

環境助成研究成果 概要集

- (第 43 回・令和 4 年度分) : 1 件)
- (第 44 回・令和 5 年度分) : 5 件)
- (第 45 回・令和 6 年度分) : 27 件)

令和 8 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6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7年度までに2,238件、総助成金額は46億68百万円に達しております。これらの研究成果は、鉄鋼業界だけでなく広く産業界全体の環境保全技術の向上に繋がるとともに、大学を中心に学術の振興にも貢献してまいりました。

助成研究の成果をより広く社会に還元する目的で、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6年度の助成研究33件(令和4年度の1件、令和5年度の5件を含む：地球環境18件、資源循環8件、大気環境5件、土壌水質2件)の成果報告書が纏まり、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8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	22-23 地球環境-167 CO ₂ を原料とした生分解性乳酸ベースポリマー生合成法の開発	熊本県立大学 松崎 弘美 1
2	22-23 地球環境-169 フラッシュ加水分解による藻類からの高効率オイル生産	東京農工大学 伏見 千尋 3
3	14. 23 地球環境-175 マイクロ波非熱的作用のメタン発酵微生物への作用機構解明	鳥取環境大学 戸苺 丈仁 5
4	22-23 地球環境-176 N ₂ O 発生を抑制可能なアナモックスプロセス流入条件の検討	広島大学 末永 俊和 7
5	22-24 地球環境-178 低温排熱利用型回転円筒式 CO ₂ 吸収分離プロセスの開発	東北大学 丸岡 伸洋 9
6	22-24 地球環境-179 炭素循環型発電システムに関する要素技術の開発	北海道大学 坪内 直人 11
7	22-24 地球環境-180 水を電子源とした高効率太陽光二酸化炭素固定システムの構築	新潟大学 八木 政行 13
8	22-24 地球環境-181 CO ₂ ガス改質のための噴流層型プラズマ-触媒反応装置の開発	立命館大学 渡部 弘達 15
9	22-24 地球環境-182 水を電子源とした高効率太陽光二酸化炭素固定システムの構築	岐阜大学 小林 信介 17
10	22-24 地球環境-183 脱炭素を実現する鉄鋼スラグの潜在エネルギー活用	広島大学 日比野 忠史 19
11	22-24 地球環境-184 CO ₂ から有機化合物原料への高効率変換プロセスに関する研究	九州大学 山本 剛 21
12	23-24 地球環境-185 分子間相互作用の制御に立脚した新規潜熱蓄熱材の開発	千葉大学 劉 醇一 23
13	23-24 地球環境-186 磁気熱電効果の定量・高空間分解能可視化技術の開発	日本原子力研究開発機構 一色 弘成 25
14	23-24 地球環境-188 CO ₂ 排出量削減に向けた次世代型鋼構造建築物の設計体系創設	東京科学大学 三井 和也 27
15	23-24 地球環境-189 CO ₂ ハイドレートを用いた高エネルギー密度の電力貯蔵装置	北見工業大学 小原 伸哉 29
16	23-24 地球環境-190 工場排熱エネルギーを高効率で輸送する蓄熱材粒子の創製	奈良先端科学技術大学院大学 網代 広治 31
17	24 地球環境-191 金属錯体担持中空銅ナノ粒子触媒による高効率 C ₂ H ₄ 製造技術の開発	東北大学 刘 騰義 33
18	23-24 地球環境-193 水電解水素製造における革新的電極触媒の開発	千葉大学 中村 将志 35

〈資源循環分野(副産物)〉

ページ

19	21-22 資源循環-181 天然有機物による製鋼スラグ改質土の固化阻害反応の解明	東京大学	戸田 賀奈子	37
20	22-23 資源循環-182 沿岸域の藻場拡大に向けた陸域由来の鉄及び有機物の動態評価	東京大学	山本 光夫	39
21	23-24 資源循環-187 鉄鋼スラグを「食べる」微生物による炭素固定・海洋肥沃化の検証	(国研) 海洋研究開発機構	菊池 早希子	41
22	23-24 資源循環-188 炭酸化による高炉セメントコンクリートの変質と Mg による抑制効果	琉球大学	須田 裕哉	43
23	23-24 資源循環-189 温度依存性を考慮した高炉スラグの水和活性評価	前橋工科大学	佐川 孝広	45
24	23-24 資源循環-190 高炉スラグ・酸化マグネシウム混合固化材の地盤改良効果と耐久性	山口大学	原 弘行	47
25	24 資源循環-191 鉄鋼スラグを資材とするジオポリマーセメントの作製に関する検討	秋田大学	加賀谷 史	49
26	24 資源循環-193 環境モデルを用いたプラスチックリスクアセスメント手法の開発	広島大学	石原 康宏	51

〈大気環境分野〉

27	23-24 大気-293 光吸収性粒子の帯電分布の測定法の開発と実大気観測	慶應義塾大学	森 樹大	53
28	24 大気-294 光化学オキシダントの未解明反応機構のモデル化とその影響評価	九州大学	板橋 秀一	55
29	24 大気-295 大気粒子中の親電子物質を探索するための分子プローブ法の開発	長崎大学	鳥羽 陽	57
30	24 大気-296 微粒子の in vivo 曝露実験を補完する in silico 実験動物モデルの開発	九州大学	伊藤 一秀	59
31	24 大気-297 オゾン生成速度の実測による高濃度光化学オキシダントの原因究明	大阪公立大学	定永 靖宗	61

〈土壌・水質分野〉

32	24 土壌水質-433 タンパク質を利用した廃水中の希土類元素濃縮回収技術の開発	群馬工業高等専門学校	安西 高廣	63
33	24 土壌水質-435 酸性鉱山排水の効率的処理と新規有用バイオ酸化鉄の生産	岡山大学	金尾 忠芳	65

報告書番号	22・23地球環境-167	
研究テーマ	CO ₂ を原料とした生分解性乳酸ベースポリマー生合成法の開発	
所属	役職	氏名
熊本県立大学環境共生学部	教授	松崎 弘美
近畿大学産業理工学部	教授	田中 賢二

【申請書記載の目的】

微生物が合成するポリヒドロキシアルカン酸 (PHA) は生分解性プラスチックとして期待されるが、物性的に難があり実用性に乏しい。水素細菌 *Cupriavidus necator* は、バイオマスのみならず温暖化の主原因の CO₂ を炭素源として PHA を合成することができる。しかし、*C. necator* が糖や CO₂ から合成する PHA はポリ-3-ヒドロキシブタン酸 [P(3HB)] であり、硬くて脆い不透明なポリマーである。本研究では、透明性と生分解性に優れた乳酸 (LA) ベースポリマーを *C. necator* を宿主として CO₂ から合成する方法を開発することを本研究の目的とした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 60 %)

代表的な PHA の P(3HB) は硬くて脆いが、LA と 3HB が共重合した P(LA-co-3HB) (乳酸ベースポリマー) は、LA 分率を 15~30 mol% まで高めると透明性が増し、物性も改善する。本研究では、CO₂ を炭素源として利用できる *C. necator* を宿主として、透明性を有する P(LA-co-3HB) を合成する遺伝子改変株を作製することを試みた。作製した組換え株の一つは、グルコースを炭素源として LA 分率が 24.6 mol% からなる P(LA-co-3HB) を 20 wt% 合成した。次に、CO₂ を炭素源としてこの組換え株の独立栄養培養を行ったところ、フラスコ培養にて LA 分率が 6 mol% の P(LA-co-3HB) を 3.2 wt%、ジャーファメンターにて LA 分率が 8.2 mol% の P(LA-co-3HB) を 6.8 wt% 合成した。しかしながら、この組換え株は非常に不安定な株であり、再現性を得ることができなかった。

【本文】

水素細菌 *C. necator* はバイオマスのみならず CO₂ を炭素源とし、水素の酸化エネルギーを利用して増殖し、PHA を合成することができる。しかし、*C. necator* が糖や CO₂ から合成する PHA は P(3HB) であり、硬くて脆い不透明なポリマーである。これは、*C. necator* が有する PHA 重合酵素 (PhbC) の基質特異性による。そこで、PhbC の代わりに LA ユニットをも重合できる低基質特異性 PHA 重合酵素の改変体 PhaC1 (STQK) を用いて代謝制御を行った (図 1)。 *Megasphaera elsdenii* 由来のプロピオニル CoA 転移酵素遺伝子 (*pct*)、*phaC1* (STQK) 遺伝子、*Lactobacillus acetotolerans* 由来の D-乳酸脱水素酵素遺伝子 (*ldhD*) を *lac* プロモーター (*P_{lac}*) 支配下で発現するように、広宿主域ベクター (pBBR1MCS-2 および pBBR1MCS-3) へ挿入したプラスミドを構築し

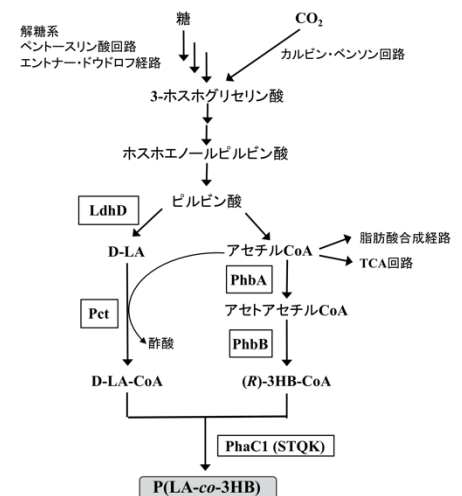


図 1 *Cupriavidus necator* を宿主とした P(LA-co-3HB) 生合成のための代謝制御
LdhD, D-乳酸脱水素酵素; Pct, プロピオニル CoA 転移酵素; PhbA, β-ケトチオラーゼ; PhbB, アセトアセチル CoA レダクターゼ; PhaC1 (STQK), 改変 PHA 重合酵素

た。さらに、*ldhD* 遺伝子の発現強化を目的として、コドン最適化した *ldhD* 遺伝子 (*ldhD_{opt}*) や強力な *trc* プロモーター (P_{trc}) を挿入したプラスミドを構築した。また、宿主とする *C. necator* の遺伝子改変株 (各種遺伝子の破壊株および置換株) の作製には、自殺ベクターの *pK18mobsacB* を用いた相同組換えにより、*C. necator* H16 の短鎖長特異的 PHA 重合酵素遺伝子 (*phbC*) を破壊した *C. necator* H16dC、*phbC* 遺伝子を *phaC1(STQK)* 遺伝子に置換した *C. necator* H16C1STQK を作製した。さらに、グルコース資化能をもつ *C. necator* NCIMB 11599 の *phbC* 遺伝子を *phaC1(STQK)* 遺伝子に置換した *C. necator* GC1STQK を作製し、その株から 3HB ユニット供給系を弱化した株 (GdCAB 株)、GC1TQKdA 株および GC1STQKdAB 株) を作製した。構築したプラスミドは *Escherichia coli* S17-1 を介した接合伝達法により *C. necator* に導入して組換え株を作製した。作製した各組換え株については、まずは糖を唯一の炭素源として、窒素源を制限したミネラル培地 (MS 培地) にて培養し、菌体内に蓄積したポリマーのモノマー組成と蓄積率を分析した。

H16dC および H16C1STQK の組換え株のいくつかは P(LA-co-3HB) を合成した。しかし、合成されたポリマーの LA 分率は 4.5 mol% 以下であった (表 1)。

LA 分率を 15~30 mol% まで高めるため、コドン最適化した *ldhD_{opt}* 遺伝子導入株を作製したが LA 分率を高めることはできなかった。*C. necator* においては 3HB ユニット供給量が非常に多いと考えられたため、3HB ユニット供給量を弱くさせて、ポリマー鎖中の LA 分率を相対的に高めることを検討した。

C. necator は β -ケトチオラーゼ (PhbA) およびアセトアセチル CoA レダクターゼ (PhbB) のアイソザイムを複数有している。それゆえ、*C. necator* NCIMB 11599 の P(3HB) 生合成に関わる *phbCAB* オペロンを相同組換えにより破壊した株 (GdCAB 株)、さらには GC1STQK 株の *phbA* 遺伝子および *phbAB* 遺伝子を破壊した GC1STQKdA 株および GC1STQKdAB 株をそれぞれ作製して宿主に用いた。その結果、それら組換え株の一つ、GdCAB/*pRKmpctC1(STQK)ldhD* は LA 分率が 24.6 mol% からなる P(LA-co-3HB) を 20 wt% 合成した (表 2)。次に、CO₂ を炭素源として GdCAB/*pRKmpctC1(STQK)ldhD* の独立栄養培養を行ったところ、フラスコ培養にて LA 分率が 6 mol% の P(LA-co-3HB) を 3.2 wt%、ジャーファメンターにて LA 分率が 8.2 mol% の P(LA-co-3HB) を 6.8 wt% 合成した。ポリマー蓄積率および LA 分率は低く十分ではないが、CO₂ から P(LA-co-3HB) を合成することに成功した。しかしながら、この組換え株は非常に不安定な株であり、再現性を得ることができなかった。また、GC1STQKdA 株および GC1STQKdAB 株を宿主とした組換え株では、合成されたポリマーに LA ユニットは取り込まれなかった (表 2)。LA ベースポリマーを安定に高生産することができる *C. necator* 株を作製するには、ポリマー生合成に関わる遺伝子を *C. necator* のゲノムの中へ挿入・置換し、さらには、代謝の流れを制御するために代謝酵素遺伝子を破壊する必要があると考えられた。

表 1 *C. necator* H16dC および H16C1STQK の組換え株によるポリマー合成

Strain	Plasmid (Relevant markers)	Carbon source	Dry cell weight (g/L)	Polymer content (wt%)	Polymer composition (mol%)	
					LA	3HB
H16dC	<i>pRKmpctC1(STQK)ldhD</i> (P_{lac} , pct , <i>phaC1(STQK)</i> , <i>ldhD</i>)	Fructose	1.06	10.9	0	100
		Gluconate	0.86	2.0	0	100
	<i>pRTepctC1(STQK)ldhD</i> (P_{lac} , pct , <i>phaC1(STQK)</i> , <i>ldhD</i>)	Fructose	1.85	52.5	0	100
		Gluconate	2.09	64.0	0.2	99.8
		Gluconate	3.64	77.0	0	100
H16C1STQK	<i>pRKmpctC1(STQK)ldhD</i> (P_{lac} , pct , <i>phaC1(STQK)</i> , <i>ldhD</i>)	Fructose	2.92	71.8	0.7	99.3
		Gluconate	2.79	74.2	4.5	95.5
	<i>pRTepctC1(STQK)ldhD</i> (P_{lac} , pct , <i>phaC1(STQK)</i> , <i>ldhD</i>)	Fructose	2.83	50.2	0	100
		Gluconate	3.11	79.0	0	100
		Gluconate	2.21	61.8	0.1	99.9
	<i>pRKmpctldhD</i> (P_{lac} , pct , <i>ldhD</i>)	Fructose	2.30	72.6	0.3	99.7
		Gluconate	5.53	88.9	0	100
	<i>pRTepctC1(STQK)ldhD_{opt}</i> (P_{lac} , pct , <i>phaC1(STQK)</i> , <i>ldhD_{opt}</i>)	Fructose	2.21	61.8	0.1	99.9
		Gluconate	5.94	96.2	1.6	98.4

Cells were cultivated at 30 °C for 120 h in a 500-mL shaking flask (130 strokes/min) containing 100 mL of MS medium containing 2% (w/v) fructose or sodium gluconate as the sole carbon source. LA, D-lactate; 3HB, 3-hydroxybutyrate

表 2 *C. necator* 組換え株によるポリマー合成

Strain	Plasmid (Relevant markers)	Dry cell weight (g/L)	Polymer Content (wt%)	Polymer composition (mol%)	
				LA	3HB
GdCAB	<i>pRKmpctC1(STQK)ldhD</i> (P_{lac} , pct , <i>phaC1(STQK)</i> , <i>ldhD</i>)	1.02	20.0	24.6	75.4
		1.13	32.2	0	100
	<i>pRTepctC1(STQK)ldhD</i> (P_{lac} , pct , <i>phaC1(STQK)</i> , <i>ldhD</i>)	0.93	25.3	0	100
<i>pRTepctC1(STQK)ldhD_{opt}</i> (P_{lac} , pct , <i>phaC1(STQK)</i> , <i>ldhD_{opt}</i>)		2.82	60.7	0	100
	<i>pRTepctldhD_{opt}</i> (P_{lac} , pct , P_{trc} , <i>ldhD_{opt}</i>)				
GC1STQKdAB		<i>pRTepctldhD_{opt}</i> (P_{lac} , pct , P_{trc} , <i>ldhD_{opt}</i>)	1.34	22.7	0

Cells were cultivated at 30 °C for 120 h in a 500-mL shaking flask (130 strokes/min) containing 100 mL of MS medium containing 2% (w/v) glucose as the sole carbon source. LA, D-lactate; 3HB, 3-hydroxybutyrate

報告書番号	22・23地球環境-169		
研究テーマ	フラッシュ加水分解による藻類からの高効率オイル生産		
所属	東京農工大学工学部	役職	氏名
		教授	伏見 千尋

【申請書記載の目的】

本研究では、藻類を亜臨界水でフラッシュ加水分解(Flash Hydrolysis, 以下FH反応)を用いて、通常の水熱液化反応(反応時間30-60分)よりも圧倒的に短時間(約10s)での脂肪酸と水溶性成分の生成と、生成物からの脂肪酸の抽出と回収の分離実験を行う。プロセス全体でのエネルギー投入量と費用の大幅削減を目的とする。そして、正味でのCO₂排出量がなく、さらに低環境負荷で安価な単価(目標:約100-200円/kg-脂肪酸)脂肪酸生産プロセスの実現を目指す。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 40%)

回分式オートクレーブ反応器を使った藻類スラリーを用いた迅速水熱液化では、酢酸エチルを用いて回収した脂質の液体クロマトグラフィー(HPLC)の分析結果から、各濃度において数十種類以上の生成物の個別のピークが分離できるところまで到達した。HPLCでの液相中相互作用が非常に強く、この個別ピークの分離が非常に困難で、予定より大幅に進展が遅くなった。抽出では、4つのグリーン溶媒(n-ブタノール、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル)では、いずれの場合もヘキサンに比べて脂質回収量が数倍(1.6-4.2倍)に増加した。n-ブタノールの場合では、脂質回収量が大きく増加しており、この溶媒が脂質分回収に効果的であることが分かった。今回用いた4つのグリーン溶媒を用いることにより、藻類からの脂質成分の抽出の環境負荷を今までよりも低下できることが示唆される結果となった。HPLCの個別ピーク分析が非常に遅れたため、生成物を含めたプロセス設計を実施することができなかった。

【本文】

実施内容

課題1 藻類スラリーのフラッシュ加水分解(FH)実験

亜臨界水を用いて微細藻類FH反応を行うために、シミュレーションソフト(COMSOL Multiphysics)を用いて、配管材料(ステンレス鋼)、外径(12.7mm)と内径(10.2mm)、操作圧力(11.3MPa)、流速(0.90cm/s)および流体の入口温度を設定し、加熱温度と配管長さおよび出口温度の関係を計算した。計算で求めたデータや配管長さを利用して、図1に示す装置を設計し作製した。現状では水がポンプから背圧弁まで問題なく流れること、冷却水も問題なく流れること、リボンヒーターを用いて予熱部出口温度を90℃まで予熱可能であることを確認した。

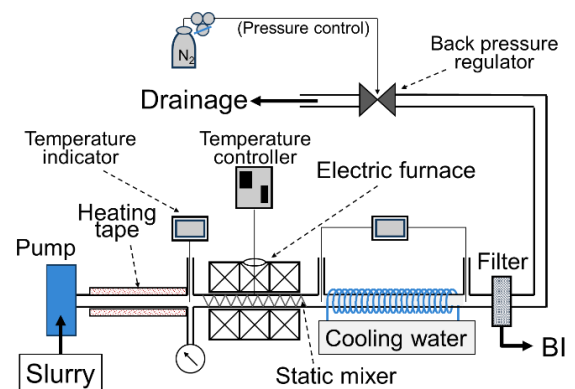


図1 作製したFH装置図

BI: biocrude intermediate (固体)

課題 2-1 (有機溶媒による BI からのオイル抽出実験)

FH 反応を模擬して、回分式オートクレーブ反応器 (耐圧硝子工業製:TVS-N2-100 型、容器容積 100 mL) を用いて、藻類試料 *Dunaliella* (サンライフ株式会社) スラリーを昇温して水熱液化処理を行い、固体 biocrude intermediate (BI) を作製した。得られた生成物を吸引ろ過で固液分離して得た固体 BI から有機溶媒を用いて 25°C で脂質を抽出した。得られた脂質の定量・定性分析は高速液体クロマトグラフ (HPLC)

(島津製作所:有機酸分析システム) と蒸発光散乱検出器 (ELSD) を用いて行った。各藻類スラリー濃度 1-20wt% で得られた BI から酢酸エチルを用いて抽出した TAG, DAG, MAG, FFA 分について、HPLC 分析した結果、反応後の溶液から抽出した生成物中で、数十種類以上の生成物が検出された (図 2)。

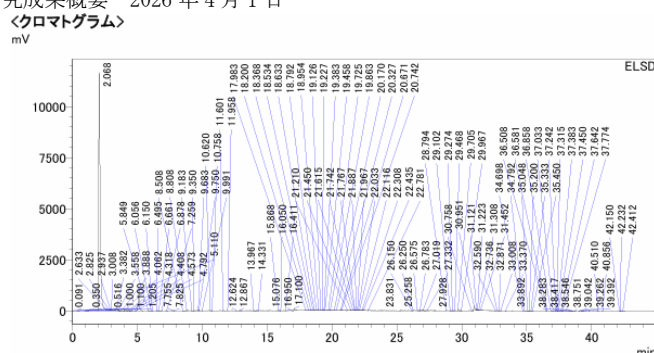
上記の FA, MAG, DAG, TAG を標準物質として、HPLC で同様の条件

で測定をして、大まかに FA, MAG, DAG, TAG のグループ分けをした。そして、各グループの HPLC クロマトグラム面積を分析した。TAG, MAG の結果を図 3 に示す。スラリー濃度 15% までは得られる面積に大きな差はないが、スラリー濃度 20wt% の時には、TAG の面積が 1/4 程度に減少し、MAG の面積が約 3 倍に増加した。

課題 2-2 有機溶媒の種類によるオイル回収実験

溶媒の種類を変えて、脂質分の回収実験を行った。Fast-HTL の実験温度を 260°C にし、藻類スラリー濃度は 10wt% にして実験を行った。実験後の固体 BI から溶媒を用いて脂質分を抽出した。溶媒としては、グリーン溶媒のリストに記載されていて、かつ、水と完全混和しない溶媒 (n-ブタノール、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸 n-ブチル) と、標準溶媒としてヘキサンを合わせて 5 種類を選択した。各溶媒について固体 BI と溶媒の比を変えて抽出した。

結果を図 4 に示す。ヘキサンを用いた場合に比べて、4 つのグリーン溶媒ではいずれも脂質回収量が数倍 (1.6-4.2 倍) に増加した。特に、n-ブタノールの場合では、脂質回収量が大きく増加しており、この溶媒が効果的であることが分かった。また、溶媒量が多いほど脂質回収量が増加しているため、まだ飽和に達していない可能性が高い。他の 3 つの溶媒については、溶媒量によって違いがあるものの、3 つの溶媒の種類による大きな違いは見られなかった。溶媒量が相対的に最大の 40 mL/g-BI の時で最大値を示さないことから、これらの 3 つ溶媒では、脂質抽出量がほぼ飽和になっているものと推測される。上記の結果より、TAG 由来の脂質の回収量を上げるためには、n-ブタノールが有効であることが分かった。



報告書番号	23地球環境-175	
研究テーマ	マイクロ波非熱的作用のメタン発酵微生物への作用機構解明	
所属	役職	氏名
公立鳥取環境大学環境学部	准教授	戸蒔 丈仁
金沢大学理工学域地球社会基盤学類	准教授	松浦 哲久

【申請書記載の目的】

本研究では、メタン発酵槽の循環加温にマイクロ波を利用することで新しい省エネ・創エネ型メタン発酵システムを検討する。マイクロ波は極性分子である水分子に選択的に作用し、電子レンジの加熱熱源として普及している。本研究では、マイクロ波の加熱作用に加えマイクロ波の高周波電界での分子の振動、回転、衝突による作用（非熱的作用）を最大限に活かした省エネ・創エネ型の新しいメタン発酵システムの開発を目的とする。

【研究成果】（研究計画に対する達成度：80%）

メタン発酵嫌気性微生物へのマイクロ波照射を行い、反応への影響を検討した。1年目で予定した研究については概ね遂行できた。嫌気性微生物への照射による再基質化（熱的效果）でのバイオガス発生量増加、非熱的效果でのバイオガス発生量増加が確認できた。マイクロ波を槽内汚泥の循環加温システムに適用する可能性が示された。今後はさらなる微生物解析により、特に非熱的效果の機序を解明することで、最適な照射条件が定まり、マイクロ波を利用した新しいメタン発酵システムにつながると考えられる。

【本文】

1. 研究の目的 本研究では、嫌気性微生物に対するマイクロ波照射を行い、①マイクロ波照射を用いた再消化システムの検討、②メタン発酵微生物に対してマイクロ波非熱的效果解明、の2点を目的とする。

2. 研究方法

①マイクロ波照射を用いたメタン発酵加温実験 嫌気性微生物へのマイクロ波照射の影響を調査するため、反応容器に消化汚泥（種菌）150gと余剰汚泥（基質）50gを投入し、恒温槽のみで加温する系とマイクロ波で加温後恒温槽での加温に戻す系とで比較実験を行った。実験条件を表1に示す。

②マイクロ波照射した消化汚泥を種菌として用いたメタン発酵回分式実験 150gの消化汚泥に対しマイクロ波照射を行った。照射後の消化汚泥を種菌として用いて、回分式実験を行った。また、マイクロ波照射後に生菌数を測定した。マイクロ波照射の条件および回分式実験の条件を表2に示す。

③消化汚泥へのマイクロ波照射メタン発酵連続式実験 消化汚泥へのマイクロ波照射メタン発酵実験（連続式実験）を行った。実験では、有効容積1800mlのガラスセパラブルフラスコを三つ用意し反応器として用いた。実験条件を表3に示す。照射後、各反応槽に40gの余剰汚泥を基質として投入した。

表1. MW照射を用いたメタン発酵加温実験

	維持温度	照射上限出力(W)	照射時間
Case A	37°C	50	未照射(通常加温)
Case B			2日(その後通常加温)
Case C			29日(その後通常加温)

表2. MW照射した消化汚泥を種菌として用いたメタン発酵回分式実験

	マイクロ波照射条件			回分式実験条件				
	照射対象消化汚泥量(g)	照射出力(W)	照射時間(min)	投入消化汚泥量(g)	投入基質量(g)	実験期間(d)	温度条件	
Case 0	300	未照射			30	10	66	37°C
Case 1		10	30					
Case 2		50	30					
Case 3		100	30					
Case 4		300	30					

表 3. 消化汚泥へのマイクロ波照射メタン発酵連続式実験

	照射汚泥量(g)	照射時間(min)	照射出力(W)	加温条件(°C)	基質投入(余剰汚泥)	SRT(d)
Run A	-	-	-	37	40g	63
Run B	30	4	300			
Run C	500	6	50			

3.実験結果

①マイクロ波照射を用いたメタン発酵加温実験

累積メタンガス発生量を図1に示す。MW2dの条件

では、マイクロ波による加温中の2日間のメタンガス生成量は通常加温の条件と比べて41%であり、マイクロ波による加温中はメタンガス生成量が低下した。MW29dの条件では、マイクロ波による加温中の29日間のメタンガス生成量が通常加温の条件の8%であった。メタンガス発生総量は通常加温の358NmL/g-VSに比べ、MW2d条件は466NmL/g-Vsとなり、30%増加した。MW29dは379NmL/g-VSであり、6%増加した。

②マイクロ波照射した消化汚泥を種菌として用いたメタン発酵回分式実験

実験結果のとりまとめを表4に示す。Case0(未照射)のメタンガス発生量0.270 NL/g-VSと比べて、Case 4 (300W、30min)のバイオガス発生量は329 NmL/g-VSとなり21.9%増加した。Case 4 (300W、30min)では生菌数測定の結果からも死滅した菌体が多く、それらが基質に転換したため、バイオガス発生量が増加したと考えられる。また、バイオガス発生速度について、Case 4 (300W、30min)では実験開始後七日目まではバイオガス発生量が最も小さかったが、最終的には最も大きいバイオガス発生量となった。これは、マイクロ波照射による生菌数の減少が原因と考えられる。また、生菌数に大きな変化のなかったCase 1 (10W、30min)でもバイオガス発生量は5.6%増加した。

表 4 消化汚泥へのマイクロ波照射メタン発酵連続式実験

MW照射対象	照射強度(W)	照射時間(min)	照射後TS(%)	照射後VS(%)	COD _{cr} (g/L)	S-COD _{cr} (g/L)	有機物1gあたりの投入エネルギー(kJ/gVS)	到達温度(°C)	生菌数(cfu/mL)	メタンガス生成量(NL/gVS)	メタン転換率(%)
消化汚泥300g	10	30	1.65	1.36	25.5	5.00	5.0	23	3,380,000	0.285	28.3
消化汚泥300g	50	30	1.49	1.17	23.8	7.07	24	55	3,240,000	0.272	27.4
消化汚泥300g	100	30	1.55	1.21	22.8	8.95	47	87	2,780,000	0.302	30.8
消化汚泥300g	300	30	3.17	2.38	38.0	11.3	140	103	<20,000	0.329	32.3
照射なし	-	-	1.69	1.27	23.4	6.15	-	-	3,360,000	0.270	27.1
余剰汚泥(基質)	-	-	4.62	4.12	67.0	-	-	-	-	-	-

③消化汚泥へのマイクロ波照射メタン発酵連続式実験

累積バイオガス発生量を図2に示す。Run A(未照射)の投入VS1g当たりのバイオガス発生量は0.14 NL/g-VSであった。Run B(毎日40g余剰汚泥、300W、4min)の投入S1g当たりのバイオガス発生量は0.19NL/g-VSであり、RunAに比べて35.7%の増加が確認された。Run C(毎日500g余剰汚泥、50W、6min)の投入VS1g当たりのバイオガス発生量は0.20NL/g-VSであり、RunAに比べて43.3%の増加が確認された。微生物菌叢解析結果から、マイクロ波照射した系での大きな違いはアーキア、バクテリアともに確認されなかった。エネルギー収支の試算結果から、加温効果までを含めるとRun Cでの照射条件(2.75kJ/g-VS)でのエネルギー収支はプラスとなった。

4.まとめ 消化汚泥へのマイクロ波照射により熱的效果による再基質化および非熱的效果が確認された。今後はさらなる微生物解析により非熱的效果の機序を解明する。

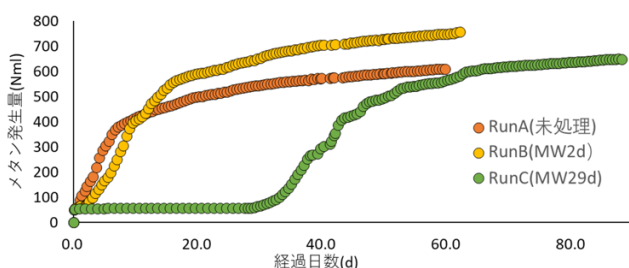


図 1. マイクロ波照射を用いたメタン発酵加温実験

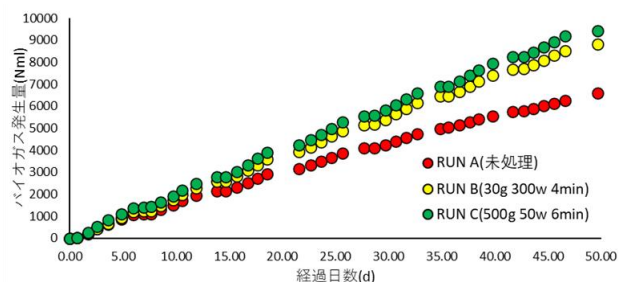


図 6. 累積バイオガス発生量(連続式実験)

報告書番号	22-23地球環境-176	
研究テーマ	N ₂ O発生を抑制可能なアナモックスプロセス流入条件の検討	
所属	役職	氏名
広島大学大学院先進理工系科学研究科	助教	末永 俊和

【申請書記載の目的】

嫌気性アンモニア酸化反応を担う Anammox 細菌は亜酸化窒素(N₂O)を経由しない窒素代謝にもかかわらず高濃度 N₂O のリアクター内への蓄積が報告されており、N₂O の生成・蓄積をできるだけ抑制する技術が必要である。本研究は、リアクターへの基質流入方式の違いにより N₂O 放出量に差が生まれるとの仮説のもと、どの流入形式が N₂O 放出抑制に寄与するか実験的に明らかにする。また、環境変動が N₂O 放出のトリガーとなり得るのか検証する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80 %)

目的としてリアクターへの基質流入方式や循環方式が異なる3基のラボスケールリアクターを作製し、470日間の長期連続運転により評価した。結果、SBR型の流入方式が窒素除去率が高く、更にN₂Oの放出量も少ないという結果が得られて目的に対する一応の成果が得られたと考える。一方で、リアクター活性の安定性が低く、評価のために長い運転期間を要したため、環境変動への応答の検証という点に関しては、バイオマスの追加投入というイベントしか検証できなかった。よって到達度100%とは言い難い状況であり、今後温度やpH、流入窒素濃度の変動などへの応答を引き続き検討する必要があると考える。

本研究の成果は、排水処理方法としてアナモックスプロセスを導入する場合でも、通常の排水処理システムと同様にN₂Oモニタリングや評価が重要であることを示す成果である。

【本文】

AnammoxシステムからのN₂O放出低減に向けて、基質供給方法の違いによってN₂O蓄積状況が異なるのか明らかにすることを目的とした。流入形式の異なる3基のラボスケールリアクターを運転し(図1)、流出水に含まれるN₂Oをモニタリングした。また、流入窒素に対するN₂O放出量(N₂O転換率)を算出し各運転方式間で比較した。

結果、SBR型はCSTR型に比べてN₂Oの生成量が抑えられ、また装置内で処理水が循環している方がN₂Oの生成が抑えられる傾向が確認された。図2には窒素除去率とN₂O転換率の関係を各リアクター毎にプロットしたものである。全体を通して、窒素除去率(アナモックス活性)が低下するとN₂Oの生成量が増加しており、窒素除去能力の悪化に付随してN₂Oが生成、放出される可能性が示唆された。

また、運転期間の途中でバイオマスの追加投入というイベントに対してN₂Oの突発的な放出が確認され、一時N₂O転換率として10%程にもなった。バイオマスが急な環境変動に曝されることによりN₂Oの生成が誘発されることが示唆された。一方で系内のバイオマス量の増加は、その後のリアクターの安定性の向上に寄与し、安定後はN₂Oの生成量が減少する傾向が観察された。リアクター内の微生物群集構造を

解析した結果、アナモックス細菌が40%程度優占化しており、*nirS*型の亜硝酸還元酵素昨日遺伝子を有する脱窒細菌も存在していたことが示唆された。一方で、 N_2O 還元酵素機能遺伝子の存在割合は低く、 N_2O 還元反応による N_2O 抑制効果は、現状では限定的であることが示唆された。

これらの成果をもとに2件の国内学会で口頭発表を行った。また現在、英文専門誌への投稿準備中であり近日中に投稿する予定である。

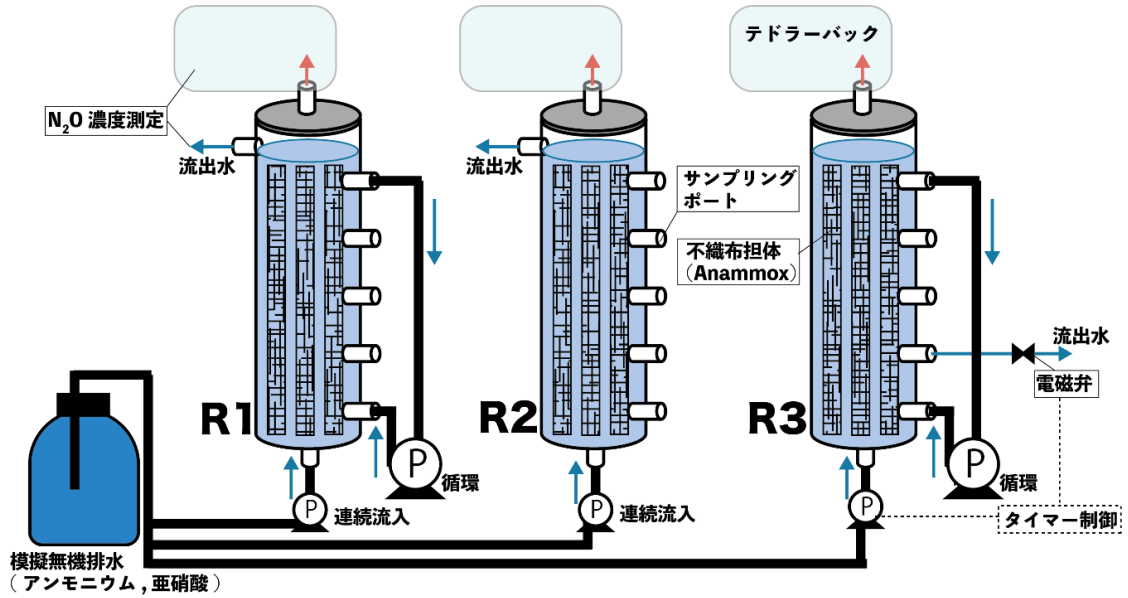


図1. リアクターの流入方式の模式図, R1=CSTR1(循環あり), R2=CSTR2(循環なし), R3=SBR(循環あり)である

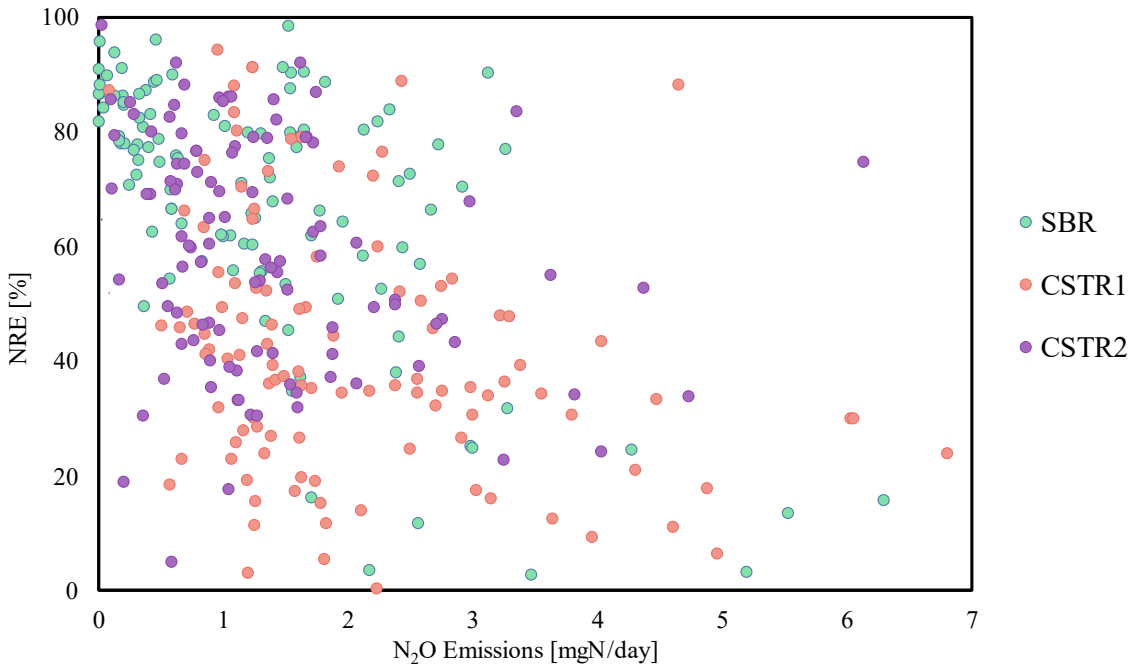


図2. 窒素除去率(NRE)と N_2O への転換率の推移の相関

報告書番号	22-24 地球環境-178	
研究テーマ	低温排熱利用型回転円筒式 CO ₂ 吸収分離プロセスの開発	
所属	役職	氏名
東北大学多元物質科学研究所	助教	丸岡伸洋

【申請書記載の目的】

2050年のカーボンニュートラル社会実現に向け、鉄鋼業界におけるCO₂削減は急務である。既存の化学吸収法(アミン法)は回収コストが高く、120°C以上の高温再生熱源や高価な溶媒を必要とする課題がある。一方、製鉄所内にはスラグ冷却水や排ガスなどの「100°C以下の低温排熱」が大量に未利用のまま存在する。本研究では、この低温排熱を駆動源とし、安価で環境負荷の小さい「水」や「アルカリ炭酸塩水溶液」を吸収液とする革新的なCO₂分離プロセスの開発を目的とする。従来、無機系溶媒は反応速度が遅く実用化が困難であったが、申請者らが開発した「回転円筒式熱交換器」を反応場として適用することで、強力な攪拌・表面更新効果によりこの課題を解決し、低コストかつ省エネなCO₂回収技術の確立を目指す。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 75%)

回転円筒式反応器を用い、低温排熱と安価な水系溶媒によるCO₂分離プロセスを開発した。回転による強力な攪拌効果により、静置時比でCO₂吸収速度が最大約10倍に向上することを実証した。さらに、製鉄所排熱を模した80°Cの温水を用いた放出実験において、濃度5%の希薄ガスから約100%の高純度CO₂を回収・濃縮することに成功した。本成果は、未利用排熱を駆動力として、反応性の低い安価な溶媒でも高速かつ高効率な分離が可能であることを示しており、鉄鋼業の脱炭素化に大きく貢献するものである。

【本文】

CO₂の「吸収」および「放出」性能を評価するため、回転円筒式反応器を作製した(図1, 2)。吸収実験では、0.5 mol/L KOH水溶液等を用い、内筒回転数(0~3,000 rpm)を変化させながらCO₂ガスを供給し、pH変化から吸収速度を算出した。放出実験では、製鉄所排熱を模した80°C温水を熱源とし、CO₂を飽和吸収した炭酸水素カリウム水溶液からのガス放出挙動を調査した。

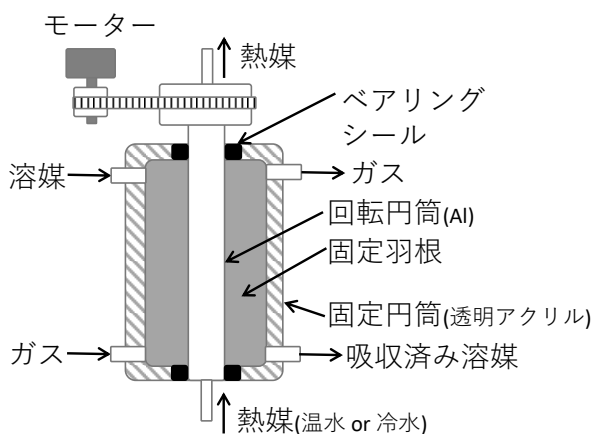


図 1 吸収用回転円筒式反応器

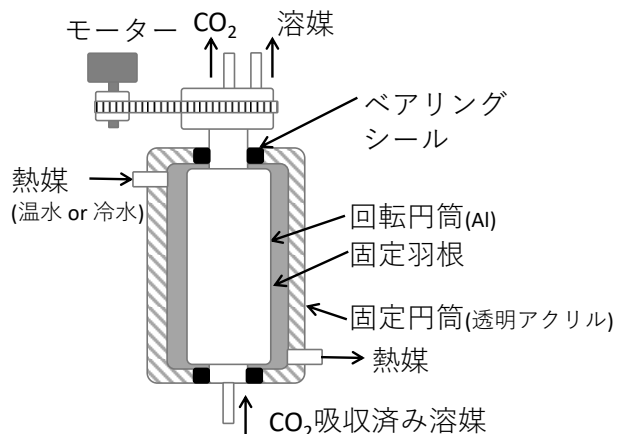


図 2 放出用回転円筒式反応器

(1) CO₂吸収速度の飛躍的向上

図3に示す通り、回転数の増加に伴いpHの低下(吸収反応の進行)時間は劇的に短縮された。算出された吸収速度(図4)は、静置条件(0 rpm)と比較して3,000 rpm時には低pH領域で約10倍、高pH領域で約5倍の高速化を達成した。特に、拡散律速となりがちな低pH領域での顕著な速度向上は、回転による強力な攪拌が物質移動抵抗を打破したことを示している。また、物質移動容量係数(Ak_L)は回転数に対して直線的に増加しており(図5)、投入エネルギーが効率的に反応促進へ変換されていることが確認された。

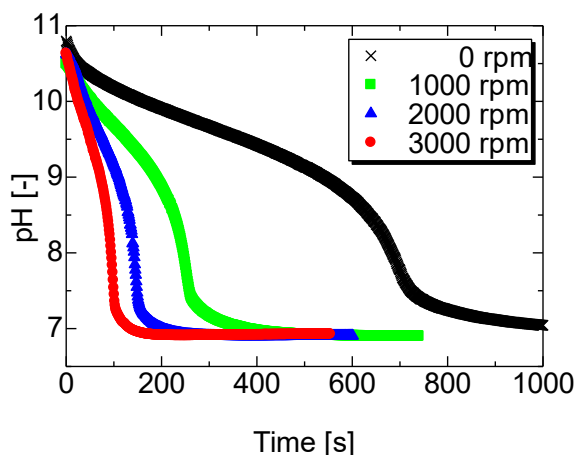


図3 pHの経時変化、回転数依存性

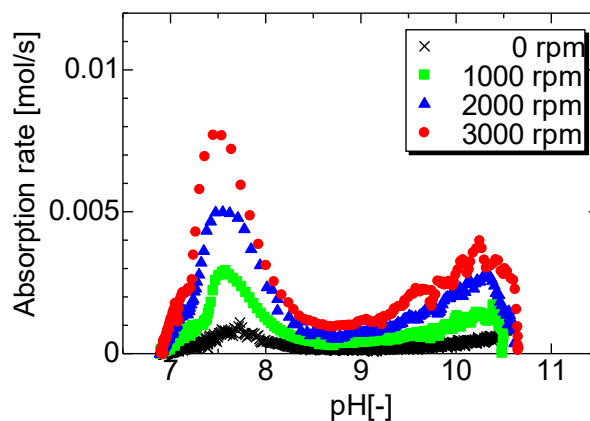


図4 吸収速度のpH・回転数依存性

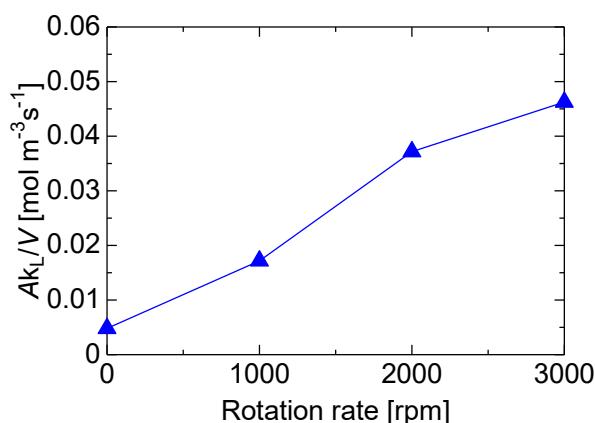


図5 容量係数の回転数依存性

(2) 低温排熱によるCO₂濃縮効果

放出実験では、80℃の温水熱源のみでCO₂放出反応($2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)が速やかに進行した。さらに、CO₂濃度5%の希薄ガスを吸収させた液から、濃度80~100%の高純度CO₂ガスを回収することに成功した。これは、本技術が低品位な排熱を利用して、希薄ガスから高純度CO₂を「濃縮・分離」できることを実証するものである。

まとめ

本研究により、回転円筒式反応器を用いることで、100℃以下の低温排熱と安価な溶媒を利用した高速CO₂分離が可能であることを実証した。「10倍の速度向上」と「高純度濃縮」の達成は、鉄鋼プロセスの排熱を「CO₂分離の駆動力」として再資源化する道を開く成果であり、今後は実機スケールへの適用に向けた最適化を進める。

報告書番号	22-24地球環境-179		
研究テーマ	炭素循環型発電システムに関する要素技術の開発		
	所 属	役 職	氏 名
	北海道大学大学院工学研究院	准教授	坪内 直人
	北海道大学大学院工学研究院	特任助教	望月 友貴
	北海道大学大学院工学研究院	博士研究員	篠原 祐治

【申請書記載の目的】

本研究では、エネルギー効率が高く、かつ、CO₂を資源と見なし、これを分離・回収して工業や触媒の原料として再利用可能な炭素循環型発電システムの要素技術の開発に取り組んだ。具体的には、資源量が豊富で安価な劣質・未利用炭素資源に、天然ソーダ灰と石灰水を用いて水溶性金属イオン (Na⁺やCa²⁺) を添加して、セルフリプレイス効果により新燃料に転換するとともに、そのガス化反応性を検討することを主な目的とした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100%)

学術上の最大の成果は、原料の輸送時間や温度環境を利用して輸送過程で材料自身の性質を自己改質するセルフリプレイス効果を用いると、劣質・未利用炭素資源中に水溶性金属カチオン (Na⁺やCa²⁺) を容易に導入でき、その新燃料は極めて高いガス化反応性を有することを見出した点にある。本成果は、新しい炭素資源利用法として期待され、幾つかの問い合わせを受けている。さらに、現在開発中のガス化燃料電池複合発電において、CO₂分離・回収型技術が実現した場合、本新燃料を利用可能であることが明らかとなった。

【本文】

緒言：炭素資源のガス化により水素や合成ガスを製造する技術は、「地球温暖化の原因となるCO₂の排出量抑制と劣質・未利用炭素資源の有効利用を両立できる」と注目されている。そのため、炭素資源のガス化に係る研究は広く行われているが、ガス化の反応制御は難しく、十分な成果が得られていないのが現状である。一方、申請者らは最近、原料の輸送時間が長い場合、その時間や温度環境を利用して、輸送中に原料自身の性質を自己改質するセルフリプレイス技術を開発した。そこで本研究では、資源量は豊富であるが、水分や含酸素官能基が多いため単位重量当たりの発熱量が低く、燃料として殆ど使われてこなかった劣質・未利用炭素資源に水溶性金属イオンを加え、セルフリプレイス効果により新燃料に転換するとともに、そのガス化反応性を明らかにすることを最大の目的とした。

実験：豪州産LY褐炭とインドネシア産AD亜瀝青炭を粉碎・分級し、主に250~500 μmのものを使用した。Na⁺イオンのソースには米国産の天然ソーダ灰粉末を用いた。その水溶液を石炭と蒸留水の混合液に加え、恒温層で温度制御し、Na⁺濃度とpHを各々Na⁺電極とpH電極で測定した。一方、Ca²⁺の添加では、原料にCa(OH)₂試薬を用い、その飽和水溶液を用いるイオン交換法により、Ca²⁺イオンをAD炭に担持した。この過程の温度は一定(30.0 ± 0.1°C)とし、Ca²⁺とpHをモニターした。

Na⁺交換炭のガス化には固定床反応器を用いた。試料500 mgを純He中300°C/minで加熱し、700°Cで10 min熱分解したあと、水蒸気(50 vol% H₂O/He)流通下でチャーをガス化した。一方、Ca²⁺交換炭は流動床炉を

用いて H₂O (約 20 vol%) ガス化した。未反応チャーは、媒体粒子の珪砂とともにライザー (1.8 m) を経てサイクロンに運ばれ、最終的に 950°C で燃焼された後、珪砂は流動床炉に戻された。生成ガス (H₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₄ および C₂H₆) はオンライン・マイクロ GC で定量した。

結果と考察: 最初に、イオン交換過程での Na⁺濃度の時間変化を調べたところ、LY 炭では 20°C でも濃度は速やかに減少して 15 min 後にはほぼ一定となり、40°C では反応は 5 min 以内に完了した。一方、AD 炭では 40°C にすると Na⁺濃度が緩やかに低下した。LY と AD の COOH 基の量は各々 2.0 と 1.3 meq./g であり、この差がイオン交換速度に影響を与えたと思われる。いずれの石炭においても pH は Na⁺濃度の減少に対応して低下したので、石炭中の COOH 基の H⁺と Na⁺のイオン交換が進行したことは明らかである。そこで Na⁺の交換速度と交換量に対する温度 (20、30、40°C) と粒径 (75~150、250~500 μm) の影響を検討した。その結果、LY 炭では高温になると速度は増大したが、イオン交換 Na 量は変わらず、このような傾向は粒径に殆んど依存しなかった。これに対して、AD 炭では速度のみならず担持量も温度とともに増大し、粒子径を細かくすると両者とも大きくなることを見出された。次に、イオン交換 Na の触媒性能を明らかにするため、700°C でのチャー転化率の時間変化を検討した。その結果、Na 触媒は 1.6~2.9 wt% の低担持量にも関わらず高い活性を示したが、その効果は炭種に依存した。LY 炭では転化率は 1 h で約 100% に達したのに対して、AD 炭では 2 h を要した。この違いは、Na 量の違いのみならず存在状態にも基因すると思われる。また、700°C ガス化時のチャー転化率とガス収量の関係を調べたところ、主生成物は H₂、CO、CO₂ であり、その序列は CO < CO₂ < H₂ で、本条件下では Na 触媒の有無による生成ガス組成の変化は見られなかった。

次に Ca²⁺交換炭であるが、ライザー出口でのガス組成は温度や触媒の有無に関わらず、試料を流動床炉に投入して約 20 min 後にはほぼ一定となったので、定常状態に達したと見なし、この時点から 60 min 間一定温度で保持した。ここで、供給試料中の炭素含有量と形成された CO、CO₂、CH₄、C₂ 炭化水素量より炭素ガス化率を算出し温度依存性を調べたところ、原炭でのガス化率は温度とともに単調に増加し 900°C では 55% となった。これに対して、Ca 担持炭での値は、いずれの温度でも原炭の結果を上回り、900°C で 80% に上った。Ca 担持炭と原炭でのガス化率の温度依存性を比較すると、Ca(OH)₂ の利用は反応温度を最大で 120°C 低下させることが明らかとなった。そこで、触媒効果を数値化するため (Ca 添加によるガス化率の増分) / (原炭時の値) を求めた。その結果、この値は 800°C で最大となり、900°C においては 800°C での約 40% に過ぎなかった。実験後に回収した珪砂と未燃チャーの混合物の XRD 測定を行ったところ、900°C でのみ CaO ピークが検出され、その平均結晶子径は約 40 nm と求められた。従って、高温では CaO 粒子の凝集が進み、著しい活性低下が起こったものと推測される。ここで、Yallourn 褐炭の Ca²⁺交換炭をバブリング流動床にてガス化した既往の研究の結果と比較すると、AD 炭を用いた本研究では、Ca 担持量が少なく粒子滞在時間が短いにも関わらず触媒効果は大きくなり、大変興味深い結果が得られた。そこで、700~900°C でのガス収率 (mol/100 mol-C) を調べたところ、温度や触媒の有無に依らず H₂ が最も多かった。収率の合計に対する Ca 添加の効果は低温ほど顕著であったが、これは H₂ の割合が大きいため、H₂/CO は 700°C で最大となった。類似の結果は前記バブリング流動床でも認められたが、低温ではチャーのガス化よりタールの水蒸気改質の寄与が高く、Ca 触媒はこの反応に高い活性を示すことに基因するものと考えられる。本成果は、CO₂ 分離・回収型ガス化燃料電池複合発電においても、本新燃料が利用可能であることを指摘する。

結論: 天然ソーダ灰を用いて、20~40°C で Na⁺と低炭化度炭のイオン交換反応を行ったところ、交換速度は炭種に依らず高温ほど大きくなり、そのイオン交換 Na は数%の担持量でも 700°C での固定床 H₂O ガス化に対し大きな触媒効果を発揮し、チャー転化率は炭種に依るものの 1 h で 70~100% に達した。珪砂循環型の石英製流動床を用い Ca²⁺交換担持低炭化度炭を H₂O ガス化した結果、石炭中炭素のガス化率は 900°C では約 80% で、一方、Ca 触媒の効果は 800°C で最大となり、この温度で生成ガス量は原炭時の約 2 倍に上った。

報告書番号	22-24 地球環境-180		
研究テーマ	水を電子源とした高効率太陽光二酸化炭素固定システムの構築		
	所 属	役 職	氏 名
	新潟大学 自然科学系	教授	八木 政行
	新潟大学 自然科学系	准教授	坪ノ内 優太
	新潟大学 自然科学系	客員研究員	Zaki N. Zahran

【申請書記載の目的】

脱炭素社会を実現するためには、再生可能エネルギーを用いた二酸化炭素 (CO₂) の高効率燃料化ならびに炭素資源化技術の確立が重要である。本研究では、独自に開発した酸素発生触媒および CO₂ 還元触媒を基盤として、①超低過電圧酸素発生触媒の機構解明と高効率光アノードの創製、②CO₂ 還元分子触媒の合成と高効率光カソードの創製、③高効率太陽光 CO₂ 固定システムの構築、に取り組むことで、世界最高効率の太陽光 CO₂ 還元を目指す。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90 %)

超低過電圧で駆動するナノワイヤー型酸素発生触媒のナノ構造と触媒性能の相関を解析した。また、酸素発生助触媒を担持した種々の高効率光アノード (α -Fe₂O₃、WO₃、CuWO₄) の開発に成功した。さらに、CO₂ 還元反応を効果的に促進する平面型鉄単核錯体群の合成、並びにスプレー熱分解法を用いて高性能光カソード電極の開発を達成した。現在、高効率な酸素発生光カソードと CO₂ 還元光アノードを組み合わせた太陽光 CO₂ 固定系の構築を進めている。本研究成果は、当該研究分野のブレークスルーとなり、脱炭素社会の実現への足掛かりになると期待される。

【本文】

① 超低過電圧酸素発生触媒の機構解明と高効率光アノードの創製

● ナノワイヤー型酸素発生触媒のナノ構造と触媒性能の相関

ナノワイヤー構造を有する硫化ニッケル/窒化炭素複合触媒の性能の最適化を図るために、ナノワイヤーの成長機構を検討した。合成原料であるチオ尿素粉末の量、焼成時の窒素流量と温度を変化させてアノードを作製し、アノード表面の化学組成とナノ構造、並びに触媒性能を調査した。その結果、焼成温度のみならず、チオ尿素粉末の量および焼成時の窒素流量に非常に繊細な最適条件が存在することを明らかにした。

上記の結果を基に、硫化ニッケル/窒化炭素複合触媒電極の作製条件を検証した。これまでは、管状炉内の窒素気流中で多孔性ニッケル (NF) 基板の風上にチオ尿素粉末を配置して触媒電極

を作製していたのに対し、マッフル炉内でチオ尿素粉末に埋め込まれた NF 基板を大気下で焼成することにより、従来法とは異なるナノ構造を有する触媒が NF 基板上に形成されることを見出した。従来法および尿

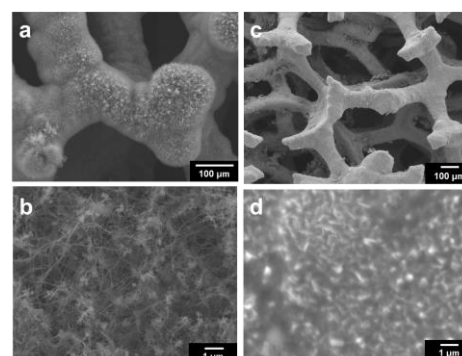


Fig 1 SEM images of oxygen-evolution anodes prepared by the conventional method (a, b) and the new method (c, d).

素粉末に埋め込まれた NF 基板を焼成する新規法で作製された電極表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 画像を図 1 に示す。従来法で作製された電極では、NF 表面にナノワイヤー構造が確認されたが (Fig 1 a,b)、新規法で作製された電極では、NF 表面に 0.5 μm 程度のナノシートの形成が確認された (Fig 1 c,d)。

● 酸素発生助触媒を担持した高効率光アノード群の開発

種々の有機添加物を含む前駆体を用いることにより高性能な金属酸化物光アノード群 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 WO_3 、 CuWO_4) の作製に成功した。さらに、酸素発生助触媒の担持により光アノード性能の向上を達成した。

Fig 2 には一例として、界面活性剤を用いたテンプレート法と、独自の *in situ* テンプレート炭化技術を組み合わせて作製した光透過性メソポーラス WO_3 光アノードを示す。得られた WO_3 膜は、高比表面積 ($124 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)、表面反応におけるキャリア移動を容易にする超薄細孔壁 (約 10 nm)、および水酸化反応に活性な結晶面の優先的成長という特徴を有することを明らかにした (Fig 2A)。この独自構造により、光アノード表面で水からの酸素発生反応が効率的に進行することを見出した。酸化コバルト (CoO_x) 助触媒を担持した WO_3 膜は、従来型 WO_3 の約 3 倍の光電流変換効率を示し、酸素発生 of フェラデー効率は 93% で 30 時間後もその活性を 98% 維持する、優れた性能を実証した (Fig 2B)。

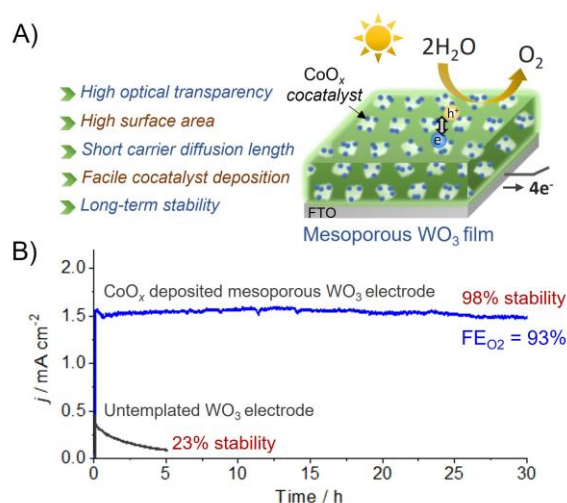


Fig 2 A schematic presenting the mechanism of water oxidation by photoelectrochemical processes on the WO_3 photoanode, and current density time (j - t) profiles recorded over a 30 h of photoelectrolysis for water oxidation.

② CO_2 還元分子触媒の合成と高効率光カソードの創製

● 高活性な二酸化炭素還元分子触媒の合成

Febpc (Fig 3) が DMF 有機溶媒中で 1.9 mM (0.01 atm CO_2 分圧) の低 CO_2 濃度でも高効率に CO_2 を還元し、 CO を生成することを見出した。これは、Febpc が、効果的に CO_2 を Febpc の軸位に取り込む能力を有することを示す、興味深い結果である。さらに、Febpc の類縁体である Fefbpc (Fig 3) を触媒、水とフェノールを H^+ 源とした CO_2 飽和 DMF 溶液の電解実験において、 CO と H_2 に加えて微量の CH_4 の発生することを見出した。

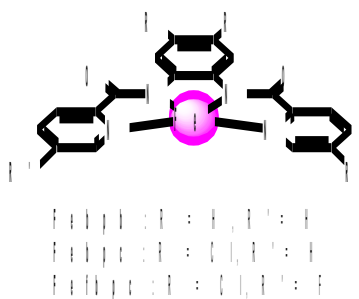


Fig 3 Molecular structures of Fe complexes

● スプレー熱分解法を用いた光カソード電極の開発

スプレー熱分解法 (SPD 法) は、原料溶液を加熱された基板に向けて噴霧し、溶媒の蒸発とそれに続く溶質の熱分解・化学反応により薄膜が形成される製膜プロセスであり、噴霧回数や速度により膜厚を制御できる点で優れている。本研究では、SPD 法を用いて可視光応答を持つ p 型半導体であり、有望な光カソード材料として期待されている CuInS_2 電極を作製した。さらに、 CuInS_2 電極表面に n 型半導体の CdS 膜、Pt と CdS の混合物膜 (Pt- CdS) を SPD 法により積層し、最後に Pt を光電着することにより高性能な多積層型水素発生光カソード (Pt/Pt- $\text{CdS}/\text{CdS}/\text{CuInS}_2$) の開発に成功した。

報告書番号	04.22-24 地球環境-181		
研究テーマ	CO ₂ 電気分解における SOEC 電極の酸化耐性発現メカニズム		
所 属	役 職	氏 名	
立命館大学 理工学部 機械工学科	准教授	渡部 弘達	

【申請書記載の目的】

固体電解質電解セル(SOEC)による CO₂ 電気分解が注目されている。SOEC は、CO₂ を各種原料ガスとなる CO と O₂ に変換できるが、SOEC のカソードに用いられている Ni は、高温雰囲気において CO₂ により容易に酸化され劣化する課題がある。本研究では、SOEC カソードの CO₂ 電気分解過程で、カソードの Ni に吸着した酸素がアノード側に移動し O₂ として放出される現象を活用し、カソードの Ni 酸化耐性発現を目指す。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100 %)

本研究では、X 線を用いた電極オペランド分析と DFT(Density Functional Theory) 計算を用いることで、電解モードにおける Ni 酸化耐性発現機構を明らかにした。また、GDC(ガドリニウムドープドセリア)を用いることで、カソードの Ni 酸化耐性が向上することを明らかにし、その要因がセリアの過剰酸素欠陥にあることを明らかにした。

【本文】

本研究では、SOEC による CO₂ 電気分解過程において、カソードの Ni 表面に生成した酸素が電気化学的に電解質側へ輸送されることにより、Ni 酸化が抑制される現象に着目し、Ni 酸化耐性発現メカニズムの解明を目的とした。Ni/YSZ および Ni/GDC カソードを対象とし、電気分解実験、オペランド XRD 分析および電解後の電極の SEM/EDS 観察と XRD 分析を行った。Fig. 1 に、Ni/YSZ カソードのオペランド XRD 測定(873 K, -0.14 A/cm²)により得られた CO₂ 雰囲気下での Ni 酸化挙動を示す。非電解モードでは、CO₂ 導入後に NiO ピークが急速に増大し、Ni の酸化が進行することが確認された。一方、電解モードでは NiO/Ni ピーク比は低い値に維持され、電気分解開始直後から Ni 酸化が顕著に抑制されることが明らかとなった。これは、Ni 表面に生成した酸素が電解質中へ酸素イオンとして輸送されるため、NiO 形成が進行しにくくなることを示している。定電流密度条件下での電解電圧は安定的であり、CO₂ 電気分解は安定に進行することが確認された。さらに、より酸化されやすい高温電解後(1073 K)の電極の SEM 観察では、Ni/YSZ カソードにおいて低電解電流密度条件(-0.14 A/cm²)では Ni 表面に酸化スケールが形成されるのに対し、高電流密度条件(-0.28 A/cm²)では Ni 酸化が抑制されることが観察された。これは、酸素輸送による酸化耐性発現メカニズムと整合している。

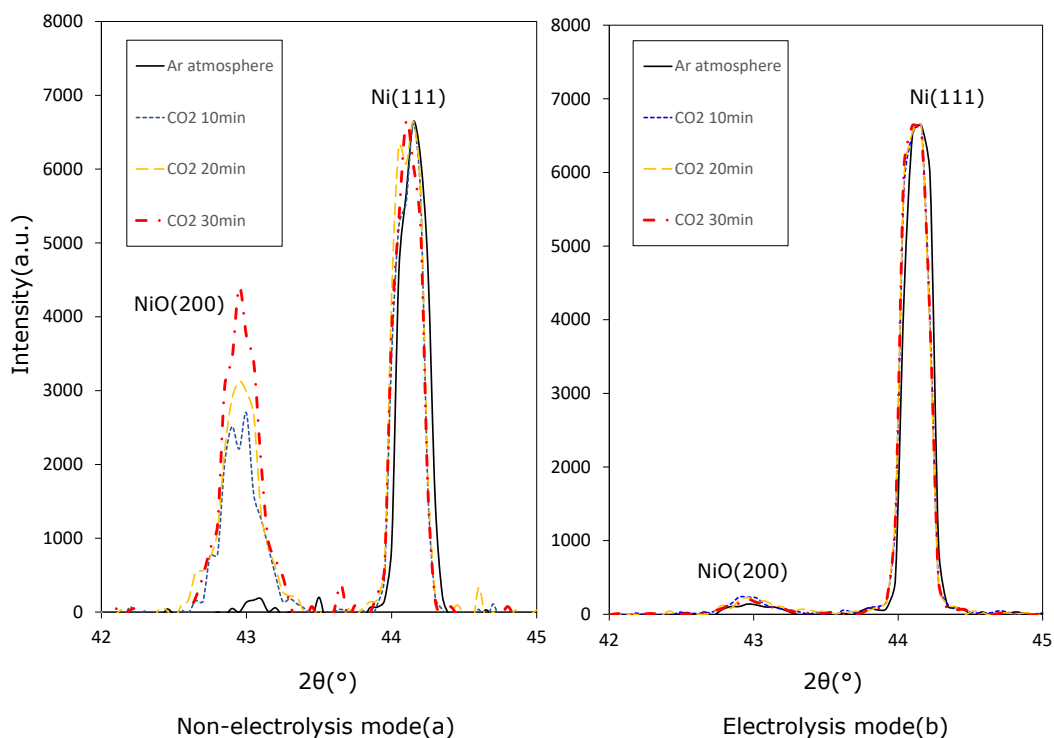


Fig. 1 Operando XRD spectra under non-electrolysis mode (a) and electrolysis mode (b)

Fig. 2 に示す電気分解後 4 時間 (1073 K, -0.28 A/cm^2) の XRD およびカソード表面の SEM 観察では、 H_2 を用いない条件下においても Ni/GDC では Ni 酸化が顕著に抑制されていた。一方、Ni/YSZ では明確な NiO 生成が観察された。さらに Ni/GDC 電極では、Ni/YSZ と比較して電解電圧が低く、 H_2 を用いない条件下でも Ni 酸化が顕著に抑制された (Fig. 2)。これは、GDC 中に豊富に存在する酸素欠陥が Ni 表面酸素の移動先として機能し、NiO 形成を抑制するためであると考えられる。

以上より、SOEC による CO_2 電気分解において、酸素輸送および GDC 内部の過剰酸素欠陥を活用することで、 H_2 を用いずに Ni 酸化耐性を発現できることが明らかとなった。本研究成果は、 CO_2 電気分解用 SOEC 電極の高耐久化および将来的な電極材料設計に重要な指針を与えるものである。

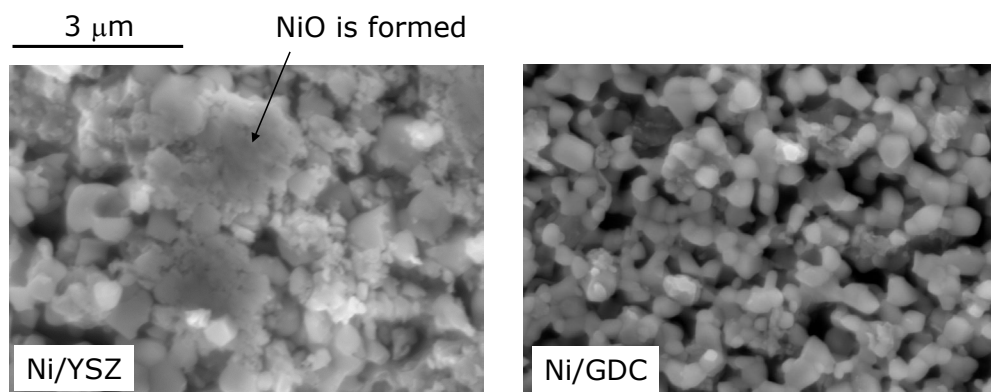


Fig. 2 SEM images of Ni/YSZ and Ni/GDC after $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ electrolysis without H_2 for 4 hr

報告書番号	22-24 地球環境-182	
研究テーマ	CO ₂ ガス改質のための噴流層型プラズマ-触媒反応装置の開発	
	所 属	役 職
	東海国立大学機構 岐阜大学	教授
	郑州輕工業大学 能源与动力工程学院	副教授
	東京農工大学 大学院工学研究院 応用化学部門	助教
		氏 名
		小林 信介
		張 百強
		神谷 憲児

【申請書記載の目的】

大型化に課題がある固定層型 PCS (プラズマ-触媒複合システム) に対して、本研究では大型化が可能な噴流層型 PCS を世界に先駆けて開発する。本研究開発ではまずプラズマ-触媒-反応メカニズムを明らかにすることで噴流層の PCS 装置としての潜在的な能力 (変換効率・安定性・大型化) を定量的に検証し、噴流層 PCS 技術基盤を確立するとともに、研究成果を世界に発信していくことを目的とする。

【研究成果】 (研究計画に対する達成度 : 90 %)

噴流層 PCS は固定層 PCS に対して電極間距離が数十倍長くなる。これにより反応ガスを大容量で供給可能とする一方で、印加電圧が高くなる。そこで、導電性を有する炭素粒子を流動媒体として導入することで、プラズマ反応場の活性化による CO₂ 転化率の向上を図った。その結果、炭素粒子の添加により有効放電体積が拡大し、放電出力が約 1.4 倍に増大、CO₂ 転化率は 2.7 倍に向上可能であることを示した。さらに、エネルギー効率は 28.5% に達し、従来の固定型 PCS と比較して大幅な性能向上が確認された。本成果は、PCS の大型化を実現する極めて重要な知見である。

【本文】

1. はじめに

地球温暖化問題を背景に、CO₂ 削減と資源化を同時に実現する CCU 技術への関心が高まっている。中でも、大気圧プラズマと触媒を融合した PCS は、低温・大気圧下で高い反応速度を示し、再生可能エネルギー由来電力との親和性が高い CO₂ 利用技術として注目されている。今後、電源の地域分散化や余剰電力の有効活用が進む中、スイッチ一つで CO₂ 利用と付加価値物質の生産を可能とするプラズマ合成技術の重要性が高まっている。一方、現在研究されている固定層 PCS は、プラズマと触媒の接触性や反応制御、および大型化に課題が残されている。そこで、本研究では、触媒粒子を流動・循環させる噴流層 PCS に着目し、粒子・プラズマ・反応挙動の基礎的理解を通じて、その変換効率、安定性および大型化ポテンシャルを定量的に評価し、噴流層 PCS 技術基盤を確立する。

2. 実験装置および実験方法

本研究では、大気圧条件下での CO₂ 直接解離挙動を評価するため、流動層型誘電体バリア放電 (DBD) 反応器を用いた。実験装置の概略を Fig.1 に示す。本反応器は同軸二重石英管構造を有し、外側石英管外周に金属メッシュ電極、内側石英管内部に銅製中心電極を配置した構成である。放電ギャップは 15 mm とし、反応器下部には円錐形分散部を設けることで、粒子の安定した流動化を実現させた。流動媒体として平均粒径約 170 μm の活性炭粒子を用い、投入量を 0~60 g の範囲で変化させた。反応ガスは Ar/CO₂

=9/1 (体積比) とし、総流量 7 L/min で反応器下部より供給した。電源にはパルス AC 高電圧電源を用い、印加電圧 11.5 kV、周波数 30 kHz の条件で放電を生成した。放電特性の評価には、高電圧・電流プローブを接続したデジタルオシロスコープを用い、電圧・電流波形から放電電力を算出した。生成ガスはガスクロマトグラフにより分析し、CO₂ 転化率および CO 生成量を求めた。さらに、放電状態および粒子分布挙動の可視化、ならびに光学発光分光測定を併用し、粒子分布と放電挙動の関係を総合的に評価した。

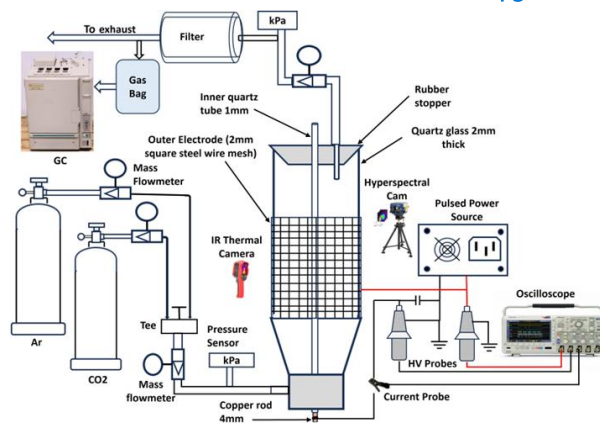


Fig.1 実験装置概略図

3. 主要な実験成果

炭素粒子投入量の変化は、放電挙動および CO₂ 解離性能に大きな影響を及ぼした。少量粒子条件 (2.5 g) では粒子が疎に分布し、放電空間全体にわたって強いフィラメント状放電が形成された (Fig.2)。一方、粒子量の増加に伴い、粒子層は高密度化し、放電は主として粒子表面および誘電体表面近傍に局在化した。放電電力は粒子量 2.5 g において最大値 (約 0.32 kW) を示し、空反応器条件と比較して約 1.4 倍に増加した。これに対応して CO₂ 転化率および CO 生成量も同条件で最大となり、CO₂ 転化率は空反応器条件の約 2.7 倍に達した。一方、粒子量を 20 g 以上に増加させると、放電電力は単調に低下し、CO₂ 転化率および CO 生成量も顕著に減少した。

エネルギー効率 (Fig.3) は、粒子量 2.5 g において最大 28.5 % を示し、同種の DBD 反応器で報告されている値と比較して高い水準であった。これは、粒子の適度な分散により放電電力が増大し、電子衝突による CO₂ 解離が効率的に進行したためであると考えられる。高粒子量条件では、粒子過密化により放電が減衰し、投入電力が化学反応に有効利用されなくなることが確認された。

4. まとめ

本研究では、流動層型 DBD 反応器を用い、活性炭粒子分布が CO₂ 直接解離挙動およびエネルギー効率に及ぼす影響を体系的に評価した。その結果、粒子量 2.5 g において最も高い放電電力、CO₂ 転化率、ならびにエネルギー効率が同時に達成されることを明らかにした。これらの結果は、流動粒子の分布密度が放電形態を支配し、ひいては化学反応効率を決定する主要因であることを示している。すなわち、粒子が疎に分布する条件では放電が活性化される一方、過剰な粒子投入は放電の減衰を引き起こし、反応性能を低下させている。本研究で得られた知見は、流動層型プラズマ反応器の最適設計指針を与えるものであり、大気圧・低温条件下での CO₂ 資源化プロセスの高効率化およびスケールアップに対して有用な情報を提供するものである。国際学会および国際論文への発表を済ませ、目的とする情報発信も達成している。

(公財) 鉄鋼環境基金 助成研究成果概要 2026年4月1日

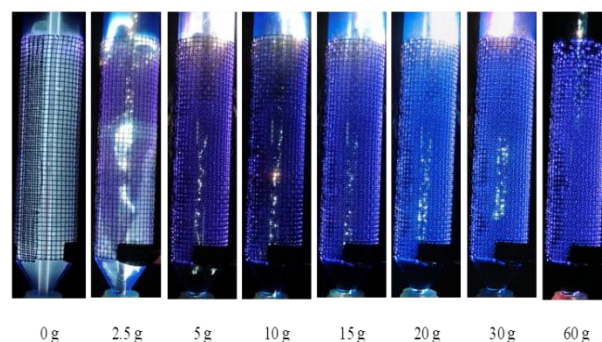


Fig.2 炭素粒子を導入したときプラズマの様子

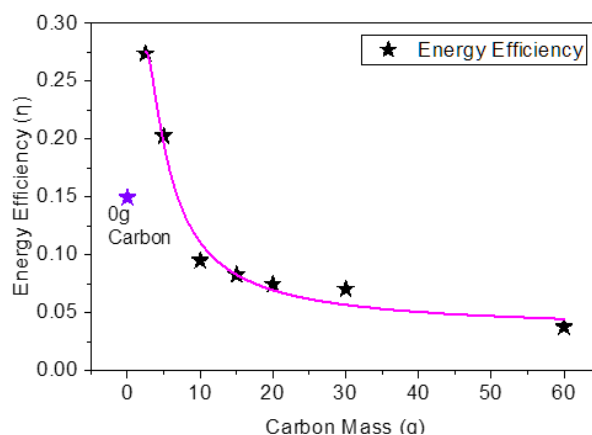


Fig.3 炭素粒子を導入量とエネルギー効率の関係

報告書番号	06. 22-24 地球環境-183		
研究テーマ	脱炭素を実現する鉄鋼スラグの潜在エネルギー活用		
	所 属	役 職	氏 名
	広島大学大学院先進理工系科学研究科 東京農業大学 生産環境工学科	准教授 准教授	日比野 忠史 TOUCH NARONG

【申請書記載の目的】

沿岸域には、未活用エネルギーとして莫大な還元エネルギーが底泥（有機泥）として堆積しており、温暖化ガスの排出源となっている。一方、鉄鋼スラグ等の産業副産物には未活用エネルギーが多く含まれているが積極的な利用はされていない。本研究では、底泥のエネルギー準位を上昇させ、電子の伝達を加速させる鉄鋼スラグの特性を利用した微生物燃料電池(SS-SMFC)を開発している。発電過程において直接的にCO₂、CH₄の温暖化ガスを固定するとともに、2次的に生物活動を活性化させ、CO₂を固定（ブルーカーボン効果）する設備の構築を目的とする。

【研究成果】（研究計画に対する達成度 : 95 %）

鉄鋼スラグの金属鉄が溶解して放出する電子($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$)を利用し、底泥・有機汚泥から電子回収を促進する電極技術を開発した。スラグ中の金属鉄残存と電子回収(1gあたり約220C)を確認し、SS-SMFCの直列化で起電圧6.5Vを得た。さらにCO₂連続注入によりH⁺供給を強化し、水素生成の単位消費電力量を2.26→1.56kWh/Nm³へ低減。生成炭酸種はCa²⁺等でCaCO₃として固定可能で、CO₂固定周期の算定法も提示した。

【本文】

鉄鋼スラグは生物必須金属である鉄(Fe)を含み、鉄が溶解する際の酸化還元電位($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$)は、底泥内に存在する硫酸塩系の酸化還元電位よりも低く、高いエネルギー準位を形成する。この高いエネルギー準位で生成される電子は、水素生産反応($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)に利用できる。また、底泥中に存在する枯死植物由来のフェオフィチンは鉄の溶解電位と同程度の酸化還元電位を持つため、鉄鋼スラグによる電子供与は泥層への電子伝達を促進し得る。さらにCO₂を水層へ溶存させると($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$)、H⁺濃度上昇と溶存酸素低下を通じて水素生成効率が高まる。加えて鉄鋼スラグに含まれるCaOが溶解してCa²⁺やOH⁻を供給し、Fe(OH)₂生成やCaCO₃沈殿を通じた炭素固定(無機炭素固定)にも寄与する。以上より、本研究は鉄鋼スラグ・底泥・CO₂を材料として、水素生産とCO₂固定を同時に進める仕組みを構築する点に新規性がある。

研究成果の第一として、鉄鋼スラグ中に金属鉄が残存していることを粉砕試験と分析により確認した(図-1)。スラグには細粒化できない粗粒成分が存在し、この粗粒部分を塩酸溶解してICP-AES分析した結果、金属鉄含有率は86.3%であった。粉砕可能成分の多くは磁性を有し、スラグ内部に鉄混合磁性体が60~80%程度含まれる可能性が示された。さらに、電極を用いて鉄鋼スラグから電子回収を行うと含有鉄量が減少し、1gの鉄鋼スラグから約220Cの電子が回収できることが示された。正に印加された電極をスラグ周辺

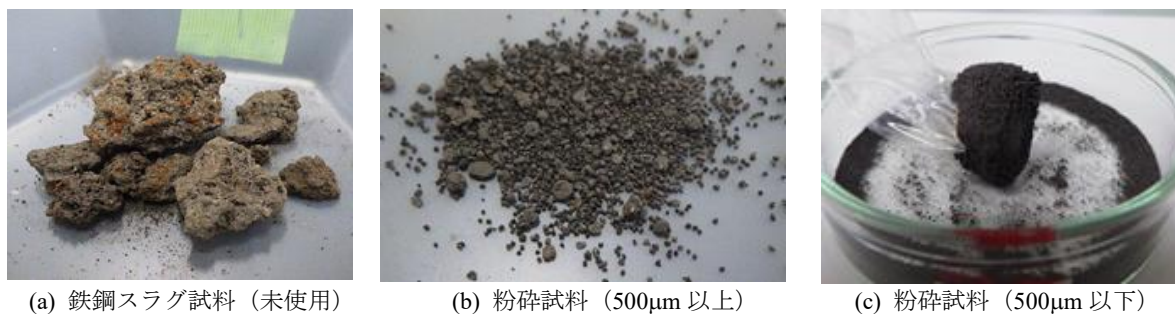


図-1 鉄鋼スラッグの粉砕試料 ((c)は磁石に試料がついた状態)

に設置することで電界・磁界が形成され、鉄溶解が促進されるという機構が整理されている。

第二として、SS-SMFC (Steel Slag–Sediment Microbial Fuel Cell) の電源利用を検討し、1セルを8セル直列接続したモジュールで起電圧 6.5V を得た。従来はカソードが律速になりやすいが、カソード電極面積を増大させることで電流増加が確認され、改良余地が明確となった。水素生成実験では、標準的な水素生産効率 (4.5kWh/Nm³) より高い 4.06kWh/Nm³での生成が報告されており、スラッグの電子供与能が水素生産に有効であることが示された (図-2)。

第三として、鉄鋼スラッグと有機泥 (下水代替として食品廃棄物混合泥) を用いた電子生成型アノード層の開発を行い、鉄鋼スラッグ量と電子生成量の関係、有機物量と電池性能の関係を整理した。鉄鋼スラッグ量が増えるほど OCV は低下し、電力曲線・積算電荷量が増加する傾向が得られた。また有機物量が多い場合、通電試験前は電池性能低下が見られたが、通電試験後は有機物量依存性が弱まり、電子移転阻害が解消される傾向が示された。pH・微生物数・電極電位の推移から、通電に伴い鉄鋼スラッグの電子生成が生物活性を高める可能性が示唆され、フェオフィチンと鉄の酸化還元電位が近いことから有機物の Redox 反応促進に寄与する可能性が示された。

第四として、CO₂変換水素生産の実験では、CO₂注入なし (Case1) と CO₂連続注入 (Case2) を比較し、CO₂注入により H⁺供給が持続して水素生成が加速することを確認した。水素収集に要する時間は Case1 で 6.0h、Case2 で 4.3h となり、単位水素生成当たり消費電力量は 2.26→1.56kWh/Nm³へ低減した。CO₂注入による H⁺供給が水素生成のエネルギー効率を改善することが定量的に示された (図-3, 4)。

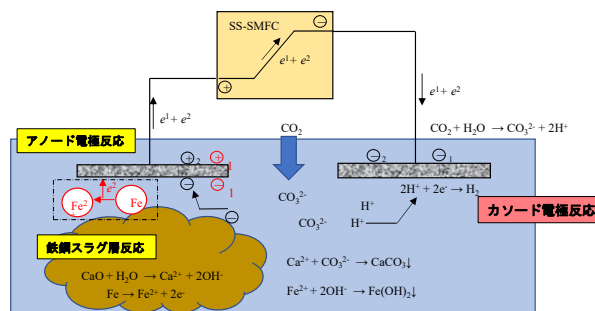


図-2 鉄鋼スラッグ、CO₂を材料とした CO₂変換水素の生成概念図

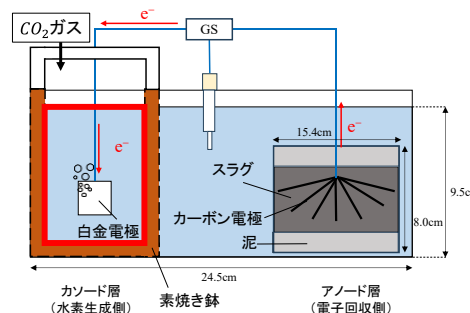


図-3 CO₂固定システムの開発用装置 (スラッグ泥水素製造法)

表-1 NaCl 溶液へと CaCl₂ 投入結果

CaCO ₃ (mol)	Cathode層に溶存しているCaCO ₃ ²⁻ (mol)
0.0209	0.0171

表-2 海水への CaCl₂ 投入結果

MgCO ₃ (mol)	CaCO ₃ (mol)	MgCO ₃ + CaCO ₃	Cathode溶液中のMg ²⁺ (mol)	Cathode溶液中のCa ²⁺ (mol)	溶解させたCO ₃ ²⁻ (mol)
0.0098	0.0026	0.0124	0.024	0.0051	0.017

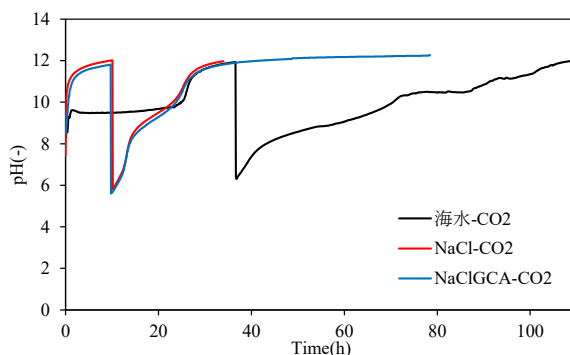


図-4 通電に伴う pH の変化

報告書番号	22-24 地球環境-184		
研究テーマ	CO ₂ から有機化合物原料への高効率変換プロセスに関する研究		
	所 属	役 職	氏 名
	九州大学大学院工学研究院化学工学部門	准教授	山本 剛

【申請書記載の目的】

CO₂を削減して地球温暖化を解決するためには、カーボンリサイクルを成立させる必要があるが、そのためにはCO₂を高濃度COに変換し、H₂と反応することで様々な有機化合物を製造することが最も有効な手段となる。本研究では、バイオマスカーボンを用いたマイクロ波プラズマ流動層を構築し、CO₂からCOへの反応を促進することでCO₂の高効率変換およびCO₂処理量の増大を目指す。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

本研究では、CO₂からCOを効率的に製造するため、マイクロ波プラズマをベースとした研究を行った。マイクロ波プラズマのみを用いた場合、CO₂変換率は55%となり、プラズマの分野では世界トップレベルの値を示した。このとき、CO₂はCOとOに電離してCOを生成するが、再びCO₂に戻るものも多くある。そこで、生成したOラジカルからもCOを製造するため、バイオマスカーボン流動層を適用した。その結果、投入CO₂量1.0L/minにおける投入CO₂量/生成CO量比は1.1となり、高いCO製造性能を示した。

【本文】

【緒言】

20世紀は科学技術の進歩により高度な経済発展をもたらしたが、その一方で地球温暖化などの深刻な環境問題を引き起こしている。このことから地球温暖化の解決に向けて、CO₂の回収・貯留技術(CCS)や、分離・貯留したCO₂を有効利用する技術(CCU)に関する研究開発・社会実装が活発に行われている。しかし、CCSは、地中などへのCO₂貯留量に限界があること、CO₂が再漏出する可能性があること、エネルギー消費が大きいことなどから、一時的な解決にしかない。このことを踏まえると、CCUに関わる新たな技術開発が必要不可欠である。

カーボンリサイクル・ロードマップでは、CO₂からアルコール類、燃料、化学品など、様々な有機化合物を製造する目標が設定されているが、これらに該当する有機化合物はCOとH₂から製造することが可能である。すなわち、CO₂をCOに高効率変換することができれば、製造されたCOとH₂を反応させることで様々な高付加価値の有機化合物を製造することができる。しかしながら、CO₂は非常に安定したガスであり、単体のCO₂を化学変化させることは容易ではない。単体のCO₂を反応させることが難しいゆえに、既往の研究ではCO₂にH₂などを混ぜて高付加価値の物質を製造しようとしていると考えられる。CO₂をCOに変換するにあたり、H₂などを混ぜてしまえば、高コストとなりプロセスシステムとして成立し難い。そこで本研究では、単体のCO₂を様々な有機化合物の原料となるCOに高効率変換し、カーボンリサイクルを達成するためのプロセス技術を開発する。

【実験装置および方法】

装置は主にマイクロ波発振機、チューナー、マイクロ波導波管、石英製反応管、真空ポンプ、圧力計、マスフローコントローラー、ガスメーターから構成される。石英管内を真空ポンプにより減圧し、そこにCO₂を流通させマイクロ波を照射することでプラズマを生成する。安定したプラズマの生成を確認し、真空ポンプのボールバルブを徐々に締めることで圧力を上昇させ、所定の圧力にする。このように設定したCO₂流量、圧力、マイクロ波出力等、各条件下において、CO₂からCOを製造する。

マイクロ波プラズマと酸素吸着剤あるいはバイオマスカーボンを融合した実験では、酸素吸着剤あるいはバイオマスカーボン充填層をマイクロ波プラズマの下流に設置し、CO₂をダウンフローにて供給して実験を実施する。また、バイオマスカーボン流動層を用いる場合は、CO₂をアップフローで供給し、マイクロ波プラズマ下流においてプラズマ化したCO₂とバイオマスを反応させ、より多くのCOを製造する。

【結果および考察】

はじめに、マイクロ波プラズマのみを用いた実験を行った。CO₂変換率と圧力の関係をFig.1に示す。通常、プラズマは低圧ほど効果が高くなるため、CO₂からCOへの反応が進むと考えていた。しかし、圧力を変化させた結果、3 kPaのときに最大変換効率55.0%を示した。CO₂はマイクロ波プラズマによりCOとOに電離し、電離したOラジカルがCOと反応してCO₂を再び生成する場合、他のOラジカルと反応してO₂を生成する場合がある。なお、O₂が生成される場合はCOがそのまま安定化する。このことから、CO濃度を向上するためには、Oラジカルの処理が重要となる。

次に、生成したOラジカルを除去するため、酸素吸着剤をマイクロ波プラズマの下流に設置して実験を行ったが、あまり良い結果が得られなかった。このことから、OラジカルからもCOを製造するため、マイクロ波プラズマとバイオマスカーボンを融合した実験を実施した。このとき、プラズマの形成にはエネルギーを使用しているが、バイオマスの反応にはエネルギーを使用していない。通常、CO₂とカーボンの反応は吸熱反応であり膨大な熱源を必要とするが、マイクロ波プラズマによりCO₂をCOとOに電離し、Oラジカルとカーボンの反応を起こすことで発熱反応となる。Fig.2に充填層を用いた場合の投入CO₂量/生成CO量比を示す。最高値は、投入CO₂量0.5 L/minのとき1.04を示し、投入CO₂量と同等以上のCOが生成された。しかし、投入CO₂量1.0 L/minのとき、バイオマスの表面積が小さいため、比は0.68となり、CO生成割合が大幅に減少した。そこで、反応表面積が非常に大きい流動層を導入した。結果をFig.3に示す。圧力の上昇とともに投入CO₂量/生成CO量比が上昇し、圧力4 kPa、投入CO₂量0.5および1.0 L/minにおける比は、それぞれ1.16および1.10となり、CO₂流量0.5 L/minと1.0 L/minの差がかなり小さくなった。このことから、バイオマスカーボン流動層の適用により、最適な圧力を選択すれば、CO製造性能に対するCO₂流量の影響を小さくすることができることが示された。

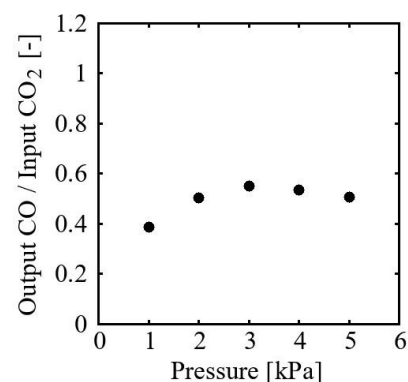


Fig. 1 CO₂変換率と圧力の関係

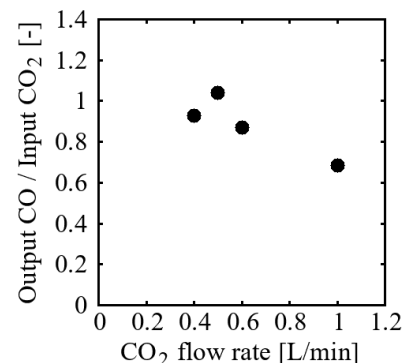


Fig. 2 投入CO₂と生成COの関係

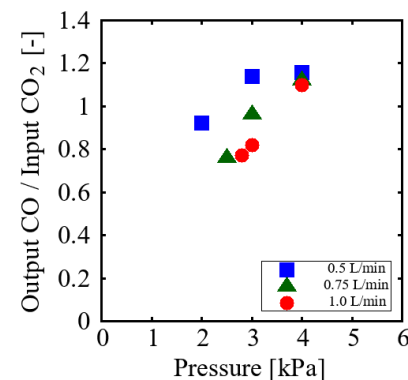


Fig. 3 投入CO₂と生成COの関係

報告書番号	08.23-24 地球環境-185		
研究テーマ	分子間相互作用の制御に立脚した新規潜熱蓄熱材の開発		
	所 属	役 職	氏 名
	千葉大学大学院 工学研究院	准教授	劉 醇一
	千葉大学大学院 工学研究院	准教授	塚田 学
	大阪公立大学大学院 工学研究科	准教授	竹内 雅人

【申請書記載の目的】

本研究では、固体材料の相変化を用いた潜熱蓄熱におけるボトムアップアプローチ、すなわち潜熱蓄熱材に用いる物質の分子間相互作用を明らかにすることによって、潜熱蓄熱材の融解凝固挙動(相変化挙動)を制御し、様々な使用条件に対応した蓄熱操作/熱出力操作を実現する、新規潜熱蓄熱材の開発を行う。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 70 %)

糖アルコール化合物は 150°C前後の未利用熱を有効利用するための潜熱蓄熱材として有望であるが、熱出力操作(凝固)時の過冷却が大きいという課題がある。本研究では、糖アルコールとの親和性が高いと考えられる脂肪酸やアミノ酸を糖アルコールの凝固を促進するための核剤として用い、その融解凝固挙動について検討した。その結果、エリスリトールに脂肪酸としてミリスチン酸またはパルミチン酸を混合したサンプル、アミノ酸としてエリスリトールにL-アラニン混合したサンプルは、エリスリトールの過冷却の緩和に効果があることを明らかにした。

【本文】

1. 研究の背景と目的

世界的なカーボンニュートラルの潮流の中で、エネルギー多消費型産業から排出される 100°Cから 200°Cの中温域廃熱をいかに効率的に回収・再利用するかは極めて重要な課題である。潜熱蓄熱技術は、相変化に伴う高い蓄熱密度を利用することで、熱源と需要のミスマッチを解消する有力な手段である。

中でも糖アルコールの一種であるエリスリトール ($C_4H_{10}O_4$) は、融点が約 120°Cと中温域の熱源に適しており、かつ 340 J/g を超える極めて高い潜熱量を有することから、次世代の蓄熱材候補として期待されている。しかし、エリスリトールには融点以下になっても凝固しない「過冷却」が 90 K 以上も生じるという物理的特性があり、これが蓄熱システムにおける熱取り出し温度の低下と熱利用効率の悪化を招いていた。

本研究では、食品添加物等にも利用される安全かつ安価な「脂肪酸」および「アミノ酸」を核剤として導入し、過冷却を抑制することを目的とした。

2. 実験方法および評価手法

本研究では、エリスリトールに対し、疎水性鎖の長さが異なる 4 種類の脂肪酸(ラウリン酸, ミリスチン酸, パルミチン酸, ステアリン酸)を最大 10 wt%添加した試料, および官能基の特性が異なる 5 種類のアミノ酸(L-アラニン, L-セリン, L-フェニルアラニン, L-バリン, L-イソロイシン)を最大 10 mol%添加した試料を調製した。

これらの試料に対し、示差走査熱量計(DSC)を用いて 5 K/minでの昇降温サイクル試験を行い、融解・

結晶化温度および潜熱量を精密に測定した。また、マクロな視点からの結晶化挙動を確認するため、ガラス容器内での冷却過程をデジタルカメラにより撮影し、核発生の動的プロセスを観察した。さらに、実用性を評価する指標として、熱利用効率の算出および繰り返しサイクル試験による耐久性評価を実施した。

3. 結果

脂肪酸の不均質核形成への寄与

脂肪酸の添加により、エリスリトールの結晶化開始温度は顕著に上昇し、過冷却の抑制が確認された。特にパルミチン酸やミリスチン酸を 10 wt% 添加した系において顕著な効果が得られた。図 1 に試料の DSC 曲線を示す。添加したアミノ酸が物理的な種結晶（核形成サイト）として機能することで、エリスリトールが結晶化する温度が高温側にシフトすることがわかる。これは脂肪酸の融点特性を利用した不均質核形成の促進効果を実証するものである。

アミノ酸を核剤とした検討では、添加剤の分子構造が核形成能に劇的な影響を与えることが明らかとなった。図 2 に試料の DSC 曲線を示す。検討したアミノ酸の中でも L-アラニン (10 mol%) が最も優れた過冷却抑制能を示し、過冷却度を未添加時の 91.1 K から 48.0 K まで半減させることに成功した。

4. 結論と今後の展望

本研究を通じて、有機系核剤を用いたエリスリトールの過冷却制御に関する重要な物理化学的知見が得られた。脂肪酸による物理的なテンプレート効果、およびアミノ酸による分子間相互作用（水素結合と立体障害の制御）は、いずれもエリスリトールの実用性を飛躍的に高める手法である。

今後の課題としては、実用スケールでの熱輸送特性の評価や、1000 サイクルを超える長期運用時の熱的耐久性の検証が挙げられる。これらの知見を基盤とし、高密度蓄熱ユニットの設計指針を確立することで、産業界における廃熱回収プロセスの抜本的な効率化と脱炭素化の加速に貢献することを目指す。

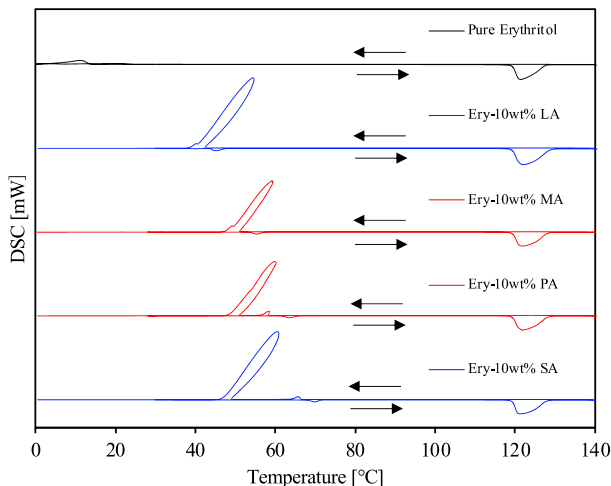


Fig.1 DSC curves of erythritol sample with 10 wt% of fatty acids.

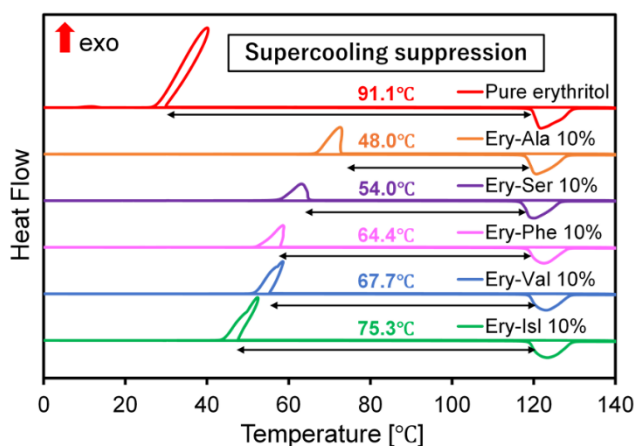


Fig. 2 DSC curves of erythritol with 10 wt% of amino acids.

報告書番号	09.23-24 地球環境-186	
研究テーマ	磁気熱電効果の定量・高空間分解能可視化技術の開発	
所属	役職	氏名
日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター	研究員	一色弘成

【申請書記載の目的】

磁性研究において磁気イメージングは極めて重要であるが、既存の方法には様々な制約があった。本研究では、原子間力顕微鏡を用いて素子内部の異常ネルンスト効果を直接的に可視化する、革新的な磁気イメージング法を開発する。そして、反強磁性ワイル半金属をはじめとする注目材料や素子に適用することで、材料評価・素子設計のための新しい知見を得る。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80 %)

本研究では、原子間力顕微鏡探針によって局所的に温度勾配を誘起し、異常ネルンスト効果を用いて磁気分極分布を可視化する容易かつ高空間分解能な磁気イメージング手法を開発した。空間分解能はおよそ 80 nm である。本手法を、漏れ磁場がほとんどゼロである反強磁性ワイル半金属 Mn_3Sn ナノ細線に適用し、クラスター磁気八極子ドメインの再配列を高空間分解能で直接可視化することに成功した。また、垂直磁気異方性を有する Pt-Co 多層膜においても面直磁化、そしてその多磁区構造のイメージングが可能であることを実証した。

【本文】

本研究で提案する方法の概略図を図 1 に示す。原子間力顕微鏡の探針を加熱した試料細線に接触させて局所的な温度勾配を誘起し、異常ネルンスト効果で生じる電圧を試料両端で検出する。接触モードで探針を走査することで、試料細線の異常ネルンスト効果の空間分布を可視化することができる。本研究では、様々な強磁性体に対して上述の方法を用いて、磁気イメージング法としての可能性を検証した。実験的に求めた空間分解能は、面内磁化に対してはおよそ 80 nm、面直磁化に対してはおよそ 150 nm である。本手法は、漏れ磁場を検出する磁気間力顕微鏡や NV センターを用いた磁気イメージング法とは本質的に異なり、磁性体の磁気輸送効果である異常ネルンスト効果を直接可視化することができる。これらの特徴から、これまでは取得不可能だった様々な情報を得ることができる。

本手法を、漏れ磁場がほとんどゼロである反強磁性ワイル半金属 Mn_3Sn の多結晶ナノ細線に適用し、その磁気分極であるクラスター磁気八極子のドメイン観察を試みた。図 2(a)–(c)に、 Mn_3Sn ナノ細線のトポグラフィ像および、磁場印加前後に取得した対応する異常ネルンスト電圧マップを示す。図 2(b)、(c)では、

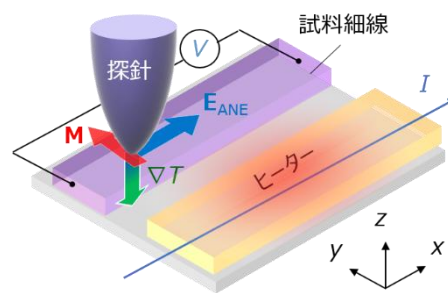


図 2. 本研究で提案する局所異常ネルンスト効果の測定法の概略図。

ゼーベック効果に起因する磁場非依存成分を差し引いている。このマップにおける正（負）の電圧は、対応する領域におけるクラスター磁気八重極モーメントが $+y$ ($-y$) 方向、すなわちナノワイヤの幅方向に沿って配向していることを示している。図 2(b) に示す初期状態では、数百 nm 程度の横方向サイズを持つ正負の極性領域が複数観測されており、多結晶粒内に閉じ込められた八重極ドメインがランダムに分布していることを示している。一方、図 2(c) は、 $+y$ 方向に 2 T の外部磁場を印加して八重極モーメントを飽和させた後、磁場ゼロに戻した状態で取得した異常ネルンスト電圧のマッピング像である。この状態では、多くの領域で八重極ドメインが $+y$ 方向に揃っていることがわかる。この結果は、反強磁性体である Mn_3Sn において磁気形状異方性がほとんど存在しないことを反映しており、ナノワイヤ幅方向に沿った残留八重極モーメントの出現を直接的に可視化したものである。さらに、図 2(c) における電圧分布の不均一性は、多結晶試料中の一部の結晶粒が異常ネルンスト効果に寄与していないことを示唆している。このように、本手法を使うことで、既存の方法では不可能だった多結晶 Mn_3Sn ナノ細線の新しい知見を得ることができた。

スピントロニクス分野において、面直磁化のイメージングは極めて重要である。垂直磁気異方性を持つ $[\text{Pt}/\text{Co}]_5$ 多層膜に本手法を適用し、面直磁化の可視化を試みた。図 3(a) に示すように、試料細線のエッジにおいては、有限の温度勾配 $\nabla_y T$ が誘起される。面直の外部磁場により一様に磁化させた $[\text{Pt}/\text{Co}]_5$ 細線に対する異常ネルンスト信号のマッピング像を図 3(c) に示す。磁気光学カー効果の測定により、この膜はゼロ磁場においては、面直磁化の多磁区構造を形成することがわかっている。ゼロ磁場において測定した結果を図 3(d) に示す。この時、信号の空間分布が複雑化しており、ゼロ磁場において一様でない多磁区構造が生じたことを示唆している。図 5(a) と (b) の差分である図 5(c) では、楕円形状の正負の信号のペアは磁気バブルが存在することが明白である。この実験により、本手法が面直磁化の検出にも有用であり、その多磁区構造の可視化も容易であることが明らかになった。

【成果のまとめ】

当初の予想を上回る、多くの成果が得られた。上述の Mn_3Sn の成果を *Phys. Rev. Lett.* 誌に発表した他、現在 2 報の論文を投稿中であり、さらに 2 報の投稿を準備中である。関連する研究について、これまでに 4 つの国際学会で口頭発表を行っており、磁性分野の国際学会 INTERMAG 2026 の招待講演が採択されている。また、研究の紹介の 1 報の記事を雑誌に寄稿した。

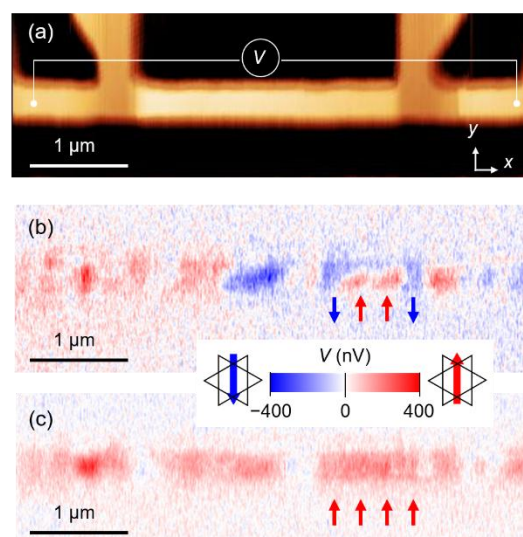


図 2. 多結晶 Mn_3Sn におけるクラスター磁気八重極ドメインの観測. (a) デバイスのトポ像. (b), (c) ワイヤ幅方向に外部磁場を印加した前後で取得した局所異常ネルンスト電圧マッピング像. ゼーベック効果に起因する磁場非依存成分は差し引いている。

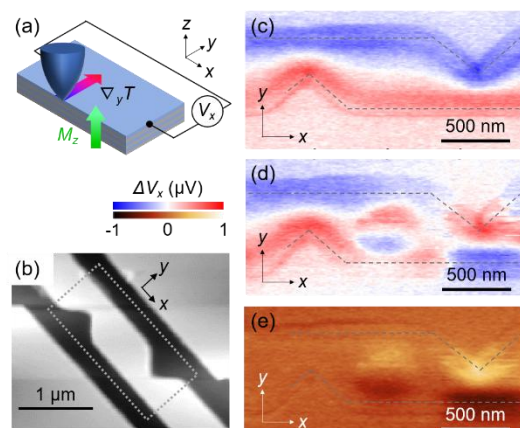


図 3. 面直磁化に対するイメージング. (a) 探針接触による面内温度勾配 $\nabla_y T$ 誘起の概略図. (b) 垂直磁化膜 $[\text{Co}/\text{Pt}]_5$ 素子のトポグラフィ像. 点線で囲われた領域が (c)–(e) の測定範囲である. (c) 外部磁場 250 mT により、磁化を面直方向に飽和させたときの異常ネルンスト信号マッピング像. (d) ゼロ磁場における同領域のマッピング像. (e) (d) と (c) 差分。

報告書番号	23・24地球環境－188	
研究テーマ	CO ₂ 排出量削減に向けた次世代型鋼構造建築物の設計体系創設	
所属	役職	氏名
東京科学大学 環境・社会理工学院建築学系	准教授	三井 和也
東京科学大学 環境・社会理工学院建築学系	教授	五十嵐 規矩夫

【申請書記載の目的】

CO₂排出量の観点から、構造材を鋼材から木材に置き換えた高層建築物が増加している。しかし、鋼材は安定的な強度や靱性を有しており、レジリエンスな社会を構築するには必要不可欠であるため、環境的な観点からも選択されやすい構造材へ転換していくべきである。本研究は鋼材の板厚を薄肉化した高強度薄板部材を鋼構造建築物へと適用し、鋼材消費量を削減することでCO₂排出量を削減する次世代型鋼構造建築物を提案している。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 70%)

本研究が完遂すると、鋼構造建築物で使用する鋼材量を半減できるため、建築物1棟あたりの構造要素の使用で排出されるCO₂排出量を35%削減可能と試算している。併せて、薄板部材の省スペース性を活用した運送効率改善によってもCO₂排出量の削減効果が期待できる。さらに、薄板部材は特殊技能が不要なねじや接着剤によって接合するため、建設現場の人手不足問題も解決可能であり、建築技術の乏しい国であっても即効性の高い技術となる。併せて、鉄骨加工量と人件費が大幅に削減されるため、建設コストの大幅削減も達成できる。

【本文】

本研究では「① 圧縮応力や曲げ応力を受ける形鋼単体の弾性座屈耐力とその最大耐力の関係性の明確化」、「② 形鋼により構成された組立材の力学モデルの作成と弾性曲げ座屈耐力の定量評価」、「③ ねじ接合部の耐力評価と次世代型の接着剤を活用した接合部の開発およびその定量評価」に取り組んでいる。

① 圧縮応力や曲げ応力を受ける形鋼単体の弾性座屈耐力とその最大耐力の関係性の明確化

図1に示す薄板部材では断面を構成する板要素が座屈現象を相互に拘束し合う相互拘束効果により、座屈現象が複雑に変化し、その座屈耐力の予測を困難なものとしている。また、その座屈現象は応力状態に応じて多岐に亘って変化する。例えば、薄板部材の座屈現象は、曲げ座屈や曲げねじれ座屈のような既知の座屈現象のみならず、図1で示したゆがみ座屈、局部座屈といった耐力評価が極めて困難な座屈現象が複数存在する。薄板部材で発生する局部座屈やゆがみ座屈といった座屈耐力算定を困難としている要因は、「板要素の相互拘束効果」であり、薄板部材の形状に応じて変化する拘束効果の程度が、座屈耐力変動に影響している。本項目では、「板要素の相互拘束効果」を定量的に表現できる変位関数を提案し、エネルギー法と呼ばれる理論的な手法により、この相互拘束作用のメカニズム解明を行っている。ここでは相互拘束効果により座屈耐力が上昇し、塑性化が期待できる形状と塑性化が期待できない形状が存在と塑性化が期待できる分類方法を提案し、その研究成果を査読論文として発表している。また、実際の構造物を想定した偏心荷重が座屈耐力や座屈挙動に及ぼす影響を、構造実験と有限要素法によって検証を行い、実際の構造物で作用するような複雑な応力状態であっても提案した評価法を応用することで妥当な評価が可能であることを示している。

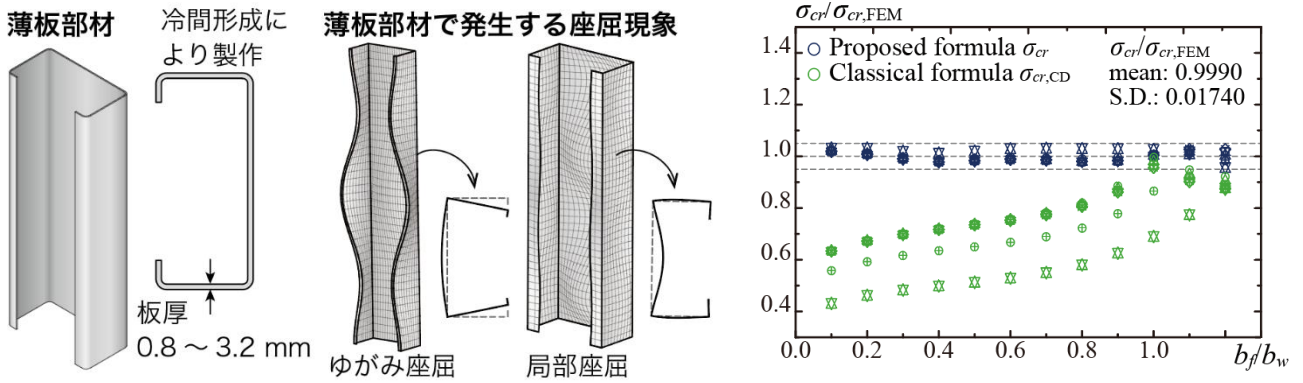


図1 薄板部材で発生する座屈現象と提案した評価式の有効性の検証結果

② 形鋼により構成された組立材の力学モデルの作成と弾性曲げ座屈耐力の定量評価

本項目では図2に示すような大きな荷重に耐えうる任意の断面構成の組立材に適用可能な弾性曲げ座屈耐力の定量評価手法の構築に取り組んでいる。耐力評価ではドリルねじ接合を材軸方向に連続的なせん断ばねに置換した力学モデルを提案し、この力学モデルに基づいて組立材の弾性曲げ座屈に関する耐力式を導出している。耐力式の妥当性は有限要素法による座屈固有値解析を行い、導出した耐力式の妥当性を検証している。また、組立材は2本~4本の単材で構成されることも多いため、提案式を応用することで求まる弾性曲げ座屈耐力の計算値と有限要素法解析の結果を比較し、図2のグラフで示す提案手法の有効性を検証している。有限要素法解析結果に対する提案式による評価の平均値は1.051と1.0に近い値であり、変動係数も0.054と小さい値であるため、構造物の用途に応じて断面形状が変化した場合であっても、提案する評価手法により柔軟に対応できることが確認されている。本項目の研究成果の一部は査読論文として発表している。

③ ねじ接合部の耐力評価と次世代型の接着剤を活用した接合部の開発およびその定量評価

薄板部材を活用した建築物を高層化すると、接合部に作用する荷重も増加し、必然的に部材と金物を接合しているねじに作用する荷重も大きくなる。さらに、複数の部材や金物が密集する接合部では、ねじにより部材間が密着できず隙間が生じ、ねじにはせん断力に加え、設計時より大きな偏心曲げが作用する状況が発生しうるため、これら影響に対する検討が必要となる。また、ねじ接合部の設計式は呼び径が4.8 mm以下の小径のねじにより平鋼を接合した1面せん断試験をもとに構築されている。したがって、薄板部材のような形鋼を接合した場合や、ねじ径やねじの間隔の影響は設計式に反映されていない。本項目ではねじに曲げせん断を作用させる一面せん断試験とねじ接合部の一面せん断実験を実施し、諸変数がねじ自体あるいはねじを使用した接合部の耐力および剛性を実験により検証している。ねじの耐力や剛性には多少のばらつきは認められるものの、せん断剛性は両対数軸に対して線形関係にあり、ねじの材長方向・幅方向の間隔 e や本数の影響はほとんどないことを確認し、簡略的に接合部の設計を行える可能性を見出した。さらに、次世代型の接着剤を活用した先駆的な接合部を提案している。この接合方法は特殊技能が不要で即効性の高い技術である。ここでは接着接合部の構造実験を実施するとともに、その耐力評価手法の提案も行っている。

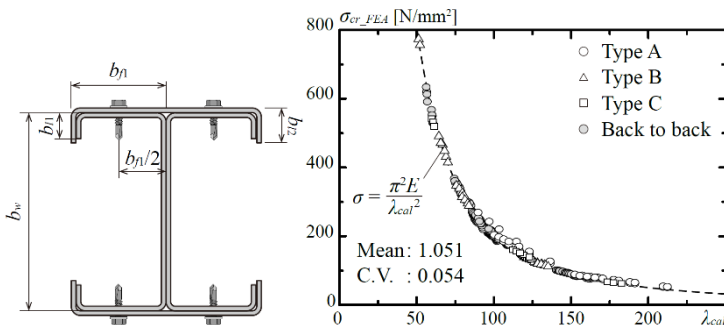


図2 組立材の耐力評価とその妥当性の検証結果

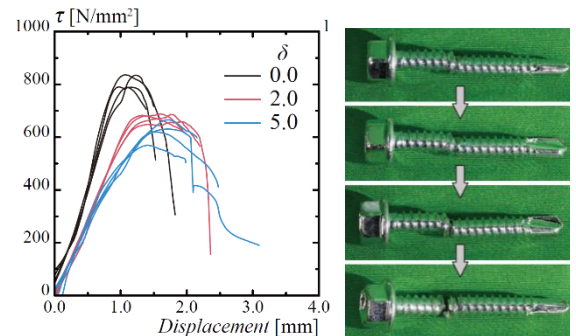


図3 ねじの耐力変化と破断状況

報告書番号	23-24 地球環境-189	
研究テーマ	CO ₂ ハイドレートを用いた高エネルギー密度の電力貯蔵装置	
所属	役職	氏名
北見工業大学 工学部 地球環境工学科	教授	小原 伸哉

【申請書記載の目的】

本研究は、低温廃熱や外気などの未利用エネルギーで運転する、寒冷地に適用可能な電力用蓄電池に関するもので、以下のニーズに対応するものである。①「低温廃熱の回収」：例えば国内で概ね 200℃以下の低温廃熱は、1 次エネルギー消費のおよそ 7 割を占めており、高効率で電力に変換する技術が求められている、②「寒冷地の低温環境でも使用できる蓄電池」：寒冷地では冬季にエネルギー需要が多いが、変動再エネを安定化するための、自己放電が無く低温でも高い充放電効率を有する蓄電池がない、③「安価な蓄電池」：従来の電力用 2 次電池は高価な上に、充放電回数が増加すると性能が低下するためリプレースをするため経済性が悪い。そこで本研究の目的は、低温廃熱及び未利用エネルギーを利用して、低温環境でも性能（充放電効率、自己放電、リプレース）が良く、価格の安い電力用蓄電池を開発して、クリーンな変動再エネをグリッドに大量に導入できるようにすることである。

【研究成果】（研究計画に対する達成度： 90 %）

低温廃熱及び未利用熱を用いて運転可能な、物理電池の技術可能性を確認し、これまでにない熱サイクル（CO₂ ハイブリッド冷凍発電サイクル）を発明した。本サイクルを特許化した上で、京都大学イノベーションキャピタルと創業準備をしている。概ね 200℃以下の低温廃熱を用いて、競合する有機ランキンサイクルを大きく上回ると予想されるハイブリッドサイクルを発明したことで、今後の実用化により廃熱利用、寒冷地でも高性能、自己放電が無い蓄電及び発電システムを提供することで、社会・環境技術への貢献ができると考えている。

【本文】

1. 研究背景の確認と目的

カルノーサイクルの理論効率は 2 つの熱源温度で決まってしまう、100℃以下の低温廃熱では 4, 5%ほどの電力変換しかできない。このため、例えば熱機関のハイブリッド化、化学反応を利用するなどの単純な熱機関に依らない排熱回収技術の検討を要する。そこで本研究では、二酸化炭素でエネルギー貯蔵するハイブリッド冷凍・発電サイクル（CHRP）を考案し、基礎実験と解析から可能性を明らかにした。

2. 低温廃熱蓄電・発電システム(CHRP)の獨創性

図 1 に示すように、膨張弁の代わりに膨張機を設置して、膨張機に入る前の液体 CO₂ を一時貯蔵することでエネルギー貯蔵し、時間をずらして膨張機へ供給することで外部仕事を得る。この際に、膨張機に供給する液体 CO₂ を外部からの低温廃熱で超臨界 CO₂ の状態になるまで加熱する。冷凍サイクルをベースに大きな膨張仕事を得られるよう、低温廃熱で膨張機入口の CO₂ を加熱することで、状態点（図 1 中の④）を制御する。

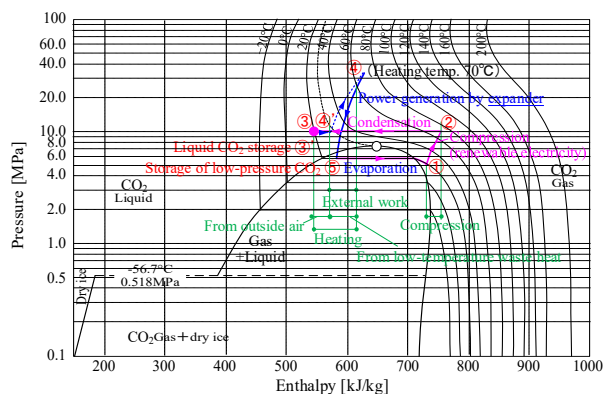
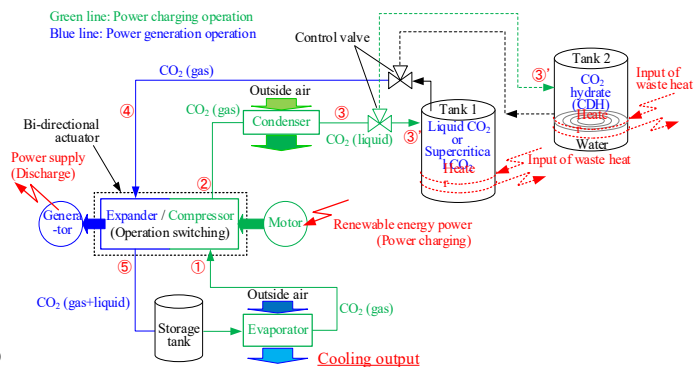
Fig. 1 Pressure-enthalpy diagram for a CO₂ Rankine cycle and CHRP.

Fig. 2 Components of the proposal system (CHRP).

3. システムの構成

図 2 は CHRP の構成で、低温側熱源による熱で液体 CO₂ 及び CO₂ ハイドレートを生成し、高温側熱源による熱で液体 CO₂ 及び CO₂ ハイドレートから CO₂ の気化及び解離を行う。CO₂ の液化及び気化と、CO₂ ハイドレートの生成・解離は Tank 1 及び Tank 2 で行われる。Tank 1 ではおよそ 10°C 以上の温度で CO₂ を貯蔵し、Tank 2 では 10°C を下回る温度で CO₂ を貯蔵する。

CHRP は充電運転と発電運転を交互に運転するが、図 2 中の緑色の線は充電運転で、青色の線は発電運転である。図中の Storage tank には発電運転後の低圧 CO₂ ガスが貯蔵される。双方向アクチュエータでは、充電運転の際にはバック中の CO₂ を電動モーターにより圧縮して凝縮器へ供給し、発電運転の際には高圧 CO₂ を膨張機に供給して仕事を得的。充電運転では CO₂ を圧縮した後に凝縮器を通過することで、液化 CO₂ もしくは超臨界 CO₂ に相変化させて Tank 1 に貯蔵する。また、CO₂ ハイドレートによりエネルギーを貯蔵する場合は、水が含まれる Tank 2 に貯蔵する。システムから出力する冷熱は、発電運転の際に CO₂ を気化させた後に蒸発過程から出力する排熱である。

4. 結論

低温廃熱の回収割合が従来技術よりも大きく上回る、ハイブリッド冷凍・発電サイクル (CO₂ hybrid refrigeration and power generation cycles : CHRP) をデザインして、その基本性能を基礎的な実験と解析に基づいて提案した (特許出願中)。CHRP の基本原理は、冷凍サイクルに、外部の低温廃熱を用いた廃熱加熱・膨張仕事を組み合わせた、独自の新しい熱サイクルによるものである。新しいサイクルでは、冷凍サイクルで生成した液体 CO₂、もしくは液体 CO₂ を外気でさらに冷却することで得られる CO₂ ハイドレートでエネルギー貯蔵できる。液体 CO₂ でエネルギー貯蔵するシステムを CO₂ cycle と呼び、CO₂ ハイドレートもしくは CO₂ ハイドレートと液体 CO₂ でエネルギー貯蔵するシステムを CDH cycle と呼ぶ。

・効率

低温廃熱による加熱温度 60°C、最大圧力 25~30MPa、外気温度 15~25°C 程度とすると、解析結果から、CO₂ cycle の理論効率は 35.2%、CDH cycle では 40.7% であった。したがって CHRP の理論効率は、通常のランキンサイクルに対して 2.5~2.9 倍も高くなる。低温排熱の回収用の実用的なランキンサイクルの効率は、カルノーサイクルのおおよそ半分程度であることが知られている。例えば、20°C と 60°C の熱源を有機ランキンサイクルに適用すると、実際の発電効率は 6% 程度である。一方、CHRP の実用的な効率は、CO₂ cycle でランキンサイクルのおおよそ 3.5 倍、CDH cycle ではおおよそ 4.4 倍であった。したがって CHRP は、高効率の低温廃熱回収技術として有望な技術と考えられる。

報告書番号	23・24地球環境-370		
研究テーマ	工場排熱エネルギーを高効率で輸送する蓄熱材粒子の創製		
	所 属	役 職	氏 名
	奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科	教授	網代広治

【申請書記載の目的】

本研究は、工場排熱エネルギーを高効率に蓄熱し、流動性を保ったまま輸送可能な蓄熱材料の創製を目的とした。蓄熱成分を微粒子化し、極薄高分子層で機能制御する新規設計を採用し、Y字型ポリマーによる被覆型粒子設計と、多価アルコールを高分子量化する分子設計の二つを柱とした。これにより融点 150～250℃域に対応する新規蓄熱材料を創製し、暖房・給湯・発電分野への応用基盤を示すことを目指す。

【研究成果】（研究計画に対する達成度： 100 %）

本研究では、「Y字型ポリマー」による被覆型粒子設計と、「多価アルコール」を高分子量化する分子設計の二本柱により、工場排熱エネルギーの高効率な蓄熱および輸送を可能とする基盤技術を確立した。極薄高分子層による被覆によって相変化挙動を保持した粒子安定化を実証するとともに、流動性と耐久性を両立する材料設計を実現した。これらの成果は、未利用排熱の有効活用による省エネルギー化やCO₂排出削減に貢献するものであり、暖房・給湯・発電分野への社会実装が期待される環境技術として高い意義と将来性を有する。

【本文】

本研究は、工場から排出される未利用の排熱エネルギーを高効率に回収・蓄積し、さらに流動性を維持した状態で輸送可能な材料の創製を目的として実施した。産業分野において発生する排熱は、その多くが十分に活用されないまま環境中に放出されており、エネルギー利用効率向上の観点から有効な回収・再利用技術の確立が強く求められている。特に、潜熱蓄熱材は高いエネルギー密度を有する有望な材料群であるが、実用化に向けてはいくつかの課題が指摘されてきた。従来の潜熱蓄熱材では、蓄熱成分の漏出防止や形態安定性を確保するために、厚い被膜を有するマイクロカプセル構造が広く用いられてきた。しかしながら、このような構造では被膜重量の増大により単位質量あたりの蓄熱容量が低下するだけでなく、粒子間の凝集や流動性の低下を招く場合が多い。その結果、蓄熱材としての性能と、輸送・取り扱い性の両立が困難であるという問題が顕在化していた。本研究では、これらの課題を根本的に解決するために、蓄熱成分そのものを微粒子化し、従来とは発想の異なる極めて薄い高分子層によって機能を制御するという新たな材料設計指針の確立を目指した。すなわち、被膜を単なる保護層としてではなく、分子設計に基づく機能性層として最小限に導入することで、蓄熱機能を最大限に活かしつつ、流動性および耐久性を両立可能な蓄熱材料の実現を図った。

まず第一に、本研究では分子形状そのものを設計要素として活用するアプローチとして、Y字型ポリマーによる被覆型蓄熱粒子の創製に取り組んだ (Figure 1)。具体的には、フット部に長鎖アルキル基を有するポリ (メタクリル酸ステアリル) を配置し、アーム部にポリ乳酸を導入した新規 Y字型共重合体を設計・合成した。この高分子は溶液中において自己組織化的にナノ粒子を形成し、アルキル鎖に由来する相変化挙動を保持したまま、蓄熱粒子として機能することが確認された。さらに、本研究では粒子表面においてポリ乳酸のステレオコンプレックス化を形成し、分子間相互作用を利用した表面構造の安定化を図った。その結果、微粒子化した蓄熱成分を極めて薄い高分子層で被覆したにもかかわらず、粒子形態は約 200 °C近傍まで維持され、高い耐熱性が付与されることが明らかとなった。これらの結果は、被膜厚を最小限に抑えつつ、蓄熱機能と粒子形態安定性を同時に実現できることを示すものであり、従来の厚膜カプセル化とは本質的に異なる新たな粒子設計指針を提示するものである。

第二に、本研究では蓄熱成分そのものに着目し、多価アルコールを高分子量化するという分子設計アプローチを展開した。具体的には、マンニトールおよびペンタエリスリトールの誘導體を高分子側鎖として導入した新規高分子を合成し、その熱特性および材料挙動を詳細に評価した (Figure 2)。この手法により、低分子蓄熱材で課題となっていた揮発性や移行性を効果的に抑制しつつ、相変化に由来する蓄熱挙動を材料内部に安定に保持できることを明らかにした。さらに、多価アルコール由来の水素結合を介した分子間相互作用を活用することで、分子運動性および相変化挙動を精密に制御できる点も本アプローチの特徴である。この分子設計により、流動性と耐久性を両立可能な蓄熱材料の創製が実現され、粒子化に依らずとも蓄熱機能を発現できる新たな材料設計の可能性が示された。

これら二つの成果は、「蓄熱成分をいかに薄く、かつ合理的に機能化するか」という共通の設計思想に基づくものであり、粒子レベルおよび分子レベルの双方から高効率蓄熱材料の実現可能性を示すものである。本研究により、従来の厚膜カプセル化に依存しない、新たな蓄熱材料設計の選択肢を提示することができた。以上の成果は、工場排熱エネルギーの回収・輸送を可能とする蓄熱材料開発において、基盤的かつ汎用性の高い設計指針を提供するものであり、今後のスケールアップ検討や実装研究を通じて、暖房・給湯・発電分野への応用展開が期待される。

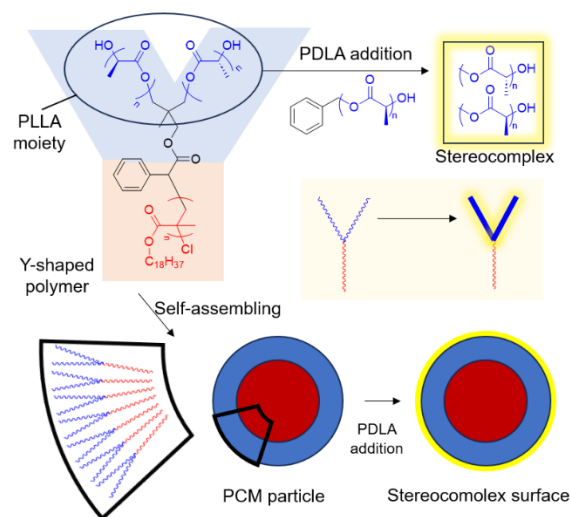


Figure 1. Schematic illustration of Y-shaped copolymer particles preparation and PLA stereocomplexation at particle surface. (Reproduced from K. Hayase et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **719**, 137037, ©2025, with permission from Elsevier.)

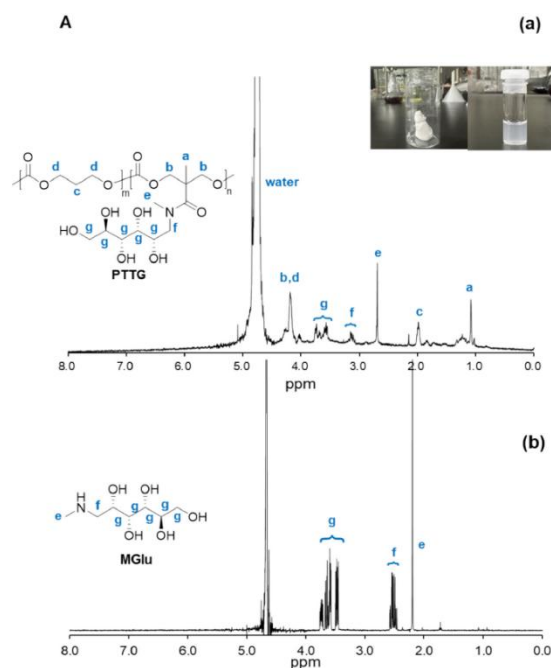


Figure 2. ^1H NMR spectra of PTTG (a) and MGlu (b). (Reproduced from A. Khankhuan et al., *Int. J. Biol. Macromol.*, **283**, 137830, ©2024, with permission from Elsevier.)

報告書番号	14.24 地球環境-191		
研究テーマ	金属錯体担持中空銅ナノ粒子触媒による高効率 C ₂ H ₄ 製造技術の開発		
	所 属	役 職	氏 名
	東北大学 材料科学高等研究所	特任助教	刘 騰義

【申請書記載の目的】

カーボンニュートラル社会の構築は、現在、世界的に喫緊の課題となっている。その中で、CO₂を価値ある化学物質へと変換する電気化学的還元法は、比較的穏やかな条件下で反応を進行させることができる手法として注目されている。CO₂還元反応 (CO₂RR) の生成物のうち、エチレン (C₂H₄) はポリエチレンをはじめとする工業製品の製造において重要な中間体であり、その選択的かつ効率的な生成が求められている。

本研究では、CO₂からC₂H₄への反応経路を「CO₂→CO」および「CO→C₂H₄」の二段階に分割するタンデム反応戦略に着目し、中空銅ナノ粒子と金属フタロシアニン (M-Pc) を組み合わせた電気化学触媒系の構築を目的とした。

具体的には、CO₂→CO過程においては、当研究室で見出したM-Pc系触媒を用いてCO₂を高効率にCOへ変換し、続くCO→C₂H₄過程では中空銅触媒を用いて反応を促進する。

中空構造の導入により、生成したCOを一時的に捕捉・滞留させることでCO被覆率の向上を図るとともに、三相界面の増加によって反応効率の向上を目指した。本研究を通じて、CO₂→CO→C₂H₄電気触媒反応の基礎的理解を深め、将来的なCO₂資源化技術の発展に資する知見を得ることを目的とする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 70%)

助成期間中に、CO生成に対して高い選択性を示す金属フタロシアニン系触媒の設計・開発を行った。あわせて、中空銅ナノ粒子とCoフタロシアニン (CoPc) を組み合わせたタンデム触媒電極を作製し、COからC₂H₄への高効率な変換挙動を確認した。さらに、電気化学測定および分光学的解析を通じて、反応中間体の挙動や界面反応機構に関する知見を得た。

これらの成果に基づき、学術論文9報を執筆し、現在までに5報が掲載済み、残る4報が査読中である。また、海外学会2回を含む学術集会において研究成果を発表した。

本研究は、CO₂資源化に向けた電気化学触媒設計に対して、有効な指針を示す成果であると考えられる。申請時に掲げた「CO₂→CO→C₂H₄」の二段階反応に基づくタンデム触媒戦略のうち、助成期間中は主として前段階であるCO₂→CO過程の高効率化と、その基盤となる触媒設計および反応機構の解明に重点を置いて研究を進めた。その結果、CO生成に関しては当初の計画を概ね達成する成果が得られており、一方で後段のC₂生成反応については、現在構築した触媒系を基盤として継続的に検討を進めている段階にある。

【本文】

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、CO₂を有用化学品へと変換する電気化学的還元反応 (CO₂RR) は重要な研究課題の一つとなっている。本研究では、最終的なC₂化学品の合成を視野に入れ、その基盤過程となる「CO₂を高効率にCOへ変換する触媒系の構築」に着目し、体系的な検討を行った。

金属フタロシアニン (M-Pc) 触媒を中核とし、分子設計、担体構造設計、ならびに電極界面設計を統合的に最適化することで、CO選択率99%以上、かつ1 A·cm⁻²級の高電流密度を達成した。

さらに、中空炭素材料を触媒担体として導入し、その場分光法による解析を行うことで、反応中間体の挙動および反応機構に関する理解を深めることができた。また、本研究で得られた触媒設計の考え方を、

水素発生反応 (HER) や金属空気電池といった他の電気化学系へ展開し、金属フタロシアニン触媒に共通する設計指針を示した。これらの成果は学術的な評価にとどまらず、大学広報や外部メディアを通じて紹介されるなど、社会的にも一定の関心を集めている。

上記の成果を踏まえ、2025年度には計9報の学術論文を発表し、そのうち第一著者として国際誌 (Adv. Sci., Appl. Catal. B, Small など) に5報を掲載した。さらに4報が現在査読中である。これらの研究は東北大学の学内メディアに3度取り上げられ、『日刊工業新聞』(2025年9月4日)にも特集記事として掲載されるなど、幅広い反響を得ている。現在は、本研究で確立した高効率CO生成触媒系を基盤として、銅ナノ粒子触媒とのタンデム触媒系を構築し、C₂生成反応の実現に向けた研究を継続している。

2025年度論文一覧 (貴財団の助成による研究成果)

No.	論文題目	雑誌名	状況	備考	URL
1	Breaking the Single-Molecule Paradigm: Multilayer Cobalt Phthalocyanine/Carbon Core-Shell Structure as the Superior Active Unit for CO ₂ -to-CO Electroreduction	Applied Catalysis B: Environment and Energy	掲載済	第一著者	https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2025.125852
2	Surface Charge Transfer Enhanced Cobalt-Phthalocyanine Crystals for Efficient CO ₂ -to-CO Electroreduction with Large Current Density Exceeding 1000 mA cm ⁻²	Advanced Science	掲載済	第一著者	https://doi.org/10.1002/adv.202501459
3	Ampere-Level Electrosynthesis of CO via Well-Defined Pyridinic-N Incorporated Cobalt Phthalocyanine	Small	掲載済	第一著者	https://doi.org/10.1002/sml.202507824
4	Realizing Ampere-Level Electrochemical CO ₂ Reduction Using Gas Diffusion Electrodes	ACS Electrochemistry	掲載済	第一著者	https://doi.org/10.1021/acselectrochem.5c00318
5	Spray-Grown Crystalline Phthalocyanine-Based Electrode for High-Performance Electrochemical CO ₂ Reduction	ECS Meeting Abstracts	掲載済	第一著者	https://doi.org/10.1149/ma2025-02532564mtgabs
6	Towards Activity Prediction: Unveiling the Role of Intra/Intermolecular Balance in Fe-N-C Catalysts for Hydrogen Evolution	Advanced Synthesis & Catalysis	査読中	第一著者	
7	Inner-Outer Surface Synergy Enables Local Proton Enrichment for Promoting CO ₂ Methanation on Cobalt Phthalocyanine	New Carbon Materials	査読中	第一著者	
8	Strategically Advancing Semiconducting Phthalocyanines as High-Performance Electrocatalysts for Electrochemical CO ₂ Reduction	ACS Applied Electronic Materials	査読中	第一著者	
9	Water-Activated Paper Batteries: Toward Realizing Safe, Sustainable, and High-Performance Wearable Sensing and Emergency Power Sources	ACS Applied Electronic Materials	査読中	共著者	

東北大学ニュース掲載①

(URL : https://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/achievements/press/2025/20250408_001951.html)

東北大学ニュース掲載②

(URL : https://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/achievements/press/2025/20250901_002028.html)

東北大学ニュース掲載③

(URL : https://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/achievements/press/2025/20251015_002050.html)

日刊工業新聞ニュース／新聞報道

(URL : <https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00759402>)

報告書番号	23-24地球環境-193		
研究テーマ	水電解水素製造における革新的電極触媒の開発		
	所 属	役 職	氏 名
	千葉大学大学院工学研究院	教授	中村 将志
	東京農工大学大学院工学研究院	助教	遠藤 理

【申請書記載の目的】

再生可能エネルギーを利用した水電解において、アニオン交換高分子を用いた水電解が期待されている。電極触媒には、高コストな貴金属だけでなく卑金属も利用できるが過電圧が大きい。本研究では、申請者が発見した界面の疎水性・親水性場による電極反応の高活性化を進展させ、界面の疎水的・親水的相互作用を制御した界面とする。水電解の実用化に向け、水電解反応に高活性な電気二重層構造を構築する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80 %)

Pt 単結晶電極に水素極活性が向上する Purine を修飾し界面構造を赤外分光および表面 X 線回折から明らかにし、吸着した Purine 周囲の水素結合形成が水素極活性に有効であることを示した。さらに Pt 電極での知見から Pt 微粒子触媒においても活性化を実現した。Ni 電極においても種々の有機物修飾や高分子アイオノマーを修飾し水素極活性を向上する界面構造を明らかにした。Ni 電極では Ni 酸化物構造が活性化には重要であり、有機物修飾によっても酸化物還元が抑制されるものと考えられる。

【本文】

水素社会の実現に向け、再生可能エネルギーを利用した水電解が期待されている。近年、アニオン交換膜の耐久性やイオン伝導が向上したため、アニオン交換高分子を用いた固体高分子膜(PEM)水電解が期待されている。水電解反応はアノードにおいて酸素発生反応(OER)、カソードにおいて水素発生反応(HER)が起こる。アニオン交換膜を用いるようなアルカリ条件では、OER と HER の両電極お過電圧が大きいことが問題となっている。電極触媒には、アノードには Ir、カソードには Pt などの貴金属が高い活性を示す。一方、アルカリ条件においては、卑金属も高い耐久性を示す。このため Ni をベースとした合金触媒の開発が進められている。貴金属はコストや資源量の問題から触媒使用量の削減が必要であり、卑金属についてもエネルギー効率の観点から触媒活性の向上が求められている。本研究では、これらの電極触媒の活性化を目指した。近年、電極表面に有機物を修飾することにより電極反応が活性化することが報告されたおり、活性化メカニズムを明らかにし水電解反応に高活性な界面構造を提案することを目的とした。

はじめに Pt 単結晶電極に Purine 塩基を修飾し HER 活性の向上を試みた。5 種類の Purine 塩基をアルカリ溶液中に添加し HER 活性を評価したところ、いずれの Purine 塩基においても Pt(110)が高活性となり、Purine が最も高い HER 活性を示し、添加前の 3.4 倍であった。高活性を示した Purine を修飾した Pt(110)電極の赤外分光測定を実施したところ、Purine に帰属できる吸収バンドを観測し、電極電位によってバンド強度が変化した。可逆的な強度変化であり、Purine 分子の酸化還元反応ではなく分子配向が電極電位により変化していることが明らかとなった。さらに界面構造を明らかにするために Pt(110)電極を用いて表面 X 線回折

測定を実施した。赤外分光の結果と同様に電極電位依存性があり、Purineの窒素原子でPt表面に吸着していることがわかった。さらに吸着したPurine周囲に水和水が存在し、この水和水は水素結合を形成している。反応物である水分子の供給や生成物であるOH⁻の拡散もHER活性に影響を与える。このため水素結合ネットワークによりグロツタス機構と呼ばれる特異なOH⁻移動が促進され、HERが向上すると考えられる。

このように単結晶Pt電極の研究により、Pt(110)のようなステップ構造を有する表面に修飾したPurineがHER活性向上に有効であることを示した。次に、この結果をナノ粒子触媒に展開することを試みた。市販のPt/C触媒に乾燥空気中での加熱と酸化処理により表面上に欠陥のある構造を構築した。Fig. 1(a)に未処理のPt/C、573 Kで加熱処理したPt/C、H₂O₂酸化処理および573 Kで加熱処理したPt/Cの0.5 M H₂SO₄中のCVを示す。

0.05~0.45 Vの水素吸着領域では、加熱されたPt/Cは0.12 Vと0.27 Vでシャープなピークが確認できる。それぞれのピークは(111)テラスと(100)エッジに形成された(111)ステップでの水素の吸着/脱着である。Fig. 1(b)は0.1 M LiOH中における各Pt/C触媒のCVである。アルカリ溶液中においても0.2~0.4 Vにおけるピークが、熱処理によりシャープになった。以上からPt/Cの加熱はPt表面に欠陥構造を形成することができることを示唆している。Figs. 1(c)および1(d)にcaffeineおよびpurineを添加したLiOH中のPt/CおよびH₂O₂-Pt/CのHER活性を示す。欠陥構造を構築したPt/Cは、未処理のPt/Cと比較して面積比活性および質量活性が約2.3倍向上した。表面に構築した欠陥構造がHERを活性化したと考えられる。酸性溶液中においてHER反応の中間体である吸着Hは、(111)ステップおよび(100)ステップに観察されている。これらのステップ構造は、アルカリ溶液中でも吸着Hを安定化するものと考えられ、水の分解を促進することが示唆される。Pt/CおよびH₂O₂-Pt/Cに対するHER活性は、どちらのPt/Cでもw/o < caffeine < purineの序列となった。最も活性が高かったH₂O₂-Pt/Cのpurine添加は、無添加LiOH中のPt/Cよりも約3.0倍HER活性を活性化した。また、purineを添加したものを比較してもH₂O₂処理したPt/Cのほうが高く、欠陥構造にpurineが作用することで活性化されたと考えられる。

さらにNi電極に種々の有機物修飾や高分子アイオノマーを修飾しHER活性を向上する界面構造を明らかにした。Ni電極ではNi酸化物構造が重要であり、有機物修飾によってもHER活性が向上した。

Ni単結晶表面のHER活性を向上させるために、有機物修飾を試みた。アニオン交換高分子であるQPAF-4未修飾はFig. 9と同様な電位サイクル依存性である。QPAF-4を修飾すると未修飾と比較し活性が低下した。一方、QPAF-4(pip)では活性が向上し異なる乾燥温度においても活性が向上した。トリメチルアンモニウムと比較しピペリジニウムは疎水的なカチオンであり、アルカリ金属イオン依存性において疎水的なCs⁺で活性が向上した結果と一致した。このように界面にアニオン交換アイオノマーを修飾することによりHER活性を向上させることに成功した。

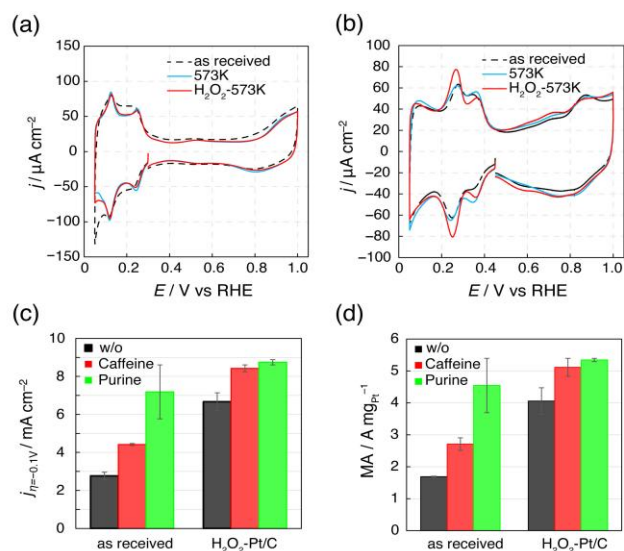


Fig. 1 (a) CVs of Pt/C, Pt/C heated at 573 K and Pt/C treated by H₂O₂ and heated at 573 K in (a) 0.5 M H₂SO₄ and (b) 0.1 M LiOH. (c) Specific and (d) mass HER activity of Pt/C and H₂O₂-Pt/C adding caffeine or purine at -0.1 V.

報告書番号	21-22 副産物—181		
研究テーマ	天然有機物による製鋼スラグ改質土の固化阻害反応の解明		
	所 属	役 職	氏 名
	東京大学 大学院工学系研究科 原子力専攻	助教	戸田賀奈子

【申請書記載の目的】

本研究は、カルシア改質土の固化阻害因子として土壌有機物の影響を解明することを目的とする。特に、高 pH 環境における天然有機物の構造・反応性と Ca、Si との相互作用を評価し、有機物がポズラン反応をどのように阻害するかを明らかにする。これにより、浚渫土の改質技術の適応拡大と製鋼スラグの利用促進を目指す。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 75%)

本研究は、中性子小角散乱(SANS)、X線小角散乱(SAXS)、高分解能質量分析(FT-ICR MS)を用いて、土壌有機物の何が、どのようにカルシア改質土の固化阻害を生じさせているのか検討した。本研究により、カルシア改質土における土壌有機物による固化阻害反応の特徴が、どのような土壌有機物が固化阻害反応に影響する可能性があるのか示唆ができたことにより、今後のカルシア改質土の効果的な改質方法の提案の実現に資する研究となった。

【本文】

土壌有機物の一つの画分であるフミン酸試薬の PAHA を用いて評価した中性および高アルカリ pH における凝集構造の違いは、カルシア改質土が作製される高イオン強度環境の場合、高 pH になるとその凝集体のサイズが大きくなることが示唆された。そのような高 pH 環境の元、複数の浚渫土から得られたフミン酸の凝集構造を評価した。この評価は、カルシア改質土としたときの強度発現が 250 kPa 以下、あるいはそれ以上となる浚渫土 D、F、G、H、および浚渫土 B、E に含まれるフミン酸の特徴を比較するために実施した。各試料のフミン酸凝集体の回転半径(R_g)や散乱曲線の勾配(P)は、浚渫土 D、F、G、H および浚渫土 B、E にそれぞれ共通する特徴が認められず、SANS で評価できる 20~1000 Å のサイズ範囲のうちでは、強度発現を阻害する土壌有機物の特徴が表れない結果となった。ゆえに、浚渫土に含まれる土壌有機物の分子サイズは固化阻害を引き起こす要因にならないことが示唆された。

加えて、模擬土壌有機物(PAHA)を用いた C-S-H の合成試験において、有機物影響により C-S-H の生成が阻害された系、すなわちポズラン反応が土壌有機物に阻害されている系の試料の凝集構造の評価を行なった。その結果、C-S-H の生成阻害が生じている場合においては、PAHA と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、そして PAHA と非晶質シリカの凝集体の合算でおおよそ説明ができることが明らか(図 1)となり、加えて、サイズ領域の小さい範囲においては、C-S-H 様の構造が生成していることが示唆された。これは、PAHA が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や非晶質シリカと反応しており、微小な C-S-H 粒子ができているものの、C-S-H の生成反応が進行しない状況になっていることを示唆している。

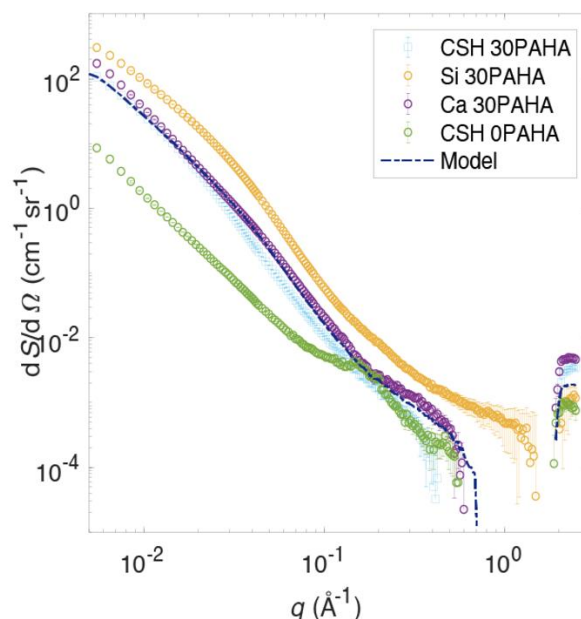


図 1 SAXS の測定から得られた散乱曲線と、Si 30PAHA と Ca 30PAHA を用いた CSH 30PAHA に含まれる凝集構造の線型結合フィッティング結果(Model)。

最後に、C-S-H の生成反応を阻害する模擬土壌有機物に対して、その分子組成的特徴を FT-ICR MS を用いて明らかにし、もっとも C-S-H の生成反応の阻害をしやすい PAHA に含まれる分子組成の中で、官能基を構成する N、P、S や O の数が、C-S-H の生成阻害を PAHA よりも生じにくい Lig や LigS よりも多いことから、官能基がより多い構造を持つもののほうが、C-S-H の生成阻害を発生させていることがデータ解析からも確認できた。さらには、FT-ICR MS を用いて、実際の浚渫土に含まれる土壌有機物の特徴づけも可能であることが確認された。

以上より、土壌有機物の何が、どのようにカルシア改質土の固化阻害を生じさせているのか統合して考察すると、浚渫土に含まれる土壌有機物の分子サイズは、固化阻害を引き起こす要因にはならないことが示唆された。出発物質の溶存を阻害する可能性のある土壌有機物は、その高分子的特徴により固化阻害を生じている可能性が考えられていたが、全ての浚渫土に含まれる土壌有機物の分子構造に大きな違いはなかった。しかしながら、SAXS による C-S-H の生成阻害を模擬した試料においては、土壌有機物は C-S-H の出発物質である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や非晶質シリカが共存する場合に凝集体を作成し、C-S-H の生成を阻害することが示唆された。加えて、それは土壌有機物の高分子構造において、様々な官能基を持つためであることが、高分解能質量分析の解析結果から示唆された。今後の展望としては、様々な浚渫土に含まれる土壌有機物を用いた追加の実験に、さらにバックアップされた議論とすることが望まれる。

報告書番号	22-23 資源循環-182	
研究テーマ	沿岸域の藻場拡大に向けた陸域由来の鉄及び有機物の動態評価	
	所 属	役 職
	東京大学大学院農学生命科学研究科農学国際専攻	教授
	有明工業高等専門学校創造工学科	教授
	東京大学大学院農学生命科学研究科農学国際専攻	准教授
		氏 名
		山本 光夫
		劉 丹
		中西 啓仁

【申請書記載の目的】

製鋼スラグと堆肥（腐植物質）を利用した鉄供給による藻場修復・造成技術は、ブルーカーボン増加への寄与が期待されるが、最適な海域への技術導入（事前評価）手法確立が必要であり、陸域から沿岸域への鉄動態と海域環境との関係性理解が重要である。本研究では、水田土壌や水田排水・河川中の鉄動態、海藻分布調査、稲の採取・遺伝子解析、海藻培養試験を行い、水田由来の有機態鉄が藻場形成に与える影響の評価を目的とする。

【研究成果】（研究計画に対する達成度：85%）

鉄動態・海藻分布調査より、水田土壌・水田排水が流れ込む河川底質の鉄含有量は、影響を受けない河川底質のそれよりも多く、河川中鉄濃度も高いことが示され、河口域の海藻密度も高い可能性が示唆された。稲の遺伝子解析からは、水田水管理における落水後は根の部分で鉄欠乏状態であることが示唆され、水田の水の存在が土壌中の鉄を溶出しやすい状態にしている可能性が示された。海藻培養試験では、有機態鉄が海藻成長促進に効果があることが改めて示され、水田由来の有機態鉄が藻場形成影響を与えている可能性を指示する結果が得られた。

【本文】

研究方法

本研究は、①水田土壌及び水田排水・河川における鉄・有機物の動態と海藻分布の関係評価、②稲による鉄の吸収及び水田由来の鉄の海藻への吸収過程の理解、③海藻培養試験に基づく総合評価の3テーマで進めた。これまで藻場造成実証試験を行ってきた北海道増毛町での調査と海藻培養試験の実施により、フィールドと室内試験の両方から総合的な評価を行った。①では、北海道増毛町に広がる水田を対象とし(Fig. 1)、水田土壌中の鉄含有量分析、水田流入・排水中の鉄（全鉄、溶存鉄）、栄養塩（窒素、リン）等の季節変動、また水田排水が流れ込む河川河口付近の海藻分布のモニタリング（ドローン撮影）を行った。②では、水田中の稲の採取・遺伝子発現解析を行い、水田内の水口・水尻付近から採取した稲についての解析を通して、水田由来の鉄の海域への供給との関係について検討した。③では、海藻（孢子体）を利用した海藻培養試験を実施した。条件としては、河川底質より抽出した複数の腐植物質と標準鉄を添加する条件で培養を行い、有機態鉄の海藻への取り込み評価を行うこととした。



Fig. 1 河川・海域、水田における調査測点図

結果と考察

① 水田土壌及び水田排水・河川における鉄・有機物の動態と海藻分布の関係評価

フィールド調査は、2023年4月・6月・8月、2024年4月・6月の5回行った。水田土壌および水田からの排水が流れ込む河川（ポンオタルマナイ川）底質中の鉄含有量は水田排水の影響を受けない（小さい）河川（暑寒別川）底質の鉄含有量よりも多く、ポンオタルマナイ川の河川中の鉄濃度（全鉄・溶存鉄）も高いことが改めて示された。ドローン撮影による藻場分布状況解析では、ポンオタルマナイ川河口域の海藻分布範囲・量が大きいことは定量的には確認できなかったが、2024年6月の空撮写真からはポンオタルマナイ川河口域の海藻密度が大きい可能性が示唆された。ドローン撮影を使った今後の更なる調査・検討により、河川からの鉄供給が海藻分布に与える影響に関して新たな知見が得られることが期待される。

② 稲による鉄の吸収及び水田由来の鉄の海藻への吸収過程の理解

Fig.2は2023年6月（田植え後日が浅い水が張っている時期）、および2023年8月（落水後）にサンプリングしたイネの葉（地上部）・根（地下部）の鉄欠乏応答性転写遺伝子（OsIRO2）の発現解析結果である。まずPO-PF1（水口）とPO-PF2（水尻）の遺伝子発現量を比較してみると6月および8月ともにPO-PO2（水尻）の方がPO-PF1（水口）よりも発現量が地上部・地下部ともに多くなっているが、発現量の差はそれほど大きくないため、水口と水尻では鉄吸収環境に大きな差はみられない可能性も考えられる。

一方で、6月と8月の差をみると、6月は地上部（緑色）・地下部（オレンジ色）ともに遺伝子発現量がそれほど大きくないが、8月では、地下部については発現量が大幅に増加しており、鉄が不足して積極的に吸収しようとしている様子が伺える。これは、8月は既に落水して土壌が酸化性条件下となり、鉄が溶解しにくい状態になっていることが考えられる。

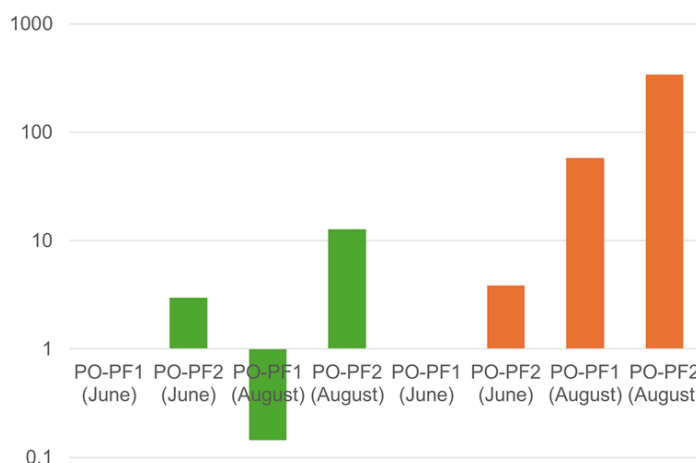


Fig. 2 イネの鉄欠乏応答性転写遺伝子（OsIRO2）発現解析結果（緑：葉（地上部）、橙：根（地下部））

③ 海藻培養試験に基づく総合評価

海藻培養試験の結果、ポンオタルマナイ川（PO）及び暑寒別川（SK）の底質由来のHAとFe-EDTAを添加したPOHAFe及びSKHAFeは、Fe-EDTAを添加したアカモクに比べ相対成長率が高く、コントロールと比較した場合には有意に相対成長率が高いことが示された。このことにより、実際の沿岸域における鉄起源になると推測される有機態鉄は褐藻（アカモク）の成長を促進することが示唆された。

まとめ

水田土壌や水田排水・河川中の鉄動態・海藻分布調査、稲の採取・遺伝子解析、海藻培養試験により、水田由来の有機態鉄が藻場形成への影響を指示する結果が得られた。

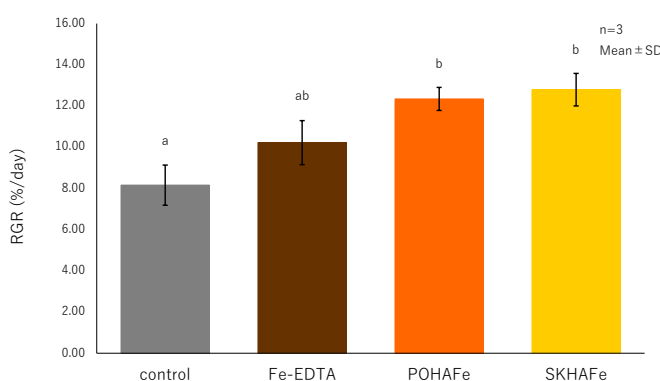


Fig. 7 海藻培養試験結果（相対成長率）

報告書番号	23資源循環一中3		
研究テーマ	鉄鋼スラグを「食べる」微生物による炭素固定・海洋肥沃化の検証		
	所 属	役 職	氏 名
	(国研) 海洋研究開発機構 超先鋭研究開発部門	副主任研究員	菊池 早希子
	(国研) 海洋研究開発機構 超先鋭研究開発部門	主任研究員	星野 辰彦

【申請書記載の目的】

本研究では、鉄鋼スラグの中の鉄をエネルギー源として「食べる」可能性のある鉄酸化菌に着目し、鉄酸化細菌による鉄鋼スラグを使った CO₂ 固定・海洋肥沃化の検証を目的とした。特に、「化学合成細菌である鉄酸化菌は、鉄鋼スラグ中の Fe²⁺ を利用し増殖でき、増殖副産物として生物が利用しやすい鉄酸化物が作られることで海洋の鉄肥沃化にも寄与する」という仮説を立て、室内実験・現場実験からこの仮説を検証することを目指した。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 70 %)

電気炉スラグを鉄源として添加した系において、鉄酸化細菌 *Mariprofundus ferrooxydans* PV1 の増殖と鉄酸化物の生成が確認され、本菌はスラグ中の Fe²⁺ を利用可能であることが示された。一方、同スラグを海洋環境に 1~3 か月設置した実験では鉄酸化細菌は検出されず、鉄酸化物の生成も認められなかった。これは本菌が低酸素環境を好む一方で、本実験が酸化的条件で実施されたことに起因すると考えられる。今後、亜酸化的条件も対象に本実験を行うことで、鉄酸化菌による鉄鋼スラグを用いた CO₂ 固定・海洋肥沃化の適用可能性をより詳細に評価できると考えられる。

【本文】

<はじめに>

温室効果ガスの増加に伴う気温上昇は、人類が直面する最も深刻な環境問題である。その解決に向けて大気中の CO₂ 除去が喫緊の課題となっており、有効な手段として海洋生物による CO₂ の固定が注目されている。本研究では、CO₂ 固定を担う化学合成細菌の一種である鉄酸化菌に着目し、鉄鋼スラグを利用した CO₂ 固定および海洋の肥沃化の検証を目的とした。特に「鉄酸化菌は、鉄鋼スラグ中の Fe²⁺ をエネルギー源として増殖し、その副産物として生物が最も利用しやすい鉄酸化物 (Ferrihydrite) を生成することで、海洋の鉄肥沃化に寄与する」という仮説を立て、この仮説の検証を具体的な目標とした。

<実験>

本研究では上述の仮説を以下の2つのアプローチから検証した。

- ① **鉄酸化菌の室内培養実験** : 鉄鋼スラグ (電気炉スラグ) を用いて鉄酸化菌を培養し、セルカウントにより増殖を評価した。これにより、鉄酸化菌が電気炉スラグ中の Fe²⁺ を利用可能か明確にする。また、鉄酸化菌の増殖に伴い生成される鉄酸化物の鉱物種や炭素量を調べ、(A) 鉄酸化物は生物が最も利用しやすいと言われている Ferrihydrite か、(B) 鉄酸化菌によってどの程度の CO₂ が固定されるかを明確にする。
- ② **現場培養実験** : 電気炉スラグを 1~3 月海に設置し、回収後に DNA 解析および鉱物分析を行った。

これにより、研究①で明らかにした電気炉スラグによる鉄酸化菌の増殖および鉄酸化物の生成が実環境でも起きるか明確にする。さらに、試料中のクロロフィル濃度の測定することで、鉄酸化菌由来の鉄酸化物が植物プランクトンの増殖を促進しているかを評価した。

<結果・考察>

① 鉄酸化菌の室内

培養実験: Fe^{2+} 鉱物種が異なる 2 種類の電気炉スラグ (スラグ A, B) を用いて培養を行った結果、スラグ A では培養開始 1 日後から細胞数の増加とともに赤色の鉄酸化物沈殿が確認された

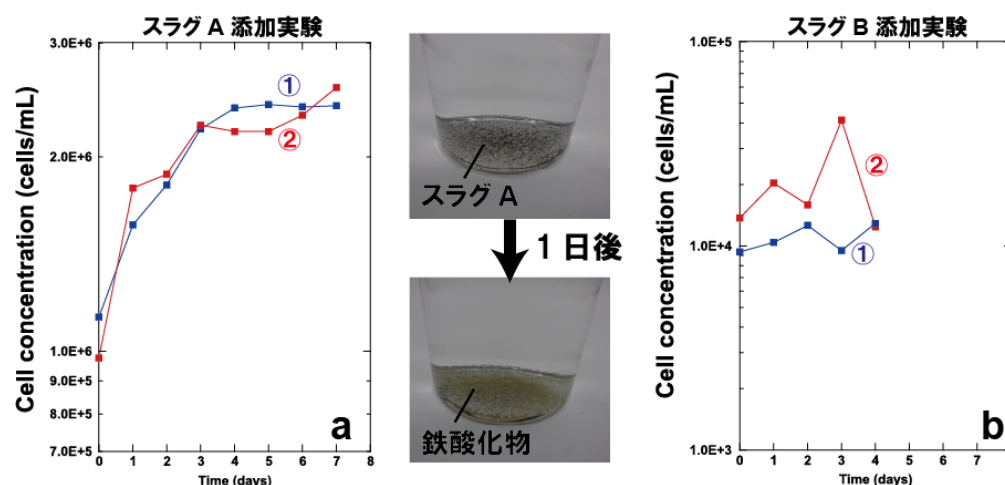


図 1. スラグ A (a)、スラグ B (b) を鉄源として添加した際の鉄酸化菌 *M. ferrooxydans* の細胞数の変化。同菌の増殖が認められたスラグ A では二次鉱物である鉄酸化物の生成がみられた。

(図 1)。鉄酸化菌は Fe^{2+} を Fe^{3+} へ酸化することでエネルギーを獲得するため、この沈殿は増殖に伴う代謝産物と解釈される。したがって、*M. ferrooxydans* はスラグ中の鉄を利用可能であることが明らかとなった。鉄酸化細菌の増殖量および鉄酸化物生成量はスラグ B よりも A で顕著であり、本菌の増殖がスラグ中の Fe^{2+} 鉱物の溶解度に依存していることが示唆された。培養開始後 1-7 日における培地の pH は 6.5-6.8 に維持されており、*M. ferrooxydans* の培養に適した pH 範囲内 (増殖可能 pH: 5.5-7.2, 至適 pH: 6.0-6.5; 加藤, 2015) であった。

② 現場培養実験: スラグ A および B (各 1

g) をアクリルセルに封入して海洋中に設置した (図 2)。回収試料では γ -Proteobacteria や Actinobacteria が優占し、鉄酸化菌の属する ζ -Proteobacteria は検出されなかった。また XRD およびクロロフィル量にも実験前後で顕著な変化は認められず、鉄酸化物の生成とそれに伴う植物プランクトンの増殖は確認されなかった。C 量も実験前後で大きな変化はなかった。これは、鉄酸化細菌が低酸素の亜酸化環境を好むのに対し、本実験が大気平衡の酸化的条件下で実施されたためと考えられる。今後は亜酸化環境における検証を行うことで、鉄鋼スラグを用いた鉄酸化細菌駆動型の CO_2 固定および海洋肥沃化の実現可能性をより精密に評価できると期待される。

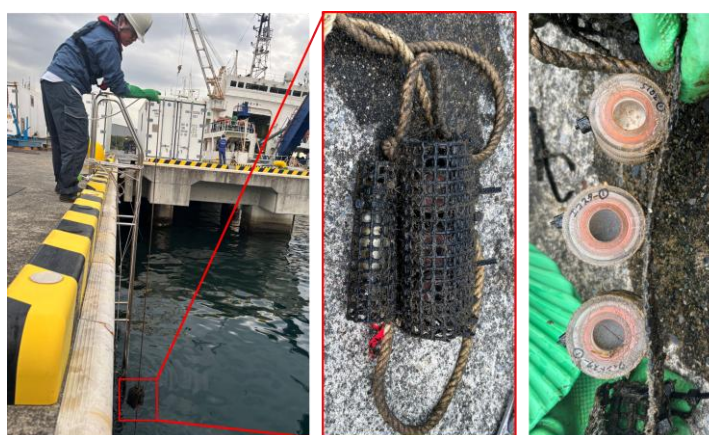


図 2. 鉄鋼スラグの現場培養実験の様子

報告書番号	24 鉄基金 C-40-33 号	
研究テーマ	炭酸化による高炉セメントコンクリートの変質と Mg による抑制効果	
所属	役職	氏名
新潟大学工学部社会基盤工学プログラム	准教授	須田 裕哉

【申請書記載の目的】

本研究では、炭酸化によるセメント硬化体の微視的な変化に着目した上で、かぶりコンクリート部の変質（pH の低下、微細ひび割れ発生状況）と水分浸透・気体拡散との関係性を評価し、鉄筋の腐食機構を明らかにすることで高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート内部の鉄筋腐食の定量的な評価を試みる。さらには、中性化進行を抑制する新たな材料として反応性 MgO を使用し、変質の抑制効果を検証した。

【研究成果】（研究計画に対する達成度 : 90%）

デジタル画像相関法から、高炉セメントではモルタル部の圧縮主ひずみが増大し、骨材界面周囲で引張主ひずみの集中・拡大が生じ、このような損傷の発生が水蒸気移動下での鋼材腐食進行増大の一因となる可能性がある。MgO 添加では、スラグ中 Al によりハイドロタルサイトが生成し、イオン交換で中性化進行後も pH を高く保持し、さらには炭酸化に伴う Mg 系の化合物（非晶質炭酸マグネシウム）が組織崩壊を抑え中性化抑制に寄与すると推察された。高炉セメントの中性化進行の抑制方法を新たに提案したことは、高炉セメントの利用を拡大し、脱炭素・資源循環を促進する上で重要と言える。

【本文】

本研究では、「炭酸化収縮による骨材周囲の損傷発生と鋼材腐食進行の関係」、「炭酸化したコンクリートの深さ方向の損傷評価と水分浸透の関係」、「高炉セメント C 種の塩害と中性化の複合劣化における MgO 添加による抑制効果の検証」、「MgO 添加による中性化抑制機構の検討」の4つの検討を実施した。

1. 炭酸化収縮による骨材周囲の損傷発生と鋼材腐食進行の関係

図1に高炉スラグを置換した試験体（NB）におけるデジタル画像相関法と供試体表面の比較の結果を示す。粗骨材とモルタルの界面部や粗骨材間に放射状に広がるように引張側の最大主ひずみ（図中赤色部）が確認された。また、引張側の最大主ひずみの周囲には、モルタル部において圧縮側の最大主ひずみ（図中青色部）が観察された。図2より、NBにおいて乾燥時と比較して炭酸化による平均主ひずみの値が収縮および圧縮側で大きくなった。すなわち、モルタル部での収縮が骨材界面での損傷へ寄与しており、この結果から、高炉スラグ微粉末を置換した供試体は炭酸化による損傷が大きいと推察された。

2. 炭酸化したコンクリートの深さ方向の損傷評価と水分浸透の関係

炭酸化後の試験体の水分浸透試験の結果を図3に示す。普通セメントを使用した NC の質量増加率は炭酸化することで低下したが、NB は炭酸化によって質量増加率が高くなった。炭酸化による微細ひび割れや空隙の粗大化の影響により空隙率の増加や空隙の連続性が高くなったものと考えられる。

3. 高炉セメント C 種の塩害と中性化の複合劣化における MgO 添加による抑制効果の検証

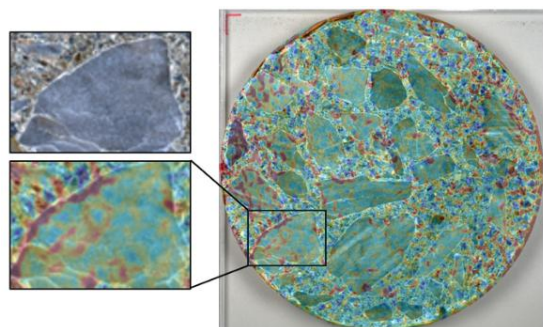


図1 主ひずみ分布と供試体表面の比較

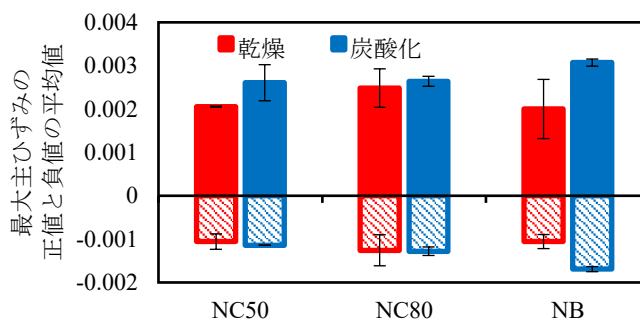


図2 最大主ひずみの正値と負値の平均値

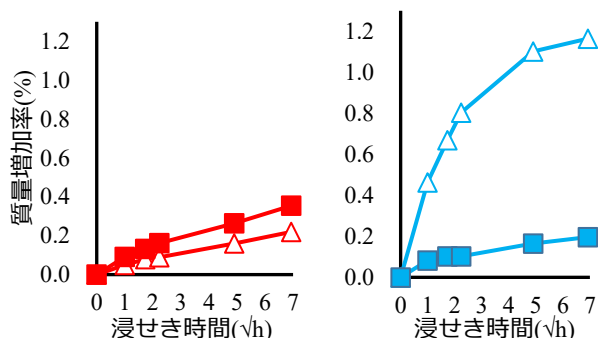


図3 水分浸透による質量増加 左：NC、右：NB

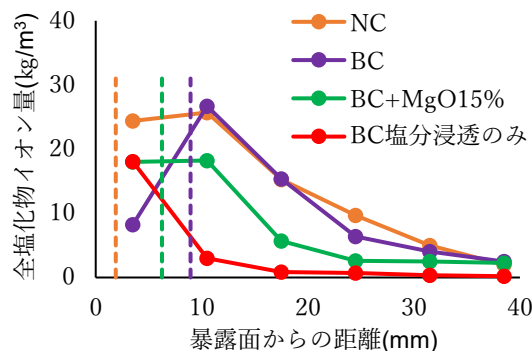


図4 MgO添加による複合劣化の抑制効果

表1 炭酸化進行による水分量と二酸化炭素量の変化

	炭酸化日数 (日)	CO ₂ wt.%	H ₂ O wt.%
BC	0	4.87	13.47
	91	19.63	9.57
MgO15%	0	6.29	19.84
	91	21.33	21.72

図4に全塩化物イオン量の分布を示す。図中の縦線は中性化深さを示す。塩化物イオンの分布状況から、未炭酸化のBC（高炉スラグを70%置換）は塩分浸透量が最も少なくなった。炭酸化したNC、BCでは中性化深さより深い領域で塩化物イオンが多く浸透している。一方で、MgOを15%添加したBC+MgO15%では、中性化深さより深い領域における塩化物イオン量の増加は見られず、全体的に塩化物イオンの浸透を抑えており、MgOによって中性化を抑制したことが塩分浸透を抑制した要因として考えられる。

4. MgO添加による中性化抑制機構の検討

表1に、BCとBCにMgOを15%添加した供試体の炭酸化前後での水分量とCO₂量を示す。H₂O量の変化より、BCでは炭酸化の進行に伴い水分量は減少した。これは、含水量の多いC-S-Hの炭酸化が進んだことで水分が放出されたためと考えられる。一方で、MgOを置換した試料では、二酸化炭素量は増えているにもかかわらず、水分量は炭酸化前と比べ大きく変化しなかった。これらは、MgOを添加した供試体では炭酸化後も多くの水分を保持しており、MgOの添加によって、水分の保持特性が高くなることが示唆される。

MgOの置換では、二酸化炭素量が増加しているにもかかわらず水分量は大きく変化していないことから、Mg系の生成物として水酸基サイトや非晶質の炭酸マグネシウムが生成された可能性が示唆される。非晶質の炭酸マグネシウムは水分を多く保持できることで体積膨張による組織の緻密化やC-S-Hの変質の抑制の影響により、その後の中性化進行を抑制したと推察される。セメント系の材料では中性化の進行は空隙率と結合材に含まれるCaO量で整理できるが、MgOを置換した場合はpHの安定性や組織の緻密化により、異なるメカニズムによって中性化進行を抑制することが可能と考えられる。

報告書番号	23-24 資源循環 189	
研究テーマ	温度依存性を考慮した高炉スラグの水和活性評価	
所属	役職	氏名
前橋工科大学工学部 環境・デザイン領域	教授	佐川 孝広

【申請書記載の目的】

高炉スラグ(BFS)の水和活性は、化学組成に基づく指標では、塩基度(CaO+MgO+Al₂O₃)/SiO₂ (CMA/S)が用いられている。BFSの塩基度はJIS規格では1.6以上と定められているが、高炉セメントに使用されるBFSの塩基度は一般に1.8程度以上である。しかし、今後の鉄鋼産業の動向で低塩基度BFSの使用が迫られた際に、強度発現以外の知見は現状では非常に限定的である。そこで本研究では、塩基度が1.7~2.0程度の6種類のBFSを用い、石こう量、石灰石微粉末量、スラグ置換率をパラメータとして水和反応の温度依存性を評価する(10, 20, 30℃)。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 70%)

本研究では、JIS塩基度の異なる6種類のBFSを用い、養生温度10, 20および30℃にてBFS-水酸化カルシウム(CH)-無水石こう系硬化体の水和発熱速度を測定し、スラグ化学組成の異なる高炉セメントの水和発熱速度に及ぼす養生温度の影響について検討した。

その結果、積算発熱量が10~40 J/gの初期の水和反応において、JIS塩基度と見かけの活性化エネルギーとに相関が認められ、JIS塩基度にてBFS水和活性の温度依存性についても概ね評価できることが考えられた。したがって、従来から用いられていた塩基度の有用性が改めて示されたものと判断される。

【本文】

本研究では、表1に示すJIS塩基度の異なる6種類のBFSと特級試薬の水酸化カルシウム(CH)、および無水石こう(CS)を用い、BFS(80%)-CH(15%)-CS(5%)の配合にて水結合材比50%のペーストを混練し、等温熱量計により水和発熱速度および積算発熱量を測定した。また、BFSのガラス構造に着目した検討として、27-Al-NMRおよび全反射測定法によるFT-IRの測定を行った。得られた主な結果は以下の通りである。

図1にJIS塩基度と168hでの積算発熱量との関係を示す。168h積算発熱量とJIS塩基度との関係は相関が高く、BFSの水和活性は概ねJIS塩基度にて評価できると考えられる。この結果は既報¹⁾の高炉セメントB種(BB)での傾向と同様であるが、寄与率は本研究でのBFS-CHが総じて高く、BFS-アルカリ刺激材の配合にて、より精緻にBFSの反応性が評価できると考えられる。

図2には、モノサルフェート(AFm)およびC-S-Hの生成量²⁾と、同一材齢での積算発熱量との関係を示す。アルミネート系水和物とC-S-Hの生成量は相補的で、アルミネート系水和物の生

表1 高炉スラグの物性およびJIS塩基度

Symbol	Blaine (cm ² /g)	Average particle size(μm)	Chemical composition(%)						Basicity (CMA/S)
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	
BFS-A	4230	17.27	33.16	15.23	0.45	42.09	7.12	0.82	1.94
BFS-B	4490	16.06	32.66	15.50	0.79	42.56	6.61	0.75	1.98
BFS-C	4280	18.44	35.55	13.31	1.33	43.13	5.07	0.58	1.73
BFS-D	4130	20.17	33.58	14.63	0.59	43.74	5.53	0.50	1.90
BFS-E	4170	18.26	34.53	15.17	0.39	41.65	6.36	0.60	1.83
BFS-F	4450	18.80	32.26	14.84	0.73	43.67	6.98	0.45	2.03

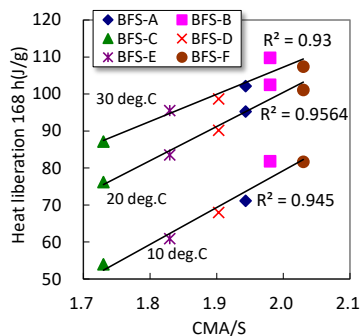


図 1 JIS 塩基度と積算発熱量との関係

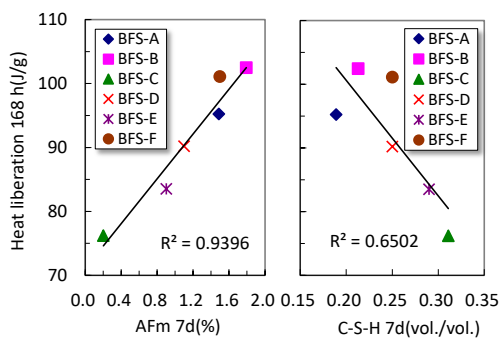


図 2 生成水和物量と積算発熱量との関係

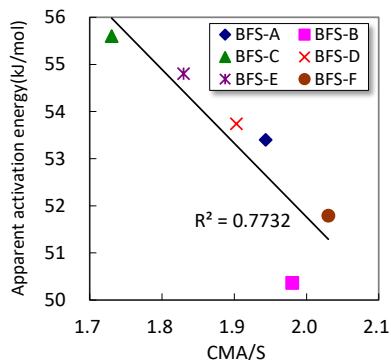


図 3 JIS 塩基度と見かけの活性化エネルギー
(10 J/g)との関係

認められ、 AlO_4 四面体を基本構造として有することが分かる。ただし、BFS 化学組成の差異による影響は明確でなかった。

図 5 の FT-IR スペクトルも同様に、BFS の化学組成の差異の影響は明確でなく、また、Ca, Ti, Mn を対象に XAFS 測定を行った検討では、ガラス中の化学構造はあまり変わらないことも指摘されているなど、BFS のガラス構造に関しては、今後の検討が必要と考えられる。

参考文献

- 1) 佐川孝広, 杉田蒼平: スラグ化学組成の異なる高炉セメントの水和発熱速度に及ぼす養生温度の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.46, No.1, pp.121-125, 2024
- 2) 佐川孝広: 高炉スラグ微粉末の水和活性と体積変化に及ぼす化学組成の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.131-135, 2019

(公財) 鉄鋼環境基金 助成研究成果概要 2026年4月1日

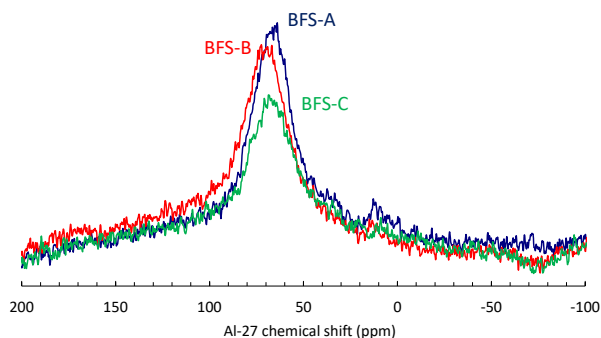


図 4 ^{27}Al MAS スペクトル

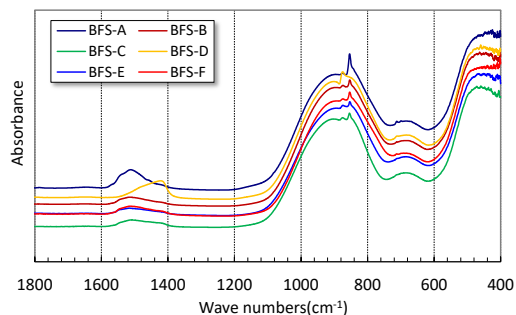


図 5 FT-IR スペクトル

成量が多い BFS は C-S-H 生成量は少なくなることと関連し、BFS の化学組成に依存してアルミネート系水和物と C-S-H 生成量比が変化し、そのことが発熱特性へ影響を及ぼすことが推測される。

図 3 には、JIS 塩基度と積算発熱量が 10 J/g での見かけの活性化エネルギーとの関係を示す。図示される通り、JIS 塩基度が低いほど見かけの活性化エネルギーは大きくなる傾向にあり、JIS 塩基度にて BFS 水和活性の温度依存性についても評価できることが考えられる。

図 4 には ^{27}Al MAS スペクトルを示す。 ^{27}Al MAS スペクトルは、4 配位 Al 領域である 69 ppm にピークが

認められ、 AlO_4 四面体を基本構造として有することが分かる。ただし、BFS 化学組成の差異による影響は明確でなかった。

図 5 の FT-IR スペクトルも同様に、BFS の化学組成の差異の影響は明確でなく、また、Ca, Ti, Mn を対象に XAFS 測定を行った検討では、ガラス中の化学構造はあまり変わらないことも指摘されているなど、BFS のガラス構造に関しては、今後の検討が必要と考えられる。

報告書番号	23-24 資源循環-190	
研究テーマ	高炉スラグ・酸化マグネシウム混合固化材の地盤改良効果と耐久性	
所 属	役 職	氏 名
山口大学大学院創成科学研究科	准教授	原 弘行

【申請書記載の目的】

セメントによる土質安定処理は我が国における主要な軟弱地盤対策技術として定着している。しかし、セメントおよびセメント改良土は高いCO₂排出量や六価クロム溶出、沿岸域における耐久性が課題である。本研究ではそれらの問題に対応できる固化材の開発を目的として高炉スラグ・酸化マグネシウム混合固化材（BM混合固化材）に着目し、BM混合固化材による改良土の強度発現挙動や固化機構、海水環境下における耐久性を検討する。

【研究成果】（研究計画に対する達成度： 90 %）

本研究では、高炉スラグ微粉末と酸化マグネシウムを用いた「BM混合固化材」の改良効果や環境安全性を検討した。実験の結果、MgO混合率5～10%でセメントを上回る強度が得られ、六価クロムも溶出しないことが確認された。また、CO₂排出量はセメントを使用した場合に比べて十分に低くなると推定された。海水環境下での耐久性試験では、セメントと比較して劣化の進行を大幅に遅延させる効果は確認されなかったが、セメントより高い強度が残存した。以上より、本材料は環境負荷を低減しつつ沿岸域での耐久性にも優れる有望な固化材と評価される。

【本文】

【研究背景と目的】

現在、地盤改良においてセメント系固化材が広く利用されているが、製造時の多大なCO₂排出や、六価クロム溶出のリスクが課題となっている。2050年カーボンニュートラルの実現および今後の環境基準の厳格化に対応するため、環境負荷の低い新たな固化材の開発が求められている。また、沿岸域では海水中のマグネシウム塩による化学的浸食（劣化）が生じることが指摘されており、その対策が急務である。本研究では、高炉スラグ微粉末（BFS）と酸化マグネシウム（MgO）を使用したセメントフリーの「BM混合固化材」に着目し、その地盤改良効果、環境安全性（六価クロム溶出量およびCO₂排出量）、海水環境下での耐久性を評価することを目的とした。

【実験概要】

3種の粘性土（カオリン粘土、木節粘土、蛙目粘土）に対し、MgO混合率を変化させたBM混合固化材、普通ポルトランドセメント（OPC）、高炉セメントB種（BB）を100kg/m³添加し、以下の項目を調べた。

- ① 強度特性：一軸圧縮試験による長期に亘る強度発現の確認。
- ② 環境安全性：六価クロム溶出試験およびCO₂排出量の試算。
- ③ 耐久性：海水を模擬したMg水溶液への浸漬試験による劣化の進行と強度低下特性の評価。

【実験結果と考察】

BM 混合固化材は、MgO 混合率 5~10%において高い強度を示す傾向がみられた。特に MgO 混合率が低い範囲では、長期的に著しい強度増加が確認された。(図-1)。さらに、試料土の種類によらず、その強度は OPC や BB を用いた場合よりも高くなった(図-2)。これは BFS と MgO の相互作用により pH が上昇し、BFS の潜在水硬性が刺激されたためと考えられた。OPC 改良土からは環境基準(0.05mg/L)を超える 0.33mg/L の六価クロムが検出されたのに対し、BM 混合固化材(MgO 10%)では定量下限値未満であった(図-3)。BM 混合固化材は材料自体に六価クロムをほとんど含まないため、溶出リスクが極めて低いことが実証された。

浅層改良工事(仮設道路のトラフィカビリティ確保)を想定し、必要強度を満たすための CO₂排出量を試算した。BM 混合固化材(MgO 5~10%)を使用した場合、単位体積あたりの CO₂排出量は、OPC や BB を使用した場合と比較して大幅に低減されることが示された(図-4)。

Mg 水溶液への浸漬試験の結果、処理土内部のカルシウム(Ca)が溶出し、代わりにマグネシウム(Mg)が蓄積することで劣化が進行することが確認された。この化学的浸食により、いずれの改良条件においても同様な劣化の進行挙動を示した。また、著しい強度低下が確認され、劣化後は健全時の 10~28%程度の強度を示した。しかし、劣化後の一軸圧縮強さを比較すると、MgO 10%、30%の BM 混合固化材は、BB よりも高い強度を維持していた(図-5)。これは、健全時の強度が BB より高かったことに加え、BM 混合固化材特有の生成物が一部崩壊せず、劣化に対して一定の抵抗性を示したためと考えられる。

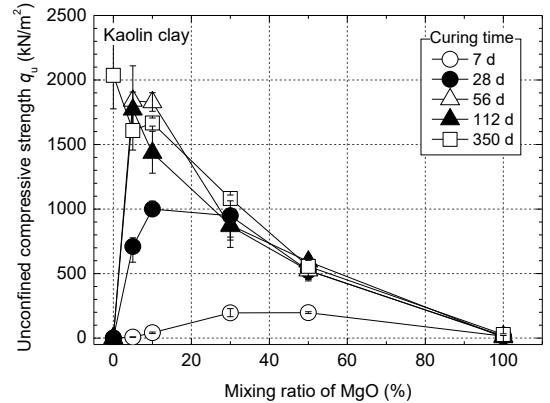


図-1 MgO 混合率と一軸圧縮強さの関係

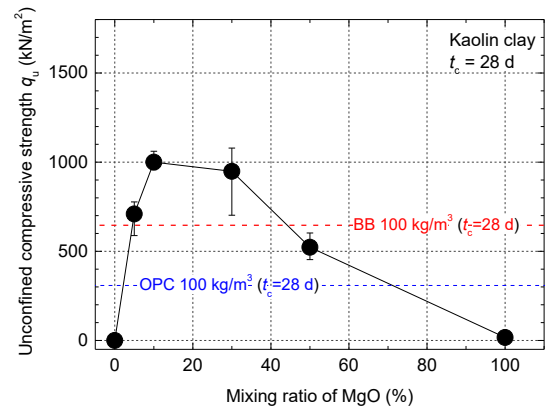


図-2 セメントと比較した改良効果

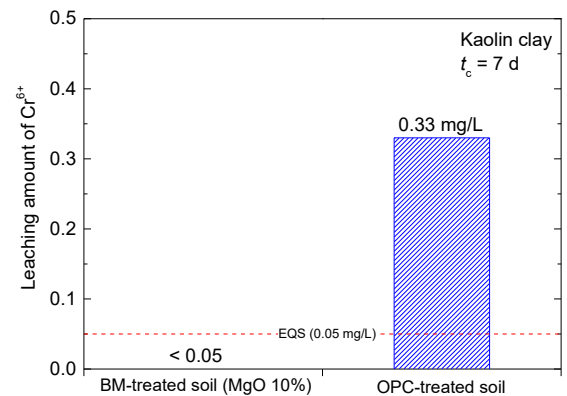


図-3 六価クロム溶出量

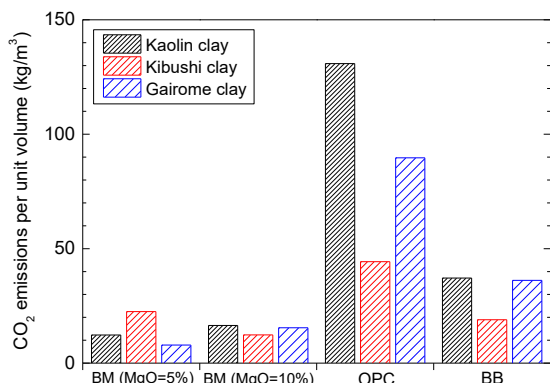


図-4 単位体積の土を改良する際の CO₂ 排出量

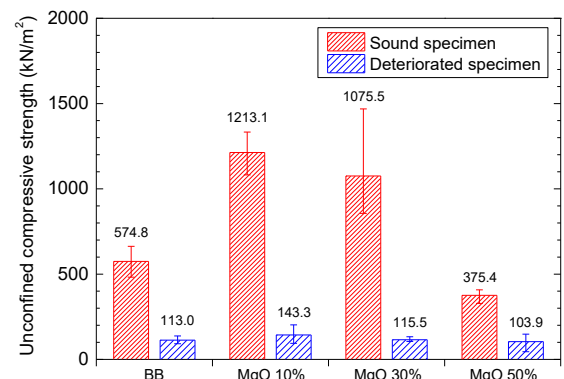


図-5 健全供試体・劣化供試体の一軸圧縮強さ

報告書番号	21.24-資源循環 191		
研究テーマ	鉄鋼スラグを資材とするジオポリマーセメントの作製に関する検討		
	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	齋藤 菜月
	旭川工業高等専門学校物質化学工学科	助教	南田 悠

【申請書記載の目的】

セメント産業における CO₂ 排出割合は、産業セクター中で 27%と比較的高い。一方で現在一般的なポルトランドセメント(OPC)は、原料の製造過程で燃料消費及び副生により CO₂を生成するため、その代替品開発が必須である。そこで近年は、製造時の CO₂発生量が OPC の 30%とされるジオポリマーセメント(GPC)が注目されている。

本研究では、鉄鋼スラグ製 GPC を試作し、硬化挙動観察と物性試験を行い、GPC 資材としての有用性及び適切な作製条件を検討する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

本研究では鉄鋼スラグの一種である道路用スラグ路盤材(HMS25)を資材として、ケイ酸カリウムと K₂SiO₃ 水酸化カリウム KOH の混合水溶液を硬化剤に用いて GPC の試作を行い、その硬化挙動の観察および耐酸・耐熱試験の結果から、HMS25 の GPC 資材としての有用性及び適切な硬化剤濃度の検討を行った。

その結果、硬化剤濃度が高い程同一材齢における圧縮強度は高くなり、かつ圧縮強度の成長速度も速いこと、特に硬化剤濃度 4.0 M の試料は材齢 7 日で 28 日比 94%の 16.8 MPa に到達し、耐酸および耐熱試験後も 10 MPa の高強度を維持していることが判明した。

【本文】

1. 実験手順

(1)資材となる HMS25 について、鉄乳鉢及び卓上型微粉砕機を用いて砕き、 $\phi \leq 1 \text{ mm}$ のふるいにかけて、この粉体を GPC の資材とした。また、K₂SiO₃ 及び KOH を同一モル濃度 (0.5-4.0 M) で含む水溶液を調製し、これを硬化剤とした。

(2)資材と各濃度の硬化剤を 40 g:8 mL の比で乳鉢混合し、円筒形プラスチック容器に注型後密閉し、40°C、24 時間養生した。養生後は密閉用フィルムを除去し、以後は養生開始日を材齢 0 日として、40°C で恒温乾燥、保存したものを試料とした。

(3)材齢 7, 14, 28 日に到達した試料について、それぞれダイヤモンドソーおよび紙やすりにより、寸法比 $x:y:l \cong 1:1:2$ の角柱型に切削、成型(寸法はノギスを用いてそれぞれ 3 方向から測定した平均値とし、誤差は $0.95 < (y/x) < 1.05$, かつ $1.95 < (l/x) < 2.05$, かつ $1.95 < (l/y) < 2.05$ となるよう調整)した。成型した試料は万能試験機にて圧縮強度試験を行い、材齢及び硬化剤濃度と強度の関係を比較した。

(4)各試料の条件(硬化剤濃度と材齢)ごとに、走査型電子顕微鏡(SEM)及びエネルギー分散型 X 線分光分析(EDS)により表面構造観察並びに元素組成分析を行い、その結果を比較した。

(5)試料を 0.1 M の希硫酸に浸漬し、浸漬液の pH を試験紙により 1 日ごとに確認し、試料中の余分なアルカリ成分の除去を行った。浸漬液が中性付近に上昇していた際には試料を取り出し、新たに調製した希硫

酸に再度浸漬した。この工程は浸漬液の pH が 24 時間経過後も上昇しなくなるまで行った。

(6) (5) を経た試料を希硫酸に 1 週間浸漬し続け、腐食の有無を確認した。

(7) 耐酸試験後の試料を 40°C で乾燥させ、その後 (3) と同様の方法、条件で圧縮強度試験を行った。

(8) 耐酸試験後の試料を、耐熱試験として電気炉を用いて 1000°C-4 時間強熱した。その後 (3) と同様の方法、条件で圧縮強度試験を行った。

(9) 耐酸及び耐酸-耐熱試験を経た試料のうち、硬化剤濃度 4.0 M かつ材齢 28 日の試料について、それぞれ SEM, EDS による表面構造観察並びに元素組成分析、粉末 X 線回折装置 (XRD) による結晶構造解析を行った。

2. 結果と結言

試料の圧縮強度 (Fig.1) は、硬化剤濃度が高い程高値となった。特に 4.0 M は材齢 28 日で 17.8 MPa と一際高く、かつ 7 日で 16.8 MPa と強度成長も早かった。一方で 2.5 M は 7 日で 1.5 MPa であったが、14 日までに急上昇し、28 日で 11.0 MPa まで上昇した。1.0 M は 28 日時点でも 1.0 MPa に留まるなど強度成長はほぼ観察されなかった。0.5 M は 28 日まで 0.2-0.6 MPa に留まり、GP 反応の進行がほぼ見られない結果となった。

また、物性試験前後における XRD 結果 (Fig.2) を見ると、耐酸試験および耐熱試験を経ても、回折ピークの強度に多少の変化は見られるが検出角度はほぼ変化しておらず、かつそれらは概ね Fig.8 でも観察されていたアルミノケイ酸塩 (Melilite) 由来のそれであることから、物性試験により結晶構造は破壊されない、もしくは微々たる程度であると考えられる。

2 種の物性試験後における圧縮強度試験の結果を Fig.3 に示す。耐酸試験後は 2.5 M 以上で強度が顕著に低下したが、1.0 M では 1.0 MPa から 3.1 MPa へ上昇している。これは、2.5 M 以上では硫酸による腐食の影響が大きい一方で、1.0 M では資材中の Ca と SO_4^{2-} から生成した CaSO_4 が不十分な硬化を補完し、強度上昇へ寄与した影響の方が腐食より大きいと考えられる。更に耐熱試験を経ると、いずれの試料も 2 種の試験前よりも強度が低下した。しかし 2.5 M および 4.0 M は耐酸試験後よりも強度が回復しており、かつ 4.0 M は 11.3 MPa (2 種の物性試験前比 63%) に留まり、硬化剤濃度が高い程強度も高値となった。

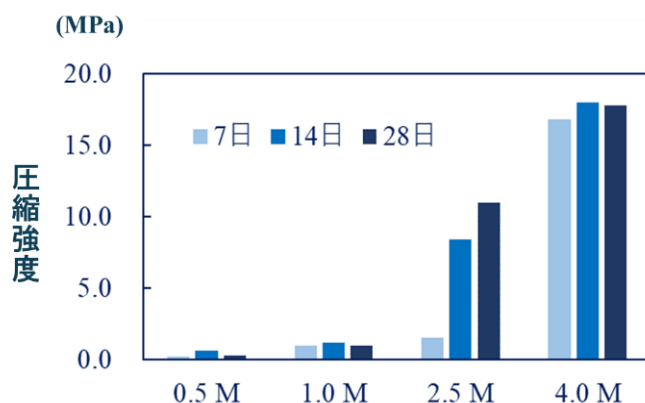


Fig. 1 試料の材齢、硬化剤濃度と圧縮強度の関係

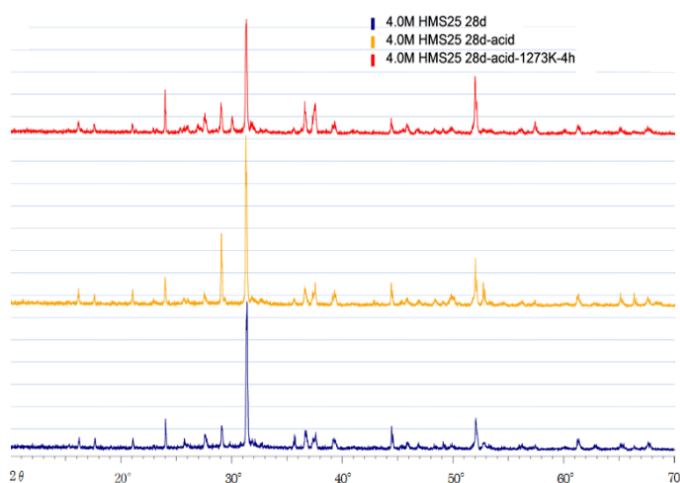


Fig. 2 4.0 M 試料の物性試験前後における XRD 結果の比較

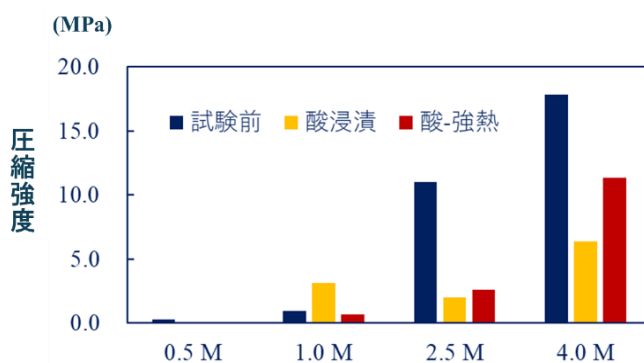


Fig. 3 物性試験前後における圧縮強度の変化

報告書番号	23・24資源循環-193	
研究テーマ	環境モデルを用いたプラスチックリスクアセスメント手法の開発	
所属	役職	氏名
広島大学大学院統合生命科学研究科 気象庁気象研究所	教授 主任研究官	石原 康宏 梶野 瑞王

【申請書記載の目的】

本研究では、汎用 MPs を人工太陽光で光劣化させ、マウスに曝露して呼吸器影響を調べることによって、マイクロプラスチック (MPs) の劣化度と呼吸器影響との相関を明らかにする。気象庁の統合気象学-化学モデルに環境中 MPs の情報を導入し、MPs の発生、輸送および光劣化をモデル化する。このモデルに、マウス曝露試験結果をアドオンし、大気中 MPs のヒト呼吸器リスクをヒートマップで描出する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 30 %)

繊維状ポリエチレンテレフタレート (PET) に焦点をあてて研究を遂行し、光劣化 PET の呼吸器影響を明らかにするとともに、大気中における光劣化を推計する光劣化モデルを作製した。今回作製したモデルは、ヒト由来の MPs 発生のみを組み込んでいる。PET 以外のプラスチック微粒子の劣化度評価や呼吸器影響を明らかにすること、環境モデルに海洋や農地におけるプラスチック発生量をアドオンすることなどが今度の課題である。本課題は3年計画であり、1年間のみの実施となったため、達成度は30%と評価する。

【本文】

繊維状 PET は長く大気中を輸送されると報告されているため (Nat Geosci. 16:863, 2023)、まず繊維状 PET に焦点をあて、光劣化繊維状 PET の作製およびその曝露評価を行った。

1) 繊維状 PET の作製と人工太陽光による劣化

衣料原料であるバインダー繊維状 PET (直径 14 μm) についてクライオスタットを用いて裁断し、倒立顕微鏡で観察した。平均長さは 27.2 ± 20.8 (SD) μm であった。これらの繊維状 PET に人工太陽光を 96 時間照射して劣化させた。IR スペクトル分析の結果、劣化前の PET と比較して、劣化した繊維状 PET では C=O 吸収 ($1,723\text{ cm}^{-1}$) および C-O 吸収 ($1,265\text{ cm}^{-1}$) の増加が観察された。従って、繊維状 PET は人工太陽光照射により光酸化を受けることが明らかとなった。

2) 光劣化 PET のマウス呼吸器影響の解析

次に、非劣化 PET および光劣化 PET をマウスに曝露し、呼吸器への影響を調べた。マウスに PET または光劣化 PET を 7 日間 (100 μg PET/マウス/日) 鼻腔内に投与した後、PenH を測定した。コントロールマウスにおいて、メタコリン (MCh) 量を増加させるにつれ PenH 値も上昇した。非劣化 PET の投与時の PenH の変化はコントロールと変わらなかったが、劣化 PET を曝露したところ、コントロールマウスと比較して PenH 値の上昇が優位に亢進した。このときの PenH 値変化は、陽性対照群として用いた都市型 PM2.5 に曝露したときの PenH 値変化と同程度であった。非劣化 PET、光劣化 PET または PM2.5 に 7 日間曝露した後、病理学的分析および炎症性分子の測定のために肺組織を採取した。いずれの群においても、

肺へのマクロファージの浸潤は観察されなかった。非劣化 PET を処置したマウス肺では炎症性サイトカインであるインターロイキン 6 (IL-6) および IL-33 の mRNA 発現に変化が認められなかった一方、光劣化 PET を曝露したマウスの肺では IL-6 および IL-33 mRNA 発現が有意に増加した。都市型 PM2.5 を処置したマウス肺でも、IL-6 および IL-33 の発現が増大した。光劣化 PET または PM2.5 でマウスの肺では、好中球の浸潤も認められた。従って、PET が太陽光により劣化すると、その吸入により肺に炎症が引き起こされ、その結果、呼吸機能が低下すると考えられる。

3) 季節ごとの PET 光劣化シミュレーション

北半球における太陽光による PET 劣化率の空間分布を、気象庁の領域気象化学モデルである NHM-Chem を使用して作製した。このシミュレーションでは、新たに放出された PET 粒子 (劣化無) が、1) に示した劣化実験と同様の速度で光劣化すると仮定した ($4,000 \text{ W/m}^2 \times 96 \text{ h}$)。劣化率 (%) は、光劣化 PET 粒子の総粒子数に対する割合とし、100%劣化率とは、放出されたすべての PET 粒子が 1) において劣化させた劣化度まで劣化していることを示す。ただし、例えば 10%劣化率は、PET 粒子の 10%が完全に劣化しているか、すべての PET 粒子が 10%劣化しているかの何れかを差し、これら 2 つの状態を本モデルでは区別できない。また、このモデルでは太陽光による空気中における光劣化のみを考慮し、土壌や水中など地球表面におけるプラスチックの劣化分解の過程は考慮されていない。従って、実環境のプラスチックは、本モデルにおける推計よりも劣化が進むと考えられる。

モデルでは PET の排出フラックスは一定であるため、PET の地表濃度は風向および風力によって決定される。大陸から海洋への長距離輸送は、寒い季節に顕著であり、夏には粒子を上方に輸送する対流が強くなった (図 1-B and D)。さらに、夏季の活発な降水により、PET 粒子が空気中から除かれた (図 1-B)。春期には中緯度域で活発に移動する低気圧と高気圧のために、長距離輸送が最も顕著となった (図 1-A)。北極地域では大気の状態が安定しているため、冬季に PET の地表濃度が最も高くなると考えられる (図 1-D)。

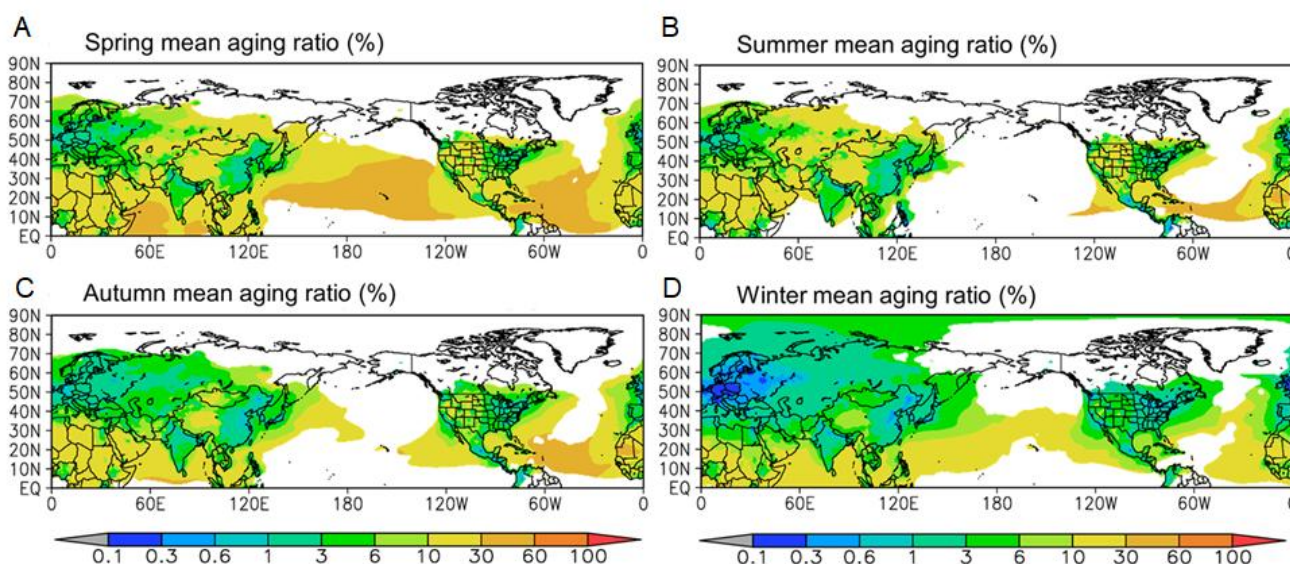


図 1. 季節ごとの PET 光劣化率の北半球マッピング

以上の結果より、**太陽光により光劣化した PET の呼吸器影響と地球上の輸送・劣化を組み込んだ環境モデルを作製できた**。今後、PET 以外のプラスチックが劣化した際の呼吸器影響を明らかにすること、PET を始めとしたプラスチック微粒子生成のインベントリより環境モデルを精緻化することなどが課題となる。

報告書番号	23・24大気-293		
研究テーマ	光吸収性粒子の帯電分布の測定法の開発と実大気観測		
	所 属	役 職	氏 名
	慶應義塾大学 理工学部 応用化学科	助教	森 樹大
	慶應義塾大学 理工学部 応用化学科	教授	奥田知明
	慶應義塾大学 理工学部 応用化学科	特任助教	Muhammad Aiman Mohd Nor

【申請書記載の目的】

廃棄物燃焼時に生成する光吸収性粒子は太陽放射を強く吸収し温暖化を促進するが、サブミクロン粒子の電氣的性質が粒子の変質や沈着、数濃度に与える影響は十分に解明されていなかった。そこで本研究では、帯電した光吸収性粒子（主に、黒色炭素粒子と黒色酸化鉄粒子）の数濃度を高い時間分解能で測定する新しい技術を開発する。さらに名古屋で実大気観測を行い、環境大気中の帯電した光吸収性粒子数濃度や光吸収性粒子の帯電分布の特徴を明らかにする。

【研究成果】（研究計画に対する達成度： 80 %）

本研究では、新たに開発した帯電粒子分級装置（Keio Measurement system of Aerosol Charging State；K-MACS）と独自に開発した自動流路切り替えシステム、光吸収性粒子分析装置（Single Particle Soot Photometer：SP2）を組み合わせた実大気観測により、特に黒色炭素粒子（以下、BC粒子）の帯電分布を世界で初めて定量化した。BC粒子の平均電荷数は、横浜で観測されたエアロゾル粒子と近い値を示し、発生源近傍における平均電荷数の類似性を明らかにした。本手法により、発生源近傍における光吸収性粒子の帯電状態の変化をリアルタイムに観測でき、粒子の変質と沈着過程の理解を通じて、温暖化影響評価や排出削減対策の高度化に貢献することが期待される。

【本文】

本研究では目的を達成するために、①帯電粒子分級装置（K-MACS）の開発とその性能評価実験、②K-MACSからSP2へ導入するための流路切り替えシステムの開発とその性能評価実験、③K-MACSとSP2を組み合わせた実環境大気中の帯電粒子の観測、の三つのステップを段階的に実施した。本研究で確立した測定手法の概略を図1に示す。

測定手法の概略を説明する。まずエアロゾル流を平行電極板間（K-MACS）に導入し、一定の電圧を印加することで、帯電粒子を主流から分離する。これにより、中央出口から非帯電粒子を、両側出口から正および負に帯電した粒子を分級する。分級後、負帯電粒子、非帯電粒子、正帯電粒子、および全粒子の流路を150秒ごとに自動的に切り替え、それぞれの粒子の個数濃度および質量濃度をSP2で測定する。SP2とは、粒子の蒸発温度の違いを利用し、BC粒子や黒色酸化鉄粒子を選択的に検出可能な装置である。

まず、K-MACSの装置設計を行い、本学（慶應義塾大学）の技術職員の協力のもと装置を製作した（図1b）。併せて、高圧電源装置（HFR5-6N, MATSUSADA Precision, Inc.）から一定の電圧をK-MACSに安定して印加するための制御ソフトウェアを、汎用性の高いプログラミング言語（LabVIEW）を用いて開発した。次に、本測定手法の定量的妥当性を検証するため、流路切り替えシステム内における粒子損失を実験的に評価した。その結果、バルブ切り替え時の粒子損失率は数%以内に抑えられることを確認した。さらに、粒径0.37 μm

の単分散ポリスチレンラテックス (PSL) 粒子を用いた性能評価実験を行い、K-MACS に印加する最適電圧を 3400 V と決定した。この条件で得られた粒子の帯電分布は、理論的に予測される平衡帯電分布と概ね一致し、粒子の帯電分布計測の信頼性が確認された。これらの結果から、K-MACS、流路切り替えシステム、および SP2 を組み合わせることで、化学種別に帯電粒子の数濃度を測定する手法を確立した。

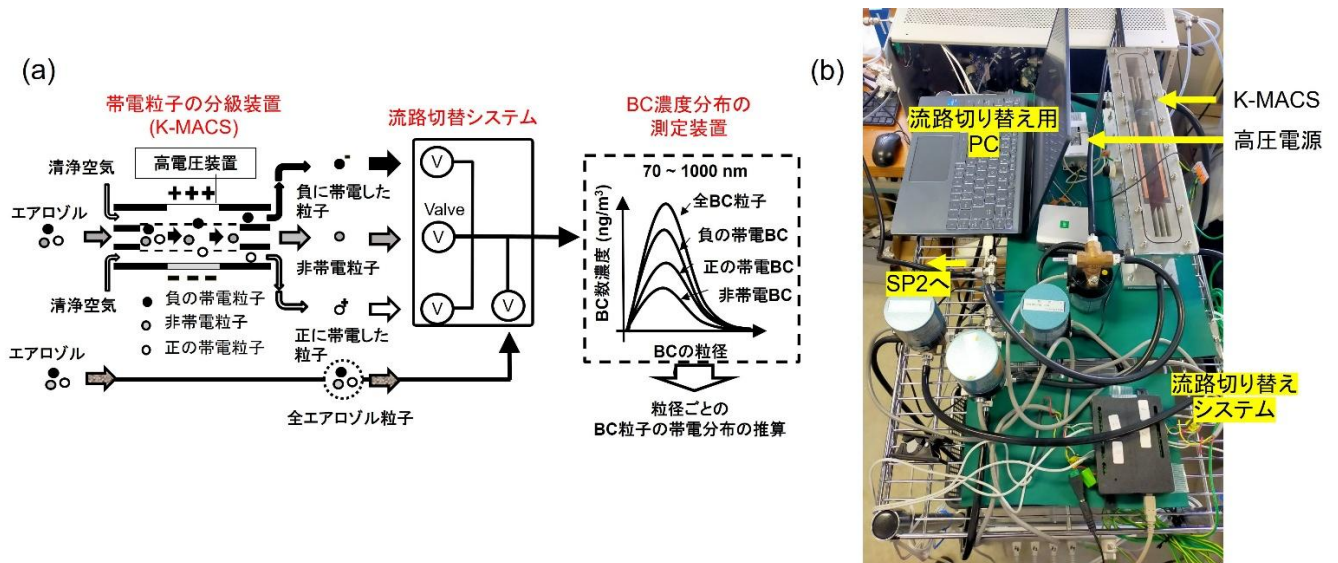


図 1. (a)帯電した BC 粒子の数濃度を計測するシステム、(b)実大気観測で使用した測定システムの写真

最後に、確立した測定手法を実環境大気中の帯電粒子に適用し、名古屋大学において K-MACS と SP2 を用いた地上観測を実施した。観測期間は 2025 年 9 月 16 日および 17 日である。その結果、粒径別の BC 粒子の帯電分布を世界で初めて明らかにした (図 2)。観測の結果、粒径が大きいほど BC 粒子の帯電分布は負側にシフトする傾向が確認された。これは、負イオンの移動度が正イオンよりも大きく、大気中の電気伝導率、すなわち電荷のバランスが負に偏っていたためと考えられる。また、BC 粒子の帯電分布の幅は粒径の増加とともに拡大した。これは、粒径が大きくなるほど周囲のイオンとの衝突確率が高まるためだと考えられる。これらの BC 粒子の帯電分布の特徴は、粒子が平衡帯電分布とみなせる特徴と整合的であった。さらに、横浜および能登で観測された粒径 300-500 nm のエアロゾル粒子の帯電分布と比較したところ、名古屋で観測された BC 粒子の平均電荷数は横浜と同程度であった一方、帯電分布の幅は他地点よりも大きかった。名古屋は発生源近傍に位置するため、多価に帯電したイオンと BC 粒子との衝突頻度が高かった可能性が示唆される。

本研究により、環境大気中における光吸収性粒子の帯電状態を、化学種ごとに連続観測するための技術基盤が構築された。本成果は、粒子の帯電状態が輸送・沈着過程を通じて数濃度に与える影響の理解を深化させるとともに、光吸収性粒子による温暖化影響評価や排出削減対策の効果検証の高度化に貢献するものである。今後、帯電粒子の季節変化や地域差に着目した継続観測を行うことで、粒子の帯電状態を考慮した新たな大気エアロゾル評価手法の発展が期待される。

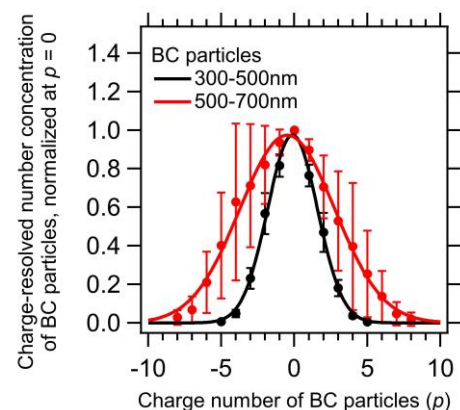


図 2. BC 粒径が 300-500nm (黒) と 500-700nm (赤) における、名古屋で観測した BC 粒子の帯電分布

報告書番号	25・24大気-294		
研究テーマ	光化学オキシダントの未解明反応機構のモデル化とその影響評価		
所属	九州大学 応用力学研究所 地球環境力学部門	役職	氏名
		助教	板橋 秀一

【申請書記載の目的】

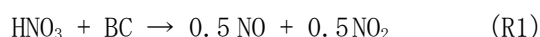
光化学オキシダント（以下、 O_x ）の大気環境基準の達成状況は極めて低い。 O_x に係る発生源の対策効果を検討するため、大気中の動態（発生・輸送・化学反応・除去）を物理化学法則に基づいて計算するモデルは有効なアプローチである。現状のモデルは概ね観測データを再現できるが、いまだに課題も残っている。本研究は O_x の未解明反応機構である粒子表面の不均一反応を組み込み、その影響を定量的に評価することを目指した。

【研究成果】（研究計画に対する達成度： 100 %）

本研究では、黒色炭素の粒子表面での不均一反応を数値モデルに組み込み、さらには反応速度に関わる取り込み係数について、文献調査に基づき下限値・上限値を設定することで、不確実性も含めてその影響を定量的に評価した。先行研究の示唆に反して、不均一反応は O_x 濃度の増加に寄与したが、その理由として、 O_x の生成における前駆体である窒素酸化物（ NO_x ）の役割が、この10年スケールで東アジアにおいて O_x を生成する方へと大きく変容したものと考えられた。大気中の O_x 濃度の低減に向けた対策技術に資する有益な知見を得ることができた。

【本文】

大気環境の動態解析において、数値モデルは有効なアプローチではあるが、その現状や限界を理解するためには、モデル研究者が一堂に会するモデル相互比較実験が有益な機会となる。アジア域モデル相互比較の先行研究では、モデルの O_3 濃度（ O_x の主成分であり、以下でも O_3 と表記）の再現性に関し、黒色炭素（Black Carbon; 以下、BC）の粒子表面上での不均一反応過程が、再現性に大きく影響している可能性が示唆されていた。そこで本研究では、BCの表面上での硝酸ガス（ HNO_3 ）との不均一反応；



をモデル化し、その影響を定量的に評価することを目的とした。ここで粒子表面での HNO_3 の取り込み係数 γ （ HNO_3 ）とする。この γ （ HNO_3 ）については、その大きさに数桁の範囲で報告例があり、モデル相互比較の先行研究に基づき γ （ HNO_3 ）= 3.0×10^{-3} とした設定に加えて、本研究の文献調査の結果から、取り込み係数の下限値として 3.0×10^{-7} 、上限値として 3.8×10^{-2} も適用することで、取り込み係数の不確実性も含めて評価を行った。現状の O_3 濃度再現性に対しては、夏季の過大評価が既往研究で報告されてきていることから、本研究では図1に示すように東アジア全域を対象として、2018年7月を解析対象期間として設定した。

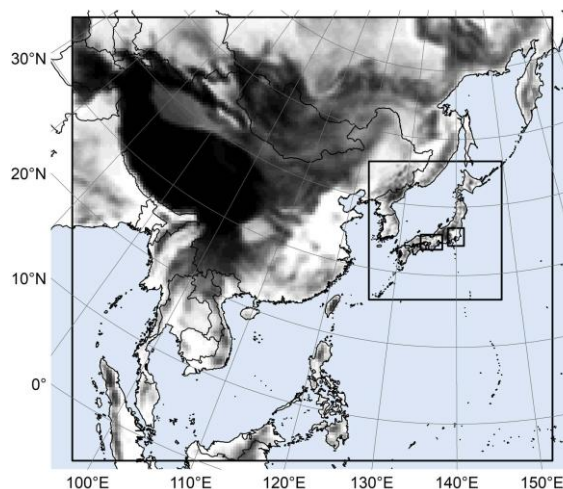


図1. 計算対象領域（水平解像度；45 km）。

不均一反応の場となる BC 濃度については、長崎県福江島における観測データと比較し、良好な再現性を有することを確認した。その上で、図 2 には、不均一反応を導入しない場合の数値モデルによる HNO_3 , NO , NO_2 , HONO , そして、 O_3 濃度の空間分布を 2018 年 7 月平均値として示し、下段には不均一反応を導入した場合の差分濃度を示す。結論として O_3 については、先行研究で示唆されていた O_3 濃度の減少にはつながらずに、不均一反応過程によって増加する結果が得られた。

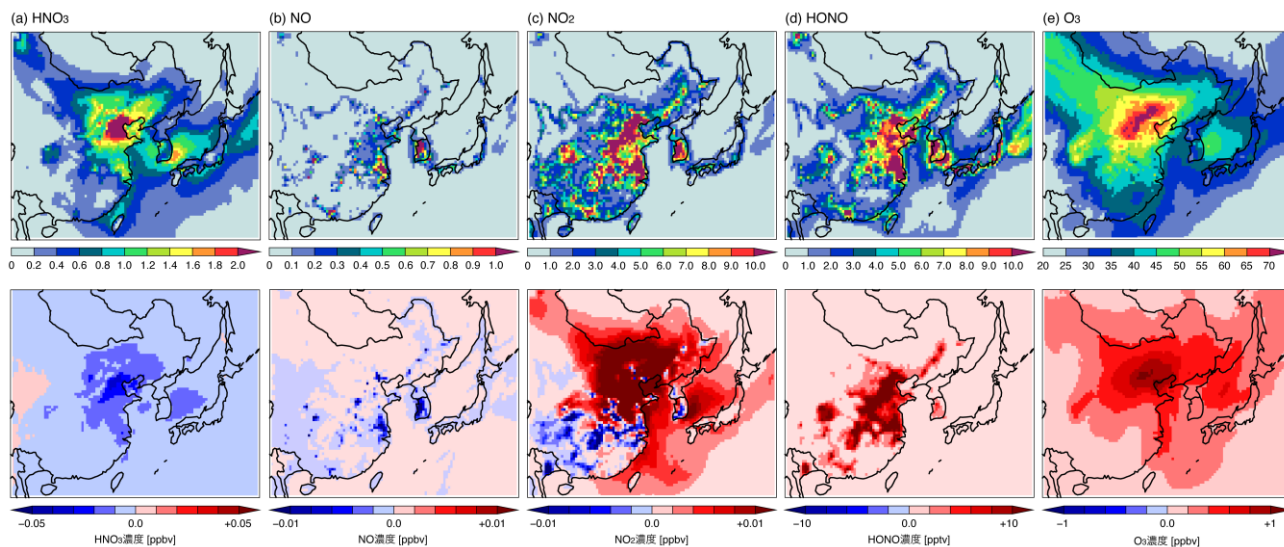


図 2. (a) HNO_3 , (b) NO , (c) NO_2 , (d) HONO , (e) O_3 について、(上) 不均一反応を導入しない場合と、(下) 本研究で開発した不均一反応過程を導入した場合の差分濃度の 2018 年 7 月平均の空間分布図。

図 3 には、長崎県福江島での O_3 濃度の再現性の検証結果について、取り込み係数 γ (HNO_3) の設定による不確実性の幅も含めて示す。特に上限値の設定の場合には O_3 濃度への影響は大きく、7/20 のピークに対して、その濃度レベルがより合うようになった。しかし、このピーク以外については、数値モデルが元々過大評価傾向であったために、不均一反応の導入によって過大評価が増長されてしまう結果となった。

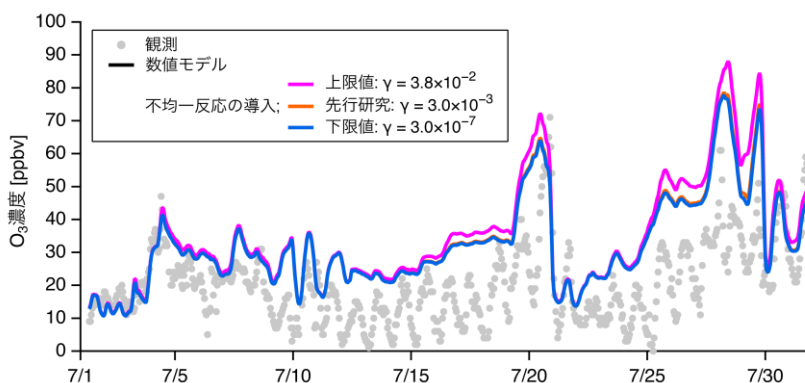


図 3. 不均一反応を導入した場合の長崎県福江島における O_3 濃度の再現性検証。

不均一反応 (R1) によって生成する NO が、 NO タイトレーション ($\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$) によって O_3 を消費することで、 O_3 濃度の過大評価を改善できると従来では考えられていたが、タイトレーションが働くかどうかは、 O_3 が前駆体の NO_x と揮発性有機化合物 (VOC) のどちらに依存するか (感度レジーム) が問題となる。衛星計測による感度レジームの長期解析結果は、東アジア全域で経年的に VOC 律速から NO_x 律速へと推移してきており、(R1) によって生成する NO は、 NO_x 律速の条件下で O_3 濃度の生成に寄与したものと考えられた。本研究を通じて、 O_3 生成における前駆体の役割がこの 10 年スケールで東アジアでは大きく変容したことが示唆され、 O_3 濃度の低減に向けた効果的な対策に資する有益な知見が得られた。

報告書番号	24大気-295		
研究テーマ	大気粒子中の親電子物質を探索するための分子プローブ法の開発		
	所 属	役 職	氏 名
	長崎大学大学院医歯薬学総合研究科・薬学系	教授	鳥羽 陽
	長崎大学大学院医歯薬学総合研究科・薬学系	准教授	安孫子 ユミ

【申請書記載の目的】

実環境で捕集したPM_{2.5}試料中の親電子物質をチオール基によって特異的に認識・標識できるプローブと、さらに検出・精製のための部位を有するプローブの二段階分子プローブを開発することで親電子物質の存在総量を評価し、複雑な混合物である環境試料から目的物質を精製、迅速に同定を行える新たな技術を開発する。さらにPM_{2.5}試料から未知の親電子物質を同定し、健康影響に直結するPM_{2.5}中の毒性寄与物質を見出すことを目的とする。

【研究成果】（研究計画に対する達成度：50%）

PM_{2.5}中の親電子物質を能動的に探索する二段階分子プローブ法の構想に基づき、固相化チオールやグルタチオンをプローブとする反応系とペルオキシダーゼ標識を用いた検出系を用いて親電子物質の付加を評価することに成功し、目的とする評価系の基礎部分に関する知見を得た。PM_{2.5}の環境基準は、大気粒子の粒子径によって定義され、粒子濃度だけで議論され、健康影響の本体は未だ明確になっていない。将来的に開発できる本分子プローブ法による未知の親電子物質の探索は、健康影響の観点で重要な新たな毒性物質の発見に至る可能性が高い。

【本文】

本研究は、大気中の微小粒子状物質（PM_{2.5}）に含まれる親電子物質を能動的に探索・同定するための分子プローブ法の開発を目的として実施した。これまで活性酸素種（ROS）産生能を中心としたPM_{2.5}の酸化ストレス評価が主に行われてきたが、近年では α 、 β -不飽和カルボニル構造を有する親電子物質が生体内チオールと共有結合し、親電子性ストレスを引き起こすことの重要性が指摘されている。しかし、PM_{2.5}中の親電子物質については既知の物質に限られており、網羅的・能動的な探索手法は確立されていない。

そこで本研究では、チオール基で特異的に親電子物質を捕捉する第一プローブと、検出・定量・精製を可能にする第二プローブからなる「二段階分子プローブ法」を構想し、その基礎検討を行った。

まず、固相化チオールを用いて親電子物質との反応性を評価した。その結果、1,2-ナフトキノン（1,2-NQ）やN-エチルマレイミドは濃度依存的にSH基を消費した一方、H₂O₂では顕著な消費は認められなかった。このことから、本手法はROSによる酸化反応と親電子物質による付加反応を識別できる可能性が示された。直鎖状チオール構造が付加体形成に有効であることが明らかとなったことから、第一プローブ設計の指針を得ることができた。

次に、SH基に選択的に結合するマレイミド-HRPを模擬的な第二プローブとして用いる付加体生成能のア

ッセイ系を構築し、固定化 SH 基の残存量を指標として付加体形成能を評価した。その結果、1,2-NQ, 1,4-NQ, 1,4-BQ では濃度依存的に SH 基が減少したのに対し、ROS 産生型物質である 9,10-PQ では付加体形成は認められなかった (図 1)。これにより、HRP を検出系に組み込んだ第二プローブの基礎部分が確立され、親電子付加体の生成能を選択的に評価できることが示された。

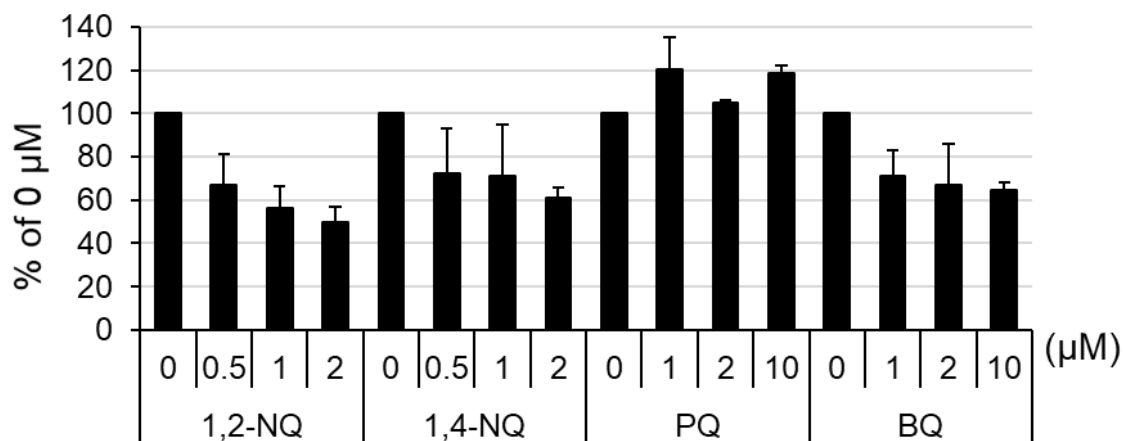


図 1 各 PAHQ 濃度と SH 基残存量との関係

さらに、生体内チオールであるグルタチオンに着目し、ダンシル標識グルタチオン (dGSH) を用いた付加体の検出法を検討した。メチルビニルケトンおよびクロトンアルデヒドとの反応により、新たな付加体ピークが濃度依存的に出現し、グルタチオンを基盤とした第一プローブの有用性が確認された。将来的にはフルオラスタグ等の導入により、精製機能を付加した展開も可能と考えられる。

大気中 PM に含まれる親電子物質に対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_{2.5} 試料について付加体生成能を評価するための手法開発に関する基礎的な知見を得ることに成功した。粒子毒性として、付加体生成能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	27・24大気-296		
研究テーマ	<p style="text-align: center;">微粒子の <i>in vivo</i> 曝露実験を補完する <i>in silico</i> 実験動物モデルの開発</p>		
	所 属	役 職	氏 名
	九州大学大学院 総合理工学研究院・環境理工学部門	教授	伊藤 一秀
	九州大学大学院 総合理工学研究院・環境理工学部門	助教	Nguyen Dang Khoa

【申請書記載の目的】

本研究では、微小粒子状空気汚染物質の経気道曝露を対象として、(i) 実験動物を対象とした一連の経気道曝露試験を計算機上に精緻に再現する *in silico* 実験動物モデルの可能性を追求する。特に、(ii) *in silico* 実験動物モデルと計算流体力学 CFD (Computational Fluid Dynamics)による生体流体解析技術を高度に統合し、曝露メカニズムと健康影響を3次元的に可視化する手法を確立する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 50%)

小型中型ほ乳類を対象とした実験動物(マウス・ラット・サル)の高精細 CT データを基に呼吸器系幾何形状を精緻に再現した *in silico* 動物実験モデルのプロトタイプモデルを開発し、微小粒子状汚染物質を対象とした経気道曝露解析を実施した。粒子状物質沈着フラックスが局所的に大きくなる界面 (Hot Spot) ならびに気道内沈着確率 DF を定量的に明らかにした上で、ヒトモデルの解析結果を比較することで気道内粒子沈着確率 DF のスケーリング可能性に関して検討した。

【本文】

マウス・ラットを対象とした *in silico* 実験動物モデル開発

代表的な齧歯類実験動物であるマウスおよびラットを対象として、CT データに基づいて上気道を再構築し、気道形態差が流れ場および粒子沈着特性に及ぼす影響を検討した。

その結果、気道内流れ場は両者とも鼻前庭領域において高い流速および壁面せん断応力を示したが、その分布形態および強度には顕著な差異が認められ、特にラットモデルでは、鼻前庭領域における気道断面積が相対的に小さいことから、局所的な流速増大および壁面せん断応力の集中が顕著となり、粒子沈着の主要因となることが示された。一方、嗅覚領域や鼻咽頭領域では流速が低下し、両モデルとも沈着寄与が相対的に小さい傾向を示した。

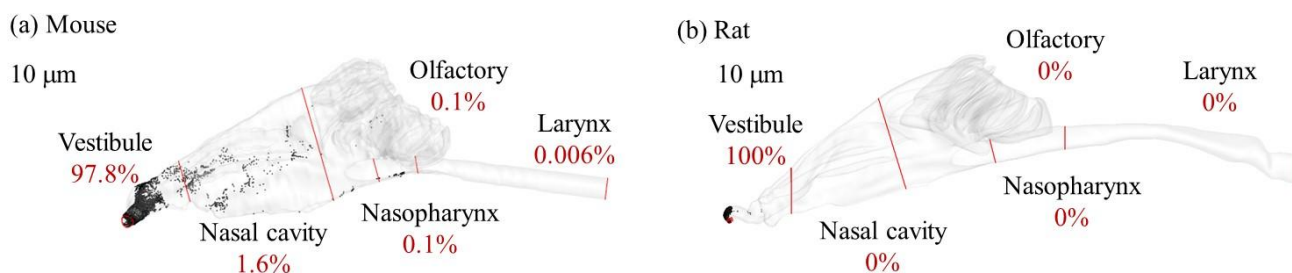


図1 マウスとラットを対象とした気道内粒子沈着分布解析結果

粒子沈着解析の結果、気道内粒子沈着効率は粒径の増加に伴い増大する傾向を示したが、その増加率および沈着水準はマウスとラットで異なり、特にラットモデルでは、慣性衝突の影響を強く受けやすい粒径

領域において、マウスよりも高い沈着効率を示した。局所的な沈着分布の解析から、両モデルにおいて粒子沈着は主として鼻前庭から前鼻腔領域に集中することが確認されたが、その空間分布は必ずしも相似ではなく、種差に起因する局所的な沈着特性の違いを確認した。

サルを対象とした *in silico* 実験動物モデル開発

ニホンザルおよびアカゲザル計 16 体の CT データから上気道数値モデルを再構築し、微小粒子を対象とした定常吸入条件下での CFPD 解析を実施した。これらのモデルを用いて、気道形態特性（断面積、表面積、体積）、生理学的特性（体重、1 回換気量）、および生体流体力学的特性（気流分布、粒子吸入・沈着効率）を包括的に解析した。

その結果、鼻腔断面積は鼻腔中央部において急激に増大し、小児ヒトモデルとサルモデルとの間に断面積分布の相関が確認され、特にヒト乳児と 5-6 歳サル、3 歳児と 8-9 歳サル、ならびに 5-12 歳児と高齢サル（20 歳以上）の間に顕著な対応関係が認められた。また、サル気道内の気流は中央鼻腔領域の複雑な鼻甲介構造により減速した後、咽頭および喉頭領域では気道の狭窄および湾曲、特に声門部の影響によって加速した。さらに、気道内圧力損失が大きい個体ほど高い流速および大きな粒子沈着量を示し、特に中央鼻腔領域で顕著であったことから、流動抵抗が圧力損失を介して粒子挙動に強く影響することが明らかとなった。加えて、気道内の清浄空気到達時間分布(SVE3)は気道形状が直線的形状を有する個体で低く、一方湾曲構造を有する個体で高く、特に上鼻腔および気管領域で大きな値を示し、新鮮空気の到達時間が長く評価された。

粒子を対象とした呼吸域解析を実施した結果、粒径の増大に伴い、重力沈降の影響により粒子呼吸域は上方へ移動し、粒子吸入効率は粒径の増加とともに低下したが、特にストークス数 Stk が 0.4 を超える領域で急激な低下が生じた。一方で、吸入効率の個体間ばらつきは比較的小さい結果となった。気道内粒子沈着効率は Stk が 0.01 未満では数%にとどまったが、 Stk が 0.1 を超えるとほぼ 100%に達し、鼻腔が狭いサルでは中央鼻腔領域に沈着が集中する一方、鼻腔が広いサルでは沈着がより広範に分布した。粒径 1-5 μm では沈着はほぼ無視でき個体差も小さかったが、7.5-10 μm では気道の表面積対体積比が大きいほど鼻腔沈着が促進され、この比が小さい場合には気管沈着が支配的となった。さらに、サルモデルにおいて年齢と気道平均断面積との間に強い相関が認められ、 Stk は粒径、体重、および年齢の関数として表現可能であることが示された。これにより、基本的生理学的パラメータのみから気道内粒子沈着効率を定量的に予測できる可能性が示唆された。

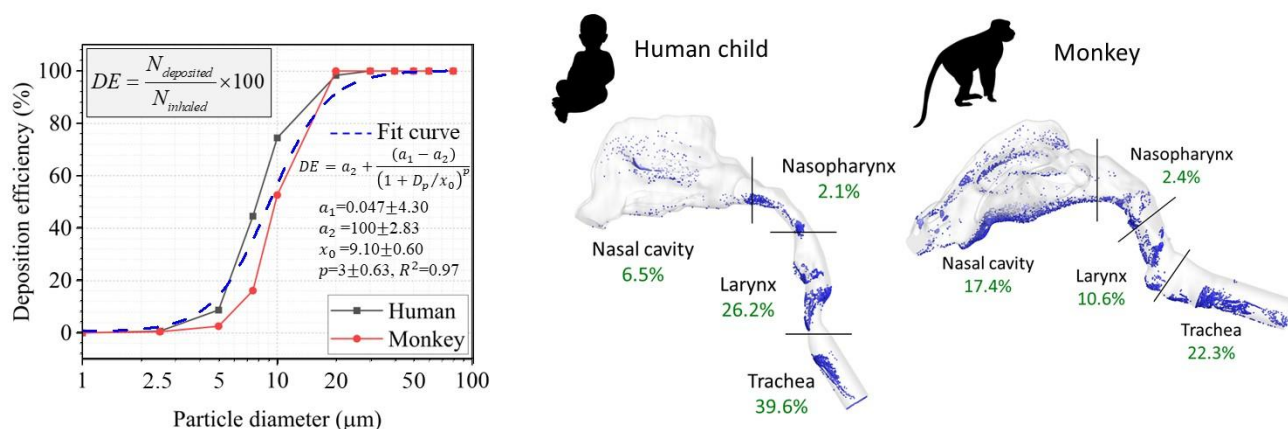


図2 ヒトとサルを対象とした気道内粒子沈着効率と沈着分布解析結果

報告書番号	28.24 大気-297		
研究テーマ	オゾン生成速度の実測による高濃度光化学オキシダントの原因究明		
	所 属	役 職	氏 名
	大阪公立大学 大学院工学研究科	教授	定永 靖宗
	大阪市立環境科学研究センター	研究主任	板野 泰之
	国立環境研究所 地域環境保全領域	フェロー	高見 昭憲
	国立環境研究所 地域環境保全領域	主任研究員	吉野 彩子
	金沢大学 環日本海域環境研究センター	准教授	松木 篤

【申請書記載の目的】

光化学オキシダントの主成分であるオゾンとその前駆物質の化学的な関係性を明確にするために、都市域である大阪市内においてオゾン生成速度と生成感度の直接同時観測を実施する。観測結果からオゾン生成速度・生成感度と前駆物質濃度の関係性を見出すことや、統計的解析手法を用いることで、オゾン生成速度を高くする要因となる前駆物質を、その由来も含めて評価する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100 %)

当初計画より少し早く、2024年初頭からオゾン生成速度・生成感度について断続的な集中観測を実施することができた。また、当初計画にはなかったが、オゾン光化学生成を議論するのに有効な指標となる有機過硝酸の観測も実施した。3年計画の1年目しか実施できなかったため、データの本格的な解析はこれからであるが、本研究で実施したような観測データを積み重ねることや、得られたデータを今後数値モデルと比較検討することで、数値モデルの精緻化が一気に進むことや、ひいては適切なオゾン削減戦略を打ち立てることにつながることを期待できる。

【本文】

半世紀ほど前に国内で初めて観測された光化学オキシダント (Ox) 問題は、現在でも我が国に残されている最重要かつ未解決の環境問題の一つである。本研究では、Oxの主要成分であるオゾンとその前駆物質の化学的な関係性を明確にするために、高濃度のOxが観測される都市域において、従来の方法論とは一線を画した手法である、オゾン (光化学) 生成速度 ($P(O_3)$) の直接観測を実施した。また、前駆物質濃度の変化に対する $P(O_3)$ の変化量である、オゾン生成感度の直接測定も同時に実施した。観測結果を用いて、オゾン生成速度・生成感度と前駆物質濃度の関係性を調べることで、 $P(O_3)$ が高くなる大気質の評価を試みた。また、 $P(O_3)$ を高くする前駆物質の由来について統計的解析手法を用いて評価することや、アジア大陸からの高濃度オゾンに伴う越境汚染による影響評価も行い、高濃度オゾンや、 $P(O_3)$ を高くする要因についての究明を行うことを最終的な目的とした。

本研究では、大阪市内に位置する「大阪市立環境科学研究センター」において、先行研究で独自に開発したオゾン生成速度・生成感度測定装置を設置し、当初計画より早い2024年初頭から断続的に集中観測を行った。期間は以下の通りである。① 2024年1月23日～3月6日、② 2024年4月30日～6月7日、③ 2024年8月7日～9月5日まで、④ 2024年11月8日～12月4日、⑤ 2025年2月21日～3月26日、⑥ 2025年5月2日～6月3日、⑦ 2025年7月8日～8月8日。本報告書では主に期間④のデータについて結果と現在までに得られた知見について述べる。

期間④におけるオゾン生成速度・生成感度の観測結果を図1に示す。観測期間中の多くはNO_x 律速であったが、 $P(O_3)$ が大きくなる期間において、混合律速やVOC 律速が多く見られる結果が得られた。

(公財) 鉄鋼環境基金 助成研究成果概要 2026年4月1日

他の期間においても同様の結果が得られた。一方、これまでの様々な研究から、NMHCs/NO_x 濃度比 (NMHCs: 非メタン炭化水素)が高いときには NO_x 律速、低いときには VOC 律速になることが言われているが、今回の観測結果からは NMHCs/NO_x 濃度比とオゾン生成感度の間に明確な関係性が見られなかった。この理由として、アルデヒドなど NMHCs 以外の VOCs の寄与や、NMHCs の構成成分の違いによるオゾン生成効率の違いなどが考えられるが、詳細については今後の VOCs の成分別観測を積み重ねてから考察できればと考えている。

次に、オゾン生成速度・生成感度と前駆物質濃度の関係性について調べたところ、前駆物質濃度が高いときには、 $P(O_3)$ も大きく、オゾン生成感度も混合律速や VOC 律速になる傾向が見られた。この結果は、 $P(O_3)$ が大きくなる大気質では、前駆物質のうち VOCs の重要性が相対的に高まることを示唆していると考えられる。

$P(O_3)$ が大きくなる要因について調べるため、観測期間における風向と $P(O_3)$ との関係性を調べたところ、観測期間全体においては、西北西～北の風向の頻度が多くを占めている一方で、東南東～南南東の風向きのときには、生成速度が大きくなる割合が高い結果であった。以上のことから、観測地点から東南東～南南東の方向に、 $P(O_3)$ を大きくする要因があることが示唆された。特に東南東の方向は風向の頻度も南東や南南東と比べると多く、特に東南東の方向からの影響が大きい可能性が考えられた。

$P(O_3)$ を大きくする要因があることが示唆された東南東～南南東の方向における大気質を調べるために、観測地点周辺の大気汚染常時監視測定局 (常監局) で測定された前駆物質濃度を調べ、観測地点から最も近くに位置する常監局である国設大阪局との比較を行った。観測地点から南東、北東方向に位置する常監局において測定された NO_x や NMHCs 濃度は国設大阪で測定された濃度と大きな違いが見られなかった一方、東南東方向に位置する常監局においては NMHCs 濃度が国設大阪局と比べて全体的に高い結果であった。以上の結果は、観測地点から東南東方向の地点周辺で発生する NMHCs がオゾン生成に寄与している可能性を示唆していると考えられる。しかしながら、この結果は全体像を眺めた予備的な解析によるものであるため、この仮説を検証するには更なる解析が必要である。

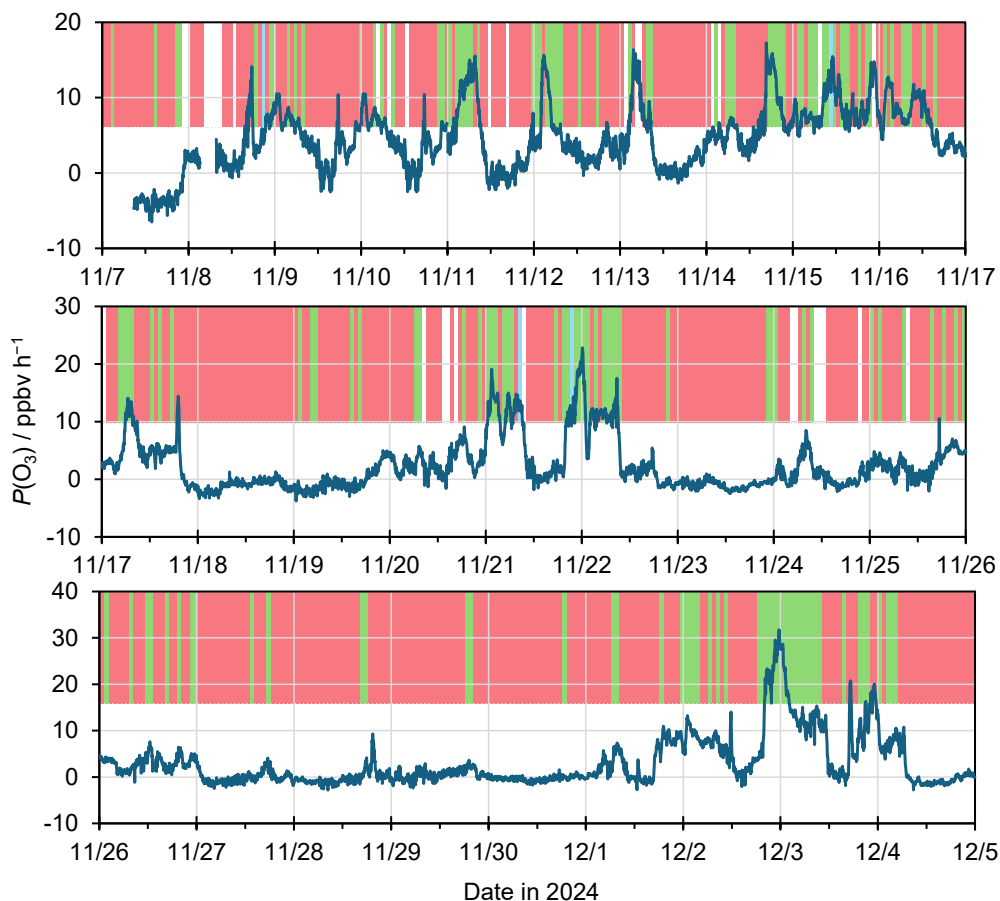


図1. 期間④ (2024年11月8日～12月4日)におけるオゾン生成速度 $P(O_3)$ ・生成感度の観測結果。実線は $P(O_3)$ を示す。グラフの上半分の赤、青、緑で塗られた部分はそれぞれ NO_x 律速、VOC 律速、混合律速であった時間帯を示す。

報告書番号	30.24 土壌水質-433		
研究テーマ	タンパク質を利用した廃水中の希土類元素濃縮回収技術の開発		
所属	群馬工業高等専門学校 物質工学科	役職	講師
		氏名	安西 高廣

【申請書記載の目的】

電子製品開発に必要な不可欠なレアアースは、現状鉱石からの分離回収に頼っており、多大なコストと環境負荷が問題となっている。海水や地下水を含む排水中にもレアアースは存在しているが、その含有濃度は極めて低く、回収技術の確立には至っていない。本研究ではこの問題を克服すべく、夾雑物を含んだ廃水中でも安定で、かつ高精度にレアアースの回収と濃縮が可能な技術開発を行う。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 80%)

希土類元素結合タンパク質 LanM にヒト抗体定常領域を付加した LanM-Fc を設計し、発現させたところ、30 mL 培養で 1.5 mg という十分な収量で目的タンパク質を得ることに成功した。ProteinA カラムを用いたアフィニティ精製を行い、精製度 95% 以上の高純度精製にも成功し、LanM-Fc 付加磁気ビーズを作製した。希土類元素ユーロピウムに対し LanM-Fc 付加磁気ビーズを添加し、マグネットによる分離を行ったところ、ユーロピウムを回収可能なことを実証した。

【本文】

本研究は、①「Fc 付加 LanM の構築と調製」、②「廃水からの希土類元素の濃縮」の二つの目標を達成する計画である。

・「Fc 付加 LanM の構築と調製」

まず、レアアース結合タンパク質 LanM の構築を行った。LanM の大腸菌発現系での調製を試みたが、期待した量の発現が得られず、ほとんどが不溶性画分として回収された。そこで真核細胞発現系に切り替えることにした。発現用のプラスミドベクターとして、CMV プロモーターを有する pcDNA3.4 に、LanM 遺伝子およびヒト抗体 IgG の定常領域配列遺伝子を In-Fusion 法により組みこんだ。遺伝子配列は DNA シーケンサーにより、全ての塩基に変異がないことを確認した。ミニプレップにより発現プラスミドを 30 μ g 調製し、エタノール沈殿を行って清浄化した。Expi CHO 細胞にトランスフェクションを行い、37°C・5% CO₂ で振盪培養を行った。培養 1 日後にエンハンサーを添加し、さらに 32°C・5% CO₂ で振盪培養を 4 日行った。エンハンサーを添加し、さらに 9 日間振盪培養を行った。遠心分離に

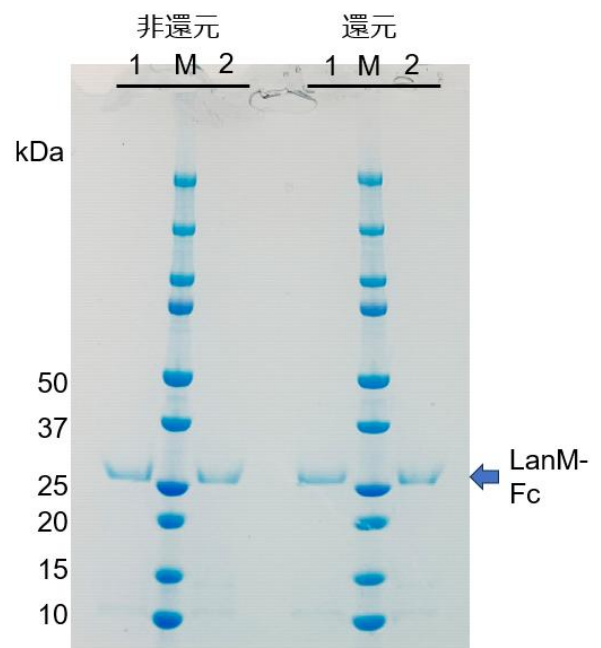


図1 LanMとヒト抗体定常領域融合タンパク質 (LanM-Fc) の調製
1,2=sample M=分子量マーカー

(公財) 鉄鋼環境基金 助成研究成果概要 2026年4月1日

より目的タンパク質を含む培養上清を回収した。培養上清は0.22 μm フィルターでろ過を行い、ProteinA カラムに添加した。TBS 溶液による洗浄、および pH4.0 溶出液による溶出を行った。溶出液は SDS-PAGE に より精製度を確認した (図 1)。ほとんど夾雑タンパク質が見られず、95%以上の高い純度での LanM-Fc タンパク質の調製に成功した。限外ろ過を行い、PBS への置換と濃縮を行った。最終的に、30 mL 培養で 1.5 mg という十分な収量で目的タンパク質を得ることに成功した。このことから、目的①を達成できた。さらに、ProteinG 結合磁気ビーズに対し、今回調製した LanM-Fc を結合させ、LanM-Fc 付加磁気ビーズを作製した。

・「廃水からの希土類元素の濃縮」

②の廃水からの希土類元素の濃縮に向け、まず目的タンパク質が希土類元素に対する結合能を有するか検討した。LanM に関する既報では、LanM に希土類元素が結合することによる α ヘリックス含量を、CD スペクトルを用いて評価している。しかし、本校には CD スペクトルを測定できる装置がないため、簡便な希土類元素検出方法の検討を行った。希土類元素のうち、ユーロピウムは蛍光スペクトル測定が可能であることが知られているため、これをモデル元素として用いることとした。1 mM の塩化ユーロピウムを TBS 溶液に溶解させた水溶液を 100 μL ずつ調製し、陰性コントロールとして LanM-Fc を付加していない磁気ビーズ 100 μg 、LanM-Fc 付加磁気ビーズをそれぞれ 25 μg 、100 μg 、250 μg 添加し、室温で 20 分間反応させた。反応後、マグネットを用いて磁気ビーズの分離を行った (図 2)。分離後の溶液 100 μL を回収し、900 μL の TBS 溶液を添加して、333 nm の励起波長で蛍光スペクトル測定を行った。しかし、期待した蛍光スペクトルを得ることはできなかった。そこで、回収した磁気ビーズの LanM に捕捉されたユーロピウムの検出を試みた。磁気ビーズに 1000 μL の TBS 溶液を加えて懸濁し、同様に 333 nm の励起波長で蛍光スペクトル測定を行った (図 3)。668 nm 付近に蛍光スペクトルが観測された。付加なしビーズの蛍光強度に対し、25 μg 、100 μg 、250 μg と容量依存的に蛍光強度が増大していることが確認された。このことから、作製した LanM-Fc 付加磁気ビーズにより、ユーロピウムを回収可能であることが実証できた。今後は、実際の廃水中からの希土類元素回収を目指し、LanM-Fc の廃水中での安定性評価、ユーロピウム以外の希土類元素の回収、実用化に向けたスケールアップの検討を進める。

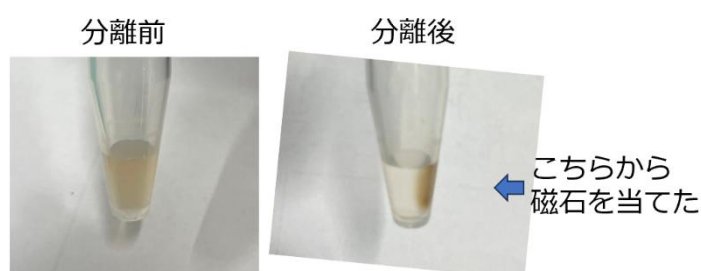


図2 磁気ビーズの分離の様子

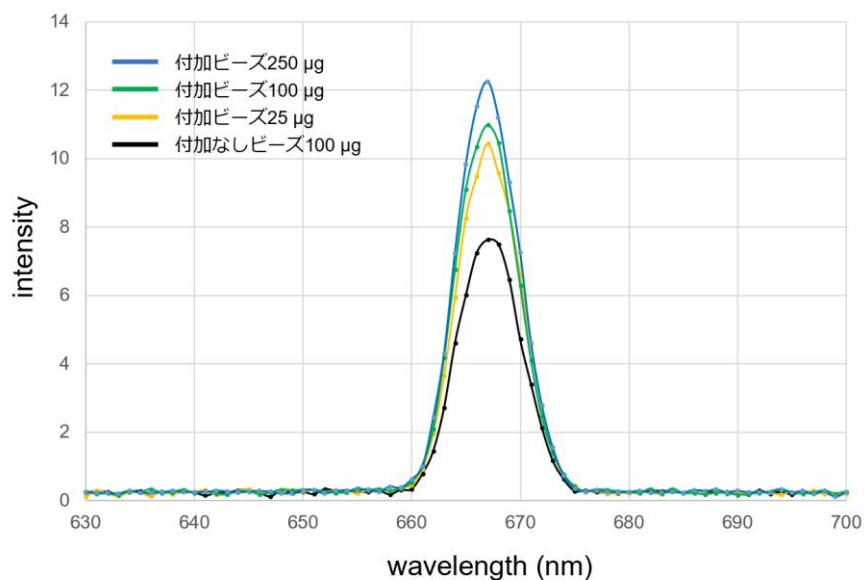


図3 LanM-Fcに結合したユーロピウムの蛍光スペクトル

このことから、作製した LanM-Fc 付加磁気ビーズにより、ユーロピウムを回収可能であることが実証できた。今後は、実際の廃水中からの希土類元素回収を目指し、LanM-Fc の廃水中での安定性評価、ユーロピウム以外の希土類元素の回収、実用化に向けたスケールアップの検討を進める。

報告書番号	32. 24 土壌水質-435		
研究テーマ	酸性鉱山排水の効率的処理と新規有用バイオ酸化鉄の生産		
	所属	役職	氏名
	岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域 (農学系)	教授	金尾 忠芳

【申請書記載の目的】

酸性鉱山排水 (AMD) は、鉱床が空気を含んだ地下水と反応し発生する強酸性で大量の Fe^{2+} を含んだ排水である。このため AMD は中和と除鉄を行わなければならない。本研究は、AMD 処理に利用できる鉄酸化細菌を探索し有用性を評価する。AMD は pH2.5 の強酸性で生物的鉄酸化処理されるため、処理水中の Fe^{3+} が中和澱物を増量する。この Fe^{3+} の溶解度が低い pH3.0 以上で鉄酸化する微生物を探索し、中和澱物を減少させる。

【研究成果】 (研究計画に対する達成度 : 60%)

上記のように柵原鉱山跡地より発生する AMD は、その生物的鉄酸化処理を従来 pH 2.5 で行っていたが、本研究課題によって pH 3.0 で行うことにより中和澱物の生成量を半減できることが分かった。また、このような条件検討を行えるミニプラントを利用すると、難培養性の新規な鉄酸化細菌を集積培養できることを証明した。本研究課題は2ヶ年計画であったため初年度の成果としては 120%の達成度であった。2年目は有用なバイオ鉄酸化物を生産する菌の探索にとりかかる予定であったが、1年で打ち切りとなり残念に他ならない。それ故全体の達成度を60%とした。

【本文】

酸性鉱山排水 (Acid Mine Drainage : AMD) は、鉱石を採掘したことによって地下鉱床が空気 (酸素: O_2) を含んだ水と接触し反応することで発生する、強酸性で大量の二価鉄イオン (Fe^{2+}) を含んでいる排水のことである。このため、AMD がそのまま流出した場合、流域環境と生態系に甚大な被害をもたらすことになる。したがって AMD は先ずはその強酸性を中和し、溶存する大量の二価鉄イオンを除去 (Fe 以外の金属も含む) しなければ、環境中に排出することはできない。岡山県久米郡美咲町にある柵原鉱山跡地から発生する AMD の処理に対し、その鉱水処理施設では好酸性鉄酸化細菌を利用することで、中和と除鉄の処理工程で大幅なコストダウンを実現している。一方で、中和処理によって沈殿除去された鉄酸化物 (中和澱物) は、産業廃棄物として専用の貯留ダムに投棄されており、このダムの逼迫が新たな問題となって浮上した。現行の処理は、微生物が活発に鉄酸化する pH 2.5 で鉄酸化工程が行われているが、pH 2.5 では Fe^{3+} の溶解度が高く、その後の中和工程に大量の Fe^{3+} が持ち込まれることで、中和澱物の発生量を増大させている。そこで Fe^{3+} の溶解度が下がる pH 3.0 以上で活発に鉄酸化する新たな微生物 (鉄酸化細菌) を鉄酸化のプロセスに利用することで、 Fe^{3+} の中和工程への持込みが制限され、中和澱物の発生量を削減すると仮定し、これを実際に検証した。このため、鉱水処理施設の一角に pH 調整可能な曝気のできる鉄酸化槽とそれにリンクした細菌・鉄酸化物沈澱槽を含めたミニプラントを設置した。

【結果と考察】

現行の鉱水処理設備の鉄酸化処理水 (pH 2.5) を種菌として、ミニプラント鉄酸化槽に5リットル植菌した。この種菌の微生物叢を次世代シーケンスによって解析した。その結果、処理施設の鉄酸化槽における微生物叢では、鉄酸化細菌の *Ferrovum* 属細菌が全体の約 45.5% (約半数) を占め二価鉄の酸化に重要な役割を果たしていると考えら

れた。次いで *Acidiphilium* 属細菌が、全体の約 19.6%を占めていた。*Acidiphilium* 属細菌は、好酸性の従属栄養細菌としてよく知られているが、そのうち数種が鉄酸化活性を有していることが報告されている。このため、本属細菌も鉄酸化に関わっている可能性が高い。さらに *Ferrimicrobium* 属細菌も鉄酸化細菌として知られており、その存在割合は約 1.6%と高くないが二価鉄酸化に関わっていると考えられた。したがって、この鉄酸化槽では約 66.8%の鉄酸化細菌によって安定した二価鉄酸化が行われていると推定された。ミニプラントを利用して、その鉄酸化槽を pH 3.0 に上げて試験を行なった。鉄酸化槽の前後の鉱水に対して二価鉄濃度を測定したところ、平均約 900 mg/L Fe^{2+} の鉱水が、鉄酸化槽で処理されることで Fe^{2+} イオンはほとんど検出されなくなった。(鉄酸化効率 99.98%)この鉄酸化槽における微生物叢解析した結果、pH 2.5 では全体の約半数(45.5%)を占め、主要な鉄酸化細菌として検出された *Ferrovum* 属細菌が約8%にまで減少し、新たな鉄酸化細菌である *Ferritrophicum* 属細菌が約 60%を占めた。*Ferritrophicum* 属細菌は、pH 4.0～中性域で生育が確認された。本研究において確認された *Ferritrophicum* 属細菌は pH 3.0 で生育するため新種の可能性が高い。さらに現行施設の鉄酸化(pH 2.5)とミニプラントの鉄酸化(pH 3.0)処理で生成した中和澱物量を比較した。その結果、AMD1m³ 辺りの中和澱物発生量を現行(pH 2.5)処理から pH 3.0 で鉄酸化処理を行なった場合、発生量が約 50%となった。すなわち中和澱物の発生量を半減できた。このように生成量が半分になれば、中和澱物貯留ダムの寿命は2倍に延命できることが期待される。

◎ 本研究によって、発生する中和澱物を抑制する効率的な AMD 処理方法を開発することができた。

AMD の生物的鉄酸化処理の条件検討を行うミニプラントは、上記試験から難培養の鉄酸化細菌の集積培養装置として利用できることが分かった。休石坑道と呼ばれる柵原坑道に隣接した坑道から発生する AMD に対し、以前の調査では、この中から *Gallionella* 属細菌が検出された。今回はこれを種菌として採取しミニプラントによる連続培養を試みた結果、約 97%(96.8%)と極めて高い検出率で *Gallionella* 属細菌を確認することができた。その鉄酸化処理水について観察を行なった。比較対象として前述の pH 3.0 における鉄酸化処理水を用いた。図1にこれらを示した。得られた処理水は、その見た目の色彩も明確に異なっていた。*Gallionella* 属細菌が大多数を占める鉄酸化処理水(pH 4.0)は色彩が明るい黄褐色であるのに対し、pH 3.0 の処理水は暗い赤褐色を示した。

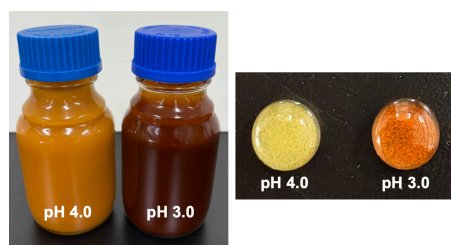


図 1. 鉄酸化処理水の比較

写真左のボトルは *Gallionella* 属細菌が大多数を占める鉄酸化処理水 (pH 4.0) と前述した pH 3.0 の鉄酸化処理により得られた鉱水のボトル。写真右、それぞれの鉄酸化処理した鉱水を 0.1 mL 黒色プレートに滴下した。処理した際の pH をドロップ下に示した。

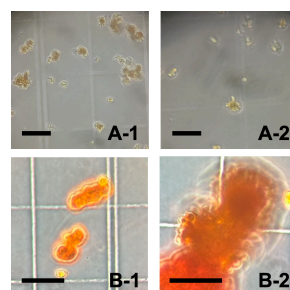


図 2. 鉄酸化物の光学顕微鏡観察

上側写真 A は *Gallionella* 属細菌が大多数を占める鉄酸化処理水 (pH 4.0) により得られた鉄酸化物。下側写真 B は、前述した pH 3.0 の鉄酸化処理により得られた鉄酸化物。スケールバーは、それぞれ 30 μ m。

また、この鉄酸化物の光学顕微鏡による形態観察を行なった。図 2 A-1, A-2 に示したように、光学顕微鏡による観察の結果、*Gallionella* 属鉄酸化物 (pH4.0) の粒子径は平均して 10~20 μ m であり、凝集体を形成していた。*Gallionella* 属細菌が生産すると報告のあるリボン状の鉄酸化物の生成は確認できなかった。一方、*Ferritrophicum* 属によって主に形成されたと考えられる pH 3.0 の鉄酸化物、図 2 の B-1, B-2 は、径が 5~10 μ m の単粒子が互いに凝集して 30~100 μ m 以上の凝集塊を形成し、全体的に巨大な粒子となっていた。今後は、得られたバイオ酸化鉄について成分分析を行い、その有用性を追究する必要がある。

◎本研究課題において利用したミニプラントは、新規な難培養性の鉄酸化細菌を純粋に近い形で集積培養することができ、鉄酸化細菌をはじめ、微生物遺伝資源の探索に極めて有効に利用できることを示した。