キレート樹脂法による水中ヒ素(Ⅲ)とヒ素(V)の除去技術

平 田 静 子*   近 藤 芙 美 子**

Removal of Arsenic(Ⅲ) and Arsenic(V) from Water using Chelating Resin

Shizuko HIRATA* and Fumiko KONDOU**

* Biomass Technology Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Biomass Technology Research Center, 2-2-2 Hiro-suehiro, Kure, Hiroshima 737-0197, Japan

** Graduate School of System Engineering, Kinki University, 1-1 Umenobe, Higashi-hiroshima, Hiroshima 739-8527, Japan

Abstract

The removal of arsenic(Ⅲ) and arsenic(V) from water solution was carried out using a chelating resin, Diaion CRB02 (Mitsubishi Chem., Japan). As(Ⅲ) and As(V) were removed at the pH range of 6-10 using the resin. At the optimum pH of 7, the average quantities of adsorbed arsenic on the resin determined by an analysis of adsorption isotherms were $15.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for As(Ⅲ) and $4.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for As(V). When the sample solution {As(Ⅲ) and As(V): $50.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ } passed through the column at a space velocity of 40 h^{-1} , the breakthrough points of arsenic appeared was at 110 fold the resin volume for As(Ⅲ) and 40 fold the resin volume for As(V). Adsorbed arsenic was recovered at 89 ~ 103% for As(Ⅲ) and 94 ~ 96% for As(V) using 0.1 M and 1 M sodium hydroxide solutions. The results suggest that As(Ⅲ) and As(V) in waste water can be successfully removed using the resin and recovered using 0.1 M and 1 M sodium hydroxide solutions.

Key words: removal of As(Ⅲ) and As(V), waste water, chelating resin

1. はじめに

ヒ素は地層・地殻から還元環境下でヒ素(Ⅲ)として地下水に溶出するため、地下水を飲料水として使用している東南アジア地域においてはヒ素暴露による皮膚がんなどの健康障害を引き起こし、社会的な問題となっている¹⁻⁶⁾。一般にヒ素化合物の生体毒性は5価より3価、有機態より無機態の方が強いと考えられている。致死量はヒ素(Ⅲ)が14, ヒ素(V)が20, モノメチルアルソン酸 $700 \sim 1800$, ジメチルアルソン酸が $700 \sim 2600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ であり、有機形では毒性が小さくなると考えられている⁷⁾。また、海産生物が陸上動植物に比べ、著しく高濃度にヒ素を含有していることも古くから知られている事実である。古来より、ヒ素は毒薬、防虫剤、防除剤などとして使用されてきた。一方でヒ素の除去技術もいろいろ検討されている。たとえば、鉄(Ⅲ)とマンガン酸化物によるヒ素(Ⅲ)の共沈除去⁸⁾、二酸化マンガンの共沈除去⁹⁾、アルミウム担持シリカゲル¹⁰⁾、セリウム系吸着剤による除去技術¹¹⁾、有機廃棄物¹²⁾、繊維物質¹³⁾などによるヒ素(Ⅲ)とヒ素(V)の除去技術、近年では植物によるレメディエーション技術^{14, 15)}などが検討され、除去技術も多岐にわたっている。最近の課題としては産業廃棄物のリサイクル法により、建築廃材のリサイクル化が検討されている。

リサイクルに際しての問題点として、建築廃材に添加されたヒ素、クロムや銅の溶出が問題となっている¹⁶⁾。休鉱山から流れる高濃度ヒ素廃水や、建築廃材から溶出することが予想される高濃度ヒ素廃水に対処するため、市販のキレート樹脂を用いて水中のヒ素(V)とヒ素(Ⅲ)の除去技術を検討した。

2. 方法

2.1 分析方法

ヒ素(Ⅲ)とヒ素(V)は誘導結合プラズマ発光分析装置(ICPS-2000 島津製作所)により分析し、分析波長は193.6 nmを使用した。pHメータは堀場製 B-212型、振とう装置は柴田製 LS-200型、定流量ポンプはイワキ製 PST-100N型、およびフラクションコレクターはアドバンテック製 CHF121SA型を用いた。

2.2 試薬

ヒ素(Ⅲ)は、蒸留水 50 ml に亜ヒ酸ナトリウム(NaAsO_2) 0.087 gを溶解させて $1,000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の標準溶液を調製した。ヒ素(V)は、蒸留水 50 ml にヒ酸二ナトリウム($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.208 gを溶解させて $1,000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の標準溶液を調製した。キレート樹脂は三菱化学製ダイヤイオンDiaion CRB02を使用した。pHの調整は緩衝液、塩酸、および水酸化ナトリウムを用いて調整した。

* (株)産業技術総合研究所中国センター 〒737-0197 呉市広末広2-2-2

** 近畿大学大学院システム工学研究科 〒434-7000 東広島市鏡山高屋うめの1番

pH 3～6は、1 M 酢酸－酢酸ナトリウム緩衝液を用い、pH 3 以下は塩酸を用い、pH 8～10 は水酸化ナトリウムを用いて調整した。共存イオンには塩化ナトリウム、炭酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、リン酸ナトリウムを使用した。

2.3 実験方法

パッチ吸着実験は、乾燥状態の樹脂を一定量、三角フラスコに精秤し、これに試料溶液を加えて室温で一定時間振り混ぜた。一定時間後、上澄み液をろ紙でろ過し、ろ液中のヒ素をICP発光分析装置で定量し、吸着量を求めた。また、カラム吸着実験は湿潤状態の樹脂を直径 10 mm のガラス製カラムに一定量充填した。このカラムに定流量ポンプを用いて試料溶液を一定流量で通液し、溶出液を 10 ml/毎に分取してヒ素を定量し、漏出曲線を求めた。カラム溶離実験はヒ素が吸着した所定量の樹脂をカラムに充填し、所定濃度の塩酸、硝酸、および水酸化ナトリウム溶液を通液してヒ素を溶離させ、溶出液を 10 ml/毎に分取して溶離曲線および溶離率を求めた。

3. 結果と考察

3.1 ヒ素の発光強度に及ぼす酸、アルカリの影響

試料溶液に酸、アルカリが加わることによる溶液中のヒ素の発光強度の低下について検討した。ヒ素(III)およびヒ素(V)の $30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 溶液に塩酸を 0, 0.01, 0.1, 1, 2 M となるように添加し、溶液のヒ素の発光強度を測定した。硝酸、水酸化ナトリウムについても同様の操作を行い、発光強度を測定した。結果を Fig. 1a と 1b に示す。測定強度は酸・アルカリを含まない場合を 1 とした。

Fig. 1a と 1b から酸(塩酸、硝酸)およびアルカリ(水酸化ナトリウム)の濃度が大きくなると発光強度は低下した。

Fig. 1a Signal intensities of As(III) with acids and alkali concentrations. ◆: HCl, ■: HNO₃, △: NaOH

Fig. 1b Signal intensities of As(V) with acids and alkali concentrations. ◆: HCl, ■: HNO₃, △: NaOH

Fig. 2 Effect of pH in solution on the adsorption of As(III) and As(V) with the chelating resin, Diaion CRB02.

0.1M の塩酸、硝酸溶液の強度は 0.87～0.93 であり、0.1M の水酸化ナトリウム溶液の強度は 0.88～0.90 であった。このことから、溶液の酸・アルカリ濃度は一定濃度に調整して測定する必要があることがわかった。

3.2 吸着に及ぼすpHの影響

ヒ素のダイヤイオンへの吸着特性を検討した。20 mg $\cdot$ l⁻¹ の溶液 20 ml に乾燥樹脂 0.25 g を添加し、24 時間振り混ぜてヒ素吸着に及ぼす pH の影響を検討した。吸着量は 24 時間振り混ぜた後の上澄み液のヒ素残留濃度から算出した。結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 からヒ素(V) は pH 1～10 の広い範囲でダイヤイオンに対して 100 % の吸着率を示した。一方、ヒ素(III) は、pH 6～10 の範囲で 94～96 % の吸着率を示した。ヒ素(III)・ヒ素(V)に対して最大吸着量を示す pH 範囲は 6～10 であったが、試料溶液の pH としてはアルカリ消費量の少ない pH 6～8 が最適と考えられた。

3.3 共存イオンの影響

ヒ素 10 mg $\cdot$ l⁻¹ の溶液に共存イオンを添加し、ヒ素吸着量に及ぼす共存イオンの影響について検討した。ヒ素 10 mg $\cdot$ l⁻¹ の溶液 20 ml に陰イオン (Cl⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻) 濃度が 0, 10, 100, 1,000, 10,000 mg $\cdot$ l⁻¹ となるようにそれぞれ調製し、乾燥樹脂 0.25 g を添加し、24 時間振り混ぜてヒ素吸着に及ぼす共存イオンの影響を調べた (Fig. 3a, 3b)。それぞれ単一の共存イオンの存在下で影響を検討し、吸着率は共存イオンがない場合のヒ素の吸着量を 100% として算出した。共存イオンの影響はヒ素(III)では少なく (Fig. 3a)、ヒ素(V)で影響が大きかった (Fig. 3b)。ヒ素(III)の吸着率に及ぼす共存イ

Fig. 3a Effects of coexisting anions on adsorption of As(III) by Diaion CRB02.

◆: Cl⁻, ■: NO₃⁻, △: CO₃²⁻, *: SO₄²⁻, ○: PO₄³⁻

Fig. 3b Effects of coexisting anions on adsorption of As(V) by Diaion CRB02.

◆: Cl^- , ■: NO_3^- , △: CO_3^{2-} , *: SO_4^{2-} , ○: PO_4^{3-}

オンの影響は、共存イオンの影響は、リン酸イオンを除き、100倍量の共存イオンが存在下では約 10~20% 低下し、1,000倍量の共存イオンの存在下では約 20~30% 低下したが全般的に影響は少なかった。ヒ素(V)の吸着率に及ぼす共存イオンの影響は、10倍量の共存イオンが存在すると吸着率は10~50% 低下し、100倍量の共存イオンが存在すると40~100% 低下した。1,000倍量の共存イオンが存在するといずれの場合もヒ素(V)の吸着は起らなかった。大量の溶出液からヒ素(V)を除去する場合には、共存イオンの存在量も十分に考慮する必要があることがわかった。

3.4 吸着等温線

ヒ素(III) 300 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の溶液 20 ml, ヒ素(V) 100 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の溶液20 ml に乾燥樹脂 0.1~0.5 g をそれぞれ添加し、室温で 24 時間振り混ぜて実験を行なった。ヒ素吸着量は、24 時間振り混ぜた後の上澄み液のヒ素残留濃度から算出した。ヒ素吸着量と平衡濃度との間には Fig. 4 に示すような直線関係が得られ、Freundlich の吸着等温式に適合することが分かった。それぞれの吸着等温式は次のとおりであった。

$$\text{ヒ素(III)} \quad x \cdot m^{-1} = 2.51 \cdot C^{0.18} \quad (1)$$

$$\text{ヒ素(V)} \quad x \cdot m^{-1} = 1.55 \cdot C^{0.33} \quad (2)$$

ここで、 x はそれぞれの吸着量 (mg), m は樹脂重量 (g), C は吸着平衡濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) である。また、樹脂重量 0.1~0.5 g を添加した時の平均ヒ素吸着量は、ヒ素(III)は 15.5 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, ヒ素(V)は 4.9 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、ヒ素(III)の吸着量はヒ素(V)の吸着量の 3.2倍であった。

Fig.4 Absorption isotherms for arsenic(III) and (V) by Diaion CBR02

Fig. 5 Break-through curves of As(III) and As(V) by Diaion CRB02. 1 fraction: 10 ml .

3.5 カラム法によるヒ素の吸着量

湿潤状態の樹脂 2.0 ml をカラムに充填し、ヒ素 50 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ を流速 1.5 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ でカラムに通過した。通過液を 10 ml ずつ分取してヒ素を定量し、漏出曲線を求めた。漏出曲線を Fig. 5 に示す。漏出点を試料の 1/10 濃度 (5 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) を超える点とすると、ヒ素(III)の漏出点は樹脂体積の約 110倍量 (220 ml), ヒ素(V) の漏出点は約 40倍量 (80 ml)であった。また、ダイヤイオンへの吸着量はヒ素(III)が5.00 $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ -Resin, ヒ素(V)が1.49 $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ -Resinであり、ヒ素(III)はヒ素(V)より 3.3 倍量多く吸着した。

3.6 回収率の検討

キレート樹脂、ダイヤイオン1.5 g をカラムに充填し、ヒ素(III)およびヒ素(V)の50 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 溶液、100 mlを1.0~1.5 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ でカラムに通過させ、ヒ素を樹脂に吸着させた。吸着したキレート樹脂に、溶離液を1.0~1.5 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ で通過させ、溶出液を10 ml 毎に分取してヒ素の定量を行い、ヒ素の回収率を検討した。結果をTable 1 に示す。ヒ素(III)は、溶離液が 0.1M 塩酸、および0.1M 硝酸溶液ではそれぞれ88%, 92%の高い回収率が得られた。0.1M 水酸化ナトリウム溶液によるヒ素(III)の溶出はなだらかな溶離曲線を示し、10フラクションの合計で89%の回収率が得られた。1M 水酸化ナトリウム溶液では、最初の1フラクション(溶離液: 10 ml)にヒ素(III)が 50% 溶出し、少ない溶液量で高い回収率が得られた。ヒ素(V)の場合には塩酸、硝酸溶液では 10~39%と回収率が低く、酸はヒ素(V)の回収に適していなかったが、0.1M、および 1 M 水酸化ナトリウム溶液では96~133%と高い回

Table 1 Recovery of As(III) and As(V) absorbed on chelating resin by Diaion CRB02 with acid and alkali solutions.

Eluent	Volume (mL)	Recovery (%)	
	Elution	As(III)	As(V)
0.1M HCl	100	88	10
	200	103	-
1M HCl	100	77	39
	200	102	-
0.1M NaOH	100	89	96
	200	102	-
1M NaOH	100	103	94
	200	102	-
0.1M HNO ₃	100	92	13
	200	102	-

Table 2 Recovery of As(III) and As(V) adsorbed on chelating resin with 0.1 M NaOH by repeated elution

Cycle No.	Adsorption (%)		Eluted (%)	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
1	95	97	85	108
2	100	98	76	95
3	100	90	93	105

収率を示した (Table 1)。1M 水酸化ナトリウム溶液ではヒ素(III)と同様に最初の1フラクション(溶離液: 10 ml)で 83% と非常に高い回収率を示し、少ない溶離液で短時間の溶出には1 M 水酸化ナトリウム溶液が適していた。

3.7 ダイヤイオン樹脂の再利用性

カラム吸着実験によって吸着と溶離の操作を繰り返し行い、ダイヤイオンキレート樹脂の再利用性について検討した。溶離液は 0.1M 水酸化ナトリウムを用いた。ヒ素(III)、ヒ素(V) 50 mg・l⁻¹ 濃度の溶液、それぞれ20 ml を吸着過程では流速、1.5 ml・min⁻¹ でカラムに通液し、通過液を10 ml 毎に分取してヒ素を定量した。溶離過程では溶離液を1.0 ml・min⁻¹ でカラムに通液し、溶出液を10 ml 毎に分取してヒ素を定量した。この操作を3 回くり返し行い、吸着率及び回収率を求めた。結果をTable 2 に示す。ヒ素(V)は樹脂を繰り返し利用しても回収率の低下は見られなかった。ヒ素(III)は2 回目の回収率に若干の低下がみられたものの、3 回目の回収率は再び高い回収率を示した。これらの結果から、ダイヤイオンキレート樹脂はヒ素(III)およびヒ素(V)の除去に繰り返し使用ができることがわかった。

4. まとめ

水中からヒ素(III)とヒ素(V)を除去することを目的としてキレート樹脂、ダイヤイオン CRB02 によるヒ素(III)とヒ素(V)の吸着・脱着特性をバッチ法およびカラム法により検討した結果、次のことが明らかとなった。

- 1) 水中のヒ素(III)とヒ素(V)は pH 6~10 の範囲94~100% の最大吸着量が得られた。ヒ素の吸着量は、ヒ素(III)が15.5 mg・g⁻¹、ヒ素(V)が4.9 mg・g⁻¹ であり、ヒ素(III)はヒ素(V)の3.2 倍量であった。
- 2) ヒ素の吸着に及ぼす共存イオンの影響は、ヒ素(III)よりもヒ素(V)で影響が大きく、ヒ素(III)は 1000 倍量の共存イオンが存在した場合、20~36% 吸着率が低下したのに対し、ヒ素(V)では 1,000倍量の共存イオンが存在すると、ヒ素(V)の吸着は起らなかった。
- 3) バッチ法によるヒ素の吸着挙動はヒ素吸着量と平衡濃度の間に直線関係が得られ、Freundlich の吸着等温式に適合した。また、カラム法によるヒ素の漏出点は、ヒ素(III)は樹脂体積の約110 倍量、ヒ素(V)は約 40 倍量であった。
- 4) カラム法により、キレート樹脂に吸着されたヒ素(III)とヒ素(V)は 0.1M、および 1 M水酸化ナトリウム溶液によりほぼ100%の近い回収率が得られた。1 M 水酸化ナトリウム溶液では、1フラクション(10 ml)で50~83%のヒ素を回収することができ、少量の溶離液量で短時間に回収

することが可能であった。
5) キレート樹脂、ダイヤイオンCRB02 の再利用性についてカラム法による実験の結果、ヒ素(III)とヒ素(V)共に3 回の繰り返し使用に対して吸着率、回収率共に100%に近い値が得られた。
これらの結果から、キレート樹脂、ダイヤイオCRB02 は繰り返し使用することができ、ヒ素(III)とヒ素(V)の除去・回収に効果的に利用できることが分かった。
(原稿受付 2006年5月12日)
(原稿受理 2006年8月1日)

参 考 文 献

1) 山村尊房, 真柄泰基 (2001) 世界のヒ素汚染問題の動向, 資源環境対策, 37, pp.1433-1445.
2) 湊 秀雄監修 (1998) 砒素をめぐる環境問題, 東海大学出版.
3) 徳永裕司, T. R. Chowdhury, 内野正, N. Das, D. K. Das (2005) インド西ベンガル州の地下水のヒ素汚染地域で生活する住民から採取された尿および毛髪中のヒ素化合物について, 第12回ヒ素シンポジウム講演要旨集, pp.46-47.
4) Chowdhury, T. R., Tokunaga, H., Uchino, T. and Ando M. (2005) Effect of arsenic-contaminated irrigation water on agricultural land and plants in West Bengal, India. *Chemosphere*, 58, 799-810.
5) 松雄裕樹, 深瀬達也, 大野浩一, 真柄泰基 (2001) バングラデシュ井戸水ヒ素汚染地域における炊飯前後のコメ中ヒ素濃度変化について, 第12回ヒ素シンポジウム講演要旨集, pp.80-81.
6) 田辺公子, 若林貢, 古結英樹, 鮎佐宣昭, 瀬戸山充, 宮武宗利, 横田 漠 (2005), ネパール・ナワルパラジ郡における地下水汚染, 第12回ヒ素シンポジウム講演要旨集, pp.86-87.
7) Karthikeyan, S. Hirata, S. and Iyer, C. S. P. (2004) Determination of arsenic species by microwave-assisted extraction followed by ion-pair chromatography-ICPMS: Analysis of reference materials and fish tissues, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 84, 573-582.
8) Deschamps, E., Ciminelli, V. S. T. and Holl, W. H. (2005) Removal of As(III) and As(V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample, *Water Research*, 39, 5212-5220.
9) 小川正俊, 加藤 勝, 奥山貞一, 斉藤隆彦 (2001) 二酸化マンガン吸着法によるヒ素除去, 資源環境対策, 37, 1459-1468.
10) 横山正一郎, 徳永修三 (1999) アルミニウム担持シリカゲル吸着剤による溶解ヒ素の除去, 第9回ヒ素シンポジウム講演要旨集, pp.58-59.
11) 白土雅孝 (2001) セリウム系吸着剤によるヒ素除去, 資源環境対策, 37, 1469-1475.
12) Murugesan, G.S., Sathishkumar, M. and Swaminathan, K. (2006) Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass. *Bioresource Technology*, 97, 483-487.
13) Makris, K. C., Sarkar, D. and Datta, R. (2006) Evaluating a drinking-water waste by-product as a novel sorbent for arsenic, *Chemosphere*, (in press).
14) Srivastava, M., Ma, L. Q. and Santos, J. A. G. (2005) Three new arsenic hyperaccumulating ferns, *Sci. Total Environ.*, (in press).
15) 田代久美子, 千田 信, 井上千弘, 須藤孝一, 北島信行, 永島 玲子, 近藤敏仁. (2005) 高蓄積性植物エジマシダを用いたヒ素吸収, 第12回ヒ素シンポジウム講演要旨集, pp.68-69.
16) 千葉啓子, 本間義規, 内田信平, 世良耕一郎, 斎藤勝美 (2005) CCA防腐処理材のCr, Cu, Asの含有量, 第12回ヒ素シンポジウム講演要旨集, pp.72-73.