

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：32701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K12388

研究課題名(和文)炭酸カルシウムを基材とした新規吸着剤の開発とヒ素等汚染物質の除去機構の解明

研究課題名(英文)Development of new adsorbent based on calcium carbonate and elucidation of removal mechanism of contaminants such as arsenic

研究代表者

稲葉 一穂 (Inaba, Kazuho)

麻布大学・生命・環境科学部・教授

研究者番号：60176401

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：新規吸着剤のサイズなど、実用に向けての扱いやすさとゲルによる包埋加工の効果、蛍光X線分析とSEMによる元素分析及び表面観察から検討した。さらに、作成した包埋吸着剤によるバッチ吸着試験を行った。その結果、適正粒径サイズ、適正吸着時間が明らかとなった。表面観察の結果から、包埋加工を施した場合、吸着剤はゲル壁面に付着していること、ヒ素吸着後の包埋吸着剤は吸着前と比較してカルシウムと鉄の信号強度が高く検出され、吸着剤をゲルに内包しても長時間の攪拌によって壁面から徐々に壊れていると示唆された。また、ヒ素の脱着にはアルカリ溶液が効果的であったが、アルギン酸は耐性が弱く、攪拌により壊れる現象がみられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題の鉄系吸着剤は、従来報告されてきたヒ素(III)吸着剤の組成とは異なる構造であり、新規性を有している。さらに、最大吸着量は劣るものの、合成が簡便で安全であること、水産廃棄物を使用するため安価であることなどの特徴を有している。物理的衝撃により破碎しやすいという欠点はあるものの、包埋加工することである程度保護することができる。このような特徴はバングラデシュなどの途上国における飲料水汚染の解決に有効と考えられ、社会的な意義は大きいと言える。また、本吸着剤はセレンの吸着にも利用できること、合成に硫酸銅を使用するとアンモニアガスを回収できることなど、応用性も高い。

研究成果の概要(英文)：The size of the new adsorbent, its ease of handling for practical use, and the effect of the embedding process by gel were examined from elemental analysis by X-ray fluorescence analysis and SEM, and from surface observation. In addition, batch adsorption tests were conducted using the prepared embedded adsorbent. As a result, the appropriate particle size and adsorption time were clarified. From the results of surface observation, it was found that the adsorbent adhered to the gel wall when the encapsulation process was applied, and that the signal intensity of calcium and iron was detected higher in the encapsulated adsorbent after arsenic adsorption than before adsorption, suggesting that the adsorbent gradually breaks down from the wall by agitation for a long time even after encapsulation in the gel. Alkaline solution was effective for arsenic desorption, but alginate was less tolerant and was broken by agitation.

研究分野：環境改善技術

キーワード：ヒ素吸着剤 表面分析 包埋加工 途上国支援

1. 研究開始当初の背景

(1) 我が国では、飲用水源の約 70%に表流水を利用しているが、世界的には多くの国において飲用水源として地下水が使用されている。地下水は、生物の活動による尿尿や排水等を含んだ汚染水が直接流入せず、直射日光や風雪等の影響を受けにくく水温の変動も小さいため、微生物学的にも化学的にも水質が安定して、飲用による健康問題のリスクは小さい。しかしながら、地下水においても様々なリスクが存在している。インドやバングラデシュなどの南アジア地域や、ペルーなどの中南米地域で問題となっているヒ素汚染もその一つである(稲葉 2015) [1]。特にインドのベンガル州やバングラデシュにおいては、WHO の推奨する飲料水質基準の数百倍の濃度のヒ素が含まれた地下水を飲用したことで、皮膚障害などの健康影響が生じていることが 1990 年以降広く伝えられてきた。これらの国における地下水のヒ素は工場排水の漏出など人為起源によるものではなく、地層に含まれるヒ素が染み出してきた自然由来のため、発生源対策を行うことはできず、また地層中の存在量が膨大なために自然減衰を待つことも不可能である。このような汚染された地下水しか利用できない地域で飲用水を確保するためには、汚染水を浄化して供する他はない。すでに先進諸国からの技術支援が進められているが、その多くは大型の装置を導入した都市域での上水道処理であり、溶出する地下水を直接飲用している山間部の集落などには行き渡っていない。世界保健機関(WHO)では汚染地下水の浄化について様々なガイドラインを作成しているが、経済的に貧しい発展途上国では、水源水の浄化を行うインフラの整備は大きく立ち後れている。一方で、高度なインフラを導入しても、運転技術が伴わないこともある。これらの問題は、山間部などの辺境地域でより顕著に表れ、集落や地区単位で健康被害が発生している。このような状況に対応するには、日本人が水道水のカルキ対策で使用しているような、使い捨てカートリッジ型の個別濾過器の導入が適している。しかし、日本では自然由来のヒ素汚染が深刻ではないため、このような器材の開発は進んでいない。このような発展途上国における飲用水の浄化問題を解決するには、簡便で安価な浄化キットを提供することが有効であり、様々な吸着剤によるヒ素の回収除去が研究されてきているが、経済性、簡便性、安全性の何れにおいても課題がある。

(2) 研究代表者は、家電廃棄物等に含有し、雨水への曝露により漏出する様々な金属等元素の挙動と影響を測定してきた(Inaba et al. 2018) [2]。(H25~H28: 科研費基盤(B)) その中で、液晶パネルなどに含有するヒ素が溶出することを見出し、その危険性に着目し、新規の共同研究課題として「ヒ素を回収除去できる吸着剤の作製」を先行的に行ってきた。本研究はこの先行的共同研究を発展させたものである。この共同研究課題において研究代表者らは、水産廃棄物を躯体とするヒ素吸着剤の開発に成功し、基本的な合成方法と性能について特許出願(吉川, 竹本, 稲葉 2015) [3]を行い、既に論文を発表済み(Inaba et al. 2017) [4]である。ヒ素を吸着する吸着剤は従来から報告されているが、それらの多くはナノサイズに調整されたチタン等のハイテク素材であり、ナノサイズの部位への吸着現象の解明など基礎的な物理化学を研究目的とするものがほとんどである。これらの吸着剤は吸着容量は大きいものの高価であるため、発展途上国で「使い捨て使用」できるものではない。一方、研究代表者らが特許申請した吸着剤は原材料が安価であり、常温常圧下で1段階の工程で製造することができるため、発展途上国などでの実使用に有用と考えられる。本研究では、飲用水源の汚染により健康被害を受けている発展途上国住民を救済できる実用的な吸着剤の開発することを最終的な研究目標としている。そのために、ヒ素その他の有害物質を吸着できる新規吸着剤を作製し、有害物質の吸着除去方法に関する基礎的な知見を収集して、安価、簡便、安全という特徴を最大限に向上させることで、発展途上国住民の健康被害を防ぐ実用的な素材の吸着剤を作製することが最終ゴールである。

[1] 地下水の汚染とその保全, 稲葉一穂, *セイフティエンジニアリング*, **181**, 27-31(2015)

[2] Composition and elution behavior of various elements from printed circuit board, cathode-ray tube glass, and liquid-crystal display in waste consumer electronics, Inaba, K., Murata, T., Yamamura, S., Nagano, M., Iwasaki, K., Nakajima, D., Takigami, H., *Anal. Sci.*, **34**, 583-588 (2018)

[3] 有害成分吸着材料及びその製造方法, 吉川裕泰, 竹本俊春, 稲葉一穂, 特願2015-93889: YTI150408 (2015)

[4] New adsorbent for recovery of inorganic arsenic(III) in groundwater, Inaba, K., Haga, M., Ueda, K., Itoh, A., Takemoto, T., Yoshikawa, H., *Chem. Lett.*, **46**, 58-60 (2017)

2. 研究の目的

(1) 発展途上国の飲用水源汚染への対策に繋がる浄化方法の開発は従来から広く行われてきた。特にヒ素汚染に関しては、地下水の還元雰囲気下で3価亜ヒ酸として存在するヒ素を曝気により5価ヒ酸に酸化して、鉄との共沈除去を行う方法などが提案・導入されてき

た。しかし、装置が大型で曝気に電力を要すること、除去後の汚液中鉄濃度が高いことなどから、普及には問題がある。簡便な方法として、本研究で検討する吸着剤のような浄化資材を利用したカートリッジ型浄水器は有効であるが、従来から行われてきた吸着剤の開発研究は、実用性よりも高性能化を指向したものが多く、経済的に発展途上国での日常使用には不向きである。

(2) 本研究で検討する吸着剤は、炭酸カルシウム基材の表面に金属塩を担持させるというこれまでにない独創性の高い製法で合成したものである。その特徴は、水産廃棄物を基材とすることができるため、材料が安価で安定して入手できること、合成も常温常圧下での1段階操作で完了することなど、実用面でのメリットが大きく、さらに、担持される金属塩を組み換えることで様々な汚染物質への応用性があると考えられる。例えば銅塩を担持させることで、アンモニアの吸着剤となる可能性が考えられる。このような本吸着剤の特徴は、発展途上国での日常使用という最終ゴールに対して大きなアドバンテージを有しているのみならず、新たな汚染処理技術の開発にもつながるものである。

3. 研究の方法

(1) 地下水に含まれる有害物質は多岐にわたっており、飲用水源としての使用による健康への影響も様々である。我が国では、工場等からの漏出によるクロロエチレン類および農地からの溶脱による硝酸性・亜硝酸性窒素という人為汚染が大きな問題となっているが、世界的にはヒ素をはじめ、様々な重金属元素やフッ素、ホウ素など、自然由来汚染物質の影響が広く知られている。そこで本研究では、既に作成したヒ素吸着剤をプロトタイプとして、以下の点を明らかにする。

(2) ヒ素吸着剤の表面分析による吸着機構の解明と吸着性能の高効率化について、既に作成した吸着剤の合成方法を再点検し、より高効率なヒ素吸着性能を確保できる最適な合成条件を検索した。既に先行研究において、本研究の吸着剤では表面修飾率が少ないこと、基材の剥離等による吸着サイトの不安定化などの問題点が発見されている。合成時の濃度や反応時間の差による表面修飾率の変化を、極低加速電圧走査電子顕微鏡 (ULV-SEM) およびエネルギー分散型 X 線分光器 (EDX) で観察することで高性能化すると共に、ゲル包埋加工などの技術を応用して、吸着性能を損なうことなく吸着剤の安定性の上昇や取り扱いを簡便にする方法を検討した。

(3) 本吸着剤を実用化するためには、吸着性能のみならずヒ素吸着済み吸着剤の安全性が確立されなければならない。ヒ素吸着済み吸着剤の安全で有効な処理処分方法の検討について、ヒ素を吸着し終わった吸着剤は処分場で直接投棄されたり、仮置きされたりすることになるが、その際にもヒ素が溶け出して土壌を汚染することがないことを確認する必要がある。そこで、吸着済み吸着剤の処分時の安全性評価を目的に、保持されたヒ素の溶脱しやすさを測定することで、ヒ素の溶脱による環境の再汚染の大きさや、吸着剤基材自身の風化に伴うヒ素保持能力の減少を検討した。

(4) 本課題で得られた結果に基づいた吸着剤実用化の可能性評価について、本研究は新たに作成した吸着剤の性能を左右する表面構造や基材性能を基礎的に検討することが主目的であるが、その結果をフィードバックさせることでヒ素以外の有害物質 (例えば、マンガン、フッ素、ホウ素、セレン、アンモニア等) への応用可能性を模索した。さらに、実用化に向けたヒ素汚染とその対策に関する現地の具体的な情報収集として、カトマンズ大学環境科学工学科 Subodh Sharma 教授等との情報交換を行う。

4. 研究成果

(1) 先行研究で開発したヒ素吸着剤の吸着条件の最適化を目指して、吸着剤の鉄修飾層の安定性評価を行った。先行研究と同じ条件で合成した吸着剤を純水で攪拌洗浄を繰り返し、吸着剤表面の鉄修飾量の変化を簡易型エネルギー分散型 X 線分析装置を使用して比較測定した。表面の鉄修飾層は機械的な衝撃に脆弱で、攪拌回数に応じて減少していくことが明らかとなった。この洗浄済み吸着剤によるヒ素吸着能力を測定したところ、洗浄回数の少ない鉄修飾層の大きな吸着剤ほどヒ素を多く吸着できることが明らかとなった。これらの吸着実験により得られた吸着剤試料を用いて、極低加速電圧操作電子顕微鏡 (ULV-SEM) とエネルギー分散型 X 線分光器 (EDX) による詳細な表面状態の比較検討を行った。(図 1) その結果、ヒ素を吸着させた吸着剤の ULV-SEM 測定では反射電子像でやや明るいコントラストを示す数 100nm 程度のごく薄い層が見られた。この層は基部に較べて Fe や O が強く検出されたことから、鉄修飾層と考えられた。この鉄修飾層の広がり大きさは、2016 年度に同様の測定を行った際の吸着剤に較べて小さかった。これは吸着剤合成時およびヒ素吸着反応時の攪拌強度の違いによる剥離量の違いによるものと考えられ、激しい攪拌を必要とするバッチ式吸着は本吸着剤には不向きであることが示唆された。SEM-EDX による吸着剤断面の元素マッピングでは、基材部では主として Ca が、表面層では Fe の強度分布が強く表れて

いること、ヒ素吸着済み吸着剤では表面層に Fe と共に As も検出され、本吸着剤によるヒ素の除去反応は鉄とヒ素による相互作用が関与していることが明らかとなった。一方、元素マッピングに硫酸イオン由来の硫黄元素が測定されないことから、基材炭酸カルシウムへの鉄の結合は当初予測していた硫酸鉄としての関与ではなく、鉄とカルシウムとのイオン交換による鉄炭酸塩としての関与が考えられた。

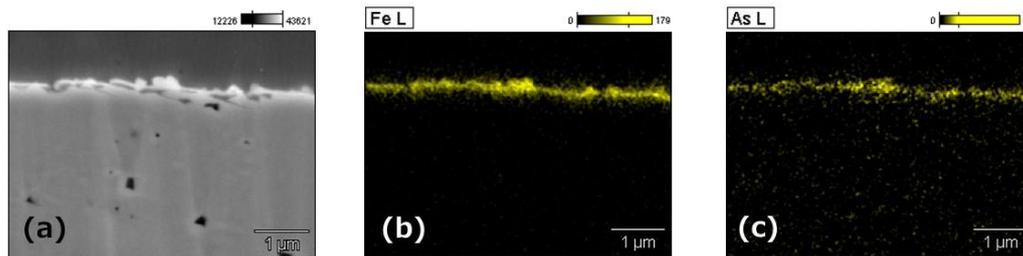


図 1 使用済み吸着剤断面の電子顕微鏡像(a)および Fe(b)と As(c)の元素マッピング(x100000)

(2) ヒ素吸着の効率化と安全の確保の観点から、吸着剤の物理的劣化による剥離を防ぐ方法として、アルギン酸ナトリウムゲルを用いた包埋加工について、蛍光 X 線分析と SEM による元素分析及び表面の観察を行った。さらに、作成した吸着剤を用いて固液比 1:100 のバッチ吸着試験を行った。その結果、適正粒径サイズは 100-200 μm であった。このサイズの吸着剤 1g、1mg/L の亜ヒ酸溶液 100mL の条件において、96 時間で 97% のヒ素が除去可能であった。SEM 観察及び X 線測定結果からは包埋加工を施した吸着剤はゲル壁面に付着していることが確認され、ヒ素吸着後の包埋吸着剤は吸着前と比較して、カルシウムと鉄の信号強度が高く検出された。そのため、吸着剤をゲルに内包しても、長時間の攪拌によって壁面から徐々に壊れていると示唆され、吸着までの最適時間は 24 時間程度であると結論された。また、ヒ素脱着・再吸着試験においては、アルカリ溶液による脱着が効果的であったが、アルギン酸は強アルカリへの耐性が弱く、攪拌の衝撃により壊れる現象がみられた。この現象は、攪拌速度を抑えることで改善されたが、再吸着試験に用いるには鉄塩の再修飾等の手間や、より強固なゲルの開発が必要であると判断された。

(3) ヒ素用吸着剤を利用したセレンの回収実験を実施した。セレン汚染としては、中国で問題となっている粗悪な石炭の燃焼飛灰を土壌還元することで、含有セレンが降雨流出する問題への対策を主たる対象とした。この吸着剤によるセレンの最大吸着量をバッチ法で測定したところ、最大吸着量はヒ素と同程度であるが、吸着平衡までの時間が長いことが明らかとなった。一方、実際の使用条件に近づけた実験として、セレンを含有する模擬飛灰試料に鉄修飾型吸着剤を混合し、降雨暴露によるセレン溶出性を模擬カラム実験で測定した。この吸着剤のセレン吸着能は飽和容量は大きいものの吸着速度が小さいため、期待されるようなセレン溶出制御は行えなかった。しかし、模擬飛灰に含まれていたヒ素およびカドミウムについては溶出制御効果が認められた。

(4) 炭酸カルシウム基剤に硫酸銅を反応させることで、銅修飾型吸着剤を作成した。この吸着剤を用いて、アンモニアの吸着能を検討した。対象には尿尿に含まれるアンモニアと揮発するガス状アンモニアの両者を検討した。溶液中においては、アンモニアまたはアンモニウムイオンのいずれの形態でも吸着による濃度減少は見られなかった。一方、ガス状アンモニアでは、吸着剤共存により濃度が低下することが見いだされた。しかしながら、アンモニアの最大吸着量には事件ごとにバラつきが大きく、さらに吸着後に放置した吸着剤からアンモニアの離脱が確認された。そこで、比較検討のために硫酸銅を担持させた吸着剤を作成し、風乾 100°C 加熱乾燥との差を検討したところ、乾燥条件ごとに捕集量は異なり、加熱で長時間乾燥させた吸着剤ではアンモニア捕集量が減少した。一方、吸着後の吸着剤からアンモニアが脱着することが確認されたことから、乾燥条件の異なる吸着剤からのアンモニアの脱着量を測定した。いずれの乾燥条件の吸着剤からもアンモニアは脱着するが、脱着量と経過時間による変動は大きな差はなく微量であった。さらに、脱着後吸着剤の再利用可能性について検討を行った。

(5) ヒ素による地下水汚染地域への実用化の可能性を探るため、この吸着剤について共同研究を実施している Yoshikawa Science Labo がネパール・カトマンズ大学との研究協力の準備を進めた。最初に、海に面していないネパールでの吸着剤の作成には貝殻粉末は不向きであることから、簡単に採取可能な石灰岩を用いた吸着剤合成を行い、一定の吸着能力を確

認できている。

(6) これまでの成果を用いて、途上国の SDG6.1 の解決に向けたヒ素吸着剤の開発に関する書籍[5]の執筆を行った。

[5] 稲葉一穂：第 19 章 炭酸カルシウムを基材とした新規ヒ素吸着剤の開発 (8pp) , 脱炭素と環境浄化に向けた吸着剤・吸着技術の開発動向 (川本克也編, シーエムシー出版) (2023. 2. 出版)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉川 裕泰・Pranish Maharjan・Sudip Paudel・Khem Dallakoti・Dhruba Sharma・Bhupendra Aryal・S. Sharma・永田 昌嗣・稲葉 一穂
2. 発表標題 ネパール産鉱石類を利用した環境浄化材料の開発（ひ素：その1）
3. 学会等名 第80回分析化学討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 稲葉一穂（分担執筆）	4. 発行年 2023年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 336
3. 書名 脱炭素と環境浄化に向けた吸着剤・吸着技術の開発動向	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------