

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2011

課題番号：20380130

研究課題名（和文） 産業廃棄物の不法投棄に起因する農業生産への影響低減化手法の開発

研究課題名（英文） Development of decreasing method of bad impact on farm production induced by illegal industrial waste dumping

研究代表者

颯田 尚哉（SATTA NAOYA）

岩手大学・農学部・教授

研究者番号：20196207

研究成果の概要（和文）：

青森岩手県境の産業廃棄物不法投棄現場を対象として、水質汚濁による農業生産或いは生産環境への悪影響について、実態の把握と低減化手法の開発を行った。現場周辺における環境水の水質モニタリングから、臭化物イオンが工業由来の汚染の指標となること、現状回復事業によりその濃度は低下してゆくことがわかった。灌漑用水中の臭素酸イオンは、コマツナポット栽培試験により、成長阻害を引き起こすことがわかった。100mg/L 以上の高濃度で現場地下水中に存在するジクロロメタン(DCM)について、高速パルスパワーを用いた水中放電により効率よく分解できることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

A huge illegal industrial waste dumping site was appeared between Aomori and Iwate. Estimating present situation of water quality, development of decreasing method of harmful impact on farm production and environment was performed. Monitoring results showed bromide was detected relatively high concentration in solutions highly influenced by industrial waste. Remediation activities of the site reduced concentration of it. Bromate in irrigation water indicated inhibitions for growth of crop such as komatsuna from pot cultivation experiments. Dichloromethane (DCM) in groundwater of the site was higher than 100 mg/L. Batch experiments denoted DCM in solution was removed and decomposed by high voltage pulsed discharge in water.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2009年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

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：不法投棄、農業生産、臭素、ヨウ素、コマツナ、成長阻害、モニタリング、水中放電

1. 研究開始当初の背景

青森岩手県境に実在する産業廃棄物不法投棄現場は灌漑用水と生活用水の水源

地上流にあり、水質汚濁に伴う周辺住民の不安が高まっている。発ガン性があるとされる臭素酸イオン(水道水質基準項目)は、前駆態であ

る臭化物イオン(Br⁻)とともに環境基準項目でないためモニタリング対象外となっている。臭素酸イオン濃度についてはその濃度レベルと挙動は未解明であり、臭素酸イオンのモニタリングは重要度を増している。

不法投棄現場の存在により、周辺で生産される農作物の臭素濃度を高めることは容易に推定される。臭化メチルが全廃されたこともあり、農作物中で臭素濃度が高められるような状況は、様々な憶測や風評被害を招き、周辺農家の経済状況と生活を悪化させる恐れがある。

2. 研究の目的

本研究では産業廃棄物の不法投棄に起因する農業生産への影響低減化手法を開発する。現場周辺における環境水と灌漑水中の臭素酸イオン(BrO₃⁻)及び臭化物イオン濃度を同時にモニタリングし、臭素濃度を形態別に空間分布と経時変化を把握することで、汚染状況の解明と汚染の拡散状況を検討する。

灌漑用水中の臭化物イオンと臭素酸イオンが農作物の生育に与える影響については、既往の研究が無く、臭化物イオンと臭素酸イオンが、農作物に成長阻害を引き起こすかどうかについて検討する。

ジクロロメタンのような揮発性有機化合物(VOC)について、電気エネルギーの先端利用技術である高速パルスパワーを用いた水中放電現象を応用することにより、VOCの分解と水相からの分離の効率化を目指す。

3. 研究の方法

本研究は、農地に生じる農業生産或いは生産環境への悪影響について、実態の把握と低減化手法を開発するものである。具体的には、以下を実施した。

(1)現場内と周辺における環境水中の臭素酸イオンをHPLCで、臭化物イオンをICで同時にモニタリングした。ハロゲン濃度を形態別に空間分布と経時変化を把握することで、汚染状況の解明と汚染の拡散状況を検討した。

(2)灌漑用水中の臭素酸イオン等が農作物の生育に与える影響についてはコマツナポット栽培試験により、人工土と圃場土により栽培実験手法や栽培条件を確立した。灌漑水中の臭素酸濃度を変えて、成長阻害作用を検討した。

(3)ジクロロメタン(DCM)と有機染料やジオキサンについて、電気エネルギーの先端利用技術である高速パルスパワーを用いた水中放電現象を応用することにより、対象物質の分解と水相からの分離の効率化を検討した。ビーカーサイズの処理装置(バッチ式)を作成し、電源の種類、電極材料の種類、連衡するガスの種類を変え、処理に最適な条件を評価するとともに実用化に向けた改良を

行った。副生成物の検討も行った。

4. 研究成果

(1)モニタリング結果

不法投棄現場内と周辺環境水の無機臭素・ヨウ素について形態別にモニタリングを行った。図1に岩手側井戸I-1におけるCl⁻、Br⁻濃度の経時変化を示す。I-1はB地区内にあり、岩手側現場内の井戸では廃棄物の投棄量が多く、Cl⁻濃度が最も高い地点である。特にI-1ではBr⁻濃度は非常に高く、工業由来の廃棄物からの溶出の影響が強くあらわれている。平成18年度以降Cl⁻、Br⁻濃度の変動の様子はほぼ一致しており、廃棄物からの溶出や土壌中における移動挙動はほぼ等しいことがわかる。B地区は連続した平成19年度から21年度にかけての3カ年の中での断続的な掘削作業であったが、雨水の浸透に伴うCl⁻、Br⁻濃度の上昇は2回観測された。両濃度とも近年低減傾向にあり、I-1はB地区の掘削作業による浄化効果がよく表れており、水質汚染は改善されている。

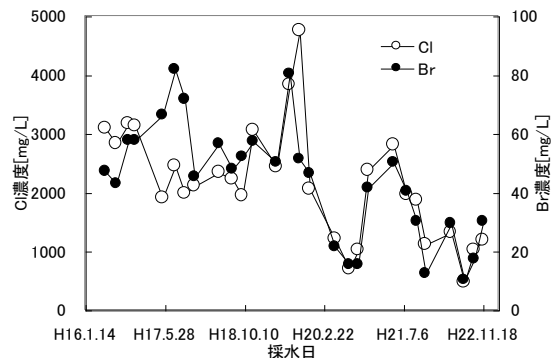


図1 I-1におけるCl⁻、Br⁻濃度の経時変化

図2に岩手側J地区の井戸におけるCl⁻濃度の経時変化を示す。J地区は、平成22年度5月中旬から9月に集中的に掘削され完了した地区である。I-6では、平成16、17年度から平成18年度において、Cl⁻濃度の大きな低下と数値の安定化から、キャッピングの効果が顕著であった井戸である。掘削作業に伴う一過性の濃度上昇がみられたが、濃度低下は顕著であり廃棄物の掘削除去の効果は非常に大きい。I-12では、平成16年度当初からほとんど濃度

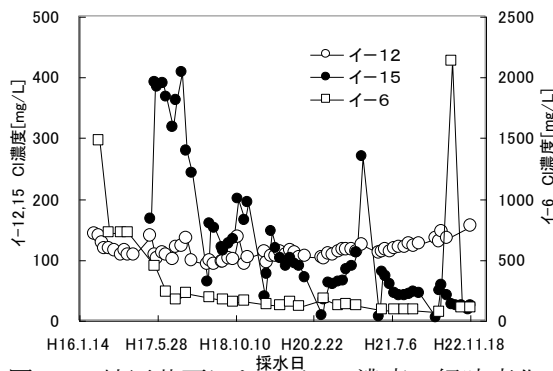


図2 J地区井戸におけるCl⁻濃度の経時変化

の変動がなく、キャッピングの効果もなかった。掘削による濃度上昇は明確でなく、この井戸にはJ地区の掘削作業の影響はあまり反映しないと考えられる。I-15では、年度ごとに変動を繰り返しながらも経年的に濃度が低下している。平成22年度に行われたJ地区の掘削作業の影響を直接反映していないが、より広い現場内の浄化傾向を反映していると考えられる。

I-9のCl⁻、Br⁻、NO₃-N濃度の経時変化を図3に示す。Cl⁻、Br⁻、NO₃-N濃度はいずれも直線的に増加しており、I-9の水質は経年的に悪化していることがわかる。I-9はモニタリング開始時から継続的に濃度が増加していることから、今後も経時変化を注意深く観察し、汚染の進行及び拡散状況を把握しておく必要がある。I-9では平成21、22年度についてBrO₃⁻は不検出であった。IO₃⁻の濃度について、平成21年度はおよそ5 μg/Lで検出されていたが、平成22年度はおよそ4 μg/Lで検出された。廃棄物由来すると考えられるが、データが不足しているため断定できない。

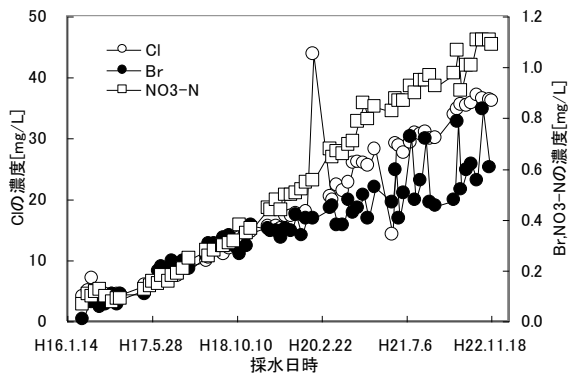


図3 I-9のCl⁻、Br⁻、NO₃-N濃度の経時変化

図4に南調整池のIO₃⁻、BrO₃⁻濃度の変化を示す。IO₃⁻は21年度にわずかに検出され、22年度は検出されていない。BrO₃⁻は21年度も22年度も検出されていない。しかしながら、23年度7月より汚染地下水に対して促進酸化処理(オゾン+過酸化水素)が開始されると、IO₃⁻とともにBrO₃⁻の急激な濃度増加がみられた。BrO₃⁻の濃度上昇も促進酸化処理の開始による臭素の酸化に由来すると考えられる。

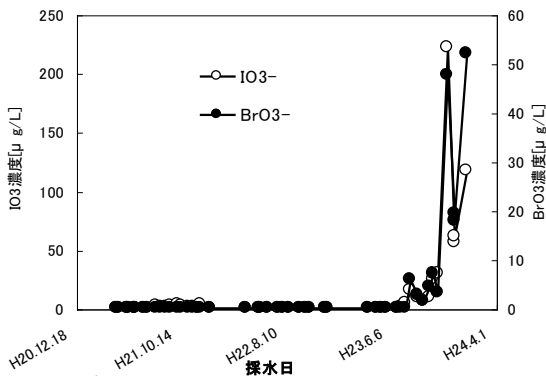


図4 南調整池のIO₃⁻、BrO₃⁻濃度の経時変化

BrO₃⁻は11月16日以降、水道水質基準10 μg/Lを超過している。水質環境基準ではBrO₃⁻について、項目及び濃度ともに設定されていないが、基本的に同じ項目には同じ濃度が設定されていることから推定すると、南調整池で検出されたBrO₃⁻濃度は高いレベルにあると考えられる。

青森県側で浸出水に対して促進酸化処理(オゾン+紫外線)が行われていた平成20年7月ごろは、水道水質基準10 μg/Lを超過する77 μg/LのBrO₃⁻が検出されている。青森県側で浸出水の促進酸化処理を停止した平成21年度は、BrO₃⁻は不検出となり、またIO₃⁻は大きく濃度が低下しており、促進酸化処理はハロゲン化合物の生成に大きく寄与している。このことは岩手県側でも同様である。

(2) 植物の成長への臭素酸の影響

無機態の臭素、ヨウ素がコマツナの成長に及ぼす影響をポット土壌栽培により検討した。人工土壌(赤玉土+バーミキュライト)において、苗の状態で臭素酸(KBrO₃)に曝露させ28日間ポット栽培したコマツナの体高は減少した。地上部乾燥重量を図5に示す。濃度数十 mg-Br/L以上の臭素酸溶液で乾燥重量は減少し、臭素酸は成長阻害作用を示すことがわかる。低濃度でコントロールよりも成長する場合があり、これはカリウムの肥効によると考えられる。

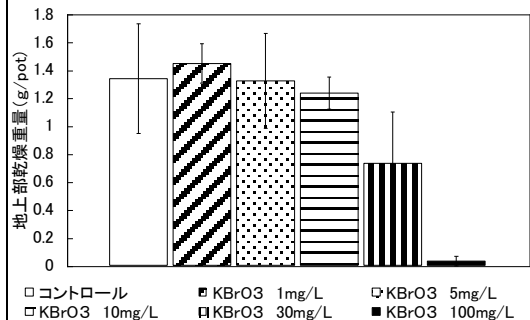


図5 コマツナの地上部乾燥重量(KBrO₃)

NaBrO₃に曝露させ28日間ポット栽培した地上部乾燥重量を図6に示す。対イオンがNaの場合、1 mg-Br/L以上の臭素酸溶液で、乾燥重量も減少し臭素酸は成長阻害作用

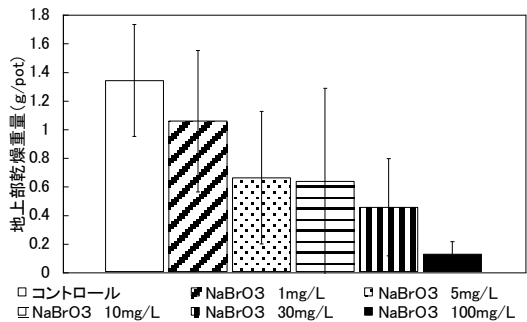


図6 コマツナの地上部乾燥重量(NaBrO₃)

用をより明確に示すことがわかる。低濃度の場合、成長抑制作用はカリウムの成長促進作用と拮抗することがわかる。臭素酸のコマツナに対する成長抑制作用は、圃場土(黒ボク土)でも同様のポット栽培実験により確認された。

ヨウ素酸イオンでは、コマツナに対する成長抑制作用は200mg/Lの曝露濃度まであらわれず、臭素酸イオンと大きく異なった。ヨウ素の場合も土壌(赤玉土、クロボク土)による差異はみられなかった。

土壌(黒ボク土+バーミキュライト)において、苗の状態でのヨウ化物(KI)に曝露させ21日間ポット栽培したコマツナの地上部乾燥重量を図7に示す。ヨウ化物の濃度の上昇につれ乾燥重量は減少し、ヨウ化物は成長抑制作用を示すことがわかる。50mg/L以上で統計的にも有意な差がみられた。低濃度でコントロールよりも成長することはなく、カリウムの肥効による緩和はみられない。

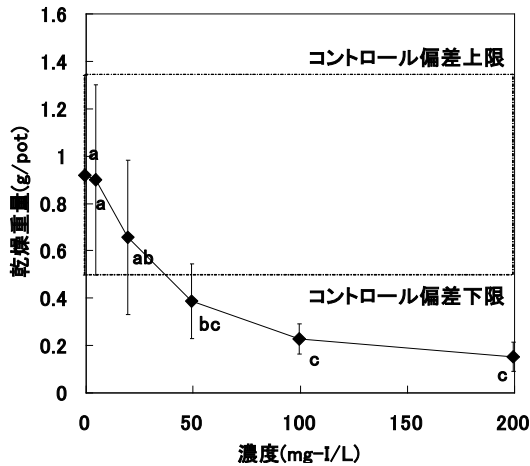


図7 コマツナの地上部乾燥重量(KI)

メスシリンダーに土壌(パール培土)を充填し、50 mg-Br/Lの臭素酸溶液を灌漑水として与えたときのイネの地上部長さを図8に示す。純水に比べ半分以下の草丈であり、また枯死する個体もあり、成長抑制作用を示すことがわかる。臭素酸はイネにおいても成長抑制作用を持つことが示唆された。

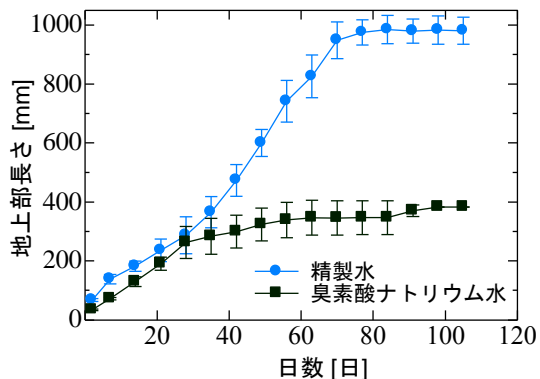


図8 イネの地上部長さの経時変化

(3) 水中放電による廃水処理

不法投棄現場では、DCM による地下水汚染が重篤であり、水中放電が可能な電源とリアクタを設計し図9に示す。ロータリギャップスイッチによりコンデンサに蓄積した電気エネルギーを一気に放出する回路である。

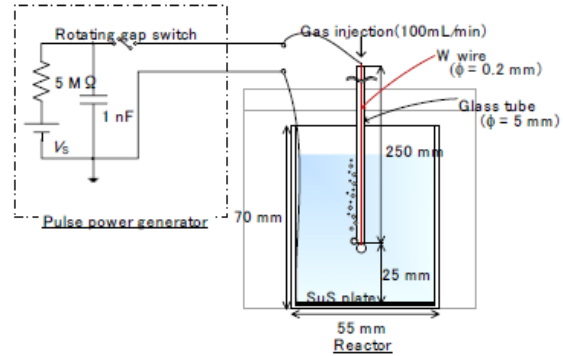


図9 電源回路図と実験装置

図10に水中での放電の様子を示す。気体注入しない場合(a)は、フィラメント状のプラズマが多方向に進展し、気体注入した場合(b)は、気泡表面よりプラズマが進展している。

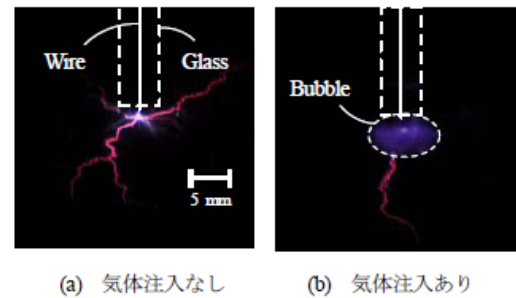


図10 水中放電の状態

室温でDCMを放電処理した場合の、TOC濃度除去率の時間変化を図11に示す。実線は放電処理を行った場合であり、破線は同量の気体を注入したのみ(コントロール)の場合を意味する。凡例は、注入したガスの種類であり、w/oはガス注入なしを示す。また、試料水中のTOC量はDCM量のみ由来するため、TOC濃度の減少はDCM濃度の減少を意味する。処理時間の経過に伴い、TOC濃度除去率が増加するのがわかる。放電処理を行う(実線)と、より早くTOCが減少し、水相からDCMを除去できることがわかる。気泡内放電処理は単なる曝気処理よりも有効であ

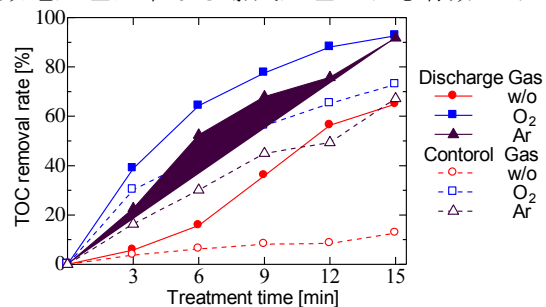


図11 室温時のTOC濃度除去率の経時変化

る。水中気泡内放電によって DCM の処理が可能なピーカーサイズの高圧パルス電源とリアクタシステムを開発した。DCM 処理において、除去率は 90%ほどであり酸素のほうがアルゴンよりもわずかによく、分解率はアルゴンのほうが酸素よりも良いことがわかった。これは、オゾンよりも OH ラジカルの効果が高いことを示唆し、アルゴンでは OH ラジカルの生成量が多いためであることがわ

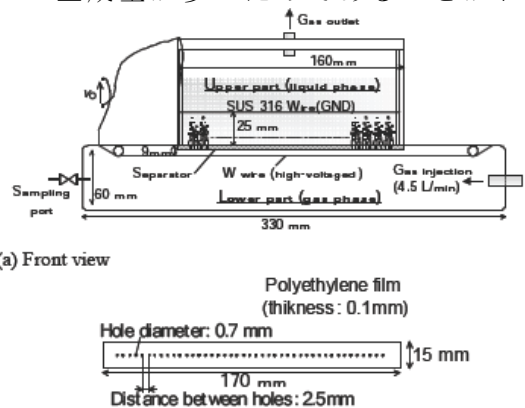


図 12 気液分離式のリアクタ

図 9 の回路ではリアクタ内の水温が上昇し、エネルギーロスが生じるため、磁気圧縮回路を開発した。また、気相中で効率よくラジカルを生成させるため、リアクタには大きな気体層を持つ気液分離型のリアクタに改良した。このリアクタを図 12 に示す。プラズマは気液境界のピンホールを通り抜けて液相に進展する構造である。

磁気圧縮回路と気液分離式のリアクタを用いて、不法投棄現場で最終的な課題となる可能性の高い 1,4-ジオキサン の処理を行った結果を図 13 に示す。1,4-ジオキサンのみの廃液を使用したため、TOC の減少率で分解の程度を評価できる。放電せずにアルゴンのみを注入した場合と酸素で放電した場合が殆ど同じ濃度変化であり、またこの条件では分解が進行していないことがわかる。一方、ア

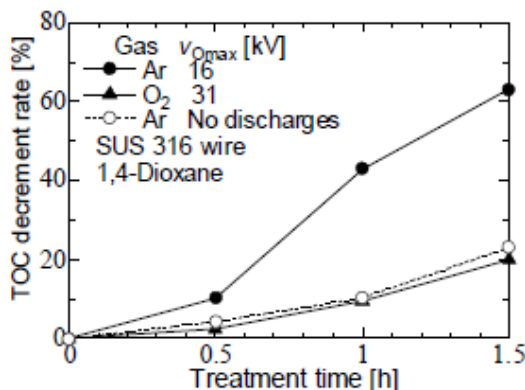


図 13 1,4-ジオキサン減少率の経時変化

ルゴンを注入して放電すると 60%程度分解することがわかる。酸素ではオゾンが、アルゴンでは OH ラジカルが主な活性種であるため、オゾン単独では 1,4 ジオキサンの分解が難しいことがわかった。

(4)まとめ

本研究は、農地に生じる農業生産或いは生産環境への悪影響について、実態の把握と低減化手法を開発を試みた。

①現場内及び周辺における環境水と灌漑水中の臭素酸イオンを HPLC で、臭化物イオンを IC で同時にモニタリングした。塩化物イオン、臭化物イオンは、廃棄物からの溶出挙動を良く反映し、掘削に伴って上昇する場合もあるが、廃棄物の掘削除去の進行とともにほとんどの地点で濃度は経時的に減少傾向にあった。不法投棄現場の浄化の指標或いは他の有害物質の先行指標物質として有効で有用である。

青森県岩手県ともに不法投棄現場内で汚染水を処理している。促進酸化処理を適用した場合は、臭素酸やヨウ素酸の濃度が上昇する。これは臭化物やヨウ化物が酸化され臭素酸やヨウ素酸が副生成するためである。両県とも汚染水は処理後放流されているが、放流後は沢水等で希釈され、住民の生活圏近くでは問題のないレベルに希釈されていることもわかった。特に青森県側では、水田排水路を経由していたが、灌漑水にほとんど混入することなく主要河川に流下していた。農村の排水路網の整備は、水源地の汚染対策にも有効に機能していることがわかった。

②灌漑用水中の臭素酸イオン等が農作物の生育に与える影響について、コマツナポット栽培試験により検討した。灌漑水中の臭素酸は、農作物の成長を阻害することを明らかにした。作用機序としては、地下部の成長阻害が地上部に波及すると考えられた。阻害作用は土壌の種類や陰イオンである臭素酸の対になる陽イオンの種類とは無関係に観察された。臭素酸濃度が薄い場合には、対になる陽イオンがカリウムの場合に阻害作用の緩和が観察される場合もあった。

コマツナやイネなど農作物に臭素酸は、大きな被害を及ぼすことから、不法投棄のような水源地の汚染には、深く継続的な注意を向けるべきである。また、前駆物質が農作物にほとんど無害とされている臭化物イオンであり、水質浄化後の放流水にも関心を持つべきである。ヨウ化物イオンがイネの成長に悪影響を及ぼすことはよく知られているが、コマツナでも同様であることがわかった。

③不法投棄現場の地下水や浸出水で問題となっている DCM やジオキサンについて、水中放電現象を応用することにより、分解と水相からの分離の効率化を検討した。パルス放電可能な電源と処理装置を作成し、最適な条件を評価するとともに改良を行った。DCM やジ

オキシサンの分解には、連衡ガスとしてアルゴンが有効であることがわかった。水中放電は促進酸化処理の一つであり、臭素酸も生成するが分解も可能である。生成分解条件について今後も検討を加えることで、環境負荷の小さい促進酸化処理法として実用化してゆく必要がある。

水中放電は空気を連衡することで空気中の窒素の溶解が可能であり、殺菌も同時に可能である。養液栽培の有力なツールとなる可能性がある。

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 39 件)

- ① 川野修太, 高橋克幸, 高木浩一, 颯田尚哉: 水中気泡内放電における有機染料の脱色におけるパルス幅の影響についての検討、静電気学会誌、査読有、36 巻、43-49、2012
- ② K. Takahashi, I. Yagi, K. Takaki and N. Satta :Development of pulsed discharge inside in water, IEEE Transactions on Plasma Science, 査読有, Volume: 39 2654-2655 2011
- ③ 米澤彩子, 高橋克幸, 颯田尚哉, 高木浩一: 水中プラズマを用いたジクロロメタンの分解特性、静電気学会誌、査読有、35 巻、31-37、2011
- ④ 高橋克幸, 高木浩一, 颯田尚哉, 秋山雅裕: 水中気泡内放電を用いた 1,4-ジオキサンの分解、環境工学研究論文集、査読有、47 巻、507-514、2010
- ⑤ 颯田尚哉, 千葉和佳子, 滝口直樹, 米澤彩子, 川向有希子, 立石貴浩: 産業廃棄物不法投棄現場西側周辺における環境水中のハロゲン酸化物濃度、第 16 回地下水・土壌汚染とその防止策に関する研究集会講演集、査読無、16 巻、311-315、2010
- ⑥ 川向有希子, 颯田尚哉, 立石貴浩: 臭素酸のコマツナ成長抑制作用に及ぼす陽イオンの影響、環境工学研究論文集、査読有、45 巻、65-71、2008
- ⑦ 高橋克幸, 佐藤大樹, 内藤潤, 向川政治, 高木浩一, 藤原民也, 颯田尚哉: 水中放電とオゾンを用いた廃水の脱色効率の比較、環境工学研究論文集、査読有、45 巻、289-294、2008

[学会発表] (計 16 件)

- ① 高橋克幸: 水中気泡内放電によるジクロロメタンの分解と微生物処理との併用、パルスパワー/放電合同研究会、2011 年 6 月 3 日、岩手大学 (岩手県)

- ② Takahashi Katsuyuki: Water Remediation using Pulsed power discharge under water with advanced oxidation process, The 16th international conference on advanced oxidation technologies for treatment of water, air and soil, 2010 December 15, U.S.A
- ③ 立石貴浩: 環境再生が進む青森・岩手県環境廃棄物不法投棄現場での土壌環境の現状、2010 年度日本土壌肥料学会東北支部大会、2010 年 7 月 28 日、霞城セントラル (山形市)
- ④ 颯田尚哉: 産業廃棄物不法投棄現場における現状回復対策、第 48 回土壌物理研究部会研究集会、2009 年 10 月 25 日、明治大学生田キャンパス
- ⑤ 川向有希子: 植物成長に及ぼすヨウ素の影響、平成 21 年度農業農村工学会大会講演会、2009 年 8 月 5 日、筑波大学
- ⑥ Takahashi Katsuyuki :Water Purification Using Streamer Discharge by Pulsed Power, The 6th International Symposium on Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control and Sustainable energy Development, 2008 May 12, Taiwan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

颯田 尚哉 (SATA NAOYA)
岩手大学・農学部・教授
研究者番号: 20196207

(2) 研究分担者

立石 貴浩 (TATEISHI TAKAHIRO)
岩手大学・農学部・准教授
研究者番号: 00359499

高木 浩一 (TAKAKI KOUICHI)
岩手大学・工学部・教授
研究者番号: 00216615

(3) 研究協力者

高橋 克幸 (TAKAHASHI KATSUYUKI)
シンド静電気株式会社
研究者番号: なし

米澤 彩子 (YONEZAWA AYAKO)
岩手大学・農学研究科・修士課程 2 年
研究者番号: なし