

# 世界の飲み水を救うために

— 飲料水に含まれる有毒ヒ素の容易かつ迅速な除去材を開発 —

平成24年1月6日

独立行政法人物質・材料研究機構

## 概要

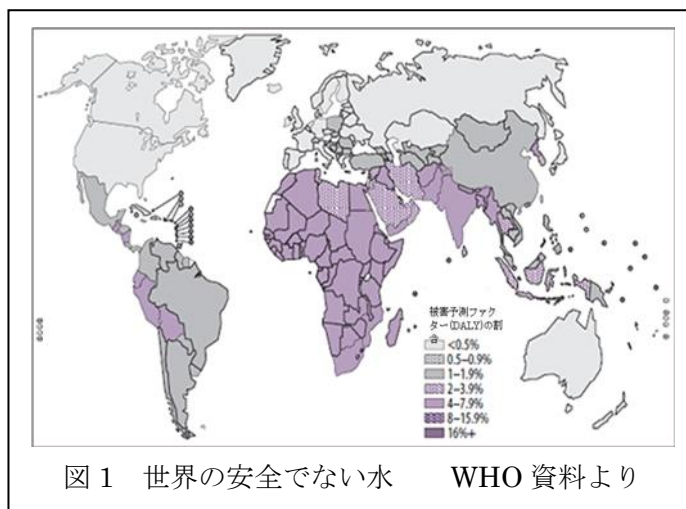
1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）元素戦略材料センター資源循環設計グループ（グループリーダー：原田幸明）の Sherif El-Safty（シェリフ・エル・サフティ）主幹研究員は、東南アジアだけでも 6000 万人もの人がその汚染地域に住んでいると警告<sup>\*</sup>されているヒ素を、飲料水から簡単に検出し除去することのできる材料を開発した。
2. この材料は、シェリフ主幹研究員が、鉛(Pb)水銀(Hg)などの重金属イオンセンサ、コバルト(Co)パラジウム(Pd)等のレアメタル吸着回収材料、セシウム(Cs)ストロンチウム(Sr)等の放射性元素吸着材料としてこれまで開発してきた吸着材料を発展させたもので、きれいな水が貴重な中近東出身のシェリフ主幹研究員が、世界の飲み水を救うためにと心血を注いで開発したものである。
3. 現在、アジア、南米、アフリカ地域の地下水が広範囲でヒ素に汚染されている。特に有名なのはバングラディッシュで、3500 万人の飲料水がヒ素に汚染されている。この水を長期間摂取すると皮膚、神経、心臓血管に深刻な障害が起こり、癌が多発するといった健康障害が引き起こされます。長年にわたり、国連や各国政府が対策を講じようとしているが、安価かつ簡便で日常の飲料水の処理に使いやすいヒ素除去方法の開発は困難だった。
4. 本技術は、高秩序メゾポーラス構造(HOM)と呼ばれる多孔質物質の内壁にヒ素を感知し、優先的に捕獲する官能基<sup>\*</sup>をびっしりと敷き詰めたものであり、水中に微量のヒ素が存在すると、それを速やかに吸着・除去するとともに、吸着した段階で色を変えて知らせることもできるため、検出・除去の確認が容易に行える特徴がある。
5. 鋭敏、安価、可視、軽便、迅速という本技術の特徴を活かし、大量の水処理プラントだけではなく、個人レベルでも容易に使用でき、発展途上国などでの新規の水源の開発や利用の際にヒ素の脅威を大幅に抑えることができる。安全な水を日常的に確保することのできる技術として、必要な地域での普及に取り組んでいく。

\* 世界銀行“Towards a More Effective Operational Response – Arsenic Contamination of Groundwater in South and East Asian Countries” 2005

## 1. 社会的背景

ヒ素は古くから知られる人体毒性の強い物質ですが、このヒ素が世界の水に大きな影響を及ぼしています。現在バンクラディッシュではその国土全域で飲料水へのヒ素汚染が大きな問題になっており、史上最悪の環境汚染とも呼ばれています。同様の汚染はインド、ネパール、ベトナム、中国などヒマラヤ水系で膨大な人口を抱える国家をはじめ、メキシコ、アルゼンチン、チリ、米国など世界中の国々でも潜在的な可能性が指摘され、さらに、中東、アフリカなどこれからより大量の水を必要とする国々にとっても、ヒ素汚染のない安全な水の確保は切実な問題となってきました。

水は、食糧、化石燃料資源、金属資源とならんで持続可能な社会形成に不可欠な四大要素です。エジプトはナイルの賜物と言われたように古くから治水は社会の安定と発展のために不可欠なものでしたが、世界的な人口爆発の中でその重要性は以前にも増して大きくなってきており、水の安全性を確保する有害物質の検出技術、さらには、これらを除去し水を使えるようにしていく技術が不可欠になっています。



## 2. 技術的背景

水銀やガドミウムなど人体や生体に対する有害物質は数多くあります。しかし、その中でもヒ素の検出と除去は特別な存在です。それはヒ素のもつ性質に基づいています。ヒ素には三価 ( $\text{As}^{3+}$ ) と五価 ( $\text{As}^{5+}$ ) の二種類がイオンの形で存在し、三価のヒ素の毒性が強く有名です。この三価のヒ素は水の中に溶存酸素があると一部が五価に酸化されます。五価のヒ素は容器や管の壁面にも吸着しやすく、三価イオンのヒ素を検出・除去しても、壁面などに残存していた五価のヒ素が再び三価に戻って有毒性を発揮することが起こるやっかいな物質です。そのため完全な検出や除去が難しいのです。

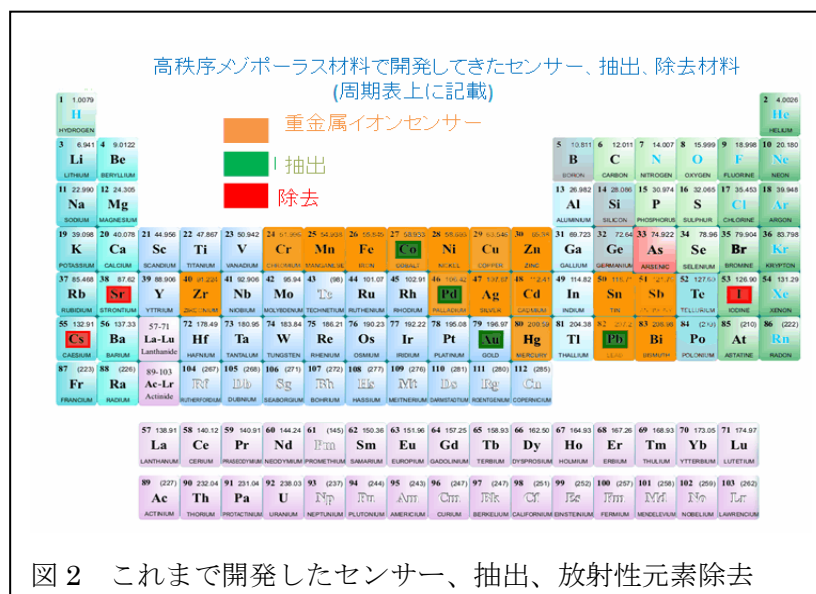
検出のためには、五価を還元剤で還元し三価にして臭化水銀と反応させる方法や水素化ヒ素 ( $\text{AsH}_3$ ) として気化して分析する方法などが用いられていますが、どれも煩雑で、簡便だといわれる検出キットでさえも専門家の手が必要で、何百万、何千万の人が日々水の安全をチェックできるような検出技術とは程遠いものです。目視でヒ素の存在を確認する技術も開発されていますが、その場合も五価になって潜んでいるヒ素の検出の問題は残っています。

除去の技術はさらに困難です。ヒ素の除去には①鉄塩やアルミニウム塩およびそれらを含む鉱物による凝集・共沈法、②イオン交換樹脂、キレート樹脂などを用いる吸着法、③逆浸透膜による分離法の3つが用いられています。③の逆浸透法は浸透圧の違いを利用する方法で、海水淡水化などと合わせて用いられますが、イニシャルコストやランニングコストが大きくなります。

他方で、よく市販されているヒ素除去剤は①の凝集・共沈法に基づくもので、相対的に低コストですが、すべてのヒ素を吸着除去できるわけではなく、特に有毒性の強い三価の凝集やリンを含む場合などで除去力が低減するなどの問題があります。さらに、ヒ素を除去して発生した凝集物をいかに処理するかという問題もあり、不十分に処理すると、逆にヒ素の新たな高濃度汚染源となる危険性も指摘されています。②の吸着法は水中でヒ素イオンを識別して吸着する特殊な官能基<sup>\*</sup>に取り込んで除去する方式で、他の方法より確実にヒ素を検出・除去できますが官能基それ自体やそれをつけた樹脂のコストが高く日常の飲料水の処理にはなかなか使えませんでした。

### 3. 今回の技術開発に至る経緯

今回の技術を開発した Sherif El-Safty (シェリフ・エル・サフティ) 主幹研究員は、中東から来た研究者で、アフリカや中近東、アジアで誰もが安心した水を確保できる技術を開発することを目指していました。彼は、物質・材料研究機構に入所する前には、産業技術総合研究所東北地区に在籍し、そこで、ナノサイズの空隙を持った材料である



メソポーラスシリカ<sup>\*</sup>を研究していました。具体的には、この物質にあるナノサイズの空隙の中に金属イオンと選択的に反応し色を変える官能基を固着させる技術を開発してきました。これにより、色によって検出可能となった重金属は Bi, Cu, Cr, Cd, Hg, Sb, Pb など多数に及びます。しかし、ヒ素 As はなかなか捕まえることができませんでした。

当機構では、それまでシリカだけを構成物質としていたメソポーラスシリカに代えてアルミナ、ジルコニア、チタニアなどの金属酸化物を複合化したナノ構造体でメソポーラス構造を作り上げる技術を開発しました。これにより、それまでシリカと反応して使えなかったり、シリカとの結合が弱く劣化してしまうような官能基も使えるようになりました。さらに溶液の pH を変化させるだけで、異なる種類の重金属を一つのセンサーで検出できるマルチセンサーも可能になりました。

さらにシェリフ・エル・サフティ主幹研究員はこの技術を、物質の検出に利用するだけでなく、有用な金属の抽出・回収にも利用できるようにしました。現在までにコバルト、パラジウム、金がこの技術によって選択的に抽出・回収できるようになっています。また、放射性元素であるヨウ素(I)、ストロンチウム(Sr)、セシウム(Cs)を選択的に吸着する材料も開発しました。

この技術を応用して、これまで困難だった水中に溶け込んだ有毒物質ヒ素を、微量であっても迅速に検出、可視化し、さらに除去する技術の開発に成功するに至りました。

#### 4. 技術の内容

ヒ素に対する吸着官能基を固着する支持材は、メゾポーラス・アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )で、その支持材の内表面に適切な官能基をびっしりと敷き詰め、そこでヒ素を検出、吸着するようになっています。さらに、その際に色が変わるために、目視でヒ素を検出できるセンサーとしても有用です。

##### 4.1 水そのままから効率的に除去できるキャプター（捕獲体）としての性能

まず、第一の特徴は、pHの調整なく、そのままの水環境で使用できて、高い除去率を発揮することです。初期のヒ素濃度 2~5ppm の 18mL 水溶液に所定量の HOM を入れて処理すると、約 90% を超える高い除去率を示します。

もう一つの特徴は、いろいろなイオンがあっても As を優先的に捕獲することです。弊機構の試験に使用した水溶液の原水は普通の水道水であり、これ以外に霞ヶ浦の水を原水としているものもありますが、ほとんど変わらない結果を得ています。

さらに、副生物がほとんど生じないのもこの技術の特徴です。一般の吸着剤の場合は、他の物質も吸着して廃棄物の量が膨大になりますが、この技術では高い選択性と効率のため小さな容積で水中のヒ素を処理することができます。

##### 4.2 鋭敏な可視センサ機能

この HOM を若干の発色補助剤とともに用いると鋭敏な As センサーになります。水溶液のヒ素濃度が 0.5~2000ppb の範囲で発色が段階的に変化し、バングラディッシュなどで問題になっている数 ppm (数千 ppb) と、日本などの飲み水の規制値である 0.01ppm (10ppb) を覆っており、まさに、飲料水としてのヒ素の安全性を検証するには適切な As センサー性能です。

もちろん、この場合も、他の元素が含まれていても、それによって検出能がおちるとか、他の元素で発色してしまうなどの問題がないことも確認しています。

##### 4.3 良好な生産性

HOM キャプターの基となるメゾポーラス・アルミナは、実用的なコストで工業的に大量生産が可能なプロセスで製造できます。現在の実験室規模の装置でも、一月でほぼ 200kg を生産できます。

##### 4.4 なぜこのような性能が実現できたか

それは、これまでもセンサーやレアメタルの抽出、放射性元素の吸着で開発してきた高秩序メゾポーラス物質を用いて、それに高密度で水中のイオンを識別し捕獲しさらには発色反応を示す官能基をびっしりとメゾポーラスの内壁に敷き詰めるという技術を用いたからです。

#### 5. 応用と今後の展開

このヒ素センサ・除去材は 3 つの領域で応用できます。

1つは、含ヒ素物質を使う工場などでのヒ素排出防止です。これは基本的に工場排水の系統にこのヒ素センサ・除去材を入れたカラムを取り付けることで実現できます。そのために、使用する工場での処理水量や濃度にあった処理条件を探していくことが必要ですし、高濃度への対応や収量のさらなる向上も課題と考えています。

もう1つの用途は、上水プラントでのヒ素の処理です。これはアジアなどでの都市や集落に対する上水設備が対象です。この場合、濃度は工場排水より低くこの高感度のヒ素センサ除去材にはより適していると考えています。この場合に課題になるのは量の問題であり、大量の水を処理できるような大量のヒ素センサを実験室規模と同様に安価で生産できることを検証する必要があると考えています。また、繰り返し使用での耐久性、劣化に関する特性も実機レベルで検証していく必要があります。

そして、研究開発にたずさわったシェリフ・エル・サフティ主幹研究員が一番期待している応用は、水を必要としている人たちがその場でヒ素をチェックし除去して飲料水を確保するための技術です。この技術を使えばポケットに入れてすぐに水にヒ素があるか否かをチェックできるポケットタイプのセンサが可能になります。また、家庭においてヒ素除去が可能な浄化装置や、簡易的にヒ素を吸着させて処理する器具なども考えています

いろいろな分野と協力すれば、さらに現場にあったよいアイデアがあると思いますし、それに合うようなヒ素センサ・除去材の改良も必要になるかと思っており、世界の人々がヒ素の驚異なく水が飲めるようになるように役立ちたいと考えています。

#### 【問い合わせ先】

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

独立行政法人物質・材料研究機構

企画部門 広報室

TEL 029-859-2026 FAX 029-859-2017

#### 【研究内容に関すること】

独立行政法人物質・材料研究機構

元素戦略材料センター 資源循環設計グループ 主幹研究員

Sherif El-Safty (シェリフ・エル・サフティ)

TEL 029-859-2135 (日本語 鬼沢秘書 029-851-3354 内線:6165)

E-mail: Sherif.ELSAFTY@nims.go.jp

独立行政法人物質・材料研究機構

元素戦略材料センター 資源循環設計グループ グループリーダー

原田 幸明

TEL 029-859-2668

E-mail: HALADA.Kohmei@nims.go.jp

## 用語の説明

### 1) 官能基

ある目的のイオンと反応するなど特殊な化学反応を起こすために組み合わせさせた原子のユニット。単独の分子として作用する場合もあるが、多くは他の物質や分子の表面に形成され、あたかもその固着物質が反応を起こしているかのように振舞わせる。

### 2) メソポーラスシリカ

数十ナノメートルの微細孔により形成された空隙の大きなシリカ( $\text{SiO}_2$ )。シリカだけでもシリカゲルで有名なように比表面積が大きく、各種の吸着剤や吸着官能基の支持材にもちいられており、それをメソポーラスと呼ばれる微細孔構造にすることで大幅に性能が向上された。しかし、ヒ素に対する官能基については不安定なものが多く、今回はこれまでのメソポーラスシリカの経験をさらにメソポーラスのアルミナに広げることで成功した。