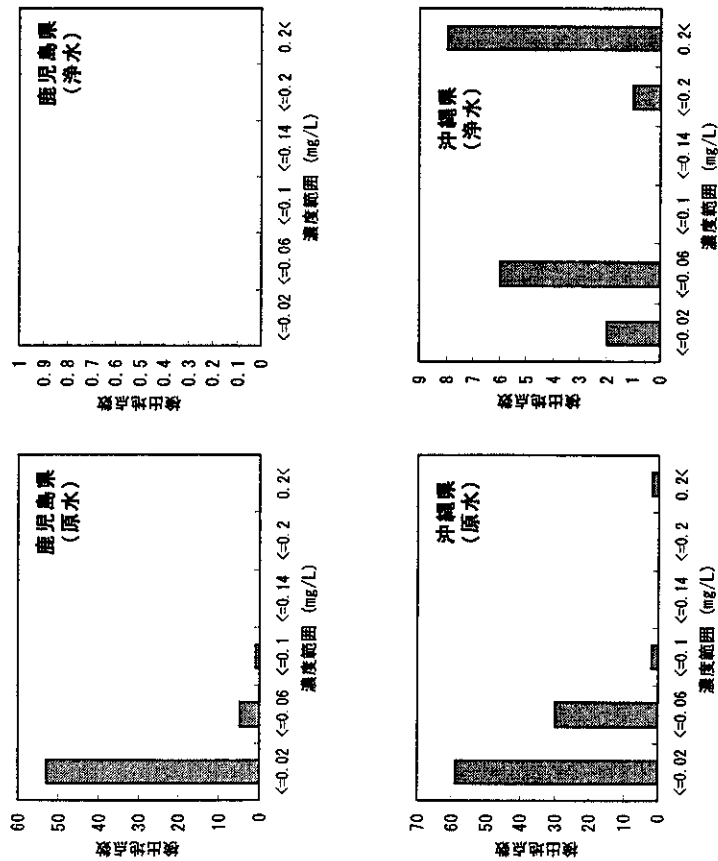
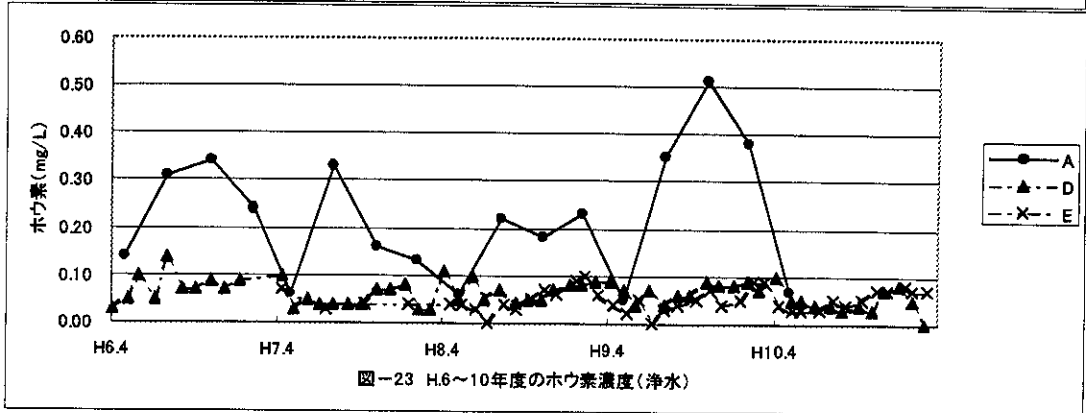
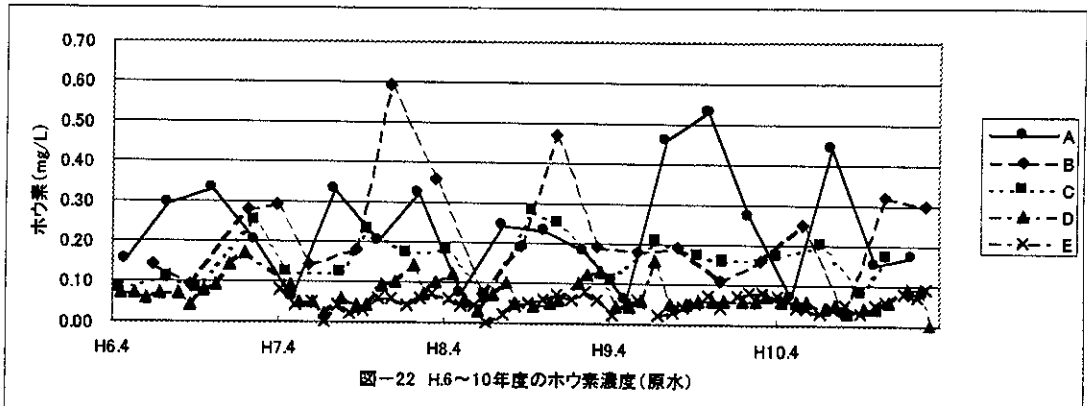


図一20 ホウ素の検出頻度分布(その15)  
平成10年度, 都道府県別



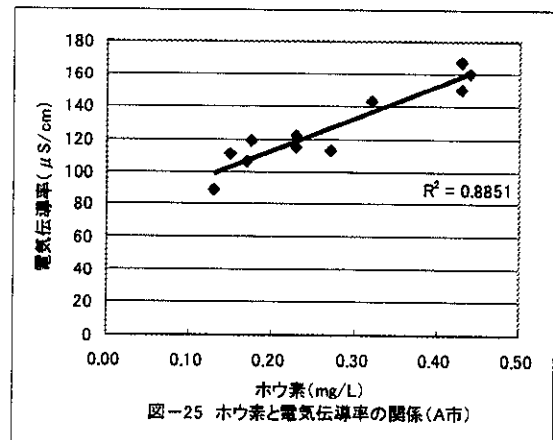
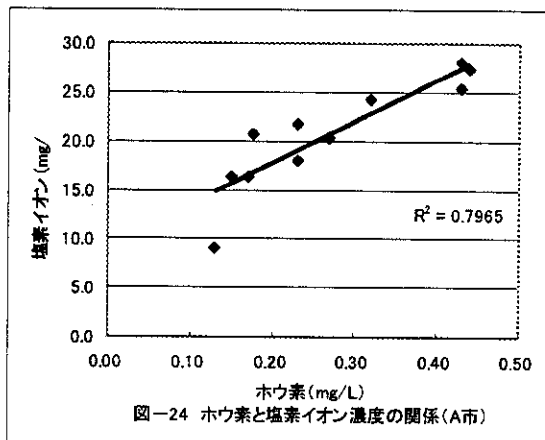
図一21 ホウ素の検出頻度分布(その16)  
平成10年度, 都道府県別

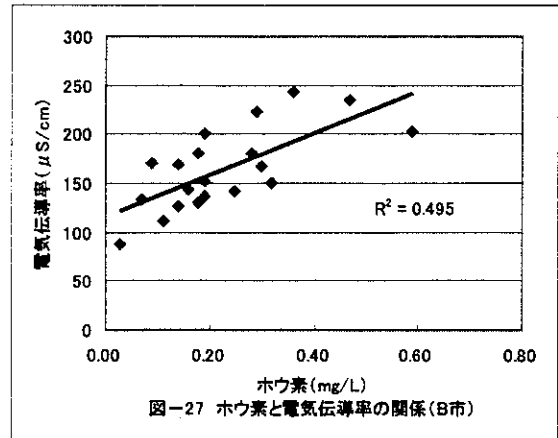
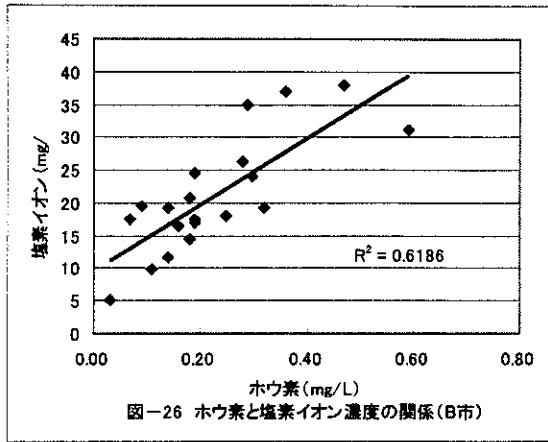
また、河川表流水を原水とする全国5事業体の平成6～10年の原水及び浄水のホウ素濃度は図-22、図-23のとおりである。図からわかるように、河川系におけるホウ素濃度はほぼ季節的な変動を示し、河川流量や河川の水運用等に大きく影響されていることが推定される。



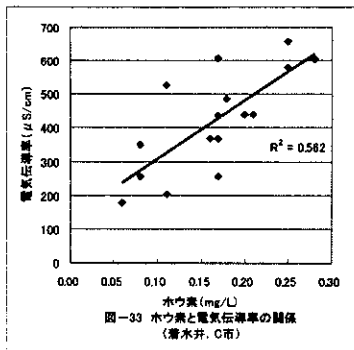
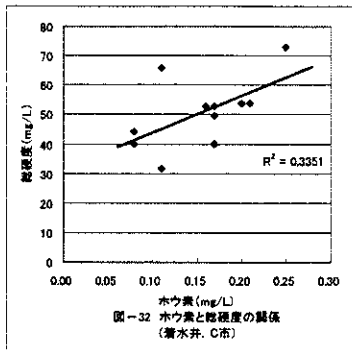
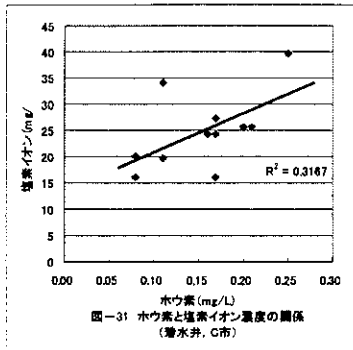
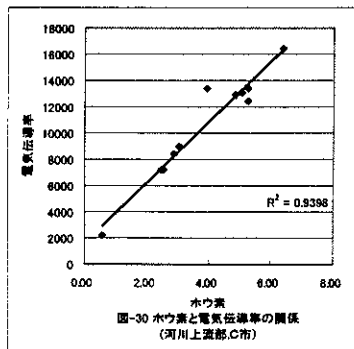
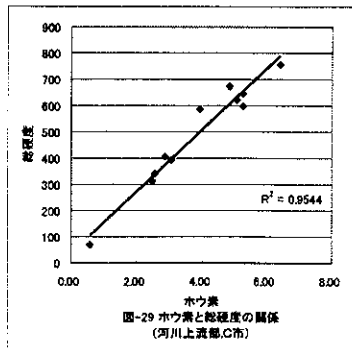
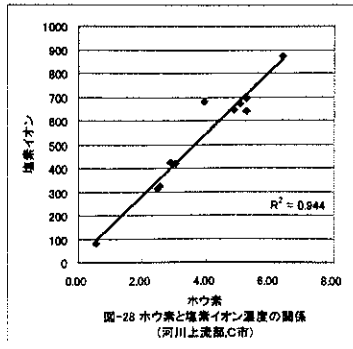
### 3. ホウ素濃度と無機物質・電気伝導度との関係

ホウ素濃度と電気伝導度・無機物質・河川流量との関係は、ホウ素の発生源により特徴的である。図-24、図-25はA市におけるホウ素濃度と塩素イオン濃度及びホウ素濃度と電気伝導度との関係、図-26、図-27はB市における同様の関係である。塩素イオン濃度・電気伝導度ともにホウ素濃度と高い相関が認められ、水源である河川水が温泉水（塩化ナトリウム泉）の影響を強く受けていることが推定される。

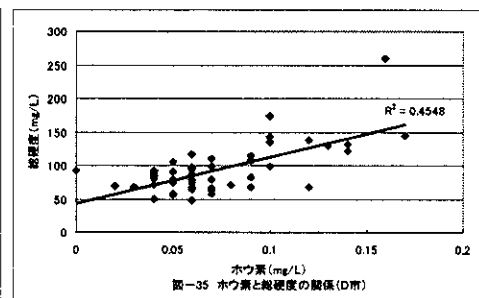
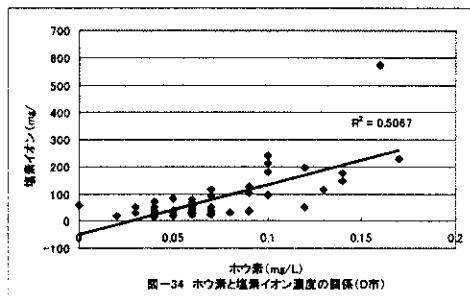




一方 C 市の例では、河川上流域では図-28～図-30 に示すように、ホウ素濃度は塩素イオン濃度・総硬度・電気伝導度との間に高い相関が認められ温泉水の影響が大きいことが推定されるものの、浄水場着水井では流入河川等により希釈され、図-31～図-33 に示すように相関は認められない。

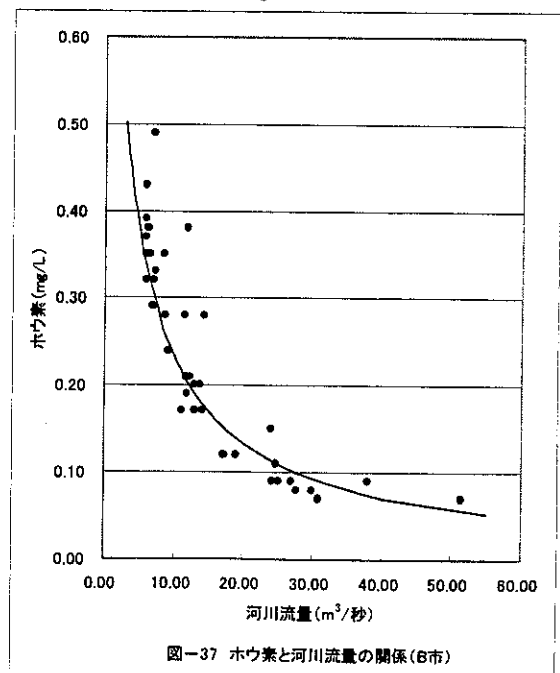
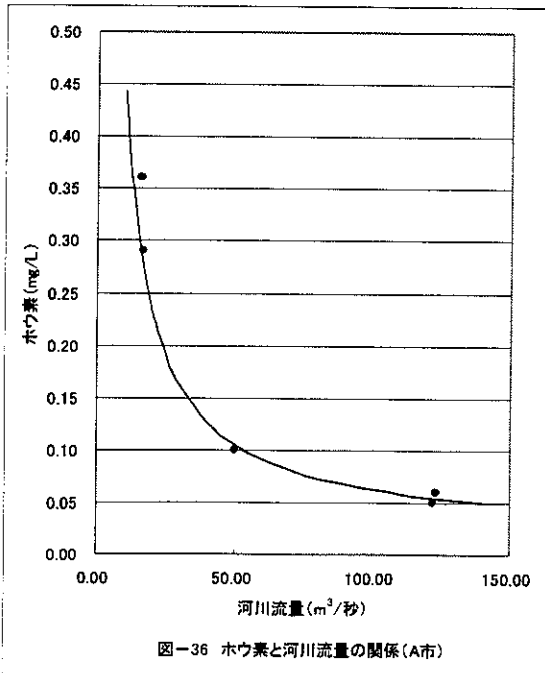


また D 市の場合、図-34、図-35 に示すように、ホウ素濃度と無機物質等との相関は認められず、D 市が水源としている河川は D 市の取水地点で海水や工場排水等の影響を受け、複雑な様相を呈していると推定される。



#### 4. 河川流量とホウ素濃度の関係

先に述べたようにホウ素濃度は豊水期に低く、渇水期に高い傾向が見られるが、A市、B市の水源河川流量とホウ素濃度との関係を図-36、図-37に示す。A市やB市のように水源河川上流部の温泉排水など固定発生源の影響を強く受けている場合には、河川流量の少ない渇水期にホウ素濃度が高くなることに注意しなければならない。



#### 5. 浄水処理におけるホウ素の挙動

全国5事業体における平成6～10年度の原水、浄水のホウ素濃度の年平均値を表-3、表-4に示す。原水と浄水のホウ素濃度は殆ど変わらず、このことから通常の凝集沈澱処理ではホウ素を除去できないことがわかる。

表-3 原水におけるホウ素濃度（平成6～10年）

	A	B	C	D	E
平成6年度	0.24mg/L	0.20mg/L	0.13mg/L	0.09mg/L	
平成7年度	0.23	0.32	0.16	0.07	0.05mg/L
平成8年度	0.18	0.23	0.19	0.08	0.05
平成9年度	0.33	0.16	0.16	0.06	0.05
平成10年度	0.21	0.23	0.16	0.05	0.05

表-4 浄水におけるホウ素濃度（平成6～10年）

	A	B	C	D	E
平成6年度	0.26mg/L		0.07mg/L	0.08mg/L	
平成7年度	0.17		0.14	0.05	0.05mg/L
平成8年度	0.17		0.19	0.07	0.05
平成9年度	0.32		0.18	0.07	0.05
平成10年度			0.15	0.05	0.05

## 6. まとめ

今回の河川系におけるホウ素の実態調査により、次のことが明らかになった。

- ①原水、浄水ともに低い傾向にあり、ホウ素濃度が 0.02mg/L 未満の地点は概ね 60 ～ 70%、0.1mg/L 未満の地点の範囲で見ると 90%程度以上であった。一方、0.2mg/L を超えている地点は 0.8 ～ 5.7%であった。また、0.2mg/L を超えている地点は 13 都道府県に亘り、全国的に比較的高いホウ素濃度を含有する河川表流水を水源としている事業体があることがわかった。
- ②ホウ素濃度と無機物質・電気伝導度との関係は、ホウ素の発生源が温泉排水の場合に高い相関が認められる。
- ③ホウ素濃度は豊水期に低く、渇水期に高い傾向がみられるが、水源上流部の発生源の影響を強く受けている場合には、河川流量の少ない渇水期にホウ素濃度が高くなることに注意しなければならない。
- ④通常の凝集沈殿処理ではホウ素を除去することはできない。

### 3. 金武ダムにおけるⅢ価及びⅤ価アンチモンの分別定量

#### 1. はじめに

アンチモンは、天然には遊離状態で輝安鉱などとしてわずかに産出し、半導体や鉛やスズなどとの合金として使用されているが、その量は五酸化アンチモン、三酸化アンチモンとして年間約1万トン強である。アンチモンは天然にはわずかしこ存在しないため、自然水中に含まれることは稀であるがアンチモン使用工場やアンチモン鉱山からの浸出水などに高濃度で含まれ公共用水域に排出されることがある。わが国では沖縄県の金武ダム付近の廃鉱山から高濃度のアンチモンが流出して問題となっている。アンチモン金属は毒性が強く、健康影響としては急性毒性としては嘔吐、下痢、皮膚炎、気管支炎などの障害などが知られており、慢性毒性としては心臓や肝臓などへの障害がある。変異原性や発ガン性に関する報告はないが、監視項目としては0.002mg/Lとかなり厳しいことからアンチモンによる汚染状態を把握することは水質管理上で重要である。

沖縄県の金武ダムは、沖縄本島中央部の金武町字金武地内にあり、昭和36年に完成した総貯水量81.8m<sup>3</sup>、有効容量66.0万m<sup>3</sup>のアースダムである。このダム上流の集水域にはアンチモン鉱山の廃鉱があり、その周辺からの流出水にアンチモンを多量に含有することから、ダム上流に堰を設け、ダム左岸の人工水路からダム下流へ流出水を放流している。しかし、出水期などにはアンチモン濃度が高い水が人工水路を超えてダム内に流入し、沖縄県企業局の利水専用ダムである金武ダムを汚染している。そこで、金武ダムにおけるアンチモン汚染が三価または五価アンチモンかどうか分別定量したので報告する。

なお、この報告書は、アンチモンを凝集による除去実験の予備的手段として検討したものである。

#### 2. 測定機器

ICP-MS

#### 3. 使用試薬

塩化アンチモン(Ⅲ)(和光)、塩化アンチモン(Ⅴ)(和光)、クエン酸水素ニアンモニウム(関東)、ピロリジンジカルバミン酸アンモニウム(関東)、クロロホルム(関東)、特級塩酸(和光)、有害金属用硝酸(和光)

#### 4. 実験方法

##### 4. 1 総アンチモン(Ⅲ、Ⅴ)の定量

- ① 検水に有害金属用硝酸を1%になるように加える。
- ② 濁度がある場合は、ろ過を行う。(5Cろ紙ろ過)
- ③ ICP-MSで測定を行う

##### 4. 2 Ⅲ価アンチモンの定量

① アンチモンを含む検水(Ⅲ価、Ⅴ価)100mlに20%クエン酸水素ニアンモニウム緩衝溶液10mlを加え、塩酸でpH値を4.5に調整し、分液ロートに移す。

② クロロホルム10ml、5%ピロリジンジカルバミン酸アンモニウム溶液を2.0ml加え、10

分間激しく振り混ぜる。

③ 静置後、クロロホルム相を30mlの精製水で2度洗浄する。

④ クロロホルム相を6.0ml正確にとり、10ml共栓遠沈管に移し、30%硝酸1.5mlを加え、10分間激しく振り混ぜる。

⑤ 静置後、水相を分取し、これを検液とし、ICP-MSで測定を行う。

## 5. 予備実験

### 5. 1 実験方法

① 溶液①として、精製水にⅢ価アンチモンを5 $\mu$ g/L, V価アンチモンを5 $\mu$ g/Lになるように調整した。

溶液②として、精製水にⅢ価アンチモンを10 $\mu$ g/L, V価アンチモンを5 $\mu$ g/Lになるように調整した。

② 上記の2つの溶液をⅢ価アンチモンの定量法に従い抽出し、測定を行った。

## 6. 実験結果

精製水にⅢ価アンチモンを5 $\mu$ g/L, V価アンチモンを5 $\mu$ g/L添加した①溶液においては、Ⅲ価アンチモン濃度は5.6 $\mu$ g/Lの結果が得られ、実際添加した濃度よりほぼ10%高い値を示した。また、精製水にⅢ価アンチモンを10 $\mu$ g/L, V価アンチモンを5 $\mu$ g/L添加した溶液のⅢ価アンチモン濃度は8.1 $\mu$ g/Lという結果が得られ、回収率はほぼ80%であった。

これらの結果から、Ⅲ価, V価アンチモンが共存する試料においても、ほぼ満足いく結果が得られるものとして金武ダムにおけるアンチモンの分別定量を行った。

表-1 Ⅲ価アンチモン測定結果

	溶液①	溶液②
Ⅲ価アンチモン	5.6 $\mu$ g/L	8.1 $\mu$ g/L

表-2 金武ダムのアンチモン測定結果

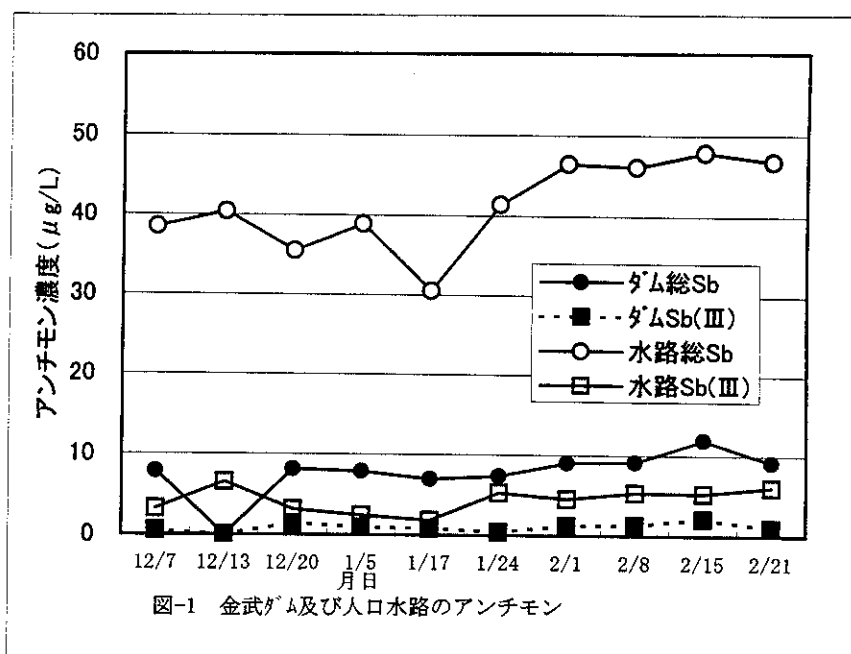
採水日	12/7	12/13	12/20	1/5	1/17	1/24	2/1	2/8	2/15	2/21
ダム総 Sb	7.8	—	8.1	7.8	6.9	7.3	9.0	9.1	11.9	9.1
ダム Sb(Ⅲ)	0.5	—	1.4	0.9	0.8	0.4	1.2	1.3	2.1	1.0
Fe	0.560	—	0.061	0.058	0.087	0.071	0.075	0.079	0.410	0.211
Mn	0.062	—	0.001	0.000	0.003	0.002	0.002	0.004	0.078	0.033

単位: Sb=  $\mu$ g/L, 他は mg/L

表-3 人口水路のアンチモン測定結果

採水日	12/7	12/13	12/20	1/5	1/17	1/24	2/1	2/8	2/15	2/21
水路総 Sb	38.5	40.4	35.5	38.9	30.5	41.4	46.5	46.1	47.9	46.8
水路 Sb(Ⅲ)	3.2	6.5	3.1	2.4	1.8	5.2	4.5	5.3	5.2	6.0
Fe	0.066	0.104	0.148	0.132	0.144	0.260	0.209	0.128	0.261	0.328
Mn	0.038	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.003

単位: Sb=  $\mu$ g/L, 他は mg/L



## 7. まとめ

平成11年12月から2月までに金武ダム及び人工水路における総アンチモン及びⅢ価のアンチモン濃度を検査したが、金武ダムの総アンチモンはほぼ $10\mu\text{g/L}$ 、人工水路の総アンチモンは $40\mu\text{g/L}$ 前後で推移していた(図-1)。そのうちⅢ価アンチモンはそれぞれ総アンチモンのおよそ10%を占めていた(表-2)。

一方、金武ダム上流にあるアンチモン廃坑から流出するアンチモンが金武ダムに流入して汚染ないように人口水路を設けダム下流に放流しているが、人工水路におけるアンチモン濃度を検査した結果が表-3である。人工水路のアンチモンは、金武ダムのおよそ4倍も高濃度であり、人工水路によるアンチモンの除外効果はあるものと考えている。また、アンチモンのほとんどはⅤ価のアンチモンであり、金武ダムのアンチモンの組成と同様であった。



## 4. 凝集によるアンチモン除去について(Ⅱ)

### 1. はじめに

沖縄県中部の金部ダムは沖縄県企業局の利水専用ダムである。このダム集水域にはアンチモン鉱山の廃鉱があり、高濃度のアンチモンを含んだ水を人工水路を設けダム下流に放流しているが出水期には人工水路を越流しダムに流入することがある。そこで浄水処理過程でアンチモンを除去するため、平成10年度には、アンチモン(Sb)を含んだ原水に、塩化第二鉄とポリ塩化アルミニウムの凝集剤を加え、ジャーテストによるアンチモン除去性等の調査を行った。そして、平成11年度は、アンチモンを含んだ原水等を使用し、塩化第二鉄や鉄-シリカ無機高分子凝集剤（以下「PSI」という。）を添加し、ジャーテストによるアンチモン除去性の比較を行うとともに、還元剤を加えた凝集や粘土鉱物による吸着実験及び凝集実験を実施し、さらに、土壌による吸着実験及び凝集実験等について調査したので報告する。

### 2. 定量法

誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS法）

### 3. 実験材料

#### 3.1 試料

##### ①金武ダム水

平成12年1月11日に採水したダム水（以下「ダム水」という。）で、アンチモンを8.9  $\mu\text{g/l}$ 含む。

##### ②アンチモン廃鉱排水路水

平成12年1月11日～3月8日に採水した排水路水（以下「排水路水」という。）で、アンチモンを32.7～49.1  $\mu\text{g/l}$ 含む。

表1 試料概要

試料	採水日	Sb濃度 ( $\mu\text{g/l}$ )	濁度 (NTU)	pH	DOC (mg/l)	備考
ダム水	H12.1.11	8.9	8.6	7.8	2.57	「4.1.2」の実験に使用
排水路水	H12.1.11	39.1	4.2	8.0	1.16	「4.1.3」の実験に使用
	H12.2.2	49.1	2.2	7.9	1.42	「4.3」「4.4」「4.5」「4.6」 の実験に使用
	H12.2.15	38.6	4.0	7.7	1.52	「4.2」の実験に使用
	H12.3.8	32.7	2.3	7.8	2.36	「4.2」の実験に使用

#### 3.2 凝集剤

##### ①塩化第二鉄溶液(16.67g/L)

塩化第二鉄 ( $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (和光純薬・特級試薬) 16.67gを純水に溶かし、1Lとした。

## ②PSI溶液

PSIは、分子量が200,000～500,000ダルトンの安定化した重合ケイ酸に、鉄をシリカとのモル比（シリカ:鉄）が1:1～5:1となるようにした凝集剤である。PSIは、金属凝集剤同様の荷電中和能力と高分子凝集剤の持つ架橋作用を兼備した無機高分子凝集剤である。今回の実験は、シリカと鉄のモル比が3:1で、鉄濃度が2,000mg/lで調製されているものを使用した。（水道機工(株)製）

## 3.3 還元剤

### ①鉄粉

特殊鉄粉E-200（同和鉄粉工業(株)製・和光純薬）を使用した。

### ②重亜硫酸ソーダ

重亜硫酸ソーダ（NaHSO<sub>3</sub>）（関東化学・特級試薬）を使用した。（以下「SBS」という。）

## 3.4 粘土鉱物と土壌

### ①カオリン

カオリン（和光純薬）を200メッシュのふるい（JIS Z 8801）でふるい、100℃で2時間、乾燥機で乾燥させた後、デシケータ中で放冷させた。

### ②ベントナイト

ベントナイト（和光純薬）を200メッシュのふるい（JIS Z 8801）でふるい、100℃で2時間、乾燥機で乾燥させた後、デシケータ中で放冷させた。

### ③国頭マージ

国頭マージは、沖縄本島北部と八重山群島に主に分布し、沖縄県の三大土壌の一つとして知られている。国頭マージの色は、鮮やかな赤褐色～黄褐色を呈して、湿潤亜熱帯気候の影響を強く受け、塩基類はほとんど溶脱され、pHが低い酸性土壌の特徴を有する。<sup>1)</sup>

国頭マージに含まれる粘土部分の二次鉱物は、カオリナイト、イライトが主体である。大宜味村江洲地域の国頭マージの代表的な化学組成は、表2のとおりである。

今回の実験では、沖縄本島北部の大宜味村平南地域で採取した国頭マージを使用した。風乾した国頭マージを乳鉢で粉碎した後、100メッシュのふるい（JIS Z 8801）でふるい、100℃で2時間、乾燥機で乾燥させた後、デシケータ中で放冷させた。

表2 国頭マージの化学組成<sup>2)</sup>

成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig.Loss
組成 (%)	68.1	17.4	1.73	0.53	0.58	2.11	0.06	5.55

## 4. 実験内容

### 4.1 塩化第二鉄とPSIの凝集実験

#### 4.1.1 実験方法

ダム水及び排水路水をビーカーに取り、塩化第二鉄を1.7～34.4mg/l (as Fe)、またはPSIを2～30mg/l (as Fe) 加え、これに凝集剤注入後のpHが5～10となるように、HClまたは、NaOH溶液で調整する。そして、急速攪拌（100rpm）を5分間、緩速攪拌（40rpm）を15

分間行う。その後、20分間静置して上澄み液の濁度及びSb濃度を測定する。また、上澄み液を0.45 $\mu$ mメンブランフィルターでろ過し、ろ液中のSb濃度を求めた。

#### 4.1.2 実験結果(ダム水)

図1, 2はアンチモン濃度の低いダム水を使用して、塩化第二鉄とPSIの凝集実験の結果である。

塩化第二鉄または、PSIを凝集剤として使用した場合、いずれの注入濃度においてもpHが低い領域ほどSbが除去された。

塩化第二鉄の場合、17.2mg/l (as Fe) 以上の注入率でpHが5付近の低い領域では100%近いSb除去率であった。

PSIにおいても16mg/l (as Fe) 以上の注入率で、pHが5付近の低い領域では80%以上のSb除去率であった。

図3, 4に塩化第二鉄とPSI, それぞれにおいて濁度除去率とSb除去率の関係を示した。いずれの凝集剤においても濁度除去率とSb除去率の相関関係は弱く(直線回帰の決定係数で0.2~0.3程度)、濁度が低減できてもSbが除去できるとは限らないといえる。

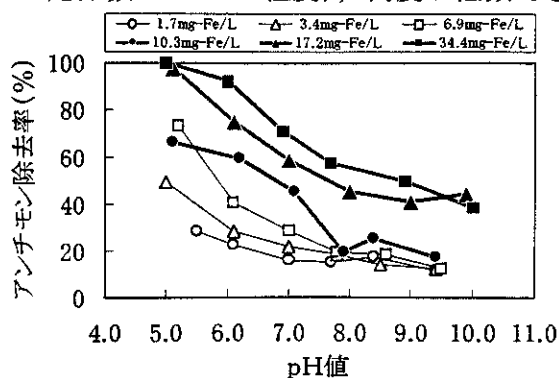


図1 塩化第二鉄によるSb除去率  
(ダム水の場合)

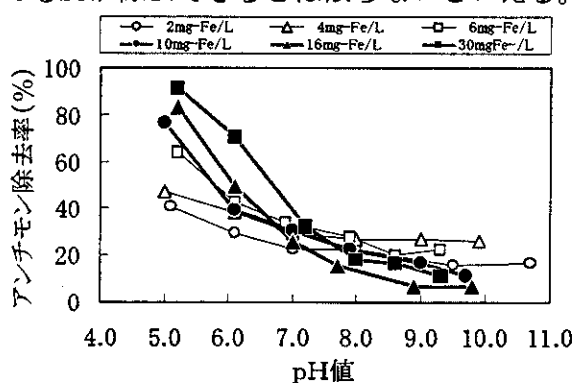


図2 PSIによるSb除去率  
(ダム水の場合)

#### 4.1.3 実験結果(排水路水)

図5, 6はアンチモン濃度の高い排水路水での塩化第二鉄とPSIの凝集実験の結果である。

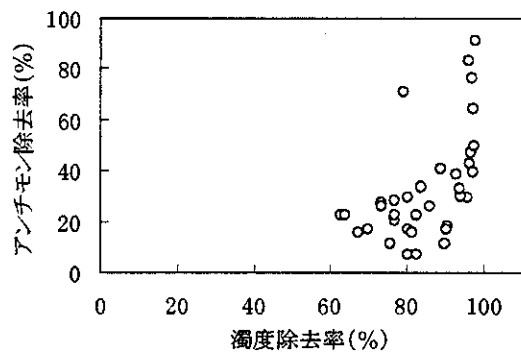


図3 塩化第二鉄の濁度除去率とSb除去率  
(ダム水の場合)

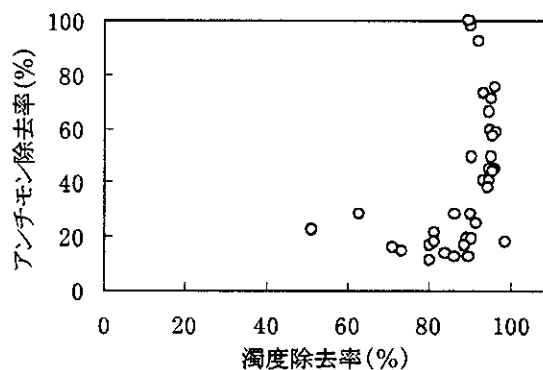


図4 PSIの濁度除去率とSb除去率  
(ダム水の場合)

塩化第二鉄または、PSIを凝集剤として使用した場合、いずれの注入濃度においてもpHが低い領域ほどSbが除去された。

塩化第二鉄の場合、10.3mg/l (as Fe) 以上の注入率でpHが5付近の低い領域では100%近いSb除去率であった。

PSIにおいても10mg/l (as Fe) 以上の注入率で、pHが5付近の低い領域では約80%以上のSb除去率であった。

図7, 8に塩化第二鉄とPSI, それぞれの濁度除去率とSb除去率の関係を示した。

いずれの凝集剤においても濁度除去率とSb除去率の相関関係は強くはなく(直線回帰の決定係数で0.2~0.6程度), ダム水と同様に濁度が低減できてもSbが除去できるとは

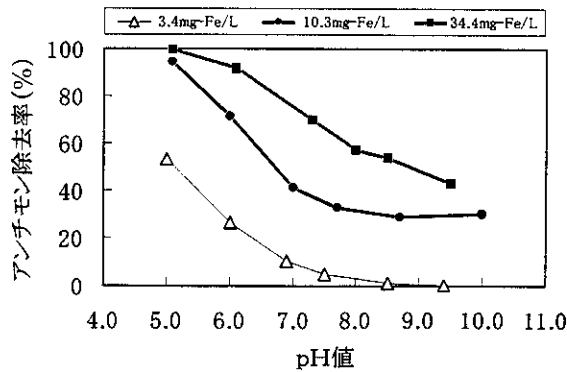


図5 塩化第二鉄によるSb除去率 (排水路水の場合)

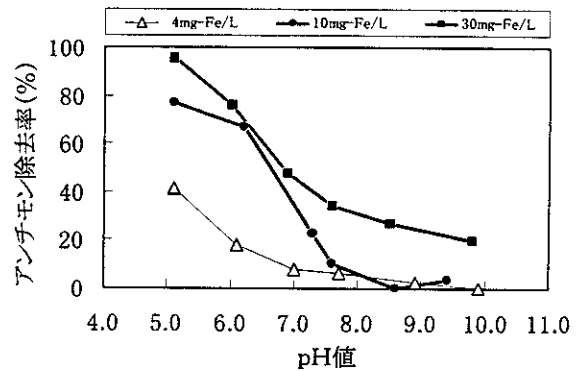


図6 PSIによるSb除去率 (排水路水の場合)

限らないといえる。

塩化第二鉄またはPSIを使用した凝集実験において、凝集剤注入量、pH及び溶存アンチモンの三要素でグラフ(最小二乗法使用)を描くと図9~12に示すとおりとなる。

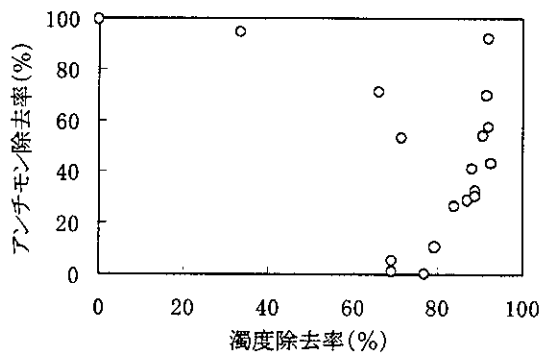


図7 塩化第二鉄の濁度除去率とSb除去率 (排水路水の場合)

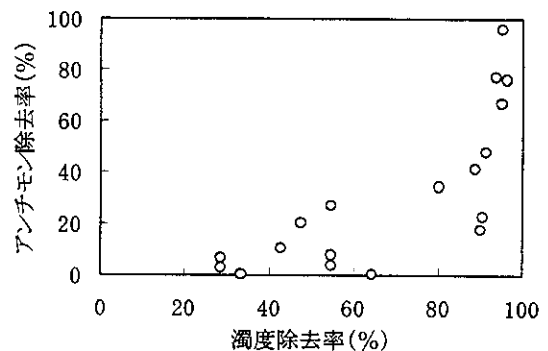


図8 PSIの濁度除去率とSb除去率 (排水路水の場合)

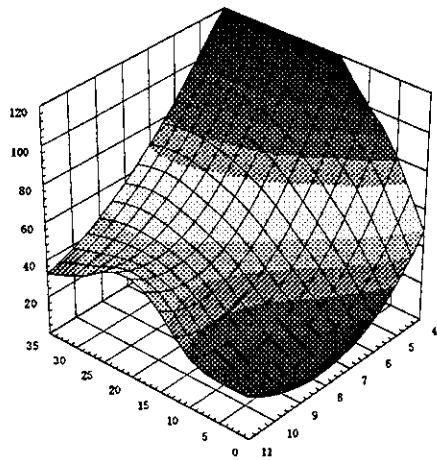


図-9 塩化第二鉄によるSb除去率  
(ダム水)

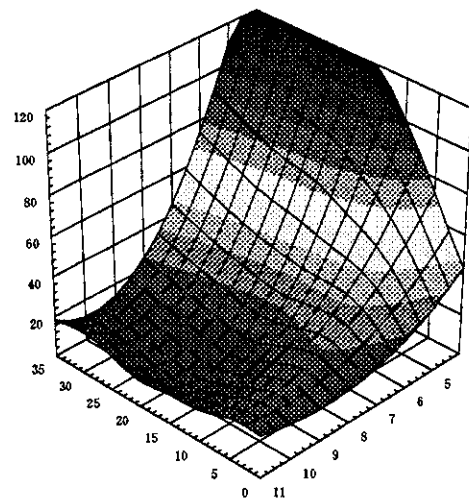


図10 PSIによるSb除去率 (ダム水)

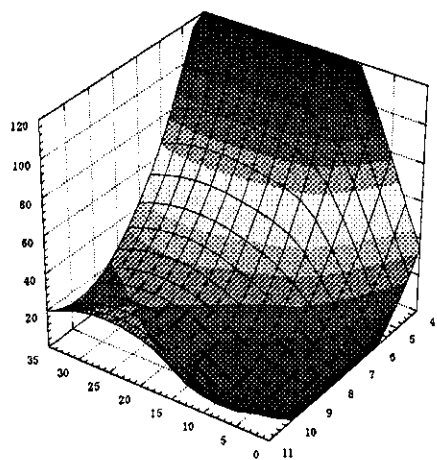


図11 塩化第二鉄によるSb除去率(排水路水)

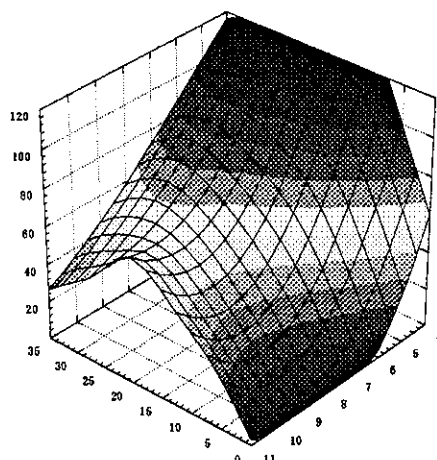


図12 PSIによるSb除去率(排水路水)

また、排水路水を用いた凝集実験において、排水路水アンチモン濃度を塩化第二鉄注入率で除して自然対数としたものと、pHと実験後の溶存アンチモン濃度の三要素でグラフ(回帰平面：線形平滑法)を描くと図13、14に示すとおりとなる。

参考のために、塩化第二鉄について回帰平面の重回帰分析の結果を下に示す。

$$Sb_D = -27.7 + 5.0 \cdot pH + 9.4 \cdot \ln(Sb_T / Fe_1) \quad \dots\dots (1)$$

$$r^2 = 0.91$$

ただし、

$Sb_D$  : 実験後の溶存アンチモン ( $\mu g/l$ )

pH : 処理pH

Sb<sub>T</sub> : 試料水の全アンチモン(μg/l)

Fe<sub>1</sub> : 塩化第二鉄注入率(mg/l(as Fe))

(1)式をFe<sub>1</sub>の式に変換すると

$$Fe_1 = Sb_T \cdot \exp((-27.7 + 5.0 \cdot pH - Sb_D) / 9.4) \quad \dots\dots (2)$$

となる。また、PSIについて回帰平面の重回帰分析の結果を下に示す。

$$Sb_D = -23.5 + 5.6 \cdot pH + 6.9 \cdot \ln(Sb_T / Fe_2) \quad \dots\dots (3)$$
$$r^2 = 0.83$$

ただし、

Fe<sub>2</sub> : PSI注入率(mg/l(as Fe))

同様に(3)式をFe<sub>2</sub>の式に変換すると

$$Fe_2 = Sb_T \cdot \exp((-23.5 + 5.6 \cdot pH - Sb_D) / 6.9) \quad \dots\dots (4)$$

となる。これら(2)(4)式を用いれば、塩化第二鉄注入率を制御することにより、実験後の任意の溶存アンチモン濃度が設定できることとなる。

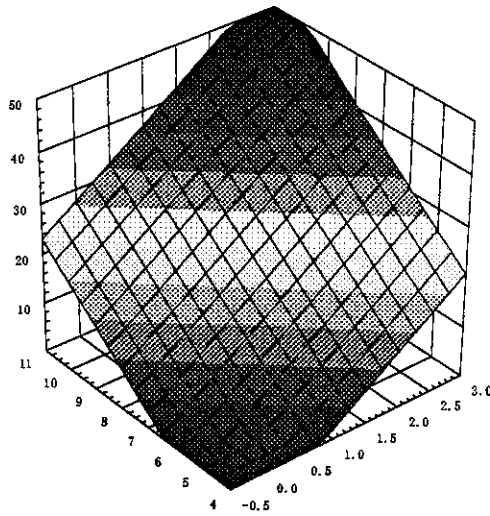


図13 pHとln(Sb<sub>T</sub>/Fe<sub>1</sub>)と溶存アンチモン  
(塩化第二鉄, 排水路水)

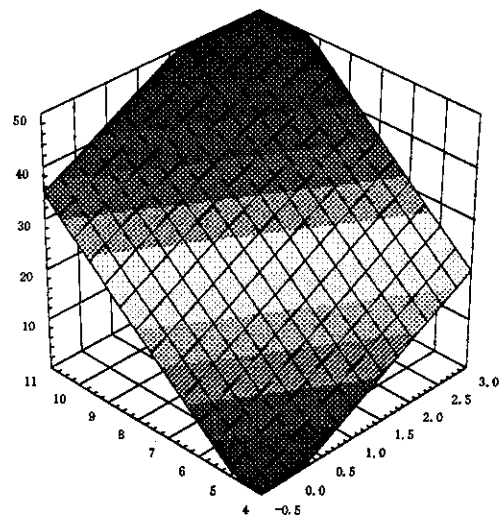


図14 pHとln(Sb<sub>T</sub>/Fe<sub>2</sub>)と溶存アンチモン  
(PSI, 排水路水)

## 4.2 還元剤を加えた実験

### 4.2.1 実験方法(還元のみ)

排水路水のpHを3及び7となるようにHClで調整し、鉄粉を0~500mg/lとなるように加え、急速攪拌(180rpm)を30分間行う。その後、上澄み液をろ紙(5C)でろ過し、ろ液中の総Sb濃度及びSb(III)濃度を測定し、それぞれ溶存総Sb及び溶存Sb(III)とした。溶存Sb(V)濃度は溶存総Sb濃度から溶存Sb(III)濃度を減じた値とした。

### 4.2.2 実験結果(還元のみ)

図15及び16に、各鉄粉添加量における形態別のSb濃度を示した。グラフ中のその他とは、実験前の排水路水中の溶存総Sb濃度から実験後の溶存総Sb濃度を減じたもので、鉄

粉添加により鉄粉に吸着されたSb及び不溶化したSb等と考えられる。図15及び16より、いずれの条件下においても溶存総Sbに占める形態別Sbは、ほとんどがSb(V)であった。

また図15より、pH7の条件下では、鉄粉添加量100mg/lから溶存Sb濃度の減少がみられた。同様に、図16より、pH3の条件下では、少量の鉄粉添加量でも溶存Sb濃度の減少がみられ、200mg/l以上の添加量では溶存Sb濃度の減少が顕著であった。

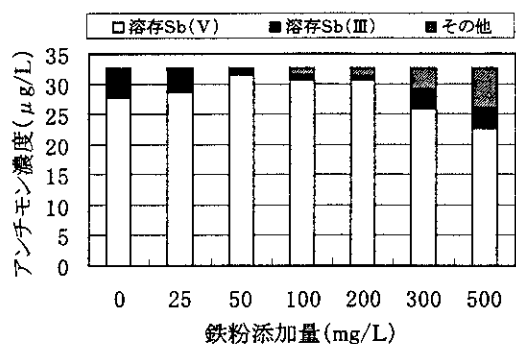


図15 アンチモン形態に及ぼす鉄粉添加量の影響(pH7)

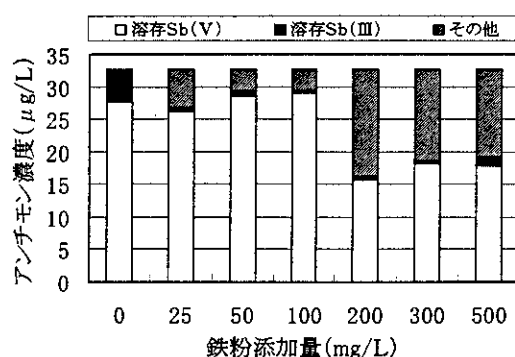


図16 アンチモン形態に及ぼす鉄粉添加量の影響(pH3)

#### 4.2.3 実験方法(還元, 凝集)

4.2.1, 4.2.2を踏まえて、排水路水に還元処理を施し、その後、凝集剤を添加した時の除去効果を確認した。還元処理は、鉄粉の場合、4.2.1同様、pH3及び7に調整した排水路水に0~600mg/lの鉄粉を加え、急速攪拌(180rpm)を30分間行う。またSBSの場合は、pH7に調整した排水路水に0~1,000mg/lのSBSを加え、急速攪拌(100rpm)を30分間行う。

還元処理の後、塩化第二鉄を17.2mg/l (as Fe) となるように添加し、pHを7となるようにHClまたは、NaOH溶液で調整する。そして、急速攪拌(100rpm)を5分間、緩速攪拌(40rpm)を15分間行い、20分間静置して上澄み液を0.45 µmメンブランフィルターでろ過し、ろ液中のSb濃度を測定した。

#### 4.2.4 実験結果(還元, 凝集)

図17に鉄粉を加えた後、塩化第二鉄で凝集した場合のSb除去率を示した。

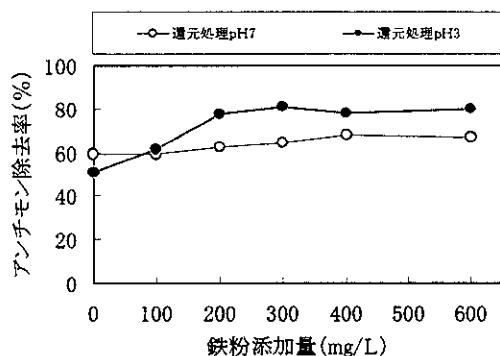


図17 鉄粉を加えた場合のSb除去率

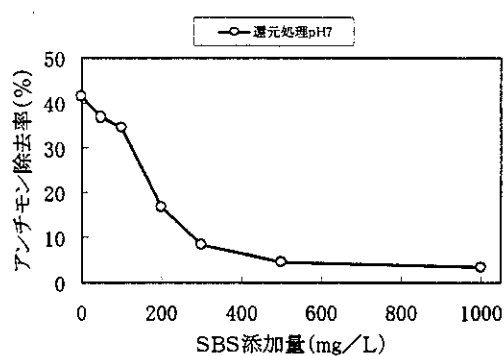


図18 SBSを加えた場合のSb除去率

この場合、還元処理をpH7で行ったときは、鉄粉添加によるSb除去効果の改善はみられなかったが、pH3において還元処理を行うことでSb除去率の上昇が確認できた。

また、図18に還元剤をSBSとした場合の凝集実験のSb除去率を示した。SBSでは還元による効果は見られず、逆に塩化第二鉄の凝集剤としての働きを弱める結果となったと考えられる。

#### 4.3 粘土鉱物による吸着実験

##### 4.3.1 実験方法

排水路水に、カオリンまたはベントナイトを1,000~4,000mg/l加え、pHを5~10となるように、HClまたは、NaOH溶液で調整する。そして、急速攪拌(100rpm)を2時間行う。その後、20分間静置して上澄み液の濁度及びSb濃度を測定する。また、上澄み液を0.45  $\mu$ mメンブランフィルターでろ過し、ろ液中のSb濃度を測定した。

##### 4.3.2 実験結果

図19にカオリンによる吸着除去の結果を示す。いずれのカオリン添加量においても、

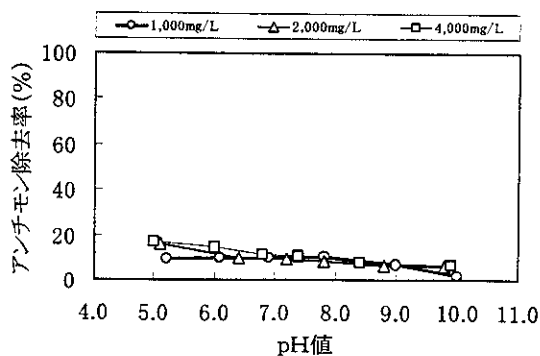


図19 カオリンによるSbの吸着

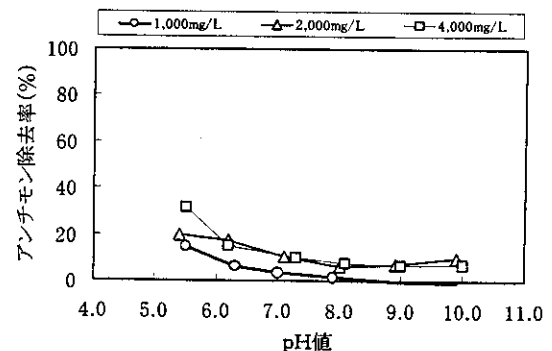


図20 ベントナイトによるSbの吸着

概ねpHの低い領域において除去率が高い傾向があった。その除去率は、0~20%程度であり、これは、中村らの報告<sup>3)</sup>と近い結果となっている。図20にベントナイトによる吸着除去の結果を示す。カオリンと同様に、いずれのベントナイト添加量においても、概ねpHの低い領域において除去率が高い傾向があった。その除去率は、0~20%程度であり、これは、中村らの報告<sup>3)</sup>よりは、若干低い結果となっている。

#### 4.4 粘土鉱物を加えた凝集実験

##### 4.4.1 実験方法

中村らは、Sbを溶かした水にカオリンあるいは、ベントナイトを加え、さらに硫酸アルミニウムを添加して凝集実験を行っている。<sup>3)</sup>それによると、「凝集沈澱によるSbの除去は、主に水中の懸濁物質へのSbの吸着性に依存しており、水酸化アルミニウムの沈降に伴うSbの共沈など粘土の沈降除去以外の除去効果はほとんど期待できないことを示唆している。」としている。

そこで、凝集剤を塩化第二鉄とした場合も、同様となるかの実験を行った。

排水路水にカオリンあるいは、ベントナイトを粘土鉱物濃度が500~2,000mg/lとなるように加え、急速攪拌(100rpm)を30分間行う。その後、塩化第二鉄を3.4または34.4mg/l (as Fe) 添加し、pHを5~10となるようにHClまたは、NaOH溶液で調整する。そして、



急速攪拌（100rpm）を5分間、緩速攪拌（40rpm）を15分間行う。その後、20分間静置して上澄み液を0.45 μmメンブランフィルターでろ過し、ろ液中のSb濃度を測定した。

#### 4.4.2 実験結果

カオリンを加えた後、塩化第二鉄により、凝集した場合のSb除去率を図21に示す。

この図21とカオリンを添加せずに塩化第二鉄のみによるSb除去率(図5)とを比較すると、ほぼ同様であり、カオリンを加えた効果は、ほとんど見られなかった。

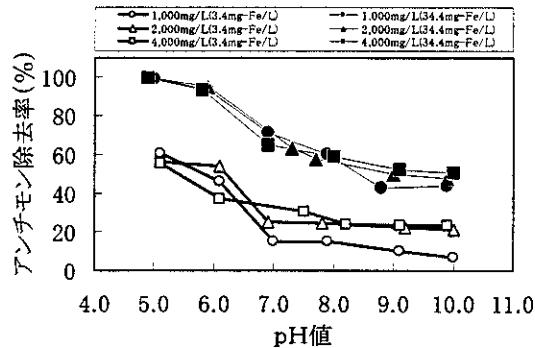


図-21 カオリンを添加した場合のSbの除去率

(注：凡例中のカッコ内の数値は塩化第二鉄注入量を示す)

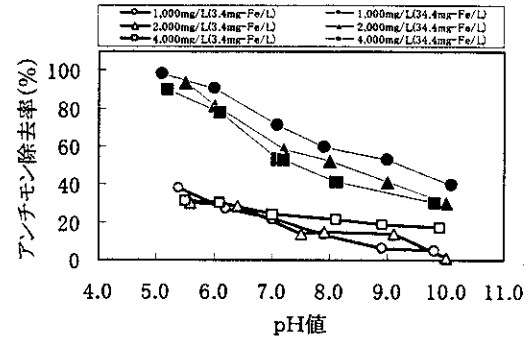


図 22 ベントナイトを添加した場合のSbの除去率

(注：凡例中のカッコ内の数値は塩化第二鉄注入量を示す)

ベントナイトを加えた後、塩化第二鉄により、凝集した場合のSb除去率を図22に示す。

この図22とベントナイトを添加せずに塩化第二鉄のみによるSb除去率(図5)とを比較すると、ほぼ同様であり、ベントナイトを加えた効果は、ほとんど見られなかった。

#### 4.5 土壌による吸着実験

##### 4.5.1 実験方法

排水路水に、国頭マージを1,000~4,000mg/l加える。そして、pH調整をせずに急速攪拌（100rpm）を2時間行う。その後、20分間静置して上澄み液の濁度及びSb濃度を測定する。また、上澄み液を0.45 μmメンブランフィルターでろ過し、ろ液中のSb濃度を測定した。

次に、排水路水に国頭マージを1,000または、2,000mg/l加え、pHを5~10となるように、HClまたは、NaOH溶液で調整する。そして、急速攪拌（100rpm）を2時間行う。その後、20分間静置して上澄み液の濁度及びSb濃度を測定する。また、上澄み液を0.45 μmメンブ

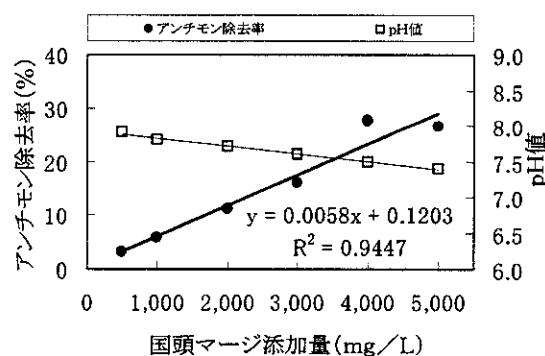


図 23 国頭マージによるSb吸着除去

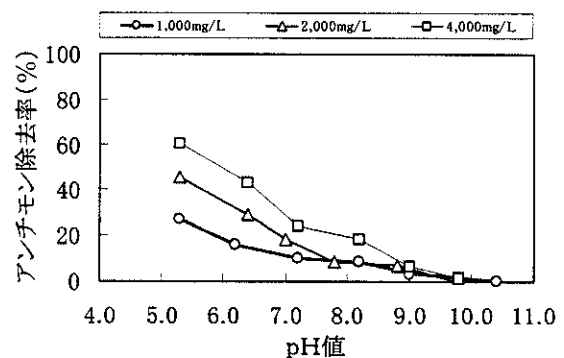


図 24 国頭マージによるSb吸着除去

ランフィルターでろ過し、ろ液中のSb濃度を測定した。

#### 4.5.2 実験結果

国頭マージを加えて、pH調整をせずに2時間吸着処理した場合のSb除去率を図23に示す。国頭マージの添加量が多いほど、Sb除去率も高くなる傾向があった。

次に、国頭マージを1,000~4,000mg/l加えてpHを調整する。その後、急速攪拌で吸着させた場合のSb除去を図24に示す。

国頭マージのいずれの添加量においてもpHが低い領域がSb除去率は高くなった。また、Sb除去率は、0~60%程度であった。

#### 4.6 土壌を加えた凝集実験

##### 4.6.1 実験方法

排水路水に国頭マージの濃度、1,000~4,000mg/lとなるように加え、急速攪拌(100rpm)を30分間行う。その後、塩化第二鉄を3.4または34.4mg/l (as Fe) 添加し、pHを5~10となるようにHClまたは、NaOH溶液で調整する。そして、急速攪拌(100rpm)を5分間、緩速攪拌(40rpm)を15分間行う。その後、20分間静置して上澄み液の濁度及びSb濃度を測定する。また、上澄み液を0.45 $\mu$ mメンブランフィルターでろ過し、ろ液中のSb濃度を測定した。

##### 4.6.2 実験結果

実験結果を図25に示す。

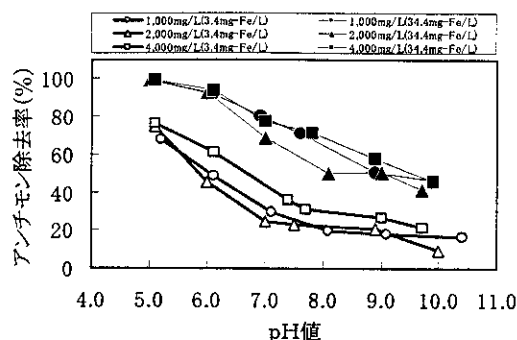


図25 国頭マージを添加した凝集処理

(注：凡例中のカッコ内の数値は塩化第二鉄注入量を示す)

図25を、国頭マージを加えない凝集の図5と比較すると、塩化第二鉄注入率34.4mg/lでは全pH領域で、大差のない結果となった。

しかし、塩化第二鉄3.4mg/lと注入率の低い実験では、国頭マージを加えた方がpHの低い領域におけるSb除去率は高くなった。

#### 5. まとめ

今年度は、アンチモンを含んだ原水及び排水路水を凝集試験に供し、塩化第二鉄やPSIによる除去性を比較検討した。

また、還元剤を添加したときの凝集効果、粘土鉱物等を添加したときの吸着及び凝集効果の向上性について調査した。これらの結果は以下のとおりであった。

- ① 塩化第二鉄または、PSIを凝集剤として使用したダム水及び排水路水の凝集実験の場合、いずれの注入濃度においてもpHが低い領域ほどSbが除去された。

塩化第二鉄の場合、17.2mg/l (as Fe) 以上の注入率、pHが5付近の低い領域では100%

近いSb除去率があった。

PSIにおいても10mg/l (as Fe) 以上の注入率、pHが5付近の低い領域では約80%以上のSb除去率であった。

- ② 鉄粉を用いて還元処理を行った場合、溶存総Sbに占める形態別Sbは、ほとんどがSb(V)であった。また、pH3の還元処理では、200mg/l以上の鉄粉添加量において溶存Sb濃度の減少が顕著であった。

pH3において鉄粉を用いた還元処理と凝集処理を組み合わせた場合、Sb除去効果の改善が確認できた。

- ③ SBSを添加した凝集実験では還元による効果は見られず、Sb除去率はSBSを添加しない実験に比べて逆に低下した。
- ④ 粘土鉱物による吸着実験では、カオリン及びベントナイトのいずれの添加量においても、概ねpHの低い領域において除去率が高い傾向があった。そのSb除去率は、0～20%程度であった。
- ⑤ 粘土鉱物を加えた凝集実験では、粘土鉱物を添加せずに塩化第二鉄のみによるSb除去率と粘土鉱物を添加したものを比較すると、Sb除去率は同程度であり、カオリンまたはベントナイトを加えた効果は、ほとんど見られなかった。
- ⑥ 土壌による吸着実験では、国頭マージのいずれの添加量においてもpHが低い領域がSb除去率は高くなった。また、Sb除去率は、0～60%程度であった。
- ⑦ 土壌を加えた凝集実験では、国頭マージを加えない凝集処理と比較すると、塩化第二鉄注入率34.4mg/l (as Fe) では全pH領域で、大差のない結果となった。しかし、塩化第二鉄3.4mg/l (as Fe) の注入率の低い実験では、国頭マージを加えた方がpHの低い領域におけるSb除去率は高くなった。

#### 参考文献

- 1) 平山良治・山田一郎編(1993)：沖縄本島の土壌と自然，ペドロジスト懇談会
- 2) 照屋善義・仲村三雄・宜野座俊夫(1975)：沖縄本島の窯策原料とその性状について(第2報)，沖縄工業用水道事業試験場業務報告 第3号 74
- 3) 中村文雄・真柄泰基・風間ふたば(1987)：臭素イオン及びアンチモンの除去性に関する研究，水道協会雑誌 第56巻 第11号

## 5. 逆浸透膜におけるアンチモンの除去に関する研究

### 1. はじめに

水道法に基づく水質基準項目を補完する項目としての監視項目のアンチモンは、0.002mg/L とかなり厳しく設定されている。アンチモンを含有している原水を使用している水道事業体では凝集・沈澱処理ではアンチモンの除去は期待できないため、アンチモンを含まない他水系の原水と混合して水道水を供給している。そこで何らかの除去システムを考案する必要があるため、今回、逆浸透膜を用いたプロセスでアンチモンの除去特性を調査したので報告する。

### 2. 実験方法

実験にはアンチモン (Ⅲ) (以下 Sb(Ⅲ)) 及び Sb (Ⅴ) を純水に添加した系 (以下純水系) と Sb を含有している水道原水 (以下環境水系) についてそれぞれ調査した。

#### 2-1 試薬及び分析法

- ・逆浸透膜：日東電工 (株) 製 ES10, NTR729HF 及び NTR7250 の平膜を使用した。
- ・Sb (Ⅲ) :  $Sb_2O_3$  (三酸化アンチモン) 試薬 (Wako 社製) 1.2217g を純水に溶かし、1L に定溶した後、0.45  $\mu$  m メンブランフィルターでろ過した。その後、ろ過中のアンチモン濃度が 10  $\mu$  g/L となるように純水で希釈し試料水とした。
- ・Sb (Ⅴ) :  $K[Sb(OH)_6]$  (ヘキサヒドロキソアンチモン酸カリウム) 試薬 (Wako 社製) 2.1592g を塩酸に溶かし、純水で 1L とした。その後、 $Sb_2O_3$  (三酸化アンチモン) と同様にアンチモン濃度が 10  $\mu$  g/L となるように純水で希釈し試料水とした。
- ・環境水中のアンチモン：沖縄県のアンチモン含有水道原水を用いた。
- ・pH 調整：試料水の pH 値が 3,5,7 及び 10 となるように HCl または、NaOH 溶液で調整した。
- ・分析機器：ICP/MS (HP4500, Hewlett Packard 社製)

#### 2-2 膜実験

##### 1) 膜の種類

実験に用いた膜は表-1 のとおりである。これらの膜の適正使用 pH 範囲は 2 ~ 11 である。

表-1 膜の特性

膜	材 質	NaCl 阻止率 (%)
ES10	ポリアミド系	99.6
NTR729HF	ポリビニルアルコール系	93
NTR7250	ポリビニルアルコール系	70

##### 2) 実験装置及び運転条件

実験はバッチ式膜実験装置を用い、20℃の実験室で行った。透過膜の前処理として透過流速を安定するため、純水を用い 0.75MPa の圧力で 5 時間ろ過し、膜の圧密を行った。