

特集●水環境技術の課題と対策 —液体清澄化と排水処理の最新技術—

RO膜によるヒ素除去の理論と実情

今村 清*

ヒ素は、皇帝ナポレオンの毒殺に用いられたといふ説や、国内でも石見銀山の俗称で古くからその慢性毒性はよく知られている。また、近年では和歌山のカレー事件で急性毒性を現すほど高濃度で使用された事件はまだ記憶に新しいもので、あらためてヒ素の毒性がクローズアップされているように思われる。

ヒ素は15族の元素で、われわれに非常に馴染みのある窒素やリンと同族である。その化学的性質はリンとよく似ている。またリンが黄リン、紫リン、黒リン、赤リン、紅リンなどの同素体を作り、その内の黄リンだけが猛毒性を示すのに対し、ヒ素も灰色ヒ素、黄色ヒ素、黒色ヒ素の同素体を作る。それらは単体のみならず、化合物すべてが猛毒性を示す¹⁾。

地殻中の存在度(表1)は、1.8 mg/kgと言っているが均一に存在しているわけではなく、火山地域では存在度はこれより大きい。したがって国内地下水でもしばしば問題視されることとなる。また、

* Kiyoshi IMAMURA：江守商事(株) 環境事業グループリーダー (Tel. 06-6633-2441)

表1 ヒ素の環境存在度

ヒ素 (Arsenic)	元素記号 Ag
地殻中存在度	1.8 mg/kg
非汚染地区河川	0.9~1.3 μg/l
慢性中毒	0.2~1.4 mg/l 以上
環境基準値 (平成15年度)	0.05 mg/l ⇒ 0.01 mg/l

国内の非汚染地区河川水においては、0.9~1.3 μg/l の濃度で存在しているといわれている。前述した毒性については、0.2~1.4 mg/l の摂取により慢性中毒症状を呈すると考えられており、それ故種々の規制値が設けられている。

1. ヒ素濃度の規制

排水基準を定める省令における排出基準(許容限度)は、0.1 mg/l である。しかしながら水質汚濁防止法で定める水質汚濁に係わる環境基準(表2)や、水道法に基づく水質基準(健康に関する項目、表3)においては、いずれも 0.01 mg/l 以下と規定されている。今回ここで紹介する事例については、水道法に関与するもので、規制値としては 0.01 mg/l 以下が対象となり、地方自治体などの運転管理側の管理基準は、0.005 mg/l 未満と実質的には考えられる²⁾。

2. 地下水のヒ素検出の実情

表4の1991~98年度の関東・中部・近畿の地下水観測所におけるヒ素の検出例を見ると、地下水深度には関係なく 0.01 mg/l を超えるヒ素が検出されている。また、平成14年度の環境白書によると、平成12年度の地下水質測定結果(表5)において砒素の環境基準超過率は 3,386 井戸中、65 井戸と超過率では 1.9% となり、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の超過率 6.1% に次ぐ高超過率を示しており、どちらのデータも早急な対策が必要であることを示している³⁾⁴⁾。

表2 水質汚濁に係る環境基準(人の健康の保護に関する環境基準)(平成12年改正)

項目	基準値
カドミウム	0.01 mg/l 以下
全シアン	検出されないこと
鉛	0.01 mg/l 以下
クロム(6価)	0.05 mg/l 以下
ヒ素	0.01 mg/l 以下
総水銀	0.0005 mg/l 以下
アルキル水銀	検出されないこと
PCB	検出されないこと
ジクロロメタン	0.02 mg/l 以下

3. ヒ素除去の技術

一般的に知られているヒ素除去法は、PACなどを利用した凝集沈殿法と、活性アルミニウム系吸着剤に代表される吸着法である⁵⁾⁶⁾。凝集沈殿法においては、含有ヒ素汚泥が定常的に排出されること、設備設置スペースが大きくなることが課題である。また、吸着法においては、吸着能力が飽和(破過)に近づくに従って吸着性能が低下していくこと、使用済み吸着剤の廃棄または再生が問題となる。

これらの弱点を補うべく最近では、RO膜(NF)の利用検討が多く見受けられる。RO膜システムにおいては、ヒ素は排水として放流することが可能となり(排水基準を遵守するシステムが不可欠)、また逆洗や薬洗などの日常管理を行えば膜そのものの交換は2~3年に一度で済むなど利点が多い。

4. ヒ素の形態とRO膜における阻止率

ヒ素は種々の価数を持ち得る元素であるが、地下

水中においてはそのほとんどがヒ酸に代表される5価と亜砒酸に代表される3価の価数で存在する。前者をAs(V)、後者をAs(III)と表記する。ポリスルホン系NF膜(膜A)、ポリビニルアルコール系NF膜(膜B)および芳香族ポリアミド系RO膜(膜C)の三種の膜(塩阻止率は各々51%、92%)、

表3 水道法に基づく水質基準(健康に関する項目(29項目))(平成14年改正)

項目	基準値
一般細菌	1mlの検水で形成される集落数が100以下であること
大腸菌群	検出されないこと
カドミウム	0.01mg/l以下
水銀	0.0005mg/l以下
セレン	0.01mg/l以下
鉛	0.01mg/l以下
ヒ素	0.01mg/l以下
6価クロム	0.05mg/l以下
シアノ	0.01mg/l以下

表4 関東・中部・近畿の地下水観測所におけるヒ素の検出例

観測所 No.	都道府県	観測所名	深度	ストレーナー深度(m)	ヒ素濃度(mg/l)	年度
83-02-012	埼玉	栗橋(浅)	17.0	12.2~17.0	0.015~0.031	96~97
83-02-017	埼玉	野田	10.0	4.3~5.3	0.000~0.024	91~97
83-02-052	埼玉	加須	250.0	200~211	0.000~0.009	91~97
83-02-068	埼玉	越谷	10.0	4.5~7.9	0.000~0.014	91~97
83-02-070	茨木	沖新田	16.0	12.0~16.0	0.004~0.008	91~97
83-02-074	茨木	境	25.5	17.9~25.5	0.000~0.005	91~97
83-02-078	埼玉	春日部	7.0	2.4~5.0	0.001~0.023	91~97
83-02-085	東京	小名木	57.0	51.0~57.0	0.000~0.011	95~97
83-02-090	群馬	吉井	12.7	7.1~12.7	0.000~0.026	92~97
85-12-003-1	三重	松中(深)	150.0	100~137	0.007~0.018	91~97
85-12-004	三重	北部小学校	150.0	102~144	0.008	94
85-12-005	三重	中川	50.0	44.0~50.0	0.005~0.016	91~97
85-12-010-1	三重	桑名-1	120.0	100~117	0.015	94
85-12-017-1	愛知	平和	50.0	40.0~47.0	0.010~0.022	91~97
85-13-001-3	三重	楠町	60.0	49.0~55.5	0.009	94
86-05-031	大阪	堺北	12.0	2.0~12.0	ND~0.051	92~98
86-05-033-1	大阪	門真	13.1	5.1~13.1	0.050~0.086	91~97
86-05-031	兵庫	新田(深)	48.0	36.0~40.0	0.006~0.011	95~97
86-15-007	兵庫	豊岡	44.0	39.0~43.0	ND~0.008	95~97

表5 平成12年度地下水質測定結果（概況調査）

物質	調査数(本)	超過数(本)	超過数(%)	環境基準
カドミウム	2,997	0	0.0	0.01 mg/l 以下
全シアン	2,616	0	0.0	検出されないこと
鉛	3,360	10	0.3	0.01 mg/l 以下
6価クロム	3,187	1	0.0	0.05 mg/l 以下
ヒ素	3,386	65	1.9	0.01 mg/l 以下
総水銀	2,833	2	0.1	0.0005 mg/l 以下
アルキル水銀	1,048	0	0.0	検出されないこと
PCB	1,818	0	0.0	検出されないこと
ジクロロメタン	3,534	0	0.0	0.02 mg/l 以下
四塩化炭素	3,675	2	0.1	0.002 mg/l 以下
1,2-ジクロロエタン	3,301	0	0.0	0.004 mg/l 以下
1,1-ジクロロエタン	3,650	2	0.1	0.02 mg/l 以下
シス-1,2-ジクロロエタン	3,657	12	0.3	0.04 mg/l 以下
1,1,1-トリクロロエタン	4,219	0	0.0	1 mg/l 以下
1,1,2-トリクロロエタン	3,286	0	0.0	0.006 mg/l 以下
トリクロロエチレン	4,225	22	0.5	0.03 mg/l 以下
テトラクロロエチレン	4,225	17	0.4	0.01 mg/l 以下
1,3-ジクロロプロペン	3,039	0	0.0	0.002 mg/l 以下
チウラム	2,528	0	0.0	0.006 mg/l 以下
シマジン	2,508	0	0.0	0.003 mg/l 以下
チオベンカルブ	2,453	0	0.0	0.02 mg/l 以下
ベンゼン	3,436	0	0.0	0.01 mg/l 以下
セレン	2,634	0	0.0	0.01 mg/l 以下
硝酸性窒素および亜硝酸性窒素	4,167	253	6.1	10 mg/l 以下
フッ素	3,276	25	0.8	0.8 mg/l 以下
ホウ素	3,210	16	0.5	10 mg/l 以下
合計(井戸実数)	4,911	398	8.1	

出典：環境省 平成12年度地下水質測定結果について

99.5%)による純水および水道水におけるAs(III), As(V), および有機ヒ素MMAA(メタンアルソン酸), DMAA(カコジル酸)の除去率を図1~3に示す⁷⁾。

いずれの膜においてもAs(III)の除去率がAs(V)の除去率に対して著しく低い。塩阻止率が80%と低い(目の粗い)膜Aにおいても、純水下ではAs(V)は95%以上阻止されているのに対し、塩阻止率が99.5%の膜CにおいてもAs(III)の阻止率は純水下で16%, 水道水下で38%と低い。

また、ポリスルホン系の膜Aにおける純水と水

道水下でのヒ素除去率の変化は非常に興味深い事象である。ポリスルホン系膜表面にはスルホン酸基が一部飛び出しており、アニオン性と考えてよく、水道水に混在する60 ppm程の塩素イオンと反発し合うことにより分子間隙が押し広げられているものと考えられる。

表6に見られるようにAs(III)とAs(V)のストークス径の差は10%ほどしかなく、純水下では分画に現れたストークス径の差も水道水下では分画の差としては観測されないものと考えられる。膜Bや膜Cにおいてはこのような現象は認められず、逆

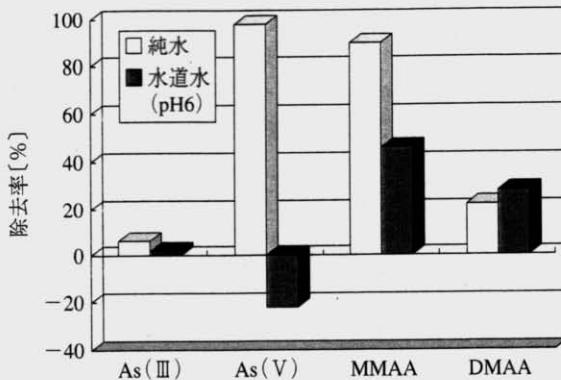


図1 膜Aによるヒ素除去率(ポリスルホン系NF膜)

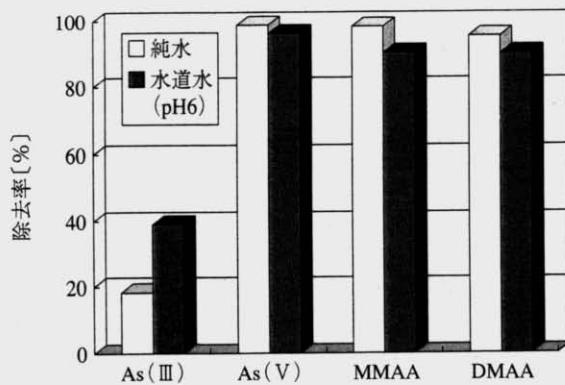


図2 膜Bによるヒ素除去率(ポリビニルアルコール系NF膜)

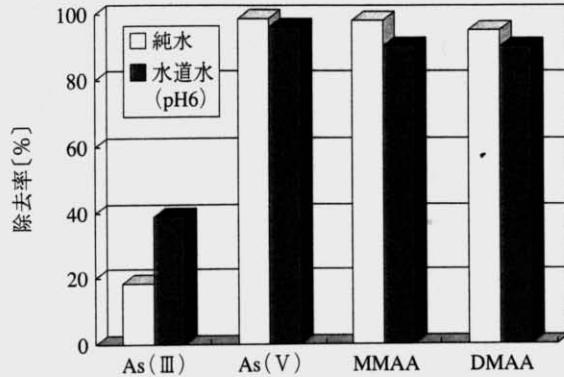


図3 膜Cによるヒ素除去率(芳香族ポリアミド系RO膜)

表6 AS(III)とAS(V)のストークス径差

化合物	γ_s (nm)	$\omega \cdot 10^{13}$ (mol m ² /js)
AS(III) (pKa1=9.1)	0.236	4.18
H ₂ AsO ₃ ⁻	0.237	4.16
AS(V) (pKa2=6.94)	0.258	3.81
H ₂ AsO ₄ ²⁻	0.259	2.95
DMAA (pKa1=6.2)	0.288	3.43
(CH ₃) ₂ AsO ₂ H	>0.289	3.41
Cl ⁻	0.120	8.2
SO ₄ ²⁻	0.229	4.3

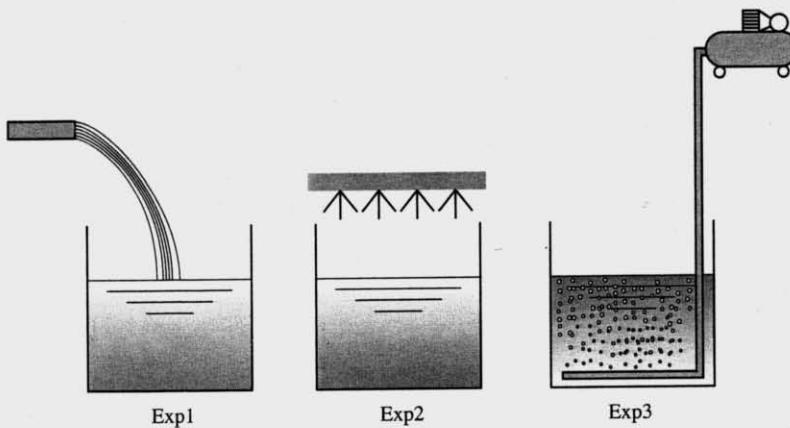


図4 空気酸化実験の方法

に水道水下におけるAs(III)の除去率の方が純水下の除去率より大きな値を示している。このことは、塩素イオンのMolar mobilityの大きさを考えると同じアニオンである亜ヒ酸イオンの膜表面への接近を阻害するであろうことから理解できる。

膜によるヒ素除去においては、As(III)の除去は

難しく、As(V)に酸化してから除去することが必要となる⁸⁾⁹⁾。

5. 膜によるヒ素除去の実例

筆者らは、これまでにいくつかの簡易水道(井戸水)からのヒ素除去をRO膜を用いて行っているが、

前述したように、それらがAs(V)である場合には何ら問題なく除去可能である。ここではAs(III)が含まれた事例を紹介する。

山口県S市の簡易水道は、地下120mほどの深井戸を原水として供給していたが0.03mg/l程度のヒ素が検出されたため急速RO膜による除去を検討することとなった。深井戸と言われる地下100mを超えた水源は嫌気状態である場合が多く、ヒ素も亜ヒ酸すなわちAs(III)の割合が高いことも珍しくない。As(III)は比較的容易に酸化され、通常次亜

塩素酸ソーダやオゾンなど酸化剤を用いる場合が多い。しかしながらRO膜の酸化劣化を考えると、還元剤や活性炭吸着など工程の増加やランニングコストの負荷となるため、無薬注の空気酸化を検討した。

図4のように原水と空気の接触方法を変えてRO膜によるヒ素除去率を比較した。図5からDO(溶存酸素)量に比例して、As(III)→As(V)の酸化が進行し、RO膜によるヒ素除去率が向上することが判明した。DOを管理すればこの原水については無薬注で空気酸化が進行するので、実装置(図6)と

して接触酸化塔を導入することによりDO値を5mg/lに維持し、RO膜によるヒ素除去が実現した。表7にデータを示すが、15分後からヒ素の値は下がり始め20分後以降は0.002mg/l以下で安定に稼働している。

ヒ素の毒性は広く知られているが、その由来は天然に産出する場合と、かつて農薬として大量に使用されたり半導体関連で多用されているガリウムヒ素な

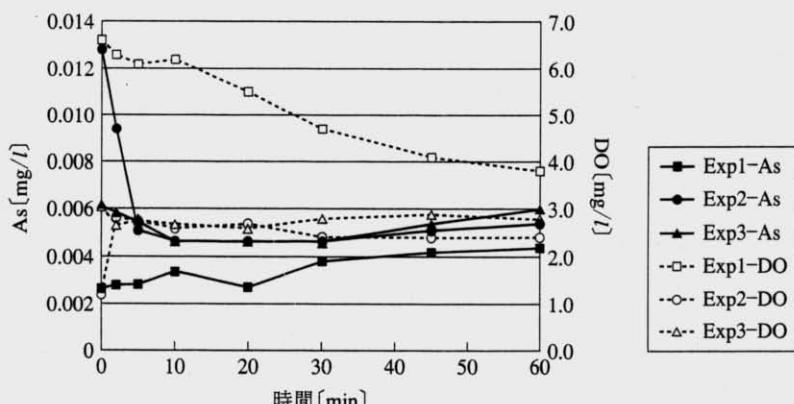


図5 実験結果 (原水 As : 0.0399 mg/l)

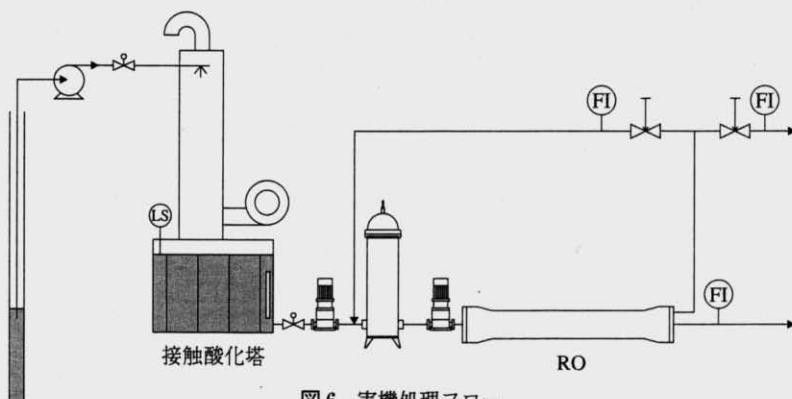


図6 実機処理フロー

表7 接触酸化塔における実績

項目	原水	0 min	1 min	2 min	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min
As (mg/l)	0.0311	0.0140	0.0141	0.0145	0.0130	0.0136	0.0024	0.0015	0.0013	0.0015
F (mg/l)	6.441	0.087	0.069	0.041	0.013	0.019	0.014	0.019	0.016	0.016
Cl (mg/l)	7.876	0.166	0.211	0.487	0.079	0.114	0.094	0.065	0.075	0.072
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	172.1			2.58	2.74	2.77	2.76	3.04	2.89	3.12
Si (mg/l)	10.79			0.12		ND	ND			ND
Na (mg/l)	20.69	1.12	0.72	0.63	0.62	0.62	0.62	0.60	0.88	0.73

どのような人為的なものに大別される。今回は天然由来する無機ヒ素（ヒ酸型、亜ヒ酸型）を中心まとめたが、有機ヒ素（MMAA や DMAA など）の膜分離特性も無機ヒ素とは異なった挙動を示している。

またヒ素に限らず、いわゆる環境ホルモンや有害物質を問題にする場合、その原水に対する含有量は、ppm あるいはそれ以下の非常に希薄な濃度での取り扱いとなり、現在の RO 膜の塩阻止率評価濃度とは大きな隔たりが見受けられる。省エネルギーや産業廃棄物の削減を考えた場合、従来の凝集や吸着法は膜分離法に変わっていくことは間違えないと考えられる。これら希薄濃度領域での塩阻止率評価法などの規準化を期待するものである。

参考文献

- 1) 岩波書店：理化学辞典
- 2) 新日本法規編：公害関係法規総覧
- 3) 環境省編：環境白書 平成 12 年版
- 4) 環境省編：環境白書 平成 13 年版
- 5) 石黒靖尚、鳥羽峰樹他、水処理技術、Vol. 37, No. 14 (2001)
- 6) (財)水道技術研究センター、浄水技術ガイドライン、40 (2000)
- 7) 野島義教、澤田恵枝、浅見真理、相澤貴子、226、第 49 回全国水道研究発表会
- 8) J. I. Oh, T. Urase, H. Kitawaki et al., Water Science and Technology, Vol. 42, Nos. 3-4, pp. 173-180 IWA Publishing 2000
- 9) Wang X. L., Tsuru T., Togoh M., Nakao S. and Kimura S. (1995). Transport Of organic electrolytes with electrostatic and steric-hindrance effects Through nanofiltration membranes. J. of Chemical Engineering of Japan, 128 (4), 372-380

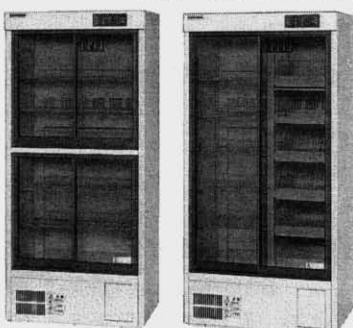
情報ファイル

薬用ショーケース

薬品・試薬・サンプルの長期保存や品質管理に適したショーケース。 $+2\sim14^{\circ}\text{C}$ まで調整を行え、フィンなし凝縮器を採用し濃縮器やフィルタの清掃が不要。自動霜取り機能や豊富な警報も標準装備しており、棚には収納に便利な多段調整方式を採用している。高性能マイコンを採用し、正確な温度設定や庫内温度デジタル表示にも対応している。

日本フリーザー(株)

東京都文京区湯島 3-19-4
〒113-0034 電話 03(3831)7643
〈⑯資料請求番号：5207〉

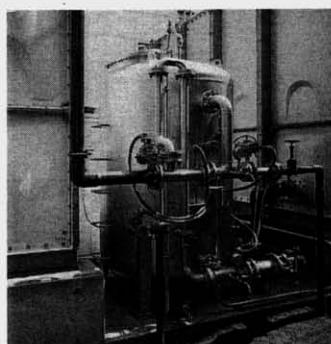


飲料用水処理システム

独自のろ過技術を核にした高性能水処理システム。原水中の濁質は装置内のろ材を通過する際に除去されるため清澄なろ水が得られる。また完全自動運転のため維持管理が容易なほか、多層ろ過を採用することで濁質の捕捉量が多くなりろ過時間も長くとれる。高濃度除鉄・除マンガン処理や活性炭処理も可能である。

日本ファイルコン(株)

埼玉県入間市宮寺 4096-9
〒358-0014 電話 042(935)1110
〈⑯資料請求番号：5208〉



コニカル型ビーズミル 「K8 型」

コニカル型ロータとステータを備えたビーズミル。低粘度から高粘度まで幅広い粘度液に対応している。5倍の伝熱係数を持つ特殊セラミック仕様品ではコンタミがなく、従来困難であった温度調整も容易となっている。ビストンデバイスにより運転中のビーズ充填率調整も可能である。

ピューラー(株)

神奈川県横浜市港北区新横浜 3-22-11
〒222-0033 電話 045(477)3000
〈⑯資料請求番号：5209〉

