

資料

地下水中のヒ素除去について

中川 裕将, 松尾 健, 井手吉 範久

Removal of Arsenic Compounds in Groundwater

HIROYUKI NAKAGAWA, TAKESHI MATSUO and NORIHISA IDEYOSHI

(Received Oct. 17, 2001)

地下水中のヒ素を簡易な操作で除去できる吸着法について, 各種吸着剤及び家庭用浄水器を用いた検討を行った。吸着剤では, 二酸化マンガンを陰イオン交換樹脂が優れた除去効果を示し, ヒ素濃度の高い (0.23mg/L) 地下水も基準値 (0.01mg/L) 以下に処理できた。また, 一般的な家庭用浄水器では, ヒ素はほとんど除去できなかった。

キーワード: 地下水, ヒ素, 吸着法, 二酸化マンガンを陰イオン交換樹脂

緒言

広島県の一部地域には, 地質の影響などから水道水質基準値 (0.01mg/L) 以上のヒ素を含む井戸が存在する。これらの多くは一般家庭用のもので, 各所に点在していることから, 浄水施設を敷設しての一括処理は困難である[1]。

地下水に含まれるヒ素のほとんどは, 無機態の三価(As(III))や五価(As(V))と考えられている[2, 3]。このため我々は, 簡易な操作でこれらを除去できる吸着法に着目し, ヒ素吸着効果が報告[2, 3, 4, 6]されている吸着剤及び吸着タイプの家庭用浄水器などを用い, 一般家庭規模に対応できるヒ素除去法についての検討を行った。

実験方法

1. 吸着剤, 家庭用浄水器

(1) 吸着剤

表1に示す10種類を使用した。活性アルミナは水処理用に粒状加工されたもの, 二酸化マンガンは特殊な結晶構造を持つものを使用した。

(2) 家庭用浄水器

表2に示す3機種を使用した。

2. 試料

(1) ヒ素溶液

三価のヒ素溶液As(III) :

三酸化二ヒ素溶液 (和光純薬株式会社製, 重金属分析用1,000mg/L) を精製水で希釈し, ヒ素濃度が

表1 各種吸着剤

吸着剤	備考
活性アルミナ (水処理用加工品)	住友化学製 (KHD)
二酸化マンガンを (特殊な結晶構造)	水道機工 (株) より提供
陰イオン交換樹脂 1	ダウ・ケミカル製 (マラソン A)
〃 2	オルガノ製 77パーライト (IRA-400)
酸化第二鉄 (粉末)	関東化学 特級
〃 (粒状加工品)	上記粉末を加圧成形
酸化水酸化鉄	関東化学 特級
四三酸化鉄	関東化学 特級
粉末活性炭	和光純薬カラムクロマト用
カキ殻	
焼きカキ殻	カキ殻を 600℃で2時間焼成

表2 家庭用浄水器

機種番号	カートリッジの構成	カートリッジ 外容量 (mL)
機種①	陰イオン交換樹脂筒, 活性炭筒, 中空糸膜	1,000
機種②	陰イオン交換樹脂筒, 活性炭筒, 中空糸膜	600
機種③	活性炭筒, 中空糸膜	200

0.1mg/Lになるよう調製した。

五価のヒ素溶液As(V)：

ヒ酸水素二ナトリウム七水和物（和光純薬株式会社製，特級）を精製水に溶解後希釈し，ヒ素濃度が0.1mg/Lになるよう調製した。

ヒ素混合溶液

上記2種のヒ素溶液を等量混合し，ヒ素混合溶液（As(III)，As(V)各0.05mg/L）とした。

(2) ヒ素を含む井戸水

表3に示す2種類の井戸水A及びBを使用した。井戸水は，現地で試料採水（保存）容器に採水後，密栓して4℃で冷蔵保存し，使用時に室温に戻して使用した。

表3 井戸水の水質

	ヒ素濃度(mg/L)	pH	硫酸イオン濃度(mg/L)
井戸水 A	0.11	7.7	11.4
井戸水 B	0.23	7.0	5.7

※ 井戸水 A, B とも, As(III) 濃度は 0.01mg/L 未満

(3) 硫酸イオン添加水

無水硫酸ナトリウム（片山化学，特級）の14.79gを精製水1,000mLに溶解したものを（ SO_4^{2-} 濃度10,000mg/L），井戸水B（ SO_4^{2-} 濃度5.7mg/L）20L中に，それぞれ0，10，20及び40mL添加し，硫酸イオン濃度が5.7，10.7，15.7，25.7mg/Lとなるよう調製した。

3. 試薬，器具及び装置

(1) 試薬

ヒ素溶液の調製に用いた三酸化二ヒ素溶液及びヒ酸水素二ナトリウム七水和物以外の試薬は次のとおりである。

硫酸：和光純薬製，有害金属測定用

水素化ほう素ナトリウム：和光純薬製，ヒ素測定用

ヨウ化カリウム：片山化学製，特級

L-アスコルビン酸：片山化学製，特級

0.1mol/L塩酸：片山化学製，容量分析用

0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液：

片山化学製，容量分析用

(2) 器具

試料採水（保存）容器は，井内盛栄堂製20Lポリ容器を，内ぶた付ポリ容器は，MIZUHO製バッククリーン250mLを，カラムは，KIRIYAMA製1.1mmI.D.×150mm密閉式ガラスカラムを，メンブランフィルターは，ADVANTEC製クロマトディスク25A（2.5cm径，0.45μm孔径）を使用した。

(3) 装置

原子吸光光度計及び水素化物発生装置はAA-782，

HYD-10（いずれもJarrell Ash製）を使用した。高速液体クロマトグラフ装置はCCPS（TOSOH製）を，送液ポンプはHGA-132-0036（中央理化学製）を，粉碎機はT1-100（HEIKO製）を，乾燥機はLG-220（タバイ製）を，pHメーターはYanaco製PH8AEを，マグネチックスターラーはADVANTEC製SR50をそれぞれ使用した。

4. 井戸水（A，B）中のAs(III)，As(V)の定量

高速液体クロマトグラフ（HPLC）法によりAs(III)を分取し，水素化物発生-原子吸光光度法（加熱吸収セル方式）により定量した。また，総ヒ素濃度とAs(III)濃度との差から，As(V)濃度を求めた。HPLCの条件は次のとおりである。

装置：TOSOH製CCPS

移動相：0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液

カラム：TOSOH製TSK-GEL SCX，6 mmI.D.×150mm

流速：1.0mL/min，カラム温度：40℃

注入量：50μL

5. 各種吸着剤の検討

(1) 予備試験

各吸着剤は粉碎機で粉碎して0.1mm未満の粉末とし，精製水で洗浄した後，105℃で2時間乾燥させたものを使用した。この粉末100mgを各々内ぶた付ポリ容器に採り，pHを0.1mol/L塩酸及び0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液で5，6，7，8，9にそれぞれ調整したヒ素溶液As(III)及びAs(V)の100mLを加えて密閉後，30分間マグネチックスターラーで攪拌した。この溶液をメンブランフィルターで加圧ろ過し，得られたろ液を試料溶液とした。各吸着剤につき2回の並行試験を行い，試料溶液中のヒ素濃度を水素化物発生-原子吸光光度法により測定した。

(2) カラム通水試験

表1に示す吸着剤各15mLをガラスカラムに湿式充填した後，井戸水A及びBを1.25，2.5，5.0，7.5，10.0mL/minの速度で通水し，24h毎に流出液を採取して試料溶液とした。この試料溶液中のヒ素濃度を水素化物発生-原子吸光光度法により測定し，3回の並行試験の平均値を求めた。また，通水速度毎に，流出液中のヒ素濃度が0.01mg/Lを超えるまでの通水量を求めた。

6. 家庭用浄水器の検討

(1) ヒ素混合溶液

各浄水器にヒ素混合溶液を1L/minで通水し，流出液を6分毎に10回採取したものを試料溶液とし，試料溶液中のヒ素濃度を水素化物発生法-原子吸光光度法により測定した。

(2) 井戸水

井戸水A及びBを1L/minで通水し、流出液を10分毎に6回採取したものを試料溶液とし、試料溶液中のヒ素濃度を水素化物発生-原子吸光度法により測定した。

7. ヒ素の定量

ヒ素の定量は、水素化物発生-原子吸光度法（加熱吸収セル方式）による。

(1) 標準溶液の調製

三酸化二ヒ素溶液（1,000mg/L）1mLを正確に量り、精製水を加えて正確に100mLとした（10mg/L）。この1mLを正確に量り、精製水を加えて正確に100mLとし、標準原液とした（0.1mg/L）。

この標準原液の0, 1, 2, 3, 5mLを正確に量り、それぞれ精製水を加えて正確に25mLとし、標準液とした（0, 4, 8, 12, 20 μ g/L）。

(2) 測定方法

標準液、井戸水A, B及び試料溶液（ヒ素濃度が0.001~0.01mg/Lとなるよう希釈）25mLを正確に量り、硫酸、40%ヨウ化カリウム水溶液、15%L-アスコルビン酸水溶液を順次2mLずつ加え、20分放置後、精製水を加えて正確に50mLとした。これを試験溶液とし、次の条件で測定した。

(3) 測定条件

水素化物発生装置（送液量）：

塩酸（1+1）及び1%水素化ほう素ナトリウム溶液0.8mL/min, 試料2.0mL/min

原子吸光度計：

測定波長193.7nm, ランプ電流10mA, 感度0.3, 石英セル温度900 $^{\circ}$ C

結果と考察

1. 各種吸着剤の検討

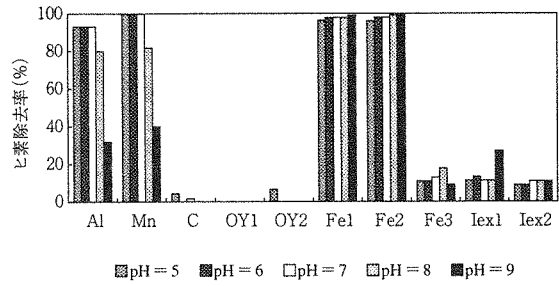
(1) 予備試験

各種吸着剤によるヒ素除去効果は、pHに大きく影響される[3, 4]ことが知られているため、カラム試験に先立ち、pHと除去効果の関係をヒ素溶液As(III)、As(V)を用いて検討した。その結果を、図1, 2に示す。

酸化第二鉄、酸化水酸化鉄は、pHにかかわらずAs(III)及びAs(V)とも除去率がほぼ100%で、最適pH領域が広いことが認められた。

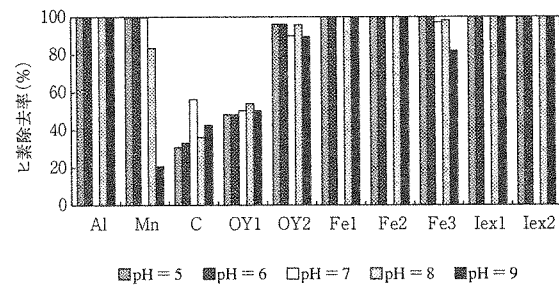
活性アルミナ、二酸化マンガンは、pH8以上でAs(III)の除去率が低下するが、pH7以下ではAs(III)、As(V)とも80%以上の除去率を示すなど、小川ら[4]の実験結果とはほぼ同じ結果が得られ、酸化第二鉄、酸化水酸化鉄に次ぐ除去効果が認められた。

四三酸化鉄、2種類の陰イオン交換樹脂、焼きカキ殻は、As(III)の除去率が20%以下であったが、As(V)に



Al:活性アルミナ, Mn:二酸化マンガン, C:粉末活性炭, OY1:カキ殻, OY2:焼きカキ殻, Fe1:酸化第二鉄, Fe2:酸化水酸化鉄, Fe3:四三酸化鉄, Iex1:陰イオン交換樹脂(アンバーライト), Iex2:陰イオン交換樹脂(ダウエックス)

図1 予備（バッチ）試験におけるAs(III)の除去率



図中の記号 (Al~Iex2) は、図1に同じ

図2 予備（バッチ）試験におけるAs(V)の除去率

ついては82~100%と高かった。

焼きカキ殻については、鳥羽ら[5]が実験を行い、As(V)が選択的に吸着されたと報告しているが、我々の実験でも同様の結果が得られた。

カキ殻、活性炭では除去率がいずれも20%以下と低く、除去効果は認められなかった。

なお、酸化水酸化鉄、四三酸化鉄は、カラムに充填するための粒状加工ができず、通水時に目詰まりするため、カラム試験には使用できなかった。また、焼きカキ殻は、攪拌後のヒ素溶液のpHが10以上となることから、pHを水道水質基準の範囲内（5.8~8.6）に調整する必要があり、簡易なヒ素除去法には適さないと思われた。

よって、ヒ素除去効果が高かった二酸化マンガン、陰イオン交換樹脂、活性アルミナ、酸化第二鉄（粒状）をカラム試験に用いることとした。

(2) カラム通水試験

吸着剤を用いた通水試験によるヒ素除去効果は、カラム流速に影響[2, 3, 4, 6]されることが知られているため、流速を段階的に設定し、流速と除去効果の関係を井戸水A及びBを用いて検討した。

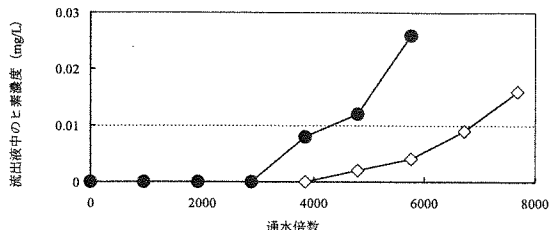
なお、除去効果の指標として、通水倍数（流出液中のヒ素濃度が0.01mg/Lを超過するまでの通水量(L)/吸着剤体積(L)）を定義し、この値が大きいほど除去効果が高いとした。

(ア) 二酸化マンガン

除去効果が最大となる流速は5 mL/minで、通水倍数は図3に示すとおり、井戸水Aで7,000、Bで4,300と、検討した吸着剤の中では最も優れた除去効果を示した。また、7.5mL/minで通水した検討では、通水倍数が井戸水Aで4,900、Bで3,700と、流速5 mL/min時の7~8割の値で、比較的大きな流速による使用も可能と考えられた。

また、流速が5 mL/min未満では、二酸化マンガンの単位体積当たりのヒ素吸着量は、流速が変化してもほとんど影響されなかったとの報告[4]があり、5 mL/min未満の流速における検討は行わなかった。

なお、全ての試料溶液において、マンガンの溶出量は0.001mg/L未満であった。



試料：◇井戸水A (ヒ素濃度0.11mg/L), ●井戸水B (ヒ素濃度0.23mg/L)
流速：5mL/min, プロット値：3回並行試験の平均値, 破線：水道水質基準値

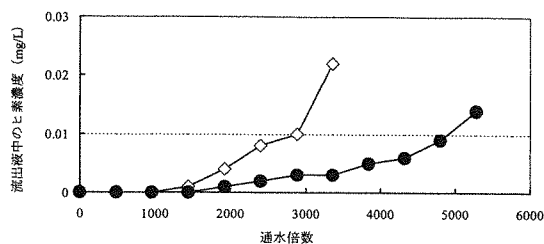
図3 通水倍数と流出液中のヒ素濃度の関係 (二酸化マンガン)

(イ) 陰イオン交換樹脂

除去効果が最大となる流速は2.5mL/minで、その時の通水倍数は図4に示すとおり、井戸水Aで2,900、Bで4,900であった。予備試験では、As(III)の除去率が20%以下であったが、井戸水A、B中のAs(III)濃度はいずれも0.01mg/L未満であったことから、二酸化マンガンの次に良好な除去効果を示した。

なお、アンバーライト及びダウエックスの除去効果が最大になる流速と通水倍数はほぼ同じであったため、図中にはダウエックスの結果のみ記載した。

また、ヒ素濃度が高い井戸水Bの方が、ヒ素濃度の低い井戸水Aよりもヒ素除去効果が大きかったこと、通水後に硫酸イオン濃度が低下することなどから、ヒ素以外

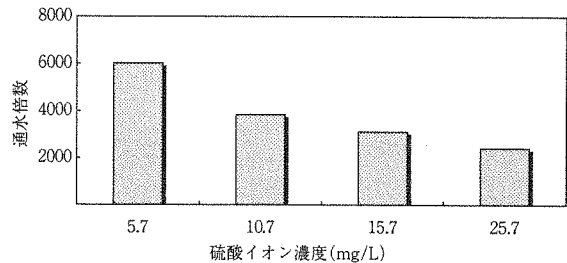


試料：◇井戸水A (ヒ素濃度0.11mg/L), ●井戸水B (ヒ素濃度0.23mg/L)
流速：2.5mL/min, プロット値：3回並行試験の平均値, 破線：水道水質基準値

図4 通水倍数と流出液中のヒ素濃度との関係 (陰イオン交換樹脂)

の陰イオンによる妨害が考えられたため、妨害成分の検討を行った。

硫酸イオン添加水による通水試験の結果を図5に示す。硫酸イオン濃度が高くなるにしたがって、ヒ素除去効果は減少した。



試料：硫酸イオンを添加した井戸水B, 流速：2.5mL/min

図5 陰イオン交換樹脂のヒ素除去に対する硫酸イオンの影響

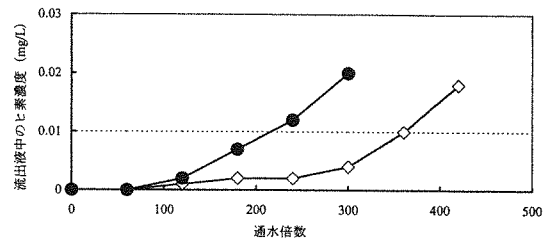
なお、硝酸イオン、リン酸イオン等についても吸着への影響が報告されている[3, 4]が、今回使用した井戸水中の濃度はいずれも1 mg/L以下であり、これらのイオンの影響は少ないと考えられた。

(ウ) 活性アルミナ

除去効果が最大となる流速は1.25mL/minで、その時の通水倍数は図6に示すとおり、井戸水Aで360、Bで210であった。

また、活性アルミナの場合、pH 6以上になるとAs(V)の吸着率が低下[2, 3]することから、井戸水のpHを5.5に調整して除去効果を検討したが、大幅な改善は見られなかった。

なお、全ての試料溶液において、アルミニウムの溶出量は0.05mg/L未満であった。



試料：◇井戸水A (ヒ素濃度0.11mg/L), ●井戸水B (ヒ素濃度0.23mg/L)
流速：1.25mL/min, プロット値：3回並行試験の平均値, 破線：水道水質基準値

図6 通水倍数と流出液中のヒ素濃度の関係 (活性アルミナ)

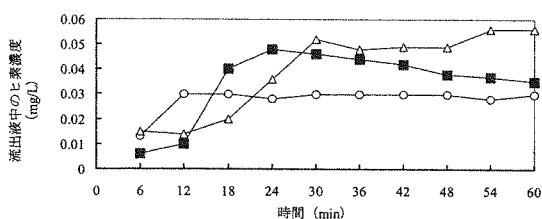
(エ) 酸化第二鉄

酸化第二鉄(粉末)は、攪拌試験では最も良好な除去効果を示したが、粒状加工して通水試験に供したところ、通水量わずか300mLで、流出液中のヒ素濃度が0.01mg/Lを超えた。吸着表面積が減少したことで、ヒ素除去効果が低下したと考えられた。

2. 家庭用浄水器の検討

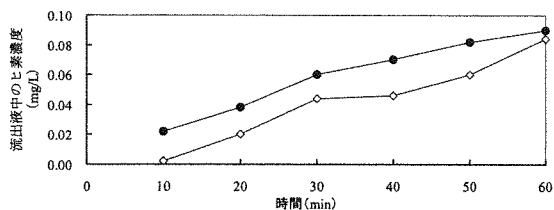
1 L/minで通水試験を行った結果を図7, 8に示す。ヒ素混合溶液を用いた試験では, 浄水器のカートリッジにイオン交換樹脂を使用した機種①が最も良かったが, 井戸水を用いた試験では, 10分後の流出液中のヒ素濃度が0.02mg/Lを超えた。

家庭用浄水器は, 通常2~3 L/minの流速で使用されるが, 1 L/minの流速による通水でも期待するほどのヒ素除去効果が得られなかったことから, 通常の使用では, ヒ素除去は困難と考えられた。



○: 機種① (カートリッジ構成; 陰イオン交換樹脂筒, 活性炭筒, 中空糸膜)
 ■: 機種② (カートリッジ構成; 陰イオン交換樹脂筒, 活性炭筒, 中空糸膜)
 △: 機種③ (活性炭筒, 中空糸膜)
 試料: ヒ素混合溶液 (As(Ⅲ), As(V) 各0.05mg/L), 流速: 1 L/min

図7 家庭用浄水器を用いた通水試験
 (流出液中のヒ素濃度の経時的推移)



試料: ◇井戸水A (ヒ素濃度0.11mg/L), ●井戸水B (ヒ素濃度0.23mg/L),
 流速: 1 L/min
 機種①のカートリッジ構成: 陰イオン交換樹脂筒, 活性炭筒, 中空糸膜

図8 家庭用浄水器 (機種①) によるヒ素除去
 (流出液中のヒ素濃度の経時的推移)

ま と め

1. 二酸化マンガンは, 検討した吸着剤の中では比較的早い流速で通水が可能で, 多量の処理水が得られた。また, マンガンの溶出も認められなかったことから, 家庭用井戸のヒ素除去には最も有効と考えられる。しかし, 平成12年3月に製造中止となり, その後の入手は困難になった。
2. 陰イオン交換樹脂は, 二酸化マンガンの次に良好な結果を示した。ヒ素除去を妨害する硫酸イオンが少ない井戸水の処理には, 十分有効と考えられる。
3. 吸着タイプの家庭用浄水器によるヒ素除去は困難であると考えられる。

文 献

- [1] 広島県福祉保健部編: 広島県の水道 平成12年版, 20-21
- [2] 塚本和寛, 井上剛, 松本尚久, 小林邦男, 木村繁夫: 活性アルミナによる原水中ヒ素の除去方法の検討, 第45回全国水道研究発表会誌(1994), 244-245
- [3] 斎藤隆彦, 奥山貞一, 荒川忠之, 加藤勝, 小川正俊: 二酸化マンガ及び活性アルミナによるヒ素の除去, 第47回全国水道研究発表会誌(1996), 170-171
- [4] 奥山貞一, 小川正俊: 二酸化マンガ吸着法によるヒ素除去試験, 有害金属の形態別分析技術の開発と地下水汚染機構解明に関する研究報告書, 209-218
- [5] 鳥羽峰樹, 石黒靖尚, 大野健治, 近藤絃之: カキ殻によるヒ素の吸着除去, 第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集(1998), 527-529
- [6] 向井藤利, 高橋吉包: 活性アルミナによるヒ素除去試験(1), 有害金属の形態別分析技術の開発と地下水汚染機構解明に関する研究報告書, 96-110

