} which were dissolved under reducing condition caused the cation exchange reaction to the other cations. When Mn^{2+} and Fe^{2+} reached an oxidized layer(quartz sand and glass beads layer), they were reprecipitated as Mn-,Fe-hydrous oxides. It was assumed that high concentrations of Mn^{2+} , Fe^{2+} in pore water at depth of 35, 45cm were appeared due to the movement of soil particle and anaerobic bacteria from plow layer to quartz sand layer and the absence of exchangeable sites.

Key words: Column experiment, Redox condition, Mn^{2+} and Fe^{2+} , Cation exchange reaction, Oxidation reduction potential

1. はじめに

農耕地域における地下水質形成は、施肥される肥料の種類や量に影響を受けることは勿論であるが、土壌を構成している母材の種類や農地利用形態（例えば、畑地、水田）にも深く関係する。施肥により地下水水質が大きく変動することは、特にハウス栽培土壌、畑地土壌付近の地下水で知られている^{1, 2)}。ハウス栽培土壌中や畑地土壌中では、不飽和帯の水は酸素と接触しやすいため、土壌環境そのものが酸化状態にある。そのために脱窒などが起こりにくい土壌環境となっている。一方、水田では土壌表面が湛水されるために、大気中の酸素が地下環境に侵入することが阻害され、還元状態になることが知られている。著者らは、水田、畑と土地利用が変化する同一の農耕地域地下水において、水田時期には地下水中の溶存酸素濃度が減少し、畑作時期にはそれが上昇に転ずることを確認している³⁾。

また、酸化的環境での不攪乱土壌を用いたカラム実験により、主要な陽イオン (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) の変動特性についても解明し、その変動現象を再現する陽イオン交換反応を考慮した物質輸送モデルを提案している⁴⁾。しかしながら、還元状況下にある土壌中の化学種の動態は、酸化的環境下とは異なるため、新たに生物化学的特性を考慮する必要がある。また、一般に土壌には Mn, Fe を含む酸化物が多く含まれており、還元的状況下では微生物媒介によって地下水中に Mn^{2+} , Fe^{2+} が放出される。その結果、主要な陽イオン (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) と Mn^{2+} , Fe^{2+} の 6 種間で陽イオン交換反応が起こると考えられる。従って、湛水状況下にある地下環境中での地下水水質形成機構の解明にあたっては、微生物媒介による生物化学的特性および陽イオン交換反応を考慮した物質輸送モデルの開発が必要となる。

本報では、湛水状況下で生じる還元的な土壌環境中での

* 九州大学大学院工学研究科環境システム科学研究センター 〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

** 九州大学大学院生物資源環境科学研究科 〒812-8581 (同上)

*** 福岡県保健環境研究所 〒818-0135 太宰府市大字向佐野字迎田 39

Fig. 1 Experimental column equipment

Table 1 Concentrations of injection water (meq·l⁻¹)

Na ⁺	1.01	Mn ²⁺	0.0081
K ⁺	0.122	Fe ²⁺	0.0142
Mg ²⁺	0.438		
Ca ²⁺	2.21		

Table 2 Concentrations of exchangeable cations in plow layer (meq·100g⁻¹)

Na ⁺	0.90	Ca ²⁺	11.99
K ⁺	0.54	CEC	18.5
Mg ²⁺	5.07		

水質形成機構を解明する基礎的実験として、実際に使用されている水田作土および石英砂・ガラスビーズを用いて酸化還元状況を再現させたカラム実験を行う。この実験では、還元的な地下環境中での物質輸送モデルの構築に向けた基礎的知見を得るために、Mn²⁺、Fe²⁺を含む主要な陽イオンの6種の動態に着目し、これら陽イオンの変動現象の解明を試みた。

2. 実験の概要

2.1 実験装置

Fig. 1 に実験装置の概略を示す。カラム内土壌の表層から深さ 30cm までは実際に使用されている水田作土を用い、深さ 30cm から 60cm までは Mn、Fe の沈殿量を把握するために石英砂およびガラスビーズを用いた。また、作土の土粒子が石英砂層に多量に移動するのを防ぐために、深度 30cm にはろ紙を敷いた。土壌試料は水と十分に浸漬させながらカラムに充填した。湛水水位は水を overflow させて一定に保った。

次に酸化還元電位(ORP)を測定するために、カラムの鉛直方向に白金電極を8本(カラム土壌表面からの深度 1.5cm, 5cm, 15cm, 25cm, 28.5cm, 31.5cm, 35cm, 45cm)設置した。カラム内の土壌水の採水にあたっては、ポラスカップ(深度 5cm, 15cm, 25cm, 35cm, 45cm)を用い

Fig. 2 Discharge rate at the column bottom with time

た。カラム実験で使用した水の水質結果は Table 1 に示している。カラムに充填した水田作土の Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺含有量を Table 2 に示している。これらの陽イオンは振とう浸出法により定量し、その合計を CEC とした。

2.2 実験手順

分析・測定の対象項目は、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、pH、電気伝導度(EC)、酸化還元電位(ORP)とした。Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺の定量は、原子吸光法によって測定した。また、pH、EC、ORP の測定にあたっては、それぞれの測定装置を用いた。なお、原子吸光法で定量される溶存 Mn、Fe 濃度は厳密には T-Mn、T-Fe であるが、土壌水の pH は実験を通して 7 付近であったため、Mn²⁺、Fe²⁺とみなしても差し支えないと考えられる。以下、本報では Mn²⁺、Fe²⁺と表記する。

実験は 1998 年 11 月中旬から 1999 年 1 月中旬の約 2 ヶ月間、カラムを湛水状態に保ち室内で行った。実験終了後は直ちにカラムを解体して石英砂、ガラスビーズに付着した Fe の沈殿物を測定し、嫌気性細菌数計測のための土壌サンプリングを行った。

3. 結果および考察

3.1 流出流量の経時変化

Fig. 2 はカラム底部から流出した流量の経時変化を示している。実験開始後の約 5 日間で、流量は急激に減少し、その後は徐々に低下している。流量低下の理由について

Fig. 3 ORP, pH and Mn²⁺, Fe²⁺ concentrations in pore water with time at different depth (surface water, 5, 15, and 35cm)

Fig. 4 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, and Ca²⁺ concentrations and EC in pore water with time at different depth (surface water, 5, 15, and 35cm)
Sum cation indicates the sum of cations equivalent concentrations (Na⁺+K⁺+Mg²⁺+Ca²⁺+Mn²⁺+Fe²⁺).

は、作土層下部での自重圧密による影響、石英砂層上部での目詰まり、また微生物の増殖による目詰まりなどが考えられるが、どの影響が最も大きく流量低下に寄与するかは今後、検討する必要がある。

3.2 酸化還元電位 (ORP) および Mn^{2+} , Fe^{2+} 濃度の経時変化

Fig. 3 はカラム内部の深さごとの ORP および Mn^{2+} , Fe^{2+} 濃度の経時変化を示したものである。なお、深度 25cm に設置した ORP は、電極の接触不良のために記載を省略した。最初に、ORP の変化について述べる。表面水の ORP は +0.4~+0.5V で概ね安定しており、微生物が酸素呼吸できる程度の値を示している。深度 5cm の ORP は、経時的に減少しており、酸化層と還元層の分化が起こったことがわかる。深度 35cm は石英砂・ガラスビーズ層で、ORP の変化を見ると還元化が進んでいることがわかる。この場所が酸化的環境にならなかった理由は、石英砂の粒径が小さかったため、水の流れが不飽和浸透ではなく飽和浸透となり、作土層の還元的な水がそのまま下方に浸透したためと考えられる。

次に、 Mn^{2+} , Fe^{2+} 濃度の変化について考察する。深度 25cm の ORP データは得られなかったが、深度 25cm の ORP も深度 5cm のそれと同様な変化を示したものと推察される。深度 5, 25cm では ORP の低下とは逆に、 Mn^{2+} , Fe^{2+} 濃度は増加しているのがわかる。また、 Mn^{2+} の方が Fe^{2+} よりも早く間隙水中に出現している。ところで、深度 35cm において、ORP の低下に伴い、 Mn^{2+} , Fe^{2+} 濃度は作土層におけるそれらの値より数倍高い濃度が現れている。これは作土層下部のろ紙を通過するような微細な土粒子が嫌気性細菌とともに石英砂層に移動し、土粒子中の Mn, Fe 酸化物が嫌気性細菌によって還元され、さらに石英砂は陽イオン交換サイトである吸着サイトが存在しないため、間隙水中に高濃度の Mn^{2+} , Fe^{2+} 濃度が出現したと考えられる。

3.3 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 濃度の経時的変動特性

Fig. 4 は Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 濃度の経時変化を示す。最初に Ca^{2+} 濃度の変動について述べる。深度 5cm では、実験開始直後で Ca^{2+} 濃度が高く、その後は徐々に減少し 10 日目頃からは一定値 ($\approx 2\text{meq}\cdot\text{l}^{-1}$) を示し、表面水のその濃度と同程度となっている。深度 25cm の Ca^{2+} 濃度は、実験開始後の 20 日目頃まで上昇し、また深度 35cm のそれは 25 日目頃まで上昇し続けている。 Mg^{2+} 濃度の変動は Ca^{2+} 濃度の変動と似た特性を示している。両イオンとも表面水中におけるそれらの濃度より高く、深度 30cm までの Mg^{2+} , Ca^{2+} は、間隙相中での Mn^{2+} , Fe^{2+} の増加に伴って陽イオン交換が進み、溶脱されたと考えられる。深度 35cm (石英砂・ガラスビーズ層) における Mg^{2+} , Ca^{2+} の濃度変動は、概ね深度 25cm と同じ傾向を示している。

次に、 Na^+ , K^+ 濃度の変化について述べる。 Na^+ 濃度はどの深度においても表面水の濃度より高くなっているが、変動特性そのものは表面水のそれに相似している。これは実験に用いた作土の Na 含量が小さいために化学的な特徴が現われにくかったと考えられる。 K^+ 濃度はどの深度および表面水においても低く安定しており、 Na^+ 濃度の変動と同様に、化学的に特徴のある変動特性は見られなかった。

Fig. 5 Variation of Fe^{2+} concentration at depth 25cm with time

Table 3 The amount of total dissolution-precipitation of iron at the period of experiment

Dissolution meq	Precipitation meq
1.5	2.8

Fig. 6 Photograph of Fe precipitation at about depth 45cm in the column

3.4 Fe^{2+} の溶脱・沈殿量の評価

実験終了後にカラムを解体し、深さ 46cm 付近およびカラム底部の石英砂、ガラスビーズに赤褐色の沈殿物が附着しているのが確認できた。鉄の沈殿量の評価を行うため、以下のような手順で鉄の酸化沈殿物を定量した。

カラム鉛直方向に 6 カ所 (32cm, 37cm, 42cm, 45cm, 50cm, bottom) の石英砂、ガラスビーズを採取し、各深さの試料の体積、重量を計測した。次にそれぞれの試料に 1:1 の塩酸を 50ml 加え、試料に附着した鉄の沈殿物を溶解させ、往復振とう器で 1 時間振とうした。振とう後の溶液はメンブランフィルターでろ過し、鉄の濃度を測定した。最後に測定した各深さの鉄の沈殿量にそれぞれの試料が反映する体積を乗じ、酸化層全体の沈殿量を算出した。

一方、実験期間中 (62 日間) における Fe^{2+} の総溶脱量は以下のような手順で算出した。

作土層最下部の土壤水採水点である深さ 25cm での Fe^{2+} 濃度 ($\text{meq}\cdot\text{l}^{-1}$) と時間 (day) の関係を Fig. 5 に示す。両者の関係は図中に記載した式によって近似した。また、流量 ($\text{l}\cdot\text{day}^{-1}$) と時間 (day) の関係については曲線近似した (Fig. 2)。最後に、両近似式を乗じ、実験期間の 62 日間で積分して総溶脱量とした。なお、 Fe^{2+} はカラム底部からの流出

Table 4 Measurement values of anaerobic bacteria in soil

	*CFU·dry g ⁻¹
5 cm(after experiment)	7.1·10 ⁶
15 cm(after experiment)	9.7·10 ⁶
25 cm(after experiment)	7.1·10 ⁶
Plow layer soil(before experiment)	2.3·10 ⁶

*CFU(Colony Formation Unit)

水中において検出されなかったが、Mn²⁺は検出されたため、Mn²⁺の溶脱・沈殿に関する考察は省略した。

上記の方法で算出した鉄の総溶脱量と総沈殿量を Table 3 に示す。

Table 3 では総溶脱量と総沈殿量の間に 2 倍程度の差があらわれている。この差の原因としては分析誤差や式の近似による誤差、さらに作土層下部のろ紙を通過するような微細な土粒子が嫌気性細菌とともに石英砂層に移動したことなどが考えられる。しかしながら、溶脱量と沈殿量はオーダー的には合っており、還元層で溶脱した鉄が酸化層でほぼ沈殿したものと推察できる。

Fig. 6 は、深度 45cm 付近の写真を示している。Fig. 3 の考察で述べたように、石英砂の粒径がほぼ 0.3mm と小さかったため、想定したような酸化的状況を再現することはできなかった。しかし石英砂層下部のガラスビーズ(粒径 3mm)層は酸化的状況となっており、ガラスビーズに赤褐色の付着物が確認された。

3.5 嫌気性細菌数の変動

嫌気性細菌の大部分は鉄、マンガン還元能を有している。そこで実験に使用する前の作土中の嫌気性細菌数と実験終了後に深度 5, 15, 25cm 付近で採取したカラム内の作土土壌中の嫌気性細菌数に違いがあるかどうかを確認するために細菌の計測を行った。嫌気性細菌の計数は、土壌微生物実験法の嫌気性細菌の計数と分離に準じた⁶⁾。なお、培地は標準寒天培地(ポリペプトン 5g, 酵母エキス 2.5g, ブドウ糖 1g, 寒天 20g, 精製水 1000ml)を用い、培養条件は 25℃, 7 日間とし、嫌気ジャーで培養した。計数結果は Table 4 に示す。この結果からカラム実験終了後における嫌気性細菌数は実験に用いられる前の状態の細菌数より約 3 倍多くなっている。したがって、本カラム実験の嫌気の状態によって、嫌気性細菌が増殖したと判断される。

4. まとめ

湛水状況下で生じる還元的な土壌環境中での水質形成機構を解明するために、酸化還元状況を再現させたカラム実験を行った。なかでも本実験では、還元的な地下環境中での輸送モデルの構築に向けた基礎的知見を得るために、Mn²⁺, Fe²⁺を含む主要な陽イオンの 6 種の動態に着目し、これらイオンの変動現象の解明を検討した。以下

にその結果を述べる。

1) 還元反応により間隙相に放出された Mn²⁺, Fe²⁺は、間隙相と吸着サイト相の間で、他の交換性陽イオンと共に陽イオン交換反応を起こし、その結果吸着サイト相への選択性が比較的小さい Mg²⁺, Ca²⁺が脱着され、間隙相中で両イオンの濃度が上昇したと推察される。

2) 深度 35cm において、Mn²⁺, Fe²⁺濃度は作土層中におけるそれらの値より数倍高い濃度が現れている。これは作土層下部のろ紙を通過するような微細な土粒子が嫌気性細菌とともに石英砂層に移動し、土粒子中の Mn, Fe 酸化物が嫌気性細菌によって還元され、さらに石英砂は陽イオン交換サイトである吸着サイトが存在しないため、間隙水中に高濃度の Mn²⁺, Fe²⁺濃度が出現したと考えられる。

3) 石英砂・ガラスビーズに付着していた赤褐色の沈殿物は、鉄酸化物であることが確認され、Fe²⁺の溶脱・沈殿量の関係に関しては、概ね等しい量が算出できた。

従来、還元的状況において、微生物の増殖と Mn, Fe の溶脱関係について取り上げられ、両者のモデルが提案されてきたが^{7), 8)}、本報において、Mn²⁺, Fe²⁺の出現で Mg²⁺, Ca²⁺が陽イオン交換反応によって変動することを確認し、従来のモデルに陽イオン交換反応を考慮する必要があることを示した。今後は、還元状況下における物質輸送モデルの構築に向けて検討し、本実験結果へのモデル適用を図る予定である。

(原稿受付 1999 年 5 月 11 日)

(原稿受理 1999 年 10 月 11 日)

参考文献

- 1) 鶴巻道二(1992)浅層地下水の硝酸態窒素, 地下水学会誌, 34(3), 153-162.
- 2) 永井茂(1991)地下水汚染の水文化学的アプローチ, 地下水学会誌, 33(3), 145-154.
- 3) 広城吉成, 横山拓史, 神野健二, 和田信一郎(1996)農地利用形態の変化に伴う地下水中硝酸態窒素濃度及び溶存酸素量の変動, 地下水学会誌, 38(1), 1-11.
- 4) 広城吉成, 神野健二, 粉井和朗, 横山拓史, 和田信一郎(1997)陽イオン交換容量の空間分布を考慮した不攪乱土壌中の陽イオン輸送解析, 土木学会論文集, No.579/II-41, 15-27.
- 5) 高井康雄(1978)水田土壌における酸化還元過程と微生物代謝, 微生物の生態 5, 学会出版センター, 1-21.
- 6) 土壌微生物研究会編(1981)土壌微生物実験法, 養賢堂, 59-60.
- 7) Kinzelbach, W., Schafer, W. and Herzer, J.(1991) Numerical modeling of natural and enhanced denitrification processes in aquifer, *Water Resour. Res.*, 27(6), 1149-1159.
- 8) Lensing, H.J., Vogt, M. and Herrling, B.(1994) Modeling of biologically mediated redox processes in the subsurface, *J. Hydrology*, 159, 125-143.