

水に含まれる硫化水素 (H₂S) を高効率かつ迅速に吸着できる浄化材の開発

名古屋大学大学院医学系研究科・環境労働衛生学の原田 研究員（現職筑波大学・助教）、橋本 和宜 特任助教（現職名城大学・助教）、田崎 啓 講師、加藤 昌志 教授（責任著者）の研究グループは、水に含まれる硫化水素を高効率かつ迅速に吸着できる安価な浄化材の開発に成功しました。

硫化水素（H₂S）は、地下水だけでなく、排水処理場、埋立地、石油精製場等の水にも含まれています。水中の硫化水素は硫化水素イオンとして存在し、非常に低い濃度（0.003-2 mg/L）でも水生生物を死滅させてしまいます。ですから、陸上養殖に使用される地下水に硫化水素があると、低濃度であっても、養殖されている水生生物が、大きな被害を受けることになります。一方、水に含まれる硫化水素イオンが、硫化水素として空気中に放散されると、腐卵臭を持つ有毒ガスとしてヒトの健康を障害し、死に至らしめることもあります。実際に、硫化水素中毒による下水道清掃および工事中の事故、温泉水貯留槽清掃中の事故、工場内化学反応槽における事故といった労働災害が、日本を含めた世界中で発生しています。

硫化水素の主たる発生源の1つである「水に含まれる硫化水素」を高効率に浄化できる材料は限られています。本研究では、加藤昌志教授等が、ヒ素等の有害元素の吸着材として発明した浄化材（MF-HT；特許 6043988 号）を用いて、水に含まれる硫化水素吸着効果を調べました。MF-HT は、過去に報告された吸着材と比較して、優れた吸着能力と早い吸着時間で水に含まれる硫化水素を吸着できました。さらに、MF-HT は、再生処理をすることにより、リサイクル使用ができることもわかりました。今後は、硫化水素に起因する労働災害を含めたヒトの健康被害を防ぐ目的だけでなく、硫化水素を含む地下水を用いた魚類等の陸上養殖の効率化等の目的でも、実用化が期待されます。

本研究成果は、国際誌「Journal of Environmental Management」（2022年8月29日付）の電子版に掲載されました。

ポイント

- 名古屋大学は、ヒ素等の有害元素を浄化できる安価な浄化材（MF-HT）を発明しています。
- 本浄化材は、有害元素だけでなく、水に含まれる硫化水素を高効率に浄化できることを発見しました。
- 本浄化材は、再生処理により硫化水素の除去に再利用可能なことがわかりました。
- 本浄化材による硫化水素の除去により、水生生物の生存率を向上できることがわかりました。

1. 背景

硫化水素は、腐卵臭を持つ無色の有毒ガスであり、温泉地だけでなく、排水処理場、埋立地、石油精製場等で自然および人為的に発生することが知られています。硫化水素は湖沼の底質などのような嫌気性状態で硫酸還元菌により発生します。硫化水素は水中では硫化水素イオンとして存在しており、極めて低い濃度(0.003-2 mg/L)でも水生生物への毒性を持っています。また、水中の硫化水素イオンが硫化水素として空气中へ放散されると、中枢神経系、特に呼吸中枢に中毒症状をきたします。硫化水素中毒による事故は、日本を含む世界中にて発生しており、下水道清掃および工事中の硫化水素事故や温泉水貯留槽清掃中の硫化水素発生事故、工場内化学反応槽からの硫化水素流出事故等の労働災害が報告されています。従来、硫化水素による被害を軽減する対策として活性炭等の浄化材による空气中の硫化水素を吸着し除去する方法が知られている一方で、硫化水素の主要な発生源である水中から高効率に浄化できる材料は限られています。そこで、本研究は、我々独自の水質浄化材「ハイドロタルサイト様化合物」(MF-HT)を用いた水中硫化水素の吸着除去効果を調べました。

2. 研究成果

まず、MF-HT の水中硫化水素に対する吸着効果を評価しました。異なる吸着時間および異なる硫化水素初期濃度による吸着量の変化を調べた結果、MF-HT による水中硫化水素吸着は 45 分後に吸着平衡に達することが確認されました。吸着動力学を表す擬 1 次と擬 2 次モデルによる評価では、両モデルともよく相関し (擬 1 次 $R^2=0.993$, 擬 2 次 $R^2=0.997$)、水中硫化水素の吸着は化学的反応だけでなく、物理的反応にも関わることを示唆されました。また、Langmuir 等温吸着式により、MF-HT による水中硫化水素の最大吸着量は 146.5 mg/g であると推定されました。これらのことから、これまでに報告された水中硫化水素吸着材と比較して、MF-HT は最も優れた吸着能力と速い吸着平衡時間を有することがわかりました。

次に、実際の環境水中に含まれる硫化水素の MF-HT による浄化効果を確認しました。日本国内 4 地域より地下水サンプル(n=16)を採取し、MF-HT 処理前後における地下水サンプル中の硫化水素濃度を測定しました。MF-HT による 60 分間の浄化処理により、地下水サンプル中の硫化水素濃度は平均 23.9 mg/L から 0.56 mg/L に減少し、約 97.6%の硫化水素を除去できたことが確認されました(図 1)。

さらに、MF-HT による浄化処理後の地下水サンプルの安全性を評価するため、化学物質の生態影響試験モデル水生生物である微細藻類および微小甲殻類(ミジンコ)に対する毒性を調べました。浄化された地下水サンプルの微細藻類に対する生長阻害率は 96.1%(2 倍希釈時)減少し、ミジンコに対する遊泳阻害率は 82.5%(4 倍希釈時)減少しました

(図 2)。本結果は水生生物に対する MF-HT の安全性を示唆しています。

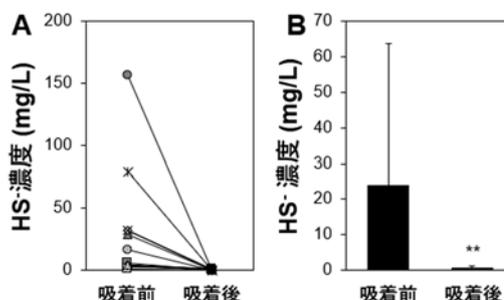


図 1 MF-HT を用いた地下水サンプル中の硫化水素の除去効果

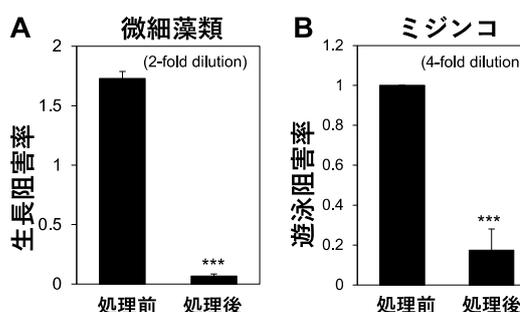


図 2 MF-HT による浄化処理前後の地下水サンプルの水生生物への毒性評価

また、水中硫化水素の吸着メカニズムを解明するため、吸着前後の MF-HT を XRD^{※1}、FTIR^{※2} および SEM-EDX^{※3} 解析を実施しました。XRD 解析の結果、硫化水素吸着による MF-HT の構造に変化がないことが確認されました。FTIR 解析の結果、硫化水素吸着後の MF-HT では硫酸イオンのピークが検出されたことから、硫化水素イオンは MF-HT 層間の炭酸イオン等の陰イオンと交換され、硫酸イオンに酸化された可能性が示唆されました。SEM-EDX 解析の結果、吸着後の MF-HT では硫黄含有量が増加したことが確認されました。これらのことから、硫化水素吸着後の MF-HT は炭酸ナトリウム溶液によりリサイクル使用できる可能性が示唆されました。実際に、1M 炭素ナトリウム溶液により MF-HT の硫化水素を脱着後、再び吸着を行なった結果、再生した MF-HT は元の MF-HT と比べてほぼ同等の硫化水素吸着能を有することが確認されました。

3. 今後の展開

硫化水素はヒトへの健康被害をもたらすだけでなく、水中で極めて低い濃度でも水生生物への毒性を有することが知られています。今後、MF-HT の応用によって、水中硫化水素を効率的に除去し、空気中への放散を防止することで労働災害を含めたヒトに対する健康被害を予防できるだけでなく、生態環境の保全にも貢献できます。また、陸上養殖によく使われる地下水からの硫化水素除去にも有効であり、実用化が期待されます。

4. 用語説明

※1 XRD : X 線解析。X 線の解析パターンから結晶性物質の同定を行う方法。

※2 FTIR : フーリエ変換赤外線分光。測定対象物固有の赤外線吸収スペクトルを読み、対象物の特性を分析する方法。

※3 SEM-EDX : 走査型電子顕微鏡—エネルギー分散型 X 線分光。観察領域における組成分析・元素分布を分析する方法。

5. 発表雑誌

掲雑誌名 : Journal of Environmental Management

論文タイトル : Potential application of a hydrotalcite-like compound for reduction of toxicity to aquatic organisms via rapid and efficient removal of hydrogen sulfide

著者・所属 :

Tian Yuan, Nagoya University and University of Tsukuba

Kazunori Hashimoto, Nagoya University

Akira Tazaki, Nagoya University

Masahiro Hasegawa, Nagoya University

Fitri Kurniasari, Nagoya University

Chihiro Ohta, Nagoya University

Masayo Aoki, Nagoya University

Nobutaka Ohgami, Nagoya University

Masashi Kato, Nagoya University

DOI : 10.1016/j.jenvman.2022.115861

English ver.

https://www.med.nagoya-u.ac.jp/medical_E/research/pdf/Jou_220830en.pdf