

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 18 日現在

機関番号：32607

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26670339

研究課題名(和文)新エネルギー開発に伴うヒ素汚染防止への無毒化処理法と安全性評価の確立

研究課題名(英文)Detoxification treatment to arsenic pollution caused by new energy development and safety assessment of the treated product

研究代表者

山内 博(Yamauchi, Hiroshi)

北里大学・医療衛生学部・教授

研究者番号：90081661

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：無機ヒ素暴露からの健康障害の予防や根絶には、ヒ素が持つ毒性の消去が有効と考える。このような新たな試みは、地球規模での慢性ヒ素中毒の問題、そして、シェールオイルやガス、地熱発電などへの開発支援、さらにヒ素化学兵器の安全な処理事業にも貢献が期待される。無機ヒ素の無毒化処理は酸化チタン光触媒システムの確立にて、さらにその無毒化物の安全性試験についても基礎的研究を試みた。本研究から、中毒性ヒ素である無機ヒ素化合物などを無毒化処理について、酸化チタン光触媒を酢酸存在下にて作用させた。研究結果から、迅速性や経済性など実用化に向けて進展する可能性の一端を確認した。

研究成果の概要(英文)：The prevention and eradication of health damage from inorganic arsenic exposure, consider the effective elimination of toxic with arsenic. Such new attempts, chronic arsenic poisoning of the problem on a global scale, and, shale oil and gas, development assistance to such as geothermal power generation, contribution is also expected to more secure processing operating of arsenic chemical weapons. Detoxification treatment of inorganic arsenic in the establishment of the titanium oxide photo catalyst system was also attempted basic research for more safety testing of its non-toxic product. From the present study, the detoxification process such as inorganic arsenic compounds that are addictive arsenic, titanium oxide photo catalyst is allowed to act in the presence of acetic acid. From these results, it was confirmed one possibility to progress for practical use, such as rapidity and economy.

研究分野：予防医学

キーワード：ヒ素 無毒化システム アルセノバタイン シェールオイル 地熱発電 ヒ素化学兵器 ヒ素半導体
銅製錬事業

1. 研究開始当初の背景

ヒ素による健康被害は、職業性や環境性暴露、ヒ素化学兵器、食品汚染、自殺、他殺など多岐の原因で発生し、今日的に最大な問題は飲料水汚染からの慢性ヒ素中毒であり、ヒ素の環境汚染対策が望まれる。しかし国際的に見ても有効な技術や思考力がなく、今後、世界各地で展開されるエネルギー開発に伴う環境汚染、現状では深刻な問題となり新たなエネルギー獲得に対してもマイナスの要因になると推測される。

ヒ素による中毒の殆どが無機ヒ素化合物により発生したが、なお、医薬品やヒ素化学兵器に使用された有機ヒ素化合物が原因の慢性中毒も発生した。無機ヒ素化合物は毒性が強く成人での致死量は 100-300mg、数時間から半日程度にて死に至る。消化器症状、血液障害、肝機能障害、粘膜障害等が時間の経過で出現し、重症者には末梢神経障害を認める。急性ヒ素中毒には有効な治療薬 (BAL) があるが、しかし、慢性ヒ素中毒に効果がある治療薬は存在しない。慢性ヒ素中毒の初期症状は日光が当たらない皮膚 (躯幹部) に色素沈着と色素脱失が雨滴状に出現し、その後、掌と足の裏に限局して角化症が生じ、皮膚癌の発症もある。これに、循環器障害、糖尿病、末梢神経障害等が出現し、近年の研究から妊婦や幼児への暴露では次世代影響や脳機能障害に対する問題が危惧されている。国際がん研究機関 (IARC) は無機ヒ素の発がんについて皮膚癌、肺癌、膀胱癌などを肯定し、発がん性は最上位のグループ 1 に分類している。

2. 研究の目的

無機ヒ素暴露からの健康被害は 20 世紀から現代においても深刻な事態が引き起こされてきた。健康被害の防止には暴露量の軽減や停止が必要であるが、無機ヒ素の管理は隔離保存のみであり、恒久的なリスクの除去には至っていない。

本研究では、我々が先行研究で確立していたバイオミメティックシステムによるアルセノベタイン (AsB) の合成方法 (図 1) を実用化に向けて酸化チタン光触媒システム提案する (図 2)。

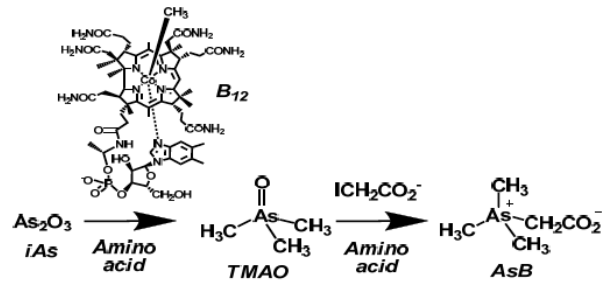


図 1 バイオミメティックシステムによる AsB の合成方法

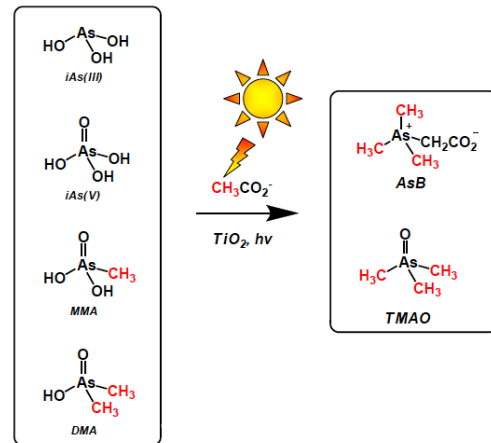


図 2 酸化チタン光触媒システムによるヒ素化合物の AsB 合成方法

本来、無機ヒ素の無毒化物として定義した AsB は、ヒ素の毒性は化学構造と価数により異なり、人との係わりあるヒ素化合物で最も毒性が低く中毒事例が皆無な AsB (図 3) に注目し、人工的に合成を検討した。自然界では動植物プランクトンの作用で無機ヒ素は AsB に変換 (メチル化) され、食物連鎖により魚介類に濃縮蓄積、その AsB を人が摂取している。AsB の半致死量は 10g/kg で亜ヒ酸に比較して 1/300 の毒性で、動物や細胞試験から安全性が確認されてい

る。

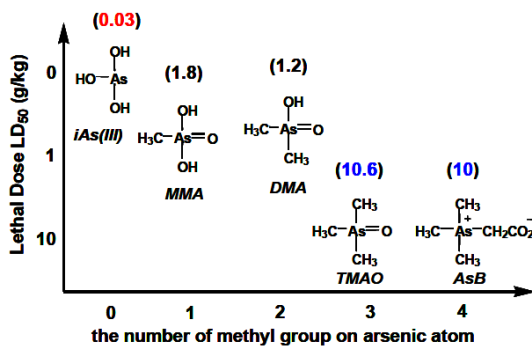


図3 人の体内及び生活環境に存在する無機ヒ素やメチルヒ素化合物の化学構造と半致死量 (g/kg)

亜ヒ酸; $i\text{As}(\text{III})$ 、モノメチル化ヒ素; MMA、ジメチル化ヒ素; DMA、トリメチルアルシノキサイド; TMAO、アルセノベタイン; AsB

この研究では、酸化チタン光触媒システムによる無機ヒ素の無毒化処理技術の応用が、現在、国際社会が抱えるヒ素暴露と健康被害の予防や根絶に対して、また、産業界にて急速に経済活動として新エネルギー開発の一つとされるシェールオイルやシェールガスの生産に伴うヒ素環境汚染が深刻化している。これらの新技术による採掘時には廃水に自然由来の無機ヒ素が混入する。さらに高濃度のヒ素が含有する地熱発電の廃水が知られる。これらの産業では、無機ヒ素の適切な廃棄処理が確立されていないことから、現状及び将来において、人類は新たな暴露ルートから強い有害因子としての無機ヒ素暴露の危険にさらされる。この状況の打開には、これまで国際社会にて研究されていない無機ヒ素の無毒化処理の思考や有効性を証明し社会普及させることが必要であり重要と考えている。一方、国際社会には第一次世界大戦と第二次世界大戦に使用された遺棄・老朽化した化学兵器は大量に存在し、我が国は旧日本軍が製造したヒ素化学兵器が国内外に

多量にあり、国際条約に基づく適切な廃棄処理の遵守が求められている。これらの問題にもヒ素の廃棄処理が関係している。

本研究の目的は、地球規模での慢性ヒ素中毒の原因である無機ヒ素の毒性除去、新たなエネルギー開発での無機ヒ素汚染の防止対策、そして、過去の負の遺産であるヒ素化学兵器処理に対応できる無機ヒ素の無毒化処理などに繋がる技術の確立と、その無毒化処理の安全性に関する基礎的研究である。

3. 研究の方法

研究対象物質は、国内で発掘され、制御爆破処理法にて生成した物質を用い、処理物には金属ヒ素や酸化ヒ素が主体に含有する。人工的な AsB 合成には、ビタミン B_{12} 、アミノ酸を必要としない低コストプロセスの可能性や有効性に注目した。酸化チタンの光触媒作用により、酢酸存在下、無機ヒ素からアルセノベタイン (AsB) を直接合成する条件を検討した (図 2)。なお、研究対象とした検討物質を用いる以前に、既存の無機ヒ素化合物にて検討をした。

4. 研究成果

遺棄ヒ素化学兵器は、制御爆破処理により新たな毒物に変換されていることは、CCK-8 法とアポトーシス試験の結果から示唆された (図 4)。すなわち、制御爆破処理物は、その形態での保存や管理では、取扱者や環境へのリスクが継続的に存在すると考えられた。

ヒ素による健康被害が危惧される研究対象物質を用いての予備的実験として、パイオミメティックシステムによる方法を用いて無機ヒ素化合物を人工的に AsB への変換を検討した結果、試験的レベルでの AsB 合成を確認した。

本研究から、酸化チタン光触媒を酢酸存在下で作用させることにより、中毒性ヒ素である無機ヒ素化合物などを無毒化処理に

ついて、迅速性、経済性、処理場所の条件など、実用化に向けて進展する可能性の一端を確認した

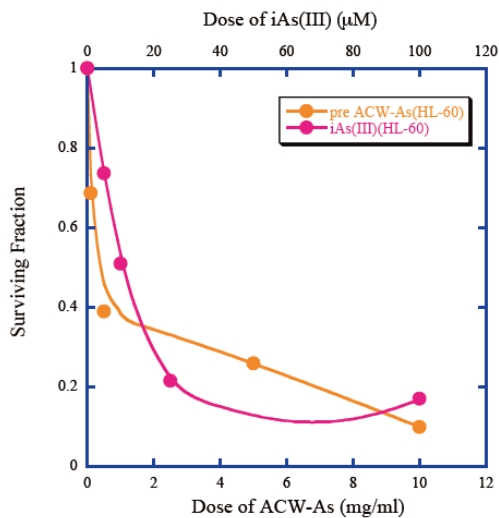


図4 CCK-8法を用いたヒ素化学兵器処理物(ACW-As)と亜ヒ酸(iAs)の細胞毒性試験

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 1件)

山内博、職業性ヒ素暴露の生物学的モニタリング法と無機ヒ素の無毒化処理に対する実践的応用、日本学術会議安全工学シンポジウム、東京都渋谷区(日本学術会議本部)、2016年7月7日

〔図書〕(計 1件)

山内博、高田礼子、金属および金属化合物の取り扱い、有害金属と生体影響、健康管理、産業医ガイド、187-193、2016、日本医事新報社

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

〔その他〕
 ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山内 博 (YAMAUCHI, Hiroshi)
 北里大学・医療衛生学部・教授
 研究者番号：90081661

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：