

安全かつ簡便なヒ素汚染水浄化技術の開発



研究ノート

宇山 浩*, 単 錦 宇**, 矢野 友海***

Development of Secure and Convenient Remediation Technology for Arsenic-contaminated Water

Key Words : Arsenic-contaminated water, Flocculant, Poly(γ -glutamic acid), Water treatment

1 はじめに

現在、世界の多くの国が深刻な水問題を抱えており、バングラデシュ、中国、インドといった世界有数の人口密集地域における地下水汲み上げ等によるヒ素の自然環境汚染・破壊とそれに伴う人体への影響が深刻な状況にある¹⁾。今では世界最大のヒ素被害国と言われるようになったバングラデシュは地下水汲み上げによる灌漑政策をここ40数年にわたって推し進めており、その結果として都心部以外では飲料水や生活用水の大部分を汲み上げ式の井戸水に

頼らざるを得ない社会的事情がある。また、地政学的にバングラデシュは広範囲にしかも厚く砂層で構成された堆積層を形成しており、このなかにヒ素を大量に含有した層が存在することが推測されている。その結果、地下水ヒ素汚染により黒皮症、角化症、皮膚がん、肺がん等のヒ素中毒患者が多発している^{1,2)}。ヒ素汚染地域では人口の20%以上がヒ素中毒を発症し、年に8%の割合で患者が増加している。

水中のヒ素は3価体(As(III))、5価体(As(V))、有機結合体など様々な形態がある。通常、還元環境の地下水、鉱山活動、地熱水などはAs(III)の汚染、酸化環境の地表水、工業排水はAs(V)の汚染を主とする(図1)。As(V)は相対的に除去しやすいが、As(III)はAs(V)に酸化してから除去することが多い^{2,3)}。ヒ素の濃度は自然界の水と工業排水で大きく異なり、その除去方法や残存量基準値も異なる。水中に残存するヒ素の基準値はWHOの定める飲料水用で0.01mg/L、バングラデシュの基準値は0.05mg/Lである。バングラデシュの井戸水の約半分以上がWHOの定めるヒ素の許容量を超えている。



*Hiroshi UYAMA

1962年5月生
京都大学大学院工学研究科合成化学専攻・博士前期課程修了(1987年)
現在、大阪大学・大学院工学研究科・応用化学専攻、教授、博士(工学)、高分子材料化学、バイオポリマー
TEL: 06-6879-7364
FAX: 06-6879-7367
E-mail: uyama@chem.eng.osaka-u.ac.jp



**Jinyu SHAN

1977年1月生
岡山大学大学院自然科学研究科・博士後期課程修了(2005年)
現在、日本ポリグル株式会社、研究員、博士(工学)、高分子材料化学
TEL: 06-6879-7365
FAX: 06-6879-7367
E-mail: shanjinyu@chem.eng.osaka-u.ac.jp



***Tomomi YANO

1976年9月生
京都大学大学院理学研究科化学専攻・博士前期課程修了(2001年)
現在、日本ポリグル株式会社、研究室長、修士、環境科学
TEL: 06-6761-5550
FAX: 06-6761-5572
E-mail: t.yano@poly-glu.com

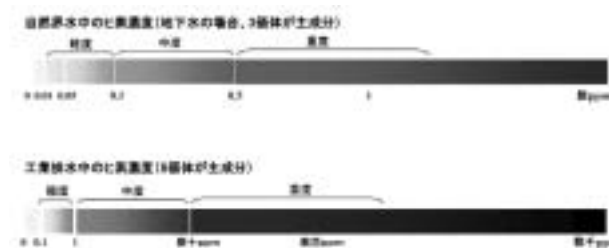


図1 ヒ素汚染水の分類

2 現行のヒ素処理技術

既存のヒ素処理技術として、共沈法(凝集沈殿法)、吸着およびイオン交換法、膜技術、生物浄化法、電気化学処理法が知られている。共沈法は相対的に安価であるため、よく採用され、通常、ポリ塩化アル

ミニウム、塩化鉄(III)、硫酸鉄(III)が凝集剤に用いられる。特に鉄系凝集剤はヒ素と共沈殿するため、効率的にヒ素を除去できる。また、高分子電解質の凝集剤の添加がヒ素除去率の向上に有効との報告があるが、飲用水領域の軽度ヒ素汚染に対し、基準濃度までヒ素濃度を下げるためには大量の薬剤が必要となり、浄水中の薬剤の残留や廃棄物の大量発生等の問題も指摘されている。更にこれらの凝集剤を使用した場合には強固なフロックが形成せず、自然放置や砂ろ過等の簡便な手法による飲用水基準の浄水生産が困難である。この場合、膜ろ過等の特別な分離装置が有効であるが、浄水のコストが上昇し、ヒ素汚染の現地での水浄化に不適である。また、他の技術と共通課題として、ヒ素3価体の除去が5価体よりはるかに難しく、酸化処理を必要とする。このような現行技術から、現地で実施できる低コストで簡便かつ効率的な酸化技術の開発が切望されている⁴⁾。

吸着およびイオン交換法としては、アルミナ、鉄系化合物や鉱石、マンガンの吸着剤がよく使用される。低濃度のヒ素汚染水に対しては、簡便かつ効率的に処理できるが、高濃度のヒ素汚染水や濁りのある試料では前処理を必要とし、ろ過材の廃棄および再生に伴う廃棄物の生成が避けられない。また、ナノろ過、逆浸透、電気透析等の膜技術はヒ素を非常に低い濃度まで除去できるが、コスト面で大規模の応用が実現しにくい。そのため、共沈法で生じた微細の凝集物を除去するマクロろ過の膜技術との組合せで利用される。生物浄化法は低コストであり、使用する薬剤や発生する汚泥・廃ろ過材の量を大幅に抑制できることが期待されているが、低濃度のヒ素しか処理できず、処理に長時間を要することから、用途が限定される。

3 新型高分子凝集剤からの発想

日本の伝統食品である納豆の糸引き成分には γ -ポリグルタミン酸(PGA)が含まれている。PGAは生分解性、生体適合性といった一般的なバイオポリマーの性質に加え、保湿性、増粘性、ミネラル吸収促進作用など様々な特性を有しているため、化粧品分野では保湿剤、食品分野ではミネラル吸収促進剤などに応用されている。

日本ポリグルは、主に湖沼および河川浄化用に高

分子凝集剤PG α 21Caを開発・上市している。この凝集剤はPGAの架橋体にカルシウム等のミネラルを加えたものであり、凝集剤分野においてその技術が高く評価されている。その特徴として、①凝集剤自体が天然成分を主体としているため、環境に優しい、②使用後の薬剤の残留がほとんど無く、安全性が高い、③凝集効果が高いため、使用量が少ない、④凝集フロックの含水量が低いため、廃棄物の量が少ない、⑤凝集剤の添加におけるpHの変動が小さい、が挙げられる。我々はこの凝集剤を利用することで、安全性が高く、環境に優しいヒ素除去技術の開発に取り組んできた。

4 高分子凝集剤を用いたヒ素除去技術の開発

まず、PG α 21Caのヒ素除去能力をモデル実験により検証した。As(III)モデル水は三酸化二ヒ素を無色透明の池水に溶解、As(V)モデル水はヒ酸を池水に溶解して作製し、濃度は0.1mg/Lとした。PG α 21Caを投入、攪拌後、2時間静置し、汎用ろ紙により凝集物を除去したろ液中のヒ素濃度を簡易試験紙を用いて測定した。PG α 21CaはAs(III)を除去する能力はほとんど無かったが、As(V)については優れた性能を示し、PG α 21Caの添加量に伴いヒ素の除去率が上昇した。この結果を踏まえ、バングラデシュで採取した地下水を用い、PG α 21Caのヒ素除去能力を実証した。この地下水は濁りのある黄色懸濁液であり、ヒ素濃度0.058mg/Lの比較的軽微な汚染水である。これを同様に凝集沈殿処理し、ろ液のヒ素濃度を原子吸光光度法により測定したところ、PG α 21Caの添加により試料中の懸濁物が凝集し、自然沈降およびろ過により容易に分離でき、無色透明の濾過水が得られた。残存ヒ素濃度に対する凝集剤の添加量の影響を調べたところ、PG α 21Caを200mg/L以上使用した場合に、WHO基準の0.01mg/L以下までヒ素濃度が低減した(図2)。地下水等還元雰囲気的环境水中ではヒ素の56~76%が3価体であるにも関わらず、As(III)の除去能力に乏しいPG α 21Caによりヒ素汚染地下水を浄化ができた理由として、水中の溶存Fe(II)がAs(III)の酸化を促進し、同時に共沈殿作用により、効率的な除去が達成されたと考えている⁵⁾。

バングラデシュ等の地下水のみならず、ヒ素を高濃度で含有する発電所等の地熱水による環境汚染が

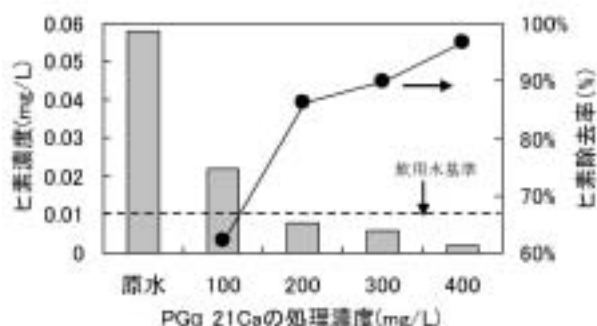


図2 PGα 21Caによるバングラデシュ地下水のヒ素汚染の浄化
 $(\text{ヒ素除去率}(\%) = [\text{ヒ素初期濃度} - \text{ヒ素残存濃度}] \div \text{ヒ素初期濃度} \times 100)$

社会問題化している。この地熱水は3価体ヒ素が主成分であり、数mg/Lの濃度に至るため、周辺環境への配慮から排水基準まで低減する必要がある。PGα 21Ca 単独では高濃度As(III)の処理が困難であるため、酸化前処理と鉄系凝集剤の組合せにより、ヒ素汚染地熱水に対し、環境負荷を低減した簡便な新規除去技術の開発を目指した。

As(III)の酸化には、塩素、オゾン、過マンガン酸塩、過酸化水素による処理が通常、用いられる。また、Fe(II)が過酸化水素の酸化作用を促進し、As(III)の酸化を加速することが報告されている⁶⁾。我々は操作の簡便性、低い薬剤残留性から過酸化水素を酸化剤に、硫酸鉄(II)を酸化助剤と凝集剤に選択し、PGα 21Caとの併用により発電所地熱水のヒ素除去を検討した(図3)。ヒ素濃度3.7mg/Lの試料に対し、二回処理を行うことで排水基準をクリアした。更に、酸化方法を改善したところ、5mg/LのAs(III)モデル水に対し、80mg/Lの薬剤による一回の処理でヒ素を98%除去でき、排水基準以下のヒ素濃度の浄水を得た(図4)。

5 おわりに

「21世紀は水の世紀」と言われる。現在、世界中でヒ素の「毒」の水に苦しむ多くの人々のために、安価かつ有効なヒ素除去技術の開発が一日も早く望まれている。本稿ではヒ素除去技術の現状とPGα 21Caを用いる我々の新手法を記した。ヒ素による軽微な汚染にはPGα 21Caのみの使用で十分な除去効果が得られ、WHOの飲料水基準をクリアでき、高濃度のヒ素汚染水に対しては、鉄系凝集剤と酸化剤の併用により排水基準濃度以下までヒ素を除去で

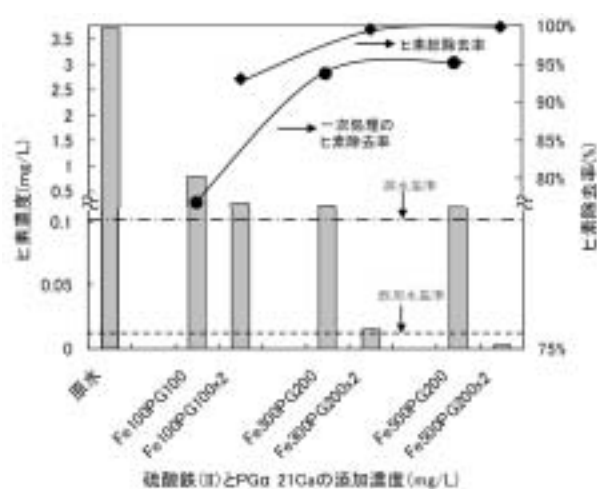


図3 PGα 21Caと硫酸鉄(II)による発電所地下水のヒ素汚染の浄化

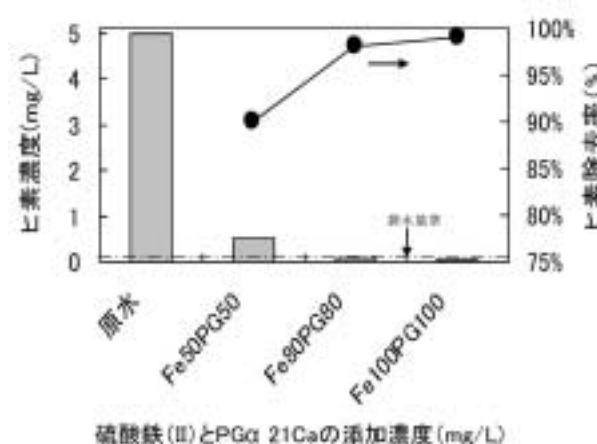


図4 As(III)溶液に対する改良型PGα 21Ca/硫酸鉄(II)ヒ素除去剤の性能評価

きた。この手法はバイオポリマーの特性を活かした強い凝集作用(強固なフロック形成)と安全かつ安価な薬剤を組合わせたものであり、現地の人自身がヒ素汚染水を浄化できる簡便な作業性を特徴とし、高い実用性を有する。更にヒ素汚染の程度により薬剤組成をチューニングすることで、飲料水ならびに排水基準をクリアできることを実際の試料を用いて確認済みである。今後、PGα 21Caを中心とする薬剤組成のチューニングと用途にあわせた浄水装置を開発することで、安全かつ簡便なヒ素除去技術を完成し、ヒ素汚染をグローバルに解決することを目指したい。

参考文献

- 1) 特定非営利活動法人アジア砒素ネットワーク,
<http://www.asia-arsenic.jp/jptop/>
- 2) Choong, T. S. Y., Chuah, T. G., Robiah, Y., Koay, F. L. G., Azni, I., “ Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview ”, *Desalination*, 217 (2007) 139-166.
- 3) 内蒙古地下水と素汚染研究グループ著、中国内蒙古河套平野の地下水と素汚染 (第13章), 地学団体研究会専報56, 2007, pp113-116.
- 4) Bissen, M., Frimmel, F. H., “ Arsenic - a review. Part II: oxidation of arsenic and its removal in water treatment ”, *Acta hydrochim. Hydrobiol.*, 31 (2003) 97-107.
- 5) Hug, S. J., Canonica, L., Wegelin, M., Gechter, D., Von Gunten, U., “ Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters ”, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (2001) 2114-2121.
- 6) Hug, S. J., Leupin, O., “ Iron-catalyzed oxidation of arsenic(III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the fenton reaction ”, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003) 2734-2742.

