

H-6 地下水利用に伴う広域的ヒ素汚染に対する地球環境保全のための環境計画に関する研究  
(4) 大容量上水道システムにおけるヒ素除去処理手法の開発と配水体制の研究

北海道大学大学院工学研究科

都市環境工学専攻 環境リスク工学分野 教授 眞柄 泰基

〈研究協力者〉 北海道大学大学院工学研究科

都市環境工学専攻 環境リスク工学分野 助教授 亀井 翼

都市環境工学専攻 環境リスク工学分野 助手 大野 浩一

平成 12～14 年度合計予算額 15,000 千円  
(うち、平成 14 年度予算額 3,517 千円)

[要旨] バングラデシュにおける地下水のヒ素汚染は深刻である。ヒ素汚染への大規模な対策として、表流水を水源とする上水道システムの導入が考えられるが、乾期の河川水位が低いために取水施設を設けることが困難な地域などでは地下水を水源としなければならない。本研究では、汚染された地下水しか水源がない場合における低コストなヒ素除去処理方法について検討した。数千人～数十万人程度の地域へ給水可能な施設を想定し、ナワプガンジ地区に実験プラントを設置して除去性能に関する実験を行った。また現地の地下水について継続的な水質調査を行い、ヒ素の汚染状況・原因を考察した。

地下水のヒ素汚染状況調査により、ナワプガンジ地区では地下水中のヒ素濃度は還元的条件で高くなる場合が多いと推定された。なぜならば、高濃度のヒ素が検出される井戸では 3 価の無機ヒ素の割合が高く、また 2 価の鉄濃度も高い傾向が見られたからである。ただし、ヒ素濃度が高い割に鉄濃度が低いという井戸も存在し、ヒ素溶出は地層からの還元的溶出だけではなく、他の機構も影響している場合があることを示唆している。

ヒ素除去実験プラントでは、多くの地下水においてヒ素と共存している鉄を利用した共沈法を採用した。酸化槽において鉄を酸化、ヒ素と共沈させ直接ろ過により除去する方法である。また、病院など清浄な水を必要とする施設のためにナノろ過(NF)膜による高度処理も行った。実験の結果、通常操作条件においてバングラデシュのヒ素水質基準値(0.05mg/L)を達成することができた。また NF 膜高度処理では、高コストだが 0.001mg/L 以下の水質を得ることができた。通常処理で WHO の飲料水水質ガイドライン値(0.01mg/L)を達成するには、原水中の鉄濃度が十分ではないため、鉄系やアルミ系の凝集剤を添加する、あるいは原水中の 3 価ヒ素を全て 5 価ヒ素に酸化させるために実験時よりも多くの酸化剤を注入する等の工夫をする必要があると考えられた。

[キーワード] ヒ素、地下水、バングラデシュ、鉄、マンガン

## 1. はじめに

安全な水が得られるかどうかということは、人の健康と社会経済の発展にとって大変重要なことである。1970 年代、バングラデシュ人民共和国(以下、バングラデシュ)の人口密度の高さと衛

生設備の不足による表層流の微生物汚染が深刻なものであり、病気が蔓延し死亡率が非常に高いということが明らかになった。そこで、バングラデシュでは国際組織の援助を受け、今までに 400 万本もの tubewell(管井戸)が設置された。tubewell 設置の成果もあり 1960 年から 1996 年までの 36 年間に幼児の死亡率は 15.1%から 8.3%へと、また 5 歳以下の死亡率は 24.7%から 11.2%へと減少した<sup>1)</sup>。

しかし 1993 年になって、tubewell の水が高濃度のヒ素に汚染されていることが判かった。ヒ素汚染の酷い地域は広範囲にわたり、そのリスクを負っている人の数は 4000 万人<sup>2)</sup>とも 7500 万人<sup>3)</sup>とも推測されている。また、被害を受けている人の数は 1999 年 3 月の段階で 2400 万人、ヒ素患者の数は 7600 人だという報告もある<sup>3)</sup>。

これまでにさまざまな国際機関、NGO などがバングラデシュのヒ素汚染の調査をおこなってきているが、依然として抜本的な解決策はとられておらず、現在もなお住民への健康影響が懸念されている。そこで本研究においては、数千人から数十万人程度までのコミュニティへ給水可能な施設を想定し、バングラデシュの Thana Nawabganj(ナワブガンジ地区：以下 Nawabganj)に実験プラントを設置して、実際に現地の地下水を用いてヒ素などの除去性能についての検討をおこなった。また Nawabganj の 10 地点の井戸について水質調査を定期的に行い、ヒ素濃度の季節変動やヒ素の汚染源等についての考察を行った。

## 2. 研究目的

地下水のヒ素汚染に対する対策としては、表流水が得られる地域では表流水を水源とする上水道システムを導入することが考えられるが、雨期・乾期の河川水位差が非常に大きいため取水施設を設けることが困難な地域や雨水貯留施設の建設が困難な地域では、ヒ素に汚染されたあるいは今後汚染されるかもしれない地下水を水道水源としなければならない場合もある。そこで、低コストな浄水処理方法の適用性を検討することを研究の最終目的とした。研究自体は、Nawabganj におけるヒ素汚染状況の調査と、現地パイロットプラントによるヒ素除去実験及びそれに付随する室内実験の大きく 2 つに分かれている。

地下水のヒ素汚染状況の調査については、総ヒ素濃度の測定だけではなく、無機ヒ素の価数別分析を行った。また、ヒ素以外の無機物質・有機物質の濃度測定も行い、ヒ素と各物質がどのように共存しているか、また共存物質が浄水処理にどのような影響を与える可能性があるかということについても検討を加えた。

パイロットプラントによるヒ素除去実験においては、パイロットプラントの設置に際し、ヒ素除去技術の検討を行った。現在ヒ素除去技術としては、吸着法、イオン交換法、膜分離法が検討され稼動している設備もある。しかし上水のためには大量の水を処理する必要があり、コストの面からバングラデシュなどの開発途上国にとっては相応しい技術とは言えない。ヒ素除去技術の概要を Table 1 に示す。ヒ素除去技術は共沈法、吸着法、膜分離法に分けられる<sup>4)</sup>。共沈法の処理効率は良くはないが、バングラデシュの水質基準値である 0.05mg/L 以下まで¥5/m<sup>3</sup>という低い処理費で達成できる可能性がある。一方吸着法、膜分離法は処理効率が良く、WHO のガイドライン値である 0.01mg/L 以下という高度な処理水質を得られるが、処理費がそれぞれ¥150/m<sup>3</sup>、¥300/m<sup>3</sup>と高い。これは吸着剤、膜などの継続的な購入が必要になるためであり、開発途上国の上水施設には不適と考えられる。バングラデシュの地下水中にはヒ素とともに鉄が高濃度含まれ

ていることが多く、また鉄の多くは 2 価イオンとして存在している。そのため 2 価鉄イオンを酸化することによって凝集剤のように利用できる可能性がある。そこで、開発途上国の上水用ヒ素除去技術として、共存する鉄を利用した酸化砂ろ過法（共沈法）を検討することとした。また、病院など高度な水質を必要とする施設のためにナノろ過膜（NF 膜）を用いた膜分離法についても検討することとした。

### 3. 研究方法

#### （1）研究対象地域

地下水調査およびプラント実験はバングラデシュの Nawabganj にておこなった。Nawabganj はバングラデシュの西端、インドとの国境沿いに位置している (Fig.1)。Mahananda river, Mara Padma river などが流れ、Nawabganj の市街地域は川に囲まれるように立地している。行政区は Rajshahi Division, Zila Nawabganj 内の Thana Nawabganj である。NDB(National Data Bank, Bangladesh)によると 1998 年 Zila Nawabganj の人口は 135 万 7 千人である(1991 年は 123 万 1 千人)。また Thana Nawabganj の人口は 1991 年で 389,524 人そのうち市内人口(municipality 内)は 130,577 人である。Nawabganj はバングラデシュの中でも地下水ヒ素汚染のひどい地域のひとつであり、これまでに行なわれてきた調査でも非常に高濃度のヒ素(>1000  $\mu$ g/L)が地下水から検出されている<sup>2, 5)</sup>。しかし、地表面付近に掘りぬき困難な岩盤が広く分布するため、他地域のように深井戸の設置が難しい。本研究ではこの地域にヒ素除去のための実験プラントを設置することを計画し、またヒ素汚染状況、汚染の機構について調べることを目的とし地下水調査を行った。

#### （2）地下水ヒ素汚染状況調査

##### ① 調査地点

調査地点は実験プラント設置地点である No.1 を中心に、Nawabganj の中でも特に人口の密集している市街地域内で広範囲にわたるように 10 地点を選んだ(No.1~No.10)。地点は Nawabganj 市の技術者と話し合い、それぞれの地域の中で比較的ヒ素濃度が高いと考えられている井戸を中心に選定した。ただし、10 の地域の中には、地域全体の地下水ヒ素濃度が低いと考えられている地域もあり、そのような場合はその地域の代表的な井戸を選定した。調査地点の地図を Fig.2 に示す。次に、各井戸の概要について以下に示す。

地点 No.1 は実験プラントを設置した敷地内にあり近隣には市民ホール、マーケット、運動場などが立地している。地点 No.2 は DPHE (Department of Public Health Engineering)の敷地内にある井戸。地点 No.3 は Water Works の井戸である。現地の人々の説明によるとこの Water Works の井戸水は電力で汲み上げられており、市街のおよそ 2 万人に配られているということである。なお井戸の深さは 148feet とのことである。この地点は川に隣接しておりヒ素濃度が低い。地点 No.4 は牛、ヤギ、鶏などを飼っている家の庭にある井戸である。井戸の周囲で、牛など家畜が飼われているためその汚染を受けている可能性もある。地点 No.5 は道路脇の空き地に位置している井戸である。この空き地にはマンゴーが植えられている。また道路に沿って露店が出ているため地域の人が集う空間としても利用されている。No.6 は家の中庭にある井戸である。家の人によってきれいに管理されているようであったが、近くにトイレと腐敗槽が設置されており、その影

響を受けている可能性もある。ヒ素濃度が非常に高く主に洗濯用としてのみ使っているようである。地点 No.7 も家の中庭に設置されている井戸である。tubewell と dugwell(掘り抜き井戸)の両方あり tubewell はヒ素濃度が高いため、現在は飲料用には dugwell を用いている。地点 No.8 は道路脇にある小さな空き地に設置されている井戸であり、近所の子供が水汲みに来ている姿をしばしば見かけた。地点 No.9 はモスク(イスラム教の寺院)の隣に設置されている井戸である。鉄濃度が高いためか鉄サビ臭がする井戸である。飲用には使われていない。地点 No.10 は川に沿った地域にある小さな空き地に設置されている。

## ② 調査日時・測定方法

調査は2000年11月、2001年3月、2001年6月、2001年8月、2002年3月および2002年4月の計6回行った。バングラデシュは雨期と乾期がはっきりとわかれており、6月から9月末までが雨期である。本調査においては2001年6月が雨期初期、2001年8月が雨期中期にあたる。測定項目については調査時ごとに若干の違いがあるが、概要としては現地にて水質測定器を用い pH、電気伝導率(EC)、溶存酸素(DO)、酸化還元電位(ORP)および水温を測定、フィールド簡易測定によりヒ素濃度、2価鉄イオン濃度、マンガン濃度およびリン酸濃度の測定を行った。またポリエチレン容器にて採水、総ヒ素濃度および他の金属(一部非金属元素も含む)濃度を誘導結合プラズマ(ICP)/質量分析計(MS)にて測定、陰イオン濃度をイオンクロマトグラフィー(IC)を用いて測定した。ヒ素については pH 調整後に水素化物発生(HG)-ICP/発光分光分析装置(AES)または HG-ICP/MS 法を用いることで3価の無機ヒ素を測定し、ヒ素の形態別の濃度を求めた。2002年4月の試料については TOC 計を用い TOC 濃度を、陽イオン IC を用いアンモニウムイオン濃度の測定も行った。また dugwell および Nawabganj を流れる河川水(Mahananda River)についても採水を行った。

## (3) パイロットプラントによるヒ素除去実験

酸化砂ろ過法の実井戸水に対する処理性能を確認するため、Nawabganj にてプラント実験をおこなった。実験プラントは Nawabganj の Basic Democracy Hall (以降 BD Hall) 内に設置した(Fig.2 の地点1番)。また BD Hall には手押しポンプしかなかったため、新たに電動ポンプ付きの井戸を設置した。実験プラントの概要を Fig.3 に、主な構成機器の仕様を Table 2 に示す。また現地の実験プラントの設置状況を Fig.4 に示す。ポンプでくみ上げられた地下水は酸化槽に供給され、空気曝気または次亜塩素酸ナトリウム注入により酸化処理される。その後砂ろ過塔に供給され、ろ過処理が行われる。砂ろ過塔は直列に2塔設置されており、途中で薬品を添加できるようにした。砂ろ過塔にはマンガン砂が充填されており、懸濁化した鉄フロックの他にマンガンの除去をも同時に行えるようにした。砂ろ過処理水は、砂ろ過塔の後段に設置された活性炭フィルターで塩素を除去した後、中間槽に導入される。さらに、中間槽から高圧ポンプで NF 膜モジュールに供給される。

パイロットプラントの実験条件について Table 3 に示す。実験は2001年3月より2001年12月にかけておこなった。プラント実験のうち酸化直接ろ過処理の部分については、主に ①ろ過速度によるヒ素除去性の違い ②酸化槽滞留時間の違いによるヒ素除去性の違い ③pH によるヒ素除去性の違い ④鉄濃度のヒ素除去性に与える影響 ⑤実装置を想定しての連続運転 という点について実験をおこなった。NF 膜による高度処理については、室内実験において5価無機

ヒ素に対する 95%以上の阻止率が得られたことより、実証実験を中心に行った。また、プラント実験の結果を考察する上で、プラント実験を補足するいくつかの室内実験を行った。

#### 4. 結果・考察

##### (1) 地下水ヒ素汚染状況調査

###### ① 調査結果

2002年4月27,28日に行った調査における井戸水(tubewell)水質の測定結果を Table 4 に示した。各井戸水とも pH の値は 7.1~7.5 と弱アルカリ性であった。溶存酸素(DO)の値はほとんどの井戸で 2mg/L 前後と低い値を示し、また酸化還元電位(ORP)の値も非常に低いこと、窒素の形態がアンモニア性のものが優位であることなどから、調査を行った tubewell は還元的状態であることがわかる。

2002年4月に行った調査について金属濃度(一部非金属元素も含む)測定結果を Table 5 に示す。ヒ素濃度が 2mg/L を超える井戸もみられ、多くの井戸からバングラデシュ水質基準値(0.05mg/L)を超える濃度のヒ素が検出された。地下水のヒ素汚染が深刻であることがわかる。また鉄濃度(WHO ガイドライン値:利便性 0.3mg/L)、マンガン濃度(WHO ガイドライン値:健康影響 0.5mg/L、利便性 0.1mg/L)も非常に高い。ヒ素、鉄、マンガン以外についてはウラン濃度(WHO ガイドライン値:健康影響 0.002mg/L)が高い地点が見られた。また、ウランについては dugwell(浅井戸)で高濃度のウランが検出された。Nawabganj においては地表面付近がウラン汚染を受けている可能性がある。Table 6 に 2002年4月に行った4地点の dugwell についての測定結果を示す。

Fig.5 にはヒ素濃度の日別変化の様子を示した。2001年3月27日から29日まで3日間のヒ素濃度にほとんど変化は見られず、変動係数の値も 0~15%(平均 4.7%)と小さかった。また鉄、マンガン濃度も同様に日別変化は小さかった。電気伝導率についても日別変化が小さかった。これらのことから地下水質の日別変化はほとんど起こらないと考えられる。

Fig.6 にヒ素濃度の季節変化の様子を示した。季節間での濃度変動は最大濃度/最小濃度の値が 1.8~3.4 と大きいものであった。10地点中9地点が 2001年6月または8月の雨期期間にヒ素濃度が最大となった。ヒ素濃度の変動は乾期期間にはヒ素濃度が経時的に増加し雨期に高濃度となり、一方雨期期間にはヒ素濃度が減少し乾期の始まりに低濃度となる傾向が見られた。鉄濃度については乾期の終わりから雨期にかけて高濃度になり、乾期に入ると低濃度になる傾向がみられ、ヒ素と比較的似た傾向であった(Fig.7)。

次に電気伝導度の季節変化の様子を Fig.8 に示す。電気伝導率の季節変化の様子はヒ素と異なった傾向を示しており、総イオン量とヒ素濃度の間に相関がないことを表す結果となった。

Fig.9 は総ヒ素濃度とそのうちの3価無機ヒ素の割合を表している。総ヒ素濃度の増加に伴い、3価ヒ素の割合も増加している傾向が見られる。鉄についてはフェナントロリン法を用いて2価鉄イオン濃度を別に測定したところ、ICP/MS を用いて測定した総鉄濃度とほぼ一致したことから、地下水中では鉄は2価鉄イオンの形態で存在していると考えられる。

ヒ素濃度と鉄濃度の関係について Fig.10 に示した。全体としてはヒ素濃度と鉄濃度の間に相関は認められないが、ヒ素低濃度側に限るとヒ素と鉄濃度の間に正の相関があることが認められる(Fig.11)。このことは低濃度側と高濃度側でヒ素の溶出機構に違いがある可能性を示唆している。

###### ② 調査結果の解析

得られたデータをもとにヒ素の溶出に関する傾向や機構を調べるため多変量解析をおこなった。本研究では StatSoft 社の統計・解析ソフト STATISTICA を使い、おもに主成分分析とクラスター分析をおこなった。また本研究で得られたデータに加え英国の BGS(British Geological Survey)が公開しているデータも利用し考察をおこなった。

2002 年 4 月に行った調査の測定結果について主成分分析をおこなった。因子負荷量の第 1 因子対第 2 因子の結果を Fig.12 に示す。第 1 因子については正の方向にアンモニウムイオン濃度、有機物濃度、鉄濃度が、負の方向に酸化還元電位、硫酸濃度が位置していることから、正方向が還元性を、負方向が酸化性を表していると考えられる。第 2 因子については正方向に電気伝導率、塩化物イオン濃度などが位置していることから、正方向が総電解質量を表していると考えられる。ヒ素濃度に関しては第 1 因子、第 2 因子ともほぼ 0 の値をとっていることから、酸化還元状態や総電解質量によらず別の要因で変化しているという結果を表している。なおこの結果において注意しなければならないのは、調査をおこなった 10 地点の井戸はどの井戸も比較的ヒ素濃度が高いということである。したがって、この結果はヒ素がある程度検出される井戸に関しては、そのヒ素濃度が酸化還元電位や総電解質濃度に関係していないことを表すものである。

Fig.13 に季節・地点別にクラスター分析をおこなった結果を示す。なお分析を行う際には各データを標準化し凝集法を用いて行った。各項目はハイフンの前が調査日時、後が井戸番号を表している。2002 年 3 月(MAR02)と 2002 年 4 月(APR02)が乾期にあたり、2001 年 6 月(JUN01)と 2001 年 8 月(AUG01)が雨期にあたる。この結果から同地点同季節のデータが最も近くなっており、その次に同地点異季節のデータが近い位置にきている傾向がみられる。このことは季節変化による水質影響よりも地点が異なることによる水質影響のほうが大きいことを表している。

BGS の Special Study Areas のデータを用いて主成分分析をおこない第 1 因子と第 2 因子について表したものを Fig.14 に、第 1 因子と第 3 因子について表したものを Fig.15 に示した。なお SEC は電気伝導率、ORP\_EH は酸化還元電位、ASTOT は総ヒ素濃度、ASIII は 3 価ヒ素濃度を表している。結果の各因子については第 1 因子は正方向に SEC, Na, Cl, Mg, K などが位置していることから電解質量を表していると考えられる。また第 2 因子は正方向に ORP, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub> などが位置していること、負方向に DOC, NH<sub>4</sub>, Fe が位置していることから酸化還元状態を表していると考えられる。第 3 因子については正方向に DOC, NH<sub>4</sub> が位置しており、負方向に HCO<sub>3</sub> が位置している。微生物などにより DOC が分解され、鉄が 3 価から 2 価に還元される過程では同時に HCO<sub>3</sub> が発生することが知られており、第 3 因子は有機物質の分解を表していると考えられる。従ってこの解析により総ヒ素濃度と 3 価のヒ素濃度は関係が深く、ほぼ同じような動きをしているということ、第 1 因子からはヒ素濃度は総電解質量にほとんど関係がないということ、また第 2 因子からはヒ素濃度と還元的条件とに関係があるということを表す結果が得られた。第 3 因子については重炭酸(HCO<sub>3</sub>)とヒ素が共に負の側に位置していることから、ヒ素の溶出に有機物の分解が影響していることを示唆する結果が得られた。なおこの解析に用いた Special Study Areas のデータはヒ素濃度が薄いものから濃いものまで、また tubewell だけでなく dugwell や deep tubewell も含まれたデータである。つまりさまざまな種類の井戸を含む条件においてヒ素濃度は総電解質量とは関係がなく、還元状態のときにヒ素濃度も高くなる傾向があるということを示している。

Fig.16 には BGS のデータを標準化し水質項目をクラスター分析した結果を示した。総ヒ素濃

度および3価ヒ素濃度は結合距離が小さく同様の傾向を示すことが確認された。つまり総ヒ素濃度が高い地下水は3価のヒ素濃度も高くなる傾向が強い。しかしヒ素濃度は他の水質項目に結合距離に近いものが存在しなかった。つまり他の水質項目でヒ素濃度と似た挙動を示すものは存在しなかった。

日本においては温泉水由来のヒ素汚染の割合が多い。札幌市においても豊平川上流に存在する温泉にヒ素が含まれており豊平川上流部のヒ素濃度を高くしている。バングラデシュとの比較のために、豊平川のヒ素およびその他の無機物質濃度を測定し同様な解析を行った。豊平川の総ヒ素の場合は塩素イオンとの相関が非常に強い( $r=0.95$ )という結果が得られ、バングラデシュの地下水とは異なる傾向を示した。

## (2) パイロットプラントによるヒ素除去実験

### ① プラント実験に用いた原水の水質

プラント実験に用いた原水水質について Table 7 に示す。ヒ素濃度は  $0.098\sim 0.190\text{mg/L}$  の範囲で平均は  $0.153\text{mg/L}$ 、標準偏差  $0.021\text{mg/L}$  であった。ヒ素は  $60\sim 100\%$  が三価の無機ヒ素の形態で存在していた。また溶存酸素(DO)濃度は低く非常に還元的な状態であった。

### ② 浄水プロセスごとのヒ素除去性能について

実験プラントの各浄水過程におけるヒ素除去性能として、典型的な実験条件における結果を Fig.17 に示す。Fig.17 における実験条件は、曝気による酸化を行い、酸化槽滞留時間 15 分、ろ過速度  $150\text{m/d}$  である。処理原水のヒ素濃度は  $132\ \mu\text{g/L}$ 、第一ろ過塔通過後、第二ろ過塔通過後、NF 膜処理後の濃度はそれぞれ、43、22、 $<0.5\ \mu\text{g/L}$  であった。現状のプラントにおいては、砂ろ過塔のみでバングラデシュの水質基準( $0.05\text{mg/L}$ )を満たすことができたが、WHO ガイドライン値( $0.01\text{mg/L}$ )を満たすためには、NF 膜を用いた高度処理が必要であった。

また、同条件下における鉄濃度は、原水、第一ろ過塔通過後、第二ろ過塔通過後でそれぞれ 4600、140、 $<1.0\ \mu\text{g/L}$  であった。鉄は第一ろ過塔通過後までに  $97\%$  が除去されている。原水中の鉄はほとんどが2価鉄の状態が存在しており、酸化槽において鉄の大部分が3価に酸化され、その一部がヒ素と共凝集するという機構で、第一ろ過塔におけるヒ素除去の主要な部分は説明できると推測される。一方、第二ろ過塔におけるヒ素除去機構については、プラント運転後、時間の経過と共に徐々に第二ろ過塔でのヒ素除去効率が落ちてきたことから、ヒ素のマンガン砂への吸着により除去の割合が大きいのではないかと推測された。

### ③ さまざまな実験条件の変化に対するヒ素除去能力の違いについて

#### ア. ろ過速度の影響

ヒ素除去に及ぼすろ過速度の影響について実験を行った結果、空気酸化の場合ろ過速度の影響は小さく、ヒ素除去率は  $80\sim 90\%$  であった。一方次亜塩素酸ナトリウム酸化の場合、ろ過速度を  $150\text{m/day}$  から  $350\text{m/day}$  に増加させるとヒ素除去率は  $70\%$  程度まで低下がみられた。

### ④ パイロットプラントの改良などについて

本研究におけるプラント実験の結果においては、ヒ素除去に有効な実験条件下において、砂ろ過処理後のヒ素濃度をバングラデシュ水質基準値の  $0.05\text{mg/L}$  以下にすることができた。しかしながら、WHO のガイドライン値である  $0.01\text{mg/L}$  以下までは、NF 膜高度処理を行わない限り、ほとんどの実験条件で達成できなかった。また、今回の結果は実験プラントを設置した地点の地

下水質のもとで得られた結果であり、原水ヒ素濃度がさらに高い場合、あるいは鉄濃度が低い場合など、原水の水質がヒ素除去に向かない場合も考えられる。以上のことを考えると、今回の共沈法を用いたプラントは、今後いくつかの点について改良の余地があると考えられる。

第一には、鉄とヒ素を共沈させるための As/Fe 比が低いことがあげられる。このことに対する改良は鉄系の凝集剤を添加することが考えられる。鉄系凝集剤ほどではないにしても、アルミ系の凝集剤でも、ヒ素との共沈が期待できる。また、検討は行っていないが、例えば錆びた鉄自体を加えることも効果がある可能性はある。

第二に、原水の還元性・塩素要求量が大きく酸化槽におけるヒ素の酸化が十分に行えなかったことがある。改良としては、次亜塩素酸の注入量を塩素要求量に見合う量にすること、あるいは、他の酸化剤を使うこと、また、曝気と酸化剤の併用や注入場所などの改良点が考えられる。

第三に、ヒ素濃度だけではなく、マンガン濃度も減少させる必要がある。これには pH の調整、塩素の添加などが有効であるが、前述のようにヒ素の除去に適した pH とマンガン除去に適した pH とは相反するので、例えば、前段のろ材を普通のろ過砂としてヒ素、鉄除去、後段のろ材をマンガン砂としてマンガン除去 (pH 調整あり) と機能を分けることも有効な手段の一つと考えられる。

なお、上に述べた三つの要因は全てが独立したものではなく相互に関連がある。従って、プラントの改良についてもそれぞれの要因に対する改良ではなく、プラント全体として総合的な改良を行う必要がある。また今回のプラント実験はマンガン砂を除くと、消耗品類については現地調達が可能なものを使用した。現地調達ができるということはランニングコストを減らすことができるだけでなく、処理装置の維持管理の面からも必要なことである。よって、今回の実験プラントの改良には、消耗品の現地入手性及びコストについても検討を加える必要がある。たとえば、今回実験を行わなかった吸着法を用いるヒ素除去装置などは、これらの点で課題が残ると考えられる。すなわち、短期のヒ素除去性能はすばらしく (Table 1)、イニシャルコストは共沈法のプラントよりも安価ですむ可能性はあるが、長期的にはランニングコストが高くなるだけでなく、維持管理が行われなくなるという危険性もはらんでいる。

#### イ. 酸化槽滞留時間の影響

曝気酸化時間がヒ素除去に及ぼす影響は、空気酸化の場合は酸化槽滞留時間 (実験では 15・30・60 分) に関係なく鉄の除去率は 95% 以上であり、ヒ素除去率も 70% 程度で一定であった。しかし次亜塩素酸ナトリウムを用いて酸化した場合には、どの酸化時間においても鉄は 95% 以上除去されていたが、ヒ素については酸化槽滞留時間 15 分の時には除去率は 50% 程度まで小さくなった。この結果については、後述のように、酸化処理に用いた次亜塩素酸ナトリウムが塩素要求量に比べ小さく、十分に酸化されなかったことが原因であると考えられた。

#### ウ. pH の影響

室内実験によるヒ素除去に対する pH の影響を Fig.18 に示す。pH6.5 で処理水 As 濃度は最低になった。水酸化鉄の等電点は 6.5 前後であり、酸性側では正、アルカリ性側では負に帯電している。また、実験に用いた無機三価ヒ素 (As(III)) は中性から酸性側では電荷を持たず、アルカリ側では陰イオンとして存在する。そのため水酸化鉄 (III) が荷電を持たずに存在し、かつ As(III)



が荷電をもたない条件である pH6.5 付近では両者の電氣的反発が小さいためヒ素除去性が大きくなるものと考えられる。

プラント実験原水の pH は、ほぼ 6.5 から 7.0 の範囲であり、前述した室内実験でのヒ素除去最適 pH 前後であった。ところが、この低 pH 域で処理をおこなうと砂ろ過塔のろ材として使用していたマンガン砂からマンガンが溶出するという問題が発生した。そのため、酸化槽に水酸化ナトリウムを添加して pH を上昇させたところ、マンガンの除去が進行するようになった。しかし、前述の理由により高 pH 側では Fig.19 に示すように、ヒ素除去率の低下が認められた。パイロット実験装置の 2 つの砂ろ過塔はそれぞれのろ材としてマンガン砂を使用しているが、前段のろ材を普通のろ過砂としてヒ素、鉄除去 (pH 調整なし)、後段のろ材をマンガン砂としてマンガン除去 (pH 調整あり) と機能を分けることが、ヒ素とマンガンを同時に効率よく除去する方法の一つと考えられる。

#### エ. 鉄濃度の影響

ヒ素除去に及ぼす原水の鉄ヒ素濃度比( $\text{Fe}[\text{mg/L}]/\text{As}[\text{mg/L}]$ )の影響について、曝気酸化時における室内実験の結果を Fig.20 に示す。原水ヒ素濃度によって多少異なるが、曝気酸化の場合には処理水目標である  $0.05\text{mg/L}$  を達成するためには、原水 Fe/As 比は 50 から 100 程度必要であり、除去率 90%以上を得るためには Fe/As 比が 100 以上必要であることがわかった。これに対し、井戸水の Fe/As は Fig.21 に示すように、Fe/As 比が 50 以下の場合が多く、また Fig.22 に示すように Fe/As 比とヒ素除去性との明確な相関はみられなかった。この図はさまざまな実験条件に対する結果であり、ヒ素があまり除去されない場合の実験条件も含んでいるため一概には言えないが、ヒ素の除去が鉄との共沈作用によるものだけでなくマンガン砂への吸着による作用なども含まれていたこと、また、逆に地下水共存物質によるヒ素除去への妨害作用があったためだと考えられる。これらの点については実験室において回分実験により確認をおこなった。その結果、マンガン砂は Fleundlich 式によく適合し  $10\sim 50\ \mu\text{g}\cdot\text{As}/\text{g}\cdot\text{Mn}$  砂程度のヒ素吸着能力を有することを確認した。また、リン酸および珪酸が共存することで鉄との共沈によるヒ素除去性が低下することを確認した。次亜塩素酸ナトリウムを用いて酸化処理をおこなった場合については室内実験結果から Fe/As 比が 10 程度以上であれば良好なヒ素除去性が得られることが確認されている。しかしプラント実験においては、次亜塩素酸ナトリウム添加時の有効塩素濃度が  $7.0\text{mg/L}$  の場合においても十分な除去性が得られず、曝気酸化処理の場合と同程度の除去性であった。これは次項で述べるように、バングラデシュの地下水は高濃度のアンモニア性窒素や有機物質を含んでいるため、水中に共存するアンモニア性窒素や有機物質により塩素が消費されてしまいヒ素が十分に酸化されず、結果として十分な除去性が得られなかったと考えられる。

#### オ. 塩素要求量について

水中に還元性の無機物質や有機物が含まれていると、これらの物質により還元されて酸化剤が消失する。水中に含まれるもののうち塩素を消費する物質は、亜硝酸性窒素、第一鉄イオン、マンガンイオン、硫化物等の還元性無機物質、アンモニア性窒素およびアミノ酸、アミン類などの含窒素有機物質、還元性有機物質等である。塩素処理において各物質  $1\text{mg}$  の酸化に要する化学量論的な塩素の必要量は、第一鉄イオン  $0.643\text{mg}$ 、マンガンイオン  $1.29\text{mg}$ 、硫化水素  $8.85\text{mg}$ 、亜

硝酸性窒素 2.53mg、アンモニア性窒素は 7.6~10.1mg である。現地調査の結果から明らかになったように、Nawabganj においてヒ素を含む地下水の多くは還元的な状態であり、第一鉄イオン、マンガニオン、アンモニア性窒素濃度などが非常に高いことがわかっている。実験プラント原水について鉄濃度(総鉄濃度と第一鉄イオン濃度が等しいと仮定)、マンガニオン濃度およびアンモニア性窒素濃度(実験プラント原水では測定していないため隣接した井戸である現地調査地点 1 番の井戸の測定値)を用いて塩素要求量を計算したところ、6.9~13.6 (平均 9.5) mg/L という値となった。このことからプラント実験における塩素添加量(有効塩素濃度が最大で 7.0mg/L)では不十分であり、ヒ素が十分に酸化されなかった可能性が高いと考えられる。

最後に、Nawabganj の地下水ヒ素汚染対策として大容量の上水道システムを考えた場合、かならずしも地下水を上水道原水とする必要はない。なぜならば、Nawabganj 周辺には乾期でも比較的流量が豊富で、かつヒ素がほとんど含まれていない河川が流れているからである。また、Nawabganj には上水の配管施設も中心部には存在しているため、適当な場所に河川水を原水とした浄水場を設置することも可能であり、ヒ素汚染に対する恒久的な対策としては非常に有効である。ただし、バングラデシュ全体を考えた場合、Nawabganj のように有効な河川水源を持っている地域はそれほど多くないかもしれない。

## 5. 本研究により得られた成果

ヒ素汚染状況調査およびヒ素除去に関する実験結果から次の成果が得られた。

### (1) ナワブガンジ地区ヒ素汚染状況調査より得られた成果

- ・ ナワブガンジ地区はヒ素濃度が高く、飲用されている井戸にもヒ素が含まれている。
- ・ 高濃度のヒ素が検出される井戸では 3 価ヒ素の形態の割合が高い。
- ・ 鉄濃度も高く、そのほとんどが 2 価鉄。ただし、一部にはヒ素濃度が高い割に、鉄濃度が低い井戸も存在しており、かならずしもヒ素と鉄は相関関係にはない。
- ・ Dug well からウランが高濃度検出され、表層付近がウラン汚染を受けている可能性がある。
- ・ 水質に関して、季節の変化による影響よりも地点ごとの影響が高い。
- ・ ヒ素濃度は還元的条件で高くなる場合が多いと考えられる。
- ・ ヒ素濃度はイオン濃度の影響を受けず、他の要因により変動する。
- ・ ヒ素溶出は水酸化鉄からの溶出だけではなく、他の要因も影響していると考えられる。

### (2) パイロットプラント実験および室内実験により得られた成果

#### ① 結果の概要について

- ・ 鉄とヒ素との共沈を利用した、酸化・直接ろ過による実験プラントにおいて、バングラデシュのヒ素水質基準値 0.05mg/L を達成することができた。しかし、WHO ガイドライン値である 0.01mg/L までは、ほとんどの場合達成できなかった。
- ・ NF 膜による高度浄水処理を行った場合は、処理水ヒ素濃度は 0.001mg/L 以下であった。

#### ② 共沈法を利用した通常処理部分について

- ・ろ過速度は空気酸化の場合は影響が小さかった。塩素による酸化の場合は、ろ過速度を大きくするとヒ素除去率が低下した。
- ・酸化槽の滞留時間については、空気曝気の場合は15分以上の滞留時間であれば、ヒ素除去率は安定していた。塩素酸化の場合は、塩素の注入量が要求量よりも小さかったことも含め、滞留時間が短い場合はヒ素の除去率が低下した。
- ・室内実験におけるヒ素除去の最適 pH は 6.5 付近であった。しかし、実験プラントではこの pH だと、還元的雰囲気と相まって、マンガン砂からマンガンが溶出するという問題が起きた。pH を上げるとヒ素の除去率が落ちるため、酸化剤をさらに加えるなどの対策が必要と考えられた。
- ・曝気酸化において、ヒ素除去率 90%以上を達成するためには鉄／ヒ素濃度比が 100 程度必要である。
- ・塩素による酸化処理においては鉄／ヒ素濃度比が 10 程度でも十分にヒ素除去ができる。
- ・リン酸の濃度が高くヒ素除去に対する妨害影響が強い場合、曝気酸化処理および塩素酸化処理どちらを用いた場合にも必要となる鉄／ヒ素濃度比が前述の値より大きくなる。
- ・実験プラントの原水、および調査した地下水の多くは非常に還元的であり塩素要求量が多大になる。

今後、本パイロットプラントをさまざまな種類の原水に対しても適用することを考えた場合、あるいは共沈法の処理のみで WHO ガイドライン値(0.01mg/L)を達成することを目標とする場合には、プラントの改良が必要となる。改良点としては、As/Fe 比の改良のために鉄系凝集剤を加える、塩素あるいは他の酸化剤をより多く注入する、砂ろ過のろ材を変更するなどが考えられる。

## 6. 引用文献

- 1) UNICEF (1998) State of the Children's Report, UNICEF, New York
- 2) M. M. Karim (2000) Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh., Water Res., 34(1), 304-310
- 3) Dainichi Consultant Inc.: Statistics of Arsenic Calamity,  
<http://www.dainichi-consul.co.jp/english/arsenic/arsstat.html>
- 4) 徳永修三(1997) 水中からのヒ素除去技術、水環境学会誌、20 (7)、452-454
- 5) R. K. Dhar, B. K. Biswas, G. Samanta, B. K. Mandal, D. Chakraborti, S. Roy, A. Jafar, A. Islam, G. Ara, S. Kabir, A. W. Khan, S. A. Ahmed and S. A. Hadi (1997) Groundwater arsenic calamity in Bangladesh., Current Science, 73(1), 48-59
- 6) British Geological Survey: British Geological Survey Home Page,  
<http://www.bgs.ac.uk/home.html>
- 7) R. T. Nickson, J. M. McArthur, P. Ravenscroft, W. G. Burgess, K. M. Ahmed (2000) Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal., Applied Geochemistry, 15, 403-413

## 7. 国際共同研究等の状況

同タイトルで、バングラデシュ・ラシャヒ大学の Prof. Md. Hamidur Rahman と共同研究を実施。

また、2002年3月7日にバングラデシュ国ダッカにて、3月9日に同国ナワブガンジにて、北海道大学環境工学科・ラシャヒ大学地質学部・(社)国際厚生事業団・国立医薬品食品衛生研究所の共催でシンポジウム“The symposium on the study for the arsenic mitigation in Chapai Nawabganj, Bangladesh jointly conducted by Rajshahi University and Hokkaido University”を実施。同名の講演集(53ページ、英語版)を作成し、当日の参加者及びバングラデシュの主要な関連行政機関に配布した。

## 8. 研究成果の発表状況

### (1) 紙上発表(学術誌・書籍)

#### <学術誌(査読あり)>

- ① Meea Kang, Mutsuo Kawasaki, Sinya Tamada, Tasuku Kamei, Yasumoto Magara: Desalination, 131, 293-298 (2000)  
“Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes”
- ② 佐藤裕子、大野浩一、亀井翼、眞柄泰基: 水道協会雑誌、71(4)、22-30(2002)  
「豊平川におけるヒ素及びホウ素の挙動と水道水質管理への影響」
- ③ Yuko Sato, Meea Kang, Tasuku Kamei, Yasumoto Magara: Water Res., 36, 3371-3377 (2002)  
”Performance of nanofiltration for arsenic removal”

#### <学術誌(査読なし)>

- ① 山村尊房、眞柄泰基: 資源環境対策、37(14)、1433-1439(2001)  
「世界のヒ素汚染問題の動向」
- ② 佐藤裕子、眞柄泰基: 資源環境対策、37(14)、1446-1450(2001)  
「水循環システムにおけるヒ素汚染とリスク評価—札幌市を例に」

#### <書籍>

- ① Edited by Yoshimasa Watanabe and Naoyuki Funamizu: Water Resources and Water Supply in the 21st Century, Hokkaido University Press, 85-94 (2003)  
”Behavior of arsenic in the water system of the Toyohira River Basin, Sapporo City, Japan” Koichi Ohno, Yuko Sato, Tasuku Kamei and Yasumoto Magara

#### <報告書類等>

- ① 北海道大学環境工学科・ラシャヒ大学地質学部・(社)国際厚生事業団・国立医薬品食品衛生研究所の共催シンポジウム講演集(2002)  
“The symposium on the study for the arsenic mitigation in Chapai Nawabganj, Bangladesh jointly conducted by Rajshahi University and Hokkaido University”

(2) 口頭発表

- ① Yuko Sato, Michiko Aoki, Mio Nagai, Akihisa Tabata, Tasuku Kamei and Yasumoto Magara: 12<sup>th</sup> IWA – ASPAC Regional Conference and Exhibition, Chiangmai, Thailand (2000)  
"Impact of arsenic from hot-spring on drinking water and effect of treatment"
- ② Meea Kang, Sinya Tamada, Mutsuo Kawasaki and Yasumoto Magara: 12<sup>th</sup> IWA – ASPAC Regional Conference and Exhibition, Chiangmai, Thailand (2000)  
"The Application of Reverse Osmosis Membrane for the Removal of Arsenic in Drinking Water"
- ③ 永井未央、佐藤裕子、亀井翼、眞柄泰基：第 8 回衛生工学シンポジウム、札幌 (2000)  
「凝集処理におけるヒ素除去性能に関する研究－ヒ素除去性評価のための代替指標の提案」
- ④ 佐藤裕子、永井未央、大野浩一、亀井翼、眞柄泰基：第 35 回日本水環境学会年会 (2001)  
「札幌市豊平川水系におけるヒ素をはじめとした有害金属の挙動に関する研究」
- ⑤ Y. Sato, M. Nagai, T. Kamei and Y. Magara: Third NSF International Symposium on Small Drinking Water and Wastewater Systems, Washington DC, USA (2001)  
"Rapid and inexpensive indicator for arsenic removal by coagulation"
- ⑥ Y. Sato, M. Aoki, M. Nagai, K. Ohno, T. Kamei and Y. Magara: Asian Waterqual 2001 First IWA Asia-Pacific Regional Conference, Fukuoka, Japan (2001)  
"Behavior of arsenic in the water system of Sapporo city, Japan"
- ⑦ 古川明彦、永井未央、佐藤裕子、大野浩一、亀井翼、眞柄泰基：第 9 回衛生工学シンポジウム、札幌 (2001)  
「バングラデシュ国ナワブガンジ地区における井戸水のヒ素汚染状況について」
- ⑧ Akihiko Furukawa, Mio Nagai, Yuko Sato, Koichi Ohno, Tasuku Kamei, M. Hamidur Rahman and Yasumoto Magara: 10<sup>th</sup> International Symposium on Natural and Industrial Arsenic Japan, Tokyo, Japan (2001)  
"Arsenic Contamination of Tube Wells in Nawabganj district, Bangladesh"
- ⑨ 林健司、古川明彦、大野浩一、亀井翼、眞柄泰基：第 10 回衛生工学シンポジウム、札幌 (2002)  
「マンガン砂を用いたヒ素の吸着除去に関する研究」
- ⑩ 西村和恵、内田圭祐、大野浩一、亀井翼、眞柄泰基：第 10 回衛生工学シンポジウム、札幌 (2002)  
「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」
- ⑪ 大野浩一：土木学会環境工学委員会 40 周年記念シンポジウム「環境工学の新世紀」、東京 (2003)  
「化学物質のリスク評価・管理に関する話題提供～ヒ素のリスク関連研究を例として～」
- ⑫ 古川明彦、林健司、大野浩一、亀井翼、眞柄泰基、宮林哲司、佐藤富男：第 37 回日本水環境学会年会 (2003)  
「バングラデシュ人民共和国における飲用地下水中のヒ素除去プラント実験」

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

- ① 水道産業新聞（2001年4月30日、17～18ページ（特集））
- ② 水道産業新聞（2001年5月28日、11～12ページ（特集））

9. 成果の政策的な寄与・貢献について

- ① WHO の Alistair Curry, Guy Carrin, Jamie Bartram, Sombo Yamamura, Han Heijnen, Jacqueline Sims, Jose Hueb and Yuko Sato: 「Towards an assessment of the socioeconomic impact of arsenic poisoning in Bangladesh」 Protection of the Human Environment, World Health Organization, Geneva, 2000 の出版に協力した。
- ② WHO の飲料水水質ガイドライン第3版（Guidelines for Drinking Water Quality, Third edition）の改訂において、当研究で得られた成果が科学的な知見として活用された。
- ③ 厚生労働省の厚生科学審議会における日本の水道水質基準の改定において、当研究で得られた成果が科学的な知見として活用された。