

神奈川工科大学

環境化学技術研究所

研究報告

第 9 号

2018 年度

目次

化学ループ利用による環境対応型プロセスの研究.....	1
応用化学科 大庭武泰	
トリエチロールエタンを用いて得られた PET 解重合生成物からのアクリレート樹脂の 合成と光硬化、硬化物の評価	3
応用化学科 三枝康男	
光線力学療法への展開応用を目指したフラーレン誘導体の構造と活性評価	8
応用化学科 高村岳樹	
機能性無機ナノ粒子の合成	12
応用化学科 竹本稔	
廃棄物による廃水処理—古紙を用いた廃水の高度処理方法の開発	16
応用バイオ科学科 局俊明、仲亀誠司	
栄養生命科学科 澤井淳	

化学ループ利用による環境対応型プロセスの研究

研究者名：所属学科 大庭 武泰 ： 応用化学科

1. 研究の目的

地球温暖化の原因物質である CO_2 を分離可能なケミカルループ燃焼器の開発を行う。

2. 研究の必要性及び従来の方法

地球温暖化の主要な原因物質である CO_2 は、主に火力発電により大気へ放出されている。ケミカルループ燃焼法 (CLC) は化石燃料の新しい燃焼法であり、排気として CO_2 を高濃度で取り出すことが可能である。原理は、金属酸化物中の酸素にて燃料を酸化させ、還元された金属を空気中の酸素にて元に戻す。発生する CO_2 は水蒸気との混合ガスであるため熱回収後に冷却すれば高濃度高純度にて分離回収できる。

平成 27～29 年度に、NEDO の支援の元でゼロエミッション石炭火力基盤技術「次世代高効率石炭ガス化技術最適化調査研究」「 CO_2 分離型化学燃焼石炭利用技術に関する検討」から「ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト/ゼロエミッション石炭火力基盤技術開発/次世代高効率石炭ガス化技術最適化調査研究/ CO_2 分離型化学燃焼石炭利用技術に関する検討」という技術開発が進められ高い評価を受けた。

3. 期待される効果

地球温暖化の原因物質である CO_2 を分離可能なケミカルループ燃焼器の開発ができれば、日本における石炭火力発電への応用に繋がり、将来的には他国への輸出および技術支援を通じて地球温暖化問題に対する国際的な貢献が可能となる。

4. 研究の経過及び結果

4. 1 石炭燃料への取り組み

NEDO 技術開発「ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト/ゼロエミッション石炭火力基盤技術開発/次世代高効率石炭ガス化技術最適化調査研究/ CO_2 分離型化学燃焼石炭利用技術に関する検討」で使用した反応装置を利用し、引き続き石炭との反応について研究を行った。

4. 2 詳細

4. 2. 1 目的

酸素キャリアの存在による石炭ガス化反応促進機構の解明を目的とし、今年度は石炭の粒径の違いの影響を明らかにすることを目的とした。

4. 2. 2 流動層反応器による石炭の反応速度測定

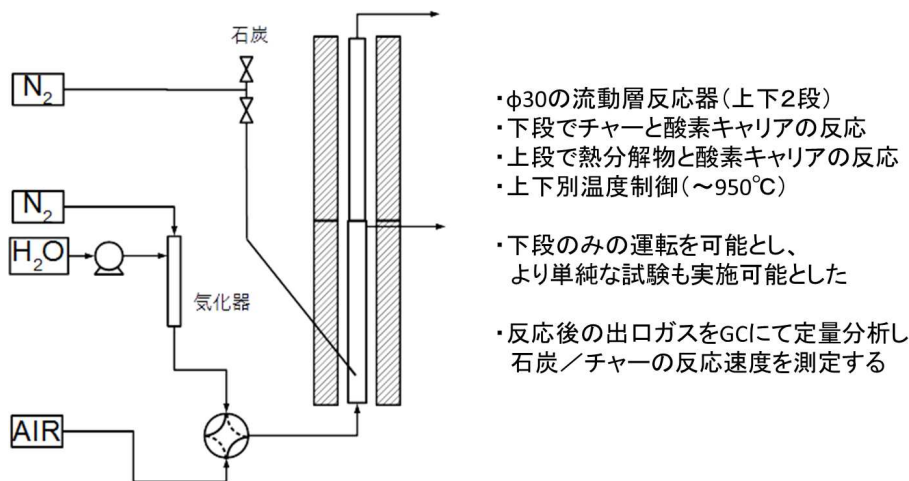


図: 流動層反応器の概略図

4. 2. 4 成果のまとめ

H30 に以下を実施した

1. 粒径 $250\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ と $150\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ の石炭（アダロ炭）を用意し反応速度を測定した
2. 酸素キャリアとしてイルメナイトを使用し、石炭量、水蒸気濃度、流動層温度を固定し比較した。
3. その結果粒径の大きい石炭の方が反応速度が速い結果を得た。

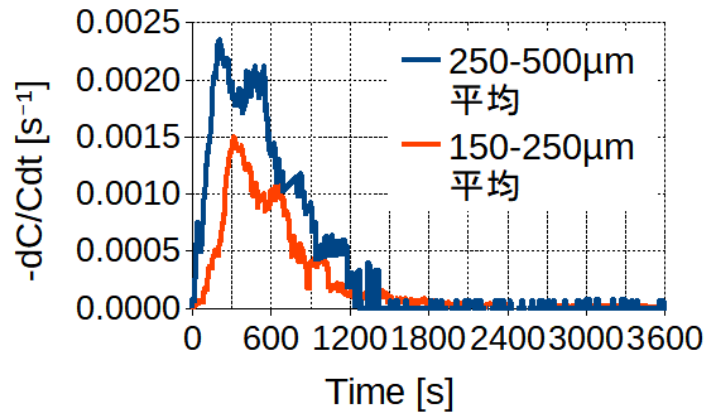


図 1：炭素の反応速度

5. 今後の計画

石炭チャーの粒径の違いの影響について測定し、他の炭種についても調査を広げる。
また、液体燃料についても検討を行い、幅広い燃料種への展開を模索する。

6. 研究成果の発表

昨年度までの成果が NEDO 報告書に記載されている。
http://www.nedo.go.jp/library/database_index.html

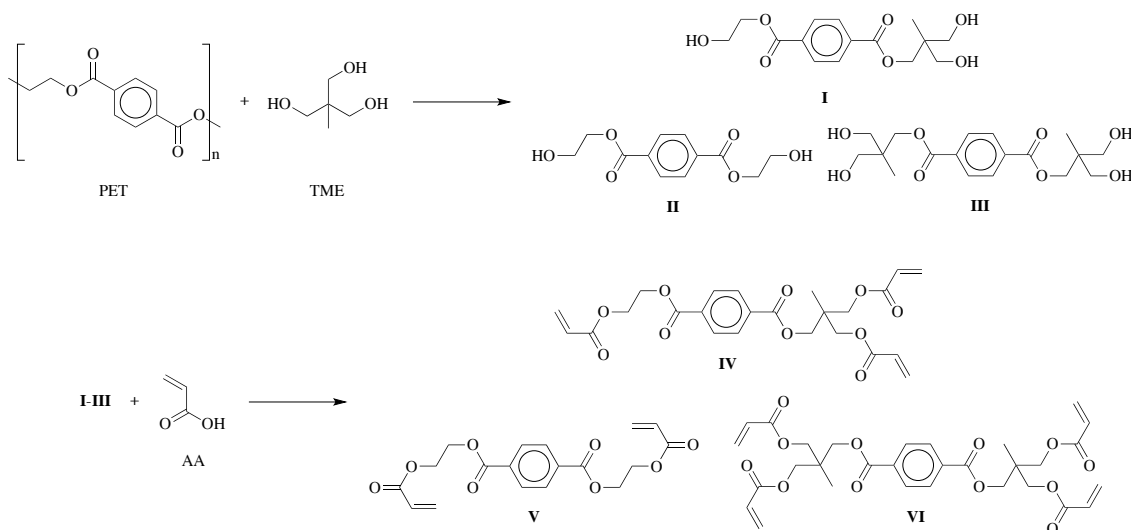
トリメチロールエタンを用いて得られた PET 解重合生成物からの アクリレート樹脂の合成と光硬化、硬化物の評価

応用化学科 三枝康男

1. 研究の背景と目的

ポリエチレンテレフタレート (PET) は、結晶性が高いことから強靱で、良好な溶融流動性を有することから成膜性がよく、また成型加工性に優れている点などから、繊維やフィルムとして多用されてきた。その後、加えて透明性やガスバリア性に優れ、軽量である点などにも着目され、近年、飲料用ボトルとしての利用が激増した。当研究室では、このように急増した使用済み PET ボトルを有効活用する方法として、PET を多価アルコールと反応させて低分子化し、これをアクリレート樹脂に誘導して電子基板の回路保護膜であるソルダーレジスト (SR) に利用することについて企業と共同して検討を進めてきた。¹⁻⁶⁾

本研究では、先に使用し、良好な評価の得られている 3 価のトリメチロールプロパン (TMP) と類似した構造を持つトリメチロールエタン (TME) を用いて PET を解重合し、得られた多価アルコールの混合物 (例えば、**I**、**II**、**III**) をアクリレート化 (例えば、**IV**、**V**、**VI**) した。さらにこれをクレゾールノボラック型樹脂 (PR) とビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ER) をメイン樹脂とするアルカリ現像型感光性 SR に架橋剤として配合して、これらの光硬化性並びに硬化物の物性について、市販の TMP トリアクリレート (TMPTA) を架橋剤に用いた場合と比較して評価した。今回選択した TME では、TMP に比べて炭素数が少ないことから硬化反応がより進行しやすく、硬化塗膜の架橋密度が高くなること、また TMP に比べて分子量が小さいことからアクリレート樹脂の単位重量に占めるアクリル酸残基の含有量がより多くなり、硬化反応に於ける光感度も向上することが期待された。



2. 実験操作

解重合とアクリレート樹脂 (AR) の合成：TME の融点 (193℃) が高いことから、解重合には必要に応じてこれよりも融点の低いネオペンチルグリコール (NPG、融点 127℃) を混合して使用した。再生 PET:TME:NPG=1:1:0 または 1:1:0.5 (モル比) の混合物にオクチル酸亜鉛 (触媒、多価アルコールの総重量に対して 3 wt-%) と反応を円滑に進めるための少量の水を加え、窒素雰囲気下、90 分かけて室温から 240℃まで昇温させ、この温度で 5 時間かき混ぜて解重合を行った。得られた解重合生成物にアクリル酸 (AA、TME に対して 4.0 当量) と所定量の *p*-トルエンスルホン酸 (酸触媒)、*p*-メトキシフェノール (重合禁止剤) を加え、120℃で 24 時間反応させた後、水酸化ナトリウムによる中和、メチルイソブチルケトンによる抽出、ヘキサンへの再沈殿等の操作を経て AR を得た。

SR の配合、実装試験と標準試験片の作製：SR (カルボキシ基:エポキシ基=1:4 に設定) の組成 (重量比) は、PR (アクリル基とカルボキシ基を有するクレゾールノボラック型樹脂) 100、ER 32、フタロシアニングリーン 1、AR (または TMPTA) 10、光ラジカル重合開始剤 16、硫酸バリウム 100 (増量剤)、消泡剤 3 で、合計 262 とした。これらを混合・攪拌し、3 本ロールミルで分散して SR を作製した。これをスクラブ研磨した基板の上にスクリーン印刷 (PET 100 メッシュ) して塗布 (膜厚 25 μm) し、80℃で 30 分熱風乾燥させた。これにネガフィルム越しに 7 kW メタルハライドランプで所定時間露光 (200-800 mJ/cm²) した後、30℃の 1 wt-%炭酸ナトリウム水溶液に 60 秒間浸漬して、未露光部を洗浄除去 (アルカリ現像) した。さらに 150℃で 1 時間熱風加熱 (ポストキュア) して試験片とした。

評価項目と方法：ブレイクポイント：SR 塗膜が完全に現像されるまでの時間 (秒) を測定し、SR 膜厚 20 μm に換算した。この結果から現像時間を設定した。乾燥管理幅：80℃で 40-70 分まで 10 分おきに乾燥した基板を作製・現像して、現像可能な乾燥時間を評価した。感度：露光量を 200-800 mJ/cm² まで 200 mJ/cm² ごとに変化させて露光・現像し、光沢および残性感度 (段) を評価した。この結果から SR の露光量を設定した。密着性：試験片にカッターナイフおよびクロスカットガイドを用いて 100 個の基盤目を形成し、セロテープピールして評価した。はんだ耐熱性：試験片にロジン系フラックスを塗布し、260℃のはんだ槽に 30 秒間浮かべた後、放冷してセロテープピールした。鉛筆硬度：鉛筆硬度試験器 (加重 1 kg) を用いて試験片を鉛筆でひっかき、塗膜表面に傷がつかない鉛筆の硬度を求めた。耐薬品性：試験片を各薬液 (10 vol-%硫酸、10 wt-%水酸化ナトリウム水溶液、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) に室温で 20 分浸漬し、セロテープピールした。

測定：¹H NMR：JEOL JNM-LA 300 FT NMR を用いて、室温で測定した。解重合生成物には DMSO-*d*₆ を、アクリレート樹脂には CDCl₃ を溶媒に用いた。引っ張り試験：島津オートグラフ AG-X を用いて、1 mm/min の引っ張り速度で測定した。TG/DTA：SII TG/DTA 6200 を用いて、窒素雰囲気下、5 K/min の昇温速度で測定した。DMA：SII DMA 6100 を用いて、周波数 1 Hz、昇温速度 5 K/min で測定した。

3. 研究経過、結果と考察

解重合は、まず PET:TME=1:1（モル比）で行った。反応が化学量論に従うとすれば、どのような化合物が生成したとしてもその官能基数の平均は3で、トリオールが生成したと考えることができる。具体的には、例えば **I-III** のような多価アルコールの混合物が生成したと考えることができる。生成物の $^1\text{H NMR}$ スペクトルは先の TMP を用いて解重合したものによく似ていた。しかし、この生成物は、反応後しばらくすると白濁して固化した。この理由として、解重合反応があまり進行せず、未反応の TME が結晶化したこと、同時に PET の解重合もあまり進まず、その再結晶化が起こったことの両者が推定された。このことから、TME を用いた反応は進行し難いものと思われる。NPG を添加して反応を行うと、終始均一に解重合を進めることができた。アクリレート化には、解重合生成物に対して少し過剰となる4当量の AA を用いて反応を行った。

2つのアクリレート樹脂 AR_I (PET:TME=1:1) と AR_II (PET:TME:NPG=1:1:0.5) を配合した SR を実装試験に供して評価した。リファレンスには、一般に SR の硬化剤として広く使用されている3官能性の TMPTA を用いた。

感度は、露光量を $200\text{--}800\text{ mJ/cm}^2$ まで 200 mJ/cm^2 ごとに変化させて露光・現像し、その時の光沢感度（段）/残性感度（段）で評価した。尚、光沢感度とは乾燥塗膜に現像による侵食が見られない感度のこと（光沢の有無）であり、残性感度とは乾燥塗膜が現像後も残存している感度のこと（残存の有無）である。感度は、露光量の少ない順に AR_I で 2/4、5/7、6/8、7/9、 AR_II で 2/4、5/7、6/8、7/9、TMPTA で 6/8、9/11、11/13、12/14 と求まり、 AR_I 、 AR_II ともに感度に差異がないこと、またともにリファレンスである TMPTA と比べて感度が低いことがわかった。この一因として、アクリレート樹脂が単位重量当たり有するアクリル酸残基の含有量が、TMPTA と比べて AR_I 、 AR_II で低いことが推定される。以降、それぞれの SR をできるだけ近い感度に揃えるよう、標準露光量 (mJ/cm^2) を AR_I 、 AR_II でともに 600、TMPTA で 200 と設定して露光・現像した。

現像した試験片の SR 塗膜の断面の形状を光学顕微鏡 (x500) で観察した。両アクリレート樹脂 AR_I 、 AR_II はハレーション傾向、TMPTA はアンダーカット傾向にあった。断面の形状がリファレンスと異なることは、両者の使い分けが可能であることでもあり、本アクリレート樹脂の特徴の一つとして捉えることができよう。

JIS 規格に準拠して、アクリレート樹脂硬化塗膜の一般特性を評価した結果を Table 1 にまとめる。両硬化塗膜は、クロスカット密着性、はんだ耐熱性、鉛筆硬度や耐薬品性（耐酸・アルカリ・有機溶剤性）にはリファレンスとの間で大きな差異は認められなかった。すなわち、再生 PET を出発原料としたアクリレート樹脂を硬化剤とした硬化塗膜は、SR の硬化剤として広く用いられている TMPTA を使った硬化塗膜とほぼ同等の各種特性を有することが明らかとなった。引っ張り試験からは、AR でリファレンスと比べて破断点応力と同歪みがかなり増加すること、熱分析からは、AR でガラス転移温度が上昇し、損失正接の

値がいくらか大きくなることがわかった。この熱分析の結果は、ガラス転移温度での弾性率の増加が AR で大きいことであり、この硬化塗膜がリファレンスのそれよりもいくらか硬いことを示している。

Table 1 Characteristics of cured resist coatings

Testing	TMPTA	AR _I	AR _{II}
cross cut adhesion	100/100	100/100	100/100
solder dip resistance (260°C/30 sec)	pass	pass	pass
pencil hardness	6H	6H	6H
acid resistance (10 vol-% H ₂ SO ₄ /r.t./20 min)	pass	pass	pass
alkaline resistance (10 wt-% NaOH/r.t./20 min)	pass	pass	pass
solvent resistance ^{a)}	pass	pass	pass
tensile modulus (GPa)	3.7	3.5	3.6
tensile strength (MPa)	42.8	65.6	62.3
elongation at break (%)	1.4	2.5	2.3
Tg (°C)	96	100	100
tan δ	0.53	0.57	0.55

^{a)} Propyleneglycol monomethylether acetate/r.t./20 min.

4. 結論

使用済み PET のケミカルリサイクルに関する研究の一環として、再生 PET を出発原料とした TME 系アクリレート樹脂 AR_I、AR_{II} を合成し、単純なソルダーレジスト処方に配合し、各種特性・物性を評価した。リファレンスである TMPTA と比べて、TME 系アクリレート樹脂が次の特徴を持つことを明らかにした。

- ・両アクリレート樹脂ともに TMPTA よりブレイクポイントが 2 倍ほど長く、現像時間を要する。
- ・乾燥管理幅は 80°C で 70 分まで問題なく、現像可能である。
- ・感度は両アクリレート樹脂ともに TMPTA より低い、アクリレート樹脂間で差異はない。
- ・クロスカット密着性、はんだ耐熱性、鉛筆硬度や耐薬品性（耐酸・アルカリ・有機溶剤性）などの一般特性に TMPTA との差異はなく、実用的特性・物性を有している。
- ・破断点応力、破断点歪みとガラス転移温度はアクリレート樹脂の方が高く、両アクリレート樹脂で差異はない。

5. 参考文献

- 1) 井上元貴, 佐藤俊, 村松量子, 三枝康男, 福田晋一郎, 第 63 回高分子討論会, **63**, 1Pc099

(2014).

2) 井上元貴, 三枝康男, 福田晋一郎, 日本化学会第 95 春季年会予稿集, 2PB-103 (2015).

3) 三枝康男, 森下峻平, 榎田昇平, 第 65 回高分子年次大会, **65**, 2Pc105 (2015).

4) 中野貴博, 森下峻平, 三枝康男, 榎田昇平, 2016 年日本化学会中国四国支部大会, 2P06 (2016).

5) 高鳥謙, 中野貴博, 三枝康男, 榎田昇平, 平成 29 年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と発表会, G01 (2017).

6) 柳澤暢宏, 永井瑠威, 三枝康男, 榎田昇平, 平成 29 年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と発表会, G02 (2017).

光線力学療法への展開応用を目指したフラーレン誘導体の構造と活性評価

応用化学科 氏名 高村岳樹

1. 研究の目的

フラーレンやカーボンナノチューブは光による増感作用を利用した薬理作用や、それ自身の薬物輸送担体として着目されている。しかしながら、それ自身は生理的条件下では溶解せず、生体内の局所伝達は極めて困難である。そのため、水溶性を確保しつつ、薬理作用を示す新規炭素ナノマテリアルを提案することが本研究の目的である。本研究では、とくに、フラーレンに「DNA に共有結合できる化合物」を結合させ、DNA の近傍にフラーレンを配置させたのちに、光増感作用を施し DNA を高効率で切断させ、標的細胞を死滅させることを狙っている。またフラーレン等のナノ構造物質の局所輸送を可能とするタンパク質性ナノカプセルであるシャペロニン変異体を用いた合成したフラーレンのシャペロニンカプセルへ内包化と核への局所送達を検討する。タンパク質を用いたナノマテリアル輸送はこれまでに報告例はなく、今後、病巣などへの局所伝達実現に向け、新たな内包薬剤の開発、生体（細胞、個体）におけるカプセルの動態（局在、内包物の放出）を明らかにすることを目的とする。

そこで本研究ではまずフラーレンに DNA 結合性化合物であるソラレンを結合した化合物 1 の合成をおこなった。本化合物 1 は、光照射下において活性酸素の発生が確認されたが、同様の条件で光照射時においても $0.2 \mu\text{M}$ の濃度では細胞障害性が確認されなかった。これは化合物自身の水溶性が低いことに起因することが推定されたため、水溶性の官能基を有した化合物 2 について合成を行い、活性酸素の発生能力、細胞障害性について検討を行った。その結果、合成した化合物 2 は一重項酸素の発生量が他のフラーレン化合物と比較して、低いことがわかった。こうした様々な背景があるため、今回、いくつかのフラーレン誘導体を合成、または調達し、それぞれの活性酸素発生能力、遺伝毒性の有無についてさらなる検討を行った。

2. 研究方法

合成方法は通常のフラーレン誘導体の合成方法に基づき、対応するグリシネート体を合成し、それをアルデヒドと反応させる方法論を用いた。活性酸素の発生能力については、それぞれの活性酸素検出試薬（SOSG（一重項酸素）、APF, HPF（それぞれ水酸化ラジカル）、Bes-SO（スーパーオキシド））を用いて検討をおこなった。また遺伝毒性試験にはバクテリアを用いる光照射下での umu 試験を用いて行った（1）。

3. 結果および考察

これまでに合成された化合物のそれぞれの活性を相互比較する目的で、いくつかの化合物をよる活性酸素発生能力について検討した。用いた化合物はフェナレノン (PhO), メトキシソラレン (8-MOP), フラーレン (C₆₀), 水酸化フラーレン (C₆₀(OH)_n), C₆₀ トリスカルボン酸 (C₆₀tris) および, ソラレンを結合したフラーレン誘導体 1 及び水溶性をました化合物 2, また比

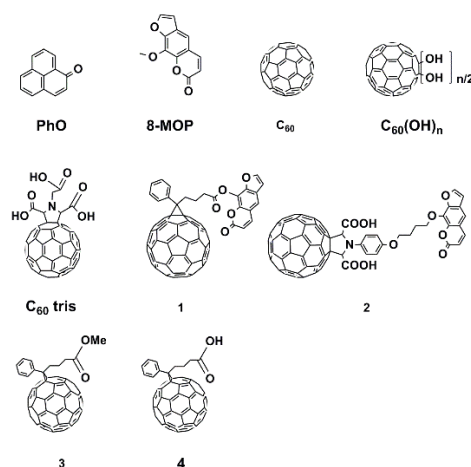


図 1 : 被験物質の化学構造

較対象のためのフェニルC61ブチリックアシッドメチルエステル 3 (PCBM) およびその脱メチル体 4 を用いた。それぞれの活性酸素発生能力について, 活性酸素種の存在で蛍光に発光する試薬を用いて試験を行った。その結果を図 2 に示す。C₆₀(OH)_n

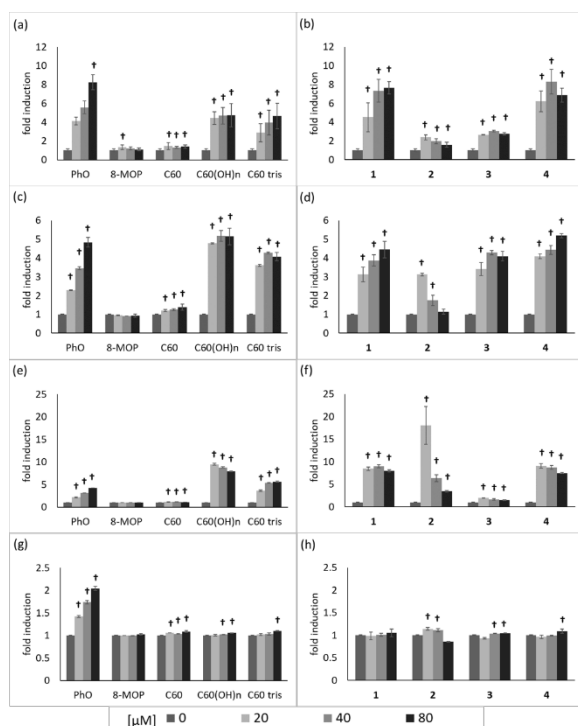


図 2 Results of ROS-producing ability using several detection reagents. (a), (b): SOSG, (c), (d): APF, (e), (f): HPF, (g), (h): BES-so. †: $p < 0.05$ in student's t-test vs a value at 0 μM .

や C₆₀tris では一重項酸素およびヒドロキシラジカルの生成が顕著であった。一方, ソラレンが結合した化合物 1 や化合物 4 ではどのような傾向が現れたが, 化合物 2 に関しては, 濃度依存的な上昇が確認されなかった。またスーパーオキシドについてはいずれの化合物も生成は確認されなかった。

一方, 光照射下での umu 試験では, 標準物質である PhO は強力な活性酸素種誘導剤のため, DNA 損傷を容易に引き起こすことがわかる。また, 8-MOP に関しても, 活性酸素を誘引することはないが, DNA のピリミジン

塩基と反応することにより，DNA 損傷を引き起こすために強い遺伝毒性活性を有していることがわかった (図 3 (a))。これらの化合物は，生細胞数についても減少している (図 3 (c)).一方，C60(OH)_n は，若干の遺伝毒性を示しているが，殺菌作用のほうが強く働く (図 3 (a),(c)) 事がわかる。DNA そのものより，細胞構成成分に対して，強く作用していることが伺える。

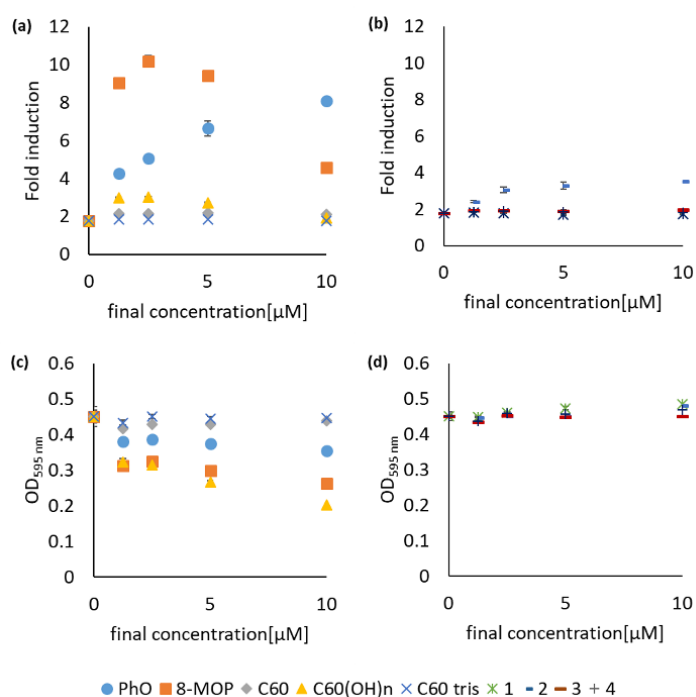


図 3 Result of *umu* test. These graphs represent (a), (b) LacZ units, and (c), (d) OD_{595 nm}.

参考文献

- 前迫 侑也, 椎崎 一宏, 高村 岳樹, 戸塚 ゆ加里 職業性胆管がん発生に関与する 1,2-ジクロロプロパンの DNA 付加体の網羅的な解析 (アダクトーム解析) (2018) 日本環境変異原学会第 47 回大会
- 中谷 奈央子, 炬口 茜, 福本 航大, 倉岡 功, 高村 岳樹, 川西 優喜, 八木 孝司 各種変異原による突然変異誘発における各 TLS ポリメラーゼの働き (2018) 日本環境変異原学会第 47 回大会
- 森 みずき, 高村 岳樹 変異原性物質エチジウムブロマイドの細胞毒性評価 (2018) 日本環境変異原学会第 47 回大会

森 みずき, 高村 岳樹 エチジウムブロマイド担持ナノダイヤモンドの細胞毒性評価
(2019) 日本薬学会第 139 年会

今田 彩夏, 高村 岳樹 ロドデノールの細胞傷害活性の検討 (2019) 日本薬学会第 139
年会

坂本柊哉, 高村岳樹, 小田美光 umu 試験を用いた下水処理排水の遺伝毒性評価
(2019)日本化学会第 99 春季年会

橋本 亜紀子, 高村 岳樹 ソラレン修飾フラーレンの細胞傷害性評価 (2019)日本化学
会第 99 春季年会

機能性無機ナノ粒子の合成

研究者名：応用化学科 竹本 稔

1. 研究の目的

本研究ではスズ酸リチウム Li_2SnO_3 の微粒子、およびイルメナイト型スズ酸亜鉛 ZnSnO_3 の微粒子の製造に関する種々の知見を得ることを目的とした。

2. 研究の必要性及び従来の研究

核融合炉のブランケットには、核融合の燃料となるトリチウムを炉内で自己生産するために、リチウムを含む化合物が組み込まれる。 Li_2SnO_3 は安価な Sn を含み、ブランケット材料として有望である可能性がある。また、液晶パネルには必須の材料である透明導電体はインジウムを含む物質が広く用いられている。インジウムは枯渇が懸念される希少元素であり、これを含まない新しい透明導電体が必要とされる。そこで本研究ではさらに ZnSnO_3 に注目した。

3. 期待される効果

ZnSnO_3 は超高压法、または Li_2SnO_3 のイオン交換により合成できることが知られている。工業的観点から、本研究では後者のイオン交換法を採用した。応用に適した Li_2SnO_3 粒子の製造に関する知見が得られれば、これをイオン交換することにより応用に適した ZnSnO_3 粒子の製造に繋がる可能性がある。

4. 研究の経過及び結果

4. 1 実験方法

LiOH 水溶液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、 SnCl_4 水溶液を滴下し、 $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を合成した。エタノールで洗浄し、遠心分離で試料を回収、乾燥させて $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末を得た。これを 800°C で 1 h 焼成することにより脱水し、 Li_2SnO_3 粉末を得た。さらにこの Li_2SnO_3 粉末と ZnCl_2 および KCl を混合し、 300°C で 24 h 熱処理した。イオン交換水で洗浄、遠心分離で試料を回収し、イオン交換体を得た。なお、2 種類の水溶液混合の際、 $\text{Li} : \text{Sn}$ をモル比で 6 : 1 または 7 : 1 に設定し、さらに室温、あるいは氷冷状態で混合した。実際には 6 : 1 として室温、6 : 1 として氷冷、7 : 1 として氷冷の 3 通りの水溶液混合を行った。結果的に得られたこれらの試料をそれぞれ「室温合成 6:1」、「氷冷合成 6:1」および「氷冷合成 7:1」と呼ぶ。

得られた各試料について、X 線回折計(RINT2500VHF、Rigaku)を用いて結晶相の同定と、走査電子顕微鏡(SS-550、Shimadzu)を用いて観察を行った。

4. 2 結果

(1) $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のキャラクタリゼーション

図 1 に $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の X 線回折測定結果を示す。室温合成 6:1 (a)、氷冷合成 6:1 (b)、氷冷合成 7:1 (c) はいずれも PDF のデータ (d) (#88-1109, $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) とよく一致しており、いずれの方法でも $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が合成されていることが確認された。

図 2 に $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の走査電子顕微鏡 (SEM) による観察結果を示す。粒径はいずれも約 $20\ \mu\text{m}$ であることが確認できた。また (a)、(b)、(c) で形状が異なっていることが確認できた。室温合成 6:1 (a) の粒子は棒状、氷冷合成 6:1 (b) の粒子は棒状の粒子に小さな粒子が凝集している。氷冷合成 7:1 (c) の粒子は棒状な粒子が凝集している。

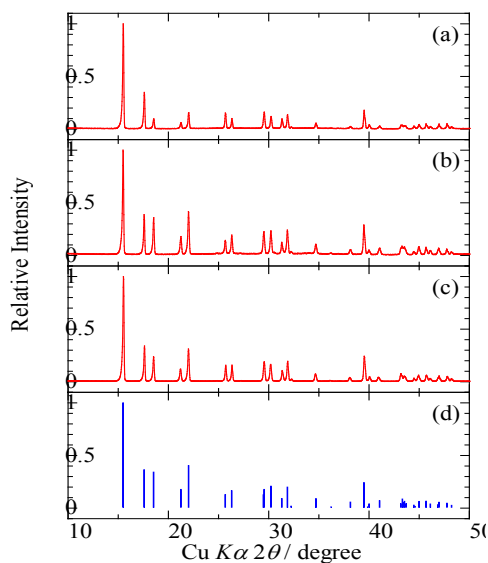


図 1 $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の X 線回折測定結果 (a) 室温合成 6:1、(b) 氷冷合成 6:1、(c) 氷冷合成 7:1 (d) PDF #88-1109 ($\text{Li}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

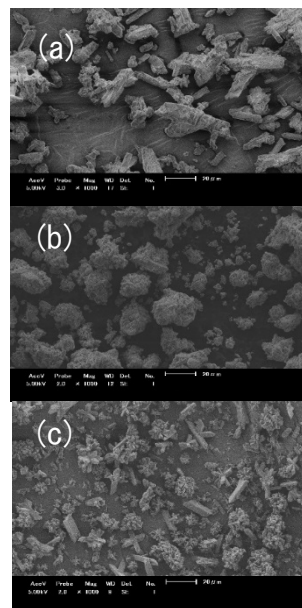


図 2 $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の SEM 写真 (a) 室温合成 6:1、(b) 氷冷合成 6:1、(c) 氷冷合成 7:1

(2) Li_2SnO_3 のキャラクタリゼーション

図 3 に Li_2SnO_3 の X 線回折測定結果を示す。室温合成 6:1 (a)、氷冷合成 6:1 (b)、氷冷合成 7:1 (c) は共に PDF のデータ (d) (#31-0761, Li_2SnO_3) とよく一致しており、いずれの方法でも Li_2SnO_3 の合成ができていることが確認された。

図 4 に SEM による観察結果を示す。粒径はいずれも約 $20\ \mu\text{m}$ であることが確認できた。またそれぞれ対応する $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粒子 (図 2) と比較すると、形状は同様であることが確認された。

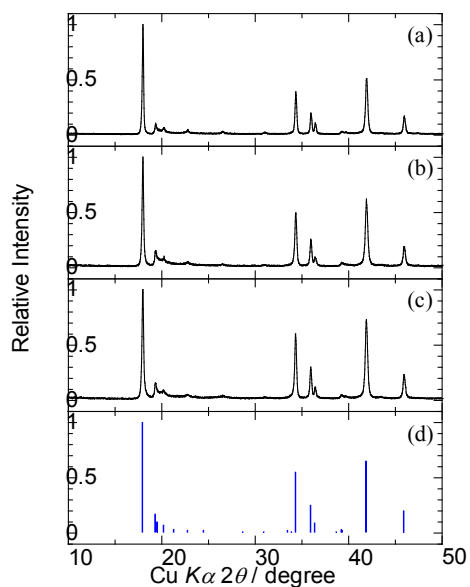


図 3 Li_2SnO_3 の X 線回折測定結果 (a)室温合成 6:1、(b)氷冷合成 6:1、(c)氷冷合成 7:1、(d) PDF #31-0761 (Li_2SnO_3)

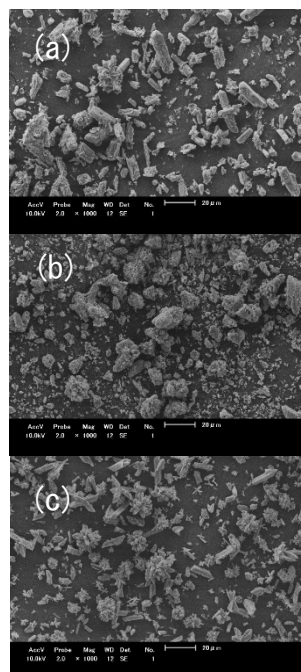


図 4 Li_2SnO_3 の観察結果 (a)室温合成 6:1、(b)氷冷合成 6:1、(c)氷冷合成 7:1

(3) イオン交換体のキャラクタリゼーション

図 5 にイオン交換体の X 線回折測定結果を示す。(a)、(b)、(c)のいずれも不純物が検出されているが ICSD data (d) (ZnSnO_3)とピークが一致している。

図 6 にイオン交換体の SEM による観察結果を示す。粒径はいずれも $20\ \mu\text{m}$ よりも小さく、図 4 と比較するとイオン交換により粗大な粒子が崩壊し、粒径の減少に繋がったと思われる。

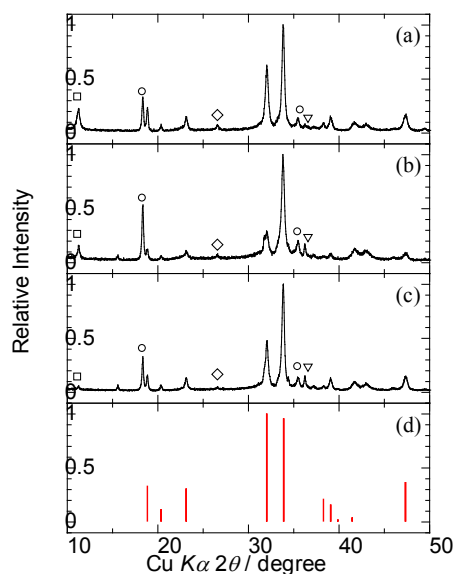


図 5 イオン交換体の X 線回折測定結果 (a) 室温合成 6:1、(b)氷冷合成 6:1、(c)氷冷合成 7:1 (d) ICSD data (R-3H(148)_ZnSnO₃)、○ PDF #24-1470 (Zn₂SnO₄)、◇ PDF #41-1445 (SnO₂)、▽ PDF #36-1451 (ZnO)、□ PDF #72-1444 (Zn₅(OH)₈Cl₂H₂O)

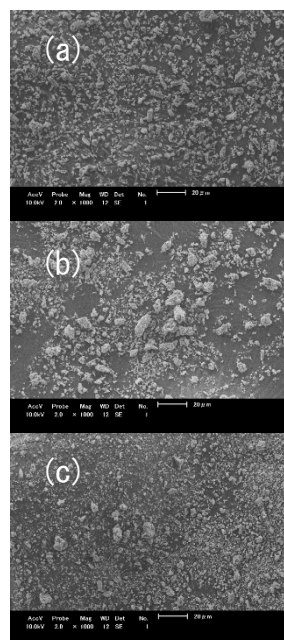


図 6 イオン交換体の観察結果 (a)室温合成 6:1、(b)氷冷合成 6:1、(c)氷冷合成 7:1

5. 今後の計画

$\text{Li}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ から Li_2SnO_3 への変化においては粒子形状は変化しないことがわかった。つまり、 Li_2SnO_3 の粒子形状制御は $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の粒子形状制御によって行うことができることになる。今後は $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の粒子形状制御を試みる。また、 Li_2SnO_3 のイオン交換による ZnSnO_3 の合成については、現時点で不純物が多く生成している。生成量を低減させるため、合成プロセスの改善を行う。

6. 研究成果の発表

ここで得られた研究成果は現時点で未発表である。

廃棄物による廃水処理—古紙を用いた廃水の高度処理方法の開発

応用バイオ科学科 局 俊明 仲亀 誠司
栄養生命科学科 澤井 淳

1. 研究の目的

本研究の延長線上にある最終目的は「低質古紙を用いた高効率下廃水高度処理システムの開発」であり、本研究段階では、最終目的達成に向けて、「古紙を効率的に還元剤/BOD 成分まで分解できる微生物を選定」し、「有用微生物の反応タンク内定着性を評価」し、「古紙分解効率化のための古紙の前処理方法を確立」し、「古紙分解反応タンクの最適運転条件を明確化」した上で、「システムとしての評価を行う」ことにある。実用化可能と考えられる研究成果が得られた暁には、実用化のためのパイロットプラント規模実証実験を提案する予定である。

2. 研究の必要性及び従来の研究

湖沼や内湾等の閉鎖性水域において、アオコや赤潮の発生に代表される富栄養化が問題となっている。富栄養化の主たる原因は、下廃水中に含まれる窒素（以下 N と記す）とリン（以下 P と記す）であり、下廃水中の N/P の除去が喫緊の課題となっている。

現在、下廃水中の N/P 除去方法の代表的なものは、図 1 に示す嫌気（Anaerobic）-無酸素（Anoxic）-好気（Aerobic）法（以下 A2O 法と記す）である。この方法における N 除去の原理は

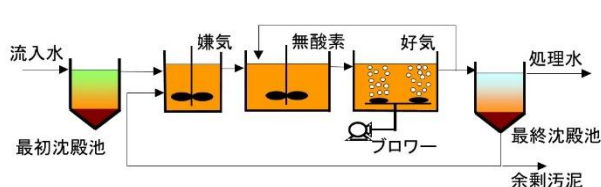


図1 嫌気-無酸素-好気法(A2O法)フロー

好気槽で硝化細菌の作用で生成した硝

酸性あるいは亜硝酸性窒素を無酸素槽に返送し、無酸素槽において脱窒細菌の作用で無害な窒素ガスに変換し大気放散するものであるが、脱窒細菌が硝酸性あるいは亜硝酸性窒素を窒素ガスに変換するには還元剤が必要である。また、P 除去の原理は、微生物を嫌気槽と好気槽の間を循環させると、リン除去細菌（体内にリンを高濃度に蓄積する細菌）が増殖し、リン除去細菌を余剰汚泥として引き抜く際に P を余剰汚泥中成分として除去するものである。ここで、リン除去細菌を増殖させるためには、嫌気槽の嫌気度を上昇させる、言い換えれば嫌気槽を還元的雰囲気にする必要がある。以上のように、A2O 法における効率的 NP 除去には、還元剤が必要である。ここで、還元剤として、流入水中の生物が利用できる還元性成分である BOD 成分が十分に存在する場合、具体的には流入水の BOD/N 比が 3.5 以上の場合には高い NP 除去率が期待できる。しかしながら、我が国の一般的下水の BOD/N 比は 2.5 以下であり、高い NP 除去効率達成のために、還元剤としてメタノールや酢酸などの有機物が添加される場合もあるが処理コストの増大が問題となる。このため、メタノール

等に代わる安価な還元剤の開発が求められており、筆者らは古紙を生物分解してメタノール代替の還元剤として使用することを提案した。

下水処理に用いる還元剤の既往の研究としては、下水処理場最初沈殿池汚泥の一部を還元剤として利用する研究が行われたが、沈殿池汚泥はN分も含むため、C/N 比の改善効果は小さいことが示されている。また、下水処理分野における古紙の利用に関しては、引き抜き汚泥の脱水前に、古紙を添加することによって脱水ケーキの含水率を低下させる検討が実施され、古紙添加により含水率が 10%程度低下するとの報告がされている。

3. 期待される効果

古紙成分を生物学的に、還元剤成分に転換することができれば、メタノール使用量を削減することが可能となり、処理のコストダウンとともに、下水高度処理の普及が期待できる。また、未分解の古紙成分が余剰汚泥中に残存した場合、汚泥の脱水性が改善され、汚泥焼却工程における助燃剤の使用量低減効果も期待できる。また、古紙として、再生紙製造に不向きなミックス古紙が使用できれば、現在焼却処理されているミックス古紙の資源化が可能になる。

4. 研究の経過及び結果

まず、古紙分解性評価に用いる古紙の選定実験を行った。その結果から、比較的分解性が高く短時間で結果が出せるという点と、既往の関連研究で使用されており、データの比較が可能であるとの点から、トイレットペーパー（エリエール）をモデル古紙として選定した。

次に、古紙生物分解物が生物学的下水高度処理システムにおける還元剤として利用可能であるかの検討を行った。古紙混合液の生物分解反応後の TOC と BOD の相関を図 2 に示す。図 2 に示されたように、古紙分解物は古紙分解に伴い生物分解可能な還元性有機物濃度の指標である BOD が上昇したことから、生物学的下水高度処理システムにおける還元剤として利用可能であると示唆された。また、古紙分解物は TOC と BOD には高い相関が得られた。BOD の分析は、操作が煩雑であり、また結果が出るまでに 5 日間かかることから、以降の実験では BOD との相関が確認された TOC の分析を中心に実施することとした。

次に、嫌気性汚泥、乳酸菌製剤、枯草菌製剤、放線菌製剤およびこれらの混合物に古紙を 20000mg/L 添加した回分実験を実施し、TOC 成分の溶出量の経日変化を測定した（図 3）。

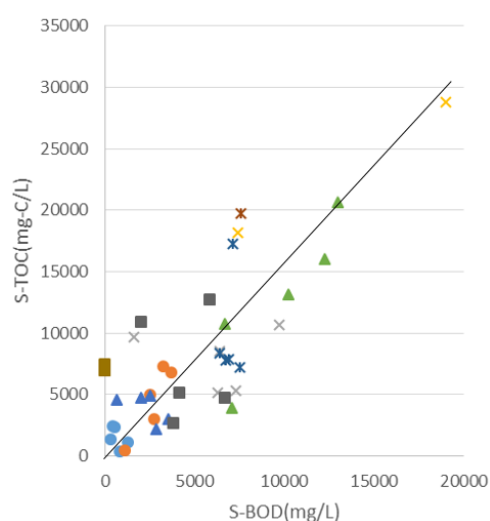


図2 BOD と TOC の相関

いずれの実験系においても対称系である嫌気性活性汚泥（古紙を添加していない実験系）と比較して、高い TOC 濃度を示し、各実験系列で古紙の分解が進んでいることが示唆されたが、溶出した TOC 成分量から微生物製剤起源の TOC 成分溶出量を差し引いた、正味の古紙分解に伴う TOC 成分溶出量は 1000 mg/L 程度であり、古紙が完全分解した場合の溶出濃度計算値である 8000 mg/L の 1/8 程度という結果となった。

この結果を解析するために、古紙成分の形態別分析法を行った。まず、文献調査と予備実験の結果から、分析方法として WISE 法とクラウンリグニン法を用いることとした。結果の一例を図 4 に示す。図 4 から、今回の実験において α セルロースはほとんど分解されていないこと、ヘミセルロースは 3 日程度の短時間で分解されていることが示唆された。

さらに、既往の研究結果を用いて行った机上検討の結果、脱水性向上によるコストメリットは、メタノール不使用によるコストメリットと同等であるとの試算結果を得た。

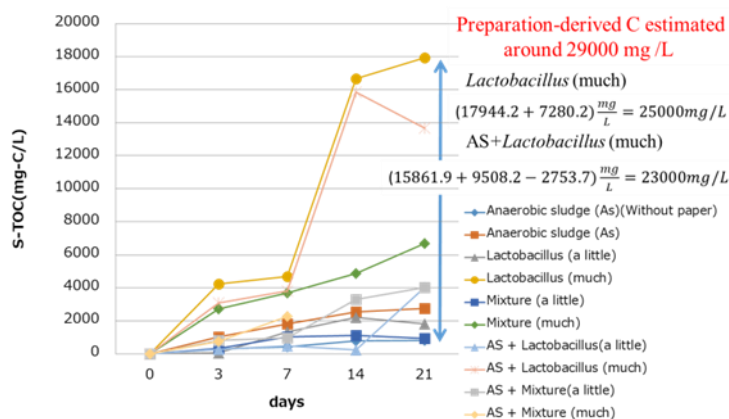


図 3 回分実験時の TOC 溶出濃度経日変化

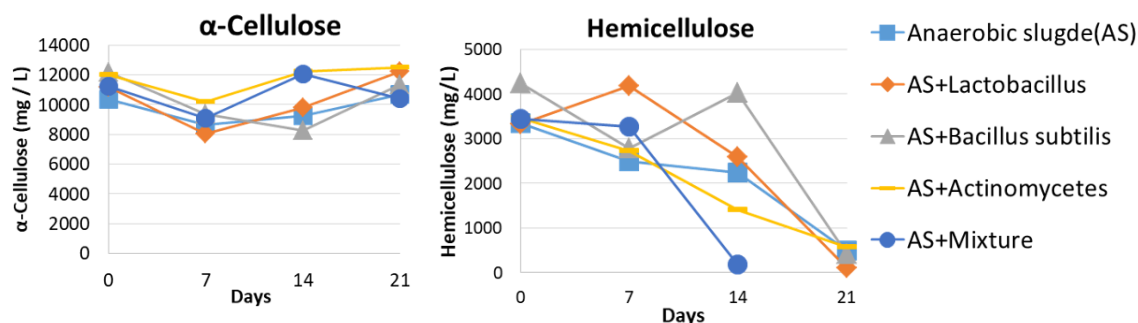


図 4 回分実験時の α セルロースとヘミセルロースの経日濃度変化

5. 今後の計画

2018 年度の実験において、 α セルロースの分解速度が小さく、実用化のためには α セルロースの分解速度、分解率を上昇させることが必要であることが判明した。そこで、2019 年度は、実際のメタン発酵施設の汚泥を用いた実験を行うとともに、トリコデルマ等のセルロース分解性が報告されている微生物の α セルロース分解性を確認する。

さらに、古紙分解物添加条件を想定した汚泥脱水性試験を行い、脱水性向上・含水率低減効果についても並行して検討していく。

6. 研究成果の発表

本年度の研究の詳細は卒業論文¹⁾ ²⁾ ³⁾ にまとめた。また、2019 年 8 月の日本下水道協会研究発表会英語ポスターセッションで研究発表⁴⁾ を行う予定である。

(引用文献)

- 1) 西村由奈、還元剤利用を目的とした古紙分解 能力を有する微生物の選定、神奈川工科大学応用バイオ科学科卒業研究論文、2019 年 2 月
- 2) 小沢英典、下水高度処理における還元剤として利用可能な古紙由来還元性成分の製造方法の検討、神奈川工科大学応用バイオ科学科卒業研究論文、2019 年 2 月
- 3) 星達也、リグノセルロースの定量による微生物の古紙分解能評価、神奈川工科大学応用バイオ科学科卒業研究論文、2019 年 2 月
- 4) Hiroki Suginoma et.al、Creation of reducing agent by waste paper decomposition for advanced waste water treatment、The 56th Japan Annual Technical Conference on Sewerage (in press)