

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23780246

研究課題名(和文) 硝酸汚染の緩和・予防に向けたカイロの再利用に関する検証と溶質動態推定手法の開発

研究課題名(英文) Reuse of used hand warmer for preventing nitrate pollution and estimation of relevant solute behavior

研究代表者

井上 一哉 (INOUE, Kazuya)

神戸大学・(連合)農学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00362765

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、硝酸性窒素の地中移行速度ならびにピーク濃度低減に向けた使い捨てカイロ成分の再利用の可能性について評価すべく、使用後のカイロ成分をケイ砂または黒ボク土と混合した地盤を対象に溶質輸送実験を実施した。時間モーメント解析にて移流分散パラメータを同定した結果、カイロ混合比に応じて遅延係数は変化し、ケイ砂地盤は黒ボク土地盤より高い遅延効果を示した。また、試料の表面積に依存する分配係数と遅延係数の関係は試料ごとに異なり、分配係数の高い黒ボク土の方がケイ砂地盤よりも多様な溶質移動経路を有することがわかった。地盤特性を勘案することで、硝酸汚染の緩和に向けた使い捨てカイロの再利用の可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：This study focused on the possible reuse of used hand warmer contents (HWCs) for retarding and spreading nitrate transport in two types of soils to avoid a prompt nitrate leaching to groundwater with a high concentration. The column experiments allowed the observation of the nitrate behavior at various flow rates under the different conditions of mixture ratios of HWCs. Temporal moments were applied to estimate the dispersion coefficient, the retardation factor and the distribution coefficient. Results indicated that the retardation factor increased with the increase in the amount of HWCs and reached up to 3.3 and 1.7 in silica sand and Andisol, respectively. In particular, the effect of HWCs on nitrate retardation in silica sand appeared to be significant. Accordingly, HWCs have a potency to be an effective adsorbent for the nitrate transport in sandy media whereas porous media such as Andisols with an aggregate structure might hinder the ability of HWCs.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：農業工学・農業土木学・農村計画学

キーワード：硝酸性窒素 使い捨てカイロ 再利用 還元 時間モーメント解析 地下水汚染 吸脱着

## 1. 研究開始当初の背景

農耕地において作物に必要な窒素の天然供給量は少ないため、硝酸性窒素は農業生産には欠かせない生産資材である。しかしながら、肥料の過剰投下や家畜の排泄物により土壌中の硝酸性窒素濃度は上昇し、地下水汚染を引き起こすことから、地下水を生活用水として利用する人々の健康が危惧されている。特に、高レベルの硝酸性窒素の摂取は乳幼児のチアノーゼ症状の発症に加えて、体内でのN-ニトロソ化合物の生成に伴う胃ガンの誘発が懸念されるため、地下水中の硝酸濃度の管理は生命活動の上で重要な項目と言える。

硝酸性窒素の地下水除去方法には、生物学的脱窒やイオン交換、逆浸透膜による物理化学的な分離などがあり、最近では、ゼロ価鉄を用いて酸性環境下にて二酸化炭素と水素イオンを供給することで硝酸を分解する技術開発も進められている。しかしながら、これらの硝酸除去方法は地下水揚水後の地上での処理方法であり、農地などの汚染源での硝酸濃度の低減を目的とした方法ではない。また、十分に物理化学的反応が進むバッチ試験での硝酸除去に関する研究に比べると、反応時間の短いカラム試験の研究例は少ない。

一方で、日本カイロ工業会によると2008年度の国内におけるカイロの総実売数量は、14億5,568万枚、海外販売量は8,224万枚である。使用済みのカイロの多くは可燃ゴミとして処理されており、カイロ1枚あたりの質量を約50gとすると、年間で約7.7万トンのカイロ成分が廃棄されている試算となる。一方、土壌・地下水中の硝酸態窒素の濃度上昇が世界的に懸念されているものの、大部分が肥料や家畜排せつ物に由来するため、有効な濃度低減策はないのが実状である。

## 2. 研究の目的

(1) 地下環境における硝酸イオンの土粒子への吸着性は低く、地表面から地下水面への到達時間は短い点を踏まえて本研究では、地盤材料とカイロ成分を混合したカラム実験を通して、硝酸の移行速度とピーク濃度の低減に向けた使い捨てカイロの再利用の可能性について検討した。

(2) また、カイロ用の鉄粉単独の効果のみを定量化するため、硝酸の遅延や減衰の効果を時間モーメント解析により定量化し、混合地盤と層地盤による鉄粉の効果の違いを比較した。

## 3. 研究の方法

(1) 本実験では、砂質系地盤と黒ボク土地盤を想定して、使用後のカイロ成分をケイ砂ま

たは黒ボク土と混合することにより、カイロ成分の混合量と硝酸イオンの遅延度合いについて検討した。

(2) 本実験には、桐灰化学製のカイロを使用し、使用済みカイロを洗浄後に乾燥して土質試料ごとに既定の質量比に調整することで乾燥試料と混合した。本実験で試料として用いる黒ボク土は三重県内にある飼料用トウモロコシ畑から採取し、2mmのふるい通過分を使用した。また、細粒土の影響を除くため最小粒径を0.25mmと設定した。さらに、砂質系の地盤を対象としてケイ砂を使用し、試料間のカイロの吸着効果の差異を検討した。吸着剤として選定する使い捨てカイロは、内容物に鉄粉と水、活性炭、パーミキュライト、吸水性樹脂、塩類を含み、実験条件を揃えるために使用後3日経過した状態を実験に供した。

(3) 本実験では、直径5cm、長さ30cmのカラムを作製し、硝酸性窒素の初期濃度に換算して、300g/m<sup>3</sup>に調整した硝酸カリウム水溶液をトレーサとして使用した。さらに、遅延効果の水分依存性を検討するため、飽和および不飽和状態にて実験を実施し、硝酸カリウム水溶液を60秒間でパルス注入するとともに、浸出液中の硝酸イオン濃度をキャピラリー電気泳動法、アンモニアイオン濃度をインドフェノール青法により計測した。

(3) 飽和実験ではカラム両端に設置した定水頭装置、不飽和実験ではカラム上端への水分供給とカラム下端からのポンプ排水にて多孔質体内の実流速を制御した。また、カラムの上下端には鉄粉の流失を防ぐためのメッシュを設置した。実流速はダルシー流速を有効間隙率で除した間隙流速であり、ここでは有効間隙率を間隙率と等しいとみなした。

(4) さらに、本研究では、硝酸性窒素濃度の経時変化に対して、時間モーメント法を応用した定量化を試みた。時間モーメント法により縦分散長や遅延係数、減衰定数、マスバランスを推定した。

## 4. 研究成果

(1) 飽和地盤に関しては、ケイ砂地盤より黒ボク土地盤の方がカイロの混合量に対する遅延係数の増加率は小さく、吸着効果が現れにくい結果を得た。黒ボク土地盤はケイ砂地盤よりも広い粒度分布であるため、間隙分布は複雑になり、硝酸イオンの移行経路が多岐にわたることから、吸着が起こりにくいと考えられる。また、黒ボク土地盤ではケイ砂地盤に比べて、水および硝酸イオンの通過経路に偏りが生じることで、吸着が起こりにくい可能性が示唆される。

(2) 不飽和条件下では、地盤特性に応じて吸着効果に大きな差があることがわかった。黒ボク土の不飽和地盤では、ダルシー則に従い巨視的にみて水平方向に均一と見なせるマトリクス流と土壌の不均質性や複雑な間隙により作られたマクロポアを選択的に速い速度で流れる選択流が存在している。本実験においても選択流の存在は考えられ、選択流の発生により、局所的な経路を硝酸イオンが通過することで、平均ダルシー流速よりも大きい移動速度で硝酸イオンは排出され、結果として遅延係数は小さく評価されたと考えられる。

(3) レイノルズ数が大きいほど分散係数は増加する傾向にあり、本実験においても団粒内を水および硝酸イオンが通過している可能性が示唆された。また、ケイ砂地盤よりも黒ボク土地盤の方が同一の遅延係数に対応する分配係数の値は大きく推定され、両試料の有する比表面積の差異が顕著に表れた。黒ボク土の団粒内に存在する吸着剤の割合が小さいと仮定すると、団粒内を水や粒子が通過しやすい地盤では、硝酸イオンと吸着剤の接触度合いが低下するため、分配係数の小さい状況ほど遅延係数は減少すると考えられる。

(4) 一方、間隙率が大きく団粒構造を形成しやすい黒ボク土とは対照的に、団粒のないケイ砂地盤では土粒子の表面を伝うように水分は流れていくと考えられる。そのため、吸着剤の増加に伴って吸着剤と粒子の接触率は増加し、ケイ砂の不飽和地盤では吸着剤の増加に伴う遅延係数の増加が引き起こされたと推察される。以上の点を踏まえて、団粒を有する黒ボク土地盤では、吸着剤を均一に土壌に混合するのみでは明確な吸着効果を期待することは難しいが、ケイ砂のような砂質系の地盤では、吸着剤の比率を増加させて混入することにより、更なる吸着効果を得ることが可能であると期待される。

(5) 鉄粉混合地盤では鉄粉の質量比の増加に伴い遅延係数は増加する傾向であるのに対し、層地盤では質量比に関わらず遅延係数はあまり変化しない結果を得た。また、質量比 30% の状態では混合地盤の方が層地盤よりも遅延係数が大きく、混合地盤は層地盤の約 1.2 倍の値で推定された。本実験に用いたケイ砂地盤では土粒子への硝酸の吸着は生じないと考えられるため、層地盤においては鉄の層で十分に吸着しないまま土粒子の層へトレーサが移行するのに対し、混合地盤においては鉄粉がカラム全体に均等に存在しているため、層地盤と比較して硝酸性窒素が鉄粉により多く吸着されると考えられる。

(6) 遅延係数の推定値は飽和条件下において約 1.2 から約 1.6 であり、部分的に遅延係

数の高いケースが見られ、全体的には鉄粉の混合比の増加とともに、遅延係数は増加する傾向を得た。これは鉄粉の混合比が増加することにより、鉄粉と硝酸性窒素の吸脱着の機会が増え、硝酸の輸送速度に変化が生じたことが要因と考えられる。他方、不飽和条件下での遅延係数は吸脱着の無い 1.0 の値となるケースがほとんどであり、遅延が生じたケースであっても約 1.2 の値で推定された。

(7) 水分条件に依らず混合比の増加と減衰定数の増加は呼応する結果が得られた。これにより、鉄粉混合比の増加は硝酸性窒素の還元に寄与することが期待される。飽和条件の場合には、硝酸と鉄粉の表面にて吸脱着反応が起こることで硝酸性窒素は還元されたと推測される。一方で、不飽和条件では水分に加えて、空気の影響により鉄粉は酸化することから、酸化に伴って硝酸の質量減衰反応が生じたと推察される。

(8) 鉄粉の混合比の増加に伴って硝酸性窒素のマスバランスは減少し、アンモニア性窒素の生成が確認された。

(9) 以上より、使い捨てカイロ成分や鉄粉を土中へ鋤きこむことにより、硝酸汚染の予防と廃棄物の再利用の両立を図ることが期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

1. Kazuya Inoue, Saki Matsuyama and Tsutomu Tanaka: Effects of Use of Agricultural Wastes on Nitrate or Chloride Transport in Porous Media, *Journal of Rainwater Catchment Systems*, Vol.20, No.1, pp.19-27, 2014. (査読有)
2. Kazuya Inoue, Saki Matsuyama and Tsutomu Tanaka: Assessing Reuse of Agricultural and Food Residues for Nitrate Attenuation in Porous Media, *International Journal of GEOMATE*, Vol.6, No.1, pp.779-784, 2014. (査読有)
3. 井上一哉・藤原隆之・田中勉: 単純化した不均質帯水層内の溶質分散実験と数値解析による評価, 土木学会論文集 B1(水工学), Vol.70, No.4, pp.I\_1105-I\_1110, 2014. (査読有)
4. 井上一哉・藤原隆之・田中勉: 不均質地盤を対象とした中規模溶質輸送実験と空間・時間モーメント法による溶質分散パラメータ同定, 土木学会論文集 A2 分冊(応用力学), Vol.69, No.2 (応用力学論文集 Vol.16), pp.I\_9-I\_18, 2013. (査読有)

5. Kazuya Inoue, Haruka Shimada, Ikko Ihara and Tsutomu Tanaka: Use of Zero-Valent Iron Powder for Nitrate Reduction in Soil under Saturated and Unsaturated Conditions, *Journal of Water and Environment Technology*, Vol.11, No.3, pp.175-185, 2013. (査読有)
  6. Kazuya Inoue, Saki Matsuyama and Tsutomu Tanaka: Reuse of Agricultural and Food Residues for Retarding and Attenuating Nitrate in Porous Media, *Proceedings of the Third International Conference on Geotechnique, Construction Materials and Environment*, pp.439-444, 2013. (査読有)
  7. Kazuya Inoue, Haruka Shimada and Tsutomu Tanaka: Simultaneous Estimation of Transverse and Longitudinal Dispersion in Unsaturated Soils Using Spatial Moments and Image Processing, *Proceedings of the 18th International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering*, pp.3033-3036, 2013. (査読有)
  8. 井上一哉・鈴木克季・島田遥・小林晃・田中勉: 色素トレーサと画像処理, 空間モーメント法を融合した不飽和領域における縦分散と横分散の推定, 土木学会論文集 A2 分冊(応用力学), Vol.68, No.2(応用力学論文集 Vol.15), pp.I\_527-I\_538, 2012. (査読有)
  9. Haruka Shimada, Kazuya Inoue, Ikko Ihara and Tsutomu Tanaka: Assessment of Nitrate Reduction Using Zero-Valent Iron Powder in Soil Columns, *Proceedings of the 9th International Symposium on Ecohydraulics*, ID13762, 8pages, 2012. (査読有)
  10. Kazuya Inoue, Haruka Shimada and Tsutomu Tanaka: Random Walk Particle Tracking to Assess Macrodispersion in Stratified Aquifers under Chemically Heterogeneous Conditions, *Proceedings of the Fifth International Conference on Advanced Computational Methods in Engineering*, pp.1-10, 2011. (査読有)
- pp.168-169, 2013, 2013年11月13日, 京都市.
  4. 井上一哉・島田遥・松山紗希・田中勉: ゼロ価鉄による硝酸性窒素の還元効果と持続性に関する実験的検討, 第48回地盤工学研究発表会発表講演集, pp.2237-2238, 2013, 2013年7月25日, 富山市.
  5. 松山紗希・井上一哉・田中勉: 地下水の硝酸汚染軽減に向けた農業副産物と食品残渣の利用に関する実験的検討, 第19回地下水・土壌汚染対策とその防止対策に関する研究会講演集, pp.397-400, 2013, 2013年6月13日, 京都市.
  6. 井上一哉・田中勉: 物理的・化学的不均質地盤における溶質のマクロ分散に関する検討, 平成24年度雨水資源化システム学会大会講演会講演要旨集, pp.43-48, 2012, 2012年11月3日, 沖縄県.
  7. 島田遥・井上一哉・田中勉・古田智之・吉川英一郎・飯島勝之: ゼロ価鉄を用いた硝酸還元に関するカラム実験, 第47回地盤工学研究発表会発表講演集, pp.1891-1892, 2012, 2012年7月14日, 八戸市.
  8. 井上一哉・島田遥・田中勉・古田智之・吉川英一郎・飯島勝之: 鉄粉を用いた土壌中の硝酸濃度減衰の評価, 第18回地下水・土壌汚染対策とその防止対策に関する研究会講演集, pp.471-475, 2012, 2012年6月14日, さいたま市.
  9. 島田遥・井上一哉・井原一高・鈴木克季・田中勉: 鉄粉混合地盤の硝酸還元効果に関する実験的検討, 平成23年度農業農村工学会京都支部講演会講演要旨集, pp.3-7-3-8, 2011, 2011年11月17日, 奈良市.
  10. 島田遥・井上一哉・井原一高・鈴木克季・田中勉: 硝酸汚染の軽減に向けた鉄粉利用に関する実験的検討, 第9回環境地盤工学シンポジウム発表論文集, pp.131-134, 2011, 2011年10月6日, 京都市.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

井上 一哉 (INOUE Kazuya)

神戸大学・大学院農学研究科・准教授

研究者番号: 00362765

### [学会発表](計 10 件)

1. 井上一哉・松山紗希・来見田美咲・田中勉: 農地土壌でのゼロ価鉄による硝酸減衰効果, 第49回地盤工学研究発表会発表講演集, 2014(印刷中), 2014年7月15日, 福岡市.
2. 松山紗希・井上一哉・田中勉: 農業副産物の硝酸汚染予防効果に関する実験的検討, 平成25年度農業農村工学会京都支部講演会講演要旨集, pp.190-191, 2013, 2013年11月13日, 京都市.
3. 藤原隆之・井上一哉・田中勉: 空間・時間モーメント法による不均質透水場内のマクロ分散評価, 平成25年度農業農村工学会京都支部講演会講演要旨集,