

緊急時に飲料水を確保するための技術

— 硝酸イオン選択吸着「材」 —

苑田 晃成

地下水は古くから清浄な飲料水源として使用されてきたが、近年、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素による汚染のため、飲料水として用いられなくなった井戸も少なくない。緊急時にこれらを活用し、安全な飲料水を確保するため、「機動的浄水システム」の開発を行った。これは、私達の健康リスクとなる物質を除去・無害化するために開発した「硝酸イオン選択吸着剤」と、企業が開発した機能性物質の性能を低下することなく取り扱いが容易な形に成形する「非接触担持成形技術」を組み合わせることによって成し得たものである。「機動的浄水システム」の技術要素である硝酸イオン選択吸着「材」の開発を中心に述べる。

キーワード: 硝酸イオン、イオン選択吸着剤、非接触担持、飲料水、浄水

A novel technology for production of drinking water in emergencies

– Specific material for selective nitrate adsorption –

Akinari SONODA

Underground water has been used as a suitable drinking water source for a long time. In recent years, however, not a small number of wells have become out of use as a drinking water source owing to pollution with nitrate or nitrite. A mobile water purification system has been developed with advantages in portability and cost to utilize the polluted wells in emergencies. The system has been achieved by the combination of nitrate ion selective adsorbent developed in our group and contactless supporting and shaping technology developed by a company which enables formation of a material into easy-to-handle shapes without decreasing the performance of the functional material. This paper mainly describes the development of the nitrate ion selective adsorbent material, which is the important elemental technology in the mobile water purification system.

Keywords: Nitrate ion, ion specific adsorbent, distributed without any contact, drinking water, water purification

1 研究の背景:地下水汚染の現状^[1]

地下水の水質については、環境省より「地下水質測定結果」として公表されている。2009年度の概況調査結果^[1]によると、環境基準を超過した井戸の割合は約6%で、項目別では、「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」の環境基準超過率(3.8%)が最も高い。次いで「ヒ素」(1.0%)、「フッ素」(0.5%)、「鉛」(0.3%)、「ホウ素」(0.2%)の順となっている。上位3項目は環境基準項目が追加された1999年以降順番に変わりはない(図1)。2003年以降、図1の「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」に減少傾向が認められる。概況調査において、地下水汚染が発見された井戸は対象から外れるためと思われ、逆にその分、図2の井戸本数は増加しているものと思われる。

概況調査で汚染が確認された井戸は継続監視調査^[2]の対象となり、汚染の改善が確認されれば調査対象から除かれるため、継続監視調査の結果から汚染の存在状況の概ねの傾向を見ることが出来る。「硝酸性窒素及び亜硝酸

性窒素」は2004年度以降基準超過本数が最も高く、増加傾向にある(図2)。

過去5年間で環境基準を超過した井戸がある市町村は530市町村で、全市町村の31%を占めている。「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」の汚染原因は主に施肥、家畜排せつ物、生活排水からの窒素負荷で、汚染原因が多岐にわたり、また汚染が広範囲に及ぶ場合が多い。

「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」が一定量以上含まれる水を摂取すると、乳児を中心に血液の酸素運搬能力が失われ酸欠になる疾患(メトヘモグロビン血症)を引き起こすことが知られている。「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」の「地下水の水質汚濁に係る環境基準値」は「硝酸イオン」濃度と「亜硝酸イオン」濃度を「窒素」濃度に換算した和で、10 mg/L以下である。

地下水において環境基準を超える汚染が判明した場合は、都道府県および水質汚濁防止法政令市によって、1)人の健康を保護する観点から飲用指導等利用面からの措

置（飲用不可）、2) 汚染範囲や汚染源の特定等の調査、また、3) 地下水の用途等を考慮しつつ浄化等の対策の推進が行われている。

陰イオン交換体を用いて「硝酸イオン」を除去する試みは行われていたが、共存陰イオンが存在すると、その効果は限定的であった。そこで、これまで知られていなかった「硝酸イオン」に選択的な吸着剤^{注3)}の開発に取り組んだ（図3、図4、図5）。硝酸イオンに選択的な吸着剤はアルミニウムとマグネシウムの層状複水酸化物（Layered Double Hydroxide、以下、LDH）で、ハイドロタルサイトと呼ばれる鉱物（ $Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2(CO_3)_{0.125}$ ）とはMg/Al比とイオン交換性の陰イオンが異なる無機イオン交換体（ $Mg_{0.80}Al_{0.20}(OH)_2Cl_{0.20}$ ）である。これまでLDHのアルミニウム含量を多くすることで、イオン交換容量を増やす検討が数多くなされていたが、逆にアルミニウム含量を少なくすることで、硝酸イオンに対する選択性が発現する事を明らかにした。また、塩化物イオン型なので、海水のように塩化物イオンが大量に存在する中からも硝酸イオンを吸着

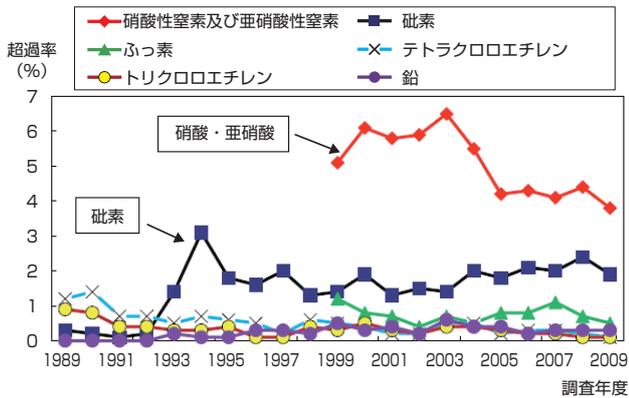


図1 地下水質概況調査における環境基準超過率の推移（主な項目）

することができた。

一方、阪神淡路大震災以降、防災意識が高まり、地方自治体等においては緊急時に備えて浄水システムを導入しているところも少なくない。しかし、海水から淡水を製造可能な逆浸透（RO）システムは動力を必要とし、一般市民が感覚的に操作できるものではないため、より簡易な浄水システムを求める声があった。この研究開発では、ROシステムとは明らかに異なる「動力源を用いず、人力のみで稼働できる簡便な装置」というマーケットを目指し、試作機の作成を行った。用いる原水として、河川水、井戸水、プール水の水質調査を行った。河川水には有害イオンは含まれておらず、簡単なる過と殺菌の組み合わせで十分飲用可能であった。井戸水に関しては、地域により硝酸イオンの水道水基準値を超過するものがあり、本硝酸イオン選択吸着材が有用と思われる。プール水によっては塩素殺菌剤の不純物である臭素酸イオンが検出される場合があり、臭素酸イオンの除去剤を用いる必要があることがわかった。

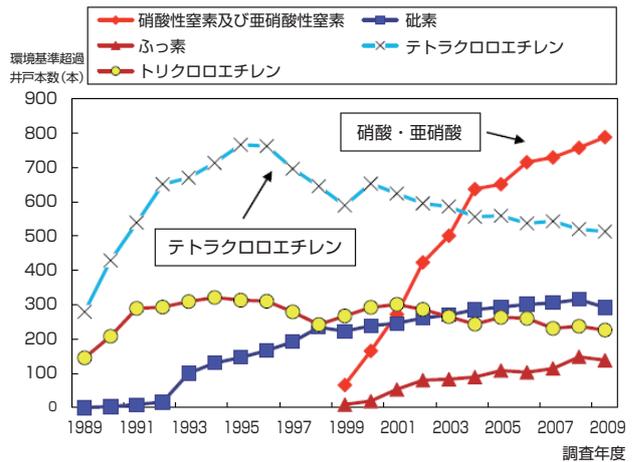


図2 地下水質継続監視調査の環境基準超過井戸本数の推移（主な項目）

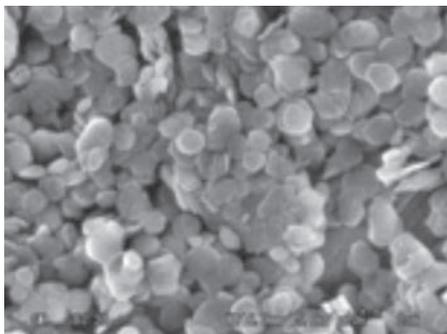


図3 粉末吸着剤のSEM写真
板状粒子の大きさは幅：約500 nm、厚さ：約20 nm

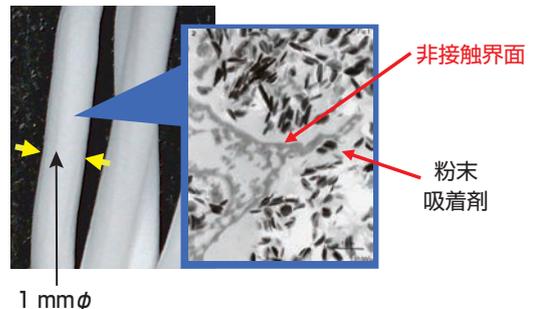


図4 繊維状吸着材のSEM写真およびTEM写真
繊維の直径：約1 mm、内部は多孔性ポリマーの壁に粉末吸着剤が非接触で閉じ込められた構造

2 研究開発の目標

2006年度の地域新生コンソーシアム研究開発事業に、帝人エンジニアリング（株）と産総研を中心に、大学、公設研、地元中小企業（協和化学工業（株）等）と共同研究体を組織し、「分離機能性ナノ粒子の非接触複合化による機動的浄水システム開発」という課題を採択いただいた。

産総研では、平常時は飲用不可となっている硝酸イオンで汚染された地下水を緊急時に飲用可能とするため、硝酸イオン選択吸着剤を用いて硝酸イオン除去システムの開発^[2]を行った。

実用化時の商品イメージとして、社会的要請を満たすために以下の目標を設定した（図6）。

- 1) 価格：システム1台あたり200万円（既存の商品より安めの設定）
- 2) 製造量：システム1台あたり飲料水20トンを1日で製造（一人3Lとして約6千人分）
- 3) 水質：水道水と同程度（水道水基準の50項目を達成）
これらを達成するため、以下の目標をプロジェクト終了時に達成するべく設定した。

- 1) プロトタイプ：実機の1/10の製造能力（2トン/日/台）
- 2) 高速処理（83L/時間/台以上）：1時間あたりカラム体積（約4L）の20倍以上の速度
- 3) 機動性
 - ・小型化（スーツケースサイズ）：一人で簡単に移動可能な大きさ
 - ・微粒子除去フィルター（クリプトスポリジウム対策、1μmフィルター）、有機物除去カラム（臭い成分等）、硝酸イオン除去カラムの組み合わせ
 - ・省エネ：電気・エンジン等動力源を用いず、人力のみを想定（低騒音）
 - ・操作性：単純な原理とユニット化によるメンテナンスの容易性
- 4) 硝酸イオン除去：飲料水基準（<10 mg/L）を達成できる技術開発

研究開発のシナリオは、産総研が要素技術として持っている「硝酸イオン選択吸着剤」（図3）の機能（吸着容量お

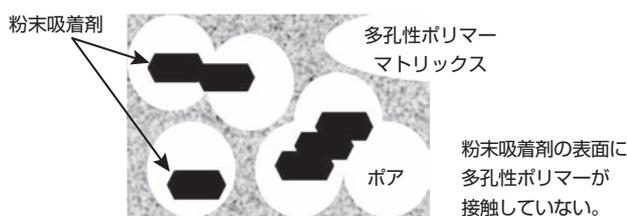


図5 非接触担持成形の模式図

よび選択性）を再現して大量製造する技術を確認（協和化学工業（株）し、帝人エンジニアリング（株）の非接触担持成形技術（図4、図5）を用いて、その機能を維持したまま硝酸イオン除去用吸着材を製造するというものであった。

また、帝人エンジニアリング（株）は、機能性物質として、粉末活性炭を同様に、非接触担持成形することで水処理に関するもっと大きな市場を狙っていた。

二つの機能（有機物除去と硝酸イオン除去）をもつ緊急時浄水システムとしての製品は、帝人エンジニアリング（株）主導で、スーツケースサイズの試作機（無動力、手動ポンプ、ユニット化）を作成するという明確な目標となった（図7）。

3 硝酸イオン選択吸着「材」（アウトカム実現のために必要な要素技術課題）

3.1 大量製造技術（機能の再現）

これまで、類似の化合物を大量製造した経験を生かし、協和化学工業（株）で、産総研の合成方法をベースに工業的手法を取り入れて大量製造に成功した。硝酸イオン選択性と結晶性（XRDのピーク強度、半値幅より判断）は経験的に正の相関があるものの、協和化学工業（株）では評価できない硝酸イオン選択性を産総研で評価することにより、合成の最適条件を見つける事ができた。また、成形する際に、ノズルの穴を詰まらせないようにするため、吸着剤の粉碎・篩い分けに関しては協和化学工業（株）のノウハウを活用し、帝人エンジニアリング（株）の要求するスペック（粒径45μm以下）を達成できた。

製品のスペック（硝酸イオンの吸着容量>1.7 mmol/g・粉末吸着剤、選択係数≒3000）を明確に設定することで、企業のノウハウを外部に漏らすことなく研究開発を行う姿勢は、技術力のある会社とお付き合いをする上で重要かもしれない。

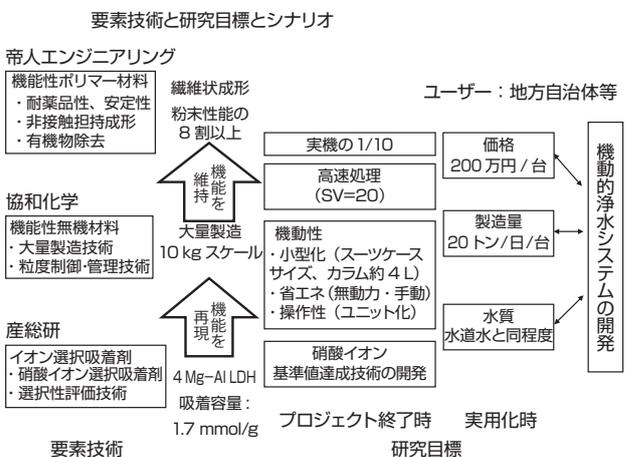


図6 要素技術と研究目標の鳥瞰図

3.2 成形技術（機能の維持）

粉末吸着剤を成形する場合、吸着剤とバインダを混合するだけの通常法だと吸着剤の表面をバインダ成分が覆い、吸着剤の性能が著しく低下する。海水からのリチウムイオン採取用吸着剤において液中硬化法による成形を行ったが、吸着剤性能の6割程度しか発現できなかった^[3]。帝人エンジニアリング（株）の開発した「非接触担持法」^[4]（帝人エンジニアリング（株）の研究員が産総研四国センターに常駐して数年間共同研究を実施）においても大量に処理することは難しく、一つの課題となっていた。

実際、ラボスケールではうまくできていた吸着材が、工場の大きな装置を用いると全く硝酸イオン除去性能が発現しないという事態が発生した。産総研で詳細に検討した結果、工場で使用している水（井戸水を直接使用）が怪しいという結論に達し、純水ラインを用いることで改善できた。硝酸イオン吸着剤は炭酸イオン選択性が高いため、炭酸イオンを含む大量の井戸水で硝酸イオン選択吸着材を洗浄していた際、イオン交換サイトがすべて置換され、硝酸イオンに対して不活性となってしまったことが原因であった。

硝酸イオン除去性能を発揮できなかった吸着材を高濃度の食塩水で再生する検討を行い、再生が可能ということが判明し、使用済み硝酸イオン吸着材が繰り返し使用できることが分かったことは、思いがけない成果の一つとなった。しかし、浄水システムとして製造できる飲料水以上に大量の純水を必要とするため、平常時に再生するとしても用途が限定されることが分かった。また、炭酸イオンが硝酸イオン汚染水に共存すると硝酸イオン除去性能が低下することが予想できる。

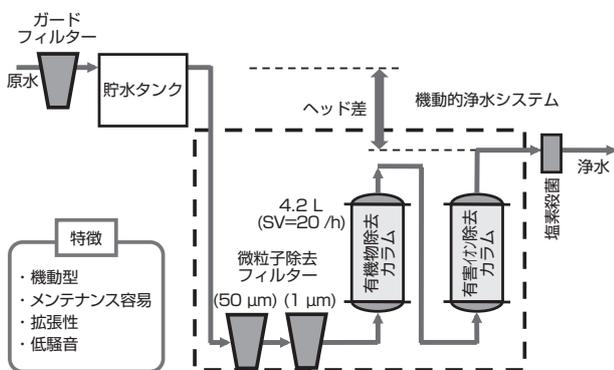


図7 機動的浄水システムの特徴とフロー図

4 コンソーシアムのメリットと事業化に向けた残課題（アウトカム実現のための構成的方法）

企業と共同研究を行っているだけでは、なかなか製品化に至る研究は難しかった。コンソーシアムを設立し、研究開発目標を共同で策定し、硝酸イオン吸着「材」を開発した。メリットとして、参画した産学官それぞれが連携のための接着剤としての研究資金を獲得したこと、製品化を強く意識することが挙げられる。公的資金を使って研究を行うことで、民間企業に対してタイムリミットと責任が発生し、結果として提案書を作成した際の数値目標を達成し、基本性能をもつ試作機（図8）を示すことはできた。

製品化に向けて、3年間フォローアップ研究を行ったが、この浄水システムが有効に使用できるか否か瞬時に判断するシステム、および浄水能力をリアルタイムモニタリングするシステムの開発が残されており、事業化主体となる帝人エンジニアリング（株）では、2010年度で、本製品の開発行為は終了となった。

5 おわりに（結果の評価と今後の展開）

到達度の自己評価について、結論から言えば、4合目程度となった。繰り返しになるが、商品化のための解決すべき課題はこの浄水システムが有効に使用できるか否か瞬時に判断する機能の付与と、浄水能力のリアルタイムモニタリングである。これらの課題を解決するため、引き続きいて地道に研究開発に取り組んでいきたい。

この研究をとおして最も感じたことは、「技術は人にあり、技術の継承は組織の責任」ということである。共同研究で協力していただいた人の中には、いわゆる「団塊の世代」で、現場の第一線を退いたがピカイチの技術を持っている方がいた。職人の匠の技があればこそ達成できた事もあり、組織がその技術を継承できなければ技術は消えてしまう恐れがある。

産総研にしても同様で、プロジェクトの際に実際に手を

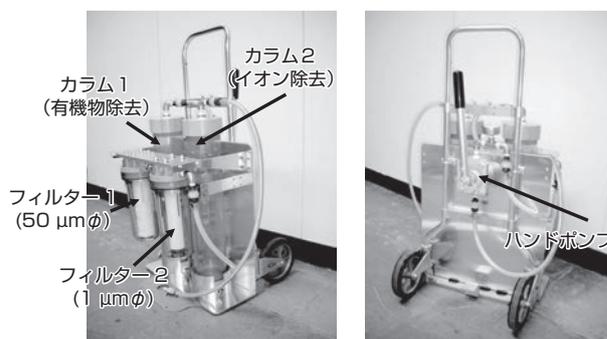


図8 機動的浄水システムの試作機（ハノーバ・メッセ2008に出展）

動かしてノウハウを蓄積した契約職員がプロジェクトの終了とともにその仕事から離れてしまう。端的な例では、留学生が技術を学び本国に帰った後、その研究のエキスパートとして活躍するのに対し、組織改変等で技術を次の世代に継承できなかった組織は技術を持った人が居なくなるとともに消えてしまう。

今後の展開として、リアルタイムで硝酸イオン等を検知できるセンサーの開発に注力する。また、これまで蓄積されたイオン選択吸着剤の技術を資源・エネルギー・環境・健康分野に適用し、イオン選択吸着剤の実用化研究を行い、一つでも商品となるものを生み出したい。

謝辞

この技術開発は、地域新生コンソーシアム研究開発事業「分離機能性ナノ粒子の非接触複合化による機動的浄水システムの開発」（2006～2007年度）の代表者であった健康工学研究部門廣津孝弘副部門長のリーダーシップにより得られた成果で、深く感謝致します。また、研究協力いただいた産総研四国センター、帝人エンジニアリング（株）、協和化学工業（株）の技術者・研究者の方々、プロジェクトに参画いただいた阿波製紙（株）、香川県産業技術センター、徳島県立工業技術センター、香川大学工学部、鳴戸教育大学の方々、管理法人としてサポートいただいた（財）四国産業・技術振興センター（STEP）の故田村恭弥氏、西山良一氏に謝意を表します。

注1) 地域の全体的な地下水質の状況を把握するために実施する調査

注2) 汚染が確認された地域について、継続的に監視を行うための調査

注3) ここで、吸着「剤」（図3）と吸着「材」（図4、図5）は、次の様に区別して、用いている。

吸着剤：化合物として、一つの一般式で表すことが出来るような物質。無機イオン交換体の場合に粉末状となる場合が多く、そのまま水処理に用いると相分離が容易でないことが多い。

吸着材：水処理に用いる際に相分離が容易となる様に粉末吸着剤をバインダー等で成形した材料。有効成分以外を含んでいるため、体積あたりの性能は粉末吸着剤に比べ低下する。

参考文献

- [1] 「平成21年度地下水質測定結果」、環境省 水・大気環境局 (2011.3)
<http://www.env.go.jp/water/report/h22-01/full.pdf>
- [2] 苑田晃成: 機動的浄水システムの開発, 産総研TODAY, 10 (3), 4-5 (2010).
- [3] 大井健太: 無機イオン交換体-選択的分離機能の発現と応用-, (株)エヌ・ティ・エス, 東京 (2010).
- [4] 特許第4339674号, 機能性粒子担持繊維とその製造方法, (2009. 7. 10)

執筆者略歴

苑田 晃成 (そのだ あきなり)

1993年九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻博士課程修了。同年、工業技術院四国工業技術試験所入所。2001年から産業技術研究所海洋資源環境部門主任研究員。つくば企画本部企画主幹、環境管理技術研究部門、健康工学研究センターを経て、現在、健康工学研究部門健康リスク削減技術研究グループ長。ホウ素同位体に関する研究に従事。現在は、有害陰イオンに対して選択的な吸着剤、健康リスク物質を削減するための技術開発に従事。



査読者との議論

議論1 製品スペックの設定

質問 (村山 宣光: 産業技術総合研究所先進製造プロセス研究部門)

製品スペックについて、「製品のスペックを明確に設定することで、企業のノウハウを外部に漏らすことなく研究開発を行う姿勢は、技術力のある会社とお付き合いをする上で重要かもしれない。」は大変参考になる指摘だと思います。今回の研究開発では、製品スペックの設定において、どの機関がリーダーシップを取ったのか、また、製品スペック設定から各要素技術の目標設定へのブレークダウンにおける工夫等をお聞かせください。

回答 (苑田 晃成)

謝辞に記載していますように、今回の研究開発では研究代表者であった産総研の廣津主幹研究員（現、副研究部門長）のリーダーシップにより製品のスペックが設定されました。「2. 研究開発の目標」のところに記載しておりますように、製品のスペック設定において、既存の製品と競争して勝てるものを目標に設定し、そこから各要素技術へのブレークダウンが行われました。特に、流速に関しましては、SV=20という数値が掲げられ、何の確証もないまま実験をするしかありませんでした。結果的に、カラム体積あたりの処理量が少なくなりましたが、水道水基準を満たす飲料水を製造することができました。

議論2 製品化されなかった理由

質問 (景山 晃: 産業技術総合研究所イノベーション推進本部)

この論文は、企業と共同で行った緊急時に飲料水を供給するための硝酸イオン選択吸着「材」の開発を示したもので、統合的な研究開発を進めたことで技術的には目標を達成しています。その一方で、企業の最終判断で浄水システムの製品化は見送りとなっています。その理由として、技術目標だけでなく競合技術との総合コストの比較や市場の大きさ等も考慮すると、結果的に目標設定があまかったということはないのでしょうか。

回答 (苑田 晃成)

一つの原因は、「4. コンソーシアムのメリットと事業化に向けた残課題」に述べたとおり、リアルタイムモニタリング技術の開発を同期させておらず、ユーザー側で使用の可否を判断できないことです。

また、当初の目標設定で既存のROシステムと明確に異なる製品ターゲットを設定して研究開発・試作を進めました。しかし、研究開発の終了時点で振り返ってみると、技術開発の目標値だけでなく、1) 市場サイズの予測、2) コスト設定、3) 市場展開イメージの策定等において、当初の差異化点が必ずしも十分ではなかった、すなわち、目標設定が結果的に十分でなかったことが考えられます。

上記は推論を含めた考察ですが、製品化を目標とする研究開発では、パートナー企業の協力を得て、これらの点をしっかり検討して計画を立てることが重要と思います。

議論3 技術の継承

質問（村山 宣光）

「技術は人にあり、技術の継承は組織の責任」とのご意見は、大変重要な課題であると思います。技術の継承について、具体的なアイデアやご意見をお聞かせください。

回答（苑田 晃成）

産総研のように、組織名が残らないような改廃を繰り返していると、技術の継承は困難に思います。当然、すべての技術を継承していくことはできませんので、残すべき技術を選択する必要があるかと思います。例えば、新しい技術にとって替わられて、今後使われない技術は消えていくとしても、大きな柱となる技術はさまざまな世代（年齢）のグループを形成すべきです。定員制で補充採用をしていた工業技術院時代も、技術の継承という意味では悪くなかった制度に思います。技術の継承には、常に5～7人のグループで共通の技術があると理想的に思えます。グループを大ぐりにすることは一つのアイデアかも知れません。