



Title	ナノろ過膜によるヒ素及びアンチモンの除去性に関する研究
Author(s)	西村, 和恵; 内田, 圭祐; 大野, 浩一 他
Description	第10回衛生工学シンポジウム (平成14年10月31日 (木) -11月1日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 5 環境リスク評価 . 5-1
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 10, 133-136
Issue Date	2002-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7119
Type	departmental bulletin paper
File Information	10-5-1_p133-136.pdf



5-1 ナノろ過膜によるヒ素及びアンチモンの除去性に関する研究

○西村和恵、内田圭祐、大野浩一、亀井翼、真柄泰基（北海道大学大学院）

1. 背景と目的

ヒ素やアンチモンは低濃度でも飲料水中からの慢性的な摂取により、ヒ素は目、鼻、喉などの粘膜炎症、筋肉の弱化、食欲減退など、アンチモンはまだ未解明な部分が多いが、心臓や肝臓への被害など人体に影響を及ぼすことが報告されている。日本では1993年に水質基準が強化され、ヒ素は従来の50 $\mu\text{g}/\text{L}$ から10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以下に、また、要監視項目としてアンチモンは2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以下と規定されている。ヒ素の環境中の化学形態としては無機ヒ素化合物と有機ヒ素化合物として存在し、有機ヒ素化合物よりも無機ヒ素化合物の方が有毒である。アンチモンの環境中の化学形態としては無機化合物の三価、五価が及びメチル態のものが存在するが、五価の無機化合物の存在が多い¹⁾。日本では簡易水道において重金属類を含む地下水を原水に使用している割合が高く、ヒ素を含んだ地下水を原水として利用している浄水場が全国で3%弱存在する。アンチモンについても工場排水や鉱山排水などから原水に混入するため低濃度ではあるが、全国各地の原水において検出されている^{2)、3)}。

その中で近年、開発されているナノろ過(NF)膜は1nmサイズ付近の分子を除去対象とした膜であり、分子量数百から数千の低分子有機物の除去も可能である。また、逆浸透(RO)膜より低圧力で操作可能であるため、ランニングコストの削減が可能である。特徴は膜の表面に固定荷電を持つため、その荷電作用によるイオンの除去に優れていることである。

現在、このNF膜によって一価のアニオンの形態で存在する五価の無機ヒ素(H_2AsO_4^- 及び HAsO_4^{2-} :以下、前者をAs(V)と示す。)及び五価の無機アンチモン($\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 又は H_2SbO_4^- :以下、前者をSb(V)と示す。)は除去されるという研究結果が注目を浴びている⁴⁾。本研究

ではAs(V)及びSb(V)の試料水に電解質を加えることによって、電解質がAs(V)及びSb(V)の除去にどのような影響を及ぼすかを調べた。

2. 実験方法

実験は全量ろ過式ナノろ過試験装置を使用した。その概要を図1に示した。NF膜はUTC-60、DKL-4000、DKL-3000(東レ)3種を使用した。電解質0.01mol/Lのみの透過実験も行い、膜の基本性能を調べた。

As(V)及びSb(V)の濃度はそれぞれ100 $\mu\text{g}/\text{L}$ とした。試薬はAs(V)としてヒ酸水素二ナトリウム七水和物を、Sb(V)としてヘキサヒドロキソアンチモン酸カリウムを使用した。また、共存する電解質には(カチオン価数):(アニオン価数)として、1:1型に塩化ナトリウム(NaCl)、1:2型に硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)、2:1型に塩化マグネシウム(MgCl_2)、2:2型に硫酸マグネシウム(MgSO_4)を使用した。

実験は純水にAs(V)及びSb(V)を100 $\mu\text{g}/\text{L}$ となるよう添加した試料水と純水にAs(V)及びSb(V)を100 $\mu\text{g}/\text{L}$ となるよう添加し、それぞれの電解質を0.01mol/Lになるように添加した試料水を使用した。次に塩酸または水酸化ナトリウムでpH6に調整した後、圧力0.75MPaの条件下においてNF膜を透過させ、As(V)及びSb(V)の濃度を測定し、除去率を計

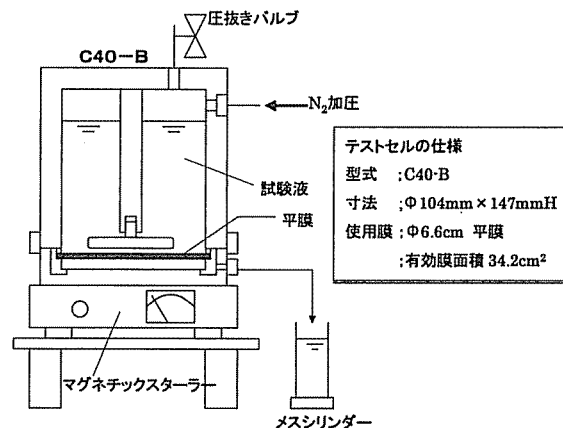


図1 膜ろ過装置の概要

算した。なお実験は全て室温で行った。また、アンチモンについては自然由来の Sb(V) が含まれている環境水も使用した。環境水のアンチモン濃度は 89 $\mu\text{g/L}$ であった。As(V) 及び Sb(V) の濃度の測定は ICP/MS を使用した。電解質の濃度は電気伝導度を共存電解質の濃度に換算して算出した。その際、As(V) 及び Sb(V) の濃度は電解質に比べてごく微量であるため、無視できるものとした。電気伝導度の測定には電気伝導度計を使用した。

3. 実験結果と考察

それぞれの膜における塩化ナトリウム (NaCl) 除去率と As(V)、Sb(V) 及びグルコース除去率の結果を図 2 に、今回使用した電解質単体の除去率とフラックスを図 3 に示した。また、As(V)、Sb(V) 及びグルコースのそれぞれの中におけるイオンの存在状態の比較を表 1 に示した。表 1 におけるイオン又は溶質半径 (Stokes 半径) は拡散係数より Stokes-Einstein の式を用いて計算した。表 1 より水中での Sb(V) は分子量、分子半径ともに As(V) より大きいことがわかった。また、両イオンの pH6 における形態は、一価のアニオンである。図 2 より As(V) 及び Sb(V) 除去率は 90% 以上と除去性能が高かった。また、NaCl 除去率と As(V) 及び Sb(V) 除去率の間には相関関係が見られなかった。一般的に NaCl 除去率は膜の荷電作用の指標として、グルコースなどの中性物質の除去率は分子ふるい作用の指標として考えられている。これらの結果より使用した膜について以下の事がわかった。

UTC-60 において図 2 よりグルコースの除去率は三種類の膜の中で最も低いため、三種類の膜の中で比較的孔径が大きい膜であると推測できた。そして、表 1 を参照すると、イオン又は溶質半径が $\text{As(V)} < \text{Sb(V)} < \text{グルコース}$ という順であり、図 2 ではグルコースよりもイオン半径が小さい As(V) 及び Sb(V) は除去率が高かった。As(V) 及び Sb(V) は分子ふるい作用よりも荷電作用により効果的に除去

されている可能性が高いと考えられた。また、Sb(V) 除去率は As(V) 除去率よりも高いことがわかった。この理由としては、両者とも一価のアニオンの形態で存在するため、As(V) より Sb(V) の大きい分子半径や分子量が影響しているのではないかと考えられる。つまり、As(V) 及び Sb(V) は荷電作用と分子ふるい作用の両者の複合的な影響を受け、除去されていると考えられた。図 3 より二価のイオンの除去率が高いことがわかった。

DKL-4000 において図 2 より As(V) 及び Sb(V) 除去率は UTC-60 と同様にグルコース除去率よりも高かった。よって、As(V) 及び Sb(V) は分子ふるい作用よりも荷電作用により、効果的に除去されている可能性が高いと

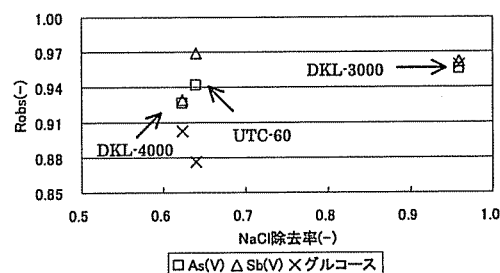


図 2 それぞれの膜における NaCl 除去率と As(V)、Sb(V) 及びグルコースの除去率の関係

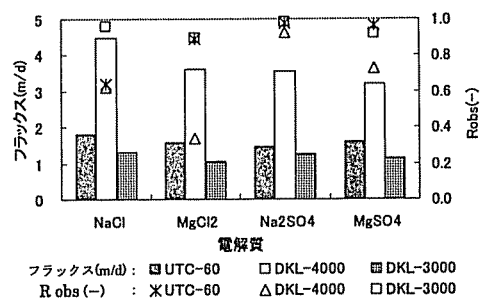


図 3 それぞれの膜における電解質のフラックスと除去率

表 1 As(V)、Sb(V) 及びグルコースの存在状態の比較

イオン又は溶質	形態	式量 (g/mol)	イオン又は溶質半径 (nm)
As(V)	H_2AsO_4^-	141	0.272
Sb(V)	Sb(OH)_6^-	224	0.290
グルコース	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180	0.367

考えられた。また、As(V)及びSb(V)除去率はほぼ同程度であった。この結果からこの膜においてはAs(V)及びSb(V)は異なる分子量や分子半径の影響を受けず、除去されている可能性が高いと考えられた。また、図3より電解質の除去率が三種類の膜の中で最も小さいため、三種類の膜の中では比較的荷電の弱い膜であることがわかった。また、高フラックスであり、(カチオン価数):(アニオン価数)の違いによって10%以上除去率が異なっていることがわかった。この原因としては荷電が弱く浸透圧がかかりやすいために、除去率が低く、フラックスが大きくなるのではないかと考えられた。

DKL-3000においてAs(V)及びSb(V)除去率はほぼ同程度であった。この結果から、この膜においてはAs(V)及びSb(V)は異なる分子量や分子半径の影響を受けず、除去されている可能性が高いと考えられた。As(V)及びSb(V)除去率はグルコース除去率と同程度であった。また、グルコースの除去率は三種類の膜の中で最も高いために、比較的孔径が小さい膜であると推測できた。図3より全ての電解質において除去率が90%以上であるので、電解質の除去に有効であることがわかった。As(V)及びSb(V)除去に関しては荷電作用と分子ふるい作用のどちらの影響をより強く受けているかはわからなかった。

全ての膜においてAs(V)及びSb(V)除去率は電解質の違いによるフラックスの影響をなくすため、見かけの除去率ではなく全て真の除去率を計算し、共存電解質の影響を見た。

UTC-60における電解質共存時のAs(V)及びSb(V)除去率の結果を図4に示した。この結果より電解質を加えてもAs(V)及びSb(V)の除去率に有意な差は見られなかった。環境水においてもSb(V)の除去率は単独時とほぼ同じであった。よって、UTC-60はAs(V)及びSb(V)の除去に際して分子ふるい作用よりも荷電作用の効果が大きく、その荷電作用が電解質の影響を受けないことがわかった。

DKL-4000における電解質共存時のAs(V)及

びSb(V)除去率の結果を図5に示した。この膜では全ての除去率において有意な差が見られ、As(V)及びSb(V)の除去率は単独時>1:1型>1:2型>2:1型>2:2型の除去率の順となった。カチオンに注目するとアニオンの価数が大きくなるほど除去率が下がっている傾向がわかった。アニオンに注目するとカチオンの価数が大きくなるほど除去率が下がっている傾向がわかった。しかし、このような結果の原因は今回の実験結果からは説明することができなかった。また、環境水においてもSb(V)の除去率は単独時より4%程度下がっ

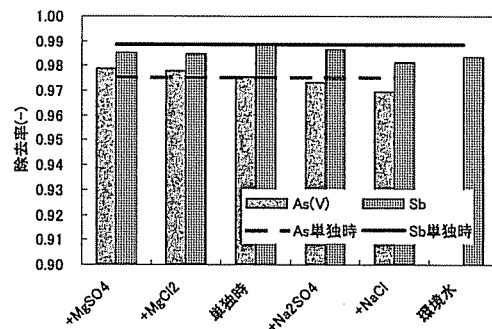


図4 電解質共存時におけるAs(V)及びSb(V)の除去率(UTC-60)

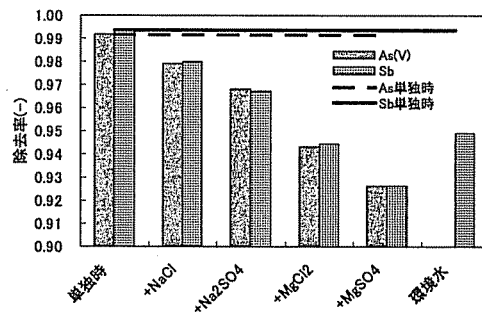


図5 電解質共存時におけるAs(V)及びSb(V)の除去率(DKL-4000)

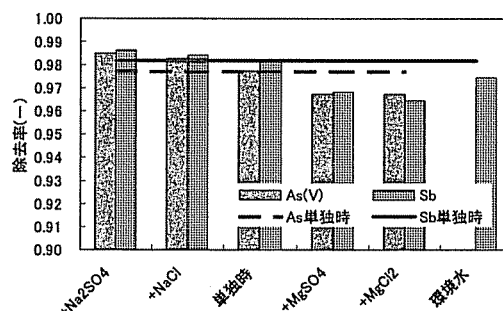


図6 電解質共存時におけるAs(V)及びSb(V)の除去率(DKL-3000)

ているため、この膜は Sb(V) の除去に際して、共存イオンの影響を受けやすいことがわかった。以上の結果から、この膜は As(V) 及び Sb(V) の除去に際して分子ふるい作用よりも荷電作用の効果が大きく、その荷電作用が電解質の影響を受けやすいことがわかった。

DKL-3000 における電解質共存時の As(V) 及び Sb(V) 除去率を図 6 に示した。この膜ではマグネシウムイオン共存時と非共存時において有意な差が見られ、1:2 型 ≒ 1:1 型 > 単独時 > 2:2 型 ≒ 2:1 型 という除去率の順となった。二価のカチオン共存時に除去率が下がることにより、二価のカチオンは一価のカチオンよりも膜表面荷電を弱める影響が大きいことがわかっている。よって、この膜では As(V) 及び Sb(V) の除去に際して分子ふるい作用よりも荷電作用の効果が大きく、その荷電作用が二価のカチオンの影響を受けやすいことがわかった。また、環境水においても Sb(V) の除去率は単独時とほぼ同程度であった。

4. まとめ

三種類の NF 膜を用いて共存する電解質が As(V) 及び Sb(V) の除去に際してどのような影響を及ぼすかを調べた結果、三種類の膜でそれぞれ異なった傾向が見られた。また、全ての膜において As(V) 及び Sb(V) は分子ふるい作用よりも荷電作用が効果的に働いて除去されている可能性が高いことがわかった。膜ごとに膜の作用の指標である NaCl 及びグルコース除去率と、単独時の As(V) 又は Sb(V) の除去率を 1 として、電解質共存時の As(V) 又は Sb(V) の除去率を表したものを表 2, 3 に示した。この結果より、三種類の膜の内、DKL-4000 及び DKL-3000 において共存する電解質によって、As(V) 及び Sb(V) の除去が阻害された。この結果は膜の孔径、細孔構造及び表面荷電等が大きく関与していると考えられ、孔径、表面荷電を主とした膜の特性評価が必要である。また、原水水質の調査も必要であり、その際、共存するイオンが As(V) 及び Sb(V) の除去を阻害する可能性があるため、原

水における個々のイオンの価数や組成を知ることが重要である。

表 2 膜の種類による As(V) 除去率のまとめ

As(V)	Robs(-)		As+電解質の除去率/As 除去率(-)				
	NaCl	グルコース	As	As+	As+	As+	As+
膜名				NaCl	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	MgSO ₄
UTC-60	0.640	0.876	1	0.994	1.002	1.004	0.998
DKL-4000	0.623	0.903	1	0.987	0.976	0.951	0.934
DKL-3000	0.960	0.959	1	1.006	1.008	0.990	0.990

表 3 膜の種類による Sb(V) 除去率のまとめ

Sb(V)	Robs(-)		Sb+電解質の除去率/Sb 除去率(-)				
	NaCl	グルコース	Sb	Sb+	Sb+	Sb+	Sb+
膜名				NaCl	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	MgSO ₄
UTC-60	0.640	0.876	1	0.993	0.996	0.997	0.998
DKL-4000	0.623	0.903	1	0.987	0.974	0.951	0.933
DKL-3000	0.960	0.959	1	1.002	1.005	0.983	0.986

5. 今後の課題

共存電解質や As(V) 及び Sb(V) の濃度を変化させるなど、共存イオン、特にカチオンが As(V) 及び Sb(V) 除去に与える影響について、詳細な検討を行う。

参考文献

- 1) 上水試験法 解説編：日本水道協会 (2001)
- 2) ヒ素に関する調査報告書：日本水道協会 (1998)
- 3) 水道技術研究センター HP <http://www.mizudb.or.jp/addition/jwrcmac/jwrcmac-dounyu.htm>
- 4) Meea Kang : Removal of Hazardous Antimony and Arsenic in Water using Low Pressure Nanofiltration Membranes (2001)
- 5) 木村尚史：人工膜の性能評価法、日本膜学会編、喜多見書房 (1981)
- 6) 玉田真也：低圧逆浸透膜におけるヒ素除去に関する研究、修士論文 (2000)
- 7) 膜の性能表：東レ (株) 先端研究所