

## 環境助成研究成果 概要集

(第 43 回・令和 4 年度分) : 7 件)

(第 44 回・令和 5 年度分) : 24 件)

令和 7 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（令和 5 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、昭和 48 年に鉄鋼業界の拠出により設立されました。

設立以来、大気環境、土壌水質、資源循環(副産物)、地球環境等幅広く環境技術の研究助成を行い、助成件数は令和 6 年度までに 2,183 件、総助成金額は 45 億 93 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、平成 5 年より成果概要集を発刊してきました。また、昭和 55 年以降の助成研究成果報告書を収めたデータベース FERAS を財団のホームページ(URL:<http://www.sept.or.jp/>)で一般公開しております。

今般、令和 5 年度の助成研究 31 件（令和 4 年度の 7 件を含む：地球環境 15 件、資源循環 5 件、大気環境 6 件、土壌水質 5 件）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。令和元年度分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。

令和 7 年 4 月 1 日  
公益財団法人 鉄鋼環境基金  
理事長 田中 茂明

## 目次

〈地球環境分野〉			ページ
1	21-22 地球環境-148 ゼロカーボンを実現する炭素循環製鉄原理の創成	東北大学 村上 太一	1
2	21-22 地球環境-153 イオン液体含浸 MOF の新規創製：超臨界流体法によるアプローチ	広島大学 宇敷 育男	3
3	22 地球環境-156 海洋性珪藻における鉄感知機構の応用技術開発	関西学院大学 松井 啓晃	5
4	21-22 地球環境-158 高効率な環境発電シートのための p 型, n 型テーラーメイド半導体材料	東京都立大学 秦 慎一	7
5	22-23 地球環境-162 ゼロカーボン充填層型製鉄プロセスに向けた新規動力学モデル開拓	東北大学 夏井 俊悟	9
6	22-23 地球環境-164 バイオリファイナリー候補細菌のセルロース系バイオマス糖化機構	三重大学 市川 俊輔	11
7	22-23 地球環境-165 気体溶解技術による新規二酸化炭素の分離・回収・利活用プロセス	山口大学 今井 剛	13
8	22-23 地球環境-166 鉄鋼スラグの有機炭素固定能力を利用した炭素隔離技術の開発	静岡大学 Kim Kyeongmin	15
9	22-23 地球環境-168 製鋼スラグを風化促進技術に用いるためのカーボン・アカウンティング	北海道大学 佐藤 努	17
10	22-23 地球環境-170 カルシア改質土による人工藻場の有機炭素固定評価	宇部工業高等専門学校 杉本 憲司	19
11	21-23 地球環境-171 鉄含有酵素を利用した光合成による大気からの有用物質生産	東京都立大学 得平 茂樹	21
12	23 地球環境-172 高炉スラグ等を資材とする化学蓄熱材の作製方法の検討	秋田大学 加賀谷 史	23
13	23 地球環境-173 イオン液体添加による CO <sub>2</sub> 分離膜性能の向上	山口大学 熊切 泉	25
14	23 地球環境-174 塩化カルシウム系溶融塩中での CO <sub>2</sub> からの固体炭素の電解合成	同志社大学 鈴木 祐太	27
15	23 地球環境-177 撥水性水銀吸着材表面における洗浄用噴霧流の衝突挙動解明	山形大学 邢 文静 Xing Wenjing	29
〈資源循環分野(副産物)〉			
16	21-22 副産物-177 発泡ビーズと電気炉酸化スラグを用いた広帯域電波吸収体の開発	名古屋工業大学 伊藤 洋介	31
17	22-23 資源循環-183 鉄鋼スラグを用いた低炭素コンクリートの海洋浮体構造物への適用	九州大学 佐川 康貴	33
18	22-23 資源循環-184 高炉セメント C 種の早期強度改善と二次製品への実装へ向けた研究	大分工業高等専門学校 山本 大介	35
19	23 資源循環-185 鉄鋼スラグ水和固化体の耐海水性の促進評価法の提案	(国研) 海上・港湾・航空技術研究所 小池 賢太郎	37

20	23 資源循環-186 玉川酸性水の改善および資源循環を目的としたスラグ造粒物の開発	秋田大学 齋藤 憲寿	39
----	---	------------	----

#### 〈大気環境分野〉

21	21-22 大気-283 同位体比を用いた PM2.5 中硝酸イオンの起源と形成過程の解明	(国研) 産業技術総合研究所 亀崎 和輝	41
22	22-23 大気-288 生体高分子を用いる大気粒子の新たな毒性評価法の開発	長崎大学 鳥羽 陽	43
23	22-23 大気-289 エキシマ光源とオゾン分解触媒による微小オイルミストの完全分解	埼玉大学 関口 和彦	45
24	23 大気-290 大規模固定発生源を対象とした可搬型の粒子計測システムの開発	東京都立大学 竹川 暢之	47
25	23 大気-291 妊娠期におけるプラスチック微粒子の健康影響評価	大阪大学 東阪 和馬	49
26	22-23 大気-292 ドローンを用いた森林上空大気中のガス状水銀の動態解明	秋田県立大学 木口 倫	51

#### 〈土壌・水質分野〉

27	20-22 土壌水質-426 新規微生物ラベル化法による環境浄化に有効な微生物の単離技術	東京農工大学 村岡 貴博	53
28	22-23 土壌水質-428 RO 膜のカスケード利用による地下水汚染 PFAS の除去	金沢大学 原 宏江	55
29	22-23 土壌水質-429 重金属類が海域・淡水域に生息する魚類に与える生体影響の違い	神戸大学 堀江 好文	57
30	22-23 土壌水質-430 発電型底質改善技術の改善性能最適化とその電力の利便性の向上	群馬大学 窪田 恵一	59
31	21-23 土壌水質-431 微生物カプセル MBR 法による PFAS 汚染水処理プロセスの開発	金沢大学 本多 了	61

報告書番号	21・22地球環境—148		
研究テーマ	ゼロカーボンを実現する炭素循環製鉄原理の創成		
	所 属	役 職	氏 名
	東北大学大学院環境科学研究科	教授 DC 助教	村上太一 東料太 丸岡大佑

### 【申請書記載の目的】

政府の 2050 年に CO<sub>2</sub> 排出実質ゼロという目標達成のため、H<sub>2</sub> 製鉄や炭素循環製鉄などが検討されている。本研究では、製鉄プロセスから排出されるガスを回収、改質し、多孔質還元鉄に炭素を析出させ、これと微粉鉄鉱石で製造する炭材内装鉱原料を使った新たな溶銑（溶融鉄炭素合金）製造を行うプロセスを提案する。この実現のため、炭素析出させる多孔質還元鉄および炭化条件の最適化と回収した炭素を用いた新原料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 : 100 %）

繊維状多孔質鉄を基材として CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> を含むガスを用いた炭素析出反応により、繊維状構造を保ったまま炭化された Fe<sub>3</sub>C および Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> とその表面に析出した nm オーダーの遊離炭素の回収が可能であった。この炭材を原料として調製した炭材内装鉱を等速昇温還元すると従来材よりも低温の 920°C 付近で迅速な還元反応の進行と 1300°C における溶融鉄の生成を確認し、溶融鉄生成機構を明らかにした。Fe<sub>3</sub>C だけでなく Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> も含む場合は、還元反応のさらなる低温化と 1300°C における金属鉄の完全溶融を示した。以上より、炭化鉄含有炭材内装鉱による炭素循環製鉄の優位性を示した。

### 【本文】

ヘマタイト試薬と木炭粉末を混合し、るつぼに充填し、N<sub>2</sub> 雰囲気中で 950°C もしくは 1000°C まで加熱し、炭素析出の基材となる繊維状多孔質鉄（気孔率：94.6%）を得た。多孔質鉄は直径 18 mm の円柱状に加工し、るつぼに装入して 600°C も

Table 1 Molar ratio of the composites

	Fe	O	C of Fe <sub>3</sub> C	Free C	Additive C
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α	0.44	0.28	0.08	0.20	0.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -β	0.44	0.28	0.07	0.11	0.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -γ	0.44	0.28	0.05	0.01	0.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -δ	0.44	0.28	0.00	0.00	0.28

しくは 800°C で CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 系ガスを所定時間流通させた。得られた試料の XRD により、100%CO ガスを用いた場合は Fe<sub>3</sub>C とフリーカーボンが、45%CO-5%CO<sub>2</sub>-50H<sub>2</sub> ガスの場合はそのほかに Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> の生成が確認された。CO ガスにより析出させた炭素源をヘマタイト試薬と Table 1 に示す組成で混合した。その際、総炭素量を一定にするためにカーボンブラック（-106μm, F.C. 99.6%）を調整用として使用した。また、炭化鉄種の影響をみるために、800°C において 100%CO で処理した試料 a (14.3%C) とヘマタイト試薬を混合 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-θ) し、また CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 系ガスで処理した試料 b (6.62%C) および c (48.5%C) を用い、同じ C/O かつ C/Fe となるようにヘマタイト試薬と混合 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-γ) した。これらの粉末を成形し、コンポジット試料とした。

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\sim\delta$  のいずれの試料においても  $600^\circ\text{C}$  付近から還元が進行し始め、 $1300^\circ\text{C}$  に到達したときの還元率は  $94.2\sim 98.5\%$  を示した。また、還元後には  $\text{Fe}_3\text{C}$  のピークが消失していたことから、昇温過程で  $\text{Fe}_3\text{C}$  が金属鉄と炭素に分解され、還元に使われたと考えられる。また、鉄中炭素濃度は固相線濃度を上回っていた。Free C を含まない試料の金属鉄中炭素濃度は  $1.5\%$  程度であったが、Free C 割合の増加に伴って炭素濃度が増加する傾向を示した。一方、Fig. 1 に示すように、試料調製時の全炭素量に対する  $\text{Fe}_3\text{C}$  中炭素の割合が増加しても、遊離炭素がほとんど含まれない条件では炭素濃度は変化しない。

還元鉄の浸炭の進行に伴う溶融挙動を調査するために、 $1300^\circ\text{C}$  まで昇温した  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  および  $\beta$  の断面組織を Fig. 2 に示す。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  の内部には直径  $1\text{ mm}$  弱の粒鉄組織が複数、長辺  $4\text{ mm}$  程度の肥大した溶融鉄組織が観察される。また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  に生成する粒鉄には、黒鉛の晶出した組織が確認された。一方で、その他の試料においては、溶融鉄組織が複数個確認されるものの、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  と比べて小さく海綿状の微細組織が多く認められる。溶融鉄粒子には黒鉛の晶出は認められなかった。この 2 つの試料はほぼ同じ還元挙動を示したことから、遊離炭素が還元鉄の溶融を促進することが示唆される。

以上より、下記のような浸炭溶融機構を提案する。溶融前のコンポジット内部で還元反応後も残存する  $\text{Fe}_3\text{C}$  は繊維形状を示しており、その表面には遊離炭素が付着している。周囲には還元された金属鉄粒子が存在する。 $\text{Fe}_3\text{C}$  の融点を超えると溶融  $\text{Fe}_3\text{C}$  が還元鉄と接触し、炭素を供与する。これにより還元鉄が溶け、炭素供与源の溶融鉄と合体・肥大化する。

Fig. 3 に  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  の  $1300^\circ\text{C}$  まで昇温還元後の外観写真を示す。いずれの試料も金属光沢を示す。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  は成型時の円柱状構造を保持するが、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  は粒状形状を示し、全体が溶融したと考えられる。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  の方がより低温で還元が進行し、その速度は  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  と比べて約  $90^\circ\text{C}$  低温の  $830^\circ\text{C}$  付近で最大値を示した。これは、炭化鉄の反応性が炭材内装コンポジットの還元および浸炭溶融挙動に影響を及ぼすことを示す。

還元挙動の違いを調査するために、昇温時の各試料の  $\text{CO}$  ガス比の温度変化を Fig. 4 に示す。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  の  $\text{CO}$  ガス比はブードア平衡に沿って上昇し、 $700^\circ\text{C}$  付近から  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$  平衡線直上を推移する。 $800^\circ\text{C}$  に到達すると、 $\text{FeO-Fe}$  平衡線直上に急上昇する。一方、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  の  $\text{CO}$  ガス比は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$  平衡線上を推移することなく  $\text{FeO-Fe}$  平衡線直上を推移する。炭素の高いガス化反応性によって、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  は低温かつ迅速な還元を示したと考えられる。

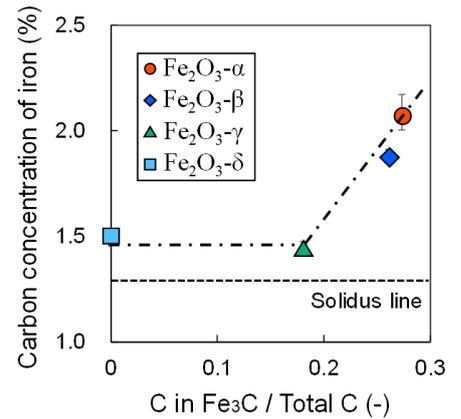


Fig. 1 Effect of the ratio of initial carbon in  $\text{Fe}_3\text{C}$  to total carbon on carbon concentration of reduced iron

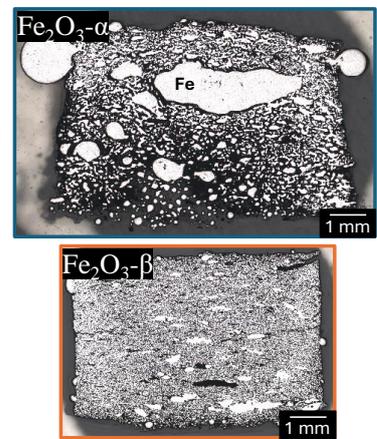


Fig. 2 Macrostructure of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\beta$



Fig. 3 Appearances of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  before and after heated up to  $1300^\circ\text{C}$

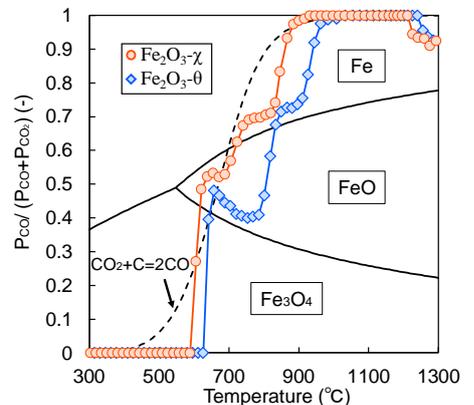


Fig. 4 Changes in  $\text{CO}$  gas ratio obtained for  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  the composites with temperature

報告書番号	21・22地球環境-153		
研究テーマ	イオン液体含浸 MOF の新規創製：超臨界流体法によるアプローチ		
	所 属	役 職	氏 名
	広島大学 大学院先進理工系科学研究科	准教授	宇敷 育男

### 【申請書記載の目的】

申請者は、これまでの研究成果(後述)も踏まえ、超臨界状態(臨界温度 31°C, 臨界圧力 7.4 MPa 以上の温度・圧力状態)の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)と助溶媒(アセトン等)を混合した超臨界流体にイオン液体を溶解させた後、金属有機構造体(MOF: Metal Organic Framework)の有する細孔空間に含浸させることによりイオン液体含浸 MOF を創製し、これを CO<sub>2</sub> の分離回収・貯蔵(CCS: Carbon Capture and Storage)へと応用する方法論を着想した。本方法論では、イオン液体を MOF 粒子に含浸させることでハンドリング性を大幅に向上させることが可能である。また MOF は 2000~5000 m<sup>2</sup>/g 程度の極めて大きな比表面積を有することから、そのナノ細孔内にイオン液体を均一含浸させることで、比較的高価なイオン液体を効率的に利用できる。更に本プロセスにおいては、温室効果ガスである CO<sub>2</sub> を含浸溶媒として有効利用(Utilization)することも可能であるが、こうした革新的な研究事例は皆無である。そこで本申請課題では、このような CCUS(Carbon Capture, Utilization, and Storage)を指向した超臨界流体法によるイオン液体含浸 MOF の新規創製を目的とする。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 75%)

本研究では、超臨界流体法によるイオン液体含浸 MOF 創製プロセスの開発へ向けた基礎的検討を実施した。その結果、超臨界流体法によるイオン液体の MOF 細孔内への含浸を明らかにした。一方で、超臨界流体法によって作製したイオン液体含浸 MOF のイオン液体含浸量においては温度依存性が確認され、これらは超臨界流体へのイオン液体の溶解度や CO<sub>2</sub> 及びイオン液体の MOF への吸着平衡の観点から考察できる可能性が示された。将来的には他のイオン液体種・MOF 種における検討、圧力条件についての検討、及び実際の CCS プロセスへの適用に向けた CO<sub>2</sub> 吸収能の評価実験の実施が課題であり、こうした課題に今後取り組む必要がある。その上で、実際の CO<sub>2</sub> 大量排出プロセスにおける適用性についてまずはラボスケールで検討した上で実用化に向けて取り組む必要がある。

### 【本文】

## 2. 研究成果及び考察

### 2.1 実験

#### 2.1.1 実験試料

試料として、代表的な MOF である ZIF-8(比表面積: 2000 m<sup>2</sup>/g, 平均細孔径: 0.7 nm), イオン液体には CCS への応用が期待されている [Bmim]BF<sub>4</sub>(1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, モル質量: 226.23 g/mol)を用いた。

### 2.1.2 実験方法

実験ではまず MOF とイオン液体、及び助溶媒であるメタノール(20 mol%)を封入したバスケットを高圧セル内に入れ、CO<sub>2</sub> を供給した。続いて、所定温度・圧力条件下で高圧セル内を攪拌し、所定時間経過後に高圧セル内を減圧することで目的のサンプルを得た。実験条件として、温度は 40°C~60°C、圧力は 18 MPa とし、含浸時間はイオン液体含浸量に関する予備検討の結果を踏まえ 24 h とした。

### 2.1.3 分析方法

作製したサンプルの分析においては、SEM または TEM(走査型 or 透過型電子顕微鏡)により MOF 細孔内のイオン液体含浸状態を評価し、TGA(熱重量分析)によりイオン液体含浸量を、窒素吸着法にてイオン液体含浸前後の MOF の細孔構造の変化をそれぞれ分析した。

## 2.2 結果と考察

超臨界流体法によるイオン液体[Bmim]BF<sub>4</sub> 含浸前後の ZIF-8 の画像解析について、MOF 細孔内の様子を観察可能な TEM 像においては超臨界流体イオン液体含浸前後で大きな変化は確認されなかった。これはイオン液体が液体であるため TEM における電子を透過したためと推察する。

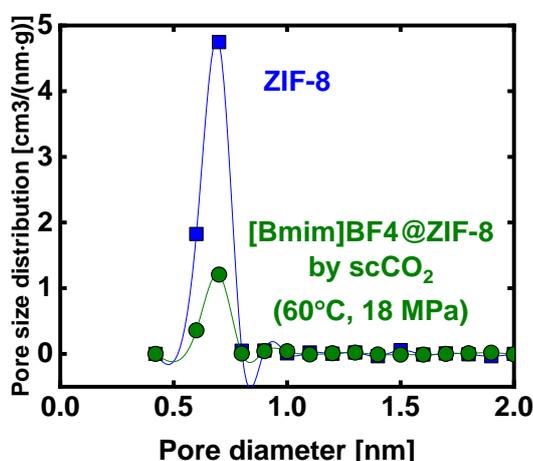


図 1 超臨界流体法によるイオン液体含浸前後の ZIF-8 の細孔径分布

表 1 超臨界流体法によるイオン液体含浸前後の ZIF-8 の物性

Sample	ZIF-8	[Bmim]BF <sub>4</sub> @ZIF-8 by scCO <sub>2</sub> (60°C, 18 MPa)
Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	0.67	0.17
Specific surface area [m <sup>2</sup> /g]	2006	475
Mean pore diameter[nm]	0.70	0.70

上記の結果を踏まえ、N<sub>2</sub> 吸着法によって MOF 細孔内へのイオン液体の含浸の有無を確認することとした。超臨界流体法によるイオン液体含浸前後の ZIF-8 の N<sub>2</sub> 吸着等温線の測定結果からは、イオン液体含浸後は N<sub>2</sub> の吸着量が大幅に減少していることが確認できた。これはイオン液体が MOF 細孔内へと導入されたためと考えられる。図 1 にこの吸着等温線を MP 法[7]により解析することで得られた超臨界流体法によるイオン液体含浸前後の ZIF-8 の細孔径分布を、表 1 に t 法[7]により解析した比表面積、細孔容積及び平均細孔径を示す。図 1 及び表 1 より、イオン液体[Bmim]BF<sub>4</sub> 含浸後の ZIF-8 の細孔容積や比表面積は大幅に低下していることから、超臨界流体法によるイオン液体の MOF 細孔内への含浸を達成できたものと考えられる。また超臨界流体法により作製したイオン液体含浸 MOF におけるイオン液体含浸量の温度依存性について検討した結果、温度増加に伴いイオン液体含浸量が低下する傾向が確認された。これは温度増加に伴って変化するイオン液体の超臨界流体への溶解度や MOF 細孔内における CO<sub>2</sub> 及びイオン液体の吸着平衡が影響していると推察されるが、他の温度条件における実験やこれら関連する諸物性の定量的把握も含めたより詳細な検討が必須である。今後は他のイオン液体種・MOF 種における検討、圧力条件についての検討、及び実際の CCS プロセスへの適用に向けた CO<sub>2</sub> 吸収能の評価実験を実施する必要がある。

[7] J.H. de Boer *et al.*, *J. Catal.*, **4**, 649-653(1965).

報告書番号	22地球環境—156		
研究テーマ	海洋性珪藻における鉄感知機構の応用技術開発		
	所 属	役 職	氏 名
	関西学院大学大学院 理工学研究科	博士研究員	松井 啓晃

### 【申請書記載の目的】

環境中の二酸化炭素の削減が望まれている近年、ブルーカーボンの制御は大きな課題の一つである。海洋に鉄散布することで、藻類の発育を増長し、光合成による炭素固定を促す試みは既になされているものの、適切な鉄散布条件を決定することは困難である。本研究では、海洋藻類が海水中の鉄欠乏を識別する分子機構を理解することで、過不足なく藻類に鉄を供給できる条件を追求することを目的とした。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度 : 85%）

珪藻鉄バイオレポーターの性能評価の結果、50nM以下の鉄を感知すること、かつ、強光、水温、塩濃度、およびpHに影響をうけることを明らかとした。また、高炉スラグの鉄は珪藻が利用可能だが、製鋼スラグの鉄は利用不可能であることを示した。さらに、沿岸付近の海水に珪藻が利用可能な鉄を判別したことから、珪藻鉄バイオレポーターの有用性を示した。本成果は、従来の無機分析技術では困難だった生物利用可能な鉄判別を簡易化し、海洋の鉄肥育のハードルを低減することで水産資源の増大が期待される。

### 【本文】

珪藻鉄バイオレポーターの性能を評価するために鉄感度を調べた。珪藻培養液 10 mL に対し、II 価鉄 :  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  または III 価鉄 :  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を変化し、20 nM、50 nM、100 nM、および 500 nM それぞれを添加し、鉄バイオレポーターの検討を行った。培養 3 日後の相対蛍光強度を鉄濃度と対応させてグラフを作成した結果、図 1 のように鉄濃度が高くなるにつれて蛍光が低下するシグモイド曲線が描けた。50 nM 以上で蛍光に顕著な差が見られたことから、本バイオレポーターの感度は 50 nM 以下までの鉄欠乏を感知することが分かった。

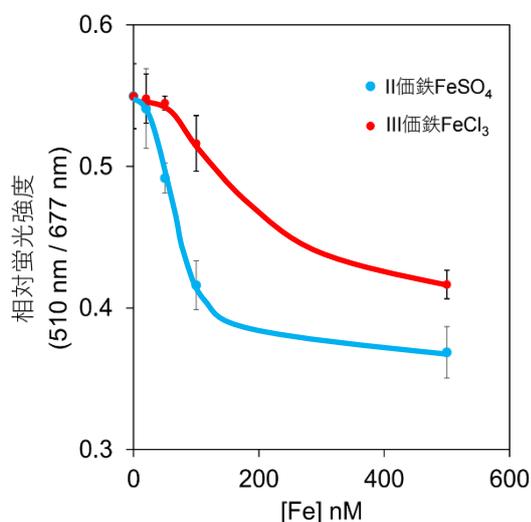


図 1. 鉄バイオレポーター感度検討

続いて、鉄鉱石から鉄を製錬した際に生じる鉄スラグが海洋の鉄肥育に利用できるか調べるため、鉄バイオレポーターアッセイを行った。オートクレーブ滅菌処理した鉄スラグ 0.1 g に対して鉄バイオレポーター珪藻の懸濁液 10 mL を添加して蛍光強度の変化を測定した結果、高炉スラグを添加することで蛍光が低下したが、製鋼スラグを添加した場合は蛍光が上昇した (図 2)。この原因として、製鋼スラグから遊離したカルシウムが直接鉄シグナルを阻害した可能性と、海水 pH が上昇した可能性が考えられた。

この仮説を検証するため、カルシウムを添加したところ、蛍光に影響はなかったが、pH を上昇することで蛍光が上昇した。つまり、製鋼スラグを添加した際の pH 変化によって鉄の利用が制限された可能性が示唆された。

同様に、強光、温度、または高塩においてレポーターアッセイを行ったところ、光合成に影響する条件の場合、相対蛍光強度に顕著に影響が出ることが分かった。一方、土壌から流出する有機酸と鉄がキレート形成をすること藻類の鉄利用は影響されることから、クエン酸またはEDTAを添加して鉄バイオレポーターアッセイを行った。その結果、予想に反して相対蛍光強度に有意な差はなかった。今後、他の有機酸も検討する予定である。

鉄欠乏時は、電子伝達に必要なシトクロムが制限され、光合成活性を低下することが知られている。そこで、鉄欠乏細胞と鉄を添加して鉄欠乏から復帰2日目の細胞を用いて、クロロフィル蛍光測定を行った。その結果、鉄欠乏で顕著に電子伝達速度の指標である量子収率が著しく低下した(図3)。

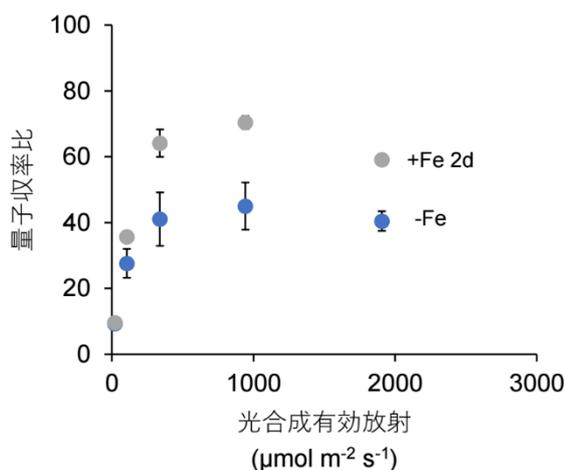


図3. 鉄欠乏時の量子収率変化

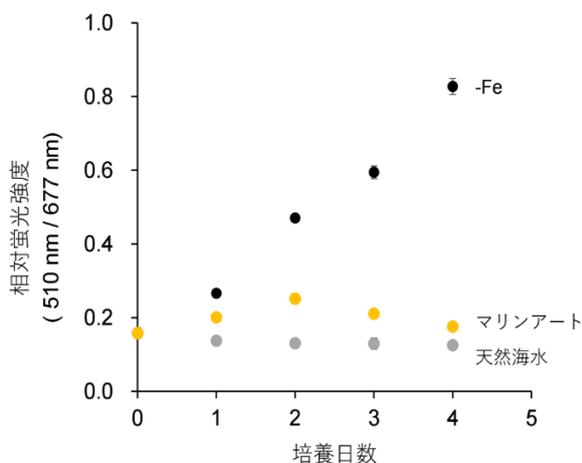


図4. 天然海水または人工海水における鉄バイオレポーターアッセイ

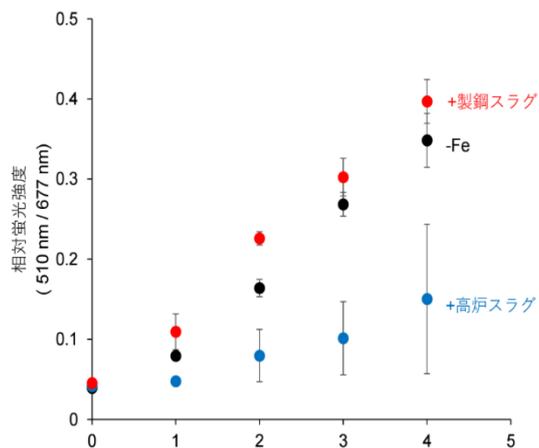


図2. 鉄スラグを用いた鉄バイオレポーターアッセイ

これは、鉄欠乏によって珪藻の光合成能が低下したことを正しく反映したデータである。しかし、炭素源、窒素源、またはリン酸などのその他の栄養源が枯渇した際も類似の生理現象が生じるため、鉄欠乏のみの判別に利用することは困難である。

最後に、実際の海水の鉄判別が可能かを調べるため、東京湾沿岸より採集した天然海水を用いて鉄バイオレポーターアッセイを行った。その結果、図4に示すように、-Fe培養では蛍光が上昇したのに対し、天然海水、および鉄を含む人工海水であるマリンアートにおいて蛍光が減少した。このことから、珪藻鉄バイオレポーターは人工および天然に関わらず、鉄の有無を検出することが示された。

本研究は、新規珪藻鉄バイオレポーターが様々な環境、添加物、および異なる海水における鉄の生物利用度を判別することを示した初めての知見となる。また、これらの結果から珪藻の鉄応答が鉄濃度のみならず、鉄の形態、環境条件、および生理的要因に密接な関係があることが示唆された。今後、社会実装に向けて、海洋環境における珪藻の分子応答メカニズムに即したバイオレポーターの改良を行う予定である。

報告書番号	21・22地球環境—158	
研究テーマ	高効率な環境発電シートのための p 型, n 型テーラーメイド半導体材料	
所属	役職	氏名
東京都立大学 大学院都市環境科学研究科	特任准教授	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】

本課題ではこの低温排熱から高効率に電力を得ることを目的とし、熱電カーボンナノチューブ (CNT) の p 型半導体 (正孔の数が電子よりも多い物質) と n 型半導体 (電子の数が正孔よりも多い物質) の双極から構成される双極型モジュールを実現する。加えて、p 型 n 型材料各々を徹底的にテーラーメイドすることにより、熱電発電モジュールで得られる電力を 1 mW まで向上させるほか、乏しい n 型材料の化学的安定性を確保する。これにより、ワイヤレスセンサや自立型発電として機能するセンサデバイスの土台を構築する。

### 【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出力 10  $\mu$ W 以上の耐水性発電デバイスは、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。今後この成果を足場にして、本代表は、継続研究にて最適材料を徹底的に探索し、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。

### 【本文】

通常、熱伝導度を見積ることが難しい有機熱電材料の性能は、ゼーベック係数  $S$  (p 型と n 型の半導体では、それぞれ  $S > 0$  と  $S < 0$ ) と電気伝導度  $\sigma$  を考慮した PF 値 ( $= S^2 \sigma$ ) で評価され、 $S$  値もしくは  $\sigma$  値を増加させると、高い PF 値を実現できる仕組みである。しかし、 $S$  値は電気伝導性を示す母体材料 (CNT) の有効質量に依存するため、キャリア移動度を増幅させて  $\sigma$  値を向上させる必要があるが、有機熱電材料分野では無機熱電材料と比較して、その方法論は極めて限定されている。特殊なポリマーを使用した高度に特殊な除去技術を除いては、CNT ベースのフィルムは次元性を持たないため、ファンデルワールス力によって密に結合しているフィルムのナノチューブ束を緩めるために、絶縁性ポリマーや界面活性剤などの可溶化剤溶液に一度分散する必要がある。通常、絶縁性有機材料が束と束の界面での電氣的接触を妨げるため、フィルム構造で高い  $\sigma$  を達成することは困難であり、この欠点を克服できる戦略は、フィルムタイプのフレキシブル/ウェアラブル電力変換デバイスの潜在的な用途をさらに拡大する。

種々のポリマー (ポリエチレングリコール: PEG、ポリビニルアルコール: PVA、ポリビニルピロリドン: PVP、ゼラチン、ポリ  $\gamma$  シクロデキストリン: P $\gamma$  CyD) で調製された CNT 熱電フィルムを作製し、その熱処理前後の熱電特性を調べた (図 1)。焼成処理により、すべての試料は正の  $S$  値を示し、p 型半導体特性であった。特に、n 化されていた CNT においてもこの挙動は確認され、焼成によりナノチューブをコートしていたポリマーが除去されたことを示した。ポリマーラッピング CNT の  $\sigma$  値は熱処理により、向上することがわかった。これは、バンドル間の電氣的接触を阻害す

る絶縁性層が、除去された実験的証拠である。結果として、フィルム内の残留高分子が熱分解されると、CNTのp型化とPF値の明確な向上がもたらされた。

加えて、CNTドーピングは1993年の発見以来、広範囲に研究されてきたが、n型ドーピングの概念・機能化は依然として不完全なままである。一方、CNTのnドーパントであるジェミニ型界面活性剤をスクリーニング試験した

ところ、フィルム内のnドーパント絶縁量を制御することが、CNTネットワークを介した電荷キャリアの輸送とn型半導体特性を改善させることが分かった。つまり、ドーパント物質の諸物性から、特に水溶性の高いジェミニ型界面活性剤を使用することが、n型CNT調製の機能を克服する有効な手段であることが今回の検討で明らかとなった。一方、双極型デバイスを構成するn型動作ではCNTの適切なドーピングは永続的な問題であり、その寿命に影響を与える主な要因は、ドーピングされたナノチューブに吸着する大気中の酸素や水分による酸化である。水に対するn型材料とモジュール出力の安定性を調べるために、10ペアp-n TEGを2.7Lの水へ含浸したのち、定期的に取り出してモジュール出力( $\Delta T = 45$  および  $75$  K)を調べた。その結果、 $\Delta T$ の関数としての10ペアp-n TEGの初期最大出力値は、少なくとも40日間安定したことが証明された。これは、n型CNTの化学的な安定性が確保された $10 \mu\text{W}$ 以上の出力を実現した初の水処理可能なモジュールの実証試験である。将来的には軽量でフレキシブルな有機熱電モジュールが、IoTデバイスに電力を供給するために、水環境から恒久的に熱を採取するための高効率な手段を提供する重要な一歩である。提案された手法は、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推進す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している。

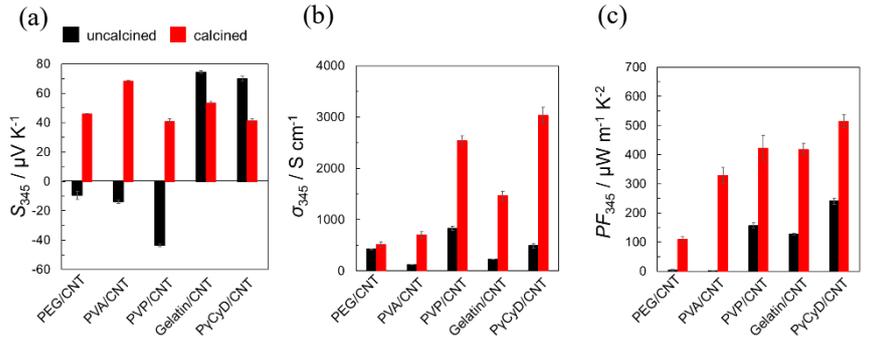


図7 さまざまなポリマー/CNTフィルムの (a) ゼーベック係数、(b) 導電率、および (c) 熱電出力因子に対する焼成の影響。

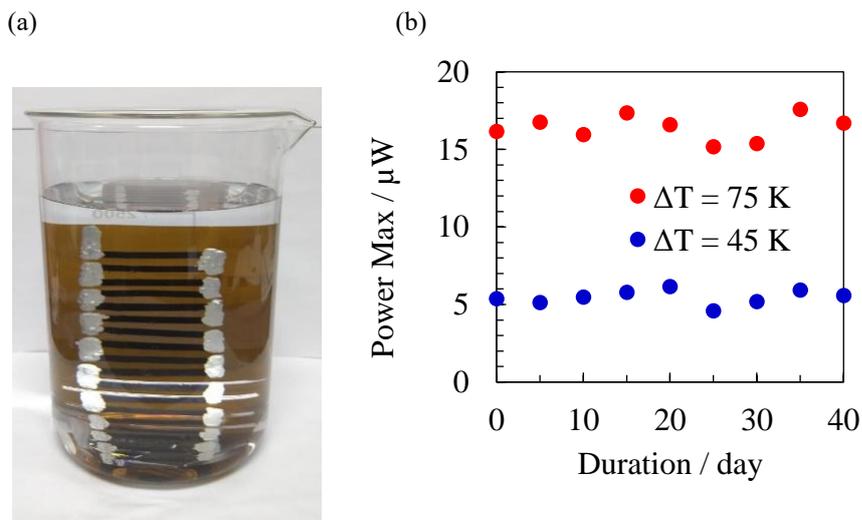


図2 (a) 10 p-n TEG デバイスの水浸漬試験の写真。(b) 10 p-n TEG 熱電発電機のホットエンドとコールドエンド間の温度差が 45 および 75 K デバイスの最大出力の浸漬期間に対する変化

報告書番号	22-23 地球環境-162	
研究テーマ	ゼロカーボン充填層型製鉄プロセスに向けた新規動力学モデル開拓	
	所 属	役 職
	東北大学多元物質科学研究所 デルフト工科大学	准教授 客員研究員兼任
	氏 名	夏井 俊悟
	東北大学多元物質科学研究所	教授
		埜上 洋

### 【申請書記載の目的】

反応効率最大化を追求した結果宿命的に生じる問題として、充填層構造内で鉱石が一部高温で軟化・凝集する現象（ペレットクラスター化を含む）に注目し、プロセスの生産性だけでなく CO<sub>2</sub> 削減効率にも大きな影響を与える還元ガスの閉塞現象を追求できる新規モデルの開発、および具体的解析に挑戦する。装入物配置と変形制御などの充填層構造のデザインを見据え、異なる酸化鉄粒子形態と還元率に関連させたモデル解析により炉内移動現象を明確にし、操業設計に資する基本的な知見拡充を目的とする。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度： 95 %）

焼結鉱を還元率により変化する固液共存酸化物相（コア）および多孔質の鉄核（シェル）の2層構造として離散化し、降伏応力が異なる Bingham 流体として解いた。焼結鉱を X 線 CT にて撮影して得られた断面像の画素値分布を二値化することで内部に空隙を含む焼結鉱形状を数値データ化したうえ、鉄酸化物 3 次元還元モデルに鉱石形状データを適応して還元率分布に対応する組成を推定、幾何的に変形を追跡する Shape Matching 法にてシェルの軟化変形を解いた。研究期間内に具体的な充填層変形シミュレーションを実施でき、得られた変形充填層構造中のガス流動解析までの定量評価法確立に成功したといえる。

### 【本文】

地球温暖化問題を背景とした、カーボンニュートラル実現への取り組みは国際的な潮流である。水素直接還元 (H<sub>2</sub>-DRI) は、水素(H<sub>2</sub>)を使用した鉄鉱石ペレットの直接還元反応を進行させる直接還元シャフト炉と、化石燃料フリーの電気を使用して水素を製造するための多数の電解装置が備え付けられる。このようにして得られる直接還元鉄(Direct Reduced Iron, DRI)を製造する方法は、高炉に依らない新世代型の製鉄法として着目されている。研究期間中の欧州での DRI を中心とした脱カーボン鉄の製造の動向を調査したところ、従来の高炉による鉄鋼の生産量は、全世界で僅かに年率数%の伸びであるのに対して、直接還元製鉄法による鉄鋼生産量は、1970 年の約 800,000 トン/年から 2005 年の約 55,000,000 トン/年と飛躍的な増加を示すなどの情報を得た。その結果、欧州においては CO<sub>2</sub> が減少傾向である一方、世界全体では CO<sub>2</sub> 排出量が増加傾向にある。インドは製鉄産業が活況を呈しており、国別の生産量では中国に次ぐ 2 位だが、伸び率では中国を上回る。インド政府は 2030 年の粗鋼生産能力を 3 億トンと 15 年比で 2.5 倍に高める目標を掲げている。また、ASEAN の鉄鋼業の構造も大きく変化しつつあり、将来的には粗鋼生産能力が 1 億トンを超える高炉一貫製鉄所建設のプロジェクトが走っている。このように、世界的に見た水素製鉄・CCUS 等を活用する製鉄工程の CO<sub>2</sub> 排出量の実質ゼロの目標を実現するシナリオにおいては、DRI など”New breakthrough technologies”だけでなく現行高炉に対して優れたプロセスオペレーションを実現することが重要となる。

これまでの製鉄プロセスは、反応効率を追求した結果、ほぼ一貫して充填層構造中に還元ガス(COやH<sub>2</sub>)を流通させる形態をとり、還元ガス流路を確保するための構造材料として鉄鉱石充填層が含まれることを特徴とする。鉱石が一部高温軟化して1100K以上で部分的に溶融する鉱石の凝集現象、シャフト炉のペレットクラスター化などに注目すると、空隙の減少によって引き起こされるガスの停滞が大幅な圧力損失を引き起こす。本研究では、製鉄プロセスにおいて宿命的に生じる問題として重要な熱および物質移動の停滞を取り上げ、これを深く解析するためのモデル開発を検討した。焼結鉱の融着のほかペレットクラスター化等を含む充填層構造内で鉱石が一部高温で軟化・凝集する現象に注目し、プロセスの生産性だけでなくCO<sub>2</sub>削減効率にも大きな影響を与える還元ガスの充填層構造中閉塞現象を追求できる新規モデルの開発、および具体的な解析を実施した。装入物配置と変形制御などの充填層構造のデザインを見据え、異なる酸化鉄粒子形態と還元率等の化学組成分布に関連させたモデル解析により炉内移動現象を明確にし、操業設計に資する基本的な知見拡充を目的とした。

焼結鉱を還元率により変化する固液共存酸化物相(コア)および多孔質の鉄核(シェル)の2層構造として離散化した単一焼結鉱の軟化変形モデルを構築した。幾何的に変形を制限するShape Matching法にてシェルの軟化変形を解き、制限するシェルの運動およびコアの運動を降伏応力が異なるBingham流体として解いた。離散化方法はSPH法を用いることで、格子法では再現が困難な界面における複雑な運動を解析可能なモデルを提案した。

鉱石変形過程の数値解析を行う上で、まずコア・シェル構造を持つ焼結鉱のデジタルデータを構築した。焼結鉱をX線CTにて撮影して得られた断面像の画素値分布を二値化することで内部に空隙を含む焼結鉱形状を数値データ化した。次に、鉄酸化物3次元還元モデルに鉱石形状データを適応して総括還元率 $R_c$ に対応する組成を推定して、各計算格子の還元率の値によりコアおよびシェルに二値化することで還元率により変化するコア・シェル構造を数値データ化した。還元率および温度が焼結鉱の変形に及ぼす影響を調査するため、異なる予備還元率・温度にて単一焼結鉱の高温変形試験を行った。その結果、焼結鉱の収縮率は還元率の低下および保持温度の増加に伴い増加することが確認された。この結果をもとに、①還元率変化が鉱石変形挙動に及ぼす影響 ②温度が鉱石変形挙動に及ぼす影響の軟化変形モデルにおける再現性を検討した。同時間還元率が異なる焼結鉱および温度により変化すると考えられるシェルの硬さを示すStiffnessパラメータ $\alpha$ による軟化変形モデルにおける焼結鉱の収縮率の違いを調査した結果、収縮率は還元率および $\alpha$ の低下に伴い増加することが確認された。このことから、本モデルの妥当性が示された。

最終的に焼結鉱粒子の軟化変形モデルによる解析を実施し、シェルのstiffnessパラメータを種々変化させて水平方向の自由表面の形状を高温変形試験により得られた形状と比較することでフィッティングを行い、各温度条件で還元率に依らず一定の値を得た。単一焼結鉱の動力学モデルを充填層に適応して、下部コークス層、鉱石層および上部コークス層からなる充填層の変形過程およびそれに伴う内部構造変化を調査した。その結果、還元率および $\alpha$ の低下に伴いシェルの平均高さが減少した。鉱石層にて最低値のピークを持つ充填層の高さ方向空隙体積分布は、還元率および $\alpha$ の低下に伴い鉱石層の下層に変位した。コアの流出挙動に関しても還元率および $\alpha$ による変化が確認された。このように、焼結鉱のコア・シェル構造および鉄シェルの強度による充填層内部の鉱石粒子の軟化変形挙動および構造変化を定量的に評価可能であることを示した。充填層変形シミュレーションで得られた変形充填層構造中のガス流動解析を行った。還元率および $\alpha$ の低下に伴い鉱石層の圧力変化の増大やガス流路の狭小・閉塞が顕在化したことから、鉱石の変形およびそれに伴うコアの流出による空隙の減少が通気抵抗を増大させることが示唆される。当該モデルは、従来よりも広いスケールでの閉塞現象の理解に向けたツールとして有用と考えられる。

報告書番号	22-23 地球環境-164		
研究テーマ	バイオリファイナリー候補細菌のセルロース系バイオマス糖化機構		
	所 属	役 職	氏 名
	三重大学 教育学部 三重大学大学院 生物資源学研究科	准教授 教授	市川 俊輔 荻田 修一

### 【申請書記載の目的】

バイオリファイナリー技術の高度化を達成するために、細菌のセルロース系バイオマス分解メカニズムを解明する。特に、高い分解活性を持つ細菌 *Clostridium thermocellum* のゲノム DNA メチル化が遺伝子発現と酵素生産に及ぼす影響を網羅的に解析する。さらに、メチル化酵素遺伝子欠損株を作成し、分解活性に重要な因子を特定する。以上の成果を通して、環境負荷の低いバイオ燃料・化学品生産技術の確立に貢献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 : 60 %）

*C. thermocellum* ゲノム DNA メチル化が、セルロース系バイオマスの種類によって変動することを明らかにした。加えてメチル化酵素遺伝子欠損株の作成に成功し、ゲノム DNA メチル化と酵素遺伝子発現およびセルロース系バイオマス分解活性との関係を明らかにするための基盤を作ることができた。本研究を進展させて得られる知見を活かし、セルロース系バイオマス分解活性を増強した細菌株を開発することにより、酵素添加不要なバイオリファイナリー技術の確立に貢献し、低コスト・低環境負荷のバイオ燃料・化学品生産の実現に寄与できる。

### 【本文】

合成生物学の発展にともない、糖液から液体燃料・プラスチック原料・化成品など、あらゆる原油の代替化合物が生産できるようになりつつある（バイオリファイナリー）。カーボンニュートラルの観点より、糖液は、地球上に膨大に存在し再生可能で未利用な資源であるセルロース系バイオマスから得ることが求められている。報告者は、セルロース系バイオマスからの物質生産プロセスの抜本的簡略化を達成するために、糖化酵素の添加を省き、細菌を培養することでセルロース系バイオマスから糖液を生産する技術（Biological simultaneous enzyme-production and saccharification: BSES）や、燃料化合物を生産する技術（Consolidated bioprocessing: CBP）に着目している。土壌細菌 *Clostridium thermocellum* は、セルロース系バイオマス分解活性が高いために、BSES と CBP の候補微生物と位置づけられている。*C. thermocellum* は多種の分解酵素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。分解酵素生産は、遺伝子発現レベルを調節することで制御される。遺伝子の実態である DNA には、メチル化など化学修飾がされており、細菌においてこの DNA 修飾が遺伝子発現に関わることが明らかになりつつある。

本研究では近年の解析技術進歩により可能となったゲノム DNA 化学修飾状況の網羅的解析により、*C. thermocellum* の精密な分解酵素生産調節メカニズムを明らかにする。加えて、DNA メチル化状況を変化させた *C. thermocellum* 株を作成して、生産される分解酵素を解析することによって、セルロース系バイオマ

ス分解活性にとって重要な分解酵素の探索を行うことを目的とした。

セルロース系バイオマスとしての粉碎稲わら粉末、精製セルロース、セルロースの分解物であるセロビオースを用いて、*C. thermocellum* を培養し、増殖中の細胞（対数増殖期細胞）を回収した。回収した細胞からゲノム DNA を抽出し、Sequel II によってゲノム DNA の 1 分子リアルタイムシーケンスを行い、メチル化解析に十分なデータ量 (3-50Gb/sample) を取得することができた。メチル化解析の結果、*C. thermocellum* ゲノム DNA 中で、N6-methyladenosine (m6A) は 10,478 部位、N4-methylcytosine (m4C) は 17,129 部位で検出された。各培養条件での有意に ( $p < 0.05$ ) 再現よく変動している DNA メチル化部位として、m6A は 23 部位、m4C は 315 部位を特定できた。各 DNA メチル化部位に対応する遺伝子リストを作成することができた (表 1)。俯瞰してみた場合、*C. thermocellum* ゲノム DNA 中の m6A と m4C はともに、稲わらで培養した場合に少なかった。DNA メチル化の変動は、セルロース系バイオマス分解に関わると予想される遺伝子 (type 3a cellulose-binding domain protein, cellulosome anchoring protein cohesin region, dockerin, glycosyl transferase, glycoside hydrolase, carbohydrate binding など) をコードする領域でも多数生じており、分解酵素生産調節に機能していることが予想される結果を得ることができた。

ゲノム DNA メチル化の遺伝子発現調節への寄与を明確に検証するために、DNA メチル化を欠失した株を作成して解析することが重要になる。まず、*C. thermocellum* ゲノム中から、DNA メチル化に関与する可能性がある遺伝子を 13 個リストすることができた。このうち Clo1313\_2275 遺伝子は、DNA アデニンメチル化酵素である可能性が高いと考え、この遺伝子の欠損株作成を試みた。ターゲット遺伝子周辺の DNA 領域を *C. thermocellum* に導入することで、相同組み換えでのメカニズムによって、任意の遺伝子を欠損させることができる。抗生物質耐性と FUDR によるネガティブ選択、PCR 法を用いたプラスミドの導入確認を通して、対象遺伝子領域に *cat* 遺伝子配列が挿入された目的の遺伝子欠損株を取得できていることが確認できた。

表 1 : 各培養条件で変動する *C. thermocellum* ゲノム DNA 中の N6-methyladenosine (m6A) 部位

position	cellobiose	cellulose	rice_straw	locus_tag	feature key	product
174302	+	-	-	Clo1313_0158	CDS (pseudo)	
271975	+	+	-	Clo1313_R0007	tRNA	tRNA-Met
349631	+	+	-	Clo1313_0318	CDS	translation elongation factor G
463710	+	-	-			
497395	+	+	-	Clo1313_R0013	rRNA	16S ribosomal RNA
501386	+	+	-	Clo1313_R0015	rRNA	23S ribosomal RNA
999765	+	+	-	Clo1313_0862	CDS	hypothetical protein
1791504	+	+	-	Clo1313_1536	CDS	chromosome segregation and condensation protein ScpA
1911387	+	+	-			
1911394	+	+	-			
1915088	+	+	-		repeat_region (CRISPRS)	
1962628	+	+	-	Clo1313_1677	CDS	FAD-dependent pyridine nucleotide-disulfide oxidoreductase
1981018	+	+	-	Clo1313_1690	CDS	periplasmic solute binding protein
1983893	+	+	-			
2125732	+	-	-	Clo1313_1817	CDS	type 3a cellulose-binding domain protein
2305191	+	+	-	Clo1313_1962	CDS	type 3a cellulose-binding domain protein
2453060	+	+	-	Clo1313_2087	CDS	transposase IS200-family protein
2589341	-	+	-			
2691961	+	+	-	Clo1313_2284	CDS	hypothetical protein
2839225	+	+	-			
2984529	+	+	-			
2984597	+	+	-	Clo1313_R0057	tRNA	tRNA-Gly
3213191	+	+	-	Clo1313_2731	CDS	amidohydrolase

m6A が検出された部位を+で、検出されなかった部位を-で示す。検出された部位でコードされている遺伝子がリストされている。

報告書番号	22-23 地球環境-165		
研究テーマ	気体溶解技術による新規二酸化炭素の分離・回収・利活用プロセス		
	所 属	役 職	氏 名
	山口大学工学部	教授	今井 剛

### 【申請書記載の目的】

現在、地球温暖化への対策が急務であり、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を分離・回収・貯蔵する技術が必須である。構造が簡単でイニシャルコストが低く、分離・回収したCO<sub>2</sub>の貯蔵・利活用が難しい化学薬品等を一切用いないCO<sub>2</sub>分離・回収・貯蔵技術はいまだ開発されていない。そこで、本研究では実用化を見据えた、水のみ(海水も対象)を媒体とした高効率気体溶解装置によるCO<sub>2</sub>分離・回収・貯蔵・利活用プロセスに関する研究開発・完成を目的とした。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100%)

研究目的に対する成果は、構造が簡単でイニシャルコストが低い、新規発想に基づく水の薄膜の積極的形成による気体交換の加速を利用した高効率気体溶解装置が開発できたことである。社会・環境技術に対する貢献・発展性は以下の通りである。本研究では、CO<sub>2</sub>が低濃度である場合の対象ガス(排ガスなどを想定)から分離性能を、気体溶解装置の設計条件を変更することによる水道水へのCO<sub>2</sub>溶解実験と、ノズルから噴射される噴流の形状と衝突円筒内の液膜形成の様子から検討し、衝突噴流による液膜の形成を利用した高効率気体溶解装置をベンチスケールで完成させた。以上より社会・環境技術に対して貢献でき、その発展性が期待できる。

### 【本文】

CO<sub>2</sub>分離・回収技術に求められるポイントは、

- (1)小規模なCO<sub>2</sub>排出源に適用可能であること
- (2)安全であること
- (3)水中へCO<sub>2</sub>を高効率に溶解できること

であり、これを踏まえ、本研究では高効率気体溶解装置の開発を行った。図-1に示す本研究で開発した高効率気体溶解装置とは、CO<sub>2</sub>吸収用の液体をポンプによって加圧し、溶解タンク上部の噴射ノズルを通過させ、衝突円筒底面に勢いよく衝突させることで供給した液体をほぼ全て液膜へと変化させ、水中へのCO<sub>2</sub>溶解・気体からのCO<sub>2</sub>分離効率を向上させるものである。本装置は溶解タンク内が噴射ノズルと衝突円筒のみという非常に簡易な構造をしているため、その気体

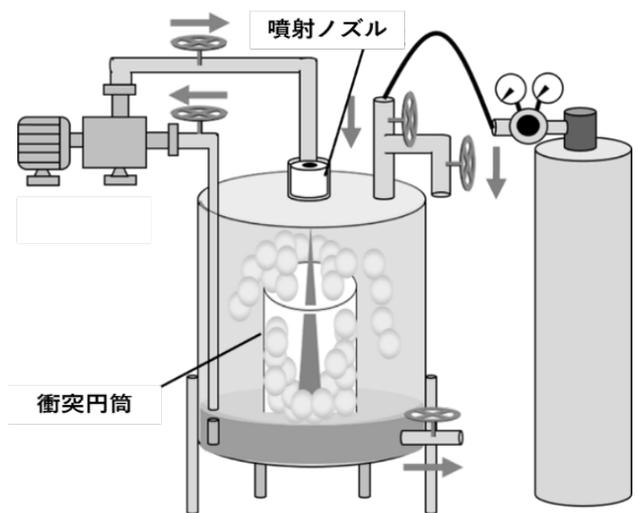


図-1 高効率気体溶解装置

溶解効率は噴射ノズル径  $D$ [mm]と衝突距離  $H$ [mm]の2つの装置設計条件に大きく影響を受けると考えられる。

本研究では、衝突噴流による液膜の形成を利用した  $\text{CO}_2$  溶解技術である高濃度気体溶解装置について、装置設計条件であるノズル径と噴流衝突距離を変更した  $\text{CO}_2$  溶解実験 (表-1 参照) を行い、本装置による  $\text{CO}_2$  溶解性能について検討を行った。

さらに、噴流の可視化による  $\text{CO}_2$  溶解機構の検討を行い、ノズル径による噴流の形状変化 (図-2 参照) と衝突距離による液膜形成 (図-3 参照) について実験的に把握した。これらの結果から、高効率気体溶解装置の  $\text{CO}_2$  溶解機構について考察し、高効率気体溶解装置における  $\text{CO}_2$  の溶解には以下の4つの傾向を見出した。

表-1 実験条件

運転条件	初期水温: $T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	20
	装置内圧: $P$ [MPa]	0.3
	混合ガス割合 [%]	$\text{CO}_2 : \text{N}_2 = 25:75$
設計条件	ノズル径: $D$ [mm]	3,4,5,6,8,10,12
	衝突距離: $H$ [mm]	100,200,300

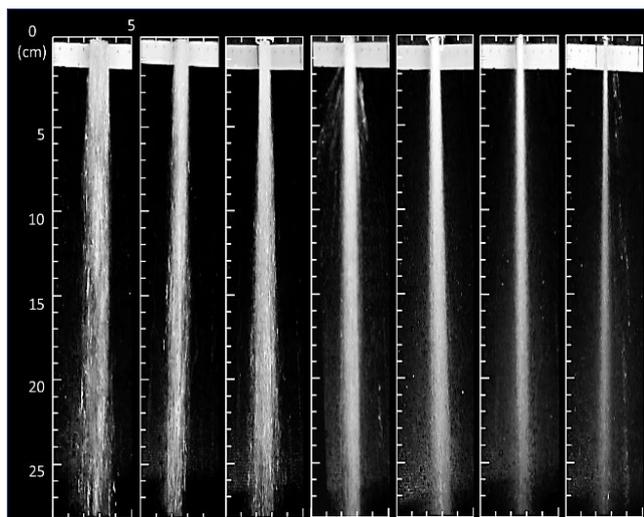


図-2 噴流の形状 (左から  $D=12,10,8,6,5,4,3\text{mm}$ )



図-3 液膜の形成 (左から  $D=3,8,12\text{mm}$ )

以上、衝突噴流による液膜の形成を利用した  $\text{CO}_2$  溶解技術である高濃度溶解装置について、装置設計条件であるノズル径と噴流衝突距離を変更した  $\text{CO}_2$  溶解実験を行い、本装置による  $\text{CO}_2$  溶解性能について検討を行った。本研究で得られた知見を以下にまとめる。

1. 水中の炭酸ガス濃度増加量  $\Delta \text{CO}_2$  と設計条件の関係を考察した。  
設計条件を変更することにより  $\Delta \text{CO}_2$  に2倍以上の差がみられた。また、各ノズル径  $D$  における  $\Delta \text{CO}_2$  のピークが衝突距離  $H$  によって異なることから、各ノズル径に対して最適な衝突距離が存在することが明らかとなった。本実験では、 $D=3,4,5,12\text{mm}$  で  $H=300\text{mm}$ 、 $D=6,8,10\text{mm}$  で  $H=100\text{mm}$  であった。
2. 高効率気体溶解装置を用いた  $\text{CO}_2$  分離能力は、 $\text{CO}_2$  割合が25%の低濃度な混合ガスから70~80%程度の除去が可能であった。
3. 噴流の形状と液膜形成の観察により本装置の  $\text{CO}_2$  溶解には設計条件によって4つの傾向が確認された。
4. 衝突距離  $H$  が短い場合の噴流衝突力  $F$  は、円筒外への水の飛散を考慮し設定する必要がある。また、 $H/D$  が同値を示す場合も、設計条件により  $\Delta \text{CO}_2$  に差が確認された。

本装置はほぼ開発が完了した (ベンチスケール装置を完成させた) が、実スケールへのスケールアップが完了していないため、今後早い段階で実スケールへのスケールアップ条件について検討を完了し、実用化を目指したい。

以上

報告書番号	22-23 地球環境-166		
研究テーマ	鉄鋼スラグの有機炭素固定能力を利用した炭素隔離技術の開発		
所属	役職	所属	
静岡大学グローバル共創科学部	助教	Kim Kyeongmin	

### 【申請書記載の目的】

温暖化ガスの根源となる沿岸域の有機炭素が固定できれば海洋の炭素隔離は飛躍的に向上し、新たな炭素中立が期待できる。鉄鋼スラグが散布された海底では、鉄が有機物を底泥に固定する効果が期待できる。鉄鋼スラグは藻場の基盤材料、被覆材料など、海域で幅広く利用されているが、鉄鋼スラグの炭素固定能力(量・機構)は明らかにされていない。本研究の目的は鉄鋼スラグを炭素固定材料としての機能を明らかにすることである。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 85 %)

本研究では、鉄鋼スラグを用いた沿岸域でのカーボン隔離に関する目的を達成度 85%と自己評価する。鉄鋼スラグは土壌有機物の含有量を 5.1%増加させ、炭素密度を 1.9 倍向上させることを現地調査により明らかにした。また、鉄鋼スラグで造成した干潟における底生動物の定着や藻類の増殖を確認し、生物学的炭素隔離の可能性を示した。この成果は、沿岸環境の修復と温室効果ガス削減に寄与し、持続可能な社会の構築に貢献する発展性を有する。

### 【本文】

本研究の目標である、「鉄鋼スラグによる有機炭素固定量とその機構の解明」のために現地調査を行った(図-1)。福山内港に1年間(2021~2022年)設置したメソコズム(seabed mesocosm)を通じて、本研究で計画した方法をもとに鉄鋼スラグが固定した炭素量を算定しており、さらに炭素の構造分析により鉄鋼スラグの炭素固定メカニズムを調査した。また、過去に同様に設置されたメソコズム(suspended mesocosm)及び福山内港全域にわたった土壌有機物に関する分析結果(St.1からSt.5)を本実験結果の妥当性の検証及び補充するためのデータとして活用した。

堆積物の強熱減量(IL)含有量から有機物含有量を測定した(図-2)。St.2に設置したメソコズムでは、新生堆積物(RDS)およびコントロールはそれぞれSt.1およびSt.2のものとして一致したが、スラグは特異な傾向を示した。すなわち、IL375-600はRDSおよびコントロールに比べてスラグ層で40%以上増加し、IL100-300およびIL300-375もコントロールに比べて高かった。スラグのIL100-300はコントロールおよびSt.2よりも高かったことから、不安定土壌有機物の分解または溶存有機物の重合が抑制された

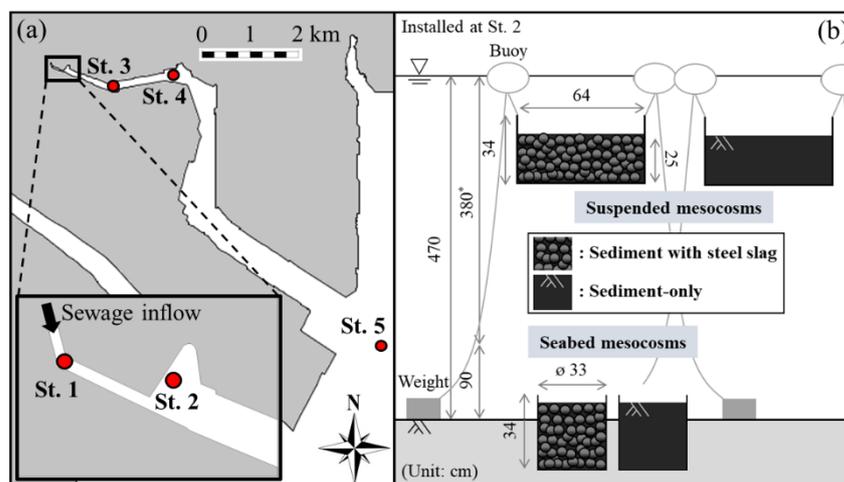


図-1 福山内港で実施した調査の模式図

ことが示唆された。全体として、1年間継続した懸濁メソコズムにおいて、スラグは自然環境と比較して土壤有機物の分解を18%遅らせただけでなく、土壤有機物を重合させた。

メソコズムにおける底生動物の個体数を調査した(図-3)。自然環境(コントロール)では動物が確認されていない一方、スラグ検体では相当量の底生動物が確認された。本調査で詳細な水質分析は実施されなかったが、鉄鋼スラグの嫌気性水質の改善能力は福山内港での調査をはじめとする多数の研究により実証されており、本調査での底生動物の増加は鉄鋼スラグの水質改善によるものと推定される。したがって本調査により鉄鋼スラグを海底に敷設することで生態系造成を通じてブルーカーボンの固定の可能性が確認された。

福山内港のスラグ干潟は、大潮の干潮時に一時的に水面上に露出する。図-4は、炭素隔離がスラグ干潟での藻類の増殖によって期待されることを示唆している。藻類は光合成を通じてスラグ干潟に溶存酸素を供給し、好気性生態系の定着に貢献する可能性がある。つまり、スラグ干潟は豊富な石灰化動植物(例えば、カニ、カタツムリ、二枚貝、石灰化藻類およびアミフェラ)の生息地を提供し、高密度ブルーカーボン生態系が期待できる。また、スラグからの鉄イオンに溶存酸素を供給することは、本研究で提案した土壤有機物の安定化において酸化結合の影響因子となり得るため、機能的かつ定量的な藻類の解明により、カーボン隔離のためのスラグの利用が拡大すると期待される。

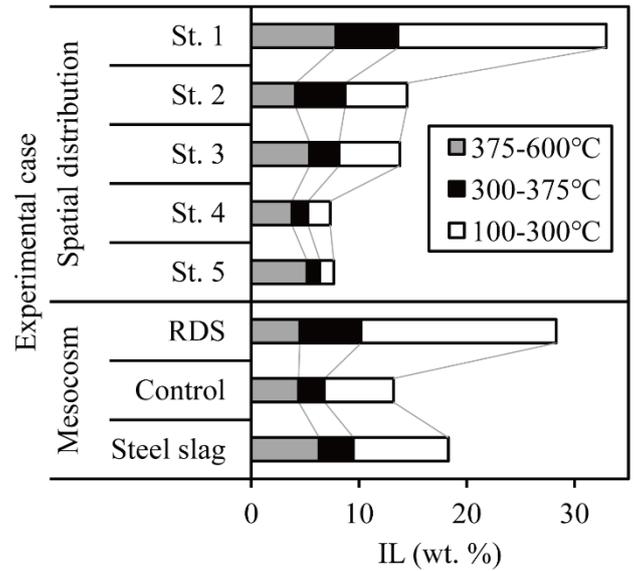


図-2 福山内港における St. 1 から St. 5 までの土壤有機物の分布及び浮遊メソコズム実験における土壤有機物の量

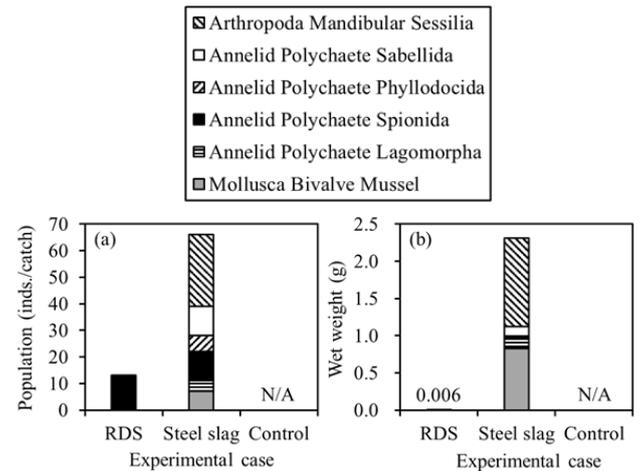


図-3 メソコズムで調査された底生動物数



図-4 St.4 近くの鉄鋼スラグ場で栄えた微細藻類(JFE スチール提供)

報告書番号	22-23 地球環境-168	
研究テーマ	製鋼スラグを風化促進技術に用いるためのカーボン・アカウンティング	
所属	役職	氏名
北海道大学 大学院 工学研究院	教授	佐藤 努

### 【申請書記載の目的】

製鋼スラグは二酸化炭素の鉱物化ポテンシャルの高いCaに富み、雨水との反応によって高アルカリ化するので、風化促進で散布する優れた素材の選択肢の一つとしてリストアップされている。しかし、製鉄所によって異なる製鋼スラグが、欧米で検討が先行している玄武岩に比べて風化促進に使用される材料として炭素会計（カーボン・アカウンティング:CA）に使えるまでには至っていない。そこで本研究では、製鋼スラグの風化促進を地球化学反応モデリングにより表現し、製鋼スラグという素材をCAが試行できるステージに移行させ、二酸化炭素ガスの削減効果を算出するとともに、風化促進技術における製鋼スラグのポテンシャルを示す。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度 : 100%）

本研究では、異なる鉱物組成の製鋼スラグを用いて風化促進を模擬した室内及び現地カラム試験を実施し、浸出イオン量や鉱物の溶解などを地球化学反応モデリングにより再現し、実験結果との比較からモデルの検証を行った。次に、地球化学モデリングにより様々な条件における製鋼スラグ中含有鉱物の風化速度に影響を与える因子を検討した結果、河川のような flow-through 系の場合であれば反応溶液の pH に関わらず、製鋼スラグの風化促進は十分に期待できることが明らかとなった。さらには、ケーススタディとしていくつかの風化促進の場において製鋼スラグを用いた場合の CO<sub>2</sub> 削減量の算出及び経済評価を行った。その結果、風化促進技術において製鋼スラグを利用することは、二酸化炭素除去や炭素クレジット取得の観点から高いポテンシャルがあることが明らかとなった。

### 【本文】

製鋼スラグは二酸化炭素の鉱物化ポテンシャルの高いCaに富み、雨水との反応によって高アルカリ化するので、風化促進で散布する優れた素材の選択肢の一つとしてリストアップされている。しかし、製鉄所によって異なる製鋼スラグが、欧米で検討が先行している玄武岩に比べて風化促進に使用される材料としてCAに使えるまでには至っていない。そこで本研究では、製鋼スラグの風化促進を地球化学反応モデリングにより表現し、製鋼スラグという素材をCAが試行できるステージに移行させ、二酸化炭素ガスの削減効果を算出するとともに、風化促進技術における製鋼スラグのポテンシャルを示すことを目的とした。

本研究では、初めに日本製鐵株式会社から供給された4種の製鋼スラグ(SlagA、B、CおよびD)のキャラクタリゼーションを行い、鉱物組成の大きく異なるSlagA及びSlagBを用いて室内及び現地カラム溶出試験を行った(図1及び図4)。これら試験は製鋼スラグと雨水/鉱山廃水の反応を理解するために、異な

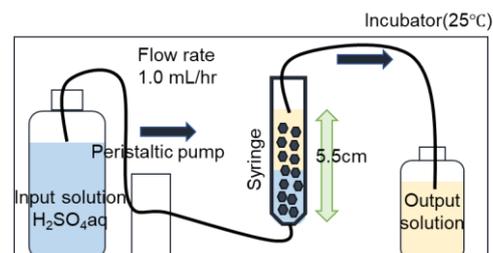


図1 室内カラム溶出試験

る反応溶液の pH と流速条件で行った。現地カラム溶出試験は北海道精進川休廃止鉱山から流れ出す雨鱒川及び北海道壮瞥町幌別硫黄鉱山で行った。浸出液の pH や溶存イオン濃度をモニタリングし、地球化学モデリングにより再現した。

次に、鉱物の風化に大きく影響を与える因子や製鋼スラグの風化が促進されやすい条件を検討するためにパラメータスタディを行った(図3)。一般的にケイ酸塩鉱物の溶解速度は反応溶液の pH に依存する。また、本研究では風化促進を実施する場にも着目しているため、様々な pH や流速の溶液と製鋼スラグ(SlagA 及び SlagB) の反応を検討した。ただし、製鋼スラグと反応後の溶液は高アルカリ化することが予想されるため、環境基準値以下(今回は pH8.0 以下)となるように設定した。また、比較のため同様の条件で玄武岩(Beerling et al., 2020)を用いた場合のモデリングも行った。その結果を図2に示す。地表面で風化促進を行う場合、散布試料による最大溶解量の違いは認められなかった。製鋼スラグを投入する場合は図2に示されているよりも多くの岩石が溶解可能であるが、反応溶液である雨水の流速(1200mm/year)が極めて遅く、製鋼スラグの溶解によって反応後溶液が高アルカリ化してしまうため、pH8.0 以下となるように設定してしまうと、玄武岩と同程度の年間投入量となった。同様に酸性鉱山廃水においても強酸性廃水により鉱物の溶解が大きく促進され反応直後に溶液を高アルカリ化させてしまうため、製鋼スラグの投入は制限される結果となった。一方で、中性河川においては試料により投入量に大きな違いが認められ、玄武岩中鉱物の溶解速度促進には酸性条件が必要であるが、製鋼スラグの場合は河川のようなある程度フラックスの大きい場所であれば反応溶液の pH に関わらず十分に鉱物の溶解が促進されることが明らかとなった。

最後に、北海道南部にある精進川休廃止鉱山に流れる酸性鉱山廃水で、風化促進技術に玄武岩、SlagA 及び SlagB を用いた場合を想定した LCA/TEA 評価を行った。この過程において想定される工業プロセスによる CO<sub>2</sub> 排出量及びコストを環境省が制定した算定報告公表制度に記載がある排出算定式(各工業プロセスからの排出量/コスト=排出/コスト原単位×活動量)に則り算出した(原単位は産業技術総合研究所によって整備された IDEA にあるものを用いた)。算出された二酸化炭素の収支、正味の二酸化炭素除去量、技術経済評価の結果を図5に示す。図5より、酸性鉱山廃水での風化促進に製鋼スラグを用いることは、玄武岩を投入する場合に比べて高い正味の二酸化炭素除去量が得られ、経済的にもポテンシャルの高い風化技術となることが明らかとなった。



図4 現地カラム溶出試験(左:精進川休廃止鉱山、右;幌別硫黄鉱山)

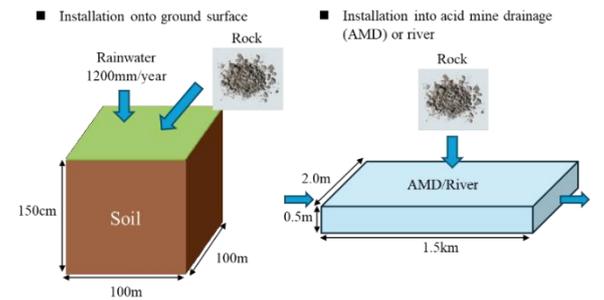


図3 農地(左)および河川(右)における風化促進に対する地球化学反応モデルの体系

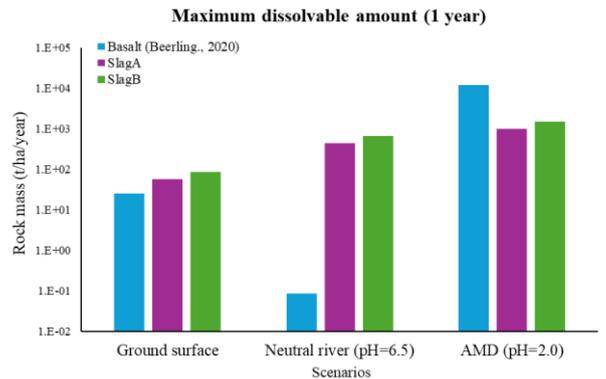


図2 異なる環境における玄武岩と製鋼スラグの年間最大溶解量の比較



図5 精進川休廃止鉱山における玄武岩、SlagA、Bの風化促進のLCS/TEA評価結果

報告書番号	22-23地球環境-170		
研究テーマ	カルシア改質土による人工藻場の有機炭素固定評価		
所属	役職	氏名	
宇部工業高等専門学校 物質工学科	教授	杉本憲司	
宇部工業高等専門学校 物質工学科	教授	高田陽一	
宇部工業高等専門学校 物質工学科	准教授	小林和香子	

【申請書記載の目的】

本研究では、カルシア改質土を使用した砂泥性藻場による海草の炭素吸収能と基盤による炭素固定能を検証するとともに海域における海草及び底泥における難分解性有機炭素の分布及び季節変動について明らかにすることを目的とした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

カルシア改質土を使用した砂泥性藻場による海草の生育状況について、複数のスラグ製品、異なる時期によって実施ができ、浚渫土単独や砂泥との違いについて評価ができた。カルシア改質土を用いることで難分解性を含む有機炭素の固定が浚渫土や海草藻場内外の砂泥との違いについて評価ができた。ただし、カルシア改質土の有機炭素量は変動が大きく、分解実験も含めて再現実験が必要であった。

【本文】

海草藻場であるOZの底質中の有機炭素量はJI及びK0を大きく上回っている時期があった。砂泥域の底質中の有機炭素量は海草藻場よりも少なく、統計的な有意差があった。JI、OZ及びK0に分布したアマモ葉の全有機炭素含有量にほとんど差はなかった(図1)。

試験開始から1ヶ月まではカルシア改質土、浚渫土及び砂泥で株数に差はなかった。その後、カルシア改質土の株数は増えているものの浚渫土及び砂泥に比べて株数が低くなった。草丈は、カルシア改質土のアマモは浚渫土及び砂泥と比べて低かった(図2)。

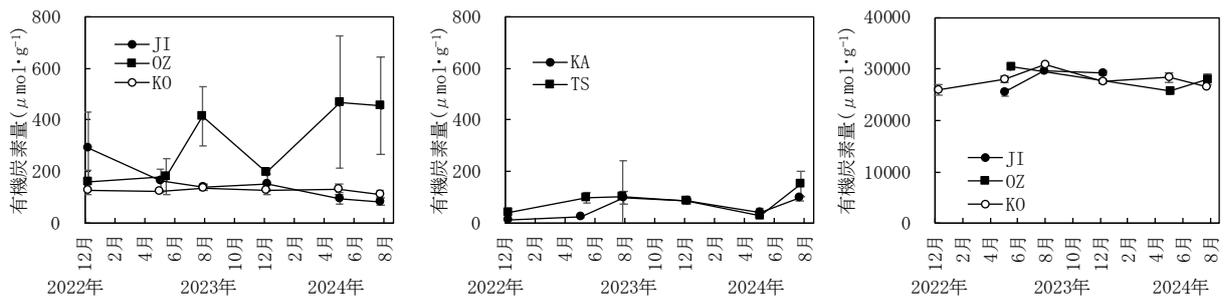


図1 広島湾内の底質及びアマモにおける有機炭素量の推移(左・中：底質中、右：アマモ中)

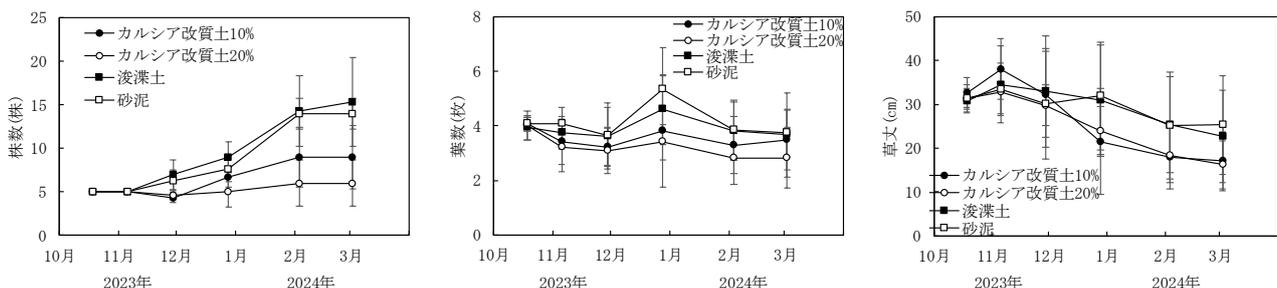


図2 スラグ製品によるカルシア改質土を用いたアマモ生育実験結果

カルシア改質土の有機炭素量は、設置から7日後に急激に増加した後、28日後には設置前の有機炭素量に近づいた。スラグ製品を用いたカルシア改質土と浚渫土の有機炭素量を比較すると、12ヶ月後まで最大値や平均値に大きな差はなかった。有機物除去をした浚渫土や砂泥については、設置経過日数が増えても有機炭素量に大きな変化はなかった(図3)。

海草藻場の底質中の分解実験後である難分解性有機炭素含有量は、JI や KO と比べて OZ で高い値であった。砂泥域の底質中の難分解性有機炭素含有量は KA で年変動が大きかった。砂泥域は海草藻場よりも値が小さく、統計的な有意差があった(図4)。

すべてのスラグ製品を用いたカルシア改質土は、2ヶ月後において浚渫土と比べて難分解性有機炭素量が少なかった(図5)。

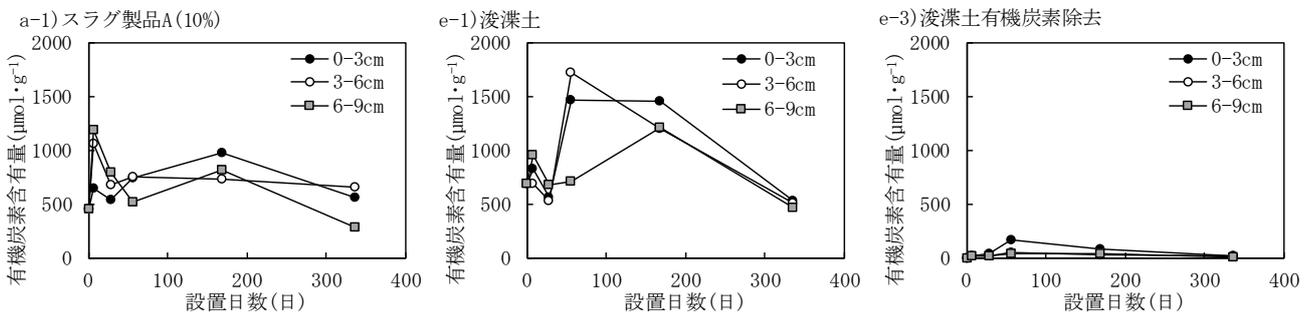


図3 光なし水槽設置のカルシア改質土等の層別の有機炭素含有量の推移

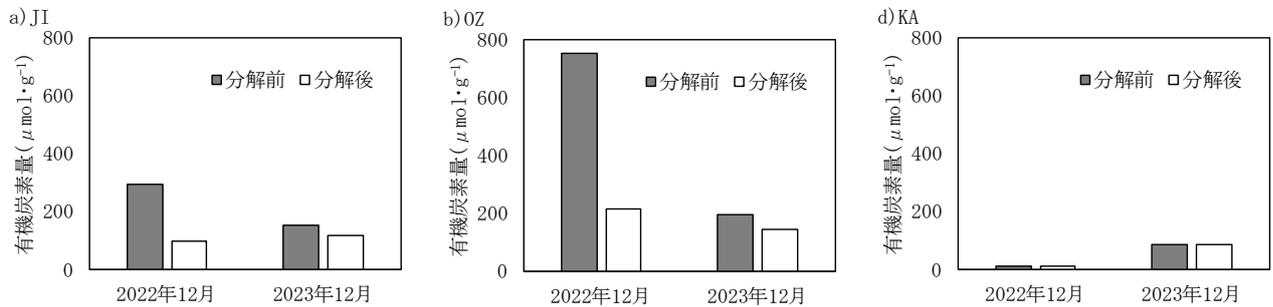


図4 広島湾内の底質における分解実験結果

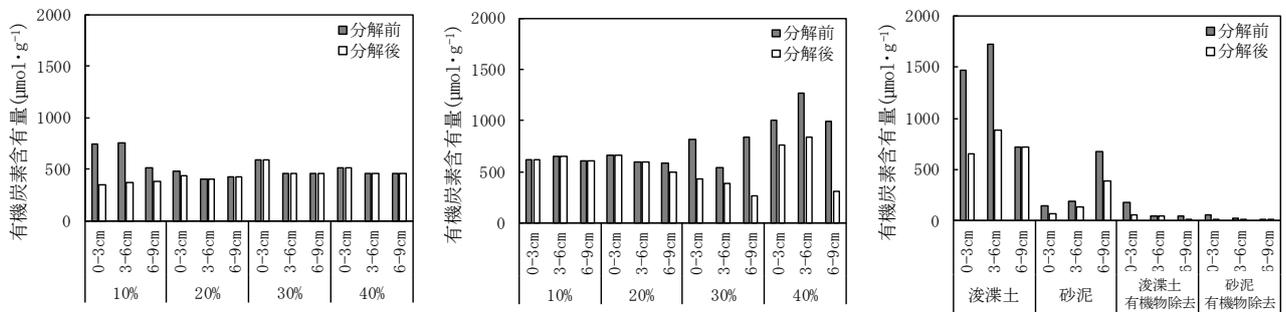


図5 水槽設置2ヶ月後のカルシア改質土等の分解実験前後の有機炭素含有量

左：スラグ製品A、中：スラグ製品C、右：浚渫土等

報告書番号	21-23地球環境-171	
研究テーマ	鉄含有酵素を利用した光合成による大気からの有用物質生産	
所属	役職	氏名
東京都立大学大学院理学研究科	教授	得平茂樹

### 【申請書記載の目的】

カーボンニュートラル社会の実現のため、石油化学への依存から脱却し、CO<sub>2</sub>を資源として有効に利用する技術開発が求められている。本研究では、大気中のCO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>からナイロンの原料となる化合物ジアミンを作り出す。現在は石油から作られたジカルボン酸とジアミンが原料として使用されているが、光合成生物であるシアノバクテリアを利用して、大気からのナイロン原料生産を目指す。化石燃料を必要としない「水と空気から作られる」ナイロンを作り出し、カーボンニュートラルの実現に貢献する。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 60%)

シアノバクテリアにリジン脱炭酸酵素を導入することで、CO<sub>2</sub>からジアミンの一種であるカダベリンを生産させることに成功した。また、シアノバクテリア自身の酵素を用いてジアミノプロパンを生産させることにも成功した。しかし、カダベリン、ジアミノプロパンのいずれにおいても、窒素固定能力を利用してCO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>からジアミンを生産させることはできなかった。シアノバクテリアの窒素固定活性が十分でないことが原因であると考えられたが、窒素代謝の調節因子を利用することで窒素固定活性を強化することに成功した。今後、これらの知見を統合していくことで、CO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>からのジアミン生産が実現すると期待できる。

### 【本文】

<はじめに>

本研究では、シアノバクテリアの炭酸固定能と窒素固定能を利用して、大気中の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)と窒素ガス(N<sub>2</sub>)からナイロンの原料となる窒素化合物ジアミンを生産する技術の開発に取り組む。ナイロンの原料として用いられるジアミンとジカルボン酸は、化石燃料を原料として合成されている。このナイロンの原料をバイオマス資源から生産することができれば、温室効果ガス排出量の削減に大きく貢献すると期待できる。非常に高い光合成能をもち、遺伝子操作が容易であるシアノバクテリアは、光エネルギーによりCO<sub>2</sub>から有用な化合物を生産するホストとして期待されている。また、一部のシアノバクテリアは、窒素ガスをアンモニアに変換し、窒素源として利用する生物的窒素固定反応を行うことができる。シアノバクテリア *Anabaena* sp. strain PCC 7120 株(以下、*Anabaena* と呼ぶ)は、ヘテロシストという窒素固定に機能特化した分化細胞を形成することで、光エネルギーのみを利用して効率よく窒素固定を行うことができる。本研究では、*Anabaena* の炭酸固定と窒素固定能力を利用して、大気中のCO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>からのジアミン生産を目指した。

<研究方法・結果>

### 【シアノバクテリアによるカダベリン(1,5-ジアミノペンタン)生産】

カダベリンは、リジンからリジン脱炭酸酵素(LDC)により生成される炭素数5のジアミンである。シアノバクテリアはLDCを持たないため、カダベリンを生産させるために大腸菌のLDCをコードする遺伝子をシアノバクテリア *Synechococcus elongatus* PCC 7942(以下、7942株)に導入した。7942株にLDCを導入することでCO<sub>2</sub>からカダベリンを生産させることに成功した。さらに、カダベリンを細胞外に排出するカダベリンエキスポーターCgmAを同時に発現させることで、生産量は10倍に増加した(図1)さらに培

養条件を最適化することにより、最終的に当初の30倍以上にまで生産量を増加させることに成功した。以上のように、シアノバクテリアにLDCを導入することでカダベリンを生産させることができることが示された。培養条件の検討や遺伝子改変により、さらなる生産性の向上が期待できる。

#### 【シアノバクテリアによる1,3-ジアミノプロパン生産】

1,3-ジアミノプロパンは炭素数3のジアミンである。シアノバクテリアには、ジアミノプロパンを合成する酵素が存在する。この酵素を利用することで、7942株においてジアミノプロパンを生産させることに成功した(図2)。カダベリンのように大腸菌の酵素ではなく、ジアミノプロパン生産にはシアノバクテリアの酵素で生産することができるため、より高い生産性が期待できる。

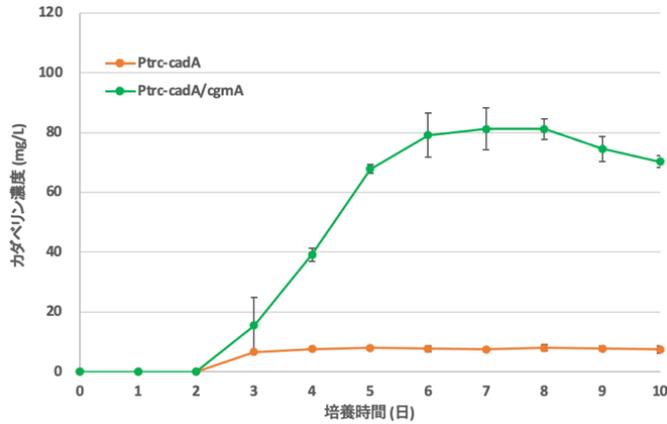


図1 7942株によるカダベリン生産；LDCのみを発現するP<sub>trc</sub>-cadA株とLDCとCgmAを発現するP<sub>trc</sub>-cadA/cgmA株を培養し、カダベリン生産量を測定した。

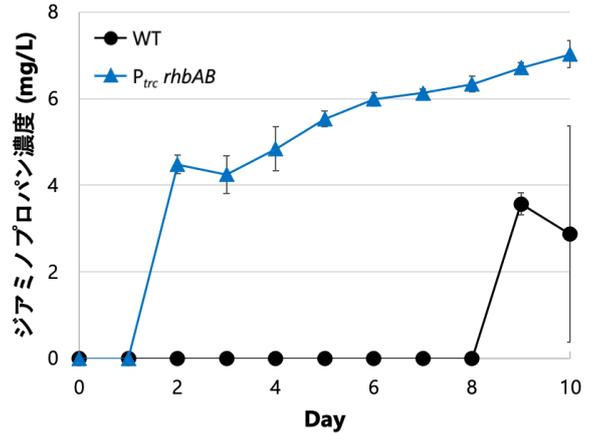


図1 7942株によるジアミノプロパン生産；野生株(WT)とジアミノプロパン合成酵素(RhbA, RhbB)を発現するP<sub>trc</sub>-rhbA株培養し、ジアミノプロパン生産量を測定した。

#### 【Anabaena sp. PCC 7120の窒素固定活性の強化】

7942株を用いてカダベリンおよびジアミノプロパンを生産させることに成功したので、続いて窒素固定を行うことができるAnabaenaを用いた生産に取り組んだ。しかし、Anabaenaにおいては窒素固定を行わない窒素化合物が存在する培地で培養したときにはジアミンの生産が見られたが、窒素固定を行う条件で培養するとジアミン生産を確認することができなかった。このことは、窒素固定条件においてはジアミンの生産を支えるだけの十分な窒素が窒素固定により供給されていないことが原因であると考えられる。そこで、Anabaenaの窒素固定活性の強化に取り組んだ。その結果、PII-I86Nタンパク質をヘテロシストにおいて発現させることで、窒素固定活性をおよそ3倍に上昇させることに成功した(図3)。本株をジアミン生産のホストとして利用することで、窒素固定条件でのジアミン生産が実現すると考えられる。

#### <今後の展望>

本研究においては大気中のCO<sub>2</sub>からのジアミン生産を実現することに成功したが、N<sub>2</sub>を利用してジアミンを生産させることはできなかった。しかし、シアノバクテリアを用いたジアミン生産に関する多くの重要な知見が得られ、またAnabaenaの窒素固定活性を強化することにも成功した。今後これらの知見をもとに、Anabaenaの遺伝子操作によりさらなる代謝改変を加えていくことで、CO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>からのジアミン生産が実現すると期待できる。

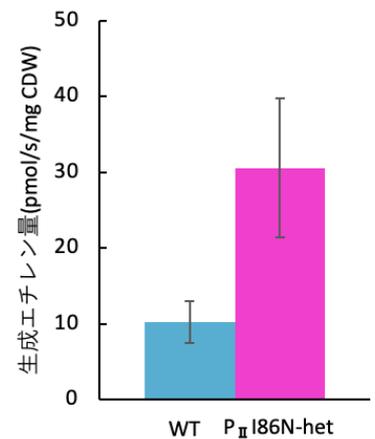


図3 PII-I86N-het株の窒素固定活性；野生株とPII-I86N-het株の窒素固定活性を測定した。縦軸は窒素固定活を示す。

報告書番号	23 地球環境-172		
研究テーマ	高炉スラグ等を資材とする化学蓄熱材の作製方法の検討		
	所 属	役 職	氏 名
	秋田大学大学院理工学研究科	技術専門職員	加賀谷 史
	同上	同上	齋藤 憲寿
	同上	技術職員	南田 悠

### 【申請書記載の目的】

化学蓄熱技術は、コストパフォーマンスが優秀、エネルギーの時間的または空間的な需給ギャップの調整が可能という特長を持ち、脱炭素化、省エネルギー化に向けて一層重要視されていくことが予測される。

本研究の目的は、高炉水砕スラグの微粉末やホタテ貝殻等のカルシウム化合物を豊富に含むものを資材に用いた化学蓄熱材の簡便な作製方法の検討、及びその蓄熱性能等の物性について評価を行うことである。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

本研究では資材として、高炉スラグ微粉末(BFS)、道路用スラグ路盤材(HMS25)、廃棄物熔融スラグ(WSL)、フライアッシュ(FA)、製紙スラッジ灰(PSA)、焼成ホタテ貝殻粉末(BHS)を選定し、これらを蓄熱媒体及び被覆材として試料を作製した。

その結果、PSA及びBHSにおいて蓄熱性能が認められ、かつHMS25製の被覆材が耐熱性、耐酸性、耐熱性のいずれも有用であることが判明した。一方で今回作製した試料のサイズでは、水温を大幅に上昇させるには至らないものであったため、より大型の試料の作製の他、または水よりも熱容量の小さい熱媒体の利用検討も必要と考える。

### 【本文】

#### 1. 実験手順

(1) 上記の資材について、クラッシャーで粉砕後(元から微粉末のものはそのまま使用)、X線回折法(XRD)による結晶構造解析、走査型電子顕微鏡 / エネルギー分散型X線分析(SEM / EDS)による表面構造観察及び元素組成分析をそれぞれ行った。

(2) 蒸留水100 mLへ資材粉末2.8 gを投入し、水温上昇値から水和発熱の定性実験を行った。

(3) ケイ酸塩を含有する廃棄物40 gを硬化剤(4.0 M  $K_2SiO_3$  aq)10 mLと混合し、中央部に隙間を作るよう成型した。成型後は24時間の養生を行い硬化(ジオポリマー法)、更に40°Cの恒温乾燥機で数日間乾燥させて被覆材とした。

(4) 作製した被覆材を0.1 M希硫酸に浸漬し、余分なアルカリ除去を行った。また浸漬前後の外観変化を観察し、試料の耐水性及び耐酸性を評価した。

(5) 希硫酸浸漬後の被覆材を乾燥させた後、電気炉を用いて600°Cで4時間強熱し、形状変化の有無から耐熱性を評価した。

(6) (1)で発熱が確認された蓄熱媒体を被覆材に充填(Fig. 1)し、これを蒸留水へ浸漬させた際の水温変化から蓄熱性能を評価した。また、比較として耐火セメントを用いた被覆材を作製し、同様の実験を行った。

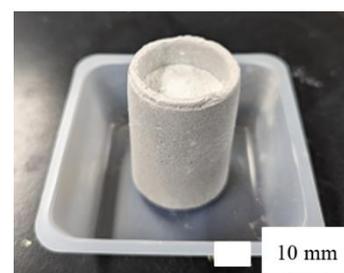


Fig.1 作製した試料

## 2. 結果と結言

XRDの結果、選定した資材のうち、FA、WSL以外はいずれもCaをCaO結晶またはCaOとの共晶として含むことが判明した(Fig. 2)。また水浸実験では、PSAで114 J/g、BHSで921 J/gの発熱がそれぞれ確認されたため(Fig. 3)、これらを蓄熱媒体とした。ただしBHSは水和膨張による試料の破損防止のため、水和させた前駆体を充填後、加熱脱水して用いた。

水和発熱が確認されなかった資材のうち、道路用スラグ路盤材(HMS25)、高炉スラグ微粉末(BFS)及び廃棄物溶融スラグ(WSL)についてはジオポリマー法による硬化が有効であったため、被覆材の資材とした。ただHMS25は耐水性、耐酸性、耐熱性のいずれも良好であった一方、BFSは成型性及び耐熱性に、WSLは耐酸性にそれぞれ難が見られた(Fig. 4)。この結果から、被覆材の資材としてはいずれの物性にも優れるHMS25が適していることが判明した。

2種の蓄熱媒体を各被覆材に充填した試料の蓄熱性能試験(Fig. 5)においては、BHS充填試料はいずれの被覆材でも200 J/g以上の蓄熱性能を示し、特にHMS25被覆材の試料が234 J/gと最高値を示した。一方でPSA充填試料では、蓄熱性能は60-105 J/gとBHSに比べて小さく、また数値のばらつきが大きかったが、水和膨張の程度は小さかった。以上の結果から、BHSは発熱量が大きいものの、水和膨張を考慮し前駆体を耐熱性の被覆材に充填及び加熱脱水する必要があること、一方でPSAは発熱量こそ小さいが体積膨張を考慮せず直接充填して使用できることが判明した。

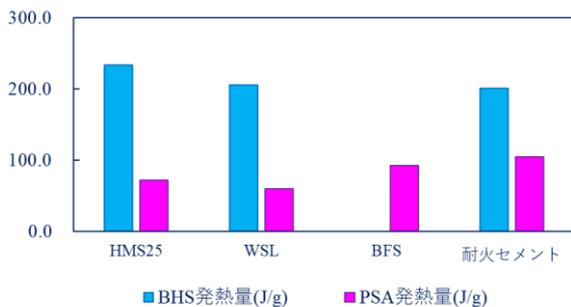


Fig.5 各試料の蓄熱性能試験結果

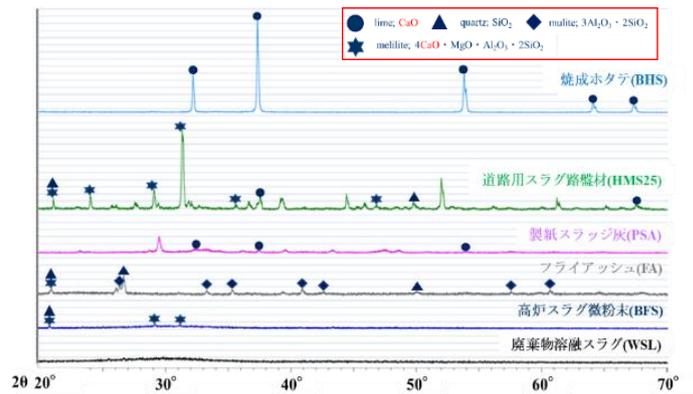


Fig.2 各資材のXRD解析結果

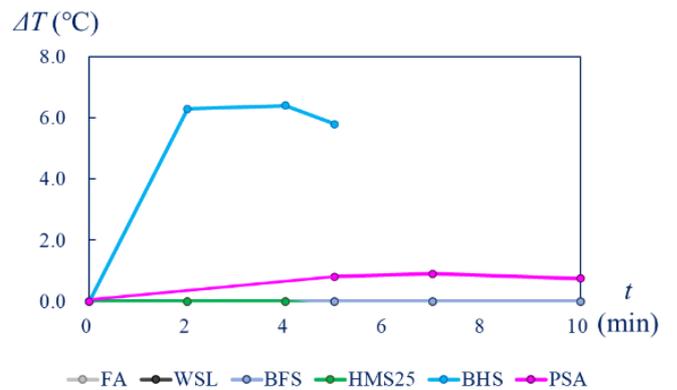


Fig.3 各資材粉末投入時の水温変化



Fig.4 各試料の希硫酸浸漬後、強熱後の外観変化

報告書番号	23 地球環境-173		
研究テーマ	イオン液体添加によるCO <sub>2</sub> 分離膜性能の向上		
所属	役職	氏名	
山口大学大学院創成科学研究科	教授	熊切 泉	

### 【申請書記載の目的】

高分子-MOF-イオン液体(IL)複合膜を例として、イオン液体による性能向上の原因を、拡散性や透過パスの計算的解析から行う。実験値と比較して計算手法の妥当性を検証する。これらを基盤に、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)分離膜の性能の向上に適した素材や構造を提案する。開発する手法は、CO<sub>2</sub>分離以外にも適用可能であり、分離膜開発の実験の効率化や実験量の削減によるグリーンな膜開発を促進する。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 50%)

高分子-MOF-イオン液体からなる複合材料構造をモデル化し、二酸化炭素や窒素、メタンの吸着シミュレーションを行った。高分子とMOFの界面に生じる物理的な欠陥が、透過パスの一つになっていること、高分子とMOFにイオン液体を添加することで界面欠陥を低減できること、選択性を持たない物理的な欠陥が減ることで複合材料のCO<sub>2</sub>吸着選択性が向上することが分かった。また、共存する水蒸気がCO<sub>2</sub>吸着性に与える影響は小さい可能性がシミュレーションから示された。

### 【本文】

ポリスルホン(Psf)に、ナノ多孔質な孔を持つMOF(ZIF-8)を添加すると、MOFの添加量が0% (純Psf膜)、10%、30%と増えるにしたがってCO<sub>2</sub>の透過性は増加したが、選択性に変化はなかった(図1中●、■、□)。一方、Psf-MOF複合膜にさらに、イオン液体(Ionic Liquids, ILs, ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([EMIM][Tf<sub>2</sub>N])を添加した高分子-MOF-IL(Psf-MOF-IL)膜は、既報の高分子膜性能(図1中の直線)を超えるCO<sub>2</sub>の分離透過性能を示し、3成分の混合が有効である。一方で、フィラーの添加による膜性能向上の理由を実験的に検証することは容易ではない。

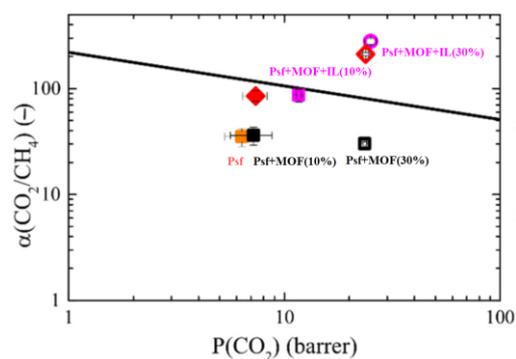


図1 複合膜のCO<sub>2</sub>透過選択性の変化  
(図中の直線は、既報の様々な高分子膜の性能の最大値を示す。)

そこで、高分子-MOF-IL(Psf-MOF-IL)材料をモデル化し、吸着特性をシミュレーションから評価した。図2には、用いたフィラー構造(MOF-IL)と、複合材料(Psf-MOF-IL)へのガス吸着の一例を示す。シミュレーションから得た吸着量は実験値とおおむね一致し、シミュレーションに用いたモデルが妥当であると考え

られる。二酸化炭素の吸着量は、高分子に MOF や IL を添加した複合材料で 1.5~1.7 倍向上し、CO<sub>2</sub> と親和性の高いフィラーを高分子に混入する効果がみられた。一方、メタンや窒素吸着量も高分子に MOF を添加することで増加したが、さらに IL を添加すると減少した。CO<sub>2</sub> の吸着量は MOF のみでも、MOF-IL の添加でもほぼ変わらなかったため、CO<sub>2</sub> の吸着選択性は MOF 単体の添加よりも、MOF-IL 添加の方が高くなった。この傾向は膜性能の変化の傾向と一致した。ガス分子の分布を解析すると、高分子-MOF の複合材料では、MOF の外表面近傍 (高分子-MOF 界面) に CO<sub>2</sub> や N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> の濃度が高い領域が見られた。一方、高分子-MOF-IL 複合材料では、MOF の外表面には IL が存在し、ガス濃度が高い領域はみられなかった。これらから、高分子-MOF 界面に物理的な欠陥が生じており、ガスの透過パスになっていると考えられる。一方、高分子-MOF 界面の物理的な欠陥はイオン液体を添加することで低減でき、選択性を持たない物理的な欠陥が減ることで、高分子-MOF-IL 複合材料の CO<sub>2</sub> 吸着選択性が向上したと考えられる。

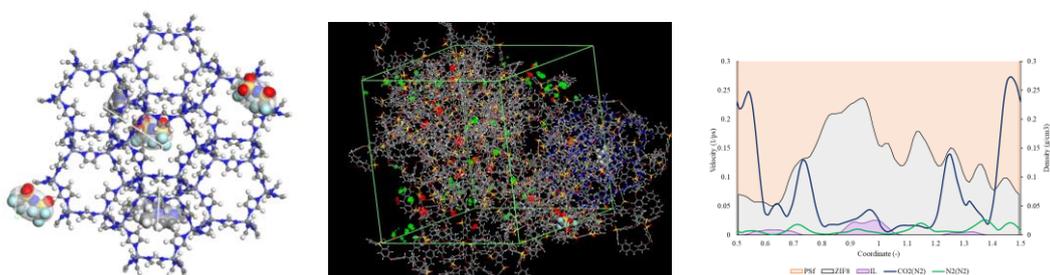


図2 MOF-IL モデル (左)、高分子-MOF-IL 複合材料モデル (中) と、複合材料中のガス分布 (右)

ガス中に水蒸気が共存すると、水蒸気も高分子-MOF-IL 複合材料に吸着する。シミュレーションで得た水の吸着量は水蒸気圧を 2 倍にするとほぼ倍になった。また、水蒸気圧を一定として CO<sub>2</sub> 分圧を変化させた場合では、CO<sub>2</sub> 分圧の上昇に伴い増加する傾向を示した。水はアニオン ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>) 近傍に局在して見られた。イオン液体の種類を選ぶことで、水吸着を抑制できる可能性がある。

一方、共存する水蒸気が複合材料への二酸化炭素吸着量に与える影響は小さいことがシミュレーションから示された (図3)。高分子への MOF-IL の添加による二酸化炭素選択性能の向上は、水蒸気共存下でも期待できる。

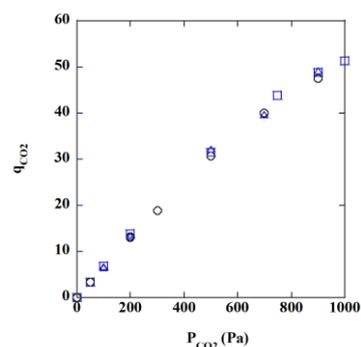


図3 高分子-MOF-IL(Psf-ZIF-8-IL)への CO<sub>2</sub> 吸着量に与える共存水蒸気の影響 (○:乾燥、□:1kPa、△:2kPa)

報告書番号	23地球環境-174		
研究テーマ	塩化カルシウム系溶融塩中でのCO <sub>2</sub> からの固体炭素の電解合成		
	所 属	役 職	氏 名
	同志社大学ハリス理化学研究所	助教	鈴木 祐太
	同志社大学研究開発推進機構	助教	田中 聖也

### 【申請書記載の目的】

本研究では、CO<sub>2</sub>を原料とした機能性炭素材料の電解合成の研究開発を行う。合成法は安価・メンテナンスが容易かつアルミニウム精錬等で技術が確立されている溶融塩電解法を採用する。CO<sub>2</sub>を固体炭素まで還元処理できる技術は国内外で競争性が低いため、他の手法と差別化できる新たなCO<sub>2</sub>資源化技術である本研究ではカルシウムイオン含有系溶融塩中での溶融塩組成が合成炭素の物性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

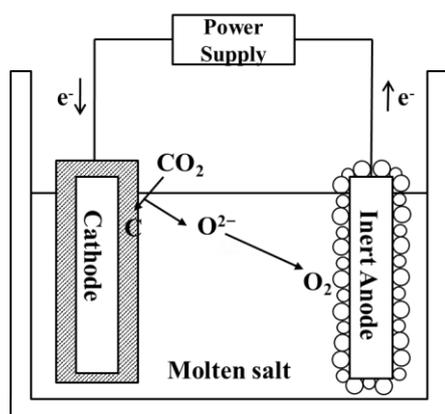
電気化学測定および材料科学分析により、2種類のカルシウムイオン含有系溶融塩、LiCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>およびNaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-CaO 浴中でのCO<sub>2</sub>からの固体炭素の合成が実証できた。各浴中での炭素生成の電位領域を特定し、合成した固体炭素の結晶性評価まで行った。溶融塩組成の変化として、酸化物イオンが含まれない前者の浴よりも酸化物イオンとCO<sub>2</sub>が反応して反応物質がCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>イオンが生成される後の方が、CO<sub>2</sub>還元速度が大きくなることを見出した。また固体炭素の結晶性は印加電位が低いほど結晶化度が高くなる傾向が判った。一方、塩化物の組成変化の検討が課題として残った。

### 【本文】

産業革命以降の化石燃料の使用増大に伴う世界のCO<sub>2</sub>排出量の大幅な増加に対する課題は、鉄鋼業界においても取り組まなければならない喫緊のテーマであり、持続可能な炭素循環型社会の構築のためにはCO<sub>2</sub>の資源化プロセスの実現が欠かせない。申請者らは、高温溶融塩中での電解プロセスを利用し、ニッケル電極上でCO<sub>2</sub>ガスからの直接的な多層カーボンナノチューブ(CNTs)の合成を報告している(Y. Suzuki et al., *Electrochim. Acta*, 456, 2023)。本電解技術は、塩、CO<sub>2</sub>、および卑金属触媒といった豊富な資源を用い、電力のみを駆動力とする反応を利用して、高い耐食性や耐摩耗性を持つCNTsを金属基板上にコーティングできる手法である。これにより製造された製品は、EV部品や5G電子デバイス部品などでの需要が期待されている。

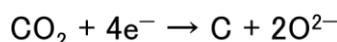
反応プロセスは、図1に示す通りであり、二酸化炭素炭素を炭素および酸素へ変換する反応となる。多層カーボンナノチューブの合成が可能となった反応媒体はリチウム・カリウム含有溶融塩系であるが、将来的な実装化を目指した場合は、調達面やコスト面、あるいは生成物の物性制御の観点からも他の溶融塩組成における炭素生成反応に関しても調べる必要がある。特に、カルシウム含有系溶融塩は比較的安価な場合が多く、また電気化学窓の広さからも有望である。本研究では、資源量が豊富かつ溶融塩の組成制御による固体炭素の物性制御を目指し、カルシウムイオンを含む溶融塩中での炭素合成反応を明らかにする

ことを目的とした。



溶融塩を反応媒体として用いた  
CO<sub>2</sub>の電気化学プロセッシング

陰極上での主反応



陽極上での主反応



図1. CO<sub>2</sub>を原料とした電気化学プロセスによる固体炭素形成の反応原理図

本研究ではLiCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>およびNaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-CaO浴中でCO<sub>2</sub>からの炭素系材料の形成を試みた。CO<sub>2</sub>雰囲気としたLiCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>浴を用いて、Niを作用極とし、電気化学測定によりCO<sub>2</sub>の還元挙動を調べたところ、CO<sub>2</sub>が電解還元される電位領域を特定し、0~1.4 V(vs. Li(I), Ca(II)/Li-Ca alloy)であることが判った。また電解により得られた炭素の分析から、炭素形成は浴中だけでなく三相界面でも進行する事が明らかとなった。浴中での炭素形成は、CO<sub>2</sub>とCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の還元反応によって生じた酸化物イオンが反応し、形成された炭酸イオンが還元したためだと考えられる。0.6 Vで1時間定電位電解した試料にラマン分光分析を行った結果、グラファイトに起因するラマンバンドが確認された。またTEM観察より600 nm程度の炭素粒子が存在することが明らかとなった。

CO<sub>2</sub>雰囲気としたNaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-CaO浴を用いて、Feを作用極とし、電気化学測定によりCO<sub>2</sub>の還元挙動を調べたところ、CO<sub>2</sub>からの炭素の電析、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>イオンからの炭素の電析、および固体炭素上でのCaC<sub>2</sub>形成に起因する還元電流を観測した。還元電流密度はLiCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>浴よりも大きく、反応物質であるCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>イオンの濃度が高いことが要因となっていることが考えられた。また、定電位電解により得られた固体炭素の結晶性をラマン分光分析によって調べた結果、印加電位が低いほど結晶化度が高くなる傾向を見出した。これは印加電位の駆動力の変化によって、炭素の核発生・成長プロセスが変化することが示唆された。



CO<sub>2</sub>還元反応により電極上に生成した固体炭素

図2. CO<sub>2</sub>還元電位である0.6 Vで1時間保持した後のNi電極の概観写真

本研究結果は、カルシウムイオン含有系溶融塩中でのCO<sub>2</sub>由来の固体炭素の合成に関して、電解制御方法の指針を与える重要な知見を与える。合成炭素は鉄鋼石等の還元剤としての利用が可能であり、大気中のCO<sub>2</sub>を原料とした場合、本手法はCO<sub>2</sub>ネガティブエミッション技術として炭素循環型社会の実現に貢献することが期待される。

報告書番号	23 地球環境-177	
研究テーマ	撥水性水銀吸着材表面における洗浄用噴霧流の衝突挙動解明	
所属	役職	氏名
山形大学 工学部 理工学研究科	助教	邢文静 (Xing Wenjing)

### 【申請書記載の目的】

排ガス中の水銀は、吸着材（活性炭）で捕捉可能であるが、吸着材の細孔中に排ガス中の水分やアッシュ洗浄用の水が入り込むと、水銀の捕捉が阻害される。その対策として、吸着材の表面を撥水性材にするというアイデアがあるが、アッシュ層洗浄用の水噴流が撥水性板上に衝突する挙動は全くわかっていない。本研究の目的は、撥水性板上に衝突する噴流の挙動を解明し、少ない使用水量で効率良くアッシュ層を除去できる噴流形態を見出しその最適噴射条件を提示することである。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度： 80 %）

アッシュ層の洗浄において、ガラスとアクリル板における洗浄面積が時間に対し線形の増加傾向を示す。一方、撥水性の PTFE 板における洗浄面積は、洗浄開始後ほぼ 5~7 s 経過後に、急激に増加し、そこから再びゆっくり増加して行くという結果となった。同一時間経過後の洗浄面積を比較すると、PTFE 上の場合が、ガラスとアクリルよりも 2 倍近く大きい。さらに、洗浄水と微粒化用空気を節約する観点からは、バルーンが洗浄に有効であることが分かった。今後はバルーンの衝突作用に関する研究を深め、洗浄のみならず冷却まで展開し、新しい洗浄技術を導入したい。

### 【本文】

本研究では、図 1 に示すような二流体アトマイザを試作し噴流を作成した。二流体アトマイザにおける気液供給孔の直径が 2.8 mm、混合孔の直径が 4 mm である。気液が直角に衝突・混合して噴流を噴出するという構造となっている。

図 2 に液柱、バルーン、噴霧流というそれぞれの特徴のある噴流例を示す。これらの現象を高速カメラにより撮影し、粒子のサイズと移動速度を求めた。液柱直径が 2.8 mm ぐらいであり、バルーンの最大直径がほぼ 6 mm、噴霧流においては粒子の直径が 0.5 ~ 3 mm となる。粒子の移動速度の範囲は 2~10 m/s である。また、気液の供給法を入れ換えることで、同じ噴射条件で粒子の大きさと移動速度が異なる噴流が得られ、これらのアッシュ層の洗浄効率も評価した。

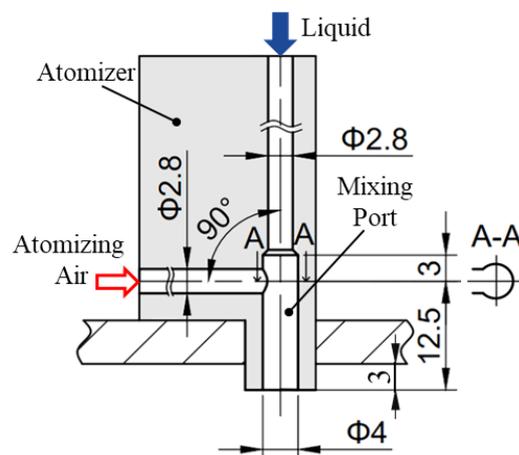


図 1 二流体アトマイザの構造

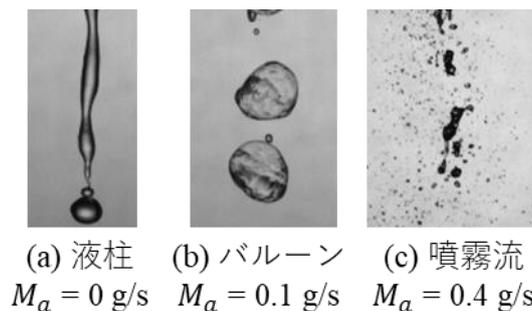


図 2 噴流の形態,  $M_w = 8.3 \text{ g/s}$

アッシュ層の洗浄実験においては、ガラスとアクリル及び撥水性のPTFE板を用いた。これらの固体面上における  $2 \mu\text{l}$  の水滴の接触角度はそれぞれ  $30.6^\circ$ 、 $71.0^\circ$  及び  $95.4^\circ$  である。アッシュ層の洗浄実験前に、固体面上に噴流を直接衝突させ、噴流の固体面上における流動状態を調べた。図3にその結果を示す。ガラスの場合は、噴流衝突後、固体面上に液膜が形成し、液膜が広がる。アクリルの場合は、液膜の広がり収まり、PTFE上では、液膜がさらに縮小するという特徴が確認できた。

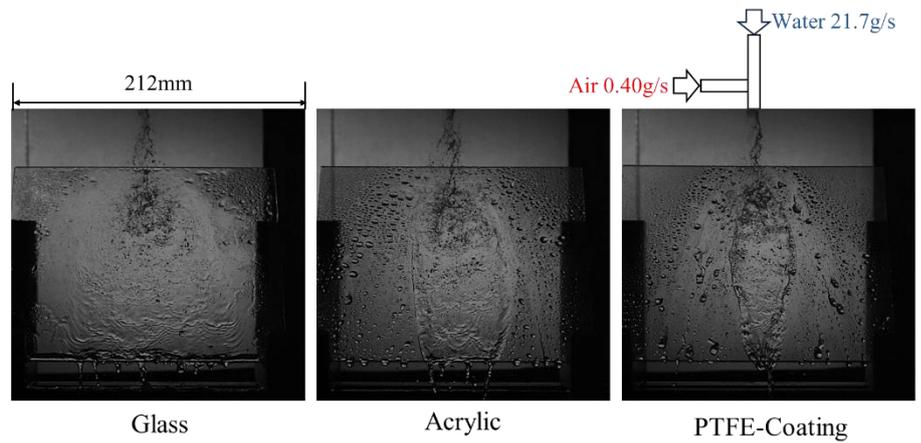


図3 濡れ性の異なる固体面へ衝突する噴霧の挙動 ( $M_w = 21.7 \text{ g/s}$ )

続いて、ガラスとアクリル及びPTFEシートに厚さ  $3 \text{ mm}$  のアッシュ層を付着させ、その上から噴流を衝突させ、アッシュを洗い流した。アッシュは、稼働中の石炭焼き火力発電所から入手した。図4は図2に示す液柱、バルーン及び噴霧流をガラス板上に付着させたアッシュ層に衝突させた結果である。これらは噴流衝突開始後ほぼ  $15 \text{ s}$  における結果である。

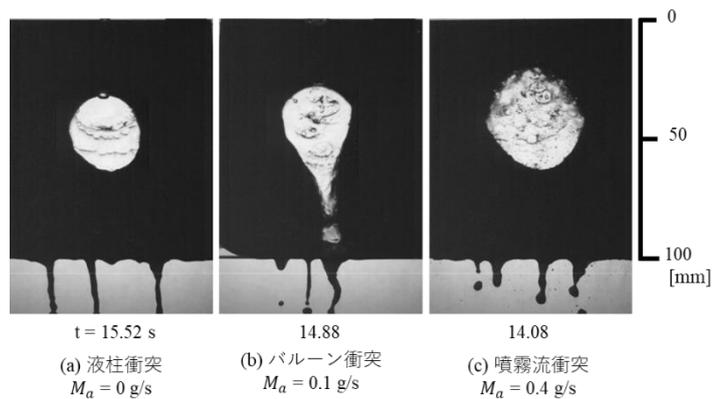


図4 各噴流衝突によるガラス板上アッシュ層の洗浄効果 ( $M_w = 8.3 \text{ g/s}$ )

黒い部分はアッシュ層であり、白く明るく見えているのは、アッシュ層が完全に洗浄されて背後からの光が透過した部分である。液柱衝突の洗浄面積が一番小さい。バルーンと噴霧流衝突を比較すると、洗浄された領域の形状が異なる。図5にガラスとPTFEシート上におけるアッシュ層洗浄面積の時間変化を示す。ガラス板におけるアッシュ層の洗浄面積が時間とともに線形的に増加するが、PTFEシートにおいては、洗浄開始後およそ  $5 \text{ s}$  の時点で、洗浄面積が急激に増加する。その後再びゆっくり増加していく。また、 $15 \text{ s}$  におけるPTFE上洗浄面積がガラスの二倍ぐらい大きい。つまり、吸着材の表面を撥水性にすると、アッシュ層の洗浄効率を向上できるということになる。

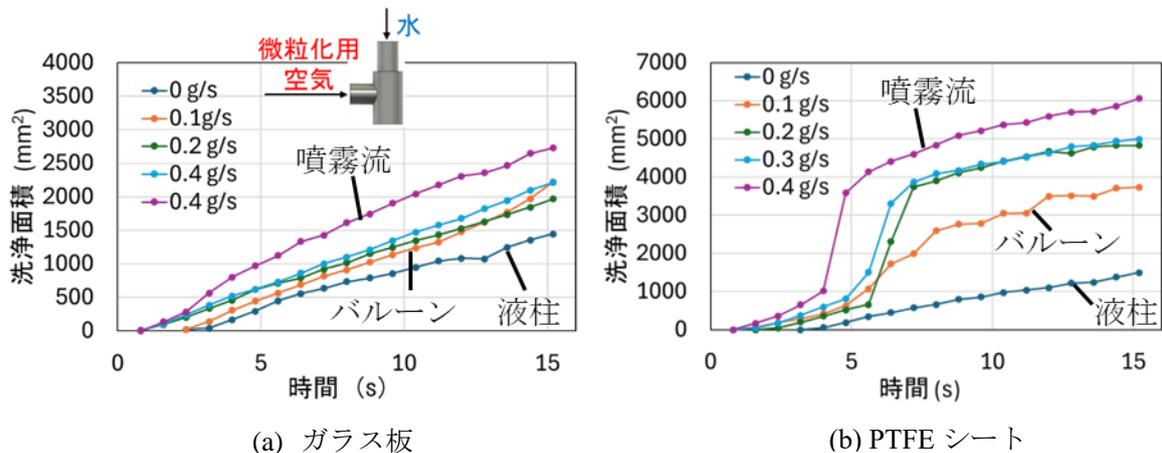


図5 アッシュ層の洗浄面積の時間変化,  $M_w = 8.3 \text{ g/s}$

報告書番号	21・22 副産物-177	
研究テーマ	発泡ビーズと電気炉酸化スラグを用いた広帯域電波吸収体の開発	
所属	役職	氏名
名古屋工業大学 社会工学教育類 建築デザイン分野	准教授	伊藤 洋介

### 【申請書記載の目的】

発泡スチロールビーズ（ビーズ）と電波を吸収する産業副産物である電気炉酸化スラグ（スラグ）を骨材としたモルタル（ビーズスラグモルタル）を加振し、密度差を利用してビーズとスラグを分離することで、ISMバンドから5G帯域まで対応できる広帯域電波吸収体を開発する。従来の電波吸収体と異なって複雑な造形が不要であり、既存設備を用いて製造できるため、非常に安価でスラグの有効活用が期待できる。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度：100%）

ビーズの密度と粒径、スラグの粒径、ビーズとスラグの混合比、2種類の粒径のビーズの組み合わせ、AE減水剤の添加、ビーズスラグモルタルの厚さが電波吸収性能に及ぼす影響を明らかにした。硬化前のビーズスラグモルタルのフロー値・粘度と電波吸収性能の関係を明らかにし、フロー値又は粘度によるビーズスラグモルタルの設計を可能とした。

これにより、ビーズスラグモルタルによる広帯域電波吸収体の設計法が明らかになり、スラグを用いることで今後需要が高まると推定される広帯域電波吸収体を安価に提供できるようになった。

### 【本文】

ビーズスラグモルタルにつき、以下研究を行い、成果を得た。なお、ビーズスラグモルタルは、ビーズスラグモルタルの断面におけるスラグ分布によって電波吸収性能が定まるため、本研究ではビーズスラグモルタルの断面におけるスラグ分布に対して影響を及ぼすと考えられる要素がビーズスラグモルタルの断面におけるスラグ分布と電波吸収性能に与える影響について検討を行った。

#### I、発泡スチロールビーズの粒径と密度が電波吸収性能に及ぼす影響

- 1) 同じ水セメント比では、ビーズの粒径が大きくなるほど、ビーズスラグモルタルの流動性が高くなり、より短い加振時間で広帯域電波吸収体を作製できる。
- 2) 同じ加振時間では、ビーズの粒径が大きくなるほど、ビーズスラグモルタルの流動性が高くなり、より低い水セメント比で広帯域電波吸収体を作製できる。
- 3) 同じ水セメント比では、ビーズの発泡倍率が変化しても、ビーズスラグモルタルの流動性にほとんど変化は無く、広帯域電波吸収体となる加振時間にもほとんど変化は無い。
- 4) 同じ加振時間では、ビーズの発泡倍率が変化しても、ビーズスラグモルタルの流動性にほとんど変化は無く、広帯域電波吸収体となる水セメント比にもほとんど変化は無い。

## II、電気炉酸化スラグの粒径が電波吸収性能に及ぼす影響

- 1) 流動性は骨材分散距離に準ずる。スラグの粒径が大きくなるほど骨材分散距離は大きくなる。
- 2) スラグの粒径は大きくなるほど分離が生じ始める水セメント比は小さくなり、加振時間は短くなる。
- 3) 骨材分散距離が大きくなるほど広帯域電波吸収体を設計する際の水セメント比を小さくできる。
- 4) 骨材分散距離が大きくなるほど広帯域電波吸収体を設計する際に加振時間を短くできる。

## III、発泡スチロールビーズと電気炉酸化スラグの混合比が電波吸収性能に及ぼす影響

- 1) 骨材全体に対するビーズの割合が増えると、ビーズとスラグが流動しやすくなり、ビーズとスラグが分離しやすくなる。
- 2) ビーズの割合を増やすことで、より低い水セメント比で広帯域電波吸収体が作製できる可能性がある。

## IV、ビーズスラグモルタルの厚さが電波吸収性能に及ぼす影響

- 1) 水セメント比と加振時間が変化しても、ビーズスラグの断面におけるスラグ分布はビーズスラグモルタルの厚さの違いによってほとんど変化しない。
- 2) 広帯域電波吸収体を作製するために、厚さは40mm以上必要になる。

## V、AE減水剤の添加量が電波吸収性能と曲げ強度に及ぼす影響

- 1) 粘度はスラグの流動性が低い場合に、フロー値は高い場合にスラグの流動性を精度よく評価できる。
- 2) 同じ水セメント比では、ピークが生じる前までは高性能AE減水剤添加量が増えるほど、反射減衰量は高くなる。
- 3) AE減水剤を用いることでスラグモルタルはインターロッキングブロックの曲げ強度の基準を満たす。

## VI、フロー値と粘度が骨材の分布状況および電波吸収性能に及ぼす影響

- 1) 水セメント比のみを変化させ、フロー値および粘度を固定した場合、加振時間ごとの断面における骨材の分布状況および電波吸収性能にほとんど違いは見られない。
- 2) フロー値を固定し、粘度のみを変化させた場合、加振時間ごとの断面における骨材の分布状況および電波吸収性能は異なる。
- 3) フロー値のみを変化させ、粘度を固定した場合、加振時間ごとの断面における骨材の分布状況および電波吸収性能にほとんど違いは見られない。
- 4) 加振後の断面における骨材の分布状況および電波吸収性能にはビーズスラグモルタルの粘度が直接的な影響を与えている。

## VII、異なる二種類の粒径の発泡スチロールビーズの粒径が電波吸収性能に及ぼす影響

- 1) 粒径が大きいビーズを使用した配合ほどビーズスラグモルタルの流動性が高く、低い水セメント比で広帯域電波吸収体として高い性能を示すことができる。
- 2) 配合するビーズの大きい方の粒径が、供試体断面におけるビーズの分布に大きな影響を及ぼす。

報告書番号	22-23 資源循環-183	
研究テーマ	鉄鋼スラグを用いた低炭素コンクリートの海洋浮体構造物への適用	
所属	役職	氏名
九州大学大学院工学研究院社会基盤部門	准教授	佐川 康貴

### 【申請書記載の目的】

鉄鋼スラグを用いた低炭素コンクリート（以下、SLCC ; Slag-based Low Carbon Concrete と呼ぶ）として、高炉スラグ微粉末（GGBFS）をアルカリシリカ溶液（水ガラス、NaOH 溶液）で固化させたアルカリ活性材料を研究対象とし、低炭素コンクリートの海洋浮体構造物（特に、軽量・薄肉化を図ることが可能な、プレストレストコンクリート（PC）構造）への適用を目標とし、アルカリ活性材料の配合パラメータの設定手法の構築ならびに強度特性、塩化物イオン拡散係数等を明らかにすることを目的とした。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度 : 60%）

本研究では、まず、SLCC の強度・変形特性に関する検討として、代表的配合を選定し、脱型までの一次養生とそれ以降の二次養生の条件が強度に及ぼす影響や、強度とヤング係数との関係等を明らかにした。次に、GGBFS 量やアルカリシリカ溶液中の SiO<sub>2</sub> および Na<sub>2</sub>O の濃度を変化させたモルタルの強度試験結果から強度予測式を構築し、所要強度を得るための条件を提示した。最後に、塩水浸漬試験により塩化物イオン拡散係数を算定した結果から、高い塩分浸透抵抗性を有する SLCC を製造可能であることを示した。

### 【本文】

#### 1. 養生条件が強度・変形特性に及ぼす影響

従来のセメントコンクリート中のセメントの全量を高炉スラグ微粉末（GGBFS）に置換するとともに、アルカリシリカ溶液で硬化させたアルカリ活性材料（AAM ; Alkali-activated material）を用い、脱型までの一次養生ならびにそれ以降の二次養生の条件が強度等に及ぼす影響について実験的に調べた。基本的配合は、GGBFS の単位量が 450kg/m<sup>3</sup>、アルカリシリカ溶液中の Na<sub>2</sub>O 量および SiO<sub>2</sub> 量がともに 4.3%（GGBFS に対する質量比）とした。

その結果、一次養生として脱型まで 20℃で保管し、二次養生として水中養生を継続した場合、水温 20～40℃の範囲では温度が高い方が圧縮強度が高くなった。また、一次養生として 30, 40, 60℃のいずれかで加熱養生し、その後、二次養生として 20℃気中養生または 20℃水中養生を行った結果、二次養生として水中養生を行った方が気中養生よりも強度は高いものの、前述の一次養生で加熱を行わなかったケースほどは強度は増進しなかった。よって、長期的な強度発現の観点からは、脱型までは加熱養生を行うのは望ましくないこと、また、脱型後は湿潤状態を保つ必要があること等を明らかにした。さらに、強度と静弾性係数の関係は、セメントコンクリートと同等であり既存の示方書式が適用可能であるが、養生が十分でない場合には、同一強度に対する静弾性係数が小さくなることを示した。

#### 2. アルカリシリカ溶液の配合比および濃度を用いた強度予測式の構築

アルカリシリカ溶液中の SiO<sub>2</sub> および Na<sub>2</sub>O の濃度、GGBFS 量をパラメータとし、種々の配合のモルタルの強度を求めた結果、回帰式を得た。代表例として、GGBFS 量 450kg/m<sup>3</sup> の結果を図-1 に示す。

全体的な傾向として、 $\text{Na}_2\text{O}$  が高い方が初期強度は高く、 $\text{SiO}_2$  濃度が高い方が長期強度が高くなった。PCの製造におけるプレストレスの導入で必要となるレベルの強度 ( $35\text{N/mm}^2$ ) を材齢 1 日で発現するためには、GGBFS 量  $400\text{kg/m}^3$  で  $\text{Na}_2\text{O}$  量と  $\text{SiO}_2$  量を 7%以上とするか、GGBFS 量  $450\text{kg/m}^3$  で  $\text{Na}_2\text{O}$  量と  $\text{SiO}_2$  量を 6%以上とする必要がある。しかし、アルカリ濃度が高くなるとフレッシュ性状に影響を及ぼす可能性がある。材齢 7 日以降にプレストレス導入を行える条件であれば、GGBFS 量  $450\text{kg/m}^3$  で  $\text{Na}_2\text{O}$  濃度と  $\text{SiO}_2$  濃度が 4.3%以上の条件で達成可能であると考えられる。これらの配合はいずれも材齢 28 日では、汎用的な PC で要求される圧縮強度  $50\text{N/mm}^2$  を実現可能である。

### 3. 塩化物イオン浸透抵抗性

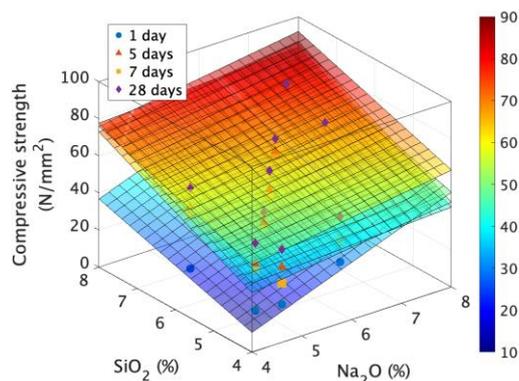
#### (1) 電気泳動試験結果

土木学会規準 JSCE-G 571-2013 「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法」に準拠して行った。100×200mm の円柱供試体から厚さ 50mm の円盤型供試体を切り出し、直流 30V の定電圧を印加した。実験の結果、本研究で用いた SLCC では、印加時間が約 3 ヶ月を経過しても、陽極側セルでの塩化物イオンの検出は認められなかった。EPMA マッピング結果から求めた、深さ方向の Cl 元素濃度分布を図-2 に示す。極めて遅い速度ではあるものの、印加時間の経過とともに陰極側から陽極側に向かって Cl 元素のフロントがシフトしている状況が確認できたが、助成研究期間内では塩化物イオンの実効拡散係数を得られるには至らなかった。

#### (2) 塩水浸漬試験結果

土木学会規準 JSCE-G 572-2013 「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法」に準拠して行った。10%NaCl 水溶液にコンクリート供試体 ( $\phi 100 \times 200\text{mm}$  の円柱供試体を半分に切断したもの) を浸漬し、塩化物イオン濃度を Fick の拡散方程式の解でフィッティングすることで塩化物イオンの見掛けの拡散係数を求めた。測定期間ごとでデータのばらつきが認められたものの、約  $0.2 \times 10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$  という非常に小さい拡散係数を示した。かぶり厚さを適切に設定すれば、塩害に対する抵抗性を有する海洋浮体構造物を構築可能であると考えられる。

これらの結果を踏まえて、高炉スラグ微粉末高置換のコンクリートのような高い塩分浸透抵抗性が想定される場合の特性を迅速に評価する手法については、今後さらに検討する必要がある。



$$f'_c(\text{N/mm}^2) = k_1 + k_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}(\%) + k_3 \cdot \text{SiO}_2(\%)$$

材齢	$k_1$	$k_2$	$k_3$	決定係数
1 day	-56.072	10.118	6.547	0.930
5 days	-22.695	3.443	10.227	0.949
7 days	-8.934	1.452	10.096	0.901
28 days	2.014	4.006	7.241	0.875

図-1 強度予測式 (GGBFS  $450\text{kg/m}^3$ )

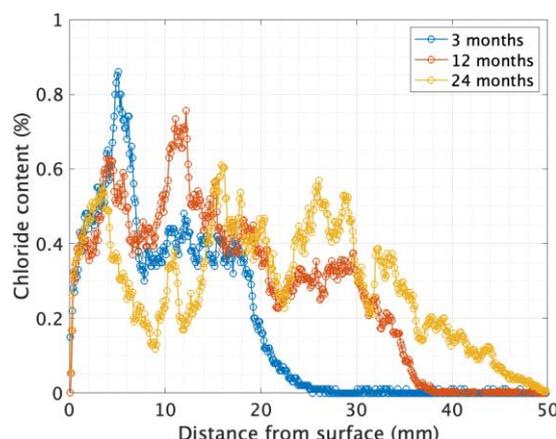


図-2 電気泳動試験 Cl 元素分布

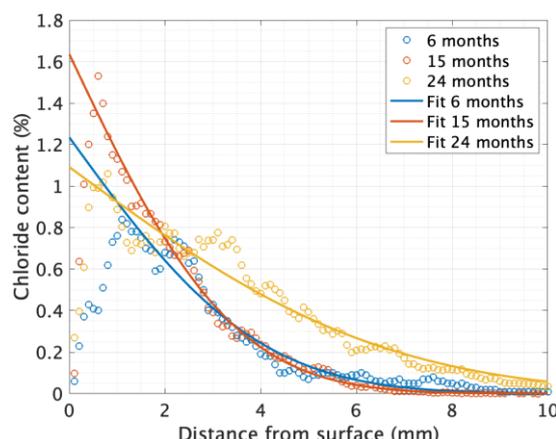


図-3 塩水浸漬試験 Cl 元素分布およびフィッティング結果

報告書番号	22-23 資源循環-184		
研究テーマ	高炉セメント C 種の早期強度改善と二次製品への実装へ向けた研究		
所 属	大分工業高等専門学校 都市・環境工学科	役 職	氏 名
		准教授	山本 大介

### 【申請書記載の目的】

高炉セメント C 種 (以下 BC) はセメントを多量の高炉スラグで置換したものであり、建設業における CO<sub>2</sub> 排出を大幅に削減できる可能性を秘めるが、早期強度に劣るためほとんど利用されていない。そこで本研究では石灰石微粉末などを用い、BC セメントの早期強度発現性を向上させる最適条件、および材料特性、力学特性について実験的に検討する。建設業における CO<sub>2</sub> 排出量の削減効果を目指し、地球温暖化対策に貢献する技術となる。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

研究期間内で計画した実験を概ね実施できた。BC の早期強度を確保するには石灰石微粉末の混和、適切な硬化促進剤の利用、養生条件の最適化が必要であるが、試験の結果、通常コンクリートと同等以上の力学性能が示された。また、PC 梁を製作し曲げ耐力試験を実施したところ、通常コンクリートと同等もしくはそれ以上の耐力を示し、力学特性は既存コンクリート構造工学で解釈できるとの結果を得た。以上より、社会実装に向けた大きな結果を示せた。一方で、長期耐久性などは現在も継続検討中であり、実用化にはさらに検討を続ける必要がある。

### 【本文】

#### 1. 実験概要

本研究では、高炉セメント C 種を用いたコンクリート製品の実現に向け、強度試験や XRD を用いたリートベルト法による水和生成物の測定、TG-DTA によるスラグ反応率の測定結果を用いた評価を行った。また、埋設鉄筋の塩害に対する耐久性に関し、電気化学的計測を用いて評価を行った。これら結果を用いて早期強度改善を施したコンクリート PC 梁の曲げ試験に対する力学的特性について実験的に検討した。

実験項目としては、(1) 選択溶解法による BC コンクリート中のスラグ反応率の定量、(2) リートベルト法による水和生成物の同定、(3) 各種養生条件、配合条件における圧縮強度試験、(4) 最適化された配合および養生条件下での自己収縮、乾燥収縮、クリープ変形の測定、(5) BC コンクリート埋設鉄筋に対する電気化学的手法を用いた耐腐食性能の評価、(6) BC コンクリートの中性化抵抗性、(7) BC コンクリートから成る PC 梁の曲げ載荷試験による力学的挙動の評価、である。

これらの実験手法を用いて、BC コンクリートの初期強度改善のための最適配合、および養生条件の検討、および BC コンクリートの耐久性能の評価、および力学性能の評価を行い、BC コンクリートの二次製品部材としての実用化の可能性について検討を行った。

#### 2. 実験結果

得られた実験結果を以下に示す。なお、BC コンクリートの基本配合は、①H 単味、②H+BFS4000、③H+BFS4000+LSP、粉末度の大きい BFS6000 を用いた④H+BFS6000+LSP の 4 つとした。

(1) 選択溶解法による BC コンクリート中のスラグ反応率の定量：BC コンクリートに石灰石微粉末 (LSP) を添加した場合のスラグの反応率を測定した。その結果、養生温度が 20℃～30℃でスラグの反応が大きくなっていることが確認された (図-1)。

(2) リートベルト法による水和生成物の同定：(1) の試験結果と併せ分析することで、LSP の反応が認められ、通常の水和反応とは別にアルミネート系水和物の生成が確認された。この反応で水和初期の強度増進が期待され、BC セメントの初期強度改善に寄与している可能性が示唆された。

(3) 円柱供試体圧縮強度試験：各種養生条件、配合条件による圧縮強度試験を実施した結果、ベースセメントに早強ポルトランドセメントを用い、LSP を添加し 20~30℃の湿潤養生を行ったものが最も強度発現に優れる結果を得、コンクリート二次製品に必要とされる強度を満足する結果を得た (図-2)。

(4) 自己収縮、乾燥収縮、クリープ変形：BFS を多量に用いると、自己収縮、乾燥収縮が大きくなるとの既往の研究がある。本研究における配合条件の変形特性を把握するため、変形性状について実験的検討を行った。その結果、スラグを混和すると自己収縮は大きくなるが、LSP の混和によりクリープ変形は抑制されることが分かり (図-3)、総合的判定として変形性状はコンクリート構造物への適用範囲内であることが分かった。

(5) BC コンクリート埋設鉄筋の耐腐食性能評価：BC コンクリートに埋設された鉄筋の電気化学的計測によると、自然電位は材齢初期で低い電位を示し、ASTM の判定では腐食ありと判定された。一方で腐食電流密度や直線分極抵抗の結果では健全であるとの判定であった。これは、BFS の潜在水硬性反応は酸素消費を伴うことによる鉄筋周辺の酸欠状態が引き起こした可能性がある。長期材齢になると電位は貴の方向へ推移することから、長期材齢では自然電位で腐食判定が可能になると推察する。また、BC コンクリートの防食性能は、腐食電流密度の測定結果より、優れるとの結果となった。

(6) BC コンクリートの中性化抵抗性：計測された中性化速度係数より、BC コンクリートは中性化抵抗性が低いことが示された。一方で、粉末度の高い BFS6000 の使用や LSP の混和により、中性化抵抗性が改善されることが分かった。

(7) PC 梁の曲げ載荷試験による力学的挙動の評価：上記の試験結果から得られた最適配合および養生条件で、BC コンクリートから成る PC 梁を製作し、曲げ載荷試験を行った。試験結果を表-1 に示す。これより、BC コンクリートであっても、通常のポルトランドセメントから成る PC 梁と同等以上の力学性能を有することが確認された。

3. まとめ

BC コンクリートは、配合および養生条件の最適化により、コンクリート二次製品であるプレストレストコンクリートとして使用できる可能性が示唆された。今後は長期耐久性等についても検討する必要がある。

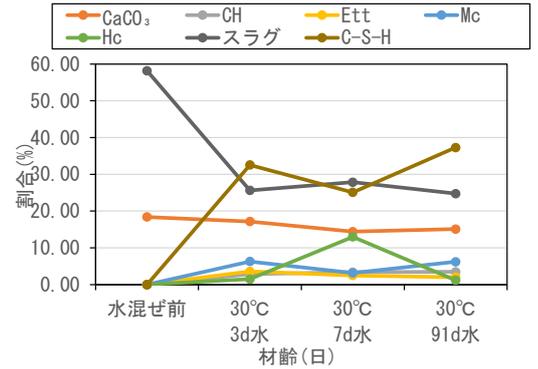


図-1 物質別の時間経過における経時変化

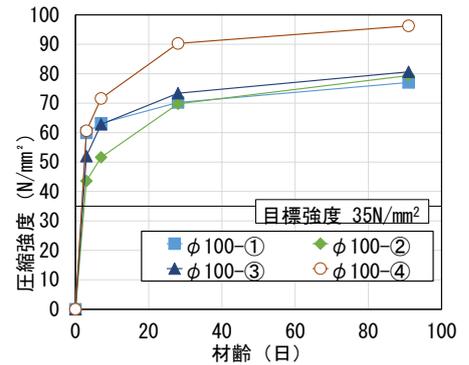


図-2 φ100 × 200mm 円柱供試体の強度

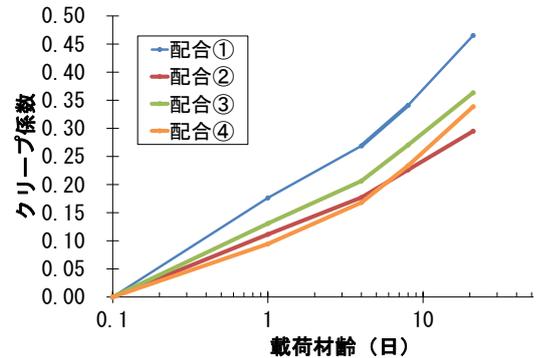


図-3 クリープ係数

表-1 PC 梁曲げ載荷試験結果

	①-1	①-2	②-1	②-2	③-1	③-2	④-1	④-2
ひび割れ荷重	52.8	50.4	51.3	46.1	45.7	45.1	50.1	45.2
鉄筋降伏荷重	76.9	76.9	104	80.8	69.2	75.3	96.7	96.2
PC弾性限界荷重	129	129	126	130	127	133	132	126
終局荷重	132	132	126	130	127	133	149	135

報告書番号	23 資源循環-185			
研究テーマ	鉄鋼スラグ水和固化体の耐海水性の促進評価法の提案			
	所 属		役 職	氏 名
	港湾空港技術研究所 構造研究領域 材料研究グループ		主任研究官	小池 賢太郎
	港湾空港技術研究所 構造研究領域		領域長	山路 徹

### 【申請書記載の目的】

港湾施設における無筋コンクリートや石材の代替材としての適用が期待される鉄鋼スラグ水和固化体（以降、スラグ固化体）は、過去に実施された長期暴露試験等より、対象とした構成材料および配合条件においては、一定の性能を有していることが確認されている。その一方で、今後はスラグ固化体の構成材料が様々な理由により変化（例えば、性能向上を期待）、あるいは同系統の材料を用いた新材料が開発されることも考えられる。その際に、従来と同様な長期暴露試験で材料特性を評価することは、試験期間の長期化、ひいては材料の早期現場適用の妨げとなる可能性があるため、簡易で迅速に評価できる手法の適用が望まれている。

特に、本検討で対象とする海水劣化は、スラグ固化体を海洋環境下で長期的に使用する場合においてその抵抗性、すなわち耐海水性の評価が必要となるが、現状では評価手法が浸せき法、数値解析法に限られており、迅速な評価手法が確立されてない。本研究では、海水劣化の一要因である Ca 溶脱に着目した促進試験（例えば電気泳動試験）を提案するとともに、実海域に長期暴露されたスラグ固化体の海水劣化状況を調査し促進試験との対応を図ることで、本促進試験を用いた耐海水性評価基準を確立する。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度 : 70 %）

#### ・Ca 溶脱促進試験の検討

土木学会で提案されている塩化物イオン浸透に関する電気泳動試験(JSCE-G 571)を参考にして、電気泳動法による Ca 溶脱促進試験の確立を目指し、通電電圧、通電期間等の試験条件について検討を行った。その結果、本検討で実施した条件では、Ca 溶脱はごく表層 1-2mm 程度で十分な溶脱を行うことはできなかった。これは、通電時の陰極へのエレクトロコーティング生成による通電効率の低下が原因と考えられ、促進試験を確立するにあたり改善すべき点が確認された。

#### ・実海域に長期暴露されたスラグ固化体ブロックの調査結果

干満帯および飛沫帯にて約 10 年暴露されたスラグ固化体ブロックの海水劣化に関する調査を実施した。暴露環境によらず圧縮強度は設計強度である 18N/mm<sup>2</sup>を十分満足しており、強度低下については確認されなかった。海水劣化状況として、中性化深さを測定したところ干満帯で 2.3mm、飛沫帯で 5.7mm であった。飛沫帯では、乾湿の影響が強いことから干満帯に比べて海水劣化が早い傾向にあると考えられる。

今後も、促進試験方法の確立を目指すとともに、促進試験で得られる結果（例えば Ca の溶脱深さ）と実環境暴露における劣化状況（例えば中性化深さや劣化深さ）との相関について検討を行う。

### 【本文】

#### 1. Ca 溶脱に着目した促進試験の検討

既往の研究において、コンクリートや鉄鋼スラグ水和固化体が海水劣化を引き起こす要因として、固化体中の Ca 成分の溶脱や海水由来の多種イオン (Mg、S、Cl) の侵入に伴う化学的浸食が原因とされている。本検討では、鉄鋼スラグ水和固化体の海水劣化の一要因である、Ca の溶脱現象に着目し、Ca を電気泳動法により強制的に溶脱させる Ca 溶脱促進試験の構築を行うこととした。

### ・Ca 溶脱促進試験の概要

本促進試験は、土木学会で提案されている塩化物イオン浸透に関する電気泳動試験(JSCE-G 571)を参考に、同規準に対して陽極・陰極セルの溶液をイオン交換水に変更したものである。

ここでは、通電条件を検討するために、条件1(通電電圧30V、通電91日、試験体厚さ50mm)、条件2(通電電圧60V、通電28日、試験体厚さ25mm)で試験を実施した場合のCa溶脱深さを測定した。なお、Ca溶脱深さは、所定の通電期間終了後、試験体断面に対して $\mu$ XRFによるCaの元素マッピングを行い評価した。

### ・Ca 溶脱促進試験の結果

図-2に通電条件2で促進試験を実施した場合の試験体断面のCaマッピング画像を示す。なお、ここでは、W/C=60%、70%のモルタル試験体で実施した結果を示す。

W/C=60%、70%ともに、ごく表層の1、2mm程度でCa濃度が低下していることが確認された。Ca溶脱がごく表層に限定された要因としては、溶脱促進期間中において、陰極セルに溶出したCaが陰極にてエレクトロコーティングを形成し、通電効率が低下したと考えられる。実際に、通電電流のモニタリングにおいて、通電電流が経時的に減少する傾向を確認した。そのため、促進試験中は、高頻度な溶液交換が必要であることが確認された。

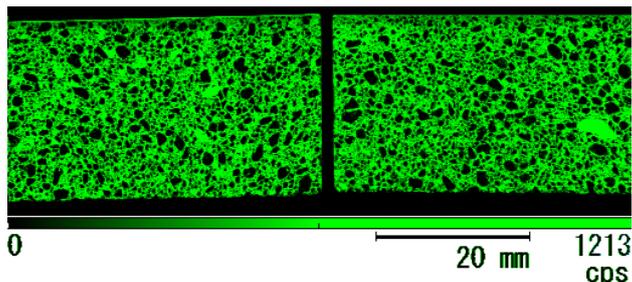


図-1 促進試験後のCaマッピング画像  
[左: W/C=60%、右: W/C=70%]  
※画像上端側がCa溶脱面



写真 調査を実施したスラグ固化体ブロック

## 2. 実海域に長期暴露されたスラグ固化体ブロックの調査結果

東京湾内の港湾施設にて10年供用されている鉄鋼スラグ水和固化体ブロックを対象に海水劣化状況を調査した。まず、ブロックから採取したコアを用いた圧縮強度試験では、ブロックの設計強度である $18\text{N}/\text{mm}^2$ を超える結果となっており、強度の低下は確認されなかった。次に、海水劣化状況として、既往の研究を参考に、中性化深さで評価を行った結果を図-2に示す。図中には、スラグ水和固化体の海洋暴露に関する既往の研究の結果を併せて示す。干満帯では、中性化はごく表層であり海水劣化もほとんど進行していないと考えられる。一方、飛沫帯に設置されていたブロックについては、既往の研究に比べて中性化が大きい傾向にあった。これは、調査したブロックの上面にて、乾燥収縮ひび割れと思われる微細ひび割れが発生していたことが要因と考えられる。

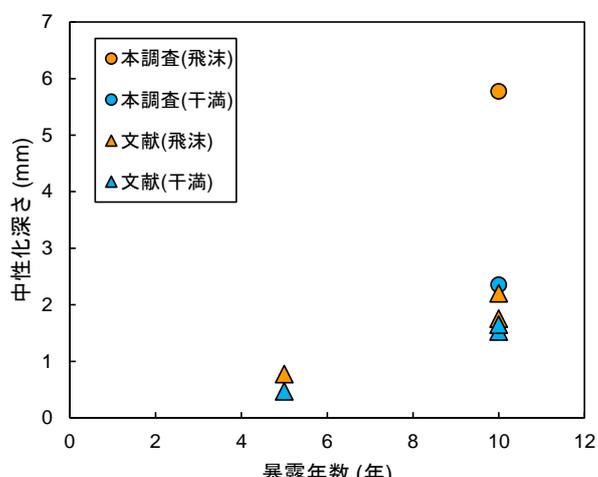


図-2 調査ブロックの中性化深さ

## 3. 今後の展望

本助成期間においては、Ca溶脱促進試験を提案するに至らなかった。引き続き、Ca溶脱促進試験の試験条件等について検討を重ねるとともに、促進試験で得られる結果(例えばCaの溶脱深さ)と実環境暴露における劣化状況(例えば中性化深さや劣化深さ)との相関について整理し、耐海水性の促進評価法の確立を目指す。

参考文献 井上陽太郎ほか: 11年間海洋環境下に曝露した鉄鋼スラグ水和固化体の諸特性、コンクリート工学年次論文集、Vol. 41、No. 1、pp. 2009-2014、2019



表1 造粒物の配合

	BFS	FA	CH	BB	W
BFS造粒物	500	-	50	-	125
FACH造粒物	-	500	50	-	125
FABB造粒物	-	500	25	25	125

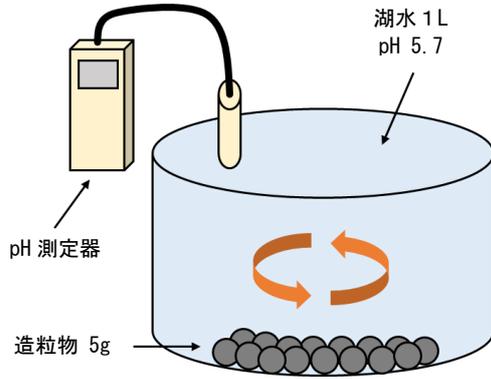


図2 中和実験の概要

火力発電所産)を主原料とした。そして低速回転するドラムへ粉体である BFS、FA、高炉セメント B 種 (BB) および消石灰 (CH) を連続投入し、水 (W) を霧状に吹き付けた。表1に造粒物の配合を示す。

図2に中和実験の概要を示す。田沢湖から採取した水 1L の中に造粒物 5g を投入し、マグネチックスターラーを用いて 100 rpm、最大 48 時間攪拌する。そして各材齢において処理水の pH およびカルシウムイオンを分析した。

### 3. 実験結果

図3に造粒物の材齢と処理水の pH の関係を示す。湖水と造粒物を 48 時間反応させた結果、各造粒物は初期材齢から高い pH を示しており、最も高くなった FACH 造粒物は 11.29 であった。

図4に造粒物の材齢と推定一軸圧縮強さの関係を示す。BFS 造粒物は材齢 7 日で 20,000 kN/mm<sup>2</sup> 以上となる高い強度であり、消石灰の添加は初期材齢の強度増進に寄与したと考えられる。また、図5に示す推定一軸圧縮強さ比を見ると、中和実験後の造粒物は強度低下しておらず、弱酸性である湖水を対象とした中和処理を実施しても造粒物は骨材としての再利用が可能であることが示唆された。

### 4. おわりに

本研究は高炉スラグのアルカリ成分に着目し、玉川酸性水の改善およびスラグの資源循環を目的として 3 種類の造粒物を作製した。そして各材齢において湖水を対象とした中和実験および強度試験を実施した結果、各造粒物ともに中和能力が高く、中和処理による強度低下は見られなかった。

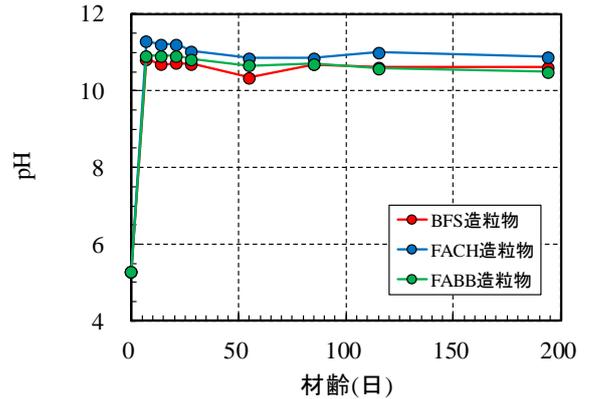


図3 造粒物の材齢と処理水の pH の関係

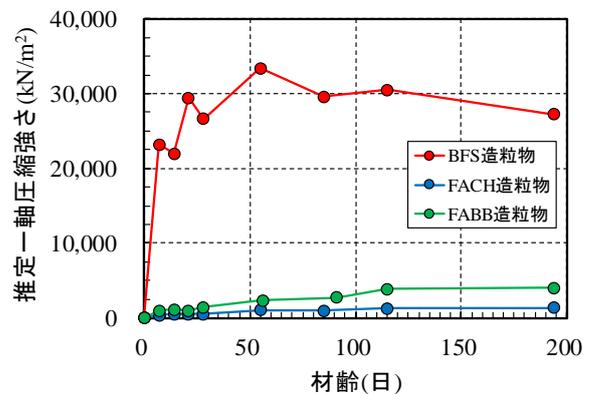


図4 造粒物の材齢と推定一軸圧縮強さの関係

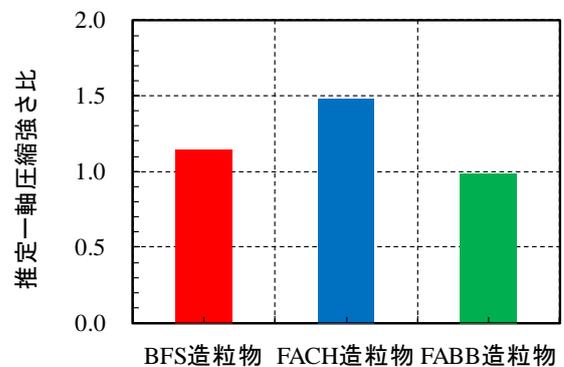


図5 造粒物の推定一軸圧縮強さ比

報告書番号	21・22大気-283	
研究テーマ	同位体比を用いたPM2.5中硝酸イオンの起源と形成過程の解明	
所属	役職	氏名
国立研究開発法人産業技術総合研究所・環境創生研究部門	研究員	亀崎 和輝
国立研究開発法人産業技術総合研究所・環境創生研究部門	研究グループ長	石戸谷 重之
国立研究開発法人産業技術総合研究所・環境創生研究部門	上級主任研究員	兼保 直樹

【申請書記載の目的】

NO<sub>x</sub>・PM2.5中硝酸イオン源やNO<sub>x</sub>からPM2.5中硝酸イオンへの形成プロセスには不明点が多いことが課題である。そこで、本研究ではPM2.5中の硝酸イオンの窒素同位体比を単独で分析するのではなく、複数の指標を組み合わせてPM2.5の起源と形成過程の解明を行う。安定同位体比を指標とする他に、PM2.5の起源推定に有用な金属イオン濃度を分析することで網羅的に起源やメカニズムの解明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NO<sub>x</sub>と硝酸イオンの同位体比分析手法を構築し、多成分を比較した解析を実施できた。そのため、達成度を90%とした。残り10%については、当初予定した分析手法から変更になったために、観測の開始が遅れたため、達成度を下げた。新たなNO<sub>x</sub>の同位体比測定法や、レーザーアブレーションを用いたエアロゾルの金属成分濃度分析は簡便であり、今後の大気化学分析において主流になりうる可能性がある。これらの分析法が活用されることで、PM2.5に関する理解が深まると予想される。

【本文】

現在、日本における微小粒子状物質(PM2.5)濃度は、長期評価の基準(年平均値15 μg m<sup>-3</sup>)では概ね環境基準を達成しているが、PM2.5濃度は地域や季節に由来して変動する。PM2.5濃度は秋から冬にかけて増加する傾向が報告されており、その要因の1つとして秋から冬にかけて増大する大気中の窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)の酸化により生じる硝酸イオンが挙げられる。しかし、そのNO<sub>x</sub>・PM2.5中硝酸イオン源やNO<sub>x</sub>からPM2.5中硝酸イオンへの形成プロセスには不明点が多いことが課題である。地域性や季節性のあるPM2.5を理解するためには、NO<sub>x</sub>・PM2.5中硝酸イオン源やNO<sub>x</sub>からPM2.5への形成プロセスを明らかにする必要がある。しかし、図1のように、大気中のNO<sub>x</sub>・PM2.5間の大気化学は複雑で多岐に渡るため、単一の指標ではNO<sub>x</sub>・PM2.5中硝酸イオン源やNO<sub>x</sub>からPM2.5への形成プロセスを評価することが困難である。

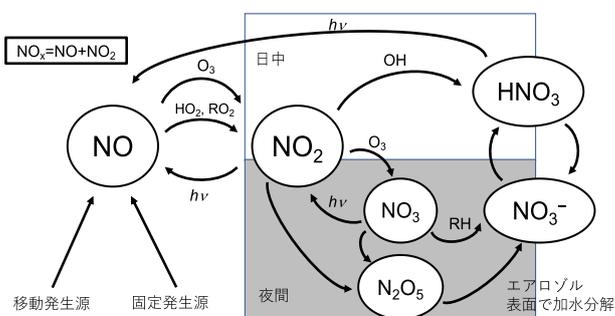


図1. 大気中のNO<sub>x</sub>循環

そこで、本研究ではPM2.5中の硝酸イオンに関して、複数の指標を組み合わせることでPM2.5の起源と形成過程の解明を行う。安定同位体比を指標とする他に、PM2.5の起源推定に有用な金属イオン濃度を分析することで網羅的に起源やメカニズムの解明することを目的とした。

本研究実施期間において、産総研において、新たにNO<sub>x</sub>およびPM2.5中硝酸イオンの同位体比分析手法を構築した(図2)。

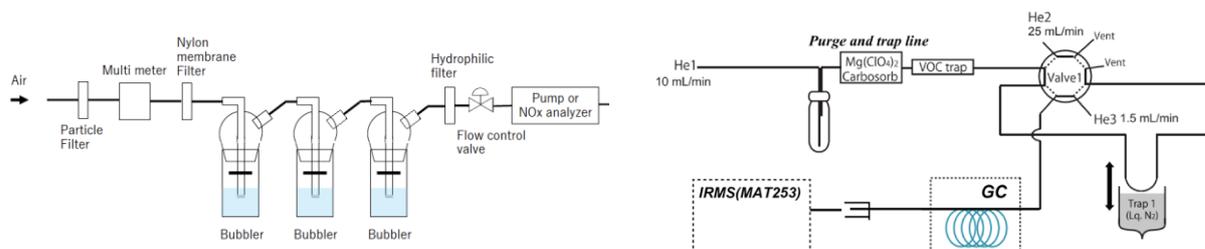


図2. 構築した分析手法

また、2023年の8月からハイボリュームエアサンプラーとPM2.5用分級器HVI<sub>2.5</sub>を用いて実際にPM2.5試料の採取を始めた。PM2.5中硝酸イオン濃度の分析に加えて、可溶性陰イオン成分、金属イオンの分析も行った。また、NO<sub>x</sub>濃度の測定や開発した手法を用いたNO<sub>x</sub>の同位体比分析を実施した。得られた結果から、PM2.5中硝酸イオンの酸素同位体比を指標としてPM2.5中硝酸の形成過程を解析すると、NO<sub>2</sub>+OHラジカルの反応の割合は61-100%であり、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を介した硝酸イオン形成の割合は0-39%であった。また、冬になるにつれて、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を介した硝酸イオン形成の寄与が増えていることが分かった。PM2.5中硝酸イオンの窒素同位体比とNO<sub>x</sub>の窒素同位体比について同位体分別を考慮して比較すると、ほとんどの試料で誤差の範囲で一致した。このことから、NO<sub>x</sub>とPM2.5中硝酸イオンの起源がほとんど等しいことが明らかになった。NO<sub>x</sub>の $\delta^{15}\text{N}$ 値からNO<sub>x</sub>の起源を推定すると、主な発生源は自動車由来であることが分かった。今回の観測期間は限られており、より長期的な観測を行うことで、より正確なPM2.5中硝酸の起源や形成過程の推定を行う必要がある。

報告書番号	22・23大気-288	
研究テーマ	生体高分子を用いる大気粒子の新たな毒性評価法の開発	
	所 属	役 職
	長崎大学大学院医歯薬学総合研究科・薬学系	教授
	長崎大学大学院医歯薬学総合研究科・薬学系	准教授
		氏 名
		鳥羽 陽
		安孫子 ユミ

### 【申請書記載の目的】

本研究では、大気粒子成分について、生体内での応答を再現したヒト由来のタンパク質を反応基質とする、「ROS 産生能（酸化ストレス）」と「付加体生成能（親電子性ストレス）」とを区別して評価できる新規毒性評価アッセイ法を開発し、実際の大气粒子試料に適用して活性寄与物質の同定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 : 70%）

微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）の健康リスク指標として用いられている活性酸素（ROS）産生能（酸化能）アッセイの反応基質としてヒト血清アルブミン（HSA）を反応基質とする、ROS 産生能を評価できる新規毒性評価アッセイ法を開発した。試験物質により HSA の構造変化が引き起こされており、生体内で起こり得る現象を捉えている可能性が高いことが判明した。ヒト由来タンパク質を反応基質とするアッセイは、生体内で実際に起こり得る PM<sub>2.5</sub> 成分による毒性機序を試験管内で初めて再現できる点で優れている。

### 【本文】

PM<sub>2.5</sub> やディーゼル排ガス中の酸化ストレスに寄与する ROS 産生物質はレドックス（酸化還元）サイクルにより触媒的に酸化還元反応を起こして ROS を過剰産生し、タンパク質のシステイン（Cys）残基等が酸化される。このときの酸化反応は不可逆的でタンパク質の機能が損なわれると考えられる。一方、親電子ストレスを引き起こす親電子性物質は、タンパク質中の求核性物質（Cys など）と反応して容易に共有結合し、付加体を生成する。生体内に存在するグルタチオン（GSH）は、タンパク質に結合した親電子性物質をアリル転位により除去し、タンパク質を再活性化する（図1）。この不可逆的な酸化反応と付加体の再活性化の原理を基に新たなアッセイを考案した。ヒトの生体タンパク質として最も入手しやすいヒト血清アルブミン（HSA）をアッセイの基質として使用し、HSA に対して試験物質を作用させた後に残存するチオール基を定量することで酸化あるいは付加体が生成したことによるチオール基の減少により活性値を求めるアッセイの開発を試みた。その結果、NADPH の存在下、ROS を産生するモデル化合物として 9,10-phenanthrenequinone (9,10-PQ) を反応させたところ、チオール基の減少が観察されたことから、アッセイが成立していることが分かった。続いて、試験物質等の除去が容易な固定化法を試み、アフィゲルブルーのゲル担体に HSA を固定化することで反応後の試料を含む低分子化合物を容易に洗浄除去することのできる汎用性の高いアッセイ系を確立することができた。

次に、親電子・酸化修飾によって HSA の構造に変化が起こっているか検証し、HSA を基質として用いる妥当性について評価した。環境中親電子物質もしくは電子受容体のレドックスサイクルを介して産生された ROS によりタンパク質は親電子修飾もしくは酸化修飾され、それに伴い被修飾タンパク質が構造変化を引き起こすことから、構造変化を認識する蛍光試薬による蛍光強度の変化を検出することでタンパク質の化

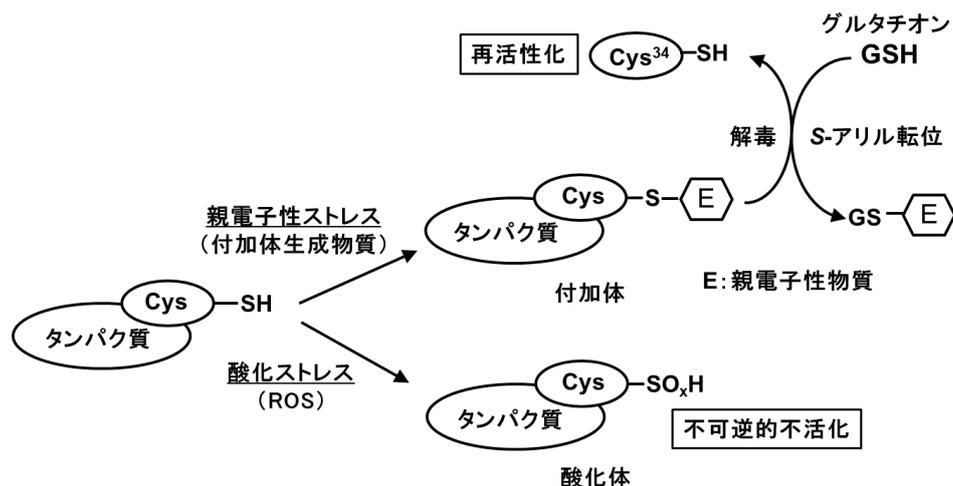


図1 生体タンパク質に対する酸化及び親電子性ストレスの影響

学修飾に伴う構造変化を評価した。得られた結果から、レドックスサイクルを介して産生した ROS や親電子物質が HSA の構造を変化させてタンパク質の変質を引き起こすことは明らかであり、HSA を基質として用いるアッセイが生体内で起こり得る現象を捉えられる可能性が高く、実用性の高いアッセイであることが予測できた。

さらに、開発したアッセイを適用するための実試料として、東南アジアの農村部の家屋内で捕集した PM<sub>2.5</sub> 試料について、ROS 産生能や親電子性を有することで知られる多環芳香族炭化水素類 (PAHQ) 等の関連する有機汚染物質を測定してアッセイに適用する試料としての基礎情報を得た。タイ北部チェンマイの農村部で調理中のバイオマス燃焼により発生する PM<sub>2.5</sub> に含まれる PAHQ 等について室内汚染の実態を調査し、家屋内外で検出種に違いはなく、PAHQ の組成はバイオマス燃焼を行っていた家屋では屋外と比較して屋内で単環のベンゾキノンの割合が増加した。また、各 PM<sub>2.5</sub> 抽出物の酸化能 (ROS 産生能) の指標としてジチオスレイトールの消費速度を求め、バイオマス燃焼により発生した PM<sub>2.5</sub> は ROS 産生能が高く、その寄与物質の一部として PAHQ が想定された。今後 HSA を基質とするアッセイに適用し、PAHQ や酸化能のデータと比較することで、開発したアッセイの有用性を評価することができると考えられる。

ヒトの生体内に存在するタンパク質を基質と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<sub>2.5</sub> 試料について ROS 産生能や付加体生成能といった 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やその評価が必要であると考えられる。

報告書番号	22・23大気-289		
研究テーマ	エキシマ光源とオゾン分解触媒による微小オイルミストの完全分解		
所属	役職	氏名	
埼玉大学大学院理工学研究科物質科学部門物質基礎領域	教授	関口 和彦	

### 【申請書記載の目的】

本研究では、高濃度オゾン発生能力を有する真空紫外線（VUV）を効果的かつ積極的に利用し、オイルミストなどの有機微粒子を高効率に完全分解（無機化）する空気浄化手法を開発する。これに対する定量的な目標値としては、フィルタ捕集された有機微粒子がフィルタ上で80%以上分解し、生成オゾンと分解生成物が100%捕捉でき、捕捉された分解生成物を連続的に無機化できる系の開発を行う。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度： 100 %）

VUV光源とフィルタ捕集を併用した反応器を新たに作製し、VUV<sub>172</sub>照射によるPAOおよびオレイン酸微粒子の分解特性について調査を行った。その結果、VUV<sub>172</sub>照射により、フィルタ上のPAOおよびオレイン酸が効果的に分解されたが、後段にガス状分解生成物が流出していることが確認された。後段に430 kHz超音波とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を併用した反応器を接続したところ、O<sub>3</sub>分解と同時に分解生成物の完全無機化が確認でき、本手法は後段に分解生成物を放出しない、新たな有機微粒子分解手法となり得るものであった。

### 【本文】

工場などの作業環境や調理場などの鉱物油、調理油を使用する環境では、オイルミストと呼ばれる有機微粒子が放出され、室内の汚れや悪臭、作業への健康影響をおよぼすことも懸念されている。本研究では、波長200 nm以下の真空紫外線（VUV）に着目し、172 nmのVUV（VUV<sub>172</sub>）を有機微粒子分解に用いることを試みた。また、後段に、超音波反応器を併用し、副生成物であるO<sub>3</sub>と分解生成物の処理を試みた。

本研究で用いた、VUV<sub>172</sub>照射反応器の概略を図1に示す。まず、VUV<sub>172</sub>の性能を従来から光源として用いられてきた低圧水銀ランプ（UV<sub>254+185</sub>）と比較するために、モデルVOCガスであるトルエンガスの分解実験を行った。UV<sub>254+185</sub>ではトルエン除去率が43%以下、CO、CO<sub>2</sub>の生成率が16%であったのに対し、VUV<sub>172</sub>ではトルエン除去率は100%、CO、CO<sub>2</sub>生成率は72%であった。しかし、VUV<sub>172</sub>はトルエンガスを迅速に分解できたが、水溶性有機化合物（WSOC）と難水溶性有機化合物（WIOC）の残存に加え、副生成物として650 ppm近い高濃度O<sub>3</sub>を発生したことから、これらの後段での処理の必要性が示唆された。

有機化合物の分解においてはVUV<sub>172</sub>の有用性が確認できたことから、オイルミストのモデル物質としてPAOならびにオレイン酸微粒子を発生させ、円筒石英フィルタ上に付着させる手法を確立した。これにVUV<sub>172</sub>を照射し、PAOならびにオレイン酸微粒子の分解を試みた。その結果を図2, 3にそれぞれ示す。

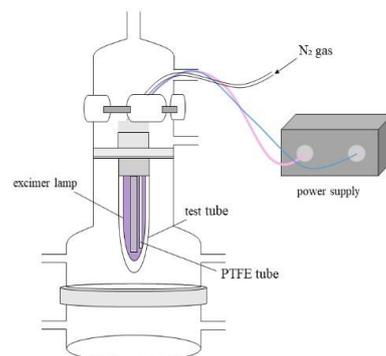


図1 VUV<sub>172</sub>照射反応器

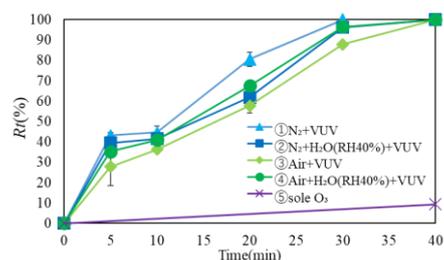


図2 PAO微粒子の分解効率

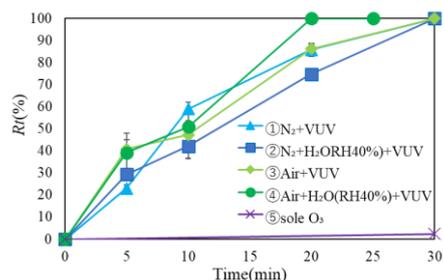


図3 オレイン酸微粒子の分解効率

各種条件において、フィルタ上で VUV<sub>172</sub> 照射により PAO およびオレイン酸ミストが分解できることが明らかになった。この時、フィルタ後段での粒子発生は確認されず、このことから粒子状の分解生成物はフィルタの内側に保持され、連続的に分解が進んだものと考えられる。図 2, 3 より、PAO は飽和炭化水素であることから、OH ラジカルや O<sub>3</sub> による酸化よりも、VUV の主波長である 172 nm による C-H 結合の切断の方が効果的に働き、オレイン酸は不飽和炭化水素かつカルボキシル基を有する化合物であるため、O<sub>3</sub> や OH ラジカルとの反応性が高く、活性種による分解が進むことが明らかとなった。

反応器後段において分解生成物である WSOC 量を測定したところ、PAO およびオレイン酸ともに、各条件で流出した量は除去量の 1~3% 程度であり、後段には WIOC が流出している可能性が示唆された。そこで、GC-MS を用いた定性分析を行ったところ、長鎖のアルキル基（疎水基）を持つアルデヒドやカルボン酸類が検出された。これら疎水性のガス状分解生成物は臭気の原因となる成分もあることから、O<sub>3</sub> とガス状分解生成物を同時に処理する手法について検討することとした。

O<sub>3</sub> はオゾン分解触媒（ODC）により高効率に処理可能であり、分解生成物も O<sub>3</sub> 分解時に生成する活性種により、酸化、無機化が可能であることが報告されている一方で、触媒表面が分解生成物に被毒され、長時間の活性維持は困難とされる。そこで、活性なミストと併用することで、疎水の分解生成物をミスト上で酸化（親水化）し、ミスト中に捕捉する手法を検討した。このとき、430kHz の超音波を用いることで、ミスト生成のみならず、キャビティの熱分解により、捕捉した水溶性有機化合物の化学処理も可能となる。加速試験的な評価として、VUV<sub>172</sub> の性能試験で用いたトルエンガス分解の系を用い、残存した O<sub>3</sub> と WSOC、WIOC を対象として、O<sub>3</sub> と反応し活性種生成が可能な ODC、ヨウ化カリウム（KI）、過酸化水素（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）の添加効果について検討したが、ODC と KI 添加では十分な除去率と無機化率が得られなかった。

430kHz 超音波（US）を導入し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加した場合の O<sub>3</sub> 濃度の変化について、ブランク（静置状態）、US、US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/pH9、US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/pH11.6 の条件で比較した結果を図 4 に示す。pH を 9、11.6 に調整した条件では、ペルオキシソン反応が発現し、650 ppm の O<sub>3</sub> を測定限界値以下である 0.1 ppm 以下まで大幅に減少させることができた。また、同条件（US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/pH9 は除く）において、WSOC 濃度を確認（図 5）したところ、US、US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の条件では増加し、US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/pH11.6 の条件では大幅に減少する傾向が得られた。US 条件ではミストへの溶解促進が生じたと考えられ、US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 条件では US の霧化効果に加え、液相における超音波の化学的効果が発現したといえる。さらに、US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/pH11.6 条件では超音波の化学的効果にペルオキシソン反応が加味され、より多くの・OH が生成したことで、気相中 WIOC の親水化と、液相中 WSOC の分解と無機化が促進されたものと考えられる。その結果、400 μg/L まで一度上がった濃度が 10 分ほどで減少し、30 分後には 200 μg/L となった。30 分以降も継続的に超音波を照射することで、最終的には完全無機化に至るものと推察される。

以上より、VUV<sub>172</sub>、430 kHz 超音波、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を効果的に併用した手法により、後段に分解生成物を放出せずに有機微粒子を完全に分解できる、新たな空気浄化技術が確立できるものと考えられる。

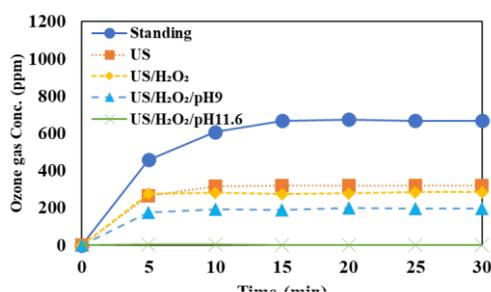


図 4 超音波と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を用いた O<sub>3</sub> 分解  
(O<sub>3</sub>: 650 ppm, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 0.1 M, US: 150 W)

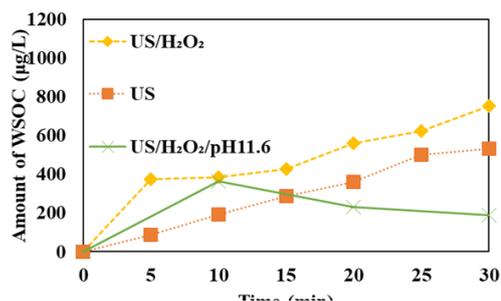


図 5 超音波と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を用いた条件での WSOC 濃度変化 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 0.1 M, US: 150 W)

報告書番号	23 大気-290		
研究テーマ	大規模固定発生源を対象とした可搬型の粒子計測システムの開発		
	所 属	役 職	氏 名
	東京都立大学 大学院理学研究科	教授	竹川 暢之

### 【申請書記載の目的】

東京湾沿岸には火力発電所、製鉄所、化学工場、廃棄物処理場など大規模固定発生源が多く存在する。また、大型タンカーが往来する港や羽田空港も存在する。本研究では、東京湾沿岸の大規模固定発生源を対象とし、PM<sub>2.5</sub>発生源解析のための基本データの取得、および既存の常時監視データで捉え難いPM<sub>2.5</sub>高濃度域の同定を目指して、可搬型・高時間分解能の粒子計測システムを開発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、凝縮粒子カウンタ(粒径0.01 μm以上)、光散乱粒子カウンタ(粒径0.3 μm以上に6チャンネル)、CO<sub>2</sub>分析計を用いた可搬型の計測システムを開発した。本システムを車両に搭載して東京湾沿岸において移動観測を行い、工場、発電所、空港等の風下においてデータを得ることに成功した。また、当初計画における目標の一つであったPM<sub>2.5</sub>高濃度域の存在を示唆する結果も得られた。今後は、固定発生源・移動発生源を含めて様々な発生源を対象とした大気観測に本システムを適用できるものと期待される。

### 【本文】

#### 1. 背景・目的

光化学オキシダントや微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)の広域分布は大気汚染常時監視局のネットワークにより1時間毎に測定がなされている。常時監視データは環境基準の達成度の評価や長期的な大気汚染の状況把握等に活用されている。この数値は環境基準としての意義はあるが、発生源解析を行う上での情報は乏しい。東京湾沿岸には火力発電所、製鉄所、化学工場、廃棄物処理場など大規模固定発生源が多く存在する。また、大型タンカーが往来する港が存在し、さらには航空機の離発着数が国内最大の羽田空港も存在する。本研究では、東京湾沿岸の大規模固定発生源を対象とし、PM<sub>2.5</sub>発生源解析のための基本データの取得、および常時監視データで捉え難いPM<sub>2.5</sub>高濃度域の同定を目指し、可搬型・高時間分解能の粒子計測システムを開発することを目的とした。

#### 2. 手法

本研究では、凝縮粒子カウンタ(CPC; TSI社3007; 粒径0.01 μm以上)、光散乱粒子カウンタ(OPC; ベックマン・コールター社HHPC 6+; 粒径0.3 μm以上に6チャンネル)、CO<sub>2</sub>分析計(Li-Cor社LI-840)を用いた。いずれも片手で持つことができる小型・軽量の装置でありながら高精度・高時間分解能(1秒)の計測が可能である。これらの装置を400×350×740 mmの可搬型ラックに組み込み、ノートPCで制御およびデータ取得を行う仕様とした。リアルタイムでデータを閲覧できるため、観測を行いながら速報値を得ることができる。図1左に可搬型計測システムの外観を示す。当該システムを車両に搭載し、東京湾沿岸において移動観測を行った。図1右に観測ルートを示す。

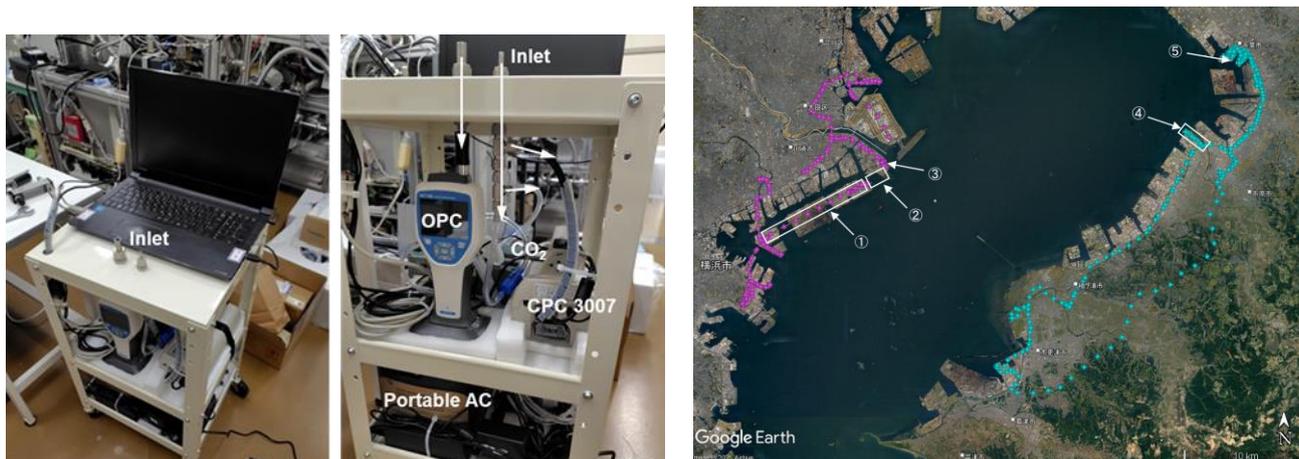


図1. (左) 可搬型計測システム。(右) 東京湾岸における2024年10月の移動観測ルート。地図はGoogle Earthにより作成し(最終作成日2025年1月20日)、解析対象を示す枠・矢印および番号を白で追記した。

### 3. 結果

図2に2024年10月17日に神奈川県側で得られたデータのうち特徴的な時間帯の一例を示す。風向は北北東であり、川崎の工場地帯の複数の発生源からの空気をサンプルしたものと推定できる。時系列からは燃焼発生源の指標であるCO<sub>2</sub>と、粒径0.01 μm以上の粒子数濃度(N<sub>0.01</sub>)および粒径0.3-0.5 μmの粒子数濃度(N<sub>0.3-0.5</sub>)が概ね連動していることが分かるが、ブルームによりその比率は大きく異なっていた。この事例を含めて、幹線道路上、空港の風下、製鉄所・化学工場の風下等において高時間分解能の観測データが得られた。また、当初計画の目標の一つであった常時監視データで捉え難いPM2.5高濃度域の存在を示唆する結果も得られた。

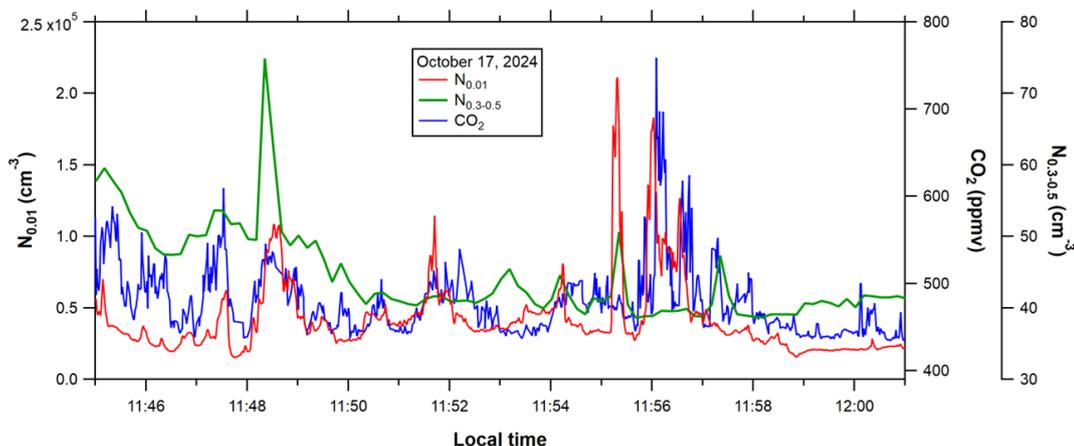


図2. 図1右の①(川崎の工場地帯)に対応した粒子数濃度とCO<sub>2</sub>の時系列変化。

### 4. まとめ

本研究では、複数の粒子カウンタ等を効果的に組み合わせて、PM2.5発生源解析に資する可搬型・高時間分解能の粒子計測システムを開発することに成功した。可搬型計測システムを車両に搭載して東京湾沿岸において移動観測を行い、東京湾沿岸の様々な発生源についてデータを得ることができた。また、常時監視データで捉え難いPM2.5高濃度域の存在を示唆する結果も得られた。当該システムは機動性に優れているため、固定・移動発生源を含めて様々な発生源を対象とした大気観測に適用できるものと期待される。

報告書番号	23大気-291		
研究テーマ	妊娠期におけるプラスチック微粒子の健康影響評価		
	所 属	役 職	氏 名
	大阪大学高等共創研究院	准教授	東阪和馬

### 【申請書記載の目的】

マイクロ・ナノプラスチックは、微細化粒子として環境中に存在し、我々はその非意図的な曝露を避け得ない。そこで本研究では、妊婦や胎児といった、生体外異物に対し脆弱な世代を対象に、マイクロ・ナノプラスチックの胎盤移行と胎盤機能・構造への影響を明らかとし、妊娠期におけるマイクロ・ナノプラスチックの健康影響を追究することを目的とした。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80 %)

サイズの異なるポリスチレン微粒子の血液胎盤関門透過性を単層膜モデルにより評価したところ、いずれも胎児側には透過せず、胎盤細胞内に取り込まれ得ることを示した。一方で、粒子径  $0.05 \mu\text{m}$  のポリスチレン微粒子は、本条件下では胎盤細胞の合胞体化に影響をおよぼさないことが示唆された。今後、胎盤細胞内に移行し得るポリスチレン微粒子の胎盤の構造・機能におよぼす影響をさらに追究することが重要であり、胎盤毒性学的観点からのマイクロ・ナノプラスチックのリスクの理解につながることを期待する。

### 【本文】

我々の生活圏から溢れ出したプラスチック製品は、化学的・物理的な外的要因によって劣化、破砕され、マイクロ (5 mm 以下)・ナノ ( $1 \mu\text{m}$  以下) プラスチックと呼ばれる微細化粒子となり、環境中に存在することが報告されている。例えば、PM2.5 の主要な発生源としても知られる自動車タイヤの摩耗が排出源になり得ることが指摘され、また昨今では、ヒトの血液や肺、胎盤でも検出されるなど、マイクロ・ナノプラスチックの非意図的な曝露はもはや避け得ない。そのため、マイクロ・ナノプラスチックの安全性評価と安全確保が希求されている。一方で、マイクロ・ナノプラスチックの物性 (大きさ・形状・表面の劣化状態など) の複雑さは、安全性に関する研究の大きなハードルとなっており、その物性の同定や標準品の入手が困難なことも相まって、マイクロ・ナノプラスチックのリスクは未だ十分に理解されていない。とりわけ、妊婦や胎児は生体外異物に対し脆弱であることから、これら脆弱な世代へおよぼす影響を考慮して、マイクロ・ナノプラスチックの安全性を確保することが急務である。すなわち、マイクロ・ナノプラスチックのリスク解析に向けては、その物性情報を考慮し、1) 曝露後動態の把握と、2) 生殖発生毒性などの未解明な毒性の同定、および、3) 動態情報に基づく毒性発現機序の解明が不可欠である。そこで本研究では、研究代表者のこれまでの研究成果・技術を基盤として、妊婦と胎児をつなぐ器官であり、胎児の成長の基盤となる胎盤に焦点をあて、マイクロ・ナノプラスチックの胎盤移行<動態>と、胎盤機能・構造への影響<毒性>との関連解析を図ることで、「胎盤毒性」という観点からのマイクロ・ナノプラスチックのリスク解析に資する知見を収集することを目的とした。

本検討では、粒子サイズの違いに着目し、マイクロ・ナノプラスチックの中でもポリスチレン微粒子を対象に、その血液胎盤関門透過性と移行メカニズムの解明、ならびに、胎盤におけるポリスチレン微粒子の毒性解析を実施した。まず、ポリスチレン微粒子の胎盤透過性について、ヒト絨毛由来 JEG-3 細胞株を用いた *in vitro* 単層膜モデルにより評価した。蛍光修飾ポリスチレン微粒子 (粒子径 0.05  $\mu\text{m}$ 、0.1  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$ ) をそれぞれ単層膜の apical 側に添加し、添加 0、1、3、6、24、48 時間後に apical 側、basal 側から培地を回収し、蛍光光度計を用いて蛍光強度を測定することで basal 側へのポリスチレン微粒子の移行量を算出した。その結果、いずれのポリスチレン微粒子も basal 側で微量に検出されたものの、0 時間と 48 時間でその濃度に顕著な変化は認められなかったことから、これらポリスチレン微粒子は単層膜を透過しない可能性が示された。一方で、添加後 48 時間において、apical 側の濃度は、粒子径 0.05  $\mu\text{m}$ 、粒子径 0.1  $\mu\text{m}$  を添加した群で 30%ほど減少し、一番大きな粒子径である 1  $\mu\text{m}$  添加群では 25%ほどまで大きく減少した。粒子径 1  $\mu\text{m}$  のポリスチレン微粒子に関しては、粒子の沈殿による影響が考えられたものの、ナノサイズのポリスチレン微粒子については細胞内に取り込まれることが示唆された。そこで、胎盤細胞内への取り込みを共焦点顕微鏡により観察したところ、いずれのポリスチレン微粒子も細胞内に取り込まれることが認められた。現在、Flow cytometry を用い、ポリスチレン微粒子を JEG-3 細胞に処置した時の細胞内の蛍光強度の解析を進めることで、JEG-3 細胞内へのポリスチレン微粒子の取り込みについて精査している。

胎盤は、絨毛細胞が合胞体化することで、妊娠の進行と維持に必須な機能を獲得する。そこで、絨毛癌細胞株を用いた胎盤合胞体化の *in vitro* 評価系を用い、ポリスチレン微粒子が合胞体化した胎盤の機能におよぼす影響について評価した。ヒト絨毛由来 BeWo 細胞株に合胞体化の誘導試薬として知られる forskolin と粒子径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリスチレン微粒子を 48 時間共処置し、合胞体化が進行した細胞により盛んに産生されるヒト絨毛性ゴナドトロピン  $\beta$  (hCG  $\beta$ 、遺伝子名 *CGB*) の遺伝子発現量を real-time RT-PCR により解析した。その結果、ポリスチレン微粒子を曝露した群において、対照群と比較し、*CGB* の発現量に有意な変動は認められなかった。また、培養上清中の hCG  $\beta$  の産生量を ELISA により評価したところ、mRNA の結果と同様に、ポリスチレン微粒子の曝露の有無に関わらず、hCG  $\beta$  産生量に有意な変化は認められなかった。今後、合胞体化を誘導した際の細胞形態なども評価する必要があるものの、本条件下では、BeWo 細胞における合胞体化の進行に対し、粒子径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリスチレン微粒子は影響をおよぼさないことが示唆された。そこで現在、他の粒子径のポリスチレン微粒子が合胞体化した胎盤の機能におよぼす影響について評価を進めると共に、胎盤の細胞性栄養膜細胞が、合胞体栄養膜細胞のみならず、絨毛外栄養膜細胞にも分化することを踏まえ、ポリスチレン微粒子の曝露が血管リモデリングといった、絨毛外栄養膜細胞の機能におよぼす影響について追及している。

本研究は、マイクロ・ナノプラスチックの物性情報を考慮した動態情報・毒性情報との連関解析を推進するものであり、第一義的な国民の健康環境の確保と共に、マイクロ・ナノプラスチックの社会受容の促進や適切な規制の観点で欠かすことはできない。さらに、将来的なマイクロ・ナノプラスチックの安全性確保と有用かつ安全なマイクロ・ナノプラスチックの開発およびその支援に直結するものである。その結果、国民が安心してマイクロ・ナノプラスチックの恩恵を最大限に享受でき、我が国のプラスチック産業の育成・発展に直結するのみならず、労働・生活衛生の向上と国民の健康確保など、マイクロ・ナノプラスチックの社会受容の促進にも貢献できるものと期待する。

報告書番号	22・23大気-292		
研究テーマ	ドローンを用いた森林上空大気中のガス状水銀の動態解明		
所属	役職	氏名	
秋田県立大学・生物資源科学部	教授	木口 倫	
	特任助教	末継 淳	
	助教	渡邊俊介	
	准教授	永吉武志	
岩手県立大学・ソフトウェア情報学部	教授	間所洋和	

### 【申請書記載の目的】

本研究では、申請者らが新規開発したドローン搭載型のガス状水銀（GEM）捕集システム（2020-21年度本基金助成）を用いて森林上空大気中のガス状水銀濃度を観測し、森林での水銀動態を明らかにすることを目的とした。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度：80%）

本研究では、既存の観測タワー等が整備されていない森林地の林冠上空で初めてGEMの観測を行い、GEMの濃度レベルや季節変化の動態を明らかにした。これらの知見は、森林地と林冠上空大気間の水銀動態やその評価に資する基礎データとして有用であり、国内での様々な森林地における中長期的な水銀の汚染状況や水俣条約の有効性評価に関わる排出抑制対策にも資すると考えられる。一方、GEMの沈着量（フラックス）推定については、本捕集システムと観測法の改良および現地での検証を終えたが、経月観測への適用には至らなかった。

### 【本文】

本研究では、1) 森林上空でのガス状水銀濃度の鉛直分布に関する調査研究と2) 林分の異なる森林上空でのGEM濃度の鉛直分布に関する調査研究を行った。1) では、林分の同じ森林（林冠）上空でのGEM濃度の高度や季節ごとの変化の特徴について、2) では林分の異なる林冠上空でのGEM濃度の高度や季節ごとの特徴のほか、フラックス観測用に本GEM捕集システムと観測法の改良と評価を行った。

調査地は、1) では地点a（主にスギ林）、2) では地点b（主にスギ林）、地点c（主にブナ林）および地点d（主にブナ林）とした。これらの調査地近傍の林齢は、地点aでは39～41年、地点bでは47～57年、地点cおよびdは林齢不明であった。

GEMの観測は、捕集システム1台を1機のドローンに搭載して行った。観測（捕集）は、本システムの目視観測が可能な日中（通常10時-16時）とし、この間に任意の間隔で複数回観測を行った。観測高度は、ドローンの地上ホームポイントを基点とした最大高度100mの範囲内とした。地上観測点での捕集高度は、地面上から約3.4mとした。GEM捕集は、林冠上空で高度と水平位置とを一定保持した状態でGEMを捕集する定点捕集または高度を一定保持した状態で30m四方を水平に周回してGEMを捕集する周回捕集を選択した。捕集時間は、ドローン駆動用バッテリーの持続時間



図1 ドローン搭載型GEM捕集システム  
(大型ドローン：DJI Matrice 600 Pro)



図2 調査地

に応じて1回の捕集につき13~20 minとし、捕集は最大2回行った。基本的な捕集手順は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル（環境省）を参考にした。GEMの分析には水銀捕集管サンプルチェンジャー付き気中水銀測定装置（日本インスツルメンツ製、TC-WA+WA-5A）を用いた。本機器における装置検出限界は0.05 ngであった。

### 1) 森林上空でのガス状水銀濃度の鉛直分布に関する調査研究

#### 1-1) GEM濃度の高度別変化

図1に地点aでの結果を示す。観測期間中の林冠上空におけるGEM濃度の日平均値は、1.4 ng/m<sup>3</sup> (1.1~1.9 ng/m<sup>3</sup>)であり、地上（日平均値1.7 ng/m<sup>3</sup>, 1.2~3.3 ng/m<sup>3</sup>）に比べてやや低かった。また、同一調査日での地上と林冠上空におけるGEM濃度の差は、定点捕集と周回捕集では平均0.2 ng/m<sup>3</sup>であった。一方で、同じく同一調査日の林冠上空での高度別のGEM濃度の差は定点捕集と周回捕集のともに<0.1 ng/m<sup>3</sup>であり、地上との濃度差に比べて小さかった（図1）。このことから、スギ林冠上空におけるGEM濃度の鉛直変動は小さいことが示唆された。

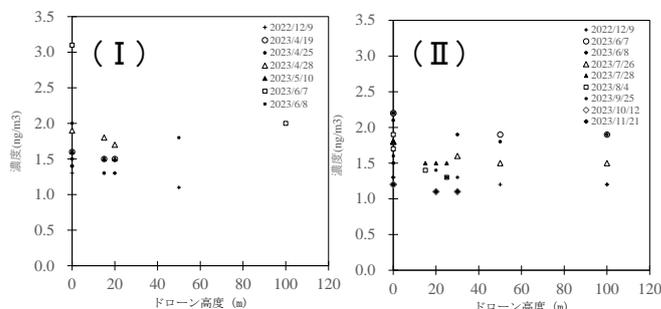


図1 地点aでのGEM濃度の高度別変化

(I) 定点捕集, (II) 周回捕集

#### 1-2) GEM濃度の経月変化

林冠上空と地上におけるGEM濃度（観測高度全ての平均値）の経月変化を、気温と月平均斜面日射量（文献値）の値も含めて図2に示す。地上と林冠上空でのGEM濃度の経月変化の傾向は類似しており、春季から夏季（4~8月）に高く、秋季から冬季（9~12月）に低かった。また、最大濃度は地上と上空いずれも6月に観測された。こうした傾向は、気温よりも月平均斜面日射量と類似の変化を示していることから、林冠上空でのGEM濃度の変動には日射量が寄与していることが示唆された。

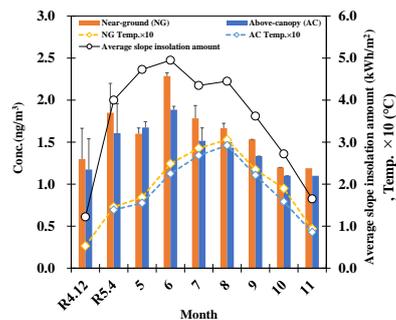


図2 地点aでのGEM濃度、気温、平均日射量の経月変化

### 2) 林分の異なる森林上空でのGEM濃度の鉛直分布に関する調査研究

地点dにおけるGEM濃度は、地上では1.7 ng/m<sup>3</sup> (1.2-2.1 ng/m<sup>3</sup>)、上空では1.5 ng/m<sup>3</sup> (1.1-1.8 ng/m<sup>3</sup>)と地上に比べてやや低く、他の調査地点と同様な傾向であった（図3）。地点dと地点aでの各月の林冠上空のGEM濃度（平均）データを用いてWelchのt検定を行った結果、5%の有意水準で両者に有意差が認められた。GEM濃度（平均）の経月変化は、秋季に比べて春季~夏季の方が低く、他の観測地点と同様な傾向を示した。また、地点aと地点dにおける日射量の文献値は概ね同様であったことから、地点間でのGEM濃度の経月変化の違いは、日射量よりも林分のような植生の違いが影響している可能性があるかと推察された。

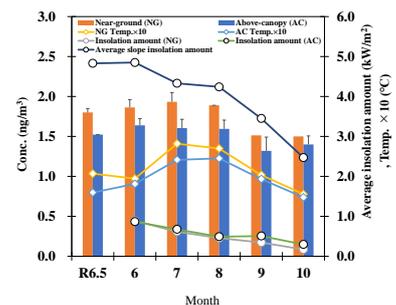


図3 地点dにおけるGEM濃度（平均）、気温、日射量の経月変化

NG: 地上, AC: 林冠上空, Insolation amount: 実測値, Average slope insolation amount: 文献値

### 3) フラックス観測に必要な本捕集システムおよび観測法の改良検討

本捕集システムを2機の大型ドローンに搭載した捕集システムによる鉛直2高度の同時時間捕集システムを構築できた（図4）。しかし、鉛直2高度間のGEM濃度の差は0.1 ng/m<sup>3</sup>と小さく、適切な濃度勾配が得られる観測高度の選択が必要であると考えられた。



図4 2機の大型ドローンを用いた同時時間捕集法

(I) 同時捕集時の状況, (II) 同時時間捕集に用いたドローンと捕集システム

報告書番号	20・21・22土水ー426	
研究テーマ	新規微生物ラベル化法による環境浄化に有効な微生物の単離技術	
所 属	役 職	氏 名
東京農工大学大学院グローバルイノベーション研究院	教授	村岡 貴博

### 【申請書記載の目的】

有機物や重金属による土壌・地下水汚染は、発展途上国を中心に近年深刻な問題となっている。その浄化技術として、微生物を用いるバイオレメディエーションの有効性は広く知られる。しかし課題もある。バイオレメディエーションの適用性を広げる上で、微生物を用いて浄化可能な汚染物質種を拡張する技術が求められる。そのために、汚染物質に対する耐性菌を効率的に単離同定、培養する技術が必要である。単離同定で必要な遺伝子配列は、対象微生物を死滅し次世代シーケンサなどで決定される。従って現状では、遺伝子配列を確認した微生物個体を単離することは技術上不可能である。この課題を克服し、目的微生物を単離可能にする基盤技術として、遺伝子配列に基づいて特定の微生物種を「生きたまま」蛍光ラベル化する手法の確立が有効であると考えられる。その技術確立が、本研究の目的である。

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

微生物の機能を解明する上で、細胞内タンパク質の適切な機能解析は重要である。配列決定された細菌ゲノムからアノテーションされた全タンパク質のおよそ3分の1以上は、仮説タンパク質または未特性タンパク質としてアノテーションされている。しかし、これらのタンパク質の機能解明は、簡便かつ迅速なスクリーニング法の欠如によって妨げられている。本報告では、このような未同定タンパク質の機能を解明するためのサンプルとして、細胞透過性ペプチド (CPP) -ペプチドヌクレオチド酸 (PNA) コンジュゲートを用いた効率的なアプローチを評価した。Paenibacillus 属 YYML68 株はアカモク表面から分離され、海藻多糖類であるカラギーナンを効率的に分解する能力を示した。ここでは、CPP-PNA をツールとして、これらのカラギーナーゼ様仮説タンパク質の機能と特徴を明らかにした。この研究により、タンパク質の特性解析をより簡便、迅速かつ正確に行えるようになり、最終的にはタンパク質、微生物の機能解析における新たな標準的アプローチになると考えられる。

### 【本文】

微生物の機能を解明する上で、細胞内タンパク質の適切な機能解析は重要である。これまでのところ、タンパク質の機能解明は、タンパク質をコードする遺伝子を特定のクローニングベクターにクローニングし、培養や操作が容易な宿主株でタンパク質を過剰発現させる、異種タンパク質発現技術に大きく依存してきた。商業的に入手可能なタンパク質発現系のラインアップは多数あり、新たに発見されたタンパク質の多くは、容易かつ効率的に特性解析が可能である。しかしながら、この方法を用いた標的タンパク質の発現には、発現タンパク質の生理的役割や溶解度、転写後修飾の有無、コドンの用法などの要因に基づく検証や最適化が依然として必要である。さらに、標的タンパク質が未知の菌株や培養不可能な菌株に由来する

場合、微生物の宿主適合性によってタンパク質の発現が妨げられる可能性がある一方、宿主によっては、外来タンパク質による細胞毒性作用を防ぐための防御機構として、遺伝子の再配列や改変を行うことが知られている。この影響に対抗するため、新たな微生物発現宿主を樹立する努力がなされているが、このプロセスは面倒で時間がかかり、しかも目的の遺伝子や遺伝子クラスターの発現を保証するものではない。

現在の異種発現や *in silico* 予測システムのような “*in vitro*” アプローチで直面する課題に対処するため、より効果的で正確なタンパク質のキャラクタリゼーション促進を目指して、本来の細菌内でのタンパク質の “*in vivo*” 発現を強化することが行われている。一つのアプローチは、極端な環境因子を用いて細菌の培養環境を変化させることである。さまざまなストレスを与えて培養環境を変化させると、微生物は標的タンパク質をより多く発現したり、与えられたストレスに対抗するために別の代謝経路を利用したりするようになり、「サイレント」または「休眠」タンパク質の発現につながる。遺伝子のリファクタリングによる転写制御因子の組み換えなどの生合成工学的アプローチも、微生物天然産物の「サイレント」遺伝子クラスターの発現を促進するために導入されている。このようなアプローチにより、新規リード化合物の合成のための主要成分として採用できる修飾酵素を同定することができる。このようなアプローチの導入は効果的であり、より多くのタンパク質を発見できるようになったが、目的のタンパク質の機能を本来の細菌内で検証することや、細菌の機能や特性を解明することは困難である。

本研究では、CPP をタンパク質核酸 (PNA) と組み合わせて用いることで、内在性細菌内での生体内タンパク質の機能を解明することに挑戦し、さらに一歩進めて、形質転換が困難な細菌である *パエニバチルス* をモデルとしてこのアプローチを検証した。本研究では、形質転換が困難な細菌内の未同定タンパク質を同定・解明するための遺伝子制御ツールとして、CPP-PNA を用いることの可能性と応用性を示した。我々は、目的の遺伝子を標的とするようにデザインされた CPP-PNA プローブを標的細菌とインキュベートするだけで、変異株を作製したり選択したりすることなく直ちにアッセイできるため、この方法が簡便であることを示した。また、タンパク質の機能性を評価するためのアッセイは、CPP-PNA インキュベーション後数時間で行えるため、この方法は迅速かつコスト効率に優れている。CPP-PNA は、遺伝子調節を濃度依存的に行うことができるため、遺伝子を完全にノックアウトすると細胞死を引き起こす可能性のある代謝経路内の酵素の機能を解明・評価するために使用できる。

報告書番号	22-23 土壌水質-428		
研究テーマ	RO 膜のカスケード利用による地下水汚染 PFAA の除去		
所 属	役 職	氏 名	
金沢大学 理工研究域 地球社会基盤学系	准教授	原 宏江	
中央大学 理工学部 人間総合理工学科	教授	山村 寛	

### 【申請書記載の目的】

本研究では、使用済み RO 膜を用いた高効率・省資源な PFAA 汚染地下水処理プロセスを開発する。具体的には、高強度の塩素処理により改質した RO 膜を用い、①模擬汚染水のラボスケールろ過実験において PFAA 除去性能を評価する。②膜の特性解析を行い、改質 RO 膜による PFAA 阻止機構を明らかにする。③使用済み RO 膜の改質膜を用いて実汚染水のろ過実験を行い、本プロセスの PFAA 汚染地下水浄化への適用可能性を明らかにする。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度 : 80 %）

本研究では、使用済み RO 膜を改質し、PFAA 汚染地下水の処理プロセスを提案した。高強度の塩素処理を施した改質 RO 膜を作製し、模擬汚染水での実験により、脱塩率が大幅に低下した RO 膜でも高い PFAA 除去性能が維持されることを明らかにした。特に海外 C 社の改質膜は脱塩率 40%でも 95%以上の除去率を示した。SEM-EDX 解析により、支持層での PFAA 吸着が示唆され、阻止機構としてサイズ排除・電気的反発に加え、疎水性吸着の寄与も重要であることを明らかにした。本研究の成果は、使用済み RO 膜の再利用により省エネや廃棄 RO 膜削減に資する。

### 【本文】

#### ①改質 RO 膜による PFAA 除去性能の評価

RO 新膜及び改質膜による PFAA (PFOS, PFHxS, PFOA, PFHxA) の除去率を図 1 に示す。なお、PFBA については良好な検量線が得られなかったため、現時点では検討対象から外している。新膜は多くの場合、対象 PFAA に対して 100%近い除去率を示したが、国内 A 社の新膜のみ、PFOA と PFHxA の除去率がそれぞれ 93.7%, 79.4%とやや低い結果となった。一方、改質膜では、国内 A 社・海外 C 社の膜において、脱塩率の増加に伴い一部の PFAA の除去率に改善がみられた。膜の種類によらず、最も低い脱塩率の改質膜においても PFAA 除去率は概ね 80%を超えていたことから、脱塩率 40%までの重度に劣化した RO 膜が、PFOS・PFOA のみならず、より炭素鎖の短い PFHxS・PFHxA の除去に対しても有用である可能性が示唆された。特に、海外 C 社の改質膜は、脱塩率 40%においても 95%以上の高い PFAA 除去率を示し、PFAA 処理への再利用に最も適した膜であると推察される。

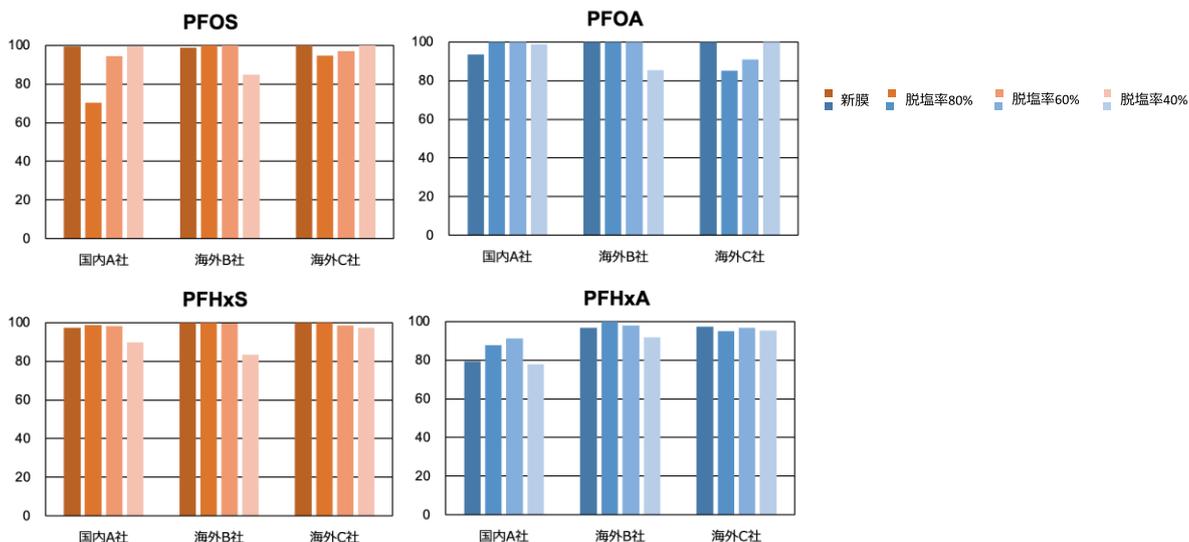


図1 RO新膜及び改質膜によるPFAAの除去率

②改質RO膜によるPFAA阻止機構

本研究で用いた3種類のRO新膜とその改質膜では、PFAA除去率と膜のゼータ電位あるいは接触角の間に明確な関連性は認められなかった。一方で、膜のゼータ電位の多寡は、改質の度合いよりも膜の種類によって異なることが明らかとなり、膜表面の負電荷は、海外C社膜で最も大きく、続いて、国内A社、海外B社の順であった。本結果から、ろ過実験で海外C社膜が脱塩率40%においても高いPFAA除去を維持できた理由として膜表面とPFAAの電気的反発が関与しているのではないかと推察する。

改質膜断面のSEM-EDX写真を図10に示す。本研究では模擬汚染水を用いていることから、黄色でマッピングされたフッ素は主に添加PFAAに由来するものと考えられる。いずれの改質膜においても、フッ素が膜表面（ポリアミド層）から深部（ポリスルホン層~PET層）にかけて広く検出された。本結果により、改質RO膜によるPFAA阻止機構として、膜表面の負電荷による電気的反発だけでなく、支持層における疎水性吸着が重要である可能性が新たに示唆された。

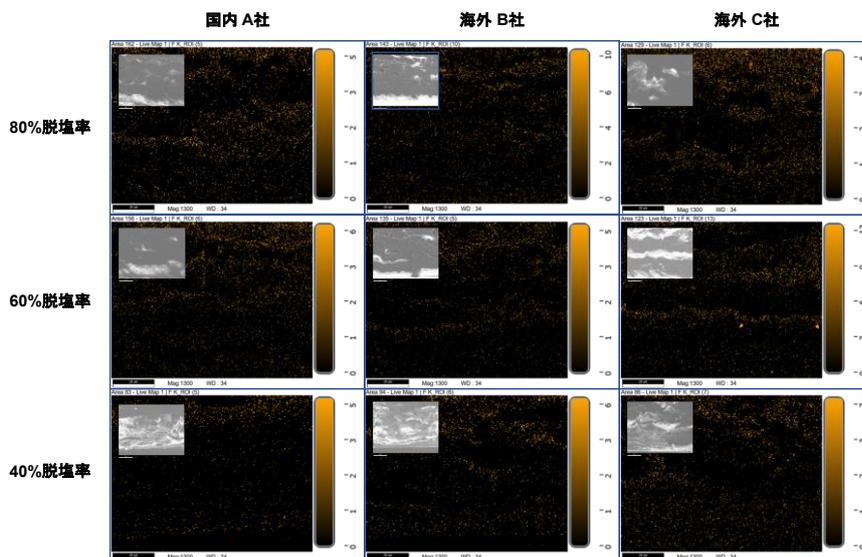


図2 改質膜断面のSEM-EDX写真（黄色：F元素のマッピングを示す）

報告書番号	22-23 土壌水質-429	
研究テーマ	重金属類が海域・淡水域に生息する魚類に与える生体影響の違い	
所属	役職	氏名
神戸大学 内海域環境教育研究センター	准教授	堀江好文

### 【申請書記載の目的】

陸域から排出される重金属類を含む様々な化学物質は最終的に海域に流れ着くことから、淡水生物だけでなく化学物質の海産生物への生体影響（生態毒性）も明らかにする必要がある（環境省，2011）。

そこで本研究では、同属の試験生物と同じ生態毒性試験法を用いて、重金属類が海域・淡水域に生息する魚類に与える生体影響を調べることで、重金属類の水生生物への生体影響を地球規模で明らかにすることを目的とした。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度：100%）

まず始めに、金属物質3物質（亜鉛・鉄・硝酸銀）を用いて、淡水メダカに対する生態毒性値を算出した。その結果、亜鉛に対する最小影響濃度は30 mg/L、無影響濃度は15 mg/L（図1）、硝酸銀に対する最小影響濃度は60 μg/L、無影響濃度は30 μg/Lであった（図2）。鉄に関しては、100 mg/L濃度でばく露した結果、毒性影響は認められなかった。次に、海産メダカを用いて酸化亜鉛ナノ粒子（ZnO NPs）の生態リスクを評価した。ZnO その結果、ZnO NPsに対する最小影響濃度は10 mg/L、無影響濃度は1 mg/Lであった（図3）。

### 【本文】

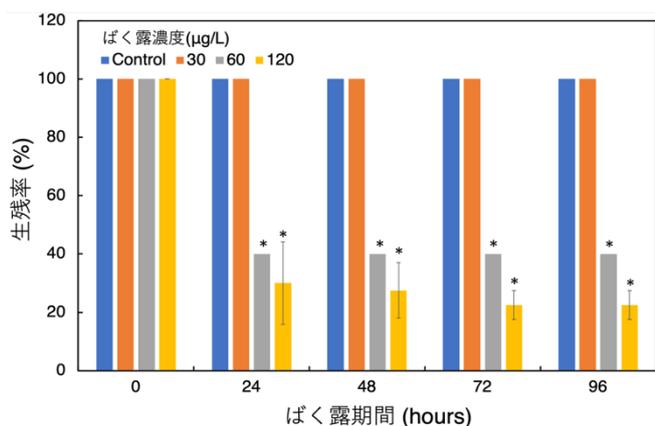


図1 亜鉛ばく露による生残率への影響

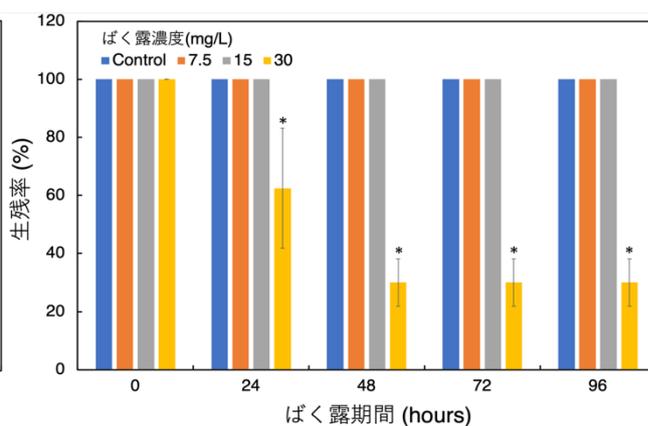


図2 硝酸銀ばく露による生残率への影響

注) 値は平均±標準偏差 (n=4) で示す。

\*は  $p < 0.05$  で対照区に比べて統計学的な有意差あり

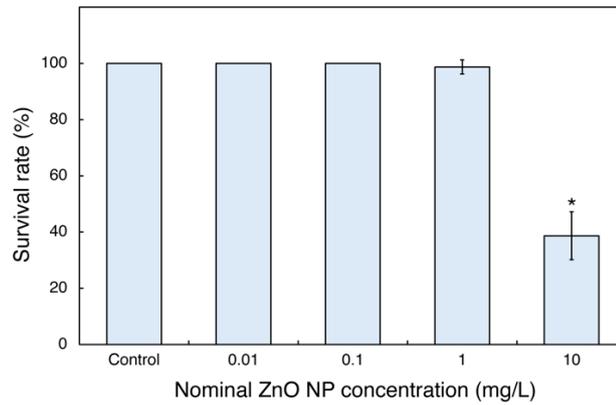
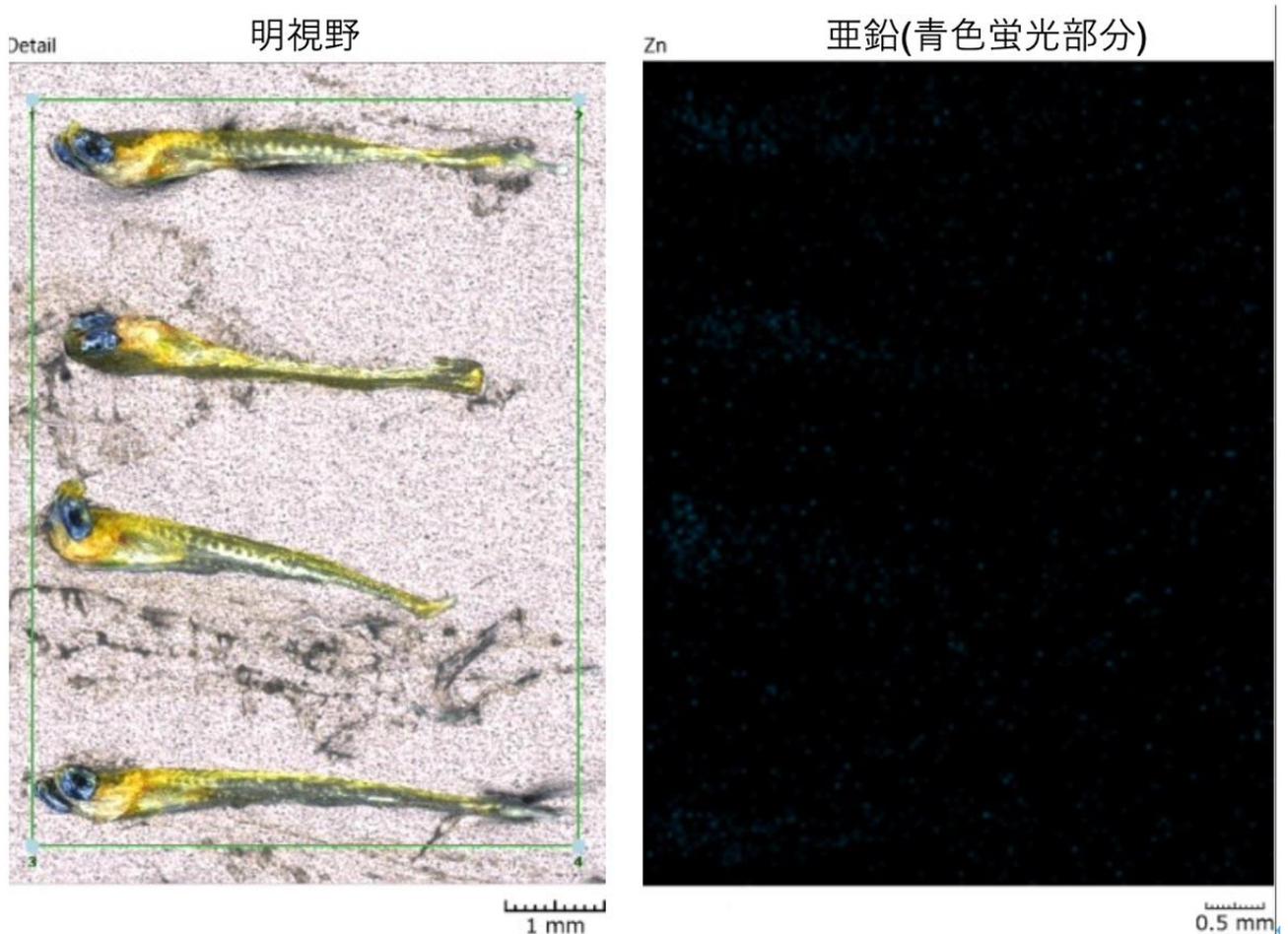


図3 ZnO NPs ばく露による生残率への影響

注) 値は平均±標準偏差 (n=4)で示す。

\*は  $p < 0.05$  で対照区に比べて統計学的な有意差あり

次に、微小部 X線分析装置 (XGT-9000 Pro, HORIBA) を用いて、金属ばく露されたメダカ体内での金属元素の局在を調べる方法を開発した。その結果、亜鉛をばく露されたメダカの体内から亜鉛元素を検出することに成功した (図3)。これにより、水生生物を解剖することなく生体内での局在を簡便に明らかにすることが可能となった。



報告書番号	22-23 土壌水質-430		
研究テーマ	発電型底質改善技術の改善性能最適化とその電力の利便性の向上		
	所 属	役 職	氏 名
	群馬大学大学院理工学府	助教	窪田 恵一
	群馬大学大学院理工学府	教授	渡邊 智秀
	埼玉県環境科学国際センター	専門研究員	見島 伊織

### 【申請書記載の目的】

閉鎖性の高い湖沼・海洋では有機物や栄養塩などの汚濁物質が蓄積しやすく、これらが底質に過剰に供給されることで、底質はヘドロ状となり底生環境に多大な悪影響が生じている。底質改善とともに発電によるエネルギー回収が可能な堆積物微生物燃料電池（SMFC: Sediment Microbial Fuel Cell）は革新的な底質改善技術となり得るが未だ実用化には至っていない。本研究では SMFC の実用化を最終目標として、その底質改善性能の最適化と回収した電力の利用方法の提案を目的とする。

### 【研究成果】（研究計画に対する達成度 : 80 %）

底質改善性能の最適化に対して、底質に対するアノード設置密度を検討した。SMFC の適用により底質改善が促進されるが過剰なアノード設置は有機物分解促進効果による水質悪化が生じることも確認され、適切なアノード設置密度の設定が必要であった。また、底質流の鉄の化学形態等にも影響を及ぼすことが明らかとなった。SMFC から得られる電力は、電気回路の切替や昇圧回路の使用によって外部機器の駆動が可能であった。SMFC の底質改善性能の最適化については底質性状そのものに大きく影響を受ける可能性が示唆され、影響因子の把握などが今後必要であるといえた。

### 【本文】

#### はじめに

閉鎖性の高い湖沼・海洋では有機物や栄養塩などの汚濁物質が蓄積しやすく、これらが底質に過剰に供給されることで底質はヘドロ状となる。これにより、貧酸素水塊の発生や毒性が高い硫化水素の大気放散などといった周辺環境への悪影響が生じやすくなるとともに、ヘドロ内に蓄積された栄養塩類が再び水中へと回帰することで環境負荷の増加を招く。堆積物微生物燃料電池（SMFC: Sediment Microbial Fuel Cell）は、このような汚染底質に適用する新たな底質改善技術として注目されている。SMFC は、底質中にアノードを、直上水中にカソードをそれぞれ設置することで構築され、外部からのエネルギー供給なく底質改善促進を図る事が出来るとともに発電によるエネルギー回収が可能である。

しかしながら、SMFC による底質改善効果の詳細は十分に解明されておらず、実用化に向けた障害となっている。本研究では、SMFC が有する底質改善効果の見積もりや最適化を目的として、アノードの設置密度による発電性能や底質改善効果に及ぼす影響を評価した。また、SMFC から得られた電力についてその有効利用為の電気回路条件の検討を行った。

## 実験方法

図1に実験に使用したSMFC装置の概要を示した。今回淡水系の湖沼より採取した底質を使用し、アノードの設置枚数を変えて3台のSMFCの運転（それぞれ面積[小]、面積[中]、面積[大]）を行った。カソードは全ての条件で設置枚数を統一し、外部抵抗は1,000Ωを接続した。また、アノードのみを設置し、電気が流れない開回路条件の装置も別途作製し並行して運転を行った。

経時的な発電量の変化を把握するとともに、定期的の間隙水を採水して水質分析を行ない底質改善効果の評価を行った。また、試験終了後の底質について、底質性状の把握を行った。

また、SMFCから得られた電力の有効利用法として、発生電力をキャパシタに蓄電し、この蓄電を用いて電気回路条件または昇圧回路使用における出力電力特性の評価を行った。

## 実験結果

SMFCの発電性能は、実験開始直後から上昇が見られ、その最大電力密度は面積[大]が最も高く、面積[小]で最も低かった。この要因として、電極面積が小さいときは過電圧が大きく、結果として開回路電圧が低くなり性能が低くなっていると考えられた。底質間隙水のDOC（溶存有機物）は面積[小]では開回路系に比べて高い傾向にあり、有機物分解促進によるDOC成分の生成が考えられた。一方で面積[大]ではこの生成されたDOC成分の分解も促進されていた傾向が確認され、適切な電極面積の設定が安定的な底質改善に必要であるといえた。

図2に底質内部でのDTN（溶存全窒素）の変化を示した。マイナスの場合は除去が、プラスの場合は生成が行われている事を示し、面積[中]と[大]で高いDTN除去が生じていた。また、底質中に含まれる鉄の化学形態を評価したところ、SMFCでは嫌気的な環境下にある底質でも鉄が酸化形態で存在している事が示され、装置の電流密度が多い方がより酸化形態の鉄の存在割合が高い傾向にあった。

キャパシタに蓄電された電力は、適切な電気回路を構築することで、電圧の昇圧が可能であり機器の動作が可能であった。現時点では、SMFCから得られた電力に対して2割程度の効率で外部機器に電力を供給可能であった。

## おわりに

SMFCによる底質改善は、アノードの設置条件に大きく影響を受けた。本研究により、適切なアノード設置面積の設定が、安定的な発電性能の維持ならびに底質環境改善に必要不可欠であることが明らかとなった。また、底質中の鉄などはSMFCの電流生成によってその化学形態に影響を受けた。これはアノード設置条件が直接的には関係せず、運転条件の最適化も必要であることが示唆された。

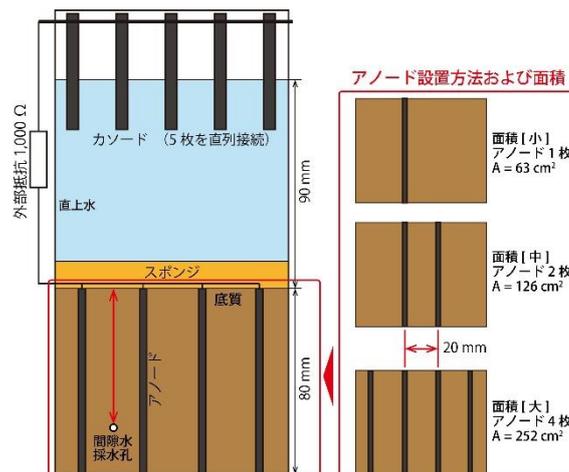


図1 実験装置概要

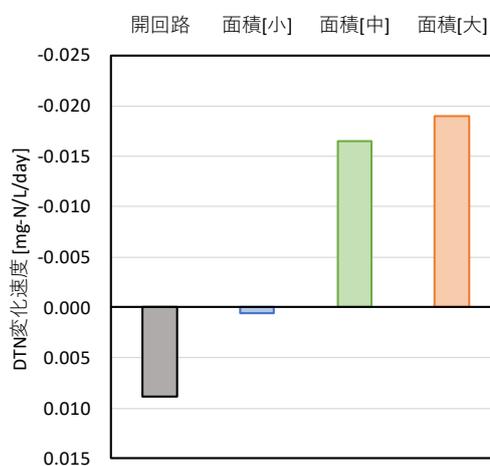


図2 アノード設置密度による底質内のDTN成分の変化の比較

報告書番号	21-23 土壌水質-431		
研究テーマ	微生物カプセル MBR 法による PFAS 汚染水処理プロセスの開発		
	所 属	役 職	氏 名
	金沢大学 理工研究域 地球社会基盤学系	教授	本多 了
	金沢大学 理工研究域 地球社会基盤学系	准教授	原 宏江
	高知大学 農林海洋学部	博士研究員	Sorn Sovannlaksmy

### 【申請書記載の目的】

泡消火剤や半導体洗浄に用いられるペルフルオロアルキル化合物 (PFAS) は微量でも強い毒性をもち、国内外で土壌や地下水・表流水にしばしば検出されて問題となっている。特に毒性と残存性の高い PFOS (ペルフルオロオクタンスルホン酸) と PFOA (ペルフルオロオクタン酸) は米国では飲用水基準値は 70 ng/L, 日本国内でも 2020 年 5 月に水質環境基準の要監視項目として暫定指針値 50 ng/L が設定され, 汚染環境の浄化や水環境への拡散防止が急務である。しかし, PFAS は非常に安定な化合物であり, 通常の生物処理プロセスで分解除去することが困難である。

本研究では, PFAS 汚染土壌浸出水や膜処理による浄水後濃縮水などを対象とした PFAS 汚染水の生物処理プロセスの開発を目指す。PFAS 分解細菌を有機膜カプセルに封入して膜分離活性汚泥法 (MBR) に投入する「微生物カプセル MBR (MC-MBR)」を提案し, 分解細菌を高濃度で処理槽に保持して処理効率の高いプロセスの開発を行う。本研究では, 次の 2 つを目的とした研究を行う。

- (1) PFAS 分解微生物を処理槽内に高濃度で保持するための微生物カプセルの開発
- (2) 微生物カプセル投入 MBR 法による PFOS/PFAS 処理効率の向上効果の検証と運転最適化

### 【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

PFOS 分解細菌を有機膜で封入した微生物カプセルを開発し, PFOS 除去効果を評価した。10%-PSf 膜による微生物カプセルが最も高い PFOS 除去率を示し, 6 週間の振盪下で物理的に安定であった。微生物カプセルによる PFOS 除去は膜表面での吸着と内部での生分解の二段階プロセスで起こっており, 6 週間後の生分解率は 15~20% を占めた。ゲノム解析では, 分解菌のゲノムから PFOS 分解に関与する遺伝子候補を特定した。これにより, PFOS 汚染水に対して高効率な汚染除去・無害化技術としての可能性が示された。

### 【本文】

#### 1. 微生物カプセルによる PFOS 分解試験および耐久性評価

4 種類の微生物投入方法で PFOS のバッチ分解試験を行った結果, ポリサルフォン (PSf) 10% の微生物カプセルに集積株を封入した場合に最も除去率が高くなった (図 1)。PSf10% カプセルと PSf 5% カプセルの有機膜構造を電子顕微鏡観察で比較したところ, PSf10% カプセルでは, カプセル外表面から内表面方向にポリマーによる格子状の構造がみられ, この構造によって, 長期間の物理的安定性を保つことができたと考えられた。

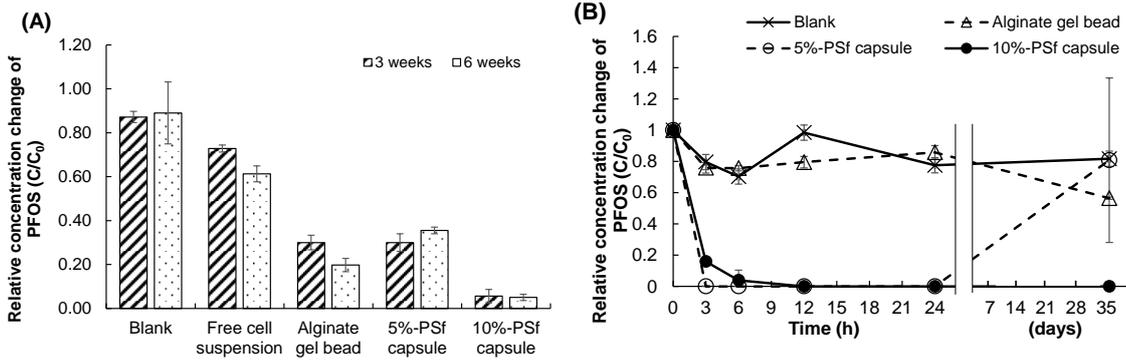


図 1 (A) 微生物カプセルへの封入による PFOS 除去率の変化 (N=3)。 (B) 微生物を封入しないカプセルによる吸着試験における PFOS 濃度変化。縦軸は 3 週間後の PFOS の相対濃度変化(C/C<sub>0</sub>)。NC-3W: 微生物投入なし (ブランク), Free cell: カプセル封入なし (通常の培養液), Alginate beads: アルギン酸ゲルビーズへの封入, PSf 5%: 有機膜カプセル (PSf 5%) への封入, PSf 10%: 有機膜カプセル (PSf 10%) への封入。(Sorn et al. 2023. Chemosphere 329, 138585)

## 2. 微生物カプセル内における PFOS 分解細菌の活性と分布

CFDA による生細胞染色と DAPI による全細胞染色により、微生物カプセル内に封じ込められた PFOS 分解細菌のほとんどが、6 週間にわたるバッチ除去試験の後も生存していることが確認された。また、分解細菌はカプセル内に分散して存在していることも確認された (図 2)。また、メタノールを使用した条件と非メタノール条件のいずれにおいても、同様の除去効率が観察され、PFOS 除去における生分解の寄与は、メタノール添加下で 15%、メタノール添加なしで 22%であった (図 3)。

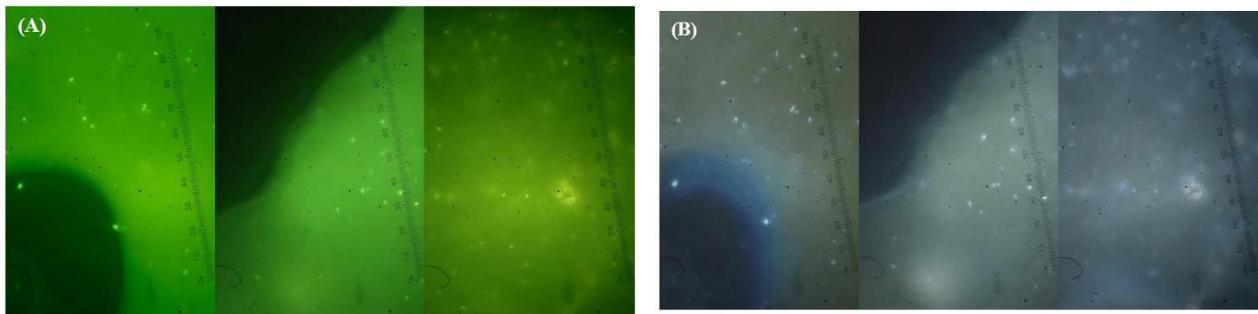


図 2 合成培地を用いたバッチ除去試験 6 週間後の微生物カプセル内の細菌細胞の蛍光顕微鏡観察 (A) CFDA による生細胞染色 (B) DAPI による全細胞染色 (Sorn et al. 2023. Chemosphere 329, 138585)

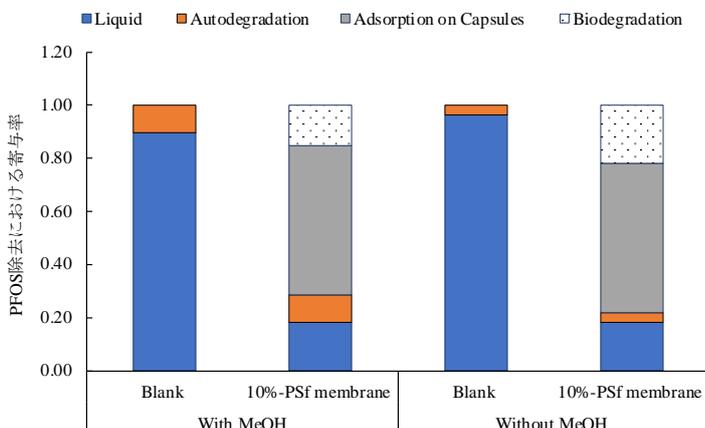


図 3 メタノール添加有無による PFOS 生分解率のちがい