

脱アセチル化キチンに シクロデキストリンを導入した吸着材の開発

化学・バイオコース5年 平賀そら
(指導教員: 小川和郎)

1. 緒言

シクロデキストリン(CD)は環状オリゴ糖の1つで、中央の空孔内に様々な有機化合物を包接できることから、水質浄化材の原料として期待されている。しかし、この包接錯体は水中から回収することが困難であることから、CDを不溶化する必要がある。そこで本研究室では、キトサン(CTS)に β -CDを導入することで、CDを不溶化させている。CTSはカニなどの甲殻類の殻から得られ、単独でも重金属を吸着する性質がある。以上のことから、CDとCTSをエピクロロヒドリン(EPC)で架橋することで、CD部分が有機物を、CTS部分が重金属を選択的に除去するハイブリッド型の水質浄化材の開発を試みている。

CTSはNaOHを用いてキチン(CTN)を脱アセチル化することで得られるが、CD-EPC-CTS共重合体もNaOHを触媒として合成する。そこで、本研究では、CTNの脱アセチル化とCD-EPC-CTS共重合体の合成を同時にを行うことで、NaOHの使用量を低減するとともに製造過程をまとめることの影響について検討した。なお、吸着効果は先行研究と同様にビスフェノールA(BPA)を用いて評価した。

2. 実験

β -CD、CTNおよびEPCを全量が20 gになるように任意の比で混合し、40 % (または30 %) NaOH水溶液20 gを加え、60 °Cの湯浴中で4時間攪拌した。なお、仕込み比はCD:EPC:CTN=1 (または0.5) :30~70:1 (mol/mol)とした。

吸着実験は生成物0.3 gに 1.0×10^{-4} mol/LのBPA水溶液を30 mL加え、25 °Cで24時間攪拌して行った。攪拌後、メンブレンフィルターでろ過し、吸着率はろ液の吸光度から算出した。また、生成物の構造はFT-IRを用いて確認した。

3. 結果および考察

最初に、合成物のすべてのFT-IRスペクトルから、

CTNのC=O結合に起因するピークの消失を確認した。このことから、この条件でCTNが脱アセチル化してCTSとなっていることが確認できた。

次に、収率と吸着率の結果を、それぞれFig. 1, Fig. 2に示す。なお、CTSを用いた結果は先行研究のものを使用した¹⁾。収率は約60~80 %となり、先行研究とほぼ同じ値を示した。このことから、製造過程をまとめても収率に及ぼす影響は小さいと考えられる。

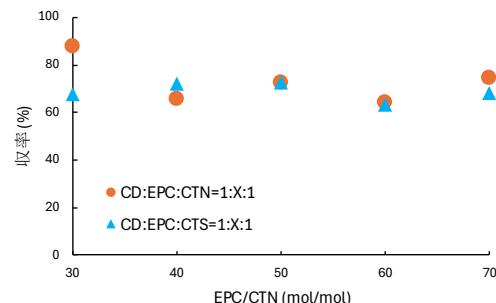


Fig. 1 収率の変化

一方、吸着率は約70~80 %となり、先行研究よりわずかに低い値を示した。CTNを脱アセチル化する際、加水分解によって分子量が低下する。同様に、共重合体の合成時にも分子量は低下すると考えられる。本研究の合成物はNaOH中の反応が少ないため、吸着率の相違は、分子量の影響を受けている可能性がある。

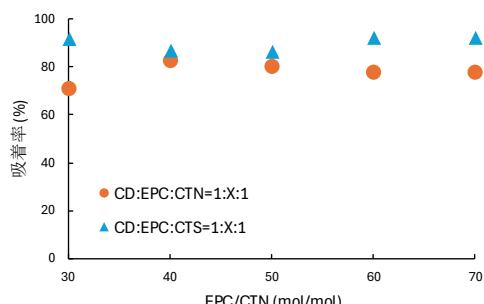


Fig. 2 吸着率の変化

その他の結果については、当日合わせて報告する。

1) 上原弓菜、”令和6年度 卒業論文”

キトサンを用いた高吸水性ポリマーの合成

化学・バイオコース5年 青山結菜
(指導教員: 小川和郎)

1. 緒言

キトサン(CTS)はキチンを脱アセチル化することで得られる天然高分子であり、バイオマス資源として近年、再注目されている。

高吸水性ポリマーとは、自重の数百倍以上の水を吸収・保持できる高分子化合物であるが、一般的な高吸水性ポリマーは自然に分解されず、環境への負荷が懸念されている。そこで近年では、天然由来で生分解性を有する素材を原料とした高吸水性ポリマーの開発が求められている。本研究室では CTS の新たな用途として高吸水性ポリマーの開発に取り組んでいる。

先行研究では水に不溶性の CTS にアクリル酸(AA)をグラフト重合することで CTS にポリアクリル酸(PAA)の吸水性を導入した。グラフト重合は開始剤として Ce^{4+} イオンを用い、アセトンまたはメタノール中で還流して行った。膨潤度は開始剤濃度を低くすることで向上したが、この結果は CTS 表面に付着した AA による影響である可能性があった¹⁾。

そこで本研究では、CTS と AA のグラフト重合を室温付近で行うことで、重合条件の再検討を行った。

2. 実験

CTS と AA の混合物 5 g をメタノール 10 mL 中に加え、各濃度の硝酸二アンモニウムセリウム(IV)水溶液を 1 mL 加えた。窒素を 3 分間バブルした後、30 °C で 3 時間攪拌した。なお、CTS と AA の仕込み比は 1:10 および 1:40(mol/mol)、開始剤濃度は 0.001~0.1M とした。

重合率は仕込みモノマーと生成ポリマーの質量比から、グラフト効率は生成ポリマーとグラフトポリマーの質量比から算出した。膨潤度は水に浸漬する前後の質量比から算出した。なお、浸漬後の質量は次のように測定した。試料 0.25 g に蒸留水を 25 mL 加え、25 °C の水浴中で 1 時間振とうした後、3000 rpm で 30 分間遠心分離した。上澄み液を除去後、沈殿物量を測定した。また、生成物の構造は FT-IR を用いて測定した。

3. 結果および考察

各開始剤濃度および CTS:AA の仕込み比における重合率、グラフト効率および膨潤度の結果を表 1 に示す。なお、すべての生成物の FT-IR から C=O 結合に起因するピークが確認できたことから、すべての条件で CTS に AA がグラフト重合していると思われる。

表1 各開始剤濃度における重合率、グラフト効率および膨潤度

[Ce ⁴⁺](M)	CTS:AA	重合率(%)	グラフト効率(%)	膨潤度(%)
0.1	1:40	7.4	28.0	10800
	1:10	28.2	35.3	8000
0.05	1:40	9.0	41.0	9700
	1:10	23.8	23.1	10000
0.03	1:40	6.5	18.6	8300
	1:10	24.3	24.9	4200
0.01	1:40	5.6	4.7	6200
	1:10	22.7	19.2	6200
0.005	1:40	6.3	15.6	8500
	1:10	23.2	20.7	6600
0.004	1:40	6.2	14.1	9600
	1:10	20.7	11.3	9800
0.001	1:40	7.4	27.3	10000
	1:10	23.5	21.8	9600

重合率は開始剤濃度に対する影響が認められなかったが、AA の仕込み比が小さい方が重合率は高くなかった。一方、グラフト効率および膨潤度は開始剤濃度や仕込み比によって値にバラツキが見られ、明確な傾向は確認できなかった。このことから、AA の仕込み比を増やしても、グラフト効率を増やすことができないことが明らかとなった。

合成物の膨潤は主にグラフト部分の PAA によって引き起こされると考えている。また、グラフト効率が高いことは PAA の導入量が多いことを示唆している。しかし、グラフト効率と膨潤度との間に明確な相関が認められないことから、単純に PAA の導入量を増加させるだけでは、膨潤度を増大させることはできないと考えられる。

本研究で得られた合成物の中には十分な膨潤度を示すものもあったことから、高吸水性ポリマーとしての利用が期待できる。

その他の結果については、当日合わせて報告する。

1) 田中楓羽, “令和6年度 卒業論文”

側鎖にグルコースを有するポリメタクリレートの結晶化

化学・バイオコース5年 武良紗花
(指導教員: 小川和郎)

1. 緒言

糖鎖高分子とは糖を有する高分子化合物の総称で、デンプンやセルロースなどの主鎖に糖を有する主鎖型糖鎖高分子と側鎖に糖を有する側鎖型糖鎖高分子に分類される。側鎖型糖鎖高分子は、生分解性機能や生理活性機能が期待できるため、主に生体機能性材料として研究されているが、機械的性質に着目した研究は少ない。そこで、本研究室では側鎖型糖鎖高分子の機械的性質に着目し、結晶化度を増大させることで新しい用途の開発を検討している。

先行研究では、*n*-ヘキサンを溶媒として側鎖にグルコースを有するポリメタクリレートを重合し、それから作製したフィルムを加熱することで結晶化度の変化を確認した。脱保護前のフィルムは加熱時間とともに結晶化度の増大を確認したが、脱保護後のフィルムは結晶化を確認できなかった¹⁾。また、測定結果にバラツキが認められたことから、本研究ではフィルムの加熱に電気炉を用い、フィルムの加熱温度の見直しを行った。

2. 実験

ジケタール化によって保護したD-グルコースにメタクリロイル基を導入し、アニオン重合を用いて側鎖にグルコースを有するポリメタクリレートを合成した。

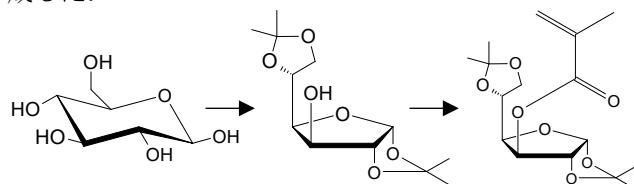


図1 モノマーの合成

重合は*n*-ブチルリチウムを触媒とし、*n*-ヘキサン中、-40 °Cで1時間反応させた。得られたポリマーはギ酸を用いて脱保護した。

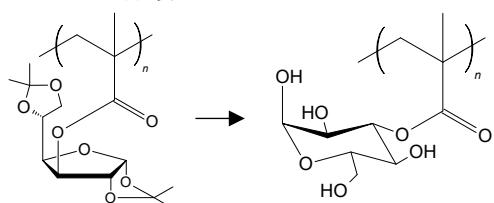


図2 ポリマーの脱保護

ポリマーの熱的性質はDSCを用いて測定し、フィルムは溶媒キャスト法によって作製した。作製したフィルムは電気炉で一定時間加熱し、加熱による結晶構造の変化をXRD測定により評価した。

3. 結果および考察

DSC測定の結果から、脱保護前のポリマーは約115 °C付近に結晶化に起因する発熱ピークを観測した。そこで、脱保護前のフィルムは115 °Cから5 °Cずつ温度を上げて10時間加熱した。脱保護前のフィルムを120 °C、125 °Cで加熱したときのXRDの変化を図3、4に示す。

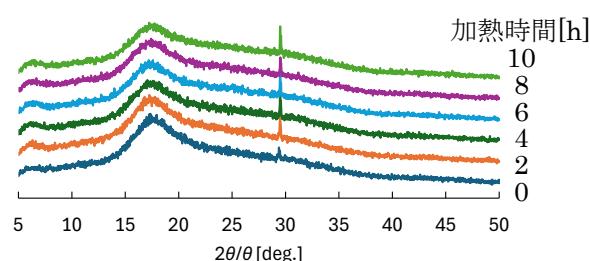


図3 脱保護前のXRD (120 °C)

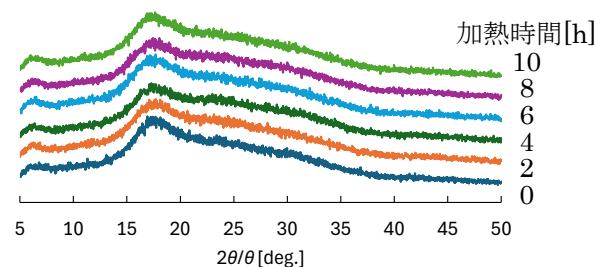


図4 脱保護前のXRD (125 °C)

115 °Cおよび120 °Cで加熱したフィルムでは20=29°付近に結晶性のピークが認められ、このピークは加熱時間とともに増大した。また、このピークは120 °Cで加熱したときに最も大きくなったことから、結晶化の最適温度は120 °Cであると考えられる。一方、先行研究では115~125 °Cで加熱したとき32°付近に結晶性のピークを確認した。ピークの回折角や結晶化温度の相違は、加熱方法の違いによって結晶構造に影響を及ぼしていると考えられる。脱保護後の結果については当日合わせて報告する。

1) 大谷流摩, “令和6年度 卒業論文”

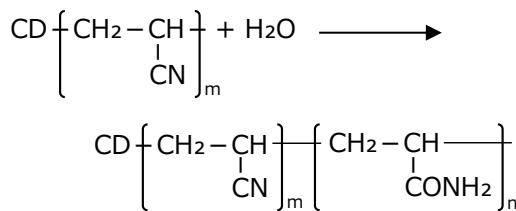
シクロデキストリン含有ポリアクリロニトリルの合成と加水分解

化学・バイオコース 5 年 八尾風香
(指導教員: 小川和郎)

1. 緒言

シクロデキストリン(CD)は環状オリゴ糖の一種で、環内部の空孔に様々な基質を取り込む包接作用を持つ。この性質を利用して CD は水質浄化材としての応用が検討されているが、包接錯体が水溶性であるため、水中からの回収が困難である。

そこで、本研究室ではレドックス開始剤として CD とセリウム(IV)イオンを用いて、アクリロニトリル(AN)を重合してきた。得られたポリマーは水に不溶性で、含有する CD によって高い吸着効果が得られた。さらに、AN とアクリルアミド(AAm)を共重合することで、より高い吸着効果が確認された¹⁾。一方、有害性の AN を用いない方法として、CD 含有 PAN を加水分解して構造の一部を PAAm としたものは、加水分解によって吸着率が向上することを明らかにした。また、加水分解の触媒としている HCl の添加量を増やすことで反応が起こりやすくなつたが、試料が黄変した²⁾。そこで本研究では、反応時間を 30 分から 1 時間にすることで、加水分解の条件をさらに検討した。



2. 実験

β -CD と AN を全量が 5 g となるように量りとり、水を 50 mL 加え、湯浴中で N_2 をバブルしながら溶解させた。この水溶液に 0.3 mol/L の硝酸二アンモニウムセリウム(IV)硝酸水溶液を 1 mL 添加した後、30 °C で 4 時間攪拌することで、CD 含有 PAN を得た。なお、CD と AN の仕込み比は、CD:AN=1:20, 1:30, 1:40 (mol/mol)とした。

次に、CD 含有 PAN 0.5 g を DMF 50 mL に溶解し、HCl を 0.5 mL 加え、50~70 °C で 1 時間反応させて加水分解した。

試料 0.3 g に 5.0×10^{-6} mol/L のメチルオレンジ(MO)水溶液 30 mL を加え、25 °C で攪拌した。24 時間後、3000 rpm で 20 分間遠心分離し、上澄み液の吸光度を測定することにより、吸着率の評価を行った。

3. 結果および考察

50 °C および 60 °C で加水分解した CD 含有 PAN について、加水分解前後の吸着率の変化を、それぞれ Fig. 1, 2 に示す。なお、加水分解時間を 30 分間とした結果は先行研究のものを使用した³⁾。

加水分解温度が 50 °C のときは吸着率のバラツキが大きく、一定の傾向が認められなかったが、仕込み比を 1:20 としたときは加水分解によって吸着率が向上した。これは PAN の割合が小さい方が加水分解の影響を受けやすいことを示唆している。また、反応時間は 1 時間のときよりも 30 分間の方が吸着率は高かつた。吸着率のバラツキが大きいことから、加水分解温度が 50 °C のときは反応が安定しない可能性がある。

一方、加水分解温度が 60 °C のときは仕込み比に関係なく、ほぼ一定の吸着率を示した。また、この吸着率は加水分解時間によって変化が認められなかった。このことから、加水分解は反応時間よりも反応温度の影響を受けやすいことが考えられる。さらに、加水分解温度を高くしたときも、AN の仕込み比が少ない方が、加水分解の効果が得られやすいことが明らかとなつた。

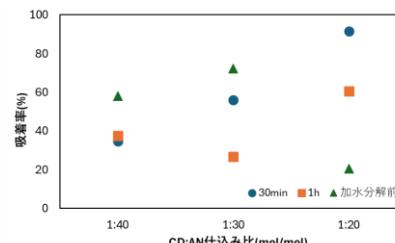


Fig. 1 吸着率の変化 (加水分解温度: 50 °C)

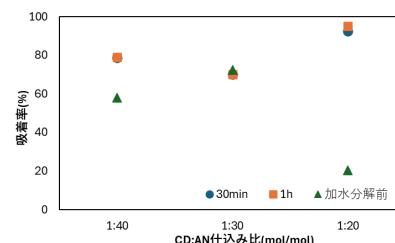


Fig. 2 吸着率の変化 (加水分解温度: 60 °C)

1) 管田真子, “平成 26 年度 専攻科特別研究論文集”

2) 足立結花, “令和 5 年度 物質工学科卒業論文”

3) 杠拓郎, “令和 4 年度 物質工学科卒業論文”

層状腹水酸化物を電解紡糸膜に複合化するための諸条件に関する検討

物質工学科 5 年 高垣怜生
(指導教員: 伊達勇介)

1. 緒言

層状腹水酸化物 (LDH) は、正に分解した金属酸化物が規則的に積層した基本層の間に、水分子や陰イオンが中間層として挟まれた構造を有する粘土化合物の一種である。LDH の層間陰イオンは、より選択性の高い別の陰イオンに容易に交換可能である。この高い陰イオン交換能を利用して、環境汚染物質の吸着剤などとして利用する試みが数多く報告されている^{1,2)}。一方、LDH は粉末状であるため取り扱いが難しいが、何らかの方法で固体化することができれば、より広範囲に使用することが可能となる。

電解紡糸 (ES) 法は、ポリマー溶液を高電圧化で射出し、高分子ナノファイバーを作製する手法で^{3,4)}、任意の材料を原料ポリマー溶液に混合し、複合化することが可能である。竹田らは、クロロホルム-ジメチルアセトアミド混合溶媒にポリメタクリル酸メチル (PMMA) を溶解させたポリマー溶液をベースに LDH と ES 膜の複合化を試みている。このとき、作製した ES 膜中には LDH が認められず、CHCl₃-DMAc 溶媒に対して LDH が溶解したことを報告している。そこで、本研究では溶媒をテトラヒドロフラン-N,N-ジメチルホルムアミド (THF-DMF) に変更し、LDH を ES 膜へ複合化するための諸条件について検討した。

2. 実験

LDH の溶解性・分散性評価のため、THF と DMF を 3:2 の体積比で混合した溶媒に LDH を 5~20 wt% となるよう添加し、0.5~4 時間静置した後、外観から溶解性および分散性を評価した。

ES 膜の原料ポリマーとして、PMMA を使用した。PMMA を THF-DMF (3:2) 溶媒に溶解させ、ベース溶液を作製した。このベースの溶液に、LDH を 5~20 wt% 添加し紡糸した。紡糸には、電界紡糸装置を用い、コレクタ上に設置したアルミホイルの上に、ES 膜を作製した。ES 膜は、走査型電子顕微鏡およ

び FT-IR 測定により評価した。

3. 結果および考察

THF-DMF 溶媒に、LDH を 5~20 wt% 添加し、0.5~4 時間静置した結果、LDH が溶解する様子は認められなかった。ただし、LDH の添加量が多くなると、その分、沈降する LDH 量が増加した。

PMMA/LDH 複合溶液の電界紡糸を行った結果、LDH 濃度が 5 wt% の条件では短纖維状の PMMA 中に LDH が取り込まれた(図 1)。一方、10~20 wt% と LDH 濃度が高い条件では、長纖維のナノファイバーは作製できず、安定した紡糸も困難となった。これは、LDH が高濃度になったことで、溶液の粘性や電気伝導度が大きく変化したことが要因であると考えられる。

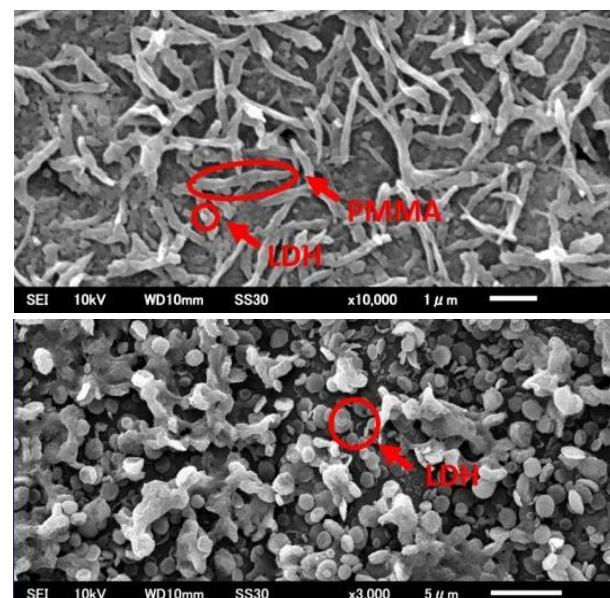


図 1 ES 膜の SEM 写真 (上: LDH 5wt% 添加、下: LDH 20wt% 添加)

- 1) S. Miyata, *Clay Clay Mine.*, **31**, 305-311 (1983).
- 2) Gillman, G.P., *Sci. Total Env.*, **366**, 926-931 (2006).
- 2) W. J. Morton, *US Patent* 705,691 (1902).
- 4) A. Formhals, *US Patent* 1,975,504 (1934).
- 5) 竹田ら, 第 29 回高専シンポジウム要旨集, (2024).

有機ポリスルフィド中の分子構造と充放電特性の相関性解明

総合工学科 化学・バイオコース5年 稲毛康仁
(指導教員: 谷藤 尚貴)

1. 緒言

現在、二次電池の主流はリチウムイオンを使用した電池であり、スマートフォンをはじめ、その他電子デバイス、電気自動車と幅広い分野で利用されている。しかし、更なる高性能化を実現するためにはリチウムイオン電池の正極の容量不足が課題になる。負極であるリチウム炭素化合物の理論容量が 372 Ah/kg であるのに対して正極のリチウム炭素化合物の理論容量は約 150 Ah/kg に留まっている。正極では既に容量拡張の取り組みが数多く行われており、その中で有機材料は次世代電池を担う理論容量の大きい材料として期待されている。そこで本研究では、硫黄の持つ比容量(1672 Ah/kg)の高さに着目した、新規材料の開発を行うことにした。二価硫黄同士の共有結合であるジスルフィド結合では、その開裂・結合による酸化還元サイクルが電池に応用できる。複数の硫黄-硫黄の共有結合を有するポリスルフィドは現行のリチウムイオン電池の 10 倍以上の容量発現が見込むことができる。そこで、ポリスルフィド鎖に有機基を導入した正極活物質を使って全固体電池の作製を行い、充放電試験を行い、有機基が電池性能に与える効果を検証した。有機基を含んだ材料が機能を発現するということは、有機基の適切なデザインによって電池の充放電特性をチューニングできる可能性がある。本実験では、*m*-phenylene, 1,1'-biphenylene, 1,3-dithiol-2-thione 骨格を導入した有機ポリスルフィドを合成して、それを正極に導入した全固体電池の評価を行った。

2. 結果および考察

<正極活物質の合成>有機ポリスルフィドの合成は、本研究グループで開発した 3 段階の反応を用いて行った。チオスルホン酸エステル 1 の合成[1]では無溶媒反応を採用しており、ヨウ素の持つ高い昇華特性が無溶媒下で酸化剤として働き生成物を収率良く合成可能にしている。ジスルフィド 2 の合成では、DMIT 錯体のチオラートや弱塩基のアニリンで活性化させたチオールとチオスルホン酸エステルを反応させて複数種類のジスルフィドを合成[2]し、これを有機ポリスルフィドのモノマー前駆体とした。有機ポリスルフィドはジスルフィド 2 と、単体硫黄を加硫処理することで有機ポリスルフィドに変換した[3]。反応は加熱により、S-S 結合が開裂してきた硫黄鎖と、ジスルフィドが反応して硫黄鎖の導入が起こる、一般的なオレフィンと硫黄による加硫よりも低い 120 °C 条件で反応させた。共栓付試験管内に閉じ込めた反応物から生じる液滴を適時除きながら 2 週間程度反応させると、液滴の発生がなくなり反応終了とした。

<FG-FMAS プローブを用いた NMR による生成物構造解析>合成した有機ポリスルフィドをゴム分析に用いられる FG-FMAS プローブを使用した NMR を使っ

て測定することで構造の確認を行った。¹H NMR からは芳香族基と末端メチル基のピーク積分値からポリスルフィド鎖に *m*-phenylene 基が約 10 個含まれる構造であることが分かった。¹³C NMR からは ¹H NMR で確認できた *m*-phenylene 基と methyl 基に加えて、1,3-dithiol-2-thione 環の存在も確認することができ、反応の仕込み比と得られた NMR データから以下に示す構造になることが分かった。

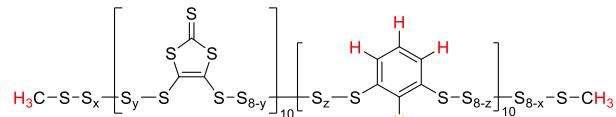


図-1. 有機ポリスルフィドの予想構造

<全固体電池の充放電試験>0.05C における充放電試験の結果、理論容量を超える高容量を確認することができた。容量が理論容量値を超えた原因としては、1,3-dithiol-2-thione に含まれる π 電子が充放電の反応に関与したこと、硫黄系の固体電解質を用いたことで固体電解質中の硫黄がポリスルフィドの硫黄鎖と反応して、電気化学反応が起こる本体である正極活物質の物質量が増加するといった電気化学反応が起こることにより実測値として得られる容量が増大したと考えている。

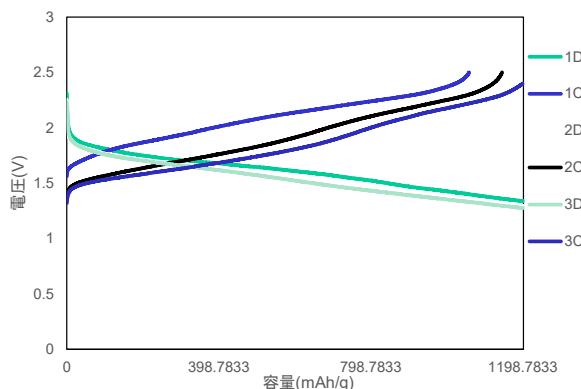


図-2. *m*-phenylene 基、1,3-dithiol-2-thione 環を導入した全固体電池の充放電特性

有機基の効果については、充放電評価試験の結果から、*m*-phenylene 基では、一定の充電をした後に電圧が上がるロック現象が確認され、1,3-dithiol-2-thione では、分子の電子供与性が容量の拡張に繋がったと予想している。さらに、それぞれの有機基はともに、ポリスルフィド鎖と直接結合することによって、ジスルフィド結合の開裂を誘発するために必要な電子を供与する効果を示すことで、充電反応が効率的に起こっていることが考えられる。

[1]Fujiki, N. Tanifufi, et al., Synthesis, 2002, 343(2002).

[2]T. Shimizu, N. Tanifufi, et al., Polymers, 17, 699(2024).

[3]谷藤ら, 特願 2023-223748.

有機ポリスルフィド系正極活物質における レート特性の解明

総合工学科 化学・バイオコース 5年 屋敷 結奈
(指導教員: 谷藤 尚貴)

1. 緒言

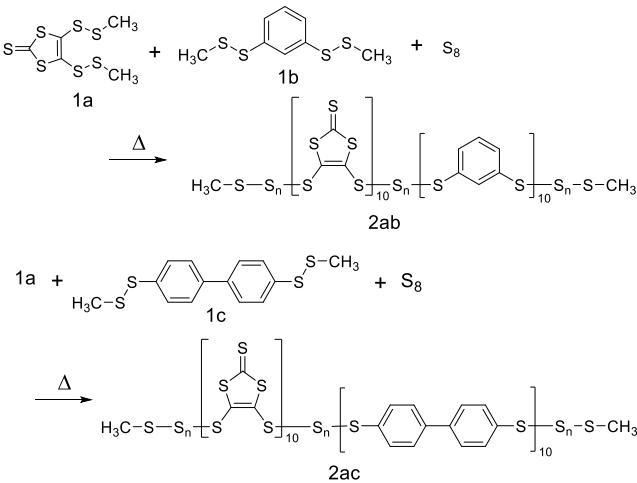
リチウムイオン二次電池は、近年様々な製品に利用されている。この電池は高エネルギー密度を持つ一方で、繰り返し使用時における容量保持率の改善が求められている。市販のリチウムイオン二次電池は、正極にコバルト酸リチウムなどの遷移金属酸化物、負極にリチウム炭素化合物を用いているが、負極材料を Li に変更すると、容量は約 10 倍まで拡張可能である一方で、正極材料に関しては容量を大幅に改善できる新規材料の提案事例は少ない。その中で、有機材料は理論容量が大きい正極活物質として期待されており、先行研究では有機ポリスルフィド中のジスルフィド結合における可逆的な開裂・再結合挙動を活用して、約 1200Ah/kg の充放電動作を実現している[1]。本研究では、容量密度を向上させる有機基として 1,3-dithiol-2-thione 環を有する有機ポリスルフィドの誘導体を複数種類合成した他、全固体電池の正極材料として導入した際のレート別の充放電挙動を調査した。

2. 実験

ジスルフィド **1a**, **1b**, **1c** を硫黄と 120°C で加硫処理することによって、有機ポリスルフィド **2ab**, **2ac** を合成した(Scheme)。これを精製せずにそのまま正極活物質として、全固体電池の正極へ導入した。

有機ポリスルフィド : CB : 固体電解質(Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}) = 15:35:50 の正極材料と、Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5} の電解質層と、In/Li 合金の負極材料をジルコニアセル中で積層させて全固体電池を作製した。この試作セルについて C レート 0.01 および 0.05 での充放電試験を実施した。

Scheme 有機ポリスルフィドの合成



3. 結果および考察

有機ポリスルフィドの合成では、逆加硫操作における反応物の重量変化を経時的に測定したところ、**2ab** の場合、反応開始 7 日目まで約 1.5-5.5%/day ずつ減少していたが、それ以降は緩やかな減少となり、3 週間で重量の変化は見られなくなった。**2ac** では、7 日目までは約 2.0-4.5%/day ずつ減少して、以降は**2ab** と同様の重量変化が観測された。この結果からジスルフィドの加硫操作は約 2 週間で終了することが分かった。

有機元素分析で**2ab** の元素の組成を調べた結果、C=21.71:H=1.27:S=79.18 となった。この硫黄の値からジスルフィド結合には、S 原子が 3-4 個挿入されている構造であることが予想された。

2ab を導入した全固体電池の充放電評価試験では、C レートが 0.01 の際に、理論容量を超える放電挙動が観測された。測定容量について理論容量以上の範囲も評価できる設定で、C レートを 0.05 に上げて評価を行った際に、1 回目の充電時のみ約 1000 Ah/kg、以降の放電および充電における容量はいずれも 2000 Ah/kg 以上の値を示した。この理由としては、1 回目の充電時にジスルフィド結合からチオラートの生成後に充電時の電気化学反応をする際に、固体電解質の PS₄³⁻ とチオラートの間で酸化反応が起きて、もとの正極活物質が固体電解質を取り込んだ構造[2]になり、そこから充放電挙動を示したことにより、理論容量以上の充放電挙動が観測されたと予想している(Figure)。

1st charge

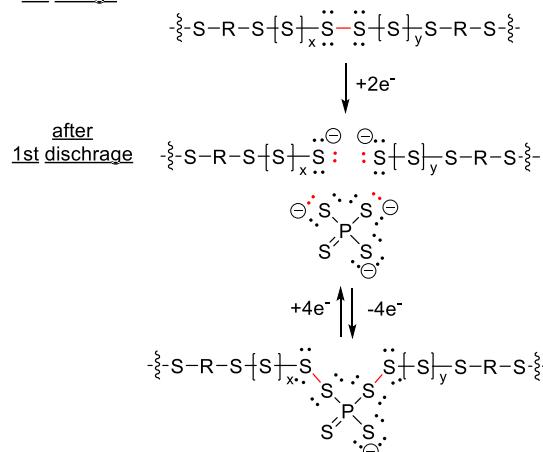


Figure 有機ジスルフィドを導入した全固体電池において予想される充放電メカニズム

[1] a) T. Shimizu, N. Tanifugi, et al., *Polymers*, 17, 699(2024).
b) 谷藤ら, 特願 2023-223748.

[2] Zhan Lin et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 7460(2013).

ジスルフィド結合への逆加硫による 超高容量正極活物質の開発

総合工学科 化学・バイオコース 5年 門脇 芽衣
(指導教員: 谷藤 尚貴)

1. 緒言

地球温暖化対策としての再生可能エネルギーの普及には高性能な蓄電池が不可欠である。現行のリチウムイオン電池は約4.1Vと高い動作電圧を持つため、広く利用されている。しかし、現在のリチウムイオン電池に用いられている正極材料には改良の余地が少なく、特に高容量化に対応できる正極材料は見出だされていない。そこで、この課題を解決するための新しい正極活物質の候補として、有機化合物の導入が提案されている。我々は有機化合物の中でも 1670Ah/kg という高い理論容量を持ち、資源的に豊富な硫黄に着目した。特に、二価硫黄-二価硫黄間の可逆的な開裂・再結合が可能なジスルフィド化合物は、電池の正極材料として有望視されており[1]、現在市販の二次電池で採用されている遷移金属酸化物の 6 倍近い理論容量密度の発現が期待される。さらに S-S 結合を増やした構造を持つ有機ポリスルフィドでは、多くの電子のやり取りが可能となり、理論容量を 10 倍近くに高めることが可能である。本研究では、電気化学反応に対して安定な 1,3-dithiole-2-thione 環を導入した有機ポリスルフィドを合成して、これを正極活物質として用いることにした。負極側についても、リチウム資源に依存することなく、安価で安全性の高いアルミニウムを負極とした二次電池の試作を行い、その性能を評価した。

2. 実験および結果

正極活物質として使用する有機ポリスルフィドを得るためにモノマーとして、ジスルフィド前駆体を合成した。チオラートは methylbenzenethiosulfonate との求核置換反応が進行する性質を利用することで、DMI T 錯体から 1,3-dithiole-2-thione 環を有する **1a** と 1,3-benzenedithiol の反応から **2a** を合成した。次に、**1a** : **2a** : $S_8 = 1:1:2$ に対して 120°C で逆加硫処理を行った。脱離生成物として Dimethyldisulfide 等が試験管上部に生じ

るため、これを一定間隔で除きながら 2 週間反応させることで、有機ポリスルフィド **2ab** が得られた。

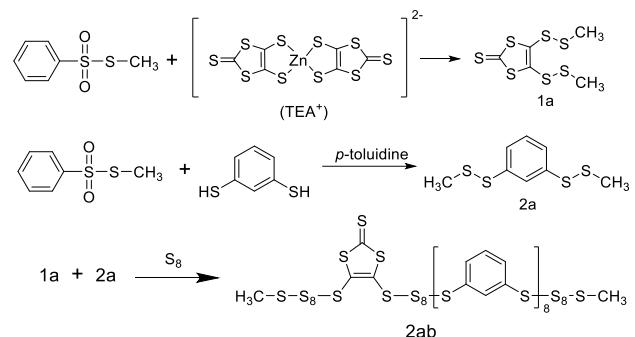


図-1. 有機ポリスルフィドの合成スキーム

2ab は正極活物質として、導電助剤の MWCNT とバインダーの PTFE を加えてミキサーで混合することにより正極材料を作製した。Al を負極として、電解液には AlCl₃ と 1-エチル-3-メチルimidazolium chloride を混合したイオン液体を使用したセルを試作した。基礎特性として CV 測定による酸化還元挙動を確認した後に、0.5-2.5mA/h の高いレートにおいて充放電試験を実施したところ 100% に近いクーロン効率と 500 回の充放電の繰り返し後でも一定の容量を保持する結果が得られた。これらの結果から、有機ポリスルフィドはアルミニウム二次電池のキャリアーである AlCl₃ と電気化学的な親和性が良好な正極活物質として活用できることが明らかとなった。

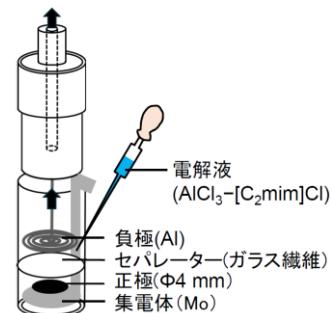


図-2. アルミニウム二次電池の基本構成模式図

[1] Meilin Liu et al., *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1896(1991).

底泥からのリンの溶出と鉄分の関係について

化学バイオコース5年 高橋悠

(指導教員: 青木薰)

1. 緒言

リンは湖沼の富栄養化を引き起こす要因であるが、溶存酸素(DO)が十分に存在する場合は底質中に固定される。一方、閉鎖性水域では底層が貧酸素化すると、それまで種々の形態で固定されていたリン酸が溶出し、水質悪化の要因となる。リン酸は鉄と反応してリン酸鉄として不溶化することから、底層へ鉄を供給してリン酸を固定化する手法が検討されている。しかし、鉄の酸化に伴い酸素が消費されるため、貧酸素化を助長する可能性も指摘されている。一方、鉄酸化細菌が形成する酸化鉄を主成分とする化合物(以下、BIOXと呼ぶ)は、幅約30nmの纖維が集合した直径約1μmのチューブ状構造をもつ¹⁾。高い比表面積を有することからリン酸イオンの吸着材として機能すると考えられる。本研究では、底質に鉄粉あるいはBIOXを供給した際のリンの挙動を比較・検討した。

2. 実験

図1に溶出実験に用いた水槽の模式図を示す。中海承水路から採取した底泥を水槽に敷き、その上に水を張り表面を流動パラフィンで封じた。溶存酸素(DO)およびリン濃度の変化を最大72時間連続測定した。底泥処理条件は(1)無処理、(2)鉄粉散布、(3)BIOX散布の3条件とした。採取した底泥は均質でないため、傾向把握の精度を高める目的で各条件について複数回測定し、結果を平均化した。DOの測定には[YSI-ProODO]、リン酸イオン濃度の測定には[HACH1471]を用いた。

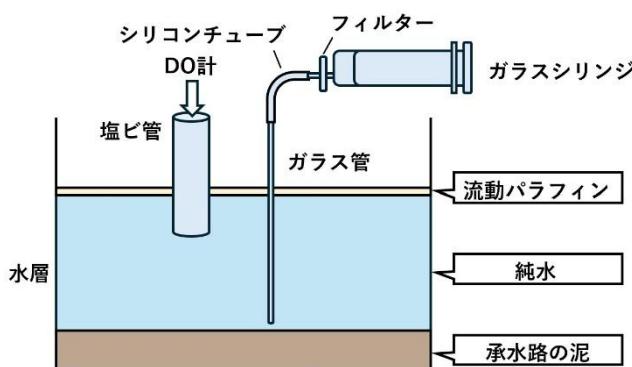


図1 底泥からの成分溶出試験装置

3. 結果および考察

図2に各条件におけるDOおよび全リン濃度の時間変化を示す。プロット値は複数測定の平均値である。無処理およびBIOX条件では、時間経過に伴いDOがわずかに低下し、全リン濃度が増加した。BIOX条件では無処理と比べ、全リン濃度の上昇がやや抑制される傾向が確認された。一方、Fe条件ではDOが急速に低下し、それに伴い全リン濃度が急激に増加した。DO低下は想定より小さく見えたが、これはDO測定位置が底泥表面から離れていたためと推察される。底泥直上のごく薄い層ではより強い貧酸素化が生じており、それがリン酸の溶出を強く促進したものと考えられる。国内では上水道整備が進み、地下水利用の際に鉄酸化細菌を利用して鉄除去を行う事例は多くない。しかし、東南アジアなど水道網の整備が不十分な地域では日常的に行われており、その際に生成されるBIOXを水質悪化が進む近隣水域へ導入することで、環境改善に寄与する可能性があると考えられる。底泥環境をモデル化し、貧酸素条件下でのリン溶出過程をさらに詳細に検討することで、鉄およびBIOXの関与機構が明らかになると想われる。

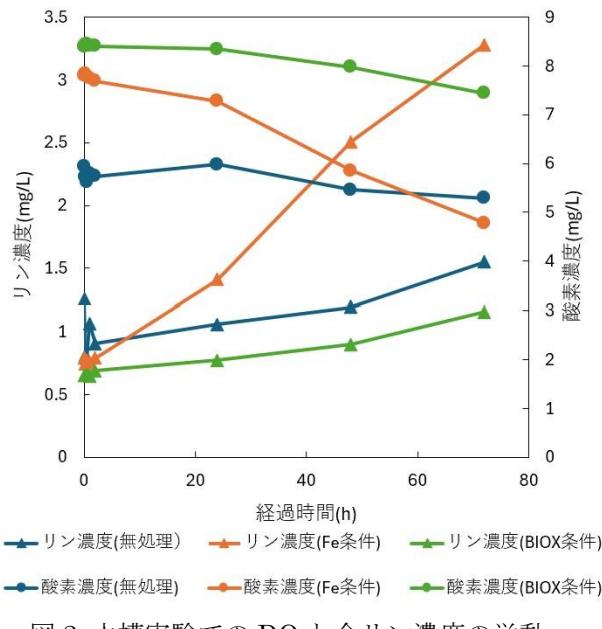


図2 水槽実験でのDOと全リン濃度の挙動

クロモトロープ酸/層状複水酸化物複合体の ホウ素検知における陰イオンの影響

物質工学科5年 門脇智成
(指導教員:伊達勇介)

1. 緒言

ホウ素はガラス・半導体材料・洗剤など多様な用途で利用される一方、過剰なホウ素は植物障害や排水基準など環境面の問題を引き起こす。そのため、低濃度ホウ素を簡便かつ高感度に検出できる分析材料の開発が求められている。

層状複水酸化物 (LDH) は層間に陰イオンを取り込む性質を有し、吸着材やイオン交換体として広く利用されている。一方、クロモトロープ酸二ナトリウム (CTA) はホウ素と特異的に錯形成し、蛍光応答を示す色素である。

本研究では、CTA/LDH 複合体のホウ素検知に対し、 Cl^- および NO_3^- を含む水溶液を添加し、金属イオン濃度が蛍光特性に及ぼす影響を三次元励起一発光マトリックス (EEM) により評価した。共存陰イオン存在下における蛍光応答変化を明確化するため系統的に基礎的検討を行った。

2. 実験

$\text{Mg}/\text{Al} = 3$ の LDH 0.5 g を 250 ml メタノール中に分散させ、これに陰イオン交換容量 (AEC) の 150 % に相当する酢酸を添加し、窒素雰囲気下で 3 時間攪拌して酢酸イオン型 LDH (AcO-LDH) を作製した。その後、得られた AcO-LDH に対して CTA を AEC の 0.1 % 添加し、窒素雰囲気下で 20 時間攪拌することで CTA/LDH 複合体を合成した。作製した CTA/LDH は、XRD および FT-IR により構造評価を行った。

共存イオンがホウ素検知能に及ぼす影響は、ホウ酸水溶液 (20 ppm B) に金属イオン溶液を所定量添加した際の発光特性を EEM 測定し得られた蛍光強度の変化から、各共存イオン存在下におけるホウ素応答性の差異を比較検討した。

1.0~10.0 ppm の Cl^- および NO_3^- 水溶液 20 μL を CTA/LDH へ滴下して評価した。

3. 結果および考察

水溶液を添加した CTA/LDH と、未添加 CTA/LDH について EEM 測定を行った。その結果、未添加試料に対し、ホウ酸水溶液を添加した試料では蛍光強度が大幅に増加した。Lapid らは、CTA とホウ酸から形成されるホウ素錯体の励起および蛍光スペクトルが、それぞれ 313 nm と 380 nm に極大を示すことを報告している¹⁾。図 1において観測された蛍光極大波長 (λ_{em}) は約 400 nm であり、概ね一致した。

次に、20 ppm のホウ酸水溶液に、1~10 ppm の Cl^- が存在するよう調製し、EEM 測定を行った。結果を図 1 に示す。 Cl^- が 1 ppm のとき、ホウ酸添加時より高い蛍光強度を示し、 Cl^- 濃度の上昇に伴い、蛍光強度が低下していく様子が認められた。また、このとき、 λ_{em} はブルーシフトしており、385 nm 付近に観測された。これは Cl^- の存在により、CTA/LDH 中の CTA の会合状態の変化あるいは、CTA が LDH からデインターラーションし、ホウ酸と錯形成した可能性などが考えられる。

共存イオンがある濃度以上になると、蛍光強度に大きく影響を及ぼすため、妨害の要因となるイオン種について、マスキングを行う必要がある。

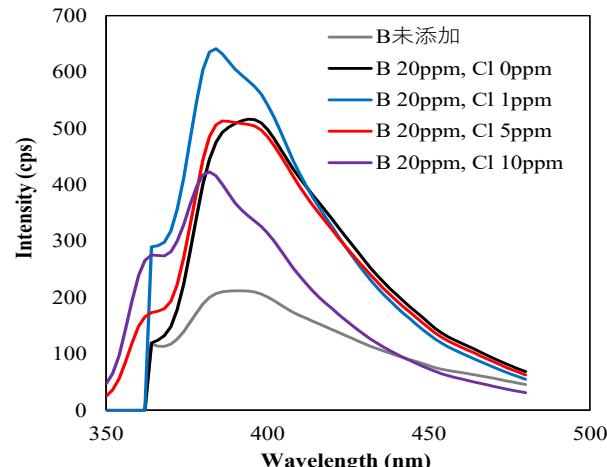


図 1 Cl^- 添加時の CTA/LDH の蛍光スペクトル

1) J. Lapid, S. Farhi, Y. Koresh, *Anal. Lett.*, 9, 355 (1976)

クロモトロープ酸/層状複水酸化物複合体の ホウ素検知における陽イオンの影響

総合工学科5年 野々内温生
(指導教員:伊達勇介)

1. 緒言

層状複水酸化物 (LDH) は、層間に陰イオンを可逆的に取り込む性質を有している。水中の有害陰イオンの吸着剤と使用されるほか、センシング材料のホスト材料として利用が期待されている。これまでに、クロモトロープ酸 (CTA) を Mg-Al 系 LDH に複合化した CTA-LDH 複合体 (以下 CTA-LDH) が、ホウ素検知が可能な材料であることが報告されている。しかし、実際の水環境では多種多様な金属イオンが共存するため、これらのイオンがホウ素検知能に与える影響を明らかにすることが重要である。

本研究では、CTA/LDH 複合体のホウ素検知に対し、 Fe^{3+} および Al^{3+} を含む水溶液を添加し、金属イオン濃度が蛍光特性に及ぼす影響を三次元励起-発光マトリックス (EEM) により評価した。

2. 実験

Mg-Al 系 LDH (CO_3^{2-} -LDH) にメタノールを加えて攪拌したのち、窒素流通下で酢酸を加えて 3 h 攪拌し、酢酸イオン型 LDH (AcO-LDH) を得た。続いて、得られた AcO-LDH に CTA を加え、20 h 攪拌し、CTA-LDH 複合体を合成した。

CTA/LDH の構造評価には XRD および FT-IR を用いた。共存イオンがホウ素検知能に及ぼす影響は、ホウ酸水溶液 (20 ppm B) に金属イオン溶液を所定量添加した際の発光特性を EEM 測定し、得られたスペクトルを評価することで行った。CTA/LDH への滴下量 20 μL 中の濃度が Fe^{3+} および Al^{3+} ともに 0.5~2.0 ppm となるよう調製して評価した。

3. 結果および考察

CTA/LDH、ホウ酸水溶液を添加した CTA/LDH、さらに共存イオンとして Fe^{3+} を含むホウ酸水溶液を滴下した CTA/LDH の EEM スペクトルから得られた $\lambda_{\text{ex}} = 334 \text{ nm}$ における発光強度を比較した。結果を図 1 に示す。CTA/LDH にホウ酸水溶液を添加することで、

発光強度が大きく増強していることが分かる。また、 Fe^{3+} を 0.5~1.0 ppm の濃度になるよう添加したとき、ピーク形状や極大波長のシフトはほとんどなく、発光強度にも大きな変化は見られなかった。このことから、微量 Fe^{3+} は本複合体のホウ素蛍光応答に対して大きな干渉を与えないといえる。

一方、 Fe^{3+} 濃度を 2.0 ppm とした場合、ホウ酸水溶液を添加しない場合と同程度まで著しく発光強度が低下した。 Fe^{3+} は一定以上の濃度となると、CTA/LDH の蛍光発光を消光しうることが示された。鄰らにより、CTA によるホウ素の定量において、 Fe^{3+} が多量に存在すると、CTA と反応して、妨害することが報告されている。本法においても、同様に Fe^{3+} が CTA と反応し、蛍光強度が低下した可能性が考えられる。

Al^{3+} を添加した場合には、0.5 および 1.0 ppm でわずかな蛍光強度の増加が見られ、2.0 ppm 添加時には約 15% の増加が見られた。良好な蛍光応答を保持できているが、共存イオンの影響により、蛍光強度の増減が起きているため、CTA/LDH によるホウ素の定量においては、EDTA などにより妨害元素のマスキングを行う必要があると考えられる。

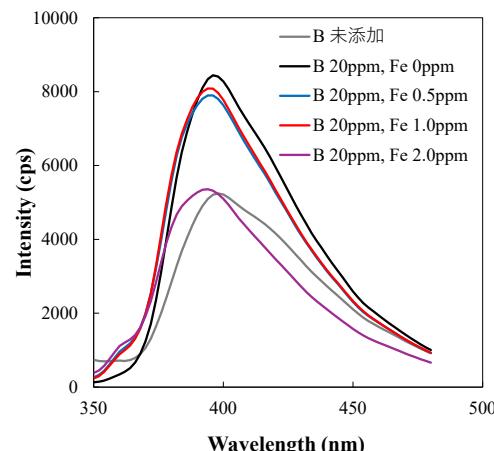


図 1. $\lambda_{\text{ex}} = 334 \text{ nm}$ における発光強度の比較

1. 緒言

二次電池の性能は主にエネルギー密度およびサイクル特性によって評価される。リチウムポリマー電池は、サイクル特性に優れる一方で、現在の電池性能が十分に理論容量に迫っており、性能向上の限界が見られる。負極材料は金属リチウムを用いることで大幅な容量向上が期待される一方、高容量負極材料に対応する正極材料の開発は十分に進んでいない。

このような背景のもと、一昨年には有機ポリスルフィドに着目し新規材料開発および、全固体電池の作製を行い、大幅な容量拡大とサイクル特性の改善を実現した。また、昨年度は、これらの実験結果を踏まえ、重合前のモノマー分子に対して量子化学計算を用い、正極材料としての適性を検討した。

本研究では、これらの結果を踏まえ、実際の電池反応により即したモデル構築を行った。具体的には、モノマー近傍にリチウム原子を配置した系について構造最適化を行い、分子構造がリチウムとの相互作用に与える影響を評価した。また、3種のモノマーの組み合わせ、6種の二量体、およびそれらを硫黄で架橋した構造についても計算を行い、分子構造の拡張が分子の電子状態や安定性に及ぼす影響を比較・評価した。

2. 計算

GAUSSIAN16 を用いて計算を行った。まず、3種類のモノマー構造について、PM7 レベルで簡易的に構造を最適化した後、GMMX を用いて構造探索を行った。力場には MMFF94 を用いた。得られた全ての構造について、 ω B97XD/6-311++G** レベルで構造最適化を行った。得られた構造のうち、最も安定なモデルに対しリチウム原子を近傍に配置した。この構造について、PM7 レベルで簡易的に構造を最適化した後、 ω B97XD/6-311++G** レベルで構造最適化を行った。

3. 結果および考察

表 1 は、各モノマーについて、分離状態におけるモノマーと Li の自由エネルギー $G_{\text{separated}}$ と、会合モデルの最安定構造の自由エネルギー $G_{\text{associated}}$ からギブスエネルギー変化を算出した結果を示している。

その結果、いずれのモノマーでも Li イオンの接近に伴うギブスエネルギー変化が負であり、Li がモノマーに会合することが熱力学的に有利であることが示された。したがって、これらのモノマーは Li を捕捉することで安定化しやすく、電池の充放電反応における Li の取り込みに寄与する可能性が示唆された。

表 1 モノマー-リチウム会合体の ΔG

Monomer	ΔG_{stable} /kcal · mol ⁻¹	$\Delta G_{\text{metastable}}$ /kcal · mol ⁻¹
DMIT	-104916.4	-104562.0
<i>m</i> -phenyl	-87275.6	-87275.6
biphenyl	-104877.0	-100939.3

各モノマーに対して、計算前の初期の Li 配置を変えた 2 種の会合モデルを比較すると、より自由エネルギーが小さいモデルでは、Li は環構造とジスルフィド結合の双方から相互作用を受ける位置に収束した。一方、相対的にエネルギーが安定なモデルでは、Li は主に環構造との相互作用を受ける位置に収束した(図 1)。

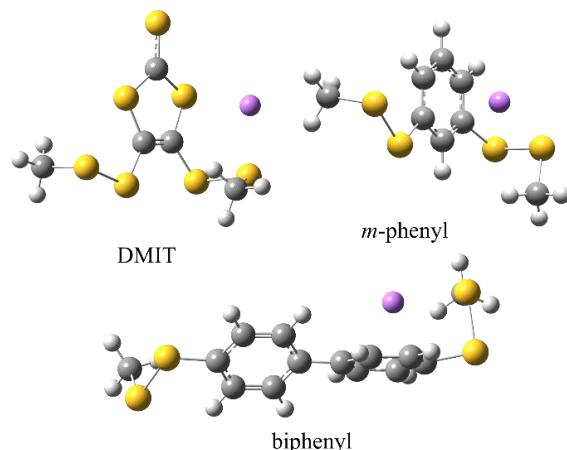


図 1 Li-モノマー会合体の安定構造

さらに、PM7 による初期最適化ではジスルフィドの共有結合に Li が一時的に侵入した構造が得られたが、DFT レベルで精密化すると、Li はジスルフィド部位からやや離れ、環構造および周辺の硫黄原子の影響を受ける位置に収束した。これらの結果から、本研究で取り扱ったモノマーでは Li が相互作用し得る部位が単一ではなく、分子骨格に沿って複数存在することが示唆された。

1) J. D. Chai et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 6615 (2008)

1. 緒言

貴金属元素の湿式精錬プロセスにおいて、多くの工程を溶媒抽出が占めており、その最適化が求められている。溶媒抽出反応は、イオン対形成のしやすさであるイオン会合定数(K_{ip})が関連する。イオン会合定数を実験的に求めるためには、導電率測定をはじめとした細かな工程が求められる。そこで本研究では、計算によってイオン会合定数を予測することを目的とした。イオン液体を構成する化学種の様々な電子的な指標を密度汎関数法によって算出し、既知のイオン会合定数との間にどのような相関が存在するかを検討した。

2. 実験

図1のカチオンとアニオンそれぞれについてGMMXを用いてMMFF94力場で構造探索を行い、最安定構造を探索した。得られた構造について Gaussian16を用いて構造最適化(ωB97XD, 6-311++G**)を行い、カチオンのHOMOとLUMOのエネルギー(E_{HOMO} , E_{LUMO})を算出した。

次に、それぞれの最安定構造について6-311G**, aug-cc-pVTZの基底関数で基底状態(N)の一点計算を行い、エネルギーを算出した。また同様にして、電子を一つ受け取った状態($N+1$)と電子を一つ取り除いた状態($N-1$)についても一点計算を行い、下記の式から電子親和力(E_A)とイオン化ポテンシャル(I_p)を算出した。

$$E_A = E(N) - E(N+1)$$

$$I_p = E(N-1) - E(N)$$

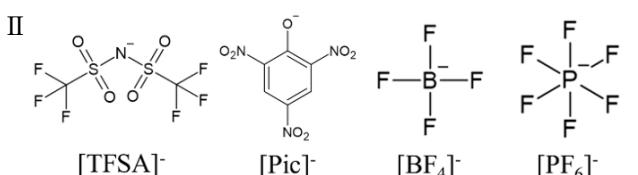
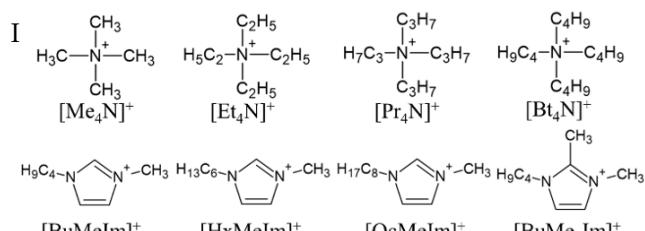


図1 検討した構造(I: カチオン II: アニオン)

3. 結果および考察

得られたカチオンの E_{HOMO} , E_{LUMO} を表1に示す。

表1 DFT計算から算出された E_{HOMO} , E_{LUMO}

Cation	6-311G**		6-311++G**	
	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV
$[\text{Me}_4\text{N}]^+$	-18.04	-1.98	-18.02	-2.61
$[\text{Et}_4\text{N}]^+$	-15.87	-1.15	-15.86	-2.09
$[\text{Pr}_4\text{N}]^+$	-14.92	-0.95	-14.91	-1.86
$[\text{Bu}_4\text{N}]^+$	-14.36	-0.83	-14.35	-1.71
$[\text{BuMeIm}]^+$	-13.82	-2.98	-13.82	-3.12
$[\text{HxMeIm}]^+$	-13.50	-2.94	-13.50	-3.09
$[\text{OcMeIm}]^+$	-12.78	-2.93	-12.79	-3.08
$[\text{BuMe}_2\text{Im}]^+$	-13.35	-2.64	-13.35	-2.72

表1より、Diffuse関数の導入が、 E_{LUMO} に顕著な値の変動を及ぼすことが分かった。一方で、 E_{HOMO} はDiffuse関数の有無による値の変動は僅かであった。

計算値と $[\text{TFSA}]^-$ に対する K_{ip} の対数値 $\log K_{ip}(\text{TFSA})^1$ との関係を図2に示す。

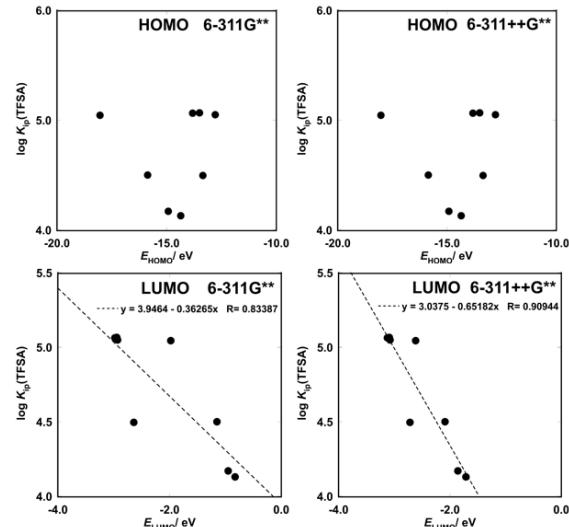
図2 HOMO, LUMOのエネルギーと $\log K_{ip}$ との関係

図2より、カチオンの E_{HOMO} と $\log K_{ip}$ との間に線形性は見られなかった。一方で、カチオンの E_{LUMO} と $\log K_{ip}$ との間には線形性がみられた。また、Diffuse関数の導入によって決定係数の上昇がみられた。その他電子親和力やイオン化ポテンシャルの解析結果については当日あわせて発表する。

1) Katsuta et al J. Chem. Eng. Data 53 (2008) 1528-1532.

1. 緒言

近年、金属のリサイクル率は上昇傾向であるが、未だ十分な水準とは言えない。金は宝飾品としての需要が極めて高いだけでなく、産業用材料としての需要も高く、レアメタルの中でもリサイクル需要の大きな元素の一つである。

我々はこれまでに、COSMO-RS法から推定した抽出剤の分配係数($\log K_d$)が、Au(III)の見かけの抽出平衡定数($\log K'_{\text{ex}}$)と良好に相関することを明らかにした¹⁾。一方で、当該検討においてはカチオンを4級オニウム塩に限定したデータセットに基づいて解析を行っており、異なる骨格に対して同様の傾向が見られることは担保できない。

そこで本研究では、4級オニウム塩とは骨格の異なるカチオン性複素環式化合物を抽出剤として適用し、抽出特性の評価と疎水性との比較を行った。

2. 実験

1MのHClに1000ppm(5×10⁻³M)のAu(III)標準液を加え、100ppm(5×10⁻⁴M)Au(III)溶液を調製し、水相として用いた。ジクロロエタンを希釀材として用いて、種々の濃度(0.5-5mM)に調製したTFSA塩溶液を有機相とした。10分攪拌し10分の静置後、水相を分液し原子吸光分析を行った。物質収支から、抽出前の水相濃度(Au(III)_{aq})と抽出後の水相濃度の差を有機相濃度(Au(III)_{org})とした。得られた水相濃度と有機相濃度から、分配比(D)を求めた。

$$D = \frac{[\text{Au(III)}_{\text{org}}]}{[\text{Au(III)}_{\text{aq}}]}$$

得られた結果から、抽出剤の濃度の対数である $\log [L]$ と分配比の対数である $\log D$ をプロットし、スロープ解析を行なった。得られた回帰式の傾きが、会合体の形成に関与した抽出剤の化学量論係数、切片が抽出平衡定数に該当する。

3. 結果と考察

図1は、種々の複素環式化合物を用いたスロープ解析の結果である。スロープ解析によって得られた直線

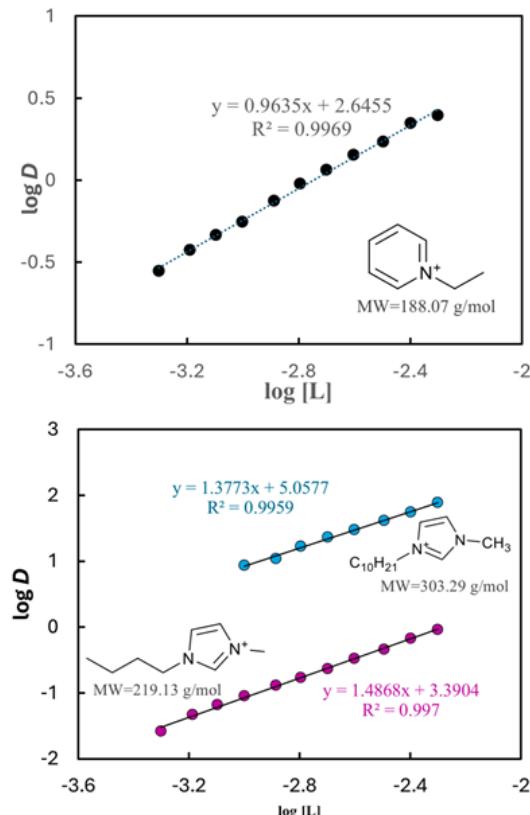


図1 種々の複素環式化合物を抽出剤としたスロープ解析の結果

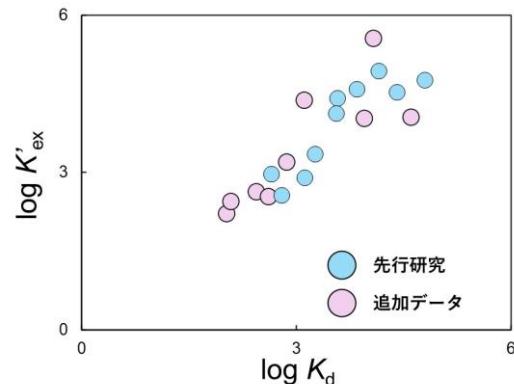


図2 COSMO-RS計算から算出した分配係数と抽出平衡定数の関係

の傾きはほとんど1であることが確認され、抽出剤と金属が1:1で会合体を形成していることが示唆された。また、得られた切片から算出した $\log K'_{\text{ex}}$ をCOSMO-RSから算出した $\log K_d$ と比較すると、既存の4級オニウム塩から得られたデータセットと同様の傾向を示すことが確認された(図2)

1) 1) Y. Tsuchida et al. *J. Phys. Chem. B* **129** (2025) 9658.

1. 緒言

これまでに我々は種々のカチオン種を金のイオン対溶媒試薬として適応した際の抽出特性を比較してきた。その結果、アニオンを共通とした場合、カチオン種自身の分配定数が、金の抽出平衡定数をよく説明できることを明らかとした¹⁾。昨年度は FSA アニオンを導入したイオン液体について、系統的に抽出平衡定数を議論した。その結果、TFSA アニオンを用いた結果と比較すると、一貫して、FSA アニオンを導入した際の抽出平衡定数の方が大きいことが分かった。本研究では、共通のカチオン (1-Butyl-3-methylimidazolium, BMI)に対して、異なる 7 種のアニオンを導入したイオン液体毎の抽出特性を比較した。

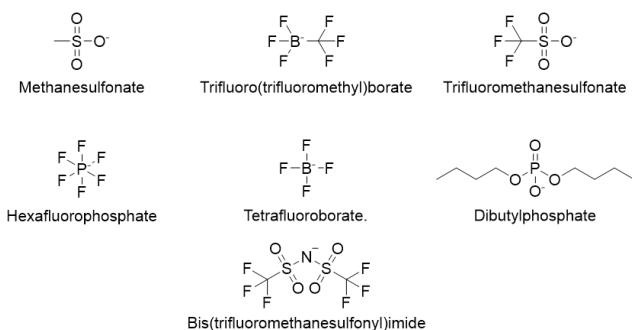


図1 本研究で比較したアニオン種

2. 実験

1M の HCl に 1000 ppm (5×10^{-3} M) の Au(III) 標準液を加え、100 ppm (5×10^{-4} M) Au(III) 溶液を調製し、水相として用いた。ジクロロエタンを希釈材として用いて、種々の濃度 (0.5-5 mM) に調製した TFSA 塩溶液を有機相とした。10 分攪拌し 10 分の静置後、水相を分液し原子吸光分析を行った。物質収支から、抽出前の水相濃度 ($\text{Au(III)}_{\text{aq}}$) と抽出後の水相濃度の差を有機相濃度 ($\text{Au(III)}_{\text{org}}$) とした。得られた水相濃度と有機相濃度から、分配比 (D) を求めた。

$$D = \frac{[\text{Au(III)}_{\text{org}}]}{[\text{Au(III)}_{\text{aq}}]}$$

得られた結果から、抽出剤の濃度の対数である $\log[L]$

と分配比の対数である $\log D$ をプロットし、スロープ解析を行なった。得られた回帰式の傾きが、会合体の形成に関与した抽出剤の化学量論係数、切片が抽出平衡定数に該当する。

3. 結果および考察

図2は、種々のアニオンを導入したBMIイオン液体を用いた溶媒抽出後の水相のUV-Visスペクトルである。

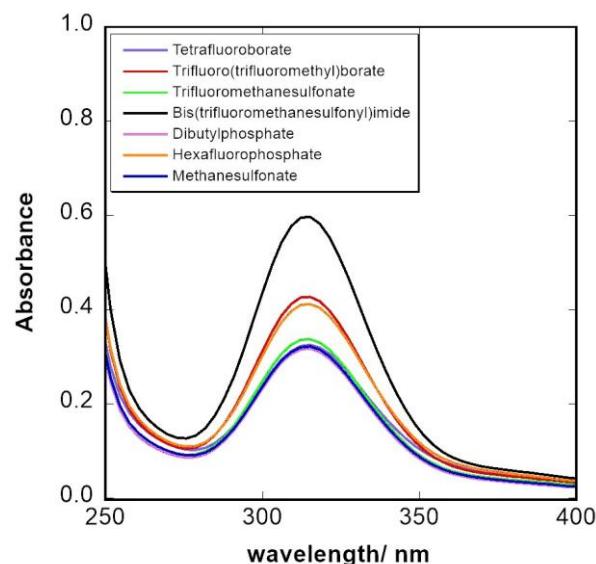
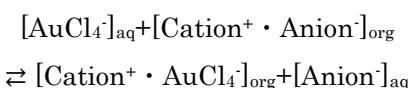


図2 抽出剤濃度 1 mM における溶媒抽出後の水相の UV-Vis スペクトル

金は、226.5 nm と 314 nm に吸光ピークが見られ、また 25 ppmまでの範囲でランバートベール則が成立することを既に確認している。抽出後の水相においても、吸光ピークの位置に変化は見られなかった。このことから、どのアニオンを選択しても、抽出錯体（会合体）の配位環境に影響は及ぼされていないことが分かる。すなわち、以下に示される一般的にアニオン交換機構によって、金が抽出されていることが予想される。



ポスター発表ではスロープ解析から算出された抽出平衡定数を参照し、アニオンの持つ疎水性との関係を議論する。

¹⁾ Y. Tsuchida et al *J. Phys. Chem. B* **129** 9658 (2025).

FSA アニオンを導入した 4 級オニウム型イオン液体の Au(III) 抽出特性評価

物質工学科 5 年 谷村史歩
(指導教員: 土田裕介)

1. 緒言

金は宝飾品以外にも、集積回路の電子部品、合金素材として歯科材料など多様な用途を持ち、近年価格の高騰が進んでいる。

我々はこれまでに、TFSA アニオンを有する種々のイオン液体を抽出剤に適用し、Au(III)の抽出特性を評価してきた。その結果、Au(III)の見かけの抽出平衡定数($\log K'_{\text{ex}}$)は、COSMO-RS 法から算出した抽出剤自身の分配係数との間に線形関係を有することを明らかにした¹⁾。その結果を簡潔にまとめると、抽出剤カチオンの疎水性は大きいほど溶媒抽出反応に有利であるというものであった。

一方で、アニオンの疎水性が $\log K'_{\text{ex}}$ に与える影響は明らかにしておらず、その抽出特性を系統的に比較することは学術的価値がある。

そこで本研究では、これまでに合成してきたカチオンのシリーズについて、TFSA アニオンより疎水性が低いことで知られる、FSA 型イオン液体を新たに合成し、 $\log K'_{\text{ex}}$ の比較を行った。

2. 実験

溶媒抽出特性は Dichloroethane を希釀材として用いて、合成物を種々の濃度に調製し、分配比(D)の濃度依存性を測定した。抽出条件は、A/O = 1.0 とし、室温のもとで、ダイレクトミキサーで 10 分間攪拌した。10 分間の静置後、水相を分取し、原子吸光測定から水相濃度($[M]_{\text{aq}}$)を決定した。抽出前の水相濃度と抽出後の水相濃度の差分を有機相濃度($[M]_{\text{org}}$)とした。分配比 D は以下の式で算出した。

$$D = \frac{[M]_{\text{org}}}{[M]_{\text{aq},f}} = \frac{[M]_{\text{aq},i} - [M]_{\text{aq},f}}{[M]_{\text{aq},f}}$$

3. 結果および考察

図 1(a)は種々の FSA 塩を抽出剤に適用した、スロープ解析の結果である。ここで、切片が先述した見かけの抽出平衡定数に該当する。また、図 1(b)から、TFSA と比較して、置換基ごとの抽出特性の差はわずかであることが分かった。

勝田らは、種々のイオン液体を用いた Au(III)の塩酸系溶媒抽出について、抽出剤の溶解度積と Au(III)の分配比が相關することを報告している。その結果、カチオンとアニオンは溶解度積との相関(傾き)が逆であることを見いだした²⁾。分配係数が 2 相間の溶解性の比を定義しているのに対し、溶解度積が特定の媒質

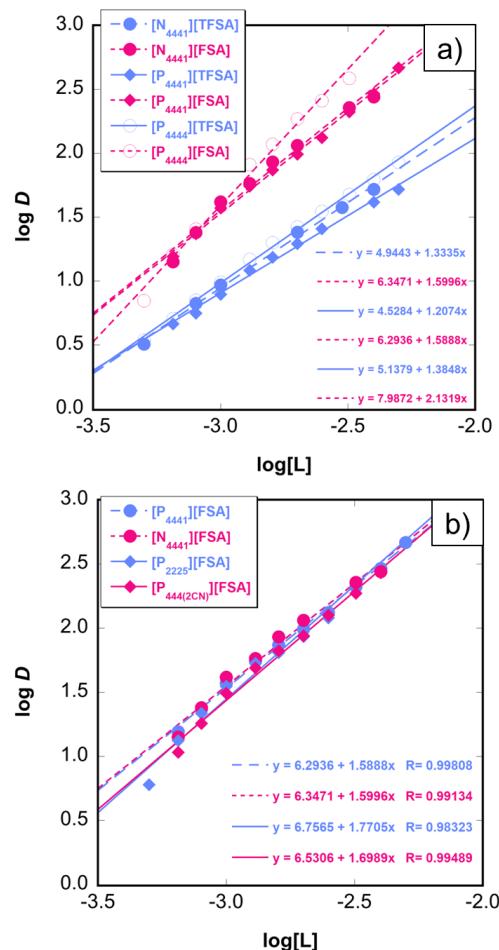


図 1 種々の FSA 塩を抽出剤に適用した溶媒抽出試験結果

a) : TFSA と FSA の比較, b) : FSA 間の比較

における種々のイオンの溶解度の積で表すことから、本研究で得られた結果は、先行研究から得られた溶解度積の関係と矛盾しないものである。

ポスター発表では、COSMO-RS 法から算出した分配係数と $\log K'_{\text{ex}}$ の関係についても報告する。

1) Y. Tsuchida et al *J. Phys. Chem. B* **129** (2025) 9658.

2) S. Katsuta et al *ACS Sustainable Chem. Eng.* **4** (2016) 564.

1. 緒言

貴金属の産出地は偏在しており、本邦では輸入に頼らざるを得ない状況となっている。我々は、溶媒抽出を用いた貴金属回収による循環型社会の形成を最終目標としている。先行研究では、オニウムカチオン抽出剤の構造(置換基、アルキル鎖長)と抽出特性を評価し、実験で得られる抽出平衡定数と COSMO-RS 法で算出した分配係数との相関を検討してきた¹⁾。本研究では、複素環式骨格を有するカチオンを抽出剤として導入し、アルキル鎖長および骨格の違いが抽出平衡定数と分配係数に与える影響を評価する。

2. 実験

本研究では Au(III) の抽出剤として複素環式骨格を有するカチオンを用いた(図 1)。カチオンの構造は、側鎖のアルキル鎖長と複素環骨格に着目し、それぞれの寄与(側鎖依存性、骨格依存性)を評価した。

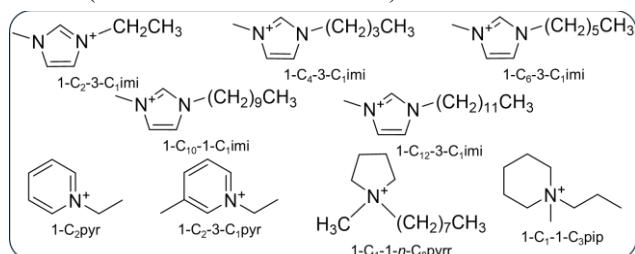


図 1 使用したカチオン構造

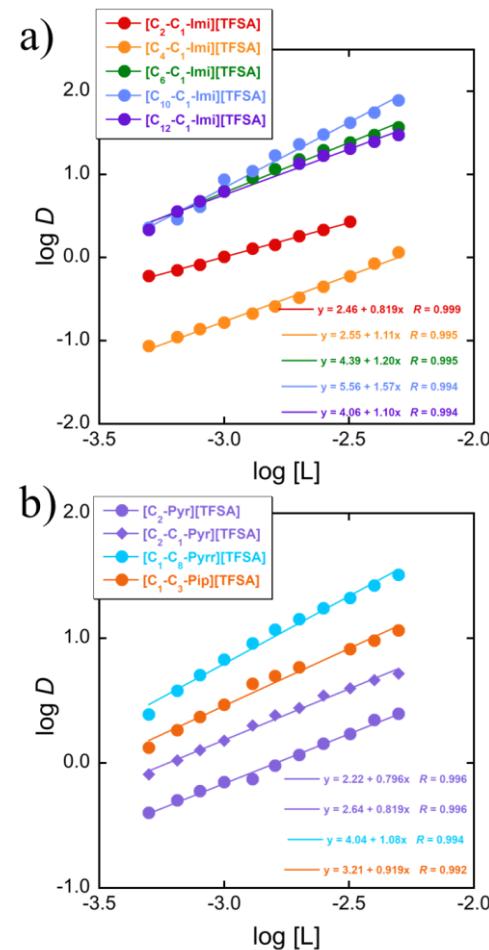
(アニオン: bis(trifluoromethanesulfonyl)amide)

溶媒抽出特性は分配比の濃度依存性を測定した。水相は 1 M の HCl に溶解した 100 ppm の Au(III)とした。有機相はジクロロエタンに溶解した複素環式骨格を持ったカチオンを 0.5–5 mM の任意の範囲とし、A/O=1.0 の条件下で溶媒抽出を行った。30 分の攪拌後、10 分間の静置を行い、水相を分液した。原子吸光分析により、水相濃度([M]_{aq})を決定した。また、抽出前濃度と抽出後濃度の差分を有機相濃度とし、分配比($D = [\text{Au(III)}]_{\text{org}} / [\text{Au(III)}]_{\text{aq}}$)を求めた。

3. 結果および考察

イミダゾリウムにおける側鎖のアルキル鎖長を比較した結果、傾きはおよそ 1 となり良好な線形関係が得られた($R > 0.99$)。 $\log K'_{\text{ex}}$ の値は、 $C_{10} > C_6 > C_{12} > C_4 > C_2$ となった。長鎖化による疎水性の向上によって

$\log K'_{\text{ex}}$ が向上する傾向が見られた。一方で、 C_{12} のような長鎖の場合では、平均的な電荷密度の弱化による静電的な相互作用の低下に起因する、 $\log K'_{\text{ex}}$ の低下が示唆された。骨格による比較を行った結果、傾きはおよそ 1 となり線形性が見られた。 $\log K'_{\text{ex}}$ の値は、 $\text{Imi} > \text{Pyrr} > \text{Pip} > \text{Pyr}$ となったが、一方でカチオンの式量を比較すると、その大小関係と抽出平衡定数の関係が一致した。このことから、骨格が与える影響はわずかで、あくまでも側鎖のアルキル鎖長が抽出平衡定数の多くを説明していることが予想された。ポスター発表では、これまでに取得した、種々の TFSA 系イオン液体のデータを用いて、COSMO-RS 法から推定した疎水性との関連を議論する。

図 2(a) イミダゾリウム塩における $\log D$ と $\log [L]$ の関係(b) 複素環式骨格を持つカチオンにおける $\log D$ と $\log [L]$ の関係

- 1) Y. Tsuchida, M. Gomoto, et al. *J. Phys. Chem. B* 129(38) (2025) 9658–9666.

Rotator 相形成を指向したフェロセン誘導体の作製

総合工学科 化学・バイオコース 5年 真田春花
(指導教員: 田中晋)

1. 緒言

固液中間相「柔粘性結晶」となるイオン性化合物のひとつにフェロセニウムイオンを含むものが従来から知られているが、近年、シクロペンタジエニル環をひとつしかもたないハーフサンドイッチ型錯体が柔粘性結晶となることが報告された¹⁾。そのひとつがルテニウムを用いたカチオン性ハーフサンドイッチ型錯体であり、これはサンドイッチ型に比べて中心の金属イオンが暴露されていることから触媒作用が期待されている。

柔粘性結晶によく似た固液中間相に「rotator 相」がある。アルキルアンモニウム塩などで rotator 相形成は多数報告されているが、サンドイッチ型、ハーフサンドイッチ型の金属錯体における報告例はないことから、我々はこれらのイオン性化合物の探索を研究目標とした。

Rotator 相では、柔粘性結晶と同様、イオンの重心位置は格子点上にあって、その外見は固体であるが、格子欠陥を伝って拡散運動できるため。可塑性をもつた柔らかい物質となる²⁾。一方、柔粘性結晶が等方的に回転運動する球状のイオンによって構成されるのに対し、rotator 相は棒状のイオンによって形成され、イオンは長軸周りの一次運動をするといった特徴がある。棒状イオンはラメラ型の層状構造を形成することから、ハーフサンドイッチ型錯体による rotator 相が実現できれば、この層面を利用した二次元的な反応場の形成が期待できる。

本研究では手始めとして安価なフェロセンを用い、長鎖アルキル基をもつラウリン酸イオンとの組み合わせ(図 1)によって rotator 相が発現するか否かを調べた。また、カルボン酸イオンとフェロセンの反応

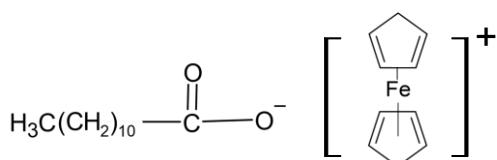


図 1. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ の構造式

を確認する目的で、トリフルオロ酢酸フェロセン $\text{CF}_3\text{COO}[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ の合成を試みた。

2. 実験

ラウリン酸銀にアセトンを加えて懸濁液としたものにフェロセンのアセトン溶液を滴下、攪拌し、得られた固体物をろ別した。これを純水で洗浄してからエタノールと 1.0 mol / mL アンモニア水の混合液(1 : 1)を加え、不溶物はろ過で取り除いた後、溶媒を減圧留去することで白色の固体物を得た。これを $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 試料とする。また、 $\text{CF}_3\text{COO}[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ についても同様の手順で合成を行った。これらの試料について TG/DTA、DSC、粉末 XRD、交流インピーダンス、¹H NMR スペクトル線幅の二次モーメントなどを測定した。

3. 結果および考察

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ の XRD パターンでは、フェロセン由来のピークが消失し、ラウリン酸銀で見られた層状構造由来のピークは残っていたことから、フェロセンはバルク状態で存在せず、ラメラ型構造に取り込まれていると考えられる(図 2)。一方、DSC 測定などで $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ に融点は観測されなかったため、融点直下で固液中間相を形成する目安である $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 以下の融解エントロピー変化を確認することはできなかった。一方、室温から 90°Cまでの温度範囲で電気伝導度は $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーの値となり、rotator 相の特徴であるイオンの拡散運動が少なからず存在すると考えられる。

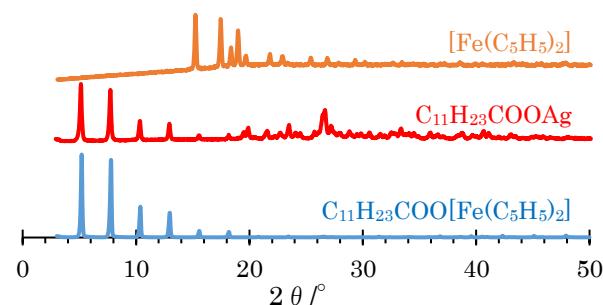


図 2. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ の XRD パターン

1) R. Inoue et al., *Inorg. Chem.*, **63**, 14770.(2025).

2) 池田龍一, 化学と教育, **64**, 212-215.(2016).

Rotator 相における凝集誘起蛍光の挙動

総合工学科 化学・バイオコース5年 森小桜
(指導教員: 田中晋)

1. 緒言

固体材料における相転移挙動は物質の機能と密接に関係しており、分子運動性を伴う相転移は新規材料設計において重要である。中でも rotator 相は、分子が重心位置の秩序を保ちながら自由回転する特異な固体相であり、蓄熱材料や固体イオン伝導体として研究されているほか、相転移に伴う構造揺らぎが光学特性や電子輸送特性に影響する例も報告されている。一方、蛍光性有機分子は分子配列や環境に応じて発光特性が大きく変化する。特に Aggregation-Induced Emission (AIE) 色素は、分子運動の拘束によって強発光を示すことから、固体材料の相転移や局所的な分子運動変化を可視化するプローブとして注目されている。また、柔粘性結晶や可塑性結晶において、相転移が蛍光特性に反映される例も報告されている。しかし、rotator 相材料と蛍光分子による複合材料の研究は少なく、特に AIE 色素との体系的解析は未開拓である。そこで本研究では、69°C以上で rotator 相となる塩化ドデシルアンモニウム(以下 DaCl と記す)を母体とし、7-(ジメチルアミノ)-4-メチルクマリン(以下、クマリンと記す)およびテトラフェニルエチレン(以下、TPE と記す)を添加した際の蛍光挙動および分子構造の温度変化を調査した。TPE は凝集誘起型発光(AIE)色素であり、相転移に伴う蛍光挙動の変化を利用した発光スイッチング型機能性材料の探索を本研究の目的とした。

2. 実験

DaCl とクマリンをモル比 4:1 となるように量り取り、エタノールに溶解させた後、液体窒素の気化ガスを吹き付けながら徐々に溶媒を蒸発させて再結晶した。得られた固形物はろ別後、自然乾燥させた。以下、この試料を「試料 I」とする。また、DaCl とクマリンを溶媒なしで固相のままモル比 4:1 にて混合し、乳鉢ですりつぶした。これを「試料 II」とする。DaCl と TPE についても同じくモル比 4:1 で混合してエタノール溶液とした後、再結晶を行った。これを

「試料 III」とする。また、溶媒なしで固相のまま同組成にて混合し、乳鉢ですりつぶした。これを「試料 IV」とする。得られた各試料について、蛍光挙動の温度変化について目視観察し、TG/DTA、DSC、XRD、交流インピーダンス、¹H NMR スペクトル線幅の二次モーメント測定などを行った。

3. 結果および考察

試料 I と II の DSC 測定では、主に 3 つの熱吸収が見られた(図 1)。70°C付近の熱吸収はクマリンを混交していない DaCl で見られた結晶相から rotator 相への転移であるが、150°C付近の熱吸収は DaCl には見られない新たなものであった。180°C付近の DaCl の融点も低温側に移動をした。よって試料 I、II ともクマリンとの混合によって DaCl の熱的安定性に変化が生じていることが分かった。

また、試料 I の蛍光は、rotator 相へ転移した 70°C 以上の高温でやや強くなることが分かった(図 2)。よって rotator 相の分子構造が蛍光挙動に多少なりとも影響していると考えられる。これは試料 II についても同様であり、溶媒の有無が大きな影響をしないことも分かった。詳細については当日発表する。

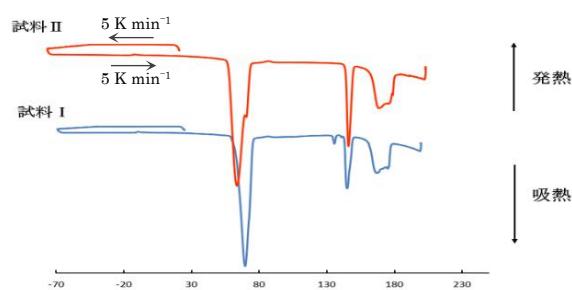


図 1 試料 I および試料 II の DSC 曲線



図 2. 試料 I の温度上昇に伴う蛍光変化
(左から 40, 50, 60, 70, 80°C)

1) M. E. Howe and M. A. Garcia-Garibay, *J. Org. Chem.*, 84, 9570–9576 (2019).

NQR を用いた HOF (水素結合性有機フレームワーク) 形成の検出

総合工学科 化学・バイオコース 渡邊和哉
(指導教員: 田中 晋)

1. 緒言

今年度ノーベル賞の受賞対象となるなど話題性の高い MOF (Metal Organic Framework) は、デザインされた多孔質を比較的簡単に得ることができる技術として研究が盛んである。これによく似た材料に HOF (Hydrogen-bonded Organic Framework) がある¹⁾。MOF が配位結合で形成されるのに対し、HOF はより結合力の弱い水素結合で形成されるため、細孔構造の形成が熱などの刺激によって可逆的であることが特徴であり、これによってガス吸着特性などを人工的に制御できると考えられている。

しかし、構造形成が可逆であるが故に、それが形成されているか否かを短時間で簡便に検出する方法が必要である。比表面積測定や XRD などによって HOF の形成は確認できるが、計測時間がかかる点が課題である。その点、核四重極共鳴 (NQR: Nuclear Quadrupole Resonance) は、短時間かつ非破壊で構造変化を検出可能である。

NQR の動作原理は NMR とほぼ同じであるが、磁石を必要としないことから、コンパクトで安価な装置である。NMR では緩和時間が長く、測定が困難な水素結合の挙動も NQR では緩和時間が短く、測定が容易といった利点もある。ただし、観測できる核種は ¹⁴N、³⁵Cl など核スピン量子数が 1 以上のものに限られる。

本研究では、メラミンのアミノ基、トリアジン環内の窒素とトリカルボン酸のカルボキシ基が水素結合して形成される HOF を測定対象とした (図 1)。この HOF は、窒素ドープ炭素材料であることから、非金属電極として研究されるなど活用が期待されている²⁾。

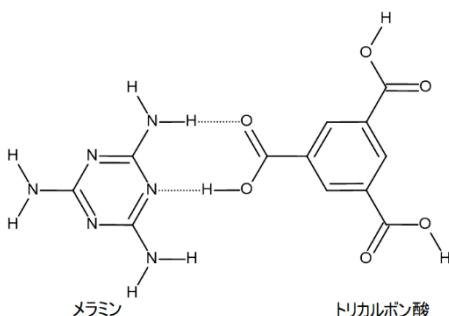


図 1. メラミン - トリカルボン酸 HOF の構造

2. 実験

メラミンの水溶液とトリカルボン酸水溶液を等量混合し、溶媒を減圧留去、凍結乾燥によって除去して白色の固形物を得た。ここではこれをメラミン - トリカルボン酸 HOF と称する。この試料および原料について XRD、BET 法による比表面積、¹⁴N NQR 共鳴周波数および緩和時間の測定を行った。

3. 結果および考察

メラミン - トリカルボン酸 HOF の粉末 XRD 測定では、原料のトリカルボン酸、メラミンで見られた主たるピークは見られず、全く新しいパターンを示した (図 2)。よって合成物は原料と異なる新たな分子構造をもつことが確認できた。特に $2\theta = 9.5^\circ$ 前後にあるピークは、予測される規則的な多孔質構造の繰り返し間隔に帰属が可能なものであった。

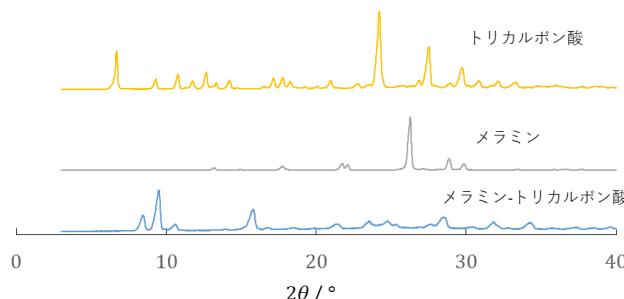


図 2. メラミン - トリカルボン酸 HOF の XRD パターン

合成した試料の比表面積は $89.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。この値は、文献値の数百から数千 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度には満たない小さな値ではあるが、ある程度の多孔質性をもつ材料が得られていると考えている。

この試料を用いた NQR 測定の結果については、当日発表する。

1) Hina Naz et al., *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12 (2024).

2) Ji Liu et al., *Chemistry Europe*, 3, 1116 (2016).

FG-FMAS 固体 NMR 法を用いた 有機ポリスルフィドの構造解析

総合工学科化学バイオコース 5 年 松本一生
(指導教員 : 青木薰)

1. 緒言

有機ポリスルフィドを二次電池の正極活物質に用いると、先行研究では $1600 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ の高容量を示すことが分かっている。その一方で、質量比として多くの硫黄を加硫により導入する合成法のため、NMR 等の一般的な有機化合物の構造決定に用いられる分析機器により、物質のデータを得ることは困難である。そこで本研究では、磁場勾配高速マジック角回転固体 NMR 法を用いた構造解析を用いて、有機ポリスルフィドの構造解明を試みた。

2. 実験

2-1. 有機ポリスルフィドの合成

チオスルホン酸エステルの合成は、ジメチルジスルフィドとベンゼンスルフィン酸ナトリウムを、ヨウ素を酸化剤とした無溶媒クロスカップリングによってチオスルホン酸エステルを合成した(図 1)。

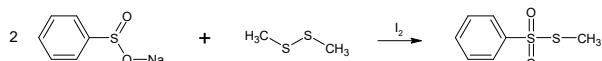


図 1 チオスルホン酸エステルの合成

有機ポリスルフィドの合成は、 $\text{Zn}(\text{dmit})_2$ 錯体の反応によるチオラート生成および加硫反応については既存の合成品を用いて実施した。

2-2. NMR 測定におけるデータ解析

有機ポリスルフィドを FG-FMAS プローブを搭載した NMR[1]に導入して、高速マジック角回転速度を 14 kHz から 18 kHz で調整し、それぞれの速度で $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ で測定したデータを解析した。

3. 結果および考察

3-1. 合成による収量・收率

2 日間の反応後の分液処理を行い、それ以外の精製過程無しに、薄黄色油状の目的物が得られた。

3-2. FG-FMAS 固体 NMR 測定のデータ解析

$^1\text{H-NMR}$ 測定データ(図 2)からは、 7.5 ppm - 8 ppm 付近及び、 2 ppm - 3 ppm 付近にて吸収が見られた。これらは、芳香族およびメチル基の化学シフトであると予想される。

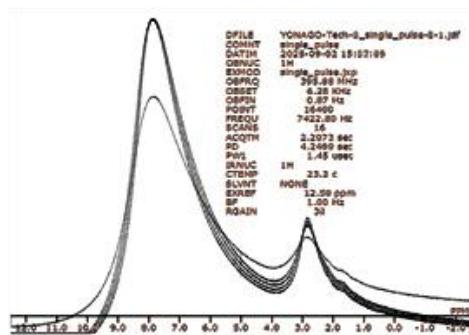


図 2 $^1\text{H-NMR}$ 測定データ

$^{13}\text{C-NMR}$ 測定データ(図 3)では、 80 - 160 ppm 付近と 20 ppm 付近で吸収があり、それぞれフェニル基、1,3-dithiole-2-thione 環とメチル基末端の化学シフトと予想されるデータが得られた。

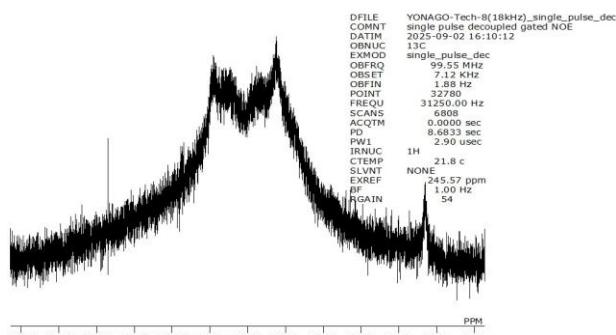


図 3 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定データ

1) [1] 河原成元, 日本ゴム協会誌, 85(11), pp. 347-353, (2012).

紙デバイスにおける 亜硝酸イオン呈色試薬の比較検討

化学・バイオコース5年 井上芽依
(指導教員: 磯山美華)

1. 緒言

環境水中に含まれる亜硝酸イオンは化学的に不安定であり、採水後は速やかに分析することが求められる。先行研究¹⁾では、亜硝酸イオンの簡易測定を目的としたペーパー分析デバイス(PADs)を開発し、検出反応にはグリース試薬を使用していた。しかし、このPADsは常温下での長期保存には適さず、作製した翌日には試薬の劣化に伴って呈色が生じるという保存性の課題があった。本研究では、呈色試薬条件を検討することで、常温下で長期保存が可能なPADsの開発を試みた。

2. 実験

グリース試薬(従来試薬: GR試薬)は330 mM クエン酸、10 mM N-1-ナフチルエチレンジアミン、50 mM スルファニルアミドを混合して調製した。一方、スルファニルアミドの代わりに50 mM p-アルサニル酸を用いた新規検討試薬(AA試薬)を調製した。

二種類の呈色試薬について、溶液状態における感度および保存安定性の比較を行った。亜硝酸塩溶液に呈色試薬を加え、吸光光度計(UV-VIS V750)を用いて吸光度を1週間測定した。試料は測定の都度、新たに調製した。次に、PADsに滴下した後の試薬の安定性を調査した。呈色試薬をPADsに滴下し、次の8つの条件下で一定期間保管した後、画像解析によって吸光度を算出した。保管条件は室温下・暗所・冷凍(-20°C)・冷蔵(4°C)とし、それぞれフリーザーバッグ(Mサイズ)有/無で保管した。また、図1のデザインを折りたたみ作製したPADsを用いて亜硝酸塩溶液の検量線を作成しGR試薬とAA試薬の感度比較を行った。

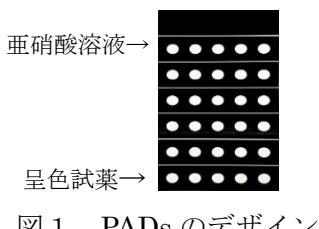


図1 PADs のデザイン

3. 結果および考察

吸光度測定の結果を図2に示す。AA試薬はGR試薬より優れた感度を示した。いずれの試薬においても、調製から1週間後に吸光度の低下が認められた。

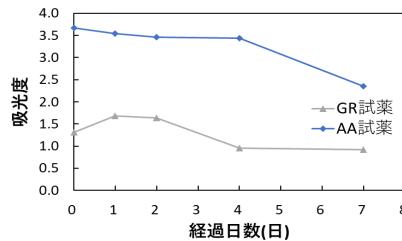


図2 日数経過に伴う吸光度変化

PADsを冷凍または冷蔵下で保存した場合、いずれの条件でも1週間にわたり吸光度は安定していた。一方、室温下・暗所でフリーザーバッグ無しの状態で保存した場合、GR試薬では1日後に呈色が認められ、8日後にはAA試薬でも呈色が確認された。これに対し、フリーザーバッグに入れて保存した場合は室温下・暗所であってもAA試薬では8日後であっても呈色は認められず、良好な保存性を示した。

検量線を作成し、感度を比較した結果を図3に示す。AA試薬の方がわずかに高い感度が得られたが大きな差は見られず、両試薬の感度はほぼ同等であった。

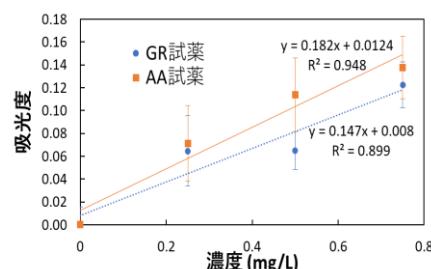


図3 GR試薬とAA試薬の感度比較

グリース反応ではジアゾ化・カップリングによってアゾ色素が生成する。スルファニルアミド($p\text{-SO}_2\text{NH}_2$)と

アルサニル酸($p\text{-AsO}_3\text{H}_2$)では置換基の電子的性質が異なるため、アゾ色素の共役系の分布や電子状態が変化すると考えられる。その結果、AA試薬を用いた場合にはアゾ色素の共役系がより安定化し、吸光度が高くなったと推察される。

1) Umeda, M. I., et al., Talanta Open, 10, 100347 (2024).

μ PAD における硝酸イオンの還元条件の検討

化学・バイオコース 5 年 太田実里
(指導教員: 磯山美華)

1. 緒言

本研究では、環境負荷が小さく低コストで携帯性に優れる紙基板分析デバイス PADs¹⁾を用いた硝酸性窒素の簡便な定量法を検討した。従来の硝酸イオンの定量に用いられるカドミウムを使用した還元剤は毒性が高いため、安全性の高い亜鉛粉末を用いた還元法を採用したが、還元率が低く補正が必要となる。そこで、塩類の添加が還元を促進するとの報告²⁾に着目し、PADs に適した還元条件の再検討を行い、還元効率の向上を図る。

2. 実験

流路を PowerPoint で設計し、ワックスプリンター (ColorQube8580N, Xerox) を用いて疎水性のインクでろ紙(Grade 1 Chr Cellulose Chromatography Papers, Whatman)にパターニングを施して PADs を作製した(図 1)。図 1 で示す各亜鉛層に 0.2 mg/L 亜鉛懸濁液 5 μ L を 2 回滴下し広げた。また、呈色部を 1 段目とし、様々なパターンで塩-酢酸溶液(0.014 mol/L 酢酸, 1.7 mol/L 塩化マグネシウム, 0.66 mol/L 塩化ナトリウム) 2 μ L を添加した。呈色部にグリース試薬 2 μ L を滴下した後、蛇腹状に折りたたんで重ね合わせて垂直方向に溶液が流れる流路を作製した。

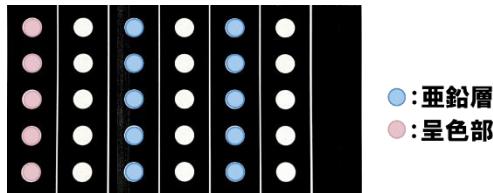


図 1 PADs のデザイン

試料は硝酸性窒素濃度 10 ppm となるよう硝酸塩溶液を調製した。硝酸イオンは亜硝酸イオンへ還元した後、グリース試薬との呈色反応によって検出した。サンプル導入から 50 分後、スキャナー (CanoscanLiDE400, Canon) で呈色部の画像を取得した。Image J³⁾を用いて呈色強度を Green value (G 値) へ変換し、吸光度を算出した。

塩-酢酸溶液の滴下パターンを変えて検出感度が向上

するか確認した。

3. 結果および考察

図 2 に各パターンの吸光度を示す。2 段目と 4 段目に塩-酢酸溶液を添加したときに、比較的吸光度が高かった。

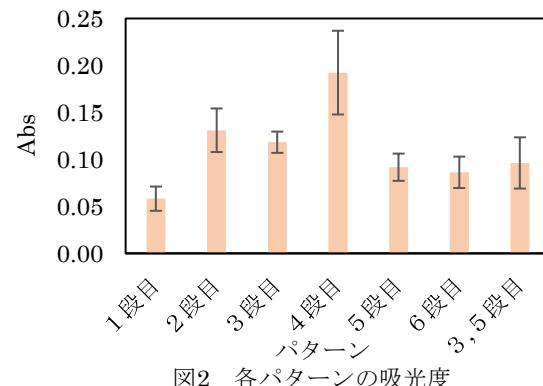


図2 各パターンの吸光度

2 段目と 4 段目に塩-酢酸溶液を添加した条件で最適添加量を調査した結果、4 段目に 2 μ L を滴下したとき、最も効率的に還元できた。

上記条件を用いて検量線を作成した(図 3)。塩-酢酸溶液を添加していない条件に対して、添加ありの条件でより高い感度が得られた。

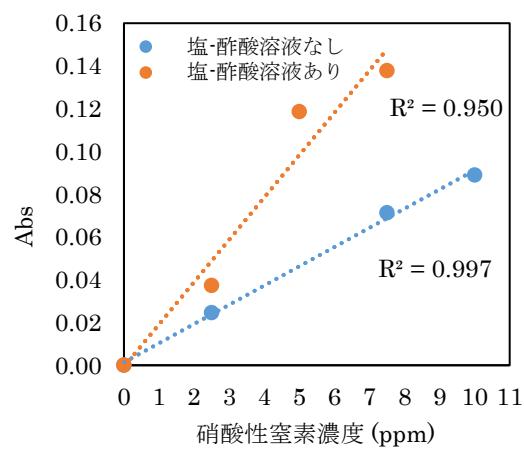


図3 検量線

1) M. Umeda, T. Kaneta, et al., Talanta Open, 10, 100347 (2024).

2) 小松 貞吉, 萩野 堅, 日本化学雑誌, 88, 1157-1163 (1967).

3) Abramoff, M.D., Magelhaes, P.J., Ram, S.J. "Image Processing with ImageJ". Biophotonics International, volume 11, issue 7, pp. 36-42, 2004.

PAD を用いた簡易測定法の開発

化学・バイオコース 5 年 原こころ
(指導教員 : 磯山美華)

1. 緒言

アンモニアは、工業製品や肥料の生産に広く使用される重要な原料である。しかし、工業、農業、生活活動からの排出により、自然水域や土壤が汚染され、環境や公衆衛生に悪影響を及ぼす可能性がある。そのため、天然水源におけるアンモニア濃度の監視は不可欠である。一方、多くの発展途上国では、水質管理に必要な環境基盤や設備、さらに訓練された人材が十分に整備されていないといった課題がある。このような背景から、高度な技術や高価な装置を必要とせず、簡単に操作できる検出システムの必要性が高まっている。本研究では、低コストで携帯性が高いアンモニア測定のための紙ベース分析デバイス (PADs) の開発を試みた。

2. 実験

ろ紙を切り取ることで流路を形成するカッティング法を用いて PADs を作製した。PADs のデザインおよび添加した試薬を図 1 に示す。本研究では、塩基性条件下でアンモニアが次亜塩素酸ナトリウムおよび α-ナフトールと反応して緑色のインドフェノール色素を生成する比色法^{1), 2)} (インドフェノール法) を採用し、アンモニア濃度を測定した。緑色の色素は領域 Aにおいて発現し、本研究ではこの部分の呈色強度をフラットベッドスキャナ (Canoscan LIDE400, Canon Inc.) およびスマートフォン (iPhone14, Apple Inc.) を用いて取得し、RGB, HSV, Lab, LCh°の複数の色空間で数値化した。得られた 3 回測定の平均値から各色空間の検量線を作成し、画像処理に用いる最適な色空間の選定を行った。さらに色ムラ改善を目的として、陽イオンポリマーであるポリ塩化ジアリルジメルアンモニウム (PDADMAC) 水溶液添加による効果を検討した。

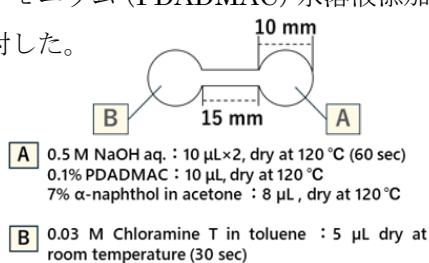


図 1 PAD のデザインと添加した試薬

3. 結果および考察

LCh°で表した色空間の h°成分を用いて、フラットベッドスキャナで取得した呈色部のデータから検量線を作成したところ、0~0.02 mol/L の濃度範囲で直線性が得られた ($R^2 = 0.990$)。

ポリマー添加の有無による影響を評価するため、両条件において検量線を作成し、その違いを比較した。その結果を図 2 に示す。ポリマーを添加した場合は h° 成分のばらつきが低減し、濃度変化に対する応答感度の向上が示された。ポリマーを加えたことで試料が均一化し、測定誤差の低減につながった可能性が考えられる。一方で、ポリマー滴下量を 0~30 μL の範囲で調整したところ、添加量が増加するほど呈色強度が低下する傾向がみられた。過剰なポリマー添加により発色強度が低下する現象が確認されたものの、その機構は現時点では未解明であり、詳細な検討が必要であると考えられる。

領域 A をフラットベッドスキャナとスマートフォンの両方で撮影し比較したところ、スマートフォン画像の方が肉眼観察と同等の色調を示すことが確認された。この結果に基づき、スマートフォンと光を制御したケースを組み合わせた、簡易で携帯可能な検出システムを作製した。このシステムを用いて作成した検量線は、スキャナーと比較して高い応答感度および良好な直線性を示した。

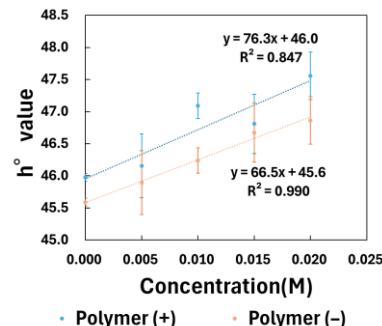


図 2 ポリマー添加による検量線の比較 (n = 3)

- 1) 末包高史, 大島光子, 本水昌二, BUNSEKI KAGAKU Vol. 54, No. 10, pp953-957 (2005).
- 2) 森田弥左衛門, 小暮幸全, 日本化学雑誌, 第 84 卷 第 10 号 (1963).

新しい紫外線保護剤創製を志向した 化粧品分析法の開発

物質工学専攻 2 年 八田友維
(指導教員 : 谷藤尚貴)

1. 緒言

紫外線は人体にとってビタミン D の合成に必須である一方で、炎症や皮膚の黒化等の悪影響を与える要因にもなっている。そのため、現在は紫外線防御を目的とした日焼け止め製品が広く販売されており、その性能は SPF と PA という二つの指標で評価されている。しかしこの指標の算出には、人体への紫外線照射で生じる紅斑反応や持続型即時黒化反応を利用する [1] ために、身体への高負荷、高コストといった点が課題であった。そこで本研究では、紫外可視分光光度計によって、日焼け止めの性能を分析する手法の開発を試みた。日焼け止め製品は水と油性成分の両方が使用されており、エマルジョンの状態をとっている。この形態の試料に光を照射すると物理的散乱が起こるため、透過光を利用した測定では化学物質の光吸収特性のみを評価することはできない。そこで、試料表面から反射した光を捕集して物質の光吸収量を測定可能な相対拡散反射法を採用して、散乱光の影響が少ない条件とした分光分析を可能とするための条件最適化を行うことにより、化粧品成分の真の光吸収特性に関する情報収集を試みた。さらに、日焼け止めに含まれる UV 保護剤には、有機化合物系の紫外線吸収剤と、金属酸化物系の紫外線散乱剤の二種類が存在するため、それぞれの化学成分を正確に評価するためのアプローチも行った。

2. 実験

SPF・PA 表記のある日焼け止め製品 34 種について、紫外可視近赤外分光光度計 (V770, 日本分光) を使用し、紫外-可視領域の吸収スペクトル測定を行った。

新たな測定条件として、各日焼け止めの秤量後に、任意の量（日焼け止めの 1-400 倍の質量）のポリテトラフルオロエチレン（以下 PTFE）粉末を加えて、めのう乳鉢でよく混合した試料についても測定を行った。試料濃度が低いことにより、スペクトルのノイズが多くなる場合は、積算回数を増加させることにより解消を試みた。また、使用機器の測定パラメーターを、これまで採用してきた、溶液試料に適した設定から、本研究で扱う固体試料に適した測定条件とするために、バンド幅、レスポンス、走査速度についてそれぞれ変更して、最適な組み合わせの探索を行った。

紫外線照射条件による UV 保護剤の安定性について検討するために、ソーラーシミュレーター (HAL-320, 朝日分光) を用いて、PTFE で分散した試料に疑似太陽光の一定時間照射を行い、吸収スペクトルの変化の有無について経時的に追跡した。

3. 結果および考察

乳液 A について未処理条件で測定した場合は、紫外領域に吸光度の高い吸収帯が観測されたものの、吸収極大については確認できなかった（図-1）。そこで、乳液 A に対して PTFE 粉末を 1:399 (w/w) の比率で混合した試料を調製して測定を行うと、未処理条件とは異なり、二か所に吸収極大をもつスペクトルが得られ、紫外線吸収剤と紫外線散乱剤の存在を確認することができた（図-2）。この際に、積算回数を 100 回に増やしたことにより、スペクトルが平滑化された。

吸収スペクトル測定時のパラメーターについて、バンド幅、レスポンス、走査速度の最適化を行ったところ、前述の積算回数 100 回での測定結果と同様のデータが、積算回数 1 回で得られることが確認でき、測定時間を従来の 4 時間半程度から 2 分程度まで短縮できることが分かった。発表では、疑似太陽光照射における UV 保護剤の劣化傾向とその抑制対策に関する知見を、吸収スペクトル変化を用いて説明する。

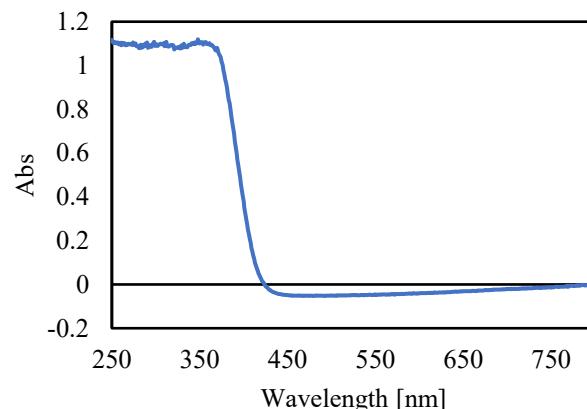


図-1. 乳液 A (原液) の吸収スペクトル

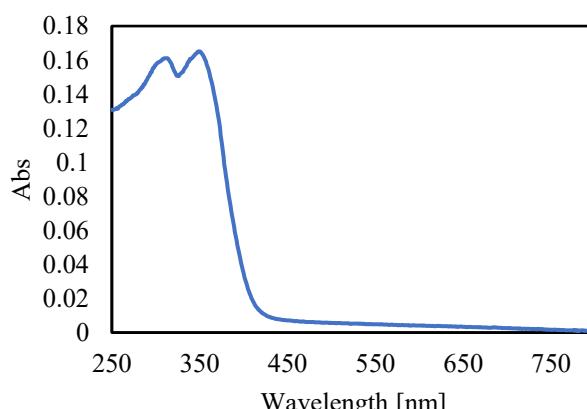


図-2. 乳液 A:PTFE=1:399 (積算回数 100 回) の吸収スペクトル

1) 日本香粧品学会、皮膚をみる人たちのための化粧品知識、pp.65-66 (2022)

アップコンバージョンナノ粒子を活用した 光線力学療法

総合工学科5年 石田朝稀
(指導教員: 穂間由幸)

1. 緒言

がん治療法として、光線力学療法(Photodynamic Therapy: PDT)が挙げられる。PDTは、生体内に事前投与した光増感剤を特定波長の光で励起し、その光化学反応により生成される一重項酸素を利用してがん細胞死を誘導する治療法である。PDTは低侵襲性治療法としてがん治療に臨床応用されており、その有効性が報告されている。

しかしながら、従来の PDT では可視光領域に励起波長を持つ光増感剤が用いられてきたため、可視光の生体透過性が低いという問題により、その適応は表在性のがんに限定されていた。この課題を解決するため、生体透過性の高い近赤外光を可視光に変換するアップコンバージョンナノ粒子(upconversion nanoparticles:UCNPs)が導入され、深部がん組織への治療適応の可能性が広がった。

本研究では光増感剤として亜鉛フタロシアニン(ZnPc)を含有した UCNPs(UCNPs@core)を調製し、各種物性評価を行った。先行研究¹⁾によって、UCNPs@ZnPcの一重項酸素発生能と光細胞毒性が確認されている。そこで本研究では新たに細胞取り込み試験を行い、作用機序解明を目的として研究を行った。

2. 実験

2-1. UCNPs@ZnPc の調製²⁾

まず、イットリウム:Y³⁺、イッテルビウム:Yb³⁺、ツリウム:Tm³⁺からなる UCNPs のコアを形成し、その後、アモルファスシリカコーティング、メソポーラスシリカコーティングを行った。最後に光増感剤(ZnPc)の導入を行い、UCNPs@ZnPcを得た。

2-2. 粉末 X 線解析(XRD)測定

ZnPc の有無による UCNPs の結晶相変化を評価するため、XRD 測定を行った。得られた回折パターンについて、ピーク位置および回折強度を比較し、光増感剤導入による結晶相の変化や不純物相の生成の有無を評価した。

2-3. フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)測定

UCNPs 表面への ZnPc 導入を確認するため、FT-IR 測定を行った。UCNPs または UCNPs@ZnPc を流動パラフィン(Nujol)と混合し、NaCl 板を用いたヌジョール法により測定した。得られたスペクトルから、ZnPc の官能基の吸収ピークを評価した。

2-4. 一重項酸素発生試験

測定に用いた 1,3-diphenylisobenzofuran(DPBF)は一重項酸素と選択的に反応し、416 nm の吸光度低下として検出できるため UCNPs の発光との波長干渉が少ない。一方、蛍光プローブ法は UCNPs の可視発光やプローブの光退色の影響を受けやすい。以上の理由から、本研究では DPBF 法を用いた。UCNPs@ZnPc に対して光照射(980 nm, 8 秒)を行う前後で 416 nm の固定波長測定を行い、吸光度変化に基づいて一重項酸素発生能を評価した。

2-3. 光細胞毒性試験

子宮頸がん(HeLa)細胞と乳がん(MCF-7)細胞を用いて、UCNPs@ZnPc の光細胞毒性を評価した。UCNPs@ZnPc をジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解させ、異なる濃度(0, 25, 75, 100 μg/mL)で細胞に添加した。光照射(980 nm, 2 秒間)の有無による細胞生存率を MTT アッセイにより測定し、評価した。UCNPs@ZnPc の濃度勾配による光細胞毒性の違いも併せて評価した。

2-4. 細胞取り込み試験

HeLa 細胞と MCF-7 細胞を用いて、光細胞毒性試験と同様に、異なる濃度(0, 25, 75, 100 μg/mL)で DMSO に溶解させた UCNPs@ZnPc を細胞に添加した。24 時間培養後、Hoechst、Mito Tracker TM Green FM を用いて染色し、蛍光顕微鏡観察を行い、UCNPs@ZnPc が MCF-7 細胞に取り込まれているかを評価した。濃度勾配による細胞の取り込まれやすさの違いも併せて評価した。

3. 結果および考察

当初、メソポーラスシリカコーティングにおいてサンプルを繰り返しエタノール洗浄するとサンプルが消失し目的物が得られなかつた。そこで、サンプルを移す際に過剰量のエタノールを加えて十分に超音波処理を行った結果、目的物を回収でき UCNPs@ZnPc の調製に成功した。得られた UCNPs@ZnPc で行った XRD 測定と IR 測定の結果を示す(Figure 1(i)(ii))。

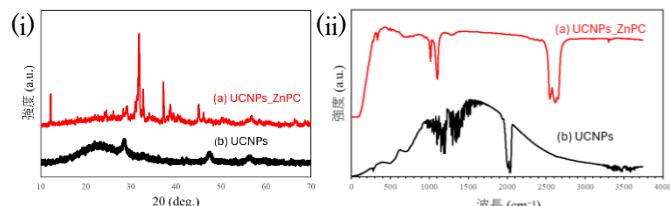


Figure 1 XRD 測定(i)と FT-IR 測定(ii)の結果

ナノ粒子への ZnPc 導入は結晶相を大きく変えないことが TiO₂-ZnPc 系で行われた XRD 測定³⁾で示されている。Figure 1(i)より、UCNPs と UCNPs@ZnPc ではピーク位置やその強度が全く異なるため ZnPc 導入によって結晶相が変化している可能性が考えられるが、UCNPs@ZnPc の 30° 付近の鋭いピークは ZnPc 由来であると考えられる³⁾。Figure 1(ii)より UCNPs と UCNPs@ZnPc では吸収ピークが大きく異なるため、ZnPc の官能基を同定することができなかつた。

一重項酸素発生試験、光細胞毒性試験、細胞取り込み試験の結果は当日の発表にて報告する。

1) 八島妃花, 米子高専物質工学科卒業論文(2024)

2) M.K.Gnanasammandhan, N.M.Idris, A.Bansal, K.Huang, Y.Zhang:Nature Protocols, Vol.54, 694-699(2016)

3) Citlali Ekaterina Rodríguez-Pérez et al.: Pharmaceutics, Vol.17, 1071(2025)

1. 緒言

近年、地球温暖化などの環境問題が深刻化しており解決に向けた様々な取り組みが行われている。なかでも木質バイオマスの利用が注目を集めしており、主に木材からなる生物由来の有機性資源を指す。これを用いることで二酸化炭素排出量の削減および循環型システムの構築を実現可能にする。木材は主にセルロース、ヘミセルロース、リグニンで構成されている。これらの有機性資源のうち、当研究室は電気分解により得たリグニンの活用法を検討した。リグニンは通道組織の疎水化、細胞壁の強度付与、耐微生物性などの役割を果たしている。複雑な構造をしているため、分解が困難であることが課題とされている。

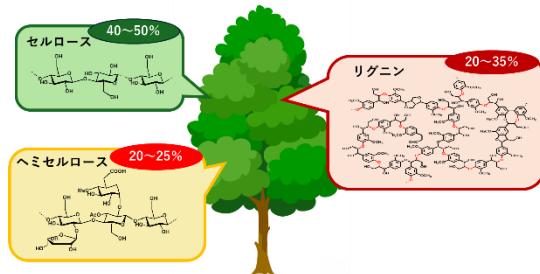


Fig. 1 木材の成分

山田、小島らの実験により有機電解反応を用いることでリグニンの電解ができる事を報告している¹⁾。また、近年では環境に優しい材料としてバイオフィルムが注目をされており、医療現場での使用において抗菌作用が無いことが課題として挙げられる。我々は本課題を解決するために、リグニン電解物を用いてバイオフィルムの調製を行うことで抗菌作用を持ち、耐水性のあるバイオフィルムの作製を目指す。将来的には使用後に土壤で分解される環境に優しい農業用マルチシートとしての応用が期待される。

2. 実験

2-1. フィルム作製

フィルムの作製をするにあたり、従来は米から抽出したデンプンを用いていたが粥状から純度の良いデンプンを抽出することが困難であった。よって今年度はジャガイモからデンプン粉を抽出し、バイオフィルムの作製を目指した。本実験は S. Pavithra らの論文に記載されている手順を参考にフィルムの作製を行った²⁾。ジャガイモからのデンプン抽出およびオレンジ皮粉末の調製を行い、これらの材料とリグニン電解物を混合、乾燥することでフィルムを得た。混合する際に加えるリグニン電解物量を 0 mg、5 mg、10 mg とし含有量の異なるフィルムを作製した。

2-2. 水分吸収実験

フィルムのリグニン含有量により水分吸収量に差が表れるのか評価した。リグニン含有量 0 mg、5 mg、10 mg のフィルムを 5 mm×5 mm にカットし、水 5 μL を滴下した。観察には顕微鏡を使用し、30 分経過ごとに撮影した。

2-3. 土壌生分解性試験³⁾

リグニン含有量 0 mg、5 mg、10 mg のフィルムを用いて土壌生分解性試験を行った。

実験条件 1

フィルムを 1 cm×1 cm にカットし、初期重量を計量した。土壤 100 g に対して水を 2 mL 入れ混ぜたものをシャーレに敷き詰め、土壤の上に 3 種類のフィルムを設置し 30°C に設定したインキュベーターで 1 日放置した。回収後室温で 3 日間乾燥を行い、最終重量を計量した。

実験条件 2

土壤 100 g に対して加える水を 3 mL に変更し、土 26°C に設定した室温で LED ライトを照射し、1 日放置した。その他の条件を 1 と同様に設定した。

実験条件 3

土壤 100 g に対して加える水を 2 mL に変更し、その他の条件を 2 と同様に設定した。

3. 結果および考察

3-1. 水分吸収実験

リグニン含有量が増加するほどフィルムの湾曲は小さくなり、水分吸収能が低下することが明らかになった。

3-2. 土壌生分解性試験

土壤から取り出し、洗浄後のリグニン含有フィルムを以下に示す。

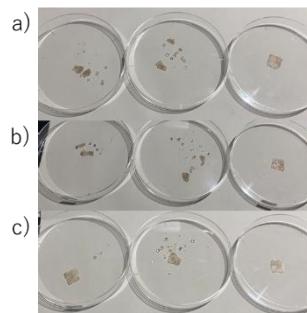


Fig. 2 洗浄後の取り出したフィルム

- a) 条件1におけるフィルムの様子 (右から 0 mg, 5 mg, 10 mg)
- b) 条件2におけるフィルムの様子 (右から 0 mg, 5 mg, 10 mg)
- c) 条件3におけるフィルムの様子 (右から 0 mg, 5 mg, 10 mg)

目視による観察の結果、土壤への密着度を指標として評価したフィルムの水分吸収量は、リグニン含有量が多いほど低い傾向を示した。一方で、リグニンを 10 mg 含有するフィルムはすべて形状を保持しており、耐水性に優れていることが示された。これはリグニンが持つ耐水性が働きフィルムを保護したためと考えられる。

- 1) Uruma, Y.; Yamada, T.; Kojima, T.; Zhang, T.; Qu, C.; Ishihara, M.; Watanabe, T.; Wakamatsu, K.; Maekawa, H. *RSC Adv.*, **13**, 17991-18000(2023).
- 2) S. Pavithra, P. Selva Nandhini, B. Sneha, P. Anbarasi . *JETIR*. **9**, 697-702(2022).
- 3) Maria, T. ; Cadena, G.; Gabriela, A.; Roberto , C. *Agroind. Sci.*, **10**, 273-278(2020).

1. 緒言

癌治療法の一つである光線力学療法は、光増感剤とレーザー光を用いる低侵襲な治療法として注目されている一方で、正常組織に残存した光増感剤による光線過敏症が課題である。この問題を解決するため、当研究室では EPR 効果に着目し、ドラッグデリバリー・システム(DDS)の導入を目指した。EPR 効果とは、固体癌組織では血管透過性が高く、さらにリンパ毛細管による排泄機能が欠如しているため高分子が長く保持されるという効果である。そこで当研究室では、高分子ミセルをナノキャリアとして用いることを検討し、光増感剤含有ブロック共重合体を合成した。高分子ミセルは、受動的な腫瘍集積を促進するだけでなく、疎水性光増感剤の溶解度と生体適合性を向上させ、さらに比較的簡単に調製可能なことから第三世代光増感剤の設計に非常に適している¹⁾。

先行研究により、子宮頸癌(HeLa)細胞および乳癌(MCF-7)細胞を用いた光増感剤含有ブロック共重合体の臨界ミセル濃度(CMC)における光細胞毒性試験では、光照射を行った細胞において細胞生存率が優位に減少したことが報告されている²⁾(Fig.1)。これを踏まえ、光細胞毒性の発現機構を明らかにするために、HeLa および MCF-7 に対する細胞取り組み試験を行った。

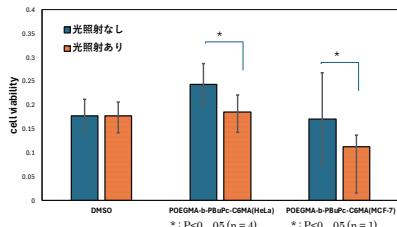


Fig.1 HeLa および MCF-7 における光細胞毒性試験

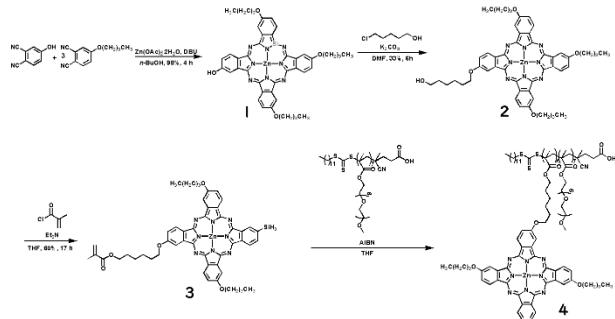
2. 実験

2. 1 POEGMA-b-PBuPc-C₆MA の合成

4-ヒドロキシフタロニトリルと 4-ブトキシフタロニトリルを 1:3 のモル比で混合し、酢酸亜鉛二水和物を作用させて反応を行った。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(EtOAc:Hexane=1:3)により精製し、中心金属として亜鉛を、側鎖としてブトキシ基が導入された亜鉛ブトキシフタロシアニンヒドロキシ体 1 を収率 98%で得た。次に、化合物 1 に高分子鎖との結合点となるリンカーを導入する目的で、6-クロロ-1-ヘキサノールを加えて脱塩化水素反応を行った。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(EtOAc:Hexane=1:2)により精製し、亜鉛ブトキシフタロシアニンメタクリレートモノマー 3 を収率 60%で得た。次いで、POEGMA ホ

モポリマーと化合物 3 の RAFT 重合反応により、亜鉛ブトキシフタロシアニン含有ブロック共重合体 4(POEGMA-b-PBuPc-C₆MA)を合成した(Scheme 1)。

POEGMA ホモポリマーの合成は、開始剤として AIBN を使用し、mPEG メタクリレートモノマーと RAFT 剤である CESPA との RAFT 重合反応により行った。再沈殿を行い、POEGMA ホモポリマーを収量 132.2 mg で得た。



Scheme 1 POEGMA-b-PBuPc-C₆MA の合成経路

2. 2 取り込み試験

6-well プレートに丸型カバーガラスを入れ、HeLa、MCF-7 をそれぞれ 37°C、5% CO₂ の雰囲気下で培養し、CMC (0.16 mg/mL) に調製した POEGMA-b-PBuPc-C₆MA を含む DMEM 培地を添加した。通常酸素条件下で培養後、Hoechst で核を、Mito Tracker™ Green FM でミトコンドリアを染色した。その後、蛍光顕微鏡による画像撮影を行った。

3. 結果および考察

¹H-NMR 測定の結果、1-2 ppm 付近にリンカー由来のシグナル、3-5 ppm 付近に高分子鎖由来のシグナル、7-8 ppm 付近に光増感剤の芳香環由来のシグナルが確認されたことから、合成は成功したと判断した。細胞取り込み試験の結果については当日の発表にて報告する。

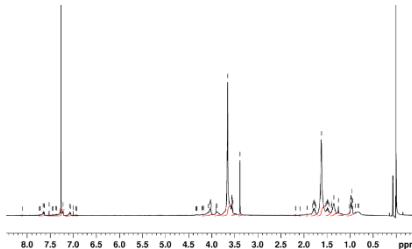


Fig.2 POEGMA-b-PBuPc-C₆MA の ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz)

1) Alzbeta, T., Tomas, E.: *International Journal of Pharmaceutics*: X, **10**, 100439(2025).

2) 松本大知, 穂間由幸, 米子高専物質工学科卒業研究
2) 論文, 2025.

高分子ナノキャリアを用いた光線力学療法の効率化

：光毒性評価と作用機序

総合工学科5年 田口叶子
(指導教員：梗間由幸)

1. 緒言

がんの治療法には三大療法と呼ばれる手術療法、放射線療法、そして化学療法がある。本研究室では化学療法の一種である光線力学療（PDT）に注目した。PDT とは癌に集積性を示す光増感剤と光照射による光化学反応を利用した治療法であり、正常組織への障害が少なく、低侵襲性で患者への負担が少ないといった利点がある。日本では1994年に早期の肺がん、食道がん、胃がん、子宮頸部がんに対し、厚生省の認可を受け、1996年に保険採用されている¹⁾。一方で、体内に残留した光増感剤が太陽光と反応し光線過敏症を引き起こすといった課題も残っている²⁾。この課題に対する改善策としてドラッグデリバリー・システム(DDS)と PDT を組み合わせた治療法の研究が期待されている。私たちは DDS のナノキャリアとして高分子ミセル採用することを検討した。

本研究では光増感剤の合成、Tween20 によるミセル化を行い子宮頸がん細胞（HeLa）を用いた光細胞毒性試験、細胞取り込み試験を行う。

2. 実験

2-1. Tween20 によるミセル化

本研究では光増感剤としてフタロシアニンを用いた。亜鉛フタロシアニンヒドロキシ体 (ZnPc-OH) と亜鉛ブトキシフタロシアニヒドロキシ体 (ZnBuPc-OH) を合成した。また、フタロシアニンはスタッキング作用により凝集しやすいため、水溶性も低いため、水溶性向上、分散剤として Tween20 を用い、ミセル化を行った。

2-2. 光細胞毒性試験

Tween20 によってミセル化した ZnPc-OH、ZnBuPc-OH を 0.08、0.16、0.32、0.64 mg/mL に調製し、それぞれ子宮頸がん細胞（HeLa）を用いて光細胞毒性試験を行った。96 ウェルプレートに細胞を播種、試料添加し、光照射を 1 日 1 回、3 日間繰り返した。その後、MTT 法により細胞生存率を算出し細胞毒性を評価した。

2-3. 細胞取り込み試験

6 ウェルプレートに丸型カバーガラスを入れ、各細胞を播種した。光細胞毒性試験と同様の濃度に調製したミセル化された光増感剤を添加し、24 時間培養後 Hoechst、Mito Tracker™ Green FM を用いて細胞核およびミトコンドリア染色し、蛍光顕微鏡観察を行った。

3. 結果および考察

Tween20 によってミセル化した ZnPc-OH、ZnBuPc-OH の光細胞毒性試験の結果を図 1 に示す。細胞毒性試験の結果、ZnPc-OH を添加した方が細胞生存率が低下した。特に 0.08、0.16 mg/mL において光照射の有無で有意な差を示した。ZnBuPc-OH は

濃度が上がるにつれて細胞生存率が低下したが、光照射による細胞生存率に有意な差は見られなかった。

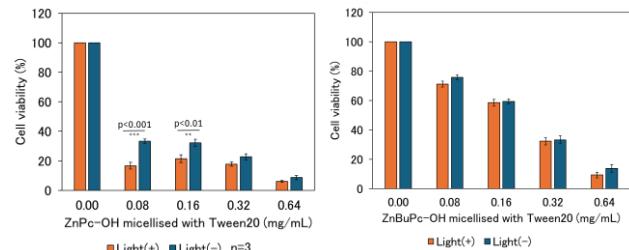


図 1 光細胞毒性試験の結果

光増感剤の細胞取り込みを評価するため、蛍光顕微鏡による観察を行った。細胞取り込み試験の結果を図 2 に示す。光増感剤がミトコンドリアに取り込まれていることが確認された。また、ZnPc-OH のミセルを添加した方がより強く蛍光した。

これらのことから、ZnPc-OH のミセルの方が光細胞毒性を示した理由として細胞への取り込まれやすさが影響していると示唆された。

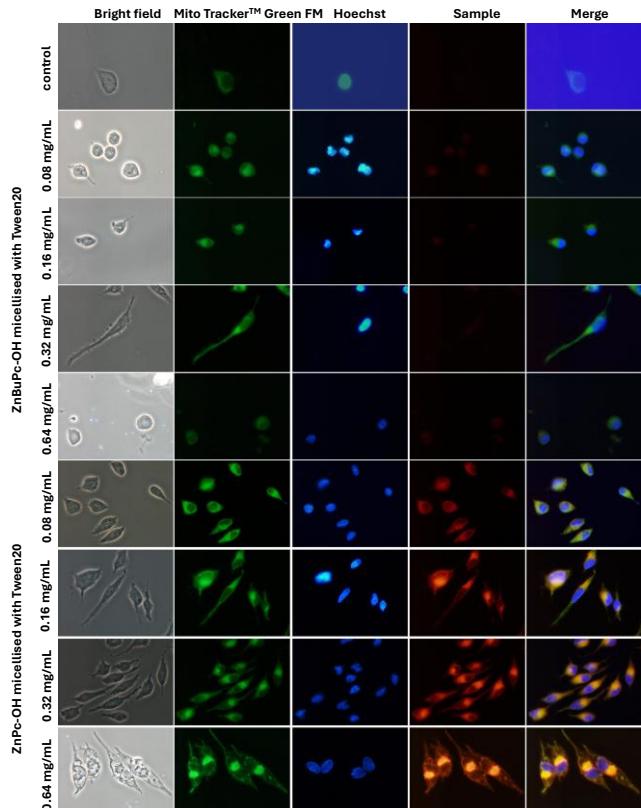


図 2 細胞取り込み試験の結果

1) 奥仲哲弥、坂庭信行、臼田実男、池田徳彦、レーザー研究, 39, 101-105 (2011)

2) Zheng, Y., Li, Z., Chen, H., Gao, Y.: Eur. J. Pharm. Sci., 144, 105213(2020)

低温処理がアルファ化米の食味に及ぼす影響

化学・バイオコース5年 斎木星那

(指導教員: 伊達勇介)

1. 緒言

アルファ(α)化米とは、炊飯米を熱風で急速乾燥させたものである。長期保存が可能で、水を加えると炊飯米と同じ状態に戻る。そのため、非常食やインスタント食品に使われる。しかし、通常の炊飯米と比べて、風味や食感が劣る。

低温下で食品を貯蔵することで、化学反応速度の低下等により鮮度感が長期間保たれたり、自己防御機構の働きによってうま味や甘み成分である遊離アミノ酸類が増加する。よって、低温下での保存により、食品の品質が向上する。

先行研究では、低温下で浸漬し、炊飯して作製した α 化米であっても、単純にお湯を注いで戻すと、かえって食味が悪くなるという結果が得られた¹⁾。

本研究では、 α 化米を作製し、低温処理における浸漬が α 化米の食味に及ぼす影響について、特に α 化米作製時の乾燥方法と戻し方の最適化を目指し、評価を行った。

2. 実験

試験米には鳥取県産コシヒカリを用いた。炊飯前の米を低温(-1°C)または常温で12時間浸漬し、炊飯した。炊飯米は80°Cに設定した強制対流式乾燥器で乾燥し、 α 化米を作製した。乾燥時間は3時間とし、1時間30分経過時点で一度取り出してほぐした。

作製した α 化米をほぐし、 α 化米100gに対して熱湯170mLを加え、15~35分間置いて戻し、官能試験を実施した。評価項目は、色・つや、甘味、柔らかさ、ねばり、香り、好みの6項目とした。

さらに、以下の方法で戻し試験を行った。

煮戻し法: 水170mLを沸騰させ、 α 化米100gを加えて攪拌しながら水気がなくなるまで加熱し、蓋をして5分間蒸らした後、官能試験を実施。

炊飯器戻し法: 炊飯器に水200mLと α 化米100gを加え、軽く混ぜて早炊きモードで炊飯し、同様に官能試験を行った。

3. 結果および考察

お湯を注いで戻した場合、水分が多く残り吸水にムラが生じた。乾燥途中で一度ほぐすことで、戻し時にお湯を全量吸収できた。これは、ほぐすことで米粒の表面積が増加し、吸水性が向上したためと考えられる。

官能試験の結果、戻し時間を変えて常温浸漬で作製した α 化米の評価が高かった。一方、柔らかさは戻し時間を長くするほど低温浸漬で作製した α 化米の評価が高くなる傾向が見られた。低温浸漬して作製した α 化米の評価が低くなるのは、この α 化米の糊化が十分に進んでいるため²⁾、お湯が米粒内部まで均一に浸透しにくく、さらに時間とともに湯温が低下することが原因と考えられる。

煮戻し法による官能試験結果(図1)では、甘味以外の5項目は同等であったが、甘味は低温浸漬で作製した α 化米が極めて高い評価を示した。煮戻しでは湯温が高く維持されるため、吸水が促進され、低温浸漬で増加した糖分を感じやすくなったと考えられる。

α 化米を炊飯器で戻し官能試験を行った結果(図2)、色・つや、ねばり、香りの評価は常温で作製した α 化米のほうが高くなかった。それ以外は同等の評価となつた。特に香りは常温で作製した α 化米の評価が極めて高くなつた。炊飯器で戻した場合、甘味や柔らかさといった食味が十分に復元された。

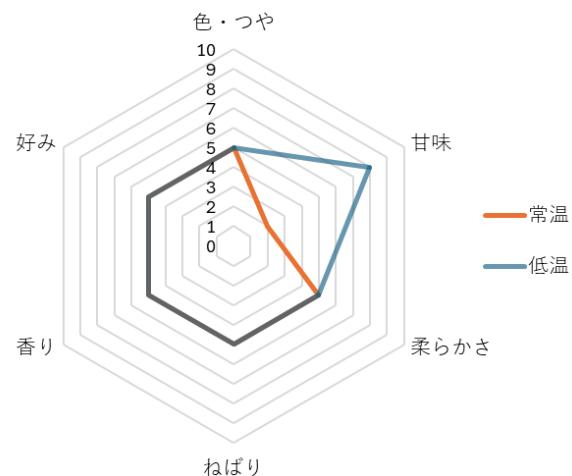


図1 煮て戻した α 化米の官能試験の結果

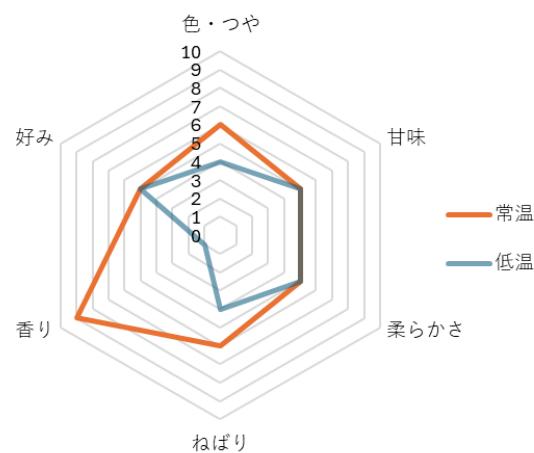


図2 炊飯器で戻した α 化米の官能試験の結果

1) 山本健斗, 第30高専シンポジウム要旨集, 302 (2024)

2) 伊達ら, 氷温化学, 23, 1-7 (2021)

1. 緒言

シャインマスカットやピオーネは高価格帯の果実として広く流通しているが、房から果粒が脱落する「脱粒」が発生すると市場価値が大きく低下する。そのため、脱粒果粒を廃棄せずに品質を高め、高付加価値化する技術の開発が求められている。一方、食品を低温下で貯蔵すると、糖やアミノ酸の増加や鮮度保持の向上が知られている。また、果実を低温下で減圧濃縮することで、加熱濃縮とは異なり、腐敗や酸化を抑えつつ糖度やアミノ酸を高めた濃縮果実が得られる。

本研究では、シャインマスカット果粒、ピオーネ果粒をそれぞれ低温下で減圧濃縮し、糖度・品質面でどの程度の高付加価値化が可能であるかを検討した。

2. 実験

2. 1 低温下でのぶどう顆粒の濃縮

冷凍品の果皮有、果皮無のシャインマスカットおよび果皮有のピオーネを解凍して試料とした。試料はいずれも岡山県産のぶどうを用いた。-1.0°Cで約2か月間、真空ポンプを用いて試料の減圧濃縮を行った。濃縮後に、糖度、重量、食味、外観の変化を評価した。

また、濃縮前後のシャインマスカットの遊離アミノ酸および糖分析を行った。

2. 2 褐変防止処理の比較

果皮有のシャインマスカットを 1 mg/mL アスコルビン酸水溶液または 1 mg/mL ピロ亜硫酸カリウム水溶液にそれぞれ 1 時間浸漬した後、-1.0°Cで 2 週間濃縮した。糖度、重量、外観変化、食味を比較評価した。

3. 結果および考察

図1に果皮有のシャインマスカットの濃縮に伴う重量減少と糖度の増加を示す。図から、重量は 30 日を超えると減少速度が緩やかになり、約 50 日で平衡状態に達していることが分かる。糖度は濃縮日数に比例して上昇し、最大で 40 度程度まで增加了。約 2 か月間の濃縮により果皮が褐変し、外観の色調は大きく変化した。しかし、濃縮後の果実の腐敗は認められなかった。これらから、低温下で減圧濃縮することで、高糖度の濃縮果実を得られることが示された。

果皮無のシャインマスカットでは、濃縮挙動に大きな差が見られた。濃縮初期から急速に重量が減少した。また、糖度は初期には横ばいで推移し、40 日以降に急激な上昇が見られた。果皮が無い場合、濃縮初期に果汁が果粒外へ流失し、その際に糖分も流出した推測される。その結果、濃縮前半では果実の糖度上昇が緩やかになったと考えられる。成分が果実内部に留まらないことから、濃縮過程に違いが生じたと推測される。また、濃縮果実は褐変していたが、腐敗は起きていなかった。これらの結果から、ブドウ果そのものの濃縮には果皮がある状態が望ましいと考える。

濃縮による褐変の抑制のため、褐変防止剤を含む水溶液ヘブドウ果を浸漬し、濃縮を行った。その結果、いずれの試薬を用いた場合でも果皮表面は茶色に褐変した。ブドウの果皮には、果粉と呼ばれる脂肪酸などの天然成分が付着している。そのため、褐変防止剤を含む水溶液への単純な浸漬では、果皮表面への浸漬あるいは付着がほとんど起きておらず、果皮の褐変を防止できなかったと考えられる。これらの結果より、約 40 日間の濃縮により重量は約 40% 減少し、糖度は約 15 度上昇した。濃縮中の腐敗は認められず、品質を維持した高付加価値化が可能であると考えられる。

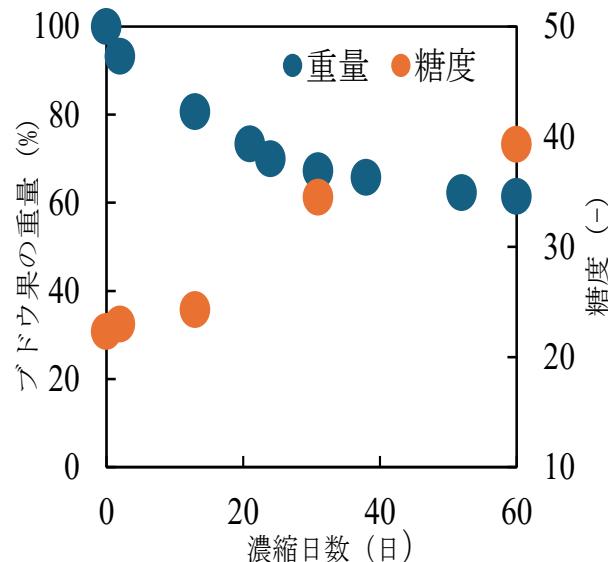


図1 果皮有のシャインマスカットの濃縮による重量と糖度の経時変化

ジビエ肉を活用したペットと食を共有できる 新しい食肉加工製品の開発

総合工学科 化学・バイオコース 5年 丸山 未夏

(指導教員: 谷藤 尚貴)

1. 緒言

野生鳥獣は、農作物を荒らす害獣として長年にわたり捕獲・駆除されてきた。近年では、その捕獲頭数が年々増加するとともに、シカやイノシシを中心として利活用率は上昇傾向にあり、単なる捕獲にとどまらず、適切な活用を促進する取り組みが進められている[1]。そして、ペットツーリズムの拡大に伴うペット同伴可能な宿泊施設の増加やペットの健康意識向上により、ジビエ肉を活用したペットフードへの関心は高まっている。これらの背景を踏まえて本研究では、「ペットと食事の時間を共有できること」に着目した製品開発を行うことにした。鳥取県にはジビエの解体・処理施設が12か所あり、捕獲から処理までのプロセスが他県よりも整備された環境が有るため、良質なジビエ肉が調達可能である。先行研究ではイノシシ肉を使用していたが、豚熟の影響により調達困難となつたため、今年度はシカ肉を用いた製品開発を目指すことにした。先行研究で採用された低温調理法と燻製処理を組み合わせた食肉加工に加えて、後処理を改善することにより、ジビエ加工製品の風味向上を目指した。

2. 実験

2-1. 実験器具・装置

シカ肉のスライスはなんつね食品スライサーHBC-2S/2B、低温調理は低温調理器 BONIQ3.0、フードシーラー富士インパルス製卓上型ノズル式脱気シーラーV-301、燻製処理はPanasonic 製けむらん亭 NF-RT1000（使用チップ：サクラ材）、後処理には食品用乾燥機 KWASYO 製 LT-152 をそれぞれ使用した。

2-2. 実験操作（無添加）

シカ肉 500 g を流水解凍した後に、厚さ 2.5 mm でスライスして、ポリエチレン製シートで重ならないように挟んで真空包装した。温度 70 °C、タイマー4 時間の設定で低温調理を行った。調理後の肉は、サクラチップ 15 g を導入した燻製機内の加熱環境で 15 分間処理を行った。最後に食品用乾燥機で 70 °C、1 時間の乾燥処理を行うことで最終目的物とした。

2-3. 低温調理時間の最適化

先行研究のイノシシ肉ジャーキーの作製条件では、低温調理時間を 70 °C 24 時間としていたが、シカ肉を加熱する時間設定の再検討をした。低温調理で 3, 4,

5, 6, 24 時間処理をしたシカ肉について、官能評価による比較を行った。

2-4. 官能試験

完成したシカ肉のジャーキーを実際に試食して、香りや味（旨味、咀嚼しているときの臭み）、食感・舌触り（厚さ、硬さ、水分量）・外観の観点から各 5 段階による回答データを収集した。

2-5. 食品成分分析

低温調理時間を 4 時間実施した後に燻製処理を行ったサンプルと、さらに表面の水分を食品用乾燥機で加熱処理をして取り除いたサンプルのそれについて、脂質分析・タンパク質分析・ナトリウム分析・灰分測定・水分測定を行った。

3. 結果および考察

スモーク後の後処理として、食品用乾燥機を導入することで、食感の改善と保存性を高める処理ができる様になった。現時点では人による試食と評価に限られているが、今回開発したジャーキーは添加物に塩分を使用していないため、ペットにも負荷がかからず、人が食しても風味が良いことから、目的とする製品開発が成功したと考えている。今後はペットを対象とした評価試験も実施する予定である。

3-1. 低温調理時間による肉質の最適化

シカ肉を 24 時間低温調理すると、ポリエチレン製シートからはがして取り出す際に、フレーク状に崩れてしまった。加熱時間を 3-6 時間の範囲で短縮と最適化を行うことにより、肉の弾力向上と細分化することなく次の調理工程へ移行することが可能になった。

3-2. 官能試験

官能試験の結果、香り・味・外観については低温調理時間を短くした方が良い評価を得られた。その一方で、食感については評価に個人差が認められた。今後は風味を維持しつつ食感や舌触りを改善する調理条件を見つけていく必要があると考えている。

3-2. 食品成分分析

燻製後の試料を食品用乾燥機で仕上げ乾燥することで、試料表面の水分等を除くことが可能となり、市販化商品の成分比に近づくことが分かった。

[1] MAFF 農林水産省，“捕獲鳥獣のジビエ利用を巡る最近の状況（令和7年11月）”, suishin-297.pdf (参照 2025/12/10)

ドライフルーツ作製におけるビタミン損失の 卓上 NMR による評価

総合工学科 5年 寺谷有都希
(指導教員: 田中晋)

1. 緒言

近年、保存性や携帯性に優れることからドライフルーツの需要が高まっている。世界市場規模は 2022 年で 91 億ドルであったが、2031 年には 156 億ドルとなり、市場の平均年成長率が 6.2%になると見込まれている¹⁾。一方で、ドライフルーツの製造過程では加熱や乾燥処理が行われるため、果実中に含まれる各種成分が熱や酸化の影響を受け、構造変化や分解を起こす可能性がある。これらの変化は栄養価や品質の低下につながるため、乾燥工程での変化の把握は重要である。

果実中にはビタミン類や有機酸、糖類など多様な成分が含まれており、その中には加熱により分解や構造変化を受けやすい成分も存在する。特にビタミン C(アスコルビン酸)は一般に熱や酸化に不安定であるとされ、加熱や水の存在下で分解が進行する代表的な成分として知られている。

成分変化の評価には、滴定法や高速液体クロマトグラフィー (HPLC) などの定量分析手法が用いられているが、これらは前処理が煩雑であり、複数成分の変化を一括して把握することは容易ではない。そこで本研究では、前処理が比較的簡便であり、試料中の成分全体の変化を反映する卓上核磁気共鳴 (NMR) 装置に着目した。卓上 NMR は高磁場 NMR と比べ分解能は低いものの、加熱や乾燥によるスペクトル全体の変化を簡便に観測できる。永久磁石による静磁場を使用し、超伝導磁石を冷却するための液体ヘリウムや液体窒素も不要であるため、運用コストも電気代のみで比較的小規模な機器でも所有しやすい機器である。昨年度、米子高専にも導入されたため、本研究ではこれを利用することとした。

本研究では、ドライフルーツ作製に伴う乾燥処理前の試料について卓上 NMR 装置で ¹H 核のスペクトルを測定し、高分解能 NMR 装置で測定した結果とも比較しながら熱分解や構造変化を受けやすいビタミンなどの成分の変化を評価することを目的とした。

2. 実験

市販のリンゴ、キウイフルーツ、みかん、柿などの果実を厚さ 3mm 程度にスライスし、Bellelife 社簡易型

食品乾燥機を用いて加熱乾燥させドライフルーツを作製した。乾燥温度は 60 から 65°C、時間については 10 から 12 時間の範囲で種々の条件を試行した。乾燥前後の試料は乳鉢で碎りつぶした後、重水 (99%) に浸し、その上澄みについて Bruker 社製卓上 NMR 装置 Fourier 80 及び高分解能 NMR 装置 AVANCE III HD400 で ¹H NMR スペクトルを測定した。化学シフトの二次標準試料としてアセトンを用いた。また、L-アスコルビン酸についても粉末のまま、もしくは水溶液にしてから果実の乾燥温度と同じ条件で加熱し、重水に加えて ¹H NMR スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

卓上 NMR 装置で測定した柿の ¹H NMR スペクトルは加熱後、3.2 ppm のピークが相対的に大きくなることが観測できた(図 1)。分解能の低い卓上 NMR でも変化を判別できる成分があることが確認できた。一方で、リンゴ、キウイなど加熱前後で変化の見られない試料も多かった。

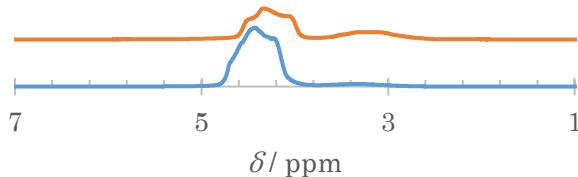


図 1 卓上 NMR 装置による柿の ¹H NMR スペクトル

L-アスコルビン酸を 80°C で 10 時間加熱した試料の ¹H NMR スペクトルは加熱前のものとほとんど変化がなかった。アスコルビン酸は酸化されるとデヒドロアスコルビン酸となるが、この時点でビタミン活性は失われておらず、¹H NMR スペクトルにも変化は生じない。デヒドロアスコルビン酸がさらに分解されてシユウ酸などに分解していくことで NMR スペクトルは大きく変化するが、ここでは、そこまでの変化が起こっておらず、ビタミン C が予想外に熱のみに対しては安定であった。酸や鉄分などの触媒活性を含めた分解メカニズムを考慮する必要があると言える。

1) Transparency Market Research, "Dried Fruits Market - Global Industry Analysis, 2023-2031" (2024)

総合工学科 化学・バイオコース 5年 加藤誠望
(指導教員: 村田和加惠)

1. 緒言

近年の高齢化社会の進展に伴い、老化メカニズムの理解および寿命延伸に寄与する物質の探索は重要性を増している。老化に伴う免疫低下やDNA損傷、細胞老化による炎症の蓄積は多臓器不全を招き、老衰の主要因となる¹⁾。近年、寿命延伸物質の付与が細胞寿命を延ばすと報告されているが、その発見例は少ない。そこで本研究では、鳥取県特産の二十世紀梨幼果に含まれる寿命延伸物質の解析を行った。モデル生物である出芽酵母 *Saccharomyces cerevisiae* は寿命研究に広く用いられる生物で、経時寿命を指標として、環境要因や化合物が細胞生存に与える影響を評価することが可能である²⁾。

先行研究では、二十世紀梨幼果の水抽出液・アセトン抽出液に寿命延伸効果があることが示され、さらに梨幼果に含まれる成分である methyl *trans*-*p*-coumarate (MTC) が特に強い寿命延伸作用を持つことが報告されている³⁾。本研究では、これらの抽出液および MTC が出芽酵母の寿命関連遺伝子発現に与える影響を、リアルタイム PCR を用いて解析することを目的とした。

寿命関連遺伝子としては、長寿遺伝子として知られている *SIR1*~*4*、抗酸化酵素 *SOD1*・*SOD2*、老化経路に関わる *SCH9*、*RAP1*、オートファジー関連遺伝子 *ATG1*・*ATG8* を選択した。また、発現解析の正確性を担保するため、内在性コントロールには *ACT1* を使用した。

2. 実験

2.1 リアルタイム PCR (qPCR) 解析

出芽酵母 *S. cerevisiae* W303 株を用い、Control と水抽出液 10%・アセトン抽出液 100 µg/mL・MTC 10 µg/mL をそれぞれ添加し、培養した。処理後、RNeasy® Mini Kit により total RNA を抽出し、培養液の OD₆₀₀ を基に総細胞数 5×10⁷ となるよう調整した。RNA 濃度は分光光度計で OD₂₆₀ を測定して算出した。

本研究では、寿命関連遺伝子 (*SIR1*, *SIR2*, *SIR3*, *SIR4*)、抗酸化関連遺伝子 (*SOD1*, *SOD2*)、老化関連経路遺伝子 (*SCH9*, *RAP1*)、オートファジー関連遺伝子 (*ATG1*, *ATG8*) を解析対象とし、内在性コントロールとして *ACT1* を用い、プライマーは、プライマー設計ソフトウェア Primer Express3.0.1 を用いて設計した。

qPCR 反応液は、THUNDERBIRD® Next SYBR® qPCR Mix 10 µL に、forward プライマー 0.7 µL、reverse プライマー 0.7 µL、cDNA 溶液 1 µL、および滅菌水を加えて総量 20 µL となるよう調製したのち、各反応に分注した。

PCR 条件は、初期熱変性を 95 °C で 25 秒間、アニーリングを 52 °C で 30 秒間、伸長反応を 60 °C で 30 秒間、サイクル数は 40 とした。

3. 結果および考察

qPCR の結果、アセトン抽出液処理細胞では *ATG1* および *ATG8*において control と比較して有意な発現量の増加が確認された。また、MTC 処理細胞においても *ATG8* で有意な発現量の増加が認められた。特に、*ATG8*の有意な発現量の増加は、オートファジー活性の増強と関連することが知られており、寿命延伸に寄与する重要な指標の一つとされる。これらの結果から、アセトン抽出液および MTC 添加細胞の寿命延伸効果は、オートファジー関連遺伝子が関与している可能性が示唆された。

1) 津坂剛史、近藤祥司：化学と生物 Vol.52 (No.10) p.638 (2014)

2) 小林正樹、星野駿介、樋上賀一：カロリー制限による抗老化・寿命延伸作用のメカニズム オレオサイエンス Vol.18 (No.2) p.12 (2018)

3) 今本阿子:米子高専物質工学科卒業論文 (2022)

梨幼果抽出液による出芽酵母のガス発生量の変化

物質工学科5年 妹尾埜々花
(指導教員: 村田和加恵)

1. 緒言

近年、地球温暖化における環境問題が増加している。そこで温暖化対策の一つとして再生可能なエネルギーであるバイオ燃料を原料とするバイオエタノールが注目されている。しかし現在、バイオエタノールは設備維持費や原料調達が困難であるために、生産コストが高く¹⁾あまり普及していない。そのため、優れた発酵特性を有する酵母の探索やストレス耐性酵母の開発が進められている。

本研究では出芽酵母 *Saccharomyces cerevisiae* を使用し、酵母のアルコール発酵で生成されるエタノールの発生量を向上させることに加え、食糧と競合しないセルロース系木質バイオマスを発酵原料とする場合に望ましい並行複発酵を実施可能にするため酵母に高温耐性を持たせることを目的とした。酵母に対して長寿効果を与えると推測されている梨幼果の抽出液を酵母に添加することにより酵母の発酵量が増加し、エタノールの発生量の増加と酵母の発酵可能温度領域に拡大を検討した。本研究により、発酵力の高い酵母に梨幼果の抽出液を組み合わせ、アルコール発酵で生産されるエタノールの生成量を増やし設備維持費等の生産コスト削減を目指す。

2. 実験

2. 1 酵母のガス発生量の重量測定

本実験では、*S. cerevisiae* W303 株を使用し、5 mL YPD 液体培地 (Yeast extract 1%、Bact-peptone 2%、D-Glucose 2%) で 30 °C、140 rpm、16 時間の振盪培養で前培養を行った。

この前培養液の吸光度(A 600)を測定し、培養開始時の酵母の細胞濃度がそれぞれ 1.0×10^7 cell/mL、 5.0×10^7 cell/mL、 1.0×10^8 cell/mL となるように 5 mL YPD 液体培地 (Yeast extract 1%、Bact-peptone 2%、D-Glucose 5%) へ添加した。この三種類の細胞濃度の培養液に、梨幼果抽出液 0.2%、1.0%、5.0% をそれぞれ添加し、本培養液を作成した。この本培養液を 30 °C に設定したインキュベーターで 7 日間静置培養

を行い、24 時間ごとに電子天秤で重量測定を行った。総重量から前日の重量と 5 mL の YPD 培地が蒸発した量を引きグラフ化した。同様に、前培養液の吸光度を測定し本培養液を作成したものを 39 °C のインキュベーターで 15 日間静置培養を行い、24 時間ごとに電子天秤で重量測定を行った。また、総重量から前日の重量と 5 mL の YPD 培地が蒸発した量を引きグラフ化した。

3. 結果および考察

出芽酵母は 30 °C 付近で発酵を行い、活動最適温度は 38 °C 以下であるため²⁾ 30 °C および 39 °C で実験を行った。30 °C 条件ではコントロールと比較して梨幼果添加細胞においてガス発生量の増加が見られた。特に、培養開始時の酵母の細胞濃度が 1.0×10^8 cell/mL、梨幼果抽出液 5.0% の条件がガスの発生量が最も多くなった。また酵母の細胞濃度 1.0×10^8 cell/mL と 5.0×10^7 cell/mL、 1.0×10^8 cell/mL では 0.2%、1.0%、5.0% 梨幼果添加量においてもガス発生量の増加が見られ、培養開始時の酵母の細胞濃度が高いほどガス発生量も増加するという結果が得られた。また、コントロールと比較して t 検定を行ったところ 30 °C 条件の酵母の細胞濃度が 1.0×10^7 cell/mL、梨幼果抽出液 0.2% と酵母の細胞濃度が 1.0×10^8 cell/mL、梨幼果抽出液 5.0% および 1.0% において有意な差が見られた。

39 °C 条件では酵母の細胞濃度が 1.0×10^8 cell/mL、梨幼果抽出液 5.0% においてガス発生量の向上が見られた。また 30 °C 条件と同じく酵母の細胞濃度が高いほどガス発生量が増加していた。このことから梨幼果添加細胞においては、酵母のストレス耐性に関与しているとされる HTG (High-temperature growth) 遺伝子²⁾ や高温感受性を相補する遺伝子である *CDC19* と *RSP5*²⁾ に変化が見られるのではないかと考えられる。

1) 小林茂樹 (2022) 「バイオ燃料の現状分析と将来展望」 NPO 法人 国際環境経済研究所

2) 高温・有機酸ストレス耐性出芽酵母の育種と発酵生産への利用, *Kakagu to seibutsu* 54(11)pp. 820-826

スルフォラファンによる メチルパラベンの抗菌作用増幅効果

物質工学科5年 山辺珂音
(指導教員: 村田和加惠)

1. 緒言

パラオキシ安息香酸エステル(パラベン)は化粧品や食品、医薬品などの防腐剤として用いられ、広い菌種に対して抗菌作用を示すことが知られている。一方でアレルギーや接触性皮膚炎、発がん性の可能性も指摘されており¹⁾、添加量の低減が求められている。しかし、添加量の低減は抗菌作用の低下につながるため、添加量を低減しつつ、抗菌作用を増幅させる介助因子が必要とされている。ブロッコリー由来の成分であるスルフォラファン(SFN)はパラベンの抗菌作用を増幅させる効果があると先行研究により報告された²⁾。

本研究では SFN によるパラベンの抗菌作用増幅効果について出芽酵母である *Saccharomyces cerevisiae* を用いて、SFN によるメチルパラベン(MP)の抗菌作用増幅効果を調べることを目的とした。MP の抗菌作用低下の原因として菌体の薬剤耐性化が考えられ、出芽酵母がもつ薬剤排出ポンプと呼ばれる投与された薬剤を細胞外へ排出する生体機能に着目した。薬剤の多くは細胞の中や細胞膜のごく近傍で効果を発揮する³⁾。しかし、その薬剤の分子を多剤排出トランスポーターが細胞内や細胞膜から能動的に排出することで多剤耐性化が起こる³⁾。そこで、薬剤排出ポンプが実際に働いているかを調べるために、蛍光試薬である Rhodamine 6G を用いて蛍光輝度を測定した。

2. 実験

S.cerevisiae BY4741 株を用いて、YPD 培地(1 % Yeast extract、2 % Bacto-peptone、2 % D-Glucose)で 30 °C 16 時間振とう培養を行った。この培養液を 25 °C、6000 rpm 5 分間遠心分離した後、PBS buffer(NaCl(WAKO) 4 g、Na₂HPO₄·12H₂O (WAKO) 1.45 g、KCl (WAKO) 0.1 g、蒸留水 500 mL)で 2 回 wash し、新しい PBS buffer 50 mL に懸濁した。懸濁液を 30 °C で 17 時間振とう培養を行い、飢餓細胞の調整を行った。25°C、6000 rpm で 5 分間遠心分離し、分光光度計(UV-1200)を用いて OD₆₀₀=50 となる

ように PBS buffer に懸濁した。終濃度が 10 μM になるように Rhodamine 6G(TOKYO CHEMICAL INDUSTRY)を加えて染色し、30 °C で 20 分間振とう培養を行った。Rhodamine 6G は薬剤排出ポンプの一種である ABC トランスポーターによって排出され、その活性を評価するために蛍光プローブとして使われるモデル試薬である。染色した菌体を 25 °C、6000 rpm で 5 分間遠心分離した後、PBS buffer で 2 回 wash し、PBS buffer に OD₆₀₀=7 となるように再懸濁した。懸濁液を試験管に 5 mL ずつ分注し、control (DMSO 1 %)、MP 2.5 mg/mL、MP 10 mg/mL、SFN 1 mM、MP 2.5 mg/mL+SFN 1 mM をそれぞれ各試験管に添加した後、D-Glucose を 50 μL ずつ加えて 30 °C のインキュベーターで静置培養を行った。培養開始から 0、30、60、90、120 分後ごとに培養液を攪拌した後 1 mL ずつ採取し、10 °C、14000 rpm で 2 分間遠心分離し、菌を取り除いた。上澄み液を 200 μL ずつ採取し、マイクロプレートリーダー Infinite 200 PRO (TECAN)を用いて蛍光強度を測定した。励起波長は 485 nm、蛍光波長は 535 nm で行った。

3. 結果および考察

各時間での MP 2.5 mg/mL、MP 10 mg/mL と MP 2.5 mg/mL+SFN 1 mM の蛍光輝度を比較した結果、control が最も排出量が多く、MP 10 mg/mL が一番排出量が少なかった。また、MP 2.5 mg/mL と MP 2.5 mg/mL+SFN 1 mM は control よりも排出量が少なかつたが、この 2 つの間には有意な差は見られなかった。このことから、SFN の添加によって MP の抗菌作用低下の原因として薬剤排出ポンプの関与は限定的である可能性が考えられる。

1) 内藤裕史、横手規子「化学物質毒性ハンドブック 第IV巻」、丸善株式会社 p.293-294、(2000)

2) W. Murata et al. Enhancement of paraben-fungicidal activity by sulforaphane, a cruciferous vegetable-derived isothiocyanate, via membrane structural damage in *Saccharomyces cerevisiae*. Lett Apple Microbial, Vol. 69, No. 60, p.403-410、(2019)

3) Seiji Yamasaki et al. Structural Analysis and New Drug Development against Multidrug Efflux Pumps , PHARMACEUTICAL SOC JAPAN, vol. 137, No.4, p.377-382、(2017)

微小管重合阻害剤添加細胞における ミトコンドリア関連遺伝子の発現量

物質工学科 5 年 岸朝海
(指導教員 : 村田和加惠)

1. 緒言

微小管は、真核生物の主要な細胞骨格の一つで、細胞の形態維持や細胞分裂などの機能を担っている。 α -チューブリンと β -チューブリンが結合した二量体から構成されており、重合と脱重合を繰り返している¹⁾。ミトコンドリアは細胞内のエネルギー生産のみならず、様々な細胞機能に関与する多機能なオルガネラであり、融合や分裂を繰り返して自身の形態を維持している。ミトコンドリアの形態制御異常は神経変性疾患や代謝疾患、老化などに関与している²⁾。これらから、ミトコンドリアの融合と分裂の分子機構は大きな注目を集めている²⁾。そこで本研究では、真核生物のモデル生物である出芽酵母 *Saccharomyces cerevisiae* を用いて実験を行った。微小管重合阻害剤として benomyl と Thiabendazole (TBZ) を用い、微小管安定化剤として Nordihydroguaiaretic acid (NDGA) を用いた。先行研究において蛍光顕微鏡観察で微小管重合阻害剤添加細胞では微小管、ミトコンドリアとともに点状の形態が多く確認され、微小管安定化剤添加細胞では微小管は伸長、ミトコンドリアは網状の形態を多く確認した。また、ATP 生産量の測定において微小管重合阻害剤および微小管安定化剤添加によって生じた形態異常のミトコンドリアでは ATP 生産量の減少を確認した。本研究では微小管重合阻害剤・安定化剤添加細胞においてミトコンドリアの融合・分裂との関係性、代謝への関係性を明らかにするために qPCR 法によってミトコンドリアの融合・分裂、形態形成および ATP 生産に関与する遺伝子の転写量について調べた。

2. 実験

S.cerevisiae Cox4-GFP 株を用いて、1.5 mL YPG 液体培地(1 % Yeast extract、2 % Bacto-peptone、2 % Glycerin) で 30 °C、140 rpm、16 時間の振盪培養で、前培養を行った。この前培養液を、OD₆₀₀=

0.1 となるように YPG 液体培地 60 mL へ添加し、benomyl 25 μ g/mL、TBZ 50 μ g/mL、NDGA 125 μ g/mL の濃度で添加した培養液を 30 °C、120 rpm、4 時間の振盪培養で、本培養を行った。RNasey mini kit (QIAGEN) を用いて各試薬を添加した培養液から total RNA を抽出した。抽出した RNA を用いて cDNA を合成し、この cDNA を用いて qPCR 法によって遺伝子の転写量を調べた。使用したプライマーは以下に示す。内在性 control : *ALG9*、有酸素呼吸に関与 : *COR1*、ミトコンドリアの形態に関与 : *MMI1*、*MIC60*、*MIP1*、*PDA1*、電子伝達系に関与 : *NDI1*、*COX3*、*COX4*、ミトコンドリア融合に関与 : *ANT1*、*MGM1*、*FZO1*、*UGO1*、ミトコンドリア分裂に関与 : *DNM1*、*FIS1*、*MDV1*、微小管に関与 : *TUB1*、*TUB2*、*TUB4*

3. 結果および考察

*TUB1*において benomyl 添加細胞、TBZ 添加細胞および NDGA 添加細胞で転写量が有意に減少した。*TUB1*は α -チューブリンをコードする遺伝子であり、微小管を介した核の輸送に関与している。*TUB1*の転写量が減少した要因として、benomyl 添加細胞においては *TUB4* 遺伝子の転写量においても有意な減少が見られたことから、 γ -チューブリンが重合の制御を司るタンパク質のため *TUB1* 遺伝子も減少したのではないかと考えられる。また、*COR1*においても benomyl 添加細胞、TBZ 添加細胞および NDGA 添加細胞で転写量が有意に減少した。*COR1*は有酸素呼吸に関与している。先行研究において、微小管脱合阻害剤および安定化剤添加細胞において ATP 生産量の減少が確認されており、これは *COR1* の遺伝子が関与していることが示唆された。

1) 林郁子 : 生化学, Vol. 80 , No. 6, pp. 521-530, (2008)

2) 伴匡人, 後藤雅史, 石原直忠 : 化学と生物, Vol. 53, No. 1, pp. 27-33, (2015)

石炭灰造粒物を用いた浚渫窪地の完全埋め戻し後の流動状況と堆積物の動態

化学・バイオコース5年 白岩愛梨
(指導教員: 藤井貴敏)

1. 緒言

鳥取県と島根県の県境に位置する中海では1963年から干拓・淡水化事業が行われた。高度経済成長期の陸地造成のため湖底から大量の土砂が掘り出され、これに伴い弓ヶ浜半島沿いを中心に中海の総面積の1割に相当する約8km²もの浚渫窪地が残った。独立した浚渫窪地内では水の入れ替わりがほとんどなく、有機物を多く含む堆積物が酸素消費速度を増加させ貧酸素状態となり、底泥から高濃度の栄養塩や硫化水素の溶出を促し、それらが蓄積している¹⁾。

浚渫窪地は全国の沿岸域で確認されており、窪地内で発生した貧酸素水塊が湧昇現象によって周囲の水環境や生態系に大きな影響をもたらすことから、近年では浚渫窪地の埋め戻しが進められている²⁾。中海では、環境修復材として大量かつ安価に調達可能で、修復効果に優れる石炭灰造粒物が選定され、埋め戻しが実施されてきた。本研究で対象とする中海錦海-穂日島沖の浚渫窪地では、2019~2022年度の4年間にわたり、窪地面積の4分の1ずつ石炭灰造粒物を用いた段階的な埋め戻しが行われ、2022年度に全域の埋め戻しが完了した。本研究では、完全埋め戻し後の地点およびその周辺の原地形において、栄養塩濃度、硫化水素濃度および浮泥厚等を測定し、埋め戻し実施から3年間にわたる溶出抑制効果の持続性を検証した。

2. 実験

調査地点を図1に示す。St.1, 5, 6は中海の原地形、St.2, 3, 4は浚渫窪地の埋め戻し地点である。



図1 調査地点の位置

全地点の鉛直方向の水深、水温、塩分、溶存酸素濃度を多項目水質計(MS5、HYDROLAB)により測定した。採水したサンプルは0.5Lボトルに保管して実験室に持ち帰り、ガラス纖維ろ紙(GF/F、Whatman)を用いてろ過した。得られたろ液は多項目迅速水質分析計

(DR/2500、HACH)により栄養塩(NO₃-N、NO₂-N、NH₄-N、PO₄-P)濃度測定を行った。H₂S濃度測定用のサンプル水は現地にて硫化亜鉛として固定し、固定サンプルはメチレンブルー法を用いてH₂S濃度を測定した。堆積泥厚は潜水によりスケールを堆積泥に差し込んで実測した。

3. 結果および考察

2021年から2025年10月までの湖底直上水のH₂S濃度を図2に、堆積泥厚の実測値を図3に示す。

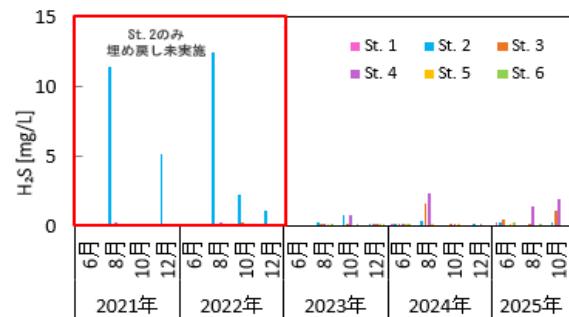


図2 湖底直上水のH₂S濃度

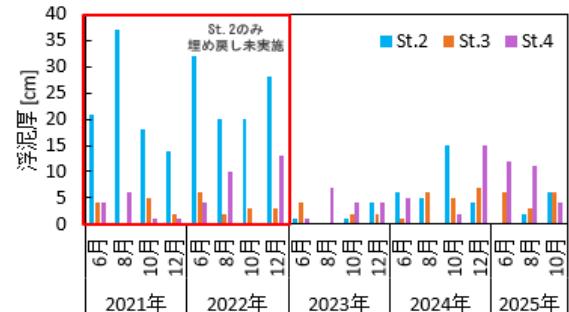


図3 埋め戻し前後における堆積泥厚

St.2のH₂S濃度は、埋め戻し前の最大12.45mg/Lから埋め戻し後は最大0.37mg/Lへと大幅に低下しており、溶出抑制効果の持続が確認された。堆積泥厚は埋め戻し後に増減が見られたが、これは埋め戻し面が周囲よりわずかに低い箇所で堆積が生じやすいうことに起因する地形的要因と考えられる。堆積泥厚は埋め戻し直後に減少した後、年間0.7~1.3cmの速度で増加していた。堆積泥の増加は湖底からの栄養塩溶出の可能性を高めるため、今後も堆積泥量と栄養塩・硫化水素の溶出抑制効果を継続的に監視する必要がある。

- 1) 山本民次ら、水環境学会誌、45(5)、pp.207-221 (2022).
2) 香月興太ら、Laguna、26、pp.73-83 (2019)

中海および美保湾に生息する魚類消化管内に存在するマイクロプラスチックの探索

化学・バイオコース 5 年 立林侑莉
(指導教員: 藤井貴敏)

1. 緒言

マイクロプラスチック (MPs) は粒径 5 mm 以下のプラスチック粒子の総称であり、製造過程で生じる一次的 MPs と、環境中のプラスチックごみが物理・化学的作用により劣化して生じる二次的 MPs に大別される。MPs は難分解性で、生物誤飲による消化管損傷や有害物質・病原体の吸着を介した生態系・人体への影響が懸念されている。

日本では、環境中に放出された MPs の検出報告は散見されるものの、実際に誤飲されている魚類の消化管内に存在する MPs の調査例は限定的であり、特に日本海側の調査例は敦賀湾のみに限られる¹⁾⁻³⁾。また、これまでの研究では、対象としている魚類が遊泳性魚類と偏っており、岩礁性域の底生魚の調査例は乏しい。そのため、底生魚も含め多種の魚類を多水域で調査し、摂食場所や摂食行動の関係についての知見の集積が必要である。

本研究では、これまでに調査例のない中海および美保湾での魚類消化管内の MPs の探索を行い、存在量を明らかにすることを目的とした。また、魚種ごとの摂餌方法と内容物から、誤飲した MPs の由来について考察した。

2. 実験

本研究では、スズキ、アジ等の遊泳性魚類 7 種 36 個体およびカサゴ、キジハタ等の底生魚 7 種 39 個体、計 14 種 75 個体を試料として用いた。これらの試料は、境港総合技術高校におけるジギング実習において採捕された個体であり、同校より提供を受けたものである。

試料については、体長、湿潤質量、消化管湿潤質量を測定した後、消化管を 10 % 水酸化カリウム溶液に 2~3 日間浸漬した。得られた残渣を目開き 100 µm ブランクトンネットでろ過し、十分に水洗した後、30 % 過酸化水素水に 2~3 日間浸漬して生物由来の有機物を除去した。ろ過と洗浄後、残渣を風乾して保存し、デジタルマイクロスコープ (VHX-8000、Keyence) を用いて摂餌物および MPs の観察を行った。MPs と判断されたものについては、FT-IR (FT/IR-4100、JASCO) を用いて成分同定を実施した。

3. 結果および考察

生物由来の有機物は前処理の段階で分解され、残った消化管内容物は遊泳性魚類、底生魚とともに砂、石、貝および甲殻類の殻が主であった。遊泳性魚類は他の魚類やエビ、底生魚はカニを摂食している個体が多く確認された。消化管中から検出された MPs は調査した全 75 個体中 4 個体であり、中海では 12 個体中 3 個体で魚種は全てスズキであった。一方、美保湾では 63 個体中 1 個体で魚種はカサゴであった。閉鎖性の高い中海では、MPs 汚染が進んでいることが示唆される。検出された MPs の外観写真を図 1 に示す。

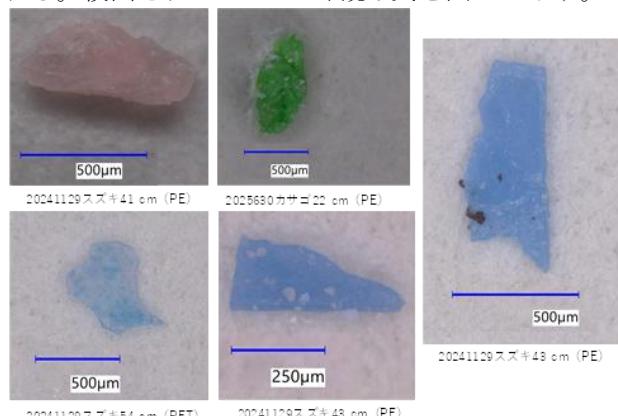


図 1 検出された MPs の外観写真

検出された MPs は FT-IR 分析の結果、ポリエチレン (PE) およびポリエチレンテレフタラート (PET) の 2 種であった。粒子サイズは短軸方向で 201~388 µm、長軸方向で 458~806 µm に分布していた。スズキおよびカサゴはいずれも中次捕食者に分類され、遊泳性の小魚やエビ、カニ類などの底生甲殻類を主要な餌資源として利用している。そのため、これらの魚類において検出される MPs が、MPs を誤飲した低次捕食者を捕食した結果取り込まれたものか、あるいは捕食行動の過程で周辺環境中の MPs を直接誤飲したものかを区別することは困難である。

今後は、アジ、サッパ、キスおよびハゼなどの低次捕食者を対象に調査を実施することで、食物連鎖の下位段階における MPs の出現率を把握し、生息海域の汚染状況をより詳細に評価できると考えられる。

- 1) 牛島ら、水環境学会誌、41(4), 107-113 (2018).
- 2) 原田ら、鹿児島県環境保健センター所報、22、42-46 (2021) .
- 3) 廣瀬ら、自然保護助成基金成果報告書、34、120-128 (2025) .

ベントスを用いた汽水域底質環境の定量的評価

化学・バイオコース5年 青木淳之祐
(指導教員: 藤井貴敏)

1. 緒言

沿岸域や汽水域は生物多様性が高い一方、人為的攪乱の影響を受けやすい。これらの環境を適切に評価するためには、pH、酸化還元電位(ORP)、強熱減量(IL)などの物理化学的指標に加え、生物群集の状態を反映する生物指標の活用が有効とされる。生物指標は、生物相の直接評価、従来手法で検出困難な環境悪化の把握、修復状況の追跡といった利点を有する。

欧州では、マクロベントスの有機性汚濁に対する耐性(エコロジカルグループ; EG)に基づく AZTI Marine Biotic Index (AMBI) が広く用いられている¹⁾。しかし、 AMBI は登録種の EG 情報に強く依存しており、2025 年時点で 11,952 種のデータが蓄積されているものの、多くが欧州沿岸で得られた情報に基づくため、地域固有の生態系を十分に反映しない可能性が指摘されている^{2,3)}。

日本は固有種が多く、EG 未登録種が多いことから、 AMBI の国内適用例は限られている。このため、日本固有のベントスをどの EG に位置づけるべきか検討し、 地域生態系に即した指標を構築する必要がある。本研究では、中海を対象に EG 情報の収集と再評価を行い、日本の水域特性を反映した AMBI 指標の有効性を検証することを目的とした。

2. 実験

本調査では、過去のベントス調査データの収集に加え、中海においてベントスを採取・同定した実測データを用いて、生物指標の適用性および底質の物理化学的特性の評価を行った。中海における実測調査では、9 地点でベントスを採取し、種の同定および個体数の記録を実施した。底質の物理化学的指標としては、 ORP (9300-10D, HORIBA) および IL (600°C) を測定した。ベントスを用いた定量的評価にはフリーソフトウェア AMBI (AMBI 6.0, AZTI) を使用し、 AMBI の算出は式 (1) により行った。

$$\text{AMBI} = \frac{(0 \times \% \text{EG I}) + (1.5 \times \% \text{EG II}) + (3 \times \% \text{EG III}) + (4.5 \times \% \text{EG IV}) + (6 \times \% \text{EG V})}{100} \quad (1)$$

EG は汚濁耐性により、EGI～EGVに振り分けられ、数字が大きくなるほど、汚濁環境に適応した種とみなす

ことができる。

3. 結果および考察

中海 9 地点で見つかったベントスの EG の割合を図 1 に示す。なお、ポンプ場沖はベントスの出現が認められなかった地点であり、Not assigned は EG のデータベース未登録種である。

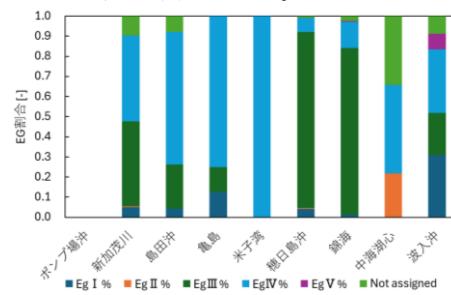


図 1 各地点の EG の割合

優占種としてはホトトギスガイやヤマトスピオが確認された。この、出現が認められたベントスデータとともに、中海の AMBI を計算し、異なる海域⁴⁾ (ペルー沿岸) と比較したものを図 2 に示す。

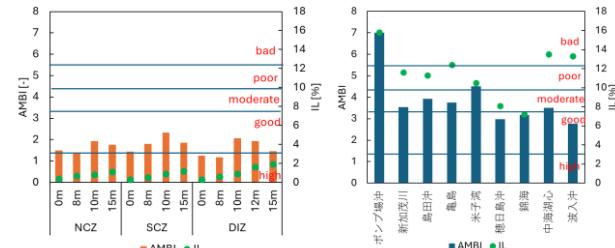


図 2 ペルー沿岸と中海の AMBI と IL

AMBI 値から、汚濁段階を High～Bad の 5 段階に分類する国際的な評価基準によると、ペルー沿岸では IL が 2%未満で good と評価される一方、中海では 14%程度で同じく good と評価されている地点が存在した。中海は IL だけを見ると良好とは言えないにも関わらず、AMBI では良好と判定されるケースがあることが明らかになった。これは中海の高い IL や独特の汽水環境が AMBI の基準値と適合しないためと考えられる。今後は AMBI に加え、底質の物理化学的指標と掛け合わせた指標を検討する必要がある。

- 1) Borja et al., Mar.Pollut.Bull., 40, 1100-1114 (2000).
- 2) Rosenberg et al., Mar.Pollut.Bull. 49, 728-739(2004).
- 3) Grémare et al., Mar.Ecol.Prog.Ser.382, 297-311(2009).
- 4) Juan A. et al., Mar. Environ. Res.185, 105879 (2023) .

米子湾へ流入する主要河川からの汚濁負荷特性

化学・バイオコース5年 田中 好
(指導教員: 藤井貴敏)

1. 緒言

中海表層の水質に影響を及ぼす汚濁負荷には、流域から流入する外部負荷と在来湖底および浚渫窪地からの内部負荷が存在する。令和6年度中海の水質及び流動会議では、米子湾エリアは流入河川が多く、特に湾奥部で水の滞留が生じやすいため、流入した汚濁負荷が湾内に残留しやすい状況にあることが報告されている¹⁾。そのため、米子湾中央では水質目標値が未達成であり、水質改善のためには流域からの負荷量の実態調査が必要である。本研究では、米子湾に流入する主要河川を対象に水質および流量の調査を行い、平常時および増水時における汚濁負荷の変動特性を明らかにすることを目的とした。得られた水質・流量の実測データを基に、河川からの汚濁負荷量を推算するためのモデル式を検討した。

2. 実験

調査は2023年4月から2025年12月までの期間に毎月1回実施し、調査日前2日間で降雨状況を確認した²⁾。2023および2024年は無降雨日を選定して調査を行い、2025年6、9、10、12月は降雨日で調査を行った。図1に調査地点の地図を示す。調査地点は加茂川および新加茂川の下流部で中海の潮位変動の影響を受けにくい天神橋、西大谷橋とした。

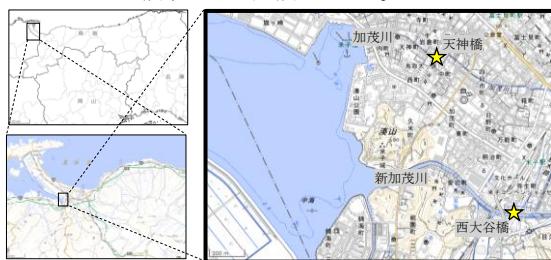


図1 調査地点（国土地理院）

現地調査では水質計(MS 5, HYDROLAB)を用いて水温、塩分濃度、pH、DO、ORPの測定を行った。流速は浮子法で測定し、河川幅と水深から得られた河川断面積を乗じて流量を算出した。採水はステンレス製のバケツで表層水を採取し、採泥はエクマンバージ採泥器を用いた。持ち帰った水は当日中にガラス纖維ろ紙(GF/B, Whatman)でろ過をし、浮遊物質、全窒素・全リン濃度、CODをJIS K 0102に基づいて、測定を行った。各河川からの汚濁負荷量は分析により得られた各濃度に流量を乗じて算出した。

3. 結果および考察

図2(a)に加茂川、図2(b)に新加茂川における負荷量Lと流量Qの関係を示す。

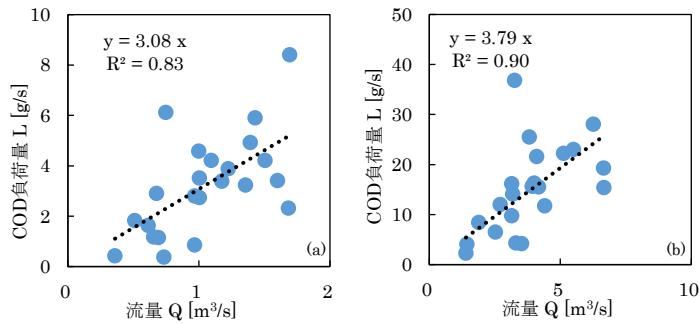


図2 加茂川(a)と新加茂川(b)のCOD負荷量と流量の関係

流量と負荷量の関係から、河川に含まれる汚濁特性を明らかにすることができ、流量変化による負荷量の変化を知ることができる。両河川のL-Q式は線形近似($L = aQ$)が最も決定係数が高く、加茂川より新加茂川の傾きが高いことから、より流量増加にともない負荷量が増大するとわかる。加茂川は日野川の一部を取水し、旧市街地を流下する都市河川である。取水元である日野川は環境基準に適合しており、流域内に大規模な汚濁源がないことから、平常時における非特定汚濁源の影響は新加茂川より低いと考えられる。一方、新加茂川は上流から中流域に農地が広がり、耕作活動や農業用水の循環に伴う負荷を受けやすい。平常時でも貯水池や水田からの排水が継続的に流入するため、流量増加によりCOD負荷量が加茂川を上回ったと推察される。以上の結果より、負荷削減対策は新加茂川流域で重点的に実施することが有効と考えられる。本研究では降雨後の負荷特性も調査したが、増水に伴うCOD負荷量の顕著な増加は認められなかった。これは当該期間の降雨量が比較的少なく、流域からの流出負荷が大きく増加しなかったためと考えられる。今後は短時間強雨による急激な流量増加時の負荷変動を把握し、土地利用や降雨特性と負荷発生メカニズムの関係をさらに検討する必要がある。

1)鳥取県、令和6年度 中海の水質及び流動会議報告事項、1-17(2024).

2) 気象庁過去の天気検索

<https://www.data.jma.go.jp/stats/etrn/> (accessed 2025.12.08).

米子市および境港市におけるヌカカの発生調査と 発生対策の効果検証

総合工学科化学・バイオコース5年 本田修一朗
(指導教員:伊達勇介)

1. 緒言

ヌカカは体長1.5~2.0mm程度の双翅目に属する昆虫であり、鳥取県米子市および境港市では主にトクナガクロヌカカとイソヌカカの二種類が確認されている。両種ともメスは人間に對し吸血行動をとるため、同地域では毎年刺咬被害が発生している。しかしヌカカに関する調査例は少なく、生態、生息域については不明な点も多い。そのため、刺咬被害を軽減するためには継続的な調査が必要である。

本研究では、トクナガクロヌカカの成虫の採取・計数を通して発生状況および生息分布を調査することを目的とした。また、トクナガクロヌカカの発生源である耕作放棄地において、草刈りおよび苦土石灰散布を実施し、その発生抑制効果についても検証した。

2. 調査方法

ヌカカ発生対策の効果検証は2025年4月上旬から7月下旬にかけて、鳥取県米子市彦名町において異なる対策を施した4地点(Ho~Hc)を設定した。各地点の対策方法を表1に示す。

表1 各地点(Ho~Hc)の対策方法

地点	実施した発生対策
Ho	無し(プランク)
Ha	草刈り1回(5月)・苦土石灰散布
Hb	草刈り2回(5、6月)・苦土石灰散布
Hc	草刈り1回(5月) 2019年から継続して実施

週一回、各地点の土壤を採取した。研究室に持ち帰った土壤から、飽和食塩水分離法を用いて生物を分離し、双翅目幼虫を計数した。

成虫の発生調査は2025年4月下旬から7月下旬にかけて、鳥取県米子市彦名町の2地点(Ya、Yb)および同境港市の5地点(Sa~Se)にて行った。米子市では6:00~8:30、境港市では17:00~19:30にかけて、捕虫網(直径45cm、目合い0.06mm)を使用して各正

時より30分間採取地点の範囲内を歩行しながら捕虫した。採取した昆虫を持ち帰り、光学顕微鏡を用いて触覚、尾部の形状からヌカカ科のみを分離し計数した。

3. 結果および考察

発生対策試験の結果、地点 Ho~Hb については草刈りの回数に応じて双翅目幼虫の採取総数が減少した。このことから、苦土石灰散布と草刈りは双翅目幼虫の発生抑制に効果があり、草刈りの回数を増やすことで効果が高まると考えられる。また、地点 Hc では双翅目幼虫が1匹もみられなかった。地点 Hc のように継続した対策を行うことが、双翅目の発生抑制には最も効果的であることが分かった。

地点 Ya、Yb における成虫の発生調査結果を図1に示す。両地点で6月中旬および7月上旬に大きなピークがみられた。また、2024年と比較すると期間全体をとおした採取数が約1000匹少なかった。2024年には、7、8月に大雨が降っており、これにより、土壤の流出や水没等が起きており、2025年に発生する成虫数が減少したことが理由と推察される。

境港市においても6月中旬と7月上旬にピークがみられ、ピークの発生時期は米子市とほとんど一致していた。また、米子市と比較して採取総数が大幅に少なかった。

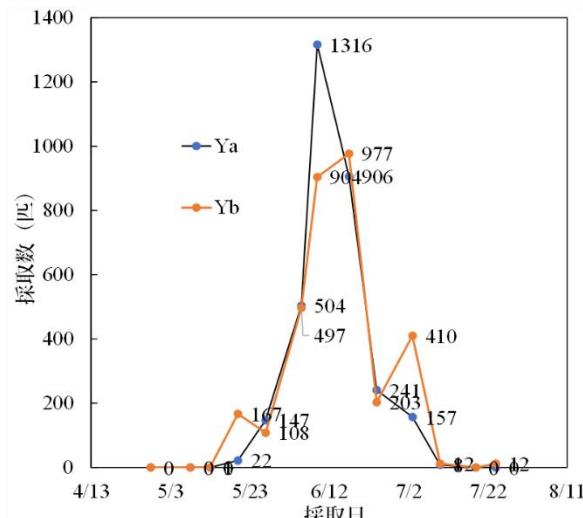


図1 米子におけるヌカカ成虫の採取数の推移

電界紡糸膜の厚みが切削特性に及ぼす影響

物質工学科5年 西田響
(指導教員:伊達勇介)

1. 緒言

金属を切削や穴あけ加工する際には大量の切削オイルが使用されるため、作業者や環境に負荷がかかっている。切削オイルの削減は望ましいが、単純な低減は製品の加工精度を低下させる等の影響をもたらす。そこで、現在使用されている液体の切削油の代替材として、固体の潤滑剤を利用することができる可能性がある。電界紡糸(ES; Electrospinning)とは、溶融あるいは溶解状態のプレポリマーを高電圧下で射出することで、簡単にナノファイバーを紡糸する技術である。ナノファイバーを堆積させて作製したES膜は熱容量が小さく、被削材表面に付加させると切削時の熱により融解し、溶融した高分子の潤滑作用による潤滑が可能になると考えられる。

先行研究により、ES膜は一定の潤滑効果を発揮することが示されている。しかし、膜厚と切削性の関係については十分に評価されていない。以上の背景から、本研究では電解紡糸膜の厚みを制御し、その厚みが切削特性に及ぼす影響を検討する。

2. 実験

試料溶液として、ポリメチルメタアクリレート(PMMA) 15 wt% をクロロホルムとジメチルアセトアミドの混合溶媒に溶解して調製した。紡糸にはES装置(NEX-101)を用いた。コレクタ上に設置したBS2801真鍮(BS)板上にナノファイバーを堆積させ、ES膜を作製した。BS板のサイズは7×15×3 mmとした。

紡糸条件は膜厚を制御するため、以下の3パターンを設定した。ES膜はいずれもアルミホイル上に堆積させた。

パターンA: 紡糸時間を1時間に固定し、紡糸部の振幅を5~15 cmで変化させた。

パターンB: 振幅を0 cmに固定し、紡糸時間を1~3時間で変化させた。

パターンC: 振幅を15 cmに固定し、紡糸時間を1~3時間で変化させた。

作製したES膜の構成ポリマーをFT-IRで評価した。また、外観観察に加え、SEMにより纖維形状および纖維の平均直径を測定した。また、レーザー顕微鏡により膜厚を測定した。ES膜付き被削材をマシニングセンタによって穴加工実験(ドリル径0.4 mm、主軸回転数10,000 rpm、送り量8 mm/min)を行い、ES膜が切削特性に及ぼす影響を評価した。

3. 結果および考察

パターンA~Cの条件において、PMMAを原料として白色のES膜が作製できた。また、これらのES膜をFT-IRで評価した結果、薄膜は原料ポリマー由来であることが確認できた。

パターンAでは振幅の増加に伴い膜厚が比例的に増加した。一方で、紡糸時間が短いため膜厚の変化は、110~140 μmの間であり膜厚の違いは出にくかった。パターンBでは紡糸時間と膜厚との間に明確な関係性が見られなかった。振幅がない状態では、電解紡糸が均一に行われず、膜が不均一になった可能性が考えられる。パターンCにおける紡糸時間と膜厚の関係を図1に示す。パターンCでは、紡糸時間に比例して膜厚が増加した($R^2=0.88$)。膜厚は150~230 μmの間であり、一定以上の振幅がある場合、紡糸時間によって膜厚を制御できることが確認された。

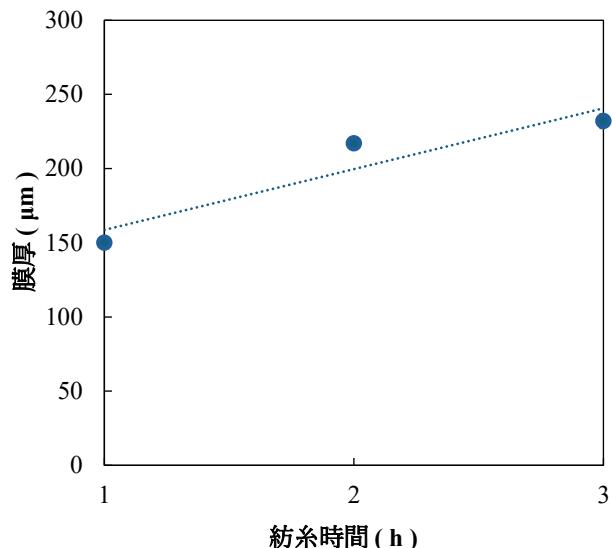


図1 紡糸時間と膜厚の関係

有機系正極活物質を導入した全固体電池

における固体電解質の効果

総合工学科化学・バイオコース5年 佐藤慧汰
(指導教員: 谷藤 尚貴)

1. 緒言

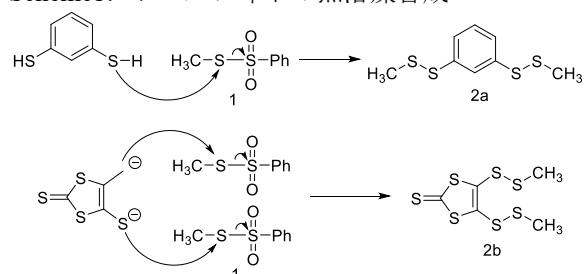
近年、次世代自動車普及のために求められる技術として蓄電池が注目され始めている。政府戦略では、2030年までに新車販売に占める次世代自動車の割合を5-7割にすると目標が定められている[1]。これを実現するためには、大容量・高性能・低コストな蓄電池の導入が必須である。そこで、電池を改良するための電極材料として有機材料に着目した。共有結合の中でもジスルフィド結合は電気化学的に可逆的な開裂・再結合挙動が可能である。この反応性を正極側の活物質として用いると、理論的には現在使用されているリチウムイオン二次電池の正極に使用される遷移金属酸化物の約10倍まで理論容量を高めることができる。また、有機材料は構造設計の自由度が高く、活物質の機能を有機基の選択で改良することによって、有機材料の弱点とされてきた耐久性を克服することが期待できる。さらに、現在国内において開発が盛んに進められている全固体電池へ導入すると、安全性の改善や活物質の劣化が減ることで、充放電の繰り返しによる容量低下傾向の抑制が可能になると予想している。

本研究では、硫黄を含む五員環構造である1,3-dithiol-2-thione環を基本骨格として用いた有機ポリスルフィドについて、組み合わせる有機基の最適化、固体電解質の再検討、および正極活物質の比率向上を目指した取り組みを実施した。この有機ポリスルフィドについて、最新型の固体電解質を用いた全固体電池を作製して、充放電特性を評価した。

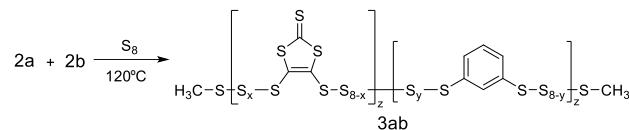
2. 実験

有機ポリスルフィドの合成は、2つの反応を用いて行った。はじめに、チオスルホン酸エステルとチオラートを反応させて、前駆体となるジスルフィド化合物2aおよび2bを合成した。(Scheme1) 次に、これらの前駆体を120°Cで2週間加熱することにより、黒色アモルファスの目的物とする3abを得た。(Scheme2)

Scheme1. ジスルフィドの無溶媒合成



Scheme2. 逆加硫による有機ポリスルフィドの合成



3abは不溶性の固体であり、炭素・水素の含有率が10%以下であることが予想されたため、FG-FMAS NMRによる構造解析を行い、反応で仕込んだ有機基が導入された有機ポリスルフィドが合成できたことを確認した。

次に、有機ポリスルフィドを正極に導入した全固体電池の作製を行った。3abと導電助剤であるカーボンブラックをミキサーミルで2時間混合した後、固体電解質(Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5})と1:1の比で秤量して、Ar雰囲気下でメノウ乳鉢により10分間すり合わせた後に、ボールミル容器に移し、2時間混合することで正極材料(活物質/CB/固体電解質=15/35/50)を得た。この正極用粉末をろ過して粒度を整えた。ジルコニア製円筒セル容器へLi_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}を80.0 mg入れて、250 MPa、10分間プレスすることでできた固体電解質層に対してIn箔φ8とLi箔φ5を順に置いた後に、さらにプレスをして負極を作製し、反対側の面には先の正極粉末を乗せて再度プレスすることにより、全固体電池としてのセル構造を完成させた。このセルをオーバーセルにセットして、250 MPaでネジ止め固定した上で不活性ガス雰囲気を保持する容器に密閉した状態で、充放電評価試験を行った。

3. 結果および考察

3abの理論容量を1190 Ah/kgと見積もり、0.05Cのレートで充放電試験を行った結果、容量は理論値を上回った。この結果から、先行研究で作製した全固体電池における大容量発現に関して再現性が確認された。

実測容量が理論値を超えた理由としては、導入した有機基である1,3-dithiol-2-thione環における可逆的な酸化還元反応による多電子反応の寄与や固体電解質と活物質の界面反応が影響している可能性が考えられる。

これらの結果を踏まえ、0.5C等の高レート条件下における有機ポリスルフィドの挙動を明らかにするため、レート特性評価試験を行い、急速充電時の容量発現挙動および反応の可逆性について検討する。

[1]NEDO, 先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第2期), 令和2年, [\(2025/12/22閲覧\)](https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100146.html)

室温付近で rotator 相となるイオン性化合物の模索

物質工学専攻 1 年 梶原優月

(指導教員: 田中晋)

1. 緒言

近年、全固体電池をはじめとする電気化学デバイス用材料において、固体内部でのイオンの挙動を制御可能な材料が注目されている。特に、分子構造の設計自由度が高い有機柔粘性イオン結晶 (OIPC) は、相挙動を化学構造によって調整できる点で関心を集めており、盛んに研究されている。一方で柔粘性結晶相の類似相である rotator 相については研究例が少ない。有機 rotator イオン結晶 (ORIC) は、棒状イオンがラメラ型層状構造をもつ結晶構造を保ちながら、そのイオンが長軸周りの一軸回転運動と層面に沿った二次元的な自己拡散運動をする。その多くは難燃性のものであることから、安全性とイオン移動性を両立できる材料として電気化学デバイスへの応用可能である。

しかし、OIRC として良く知られるモノアルキルオニウム塩などは室温以上の高温で rotator 相を形成するため、一般にデバイスとして実用化することが難しい。より多様な ORIC について調査を行い、室温付近の幅広い温度域で安定な rotator 相が得られれば、加熱を伴わない状態で rotator 相の動的分子構造を利用したデバイス研究も容易になる。近年は、オリゴシクロブタンなどユニークな棒状分子による rotator 相¹⁾も報告されている。

本研究では、アルキル鎖を 2 本持つ陽イオンを用いることで融点が下がることが報告されているジブチルアンモニウム塩²⁾について、その動的構造を調査した。調査対象は陰イオンとしてビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド TFSI⁻イオン、Cl⁻イオン、Br⁻イオンをそれぞれ含む塩とした。

2. 実験

ジブチルアミンと HTFSI を等モル比、無溶媒条件下で混合し白色固体(Bu2TFSI*と記す)を得た。また、ジブチルアミンと塩酸(35%)もしくは臭化水素酸(47%)をそれぞれエタノール溶液としてから等モル比で混合し、溶媒を減圧留去してそれぞれ白色固形物

(Bu2Cl, Bu2Br)を得た。Bu2Cl, Bu2Br については、エタノール溶液を用いて再結晶を行い、塩化カルシウム共存下のデシケーター内にて乾燥させた。これらの試料について DSC、粉末 XRD、固体 ¹H NMR スペクトル線幅の二次モーメント、インピーダンススペクトルを測定した。

3. 結果および考察

Bu2TFSI の DSC 測定では、昇温過程で 63.3°C に吸熱ピークが観測され(図 1)、肉眼観察によってこの温度が融点であることを確認した。この融点温度以下においても 3 つの吸熱ピークが見られたことから、それぞれの固相を高温側から固相 I、II、III、IV とする。融解エントロピー変化 $\Delta_{mp}S$ は、11.6 J K⁻¹ mol⁻¹ となつた。 $\Delta_{mp}S$ が 20 J K⁻¹ mol⁻¹ 以下のとき、融点直下で固液中間相が形成されやすいことが報告されている³⁾ため、本試料は固液中間相を形成しやすい状態にあると言える。また、50°C付近の固相 II→Iへの熱吸収も小さいことから室温付近における中間相の存在も期待できる。室温(固相 II)における粉末 XRD パターンでは、複数の鋭いピークが観測され、イオン重心位置の秩序が保たれていることを確認した。他の試料の結果も含め、詳細については当日発表する。

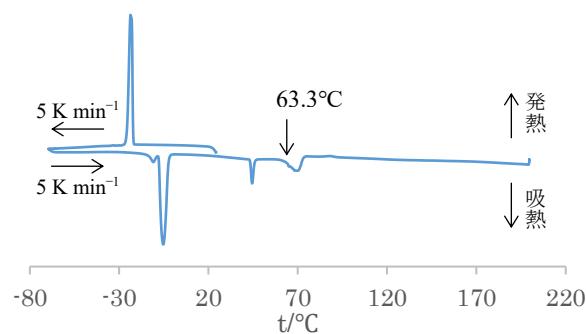


図 1. Bu2TFSI の DSC 曲線

1) H. Zhang et al., *Chemistry of Materials*, **36**, 11596(2024).

2) T. Shimizu, et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 321(1997)

3) J. Timmermans, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **44**, 17(1935)

鶏卵卵殻を含有した石こう板の匂い成分の吸着について

物質工学専攻 1 年 山田諒祈
(指導教員: 伊達勇介)

1. 緒言

卵殻は日本国内で大量に発生する食品廃棄物であるにもかかわらず、その多くが十分に有効活用されていないのが現状である。卵殻は多孔質構造を有し、化学物質の吸着能を示すことが知られており、近年ではホルムアルデヒドや微小粒子状物質を吸着可能な卵殻添加石こう板が報告されている¹⁾。しかし、既存の研究では卵殻粉末の粒度が吸着性能に及ぼす影響について十分な検討が行われていなかった²⁾。

本研究では、卵殻粉末の粒度、添加量に着目し、これらを調整し石こう板の機能性に与える影響を系統的に評価することを目的とした。本研究では、未利用の廃棄物である卵殻を資源化し、新たな機能性建材として住環境で使用される石こうボードへの応用を想定し、粒度を調整した卵殻粉末を添加した機能性石こう板を作製し、匂い物質の吸着能を評価した。

2. 実験

鶏卵卵殻から卵殻膜を分離せず用いた。卵殻を水で洗浄し 50 °C で 3 日間乾燥を行った。乾燥後、ミキサーを用いて粉碎を行った。粉碎した卵殻を自動篩機で目開き >2000, 850, 425, 250, < 250 μm の 5 段階に分級した。このうち、250 μm および 850 μm の卵殻を使用し石こう板を作成した。半水石こう 100 g、蒸留水 75 g を混合、攪拌し、型に流し込んだ。その後、温度 50 °C、湿度 40 % で 3 日間養生を行い、脱型することで石こう板(約 7 cm × 21 cm × 1.0 cm)を作製した。鶏卵卵殻を添加したものを作成するときは半水石膏の一部を鶏卵卵殻に置き換えて作成した。卵殻の添加率は半水石膏に対して 5 % または 20 % とした。

匂い物質に対する吸着能評価は、作製した石こう板を 27 L 水槽に静置し最大 180 分間匂い物質の濃度変化を測定した。対象物質は、酢酸、アンモニアおよびホルムアルデヒドとした。

3. 結果と考察

アンモニアの吸着試験結果を図 1 に示す。試験の結果、いずれの条件下においても時間の経過とともにア

ンモニア濃度は低下した。卵殻を添加していない純石こう板は最も吸着率が低く、卵殻の添加によってアンモニア吸着が促進されることが確認された。酢酸の吸着試験の結果、全ての石こう板で酢酸の残存率が 10 % 以下となった。特に、卵殻の粒度が 250 μm で添加量が 20 % の石こう板が最も吸着した。石こう板は水酸化カルシウムを、卵殻は炭酸カルシウムを多く含み、どちらも塩基性のため、酢酸と中和反応を起こし、吸着量が増大したと思われる。卵殻を添加した石こう板においては、どちらの対象物質においても、添加率が高いほど吸着速度が増加する傾向が認められた。これは、卵殻量の増加に伴い対象物質と接触し得る表面積が増加するためと考えられる。

粒度の影響として、850 μm より 250 μm の卵殻の方が高い吸着率を示した。これは、微細粒子は比表面積が大きく対象物質との接触面積が増加することに加え、石こう板作製時に沈降しにくく均一に分散しやすいため、石こう表面に広く配置され、吸着効率が向上したためと考えられる。これらの結果から、卵殻を添加した石こう板は、どちらの対象物質に対しても優れた吸着材となる可能性が示された。

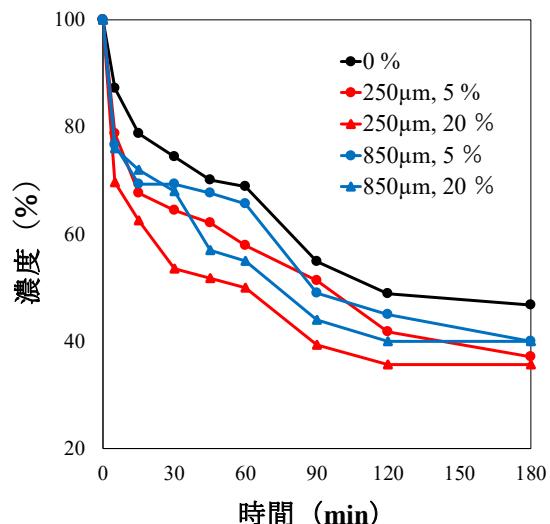


図 1 アンモニアの吸着能の評価

1) N. Tanifugi, et al., Membranes, 13(1), 115 (2023).

2) K. Tsubouchi, et al., Sustainability, 16(7), 3050 (2024).

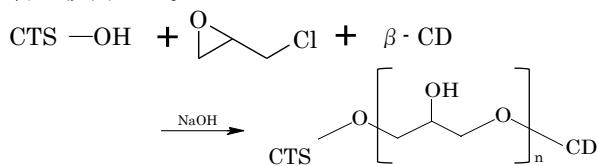
キトサンにシクロデキストリンを導入した 水質浄化材の合成と評価

物質工学専攻1年 吉岡伊代
(指導教員: 小川和郎)

1. 緒言

シクロデキストリン(CD)は環状オリゴ糖の1つで、中央の空孔内に様々な有機化合物を包接できるため、水質浄化材の原料として期待されている。しかし、この包接錯体は水中から回収することが困難であることから、CDを不溶化する必要がある。そこで本研究室では、水に不溶性のキトサン(CTS)に β -CDを導入し、CDの不溶化を試みている。CTSはカニなどの甲殻類殻から得られ、単独でも重金属を吸着する性質がある。以上のことから、CDとCTSをエピクロロヒドリン(EPC)で架橋することで、CD部分が有機物を、CTS部分が重金属を選択的に除去するハイブリッド型の水質浄化材とすることができる。

先行研究では様々な比でCD-EPC-CTS共重合体を合成し、ビスフェノールA(BPA)を用いて吸着効果を評価した。吸着率はEPC添加量の影響を受けなかったが、CD添加量を一定以上に増減させることで低下した¹⁾。これまで、この共重合体は60°Cで4時間加熱することで合成してきたが、室温でも重合が進行すると考えられる。そこで本研究では同様の共重合体を室温で合成し、重合条件がBPAの吸着特性に及ぼす影響を検討した。



2. 実験

β -CD、CTSおよびEPCを全量が20 gになるように任意の比で混合し、40%NaOH水溶液20 gを加え、室温で24時間攪拌した。なお、仕込み比はCD:EPC:CTS=1:30~70:1 (mol/mol)とした。

吸着実験は生成物0.3 gに 1.0×10^{-4} mol/LのBPA水溶液を30 mL加え、25°Cで24時間攪拌して行った。攪拌後、メンブレンフィルターでろ過し、吸着率はろ液の吸光度から算出した。

3. 結果および考察

CD-EPC-CTS共重合体の収率の変化および吸着率の変化を、それぞれFig.1およびFig.2に示す。

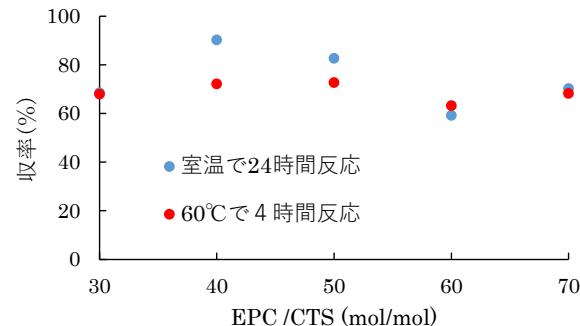


Fig.1 収率の変化

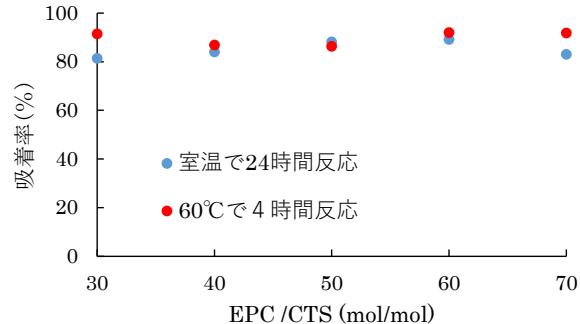


Fig. 2 吸着率の変化

未加熱の生成物はEPCの仕込み比や重合温度に関係なく、加熱したものと同様のものが得られた。また、収率および吸着率は、重合条件の影響をほとんど受けなかった。吸着率が一定であったことから、CD導入量は条件の違いによらず一定であり、重合条件による構造変化はないと考えられる。

加熱条件下での収率はEPC添加量に関係なく一定であったことから、EPC仕込み比の増加に伴ってEPC導入量も一定の比で増加していると推察できる²⁾。一方で、室温で反応させた条件下では一部の収率のみが高くなった。これは、この条件下でEPC導入量が増加し、架橋部分の重合度が大きくなつたためと考えられる。これらの結果から、未加熱条件下での収率は、重合温度や時間の影響を受けやすいと考えられる。詳しい考察やその他の条件で重合した結果については、当日合わせて報告する。

1) 吉岡伊代，“令和6年度物質工学科卒業論文”

2) 上原弓菜，“令和5年度物質工学科卒業論文”

天然樹脂製 μPad を用いた簡易測定法の評価

物質工学専攻 2 年 吉田早耶
(指導教員 : 磯山美華)

1. 緒言

マイクロ流体ペーパー分析デバイス (μ PAD) は比色試薬との反応による発色の強度測定で目的成分を簡便に定量できる分析ツールである¹⁾。検出操作が簡単な上、安価かつ容易に製造できることからオンライン分析に適している。特に、設備や資金が限られる発展途上国において有用である。 μ PAD はワックスプリンタを用いた作製が一般的であるが、このプリンタは現在製造されておらず代替手段が必要である。

本研究では、ロジンを溶かした疎水性溶液をろ紙にスプレーする簡便かつ新たな流路形成の方法を提案する。作製条件の最適化後、作製した μ PAD の酸塩基物質への耐性を評価した。そして、亜硝酸イオンおよびグルコースの比色定量に用い、簡易分析手法としての有用性を検討した。

2. 実験

2-1. 最適条件の検討と流路の酸塩基耐性の確認

本研究では、流路形状のマスキング材をろ紙上に配置し、ロジン溶液(ロジン 5 g, エタノール 100 mL)をスプレーし、Fig. 1 の流路を形成した。噴霧回数・噴霧距離・溶媒組成を変化させ、最適な作製条件を検討した。得られた μ PAD を酸・塩基を導入してリアの耐性を評価し、流路の状態を確認した。

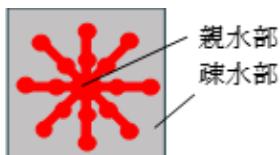


Fig. 1 作製した流路
デザイン

2-2. 亜硝酸イオンおよびグルコースの測定

作製した μ PAD を用いて、亜硝酸イオン ($0.0\text{--}2.0 \text{ mg L}^{-1}$) およびグルコース ($0\text{--}150 \text{ mg L}^{-1}$) の測定を行った。亜硝酸イオンは、池水(smp)と亜硝酸標準溶液を 1:1 で混合した試料を Griess 試薬で発色させ、プリント法(従来法)による μ PAD と比較した。グルコース測定では、 0.01 mol L^{-1} N-ベンゾイルロイコメチレンブリーゼ(BLMB), 20 unit mL^{-1} グルコースオキシダーゼ(GOD), 20 unit mL^{-1} ペルオキシダーゼ(POD), リン酸緩衝液を用いた酵素反応により発色させ、スキャン画像

から検量線を作成した。

3. 結果および考察

3-1. 最適条件の結果と流路形成

噴霧回数は表裏 5 回および 7 回で均一な流路が形成されたが、10 回ではロジンが過剰に染み込み、流路が狭くなった。よって、最適条件は裏表 5 回ずつとした。噴霧距離は、5 cm ではロジンの染み込みにより流路が細くなり、15 cm ではスプレーが分散して流路が不鮮明となったことから、7–10 cm を最適距離と判断した。溶媒はエタノールで均一な流路が得られた一方、トルエン、アセトン、メタノールではノズル内で固化し扱いにくかったため、溶媒にはエタノールを採用した。

次に、pH 耐性を評価したところ、 1 mol L^{-1} HCl では流路が保持されたのに対し、 1 mol L^{-1} NaOH 水溶液では疎水性バリアが破壊された。NaOH 濃度が 0.01 mol L^{-1} 以下の場合には流出は見られず pH 9–10 を示したことから、流路は概ね pH 9 以下で安定に使用可能であることが示唆された。

3-2. 亜硝酸イオンおよびグルコースの測定

作製した μ PAD を用いて亜硝酸イオンを行った結果、プリント法と新規作製法のいずれにおいても測定値は同程度であり、予測値に近い値が得られた(表 1)。グルコース測定では、 $0\text{--}100 \text{ mg L}^{-1}$ の範囲で良好な直線性 ($R^2 = 0.992$) を示し、複数の試薬を混合する必要がある複雑な酵素反応においても安定した検量線を得ることができた。これらの結果から、本研究で作製した μ PAD は実用性を有し、低コストかつ簡便な分析デバイスとして有用であることが確認された。

表 1 環境水および亜硝酸イオンの測定結果 (mg L^{-1})

	予測値	従来法	新規作製法
smp + 1.0 NO_2^-	0.5	0.7	0.6
smp + 0.5 NO_2^-	0.25	0.4	0.3
smp + 0.1 NO_2^-	0.05	0.2	ND
smp	-	ND	ND

1) 金田隆, ぶんせき, 11, p.499-500 (2015)