研究レポート集2019

Report　第20号

THE YAKUMO FOUNDATION FOR ENVIRONMENTAL SCIENCE

公益財団法人 八雲環境科学振興財団

設立の趣旨

今日の環境問題は、従来の公害問題とは異なり、日常的な事業活動や生活活動に起因する部分が非常に多く、また、地球環境問題が示すように空間的・時間的広がりをもつ深刻な問題であります。岡山県は、豊かな自然と温暖な気候に恵まれた風土を背景に、古代吉備文化に代表される古い歴史と多彩な文化を持つ住みよい地域であります。しかし、より便利で快適な暮らしへと進展していく中で、現状の自然環境，社会環境，生活環境などは必ずしもバランスのとれた状態とは言い難く、多くの問題を抱えているものと思われます。

株式会社エイト日本技術開発（旧株式会社エイトコンサルタント）は、昭和３０年に八雲測量社として創業し、今日まで「自然との共生」を基本理念に、地域の社会資本整備の要請に応えて参りました。これまでの足跡を振り返りますと、今日の成果を成し遂げることができたのも、社会全般のご指導とご支援によるものと深く感謝するとともに、これまで以上の社会貢献ができないかと日頃配意しておりました。

このような中で、２１世紀に向けた「環境」に関するテーマについて、産官学がより一体となった学術研究面での充実および地球環境保全を視野に入れた国際的な意識の醸成を奨励することが必要であると考えました。そして、環境科学に関する調査研究の推進や創造性豊かな研究者の養成を支援することにより、岡山県における学術および技術開発の進展並びに国際研究交流の増進に貢献していくことを目的として、平成１０年７月２９日、「財団法人 八雲環境科学振興財団」が設立され、おかげさまで２１年目を迎えました。

今後とも当財団の育成につきまして、御協力、御支援を賜りますよう、よろしくお願い申し上げます。

公益財団法人 八雲環境科学振興財団
代表理事　小　谷　裕　司

目　次

1．巻頭言

毎年、異常気象の現象が異なるのを実感しながら、その防災・減災への対応が後手に回っていることに不安を感じるこの頃です。台風の発生数が多く、勢力も以前より大きく、日本への襲来コースが今までとは全く異なるようになりました。また、線状降水帯という言葉が頻繁に使われるようになりました。いつ、どこで線状降水帯が発生し、集中豪雨が生じるかわからないと日本全国で危惧するようになり、天気予報への依存度が高まっています。そのお蔭で、日本の天気予報の精度は世界でも高く評価されており、隣国の韓国の若者は、自国の天気予報より日本の天気予報を常にチェックしていると報道されています。集中豪雨や干ばつといった異常気象による災害が、世界中で発生し、甚大な被害が報告されているのは事実です。

さて、極端な気象現象が増える原因として、我々が毎日の暮らしの中で排出している温室効果ガスによる気温上昇が確実視されており、こうした気候変動が、我々の生活に大きな影響を及ぼしていることが懸念されています。気候変動に関する政府間パネル（IPCC）の第5次評価報告書特設ページによれば、「緩和」と「適応」が気候変動対策への取組に必要とされています。人間社会や自然の生態系が危機に陥らないための、温室効果ガスの排出抑制に向けた努力が「緩和」です。一方、緩和を実施しても気候変動の影響が避けられない場合、その影響に対処し、被害を回避・軽減していくことが「適応」となります。

我が国では、2018年6月に気候変動適応法が公布され、同年12月に施行されました。国立環境研究所はこの法律の中で「影響や適応に関する情報基盤の中核」と位置付けられ、日本における適応施策に関して大きな役割を担うこととなりました。この新たな業務や気候変動適応に関する研究を一体的に実施するための拠点として、国立環境研究所内に気候変動適応センターが設立されました。当センターは各種情報基盤をつくり、地方公共団体が適応計画を策定する際に必要な技術的情報を提供したり援助を行ったりすることが大きな役目とされています。

先日、小泉進次郎環境相が国連機構行動サミットで、「気候変動問題に取り組むことはきっとセクシーでしょう」と述べて、国内外で波紋を呼びました。なんともお粗末な政治家の発言です。刻々と変化する環境問題を解決するためには、地域社会における産官学が一体となった学術研究面での充実、国際的な意識の醸成、環境科学に関する調査研究の推進や創造性豊かな研究者の養成が必要不可欠となります。これは、八雲環境科学振興財団の設立趣旨に謳われています。今後も当該財団の益々のご発展とご支援を期待致します。

理事　沖　陽子
（岡山県立大学　学長）

2．財団の概要

名　　称　公益財団法人　八雲環境科学振興財団

所 在 地　岡山県岡山市北区津島京町三丁目１番21号
（株式会社エイト日本技術開発内）

主務官庁　岡山県教育委員会

設立許可　平成10年７月29日
（平成14年８月26日　特定公益増進法人に認定）
（平成24年10月1日　公益財団法人に移行）

出 捐 者　株式会社エイト日本技術開発 他

基本財産　２億７，１１２万円（平成３１年３月末現在）

事業概要　（１）環境研究助成事業
環境科学に関する研究費用の助成（年間１２件程度）
①特定研究（テーマ指定）　一件当たり１００万円以内
②一般研究（テーマ自由）　一件当たり　５０万円以内
（２）国際研究交流助成事業
環境科学に関わる海外渡航費用の助成及び海外研究者招聘費用の助成（年間４件程度）　一件当たり　２０万円以内
（３）研究集会助成事業
環境科学に関する研究集会等の開催費用の助成（年間２件程度）
一件当たり　３０万円以内

助成対象　岡山県内の大学等の研究機関に所属する研究者又は研究グループ

3．役員等名簿

役職名	氏　　名	現　　職　　等
代表理事	小谷　裕司	㈱エイト日本技術開発 代表取締役社長
理　　事	河野伊一郎	倉敷芸術科学大学学長
	沖　　陽子	岡山県立大学学長
	辻　　英明	前岡山県立大学学長
	佐藤　豊信	岡山商科大学大学院経済学研究科教授
	波田　善夫	岡山理科大学生物地球学部教授
	阿部　宏史	岡山大学大学院環境生命科学研究科教授
	伊丹　文雄	E・Jホールディングス㈱ 顧問
監　　事	西田　秀史	弁護士
	石村　顕示	税理士
	小谷　浩治	㈱エイト日本技術開発 管理本部副本部長
評 議 員	本水　昌二	岡山大学名誉教授
	杉尾　　剛	岡山大学名誉教授・杉尾化学合成独立栄養細菌研究所所長
	西垣　　誠	岡山大学名誉教授
	鳥越　良光	岡山商科大学名誉教授
	星野　卓二	岡山理科大学生物地球学部特担教授
	神崎　　浩	岡山大学大学院環境生命科学研究科教授
	岩田　正晴	ロック地域計画事務所 代表
	谷本　俊夫	元Ｅ・Ｊホールディングス㈱取締役
	藤井　　勉	㈱エイト日本技術開発　監査役
選考委員	稲井　　寛	岡山県立大学情報工学部教授
	坂本　圭児	岡山大学大学院環境生命科学研究科教授
	大久保賢治	岡山大学大学院環境生命科学研究科教授
	田村　　隆	岡山大学大学院環境生命科学研究科教授
	佐藤　丈晴	岡山理科大学生物地球学部准教授
	永井　泉治	㈱エイト日本技術開発　取締役常務執行役員

４．定款

公益財団法人　八雲環境科学振興財団　定　款

第1章　総　則

（名　称）

第　1条　この法人は、公益財団法人八雲環境科学振興財団（英文名：Yakumo Foundation for Environmental Science）と称する。

（事業所）

第　2条　この法人は、主たる事務所を岡山県岡山市に置く。

第2章　目的及び事業

（目　的）

第　3条　この法人は、環境科学に関する調査研究の推進や創造性豊かな研究者の養成を援助・支援することによって、環境科学の振興を図り、もって学術及び技術開発の進展に寄与することを目的とする。

（事　業）

第　4条　この法人は、前条の目的を達成するため、次の事業を行う。

(1) 環境科学に関する調査研究の助成及び研究者の養成援助

(2) 環境科学に関する国際研究集会等への派遣並びに国際研究交流の助成

(3) 環境科学に関する学術講演会、フォーラム、シンポジウム、研究集会等の助成

(4) 環境教育活動への支援等による環境科学の啓発

(5) 環境科学に関するフォーラム、シンポジウム、セミナー、研究発表会等の開催

(6) 出版物の編集および刊行

(7) 環境科学に関する技術開発・実用化に向けた研究開発等の企画、資料・情報の収集及び提供、調査・研究及び支援

(8) 優秀な環境科学に関する研究者に対する表彰事業

(9) その他前条の目的を達成するために必要な事業

2　前項の事業については、岡山県において行うものとする。

（事業年度）

第　5条　この法人の事業年度は、毎年４月１日に始まり、翌年３月31日に終わる。

第3章　財産及び会計

（財産の種別）

第　6条　この法人の財産は、基本財産及びその他の財産の2種とする。

2　基本財産は、この法人の目的である事業を行うために不可欠なものとして理事会及び評議員会で定めた財産とする。

3　その他の財産は、基本財産以外の財産とする。

（基本財産の維持及び処分）

第　7条　基本財産については、適正な維持及び管理に努めるものとする。

2　この法人の公益目的事業遂行上やむを得ない理由があるときは、理事会の議決に加わることのできる理事の3分の2以上の議決を経て、評議員会において、議決に加わることのできる評議員の3分の2以上の議決により承認を得た後、基本財産の全部若しくは一部を処分又は担保に提供することができる。

（財産の管理・運用）

第　8条　この法人の財産の管理及び運用は、理事長が行うものとし、その方法は理事会で定める。

2　財産は、安全確実な方法で運用しなければならない。

（事業計画及び収支予算）

第　9条　この法人の事業計画書、収支予算書、資金調達及び設備投資の見込みを記載した書類については、毎事業年度の開始日の前日までに、理事長が作成し、理事会の決議を経て、評議員会の承認を受けなければならない。これらを変更する場合も同様とする。

2　前項の書類については、毎事業年度の開始日の前日までに行政庁に提出し、主たる事務所に、当該事業年度が終了するまでの間備え置き、一般の閲覧に供するものとする。

（事業報告及び決算）

第10条　この法人の事業報告及び決算については、毎事業年度終了後、理事長が次の書類を作成し、監事の監査を受けた上で、理事会の承認を経て、定時評議員会に提出し、第１号及び第２号の書類についてはその内容を報告し、第3号から第6号までの書類については承認を受けなければならない。

(1) 事業報告書

(2) 事業報告の附属明細書

(3) 貸借対照表

(4) 正味財産増減計算書

(5) 貸借対照表及び正味財産増減計算書の附属明細書

(6) 財産目録

2　前項の計算書類等については、毎事業年度の終了後3ヶ月以内に行政庁に提出するものとする。

3　第1項の書類のほか、次の書類を主たる事務所に5年間備え置き、一般の閲覧に供するとともに、定款を主たる事務所に備え置き、一般の閲覧に供するものとする。

(1) 監査報告

(2) 理事及び監事並びに評議員の名簿

(3) 理事及び監事並びに評議員の報酬等の支給の基準を記載した書類

(4) 運営組織及び事業活動の状況の概要及びこれらに関する数値のうち重要なものを記載した書類

(公益目的取得財産残額の算定)

第11条 理事長は、公益社団法人及び公益財団法人の認定等に関する法律施行規則第48条の規定に基づき、毎事業年度、当該事業年度の末日における公益目的取得財産残額を算定し、前条第3項第4号の書類に記載するものとする。

(長期借入金及び重要な財産の処分又は譲受け)

第12条 この法人が資金の借入をしようとするときは、その事業年度の収入をもって償還する短期借入金を除き、評議員会においては評議員の総数及び理事会においては理事の総数の3分の2以上の議決を経なければならない。

2 この法人が重要な財産の処分又は譲受けを行おうとするときも、前項と同じ議決を経なければならない。

(会計原則)

第13条 この法人の会計は、一般に公正妥当と認められる公益法人の会計の慣行に従うものとする。

第4章 評議員

(定 数)

第14条 この法人に、評議員7名以上 10 名以内を置く。

(評議員の選任及び解任)

第15条 評議員の選任及び解任は、一般社団法人及び一般財団法人に関する法律第179条から第195条の規定に従い、評議員会において行う。

2 評議員を選任する場合には、次の各号の要件をいずれも満たさなければならない。

(1) 各評議員について、次のイからヘに該当する評議員の合計数が評議員の総数の3分の1を超えないものであること。

イ 当該評議員及びその配偶者又はその親族

ロ 当該評議員と婚姻の届出をしていないが事実上婚姻関係と同様の事情にある者

ハ 当該評議員の使用人

ニ ロ又はハに掲げる者以外の者であって、当該評議員から受ける金銭その他の財産によって生計を維持しているもの

ホ ハ又はニに掲げる者の配偶者

ヘ ロからニまでに掲げる者の親族であって、これらの者と生計を一にするもの

(2) 他の同一の団体(公益法人を除く。)の次のイからニに該当する評議員の合計数が評議員の総数の3分の1を超えないものであること。

イ 理事

ロ 使用人

ハ 当該他の同一の団体の理事以外の役員(法人でない団体で代表者又は管理人の定めのあるものにあっては、その代表者又は管理人)又は業務を執行する社員である者

ニ 次に掲げる団体においてその職員(国会議員及び地方公共団体の議会の議員を除く。)である者

① 国の機関

② 地方公共団体

③ 独立行政法人通則法第2条第1項に規定する独立行政法人

④ 国立大学法人法第2条第1項に規定する国立大学法人又は同条第3項に規定する大学共同利用機関法人

⑤ 地方独立行政法人法第2条第1項に規定する地方独立行政法人

⑥ 特殊法人(特別の法律により特別の設立行為をもって設立された法人であって、総務省設置法第4条第 15 号の規定の適用を受けるものをいう。)又は認可法人(特別の法律により設立され、かつ、その設立に関し行政官庁の認可を要する法人をいう。)

3 評議員は、この法人の理事又は監事若しくは使用人を兼ねることができない。

4 この法人の評議員のうちには、評議員のいずれか1名及びその親族その他特殊の関係がある者の合計数が評議員総数(現在数)の3分の1を超えて含まれることになってはならない。

5 評議員に異動があったときは、2週間以内に登記し、登記事項証明書等を添え、遅滞なくその旨を行政庁に届け出なければならない。

(権 限)

第16条 評議員は、評議員会を構成し、第20条に規定する事項を決議する。

(任 期)

第17条 評議員の任期は、選任後4年以内に終了する事業年度のうち最終のものに関する定時評議員会の終結の時までとする。ただし、再任を妨げない。

2 任期満了前に退任した評議員の補欠として選任された評議員の任期は、退任した評議員の任期の満了する時までとする。

3 評議員は、第14条に定める定数に足りなくなるときは、任期の満了又は辞任により退任した後も、新たに選任された者が就任するまで、なお評議員としての権利義務を有する。

(報酬等)

第18条 評議員は無報酬とする。

2 評議員には、その職務を行うために要する費用の支払いをすることができる。

第5章 評議員会

(構 成)

第19条 評議員会は、すべての評議員をもって構成する。

(権 限)

第20条 評議員会は、次の事項について決議する。

(1) 理事及び監事の選任及び解任
(2) 理事及び監事の報酬等の額
(3) 役員及び評議員に対する報酬等の支給の基準
(4) 定款の変更
(5) 事業計画及び収支予算の承認
(6) 貸借対照表及び正味財産増減計算書類の承認並びにこれらの付属明細書の承認
(7) 残余財産の処分
(8) 基本財産の処分又は除外の承認
(9) その他評議員会で決議するものとして法令又はこの定款で定められた事項

2 前項の規定にかかわらず、個々の評議員会においては、第23条第1項の書面に記載した評議員会の目的である事項以外の事項は、決議することができない。

(種類及び開催)

第21条 評議員会は、定時評議員会として毎事業年度終了後3ヶ月以内に1回開催するほか、必要がある場合に開催する。

(招 集)

第22条 評議員会は、法令に別段の定めがある場合を除き、理事会の決議に基づき理事長が招集する。

2 評議員は、理事に対し、評議員会の目的である事項及び招集の理由を示して、評議員会の招集を請求することができる。

3 前項による請求があったときは、理事長は遅滞なく評議員会を招集しなければならない。

(招集の通知)

第23条 理事長は、評議員会の開催日の5日前までに、評議員に対して、会議の日時、場所、目的である事項を記載した書面をもって招集の通知を発しなければならない。

2 前項にかかわらず、評議員全員の同意があるときは、招集の手続きを経ることなく、評議員会を開催することができる。

(議 長)

第24条 評議員会の議長は、その評議員会において、出席した評議員の中から選出する。

(定足数)

第25条 評議員会は、評議員の過半数の出席がなければ開催することができない。

(決 議)

第26条 評議員会の決議は、法令又はこの定款に別段の定めがある場合を除き、決議について特別の利害関係を有する評議員を除く評議員の過半数が出席し、その過半数をもって行なう。

2 前項の規定にかかわらず、次の決議は、決議について特別の利害関係を有する評議員を除く評議員の3分の2以上に当る多数をもって行なわなければならない。

(1) 監事の解任
(2) 評議員に対する報酬等の支給の基準

(3) 定款の変更
(4) 基本財産の処分又は除外の承認
(5) その他法令で定められた事項

3 理事又は監事を選任する議案を決議するに際しては、各候補者ごとに第1項の決議を行なわなければならない。理事又は監事の候補者の合計数が第30条に定める定数を上回る場合には、過半数の賛成を得た候補者の中から得票数の多い順に定数の枠に達するまでの者を選任することとする。

(決議の省略)

第27条 理事が評議員会の目的である事項について提案した場合において、その提案について、議決に加わることのできる評議員の全員が書面又は電磁的記録により同意の意思表示をしたときは、その提案を可決する旨の評議員会の決議があったものとみなす。

(報告の省略)

第28条 理事が評議員の全員に対し、評議員会に報告すべき事項を通知した場合において、その事項を評議員会に報告することを要しないことについて、評議員の全員が書面又は電磁的記録により同意の意思表示をしたときは、その事項の評議員会への報告があったものとみなす。

(議事録)

第29条 評議員会の議事録については、法令で定めるところにより、議事録を作成する。

2 議長とその会議に出席した評議員2人は、前項の議事録に記名押印する。

第6章 役員等

(役員の設置)

第30条 この法人に、次の役員を置く。

(1) 理事 6名以上9名以内
(2) 監事 3名

2 理事のうち1名を理事長とし、この者をもって、一般社団法人及び一般財団法人に関する法律上の代表理事とする。

(役員の選任)

第31条 理事及び監事は、評議員会の決議によって選任する。

2 理事長は、理事会の決議によって理事の中から選定する。

3 監事は、この法人の理事又は使用人を兼ねることができない。

4 理事のうち、理事のいずれか1名とその配偶者又はその親族その他法令で定める特別の関係にある者の合計数は、理事総数の3分の1を超えてはならない。監事についても、同様とする。

5 他の同一の団体(公益法人を除く)の理事又は使用人である者その他これに準ずる相互に密接な関係にある者として法令で定める者である理事の合計数は、理事の総数の3分の1を超えてはならない。監事についても、同様とする。

6 この法人の理事のうちには、理事のいずれか1名及びその親族その他特殊の関係がある者の合

計数が、理事総数(現在数)の3分の1を超えて含まれることとなってはならない。

7 この法人の監事には、この法人の理事及び評議員並びにこの法人の使用人が含まれてはならない。また、監事は、相互に親族その他特殊の関係があってはならない。

8 理事又は監事に異動があったときは、2週間以内に登記し、登記事項証明書等を添え、遅滞なくその旨を行政庁に届け出るものとする。

(理事の職務及び権限)

第32条 理事は、理事会を構成し、法令及びこの定款で定めるところにより、職務を執行する。

2 理事長は、法令及びこの定款で定めるところにより、この法人を代表し、その業務を執行する。

3 理事長は、毎事業年度に4ヶ月を超える間隔で2回以上、自己の職務の執行の状況を理事会に報告しなければならない。

(監事の職務及び権限)

第33条 監事は、次に掲げる職務を行う。

(1) 理事の職務執行を監査し、法令で定めるところにより、監査報告を作成する。

(2) 監事は、いつでも、理事及び使用人に対して事業の報告を求め、この法人の業務及び財産の状況の調査をすること、並びに各事業年度に係る計算書類及び事業報告書を監査すること。

(3) 評議員会及び理事会に出席し、必要あると認めるときは意見を述べること。

(4) 理事が不正の行為をし、若しくはその行為をするおそれがあると認めるとき、又は法令若しくは定款に違反する事実若しくは著しく不当な事実があると認めるときは、これを理事会に報告すること。

(5) 前号の報告をするために必要があるときは、理事長に理事会の招集を請求すること。但し、その請求があった日から5日以内に、2週間以内の日を理事会とする招集通知が発せられない場合は、直接理事会を招集すること。

(6) 理事が評議員会に提出しようとする議案、書類その他法令で定めるものを調査し、法令若しくは定款に違反し、又は著しく不当な事項があると認めるときは、その調査の結果を評議員会に報告すること。

(7) 理事がこの法人の目的の範囲外の行為その他法令若しくは定款に違反する行為をし、又はその行為をするおそれがある場合において、その行為によってこの法人に著しい損害が生ずるおそれがあるときは、その理事に対し、その行為をやめることを請求すること。

(8) その他監事に認められた法令上の権限を行使すること。

(役員の任期)

第34条 理事及び監事の任期は、選任後2年以内に終了する事業年度のうち最終のものに関する定時評議員会の終結の時までとする。ただし、再任を妨げない。

2 補欠として選任された理事又は監事の任期は、前任者の任期の満了する時までとする。

3 理事又は監事は、第30条に定める定数に足りなくなるときは、辞任又は任期終了後においても、新たに選任された者が就任するまで、なお理事又は監事としての権利義務を有する。

(役員の解任)

第35条 理事又は監事が、次のいずれかに該当するときは、評議員会の決議によって解任することができる。ただし、監事を解任する場合は、議決に加わることのできる評議員の3分の2以上の議決に基づいて行わなければならない。

(1) 職務上の義務に違反し、又は職務を怠ったとき

(2) 心身の故障のため、職務の執行に支障があり、又はこれに堪えないと認められるとき。

(報酬等)

第36条 役員は無報酬とする。

2 役員には、その職務を執行するために要する費用の支払いをすることができる。

(取引の制限)

第37条 理事が次に掲げる取引をしようとする場合は、その取引について重要な事実を開示し、理事会の承認を得なければならない。

(1) 自己又は第三者のためにする、この法人の事業の部類に属する取引

(2) 自己又は第三者のためにする、この法人との取引

(3) この法人がその理事の債務を保証することその他理事以外の者との間におけるこの法人とその理事との利益が相反する取引

2 前項の取引をした理事は、その取引の重要な事実を遅滞なく、理事会に報告しなければならない。

(責任の免除)

第38条 この法人は、役員の一般社団法人及び一般財団法人に関する法律第198条において準用される第111条第1項の賠償責任について、法令に定める要件に該当する場合には、理事会の決議によって、賠償責任額から法令に定める最低責任限度額を控除して得た額を限度として、免除することができる。

(顧 問)

第39条 この法人に、顧問を若干名おくことができる。

2 顧問は、学識経験者又はこの法人に功労のあった者のうちから、理事会において選任する。

3 顧問の任期は、2年とする。ただし、再任を妨げない。

4 顧問は、無報酬とする。ただし、その職務を行うために要する費用の支払いをすることができる。

(顧問の職務)

第40条 顧問は、理事長の諮問に応え、理事長に対し、意見を述べることができる。

第7章 理事会

(構 成)

第41条 理事会は、すべての理事をもって構成する。

(権 限)

第42条　理事会は、次の職務を行なう。
(1) 評議員会の日時及び場所並びに目的である事項の決定
(2) 規則の制定、変更及び廃止に関する事項
(3) 前各号に定めるもののほか、この法人の業務執行の決定
(4) 理事の職務の執行の監督
(5) 理事長の選任及び解職
2 理事会は次に掲げる事項その他の重要な業務執行の決定を、理事に委任することができない。
(1)　重要な財産の処分及び譲受け
(2)　多額の借財
(3)　重要な使用人の選任及び解任
(4)　第38条の責任の免除

(種類及び開催)
第43条　理事会は、通常理事会及び臨時理事会の2種とする。
2 通常理事会は、毎事業年度に4ヶ月を超える間隔で2回以上開催する。
3 臨時理事会は、次の各号の一に該当する場合に開催する。
(1)　理事長が必要と認めたとき
(2)　理事長以外の理事から会議の目的である事項を記載した書面をもって理事長に招集の請求があったとき
(3)　前号の請求があった日から5日以内に、その日から2週間以内の日を理事会とする理事会の招集通知が発せられない場合に、その請求をした理事が招集したとき
(4)　第33条第5号の規定により、監事から理事長に招集の請求があったとき、又は監事が招集したとき

(招　集)
第44条　理事会は、理事長が招集する。ただし、前条第3項第3号により理事が招集する場合及び前条第3項第4号後段により監事が招集する場合を除く。
2 理事長は、前条第3項第2号又は第4号前段に該当する場合は、その請求の日から2週間以内の日を臨時理事会の開催日として招集しなければならない。
3 理事会を招集するときは、会議の日時、場所、目的である事項を記載した書面をもって、開催日の5日前までに、役員に通知しなければならない。
4 前項の規定にかかわらず、役員の全員の同意があるときは、招集の手続きを経ることなく理事会を開催することができる。
5 理事長に事故があるとき又は理事長が欠けたときは、各理事が理事会を招集する。

(議　長)
第45条　理事会の議長は、理事長がこれに当たる。

(定足数)
第46条　理事会は、理事の過半数以上の出席がなければ会議を開くことができない。

(決　議)
第47条　理事会の決議は、決議について特別の利害関係を有する理事を除く理事の過半数が出席し、その過半数をもって行なう。

(決議の省略)
第48条　理事が理事会の決議の目的である事項について提案した場合において、その提案について、議決に加わることのできる理事の全員が書面又は電磁的記録により同意の意思表示をしたときは、その提案を可決する旨の理事会の決議があったものとみなすものとする。ただし、監事が異議を述べたときは、その限りではない。

(報告の省略)
第49条　理事又は監事が理事及び監事の全員に対し、理事会に報告すべき事項を通知したときは、その事項を理事会に報告することを要しない。
2 前項の規定は、第32条第3項の規定による報告には適用しない。
(議事録)
第50条　理事会の議事については、法令で定めるところにより、議事録を作成する。
2 出席した理事長及び監事は、前項の議事録に記名押印する。

第8章　委員会

(委員会)
第51条　この法人の事業を推進するために、理事会はその決議により、委員会を設置することができる。
2 委員会の任務、構成及び運営に関し必要な事項は、理事会の決議により別に定める。

(選考委員会及び委員構成等)
第52条　この法人は、第4条第 1 項第1号から第3号に定める助成および第8号に定める表彰の対象者を選考するために、選考委員会を置く。
2 選考委員会は、6名以上9名以内の委員をもって組織する。
3 選考委員会の委員は、その3分の2以上が学識経験者でなければならない。
4 前項の委員は、この法人の理事及び評議員以外の者から、理事会で選出し、理事長が委嘱する。
5 選考委員会の議事の運営の細則等は、理事会が決定する。

(選考委員の任期)
第53条　選考委員の任期は、2年とする。ただし、再任を妨げない。
2 補欠又は増員により選任された選考委員の任期は、前任者又は現任者の残任期間とする。
3 選考委員は、その任期満了後でも、後任者が就任するまでは、なおその職務を行う。

(選考委員の解任)
第54条　選考委員が、次のいずれかに該当するときは、理事現在数及び評議員現在数の各々の3分の2

以上の議決により、理事長がこれを解任することができる。

(1) 職務上の義務違反その他選考委員たるにふさわしくない行為があると認められるとき

(2) 心身の故障のため、職務の執行に支障があり、又はこれに堪えないと認められるとき

2 前項の場合、当該選考委員にあらかじめ通知するとともに、理事会及び評議員会で議決する前に、当該選考委員に弁明の機会を与えなければならない。

3 前項の場合において、やむを得ない理由があるときは、当該選考委員から提出された弁明書をもってこれにかえることができる。なお、弁明書が一定の期限までに提出がなされないときは、第1項に規定する議決のみにて解任することができる。

第9章　定款の変更、合併及び解散等

(定款の変更)

第55条 この定款は、評議員会において、議決に加わることのできる評議員の3分2以上の議決を経て変更することができる。

2 前項の規定は、この定款の第3条「目的」、第4条「事業」及び第15条「評議員の選任及び解任」についても適用する。

3 公益社団法人及び公益財団法人の認定等に関する法律第11条第1項各号に掲げる事項に係る定款の変更(軽微なものを除く)をしようとするときは、その事項の変更につき、行政庁の認定を受けなければならない。

4 前項以外の変更を行った場合は、遅滞なくその旨を行政庁に届け出なければならない。

(解　散)

第56条 この法人は、基本財産の滅失によるこの法人の目的である事業の成功の不能その他法令で定められた事由によって解散する。

(公益認定の取消し等に伴う贈与)

第57条 この法人が公益認定の取消しの処分を受けた場合又は合併により法人が消滅する場合(その権利義務を承継する法人が公益法人であるときを除く。)には、評議員会の決議を経て、公益目的取得財産残額に相当する額の財産を、当該公益認定の取消しの日又は当該合併の日から1ヶ月以内に、公益社団法人及び公益財団法人の認定等に関する法律第5条第17号に掲げる法人又は国若しくは地方公共団体に贈与するものとする。

(残余財産の帰属)

第58条 この法人が清算をする場合において有する残余財産は、評議員会の決議を経て、国若しくは地方公共団体又は公益社団法人及び公益財団法人の認定等に関する法律第5条第17号に掲げる法人であって租税特別措置法第40条第1項に規定する公益法人等に該当する法人に贈与するものとする。

第10章　事務局

(事務局及び職員)

第59条 この法人の事務を処理するため、事務局を設置する。

2 事務局には、必要の職員を置く。

3 重要な職員は、理事長が理事会の承認を得て任免する。

4 職員は有給とすることができる。

5 事務局の組織及び運営に関し必要な事項は、理事長が理事会の議決を経て、別に定める。

(備え付け帳簿及び書類等)

第60条 この法人の事務所には、常に次に掲げる帳簿及び書類を備えておかなければならない。ただし、他の法令によりこれらに代わる書類及び帳簿を備えたときは、この限りではない。

(1) 定款

(2) 役員、評議員及びその他の職員の名簿、役員の就任承諾書並びに履歴書

(3) 認定、許可、許可等及び登記に関する書類

(4) 定款に定める機関(理事会及び評議員会)の議事に関する書類

(5) 財産目録

(6) 役員等の報酬等に関する規定

(7) 事業計画書及び収支予算書

(8) 事業報告書及び計算書類等

(9) 監査報告書

(10) 行政庁からの示達文書

(11) その他法令で定める帳簿及び書類

2 前項各号の帳簿及び書類の閲覧については、法令の定めによる。

第11章　情報公開及び個人情報の保護

(情報公開)

第61条 この法人は、公正で開かれた活動を推進するため、その活動状況、運営内容、財務資料等を積極的に公開するものとする。

(個人情報の保護)

第62条この法人は、業務上知り得た個人情報の保護に万全を期すものとする。

(公告の方法)

第63条 この法人の公告は、電子公告により行なう。

2 事故その他やむを得ない事由により、電子公告をすることができない場合は、官報に掲載する方法による。

第12章　補　則

(株式の権利行使の制限)

第64条 この法人が保有する株式について、その株式の発行会社に対して株主としての権利を行使する場合には、下記の事項を除き、あらかじめ理事会において理事の総数(理事現在数)の3分の2

以上の承認を得なければならない。

(1) 配当の受領

(2) 無償新株式の受領

(3) 株主割当増資への応募

(4) 株主宛配付書類の受領

(実施細則)

第65条 法令及びこの定款に定めるもののほかに、この法人の運営に必要な事項は、理事会の決議により理事長が別に定める。

附 則

1 この定款は、一般社団法人及び一般財団法人に関する法律及び公益社団法人及び公益財団法人の認定等に関する法律の施行に伴う関係法律の整備等に関する法律第106条第1項に定める公益法人の設立の登記の日から施行する。

2 一般社団法人及び一般財団法人に関する法律及び公益社団法人及び公益財団法人の認定等に関する法律の施行に伴う関係法律の整備等に関する法律第106条第1項に定める特例民法法人の解散の登記と、公益法人の設立の登記を行なったときは、第5条の規定にかかわらず、解散の登記の日の前日を事業年度の末日とし、設立の登記の日を事業年度の開始日とする。

3 この法人の最初の理事長は、次に掲げる者とする。

理事長 小谷裕司 とする。

4 この法人の最初の評議員は、次に掲げる者とする。

本水 昌二 杉尾 剛 波田 善夫 西垣 誠 阿部 宏史

鳥越 良光 岩田 正晴 谷本 俊夫 藤井 勉

5 この定款は、平成29年3月 1日一部改正。

6 この定款は、令和 元年6月 5日一部改正。

5．平成30年度事業実施状況

平成30年度の助成事業は、環境研究助成、国際研究交流助成、研究集会助成の公募を行い、総額7,474千円の助成を実施した。

当年度における公募の概要は次のとおりである。

募集の目的

当法人は、環境科学に関する調査研究の推進や創造性豊かな研究者の養成を支援することによって、岡山県における学術及び技術開発の進展に寄与することを目的とし、次に掲げる助成事業を行います。

Ⅰ. 環境研究助成

	一般研究	特定研究
1. 助成対象研究	テーマは設定しません 自然科学と社会科学の両分野の研究で 自然環境の改善（環境科学）に寄与するものとします。	2018年度募集テーマ A 環境配慮型技術に関する研究（新テーマ） B 生物多様性に関する研究 C 地球温暖化、低炭素社会に関する研究
2. 助成金額と件数	総 額 ・・・・・・250万円程度 1件あたり助成額 ・・50万円以内 助成件数 ・・・・・・ 5件程度	総 額 ・・・・・・400万円程度 1件あたり助成額 ・・100万円以内 助成件数 ・・・・・・ 4件程度
3. 助成対象となる期間	2019年3月31日まで	2019年3月31日まで

4. 助成対象となる費用

研究に直接必要な経費を助成します。汎用性のある機器（パソコン、ファクシミリ、コピー機、携帯電話、カメラ等）の購入費は助成対象外とします。

5. 助成対象者の義務等

下記の事項について財団所定の「合意書」を締結し、履行していただきます。

○助成期間終了後3ヶ月以内に研究レポート（1頁2,000字、A4で6頁程度）の提出

○2019年11月頃に開催予定の財団主催の研究報告会にて研究成果の発表

○財団所定の「報告書（経費使用明細書含む)」の提出

○対外的に研究成果を発表する場合には、当財団の援助を受けたことを明示

○研究を中止又は延期した場合はその理由書と経費使用明細書の提出及び助成金の精算

6. 選考基準

○当財団が助成するにふさわしい研究

○学術的・社会的要請が高く将来性豊かな研究

○独創性・先駆性に優れた研究

II. 国際研究交流助成

1. 助成対象

2018年6月1日から2019年5月31日までに出発帰着する下記の派遣又は招聘

○国内外で開催される環境科学に関する国際研究集会での発表、又は共同研究を目的とした、海外研究者の招聘。

2. 助成金額と件数

○総　　額　・・・・・・80万円程度

○1件当たり助成金　・・20万円以内

○助成件数　・・・・・・4件程度

3. 助成対象となる費用

派遣又は招聘に必要な渡航費及び滞在費並びに研究集会参加費

4. 助成対象者の義務等

○公開講演会又は研究発表会にて発表をお願いする場合があります。この場合謝金はお支払できません。

○派遣又は招聘完了後1ヶ月以内に財団所定「報告書」の提出。

○渡航又は招聘を中止若しくは延期した場合、その理由書の提出と助成金の精算

○研究集会等での発表を目的とする場合、研究発表後1ヶ月以内に発表論文と応募者が発表者であることが証明できるものを提出すること。

○参加、開催を証明することのできる開催模様の写真等の提出。

III. 研究集会助成

1. 助成対象

2018年10月1日から2020年3月31日までに岡山県内で開催される、環境科学に関する研究集会、学術講演会、シンポジウム等

2. 助成金額と件数

○総　　額　・・・・・・60万円程度

○1件当たり助成金　・・30万円以内

○助成件数　・・・・・・2件程度

3. 助成対象となる費用

研究集会等の開催に要する会場費、印刷費、通信運搬費等の費用

4. 助成対象者の義務等

○研究集会等の開催が、当財団の助成を受けている旨の明示

○研究集会等終了後1ヶ月以内に財団所定「報告書」および財団から助成を受けたことを示すもの（ポスター、HP、チラシ等）の提出。

○開催を中止又は延期した場合、その理由書の提出と助成金の精算

○開催を証明することのできる開催模様の写真等の提出。

応　募　手　続　き

1. 応募資格

○環境科学との関連性がないものについての助成は認めません。申請書所定欄に環境科学との関連性について記述して下さい。

○岡山県内の大学等の研究機関に所属する研究者（**博士課程（後期）の大学院生を含む**）。

○研究機関の長又は学長若しくは学部長等の推薦を受け、申請書所定欄に記入して下さい。大学院生はそれに加えて、指導教官からの推薦状（様式自由）を添付して下さい。

○環境研究助成、国際研究交流助成、研究集会助成に重複して応募はできますが、それぞれ1件までとします。また重複して応募された場合でも、助成対象となるのは1人又は1グループにつき最大1件とします。

○2017年度に助成対象者となった研究者（共同研究者を含む）は、2018年度は同一の助成部門（「環境研究助成の特定研究部門」、「環境研究助成の一般研究部門」、「国際研究交流助成部門」、「研究集会助成部門」）に再応募することはできません。

○国際研究交流助成において、研究集会等での発表を目的とする場合、応募者が発表者であることを要件とします。また、論文採択が予定の段階でも応募できますが、選定された場合の助成金の振込は、採択後とします。申請時において決定している場合は、「論文採択通知」等の写しを申請書に添付して下さい。

○申請書について、白黒コピーの申請書によって審査いたします。

2. 募集期間と選考手続

	応募締切	最終決定	結果通知
Ⅰ. 環境研究助成	**2018年 4月13日（金）（必着）**	2018年 6月上旬	申請者及び推薦者に採否、助成金額及び交付期日と方法を通知いたします
Ⅱ. 国際研究交流助成			
Ⅲ. 研究集会助成			

※　書類に不備があった場合、選定されない場合があります。

3. 申請書類

応募申請書様式は、各大学等の事務室等に配布しています。
または、当財団のホームページからダウンロードして下さい。
申請書の様式は変更しないでください。

http://www.ej-hds.co.jp/zaidan/

応募申請書類は、下記の財団事務局にご送付下さい。

応募申請書類送付先・問い合わせ先
〒700-8617　岡山市北区津島京町3丁目1番21号
（株）エイト日本技術開発内
公益財団法人 八雲環境科学振興財団 事務局
ＴＥＬ:０８６－２５２－７６７０
ＦＡＸ:０８６－２５２－８９１８
Ｅメール：yakumo@ej-hds.co.jp

6．年度別助成事業実施状況

平成 10 年度

	応募件数	助成件数	助成金額
国際研究交流助成事業	7件	7件	1,357 千円
合　計	7件	7件	1,357 千円

平成 10 年度は、環境研究助成事業は実施いたしませんでした。

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
国際研究交流助成事業	岡山大学	5件
	岡山県立大学	1件
	岡山商科大学	1件

平成 11 年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	２４件	１１件	5,886.3 千円
国際研究交流助成事業	１３件	１０件	1,938.2 千円
合　計	３７件	２１件	7,824.5 千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	7件
	岡山理科大学	2件
	岡山商科大学	1件
	津山工業高等専門学校	1件
国際研究交流助成事業	岡山県工業技術センター	1件
	岡山大学	5件
	岡山県立大学	3件
	岡山理科大学	1件

平成 12 年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	２０件	１３件	6,620 千円
国際研究交流助成事業	9件	8件	1,517 千円
合　計	２９件	２１件	8,137 千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	5件
	岡山理科大学	4件
	岡山商科大学	1件
	川崎医科大学	1件
	津山工業高等専門学校	2件
国際研究交流助成事業	岡山県工業技術センター	1件
	岡山大学	7件

平成 13 年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	１４件	１２件	6,370 千円
国際研究交流助成事業	１６件	１２件	2,350 千円
合　計	３０件	２４件	8,720 千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	7件
	岡山県立大学	1件
	川崎医科大学	1件
	倉敷芸術科学大学	2件
	津山工業高等専門学校	1件
国際研究交流助成事業	岡山大学	7件
	岡山県立大学	2件
	岡山理科大学	1件
	津山工業高等専門学校	1件
	財団法人淳風会	1件

平成 14 年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	２７件	１２件	7,200 千円
国際研究交流助成事業	１０件	7件	1,400 千円
研究集会助成事業	2件	1件	300 千円
合　計	３９件	２０件	8,900 千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	7件
	岡山理科大学	3件
	岡山商科大学	1件
	川崎医科大学	1件
国際研究交流助成事業	岡山県工業技術センター	1件
	岡山大学	4件
	岡山理科大学	1件
	津山工業高等専門学校	1件
研究集会助成事業	岡山大学	1件

平成 15 年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	２８件	１３件	6,900 千円
国際研究交流助成事業	9件	3件	600 千円
研究集会助成事業	2件	2件	600 千円
合　計	３９件	１８件	8,100 千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	5件
	岡山理科大学	3件
	岡山県立大学	1件
	倉敷技術科学大学	2件
	吉備国際大学	1件
	津山工業高等専門学校	1件
国際研究交流助成事業	岡山大学	3件
研究集会助成事業	岡山大学	2件

平成16年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	４２件	１２件	6,800千円
国際研究交流助成事業	１２件	４件	800千円
研究集会助成事業	４件	４件	1,200千円
合　計	５８件	２０件	8,800千円

※　研究集会助成事業は平成17年度開催　採択２件を含む。

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	7件
	岡山理科大学	2件
	岡山商科大学	1件
	美作大学	1件
	就実大学	1件
国際研究交流助成事業	岡山大学	2件
	岡山県立大学	1件
	岡山県工業技術センター	1件
研究集会助成事業	岡山大学	3件
	岡山理科大学	1件

平成17年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	３４件	１３件	6,860千円
国際研究交流助成事業	１０件	５件	1,000千円
研究集会助成事業	１件	１件	300千円
合　計	４５件	１９件	8,160千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	8件
	岡山理科大学	3件
	岡山商科大学	1件
	美作大学	1件
国際研究交流助成事業	岡山大学	1件
	岡山理科大学	1件
	岡山県立大学	1件
	岡山県工業技術センター	1件
	津山工業高等専門学校	1件
研究集会助成事業	川崎医科大学	1件

平成18年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	３７件	１４件	8,250千円
国際研究交流助成事業	８件	４件	760千円
研究集会助成事業	１件	１件	300千円
合　計	４６件	１９件	9,310千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	9件
	岡山理科大学	2件
	岡山県立大学	1件
	吉備国際大学	1件
	津山工業高等専門学校	1件
国際研究交流助成事業	岡山大学	3件
	岡山商科大学	1件
研究集会助成事業	岡山大学	1件

平成19年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	２５件	１４件	7,250千円
国際研究交流助成事業	３件	２件	400千円
研究集会助成事業	１件	１件	300千円
合　計	２９件	１７件	7,950千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	9件
	岡山理科大学	3件
	吉備国際大学	2件
国際研究交流助成事業	岡山大学	2件
研究集会助成事業	岡山大学	1件

平成 20 年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	３４件	１３件	7,290 千円
国際研究交流助成事業	９件	４件	800 千円
研究集会助成事業	１件	１件	300 千円
合　計	４４件	１８件	8,390 千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	７件
	岡山理科大学	３件
	岡山県立大学	１件
	吉備国際大学	１件
	倉敷芸術科学大学	１件
国際研究交流助成事業	岡山大学	３件
	岡山理科大学	１件
研究集会助成事業	川崎医科大学	１件

平成 21 年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	２６件	１３件	7,090 千円
国際研究交流助成事業	６件	２件	400 千円
研究集会助成事業	１件	１件	150 千円
合　計	３３件	１６件	7,640 千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	５件
	岡山理科大学	２件
	岡山県立大学	１件
	吉備国際大学	２件
	津山工業高等専門学校	２件
	くらしき作陽大学	１件
国際研究交流助成事業	岡山大学	１件
	岡山県工業技術センター	１件
研究集会助成事業	岡山理科大学	１件

平成 22 年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	３９件	１２件	7,360 千円
国際研究交流助成事業	３件	３件	600 千円
研究集会助成事業	３件	２件	530 千円
合　計	４５件	１７件	8,490 千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	９件
	岡山商科大学	１件
	津山工業高等専門学校	１件
	川崎医療福祉大学	１件
国際研究交流助成事業	岡山大学	３件
研究集会助成事業	岡山大学	１件
	岡山理科大学	１件

平成 23 年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	２９件	１１件	6,890 千円
国際研究交流助成事業	７件	５件	1,400 千円
研究集会助成事業	２件	２件	600 千円
合　計	３８件	１８件	8,890 千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	５件
	岡山理科大学	１件
	岡山県立大学	１件
	津山工業高等専門学校	２件
	就実大学	１件
	岡山農林水産総合センター生物科学研究所	１件
国際研究交流助成事業	岡山大学	３件
	岡山理科大学	２件
研究集会助成事業	岡山大学	１件
	川崎医科大学	１件

平成 24 年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	２８件	１２件	6,917 千円
国際研究交流助成事業	５件	４件	744 千円
研究集会助成事業	２件	２件	600 千円
合　計	３５件	１８件	8,261 千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	5件
	岡山理科大学	2件
	岡山県立大学	1件
	津山工業高等専門学校	2件
	倉敷芸術科学大学	1件
	岡山農林水産総合センター 生物科学研究所	1件
国際研究交流助成事業	岡山大学	3件
	岡山県工業技術センター	1件
研究集会助成事業	岡山理科大学	2件

平成25年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	１９件	１０件	4,738千円
国際研究交流助成事業	2件	2件	400千円
研究集会助成事業	2件	3件	800千円
合　計	２３件	１５件	5,938千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	4件
	岡山理科大学	4件
	山陽学園大学	1件
	倉敷芸術科学大学	1件
国際研究交流助成事業	岡山大学	2件
研究集会助成事業	岡山大学	1件
	就実大学	1件
	岡山理科大学	1件

平成26年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	２０件	１０件	5,446千円
国際研究交流助成事業	5件	4件	775千円
研究集会助成事業	4件	3件	900千円
合　計	２９件	１７件	7,121千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	6件
	岡山理科大学	2件
	津山工業高等専門学校	1件
	就実大学	1件
国際研究交流助成事業	岡山大学	2件
	岡山理科大学	1件
	岡山県立大学	1件
研究集会助成事業	岡山大学	3件

平成27年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	２８件	１４件	8,323千円
国際研究交流助成事業	2件	2件	400千円
研究集会助成事業	1件	1件	300千円
合　計	３１件	１７件	9,023千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	１１件
	岡山理科大学	1件
	岡山県農林水産総合ｾﾝﾀｰ	1件
	就実大学	1件
国際研究交流助成事業	岡山大学	2件
研究集会助成事業	岡山大学	1件

平成28年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	３３件	１４件	9,689千円
研究集会助成事業	6件	5件	1,500千円
合　計	３９件	１９件	11,189千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	１０件
	岡山理科大学	2件
	岡山県農林水産総合ｾﾝﾀｰ	1件
	倉敷芸術大学	1件
研究集会助成事業	岡山大学	4件
	岡山理科大学	1件

平成 29 年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	３５件	１２件	8,924 千円
国際研究交流助成事業	６件	５件	986 千円
研究集会助成事業	４件	３件	900 千円
合　計	４５件	２０件	10,810 千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	８件
	岡山理科大学	１件
	岡山県農林水産総合ｾﾝﾀｰ	１件
	岡山県立大学	１件
	津山工業高等専門学校	１件
国際研究交流助成事業	岡山大学	４件
	岡山理科大学	１件
研究集会助成事業	岡山大学	１件
	岡山理科大学	１件
	岡山県立医大学	１件

平成 30 年度

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	４２件	９件	6,474 千円
国際研究交流助成事業	２件	２件	400 千円
研究集会助成事業	２件	２件	600 千円
合　計	４６件	１３件	7,474 千円

○所属機関別助成実績

	所属機関	助成件数
環境研究助成事業	岡山大学	８件
	岡山理科大学	１件
国際研究交流助成事業	岡山大学	２件
研究集会助成事業	岡山大学	１件
	就実大学	１件

累計（平成 10 年度～平成 30 年度）

	応募件数	助成件数	助成金額
環境研究助成事業	５５１件	２４４件	141,280 千円
国際研究交流助成事業	１４４件	９５件	19,027 千円
研究集会助成事業	３０件	３５件	10,180 千円
合　計	７２５件	３７４件	170,487 千円

７．研究発表会実施状況

平成 12 年度

開催日時	平成１２年９月２９日（金）１３時～
場　所	岡山ロイヤルホテル
発表者数	８名
協　賛	株式会社エイトコンサルタント
出 席 者	約５０名

平成 13 年度

開催日時	平成１３年１１月６日（火）１３時～
場　所	岡山ロイヤルホテル
発表者数	１０名
協　賛	岡山県教育委員会 株式会社エイトコンサルタント
出 席 者	約６０名

平成 14 年度

開催日時	平成１４年１１月８日（金）１３時～
場　所	リーセントカルチャーホテル
発表者数	１２名
協　賛	岡山県教育委員会 株式会社エイトコンサルタント 岡山グリーンライオンズクラブ
出 席 者	約６０名

平成 15 年度

開催日時	平成１５年１１月６日（木）１３時～
場　所	リーセントカルチャーホテル
発表者数	１２名
協　賛	岡山県教育委員会 株式会社エイトコンサルタント 岡山グリーンライオンズクラブ
出 席 者	約６０名

平成 16 年度

開催日時	平成１６年１１月４日（木）１３時～
場　所	岡山大学創立五十周年記念館
発表者数	１３名
協　賛	岡山県教育委員会 株式会社エイトコンサルタント 岡山グリーンライオンズクラブ
出 席 者	約５０名

平成 17 年度

開催日時	平成１７年１０月２６日（水）１３時～
場　　所	岡山大学創立五十周年記念館
発表者数	１２名
協　　賛	岡山県教育委員会 株式会社エイトコンサルタント 岡山グリーンライオンズクラブ
出 席 者	約８０名

平成 18 年度

開催日時	平成１８年１１月１日（水）１２時３０分～
場　　所	岡山大学創立五十周年記念館
発表者数	１４名
協　　賛	岡山県教育委員会 株式会社エイトコンサルタント 岡山グリーンライオンズクラブ 岡山旭ライオンズクラブ 岡山吉備ライオンズクラブ 岡山ブルーライオンズクラブ
出 席 者	約１００名

平成 19 年度

開催日時	平成１９年１１月１２日（月）１２時３０分～
場　　所	岡山大学創立五十周年記念館
発表者数	１４名
協　　賛	岡山県教育委員会 株式会社エイトコンサルタント 岡山グリーンライオンズクラブ
出 席 者	約８０名

平成 20 年度

開催日時	平成２０年１１月４日（火）１３時～
場　　所	岡山大学創立五十周年記念館
発表者数	１２名
協　　賛	岡山県教育委員会 株式会社エイトコンサルタント 岡山グリーンライオンズクラブ
出 席 者	約５０名

平成 21 年度

開催日時	平成２１年１０月３０日（金）１２時５０分～
場　　所	岡山大学創立五十周年記念館
発表者数	１３名
協　　賛	岡山県教育委員会 株式会社エイト日本技術開発 岡山グリーンライオンズクラブ
出 席 者	約５０名

平成 22 年度

開催日時	平成２２年１１月１日（月）１２時５０分～
場　　所	岡山大学創立五十周年記念館
発表者数	１３名
協　　賛	岡山県教育委員会 株式会社エイト日本技術開発 岡山グリーンライオンズクラブ
出 席 者	約５０名

平成 23 年度

開催日時	平成２３年１０月２５日（火）１３時～
場　　所	岡山大学創立五十周年記念館
発表者数	１２名
協　　賛	岡山県教育委員会 株式会社エイト日本技術開発 岡山グリーンライオンズクラブ
出 席 者	約５０名

平成 24 年度

開催日時	平成２４年１０月５日（金）１３時～
場　　所	岡山大学創立五十周年記念館
発表者数	１２名
協　　賛	株式会社エイト日本技術開発 岡山グリーンライオンズクラブ
出 席 者	約６０名

平成 25 年度

開催日時	平成２５年１１月１４日（木）１３時～
場　　所	岡山大学創立五十周年記念館
発表者数	１２名
協　　賛	株式会社エイト日本技術開発 岡山グリーンライオンズクラブ
出 席 者	約６０名

平成26年度

開催日時	平成２６年１０月２８日（火）１３時～
場　所	岡山大学創立五十周年記念館
発表者数	１１名
協　賛	株式会社エイト日本技術開発 岡山グリーンライオンズクラブ
出席者	約６０名

平成27年度

開催日時	平成２７年１１月２日（月）１３時～
場　所	岡山大学創立五十周年記念館
発表者数	１０名
協　賛	株式会社エイト日本技術開発 岡山グリーンライオンズクラブ

平成28年度

開催日時	平成２８年１０月３１日（月）１０時３０分～
場　所	岡山大学創立五十周年記念館
発表者数	１５名
協　賛	株式会社エイト日本技術開発 岡山グリーンライオンズクラブ

平成29年度

開催日時	平成２９年１１月１日（水）１０時３０分～
場　所	岡山大学創立五十周年記念館
発表者数	１４名
協　賛	株式会社エイト日本技術開発 岡山グリーンライオンズクラブ

平成30年度

開催日時	平成３０年１１月１日（木）１２時３０分～
場　所	岡山大学創立五十周年記念館
発表者数	１３名
協　賛	株式会社エイト日本技術開発

令和元年度

開催日時	令和元年１１月５日（火）１３時～
場　所	岡山大学創立五十周年記念館
発表者数	１０名
協　賛	株式会社エイト日本技術開発

平成30年度　環境研究助成報告

8．平成30年度　環境研究助成報告

① 特定研究

助成対象者	所　属	研究テーマ	ページ
宮　崎　祐　子	岡山大学大学院 環境生命科学研究科	ブナ天然林を支える外生菌根菌の多様性と菌糸ネットワークによる実生更新への貢献の解明	３４
亀　崎　直　樹	岡山理科大学 生物地球学部	岡山県牛窓海域におけるスナメリの生息個体数の把握	４０
能　年　義　輝	岡山大学大学院 環境生命科学研究科	低環境負荷型の病害防除剤である抵抗性誘導剤のシーズ開発研究	４４
川　本　克　也	岡山大学大学院 環境生命科学研究科	低炭素社会形成に資するＣＯ２ の触媒低温メタン変換プロセスの開発	５０

② 一般研究

助成対象者	所　属	研究テーマ	ページ
源　田　亜　衣	岡山大学大学院 自然科学研究科	サンゴ骨格中のＵ/Ｃａ比からみるインドネシア多島海における海洋酸性化に関する研究	５６
崎　田　真　一	岡山大学環境管理センター	湿式ボールミル法を用いた無機性産業廃棄物の再資源化技術の開発	６３
森　　裕　樹	岡山大学異分野基礎科学研究所	チアジアゾールを基盤とした高効率有機薄膜太陽電池用高分子半導体材料の開発	７５
今　村　維　克	岡山大学大学院自然科学研究科	食品製造装置表面のリン酸塩コーティングによるタンパク質汚れの低減と易洗浄化	８１
佐　藤　治　夫	岡山大学大学院 自然科学研究科	廃棄物処分場における工学障壁材料としてのベントナイトの膨潤・遮水特性の熱力学モデルに関する研究	８７

ブナ天然林を支える外生菌根菌の多様性と
菌糸ネットワークによる実生更新への貢献の解明

岡山大学大学院環境生命科学研究科　宮崎　祐子
岡山大学大学院環境生命科学研究科　廣部　宗
鳥取大学乾燥地研究センター　谷口　武士
国立環境研究所　赤路　康朗

1．はじめに

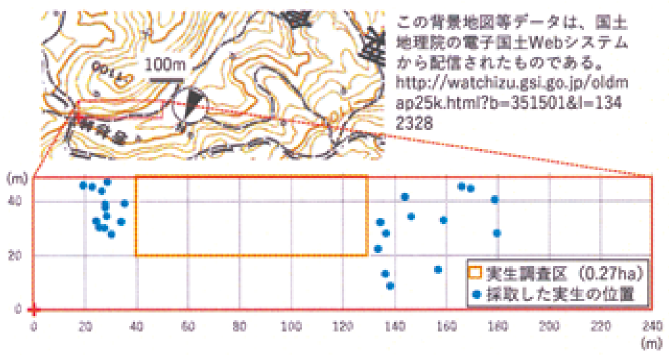
森林生態系の種多様性や生産性は非生物的要因（光環境や土壌環境）の影響について主に議論が進んできたが、近年、共生菌（菌根菌、窒素固定細菌、内生菌など）が宿主植物の生残・生育に直接的に影響することによって植物の種多様性や群集構造に関与していることがわかってきた（谷口 2011）。このうち外生菌根菌は森林生態系で優占するマツ科やブナ科樹木と相利共生関係を構築し、宿主である樹木の栄養塩獲得効率を高めることが知られている。さらに、外生菌根菌の菌糸は森林の地下空間で広範囲に広がり、複数の樹木個体の菌根をつなぐ菌糸ネットワークを形成する。この菌糸ネットワークを介して異なる樹木実生が水や栄養塩類を受け渡し、互いに助け合うことで実生の生残や成長を促すことが予測されている（Horton et al. 1999; 谷口 2011）。しかし野外環境において、どのような菌根菌種が存在し優占するのか、実生とその周辺に存在する同種他個体は類似した菌類叢を有するのか、実生の菌根化率や菌根菌種の多様性によって実生の成長は実際に促進されるのか、などの疑問は未だ解決されていない。

そこで本研究では、岡山県内のブナ天然林において若齢（2 年生）ブナ実生とその周囲に生育する同種他個体が持つ菌根菌叢をメタゲノム解析によって明らかにし、ブナと共生する外生菌根菌の多様性を評価する。さらに、菌根菌の存在が実生の成長に及ぼす影響を解析し、ブナ天然林におけるブナ実生の更新に対する外生菌根菌の貢献を評価することを目的とする。

2．材料と方法

2．1　調査地

調査は岡山県英田郡西粟倉村若杉天然林（氷ノ山後山那岐山国定公園 特別保護地区）にて行った。調査地は北緯 35 度 15 分、東経 134 度 23 分、標高およそ 1000m の位置にあり（図－1）、年平均気温と降水量はそれぞれ 8.0℃および 2150mm（1981 年～2010 年）である（Akaji et al. 2017）。冬季には積雪し、1995 年 3 月には 1.5m の積雪量を観測している（Mizunaga and Nakashima 1997）。林冠の優占樹種はホオノキ（*Magnolia obovata*）、ブナ（*Fagus crenata*）、ミズメ（*Betula grossa*）であり、林床はチシマザサ（*Sasa kutilensis*）によって覆われている（Ariya et al. 2016）。

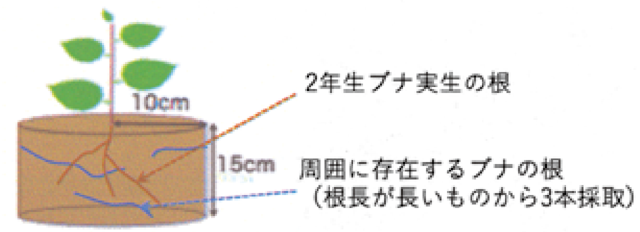


図－1　調査地の位置および実生の採取位置

2．2　実生の採取方法

本研究では若齢期のブナ実生の菌根菌叢とその周囲に存在する同種他個体が有する菌根菌叢について調べるため、2 年生ブナ実生を対象とした。我々は 2011 年より 30m×90m（0.27ha）のプロットを設置し（図－1 黄枠）、ブナ実生の追跡調査を行っている。本研究で用いた 2 年生ブナ実生は実生調査区の東西に位置する場所において採取を行った（図－1）2016 年 6～8 月に 10 個体、2018 年 9 月に 16 個体（合計 26 サンプル）を、東西から同数ずつ、偏りなく採取を行った。

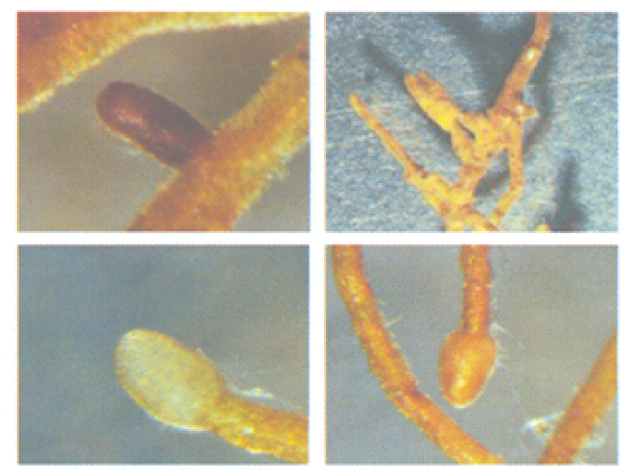
実生は根が破断されないように注意して採取し、さらに実生の地際から半径 10cm、深さ 15cm の円柱状に土壌を採取して（図－2）実験室に持ち帰った。持ち帰った実生は地上部と地下部に分け、地上部は主軸長や葉数などの計測を行った。地下部は流水中で 2 mmの篩上で汚れがなくなるまで注意深く洗い流し、菌根の観察まで水に浸漬した状態で冷蔵庫（4℃）にて保管した。円柱状に持ち帰った土壌はその中からブナの根を判別して同様に洗浄および保管を行った。



図－2　ブナ実生と周囲のブナの根の採取方法

2．3　菌根サンプルの観察および採取方法

洗浄したブナの根は実体顕微鏡を用いて観察し、実生については全ての外生菌根を含む根端（形状、色などの形態学的特徴に基づいて識別：図－3）を採取し、1 サンプルとした（合計 26 サンプル）。また、実生は菌根化した根端が全根端数に占める割合（菌根化率）を算出した。



図－3　採取された外生菌根の例

周囲に存在する同種他個体の根は、根長が最も長いものから 3 つを選び、解析対象とした（合計 78 サンプル）。それぞれの根は 10 等分し、各断片の全細根（直径 2mm 未満）は実体顕微鏡を用いて観察して外生菌根を含む根端を同定した。全ての形態型が含まれるよう、各断片から 5 つの根端を選択し、合計で 50 根端を合わせて 1 サンプルとした。全ての外生菌根を含む根端は滅菌蒸留水で洗浄し、DNA 抽出まで－20℃で 2%CTAB（セチルトリメチルアンモニウムブロマイド）溶液中に保存した。

2．4　DNA 抽出、PCR、ライブラリ調整およびシーケンシング

全 104 サンプルは次世代シーケンサー（Ion Torrent Personal Genome Machine (PGM); Thermo Fisher Scientific, , Ipswich, MA, USA）を用いて、異なる DNA 断片の同時配列決定を行った。まず、Matsuda & Hijii (1999) による改変 CTAB 法を用いて、各サンプルそれぞれ全 DNA を抽出した。

菌類のバーコード領域として広く利用されている領域であるリボソーマル DNA 内部転写スペーサー領域 1 (ITS1 領域：Schoch et al. 2012) のメタアンプリコンシーケンスを行うため、プライマーITS1–F_KYO2 および ITS2_KYO2（Toju et al. 2012）を用いて ITS1 領域を増幅した。フォワードプライマー；ITS1–F_KYO2 は各サンプルを区別するために Ion Torrent 特異的アダプターおよび Ion-Xpress バーコードと連結した。PCR（ポリメラーゼ連鎖反応）には Q5 Hot Start High-Fidelity 2X Master Mix (New England Biolabs, Beverly, MA, USA)を用いて添付のプロトコルに沿って溶液を調整した。その際、DNA は全て 10 倍希釈を行ってテンプレートとした。Veriti thermal cycler (Thermo Fisher Scientific)を用いて、以下の温度プログラム：98℃30 秒（1 サイクル）、98℃10 秒、53℃30 秒、72℃1 分（35 サイクル）、72℃2 分（1 サイクル）で PCR を行い、アガロースゲル電気泳動によりターゲット領域の増幅を確認した。PCR のバイアスを軽減するため、同じサンプルについて PCR を 2 回行い、PCR 産物をそれぞれ 10 μL ずつ混合した。

混合したサンプルは AMPure XP（Beckman Coulter, Brea, CA, USA)を用いて精製し、精製物の DNA 濃度を Qubit2.0 Fluorometer（Thermo Fisher Scientific）を用いて測定した。全 104 サンプルからそれぞれ等量ずつの DNA を取り、1 本の 1.5 mL チューブに混合してライブラリとした。その後、Agilent 2100 バイオアナライザ(Agilent Technologies, Waldbroon, Germany)を用いてライブラリのサイズ分布と濃度を測定した。測定した濃度をもとにライブラリを 26 pmol/L に調整し、シーケンスに用いた。

Ion PGM Hi-Q View OT2 Kit（Thermo Fisher Scientific）および Ion OneTouch 2 システム（Thermo Fisher Scientific）を用いてエマルジョン PCR および調整を行い、その後 Ion PGM Hi-Q View Sequencing Kit (Thermo Fisher Scientific)、Ion 318 Chip v2（Thermo Fisher Scientific）およ

び Ion PGM シーケンサー（Thermo Fisher Scientific）でシーケンスを行った。

2．5　データ処理および解析

得られたリードデータは Torrent Suite 5.6.0（Thermo Fisher Scientific）でベースコールおよび各サンプルの配列を別々のファイルへの分離を行い、低品質の配列を含まない配列データを得た。FASTX（http://hannonlab.cshl.edu/fastx _toolkit/）によるプライマー配列の除去の後、菌叢解析用ツール（QIIME; Quantitative Insight into Microbial Ecology）1.8.0（Caporaso et al. 2010）を以下の分析に使用した。

360bp より短い配列および Phred(Q)スコアにより予測される予想誤差が 0.8 より大きい配列は廃棄した。18S および 5.8S rRNA 領域を除去するため ITSx (Bengtsson-Palme et al. 2013)パッケージを用いて ITS 領域の抽出を行った。 97％の類似性閾値で USERCH 8.0.1517（Edgar 2010）を用いて分子的操作的分類群(OTU)にクラスター化した後、UCHIME アルゴリズム(Edgar et al. 2011)を用いてキメラ配列を除去した。分類群への割り当ては、OTU に対して 80％信頼限界で RDP アルゴリズムを使用して行った。

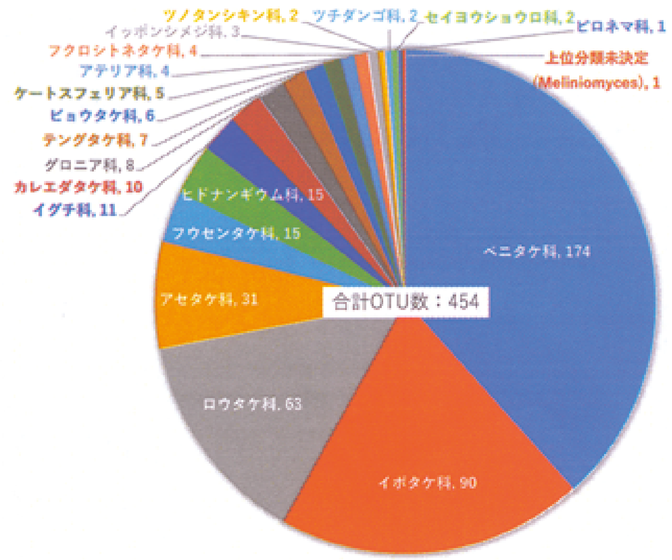
外生菌根菌かどうかを判断するため、得られた OTU テーブルは FUNGuild (Nguyen et al. 2016)によって情報を付加し、外生菌根菌と判断された OTU のみを解析に用いた。シーケンスのエラーにより作成された可能性のある OTU を除去するため、全サンプルを通してカウント数が 5 未満のものを切り捨てて解析に用いた。得られた OTU をもとに、Shannon-Wiener の多様度指数（H'）および均等度を求めた。

以降の解析には R version 3.6.0（R Core Team 2019）を用いた。実生の根と周囲の同種他個体の根の有する外生菌根菌叢の類似性の違いを数値化するため、Morisita-Horn 非類似度の距離行列を求め（vegan パッケージ）、Ward 法によるクラスター形成（cluster パッケージ）を行った。

3．結果

3．1　シーケンスおよび OTU の同定結果

得られた OTU 数は 2273 であり、そのうち何にも分類されなかった（unclassified）ものを除くと 2219 となった。さらに、菌類とまでしか情報が得られなかったものを除くと 1806 となった。全サンプルを通してカウント数が 5 未満のものを除き（754）、さらに外生菌根菌でないものを除くと、最終的に得られた OTU 数は 454 となった。これに基づいて Shannon-Wiener の H'を求めると 3.48、均等度は 0.57 となった。

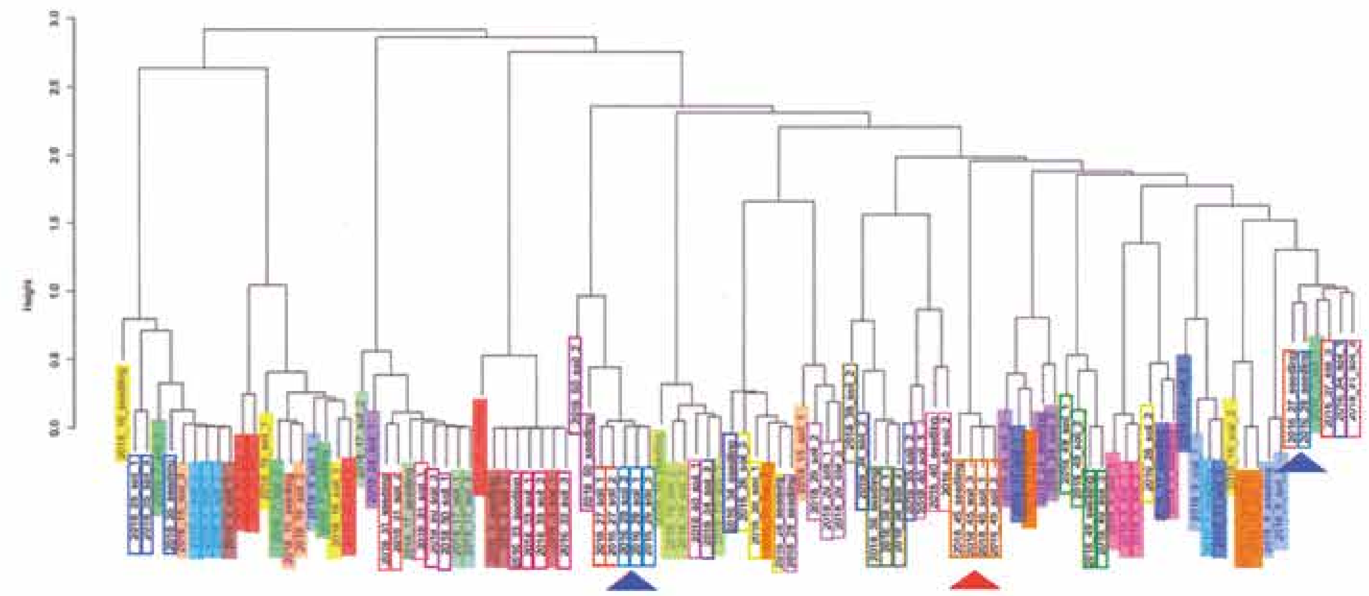


図－4　検出された OTU の組成（科）

本解析で検出された OTU を科毎に分類すると、最も多く検出されたのはベニタケ科（174）であり、次いでイボタケ科（90）、ロウタケ科（63）、アセタケ科（31）、フウセンタケ科（15）、ヒドナンギウム科(15)、イグチ科(11)、カレエダタケ科(10)、グロニア科（8）、テングタケ科（7）、ヒョウタケ科(6)、ケートスフェリア科(5)、アテリア科(4)、フクロシトネタケ科(4)、イッポンシメジ科(3)、ツノタンシキン科（2）、ツチダンゴ科（2）、セイヨウショウロ科（2）、ピロネマ科（1）、上位分類未決定のもの (Meliniomyces 属)（1）となった（図－4）。

表－1　検出された OTU のうち頻出したもの

OTU	科	属	当該OTUを有していたサンプル数 実生 n=26	周囲の根 n=78	合計 n=104
OTU_16	ヒョウタケ科	不明	15	38	53
OTU_150	グロニア科	ケノコッカム属	5	30	35
OTU_15	ベニタケ科	ベニタケ属	8	27	35
OTU_63	ヒドナンギウム科	キツネタケ属	6	18	24
OTU_236	ベニタケ科	ベニタケ属	6	18	24
OTU_19	イボタケ科	ラシャタケ属	6	18	24
OTU_372	ベニタケ科	ベニタケ属	6	17	23
OTU_1	ロウタケ科	不明	5	18	23
OTU_286	ベニタケ科	ベニタケ属	6	16	22
OTU_6	ベニタケ科	不明	5	17	22
OTU_5	アセタケ科	アセタケ属	5	14	19
OTU_13	ベニタケ科	ベニタケ属	4	15	19
OTU_43	グロニア科	ケノコッカム属	10	8	18
OTU_836	ヒドナンギウム科	キツネタケ属	5	13	18
OTU_7	ベニタケ科	チチタケ属	5	13	18
OTU_8	イグチ科	不明	3	14	17
OTU_55	グロニア科	ケノコッカム属	3	13	16
OTU_61	ベニタケ科	チチタケ属	4	12	16
OTU_1736	ロウタケ科	不明	2	14	16
OTU_1871	ヒドナンギウム科	キツネタケ属	5	10	15



図－5　全サンプルの外生菌根菌叢のクラスタリング結果

同色で示したものは実生の根とその周囲に存在する同種他個体の根 3 本のセットを示す。色塗り四角でマークしたものは実生プロットの西側から採取したもの、白抜き四角でマークしたものは東側から採取したものを示す。

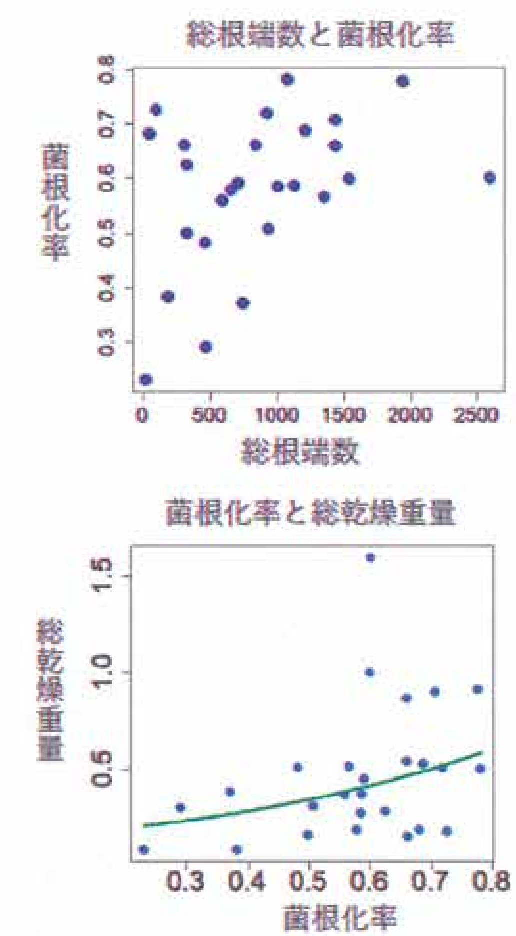
また、すべてのサンプル間で最も多く検出された OTU は、ヒョウタケ科（属不明）に属する OTU であり、全サンプルのうち 51.0％（実生は 57.7％、周囲のブナ他個体の根は 48.7％）が有していた。次いでグロニア科ケノコッカム属（全サンプルの 33.6％）、ベニタケ科ベニタケ属（全サンプルの 33.6％）、であった（表－1）。

実生の根と共生する外生菌根菌 OTU 数は平均 19.6（標準偏差：9.5）であった。

3．2　外生菌根菌 OTU の群集構造

実生の根と周囲の同種他個体の根の有する外生菌根菌叢の類似性を把握するため行ったクラスタリング解析の結果（図－5）、採取年（2016 年および 2018 年）および採取場所（半数ずつを 90m 離れた場所から採取）によるクラスターは認められなかった。

実生の根とその周囲に存在する同種他個体の根 3 本は全て一つのクラスターに集約される場合もあるが（図－5　赤矢印）、実生の根とその周囲に存在する同種他個体の根が異なるクラスターに位置する場合も認められた（図－5　青矢印）。また、周囲に存在する同種他個体の根 3 本のうち、実生の根と同一のクラスターを形成するものとしないものがあるケースが多く認められた。



図－6　ブナ 2 年生実生の総根端数と菌根化率の関係および菌根化率と総感想重量の関係

３．３　菌根化率と実生の成長量

総根端数の増加に伴って菌根化率は高くなる傾向がみられた。また、菌根化率の増加に伴って総乾燥重量は増加した（図－６）。

４．考察

本研究で採取したブナと共生する外生菌根菌OTU数は454であり、ベニタケ科がその多くを占めた（図－４）。ベニタケ科は外生菌根菌の中でも特に種の多様性が高い分類群であり、本調査地でもそれを反映した結果となったと考えられる。埼玉県秩父で調べられた、二次林および原生林に生育する８樹種と共生する外生菌根菌で最も多くみられたのがベニタケ科であり、次いでフウセンタケ科、イボタケ科、ロウタケ科であった（Ishida et al. 2007）。このうち、原生林に生育するブナ（胸高直径5.5-57.3 cm）では、ベニタケ科が最も多く、次いでケノコッカム属、ロウタケ科、イボタケ科となっていた（Ishida et al. 2007）。この結果と比較すると、本研究で用いた若杉天然林に生育するブナも類似した外生菌根菌叢を有していると考えられる。また、Shannon-WienerのH'は3.48であったが、Ishida et al. (2007)でも3.5（二次林ブナ）および2.9（原生林ブナ）となっており、類似した種多様度を有していると考えられる。

ブナ実生と共生する外生菌根菌OTU数は平均19.6であった。Ishida et al. (2007)では、ブナ個体（成木）と共生する外生菌根菌数は平均12.0（二次林）、8.8（原生林）とあり、地域差などを考慮すると単純比較することは難しいが、本研究で調査した２年生ブナ実生の方が高い値を示した。しかし、本研究で調査したブナ実生では、共生する外生菌根菌数にばらつきが大きく、周囲に存在する同種他個体の根では多様な外生菌根菌との共生がみられるのにもかかわらず、それらと類似した、あるいは優占種との共生がみられない実生も存在した。菌根化率は実生の総乾燥重量と相関がある（図－６）が、なぜ外生菌根菌との共生の程度に差が生じるのか、今後、さらなる解析が必要である。

樹木種はその生活史において種子や実生と行った若齢期に多く死亡するため、森林動態を検討する上で実生がどのような因子に影響を受けて更新するのかは非常に重要な問題である（Harper 1977; Leck et al. 2008）。本研究で用いた調査地でも若齢実生の更新に与える生物的影響（実生の齢やサイズ、同種成木からの距離、チシマザサの稈密度）および非生物的影響（地形勾配や起伏）について明らかになっている（Akaji et al. 2017）。近年、このような生物的および非生物的影響に加え、菌根菌は樹木実生へ感染し、実生更新を手助けする可能性が示唆されてきた（Horton et al. 1999）。菌類との共生が実生の定着に影響を与え得るならば、固着生である植物の種子が落下した場所でどのような菌類と「出会う」かは重要な要素であると言える。そのため、本研究では若齢実生の周囲に存在する同種他個体の根の外生菌根菌叢と実生の外生菌根菌叢が類似しているかどうかに着目した。その結果、実生の根とその周囲に存在する同種他個体の根３本それぞれの外生菌根菌叢が類似している場合もあるが、３本のうちいくつかが実生と類似しており、残りは類似していない場合も多くみられた（図－５）。なぜ、同様に近接するにもかかわらず類似するものとしないものが存在するのか、現在、ブナ個体どうしの血縁度を考慮した解析を進めている。また、各外生菌根菌の有する機能については明らかになっていない。今後、接種試験などを通じて、ブナ林の更新に関わる分類群について明らかにしていく必要があると考えられる。

５．謝辞

本研究を遂行するにあたりご支援いただきました公益財団法人 八雲環境科学振興財団に深く感謝いたします。ブナ実生採取などの野外調査にあたっては山田和弘さん（岡山大学大学院環境生命科学研究科博士前期課程２年（当時））に多大な尽力をいただきました。また、本研究で若杉天然林内でのブナ実生の採取を許可してくださった西粟倉村および岡山県美作県民局に感謝いたします。

６．引用文献

Akaji Y, Hirobe M, Miyazaki Y, Makimoto T, Kinoshita S, Hattori I, Sakamoto K. 2017. Survival and growth of *Fagus crenata* seedlings in relation to biological and microtopographical factors in a cool temperate broadleaf forest. Journal of Forest Research 22: 294–302.

Ariya U, Hamano K, Makimoto T, Kinoshita S, Akaji Y, Miyazaki Y, Hirobe M, Sakamoto K. 2016. Temporal and spatial dynamics of an old-growth beech forest in western Japan. Journal of Forest Research 21: 73–83.

Bengtsson-Palme J, Ryberg M, Hartmann M et al. 2013. Improved software detection and extraction of ITS1 and ITS2 from ribosomal ITS sequences of fungi and other eukaryotes for analysis of environmental sequencing data. Methods in Ecology and Evolution 4: 914–919.

Caporaso JG, Kuczynski J, Stombaugh J et al. 2010. QIIME allows analysis of high-throughput community sequencing data. Nature Methods 7: 335–336.

Edgar RC. 2010. Search and clustering orders of magnitude faster than BLAST. Bioinformatics 26: 2460–2461.

Edgar RC, Haas BJ, Clemente JC, Quince C, Knight R. (2011) UCHIME improves sensitivity and speed of chimera detection. Bioinformatics 27: 2194–2200.

Harper JL. 1977. Population biology of plants. New York (NY): Academic Press.

Horton TR, Bruns TD, Parker VT. 1999. Ectomycorrhizal fungi associated with *Arctostaphylos* contribute to *Pseudotsuga menziesii* establishment. Canadian Journal of Botany, 77: 93-102.

Ishida TA, Nara K, Hogetsu T. 2007. Host effects on ectomycorrhizal fungal communities: insight from eight host species in mixed conifer–broadleaf forests. New Phytologist 174: 430-440.

Leck MA, Simpson RL, Parker VT. 2008. Why seedlings? In: Leck MA, Parker VT, Simpson RL, editors. Seedling ecology and evolution. Cambridge (UK): Cambridge University Press; p. 3–12.

Matsuda Y, Hijii N. 1999. Characterization and identification of Strobilomyces confuses ectomycorrhizas on Momi fir by RFLP analysis of the PCR-amplified ITS region of the rDNA. Journal of Forest Research 4: 145–150.

Nguyen NH, Song Z, Bates ST et al. 2016. FUNGuild: an open annotation tool for parsing fungal community datasets by ecological guild. Fungal Ecology 20: 241e248.

R Core Team. 2019. R: A language and environment for statistical computing. Vienna: R Foundation for Statistical Computing.

Schoch CL, Seifert KA, Huhndorf S et al. 2012. Nuclear ribosomal internal transcribed spacer (ITS) region as a universal DNA barcode marker for Fungi. Proceedings of the National Academy of Sciences109, 6241–6246.

谷口武士. 2011. 菌根菌との相互作用が作り出す森林の種多様性. 日本生態学会誌 61: 311-318.

Toju H, Tanabe AS, Yamamoto S, Sato H. 2012. High-coverage ITS primers for the DNA-based identification of ascomycetes and basidiomycetes in environmental samples. PLoS ONE 7: e40863.

岡山県牛窓海域におけるスナメリの生息個体数の把握

岡山理科大学生物地球学部　亀崎直樹

1. はじめに

スナメリは岡山県のレッドリストで絶滅危惧Ⅱ類に掲載されるなど、個体数の減少が著しい動物である。その中でも特に本調査地である牛窓海域を含む瀬戸内海東部海域は減少傾向が著しいとする研究結果が報告されている(粕谷,2003)。しかしながら、スナメリの個体数を推定するための方法はセスナや船舶からの目視に頼っており、経済的に何度も行えるものではなく、さらにその信憑性も高くはない。つまり、その個体数変動を知るための手法を開発する必要がある。そこで、我々は音響ロガーを海中に沈めて、音からスナメリの個体数や行動生態を明らかにしようと2016年より調査・研究を開始した。また、それと並行させてドローンによる上空からの観察を開始した。

上記の試みによって、音響ロガーによってスナメリの音声を録音することに成功し、また、ドローンによる観察はスナメリの行動調査に極めて有用であることも分かった(図2)。本研究ではこれまでに開発した音響ロガーとドローンを用いたスナメリの調査手法をより強化し、継続することにより、岡山県のスナメリの実態、特にその個体数や彼らの生息環境の問題点を明らかにし、本種のこの海域での保全の礎にしたいと考えている。また、スナメリの生態が明らかになれば、少なからず観光資源としての効用も考えられ、その保全と利用の両方が成立する自然環境、社会環境を提言していくことを目的としている。

今回は、2018年度八雲環境科学振興財団環境研究助成によるドローンを用いた調査の成果を中心に、牛窓海域におけるスナメリの生息個体数や生活史に関する新しい知見を得たので報告する。

図1　目視によるスナメリ

背びれがないため、発見が難しい。

図2　ドローンで撮影されたスナメリ

上空から撮影することで個体の見落としを減らすことができる。

2 調査方法

岡山県瀬戸内市牛窓町前島の南側と東側の海域に2か所のセンサスルートを設定し(図3)、ドローンを用いてスナメリの群れの個体数や行動を観察した。スナメリが発見された場合は、ルートを無視しスナメリを追跡した。調査は2017年8月から2019年3月までに33日間行った。ドローンはDJI社のPhantom4を用いた。

図3　ドローンの探索経路

ドローンを用いてスナメリの探索をおこなった。スナメリを発見した場合は、ルートを無視して追跡をおこなった。

図4　調査風景

3 結果及び考察

(1)データ取得期間について

2017年8月から2019年3月までに33日間で227回の飛行を行い、160105秒の観察を行った。そのうち21.1%の48回でスナメリの撮影に成功した。飛行回数はサンビーチで130回、91244秒、網代崎は97回、68861秒だった。そのうちスナメリを確認できたのは、サンビーチで14回、1801秒、網代崎で34回、3809秒だった（表1）。

表1　ドローンによる調査の概要

	調査日数（日）		飛行回数（回）		飛行時間（秒）		発見回数（回）		追跡時間（秒）	
年月	サンビーチ	網代崎	サンビーチ	網代崎	サンビーチ	網代崎	サンビーチ	網代崎	サンビーチ	網代崎
2017/8	1	1	1	2	226	2306	0	2	0	224
2017/9	2	2	4	3	2034	2697	0	1	0	90
2017/10	4	1	21	1	17340	735	6	0	776	0
2017/11	1	1	4	1	2817	1482	2	1	582	290
2017/12	2	2	14	5	5892	2626	1	2	70	435
2018/1	1	0	1	0	339	0	0	0	0	0
2018/2	1	1	6	3	4049	3502	0	0	0	0
2018/3	2	2	10	5	7959	3474	0	0	0	0
2018/4	2	2	8	12	6249	8205	0	6	0	435
2018/5	2	2	9	6	6682	2679	1	1	55	100
2018/6	2	2	4	13	3364	10125	0	7	0	580
2018/7	1	1	4	5	3279	4312	0	4	0	333
2018/8	3	3	9	15	7024	10887	2	7	288	922
2018/9	2	2	6	4	4841	3232	0	1	0	90
2018/10	1	1	4	5	2429	2799	0	1	0	240
2018/11	2	2	6	5	5640	3000	0	0	0	0
2018/12	1	1	7	2	3960	780	2	0	30	0
2019/1	1	1	4	4	1300	1640	0	1	0	70
2019/2	1	1	5	4	3660	3300	0	0	0	0
2019/3	1	1	3	2	2160	1080	0	0	0	0
合計	33	29	130	97	91244	68861	14	34	1801	3809

(2)各月毎のスナメリの発見割合

ドローンの飛行回数とスナメリを発見した回数から、各月毎の発見割合を求めた。発見割合は、調査を開始した 2017 年 8 月は 67%と高く、それ以降、発見割合は低下したが､11 月には 60%に上昇した。12 月になると割合が 19%に低下し、その後 2018 年 1 月から 3 月までスナメリを発見できなかった。しかし、4 月になると再びスナメリが発見でき、11 月を除き翌年の 1 月まで毎月発見することができた。よって、この海域では、春になるとこの海域での活動を始め、秋の終わりまでは活動が続くと考えられた。また、冬はあまり見られないことから、他の海域を利用していると考えられた。一方、2017 年 11 月に比べ 2018 年の 11 月はスナメリを発見できなかったことから、スナメリは季節的に行動を行ってないことが示された。

また、スナメリは春に出産することが知られているが、本研究では親子は最も早いもので 5 月から確認され、遅いもので 12 月に確認された。よって、5 月には出産が始まり、12 月までは子育てが行われていると考えられた。また、1 個体のみであるが、前年のものと思われる子どもが 2018 年の 5 月に親と行動する様子が確認された。

Kasuya and kureha(1979)によれば、子どもは春から夏に生まれ、10 月から 11 月に親離れし、若干個体が翌年まで親と一緒に行動すると言われている。今回得られた結果も矛盾しない。

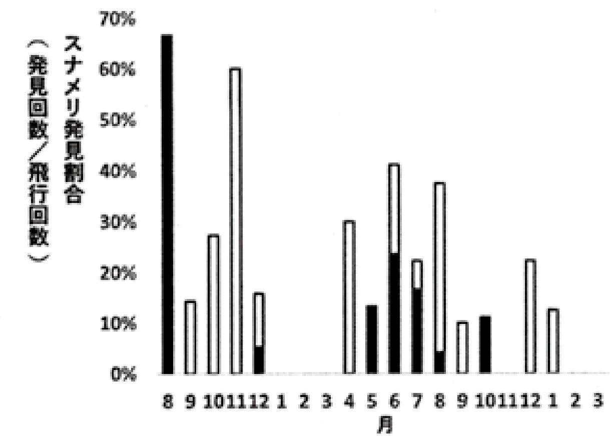


図 5　各月毎のスナメリ発見割合

2017 年 8 月から 2019 年 3 月までのスナメリの発見割合を求めた。
また、親子であると推測されたものを黒で示した。

図 6　スナメリ親子

(3)頭数別の出現割合

スナメリは、単独で見つかることが最も多く、全観察時間の 41.7%を占めた。次いで､2 個体が 27.6%、3 個体が 18.8%、4 個体以上が 11.9%で、最大で 8 個体であった。しかし、8 個体の出現割合は全体の 0.8%であり、極めて稀な状況である。この最大群れ頭数はある程度その周辺海域のスナメリ個体数の影響を反映すると考えた。例えば、森村(2019)は熊本県三角西港で最大 21 個体のスナメリを発見し、田口（2007）で三河湾湾口部で 11 頭以上の群れを発見している。これと比較すると、牛窓海域の群れの個体数が非常に小さく、本海域の生息個体数は少なく、大きく見積もっても数十個体と考えられた。

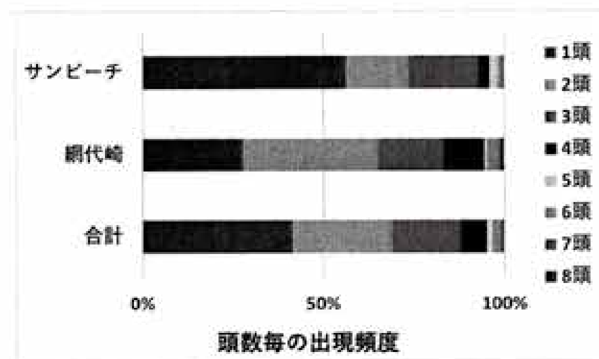


図 7　群れ頭数毎の出現頻度

図 8　牛窓海域で確認された最大群れ(8 個体)

5　引用文献

粕谷俊雄. 2003. 瀬戸内海産スナメリ個体群の減少.月刊海洋 35：586-590.2003.

Kasuya, T. and Kureha, K. 1979. The population of finless porpoise in the Island Sea of Japan. Scientific Report of the Whales Research Institute.31:1-44.

Morimura N. and Mori Y. 2019. Social responses of travelling finless porpoises to boat traffic risk in Misumi West Port, Ariake Sound, Japan. PLOS ONE 14(1): e0208754.

田口未緒子・吉岡基・柏木正章. 2007. 三河湾湾口部におけるスナメリの分布密度の季節変化. 哺乳類科学 47（1）: 11-17.

低環境負荷型の病害防除剤である抵抗性誘導剤のシーズ開発研究

岡山大学大学院環境生命科学研究科　能年 義輝
岡山大学大学院環境生命科学研究科　篠原 優佳
岡山大学大学院環境生命科学研究科　渡邉 恵

1．はじめに

1.1 作物の病害被害と抵抗性誘導剤

作物生産において、病害の発生は収量や品質の低下の原因となり、生産者と消費者に甚大な被害をもたらす。技術が発達した今日においても、世界の主要穀物はいずれも毎年病害被害を受けており、その減収量は数億人分の食糧に相当する(Fisher 2012)。そのため、作物病害は食糧安全保障を脅かす脅威とみなされている(Pennisi 2010)。圃場において作物病害は主として耐病性品種と殺菌性農薬によって制御されている。抵抗性品種は特定の病原体の特定のタンパク質を感知するセンサー遺伝子を持つが、この感知をすり抜ける変異をもつ病原体によって打破されてしまう。殺菌性農薬についても、近年では安全性への配慮からピンポイントな作用を持つものが普及しているが、それ故に薬剤耐性菌が出現する場合も多い。いずれの防除策もその開発には多大な時間、労力、資金が必要であり、次々に生み出せるものではない。そのため、農業現場では選択可能な防除法が枯渇するケースも出てきている。昨今では環境微生物への配慮も期待される状況になっており、効果が破られない持続性を持ち、かつ環境負荷の低い病害防除法の開発が望まれている。

このようなニーズを満たす防除法の一つが抵抗性誘導剤である。これは植物が本来もっている免疫力を強めることで病害防除効果を発揮する薬剤である(能年 2017)。これは水稲栽培において 40 年以上利用されてきた日本発祥の技術である。殺菌剤は通常プレート上で選抜されるが、薬剤処理した植物体上で選抜する方法から得られた薬剤の中に、殺菌活性を持たないが防除効果をもつプロベナゾールが発見されたことに端を発する(岩田 2015)。直接的に病原体に作用しない作用機序により、本剤を打破する病原体の発生報告はない。この有用性から、類似の活性を持つイネいもち病の剤としてチアジニルやイソチアニルも開発された。また、双子葉作物にも土壌混和という形で適用されている。もし散布型薬剤ができれば大規模な利用につながることが期待される。

抵抗性誘導剤は前述の通り、偶然発見された薬剤やその構造改変により開発されてきたが、その詳細な作用や標的は未だによくわかっていない。これは薬剤の作用機序解明が一般に難しいことに加え、植物の免疫機構自体に不明な点が多く残されていることにも起因する。これにより医薬創薬のような標的ベースの開発は行われていない。

1.2 本研究の前提となる研究と結果

植物の病害抵抗性機構の分子解明に向け、長年に渡り遺伝学的手法が用いられてきた。しかしそれでも全貌の解明には至っていない。そこで我々は、新たな方法論としてケミカルバイオロジー手法（化学遺伝学）を導入した解析を進めてきた。遺伝学では表現型に影響を及ぼす遺伝子の DNA に対する変異が利用されるのに対し、化学遺伝学では遺伝子の産物であるタンパク質の機能に影響を与える化合物が用いられる。ケミカルバイオロジーには任意の研究対象に関わる生理活性物質が必要となるが、それは多様な基本骨格を有する化合物を集めた化合物ライブラリーを用いた網羅的探索から得られる。本手法は今日では植物科学においても様々な現象の解明に用いられている(能年 2016)。

我々は、まずモデル植物であるシロイヌナズナの懸濁培養細胞を用い、それらを 96 穴プレート上で病原細菌と混合して感染させ、植物が誘導する免疫反応の一つである細胞死を定量検出する独自のアッセイ系を開発した(Noutoshi 2018)。そして、市販の複数の化合物ライブラリーの探索から、この細胞死を強める働きを持つ複数の薬剤を得て、作用について解析を行ってきた(Noutoshi 2012a, 2012b, 2012c, 2012d, 2012e, 能年 2014)。それらのうち、インプリマチン A および B と名付けた化合物群が、植物免疫の制御を司るホルモンであるサリチル酸(SA)に糖を結合することで不活性化する配糖化酵素(SA-glucosyltransferase, SAGT)を標的として阻害することを突き止めた(Noutoshi 2012e)。植物は感染時に SA を生合成して防御反応を引き起こすが、これらの薬剤の存在下では、感染時に生合成される SA の内生量が通常より早く多く増加することになり、それが抵抗性を強める効果として認められる。

この研究により、抵抗性誘導活性を持つ薬剤の標的がはじめて同定された。また、シロイヌナズナには UGT74F1 と UGT76B1 の 2 種類の SAGT が存在し、植物免疫誘導時に大量に産生されて細胞内に蓄積した SA の代謝に協調的に関わることが明らかにされた。SAGT は高濃度 SA の代謝に利用されるもので、両酵素の SA に対する *Km* 値はそれぞれ 280, 170μM と高い。一方、恒常的に産生される微量な SA の代謝はアミノ酸付加やメチル化で行われ、それらの代謝酵素の SA に対する *Km* 値は 15 μM 程度と低く、使い分けられている(Dempsey 2011)。インプリマチン A,B 群は SA と競合する形で SAGT の活性を阻害し、植物体に投与して免疫活性化効果を発揮させるには *Km* 値に匹敵する薬量を要した。

1.3 本研究の目的

インプリマチン A,B 群はイネでも一定の防除効果を示したが、抵抗性誘導剤として実用化するにはさらに低濃度で作用する薬剤が求められる。そこで本研究では抵抗性誘導剤の新たなリード化合物の単離を目指し、SAGT を用いた標的ベースの阻害剤探索を実施した。

2．材料と方法

2.1 化合物ライブラリー

東京大学創薬機構が保有する多様性低分子化合物ライブラリー210,560 個を使用した。

2.2 SAGT タンパク質の調製

既報と同様に、UGT74F1、UGT76B1、UGT72B1、UGT84B1 を大腸菌で発現精製して用いた(Noutoshi 2012e)。

2.3 SAGT 阻害活性の定量評価

熊谷らが開発した配糖化酵素の活性を定量検出するアッセイ法を改良して使用した(Kumagai 2014)。専用の機械で各化合物が微量分注された 384 穴プレートに対し、SA、SAGT(UGT76B1)、バッファーを添加し、次いで UDP-Glucose を添加して配糖化反応を開始した。その後、配糖化 SA と当量生成する UDP を対象とし、それを複数の酵素反応によって蛍光化合物に当量変換し、マイクロプレートリーダーで定量検出し、対照区との比較により阻害活性を算出した。

2.4 植物細胞への毒性と免疫活性化能の評価

既報に従ってシロイヌナズナ培養細胞が親和性の斑葉細菌病菌 *Pseudomonas syringae* pv. *tomato* DC3000 *avrRpm1* 株に対して示す過敏感細胞死を定量化し、薬剤が及ぼす影響を測定した。またこの時、薬剤のみを添加した区により植物細胞に対する毒性を評価した(Noutoshi 2018, Noutoshi 2012e)。

2.5 シロイヌナズナでの抵抗性誘導能の評価

シロイヌナズナの葉に DMSO 溶解した薬剤を水で希釈したものを噴霧処理し、斑葉細菌病菌をインフィルトレーション法で接種し（針無しシリンジで圧力をかけて強制的に菌液を細胞間隙に送り込む方法)、3 日後の菌の増殖量で抵抗性を比較した。接種葉から RNA を抽出して cDNA を合成し、定量 PCR 法により菌の *rpoD* 遺伝子の発現量を計測し、これを植物 *CBP20* 遺伝子の発現量でノーマライズして菌の増殖量を算出した(Narusaka 2011)。

2.6 ミナトカモジグサでの抵抗性誘導能の評価

湿らせたろ紙を敷いたプレート中にミナトカモジグサの葉身の切葉を置き、薬剤を噴霧処理した。その後 PDA 寒天培地で生育させた紋枯病菌の菌糸プラグを置いて接種し、病斑を観察した(Kouzai 2018)。

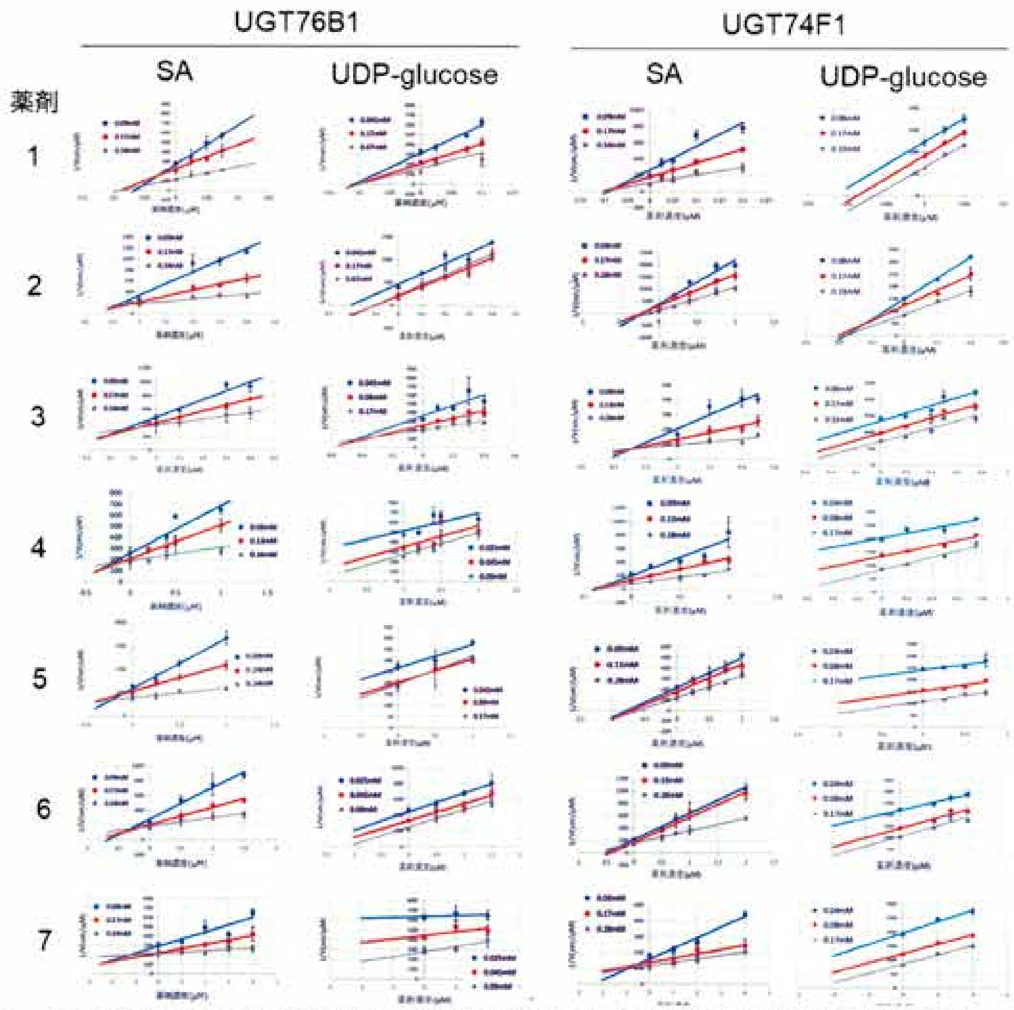
3．結果

3.1 SAGT 活性評価系の確立

シロイヌナズには、恒常的に弱く発現する UGT74F1 とストレス応答時に強く誘導される UGT76B1 の 2 種類の SAGT があり、免疫機能には後者が大きく関わると考えられる(Noutoshi 2012e)。そこで大腸菌で発現精製した UGT76B1 タンパク質を用い、その SA に対する配糖化反応を蛍光基質により間接的に定量検出するアッセイ系を、既報を踏襲する形で確立した(Kumagai 2014)。具体的には、384 プレートを用いた酵素反応におけるコントロール値から算出される S/B 比、CV 値、Z' 値が基準をクリアするように、緩衝液組成、酵素量、反応時間、温度等を最適化した。

3.2 In vitro 酵素反応系を用いた SAGT 阻害剤の網羅的探索

次にこの反応系を用い、210,560 個のライブラリー化合物から SAGT 活性を 35%以上阻害するものを探索した。そして一次ヒットとして 302 個が選抜された。これらについて、蛍光物質への変換に使用した活性検出系自体の阻害の有無を調べ、10%以上阻害する 177 個を偽陽性として特定し、



図－１　シロイヌナズナの UGT76B1 と UGT74F1 を用いた SAGT 阻害剤の反応速度論解析
基質である SA と UDP-glucose に対し、3 つの異なる基質濃度と 4 つの異なる阻害剤濃度における酵素活性を調べ、Dixon-plot として表示した。グラフの交わり方により薬剤の阻害様式がわかる。

それらを除いた 125 個を二次ヒットとした。さらにそれらについて、0.1～20 μM での濃度依存性を調べ、再現性があり、かつ濃度依存性が認められ、本濃度範囲において IC_{50} 値が算出できたものとして 95 個が同定できた。これらについて UGT74F1 の SAGT 活性に対する影響を調べたところ、91 個が阻害効果を示した。

シロイヌナズナには 107 の UGT ファミリー遺伝子が存在するため(Lim 2002)、類似の酵素を阻害しないことが求められる。そこで得られたヒットの特異性を調べる目的で、SA に類似した 2,4-ジヒドロキシ安息香酸を基質とする UGT72B1 およびオーキシンを基質とする UGT84B1 を用い、それらに対する阻害活性を調べた。その結果、UGT72B1、UGT84B1 に対して阻害活性を示したものは、それぞれ 65 個、27 個であった。結果として、SAGT である UGT76B1 と UGT74F1 を選択的に阻害するものが 30 個となった。これらの

薬剤	IC_{50} (nM)	*Ki* SA (nM)	阻害様式 (SA)	*Ki* UDPG (nM)	阻害様式 (UDPG)
UDP76B1					
1	74	58	非拮抗	114	非拮抗
2	289	18	拮抗	64	不拮抗
3	567	137	拮抗	421	拮抗
4	223	227	拮抗	730	不拮抗
5	927	251	拮抗	1,300	不拮抗
6	677	284	拮抗	841	不拮抗
7	2,990	1,240	拮抗	2,250	不拮抗
UDP74F1					
1	71	82	非拮抗	475	不拮抗
2	245	315	非拮抗	385	非拮抗
3	433	290	拮抗	540	不拮抗
4	634	355	非拮抗	413	不拮抗
5	565	1,210	非拮抗	1,180	不拮抗
6	865	887	非拮抗	1,030	不拮抗
7	4,150	1,250	拮抗	3,390	不拮抗

表－１　単離された SAGT 阻害剤の UGT76B1 と UGT74F1 に対する IC_{50}，阻害定数 *Ki*，阻害様式

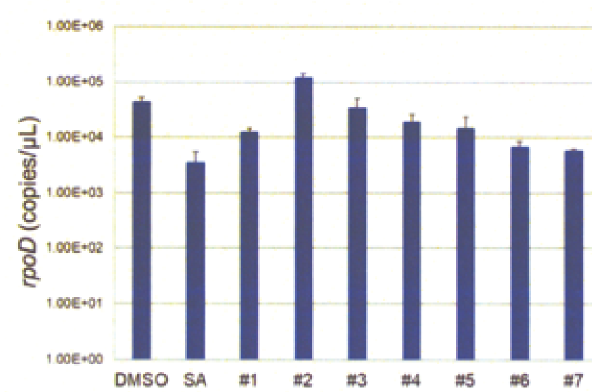
うち、両 SAGT を阻害する薬剤のうち IC_{50} 値が 10 μM 以下を示す 13 個について、シロイヌナズナ培養細胞の細胞死増強作用を調べたところ、それぞれ 12 個が活性を示した(data not shown)。なお、これらの細胞への毒性は示さないか低いものであった(data not shown)。

３.３ SAGT 阻害剤の反応速度論解析

これらの薬剤のうち、一定量の薬量を購入によって調達可能なものは 7 個であった。そこでそれらの薬剤についてシロイヌナズナの両 SAGT に対する反応速度論解析を行い、50%阻害濃度、阻害定数と阻害様式を調べた（図—１、表－１）。具体的には、in vitro の SAGT 酵素反応系に薬剤と基質をそれぞれ異なる濃度で添加し、産生する SAG 量を HPLC で測定し、Dixon-plot を作成した。結果として、UGT76B1 の場合、1 つを除いた 6 個の薬剤は SA に対する拮抗阻害を示し、UDP-glucose に対しては非拮抗、不拮抗、拮抗が混在していた。一方、UGT74F1 の場合、SA に対しては非拮抗、拮抗型で阻害し、UDP-glucose に対しては不拮抗、または非拮抗で阻害した。IC_{50} 値の範囲は約 70 nM～4 μM であった。

３.４ SAGT 阻害剤の抵抗性誘導活性の検証１

さらにこれらの薬剤について植物体における抵抗性誘導活性を調べた。方法としては、シロイヌナズナの葉に対して各薬剤（薬剤 6 は 10 μM、その他は 50 μM の終濃度）を噴霧処理した。そして病原細菌である斑葉細菌病菌の菌液をシロイヌナズナの葉にインフィルトレーション接種した。3 日後に葉をサンプリングし、そこに含まれる菌の遺伝子の発現量を指標として菌数を測定した（図－２）。本手法ではポジティブコントロールとして使用した SA による抵抗性誘導効果が、菌由来 RNA 量の 1/10 程度の減少として検出できる。供試薬剤については、1 つを除いて菌の増殖を抑制

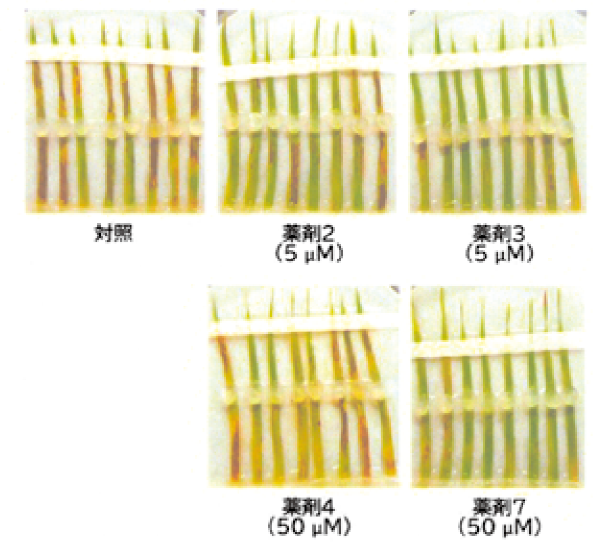


図－２　SAGT 阻害剤の処理がシロイヌナズナの斑葉細菌病への抵抗性に与える影響の評価

する活性が検出された。なお、これらの薬剤の存在する人工液体培地において、菌は正常に増殖することは確認している(data not shown)。

３.５ SAGT 阻害剤の抵抗性誘導活性の検証２

次に、単子葉植物のモデルであるミナトカモジグサにおける抵抗性誘導活性を調べた。本感染系で利用可能な溶媒である 0.2%メタノールに溶解可能な 4 個の薬剤について評価した。これらの薬剤を 5 または 50 μM の終濃度で噴霧処理した後、紋枯病菌を接種して 3 日後病徴を観察した（図－３）。その結果、供試したいずれの薬剤の処理によってもコントロールの溶媒処理に比べて病斑の軽減が確認された。なお、この場合も薬剤を寒天培地に混合しても菌糸成長は抑制しないことを確認している(data not shown)。



図－３　SAGT 阻害剤の処理がミナトカモジグサの紋枯病への抵抗性に与える影響の評価

４．考察

抵抗性誘導剤は薬剤耐性菌が出現せず、防除効果の持続性を有し、環境微生物への影響も少ない低環境負荷型の次世代農薬としてその利用拡大が期待されている。既存剤の作用は、アシベンゾラル-S-メチル(BTH)のように植物の免疫応答を直接的に誘導する SA アナログ型と、プロベナゾールのように植物が発動する防御応答を強める働きをもつプライミング型の薬剤が存在する(能年 2015)。免疫応答を強力に誘導すると強い防除効果がもたらされる。しかしその場合、生長阻害も引き起こされてしまう。そのため、実用化には後者のプライミング型薬剤が有望である。我々はプライミング型の薬剤を選択的に単離する手

法により、複数の植物免疫活性化剤を単離し、その一部の標的が SA 配糖化であることを突き止めた。これは植物免疫活性化剤のはじめての標的同定例となった。抵抗性誘導剤の開発は既存剤の改変に留まっていたが、医薬創薬で行われる標的ベース探索に道が拓けたことになる。

そこで本研究では、シロイヌナズナの SAGT を用い、in vitro での阻害剤の網羅的探索を実施した。今回東京大学創薬機構が持つ設備やノウハウを活用させて頂く機会に恵まれ、21 万以上の化合物群からの生理活性物質の探索が実現し、複数の SAGT 阻害剤を得ることに成功した。結果として、以前の研究で単離していた薬剤のおよそ 100 倍強力な阻害活性を持ち、ナノモルレベルで作用する薬剤を得ることができた。

追加入手可能なこれらの薬剤のうち、1 つを除いた 6 個がシロイヌナズナの病害抵抗性を向上させた。活性が検出されなかった薬剤については、例えば、体や細胞内に吸収されない、所定の組織や細胞内の画分に移行しない、代謝等により分解や修飾を受けて活性を失う、などの植物体内での動態が関与していると考えている。これは in vitro で単離した薬剤には必ず起こり得る実用化障壁である。

また、これらの薬剤の一部は単子葉植物であるミナトカモジグサでも抵抗性誘導効果を示した。SA は全植物種に共通した植物ホルモンであり、その代謝機構も共通である。もちろん代謝酵素自体は異なるが、SA を基質とする配糖化酵素という点において、基質結合ポケットの類似性は高いと予想される。今回、他の化合物を基質とする配糖化酵素を用いて特異性が高い薬剤を選抜した経緯から、おそらく薬剤は SA の基質ポケットに最適化されたものであると考えられ、そのため別の植物種でも期待した効果が得られたのだろう。薬剤 2 はシロイヌナズナでは効果を示さなかったが、ミナトカモジグサでは効果がみられた。これは植物体毎の薬物動態の違いが反映された結果を推測される。我々が以前に細胞ベースアッセイで単離した薬剤もイネで効果を示すことを確認していたが、今回の薬剤は酵素に対する特異性を確認しているので、他の配糖化酵素への作用を介した副作用は回避できる可能性が高い。

現在、いもち病菌に対する作用の確認を行っており、それを基に特許化を行う。その後、これらの薬剤はリード化合物として、複数の作物種とその病害において活性評価される必要がある。さらに実用化に向けては、派生物展開による構造活性相関解析を行い、活性の向上、浸透移行性、持続性などの最適化に加え、剤型や投与法などの開発過程を必要がある。これらの工程については、企業との共同研究により実施し、社会実装により環境改善や持続的社会の形成への貢献を目指す。

5．謝辞

本研究は、公益財団法人八雲環境科学振興財団から賜りました多大なるご支援により実現することができました。また、東京大学創薬機構の熊谷和夫先生（現神戸大学）、米須清明先生、小島宏建先生から薬剤探索に係る技術支援を頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

6．引用文献

Pennisi E, (2010) Armed and Dangerous. Science 327(5967): 804–805.

Fisher MC, Henk DA, Briggs CJ, Brownstein JS, Madoff LC, McCraw SL, Gurr SJ, (2012) Emerging fungal threats to animal, plant and ecosystem health. Nature 484: 186–194.

能年義輝, (2017) プラントアクティベーターの探索研究の動向. 植物防疫 71(2): 69–73.

岩田道顕, (2015) プロベナゾールの作用性に関する最新の知見 https://www.meiji-seika-pharma.co.jp/oryze/40th/contribution/knowledge.html

能年義輝, (2016) 植物科学におけるハイスループットケミカルスクリーニングとその利用, 植物の生長調節 51(2): 38–143.

Noutoshi Y, Shirasu K, (2018) A high-throughput chemical screening method for inhibitors and potentiators of hypersensitive cell death using suspension cell culture of *Arabidopsis thaliana*. In: Friedrich Fauser and Martin Jonikas (eds) Plant Chemical Genomics: Methods and Protocols. Methods Mol Biol Vol.1795 pp 39–47. Humana Press, New York, NY, USA

Noutoshi Y, Ikeda M, Shirasu K, (2012a) Diuretics prime plant immunity in *Arabidopsis thaliana*. PLoS One 7(10): e48443.

Noutoshi Y, Ikeda M, Saito T, Osada H, Shirasu K, (2012b) Sulfonamides identified as plant immune-priming compounds in a high-throughput chemical screening increase disease resistance in *Arabidopsis thaliana*. Front Plant Sci 3: 245.

Noutoshi Y, Okazaki M, Shirasu K, (2012c) Isolation and characterization of the plant immune-priming compounds Imprimatin B3 and -B4, potentiators of disease resistance in *Arabidopsis thaliana*. Plant Sig & Behav 7(12): 1526–1528.

Noutoshi Y, Jikumaru Y, Kamiya Y, Shirasu K, (2012d) ImprimatinC1, a novel plant immune-priming compound, functions as a partial agonist of salicylic acid. Sci Rep 2: 705.

Noutoshi Y, Okazaki M, Kida T, Nishina Y, Morishita Y, Ogawa T, Suzuki H, Shibata D, Jikumaru Y, Hanada A, Kamiya Y, Shirasu K, (2012e) Novel plant immune-priming compounds identified via high-throughput chemical screening target salicylic acid glucosyltransferases in Arabidopsis. Plant Cell 24(9):3795–3804.

能年義輝, (2014) 植物免疫プライミング剤の単離と作用機序解明. 岡山大学農学部学術報告 103: 31–36.

Dempsey DA, Vlot AC, Wildermuth MC, Klessig DF, (2011) Salicylic acid biosynthesis and metabolism. Arabidopsis Book 9: e0156.

Kumagai K, Kojima H, Okabe T, Nagano T, (2014) Development of a highly sensitive, high-throughput assay for glycosyltransferases using enzyme-coupled fluorescence detection. Anal Biochem 447:146–155.

Natusaka M, Shiraishi T, Iwabuchi M, Narusaka Y, (2011) *rpoD* gene expression as an indicator of bacterial pathogens in host plants J Gen Plant Pathol 77:75–80.

Kouzai Y, Kimura M, Watanabe M, Kusunoki K, Osaka D, Suzuki T, Matsui H, Yamamoto M, Ichinose Y, Toyoda K, Matsuura T, Mori IC, Hirayama T, Minami E, Nishizawa Y, Inoue K, Onda Y, Mochida K, Noutoshi Y, (2018) Salicylic acid-dependent immunity contributes to resistance against *Rhizoctonia solani*, a necrotrophic fungal agent of sheath blight, in rice and *Brachypodium distachyon*. New Phytol 217(2): 771–783.

Lim EK, Doucet CJ, Li Y, Elias L, Worrall D, Spencer SP, Ross J, Bowles D, (2002) The activity of Arabidopsis glycosyltransferases toward salicylic acid, 4-hydroxybenzoic acid, and other benzoates. J Biol Chem 277(1): 586–592.

能年義輝, (2015) 植物免疫活性化剤とその農業利用. 日本応用酵素協会誌 50:1–10.

低炭素社会形成に資する CO_2 の触媒低温メタン変換プロセスの開発

岡山大学大学院環境生命科学研究科　　川 本 克 也

1．はじめに

現在、温暖化の徹底的な抑止と水素を次世代エネルギーの中核に置く技術開発が最重要の課題である。このことを背景に、本研究では、CO_2、CO と H_2 の反応によるメタン（CH_4）への転化反応（以下の(1)式）効率に優れた触媒を開発することにより、エネルギー節減可能な CO_2 のメタン化反応プロセスを開発する。すなわち、350～400℃で効率が最大になるとされる同反応が 300℃前後以下の温度域においても高い効率で進行可能な低温プロセスの開発である。この全体目標のもと、①バイオマスガス化ガスのキャリクタリゼーション、②高効率反応触媒の開発と性能評価および③反応プロセスの効率的設計が具体的項目である。①では、合成ガスの成分組成と因子関の関係性等に関し、温度や酸素比などのガス化の条件因子と生成ガス組成の関係を定量化し、生成ガス組成の予測を可能とする。②では、メソ孔に富むポーラスシリカ材料を担体に用いて材料をナノ構造化し、比表面積の増大と反応サイトの分布の均質性を高め、さらに触媒のバイメタル化により、反応効率を高める。③では、大量のガス処理プロセスにおいて、触媒充てんの仕様および反応装置の形状等に関し、接触効率の観点等から最適化を図る。

$$CO_2 + 4H_2 \overset{触媒}{\rightleftarrows} CH_4 + 2H_2O,\ \Delta H^0 = -165\ \mathrm{kJ/mol} \quad (1)$$

以上の成果により、温暖化防止に役立てるとともに、水素社会の形成に寄与することを目指した。

2．研究方法

2.1 ガス化による合成ガス生成特性

木質バイオマス試料を対象とする過去のガス化実験で取得したデータ等[1,2]にもとづいて解析・整理を行った。ガス化プロセスの主要操作因子は、温度、水蒸気注入に関する S/C（スチーム/カーボン比）および ER（酸素当量比）であり、生成ガスの組成を表示可能なパラメータはこれらが基本となる。解析では、重回帰分析により生成ガス成分組成濃度（y）の予測モデル式を下記のように作成した。

$$y = C_1\times[T]+C_2\times[ER]+C_3\times[S/C]+C_4 \quad (2)$$

ここで、C_1～C_4 は定数、T(K)はガス化温度である。

2.2 実験試料

メタン化反応には触媒として、比表面積に富みかつ規則的構造を持つ多孔質材料メソポーラスシリカの SBA-15[3]を用いた。また、有効触媒成分として酸化ニッケル(NiO)を用いることを基本とした。SBA-15 は、シリカ源として TEOS：オルトケイ酸テトラエチル、鋳型の役目をする非イオン性界面活性剤として Pluronic®：P123、酸として HCl および蒸留水から調製した混合水溶液を攪拌しながら 60～80 ℃ のオイルバス内で処理後、100 ℃ に昇温し水を除去した。その後、550 ℃ で 10 時間焼成を行い、SBA-15 担体を得た。次いで、Ni 源とする $Ni(NO3)_2$ をエタノールに溶解させ添加した[4]。

バイメタル化の試験金属種にはマグネシウム(Mg)、コバルト(Co)、ルテニウム(Ru)およびロジウム(Rh)を用いた。これらはそれぞれ、$Mg(NO_3)_3$、$Co(NO_3)_2$、$RuCl_3$、$RhCl_3$（いずれも試薬は水和物）を用い、Ni 化合物とともに添加して処理し、室温で溶媒エタノールを蒸留させた。その後、乾燥して 500 ℃ で 5 時間焼成を行い、目的とする触媒 NiO/Me/SBA-15（Me：バイメタル）を得てガス組成転換反応用の触媒とした。手順の概略の流れを図 1 に示す。NiO の担持量割合は、10 ないし 20 wt%とした。

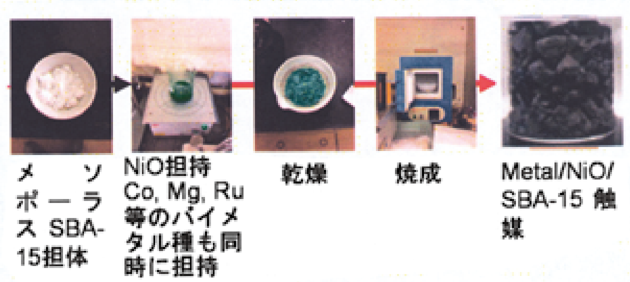


図-1　触媒の調製手順

なお、触媒のキャラクタリゼーションのため、X 線回折法によって触媒試料中の化合物の存在形態について測定・評価した。

2.3 実験装置

図-2 に示す構成の装置を用いて、電気管状炉内の石英管（内径 20 mm）の中央部に 2 ないし 4 g 秤量（2g の場合充てん長約 1.5cm）した触媒を入れ、必要に応じて H_2 と N_2 の混合ガスにより 500 ℃ で 2 h 還元前処理した。その後、マスフローコントローラで調整した H_2 と CO_2、CO(各 30 ml/min)の模擬混合反応ガスを調製し、これを触媒層に通して触媒反応を行った。H_2 の流量は 120 ml/min、CO_2、CO の流量はいずれも 30 ml/min を標準とした。実験は、各条件での Run について、約 1 時間行い、試料ガスを採取・測定した。

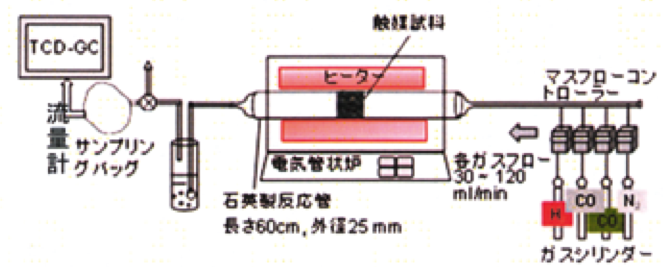


図-2　実験装置

2.4 ガス組成測定方法

H_2、CO、CO_2 および CH_4 等の主要ガス成分はいずれも TCD 付ガスクロマトグラフ（TCD-GC）を用いて分離・分析を行った。

2.5 実験データ解析方法

次の式にしたがって、各ガス成分の流量（流速）の設定値または測定値をもとに、反応化学種となる CO_2 の転化率および生成する CH_4 の選択率を求め、評価した。反応物質が CO の場合も同様である。

$$CO_2\ 転化率(\%) = \{(CO_{2\ in} - CO_{2\ out})/CO_{2\ in}\} \times 100 \quad \cdots (3)$$

$$CH_4\ 選択率(\%) = \{CH_{4\ out}/(CH_{4\ out} + CO_{out})\} \times 100 \quad \cdots (4)$$

ここに、添え字のうち、(in)は CO_2 の反応前供給流量、(out)は生成するメタンや CO を含めた反応後の生成物流量を表す。

3．結果と考察

3.1 合成ガスの成分組成とガス化因子

バイオマス等のガス化工程から生成するガスすなわち合成ガスは、H_2、CO および CO_2 を主成分とし、次いで CH_4 および炭化水素各種を含む。この中で、H_2 の収率は、条件因子としての温度に対しては、図 3 に示すような関係が従来の研究からわかっている。これらの木質バイオマス試料を対象とするガス化の実験研究で取得したデータをもとに、重回帰分析により生成ガス成分組成の予測モデル式(1)をもとに、各ガス成分について得られた係数を表 2 に示す。この結果をもとにすると、H_2 に関しそのガス中濃度(C_{H2})は、温度 T[K]、ER および S/C 値から(5)式のように表わされる。

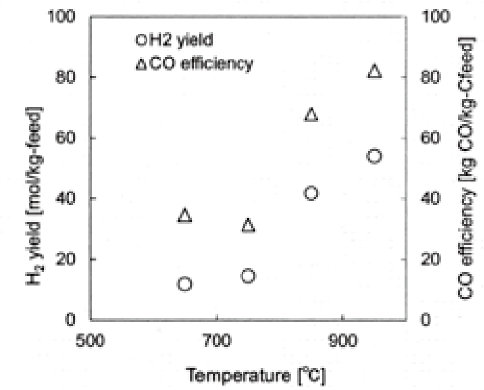


図-3 木質試料のガス化における H_2 の収率および CO の回収効果に対する温度の影響（ER=0.2, S/C=0）

表 2　生成ガス成分組成予測式の係数

y [%(V/V)]	C_1	C_2	C_3	C_4
H_2	0.0912	-37.1	0.961	-66.5
CO	−	-64.7	-0.0618	43.7
CO_2	−	90.2	-0.182	14.0
CH_4	−	-16.3	-0.302	13.7
C_nH_m	−	-4.65	-0.165	5.49

$$C_{H2}\ (\mathrm{vol\%}) = 0.0912\,[T] - 37.1[ER] + 0.961\,[S/C] - 66.5 \quad \cdot\cdot (5)$$

この式によれば、750℃（1,023K）で ER=0.2、S/C=1.5 の条件で得られるガス化ガス中 H_2 濃度は、(4)式から 20.8 vol%となる。すなわち、操作パラメータの設定から、実際にガス化の適用で得られる H_2 濃度が推定できることが示された。

また、収率（原料単位量当りの生成ガス量）は、次の式で計算されることがわかった。これはあくまでガス化による生成収率であり、改質工程が後

段で加わると、4倍程度に増加する。

$$Y_{H2}\ (\mathrm{mol/kg\text{-}feed}) = 0.0457\,[T] - 1.0[ER] + 0.372\,[S/C] - 39.1 \quad \cdot\cdot (6)$$

3.2 触媒によるメタン化反応特性

用いた触媒は NiO/SBA-15 を基本的な構成としている。NiO の組成割合が一つの影響因子である。この触媒によるメタン化反応について、著者らは、NiO/SBA-15 触媒とこれにセリウム(Ce)の酸化物 CeO_2 を加えた触媒試料を用いて従来の研究で次のような結果を得ている[5]。

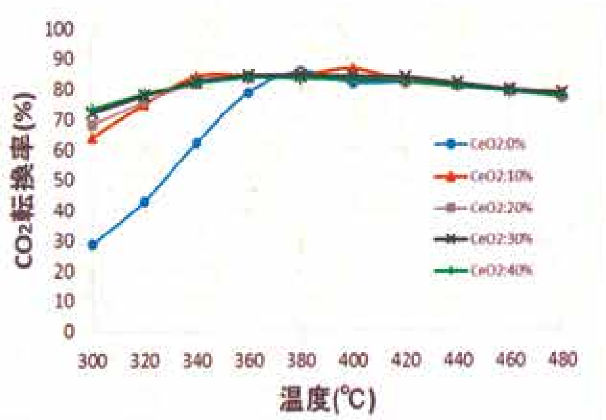


図-4　NiO/SBA-15 およびこれに CeO_2 を加えた触媒による CO_2 転化反応の温度依存性（NIO: 10 wt%、CO_2 : H_2 流量比=1:4）

図 4 から、CeO_2:0%と表記した NiO/SBA-15 触媒のみの場合（図中青線）、360℃で約 80%あった CO_2 の転化反応効果が温度の低下とともに急激に低下し、300℃では約 30%となった。このように、CO_2 のメタン転化反応はおおむね 350℃から 400℃以上までの温度範囲で生じるが、この温度より低温側では十分な反応効果が期待でない現状にある。図の試験においては、これに対し、CeO_2 を 10～40%転化して検討した。いずれの条件も効果が認められ、また Ni/CeO_2 の有効性に着目した研究[6]はみられるが、高価なセリウムをこれだけの量加えることは必ずしも現実的ではない。そこで、より少量の添加で有効なバイメタルを探索することを目指して本研究では検討を進めた。

3.3 メタン化反応とバイメタル触媒効果

(1) Co および Mg の適用効果

環境技術に適用する触媒の選定においては、触媒としての科学的な有効性とともに、経済性も重要な要素である。そこで、まず、比較的安価な材料として Co および Mg について有効性を評価した。図-5 は、Co を NiO/SBA-15 触媒に最大 6 wt%

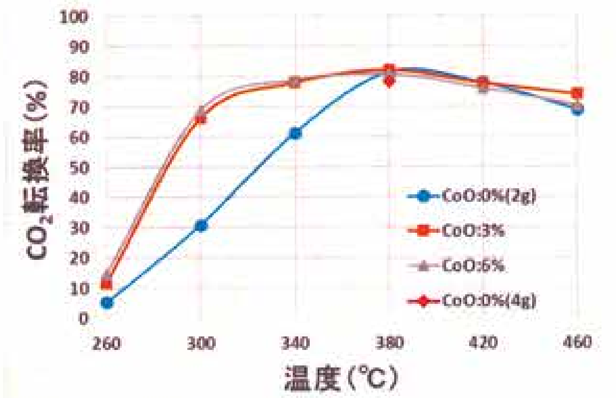


図-5　CoO 添加割合の異なる触媒および触媒量の違いと CO_2 転換率　(NiO:20wt%)

添加したときの CO_2 転化率に及ぼす効果である。

図より、CoO 無添加の場合、温度が 380℃を下回る条件で CO_2 転化率は大きく低下し、260℃では 5%程度に低下する。これに対し、CoO を 3 ないし 6 wt%添加した条件においては 380℃と 300℃とで同転化率の低下は 10 %程度に収まっている。260℃まで低温化した場合は十数%まで低下したが、これより、CoO をバイメタルとして添加することの効果はかなり期待できる結果が得られた。このときメタンの選択率は、図-6 に示すように、ほぼ 100 %の水準から、350℃以上では減少したが、CoO 3 および 6 wt%の条件では概ね 100%となった。広い範囲でメタンを純度よく得られる。

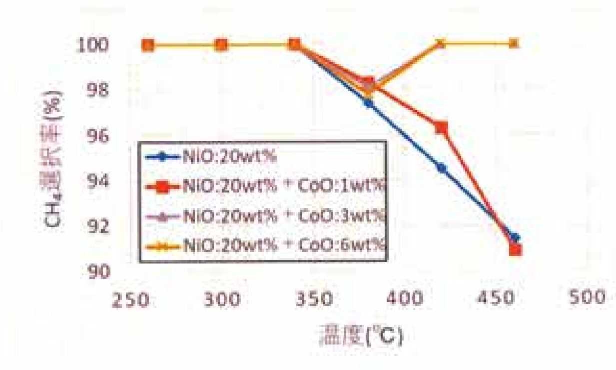


図-6　CoO 添加割合の異なる触媒による CH_4 選択率への温度影響（NiO:20wt%, CO_2:H_2=1:4）

次に Mg を用いた場合の結果である。MgO をバイメタルに用いたときの CO_2 転化率への効果を図-7 に示す。MgO を 3 wt%以上担持することにより、300℃前後での効率の向上が認められた。しかし、MgO においても 260℃まで温度条件が低下すると転化率は低下した。ただし、その値は 20%強あり、CoO に比較すると低下の度合いはやや小さい。

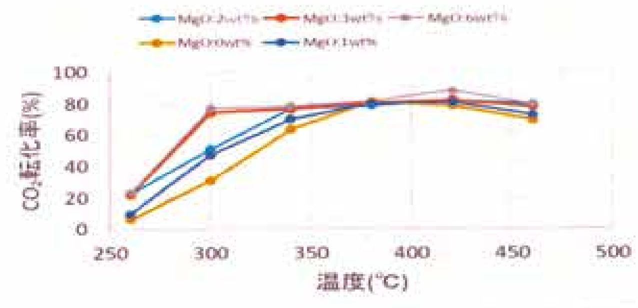


図-7　MgO 添加割合の異なる触媒による CO_2 転化率への影響（NiO:20wt%）

この MgO の効果については、図-7 からわかるように、担持量比 6 wt%までの範囲で試験した結果、6 wt%の結果は 3 wt%と同一であった。この傾向は図-5 からも同様であり、MgO および CoO に関しては 3 wt%の担持で比較的良好なバイメタル触媒効果を期待できると思われた。ただし、300℃を下回ると急速に効率が低下することに関しては、なお向上の余地が大きい。

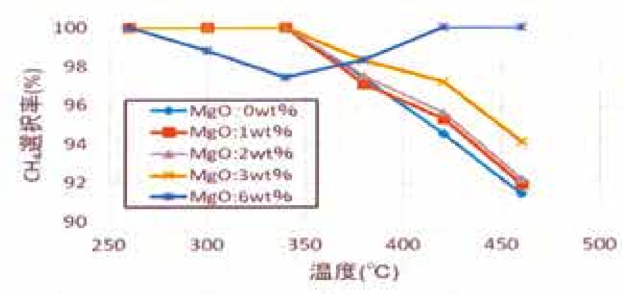


図-8　MgO 添加割合の異なる触媒による CH_4 選択率への温度影響（NiO:20wt%）

図-8 は、MgO での選択率である。6 wt%の場合のみ傾向が異なるが、他は高温側でやや低下する。高温領域では、CO 等の副生成物の生成が影響するものと考えられる。

なお、触媒ガス転換試験を長時間継続した場合の効率変化については、図-9 のようになった。5 時間後から触媒効果の低下がみられる。速度の観点での評価が将来的に必要である。

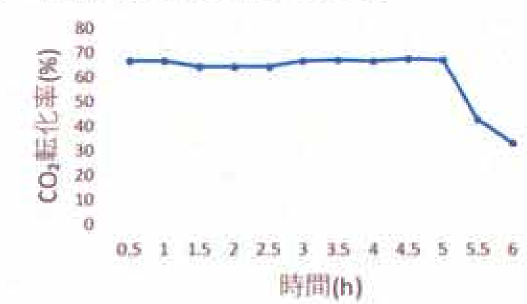


図-9　CoO NiO/SBA-15 触媒の 300℃における CO_2転化率の変化

(2) Ru および Rh の適用効果

Ru は白金族元素の一種であり、水素化反応に活性が高く、触媒の中では硫黄化合物に耐毒性のある有用な貴金属触媒である。CO_2 のメタン化反応にも適用例があり[7]、基礎的な反応特性、アルカリ金属の添加効果等が報告されている。この Ru を本研究でのメソポーラス担体触媒に加えた系での性能を試験した結果が図-10 である。Ru 量を 1 wt%および 3 wt%として評価した。結果は、3 wt%担持した条件において 300℃での転化率が約 70 %となり、MgO や CoO と概ね同様の性能を示すものと考えられた。ただし、260℃における効果は同様に低下した。

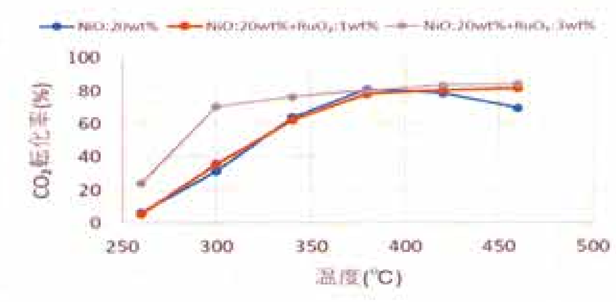


図-10　RuO_2 添加割合の異なる触媒による CO_2 転化率の温度依存性（NiO:20wt%）

CH_4 選択率への効果については、図-11 のように NiO のみの場合に比較し、Ru を加えると 400℃前後で若干低下するもののそれ以外の温度条件では 100%となった。広い範囲で有効である。

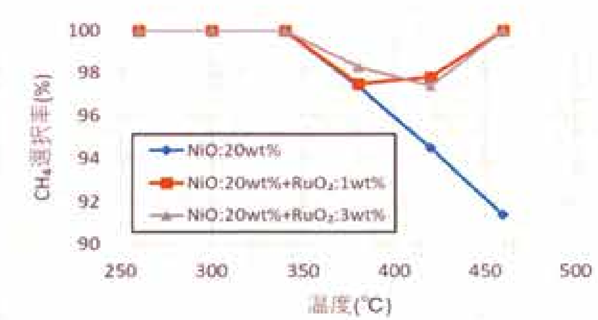


図-11　RuO_2 添加割合の異なる触媒による CH_4 選択率の温度依存性（NiO:20wt%）

次に、Rh を NiO/SBA-15 に 3 wt%担持した触媒を用いた結果を同量の Ru 担持触媒とともに示したのが図-12 である。Rh は自動車用三元触媒として非常に多く用いられる白金族元素であり、有機合成分野においても水素化反応等の触媒として用いられる。有効な触媒金属と考えられるが、結果は Ru に比較してあまり効果的ではなかった。図 13 は、Rh のみを SBA-15 担体に 5 wt%担持した触

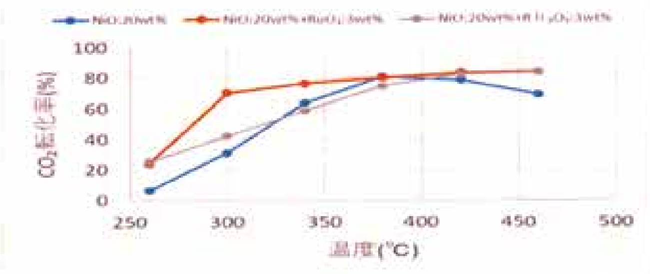


図-12　RuO_2およびRh_2O_3 各 3 wt%添加触媒によるCO_2転化率の温度依存性（NiO:20wt%）

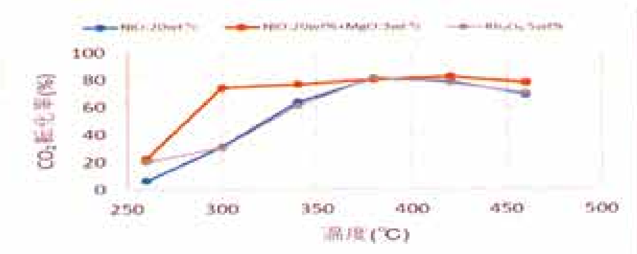


図-13　Rh_2O_3担持量 3 wt%の Rh_2O_3/SBA-15 触媒による CO_2転化率の温度依存性

媒による CO_2転化率であるが、やはり NiO 担持の場合とおおむね同様の結果となった。

以上のように、300℃以下の低温域で有効性が認められたのは、Ru であり、この後、さらに詳細にその効果発現の機構と触媒機能の向上の方策を考えていく必要があると思われた。

ここで、触媒表面の構造について XRD 回折法を用いた観察を行い、触媒反応特性との関連性を考察した。図-14 は、Rh_2O_3バイメタル添加 NiO/SBA-15 の反応前後における XRD 回折データである。

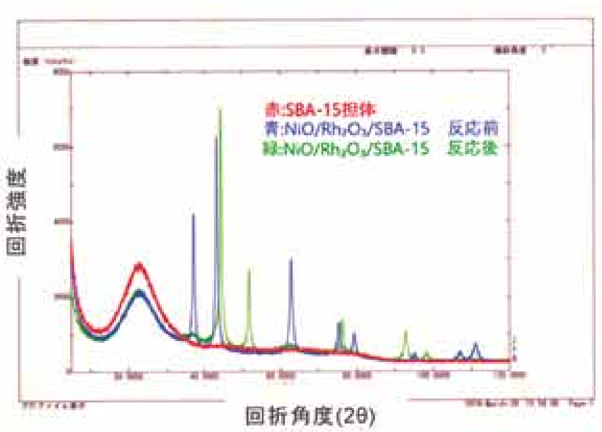


図-14　メタン化反応適用前後の Rh_2O_3 バイメタル添加 NiO/SBA-15 の XRD 回折分析結果

これより、SBA-15 担体（図中赤）とこれに有効成分の NiO さらに Rh_2O_3 を担持した触媒（図中青・緑）とでは明らかに組成が異なることがわかる。ただし、有効成分を担持した触媒の反応前後における回折図中のピークは NiO および Ni に関するものであり、Rh の存在やその形態の変化を示すピークは認められなかった。これは、Rh 成分の結晶が非常に小さく観察されなかったものと推定された。なお、CoO をバイメタル成分とした NiO/SBA-15 触媒に関する XRD 回折パターンからは、図-15 のように酸化物有効成分が還元されていることが明らかである。炭素の沈着に関しては、観察されていない。

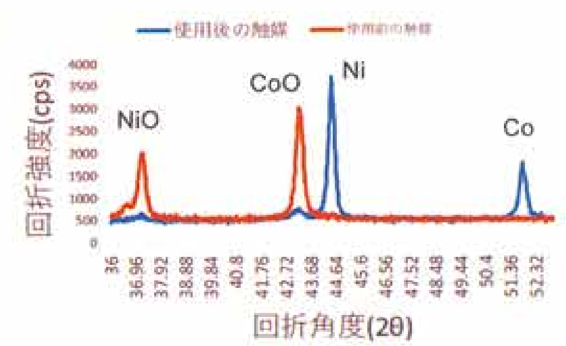


図-15　メタン化反応適用前後の CoO バイメタル添加 NiO/SBA-15 の XRD 回折分析結果

3.4 メタン化反応プロセスの効率的設計

メタン化反応は、触媒によるガスの質的な転換反応である。これは、触媒を充てんした固定床流通形式の反応装置となる。このような反応装置では、ガスの空間速度：SV(Space Velocity)が一つの設計・操作パラメータである。

$$SV = Q/V \tag{7}$$

ここに、

SV：空間速度（h^{-1}）
Q：流体の時間あたり流量（m^3/h）
V：充てん層の容積（m^3）

一般に、SV は充てん層すなわち反応装置の大きさに影響し、排ガス処理では数千 h^{-1} とされるのが通常である。本試験研究で設定した SV は、基本的な触媒充てん量とした 2 g の場合において 3,820 h^{-1} である。接触時間で 0.94 s となる。これに対し、充てん量を 2 倍にしたときの相違を CO_2 および CO に対するメタン化反応で試験したのが図-16 および 17 である。これらより、CO_2に関しては、まったく違いがなく、一方 CO に関しては、反応性が高い化学種であるため転化率の値はかなり高い領域にあるが、接触時間が短い条件で低温および高温側において転化率の低下がみられている。

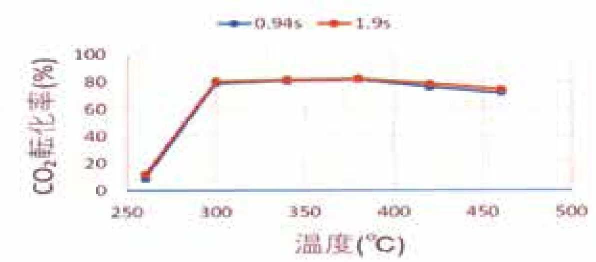


図-16　CO_2 メタン化反応効率の接触時間による違い（適用触媒：MgO-NiO/SBA-15, 6 wt%）

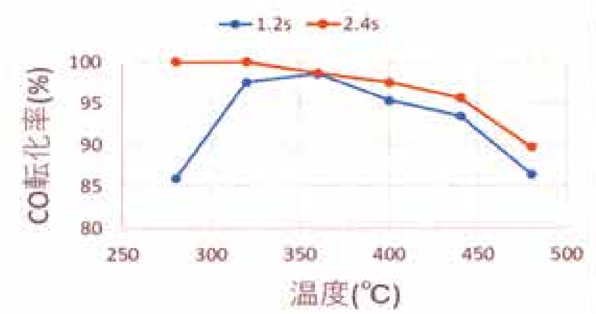


図-17　CO メタン化反応効率の接触時間による違い（適用触媒：MgO-NiO/SBA-15, 6 wt%）

以上のように、反応装置を用いたメタン化ガス処理に関する技術的側面からは、もっとも有効な触媒を用いることで 300℃以上において、CO_2に対し約 80 %の転化（転換）効率をもって処理可能であり、また、装置設計には実用的な空間速度の適用が可能である。課題は、触媒が長期の耐性をもつかどうかが明確になっていないことおよび性能劣化時の再生方法が未確立であること、である。

また、メタン化反応に要する水素の調達が現実的に重要となる。廃棄物の有効利用の観点からは、バイオマスのガス化改質による水素の回収が一つの方法である。ガス化後の水素収量は、(6)式から750℃においておおむね 7 mol/kg-feed 程度であり、これが改質工程を経ると 30～40 mol/kg-feed になる。実際にはガス化工程で空気をある割合供給することになるので、水素濃度は 20～30 vol%程度となる。メタン化反応には必ずしも十分な濃度ではないので、反応に用いる水素を調達することも戦略的に考える必要がある。

4．終わりに

メタン化反応（メタネーション）は、CO_2排出低減に関する技術的方策の一つの切り札にもなると考えられる。水素に関しての当面のより安全確実なキャリヤーとして利用することで、水素社会の実現を一歩でも進めることが可能となれば、信頼できる技術となる。

本研究からは、マグネシウム、コバルトおよびルテニウムがニッケル系メソポーラスシリカ触媒のバイメタル種として、メタネーションの適用温度範囲の広範囲化に寄与し得ることが明確になった。今後は、実用化により近づけるために、より経済性の高い触媒構成、装置設計パラメータを明らかにすることが必要と考えられる。

参考文献

1) 環境省ホームページ：「地域エネルギー供給のための廃棄物系バイオマスのガス化/多段触媒変換プロセスの開発」に関する研究、http://www.env.go.jp/policy/kenkyu/suishin/kadai/syuryo_report/h26/pdf/3K123004.pdf（2019.6.26 確認）
2) K. Kawamoto, B. Lu : Gasification and reforming of biomass and waste samples by means of a novel catalyst, *J Mater Cycles Waste Manag*, Vol.18, No.4, 646-654 (2016)
3) B. Lu, K. Kawamoto : A novel approach for synthesizing ordered mesoporous silica SBA-15, *Materials Research Bulletin*, Vol.47, 1301-1305 (2012)
4) B. Lu, K. Kawamoto : Preparation of the highly loaded and well-dispersed NiO/SBA-15 for methanation of producer gas, *Fuel*, Vol.103, 699-704 (2013)
5) 川本克也，魯保旺：合成ガスの触媒メタン化反応におけるバイメタル化の効果，第 27 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演原稿 2016, 247-248（2016）
6) G. Zhou, H. Liu, K. Cui, H. Xie, Z. Jiao, G. Zhang, K. Xiong, X. Zheng, Methanation of carbon dioxide over Ni/CeO_2 catalysts: Effects of support CeO_2 structure, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.42, 16108-16117 (2017)
7) A. Petala, P. Panagiotopoulou, Methanation of CO_2 over alkali-promoted Ru/TiO_2 catalysts: I. Effect of alkali additives on catalytic activity and selectivity, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 224, 919-927 (2018)

サンゴ骨格中の U/Ca 比からみる インドネシア多島海における海洋酸性化に関する研究

源田亜衣（岡山大学大学院自然科学研究科）・
井上麻夕里（岡山大学大学院自然科学研究科）・
鈴木淳（産業技術総合研究所地質情報研究部門）

1.　はじめに

大気の二酸化炭素（CO_2）濃度は、産業革命以降、急速に増え続けており、気候変動に関する政府間パネル（IPCC）第 5 次報告書では、産業革命以前の 278±2 ppm から、2011 年には 390.5 ppm まで上昇したことが報告されている[IPCC, 2013]。また、ハワイ・マウナロアの観測では、大気の CO_2 濃度が 2014 年には遂に 400 ppm に達し、2019 年 5 月には 414.7 ppm を記録したことが報告された[NOAA, https://www.noaa.gov/news/carbon-dioxide-levels-in-atmosphere-hit-record-high-in-may]。この背景には、人間活動のために石油や石炭といった化石燃料を消費し続けていることがある。このような人為起源 CO_2 の放出により地上では地球温暖化が深刻な問題とされているが、実は海洋にも CO_2 の増加に伴う環境変化が生じていることがわかっている。大気に放出された CO_2 の一部は海洋に取り込まれ、海洋中では以下のような反応が起こっている。

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+ \quad \cdots (1)$$

CO_2 が海洋に取り込まれると、式（1）の反応は右に進み、水素イオン（H^+）が生成される。海水に溶解している水素イオンが増えると、海水の pH（= -log [H^+]）が低下、すなわち酸性化していき、このような現象を海洋酸性化と呼んでいる。

海洋酸性化は、炭酸カルシウム（$CaCO_3$）の骨格や殻を有するサンゴやウニ、貝類などの石灰化生物の成長に関わる重要な問題である。炭酸カルシウムの形成には飽和度（Ω）が 1 以上の過飽和である必要がある。

$$\Omega = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{sp}} \quad \cdots (2)$$

ここで、K_{sp} は溶解度積、[Ca^{2+}]、[CO_3^{2-}]は海水中のカルシウムイオン、炭酸イオンの濃度を意味する。海水中のカルシウムイオン（Ca^{2+}）の濃度は概ね一定であるため、飽和度は主に炭酸イオン（CO_3^{2-}）の濃度によって規定される。炭酸イオンの濃度は、海洋酸性化に伴って減少するため、これに伴い飽和度も徐々に低下していき、石灰化しにくい環境に変化していくことが予想される。例えば、先行研究では、ショウガサンゴ（*Styrophora pistillata*）の飼育実験から、pH の低下に伴い骨が脆くなることが報告されており[Tambutté et al., 2015]、海洋洋酸性化によって石灰化生物の成長が阻害されるような悪影響が懸念されている。これまでの研究では、飼育実験による石灰化生物への海洋酸性化の影響を評価すること、あるいはモデルシミュレーションによる海水の pH 変動の将来予測が行われている。しかし、そのような研究が進む一方で、海水の pH は海水温や塩分などの他の海洋情報に比べ観測記録の蓄積が少なく、実測記録のみでは過去の pH 変動を十分に理解することは難しい。そこで、代替指標を用いた過去の海洋環境の復元を行うことで不足する情報を補うことが可能であり、その 1 つとしてサンゴ骨格を利用した古海洋復元がある。

サンゴ骨格を利用した古海洋復元には、太平洋・インド洋の熱帯～亜熱帯に分布する塊状ハマサンゴ（*Porites* sp.）がよく用いられている[e.g., Gagan et al., 1994; Cahyarini et al., 2008]。*Porites* sp. はサンゴ礁地形を形成する造礁サンゴの 1 種であり、成長速度が大きく（数 mm～数 10 mm/yr）、群体によっては数 m 以上まで成長をする。このような種を用いて 1mm 未満のサンプリング・分析を行うことで、高時間分解能（～月単位）かつ長時間の連続データ（～数百年）の復元が可能となっている。また、サンゴ骨格の断面に X 線を照射すると、高/低密度の密度バンドを可視化することができ、この密度バンド 1 対がおよそ 1 年で形成されることから比較的容易に年代決定を行うことができる。

サンゴ骨格は炭酸カルシウムのあられ石結晶から成っており、骨格中の炭素・酸素同位体比（$^{13}C/^{12}C$：$\delta^{13}C$, $^{18}O/^{16}O$：$\delta^{18}O$）やカルシウムに置換して取り込まれる微量金属元素濃度の変動は、周囲の環境に依存していることが知られている。特に、骨格中の $\delta^{18}O$ やストロンチウム・カルシウム比（Sr/Ca 比）には温度依存性が報告されており [e.g., McConnaughey, 1989; Beck et al., 1992]、温度計として利用されている。またこの他に骨格中のウラン・カルシウム比（U/Ca 比）も温度計となりうるが[e.g., Min et al., 1995; Sinclair et al., 1998]、この比は複数の環境因子に制約されており、近年の研究から海水の pH に依存していることが報告されている[Inoue et al., 2011; Raddatz et al., 2014]。

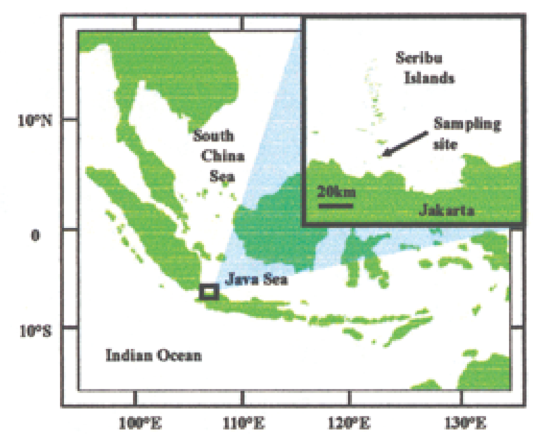


Figure 1 本研究で用いた *Porites* sp.の骨格コア（SER03-05）は矢印の指す地点の水深 2-3 m から採取された。

そこで本研究では、熱帯域の海洋情報の代替指標であるサンゴ骨格中の化学成分分析（U/Ca 比）からインドネシア・ジャワ海における海水の pH の復元を行い、海洋酸性化の進行を理解することを目的とする。研究対象であるジャワ海を含むインドネシア多島海はサンゴ礁の広がる豊かな海であるが、その地形の複雑性から他の海域に比べ海洋観測の蓄積が少ない領域でもある。また、これまでにもサンゴ骨格の代替指標を用いた海水温などの復元はされてきたが、海水の pH に関する研究はほとんど行われていない。

2.　試料と方法

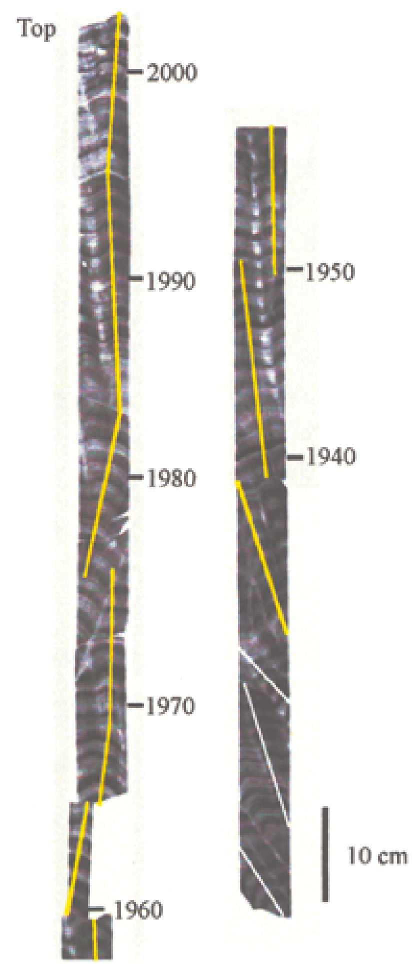
2.1.　試料について

インドネシア・ジャワ海に位置するセリブ諸島の周辺海域から採取された塊状ハマサンゴ（*Porites* sp.）の骨格コア（SER03-05）を試料とした（Fig. 1）。採取された骨格コアはスラブ状にカットされ、スラブ断面に X 線を照射し、骨格断面の X 線撮影を行なった（Fig. 2）。この X 線撮影から、明瞭な密度バンドをみることができ、このサンゴが 70 年以上生きてい

ることがわかった。同時にサンゴの成長軸の確認を行い（Fig. 2 黄線）、この成長軸に沿うように 0.4 mm 間隔で粉末試料を採取した。

2.2. 測定について

粉末試料 100 ~ 120 µg を 2% HNO_3 10 mL に溶解した溶液試料を作成し、岡山大学所有の Inductively coupled plasma-mass spectrometer（ICP-MS, Agilent 7700）で U/Ca 比の測定を行なった。溶液試料の作成には、成長軸に沿って 3.2 mm 間隔でサンプルを選択しており、本研究で用いた *Porites* sp.の成長速度が約 22 mm/yr であったことから、約 2 ヶ月の高時間分解能の分析が可能となっている。また、標準物質として、産業技術総合研究所地質調査総合研究センターの炭酸塩標準物質（JCp-1）を使用した。ICP-MS による U/Ca 比の相対標準誤差（Relative Standard Deviation, RSD）は 1.3%であった。



SER03-05

Figure 2　骨格断面の X 線写真。骨格には高密度（濃）/低密度（淡）の密度バンドがみられる。図には密度バンドのカウントから当てはめられるおおよその年代を示している。

2.3. 年代決定について

先行研究では、SER03-05 コアの Sr/Ca 比から海水温を復元した際に、年代決定を行っている。 衛星観測データから、ジャワ海では、2 月頃に最も海水温が低く、5 月頃に高くなる傾向にある[Integrated Global Ocean Service System, 106.5E,5.5S]。サンゴ骨格中の Sr/Ca 比はこの季節変動を捉えており、その変動をみることから年代を当てはめている。先行研究の Sr/Ca 比の分析によりカバーされる年代は、本研究で分析した U/Ca 比のものと重なるため、先行研究で決定した年代を当てはめることで U/Ca 比の年代を決めた。年代決定から、本研究で分析した結果は 1933 年から 2000 年に相当する。

3.　結果と考察

3.1. U/Ca 比の pH・温度依存性

本研究の結果から、U/Ca 比は 1.0 ~ 1.3 µmol/mol の範囲内で変動しており、太平洋の *Porites* sp.のもつ U/Ca 比の変動幅と同程度であった（Fig. 3）。これまでにサンゴ骨格中の U/Ca 比を環境指標として利用した研究では、U/Ca 比を温度の指標として評価あるいは利用するなかで、この比が単に温度にのみ依存していないことも指摘されてきた[Shen and Dunbar, 1995]。その一つとして指摘されているのが pH 依存性である。Inoue et al.（2011）では、*Porites* sp.と同様に熱帯～亜熱帯に分布する枝状サンゴの *Acropora digitifera* の飼育実験から骨格中の U/Ca 比が海水の pH に依存することを確認している。また、Raddatz et al.（2014）でも大西洋の冷水サンゴの 1 種である *Lophelia pertuna* の U/Ca 比が pH に依存していることを報告している。本研究では、*Porites* sp.と同様に熱帯域に分布するサンゴを用いた Inoue et al.（2011）で報告されている U/Ca 比の pH 依存性（-0.21 µmol/mol/pH）を用いて、本研究で分析した U/Ca 比を pH へと変換した。その結果、pH の年変動幅は ～1 程度となった。ハワイ・マノアの観測から、海水の pH の年変動は概ね < 0.07 であり[Hawaii Ocean Time-series]、先ほどの復元結果が非常に大きい値で変動していることは明らかであり、現実的ではないと言える。このような結果になった要因として、先行研究でも指摘されている温度依存性が考えられる。Inoue et al.（2011）では、温度が一定の条件下で飼育を行ったのに対し、本研究のようなフィールドでは温度を制御することはできない。

そこで次に、セリブ諸島周辺の海水温データ（Integrated Global Ocean Service System, 106.5E,5.5S, 1982-2000）を利用し、U/Ca 比と海水温の関係を調べた。

$$U / Ca(\mu mol / mol) = -0.05 * T(℃) + 2.62 \quad \cdots (3)$$

U/Ca 比と海水温の間には有為な逆相関関係が認められた（R= -0.72, p<0.01）。*Porites* sp.を用いた先行研究から、U/Ca 比の温度依存性は、-0.03 ～ -0.05 µmol/mol/℃であり [Min et al., 1995; Sinclair et al., 1998; Fallon et al., 1999; Quinn and Sampson, 2002; Ourbak et al., 2005]、本研究で求めたものも一致する。そのため、フィールドでは、サンゴ骨格中の U/Ca 比に対して pH よりも温度が優位に効いていることが示唆された。

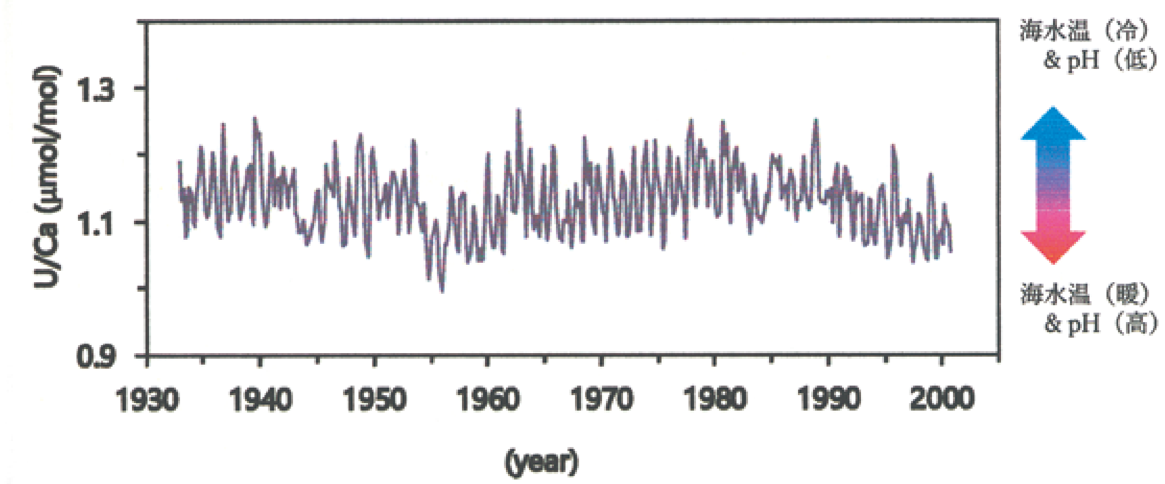


Figure 3 U/Ca 比の測定結果（1933～2000 年）。
データの時間分解能はおよそ 2 ヶ月である。U/Ca 比は温度、海水の pH と逆相関関係にあり、海水温が低くなる/pH が低くなると U/Ca 比は大きくなり、海水温が高くなる/pH が高くなると U/Ca 比は小さくなる。

3.2. ジャワ海における海洋酸性化の可能性について

前節に示す式（3）から、U/Ca 比を温度へ換算したところ、U/Ca 比から復元した海水温（U/Ca-SST）は、1933 年から 2000 年までに+0.29℃の温度変化を示した。本研究で用いた SER03-05 コアは、先行研究にて骨格中の Sr/Ca 比と $\delta^{13}C$ について 1931 年から 2002 年まで分析が行われている。骨格中の Sr/Ca 比は温度にのみ依存し、海水温の指標として用いられている[e.g. Beck et al., 1992]。SER03-05 コアの Sr/Ca 比も海水温との逆相関関係が認められており（-0.04 mmol/mol/℃, R= -0.79）、Sr/Ca 比から復元した海水温（Sr/Ca-SST）も+0.82℃の温暖化傾向を示したが、その規模は U/Ca-SST とは異なっている。Mayer et al. (2018)では、モデルシミュレーションからジャワ海における 100 年間の温度変化を+0.96℃と見積もっている。SER03-05 コアの U/Ca-SST、Sr/Ca-SST から見積もられる 100 年間の温度変化はそれぞれ+0.4℃、+1.15℃であり、Sr/Ca-SST とモデルシミュレーションの結果が同程度の温暖化を示唆した。以上のような先行研究の結果を考慮すると、U/Ca-SST では温度変化が小さく見積もられていることがわかった。また U/Ca-SST と Sr/Ca-SST から、1970 年以前には概ね同じ海水温変動を示しているのに対し、1970 年代以降には、U/Ca-SST の方が Sr/Ca-SST に比べ平均的に低い温度を示していることも確認されている。このような違いは、温度以外の環境因子が U/Ca 比の変動に反映されていることを意味し、海水の pH によるものだと示唆される。そこで U/Ca 比から温度成分を差し引くことで、定性的に海水の pH の変動の復元を試みた結果、1970 年代以降の pH の低下が示された（Fig. 4）。海水の pH と

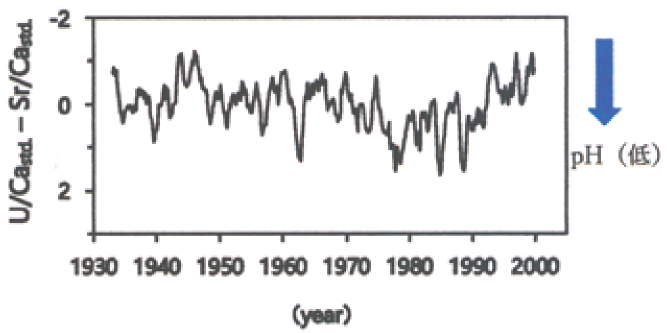


Figure 4 定性的な pH の変化（1933～2000 年）以下に計算手順を示す；(1) U/Ca 比と Sr/Ca 比を標準化する、

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

上式は標準化の式を示し、x、μ、σ はそれぞれ U/Ca 比（Sr/Ca 比）の分析値、平均値、標準偏差を意味する。(2) 温度と pH に依存する U/Ca 比（U/Ca_{std}）から温度にのみ依存する Sr/Ca 比（Sr/Ca_{std}）を差し引くことで pH の変化を取り出す。pH としての解釈は図の右に示す通りである。

U/Ca 比は逆相関関係にあり、海水の pH の低下に伴い U/Ca 比は増加するため、U/Ca 比を温度に換算した場合、1970 年代以降に平均的に低い温度を示したことがわかる。

Fig. 4 に示される 1970 年代以降の pH の低下について、先行研究で分析された SER03-05 コアの $\delta^{13}C$ からも人為起源 CO_2 の増加に伴う環境変化が示されている。先行研究では 1930 年から 2002 年まで $\delta^{13}C$ の分析を行なっており、その結果、およそ 70 年を通して $\delta^{13}C$ が低下していることが確認されている。このような数十年以上にわたる $\delta^{13}C$ の低下は、産業革命以降、化石燃料の消費により大気中の $\delta^{13}C$ が低下している ^{13}C Suess 効果を反映している。^{13}C Suess 効果は、太平洋、インド洋、大西洋のサンゴ骨格中にも広く確認されているものであり、1960 年以降、同位体比の減少は徐々に加速している [Swart et al., 2010]。SER03-05 コアでは、特に 1970 年以降に $\delta^{13}C$ の低下が加速しており、U/Ca 比の示す海水の pH が低

下した時期と一致する（Fig. 4）。このことから、人為起源 CO_2 の増加により、1970 年代以降、ジャワ海表層において海洋酸性化が進行した可能性が示唆される。

4. まとめ

本研究では、海水の pH の指標であるサンゴ骨格中の U/Ca 比の分析から、インドネシア・ジャワ海における海洋酸性化の進行を理解することを目的とし、研究を行なった。骨格中の U/Ca 比は先行研究で報告されているように、海水の pH と海水温の 2 つの環境因子を反映していた。先行研究で求めた Sr/Ca-SST との比較から、1970 年代以降、U/Ca-SST は Sr/Ca-SST よりも平均温度が低くなっていることがわかり、その要因として海水の pH の影響が考えられた。そこで U/Ca 比から温度成分を除去したところ 1970 年代以降に海水の pH が低くなっていることが示され、同時期には ^{13}C Suess 効果を反映した骨格中の $\delta^{13}C$ の減少が加速していることもわかっている。以上のことから、インドネシア・ジャワ海において 1970 年代以降に海洋酸性化が進行したことが推測される。

本研究では、pH の定量的な復元はできなかったが、定性的な変化を示すことで、海洋酸性化の可能性を示唆した。今後は、定量的な pH 復元から本研究で示した可能性を評価することが望まれる。また、これまでの分析から本研究で用いたサンゴ骨格には成長が阻害されたような形跡が確認されていない。そのため本研究で推測される海洋酸性化の進行があった場合、ある程度の pH の変化ではサンゴの石灰化（骨格形成）には影響が及ばない、あるいは順応できる可能性が出てくる。今後、化学分析に加え、結晶構造の観察や石灰化に関するパラメーターについてもより詳細に調べることで、過去の pH 変動とサンゴの石灰化の関係について理解を深めることが期待される。

5. 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援をいただきました八雲環境科学振興財団に感謝申し上げます。

6. 参考文献

Beck, J.W., Edwards, R.L., Ito, E., Taylor, F.W., Recy, J., Rougerie, F., Joannot, P., Henin, C. (1992) SEA-SURFACE TEMPERATURE FROM CORAL SKELETAL STRONTIUM CALCIUM RATIOS. Science 257, 644-647.

Cahyarini, S.Y., Pfeiffer, M., Timm, O., Dullo, W.C., Schonberg, D.G. (2008) Reconstructing seawater delta(18)O from paired coral delta(18)O and Sr/Ca ratios: Methods, error analysis and problems, with examples from Tahiti (French Polynesia) and Timor (Indonesia). Geochimica Et Cosmochimica Acta 72, 2841-2853.

Djogic, R., Sipos, L., Branica, M. (1986) CHARACTERIZATION OF URANIUM(VI) IN SEAWATER. Limnology and Oceanography 31, 1122-1131.

Fallon, S.J., McCulloch, M.T., van Woesik, R., Sinclair, D.J. (1999) Corals at their latitudinal limits: laser ablation trace element systematics in Porites from Shirigai Bay, Japan. Earth and Planetary Science Letters 172, 221-238.

Gagan, M.K., Ayliffe, L.K., Hopley, D., Cali, J.A., Mortimer, G.E., Chappell, J., McCulloch, M.T., Head, M.J. (1998) Temperature and surface-ocean water balance of the mid-Holocene tropical Western Pacific. Science 279, 1014-1018.

Gagan, M.K., Chivas, A.R., Isdale, P.J. (1994) HIGH-RESOLUTION ISOTOPIC RECORDS FROM CORALS USING OCEAN TEMPERATURE AND MASS-SPAWNING CHRONOMETERS. Earth and Planetary Science Letters 121, 549-558.

Hawaii Ocean Time-series, http://hahana.soest.hawaii.edu/hot/trends/trends.html

Inoue, M., Suwa, R., Suzuki, A., Sakai, K., Kawahata, H. (2011) Effects of seawater pH on growth and skeletal U/Ca ratios of Acropora digitifera coral polyps. Geophysical Research Letters 38, 4.

Intergovernmental Panel on Climate Change (2013), Climate Change 2013: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Penel on Climate Change, edited by Stocker, T.F. et al., Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K.

Mayer, B., Rixen, T., Pohlmann, T. (2018) The Spatial and Temporal Variability of Air-Sea CO2 Fluxes and the Effect of Net Coral Reef Calcification in the Indonesian Seas: A Numerical Sensitivity Study. Frontiers in Marine Science 5, 19.

McConnaughey, T. (1989) C-13 AND O-18 ISOTOPIC DISEQUILIBRIUM IN BIOLOGICAL CARBONATES .1. PATTERNS. Geochimica Et Cosmochimica Acta 53, 151-162.

Min, G.R., Edwards, R.L., Taylor, F.W., Recy, J., Gallup, C.D., Beck, J.W. (1995) ANNUAL CYCLES OF U/CA IN CORAL SKELETONS AND U/CA THERMOMETRY. Geochimica Et Cosmochimica Acta 59, 2025-2042.

National Oceanic and Atmospheric Administration, Carbon dioxide levels in atmosphere hit record high in May, https://www.noaa.gov/news/carbon-dioxide-levels-in-atmosphere-hit-record-high-in-may

Ourbak, T., Correge, T., Malaize, B., Le Cornec, F., Charlier, K., Peypouquet, J.P. (2006) A high-resolution investigation of temperature, salinity, and upwelling activity proxies in corals. Geochemistry Geophysics Geosystems 7, 13.

Quinn, T.M., Sampson, D.E. (2002) A multiproxy approach to reconstructing sea surface conditions using coral skeleton geochemistry. Paleoceanography 17, 11.

Raddatz, J., Ruggeberg, A., Flogel, S., Hathorne, E.C., Liebetrau, V., Eisenhauer, A., Dullo, W.C. (2014) The influence of seawater pH on U/Ca ratios in the scleractinian cold-water coral Lophelia pertusa. Biogeosciences 11, 1863-1871.

Shen, G.T., Dunbar, R.B. (1995) ENVIRONMENTAL CONTROLS ON URANIUM IN REEF CORALS. Geochimica Et Cosmochimica Acta 59, 2009-2024.

Sinclair, D.J., Kinsley, L.P.J., McCulloch, M.T. (1998) High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS. Geochimica Et Cosmochimica Acta 62, 1889-1901.

Swart, P.K., Greer, L., Rosenheim, B.E., Moses, C.S., Waite, A.J., Winter, A., Dodge, R.E., Helmle, K. (2010) The C-13 Suess effect in scleractinian corals mirror changes in the anthropogenic CO2 inventory of the surface oceans. Geophysical Research Letters 37, 5.

Tambutte, E., Venn, A.A., Holcomb, M., Segonds, N., Techer, N., Zoccola, D., Allemand, D., Tambutte, S. (2015) Morphological plasticity of the coral skeleton under CO2-driven seawater acidification. Nature Communications 6, 9.

湿式ボールミル法を用いた無機性産業廃棄物の再資源化技術の開発

岡山大学環境管理センター　崎田真一

1. 緒言

岡山県では平成 14～16 年度にかけて「ごみゼロガイドライン」を定め，スラグ，汚泥，ばいじん・燃え殻を循環資源に指定している。シリカ(SiO_2)を主成分とする無機性汚泥(建設汚泥含む)，鉱さいはセメント原料，埋戻材，路盤材として利用されているが，重金属等の有害物質を含有する，粒度が揃っていないなどの理由のため，未だに多量に埋め立て処分されているのが現状であり，最終処分場の残余年数も短くなってきている。従って，これらの産業廃棄物を再利用再資源化可能にする技術開発を至急行い，この問題を解決する必要がある。

スラグ，無機性汚泥といったこれらの産業廃棄物を再資源化するためには，骨材として使用する以外は粉砕が必要である。ボールミル処理による粉砕は，非加熱なのでかけるエネルギーが低く低コストで済む。しかも湿式でボールミル処理を行うので，含水率が高くても差し支えなく処理が行える。

スラグの一般的な組成を反映した模擬スラグを，濃度を変えた塩酸，硝酸溶液下で湿式ボールミル処理した結果，87.39～97.71%の SiO_2 を含む粉末が得られた。その粉末をさらに同じ濃度，種類の酸で処理したところ，SiO_2 の割合は 97.85～98.91%まで増大した。酸処理で得られた白色粉末は，国産の代表的なガラス用けい砂より SiO_2 の割合が高く，ガラス原料に十分なりうることを見いだした。

そこで本研究では上記の結果に基づき，実際の産業廃棄物であるスラグ，無機性汚泥に対して塩酸，硝酸溶液下で湿式ボールミル処理を非加熱で行い，その後得られる粉末に酸処理を行うことにより，これらの廃棄物から重金属類を中心とした金属イオンを分離して，高純度 SiO_2 粉末の回収を試み，再資源化の可能性を検討した。

スラグ，無機性汚泥は，岡山県内のゴミ処理場から提供されたスラグ，飛灰(以下それぞれスラグ，飛灰という)を使用した。

2. 実験

2-1. スラグ，飛灰の組成分析

Fig. 1 に岡山県内のゴミ処理場から提供されたスラグの写真を示す。長さ約 0.5～3.5 cm の黒い塊状であった。塊状のスラグをスタンプミルで粉砕後，ふるい分けにより，湿式ボールミル処理で用いる粒径 0.5 mm 以下のスラグ粉末を得た。その写真を Fig. 2 に示す。濃い灰色であった。Fig. 3 に岡山県内のゴミ処理場から提供された飛灰の写真を示す。飛灰は砂状でうすい灰色であった。

塊状スラグ，粒径 0.5 mm 以下のスラグ粉末，飛灰の組成分析を蛍光 X 線分析法を用いて行った。

Fig. 1　塊状のスラグ

Fig. 2　粒径 0.5 mm 以下のスラグ粉末

Fig. 3　飛灰

2-2. 湿式ボールミル処理

粒径 0.5 mm 以下のスラグ粉末または飛灰 5.000 g，100～250 ml の 5.0M 塩酸または 5.0M 硝酸溶液，直径 5 mm と 10 mm のジルコニアボール(両方とも 750 g)または直径 5 mm と 10 mm の 93%, 99.5%，99.9%アルミナボール(両方とも 450 g)を 900 ml 磁製ポットに入れて，ポットの回転数 200 rpm で湿式ボールミル処理を 2～20 時間行った。

湿式ボールミル処理後，吸引ろ過法によって固液分離を行った。固液分離後に得られた粉末を110℃，3 時間で完全に乾燥させた後，蛍光 X 線分析法による組成分析を行った。

2-3. 酸処理

2-2 の条件でスラグ粉末をボールミル処理した後の濾過で得られた濾物は，右の写真(Fig. 4)で示すようにいずれもゲル化していた。これらのゲルを乾燥させて粉末を得たが，ゲルの中には溶液が残っており，ゲル中の溶液に含まれる成分は乾燥後もそのまま粉末に残ると考えられる。従って，ボールミル処理後に得られた粉末を酸処理すれば，ゲル中の溶液に含まれる成分が除去され，SiO_2 の純度をさらに上げることができると考えられる。また，模擬スラグを用いた過去の研究においても，ボールミル処理後の濾過でゲル化した濾物を酸処理した結果，SiO_2 の割合が増大した。

Fig. 4 スラグ粉末の湿式ボールミル処理後の吸引濾過で得られたゲル化した濾物

そこで，湿式ボールミル処理後得られた粉末 1.000 g を入れたスクリュー管瓶にボールミル処理した時と同じ酸 10 ml を加え，よく振り混ぜた後，20 時間静置して酸処理を行った。酸処理後，同様に固液分離，乾燥させて得られた粉末について蛍光 X 線分析法による組成分析を行った。

3. 結果と考察

3-1. スラグ，飛灰の組成分析

塊状スラグ，粒径 0.5 mm 以下のスラグ粉末，飛灰の組成分析を蛍光 X 線測定により行った結果を Table 1 に示す。

Table 1 塊状スラグ，粒径 0.5 mm 以下のスラグ粉末，飛灰の組成 (mass%)

	塊状スラグ	粒径 0.5 mm 以下のスラグ粉末
SiO_2	43.25	40.62
CaO	28.14	31.00
Al_2O_3	18.49	17.60
MgO	3.46	2.95
TiO_2	1.68	1.93
P_2O_5	1.77	1.88
Fe_2O_3	0.83	1.47
S	1.21	1.17
K_2O	0.66	0.71
ZnO	0.18	0.33
MnO	0.10	0.12
Cr_2O_3	0.09	0.09
CuO	0.08	0.06
SrO	0.04	0.05
ZrO_2	0.02	0.02

	飛灰
CaO	38.46
Cl	16.23
SiO_2	14.74
Al_2O_3	7.99
S	5.57
K_2O	4.60
Fe_2O_3	3.04
P_2O_5	2.62
TiO_2	2.43
MgO	2.05
ZnO	1.17
CuO	0.48
PbO	0.20
MnO	0.11
Br	0.07
Cr_2O_3	0.06
SrO	0.06
Sb_2O_3	0.05
SnO_2	0.05
ZrO_2	0.01
Rb_2O	0.01

塊状スラグ，スラグ粉末で若干の違いはあるが，概ね近い組成を示していた。主成分の組成は，SiO_2 が約 40%，CaO が約 30%，Al_2O_3 が

約 18%であり，この 3 酸化物で約 89%を占める。残りの組成は 3.5%以下であり，MgO, TiO_2, P_2O_5, Fe_2O_3, S が約 1～3%, K_2O, ZnO, MnO, Cr_2O_3, CuO , SrO, ZrO_2 は 1%未満であった。スラグ粉末の SiO_2, Al_2O_3, MgO, S, CuO の割合は，塊状スラグよりも低いのに対し，CaO, TiO_2, P_2O_5, Fe_2O_3, K_2O, ZnO, MnO, SrO の割合は高かった。塊状スラグ，スラグ粉末の黒っぽい色は主に Fe^{3+}イオンによる着色のためと考えられる。

飛灰の主成分は CaO, Cl, SiO_2 であり，それぞれの割合は 38.46, 16.23, 14.74%で合計すると 69.43%であった。Al_2O_3, S, K_2O, Fe_2O_3, P_2O_5, TiO_2, MgO, ZnO が 1～8%, CuO, PbO, MnO, Br, Cr_2O_3, SrO, Sb_2O_3, SnO_2, ZrO_2, Rb_2O は 0.5%未満であった。飛灰はスラグよりも多種類の成分を含んでおり，CaO の割合が高く SiO_2 の割合は低かった。

3-2. スラグ粉末の湿式ボールミル処理および酸処理

3-2-1. ボールの種類による影響

ボールの種類がスラグ粉末に含まれる各成分に及ぼす影響を調べるため，ボールなし，ジルコニアボール，93%，99.5%，99.9%アルミナボールを用いて，5.0M 塩酸 100 ml で 5 時間湿式ボールミル処理を行った。5.0M 塩酸を用いたのは，過去の研究において，模擬スラグに対してボールミル処理前の溶液の酸濃度を蒸留水の 0M から 5.0M まで変化させて湿式ボールミル処理および酸処理を行った際，5.0M の塩酸，硝酸溶液で最も SiO_2 が高純度の粉末が得られたためである。

湿式ボールミル処理後に得られた粉末及びその粉末を酸処理した後に得られた粉末の組成分析結果を Table 2 に示す。表の空欄は蛍光 X 線分析で検出されなかった成分であり，その割合は 0%である。

Table 2 スラグ粉末をボールなし，ジルコニアボール，93%，99.5%，99.9%アルミナボールを用いて，湿式ボールミル処理した後に得られた粉末及びその粉末を酸処理した後に得られた粉末の組成分析結果(mass%)。表の空欄は蛍光 X 線分析で検出されなかった成分であり，その割合は 0%である。

	スラグ粉末	ボールなし		ジルコニアボール		93%アルミナボール		99.5%アルミナボール		99.9%アルミナボール	
		ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理
SiO_2	40.62	95.41	98.86	93.35	96.74	62.31	64.10	87.50	90.10	65.14	68.45
CaO	31.00	1.36		2.13		0.40	0.08	0.54		0.62	0.01
Al_2O_3	17.60					35.87	35.17	9.41	9.35	32.08	30.81
MgO	2.95										
TiO_2	1.93	1.00	0.64	2.18	1.91	0.38	0.22	0.37	0.23	0.61	0.41
P_2O_5	1.88										
Fe_2O_3	1.47	0.30	0.04	0.25	0.02	0.19	0.08	0.19	0.03	0.13	0.02
S	1.17	1.63	0.42	1.42	0.94	0.45	0.10	1.79	0.24	1.22	0.21
K_2O	0.71	0.06		0.07		0.24	0.18	0.04	0.01	0.08	0.05
ZnO	0.33	0.13	0.01	0.10	0.01	0.05	0.00	0.07	0.00	0.04	0.00
MnO	0.12	0.01	0.01	0.01		0.01		0.01	0.00	0.01	
Cr_2O_3	0.09	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
CuO	0.06	0.07	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01	0.05	0.01	0.03	0.00
SrO	0.05	0.00		0.00		0.00		0.00		0.00	
ZrO_2	0.02			0.43	0.36	0.06	0.05	0.02	0.02	0.03	0.03

湿式ボールミル処理後得られた粉末の SiO_2 の割合は，スラグ粉末の 40.62%からボールなし，ジルコニアボールでそれぞれ 95.41%, 93.35%, 93%, 99.5%, 99.9%アルミナボールでそれぞれ，62.31%,

87.50%，65.14%まで増大した。Al_2O_3の割合は，ボールなし，ジルコニアボールでは0%であったが，93%，99.5%，99.9%アルミナボールでそれぞれ，35.87%，9.41%，32.08%であった。ボールなし，ジルコニアボールで湿式ボールミル処理後得られた粉末のAl_2O_3の割合が0%であることより，スラグ粉末に含まれているAl_2O_3は，湿式ボールミル処理後得られた粉末には全く残っていないと考えられる。従って，93%，99.5%，99.9%アルミナボールで湿式ボールミル処理後得られた粉末に存在するAl_2O_3は湿式ボールミル処理で用いたアルミナボール由来のものであると考えられる。湿式ボールミル処理の結果得られた粉末の重量をTable 3に示す。ボールなし，ジルコニアボール，99.5%アルミナボールでは，2 g程度であるのに対し，93%，99.9%アルミナボールでは3 gを超えている。これは，93%，99.9%アルミナボールからのAl_2O_3が粉末に大量に入ったことを示しており，それは粉末のAl_2O_3の割合にも現れている。また，酸処理により粉末のSiO_2の割合は約2～3%増大したが，Al_2O_3の割合は多くて1%程度の減少にとどまった。従って，アルミナボールを用いた湿式ボールミル処理及び酸処理で高純度のSiO_2を得ることは，例え高純度のアルミナボールを用いたとしても，非常に困難であることが分かる。この実験結果を踏まえて，これ以降の実験では，すべてジルコニアボールを用いて湿式ボールミル処理を行った。

Table 3　スラグ粉末5.000 gをボールなし，ジルコニアボール，93%，99.5%，99.9%アルミナボールを用いて，5.0M塩酸100 mlで5時間湿式ボールミル処理を行った後に得られた粉末の重量(g)。

ボールなし	ジルコニアボール	アルミナボール		
		93%	99.5%	99.9%
1.841	2.280	3.285	2.073	3.083

湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末のMgOとP_2O_5の割合は，いずれも0%であった。これはスラグ粉末のMgOとP_2O_5は湿式ボールミル処理及び酸処理により，すべて溶液側に移ったことを示している。湿式ボールミル処理後得られた粉末のCaO, Fe_2O_3, K_2O, ZnO, MnO, Cr_2O_3, CuO , SrOの割合は，ボールなしのCuOを除いては，いずれもスラグ粉末の割合よりも減少した。酸処理によりさらにその割合は0.18%以下まで減少した。ボールなし，アルミナボールで湿式ボールミル処理後得られた粉末のTiO_2の割合は，スラグ粉末の1.93%よりも大幅に減少し，酸処理によりさらにその割合は減少した。それに対し，ジルコニアボールで湿式ボールミル処理後得られた粉末のTiO_2の割合は，2.18%でスラグ粉末の1.93%よりも増大し，酸処理を行っても1.91%でスラグ粉末とほとんど同じ割合であった。これは，ジルコニアボールに含まれるTiO_2が湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末の中に含まれていることを示唆している。湿式ボールミル処理後得られた粉末のSの割合は，93%アルミナボールを用いた場合を除いてはスラグ粉末の1.17%よりも増大したが，酸処理によりいずれもSの割合は減少し，スラグ粉末の1.17%を下回った。

ボールなしで湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末のZrO_2の割合は0%であった。ジルコニアボールで湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末のZrO_2の割合は，それぞれ0.43，0.36%でスラグ粉末の0.02%よりも大幅に増大した。これは，ジルコニアボールに含まれるZrO_2が湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末に含まれていることを示している。アルミナボールで湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末のZrO_2の割合は，0.02～0.06%であった。これは，アルミナボールに含まれるZrO_2が湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末に含まれていることを示唆している。

3-2-2. 湿式ボールミル処理時間の影響

湿式ボールミル処理時間がスラグ粉末に含まれる各成分に及ぼす影響を調べるため，5.0M塩酸100 ml，ジルコニアボールで2～20時間湿式ボールミル処理を行った。湿式ボールミル処理後に得られた粉末及びその粉末を酸処理した後に得られた粉末の組成分析結果をTable 4に示す。表の空欄は蛍光X線分析で検出されなかった成分であり，その割合は0%である。

Table 4 スラグ粉末を5.0M塩酸100 ml，ジルコニアボールで2～20時間湿式ボールミル処理した後に得られた粉末及びその粉末を酸処理した後に得られた粉末の組成分析結果(mass%)。表の空欄は蛍光X線分析で検出されなかった成分であり，その割合は0%である。

	スラグ粉末	2時間		5時間		10時間		20時間	
		ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理
SiO_2	40.62	91.87	99.02	93.35	96.74	91.80	95.06	91.13	95.02
CaO	31.00	2.02		2.13		1.73		2.37	0.03
Al_2O_3	17.60								
MgO	2.95								
TiO_2	1.93	0.82	0.51	2.18	1.91	2.95	2.72	2.99	2.78
P_2O_5	1.88								
Fe_2O_3	1.47	0.29	0.02	0.25	0.02	0.23	0.02	0.19	0.02
S	1.17	1.21	0.28	1.42	0.94	2.00	1.23	1.28	0.51
K_2O	0.71	0.12	0.02	0.07		0.07		0.09	
ZnO	0.33	0.17	0.01	0.10	0.01	0.08	0.01	0.08	0.02
MnO	0.12	0.02		0.01		0.01		0.01	
Cr_2O_3	0.09	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.03	0.02
CuO	0.06	0.06	0.01	0.04	0.01	0.04		0.03	
SrO	0.05	0.00		0.00					
ZrO_2	0.02	0.13	0.12	0.43	0.36	1.06	0.95	1.80	1.60
Cl		3.27							

湿式ボールミル処理後得られた粉末のSiO_2の割合は，スラグ粉末の40.62%から2時間，5時間，10時間，20時間でそれぞれ91.87%，93.35%，91.80%，91.13%まで大幅に増大した。酸処理により粉末のSiO_2の割合はそれぞれ99.02%，96.74%，95.06%，95.02%まで増大した。

湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末のAl_2O_3, MgO，P_2O_5の割合は，いずれも0%であった。これはスラグ粉末のAl_2O_3, MgO，P_2O_5は湿式ボールミル処理及び酸処理により，すべて溶液側に移ったことを示している。

湿式ボールミル処理後得られた粉末のCaO, Fe_2O_3, K_2O, ZnO, MnO, Cr_2O_3, CuO , SrOの割合は，2時間のCuOを除いては，いずれもスラグ粉末の割合よりも減少した。酸処理によりさらにその割合は0.03%以下まで減少した。

湿式ボールミル処理後得られた粉末のTiO_2の割合は，処理時間の増加に伴い，0.82%から2.99%まで単調に増大した。これは，処理時間の増加に伴い，ジルコニアボール同士の接触が増加することで，ジルコニアボールから溶出するTiO_2が増大し，そのTiO_2が湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末に含まれているためと考えられる。スラグ粉末の1.93%を下回ったのは，2時間のみであった。従って，TiO_2の割合を低くするためには，処理時間を短くすれば良いことが分かる。酸処理により，TiO_2の割合はいずれも0.2～0.3%減少した。

湿式ボールミル処理後得られた粉末のSの割合は，いずれもスラグ粉末の1.17%よりも微増したが，酸処理によりいずれもSの割合は減少した。湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末のSの割合は，いずれも処理時間による傾向は見られなかった。

湿式ボールミル処理後得られた粉末のZrO_2の割合は，処理時間の増加に伴い，0.13%から1.80%まで単調に増大した。これは，処理時間の増加に伴い，ジルコニアボール同士の接触が増加することで，ジルコニアボールから溶出するZrO_2が増大し，そのZrO_2が湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末に含まれているためと考えられる。従って，ZrO_2の割合を低くするためには，処理時間

を短くすれば良いことが分かる。酸処理により，ZrO_2の割合は酸処理前の約84～92%まで減少した。
2時間湿式ボールミル処理後得られた粉末にClが3.27%含まれていたが，これはボールミル処理後の濾過で得られたゲルにClが残ったものと考えられる。このClは酸処理によって完全に除去された。

3-2-3. 5.0M 塩酸の液量の影響

湿式ボールミル処理に用いた5.0M塩酸の液量がスラグ粉末に含まれる各成分に及ぼす影響を調べるため，5.0M塩酸100～250 ml，ジルコニアボールで5時間湿式ボールミル処理を行った。湿式ボールミル処理後に得られた粉末及びその粉末を酸処理した後に得られた粉末の組成分析結果をTable 5に示す。表の空欄は蛍光X線分析で検出されなかった成分であり，その割合は0%である。

Table 5 スラグ粉末を5.0M塩酸100～250 ml，ジルコニアボールで5時間湿式ボールミル処理した後に得られた粉末及びその粉末を酸処理した後に得られた粉末の組成分析結果(mass%)。表の空欄は蛍光X線分析で検出されなかった成分であり，その割合は0%である。

	スラグ粉末	100 ml		150 ml		200 ml		250 ml	
		ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理
SiO_2	40.62	93.35	96.74	86.58	97.96	90.09	99.26	91.46	97.73
CaO	31.00	2.13		3.35		2.92		2.14	0.02
Al_2O_3	17.60			1.67		1.56			
MgO	2.95								
TiO_2	1.93	2.18	1.91	0.99	0.73	0.59	0.33	0.47	0.20
P_2O_5	1.88								
Fe_2O_3	1.47	0.25	0.02	0.29	0.02	0.30	0.02	0.22	0.03
S	1.17	1.42	0.94	1.83	1.13	0.47	0.28	1.96	1.83
K_2O	0.71	0.07		0.09		0.12		0.10	0.02
ZnO	0.33	0.10	0.01	0.09	0.01	0.13	0.01	0.10	0.03
MnO	0.12	0.01		0.02	0.00	0.02		0.01	
Cr_2O_3	0.09	0.02	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01
CuO	0.06	0.04	0.01	0.04	0.01	0.05	0.01	0.04	0.01
SrO	0.05	0.00		0.01		0.00		0.00	
ZrO_2	0.02	0.43	0.36	0.17	0.13	0.10	0.08	0.15	0.12
Cl				4.84		3.62		3.33	

湿式ボールミル処理後得られた粉末のSiO_2の割合は，スラグ粉末の40.62%から100 ml，150 ml，200 ml，250 mlでそれぞれ93.35%，86.58%，90.09%，91.46%まで大幅に増大した。酸処理により粉末のSiO_2の割合はそれぞれ96.74%，97.96%，99.26%，97.73%まで増大した。
湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末のMgO，P_2O_5の割合は，いずれも0%であった。湿式ボールミル処理後得られた粉末のAl_2O_3の割合は，100 ml，150 ml，200 ml，250 mlでそれぞれ0%，1.67%，1.56%，0%であり，一部粉末に1.6%程度Al_2O_3が残る条件もあったが，酸処理後得られた粉末のAl_2O_3の割合は，いずれも0 %であった。これはスラグ粉末のAl_2O_3, MgO，P_2O_5は湿式ボールミル処理後酸処理を行うことで，すべて溶液側に移ったことを示している。
湿式ボールミル処理後得られた粉末のCaO, Fe_2O_3, K_2O, ZnO, MnO, Cr_2O_3, CuO , SrOの割合は，いずれもスラグ粉末の割合よりも減少した。酸処理によりさらにその割合は0.03%以下まで減少した。

湿式ボールミル処理後得られた粉末のTiO_2の割合は，液量の増加に伴い，2.18%から0.47%まで単調に減少した。これは，液量の増加に伴い，ジルコニアボール同士の接触の強さが弱まることで，ジルコニアボールから溶出するTiO_2が減少し，そのTiO_2が湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末の中に含まれているためと考えられる。従って，TiO_2の割合を低くするためには，液量を多くすれば良いことが分かる。酸処理により，TiO_2の割合はいずれも0.2～0.3%減少した。
湿式ボールミル処理後得られた粉末のSの割合は，200 mlでは0.47%まで減少したが，それ以外の液量では，スラグ粉末の1.17%よりも増加した。しかし，酸処理によりいずれもSの割合は減少した。湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末のSの割合は，いずれも液量による傾向は見られなかった。
湿式ボールミル処理後得られた粉末のZrO_2の割合は，液量の増加に伴い，100～200 mlでは0.43%から0.10%まで単調に減少したが，250 mlで0.15%まで微増した。これは，液量の増加に伴い，ジルコニアボール同士の接触の強さが弱まることで，ジルコニアボールから溶出するZrO_2が減少し，そのZrO_2が湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末の中に含まれているためと考えられる。従って，ZrO_2の割合を低くするためには，液量を多くすれば良いことが分かる。酸処理により，ZrO_2の割合は酸処理前の約77～84%まで減少した。
150 ml，200 ml，250 mlでボールミル処理後得られた粉末にClが3.33～4.84%含まれていたが，これはボールミル処理後の濾過で得られたゲルの中にClが残ったものと考えられる。これらのClは酸処理によって完全に除去された。

3-2-4. 酸の種類による影響

湿式ボールミル処理に用いた酸の種類がスラグ粉末に含まれる各成分に及ぼす影響を調べるため，5.0M塩酸または5.0M硝酸100 ml, ジルコニアボールで5時間湿式ボールミル処理を行った。湿式ボールミル処理後に得られた粉末及びその粉末を酸処理した後に得られた粉末の組成分析結果をTable 6に示す。表の空欄は蛍光X線分析で検出されなかった成分であり，その割合は0%である。
湿式ボールミル処理後得られた粉末のSiO_2の割合は，スラグ粉末の40.62%から5.0M塩酸，5.0M硝酸でそれぞれ93.35%，94.07%まで大幅に増大した。酸処理により粉末のSiO_2の割合はそれぞれ96.74%，97.16%まで増大した。
湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末のAl_2O_3, MgO，P_2O_5の割合は，いずれも0%であった。これはスラグ粉末のAl_2O_3, MgO，P_2O_5は湿式ボールミル処理及び酸処理により，すべて溶液側に移ったことを示している。
湿式ボールミル処理後得られた粉末のCaO, Fe_2O_3, K_2O, ZnO, MnO, Cr_2O_3, CuO , SrOの割合は，いずれもスラグ粉末の割合よりも減少した。酸処理によりさらにその割合は0.14%以下まで減少した。
湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末のTiO_2の割合はそれぞれ5.0M塩酸で2.18%，1.91%，5.0M硝酸で2.73%，2.28%であり，塩酸と硝酸の間であまり差は見られなかった。いずれもスラグ粉末の1.93%とほぼ同じか

Table 6 スラグ粉末を5.0M塩酸または5.0M硝酸100 ml，ジルコニアボールで5時間湿式ボールミル処理した後に得られた粉末及びその粉末を酸処理した後に得られた粉末の組成分析結果(mass%)。表の空欄は蛍光X線分析で検出されなかった成分であり，その割合は0%である。

	スラグ粉末	5.0M 塩酸		5.0M 硝酸	
		ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理
SiO_2	40.62	93.35	96.74	94.07	97.16
CaO	31.00	2.13		1.18	
Al_2O_3	17.60				
MgO	2.95				
TiO_2	1.93	2.18	1.91	2.73	2.28
P_2O_5	1.88				
Fe_2O_3	1.47	0.25	0.02	0.61	0.14
S	1.17	1.42	0.94	0.79	0.07
K_2O	0.71	0.07		0.07	
ZnO	0.33	0.10	0.01	0.08	0.01
MnO	0.12	0.01		0.01	
Cr_2O_3	0.09	0.02	0.01	0.02	0.01
CuO	0.06	0.04	0.01	0.04	0.01
SrO	0.05	0.00		0.00	
ZrO_2	0.02	0.43	0.36	0.40	0.32

少し高い割合であった。酸処理により TiO_2 の割合は減少した。

湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末のSの割合はそれぞれ5.0M塩酸で1.42%, 0.94%, 5.0M 硝酸で 0.79%, 0.07%であり，5.0M 塩酸で湿式ボールミル処理した場合を除いて，スラグ粉末の 1.17%よりも減少した。酸処理により S の割合は減少した。塩酸よりも硝酸で処理した方が，S の割合は低かった。

湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末の ZrO_2 の割合は，スラグ粉末の 0.02%から大幅に増大し，それぞれ 5.0M 塩酸で 0.43%，0.36%，5.0M 硝酸で 0.40%，0.32%であり，塩酸と硝酸の間であまり差は見られなかった。酸処理により ZrO_2 の割合は減少した。

3-2-5. 酸処理後得られた粉末の評価

スラグを湿式ボールミル処理及び酸処理した後に得られた粉末はいずれも白色であった。

Table 7 は代表的なガラス用けい砂の化学分析値を示している。酸処理で得られた白色粉末の SiO_2 の割合は，アルミナボールで湿式ボールミル処理した場合を除き，95%以上であった。これは，右表の国産の 3 種類のガラス用けい砂に含まれる SiO_2 の割合に匹敵するものであり，ガラス原料に十分なりうるものと考えられる。また，条件次第で，SiO_2 が 99%以上の粉末が得られたことから，今後の研究により右表の外国産のガラス用けい砂に匹敵する SiO_2 の割合を含む粉末を得ることが期待できる。

Table 7 代表的なガラス用けい砂の化学分析値
(ガラス工学ハンドブック p. 287 (1999))より

表1.1 代表的なガラス用けい砂の化学分析値(wt%)

	フラタリー (オーストラリア)	サラワク (インドネシア)	カムラン (ベトナム)	障屋 (愛知県)	瀬戸 (愛知県)	宇久須 (静岡県)
SiO_2	99.80	99.78	99.70	97.00	95.9	95.0
Al_2O_3	0.04	0.03	0.08	1.50	2.22	1.5
TiO_2	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.6
Fe_2O_3	0.012	0.02	0.023	0.09	0.075	0.1
CaO	<0.01	tr	0.01	0.02	<0.01	tr
MgO	<0.01	tr	0.01	0.04	<0.01	tr
R_2O	n.d.	n.d.	n.d.	0.80	1.41	0.15

tr：存在の可能性あり，n.d.：未検出.

3-3. 飛灰の湿式ボールミル処理および酸処理

3-3-1. 湿式ボールミル処理時間の影響

湿式ボールミル処理時間が飛灰に含まれる各成分に及ぼす影響を調べるため，5.0M 塩酸 100 ml，ジルコニアボールで 2～20 時間湿式ボールミル処理を行った。湿式ボールミル処理後に得られた粉末及びその粉末を酸処理した後に得られた粉末の組成分析結果を Table 8 に示す。表の空欄は蛍光 X 線分析で検出されなかった成分であり，その割合は 0%である。

Table 8 飛灰を 5.0M 塩酸 100 ml，ジルコニアボールで 2～20 時間湿式ボールミル処理した後に得られた粉末及びその粉末を酸処理した後に得られた粉末の組成分析結果(mass%)。表の空欄は蛍光 X 線分析で検出されなかった成分であり，その割合は 0%である。

	飛灰	2 時間		5 時間		10 時間		20 時間	
		ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理
CaO	38.46	4.30	2.81	4.84	2.14	2.98	1.38	2.12	0.88
Cl	16.23	3.78		4.70		4.62		2.67	
SiO_2	14.74	65.38	73.30	66.86	76.42	69.43	80.35	74.37	81.43
Al_2O_3	7.99	12.57	13.03	10.47	10.78	8.13	7.98	5.95	5.79
S	5.57	0.25	0.07	0.46		0.26		0.96	
K_2O	4.60	1.92	1.67	1.56	1.17	1.10	0.72	0.64	0.34
Fe_2O_3	3.04	3.71	1.73	2.33	1.09	3.75	0.64	1.43	0.42
P_2O_5	2.62								
TiO_2	2.43	4.64	4.42	3.93	4.04	2.84	2.91	2.20	2.22
MgO	2.05								
ZnO	1.17	0.76	0.54	0.57	0.45	0.47	0.30	0.32	0.21
CuO	0.48	0.11	0.06	0.09	0.04	0.06			
PbO	0.20	0.05	0.03	0.05	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01
MnO	0.11	0.07	0.05	0.05	0.04	0.05	0.03	0.03	0.02
Br	0.07	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Cr_2O_3	0.06	0.16	0.10	0.10	0.09	0.56	0.25	0.19	0.09
SrO	0.06	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02			
Sb_2O_3	0.05	0.03	0.02	0.04		0.04			
SnO_2	0.05	0.03	0.02	0.03					
ZrO_2	0.01	2.21	2.13	3.88	3.70	5.65	5.42	9.09	8.59
Rb_2O	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00				

湿式ボールミル処理後得られた粉末の SiO_2 の割合は，飛灰の 14.74%から 2 時間，5 時間，10 時間，20 時間でそれぞれ 65.38%，66.86%，69.43%，74.37%まで大幅に増大した。酸処理により粉末の SiO_2 の割合はそれぞれ 73.30%，76.42%，80.35%，81.43%まで増大した。処理時間を長くするにつれて SiO_2 の割合は増大したが，最高でも 81.43%であり，同じ条件でスラグで実験した場合よりも約 10%低かった。

湿式ボールミル処理後得られた粉末の CaO の割合は，飛灰の 38.46%から 2 時間，5 時間，10 時間，20 時間でそれぞれ 4.30%，4.84%，2.98%，2.12%まで大幅に減少した。酸処理により粉末の CaO の割合はそれぞれ 2.81%，2.14%，1.38%，0.88%まで減少した。処理時間を長くするにつれて CaO の割合は減少したが，スラグの場合よりも 20 時間でボールミル処理した粉末を除いて CaO の割合は高かった。

湿式ボールミル処理後得られた粉末の Cl の割合は，2.67～4.70%で飛灰の 16.23%から大幅に減少した。処理時間による Cl の割合に特に傾向は見られなかった。いずれの時間においてもこの Cl は酸処理によって完全に除去された。

湿式ボールミル処理後得られた粉末の Al_2O_3 の割合は，2 時間，5 時間，10 時間，20 時間でそれぞれ 12.57%，10.47%，8.13%，5.95%で処理時間の増加に伴い単調に減少した。しかし，飛灰の Al_2O_3 の割合 7.99%を下回ったのは 20 時間のみであった。酸処理を行っても，Al_2O_3 の割合は 0.5%以内の微増または微減にとどまった。同じ条件でスラグで実験した場合，Al_2O_3 の割合は 0%であったことを考慮すると，飛灰における湿式ボールミル処理，酸処理は，Al_2O_3 を溶液側に溶出させるのにあまり効果がなかったといえる。

湿式ボールミル処理後得られた粉末の S の割合は，飛灰の 5.57%から 2 時間，5 時間，10 時間，20 時間でそれぞれ 0.25%，0.46%，0.26%，0.96%まで大幅に減少した。酸処理により粉末の S の割合はそれぞれ 0.07%，0%，0%，0%であり，飛灰からほぼ完全に除去できたといえる。同じ条件でスラグで実験した場合，S の割合は 0.28%以上あり，飛灰の方がスラグよりも除去できていた。

湿式ボールミル処理後得られた粉末の K_2O, ZnO の割合は，処理時間の増加に伴い単調に減少した。酸処理により K_2O，ZnO の割合は 0.1～0.4%減少し，処理時間の増加に伴い単調に減少した。最も低い K_2O，ZnO の割合はそれぞれ 0.34，0.21%であるが，同じ条件でスラグで実験した場合のいずれの割合よりも高かった。

湿式ボールミル処理後得られた粉末の Fe_2O_3 の割合は，2 時間，5 時間，10 時間，20 時間でそれぞれ 3.71%，2.33%，3.75%，1.43%で処理時間の増加に伴い減少傾向であった。しかし，飛灰の Fe_2O_3 の割合 3.04%を下回ったのは 5 時間と 20 時間のみであった。これは，飛灰における湿式ボールミル処理は，Fe_2O_3 を溶液側に溶出させるのにあまり効果がなかったことを示している。酸処理により Fe_2O_3 の割合は，処理時間の増加に伴い 1.73%から 0.42%まで単調に減少した。最も低い Fe_2O_3 の割合は 0.42%であるが，同じ条件でスラグで実験した場合のいずれの割合よりも高かった。

湿式ボールミル処理後得られた粉末の TiO_2 の割合は，2 時間，5 時間，10 時間，20 時間でそれぞれ 4.64%, 3.93%, 2.84%, 2.20%で処理時間の増加に伴い単調に減少した。酸処理により TiO_2 の割合は，

処理時間の増加に伴い 4.42%から 2.22%まで単調に減少した。しかし，飛灰の TiO_2 の割合 2.43%を下回ったのはいずれも 20 時間のみであった。これは，飛灰における湿式ボールミル処理，酸処理は，TiO_2 を溶液側に溶出させるのにあまり効果がなかったことを示している。

湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末の P_2O_5，MgO の割合は，同じ条件でスラグで実験した場合と同じく，いずれも 0%であった。これは飛灰に含まれる P_2O_5，MgO は湿式ボールミル処理及び酸処理により，すべて溶液側に移ったことを示している。

湿式ボールミル処理後得られた粉末の CuO, PbO, MnO, Br, SrO, Sb_2O_3, SnO_2, Rb_2O の割合は，いずれも飛灰の割合よりも減少した。酸処理によりさらにその割合は 0.06%以下まで減少した。

湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末の Cr_2O_3 の割合は，いずれも飛灰の割合 0.06%よりも高く，処理時間による傾向は特に見られなかった。

湿式ボールミル処理後得られた粉末の ZrO_2 の割合は，飛灰の 0.01%から処理時間の増加に伴い 2.21%から 9.09%まで単調に増大した。これは，処理時間の増加に伴い，ジルコニアボール同士の接触が増加することで，ジルコニアボールから溶出する ZrO_2 が増大し，その ZrO_2 が湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末の中に含まれているためと考えられる。従って，ZrO_2 の割合を低くするためには，処理時間を短くすれば良いことが分かる。酸処理による ZrO_2 の割合は酸処理前の約 95%まで減少した。ZrO_2 の割合は，同じ条件でスラグで実験した場合の割合より 5 倍以上高かった。

飛灰を湿式ボールミル処理した後の濾過で得られた濾物は，右の写真(Fig. 5)で示すようにいずれもゲル化していなかった。この結果は，飛灰が湿式ボールミル処理及び酸処理で完全に溶解せず，SiO_2 のゲル化が起きなかったことを示している。このため，飛灰を湿式ボールミル処理及び酸処理した後に得られた粉末の CaO, Al_2O_3, K_2O, Fe_2O_3, TiO_2, ZnO, MnO, Cr_2O_3, ZrO_2 の割合は，同条件でスラグを処理して得られた粉末の割合よりも高くなり，それに伴って SiO_2 の割合が低くなったと考えられる。従って，飛灰から 95%以上の高純度 SiO_2 粉末を回収するには，5.0M 塩酸よりも濃い酸で湿式ボールミル処理及び酸処理を行うことで，飛灰を完全に溶解させ，SiO_2 のゲル化を生じさせることが必要と考えられる。

Fig. 5　飛灰の湿式ボールミル処理後の吸引濾過で得られた濾物

3-3-2. 5.0M 塩酸の液量の影響

湿式ボールミル処理に用いた 5.0M 塩酸の液量が飛灰に含まれる各成分に及ぼす影響を調べるため，5.0M 塩酸 100～250 ml，ジルコニアボールで 5 時間湿式ボールミル処理を行った。湿式ボールミル処理後に得られた粉末及びその粉末を酸処理した後に得られた粉末の組成分析結果を Table 9 に示す。表の空欄は蛍光 X 線分析で検出されなかった成分であり，その割合は 0%である。

Table 9 飛灰を 5.0M 塩酸 100～250 ml，ジルコニアボールで 5 時間湿式ボールミル処理した後に得られた粉末及びその粉末を酸処理した後に得られた粉末の組成分析結果(mass%)。表の空欄は蛍光 X 線分析で検出されなかった成分であり，その割合は 0%である。

	飛灰	100 ml		150 ml		200 ml		250 ml	
		ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理	ボールミル	酸処理
CaO	38.46	4.84	2.14	3.61	2.61	2.99	2.72	3.21	2.86
Cl	16.23	4.70		4.38		2.54			
SiO_2	14.74	66.86	76.42	63.40	73.03	65.22	72.53	68.19	71.73
Al_2O_3	7.99	10.47	10.78	11.16	11.80	11.43	11.85	13.02	12.75
S	5.57	0.46		0.25		0.09		0.16	0.05
K_2O	4.60	1.56	1.17	1.68	1.38	1.68	1.46	1.82	1.51
Fe_2O_3	3.04	2.33	1.09	5.56	1.46	6.03	2.13	4.16	2.21
P_2O_5	2.62								
TiO_2	2.43	3.93	4.04	4.23	4.53	4.25	4.28	4.57	4.46
MgO	2.05								
ZnO	1.17	0.57	0.45	0.72	0.52	0.71	0.53	0.76	0.56
CuO	0.48	0.09	0.04	0.07	0.06	0.08	0.06	0.08	0.06
PbO	0.20	0.05	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
MnO	0.11	0.05	0.04	0.07	0.05	0.07	0.05	0.06	0.05
Br	0.07	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Cr_2O_3	0.06	0.10	0.09	0.70	0.32	0.74	0.44	0.35	0.23
SrO	0.06	0.02	0.01					0.02	
Sb_2O_3	0.05	0.04			0.02				0.02
SnO_2	0.05	0.03				0.03		0.03	0.02
ZrO_2	0.01	3.88	3.70	4.12	4.19	4.10	3.92	3.53	3.46
Rb_2O	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

湿式ボールミル処理後得られた粉末の SiO_2 の割合は，飛灰の 14.74%から 100, 150, 200, 250 ml でそれぞれ 66.86%，63.40%，65.22%，68.19%まで大幅に増大した。液量変化による SiO_2 の割合に特に傾向は見られなかった。酸処理により粉末の SiO_2 の割合はそれぞれ 76.42%，73.03%，72.53%，71.73%まで増大したが，液量増加に伴い，SiO_2 の割合は単調減少した。飛灰においては，液量の増加により酸処理後の SiO_2 の割合を増大させることはできなかった。

湿式ボールミル処理後得られた粉末の CaO, K_2O, ZnO, CuO, PbO, MnO, Br, SrO, Sb_2O_3, SnO_2, Rb_2O の割合は，いずれも飛灰の割合よりも減少した。酸処理によりさらにその割合は減少したが，液量増加に伴う割合の著しい減少は見られなかった。

湿式ボールミル処理後得られた粉末の Cl の割合は，処理液量の増加に伴い 4.70%から 0%まで，飛灰の 16.23%から大幅に単調減少した。いずれの液量においてもこの Cl は酸処理によって完全に除去された。

湿式ボールミル処理後得られた粉末の Al_2O_3 の割合は，飛灰の 7.99%から 100, 150, 200, 250 ml でそれぞれ 10.47%，11.16%，11.43%，13.02%まで単調に増大した。酸処理により，100, 150, 200 ml では最大約 0.7%微増，250 ml で約 0.3%微減した。いずれも飛灰の割合よりも高く，湿式ボールミル処理，酸処理は飛灰に含まれる Al_2O_3 を溶液側に溶出させるのにあまり効果がなかったといえる。

湿式ボールミル処理後得られた粉末の S の割合は，飛灰の 5.57%から 100, 150, 200, 250 ml でそれぞれ 0.46%, 0.25%, 0.09%, 0.16%まで大幅に減少した。酸処理により粉末の S の割合はそれぞれ 0%, 0%, 0%, 0.05%であり，飛灰からほぼ完全に除去できたといえる。飛灰を湿式ボールミル処理，酸処理した結果得られた粉末の S の割合は，同じ実験条件でスラグを処理した結果得られた粉末の割合よりも低かった。

湿式ボールミル処理後得られた粉末の Fe_2O_3 の割合は，飛灰の 3.04%から 100, 150, 200, 250 ml でそれぞれ 2.33%, 5.56%, 6.03%, 4.16%で処理液量の増加に伴い増加傾向を示した。酸処理により，1.09～2.21%まで減少したが，処理液量の増加に伴い単調増加した。

湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末の P_2O_5，MgO の割合は，同じ条件でスラグで実験した場合と同じく，いずれも 0%であった。これは飛灰中の P_2O_5，MgO は湿式ボールミル処理及び酸処理により，すべて溶液側に移ったことを示している。

湿式ボールミル処理後得られた粉末の TiO_2 の割合は，飛灰の 2.43%から 100, 150, 200, 250 ml でそれぞれ 3.93%，4.23%，4.25%，4.57%まで単調に増大した。酸処理により，100, 150, 200 ml では最大約 0.3%微増，250 ml で約 0.1%微減した。いずれも飛灰の割合よりも高く，湿式ボールミル処理，酸処理は飛灰に含まれる TiO_2 を溶液側に溶出させるのにあまり効果がなかったといえる。

湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末の Cr_2O_3 の割合は，いずれも飛灰の割合 0.06%より

も高く，液量増加による傾向は特に見られなかった。

湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末の ZrO_2 の割合は，飛灰の 0.01%から液量の増加に伴い，3.46～4.19%まで増大した。これは，ジルコニアボール同士の接触により，ジルコニアボールから溶出する ZrO_2 が湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末の中に含まれているためと考えられる。液量変化による ZrO_2 の割合に特に傾向は見られなかった。

4. 結論

・岡山県内のゴミ処理場から提供された粒径 0.5 mm 以下のスラグ粉末を，ボールなし，ジルコニアボール，93%，99.5%，99.9%アルミナボールを用いて，5.0M 塩酸 100 ml で 5 時間湿式ボールミル処理を行ったところ，湿式ボールミル処理後得られた粉末の SiO_2 の割合は，スラグ粉末の 40.62%からボールなし，ジルコニアボールでそれぞれ 95.41%，93.35%，93%，99.5%，99.9%アルミナボールでそれぞれ，62.31%，87.50%，65.14%まで増大した。また，酸処理により粉末の SiO_2 の割合は約 2～3%増大した。アルミナボールを用いた湿式ボールミル処理及び酸処理により高純度の SiO_2 を得ることは，湿式ボールミル時にアルミナボールに含まれるアルミナが処理後得られる粉末に含まれるため，非常に困難である。

・スラグ粉末を 5.0M 塩酸 100 ml，ジルコニアボールで 2～20 時間湿式ボールミル処理を行った結果，ボールミル処理後得られた粉末の SiO_2 の割合は，スラグ粉末の 40.62%から 2 時間，5 時間，10 時間，20 時間でそれぞれ 91.87%，93.35%，91.80%，91.13%まで大幅に増大した。酸処理により粉末の SiO_2 の割合はそれぞれ 99.02%，96.74%，95.06%，95.02%まで増大した。処理時間の増大に伴い，酸処理後粉末の SiO_2 の割合が単調減少しているのは，処理時間の増加に伴い TiO_2, ZrO_2 の割合が増加していることが主要因と考えられる。即ち，処理時間を短くすれば，TiO_2, ZrO_2 の割合が減少し，SiO_2 の割合の増加が期待できる。

・スラグ粉末を 5.0M 塩酸 100～250 ml，ジルコニアボールで 5 時間湿式ボールミル処理を行った結果，ボールミル処理後得られた粉末の SiO_2 の割合は，スラグ粉末の 40.62%から 100 ml，150 ml，200 ml，250 ml でそれぞれ 93.35%，86.58%，90.09%，91.46%まで大幅に増大した。酸処理により粉末の SiO_2 の割合はそれぞれ 96.74%，97.96%，99.26%，97.73%まで増大した。200 ml のときに酸処理後粉末の SiO_2 の割合が最大になったのは，液量増加に伴う TiO_2, ZrO_2 の割合の減少が主要因と考えられる。即ち，液量を増加すれば，TiO_2, ZrO_2 の割合が減少し，SiO_2 の割合の増加が期待できる。

・スラグ粉末を 5.0M 塩酸または 5.0M 硝酸 100 ml，ジルコニアボールで 5 時間湿式ボールミル処理を行った結果，湿式ボールミル処理後得られた粉末の SiO_2 の割合は，スラグ粉末の 40.62%から 5.0M 塩酸，5.0M 硝酸でそれぞれ 93.35%，94.07%まで大幅に増大した。酸処理により粉末の SiO_2 の割合はそれぞれ 96.74%，97.16%まで増大した。硝酸の方が SiO_2 の割合が少し高いが，酸の種類による差はあまりないといえる。他の成分に関しても酸の種類による差はあまりなかった。

・スラグ粉末の湿式ボールミル処理後の酸処理で得られた白色粉末の SiO_2 の割合は，アルミナボールで湿式ボールミル処理した場合を除き，95%以上であった。これは，国産のガラス用けい砂に含まれる SiO_2 の割合 95.0-97.0%に匹敵するものであり，ガラス原料に十分なりうるものと考えられる。また，条件次第で，SiO_2 が 99%以上の粉末が得られたことから，今後の研究により外国産のガラス用けい砂に匹敵する SiO_2 の割合 99.7%以上を含む粉末を得ることが期待できる。

・スラグ粉末の湿式ボールミル処理及び酸処理後得られた粉末の S の割合は，いずれも処理時間，液量による傾向は見られなかったが，酸処理を行うことにより S の割合は減少した。酸処理後得られた粉末の S の割合は最大 1.83%であり，99%以上の SiO_2 粉末を得るためには，S の割合を減少させることが重要である。

・岡山県内のゴミ処理場から提供された飛灰を湿式ボールミル処理及び酸処理した後に得られた粉末に含まれる SiO_2 の割合は，同条件でスラグを処理した粉末の割合よりも低く，最高で 81.43%であった。これは，飛灰が湿式ボールミル処理及び酸処理で完全に溶解しなかったため，飛灰を湿式ボールミル処理及び酸処理した後に得られた粉末に含まれる CaO, Al_2O_3, K_2O, Fe_2O_3, TiO_2, ZnO, MnO, Cr_2O_3, ZrO_2 の割合が，同条件でスラグを処理した粉末の割合よりも高くなったからと考えられる。飛灰から 95%以上の高純度 SiO_2 粉末を回収するには，5.0M 塩酸よりも濃い酸で湿式ボールミル処理及び酸処理を行うことで，飛灰を完全に溶解させ，SiO_2 のゲル化を生じさせることが必要と考えられる。

チアジアゾールを基盤とした高効率有機薄膜太陽電池用高分子半導体材料の開発

岡山大学異分野基礎科学研究所　　森　裕樹

【緒言】

CO_2 排出量の少ない低炭素社会を実現するためには、枯渇することのない自然エネルギーの利用が必要不可欠であり、これを可能とする革新的なデバイスの開発が望まれている。このような点から、有機薄膜太陽電池 (OPV) は、軽量かつ伸縮可能な大面積デバイスを、低コスト・低エネルギープロセスにて作製可能なため、次世代の再生可能エネルギー源として実用化に大きな期待が持たれている。しかしながら、従来のシリコン太陽電池よりも変換効率が低いことに加え、大面積モジュールへと展開した場合に著しく変換効率が低下するなど、実用化に至るまでに様々な課題が残されている。現段階にて、実験室レベルで 14% の変換効率が達成されているが [(1)]、実用化にはさらなる変換効率の改善が不可欠であり、既存の材料のみではこれ以上の性能向上は非常に難しいとされる。そのため、これを打破するためにはこれまでにない骨格を生み出し、革新的な新材料の開発が要求される。

そこで本研究では、優れた光発電層材料を生み出すための新たな骨格として、(*E*)-1,2-ビス(5,6-ジフルオロベンゾ[*c*][1,2,5]チアジアゾール-4-イル)エテン (**FBTzE**) 骨格およびその誘導体に着目した (図 1)。**FBTzE** 骨格は、10% を超える変換効率を示す優れた高結晶性ポリマーとして知られる **PffBT4T-C$_9$C$_{13}$**[(2)] および **PNTz4TF2**[(3)] などのチアジアゾール系ポリマーの類縁体である。DFBT 骨格をビニレンで二つ連結した **FBTzE** は、DFBT 骨格よりも対称性の高い骨格であることから、より強い自己組織化能を有し、より高次に配列した薄膜構造の形成が期待できる。これにより、発生した電流を効率よく外部回路へ輸送することが可能となる。また、同様に高い対称性を持つ NTz 骨格と比較した場合、骨格自体の分子修飾が極めて困難である NTz に対し、**FBTzE** 骨格は目的に応じて分子修飾が可能であり、多種多様な材料を容易に開発できる大きな利点を有する。そのため、より優れた半導体ポリマーが得られると考えた。これまでにわれわれのグループでは、合成の容易な出発原料から、わずか 2 ステップにて **FBTzE** 骨格の合成手法を確立し、クロスカップリングを用いた共重合反応により、3 種の新規 p 型半導体ポリマーの合成に成功している (図 1)[(4)]。新たに開発した **FBTzE** 系ポリマーを逆型 OPV 素子へと応用したところ、作製条件の最適化により、最大で 5.2% の変換効率を達成した。しかしながら、合成したポリマーは期待通り、高い結晶性と短い π スタック間距離を有する結晶性ポリマーであったが、OPV のホール輸送に不適切な edge-on 配向を形成により特性が制限された。本研究では、分子配向の改善により高性能有機薄膜太陽電池 (OPV) を開発することを目的とし、**FBTzE** 骨格にアルコキシ基を導入した新たな誘導体 (**FOBTzE**) の効率的な合成手法を確立するとともに、**FOBTzE** を導入した新規半導体ポリマーの開発をおこなった。

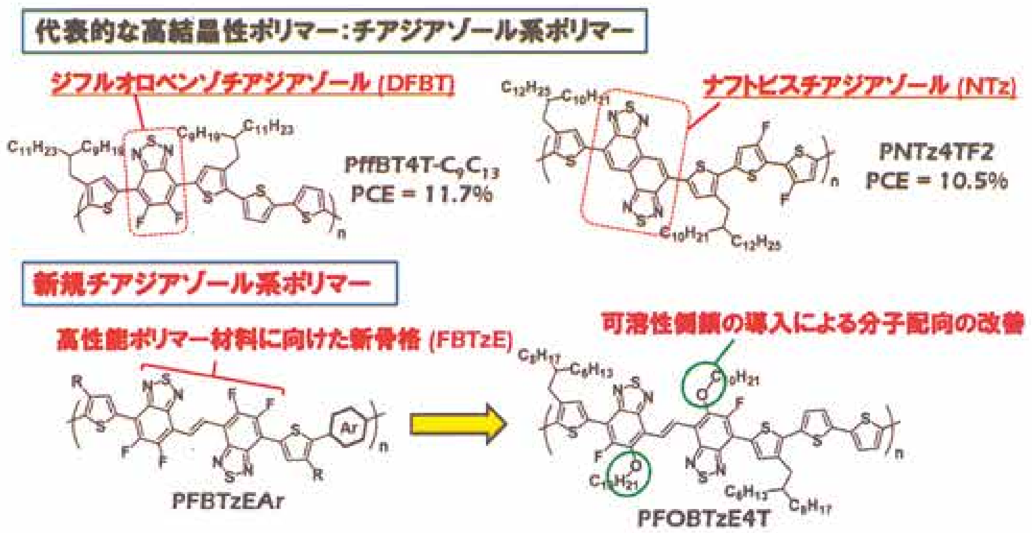


図 1. 代表的な高結晶性ポリマーと本研究で開発するポリマーの構造

【結果と考察】

ポリマー主鎖に対して、アルキル基などの可溶性側鎖の密度を向上させることで、OPV に有利な face-on 配向へと変化し、高効率化が達成できることをこれまでの研究によって明らかとしている [5]。本研究ではまず、**FBTzE** 骨格に二つの可溶性側鎖であるアルコキシ基の導入を検討する (図 2)。文献記載の方法を参考に [6]、**FBTzE** に対し、塩基と対応する脂肪族アルコールを作用させることでアルコキシ化をおこなう。その後、これまでに確立した合成手法を基に、脱水素型カップリングによってモノマーを合成し、クロスカップリングを用いた共重合反応によってアルコキシ基を導入したポリマー (**PFOBTzE4T**) を合成する (図 2)。アルキル基は、これまでに得られた知見を基に、十分な溶解性と結晶性を保持できる長さとして、チオフェン上の側鎖に 2-ヘキシルデシル基、導入するアルコキシ基としてデシロキシ基を導入する。

まず、以前開発した **FBTzE (1)** [4] を出発原料とし、アルコールと塩基の量を最適化することで二つのフッ素原子をアルコキシ基へと変換した **2** を選択的かつ高収率で得ることに成功した [6]。続いて、得られた **2** とアルキルチオフェン誘導体 **3** との脱水素型カップリングをおこなったところ、以前報告した反応条件では目的のモノマー **5** は非常に低収率 (~10%) でしか得られなかった。そこで、反応条件を種々最適化したところ、添加剤としてピバル酸よりもかさ高いカルボン酸誘導体 **4** [7] を用いることで収率が改善し、目的のモノマー **5** を得ることに成功した。しかしながら、収率は 26% と依然として低収率であった。この要因は、主な副生成物として、**2** の片側のみにアルキルチオフェンが連結した化合物が得られていることから、アルキルチオフェンを一つ導入すると、炭素－水素結合の切断が非常に遅くなり、収率が向上しないと考えている。今後、収率向上のため、さらなる改善が必要である。最後に、得られたモノマー **5** とスタニル化されたビチオフェン誘導体 **6** との右田－小杉－Stille カップリングにより、新規 **FOBTzE** 骨格を有する目的のポリマー **PFOBTzE4T** の合成に成功した (図 2)。

合成したポリマーの数平均分子量を高温 GPC により算出したところ、**PFOBTzE4T** は 33.5 kDa であった。また、興味深いことに、**PFBTzE4T-O10HD** の合成スケールを 2 倍とし、反応をおこなったところ、数平均分子量が 54.3 kDa まで向上した。これは、反応スケールの増加に伴い、モノマーの仕込み比をより正確に 1:1 とできたことに起因すると考えている [8]。ポリマーの分子量は、薄膜構造や太陽電池特性に大きな影響を及ぼす。これまでの研究から、高分子量であるポリマーであるほど、適切な薄膜構造を形成し、高い変換効率を示すため [9]、以降の基礎物理化学特性や太陽電池特性の評価には 54.3 kDa の高分子量体を用いた。

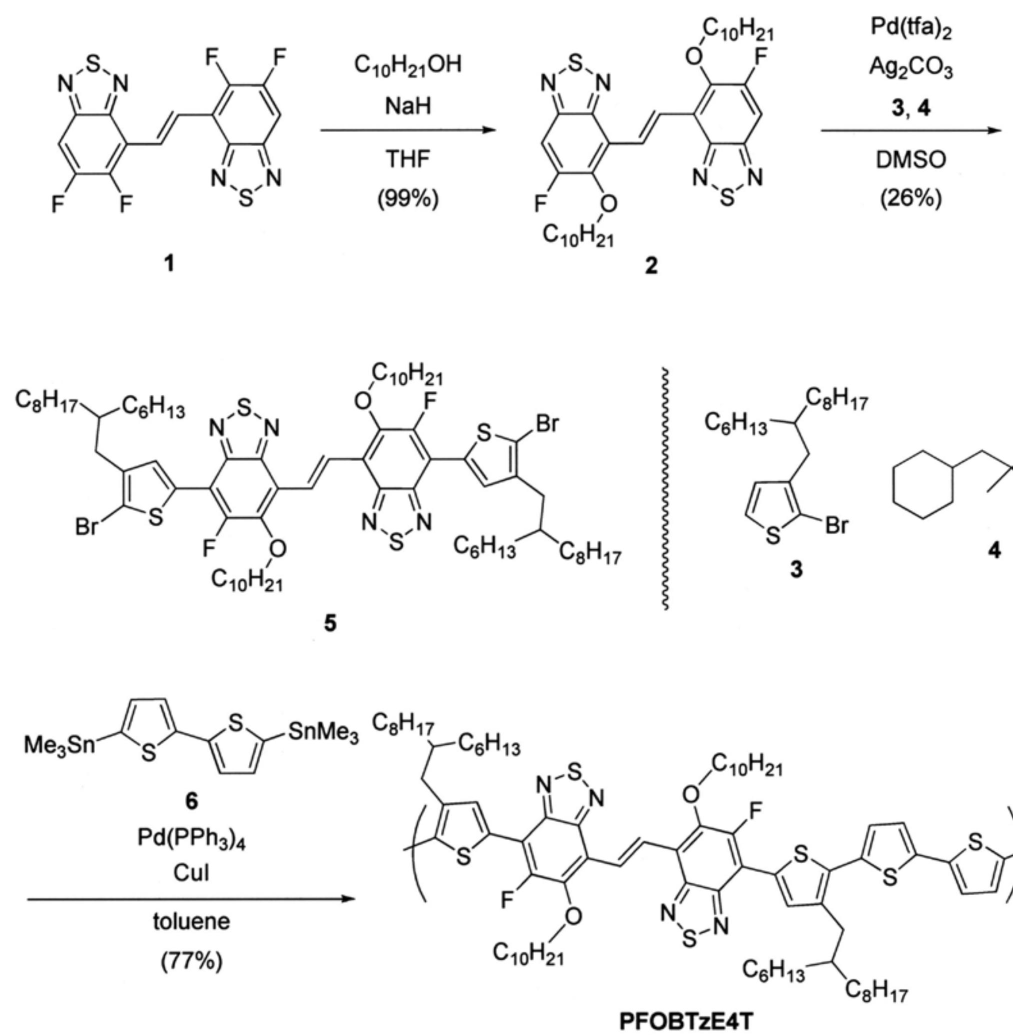


図 2. 本研究で目的とするポリマー **PFOBTzE4T** の合成

続いて、合成した **PFBTzE4T-O10HD** (M_n = 33.5 kDa) の紫外－可視吸収スペクトルを測定した (図 3a)。まず、室温のクロロベンゼン溶液中におけるスペクトルを測定したところ、610 nm 付近に極大吸収を持つブロードな吸収が得られた。この溶液を約 80 °C 付近まで加熱したところ、吸収極大は 570 nm 付近までブルーシフトした。このことから、合成した **PFOBTzE4T** は室温溶液中で凝集していることがわかる。さらに、薄膜における紫外－可視吸収スペクトルを測定したところ、吸収極大が 630 nm 付近までレッドシフトし、690 nm 付近に明確なショルダーピークが観測された。この結果から、合成した **PFOBTzE4T** は薄膜中で規則的に配列した構造を形成していることが示唆される。このことから、アルコキシ基を導入しても十分に強い分子間相互作用を維持していることが分かった。また、吸収端から見積もったバンドギャップは 1.60 eV であった。

続いて、サイクリックボルタンメトリー法により、合成したポリマーの HOMO および LUMO レベルの算出をおこなった (図 3b)。得られた酸化波および還元波のオンセット電位から算出した HOMO および LUMO レベルはそれぞれ −5.23 eV および −3.54 eV であり、以前合成したアルコキシ基を導入していないポリマーよりもそれぞれ約 0.1 eV 程度 HOMO および LUMO レベルが上昇した [4]。これは強い電子供与性のアルコキシ基を導入したことで **FOBTzE** 骨格の電子親和力が低下したことに起因すると考えている。

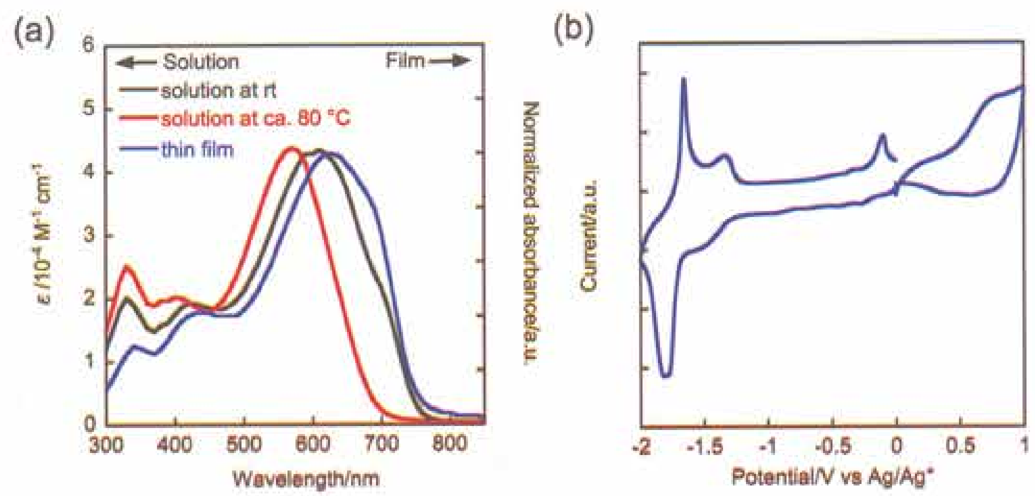


図 3. 合成したポリマー **PFOBTzE4T** の (a) 紫外－可視吸収スペクトルおよび (b) 薄膜のサイクリックボルタモグラム

続いて、得られたポリマーを p 型半導体とし、n 型半導体に可溶性フラーレン誘導体である $PC_{61}BM$ を用いて典型的な太陽電池素子を作製した (図 4a、デバイス構造：ITO/ZnO/polymer:n-type material/MoO_3 (6 nm)/Ag (50 nm))。洗浄した ITO (透明電極) 基板上に別途調整した酸化亜鉛前駆体溶液をスピンコートした。その後、基板を 200 °C で加熱することにより、ゾルーゲル法による酸化亜鉛薄膜を作製した。室温まで冷却後、ポリマーとフラーレン誘導体を含むクロロベンゼン溶液に、1 vol% のジフェニルエーテルを添加し、100 °C で加熱した溶液を酸化亜鉛薄膜上にスピンコートすることで光活性層を作製した。最後に、三酸化モリブデン (MoO_3) および銀電極を順に真空蒸着することで、太陽電池素子を作製した。室温、不活性雰囲気下、擬似太陽光照射下 (AM 1.5 G, 100 mW cm^{-2}、図 4b) において素子の特性を評価したところ、最大で 4.52% (J_{sc} = 9.04 mA cm^{-2}, V_{oc} = 0.74 V, FF = 0.68) の変換効率を示した。このように低い特性を示した一つの要因は、以前のポリマーと比較して、HOMO レベルが 0.1 eV 程度上昇しているため、開放電圧 (V_{oc}) が 0.1 V 程度低下したためである。また、ポリマーの溶解性が高く、分子間相互作用が弱いために、ポリマーの結晶性が低下し、n 型半導体と混合した薄膜において不適切な相分離構造を形成したことが大きな要因と考えている。一般に、有機薄膜太陽電池では、p 型半導体と n 型半導体を混合した溶液を基板に塗布することで光発電層を作製する。これをバルクヘテロ接合層といい、用いる p 型半導体と n 型半導体の溶解性の差や結晶性、両者の相溶性など様々なパラメータによって取りえる相分離構造が大きく異なってくる [10]。理想的には、用いる p 型半導体と n 型半導体がそれぞれ 20-40 nm 程度のドメインを形成した場合であるが、溶解性が高く、分子間相互作用が弱い場合には不適切な相分離構造を形成する傾向にある。実際に、原子間力顕微鏡 (AFM) 測定から本研究で作製した太陽電池素子は不適切な相分離構造を形成しており、効果的な電荷分離が阻害され、低い変換効率を示したと考えている。しかしながら、合成したポリマーの分子間相互作用が弱い大きな要因は、可溶性側鎖がかさ高く、ポリマー主鎖同士の相互作用を抑制しているためである。現段階で溶解性は十分であるため、分子間相互作用を高めることが今後の課題である。

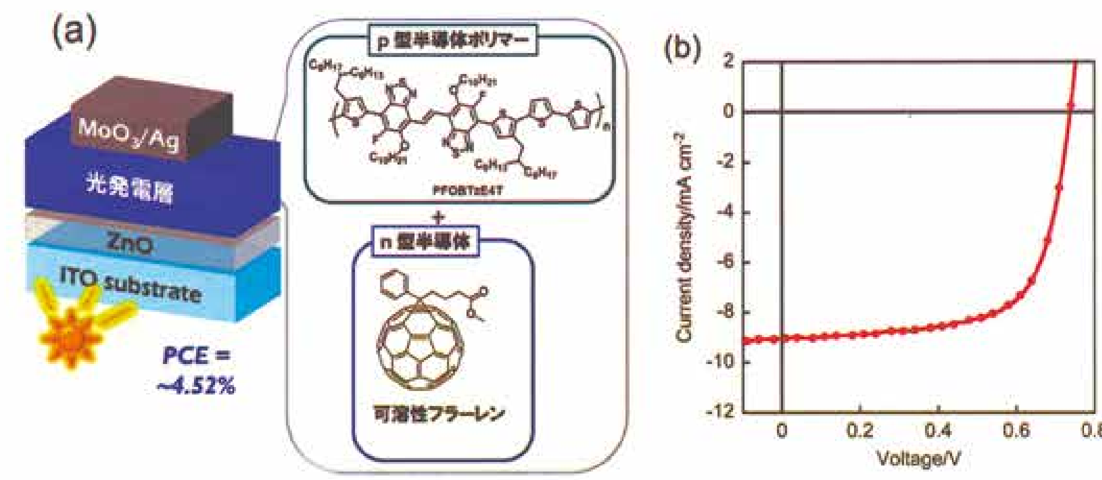


図 4. (a) 作製した太陽電池素子の構造および (b) 電流密度－電圧特性

【結論】

本研究では、高性能太陽電池を実現する新材料を開発するため、われわれが独自に開発してきた **FBTzE** 骨格にアルコキシ基を導入した新規 p 型半導体ポリマー **PFOBTzE4T** の開発をおこなった。種々合成条件を検討した結果、これまでに合成手法を確立していた **FBTzE** を出発原料とし、わずか 3 ステップにて新規ポリマーの合成に成功した。合成したポリマーを p 型半導体として用い、作製した太陽電池素子を作製したところ、以前のポリマーよりも低い 4.52% の変換効率を示した。これは、HOMO レベルが上昇したことで開放電圧が低下したことのほか、不適切な相分離構造の形成により効果的な電荷分離が阻害され、電流への変換効率が低下したためである。今回合成したポリマーの溶解性は十分であるため、今後は分子間相互作用を高め、HOMO レベルを低下できる分子修飾により、さらなる高性能化を目指す。

【謝辞】

本研究を遂行するにあたり、多大なるご支援をいただきました公益財団法人八雲環境科学振興財団に深く感謝申し上げます。

【参考文献】

(1) S. Li, L. Ye, W. Zhao, H. Yan, B. Yang, D. Liu, W. Li, H. Ade, J. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7159.
(2) J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, H. Yan, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 15027.
(3) K. Kawashima, T. Fukuhara, Y. Suda, Y. Suzuki, T. Koganezawa, H. Yoshida, H. Ohkita, I. Osaka, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10265.
(4) Y. Asanuma, H. Mori, R. Takahashi, Y. Nishihara, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 905.
(5) H. Mori, R. Takahashi, K. Hyodo, S. Nishinaga, Y. Sawanaka, Y. Nishihara, *Macromolecules* **2018**, *51*, 1357.
(6) G. P. Kini, S. K. Lee, W. S. Shin, S.-J. Moon, C. E. Song, J.-C. Lee, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 18585.
(7) Y. Tanji, N. Mitsutake, T. Fujihara, Y. Tsuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10314.
(8) B. Carsten, F. He, H. J. Son, T. Xu, L. Yu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1493.
(9) H. Mori, S. Hara, S. Nishinaga, Y. Nishihara, *Macromolecules* **2017**, *50*, 4639.
(10) L. Ye, B. A. Collins, X. Jiao, J. Zhao, H. Yan, H. Ade, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *30*, 1703058.

食品製造装置表面のリン酸塩コーティングによるタンパク質汚れの低減と易洗浄化
Reduction of proteinaceous soilings and the cleaning facilitation of the cleaning by the surface coating with phosphate

岡山大学大学院自然科学研究科化学生命工学専攻
今村　維克

1．はじめに

食品製造・加工プロセスにおいて大量に調理・加工される素材の多くは，タンパク質を高濃度に含んでおり，これを加工する装置や器具表面にはタンパク質を主とする『汚れ』が付着する．この『汚れ』が製造装置内に残留すると，製造装置の機能を低下させるだけでなく，製品への異物（汚れ物質）の混入や雑菌の繁殖により製品品質を致命的に低下させる．そのため，製造装置の洗浄は食品製造プロセスにおいては極めて重要な操作である．しかし，タンパク質と言った有機物質はステンレスなどの金属表面に対して高い吸着性を有しているため，その除去は容易ではない．実際には，高温に熱したアルカリ水や莫大な洗浄剤と時間を要して，やっと，タンパク質の吸着残留量を検出限界以下まで下げているのが現状である [1, 2]．ここで，洗浄に要する洗剤および水量（さらに水を加熱する熱量）は，汚れの付着量とともに増加する．従って，そもそもタンパク質汚れの発生を低減することができれば，洗浄に要するエミッションは格段に低減できる．しかし，食品は製品設計の段階で成分や pH が規定されてしまうため，タンパク質汚れの抑制を目的とした成分や pH の調整は不可能である．

一方，これまでの予備的な研究の結果，緩衝液中のリン酸イオンがステンレス表面に吸着しやすいことが示唆されている．また，形成したリン酸吸着層は表面を親水化することから，タンパク質などの親水性物質の付着を低減するとともに脱離を促進する可能性が考えられる．本研究ではまず，リン酸イオンのステンレス表面への吸着特性を調べるとともに，タンパク質の脱離挙動，とくに外部電場共存下におけるタンパク質の脱離挙動について調査した．

2．方法

2．1．実験材料

吸着金属表面として，主に SUS316L（50x30x2 mm）製基板を用いた．全ての試料基板表面はバフ#400 程度の鏡面研磨を施した．試料平板は（リン酸イオンおよびタンパク質吸着）実験に用いる前に，0.1 M NaOH 中，121℃（オートクレーブ使用）で洗浄を行った[3,4]．また，コーティングおよびタンパク質吸着実験に用いた試料平板は H_2O_2-電気分解洗浄[5,6]により再生し，繰り返しに実験に使用した．タンパク質としては以下のものを用いた．

Table 1　実験に使用したタンパク質

タンパク質	分子量(×10^3)	等電点	製造会社	由来
Bovine Serum Albmin	66	4.7-4.9	Sigma Aldrich	ウシ血清

本実験で用いた試薬は全てreagent gradeであり，使用に際し，再精製は行わなかった．

２．２．金属表面へのリン酸イオンコーティング

試料平板へのリン酸イオンの吸着は次のようにして行った[6,7]．まず，エリプソメータに設置した電解槽(Fig. 1)を 10~100 mM リン酸ナトリウム緩衝液（pH 5-7）で満たし（550 mL），試料平板を電解槽に設置した．このとき試料平板の向きおよび位置はレーザーの入射角が 60°, 20 mM KCl 水溶液との接触面積が 12.5 cm^2 になるように調整した．試料平板にはポテンショスタット（北斗電工（株），HSV-100）を用いて所定の電位（-0.4~+0.2 V vs Ag/AgCl）を印加した[8,9]．このとき対極および参照電極としてそれぞれ白金電極と Ag/AgCl 電極を用いた．リン酸イオンの吸着量は吸着層の厚み（屈折率としてタンパク質の値を使用）としてエリプソメータ（溝尻光学工業所，DVA-36LDS）で経時的に測定した．

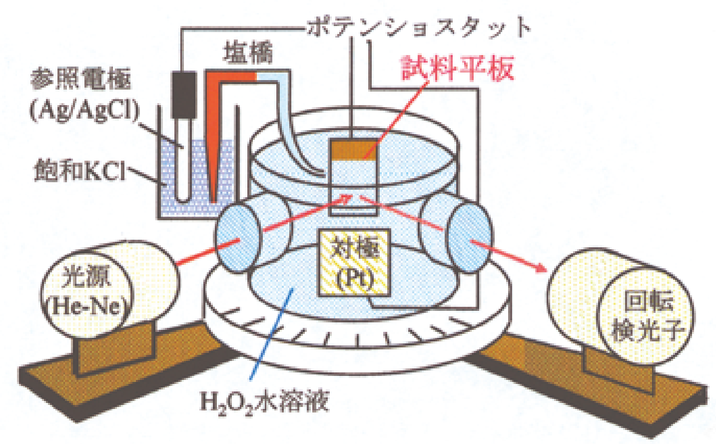


Figure 1.　吸着量測定装置（エリプソメータ）
（波長：633 nm，入射角：60°）

また，タンパク質（BSA）の吸着・脱着も上記装置を用いて行った（20 mM KCl 中，pH 5.8）．

２．３．フーリエ変換赤外分光分析

ステンレス表面上におけるリン酸コート層および吸着タンパク質は高感度反射−フーリエ変換赤外線分光分析(RA-IR)により測定した．RA-IR の測定には，米国 Nicolet 社製 FT-IR Magna 560 と米国 SpectraTech 社製高感度反射測定用アクセサリーFT-80 を用い，測定条件はスキャン回数 128，分解能 4 cm^{-1} とした．

３．結果と考察

３．１．リン酸コーティング

異なる pH に調整した 10 mM リン酸緩衝液中に試料平板を浸したときのリン酸（ナトリウム）の吸着過程を Fig. 2 に示す．このとき基板表面は自然電位であり（外部電場を印加していない），その値は+0.1 V vs Ag/AgCl から-0.01 V まで低下していった．吸

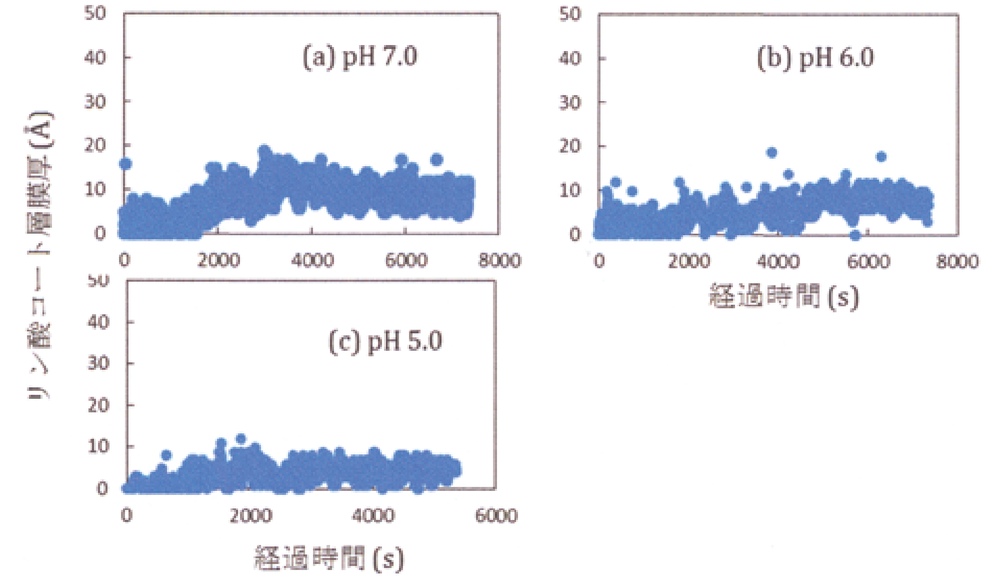


Figure 2. リン酸コート層形成過程の測定結果
10 mM リン酸緩衝液 (a) pH 7.0, (b) pH 6.0, (c) pH 5.0
自然電位 水温25±2° C

着層の厚みは pH の増加とともにわずかずつ増加する傾向が見られ，pH 7 では 10 Å 程度となった．この値はほぼ，単分子吸着層に相当すると考えられる．

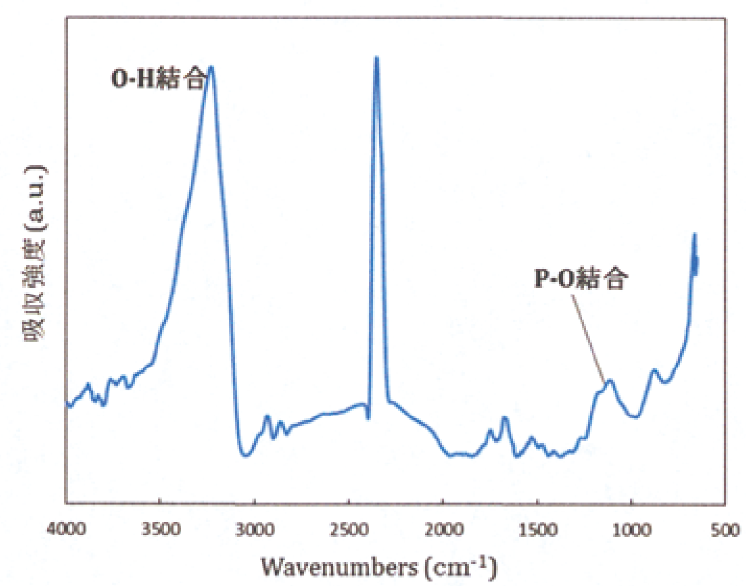


Figure 3. リン酸緩衝液（10 mM, pH 7）に浸漬後のステンレス平板表面のIRスペクトル（高感度反射法により測定）

リン酸コーティング後のステンレス表面の IR スペクトルを測定した（Fig. 3）ところ，1100 cm^{-1} 近傍にリン酸イオン特有の吸収が認められた．これよりリン酸緩衝液中における吸着種の主成分はリン酸塩であることが分かった．また，3400 cm^{-1} 近傍に水酸基に起因する大きな吸収が見られた．これはリン酸コーティングにより表面が強く親水化したためであると考えられる．

弱酸性～中性水溶液中に置いてステンレス表面はやや正電荷を帯びている（>OH⇔>OH_2^+）[10,11]。これより，リン酸イオンの吸着メカニズムとしてこのカチオン性官能基との静電気引力が考えられる。そこで，基板表面に正電荷（+0.2 V vs Ag/AgCl）を

印加することで，リン酸吸着層がどのように変化するか調べた（Fig. 4）．これより，リン酸吸着層の厚みが 20 Å 程度に増加した．

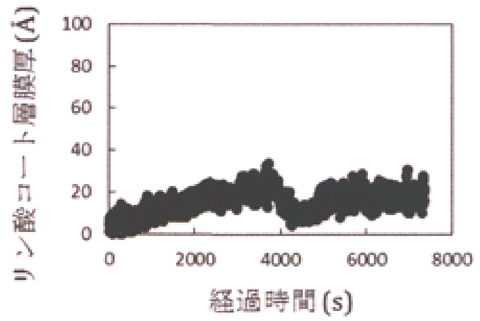


Figure 4. リン酸コート層形成過程の測定結果
10 mM リン酸緩衝液 pH 7.0, +0.2 V vs Ag/AgCl を印加, 水温25±2° C

これらリン酸コーティングを施した基板のリンス実験を行った．しかし，外部電場を印加した場合も含めて（外部電場解除した後も），顕著な脱離は認められなかった．イオンの局在により，基板表面の電荷の偏りが固定化した可能性が考えられる．

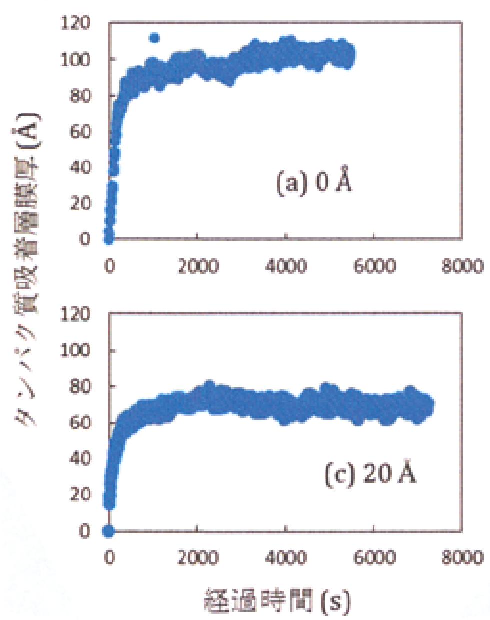


Figure 5. リン酸コート層へのタンパク質吸着過程測定結果
20 mM KCl溶液 BSA 10 µg/mL, 自然電位, 水温25±2° C

３．２．リン酸コーティングがタンパク質吸着量に及ぼす影響

Fig. 5にそれぞれ0, 10, 20 Å リン酸吸着層を固定化した試料平板に対するタンパク質の吸着挙動を比較した（Fig. 5）．これより，bare なステンレス表面には 100 Å 程度タンパク質が吸着したが，リン酸コーティングにより 20~30%低減することがわかった．また，吸着開始時の立ち上がりが顕著に緩やかになることが分かった．リン酸コーティングの厚みの影響は本実験の範囲では顕著では無かった．

タンパク質分子は吸着により構造を変化させ，とくに内部の疎水性領域を基板表面に接触させることで吸着を不可逆化させる．これに対し，表面をリン酸コーティングにより親水化することで吸着タンパク質の構造変化を阻害し，吸着の不可逆化を阻害している可能性が考えられる．

３．３．リン酸コーティングした基板表面からのタンパク質の脱離

Fig. 6 にリン酸コーティングからタンパク質吸着，そして，外部電場印加によるタンパク質の脱離までの一連の過程を測定した結果を示す．これより，負電位の印加により吸着したタンパク質がリン酸コーティングもろとも脱離していることがわかる．つまり，リン酸コーティングはタンパク質の洗浄除去にも利用できる可能性が示唆された．

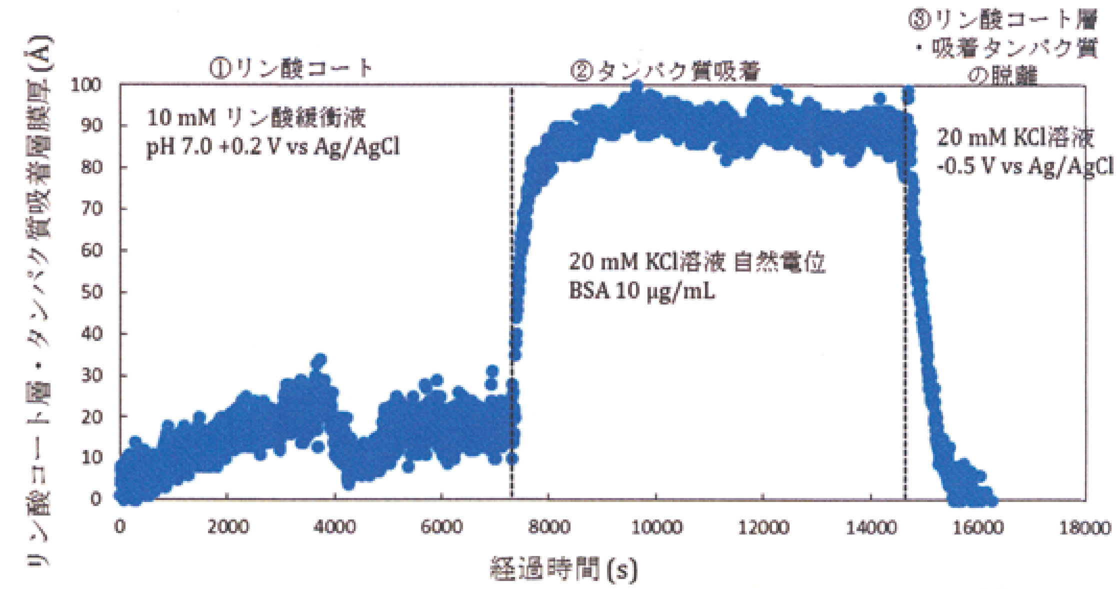


Figure 6. リン酸コーティング→タンパク質吸着→外部電場による洗浄

４．まとめ

リン酸塩水溶液（緩衝液）においてステンレス表面にリン酸を主成分とする吸着層が形成することが示された．その吸着層は中性側で顕著となり，また，ステンレス表面に正電位を印加すると吸着量が増加する傾向が見られた．この表面へのモデルタンパク質の吸着は 20%程度低減することが分かった．また，タンパク質が吸着した表面に負電位を印加するとタンパク質の完全な脱離が認められた．このとき，リン酸コート層も消失していることから，タンパク質が吸着しているリン酸コート層ごと脱離することでタンパク質の完全な脱離が外部電場のみで実現したものと考えられる．

現在，リン酸コート層の厚みをさらに増加させる新規な技術を見出し，コート層の厚みがさらに厚くなった場合のタンパク質吸着および脱離特性について検討している．今後，より高度にタンパク質吸着を抑制するとともに，より容易にタンパク質の完全脱離を可能にする条件を検討している．

５．引用文献

[1] 今村維克，崎山高明，中西一弘 (2001) 食品製造プロセスにおける洗浄技術の現状と展望．実用産業情報，第 **24** 号，15-21 頁

[2] 今村維克 (2007) 過酸化水素−電気分解洗浄技術の開発．食品工業，Vol. 50, No. 14, pp. 27-35

[3] Sakiyama, T., Tanino, K., Urakawa, M. et al. (1999) Adsorption characteristics of tryptic fragments of bovine beta-lactoglobulin on a stainless steel surface. *J. Biosci. Bioeng.*, 88: 536-541.

[4] Imamura, K., Tada, Y., Tanaka, H. et al. (2001) Cleaning of a stainless steel surface fouled with protein using a UV-H_2O_2 technique. *J. Chem. Eng. Japan*, 34: 869-877.

[5] Imamura, K., Tada, Y., Tanaka, H. et al. (2002) Removal of proteinaceous soils using hydroxyl radicals generated by the electrolysis of hydrogen peroxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 250: 409-414.

[6] Imamura, K., Sakiyama, T., and Nakanishi, K. (2002) In situ analysis of the removal behavior of protein adsorbed on a titanium surface by H_2O_2-electrolysis treatment. *Langmuir,* 18: 8033-8039.

[7] Imamura, K., Watanabe, I., Sakiyama, T. et al. (2006) Effects of the supporting electrolyte on the kinetics of the removal of proteins adsorbed on a stainless steel surface by H_2O_2-electrolysis. *Langmuir*, 22: 7035-7040.

[8] Ei Ei Htwe, Nakama, Y., Tanaka, H., Imanaka, H., Ishida, N., and Imamura, K. (2016) Adsorption of lysozyme on base metal surfaces in the presence of an external electric potential, *Colloids Surf. B,* 147: 9–16.

[9] Ei Ei Htwe, Nakama, Y., Yamamoto, Y., Tanaka, H., Imanaka, H., Ishida, N., and Imamura, K. (2018) Adsorption characteristics of various proteins on a metal surface in the presence of an external electric potential, *Colloids Surf. B,* 166: 262–268.

[10] Parks, G. A. (1965) The electric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.,* 65: 177–198.

[11] Kittaka, S. (1974) Isoelectric point of Al_2O_3, Cr_2O_3 and Fe_2O_3. I. Effect of heat treatment, *J. Colloid Interface Sci.*, 48: 327-333.

研究区分：　一般研究

廃棄物処分場における工学障壁材料としてのベントナイトの膨潤・遮水特性の熱力学モデルに関する研究

A Study on Thermodynamic Model of Swelling and Water Blocking Properties of Bentonite as an Engineered Barrier Material in Waste Repository

岡山大学　大学院自然科学研究科(工)
准教授　佐藤 治夫

1.　はじめに

我が国における高レベル放射性廃棄物は、地下 300m 以深に坑道を掘削し、人工バリアと天然バリアを組み合わせた多重バリアシステムにより数万年超の長期に亘り安全性を確保する。この処分方法は地層処分と呼ばれ、高レベル放射性廃棄物の処分については、米国を始め、英国、カナダ、フランス、フィンランド、スウェーデン、スイス、ドイツ、ベルギー、スペイン、イタリアなど、深度や岩盤の種類などが異なるものの、世界各国で研究されている。高レベル放射性廃棄物は、原子力発電所で発生した使用済燃料を再処理工場においてU(ウラン)やPu(プルトニウム)を分離した後の残留廃液であり、多くの核分裂生成物を含有することから、我が国では熔融炉においてガラス原料と共に混合溶解され、安定なガラス固化体とされた後、地上施設において、核分裂生成物の減衰と冷却のため、30～50 年程度貯蔵される。その後、地下 300m 以深に地層処分される計画である。

ガラス固化体は、そのまま地下に埋設される訳ではなく、坑道を掘削し、人工バリアと天然バリアを組み合わせた多重バリアによって長期に亘り保護される。図 1 に多重バリアシステムを示す。ガラス固化体は、オーバーパックと呼ばれる金属容器に封入され、更にその外側は圧縮成型された緩衝材と呼ばれる天然の粘土(ベントナイト)が配置される。その外側は天然の岩盤であり、ガラス固化体から緩衝材までを人工バリア、その外側の岩盤を天然バリアと言う。

廃棄物を埋設後、周囲からは地下水が侵入し、緩衝材と接触すると膨潤(膨れること)することで隙間がシールされると共に、水の流れは抑制される。水は緩衝材中を拡散によりゆっくりと移動し、やがてはオーバーパックと接触する。その後、オーバーパックを腐食させ、ガラス固化体と接触すると放射性核種の浸出が始まる。放射性核種は緩衝材中を拡散によって移動するが、その過程で吸着などの効果により遅延し、岩盤に達するまでに多くの時間が掛かる。この過程で放射性核種は半減期により減衰することが期待されており、人工バリアはそれらを想定した設計を行っている。これら人工バリア材料のうち、緩衝材には多くの役割が期待されている。本研究は、人工バリア材料のうち、緩衝材に着目し、地下水の侵入から飽和までの一連の挙動について取扱う。

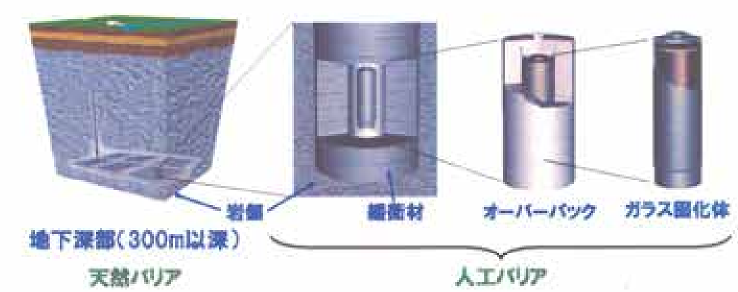


図 1　高レベル放射性廃棄物の地層処分における多重バリアシステムの概念

ガラス固化体は、埋設される時点で、100°C 以下を想定しているが、含まれる核分裂生成物からの崩壊熱により、減衰するまでは外側よりも温度が高いため、埋設後は外側に

向かって熱の移動が発生することから、緩衝材中で温度分布が形成されると考えられる。逆に、外側からは地下水が侵入することから、飽和までの過程では水分分布が形成される。更に、緩衝材は水と接触すると膨潤する性質があり、隙間を埋める他、膨潤応力（圧力）を発現するため、水分分布の形成過程で膨潤応力分布も発生することが考えられる。このように、廃棄物の埋設後、地下水が飽和する過程では、これら熱（T）、水（H）、応力（M）が同時に連動したプロセスが発生することから、これらの連成解析が必要である。

これまでの研究において、熱の移動については、緩衝材に対する含水比や乾燥密度をパラメータとした熱伝導率の測定が行われている(1)。また、水の移動については、透水係数の測定や水分拡散係数の測定の他、液状水と水蒸気混合系での移動モデルなどが報告されている(2)。更に、膨潤応力については、飽和及び不飽和条件での実測データ(3)の他、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイト（特に Na 型モンモリロナイト）表面の水の熱力学データと熱力学理論に基づくモデルの開発が進みつつある(4)。

本研究では、人工バリアを構成する緩衝材中の熱の移動に伴う温度分布、地下水の移動に伴う水分分布、更にそれらの変遷に伴う膨潤応力分布の変遷について、T-H-M 連成現象を解析するためのモデルを構築した。

2. 緩衝材としてのベントナイト

2.1 ベントナイトの性質と機能

ベントナイトが処分場の緩衝材として期待される主な性質は、止水性・自己シール性、膨潤性、力学的緩衝性、化学的緩衝性、核種移行遅延性など様々である。止水性は、水の動きを抑制する性質であり、物質移動を拡散場にする重要な機能である。自己シール性は、人工バリアを地下に設置した際に生じる坑道壁面との隙間などを閉塞させる性質であり、止水機能にもつながる重要な性質である。これらの性質は、ベントナイトが水と接触すると膨潤する性質、即ち、膨潤性によって引き起こされる。力学的緩衝性は、水分を吸収・排水することで膨潤応力を制御する性質であり、オーバーパックと岩盤との力学的バランスを緩衝する。化学的緩衝性は、ベントナイトに含有される方解石（カルサイト）や黄鉄鉱（パイライト）などの可溶性鉱物の溶解により、pH や間隙水組成を一定の範囲に制御（緩衝）する性質である。最後に、核種移行遅延性は、ガラス固化体から浸出してきた放射性核種を吸着（収着）させることで移動を抑制する性質であり、移動を遅延させる。ベントナイトはモンモリロナイトと言う粘土鉱物が主成分であり、これらの主たる性質はモンモリロナイトの性質に起因するところが大きい。

2.2 ベントナイトの膨潤応力に関する熱力学モデル

ベントナイトの膨潤は、モンモリロナイトの層間中に存在する陽イオンの水和・溶媒和エネルギーを駆動力として層間に水分子が選択的に侵入することで発生する。従来の研究から、モンモリロナイト表面近傍の水の活量は自由水よりも低いことが報告されている。著者らは、近年の研究で、Na 型モンモリロナイト結晶表面近傍の水の活量について、蒸気圧法により、含水比と温度をパラメータに取得し、含水比に対する相対部分モル Gibbs の自由エネルギーの関係式を導出した。図 2 に Na 型モンモリロナイトの含水比に対する水の相対部分モル Gibbs の自由エネルギー（dG_{H2O}）の実測値(5)を過去の文献値(6)と共に示す。この研究において、水の活量及び Gibbs の自由エネルギーと含水比との関係にモンモリロナイトの比表面積（約 800m^2/g）を考慮して、モンモリロナイト表面から影響を受けている水は水分子 2 層以内の領域であることが分かり、全て層間水であることが明らかとなった。

この Gibbs の自由エネルギーの変化は、熱力学理論を適用すると、飽和前後の膨潤エネルギー

の変化に等しいと考えることができ、水の比容積（1mol 当たりの体積）が一定であるとすれば、飽和前後の Gibbs の自由エネルギーの変化から飽和条件での膨潤応力を求めることができる。本研究における一連の解析において、緩衝材の飽和条件での膨潤応力は、ベントナイト中のモンモリロナイト含有率を考慮して、汎用性の高いこの熱力学モデルに基づいて解析した。

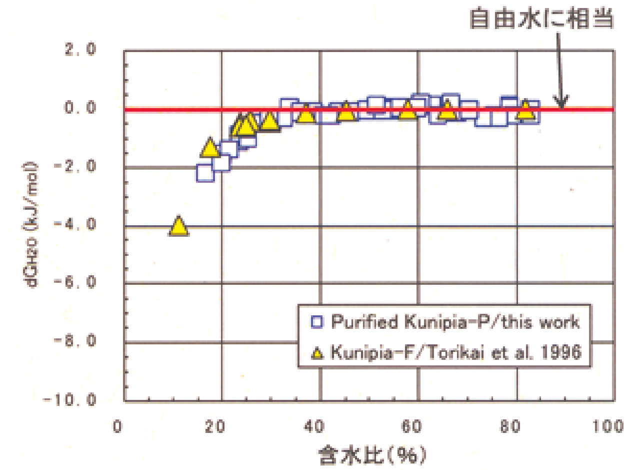


図 2　Na 型モンモリロナイトの含水比に対する水の相対部分モル Gibbs の自由エネルギーの実測値

□：クニピア P（本研究）(5)

△：クニピア F：モンモリロナイト含有率 95wt% 以上（文献値）(6)

3. 熱（T）－水（H）－応力（M）連成解析

熱-水-応力（T-H-M）連成現象の解析に当たり、図 3 に示すような緩衝材半径方向の外側からの地下水の浸潤は、含水比と温度の変化に起因する拡散現象と見なし、Fick の法則に基づく円筒半径方向の一次元拡散方程式を用いて解析した。解析は、数値解析法の 1 つである差分法（陽解法）により、温度分布については、オーバーパック表面（半径 41cm）から岩盤の深さ 2m 程度（半径 333cm）まで、水分分布と膨潤応力分布については、オーバーパック表面（半径 41cm）から緩衝材外側（半径 111cm）まで解析した。

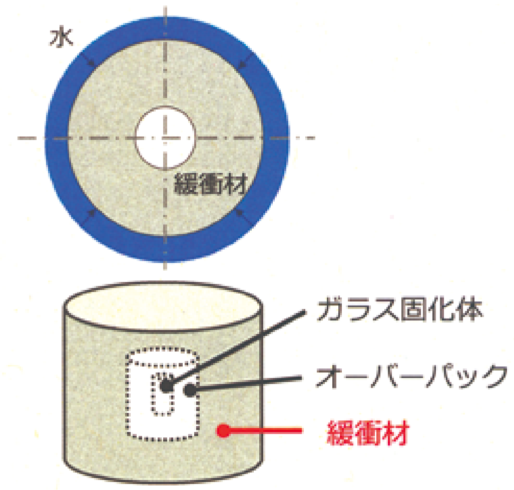


図 3　人工バリアの断面図（中心からガラス固化体、オーバーパック、緩衝材、岩盤）

解析条件を表 1 に示す。解析条件のうち、岩盤内の熱拡散係数については、実測値との比較を考慮し、先新第三紀堆積岩（泥岩/凝灰質岩）に対する熱伝導率、乾燥密度、比熱から設定した。また、緩衝材中の熱拡散係数については、ベントナイトに対する熱伝導率の実測値から、乾燥密度と比熱を考慮して設定した。次に、水分拡散係数については、ベントナイトの各乾燥密度（1.6 及び 1.8Mg/m^3）に対して、液状水と水蒸気の二相移動形態による含水比と温度との関係に関する実験式を適用し、また、温度勾配による影響については、水分拡散係数の温度依存性に関する実験式を連成的に適用した。続いて、膨潤応力について、飽和条件での膨潤応力は、上記の熱力学モデルから算出し、不飽和条件での膨潤応力は、不飽和条件での実測データと熱力学モデルから算出した飽和条件での膨潤応力に基づき、膨潤応力と含水比との関係を導出し、解析に適用した。更に、膨潤応力の温度依存は、サクションと温度との関係に関する実測データから導出し、解析に適用した。

4. 解析結果及び考察

4.1 温度分布の変遷

図 4 に乾燥密度 1.6Mg/m^3（オーバーパック表面温度 70°C、初期岩盤温度 25°C）に対する緩衝材と岩盤内の温度分布の変遷の解析結果の例を示す。熱の移動は速く、10 日後には 70cm の厚さの

緩衝材を挟んで岩盤まで温度の影響を受けることが分かる。同様な傾向は、日本原子力研究開発機構幌延深地層研究センター(北海道幌延町)の地下 350m で平成 26 年(2014 年)12 月から実施されている人工バリアの原位置試験(堆積岩(新第三紀泥岩)中で解析と同じスケールで実施)においても得られている(図 5 参照)[7]。即ち、熱源としてヒーターを用いた実規模スケールの人工バリア挙動試験において、10 日後には緩衝材外側の温度が上昇し始めたことが観測されている。従って、温度分布の変遷について、概ね再現できていると言える。

表 1 解析条件

オーバーパック半径	r_1 [cm]	41	
緩衝材半径	R [cm]	111	
岩盤までの距離	R_B [cm]	333	
ケイ砂混合重量比	[%]	30	0
乾燥密度	ρ_d [Mg/m^3]	1.6	1.8
初期含水比	ω_0 [%]	7	6
飽和含水比	ω_s [%]	25	18.5
岩盤内部温度	T_B [℃]	25, 45	
オーバーパック表面温度	T_O [℃]	70, 98	
水分拡散係数	D_W [m^2/s]	$e^{-\frac{2370}{T+273.15}-14.4}$	$e^{-\frac{6870}{T+273.15}-0.543}$
熱拡散係数(緩衝材)	D_{TO} [m^2/s]	8.26×10^{-7}	9.20×10^{-7}
熱拡散係数(岩盤)	D_{TB} [m^2/s]	9.30×10^{-7}	
半径方向刻み幅	Δr [cm]	7	
刻み時間ステップ幅	Δt [s]	1800	

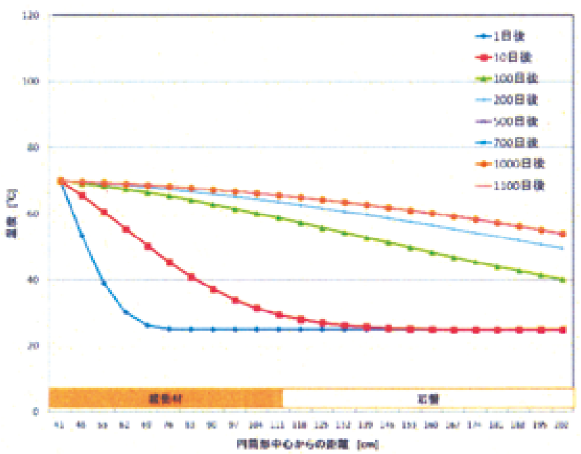


図 4 緩衝材と周辺岩盤内の温度分布の変遷の解析結果の例(乾燥密度 1.6Mg/m^3, オーバーパック表面温度 70°C, 初期岩盤温度 25°C)

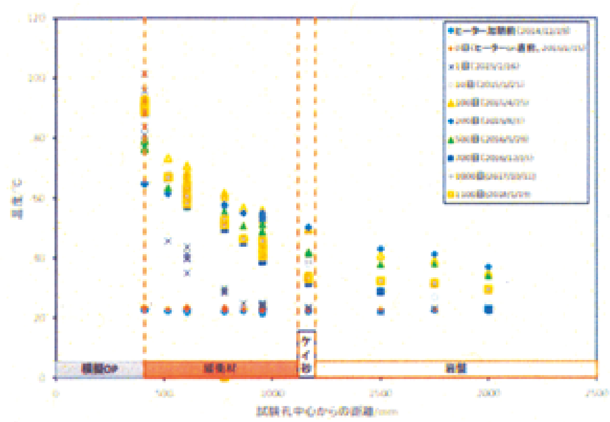


図 5 地下 350m で実施中の人工バリアの原位置試験における緩衝材と周辺岩盤内の温度分布の経時変化に関する測定データ[7]

4.2 含水比分布の変遷

図 6 に乾燥密度 1.6Mg/m^3(オーバーパック表面温度 98°C, 初期岩盤温度 45°C, 初期含水比 6%)に対する緩衝材中の含水比分布(半径 41cm, 76cm, 111cm の地点)の変遷の解析結果の例を示す。地下水が浸潤を始めて飽和(緩衝材内側の飽和度が 99%で飽和と設定)に至るまで、乾燥密度 1.6Mg/m^3 の条件では 14～18 年、乾燥密度 1.8Mg/m^3 の条件では 18～19 年とやや長くなるものの、概ね 15～20 年程度である。このような飽和に至るまでの長期に亘る実規模スケールの原位置試験は現実的には実施されたことがないため、直接比較することはできない。しかしながら、同じ規模の解析については、国のプロジェクトとして実施され報告された「第 2 次取りまとめ」(図 7 参照)[8]において同様な解析が行われており、解析条件を考慮するとほぼ整合している。よって、水分分布の変遷についても概ね再現していると考えられる。

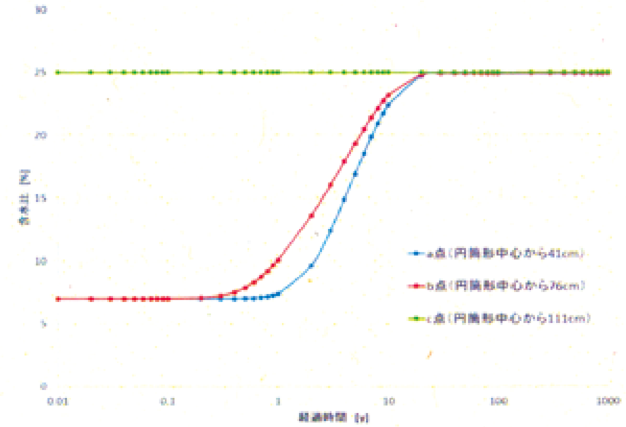


図 6 緩衝材中の含水比(半径 41cm, 76cm, 111cm の地点)の経時変化の解析結果の例(乾燥密度 1.6Mg/m^3, オーバーパック表面温度 98°C, 初期岩盤温度 45°C, 初期含水比 6%)

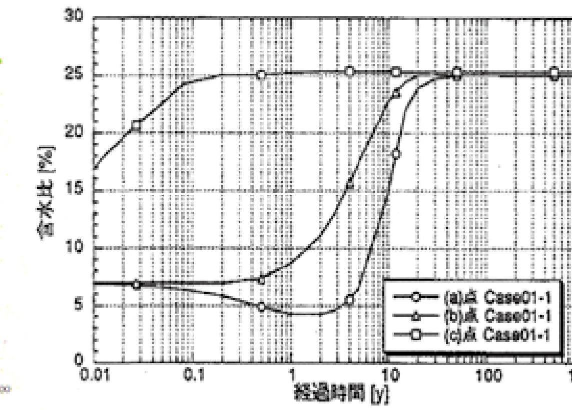


図 7 緩衝材中の含水比(半径 41cm, 76cm, 111cm の地点)の経時変化(「第 2 次取りまとめ」における解析結果[8])

4.3 含水比分布の変遷に伴う膨潤応力分布の変遷

図 8 に乾燥密度 1.6Mg/m^3(オーバーパック表面温度 70°C, 初期岩盤温度 25°C, 初期含水比 7%)に対する緩衝材中の膨潤応力分布(半径 55cm, 62cm, 90cm, 97cm の地点)の変遷の解析結果の例を示す。膨潤応力分布は含水比分布と連動し、緩衝材外側から中心方向に向かって減少する傾向を示し、飽和するに伴い均一になった。膨潤応力分布の経時変化についても、日本原子力研究開発機構深地層研究センターの地下 350m で平成 26 年(2014 年)12 月から実施されている人工バリアの原位置試験において実測データ(図 9 参照)[7]が得られており、飽和時の膨潤応力は異なるものの、概ね膨潤応力分布の変遷の傾向は一致した。この膨潤応力分布については、これまで、不飽和条件に対する実測の分布データは報告されておらず、地下水の浸潤過程で含水比分布の変化に伴って膨潤応力に分布があることが実測データとして示され、解析の妥当性が確認された。

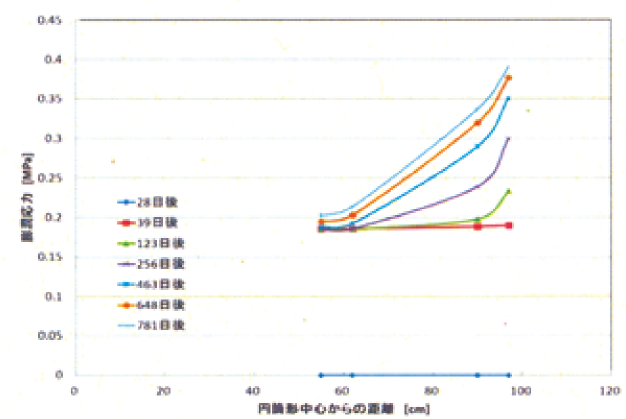


図 8 緩衝材中の膨潤応力分布(半径 55cm, 62cm, 90cm, 97cm の地点)の変遷の解析結果の例(乾燥密度 1.6Mg/m^3, オーバーパック表面温度 70°C, 初期岩盤温度 25°C, 初期含水比 7%)

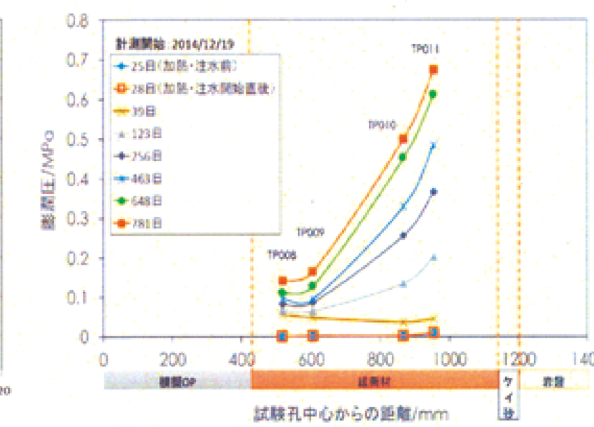


図 9 地下 350m で実施中の人工バリアの原位置試験における緩衝材中の膨潤応力分布(半径 55cm, 62cm, 90cm, 97cm の地点)の経時変化に関する測定データ(乾燥密度 1.6Mg/m^3)[7]

4. まとめ

本研究では、高レベル放射性廃棄物の地層処分において、人工バリアを構成する緩衝材中のガラス固化体からの熱の移動に伴う温度分布、岩盤からの地下水の移動に伴う水分分布（含水比分布）、更にそれらの変遷に伴う膨潤応力分布の変遷について、熱-水-応力（T-H-M）の連成現象を解析するためのモデルを構築することを目的に実施した。

その結果、温度分布、含水比分布、膨潤応力分布の変遷の傾向は、過去の解析結果や、現在、地下 350m の地下施設で実施されている原位置試験の実測データと概ね整合することが確認され、連成解析モデルの妥当性が示された。

本研究は、降水系地下水に対して実施したが、今後は、セメントと接触した地下水や塩水系地下水など、水質の影響を考慮した熱-水-応力-化学（T-H-M-C）の連成現象への展開の他、他の種類のベントナイト（層間陽イオンの異なるタイプのモンモリロナイトやモンモリロナイト含有率の異なるベントナイトなど）への応用を進める。また、この技術や知見は、産業廃棄物処分場の遮水材やバリア材の設計を始め、福島の除染廃棄物の最終処分場の遮水材やバリア材の設計などへの応用にも展開が期待できる。

謝辞

本研究成果の一部は、公益財団法人 八雲環境科学振興財団の研究助成金（平成 30 年度環境研究助成（一般））によって実施された。ここに、記して深く感謝の意を表します。

参考文献

(1) 菊池広人, 棚井憲治：幌延地下水を用いた緩衝材・埋め戻し材の基本特性（試験報告）, 核燃料サイクル開発機構技術報告書, JNC TN8430 2004-0005 (2005).
(2) 鈴木英明, 藤田朝雄, 菅野毅：緩衝材の水分ポテンシャルと水分拡散係数, 動力炉・核燃料開発事業団技術報告書, PNC TN8410 96-117 (1996).
(3) 鈴木英明, 藤田朝雄：緩衝材の膨潤特性（研究報告）, 核燃料サイクル開発機構技術報告書, JNC TN8400 99-038 (1999).
(4) H. Sato：Thermodynamic Model on Swelling of Bentonite Buffer and Backfill Materials, Physics and Chemistry of the Earth, Vol. 33, pp.S538-S543 (2008).
(5) H. Sato：Thermodynamic Understanding on Swelling Pressure of Bentonite Buffer, Proceedings of the International Conference on Nuclear Engineering (ICONE15), ICONE15-10207, 7 pages (in pdf format) (2007).
(6) Y. Torikai, S. Sato, H. Ohashi：Nuclear Technology, 115, pp.73-80 (1996).
(7) 日本原子力研究開発機構 幌延深地層研究センター：幌延深地層研究計画 平成 28 年度調査研究成果報告, 原子力機構技術報告書（平成 29 年 7 月（平成 29 年 8 月修正版））(2017).
(8) 核燃料サイクル開発機構：わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 －地層処分研究開発第 2 次取りまとめ－ 総論レポート, 核燃料サイクル開発機構技術報告書, JNC TN1400 99-020 (1999).

平成 30 年度 国際研究交流助成報告

9．平成 30 年度　国際研究交流助成報告

助成対象者	所　　属	参加会議	ページ
依　馬　　正	岡山大学大学院 自然科学研究科	10th International Conference on Porphyrin & Phthalocyanines (ICPP-10)	94
岩　崎　真　之	岡山大学異分野基礎 科学研究所	第 28 回有機金属化学国際会議	95

依 馬　　正

岡山大学大学院自然科学研究科

参加会議名	10th International Conference on Porphyrin & Phthalocyanines (ICPP-10)
主催団体名	Society of Porphyrins & Phthalocyanines
開 催 期 間	2018年7月1日～2018年7月6日
開　催　地	ミュンヘン（ドイツ）

表　　題

Metalloporphyrin Catalysts for the Conversions of CO_2 into Value-Added Chemicals

＜内容＞

Metalloporphyrin Catalysts for the Conversions of CO_2 into Value-Added Chemicals

Chihiro Maeda, Sota Sasaki, Kazuto Takaishi, Tadashi Ema

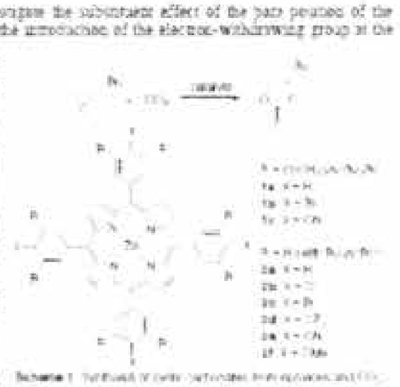
Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

Recently, we have developed a series of bifunctional metalloporphyrin catalysts such as 1a for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO_2 (Scheme 1).[1] The central metal ion and the Br⁻ ion act as a Lewis acid and a nucleophile, respectively, both of which cooperatively accelerate the reaction under the solvent-free conditions despite a ppm level of the catalyst.

To improve the catalytic activity, we decided to investigate the substituent effect of the para position of the benzene ring at the meso positions. We envisioned that the introduction of the electron-withdrawing group at the para position can enhance the Lewis acidity of the central metal ion, improving the catalytic activity. We initiated our study by examining a two-component catalytic system composed of tetraarylporphyrin Zn(II) complexes 2a–f and tetrabutylammonium bromide (TBAB). As a result, the catalytic activity increased in the order 2f < 2a < 2b < 2c < 2d < 2e (OMe < H < Cl < Br < CF_3 < CN).

In view of this advantage of the electron-withdrawing group at the para position, we prepared bifunctional porphyrin Zn(II) complexes 1b and 1c (Scheme 1). To our delight, the catalytic activity increased in the order 1a < 1b < 1c. In particular, 1c with the cyano group showed a TOF (turnover frequency) of 42,000 h^{-1} and a TON (turnover number) of 260,000 under the solvent-free conditions with a ppm level of the catalyst.[2]

Further work is under way to develop chiral metalloporphyrin catalysts for enantioselective reactions, and we will also report on the kinetic resolution of epoxides with CO_2 using the chiral metalloporphyrin catalysts.



Scheme 1. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO_2 with metalloporphyrin catalysts.

REFERENCES

1 (a) Ema, T.; Miyazaki, Y.; Koyama, S.; Yano, Y.; Sakai, T. *Chem. Commun.* 2012, 48, 4489–4491. (b) Ema, T.; Miyazaki, Y.; Shimonishi, J.; Maeda, C.; Hasegawa, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 15270–15279. (c) Maeda, C.; Taniguchi, T.; Ogawa, K.; Ema, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 134–138. (d) Maeda, C.; Shimonishi, J.; Miyazaki, R.; Hasegawa, J.; Ema, T. *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 6556–6563.

2 Maeda, C.; Sasaki, S.; Ema, T. *ChemCatChem* 2017, 9, 946–949.

岩 崎 真 之

岡山大学異分野基礎科学研究所

参加会議名	第28回有機金属化学国際会議
主催団体名	ICOMC2018 実行委員会
開 催 期 間	2018年7月15日～2018年7月20日
開　催　地	イタリア　フィレンツェ

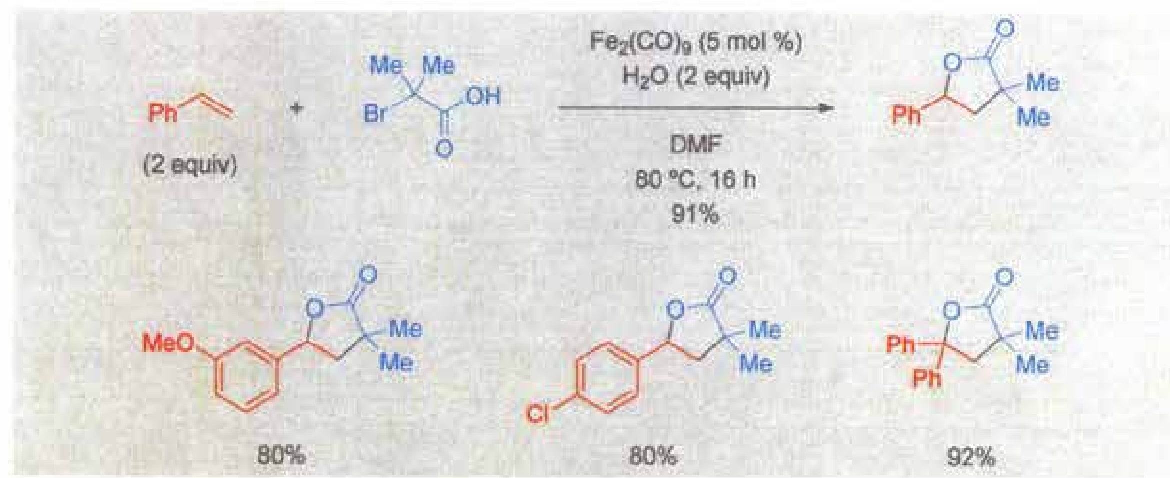
表　　題

Synthesis of γ-Lactones by Iron-Catalyzed Radical Annulation of Styrenes with α-Bromocarbonyl Compounds
（鉄触媒によるスチレンの α-ブロモカルボニル化合物を用いたラジカル環化反応を利用した γ-ラクトンの合成）

＜内容＞

γ-ラクトン骨格を有する化合物は，生物活性物質中によく見られ，有機化学において重要な化合物群である。よって，これまで様々な合成法が開発されてきたが，中でも入手容易なアルケンと α-ブロモカルボニル化合物を用いた環化反応は一段階で望みの γ-ラクトンを与えるため，有用な合成法と言える。しかしながら，反応には高価かつ希少な遷移金属触媒を利用する必要があった。申請者は，地球上に豊富に存在する鉄触媒を利用することで，望みの反応が高収率で進行することを見いだした（下式）。

触媒量のノナカルボニル二鉄の存在下，スチレンと α-ブロモイソ酪酸の混合物を DMF 溶媒中，80 °C で 16 時間加熱攪拌したところ，望みの環化反応が位置選択的に進行し，目的の γ-ラクトンを収率 91% で得た。これまでの合成法とは対照的に，反応は配位子や，塩基，添加剤を用いなくとも効率的に進行した。また，電子供与性，電子求引性いずれの官能基を有するスチレン誘導体を用いた場合にも，対応する γ-ラクトンをそれぞれ良好な収率で得た。さらに，1,1-二置換アルケンも本反応に利用することができ，四置換 γ-ラクトンを収率 92% で得た。



平成 30 年度 研究集会助成報告

10. 平成 30 度　研究集会助成報告

助成対象者	所　属	集会名	ページ
加　藤　鎌　司	岡山大学大学院 環境生命科学研究科	日本育種学会第 134 回講演会・第 60 回シンポジウム	９７
片　岡　洋　行	就実大学 薬学部	第 26 回クロマトグラフィーシンポジウム	９８

加藤　鎌司

岡山大学大学院環境生命科学研究科

研究集会名称	日本育種学会　第134回講演会・第60回シンポジウム
主催機関名	一般社団法人日本育種学会
開催期間	2018年9月21日～2018年9月24日
開催地	岡山

＜内容＞

日本育種学会は1951年に設立された長い歴史をもつ学会であり，現在約1800人の会員を擁している．本学会の平成30年度秋季大会である第134回講演会・第60回シンポジウムを岡山大学において開催した．本大会には497名の研究者・学生が全国から参加し，口頭発表99題，ポスター発表104題の計203題の一般講演発表が5つの会場において行われ，シンポジウム及びワークショップにおいても研究発表が行われ，地球環境変動下において食糧の安定生産を可能にする品種や遺伝子に関する研究など，さまざまな研究報告について熱心に討議された．このうちポスター発表は第二体育館において，その他は一般教育棟講義室において行った．プログラムの詳細は添付資料の通りである．

なお，講演会に先立ち3題の発表についてプレスリリースを行った．また，日本育種学会優秀発表賞が10題の発表に与えられた．それぞれの詳細については，日本育種学会ホームページに掲載されている．

本大会4日目に開催された市民公開シンポジウム「おいしい作物の誕生物語 —果物王国・岡山で品種改良を考える—」では，岡山県での産出額上位5作物のうちイネを除く4作物，および地産地消活動で注目を集めているコムギについて，品種改良の歴史と今後の展望を，実際に品種開発に携わっている専門家にわかりやすく説明していただいた．本シンポジウムの参加者は124人であった．

片 岡 洋 行

就実大学薬学部

研究集会名称	第26回クロマトグラフィーシンポジウム
主催機関名	クロマトグラフィー科学会
開催期間	2019年6月5日～2019年6月7日
開催地	岡山

＜内容＞

開催にあたり、1年前から準備を始め、半年前にはホームページ開設、ポスター・チラシ（資料添付）を関係各機関に配布し、企業や関係学会への協賛依頼をして、4か月前から演題及び参加登録申し込みの案内を行った。協賛および参加者数は上記の通りである。

【ワークショップ】

「健康と環境を守る分析科学」をテーマとして、6名の講師による依頼講演を行った。タイトル及び要旨集（資料添付）を作成し参加者に配布した。PM2.5など身近な環境汚染，受動喫煙，危険ドラッグ，ドーピング薬物，酸化ストレスや糖化ストレスなど，人の健康に係わる最近話題となっている諸問題を取り上げ、疾病の予防、健康の保持増進に分析科学がいかに貢献していくか、参加者相互の議論を深めることができた。

【シンポジウム】

「新時代に向けた分離分析科学の新展開」を討論主題として、特別講演2題、依頼講演8題、技術講演1題、一般演題69題（口頭12題、ポスター57題）があった。タイトル及び要旨集（資料添付）を作成し参加者に配布した。最先端の分析技術と応用に関する講演や発表があり、活発な討論があった。また、機器展示6件、カタログ展示4件、ランチョンセミナー3件も同時に開催し、新しい分析機器の紹介などがあった。情報交換会（懇親会）では、大学、公的研究機関、企業関係者が集まり、情報交換を行った。

例年よりも多くの参加者があり、盛会にて終了した。要旨集やホームページ等には、八雲環境科学振興財団からの助成を受けたことを明記した。

平成 30 年度 その他の助成報告

11. 平成30年度　その他の助成報告

助成対象名称	内容	ページ
岡山市少年少女発明クラブ 上田　達伸	自由発想を重視したロボット製作活動	１００

h 30 年度八雲環境科学振興財団助成

岡山市少年少女発明クラブ

自由発想を重視したロボット製作活動

1　はじめに

最近は掃除用ロボットやドローンなど子どもにとっても身近な物になり，日常生活の中で活用するようになってきている。コンピュータが内蔵され，自動的に動くものが多くなっているが，さまざまな動きをする機械的な部分についてはあまり目が向けられていないように思われるが，ロボットにとって大切な部分が機構（機械の動く仕組み）の学習であると思う。

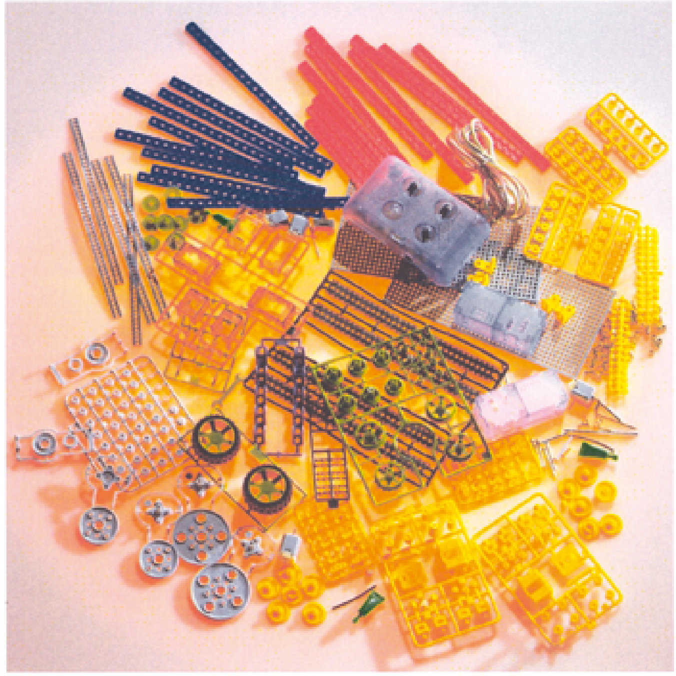
機械のしくみを学ぶひとつの方法としてのロボット製作は，とかく決まった動きをするロボットを説明書通りに製作するものが多い。目的とする動きを創造的に組み立てていく自由発想を重視した活動は少ないが，必要な材料を多種多様に用意して，その中から必要な材料を選びながら作り上げていくロボコンは，子どもたちにとっても楽しく，学ぶ成果も大きいと思われる。

今回はモーターや歯車を４組使用でき，様々なリンクやベルトなどを組み合わせて目的とする動きを実現するロボットを数名で工夫させながら製作させることにした。

【ロボコンの課題】

> 【机上のでこぼこをのりこえて，電池を持って帰る】
> ○机の上の角材（1cm くらいの木材など）を乗りこえて走っていけること
> ○前方においてある乾電池（単 3）を持ち上げ，もってかえること
> ○箱に入っている部品以外の部品・材料を使って良い

木材や金属の素材からロボットを作っていくと，部品の加工に時間がかかり，肝心の仕組みづくりの試行錯誤がしにくくなる。そこで，機械の主な仕組みである歯車，てこ，リンクが作りやすい棒状のプラスチックに等間隔の穴が空いていて，組み合わせるためのネジやピンを自由に差し込んでは長さや角度が試行錯誤しやすい「万能フレーム」を主な材料としている部品セットを採用し，不足しているモーターや歯車などのいくつかの部品を追加したセットを用意し，２名程度の班ごとに創意工夫して製作させることとした



ロボコンの基本セット

（ギアボックス，リンクのパーツ，固定のピン，車輪やプーリー等）

2　活動の形態と導入（１日目）

参加している子どもは 10 数名である。２人一組でまずギアボックスを組み立てることとした。

高速で回転するモーターもギアボックスを使用すると回転が遅くなり，力は強くなることを示し，これを２組使用してキャタピラで走行する仕組みを作るように指導した。

このギアボックスは組み立て方により３種類の減速比が得られるようになっている。どれにすれば良いかは説明しないで，説明書を良く見させながら組み立てさせた。ほとんどのグループが一番ゆっくりと回転する減速比を選択していた。

１日目でとりあえずギアボックスを組み立てて乾電池をつないで動くことを確認できたが，すぐに回転が遅すぎることに気づき，ギアの組み替えを始めたグループがあった。

ギアボックスのテストをして確認している

3　走る仕組みづくり（２日目）

説明書を見ながらギアの組み替えをしたり，キャタピラを組み立てて台座に車輪などを組み付けたり，リモコンボックスを組み立てていた。

ギアの組み替え中

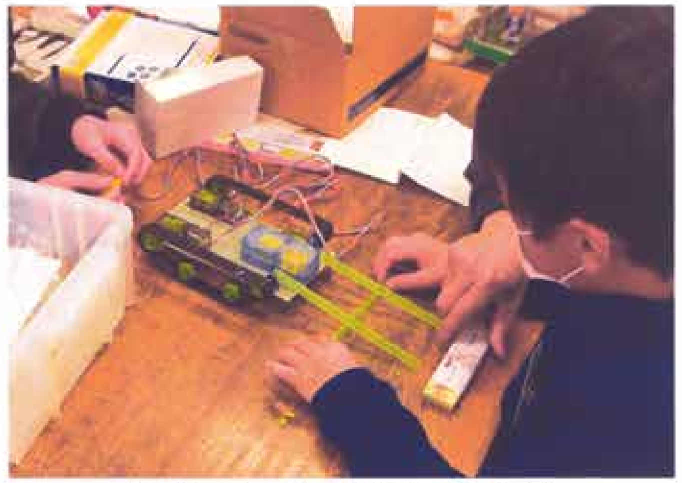
ほとんどのグループが説明書通りの位置に部品を取り付けていたが，実は説明書通りだとキャタピラの長さが足りず，固くて動きづらい物に仕上がる。

組み立てが終わり，キャタピラが取り付けられないことに気づき，キャタピラの長さを長くしようとしたり，車輪の間隔を狭くしようとしたり試行錯誤していた。このことが次回の仕組みの試行に生かされる結果となった。

4　持ち上げて持ち帰る仕組みづくり（３日目～）

先生が製作した見本を示し，リンク装置の仕組みと作り方を説明した。

見本と同様の仕組みを試行するグループもあったが，磁石でつり上げる仕組みを試行するグループや押していく仕組みを試行するグループなど色々とアイデアを形にしようとしていた。



仮に組み立ててどの程度動くかを確認中

5　本格的な製作（４～５日目）

固定するところはきちんとビスとナットで固定し，動くところはピンでつなぎ，穴を開けてスライドする部品を作ったり，必要な部品を探しにクラブの部品箱を探したりと製作が本格化した。２人で作業を分担して製作していた。

磁石でつり上げ，はずす仕組みに挑戦中

6　完成・テスト（６日目）

テストコースを作って２グループで対戦できるようにしてテストさせた。動かしては不具合を調整したり，組み直したりしていた。部品の組み直しがたやすいので何回も組み直しができた。

対戦する中で，前に押して持ち上げずに，後ろに下がりながら持ち上げたり，相手に取られないようにガードしたりする仕組みを追加したグループもあ

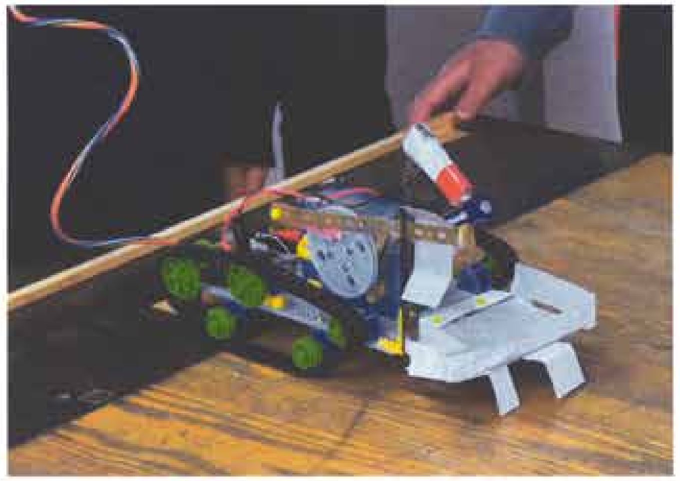
った。途中でキャタピラが外れて走行できなくなって，原因を探して組み直したグループもあった。

キャタピラが外れて修理中

7　最終・対戦（7日目）

ほぼできあがったグループから順に３０秒間の対戦をさせてみた。中には大きい乾電池をのせて重たくした車体や，荷台を設置した車体もあった。

対戦中，右側には重しの電池が２つ



磁石でつり上げたものを荷台に載せるように改良

大きな板で押し出す仕組み

右は電池を抱え込んで相手に撮らせない作戦

取りに行って持って帰ることをあきらめ，相手に取らせないように抱え込む作戦にしたり，その横を抜けて相手の陣地に取りに行ったりといろいろな作戦を考えて対戦していた。

8　まとめ

子どもたちのアイデアを試行錯誤しながら製作できる部品のセットを使用したことで，思っていた以上にいろいろな仕組みを考えたり，短時間に組み直しできるため，いろいろと試行錯誤させたりすることができた。支援する指導者としてはそれぞれのグループ毎にやっていることが違い，どんどん変化するため，支援・助言することがなかなか大変だった。

ロボコンは高校生や中学生がやっているが，適切な材料を使用することで，小学生でも十分に挑戦できることが分かった。

助成実施要項

12. 助成実施要項

公益財団法人八雲環境科学振興財団　研究助成制度実施要項

（趣旨）

第１　この要項は、公益財団法人八雲環境科学振興財団定款（以下「定款」という。）第４条第１号に基づき、公益財団法人八雲環境科学振興財団（以下「財団」という。）が行う、環境科学に関する研究助成の実施について定めるものとする。

（研究助成の対象）

第２　財団が行う研究助成は、次に掲げる学術研究に助成するものとする。

一　自然科学又は社会科学若しくは人文科学の分野における環境問題に係わる基礎並びに応用研究で、研究者が１人で行うもの、又は研究者が２人以上のグループで同一の研究課題について共同で行うもの。

二　国の内外で、環境科学の学術的調査研究活動を行うもの。

（研究助成対象機関）

第３　財団の行う研究助成の対象者が所属する研究機関（以下「研究機関」という。）は、次に掲げるものをいう。

一　大学及び高等専門学校

二　県及び県の附属研究機関

三　民法第34条の規定により設立された学術的研究を行う法人

四　前号に掲げるもののほか、学術的研究を行う機関で、財団において適当と認めるもの。

（推薦者）

第４　研究助成金の交付の申請には次の各号による研究機関代表者の推薦を受けなければならない。

一　研究機関に所属する研究者が１人で研究を行う場合は、当該研究機関の代表者又は学部長

二　同一の大学で異なる学部の研究者２人以上が、同一の研究課題について共同して研究を行う場合は学長

三　前号に掲げる場合を除くほか、異なる研究機関に所属する研究者２人以上が同一の研究課題について共同して研究を行う場合は、各研究機関の代表者

（研究助成の種別）

第５　研究助成は、その助成対象により、次のとおり区分する。

一　一般研究

財団が例示する先駆的又は独創的で将来性のある研究課題を対象とする。

二　特定研究
財団が毎年提示する基本テーマに関する研究課題を対象とする。
三　学術調査研究
国の内外で行われる環境科学に関する学術調査研究で、当財団において適当と認めたものを対象とする。

（研究助成の期間）
第６　前項に規定する研究助成の期間は、原則として１年とする。

（助成研究の募集）
第７　研究助成金の交付を申請しようとする者は、別に定める様式の研究助成申請書を、財団に提出するものとする。

（助成研究の選考）
第８　研究助成金の交付は、定款第52条に定める選考委員会において選考し、理事会の議を経て決定する。

（選考基準）
第９　助成の対象となる研究は、次の基準により審査する。
一　研究目的に対する学術的・社会的要請が大きいこと
二　研究計画が十分に検討され研究目的の達成可能性が高いこと
三　独創性に優れ、新たな研究分野として広がる可能性が高いこと
四　政府及び企業等の補助、助成が得難い等、当財団が助成する必要性が高いこと

（助成経費）
第10　助成研究者には、別に定める助成経費を支給する。なお、研究助成金は、申請課題の研究以外の目的に使用することはできない。

（報告書の提出）
第11　研究助成金の交付を受けた者は、助成期間終了後６ヶ月以内に、別に定める様式の研究成果報告書を、財団に提出しなければならない。

（雑則）
第12　研究助成金の交付を受けた者が、国立学校設置法第２条第１項に規定する国立学校に勤務するときは、助成金の受入れは、奨学寄附金委任経理事務取扱規則（文部省令第14号、昭和39年４月23日）に基づき、処理するものとする。

附　則
この要項は、平成24年10月1日から施行する。

公益財団法人八雲環境科学振興財団　国際研究交流助成制度実施要項

（趣旨）
第１　この要項は、公益財団法人八雲環境科学振興財団定款（以下「定款」という。）第４条第２号に基づき、公益財団法人八雲環境科学振興財団（以下「財団」という。）が選出する国内外の研究者等を、国内外で開催される国際研究集会等に派遣又は招聘することを助成すること並びに国内外の研究者（又はグループ）が共同で研究を行うことを助成することの実施について定めるものとする。

（国際研究交流助成の対象）
第２　この要項で対象とする国際研究交流助成は、次の条件を満たすものとする。
一　下記に示す国際研究集会への国内研究者の派遣
イ　外国で開催される研究集会であること。
ロ　国際的に権威のある学会、学術団体又は学術研究機関等が主催するものであること。
二　下記に示す国内研究集会への海外研究者の招聘
イ　国内で開催される国際研究集会であること。
ロ　国際的に権威のある学会、学術団体又は学術研究機関等が主催するものであること。
三　下記に示す国際共同研究のための派遣及び招聘
イ　協定等に基づき、国内外の研究機関で一定期間組織的に研究（研究機関の代表者が認めたもの）することを目的とした、国内研究者の派遣又は国外研究者の招聘であること。
ロ　国際的な共同研究を目的とした、研究者の交流や情報資料交換のための、一時的な国内研究者の派遣又は国外研究者の招聘であり、財団において適当と認めるもの。

（研究助成対象機関）
第３　財団の行う助成の対象者が所属する研究機関（以下「研究機関」という。）は、次に掲げるものをいう。
一　大学及び高等専門学校
二　県及び県の附属研究機関
三　民法第34条の規定により設立された学術的研究を行う法人
四　前号に掲げるもののほか、学術的研究を行う機関で、財団において適当と認めるもの。

（推薦者）
第４　助成金の交付の申請には所属する研究機関代表者又は学部長の推薦を受けなければならない。

（助成対象研究者の募集）

第５　派遣又は招聘研究者の助成を希望する者は、別に定める助成申請書を所属機関の長を経て財団に提出するものとする。

（助成対象研究者の選考）

第６　派遣又は招聘研究者の助成選考は、定款第52条に定める選考委員会の議を経て理事会で決定する。

（選考基準）

第７　派遣又は招聘の助成は、対象研究者の以下の基準の充足状況により選考する。

一　優れた研究活動の実績があること。

二　国際研究集会においては、講演若しくは研究発表を行うこと又は座長になること等重要な役割を果たすこと。

三　国際研究交流における活動に必要な語学力を有すること。

四　国際研究集会への参加あるいは国際共同研究により、研究の著しい向上が期待されること。

（助成経費）

第８　派遣又は招聘研究者には、別に定める助成経費を支給する。

（報告書の提出）

第９　派遣研究者は又は招聘助成を受けた研究者は研究集会等終了後１ヶ月以内に、別に定める報告書を財団に提出しなければならない。

（雑則）

第10　助成金の交付を受けた者が、国立学校設置法第２条第１項に規定する国立学校に勤務するときは、助成金の受入れは、奨学寄附金委任経理事務取扱規則（文部省令第14号、昭和39年４月23日）に基づき、処理するものとする。

附　則

この要項は、平成24年10月1日から施行する。

公益財団法人八雲環境科学振興財団　研究集会助成制度実施要項

（趣旨）

第１　この要項は、公益財団法人八雲環境科学振興財団定款（以下「定款」という。）第４条第１号に基づき、岡山県内で開催される環境科学に関する研究集会、学術講演会、シンポジウム等（以下「研究集会」という。）に対し、公益財団法人八雲環境科学振興財団（以下「財団」という。）が行う助成の実施について定めるものとする。

（助成対象研究集会）

第２　財団が助成する研究集会は次のとおりとする。

一　学協会及びその支部が主催するもの

二　公知された懇話会、研究会等が主催するもの

三　財団が認める組織が主催するもの

（助成条件）

第３　研究集会への助成は、岡山県下の研究機関に常勤する研究者が世話人として申請するものでなければならない。

２　前項の研究機関は、次に掲げるものをいう。

一　大学及び高等専門学校

二　県及び県の附属研究機関

三　民法第34条の規定により設立された学術的研究を行う法人

四　前号に掲げるもののほか、学術的研究を行う機関で、財団において適当と認めるもの。

（推薦者）

第４　助成金の交付の申請には、所属する研究機関の代表者又は学部長等の推薦を受けなければならない。

（助成研究集会の募集）

第５　助成金の交付を申請しようとする者は、別に定める様式の研究集会助成申請書を財団に提出するものとする。

（助成の選考）

第６　研究集会助成の決定は、定款第52条に定める選考委員会において選考のうえ、理事会の議を経て決定する。

（選考基準）
第７　助成の対象となる研究集会は、次の基準により審査する。
　一　明確に限定された研究主題であり、新しい知識又は概念の展開の可能性が大きいこと
　二　研究法などの点で学術的価値が高いこと
　三　岡山県において開催する意義が明らかであること
　四　研究集会を開催するための組織と運営が明確であること

（財団名表示の義務）
第８　採択された研究集会は、刊行する印刷物等に共催、協賛、賛助等の冠を付し、財団名を記載しなければならない。

（助成額の基準）
第９　研究集会への助成額の交付基準は別に定める。

（報告書の提出）
第10　助成金の交付を受けた者は、研究集会が終了した後、１ヶ月以内に別に定める様式の報告書を財団に提出しなければならない。

（雑則）
第11　助成金の交付を受けた者が、国立学校設置法第２条第１項に規定する国立学校に勤務するときは、助成金の受入れは、奨学寄附金委任経理事務取扱規則（文部省令第14号、昭和39年４月23日）に基づき、処理するものとする。

（実施細則）
第12　この要項に定めるもののほか、必要な事項は別に定める。

附　則
この要項は、平成24年10月1日から施行する。

13. ご寄附のお願い

公益財団法人八雲環境科学振興財団は、平成10年に設立され、これまでに、省資源・リサイクル，環境計測，生態系保全をはじめ環境科学に関する多くの助成事業を行ってまいりました。今後、当財団の事業をより実りあるものにするため、広い分野の多くの方々に財団設立の主旨をご理解いただくとともに、ご指導・ご支援をいただくことが必要と考えております。

この寄附金は、事業目的の達成のために運用財産として使用させていただきます。

なお、当財団は、平成24年10月に公益財団法人として認定されており、このご寄附については、税制上の優遇措置を受けることができます。

また、岡山県下で開催される研究集会等につきまして、企業等から寄付を受ける場合、あるいは研究者個人またはグループを指定し、企業から寄付を受ける場合において、当財団が同意する場合は上記と同様に税制上の優遇措置を受けることができます。

上記の主旨をご理解いただき、ご寄付にご協力をお願い致します。

1.募集の内容及び特典

募集期間	随時
対　象	個人･法人
寄付金	個人１口 5,000円、法人１口 10,000円 特定指定寄付金(事務局までお問い合わせ下さい)
特　典	･財団が発行する研究レポート集、財団ニュースの配付 ･財団が主催する研究発表会、その他事業企画等のご案内 ･その他理事長が必要と認める資料の配付

2.税制上の優遇措置について

当財団は、公益財団法人の認定を受けております。当財団に対する寄付金には、税制上の優遇措置が適用されます。詳細は所轄の税務署又は税理士にお尋ねください。

個人寄付の場合	「所得控除」が受けられます。 (寄付金額-2,000円)の金額が所得金額から控除されます。 控除額は所得金額の40%が限度となります。
法人寄付の場合	通常の一般寄付金の損金算入限度額と別枠で、損金算入が認められます。

3.寄附金申込み手続き

寄附申込書をダウンロードのうえ、郵送にて当財団事務局宛に送付後、ご送金手続きをお願いいたします。　当財団ホームページ　→　http://www.ej-hds.co.jp/zaidan/

４．お振込先

銀行名	三井住友銀行岡山支店
預金種類	普通預金
口座番号	6497055
口座名義	公益財団法人八雲環境科学振興財団 （フリガナ） コウエキザイダンホウジンヤクモカンキョウカガクシンコウザイダン

☆ご不明な点は事務局までお問い合わせ下さい。

公益財団法人　八雲環境科学振興財団

〒700-8617　岡山市北区津島京町 3-1-21　（株式会社エイト日本技術開発内）

TEL　：　086-252-7670

FAX　：　086-252-8918

e-mail　：　yakumo@ej-hds.co.jp

当財団は、昨年７月をもちまして設立２０周年を迎え、本研究レポート集についても節目の第２０号を発行することとなりました。

これもひとえに皆様方のご理解とご支援ご協力の賜物と深く感謝いたしております。

公益財団法人 八雲環境科学振興財団

研究レポート集　第 20 号

令和元年 10 月発行

発行　公益財団法人八雲環境科学振興財団
岡山市北区津島京町３丁目１－２１
(株)エイト日本技術開発内）
TEL (086)252-7670

印刷　吉備サプライ有限会社
岡山市北区野田４丁目２－２０
TEL (086)805-2111

THE YAKUMO FOUNDATION FOR ENVIRONMENTAL SCIENCE

telephone: 086-252-7670

facsimile: 086-252-8918

URL: http://www.ej-hds.co.jp/zaidan/

公益財団法人 八雲環境科学振興財団

〒700-8617 岡山市北区津島京町三丁目1番21号(株)エイト日本技術開発内