

# 砂防ダム堆積土砂からのマンガンの溶出および河床礫による酸化 Experiment of elution and oxidation of $Mn^{2+}$ using Sabo dam sediments and river-bed gravel

○露木健\* 星野幸広\*\* 大久保博\*\* 前川勝朗\*\*

TSUYUKI Ken, HOSHINO Yukihiro, OKUBO Hiroshi, MAEKAWA Katsuro

## 1. はじめに

渓流河川において砂防ダムが建造された結果、砂防ダムを境に  $Mn^{2+}$  濃度が上昇し下流に行くに従い徐々に濃度が低下する現象が見られる。砂防ダム堆積土層内部の貧酸素状態において有機物が分解され  $Mn^{2+}$  が溶出した後に、徐々に酸化され沈着したためであると考えられる。砂防ダム堆積土層は深度により有機物量や粒径などの堆積環境が変化しており、 $Mn^{2+}$  の溶出特性が土層により異なると推察される。また、 $Mn^{2+}$  の酸化には無機化学的反応の他に Mn 酸化細菌による沈着が報告されている(Kawashima et al, 1988)。そこで、本報では堆積土層の表層部における溶出を把握するために堆積土砂と有機物を用いた実験および河床礫を用いた Mn 酸化菌による  $Mn^{2+}$  の濃度低下について報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1 砂防ダム堆積土砂を用いた溶出実験

堆積土層の表層部における  $Mn^{2+}$  溶出を検討するためにカラム実験を行った。実験材料は山形大学附属演習林内を流れる早田川の第2砂防ダムの堆積土砂の表層土および新規落葉を使用した。供試土は風乾後に蒸留水で洗浄し有機物を除去し2mmふるいを通過したものをを用い、落葉は早田川流域で採取された広葉樹の新規落葉を2mm以下に粉碎したものをを使用した。また、実験に使用する水は脱気後に窒素ガスを充填するという作業を3回行ったものである。有機物量は強熱減量(以降Liと表記)とし、土砂と有機物の混入割合(乾燥重量)をLi=5%, 10%, 20%, 30%の条件で実験を実施した。温度設定は20℃とし、使用した実験装置の概要はFig. 1の通りである。実験期間は45日間、採水は3日毎にカラム内の水が全量入れ替わるように行った。 $Mn^{2+}$  はホルムアルドキシム法により測定した。

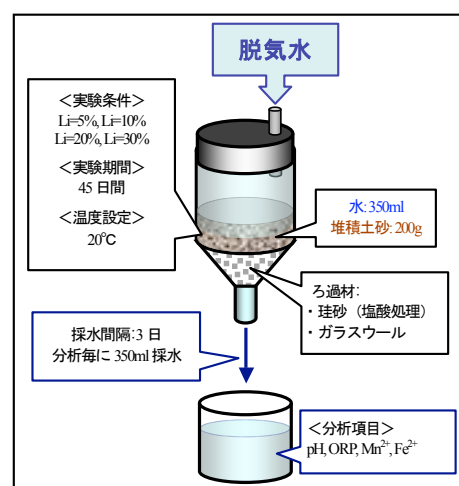


Fig. 1 実験装置概要  
Experimental apparatus overview

### 2-2 河床礫添加による実験

Mn 酸化細菌による  $Mn^{2+}$  の濃度低下の把握のために、河床礫を 0.05mg/l に調整した Mn 標準液に添加し  $Mn^{2+}$  濃度の経時変化を測定した。河床礫は早田川第2砂防ダム下流部で採取したものを標準液 250ml に添加した。河床礫の添加量は、平水時の潤辺から接触面積を推定して、13g を基準量とした。基準量の1倍、0.5倍、2倍、3倍の条件で測定を行った。温度設定は25℃とし実験期間は40時間である。 $Mn^{2+}$  濃度の測定は2-1の実験と同様にホルムアルドキシム法である。

\* 山形大学大学院農学研究科, Graduate school of Agriculture, Yamagata University

\*\* 山形大学農学部, Faculty of Agriculture, Yamagata University

Keyword: マンガン, 酸化還元, 砂防ダム

### 3. 結果

#### 3-1 砂防ダム堆積土砂を用いた溶出実験

pHは実験開始9日までに6.0前後まで上昇し以降は一定となる傾向がみられた(Fig. 2)。Li=5%, 10%においては開始3日目に急増したのに対し、Li=20%, 30%では実験開始からのpHの増加は鈍く実験期間中を通して有機物量の多い試料程pHは低い状態で推移した。有機物量の多いもの程、酸性傾向が高い傾向があり有機物分解により発生する有機酸等による影響が考えられた。ORPはどの条件においても実験開始直後は-250~-500mVと還元状態にあったが、9~15日目に急増し以降は変動しながらも30~160mVに収束し酸化状態となった(Fig. 3)。採水時に空気の混入を許したためORPが徐々に上昇した。 $Mn^{2+}$ 濃度は実験開始後に上昇し、溶出のピークは5%の場合では実験開始から3日目に0.27mg/l、10%では6日目に0.44mg/l、20%および30%では9日目にピークが見られ、それぞれ1.08mg/l、1.41mg/lであった(Fig. 4)。以降は20日まで濃度の減少が見られ、その後は一定の幅で変動しながら溶出した。有機物量が多い程、ピーク時の $Mn^{2+}$ の溶出は増加する傾向にあった。

#### 3-2 河床礫添加による実験

河床礫添加により全ての条件において時間経過とともに $Mn^{2+}$ 濃度が減少した。一方で礫添加直後に $Mn^{2+}$ 溶出がみられた(Fig. 5)。そこで蒸留水により同様の実験を実施したところ $Mn^{2+}$ の溶出は起こるものの、標準液における溶出よりも少量であった(Fig. 6)。また河床礫表面を洗浄した礫では溶出する $Mn^{2+}$ 濃度が低下したことから、河床礫表面を覆う付着物中のMn沈着物が溶出した可能性が高い。標準液のpHは4.25、蒸留水のpHは5.45であったことからpHが低い程、 $Mn^{2+}$ の溶出が進行する傾向にあると考えられる。

#### 4. まとめと今後の課題

砂防ダム堆積土砂を用いた溶出実験では還元状態において $Mn^{2+}$ の溶出がみられ、酸化状態における $Mn^{2+}$ の溶出は少なかったことから還元状態を継続した環境下での検討が今後必要である。今回のORPの状況は堆積土層の表面に近い層での現象と思われるが、継続した還元状態は深い層での現象であると思われる。

また河床礫添加による実験では $Mn^{2+}$ の酸化による濃度の低下はみられたが、pHが低い条件で高濃度の $Mn^{2+}$ が溶出しておりpH調整を行った上での $Mn^{2+}$ の酸化について検討する余地がある。

#### 参考文献

- 1) M. Kawashima(1988): Mechanism of Precipitation of Manganese(II) in Lake Biwa, Wat.Res, Vol22, No.5, pp.619-626
- 2) 大久保博, 露木健, 前川勝朗 (2007): 砂防ダム堆積土層のボーリング調査 平成18年度土木学会東北支部技術研究発表会講演概要集

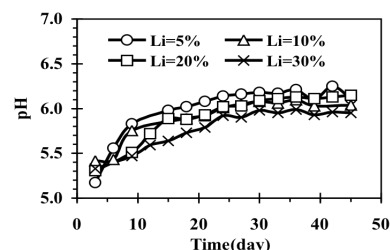


Fig. 2 pHの経時変化  
Temporal change of pH

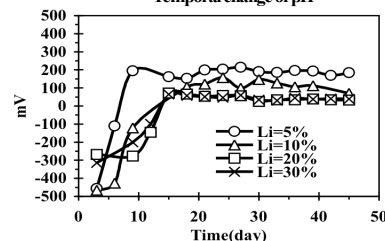


Fig. 3 ORPの経時変化  
Temporal change of ORP

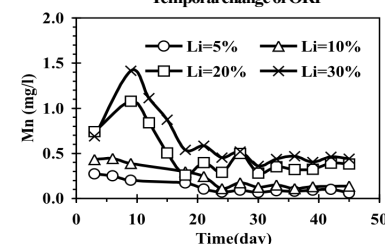


Fig. 4 Mnの経時変化  
Temporal change of Mn

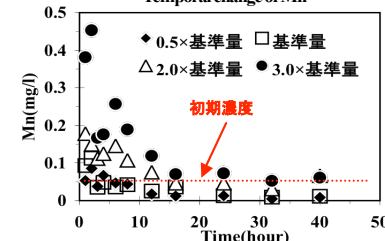


Fig. 5 河床礫添加によるMn経時変化  
(Mn標準液)  
Temporal change of Mn by adding river-bed gravel  
(Mn standard solution)

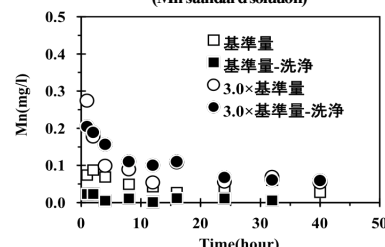


Fig. 6 河床礫添加によるMn経時変化  
(蒸留水)  
Temporal change of Mn by adding river-bed gravel  
(distilled water)