

B-6 農畜産系副産物を利用したヒ素汚染水中の ヒ素除去に関する研究

○石川 奈緒^{1*}・千葉 啓子²・伊藤 歩³・海田 輝之¹

¹岩手大学工学部社会環境工学科（〒020-8551岩手県盛岡市上田4-3-5）

²岩手県立大学盛岡短期大学部生活科学科（020-0611 岩手県滝沢市菓子152-89）

³岩手大学大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻（〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5）

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

1. はじめに

ヒ素に汚染された地下水を使用するために慢性ヒ素中毒を発症する健康被害は、西ベンガル地域（インド、バングラデシュ）を筆頭に、ネパールや中国などアジアの多くの国々に加え、チリやメキシコ、ハンガリーでも報告されており¹⁾、地下水のヒ素汚染は世界規模の水汚染問題と言える。

ヒ素汚染水からヒ素を除去する処理法は、凝集や共沈による方法、吸着剤による吸着法等が用いられている²⁾。しかしながら、凝集剤や吸着剤の使用により処理費用は増大する。そのため、特に発展途上国では低コストでヒ素除去が可能な方法を開発する必要がある。

本研究では、自国で生産できる低コストの吸着剤として、農畜産系副産物に着目した。これまでにオレンジやカブの皮³⁾、ココナッツの殻の活性炭⁴⁾がヒ素の吸着剤として検討されてきたが、ここでは、特にアジア地域で栽培されている米の副産物であるもみ殻の燐炭、および畜産から発生する骨から作られる骨炭について、そのヒ素吸着剤としての有用性を検討した。

2. 実験方法

(1) 吸着剤

吸着剤に、もみ殻燐炭（岩手県内の産直センターから購入）と牛の骨の骨炭末（関東化学）を用いた（図-1）。もみ殻燐炭は粉碎機により粉末状にしたものを用いた。

吸着剤の理化学特性について分析を行った。走査型電子顕微鏡（日本電子、JSM-7001F）により物理的な形状を観察し、付属のエネルギー分散形X線分析装置（EDX）により主要元素のマッピングを行った。

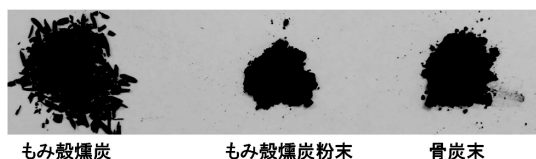


図-1 吸着剤

(2) 吸着実験（吸着動態）

バッチ吸着実験を行った。実験は全て3連で行った。50 mLの遠沈管に吸着剤200 mgと100 µg-As/LのAs(III)またはAs(V)溶液を20 mL混合した。As溶液は、亜ヒ酸ナトリウムからAs(III)溶液を、ヒ酸水素ナトリウムからAs(V)溶液を作成した。混合した試料は振とう機を用いて25 °C、120 rpmで振とうした。経時的に試料を採取し、孔径0.45 µmのメンブレンフィルターでろ過した後、ろ液中のpHをpHメーター（HORIBA, B-712）で測定するとともに、As濃度をICP質量分析装置（Thermo, iCAP Qc）で測定した。Asの吸着率は、初期As濃度を C_0 、試料採取時の液相中As濃度を C とすると、次式で求められる。

$$\text{吸着率 [\%]} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

また、高速液体クロマトグラフ（島津, SLC-10Avpシステム）- ICP-MSシステムを用い、0, 3, 10 日後の試料について、ろ液中のAsの形態別の濃度を分析した。

(3) 吸着実験（吸着等温線）

50 mLの遠沈管に吸着剤200 mgとAs(V)溶液20 mLを混合し、25 °Cの恒温室において120 rpmで振とうした。As濃度は、もみ殻燐炭では0.1–5 mg/Lの範囲で、骨炭では0.05–2 mg/Lの範囲で数段階設定した。振とう5日目に試料を採取し、孔径0.45 µmのメンブレンフィルターでろ過した後、ろ液中のpHとAsおよび他の元素類の濃度を

ICP質量分析装置およびICP発光分析装置（Shimadzu, ICPE-9000）で測定した。実験は全て3連で行った。

3. 結果と考察

(1) 理化学特性

もみ殻燐炭と骨炭のSEM写真とEDXマッピングの結果を図-2、図-3に示す。もみ殻燐炭はSiとOが同じ場所から検出されたことから、ケイ酸を含んでいることが示唆された。また、骨炭ではSEM写真の粒子部分にPとCaの存在が示されており、その主成分がリン酸カルシウムであることが示された。

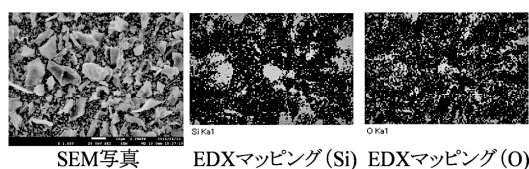


図-2 もみ殻燐炭のSEM写真とEDXマッピング

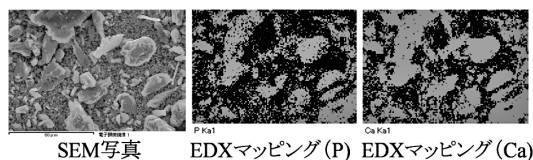


図-3 骨炭のSEM写真とEDXマッピング

(2) 吸着動態

もみ殻燐炭および骨炭に対するAsの吸着動態を図-2と図-3に示す。どちらの吸着剤についても5日程度で吸着平衡に達していることが示された。また、化学形態別に5日目の吸着量を比較すると、もみ殻燐炭へのAs(III)溶液を混合した場合とAs(V)溶液を混合した場合では吸着率に有意差はなかった（t検定, $p > 0.05$ ）が、骨炭ではAs(III)の方がAs(V)より吸着率が有意に高かった（t検定, $p < 0.01$ ）。

吸着剤とAsの混合振とう中における、液相中のAsの化学形態の変化を図-4と図-5に示す。As(V)溶液を混合した場合、液相中のAsは常にAs(V)で存在するのに対し、As(III)を混合した場合、どちらの吸着剤でも時間の経過とともにAs(III)からAs(V)へ形態が変化していた。As(III)からAs(V)への空気酸化は非常に遅いことが知られているため、空気酸化以外の反応により酸化が行われたと考えられる。もみ殻燐炭の場合、振とう3日目で既に液相中のAs(III)は全てAs(V)に変化しているため、5日目の吸着平衡時にはAs(III)とAs(V)のどちらで混合させた場合も吸着量に変化が見られず、一方で骨炭の場合、振とう10

日目であってもAs(III)が残存していることから、5日目においてはAs(III)とAs(V)で混合した場合の吸着量に差があったと考えられる。

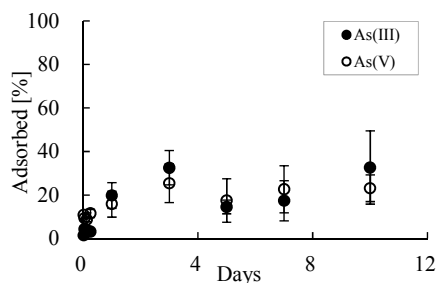


図-2 もみ殻燐炭に対するAsの吸着動態

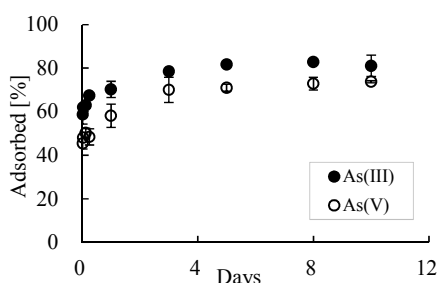


図-3 骨炭に対するAsの吸着動態

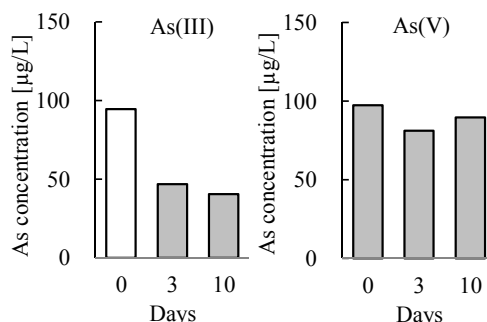


図-4 液相中のAsの化学形態変化（もみ殻燐炭）

□ : As(III) ■ : As(V)

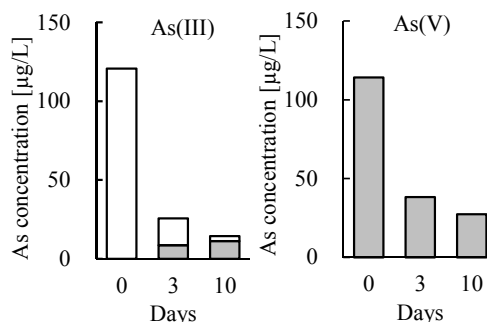


図-5 液相中のAsの化学形態変化（骨炭）

□ : As(III) ■ : As(V)

(3) 吸着等温線

図-6に、もみ殻燻炭および骨炭のAs(V)の吸着等温線を示す。これらの吸着等温線に、次式で表されるLangmuirモデルとFreundlichモデルを当てはめた。

$$\text{Langmuirモデル} : \frac{C}{Q} = \frac{1}{kb} + \frac{C}{b}$$

$$\text{Freundlichモデル} : Q = K_F \times C^n$$

ここで、 k はLangmuir係数、 b は最大吸着量、 K_F はFreundlich係数、 n はFreundlich指数である。本実験で得られた吸着等温線は、どちらもLangmuirモデルには当てはまらなかったが、Freundlichモデルに適合した。Freundlichモデルに適用した際の各係数および決定係数(R^2)を表-1に示す。 n が1に近いことから、どちらの吸着剤もAsの吸着剤固相と液相との分配割合に対するAs濃度依存性が小さいことが示された。また、 K_F の値を比較すると、骨炭の方がもみ殻燻炭よりもAs吸着能は高いことが示された。

また、本実験条件の固液比では、どの初期As濃度条件であっても吸着後の液相中As濃度をWHOの飲用水水質基準である10 µg/L以下にできなかった。今後は、固液比を増加しAs除去量の向上を目指す必要がある。

(4) 吸着剤から溶出する元素濃度

もみ殻燻炭や骨炭のような天然素材の場合、水と接触することにより様々な元素が溶出することが考えられる。それらの元素濃度を測定し、水道水質基準と比較することで、飲用水の水処理に利用する吸着剤としての適性を検討した。As(V)濃度を500 µg/Lで吸着実験を行った場合のろ液中の元素濃度を表-2に示す。どちらの吸着剤もCd、Zn、Pb、Naおよび硬度は低く、これらの溶出は飲用水として許容範囲内であることが示唆された。一方で、もみ殻燻炭からはFeやMnが多く溶出しており、水道水質基準を超過していた。また、骨炭においてはpHがアルカリ性になるため、骨炭で処理する場合には処理水のpHを確認する必要があると考えられる。

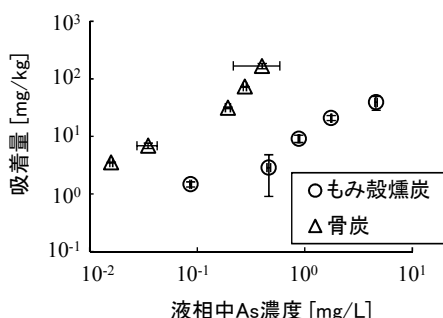


図-6 As(V)の吸着等温線

表-1 骨炭に対するAs(V)の吸着動態

	K_F [L/kg]	n	R^2
もみ殻燻炭	9.90	0.88	0.94
骨炭	315	1.12	0.96

表-2 吸着剤から溶出した元素濃度

	もみ殻燻炭	骨炭	水道水質基準
Cd [µg/L]	<0.5	0.22 ± 0.01	<3
Fe [µg/L]	492 ± 49.7	118 ± 9.8	<300
Mn [µg/L]	74.7 ± 3.3	0.5 ± 0.20	<50
Zn [µg/L]	80.7 ± 1.3	4.5 ± 0.35	<1000
Pb [µg/L]	<0.1	<0.1	<10
Na [mg/L]	0.2 ± 0.11	35.7 ± 4.4	<200
硬度 [mg/L]	20.0	23.0	<300
pH	-	6.8 ± 0.1	5.8-8.6

4. まとめ

本研究では、Asに汚染された水からAsを除去する吸着剤として、もみ殻燻炭と骨炭に着目し、その適用可能性について検討した。結果として骨炭の方がもみ殻燻炭よりもAs除去能は高く、また吸着剤から溶出する元素類についても飲用水として問題ない範囲であることが示唆されたことから、低コストのAs吸着剤として利用できる可能性が示された。しかしながら、本実験条件ではAs濃度を水道水質基準以下に減少させることはできなかった。今後は、固液比を増加させることでAs除去量の改善を試みるとともに、実際の地下水を用いてAsの吸着実験を行うことで地下水中に存在する他元素の影響を検討する予定である。

参考文献

- 1) 廣中博見：飲料水のヒ素汚染の現地調査，ぶんせき，No.7，pp.356-357, 2006.
- 2) United States Environmental Protection Agency: Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems, EPA 816-R-03-014, 2003.
- 3) Sidhu, M., Sama, P., Parmar, J., Bhatt, S. M.: Biosorption of Arsenic (III) from drinking water by using low cost biosorbents derived from peels of Oranges, Tumpip and Peanut shells, Int. J. Pharm. Res. Drug Dev., Vol.1, No.1, pp.66-69, 2014.
- 4) Egue, H. E., Cho, E. H.: Adsorption of arsenic activated charcoal, J. Metals, Vol.39, No.7, pp.38-41, 1987.

謝辞

本研究は岩手大学共同研究スタート支援の助成を受けたものです。