

B-24 大規模不法投棄現場東側における表流水中の 臭素酸濃度

○颯田 尚哉^{1*}・立石 貴浩²・河村 達哉¹・八野田 佳那²

¹岩手大学農学部共生環境課程（〒020-8550岩手県盛岡市上田3-18-8）

²岩手大学農学部応用生物化学課程（〒020-8550岩手県盛岡市上田3-18-8）

* E-mail: satta@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

日本最大規模の産業廃棄物不法投棄現場が、北東北のA県・I県に跨る原野に発覚したのは1999年12月である。広さは、A県側(西側：11 ha)とI県(東側：16 ha)に及び計27 haである。原状回復のための対策や方法については、両県がそれぞれの状況に応じて決定しており、特定産業廃棄物に起因する支障の除去等に関する特別措置法に基づいて事業を継続中である¹⁾。

不法投棄現場東側（I県側）では、平成26年3月までに廃棄物総量358,131 tの撤去が完了した。敷地境界の地下水と周辺環境水は、硝酸性・亜硝酸性窒素を除き水質環境基準の健康項目を満たしていることから、周辺環境への汚染拡散はないとI県は判断していた。しかしながら、平成23年5月に数カ所の環境水で1,4-ジオキサンが環境基準を超過したことから、23年度7月より地下水汚染対策地区の汚染水に、促進酸化処理を仮設施設で開始した。対策の強化のため、新汚染地下水処理施設(図1)が平成25年4月に稼働している。汚染水に促進酸化処理が適用されると、水中のほとんど無害な濃度の臭化物(Br⁻)から臭素酸(BrO₃⁻)が副生成し下流へ放出される懸念がある。臭素酸は植物に成長阻害作用がある²⁾ため、監視が必要であるが、処理水の放流に伴う環境モニタリングデータはほとんどない状況にある。本研究では、不法投棄現場東側の地下水と環境水について、主要な陰イオンとともにハロゲン酸化物の水質調査を行い、不法投棄現場の浄化の進展と臭素酸の挙動を検討した。

2. 環境水の水質調査方法

不法投棄現場は、ほぼ中央に県境が存在し、東西に分かれている。図1に現場内東側でI県が実施しているモニタリング井戸の採水地点を示す。水処理施設で処理され

た水は、沈砂池に放流され、上澄みが雨水貯留用の南調整池へ流下して混合する。その後敷地外の沢に放流され周辺の他の沢水に希釈され、境沢と呼ばれる沢になる。地下水及び表流水(南調整池、境沢上流を含む)の試料は、I県の定期モニタリング試料から分取した。沈砂池はI県の採水対象ではないため、南調整池とともに独自に月1回で年間9回採水を行った。独自の採水は適宜柄杓を使い、100mlのポリビンに共洗い後に保管した。採水した試料は実験室に到着後、後述する前処理を行い陰イオンを分析した。保存する場合は冷蔵庫で行った。

水試料は0.45 μmのメンブレンフィルターで濾過し、ハロゲン化物など主要な陰イオンはイオンクロマトグラフ法(ダイオネクス, DX-320J)で分析した。ハロゲン酸化物は、臭素酸(BrO₃⁻)とヨウ素酸(IO₃⁻)をα-ジアニジン2塩酸塩を用いたポストカラム誘導法(島津製作所, HPLC)で測定した。

本研究では、平成25年度までを報告¹⁾している南調整池、境沢上流に平成26年度のデータを加え、新たに沈砂池についてもデータを加えて、ハロゲン化物及びハロゲン酸化物の挙動を検討する。

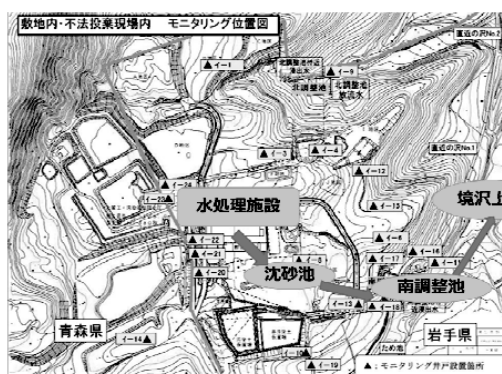


図-1 水処理施設と調査地点の概略図

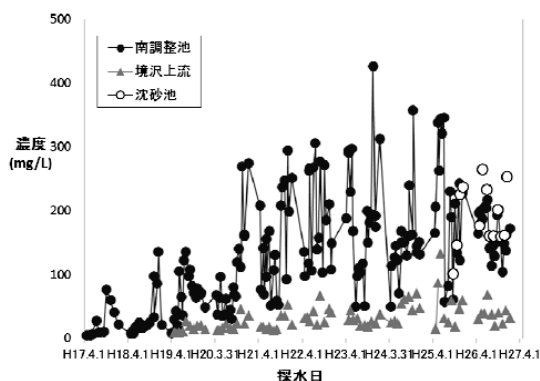


図-2 塩化物イオンの経時変化

3. 調査結果と考察

(1) 塩化物イオン(Cl⁻)の経時変化

南調整池、境沢上流、沈砂地のCl⁻濃度の経時変化を図2に示す。南調整池は、現場内水処理施設の放流水の敷地外への出口であり、Cl⁻は水に溶けやすい保存物質であることから、現場内の地下水の汚染状況の概略を反映すると考えられる。南調整池のCl⁻の濃度は、平成17年度からピーク値を持つ年変動を示しながら、平成23年度まで上昇傾向を示す。最大値は23年11月に400 mg/Lを超えている。廃棄物の掘削撤去作業の進捗による溶出増と考えられる。平成24年度以降はピーク値も低下し、濃度は低下傾向にある。廃棄物撤去による浄化の効果と考えられ、廃棄物の撤去が完了している平成26年度は、最大でも200 mg/L程度の濃度に低下している。濃度は低下傾向にあるが、未だに高どまりであり、現場地下には汚染した地下水がまだまだ滞留していると考えられる。

沈砂池は南調整池の上流にあり、処理水以外の供給は開口部の降水のみであることから、南調整池と同等またはやや高い濃度を示している。

境沢上流では、南調整池の水が周辺沢水と混合希釈することから、南調整池よりも数倍から10倍程度低い濃度を示している。平成19年度から南調整池と同様に、ピーク値を持つ年変動を示しながら、平成25年の12月まで上昇傾向を示す。希釈の程度が降水量や合流する沢の流出量で変動するため、南調整池とよく似た変動を示すが必ずしも時期は一致しない。これ以降、濃度は低下傾向にあり、周辺環境に及ぼす影響は小さいと考えられる。

(2) 臭化物イオン(Br⁻)の経時変化

南調整池、境沢上流、沈砂地のBr⁻濃度の経時変化を図3に示す。Br⁻はCl⁻と同じハロゲン族で水に溶けやすい保存物質である。南調整池のBr⁻の濃度は、Cl⁻と同様に平成17年度からピーク値を持つ年変動を示しながら、平成23年度まで上昇傾向を示す。最大値は23年4月に10 mg/Lを示すが、Cl⁻の最大値と時期は一致しない。廃棄物に含有されるBr⁻とCl⁻の割合は、必ずしも一定ではな

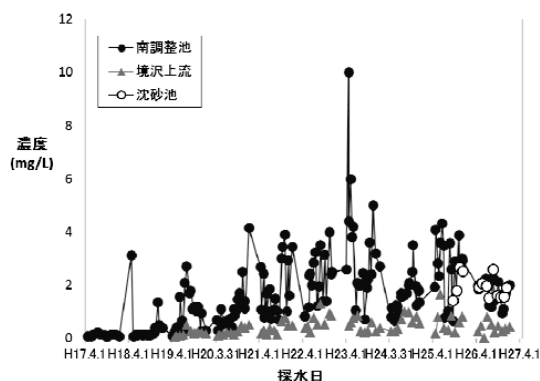


図-3 臭化物イオンの経時変化

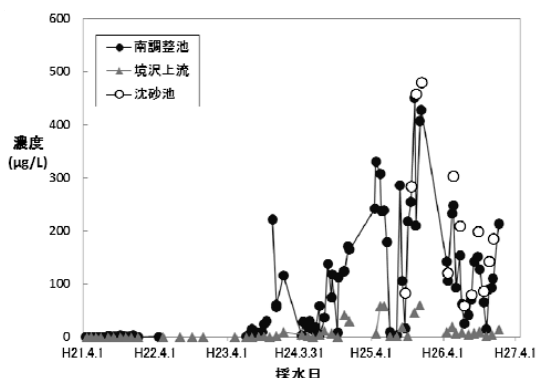


図-4 ヨウ素酸イオンの経時変化

く廃棄物により異なるため、掘削撤去作業による溶出増が生じて経時変化は異なると考えられる。平成24年度以降はピーク値も低下し、濃度は低下傾向にある。廃棄物撤去による浄化の効果がCl⁻と同様にみられる。廃棄物の撤去が完了している平成26年度は、2 mg/L未満の濃度に低下している。19年度は0.1 mg/L程度であったことから、未だに高い濃度にあると考えられる。

沈砂池では、南調整池と同等またはやや高い濃度を示しており、Cl⁻と同様に南調整池の原水(図1)であることを支持している。

境沢上流では、Cl⁻と同様に南調整池よりも数倍から10倍程度低い濃度を示している。平成19年度から南調整池と同様に、ピーク値を持つ年変動を示しながら、平成25年の6月まで上昇傾向を示す。これ以降、濃度は低下傾向にあり、Cl⁻と挙動は一致している。周辺環境に及ぼす影響は緩和されつつあると考えられる。

(3) ヨウ素酸イオン(IO₃⁻)の経時変化

南調整池、境沢上流、沈砂地のIO₃⁻濃度の経時変化を図4に示す。IO₃⁻はハロゲン酸化物で水に溶けやすいが、環境中でI⁻に変化する可能性もある。南調整池のIO₃⁻の濃度は、測定を開始した平成21年度から極微量(数 μg/L程度)で検出され、自然環境で通常みられるレベルである。平成23年7月から1桁程度濃度が上昇し、これは仮設の促

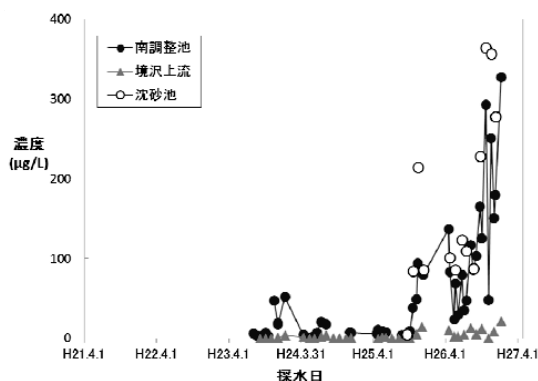


図5 臭素酸イオンの経時変化

進酸化処理が始まった時期と一致する。促進酸化処理(オゾン+過酸化水素)により、I⁻からIO₃⁻が副生成したと考えられる。平成25年4月に新処理施設が稼働すると、最大値は25年11月に451 μg/Lを示した。平成26年度以降は、濃度が低下傾向にある。これは、IO₃⁻の副生成量が低下したことを示している。廃棄物撤去による浄化がすすみ、前駆体であるI⁻濃度が減少したことによると考えられるが、本研究でI⁻は測定していないため断定できない。現在も平成21年度レベルより数倍から1桁高い濃度にあることから、促進酸化処理による副生成そのものは継続していると考えられる。

沈砂池では、南調整池に比べ1～数倍の濃度を示しており、Cl⁻やBr⁻同様に南調整池の原水(図1)であることをより明確に示している。

境沢上流では、南調整池よりも数倍から数十倍程度低い濃度を示している。混合する他の沢水の濃度が低く、Cl⁻やBr⁻よりも希釈倍率としてはやや大きくなった。平成21年度から南調整池と同様に検出されるが、濃度は極微量である。平成23年7月から濃度上昇が始まり、平成25年の12月まで上昇を示すこと、またこれ以降、濃度は低下することも、南調整池と同様であり、境沢上流のIO₃⁻の起源は南調整池であると考えられる。

(4) 臭素酸イオン(BrO₃⁻)の経時変化

南調整池、境沢上流、沈砂地のBrO₃⁻濃度の経時変化を図5に示す。BrO₃⁻はハロゲン酸化物で水に溶けやすいが、環境中でBr⁻に変化する可能性もある。南調整池のBrO₃⁻の濃度は、測定を開始した平成21年度から不検出であった。IO₃⁻と同様に仮設の促進酸化処理が始まった時期(平成23年7月)と一致して、濃度は上昇している。促進酸化処理により、Br⁻からBrO₃⁻が副生成したと考えられる。新処理施設が稼働した平成25年4月以降は、水道水質基準の10 μg/Lを超える頻度が増え、平成26年度は100 μg/Lを超える頻度が増えた。最大値は27年1月に327 μg/Lを示した。平成26年度以降も濃度は上昇傾向にあり、IO₃⁻(図4)とは全く異なる変動を示している。これは、廃

棄物撤去による浄化がすすみ、前駆体であるBr⁻濃度が減少している(図3)ものの、十分な量のBr⁻が存在しているためと考えられる。

方式は異なるがオゾンをともなう促進酸化処理では、I⁻のほうがBr⁻よりも酸化されやすいことが報告⁹⁾されており、IO₃⁻の副生成の低下(図4)が相対的にBrO₃⁻の副生成の増加を招いたと考えられる。26年度のBrO₃⁻濃度の上昇は、促進酸化処理による副生成が継続していることを支持している。Br⁻濃度に対するBrO₃⁻濃度のモル比は、平成25年度までは平均して0.6%であるが、平成26年度は4.8%に上昇し、生成量の急激な増加を支持している。

沈砂池では、南調整池に比べ1～数倍の濃度を示しており、Cl⁻やBr⁻及びIO₃⁻同様に南調整池の原水(図1)であることをより明確に支持している。

境沢上流では、IO₃⁻同様に南調整池よりも数倍から数十倍程度低い濃度を示している。混合する他の沢水は検出限界以下と考えられ、Cl⁻やBr⁻よりも希釈倍率としてはやや大きくなった。境沢上流のBrO₃⁻の起源は南調整池であると考えられる。平成23年9月から濃度上昇が始まり、平成25年の12月から、水道水質基準値(10 μg/L)の超過がみられる。現在BrO₃⁻には、水質環境基準は設定されていないが、水道水質基準と水質環境基準で共通項目の基準値はほぼ同じであることから、境沢上流のBrO₃⁻濃度は監視を強化すべきレベルである。

4. まとめ

表流水中のハロゲン化物及びハロゲン酸化物の経時変化から、不法投棄現場の浄化の進展と臭素酸の挙動を検討した。ハロゲン化物は平成23年度まで上昇傾向を示したが、その後濃度は低下し、廃棄物撤去による浄化の効果を示している。ハロゲン酸化物は、促進酸化処理の開始や施設の更新と一致して、濃度は上昇しており、I⁻やBr⁻から副生成していることを示唆している。平成26年度以降、IO₃⁻濃度は低下傾向にあるが、BrO₃⁻濃度は未だ上昇傾向にありモニタリングの継続が望まれる。

謝辞：本研究の一部は、平成27年度岩手大学教育研究支援経費により行なわれた。

参考文献

- 1) 颯田尚哉，立石貴浩，高木浩一，江刈内達也，佐々木千咲，橋本后平：促進酸化処理による臭素酸の排出実態と生成特性に関する基礎的検討，第20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，Vol.20，pp.663-668,2014
- 2) 米澤彩子，颯田尚哉，高木浩一：臭素酸イオンがイネの生育に与える影響，第48回環境工学研究フォーラム講演集，B-46,pp.238-240,2011