

## **環境助成研究成果 概要集**

**(第 40 回・2019 年度分 : 10 件)**

**(第 41 回・2020 年度分 : 21 件)**

**2022 年 4 月 1 日**

**公益財団法人 鉄鋼環境基金**

## 「環境助成研究成果 概要集（2020 年度分）」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 2021 年度までに 2,016 件、総助成金額は 43 億 68 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/](http://www.sept.or.jp/)）で一般公開しております。

今般、2020 年度の助成研究 31 件（2019 年度の 10 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。昨年度より電子文書でのオンライン発行といたしております。

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。

2022 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

〈大気分野〉				ページ
1	19大気-267 大気-表面交換を考慮したPM2.5窒素成分シミュレーション	東京農工大学	松田 和秀	1
2	20大気-269 多要素ナノ複合蛍光体によるPM2.5原因ガスセンシングの研究	(国研) 産業技術総合研究所	安藤 昌儀	3
3	20大気-270 水銀蒸気モニタリングを可能とする新規水銀蒸気検知センサの開発	愛媛大学	山浦 弘之	5
4	18・19・20大気-271 炭素数の少ないアルケンからの新粒子生成に関する研究	(国研) 国立環境研究所	猪俣 敏	7
5	19・20大気-272 越境拡散微小粒子状物質中のバイオエアロゾルに関する研究	熊本県立大学	張 代洲	9
6	19・20大気-273 PM2.5採取時におけるガス状有機化合物の影響評価	山梨大学大学院	植田 郁生	11
7	19・20大気-274 人為起源二次有機粒子の実態解明を目指した観測・解析手法の開発	金沢大学	池盛 文数	13
〈土壌・水質分野〉				
8	18・19土水-398 ウルトラファインバブルを用いた膜ろ過処理プロセスの開発	東京大学	橋本 崇史	15
9	19土水-400 多孔質電極によるイオン種選択的吸着に関する理論的研究	(国研) 産業技術総合研究所	清原 健司	17
10	18・19土水-404 リン酸化酵母を用いた低環境負荷重金属除去・回収システムの構築	大阪市立大学	東 雅之	19
11	18・19土水-405 マンガン酸化細菌を利用した新規重金属含有廃鉱山排水処理	広島大学大学院	大橋 晶良	21
12	18・19土水-407 環境モニターと環境浄化に有効な新規微生物ラベル化法の開発	東京農工大学	村岡 貴博	23
13	18・19・20土水-414 カルシウム担持燻炭を用いたリン循環型水田システムの確立	新潟薬科大学	小瀬 知洋	25
14	20土水-416 新規腐食性硝酸塩還元菌の新規モニタリング技術の開発	(国研) 理化学研究所	飯野 隆夫	27
15	18・19・20土水-417 底質環境DNA手法確立のための各種起源由来DNAの分解動態の定式化	東京大学	中島 典之	29
16	19・20土水-418 鉄系底質改善剤が底生多毛類に及ぼす影響	(国研) 海上・港湾・航空技術研究所	井上 徹教	31
17	20土水-419 河川栄養塩類供給変化による河川、沿岸部への影響の推定法研究	三重県保健環境研究所	奥山 幸俊	33

<b>&lt;副産物分野&gt;</b>			ページ
18	18・19副産物-157 海域への鉄及び窒素・リンの供給と藻場形成との関係性評価	東京大学大学院	山本 光夫 35
19	18・19副産物-159 鉄鋼スラグを活用した難利用リン資源の複合抽出技術の研究	日本工業大学	内田 祐一 37
20	18・19副産物-160 製鋼スラグの再利用率と品質を向上させるための新規分析法の確立	東北大学	今宿 晋 39
21	18・19・20副産物-164 微生物を用いた鉄鋼スラグの藻場造成資材として高度利用法の開発	東京大学大学院	鈴木 道生 41
<b>&lt;地球環境分野&gt;</b>			
22	19地球環境-128 炭素を含まない固体物質を還元剤として利用する製鉄法の開発	(国研) 物質・材料研究機構	石川 信博 43
23	18・19・20地球環境-131 水素還元高炉内のリアルタイム3Dモニタリングと粉体分布制御	千葉大学大学院	武居 昌宏 45
24	19・20地球環境-132 未利用炭素資源を活用した省エネルギー製鉄原料の開発	東北大学大学院	村上 太一 47
25	19・20地球環境-133 N相界面の動力学と位相的データ解析に基づく高炉下部の定量評価	東北大学	夏井 俊悟 49
26	20地球環境-134 二酸化炭素の固定化・再資源化を目指した触媒システムの開発	(国研) 産業技術総合研究所	安藤 祐司 51
27	18・19・20地球環境-136 柔らかい多孔性物質による高効率二酸化炭素分離材料の創製	北海道大学大学院	野呂 真一郎 53
28	18・19・20地球環境-137 炭酸ガスを捕捉し有用物質へ変換する革新的触媒技術の創製	愛知工業大学	増田 秀樹 55
29	20地球環境-138 二酸化炭素を原料とした高性能バイオプラスチックの生合成	熊本県立大学	松崎 弘美 57
30	20地球環境-139 二酸化炭素を固定する高密度高分散モリブデンクラスター触媒開発	東北大学	脇坂 聖憲 59
<b>&lt;エコプロセス分野&gt;</b>			
31	20エコプロ-16 鉄資源リサイクルのためのバイオマスバインダーの開発	香川大学	奥村 幸彦 61

報告書番号	19大気-267		
研究テーマ	大気-表面交換を考慮したPM2.5窒素成分シミュレーション		
	所 属	役 職	氏 名
	東京農工大学農学部	教授	松田和秀

### 【申請書記載の目的】

化学輸送モデルはPM2.5の発生源の特定や対策効果を予測する際に有益な情報を提供するが、主要な無機成分であるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびNH<sub>4</sub><sup>+</sup>においてはモデルと観測の差が大きく、その要因として、モデルにおける窒素成分の乾性沈着と排出のプロセスの不確かさが指摘されている。本研究では、PM2.5計算精度の向上を目的として、緩和渦集積法によるフラックス観測によりNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>とNH<sub>3</sub>の大気-表面交換プロセスを明らかにし、NH<sub>3</sub>双方向交換モデルの評価を行う。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

森林および農地におけるフラックス観測から、アジアを対象とした化学輸送モデルでは考慮されていないNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>とNH<sub>3</sub>の大気-表面交換プロセスに関する新しい知見を得た。NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>が沈着面近傍で揮発してNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の沈着が促進されるメカニズムは、着葉期の森林だけでなく、落葉期の森林や農地においても起こっていることが明らかとなった。さらに、NH<sub>3</sub>の双方向交換モデルは、デフォルトの設定値を用いると森林、農地ともに、モデルが放出方向へ過大となる傾向が見られ、化学輸送モデルへの適用あたっては、土壌や植生に適した設定や、地域に合ったパラメタリゼーションの更新が必要であると考えられた。

### 【本文】

PM2.5窒素成分シミュレーションの精度に影響を与える粒子状およびガス状窒素成分の大気-表面交換の知見を得るために、森林(FM多摩丘陵・落葉広葉樹)および農地(FM府中・ダイズ畑)においてPM2.5成分(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)、HNO<sub>3</sub>およびNH<sub>3</sub>のフラックス観測を実施した。フラックス観測には緩和渦集積(REA)法を用い、ガス、粒子捕集部には半揮発性の反応性窒素成分を捕集できるデニューダ・フィルターパック法を適用した。当該森林においては、これまで着葉期にフラックス観測の実績があったが、本研究ではじめて落葉期における昼夜間別フラックス観測を実施した(2020年2月16日~2月22日)。さらに、森林以外では初めてとなる農地(ダイズ畑)での観測を実施した(2020年7月28日~8月5日)。森林、農地ともに、1日2回(昼夜間別)の頻度でサンプリングを実施した。

REA法と並行して同成分濃度の測定を行い、REA法により測定された濃度と比較したところ、PM2.5成分およびNH<sub>3</sub>は比較的良い一致を示し、REA法のサンプリングが有効に行われたと判断された。落葉期の森林において、これまでの着葉期の森林観測と同様に、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に比べてNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の沈着速度( $V_d$ )が大きい傾向が得られ(図1)、半揮発性であるNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>が沈着面付近で揮発して $V_d$ の大きいHNO<sub>3</sub>へとガス化することにより、結果としてNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が沈着面へ効率よく除去されるというメカニズムが落葉期にも起こっていると考えられた。特に、落葉期の林床付近はNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>の揮発が起りやすい環境にあり、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の $V_d$ がより大きくなった可能性が示唆された。農地においても、両成分間の $V_d$ の差は同様の関係が得られ、上記のメカニズムが農地においても起こり得ると考えられた(図1)。

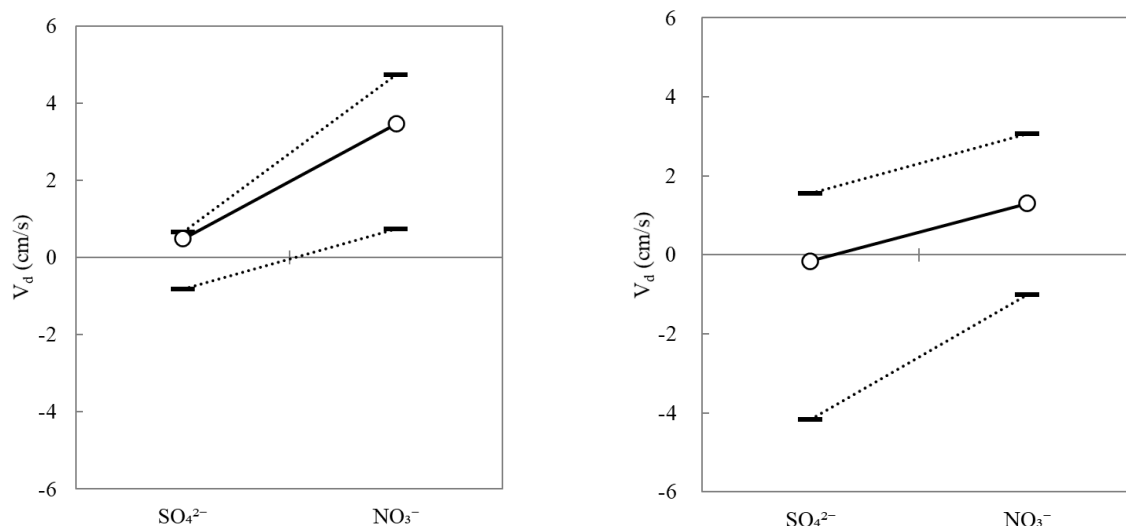


図1 落葉期森林（左）、農地（右）におけるPM2.5成分別の沈着速度分布  
（上から75パーセンタイル値、中央値、25パーセンタイル値）

落葉期の森林におけるNH<sub>3</sub>フラックスは平均的に沈着（下向）方向を示しており、昼間に大きな沈着が見られた（図2）。昼間の大きな沈着フラックスは、昼間のV<sub>d</sub>が大きかったことによると考えられた。農地においてもNH<sub>3</sub>フラックスは平均的に沈着（下向）方向を示していたが、昼夜間の差は見られなかった（図2）。昼夜間差が見られなかったのは、乱流によりV<sub>d</sub>が大きくなる昼間に濃度が低く、かつ、V<sub>d</sub>が小さくなる夜間に濃度が高かったことによると考えられた。

双方向交換モデルにより計算したNH<sub>3</sub>フラックスの計算値とREA法による観測値との比較を行った結果、森林、農地観測ともに、モデルが放出方向へ過大となる傾向が見られた。今回の計算では、各設定値にモデルのデフォルト値を用いたため、沈着面の土壌や植生に適した放出ポテンシャル等の設定や、地域に合ったパラメタリゼーションの更新が必要であると考えられた。双方向交換メカニズムの理解のために、さらなるフラックス観測データの蓄積が望まれる。

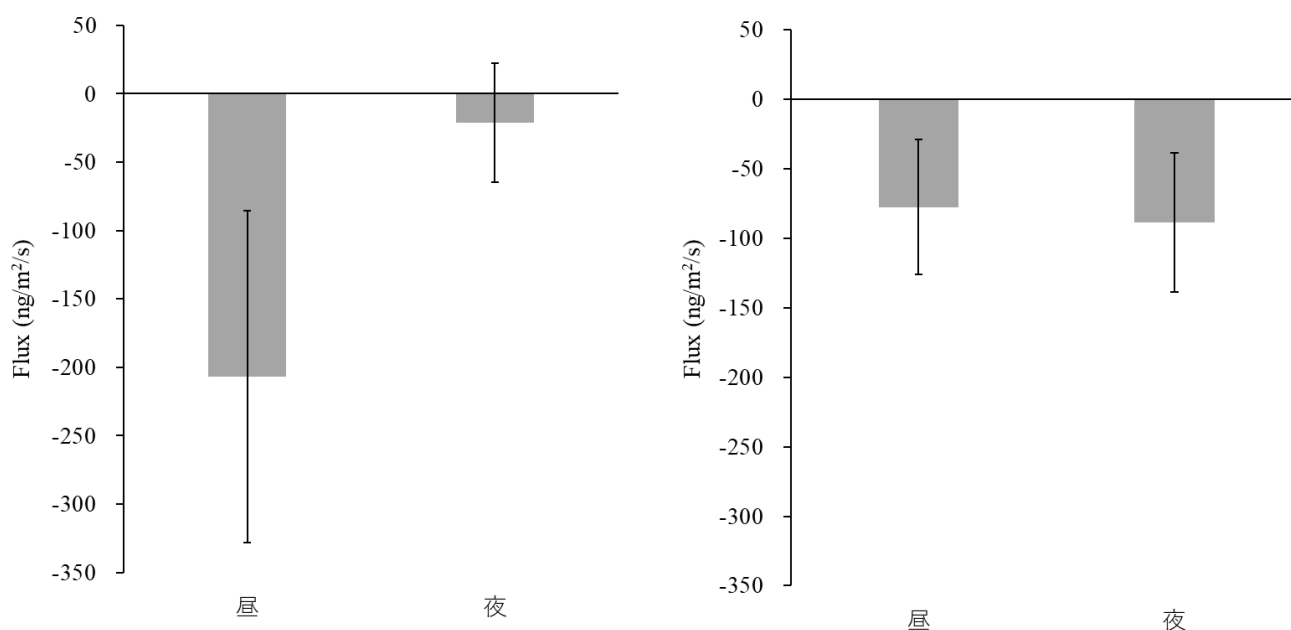


図2 落葉期森林（左）、農地（右）における昼夜別平均NH<sub>3</sub>フラックス（エラーバーは標準偏差）

報告書番号	20 大気—269		
研究テーマ	多要素ナノ複合蛍光体による PM2.5 原因ガスセンシングの研究		
	所 属	役 職	氏 名
	(国研)産業技術総合研究所 バイオメディカル研究部門	上級主任研究員	安藤 昌儀
	関西大学 化学生命工学部 化学・物質工学科	教授	川崎 英也
	(国研)産業技術総合研究所 環境創生研究部門	研究グループ長	愛澤 秀信
	和歌山県立医科大学 医学部 教養 医学教育大講座	教授	茂里 康

### 【申請書記載の目的】

有害な PM2.5 の原因ガスである窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>)、オゾン (O<sub>3</sub>)、硫黄酸化物 (SO<sub>x</sub>)、揮発性有機化合物 (VOC) のセンシングは極めて重要である。蛍光を用いた光学式ガスセンサは、安全でノイズに強く、高感度化に有利である。最近、我々は、蛍光性の半導体量子ドット (QD) がガスセンサ材料として有望であることを示した。本研究では、感度と応答・回復速度向上のために貴金属ナノ粒子 (NM) 等を QD と複合化した多要素ナノ複合蛍光体を作製し、PM2.5 原因ガスの高感度・高速センシングと識別検知を目指した。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

作製した赤色発光 CdSe/ZnS QD 単独薄膜、Au-QD 薄膜、Pt-QD 薄膜、Pt-Pd-QD 薄膜は、室温・大気圧で空气中の 1-100 ppm NO<sub>2</sub> に感応して、濃度に依存した可逆的な蛍光消光を示した。QD と Au, Pt, Pt-Pd 合金の複合化により、NO<sub>2</sub> 感度と応答速度が大幅に増大し、Pt-Pd-QD 薄膜が最高感度を示した。Pt-QD 薄膜では空気中での蛍光強度回復も高速化した。このように、NM と QD からなる多要素ナノ複合蛍光体の、高感度・高速 NO<sub>2</sub> センサ特性を確認した。さらに、[NO<sub>2</sub> 感度]/[オゾン感度]比が大きい Pt-Pd-QD 薄膜と、感度比が小さい QD 単独薄膜を併用して、PM2.5 原因ガスである NO<sub>2</sub> とオゾンを識別検知できる可能性が示唆された。

### 【本文】

QD 単独薄膜と NM-QD 複合薄膜は、スパッタ法とキャスト法を用いてガラス基板上に作製し、石英製ガス流通光学セルに格納して紫外光 (波長 365 nm) で励起し、蛍光のスペクトルと強度を測定した。QD 単独薄膜、Au-QD 薄膜、Pt-QD 薄膜、Pt-Pd-QD 薄膜は、いずれも強い赤色の蛍光を発生し、蛍光強度は NO<sub>2</sub> に感応して急減し、空気中で可逆的に回復した。表 1 に、各薄膜の NO<sub>2</sub> による蛍光強度変化率を示す。これら 4 種類の薄膜において、NO<sub>2</sub> による蛍光強度減少率は、1 ppm から 100 ppm まで NO<sub>2</sub> 濃度を増すにつれて増大した。QD 単独薄膜、Au-QD 薄膜、Pt-QD 薄膜、Pt-Pd-QD 薄膜の蛍光強度は、100 ppm NO<sub>2</sub> への曝露時に、25, 42, 44, 49%減少した。すなわち、QD に Au, Pt, Pt-Pd 合金を複合化すると、NO<sub>2</sub> 感度が各々 68, 76, 96%増大した。1 ppm NO<sub>2</sub> による蛍光強度減少率は、QD 単独薄膜、Au-QD 薄膜、Pt-QD 薄膜、Pt-Pd-QD 薄膜について各々、6, 10, 11, 12%であった。1-100 ppm の濃度範囲において、NO<sub>2</sub> による蛍光強度減少率は Pt-Pd-QD 薄膜が最大であった。いずれの薄膜においても、蛍光ピーク波長およびスペクトルの形状は、NO<sub>2</sub> に影響されず一定であったことから、NO<sub>2</sub> 曝露時に QD の凝集や劣化が起こらなかったことが示された。NO<sub>2</sub> による QD 薄膜の蛍光消光機構として、(1) QD への酸化性 NO<sub>2</sub> の吸着による電荷担体の非発光再結合の増大、(2) NO<sub>2</sub> による QD の表面欠陥の活性化、の 2 つの可能性を推測している。

図 1 に、4 種類の薄膜の 100 ppm NO<sub>2</sub> あるいは 100 ppm オゾンによる蛍光強度減少率を示す。100 ppm オ

ゾンによる蛍光強度減少率に対する 100 ppm NO<sub>2</sub> による蛍光強度減少率の相対比は、QD 単独薄膜、Au-QD 薄膜、Pt-QD 薄膜、Pt-Pd-QD 薄膜について各々0.66, 0.89, 0.79, 1.58であった。Pt-Pd-QD 薄膜は最も高いNO<sub>2</sub>感度を示したが、Pdによるオゾンの触媒的分解を反映してオゾン感度が最低であった。NO<sub>2</sub>感度が高くオゾン感度が低いPt-Pd-QD 薄膜と、NO<sub>2</sub>感度が高くオゾン感度が低いQD 単独薄膜の蛍光強度の同時測定・比較により、NO<sub>2</sub>とオゾンを識別検知できる可能性が示唆された。

図2(a)-(d)に、100 ppm NO<sub>2</sub>に対する、各薄膜の蛍光強度の時間応答を示す。QD 単独薄膜、Au-QD 薄膜、Pt-QD 薄膜、Pt-Pd-QD 薄膜に対して、12分間のNO<sub>2</sub>曝露中の平均蛍光消光速度は、各々-2.1, -3.5, -3.7, -4.1%/分、空気中での最初の12分間における平均蛍光回復速度は、各々1.2, 2.0, 2.5, 2.4%/分、蛍光強度100%回復に要した時間は、各々76, 80, 66, 112分であった。すなわち、NO<sub>2</sub>へのQD薄膜の応答は、Au, Pt, Pt-Pd合金の添加によって高速化し、空気中での回復はPtを添加すると速くなるがAuやPt-Pd合金を添加すると遅くなった。NO<sub>2</sub>センサ材料として、現段階では、Pt-QD薄膜が、感度と応答・回復速度を高いレベルで兼ね備えているので最良と考えている(CERAM. JPN., 56, 190 (2021); J. Ceram. Soc. Jpn., 130, 180-186 (2022))。以上のように、本研究はNMとQDからなる多要素ナノ複合蛍光体が、高感度・高速応答のPM2.5原因ガスセンサ材料として有望であり、ガス識別検知の可能性もあることを示した。今後、ナノ複合化の工夫による一層の高感度化やガス識別機能が期待される。

表1. QD 単独薄膜、Au-QD 複合薄膜、Pt-QD 複合薄膜、Pt-Pd-QD 複合薄膜のNO<sub>2</sub>による蛍光強度変化 (25°C、1気圧)

空気中のNO <sub>2</sub> 濃度 (ppm)	NO <sub>2</sub> による蛍光強度変化率			
	QD-only film	Au-QD film	Pt-QD film	Pt-Pd-QD film
1	-0.06	-0.10	-0.11	-0.12
10	-0.12	-0.19	-0.20	-0.22
100	-0.25	-0.42	-0.44	-0.49

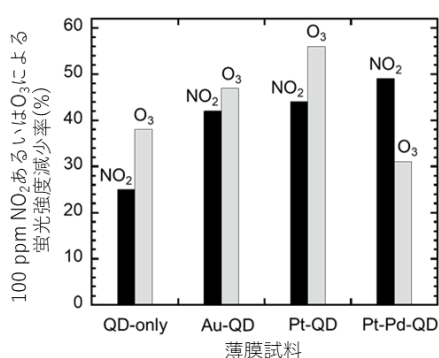


図1. QD 単独薄膜、Au-QD 薄膜、Pt-QD 薄膜、Pt-Pd-QD 薄膜の、空気中の100 ppm NO<sub>2</sub>あるいは100 ppm O<sub>3</sub>による蛍光強度減少率 (25°C、1気圧)

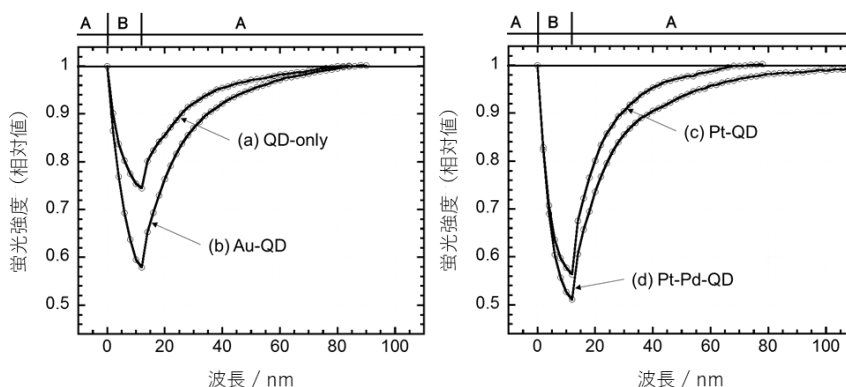


図2. (a) QD 単独薄膜、(b) Au-QD 薄膜、(c) Pt-QD 薄膜、(d) Pt-Pd-QD 薄膜の、空気中の100 ppm NO<sub>2</sub>による蛍光強度変化の時間応答 (A: 空気中、B: 100 ppm NO<sub>2</sub>を含有する空気中) (25°C、1気圧)



報告書番号	20大気-270		
研究テーマ	水銀蒸気モニタリングを可能とする新規水銀蒸気検知センサの開発		
	所 属	役 職	氏 名
	愛媛大学大学院理工学研究科	講師	山浦 弘之
	愛媛大学大学院理工学研究科	准教授	山口 修平
	愛媛大学大学院理工学研究科	教授	八尋 秀典

### 【申請書記載の目的】

本研究では、家庭用ガス警報機で広く普及している半導体ガスセンサと同様に金属酸化物半導体を利用し、水銀蒸気中での素子抵抗変化を種々の共存ガス雰囲気及び温度で測定することで、水銀検知に適した材料探索を行う。また、素子材料の形態を制御して高感度化を目指す。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 40%)

5種類の単独酸化物の水銀応答を測定し、 $\text{SnO}_2$ が最も有望であることを見いだした。つぎに、水銀による検知原理について酸素の共存が必要なこととp型半導体にも逆向きの応答をすることから可燃性ガスセンサと類似の応答機構を有していると推定された。さらに金属の添加効果を検討し、Niを $\text{SnO}_2$ にドーピングすることで水銀応答が高感度化することを見いだした。今回、見出したセンサ材料のさらなる高感度化や共存ガスの影響を評価することで実用性能の評価を検討が可能となる。

### 【本文】

センサ材料としての $\text{SnO}_2$ の有効性について評価を行った。5種類のn型半導体の性質を持つ単独酸化物( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ )のHg蒸気導入によるセンサ応答の作動温度に対する依存性を図1に示す。ベースガス中の抵抗( $R_b$ )を、Hgを含むベースガス中の抵抗( $R_g$ )で割ったセンサ感度 $S(=R_b/R_g)$ としている。いずれの金属酸化物も水銀蒸気の導入によって抵抗値は減少し、センサ感度 $S$ が1より大きい値を示した。このうち $\text{SnO}_2$ は $150^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$ で2.4程度の感度を示すなど感度が他の酸化物より大きいことが明らかであった。

この最も大きな抵抗変化を示した $\text{SnO}_2$ について、空気雰囲気下における $\text{SnO}_2$ 素子の $7\text{ mg/Nm}^3$ の水銀蒸気に対する $150^\circ\text{C}$ と $300^\circ\text{C}$ の抵抗変化の時間推移を図2に示す。酸化スズはどちらの温度でも水銀の導入と停止を繰り返すことで可逆的に抵抗変化していることがわかる。また、抵抗値の90%の変化量を示すまでの時間を用いて応答速度を比較した。 $150^\circ\text{C}$ の応答時間が16分程度なのに対し $300^\circ\text{C}$ の応答時間は5分程度と既報のHgセンサより優れており、センサ感度と応答性の面で $300^\circ\text{C}$ がセンサの作動温度として適していることがわかった。

つぎに検知原理の検討のために $\text{SnO}_2$ 素子のdry air雰囲気およびdry  $\text{N}_2$ 雰囲気下におけるセンサ感度の温度依存性

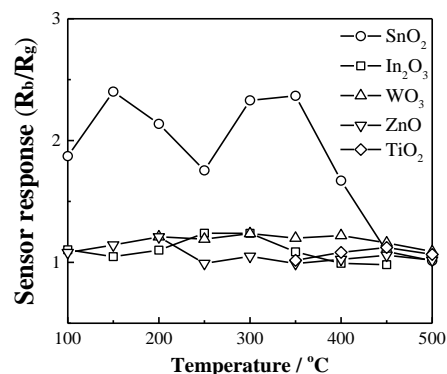


図1 水銀蒸気に対するセンサ感度の温度依存性

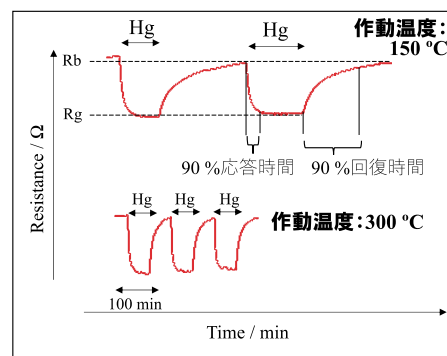


図2 水銀蒸気に対する応答性の比較

を比較した結果を図3に示す。dry air 雰囲気下ではセンサ感度は150℃及び300℃付近で極大となり、450℃以上で応答しなくなった。2つの極大値が見られたことから、150℃付近と300℃付近のセンサ応答の発現のメカニズムが異なることが考えられる。また、dry N<sub>2</sub> 雰囲気下では150–200℃でのみ感度が生じた。このことから、dry air 雰囲気下における300℃付近の応答には酸素が必要であることがわかった。これは通常の可燃性ガスセンサの応答と同様に、n型半導体であるSnO<sub>2</sub>の表面に負電荷吸着している酸素種とHgが反応することで、酸素種によってトラップされていた電子がSnO<sub>2</sub>に戻され、SnO<sub>2</sub>の抵抗値が減少したことに起因する応答と考えられる。さらにp型半導体であるSmFeO<sub>3</sub>およびNiOを用いて水銀センサ応答測定を行った(図4)。SmFeO<sub>3</sub>およびNiOはHg蒸気の導入によって抵抗値が増加した。これはn型半導体であるSnO<sub>2</sub>とは逆向きの抵抗値の変化である。以上の結果から、150℃でのSnO<sub>2</sub>における感度の発現は、HgがSnO<sub>2</sub>表面に正電荷吸着し、電子を放出することでSnO<sub>2</sub>の抵抗値が減少すると考えた。

センサ応答が通常の半導体ガスセンサの応答原理と類似していることから金属添加による感度向上を試みた。3種類の遷移金属(Ni, Mn, Co)をSnO<sub>2</sub>に添加して、Hg蒸気に対する応答特性を検討した。Snと遷移金属(Ni, Mn, Co)の塩を出発原料とし、ゾルゲル法を用いて600℃で5h焼成して1mol%の遷移金属を添加したSnO<sub>2</sub>を調製した。遷移金属を添加したSnO<sub>2</sub>は、XRD測定よりSnO<sub>2</sub>に一致するパターンのみが得られた。図5にNi, Mn, Coを添加したSnO<sub>2</sub>と金属添加なしのSnO<sub>2</sub>のHgに対する感度の温度依存性を示す。金属を添加していないSnO<sub>2</sub>は、100–400℃の範囲でHg応答を示し、150℃で最も高い感度(S=2.4)を示した。これに対し、金属を添加したものは、いずれも250℃で感度が最大となった。添加なしのSnO<sub>2</sub>と比較してCo, Mn添加では感度がわずかに低下したのに対し、Ni添加では感度3.4(250℃)に増加することがわかり、増感作用を示すことがわかった。

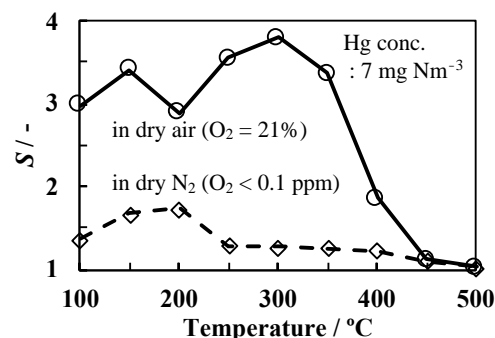


図3 dry air 雰囲気およびdry N<sub>2</sub> 雰囲気下におけるセンサ感度の温度依存性

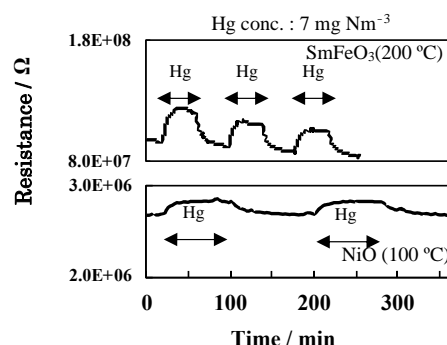


図4 air 雰囲気下におけるSmFeO<sub>3</sub>(200℃)およびNiO(100℃)素子の抵抗値の応答曲線

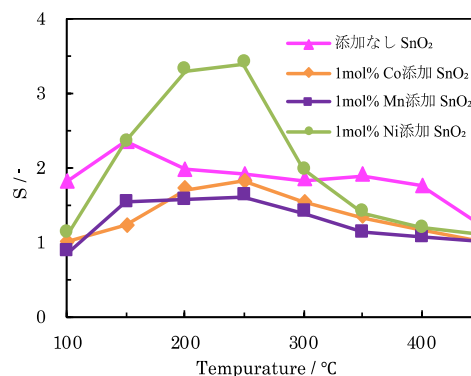


図5 金属ドーブしたSnO<sub>2</sub>の水銀蒸気に対するセンサ感度の温度依存性

報告書番号	18・19・20 大気-271		
研究テーマ	炭素数の少ないアルケンからの新粒子生成に関する研究		
	所 属	役 職	氏 名
	国立研究開発法人国立環境研究所 地球システム領域 北海道大学 大学院地球環境科学研究院	主席研究員 准教授	猪俣 敏 廣川 淳

### 【申請書記載の目的】

我々のグループでは、イソプレンやエチレンといった炭素数の少ないアルケンのオゾン酸化反応系において、クリーギー中間体が関与するオリゴマーがガス相で生成し、既存粒子存在下でも新粒子生成に寄与することを見出した。クリーギー中間体が関与するオリゴマーはヒドロペルオキシド (ROOH) で、それから生成される新粒子の人間の健康への影響は多に懸念される。また、雲凝結核 (CCN) として働き、間接的に気候に影響を及ぼす可能性が考えられる。その新粒子生成は、既存粒子の量 (サイズ、表面積) や性質 (酸性度) に依存すると考えられるため、本研究では、炭素数の少ないアルケンのオゾン反応での新粒子生成の、反応生成物の既存粒子への取り込みによる粒子成長との競合比についてシード粒子の量や性質、湿度を変えた系統的な実験で定量的に求める。三年の研究計画のうち、一年目にイソプレン (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) の系、二年目に 2-メチル-2-ブテン (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) の系、三年目に *trans*-2-ブテン (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) の系を行う。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80 %)

イソプレンとオゾンの反応系において、「新粒子生成成分と取り込み分の競合比」として新粒子生成収率  $\phi_{NPF}$  を決定する手法の開発に成功し、シード粒子の量や性質、湿度を変えた系統的な実験で定量的に求めた。本成功には、試行錯誤のうえ、粒子のテフロンバック表面でのロス速度を、「すべての粒径の平均値」を用いるのではなく、「消失速度の粒径依存性を考慮した解析」を行ったことによるところが大きい。しかし、クリーギー中間体が関与するオリゴマーが核となって起きる新粒子生成は湿度の影響を大きく受け、室温で相対湿度が 20%以上では、新粒子生成は起こらない (クリーギー中間体が水蒸気によって捕捉される) ことを実験的に示した。2-メチル-2-ブテンの系、*trans*-2-ブテンの系について新粒子生成を見たところ、イソプレンやエチレンの系よりも非効率であることがわかった。特に、2-メチル-2-ブテンの系では、粒径が 20nm 以下と小さい粒子しか生成しないことがわかった。また、*trans*-2-ブテンの系のほうが、2-メチル-2-ブテンの系よりも大きい粒子が生成することを見出し、これらは、粒子の核に関わるクリーギー中間体の種類が重要であるとの結論に至った。

### 【本文】

炭素数の少ないアルケンとオゾンの反応系において、クリーギー中間体が関与するオリゴマーが核となって起きる新粒子生成現象に関し、既存粒子が存在しても競合して起こり得るか、競合することがわかった場合、新粒子生成の、反応生成物の既存粒子への取り込みによる粒子成長との競合比について、シード粒子の量や性質、湿度を変えた系統的な実験で定量的に求めた。

反応実験は、テフロンバッグ内に、シード粒子を導入し、その後、反応物の炭化水素 (イソプレン、2-メチル-2-ブテン、*trans*-2-ブテン) とオゾンを導入して行った。シード粒子は、中性シード粒子、酸性シード粒子を用いた。テフロンバッグ内の粒子の濃度を粒径ごとに、走査型イオン移動度粒子計測器 (SMPS) を用いて計測した。OH 捕捉剤を用いた実験では、ジエチルエーテルを用いた。

## 1. $\alpha$ -ピネンのオゾン反応系でのシード粒子存在下での二次有機エアロゾル(SOA)生成実験

予備実験として、炭素数 10 の  $\alpha$ -ピネンのオゾン反応系で調べた。反応時間とともに、粒径分布は bimodal 分布になることを見出した。シード粒子なしで同様の実験を行うと、ピークは、bimodal 分布の粒径の小さいピークの位置と一致したことから、bimodal 分布の粒径の小さいピークは、新粒子生成から成長したものの、一方の粒径の大きいピークは、シード粒子が成長したものと考えられ、新粒子生成が反応生成物の既存粒子への取り込みによる粒子成長と競合して起きていることを確認できた。さらに OH 捕捉剤なしとありで、SOA の粒径分布が bimodal から unimodal だけになることを見出し、OH 反応が新粒子生成に大きく寄与していることを提言した。

## 2. イソプレンのオゾン反応系での新粒子生成成分と取り込み分の競合比の決定

イソプレンのオゾン反応系で、「新粒子生成と取り込みの競合比」を決定する手法を確立することを行った。本手法は、新粒子生成が、不飽和炭化水素とオゾンの反応で生成するクリーギー中間体を作るオリゴマーに起因する点を考慮・利用する。具体的には、十分な湿度がある環境下ではそのクリーギー中間体が水分子との反応で消失し、新粒子生成が起りにくいことを利用し、乾燥系（若干の加湿の系でも良い）で取り込みと競合して見られる新粒子生成の実験（本実験）を、十分な湿度がある環境下でも行う（参照実験）。本実験のデータから参照実験のデータを引き算することにより、新粒子生成の粒径分布の時間変化を取得することができ、分布を積分することによって、新粒子の数 ( $N^{NPF}$ ) とその時間変化が得られる一方、参照実験のデータからシード粒子のデータを引いたものが、取り込み分を表す。分布は、シード粒子の粒径の小さいほうがへこみ、シード粒子の粒径の大きいほうが膨らんだ構造になる。取り込んで成長した粒子の数は、膨らんだ部分の積分（へこんだ部分の積分も理論的には同じ）となる。このようにして、取り込み分の粒子の数 ( $N^{uptake}$ ) とその時間変化が得られる。「新粒子生成成分と取り込み分の競合比」 $\phi^{NPF}$  を、 $N^{NPF} / (N^{NPF} + N^{uptake})$  で定義する。シード粒子の量や性質（中性/酸性）、気温、湿度を変えて、 $\phi^{NPF}$  の決定をデモンストレーションした。特にその中の湿度依存に関し、室温で相対湿度が 20%以上では、新粒子生成は起こらない（クリーギー中間体が水蒸気によって捕捉されるため）ことを実験的に示した。

## 3. 2-メチル-2-ブテンのオゾン反応系での SOA 生成

2-メチル-2-ブテンはイソプレンと同じ炭素数 5 の炭化水素であるが、生成する SOA の粒径は 20nm 以下の小さい粒子しか生成しないことがわかった。1nm-SMPS を用いて、1.4nm~30nm の粒子を計測したところ、加湿系ではさらに小さい 10nm 以下の粒子しか生成していないことがわかった。2-メチル-2-ブテンのオゾン反応系での SOA 生成が非効率である原因としては、(1)カルボン酸の量が少ない、(2)安定化クリーギー中間体(sCI)の量が少ない、(3)エネルギーリッチなクリーギー中間体からアルデヒドが生成し、セカンダリオゾンド生成を通して、sCI 量をさらに減少させる、(4) クリーギー中間体が関与するオリゴマーが粒子核になると考えられるが、C2-sCI や C3-sCI の挿入では、C1-sCI ほど効率的に低揮発性にはなれない、点が考えられた。また、粒径 10 nm 以下の粒子を測定したことにより、グリーギー中間体を作るオリゴマーから生成する粒子サイズは、sCI の濃度はもちろん、種類に依存し、C<sub>2</sub>-sCI のほうが、iso-C<sub>3</sub>-sCI より、大きいサイズものを生成できるのではないかと推察された。

## 4. trans-2-ブテンのオゾン反応系での SOA 生成

trans-2-ブテンは炭素数 4 であるが、炭素数 5 の 2-メチル-2-ブテンでの系よりも粒径の大きい粒子が生成した。2-メチル-2-ブテンの系、trans-2-ブテンの系ともに、sCI の量が少ないと考えられるが、OH 生成収率を考慮すると、2-メチル-2-ブテンの系のほうが、より sCI の量が少ないと考えられる。また、クリーギー中間体が関与するオリゴマーの生成に関し、C<sub>2</sub>-sCI の挿入のほうがより効率的に低揮発化しやすいため、T2B 系のほうが 2M2B 系より、新粒子生成が起りやすい結果になったのではないかと考えられる。

報告書番号	19・20大気—272		
研究テーマ	越境拡散微小粒子状物質中のバイオエアロゾルに関する研究		
	所 属	役 職	氏 名
	熊本県立大学環境共生学部	教授	張 代洲
	熊本県立大学環境共生学部	研究室助手	稲村 麗美
	熊本県立大学環境共生学部 (兼熊本県職員)	大学研究員	豊永 悟史
	熊本県立大学環境共生学部	大学院生	範 春蘭
	近畿大学 理工学部 生命科学科	教授	牧 輝弥
	中国海洋大学	教授	Jianhua Qi

### 【申請書記載の目的】

本研究では、九州西岸に飛来する PM<sub>2.5</sub> を研究対象に、その中に含まれる浮遊細菌を染色計数法と遺伝子解析法を用いて分析し、中国東部沿岸域の関連情報と合わせて、越境拡散する PM<sub>2.5</sub> 中のバイオエアロゾルの実態を解明する。PM<sub>2.5</sub> の広域拡散による健康影響の疫学調査、微生物生態系の進化と維持における架け橋的機能の評価、気候変動との関連性等の研究の基礎データを提供する。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 70 %)

越境移動気団中の浮遊細菌について、①明確な大気汚染がない場合、微小粒子(使用サンプラーにより大きさ 2.2 $\mu$ m 以下の粒子)中の細菌の濃度が粗大粒子中より高く、生存率も高かった；②黄砂がある時に、高濃度の浮遊細菌が粗大粒子に運ばれてきて、その細菌の多くは死菌であった；③人為的大気汚染物がある時に、微小粒子中にも粗大粒子中にも浮遊細菌の増加が確認され、その中には生菌が多かった；④中国沿岸から北西太平洋までのデータの比較により、長距離移動気団は気団中の細菌を散播きながら、通過地の細菌を拾って下流に移動していた。

### 【本文】

#### 1. サンプルの採集と分析、データ解析

2020年の観測研究活動に続き、2021年3月—5月の期間に天草西海岸のAERUと熊本県立大学において浮遊粒子のサンプルの採集と関連計測を実施した。そのうち、3月21日から3月28日までAERUにて、集中観測を実施した。その後、AERU及び熊本県立大学において黄砂の飛来が確認された毎にサンプルを採集した。サンプルの分析において、サンプル中の浮遊粒子状物質中の浮遊細菌(大きさ 1 $\mu$ m 前後の微生物)の濃度と活性を測り、TSPサンプル及び粒径別の浮遊粒子サンプル中の細菌の濃度と活性について定量的なデータを取得した。また、汎用の環境微生物の遺伝子(16S rRNA)の抽出法と遺伝子解析法を利用して、遺伝子を抽出し、シーケンス検査(シーケンス検査は外部委託に実施)を行い、細菌の遺伝子情報を取得した。2021年6月からサンプル分析を実施しながらデータ解析も行った。

#### 2. 結 果

##### (1) AERUで観測された浮遊細菌の濃度と活性及び浮遊粒子との関係

大気中の浮遊粒子濃度の変動について、2021年3月中旬—下旬に熊本県天草市西海岸に設置された観測施設AERUで集中観測を行う期間と、2021年4月下旬—5月上旬に熊本県立大学で連続観測を実施する期間にそれぞれの場所において大気中の浮遊粒子の大きさ別の濃度の変動を検証して、黄砂飛来の有無と人為大気汚染物質飛来の有無を分けて結果を検証した。大気中の浮遊細菌及びその活性の変動について、2021年3月中旬—5月の間に熊本県天草市西海岸に設置された観測施設AERUで集中観測を行う期間中に

採集されたサンプルの分析結果を図1に示す。

海洋気団中の浮遊細菌は、海洋起源のものに支配され、黄砂や人為的起源大気汚染物質の影響が少ない。AERUで採集されたサンプルの分析結果から次のことが分かった。(1)浮遊細菌の著しい増加は全て黄砂の飛来に伴っていた。また、その増加は、大きさ1 $\mu\text{m}$ 以上の浮遊粒子濃度と比例し、死菌の割合は他の時より大きかった(図表を省略)。(2)人為的汚染物質が飛来した際に、浮遊細菌の濃度も増えることが分かった。ただ、生菌と死菌の割合の変化は小さいものの、生菌の割合がやや高かった。(3)強い人為的大気汚染物質が発生した際(0.5 $\mu\text{m}$ 以下の浮遊粒子濃度とブラックカーボン濃度の明確な増加)に、浮遊細菌の濃度はあまり増加しなかった。この結果から、浮遊細菌は微小粒子への関わりが小さいことが推測された。この結果は、既往の研究で推測された浮遊細菌は、空気中に浮遊している間に代謝活動により増えることがほぼないということと一致している。

### (2)中国沿岸都市青島市・熊本・北西太平洋の比較

黄砂の長距離拡散が確認された研究事例では、青島と北太平洋では、モードサイズが図2のように示された事例があるが、その濃度の値がかなり大きかった。熊本では、粗大粒子のサイズ範囲にもモードが現れた。いずれの事例でも粗大粒子範囲の浮遊細菌濃度は北西太平洋上に一番低い傾向であった。青島市の結果と熊本の結果を比べると、熊本での濃度が高かった事例もあった。

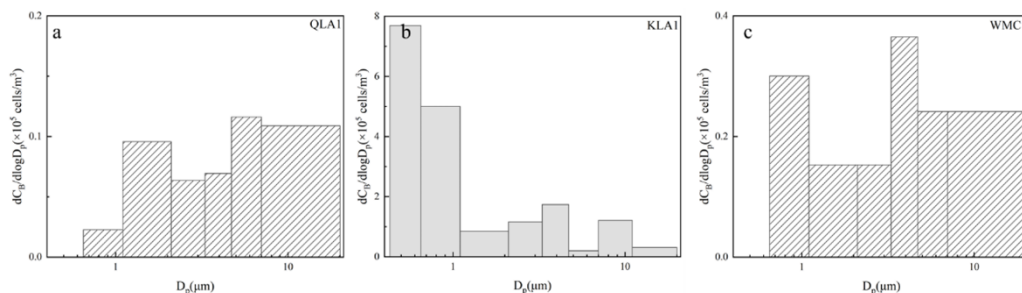


図2 明確な越境大気汚染がなかったときに、偏西風影響の下で青島市(a)、天草西海岸(b)、北太平洋航海観測(c)で観測された浮遊細菌の濃度分布の例

3箇所観測された細菌濃度を用いて、粗大粒子中と微小粒子中の細菌の割合を比較した。全体の平均では、黄砂時に粗大粒子中の浮遊細菌の割合が約77%であるに対して、非黄砂時には約30%であった。北太平洋の観測事例では、非黄砂時の細菌濃度は微小粒子中に約18%、粗大粒子中に約82%に対して、黄砂時には微小粒子中に約11%、粗大粒子中に約89%であった。黄砂の輸送により粗大粒子サイズ範囲中の浮遊細菌の増加が明確であった。また、日本列島を通過した気団と通過しなかった気団を比較した結果、日本列島の通過による浮遊細菌の増加が見だされた。日本列島を通過した気団には、1.1~3.3 $\mu\text{m}$ の粗大粒子範囲の浮遊細菌の濃度は約12%増えた。この結果について更に検証が必要であるが、気団の長距離移動において上流から持ち運んで来た浮遊細菌を散播きながら、通過地から排出された細菌を拾って更に下流に移動している現象の結果だと考えられる。

【謝辞】本研究の実施において、観測の実施とデータ分析では熊本大学・小島知子先生から多大な御支援をいただきました。また、結果の分析と解析では熊本県大気環境測定局監視データを使用し、熊本県保健科学研究所大気化学部門の御協力を賜りました。ここに記して、深く謝意を表します。

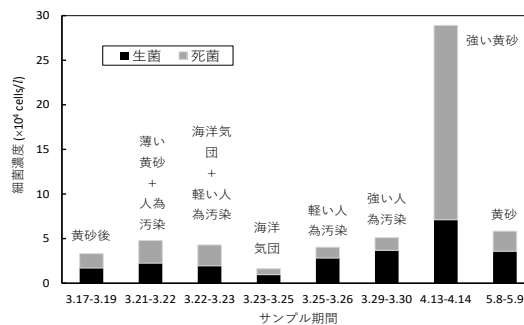


図1

### 1 2021年3月-5月の間にAERUで採集されたサンプルから測定した生菌死菌の濃度

報告書番号	19・20大気-273		
研究テーマ	PM2.5採取時におけるガス状有機化合物の影響評価		
所属	役職	氏名	
山梨大学大学院 総合研究部工学域 物質科学系	准教授	植田 郁生	

### 【申請書記載の目的】

本研究では、ハイボリュームエアサンプラーでPM2.5をろ紙フィルタに捕集する際に、ろ紙フィルタに吸着するガス状有機成分（直鎖アルカン）の吸着量を精密に定量分析し、PM2.5中の有機成分の成分分析に与える影響を評価すると共に、PM2.5中有機成分を正しく定量分析する分析法の構築を目指す。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度：85%）

2020年度はハイボリュームエアサンプラーを用いてPM2.5をフィルタに捕集する際にガス状アルカンがフィルタに吸着する挙動を種々の条件下で定量的に評価した。本年度は重水素アルカンを用いてガス状アルカンの吸着挙動の定量的な評価を行った。特に、PM2.5が付着しているフィルタへのガス状化合物の吸着は正の誤差を生むことは無いという知見は、PM2.5への（正の誤差の）ガス吸着を考慮する必要が無いということが示された重要な成果であると考えている。

### 【本文】

ハイボリュームエアサンプラーにPM2.5カットフィルタを取り付け、その後方にPM2.5捕集用のPTFEフィルタを2枚取り付けて空気試料を吸引することにより、1枚目のフィルタ（前方フィルタ）にはPM2.5と大気中のガス状有機化合物が吸着し、2枚目のフィルタ（後方フィルタ）には1枚目を通じたガス状有機化合物のみが吸着する。まず、ハイボリュームエアサンプラーを2台用いて、同じ場所で同じ時刻に同体積の空気試料を吸引し、後方フィルタに吸着したガス状アルカンの量を定量分析した。その結果、両フィルタの定量値は最大で2倍程度異なっており、同時刻に同じ場所で試料を採取してもガス状化合物の吸着量は異なることが明らかとなった。

PM2.5を捕集したフィルタにガス状有機化合物が吸着した際に、ガス状有機化合物の脱離効率（ジクロロメタンによる超音波脱離の脱離効率）の低下が見られないかを検討した。図1に示すようにPM2.5付着フィルタ

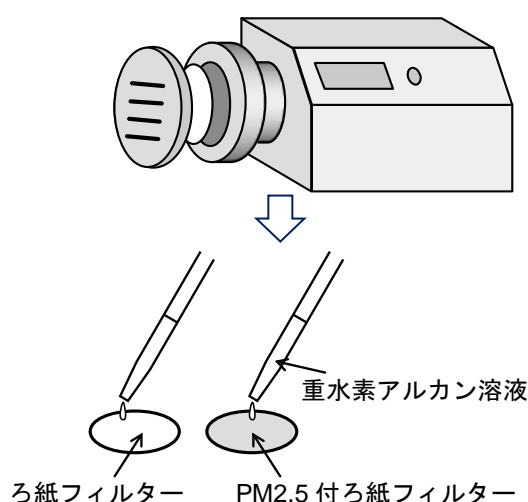


図1 PTFEろ紙フィルタとPM2.5付ろ紙フィルタからのアルカンの脱離効率の検討方法。

と未使用のフィルタに重水素アルカン溶液を添加し、溶媒を揮発させた後に超音波脱離を行い脱離効率を算出したところ、両フィルタで定量値に違いは見られなかった。次にPM2.5の表面へのガス状アルカンの吸着の有無を検討するために、PM2.5付着ろ紙フィルタと未使用のろ紙フィルタを図2に示すように後方ろ紙に用いて、前方ろ紙には重水素体のアルカンを追加して大気試料を吸引することで、ガス状重水素アルカンの吸着量を比較した。その結果、両フィルタに吸着した重水素アルカンの量に違いは見られず、PM2.5上にガス状アルカンが吸着する挙動およびガス状アルカンの脱離効率の低下は観察されなかった。

また、ハイボリュームエアサンプラーを用いて大気試料を吸引する際に、500 L/分と100 L/分ではガス状アルカンのフィルタへの吸着量に違いが無いことが明らかとなった。

図3に示すように、当研究グループで開発している半揮発性有機化合物 (SVOC) 捕集デバイスを用いてPTFEろ紙フィルタに吸着するガス状アルカンの定量的分析を行った。前方フィルタに重水素アルカンを追加し、その後方にPTFEろ紙あるいはSVOC捕集デバイスを取り付けて大気試料 (1.8 m<sup>3</sup>) を採取し、後方ろ紙およびSVOC捕集デバイスに吸着したガス状の重水素アルカンおよび大気中のアルカンを定量した。

その結果、大気中のアルカンについては後方フィルタとSVOC捕集デバイスで明確な差は見られなかった。この原因の一つは大気試料採取が1月と気温が低かったため、ろ紙フィルタにも強くガス状アルカンが吸着したためと考えた。一方で、図4に示すように、重水素アルカンについては、特に低分子量であるC<sub>19</sub>D<sub>40</sub>は明らかにSVOC捕集デバイスに多く捕集されており、後方ろ紙フィルタからは揮発している結果が得られた。C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>とC<sub>19</sub>D<sub>40</sub>の物理的・化学的な性質はほとんど同様であることを考慮すると、今回大気中のアルカンと添加した重水素アルカンのガス状化合物のPTFEろ紙フィルタへの吸着挙動が異なることは矛盾しており、さらなる検討が必要である。

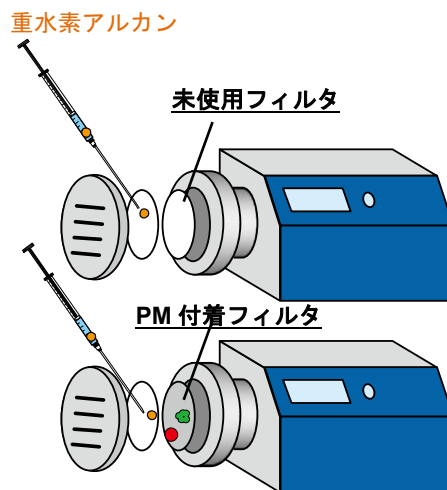


図2 PM2.5付着フィルタに吸着するガス状アルカンの検討方法.

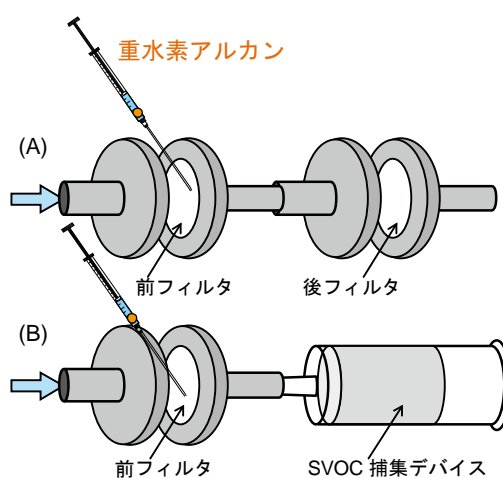


図3 重水素添加によるSVOC捕集デバイスとPTFEろ紙フィルタに吸着するガス状アルカンの吸着量の検討方法.

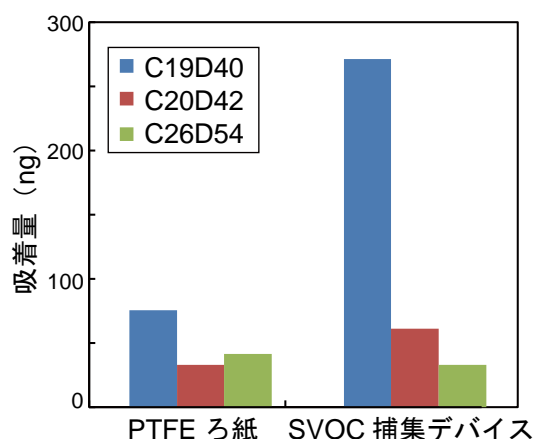


図4 前方ろ紙に重水素アルカンを追加して大気を吸引した際の後方ろ紙フィルタおよびSVOC捕集デバイスに吸着したガス状重水素アルカンの吸着量.



報告書番号	19・20大気-274		
研究テーマ	人為起源二次有機粒子の実態解明を目指した観測・解析手法の開発		
所属	役職	氏名	
金沢大学 環日本海域環境研究センター	連携研究員	池盛文数	

### 【申請書記載の目的】

人為起源二次生成有機粒子（ASOA）の挙動は、光化学オキシダントや気象の時間変化に強く依存するため、その実態解明には指標成分の時別観測と解析により、他の有機粒子と区別する必要がある。本研究では、ASOA 指標成分の時別観測・解析手法の開発と、開発手法の有効性を示すことを目的とした。さらに本観測・解析手法を行政・学術ネットワークへ展開し、最適・標準化して環境行政に広く活用されることを目指した。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度：70%）

有機指標成分の分析法について、テープろ紙を用いた時別観測のような微量分析に耐える分析条件を検討し、数時間単位での ASOA 指標成分の分析方法を確立した。また、複数の ASOA 指標成分を高時間分解で測定することで、夜間の ASOA 生成やバイオマス燃焼の越境輸送時に輸送される ASOA 成分など、AVOC の二次生成に関する重要な知見が得られ、本研究の時別観測手法が ASOA 実態解明に有用であることを示すことができた。また、ジニトロサリチル酸と5-ニトロサリチル酸の比が、大気中での変質の進行度に対するインジケータとして利用できる可能性を見出した。

### 【本文】

PM<sub>2.5</sub> 研究において重要かつ未解明である「ASOA の実態」を把握するための新しい解析手法として、行政が所有する「PM<sub>2.5</sub>自動測定機」の「テープろ紙」を利用した「ASOA 指標成分の時別観測と解析手法」を提案するため、開発手法の確立と、実際に高時間分解の有機物指標成分の分析を行い、得られた時別観測データより ASOA 指標成分の日内変動や越境汚染の影響について解析を行った。

まず、有機指標成分の分析法についてテープろ紙を用いた時別観測のような微量分析に耐える分析条件を検討し、新規 ASOA 指標を含むニトロ芳香炭化水素類の LC-MS/MS による分析条件を確立した。また、異なる捕集時間や異なる捕集ろ紙についてその測定値を比較し、解析に用いる場合、注意すべき成分について情

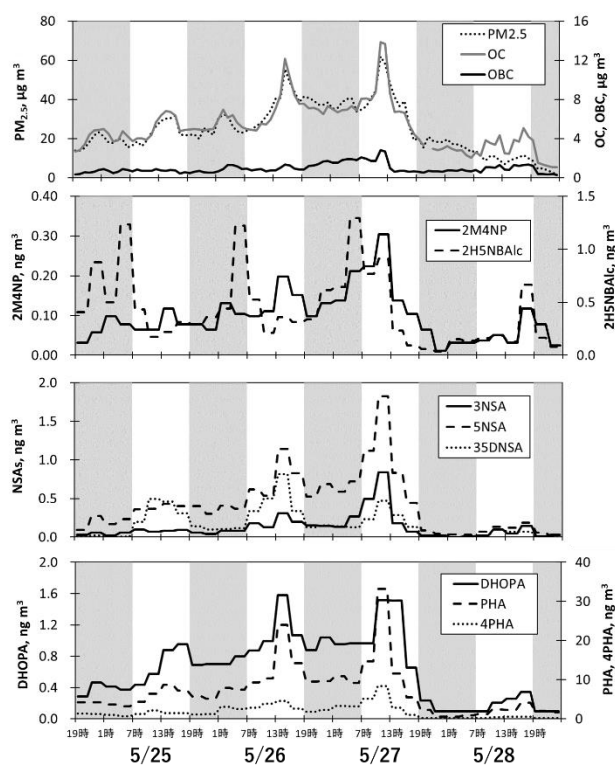


図1 2019年5月の観測結果

報を得ることができた。

名古屋における PM<sub>2.5</sub> や光化学オキシダントの高濃度事例の観測では、複数の ASOA 指標成分を高時間分解で測定することで、日中の ASOA の増加に、夜間の 2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルアルコールの生成が影響を与えている可能性など、AVOC の二次生成に関する重要な知見が得られた (図 1)。本知見は、高時間分解観測を行うことで確認可能であるため、本研究で開発した特別観測手法が ASOA の実態解明に有用であることを示すことができた。また、ジニトロサリチル酸と 5-ニトロサリチル酸の比が、大気中での変質の進行度に対するインジケータとして利用できる可能性を見出した (表)。

北海道、隠岐における PM<sub>2.5</sub> 高濃度事例について有機指標成分の特別観測を行い、中国東北部のバイオマス燃焼の越境輸送が PM<sub>2.5</sub> 高濃度化を引き起こしていることを示した。また、有機物の組成比により、森林火災のような木質燃焼ではなく、草本植物燃焼に由来したバイオマス燃焼が原因であることを示した。さらに、バイオマス燃焼の指標成分と同時に ASOA 指標成分も濃度上昇していることを明らかにした。この結果から、国内の ASOA の影響を考察する際に、一部の ASOA 指標成分の越境輸送に注意する必要があることと、バイオマス燃焼の越境輸送時には ASOA 指標成分の生成が促進されている可能性を示した (図 2)。

	Spring, 2019	Summer, 2019
D	0.41 ± 0.20	2.5 ± 1.5
DD	0.75 ± 0.34	4.2 ± 1.7
N	0.21 ± 0.10	0.73 ± 0.27

表 2019 年春と夏の 3,5-ジニトロサリチル酸/5-ニトロサリチル酸比の平均値。6-9 時、15-18 時 (D) と 9-15 時 (DD)、18-翌日 9 時 (N)

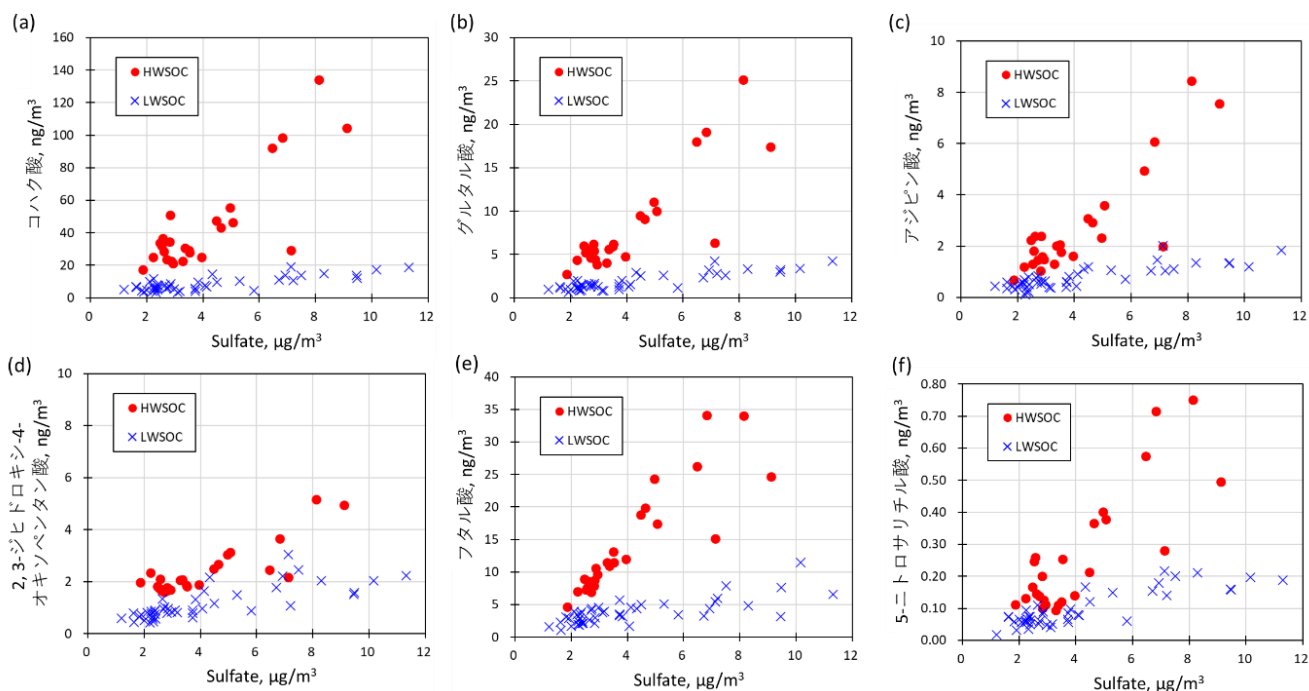


図 2 隠岐で観測したバイオマス燃焼越境汚染時 (水溶性有機炭素 (WSOC) 高濃度期間 (HWSOC)) と WSOC 低濃度期間 (LWSOC) における硫酸イオンと有機指標成分の散布図 (ここに示した有機成分はレボグルコサンとも強く相関している)

本研究で開発した観測・解析手法を自治体研究機関との共同研究のミーティングで情報提供したところ、実際に北海道など複数の自治体研究機関により、本手法を用いた PM<sub>2.5</sub> 高濃度事例の解析が試みられている。このように少しずつではあるが、環境行政で活用されつつある。

報告書番号	18・19土水—398	
研究テーマ	ウルトラファインバブルを用いた膜ろ過処理プロセスの開発	
所属	役職	氏名
東京大学先端科学技術研究センター	講師	橋本 崇史

### 【申請書記載の目的】

膜ろ過処理とウルトラファインバブル技術とを組み合わせることで新たな膜ろ過プロセスの提案を目指し、膜ろ過におけるウルトラファインバブルの挙動、及び膜ろ過性・膜ファウリングへの影響を明らかにすること、またウルトラファインバブルの膜劣化検知への応用を目指して、精密ろ過におけるウルトラファインバブルの阻止性の解析、を目的とした。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度：70%）

ウルトラファインバブルの膜ろ過への影響を調べたところ、ろ過膜とバブルの間では静電的相互作用が支配的であり、限外ろ過では静電的相互作用により膜面にウルトラファインバブルが吸着、堆積することでろ過抵抗が増大することが分かった。一方で膜面にウルトラファインバブルをプレコートした後に膜ろ過を行うことで逆洗浄での流束の回復効果が向上することが分かった。ウルトラファインバブルの精密ろ過では、劣化膜において200 nm以上の気泡の阻止性が低下していたことから、ろ過水中の気泡径分布を捉えることで精密ろ過膜の劣化検知への応用可能性が示された。

### 【本文】

#### 1. 背景と目的

膜ろ過浄水処理では原水水質に合わせて処理プロセスを構築していくが、原水水質が悪い場合や高品位な処理水質を目指す場合は追加的に処理プロセスを設けるためシステムが複雑化している。そのため、施設費用、運転維持管理費が増大する傾向にあり、簡便な処理プロセスが求められている。また、ろ過膜の損傷や破断がろ過水質の悪化や膜交換頻度の増大を招き、安全な水の持続的な供給のリスクとなっており、処理水の安全性の確保が課題となっている。近年、低コスト、低エネルギーで生成が可能となってきたことで、気泡径200 nm以下の超微細気泡であるウルトラファインバブル（UFB）の水処理プロセスへの応用が期待されている。UFBについての理論的な知見はあるものの、膜ろ過プロセスにおける挙動や影響、応用可能性について十分に検討されていない。

本研究では膜ろ過処理とUFB技術とを組み合わせることで新たな膜ろ過プロセスの提案を目指し、膜ろ過におけるUFBの挙動、及び膜ろ過性・膜ファウリングへの影響を明らかにすること、またUFBの膜劣化検知への応用を目指して、精密ろ過におけるUFBの阻止性の解析、を目的とした。

#### 2. 研究方法

100-150 nmのピーク気泡径（50-300 nm）を持つUFBを用いて、PES製およびセラミック製の限外ろ過膜（50 kDa）による膜ろ過実験をpH1.7とpH7.6の条件で行った。またセラミック製限外ろ過膜にUFBを

プレコートし、BSA を含む原水をろ過した後、逆流洗浄を行い、透水能の回復性を調べた。

未使用および使用済み PVDF 製精密ろ過膜を用いて原水およびろ過水中の UFB の気泡径分布をナノトラッキング解析 (NanoSight) により測定し、阻止性の解析を行った。

### 3. 結果と考察

UFB の平均気泡径より小さな細孔径を有する PES 製およびセラミック製の限外ろ過膜 (UF 膜、いずれも分画分子量 50,000) を用いて UFB を含む原水 (pH7.6) をろ過したところ、負に帯電している PES 膜では透水能の低下率は 25%程度であったが、正に帯電しているセラミック膜では 70%程低下した (図)。このことから膜ろ過において UFB が膜ろ過抵抗となり得ることが示された。UFB が正に帯電するように UFB 溶液の pH を 1.6 に調整し、ろ過したところ、透水能の低下率は 40%程度まで低減された。このことから、UFB とろ過膜との間では静電的相互作用が卓越しており、引力となる場合には、膜表面に UFB が集積され、ろ過抵抗となることが示唆された。また UFB をプレコートすることで、逆流後の透水能の回復率が向上する結果が得られたことから、UFB を膜表面に集積することで、物理洗浄によるファウリング物質の除去性が向上することが示唆された。

未使用および使用済みの PVDF 製中空糸精密ろ過膜で UFB をろ過したところ、100 nm 前後以下の UFB は概ねろ過水側に透過していたが、特に 200 nm 以上の気泡は未使用膜では阻止されているが、未使用膜では透過していた (図 2)。このように未使用膜は 200 nm 以上の気泡に対して高い阻止性がある一方で、使用済み膜では 200 nm 以上の気泡について阻止性が低下していることが示された。これらのことから、ウルトラファインバブルを用いて膜ろ過前後の気泡径分布と気泡数を捉えることで、膜の劣化による阻止性能の低下を検知可能であることが示された。

### 4. 結論

本研究により以下の知見を得た。

- 1) UFB と膜表面との相互作用では、静電的相互作用が支配的であることが明らかにされた。また、pH 条件を変化させることで、UFB と膜などの表面との相互作用を制御できる可能性が示唆された。
- 2) 膜ろ過においてウルトラファインバブルが静電的相互作用により膜面に集積していくと、ろ過抵抗が増大していくことが分かった。
- 3) 浄水場で運用されていた使用済み膜と未使用膜を使用して、水中のウルトラファインバブルの阻止性を解析し、使用済み膜は未使用膜に比べて 200 nm を超える大きさの気泡の阻止性が低下している可能性が示された。このことから、200 nm を超える大きさの気泡に着目して阻止性を調べることで、精密ろ過膜の劣化検知に応用可能であると考えられる。

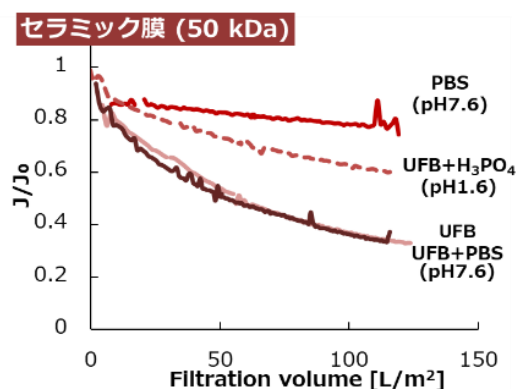


図 1: セラミック UF 膜による UFB 水ろ過

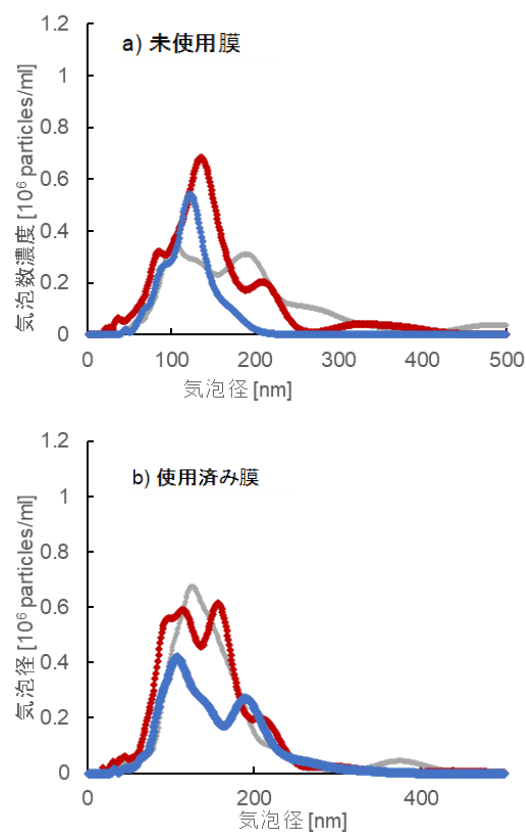


図 2 膜ろ過前後の原水および膜ろ過水中の気泡径分布 (a:未使用膜、b:使用済み膜)

報告書番号	19土水-400	
研究テーマ	多孔質電極によるイオン種選択的吸着に関する理論的研究	
所 属	役 職	氏 名
(国研) 産業技術総合研究所ナノ材料研究部門	主任研究員	清原健司
関西学院大学大学院理工学研究科	大学院修士課程	山本祐士
関西学院大学大学院理工学研究科	大学院修士課程	川合悠介

### 【申請書記載の目的】

工業排水、地下水、海水など、さまざまな「水」の循環的な利用のために、「水」に含まれる有害元素の除去と有用元素の回収の手法として、我々は、細孔径を精密に制御した多孔質電極が電気化学的に特定のイオン種を選択的に吸着する性質を利用することを提案する。本研究では、さまざまなイオン種について最適な多孔質電極の細孔径と印加電圧を見出し、多成分電解質である「水」から特定のイオン種を選択的に吸着する条件を求める。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

有害なイオンの除去と有用なイオンの回収のための従来の水処理技術では、高濃度薬品の使用・二次的な廃棄物の発生・エネルギー効率などについて課題がある。これらの課題を回避する新しい水処理技術として我々が提案する多孔質電極によるイオン種選択的吸着の手法の実用性について、分子動力学を用いて理論的に調べた。本研究では、一価から三価のイオン種について多孔質電極に吸着するために越えなければならないポテンシャル・バリアがイオン種・電極の細孔径・印加電圧によって異なることが明らかになり、本手法の有用性が示唆された。

### 【本文】

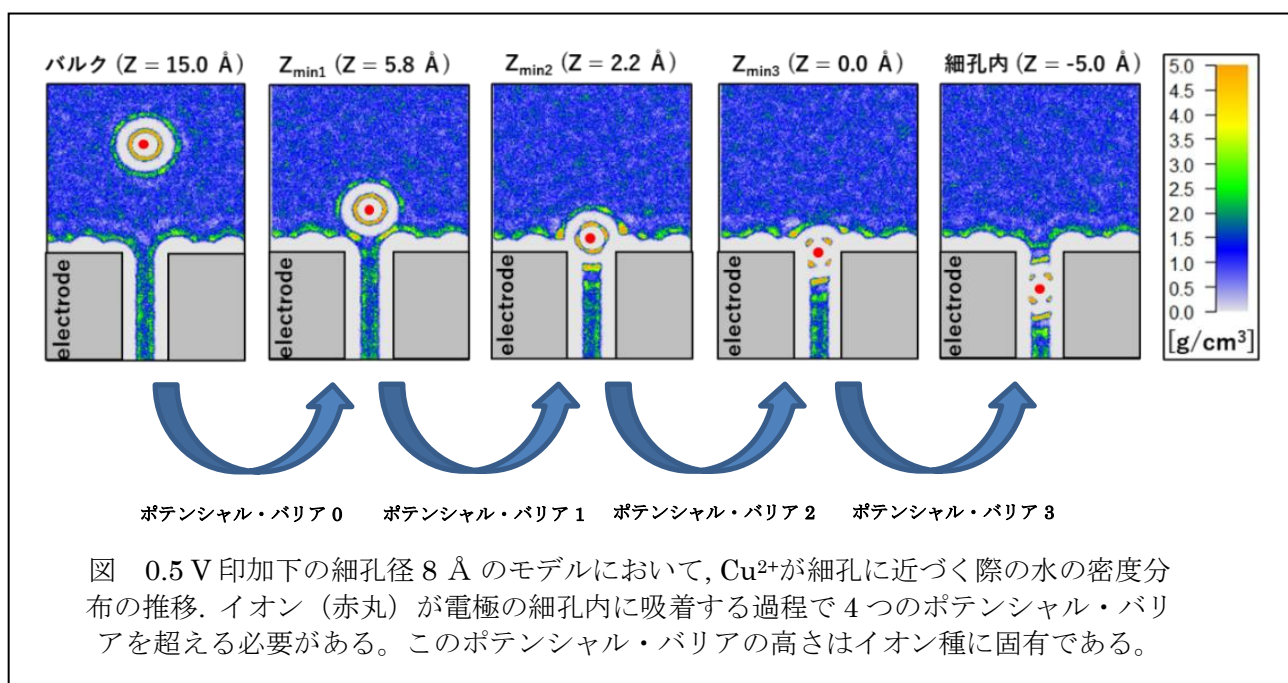
鉄鋼排水からのイオンの回収のための新しい手法として、我々は、細孔径を精密に制御した多孔質電極が電気化学的に特定のイオン種を選択的に吸着する性質を利用した手法を提案する。この手法は、電極の細孔径がイオン径と同程度(1 nm 以下)であるような多孔質電極が、ごくわずかな条件の変化によってもイオンの電気化学的な吸着のし易さが劇的に変化させる性質を利用する。この性質は、ある決まった細孔径の電極と印加電圧に対して、吸着のし易さがイオン種によって異なることを意味する。イオン種ごとに裸のイオン径は異なり、また水分子との相互作用の仕方も異なるからである。この性質を利用すれば、電極の細孔径と印加電圧を制御することでさまざまなイオン種が含まれる水溶液から特定のイオン種を選択的に吸着させる装置を作ることができると期待される。

本研究では、2018年度助成研究の成果を元に、特に多価のイオン種について選択的吸着に適した多孔質電極の細孔径と印加電圧を見出し、多成分電解質である「水」から特定のイオン種を選択的に吸着する条件について調べた。本研究で解析の対象としたイオンは、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  である。多孔質電極としては、細孔径を  $d=8 \text{ \AA} \sim 11 \text{ \AA}$  に制御したスリット状の細孔を持つ炭素電極を用いた。また電極への印加電圧としては、0.0 V、0.5 V、1.0 V を用いた。分子動力学の結果からは、平均力のポテンシャルを計算して、これからイオンが電極の細孔に吸着するために越えな

ければならないポテンシャル・バリアをそれぞれのイオン種、電極の細孔径、印加電圧について計算し、これをイオンの吸着のし易さの指標とした。また、イオン近傍および電極近傍の水分子の構造を調べ、ポテンシャル・バリアの起源について議論した。

解析の結果、ポテンシャル・バリアの起源は、イオンおよび電極表面の近傍における水分子の水素結合ネットワークの組み換えと深く関係していることが分かった。イオンの近傍の水分子はイオンと強く相互作用して、水分子の密度が高い領域、すなわち水和殻を作る。イオンの再近傍には第一水和殻、その外側に水の密度が小さい領域を経て第二水和殻が明瞭に現れる。一方、電極の表面にも水分子の密度が高い層が形成される。これは水分子が電極の炭素原子とよりも水分子同士で結合することを志向する結果として現れる構造である。ポテンシャル・バリアは、イオンが電極に近づく過程において、水和殻と電極表面の水の層にある水素結合ネットワークが再形成を強いられる場面において現れる。そしてそれはイオンがバルク電解質から細孔内に近づいて吸着する経路に沿って、メカニズムの違いによって4つに分類されることがわかった(下図を参照)。これらのポテンシャル・バリアの高さは、イオン種によっても細孔径や印加電圧などの条件によっても異なる。このことから、我々が予想した通り、細孔径がイオン径と同程度の多孔質電極へのイオンの吸着にし易さは、イオン種によって異なることがわかった。このことは、多成分の電解質水溶液から特定のイオン種を選択的に電気化学的に吸着させることが、原理的に可能であることを示唆する。

近年、細孔径分布を1 Å レベルで制御して炭素材料を合成することが可能になってきており、吸着の対象となるイオン種に応じた多孔質電極を設計・合成することにより、本研究で理論的に示されたイオン種選択的吸着が実現できる可能性は高い。本研究で明らかになった多孔質電極に依るイオン種選択的吸着の現象について、実際の多孔質炭素材料を電極に用いた電気化学実験によって実験で検証されることが望まれる。



報告書番号	18・19土水一404		
研究テーマ	リン酸化酵母を用いた低環境負荷重金属除去・回収システムの構築		
	所 属	役 職	氏 名
	大阪市立大学大学院工学研究科	教授	東 雅之
	大阪市立大学大学院工学研究科	准教授	尾島由紘
	大阪市立大学大学院工学研究科	准教授	五十嵐幸一

### 【申請書記載の目的】

本研究では独自に開発したリン酸基修飾酵母を新たな低環境負荷型の金属吸着材料として活用することを目指しその実用性に関わる評価を行う。具体的には、修飾酵母の大量調整と長期保存が可能であることを示す。その上で、本材料を充填した反応器の作製を試み、さらにメッキ排水や自然界の希薄な重金属溶液等から金属の除去・回収が可能であることを実証する。また、金属吸着後に生じる結晶は金属の安定回収・除去に重要でありその構造を明らかにする。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80 %)

本研究ではリン酸基修飾酵母の大量調製と半年間という長期の保存が可能であることが示された。さらに、排水の連続処理を想定した反応カラムの検討から粒子(酵母)の巨大化が必要と判断され、酵母の凝集塊の形成条件を明らかにした。また、メッキ液、人工海水、玉川温泉水を用い、夾雑物存在下や低濃度金属溶液でも対応ができることが示された。その他に、金属吸着後の結晶は金属リン酸化物であることが分かり、さらに金属吸着後の酵母を焼成すると付加価値の高い遷移金属リン化物(触媒)が生じることも示された。低環境負荷型金属除去・回収技術としての応用が期待される。

### 【本文】

本研究では、これまでに独自開発してきたリン酸基修飾酵母を金属吸着材料へ応用するため、実用化に関わるいくつかの課題について検討した。

最初に、リン酸基修飾酵母の大量調整法を検討した。Lスケールのバイオリアクターを用い、50℃でpHを12に自動制御しながら、トリメタリン酸ナトリウムによる酵母(約60gの市販乾燥パン酵母)へのリン酸基修飾を行った。その結果、リン酸化反応は8時間程度でほぼ終わっているが、酵母の回収時期としては13時間から14時間程度が適切であることが分かった。これまで酵母3g程度から手動で作製していたリン酸基修飾酵母と比べ、表面電荷を示すゼータ電位と吸着性能はほぼ同等であった(図1)。リン酸基修飾酵母の保存条件についても検討した結果、室温では2ヶ月以内で使用することが望まれ、それ以降では性能は低下した。しかし、冷蔵保存(4℃程度)であれば少なくとも半年は保存できることが分かった。大量調整と長期保存が可能であることが分かり、スケールの大きいより現場に近い試験に対して材料提供が可能となった。

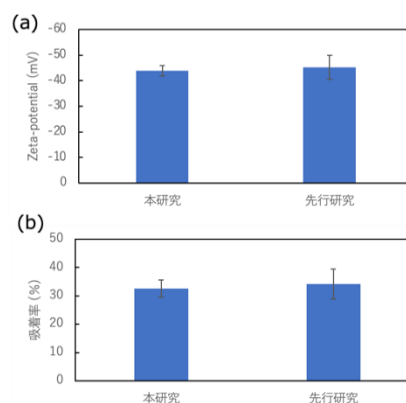


図1 スケールアップによって得られたリン酸基修飾酵母(本研究)のゼータ電位(a)とCu吸着能(b)

次に、連続的な排水処理を可能とする反応器（カラム）を検討した。リン酸基修飾酵母のカラムへの充填までは可能だったが、金属吸着試験を行うために金属（銅）イオン溶液を流すと、カラムがつまり始め内圧が上昇した。改善は試みたが現状のリン酸基修飾酵母自体をパックしたカラムの使用は、現状では困難と判断した。バッチ式での使用か、連続には粒子を大きくする等の工夫が必要となった。そのため、それ以降の実験・評価はバッチ式で行い、並行して酵母の凝集化などの検討を進めた。凝集塊の形成について種々検討した結果、高分子天然凝集剤であるキトサンを用いて、リン酸基修飾酵母の細胞塊を作ること成功した。今後、この細胞凝集塊を用いたカラムへのパッケージングの検討が必要である。

これまでは純粋な試薬でしか金属吸着試験は行っていないが、ここでは夾雑物を含む2種類のメッキ液（銅およびニッケル）を入手し試験を行った。その結果、純粋の試薬とほぼ同等に（約1 mmol/g dry weight）吸着することが分かった。メッキ廃液はメッキ液の100倍希釈程度という情報をもとに廃液を想定した試験も行い（図2）、ここでも約1 mmol/g dry weight程度吸着できることが分かった。

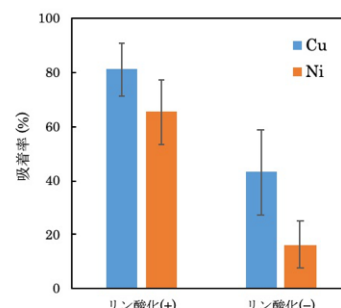


図2 メッキ液に含まれる金属イオンの吸着評価（廃液に合わせた濃度、Niは700 ppm,Cuは500 ppm。酵母は50 mg使用）

また、夾雑物が存在しさらに低濃度金属溶液から金属除去・回収が可能であることを示すために、人工海水や温泉水を用いて評価を行った。人工海水ではレアアースであるジスプロシウムの回収を評価し、数 ppmのジスプロシウムでも回収でき、塩酸濃度の調整により選択的な回収も可能であった。温泉水には、強酸性でレアアースが含まれていることが知られている玉川温泉水を用いて評価した。pH調整後の玉川温泉の溶液には数 ppb から数十 ppb のレアアースが含まれ、0.1 MのNaOHで調整した後、80%程度が回収できることが分かった（図3）。

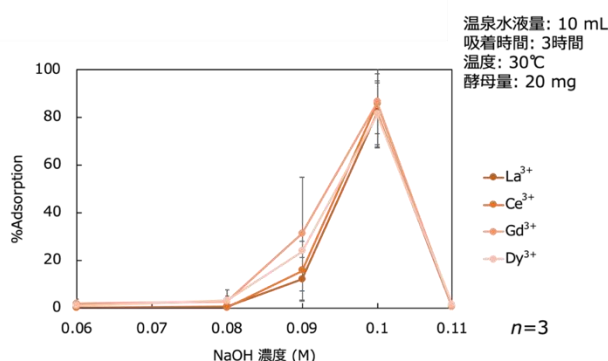


図3 NaOH添加後に生じた沈殿を除去した溶液中のレアアースイオンの吸着回収

金属吸着後の結晶生成は金属の安定的な回収・除去には重要な現象である。ここでは、銅やジスプロシウムを用いて結晶生成を確認し、EDSを用いて結晶を解析した（銅の結果を図4に示す）。その結果、結晶の位置と各金属とリンと酸素のX線計数の高い位置が一致し、どちらも金属リン酸化物であることが分かった。また、銅については詳しく解析しその価数はリン酸銅（II）であることが分かった。

最後に、計画にはなかったが、金属吸着後のリン酸基修飾酵母の焼成による遷移金属リン化物（各種触媒として活用される）の生成を調べた結果、触媒能を有する遷移金属リン化物が得られることが分かった。金属吸着後に触媒など付加価値の高い物質に変換できれば、リン酸基修飾酵母の金属回収や除去への応用が加速度的に進むと期待される。

以上の述べたように本研究により実用化に向けた多くの成果が得られた。今後は、具体的な現場を定めた実用化研究が必要と考えられる。

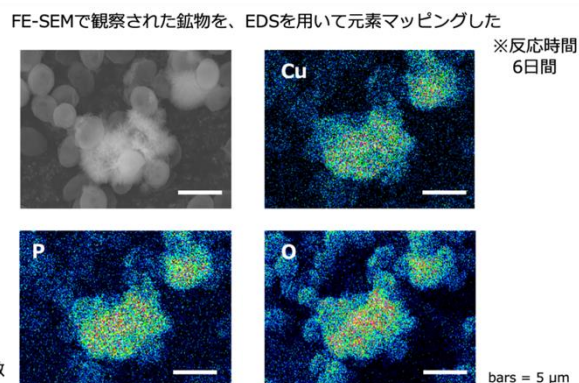


図4 酵母表面に生成した結晶の元素マッピング（Cu）  
図中の白字が各元素、X線の計数が多いところがCuとPとOで一致している。



報告書番号	18・19土水—405	
研究テーマ	マンガン酸化細菌を利用した新規重金属含有廃鉱山排水処理	
所属	役職	氏名
広島大学大学院 先進理工系科学研究科	教授	大橋 晶良

### 【申請書記載の目的】

重金属の吸着性に優れているバイオ Mn 酸化物を生成するマンガン酸化細菌の新規集積培養技術を実廃鉱山からの浸出水に適用して、環境基準に資する低コスト排水処理が可能であることを実証する。また、バイオリアクターの運転方法を確立し、適用できる重金属種を確定する。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

武漢コロナ感染拡大による自粛のため、廃鉱山排水の入手、廃鉱山オンサイトでのプラント設置を行うことができず、残念ながら本実廃鉱山排水処理の実証実験を実施することができなかった。しかしながら、実廃鉱山排水に近い人工模擬排水において、マンガン酸化細菌を集積した DHS リアクターにより重金属を連続的に長期間安定して除去できることを明らかにした。

本研究成果は、金属含有の廃鉱山排水処理に適用し、水域・土壌の重金属汚染を継続的な防止に大きく貢献する。

### 【本文】

現在も数百ヶ所の廃鉱山から重金属を含有する浸出水が膨大に排出されており、凝集沈殿などの物理・化学的方法により排水処理が行われている。今後も延々と廃鉱山排水を処理する必要があり、その処理費に困窮している。このため超低コストの処理技術が希求されている。

マンガン酸化細菌によって生成されるバイオ Mn 酸化物 (Bio-MnO<sub>2</sub>) は、無機的な反応で作られる Mn 酸化物よりも構造中の Mn の結晶欠損が高く十数%に及び、これに由来する高い負電荷密度によりレアメタル等の金属を多量に吸着することが知られている。すなわち、Bio-MnO<sub>2</sub> を生成することができれば、排水中から金属を生物学的手法で除去・回収することができ、低コストの処理技術として期待されている。

しかしながら、排水を扱う開放系においてマンガン酸化細菌をリアクターに集積培養することは困難とされており、マンガン酸化細菌を利用した金属排水処理は実用化されていない。筆者は 12 年前からこの研究に取り組み、Bio-MnO<sub>2</sub> を連続的に生成するユニークな方法を考案し、金属排水を高速に処理して回収できる研究成果を得ている。

本研究では、下水の嫌気性処理の後段処理として開発された保持微生物の高濃度化が可能でエアレーションを要さない省エネ・低コスト型の DHS (Down-flow Hanging Sponge) リアクターを廃鉱山排水に適用して、重金属処理できることを実証することを目的として実施した。DHS リアクターの基本は、装置内に石の代わりにスポンジ担体を配置する、あるいはカーテン状やキューブのスポンジを気相に吊し、装置上部より散水し、下部から排出される構造 (一種の散水ろ床) となっている。装置内は水で満たさず、エアレ

ーションなしに、気相から酸素がスポンジに供給されて（拡散のみならず移流によって、スポンジ内部まで）好気状態に保たれている。すなわち従来の好気性バイオリアクターではエアレーションのために膨大なエネルギーを要して高コストであるが、一方、DHS リアクターではエアレーションを要しないために省エネである。

筆者は上述のようにコスト面において魅力的な生物学的排水処理方法を重金属除去・回収に適用した新規の環境技術（メタルバイオテクノロジー）を開発しているが、しかし、実廃鉱山排水処理に適用し実装するにはまだ次のような課題が残されている。

- ① 理論的には、廃鉱山排水のみならずあらゆる排水に適用できるが、実際に上手く処理できるかは、生物学的手法なので、実排水を用いて確認する必要がある。
- ② Bio-MnO<sub>2</sub>が吸着する金属量は、金属種によって異なる。このため廃鉱山排水のMn(II)と他金属の濃度比によって、金属の除去率は影響を受ける。各金属の吸着濃度比を把握すると共に、濃度比が適切でない場合の対策が必要となる。
- ③ マンガン酸化細菌の培養には、有機物の投与が必要である。供給する有機物として廃棄物の余剰活性汚泥を用いてマンガン酸化細菌を培養することができ、高速にBio-MnO<sub>2</sub>が生成することを確認しているが、最適な余剰活性汚泥の供給速度は未定である。

そこで、マンガン酸化細菌を用いた新規廃鉱山排水処理技術の開発に向けて上記3つの課題を解決することを目標としており、(1)マンガン酸化細菌の高濃度集積培養、(2)マンガン酸化細菌の早期培養、(3)活性汚泥を資化するマンガン酸化細菌の分離・培養、(4)模擬人工排水を用いた連続処理、(5)マンガン酸化細菌の培養に適した基質の選定、(6)マンガン酸化速度を高める基質濃度、(7)廃鉱山排水の連続処理、(8)模擬人工排水金属種のBio-MnO<sub>2</sub>への吸着、(9)種々の廃鉱山排水に対応するための方策、に関する研究を実施した。

その結果、次の成果を得た。

マンガン酸化細菌の高濃度集積培養に必要な有機物基質は、K-medium、メタノール、活性汚泥においても可能であり、いずれの基質も高いマンガン酸化速度が得られる。また、活性汚泥の細胞を細胞質と細胞壁に分離した基質においても、これらを資化する細菌群にあまり違いはなく、マンガン酸化速度にも大きな差が見られなかった。すなわち、活性汚泥を細胞質と細胞壁に分離する操作をしても、マンガン酸化速度を向上することは難しいことが分かった。

有機物濃度が高くなるとマンガン酸化速度が低下する負の関係があることを発見し、低有機物濃度で運転することで高いマンガン酸化速度が得られることが分かった。

温度、pHの培養条件を変化させても、生成されるBio-MnO<sub>2</sub>への吸着特性に変化は見られず、温度、pHの運転条件による金属除去への影響は小さい。

実廃鉱山排水処理の実証はできなかったが、実排水に近い人工模擬排水において、マンガン酸化細菌を集積したDHSリアクターにより重金属を連続的に長期間安定して除去できることを明らかにした。

さらに、高速にマンガン酸化細菌を集積培養し、マンガン酸化速度を大きくする運転方法を確立した。

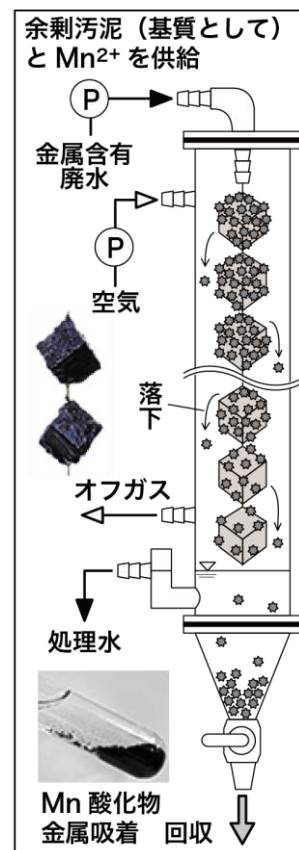


図1 DHSリアクターによるマンガン酸化細菌を利用した金属除去・回収

報告書番号	18・19土水一407		
研究テーマ	環境モニターと環境浄化に有効な新規微生物ラベル化法の開発		
	所 属	役 職	氏 名
	東京農工大学大学院工学研究院	准教授	村岡 貴博

### 【申請書記載の目的】

有機物や重金属による土壌・地下水汚染は、発展途上国を中心に近年深刻な問題となっている。その測定技術、影響評価及び浄化技術として、微生物を用いるバイオレメディエーションの有効性は広く知られる。バイオレメディエーションの適用性、有効性を広げる上で有効な新規微生物ラベル化する手法を開発することが、本研究の目的である。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

バイオレメディエーションの適用性、有効性を広げる上で、微生物を用いて浄化可能な汚染物質種を拡張する技術が求められる。そのためには、耐性菌の生産、単離同定、培養、保存に関する技術が必要である。本研究では、環境浄化に有効な微生物の新規ラベル化法の開発を行った。微生物細胞内へラベル化剤を高効率に導入する新たな化学的手法を開発し、微生物細胞を蛍光ラベルすることに成功した。本手法は、環境浄化に有効な微生物の探索、単離同定、培養などに有効である。

### 【本文】

有機物や重金属による土壌・地下水汚染は、発展途上国を中心に近年深刻な問題となっている。その測定技術、影響評価及び浄化技術として、微生物を用いるバイオレメディエーションの有効性は広く知られる。しかし課題もある。例えば、耐微生物に注目した環境汚染測定、モニターは定量評価が可能であるが、そのためには次世代シーケンサやメタボローム解析技術など高価かつ大規模な装置が必要であり、「その場」での迅速評価は難しい。また、バイオレメディエーションの適用性、有効性を広げる上で、微生物を用いて浄化可能な汚染物質種を拡張する技術が求められる。そのためには、耐性菌の生産、単離同定、培養、保存に関する技術が必要である。本研究では、環境浄化に有効な微生物の新規ラベル化法の開発を行った。

特定の微生物種をラベル化する手法を構築する上で、微生物細胞内へラベル化剤を高効率に導入する技術が基盤となる。そこで本研究では、微生物細胞内へラベル化剤を導入する技術の開発を行うこととした。微生物膜は、疎水的な層を親水的な表面が覆った構造であり、さらに親水的表面には負電荷部位が多く分布する。この膜構造と有効に相互作用する物質として、正電荷と疎水的な部分を有するペプチドを有機合成化学的に設計、合成し、それを起点として構造探索、最適化を進めることで、高効率に微生物膜を透過する物質の開発を目指した。蛍光顕微鏡観察や、フローサイトメトリーを用いて、微生物内への導入割合を定量的に評価した。微生物に対する膜透過性ペプチド(CPP)として機能することが報告されている既存の物質について評価したところ、大腸菌 30,000 菌体中、わずか 13%の菌体にしか導入されることが明らかとなった。そこで、このペプチド配列を基盤とし、様々な構造パラメーターに関してペプチド構造を精

密に、かつ網羅的に変えたペプチドを合計 35 種類合成し、全てに対して大腸菌に対する導入効率を定量評価した (図 1)。その結果、18 種類のペプチドが、99%以上の効率で導入されることを見出した。

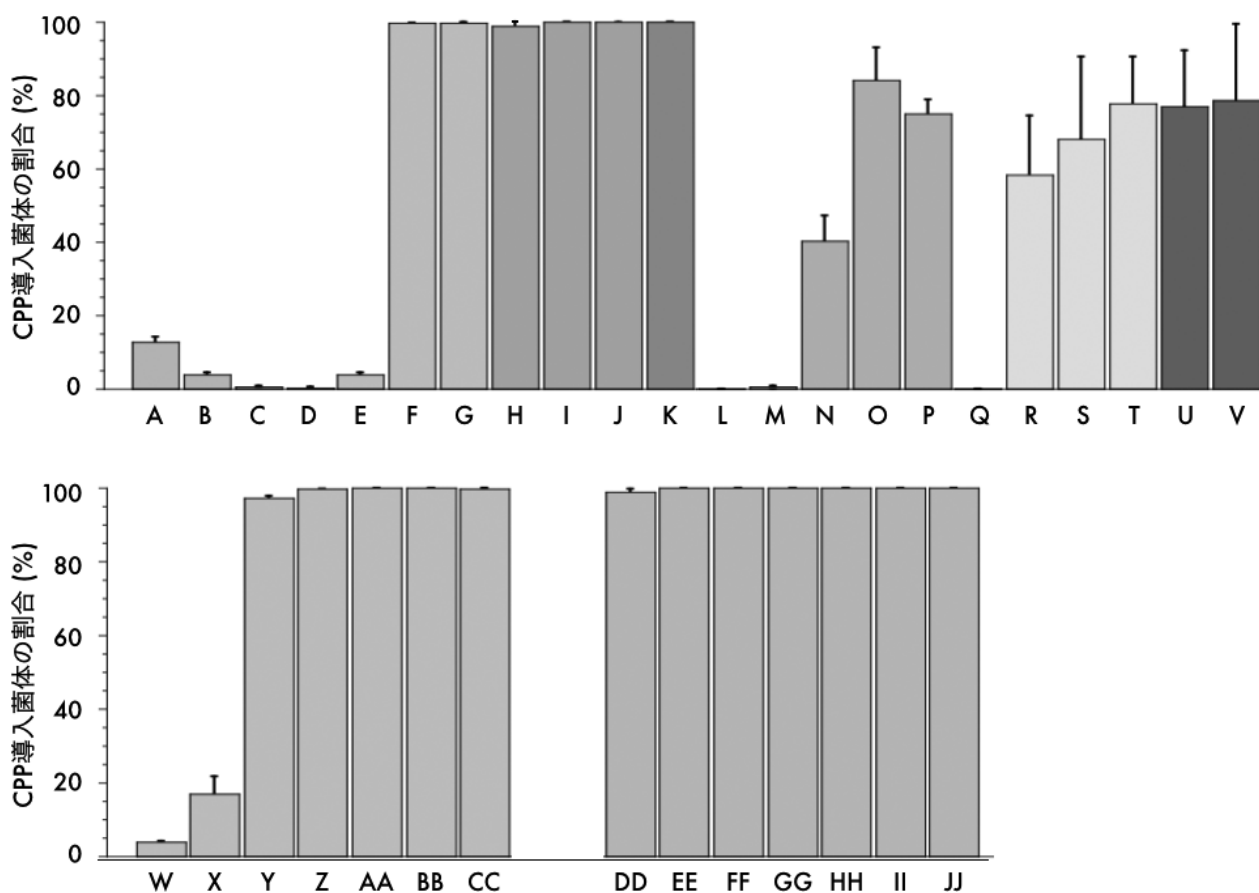


図 1 35 種類の CPP (A から JJ) の大腸菌に対する導入割合

この 18 種類のペプチドは、いずれも大腸菌以外のグラム陰性菌に対しても高い効率で導入されることも確認した。蛍光顕微鏡観察ならびにフローサイトメトリー測定の結果、5 菌種中、4 菌種に対して 99%以上の導入効率を示された。環境浄化などに有効な微生物の多くはグラム陰性菌であることから、この広い菌種に対する高い導入効率を有する点は、新規微生物、希少微生物の探索を行う上で有効である。

報告書番号	18・19・20土水ー414	
研究テーマ	カルシウム担持燻炭を用いたリン循環型水田システムの確立	
所 属	役 職	氏 名
新潟薬科大学応用生命科学部応用生命科学科	准教授	小瀬 知洋
福島大学共生システム理工学類	教授	浅田 隆志
新潟薬科大学応用生命科学部応用生命科学科	博士研究員	大野 正貴

**【申請書記載の目的】**

本研究では、水稻栽培廃棄物であるもみ殻にリン吸着作用のあるカルシウムを担持した炭素化物を開発し、炭素化物の高比表面積からカルシウムの高分散による高付加価値を狙ったリン資源循環材料として、水田排水から公共用水域に負荷するリンの削減に適用すると同時に、それをリン資源として水稻栽培に還元するリン回収・循環システムを確立する。

**【研究成果】（研究計画に対する達成度 : 100 %）**

本研究における検討は、(1) カルシウム担持炭素化物の開発、(2) 開発した炭素化物を用いた室内ライシメータ試験によるリン固定能の評価、および(3) 実水田における炭素化物施用時の水稻生育への影響評価の3項目の検討を計画し、これらを概ね達成した。

本研究目的の達成により、廃棄物であるもみ殻およびカキ殻のより有効な利活用法としてリン吸着能という機能性を炭素化物に付与でき、また鉄鋼スラグの更なる利活用法を見出し、これを適用することによりリン循環型水田システムを達成することで、国内のリン需給安定化に貢献した。

**【本文】**

(1) カルシウム担持炭素化物の開発については、もみ殻にCa源としてCa(OH)<sub>2</sub>試薬、水和カキ殻(HOC(Ca(OH)<sub>2</sub>相当))、鉄鋼スラグ(A社よりご提供いただいた高炉スラグ(GS1)、転炉系スラグ(CS1)、B社よりご提供いただいた高炉スラグ(GS2)、転炉系スラグ(蒸気エージング処理前:CS2、処理後:CS2A))を組み合わせてCa担持炭素化物を作製した。作製した炭素化物のCa含有量はCa源としてCa(OH)<sub>2</sub>形態を用いた炭素化物で最も高く、次いで転炉系スラグを用いた炭素化物であり、また転炉系スラグを用いた炭素化物ではFe含有量も高い傾向が見られ、リンはFeとも吸着反応を示すことから、より高いリン吸着能が期

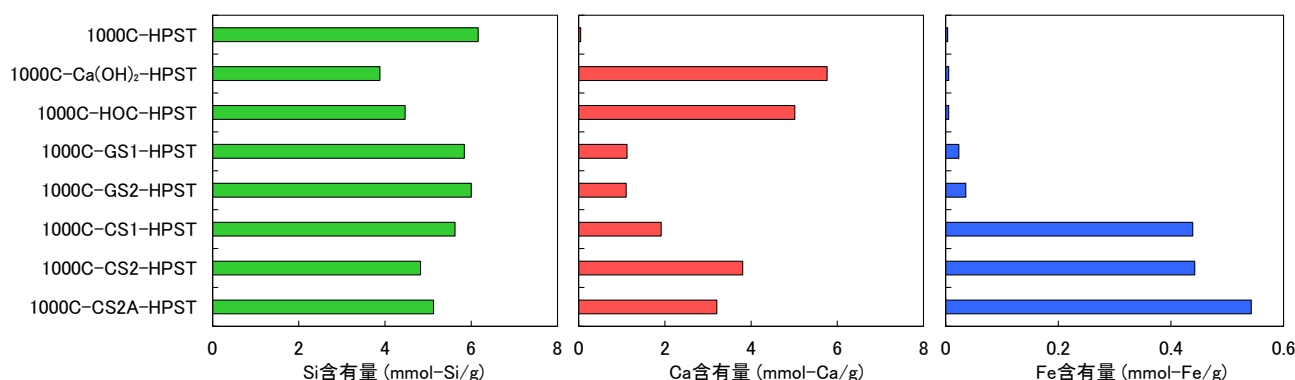


図1 カルシウム担持炭素化物のSi、Ca、及びFe含有量

待された(図1)。これらの炭素化物のリン吸着能の評価から、水和カキ殻と転炉系スラグを用いた炭素化物はCa源として十分に利用可能であることが明らかとなった。

(2) 開発した炭素化物を用いた室内ライシメータ試験によるリン固定能の評価については、実水田を想定した室内ライシメータ試験において、Ca担持炭素化物の施用によって土壌から表面水へリンの流出を約半分に低減でき、施肥によるリンを土壌中に保持できることが明らかとなった。

(3) 実水田における炭素化物施用時の水稻生育への影響評価については、上記の知見を踏まえて、新潟県五泉市の水稻農家から水田の一部を借り(図2)、実水田へのCa担持炭素化物施用による実証試験を行ったところ、

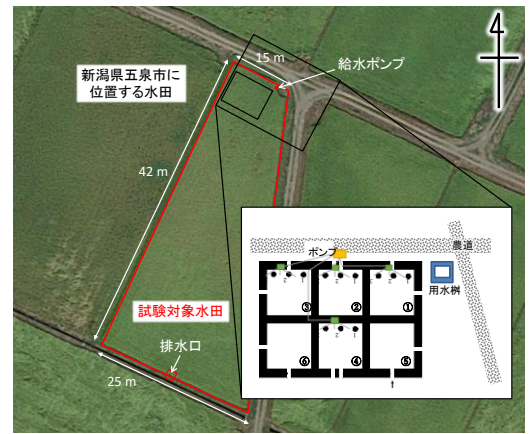


図2 実証試験対象水田

転炉系スラグを用いて作製した炭素化物において水稻への生育影響を与えず(図3)に従来の農法と同等の収穫量を得る(表1)ことが確認され、施肥されたリンが水田内に保持されており、かつ保持されたリンが水稻による利用性を保っており、生育に活用され得ることも確認された。さらにリン流出負荷量の評価から、炭素化物施用の有無によって約28%のリン資源の節減が可能であり(図4)、本研究のリン循環型水田システムの有用性が実証された。また全国の作付け水田(約2百万ha)への適用により転炉系スラグを約90万t利活用し得ることが期待できた。

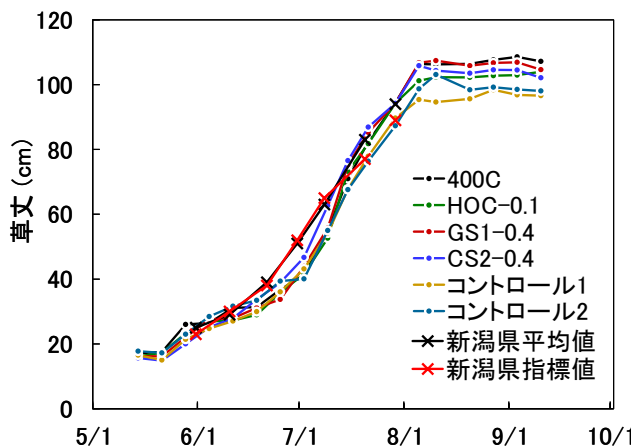


図3 実証試験における生育評価の例

表1 実証試験における収量評価の例

試験区画	籾収量 (kg/10a)	精玄米重 (kg/10a)
400C	733.3 ± 3.6	606.5 ± 4.3
HOC-0.1	616.2 ± 0.4	504.3 ± 10.0
GS1-0.4	627.7 ± 4.1	514.6 ± 9.6
CS2-0.4	676.2 ± 1.4	543.1 ± 8.0
コントロール1	580.5 ± 4.8	477.7 ± 2.0
コントロール2	592.6 ± 1.9	501.3 ± 16.0
試験区外水田	566.2 ± 0.7	463.9 ± 14.0
全国平均 <sup>23)</sup>		535
新潟県目標値 <sup>24)</sup>		540

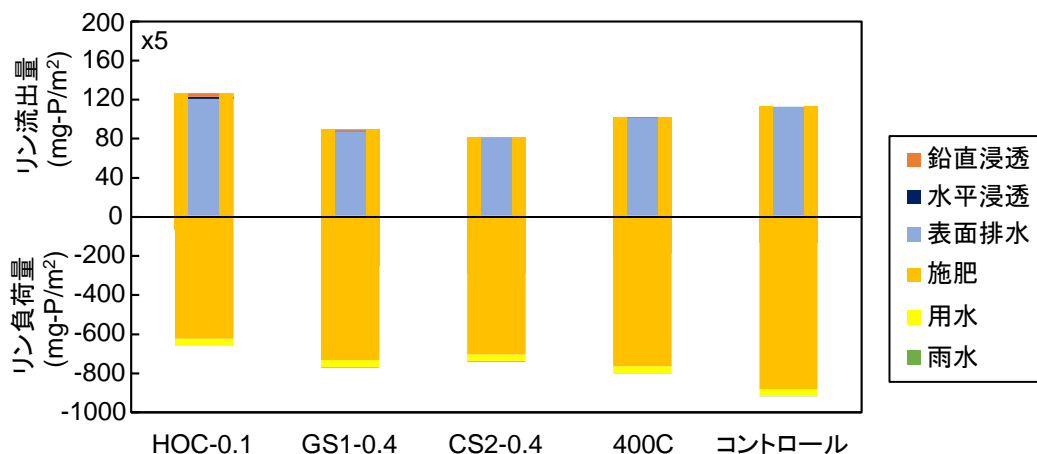


図4 灌漑期におけるリン積算流出負荷の経時変化

報告書番号	20 土水-416	
研究テーマ	新規腐食性硝酸塩還元菌の新規モニタリング技術の開発	
所 属	役 職	氏 名
(国研)理化学研究所 バイオリソース研究センター	専任研究員	飯野 隆夫

### 【申請書記載の目的】

微生物が金属腐食を誘起する微生物腐食は、酸素が枯渇した嫌気環境でも腐食が生じたり、局所的な腐食(孔食)が生じることから問題視されている。近年、筆者らは原油由来の新種の硝酸塩還元菌が金属腐食を引き起こすことを明らかにしたが、微生物腐食リスク評価技術構築のためには知見が不十分である。本申請課題では、鉄腐食性硝酸塩還元菌を新たに分離・培養し、それらの鉄腐食発生の特徴を明らかに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%)

原油由来の集積培養物から、鉄腐食性硝酸塩還元菌である *Prolixibacter denitrificans* と系統的に近縁な細菌 SD074 株を純粋分離した。本株は、硝酸塩と酵母エキス存在下で、無菌区の 20~25 倍の鉄イオンを金属鉄 (Fe<sup>0</sup>) から溶出し、鉄腐食能を有することが明らかとなった。*Prolixibacter* sp. SD074 株による鉄腐食を継時的に観察した結果、SD074 株が硝酸還元により亜硝酸を生成し、その亜硝酸により金属鉄が化学的に酸化されるものと推定した。

### 【本文】

微生物腐食の主な原因菌は硫酸塩還元菌 (SRB) やメタン生成アーキア (メタン菌)とされ、数々の研究が行われてきた。一方、原油由来の新種の硝酸塩還元菌が金属腐食を引き起こすことが明らかとなった。自然調和型の防食対策が求められる現代においては、無作為な防食措置ではなく、金属腐食の原因菌の実態と生態系を掌握した上で効果的な防食対策を講じることが必要不可欠であるが、鉄腐食性硝酸塩還元菌に関する知見は乏しい。そこで、本申請課題では、微生物腐食リスク評価技術構築の為に、鉄腐食性硝酸塩還元菌を新たに分離・培養すると共に、鉄腐食発生メカニズムとその特徴を明らかにすることを目的とした。

新たな鉄腐食性硝酸塩還元菌として、原油由来の集積培養物から、鉄腐食性硝酸塩還元菌である *Prolixibacter denitrificans* と系統的に近縁な細菌 SD074 株を純粋分離した。SD074 株は系統的に *Bacteroidales* 目の *Prolixibacteraceae* 科に属する *P. denitrificans* と *Prolixibacter bellariivorans*

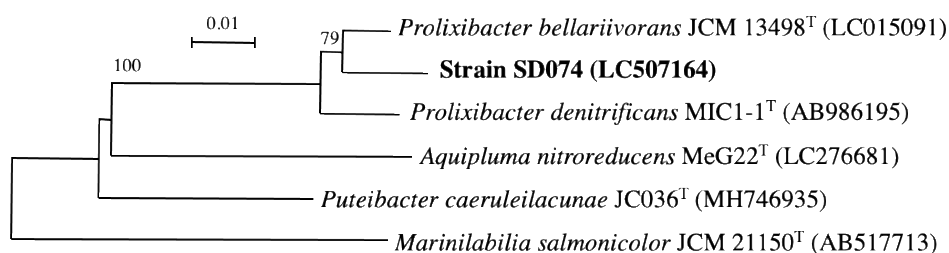


図 1. 16S rRNA 遺伝子塩基配列に基づく SD074 株の系統位置

と最も近縁であったが、16S rRNA 遺伝子塩基配列の相同性は 95.6-97.3 %と低く、*Prolixibacter* 属の新種の細菌であると考えられた (図 1)。

*Prolixibacter* sp. SD074 株は、硝酸塩と酵母エキス存在下で、無菌区と比べて 20~25 倍の鉄イオンを金属鉄 (Fe<sup>0</sup>) から溶出し、鉄腐食能を有することが明らかとなった。金属鉄片の断面構造解析を行った結果、*Prolixibacter* sp. SD074 株の培養液に沈めた金属鉄片は減肉し、金属鉄片上に付着産物が付着していた。既報の *P. denitrificans* MIC1-1 株により腐食した鉄片と比較すると、SD074 株の培養液に沈めた金属鉄片の方がより減肉し、付着物量も多いことが観察された。培養液中の腐食生成物は、*Prolixibacter* sp. SD074 株と *P. denitrificans* MIC1-1 株に共通して、炭酸鉄 (FeCO<sub>3</sub>) とリン酸鉄 (FePO<sub>3</sub>) が形成されていた。*Prolixibacter* sp. SD074 株の培養液中には、上述の他、FeOFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と FeO(OH) が時折検出された。無菌区から FePO<sub>3</sub> が検出されたことから、FeCO<sub>3</sub> や FeOFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO(OH) の形成が *Prolixibacter* 属細菌による金属腐食の特徴と考えられた。

*Prolixibacter* sp. SD074 株による鉄腐食では、鉄酸化と硝酸還元に伴い、亜硝酸とアンモニウムが生成された。鉄イオンの溶出は 7 日を経過した後に観察された。一方、金属鉄を含む培養液中の硝酸濃度の推移と金属鉄を含まない培養液中の硝酸濃度の推移はほぼ同じであった。したがって、*Prolixibacter* sp. SD074 株の硝酸還元では、酵母エキスが主要の電子供与体として利用されており、金属鉄は利用されていないと考えられた。興味深いことに、金属鉄を含む培養液中の亜硝酸濃度は 7 日目まで増加した後、減少する現象がみられた。この減少は、強力な酸化剤である亜硝酸の影響で金属鉄が化学的に酸化され、亜硝酸からアンモニウムに還元されたものと解釈できる。以上の結果から、*Prolixibacter* sp. SD074 株による金属鉄腐食では、硝酸還元により生成された亜硝酸による化学的酸化により金属鉄が酸化されるものと推定した。鉄腐食性の *Prolixibacter* 属細菌を複数株取得できたことから、今後、これらの硝酸還元に関連する遺伝子等を特定することが可能となる。本属に特有の遺伝子をマーカー遺伝子としたモニタリング技術を構築することが可能であり、有益な知見を得るに至った。

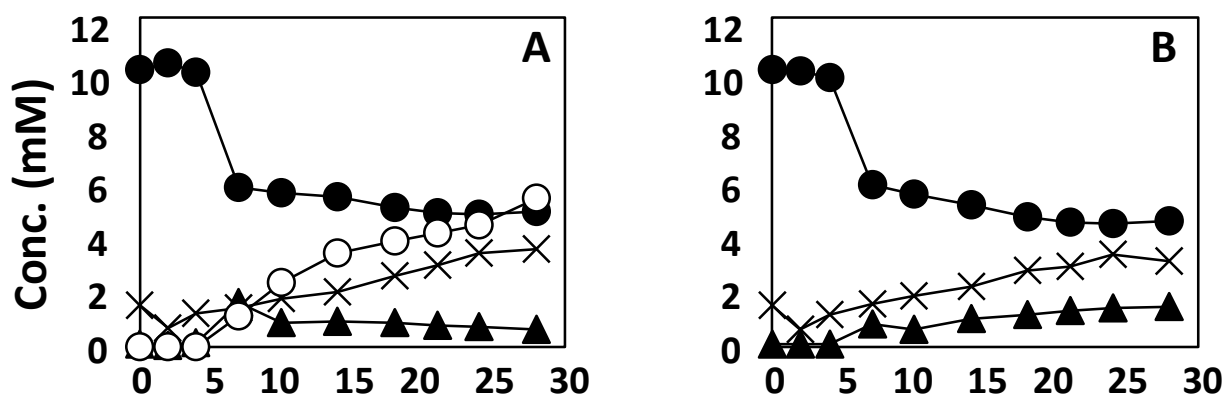


図 2. *Prolixibacter* sp. SD074 株による溶出鉄、硝酸、亜硝酸、アンモニウム濃度の継時的な変化。培地; 金属鉄と 10 mM 硝酸、0.5 % (w/v) 酵母エキスを含む人工海水培地 (A), 10 mM 硝酸、0.5 % (w/v) 酵母エキスを含み、金属鉄を含まない人工海水培地 (B)。○; 鉄イオン濃度, ●; 硝酸イオン濃度, ▲; 亜硝酸イオン濃度, ×; アンモニウムイオン濃度。実験値は 3 連 ( $n=3$ ) で実施した実験から得られた平均値。



報告書番号	18・19・20土水ー417		
研究テーマ	底質環境 DNA 手法確立のための各種起源由来 DNA の分解動態の定式化		
所 属	役 職	氏 名	
東京大学環境安全研究センター	教授	中島 典之	
東京大学大学院工学系研究科	講師	飛野 智宏	

### 【申請書記載の目的】

水環境管理において生態系保全が重要視され、環境の分析に加えて生態系そのものの調査が不可欠と考えられる。新たな調査手法として期待される環境 DNA 技術は定量性の観点で課題があり、環境 DNA の生成と分解の動力的な理解を深める必要がある。本研究では底質中 DNA の分解動力学に着目し、様々な環境 DNA 起源試料を調製し、それらの室内分解実験を体系的に実施し、環境 DNA 技術活用に当たっての重要な基盤を固めることを目的とする。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100 %)

当初の計画通り、複数の環境 DNA 起源試料を調製し、そのうち死骸由来および上位捕食者糞由来の DNA について分解実験を実施し、その分解を定量的に明らかにできた。底生甲殻類の環境 DNA 起源に関し詳細に検討し分解を定量化した研究の前例はなく、新規性の高い研究である。明らかとなった分解特性の違いを考慮すると、底生甲殻類の環境中 DNA は上位生物の捕食(排糞)を通じて底生甲殻類自体の増殖状況を間接的に反映している可能性が高いと言える。上位生物の糞の分解も含めた更なる実験の必要性が指摘でき、今後の更なる研究の展開が期待される。

### 【本文】

本研究課題では、底質中 DNA の分解動力学に着目し環境中の DNA 量と生物存在量とを結びつけるための知見の重要な基盤を固めることを目的として、環境 DNA の起源となる試料を調製し、それらの室内分解実験を体系的に実施した。ニホンドロソコエビを対象生物と設定し、起源試料の調製、分解実験、分解機構の解明という3つの項目で研究を遂行し、以下の結論を得た。

#### 1) 起源試料の調製

環境DNA分析において、その起源が多様であることは認識されているが、体系的な研究の事例は少ない。今回は、ニホンドロソコエビの死骸と上位捕食者(マハゼ)の糞を起源試料として調製(図1)し、分解実験に供することに成功した。ニホンドロソコエビの排泄物、脱皮殻、巣穴成分についても採取、DNA分析を試みたが、現時点では分析感度に限界があり、分解実験に供することは難しいと結論付けた。なお、上位捕食者(魚)の糞については、実環境中でさらに分解生物(多毛類等)が変質させる可能性があり、今後の更なる検討の余地がある。

#### 2) 分解実験

暗所のビーカー試験により、ニホンドロソコエビの死骸と上位捕食者（マハゼ）の糞の分解経時変化を測定した（図2）。ニホンドロソコエビの死骸中DNAの分解の一次反応速度係数を求めると  $0.13 \text{ hr}^{-1}$  となり、試験系内の微生物濃度を一定とみなして計算すると  $1.6 \times 10^{-7} \text{ hr}^{-1} \cdot (\text{count}/\text{mL})^{-1}$  となった。ニホンドロソコエビ成長過程の残渣中DNAの分解速度（既報）は  $1.9 \times 10^{-8} \text{ hr}^{-1} \cdot (\text{count}/\text{mL})^{-1}$  であり、上位捕食者糞中DNAが3日間ではほぼ分解されなかったことから、死骸由来DNAは環境中でより分解されやすいことが示唆された。現場の生態系（捕食・被食関係及び微生物叢）に依存するが、環境底泥中に残存するニホンドロソコエビDNAは被食残渣の可能性が高い。

### 3) 分解機構の解明

分解過程試料の菌叢解析を行い、その特性を定性的に解釈した。どちらの分解試料においても分解開始後最初のサンプリング（3~5 h）の間に大きく細菌構成が変化し、Vibrionaceae 科、Comamonadaceae 科など特定のグループが優占することが分かった。これらの分解時に優占微生物（Family レベル）は環境底泥試料中では優占しておらず、現場で同様の分解が進行するかどうかは今後の確認が必要である。

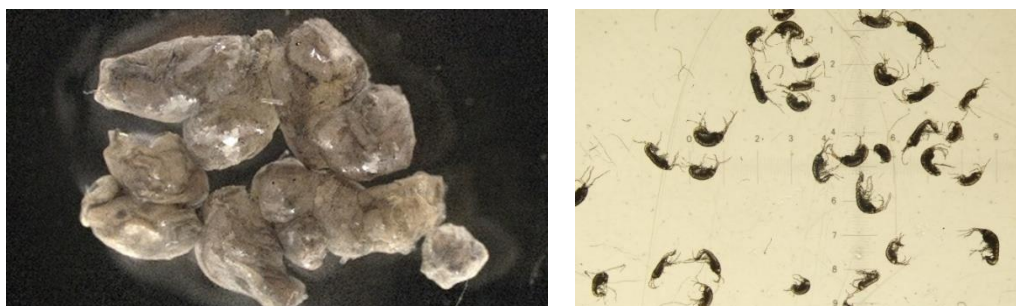


図1 環境DNA起源試料

(左) ニホンドロソコエビを捕食したマハゼの糞、(右) ニホンドロソコエビ死骸

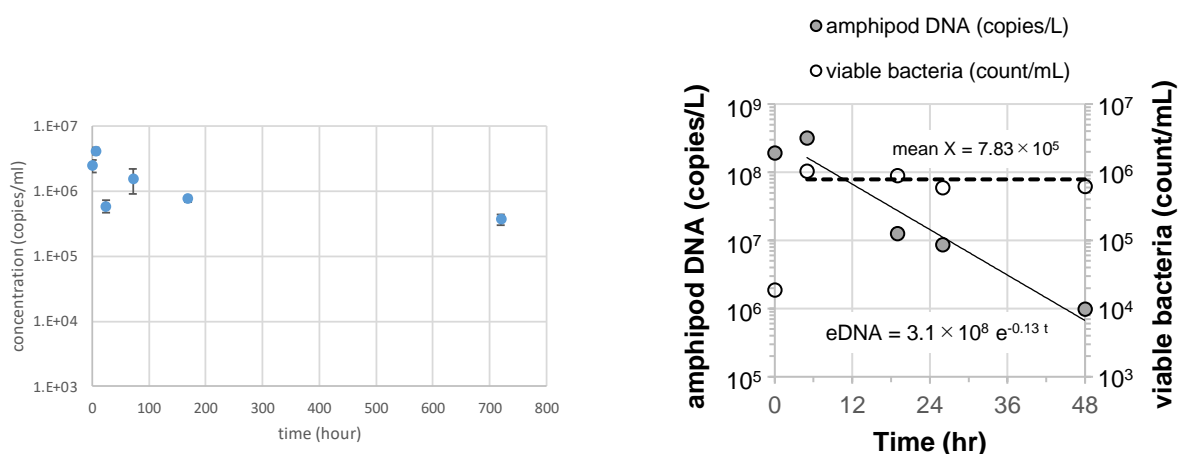


図2 起源試料中DNAの分解経過（縦軸：ニホンドロソコエビCOI領域の遺伝子数）

(左) 上位捕食者糞、(右) 死骸

報告書番号	19・20土水-418		
研究テーマ	鉄系底質改善剤が底生多毛類に及ぼす影響		
	所 属	役 職	氏 名
	(国研) 海上・港湾・航空技術研究所 港湾空港技術研究所 海洋環境制御システム研究領域 海洋汚染防除研究グループ	グループ長	井上 徹教

### 【申請書記載の目的】

散布された鉄剤が海底に生息する底生動物に与える影響は不明な点が多く、鉄粉散布により多毛類の生理生態機能へ影響を与える恐れが生じる可能性があるならば、早急な対策が必要となってくる。干潟を含む海洋生態系からの観点からも、鉄剤による影響評価を行うことが重要であることから、シノブハネエラスピオを対象生物として鉄粉散布による生理生態機能への影響評価を、暴露試験を通して検討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 : 100%)

シノブハネエラスピオを鉄粉(0 価の鉄)に暴露した状態で培養し、その生残率の計測および生理反応解明試験を行った結果から、その影響を検討した。その結果、鉄粉はシノブハネエラスピオに悪影響を及ぼす可能性が示された。従来より様々な鉄材料が沿岸環境改善技術として用いられているが、利用の際には、鉄材の形態に注意すべきであること、0 価の場合はその使用量(単位面積当たりの密度)について適量を使用すべきであることが示された。本成果は、今後の鉄材利用による沿岸環境改善技術に明確な指針を与えるものとなる。

### 【本文】

#### 鉄材への暴露実験

シノブハネエラスピオの鉄材への暴露実験として、シノブハネエラスピオを培養している海水に、鉄材量に勾配をつけて添加した実験を行った。培養には実験用シャーレを用い、それぞれのシャーレには、人工海水を入れ、シノブハネエラスピオ1 個体を入れた。さらにこれらのシャーレについて、鉄添加量を  $0.011 \text{ g cm}^{-2}$ 、 $0.022 \text{ g cm}^{-2}$ 、 $0.045 \text{ g cm}^{-2}$ 、 $0.090 \text{ g cm}^{-2}$ 、 $0.180 \text{ g cm}^{-2}$  の5段階に勾配をつけて投入した実験区を各20 個、鉄材を添加しない対照区を20 個、計120 個用意した。鉄材として、鉄粉を使用した。培養は  $20^{\circ}\text{C}$  で行い、培養開始から4 日目、7 日目、14 日目、28 日目の生残率、行動異常を目視観察によって確認した。

暴露実験から得られたシノブハネエラスピオの生残率を図1に示した。シノブハネエラスピオの鉄材影響をみると、 $0.18 \text{ g cm}^{-2}$ 以上の鉄粉量によって、7 日目に生残率が50%以下となり、28 日目に  $0.045 \text{ g cm}^{-2}$ 以上の鉄粉量で生残率が50%以下となった。また、生残率を生残度(生残を1、斃死を0としたときの20 個体の生残割合)としたとき、鉄材の影響(Repeated measures ANOVA :  $p < 0.01$ )で実験日数が経過するにつれて有意に生存率が低下した(Repeated measures ANOVA :  $p < 0.001$ )。このことから、鉄粉つまりは0 価の鉄の影響があることは明らかであった。

#### 生理反応解析

次に、鉄への暴露培養実験を行った個体試料よりRNA抽出を行い、RNA-seq 解析解析を行った。次に、

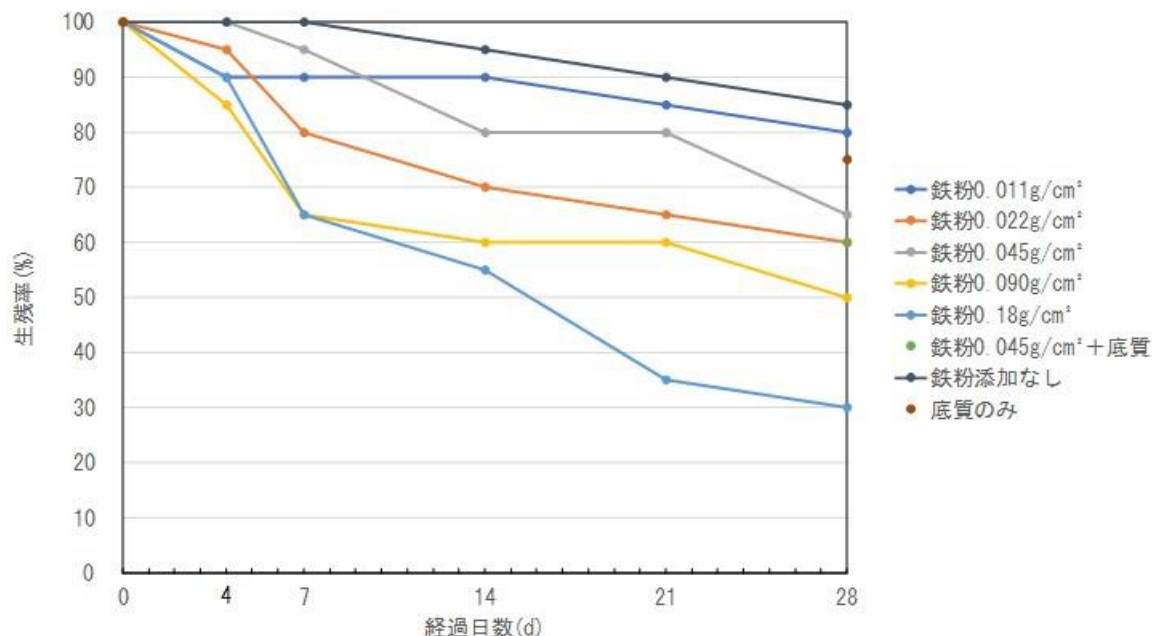


図1 暴露実験のシノブハネエラスピオの生残率

De novo transcription assemblyにより作成したシノブハネエラスピオの遺伝子カタログに対して、鉄材及び貧酸素の影響を受けて発現量が変化した遺伝子群に着目した。そして、Gene Ontology データベース及びKEGG (Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes) を用いて、遺伝子群の機能解析のためのGO解析と代謝経路等の解析のためのパスウェイ解析の結果を比較し、鉄材及び貧酸素によるゴカイ類の生理反応解明のための詳細な検討を行った。KEGGではシノブハネエラスピオの代謝マップの登録がなかったため、ゴカイ類と同じ環形動物門であるヒル綱の*Helobdella robusta*の代謝経路を代替して解析することとし、既存文献を参照し、ゴカイ類の代謝経路の把握を行った。

その結果、収縮等の行動に関するカルシウムイオン結合に関する遺伝子群の発現が減少したことで、鉄材に反応できなかった可能性が考えられた。また、発現が増加している遺伝子群をみると、細胞内での自己分解がみられる一方で、グルコースやアミノ酸の分解、生成に影響する酵素や、ATPアーゼの生合成、タンパク質の輸送等の代謝に関係する遺伝子群の増加がみられ、生体を維持しようとする生理反応がみられた。

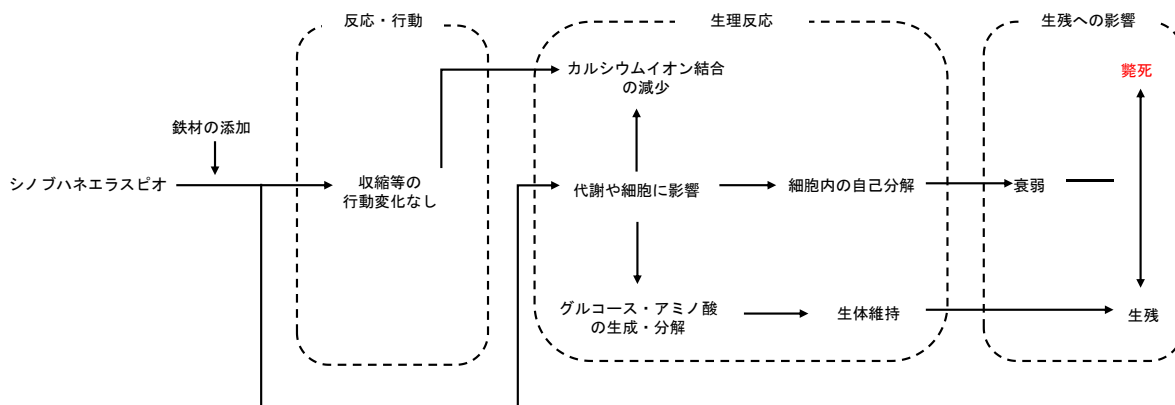


図2 シノブハネエラスピオの鉄材影響と生理反応

以上から、生物影響を低減させるためには、鉄材として、鉄粉(0価の鉄)ではなく水酸化鉄や酸化鉄を用い、鉄粉を用いる場合は散布量を制限する必要があることがわかった。

報告書番号	20土水-419		
研究テーマ	河川栄養塩類供給変化による河川、沿岸部への影響の推定法研究		
	所 属	役 職	氏 名
	三重県保健環境研究所 環境研究室	主幹研究員	奥山 幸俊
	三重県保健環境研究所 環境研究室	主査研究員	森 理佳
	三重県保健環境研究所 環境研究室	主幹研究員	今村 一貴
	三重県保健環境研究所 環境研究室	研究員	渡邊 卓弥
	三重県保健環境研究所 環境研究室	研究員	石田 健太

### 【申請書記載の目的】

閉鎖性水域である伊勢湾の沿岸部では、養殖海苔の色落ち被害発生など水産資源の生産上の問題・課題があり、伊勢湾沿岸部の水質に認められる地域ごとの偏在と関係があると推定。水質偏在の原因のひとつとして考えられる流入河川の負荷について、実態を調査し、負荷が栄養塩類の供給という観点から評価するための調査・評価手法を策定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 : 45%)

調査対象とした安濃川について、およそ1年間の調査を終了した。水質汚濁防止法に基づく発生汚濁負荷量調査の集計値と現地調査結果との差、及び実負荷の季節変動状況を把握することができた。発生汚濁負荷量集計値の情報を基に河川流域において発生する系統別、事業別の負荷量の変遷を考慮し、沿岸部海域での水産資源確保を目指した施策に反映させることができる簡易な調査・推定方法を検討しており、今後、安濃川以外の河川についても調査範囲を拡張する。

### 【本文】

(調査結果等)

安濃川は伊勢平野の中央部に位置する津市内(中勢地域)をほぼ東西に、布引山地、経ヶ峰等の山間部から伊勢湾に流下する幹線流路延長23.9kmの2級河川である。安濃川の調査地点は河口より約2.4

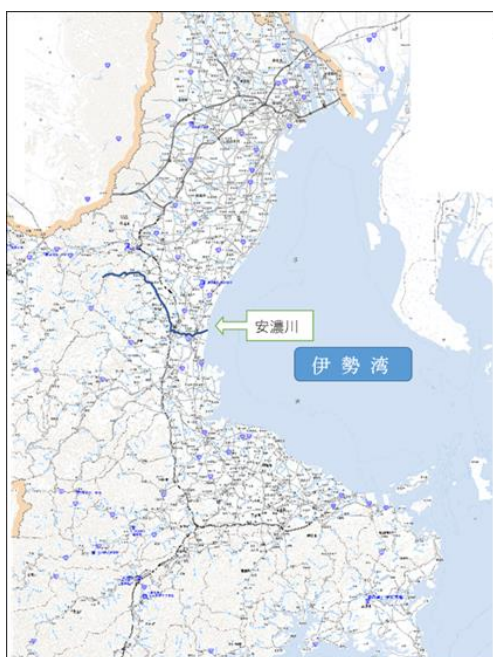


図1 安濃川位置図

kmにある御山荘橋(環境基準点)を基点に上流側の3地点で合計4地点と支流2河川3地点とした。参考として支流に流入する生活系排水路2地点、農業系排水路1地点を調査地点とした。御山荘橋を本研究における伊勢湾への流入負荷量の検証地点とした。

各調査地点における水質等の調査結果より有機物生分解状況の指標BOD/COD比を図2に、硝化状況の指標NH<sub>3</sub>/TN比を図3に表した。水温の低下に伴い生物活性が弱くなる冬季にはBOD/COD比、NH<sub>3</sub>/TN比ともに指標数値が大きくなる傾向が認められた。御山荘橋の指標数値が上流部の三本松橋より急に高い数値となっている原因は、御山荘橋の上流部で合流する美濃屋川の影響によるものと推察する。美濃屋川は安濃川との合流地点付近にある住宅地域からの生活系排水が流入し、比較的負荷の高い状況となっている。

御山荘橋におけるCOD(化学的酸素要求量)、TN(全窒素)、TP(全リン)の負荷量の状況を図4~6に表した。COD負荷量は、

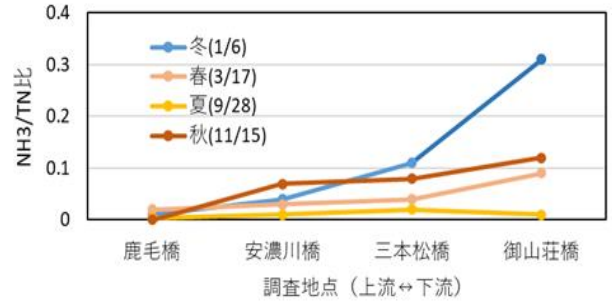
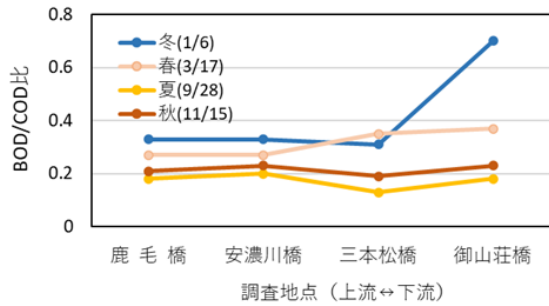


図 2 安濃川 BOD/COD 比

図 3 安濃川 NH<sub>3</sub>/TN 比

1月及び3月から9月までは平成30年度の発生汚濁負荷量集計値を上回っているのに対し、TN及びTPの負荷量は年間を通してほぼ集計値以下であった。COD、TN、TP各負荷量の年間変動の増減パ

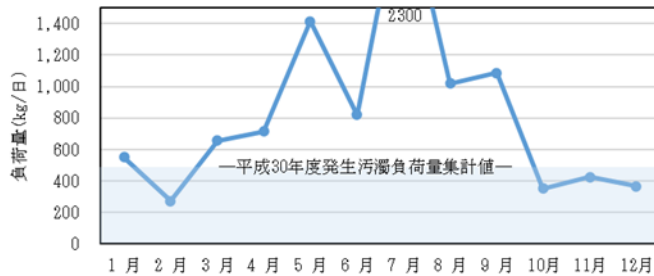


図 4 COD 負荷量 (2021年御山荘橋)

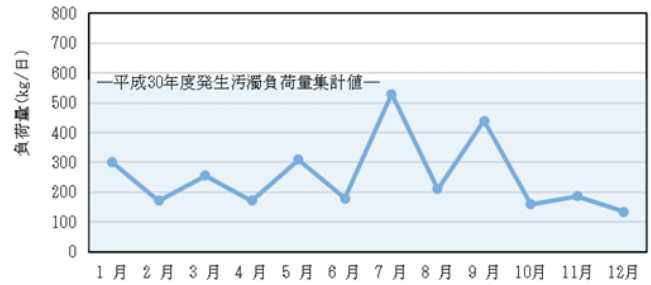


図 5 TN 負荷量 (2021年御山荘橋)



図 6 TP 負荷量 (2021年御山荘橋)

ターンは類似していたが、3月から9月におけるCOD負荷量の数値は降雨の影響による懸濁性物質の関与によるものか、あるいは内部生産が関わっていた可能性が考えられた。TN負荷、TP負荷は御山荘橋に到達するまでに内部生産に伴う一定量が吸収されたものと推測された。

御山荘橋の河川流量については、調査前5日間の津地域降雨量との相関を確認した。今後の負荷量調査において簡易的に調査を行う上で降雨量の情報が参考となる。(国土交通省 気象庁 HP)

安濃川における自浄作用について、現時点では正確な評価は出来ないが、調査地点4か所の有機物、窒素、リンなどの水質は下流ほど数値が高い傾向があり、下流部で合流する生活系排水などの影響が残った状態で流下している可能性が考えられた。自浄作用の実験においては、一定の有機物分解能を確認したことから、安濃川への負荷が流下する間に低減化されていると考えられる。

(今後の調査研究計画)

自浄作用と新たに流入する負荷とのバランス、加えて御山荘橋までの到達時間、水温などの要因が関わって負荷量が決まっていくことについて引き続き検証する。また、発生汚濁負荷量調査による集計結果を参考に、生活系、産業系、さらに業種、処理施設毎にそれぞれの発生負荷量を変化させた場合に試算される総負荷量について検討する。

安濃川以外の河川について調査範囲を拡張する。

報告書番号	18・19副産物—157	
研究テーマ	海域への鉄及び窒素・リンの供給と藻場形成との関係性評価	
所属	役職	氏名
東京大学大学院農学生命科学研究科 有明工業高等専門学校創造工学科	准教授 教授	山本 光夫 劉 丹

### 【申請書記載の目的】

大型の海藻群落が衰退・消失する磯焼けの問題に対し、転炉系製鋼スラグと堆肥（腐植物質）を利用した藻場再生技術の研究開発が行われてきた。本技術の効果的な利用には、陸域からの鉄や窒素・リンの供給や施肥の藻場形成との関係性や効果について更なる評価が必要である。本研究では、鉄や栄養塩の海藻への取り込みを「鉄含有量」と「窒素安定同位体比（ $\delta^{15}\text{N}$ ）」を指標として評価し、それらの関係性を明らかにすることを目指す。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度：95%）

本研究では、「1. 実海域における藻場形成への河川の影響評価」と「2. 鉄分供給ユニットの海藻生育促進への影響評価」を行ったが、1での河川・海域調査における河川、海水中の粒状有機物及び河口域付近の海藻中の $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{13}\text{C}$ の分析により、陸域から供給された栄養塩が海藻生育に影響を与えている可能性が示された。また2での海藻培養試験後の海藻中の $\delta^{15}\text{N}$ と炭素安定同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）の関係性評価により、堆肥が海藻生長に影響を与えることが示唆された。本研究により、鉄・栄養塩供給と海藻生育の直接的な関係性を示唆する成果が得られた。

### 【本文】

#### 研究方法

##### 1. 実海域における藻場形成への河川の影響評価：

長崎県対馬と北海道増毛町において河川・海域調査を実施したが、ここでは北海道増毛町についてのみ記述する。鉄鋼環境基金助成研究（16・17副産物—143）の成果に基づき、ポンオタルマナイ川（PO）に着目し、2019年7、9、12月、2020年10月の4回調査を行った。POは暑寒別川（SK）から農業用水として取水され、水田排水が集まって海域に流れ込む小川である。同様の古茶内川（KC）と合わせ、河川水（PO-R、SK-R、KC-R）と海水（PO-S、SK-S）の採水を行い、湛水期には水田の水（PO-PF）も採水した。2020年10月に、PO-S付近のホソメコンブを採取した。分析項目は、鉄及び栄養塩のほか、粒状有機物（POM）と海藻については $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ の分析を行った。

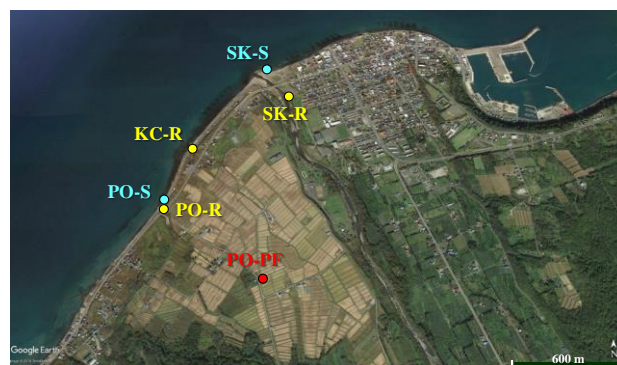


Fig. 2 調査測点図

同様の古茶内川（KC）と合わせ、河川水（PO-R、SK-R、KC-R）と海水（PO-S、SK-S）の採水を行い、湛水期には水田の水（PO-PF）も採水した。2020年10月に、PO-S付近のホソメコンブを採取した。分析項目は、鉄及び栄養塩のほか、粒状有機物（POM）と海藻については $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ の分析を行った。

##### 2. 鉄分供給ユニットの海藻生育促進への影響評価：

北海道増毛町で採取されたホソメコンブを利用した海藻培養試験を行った。培養試験方法は既往研究と同様とし、(1)製鋼スラグ+堆肥、(2)製鋼スラグのみ、(3)堆肥のみ、そして(4)培養液（海水）のみ（Blank）の4条件で培養を行い、終了後は海藻の鉄含有量をICP-MSにより分析するほか、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ の分析を同位体比質量分析計によって行うこととした。

## 結果と考察

### 1. 実海域における藻場形成への河川の影響評価

分析の結果、全鉄、溶存鉄ともに PO-R 及び KC-R は、SK-R に比べて調査期間を通じて高い濃度を示した。これは暑寒別川からの水が水田を通ることで鉄濃度が上昇したことを表しており、PO-PF の鉄濃度も河川水より大幅に高い分析値を示し、それを支持する結果となった。

Fig. 1 は、PO-R、SK-R、KC-R における 2019 年 12 月及び 2020 年 12 月の POM、2020 年 12 月の PO-S、SK-S における POM、そして PO-R の河口域付近で採取されたホソメコンブ (PO-Kelp) の  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{15}\text{N}$  の関係を示したグラフである。2019 年 12 月と 2020 年 12 月とで  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{15}\text{N}$  の値に多少の差があるものの、PO-S、SK-S、KC-R で異なる  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{15}\text{N}$  の値となっていることがわかる。SK-R が PO-R よりも低い値を示すのは水田排水の影響によるものであり、PO-R のよりも KC-R の  $\delta^{15}\text{N}$  が高い値であるのは上述した生活排水の影響が大きいためであると考えられた。PO-Kelp について、 $\delta^{15}\text{N}$  は PO-R 及び PO-S と同様の値を示しており、河川より供給された栄養塩の影響を受けている可能性が示唆された。

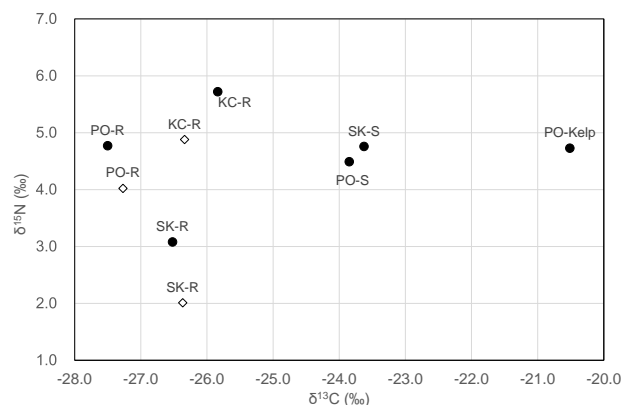


Fig. 1 POM 及び海藻の  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{15}\text{N}$  の関係 (◇: 2019年12月、●: 2020年10月)

### 2. 鉄分供給ユニットの海藻生育促進への影響評価

Fig. 2 に培養実験終了後の海藻中の  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{15}\text{N}$  の関係を示す。Raw-Compost は、実験に使用した堆肥の  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{15}\text{N}$  を表している。(1)製鋼スラグ+堆肥 (Slag + Compost)、(2)製鋼スラグのみ、(3)堆肥のみ、そして(4)Blank の 4 条件の差よりも、人工海水と天然海水の違いの方が  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{15}\text{N}$  の関係には大きな影響を及ぼしている。一方で Blank に比べて Compost の  $\delta^{15}\text{N}$  が人工海水、天然海水の両者ともに低くなっていることから、堆肥由来の栄養塩 (窒素) を海藻が吸収したという可能性が考えられる。その上で、Slag と Slag + Compost の条件を比較すると、人工海水、天然海水ともに Slag の  $\delta^{15}\text{N}$  から Slag + Compost の  $\delta^{15}\text{N}$  の値が低くなっており、堆肥が海藻生長に直接的に影響を与えていることを示唆する結果となった。

更なる検討をするために、既往研究で実施した海藻培養試験後に保管していた海藻の分析を行った。本試験は、PO-R 及び SK-R に加え、増毛町内の他河川 (SM-R) の河口域底質土壌からフミン酸 (HA) を抽出・精製し、①HA (0.5 mg/L) に鉄標準液 (Fe(III)-EDTA : 1  $\mu\text{M}$ ) を加えたもの、②HA だけ加えたもの、③ブランクの条件で培養を行ったものであった。その結果、HA 自体、①及び②の試験後の海藻中の  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{15}\text{N}$  の関係にも PO、SK、SM の条件でそれぞれ差がみられることが明らかとなった。このことは、HA が海藻生長に影響を与えていることを示唆する結果であると考えられ、製鋼スラグと堆肥の混合物 (鉄分供給ユニット) が海藻生長に寄与することを直接的に示すデータを得ることができた。

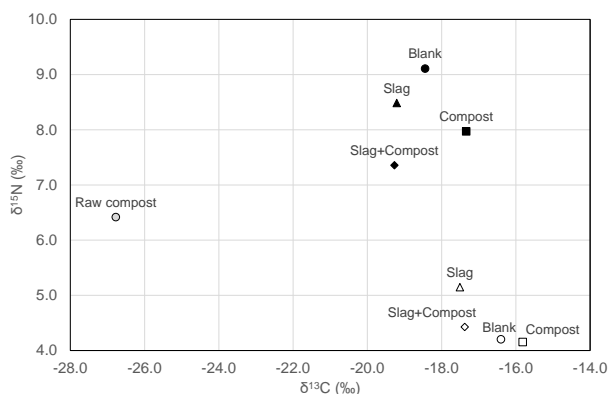


Fig. 2 培養試験後の海藻 (アrame) 及び使用したフミン酸中の  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{15}\text{N}$  の関係

### まとめ

藻場形成への河川の影響評価と鉄分供給ユニットの海藻生育促進への影響評価により、陸域からの鉄や窒素・リンの供給や施肥の藻場形成との直接的な関係性を示唆する成果が得られた。



報告書番号	18・19 副産物—159		
研究テーマ	鉄鋼スラグを活用した難利用リン資源の複合抽出技術の研究		
所属	役職	氏名	
日本工業大学 基幹工学部 応用化学科	教授	内田 祐一	

### 【申請書記載の目的】

鉄鋼スラグのさらなる高付加価値化の可能性として、スラグに含まれるリンの活用技術を模索すべく、いずれも難利用の鉄鋼スラグ中の産業由来のリン源と、下水スラッジ等の民生由来のリン源を複合させ、高温処理によりリン濃化相を析出させて同時にリンを抽出回収する技術の研究を目的とする。なお、本研究は当助成の環境保全技術課題のうち、(3)-①「鉄鋼スラグの利用技術及び高付加価値化技術」に関するものである。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100 %)

鉄鋼スラグ(脱リンスラグ)と下水スラッジの混合模擬試料として、共通成分の $[\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5]$ に $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を添加した試料を対象に、 $1300^\circ\text{C}$ 加熱後の相分離とPの分布を調査した。試料のSEM観察から、P濃化相として固相の $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{C}_3\text{P}$ )と液相の生成が確認された。画像解析によるP分布評価で、 $\text{C}_3\text{P}$ 相中に最大で87%程度のPが濃化した。また試料組成による固液相分離状況の変化が観察された。以上より、スラグとスラッジの混合によるPの同時回収が、P濃化相の形成と固液分離の制御により可能とのプロセス原理を獲得した。

### 【本文】

脱リンスラグと下水スラッジは主要成分が類似しており、後者はより多くのリンを含む。表1に脱リンスラグと下水スラッジの主要組成を示す。本研究では両者の混合を前提とするが、多成分系であるため、その混合物の高温における相関係は複雑と予想される。したがって、相平衡を基本的に把握するために、両者に共通の主要成分のCaOと $\text{SiO}_2$ 、およびリン回収の対象である $\text{P}_2\text{O}_5$ を考慮し $[\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5]$ 3成分を基本とし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を第四、第五成分として添加した試料についてリン濃化相の析出を調査した。

表1 脱リンスラグと下水スラッジの組成例 (mass%)

	CaO	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	FeO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	C/S*
脱リンスラグ	26.3	22.2	3.0	7.6	24.7	5.1	6.1	1.2
下水スラッジ	15.0	30.2	21.8	16.2	0.9	13.8	-	0.5

本研究の基本系である $[\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5]$ 三元系状態図上に、スラグとスラッジの組成を投影して図1に示す。これらの混合物の組成は、両者を結んだ線上に位置するが、 $\text{C}_2\text{S} \cdot \text{C}_3\text{P}$ 線より低CaO側にあり、相関係は不明瞭である。既往の状態図情報を手がかりに、CS、 $\text{C}_3\text{P}$ 、 $\text{C}_2\text{S} \cdot \text{C}_3\text{P}$ 固溶体を頂点とする三角形領域Mと、CS、 $\text{C}_3\text{P}$ 、 $\text{SiO}_2$ を頂点とする三角形領域Lを対象として考え、その相関係を $1300^\circ\text{C}$ において調査した。

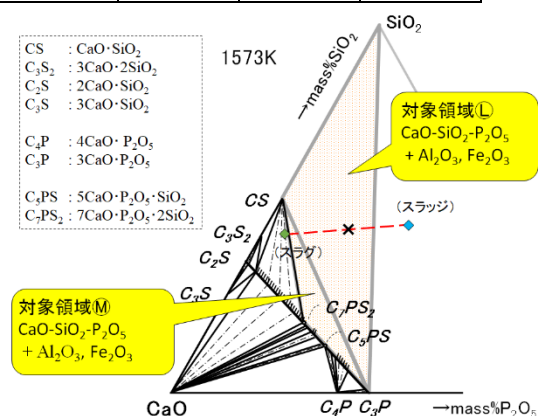


図1 本研究の対象組成

領域 M は CS と  $C_2S$ - $C_3P_{ss}$  の共存域、領域 L は CS、 $C_3P$ 、 $SiO_2$  の 3 相共存域であることが確認された。両領域の P 濃化相を比較すると領域 L の  $C_3P$  ( $3CaO \cdot P_2O_5$ ) の方が高 P 濃度であるため、以降は領域 L をベースとした検討を行った。

図 1 の×印のバルク組成(スラグとスラッジの 1:1 混合相当、 $C/S=0.8$ )に  $Al_2O_3$  および  $Fe_2O_3$  を 13mass% まで添加したところ、いずれも液相が生成したが、P 濃化相の  $C_3P$  相は残存していた。また  $C_3P$  相には  $Al_2O_3$  より  $Fe_2O_3$  の方が多く混入していた。

また、上記の 10mass%  $Al_2O_3$  試料の  $CaO/SiO_2$  (以下  $C/S$ ) を 0.6~1.7 に変化させた試料の SEM 画像を抜粋して図 2 に示す。いずれの試料でも  $C_3P$  固相と液相が確認されたが、固相と液相の分離状態は  $C/S$  ごとに大きく異なっていた。特に  $C/S=1.0$  で固液の極端な分離が確認された。

図 3 には各種試料の画像解析で得られた試料中の P バランスをそれぞれ示す。液相に含まれる P の割合は、 $Al_2O_3$  添加系試料では概ね 2 割以下であったのに対し、 $Fe_2O_3$  添加系試料では 2 割以上となっていた。10mass%  $Al_2O_3$  で  $C/S=0.6\sim 1.0$  の試料において、 $C_3P$  相に含まれる P の割合が 87% 程度と高位になることを確認した。また、析出した  $C_3P$  相への他成分の混入については、 $Al_2O_3$  の方が  $Fe_2O_3$  よりも少ないことが確認された。即ち、 $Al_2O_3$  添加系試料の方が P 濃化の観点で有利といえる。

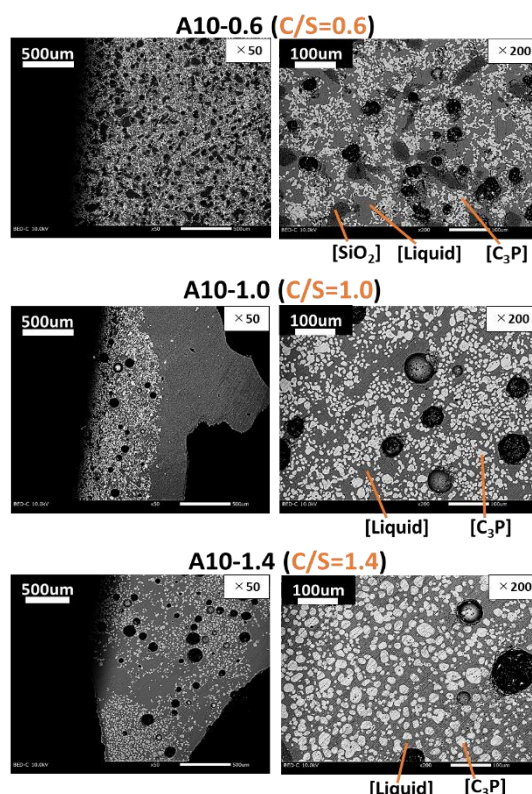


図 2 C/S の異なる試料の SEM 画像

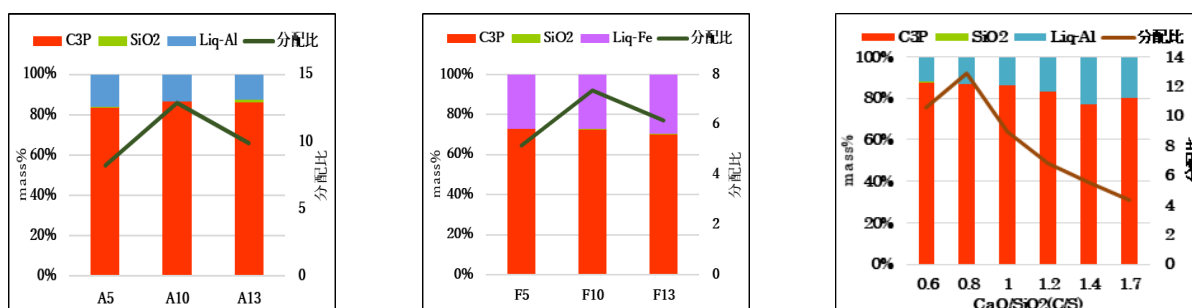


図 3 各試料中の P バランス ( $Al_2O_3$  添加試料、 $Fe_2O_3$  添加試料、 $C/S$  変更試料)

さらに 10mass%  $Al_2O_3$  で  $C/S=1.0$  の試料に第 5 成分として  $Fe_2O_3$  を添加した試料では、液相量が増加したものの  $C_3P$  相は残存していたが、固液の分離状況がやや悪化していた。このように、試料組成により固液の分離状況が大きく異なる様子が確認されたが、生成した液相の粘度が  $C_3P$  相の分離に影響することが予想された。熱力学計算ソフト FactSage を使い、固液分離の良好であった試料の液相計算粘度 32.1 Pa·s を本実験の最適値と見なした。これに基づき、上記試料の加熱温度を 1250°C とし、液相粘度を増大(6.4→16.7 Pa·s)させたところ、図 4 のように固液分離の改善が見られた。

以上より、脱リンスラグと下水スラッジの混合試料からの P の同時回収が、高温処理による試料組成や加熱温度の適切な制御に基づき、P 濃化相の形成と分離により可能であるとのプロセス原理を獲得した。

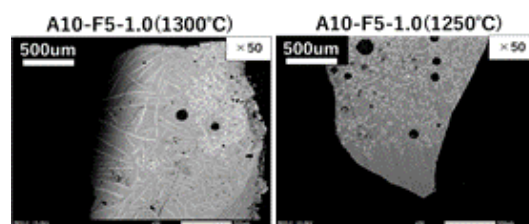


図 4 加熱温度による固液分離の変化

報告書番号	18・19副産物—160		
研究テーマ	製鋼スラグの再利用率と品質を向上させるための新規分析法の確立		
	所 属	役 職	氏 名
	東北大学金属材料研究所	准教授	今宿 晋

### 【申請書記載の目的】

製鋼スラグは、4割以上が路盤材として再利用されているが、製鋼スラグ中に遊離 CaO および遊離 MgO が残留していれば、雨水や大気中の水分と反応して膨張し、路盤材が破壊する原因となる。本研究では、X線励起ルミネッセンス(X-ray Excited Optical Luminescence: XEOL)法を用い、製鋼スラグ中に含まれる遊離 CaO および遊離 MgO を迅速に検出できる手法を確立する。さらに、製鋼スラグ中の遊離 CaO および遊離 MgO を定量する手法の確立にも挑戦する。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

本研究では、カソードルミネッセンス(Cathodoluminescence: CL)法および XEOL 法を用いて、製鋼スラグ中の鉱物相のスペクトルおよび発光色を調査した。その結果、検出波長が 420~680 nm と 350~1000 nm の 2 種類カメラを用いることで、発光色と発光強度から遊離 CaO と遊離 MgO を製鋼スラグに含まれる他の鉱物相と識別できることがわかった。また、実製鋼スラグ中の遊離 CaO は大気中 1000 °C で急冷することで、橙色の発光を示し、橙色の発光領域の面積から遊離 CaO の体積分率を推定できることがわかった。以上の結果、XEOL 法はエージング前の製鋼スラグに含まれる遊離 CaO のオンサイト定量分析には有効であると考えられる。

### 【本文】

本研究では、XEOL 法を用いて、製鋼スラグ中に含まれる遊離 CaO および遊離 MgO を迅速に検出できる手法を確立するため、次の 2 つの項目について研究を行った。①模擬製鋼スラグを用いた遊離 MgO のスペクトルデータの取得、②実製鋼スラグを用いた遊離 CaO の定量分析法の確立。①では、模擬製鋼スラグ中の各鉱物相のスペクトルを個別に収集する必要があるため、XEOL 法では難しい微小領域の発光スペクトルの測定が可能な CL 法を用いた。CL 法は XEOL 法と同じ原理で X 線の代わりに電子線を用いる測定方法である。②では、CL 法および XEOL 法を用いて、測定を行った。

遊離 MgO を含む模擬製鋼スラグ(CaO: 50 mass%, SiO<sub>2</sub>: 15 mass%, FeO: 11 mass%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 11 mass%, MgO: 10 mass%, MnO: 3 mass%)を 1500 °C のアルゴン雰囲気で作製し、CL 測定したところ、755 nm 付近に MgO 中に数%含まれる Mn<sup>2+</sup>に起因する発光ピークが存在した(図 1(c))。350~1000 nm の波長範囲の光を検出できるカメラを用いて CL 像の撮影を行ったところ、遊離 MgO による赤色の強い発光が検出された(図 1(b))。その他の領域は、2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>, 3CaO·SiO<sub>2</sub> が存在していたが、発光は検出されなかった。以上の結果、CL 像の発光色から遊離 MgO を製鋼スラグに含まれる他の鉱物相と識別できることがわかった。

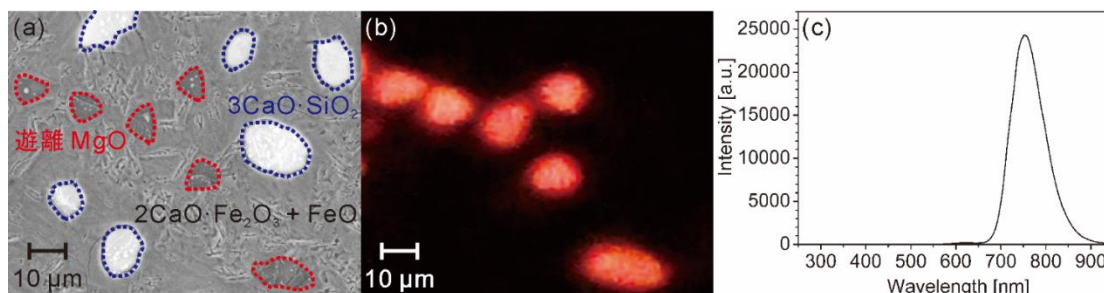


図1 遊離 MgO を含む模擬製鋼スラグの(a)SEM 像、(b)CL 像(検出波長が 350~1000 nm のカメラで撮影)および(c)遊離 MgO の CL スペクトル(測定時間 1 秒)

遊離 CaO を含む模擬スラグ(CaO: 50 mass%, FeO: 42 mass%, SiO<sub>2</sub>: 5 mass%, MnO: 3 mass%)を 1500 °C のアルゴン雰囲気で作製し、CL 測定したところ、遊離 CaO による橙色の強い発光が検出され、実製鋼スラグ中の遊離 CaO からは橙色の強い発光を検出することができなかった。しかし、実製鋼スラグを大気雰囲気中で 1000 °C に加熱した電気炉内に 5 分間保持し、電気炉から試料を取り出して試料表面にアルゴンガスを吹き付けることで急冷したところ、遊離 CaO は図 2(a)に示すように橙色の強い発光を示した。また、この遊離 CaO の CL スペクトルは過去の報告と同様に 600 nm にピークを示した(図 2(c))。次に、3 種類の実製鋼スラグについて、遊離 CaO 由来の発光領域の面積分率を測定した。その結果を表 1 に示す。遊離 CaO の面積分率は Slag A, B, C の順に小さくなり、誘導結合プラズマ発光分光分析法で求めた遊離 CaO の存在量(質量濃度)の順と一致した。したがって、CL 像の遊離 CaO 由来の発光領域の面積分率から製鋼スラグ中の遊離 CaO を見積もることができるとわかった。また、実製鋼スラグの XEOL 像を測定したところ、CL 像の場合と同様の橙色の発光が検出され、橙色に発光した領域は遊離 CaO であることを EDX 分析で確認した。したがって、XEOL 法は製鋼スラグに含まれる遊離 CaO のオンサイト定量分析には有効であると考えられる。

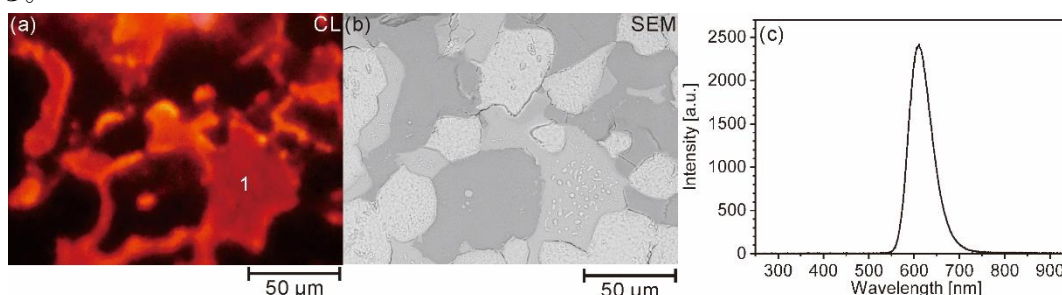


図2 実製鋼スラグを大気中 1000 °C で急冷した後の(a) CL 像(露光時間: 10 秒)、(b) SEM 像および(c) 遊離 CaO((a)の領域 1)の CL スペクトル

表 1 3 種類の実製鋼スラグ(Slag A, B, C)における CL 像から算出した遊離 CaO の面積分率と誘導結合プラズマ発光分光分析法で求めた遊離 CaO の存在量

	遊離 CaO の面積分率 (%)	種類	遊離 CaO の存在量 (mass%)
Slag A	9.8 ± 2.7	転炉スラグ	3.33
Slag B	7.1 ± 2.3	転炉スラグ	2.99
Slag C	0.9 ± 0.3	電気炉スラグ	0.49

報告書番号	18・19・20 副産物—164	
研究テーマ	微生物を用いた鉄鋼スラグの藻場造成資材として高度利用法の開発	
所 属	役 職	氏 名
東京大学大学院農学生命科学研究科	准教授	鈴木道生
放送大学	教授	吉村悦郎
東京大学大学院農学生命科学研究科	大学院生	大竹晟佳

### 【申請書記載の目的】

河川や海洋などの水圏環境の栄養状態は、土壌圏環境からの土壌の流出や人間社会の活動によって大きく左右される。近年では環境が整備され、むしろ沿岸や河川では窒素やリン、鉄などの栄養素が不足している可能性が指摘されている。より豊かな水圏環境をコントロールするための技術が求められている。鉄鋼スラグは、主に土木事業や施肥剤として使用されてきたが、カルシウムやケイ素、鉄などの生物の必須栄養元素を多く含むことから資源の再利用という観点で様々な利用方法が検討されている。近年では沿岸海域での藻場造成を目的に、鉄鋼スラグのブロックを水中に設置し、ミネラル供給施肥材として藻場を造成させる試みが多くの研究者によって行われている。しかし、この試みは必ずしもすべての事例で成功しているわけではなく、その成否を分ける因子の究明は効率的な藻場造成に必須である。申請者らは鉄鋼スラグに含まれる CaO に起因した表面の局所的な pH 上昇が、多くの微生物や藻類遊走子の鉄鋼スラグ表面への付着を抑制し、その後の藻場の安定的な造成を阻害している可能性を考えた。鉄鋼スラグ表面の微細構造や菌叢を制御し、藻場造成基盤材もしくはミネラル供給材としての鉄鋼スラグの生物親和性の改善や効率的な水圏環境および藻類への栄養元素の供給を行うことを目的とした。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

#### 【本文】

#### 背景・目的

鉄を製錬する際に発生する副産物である鉄鋼スラグはカルシウム、シリカ、鉄、マンガンなどの含有率が高いことから、海洋の環境改善や大型藻類の鉄分供給源として活用する用途として期待されている。しかしながら、これまでの研究から単に鉄鋼スラグを海洋中に敷設しても、3 価の鉄イオンが水酸化鉄として沈殿しやすいことから海洋中に効率的に金属を溶出させることは難しいとされている。本研究では、海洋中の細菌と鉄鋼スラグを相互作用させることにより、鉄鋼スラグからの金属溶出を制御し、藻類の生育促進に寄与することを目的とした。

## 鉄溶出細菌の探索と同定、機能解析

本研究では実際に鉄鋼スラグの敷設を行うことにより磯焼けが改善されている北海道増毛町沿岸の海水から 171 株のスクリーニングを行い、鉄鋼スラグの一種である炭酸化製鋼スラグから鉄を多く溶出させる細菌株である O97 を見出した。16SrRNA の解析の結果、O97 は *Pseudoalteromonas* 属の細菌であった。炭酸化製鋼スラグと O97 の相互作用について解析するため、培養後の菌体の走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、炭酸化製鋼スラグの SEM 観察及び元素分析を行った。炭酸化製鋼スラグ存在下で O97 を培養すると、カルシウムナノ粒子が菌体内部に生成された。炭酸化製鋼スラグを構成する鉱物と O97 の相互作用についても探索したところ、カルサイト、ヘマタイト、硫化鉄 (II) 存在下でもナノ粒子が生成されることが観察された。その中でも特に沈着量の多かった硫化鉄 (II) との相互作用に注目し、硫化鉄 (II) ナノ粒子生成に関与する物質の同定を試みた。シデロフォアを検出する Chrome Azurol S (CAS) アッセイを行った結果、O97 は複数のシデロフォアを生成することが示唆され、さらにこれらはフェノール性酸と極性の低い中性物質だと推測された。

## 炭酸化製鋼スラグと鉄溶出細菌がスサビノリ生育に及ぼす影響の分析

O97、さらに 2016 年度に鉄鋼環境基金 (若手) の助成により実施された研究により発見された鉄溶出細菌である TO1 を用いて鉄を溶出させ藻類の生育に影響を与えるか確認するため、O97 または TO1 の前培養液、及び炭酸化製鋼スラグが入ったフラスコでスサビノリを 4 日間培養した後、誘導結合プラズマ質量分析によるスサビノリ内の鉄濃度測定、吸光光度計を用いた色素含有量分析、リアルタイム PCR による鉄、窒素、リン応答遺伝子の発現解析を行った。この結果、スサビノリ培養フラスコに炭酸化製鋼スラグを添加すると、色素含有量に違いは見いだせなかったが、炭酸化製鋼スラグ存在下でノリの鉄含有濃度は上昇した。また、炭酸化製鋼スラグと鉄溶出細菌の存在は鉄応答遺伝子である *PyFTR2*、*PyFEA* の発現量に差を及ぼさなかったが、リン応答遺伝子である *PyAPH* の発現量は炭酸化製鋼スラグと鉄溶出細菌のいずれかの存在時に減少し、窒素応答遺伝子である *PyNAR* の発現量は炭酸化製鋼スラグと鉄溶出細菌の双方が存在した時のみ減少した。

## まとめ

本研究では、炭酸化製鋼スラグから鉄を溶出する細菌 O97 を発見し、これが多様な鉱物と相互作用をすることを明らかにした。また、炭酸化製鋼スラグと鉄溶出細菌を共に培養すると、ノリの鉄含量が増加したことから、細菌の金属溶出を制御することができれば、実際の海洋環境で溶存鉄を増加させ、磯焼けの改善に寄与することが期待される。実際の海洋環境で鉄溶出細菌と各鉱物の相互作用を制御するためには、メカニズムを解明するとともに、より大きなスケールで更なる研究を行う必要があることが示唆された。

報告書番号	19地球環境-128		
研究テーマ	炭素を含まない固体物質を還元剤として利用する製鉄法の開発		
	所 属	役 職	氏 名
	国立研究開発法人 物質・材料研究機構	主任研究員	石川信博
	国立研究開発法人 物質・材料研究機構	主任研究員	三井正

### 【申請書記載の目的】

本研究は炭素を含まない固体物質の中に酸化鉄を還元する機能を持つ物質を透過電子顕微鏡内その場観察法を使っていくつか見いだした。これらの反応を使って鉄を生成させればその反応過程で二酸化炭素は発生しない。そこでバルクでも同様の反応を再現する方法を開発し、さらにより効率的に鉄を生成する物質の組み合わせを探索し、製鉄過程での二酸化炭素排出削減に寄与する技術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 : 75%)

シリカ (SiO<sub>2</sub>) を膜付けしたヘマタイト (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) とライム (CaO) を重ね合わせた試料を TEM 内で加熱し、シリカとライムの化合物と思われる部分と、鉄に分離させる過程の観察に成功し、同じ物質の組み合わせでこれと類似の条件でバルクで加熱し、微量だが鉄が析出した。さらに窒化ホウ素 (BN) とヘマタイトが接触する条件を設定したところ、グラム単位の鉄を析出させることが可能となった。シリカやライムと異なり資源的にみて潤沢に存在するわけでは無いが、極めて化学的安定性の高いとされた物質からも鉄を生成させる機能を見つけたことと、他にも二酸化炭素の発生を伴わずに鉄を生成させる物質の存在の可能性を示した。

### 【本文】

#### (a) 反応の高速化の条件探索

TEM 内その場観察はマイクロ範囲の観察手段であるが、同時にバルクで見落とすような遅い反応を見つけ出すには有効な手段であり、この方法でこれまでいくつかの炭素を含まないセラミックスに酸化鉄を還元する機能を見つけ出した。図 1 はシリカを膜付けしたヘマタイトとライムを重ね合わせた試料を 800°C に約 10 時間保持した前後の構造変化の VTR からキャプチャーした写真と加熱後酸素が抜けた部分 (矢印で示した) での EDS スペクトルである。シリカにライムを加えたことで目立って反応が速くなったわけでは無いが、鉄とその他の物質に分離し、特に酸素がほとんど抜けることが判明した。このためスラグに相当するカルシウムとシリカで構成した部分はカルシウムシリサイドが形成した可能性もある。すでに先行研究で鉄シリサイドの生成にも成功しており、酸化鉄を還元しながらシリサイドの作製も同時に可能になる可能性を示した。また、しかし、この場合の鉄の析出の成長速度は  $\mu\text{m/h}$  に近いオーダーであり、反応高速化には何らかの反応促進剤のような物の添加の必要性を示した。

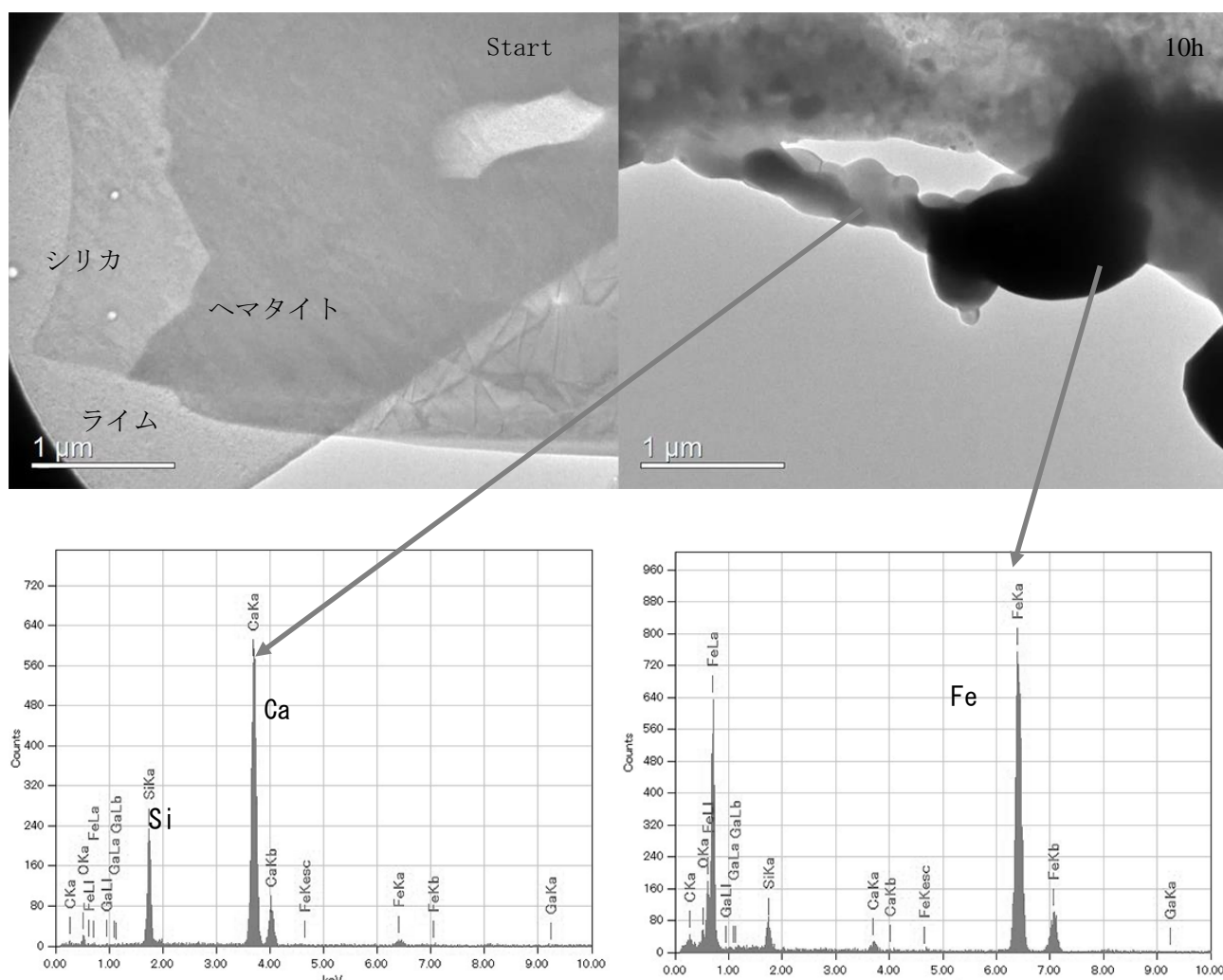


図1 図2で示した方法で作成した、シリカを膜付けしたヘマタイトとライムを重ね合わせた試料を800°Cで10時間加熱した前後の構造変化のVTRからキャプチャーした写真と加熱後矢印で示した部分のEDSスペクトル。

(b) バルクでの再現実験

ヘマタイトとシリカライムについてはバルクでも鉄製の再現を試みた。バルクでは主に1000°C以上で加熱し、微量であるが鉄の析出を認めたが、TEM観察と大差無い析出量であった。またアルミナ坩堝をつかったことでアルミニウムも試料中に拡散したため、より高温で安定な物質として窒化ホウ素を使った坩堝でも加熱した。この結果アルゴン雰囲気で行うことで、おおむね1150°C以上で金属状の物質が得られた。図2はその前後の写真でヘマタイトは直径10mmのロッドで写真は通常のデジタルカメラで撮影した物である。加熱後の断面をEPMAで分析したところ、金属状物質は鉄であることが判明した。試薬の窒化ホウ素を使っても同様に鉄が生成し、グラム単位の質量が得られるようになった。窒化ホウ素は資源として潤沢では無いが、このような物質でも鉄が生成するのなら他にも容易に鉄を析出させる物質が存在しうると思われるので今後も探索を継続する。



図2 1250°Cで3時間保持した窒化ホウ素坩堝内へマタイトロッド(直径10mm)の変化。左が過熱前、右が加熱後



報告書番号	18・19・20地球環境-131		
研究テーマ	水素還元高炉内のリアルタイム3Dモニタリングと粉体分布制御		
	所 属	役 職	氏 名
	千葉大学大学院工学研究院	教授	武居 昌宏
	千葉大学大学院工学研究院	PD 研究員	川嶋 大介

### 【申請書記載の目的】

本研究は、鉄鋼製造プロセスにおける抜本的な二酸化炭素排出削減ニーズに答えるために、水素還元高炉内を想定して、多点多断面のレジスタンスとキャパシタンスとを非接触かつ高速で計測し、高炉内の水素気泡と焼結鉍粉体との3D空間体積分布を、リアルタイムで3Dモニタリングし、その3D画像から羽口やシャフトから供給される水素気体流量をリアルタイム制御することで、最適な還元反応場を提供する技術の確立を目的とする。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

本研究成果により、インピーダンス・トモグラフィー(プロセス・トモグラフィーとも呼ばれる(PT))法による気泡・粉体体積分布のリアルタイムで3Dモニタリングする技術を確立し、可視化された分布をもとに、リアルタイムで体積分布の非一様性を評価・流量制御することにより、気泡・粉体体積分布をインライン制御するシステムを開発した。また、高温場でも対応できる耐熱多電極センサと熱ノイズ低減ハードウェアを備えた多周波数印加電気インピーダンス・トモグラフィーを開発した。この技術により、最適な還元反応場をリアルタイムで提供し、革新的製鉄プロセス技術開発のCO<sub>2</sub>排出量削減に大きく貢献できると思われる。

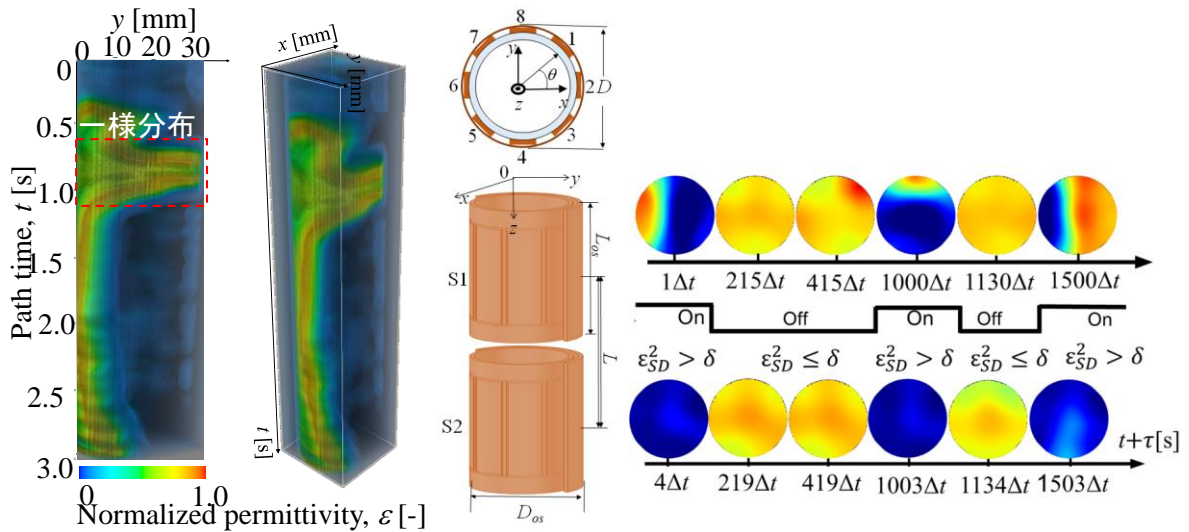
### 【本文】

製鉄業界では、コークス、鉄鉍石、石灰石らに熱風を吹き込み、鉄鉍石を溶かしながら酸素を取り除く還元反応が生じる高炉でのエネルギーやCO<sub>2</sub>排出量削減するために、水素を還元気体とし、鉍石層厚、コークス層厚、および、3D空間体積分布などを一様かつ定常に制御しようとする反応制御技術(水素還元高炉)が注目されている。この水素還元反応は吸熱反応であり温度分布が3D空間で大きく異なり、焼結鉍粉体化や流動抵抗の3D空間のばらつきが生じる。さらには、高炉内の流れ場は、温度約1500℃以上の粘性液体、焼結鉍粉体、および、急激に膨張した還元気体が混合し、非一様非定常な複雑な固気液三相流の激しい乱流場となり、それらの挙動の把握は容易ではなく、技術的に大きな課題となっている。

本研究では、上記の課題を解決するために、インピーダンス・トモグラフィー(プロセス・トモグラフィーとも呼ばれる(PT))法を水素還元高炉を想定したプラント内に適用し、気泡・粉体体積分布をリアルタイムで3Dモニタリングできる技術の確立、3D画像から、還元気泡流量をリアルタイム制御するシステムの開発を実施した。気泡および粉体体積分布の可視化は、電気抵抗または電気キャパシタンスをベースとしたPT法の実装により実現した。また、2断面の時系列画像解析から3Dの気泡・粉体体積分布モニタリングについても実現できた(図1(a))。また、リアルタイム制御については、PT法で可視化された気泡・粉体分布をもとに、リアルタイムで体積分布の分散により非一様性を評価し、その評価のもと流量制御することにより、最終的に、気泡・粉体体積分布をインラインで制御できるシステムを開発した(図1(b))。さらに、実用化も視野に入れ、高温炉中の結晶相可視化のために耐熱多電極センサと熱ノイズ低減ハードウェアからなる多周波電気インピーダンストモグラフィー(*mFEIT*)を開発し、実験規模の高温炉内を使用し熔融60ZnO-40B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を対象に実験を実施した。そこでは、不純物検出のために、さらなる高精度な画像再構成の検討を行い、下限

周波数  $f_L \approx 1$  kHz と上限周波数  $f_H \approx 100$  kHz のふたつの周波数を利用することで、温度  $T$  に依存しない高精度な画像再構成を行い、最適周波数である交流電流を印加することで温度  $T=1000\sim 1200^\circ\text{C}$  の高温場において溶融  $60\text{ZnO}-40\text{B}_2\text{O}_3$  内の結晶相を模擬として置かれた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  棒を画像再構成に成功した(図2)。

以上の通り、本研究により水素還元高炉を想定したプラント内の高温場に適用可能な可視化計測・制御系の基盤技術の開発が成功し、計測・制御システム系としては当初の予定は達成できた。実際に、水素還元高炉内に適用し、最適な運用を実現するためには、混相流制御の最適化を取り入れたさらなる検討が必要であるが、本研究で実現したシステムを利用することでインラインでの検討も用意になると考えられる。



(a) 粉体体積分布の3D モニタリング

(b) リアルタイム制御の例

図1 気泡・粉体体積分布の可視化とリアルタイム制御

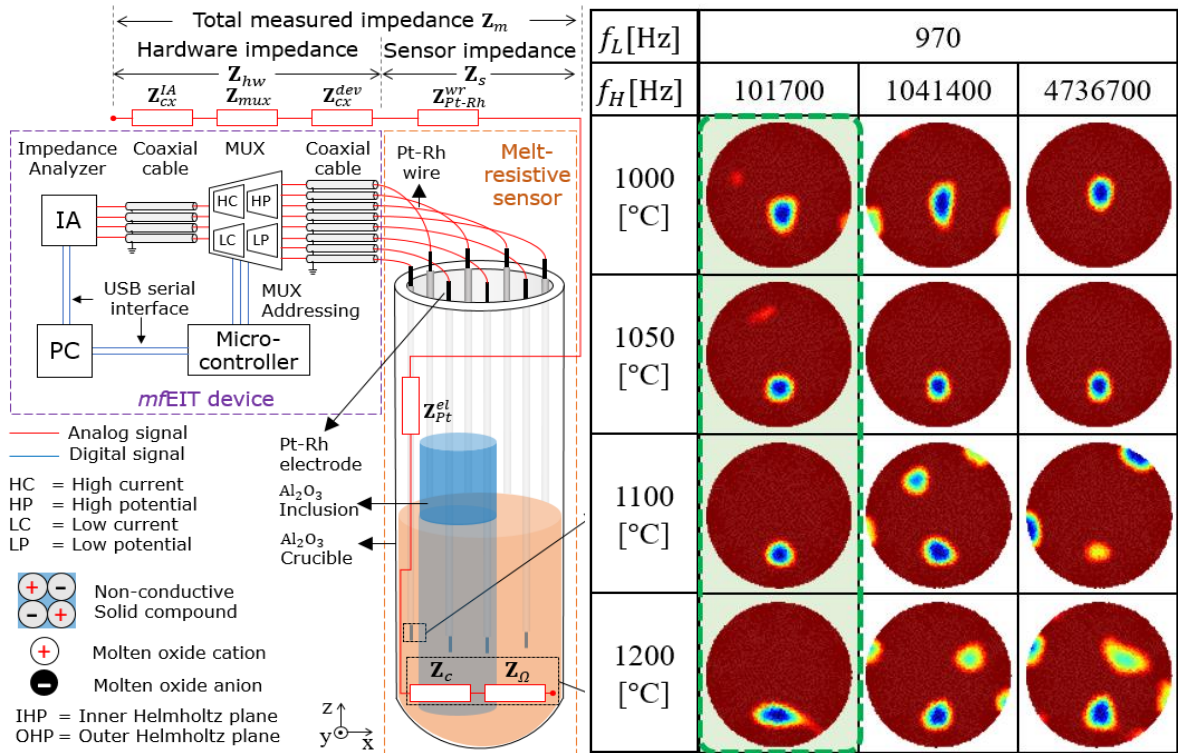


図2 高温場における溶融  $60\text{ZnO}-40\text{B}_2\text{O}_3$  内の結晶相模擬した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  棒の画像再構成例

報告書番号	19・20地球環境—132		
研究テーマ	未利用炭素資源を活用した省エネルギー製鉄原料の開発		
	所 属	役 職	氏 名
	東北大学大学院環境科学研究科	准教授 助教 教授	村上太一 丸岡大佑 葛西栄輝

### 【申請書記載の目的】

製鉄プロセスからのCO<sub>2</sub>排出量の大幅削減実現には、革新的なプロセスの実現が必要である。埋蔵量が多い褐炭は、水分が多いが脱水すると発火の危険性があるため未利用炭素資源であるが、水素と炭素を含むため還元材としての可能性を有しており、低コストかつ低CO<sub>2</sub>排出の製鉄プロセスを実現の可能性がある。炭材内装鉱の炭材として褐炭の可能性を、反応機構の解明により検討し、溶銑製造が可能な適用プロセスを提案する。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 95%)

原料炭価格の高騰に対応する方法の一つとして、褐炭を用いた炭材内装鉱の利用に着目し、その反応機構解明を行った。水分含有量の高い褐炭を使用した炭材内装鉱でも、炭材が鉄鉱石の還元材の役割を果たし、高い還元率が得られた。1200℃到達還元率は、褐炭コンポジットの方が非微粘結炭のそれよりも高い値を示す。このことは炭素の有効利用の観点から有用である。しかし、1300℃到達時の鉄中炭素濃度は浸炭材として黒鉛を使用した場合よりも低く、褐炭は浸炭材よりも還元材として適していることを明らかにした。

### 【本文】

炭材として非微粘結炭(NC)と3種の褐炭(BC1~3)を準備し、-250μmに整粒した。また、還元機構の調査のために炭材中のAsh成分を除去した試料も作製した。これらの炭材を豪州産ピソライト鉱石(粒径:-250μm)と所定の炭材中全炭素と酸化鉄由来酸素のモル比(Total-C/O)で秤量・混合し、一軸圧縮にて直径10mmのコンポジット試料を作製した。赤外線加熱炉にてAr-5%N<sub>2</sub>ガスを流通させながら1300℃まで等速昇温した後、冷却した。排出ガスの組成をガスクロマトグラフおよび赤外線吸光分析器にて測定した。また、炭材や鉱石の代わりにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を使用した実験(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コンポジット)を行い、原料自身からのガス発生挙動を把握すると共に、還元率の算出を行った。また、試料の形状変化等を調査するため、横型電気炉を用いて上記と同条件の実験を実施した。その際、形状変化をビデオカメラで撮影した。

褐炭1と鉱石を原料としたコンポジット(以下、BC1-Oと表記)の昇温に伴うH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>ガスおよび炭化水素系ガスの発生速度変化をFig.1に示す。すべてTotal-C/O=1.0の条件である。H<sub>2</sub>Oガスは360℃にてピークを示す。鉱石とアルミナを原料したコンポジット(以下、O-Alと表記)の昇温に伴うガス発生速度変化においても360℃

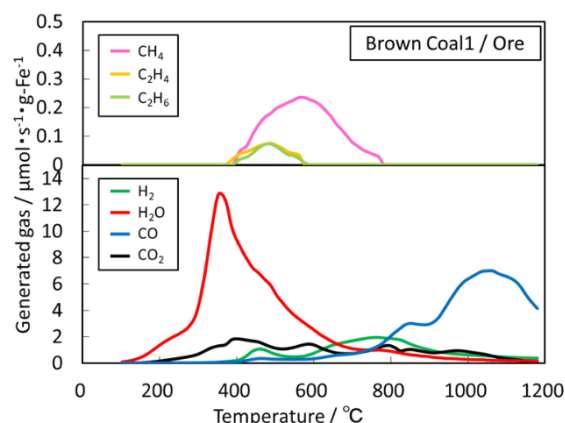


Fig.1 Changes in the amount of generated gases from BC1-O with temperature.

付近にて  $\text{H}_2\text{O}$  のピークを示しており、その値も同程度であった。したがって、これらのピークは主に Ore の結晶水脱離に由来するものと考えられる。 $\text{H}_2$  ガスは  $420^\circ\text{C}$  付近から発生が認められ、その後  $470^\circ\text{C}$  と  $700^\circ\text{C}$  付近にて小さなピークを示す。 $\text{CO}$  ガスは  $600^\circ\text{C}$  付近から上昇し始め、 $840^\circ\text{C}$  付近でピークを示す。その後、一旦減少するが  $900^\circ\text{C}$  付近から再度上昇し  $1050^\circ\text{C}$  でピークを示す。 $\text{CO}_2$  ガスは  $300^\circ\text{C}$  付近から発生が認められ、複数の小さなピークを示す。O-Al から発生する  $\text{CO}_2$  ガスにおいても、 $600^\circ\text{C}$  以下の低温では同様のピークを示していた。したがって、 $350^\circ\text{C}$  と  $600^\circ\text{C}$  のピークは Ore に由来するものと考えられる。 $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , および  $\text{C}_2\text{H}_6$  ガスは  $\text{H}_2$  ガスと同様に  $420^\circ\text{C}$  付近から発生が認められ、 $\text{CH}_4$  は  $550^\circ\text{C}$  付近、 $\text{C}_2\text{H}_4$  および  $\text{C}_2\text{H}_6$  ガスは  $500^\circ\text{C}$  付近と異なる位置でピークを示す。

BC2-O および BC3-O の結果はスペースの関係で示さないが、BC2-O は BC1 と同じ種類の褐炭であるが、BC1-O と多少異なる挙動を示した。例えば、 $\text{CH}_4$  ガス発生速度に二つのピークが認め、 $\text{CO}$  ガスは  $900^\circ\text{C}$  以上での挙動が異なり Coal-O に近い。この点については後述する。BC3-O は、BC1, 2 と種類の異なる褐炭であり挙動は異なった。特に  $\text{CH}_4$  ガスをはじめとする炭化水素系ガスの発生速度が小さかった。また、 $\text{CO}$  ガスについては  $900^\circ\text{C}$  付近で大きな一つのピークが認められ、発生量はその後減少した。

Fig.2 に還元率推移を示す。 $750^\circ\text{C}$  まではどの褐炭でも類似した挙動を示す。しかし、それ以上では BC3 が最も高い還元率を示す。鉄鉱石は同じ原料を使用しているため、この違いは炭材によるものである。特にガス化反応に影響を与える炭素の結晶性について調査したが、整合性のある結果は得られなかった。一方、脱灰褐炭3とアルミナを原料としたコンポジット（以下、DBC3-Al と表記）の昇温に伴うガス発生速度変化を Fig.3 に示す。なお、DBC1-Al は、BC1-Al と比較して  $\text{H}_2\text{O}$  ガスの発生速度以外はほとんど同じ挙動を示した。 $\text{H}_2\text{O}$  ガス発生に差が生じた理由として、脱灰作業により付着水分や化合水が減少したためと考えられる。DBC3-Al において、BC3-Al で認められた  $650^\circ\text{C}$ 、 $870^\circ\text{C}$  での再現性のある鋭い速度変化（ $650^\circ\text{C}$  では  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  ガス、 $870^\circ\text{C}$  では  $\text{H}_2$  ガス）が検出されず、これらが BC3 中に含まれる灰分の影響であると推測される。BC3 は他の炭材と比較して、Ash 成分総量が多く、Ca や Fe が多く含まれていた。これらはガス化の触媒作用を示すことが知られており、この影響が強いと予想される。

また、 $1300^\circ\text{C}$  まで昇温した褐炭を用いた試料 (Total-C/O=1.0) の鉄中炭素濃度は最高でも 0.7mass% と浸炭はほとんど進行しなかった。石炭の場合も含め、還元時にガス化が進行した炭材は、還元終了時に残留していた場合でも表面が灰分で覆われており、還元された鉄との直接接触が叶わないため、浸炭が進行しないものとする。浸炭材としては還元進行時のガス化反応速度が小さい、黒鉛などが適していると考えられる。

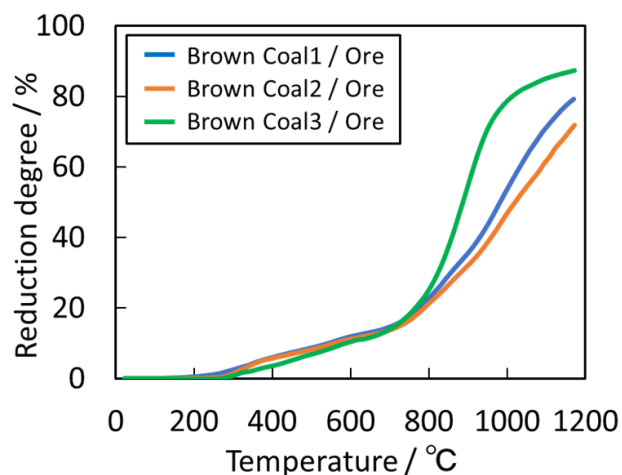


Fig.2 Changes in the reduction degree of BC1-O, BC2-O and BC3-O composites with temperature.

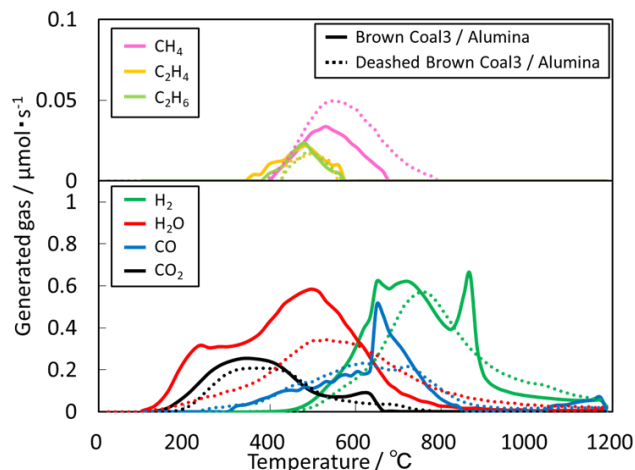


Fig.3 Changes in the amount of generated gases from DBC3-Al and BC3-Al with temperature.

報告書番号	19・20 地球環境—133		
研究テーマ	N 相界面の動力学と位相的データ解析に基づく高炉下部の定量評価		
	所 属	役 職	氏 名
	東北大学多元物質科学研究所	准教授	夏井 俊悟
	東北大学多元物質科学研究所	教授	埜上 洋

### 【申請書記載の目的】

低炭素化を指向した高炉下部における物質移動最適化設計のため、溶鉄・溶融スラグ・ガス・コークスなど N 相が共存する多相界面の動力学シミュレーションモデル構築を行う。また、得られた比較的大規模かつ複雑な情報を読み解く位相的データ解析により時空間分布の幾何学的相間を得ることで、通気に寄与する特有の充填層構造情報を抽出して、操業不安定化をもたらす要因の定量評価に挑戦する。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 95%)

分散相を含む連続流体を近似的に解く Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) を基礎とした Euler-Lagrange 法を用いて、コークス充填層構造内の溶鉄-溶融スラグに対する気相向流を対象とした数値流体力学シミュレーションを実施し、融体物性、流量、充填粒子径の影響を包括的に解析可能とした。界面エネルギーで自由表面形状が決定されるが、小粒径コークスで構成される充填層では、液相による局所閉塞がほぼ全領域で生じることで、物性に関わらず存在する液相体積で圧力損失が決まることなどを明らかにできた。粒子間の幾何的構造評価を実施し、小粒径近傍の液閉塞ボトルネックの数密度が高く閉塞率が高くなる傾向を示すが、小粒子を適切に分散させた配置においては閉塞が低下することを示唆した。

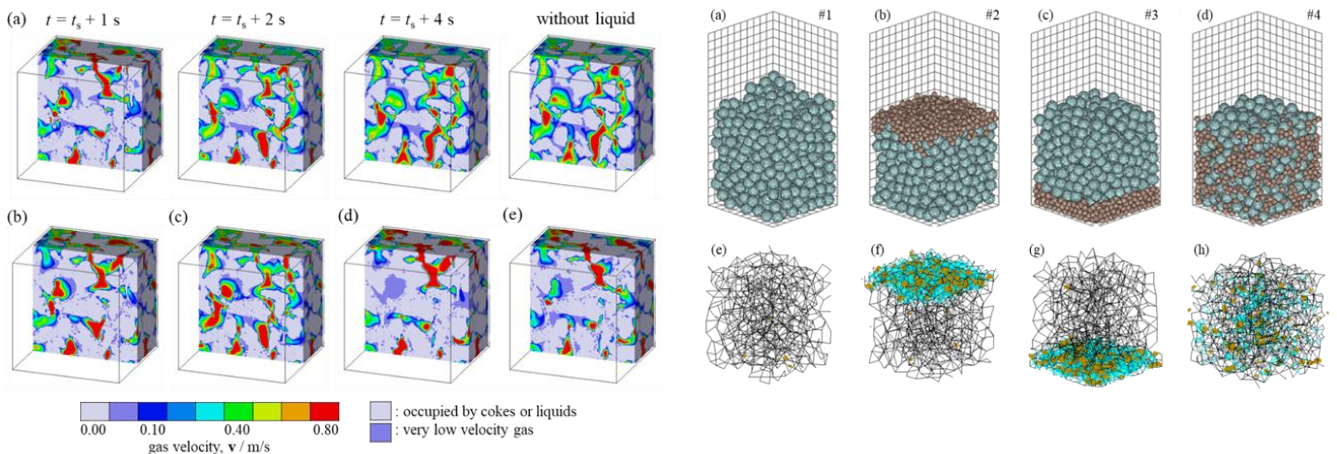
### 【本文】

鉄鋼業からの CO<sub>2</sub> 排出量大幅低減のため高炉の極限までの低コークス比操業が求められているが、コークス層の薄層化あるいは鉍石層の厚層化、スラグボリューム増加およびコークスの反応負荷増大による強度劣化・摩耗などをもたらし、その結果として炉全体の通気抵抗増加、操業不安定性につながる事が知られている。今後の環境問題・資源劣質化・世界経済の不透明事情を鑑みて、過去の経験から脱却した高炉の操業設計方策を与える必要性が迫られている。極限まで低コークス比操業を追求したとき、炉安定性に非常に大きなインパクトを与える高炉下部のコークス充填構造と向流型気液移動との関係を詳細に追求できる新たな方法は未だ十分ではない。炉下部は気・液・固多相が共存しあい、これらの界面が動的に大きく変化する系なので、局所的な圧損については 3 次元界面変形を含む動力学の見地に基づいた議論が必要である。しかし、著者が知る限りでは流れを含む総体の評価として未だ定量的に十分な知見は得られていない。そこで本研究では、N 相界面が存在する多相流との相互作用を上述のモデル(Euler-Lagrange カップリングモデル)に反映させ、高炉下部における多相界面での物質の流れを高精度に再現可能な動力学モデル構築を第 1 の課題とした。第 2 の課題として、多相界面を含む流れのシミュレーションで得られた複雑なデータが含む情報を適切に処理して、有用なデータを抽出することを設定した。液滴を含む充填層内部の構造に対して、このような解像度を変化させることで空間情報を抽出し、空隙率や平均粒子径に内包されているホールドアップサイトに特有の構造情報を分離することを試みた。

コークス-スラグ間の反応を考慮して、両者がよく濡れるケースを考慮した場合、溶鉄のスラグ表面での

滑降が非定常時にみられたものの、定常状態では溶鉄の流れの変化は濡れが悪い場合と比較しても小さい。さらに、ガス流れに与える影響も顕著ではない。一方、溶鉄-スラグ間界面張力の低下は、熔融スラグと溶鉄間の混合を促進し、溶鉄の迅速な滴下を妨げる。これが原因となって、顕著にガス流れを停滞させる(Fig. 1)。一方、流量は主に2液相の主流方向を変化させることがわかった。大流入量ほど水平方向の流出量が増加し、垂直方向へは減少する。これは粒子径が低下するとガス流路が狭まる効果が大きく、熔融スラグ-コークス間濡れ性にかかわらず同様の傾向であった。液相が存在することによる局所的なガス流路の閉塞を広い範囲で引き起こすため、ガス圧力損失は著しく増加する。界面エネルギーバランスや融体物性は、液の自由表面を決定する因子であるが、小粒径コークスで構成される充填層では、局所閉塞がほぼ全領域で生じることで、物性に関わらず存在する液相体積で圧力損失が決まると言える。

離散点間で作られる幾何学的図形から空間を構造評価する幾何的データ解析を用いて、球形粒子で構成される濡れ性の悪い充填層内に滞留する液滴のホールドアップサイトの特性に関する解析を行い、以下の結論を得た。単一粒径から成る充填層の場合、空隙率の増加に伴い三粒子間で形成される狭隘領域であるボトルネック数が線形減少する傾向を示した。一方で、数値流体シミュレーションによれば、空隙率増加に伴ってホールドアップは急激に低下する。これは、ホールドアップへの寄与がボトルネックの数密度と関連していることが新たに見出された。ホールドアップサイトの空隙率依存性については、修正キャピラリー数の変化に伴う連続的な変化と異なる傾向を示すため、無次元相関との乖離が生じる一因となることが示された。表面張力が低下して、毛管長スケールが狭隘空隙の円面積相当径より小さくなった場合でも同様であり、ホールドアップサイトは急激に消失する。一方で、毛管長スケールが大きくなるとボトルネックでの液滴閉塞確率は1に近づく。Fig. 2に示すように、異種粒径が混合する場合、小粒径近傍でボトルネックが多く形成され、ボトルネックの数密度が高い方が液滴による閉塞率が高くなる傾向を示す。粒子の充填方法によって位置と数密度が異なるので、小粒子を適切に分散させた配置においてはホールドアップが低下することが示唆された。



(left) Fig. 1. Fig. 11. Gas velocity distributions in packed bed ( $\bar{d}_p = 0.0237$  m): (a) change in conditions at  $Q = 0.00048$   $\text{m}^3/\text{s}$ ,  $\theta_m = 160^\circ$ ,  $\theta_s = 160^\circ$  over time. (b)–(e) show conditions at  $t = t_s + 1$  s under the following variations from the case in (a): (b)  $\theta_s = 60^\circ$ , (c)  $Q = 0.00024$   $\text{m}^3/\text{s}$ , (d)  $\theta_s = 60^\circ$ ,  $\sigma_{ms} = 0.4$  N/m, and (e)  $\mu = 8.32$  Pa s.

(right) Fig. 2. Calculation results of packed bed with two-particle diameter system ( $f=0.5$ ). (a): packed bed consisted with only large particles(#1), (b)upper small particles-lower large particles structure(#2), (c)upper large particles-lower small particles structure(#3), (d)random mixed structure(#4). (e)–(h) shows the bottleneck(blue triangle)-droplets holdup sites(yellow) distributions in each packed structure, respectively.

報告書番号	20地球環境-134	
研究テーマ	二酸化炭素の固定化・再資源化を目指した触媒システムの開発	
所属	役職	氏名
国立研究開発法人産業技術総合研究所 ゼロエミッション国際共同研究センター	主任研究員	安藤 祐司

### 【申請書記載の目的】

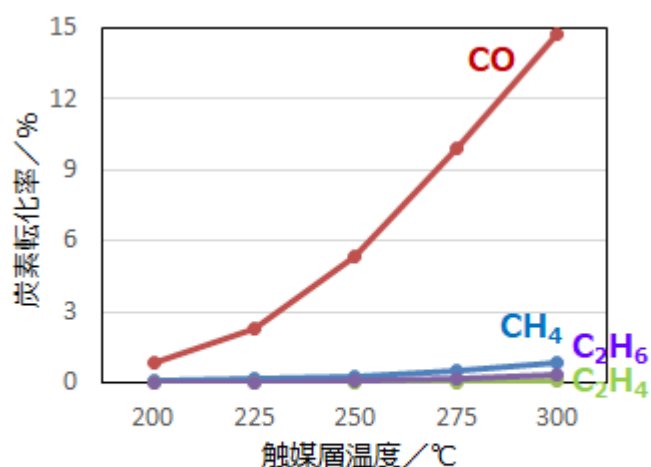
二酸化炭素の固定化・再資源化による炭素循環社会の実現及び鉄鋼製造プロセスで発生する二酸化炭素の抜本的な排出削減を目的とした触媒システムを開発する。二酸化炭素水素化によるC2以上の炭化水素への直接的な変換は困難だが、効率的に転換できればC2以上の炭化水素を原料とした化成品へ展開し二酸化炭素を「モノ」として長期間固定化できるため、鉄鋼製造プロセスにおける抜本的な二酸化炭素排出削減になると期待される。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 50%)

二酸化炭素から一酸化炭素を生成する逆シフト反応触媒と、一酸化炭素を水素化してC2以上の炭化水素を合成する触媒を組み合わせ、二酸化炭素からC2以上の炭化水素を効率的に合成するシステムの確立を目指した。逆シフト反応活性を有する鉄系触媒とコバルトルテニウム系触媒を重量比50:50で物理混合したものは、各々単独で使用した時よりエタン生成が顕著に増大した。コバルトルテニウム触媒の最適な複合比について検討しモル比50:50で複合したものは顕著な複合効果を示すことを見出した。選択性向上が今後の課題である。

### 【本文】

既報に従って逆シフト反応触媒を調製し、200～300℃における逆シフト反応活性、選択性について検討した。その結果、鉄を主成分として銅やクロムを少量複合させたバルク系触媒(FeCrCu)は250～300℃において優れた逆シフト反応活性を有し、多量の一酸化炭素を生成することを確認した(図1)。検討した温度範囲では反応温度が高くなるほど生成速度が上昇した。この時、メタン、エタン、エチレン等の炭化水素も生成したが、一酸化炭素に比べて生成量はごく少量だった。

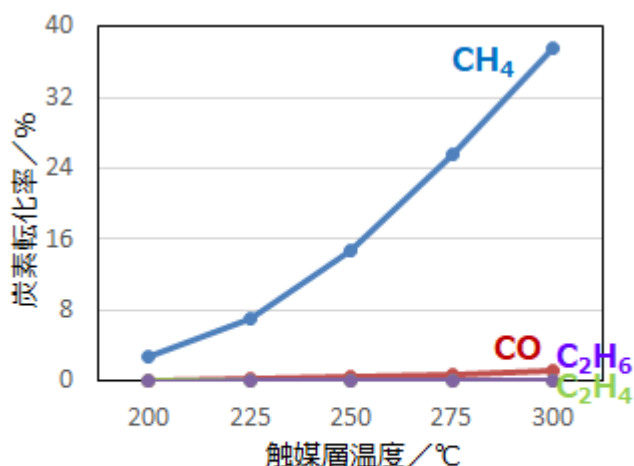


ガス流量 : 100 mL/min (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=60/20/20)  
反応圧力 : 1気圧, 触媒量 : FeCrCu 1g

図1 FeCrCuによるCO<sub>2</sub>水素化反応

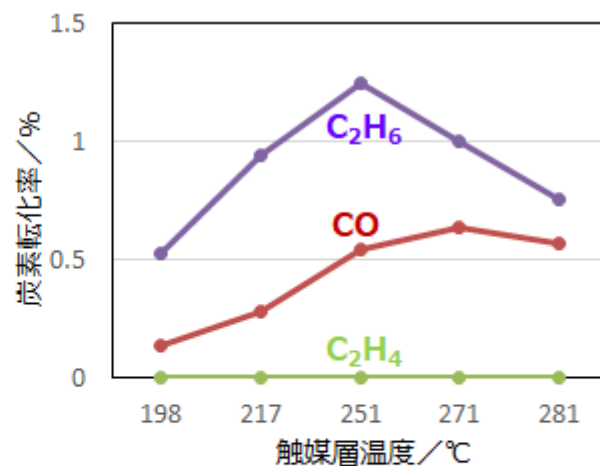
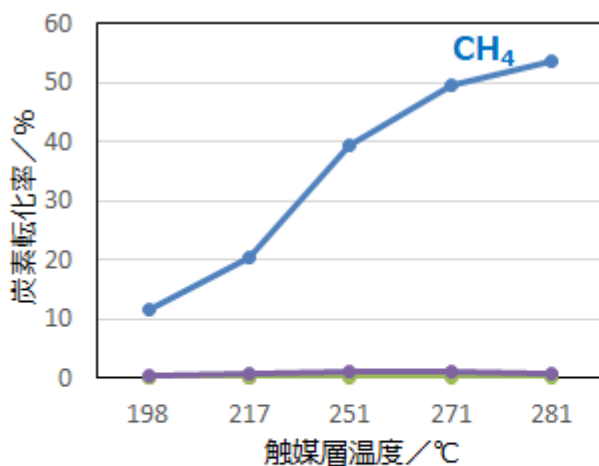
FT 合成に高活性なルテニウムとコバルトを複合させた一酸化炭素水素化活性触媒を調製し、二酸化炭素水素化反応の活性、選択性について検討した。コバルトとルテニウムを 95:5 で複合させたバルク系触媒 (CoRu (95:5)) は 250~300℃において一酸化炭素生成を抑制しつつ多量のメタンを生成した (図 2)。

これらの触媒を重量比 50:50 で物理混合したものは、各々単独で使用した場合よりもエタン生成量が顕著に増大した (図 3)。FeCrCu 上で生成した一酸化炭素が CoRu (95:5) 上でエタンに変換されたためと考えられる。



ガス流量 : 100 mL/min (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=60/20/20)  
 反応圧力 : 1気圧, 触媒量 : CoRu(95:5) 1g

図 2 CoRuによるCO<sub>2</sub>水素化反応



ガス流量 : 100 mL/min (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=60/20/20)  
 反応圧力 : 1気圧, 触媒量 : FeCrCu 0.5g + CoRu 0.5g

図 3 FeCrCu+CoRu (物理混合)によるCO<sub>2</sub>水素化反応  
 (右図は左図を拡大したもの)

また、ルテニウムとコバルトを様々な割合で複合した触媒を調製し二酸化炭素水素化反応を試みた。コバルトとルテニウムをモル比 50:50 で複合したものは顕著な複合効果を示し、二酸化炭素のエタンへの炭素転化率は最大で 4.5%に達した。この値は図 3 で示した FeCrCu と CoRu (95:5) を 500mg ずつ混合した時の 3 倍以上である。この時のエタンの最大空時収率は、0.027 L/h/g と算出された。加圧下 (0.4MPa) で行われた検討では空時収率 0.04 L/h/g との報告がある (ChemCatChem 2018, 10, 4718-4732.)。常圧下と加圧下での反応を単純に比較することは適切とはいえないが、現状では加圧下での空時収率のおよそ 68%に達している。

これらの反応条件下では多量のメタンも生成していた。コバルトとルテニウム複合触媒上で二酸化炭素が直接水素化されてメタンを生成したと考えられ、このことが空時収率の低下に繋がったと考えられる。今後は二酸化炭素水素化によるメタン生成を抑制し、C2 成分の選択性を高めることが課題である。



報告書番号	18・19・20地球環境—136	
研究テーマ	柔らかい多孔性物質による高効率二酸化炭素分離材料の創製	
所属	役職	氏名
北海道大学大学院地球環境科学研究院	教授	野呂 真一郎
北海道大学大学院理学研究院	特任教授	武田 定
北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点	特任准教授	土方 優

【申請書記載の目的】

人間活動に伴って排出される二酸化炭素の高効率分離回収は地球温暖化の観点から喫緊の課題であるが、排出ガス中の二酸化炭素濃度は10~20%程度に過ぎず、そのまま貯留サイトまで圧縮輸送すると莫大なコストがかかるため、二酸化炭素の低コスト分離回収技術が必要となる。本研究では、構造相転移と吸着が同期した柔らかいアミノ基修飾多孔性金属錯体を用いた新規高効率二酸化炭素分離材料の開発を目的とした(図1)。

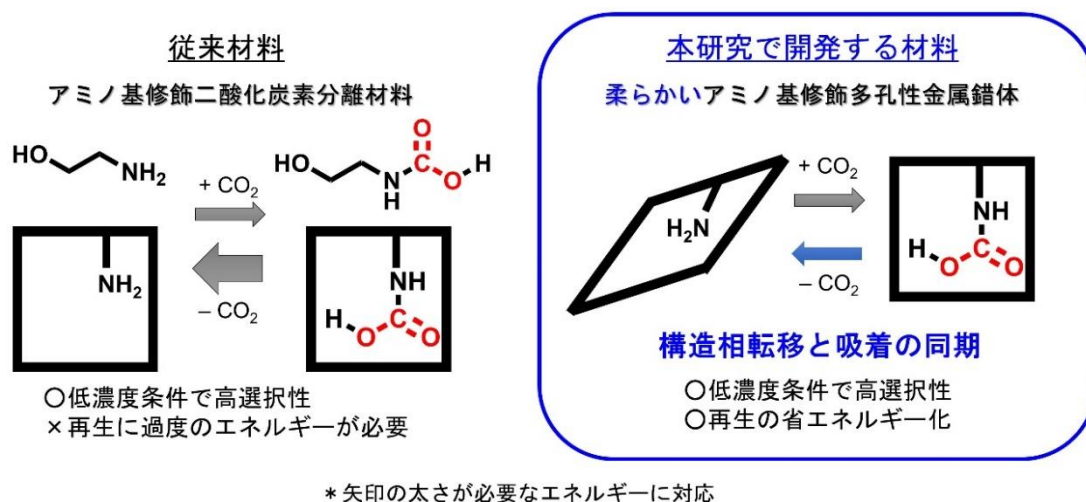


図1. 本研究の目的

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

錯体 2,3 が「研究目標①室温付近・1気圧以下で二酸化炭素吸着同期構造相転移を示す」と「研究目標②「二酸化炭素選択性が高い(分離後の二酸化炭素濃度99%以上)」を達成できる可能性のある錯体であることを明らかにした。このような条件で二酸化炭素を選択的に吸着する材料は非常に限られており、低コスト二酸化炭素分離への将来的な応用が強く期待される。さらに、従来とは異なるメカニズムで二酸化炭素を選択的に吸着する錯体 1 及びボールミル処理により二酸化炭素選択吸着特性を発現する錯体 4 を見出すことに成功した。

【本文】

錯体 **2, 3** は paddle-wheel ダイマーが有機架橋配位子で連結された一次元鎖構造を形成していた。これら錯体の 273K における二酸化炭素吸着等温線を測定したところ、1 気圧以下で構造相転移同期吸着に特徴的な、①ある圧力以上での吸着量の急激な上昇、②吸脱着ヒステリシス、を示した。一方で、273K において窒素をほとんど吸着せず(吸着量がほぼゼロなので、選択率は $\infty$ )、二酸化炭素に対する高選択性を示した。さらに、温度可変二酸化炭素吸着測定データから Clausius–Clapeyron 式を用いて二酸化炭素吸着熱を計算した。二酸化炭素吸着熱は既存のアミノ基修飾分離材料 (-50 ~ -75 kJ/mol) よりも小さく、吸着剤の再活性化の省エネ化が強く期待された。

錯体 **1** も錯体 **2, 3** と同様の paddle-wheel ダイマーが有機架橋配位子で連結された一次元鎖構造を形成し(図 2)、低温で二酸化炭素を選択的に吸着することが明らかとなった。吸着メカニズムを詳しく調べた結果、これまで報告されてきた図 3(a)に示したような吸着前後で構造が大きく変化する構造相転移同期吸着ではなく、図 3(b)のように二酸化炭素吸着時に一時的にキャビティ型構造が膨らみ外界から二酸化炭素が細孔内に拡散・吸着した後、再び元のキャビティ型細孔に戻るといった従来とは異なる構造相転移同期吸着メカニズムで二酸化炭素が吸着していることが明らかとなった。

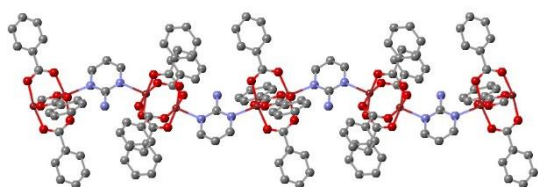


図 2. 錯体 **1** の結晶構造。

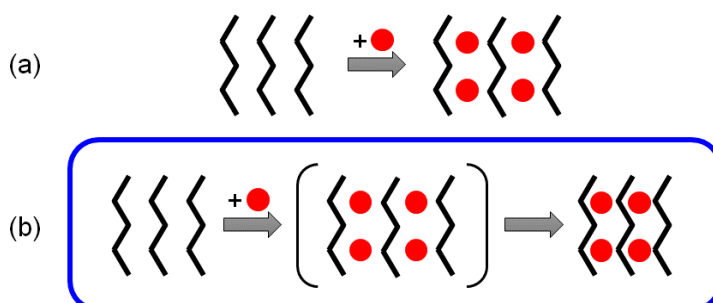


図 3. (a)既存の構造相転移同期吸着材料と(b)錯体 **1** の吸着メカニズム。赤丸は二酸化炭素分子。

非多孔体である錯体 **4** は、ボールミル処理により選択的な二酸化炭素吸着特性を発現した。SEM 像から、ボールミル処理後に粒子の微小化と凝集が起きていることが分かった(図 4)。また、細孔径分布からボールミル処理後に粒子間隙にメソ孔、マクロ孔が新たに形成されていることが示唆された。一方で、二酸化炭素および窒素吸着測定から、ボールミル処理後に二酸化炭素を選択的に吸着する細孔の存在が確認された。もし、メソ孔、マクロ孔表面に二酸化炭素が吸着しているのであれば、窒素も同様に吸着されるはずである。したがって、二酸化炭素が吸着した細孔は、メソ孔、マクロ孔ではなく、窒素よりも細孔サイズの小さいマイクロ孔である可能性が示唆された。錯体 **4** において、一部アモルファス化した状態と完全にアモルファス化した状態で二酸化炭素吸着量にほとんど差が見られなかったことから、マイクロ孔は粒子内部ではなく粒子間隙に存在していると考えられた。本結果から、ボールミル処理が非多孔性金属錯体を二酸化炭素を選択的に吸着できる多孔性金属錯体に簡便に変換できる有用な手法となりえることが分かった。

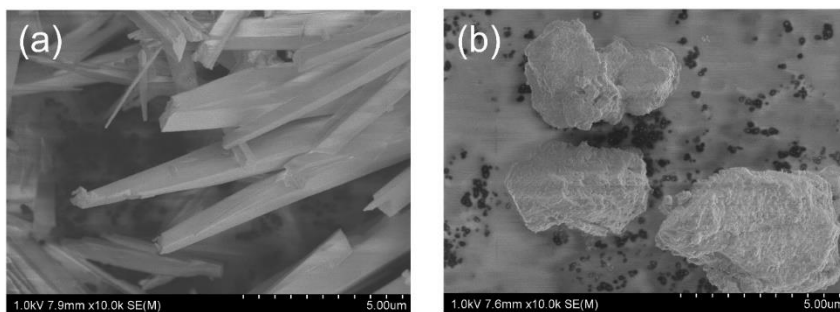


図 4. 錯体 **4** のボールミル前後(ボールミル前: a、ボールミル後: b)における SEM 像。

報告書番号	18・19・20 地球環境-137		
研究テーマ	炭酸ガスを捕捉し有用物質へ変換する革新的触媒技術の創製		
	所 属	役 職	氏 名
	愛知工業大学	客員教授	増田 秀樹
		教授	梶田 裕二
	名古屋工業大学	教授	小沢 智宏
		准教授	猪股 智彦
		博士研究員	和佐田 祐子

### 【申請書記載の目的】

人類に差し迫る深刻な問題の一つに、温室効果ガスをもたらす地球環境問題がある。その解決には、省エネや脱CO<sub>2</sub>への転換だけでなく、排出されたCO<sub>2</sub>の有用物質への変換が求められる。我々はこれまでにイオン液体の有する特異な性質を利用したナノ反応場を創製してきた。本研究では、本デバイスを用い、CO<sub>2</sub>の捕集/放出およびCO<sub>2</sub>から有用物質への高効率変換を実現する革新的技術を創製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：60%)

- (1)イオン液体修飾金電極にイミダゾールを担持し、CO<sub>2</sub>の電気化学還元を遂行し、電流効率30%と高効率でメタノールが生成した。
- (2)銅電極の0価, 1価, 2価状態についてCO<sub>2</sub>の電気化学還元を検討し、Cu(OH)<sub>2</sub>を用いた系でエタノールやエチレンが生成した。
- (3)SH基やSCH<sub>3</sub>基を修飾した銅電極を開発し、CO<sub>2</sub>からの物質変換を検討し、エチレンやエタノールが生成した。
- (4)大気中のCO<sub>2</sub>を捕集/脱離するシステムの開発を目指し、電気化学活性な有機物を電極に導入した系の研究を遂行し、現在進行中である。

### 【本文】

#### 研究項目 A. ナノ反応場の作製・最適化

イオン液体は様々な不安定化合物を安定化し、CO<sub>2</sub>の還元反応などの活性化エネルギーを低減し反応を促進することが報告されている。我々は、嵩高いイオン液体を基板表面に修飾する技術、および修飾したイオン液体の空間に触媒を導入・固定化する技術を開発してきた。このシーズを電気化学的CO<sub>2</sub>還元反応に適用することで、活性の高いCO<sub>2</sub>還元触媒材料の開発が期待された。本研究項目では、高効率で機能する『ナノインターフェース反応場(ナノ反応場)』を設計・構築した。

#### 研究項目 B. CO<sub>2</sub>変換反応を促進する高効率変換触媒の開発

開発したナノインターフェースにイミダゾールを担持し、炭酸ガスとの電気化学的還元反応を遂行したところ、-0.32 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>という極めて低い過電圧で、約30%という非常に高い電流効率でメタノールを生成することに成功した。

#### 研究項目 C. CO<sub>2</sub>から有用物質への革新的変換デバイスの構築・評価・最適化

開発したナノインターフェース反応場と触媒を用いて、CO<sub>2</sub>からメタノールやエタノールやエチレン等の有用物質を合成する流通型合成装置のモジュールを試作し、その性能評価を生成物収率での評価、電気化学的評価、反応機構を表面増強赤外分光法から分子レベルでの評価を行なった。ナノインターフェース反応場に触媒を担持し、メタノールの形成を評価した。収率の評価、電流効率の評価、SEIRASを用いての

反応挙動の解析を行ったところ、電位を負側に掃引するとイオン液体の陽イオン部位が傾き、イミダゾール分子を押さえ込み、電極からの電子の送り出しと並行して水からプロトンが供給され、電極上で2電子還元で生成されたCO分子に到達し、メタノールに変換したと考えられる。

#### 研究項目 D. 大気中のCO<sub>2</sub>から有用物質への革新的変換デバイスの構築・評価

以下の4点の非常に興味深い結果が得られた。

(i) 研究項目 C でも開催したように、CO<sub>2</sub>からメタノール等の有用な化合物へ電気化学的に変換する反応が、イミダゾール系の窒素含有有機化合物の共存下で生じること、また大幅な過電圧の低減と高い変換効率の向上が見られることを実験的に証明した。(ii) これまでは炭酸ガスの還元電極として金電極を用いていたが、少しでも安価な電極を使うことを考慮し、電極を銅電極に変更した。また、イオン液体およびイミダゾールを修飾することで高機能化が図れることに成功してきたが、このイオン液体やイミダゾールに替わるもので、同様の機能を発現する可能性のあるものについて検討してきた。その結果、調整が容易で、コストが安価なヒドロキシル(OH)基をナノインターフェースとして導入し炭酸ガスの電気化学的還元反応を検討したところ、エチレンやエタノールという、メタノールよりも高付加価値である、C-C結合を形成した非常に難度の高い物質にまで変換された。

(iii) 次に、電極として銅を用いた場合、その酸化状態をCu(0)、Cu(I)、Cu(II)と制御しながらCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を遂行したところ、Cu(OH)<sub>2</sub>を電極とした時CO<sub>2</sub>がエタノールやエチレンというC<sub>2</sub>化合物へ変換された。その電流効率は25%と高い変換効率で生成されることがわかった。銅電極が炭酸ガスを還元する能力があることを利用し、銅の酸化状態がどのような時に活性が現れるのか、どれくらいの効率で変換されるのかを検討した。そして、(a)銅電極の表面にCu(OH)<sub>2</sub>を修飾したもの、(b)銅電極の表面にCu<sub>2</sub>Oをコーティングしたもの、(c)(a)の状態にあるものを電気化学還元法により5~15回十分に電極表面を電気化学的に還元したもの、そして(d)金電極表面を銅でメッキし、その銅電極表面をプラズマで表面処理したものを作製し、これら電極を用いて、炭酸ガスの還元反応を検討した。その反応生成物については、(b)(c)(d)の電極を用いた場合には殆どは水素発生や一酸化炭素、ギ酸が主成分として生成された。興味深いことに、(c)の電極を用いた場合、-1.6 V (vs. Ag/AgCl)でCO<sub>2</sub>は一気にメタン(CH<sub>4</sub>)にまで還元された。一方、(a)の電極を用いた場合、特に、-1.6 V (vs. Ag/AgCl)でエチレンとエタノールが生成した。

(iv) 次に、O原子と同様の機能を有すると考えられるS原子を有する化合物としてSH基やメタンチオール(SCH<sub>3</sub>)基を導入した。そして、SH基を修飾した銅電極を用いて炭酸ガスの電気化学還元反応を遂行したところ、SH基を修飾した場合には水素の生成やギ酸の生成が促進された。これは結合しているHの影響が出たものと考えられ、SCH<sub>3</sub>基の修飾に変更した。これにより、水素やギ酸の生成を抑制できるものと考えた。その結果、OH基修飾の場合と同様にエタノールおよびエチレンが高効率で得られた。その収量はOH基修飾の場合よりもかなり高収率であるという非常に興味深い結果であった。これはメタンチオールを修飾することにより、CH<sub>3</sub>S基がOH基よりもさらにCO分子を引き付けていることを意味しており、生物界におけるC-C結合の形成のメカニズムを解明する上でも極めて重要な結果である。

#### 研究項目 E. 大気中のCO<sub>2</sub>からの選択的捕捉システムの開発

炭酸ガス変換に関するこれまでの研究はいずれもガスボンベからのCO<sub>2</sub>を用いた実験である。しかし、CO<sub>2</sub>は大気中の存在率は低く、今後実用化を考えると問題となる。本研究では、アントラキノンを用いて電気化学システムを構築した。アントラキノンはアントラヒドロキノンとの間で2電子の酸化還元の平衡反応が存在し、電気化学的に炭酸ガスをon/offできる。実際、電気化学的方法であるCyclic Voltammetry (CV)を用いて観測したところ、常温常圧下でこの平衡をスムーズに進行させることができることが分かった。

報告書番号	20地球環境-138		
研究テーマ	二酸化炭素を原料とした高性能バイオプラスチックの生合成		
	所 属	役 職	氏 名
	熊本県立大学環境共生学部 東京農業大学生命科学部 近畿大学産業理工学部	教授 教授 教授	松崎 弘美 田口 精一 田中 賢二

### 【申請書記載の目的】

微生物が合成するバイオプラスチック、ポリヒドロキシアルカン酸 (PHA) は生分解性プラスチックとして期待されるが、物性的に実用性に乏しい。本研究では、*Cupriavidus necator* (旧名 *Ralstonia eutropha*) を宿主とした遺伝子組換え株を作製し、CO<sub>2</sub> を原料として実用的な高性能バイオプラスチックを生合成させ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%)

微生物の野生株が合成する PHA は物性的に難があるが、炭素数 4 の 3-ヒドロキシブタン酸 (3HB) と炭素数 6~12 の中鎖長 3-ヒドロキシアルカン酸 (3HA) からなる P(94% 3HB-co-6% 3HA) は低密度ポリエチレンと同等な性質を示す。また、乳酸 (LA) と 3HB が共重合した P(LA-co-3HB) は透明性に優れる。本研究において、CO<sub>2</sub> を利用できる *C. necator* を宿主として、まずは糖からの P(3HB-co-3HA) および P(LA-co-3HB) の合成を行った。このような高性能 PHA の *C. necator* による合成は PHA の実用化・普及化に加え、CO<sub>2</sub> 利用による温暖化防止にも将来貢献する。

### 【本文】

*C. necator* H16 の短鎖長特異的 PHA 重合酵素遺伝子 (*phbC*) を相同組換えにより破壊した H16dC 株を宿主とした遺伝子組換え株を作製し、糖を唯一の炭素源として P(3HB-co-3HA) および P(LA-co-3HB) の生合成を行った。

P(3HB-co-3HA) の合成に関しては、脂肪酸合成経路を介して中鎖長 3HA ユニットを供給する *Pseudomonas* sp. 61-3 の (*R*)-3-ヒドロキシアシル ACP チオエステラーゼ遺伝子 (*phaG*) と *Pseudomonas aeruginosa* PAO の (*R*)-3HA-CoA リガーゼ遺伝子 (PA3924) を、*Pseudomonas* sp. 61-3 の低基質特異性 PHA 重合酵素遺伝子 (*phaCI*) あるいはその改変体酵素遺伝子 [*phaCI* (*STQK*)] とともに *C. necator* に導入した一連の組換え株を作製した。PHA 重合酵素遺伝子の発現には、*Pseudomonas* sp. 61-3 の *phaCI* 遺伝子の native プロモーター (P<sub>ps</sub>) あるいは *C. necator* の P(3HB) 生合成オペロン *phbCAB* 遺伝子のプロモーター (P<sub>cn</sub>) を用いた。これらの組換え株をフルクトースを炭素源とし、窒素源を制限 (0.05% NH<sub>4</sub>Cl) したミネラル塩培地 (MS 培地) にて、30 °C で 72 あるいは 120 時間振とう培養した。その結果、プラスミド pRTcAA-GMCL (Pa) とともに、pJASc22 あるいは pJBSc-C1 (STQK) を導入した組換え株で P(3HB-co-3HA) が合成された (Table 1)。このときのポリマーの 3HB 分率は約 95 mol%、中鎖長 3HA 分率は約 5 mol% であり、これまでに報告した研究結果から、このポリマーは低密度ポリエチレンと同等な物性が期待され、実用的な高性能 PHA が合成できたと考えられる。しかしながら、PHA 蓄積率は 10 wt% 未満であり、蓄積率のさらに高める必要があった。また、組換え株によっては PHA をほとんど合成しなかったものやポリマー鎖に中鎖長 3HA ユニットが取り

込まれず P(3HB) ホモポリマーを合成したのが見られた。PHA は窒素源を制限したときに合成されるが、脂肪酸合成経路から中鎖長 3HA ユニットの供給するためには、菌体が増殖している必要があるため、培地の窒素源を 2~5 倍量に高めた (0.1~0.25% NH<sub>4</sub>Cl) MS 培地を用いて、組換え株 (*C. necator* H16dC/pRTcAA-GMCL(Pa) and pJBSc-C1(STQK)) の培養を行った。その結果、乾燥菌体量は 0.05% NH<sub>4</sub>Cl のときの 1.0~1.3 g/L から 1.7 g/L まで高めることができたが、PHA 蓄積率は窒素源濃度の増加とともに減少した (data not shown)。

Table 1 Accumulation of PHA by recombinant *C. necator* H16dC strains

Plasmid	Time (h)	Dry cell weight (g/L)	PHA content (wt%)	PHA production (g/L)	PHA composition (mol%)					
					3HB (C4)	3HHx (C6)	3HO (C8)	3HD (C10)	3HDD (C12)	3H5DD (C12')
pRTcAA-GMCL(Pa) and pJASc22	72	1.5	8.6	0.13	93.8	0.0	2.2	2.4	1.6	0.0
	120	1.2	6.1	0.07	96.1	0.5	2.0	1.3	0.2	0.0
pRTcAA-GMCL(Pa) and pJKH-C1(STQK)	72	0.9	0.1	Tr	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	120	0.9	1.2	0.01	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
pRTcAA-GMCL(Pa) and pJBB-P <sub>Cn</sub> C1	72	0.9	0.3	Tr	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	120	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
pRTcAA-GMCL(Pa) and pJBSc-C1(STQK)	72	1.3	4.7	0.06	95.1	0.0	1.7	2.0	1.1	0.0
	120	1.0	13.1	0.13	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Cells were cultivated at 30 °C for 72 or 120 h in a mineral salt medium containing 2% (w/v) fructose as the sole carbon source.

3HB, 3-hydroxybutyrate; 3HHx, 3-hydroxyhexanoate; 3HO, 3-hydroxyoctanoate; 3HD, 3-hydroxydecanoate; 3HDD, 3-hydroxydodecanoate; 3H5DD, 3-hydroxy-*cis*-dodecanoate.

pRTcAA-GMCL(Pa) is a pBBR1MCS-3 derivative carrying *phaG* and PA3924. pJASc22 is a pJRD215 derivative carrying P<sub>Pn</sub> and *phaC1*. pJKHC1(STQK) is a pJRD215 derivative carrying P<sub>Pn</sub> and *phaC1*(STQK). pJBB-P<sub>Cn</sub>C1 is a pJRD215 derivative carrying P<sub>Cn</sub> and *phaC1*. pJBSc-C1(STQK) is a pJRD215 derivative carrying P<sub>Cn</sub> and *phaC1*.

P(LA-*co*-3HB)の合成に関しては、*C. necator* H16dC および H16 株の *phbC* 遺伝子を *phaC1* (STQK) 遺伝子に相同組換えによって置換した *C. necator* H16C1STQK を宿主として組換え株を作製した。*Megasphaera elsdenii* 由来のプロピオニル CoA 転移酵素遺伝子 (*pct*)、*phaC1* (STQK) 遺伝子および *Lactobacillus acetotolerans* HT の D-乳酸脱水素酵素遺伝子 (*ldhD*) を、広宿主域プラスミドベクター pBBR1MCS-2 あるいは pBBR1MCS-3 に挿入した組換えプラスミドを構築し、それらを導入した H16dC および H16C1STQK の組換え株を作製した。また構築したプラスミドから *phaC1* (STQK) を除いたプラスミドも構築し、これを H16C1STQK 株 に導入した組換え株も作製した。それらの組換え株をフルクトースあるいはグルコン酸を炭素源として培養した結果、LA ユニットがわずかに取り込まれた P(LA-*co*-3HB) が合成された (Tables 2 and 3)。特にプラスミド pRKmpctC1 (STQK) *ldhD* が導入された H16C1STQK 組換え株は、グルコン酸を炭素源としたときに LA 分率が 4.5 mol% からなる P(LA-*co*-3HB) を約 74 wt% 合成した。ポリマー鎖の LA 分率が低いのは、ウエスタン解析の結果から、*LdhD* の発現量が少ないことが原因だと考えられた。

Table 2 Accumulation of polyester by recombinant strains of *C. necator* H16dC

Plasmid	Carbon source	Dry cell weight (g/L)	Polymer content (wt%)	Polymer Conc. (g/L)	Polymer composition (mol%)	
					LA (C3)	3HB (C4)
pRKmpctC1(STQK) <i>ldhD</i>	Fructose	1.08	0	0	0	0
	(P <sub>lac</sub> , <i>pct</i> , <i>phaC1</i> (STQK), <i>ldhD</i> ) Gluconate	0.97	0	0	0	0
pRTepctC1(STQK) <i>ldhD</i>	Fructose	1.85	52.5	0.97	0	100
	(P <sub>lac</sub> , <i>pct</i> , <i>phaC1</i> (STQK), <i>ldhD</i> ) Gluconate	2.09	64.0	1.34	0.2	99.8

Cells were cultivated at 30 °C for 120 h in a 500-mL shaking flask (130 strokes/min) containing 100 mL of MS medium containing 2% (w/v) fructose or sodium gluconate as the sole carbon source.

LA (C3), D-lactate; 3HB (C4), 3-hydroxybutyrate

Table 3 Accumulation of polyester by recombinant strains of *C. necator* H16C1STQK

Plasmid	Carbon source	Dry cell weight (g/L)	Polymer content (wt%)	Polymer Conc. (g/L)	Polymer composition (mol%)	
					LA (C3)	3HB (C4)
pRKmpctC1(STQK) <i>ldhD</i>	Fructose	2.92	71.8	2.10	0.7	99.3
	(P <sub>lac</sub> , <i>pct</i> , <i>phaC1</i> (STQK), <i>ldhD</i> ) Gluconate	2.79	74.2	2.14	4.5	95.5
pRKmpct <i>ldhD</i>	Fructose	2.21	61.8	1.37	0.1	99.9
	(P <sub>lac</sub> , <i>pct</i> , <i>ldhD</i> ) Gluconate	2.30	72.6	1.66	0.3	99.7
pRTepctC1(STQK) <i>ldhD</i>	Fructose	2.83	50.2	1.42	0	100
	(P <sub>lac</sub> , <i>pct</i> , <i>phaC1</i> (STQK), <i>ldhD</i> ) Gluconate	3.11	79.0	2.46	0	100

Cells were cultivated at 30 °C for 120 h in a 500-mL shaking flask (130 strokes/min) containing 100 mL of MS medium containing 2% (w/v) fructose or sodium gluconate as the sole carbon source.

LA (C3), D-lactate; 3HB (C4), 3-hydroxybutyrate

報告書番号	20地球環境-139	
研究テーマ	二酸化炭素を固定する高密度高分散モリブデンクラスター触媒開発	
所属	役職	氏名
東北大学大学院理学研究科	助教	脇坂 聖憲

### 【申請書記載の目的】

二酸化炭素排出量の削減は国際的に非常に重大な差し迫ったテーマである。逆水性ガスシフトは二酸化炭素を化学原料となる一酸化炭素へ変換する有用な反応である。したがって高活性な逆水性ガスシフト触媒の開発は二酸化炭素排出削減に大きく貢献すると期待される。本研究はモリブデンオキシカーバイドクラスターをカーボン担体へ高密度高分散に合成する方法を開発し、逆水性ガスシフト触媒作用を明らかにする。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 95%)

本研究は三脚型アンカーカチオンを用いることで、モリブデンオキシ炭化物クラスターを高密度高分散に製造することに成功した。またこの触媒が二酸化炭素を高選択的に一酸化炭素へ還元する触媒として機能することを明らかにした。二酸化炭素の還元に必要な水素は、将来的には太陽光発電を利用した水分解から得ることができる。高炉の廃熱と触媒を活用することで、理論的にはエネルギーを投入することなく発生する二酸化炭素を一酸化炭素へ固定化することができる。また一酸化炭素を化学原料として活用することで石油等の化石燃料の使用量削減に繋がると期待される。

### 【本文】

バルクやナノ粒子のモリブデン触媒は従来から二酸化炭素還元触媒として研究されてきた。一方で比表面積が大きくより高い活性が期待されるモリブデンのクラスター触媒はこれまでほとんど研究されていない。モリブデンは融点が2600℃を超えるためシンタリングしにくい性質があり、コスト面でも先攻する銅やニッケル触媒よりも安価であるため産業利用に利点がある。また本研究のモリブデンオキシカーバイドクラスターは二酸化炭素固定化の先例が全く無く、学術的にも新規性があり今後の発展が大いに期待される。一方でクラスター触媒の高密度高分散化が最大の課題となっている。これまでの経過で、水素下熱炭素還元と呼ばれる微粒子合成法を用いて、粒子径が1 nmの非常に小さなサイズのモリブデンオキシカーバイドクラスターをカーボン担体上で合成することに世界で初めて成功した(Wakizaka *et al.* *Nanoscale*, 2020, 12, 15814)。更にこのクラスターを逆水性ガスシフト反応の触媒として用いたところ、99%以上の非常に高い選択性で一酸化炭素を生成することが分かった。そこで本研究は触媒活性向上を目指し、オキシカーバイドクラスターの新規合成法の開発と二酸化炭素還元触媒作用の解明を目的とした。

クラスター前駆体をカーボン担体に吸着するための三脚型アンカーカチオン [TPBMA]<sup>+</sup> は(図1)、4-フェニルブチルブロミドとメチルアミンの求核置換反応により合成し、再結晶により単離精製した。このカチオン分子は3つの芳香環の脚を持ち、それらの芳香環が同一平面を取るよう設計されている。したが

ってカーボン担体と芳香環の  $\pi$ - $\pi$  相互作用が強く働き、POM [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>を伴ってカーボンに吸着する(図2)。吸着の際、POMは負電荷を帯びているため互いに反発し分散する。この分子間相互作用の設計が担持量と分散性を両立させるミソであり、この様なイオン性化合物を用いたカーボン担体への平衡吸着法は報告例が無く、本研究独自のアイデアである。

三脚型アンカーカチオンとアニオン性 POM はカチオン交換法によりイオン性化合物として精製単離した。比較のため、市販のノルマルテトラブチルアンモニウム [nBu<sub>4</sub>N]<sup>+</sup> やテトラフェニルホスホニウム [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> と POM の複塩も合成して単離した。化合物の同定は質量分析と元素分析で行い、純品を合成できたことを確認した。これらの化合物を有機溶媒に溶かし、超音波分散した多層グラフェン担体に滴下することで平衡吸着した。吸着すれば溶液中の POM が減るため、紫外-可視吸収スペクトルの強度が減少する。そこで平衡吸着法前後の溶液のスペクトルを測定した。市販のカチオン [nBu<sub>4</sub>N]<sup>+</sup> と [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> を用いた場合は、それぞれの吸着量は 59% と 65% だった。一方、新規カチオン [TPBMA]<sup>+</sup> の場合は吸着量が 93% に上がった。この吸着量の違いはカチオンの分子構造に基づく。つまり、[nBu<sub>4</sub>N]<sup>+</sup> や [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> は四面体構造のため平坦なグラフェンとマッチしない。それに対し、[TPBMA]<sup>+</sup> は 3 つの芳香環が同一平面をとれるためグラフェンと強く相互作用し、ねらい通りの強い吸着を示した。[TPBMA]<sup>+</sup> で POM を担持した後の走査型透過電子顕微鏡像から(図3)、カチオンは軽元素しか含まれないので見えないが、重原子の Mo は白い輝点としてコントラストが強く見える。平均粒径 1 nm のクラスターが担体上に無数に分散している様子が確認された。したがって本研究の要のアイデアである吸着担持法は実証された。

得られた 3 種類のカーボン担持クラスター触媒のサンプル ([nBu<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, [TPBMA]<sup>+</sup>) を用いて CO<sub>2</sub> 還元反応を検討した。触媒反応前に前処理として、水素下熱炭素還元法により 500°C でオキシカーバイドクラスター化した。触媒反応の条件は H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (4/1, 1 atm) 気流下 40 mL/min で 440°C で行った。反応ガスを GC-MS で分析し、いずれの触媒でも CO が 99.9% 生成し、副生成物のメタンは 0.1% 程度とごく僅かであることが分かった。触媒重量当たりの活性を比較すると、[TPBMA]<sup>+</sup> で合成した触媒が 46 mmol<sub>CO</sub> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> で一番活性が高かった。触媒重量当たりの活性のため担持量の多い [TPBMA]<sup>+</sup> で合成した触媒が高活性なのは当然であるが、Mo (mol) 当たりの活性も [TPBMA]<sup>+</sup> (220 mol<sub>CO</sub> mol<sub>Mo</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) が最も高かった。これは、[TPBMA]<sup>+</sup> で POM を担持したことで分散性が良くなったためと考えられる。したがって、[TPBMA]<sup>+</sup> による吸着担持法は単に量を増やすだけでなく、クラスターの分散性が高く質も高いことが分かった。触媒の回転数 (TON) は 3 時間の時点で 670 であり、ほぼ直線的な安定した触媒性能を示した。また、CO<sub>2</sub> を止めて H<sub>2</sub> だけを流したときは全く CO が出なかった。したがって生成する CO は間違いなく CO<sub>2</sub> 由来であり、触媒的な逆水性ガスシフト反応であることを明らかにした (Wakizaka *et al.* *Small*, 2021, 2008127)。

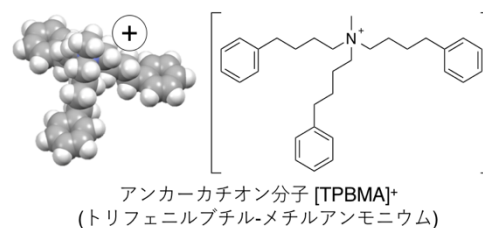


図1. 三脚型アンカーカチオンの構造.

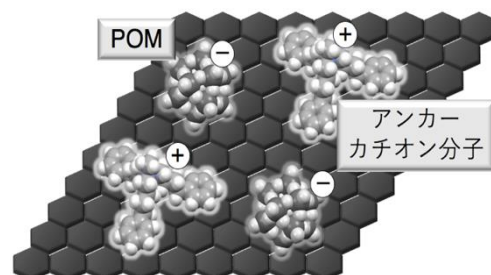


図2. 高密度高分散担持クラスター触媒製造の新しい平衡吸着法概念図.

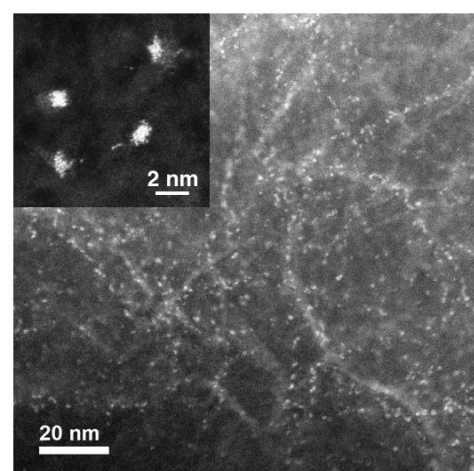


図3. 多層グラフェンに [TPBMA]<sup>+</sup> で担持した POM の原子分解能の走査型透過電子顕微鏡像.



報告書番号	20エコプロ-16	
研究テーマ	鉄資源リサイクルのためのバイオマスバインダーの開発	
所属	役職	氏名
香川大学 創造工学部	教授	奥村 幸彦

### 【申請書記載の目的】

再生可能エネルギーであるバイオマスはエネルギー（燃焼）用途のみならず化学的な利用拡大が図られている。本申請では、バイオマスから得られる物質価値を利用し、甚大な接着力と適切な強度を有するバインダーを開発する。鉄資源リサイクルにおける大量処理のためには高炉処理が1つの手であり、鉄くずを塊化できる甚大な接着力と適切な強度を有するバインダーを研究する。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度：70%）

昇温速度が約100倍変化することによって、どの程度に抽出成分が増減するのかを明らかにした。（Fig.1）昇温速度の増加に伴い、ベンゼン、トルエンの収率は増加し、芳香族化合物が急増する。（Fig.2）一方、緩速昇温時には、臭い成分であるフルフラールやバニリン、カジノールが増加し、量的には0, OH基を含有する化学種が際立つ。木質系、草本系バイオマスの一次タール成分はその構成成分（セルロース、ヘミセルロース、リグニン）の含有割合と相関があることを示した。バイオマスの化学的な利用拡大の使途がより明確化できる知見が得られた。（Fig.3）

### 【本文】

本研究では、製鉄でのバイオマスの利用拡大、特に化学的な特質を利用したバイオバインダーを開発することを目的とした。日本では、1年に生産されるおよそ1億トンの鉄のうち、3千万トン近くのみが鉄スクラップのリサイクルからによる。ここ数年、年間7百万トンを越える鉄スクラップが、日本からアジア地域を中心に輸出されている。従来の電炉法においては、電気により原料の鉄スクラップを熱して溶かし、成分を調整しながら鉄鋼を生産するが、処理コストが高くかつその炉数も少ないために大量処理ができない。鉄資源リサイクルにおける大量処理のためには高炉処理が1つの手法であり、鉄くずを塊化できる接着力と適切な強度を有するバインダーが必要である。既存技術であるハイパーコール製造（石炭の高度利用）と同様に、バインダーの製造プロセスの開発を進めた。ハイパーコールは良好な軟化溶解性を発現する経緯から燃焼用途のみならず、用途として高強度コークス製造のためのバインダーや高機能炭材の原料など、幅広い用途に使用される。本プロセスでは、バイオマスの内部可溶成分を加熱抽出（Fig.1）し、その粘着成分とセルロース成分を混合することで高強度の塊接着を試みる。迅速熱分解での液分抽出では、緩速昇温熱分解のそれと比較して高い収率を得ることができていることがわかっているが、どのような成分がどの程度増減するのかについてはこれまで詳細に報告されていない。加えて、バイオマス種によってその成分は大きく変化する。そこで本研究では、GC-MS等を用いてバインダー抽出成分に及ぼす昇温速度の影響（Fig.2, Fig.3など）、および抽出成分に及ぼすバイオマス種の影響について定量的に明らかにした。詳細は、別紙の「研究成果」に示す。

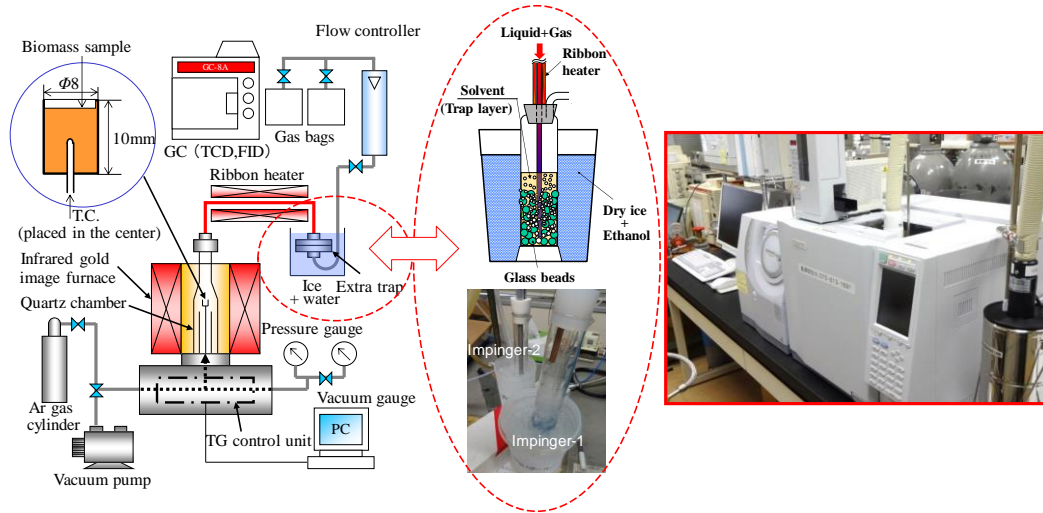


Fig. 1 Experimental apparatus and impinger.

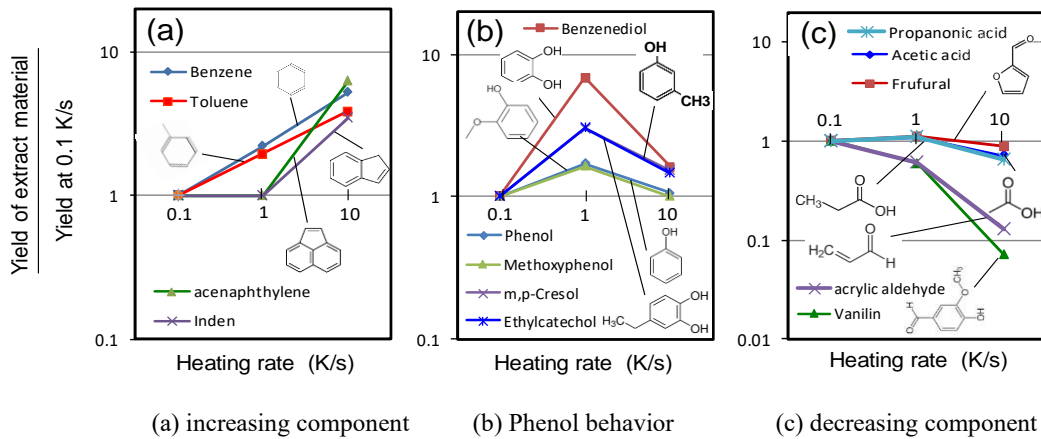


Fig.2 Effect of heating rate on extracts yield (Japanese cypress)

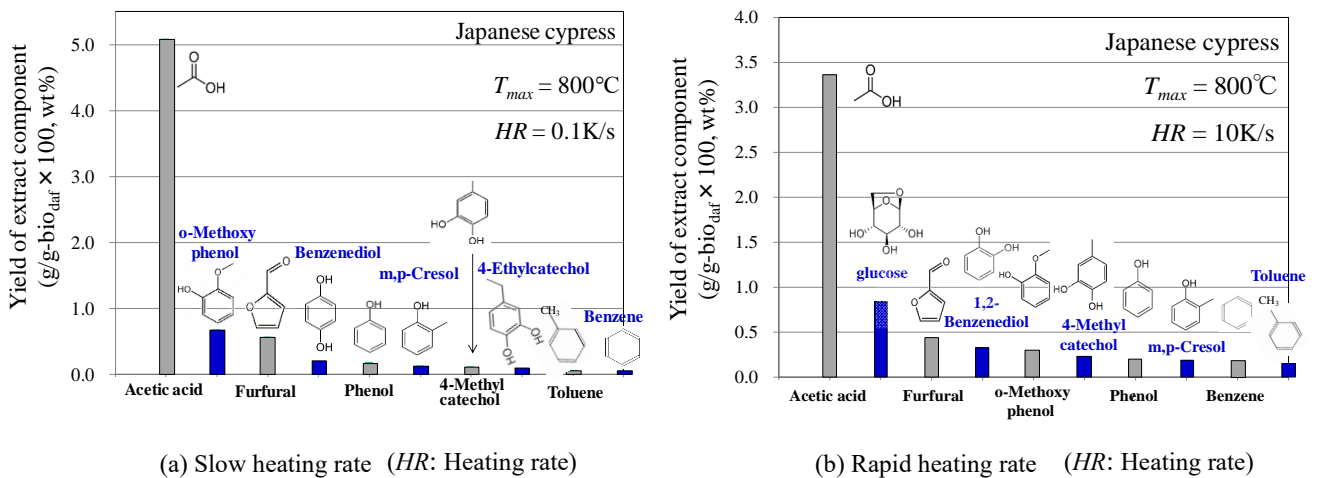


Fig.3 Yield of major chemical species of extract material. (Top 10 chemical species)