

電気泳動利用による多孔体からの NO_3^- 除去の可能性

— NO_3^- イオンの挙動について —

福村 一成*

Potential of NO_3^- -N Removal by Electrokinetics from Porous Media
 — Nitrate Ion Behavior under the Influence of Hydraulic,
 Concentration and Electric Gradient —

Kazunari FUKUMURA*

* Tokyo University of Agriculture and Technology, Research Student

Abstract

Nitrate movement under simultaneous influence of hydraulic, electric and chemical gradients was investigated. A one-dimensional ion migration model was developed and compared with laboratory column experiments. Operation of subsurface drainage with an electrode was discussed as an application.

The ion transport equation was developed utilizing non-equilibrium thermodynamics. Onsager's reciprocal relations were applied to reduce the number of linear phenomenological coefficients that relate flux to driving forces. Then phenomenological coefficients were expressed using known or measurable physical, chemical and electrical properties of solute and porous media.

Without water flow, nitrate concentration increased at the anode by 2.5 times after 100 hrs of 30 V application. Two flux rates (0.112 and $0.225 \text{ cm min}^{-1}$), and three inflow concentrations (100, 500 and 1,000 ppm NO_3^- -N) were used to evaluate nitrate transport in the column. Nitrate concentration at the anode increased by 10 to 20% at the end of all experiments. However, the concentration in the column was same as inflow concentration.

The application of electrokinetic nitrate removal by installed subsurface drainage with on-off (no flow then flush out) operation is recommended over a continuous flow approach. The numerical model results showed very low flux rates (i.e. $2.68 \times 10^{-3} \text{ cm min}^{-1}$) are required for nitrate accumulation in a sand column, and the experimental results confirmed no accumulation at a flux rate of $0.112 \text{ cm min}^{-1}$.

Key words : electro-phoresis, electro-osmosis, porous-media, nitrate, soil-remediation

はじめに

近年、環境に対する関心の高まりとともに硝酸態窒素 (NO_3^- -N) による地下水の汚染が注目されてきている。地下水汚染源となる可能性がある高濃度の硝酸態窒素の発生源としては農業 (化学肥料・畜産) や浸透式浄化槽が考えられる。また、地下水の水質基準は日本、FAO、

欧米諸国ではほぼ同じ値の 10 ppm (NO_3^- -N, 窒素換算) と定められている。〔EPA (*Environmental Protection Agency, USA*), 1976〕この基準は水道水源としての許容値であるが、米国環境保護局 (EPA) は地下水へ流入の可能性のある排水の水質基準とすることを検討している。〔Waller, 1995〕この基準達成のために考えられる方策としては、発生源の封じ込め、開水路や暗渠・壱坑を

* 東京農工大学 大学院 研究生 〒183 府中市幸町 3-5-8

キーワード: 電気浸透, 電気泳動, 多孔体, 硝酸態窒素除去, 土壌浄化

用いて高濃度の NO_3 を含む地下水を地区外に流出する前に集めて排水する、或いは注水により希釈する等の方法がある。

農業に起因する硝酸態窒素の大部分は根群域で植物未利用の窒素肥料が深部浸透にともなって下方へ移動したものであることを考慮すると、これの除去には既存の暗渠排水システムを利用する方法が現実的であると思われる。

暗渠排水を硝酸態窒素除去に利用する時、高濃度で効率良く選択的に NO_3 イオンを排水中に取り込むことが出来れば、排水の再利用（例えば、即効性の窒素肥料として）や水処理に好都合である。そこで暗渠排水管近傍に電位勾配を加え、陰イオンが陽極に引き寄せられることを利用するならば、選択的に陰イオン (NO_3) を暗渠に集めることができると考えた。この可能性を検証するための基礎的な知見として、特に NO_3 イオンの多孔体中における移流拡散現象に加え、電位勾配によるイオンの電気泳動が移動現象に及ぼす影響を知ることが必要とな

る。

多孔体中の物質移動は移流拡散現象としてこれまでに多くの研究で扱われている（例えば [Bear, 1972 ; Freeze, 1979]）。次節では電位勾配が加わった状態におけるこの現象を中心にして述べる。

電気浸透と電気泳動

(Electroosmosis and Electrophoresis)

18世紀初頭に電気泳動と電気浸透が Rouss により観察されて以来 [Probstein, 1994] これらのさまざまな応用が試みられてきている。現在、土壌に対する電気利用は大きく分けて電気浸透 (Electro-osmosis) と電気泳動 (Electrophoresis Electromigration) を加えた組み合わせとのものに分類できる。20世紀半ばまでの電気浸透の利用には主に脱水や圧密の促進、地盤強化など水の電気浸透係数が土質によらずほぼ一定の値である特徴を利用したものが多く見られた [Casagrande, 1959]。また1970年代以降には、電気泳動と組み合わせたもの

Table 1 Electrokinetic in-situ remediation demonstrations and commercial applications [EPA (Environmental Protection Agency), 1995].

Site Name or Research Institute	Wastes Treated	Brief Description
Old TNX Basin Savannah River Site SC. (1)	Mercury	Process with cylinder to control buffering conditions in situ and exchange polymer.
Oak Ridge K-25 Facility, TN (2)	Uranium Organic-compounds	Application of direct current and a system to capture the radionuclide.
DOE Gaseous Diffusion Plant, KY (3)	TCE in clay.	Electrodes to flush contaminants by electro-osmotic flow into sorption zones.
U.S. Army Waterways Station, Baton Rouge, LA (4)	Lead	Numerous bench scale lab. studies. (Design stage.)
Sandia Nat'l Lab. Waste Landfill (5)	Chemical Chromium	25-10,000 ppm chromium up to 15 feet deep. 120 day treatment remove 25 to 120 kg of Cr from 700 to 1,000 c.f. of soil.
Underground Storage Tank Spill, Electrokinetic enhancement. (6)	BTEX	2,400 sq.ft. contaminated area gasoline level reduced from 100-2,200 ppm to 100 ppm after 90 days.
Argonne National Lab. (7)	Potassium-dichromate	Focused on temp. effect in removal from kaolinite soil.
Louisiana State Univ. (8)	Heavy metals, Radionuclides, Organics.	Mult-species transport mechanisms in soil under electrical fields. Bench scale test to remove phenol, hexachlorobutadiene and TNT.

(1) to (5) : Ongoing of future demonstrations.

(6) : Completed commercial applications.

(7), (8) : Current research.

を汚染土壌中の汚染物質除去や汚染予防に利用する研究が見られるようになった。近年には、重金属、有機化合物、低レベル核廃棄物などに汚染された土壌の浄化方法として、フィールドスケールの実証実験が行われている。表-1は米国環境保護局（EPA）が行っている電気を利用した土壌からの汚染物質除去に関する研究・実証試験を一覧表にまとめたものである。

電気浸透や電気泳動は多孔体に電圧を印加した時に観察される現象である。電気浸透は陽極から陰極方向への孔隙水の移動、電気泳動は溶存するイオンの正負に応じてイオンの陰極または正極方向への移動現象を指している。それぞれの移動現象には対称な現象、すなわち多孔体中を水が移動すると多孔体両端間に電位差（Streaming potential）が、また帯電した粒子（イオン）が移動するときにも電位差（Migration/sedimentation potential）が生じることが知られている〔Probstein, 1994〕。図-1に電位勾配に伴う水または荷電粒子の移動現象とその「対称な」現象の関係を示す。

図-1の（a）、（b）は電位勾配によって水が移動し、また水の移動が電位差を発生させる現象を、（c）、（d）は荷電粒子の電位勾配による移動と、粒子の移動が電位差を発生させる「対称な」2組の現象を表わしている。

以上、電位勾配がオームの法則として知られている電子の移動現象（電流＝電位差/抵抗）だけでなく、水や帯電微粒子の移動現象にも関わっていることを示した。こ

のような駆動力（勾配）と移動（フラックス）との関係は他にも観察される。多孔体両端の圧力差（水頭差）を駆動力としてダルシー則に従い移動する水分は圧力差という駆動力における共役（Conjugate）な水フラックスと呼ばれ、上述の電位勾配や溶質の濃度差が駆動力となって起こる水分移動現象、すなわち電気浸透（Electroosmosis）および浸透（Osmosis）として知られるものはカップリング水フラックス（Coupled or non-conjugate flux）と呼ばれる。ここで、それぞれの駆動力による水フラックスの線形結合が全体の水フラックスを表わすと仮定して、次節で適用される。表-2に多孔体内のフラックスに関係する現象のうち圧力、電位および濃度の3つの勾配を駆動力とするものについてまとめた。

オンサガーの相反定理と非平衡熱力学

表-2からわかるように、圧力差、濃度差、電位差の3つの勾配が同時に作用している多孔体内をイオンが移動するときには移流拡散現象に加えて電気泳動によるイオンの移動を考慮しなくてはならない。表-2のフラックス（ J ）と駆動力（ X ）の関係は次式で表わされる。

$$J_i = \sum_{j=1}^4 L_{ij} \cdot X_j \quad i=1 \text{ to } 4, j=1 \text{ to } 4 \quad (1)$$

この式は現象方程式と呼ばれ、 J はフラックス、 X は駆動力を表わし、 L はフラックスと駆動力を結び付ける比

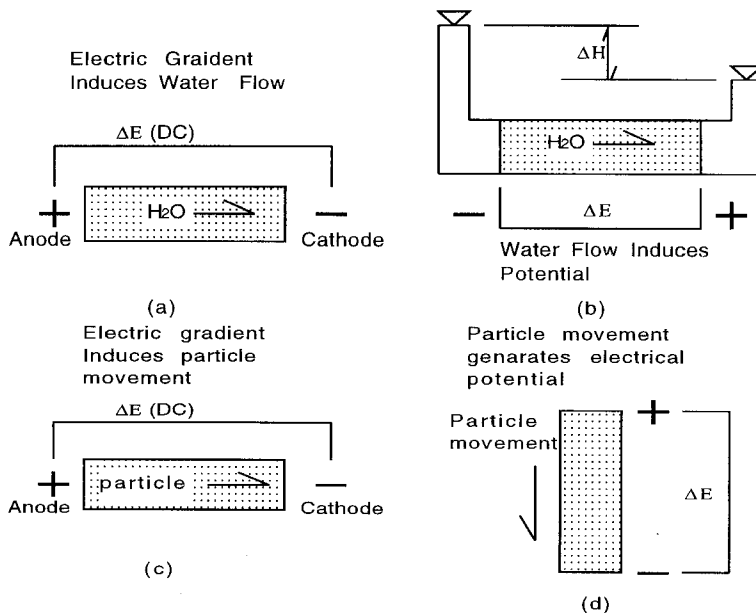


Fig. 1 Electrokinetic phenomena. (a) Electroosmosis. (b) Streaming potential. (c) Electrophoresis/Electromigration. (d) Sedimentation potential. (after Mitchell 1993, pp 256).

Table 2 Conjugate and coupled flow phenomena (Conjugate phenomena are shown in bold type)

Flow/Flux (J)	Gradient X		
	Hydraulic	Electrical	Chemical
Fluid (water)	Fluid advection (Darcy's law)	Electro osmosis	Osmosis
Electric current	Streaming current	Electric conduction (Ohm's law)s	Diffusion and membrane potential
Ion	Streaming current	Electrophoresis	Diffusion (Fick's law)

例係数マトリックス (現象係数) である。どのような駆動力間でカップリングが起きるのかという点については、キューリー・ブリゴジンの法則 [Bear, 1972] が、現象係数マトリックスの対称性はオンサガーの相反定理 [Onsager, 1931 a ; Onsager, 1931 b] により証明されている。

これらは非平衡熱力学を扱った教科書, [例えば Groot and Mazur, 1984 ; Prigogine and Defay, 1965] に詳しく取り上げられている。また式(1)においては前節の最後に述べた, フラックス (J) は駆動力 (X) の線形結合で表わせるという仮定が用いられている。

土壌中における硝酸イオンの移動を考えるために, 式 (1) を書き直すと,

$$\begin{pmatrix} J_v \\ I \\ J_c^d \\ J_a^d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & L_{14} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} & L_{24} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} & L_{34} \\ L_{41} & L_{42} & L_{43} & L_{44} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \nabla \cdot (-P) \\ \nabla \cdot (-E) \\ \nabla \cdot (-\mu_c^c) \\ \nabla \cdot (-\mu_a^c) \end{pmatrix} \quad (2)$$

ここで左辺では,

J_v : 水フラックス, I : 電流, J_c^d : 陽イオンの拡散フラックス, J_a^d : 陰イオンの拡散フラックスであり, 右辺第一項は現象係数マトリックスを示し, 第二項は $\nabla \cdot (-P)$: 圧力勾配, $\nabla \cdot (-E)$: 電位勾配, $\nabla \cdot (-\mu_c^c)$: 陽イオンの化学ポテンシャル勾配, $\nabla \cdot (-\mu_a^c)$: 陰イオンの化学ポテンシャル勾配である。

また, オンサガーの相反定理により,

$$L_{ij} = L_{ji} \text{ となることが知られている。}$$

例えば式 (2) の現象係数マトリックスの要素 L_{22} は電位差と電流を結び付ける比例係数は伝導度 (抵抗の逆数) であり, L_{11} は透水係数, L_{33} , L_{44} はそれぞれ陽イオン, 陰イオンの濃度拡散係数で表すことができる。式 (2) において, 現象係数マトリックスの 16 個の要素を測定可能または既知の係数を用いて表わすことにより (相反定

理により 16 要素のうち, 対角要素 4 つと上または下三角要素 6 つの計 10 要素) それぞれのフラックスを計算することができる。すなわち, つぎの仮定を行い,

- 温度変化は無視できる。
- 多孔体は均質である。
- 電位勾配は多孔体内で一定である。
- 陰イオン, 陽イオン各一種類が存在するものとする (2 成分系)。
- 無限希釈溶液の仮定に基づく電解質溶液理論を適用できる。
- 陰イオン, 陽イオン間での相互作用は無視できる。 ($L_{34} = L_{43} = 0$)

各要素を既知または測定可能な量を用いて表わすと次の式 (3-1) ~ (3-10) のように表わすことが出来る [Fukumura, 1996]。

$$L_{11} = \frac{K_n}{n\gamma_w} + \frac{L_{12}L_{21}}{L_{22}} \quad (3-1)$$

$$L_{22} = \kappa \quad (3-2)$$

$$L_{33} = \frac{D_c^* \cdot c_c}{RT} \quad (3-3)$$

$$L_{44} = \frac{D_a^* \cdot c_a}{RT} \quad (3-4)$$

$$L_{12} = L_{21} = \frac{K_e}{n} \quad (3-5)$$

$$L_{13} = L_{31} = \frac{L_{12}L_{23} - \omega c_c (L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21})}{L_{22}} \quad (3-6)$$

$$L_{14} = L_{41} = \frac{L_{12}L_{23} - \omega c_c (L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21})}{L_{22}} \quad (3-7)$$

$$L_{32} = L_{23} = \frac{D_c^* \cdot z_c \cdot F c_c}{RT} \quad (3-8)$$

$$L_{42} = L_{24} = \frac{D_a^* \cdot z_a \cdot F c_a}{RT} \quad (3-9)$$

$$L_{34} = L_{43} = 0 \quad (3-10)$$

ここで、

- K_h = 飽和透水係数,
 γ_w = 水の密度,
 n = 間隙率,
 κ = 電気伝導度,
 D_c^* , D_a^* = 陽イオン, 陰イオンの多孔体中での有効拡散係数,
 R = ガス定数,
 T = 絶対温度,
 K_e = 電気浸透係数,
 ω = 膜選択係数 (砂カラムでは=0),
 F = ファラデーの定数,
 z_c , z_a = 陽イオン, 陰イオンの価数.

次に、式(2)の右辺第2項のイオン濃度差による駆動力には化学ポテンシャル勾配が使われる。この化学ポテンシャルと濃度の関係はギブス-デュ-エムの式に2成分系と無限希釈溶液の仮定(仮定(d)(e))を適用すると次式で表わせる [Oldham and Myland, 1994]。

$$\nabla(-\mu_i^c) = \frac{RT}{c_i} \nabla(-c_i) \quad (4)$$

式(2)に式(3-1)~(3-10), (4)を代入することにより、各フラックスは既知又は測定可能な量を用いて表すことが出来、計算可能となる。

イオンの全フラックス： シミュレーションとカラム実験

前節で既知あるいは測定可能量で表現された陽イオン、陰イオンのフラックス(J_c^d , J_a^d)は水に対する拡散フラックスであり、実際に観察されるフラックスは水の移動にともなうフラックス(移流)を加えたものになる。イオンの全フラックス(固定された多孔体に対するフラックス)は

$$\begin{aligned} \text{[全フラックス]} &= \text{[拡散フラックス]} \\ &+ \text{[移流フラックス]} \end{aligned} \quad (5-1)$$

となり、全フラックスは式(5-2)のようになる。

$$J_i = J_i^d + C_i J_w \quad (5-2)$$

陽イオンと陰イオンのフラックスは次式(6), (7)になる。(各変数、定数は式(2), (3)を参照)

$$\begin{aligned} J_c &= J_c^d + c_c J_w \\ &= L_{31} \nabla(-P) + L_{32} \nabla(-E) + L_{33} \nabla(-\mu_c^c) \\ &+ L_{34} \nabla(-\mu_a^c) + c_c (L_{11} \nabla(-P) + L_{12} \nabla(-E)) \\ &+ L_{13} \nabla(-\mu_c^c) + L_{14} \nabla(-\mu_a^c) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} J_a &= J_a^d + c_a J_w \\ &= L_{41} \nabla(-P) + L_{42} \nabla(-E) + L_{43} \nabla(-\mu_c^c) + \\ &L_{44} \nabla(-\mu_a^c) + c_a (L_{11} \nabla(-P) + L_{12} \nabla(-E)) \\ &+ L_{13} \nabla(-\mu_c^c) + L_{14} \nabla(-\mu_a^c) \end{aligned} \quad (7)$$

式(6)(7)に式(3)の現象マトリックスの要素間の関係、(4)の化学ポテンシャルと濃度の関係を代入し、積分差分法 [Narashimahan and Witherspoon, 1976] を用いて離散化し、移流項に風上法を用いると、陽解法によりシミュレーションが行える。

次に直径10cm、長さ50cmの水平砂カラムを使い室内実験を行った。実験ではカラム両端に直流電圧30ボルトを印加し(平均電位勾配0.6V/cm)、硝酸ナトリウム溶液をぜん動ポンプで上流端より与えた。実験中は下流端で流下水のイオン濃度、pHを時間の経過とともに記録し、予め設定した時間経過後に間隙水をカラムの長さ方向約5cm間隔で一斉に採取、pH、イオン濃度のカラム内における分布を測定し、1回の実験とした。

結 果

図-2にNO₃-Nの初期濃度100ppmのカラムにおける時間の経過とカラム内濃度分布の測定結果を横軸に陽極からの相対距離(0:陽極, 1:陰極)、縦軸に初期濃度に対する相対濃度を取って示す。時間の経過とともに陽極でNO₃-N濃度が増加し、反対に陰極で減少している。濃度変化はまず両極近傍で起こり(3~6時間)徐々にカラム中央へと進み、24時間で両極から進んできた濃度変化(増加と減少の前線)が中央付近やや陽極よりで出会う。その後、陽極側では一層の濃度上昇が観察されるが、陰極側では減少が頭打ちとなり、増加-減少の境界が陽極側へ移動する(100時間、距離=0.3~0.4)。

図-3には12, 100時間後のカラム内濃度分布とpHの関係を示す。図中の実線は濃度(左目盛)、破線はpH(右目盛)の分布で、初期濃度100ppmのNaNO₃溶液はおおよそpH6.5を示す。陽極でのpH低下と陰極でのその上昇が時間とともにカラム中央に進み、100時間後にはカラム中央やや陽極よりで出会う。濃度分布とpH分布を比較すると、両者が大きく変化する位置が一致している。これは、電解質溶液が電気的中性を保つ性質により、水の電気分解に起因するOHイオンが多量に存在する陰極ではNO₃⁻の存在量が制限され、逆に陽極ではH⁺イオンと電氣的にバランスするためにNO₃⁻イオンが多く存在できるからであると考えられる。

次に、溶液フラックスを与えた場合の結果は図4に示す通りである。横軸はカラム内通過溶体量を全間隙体積の倍数で表わし、縦軸はカラム下流端で集めた流下水に

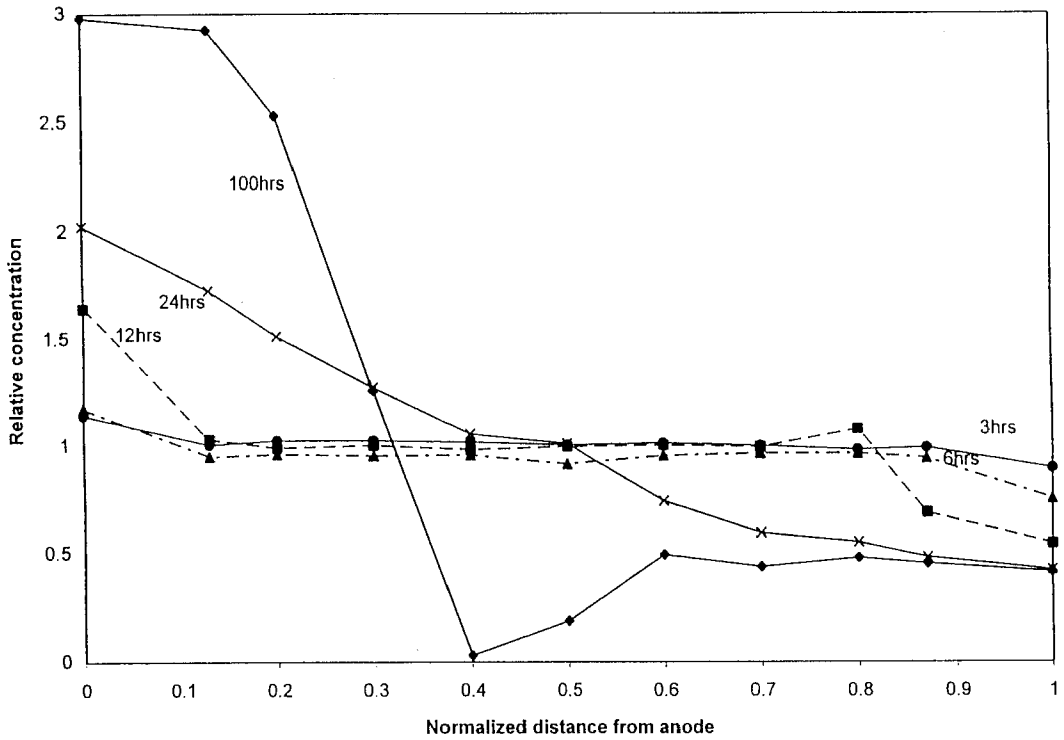


Fig. 2 Nitrate concentration vs. column distance for 100-ppm initial concentration and no flow.

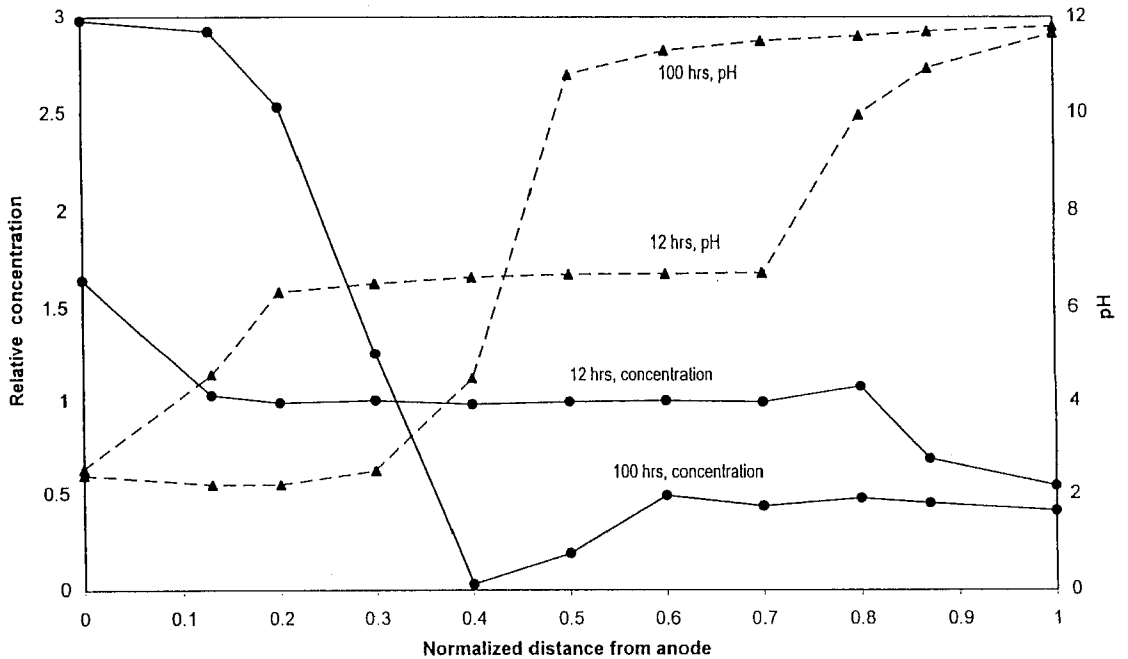


Fig. 3 Nitrate concentration and pH vs. distance for 100-ppm initial concentration and no flow.

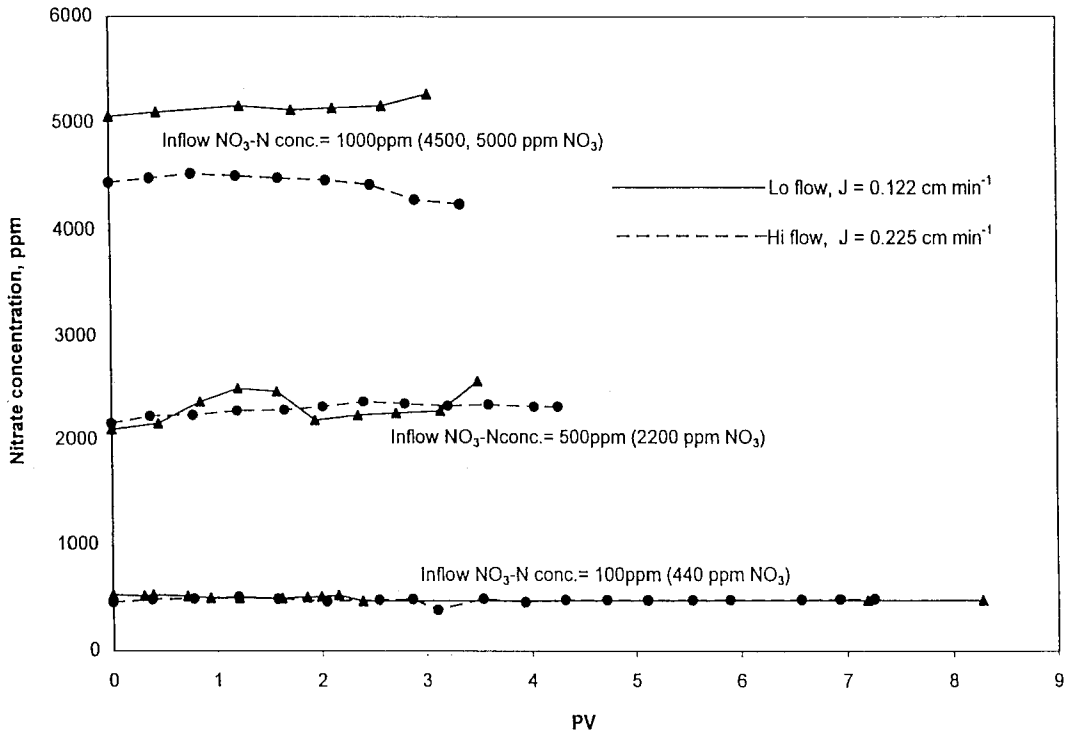


Fig. 4 Effluent nitrate concentration for 2 flow rates and 100-, 500- and 1,000-ppm initial concentration.

含まれるイオン濃度を表わしている。図中の実線は 0.122 cm/分 、破線は 0.225 cm/分 の溶液フラックスを与えたものであることを示し、それぞれ3レベルの濃度 (100, 500, 1,000 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$) について行ない、図には計6ケースの結果を示してある。いずれのケースでも流下水中のイオン濃度に顕著な変化は観察されなかった。

6ケースについてのpHの測定結果は図-5に示すとおりである。全ケースで1ないし2PV (1PVはカラム内の孔隙体積を示し、ここでは経過時間を正規化するために用いている) の溶液の通過までにpH3近くまで低下し、その後低下に要したと同じ時間をかけて実験開始時のpHまで回復している。回復はpH7.5まで続き、1ケースではpH10に達した。このpH変化は溶液フラックスを与えた向きと電極の位置関係 (上流に陰極、下流に陽極) によると考えられる。すなわち、下流側にある陽極で電気分解により生成された H^+ イオンがまず流出し始め、これがpHの低下となって現われ、次いで陽極で発生した OH^- イオンが1~2PVの溶液の通過にともない下流側に到達して H^+ イオンを中和し始め、pHが回復 (上昇) する。そして、3~4PV通過後にはpH7.5になると考えられる。その後のpH上昇は、下流端の陽極付近でマイナスイオン (NO_3^- と OH^-) が過剰とな

り、それによりイオン移動度および拡散係数の大きな OH^- (移動度で約3倍、拡散係数で2.5倍) が検出されることから、これによると考えられる。

図-6は各ケースについての実験終了時のカラム内イオン濃度分布を示すものである。X軸には陽極からの距離を、Y軸には相対濃度を取っており、流れの方向は陰極から陽極方向である。陽極でわずかな濃度上昇が見られるが、全体としては平坦な、初期濃度に近い濃度分布である。また、図-2のフラックスが無い場合と比較すると、実験に用いたフラックス $0.112, 0.225 \text{ cm/分}$ の溶液フラックスでは、陽極のごく近傍を除き、カラム内にイオンを捕えることは難しいと考えられる。

そこで、フラックスの大きさとカラム内イオン濃度分布の関係については、シミュレーションモデルを使って数値実験を試みた。図-7~10はその結果を示すもので、X軸は陰極からの相対距離をY軸は相対濃度を表わしている。フラックスの方向は実験と同じく、陰極から陽極方向で、図中の矢印がそれを示している。境界条件としては上流端で流入濃度一定、下流端では濃度ゼロとした。

図-7, 8は実験のフラックス最小値、 0.112 cm/分 を用いての時間の経過とともに変化するカラム内の濃度分布

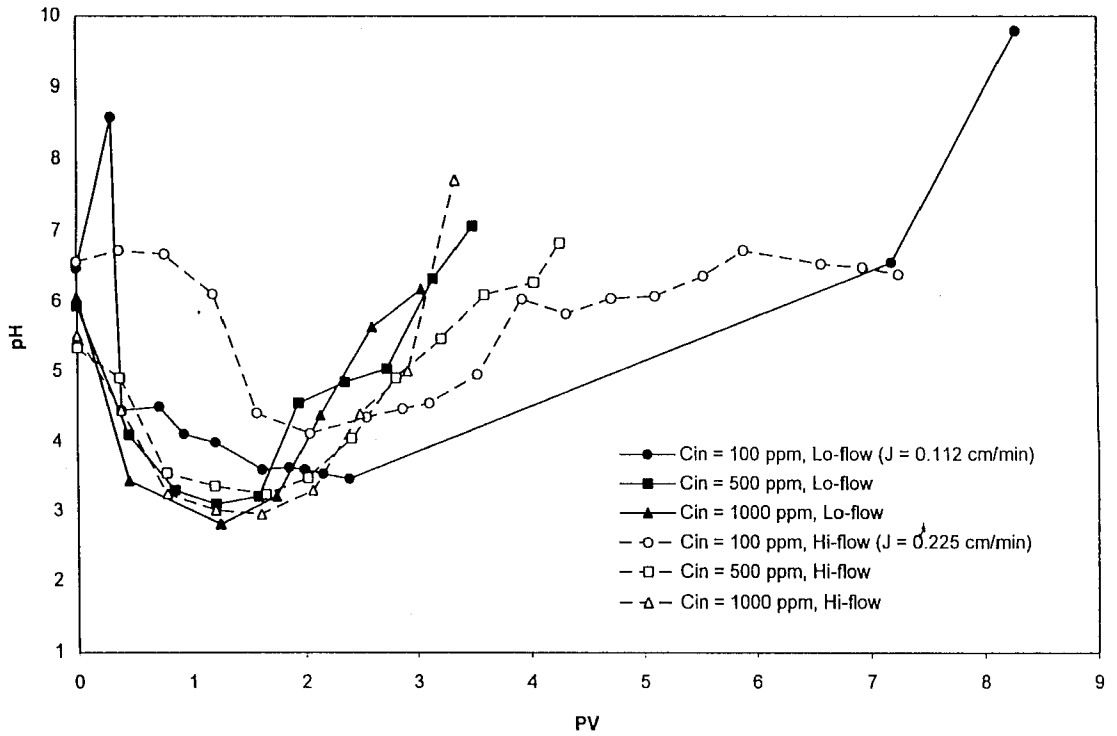


Fig. 5 Effluent pH vs. PV for 2 flow rates and 100-, 500- and 1,000-ppm initial concentration.

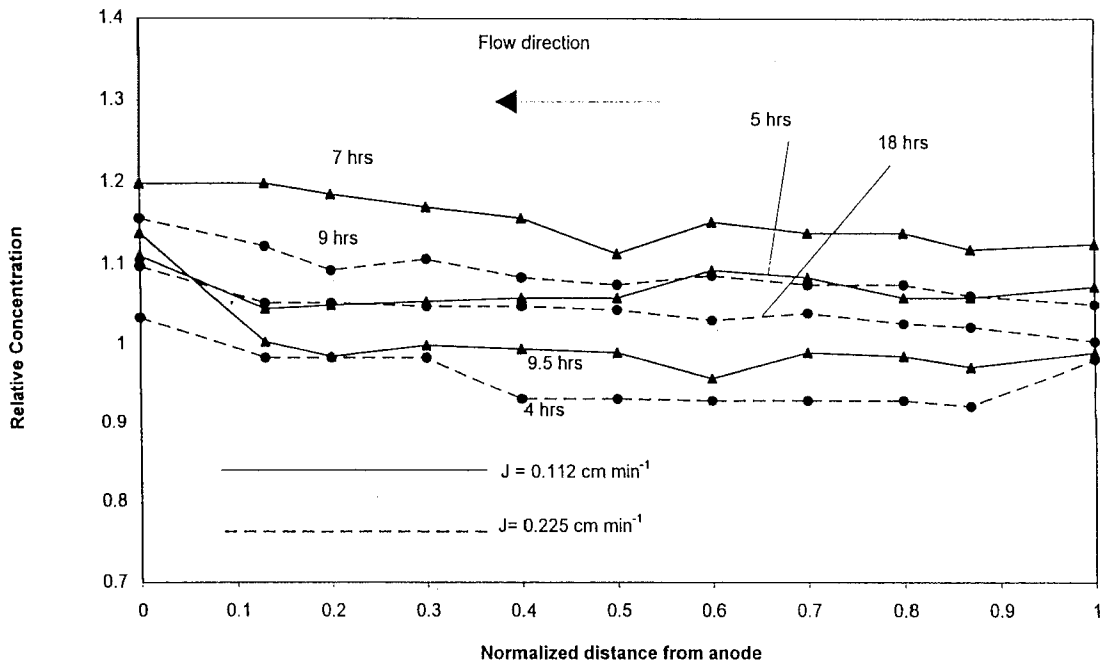


Fig. 6 Nitrate concentration vs. distance for 2 flow rates and 100, 500- and 1,000-ppm initial concentration.

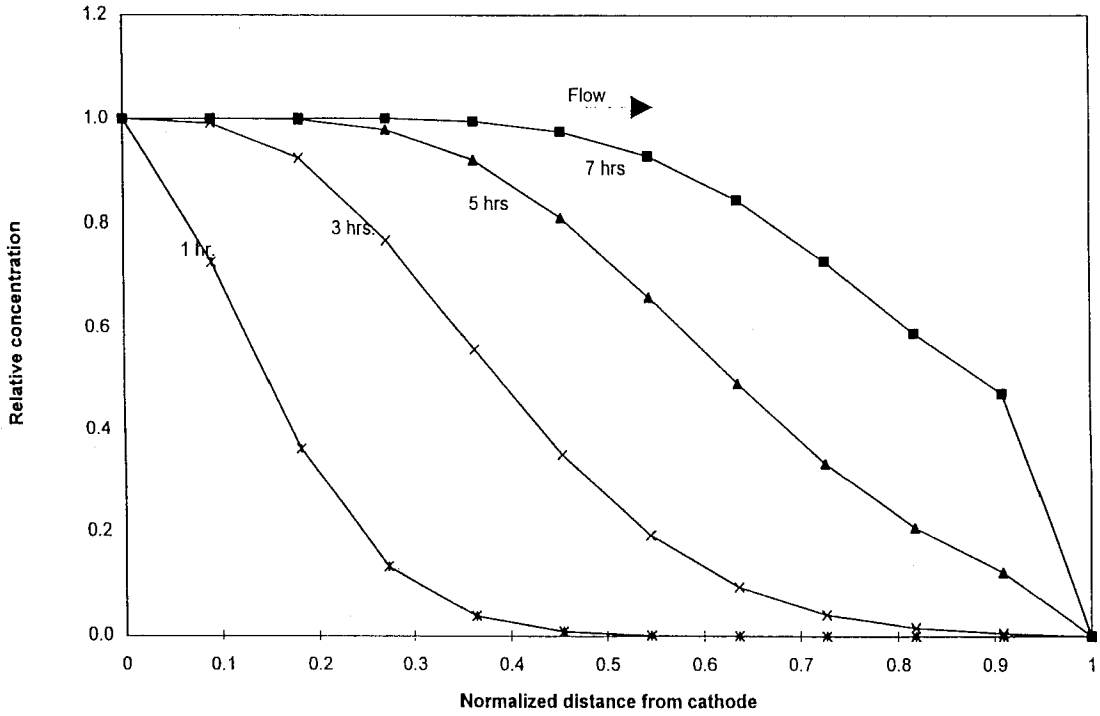


Fig. 7 Simulated nitrate concentration profile development over time for no applied voltage and $0.112 \text{ cm min}^{-1}$ flux rate.

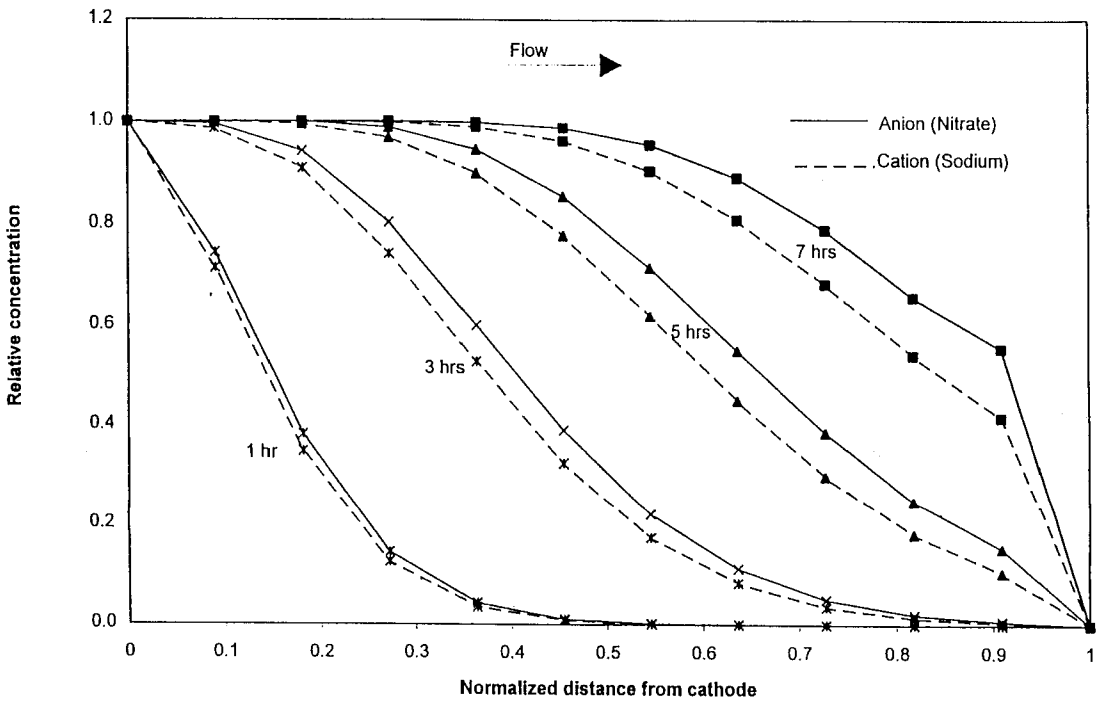


Fig. 8 Simulated nitrate and sodium ion concentration profile development over time for 30 V applied and $0.112 \text{ cm min}^{-1}$ flux rate.

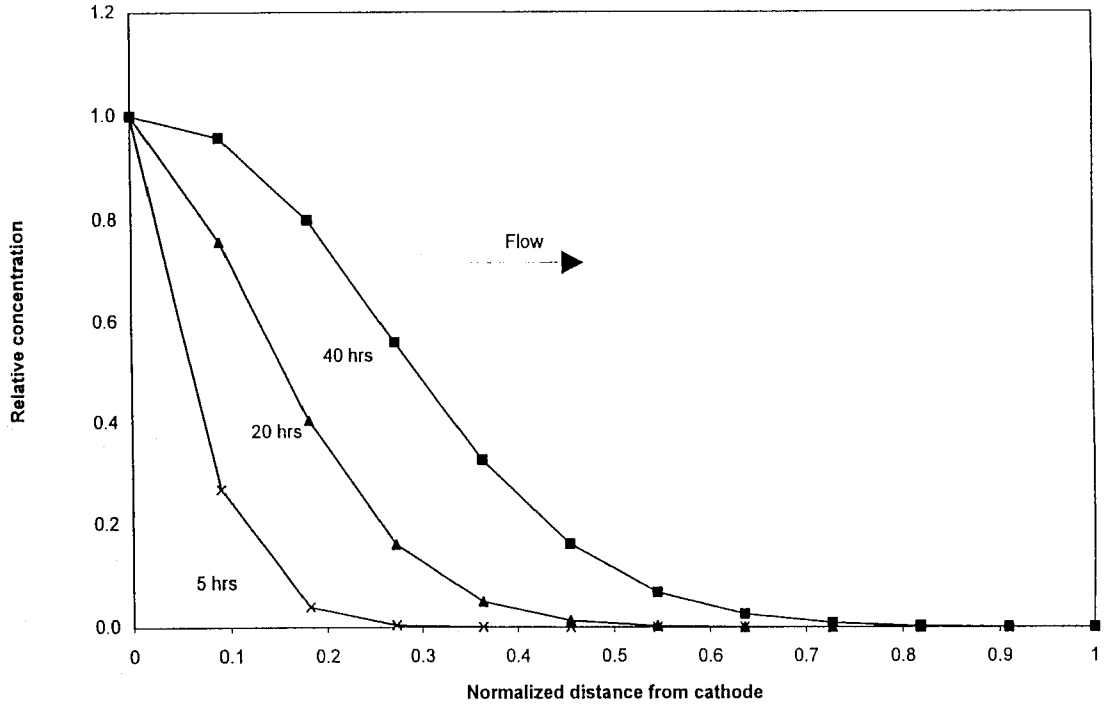


Fig. 9 Simulated nitrate concentration profile development over time for no applied voltage and $6.28 \times 10^{-3} \text{ cm min}^{-1}$ flux rate.

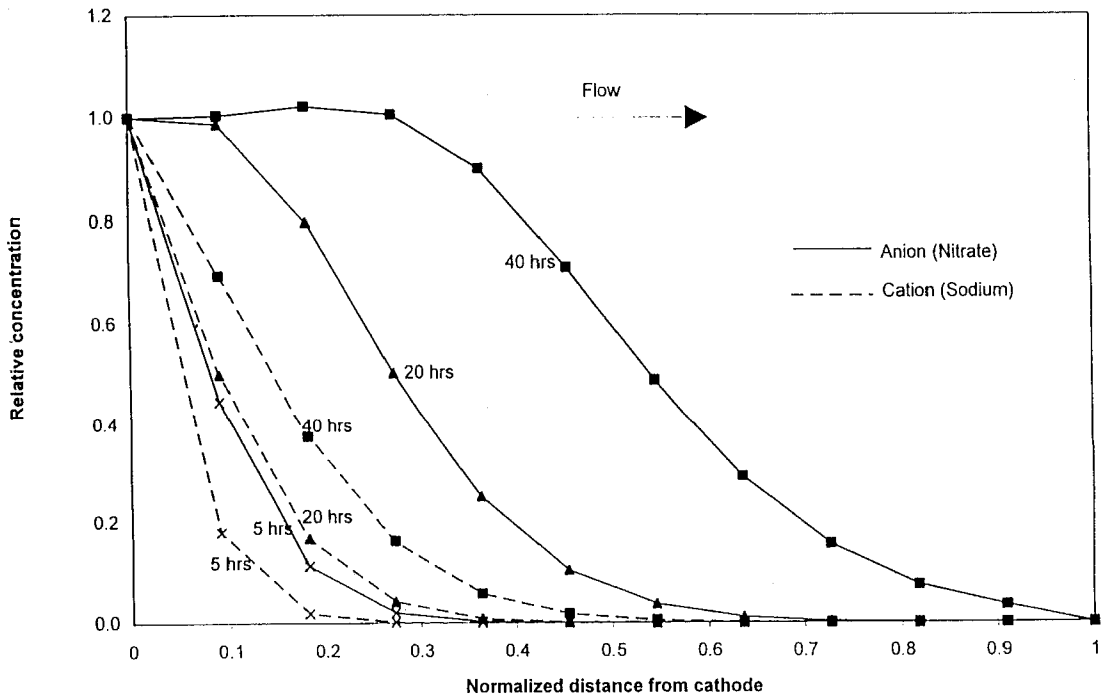


Fig. 10 Simulated nitrate and sodium ion concentration profile development over time for 30 V applied and $6.28 \times 10^{-3} \text{ cm min}^{-1}$ flux rate.

を示している。図-7は印加電圧が無い場合、図-8は30Vを印加した場合の結果で、図-7ではイオンの正負による差は生じないが、図-8では陰イオンと陽イオン（の電気泳動）による差が生じている。陰イオンは下流にある陽極へ引き寄せられ、陽イオンに先行して移動している。しかしながら、両イオンのセパレーションは小さく、陰イオンの分離は難しいと思われる。これはイオンの正負による挙動の差に比して移流（溶液フラックス）が大きいことによるためと考えられる。そこで図-9、10は移流を約1/8（6.3E-3cm/分.）に小さくした結果を示す。図-9は印加電圧が無い場合、図-10は30Vを印加した場合の結果で、図-8と10の比較から陰イオンと陽イオンの分離が大きくなっていることが解る。図-9、10によれば電圧印加により生じた無印加時との差は移流方向とイオン泳動方向が同じ陰イオンの方が、逆向きとなる陽イオンよりも大きい。この結果から、フラックス（移流）が小さければイオンを分離できる可能性のあることがわかる。

まとめと今後の課題

多孔体中のイオンが圧力、濃度、電位の3つの勾配による駆動力を同時に受けたときの挙動を非平衡熱力学とオンサガーの相反定理、無限希釈、2種類のイオンだけの存在などの仮定を利用して評価する方法をまとめた。次に平均電位勾配0.6V/cmの条件でNaNO₃溶液フラックスの有無によるカラム内へのイオンのトラッピングの実験を砂カラムを用いて実施し、この実験に用いたフラックス（0.112cm/分.）ではイオンの分離が難しいことを確認した。次にシミュレーションモデルを使い、どの程度のフラックスであれば分離が可能か数値実験を行い、フラックスが6E-3cm/分.程度であればカラム内において分離の可能性のあることが解った。

しかし、暗渠排水を利用するという当初のアイデアを考えると、排水管への流れを非常に小さい値にコントロールすることは現実的でないと思われる。それよりも、排水を一時停止して一定時間の電圧印加を行い、NO₃⁻濃度の上昇を待った後に一気にフラッシュする間欠的な排水方法との組み合わせが実用的であると考えられる。また、排水を一時停止することにより、暗渠管近傍の含水率が上昇し、イオン泳動の起きる場が増大することから、より効果的に硝酸イオンが陽極へ移動することも期待できる。

この手法が実用化されるためには、さらに以下の点が明らかにされる必要がある。

・最適なオペレーションパラメータは？（印加電圧、電源および暗渠排水のOn-Off時間、電極の位置など）

- ・電極の材質（実験ではグラファイト布を使った。経済的材質は何か。電気的に不活性でない場合には、土壌-水系内への電極材料イオンの影響など）
- ・多種のイオンが存在するときこのプロセスは機能するか、どのような影響を受けるか。・電極近傍で発生する高pHと低pHが土壌環境、生物、ミネラル等に有害でないか。
- ・集められた排水の利用・処理方法

謝 辞

昨年9月30日のシンポジウムに発表の機会を与えて頂きました土壌物理研究会の方々、また会場でご意見をいただいた方々に深く感謝いたします。また、遅れた原稿を電話で励ましつつ待つて下さった東京農工大学農学部東城清秀先生にも心から感謝いたします。

References

- Bear, J. (1972) : *Dynamics of Fluids in Porous Media*, Dover Publications Inc., New York, 1972.
- Casagrande, L. (1959) : *A review of past and current work on electro-osmotic stabilization of soils*, Harvard University.
- EPA (1976) : (Environmental Protection Agency, U., Maximum Contaminant Levels. National Interim Primary Drinking Water Regulations : Subject B, Office of Water Supply, EPA, Washington D.C.
- EPA (1979) : (Environmental Protection Agency), In-situ remediation technology status report : Electrokinetics, Office of Water Supply, EPA, Washington D.C.
- Freeze, R.A. a. J.A.C., GROUNDWATER, Prentice-Hall. Inc., 1979.
- Fukumura, K. (1996) : Electrokinetic Nitrate Removal from Porous Media, Ph.D. Dissertation, University of Arizona, Tucson, AZ.
- Groot, S.R.d., and P. Mazur (1984) : Non-equilibrium thermodynamics, Dover Publications, N.Y.
- Narashimahan, T.N., and P.A. Witherspoon (1976) : An integrated finite difference method for analyzing fluid flow in porous medium, Water Resources Research, 12 (1), 57-64.
- Oldham, K.B., and J.C. (1994) : Myland, Fundamentals of Electrochemical Science, Academic Press Inc.
- Onsager, L., (1931 a) : Reciprocal relations in irreversible processes I, Physical Review, 38, 405-426.
- Onsager, L. (1931 b) : Reciprocal relations in irrevers-

ible processes II, *Physical Review*, **38**, 2265-2279.
Prigogine, I., and R. Defay. (1994) 化学熱力学 (妹尾
学訳).
Probstein, R.F. (1994) : *Physicochemical Hydrody-*

namics—An introduction—, John Wiley & Sons
Inc.

受稿年月日 : 1997年 3月 5日
受理年月日 : 1997年 5月 6日