

環境助成研究成果 概要集

(第 39 回・2018 年度分 : 12 件)

(第 40 回・2019 年度分 : 22 件)

2021 年 4 月 1 日

公益財団法人 鉄鋼環境基金

「環境研究成果 概要集（2019年度助成分）」の発刊にあたって

鉄鋼環境基金は、鉄鋼業関連の環境保全技術に関する研究を助成し、環境の保全と関連技術の向上に寄与するため、1973年に鉄鋼業界の拠出により設立されました。

設立以来、大気、土壌水質、副産物、地球環境等幅広く環境技術の研究助成を行い、助成件数は2020年度までに1,973件、総助成金額は43億13百万円に達しております。

これらの研究成果は、鉄鋼業界だけでなく広く産業界全体の環境保全技術の向上に繋がるとともに、大学を中心に学術の振興にも貢献してまいりました。

助成研究の成果をより広く社会に還元する目的で、1993年より成果概要集を発刊してきております。また、1980年以降の助成研究成果報告書を収めたデータベース（FERAS）を当財団のホームページ（URL：<http://www.sept.or.jp/>）で一般公開しております。

今般、2019年度の助成研究34件（2018年度の12件を含む）の成果報告書がまとまり、成果概要集を発刊いたしました。今年度より電子文書でのオンライン発行といたします。また、成果報告書のフルペーパー、成果概要、成果要旨につきましては、従来通り上記データベース（FERAS）に収録しておりますので、本成果概要集とともにご活用いただければ幸甚です。

2021年4月1日
公益財団法人 鉄鋼環境基金
理事長 鈴木 英夫

目 次

			ページ
〈大気分野〉			
1	17・18大気－254 PM2.5窒素成分濃度の長期・広域データベースの開発	東京農工大学	松田 和秀 1
2	18大気－260 東アジア地域における光吸収性有機エアロゾルの動態解明	(国研)海洋研究開発機構	朱 春茂 3
3	19大気－262 越境輸送に伴う微小粒子化学成分のヒトの健康影響に関する研究	金沢大学	猪股 弥生 5
4	19大気－263 安定固定が可能なナノ金属材料を活用する高効率な水銀除去技術	(国研)産業技術総合研究所	三重 安弘 7
5	18・19大気－264 大気粒子の生物化学的活性酸素産生能予測と活性寄与物質の同定	金沢大学(長崎大学)	鳥羽 陽 9
6	19大気－265 微小粒子状物質の酸化能の季節変化と発生源寄与と推定	福岡大学	西田 千春 11
7	19大気－266 地下鉄等の閉鎖的環境中PM2.5の放射光XAFS化学状態解析	慶應義塾大学	奥田 知明 13
8	19大気－268 低質油起源PMの捕集・処理を一体化した浄化システムの開発	鳥羽商船高等専門学校	窪田 祥朗 15
〈土壌・水質分野〉			
9	17・18土水－389 バイオガスを活用した高効率型排水処理リアクターの開発	(国研)国立環境研究所	小野寺 崇 17
10	18土水－392 フェントン型反応を応用した未規制汚染物質の高効率除去法の開発	静岡県立大学	徳村 雅弘 19
11	18土水－394 強酸性重金属廃水からの有害金属回収とナノマテリアル作製	大阪大学	岩堀 健治 21
12	17・18土水－396 種間差と水質を考慮したミジンコに対するニッケルの生態毒性評価	(国研)産業技術総合研究所	眞野 浩行 23
13	18・19土水－399 排水・上水処理技術を融合した高効率アンモニア排水処理法の開発	山梨大学	亀井 樹 25
14	19土水－401 海水中溶存PCB類の高選択的脱ハロゲン化反応の開発	琉球大学	鈴鹿 俊雅 27
15	19土水－402 バイオガス精製・窒素除去一体型の鉄鋼廃水処理システムの開発	呉工業高等専門学校	谷川 大輔 29
16	19土水－403 ¹⁵ Nトレーサ法を応用したN ₂ O還元反応定量手法の確立と評価	東京農工大学大学院	末永 俊和 31
17	19土水－406 層状複水酸化物を用いたレアメタルの分離回収技術の開発	東北大学大学院	亀田 知人 33

18	18・19土水-408 胚発生異常の「有無」を指標とした新たな生態毒性試験法の開発	秋田県立大学	堀江 好文	35
19	18・19土水-409 日本海の大環香族炭化水素類の挙動と毒性発現に関する研究	島根大学	長門 Edward 豪	37
20	19土水-410 鉄鋼副産物による底質酸素消費速度への影響	神戸市立工業高等専門学校	宇野 宏司	39

〈副産物分野〉

21	17・18副産物-148 製鋼スラグ中フリーマグネシアの水和抑制	秋田大学大学院	井上 亮	41
22	16・17・18副産物-152 カルシア改質土による微細藻類の発生抑制と機構解明	金沢大学	三木 理	43
23	18副産物-156 セルロース系増粘剤を用いた鉄鋼スラグ押出成形品の開発	三重大学大学院	野中 寛	45
24	18・19副産物-158 製鋼スラグを用いた改良土の硬化に対する堆積泥有機物の影響評価	北海道大学大学院	佐藤 努	47
25	18・19副産物-161 有機汚染物質の化学的浄化に向けたスラグの触媒利用に関する研究	八戸工業大学	片山 裕美	49
26	17・18・19副産物-162 環境浄化性能を高めるための鉄鋼スラグの効果的な利用法の提案	広島大学大学院	日比野 忠史	51
27	19副産物-163 高リン鉄鉱石精錬により増加する製鋼スラグ削減と高度利材化	東北大学	植田 滋	53

〈地球環境分野〉

28	17・18地球環境-123 液相燃焼合成によるナノスケール分散型化学蓄熱材料の開発	北海道大学大学院	能村 貴宏	55
29	17・18地球環境-124 多孔質亜鉛電極によるCO ₂ 資源化とその反応機序解明	九州工業大学大学院	高辻 義行	57
30	17・18地球環境-125 界面デザインによるイオン液体中のCO ₂ の電解還元反応の高効率化	名古屋工業大学	本林 健太	59
31	18・19地球環境-126 界面欠陥に着目したSOFC燃料極の炭素析出抑制の研究	東京工業大学	渡部 弘達	61
32	17・18・19地球環境-127 炭素循環製鉄のための二酸化炭素資源化技術の確立	東京工業大学	加藤 之貴	63
33	18・19地球環境-129 吸収式氷スラリー生成機による低質未利用熱の有効活用	信州大学	浅岡 龍徳	65
34	19地球環境-130 アモルファス構造の均一化と薄膜化による高CO ₂ 選択透過膜の創製	広島大学大学院	金指 正言	67

報告書番号	17・18大気-254		
研究テーマ	PM2.5 窒素成分濃度の長期・広域データベースの開発		
	所 属	役 職	氏 名
	東京農工大学農学部 一般財団法人日本環境衛生センター	教授 副主査	松田和秀 伴 聡美

【申請書記載の目的】

PM2.5 の発生源の特定や排出削減効果等を評価する際に不可欠な大気化学輸送モデルにおいて、現在、PM2.5 成分の計算精度は十分とはいえず、特に、硝酸塩などの窒素成分の計算値と観測値の不一致が指摘されている。本研究では、大気化学輸送モデルの計算精度向上に必要な検証用測定データを充実させるために、EANET のモニタリングデータから、PM2.5 硝酸塩濃度を推定する手法を開発し、長期・広域のデータベースを構築することを目的とする。

【研究成果】（研究計画に対する達成度 : 80%）

日本の東アジア酸性雨モニタリングネットワーク（EANET）局で長期間蓄積されている粒子・ガス状物質成分のモニタリングデータから、PM2.5 硝酸塩濃度の長期・広域データを推定する手法を開発し、EANET 局 7 局における 2008 年～2017 年の 10 年間における PM2.5 硝酸塩濃度を推計した。本推定手法は、過去のデータだけでなく、将来のモニタリングデータにも適用可能で、大気化学輸送モデルの検証に資するものであり、最終的には PM2.5 施策の策定のための発生源の特定や排出削減効果等の評価に貢献するものである。

【本文】

日本の EANET 局では、4 段フィルターパック法による粒子・ガス成分濃度測定が行われており、長期間のデータが蓄積されている。一方、当該手法では、粒子については全粒径一括捕集がなされており、かつ、半揮発性である NH_4NO_3 粒子がサンプリング中にフィルター上から揮発し、ガスとして再捕集されるアーティファクトが生じていることが知られている。このようなデータから PM2.5 硝酸塩 (NO_3^-) 濃度を推定する手法を開発するために必要なデータセットを得ることを目的として、東京の西部郊外地域に位置する東京農工大学農学部附属施設フィールドミュージアム多摩丘陵において、EANET で採用されている 4 段フィルターパック法と、粒径分取法およびデニューダ法との並行測定を行った。これら三つの測定法によるサンプリングを、2017 年 9 月 26 日から 2019 年 9 月 30 日の約 2 年間、原則 1 週間毎に連続して実施した。粒径分取法では、微小粒子 (PM2.5) と粗大粒子を分けて捕集し、粒径別の化学成分情報を得た。さらにデニューダ法ではアーティファクトの影響を受けない PM2.5 硝酸塩とガス状硝酸 (HNO_3) の情報を得た。一連のデータセットを用いて以下の推定法を考案した。

まず、大気中のガス状硝酸の割合 ($[\text{HNO}_3 \text{ 濃度}] / ([\text{PM2.5 硝酸塩濃度}] + [\text{HNO}_3 \text{ 濃度}])$) を気象要素から算出する推定式を重回帰分析により導出した。全 12 変数から最適な変数を探り、最終的に気温と相対湿度を変数とした推定式を得た。当該割合は、気温に大きく依存しており、大気中におけるガス-粒子平

衡 ($\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{NH}_3$) の季節変化を反映していた。さらに、相対湿度との関係は、高湿度下で NH_4NO_3 粒子が潮解して液滴となると温度上昇による揮発が抑制される効果も反映していた。熱力学平衡モデル (ISORROPIA II) を用いた解析からも、推定式と同様な気温と相対湿度との関係が得られ、理論との整合性が得られた。上記の割合について、気温および相対湿度を入力データとして推定式から算出された値とデニューダ法の測定値から算出した値とを比較したところ、比較的良好一致を示し (図1)、観測地点と同様の気候および濃度レベルの場所において有効な手法と考えられた。

次に、4段フィルターパック法の全粒径粒子成分濃度データから PM2.5 硝酸塩濃度 (アーティファクトの影響あり) を推定する方法を以下のように考案した。

粒径分取法のデータを踏まえ、 NH_4^+ は微小粒子のみ、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} は粗大粒子にのみ存在すると仮定し (SO_4^{2-} 、 NO_3^- は両粒径に存在)、粗大粒子成分のイオンバランスから粗大粒子中の「 $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ 」濃度を算出する。次に、粗大粒子中の SO_4^{2-} として、海塩由来 SO_4^{2-} のみが存在すると仮定する最小見積ケースと全 SO_4^{2-} が存在すると仮定する最大見積ケースに対する NO_3^- 濃度を計算し、PM2.5 硝酸塩濃度の最小推定値および最大推定値を算出する。最後に、最大最小それぞれのケースに、気温と相対湿度から推定されたガス状硝酸の割合を適用してアーティファクトを補正する。

4段フィルターパック法のデータから、以上の方法で算出された PM2.5 硝酸塩濃度推定幅は、デニューダ法の測定値と整合していた。上記の方法を用いて、日本の EANET 局 7 局 (東京局、佐渡関岬局、隠岐局、梶原局、八方尾根局、伊自良湖局、蟠竜湖局) において 2008 年~2017 年の 10 年間の P M2.5 硝酸塩濃度を推定した (図2)。今後、より推定精度を上げるためには、各測定局において、1 年間程度、本研究と同様な観測を実施し、よりその地点に合った推定式を作成することが有効であると考えられる。

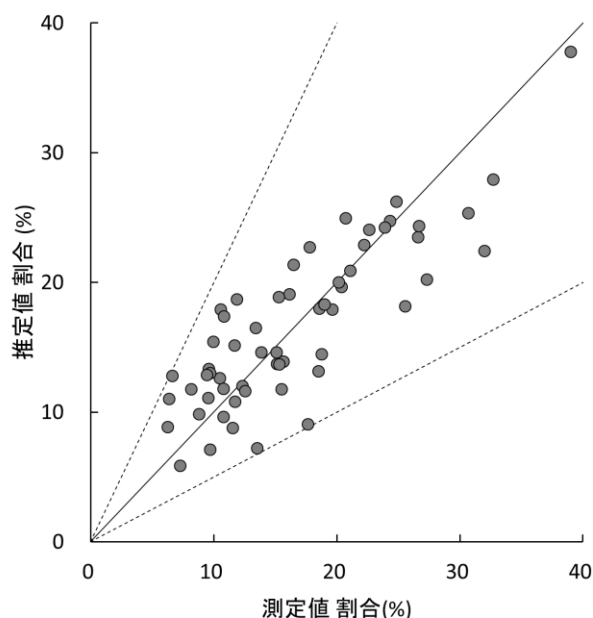


図1 ガス状硝酸濃度の割合の測定値 (デニューダ法) と推定値 (気温、相対湿度から算出) の比較

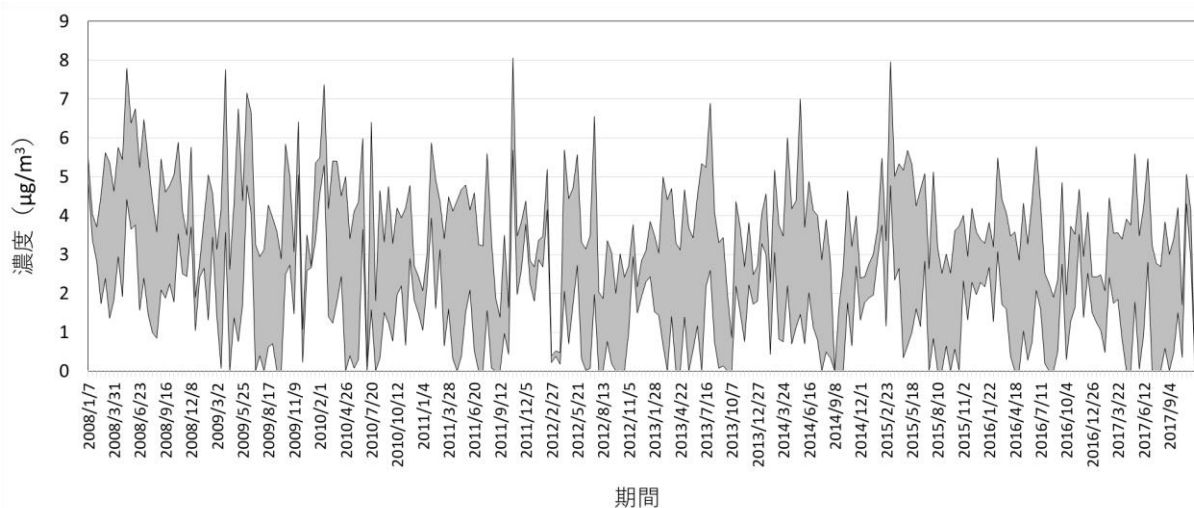


図2 EANET 東京局における PM2.5 硝酸塩濃度推定幅の 10 年間の変動 (2008 年~2017 年)

報告書番号	18 大気-260		
研究テーマ	東アジア地域における光吸収性有機エアロゾルの動態解明		
	所 属	役 職	氏 名
	国立研究開発法人海洋研究開発機構 地球環境部門	研究員 研究員	朱 春茂 宮川拓真

【申請書記載の目的】

光吸収性有機エアロゾル (BrC) の光吸収に関するパラメータを用いて、東アジア地域の影響を受けやすい日本の離島における BrC の動態を解析し、大気輸送モデルや衛星観測を組み合わせ、日本に影響を及ぼす BrC の主要発生地帯を明らかにする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100 %)

2018年から2019年にかけて長崎県福江島における現場観測とリモートセンシング観測のデータを組み合わせ、BrCの光吸収係数(Bap)、吸収の光学的深さ(AAOD)と吸収のオンゲストローム指数(AAE)等の光吸収パラメータの変動を明らかにした。また、2018年4月15日の高いBrCイベントに対し、大気輸送モデルFlexpartやVIIRS等の衛星データを用いて解析した結果、中国北部は主な発生地帯であることを明らかにした。本研究で観測、モデルや衛星データの統合利用により、BrCの発生源・生成機構に関する新たな知見を見出した。

【本文】

中国に代表される東アジア地域での急激な経済発展とともに、PM_{2.5}などの大気汚染物質が大量に排出され、偏西風などにより日本や西部北太平洋の大気環境に影響を及ぼすことが注目されている(図1)。中国では汚染物質の排出の浄化対策が強化され、2006年以後二酸化硫黄の排出量は減少する傾向を示している一方、西部北太平洋ではエアロゾル中の有機物濃度は増えつつある(Boreddy et al., Atmos. Chem. Phys., 2018)。これらの有機エアロゾルは地球放射収支への影響の不確定性が非常に大きいのが現状である。特に、ブラウンカーボン(BrC)と呼ばれる可視-紫外域の波長で光吸収能力が大きい有機エアロゾルが、全球スケールで光吸収性エアロゾルの正の放射強制力の

1/4程度も寄与している(Zhang et al., Nature Geosci., 2017)。BrCの動態分布や発生源の理解は今なお十分ではなく、特に越境輸送で日本及び西部北太平洋の放射収支に影響を及ぼす東アジア地域のBrC主要発生地帯が明らかになっていない。そこで本研究では、BrCの光吸収に関するパラメータを用いて、東アジア地域の影響を受けやすい日本の離島におけるBrCの動態を解析し、大気輸送モデルや衛星観測を組み

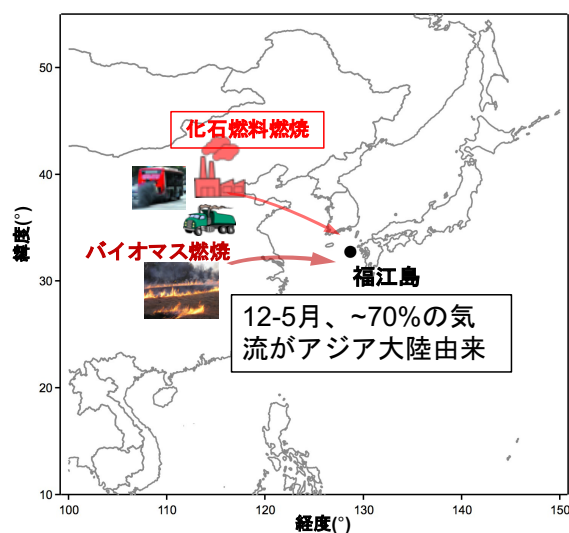


図1. 本研究で観測を行う福江島の位置。冬季から春季にかけて東アジア地域からの大気が頻繁に移流する。

合わせて、日本に影響を及ぼす BrC の主要発生地域を調べた。

本研究では、2018年3-8月にかけて長崎県福江島においてエアロゾルフィルター試料を採集した。採集したフィルター試料から BrC を抽出し、Bap を紫外-可視分光光度計により計測した。BrC の吸収スペクトルから AAE_{filter} を導出してその変動を解析した。また、2019年4-10月にかけてエサロメーター(MA200)により大気観測を実施し、東アジア地域の人為発生源の影響を受ける時期の BrC に関連するパラメータを解析した。さらに、スカイラジオメータのデータから導出されるエアロゾルの光学的深さ (Aerosol Optical Depth, AOD) と単一散乱アルベド (Single Scattering Albedo, SSA) を解析し、BrC の AAOD と AAE (AAE_{SKYNET}) を導出し、 AAE_{filter} と AAE_{SKYNET} を比較・検証し、それぞれの特徴を見出した。最後に、上記において得られた BrC による光吸収増大イベントの時期に対して、ラグランジアン型モデル Flexpart を用いてフットプリント解析することに加え、衛星観測による森林火災のホットスポット解析をし、東アジア地域のバイオマス燃焼等、日本に影響を及ぼす BrC の主要な発生地域を特定した。

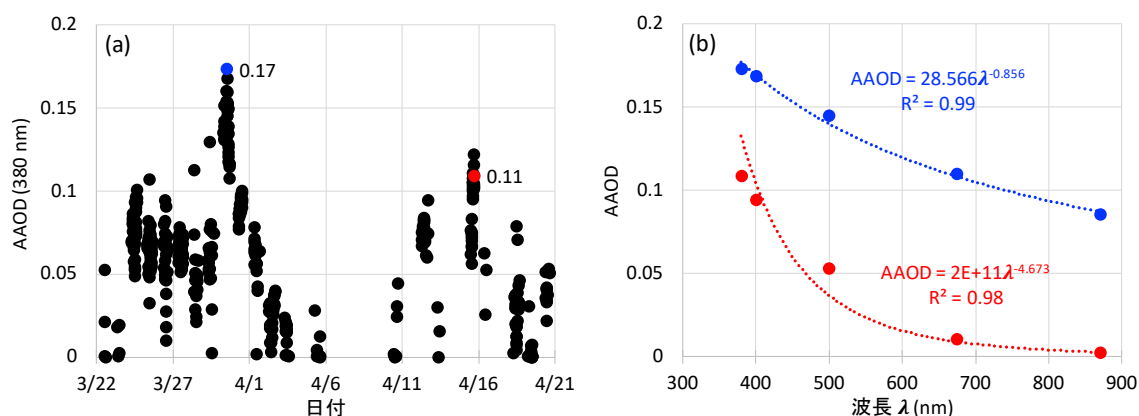


図2. 2018年3-4月福江島における SKYNET で得られた (a) AAOD (380 nm) の時系列変動の例。高い AAOD が 3月30日 (0.17) や 4月15日 (0.11) に観測された。(b) 3月30日 (青) や 4月15日 (赤) の AAOD のスペクトルや算出された AAE。

BrC の動態解析の結果、他時期に対して 3月30日や 4月15日に高い AAOD (380 nm) (それぞれ 0.17 や 0.11) が観測された (図2a)。3月30日に AAE (0.86) が 1 に近く、BC の寄与が大きいと考えられる。一方、4月15日においては AAE が 4.67 であり、BrC がエアロゾルの光吸収に大きく寄与していることを示した (図2b)。大気輸送モデル Flexpart での計算により、4月15日は福江島付近の大気の起源は中国北部・東北部であったことがわかった (図3)。この時期、中国北部やロシア南部 (中国との境界の近く) では VIIRS 衛星により森林火災のホットスポットが観測された。中国の工業による化石燃料の燃焼による BrC の排出に加え、これらの火災で放出された BrC が福江島まで移流したと考えられる。また、 AAE_{filter} と AAE_{SKYNET} を比較した結果、 AAE_{filter} は AAE_{SKYNET} より 18-24%高いことがわかった。

本研究により、地上リモートセンシングで得られる BrC 計測の検証が可能となり、SKYNET 等の観測ネットワークデータから光吸収性エアロゾルの推定の精度向上に繋がった。また、越境輸送の影響を受ける日本及び西部北太平洋の BrC の起源に関する知見が得られた。

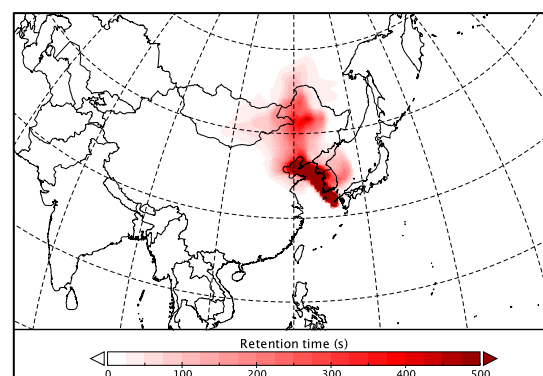


図3. Flexpart 大気輸送モデルで計算された、2018年4月15日福江島のフットプリント。高い AAE に対して、4月10日-15日の間福江島にたどり着いた気塊が中国北部・東北部地域から来たことを示している。

報告書番号	19大気-262		
研究テーマ	越境輸送に伴う微小粒子化学成分のヒトの健康影響に関する研究		
	所 属	役 職	氏 名
	金沢大学 環日本海域環境研究センター	准教授	猪股 弥生
	金沢大学 理工研究域 フロンティア工学系	教授	瀬戸 章文

【申請書記載の目的】

大気中微小粒子の主要成分である水溶性イオンや金属成分について、ナノ粒子からPM10までを粒径別に採取し、化学分析を行う。連続観測された粒径別粒子数濃度変化を基に、越境輸送における粒子の生成・成長に伴う化学成分の変質についての動態を明らかにする。化学輸送モデルを用いて大気中微小粒子の越境輸送量を評価し、発生源抑制対策への知見を提供する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度：60%)

2019年度は、2020年3月に長崎県福江島、8月に石川県能登珠洲において、大気微小粒子を、微小粒子を物理・化学特性に対応した分画で粒径別に採取し、水溶性イオン及び金属成分の濃度分布の特徴を明らかにした。本研究では、全粒径を大気圧下で捕集できるサンプラーを使用しているため、その粒径分布や濃度変動は、鉄鋼業などの人為排出源由来の成分がどの粒径にどれだけ存在するかの指標となり得る。さらに、得られたデータは、国内発生源と越境輸送量の評価に繋がっていくと考えられる。

【本文】

大気汚染物質の暴露が人の健康に影響を及ぼすことから、近年日本国内では1000箇所を超えるサイトでPM_{2.5}重量濃度がモニタリングされてきた。しかし、PM_{2.5}の中のどの成分が、またどのように、どの程度、ヒトの健康に影響を与えているのかということは、未だ明らかになっていない。本研究では、PM_{2.5}の主要成分である水溶性イオンや金属成分がヒトの健康に及ぼす影響を評価するために、アジア大陸起源物質の越境輸送を捉えることが可能な長崎県福江島及び石川県能登珠洲において、大気中微小粒子を粒径別(粒径0.1-10 μ m)に採取した。本研究では、微小粒子を物理・化学特性に対応した分画で粒径別に採取し、越境輸送中の粒子の生成・成長過程(凝集、凝縮)に伴う主要化学成分の粒子への取り込み・変質過程について解析することを目的とした。

図1に、石川県能登珠洲で観測された大気微小粒子の粒径別重量(灰色)、水溶性イオン(水色; Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)、及び金属(茶色; Fe, Al, Pb, Ni, Mn など22成分)の濃度の平均粒径分布を示す。この図は、粒子重量の濃度粒径分布とその中に存在する水溶性イオンと金属を積み上げグラフで示したものである。なお、0.1-0.5 μ mの粒径の金属成分については、捕集フィルターがSUS金属製であったことから、金属成分のデータは載せていない。この期間に観測された大気微小粒子の重量濃度は、0.5-10 μ mと0.1 μ m以下の粒径で高濃度の双山ピークをしていた。水溶性イオンについては、PM_{>10 μ m} 0.16 μ gm⁻³(1.5%), PM_{2.5-10} 0.74 μ gm⁻³(6.9%), PM_{1-2.5} 0.48 μ gm⁻³(4.5%), PM_{0.5-1} 0.58 μ gm⁻³(5.5%), PM_{0.1-0.5} 0.36 μ gm⁻³(3.4%), PM_{<0.1} 0.03 μ gm⁻³(0.3%)であり、0.1-10 μ mの画分に主に存在していることが示唆された。金属成分について

では、 $PM_{>10\mu m}$ 0.045 ngm^{-3} ($4.2E-4\%$), $PM_{2.5-10}$ 0.02 ngm^{-3} ($2E-4\%$), $PM_{1-2.5}$ 0.06 ngm^{-3} ($5.6E-4\%$), $PM_{0.5-1}$ 0.01 ngm^{-3} ($1.3E-4\%$), $PM_{<0.1}$ 0.01 ngm^{-3} ($1E-4\%$)であった。本研究で得られた試料の平均的な粒径分布をみると、一山分布であった成分はZn、Pb、As、Cd、双山分布であった成分はCo、Cr、Ni、Feであった。ただし、各成分の粒径分布は日々異なっており、発生源の寄与の変化を反映しているものと考えられた。

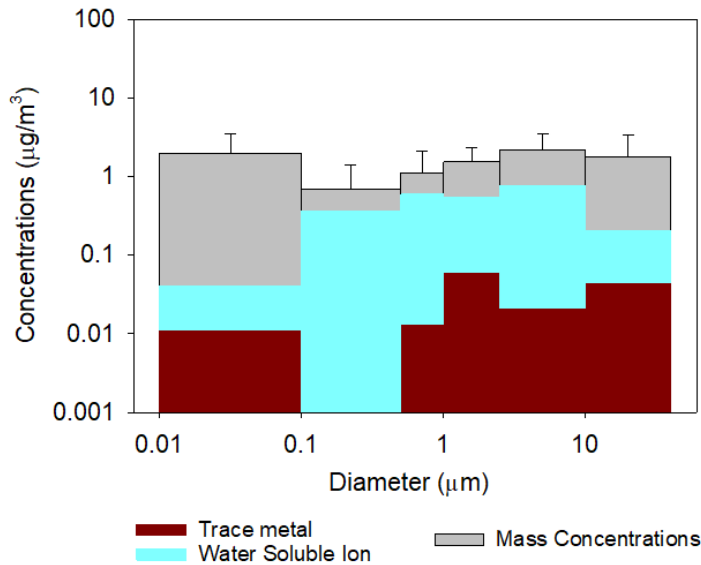


図1. 能登珠洲で観測された大気微小粒子重量濃度・水溶性イオン濃度 (WSION)・金属成分の粒径濃度分布. 重量濃度に対する水溶性イオン及び金属を積み上げグラフで記した。

北東アジアにおける大気中微小粒子の越境輸送を明らかにするために、化学輸送モデル (Regional Air Quality Model) を用いて、粒径別の大気微小粒子重量濃度や水溶性イオンなどの化学成分の越境輸送を調べた。ここでは、計算結果の一例として、これらの特徴的な分布を示す。粒子状物質は $PM_{2.5-10}$ 、硫酸イオンは $PM_{0.1-0.5}$ 、硝酸イオンは $PM_{2.5-10}$ の粒径に多く存在しており、観測されたこれらの粒径分布とおおむね一致していた。

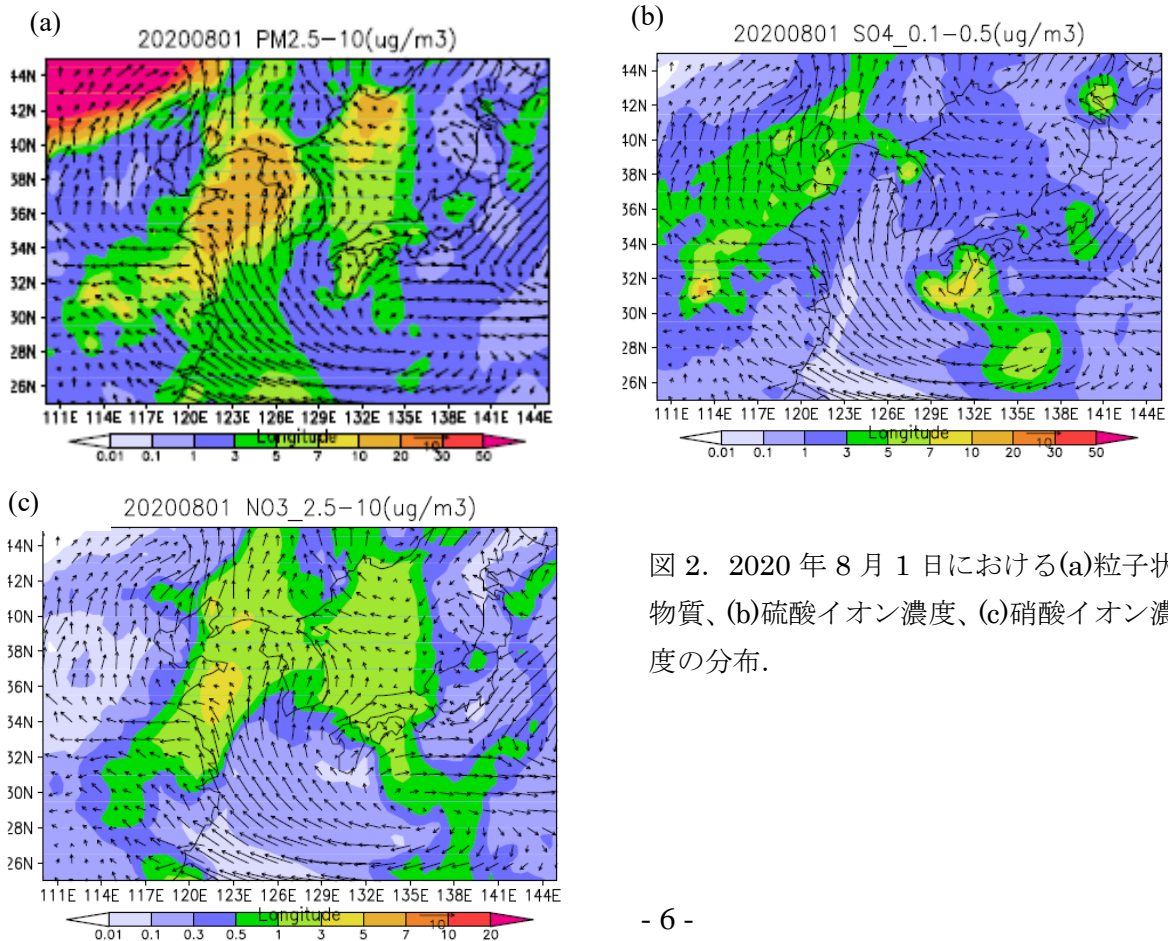


図2. 2020年8月1日における(a)粒子状物質、(b)硫酸イオン濃度、(c)硝酸イオン濃度の分布.

報告書番号	19大気-263		
研究テーマ	安定固定が可能なナノ金属材料を活用する高効率な水銀除去技術		
	所 属	役 職	氏 名
	産業技術総合研究所 生物プロセス研究部門	研究グループ長	三重 安弘

【申請書記載の目的】

鉄鋼製造プロセスにおいては、原料である鉄鉱石に天然成分として水銀が含有されることから水銀排出をフリーにすることは困難であり、水銀含有排ガス・排水等の廃棄物から水銀を除去する技術が必要となってくる。本研究では、水銀と強い相互作用を示す金を簡便な方法によりナノ多孔化しその特性を制御する技術を開発し、当該ナノ材料を活用する水銀除去技術を構築することを目的とした。

【研究成果】（研究計画に対する達成度 : 75%）

簡便な陽極酸化法により、市販のディスク型金電極のナノ多孔化を種々の条件下で検討したところ、常温・常圧下において適切な塩化物イオンを含む溶液中で1.3V（対標準水素電極）程度の電圧を印加することで、その表面積を330倍以上増大させることに成功した。また、大気中水銀の吸着回収が可能であることを示すとともに、簡便な方法による再生が可能であることも実証した。多孔化の機構を更に詳細に解明することで、精密制御された金属材料の構築による吸着量の増加や吸着時間の短縮などが可能となり、有用な水銀回収の基盤技術になると期待される。

【本文】

1. はじめに

2017年の水俣条約の発効に伴い、環境中の水銀含有量への関心が高まり、鉄鋼製造プロセス等における水銀含有排ガス・排水等から水銀を効率的に除く処理技術が重要となっている。現在、活性炭が除去材として主に用いられているが吸着力が弱いため、単位面積あたりの吸着量が少ない、安定化固定が困難などの課題も指摘されている。水銀と強く結合し再利用も容易な金も除去材料の選択肢として有用と期待されるが、除去材として活用するためには単価あたりの表面積（吸着容量）不足が課題となる。本研究では、金属材料のナノ構造化による表面積や活性の増大を検討し、これを活用する水銀除去の基盤技術を構築することを目的とした。また、重金属イオン検出・回収への応用も試みた。

2. 実験方法

金属材料として市販のディスク型の金電極を用い、種々の電解液中で陽極酸化法によるナノ構造化を行った。得られたナノ構造の形状は主に電子顕微鏡観察により評価した。また、硫酸溶液中での電流-電圧曲線から、表面積を既報に従って算出しナノ構造化前の幾何学的な面積との比をラフネスファクター（ R_f ）とし比較した。密閉容器に水銀を導入し、その大気中に作製したナノ構造電極を暴露して水銀を吸着させ、電気化学計測によりその吸着量を算出した。また、重金属イオンを含む溶液中に前記電極を浸漬し、電気

化学的な吸着および脱離の電位-電流曲線を計測した。

3. 結果と考察

1) 金材料のナノ構造化による表面積の増加

金材料の酸化溶解によるナノ構造化を種々条件下で検討し、その表面積の増大率が最大になる条件を見出した。電解液中の塩化物イオン濃度が特に大きく影響することを明らかにし(図1)、常温・常圧の温和な条件下で最適な塩化物イオン濃度(250 mM)下において、 $R_f = 330$ を達成した(目標値： $R_f = 300$)。この値はこれまでで最も大きく、電極の形状を変えることで更に向上できると期待された。また、電子顕微鏡観察からいずれの条件においても孔状のナノ構造が確認され、前記イオン濃度がその孔サイズに影響することも示唆され、そのメカニズム解明に有用な知見が得られた。

2) 水銀除去回収への応用

作製した多孔性ナノ金材料を用いて 13-17 ng/mL の水銀蒸気中に暴露した後、0.1 M の硫酸溶液中に浸漬して電圧を印加し、ポジティブな方向へ掃引したところ、0.8-1.0 V (vs. 標準水素電極)付近に複数の酸化電流応答が観測された。単結晶金界面上に吸着した水銀の酸化脱離(イオン化)反応における電圧に近いことから、当該多孔性ナノ金電極上に水銀が吸着されたことが示唆された。暴露時間を増加させると、得られる酸化電流値も大きくなり、両者に相関も認められた(図2)。また、酸化脱離反応を促す電圧を印加し当該金界面上の水銀を剥がした後、同じ実験を行い再利用の可能性を検討したところ、少なくとも5回は同様な応答が得られることが示された。以上より、本ナノ金属材料が水銀回収材料として有用に機能することが示唆された。

3) 金属イオンの検出・回収への応用

また、当該多孔性ナノ金材料を亜鉛、銅、ニッケルなどの金属イオンを含有する溶液中に浸漬し、それぞれの金属イオンが還元される電圧を一定時間印加後、電圧をポジティブな方向へ掃引すると、それぞれ異なる電位において酸化電流が観測されたことから、金属イオンの還元析出および酸化脱離が生じたことが示された。酸化電流は金属イオン濃度に相関し、aMレベルのイオンも検出できたことから、これらイオンの高感度分析や回収にも有用であると考えられる。

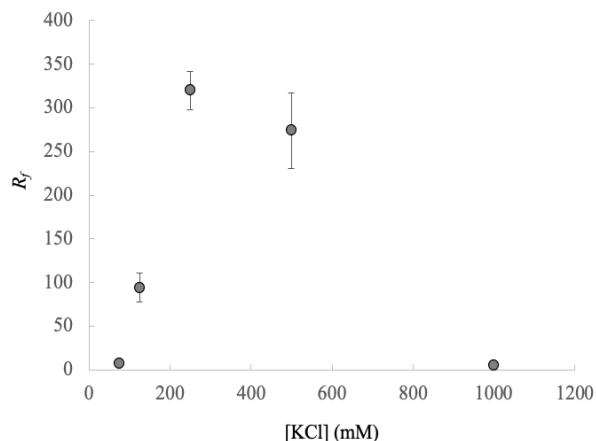


図1 酸化溶解による金のナノ構造化における表面積の増加割合(R_f)と電解液中の塩化物イオン濃度の関係。

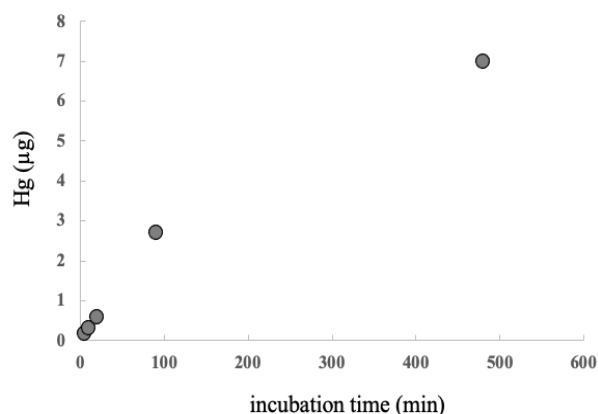


図2 水銀を閉じ込めた空間中に暴露したナノ構造化金電極の酸化電流応答と暴露時間の関係。

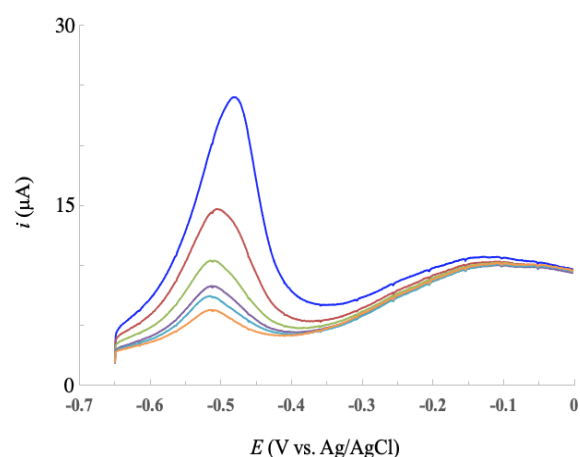


図3 ナノ多孔性金電極上への亜鉛イオンの還元析出後の酸化溶解による電流応答。亜鉛イオン濃度：4 aM ~ 40 µM。

報告書番号	18・19大気-264		
研究テーマ	大気粒子の生物化学的活性酸素産生能予測と活性寄与物質の同定		
	所 属	役 職	氏 名
	金沢大学医薬保健研究域薬学系 (長崎大学大学院医歯薬学総合研究科・薬学系)	准教授 (教授)	鳥羽 陽

【申請書記載の目的】

大気粒子 (PM) の健康リスク指標として用いられている活性酸素 (ROS) 産生能 (酸化能) を評価するための高感度で簡便な手法を開発し、実環境中で捕集した PM の生物化学的 ROS 産生能予測を行い、二次的 ROS 産生物質の生成や活性寄与物質の同定、燃焼発生源粒子の活性の解析を行うことで生物化学的毒性評価と物理化学的分析の2つの観点から健康影響上重要な物質を見出すことを目的とした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

ROS 産生能 (酸化能) アッセイの従来の反応基質の代わりにジヒドロリポ酸 (DHHLA) を用い、試験物質との反応後に酸化生成したリポ酸 (LA) を蛍光誘導体化してその蛍光を測定することで LA 生成量 (ROS 産生能) を算出する、新たな高感度蛍光 ROS 産生能アッセイを開発することに成功した。また、燃焼発生源に由来する PM 試料や実大気試料について ROS 産生能を測定し、オルト体の多環芳香族炭化水素キノン類 (PAHQ) の寄与が重要であることが明らかとなった。

【本文】

新規アッセイ法を確立するため、まず DHHLA が既存の基質である dithiothreitol (DTT) と同様に電子供与体 (基質) として機能するか確認するため、従来のアッセイ法において反応基質のみ DHHLA に変更して評価し、ブランクの低減化と基質消費量の増加とを確認した。このことはアッセイの高感度化につながることから、DHHLA が DTT よりも優れた基質であることが判明した。また、DHHLA を使用したときの消費速度は DTT と同様に試料濃度に比例して増加し、高い直線性が得られた。このことから、DHHLA が DTT と同様に本アッセイの基質として十分に機能することが明らかとなった。

本研究で開発する ROS 産生能アッセイでは、従来の残存する基質を測定対象とするのではなく、基質の消費 (酸化生成物) を蛍光として直接シグナル化することを目標とした。図1に新規アッセイの測定原理を示した。基質の酸化生成物を測定対象とし、さらに検出シグナルを蛍光にすることでアッセイを高感度化することができ、微量な試料でも測定が可能になる。DHHLA の酸化生成物である LA には蛍光性がないため、分子内のカルボキシル基を誘導体化の標的とする蛍光誘導体化を検討し、蛍光誘導体化試薬として 7-acetylamino-4-mercapto-2,1,3-benzoxadiazole (AABD-SH) を選択した。その理由は、AABD-SH はカルボキシル基を修飾でき、かつ未反応の試薬の蛍光が極めて弱いため、バックグラウンド蛍光を考慮する必要がないためである。まず検出対象の LA の誘導体化物を調製し、LA の濃度依存的に増加する蛍光物質について蛍光スペクトルを測定した結果、極大励起、蛍光波長がこれまで報告されている脂肪酸と AABD-SH との誘導体化物の励起・蛍光波長とほとんど同じであることから AABD 誘導体化 LA を同定した。

未反応の基質による非特異的な基質消費が存在すると正しい結果を得ることができないため、試験物質との反応後に未反応基質の SH 基を化学修飾により無効化する必要がある。また、無効化された基質が反

応液中に残存しているとその後の蛍光誘導体化において蛍光性の誘導体を生じる可能性があるため、無効化された基質を反応液中から除去する必要もある。未反応基質の無効化のために、マレイミド基とSH基との反応による基質の除去方法を検討した。具体的には、液相反応と固相反応による無効化を検討した(図1)。液相反応では、未反応基質を含む反応液に *N*-(2-aminoethyl)maleimide (NAEM) の水溶液を添加し、固相反応ではマレイミド修飾シリカ粒子を添加することでSH基を化学修飾してから未反応試薬と修飾基質とを効率的に除去することができた。以上より、試料により消費された基質(DHLA)から生成した酸化体のLAを蛍光のシグナルとして検出するまでのアッセイの全ステップを確立できたことから、試験物質の時間依存的にLAの濃度が増加し、消費速度を算出できることを確認し、従来法よりも高感度な新規アッセイを開発することに成功した。

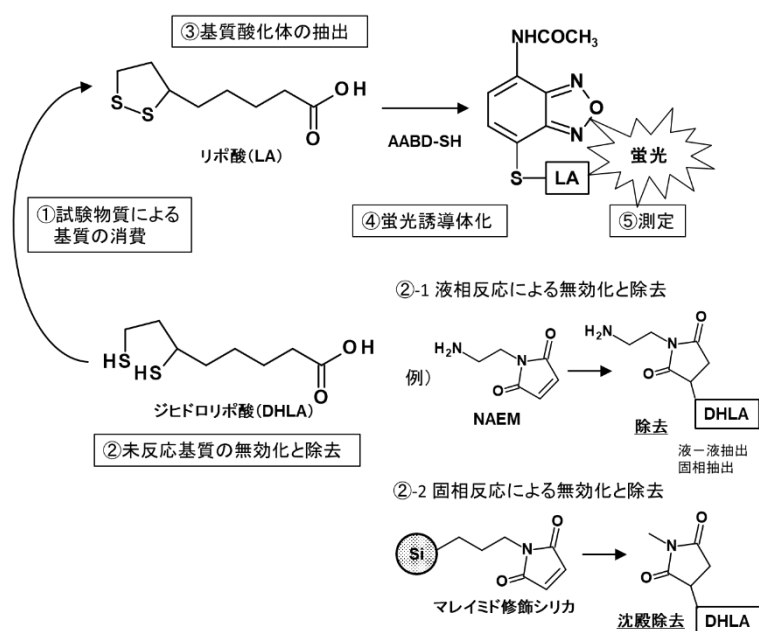


図1 新規アッセイの測定原理

試験物質の時間依存的にLAの濃度が増加し、消費速度を算出できることを確認し、従来法よりも高感度な新規アッセイを開発することに成功した。

大気粉塵や燃焼発生源粉塵の酸化能(ROS産生能)を測定し、さらに粉塵ごとの酸化能におけるPAHQ類の寄与について評価した。まず、都市大気標準粉塵の酸化能(ROS産生能)を測定した結果、粒径が小さいほどROS産生が大きくなる傾向にあり、またPAHQ類の寄与はいずれも10%未満であった。PAHQに基づく活性のうち、*o*-PAHQ類が60~80%を占め、特に燃焼などによる一次生成物由来の9,10-phenanthrenequinone(9,10-PQ)と大気内反応による2次生成物由来のbenzo[*a*]pyrene-6,12-quinoneの寄与が高かった。続いて、燃焼発生源に由来する粉塵試料について評価した結果、自動車標準粉塵の酸化能が都市大気より大きくなった一方で、トンネル粉塵は排出されてから時間が経過し二次的な変化も起こっているため、排出直後に捕集された粉塵より活性が低かった。*o*-PAHQ類の寄与は95%以上を占め、9,10-PQや4,5-pyrenequinoneが自動車排ガスに特異的な寄与物質である可能性が示唆された。石炭燃焼粉塵では中国石炭の燃焼粉塵の活性が北海道石炭より高く、石炭の産地による石炭組成の違いが燃焼粉塵の酸化能にも影響していると考えられた。また*o*-PAHQ類の寄与は80~90%を占めた。また木材燃焼粉塵の酸化能は、軟材、硬材による木材組成の違いが影響すると予想された。北京や金沢市山科で捕集した実大気粉塵の酸化能について、冬季の酸化能(ROS産生能)が他の季節より高く、季節変動を示した。暖房による燃料消費の増加や大陸からの長距離輸送の寄与の増大が影響していると考えられた。PAHQ類の寄与は金沢の実大気粉塵が一年を通してあまり変化が見られないのに対して、北京実大気粉塵では冬季にPAHQの寄与が高かった。酸化能が強く、特に季節によって大きな差がある一次発生源(燃焼)に由来する*o*-PAHQ類の寄与がPMのROS産生に基づく毒性において重要であることが分かった。

報告書番号	19大気 - 265		
研究テーマ	微小粒子状物質の酸化能の季節変化と発生源寄与推定		
	所 属	役 職	氏 名
	福岡大学 福岡から診る大気環境研究所	ポストドクター	西田 千春

【申請書記載の目的】

本研究では、微小粒子状物質(PM_{2.5})の酸化能の季節変化を明らかにすることを目的とし、福岡市(福岡大学キャンパス)において、PM_{2.5}の連続サンプリングを一年間継続して行い、ジチオスレイトール(DTT)アッセイによる酸化能の分析を行う。さらに、PM_{2.5}の酸化能の発生源寄与割合を定量的に評価することを目的とし、観測によって得られたPM_{2.5}の酸化能のデータと環境省により福岡大学で実施されているPM_{2.5}化学成分自動連続観測によって得られたデータを用いて、レセプターモデルの一つである正値行列因子分解(PMF)モデルによる発生源解析を行う。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 33%)

福岡市において2020年6月より日毎のPM_{2.5}のサンプリングを開始した。これまでに、夏季(2020年6-8月)のサンプルについて、酸化能の分析と一次的な解析を行った。夏のデータだけからも、PM_{2.5}の酸化能と発生源との関係について新規性のある知見が得られた。PM_{2.5}の日毎のサンプリングは、2021年5月まで継続する予定である。来年度中に、一年間の日毎のサンプル全てについてPM_{2.5}の酸化能の分析を行い、PM_{2.5}の酸化能の季節変化を明らかにする予定である。さらに、PMFモデルを用いた発生源解析も行う予定である。

【本文】

本研究では、PM_{2.5}の酸化能の季節変化を明らかにするため、2020年6月から、福岡市内にある福岡大学キャンパスにおいて、粒子状物質の連続サンプリングを行った。サンプリングでは、ニールフィルターホルダーにインパクト(東京ダイレック; NL-20-2.5)をセットした二段のフィルターホルダーを使用し、粒子状物質を粗大粒子(粒径2.5 μm以上の粒子)とPM_{2.5}(粒径2.5 μm以下の粒子)に分級して採取した。一つのサンプル毎のサンプリング時間は23時間とし、毎日サンプリングを行った。フィルターには、直径47mmのテフロンメンブランフィルターを使用した。大気吸引流量は20 L/minとした。回収したサンプルフィルターは、ポリプロピレン製の遠沈管に密封し、分析まで冷凍保存した。一日毎のサンプリングを手作業で長期間継続するのは大きな労力がかかるため、本研究では簡易的な自動サンプラーを自作し、それを用いてサンプリングを行った。本報告書作成時点(2021年1月)までに、8カ月間、ほぼ毎日サンプリングを継続して行っており、今後、少なくとも2021年5月までサンプリングを継続する予定である。

夏季(2020年6月から8月)のPM_{2.5}サンプルについて、ジチオスレイトール(dithiothreitol, DTT)アッセイにより、酸化能の測定をおこなった。DTTアッセイとは、還元剤であるDTTの消費速度を指標として、物質の酸化能を評価する方法であり、近年、粒子状物質の酸化能の評価するため頻りに用いられている分析方法である。本研究では、37°C、pH7.4の0.1 Mリン酸緩衝溶液中における100 μMのDTTの消費速度を

測定した。

図1に2020年6月から8月までのPM_{2.5}の(a)酸化能(DTT_v)、(b)質量濃度、(c)硫酸イオン濃度、(d)有機炭素濃度の時系列変化を示した。図1で示したPM_{2.5}の質量濃度、硫酸イオン濃度、有機炭素濃度は、環境省により福岡大学で実施されているPM_{2.5}化学成分自動連続観測によって得られたデータであり、環境省のホームページ(http://www.env.go.jp/air/%20osen/pm_resultmonitoring/post_25.html)で公開された速報値である。8月初旬(8月2日から8月7日ごろ)に高濃度のPM_{2.5}質量濃度が観測された(図1b)。しかし、酸化能(DTT_v)は上昇しなかった(図1a)。このとき、PM_{2.5}中のSO₄²⁻濃度(図1c)と、図1では示していないがSO₂濃度も上昇した。高濃度のSO₄²⁻とSO₂濃度や、気塊の後方流跡線(図2a)、衛星データ等を合わせて考えると、8月初旬に福岡で観測された高濃度PM_{2.5}は、小笠原諸島の火山島である西之島の噴煙の影響を受けた気塊の輸送によるものと考えられる。一方、8月下旬(8月20日から8月25日ごろ)にも高濃度のPM_{2.5}質量濃度が観測され、このときはPM_{2.5}の酸化能(DTT_v)も上昇した。この高濃度PM_{2.5}は、PM_{2.5}中の各種化学成分濃度や気塊の後方流跡線(図2b)から、大陸からの人為起源のPM_{2.5}の輸送によるものと考えられる。8月初旬と下旬に観測された高濃度PM_{2.5}イベントの比較から、火山噴煙起源のPM_{2.5}は、大陸から輸送される人為起源のPM_{2.5}と比べて酸化毒性が低いことが示唆される。また、PM_{2.5}の酸化能と有機炭素(OC)の時間変化(図1d)のパターンがよく似ていた。PM_{2.5}の酸化能とOCが、よく似た発生源を持っている可能性が考えられる。

PM_{2.5}の日毎のサンプリングは、今後、2021年5月まで継続する予定である。来年度中に、2020年6月から2021年5月までに採取した全てのサンプルについてPM_{2.5}の酸化能の分析を行い、PM_{2.5}の酸化能の季節変化を明らかにする。さらに、環境省により福岡大学で実施されているPM_{2.5}化学成分自動連続観測によって得られた化学成分データとPMFモデルを用いて、PM_{2.5}の酸化能の発生源解析も行う予定である。

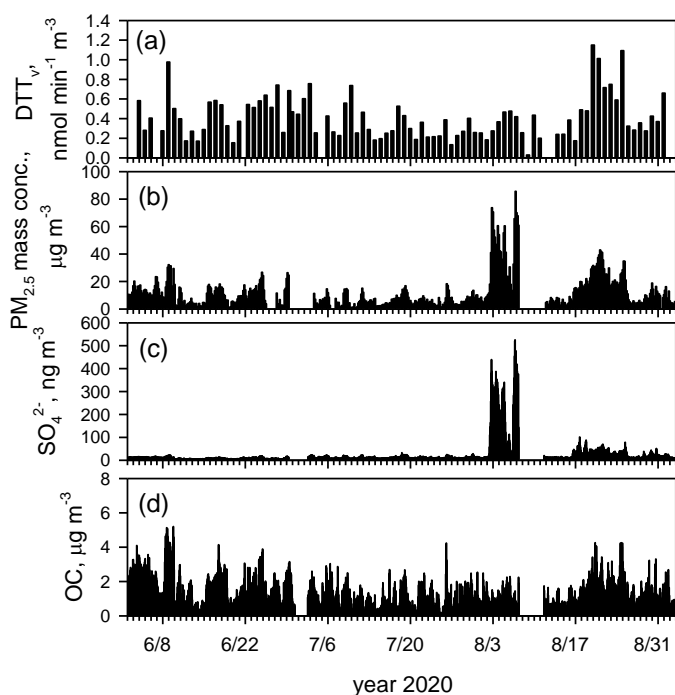


図1 2020年6月から8月に福岡大学で観測されたPM_{2.5}の(a)酸化能(DTT_v)と(b)質量濃度、(c)SO₄²⁻濃度、(d)有機炭素(OC)濃度の時系列変化

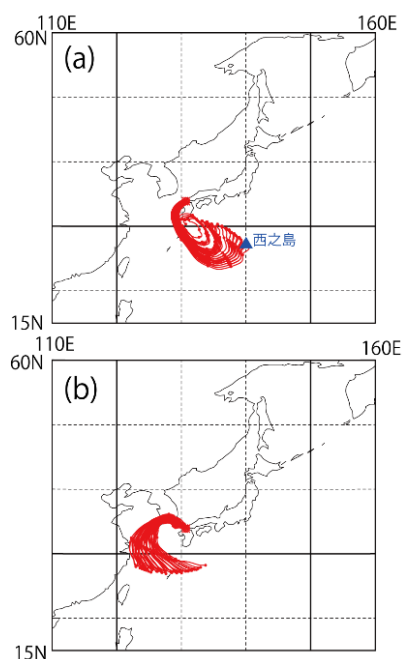


図2 (a)2020年8月4日と(b)2020年8月20日の5日間の後方流跡線。福岡市上空、高度1000m以下の5層を始点とし、国立極地研究所粒跡線モデルにより計算した。

報告書番号	19大気-266		
研究テーマ	地下鉄等の閉鎖的環境中 PM2.5 の放射光 XAFS 化学状態解析		
	所 属	役 職	氏 名
	慶應義塾大学工学部	教授	奥田 知明

【申請書記載の目的】

地下鉄構内などの閉鎖的環境では、屋外の PM2.5 環境基準値は適用されず、空気環境状況に関して不明な部分が多い。当研究室ではこれまでに、地下鉄構内における一部の重金属類が屋外の数百倍もの高濃度であることを明らかにした。重金属類はその化学状態（元素の酸化数）により人体への有害性が異なる。本研究では、非破壊かつ高感度な放射光 XAFS を用いて、地下鉄等の閉鎖的環境中の粒子状物質中の重金属類の化学形態を解析し、生活に密接した環境における粒子状物質の有害性を評価することを目的とした。

【研究成果】（研究計画に対する達成度 : 50 %）

地下鉄構内 3 地点（ホームではない）で粒子を捕集し分析を行った結果、屋外大気と比較すると 3 地点に共通して Fe をはじめとする金属元素の質量濃度が数十倍高かった。XAFS 法により Fe の化学状態を解析したところ、地下鉄構内と屋外大気とで詳細な化学状態が異なっていたことから、地下鉄構内と屋外大気では粒子の有害性に違いがある可能性が示唆された。また、SEM 画像解析を行った結果、Fe 含有粒子とそれ以外の粒子では真円度に大きな違いがあった。駅の構造や換気条件等で結果が異なることが考えられるため、さらに複数地点で実地測定を行う必要があると考えられる。

【本文】

某日某所（日時と地点名は鉄道事業者との申し合わせにより非公開）に東京都内 Z 駅にてサンプリングを実施した。なお Z 駅の地下ホームにおける調査は行うことができず、地下ホームと空間的につながっている地下構造体の中の 3 地点で実施した。外気との空気交換のしやすさは 地点 A > 地点 B > 地点 C のようになっている。地点 A は地下鉄ホームの中央部にある吹き抜けと空間的につながっており、かつ外気と空気交換が非常にしやすい地点であった。対して地点 C は 3 地点の中で最も深い地点で、外気と触れ合いにくい空間となっているため半閉鎖的空間と見なすことができる。地点 B は外気の交換のしやすさは地点 A と地点 C の中間程度で、3 地点の中では最も人が往来する空間での測定であった。

Z 駅構内 3 地点及び矢上で捕集したフィルター試料について EDXRF により元素分析を行った結果を Fig. 1 に示した。TSP, PM_{2.5} のいずれでも Z 駅構内 3 地点で共通して Fe 成分が圧倒的に濃度が高く、質量濃度で考えると Fe の寄与が非常に高いことが考えられる。Z 駅構内 3 地点では半閉鎖的空間であるほど Fe 成分の大気濃度が高く、地点 C > 地点 B > 地点 A の順になっていた。特に高かった地点 C では矢上と比較して TSP でおよそ 30.2 倍、PM_{2.5} で 25.7 倍となった。同じ地下鉄駅構内であっても地点 A と比べて地点 C は約 3 倍であり、外気に触れにくい半閉鎖的空間であるほど元素濃度が高くなっていた。次に濃度が高い元素は S であり、これは矢上で採取したサンプルにおいても高かったことから、外気由来成分である硫酸塩による

ものであると考えられる。また、矢上と比較すると地下鉄駅構内では、FeだけでなくTi, Mn, Cuなど一般的な大気中に多く含まれない元素成分が多く含まれていた。これらは地下鉄を起因とする粒子に含まれていると考えることができ、車輪とレールの摩擦やブレーキシステムの摩擦による摩耗、電車がホーム進入時に堆積していた粉塵を巻き上げたことによりホームから計測地点である駅構内まで流れてきたことによるものと考えられた。

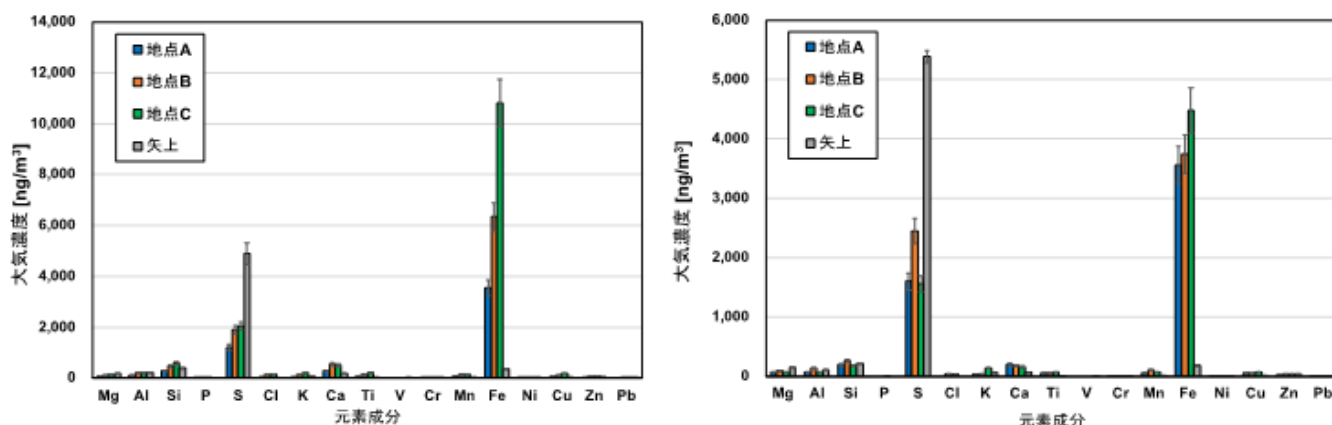


Fig. 1 Z 駅構内及び矢上キャンパスで捕集した粒子の元素分析結果 (左: TSP, 右: PM2.5)

SEM/EDXにより、粒径0.3~1.0 μmの粒子のラッシュ前後の個別粒子の成分を解析した。比較的粒径の小さい0.3~1.0 μmの個別粒子の成分はラッシュ前後にかかわらずS成分を含む粒子、つまり外気由来の硫酸アンモニウムをはじめとした粒子が多く存在していた。ラッシュ前であることから地下鉄の運行頻度が1時間に5本と日中と比較して少なく、地下鉄運行に由来すると考えられるFe成分を含む粒子は比較的少なかった。これに対してラッシュ時に捕集した粒子の個別粒子の成分を見ると、Fe含有粒子が格段に多くなっていた。これは、ラッシュに伴って高まる地下鉄の運行頻度に依存していることが考えられ、ブレーキシステムの摩擦による摩耗や車輪とレールの摩擦などFeを主成分とする鉄道車両を構成する部品の摩耗によって発生していることが示唆された。

次に、地点Aで採取された粒子の真円度(Circularity, 1に近いほど真円)を解析したところ、Feを含まない粒子の最頻値は0.85、中央値は0.686となっており、大部分は真円に近い粒子として存在していた。これに対して鉄含有粒子は最頻値が0.65、中央値は0.574であり、円でない形をした粒子が多かった。これより鉄含有粒子は、金属同士が摩擦したことで発生した機械的生成粒子が多くを占めていたことが示唆された。

地下鉄構内3地点と矢上キャンパスにてPTFEフィルターで捕集したTSP及びPM2.5のそれぞれ2試料、計8試料に含まれるFe元素のXAFS測定を行った。Fe K吸収端近傍6,781~7,858 eVのエネルギー領域において、鉄の標準試料は透過法、Z駅構内で捕集したフィルター試料は蛍光法を適用した。線形合成解析の際に用いる鉄の標準試料として金属Fe箔、FeOペレット試料、Fe₃O₄ペレット試料、α-Fe₂O₃ペレット試料、γ-Fe₂O₃ペレット試料、FeO(OH)ペレット試料の各スペクトルを測定し、XAFS線形合成ソフト「Athena」にて成分ごとの存在割合(%)を求めた。地点AのTSP、地点BのPM2.5、地点CのTSPについては金属Feが検出された。これらは地下鉄粒子発生源として考えられている架線とパンタグラフの摩擦、車輪とレールの摩擦、ブレーキシステムの摩擦によって発生していることが考えられた。また、地下鉄構内の粒子はFe²⁺、Fe³⁺の両方を持つFe₃O₄ (Fe²⁺ : Fe³⁺ = 1 : 2)が矢上と比較して高濃度であった。また地下鉄構内各地点に共通して特にα-Fe₂O₃、γ-Fe₂O₃の割合が高い結果となった。

報告書番号	19大気-268		
研究テーマ	低質油起源PMの捕集・処理を一体化した浄化システムの開発		
	所 属	役 職	氏 名
	鳥羽商船高等専門学校商船学科	教授	窪田 祥朗
		准教授	今井 康之
	東京海洋大学海洋工学部	名誉教授	畑中 義博

【申請書記載の目的】

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) は、肺がんやアレルギーを引き起こす原因となり、その対策が急務である。そこで本研究は、不織布金属フィルタを用いたPM浄化システムを構築するとともに、実際のディーゼルエンジンでの浄化性能を運用評価する。提案システムは、現在までに開発した独自の高周波誘導加熱技術を適用し、短時間、かつ、高効率でPMを燃焼させて浄化させることを目的とし、新しい環境対策技術の確立を目指す。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 40 %)

本研究は、種々の金属フィルタを試作するとともに、その加熱特性解析と最適駆動方法を検討し、最終的には実際のディーゼルエンジンに提案する浄化システムを装備しての運用評価を2年間で実施予定であった。1年での成果としては、金属フィルタの加熱特性解析の結果から、安定動作と高効率加熱を実現するフィルタ構成の指針が定まった。さらに、最適駆動を実現する誘導加熱用インバータを開発し、高効率加熱と安定動作の両立を実現した。これらの結果から、2次処理の必要がない新しいPM浄化システムの確立が見込まれる。

【本文】

ディーゼルエンジンの排気ガスには、窒素酸化物 (NO_x)、硫黄酸化物 (SO_x)、ディーゼル排出微粒子 (PM) が有害物質として含まれている。近年、環境汚染防止対策とともに、PM (Particulate Matters) による健康被害防止対策が急務とされ、その浄化技術の開発が要求されている。PMは、呼吸器疾患、循環器疾患及び肺がんを引き起こす要因の一つと環境省より発表されており、その低減対策が必須である。

ボイラや廃棄物焼却炉などの重油を燃焼させる大型設備のPM除去対策として、バグフィルタや電気集塵装置、遠心式集塵装置が開発されている。いずれの装置も、捕集したPMの2次処理が必要である。また、電気集塵装置の場合、粒子の大きいPMの捕集には不適であり、反対に、遠心式集塵装置は、粒子の小さいPMの捕集が難しく、PM_{2.5}の捕集には向かない。このように、大型設備におけるPM対策は、万全と言い難い。これに対し、自動車用ディーゼルエンジンに関しては、PM浄化装置としてDPF (Diesel Particulate Filter) が一部実用化されている。しかし、船舶のディーゼルエンジンやボイラでは、低質油を燃料としており、硫黄分の多い重油を利用するため、自動車と同様のPM浄化システムを流用することはできない。

そこで、本研究は、硫黄分、排気量がともに多い大型設備に対応するため、現在までに開発した独自の高周波誘導加熱技術を適用し、短時間、かつ、高効率でPMを燃焼させて浄化させる、新しい環境対策技術の研究開発を目指している。図1に提案浄化システムの概要を示す。金属繊維の不織布構造を採用した金

属フィルタを検討しており、高周波誘導加熱により高効率、かつ、メンテナンスフリーのシステムとなっている。提案システムは、PMの粒子径に関係なく高いPM捕集率を実現でき、また、低消費電力でフィルタの再生が可能であることから、実現可能性と特許性が高く、実用化が期待できる。

提案浄化システムは、誘導加熱を熱源に採用することで、非接触、かつ高効率での加熱が特徴である。ここで、捕集フィルタの材質は強磁性金属が適しているが、キュリー温度以上で回路パラメータが大きく変動する問題がある。そのため、一般的に、この変動に対して、共振点を維持する共振点追尾制御が用いられる。この制御は、共振周波数を制御して共振を維持するが、誘導加熱の場合、周波数が変化すると加熱される部分も変化してしまう。

そこで、誘導加熱負荷の等価回路パラメータであるインダクタンスの変化に対して共振コンデンサを調節可能な誘導加熱用高周波インバータを提案している。図2にその回路構成を示す。擬似可変コンデンサの適用が特徴であり、これにより共振コンデンサのキャパシタンス値を制御可能としている。図3は、実際に強磁性金属を加熱した際の実験波形を示す。常温からキュリー温度以上の高温まで加熱しても、スパイクやサージの発生がないことが示され、安定に駆動できることが実証された。

最後に、本研究で提案している技術は、製品化されれば、国際標準技術としてグローバルな環境改善に寄与できるだけでなく、日本の造船・重工技術の発展にもつながると考えている。また、不織布金属構造のフィルタ需要、および、PM捕集と再生を実現可能とする特殊金属の需要を喚起することで、金属工業分野の発展にも寄与でき、今後の発展性も十分なことから、実用化が大いに期待される。

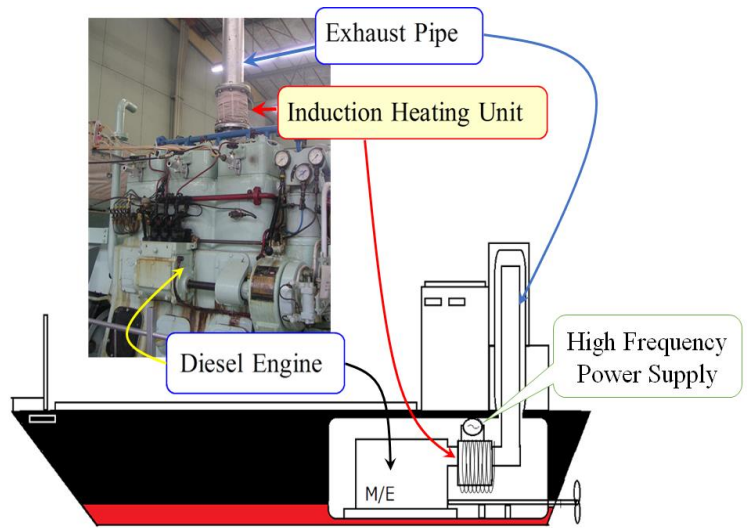


図1 PM浄化システム

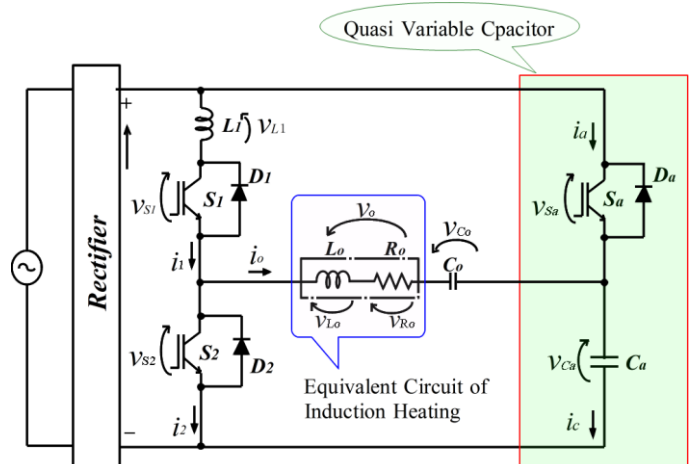
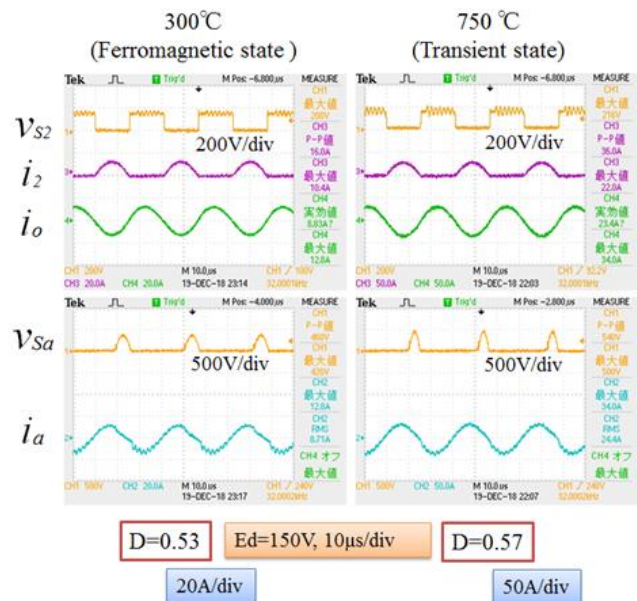


図2 浄化システム用誘導加熱電源回路構成



(a) Ferromagnetic state (b) Transient state

図3 実験波形

報告書番号	17・18土水-389	
研究テーマ	バイオガスを活用した高効率型排水処理リアクターの開発	
所属	役職	氏名
国立環境研究所地域環境研究センター	主任研究員	小野寺 崇
同上	副センター長	珠坪 一晃

【申請書記載の目的】

本研究では、従来技術を超える革新的技術の開発を目指し、新たな嫌気性処理技リアクターを独自に発案した。本リアクターでは、メタン発酵で生成されるバイオガスを活用し、メタン生成相に流入する前に廃水に含まれる阻害性ガスを除去できるため、メタン生成反応の効率化を図るとともに、阻害物を高濃度に含む排水処理にも適用することを目指す。本研究では、リアクターの連続運転による性能評価を行う。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

本研究では、トレーサー試験によって相分離機能が発揮されることを確認した。また、模擬ガス(窒素ガス)を用いた硫化物除去試験において、阻害物除去量とガス供給量等の関係を明らかにした。さらに、阻害物を含む模擬排水を用いた連続運転試験において、相分離機能によって阻害物除去が行われ、処理プロセスの効率化を確認した。本研究により、新規な嫌気性処理リアクターが実現可能であることを示すことができた。よって、今後、嫌気性処理技術の適用廃水種の拡大や処理性能の効率化を進めることで、環境技術の普及に貢献できると考える。

【本文】

本研究では、従来技術にはない革新技術の開発を目指し、新たな嫌気性処理技リアクターを独自に発案した。本リアクターの特徴は、メタン発酵で生成されるバイオガスを活用し、メタン生成相に流入する前に廃水に含まれる阻害性ガスを除去することである(図1左)。これにより、メタン生成反応の効率化を図るとともに、阻害物を高濃度に含む排水処理にも適用が期待されることである。本研究では、バッチ試験やリアクター試験による阻害物除去試験を踏まえて、提案するリアクター(図1右)を作成して連続運転による性能評価を行った(リアクター容量: 10.78 L、高さ: 2.2 m)。

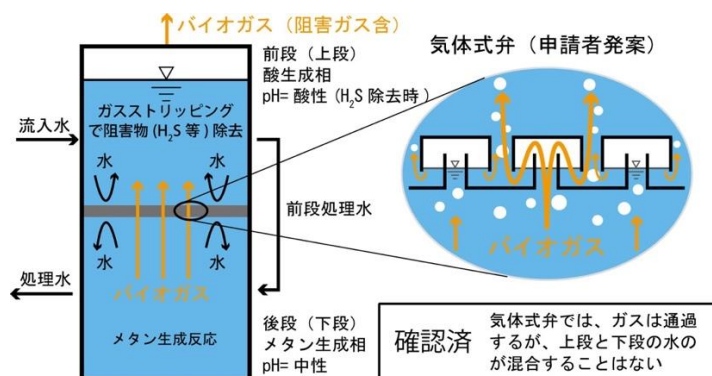


図1 本嫌気性リアクターのコンセプト(左)と実験リアクター外観(右)
(左: 植種汚泥培養用、中央および右: 実験用リアクター)

本研究の結果、トレーサー試験による水理的検証によって、本新規リアクターにおける相分離構造の実現可能性を示した。また、リアクターの運転管理にも対処可能とするため、様々な条件下における水とガスの流れを確認した。

また、阻害物（硫化水素）除去に及ぼす各種因子（pHの影響評価、リアクター高さ（水位）、温度、ガスの大きさ、初期濃度）の影響評価をリアクターによるバッチ試験にて行った（図2）。その結果、特にガス供給量、阻害物濃度、pHがH₂Sのストリッピング除去に影響していることが明らかになった。さらに、リアクターに排水を連続供給する運転条件下における阻害物除去能を把握した結果、バッチ試験と同様に硫化水素を除去できることが示された（図3）。流入水の硫化物濃度が1000-2000 mg/Lの条件下においては、廃水に対するガス供給量が4倍程度であれば、半分以上まで硫化物を除去できることが示された。

阻害物実験を踏まえて、本リアクター本新規リアクターに模擬廃水を供給して実験を行った結果、8000 mgCOD/Lの有機物濃度において、1200 mgS/Lの高濃度の硫化物を含む廃水の処理が可能であることが明らかとなった（図4）。1200 mgS/Lはメタン生成活性が通常時の10%以下まで低下するレベルであるが、処理水循環による希釈効果とともに、バイオガスによる硫化水素のストリッピング除去により、下段（メタン生成槽）に流入する廃水の硫化物濃度が低下したことが処理の安定化につながったと考えられた。このときのバイオガスの硫化水素濃度は約20%に達しておりストリッピング効果が高いことが確認された。阻害物除去試験およびリアクター試験の結果から、硫化物除去はバイオガス発生量とともに増加するため、より高濃度の阻害物を含む場合においても、流入水の有機物濃度が高ければ許容できることが示唆された。一方で、実験系および対照系ともに、1200 mgS/Lの硫化物濃度を許容し、1600 mgS/Lにおいてプロセスが破綻したことから、本リアクターの優位性を明らかにするための詳細な実験を行う必要が示唆された。

さらに、本新規リアクターの連続運転や実用化を想定したリアクターの要素技術を開発した。具体的には、本リアクターに適したGSS、ガス供給・除去が可能なリアクターシステム、2系列同時処理が可能なシステムを検討した。

本研究成果をもとにして、今後はリアクターの連続運転による処理性能の評価を進める予定である。特に、高濃度の阻害物を含む廃水の処理実験を行うとともに、鉄鋼関連排水の模擬廃水による運転性能の評価、そして実用化を想定した適用可能性の技術的検証を進めていきたい。

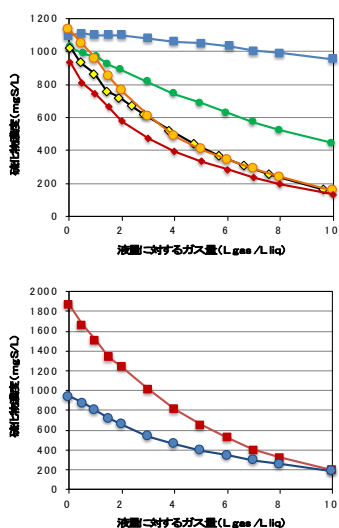


図2 硫化物除去のバッチ試験
pH(上)および初期濃度の影響(下)

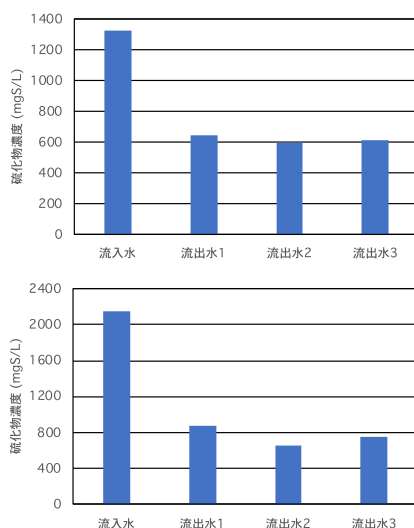


図3 硫化物阻害試験
リアクターを用いた連続供給実験

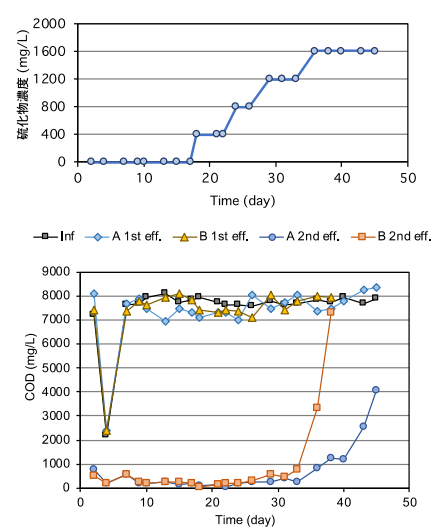


図4 連続運転試験
A: 実験系、B: 対照系

報告書番号	18土水-392		
研究テーマ	フェントン型反応を応用した未規制汚染物質の高効率除去法の開発		
	所 属	役 職	氏 名
	静岡県立大学 食品栄養科学部	助教	徳村 雅弘
	静岡県立大学 食品栄養科学部	助教	三宅 祐一

【申請書記載の目的】

本研究では、鉄粉法と促進酸化法の一つであるフェントン反応を組み合わせることで、排水中の有機・無機汚染物質を高効率で同時除去する処理法を開発する。また、実用化に向け、実排水中の夾雑物質の影響の評価法を確立し、その影響を最小限に抑える技術についても検討を行う。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

阻害率 IR を用いることで、夾雑物質の影響を定量的に表現することができた。また、フェントン反応への光照射により IR を著しく低減でき、夾雑物質の影響の低減に有効であることを明らかにした。鉄粉法を用いることで、アゾ染料であるオレンジ II の除去と同時に、銅イオンと鉛イオンの除去ができることを明らかにした。実排水に必ず存在する夾雑物質の影響を定量的に評価できることで、実用化時の排水処理性能をより正確に評価できるようになり、また、有機・無機汚染物質を同時に除去することで、排水処理プロセスの簡略化が期待できる。

【本文】

1. 研究背景

染色排水には、難生分解性の染料や染色工程中に添加される様々な化学物質（クロム、銅、鉛など）が混在し、有機・無機汚染物質により複合的かつ重度に汚染されている。これらの汚染物質は難生分解性であるため、生物学的処理法は適さず、また、有機および無機汚染物質を別々に除去することで処理プロセスが複雑化し、効率が悪くなる。現状ではこれらの汚染物質に対する直接的な規制はないが、WET（全排水毒性）手法の様な新しい排水規制が始まった場合、その除去技術が必要とされることが考えられる。

本研究では、促進酸化法の一つであるフェントン型反応に着目し、実排水中の夾雑物質の影響の評価法の確立とその影響の最小限化技術の開発と、鉄粉法との組み合わせによる排水中の有機・無機汚染物質の高効率同時除去法の開発を行った。

2. 実験操作

2.1. フェントン型排水処理技術における夾雑物質の阻害影響評価と低減策の提案

実験装置として 500 mL のパイレックスビーカーを用い、マグネチックスターラーにより溶液を混合した。オレンジII水溶液を実験装置に入れた後、初期 pH をフェントン反応の最適 pH である pH = 3.0 となるように濃硫酸で調整した。鉄イオン源として、硫酸鉄(II)七水和物を加え、過酸化水素およびプロピオンアルデヒドを添加し、ブラックライトブルーランプを点灯させることで反応を開始した。シリンジを用いて経時的にサンプルを採取し、メンブレンフィルター（孔径=0.45 μm）でろ過した後、分析を行った。

2.2. 鉄粉法との組み合わせによる排水中の有機・無機汚染物質の高効率同時除去法の開発

実験装置として 500 mL パイレックス製ビーカーを用い、攪拌機により溶液を混合した。オレンジII水溶液 100 mg/L を初期 pH = 3 となるように濃硫酸で調整した。鉄粉を 350 mg 加え、攪拌機で攪拌することで実験を開始した。実験中、溶液の pH が 3.0 となるように、濃硫酸で調整した。適当な時間感覚で溶液をサンプリングし、分析を行った。

3. 結果と考察

3.1. フェントン型排水処理技術における夾雑物質の阻害影響評価と低減策の提案

オレンジ II 濃度の経時変化の反応速度論的考察の結果、フェントン反応によるオレンジ II の分解反応は、光照射の有無にかかわらず二段階となり、二段階ともに擬一次反応速度論に従うことが明らかとなった。夾雑物質（プロピオンアルデヒド）を含む場合と含まない場合の分解実験における、オレンジ II の反応速度定数の比である阻害率 (IR) は、第一段階および第二段階で、それぞれ 2.9 および 4.0 であった (Figure 1 左図)。IR が 1 以上であったことから、フェントン反応によるオレンジ II の分解は、プロピオンアルデヒドによって阻害されたと考えられる。一方、光照射した場合 (フォトフェントン反応) の IR は、それぞれ 2.6 および 1.2 であった。このことから、フェントン反応への光照射により (フォトフェントン反応)、対象の汚染物質の分解に対するプロピオンアルデヒドの阻害影響を低減できることが明らかとなった。

3.2. 鉄粉法との組み合わせによる排水中の有機・無機汚染物質の高効率同時除去法の開発

Figure 1 中図に鉄粉法によるオレンジ II と重金属の同時除去におけるオレンジ II 濃度の経時変化を示す。どの重金属の場合でも、オレンジ II をおよそ 10 分間でほとんど除去できることが明らかとなった。一方、重金属ごとにオレンジ II の除去速度に違いがあることがわかる。オレンジ II は、鉄粉が電気化学的腐食反応により鉄イオンが溶出した際に発生する電子により、還元分解されることで減少していくが、この電子を重金属イオンが得ることで、オレンジ II の還元分解が阻害された可能性が考えられる。また、鉄粉表面に他種の金属イオンを還元沈着させることで、異種金属接合によるガルバニック腐食が起り、OH ラジカル生成や還元反応が促進された可能性も考えられる。

Figure 1 右図には、同時除去実験における重金属濃度の経時変化を示す。本実験で対象とした重金属の中で、銅イオンが最も早く除去された。一方、クロムイオンやカドミウムイオンは、ほとんど除去されなかった。重金属ごとに酸化還元電位が異なるため、鉄粉の腐食により生成する電子によって還元される場合とされない場合があるため、除去機構に違いが出るのが明らかとなった。

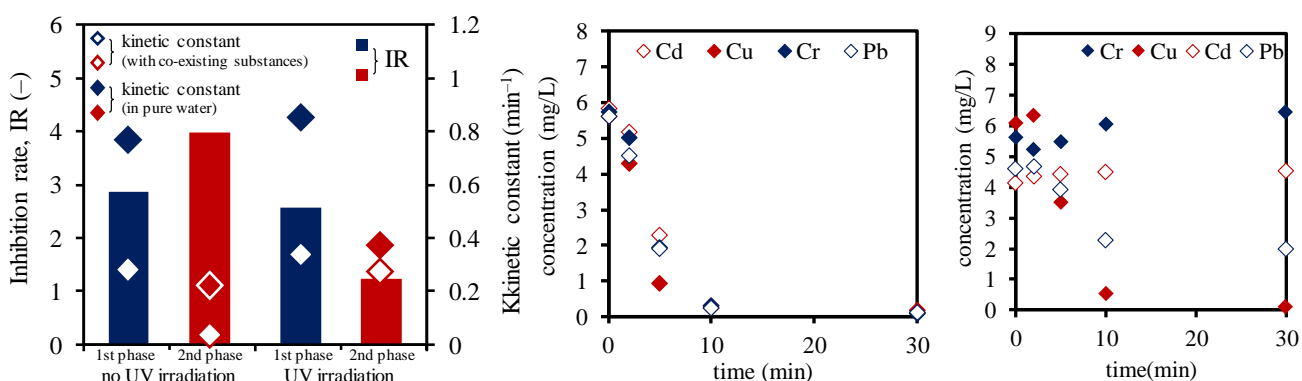


Figure 1 フェントン反応および光照射した場合の阻害率 (IR) (左図) および鉄粉法によるオレンジ II と重金属の同時除去におけるオレンジ II (中図) と各重金属濃度 (右図) の経時変化.

報告書番号	18土水-394		
研究テーマ	強酸性重金属廃水からの有害金属回収とナノマテリアル作製		
	所 属	役 職	氏 名
	大阪大学 工学研究科	助教	岩堀 健治
	奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科	教授	浦岡 行治
	奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科	教授	中村 雅一

【申請書記載の目的】

現在、人類の産業活動により生じる水銀、インジウム、カドミウム等の低濃度有害金属の海洋中や河川等の水圏への流出が、再び世界的な環境問題となっている。本研究は、直径 12 nm 内部に直径 7 nm の空洞を持ち、細菌から人まで多くの生物が保持している球殻状の金属貯蔵タンパク質、フェリチンの特徴である金属取り込み能力とバイオミネラリゼーション能力に加え、耐酸性機能をより強化することで強酸性廃水中に存在する目的有害金属をピンポイントで回収し、さらに電子デバイスの作製が可能な有用金属ナノ粒子に転換する技術の創成を目指す。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 85 %)

本申請研究は2年計画のうちの1年目の研究として(1)、耐酸性フェリチンの選択と強化及び酸耐性機構の解明と(2)、金属結合ペプチド付加による重金属回収用オーダーメイドフェリチン作製(2年目計画も含む)の2項目が研究課題としていた。このうち(1)では、ケイ藻由来フェリチン FerA が pH 4.5 の環境でもタンパク質の立体構造が壊れてしまうことが明らかになり、この点が当初の目論見と異なったため解決に多少の時間が必要であった。しかし、耐酸性が高い殻を持つウマ由来のフェリチン(HsAFr)との融合キメラフェリチンの作製という手法により問題を解決することができた。また、自然界より新規の強酸耐性フェリチン様遺伝子の単離とクローニングにも成功した。

【本文】

本研究は、2年計画で下記の研究ステップに従って進めた。本年は1年目であったので主に下記の(1)と(2)を推進した。

-
- (1)、耐酸性フェリチンの選択と強化及び酸耐性機構の解明(1年目)
 - (2)、金属結合ペプチド付加による重金属回収用オーダーメイドフェリチン作製(1-2年目)
 - (3)、強酸性混合金属溶液中からの化合物半導体ナノ粒子の作製と性質検討(2年目)
 - (4)、作製したナノ粒子による電子デバイス作製(実証実験)(2年目)
-

フェリチンタンパク質は直径 12 nm 内部に直径 7 nm の空洞を持つ球殻状の金属貯蔵タンパク質である。今まで申請者がバイオミネラリゼーションによる金属ナノ粒子形成機構の解明や大量培養、精製法等を構築してきた海洋性ケイ藻由来フェリチン(FerA)は従来のフェリチンの1/20以下の極低濃度金属を取り込み、ナノ粒子化が可能という特殊機能を持っている。本研究では、この能力をより重金属イオンが存在している強酸性環境下で活用するためにFerAのpH安定性と酸耐性機構の解明、さらに耐酸性の強化を行う事で「強酸性重金属廃水からの有害金属回収とナノマテリアル作製」システム創成を目指した。

ほ乳類由来のフェリチンはほ乳類の貧血等にも大変関与しているため、その特徴は大変よく研究されている。例えばウマ由来フェリチンは pH 2.0 ~ pH 9.5 までの幅広い pH 安定性があると報告されている。しかし本研究に用いる FerA は近年発見された新しいフェリチンであり pH 安定性についての知見がなかったため、まず FerA の pH 安定性の検討を行い、酸性条件下で機能可能かの検討を行った。

実験は FerA 及びコントロールとしてウマ脾臓由来フェリチン (HsAFr) の両フェリチンに対して pH 2.0 ~6.0 までの 100 mM 濃度の緩衝液を用意し、この溶液中に 0.3 mg / mL になるようにフェリチンを添加後、室温 (25°C) で 12 時間放置した。

その後タンパク質変性によって生じた沈殿等を除去するため 12,000 rpm で 10min 遠心分離後、上清画分を透過型電子顕微鏡で観察し、フェリチン数や形状、変性状態等を確認した。その結果 FerA は pH 4.5 以下でフェリチン数の減少と 50% 以上の変形や変性が確認されたが、HsAFr ではこれらは観察されなかった (図 1)。さらに HsAFr は pH 2.0 まで変性がなかったため FerA はほ乳類由来のものより酸耐性が低い事が明らかになり、酸性環境では使用困難であると結論した。

そこで研究方針を少々変更し、高い耐酸性を持つ HsAFr のタンパク質殻と FerA の極低濃度の金属を取り込む能力を融合させた強酸性条件下で機能するキメラフェリチン (HsAFr-FerA) の作製を試みた。今までの立体構造解析等により FerA の極低濃度金属の取り込みは、空洞内部表面の核形成部位におけるグルタミン酸 (Glu) の位置と数が特に重要ではないかと考えられていたため、この知見に従い HsAFr の R53 (53 番目のアルギニン (Arg)) , R65 (65 番目のアルギニン (Arg)) , K144 (144 番目のリジン) の正電荷アミノ酸をそれぞれ 負電荷アミノ酸のグルタミン酸 (Glu) に置換をおこない、キメラフェリチン (HsAFr-FerA) の作製に成功した。作製したキメラフェリチン (HsAFr-FerA) に対して同様に pH 安定性の検討を行った結果 FerA (表 1A) は従来 pH 4.5 では半数以上が変性し形状を保持できなかったが、キメラフェリチン (HsAFr-FerA) は pH 4.5 ではほぼ 100% 球殻状の外殻と空洞を保持していた。さらに pH 2.0 でもほとんど変性することはなかった (表 1C)。以上の結果より、極低濃度の金属を取り込み、pH 2.0 の酸性条件にも耐える事ができるフェリチンの作製に成功した。またキメラフェリチンとは別に、自然界に存在し pH 0.5 の環境でも生育可能な好酸性の鉄酸化細菌より、フェリチン様遺伝子の単離とクローニングにも成功しており、現在これが新規フェリチンかどうか検討を行っている。

今後は、作製したキメラフェリチンの特性 (重金属の取り込み活性、ナノ粒子作製速度等) の検討と空洞内に作製されたナノ粒子の元素分析等を行い、最終的には、本フェリチンが保持している「耐酸性のタンパク質殻」と「極低濃度の金属を回収できるバイオミネラライゼーション能力」の 2 つの機能の有効活用により、本研究目標である「強酸性重金属廃水からの有害金属回収とナノマテリアル作製システム」の構築に繋げていきたいと考えている。

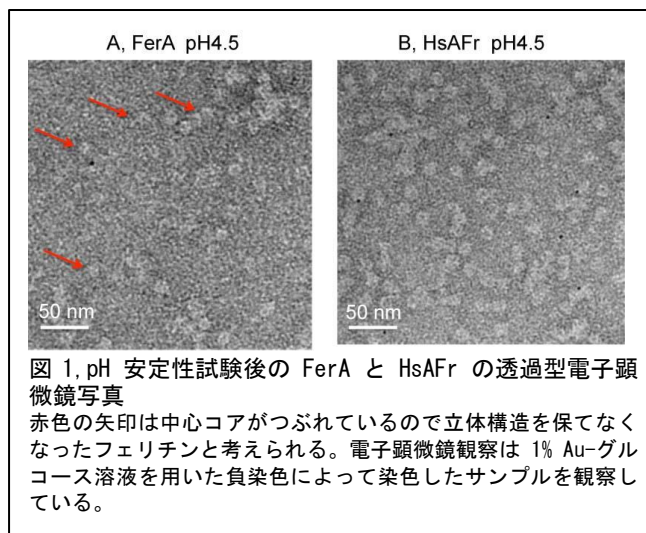


表 1. キメラフェリチンの pH 安定性の検討

	A, FerA	B, HsAFr (ウマ由来)	C, HsAFr-FerA キメラフェリチン
100 mM HCl-Glycine (pH2.0)	× (変性)	○ (未変性)	○ (未変性)
100 mM SAB (pH3.5)	× (変性)	○ (未変性)	○ (未変性)
100 mM SAB (pH4.5)	△	○ (未変性)	○ (未変性)
100 mM SAB (pH5.5)	○ (未変性)	○ (未変性)	○ (未変性)
100 mM SPB (pH6.0)	○ (未変性)	○ (未変性)	○ (未変性)

報告書番号	17・18土水-396		
研究テーマ	種間差と水質を考慮したミジンコに対するニッケルの生態毒性評価		
	所 属	役 職	氏 名
	産業技術総合研究所 安全科学研究部門	主任研究員	眞野 浩行
		主任研究員	岩崎 雄一
		主任研究員	加茂 将史

【申請書記載の目的】

本研究では、*Daphnia* 属の国内種とオオミジンコに対するニッケルの慢性毒性を調査し、*Daphnia* 属の国内種への慢性毒性の代表値としてオオミジンコへの慢性毒性値の妥当性を検証する。また、国内の異なる水質の河川水等を用いてニッケルのオオミジンコ急性毒性試験を実施し、水質の異なる河川水間でニッケルの急性毒性の違いを明らかにするとともに、毒性試験の結果を用いて、国内の河川水質条件に適したニッケルの Biotic Ligand Model (BLM) を開発する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

ニッケルの慢性毒性試験の結果は、*Daphnia* 属の国内種へのニッケルの慢性毒性の代表値算出には、オオミジンコだけでなく、国内種に対する慢性毒性値を考慮する必要があることを示した。また、水質が異なる河川水を用いたオオミジンコ急性毒性試験により、河川間で溶存態ニッケルの半数影響濃度が最大 8.5 倍程度異なることが示された。また、試験結果を用いて、日本の水環境条件に適した、オオミジンコへのニッケルの急性毒性を推定する BLM を開発することができた。得られた成果はニッケルの水質目標値の設定や生態リスク評価に活用されることが期待される。

【本文】

Daphnia 属の国内に生息するミジンコ 4 種タイリク、ミジンコ (*Daphnia similis*)、ミジンコ (*D. pulex*)、カプトミジンコ (*D. galeata*)、マギレミジンコ (*D. ambigua*) とオオミジンコ (*D. magna*) に対するニッケルの慢性毒性を実施した。結果を図 1 に示す。試験結果から求められたニッケルの無影響濃度は、オオミジンコ (*D. magna*) で 4.6µg/L 未満、タイリクミジンコ (*D. similis*) で 4.6µg/L、ミジンコ (*D. pulex*) で 26µg/L、カプトミジンコ (*D. galeata*) で 23µg/L、マギレミジンコ (*D. ambigua*) で 62µg/L であった。オオミジンコに比べて、国内に生息するミジンコ 4 種に対するニッケルの無影響濃度は高く、*Daphnia* 属のミジンコ種に対するニッケルの慢性毒性の代表値を算出する際には、オオミジンコだけでなく、国内種に対する慢性毒性値を考慮する必要があることが示された。

溶存有機炭素および硬度に基づいて選定した異なる水質の非汚染河川を用いて、ニッケルのオオミジンコ急性毒性試験を実施し、半数致死濃度を求めた (表 1)。溶存態ニッケルの半数影響は試験溶液間で異なる値を示し、その範囲は 0.62mg/L から 2.69mg/L であり、最大 8.5 倍程度の違いがみられた。また、高硬度のグループでは、pH が高いと LC₅₀ 値が低い傾向を示した。また、既存の BLM を改良し、オオミジンコに対するニッケルの急性毒性値について、国内の河川水質条件に適した BLM を開発することができた (図 2)。

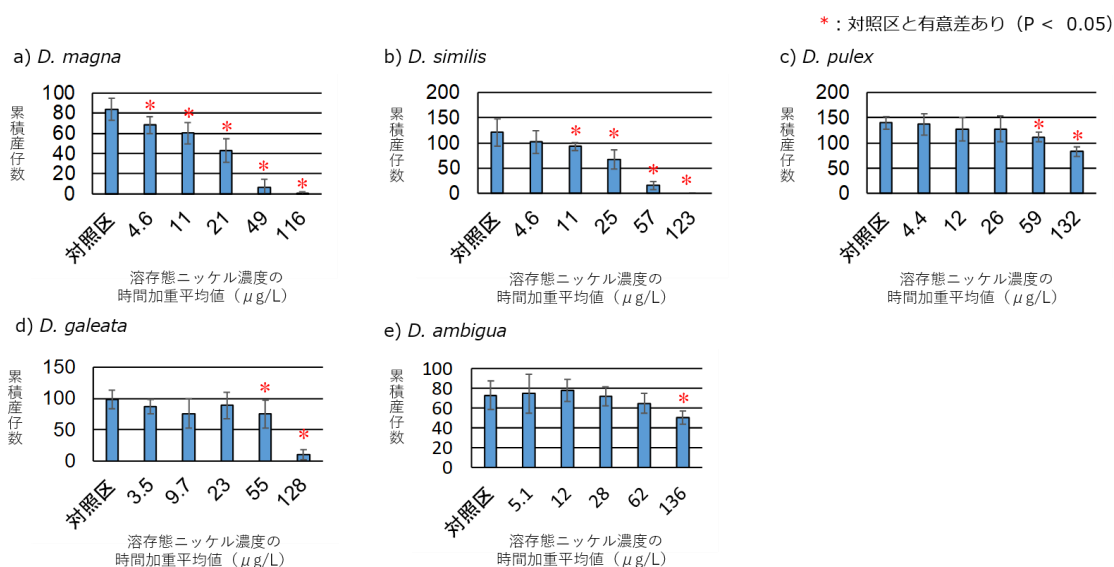


図1 Daphnia 属ミジンコ種に対するニッケルの慢性毒性試験結果

表1 試験溶液ごとの水質分析結果と溶存態ニッケルの半数致死影響濃度 (LC₅₀)

水質グループ	河川 No.	DOC (mg/L)	DIC (mg/L)	pH	総硬度 (mg CaCO ₃ /L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	LC ₅₀ (mg/L)
												推定値 (95%信頼区間)
高硬度-高DOC	夷隅川	1.7	17.4	7.4	73.7	19.7	5.95	66.7	2.9	22.8	17.4	2.69 (2.43-2.95)
				8.2	72.6	19.5	5.81	100.6	2.9	23.7	17.4	1.95 (1.80-2.10)
高硬度-低DOC	鑄川	0.7	13.3	7.4	158	48.2	9.13	71.2	2.3	36.3	96.9	5.3 (4.8-5.9)
				8.2	159	48.5	9.25	97.6	2.4	36.0	97.3	4.1 (3.6-4.6)
高硬度-低DOC	岩染川	0.5	12	7.4	78.3	22.9	5.13	48.3	0.7	4.9	20	2.88 (2.59-3.18)
				8.2	78.2	23.0	5.05	74.6	0.7	4.8	19.7	1.52 (1.31-1.74)
低硬度-高DOC	産ヶ沢川	2.6	6.7	6.8	21.1	6.5	1.19	30.8	1.5	10.6	8.7	1.09 (0.96-1.21)
				7.4	21.3	6.5	1.22	81	1.1	4.3	9.1	1.11 (0.96-1.27)
低硬度-低DOC	山口川	0.6	5.2	6.8	20.9	6.5	1.14	28	1.7	7.3	2.9	0.62 (0.52-0.72)
				7.4	19.2	5.8	1.14	52.9	1.0	4.7	2.6	0.73 (0.64-0.82)

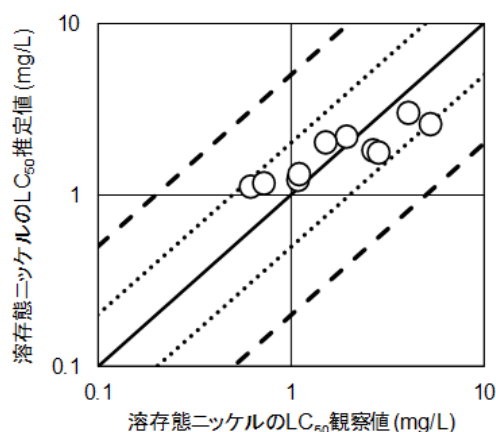


図2 毒性試験結果から求めた溶存態ニッケルの半数致死濃度 (LC₅₀) と開発した BLM により推定されたニッケル活量の LC₅₀ 値を変換して求めた溶存態ニッケルの LC₅₀ 推定値との比較。直線は観察値と推定値の完全一致を示す。点線で挟まれた範囲はエラーファクター値が 2 以下の推定値の範囲を示し、破線で挟まれた範囲はエラーファクター値が 5 以下の推定値の範囲を示す。

報告書番号	18・19土水-399		
研究テーマ	排水・上水処理技術を融合した高効率アンモニア排水処理法の開発		
	所 属	役 職	氏 名
	山梨大学 生命環境学部 環境科学科	助教	亀井 樹

【申請書記載の目的】

嫌気性アンモニア酸化(Anammox)反応による排水処理はアンモニア排水処理の高効率化を可能にするが、硝酸態窒素が除去できないばかりか反応後に生成し処理水に残留する欠点がある。本研究は上水処理に利用される水素酸化脱窒反応との複合脱窒法によりこの課題解決を目指すもので、①水素酸化脱窒反応の硝酸還元反応による亜硝酸蓄積と、②Anammox 反応による亜硝酸消費、を調べ二つの反応が安定的に維持可能か明らかにすることを目的とする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

水素酸化脱窒反応による亜硝酸蓄積は、窒素負荷速度に対して約 6-8 倍量の水素ガス供給速度が最適であり、硝酸態窒素の残留を防ぎながら約 50%が亜硝酸態窒素として蓄積することがわかった。Anammox 反応による亜硝酸消費速度を調べ、二つの反応の均衡が取れる条件を構築したところ、アンモニア態窒素除去率、硝酸態窒素除去率、窒素除去率がそれぞれ 99%、80%、85%に達し、両反応が維持され安定的な窒素除去が達成できた。本研究成果は Anammox 反応のさらなる高効率化につながるとともに、水環境への窒素負荷低減と持続可能社会形成に資すると考えている。

【本文】

図1は Anammox 反応と水素酸化脱窒反応による複合脱窒反応の窒素除去フローを图示したものである。本処理法では Anammox 反応に使われる亜硝酸態窒素を、水素酸化脱窒反応による硝酸態窒素の還元から調達する。また Anammox 反応の過程で生成する硝酸態窒素も利用されることから、見かけ上その生成抑制が可能である。一方で、Anammox 反応ではアンモニア態窒素に対して1-1.3 倍量の亜硝酸態窒素が必要になり、蓄積量が多

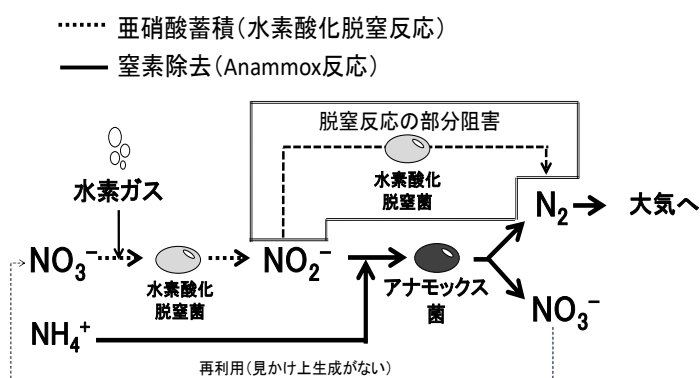


図1 本研究で目指す複合脱窒処理法の窒素除去フロー

くとも少なくとも処理性の不完全化につながる。すなわち、処理性能を安定させて技術確立を目指すためには、①水素酸化脱窒反応による亜硝酸態窒素の安定的な蓄積と、②亜硝酸の生産量と Anammox 反応による消費のバランスを取ることが不可欠であり、本研究ではそれぞれを達成する最適条件を調べて二つの反応が実際に安定的に維持可能か明らかにすることを目的とした。

水素酸化脱窒反応による亜硝酸蓄積に関する検討では、水素酸化脱窒汚泥をポリオレフィン製スポンジ担体上に固着させて流動床とした流動床式リアクター(MBBR)を用いて模擬排水処理実験を行った。その中で

①亜硝酸蓄積と硝酸態窒素濃度・水素ガス量との関係性、②亜硝酸蓄積と反応時間との関係性、③亜硝酸蓄積と投入微生物量との関係性、④水素ガス間欠供給による亜硝酸蓄積能力への影響、⑤亜硝酸蓄積と微生物コミュニティとの関係性の5課題を実施し、最適な亜硝酸態窒素蓄積条件を探索した。

図2は①～④課題の結果から、単位容積・単位時間あたりにMBBRに投入される水素ガス供給速度(HSR)と窒素負荷速度(NLR)を算出してそれらの比(HSR/NLR)をとり、MBBRで蓄積する亜硝酸蓄積速度(NRA)と流出水中の硝酸態窒素残留速度(NRER)を比較したものである。

HSR/NLR比6-8近傍が最もNAR値が高く(0.06

kg-N/m³/d近傍)、さらにNRER値が低い(0.02-0.03 kg-N/m³/d)ため未処理の硝酸態窒素の流出が抑制でき、最適条件であることが示唆された。この至適比率外では、供給比率が大きくなると過剰な水素ガスの供給によって脱窒反応が促進して亜硝酸態窒素の蓄積や硝酸態窒素の残留量が増加した。一方で比率が小さくなるほど硝酸還元反応が阻害され亜硝酸蓄積抑制と流出水中に硝酸態窒素が残留した。また、これらの検討課題中に採取した汚泥の微生物群集を解析したところ、亜硝酸態窒素の蓄積には水素酸化脱窒能力を持つ*Hydrogenophag*属に加え、水素酸化脱窒能力を持たない脱窒菌(*Rhizobium*属や*Ignavibacterium*属など)も関与していた可能性が示唆された。

続いて水素酸化脱窒反応による亜硝酸蓄積が最大化する条件でMBBRを運転し、そこへ計測したAnammox反応による亜硝酸消費速度を考慮してAnammox汚泥を投入し、亜硝酸の生成と消費の均衡が取れる条件を構築して窒素除去性の変化を調べた。

Anammox汚泥投入直後からアンモニア態窒素除去率が顕著に増加し、さらに硝酸態窒素除去率は安定した(図3)。実験終了時点のアンモニア態窒素除去率、硝酸態窒素除去率、窒素除去率、窒素除去速度はそれぞれ99%、80%、85%、0.17 kg-N/m³/dであり、非常に良好な窒素除去性を示した。この結果は窒素濃度が比較的低い条件(アンモニア態窒素濃度20 mg-N/L、硝酸態窒素濃度40 mg-N/L)で達成できたため、複合脱窒処理法は窒素濃度の低い場合(Anammox処理槽処理水の2次処理や窒素汚染地下水などの飲料水源浄化)にも適用できる可能性が示唆された。

水素酸化脱窒反応による亜硝酸蓄積とAnammox反応による亜硝酸消費の均衡維持ができ、Anammox反応の課題解決と安定的な窒素除去が達成できることがわかった。本研究成果はAnammox反応のさらなる高効率化を可能にし、様々な窒素系排水処理の高効率化による水環境への窒素負荷低減や、環境と調和の取れた持続可能社会形成促進に資すると考えている。

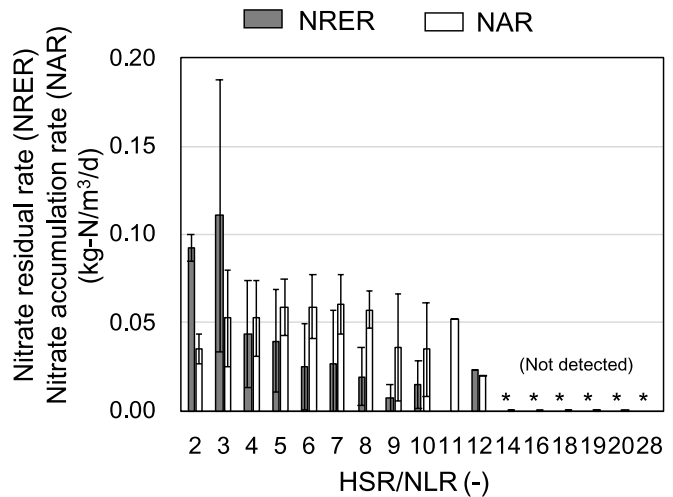


図2 窒素負荷速度(NLR)に対する水素ガス供給速度(HSR)の比による亜硝酸蓄積速度および硝酸態窒素残留速度の変化。*の条件では亜硝酸態窒素蓄積ならびに硝酸態窒素残留が検出されなかった。

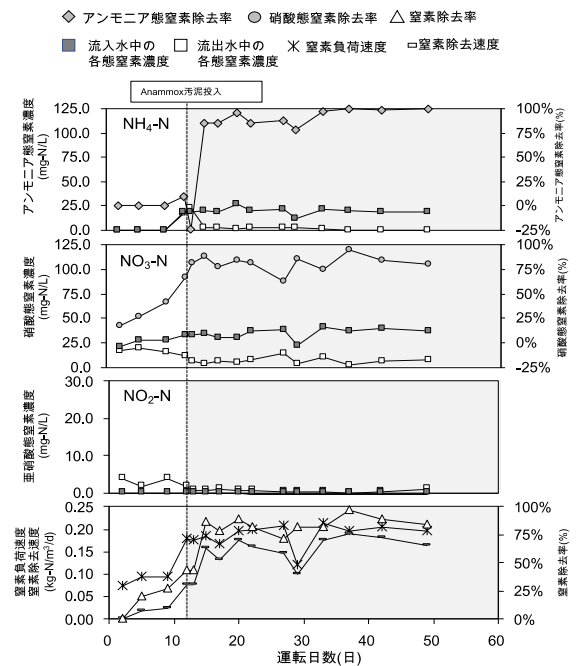


図3 水素酸化脱窒反応による亜硝酸態窒素蓄積とAnammox反応による亜硝酸態窒素消費の均衡が取れる条件で運転した場合のMBBRの処理性能の経日変化。

報告書番号	19土水-401	
研究テーマ	海水中溶存 PCB 類の高選択的脱ハロゲン化反応の開発	
所属	役職	氏名
琉球大学理学部海洋自然科学科化学系	教授	鈴鹿 俊雅

【申請書記載の目的】

サンゴの白化現象の原因の一つである芳香族ハロゲン化物の無毒化に向けての産学官それぞれの技術開発や法整備が始まり脱ハロゲン化処理の技術が開発されて久しいが、海や大気に拡散された芳香族ハロゲン化物を回収・固定化し無毒化処理をできる技術の開発は未だ達成されていない。申請者は、これまでに水中機能性レジン担持遷移金属錯体触媒を用いた有機変換反応の開発をおこなってきている。本研究では、これらの技術とゾル-ゲル法によって新たに合成する TiO_2 とを組み合わせた Ti-Pd ハイブリッド触媒を合成することで、海水中に拡散された芳香族塩化物を回収し脱ハロゲン化できる技術の開発を目的とする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

海水中の芳香族ハロゲン化物を還元するために酸化チタン部位を導入した新しい高分子触媒を合成し、芳香族ハロゲン化物を用いた光触媒による水中での脱ハロゲン化反応の触媒活性を行ったが、目的とした脱ハロゲン化物の生成は確認されなかった。一方で、電気分解により発生させた水素源を用いた、海水中での脱ハロゲン化反応は良好に進行し、脱ハロゲン化された芳香族化合物が得られた。これは、サンゴの白化現象の原因の一つである芳香族ハロゲン化物の無毒化に向けての技術開発の一助となると考えている。

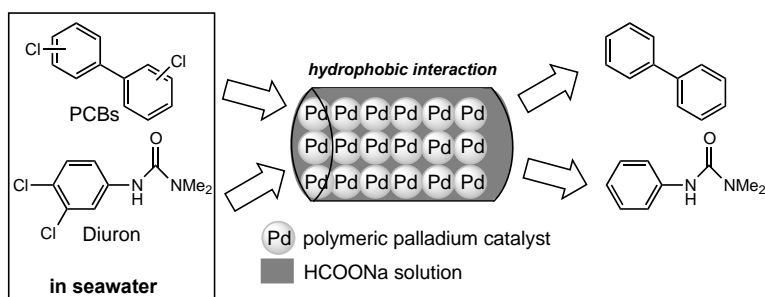
また、当研究室で開発した高分子担持錯体の触媒の性能を調べるために、完全水中系での Friedel-Crafts アルキル化反応を試みたところ、医薬品中間体となる 3-アルキルインドール誘導体の合成ができた。この成果は、*Catalysts* 誌 2020 年 10 巻 193-203 頁に掲載された。以上の成果より、研究計画書に対する達成度を自己評価し 90%と記載した。

【本文】

近年、遷移金属錯体を触媒として利用した有機変換工程の開発は、有機合成において極めて発展した分野であり、学術分野だけでなくプロセス化学や医薬品開発といった産業分野にも大きなインパクトを与え現代の有機化学を刷新させた。20 世紀後半から現在にいたるまで、より高い効率と選択性をもつ触媒の設計・開発が分子レベルで行われ多くの高機能製触媒が開発された。

一方で、有機合成が発展するにつれて、有機反応を司る触媒合成に必要な不可欠な貴金属が、人類にとって希少であるにもかかわらず使い棄てされている問題や、低炭素社会の実現やカーボンニュートラル社会の実現と言われている昨今において、化石燃料を源とする多量の有機溶媒の使用が問題視されるようになってきた。深刻化する環境やエネルギー問題に対し「人にも環境にもやさしい化学」を考慮した初回の実現に貢献できる持続的可能な新技術開発への期待は急速に高まってきている。その中で、水中で、水中での有機変換反応の開発が環境調和の観点から注目されている。水は、最も基本的で安全

な溶媒であり、我々の日常生活を支える基盤でもある。水は生命反応の場でありながら、これまで水を溶媒とする有機合成反応の利用は一般的ではなかった。当研究室は、十数年前から水中での有機合成に着手し「水の中でもできる有機合成」から「水の中だからできる有機合成」への革新を目指し研究を行ってきた。その中で、両親媒性レジンを担持 Pd 触媒を用いた、炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-酸素、炭素-硫黄結合形成反応の開発に成功してきており、これらの技術を応用すれば炭素-塩素結合を炭素-水素結合に変換する、いわゆる下図のような“脱ハロゲン化”反応の開発が行えると考えた。水中に溶解する芳香族ハロゲン化物の脱ハロゲン化が行えれば、環境ホルモンとなっている有害な PCB やジウロンなどの有機化合物を無毒化することができると考え本研究を行うに至った。



【触媒の合成】ポリスチレン-ポリエチレングリコール共重合体レジンにターピリジン-パラジウム錯体を担持し水中機能性を目指した高分子金属触媒を合成した。次に高分子錯体触媒の樹脂内部において、チタンアルコキシドとテトラブチルアンモニウム水溶液とでゾル-ゲル反応を行

い、樹脂中に光触媒となる酸化チタンを合成した

(図1)。この Ti-Pd ハイブリッド触媒を用いたバッチ式の反応系で太陽光の条件のもと脱ハロゲン化反応をおこなったが脱ハロゲン化された生成物は観測されなかった。これは高分子中または水中において太陽光がとどかず光触媒能を示すことができなかったためと思われる。一方で、別途、電気分解によって生成させた水素源を用いた高分子担持 Pd 触媒を用いた水中（海水を含める）での脱ハロゲン化反応はスムーズに進行し目的とする脱ハロゲン

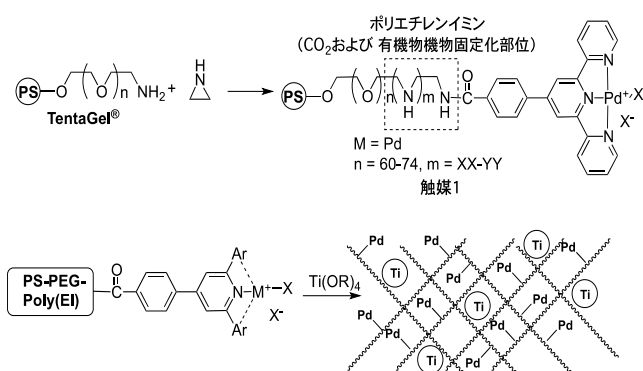
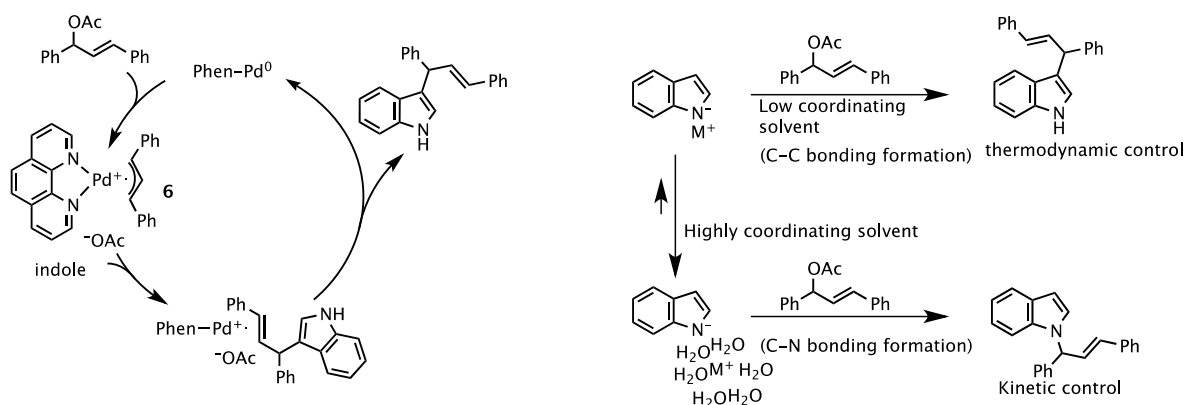


図1 脱ハロゲン化反応を目的とした高分子担持パラジウム-チタン触媒の調製

化生成物を与え、水素源の生成の過程に問題が残るものの暫定的に無毒化反応の開発が達成されたと考えている。また、高分子担持 Pd 触媒の水中下での触媒能を調べるため、完全水中系での Friedel-Crafts アルキル化反応の開発も行ったところ、水中での成功例の無い本反応が当研究室の触媒を用いることによって達成された。さらに、通常、極性溶媒中で生成する主生成物とことなる位置選択性の生成物 (*thermodynamic control product*) が得られたことから、本反応の反応場は高分子中の疎水部であることが示唆された。本研究成果は、*Catalysts* 誌 2020年10巻193-203頁に掲載された。



報告書番号	19土水-402		
研究テーマ	バイオガス精製・窒素除去一体型の鉄鋼廃水処理システムの開発		
	所 属	役 職	氏 名
	呉工業高等専門学校 環境都市工学分野	准教授	谷川 大輔

【申請書記載の目的】

本研究で対象としているコークス炉洗浄廃水は、鉄鋼業から主として排出されており、毒性を有するフェノール、高濃度のアンモニアと硫酸塩を含有しているため、適切な処理方法が求められている。嫌気性処理を当該廃水に適用する場合、硫酸塩および硫化水素の除去が課題となる。本研究では、硫化水素を脱窒の電子供与体として利用し、無曝気型好気性処理を後段に設置することで、低コスト型廃水処理システムの開発を目的とした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 60%)

嫌気性バッフル反応器、下降流懸垂型スポンジリアクターおよび閉鎖型散水ろ床を組み合わせたシステムを用いることで、模擬コークス炉廃水中のフェノールの 99.8%および窒素の 69.3%を除去することが可能となった。当該システムは、送液ポンプ 2 台のみで運転可能であり、試薬等の添加も不要のため、現状の当該廃水処理の大幅なコストダウンが可能となることが示唆された。一方で、模擬廃水中のフェノールおよびアンモニア濃度は、実廃水の 1/4 程度までの評価となっているため、今後も実験を継続し、実廃水処理への適用を目指す。

【本文】

本研究では、フェノールと高濃度のアンモニア、硫酸塩を含有する模擬コークス炉廃水（以下、鉄鋼廃水）を対象に、嫌気性バッフル反応器（Anaerobic Baffled Reactor: ABR）、下降流懸垂型スポンジ（Down-flow Hanging Sponge: DHS）リアクター、閉鎖型散水ろ床（Closed Trickling Filter: CTF）を組み合わせた ABR-DHS-CTF システムの連続処理実験を実施した。ABR-DHS-CTF システムでは、ABR において硫酸塩還元を主体としたフェノール除去およびメタン生成、CTF ではバイオガスの脱硫、DHS では ABR 処理水中の残存有機物およびアンモニアの酸化と、ABR・CTF 処理水中に含まれる硫化物を電子供与体として利用した硫黄脱窒による窒素除去を目的とした。鉄鋼廃水は送液ポンプにより ABR に流入させ、ABR 処理水は自然流下によって DHS へ流入させた。DHS 処理水を廃水流量と同じ流量で CTF 上部へ循環させ、CTF 下部より ABR で生成されたバイオガスを流入させることで、バイオガス中の脱硫をおこなった。ABR、DHS の水理学的滞留時間はそれぞれ 2 日、0.3 日とし、システムは 30℃の温室内に設置した。

本研究では、実験期間が 3 つに分けられる。鉄鋼廃水は、フェノール、塩化アンモニウムを水道水および海水に溶解させて作成した。期間 1 では、フェノールのみを炭素源とし、期間 2、3 ではメタン生成古細菌の活性向上を狙って、酢酸を補助的な炭素源として添加した。期間 1、2 では ABR 保持汚泥が失活していたため（新型コロナウイルスの影響による実験停止の影響）、ABR でのフェノール除去およびメタン生成がほとんど進行しなかった。一方で、システム全体におけるフェノール除去率は期間 1、2 でそれぞれ 94.2%、76.2%と高く、DHS における高いフェノール除去性能が確認された。しかしながら、同期間では DHS 内でのアンモニア酸化が進行しておらず、ABR での有機物除去性能が低いことにより、DHS への有機物負荷が高くなったことが理由として考えられた。

期間 3 では、ABR 保持汚泥を研究室内に保存していた嫌気性汚泥に入れ替えてリスタートアップをおこなった。図 1 に期間 3 における結果の概要を示す。期間 3 では、廃水中のフェノールおよびアンモニア濃

度を徐々に増加させながら運転することで、ABRにおける平均COD除去率およびフェノール除去率は51.6%および39.8%となった。システム全体でのフェノール除去率は99.8%であった。また、除去されたCODの内、57.8%はメタン生成古細菌、36.2%は硫酸塩還元菌由来のものであった。除去されたCODの内、約20%がフェノール由来であり、ABR処理水中に酢酸が残存していることから、補助的な炭素源として投入した酢酸が過剰であったことが考えられた。また、硫酸塩還元によって生成された硫化水素により酢酸資化性メタン生成古細菌が阻害を受けていることが示唆された。ABR保持汚泥の微生物を解析した結果、酢酸資化性メタン生成古細菌である *Methanosaeta* 属、酢酸存在下で水素除去を担う硫酸塩還元菌の *Desulfovibrio* 属、フェノール分解菌である *Acinetobacter* 属、*Clostridium* 属および *Pseudomonas* 属、フェノール分解の中間代謝物である安息香酸を利用する硫酸塩還元菌の *Desulfomonile* 属および *Desulfosarcina* 属が主要な細菌として検出された。したがって、ABR内において硫酸塩還元菌はフェノール分解の中間代謝物を、メタン生成古細菌は最終生成物の酢酸を主として利用していることが示唆された。CTFには100-3600 ppmの硫化水素が流入しており、平均硫化水素除去率は99.6%と良好な脱硫性能が確認された。

DHSでは、アンモニアの94.5%および、全無機態窒素の69.3%が除去されていることが確認された。この内、DHS内での硫酸塩濃度の増加分から理論上の硫黄脱窒分を計算したところ、89.9%が硫黄脱窒由来となる結果が得られた。DHS内では、硝化菌である *Nitrosococcus* 属と *Nitrospira* 属、硫黄脱窒能を有する *Thiobacillus* 属、*Thiomonas* 属、*Arcobacter* 属、*Paracoccus* 属の存在が確認されており、これらの微生物が硫黄脱窒による窒素除去に寄与していることが示唆された。一方で、安息香酸を炭素源として利用可能な従属脱窒菌である *Pseudomonas* 属や *Thauera* 属と、フェノール分解菌である *Pseudomonas* 属、*Acinetobacter* 属も存在しており、フェノールの中間代謝物も、脱窒に利用されていることが考えられた。

以上の結果より、ABR-DHS-CTFを用いることで、無曝気および脱窒の炭素源を添加しない条件下で、鉄鋼廃水中のフェノール、硫化水素、窒素を良好に除去可能となることが確認された。今後は、ABR内での硫酸塩還元能およびフェノール除去能を向上させることで、さらなる窒素除去性能の向上が可能となることが示唆された。

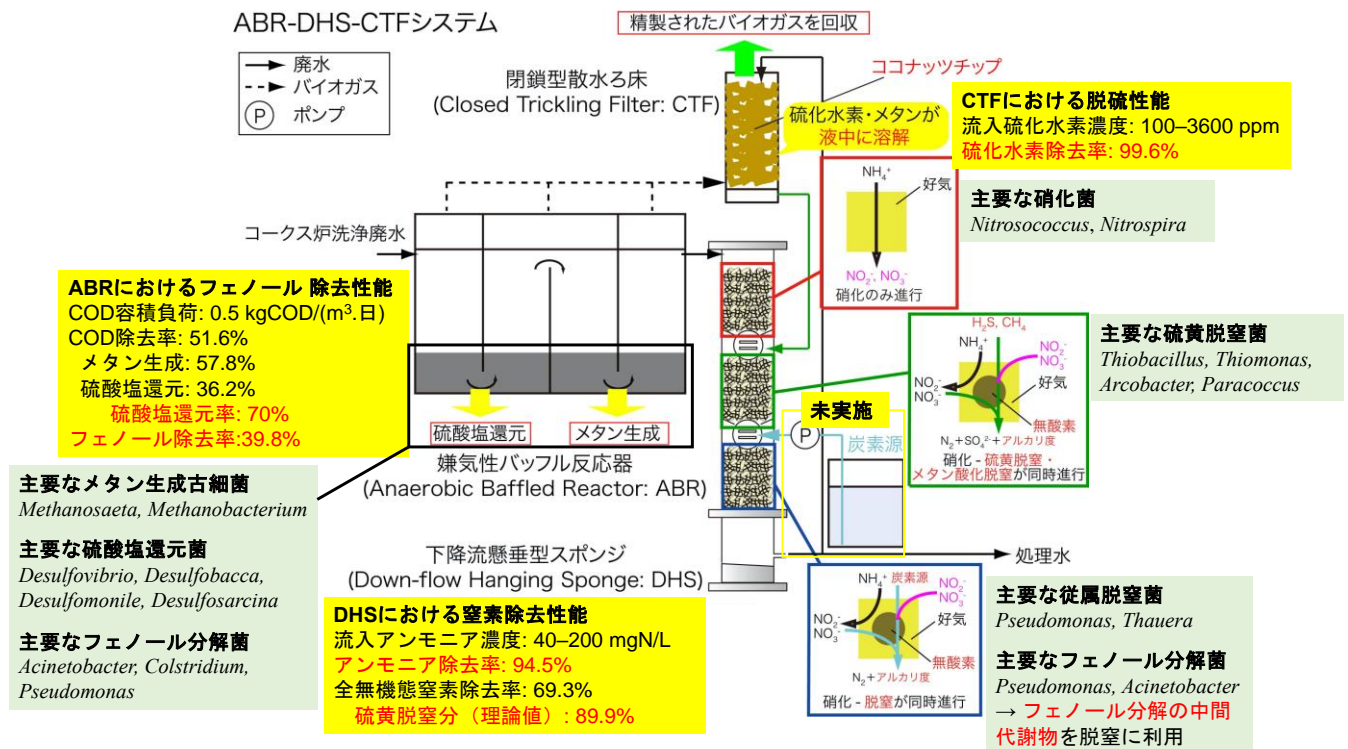


図1 期間3における結果の概要

報告書番号	19土水-403		
研究テーマ	¹⁵ N トレーサ法を応用した N ₂ O 還元反応定量手法の確立と評価		
	所 属	役 職	氏 名
	東京農工大学大学院 グローバルイノベーション研究院	特任助教	末永 俊和
	東京農工大学大学院 工学府 応用化学専攻	博士前期課程	大場 康平

【申請書記載の目的】

¹⁵N 安定同位体でラベルされた窒素酸化物を N₂O 還元活性試験に応用することで、生成経路と消費経路を完全に分けて観測する手法の確立を目指す。この手法を確立することで、活性汚泥や嫌気性アンモニア酸化汚泥に棲息する N₂O 還元細菌のポテンシャルを評価する。環境での N₂O 還元反応の定量化を試みることで、最終的には高活性、または特異的な N₂O 還元活性を示す環境から有用な細菌種の同定・獲得に繋げる。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 60 %)

他の窒素酸化物、特に今回は硝酸が存在する環境下で N₂O 生成、消費反応を定量化する ¹⁵N トレーサ試験を確立できた。本試験方法は、これまで反応中間体として生成・消費されていた N₂O を巡る微生物代謝をより正確に評価可能とするものであり、特に、N₂O の削減技術への応用が期待される N₂O 還元細菌のより現場に即した評価に応用できる。今後、様々な微生物種が共存している環境サンプル等でこの手法を適用し、他の窒素酸化物の影響を受けにくい高活性な N₂O 還元細菌の探索に活用する予定である。

【本文】

本実験は、他の窒素酸化物が存在する条件下で真の N₂O 生成、消費速度を明らかにすることを目的とした。原理として、¹⁵N トレーサにてラベリングされた NO₃⁻ を培養液中に添加する。同時に、ラベリングされていない N₂O(分子量 44 の N₂O) を添加し、生成してくる ³⁰N₂, ⁴⁶N₂O の 生成スピードと、⁴⁴N₂O の消費スピードから N₂O の正味の生成、消費速度を算出することが可能である(図 2)。

今回は clade II type の N₂O 還元酵素型を持つ *Azospira* sp. strain I13 という脱窒細菌を用いた。*A.sp.* が有している clade II

type の *nosZ* は、*Pseudomonas* や *Paracoccus* といった一般的な脱窒細菌が有している clade I type よりも後に発見されたグループであり、N₂O に対する親和性が高い可能性が示唆されているなど N₂O 放出削減技術への応用が期待される。

細菌株と、培養液が封入されたバイアル内に ⁴⁴N₂O と ¹⁵NO₃⁻ を同時添加することで、NO₃⁻ 存在下で N₂O の正味の生成、消費速度を求めた(図 2)。*A.sp.* I13 は NO₃⁻ が十分に存在している状況でも N₂O を優先して還元する傾向が見られた。N₂O 濃度が低くなってから ³⁰N₂ が生成、つまり NO₃⁻ 還元が開始していた。よって、*A.sp.* I13 は今回の試験条件下では、N₂O を優先的に利用する特異な脱窒細菌であることが明らかとな

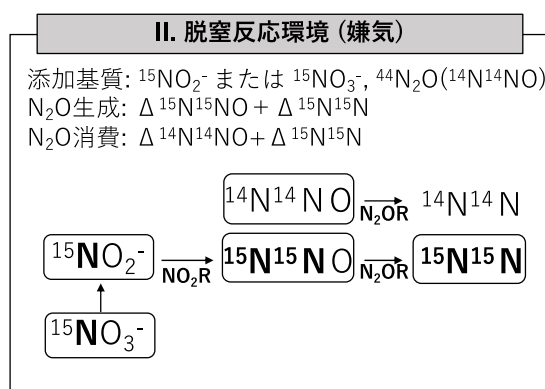


図 1. 嫌気条件下の正味の N₂O 生成と消費

った。*A. sp.* I13 は、 N_2O のみを電子受容体として供給するバイオリクターにて集積、単離された株である。 N_2O に対して高い親和性を有し、高速に消費できる細菌株であることが分かっていたが、実環境下で想定される、他の窒素酸化物存在下でどのような N_2O 還元特性を有するのかは未解明であった。今回開発した ^{15}N トレーサー試験により、 N_2O の実際の生成・消費速度を可視化することが出来、結果として、*A. sp.* I13 が他の窒素酸化物存在下でも N_2O の還元活性を維持できることが分かった。

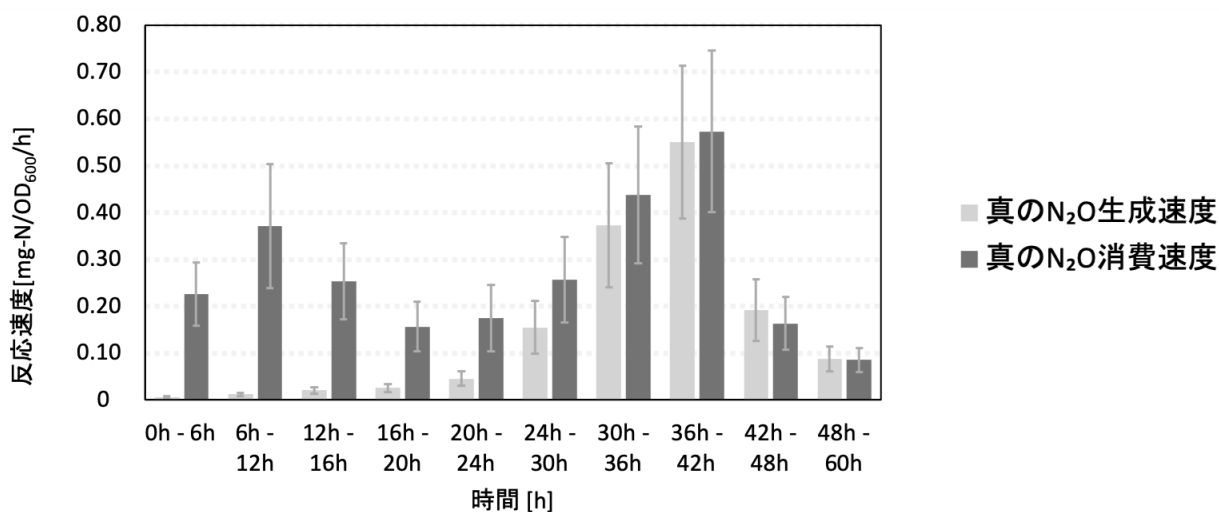


図 2. Run3: N_2O と NO_3^- を添加した系の N_2O 生成、消費速度の推移

なお、コロナ禍の影響で実験を伴う研究活動が大幅に制限されたため、当初の計画の完全な遂行には至らなかった。そこで当初の予定を派生させ、 ^{15}N トレーサー実験で特異な性質を示した N_2O 還元細菌の N_2O 還元機能に迫るために、完全ゲノム構築にむけた解析を実施し、この細菌の N_2O 還元機能遺伝子の新たな特徴を見出した。完全長ゲノムを構築したことでこの細菌が 2 つの *nosZ* 遺伝子をゲノム中に有していることを初めて明らかにした。この 2 つの *nosZ* のどちらが実際に作用しているのか、環境条件によって発現状況が異なるのか未だ未解明である。そこで、この 2 つの *nosZ* を区別して定量評価可能とするプライマーを新たに設計、特異性を確認した。

報告書番号	19土水-406	
研究テーマ	層状複水酸化物を用いたレアメタルの分離回収技術の開発	
所 属	役 職	氏 名
東北大学大学院工学研究科応用化学専攻	准教授	亀田 知人

【申請書記載の目的】

アニオン交換能を有する層状複水酸化物 (LDH) を利用して、プロセス溶液からのレアメタルの分離回収技術を開発する。平衡論研究においては、分配平衡における係数の算出、吸着等温線の作成による吸着機構の解明を行う。速度論研究においては、反応速度モデルの決定、律速段階の解明を行う。さらに熱力学的解析により反応エンタルピー、反応エントロピー、ギブズエネルギーを数値として明らかにする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100%)

現時点では、コストが高いことが原因で、プロセス溶液からのレアメタルのリサイクルはあまり活発に行われてはいないが、リサイクル技術の開発を推進することでコストの低減につながると考える。提案する技術は、コスト面においても他の技術より優位性が大きい。例えば、キレート樹脂はポリマーから作られる機能性材料であるため非常に高価である。一方、LDHは水酸化物の一種であるため非常に安価である。以上、本研究成果は、汎用性の高いレアメタルの回収技術を提供することができる。

【本文】

【実験】四口フラスコに1.0 mmol/LのNd³⁺水溶液を500 mL入れ、窒素流通下において、30°C、300 rpmで攪拌しながら、TTHA型Zn-Al LDHをTTHA/Nd³⁺モル比が1.0~5.0となるように加えた。TTHA/Nd³⁺モル比5.0のTTHA型Zn-Al LDHと同量のNO₃型Zn-Al LDHによる実験も行なった。また、Nd³⁺-Sr²⁺混合溶液で、同様の実験を行った。各時間でサンプリングし、固液分離後のろ液中の金属イオン濃度をICP-AESで分析した。速度論解析では、10°C、30°C、50°Cにおいて、TTHA型Zn-Al LDHをTTHA/Nd³⁺モル比が1.0となるように投入した。平衡論解析では、50 mLのねじ口三角フラスコに、Nd³⁺水溶液を20 mL入れ、TTHA型Zn-Al LDHを0.2 g投入し、30°Cで、150 rpmで7日振とうした。

【結果と考察】

捕捉: TTHA型Zn-Al LDHを添加すると、Nd³⁺の捕捉率は時間の経過とともに増加した。このとき、pHはNd³⁺が水酸化物沈澱を生じないpH8以下で推移した。NO₃型Zn-Al LDHを用いた場合でも、添加直後にNd³⁺捕捉率が増加した。NO₃型はTTHA型よりも溶液のpHが高く、Nd³⁺が水酸化物として沈澱するpH8に近いために、少量のNd³⁺が水酸化物として沈殿したと考えられる。Nd³⁺捕捉率増加は、TTHA型Zn-Al LDHの方がNO₃型Zn-Al LDHに比べて大きかった。TTHA型Zn-Al LDHによるNd³⁺の捕捉は、層間に存在するTTHAイオンとNd³⁺とのキレート錯体形成によるものと考えられる。さらに、TTHA/Nd³⁺モル比が大きくなるにつれ、捕捉率が増加した。このことから、Nd³⁺はLDH層間でのTTHAとのキレート錯体形成によって捕捉されたと考えられる。Nd³⁺及びSr²⁺混合溶液系にお

ける TTHA 型 Zn-Al LDH による捕捉率の経時変化において、Nd³⁺の捕捉率は、Sr²⁺の捕捉率よりも大きく、TTHA 型 Zn-Al LDH は、Sr²⁺よりも Nd³⁺を優先的に捕捉することがわかった。これは、層間で形成される[Nd-TTHA]錯体の方が、[Sr-TTHA]錯体よりも、熱力学的安定性が大きいためと考えられる。

速度論解析: TTHA 型 Zn-Al LDH によるレアメタルの捕捉反応における各段階は、未反応核モデルの(1)ガス境膜内拡散、(2)生成物層内物質移動、(3)未反応核表面での反応に当てはめると考えられる。TTHA と Nd³⁺のキレート錯体は、錯体生成定数が非常に高く(Nd³⁺: pKa = 22.8)、実験時の攪拌速度が 300 rpm と非常に大きいことから、LDH 表面における Nd³⁺の拡散および錯形成の反応速度は非常に速いと考えられる。そのため、反応初期段階における律速段階は、LDH 層間での Nd³⁺の拡散過程(生成物層内拡散)もしくは LDH 層間内での錯形成反応(未反応核表面での反応)と考えられる。以上より、未反応核表面での反応律速の(1)式 $(1 - (1 - x)^{1/3} = kt)$ 、未反応核モデルにおける生成物層内物質移動律速の(2)式 $(1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) = kt)$ が成立する(x: 反応率[-], k: 反応速度定数[min^{-1}], t: 反応時間[min])。各温度での Nd³⁺の捕捉率の結果を用いて、(1)式で解析した結果、時間と $1 - (1 - x)^{1/3}$ の間には、比較的良好な直線関係が成り立つことがわかった。また、切片は 0 より大きい値であった。これは、TTHA 型 Zn-Al LDH を Nd³⁺溶液に投入した際、局所的に pH が増大したことで微量の Nd 水酸化物沈澱が生じたためと考えられる。TTHA 型 Zn-Al LDH による Nd³⁺捕捉の見かけの反応速度定数は、10、30、50°Cにおいて、それぞれ 1.2×10^{-3} 、 2.1×10^{-3} 、 2.2×10^{-3} [min^{-1}]となり、温度の増加に伴って反応速度が増加することがわかった。求めた反応速度定数を用いて、Nd³⁺捕捉に関してアレニウスプロットを行った結果、良好な直線関係が得られなかった。Nd³⁺捕捉における活性化エネルギーを求めると、11.7 kJ/mol となり、化学反応律速として妥当な値(40 kJ/mol 以上)を示さなかった。以上より、TTHA 型 Zn-Al LDH による Nd³⁺の捕捉は、LDH 層間での TTHA と Nd³⁺の錯形成反応が律速段階でないことがわかった。各温度での Nd³⁺の捕捉率の結果を用いて、(2)式をプロットした結果、時間と $1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x)$ の間には、比較的良好な直線関係が成り立つことがわかった。TTHA 型 Zn-Al LDH による Nd³⁺捕捉の見かけの反応速度定数は、10、30、50°Cにおいてそれぞれ 5.0×10^{-4} 、 8.0×10^{-4} 、 11×10^{-4} [min^{-1}]となり、温度の増加に伴って反応速度定数が増加することがわかった。求めた反応速度定数を用いて、Nd³⁺捕捉に関してアレニウスプロットを行った結果、良好な直線関係が得られた。直線の傾きから Nd³⁺捕捉における活性化エネルギーを求めると、15.0 kJ/mol となり、物質移動律速として妥当な値(40 kJ/mol 以下)となった。以上より、TTHA 型 Zn-Al LDH による Nd³⁺の捕捉は、LDH 層間での Nd³⁺の物質移動過程が律速段階であるとわかった。TTHA は配位子を多く持つキレート剤であり、Nd³⁺とは安定した錯体を形成することができる。そのため、層間内での TTHA と Nd³⁺との錯形成に該当する化学反応段階が迅速に進行することによって、相対的に物質移動過程が律速になったと考えられる。

平衡論解析: Nd³⁺捕捉における吸着等温線を作成した。LDH を投入後、溶液の pH が上昇することによって、Nd³⁺は少量ではあるが沈澱する。そこで、TTHA による吸着のみをみるために NO₃ 型 Zn-Al LDH による同様の実験を行い、吸着量を差し引いた値(A)も算出した。続いて、TTHA 型 Zn-Al LDH による Nd³⁺の捕捉において層間の TTHA イオンと Nd³⁺が 1 対 1 錯体を形成していることを確認するために、吸着質は 1 つの吸着サイトに 1 つ入ると仮定して導かれた単分子層吸着時の吸着等温式である Langmuir 式を用いてフィッティングを行った。フィッティングは TTHA と Nd³⁺との反応に焦点を当てるために(A)の値を用いた。Langmuir 式は(3)式で表される。ここで、 q_e は平衡吸着量、 C_e は平衡濃度、 q_m は最大吸着量、 K_L は吸着平衡定数である。(3)式を用いて、吸着等温線の結果をフィッティングした結果、 C_e/q_e と C_e との間には比較的良好な相関関係が成り立ち、直線の R² 値は 0.987 となった。これより、Nd³⁺の捕捉は TTHA との 1 対 1 錯体形成によるものだといえる。また、直線の切片と傾きから求めた最大吸着量 q_m 、吸着平衡定数 K_L はそれぞれ 0.28 mmol/g、3.17 となった。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3)$$

報告書番号	18・19土水-408		
研究テーマ	胚発生異常の「有無」を指標とした新たな生態毒性試験法の開発		
所属	役職	氏名	
秋田県立大学 生物資源科学部	助教	堀江 好文	

【申請書記載の目的】

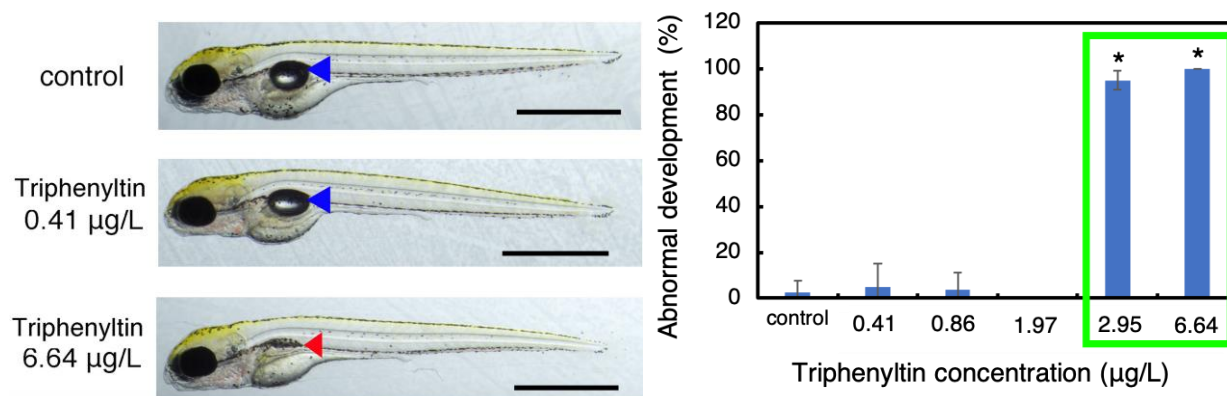
我が国において、有害物質の生態毒性の評価を目的とした生態毒性試験では、OECDで国際的に同意されたOECD TGに基づいて行われている。最近のOECDの国際会議では、動物福祉に関する議題が多く扱われている。そこで本研究では、「胚期」に誘導される胚発生異常の誘導の有無を指標とした、重金属ばく露による孵化後の「致死」を予測できる新たな生態毒性試験法を開発することを目的とした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100%)

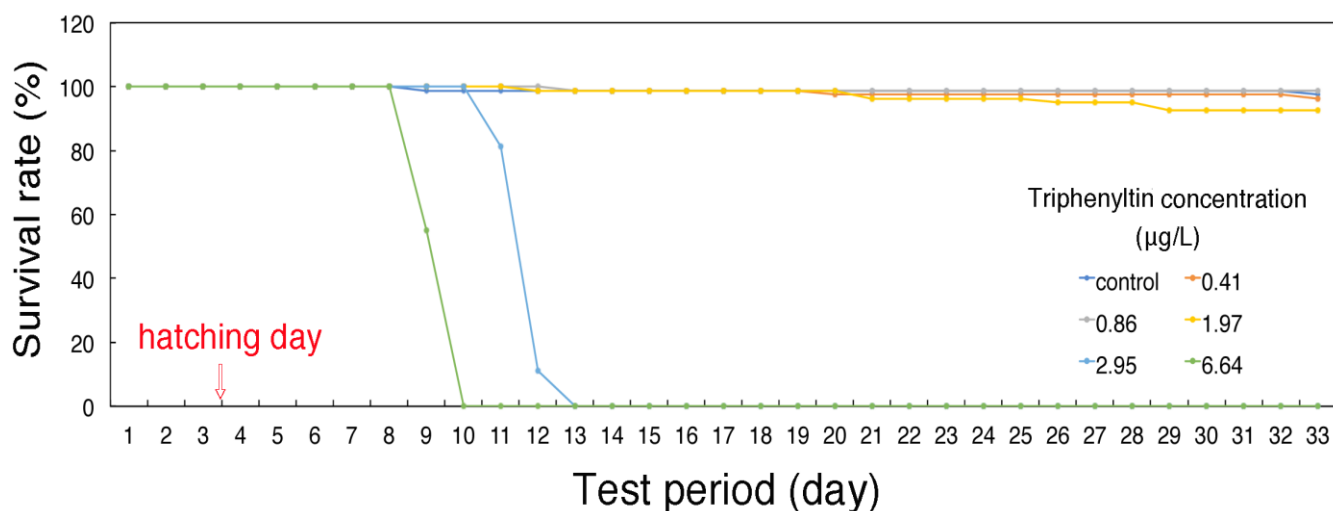
化学物質ばく露によって誘導される胚発生異常の誘導パターン(体節なし、尾部剥離なし、水泡、尾部曲がり)や「浮き袋の膨らみ抑制」に着目することで、化学物質の孵化後の「致死影響」を予測することが可能となることが示唆された。これにより、今後、動物福祉に配慮した新たな生態毒性試験法を確立することができる。また、「浮袋の形成」と「甲状腺ホルモン関連遺伝子発現」に注目することで、化学物質の甲状腺かく乱作用を検出できる新たなスクリーニング手法開発の可能性を見出すことができた。

【本文】

通常、ゼブラフィッシュは孵化後2日目(受精後5日目)に浮き袋が膨らみ、swim-upすることで摂餌行動を開始する(下図左、青矢)。しかし、塩化トリフェニルスズをばく露した場合、2.95および6.64 $\mu\text{g/L}$ 濃度区において浮き袋の膨らみ抑制が誘導された(下図左、赤矢、下図右)。対照区、0.41、0.86、1.97濃度区では正常に浮き袋の膨らみ・swim-upが観察され摂餌行動が確認された。

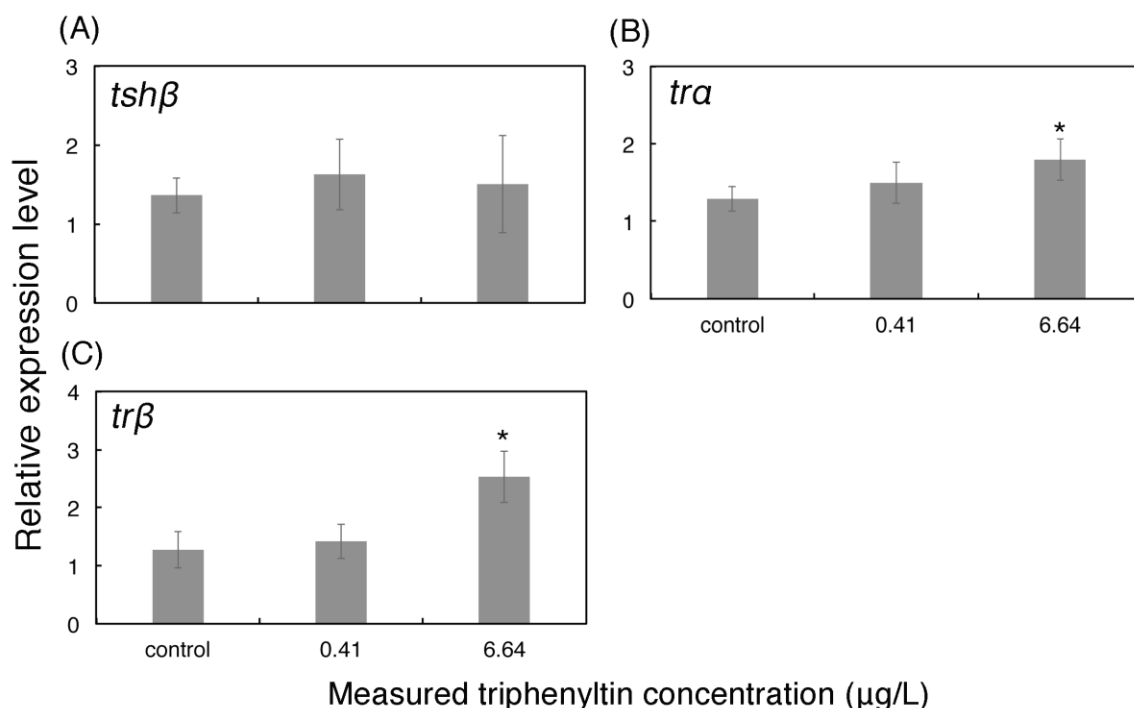


試験期間中の生残率の結果を下図に示す。浮き袋の膨らみ抑制が誘導された2.95および6.64 $\mu\text{g/L}$ 濃度区では受精後10日(孵化後7日)と13日(孵化後10日)に全ての個体が死亡した(下図)。これらの結果より、化学物質ばく露によって誘導される「浮き袋の膨らみ抑制」に着目することで、その後の「致死影響」を予測することが可能となることが示唆された。



塩化トリフェニルスズをゼブラフィッシュにばく露した場合、浮き袋の膨らみ抑制が誘導されることが明らかとなった。そこで、浮き袋の膨らみ抑制が誘導される遺伝子メカニズムを明らかにするため、以下の研究を行った。一般的に、浮き袋の形成や発達には甲状腺ホルモンが関与していることが知られている。そこで本研究では甲状腺刺激ホルモンである $Tsh\beta$ 、甲状腺ホルモン受容体である $Tr\alpha$ 、 $Tr\beta$ の3つの遺伝子発現に着目した。

本実験では、対照区 ($0\mu\text{g/L}$)、影響が認められなかったばく露区 ($0.41\mu\text{g/L}$)、影響が認められたばく露区 ($6.64\mu\text{g/L}$) の3つのばく露区を用いて行った。 0.41 および $6.64\mu\text{g/L}$ 濃度区での $tsh\beta$ mRNA 遺伝子は対照区と比べて有意な変化は認められなかった (下図A)。一方、 $6.64\mu\text{g/L}$ 濃度区において対照区と比べて $tr\alpha$ mRNA 遺伝子発現に有意な増加が認められた (下図B)。また、 $tr\beta$ 遺伝子発現も $6.64\mu\text{g/L}$ 濃度区において対照区と比べて有意な増加が認められた (下図C)。これらの結果より、「浮袋の形成」と「甲状腺ホルモン関連遺伝子発現」に注目することで、化学物質の甲状腺かく乱作用を検出できる可能性を明らかになった。



報告書番号	18・19土水一409	
研究テーマ：日本海が多環芳香族炭化水素類の挙動と毒性発現に関する研究		
所属	役職	氏名
島根大学、環境システム科学系 金沢大学 環日本海域環境研究センター	助教 助教	長門 Edward 豪 本田匡人

【申請書記載の目的】

本研究は環境中の PAH とその同族体に関する次のことを目的に行った。1) 日本海域の 2008-2014 年の PAH の濃度変化とその発生源の解明。2) 日本国内の水環境中のニトロ化 PAH (NPAH) とヒドロキシ化 PAH (OHPAH) の汚染と発生源の解明。3) 日本国内の水環境中のヒドロキシ PAH (OHPAH) を用いた微生物活性評価法の開発とヒドロキシ PAH (OHPAH) の動態解析。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80 %)

第一の成果は、日本海域の PAH 濃度は経年的に減少し、その原因を明らかに出来たことである。第二の成果は、河川水などの水環境中の存在が殆どわからなかった NPAH と OHPAH に関する超高感度分析法を開発し、その両方が ng / L の低濃度で存在することを明らかに出来た点である。しかも、NPAH は大気中の PAH のラジカル誘導変換によることも明らかにできた。さらに OHPAH 動態の追跡の結果、OHPAH と PAH の濃度比が、水中の微生物活性の有効な評価指標である可能性をも見出した。初めに設定した上記の目的のうち、3) の一部に未達成な部分を残すが、ほぼ達成できたと考える。

【本文】

日本海は、水が出入りできる通路が狭いことから、比較的閉鎖的な地域であり、汚染物質が蓄積する領域であると考えられる。そこで、代表者が所属する研究グループでは 2008 年から 2014 年にかけて日本海で船舶調査を使用して表層海水を経年採取した。本研究の初年度に、この試料 PAH 濃度を分析した。図 1 に示すように、溶存態 (青) 及び粒子態 (黄) のいずれの PAH 濃度も経年的に減少していた。日本海への海水 (黒潮) と大気からの流入ルートを見ると、この減少はアジア大陸からの排出量の減少によるものと考えられた。また、PAH 組成は、石油源からの寄与 (バラスト水など) が少ないことを示していた。

PAH の最も有毒な形態の 1 つは NPAH であり、通常、ディーゼル排気ガスが主要排出源と考えられているが、PAH と大気ラジカルとの相互作用によっても形成される。しかし、水環境中におけるそれらの動態は

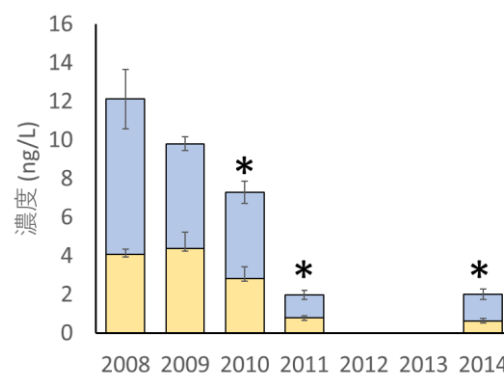


図 1. 2008 年から 2014 年までの日本海における PAH 濃度。

よく理解されていない。そこで本研究では、まずそれらの超高感度分析方法を開発し、次いで金沢の淡水環境試料の分析に適用した。その結果、一般的に、NPAHの濃度はPAHより遥かに低く（ng/L濃度未満）、その傾向は大気よりも強かった。河川を上流から海に向かって移動するにつれて、それらの濃度は減少したが、これは有機物が豊富な水域でNPAHが代謝（酸化）分解されているためと考えられた。環境水中でのNPAHの安定性をテストした結果、NPAHが48時間後にほとんど検出されなくなったことから、おそらく他の同族体に代謝された可能性が大きい。

PAHは環境中に遍在する汚染物質であるが、水環境中の濃度は大気と比較して低い。水環境で濃度が非常に低い理由は、PAHが微生物によって、ヒドロキシル化PAH（OHPAH）などのより有害な酸化同族体に代謝されているためと考えられる。そこで、まず環境水中のOHPAHの超高感度分析方法を開発した。2環及び3環のさまざまなOHPAH異性体を分離するためにHPLC蛍光検出法の最適化を行い、さらに抽出法を開発した。次いで、このメソッドを、広島为天満川と島根県为天道湖と中海の汽水域に適用した。天満川は、秋と冬の2回サンプリングした。また、ATPは生物活性の代用として測定した。

その結果、OHPAH濃度はPAH濃度と比較して低かった（ng/L）。ここで、OHPAHとPAHの比率は、水の生物活性を示すより意味のある情報であった（図2）。即ち、天満川・秋（上図）では、上流から海に向かって移動するに従って、1-ヒドロキシフェナントレンとフェナントレン（1-OHPhe:Phe）の比率が増加した。これは、ATP濃度による水中の生物活性の増加と相関した。このATP活性の増加は、上流から海洋に下るにつれて、流入する有機物量が増加するためと考えられる。これは、川と海の境界面でOHPAH:PAH比が最も高く、ATP活性が最も高くなった理由とも考えられる。冬（下図）のATP濃度は秋の5~170分の1で、生物学的活性が低いことになるが、1-OHPhe:Phe比も低い結果と対応していた。これは、PAHがOH体に酸化される程度が生物学的活性に依存することを示している。天道湖、中海も同様の傾向を示し、天道湖の1-OHPhe:Phe比は中海よりも高く、これは両地点のATP活性の違いに相関していた。本研究によって、水生/海洋環境でPAH濃度を測定するだけでなくOHPAHも測定して得られる両者の比率が、PAHの生物学的変換の程度を示す有益な指標であることがわかった。

更に、藻類にピレンを曝露して、その代謝を追跡した結果、PAH同族体でより有害な可能性がある1-ヒドロキシナフタレンに代謝されていることがわかった。既に他の研究者らによって、クロレラがPAHを隔離できることが報告されている。これを考え合わせると、藻類はピレンを隔離するだけでなく、フミン酸が1-ヒドロキシナフタレンなどのPAH代謝物の毒性から生物を保護する役割を有することを示唆している。

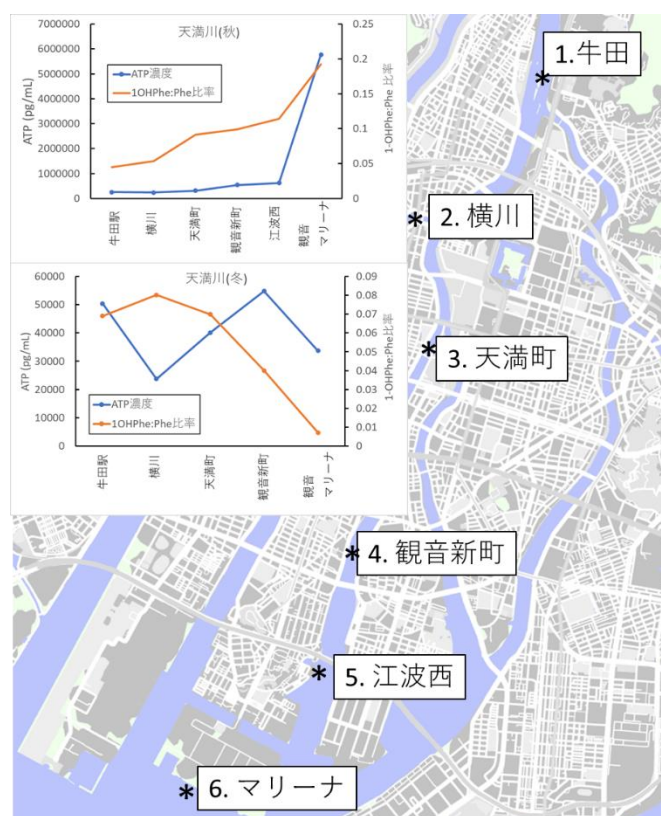


図2. ATP濃度は冬よりも秋に高かった。水が海に向かって移動するにつれて、有機物の増加は生物活性を増加させる可能性があります。親フェナントレンと比較して、1-ヒドロキシフェナントレンの生成の増加に関連しています。

報告書番号	19土水-410		
研究テーマ	鉄鋼副産物による底質酸素消費速度への影響		
	所属	役職	氏名
	神戸市立工業高等専門学校都市工学科	教授	宇野宏司

【申請書記載の目的】

大阪湾湾奥部では、貧酸素水塊が長らく停滞し、生物生息機能は低下したままであるとされている。近年の局所的な集中豪雨の発生頻度が高まり、都市河川を中心にパルス的な出水形態が頻繁に見られるようになっており、こうした機会は、極めて停滞性の強い底質環境をも更新する可能性がある。本助成研究では、大阪湾圏域に流入する都市河川河口域を対象に、鉄鋼副産物による酸素消費速度の変化を定量的に明らかにした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 75 %)

本研究の結果より、転炉スラグを覆砂材として用いることで溶存酸素量 D0 は上昇し、暗条件で一定時間経過後の D0 低下も抑制された。スラグ材による D0 改善効果は、各月を通して発揮され、実験開始から初期値 7mg/L、8 時間経過後では 5mg/L を下回ることにはなかった。よって、閉鎖性汽水域において、底層の貧酸素状態改善の有用性が確認されたと考えられる。しかし、スラグ材を覆砂材するにあたっては、媒体内の生石灰と水の反応が起因する水硬性による表層の硬質化、アルカリ溶出の抑制が課題である。

【本文】

1. 研究手法

2020年7月より、毎月1回、干潮時に図-1に示す調査地点で本川・わんどの表層砂、わんど内に設置したコンテナ内の表層の鉄鋼スラグを採取した。これらを実験室に持ち帰り、実験試料を作成した。各地点の作製サンプルは11本で、底から3分の1程度に採取した底質を敷き詰め、空隙を蒸留水で満たした。これらの試料を密栓し、室温 25℃、暗条件で保存した。その後、底質内の酸素消費特性を把握するため、ポータブルマルチメータ (HQ40d, HACH 社) を用いて、底層直上の溶存酸素量 D0・塩分の時間変化を計測した (図 2)。さらに、ポータブル pH 計 (HM-20P, 東亜ディーケーケー社) を用いて、直上水の水素イオン濃度 pH を計測した。なお、測定は、計測開始から 3 時間までは 0.5 時間間隔で、それ以降は 1 時間間隔で計 8 時間行った。計測した D0 の値を用いて、次式より酸素消費速度 v を算出した。

$$v = \frac{h}{t} \log \frac{[DO]_0}{[DO]} \quad (1)$$

ここで h はサンプル瓶の水深、 t は経過時間、 $[DO]_0$ は D0 の初期値、 $[DO]$ は経過時間 t (h) における D0、 v (m/h) は表層砂表面から酸素消費速度である。加えて、表層砂に生息するマクロベントスや微生物などの有機物量を把握するため、強熱減量試験 (JIS A 1226) を実施した。

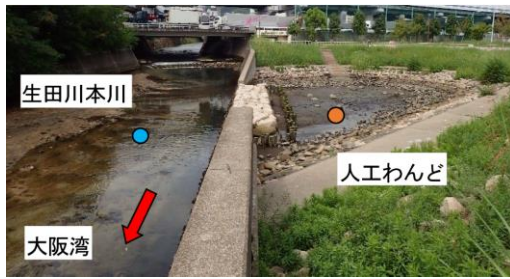


図-1 現地実証実験地点（採取地点）

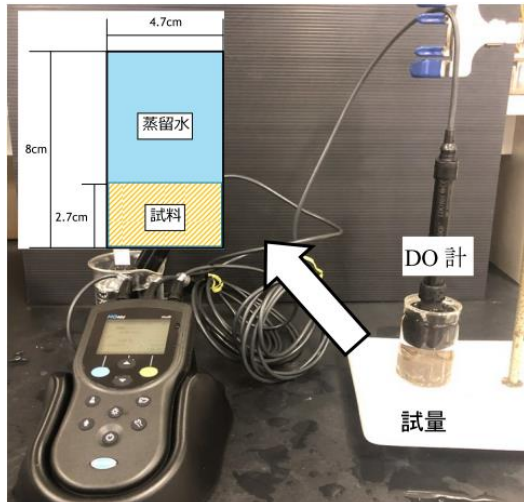


図-2 溶存酸素の計測

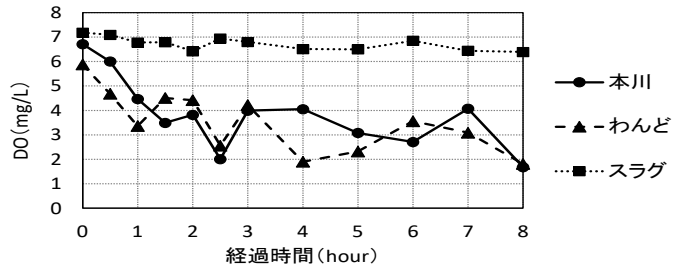


図-3 溶存酸素量 DO の時間変化（2020年12月）

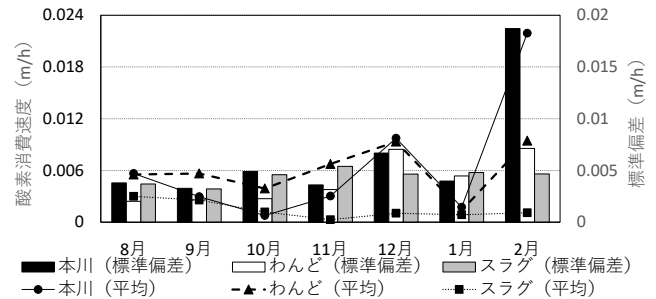


図-4 酸素消費速度 v の季節変化

2. 結果と考察

図-3 に溶存酸素量 DO の時間変化，図-4 に酸素消費速度 v の季節変化について示す。わんど内は本川と比較し，干満による塩分の変動差が小さかった。特に12

月下旬から1月上旬にかけて，わんど内の塩分は最高16・最低13程度であった。これらの両地点における塩分の差は，2つの理由が考えられる。1つ目は，干潮時にわんど内に複数のタイドプールが出現し，塩分の高い水が取り残されたためである。2つ目は，わんど内への地下水の湧出である。これらにより，わんど内の塩分の最高値が本川より低くなった。2020年1-2月に近づくにつれ塩分の変動差が小さくなったことから，地下水の湧出量は冬季に近づくにつれ多くなっていたと考えられる。コンテナ内に充填したスラグ材は，生田川本川とわんど内の試料と比較して，溶存酸素量 DO の初期値 7~9mg/L 程度の高い値が計測された。この理由として，スラグは粒子間の間隙がわんど内の底質と比較して大きく，水中の酸素を媒体内に取りこみやすい構造になっていることが考えられる。また，各月において，スラグ材は他の試料と比較して，DO の減少量や酸素消費速度 v が小さい傾向が示された。一般的にスラグ材には，硫化物やリンの固定効果があるとされており，実験でも酸素消費を抑制する効果が見られたと推察される。わんど試料では8・11・12月において，8時間経過後の DO 値が魚介類の生息に必要な DO 基準 3mg/L 以上（環境省）を満たしていなかった。しかし，本研究で使用したスラグはすべての月においてこの基準を満足しており，底生生物の生息環境を保持する面からも覆砂材としての適性を有していると考えられる。

4. まとめ

転炉スラグを覆砂材とした試料の溶存酸素量 DO は上昇し，暗条件下での消費も抑制された。スラグ材による DO 改善効果は，各月を通して発揮され，実験開始から初期値 7mg/L，8時間経過後では 5mg/L を下回ることにはなかった。よって，閉鎖性汽水域において，底層の貧酸素状態改善の有用性を確認した。しかし，スラグ材を覆砂材として利用するためには，媒体内の生石灰と水の反応が起因する水硬性による表層の硬質化，アルカリ溶出の抑制が今後の課題である。

報告書番号	17・18副産物-148		
研究テーマ	製鋼スラグ中フリーマグネシアの水和抑制		
	所 属	役 職	氏 名
	秋田大学大学院国際資源学研究科	客員教授	井上 亮
	秋田大学国際資源学部	准教授	高崎 康志

【申請書記載の目的】

製鋼スラグには遊離石灰(フリーCaO)の水和反応 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ による体積膨張特性があるため、道路用路盤材として使用する前にエージング処理をする必要がある。製鋼工程では耐火物保護のためにスラグ中に MgO を添加する場合があります、フリーCaO と並んで遊離苦土(フリーMgO)が存在することになる。CaO の水和反応と比べてMgOの水和反応 $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ は遅いため、長期にわたって製鋼スラグの水和膨張に寄与すると定性的に考えられているが、定量的な評価はなされていない。製鋼スラグ中のフリーMgO としては未滓化 MgO の他に晶出 MgO がある。晶出 MgO 中には二価金属酸化物(FeO、MnO、CaO)が固溶し、MgO の水和反応性に影響をおよぼすと考えられる。本研究では、種々の濃度のFeOを固溶したMgOを焼成し、その水和反応性をオートクレーブにより検証した。また、MgO の水和反応性から、未滓化 MgO の水和抑制についても考察した。さらに、晶出 MgO 中のFeO濃度とスラグ組成および操業温度との関係を明らかにした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

MgO-FeO 固溶体の作成と MgO および MgO-FeO 固溶体の水和実験を行い、次の結論が得られた。MgO-FeO 固溶体中の FeO 固溶量が高いほど水和反応は抑制されたが、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 濃度比が高いほど水和率が高くなった。一方、MgO は焼結によって比表面積が低下すると、水和率が低下した。高 FeO 濃度の MgO-FeO 固溶体が生成するためには、製鋼過程において低塩基度で高 FeO 濃度のスラグを用い、低温で操業を行うことが望ましいことが分かった。これらの結果から、製鋼スラグ中のフリーMgOの水和反応性を抑制することが可能となり、製鋼スラグの路盤材等への再利用が促進される。

【本文】

1. 緒言

年間約1400万トン²⁾排出される製鋼スラグは道路用路盤材、土木材、コンクリート骨材等に利用されているが、製鋼スラグ中に含まれる遊離石灰や遊離苦土が水と反応する際の体積膨張により、地盤割れや隆起等が発生する。遊離石灰による膨張を事前に進行させる方法として、エージングがなされているが、遊離苦土の水和は遊離石灰と比べて遅いため、エージング効果が出にくい。本研究では、MgO-FeO固溶体の水和反応におよぼすFeO固溶量の影響を調べ、MgOの水和率と比較した。これらの結果から、水和しないフリーMgOの生成条件を考察した。

2. 実験方法

2.1 MgO-FeO固溶体の合成

MgO:FeO質量比=9:1、8:2、7:3の3種類のMgO-FeO混合物を円柱状に圧粉し、抵抗炉を用いてAr-1vol%H₂気流(200mL/min)中で12hまたは24h焼成した。得られた固溶体を75~150μmの粒度に粉碎した。各試料に含まれ

るFeO固容量の定量にX線回折法および重クロム酸カリウム滴定法を検討したが、後者が適していた。

2.2 MgO および MgO-FeO 固溶体の水和

試料粉末をテフロン製の試験管に入れてから 120℃で 12h、オートクレーブ処理した。テフロン製試験管ごと約 120℃で 2 時間以上乾燥させた後、質量を測定した。この操作を 1 試料につき 3 回行った。

3. 結果と考察

3.1 MgO-FeO固溶体中のFeO固容量と水和率の関係

MgO-FeO固溶体を焼成する際の焼成温度、焼成時間、焼成雰囲気、急冷方法が、MgO-FeO固溶体の水和反応性におよぼす影響を調べた。その結果、Ar-1vol%H₂気流中で12h焼成し、Heガスを吹きかけて急冷する方法が適していることがわかった。FeO固容量と水和率の関係を図1に示す。図から、FeO固容量が大きいほど、また焼成温度が低いほど、水和率が低くなることがわかる。

この理由を明らかにするために、Fe³⁺/Fe²⁺濃度比と水和率の関係を求めた結果を図2に示す。図から、焼成条件によらず、水和率はFe³⁺/Fe²⁺濃度比と相関があり、Fe³⁺/Fe²⁺濃度比が小さいほど水和率が高くなる。

よって、焼成温度が低いほど、また焼成時間が短いほど酸化が抑えられてFeO固容量が増加し、水和率が低くなるとみなされる。一方、MgO試薬は1400℃で12h焼成しても水和率は1.2%しか減少しないが、MgOるつぼ粉碎品は1400℃で72h焼成することにより70%以上も水和率が低下している。この理由を明らかにするために、水和処理後のMgOるつぼ粉碎品のSEM観察を行い、比表面積をBET法により求めた。

その結果、MgOるつぼ粉碎品は1400℃で72h焼成することにより焼結が進行し、比表面積が約1/6に低下していた。

3.2 高温におけるMgO中へのFeO固容量のslag組成および温度依存性

緻密質MgOるつぼを用いて、1550~1650℃、脱酸Ar気流(200 cm³/min)中でCaO-SiO₂-Fe_tO-MgO-1 mass% P₂O₅系slagと純鉄を溶解した。3~4時間保持してからるつぼごと水中急冷し、るつぼを縦方向に切断して鏡面研磨し、るつぼ/slag界面のるつぼ側の組成をSEM-EDXにより求めた。MgO中Fe_tO固容量をslagの塩基度、全Fe濃度、MgO飽和濃度および温度について重回帰解析を行うことにより、(1)式が得られた。

その結果、MgOるつぼ粉碎品は1400℃で72h焼成することにより焼結が進行し、比表面積が約1/6に低下していた。

3.2 高温におけるMgO中へのFeO固容量のslag組成および温度依存性

緻密質MgOるつぼを用いて、1550~1650℃、脱酸Ar気流(200 cm³/min)中でCaO-SiO₂-Fe_tO-MgO-1 mass% P₂O₅系slagと純鉄を溶解した。3~4時間保持してからるつぼごと水中急冷し、るつぼを縦方向に切断して鏡面研磨し、るつぼ/slag界面のるつぼ側の組成をSEM-EDXにより求めた。MgO中Fe_tO固容量をslagの塩基度、全Fe濃度、MgO飽和濃度および温度について重回帰解析を行うことにより、(1)式が得られた。

緻密質MgOるつぼを用いて、1550~1650℃、脱酸Ar気流(200 cm³/min)中でCaO-SiO₂-Fe_tO-MgO-1 mass% P₂O₅系slagと純鉄を溶解した。3~4時間保持してからるつぼごと水中急冷し、るつぼを縦方向に切断して鏡面研磨し、るつぼ/slag界面のるつぼ側の組成をSEM-EDXにより求めた。MgO中Fe_tO固容量をslagの塩基度、全Fe濃度、MgO飽和濃度および温度について重回帰解析を行うことにより、(1)式が得られた。

緻密質MgOるつぼを用いて、1550~1650℃、脱酸Ar気流(200 cm³/min)中でCaO-SiO₂-Fe_tO-MgO-1 mass% P₂O₅系slagと純鉄を溶解した。3~4時間保持してからるつぼごと水中急冷し、るつぼを縦方向に切断して鏡面研磨し、るつぼ/slag界面のるつぼ側の組成をSEM-EDXにより求めた。MgO中Fe_tO固容量をslagの塩基度、全Fe濃度、MgO飽和濃度および温度について重回帰解析を行うことにより、(1)式が得られた。

緻密質MgOるつぼを用いて、1550~1650℃、脱酸Ar気流(200 cm³/min)中でCaO-SiO₂-Fe_tO-MgO-1 mass% P₂O₅系slagと純鉄を溶解した。3~4時間保持してからるつぼごと水中急冷し、るつぼを縦方向に切断して鏡面研磨し、るつぼ/slag界面のるつぼ側の組成をSEM-EDXにより求めた。MgO中Fe_tO固容量をslagの塩基度、全Fe濃度、MgO飽和濃度および温度について重回帰解析を行うことにより、(1)式が得られた。

$$\begin{aligned}
 (\text{mass\% Fe}_t\text{O})_{\text{in MgO}} = & -0.438 (\text{mass\% CaO}) / (\text{mass\% SiO}_2) + 0.763 (\text{mass\% T. Fe}) \\
 & + 0.708 (\text{mass\% MgO}) + 264,000 / T - 131.7 \quad (1)
 \end{aligned}$$

(1)式から、slag融体の塩基度が低くFe_tO濃度が高いほど、また低温ほど、MgO-FeO固溶体中のFe_tO濃度が高くなり、MgOは水和しにくくなると考えられる。

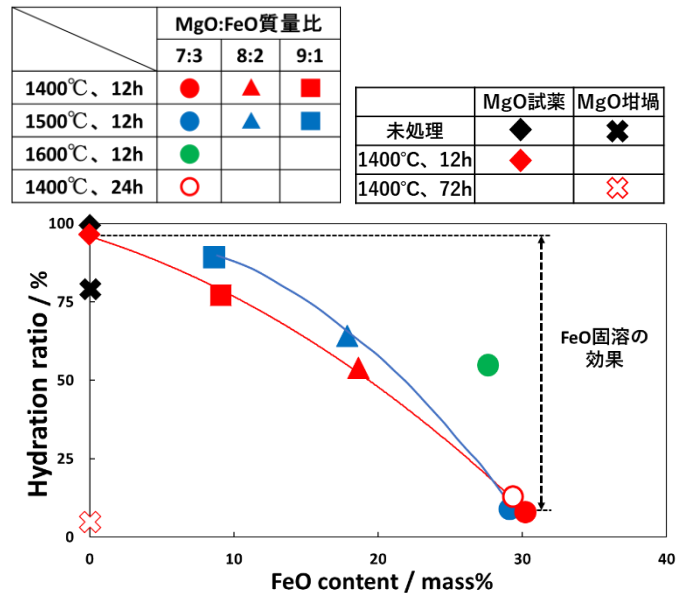


図1 MgO および MgO-FeO 固溶体の FeO 濃度と水和率の関係

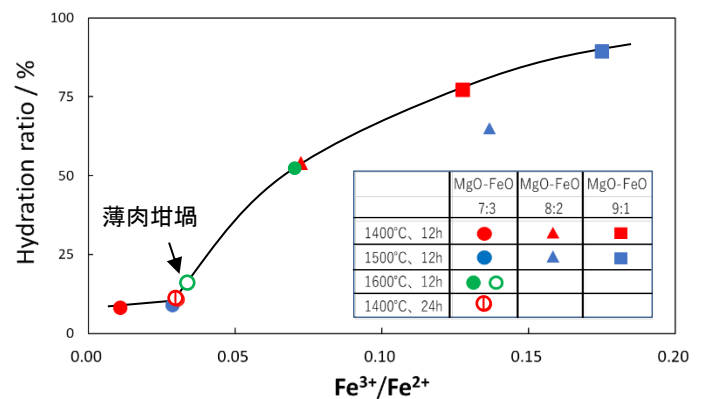


図2 MgO-FeO 固溶体の Fe³⁺/Fe²⁺濃度比と水和率の関係

報告書番号	16・17・18副産物-152		
研究テーマ	カルシア改質土による微細藻類の発生抑制と機構解明		
	所 属	役 職	氏 名
	金沢大学理工研究域機械工学系	教授	三木 理
	金沢大学理工研究域機械工学系	博士研究員	奥村真子

【申請書記載の目的】

カルシア改質土は浚渫土砂と転炉系製鋼スラグを混合し、浚渫土砂の物理的・化学的性状を改善した土木資材であり、海域での適用が広く進められている。しかし、カルシア改質土による浚渫土砂からの微細藻類の発生抑制に関する研究事例は少ない。本研究は、性状の異なる複数の浚渫土砂を用いて、カルシア改質土による浚渫土砂からの赤潮の原因となる微細藻類の発生抑制効果の検証とその発生抑制機構を明確化することを目的とする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80 %)

複数の浚渫土砂を入手し、浚渫土砂中に微細藻類の休眠期細胞の存在を確認するとともに、浚渫土砂からの微細藻類の発生を短期間で評価できる青色LEDを培養光源として用いる迅速評価手法を考案、確立した。複数の浚渫土砂を用い、製鋼スラグ微粉の添加量を変動させたカルシア改質土を作成し、微細藻類の発生抑制効果の検証と発生抑制機構を検討した。この結果、いずれの浚渫土砂の場合もカルシア改質土の固化が促進される場合には長期にわたり微細藻類の発生を抑制できた。本研究成果はカルシア改質土を海域に適用する際の有用な知見となる。

【本文】

1. 青色LEDを培養光源として用いる迅速評価手法の確立

三重県沿岸海域(A地域)及び愛媛県港湾海域(B地域)の浚渫土砂を用いた条件における蛍光強度の経日変化を図1に示す。すべての条件において急激に増加した後に急速に減少する傾向が得られたが、Green-LED及びRed-LEDに比べてBlue-LEDで最も高い値となった。単色光LEDを光源として浚渫土砂中の微細藻類の休眠期細胞の発芽を促す場合、Blue-LEDの使用が効率的であると考えられる。

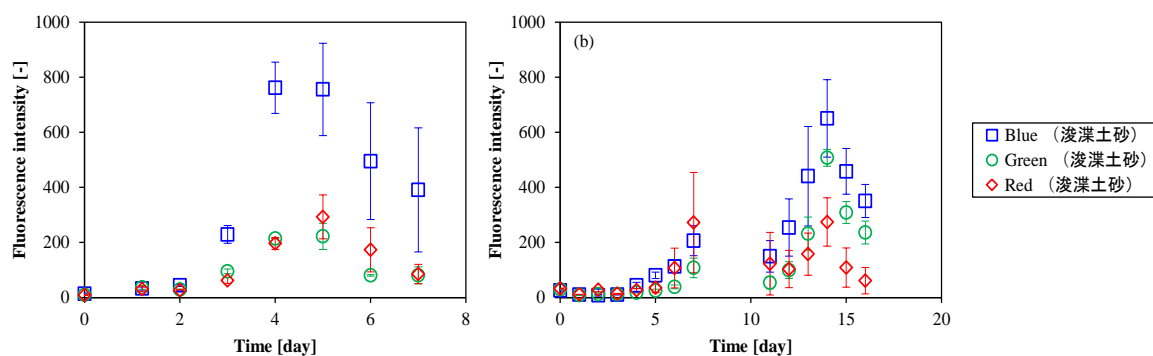


図1 異なる波長光下での培養における培養海水の蛍光強度の経日変化 (a) A 地域, (b) B 地域

2. カルシア改質土による微細藻類の発生抑制効果の検証

2.1 愛媛県港湾海域 (B 地域) から採取された浚渫土砂

B 地域浚渫土砂に粒度 0.5-2 mm の製鋼スラグ微粉を 33 mass% 添加して作成したカルシア改質土を用いた条件における蛍光強度の経日変化を図 2 に示す。浚渫土砂を用いた条件では培養開始から 8 日目に急激に増加したが、カルシア改質土ではあまり増加は見られなかった。その後、浚渫土砂の条件では一旦減少したものの再び増加して 900 前後の値で推移した。一方、カルシア改質土を使用した条件では 18 日目に最大値 399.9 ± 155.8 が得られたが、実験期間を通して浚渫土砂より低い値であった。カルシア改質土の土壌硬度は 1081kPa 程度まで増大しており、このような土壌硬度の増大が微細藻類の発生抑制効果をもたらす要因であると推定される。

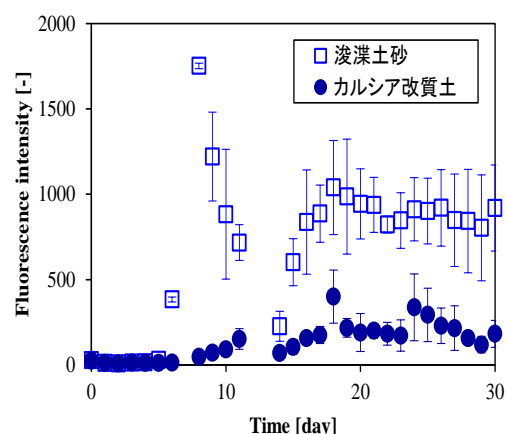


図 2 B 地域浚渫土砂への製鋼スラグ微粉の添加による培養海水の蛍光強度の経日変化

2.2 三重県沿岸海域 (A 地域) から採取された浚渫土砂

A 地域浚渫土砂に粒度 0.5-2 mm の製鋼スラグ微粉を 33 mass% 添加して作成したカルシア改質土を用いた条件における蛍光強度の経日変化を図 3 に示す。浚渫土砂を用いた条件では培養開始から 5 日目に急激に増加したが減少し、その後は 100 前後の値で推移した。一方、カルシア改質土を使用した条件では 5 日目から増殖し始め、6 日目以降は浚渫土砂より高い値となった。また、8 日目に得られたピーク値も浚渫土砂のピーク値 (5 日目) より高い値を示し、B 地域とは異なる結果であった。A 地域の浚渫土砂に製鋼スラグを 33 mass% 添加したカルシア改質土は、B 地域浚渫土砂と異なり土壌硬度に増加がほとんど見られず泥状のままであった。

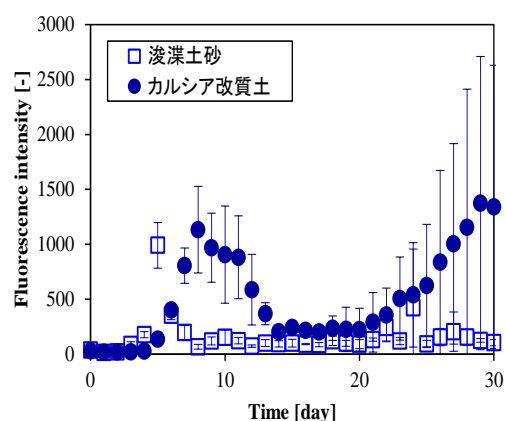


図 3 A 地域浚渫土砂への製鋼スラグ微粉の添加による培養海水の蛍光強度の経日変化

一方で、同じ A 地域の浚渫土砂でも採取時期が異なると、製鋼スラグ微粉の添加量が 33 mass% と同じであるカルシア改質土の土壌硬度は 4000kPa 以上に上昇し、固化が進むと蛍光強度の増加も抑制された。これらの結果からカルシア改質土の土壌硬度の増大が微細藻類の発生抑制の要因であると考えられる。

3. 結言

浚渫土砂に製鋼スラグ微粉を添加してカルシア改質土とすることにより、浚渫土砂に含まれる休眠期細胞の発芽を抑制することが可能である。浚渫土砂への製鋼スラグ微粉の添加量の増加によってカルシア改質土の固化が促進される場合には長期間の微細藻類の発生抑制が見込まれる。一方で、浚渫土砂の性状によっては、製鋼スラグが同じ添加量であってもカルシア改質土の固化の程度が異なり、微細藻類の発生抑制効果に差が生じる可能性がある。また、浚渫土砂中には珪藻の休眠期細胞のほか、渦鞭毛藻やラフィド藻のシストの存在が確認されたが、本研究では浚渫土砂から培養液中への発生が確認できたのは主に珪藻類であった。さらなる長期培養等によって他の渦鞭毛藻やラフィド藻も観察される可能性があるため、今後も検討を継続する予定である。

報告書番号	18副産物-156		
研究テーマ	セルロース系増粘剤を用いた鉄鋼スラグ押出成形品の開発		
	所 属	役 職	氏 名
	三重大学 大学院生物資源学研究所	教授	野中 寛

【申請書記載の目的】

申請者は、木粉などにセルロース系増粘剤、水を混練し、得られる粘土状複合体を三次元成形するシーズ技術を有する。本技術を鉄鋼スラグに応用し、セルロース系増粘剤を用いて、スラグに可塑性と保形性を付与し、押出成形品を得ることを目的とする。軽量化、高靱性化を図るためセルロース繊維も配合する。高強度かつ粘り強い鉄鋼スラグ成形品開発のための、スラグと増粘剤の混練比、繊維の添加量や種類、乾燥条件などを探索する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100 %)

鉄鋼スラグとして高炉スラグ微粉末を用いた。スラグ重量に対して2~5%のセルロース系増粘剤を添加し、含水率を20%程度に調製することにより、スラグは可塑性、保形性を十分に発現し、押出成形が可能となった。強度が向上するセルロース繊維の添加率、長繊維と短繊維の配合率、成形体の乾燥条件を見出した。現在スラグは、セメント用、コンクリート用粗骨材、路盤材、肥料など、ほとんどがバルク用途に活用されている。本研究成果により、防火・耐火性を有する建材・外壁材や、水域に埋設可能な環境資材等への展開可能性が見いだされた。

【本文】

現在鉄鋼スラグは、セメント用、コンクリート用粗骨材、路盤材、肥料など、ほとんどがバルク用途に活用されている。そこでスラグの高付加価値化技術として、「鉄鋼スラグ成形品」の開発を提案する。申請者は、木粉などにセルロース系増粘剤、水を混練、粘土状複合体を調製し、押出や型押し成形によって、三次元成形するシーズ技術を有する。本技術を鉄鋼スラグに応用し、セルロース系増粘剤を用いて、スラグに可塑性と保形性を付与し、押出成形品を得ることを目的とする。無機物のみの成形体は、重く硬くて、もろいため、セルロース繊維を加えることにより、軽量化、高靱性化を図る。高強度かつ粘り強い鉄鋼スラグ成形品開発のための、スラグと増粘剤の混練比、繊維の添加量や種類、乾燥条件などを探索した。

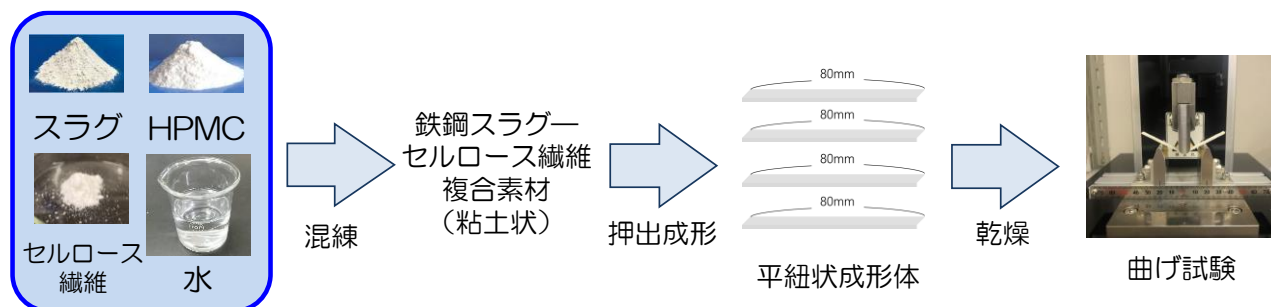


図1 本研究における実験の流れ

鉄鋼スラグとして、高炉スラグ微粉末(ケイメント、神戸スラグ製品株式会社)を、セルロース系増粘剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロース(以後 HPMC)(90SH-30000, 信越化学工業株式会社)を用いた。補強材として用いるセルロース繊維としては、乾式粉碎パルプ、または、繊維長の短いセルロースパウダー(100-200 mesh, ADVANTEC)を用いた。これらの素材と水を所定の割合で配合し、自転公転攪拌脱泡装置(SK-300S, 株式会社写真化学)を用いて、2000 rpmで2分間混練した。作製した混練物を押出成形機に仕込み、厚さ2 mm×幅5 mm×長さ80 mmの成形体を作成した。温度65°C、湿度95%に設定した環境試験機(SH-241, エスペック株式会社)で1日養生後、105°Cに設定した乾燥機内で乾燥させたのち、卓上試験機(MCT-Logger1150, A&D株式会社)で三点曲げ試験を行った(図1)。

スラグ重量に対して、HPMC重量を2~5%まで変化させた結果、2%ではやや押出抵抗が大きく、3、5%ではほぼ同様のレオロジーであったため、以後の実験はスラグ:HPMCを100:3に固定した。

図2に、乾式粉碎パルプの含有量が異なる成形体の曲げ強度を示す。パルプの添加により強度が向上するが、パルプ含有量3~5%で最も高い曲げ強度を示し、それ以上に添加量を増やすと強度が低下した。繊維過多の場合、スラグマトリックスと繊維の接着面の隙間が増加し、強度の低下に寄与したと考えられる。

図3に、スラグ重量に対して乾式粉碎パルプ(P)とセルロースパウダー(C)を、あわせて5%添加したときの、配合割合と曲げ強度を示す。P70C30は、添加繊維量5%のうち、乾式粉碎パルプが70%、セルロースパウダーが30%を占めることを示す。まずP100C0とP0C100では後者が10%ほど強度が大きく、短繊維の方がスラグとの混練が良好で補強効果が強かったことが示唆された。強度は、P100C0 < P70C30 = P50C50 < P30C70、最大で80%の強度増加があり、短繊維に適度に長繊維を混ぜることの有効性が示唆された。

三点曲げ試験において、セルロースパウダーを添加した成形体では、完全に破断していた。これに対して、乾式粉碎パルプの含有量が多い場合、成形体が完全に割れることなく柔軟性あるいは靱性が認められた。以上より繊維長により成形体に与える特性が異なり、繊維長の異なる繊維を組み合わせると、強度が向上しつつ柔軟性を持つ成形体が作製できると考えられる。

鉄鋼スラグの押出成形を目指す点、可塑剤として石油系樹脂ではなく、水で強い粘弾性を発現するセルロース系増粘剤を用いる点に独自性があり、押出成形ボード類は、建築基準法を満たす防火・耐火性の建材、外壁材などに、ハニカムの押出成形ができれば、高性能の水質浄化、栄養塩溶出性環境資材として期待される。

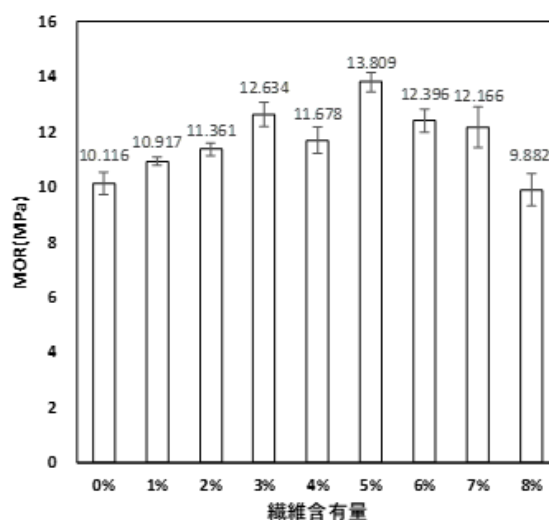


図2 鉄鋼スラグ押出成形体の強度に対する乾式粉碎パルプ配合量の影響

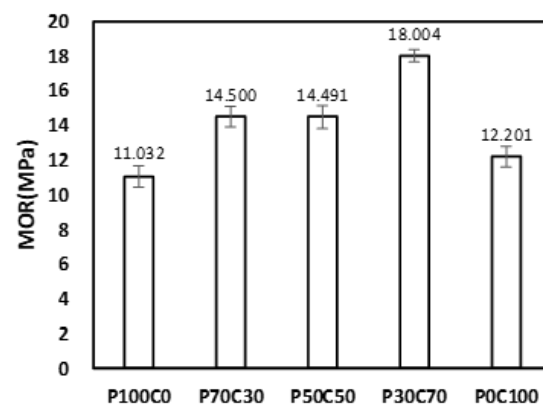


図3 鉄鋼スラグ押出成形体の強度に対する乾式粉碎パルプ(P)とセルロースパウダー(C)の配合率の影響。スラグ:セルロース繊維=100:5

報告書番号	18・19副産物—158		
研究テーマ	製鋼スラグを用いた改良土の硬化に対する堆積泥有機物の影響評価		
	所 属	役 職	氏 名
	北海道大学大学院 工学研究院	教授	佐藤 努
	北海道大学大学院 工学研究院	准教授	西村 聡

【申請書記載の目的】

製鋼スラグと浚渫土等の有効利用のため、それらを混合させたカルシア改質土を有効利用する試みが、鉄鋼各社やカルシア改質土研究会等で精力的に行われてきた。また、申請者のグループでも、鉄鋼環境基金の助成を受けて「カルシア改質土の硬化メカニズムの解明と硬化後物性の予測」で必要なデータを収集した。しかし、その検討過程で、改質土の硬化の程度は総有機物量とは相関がなく、有機物の特性によるものではないかという疑問に辿り着いた。故に本研究の目的は、産地の異なる堆積泥中の有機物を詳細に調べ、有機物の官能基の種類や量が、どのように二次水和物生成や改質土の硬化を阻害するかを明らかにすることだ。本研究の目的が達成されたならば、経験が多数ある港湾浚渫土だけでなく、カルシア改質土の技術の適用範囲が様々な有機物を含む「土」のリサイクルにつながり、製鋼スラグのさらなる有効利用に繋がるものと考えられる。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

申請書では、(1)産地の異なる堆積泥中の有機物を詳細に調べ、(2)土壌有機物による錯体形成反応実験や改質土供試体の詳細観察を行い、それらの知見を(3)有機物-陽イオン相互作用の化学反応モデルに反映させて、二次水和物生成や硬化に対する官能基の種類や量の影響を定量的に評価すると記載していた。しかし、(1)で示された土壌有機物の還元的な硫黄が改質土の硬化要因とされるポゾラン反応を阻害する可能性は、一般的に土壌有機物の地球化学的挙動を議論する先行研究に対して新しすぎるものであった。故に、本研究は、(2)を実施する以前に、還元的な硫黄はポゾラン反応を阻害するのか、検証する必要があった。その検証試験を新たな(2)、(2)'として定義し実施した。(2)'より、還元的な硫黄は改質土のポゾラン反応を阻害することがサポートされ、今まで考えられてきた土壌有機物の建設材料硬化阻害メカニズムに新たな提案を示した。(3)で実施することを考えていた定量的評価は実施できなかったが、土壌の資源化に重要な知見を得ることができたことから、達成度を90%とする。

【本文】

本研究を通して、土壌有機物はカルシア改質土の強度発現を阻害することが明らかとなった。また、浚渫土に含まれる土壌有機物の全含有量は強度発現の阻害傾向を示さず、土壌有機物に含まれる還元的な硫黄(Fig. 1:土壌有機物に含まれる還元的な硫黄の含有量が多い浚渫土は、カルシア改質土としたときに強度発現が乏しい)といった特定の要素がその傾向を示すことが解明された。また、本研究を通してカルシア改質土の硬化に最も寄与すると考えられるポゾラン反応は、土壌有機物に類似する特徴を持つ有機試薬によって阻害されることも示された。故に、本研究は、浚渫土、さらには広義な「土」を製鋼スラグによって資源化する際には土壌有機物を分析対象とする必要性を提示した。還元的な硫黄の含有量といった値が強度発現の阻害傾向を示すことから、特定の有機構造を無効化・除去・希釈といった対処によって、従来で

は硬化が困難だった土壌も製鋼スラグ用いて改質できる可能性が示された。

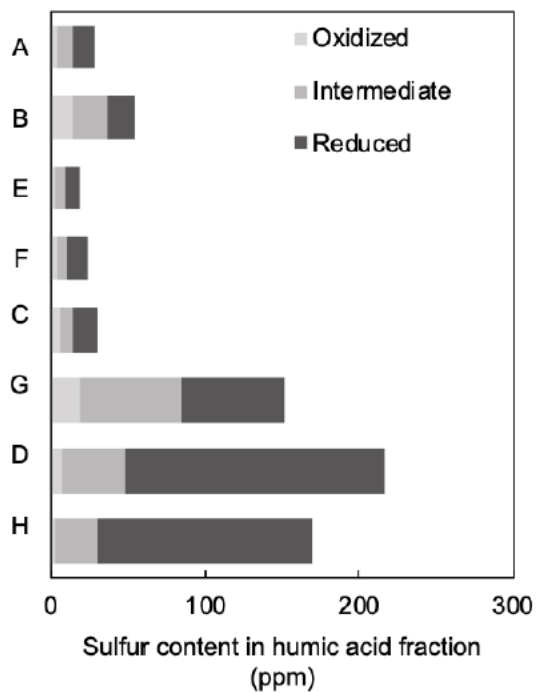


Fig. 1 浚渫土の土壌有機物画分に含まれる、酸化状態の異なる硫黄の定量値。濃灰色が還元的な硫黄の定量値を示す。浚渫土 A~H を同一の製鋼スラグと混合した際に、浚渫土 D,H を用いて作成したカルシア改質土は強度発現が乏しく一軸圧縮強度試験を実施できていない。浚渫土 G を用いて作成したカルシア改質土は一軸圧縮強度試験を実施できたものの、実験期間中(養生日数 0~28 日)において 50kPa 以下と軟弱なままであり、強度の増加は認められなかった。

報告書番号	18・19副産物—161		
研究テーマ	有機汚染物質の化学的浄化に向けたスラグの触媒利用に関する研究		
	所属	役職	氏名
	八戸工業大学 工学部生命環境科学科	講師	片山 裕美

【申請書記載の目的】

残留性有機汚染物質の浄化技術は、近年、コストパフォーマンスに優れた方法が求められている。そこで本研究では鉄鋼スラグの環境浄化分野への応用へ向けて、金属カルシウムと鉄鋼スラグを組み合わせた新規分解法の開発を目指す。2018年度では、反応条件の最適化を目的とし、2019年度では、メカニズム解明を進めるとともに他化合物への適応可能性について模索することを目的とした。

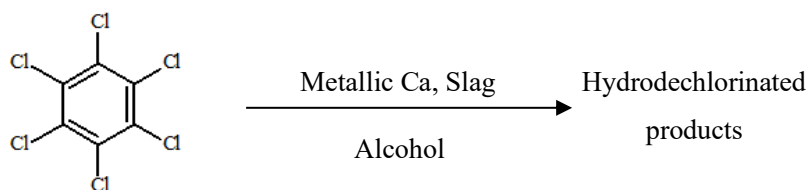
【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

分解反応はヘキサクロロベンゼンを基質とし、金属カルシウム、高炉スラグ、エタノールを所定の条件下で反応させた。その結果、貴金属触媒である Rh/C の分解率は 95.8% に対し、高炉スラグは 99.3% と高い分解率が得られた。加えて、高炉スラグ添加する方が、より低塩素体まで分解が進行していることが明らかとなった。以上より、高炉スラグを添加することにより分解効率の向上がみられ反応助剤としての活用が期待される。しかし、定量分析の回収量が少ない(13.5~38%程度)ことや、他化合物への応用の検討に至っていないことから 80% の達成度とした。

【本文】

1. はじめに

本研究では、鉄鋼スラグを残留性有機汚染物質の分解促進剤として活用するため、スラグ本体が有する反応性の評価を目的とした。基質として、残留性有機汚染物質として指定されており、かつ、すでに検討済みである Rh/C と比較しやすいヘキサクロロベンゼンを用いて、脱塩素化効率および反応生成物の同定を行った (Scheme 1)。これまでの検討内容として、I 反応条件の最適化、II 反応に関わる金属酸化物の推定、III 定量分析、IV スラグの環境浄化剤としての効果の4項目について検討を行った。



Scheme 1 ヘキサクロロベンゼンの脱塩素化還元反応



Fig. 1 反応管

2. 実験方法

35 mL 容の耐圧ガラスチューブ (ACE GLASS) に 0.01 mmol のヘキサクロロベンゼン (HCB)、スラグ (高炉スラグ、転炉スラグ、または、非鉄スラグ)、金属カルシウム (Ca)、および、10 mL のアルコール溶媒を入れ 25°C 水浴中で 24 時間攪拌した (Fig. 2)。攪拌後、10 mL の 0.1M 硝酸水溶液をゆっくり加えて金属カルシウムを失活させた。反応液をジエチルエーテル抽出し、無水硫酸マグネシウムで脱水処理をした (抽出回数はあらかじめ最適化済み)。有機層は、GC-FID (GC-2010 SHIMADZU, 県立広島大学) および GC/MS (JMS-K9 Agilent Technologies, 八戸工業大学) を用いて (2) 面積百分率法による解析、(3) 内標準法による定量分析、(4) 無機塩素イオンの定量を行った。

3. 結果

I 反応条件の最低化では、アルコール種 (水素源)、金属カルシウム添加量 (電子源)、高炉スラグ添加量 (反応助剤) について最適化を行った。その結果、反応条件は 0.1 mmol の HCB に対して 5 mmol の金属カルシウム、0.3 g の高炉スラグ (または 0.1 g の Rh/C)、および 10 mL のエタノールを高耐圧ガラスチューブにいれ 25°C の水浴中で 24 時間とした。最適条件での HCB の分解率は 99.3% を達成し、段階的な脱塩素化反応が進行していることが明らかとなった。

II 反応に関わる金属酸化物の推定では、高炉スラグを色が異なる粒子ごとに分別し SEM-EDX による元素分析および HCB の分解を行った (Table 1)。赤色粒子は Fe、黒色粒子は Al や Mg、白色粒子は Ca や Si の含有量が多いのが特徴的であった。それぞれの HCB の分解率を比較すると、黒色粒子が最も分解率が高い結果となり、Al や Mg が分解に関係していると示唆される。

III・IV 定量分析とスラグの環境浄化剤としての効果では、定量分析の結果、全体の回収量はわずか 13.5 ~ 38% 程度と低く今後の改善課題であるが、回収分だけで分解率を算出すると、貴金属触媒である Rh/C は 95.8% に対し、高炉スラグは 99.3% と高い分解率を達成した (Table 2)。加えて、Rh/C の場合では HCB (6 塩素体) からトリクロロベンゼン (3 塩素体) まで分解したのに対して、高炉スラグではクロロベンゼン (1 塩素体) まで分解することが明らかとなり、高い還元能を有することが示唆された。

Table 1 SEM-EDX 分析による高炉スラグの元素分析と HCB の分解率

スラグ	元素濃度 (wt%)						HCB 分解率 (%)
	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	
高炉スラグ	64.86	2.61	6.46	9.15	14.18	2.74	99.3
赤色粒子	67.74	1.31	2.95	4.35	10.11	13.54	92.2
黒色粒子	65.06	2.60	8.82	10.03	11.97	1.52	95.6
白色粒子	64.20	2.72	6.01	10.42	15.73	0.31	92.0

Table 2 高炉スラグと Rh/C のヘキサクロロベンゼン分解率の比較

	HCB	Penta-	1,2,4,5-Tetra	1,2,3,4-Tetra	1,2,4-Tri	1,2-Di	1,3-Di	1,4-Di	CB	合計 (μmol)
Ca+slag	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.43	1.89	7.92	7.12	17.47
Ca+Rh/C	0.55	4.86	3.77	2.83	1.45	0.00	0.00	0.00	0.00	13.47

4. まとめ

所定の条件下において鉄鋼スラグと金属 Ca を組み合わせることにより貴金属触媒の Rh/C よりも高い分解能を有することが明らかとなり、環境浄化材料としてスラグを活用できることが期待される。

報告書番号	17・18・19副産物-162	
研究テーマ	環境浄化性能を高めるための鉄鋼スラグの効果的な利用法の提案	
所 属	役 職	氏 名
広島大学大学院先進理工系科学研究科 東京農業大学生産環境工学科	准教授 助教	日比野忠史 TOUCH NARONG

【申請書記載の目的】

申請者らは過剰な有機物の流入により底生生物（マクロベントス）が生息できなくなった海底から堆積有機物を浄化して生態系の再生を行ってきた。有機泥に鉄鋼スラグを混合することにより浄化効果の向上を見出している。本研究ではヘドロ上に広範に散布された鉄鋼スラグ場を利用して電極を用いた種々の実験を行なうことで、鉄還元菌等の微生物が活性化する機構を明らかにし、鉄鋼スラグの幅広い活用法の確立を目的とした。

【研究成果】（研究計画に対する達成度 : 80%）

①鉄鋼スラグ層内に設置した電極で酸化反応（発電）を起こすことで、二価鉄の溶出に伴う鉄鋼スラグの細粒化に成功した。この成果に基づき、②鉄鋼スラグを用いた投げ込み式底質改善装置を開発し、室内と現地実験により本装置の実用性を確認した。③鉄鋼スラグ混合により得られる泥層の化学エネルギーは泥層のエネルギー準位より高く、高いエネルギー準位を利用して泥層へ移動電子を可能にした。本研究により、発電性能の向上、底泥浄化、藻類にとって十分な量の二価鉄の生成等、鉄鋼スラグの環境浄化性能を高めることができた。

【本文】

本研究ではヘドロ上に広範に散布された鉄鋼スラグ層内で電極反応を起こし、それに伴う底質と水環境への影響を明らかにし、鉄鋼スラグの幅広い活用法を確立した。例えば、鉄鋼スラグ混合泥層から泥層へ移動電子は泥層内での有機物分解促進や泥層からバイオガス（水素やメタンガスなど）回収に活用でき、鉄鋼スラグを用いた底泥の新しい浄化法を提案できる。

近年河口域で起こる養殖ガキの斃死率の増大、アサリ、シジミの減少、消滅等の水産物の生産性の低下は様々な要因が絡み合った結果であるが、窒素、リンの不足が原因とする見方もある。鉄を代表とするミネラルが窮乏する場では栄養塩が存在しても微細藻類は増殖できないことがわかってきており、鉄等のミネラルが基礎生産の増殖に重要な役割を果たしていることが認識されている。

鉄鋼スラグ、SMFC（底泥を燃料とする微生物燃料電池）を各々単独に用いた場にも、生態系が崩された土壌を底生生物が生息できる土壌に再生できた。鉄鋼スラグ混合泥の電位（-600mV以下）は SO_4^{2-} が多く存在する海底泥電位（-350mV, pH=7）より高く、この電位差は高電力への変換や水の電気分解等へ活用でき、利用価値が極めて大きい。土壌の還元化は人間生活にも支障をきたすが、SMFC（堆積物を燃料とした微生物燃料電池）を用いた電力のエネルギーの回収は水・底質の浄化を促進させる。本研究では、鉄鋼スラグと電極反応（発電に伴って生じる化学反応）を同時に生じさせることによる底質と水環境への影響を明らかにし、鉄鋼スラグの幅広い活用法を確立した。具体的な成果を以下に示す。

成果①鉄鋼スラグの環境浄化性能を高めるための電極技術利用法を確立した。

実海域での実験結果により、鉄鋼スラグ層内に電極を設置して底泥を効率的に分解して発電（底泥浄化）すること（SS-SMFC）で、鉄鋼スラグと有機泥の混合に比較して、SS-SMFCでは鉄イオンの生成量が3オーダー増加するとともに、鉄鋼スラグが細粒化した（図-1）。鉄鋼スラグ層内に有機泥が堆積した状態では表面が酸化（ Fe_2O_3 生成）するのみであるが、電極で酸化反応を起こすことで、鉄を溶解させ鉄鋼スラグの構造を破壊して細粒化させることができる。堆積有機泥（control）にSMFCを適用することで、有機鉄錯体を鉄と有機リガンドに解離させること、さらに、補助燃料として加える鉄鋼スラグから有機泥を触媒として電子を受容することで二価鉄を溶出させることに成功した。SS-SMFCによる二価鉄の溶出は鉄イオンの枯渇する沿岸域において、藻類にとって十分な量の鉄イオンを海域に供給することが可能になる。

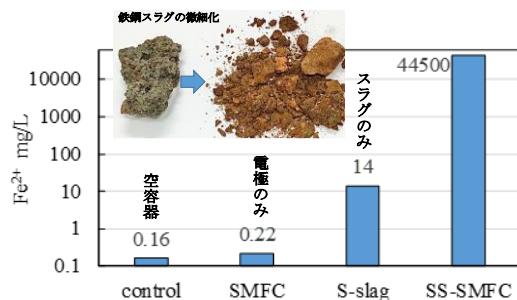


図-1 SS-SMFC 鉄溶出実験での溶出した鉄イオン濃度と鉄鋼スラグの微細化

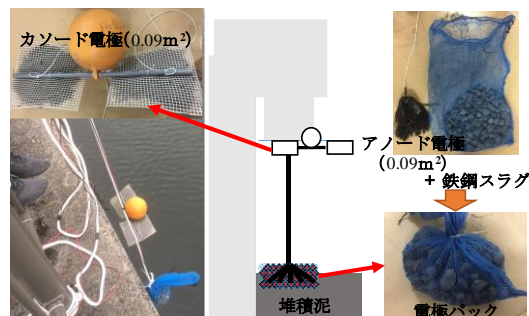


図-2 SS-bag-SMFC の概要
(鉄鋼スラグと電極を網袋に入れてアノード電極を作成)

この結果により、投げ込み式底質改善装置（SS-bag-SMFC）を確立し、現在特許出願している（出願番号：特願2020-177834，名称：微生物燃料電池及び底泥改質方法，出願日：令和2年10月23日）。SS-bag-SMFC（図-2）は汚泥が継続して堆積する水域において効果的に底質改善できる。SS-bag-SMFC を設置した周辺底泥からは悪臭が消える等、底質浄化能力は極めて高く実用段階にある。さらに、SS-bag-SMFC では、1ヶ月平均 877 mA/m^2 の電流を獲得できることを確認しており、電子の回収が汚泥浄化を促進することが明らかになった。SS-bag-SMFC により安定した電力の獲得ができれば、仮設トイレ汚水浄化、携帯電話の充電等、獲得電力を有効に利用することが可能になる。さらに、鉄鋼スラグを鉄源とする鉄溶出装置（図-3）を試作して実海域に適用し、二価鉄の溶出機構、および通電性能と Fe の溶出との関係を明らかにした。発電性能の増大により二価鉄の溶出が促進され、装置外部へ Fe イオンが流出していることが推定された。本装置により現地干潟において藻類への十分な量の Fe イオン供給が可能となる。

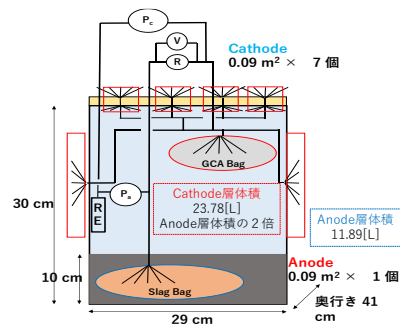


図-3 鉄溶出装置の概念図

成果②鉄鋼スラグを用いた底泥の新しい浄化法を確立できた

鉄鋼スラグ層と有機泥層を導線で接続して約 7.3 日後に電子の移動を開始させると、泥層の電位が移動前は -200 mV であるに対し、移動後は -380 mV になるまで徐々に低下することを確認した。通電直後から約 5 日間でスラグ層（アノード電極）から生成された 6030 クーロンの電子が泥層（カソード電極）に移動し電位が低下した。この結果は泥層には電子を受容できる電子受容体が存在していることを示している。泥中には有機リガンド（配位子）が含有されており、金属錯体の形成反応等において電子の利用があると考えられる。これらの成果は、鉄鋼スラグと有機泥のとの電位差の利用により有機泥の浄化に活用できることを示している。また、有機泥の電位を低下させることは有機泥からバイオガス（水素やメタンガスなど）の回収へも活用でき、鉄鋼スラグを用いた底泥の新しい浄化法を確立できた。

報告書番号	19副産物-163		
研究テーマ	高リン鉄鉱石精錬による増加する製鋼スラグ削減と高度利材化		
	所 属	役 職	氏 名
	東北大学多元物質科学研究所	教授 准教授	植田滋 高旭

【申請書記載の目的】

低リン鉄鉱石の枯渇に伴い、製鉄に用いる鉄鉱石中のリン濃度が上昇している。今後0.1%以上のリンを含む鉄鉱石も製鉄原料として常態的に用いる可能性がある。鉱石の高リン化はスラグ量の上昇およびスラグ中のリン濃度の上昇をもたらす。製鋼スラグ中のリンは製鉄プロセス内での再利用の妨げることから、スラグからのリンの分離によるスラグ利材化とリンの資源化が求められる。高リン鉄鉱石利用によりリン濃度が上昇し、高度な分離技術が確立すれば高リン製鋼スラグはリン資源代替材として有望となる。現状ではこのようなスラグの処理プロセスは構築されていないため、実用化に至っていない。

本研究では、高リン鉄鉱石を活用してリン資源を効率的に生み出すことを目的として、浸出による高リン酸濃度の製鋼スラグからのリン分離を行い、焼結工程等で再利用可能な低リン鉄、ライム資源と浸出液からのリン酸肥料、高純度リン酸塩の製造に関する一貫手法の構築を目指す。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100 %)

リンを水溶性の高い鉱物相に濃縮するための、冷却および酸化方法、組成制御条件を求める。また、鉄シリコンの浸出を抑制しながらリンを選択的に酸で選択浸出する方法を実験的に探査した。粒径が比較的に粗い実機の製鋼スラグのクエン酸、硝酸浸出を試みた。クエン酸を用いてpH=3に調整して浸出を行うことでC2S-C3P相を選択的に浸出できることが分かった。スラグ全体からリンは61%、C2S-C3P相の溶出率は89%、分離係数は2.10であった。また、各元素の溶出率、鉱物相の溶出率、またはリンの選択的溶出について考察した。

【本文】

本実験ではりん酸を含む製鋼スラグ系肥料として販売されているスラグを実験試料として用いた。浸出実験において温度は室温で、雰囲気は大気雰囲気下で行った。スラグの浸出に伴いpHは上昇していくので、1mol/Lに調整したHNO₃、または、1mol/Lに調整したH₃C₆H₅O₇を添加しながら、pHを3、または、5に一定に保って、70min浸出を行った。pHを測定するため、pHメータを使用した。浸出実験中に所定の時間で水溶液を採取した。反応がほぼ終了する70minの浸出後、試料を静置し上層に水溶液、下層にスラグへと沈降分離し、上層をシリンジで吸い出すことで固相と液相を分離した。分離した固相は60℃、48時間以上で乾燥し、浸出残渣のサンプルを得た。

各種条件での浸出実験により、スラグ全体の重量は実験前の20.00gから、それぞれpH=3、硝酸の条件で12.2%、pH=5クエン酸の条件で15.2%、pH=3、クエン酸の条件で41.1%減少した。Figure 1に実験前後のスラグの各酸化物の重量変化を示す。各相の割合は、浸出前、または、浸出後のスラグの組成と重量を掛け

ることによって算出した。pH=3、クエン酸の条件では、実験前後でFeO、MnO、MgO、Al₂O₃の重量変化が小さかった一方で、CaO、P₂O₅、SiO₂の重量は減少量が大きかった。前述の溶液濃度変化の結果と比較したところ、pH=3、クエン酸の条件ではりんの溶出濃度が高くより良い選択的浸出性を示したが、残渣重量が実験前のおよそ50%となり、かつC₂S-C₃P相の重量(31.1mass%)を超えたため、少なくとも約20%のFeOを高濃度に含むMatrix相が溶出されたと考えられる。

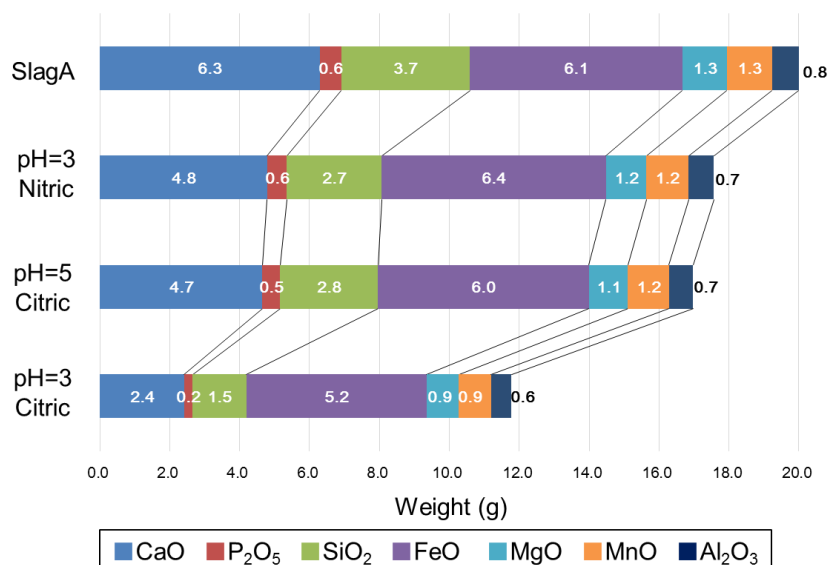


Fig. 1 Weight change of slag by leaching

結論

本実験により粒径が比較的の粗い実機の製鋼スラグにおいても、クエン酸を用いて pH=3 に調整して浸出を行うことで C₂S-C₃P 相を選択的に浸出できることが分かった。また、各元素の溶出率、鉱物相の溶出率、またりんの選択的溶出について考察した。

- クエン酸を用いて pH=3 に制御しながら浸出を行うと、スラグ全体からりんは 61%、C₂S-C₃P 相の溶出率は 89%、分離係数は 2.10 であった。
- 硝酸を用いて pH=3 に制御しながら浸出を行うと、スラグ全体からりんは 6%、C₂S-C₃P 相の溶出率は 36%、分離係数は 0.86 であった。
- クエン酸を用いて pH=5 に制御しながら浸出を行うと、スラグ全体からりんは 16%、C₂S-C₃P 相の溶出率は 37%、分離係数は 1.78 であった。

また、各条件でのりんの溶出率の抑制原因についても熱力学的な観点から考察した。

- 硝酸を用いて pH=3 に調整すると、Ca-P 系沈殿の溶解度には依存しない。しかし、溶液中鉄濃度の Fe³⁺ の比が増加するため、より溶解度が低い Fe³⁺-P 系沈殿の溶解度に依存し、りんの溶解が抑制される。クエン酸を用いて pH を 3 に調整すると、クエン酸陰イオンと鉄が強い錯体を形成し、溶液中の遊離の鉄イオンの比が減少するため、Fe-P 系の難溶性沈殿にりん濃度が影響されなくなる。ヒドロキシアパタイトの溶解度の pH 依存性が強く、クエン酸を用いて pH を 5 に調整すると、りんの溶解が抑制される。pH=3 に調整すると、ヒドロキシアパタイトの溶解度は上昇し、りんの溶解が制限されなくなる。実機の製鋼スラグからりんの選択的溶出分離に対し、浸出液側の条件を検討した。上記の結果に示すように、pH=3、クエン酸の適切な条件においても、C₂S-C₃P 相の溶出率が 89%となった一方で、Matrix 相は 25% が溶損した。

報告書番号	17・18地球環境-123		
研究テーマ	液相燃焼合成によるナノスケール分散型化学蓄熱材料の開発		
	所 属	役 職	氏 名
	北海道大学大学院工学研究院附属 エネルギー・マテリアル融合領域研究センター	准教授	能村 貴宏
	北海道大学大学院工学院	修士1年	小出 浩明

【申請書記載の目的】

我が国の鉄鋼業には、日本の総一次エネルギー量の10%強ものエネルギーが投入され、その半分が未利用のまま排熱として放出されている。この未利用鉄鋼排熱を有効利用することができれば、革新的な省エネルギーが実現できる。製鉄所内での排熱利用を考えると、高圧の水蒸気に排熱を変換することで、発電または熱利用いずれにおいても所内にインフラが存在するため実用化が促進する。しかし、製鉄所の省エネ化が進んだ現在、排熱の大部分は120℃以下の低圧蒸気または温水である（エンタルピーベース）。そこで本研究では120℃以下の低圧蒸気を高圧蒸気へとグレードアップさせることが可能な、無機化学蓄熱材を用いたケミカルヒートポンプの実用化を目指す。具体的には、ケミカルヒートポンプの性能向上に向けた①有機無機マトリクス中にナノスケールで分散した化学蓄熱材料の開発、②開発した蓄熱材の熱・物質伝達特性の測定、および③化学蓄熱反応器の設計を目的とする。

本研究の目的は、①有機無機マトリクス中にナノスケールで分散した化学蓄熱材料の開発と②開発した蓄熱材の熱・物質伝達特性の測定、および③化学蓄熱反応器の設計である。低温排熱の回収を想定して、従来より研究が進んでいる以下の二つの水和反応を対象に化学蓄熱材の革新を目指す。



本研究では、金属硝酸塩と含炭素還元剤を出発原料とする「液相燃焼合成法」をベースとして目的材料を合成し、その化学蓄熱特性（平衡特性、蓄熱量、反応速度）を測定する。マトリクス構造やマトリクス中の化学蓄熱材の分散性を申請者が所属するセンターが管理する最新鋭の電子顕微鏡にて観察し、これらが蓄熱特性に及ぼす影響を調査する。また、ラボスケールの蓄熱反応器を設計し蓄熱材の熱・物質伝達特性を測定する。

【研究成果】（研究計画に対する達成度：60%）

本研究では、MgO/炭素マトリクスからなる複合材を開発した。また、さらなる発展研究として、高熱伝導性、高熱容量の潜熱蓄熱マイクロカプセルをマトリクスとして見出し、化学蓄熱材であるCaOを担持することで、化学蓄熱と潜熱蓄熱の両機能で蓄放熱可能なハイブリッド蓄熱材の調整に世界で初めて成功した。後者は二つ以上の温度範囲での作動が可能のため、低温から高温排熱までマルチレンジでの回収、利用が可能である。よって、これらを基盤とした蓄熱&ヒートポンプシステムを設計することで大幅な省エネおよびCO₂排出量の削減が期待できる。

【本文】

我が国の鉄鋼業には、日本の総一次エネルギー量の10%強ものエネルギーが投入され、その半分が未利用のまま排熱として放出されている。これらの排熱を効率的に貯蔵、もしくはヒートポンプ的に高圧の水蒸気に変換できれば、製鉄所内での有効利用の可能性が出てくる。この課題の解決策の一つとして蓄熱技術の高度化に着目した。本研究では、有機無機マトリクス中にナノスケールで分散した化学蓄熱材料の実現による無機化学蓄熱材の熱・物質伝達特性の向上を目的とした。

第一のアプローチとして、炭素マトリクス中に化学蓄熱材であるMgOがナノスケールで分散した複合材料の合成を、コットンを燃料兼テンプレートとした液相燃焼合成法により試みた。その結果、MgO/炭素マトリクスからなる複合材の生成を確認できた。

また、第二のアプローチとして、熱伝導率が高く、かつ高熱容量を持つ潜熱蓄熱マイクロカプセルを無機マトリクスとして利用することを検討した。化学蓄熱材としてCaOを使用し、潜熱蓄熱マイクロカプセル表面への担持を試みた。その結果、化学蓄熱と潜熱蓄熱の両機能で蓄放熱可能かつ繰り返し耐久性に優れたハイブリッド蓄熱材の調整に成功した。図1はハイブリッド蓄熱材のCO₂雰囲気における熱分析結果である。熱重量変化に着目すると、900°C付近に達した後約3mass%程度の急激な重量減少が起こり、その後はほぼ一定の重量を示した。DTAカーブに着目すると、580°C付近で第一の吸熱ピークが発生し、さらに935°C付近で第二の吸熱ピークが発生した。この二つのデータより、580°C付近の吸熱ピークは重量変化がないことから、使用した潜熱蓄熱マイクロカプセル中の潜熱蓄熱材の融解、935°C付近の重量減少に伴う吸熱ピークはCaCO₃の分解反応、CaCO₃ → CaO + CO₂によるものと判断できる。また、吸熱ピーク面積よりそれぞれの蓄熱容量を求めた。その結果、CaCO₃分解の反応熱が51.5 J g⁻¹、MEPCM中のAl-Si合金の融解潜熱が71.8 J g⁻¹であり、総蓄熱容量は123.2 J g⁻¹であった。即ち、潜熱蓄熱マイクロカプセルの表面に化学蓄熱材CaOを担持することで、潜熱/化学蓄熱の両機能を有するハイブリッド蓄熱材料の開発に成功した。また、H₂O雰囲気での反応では、CaO/MEPCMは潜熱蓄熱材単体よりも優れた蓄熱容量であった。したがって、潜熱蓄熱マイクロカプセルへの化学蓄熱材の担持は、蓄熱容量向上に効果的であることが示された。今後、新たな反応系や担持方法を用いることで、更に高蓄熱容量を示すハイブリッド材料の開発が期待できる。

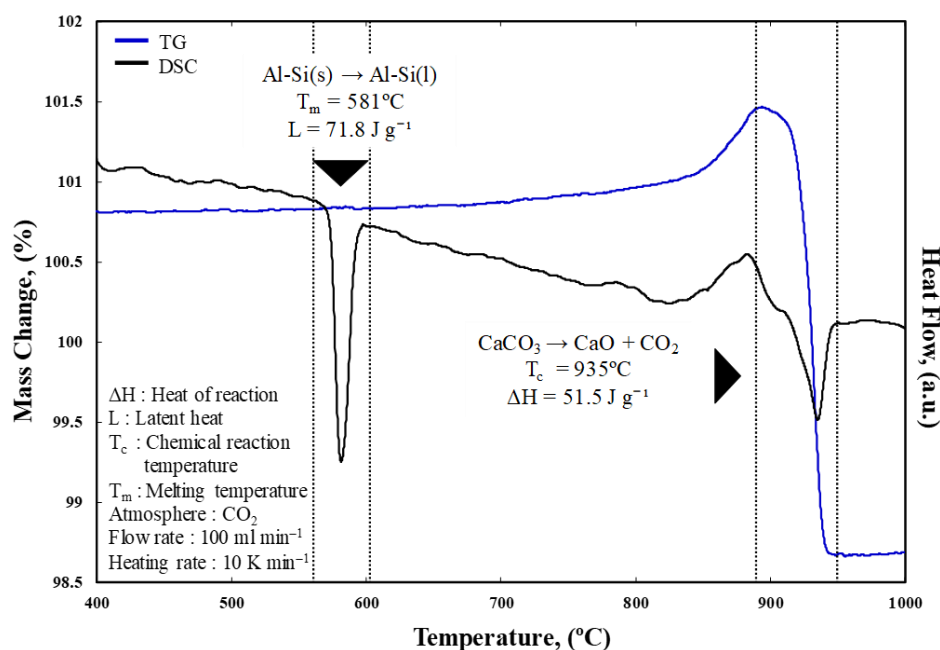


図1 CaO担持MEPCMのCO₂雰囲気における昇温過程における熱分析結果

報告書番号	17・18地球環境-124		
研究テーマ	多孔質亜鉛電極によるCO ₂ 資源化とその反応機序解明		
所属	九州工業大学大学院 生命体工学研究科	役職	氏名
		助教	高辻義行

【申請書記載の目的】

CO₂が溶存できる水溶液中で、効率良く有用物質へ電解還元することができる電極を、安価な亜鉛を陽極酸化することで、多孔質亜鉛電極の開発を行い、その反応機序を解明することを目的とする。具体的な目標として「①-0.9 V vs. RHE (Reversible Hydrogen electrode)の印加還元電位においてCOファラデー効率70%以上」と「②CO₂電解還元の反応場の可視化による反応機序の解明」を目指すことで、本研究の目的を達成する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 95 %)

亜鉛電極を苛性ソーダ溶液中で陽極酸化し、それを還元することで多孔質亜鉛電極の開発に成功した。開発した電極のCO₂電解還元性能は「-0.79 V vs. RHEにおいてCO生成のファラデー効率が80%以上」を達成した。また、オープンループ電位顕微鏡により、「CO₂電解還元の反応場の可視化」に成功し、その反応機序を解明した。加えて、異なる陽極酸化条件で、今までに報告のない電位でギ酸生成物選択性の高い亜鉛電極の開発にも成功した。この2つの亜鉛電極はCO₂を効率的に有用物質へ変換することができ、今後のCO₂資源化に貢献・発展に寄与できる。

【本文】

多孔質亜鉛電極の開発とそのCO₂電解還元性能

亜鉛電極を苛性ソーダ中で陽極酸化し、その後定電位還元処理することにより、図1のような表面形状の多孔質亜鉛電極を調製することに成功した。この多孔質亜鉛電極は、申請当初に目標とした「-0.9 V vs. RHEにおいてCO生成のファラデー効率が70%」をはるかに上回る電解還元性能を有しており、「-0.79 V vs. RHEにおいてCO生成のファラデー効率が80%以上」を達成した(図2)。さらに、この多孔質亜鉛電極は、非常に小さい印可還元電位においても、CO₂を効率的に還元することができることが明らかになった。通常は、低印加還元電位(-0.49 V vs. RHE ~ -0.89 V vs. RHE)の範囲でCO₂の電解還元が進まず、CO

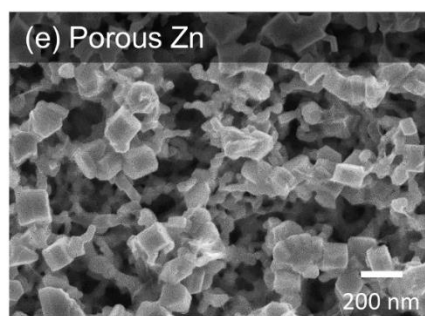


図1. 多孔質亜鉛電極のSEM像

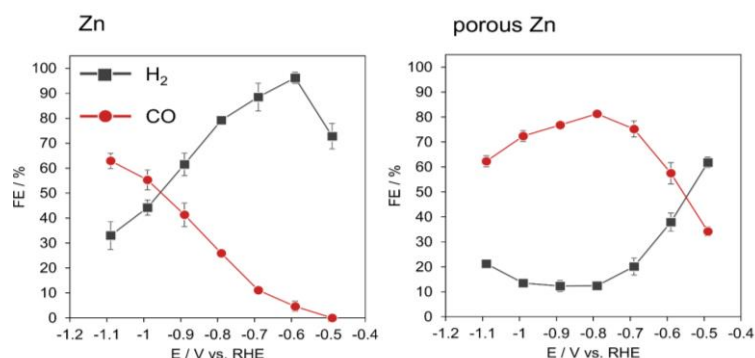


図2. 各印加電位におけるCO₂電解還元のファラデー効率

の生成があまり行われていないため、競合反応である水の電気分解に起因する水素発生が支配的である。しかし、多孔質亜鉛電極は印加還元電位の -0.59 V vs. RHE からCO生成が主反応となる(図2)。

多孔質亜鉛電極の反応場可視化と反応機序解明

この多孔質亜鉛電極は比表面積の増加よりも、 CO_2 電解還元のための触媒活性が非常に高いことから、特異的に CO_2 を電解還元しているサイトがあると考えられる。そこで、オープンループ電位顕微鏡(OL-EPM)により電極表面の電位分布を可視化した(図3)。

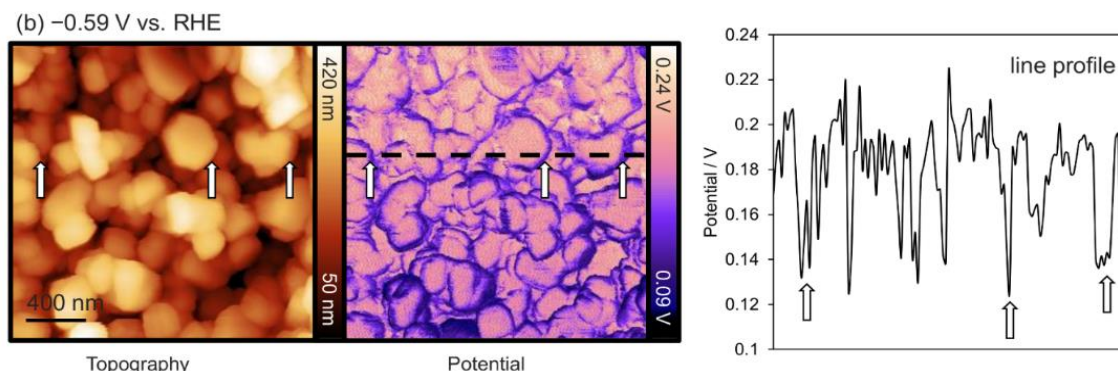


図3. OL-EPMによる電位分布の可視化

この電位分布の可視化に成功したことにより、印可した還元電位で生じる主反応が CO_2 電解還元によるCO生成であり、カチオン種の消費(この反応場ではプロトン量の変化)から電位分布の差が大きくなったと考えられる。つまり、 CO_2 電解還元の反応場の可視化に世界で初めて成功した。そして、これらの結果から、多孔質された亜鉛粒子のエッジサイトにおいて、 CO_2 電解還元を優先的に進行していることを示し、反応機序を解明することに成功した。

異なる条件下での陽極酸化亜鉛電極とその CO_2 電解還元性能

酸性条件下で陽極酸化することで、図4に示すような、規則的に垂直方向へ伸びたマイクロスケールの亜鉛の板状結晶を有する亜鉛電極を調製することに成功した。この亜鉛電極はXRD分析の結果、電極表面は $\text{Zn}(101)$ を主配向としていることが明らかとなり、陽極酸化電圧を変化させることによって、電極の主配向を変化させることができる。この亜鉛電極により、 CO_2 電解還元を行ったところ、陽極酸化電圧の変化によって、ギ酸生成物選択性が変化し、陽極酸化電圧が -14 V の条件で調製した亜鉛電極は、 -1.19 V vs. RHE において60%を超えるギ酸生成のファラデー効率が得られた。現在までに、亜鉛電極による CO_2 電解還元において、ギ酸が主生成物となる還元電位は、大きな還元電位を印可した約 -2 V vs. RHE の条件でのみ報告¹⁶がなされており、約 1 V vs. RHE の条件においてギ酸が主生成物となる報告はない。

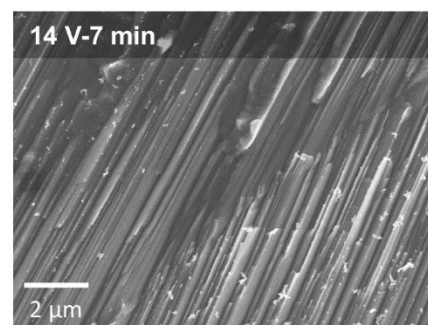


図4. 酸性条件下で陽極酸化した亜鉛電極のSEM像

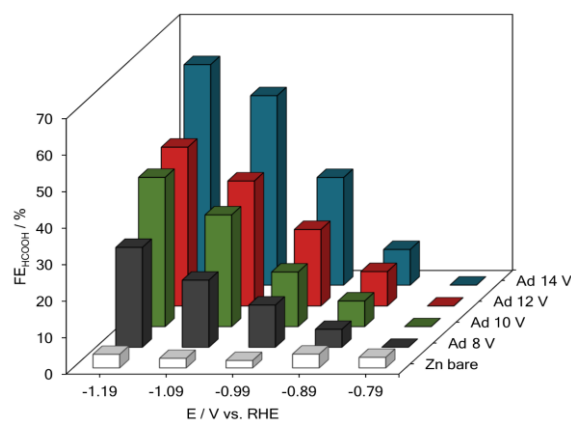


図5. 酸性条件下で陽極酸化した亜鉛電極のギ酸生成物選択性

これらの結果から、多孔質亜鉛電極はCO生成物選択性が最も高い亜鉛電極であり、板状結晶亜鉛電極もギ酸生成物選択性が最も高い亜鉛電極である。これら二種類の亜鉛電極を開発し、反応機序について検討した。

報告書番号	17・18地球環境-125	
研究テーマ	界面デザインによるイオン液体中のCO ₂ の電解還元反応の高効率化	
所 属	役 職	氏 名
名古屋工業大学 大学院工学研究科 物理工学専攻	助教	本林 健太

【申請書記載の目的】

イオン液体中におけるCO₂の電解還元反応について、実用化に向けて試行錯誤に頼った開発から脱却するため、反応場の環境や反応メカニズムの理解が求められている。本研究の目的は、電極反応場の化学的環境の分子スケール解析に立脚してCO₂還元反応のメカニズムを解明し、反応活性点を有効に活用する界面構造のデザインを通じた高性能なCO₂還元の反応場の設計・提案を実現することを目的とする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

反応中間体の同定、反応進行下における電極界面構造の解明を通じて、イオン液体中のCO₂還元反応のメカニズムの解明が進められた。反応のエネルギー効率が向上するような界面構造の提案、これを実現するためのイオン液体の設計戦略の提案を達成した。具体的には、イミダゾリウム型陽イオンが電極表面第1層に集まり、プロトンを放出してCO₂が付加しやすいような分子設計を提案した。今後、この設計戦略に沿ったイオン液体開発により、CO₂還元プロセスの高効率化が進み、実用化につながることを期待される。

【本文】

本研究では、温室効果ガスであるCO₂の有力な削減方法として注目される、イオン液体中におけるCO₂の電気化学的な還元分解手法について、界面分光の技術を利用した反応メカニズムの解明、その結果に立脚して高いエネルギー効率を実現する界面反応場をデザインするための設計指針の提案を目的とした。電極界面近傍の構造を選択的に観測できる手法、表面増強赤外吸収分光法(SEIRAS)を用いたCO₂還元反応進行下における電極表面の直接観測の結果、イオン液体を構成するイミダゾリウム型陽イオンにCO₂が付加した分子が反応中間体となること、界面における陽イオンの振る舞いと連動して反応が進行することを明らかにした。種々の結果から、電極第1層に存在しやすい、またカルボニルが付加しやすい陽イオンを含むイオン液体が反応に適していることが示された。この設計指針に沿ったイオン液体の探索を進めることで、高いエネルギー効率を示すイオン液体中のCO₂電解還元システムの開発が期待される。

イオン液体は、構成イオンの組み合わせにより、(1) 界面のアニオン・カチオン比率が電位変化に対して連続的に変化する、(2) アニオン層・カチオン層の入れ替わりに活性化障壁があり、ある閾値電位を境に入れ替わる、という 2 通りの電位応答を示すような電極界面を形成する。前者の代表である[C₄mim][BF₄]では、水分が添加された場合のみ、カチオンの配向変化に伴う反応の進行が観測された。カチオンに付加された CO₂ が電極に近づくことで効率的な電子移動が可能になったからと考えられる。一方、後者の代表である[C₄mim][C₁FN]では、電極表面のアニオン→カチオンへの交換が始まる電位が、反応の開始電位と一致した(図 1)。カチオンに CO₂ が付加されたカルボニル分子が反応に不可欠だからと考えられる。以上の結果は、カチオンが電極表面に吸着しやすいことが、効率的な反応の進行に必要な要素であることを示している。

上記で触れた CO₂ がカルボニル分子に付加したカルボニル体は、SEIRAS 測定により、反応の進行に伴って表面濃度を増していることが確かめられた。この分子は一方、反応後のバルクには検出限界以下程度しか存在しないことが、ATR-IR 測定により示された。つまり、副生成物として残るのではなく、中間体として消費されていると考えられる。また量子化学計算により、カルボニル分子が生成する電位では、そのまま一電子還元されて OH 部分が脱離し、更に CO とカルベンに分かれる過程がエネルギー的に有利とされている。以上の結果より、カルボニル体が反応中間体であることが示された。この反応メカニズムは、カルボニル体が生成する際の、イミダゾリウムカチオンの一電子還元及びプロトンの脱離が起きやすいイオンが、反応に有利であることを示唆している。

以上より、CO₂ 還元反応に高いエネルギー効率を示すイオン液体の設計指針として、(1) 電極表面にカチオンが吸着しやすい、(2) 一電子還元及びプロトン脱離が起きやすい、という 2 つの要素が提案できる。例えば、後者の設計指針を実現するカチオンとして、イミダゾリウムに Cl が付加した[C₄Clmim]カチオンが考えられる。また対イオンとして[BF₄]アニオンを採用すれば、立体障害の小ささから、電極表面のカチオン濃度の電位に対する連続的に変化が期待でき、前者の設計指針を満たす。つまり、[C₄Clmim]

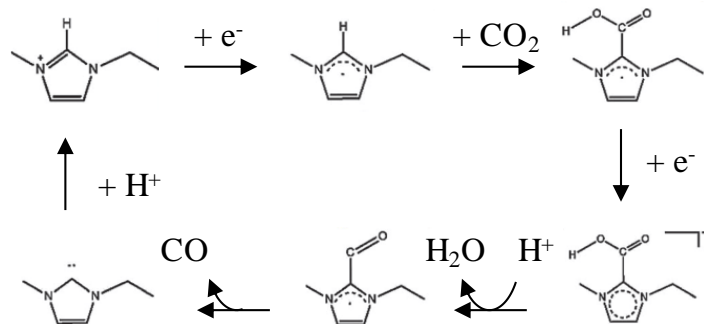


図 2. 予想される CO₂ 還元の反応経路の模式図。

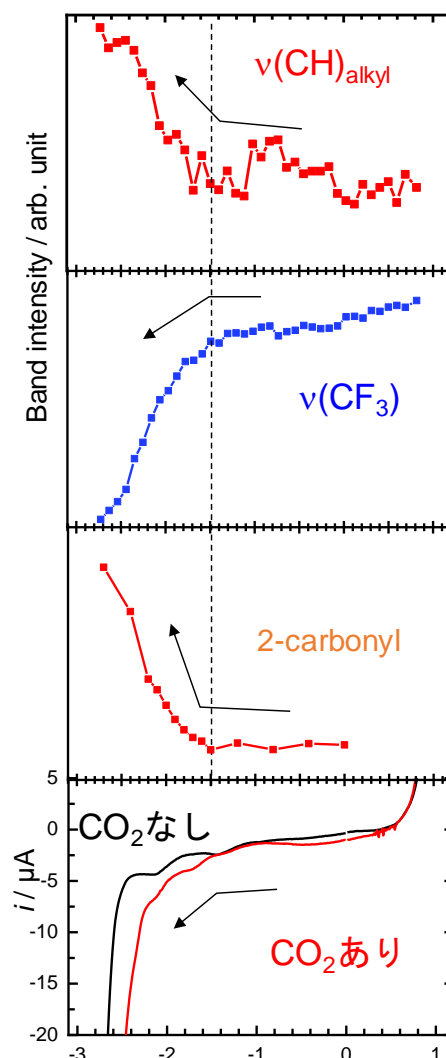


図 1. 電極電位を Ag/Ag で掃引しながら測定した、CO₂ を吹き込んだ[C₄mim][C₁FN]/Au の SEIRAS 信号の強度と電気化学電流。前者は各イオンの電極表面上での局所濃度を表している。また後者は真空中における電流を黒線で示した。

[BF₄]は高いエネルギー効率で CO₂ 還元反応を実現するイオン液体の候補として挙げられる。

実際にこの設計指針に沿ったイオン液体を合成し、還元反応に対する性能を検証することで、従来のトライ&エラーでは難しかった効率的なイオン液体の探索が可能となる。設計指針の更なるブラッシュアップと検証を繰り返すことで、CO₂ 還元反応のエネルギー効率を更に向上し、将来的な実用化への道が拓けることが期待される。

報告書番号	18・19地球環境—126		
研究テーマ	界面欠陥に着目した SOFC 燃料極の炭素析出抑制の研究		
	所 属	役 職	氏 名
	東京工業大学工学院	助教	渡部弘達

【申請書記載の目的】

固体酸化物形燃料電池(SOFC)における炭素析出制御を実現するため、さまざまな機能発現の因子である Ni/YSZ 燃料極の界面欠陥に着目した。Ni/YSZ 燃料極の界面欠陥が、炭素析出速度と析出炭素構造に及ぼす影響を明らかにし、炭素析出抑制に最適な界面欠陥構造を提示することを目標とした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90 %)

低温では、Ni 表面全体ではなく、Ni/YSZ 界面近傍や Ni の段差等、特定の構造を有するサイトで炭素析出が進行することを実験的に明らかにした。第一原理計算から、炭素析出を促進および抑制する Ni/YSZ 界面における酸素欠陥の位置パターンを提示し、反応制御における Ni/YSZ 界面近傍の Ni サイトの重要性を明らかにした。本成果は、SOFC 電極設計に貢献するものと考えられ、当初の目的を概ね達成した。本成果で得られた原子レベルの知見をメソ・マクロスケールにつなぐモデル開発が今後の課題である。

【本文】

熱天秤を用いた炭素析出実験と SEM/EDS 観察

本研究では、熱天秤と燃料極の in-situ 分析可能な SOFC 発電装置を用いた。ここでは、熱天秤と炭素析出観察について述べる。Fig. 1 に、CH₄/Ar 雰囲気における Ni/YSZ 焼結体の重量経時変化を示す。雰囲気温度の低下に伴い、初期に重量が増加してから、緩やかに増加する曲線となっている。低温では、Ni 表面全体ではなく、特定のサイトで優先的に炭素析出が進行し、そのサイトが炭素で被覆されることで、炭素析出速度が減少すると考えられる。表面を研磨した Ni/YSZ 焼結体に炭素析出させた。Fig. 2 に、その SEM/EDS 像を示す。重量曲線が示す通り、Ni バルク全体ではなく、界面や段差といった特定のサイトで炭素析出が進行している。また、炭素析出が進行している Ni/YSZ 界面と進行しない界面が見られる。Ni/YSZ 界面構造を把握するには、計算科学の併用が有効であり、第一原理計算に取り組んだ。

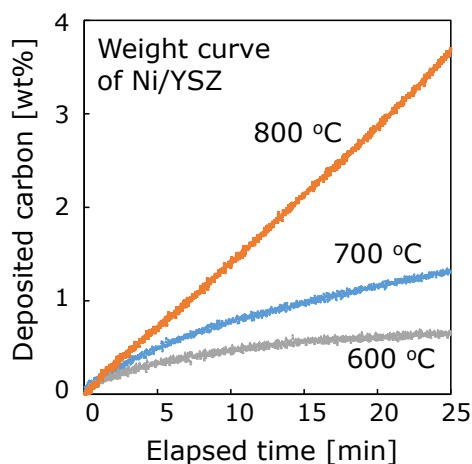


Fig. 1 Measured weight change of Ni/YSZ

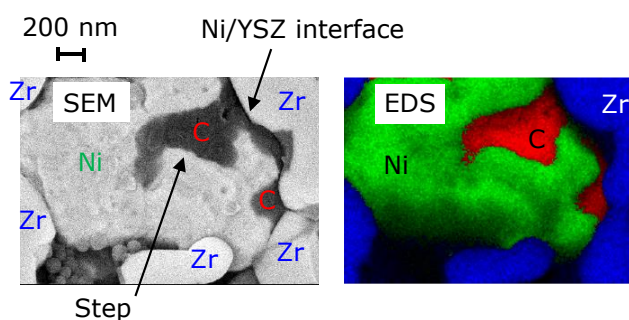


Fig. 2 SEM/EDS image of Ni/YSZ (700 °C, 7.5min)

第一原理計算による CH 吸着エネルギー解析

平面波基底 PAW 法に基づく第一原理計算コード VASP を使用した。平面波基底の重ね合わせで波動関数を表現し、密度汎関数理論に基づいた電子状態の計算を行う。交換相関汎関数には、一般化密度勾配近似の PBE 汎関数を使用した。本研究では、Ni/YSZ 界面近傍に酸素欠陥を集中させた Ni/YSZ モデル(Fig. 3(a))と、YSZ 表面に酸素欠陥を分散させた Ni/YSZ モデル(Fig. 3(b)), 2種類の Ni/YSZ モデルを構築した。酸素欠陥の位置パターンが、炭素析出の起点となる CH 吸着に与える影響を明らかにした。

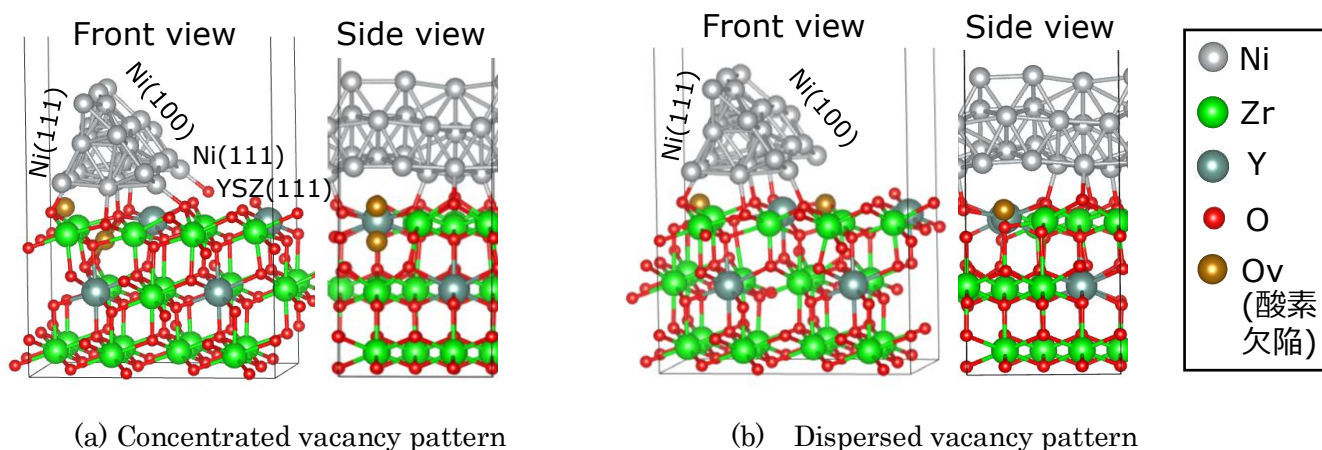


Fig. 3 Model of the Ni/YSZ cermet (including (111), (100) facet)

Fig. 4 に、第一原理計算から得られる Ni/YSZ の CH 吸着サイトを示す。Table 1 に、CH が Ni(1,2)を中心に吸着する場合、Ni(3,4)を中心に吸着する場合の吸着エネルギーを示す。酸素欠陥が集中している場合、CH は、界面近傍に吸着するのが安定であることが示されている (Ni(1,2) : 7.0 eV, Ov (vacancy) : 7.5 eV)。つまり、界面から炭素析出が進行しやすいことが示されている。一方、酸素欠陥が分散している場合、界面が集中している場合と比較して、界面近傍の CH 吸着エネルギーは低下しており、安定性が低下していることが分かる。また、サイトごとの吸着エネルギーの差異も小さくなっている。このことから、酸素欠陥が分散することで、Ni/YSZ 界面からの優先的な炭素析出を抑制できることが示されている。燃料電池では、Ni/YSZ 界面において電気化学反応が進行するため、出力を保つためには、界面から炭素析出抑制が重要になる。Ni/YSZ 界面近傍の Ni サイトが、局所的な反応サイトとして機能し、反応制御において重要なサイトであることを明らかにした。

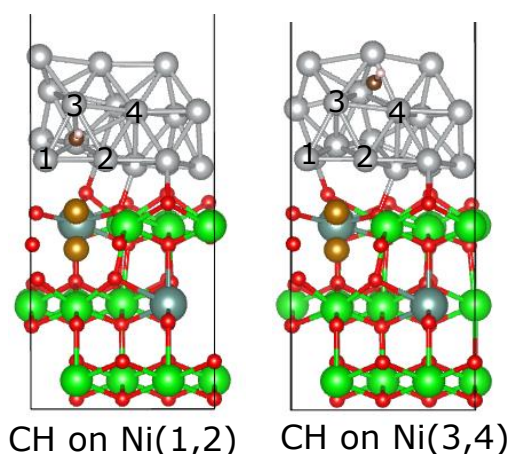


Table 1 CH adsorption energy on Ni site [eV]

	Concentrated vacancies	Dispersed vacancies
Ni(1,2)	7.0	6.5
Ni(3,4)	6.7	6.2
Ov	7.5	6.3

Fig. 4 CH adsorbed on Ni site (concentrated Ov)

報告書番号	17・18・19地球環境-127		
研究テーマ	炭素循環製鉄のための二酸化炭素資源化技術の確立		
	所 属	役 職	氏 名
	東京工業大学 科学技術創成研究院 先導原子力研究所	教授 助教	加藤 之貴 高須 大輝

【申請書記載の目的】

製鉄の低炭素化のために炭素循環を伴うスマート製鉄システムを提案した。実現には排出 CO₂ の再資源化が鍵である。そこで固体酸化物電気分解セル(SOEC)による CO₂ 還元を目指した。SOEC の製鉄への応用にはセルの大面積化が必須である。従来のセラミックスセルでは不可能であるため、金属支持 SOEC (MS-SOEC) を構想し、製作、実験による原理実証を行うこととした。結果を基にスマート製鉄システムの規模を評価することとした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100 %)

金属メッシュ(φ10 μm)を用いることでより間隙の狭い金属支持層を形成することで安定的に MS-SOEC が製作できるようになった。さらに支持方法、電気分解セル層の製膜をさらに改良を進めた。開発した MS-SOEC は目的とする CO、O₂ 生成が確認された。またセル改良によりセル内部のガスリークが低減できること、電気分解効率も向上することが明らかにした。またセル層構造に大きな損傷はなく MS-SOEC に実用的な可能性が確認された。結果を基にスマート製鉄システムの規模を評価した。以上から炭素循環製鉄のための二酸化炭素資源化技術の原理実証に成功したと判断される。

【本文】

製鉄プロセスの低炭素化の方策として能動的炭素循環エネルギーシステム(Active Carbon Recycling Energy System, ACRES)が提案した。ACRES は非化石系一次エネルギーを用いて CO₂ を利用可能な炭素資源として再生し、再利用するものである。ACRES の産業分野での応用先として製鉄プロセスが有力候補であり製鉄向けに iACRES が提案されている(Smart Iron-making process based on ACRES, iACRES)。iACRES の概念図を Fig. 1 に示す。製鉄過程で原料酸化鉄の還元反応を経て排出される CO₂ を回収、還元し一酸化炭素(CO)を再生(Eq. 1)し、再度還元剤として利用するリサイクルフローを形成する。

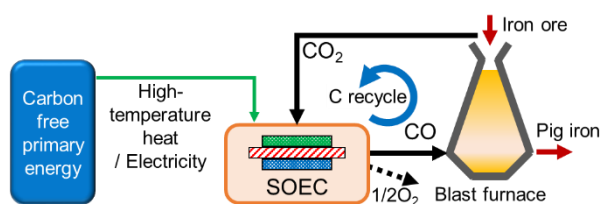


Fig. 1 Schematic of the iACRES concept with CO₂ electrolysis process.

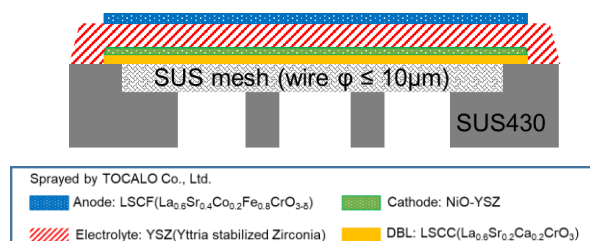


Fig. 2 Structure of cross section of MS-SOEC using metal mesh support.



CO₂のCOへの電気分解還元は燃料電池の構成を持つ電気分解セルで可能である。高温での電気分解が効率的であり固体酸化物電気分解セル(Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC)が候補である。SOECの利用により製鉄プロセスの炭素資源であるCOの供給量は一定のままでコークス消費量や製鉄過程におけるCO₂排出削減が可能となる。CO₂の還元には非化石一次エネルギーが必要であり、高温ガス炉(High Temperature Gas cooled Reactor, HTGR)による800-900°Cでの高温CO₂電気分解還元が候補である。従来のSOEC電気分解ではほとんどがセラミックス電解質を支持基板としたセル(Ceramics-supported SOEC, CS-SOEC)が利用されている。しかしセラミック支持基板は高コストかつ熱応力に脆弱で工業利用に向けた大面積化、量産化が非常に困難である。そこで大面積化が可能かつ安価で量産化が容易な金属支持基板電気分解セル(Metal-supported SOEC, MS-SOEC)を本研究で提案



Fig. 3 Images of metal supported mesh cell, MM500Y#1, (a)anode side, (b)cathode side, (c)part of mesh

し、このセルの開発を行うこととした。本研究で提案したMS-SOECの構成をFig. 2に示す。これに基づき製作したMS-SOECをFig. 3に示す。

金属支持基板にはSUS430(直径20mm)を用いφ3mm穴を穿孔した。中心部にSUS430メッシュ(線径<10μm)あるいはSUS316メッシュ(線径8μm)が基板に溶接されている。金属基板上には拡散防止層、カソード層、電解質層、アノード層の順に大気プラズマ溶射によって製膜した。実験結果の一例として開発したセルMM500Y#1について、12時間の連続試験評価を行った。結果をFig. 4に示す。縦軸はCO生成量[μmol s⁻¹ cm⁻²]を示す時間経過に伴って初期よりCO生成が確認され急激な性能の低下などは見られず、12時間後のCO生成速度は7%程度の減少にとどまった。性能向上は求められるが、セル性能はある程度保持されることを確認した。

iACRESシステム(製鉄製造速度1.0×10⁴ t-pig- ion day⁻¹, CO₂発生量1747 mol-CO₂ s⁻¹)への開発したMM500Y#1

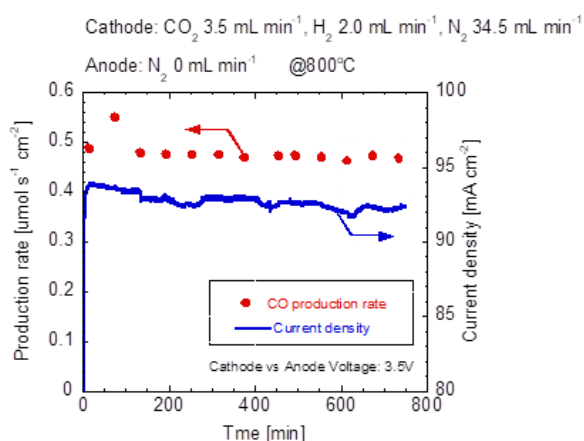


Fig. 4 CO production rates and current density of MM500Y#1 at 800°C

の応用を仮定し、発生CO₂全量を電気分解した場合のシステム規模を試算した。実験セルでは20,000m²規模のセルでCO₂の3.5%程度が還元できると試算された。理想的なSOECでは10,000m²規模のセル面積で60%が還元できると試算されるので、今後は理想値を目標にセルの改良が必要と判断された。

本研究により本研究で提案しMS-SOECの原理作動実証がなされた、今後のセルの効率改良が必要であるが、平板型MS-SOECの大面積化、スタック化が可能であり。大容量化が従来のSOECに比べ格段に容易になると予想される。炭素循環製鉄のための二酸化炭素資源化技術としてMS-SOECによるCO製造が有用な手段の選択肢の一つであることが示された。

報告書番号	18・19地球環境—129		
研究テーマ	吸収式氷スラリー生成機による低質未利用熱の有効活用		
	所 属	役 職	氏 名
	信州大学学術研究院 (工学系)	准教授	浅岡 龍徳
	信州大学学術研究院 (工学系)	准教授	鈴木 康祐

【申請書記載の目的】

既存の技術では利用できないような悪条件の未利用熱までも有効に活用するための吸収式(吸着式)氷スラリー生成機について検討する。氷スラリーは次世代の熱媒体・蓄熱材として有力であるが、その安定流動について実機での知見が不十分である。本装置における、【A】氷が容器・配管の壁に非常に付着しやすい、【B】輸送中の氷スラリー中でキャビテーションが発生してポンプにおける流動不良を導くという問題を解決し、12時間連続運転を実現する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

達成できた点

- ・課題【A】に対し、配管継手部における氷の付着・堆積挙動を明らかにした。
- ・課題【B】に対し、気泡が氷スラリーの流動様相に及ぼす影響を明らかにした。さらに、ポンプ入り口部の圧力低下により流れの脈動が生じることを明らかにした。
- ・氷の運動や氷粒子同士の相互作用が氷スラリーの熱伝達に及ぼす影響を、3次元シミュレーションで可視化できるようにした。

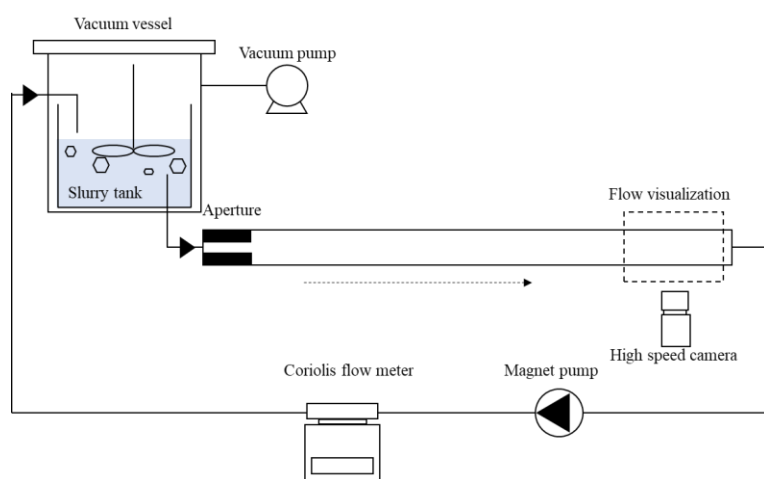
達成できなかった点 (減点要素-20点分)

- ・得られた知見を試作機にフィードバックし、12時間連続運転を実現するには至らなかった。

【本文】

課題【A】について、輸送配管内の分岐・継手部における氷の付着・閉塞の防止について検討を行った。氷スラリーを貯蔵タンクに貯めておき、ポンプで流路に流し循環させる。氷スラリーの流路に、氷粒子による閉塞が最も発生しやすいと考えられる絞り部を設け、そこでの氷の付着・堆積現象について検討した。実験の結果、流路形状によって、氷スラリーの閉塞挙動が変化することを明らかにした。また、氷粒子がある位置に長時間留まると、氷同士が付着して氷の塊が生じるなど、氷スラリーに特徴的な現象が生じることを示した。絞り部の入口側で氷の堆積が生じることは容易に予測できるが、絞り部の出口側の氷の堆積にも注意することが必要であることは、本研究により初めて得られた知見である。

課題【B】について、図1のような装置を用いて、真空条件で氷スラリーを流路に流すことで、減圧した配管内で、キャビテーションが氷スラリーの流動に及ぼす影響の検討を行った。真空容器から氷スラリーを観察部に導き、そこで絞りを通すことで圧力損失により減圧し、キャビテーションを発生させる。絞りの出口では気液固の三相の複雑な流れとなるため、その流動様相を観察する。流速と圧力による流動様相の変化を明らかにし、パターンマップを作成した。気泡を伴う流れとすることで、均質流れになりやすくなっていることから、微細な気泡が氷スラリー中の氷を分散させる効果があることが示された。微細な気泡が氷スラリーを分散させる理由の考察として、氷に付着した微細気泡の電気的な反発力が考えられる。本実験では気



(a) 装置外略図



(b) 外観 (真空容器と周囲の配管)

図1 実験装置の概略図と外観

泡が氷粒子に付着することで、気泡にはたらく反発力が氷粒子を分散させたと考えられる。

数値計算においては、埋め込み境界法を組み込んだ格子 Boltzmann 法を用いた水スラリーの流動の2次元および3次元の数値シミュレーションを実施可能とした。2次元の単純化したモデルによる計算では、冷却性能に関するいくつかの重要な示唆を得たものの、単純化した弊害として、実現象と整合が取れない結果も得られたが、3次元に拡張することで、その点が大幅に改善された。

図2は3次元数値解析の結果の一例である。氷粒子はどこかに固まることなく、広い分布をもって流動していることが分かる。この粒子の運動が温度分布を乱すことで、熱伝達性能が向上することが示された。図3は、IPFに対する壁面の平均ヌッセルト数（熱伝達性能の高さを示す無次元数）の変化を示している。この図より、2次元の計算結果は、既存の実験結果（Kumano et al, Int. J. Refrig. 41, 72-81, 2014）の実験値に比べてかなり小さい値となっているが、3次元の計算結果では、実験値にかなり近づいており、同程度の大きさになっていることが分かる。これは、2次元空間よりも3次元空間のほうが、充填率に対して粒子の表面積が大きいため、冷却性能が向上したことが原因と考えられる。

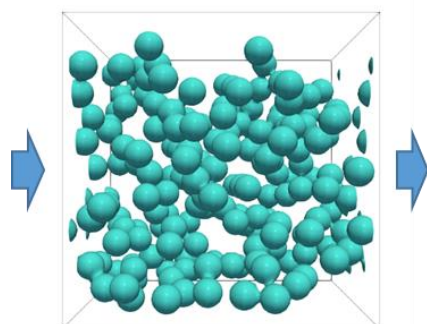


図2 3次元正方形断面ダクト内を流れる多数の氷粒子の流動計算。

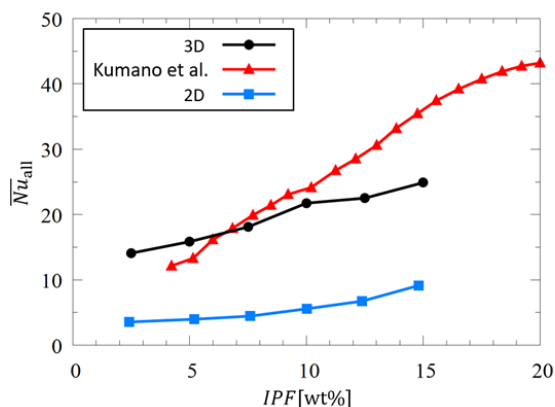


図3 氷充填率 (IPF) に対する、壁面の平均ヌッセルト数の変化。3D, 2D はそれぞれ3次元, 2次元の計算結果を表し、Kumano et al.は既存の実験結果を表す。

報告書番号	19地球環境-130		
研究テーマ	アモルファス構造の均一化と薄膜化による高CO ₂ 選択透過膜の創製		
所属	役職	氏名	
広島大学大学院先進理工系科学研究科	准教授	金指正言	

【申請書記載の目的】

水素製造のための水性ガスシフト反応生成物 (CO₂/H₂, CO), 燃焼排ガス (CO₂/N₂), 天然ガス (CO₂/CH₄) などからの二酸化炭素分離は, 高効率エネルギーの獲得や地球温暖化の観点から重要かつ早急に実用化が望まれる分離プロセスである。本研究では, アニオンであるフッ素をアモルファス構造に導入することで, シリカ構造の緻密化に起因するシラノール (Si-OH) 基とアモルファス構造を形成する Si 員環分布を制御して, ネットワーク構造をルースかつ均一化する。申請者が提案している Molecular-Net 構造により, 分離層を薄膜化することで, これまでの二酸化炭素分離の Trade-off を凌駕する高選択透過性を実現する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 70%)

Si 源に Si-F 基を有する triethoxyfluorosilane (TEFS) を用いたり, NH₄F をフッ素源としてシリカ構造に導入したりすることで, 従来の緻密シリカ膜よりもルースなネットワークを有する分子ふるい膜の作製が可能であった。また, ネットワークサイズはドーピングするフッ素源によらず, ネットワーク内の Si-F 基の割合により制御できることが明らかになった。二酸化炭素分離には, F 濃度を 10 mol%程度に制御することで, DDR 型, SAPO-34 ゼオライト膜と同様な CO₂ 選択透過性 (CO₂/CH₄ > 200) を示すことが明らかになった。今後, シリカネットワーク構造の化学的・物理的性質が製膜性, 気体透過特性におよぼす影響について検討することで, 様々な分離対象への応用が期待できる。

【本文】

図 1 に 350°C 焼成 TEOS-NH₄F (F=0, F/Si=1/9, 2/8), TEFS 膜の 300°C における透過率の分子径依存性を示す。TEOS-NH₄F (F/Si=2/8) 膜は, H₂ 透過率 $2.3 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, H₂/N₂ 透過率比 10, H₂/SF₆ 透過率比 1260 を示し, H₂/N₂ 透過率比 100 以上の TEOS (F=0) 膜よりも高い H₂ 透過率を示した。また, F/Si 比の増加に伴い, 各透過率が増加し, H₂/N₂ 選択性は低下したが, 分子径の大きいガス (CF₄, SF₆) に対して高選択性を示した。H₂ 選択性から予想されるネットワークサイズは, F/Si 比とともに大きくなることが明らかになった。Si 源に Si-F 基を有する TEFS を用いて製膜を行なっても, TEOS 膜よりもルースなネットワークを有する分子ふるい膜の作製が可能で, TEOS-NH₄F (F/Si=2/8) と同様な気体選択透過性を示した。ネットワークサイズは Si 源によらず, ネットワーク内の Si-F 基の割合により制御できることが明らかになった。また, 二酸化炭素分離には, F 濃度を 10 mol%程度に制御することで, 高選択性を実現できる可能性が示された。

図 2 に 350°C 焼成 TEOS-NH₄F (F/Si=1/9) 膜の透過率の温度依存性を示す。CO₂ は温度の低下とともに透過率が増加した。吸着性分子である CO₂ は, F-SiO₂ と相互作用が働き, 表面拡散的な透過傾向を示したと考えられる。一方で, 分離対象となる CH₄ は, 温度の上昇とともに透過率が増加する活性化拡散の傾向を示した。CO₂/CH₄ 透過率比は, 温度の低下とともに大きく向上する傾向が確認され, 35°C における CO₂/CH₄ 透過

率比は 250 を示した。フッ化物イオンをアモルファスシリカ構造に導入することで、CO₂ と CH₄ の分子サイズの間 SiO₂ 膜の細孔径が制御されたことで、分子ふるい効果が発現したと考えられる。CO₂ 分子が表面拡散的な透過傾向を示したことから、Si-OH 基密度は従来の緻密シリカよりも疎である F-SiO₂ 構造においても、CO₂ と F-SiO₂ で吸着性が維持されたと考えられる。

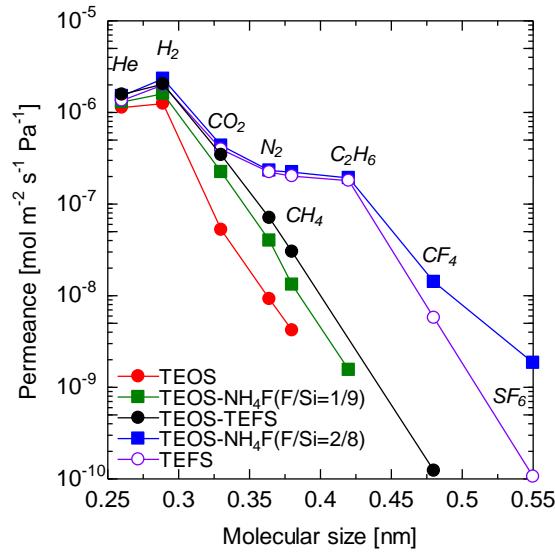


図1 350°C焼成 TEOS-NH₄F (F=0, F/Si=1/9, 2/8), TEFS 膜の透過率分子径依存性 (300°C)

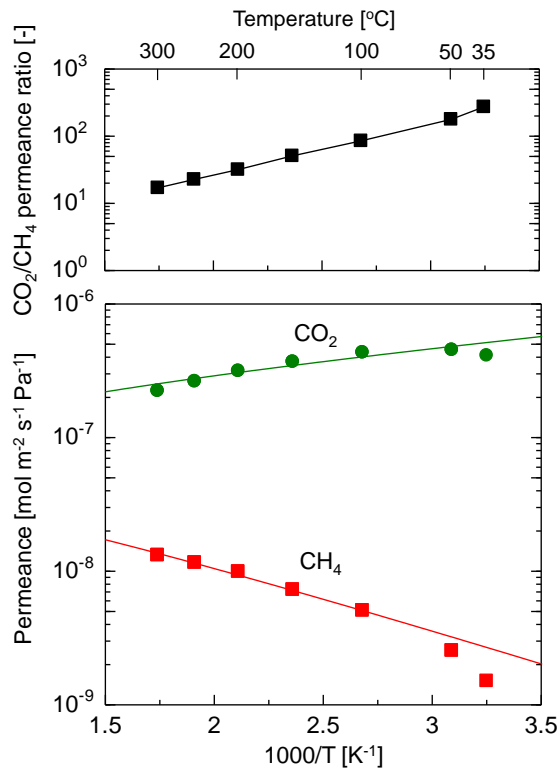


図2 350°C 焼成 TEOS-NH₄F (F/Si=1/9) 膜の透過率の温度依存性

環境助成研究成果 概要集 (第 40 回・2019 年度分)

発刊日：2021 年 4 月 1 日

公益財団法人 **鉄鋼環境基金**

〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町 3-2-10

鉄鋼会館 6 階

TEL：03-5652-5144

FAX：03-5641-2444

E-mail：sept.senmu@sept.or.jp

URL：http://www.sept.or.jp/