

環境助成研究成果 概要集

(第 41 回・2020 年度分) : 13 件)
(第 42 回・2021 年度分) : 22 件)

2023 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（2021 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 2022 年度までに 2,072 件、総助成金額は 44 億 43 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、2021 年度の助成研究 35 件（2020 年度の 13 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。2020 年度版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。

2023 年 4 月 1 日

公益財団法人 鉄鋼環境基金

理事長 大河内 巖

目 次

				ページ
〈大気分野〉				
1	20大気-275 燃焼二次生成ヘテロ有機化合物の粒子形成への寄与に関する研究	熊本大学	戸田 敬	1
2	19・20・21大気-276 元素状炭素微粒子の静電容量型付着を利用した除去技術開発	大阪工業大学	吉田 恵一郎	3
3	20・21大気-277 機械学習を用いた大気汚染予測システムの予測精度向上	九州大学	弓本 桂也	5
4	20・21大気-278 微粒子の経気道・経皮暴露リスクを定量評価する in Silico Human 開発	九州大学	伊藤 一秀	7
5	20・21大気-279 硝酸アンモニウム含有粒子による新型越境汚染メカニズムの解明	名古屋大学	長田 和雄	9
6	20・21大気-280 活性酸素産生・付加体生成能同時計測による大気粒子の毒性評価	長崎大学	鳥羽 陽	11
7	20・21大気-281 単一粒子分光分析による大気中の不均一光化学反応過程の動態解明	金沢大学	玄 大雄	13
〈土壌・水質分野〉				
8	19・20土水-411 マルチオミクスアプローチによる電極酸化細菌電子獲得機構の解明	呉工業高等専門学校	木村 善一郎	15
9	20土水-412 機械学習を活用した廃水処理の効率化と省エネルギー化技術開発	京都大学	西村 文武	17
10	18・19・20土水-413 無試薬真空紫外光反応法を用いた水中毒性物質の低負担型監視技術	(国研) 産業技術総合研究所	中里 哲也	19
11	19・20土水-415 BixTiyOz 膜を有するセレン酸イオン電解用カソードの合成	福井大学	岡田 敬志	21
12	19・20・21土水-420 鉄鋼排水中の有害有機物質を高効率で浄化可能な新規環境触媒	大阪大学	今中 信人	23
13	20・21土水-421 電気凝集汚水処理の超低消費電力化と微生物分解前処理の同時解決	長岡技術科学大学	中山 忠親	25
14	21土水-422 ゼロエミ・創エネ型の製鉄含油・安水排水一括処理システムの開発	宇部工業高等専門学校	野本 直樹	27
15	21土水-423 閉鎖性海域における水柱酸素消費速度鉛直分布実測	名古屋大学	角皆 潤	29
〈副産物分野〉				
16	19・20副産物-165 製鋼スラグからの高効率リン回収法の開発	北海道大学	坪内 直人	31
17	19・20副産物-166 電気炉酸化スラグ骨材を用いたコンクリートの熟劣化	名古屋工業大学	伊藤 洋介	33
18	19・20副産物-167 高炉水砕スラグと廃ガラス粉末を原料とする建材タイルの開発	室蘭工業大学	澤口 直哉	35

19	19・20副産物-168 製鋼スラグ散布による底質カーボンストックの増強に関する研究	広島大学	中井 智司	37
20	19・20・21副産物-169 高炉スラグ固化体作製のための高炉スラグの反応促進技術の開発	北海道大学	胡桃沢 清文	39
21	19・20・21副産物-170 茶園への鉄鋼スラグ散布による土壌改良と茶品質向上効果の検証	静岡大学	一家 崇志	41
22	20・21副産物-171 脱リンスラグからのリンの選択的回収技術の開発	徳島大学	杉山 茂	43
23	20・21副産物-173 水熱環境での還元反応による製鋼スラグからの鉄とリンの分離回収	大阪大学	鈴木 賢紀	45
24	20・21副産物-175 鉄鋼スラグを利用した新規還元反応のメカニズムの解明	八戸工業大学	片山 裕美	47
25	21副産物-176 イオン交換膜電析法による製鋼スラグ抽出液からの珪酸と磷酸分離	東北大学	禹 華芳	49

〈地球環境分野〉

26	19・20地球環境-135 工場の熱配管から生じる排熱を利用した環境発電シート的设计	山陽小野田市立山口東京理科大学	秦 慎一	51
27	20地球環境-140 CO ₂ を原料とした尿素樹脂合成のための生体触媒利用技術の開発	京都大学	田部 博康	53
28	20地球環境-141 環境負荷低減のための液中高温高压気泡加工による多機能鋼の創製	静岡大学	菊池 将一	55
29	20・21地球環境-142 連続生成液膜による物質移動の高速化と能動制御	東北大学	埜上 洋	57
30	21地球環境-143 鉄鉱石還元剤を電気化学的に還元再生する単一系金属触媒の開発	(国研) 産業技術総合研究所	三重 安弘	59
31	20・21地球環境-144 透過機構の解明と制御による CH ₃ OH/H ₂ /CO ₂ 分離膜の高性能化	名古屋工業大学	廣田 雄一朗	61
32	20・21地球環境-145 バイオリファイナリー基盤技術におけるバイオマス糖化機構の解明	三重大学	市川 俊輔	63
33	21地球環境-146 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	65
34	20・21地球環境-147 COVID-19外出自粛によるヒートアイランド緩和と省エネ	(国研) 産業技術総合研究所	高根 雄也	67

〈エコプロセス分野〉

35	20エコプロ-17 塗装を考慮した LIBS と機械学習による自動車用鋼板の高速選別	立命館大学	柏倉 俊介	69
----	---	-------	-------	----

報告書番号	20大気-275		
研究テーマ	燃焼二次生成ヘテロ有機化合物の粒子形成への寄与に関する研究		
	所 属	役 職	氏 名
	熊本大学大学院先端科学研究部	教授	戸 田 敬
	熊本大学大学院先端科学研究部	教授	大平 慎一

【申請書記載の目的】

燃焼にともない放出される揮発性有機化合物 (VOCs) や窒素酸化物によって形成されるヘテロ有機化合物 (分子内に窒素原子や酸素原子などのヘテロ原子を有する VOCs) について、気相と粒子相の存在割合や濃度推移を明らかにする捕集デバイスや分析法の確立を行う。まずベンゼン環に電子供与性・吸引力双方の官能基を持つニトロフェノール類 (NPs) の気相・粒子相の分配状態を明らかにし、異性体による存在状態の違いを明らかにする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100 %)

大気中の微量の極性有機化合物を気体と粒子それぞれ分別して捕集するデバイスや分別連続捕集自動濃縮システムを確立した。対象とした NPs 類については、オルト体、メタ体、パラ体を網羅的に分析できる分析装置構成と分析条件を確立し、冬と夏に気相と粒子相に存在する NPs の推移を明らかにした。本法では捕集の際のロスが無くかつ網羅的に分析が可能で、従来のフィルター捕集や一般的な HPLC-MS 法で得られた結果とは大きく異なり、揮発性・半揮発性化合物の粒子分析に一石を投じる結果にもなった。

【本文】

化石燃料の燃焼にともない揮発性有機化合物や窒素酸化物が放出され、この際窒素原子や酸素原子を含むヘテロ有機化合物も一次あるいは二次生成によって形成される。ヘテロ有機化合物は、その大きな極性や反応性のため、大気粒子を形成する際に重要な役割を果たしているとして注目されている。ただし、粒子形成の初期段階では気相から粒子相に移行するプロセスがあり、気相と粒子相双方での濃度やその存在形態を把握することが、燃焼の粒子形成機構やその寄与をはかる上で重要となる。本研究では、ヘテロ有機化合物に取り組む第一弾として、NPs の観測に臨んだ。NPs は燃焼時に一次生成するとともにフェノールやクレゾール類へのニトロ基の付加によって二次生成し、種々の構造異性体が存在する。

大気中の NPs が気体・粒子どちらに存在しているのか、またどの程度粒子に存在しているかを、すべての構造異性体について解析するため、採取方法の検討と分析法の検討を行った。気体の選択的な捕集については、酸性ガスの捕集に用いられてきた wet denuder (WD) を活用することとしたが、本課題着手前に WD のコンタミネーションが問題であることがわかっていた。WD は、Figure 1 の通り、デバイスの壁面に吸収液を導入すると同時に空間部分に大気試料を導入し、気体成分を選択的かつ定量的に捕捉するものであるが、大気を導入せずとも WD を通過した吸収液には NPs が微量ながら含まれ、取り除くことができなかった。そこでガラス製の WD を開発した。吸収液を保持するためサンドブラスト加工を施し、吸収面を確立することができたが、大気試料導入により表面からの水の蒸発が加速され、長時間吸収液層を保持すること

が困難であった。これについては、横溝を追加することで解決することができた。また、WDでNPsを捕集した吸収液は連続的に排出されるが、これを次々と固相抽出デバイスに導入し少量の溶媒で溶出する自動濃縮システムを組み込んだ。本システムにより、捕集しながら2時間毎の濃縮試料が自動で得られるようになった。

NPsの分析は、以前は誘導体化後にガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)にて分析する手法が多かったが、最近では誘導体化せず直接液体クロマトグラフィー質量分析(HPLC-MS)による分析が主流である。イオン化には一般的なESIが用いられているが、我々はAPCIを導入し、特定のNPsだけでなく網羅的にNPsを分析することが可能になった。クロマトグラフィーの分析条件も種々検討を行い、安定して多検体の分析を可能にした。

確立した捕集デバイス、自動濃縮システム、HPLC分析法を駆使し、大気観測に臨んだところ、冬と夏の2回にわたり、大気中NPsの濃度推移を気相・粒子相それぞれで取得することに初めて成功した。今回の大気観測で特質すべき点は、気相だけでなく粒子でもメジャーな成分として2-nitrophenolなどオルト体の化合物が顕著に検出された。これらオルト体は、これまでフィルター捕集やESIによる分析では検出されていないにもかかわらず、最も多く存在するNPであることが判明した。フィルターにNP化合物を含まし、大気をフィルターに導入すると、ほとんどが揮散して残っていないことも確認した。またもし試料に残っていたとしてもオルト体は従来のESIでは検出されない。4-nitrophenolのようなパラ体ですら2時間の大気導入でほぼ1/3しか残存していなかった。揮発性あるいは半揮発性の大気化合物は粒子形成に強く関わっているとされるが、粒子の採取や分析を行う際は今回開発したような連続採取であることが必須である。

当初対象物質としたNPs類の分析についても、オルト体、メタ体、パラ体を網羅的に分析できる分析装置構成と分析条件を確立した。本法では捕集の際のロスが無くかつ網羅的に分析ができるため、従来のフィルター捕集や一般的なHPLC-MS法で測定されてきた組成とは大きく異なり、揮発性・半揮発性化合物の粒子分析に一石を投じる結果が得られた。また、気相/粒子相におけるNPsの分配について把握することができた。当初の年間計画からすると十二分な成果が得られたと言ってよい。以降、種々の化合物に展開し、物性や反応性と気・粒子分配との関連を体系化し、ヘテロ有機化合物の粒子形成への寄与に関する知見をまとめていくことが必要であろう。

報告書番号	19・20・21 大気—276		
研究テーマ	元素状炭素微粒子の静電容量型付着を利用した除去技術開発		
	所 属	役 職	氏 名
	大阪工業大学 工学部 電気電子システム工学科	准教授	吉田恵一郎

【申請書記載の目的】

人体への影響が問題視されている大気中 $PM_{2.5}$ の内、元素状炭素微粒子 (EC) は約 10%程度を占める。アルデヒド類や皮膚がんの誘発性が指摘される有害物質の多くが EC に吸着・濃縮され存在する。特に新興工業国およびその周辺地域での $PM_{2.5}$ の大気中濃度は環境基準値を大幅に上回っているため、EC の除去が急務である。本研究は、従来の静電集塵法の欠点を解消し、この問題を解決するために静電気・プラズマを用いた新規の EC 除去法の確立を目指す。

【研究成果】(研究計画に対する達成度：80%)

研究を次の 5 要素に分解して計画を立てていた：①付着力メカニズムの検証、②実排ガスによる試作機評価、③EC 燃焼特性評価、④イオン風発生特性評価、⑤大気環境浄化、浮遊菌・ウイルスの無害化効果の実証。これらの達成度について、①、④は完了、②、③は 70%完、⑤は 50%と自己評価するので、計画全体では平均値の約 80%とした。

本研究の成果のよって、大気中・排ガス中の炭素粒子を取り除き、同時に分解まで行うことが可能となるが、それ以外の有害微粒子の除去にも応用が可能である。また、従来の静電集塵とは異なり、装置全体をセラミックを主体とした材料で構成できる可能性があるため、今のところ具体的な用途は不明であるものの、高温・腐食性雰囲気での微粒子除去などにも用途展開できると考えられる。

【本文】

(1) 本研究の着想

極めて微細な微粒子の除去方法として広く使われる方法としてはまず濾過が挙げられる。微粒子の捕集効率は十分に高いが、通過する気流の圧力損失が生じるし、蓄積した堆積物は定期的に取り出すか、あるいは、ディーゼル排ガスにおいて行われるように昇温により焼却する必要がある。焼却の場合は追加の燃料消費が燃費の悪化を招く。一方、静電集塵は帯電させた微粒子を静電力によって気流中から取り除く手法であるため通風抵抗がゼロに近く、消費電力も極めて小さい。したがって、静電集塵を大気中あるいは排ガス中の炭素微粒子の除去に用いることが望まれるが、導電性の高い EC の場合、**図 1** のように一旦集塵極上に捕集された微粒子が、捕集極上で静電誘導により数珠繋ぎに粗大化し、再飛散する再飛散する現象があり、長期に渡って高い除去率を得ることが難しいという問題がある。また、蓄積微粒子の除去については、機械的

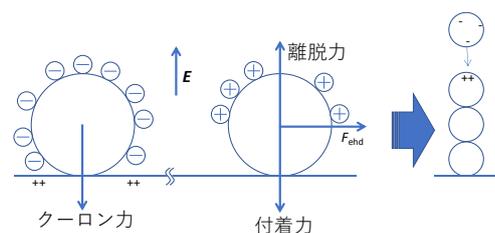


図 1 従来静電集塵の問題

ろ過と同様、定期的に取り除く必要がある。

申請者は、**図2**のように、従来の静電集塵とは異なり、捕集電極をガラスやセラミックなどの誘電体としこれを帯電させることで、この誘電体とは逆極性に帯電させた微粒子を捕集するという着想を得た。沿面放電プラズマは誘電体表面に広がる性質を持つため、ここに蓄積された炭素粒子をプラズマにより酸化分解することができるはずである。再飛散問題については、静電誘導が誘電体上では生じないことから回避できると考えた。

(2) 研究の経緯および成果

捕集電極の仕様、および印加電圧波形を比較検討した結果、誘電体上に貼付した短冊形放電極に間欠的な単極性の高電圧パルスを印加する手法を見出した。そして、**図3**に示すように、微粒子は、電圧印加後の残留電荷と放電極との間に形成される強い電界に導かれて誘電体上に付着するというメカニズムが明らかとなった。また、**図4**に示すように高電圧パルスの印加周期には最適値があり、ディーゼル排ガス中の微粒子に対して約80%の捕集効率を得ることができた。

次に、プラズマによる誘電体上の炭素粒子の酸化分解について検討し、**図5**のように、放電極間に放電極とは接続されていない細い中間電極を設けることでより小さい放電電力で炭素粒子の酸化分解が可能となることが分かった。この中間電極により、プラズマが放電極間全体に広がるのが理由であると考えられた。

炭素粒子以外の有害微粒子の例としてウイルスを取り上げ、捕集電極板上での不活性化できることを見出した。インフルエンザウイルスやコロナウイルスをターゲットとするなら、気中に浮遊するウイルスを捕集する実験も必要だが、ウイルスは数10 nm から 100 nm の粒子であり、大気中および排ガス中の微粒子と同等のサイズである。したがって、本研究では、これらが捕集できるかどうかよりも、捕集されたことを前提として、電極板上で不活性化できるかに焦点を絞った。その際、特殊な隔離設備を必要とせず、安全に実験ができ、かつ、強固な構造を持つタバコモザイクウイルス (TMV) を対象にすることとした。実験の結果、電極板上に置いた TMV サンプルは、捕集のために印加する高電圧パルス 100 回で感染力をほぼゼロとできること、すなわち、捕集と同時に不活性化できることが明らかとなった。この事実から、本手法は浮遊ウイルスの人間への感染予防のために役立つ可能性は示唆された。

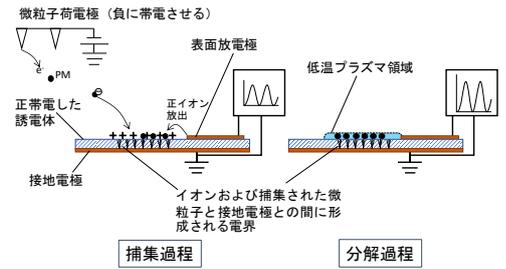


図2 本手法の着想

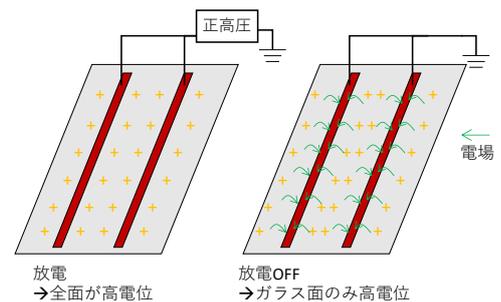


図3 微粒子誘引メカニズム

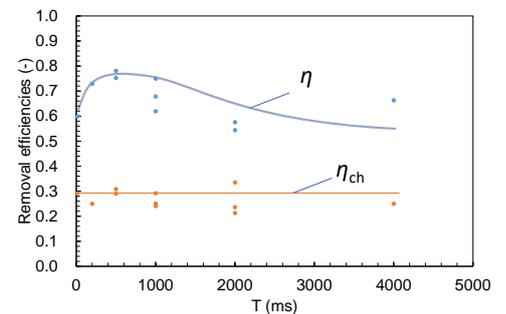


図4 高電圧パルス周期と捕集効率



図5 改良型電極板

報告書番号	20・21大気-277	
研究テーマ	機械学習を用いた大気汚染予測システムの予測精度向上	
所属	役職	氏名
九州大学応用力学研究所	教授	弓本 桂也
一般財団法人電力中央研究所	主任研究員	板橋 秀一

【申請書記載の目的】

大気汚染予測システムによるPM_{2.5}等の数値予測は、社会生活や健康に与える影響の抑制に貢献するなど、社会インフラの重要な一部として認識されつつある。しかし、その予測精度は定量的に十分であるとは言い難い。本研究では、天気予報で導入されているガイダンスの概念に着目、大気汚染物質広域監視システムで得られた膨大な観測と機械学習から大気汚染予測システムに適した新しいガイダンスを開発することで、予測精度向上を目指す。

【研究成果】（研究計画に対する達成度：90%）

ガイダンスを適用することで、PM_{2.5}濃度予測精度が相関、誤差、偏差等の観点から大幅に改善されることが確認された。また、対象とした大都市・地方都市・越境大気汚染の影響を受ける等の5地点すべてで予測精度の向上が見られ、この手法の汎用性が示された。構築したガイダンスを運用中の大気汚染予測システムに適用することで予測精度の定量的な向上が期待できる。これにより、早期警戒を通じた健康被害の軽減、注意喚起および注意報発令の精度向上など環境政策に貢献することが期待される。

【本文】

図1に本課題の概念図を示す。機械学習を基に、大気汚染予測システムの予測結果を入力データに、大気汚染物質広域監視システムで得られた観測値を教師データにガイダンスの構築を行った。入力データには、修正の対象となるPM_{2.5}濃度だけでなく、気温や相対湿度、風向風速といった気象場や月・時間の情報も含めた。また、国立環境研究所が運用する大気汚染予測システム（VENUS）への将来的な導入を想定して、VENUSと同じ領域化学輸送モデルを採用し、計算設定もVENUSと同一とした。

本課題の特色として以下の点があげられる。

- ガイダンスの概念を大気汚染予報に導入し、予測精度の向上を目指す初めての取り組みである。
- 環境省および地方自治体が展開してきた大気汚染物質広域監視システムの膨大な観測データ（ビッグデータ）を、機械学習の手法で大気汚染予測システムの精度向上につなげる新しい技術の開発である。
- VENUSと同様の化学輸送モデルおよび計算設定を採用することで、より現実的でVENUSへの導入を視野に入れた開発を行うことができる。

ガイダンスには予測値を直接補正する「回帰モデル型ガイダンス」、注意喚起基準の超過の判断を行う「クラス分類型ガイダンス」の2つのタイプを検討した。教師データは2013-2016年の4年分の計測データを教師データとし、2017年に対して予測実験を行い結果の検証を行った。

図2にガイダンス適用前後の散布図を示す。ガイダンス適用前の予測値は、決定係数は0.36–0.50と地点間に大きなばらつきがある一方、平均二乗誤差 (RMSD) は8.2–12.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と大きく、すべての地点で負の偏差であった。ガイダンスの導入によって決定係数は0.50–0.64となり27.4–48.6%増加、RMSDは5.9–7.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり22.8–49.5%減少、一致指数 (IOA) は8.5–17.9%増加した。予測値の誤差を評価する規格化平均誤差 (NME) は16.5–38.5%減少した。一方、予測値の偏差 (バイアス) を評価する規格化平均偏差 (NMB) は35.9–71.5%減少した。すべての地点でこれらの統計量が改善され、ガイダンスの汎用性が示された。

図3にBoylan and Russell (2006)の予測再現性の許容範囲 (MFE $\leq 70\%$ かつ MEB $\leq \pm 60\%$) と目標範囲 (MFE $\leq 50\%$ かつ MEB $\leq \pm 30\%$) による検証を示す。図3は図の中心かつ下軸に近ければ予測再現性が高く、各破線の枠の内側に位置すれば、それぞれ目標範囲、許容範囲達成である。青丸はガイダンスなし、赤丸はガイダンスありの予測結果である。ガイダンスなしの予測はすべての地点で許容範囲を達成していたが、目標範囲を達成していた地点はなかった。ガイダンスによって、全地点で目標範囲を達成している。

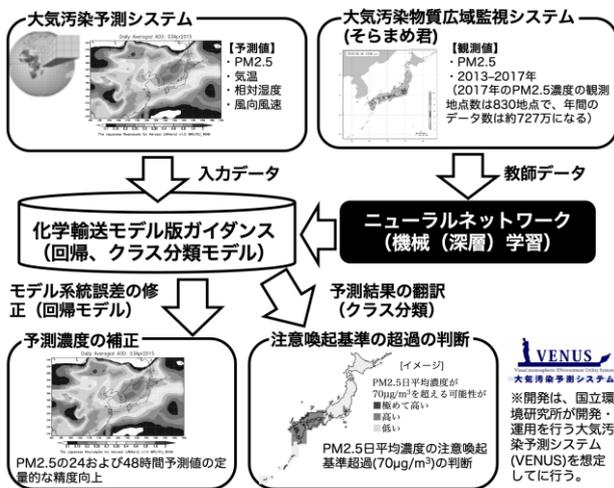


図1 本研究の概念図

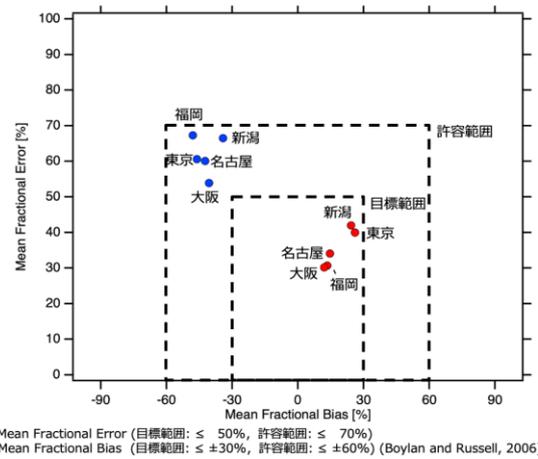


図3 Boylan and Russell (2006)の指標を用いた予測再現性の検証。青丸はガイダンスなし、赤丸はガイダンスありの予測結果。縦軸は MFE を横軸は MFB を表す。

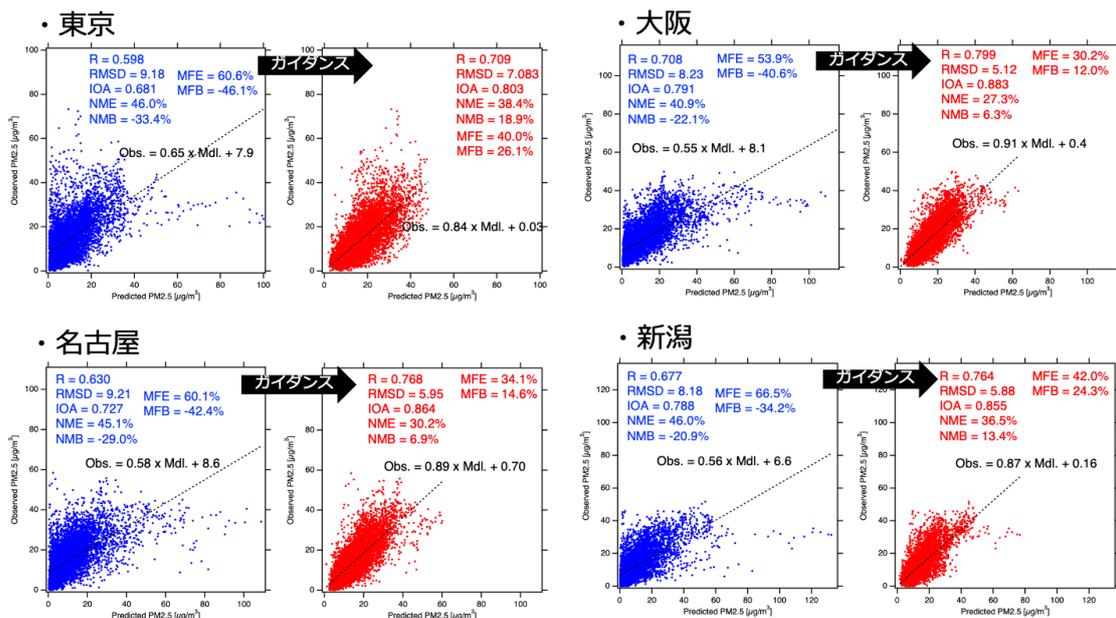


図3 各地点における観測値とモデル予測値の散布図 (PM2.5)。青点はガイダンスなし、赤点はガイダンスあり。図中の数字は回帰直線および各種統計量。

報告書番号	20・21大気-278		
研究テーマ	微粒子の経気道・経皮暴露リスクを定量評価する <i>in Silico</i> Human 開発		
所属	役職	氏名	
九州大学 大学院総合理工学研究院	教授	伊藤一秀	

【申請書記載の目的】

本研究は、空気中の微小粒子状物質暴露に伴う健康影響を定量的に可視化する数値人体モデル(*in silico* Human)を開発する。特にPM2.5を中心としたナノスケールからマイクロスケールの微小粒子状空気汚染物質を対象として、呼吸に伴う経気道暴露、沈着や接触に伴う経皮暴露による人体影響を定量的に予測・評価する数理モデルと、その数値解析用の人体プラットフォームを作成する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

本研究では、具体的に (1) 粒子状空気汚染物質を対象とした室内環境中から気道内粘膜上皮までの経気道暴露経路を定量的に評価する数値解析モデルを作成し、(2) 皮膚表面幾何形状や呼吸器系幾何形状を精緻に再現した数値人体モデル(*in silico* Human)開発の基礎となる数値解析用の人体プラットフォームを作成した。これらを統合し (3) 経気道暴露リスクを部位別に定量評価するための可視化技術を確立した。その上で (4) *in silico* Human と熱流体解析技術(CFD)を統合した人体-環境系の総合解析を可能とする一連の数値解析手法を整理した。

【本文】

(1) 粒子状空気汚染物質を対象とした経気道暴露を定量評価する数値気道モデル開発

これまで開発に取り組んで来た鼻腔から気管支第4分岐までを再現した数値気道モデルを基に、高精細CTデータを用いて気管支第16分岐(終末細気管支)まで再現した新たな呼吸器系モデルを作成し、頭部(顔面)幾何形状データと統合することで、微粒子吸入に伴う経気道暴露評価のための数値気道モデルを開発した(図1)。その上で、ナノスケールからマイクロスケールの幅広い粒径を対象として定常鼻呼吸時の気道内粒子沈着確率解析を実施し、*in vivo* ならびに *in vitro* データと比較することで、数値解析精度の検証を実施した(図2)。実人体CTデータを用いて忠実に鼻孔からほぼ肺泡発生領域となる終末細気管支まで再現し、全体を統合して気道内粒子沈着解析を可能とした事例はこれまでに無く、世界に先駆けて実施した。

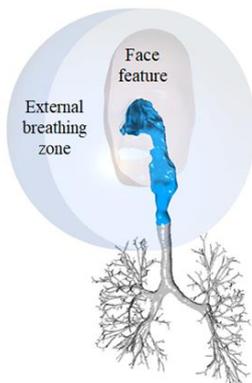


図1 呼吸器モデル

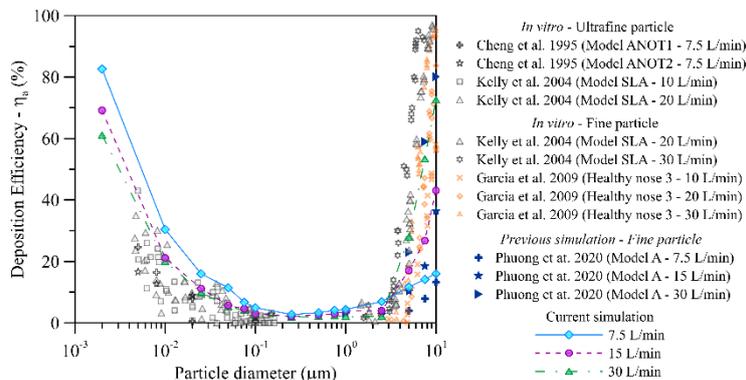


図2 粒径別の気道沈着確率

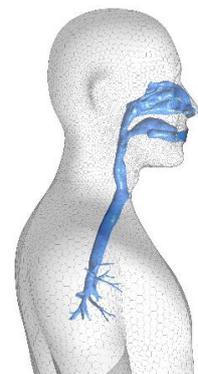


図3 気道統合型数値人体モデル

(2) 皮膚表面幾何形状・呼吸器系幾何形状を精緻に再現した数値人体モデル(*in silico* Human)開発

数値気道モデルと人体皮膚表面幾何形状再現した数値人体モデルと統合することで、経気道曝露・経皮膚曝露評価の基盤となる *in silico* Human のプロトタイプモデルを作製した(図3)。これはCFD解析用の人体幾何形状メッシュであると共に、部位別の生理的薬物動態モデルや体温調節モデルを統合する数値プラットフォームとなる。この *in silico* Human モデルは、汎用商用コードである ANSYS/FLUENT ならびに理化学研究所で開発している複雑現象統合シミュレーションフレームワーク CUBE に実装した。

(3) 室内環境から気道粘膜上皮に至る経気道曝露リスクを部位別定量評価する可視化技術開発

上気道から気管支第16分岐まで再現した数値気道モデルを用い、ナノスケールからマイクロスケールの幅広い粒径を対象として定常鼻呼吸時の気道内粒子沈着分布解析を実施し、鼻孔から沈着面までの Particle Path Line, ならびに粘膜上皮上の不均一な粒子濃度分布を可視化した技術を整理した。空気力学径を仮定した粒子解析に加え、繊維状粒子を想定した非球形パラメータを組み込んだ解析手法も構築した(図5)。

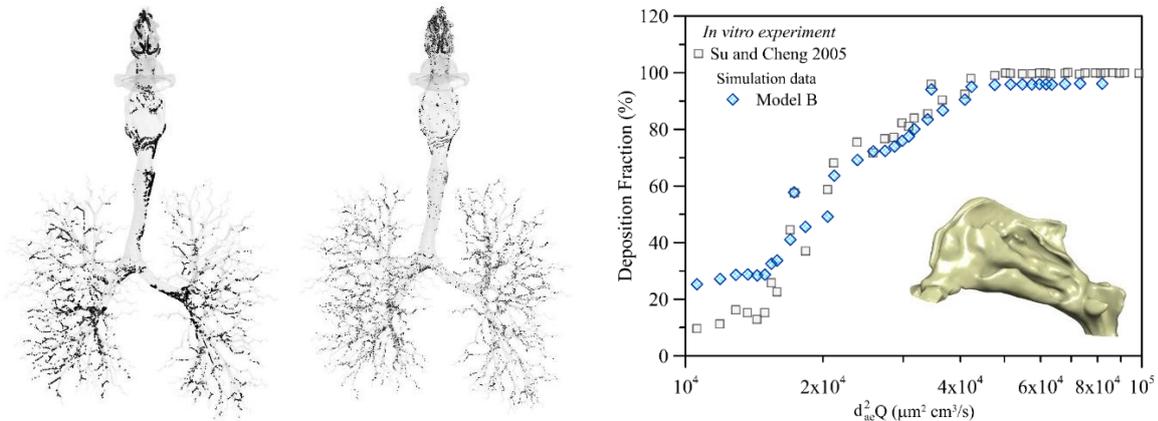
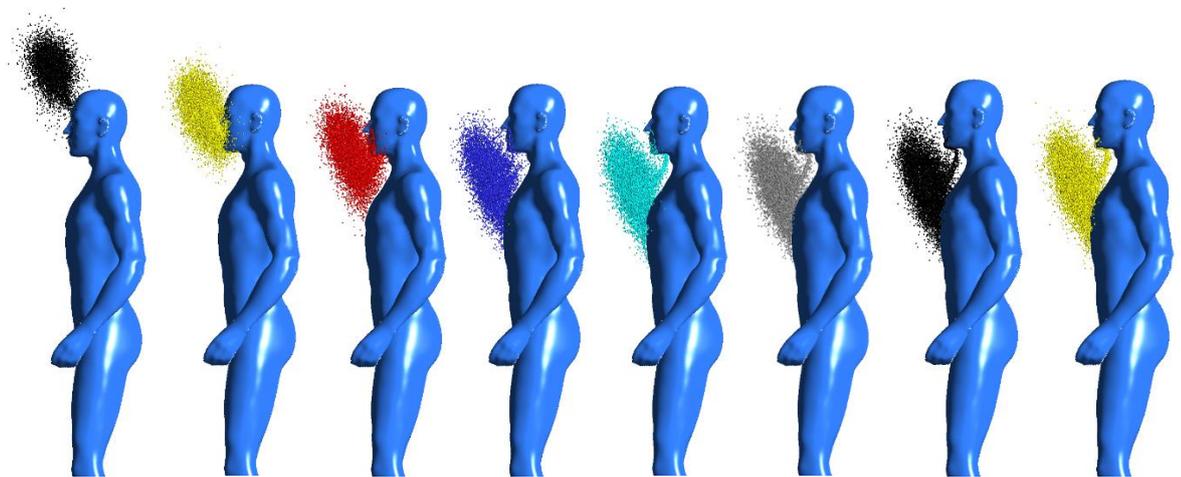


図4 気道内粒子沈着分布(左図 $D_p=10\mu\text{m}$, 右図 $1\mu\text{m}$) 図5 非球形パラメータを考慮した沈着確率解析

(4) *in silico* Human と CFD を統合した人体-環境系の総合解析

気道を統合した数値人体モデルと室内数値流体解析を統合し、流れ場と粒子の Lagrange 解析の逆解析技術を開発することで、呼吸に伴う室内環境粒子の吸入確率分布と、経気道曝露に至る Particle Path Line の可視化技術を開発した(図6)。1回呼吸による気道吸入粒子の空間分布範囲を同定した結果、室内環境を想定した静穏環境下では粗大粒子(粒径 $60\sim 80\mu\text{m}$)は頭部上部領域(主に重力沈着効果)、微小粒子(粒径 $1\sim 10\mu\text{m}$)は胸部前面領域(主に人体発熱に伴う熱上昇流の効果)から輸送されることを明らかにした。



(1) $D_p=80\mu\text{m}$ (2) $60\mu\text{m}$ (3) $40\mu\text{m}$ (4) $20\mu\text{m}$ (5) $10\mu\text{m}$ (6) $5\mu\text{m}$ (7) $2.5\mu\text{m}$ (8) $1\mu\text{m}$

図6 呼吸粒子1回呼吸での粒子吸入範囲(粒径別)

報告書番号	20・21大気—279	
研究テーマ	硝酸アンモニウム含有粒子による新型越境汚染メカニズムの解明	
	所 属	役 職
	名古屋大学大学院環境学研究科	教授
	鳥取大学乾燥地研究センター	教授
	気象庁気象研究所 全球大気海洋研究部	主任研究官
	名古屋大学大学院環境学研究科	特任助教
		氏 名
		長田 和雄
		黒崎 泰典
		梶野 瑞王
		上田 紗也子

【申請書記載の目的】

近年の日本への越境汚染には硫酸アンモニウムに加えて硝酸アンモニウム粒子の割合が多くなりつつある。硝酸アンモニウム粒子の生成と粗大粒子化については、不明な点が多い。そこで本研究では、鳥取における粒径別成分濃度の長期解析と、電子顕微鏡と試薬薄膜法などを用いた個別粒子解析、領域気象化学モデルを用いた再現実験から、硝酸アンモニウム粒子の生成や粗大粒子化について新たな知見を得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%）

鳥取における粒径別成分濃度の長期解析については、2014年2月から2021年12月までの約8年分のデータを得ることができた。2021年春に採取した試料について、電子顕微鏡下での観察（試薬薄膜法と蛍光X線による元素分析）から、硝酸塩・アンモニウム塩と粗大粒子の母材（海塩粒子と鉱物粒子）との混合頻度を明らかにできた。領域気象化学モデルを用いた再現実験を2016年について実施した。各種の感度実験については予察的な内容に留まったが、得られたデータはプラネタリーバウンダリーに関わる反応性窒素の現状を知る上で重要な情報であり、化学輸送モデルの改良と沈着量評価に役立つ情報を得た。以上から、達成度は75%とした。

【本文】

SO₂やNO₂、NH₃は大気エアロゾル粒子の二次生成に関わるガス状成分として重要である。これらを大量に排出する中国において、この10年で3成分の排出量比が変化してきた。排出量比の変化に伴って、日本への越境大気汚染に占める硫酸アンモニウムの割合が減少し、硝酸アンモニウムが増えてきたとされる。このような状況下で、反応性窒素化合物の大気輸送がどのように変化するのか、観測データを得ることは実際の環境影響を評価する上で重要である。本研究では、日本国内からの影響を受けにくい鳥取において継続している粒径別エアロゾル試料を分析し、2014年から2021年末にかけての長期連続データを得ることができた。微小粒子（<2.5 μm: PM_{2.5}）や粗大粒子（2.5~10 μm: PM_c）の質量濃度だけでは不明瞭であるが、成分毎に見ると、硫酸塩（SO₄²⁻）については微小粒子と粗大粒子の両方で、冬から春の極大と夏の極小が減少傾向であった（Fig. 1）。微小粒子中のアンモニウム塩（NH₄⁺）もSO₄²⁻と同じ傾向を示したが、粗大粒子中のNH₄⁺は2020年春に濃度が著しく低いなど、SO₄²⁻とは傾向が異なっていた（Fig. 2）。硝酸塩濃度（NO₃⁻）は微小粒子と粗大粒子とでほぼ半分を分け合っており、全体としては濃度低下傾向にあるものの、SO₄²⁻ほど明確な減少を示さなかった。このように、中国での排出量の変化に沿う成分がある一方で、粗大粒子中の反応性窒素（NO₃⁻とNH₄⁺）については、粒子化や輸送条件に関するパラメータが経年変化に関与して

いる可能性を伺わせるものであった。

粗大粒子中の NO_3^- と NH_4^+ の生成過程を知る目的で、試薬薄膜法を用いた解析に供する試料採取を2021年3~5月に行った。3月の試料を中心に、試薬薄膜法による解析と蛍光X線分析による元素分析 (Fig. 3 と Fig. 4) を行ったところ、粗大粒子に含まれる NO_3^- に対する反応痕の頻度は海塩粒子や鉱物粒子のような母材によらず、ほぼ常に高いことがわかった。一方、粗大粒子に含まれる NH_4^+ に対する反応痕の頻度は海塩粒子の方が大きいことがわかった。この違いが生成条件に関する違いなのか、保存される条件としての違いなのかについてはさらに検討が必要ではあるが、粗大粒子を介した反応性窒素化合物の沈着現象を考える上で重要な知見を得た。これらの結果は、プラネタリーバウンダリー関わる反応性窒素の現状を知る上で重要な情報であり、化学輸送モデルの改良と沈着量評価に役立つ情報である。

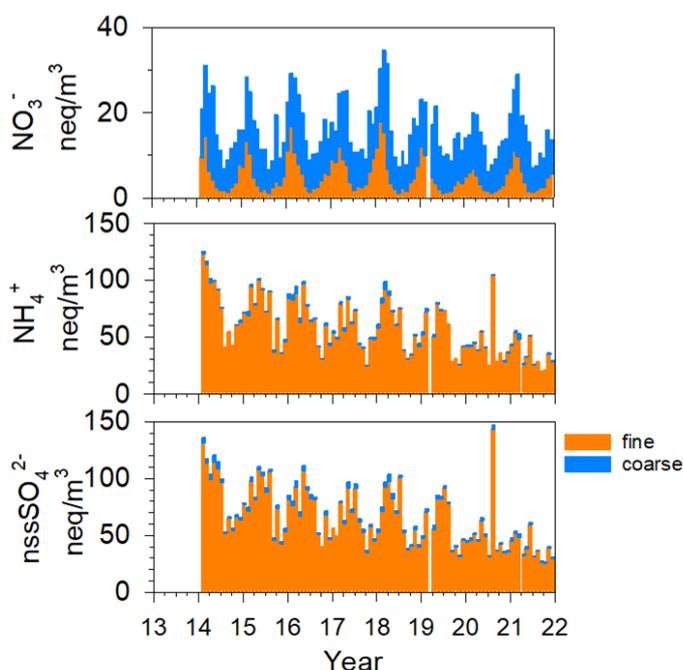


Fig. 1 鳥取大学・乾燥地研究センターで採取した粒径別エアロゾルの化学成分分析結果。橙色は直径 $2.5 \mu\text{m}$ 以下、青色は直径 $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒子中成分濃度。nssSO₄²⁻は Na⁺濃度から見積もった非海塩濃度を示す。

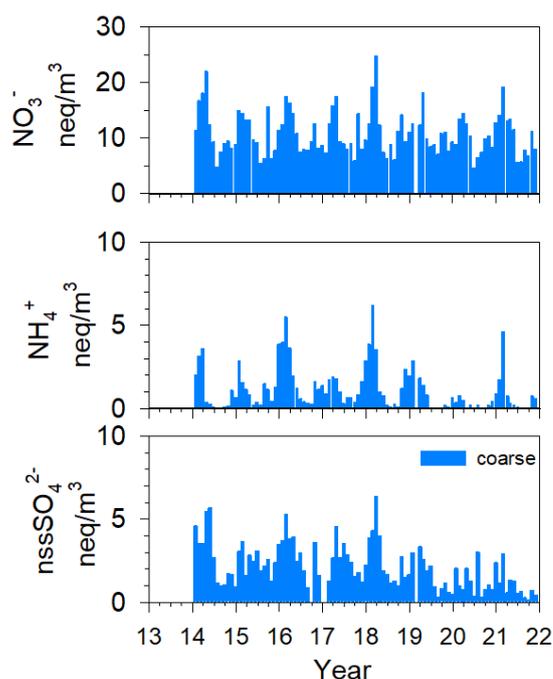


Fig. 2 粗大粒子 (直径 $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$) 中の化学成分分析結果。nssSO₄²⁻は Na⁺濃度から見積もった非海塩濃度を示す。

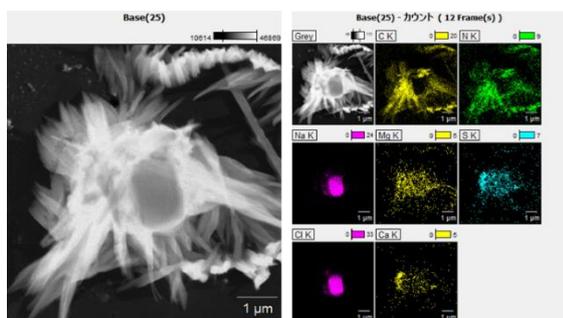


Fig. 3 2021年3月14日にニトロン薄膜上へ採取した粗大の解析例。左側は暗視野でのSTEM画像、右側のパネルは蛍光X線分析による元素マッピング。

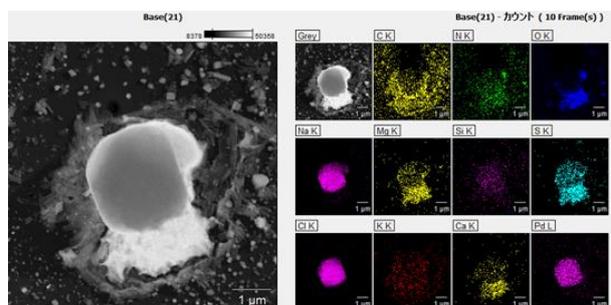


Fig. 4 2021年3月14日にSTB薄膜上へ採取した粗大の解析例。パネルの説明は Fig. 3 と同様。

報告書番号	20・21大気-280		
研究テーマ	活性酸素産生・付加体生成能同時計測による大気粒子の毒性評価		
	所 属	役 職	氏 名
	長崎大学大学院医歯薬学総合研究科・薬学系	教授	鳥羽 陽

【申請書記載の目的】

大気汚染物質の活性酸素種 (ROS) 産生能と付加体生成能とを区別して評価できる2種類 (汎用型と高感度型) のアッセイを開発し, ジチオスレイトールの消費に基づく従来のアッセイ (DTT アッセイ) によって評価されてきた酸化能に対する ROS 産生能と付加体生成能の寄与を明確にすることを目的とした。さらに, 大気粒子に含まれ, 両活性を有する多環芳香族炭化水素キノン類 (PAHQ) の影響の有無について評価した。

【研究成果】 (研究計画に対する達成度 : 75%)

アッセイの基質を検証し, 試験物質との反応後に生成する基質酸化体を蛍光誘導体化して測定することで酸化体生成量 (ROS 産生能) を算出する, 高感度アッセイを開発した。基質消費に対する ROS と付加体生成の寄与について, 付加体に比べて ROS 産生の寄与が著しく大きいことが分かった。大気粒子の捕集と解析から, 多環芳香族炭化水素キノン類の ROS・付加体産生への寄与があると判断できた。開発したアッセイの完成度を高めることで, 大気汚染による各種疾患のリスク評価・低減に活用することが将来可能になると考えられる。

【本文】

大気粒子 (PM) の健康リスク指標として用いられている ROS 産生能 (酸化能) アッセイの反応基質として従来のジチオスレイトール (DTT) の代わりに新たな基質として (2S)-2-amino-1,4-dimercaptobutane (DTBA) を用い, 一定時間試験物質と反応させて消費された基質量を比較した結果, DTBA がチオール消費を指標とした本アッセイ法の基質として DTT より優れた基質となる可能性が示された。DTBA の酸化体を測定対象とするアッセイを開発するため, DTBA 酸化体を蛍光誘導体化し, NBD 化 DTBA 酸化体として蛍光検出-HPLC により測定することに成功した (図 1)。さらに代表的な ROS 産生物質である 9,10-phenanthrenquinone (9,10-PQ) を試験物質として 10 分間の DTBA 酸化体の生成を観察したところ, 時間依存的に DTBA 酸化体の濃度が増加し, 消費速度を算出することができた。この結果から, 蛍光検出によりアッセイの高感度化を図ることができた。しかしながら基質が自動酸化されやすく, ブランク操作での基質消費が DTT より大きくバックグラウンド蛍光が問題となった。

また, ROS による酸化体生成と付加体の生成による DTT の消費の両方を同時に評価することを目的として, 従来の DTT アッセイを改良し, UV 検出-HPLC を用いた DTT アッセイを試みた。HPLC による分析条件を検討した結果, アッセイの過程で残存する DTT をベンジルマレイミド化して検出し, DTT 酸化体も同時に検出することができた。また, 生成した DTT 酸化体量と残存基質量の測定により, 9,10-PQ の酸化能の評価を行った。DTT 酸化体量を測ることで直接的に評価した酸化能と残存する DTT 量を測定による DTT 消費がほとんど酸化体の生成によるものであることが分かったことから, 従来の DTT アッセイで測定対象としていた残存 DTT の定量による, PM 構成物の酸化能の測定は ROS 産生による酸化の寄与が大きいもと考えられる。

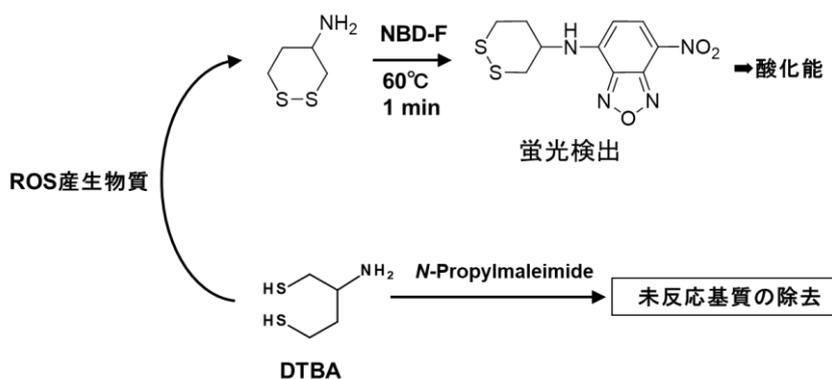


図1 DTBAを基質とする蛍光検出酸化能アッセイの概念

一方、ROS産生物質と付加体生成物質とが混在する環境試料の場合、ROS産生に基づく基質の酸化によるシグナルの中に付加体生成が埋没してしまい、実質的にはROS産生能しか評価していなかったと考えられる。

開発したアッセイに適用するための大気試料として、東京においてナノ粒子画分まで分級捕集したPM濃度の解析を実施し、ROS産生や付加体に寄与するPAHQを測定した。さらに、タイで個人サンプラーを用いて捕集した自動車排ガス由来のPM_{2.5}試料についてPAHQの測定を行った。PAHQの測定結果から、9,10-PQのようにROS産生能を有するPAHQが検出され、PAHQの中には自動車排ガスを主たる起源としているもの、大気内反応による二次生成を起源とするものが存在していると推定された。都市部において分級捕集したPM試料や個人サンプラーによる自動車内のような特殊な空間で捕集した微量なサンプルについて確立したアッセイによる酸化能・付加体生成能を測定することで開発手法の有用性の評価やPAHQの毒性寄与を明らかにできると考えられる。日本国内の都市部で分級捕集した試料や個人サンプラーで捕集した試料の場合、捕集されるPM絶対量が少なく、従来のDTTアッセイでは試料ごとのROS産生能の測定が難しかった。本研究で開発した高感度化した蛍光アッセイであっても、バックグラウンドの基質消費がまだ大きく、捕集されるPM量が最も少ない分級捕集したPM_{0.1}画分についてアッセイを実施するのは困難であり、アッセイのバックグラウンドを低下させるためのさらなる検討が必要である。また、従来の基質であるDTTを参考にしてジチオール体の物質をアッセイの基質として検証してきたが、上述した基質の自動酸化によるバックグラウンドや、さらにROS産生による基質酸化のシグナルが付加体生成よりも著しく大きくなり、付加体の評価を同時に行うことが難しいことが問題点として挙げられる。今後、生体のタンパク質の構造に近いシステインや血清アルブミンのシステイン残基のようなモノチオールを基質とするアッセイの開発を考慮する必要があると考えている。

ROS産生能と付加体生成能を同時に測定するアッセイの開発はこれまでに報告がなく、本研究の実施によりPM試料について2つの活性を比較評価するための基礎的な知見を得ることに成功した。粒子毒性として、ROS産生能と付加体生成能とを新たに健康リスク指標として数値化することは、疾患のリスク低減に活用することができ、環境行政への貢献が期待されることから、今後も継続した評価法の開発が必要であると考えられる。

報告書番号	20・21大気-281		
研究テーマ	単一粒子分光分析による大気中の不均一光化学反応過程の動態解明		
	所 属	役 職	氏 名
	東北大学	助教	玄 大雄
	City University of Hong Kong	教授	Chak Chan
	南開大学	教授	Shaojie Song
	金沢大学	准教授	松木 篤

【申請書記載の目的】

その場観察可能な単一粒子分光分析法を開発し、大気エアロゾルの不均一光化学反応過程を定量的に理解する。具体的には、反応性ガスのエアロゾルへの取り込み係数を定量化し、エアロゾルの組成・酸性度、相対湿度・UV照射強度などの反応条件を変数として数式化する。得られる取り込み係数は大気化学モデルへ実装され、モデルによる屋外実測結果の解析・再現性の向上に貢献する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

本研究では、上記の目標を念頭に、分析法の開発、反応実験、共同研究による大気化学モデルへの実装までを行った。開発した分析法を利用し、①NO₂の加水分解反応、②カルボニル化合物の光化学酸化反応の反応系について実験を行った。①に関しては反応速度定数の定式化を試み大気化学モデルへの実装を行なっている。②は反応系が複雑なため、シンプルかつ効果的な定式化が今後の課題となっている。

【本文】

【分析法の開発】

図1に示すような反応セルを、セル本体部分には化学的に安定なテフロン材を用いて作製した。反応セルへのガスの導入には、供給・排出するための管(ガス入口, ガス出口)を左右に取り付け、顕微ラマン分光装置からの励起光をサンプル微粒子に照射するための石英窓を上部に付けた。これにより、微粒子をその場観察しながら反応中の微粒子のラマンスペクトルを計測できるようになった。さらにUV照射光を導入するため、反応セルの下部にも石英窓を設置した。実際にUV照射しながら、ラマン分光測定の様子を図1(下)に示す。

【NO₂の加水分解反応】

NO₂と大気エアロゾルの主成分を含んだモデル粒子との反応速度を様々な相対湿度条件下で評価した。

大気エアロゾルの主成分としてNaCl、NH₄Cl、Na₂SO₄、(NH₄)₂SO₄、C₂H₂O₄を選定し、それらのモデル微粒子を調整し、反応セルに導入した。10ppmのNO₂ガスを用いて反応を開始し、ラマン分光測

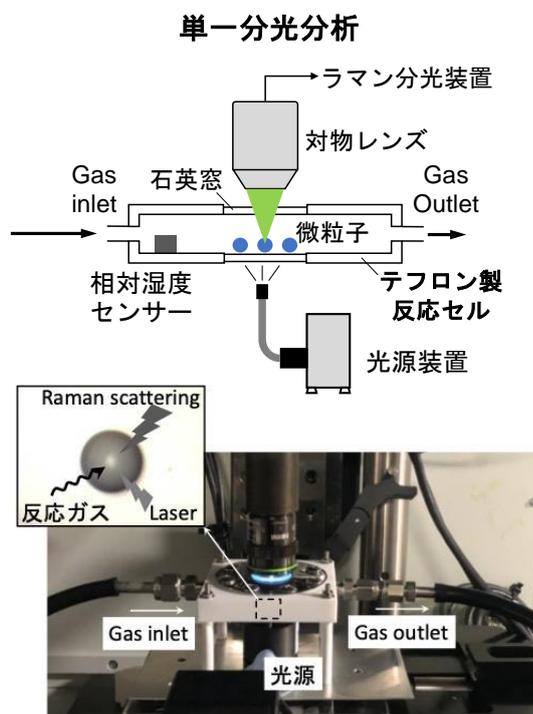


図1 テフロン製反応セルを用いた単一粒子分光分析(上)と実際に作成したセルの写真(下)

定により生成物である硝酸イオンのピークを検出した。既知の硝酸イオン濃度とラマンピーク面積の関係をプロットした検量線から微粒子中で生成される硝酸イオンの濃度を定量した。硝酸イオンの生成速度は相対湿度に強く依存することがわかった。相対湿度は、エアロゾル中の含水量を決め、そのイオン強度を何桁も変化させるため、生成速度にイオン強度が深く関与すると考えられる。図2に示す通りイオン強度とNO₂の反応速度定数は、反応系・酸性度(pH)に関わらず一次近似でき、高い正の相関(R²=0.86)を持つことがわかった。さらにこの結果は、イオン強度が高いエアロゾルとNO₂ガスの反応は、イオン強度が低い雲粒に比べて最大100倍近く速いことを示している。この得られた関係式をもとに、Song博士とともに大気化学モデルへの実装、および屋外実測結果との比較を行った。具体的には、WRF-CMAQと呼ばれるモデルを利用し、NO₂加水分解の生成物であるHONOガスと硝酸イオン濃度の東アジアにおける空間分布を計算した。イオン強度の効果は、四角で囲んだ中国華北平原をはじめ、インド北部、中国北東部や韓国で顕著に現れ、イオン強度の効果により、HONOと硝酸イオンの生成がそれぞれ71%、10%、96%、9%上昇した。

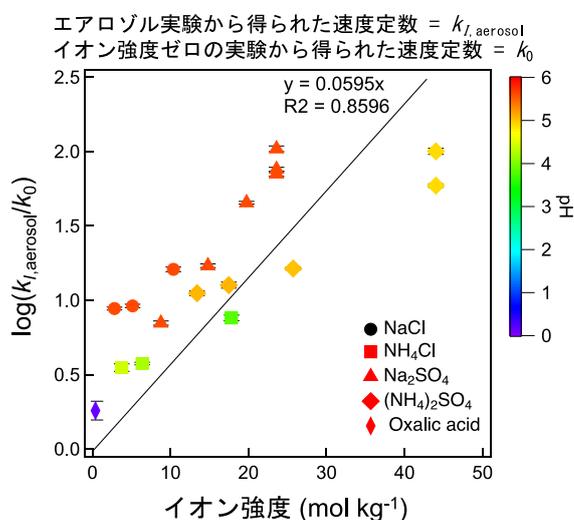


図2 NO₂反応の速度定数へのイオン強度の影響

【カルボニル化合物の光化学酸化反応】

グリオキサールと硝酸イオンの光化学反応実験を行なった。硝酸イオンの光分解からOHラジカルが生成し、OHラジカルとグリオキサールの酸化反応が進行すると予想される。グリオキサールと硝酸との混合系水溶液から、微粒子を発生し、300 nmのUV照射により酸化反応を開始した。反応中のグリオキサールの酸化生成物をラマンスペクトルから評価し、定量した。さらに反応速度論的に評価するため、独自のボックスモデルを構築、それぞれの反応経路の生成物への寄与を計算し、実験データの再現を試みた。雲粒中でのグリオキサールとOHラジカルの反応機構は良く理解されており、シュウ酸が主な生成物であることが分かっている。ところが、エアロゾル相での反応を再現した本研究では、シュウ酸ではなくギ酸が主成分であることが分かった(図3)。エアロゾル相でのグリオキサールの濃度は、雲粒中での濃度に比べて数百倍高いことに影響され、生成物の分布が変化したと考えられる。これは雲粒とエアロゾル相での反応は、その反応系は同じでも、主要な生成物が異なる可能性を示した重要な例である。すなわち、雲粒を再現した実験系(バルク溶液反応)による反応実験からの反応速度定数の情報は、エアロゾル反応系に直接適用できないことを示している。

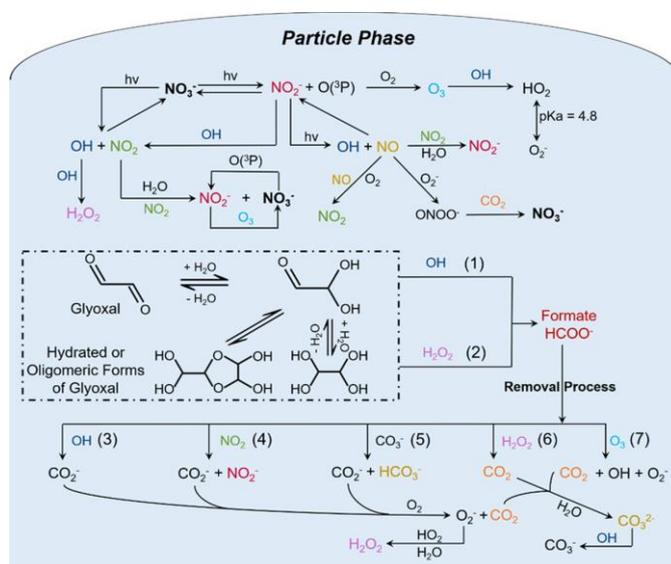


図3 硝酸イオンの光化学反応により引き起こされるグリオキサールの反応機構

報告書番号	19・20土水-411		
研究テーマ	マルチオミクスアプローチによる電極酸化細菌電子獲得機構の解明		
	所属	役職	氏名
	呉工業高等専門学校環境都市工学分野	准教授	木村善一郎

【申請書記載の目的】

電極酸化細菌を用いたバイオものづくりである「電気発酵」は、廃棄物を有価物に直接変換することが可能である。現状として当該細菌の電子獲得メカニズムは全く不明であるが、その解明は本プロセスの高性能化に直結する。本応募研究ではマルチオミクス解析を駆使して、当該細菌が如何にして細胞外から電子を獲得し、如何にして生産物を細胞外に放出のかという電子伝達経路の解明に取り組む。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 60%)

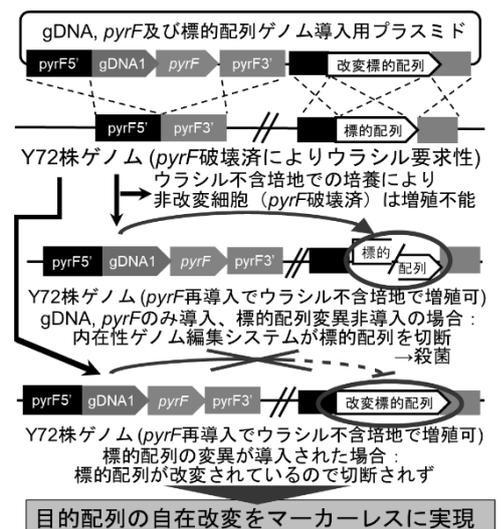
本応募研究では当該細菌の電子伝達経路の解明を目指した。本研究での成果としては、上記細胞外電子獲得システムの解明に不可欠な当該細菌のゲノム編集システムの確立に成功したことが上げられる。従ってゲノミクス分野については十分な成果を上げるに至ったと総括できる。一方でトランスクリプトミクス、プロテオミクス分野に関してはRNA及びタンパク質を獲得しうる条件を確定するに至らなかった。これは当該細菌の電子供給条件での増殖性の低さ、及び細胞破碎液内のヌクレアーゼ活性の高さに起因すると考えられるが本研究によって得られた知見を展開することで克服に至る可能性がある。

【本文】

本助成研究では「04_研究成果報告書様式」にて示す4項目の成果を得た。本書類「03_研究成果概要書」では主たる成果について下記した。

1)内在性 CRISPR/Cas9 機構を利用したマーカーレス組換え系構築

報告者らは好熱性細菌である *Moorella* sp. Y72 株のゲノム編集手法として当初 *Staphylococcus pyogenes* の「中熱性」Cas9 タンパク質を Y72 株ゲノムに組み込んだ編集システムを構築し、好熱菌である *Moorella* 属細菌の生育可能温度と中熱性 Cas9 タンパク質の活動可能温度の両立する 42°C 条件において低効率 (<1%) ながらゲノム編集が可能であることを見出した。この効率は何らかの抗生物質耐性や栄養要求性をマーカーとして利用して遺伝子導入・破壊を行うことを想定した場合には十分な確率であるが、Y72 株内の遺伝子を任意かつ自在に操作し、電子獲得メカニズムを解明するという本研究の目的を達成するためには、十分な確率とは言い難い。従って更なる編集効率向上を目指し Y72 株のゲノム内に好熱性 Cas9 遺伝子があるという仮定に基づき当該株ゲノム情報から Cas9 類似遺伝子の探索を試みた結果 Type 1-B の CRISPR-Cas9 を保有しているという予想を得た。さらに当該遺伝子近傍から確認されたプロトスペーサモチーフ配列 (Cas9 の動作に必要な配列) 候補を挿入したプラスミドを細胞内に導入し切断の有無を確認することで Y72 株の内在性 Cas9 の動作条件を解明した。この結果は世界で初めての好熱菌内在性 CRISPR 機構の存在の実験的証明である (投稿準備中)。応募者らはさらにこの知見を利用することで、右図に示すような、CRISPR/Cas9 を利用したネガティブスクリーニングを考案した。遺伝子改変においては、改変の発生した細胞とそれ以外を選別するステップが効率的な変異導入に必須であるが、



その際には変異導入に連動した形質転換スイッチ（マーカー）の使用が通例である。マーカーは変異細胞の選別を容易にするが、その反面マーカーが使用可能な条件でのみ改変可能となり、従って改変の自由度を下げるという問題が生じる。上記ネガティブスクリーニングでは内在性 CRISPR/Cas9 を利用することで「標的配列そのものをマーカーとする」ことで結果的にマーカーレスな遺伝子改変を可能とするシステムである。本技法の導入により Y72 株ゲノム内の DNA 配列の自由自在な改変が可能となった。

2) 電子資化性条件におけるトランスクリプトーム解析のための RNA 抽出条件検討

電気発酵活性を持つ Y72 株をモデルに、細胞外電子供与体 (i.e. 電極) の有無による発現遺伝子の変動を検出し、電極存在下で特徴的に発現する遺伝子をスクリーニングすることで、電子獲得に関連する遺伝子・タンパク質の同定を行うという研究戦略のもと、電気培養を含めた 4 種類の電子供与体をそれぞれ含む培養系を構築した。4 種類とも培地は ATCC 1053 培地をベースに還元力の供給源(エサ)を 1 種類のみ制限(e.g. 糖培養なら糖のみ)とした状態で培養した。目視での確認において培養開始から 1 週間ほどで菌体増殖が確認された。各培地において還元力の供給源は 1 種類のみ制限されているので培養液内の *Moorella* sp. Y72 株が各還元力の供給源を酸化することで培養されたと考えられた。抽出したサンプルから微量ではあるが RNA が検出された。これは RNA の発生源である菌体が培養液内にある程度の濃度含まれていることを示唆しており各培養法における *Moorella* sp. Y72 の培養は成功している。またそれらに含まれる total RNA の抽出は成功していると考えられる。しかしながら電気泳動により逆転写産物の有無を確認したところ逆転写産物は確認されなかった。このことから rRNA の除去、mRNA の増幅、逆転写 PCR 及び産物の精製のいずれかの過程で抽出したサンプルが失われたと考えられる。現在までに電極酸化細菌 *Moorella* sp. Y72 株の培養及び RNA の抽出は成功したが、RNA の収量は十分なものではなかった。この原因は当該株の抽出液中の RNase 活性の高さに起因するものと予想される。また rRNA の除去、mRNA の増幅、RT-PCR、RT-PCR 産物の精製のいずれかの段階で目的の DNA の獲得に失敗している可能性がある。キット操作におけるミス、不完全な RNase-free 環境、作業が迅速さに欠け RNA が分解したことを改善するため RNase-free な環境の構築と操作に慣れ迅速かつ精巧な実験を行う必要性が判明した。従って今後は得られた培養サンプルを用いて tRNA の抽出、rRNA の除去、mRNA の増幅、逆転写 PCR、逆転写 PCR 産物の精製、次世代シーケンスによる RNA データの獲得、データの解析による電子獲得に係る遺伝子配列の同定を遂行し電子獲得に係るタンパク質同定を行う。また将来的に当該タンパク質の過剰発現株を構築することで最終的な目的である電気発酵プロセスの量的改善を遂行していく。

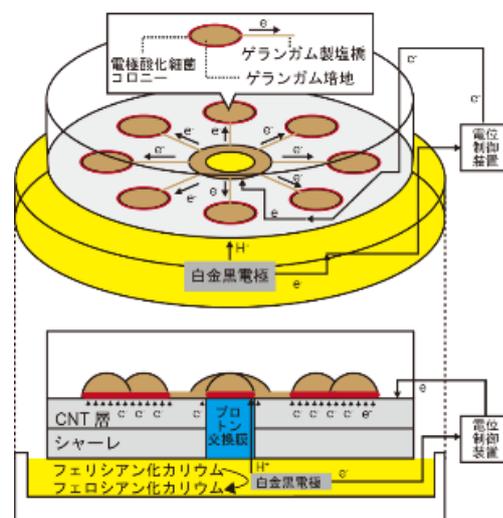
3) 電子資化性条件におけるプロテオーム解析のためのタンパク質高発現培養条件検討

現在までの文献調査と分子系統学的解析により、水素資化性酢酸生産細菌や電子資化性細菌が *Clostridia* 綱に広く分布していることが判明してきている。従って *Clostridia* 綱は電子資化性能を潜在していることが予想された。項目 3)では *Moorella* 属を含む複数の *Clostridia* 綱細菌を電気発酵条件で培養し、当該細菌のプロテオーム解析のための培養条件検討を行った。

プロテオーム解析用のタンパク質高発現培養条件として、右図に示す固相電気培養システムを考案した。本システムは電気発酵プロセスの実用化に当たって、プラットフォームとなる Y72 株に外部導入する物質生産遺伝子の導入源として異種の電極酸化細菌を得ることが重要課題であるという考えから、当該微生物の「特異的」分離装置として開発してきた。従来の電極酸化細菌分離過程は極めて煩雑であり、有用株のスクリーニングにはスループットの向上が不可欠である。報告者はこのためには電極酸化細菌「だけ」が菌体コロニーを形成し生育する、「固相電極酸化培養器

(Solid-Phase Electrochemical Colonization and Isolation Equipments; SPECIEs)

を本研究において考案・改良した。SPECIEs は寒天や、ゲランガム、コロイダルシリカなどのハイドロゲルにカーボンナノチューブを添加し、固体培地そのものを電極化することで酸化還元電位を制御しながら電極酸化細菌のコロニー形成を促す装置である。では、簡易に多量の電極酸化条件菌体を獲得するために本装置を利用することを考案し、培養条件の検討を行った。



報告書番号	20土水-412	
研究テーマ	機械学習を活用した廃水処理の効率化と省エネルギー化技術開発	
所 属	役 職	氏 名
京都大学大学院 工学研究科 都市環境工学専攻	准教授	西村 文武
東京大学大学院 工学系研究科総合研究機構	特任准教授	全 邦釘

【申請書記載の目的】

本研究では、現状で日常的に収集している水質管理データ、運転管理記録データを大量の収集し、ビッグデータとして用いるとともに、近年その発展が目覚ましい機械学習技術(深層学習技術など)を適用して、既存の収集データを活用してより適切で効率的な廃水処理手法の構築を目指すこととする。具体的には、実下水処理場を例として、保管されている約10年分のデータを収集し、個々の処理場における適切な運転管理のための機械学習による水質予測技術を開発するとともに、より精度を向上させるための常時モニタリングデータの追加効果を検証することを目的とする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

本研究では、実下水処理場における長期間の運転管理記録データを活用した運転管理の向上・改善技術例として、近年急速な技術進展がみられる機械学習技術の適用を試みた。具体的には、流入下水水質や水量降雨データ、操作条件を機械学習させ、処理水水質の再現性を検討した。水質項目毎に再現性の高いものや、困難なものがあると考えられ、その機械学習の実効性と、さらなる改善に関して考察した。生物学的廃水処理法の主流である活性汚泥法では、バルキングと呼ばれる、最終沈殿池での固液分離を困難にする現象が生じ、処理を悪化させる事象が生じることがある。ここでは、活性汚泥法の微生物叢観察データについても機械学習させ、バルキングの要因解明への適用可能性についても検討することとした。

実下水処理場で採取された7年間の日報データ、月報データを基に、下水処理場への流入下水特性(水量、水質)、操作条件を入力条件として、処理水質を出力データ(予測データ)とする詳細な深層学習モデル構築・計算と、並行して機械学習の一種である Random Forest 法での計算を行った。双方とも学習したモデルで、学習データを予測し、高い精度が得られることを確認した後に、学習したモデルで、検証データの予測を行った。水質項目にもよるが、水温や UV、pH、TP に関しては比較的精度が高く、その他項目については改善の余地がある結果となったが、深層学習モデルでは、パラメータチューニングの余地があり、その他、時系列的に数日前の観測結果を取り込むなど、更なる予測精度向上の可能性が見込まれた。

時系列を考慮していない場合においては、正解値に対して比較的正負の振れ幅が大きくなっているが、前2日分を考慮した場合、その相関値を少し上げる結果となった。また前日の処理結果を加味した場合は、更なる相関係数の向上が見受けられることが明らかになった(図-1)。下水処理の要である生物反応は、生物叢の変化などの緩慢な変化、あるいは生物代謝に対して毒性を示す物質との暴露による微生物活性の阻害反応とその回復など、時間がかかる変化も有している。その点で、前日の処理結果を入力データとして用いると、その時点での生物活性に関する情報も入力出来ていたことになり、より予測精度が上昇したのではないかと考えられた。

SVI を予測するために、生物反応槽内の微生物観測データのある別の処理場のデータを用いてフィードフ

ワード ANN モデルを構築した。当日の運転データと 2 日前の微生物データから当日の SVI を予測したところ、 $R^2 > 0.7$ と予測精度が向上した。運転入力では汚泥返送率、水温が最も SVI 予測に影響を与え、微生物では糸状菌が最も影響を与えることがわり(図-2)、その糸状菌を捕食する微生物種の寄与も大きいことが明らかになった。データ解析結果から、従来知られている機序が推察でき、生物学的廃水処理特性の機序解明にも活用できることが示された。

下水は、下水道が敷設される都市域における人間活動に関する情報を含んでおり、当該都市域における産業活動・住民の排泄物の特徴が反映される。適切なモニタリングにより、都市域の感染症流行状況や、資源・エネルギーとして回収利用できる物質、環境中への放出を防止すべき物質の下水処理施設への流入状況を把握することができる。下水道を公衆衛生の向上、公共用水域の水質保全の目的の他、健全な物質循環のための拠点とすべきであり、そのための必要な情報を収集し活用する情報拠点として活用することが求められる。

リアルタイムの状況データである流入水や処理水の画像を活用した解析や、溶存酸素、pH、アンモニア計などの電極を用いた水質データの導入によるより精度の高い機械学習技術の適用が、次の課題となる。

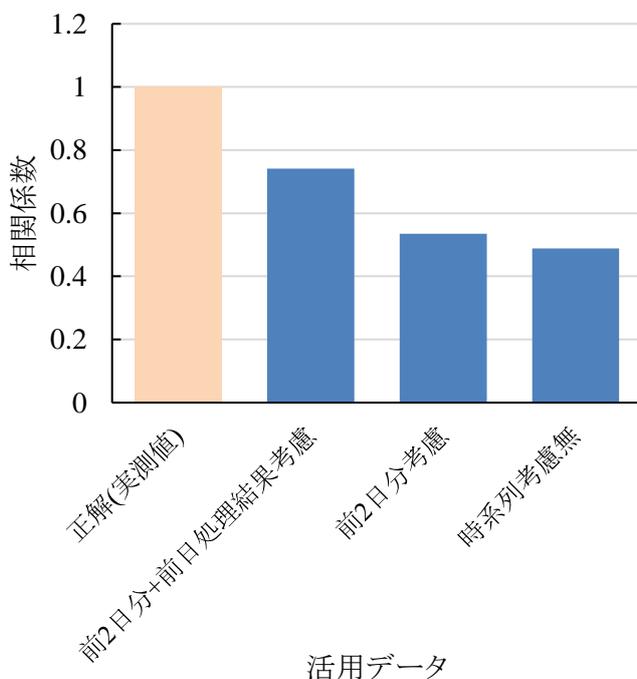


図-1 相関係数

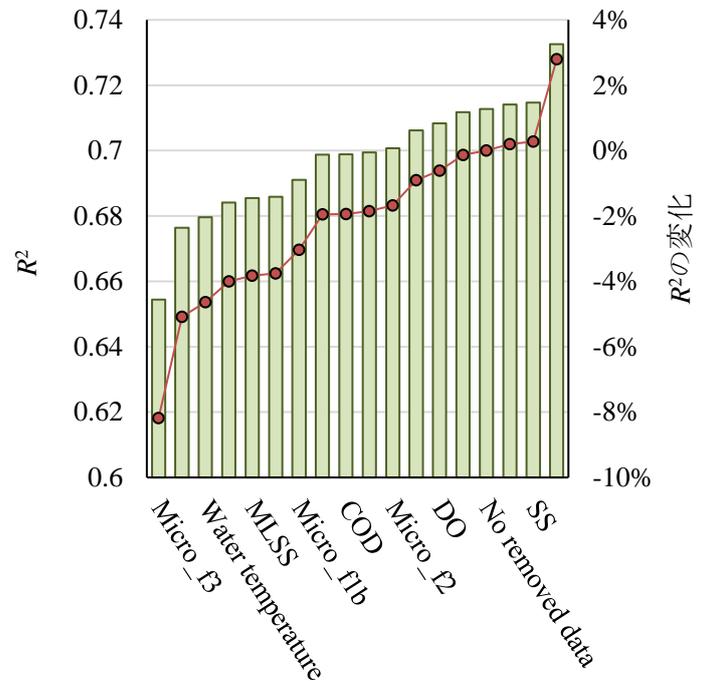


図-2 入力パラメータを削除した場合のネットワーク性能の変化

報告書番号	18・19・20土水ー413	
研究テーマ	無試薬真空紫外光反応法を用いた水中毒性物質の低負担型監視技術	
所属	役職	氏名
(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	中里哲也

【申請書記載の目的】

土壌・地下水汚染物質の中でシアン化合物や重金属は毒性が高く、また、地下水中の濃度変動もあるため監視する必要がある。しかし、既存の測定法は酸、酸化剤、発色試薬など高価・有害・不安定な試薬を用いるため、水現場での測定が困難である。本研究では、高効率真空紫外光反応法を開発し高価・有害・不安定な試薬を使わずに、水現場での低コスト・簡便な測定手法の確立を目指すものである。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100 %)

有害・高価試薬を使わない水中シアン化合物および重金属測定の鍵となる Lamp-pass-through (LPT) 光反応器による高効率真空紫外光反応法に基づき迅速な無試薬酸化分解処理法を確立した。この分解効率は極めて高く、難分解性のシアン化物、重金属シアン錯体・キレート錯体を当初目標を上回る 5 分以内の短時間で無試薬分解し、有害・高価試薬不要の無標識検出可能な硝酸イオン等の生成物を得ることで測定原理を確立した。今後は水現場の測定の実現と、土壌・地下水汚染または排水処理のシアン化合物と重金属の動態把握および排水処理の監視法に展開していきたい。

【本文】

高価・有害試薬を用いないシアン化合物の測定法を確立するため、試料前処理法として、LPT 光反応器(図 1)を用いた高効率真空紫外光反応法による難分解性であるシアン化合物の無試薬分解・無機化法を検討した。シアン濃度は日本の環境基準は「検出されないこと」とされているため、検定で用いる公定分析法(JIS K0102)の定量下限値の 10 倍相当の濃度条件である 1ppm 程度とした。結果、高効

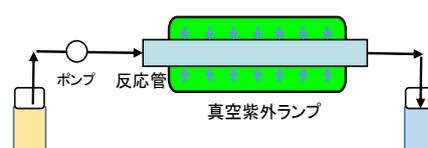


図 1 LPT 光反応器

率真空紫外光反応器である LPT 光反応器を用いた無試薬条件下で光反応法を用いると、シアン化物イオンはわずか 2.5 分で最終生成物の硝酸イオンおよび亜硝酸イオンに酸化分解することが可能となった。これは LPT 光反応器を用いることで水試料に必ず含まれている水分子から OH ラジカルを高効率に発生させ、これを酸化剤として用いることで試薬を使わずに迅速に分解できると考えられた。この無試薬光反応法は、安定度定数が非常に高い鉄など重金属シアン錯体もわずか 5 分で最終生成物まで酸化分解可能であった。一方、既往研究は有害で不安定な次亜塩素酸ナトリウムを用いた方法があり、また、大型の高圧水銀ランプを用いた無試薬光反応法によるシアノ化合物の酸化処理法も報告されているが、1 時間以上の反応でも酸化効率が低くオフライン処理で煩雑であった。いずれの方法でも無標識検出の特性が電気伝導度などに限られたシアノ酸イオンまでの酸化に留まっているのに対して、本研究法は後述の通り無標識検出の特性

を有する硝酸イオンおよび亜硝酸イオンに変換可能であった。

次に、無試薬分解後に得られた硝酸イオン、亜硝酸イオン、無機炭素を検出することでシアン化物イオンの無標識・簡便に検出が行える手法について検討した。結果、紫外吸光光度法は生成する硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの最大吸収波長付近で無標識検出が可能であった。検出例を図2に示す。また、赤外吸収法については、生成する無機炭素をCO₂に変換後に検出が可能であったが、無試薬反応処理前の試料水に含まれるCO₂によるバックグラウンド影響が大きく悪影響を与える可能性があると考えられた。さらに、電気伝導度法は無試薬反応処理してもイオン濃度ほとんど変わらず増感が得られなかった。この3種類の検出法の中で、紫外吸光光度法が無試薬光反応処理による増幅効果を得られ、発色試薬を用いないシアンの無標識検出に適していると考えられる。また、イオンクロマトグラフを組み合わせることで、共存の妨害イオンを分離した選択的検出も可能となった。試薬使用の観点から本研究法を見ると、本研究法は発色試薬は不要で溶離液の希薄アルカリ溶液のみが必要である。一方、従来法ではクロラミンTなど不安定な発色試薬が必要となり、また、加熱など煩雑な操作が必要である。

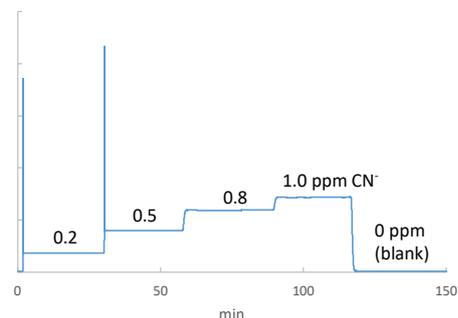


図2 LPT 光反応器を用いたシアン化物イオンの試薬フリー測定例

この他に、高価・有害な試薬を用いない重金属測定法のための無試薬前処理法について検討した。水中の重金属の水現場での測定において、鉛やカドミウムなど遷移金属陽イオン型の重金属を簡便・低コストに測定する方法として電気化学検出法などがあるが、試料水中の重金属の化学形態は単一種の無機イオン態(例: Pb²⁺)であることが望ましい。しかし、実際の水試料(例:排水試料)では単一種の無機イオン態で存在することはほとんどなく、金属元素の価数が異なる化学形態や、有機物が共存する場合は有機錯体などの有機態金属も存在する。本研究ではこの重金属測定法のボトルネックとなっている高価・有害な試薬を使う分析前処理法を無試薬条件下で実施可能な手法について検討した。結果、LPT 光反応器を用いた高効率真空紫外光反応法により試料水中の水分子からOHラジカルを高効率発生させ、これを分解試薬の代わりに用いることで、難分解性の鉛等のキレート錯体は環境水レベルの炭素濃度レベルの条件で、わずか1.1minの反応時間で95%以上の無機化率を達成し、正確な重金属測定に不可欠となる共存有機物や有機錯体化による測定妨害を回避できる測定原理を確立した。

報告書番号	19・20土水—415		
研究テーマ	Bi _x Ti _y O _z 膜を有するセレン酸イオン電解用カソードの合成		
所属	役職	氏名	
福井大学学術研究院工学系部門材料開発工学講座	准教授	岡田 敬志	

【申請書記載の目的】

本研究では、SeO₄²⁻還元とH₂Se発生抑制の機能を有するBi_xTi_yO_z被覆チタンカソードを合成する。Bi_xTi_yO_z膜の形成機構やその表面における電気化学反応のメカニズムを明らかにし、試作した電極モジュールを用い、実セレン排水の処理プロセスを構築する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 65%)

NaF-Na₂SO₄浴での陽極酸化、ビスマスめっき、Na₂SO₄浴での陽極酸化によってチタン板表面にBi_xTi_yO_z層を被覆した(図1(a))。この酸化膜は多孔質構造を有し、主成分は酸化チタンで、ビスマスの含有量は数%であった。ラマン分光分析より、アナターゼ型酸化チタンおよび酸化ビスマスに帰属するピークが観察された。FT-IRやXPSより、酸化膜表面には水酸基が存在しており、水に対する接触角は、10.7~31.5°であった。Bi_xTi_yO_z被覆チタン板をカソードとして用い、Na₂SeO₄溶液(セレン濃度10 mg/L, pH2.65)に対して電解還元を行った。表1より、電解とろ過を繰り返していくとセレン濃度が低下し、3回目の電解で89%のセレンを除去することができた。図2より、複合酸化膜の合成における各工程の電解時間によって、膜のセレン電解能が異なっていた。一段目の陽極酸化時間を120min、二段目のビスマスめっき時間を1min、三段目の陽極酸化時間を120minとした場合(陽極酸化における電圧は30V、浴温は25°C)、TiO₂被覆チタン以上のセレン電解能となった。

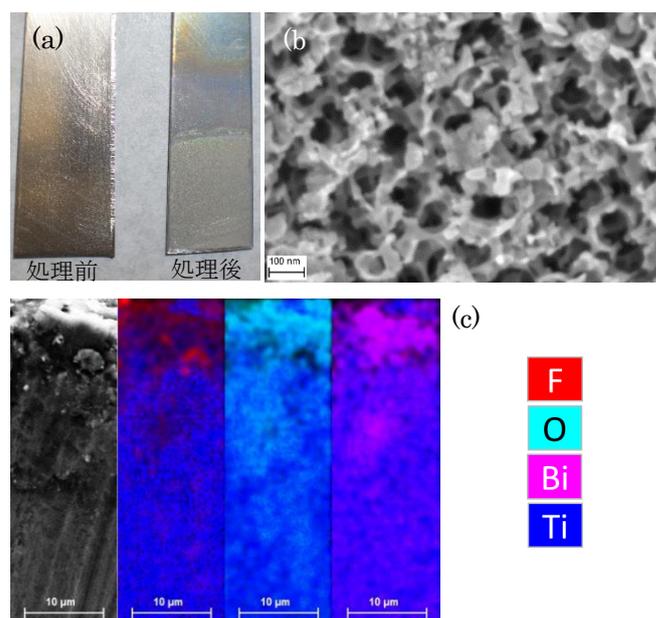


図1 Bi_xTi_yO_z被覆チタン: (a)外観、(b)表面の二次電子像(c)断面の元素マッピング像

表1 繰り返し電解によるセレン除去

	Se 濃度(mg/L)	Se 除去率(%)
原水	9.5	-
1回目処理水(電解120分)	4.2	56
2回目処理水(電解120分)	2.6	73
3回目処理水(電解120分)	1.0	89

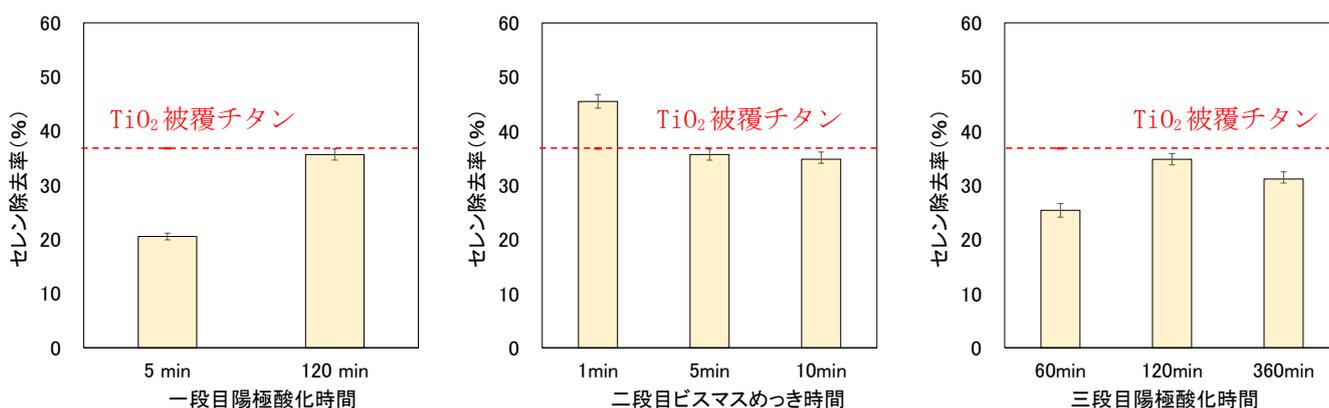


図2 Bi_xTi_yO_z被覆チタンの合成条件とセレン電解能 (Se 10 mg/Lの水溶液の電解)

次に $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 膜が H_2Se 発生抑制能を有するかどうかを調べた。ラマン分光分析や XPS により、セレン電解における電析物を分析したところ、 Bi_2Se_3 や Se に帰属する振動ピークやスペクトルが観察された。さらに 600°C で加熱した $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 被覆チタンを作用極とし、 Na_2SeO_4 水溶液での CV を行ったところ、加熱前と比べ、 -1.0V 付近の還元ピークが減少した (図 3)。このピークは Se^0 から Se^{2-} への還元起因するものと推察される。 H_2Se ガス発生量を定量的に評価するため、 Se 濃度 100 mg/L の Na_2SeO_4 水溶液に対して電解処理を行い、系内の H_2Se ガスを吸収液 (1v/v硫酸水溶液) に溶解させた。その結果、 TiO_2 被覆チタンと比べ、 $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 被覆チタン (600°C 加熱後) をカソードとして用いると、吸収液中に溶解したセレンの量が 66% 減少した。

低濃度セレン水溶液 (Se 1ppm 程度) を排水基準 (0.1 ppm) 以下にすることを想定し、メッシュ状のカソードによるセレン電解を行った。 $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 被覆チタンメッシュをカソードに用い、 Na_2SeO_4 水溶液 (Se 1 mg/L , $\text{pH}2.65$) に対して、電解とろ過を繰り返した。表 2 より、電解の回数とともにセレン濃度が低下し、3 回目の電解で排水基準付近にまで濃度を低減することができた。単にセレンを除去するのみならず、迅速な除去を可能とするためには、メッシュ表面に微細な凹凸を形成させることで表面積を増大させ、反応速度を高める必要がある。凹凸形成を促進する条件を探索するため、陽極酸化時の酸化膜の形成挙動を追跡した。メッシュチタンを陽極酸化した際の電圧変化 (図 4) より、酸化膜の成長・破壊に伴う電圧上昇・降下が繰り返され、メッシュ表面の凹凸が増加するケースがあった (図 5)。そこで陽極酸化の途中で出力を切り、その後に電圧を再印加すると、類似の現象が生じてメッシュ表面の凹凸も増加した。凹凸形成が促進されたメッシュカソードを用いると、電解におけるセレンの除去速度が向上することを確認した。

以上より、セレン電解能および H_2Se 発生抑制能を有する $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 膜の形成することができ、これをメッシュ状チタンに適用した際、その高機能化 (表面積の増加等) にも資する知見も得ることができた。ただし、高機能化を制御するための因子 (電解や加熱条件) や H_2Se 発生抑制能への影響について知見の集積が十分ではない。今後、合成条件を詳細に検討し、制御因子を明らかにしていく。

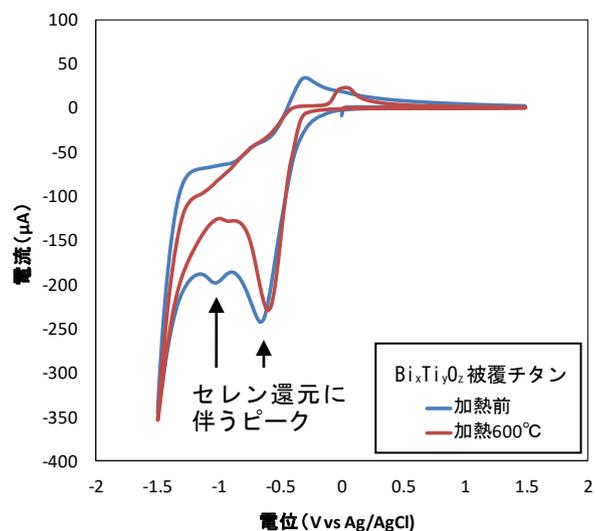


図 3 CV 結果 : (a) $10\text{mM Na}_2\text{SeO}_4$ 水溶液 ($\text{pH}2.65$ 、対極 : Pt 、参照極 Ag/AgCl)

表 2 繰り返し電解によるセレン除去

	Se 濃度 (mg/L)
原水	1.1
1回目処理水 (電解 120 分)	0.24
2回目処理水 (電解 120 分)	0.15
3回目処理水 (電解 30 分)	0.11

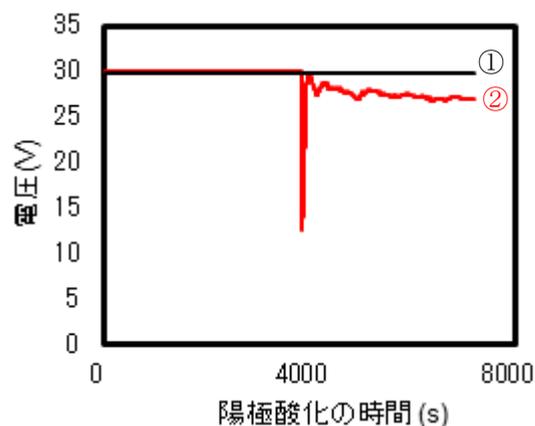


図 4 二回目陽極酸化での電圧の経時変化

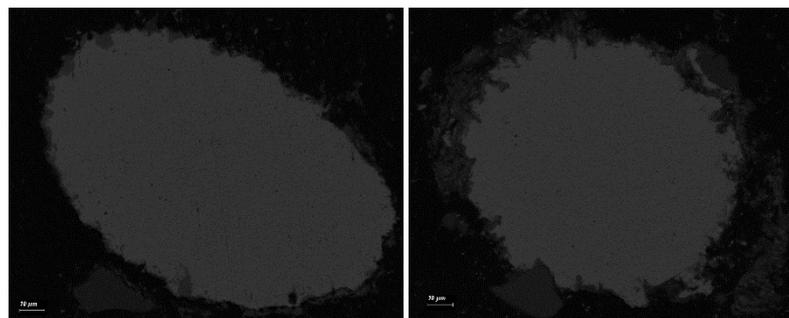


図 5 複合膜被覆チタンメッシュ断面の反射電子像

報告書番号	19・20・21 土水—420		
研究テーマ	鉄鋼排水中の有害有機物質を高効率で浄化可能な新規環境触媒		
	所 属	役 職	氏 名
	大阪大学大学院工学研究科	教授	今中 信人
	大阪大学大学院工学研究科	准教授	田村 真治
	大阪大学大学院工学研究科	助教	布谷 直義

【申請書記載の目的】

製鉄業において必須な材料であるコークスは、コークス炉で石炭を乾留することで製造されているが、その際に、フェノール等の有害有機化合物を多量に含むコークス炉排水（ガス液、または、安水）が発生する。本研究では、常圧、100℃以下の極めて温和な条件下、フェノールを効率的に酸化分解できる高活性触媒の創成を目指す。

【研究成果】（研究計画に対する達成度：100%）

排水中のフェノールを除去するための手法としては、活性汚泥法等があるが、処理効率等の観点で問題があった。これに対し触媒分解法は、接触させるだけでフェノールを酸素により酸化分解できることからメンテナンス性に優れた手法であるが、従来触媒においては高压高温（例えば 10 気圧、160℃）を必要としていた。本研究では、格子内酸素を活性点へと効率的に供給できる助触媒に着目し、触媒担体や新たな助触媒材料の創成も行ったところ、常圧、80℃の温和な条件にて、フェノール 100%除去（完全浄化）できることを明らかにした。

【本文】

本研究では、常圧 100℃以下の極めて温和な条件下でフェノールを酸化分解するため、格子内酸素を活性点へと効率的に供給できる助触媒に着目し、触媒設計を行った。我々はこれまでに $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2$ が優れた酸素貯蔵放出特性を示すことを見出しており、これを Pt とともにメソポーラスシリカ SBA-16 に分散担持した $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2\text{/SBA-16}$ が常圧、80℃、6 時間の反応によりフェノールを 91%除去できることを明らかにしているが、完全浄化には至っていなかった。そこで、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2$ のさらなる特性向上のため、SBA-16 に ZrO_2 を担持することにより酸点を付与した $\text{ZrO}_2\text{/SBA-16}$ を創成し、これを触媒担体とした $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2\text{/ZrO}_2\text{/SBA-16}$ の合成を

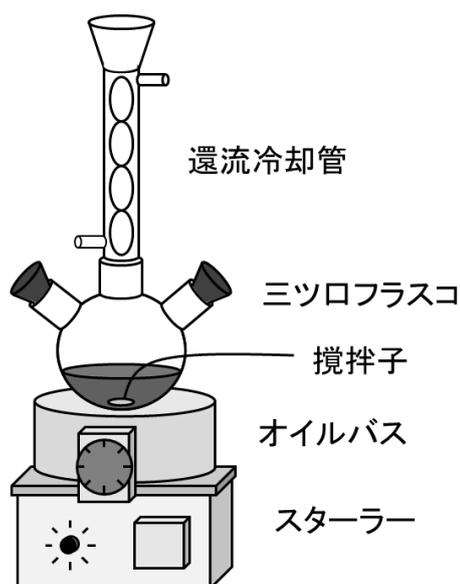


図1 反応装置の概略図

行った。フェノール分解反応は、図1のような装置を組み、常圧（大気開放）80℃という温和な条件下にて行った。図2にPt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/ZrO₂/SBA-16 およびPt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-16におけるフェノール除去率の経時変化を示す。触媒担体に酸点を付与することにより、CeO₂-ZrO₂-SnO₂の酸素貯蔵放出特性は向上し、これによりPt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/ZrO₂/SBA-16はPt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-16と比較して高い活性を示すことがわかった。さらに、8時間反応させることによりフェノール除去率100%（完全浄化）を達成した。従来触媒においてはフェノールの除去に高压高温（例えばPt/TiO₂-CeO₂において10気圧160℃でフェノール除去率96%）を必要としていたことから、本触媒は極めて温和な条件下にもかかわらず高い活性を有していることがわかる。

また、酸点と触媒活性との関係性を明らかにするため、様々な粒径のZrO₂を担体として用いたPt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/ZrO₂を合成したところ、ZrO₂の粒径が小さくなるに従い、酸点の濃度が増加し、フェノール分解活性が向上することがわかった。なお、粒径9nmのZrO₂を用いた触媒において、最大の活性が得られ、常圧80℃10時間の反応によりフェノールを100%除去（完全浄化）できることも明らかにしている。

さらに、組成が異なる全く新しい助触媒材料として、オキシフッ化ランタン（LaOF）を母体としたLa_{0.99}Bi_{0.01}OF、およびジルコニウム-スズ複合酸化物（ZrSnO₄）を母体としたZrSn_{0.96}Sr_{0.04}O_{4-δ}を創成したところ、酸素貯蔵放出特性を示すことがわかった。これらを助触媒とし、PtおよびSBA-16と組み合わせたPt/La_{0.99}Bi_{0.01}OF/SBA-16およびPt/ZrSn_{0.96}Sr_{0.04}O_{4-δ}/SBA-16を合成し、触媒活性を調べた（図3）。なお、同図にはPt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-16およびPt/SBA-16の結果も併せて示している。LaOF系触媒およびZrSnO₄系触媒は、いずれもPt/SBA-16と比較して高い活性を示したことから、La_{0.99}Bi_{0.01}OFおよびZrSn_{0.96}Sr_{0.04}O_{4-δ}はフェノールの酸化分解を促進させる助触媒として機能することが明らかになった。さらに、Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-16より高い活性が得られたことから、La_{0.99}Bi_{0.01}OFおよびZrSn_{0.96}Sr_{0.04}O_{4-δ}はCeO₂-ZrO₂-SnO₂より優れた特性を有していることもわかった。

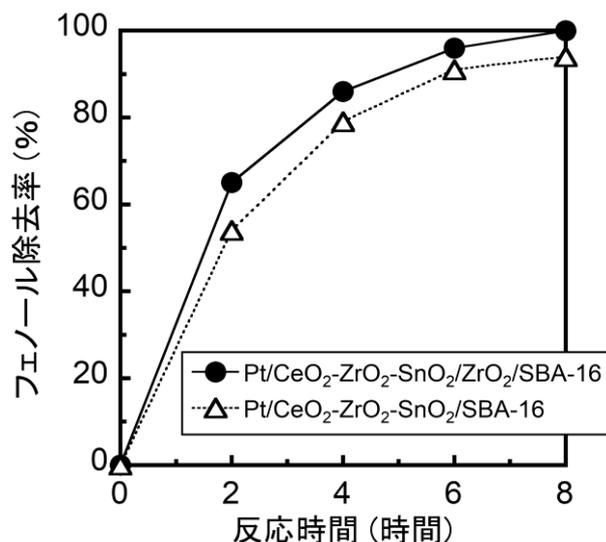


図2 Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/ZrO₂/SBA-16 および Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-16 におけるフェノール除去率の経時変化（1000 ppm フェノール水溶液 10 mL、触媒 0.4 g、常圧、80℃）

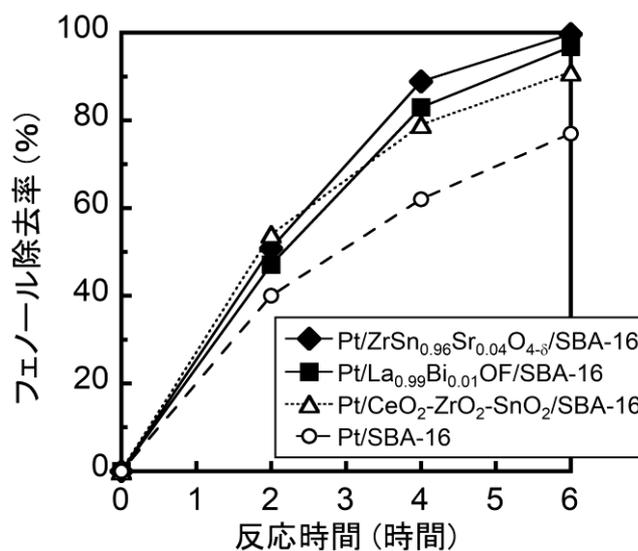


図3 Pt/La_{0.99}Bi_{0.01}OF/SBA-16、Pt/ZrSn_{0.96}Sr_{0.04}O_{4-δ}/SBA-16、Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-16、およびPt/SBA-16におけるフェノール除去率の経時変化（1000 ppm フェノール水溶液 10 mL、触媒 0.4 g、常圧、80℃）

報告書番号	20・21土水一421		
研究テーマ	電気凝集汚水処理の超低消費電力化と微生物分解前処理の同時解決		
所属	役職	氏名	
長岡技術科学大学	教授 助教	中山忠親 渡利高大	

【申請書記載の目的】

電気凝集法においては水酸化アルミニウムを電極から形成させるため、大電流が必要となり、本質的にエネルギー効率が悪いという問題がある。そこで、本研究においては、ナノ秒パルス電場によって電気凝集法のタブーを破り、ナノ秒という短時間ではあるものの水の絶縁破壊電圧以上の高電圧を印加できることを生かした電気凝集法の新展開（特に劇的なエネルギー効率の向上と高電圧分解効果の発現）を提案し、実証することを目的としている。

【研究成果】（研究計画に対する達成度：80%）

ナノ秒パルス電源を用いた電気凝集法の粒子微細化とその応用について検討を行った結果、以下の知見が得られた。1. フロックの微細化が促進され、このことによりエネルギー効率の向上が確認された。2. 実際の汚水を処理したところ、自らの有益な物質の回収が可能になった。3. 大腸菌群数の低減が確認された。

以上のことから、本手法は単に水酸化アルミニウムのナノ粒子の形成による凝集法による水浄化の効果だけでなく、電場印加による殺菌や分解効果などが期待され、微生物水浄化法の前処理手法として非常に有望であることが確認された。

【本文】

実験方法

実験装置系を図1に示す。自作した治具にはアルミニウム板4枚を1cm間隔で挿入し、ビーカー中に純水200mlを満たし、これに電圧を1時間印可した。各電極間はワイヤで接続し、攪拌用のスターラーは200rpmで回転させ、水温は室温で実験を行った。実験条件は、周波数は電源の最大周波数である10kHzとした。その際にパルス幅を5 μ s~500nsまで変化させ、その時に出力できる最大の電圧を印加させた。

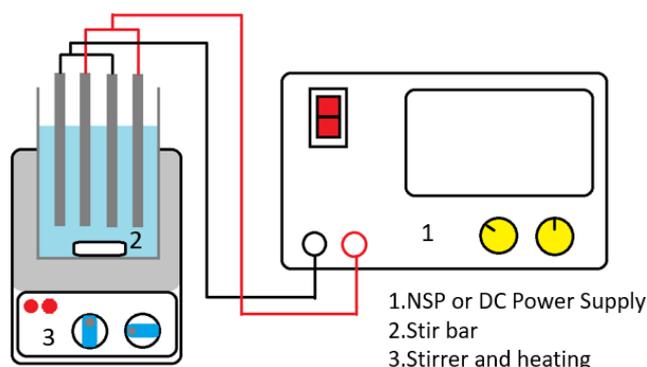


図1 実験装置の概略図

実験結果

SEM 像によるフロック（水酸化アルミニウム）の観察結果である。図 2 に各種パルス幅における 1000 倍の SEM 像を示す。この像を比較すると、パルス幅が $750\mu\text{s}$ 以下の粒子は、粒子が微細化されているとみることが出来る。このことにより汚染物質の凝集の効率化が確認された。

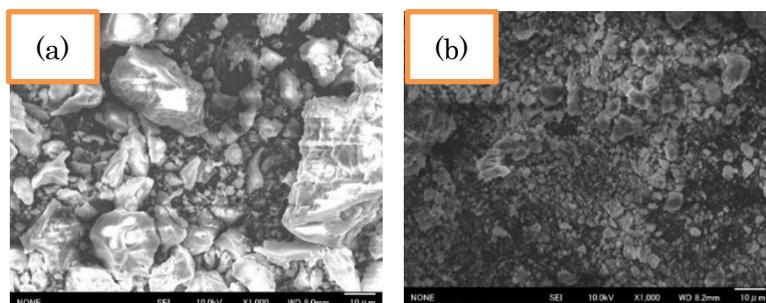


図 2 SEM による水酸化アルミニウム SEM 像
(a) DC300V, (b) Pulse500ns-2kV

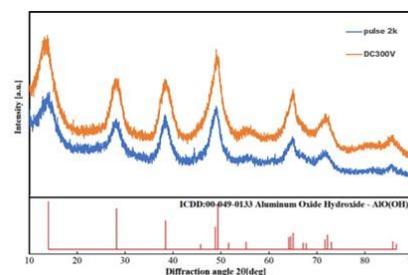


図 3 XRD によるフロックの分析
(パルス 2kV-500ns, DC300V)

また図 3 に XRD の結果と分析結果として提示された $\text{AlO}(\text{OH})$ の ICDD ピークを示す。 $\text{AlO}(\text{OH})$ は $\text{Al}(\text{OH})_3$ から Al_2O_3 へと脱水変化する中間に生成する物質である。しかし直流でもパルス電源においても生成される物質に変化はなかった。

次に、大腸菌の殺菌効果について検証した。図 4 より最大電界が $11.1\text{kV}/\text{cm}$ となった 2mm 間隔アルミニウムの場合には、おおむね大腸菌群数が単調減少している様子が見られた。一方で最大電界を $2.03\text{kV}/\text{cm}$ とした 11mm 間隔アルミニウムの場合には、データのばらつきはあるものの、大腸菌群数の顕著な減少は見られなかった。

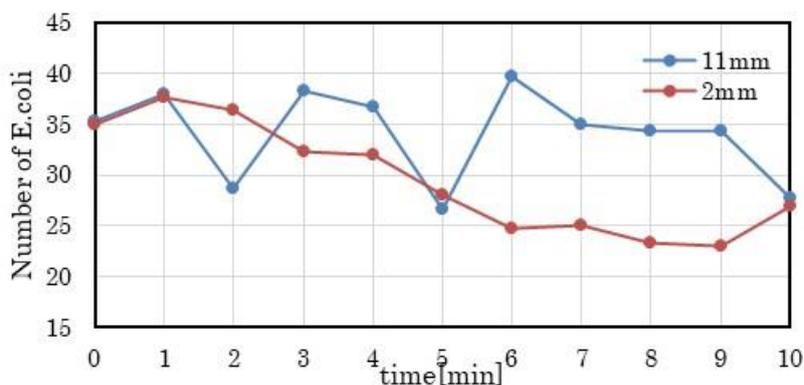


図 4 電場印加開始から 10 分間の液中残存大腸菌群数の平均

以上の結果より、ナノ秒パルス電場による高電圧の印加と電極間隔の減少による最大電界の上昇という複合効果で、大腸菌群数の減少に効果があることが確認された。このことから、本手法は単純に水酸化アルミニウムのフロックを形成することによる凝集法としての効果だけでなく、電場を印加することによる殺菌効果や科学的物質の分解効果などが期待されることから、微生物水処理の前処理としての有効性があることを明らかにした。

報告書番号	21土水-422		
研究テーマ	ゼロエミ・創エネ型の製鉄含油・安水排水一括処理システムの開発		
所属	宇部工業高等専門学校 物質工学科	役職	氏名
		准教授	野本 直樹

【申請書記載の目的】

製鉄の際発生する排水として、含油排水および安水が挙げられる。含油排水は、通常加圧浮上装置や活性汚泥法等により処理されるが、圧縮空気を送るための消費電力や、発生するスカムや汚泥の処理に多大な費用を要する。安水については、アルカリストリッピングにより処理されているが、pH調整のために多量の薬品が使用されている。本研究では、これらの課題を解決するための排水処理システムおよび汚泥処理システムの開発を行った。

【研究成果】（研究計画に対する達成度： 50 %）

含油排水処理に対して Anaerobic baffled reactor (ABR) - Down flow hanging sponge (DHS) を適用した結果、馴致に3か月程度の時間を要するものの、32~50%の有機物除去が可能であることが示唆された。汚泥処理については、温度、pH、アンモニウム溶液と汚泥との混合比について前処理条件の検討を行ったところ、80℃、pH9の条件で前処理をすることで有機物分解が進行することが示された。80℃で前処理して連続試験を実施したところ、コントロール系と比較して12%有機物除去性能が向上することが示された。

【本文】

本研究では、製鉄排水処理システムのコンパクト化および省エネルギー化を目的として、新規排水処理システムおよび汚泥処理システムの開発を行った。排水処理については、設備を1つに集約する Down flow hanging sponge (DHS) - Anaerobic baffled reactor (ABR) - DHS システムを考案した。DHS法は、散水ろ床法の一つであり、保持汚泥担体としてスポンジを用いることが特徴である。ABRは、邪魔板で装置内を分画して、酸生成とメタン発酵を効率的に行う嫌氣的排水処理方法である。

DHS-ABR-DHSシステムの概要は以下のとおりである。まず安水の処理について、DHSとABRを適用する。DHSリアクターで安水の有機物除去を行うとともに、アンモニウムイオンを硝酸イオンに酸化する。生成した硝酸イオンは、ABRにおいて脱窒細菌により窒素ガスへの変換が期待される。油分排水処理については、ABRで有機物を除去した後、DHSでポリッシングする。

ABRおよびDHSで発生するスカムや汚泥については、メタン発酵による減容を検討した。メタン発酵の課題として、下水汚泥など難分解性物質を含む物質を処理する場合、未反応の汚泥が残留することが挙げられる。タンパク質、脂質等で構成されるこの難分解性成分は、アルカリ条件下で加水分解をうけることが、一般的に知られている。そこで、製鉄工程で生じる安水を、汚泥の前処理に利用することを考案した。メタン発酵槽の加温は、製鉄工程の廃熱を利用する。以上のように、本研究では、排熱および排液を利用した、

製鉄工程で生じる排水および汚泥処理の効率化を目指すこととした。

DHS リアクターによる安水処理については、鈴木ら(土木学会誌, 2008)の実験で効果が明らかになっていることから、本研究では含油排水処理に焦点を当てた。製鉄企業より含油排水を入手し、ABR-DHS システムに供して排水処理試験を実施した。ABR、DHS リアクターの HRT はそれぞれ、7.1 日、4.0 日とした。

汚泥処理試験の供試汚泥についても、製鉄企業で排水処理時に生じる汚泥を採取し、試験に供した。まずは最適な汚泥の前処理条件を調べるため、汚泥とアンモニウム溶液との混合比、pH、温度が汚泥の COD_{Cr} 除去に与える影響を評価した。

汚泥の前処理条件の検討結果より、pH9.0、80°Cの条件が最も効果が高かった。そこで、まずは前処理として 80°C に加温のみ行い、連続試験を行うこととした。反応時間は、3 日でおおよその分解が進んだことから、HRT を 3 日間に設定した。メタン生成相については、HRT を 20 日間、設定温度を 55 °C とし、下水処理場から採取した消化汚泥を植種した。

図 2 に、原水、ABR および DHS 処理水の COD_{Cr} 除去率の経時変化を示す。運転開始後 31 日間は、ABR 除去率は 3~8% と一桁台にとどまった。その後徐々に上昇し、92 日目に 34% に達した。その後 140 日目までの間は、ABR、DHS 処理水それぞれ 27~40%、32~50% の間で推移した。運転開始直後の COD_{Cr} 除去率が低く、その後上昇するまでに時間を要しているように、油脂を主成分とする有機物の除去には馴致に相当の時間が要することが示された。

汚泥とアンモニウム溶液を 1:1、1:3、1:5 と変化させて有機物除去の経時変化を確認したところ、いずれの条件についても、1 から 5 日目の間に全 COD_{Cr} はやや除去されるが、顕著な除去は確認されなかった。一方、溶解性 COD_{Cr} については、混合比 1:1、1:3、1:5 について、それぞれ 1 日目から 5 日目にかけて溶解性 COD_{Cr} 除去率が、-10.7% から -19.7%、-17.6% から -28.3%、-2.4% から -20.5% と変化し、有機物分解が生じていることが示唆された。次に、設定温度を 65°C から 80°C の間で変化させた場合について、3 日間で COD_{Cr} 除去率 20% 前後で、条件間で顕著な差は確認できなかった。他方、溶解性 COD_{Cr} については、1 日目から 3 日目にかけて、65°C では -3.5% から -11.6% の変化量にとどまったのに対し、80°C では -8.7% から -33.5% と、温度上昇とともに有機物の分解が進むことが確認された。最後に、図 3 に pH を 9 に調整して、混合比、温度を変化させた際の COD_{Cr} 除去率の変化を示す。混合比 1:1 の方が 1:3 よりも全 COD_{Cr} 除去率が高く、アルカリ濃度が高い方が有機物除去率が高いことが確認された。また、いずれの混合比においても、温度が高い 80°C の方が 70°C よりも COD_{Cr} 除去率が高かった。いずれの条件においても 3 日目におおよそ最高の除去率を示し、1:1、80°C の条件で COD_{Cr} 除去率 37.3% を示した。このことから、前処理時に安水を添加し、加温することは有効であると考えられる。

80°C の前処理を行って汚泥処理連続試験を行った結果、63~117 日目の試験系およびコントロール系の溶解性 COD_{Cr} 除去率は 37±6% および 25±3% と、試験系の方が高い除去率を示した。このことから、高温前処理を施すだけでも有機物除去に有効であることが示された。

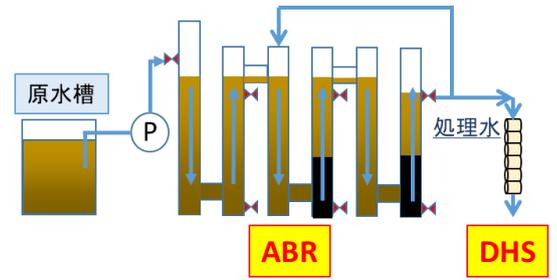


図 1 ABR-DHS の運転条件

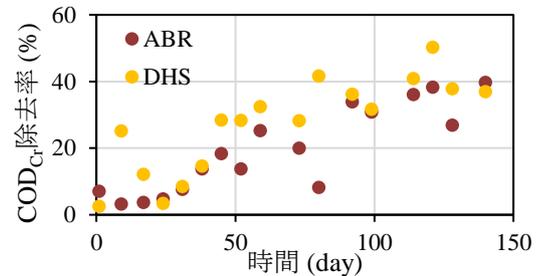


図 2 ABR-DHS システムの COD_{Cr} 除去率経時変化

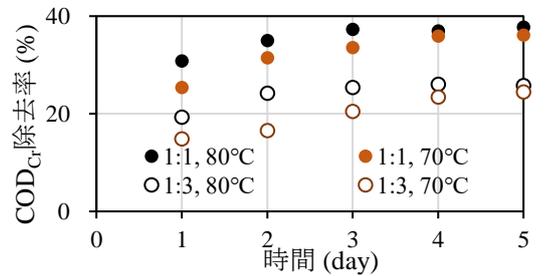


図 3 各混合比および温度条件下の汚泥の COD_{Cr} 除去率の変化

報告書番号	21土水-423	
研究テーマ	閉鎖性海域における水柱酸素消費速度鉛直分布実測	
	所属	役職
	名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻	教授
		氏名
		角皆 潤

【申請書記載の目的】

質量数 17 の酸素原子 (^{17}O) をトレーサーに用いる高感度酸素消費速度定量手法を開発するとともに、伊勢湾において、開発した手法を用いて水中の酸素消費速度の鉛直分布を実測する。そして水中(沈降粒子)と堆積物のどちらが主要な酸素消費者となり、貧酸素水塊形成の主要因となっているのか明らかにする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100%)

酸素消費速度を高感度に定量出来る新手法を開発した。またこの手法を用いて伊勢湾で実測を行ったところ、暗培養試料の酸素消費速度は、表層で速く、深層で遅くなる傾向を示した。またこれを明培養試料の酸素消費速度と比較したところ、従来の総一次生産速度定量法である明暗瓶法で求めた値が表面水を中心に過小評価となっていることが明らかになった。また本研究で水深 10 m で求めた水柱酸素消費速度をそのまま伊勢湾の底層水に適応すると、これは堆積物による酸素消費よりも大きな酸素の除去源となることが確かめられた。当該研究成果を報告した指導学生による口頭発表は、2021 年度の日本地球化学会年会において学生奨励賞を受賞した。

【本文】

大気の約 20%を占める酸素 (O_2) は強力な酸化力を持っており、海洋、湖沼、河川、地下水といった水環境は、溶存 O_2 濃度が酸化環境と還元環境を分けし、個別の水環境を特徴づける最も重要なパラメータとなっている。例えば、閉鎖性海域の底層水は還元的な貧酸素状態となることが多く、栄養塩の分解や水質劣化、悪臭、生物の大量死、青潮等の環境問題が顕在化する (Fig. 1)。また、 O_2 は CO_2 と表裏の関係にあり (Fig. 1)、その大小や深度変化は、海洋の炭素循環や炭素貯蔵量に大きな影響を及ぼす。各水塊の内部で、水塊中の溶存 O_2 とそこに流入する沈降粒子との間で進行する水柱酸素消費速度を定量化し、その実態と制御因子を明らかにすることは、炭素循環や海洋貧酸素化の現状を理解し、また近未来を予測する上で重要かつ不可欠である。

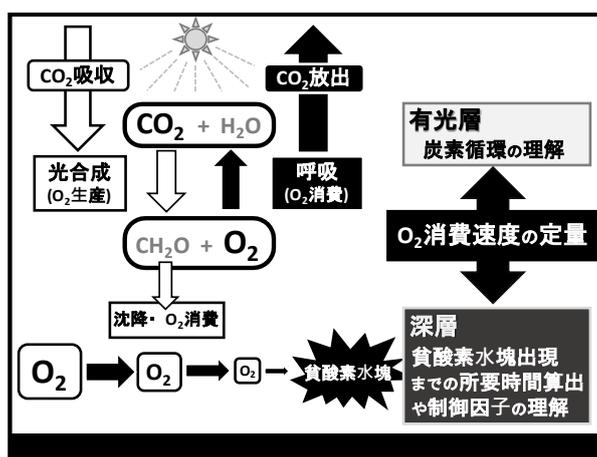


Fig. 1 水環境中の酸素循環と酸素消費速度測定の意義。

しかし、水柱酸素消費速度は一般に遅く、定量は容易ではない。しかもこれまで報告されて来た水柱酸素消費速度の多くは、海水試料を容器中に隔離し、暗所における一定期間の培養に伴って進行する O_2 濃度変化を定量することで求められてきたが、これは容器内における酸素消費速度から酸素供給速度を差し引いた net の酸素消費速度であって、真の酸素消費速度 (gross の酸素消費速度) では無い。有光環境下にある海水

の場合、通常は遮光環境下（「暗培養」と呼ばれる）で net の酸素消費速度測定し、これを真の酸素消費速度（gross の酸素消費速度）と見做すことが多いが、実際の酸素消費速度を過小評価してしまう危険性がある。従って、水環境における正確な炭素循環の理解のためには、培養時の光条件を現場と揃えても測定出来る手法の開発が必要不可欠である。

そこで本研究は、呼吸反応の生成物である H₂O に着目し、H₂O 中の同位体トレーサーの時間変化から、酸素消費速度を定量することを構想した。またその際、¹⁸O よりもさらに存在度の低い ¹⁷O の活用を世界で初めて着想し、実現した。本研究では、この新しく開発した新手法（¹⁷O₂ トレーサー法）を用いて伊勢湾の海水中で酸素消費速度を定量した。

Fig. 2 に伊勢湾で採取した海水試料に ¹⁷O₂ を添加し、培養した時の H₂O の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の時間変化を示す。H₂O の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が時間とともに直線的に増加する傾向が明瞭に見られ、容器内の酸素消費の進行に伴って H₂¹⁷O が単調に増加していることがわかる。そこで全培養期間の同位体比変化をもとに平均的な酸素消費速度を求め、これを各海水試料の酸素消費速度とした。

暗所で培養した試料（暗培養）の酸素消費速度は、水深 5 m で $6.0 \pm 0.5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{day}^{-1}$ 、水深 10 m で 3.7 ± 0.9

$\mu\text{mol L}^{-1} \text{day}^{-1}$ であり、表層で速く、深層で遅くなる傾向を示した。この酸素消費速度は、その絶対値はもちろん、その鉛直分布も、過去に生態系モデルから予想された同湾の酸素消費速度と整合的であった。

一方、現場と同じ光量下で培養した試料（明培養）の酸素消費速度は、水深 5 m で $12.0 \pm 0.7 \mu\text{mol L}^{-1} \text{day}^{-1}$ 、水深 10 m で $5.6 \pm 0.5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{day}^{-1}$ であり、水深 10 m では暗培養と一致したものの、水深 5 m では明培養の方が暗培養より有意に大きな酸素消費速度を示した。この結果は、明培養時の酸素消費速度を暗培養時の酸素消費速度と同じと仮定する、いわゆる「明暗瓶法」で求めた総一次生産速度が、光量の大きな表面水を中心に過小評価となっていることを示している。

また、伊勢湾は水深 15 m 以深で無光層となるので、鉛直循環が停止して O₂ に富んだ表層水が流入しなくなると、溶存 O₂ は呼吸で消費されて濃度が減少する。そこで水深 10 m で求めた酸素消費速度を適応して計算すると、鉛直循環が停止してから 2 ヶ月から 3 ヶ月程度で貧酸素状態（O₂ 飽和度 = 20%）となることが明らかになり、水柱の酸素消費は、海底堆積物による酸素消費と同等もしくはそれ以上の大きな O₂ 除去源となっていることが明らかになった。一方現実の伊勢湾の貧酸素水塊は、そこまで広がっていない。これは、台風や強風、潮汐などのイベント的な鉛直混合過程が、伊勢湾の底層水に対する O₂ 供給に重要な役割を果たしていることを示唆している。ただこの計算は水深 15 m 以深の酸素消費速度を水深 10 m と同じと仮定して求めたものであるが、この仮定に問題があり、水深 15 m 以深の酸素消費速度は、水深 10 m と比べて十分遅い可能性もある。今後は水深を広げて観測を行い、今回明らかになった酸素消費速度と実際の溶存 O₂ 濃度との「ズレ」の原因を解明したい。

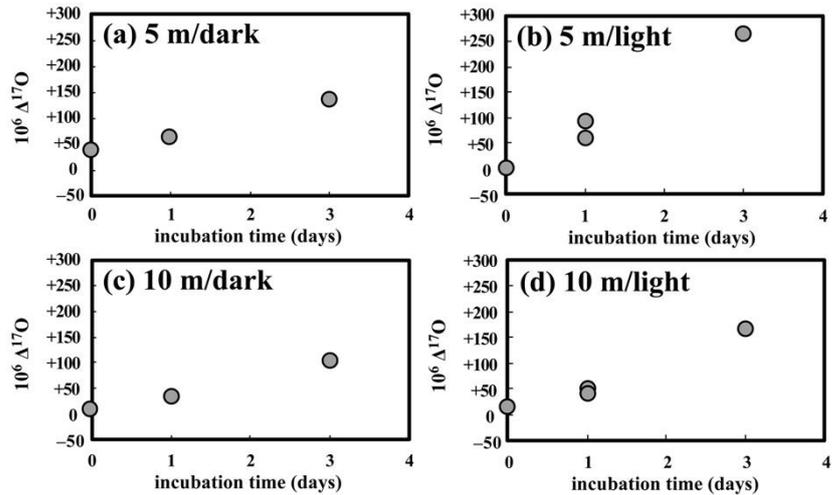


Fig. 2 培養に伴う各海水試料の $\Delta^{17}\text{O}$ -H₂O 値の時間変化。dark は暗培養（完全遮光環境）、light は明培養（甲板上の現場光環境）の別を表す。

報告書番号	19・20副産物—165		
研究テーマ	製鋼スラグからの高効率リン回収法の開発		
	所 属	役 職	氏 名
	北海道大学大学院工学研究院	准教授	坪内 直人
	北海道大学大学院工学研究院	特任助教	望月 友貴

【申請書記載の目的】

我が国が安定的に P を確保するためには、P を多く含む製鋼スラグからの効率的な分離回収プロセスの開発が重要である。しかし、炭素還元法では、生成した還元鉄が一旦脱離したガス状 P を Fe-P 合金として固定化するため回収率が低い。本研究では、P の回収を阻害する Fe を塩素化法で事前に分離し、次に、H₂O 改質で塩化物を酸化物に転換させた脱 Fe スラグの炭素還元を行い、P のみを選択的に分離回収することを主な目的とした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100%)

学術上の最大の成果は、①製鋼スラグを Cl₂ ガス中で 1000 °C まで加熱すると、Fe、Ti そして Mg の一部を選択的に揮発分離できること、②その塩素化残渣を 50 %H₂O ガス中で 1000 °C まで加熱すると、Cl⁻イオンがほぼ完全に除去されること、③その改質残渣と炭素物質を混合し N₂ 中で加熱すると、Al と Si も揮発するが、その程度は小さく、一方、P の放出は顕著に進み、揮発率は 1500 °C で 97 % に上ることを見出した点にある。本成果は、新しい P 回収法として大いに期待され、幾つかの問い合わせを受けている。

【本文】

緒言：リン (P) は生命体にとって必須元素であり、さらに、化学肥料や工業薬品などの原料としても広く用いられている。しかしながら、近年、P 鉱石の低品位化や枯渇が現実味を帯び始め、資源の確保が焦眉の課題となっている。これに対し鉄鋼業では、鉄鉱石中の P は不純物として扱われ、利用時には大部分が製鋼スラグ (C-slag) 中に濃縮される。従って、C-slag 中の P を分離回収する技術の開発は非常に重要であるが、炭素還元法では一旦脱離した P が還元鉄と二次的に反応して固相に取り込まれるため回収率は低い。そこで本研究では、P の回収を妨げる Fe を塩素化法で事前分離したのち、水蒸気改質で塩化物を酸化物に転換し、次いで脱 Fe C-slag の炭素還元で P のみを選択的に分離回収する技術を開発することを目的とした。

実験：鉄鋼メーカーから入手した C-slag (Mg, 4.2; Al, 2.4; Si, 6.2; P, 1.1; Ca, 27; Ti, 0.40; Fe, 17 mass%-dry) とフェノールフタレインを N₂ 中 10 °C/min で 500 °C まで加熱して調製した炭素物質 (H, 3.6; C, 88; O, 8.4 mass%-dry) を用いた。いずれも粒径は < 250 μm で、C-slag の主な結晶形態は Ca(OH)₂ であった。実験には石英製ガス流通式固定床反応器を使用し、塩素化①では C-slag (0.10 g) を高純度 Cl₂ 雰囲気中、H₂O 改質②では①後の残渣を 10~90 %H₂O/N₂ 中、炭素還元③では②後の残渣と炭素物質 (0.06 g) の物理混合物 (0.12 g) を高純度 N₂ 気流中で種々の温度まで加熱し、所定時間保持した。なお、いずれの場合もガス流量・昇温速度・加熱温度・保持時間などをパラメータとして変化させた。揮発率は、①~③後の固体試料中に含まれる構成元素を強酸溶解/ICP 法で定量し求めた。

結果と考察：図1に、入手した C slag を塩素化処理したときの構成元素の揮発挙動を示す。C slag を様々な条件下（ガス流量 50～500 ml/min、昇温速度 5～30 °C/min、加熱温度 200～1000 °C、保持時間 0～60 min）で処理したところ、200 ml/min・5 °C/min・1000 °C・0 min では（図1の破線）、揮発率は Fe が 80 % を上回り、Ti は約 5 % であった。具体的には、Fe は 400 °C 付近から揮発し、その現象は 800 °C を超えると顕著となり、揮発率は 1000 °C で 83 % に達し、この温度で 20 min 保持するとほぼ 100 % に達した。これに対し、Ti は 1000 °C 付近までは殆ど揮発しなかったが、保持過程では放出され、揮発率は 60 min 後に約 100 % となった。また、保持時間の増加にともない、Mg の揮発も進行し、60 min までに約 35 % が気相に移行した。一方、Al・Si・P・Ca の揮発は全く認められなかった。加えて、Cl₂ 流量や昇温速度に関わらず、1000 °C で 60 min 処理後の試料では CaCl₂・2H₂O の XRD ピークのみが観測された。以上より、本手法を用いると Fe、Ti そして Mg の一部を選択的に揮発分離でき、その他の元素は固相中に濃縮できることが見出された。

次に、塩素化残渣と炭素物質の物理混合物を N₂ 中で加熱し、構成元素の揮発挙動を検討した。その結果、残渣中には Fe が存在しないため、当初の狙い通り P の揮発が起これ、1500 °C ではほぼ 100 % 放出されたが、Ca の大部分も揮発した（CaCl₂ の融点と沸点は、それぞれ、730 と 1600 °C）。つまり、P の選択的分離には Ca 分の固定化が重要であった。そこで、塩素化残渣の H₂O 改質を行ったところ（H₂O 濃度 10～90 %、ガス流量 50～500 ml/min、昇温速度 5～30 °C/min、加熱温度 200～1000 °C、保持時間 0～60 min）、50 %H₂O・420 ml/min・5 °C/min・1000 °C・0 min は、Cl⁻ イオンがほぼ完全に除去され、塩化物は酸化物形態に転換された。また、幾つかの条件下では Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂ の XRD ピークが検出された。

50 %H₂O/N₂ 中 1000 °C での改質処理後の残渣を N₂ 中で加熱したとき、1300 °C 以下では元素の揮発は殆ど起こらず、一方、この温度を超えると固溶し、ガラス状態で試料セル上に強固に付着した。図2に、50 %H₂O/N₂ 気流中 1000 °C で 60 min 処理したあとの残渣と炭素物質の物理混合物を N₂ 中で加熱したときの構成元素の揮発挙動を示す。この条件下では、1300 °C 以上での試料の固溶は起こらず、容易に回収することが出来た。本加熱過程では P の放出が明確に進行し、揮発率は 1200～1400 °C 間で顕著に増えて、1500 °C では 95 % に達した。また、1200 °C を超えると Ca が揮発したが、その程度は 1300～1400 °C では 15～20 % と小さかった。このように、P の揮発が顕著に起こる 1200～1400 °C において、他の元素の放出を抑制できることは大きな発見であり、本手法の妥当性を立証するものである。

結論：以上の結果を整理すると、C-slag の塩素化で形成された脱 Fe C-slag を H₂O 改質処理し、次いで炭素還元を施すと、P を選択的に揮発分離できる可能性が高いと示唆された。

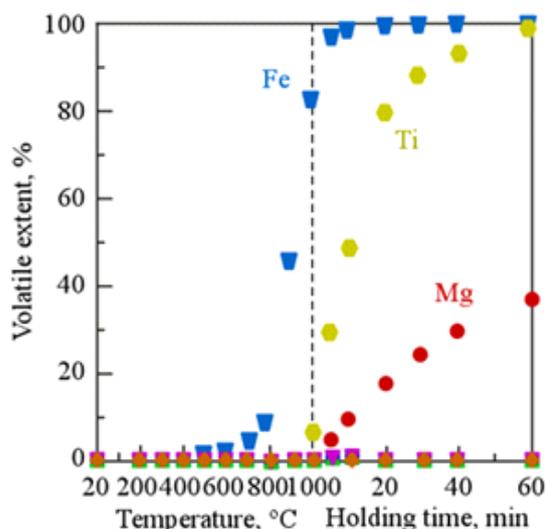


図1 C slag の塩素化処理過程における構成元素の揮発挙動

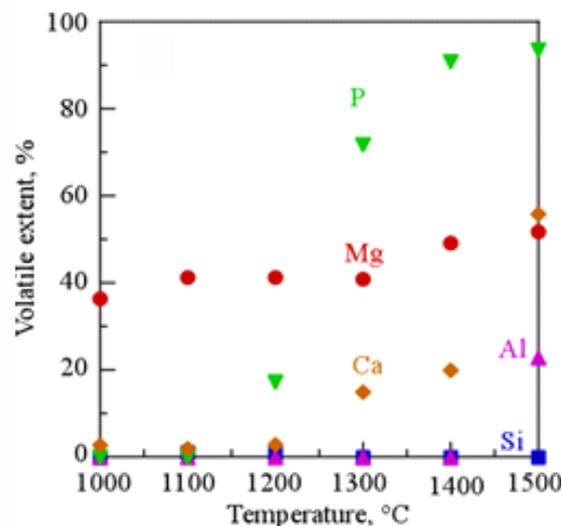


図2 塩素化残渣を 1000 °C にて 60 min 水蒸気改質した試料の炭素還元時の元素の揮発挙動

報告書番号	19・20副産物-166		
研究テーマ	電気炉酸化スラグ骨材を用いたコンクリートの熱劣化		
所属	名古屋工業大学	工学部	社会工学科
役職	准教授		氏名
			伊藤 洋介

【申請書記載の目的】

電気炉酸化スラグをコンクリート用骨材としての採用するにあたり、火災による熱劣化の影響が不明であることが、大きな障害となっている。熱劣化後の圧縮強度残存比や試験片のXRD測定結果の分析により、電気炉酸化スラグ骨材（以下、EFAという）を用いたコンクリートの熱劣化のメカニズムを明らかにすることで、電気炉酸化スラグのコンクリート用骨材としての活用を促進する。

【研究成果】（研究計画に対する達成度：120%）

EFAを用いたコンクリートは、500℃以上の加熱でEFAに含まれるFeO等の鉄分がFe₃O₄に変化してEFAが膨張し、EFAを用いないコンクリートより圧縮強度と弾性係数が低下すると分かった。

そこで、EFAを1000℃で予め焼成してから用いたところ、EFAを用いないコンクリートと同程度の高温加熱耐性を付与できた。

以上より、高温加熱がEFAを用いたコンクリートに及ぼす影響とその改善方法を明らかにした。これにより、各建設事業者はコンクリート用骨材としてEFAを安心して採用できるようになった。

【本文】

1、電気炉酸化スラグ骨材を用いたコンクリートの熱劣化

1.1 使用材料

電気炉酸化スラグ骨材には組成の異なる2種のスラグを用いる。使用材料の品質について表1に示す。徐冷スラグ細骨材（以下、徐冷EFSとする）とEFGは組成が同じ徐冷スラグであり、急冷スラグ細骨材（以下、急冷EFSとする）は徐冷スラグとは組成の異なる急冷スラグである。

1.2 実験方法

EFSとEFGを用いてφ100×200のコンクリート製円柱供試体を作製し、4週間水中養生してから表2の実験条件に従って24時間加熱する。自然冷却後、JIS A 1108:2018に基づいて圧縮試験を行う。圧縮試験より圧縮強度と残存比（常温の供試体データとの比）を算出する。

1.3 実験結果

表3に500℃、600℃で加熱した供試体の外観を、図1に圧縮強度残存比と加熱温度の関係を示す。EFGを用いた供試体は500℃以上の加熱でひび割れを生じ、EFGまたは徐冷EFSを用いた供試体の圧縮強度は500℃で低下する。

表1 使用材料の品質

骨材の種類	表乾密度 (g/cm ³)	粗粒率	吸水率 (%)
砂	2.55	2.80	1.58
砂利	2.60	6.84	1.22
徐冷EFS	3.79	2.80	0.77
急冷EFS	3.54	3.33	0.33
EFG	3.74	6.55	0.85

表2 実験条件

項目	適要	水準数
細骨材	普通細骨材, 徐冷EFS, 急冷EFS	3
粗骨材	普通粗骨材, EFG	2
EFG混合率(%)	0, 50, 100	3
加熱温度(℃)	常温(20), 100, 200, 300, 400, 500, 600	7

表3 500℃, 600℃で加熱した供試体の外観

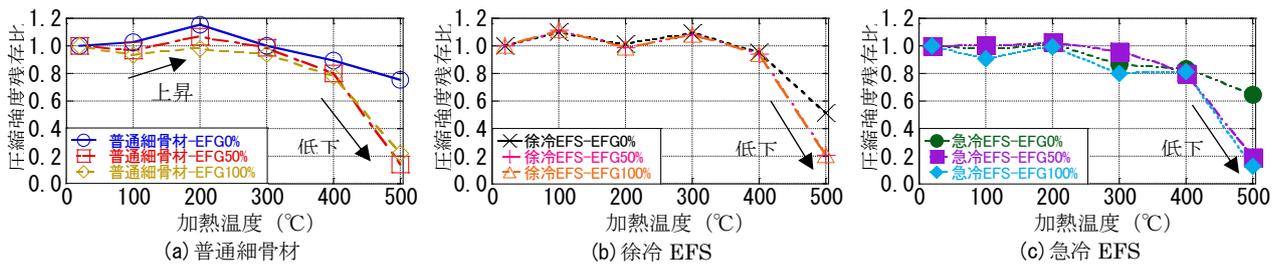
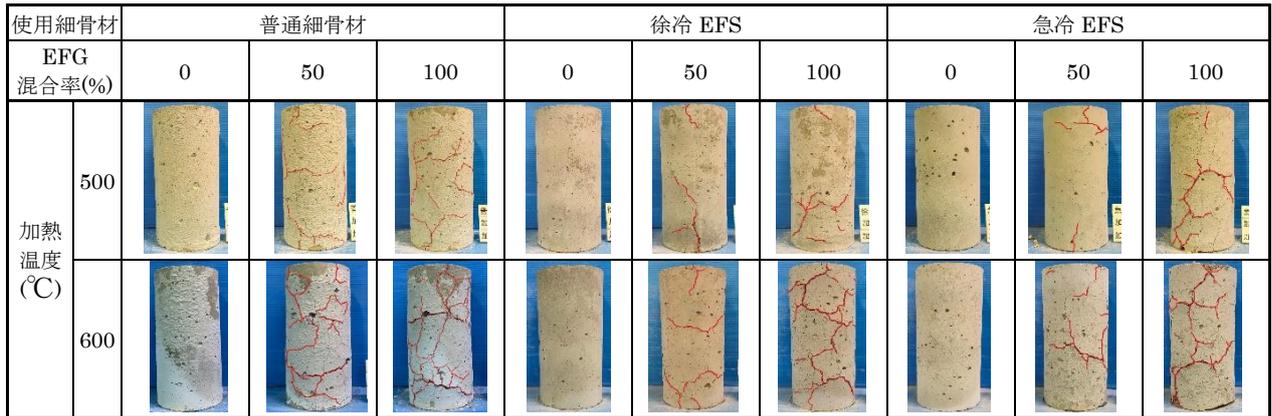


図1 圧縮強度残存比と加熱温度の関係

これより、ひび割れと圧縮強度の低下原因として組成変化による骨材膨張の可能性を疑い、X線回折による成分分析を実施した。図2に徐冷スラグの組成概算値と加熱温度の関係を示す。徐冷スラグは400℃からFeOが減少し、Fe₃O₄が増加していると分かる。FeOは加熱により体積膨張と共にFe₃O₄に不可逆変化するため、供試体のひび割れと圧縮強度の低下は組成変化によるEFGと徐冷EFSの膨張によると考える。

2、焼成した電気炉酸化スラグ粗骨材を用いたコンクリートの高温加熱後の力学的特性について

2.1 使用材料・実験方法

1章とロットは異なるが、同じ工程で生産されたEFGを用いる。表4の実験条件に従って予め24時間焼成したEFGを用いてコンクリートの供試体を作製する。供試体の加熱も1章と同じとする。

2.2 実験結果

図3に加熱温度500℃の供試体のひび割れ本数とEFGの焼成温度の関係を、図4に加熱温度500℃の圧縮強度残存比とEFGの焼成温度の関係を示す。これらより、EFGを予め1000℃で焼成してからコンクリートの骨材として用いることで、高温加熱によるひび割れと圧縮強度の低下を防止できることを明らかにした。

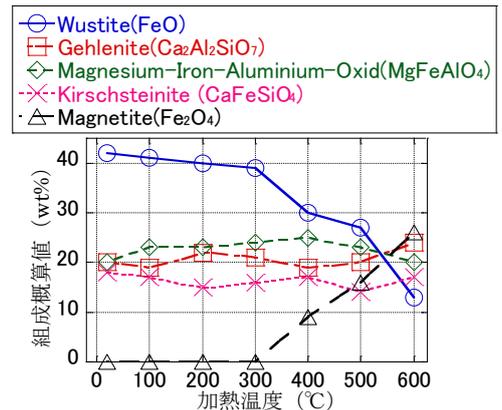


図2 徐冷スラグ (EFG, 徐冷 EFS) の組成概算値

表4 実験条件

項目	摘要	水準数
加熱温度(℃)	常温(20),500	2
EFG 混合率(%)	0,50,100	3
EFG 焼成温度(℃)	未焼成,200,400,600,800,1000	6

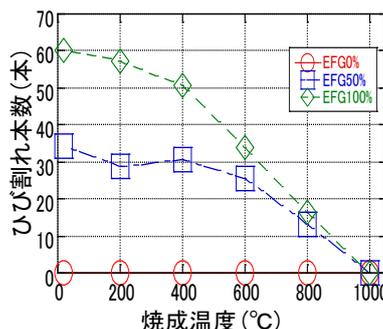


図3 加熱温度500℃の供試体のひび割れ本数と焼成温度の関係

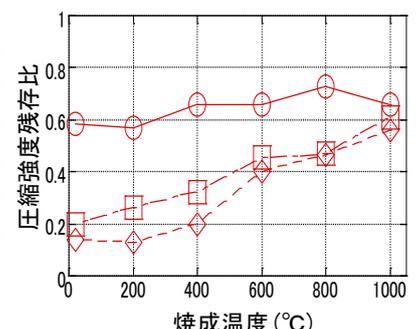


図4 加熱温度500℃の圧縮強度残存比と焼成温度の関係

報告書番号	19・20副産物—167	
研究テーマ	高炉水砕スラグと廃ガラス粉末を原料とする建材タイルの開発	
所属	役職	氏名
室蘭工業大学大学院 工学研究科しくみ解明系領域	准教授	澤口 直哉
北海道立総合研究機構 エネルギー・環境・地質研究所	研究主幹	稲野 浩行
	主任主査	富田 恵一
	研究職員	明本 靖広
北海道立総合研究機構 工業試験場	研究主幹	野村 隆文

【申請書記載の目的】

高炉スラグの主な用途はほぼ土木関連であり、より付加価値の高い用途の開拓が望まれている。廃ブラウン管の全面パネル部分などから生じるガラス微粉末は埋め立て廃棄されているが、環境負荷軽減の観点から再利用手段が求められている。本研究は高炉水砕スラグと廃ガラス粉末を原料とする建材用タイルの製造を目的に、粉末原料の調整法の検討およびタイルの試作を行い、実用可能なタイルの作製条件を見出すことを目的とする。

【研究成果】（研究計画に対する達成度： 95%）

高炉水砕スラグ(GBFS)粉末と CRT パネルガラス(廃ガラス)粉末を混合し、スラリー法あるいは加圧成型法で成型し、800℃から1150℃で1時間焼成して得たタイル状試験片は、JIS規格が定める曲げ破壊加重の基準を満たした。800℃より高温で熔融した廃ガラスが焼結助剤としてふるまうことで、実用的な強度の試験片が得られたと考えられる。酸化コバルト添加で試験片を青色に呈色可能であることを示した。また、GBFS 60wt%混合比の試験片は凍結融解試験に合格した。GBFSを原料とした建材タイルの実用性が確認され、GBFSの新たな用途開拓の筋道を提示することができた。

【本文】

1. 実験方法

予備実験でGBFSと廃ガラスの混合比によって、気泡の有無や呈色が多様な焼成体を得られることがわかったので、混合比と焼成温度を変化させた焼成試験片を作製し、評価を行った。図1に試験片の作製工程を示す。

混合粉末をスラリーにして型へ流し入れるスラリー法と、PVA水溶液で湿らせた粉末を一軸加圧成型する加圧成型法の2通りで試験片を作製し比較を行った。成型型のサイズは長さ65mm、幅25mmである。厚みは焼成後でおおむね10mmになるようにスラリーあるいは粉末の充填量を調整した。

2. 結果と考察

図2に焼成した試験片を示す。スラリー法で作製した試験片は焼成温度が高温である、あるいはGBFS混合比が大きいほど白色になり、これは加圧成型法で作製した試験片も同様であった。廃ガラスの混合比

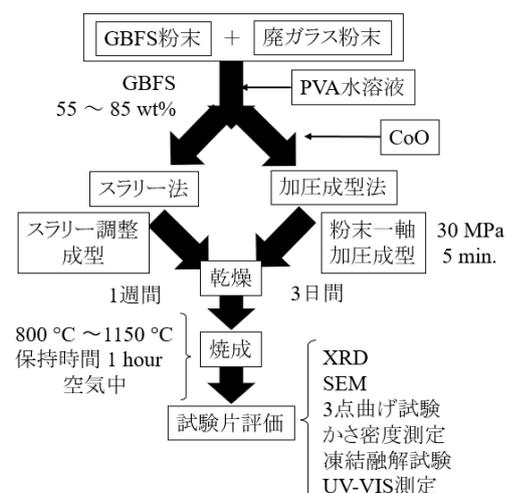


図1 試験片作製工程

が大きい試験片は収縮率が大きいことがわかる。焼成前の原料はいずれも非晶質であった。焼成で生成した結晶相は主に3相あり、これは焼成温度、組成によっては変化しなかった。一方、試験片の曲げ破壊加重には違いがあった。図3と図4にそれらの結果を示す。図3は焼成温度が異なるS70 (S_xのxはGBFS混合比x wt%を表す) 試験片の結果で、焼成温度800℃から1000℃では試験片の焼結度向上に依る強度の向上が見られた。一方、焼成温度1050℃以上では強度が減少した。この原因は気孔の発生にあると考えている。この温度域で焼成した試験片には電子顕微鏡観察で比較的大きい空孔が増加していた。ここで、低温焼成の試験片が黒い(図2)のは、GBFS中の硫黄が800℃以上で廃ガラス中のBaと反応し黒色の低純度BaSが生成している可能性が考えられる。さらに1050℃以上でBaSが分解しSO₂気体を発生すると考えるならば、脱色と気孔生成の説明が付く。図4は原料におけるGBFS混合比が異なる試験片の結果である(1000℃ 1h 焼成)。まず、図3の結果を含め、ほぼ全ての試験片の強度がJIS規格の強度基準を満たした。特に廃ガラスの混合比を大きくすると強度が高くなることが示され、これは熔融した廃ガラスが焼結助剤の役割を担うため、焼結がより促進されるからであると考えられる。また、スラリー法より加圧成型法の試験片の強度が高い。これはスラリー法による試験片は不均質であり、加圧成型法にはこの問題がないことが、結果が異なった原因ではないかと考えている。

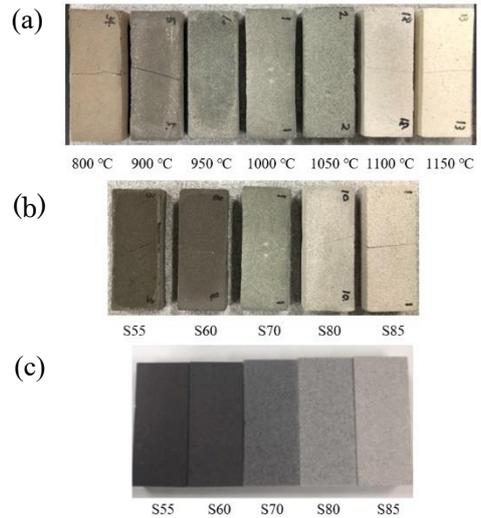


図2 スラリー法による試験片 (a) 混合比S70、(b)焼成条件1000℃、1hと、(c)加圧成型法による試験片(1000℃、1h)

試験片の凍結融解試験を実施したところ、開空孔が多く吸水率が高い試験片ほど、早期に破損してしま

う結果を得た(図5)。実用へ向けて、試験片の吸水率の低減ならびに緻密化を実現する作製法の検討が必要である。図6に酸化コバルトを着色剤として添加し、図1に従って作製した試験片を示す。GBFSと廃ガラスの原料粉に添加し、混合して1100℃以上で焼成することで、着色に成功した。

3. まとめ

以上より、廃ガラスと混合することにより、GBFSを建材用素材として利用できる可能性を示すことができたと考えている。

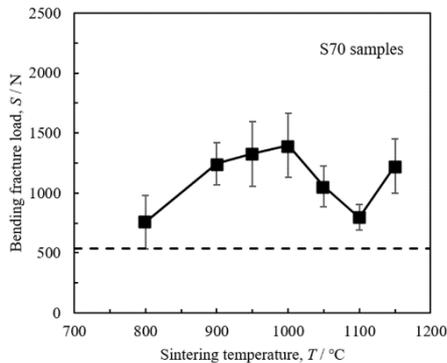


図3 3点曲げ強度試験結果 1

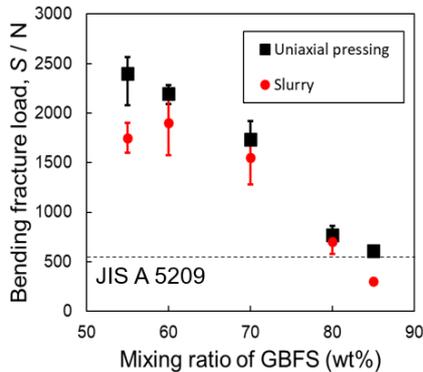


図4 3点曲げ強度試験結果 2

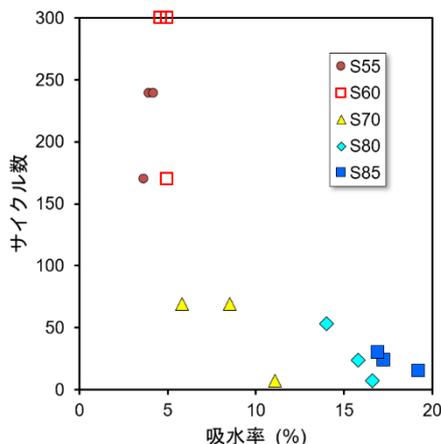


図5 凍結融解試験結果

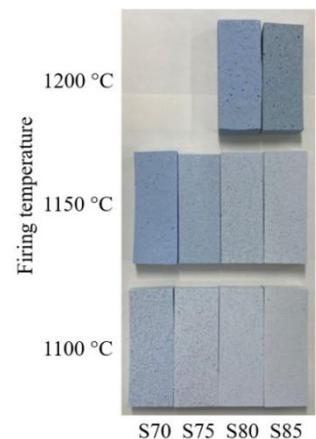


図6 CoO 添加試験片

報告書番号	19・20 副産物—168		
研究テーマ	製鋼スラグ散布による底質カーボンストックの増強に関する研究		
	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	中井智司

【申請書記載の目的】

底質が貧酸素状態から好気状態に変遷する際に硫黄酸化細菌などの独立栄養性細菌の増殖により有機炭素(OC)含有量が増加することが知られる。本研究では、独立栄養性細菌による OC 含有量増加が製鋼スラグによりさらに促進できる可能と、そのメカニズムを検証した。さらに電子受容体の共存による OC 合成の促進の可能性もふまえながら、製鋼スラグによる OC 合成の促進ポテンシャルを評価すると共に、合成された OC の分解性にに基づき、製鋼スラグによる底質中のカーボンストックの実質的な増強効果を示すことを目的とした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

脱リンスラグの敷設により、貧酸素状態から好気状態に変遷する際の底質の OC 増加が促進されることを確認した。脱炭スラグは OC 増加を抑制した。また、鉄粉による底質中の OC 増加の促進が認められ、粗い過大評価であるが、OC ストックの増強効果を見積もった。また、鉄粉による底質中の OC 増加促進現象は Fe(III)までの酸化に関連していることが示された。底質中の微生物叢を分析した結果、脱リンスラグや鉄粉の添加は、鉄酸化細菌ではなく *Sulfitobacter* sp.、*Sulfurimonas* sp.といった硫黄酸化細菌の増殖を促したことが認められ、OC 増加の促進には硫黄酸化細菌が貢献していることが示された。硫黄酸化細菌の菌体には生分解性が認められた。底質中の硫黄酸化細菌は酸化還元雰囲気に変遷する際に活性化する。硫黄酸化細菌電子受容体による効果も考慮すれば、脱リンスラグや鉄粉による底質中の OC の増強を行う場としては、嫌気-好気に変遷し、かつ NO_{2+3} のような電子受容体が供給される海岸の土中が好適と考えられた。

【本文】

1. 製鋼スラグによる底質 OC 増加の促進とその要因物質

広島市猿猴川河口から採取した底質を塩ビパイプに充填し、その直上に窒素曝気した人工海水を入れて貧酸素状態を再現した。その後、脱炭スラグ、脱リンスラグを敷設し、空気曝気した。スラグを入れない対照系(曝気あり)、ならびに化学合成独立栄養細菌の活性を反映させない対照系(曝気なし、貧酸素)も設定した。対照系(曝気あり)では底質中の OC が増加したが、脱リンスラグにより OC 増加がさらに促された。但し、脱炭スラグは OC 増加を抑制した(図 1)。さらにスラグの代わりに鉄粉や FeO を底質表層に混合したカラム試験を行った。その結果、鉄粉を添加した系において顕著な OC 含有量の増加が認められた(図 1)。なお、脱リンスラグや鉄粉を添加した系で共通して見られた現象は赤褐色の酸化鉄(III)の発生であり、OC 増加の促進現象は鉄(III)までの酸化と関連していることが示唆された。

2. 底質 OC 増加の促進の原因となった微生物

脱リンスラグや鉄粉の添加によって底質中の OC 増加に寄与した微生物の特定を行うため、16SrRNA を対象とした微生物叢解析を行った。脱リンスラグや鉄粉の添加によって *Sulfitobacter* sp.、*Sulfurimonas* sp. といった硫黄酸化細菌の増加、特に鉄粉添加系ではこれらに加えて *Thiomicrospira* sp.の増加が顕著であった(図 2、3)。これより、脱リンスラグや鉄粉添加による OC の増加の促進には、これらの硫黄酸化細菌が寄与していることが明らかとなった。

3. カーボンストック増強の試算

対照系（曝気あり）との比較により、鉄粉添加系におけるカーボンストック増強量を見積もった。

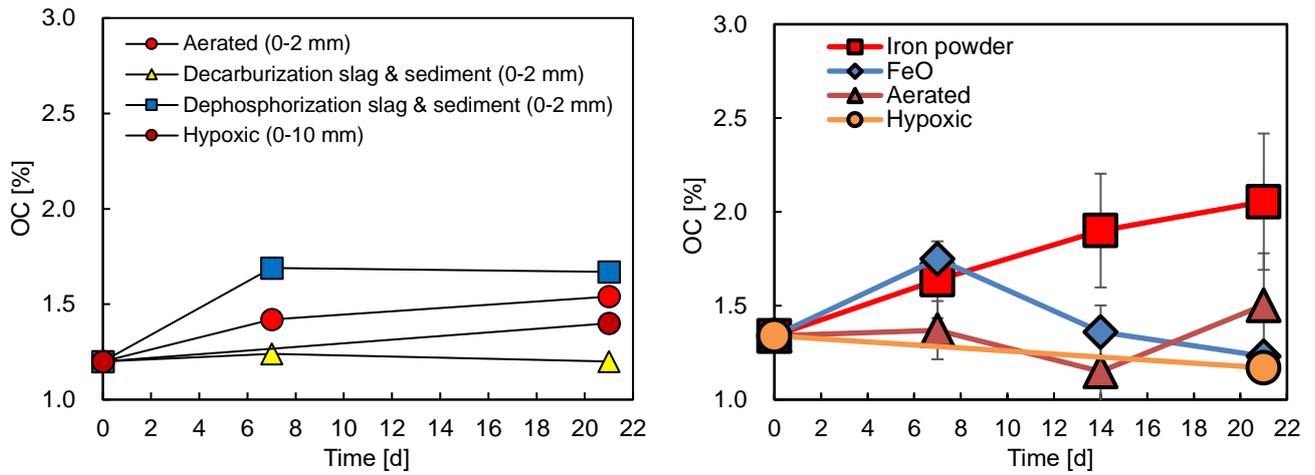


図1 表層2mmにおける有機炭素量の変化（左、スラグ添加試験；右、鉄粉、FeO添加試験）

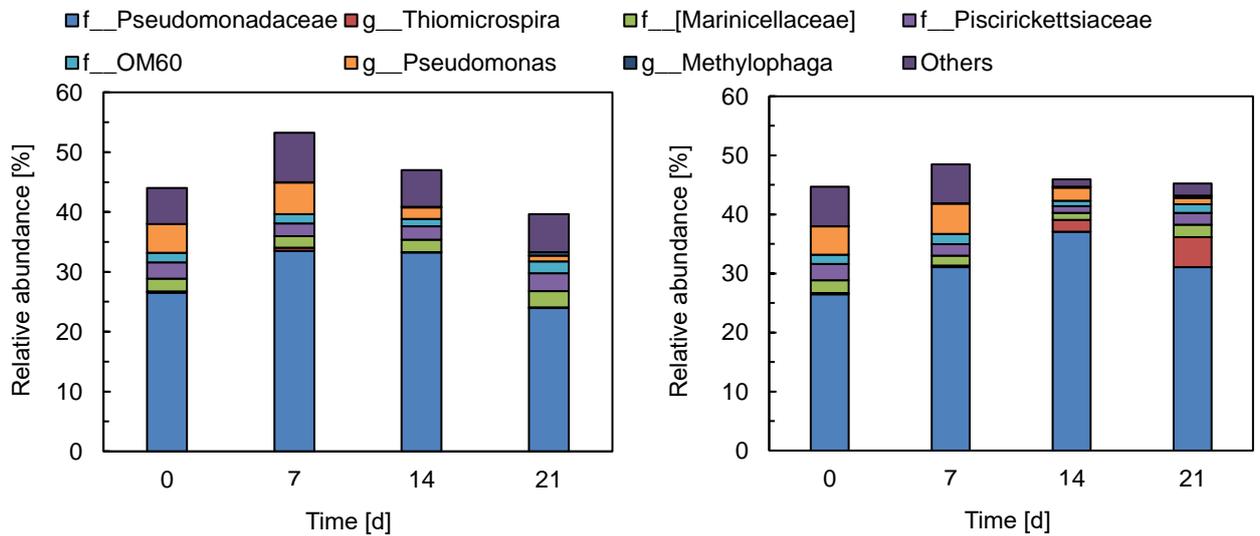


図2 γ プロテオバクテリアの変遷（上段左、対照系（曝気なし）；上段右、対照系（曝気あり）；下段左、FeO添加系；下段右、鉄粉添加系）（凡例 g_、属レベル；f_、科レベル）

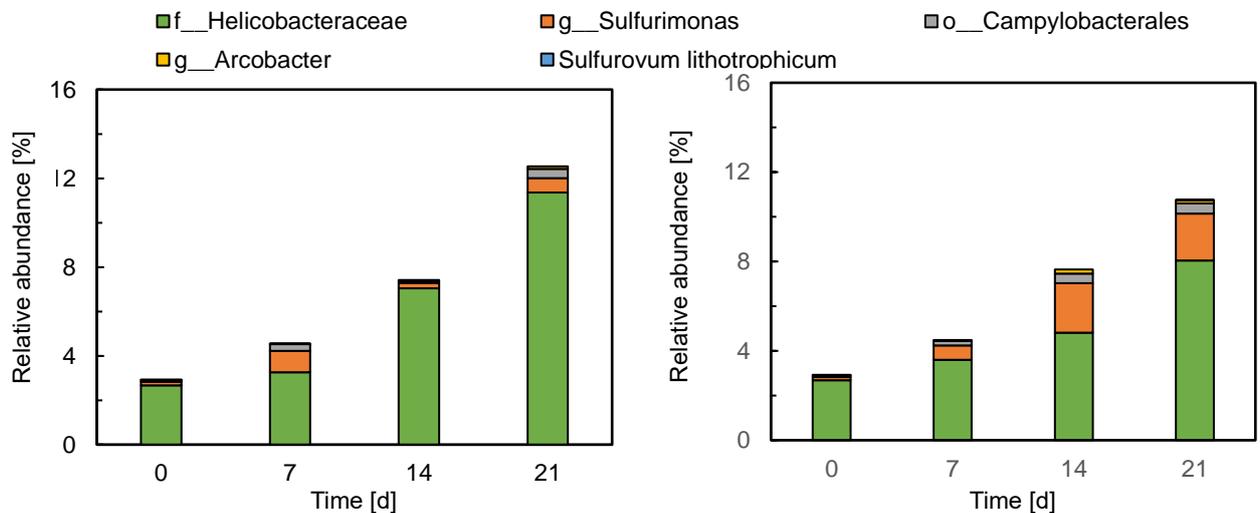


図3 ϵ プロテオバクテリアの変遷（上段左、対照系（曝気なし）；上段右、対照系（曝気あり）；下段左、FeO添加系；下段右、鉄粉添加系）（凡例 g_、属レベル；f_、科レベル；O_、科レベル）

報告書番号	19・20・21副産物—169		
研究テーマ	高炉スラグ固化体作製のための高炉スラグの反応促進技術の開発		
	所 属	役 職	氏 名
	北海道大学大学院工学研究院	准教授	胡桃澤清文

【申請書記載の目的】

高炉スラグ微粉末に水酸化カルシウムを加えることによって高炉スラグのみの固化体を作製することが可能であり、長期的にはセメントコンクリートと同等の性能を示す。しかしながら高炉スラグ微粉末と水酸化カルシウムのみで固化体は初期の強度発現がセメントと比べると低く、施工期間が長期化することが懸念される。そのため高炉スラグの初期反応を活性化させる混和剤の開発が求められている。そこで本研究では高炉スラグ微粉末の初期反応を活性化させる混和剤の開発を行うことを目的とする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 95%)

セメントの初期反応を活性化させる混和剤はすでに市販されているが高炉スラグ微粉末に関する混和剤は全くなく、これを開発することはCO₂ 廃出削減のみならず、高炉スラグ微粉末の有効利用及び施工期間の短縮を図ることができ非常に重要な課題である。そこで本研究では無機塩を用いて高炉スラグ固化体の初期強度発現を改善することを可能とした。また、無機塩が及ぼす影響について微細構造レベルから明らかにした。

【本文】

高炉スラグ微粉末に水酸化カルシウムを混和し高炉スラグ固化体を作製した。その際に硬化促進剤として亜硝酸カルシウム (CN)、硫酸ナトリウム (NS)、塩化カルシウム (CC)、チオ硫酸ナトリウム (NS₂)、硫酸カルシウム (CS) を添加した。それを用いて圧縮強度試験、見かけの拡散係数測定、乾燥収縮試験およびSEM 観察などの微細構造測定を行った。その結果、下記の結論が得られた。

(1) 高炉スラグ固化体の圧縮強度発現は図 1 に示すように加えた無機塩の種類によって異なり、NS₂ の試験体を除いて無混和のものよりも初期から促進されることが示された。一方、超音波速度は無機塩の種類によらず同様の傾向を示し、無混和のものよりも高い値を示した。

(2) 図 2 に示すように塩化物イオンのみかけの拡散係数は加えた無機塩の種類によって異なる傾向を示し、NS の試料を除いていずれの試験体においても拡散係数が無混和のものよりも高くなる傾向であった。これは無機塩の添加によってアルミネート系の水和物が内部に生成されたため、陰イオンの吸着量が低下したものと推察された。この傾向は、ヨウ化物イオンの拡散においても同様の傾向がみられた。

(3) 図 3 に示すように乾燥収縮量も加えた無機塩の種類によって異なる傾向を示し、硫酸塩系の試験体では初期の収縮量が無混和のものよりも低減された。一方、亜硝酸塩と塩化カルシウムでは初期に収縮量が増加したが、その後は大きく増加しないことを示し、生成された水和物の種類が収縮に影響を与えることが示された。

(4) 図 4 に反射電子像測定から得られた高炉スラグ反応率の結果を示す。図に示すように高炉スラグ微粉末の反応率は無機塩によって異なり、CN と CC の試験体は高い反応率を示した。また、反応後の生成物は図 5 に示すように加える無機塩の種類によって異なり、特にアルミネート系の水和物の生成が異なることを

明らかにした。さらに、いくつかの無機塩においてはシリカ鎖の重合も促進することを固体 NMR 分析により明らかにした。

以上の結果より、高炉スラグ固化体の諸物性は加える無機塩によって異なるため、適切な無機塩を選定し固化体を作製する必要があることが示された。

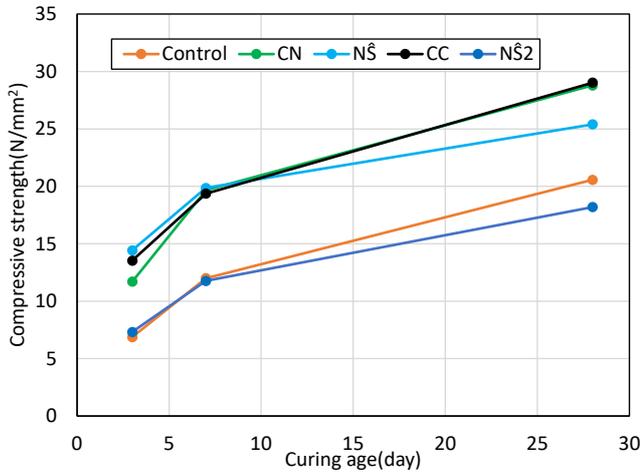


図1 高炉スラグ固化体の圧縮強度発現

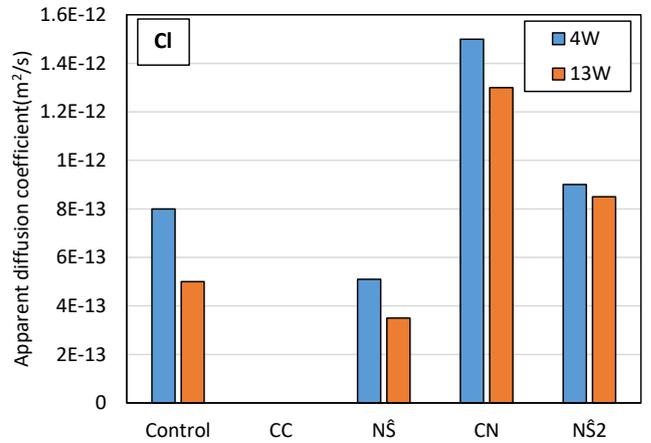


図2 高炉スラグ固化体の CI の見かけの拡散係数

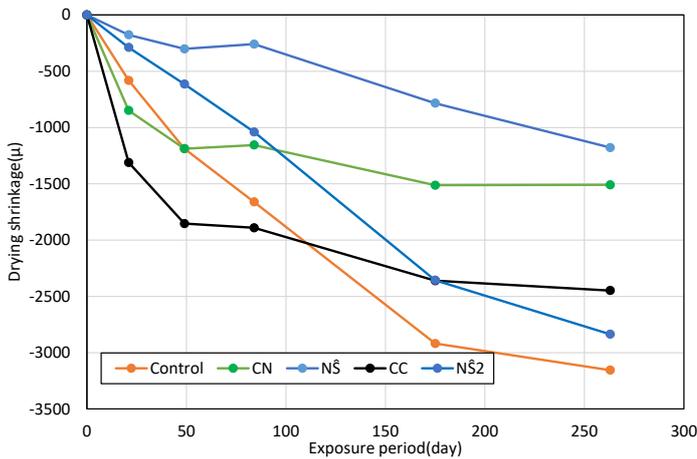


図3 高炉スラグ固化体の乾燥収縮量

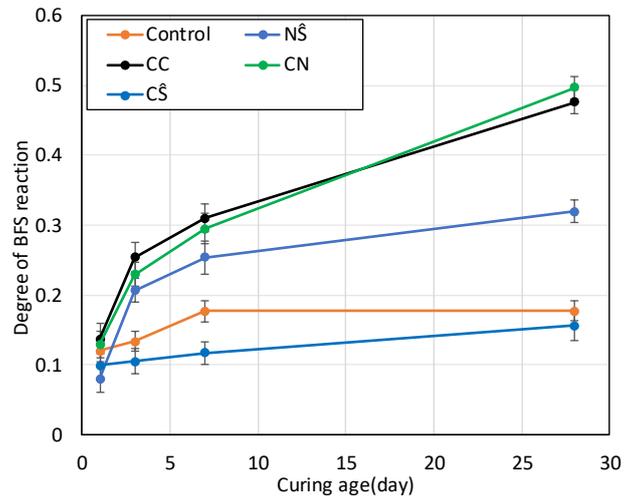


図4 高炉スラグ固化体中の高炉スラグ反応率

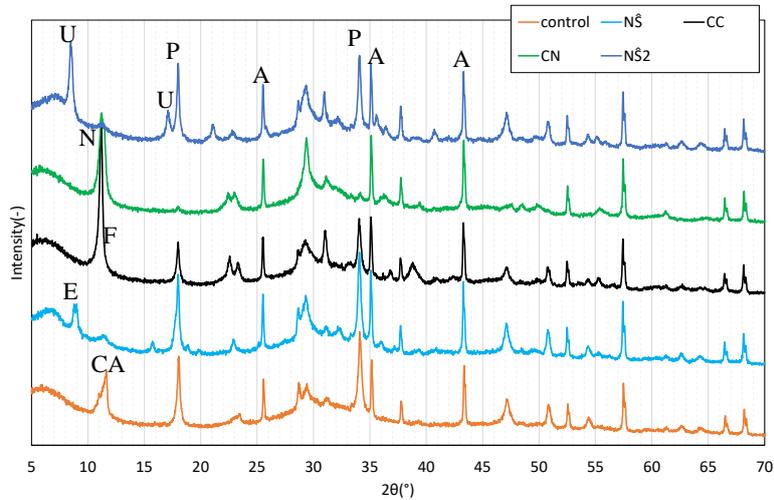


図5 XRD 測定結果 (A: α - Al_2O_3 , P:Portlandite, E:Ettringite, N: NO_2 -AFm, CA: C_4AH_{13} , F:Friedel's salt, U:U-phase)

報告書番号	19・20・21副産物—170		
研究テーマ	茶園への鉄鋼スラグ散布による土壌改良と茶品質向上効果の検証		
所属	役職	氏名	
静岡大学 学術院農学領域 応用生命科学科	准教授	一家	崇志
静岡大学大学院 農学専攻	修士2年生	山崎	惟吹
静岡大学 学術院農学領域 応用生命科学科	テニユアトラック助教	山下	寛人
農研機構 果樹茶業研究所	上級研究員	廣野	祐平
静岡大学	理事・副学長	森田	明雄

【申請書記載の目的】200字以内

強酸性茶園土壌では、施用される窒素 (N) 肥料の利用効率が悪く、土壌からの N 溶脱による環境汚染が問題となっている。本研究では、アルカリ系資材の各種スラグ投入による茶園土壌の健全化について、一般的な茶園土壌 pH の矯正資材の苦土石灰と比較により、茶樹生育や品質に及ぼす影響を調査した。この栽培体系が「N 吸収利用効率を向上させ、品質や生産性を維持しながら環境負荷を低減させる茶栽培管理方法」であるかを評価する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度：90%) 250字以内

スラグ資材の施肥により茶園土壌の pH 上昇が確認され、その上昇度合いは熔融スラグ<高炉スラグ=製鋼スラグの順となり、苦土石灰は鉄鋼系スラグと同等であった。茶樹の生育と品質成分は各スラグ施用で同程度であったが、N の溶脱量は、苦土石灰施用に比べ高炉スラグや熔融スラグ施肥で減少傾向を示した。以上の結果から、スラグの施用は茶樹生育に最適な土壌 pH 域を保つことにより、苦土石灰と同程度に茶樹の生育や品質を維持するだけでなく、N 吸収利用効率を改善させ、環境負荷を低減させるアルカリ資材である可能性を示唆した。

【本文】

【材料および方法】

静岡県島田市で栽培・管理されている主要茶品種「やぶきた」成木茶園のうね間相当部分 (深さ 0-20 cm) の土壌を 2020 年 3 月に採取した。この茶園土壌を 5 mm の篩に通し、可能な限り有機物を取り除いた土壌を栽培試験に供試した。1 a/5000 ワグネルポットに鉢底石を最下層に 5 cm 敷き詰め、下層に供試茶園土壌 10 cm、上層に肥料 (硫酸アンモニア：過リン酸石灰：硫酸加里=12：6：8 kg 10 a⁻¹=1.14：0.68：0.32 g pot⁻¹) と各種アルカリ資材を混ぜた供試茶園土壌を 10 cm 充填した。本試験に供試したスラグは、高炉スラグとしてケイカル (全農)、製鋼スラグとしてミネカル (全農)、熔融スラグとして SK ケイカル (JA 静岡経済連) とした。対照区として、茶園土壌に対して、現状主流なアルカリ資材である苦土石灰を施用した供試茶園土壌を充填した。2022 年の栽培において、各アルカリ資材の混合比は、混合した際の土壌 pH が茶樹の好適 pH である pH4.2 付近になるように以下の通り設定した；苦土石灰；2% (wt/wt)、ケイカル；25% (wt/wt)、ミネカル；3% (wt/wt)、SK ケイカル；20% (wt/wt)。3 月初旬に「やぶきた」1 年生幼茶樹を移植した (n = 5)。灌水は蒸留水を用いて、静岡市の 7-8 月平均降水量を想定し降雨 5 mm 相当量 (100 mL pot⁻¹) を毎日 2 回投与した。また、溶脱水を採取するためシリコンチューブの一方をポット側面の最下部に開けた穴に、他方を 1 L の褐色ボトルに入れた。溶脱水は 1 週間毎にプラスチック容器に採取し、ガラス電極による pH

と EC (電気伝導度), イオンクロマトグラフィーにより 2 種類のアニオン類 (NO_3^- , SO_4^{2-}) を定量した。

2022 年 4 月 25 日に一芯四葉期または五葉期の生育新芽を下位 1 もしくは 2 葉を残して摘採し, これを一番茶新芽とした。同年 6 月 10 日に同様の生育ステージにある生育新芽を同様に摘採しこれを二番茶新芽とした。さらに, 同年 7 月 21 日に試験栽培を終了し, 植物体は, 新芽, 成葉, 成茎, 古茎, 根の 5 部位に解体した。茶樹個体をポットから抜き取り, 根表面に付着した土壌を滅菌した筆ぶらして回収し, ふるい後 (1 mm) の土壌から DNA を抽出し, 16S rRNA アンプリコンシーケンスに供した。茶葉中の遊離アミノ酸, カテキン類については, 高速液体クロマトグラフィー (HPLC), 茶葉および土壌中の全窒素含量は全自動元素分析装置により定量した。

【結果および考察】

苦土石灰およびスラグが茶園土壌の理化学性に及ぼす影響を調査するために, 試験終了後にポットから採取した根圏土壌と下層土の土壌分析を行った。栽培終了時の根圏土壌 pH は, 苦土石灰施用で pH 5.6, ケイカル施用で pH 5.4, ミネカル施用で pH 5.3, SK ケイカル施用で pH 4.8 となり, SK ケイカルが最も緩やかな pH 矯正効果を示した。この違いは各スラグのアルカリ分含有量が影響していると考えられた。

茶樹生育にアルカリ資材施用による差はみられず, 各部位における乾燥重量は, 苦土石灰と各スラグ施用で同程度であった。しかし, 苦土石灰施用に比べ, 各スラグ施用により生育新芽中のケイ素含量の増加傾向がみられ, 茶樹に対してもケイ酸質肥料としての効果がみられた。一方, 苦土石灰施用と比較しても各スラグ施用によるアミノ酸類やカテキン類等の品質成分に対する負の影響もみられなかった。

各アルカリ資材施用による土耕ポットからの溶脱水量に変化はなく, 溶脱水の pH および EC も差異はなかった。一方, アニオン類の溶脱において, ケイカルおよび SK ケイカル施用では苦土石灰施用に比べ NO_3^- 溶脱量の減少傾向がみられた。また, SK ケイカル施用では土壌中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量が苦土石灰施用に比べ増加しており, 施用 N の無機化の促進あるいは硝化抑制の可能性が示唆された。なお, ミネカル施用では茶樹の N 吸収の減少傾向がみられた。ミネカル施用では根圏土壌ならびに下層土壌中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量が苦土石灰施用に比べ顕著に増加しており, 硝化促進の可能性が考えられた。これは, $\text{NO}_3\text{-N}$ の吸収が苦手な茶樹において, 根圏からの N 吸収が抑制されたことに起因すると考えられた。

以上の結果から, スラグ施用量を茶栽培での最適な土壌 pH 域を維持するよう制御することで, 茶園土壌の健全化が達成でき, 特に, SK ケイカルは茶樹生育に最適な土壌 pH 域の維持が容易で, 苦土石灰と同程度に茶樹の生育や品質を維持するだけでなく, N 吸収利用効率を改善させ, 環境負荷を低減させるアルカリ資材としての可能性が示唆された。なお根圏微生物叢の影響については判然としなかったが, SK ケイカル施用による硝化抑制効果については, 今後詳細な検証が望まれる。

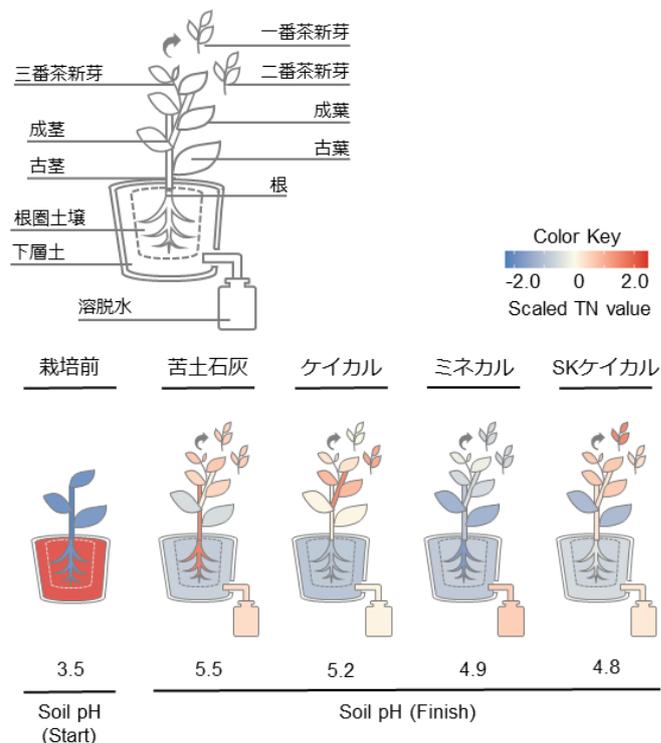


図 アルカリ資材処理による N 動態の変動。植物体ならびに土壌の T-N 含量, 溶脱水の NO_3^- 溶脱量の平均値 (n=3-5) を算出し, 正規化したヒートマップに基づき作成した。

報告書番号	20・21副産物-171	
研究テーマ	脱リンスラグからのリンの選択的回収技術の開発	
所属	役職	氏名
徳島大学大学院社会産業理工学研究部	教授	杉山 茂
	助教	霜田直宏

【申請書記載の目的】

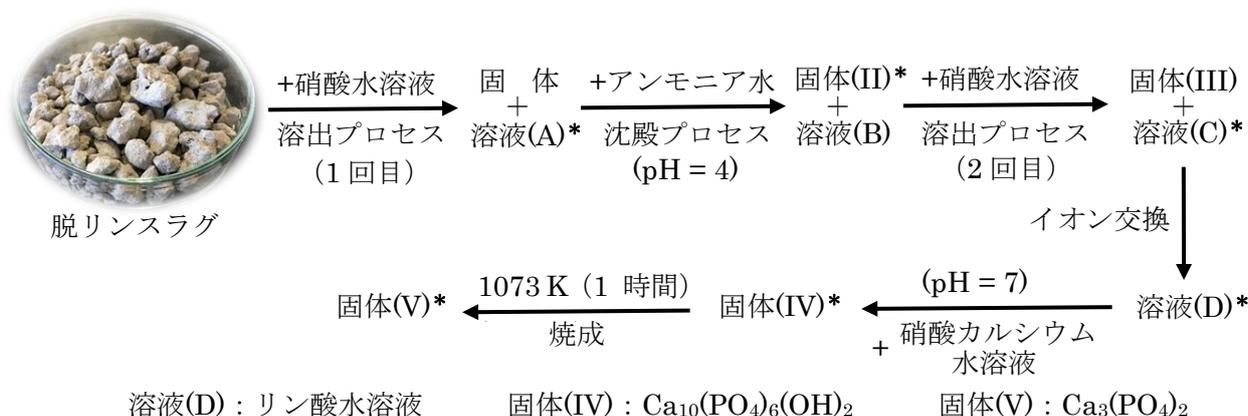
本研究では、製鉄プロセスから排出される脱リンスラグやリン鉄からの枯渇資源リンの回収を、特にリンを含む付加価値の高い材料の原料として利用できるリン酸やリン鉱石等価体の形で行うことを目的とする。さらに、大学では100 mLスケールでの実験が多いが、将来的な社会実装に展開する基盤情報を得るために10倍以上スケールアップした脱リンスラグの処理実験を行い、装置の大型化に伴う問題点の把握を行うことを目的とした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

本研究で想定した脱リンスラグからリン酸およびリン鉱石等価体を回収するプロセスにより、高純度の目的生成物を得た。しかし、同じ製鉄プロセスから排出されるリン鉄に対して同様の処理を行うと、リンが固体の中に濃縮されるという脱リンスラグとは対照的な結果となり、本研究の回収プロセスの想定外の一面を見出せた。さらに、スケールアップ実験において処理量を増加させると、処理溶液のpHが塩基性側に移るため溶出プロセス(1回目)が抑制されることも明確にでき、本研究の回収プロセスを社会実装するための貴重な情報が得られた。

【本文】

本研究で想定した脱リンスラグからリン酸水溶液およびリン鉱石等価体であるカルシウムヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) およびリン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) を回収するプロセスは、以下のとおりである。



Scheme 1 本研究で開発した脱リンスラグからリン酸およびリン酸カルシウム類の回収手法

様々な条件を検討したが、最も良好な結果が得られたのは、溶出プロセス（1回目）に硝酸を用いた場合であった。ここでは、脱リンスラグ 1.00 g を 0.5 M に調製した硝酸 100 mL に加え、298 K、130 rpm の条件で 0.5 時間攪拌を行い、リンを溶出させた。続く沈殿プロセスでは、この溶出液にアンモニア水を加えて pH = 4 とし 0.5 時間攪拌し沈殿を形成させた（沈殿プロセス）。続く溶出プロセスで（2回目）は、得られた沈殿を再度 0.5 M 硝酸 100 mL に溶解した。得られた溶液を強酸型陽イオン交換樹脂に通じて得た溶液を ^{31}P NMR で分析すると、図 1 に示すように市販品のリン酸と全く同じピークを与え、脱リンスラグから様々なリンを含む製品を製造する際の原料となる高純度のリン酸を得ることができた。Scheme 1 の各プロセスのリンの回収率は最低でも 78% であり、比較的良好な回収率であることも明らかとなった。なお、図 1 に示した溶液(D)にカルシウム源を加えると、カルシウムヒドロキシアパタイトおよびリン酸カルシウムも取得できた。

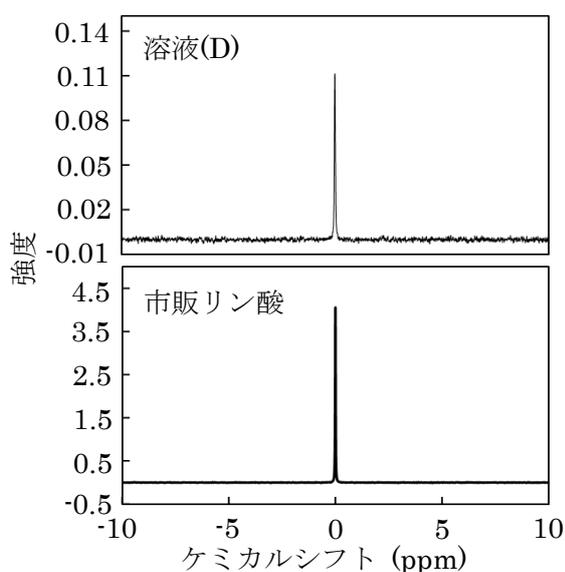


図 1 溶液(D)と市販の H_3PO_4 の ^{31}P NMR



図 2 二重管式酸処理装置

上記の実験は、1.0 g の脱リンスラグを用い 100 mL スケールで行ったが、図 2 の 2000 mL まで処理できる二重管式酸処理装置を導入し、25 g までの脱リンスラグを用い、脱リンスラグの処理量を単調に増やすことの是非を検討した。脱リンスラグの処理量を 20 g まで増加させても、リンの溶解量は比例的に増加した。しかし、処理する脱リンスラグの量を 25 g にすると、突然溶出したリンの濃度が減少し、リンが再結晶化していることが明らかになった。このように脱リンスラグの処理量が増えすぎると、処理液の pH が塩基性となり、溶解したリンも再沈殿し、溶出プロセス（1回目）におけるリンの溶出効率が激減することが明らかになった。

Scheme 1 に示した回収方法をリン鉄に応用した。2.0 M 硝酸を用いて 100 mL のスケールでリン鉄(1.0 g)からの各構成元素の溶出挙動を検討した。リン鉄には、XRF 換算で P_2O_5 が 11.0%、 Fe_2O_3 が 71.4% 含まれている。リンは攪拌時間（溶出時間）を 6 分から 90 分に増加しても、溶液中の濃度は 0.09 から 0.84 mmol/100 mL しか増加しない。一方、鉄は 4.59 から 10.44 mmol/100 mL と処理初期から大量に溶解し、その後の溶解も良好に進むことが分かった。この結果は、Scheme 1 の処理をリン鉄に行うと、残った固体残渣にはリンが濃縮できることを示しており、脱リンスラグとは対照的な結果である。Scheme 1 は脱リンスラグ以外にも鶏糞類からのリンの回収にも適応できることが明らかになっているが、処理対象によって、リンを固体中に濃縮するか、または液体中に濃縮するかを検討しなければならないことが明らかになった。

報告書番号	20・21副産物—173		
研究テーマ	水熱環境での還元反応による製鋼スラグからの鉄とリンの分離回収		
	所 属	役 職	氏 名
	大阪大学大学院工学研究科 関西大学環境都市工学部	准教授 教授	鈴木賢紀 村山憲弘

【申請書記載の目的】

本研究では、約 300°C・高圧の水熱処理がスラグ中の構成成分を溶解し易くさせるという性質に着目して、製鋼スラグと還元体金属を水熱環境へ同時に供することによって、製鋼スラグから熱水へ Fe, P 成分を効率良く溶出させ、Fe 成分を金属鉄へ還元、かつ P 成分をヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, 以下 HAP と略記) として析出させる、新規の Fe, P 分離回収プロセスを提案する。同プロセスの構築を目指し、各種の環境条件を詳細に見出すことを目的とする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 70 %)

製鋼系模擬スラグに対する水熱処理の結果、スラグから P 成分を抽出し HAP として回収できることを見出し、HAP 生成機構を明らかにするとともに、P 回収率の評価を行った。また、ガラス質スラグに対しては Fe 成分を溶出させ、金属鉄またはマグネタイトとして回収できることも見出した。一方、結晶質スラグは水熱処理を施しても Fe 成分の溶出が困難であった。実際の製鋼スラグは結晶質であり、水熱処理によって Fe, P 成分を効率良く分離回収するために、スラグ粒径およびスラグ/水溶液の体積比に対して最適条件を見出すことが今後の課題である。

【本文】

本研究では水熱環境における酸化還元反応および水和物生成反応を利用して、製鋼スラグから有価成分である Fe, P 成分を積極的に抽出し、Fe 成分は金属 Fe として、P 成分は HAP として析出させることによる省エネルギーかつ簡便な Fe, P 分離回収プロセスの構築を目指し、製鋼系模擬スラグに水熱処理を施した際の Fe, P 溶出ならびに固相析出挙動を調査するとともに、回収度を高めるための環境条件を検討した。

P 成分の回収に関して、製鋼スラグ構成成分である Ca, Si, P と H_2O を含む系について 340°C における電位-pH 図の熱力学計算を行った結果、pH が 5~13.5 の範囲で HAP が生成し得ることを見出した。

次に、表 1 の模擬スラグ試料 A (ガラス質), B (結晶質) を作製し、粒径を 1mm 程度に調整した後、塩酸 (初期 pH=2.5) とともに密閉式オートクレーブ容器に入れ、340°C で 24~48 時間の水熱処理を施した。その結果、スラグ A, B どちらの場合も、水熱処理後のスラグ表面には HAP 化合物の析出が確認された。

表 1 模擬スラグ試料の化学組成 (mass%)

	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	FeO
スラグA (ガラス質)	31.5	31.5	10	27
スラグB (結晶質)	39	30	7	24

図 1 に、スラグ A に対して水熱処理を施した後のスラグ表面の微細組織および EDX 元素分析の結果を示す。六角柱の形状を持つ析出物が認められ、同析出物は Ca および P を主成分としていて HAP の組成比 (モル比 Ca:P=5:3) に一致し、Fe や Ni 等の不純物成分をほとんど含まないことがわかった。また、析出物全体をスラグから分離できることや、XRD 分析から HAP が主な構成相であることがわかった。

次に、水熱処理後に残った溶液に対して pH 測定を行った結果、スラグ A, B いずれの場合も 340°C、24 時間の水熱処理後の溶液の pH は 6~7 の範囲であった。また、溶存元素分析を行った結果、Ca 溶存量は多い

一方、P 溶存量はごく微量であることがわかった。したがって、水熱処理によってスラグから Ca, P 成分が溶出し、熱水の pH が増加して 6 以上に到達したことで、溶出した P 成分の大部分が HAP 化合物として析出したと推定された。

さらに、水熱処理によってスラグから抽出した P 重量を算出し、これを水熱処理前のスラグ中に元々含まれていた P 重量と比較することによって P 抽出率を評価した。その結果を図 2 に示す。本実験の条件では、ガラス質スラグ A に 340°C、48 時間の水熱処理を施すと P 抽出率は約 7 割に達した。一方、結晶質スラグ B に同様の水熱処理を施した場合の P 抽出率は 6 割程度に留まった。P 抽出率をさらに高めるためには、熱水の pH が中性域に至るまでの水熱処理の初期段階(酸性状態)において P 溶出量を増やす必要がある。

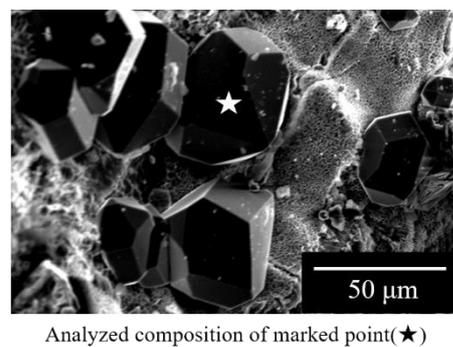
Fe 成分の回収に関しては、水熱処理によってスラグ中 Fe 成分を Fe^{2+} または $Fe(OH)^+$ として溶出させ、Fe イオンと金属 Zn との間で酸化還元反応を生じさせることによって、金属 Fe として回収できると見込まれる。そこで、CaO-SiO₂-FeO 系の模擬スラグ試料 C (CaO/SiO₂ 重量比 1.0、ガラス質) を供試材とし、金属 Zn 板とともに水熱処理を施した際の Fe 溶出および析出挙動を調査した。ただし、熱水による金属 Zn 板の腐食を極力抑えるため、処理手順を以下の 2 段階に分けて実施した。まず、スラグ試料を塩酸(初期 pH=2.5)とともに密閉式オートクレーブ容器へ入れて

300°C、24 時間の水熱処理を行い、スラグ中 Fe 成分を溶出させた。次に、水熱処理後の溶液へ金属 Zn 板を浸漬して常温常圧または 150°C の水熱環境で 24 時間保持し、酸化還元反応による金属 Fe 析出を試みた。

実験結果について、まずスラグ C へ水熱処理を施した後の溶液に対し pH 測定および溶存元素分析を行った結果、溶液の pH は 6 程度であること、また溶液には Ca, Fe 成分が溶存していることを確認できた。次に、水熱処理後の溶液へ金属 Zn 板を浸漬し、常温常圧または 150°C の水熱環境にてそれぞれ 24 時間保持した後の Zn 板の外観を図 3 に示す。XRD 分析の結果、常温常圧で処理した場合(a)では金属 Fe が検出されたが存在量はごく微量であった。一方、150°C で処理した場合(b)は金属 Fe の他に Magnetite(Fe_3O_4) も検出され、同化合物は Zn 板の全体に広く析出していた。同化合物は、熱水中の溶存 Fe イオンと金属 Zn との間で酸化還元反応が生じて金属 Fe が生成した後、それが熱水または溶存酸素によって再酸化されて生成したと考えられる。したがって、ガラス質スラグに対しては 2 段階の水熱処理によってスラグから Fe 成分を溶出させ、金属 Fe または Magnetite 析出物として回収できることがわかった。

一方、結晶質スラグに対しては、300°C、塩酸酸性の条件で水熱処理を施しても熱水への Fe イオン溶出量は少なかった。これは、結晶質スラグ中の Wustite 相が熱水に溶解し難いためと考えられる。

以上から、ガラス質スラグの場合は水熱処理によって Fe, P 成分をスラグから分離し、析出物として回収できる可能性を見出した一方、結晶質スラグの場合は溶出量を増やす工夫が必要であることがわかった。溶出促進のために、スラグ粒径およびスラグ/水溶液の体積比について最適条件を見出すことが課題である。



Analyzed composition of marked point(★)

Atomic percent ratio except oxygen					
Ca	P	Si	Fe	Ni	Cl
56.9	29.7	3.4	2.7	1.3	5.9

図 1 340°C、48 時間の水熱処理を施したスラグ A の表面組織と元素分析結果。

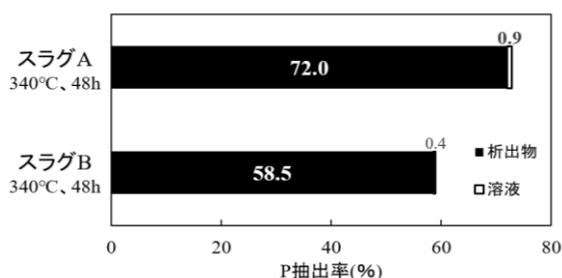


図 2 水熱処理による模擬スラグからの P 抽出率。

(a) 常温常圧、24h



(b) 150°C、24h (水熱環境)



図 3 スラグを水熱処理した後の溶液に浸漬し、(a)常温常圧、(b)150°Cの水熱環境、で保持した後の Zn 板の外観。

報告書番号	20・21副産物—175	
研究テーマ	鉄鋼スラグを利用した新規還元反応のメカニズムの解明	
所 属	役 職	氏 名
八戸工業大学工学部	講師	片山 裕美

【申請書記載の目的】

鉄鋼スラグの環境浄化分野への応用を目指し、金属カルシウム (Ca) と鉄鋼スラグを組み合わせた残留性有機汚染物質の新規分解法の開発を行っている。これまで、金属 Ca と高炉スラグを組み合わせると分解率向上する傾向が見られた。しかし、定量分析の精度が低いことや、反応メカニズムが不明であるため、本研究では定量分析と反応メカニズム解明 (反応速度と反応促進剤として働く金属酸化物の推定) を目的とした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

まず、定量分析の精度向上については、検討当初は 100 μmol の投入量に対して、20 μmol 前後の回収量であったが、ろ過方法や抽出方法の改善によって 98 μmol 以上回収することが可能となった。さらに、高炉スラグ共存下において分解効率が向上することが定量的に明らかとなった。反応メカニズムの解明については、高炉スラグの主要構成成分である金属酸化物を高炉スラグの代わりに反応に用いて分解効率の比較を行った。その結果、 $\text{CaO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}$ の順に反応性が異なることが明らかとなった。しかし、反応速度については検討に至らなかったため 90% とした。

【本文】

1. 背景

ポリ塩化ビフェニルやダイオキシン類などが代表される残留性有機汚染物質 (POPs) は、現在においても、大気、河川、土壌、および、海洋と広範囲の汚染が確認されており地球規模の環境問題である。近年、より温和な条件下での処理、かつ、コストパフォーマンスに優れた分解法の開発が求められている中で、本研究は、金属カルシウムと鉄鋼スラグを組み合わせた新規分解反応の開発を行っている。これまでの検討より、ヘキサクロロベンゼン (POPs 指定化合物) の分解反応において、金属 Ca と鉄鋼 (高炉) スラグを組み合わせることにより、スラグ未添加よりも分解効率が向上していることが明らかとなった。そこで本研究では、スラグ添加による効果をさらに検証するため、定量分析と反応メカニズム解明を目的とした。

2. 実験方法

35 mL 容高耐圧ガラスチューブにヘキサクロロベンゼン 0.1 mmol、高炉スラグ 0.3 g、エタノール 10 mL、金属カルシウム (Ca) 0.2 g を入れ、25°C の水浴中で 24 時間攪拌した。攪拌後、0.2 M 硝酸水溶液 10 mL を加え金属 Ca を失活させた。ヘキササン抽出 (250 rpm、20 分間振とう) を 2 回行い、無水硫酸マグネシウムで脱水を行った。有機層に内標準物質であるニトロベンゼンを加え GC/MS (GC: 6890N, Agilent Technologies,

MS : JMS-K9, JEOL) にて分析した。GC の昇温条件は、40°C (3 分)、40°C–200°C (15°C/分)、200°C–250°C (40°C/分)、250°C (10 分) 間保持にて行った。また、水層試料については塩化物イオンの定量分析を HANNA HI96753 を用いて行った。

3. 結果

定量分析については、ろ過方法や抽出方法を改善することで 100 μmol の初期量に対して 98 μmol 以上の回収量と優れた定量結果が得られた。定量結果をもとに分解率を比較すると、高炉スラグ共存下では、ヘキサクロロベンゼンの分解率が 94.8%から 99.4%へと向上し、最終生成物であるクロロベンゼンの生成量が大幅に増加した。高炉スラグを添加することにより、反応が促進されることが定量的に明らかとなった。

反応メカニズムの解明については、高炉スラグの代わりに金属酸化物を添加し、分解効率の比較を行った。あらかじめ、高炉スラグの元素分析を行い、主要な金属酸化物として CaO、MgO、Al₂O₃、および、Fe₂O₃ を選定した。分解効率の比較をすると、いずれの金属酸化物を添加してもヘキサクロロベンゼンの分解率は向上する傾向がみられ、特に CaO および Fe₂O₃ が高い効果が得られた。

Table 1 ヘキサクロロベンゼンの分解反応における定量分析の比較¹

条件	HCB 分解率 (%)	回収量 (μmol)							合計
		HCB	PeCB	1,2,4- TCB	1,2- DCB	1,3- DCB	1,4- DCB	CB	
Caのみ	94.8	5.16	1.09	5.23	3.49	9.28	70.06	4.75	99.1
Ca+slag	99.4	0.42	0.43	0.42	2.49	9.47	63.99	21.37	98.6
Ca+CaO ²	99.2	0.81	0.53	0.19	2.87	7.97	52.04	31.83	96.7
Ca+MgO ²	95.2	4.94	0.75	2.18	3.30	10.74	65.99	11.46	99.4
Ca+Al ₂ O ₃ ²	97.2	2.75	1.65	4.23	3.37	11.52	68.68	6.21	98.4
Ca+Fe ₂ O ₃ ²	98.9	1.11	0.73	1.04	2.4	8.04	71.42	13.25	97.5

¹HCB 初期量 100 μmol , ² 投入量 0.2 mmol

4. 結論

本研究課題は、金属カルシウムと高炉スラグを組み合わせた残留性有機汚染物質の新規分解法の開発を目指し、ヘキサクロロベンゼンの分解反応における定量分析、および、反応メカニズムの解明に向けた検討を行った。

高炉スラグを添加することによりヘキサクロロベンゼンの分解効率が向上し、より低塩素体まで進行しやすくなることが定量的に明らかとなった。さらに、高炉スラグ中の CaO や Fe₂O₃ が反応に大きく影響を及ぼすことが示唆されたことから、高炉スラグだけでなく転炉スラグも反応促進剤として活用できる可能性を見出した。

報告書番号	21副産物 - 176	
研究テーマ	イオン交換膜電析法による製鋼スラグ抽出液からの珪酸と磷酸分離	
所 属	役 職	氏 名
東北大学大学院工学研究科	特任助教 (研究)	禹 華芳
東北大学 東北大学大学院工学研究科	副学長 教授	長坂 徹也
東北大学多元物質科学研究所	教授	植田 滋

【申請書記載の目的】

国内で発生する製鋼スラグや下水汚泥などのリン二次資源からの効率的なリン回収ができれば、将来直面するリンの供給危機問題への有効な対応となる。本研究にはリンを含む製鋼スラグの酸抽出溶液に「イオン交換膜電析法」を適用し、抽出溶液中に含まれる陰イオンから「 PO_4^{3-} のみ」を分離して粗リン酸として直接回収する、低コストのリン酸回収法の開発及びその分離過程に及ぼす諸化学因子の影響の解明を目的とする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80 %)

本研究では実際のスラグを対象としてスラグ抽出溶液を作成し、提案プロセスが適用可能であるかを調査した。製鋼スラグからアルカリ抽出によって得られた Na-P 系溶液 200mL を対象に 28V でバイポーラ膜電気透析を適用したところ、10 min で P と Na の分離が完了した。P 濃縮液での P 回収率は 81.3% であり、Si をはじめとした不純物成分は確認されなかった。よって、イオン交換膜電析法による製鋼スラグからリン酸と珪酸の分離できたことが明らかになった。高濃度珪素を含む場合は、まだ分離効率が低いため、さらなる検討の必要がある。

【本文】

リンは農業だけでなく、電子部品や医薬品製造など工業分野全域において非常に重要な原料であるが、日本ではその全量を輸入に依存している。しかし、リン資源の世界的な逼迫予測により、主要産出国は輸出制限政策を取り始め、近い将来、リンの輸入が困難になることが危惧されている。リン資源の供給問題は日本の工業や農業の存亡に関わる大きな危機であり、早急な対応が必要である。日本国内においてリン鉱石は産出しない。しかし、国内で発生する製鋼スラグや下水汚泥などのリン二次資源に含まれるリン分は膨大で日本が輸入しているリン分の総量に匹敵する。よって、これらのリン二次資源からの効率的なリン回収ができれば、将来直面するリンの供給危機問題への有効な対応となる。

その重要性から申請者の所属研究室ではスラグからのリン回収の研究を進めており、リン酸の炭素熱還元により粗リン酸から黄リンの製造に成功した。しかし、原料となる製鋼スラグからの経済的に見合う粗リン酸製造についてはまだ実用化には至っていない。スラグ抽出液からのリン酸回収の最大の問題はケイ酸がコ

ロイド化してその後の分離操作が著しく困難になることにあった。本研究においては pH を調整し、ケイ酸イオンを電氣的に中性の $\text{Si}(\text{OH})_4$ とすることにより、ケイ酸イオンとリン酸イオンを陰イオン交換膜により分離することを大きな特徴とする。本研究では、カソード室に濃縮された各陽イオンは電解により生成した OH^- と反応し、水酸化物として析出・沈殿する。製鋼スラグはリンを含むため、これまでその用途はほとんどなかったが、本イオン交換膜電析法によってリン酸の回収と共に、リンを含まない Ca などの水酸化物はそのまま、もしくは仮焼した酸化物として高炉用焼結鉱原料や脱リンのための製鋼スラグとして再利用することが可能となる。これまでの湿式法とは異なり、本研究が目指すリン回収プロセスは中和用薬品やその廃液処理が不要のため工程数が少なく、かつ低環境負荷であるため、設備や操業コストが低いなど、多くの利点がある。

本研究では実際のスラグから抽出溶液を作成し、提案プロセスが適用可能であるかを調査した。その結果以下のことが明らかになった。

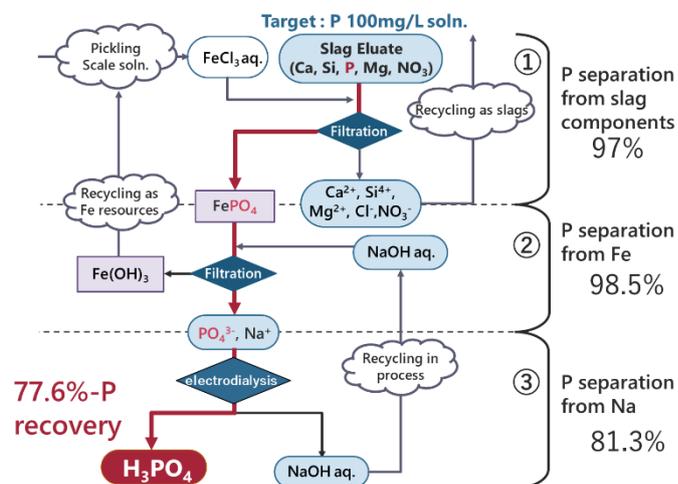


Fig. 1 提案プロセスとプロセスでの P 回収率

- (1) 製鋼スラグに 1600°C で 30min 酸化し、3°C/min で徐冷処理したものを対象とし S/L=1:100, pH 3 で溶出実験を行ったところ、先行研究と各元素濃度の一致が見られた。P の溶出率は 76.5% であり、溶液中の P 濃度は 100mg/L であった。
- (2) スラグ抽出溶液を対象に FeCl_3aq を $\text{Fe}:\text{P}=1:1$ になるように添加実験を行ったところ、添加完了と同時に溶液中の P の 97.0% が沈殿物に移行した。得られた沈殿残渣は Fe, P, および H_2O が主であり、当初懸念されていた Si の混入は見られなかった。
- (3) 得られた Fe-P 系の残渣を対象に S/L=1:100, pH 12 でアルカリ抽出を行ったところ 60 min の段階で P の溶出が完了していた。P の溶出率は 98.5% であり、その他の不純物濃度は低かった。
- (4) アルカリ抽出によって得られた Na-P 系溶液 200mL を対象に 28V でバイポーラ膜電気透析を適用したところ、10 min で P と Na の分離が完了した。P 濃縮液での P 回収率は 81.3% であり、Si をはじめとした不純物成分は確認されなかった。Na との分離を行うため一度目の電気透析で得られたリン酸溶液を再び電気透析することで回収溶液中のリン純度は 93.6% となった。二回目の電気透析でのリン回収率は 85.6% であった。
- (5) プロセス全体でのフローは Fig. 1 に示す通りとなり、全体での P 回収率は 66.5% であった。しかし、実際のプロセスでは③の段階でのイオン交換膜の吸着の影響が小さくなるためより回収率の向上が見込まれる。
- (6) 本実験で使用したスラグおよび実験装置を使用して製鋼スラグ 1.0t を対象としてプロセスを適用した場合、最終的には約 10 kg の $85\%\text{H}_3\text{PO}_4$ が得られる。

報告書番号	19・20地球環境—135		
研究テーマ	工場の熱配管から生じる排熱を利用した環境発電シート的设计		
	所 属	役 職	氏 名
	山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部	助教	秦 慎一
	山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部	教授	白石 幸英
	山口東京理科大学	名誉教授	戸嶋 直樹

【申請書記載の目的】

本研究は、懐疑的なCNT熱電材料の機能指針を確立するとともに、化学的安定性を維持しながら高い熱電変換能をもつn型有機熱電材料の合理的開発に挑戦する。これにより、最適化されたその材料をp型ユニレグ型モジュールに組み込むことで、ワイヤレスセンサや自立型発電として機能する双極型熱電モジュールを構築する。ここでは双極型熱電モジュールを作製する予備的な検討として、最も化学的安定だった塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTAC) ドープCNTの経時的な熱電特性変化を追従と溶媒処理条件の最適化を目的とする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

本成果によって可能となったグリーンアプローチによる耐水性n型CNTの調製は、効率的で持続可能なエネルギー変換を実現する有機熱電材料の開発に向けた今後の取り組みに重要な示唆を与えるものである。本代表は、今後この成果を足場にして、継続研究にて最適化されたその材料をp型ユニレグ型モジュールに組み込むことで、ワイヤレスセンサや自立型発電として機能する双極型熱電モジュールを構築することを目指す。

【本文】

大気中の酸素に影響されず、ドーパントが劣化しない安定なn型ドーパCNTを用いて、CNT系熱電材料を調製することは、依然として課題である。CTACドーパCNTを空気に触れさせ、様々な時間経過後の特性を測定することで、安定性を評価した(図1(a))。CTAC添加CNTのゼーベック係数 S と熱電力出力因子 $PF (= S^2\sigma)$ 、ここで、 σ は電気伝導率である。)の初期値はそれぞれ $-34.2 \mu V K^{-1}$ および $271 \mu V m^{-1} K^{-2}$ で、28日間にわたってほとんど変化しないことが示された。これらの結果から、CTACドーパCNTの熱電性能は大気中で大きな劣化を示さないことがわかった。加えて、脱ドーパを評価するために、ドーパしたCNT膜を水中に保存し、28日間にわたり様々な間隔で熱電特性を測定した(図1(b))。CTACドーパCNTの S と PF の値は、試験期間中ほぼ一定であり、これはCTAC分子がナノチューブ表面に安定に固定され、その吸着が水中浸漬によって反転しないことを意味している。また、参考のため、 $NaBH_4$ およびポリエチレンイミン(PEI)をドーパしたCNTも同一の試験を行ったところ、 $NaBH_4$ ドーパCNTは7日間の水中浸漬でn型からp型に挙動が変化した、PEI添加CNTのゼーベック係数は28日間ほぼ一定であった。これは、 $NaBH_4$ ドーパCNTには、 H_2O 分子の攻撃からCNTを守るための保護層がないことを示唆している。一方、PEIドーパCNTは、CNTの周りに巻き付いたPEIポリマー鎖によって遮蔽されていた。我々のCTACドーパCNTの安定性がPEIドーパCNTのそれと類似していることから、CTAC分子がナノチューブの周

りに巻き付き、保護層を形成していると考えられる (図 2 (a)、(b))。つまり、本研究では、カチオン性電子雲の包み込みにより、酸素分子や水が直接 CNT に接触することが抑制され、電子キャリア経路が保たれていることを明らかにした。

加えて、19種類の有機溶媒を用いて作製した界面活性剤フリーCNT膜のゼーベック係数を測定した結果、CNTのキャリア特性はCNT表面に吸着した残留溶媒に大きく影響されることがわかった。CNTは極性プロトン性溶媒や非極性塩素系溶媒で処理するとp型の挙動を示し、極性非プロトン性溶媒で処理するとn型の挙動を示した。水を用いて作製したCNT膜が最も高いS値 ($+62.3 \pm 0.2 \mu\text{V K}^{-1}$) を有していた。このことから、カチオン性界面活性剤は、CNTのp型からn型への挙動変化を引き起こすのに適したドーパントであることがわかった。一般に、水溶液を用いたn型CNT膜の作製は、電子活性化サイトと水分子の親電子反応により、n型ドーピングしたCNTのドーピングレベルやゼーベック係数が大気暴露状態に戻ってしまうという問題があった。しかし、界面活性剤のカチオン性頭部基は、水性媒体を用いた場合でもCNTのn型挙動を誘導することができる。CNT束の剥離の程度、およびそれに伴うCNT膜の電気伝導度と熱電PFは、界面活性剤のテール長の増加とともに増加することも明らかとなった。提案する方法は、n型材料の調製から特性評価までの現在の懸念事項を解決する可能性があり、エネルギーおよび燃料変換を進めるための水処理可能なn型熱電変換膜の将来の産業応用につながる戦略を提供するものである。

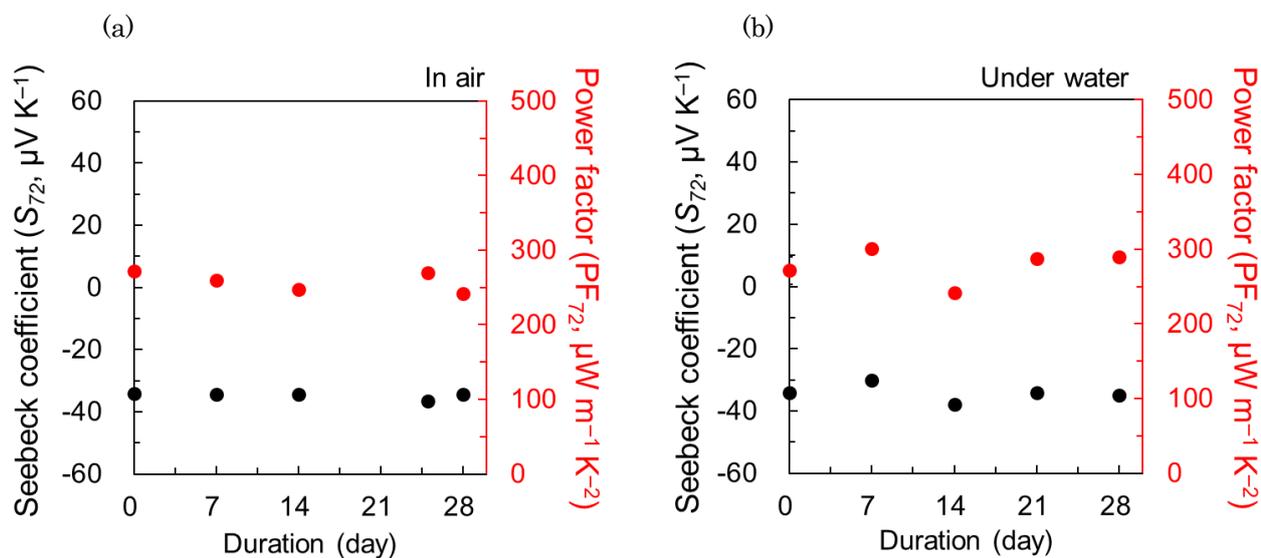


図 1 CTAC ドープ CNT 膜のゼーベック係数 (黒丸) と熱電変換係数 (赤丸) の、(a) 空気および (b) 水への曝露時間による変化。測定は 72°C 、He 中で行った。

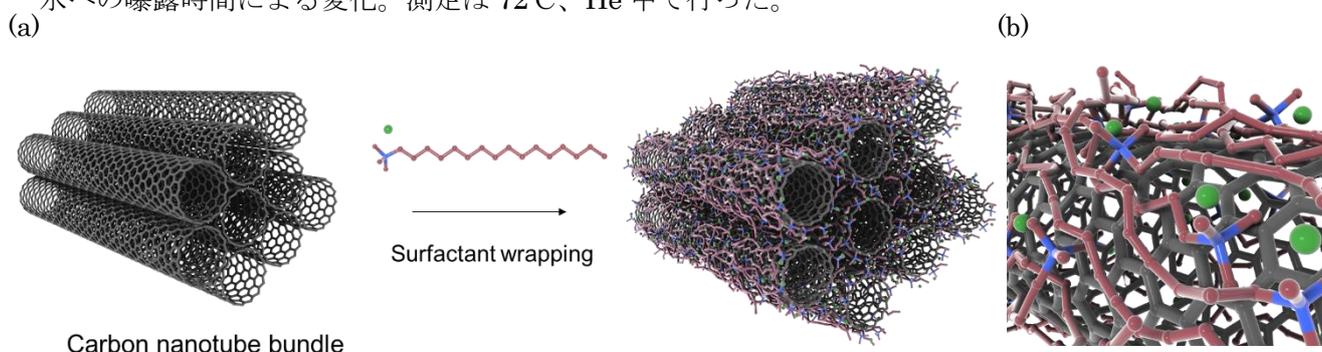


図 2 (a) 界面活性剤分子で包まれた CNT 束を示す模式図。(b) ナノチューブ上の CTAC 分子の吸着層。青色が N 原子、茶色が C 原子、緑色が Cl 原子を示す。

報告書番号	20地球環境-140	
研究テーマ	CO ₂ を原料とした尿素樹脂合成のための生体触媒利用技術の開発	
所属	役職	氏名
京都大学高等研究院物質-細胞統合システム拠点	特定講師	田部 博康

【申請書記載の目的】

近年、温室効果ガスであるCO₂の削減が求められており、製鉄所や火力発電所などCO₂や窒素酸化物を排出する設備を有する業界での排出物回収及び利用技術に対するニーズが年々高まっている。そこで本研究は、再生可能エネルギーを駆動力として生体触媒機能を利用し、環境低負荷なCO₂を原料とした尿素樹脂の合成経路を構築し、CO₂利用技術の発展に貢献する。本研究は、生体触媒機能を利用した①CO₂からのギ酸、ホルムアルデヒド合成、②窒素酸化物からのアンモニア合成、③固定化生体触媒の調製、④尿素の合成からなり、①～④の基礎的知見を組み合わせ付加価値の高い尿素樹脂合成を目指す。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

①の詳細は①～④の融合研究時に進めることとし、②～④の基礎的検討を優先して進めた。②では生体触媒の一種である亜硝酸還元酵素を利用し、亜硝酸をアンモニアに還元する反応の最適化を進めた。③は生体触媒の一種である酸性ホスファターゼについて詳細に検討を行ったところ、生体触媒を様々なpHで高効率に無機多孔質に固定できる手法を開発できた。④では、②③で開発した手法を用いた場合のみ、生体触媒を利用した尿素合成が可能であるという興味深い結果を見出した。新型コロナウイルス感染症拡大の影響で①～④の融合による尿素樹脂合成の研究は遅れているが、排ガスに含まれる窒素酸化物やCO₂を反応させ再利用するための基礎的知見は得られており、当初目的はおおむね達成できたと考えている。

近年、温室効果ガスであるCO₂の削減が求められており、製鉄所や火力発電所などCO₂や窒素酸化物といった温室効果ガス、環境汚染物質排出する設備を有する業界での排出物回収及び利用技術に対するニーズが年々高まっている。排出物回収や再利用化のための反応に多大なエネルギーを利用するのでは、さらなる温室効果ガス排出を招くので都合が悪い。したがって、このような反応は可能な限り常温、常圧に近い条件で行う必要がある。

そのような反応に最適な触媒として生体触媒が挙げられる。酵素に代表される生体触媒は我々の体内をはじめとする生体内に存在するため、常温、常圧、水中といった温和な条件で高い活性を示す。これらを抽出して温室効果ガス削減に利用する試みも知られており、例えばこれまでに、可視光増感剤、電子伝達体の存在下、ギ酸脱水素酵素やリンゴ酸酵素の逆反応を利用したCO₂固定化反応が報告されている¹。この先行研究は①と深く関連しており、本研究期間では②～④に注力した。

②亜硝酸還元酵素を利用した常温・常圧・水中での窒素酸化物還元とアンモニア合成

ハウレンソウから抽出した亜硝酸還元酵素は、生体中で還元剤（電子源）存在下亜硝酸をアンモニアに変換することが知られている。そこで、亜硝酸を含む水溶液に亜硝酸還元酵素、1電子還元型リボフラビンを溶解させ、系中でのアンモニア生成速度を評価した。図1から、本反応は室温（25℃）付近で最も高活性が得られることが分かった。この結果は、余計なエネルギーを投入しなくとも窒素酸化物が付加価値の高いアンモニアに変換できることを意味している。

③ 生体触媒の無機多孔質への固定化

酵素は通常均一系で用いられることから、反応後の回収や再利用は煩雑である。また、至適 pH 以外の水溶液や有機溶媒中で容易に失活する。これらの課題は、酵素を担体に固定し安定化させることで解決できる。これまでにメソポーラスシリカなどの無機多孔質に酵素が固定された例が報告されているが、基質の拡散が制限されることから、反応速度が低下する。また、サイズが 10 nm を越える酵素も多数知られているが、これらはメソポーラスシリカの開口部より大きいことから、細孔内に固定することは難しい。

そこで、新たな担体としてシリカナノ粒子集合体 (SiO₂NPA) に着目した。SiO₂NPA はシリカナノ粒子のコロイド溶液を乾燥させ、粒子を積層化させることで調製できる。酸性ホスファターゼを含むシリカナノ粒子分散液を 4℃ で乾燥させ、白色粉末を得た (APase/SiO₂NPA、図2)。また、調製時に 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) を加えることで、内表面を -NH₃⁺ 基で修飾した APase/SiO₂NPA を得た (APase/SiO₂NPA-NH₃⁺)。調製した触媒を *p*-ニトロフェニルリン酸 (*p*-NPP) を含む酢酸緩衝液に分散させ、*p*-NPP の加水分解反応を評価した。APase/SiO₂NPA の安定性、活性は

いずれも APase/SiO₂NPA-EA より高く、シリカナノ粒子と APase を共集合化させることで APase が凝集することなく担体に固定されることが分かった。しかし、pH 6 以上では APase/SiO₂NPA から APase が溶出した。これは、等電点である pH 6 以上で APase が負に帯電し、同じく負に帯電した担体との間で静電反発が起こったためである。そこで、担体表面が正に帯電した APase/SiO₂NPA-NH₃⁺ を用いて反応を行ったところ、pH 6 以上でも APase の溶出は見られず、安定に固定できることが分かった。

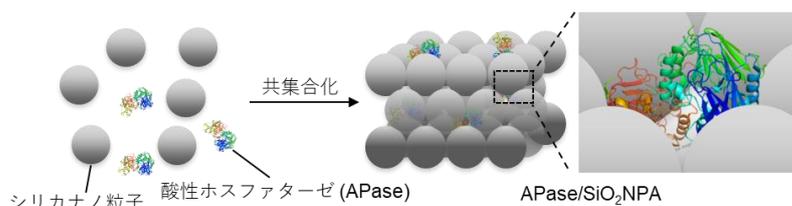
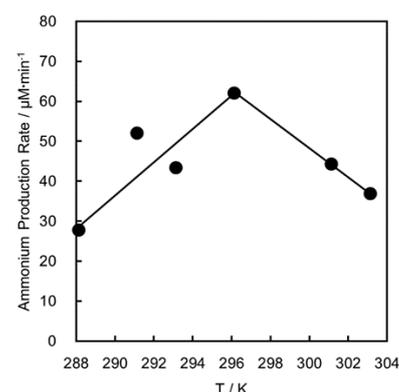


図2. シリカナノ粒子と酸性ホスファターゼ (APase) の共集合化による APase 固定化シリカナノ粒子集合体 (APase/SiO₂NPA) の調製

図1. 一電子還元型リボフラビン存在下、亜硝酸還元酵素によるアンモニア生成速度と温度相関



④ 生体触媒による尿素合成

②③と同様の手法により、生体触媒を用いた尿素合成を試みた。生体触媒の一部は、尿素を加水分解することが知られているが、その逆反応である尿素合成は難しい。開発した触媒を炭酸アンモニウムを含む溶液に分散させたところ、本来の逆反応である尿素生成反応が進行した。通常生体触媒を利用した場合、触媒を溶液中で失活するとともに尿素生成反応も進行しなかったことから、尿素の合成は②③で開発した手法の利用が必須であると言える。

参考文献

- 1) T. Katagiri, Y. Amao, Green Chemistry, 22, (2020) 6682-6713.
- 2) H. Tabe, H. Oshima, S. Ikeyama, Y. Amao, Y. Yamada, Molecular Catalysis, 510 (2021) 111669.

報告書番号	20地球環境-141		
研究テーマ	環境負荷低減のための液中高温高压気泡加工による多機能鋼の創製		
	所 属	役 職	氏 名
	静岡大学工学部	准教授	菊池 将一
	山口東京理科大学工学部	教授	吉村 敏彦
	東京都立大学システムデザイン学部	助教	井尻 政孝

【申請書記載の目的】

本研究では、液中での高温高压気泡を利用した機能性キャビテーション技術（以下、MFC と呼称）により、強度特性と耐食性に優れた「多」機能鋼の創製指針の確立を目的としている。水道水を使用する低環境負荷な機能性キャビテーション技術によって、被処理面の粗さ増大を抑制しつつ圧縮残留応力の生起を達成し、鋼を高強度化させるとともに、鋼の耐食性改善も同時に達成する。

【研究成果】（研究計画に対する達成度： 80 %）

本研究は、水道水を有効活用した新しいキャビテーション加工法によって高強度鋼を創製する観点から、CO₂の排出量の削減に寄与するものである。なお、機械構造物の破壊事故の大半は金属疲労を原因として生じるため、ここでの「高強度化」とは「疲労強度の増加」を指す。実際に MFC を施すことにより、クロムモリブデン鋼の疲労強度は22%増加し、申請書記載の目標（疲労強度20%の改善）を達成した。さらに、MFC に用いる液体を変更することにより、鋼表面において防錆効果が発現し、多機能鋼の創製に成功した。

【本文】

機能性キャビテーション技術（MFC）の利点は、表面粗さを増大させることなく鋼の表面に圧縮残留応力を生起できる点にある。これらの効果によって、鋼の疲労特性改善が見込まれる。そのため、疲労試験結果に先立ち、まずは表面性状測定結果を示すことにする。

供試材には、クロムモリブデン鋼（SCM420H）の丸棒（直径35mm）を用いた。丸棒は、製鋼（ビレット）後に熱間圧延を施したままの状態であり、その旧オーステナイト結晶粒度は8である。圧延ままの受入れ材の平均硬さは228±4HV（試験力0.98N, n=30）である。同材を砂時計型の疲労試験片（最小径5mm）に機械加工した後、電解研磨を施すことにより加工傷や残留応力を除去した。

図1に、レーザー顕微鏡によって表面性状を測定した結果を示す。同図には、比較のため従来技術である微粒子ピーニング（硬質微粒子を金属表面に投射する手法）を施した試験片の測定結果も示している。同図より、MFC材の表面は電解研磨材とほぼ同じ様相を呈していることがわかる。このことは、MFCを施しても鋼表面が荒れないことを意味している。これに対して、微粒子ピーニング材の場合には、微粒子衝突痕に起因する凹凸が顕著に認められた。図2に、各試験片の表面粗さパラメータ値を示す。同図から、MFC材の表面粗さは電解研磨材と同程度の値を示しており、表面粗さが増大していないことが定量的に示された。一方、微粒子ピーニング材の表面粗さは、MFC材と比較して高い値を示していた。以上のことから、MFCは従来技術と比較して表面粗さ抑制効果に優れていることが実証された。

残留応力の測定には、X線応力測定装置（パルステック工業株式会社製、 μ -X360s）を用いた。X線の照射管にはCrを用い、 $\cos \alpha$ 法により試験片軸方向において測定を行った。図3に、各試験片の表面残留応力測定結果（ $n = 4$ ）を示す。同図より、MFC材の表面圧縮残留応力値は電解研磨材と比較して高いことがわかる。このことは、MFCにより鋼の表面に圧縮残留応力が生じたことを示す結果である。

図4に、回転曲げ疲労試験結果を示す。同図より、MFC材（■）の疲労限度は電解研磨材（○）と比較して高く、また低応力域において疲労寿命が長いことがわかる。これは、MFCにより鋼の疲労特性が改善することを示す結果である。なお、各試験片に対して破面観察を実施した結果、表面起点型破壊を呈し、両材の破面様相に顕著な差は認められなかった。以上の検討結果より、クロムモリブデン鋼の疲労特性に及ぼすMFCの影響について考察する。鋼の表面性状はMFCにより変化しなかったことを考慮すると、MFCにより生じた圧縮残留応力が鋼の疲労限度上昇に寄与したといえる。したがって、MFCを施したクロムモリブデン鋼の回転曲げ疲労特性は、生じた圧縮残留応力値により決定されると結論付けることができる。

さらに、MFCを施したクロムモリブデン鋼は防錆効果を発現したことから、疲労強度と耐食性に優れる多機能鋼を作製できた。

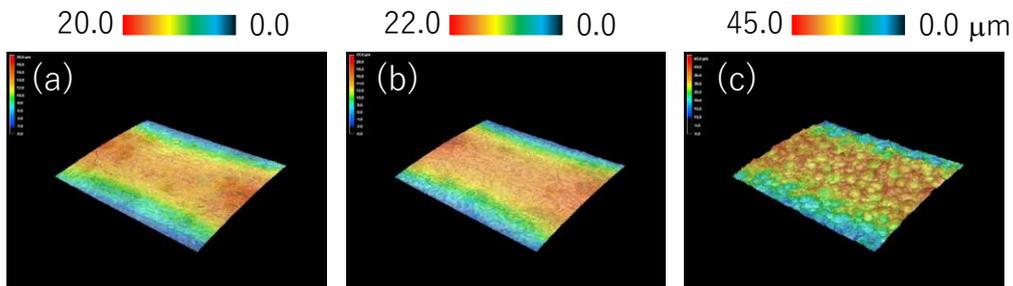


図1 表面性状測定結果 (a)MFC材, (b)電解研磨材, (c)微粒子ピーニング材

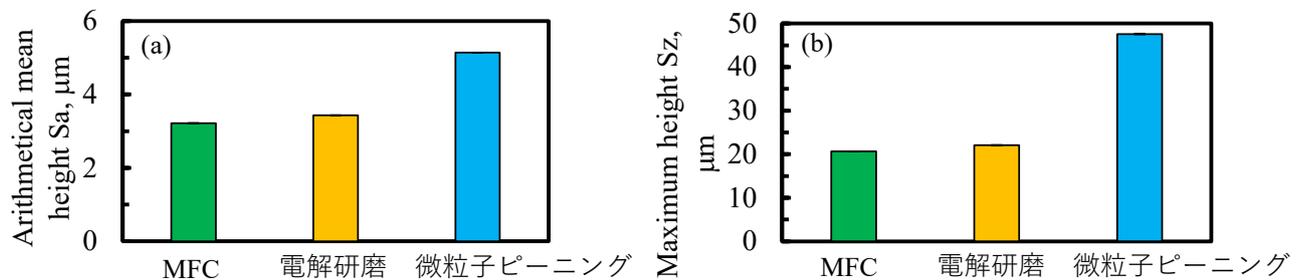


図2 表面粗さ測定結果 (a)算術平均高さ, (b)最大高さ

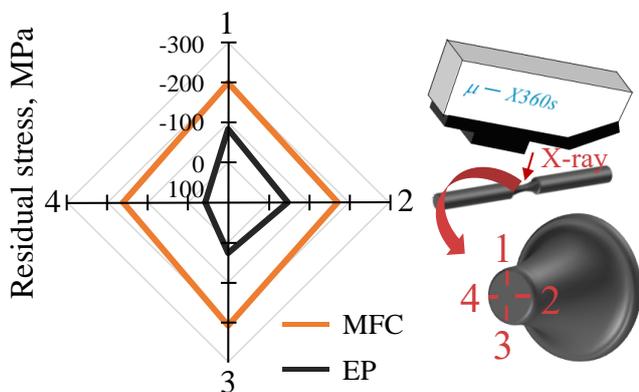


図3 残留応力測定結果

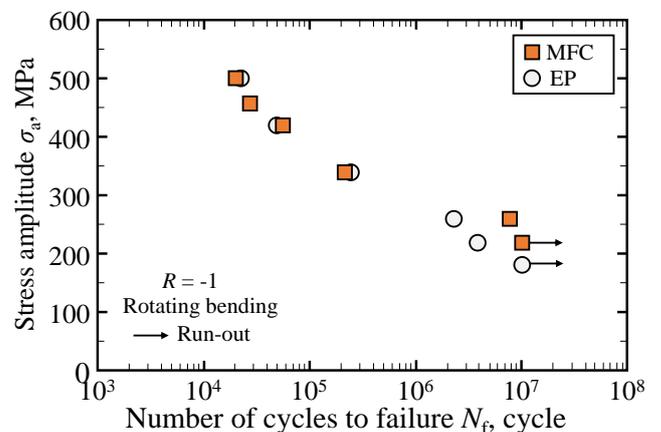


図4 回転曲げ疲労試験結果

報告書番号	20・21地球環境―142	
研究テーマ	連続生成液膜による物質移動の高速化と能動制御	
所属	役職	氏名
東北大学多元物質科学研究所	教授	埜上 洋
室蘭工業大学	教授	河合 秀樹

【申請書記載の目的】

鉄鋼業から排出されるCO₂の有効利用のためには、排気ガスからのCO₂迅速な分離回収する技術が必要であり、本研究では液浴に浸漬した回転円柱の表面に形成された液膜へのCO₂吸収および脱離を対象として、本機構の有効性を検証・定量化し、また高速化機構を解明するため、液膜への吸収および液膜からの脱離速度を移動現象論的側面から実験的に定量化するとともに、熱流体解析手法を用いてその機構解明と定量化を行う。

【研究成果】（研究計画に対する達成度：85%）

水平円柱を液浴に半ば浸漬して回転させた際に円柱側面に連続的に生成する液膜も用いたガス吸収操作の高速化および能動制御が可能であることを確認するとともに、その特性に影響を及ぼす因子について移動速度論的手法により定量化することに成功した。これらの結果は、液体への吸収・脱離によるCO₂の分離回収技術の高効率・省エネルギー化の基礎技術となるものであり、カーボンニュートラルプロセスの実現に資する知見である。一方伝熱と物質移動の連係操作について一部課題を残した。

【本文】

本研究ではCO₂分離回収を念頭に、吸収液へのCO₂吸収速度および脱離速度の高速化および能動制御を実現するための技術開発に取り組んだ。図1に本研究で対象とする吸収系の概念図を示す。水平に配置した回転円筒を半ば吸収液浴に浸漬すると、円柱側面に連続的に液膜が形成される。液膜には常に液浴から新鮮な吸収液が供給されるため、気液接触面積は常に一定であるが、実質的な接触面積増加により高速化が見込める。この機構を密閉容器内に設置してCO₂を容器内に流通させ、吸収速度の測定実験を実施した。

・ガス吸収実験

図2に本機構によりNaOH水溶液にCO₂を吸収させた際の浴中CO₂濃度の変化を示す。円柱を回転させると円柱の回転が無い場合と比較して浴中CO₂濃度の増加が劇的に早くなる。尚、図中無回転条件で”Stirring”で示された時間帯はマグネチックスタラーにより液浴を攪拌している。この時間帯はそれ以前

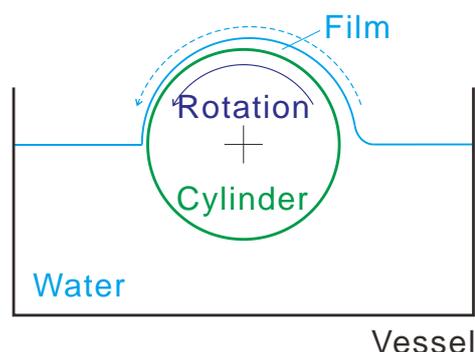


図1 回転円柱による連続液膜生成の概念図

の攪拌していない時間帯と比較してCO₂濃度の増加速度が大きくなっているが、円柱を回転させた場合の浴中CO₂濃度の増加速度は明らかにこれよりも大きい。また円柱の回転数を上昇させると浴中CO₂濃度の増加速度が増加している。これらの実験結果を移動速度論的手法により解析して得た本吸収操作についての物質移動係数の円柱回転数による変化を図3に示す。得られた物質移動係数は円柱回転数の増加とともにほぼ線形に上昇し、回転数500 rpmの条件では無回転の条件と比較して10倍程度に増加した。本吸収系においてpHの範囲により物質移動係数が異なるのは、吸収液中のCO₂の存在形態が異なり、液中の拡散係数が異なるためであると推定される。また、吸収速度に対する気相側および液相側物質移動の寄与を速度論的に検討した結果、液相側物質移動が支配的因子であることを見いだした。

・液膜形成

図1に示した機構により形成された液膜の特性を検討するため、液膜として流通する液流量および液膜の厚さの測定を実施した。実際の液膜厚さは液膜が回転円柱と同じ角速度で移動していると仮定した場合と比較してかなり小さくなっており、平均の液膜移動速度は円柱回転よりも低速となっていた。液膜内の速度分布をクエット流れを仮定して推定したところ、液膜内には非常に大きな速度勾配が形成され、液膜表面の移動速度はかなり小さくなっていることが示された。

・液膜内物質移動解析

液膜内に大きな速度勾配が形成された状態での液膜内の物質移動状態を検討するため、数学モデルを構築して解析を実施した。結果の一例を図4に示す。液膜表面に遅れがある速度勾配が形成されている場合、検討対象条件では溶液内へのCO₂の拡散距離は増大するが、液膜内平均CO₂濃度は速度勾配が無い条件の方が大きくなっており、物性値に応じた最適化の必要性を定量的に示した。

・まとめ

本研究では水平円柱を液浴に半ば浸漬して回転させた際に円柱側面に連続的に生成する液膜へのガス吸収について実験的な速度測定、液膜形成測定および数値解析を実施し、ガス吸収操作の高速化・省エネルギー化する技術の基礎を確立した。

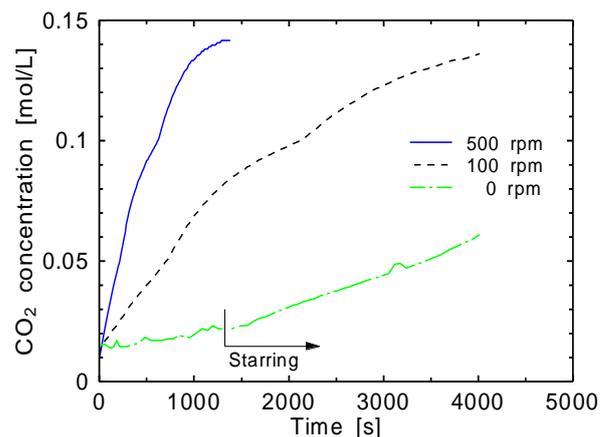


図2 吸収液中CO₂濃度の経時変化

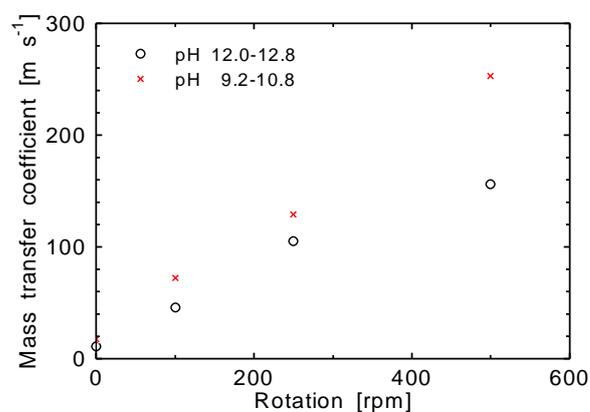


図3 連続生成液膜によるCO₂吸収の物質移動係数

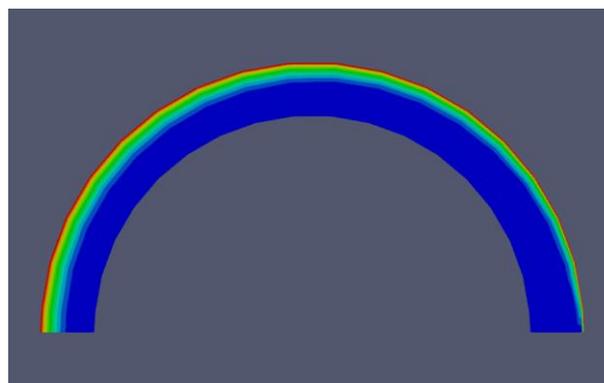


図4 液膜内CO₂濃度分布

報告書番号	21 地球環境—143		
研究テーマ	鉄鉱石還元剤を電気化学的に還元再生する単一系金属触媒の開発		
	所 属	役 職	氏 名
	産業技術総合研究所 生物プロセス研究部門	研究グループ長	三重 安弘

【申請書記載の目的】

製鉄プロセスの鉄鉱石（酸化鉄）の鉄への還元反応において、水素を還元剤として用いる SDGs に資するプロセスが期待されている。このためには、鉄鉱石によって酸化された水素を還元再生する技術開発が肝要と考えられる。本研究では、鉄鉱石の還元プロセスへの応用を指向し、単一の安価な金属から構成され（安定性と実用性を有し）、高い（白金に迫る）水素生成活性を有する単一系金属電極触媒の開発を目指した。

【研究成果】（研究計画に対する達成度： 60 %）

一定電圧を印加する簡便な手法を用いて様々な条件下で、銅材料のナノ構造化を試みたところ特定条件下においてナノ構造が形成されることを示した。印加電圧のエネルギー等により、得られる構造は大きく異なることも明らかにできた。得られたナノ構造化銅電極触媒は、水素生成反応における電位-電流曲線において一桁以上大きな水素生成電流を示し、生成効率を向上することに成功した。既存の白金触媒には及ばなかったが、微細化構造の形成機構が解明されることでその精密制御が可能となり、より高活性な水素生成触媒の開発が期待される。

【本文】

1. はじめに

鉄鋼プロセスにおける鉄鉱石（酸化鉄）の鉄への還元反応において、炭素を還元剤として利用（炭素を CO₂ へ酸化）することが CO₂ 排出の主要因であることから、近年、水素を還元剤として用いる手法の開発・検討が行われている。この水素還元法を有用な手法として活用するためには、鉄鉱石によって酸化された水素を CO₂ を排出せずに還元再生する技術開発が肝要と考えられる。この方法として、水の電気分解による水素生成が有用と期待される。この反応を進めるためには触媒が必要であり、現在最も活性が高く安定性にも優れた触媒である白金は希少であることから製造プロセスでの使用は非現実的となっている。本研究では、より安価な金属を用いて、ナノ構造化による高い水素生成活性を有する電極触媒の開発を目指した。

2. 実験方法

汎用的な金属電極として、主に銅を使用した。市販の材料を用いて、陽極酸化法による当該界面のナノ構造化を試みた。得られた構造を電子顕微鏡等により観察し、ナノ構造が確認されたものについて、電位-電流曲線による水素生成反応効率を評価した。

3. 結果と考察

電解溶液や電解質、陽極酸化のための印加電圧や印加時間など様々な条件下での検討を行った。酸化プロセスによりいずれも目視できるほどの色の変化が生じ、それは酸化条件により大きく異なることが示された。塩を含まない KOH 水溶液中 (条件 A) においては、赤褐色の表面が得られたが、この赤褐色層は非常にもろく、容易に剥がれてしまい詳細な特性を調べるには至らなかった。塩化ナトリウムを適度に含む KOH 溶液を用いて酸化処理を行った場合 (条件 B)、特定の電圧下で light-blue の界面が得られた。

一方、750 mM の塩化ナトリウムを含む 0.5 M の KOH 中で 1.6 V vs. Ag|AgCl

(sat. KCl) の電圧を室温で 3 分印加すると (条件 C)、黒 (褐) 色の界面が得られた。当該界面は比較的安定であり、詳細な界面構造の解析や電気化学反応の触媒電極としての検討を行った。電子顕微鏡観察像を図 1 に、酸化プロセス前のそれと併せて示した。酸化前の表面では、研磨プロセスによる傷などが確認されたものの、ナノ様構造体は見られなかった。一方、酸化処理後の表面には、数 nm サイズ (太さ) のワイヤーが集積しているナノ構造が観測された。アルカリ水溶液中において、 Cu_2O and/or CuO のナノ構造体が成長したと考えられる。得られた銅の結晶性を調べるため、X 線回折スペクトルの計測を行ったところ、 Cu_2O (111), Cu_2O (200), Cu_2O (220) などのピークが強く観測され、 Cu_2O が主成分であることが示唆された。また、 CuO (110) などのピークも観測されたことから、 CuO が混在していると予想された。

図 2 には、微細化銅プレート電極による水素生成反応のサイクリックボルタモグラムを、微細化前のそれと併せて示した。図から明らかなように、微細化銅電極 (赤線) の上記酸化還元ピークは、微細化前 (青線) のそれと比べて飛躍的に増大することが確認された。微細化により表面積が大きくなったことに起因すると推察される。 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+$ 酸化反応における単位面積あたりに通ずる電気量から、表面積を算出比較したところ、40 倍の面積増加が示された。一方、カソード方向に掃引したボルタモグラムにおいて、-0.9 V 付近から増大する還元電流は水素生成反応に帰属され、-1.3 V でのプロトン還元 (水素生成) 電流値は、50 mA と見積もられた。これは、微細化前の銅電極の値と比較すると 500 倍の増加となり、微細化による水素生成の効率化が示された。

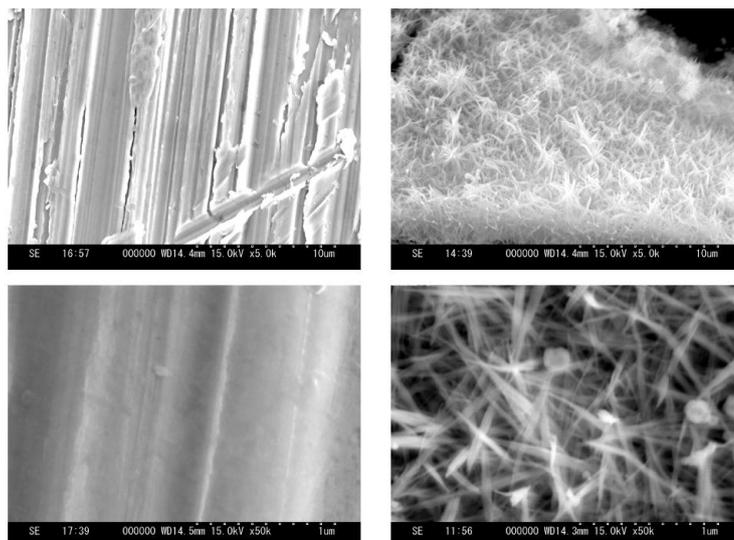


図 1 銅電極界面の電子顕微鏡観察増。 (左) 酸化処理前の銅プレート、 (右) 酸化処理後の銅プレート。 (上段) 5 千倍、 (下段) 5 万倍。

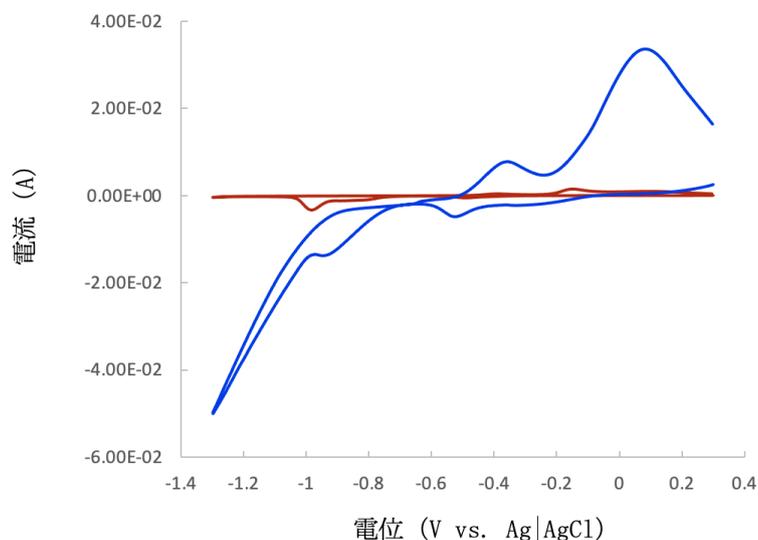


図 2 微細化 (青) および通常 (赤) の銅プレート電極上での水素生成反応の比較。

報告書番号	20・21地球環境—144		
研究テーマ	透過機構の解明と制御による CH ₃ OH/H ₂ /CO ₂ 分離膜の高性能化		
	所 属	役 職	氏 名
	名古屋工業大学 大学院工学専攻	准教授	廣田雄一朗

【申請書記載の目的】

カーボンリサイクル型社会の構築には CO₂ を燃料や化学品へ転換するプロセスの確立が必要であり、CO₂ のメタノール (CH₃OH) への転換は候補の 1 つである。本研究では、イオン液体の分子構造を側鎖にもつイオン性シロキサンから成るイオン液体オルガノシリカ膜の CH₃OH 合成膜型反応器への応用に向けて、①詳細な透過機構の解析と、②高温下での CH₃OH 選択透過能向上に向けた膜の設計指針の確立を目標とした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 70 %)

目標①に対し、既往とは異なる膜内部構造と透過機構により機能する、1,2次元に発達した Si-O-Si ネットワークをもつ D 型イオン液体オルガノシリカ膜を創製した。目標②について既往の T 型膜のもつマイクロ孔径の縮小を目指し、蒸気輸送法を用いた新規製膜法の開発に取り組んだ。膜形状で側鎖有機基をイオン液体へと変える現象を進めることには成功したが、分離膜としての性能向上は伴わなかった。

CH₃OH 膜型反応器のみならず、イオン液体オルガノシリカ膜の他系への適用に向けて有用な膜の作り分け法と、新規製膜法の基盤を確立した。

【本文】

研究代表者らが開発したイオン液体オルガノシリカ膜は、①Si-O-Si ネットワーク由来のマイクロ孔と、②側鎖イオン液体密集部の 2 つのパーツ (=透過経路) をもつことが判っている。目標①に対し、2 つの透過経路のうち「Si-O-Si ネットワーク構造」に着目した。具体的には、既往の膜 (T 型膜) が 3 次元に発達した Si-O-Si ネットワークを有するのに対し、鎖や環のような 1,2次元に発達した D 型膜を新たに作製し、その内部構造・透過機構の解析、CH₃OH/H₂ 透過分離性能の比較評価を行った。作製した 2 つの膜の ATR-IR 分析とサブナノ多孔質膜の評価法であるナノパームポロメトリー分析、またバルク体を高温焼成により側鎖イオン液体部位を除去し、残存したシリカ粉末の N₂ 吸着等温線測定より、D 型膜は、鎖や環のような 1,2次元に発達した Si-O-Si ネットワークをもつこと、T 型膜がもつ耐熱性のある堅いマイクロ孔を有さない構造であることが判った。

図 1 に作製した膜の 50-200°C における CH₃OH/H₂ 透過分離試験結果を示す。どちらの膜も CH₃OH 選択透過性を示し、200°C での CH₃OH/H₂ 分離係数は 6.7 以上であった。一方で、CH₃OH 透過率の温度依存性では大きな違いが確認できた。T 型膜の CH₃OH 透過率は透過温度の上昇とともに増加したが、新規に作製した D 型膜では減少した。アレニウス式より見かけの透過活性化エネルギー (E_p) を算出すると、D 型膜では負の値が、T 型膜では正の値が得られた。この結果から、2 つの膜は側鎖イオン液体の CH₃OH への親和性により CH₃OH 選択透過性を有するが、D 型膜では CH₃OH 分子の膜への溶解が、T 型膜では CH₃OH 分

子の膜内での拡散が支配的であることを示している。Si-O-Si ネットワーク構造の違いにより、CH₃OH 透過機構に大きな差が確認できた。

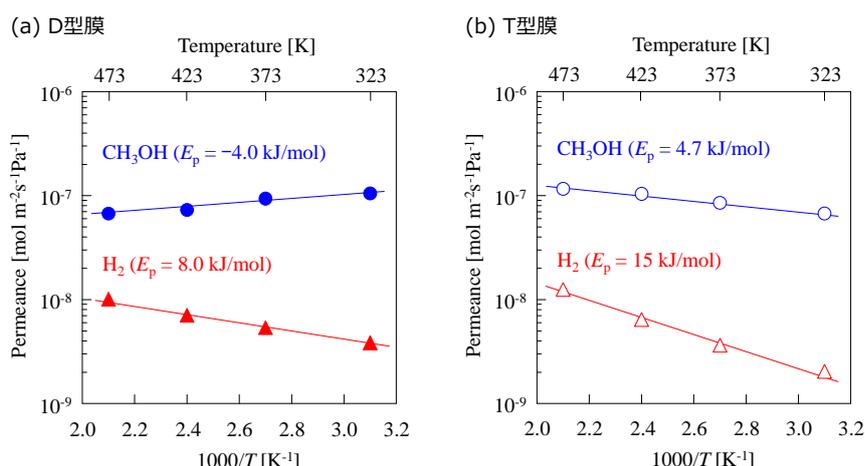


図2 CH₃OH/H₂ 透過分離試験結果 (供給側・透過側全圧：101.3 kPa, うち CH₃OH 分圧 13-14 kPa)

上記の結果より、目標②に対し、高温での CH₃OH の高透過性を目指すには、3次元に発達した Si-O-Si ネットワークを有する T 型膜が有利と考えた。そして、その細孔径をより小さくできればマイクロ孔内での選択吸着・毛管凝縮現象による H₂ と CO₂ の透過阻害効果を強化することに繋がり、CH₃OH 選択透過性の向上に繋がると考え、新規製膜法の開発を目指した。具体的には、シリル化イオン液体の合成原料の一つである 3-クロロプロピルトリエトキシシラン (CIPTES) を膜素材とし、クロロプロピル基をもつオルガノシリカ膜を作製する。続いて、膜の形状において、シリル化イオン液体のもう一つの材料である 1-メチルイミダゾール(1-Im)を反応させ、側鎖有機基をイオン液体の分子構造へと変えることを考えた。図2に CIPTES 膜の破片に対し、80°C, 18 h, 1-Im 蒸気を接触・加熱反応させたサンプルの AgCl 析出実験の実験写真を示す。図2から明らかなように AgCl の析出により水溶液が白濁化した。この結果は、CIPTES 膜の側鎖クロロプロピル基がイオン液体化することで Cl⁻ が生成したことを示している。表1に CIPTES 膜の蒸気輸送法による反応処理前後の H₂ 単独系と、水蒸気/H₂ 混合系での透過率と H₂O/H₂ 分離係数を示す。反応処理後、H₂ 透過率は増加し、H₂O/H₂ 分離能は低下した。マイクロ孔内でクロロプロピル基のイオン液体化が成功すれば、H₂ の透過経路は縮小し、透過率は低下すると予想できる。また、側鎖有機基が極性になるため、H₂O/H₂ 分離能は向上すると予想できる。そのため、蒸気輸送法による側鎖クロロプロピル基のイオン液体化反応処理により、CIPTES 膜の構造が破損したと考えられる。クロロプロピル基をもつ膜に対し、1-Im を蒸気形で輸送し、接触・反応させることで、側鎖有機基をイオン液体へと変える現象そのものを進めることには成功したが、分離膜としての性能向上は伴わなかった。

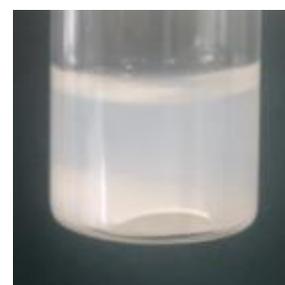


図2 AgCl 析出実験写真

表1 蒸気輸送法による側鎖クロロプロピル基の反応前後の透過率と分離能

Reaction with 1-Im	Permeance [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]			H ₂ O/H ₂ separation factor [-]
	H ₂ without H ₂ O	H ₂ with H ₂ O	H ₂ O	
before	3.7×10 ⁻⁷	7.4×10 ⁻⁸	1.1×10 ⁻⁶	15
after	1.9×10 ⁻⁶	2.0×10 ⁻⁶	5.0×10 ⁻⁷	0.25

*透過温度：25°C, 供給側全圧：大気圧 (混合系の場合, H₂O 分圧 2.8 kPa)

報告書番号	20・21地球環境—145		
研究テーマ	バイオリファイナリー基盤技術におけるバイオマス糖化機構の解明		
	所 属	役 職	氏 名
	三重大学大学院 教育学研究科	准教授	市川 俊輔
	三重大学大学院 生物資源学研究科	教授	苅田 修一

【申請書記載の目的】

地球上に膨大に存在し未利用な資源であるセルロース系バイオマスからの原油代替化合物生産 (バイオリファイナリー) を実現するために、セルロース系バイオマスの効率的糖化を達成する必要がある。バイオリファイナリー候補細菌 *Clostridium thermocellum* は 130 以上の糖質関連酵素をもち、その生産調節を精密に行うことで、効率的にセルロース系バイオマスを分解する。本研究では、調節因子として知られるシグマ因子 *sigI7* の機能を *in vivo* で解析することで、*C. thermocellum* の糖質関連酵素生産調節機構を明らかにする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

これまで申請者が確立してきた遺伝子導入技術により、計画通り *sigI7* 導入株の作製に成功した。続いて、*sigI7* 導入株ではたらく遺伝子を網羅的に解析することによって、*sigI7* が多様な糖質関連酵素遺伝子をはたらかせる機能があることを明らかにした。さらに、ここでの解析結果より、*C. thermocellum* のセルロース系バイオマス分解能力にとって重要な糖質関連酵素を明らかにした。本研究より得られた知見をもとに、セルロース系バイオマス分解能力を高めた *C. thermocellum* 株を作製することで、バイオリファイナリーの社会実装に貢献できる可能性がある。

【本文】

C. thermocellum は、多様な糖質関連酵素を含む複合体 (セルロソーム) を構成することで、セルロース系バイオマスを効率よく分解する。シグマ因子が機能していれば、糖質関連酵素の分泌が促進されているはずである。*sigI7* 遺伝子導入株とベクターコントロール株について、トランスクリプトーム解析を行った。その結果、***sigI7* 遺伝子導入株では、49 つの糖質関連酵素遺伝子の発現が 2 倍以上の変化で増加していることがわかった** (図 1)。*xyn11A* (Clo1313_0521)、*xgh74A* (Clo1313_0851)、*cel5E* (Clo1313_1425)、*cel9V* (Clo1313_0349)、*cel9-44J* (Clo1313_1604)、*cel9P* (Clo1313_1955)、*rgae12A* (Clo1313_0693)、*rgl11A* (Clo1313_1983)、*cel9W* (Clo1313_1477)、*cel48S* (Clo1313_2747)、*lic16B* (Clo1313_2022)、*cel5O* (Clo1313_2805)、*xyn5A* (Clo1313_2856)、*xyn10Y* (Clo1313_1305)、*cel5G* (Clo1313_0413)、*chi18A* (Clo1313_1959)、*cbh9A* (Clo1313_1808)、*cel8A* (Clo1313_1960)、*xyn30A* (Clo1313_0563) など主要なセルロソーム糖質関連酵素遺伝子、また *cipA* (Clo1313_0627)、*olpB* (Clo1313_0628) といったセルロソーム骨格遺伝子の発現量増加が確認された。そのほか、*sigI7* 遺伝子導入株において *endo-1,4-b-xyllanase* 遺伝子 (Clo1313_0522) の発現が 23 倍、*CBM-containing protein* 遺伝子 (Clo1313_1494) の発現が 22 倍に増加しており、顕著であった。一方、8 つの糖質関連酵素遺伝子の発現が *sigI7* 遺伝子導入株で 2 倍以上の変化を伴って低下していることも確認した。セルロソーム構成酵素遺伝子の一つである *cel5-26H* (Clo1313_2234) の発現量は、*sigI7* 遺伝子導入株で 4.5 倍減少していた。*sigI7* 遺伝子導入株では、*sigI2* の発現が 2.2 倍、*sigI8* の発現が 3.8 倍に増加し、*sigI3* の発現が 2.1 倍に減

少しており、糖質関連酵素遺伝子の発現調節経路のクロストークが存在するものと予想された。

C. thermocellum sigI7 遺伝子導入株培養液からセクレトームを回収し、そのセルロース系バイオマス分解活性を測定した。アルカリ処理稲わらに対する *sigI7* 遺伝子導入株の活性は 0.58 mg reducing sugar/mg-protein である一方、ベクターコントロール株の活性は 0.95 mg reducing sugar/mg-protein だった (図 2)。*C. thermocellum* は 100 以上の糖質関連酵素を用いて効率よくセルロース系バイオマスを分解する。糖質関連酵素の多様性がセルロース系バイオマス分解活性に重要であることがわかっているが、どの糖質関連酵素の活性が全体の活性に寄与しているのか明らかでない。トランスクリプトーム解析の結果を踏まえて、*sigI7* 遺伝子導入株で減少している糖質関連酵素を推定した。糖質関連酵素遺伝子 Clo1313_1002 から調製したリコンビナントタンパク質は、アルカリ処理稲わら分解活性をほとんど示さなかったが、*sigI7* 遺伝子導入株セクレトームの活性を復帰できることがわかった (図 2)。**Clo1313_1002 は、β-glucosidase (EC 3.2.1.21)、β-xylosidase (EC 3.2.1.37)、coniferin β-glucosidase (EC 3.2.1.126)、α-L-arabinofuranosidase (EC 3.2.1.55)活性を示す GH3 糖質関連酵素であり (図 3)、これらの活性が *C. thermocellum* のセルロース系バイオマス分解活性に重要であることが示唆された。**

*sigI7*遺伝子導入株でmRNAの蓄積が2倍以上になった糖質関連酵素遺伝子やセルロソーム骨格遺伝子は49つあった

セルロソーム主構成要素のCAZyme (一例)				セルロソームの骨格			
Gene name	Locus tag	Domain structure	<i>sigI7</i> / vector fold change	Gene name	Locus tag	Domain structure	<i>sigI7</i> / vector fold change
<i>cel48S</i>	Clo1313_2747	GH48	3.1	<i>cipA</i>	Clo1313_0627	Type 1 cohesin, CBM3, Type 2 dockerin	2.5
<i>cel8A</i>	Clo1313_1960	GH8	2.1			<i>olpB</i>	Clo1313_0628
<i>xyn11A</i>	Clo1313_0521	GH11,CBM6,CE4	19.3				
<i>cgh9A</i>	Clo1313_1808	CBM4,GH9,CBM3	2.2				

*sigI7*遺伝子導入株でmRNAの蓄積が2倍以下になった糖質関連酵素遺伝子は8つあった

Gene name	Locus tag	Domain structure	<i>sigI7</i> / vector fold change
	Clo1313_0820	GH1	-2.0
	Clo1313_2576	CE4	-2.2
	Clo1313_1002	GH3	-2.3
	Clo1313_1001	CBM3,CBM4	-2.3
	Clo1313_0140	GT4	-2.4
	Clo1313_0333	GH23	-2.6
	Clo1313_0136	GT32	-3.0
<i>cel5-26H</i>	Clo1313_2234	GH26,GH5,CBM11	-4.5

*sigI7*遺伝子導入株でmRNAの蓄積に変動があった*sigI*遺伝子は3つあった

Gene name	Locus tag	Domain structure	<i>sigI7</i> / vector fold change
<i>sigI2</i>	Clo1313_1961	Sigma factor	2.2
<i>sigI3</i>	Clo1313_1911	Sigma factor	-2.1
<i>sigI8</i>	Clo1313_0525	Sigma factor	3.8

図 1 : *C. thermocellum sigI7* 遺伝子導入株のトランスクリプトーム解析

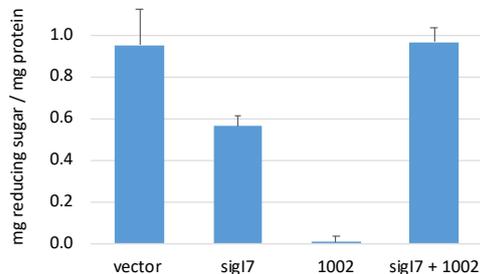


図 2 : *C. thermocellum sigI7* 遺伝子導入株のアルカリ処理稲わら分解活性

C. thermocellum セクレトームを酵素溶液として、0.1%粉砕アルカリ処理稲わらと混合し、反応後に生産された還元糖量を定量した。エラーバーは標準誤差を表す。

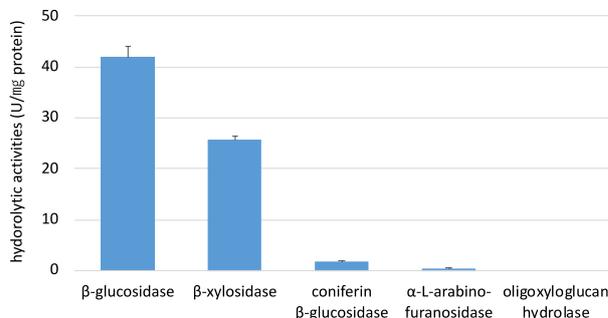


図 3 : Clo1313_1002 の分解活性

Clo1313_1002 の精製リコンビナントタンパク質を調製し、その pNPG、pNPX、pNPA、coniferin、xyloglucan oligosaccharides の分解活性を測定した。エラーバーは標準誤差を表す。

報告書番号	21 地球環境—146	
研究テーマ	二酸化炭素を固定する多元素モリブデンクラスター触媒開発	
所属	役職	氏名
東北大学学際科学フロンティア研究所	助教	脇坂 聖憲

【申請書記載の目的】

これまでに、水素下熱炭素還元と呼ばれる焼成法を用いて、粒子の直径が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に合成した。このクラスターは非常に高い選択性の逆水性ガスシフト触媒作用を示すことが分かった。そこで本研究は触媒活性向上を目指し、ヘテロ金属オキシカーバイドクラスターの新規合成と高密度高分散クラスター材料開発を目的とした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 50%)

鉄鋼製造プロセスでは酸化鉄を還元するためにコークス等の炭素を使用するため、排出される二酸化炭素の固定化技術の開発が望まれる。特に、逆水性ガスシフト反応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。従って、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、触媒前駆体となるモリブデンポリオキシメタレートに鉄をドーピングすることに成功した。鉄は豊富で安価な金属であり、モリブデンとのヘテロ金属化により優れた触媒作用を示すと期待される。

【本文】

触媒活性の向上には活性サイトとなる金属原子の表面積を増やすことが非常に効果的である。一般的にバルク触媒は表面積が非常に小さいため、触媒をナノ粒子やクラスター化し、表面積の大きな担体に分散することで活性サイトの表面積を増やすことができる。担体へのナノ粒子担持法として従来からある含浸法はエバポレーションによる溶媒留去過程を経るため、ナノ粒子が凝集してしまい分散性に限界があった。一方、平衡吸着法は溶媒留去過程を経ないため、ナノ粒子やクラスターの分散性を改善することが期待される。平衡吸着法は担持物と担体の化学的相互作用の制御が必要であり、そのためのアンカーとなる吸着分子の分子レベルの精密設計が求められる。

これまでに水素下熱炭素還元と呼ばれる焼成法を開発し、粒子の直径が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した。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。更に、カーボン担体に対してアンカーとなるトリフェニルブチルメチルアンモニウム[TPBMA]⁺を開発した(図1)。対アニオンにモリブデン12核のポリオキシメタレート[PMo₁₂O₄₀]³⁻を用いることで、水素下熱炭素還元によりモリブデンオキシカーバイドクラスターを合成できる。前駆体となるポリオキシメタレートに異種金属を導入すれば、できあがるクラスター触媒は多元素化され、触媒性能が向上すると期待される。

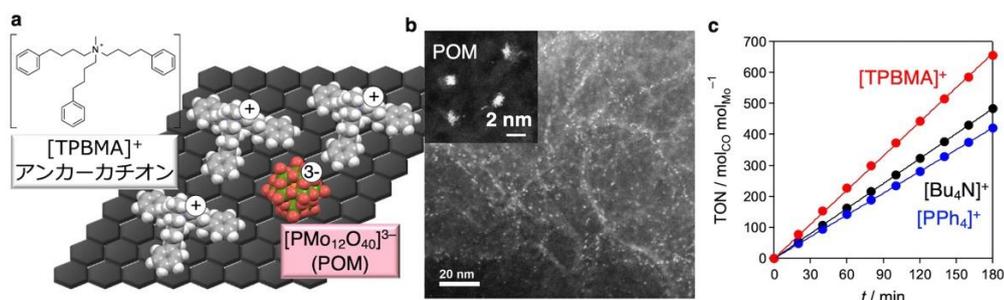


図 1. (a) アンカーカチオン [TPBMA]⁺ の分子構造と平衡吸着法の模式図. (b) 多層グラフェン担体への平衡吸着後の HAADF-STEM 像. (c) 二酸化炭素還元触媒試験.

Mo12 核のポリオキシメタレートである Mo-POM は、モリブデン酸ナトリウムを出発原料とし、酸性水溶液中でリン酸を添加し、対カチオンとして N-エチルジイソプロピルアンモニウムを加えることで合成した。単結晶 X 線構造解析により (図 2)、結晶格子に [EtN(*i*Pr)₂H]⁺ と [PMo₁₂O₄₀]³⁻ が 3 対 1 で含まれており、目的物である Mo-POM が合成できていることを確認した。また、異種金属をドーピングした M/Mo-POM (M = Fe, Co, Ni) は、出発原料に硝酸鉄、硝酸コバルト、硝酸ニッケルを添加し、同様の手順で粉末サンプルとして合成した。Mo-POM 及び M/Mo-POM の PXRD パターンから (図 3)、Fe/Mo-POM はハローを示すアモルファス状態であり、Co/Mo-POM や Ni/Mo-POM は鋭い回折ピークを示す結晶状態であることが分かった。

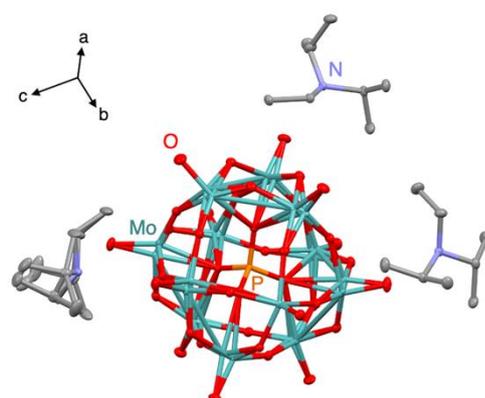


図 2. [EtN(*i*Pr)₂H]₃[PMo₁₂O₄₀] (Mo-POM) の結晶構造.

XRF スペクトルから、Mo に対して異種金属はそれぞれ Fe = 8 mol% (Fe/Mo-POM)、Co = 0.7 mol% (Co/Mo-POM)、Ni = 1 mol% (Ni/Mo-POM) であった。Mo11 核に対して Fe1 核は 8.3 mol% に相当するため、Fe/Mo-POM では等量的に 1 核が置換された [PFeMo₁₁O₃₉]³⁻ もしくはプロトン化した [PFeMo₁₁O₃₉H₂]³⁻ であると考えられる。一方、Co/Mo-POM や Ni/Mo-POM は異種金属含有量が少ないため、部分的にしかドーピングされていないと考えられる。

まとめとして、本研究は溶媒に可溶性ポリオキシメタレート [EtN(*i*Pr)₂H]₃[PMo₁₂O₄₀] (Mo-POM) を合成し、単結晶構造解析に成功した。更に、この Mo-POM に Fe、Co、Ni をドーピングし、特に Fe は Mo1 核と置き換わる等量的なドーピングであることを明らかにした。鉄は豊富で安価な金属であり、モリブデンとのヘテロ金属化により優れた触媒作用も期待される。今後は、アンカーカチオンと複合化し、平衡吸着法及び水素下熱炭素還元法により、ヘテロ金属モリブデンオキシカーバイドクラスターを合成、二酸化炭素還元触媒作用を評価する。

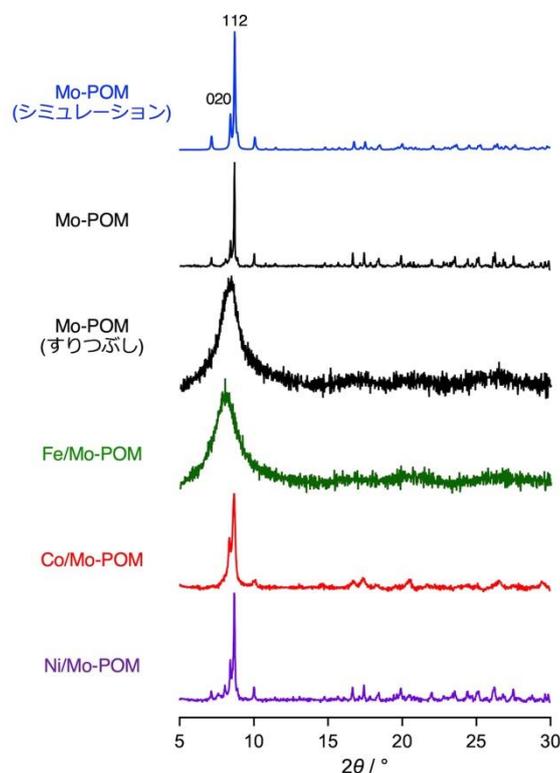


図 3. 各サンプルの粉末 X 線回折とシミュレーション.

報告書番号	20・21地球環境—147		
研究テーマ	COVID-19 外出自粛によるヒートアイランド緩和と省エネ		
	所 属	役 職	氏 名
	(国研) 産業技術総合研究所 環境創生研究部門	主任研究員	高根 雄也
	(国研) 産業技術総合研究所 環境創生研究部門 (現：再生可能エネルギー研究センター)	特別研究員	中島 虹

【申請書記載の目的】

本研究の目的は、都市部の気候変動適応策に資する知見を得ることである。その手段として COVID-19 感染拡大に伴う外出自粛を取り上げる。外出自粛により都心に出勤・外出する人口は大幅に減少した一方、住宅に留まる人口は増えた。これにより、オフィスでは気温低下・省エネ、住宅では気温上昇・エネルギー消費増加が推察されるが、これらの変化は定量的に把握されていない。本研究では、この外出自粛の影響を定量的に把握する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

上述の申請書記載の目的を達成する成果を得た。成果は、査読付国際学術誌 (Q1 ジャーナル) 1 報、プレスリリース 1 件、解説記事 2 報、学会発表 7 (内、国際学会 2 件、国内学会 5 件) として発表した。本研究で得られた成果は、特に都市圏に属する各自治体への具体的な気候変動適応策の策定へ向けた学術的裏付けになり得る成果である。また、2050 年カーボンニュートラル達成に向けて特に対策が必要な民生部門 (家庭や業務) の省エネの方策にも役立つ成果である。

【本文】

本研究では、オリジナルの都市気候建物エネルギーモデルと人口動態データを組み合わせる独自の手法により、新型コロナウイルス感染症拡大に伴う外出自粛 (大幅な行動変容) が都市部の電力消費量・人工排熱量・地上気温へ及ぼす影響を推定した。その結果、外出自粛中に日中の人口がコロナ禍前年比約 4 割となった都心業務街区 (図 1) では、電力消費量および人工排熱量が大幅に減少し (前年比約 3 割) (図 2 a, d)、その結果気温が日中平均で 0.2℃程度低下したと推定された (図 2 g)。この詳細な推定結果から、全国の都市に拡張するための簡易回帰式を開発し、この式を用いて全国の都市を対象に同様の推定をおこなった。その結果、大阪や名古屋等の大都市で東京と同様の傾向が見られた。また、外出自粛のような行動変容が都市の気候変動適応策になり得るかどうか推定するため、外出自粛が夏季に行われたと仮定し、外出自粛の影響を見積もったところ、夏季の都心業務街区では電力消費量・人工排熱量・気温低下量が春季に比べて大きく、一方で日中人口が増加した住宅街区では電力消費量・人工排熱量・気温低下量が春季に比べて大きくなった。この夏季と春季における外出自粛の影響の大きさの差は、主にエアコン使用の影響である。この夏季の結果から、夏季の都心業務街区の気温低下量は日中平均で -0.3℃に達し、この気温低下量は従来のヒートアイランド対策 (緑化や高反射塗料など) 導入による気温低下量と同程度であり、かつ東京における過去 100 年間の地球温暖化による気温上昇量約 1℃の 20%に相当することから、決して小さい値ではないと推察される。以上より、外出自粛のような行動変容は気候変動適応策となり得ると考えられる。以上の成果は、Nature Portfolio の論文誌 NPJ Climate and Atmospheric Science に発表した (Takane et al. 2022)。

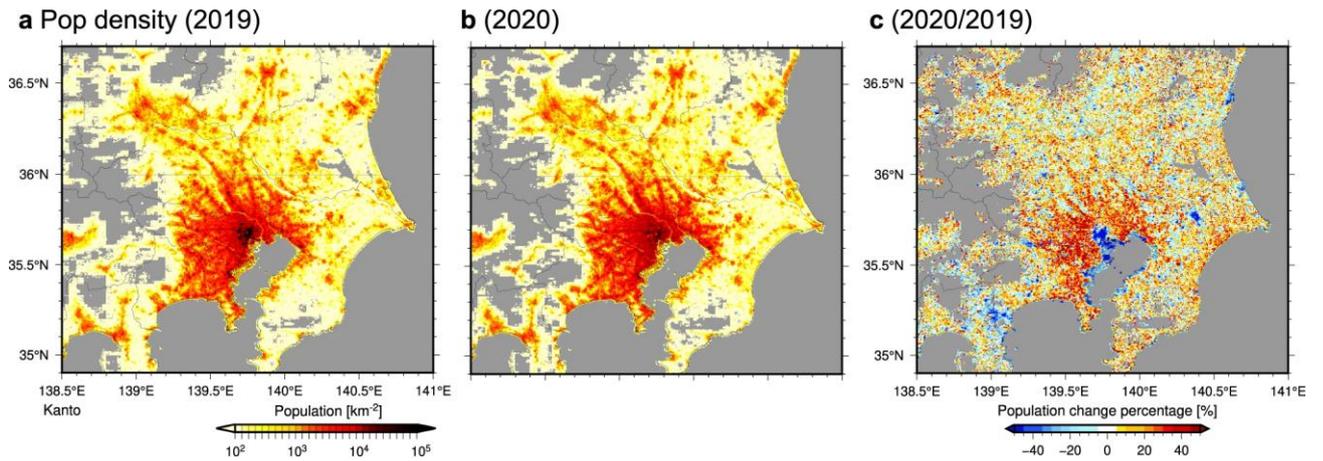


図1 首都圏における (a) コロナ禍前年 (2019年4月17日~5月14日) および (b) 緊急事態宣言中 (2020年4月17日~5月14日) における平日15時の人口密度の分布。 (c) 2020年 (b) と2019年 (a) の比率 (右図)。

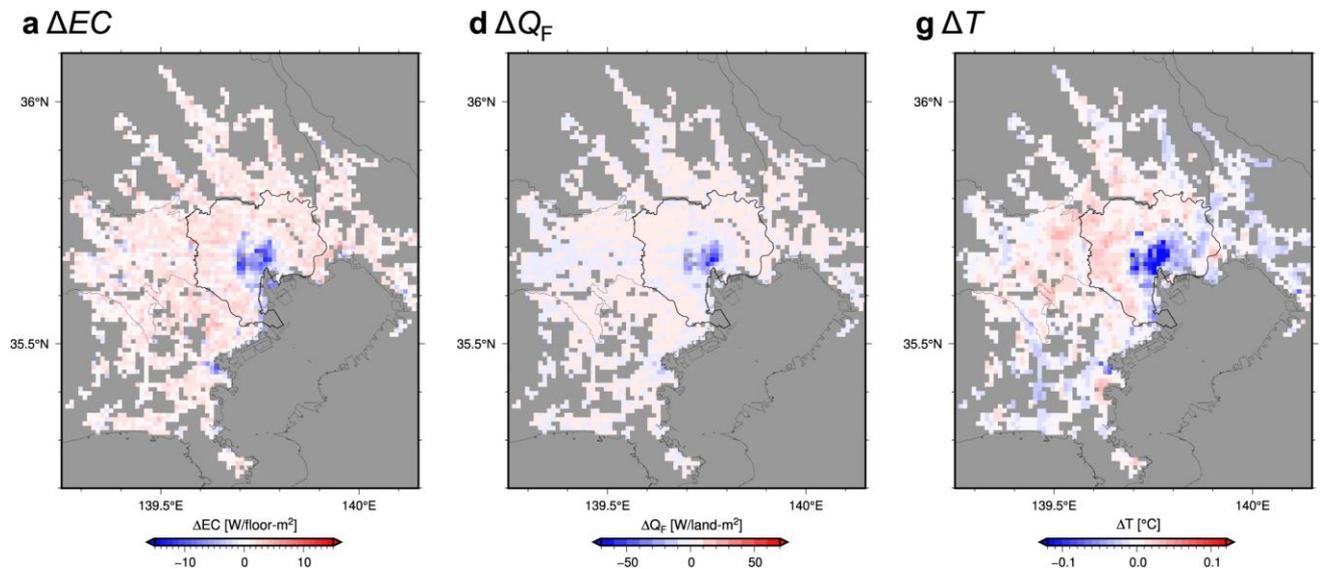


図2 COVID-19 外出自粛が電力消費量 (左列)、人工排熱量 (中央列) および地上付近の気温 (右列) に及ぼす影響。(a, d, g) 外出自粛ケースと自粛無しケースの差の水平分布。

Takane, Y., Nakajima, K., and Kikegawa, Y. Urban climate changes during the COVID-19 pandemic: integration of urban-building-energy model with social big data. NPJ Clim. Atmos. Sci. 55, 44 (2022).

報告書番号	20エコプロ-17		
研究テーマ	塗装を考慮した LIBS と機械学習による自動車用鋼板の高速選別		
	所 属	役 職	氏 名
	立命館大学理工学部機械工学科	講師	柏倉 俊介

【申請書記載の目的】

自動車スクラップに代表される金属スクラップはリサイクルの際にその組成毎に選別されることが今後確実に求められる状況であり、その高速選別を行う手段としてレーザー誘起ブレイクダウン分光法と機械学習アルゴリズムを併用した金属種選別を行うこと、及び金属スクラップ表面に存在する塗装や汚れ、メッキなどの影響評価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%）

得られた LIBS スペクトルを処理する機械学習による選別には主にサポートベクターマシンを利用し、ほぼ 100%に近い選別結果を得ることに成功した。一方でレーザーアブレーションによる塗装や汚れ、メッキなどの破壊能に関する評価については一定程度できた一方で、用いたレーザーの出力が比較的低く、レーザーは高価であるため多種多様なものを揃えるのが困難であり、より詳細な破壊能については課題を残す結果となった。

【本文】

金属スクラップの需給はバーゼル法による輸出規制強化や最大の輸出相手国の中国の雑品スクラップの原則受入停止などの外部環境の激変によりこの2～3年の間に非常に切迫した事態となっている。中国の雑品スクラップの受け入れ基準が品種ごとに分類されたものと変更されたことに象徴されるように、今後は品種毎の分別による金属スクラップの価格競争力の向上は必須になると考えられる。本申請課題では金属スクラップに関して超高速で元素情報を得られるレーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) に機械学習による分類を組み合わせることで、表面に油膜や錆び、塗装などの障害物が存在した場合においても正確に品種毎の分類を可能にする装置構成とアルゴリズムを確立することを目的とした。

LIBS は基本的に励起系であるレーザーと分光器及び検出器の3つの要素から構成される。レーザーは試料のアブレーションと原子準位の励起の両方に用いられる。このレーザーには Minilite I (Continuum) を使用した。このパルスレーザーについての主要諸元である発振波長、最大パルスエネルギー、パルス幅、最大発振周波数はそれぞれ 532 nm、12 mJ/p、3-5 ns、及び 15 Hz である。このレーザーヘッドから照射されたパルスレーザーは高耐力の反射ミラーで鉛直下方に反射され、焦点距離 100 mm の集光レンズにて集光され試料直上に照射された。試料としては鉄鋼及びアルミニウム合金の標準試料、及び実際の自動車部品を購入して使用した。これらの試料は X-Y-Z-θ の4軸ステージ上に静置し、ステージコントローラを制御

PC に接続して制御ソフトウェア上で前後左右上下回転の 4 軸駆動を可能にした。こうして金属スクラップ表面の複数点に生成させたレーザー誘起プラズマからの原子/イオン発光を斜め 45° 方向から集光し、光ファイバーを用いて分光検出器 (Avaspec-ULS4096-EV0) 及び Echelle 分光器と ICCD カメラを接続した分光システム (ME5000 + DH734-18F) の 2 種類を用いて測定を行う。こうして得られた LIBS スペクトルをワークステーション (PRO9000L, Epson Endeavor) に取り込み、Matlab 及びそのオプションである Deep learning toolbox を利用して機械学習モデルの構築を行った。ここではそのアルゴリズムが比較的容易ながら堅牢な性能を発揮するサポートベクターマシンを用いて、鋼種ごとの選別を行った。

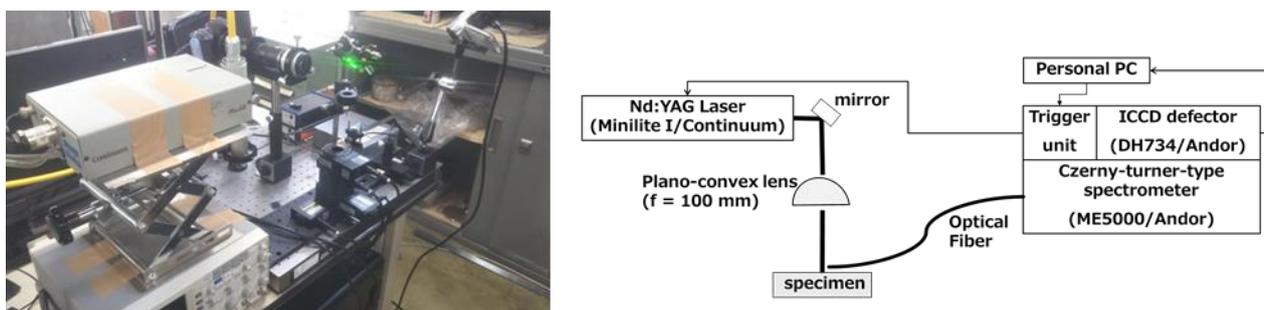


図 1. LIBS の実験装置 (左) 及びそのブロック図 (右)

こうして得られた機械学習モデルにおける内部交差検証においては、ほぼ 100%に近い分類結果が得られた。これらのモデルを実際の自動車部品に応用した際にも金属種については十分な分類結果が得られたが、実際の自動車部品についての分類結果は合金種内部での分類結果、即ちステンレス鋼における SUS304 と SUS310 のようなクロム及びニッケルの濃度差による分類については十分な正確性が得られなかったため、今後の課題となった。

また、レーザーの照射が塗装表面に与える影響について、デジタル顕微鏡を用いて評価したものが図 2 である。レーザーの照射時間は 1 秒で、15 発のパルスレーザーが 1 か所に照射された。その際のフルエンスは大凡 6 MJ/cm²であった。レーザーの回折限界から算出されるレーザーのスポット径は 30 μm 程度であるため、オンフォーカス状態で照射されるとそのエネルギーが相対的に水平方向に伝達され、深さ方向への有効なアブレーションが起きにくい。そのため、更なる照射距離の厳密な制御と、高出力かつ高繰り返しのレーザーの適用の有効性が示唆された。

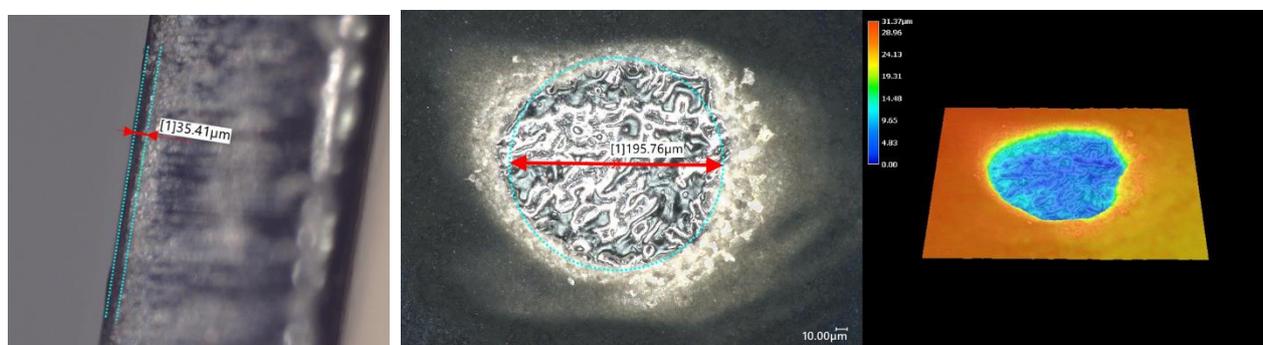


図 2: 35 μm の塗装がある試料 (左) 及びその表面に対するアブレーション痕 (右)