

キトサン-乳酸を用いて作製した成形体の 乾燥温度および生分解性の検討

物質工学科 5年 齋河聖礼
(指導教員：青木薫)

1. 緒言

キトサンとはカニ、エビなどの甲殻類の殻に含まれるキチンを、脱アセチル化することで得ることができる、アミノ基を有する多糖である。食品、衣類、化粧品、医療など、さまざまな分野でキトサンは用いられている。キトサンはバイオマス資源であり、生分解性を持っているため、生分解性プラスチックに用いられている場合があるが、生分解性プラスチックは高価なものであり、普及は進んでいない。しかし用途によっては一般的なプラスチックが持つ性質を、必ずしも持っている必要はないと考えられる。本研究では、キトサンおよびキトサンを溶解することができる乳酸を用い、生分解性を持つ成形体の作製方法の考案、適切な乾燥温度の検討を目的に研究を行った。

2. 実験

混合量を表 1 に示す。乳酸と純水を混合させた後、キトサンを加えてガラス棒で攪拌した。

表 1. 成形体作製時の分量

サンプル番号	キトサン (g)	乳酸 (mL)	純水 (mL)
1	1.5	5	15
2		10	10
3		20	0
4	3.0	5	15
5		10	10
6		20	0

よく攪拌した後、1日静置し、その後3週間乾燥機内で乾燥させた。乾燥温度は50℃と75℃とした。作製した成形体について、生分解性試験および耐水性試験を行った。生分解性試験では、成形体を腐葉土中に等間隔に離して埋めた。3週間後に成形体を取り出し、質量を測った後デシケータ内で乾燥させた。耐水

性試験では、成形体を水に3週間浸漬させ、その後、残渣の質量を測定した。

3. 結果および考察

50℃で乾燥させた成形体と75℃で乾燥させた成形体を比べると、75℃のものに比べて50℃のものはべたつきがあり固まりきっていなかった。

図 1 に生分解試験前後の成形体の重量変化を示した。50℃および75℃の成形体はいずれも試験前より体膨張していた。これは腐葉土内の水を吸って、成形体が膨潤したことによると考えられる。なお50℃の成形体は、成形体表面に腐葉土が付着し、べたつきによりとれず、正確な重さをはかれなかったことにより、結果が得られていないものがある。

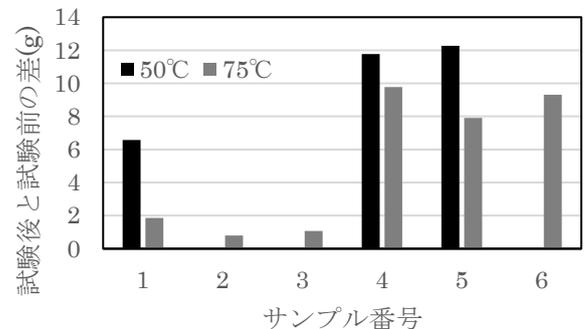


図 1. 生分解性試験結果

図 1 より、75℃より、50℃の成形体のほうが試験前後の質量差が大きいことがわかる。これは、50℃の成形体の方が吸水しやすいことを示す。耐水性試験では、50℃の成形体は大半がゼリー状になり崩れていたが、75℃の成形体は50℃のものに比べると、原形をとどめているものが多かった。特に純水を混ぜていないものは、成形体はあまり崩れていなかった。しかし、一様に試験液の色が変化していたことから溶解は起きていることがわかった。

物質工学科 5年 小林絢音
 (指導教員：小川和郎)

1. 緒言

糖を有する高分子化合物は糖鎖高分子と総称され、生体機能性材料としての研究が多くなされている。一方で、生物学分野以外での応用例はほとんどない。そこで本研究室では糖鎖高分子の結晶化度を向上させることで新規の用途開発を検討している。

先行研究では、保護基を導入したガラクトースを側鎖に有するポリメタクリレートアニオン重合によって合成し、脱保護による結晶化への影響を検討してきた。脱保護前のポリマーはフィルム化によってわずかに結晶化し、105℃で一定時間加熱することで結晶化度が増大した。一方、脱保護後のポリマーは未加熱のフィルムでも結晶化が確認されたが、加熱による結晶化度の増大は認められなかった。

本研究では結晶化度のさらなる増大を目的とし、重合溶媒をトルエンからより誘電率が低い四塩化炭素に変更して合成を試みた。

2. 実験

モノマーは次のように得た。D-ガラクトースにアセトン作用させて保護基を導入後、無水メタクリル酸を作用させた。粗生成物は、エタノールにより3回再結晶してから重合させた。

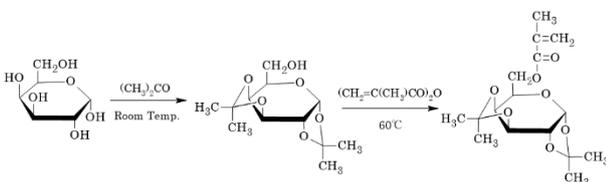


図1 モノマーの合成反応

重合は、触媒に *n*-BuLi を使い、四塩化炭素を溶媒として、窒素雰囲気下、-40℃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。

脱保護前のポリマーはクロロホルムに溶解し、ガ

ラス板上に塗布してフィルムにし、105℃で0~10時間加熱した後、XRDにより評価した。

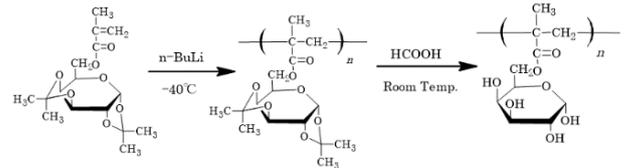


図2 重合と脱保護

3. 結果および考察

脱保護前ポリマーのXRD測定結果を図3に示す。

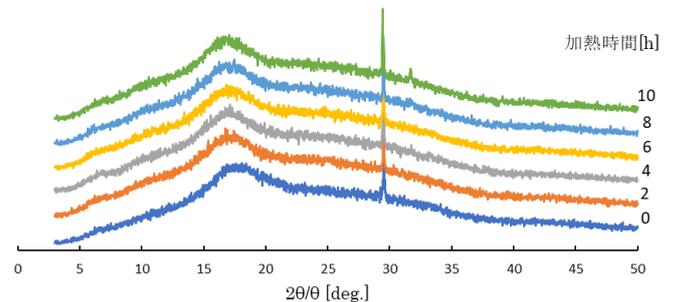


図3 脱保護前ポリマーのXRD

脱保護前ポリマーのXRDでは、 $2\theta = 29^\circ$ 付近に結晶性ピークが観測され、このピークはフィルムの加熱時間とともに大きくなった。また、10時間加熱したフィルムでは、このピークに加え、 $2\theta = 32^\circ$ 付近にも結晶性のピークを確認した。これらのピークは、トルエンを溶媒として重合したポリマーのピークよりも大きかったことから、四塩化炭素を溶媒とすることにより、結晶化度が増大したと考えられる。

脱保護後のポリマーに関する結果および考察については当日合わせて発表する。

1) 大山美里, “2019年度卒業研究・特別研究発表予稿集”

1. 緒言

カニの漁獲量が多い鳥取県では、カニ殻の成分であるキチンの生産量も多い。キトサンはキチンを脱アセチル化することで得ることができ、水に不溶で耐薬品性に優れ、肥料やサプリメントなどに利用されている。

本研究室では、キトサンの新たな活用法を開発するため、キトサンとシクロデキストリン(CD)をエピクロロヒドリン(EPC)で架橋した水質浄化材の合成を試みている。この中で生成物がゲル状になる条件を発見したことから、先行研究では CD と類似するグルコースおよびその重合体であるデンプンやセルロースと、キトサンを架橋することで高吸水性ポリマーの合成を試みた。しかし、得られた合成物の膨潤度は約 200~600%と低く、期待していた膨潤度を示さなかった。

そこで本研究では、キトサンにアクリル酸をグラフト重合させることによる高吸水性ポリマーの合成を目的とし、合成方法や重合条件、合成物の吸水性について検討を行った。

2. 実験

キトサンへのアクリル酸のグラフト重合は、溶媒にアセトンまたはメタノール 50 mL、触媒に 0.1 M の硝酸アンモニウムセリウム(IV)の硝酸水溶液 1 mL を用い、湯浴中で 3 時間還流して行った。なお、キトサンとアクリル酸の仕込み比は 1 : 1(mol/mol)とし、全量を 5 g とした。また、この条件を基準とし、仕込み比、溶媒量、開始剤の量および濃度が及ぼす影響についても検討した。

生成物の構造は、FT-IR を用いて同定した。グラフト効率は、グラフトポリマーと生成ポリマーの質量比から算出した。膨潤度は、水に浸せきする前後の重量比から算出した。膨潤度を測定する方法として、試料 0.25 g に蒸留水を 20 mL 加え、25 °C の水浴中で 1 時間振とうした後、4000 rpm で 30 分間遠心分離した。上澄み液を完全に除去した後、直ちに沈殿物量を測定した。

3. 結果および考察

全ての条件でグラフト効率は約 5%より大きな値

となったことから、アクリル酸がキトサンに導入されたことが示唆された。しかし、FT-IR スペクトルでは、グラフトポリマーであるポリアクリル酸に起因する C=O 結合の吸収ピークを明確に観測できるものできないものがあった(表 1)。

表 1. FT-IR スペクトルにおける C=O ピークの有無

重合条件			FT-IR
仕込み比(mol/mol) (キトサン:アクリル酸)	アセトンの量(mL)	開始剤(mL) (0.1 M Ce ⁴⁺)	C=O ピークの有無
1:1	50	1	なし
1:1	13.1	1	なし
1:10	50	1	なし
1:10	50	10	なし
1:10	13.1	1	あり
1:10	13.1	10	あり

一方、膨潤度は、アクリル酸の仕込み比が多く、溶媒量や開始剤濃度を低くしたとき、大きくなる傾向が認められた(図 1)。また、膨潤度とグラフト効率の間に明確な相関は認められなかったが、FT-IR スペクトルで明確な C=O 結合の吸収ピークを示すものは、膨潤度が高かった。

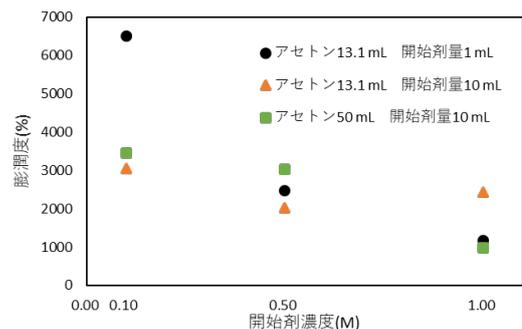


図 1. 各重合条件における膨潤度

(キトサン：アクリル酸の仕込み比=1：10)

以上のことから、C=O 結合の吸収ピークを示したものはグラフト部分の重合度が高く、ポリアクリル酸部分が水を吸収しやすくなったと考えられる。一方で C=O 結合の吸収ピークを示さなかったものはグラフト部分の重合度が低かった、もしくはグラフト重合が行われずキトサンにアクリル酸が吸着したために、膨潤度は小さくなったと考えられる。

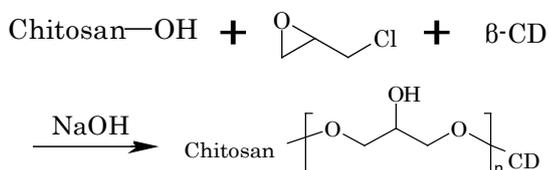
1. 緒言

環状オリゴ糖のシクロデキストリン (CD) は、空孔内に様々な有機化合物を包接する性質から、水質浄化材としての効果が期待できる。しかし、この包接化合物は外側が親水性であるため、水中からの回収が困難である。そこで本研究では、水に不溶性のポリマーであるキトサンに CD を導入し、CD の不溶化を図っている。

先行研究では、ビスフェノール A (BPA) を基質として用いることで、CD-EPC-Chitosan 共重合体の CD 部分の吸着効果が評価できることを明らかにした。また、仕込み比 CD:EPC:Chitosan = 1:X:1 (mol/mol) ではいずれも BPA に対して高い吸着効果を示したが、EPC の添加量によって吸着率が変化しないことを確認した。そこで本研究ではキトサンに対する CD の仕込み比を増減させたときの EPC 添加量が及ぼす吸着率の影響を検討した。

2. 実験

β -CD、キトサンおよび EPC を全量が 20 g になるように混合し、40%NaOH 水溶液 20 g を加え、60 °C の湯浴中で 4 時間攪拌した。仕込み比は CD:EPC:Chitosan = Y:X:1 (mol/mol) とし、Y は 0.5 または 2、X は 30~70 まで 10 ずつ変化させた。



吸着実験は生成物 0.3 g に 1.0×10^{-4} mol/L BPA 水溶液を 30 mL 加え、25 °C で 24 時間攪拌して行った。吸着率はろ液の吸光度から算出した。

3. 結果および考察

EPC 添加量による共重合体の収率の変化を Fig.1 に、吸着率の変化を Fig.2 に示す。収率は約 60~80% となり CD や EPC の添加量に関係なく、ほぼ一定の値を示した。

これらの結果から、架橋部分の重合度は CD、EPC の添加量の影響を受けないと考えられ、EPC 添加量の増加による共重合体の構造の変化はないと考えられる。一方、吸着率は EPC の添加量に関係なく、CD の仕込み比が少ないほど吸着率が高くなる傾向が認められた。

BPA の吸着は主に共重合体中の CD 部分によって引き起こされると考えられるが、CD の仕込み比の増加による吸着率の向上は認められなかった。これは CD 同士の立体障害に起因すると考えられる。CD の仕込み比が多いとき、キトサンに導入される CD 量も増加し、共重合体中には CD が密に存在すると考えられる。このため、CD 同士が互いに立体障害となり、基質の包接を阻害していると思われる。したがって、CD の仕込み比を増加させても、吸着率の向上は期待できない。

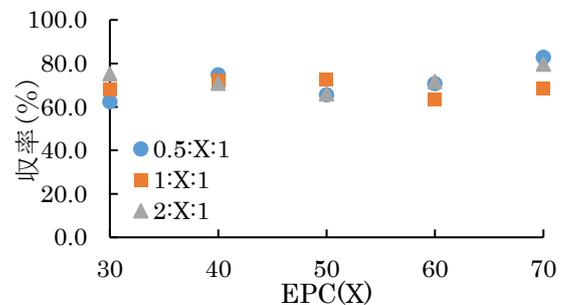


Fig.1 各比の EPC 添加量による収率の変化

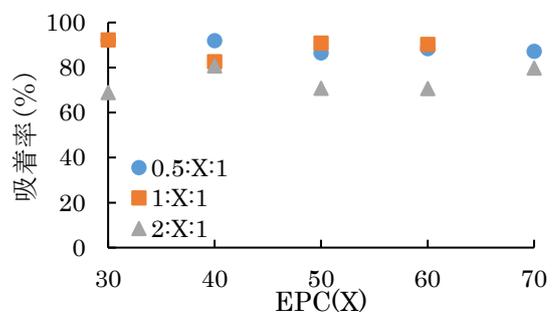


Fig.2 各比の EPC 添加量による吸着率の変化

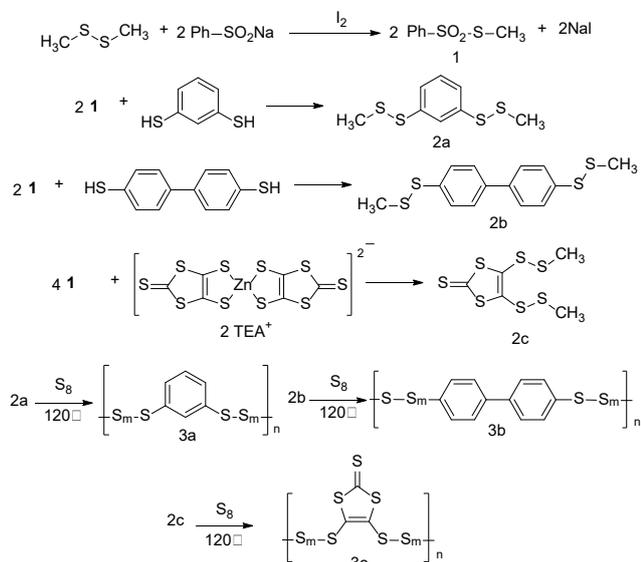
1. 緒言

近年、小型電子デバイスや電気自動車の開発技術が急速に進み、その機能は多様化・高度化している。この動作に求められる二次電池の容量改革は、急速に求められる状況にある。現在の蓄電池の主流であるリチウムイオン二次電池は、リチウム炭素化合物（理論容量密度：372 Ah/kg）の負極と Li 遷移金属酸化物（140 Ah/kg 前後）の正極で動作している。無機系の電池材料は、サイクル特性に優れる一方で理論容量が低く、今後の容量拡張も難しい。負極材料を金属リチウムに変更することで、大幅な容量拡大が可能である一方で、対応する正極材料の開発は進んでいない。本研究では、有機ポリスルフィドの新規開発を行うとともに、それを導入した全固体電池を作製して、その充放電試験を行い評価することで、有機系・硫黄系電池の欠点であるサイクル特性の克服を試みた他、有機基が二次電池の性能に与える効果についても検証することにした。

2. 実験

本試験で用いる正極活物質は、有機基として 1,3-phenylene, 4,4'-(1,1'-biphenylene), dithiole-2-thione の π 系骨格を有するポリスルフィドを選択し、3段階の反応により、合成した (Scheme)。はじめに、ジスルフィドとスルフィン酸 Na を基質とし、ヨウ素が有する昇華性・酸化力を活用した無溶媒カップリングにより

Scheme Syntheses of organic polysulfides



チオスルホン酸エステル **1** とした。次に、**1** とチオールまたは Zn(dmit)_2 錯体を求核置換反応により、非対称ジスルフィド **2a-c** とした後に、**2** をモノマーとして単体硫黄を添加後に、 120°C 条件で加熱することで加硫処理を行い、有機ポリスルフィド **3 a-c** とした。

得られた **3** を正極活物質とし、粉末状の固体電解質 (Li_3PS_4) をプレスして仮成型したものに、**3**/トーカカーボン/ $\text{Li}_3\text{PS}_4=15/35/50$ の比で混合した正極材料を乗せてプレス、その反対側から負極材料の Li 箔、In 箔を乗せて再プレスして全固体電池とした。作製した電池は、充放電レート 0.05C で充放電評価を行った。

3. 結果および考察

有機ポリスルフィドの合成は3段階とも、全て高収率による合成が可能である。また、1段階目の反応はスケールアップに成功して、3段階目は生成物を精製せずに電池の正極に導入可能である。

3a, 3b を正極活物質として導入した全固体電池では、それぞれの容量が 896Ah/kg, 825Ah/kg と容量が 1000Ah/kg over とはならなかったが、一定量の充電後に、抵抗が急上昇するロック挙動が確認された。この材料特性は、追加の装置を導入することなく、過充電を抑制できる。**3c** を導入した全固体電池では、1600Ah/kg 前後の極めて高い容量密度と、放電 50 回目に容量維持率 88% のサイクル特性を両立することに成功した。高い容量密度は、 7π 系の dithiole-2-thione 環が電子を放出することで、 6π 安定化できる特性が容量拡張に寄与したと考えている。高い容量保持率は、全固体電池の材料状態が常に固体である性質が、有機系正極材料ではメリットになったためであると考えている。また、サイクルを経るごとに容量密度が微増する現象が確認されたが、これは、強い分子間力を誘起する S-S コンタクトが予想される dithiole-2-thione 環同士の接触状態が、充電時に活物質への Li イオン挿入動作を繰り返すたびに緩和されて、間隙が拡大したことに由来する現象であると予想している。

有機系全固体電池創製に向けた 逆加硫反応の合成条件最適化

物質工学科 5年 野田悠成
(指導教員：谷藤尚貴)

1. 緒言

近年、小型電子デバイス、EV等で二次電池が注目され、高容量化に向けた開発が進んでいる。現在の蓄電池の主流であるリチウムイオン二次電池は正極の容量が電池の容量となり、それが電池の制限要素となっている。そこで、我々はこの正極部分に、共有結合に複数の電子を持ち、電気化学的に繰り返し反応が可能なジスルフィド化合物に注目し、さらに高密度のS-S結合を有する有機ポリスルフィドを導入することで、革新的高容量を発現するリチウム二次電池の創製を目指している。本研究では、高容量発現が期待される1,3-ジチオール-2-チオン環と充電時のロック挙動が発現するフェニレン骨格を有する前駆体のジスルフィドを2種類混ぜて仕込み、加硫することで材料合成した。その際に、先行研究[1]で定めていた、2つのジスルフィドの混合比を1:1から変更したポリスルフィドを合成し、その充放電評価により、有機基の機能の解明を検討することにした。

2. 実験

正極活物質に導入する有機ポリスルフィド3は、チオスルホン酸エステル1、ジスルフィド前駆体2を経由して、最終的にジスルフィド結合への加硫を行う、三段階の反応により合成した(図-1)。

本研究でポリスルフィド3を合成する際には、有

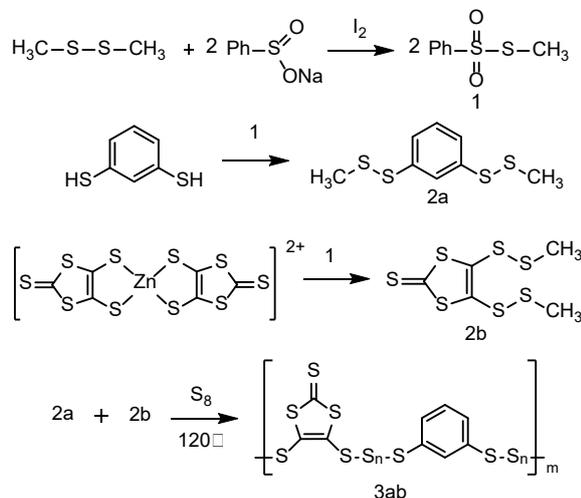


図-1. 有機ポリスルフィド合成の3段階プロセス

機ジスルフィドの仕込み比を 2a:2b:S₈=3:1:4, 2a:2b:S₈=1:3:4 に設定して、120°C条件で加硫を行った。原料のジスルフィドと単体硫黄を TLC スポットで追跡して、消失が確認できた時点を反応を完了とした。得られたポリスルフィドは、活物質として導電助剤と固体電解質をミリング混合することで正極材料とし、固体電解質、Li/In の負極を積層させて全固体セルとした。これを、C レート 0.05 C、電圧範囲 2500 mV-500 mV に設定して、充放電評価試験を行った。

3. 結果および考察

液系の二次電池では、有機系活物質の電気化学的な結合開裂で電解液への溶出が起こることに由来する、低いサイクル特性を克服できなかったが、本研究では、電解質を固体にすることにより、充放電過程での活物質の拡散が抑制されて、高容量かつ高い容量保持率による充放電現象が実現した(図-2)。

次に、有機基の導入比を検討した。従来の合成では、チオスルホナートとチオールとのクロスカップリングで合成したジスルフィドポリマーへの加硫処理を行ったため、有機基は必ず1:1になるが、ジスルフィドをモノマーとして加硫を行う手法により、有機基の比は、仕込み比により制御可能となった。比率変更したポリスルフィドを用いた、全固体電池の充放電測定の結果は、当日の発表にて報告する。

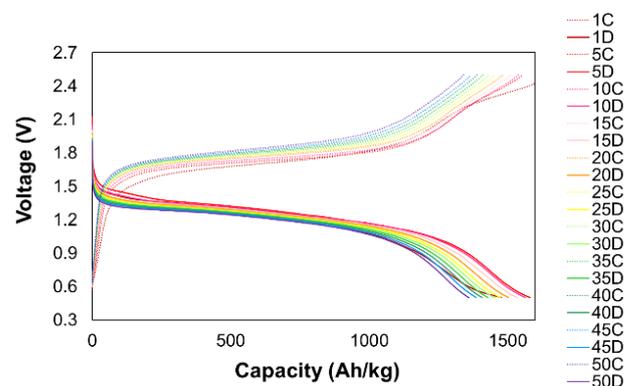
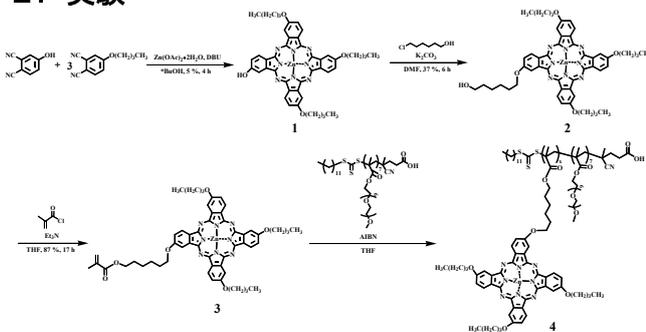


図-2. 3ab(仕込み比 2a:2b=1:1)の充放電評価

1. 緒言

日本での死因第一位は癌であり、特に組織深部の癌へのアプローチは根治が困難である場合が多いため、組織深部の癌に対する治療法の開発が望まれている。化学療法の一つである光線力学療法(Photodynamic Therapy: PDT)は患者への負担の少ない治療法として期待されている。PDTのメカニズムは、光増感剤を患者の体内に投与し、特定波長の光を照射することで強い細胞破壊効果を有する一重項酸素(1O_2)を発生させ、癌細胞を壊死・縮小させる。しかし、PDTを含め化学療法には一般的に副作用を伴うことが知られている。本研究はPDTにおける副作用の軽減を目的とした。PDT治療後、体内に残った光増感剤が太陽光に反応し光線過敏症を引き起こす可能性がある。近年、これらの課題改善に向け、必要な薬物を必要な時間に必要な部位で作用させるDrug Delivery System (DDS)が注目され、中でも高分子ミセルは腫瘍への特異的集積、優れた生体適合性など種々の利点で活発に研究が行われている¹⁾。本研究では、光増感剤として亜鉛ブトキシフタロシアニンを用いて両親媒性ブロック共重合体を合成することにより光増感剤含有高分子ミセルの開発を検討した。またミセル化やHeLa(子宮頸癌)細胞を用いた評価を行った。

2. 実験



Scheme 1 光増感剤含有ブロック共重合体の合成経路

合成物 **1** の亜鉛ブトキシフタロシアニンヒドロキシ体は先行研究の知見に基づき合成を行った。合成物

2 以降については2021年にQinghaoらにより報告された論文を参考に行った(Scheme 1)²⁾。さらに得られた合成物 **4** を用いてミセルを形成する最低濃度である臨界ミセル濃度(Critical Micelle Concentration: CMC)の評価を行った。濃度が2.5, 1.3, 0.63, 0.31, 0.16, 0.078 mg/mLになるようにそれぞれ調製し、 1H NMR測定及びUV-vis測定を行った。また、決定したCMCよりHeLa細胞を用いた光細胞毒性評価を行った。

3. 結果および考察

まず、亜鉛ブトキシフタロシアニン含有ブロック共重合体 **4** の合成では、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**とRAFT剤に親水性鎖を結合したPOEGMAを用いて重合反応により合成を行った。 1H NMR測定の結果、光増感剤由来及び主鎖由来のピークが確認でき、目的物 **4** の合成に成功した。

次に、ミセル化の評価では、 1H NMR測定を行い、Johnsonらの報告に基づき考察の結果、合成物 **4** のCMCは0.16 mg/mLであることが示唆された³⁾。また、UV-vis測定を用いたSuzukiらの報告を参考に再度実験を行った結果、CMC = 0.16 mg/mLであることを明らかにした⁴⁾。

最後に、HeLa細胞を用いた光細胞毒性評価では、0.16 mg/mLに調製した合成物 **4** において細胞生存率が有意に減少した。本結果は、この細胞株が合成物 **4** と光照射の影響を受けやすく、HeLa細胞の増殖を抑制することが示唆された。

- 1) Yokoyama, M.; Kwon, G.S.; Okano T. et al., *Drug Delivery*, **1993**, *1*, 9-11.
- 2) Qinghao, Z.; Fathelrahman, M.; Yuheng, W.; Jingbo, W.; Nannan, L.; Junjie, L.; Zhishen, G., *J. Controlled Release*, **2021**, *339*, 130-142.
- 3) Johnson F. Yan; Maurice B. Palmer, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1969**, *30*, 177-182.
- 4) Suzuki, H., *J-STAGE*, **1971**, *20*, 576-583.

1. 緒言

スマートフォンをはじめとした電子デバイスの普及に伴い、高容量・高出力性能を示し且つサイクル特性や安全性に優れた二次電池の開発が急速に求められており^[1]、大手メーカーでは各種デバイス向けの全固体電池に関する研究開発が盛んになっている。現行のリチウムイオン電池の正極材料として使用されているコバルト酸リチウム (LiCoO_2) は、理論容量が 140 mAh g^{-1} と小さいことで、全固体電池に導入した際の放電容量低下^[2]に繋がっており、高い理論容量を有する正極材料の新規開発とその導入は次世代型高性能二次電池を提案する上では、必要不可欠である。本研究では、正極活物質として高い理論容量を有する有機ポリスルフィド系材料^[3]を導入し、金属リチウムと硫化物系固体電解質 (Li_3PS_4) からなる全固体電池の作製に取り組み、高性能二次電池の創製を試みた。

2. 実験

有機ポリスルフィド系材料は、チオスルホン酸エステルとジチオール、および $\text{Zn}(\text{dmit})_2$ 錯体との反応でジスルフィド前駆体を合成した後、硫黄 (S_8) と 120°C で加温混合して分子中の硫黄—硫黄結合に対して加硫処理を行い、最終目的物を合成した (図-1)。

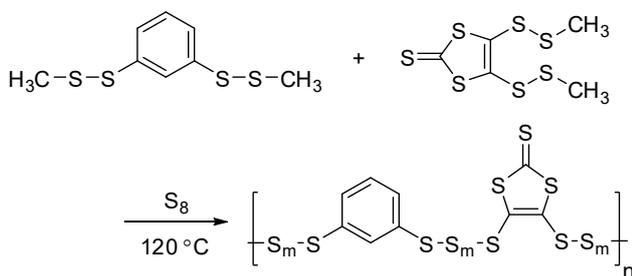


図-1. 有機ポリスルフィドの合成

合成した有機ポリスルフィドは、正極材料として全固体電池に充填するにあたり、粉末化して導電助剤 (トーカブラック) と硫化物系固体電解質 (Li_3PS_4) と適切な重量比に基づいて混合する必要があるため、ボールミル攪拌による粉碎を行った。作製した正極材

料、負極に用いる Li-In 箔、硫化物系固体電解質 (Li_3PS_4) を充填して全固体電池を作製し、性能試験として充放電サイクル特性を評価した。充放電測定条件については、電流密度 0.05 C 、電圧範囲 $0.5\text{-}2.5 \text{ V}$ 、測定温度 30°C に基づいて行った。

3. 結果および考察

図-1 で合成した有機ポリスルフィド:トーカブラック: Li_3PS_4 =15:35:50 の構成比で調製した正極材料について、作製した全固体電池の充放電評価を行ったところ、放電容量の最大値が 1625 mAh g^{-1} を示し、現行のリチウムイオン二次電池を大幅に上回る容量を確認するとともに、単体硫黄 (理論容量: 1675 mAh g^{-1}) に迫る高容量を有する電池の創製に成功した (図-2)。加えて、50 回充放電を繰り返した際の容量維持率は 83 % と、サイクルあたりの容量減衰率も改善された。以上の点から、高容量且つサイクル特性に優れた二次電池創製プロセスの実現が見込める結果が得られたと考えている。

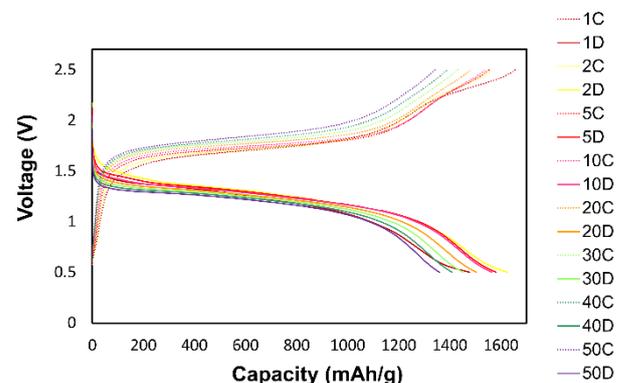


図-2. 作製した全固体電池の充放電曲線

[1] 作田敦, 林晃敏, 辰巳砂昌弘. 粉末成型型全固体電池の基礎と研究動向. *The MICROMERITICS*. 2021, vol64, p.9-17.

[2] Y. Seino, K. Takada, B.-C. Kim, L. Zhang, N. Ohta, H. Wada, M. Osada, T. Sasaki, Synthesis of phosphorous sulfide solid electrolyte and all-solid-state lithium batteries with graphite electrode, *Solid State Ionics*, 176, 2389 (2005).

[3] 清水剛志, 谷藤尚貴, 吉川浩史, 車載テクノロジー 9(1), 57-61 (2022).

BIOX ビーズ保存液の金属イオン種がリン酸イオン吸着能に及ぼす影響

物質工学科 5年 西口杏梨
(指導教員：青木薫)

1. 緒言

鉄酸化細菌 *Leptothrix ochracea* が産生する酸化鉄 Biogenous Iron Oxides (以下 BIOX)は、主成分が水酸化鉄であるため無害であり、リン酸イオンの吸着能があることから吸着剤としての応用が期待されているが、スラリー状で扱いにくいいため、アルギン酸ナトリウムでコーティングし、BIOX ビーズ(以下 BCB)として扱う。しかし、ビーズ状にすると BIOX 単体の時に比べてリン酸イオン吸着量が低下したことから、先行研究では含有するアミノ基によるリン酸イオン吸着能を持つキトサンを付加したビーズ (以下 C-BCB) を作製することで、リン酸イオン吸着量を増加させることに成功した。一方、BIOX ビーズを蒸留水に保存するとカビが発生するが、保存液を 1%CaCl₂ 水溶液にすることで抑制できた。本研究では、保存液を Ca²⁺以外の他の金属イオン種にすることで吸着能の変化が起こるかを検証した。

2. 実験

試験用材料は次の方法で調製した。ノーマルビーズ (以下 NB) : 1%アルギン酸ナトリウム溶液を 1%CaCl₂水溶液に滴下した。BCB : BIOX と 1%アルギン酸ナトリウム溶液を体積比 1:1 で混合し 1%CaCl₂水溶液に滴下した。C-BCB : BIOX と 1%アルギン酸ナトリウム溶液を体積比 1:1 で混合し 0.75%キトサン-酢酸溶液に滴下し、作製したビーズを 1%CaCl₂水溶液に移した。保存液は 1%CaCl₂水溶液、1%NaCl 水溶液、1%MgCl₂水溶液の 3 種類とし、各ビーズを 2 か月間、1°Cの冷蔵庫に保存した。

0.01%リン酸二水素カリウム溶液 200mL に各ビーズ 25mL を入れ、一定時間間隔で攪拌と溶液のサンプリングを行い、リン酸イオンを測定した。測定は多項目分析計(HACH DR1900)を使用した。

3. 結果および考察

図 1 に 1% MgCl₂ 溶液に浸漬した C-BCB のリン酸イオン吸着の時間変化を示す。また、ビーズ 3 種類、保存液 3 種類の組み合わせでの吸着実験における 2

か月のリン酸イオン吸着量の変化を図 2 に示す。

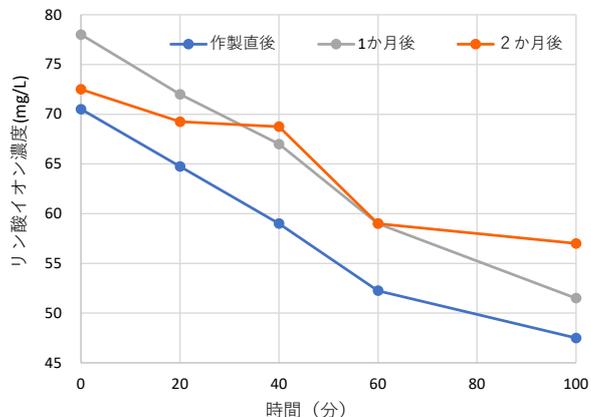


図 1. リン酸イオンの時間変化

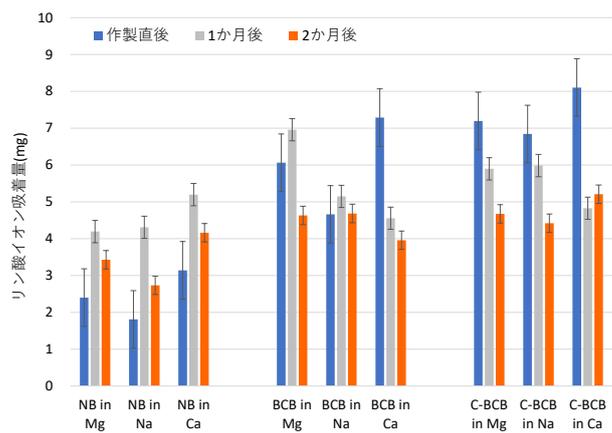


図 2. 各ビーズのリン酸イオン吸着量の変化

BCB と C-BCB は調製直後に比べて 2 か月後の方が吸着量が下がった。これは長期保存中にアルギン酸ナトリウムの架橋が進み、ビーズ膜が硬くなる、または厚くなることで、ビーズに含まれる BIOX やキトサンのリン酸イオン吸着反応が阻害され、吸着能が低下したことによると考えられる。図 2 から、調製直後の BCB や C-BCB は NB に比べてリン酸イオン吸着量は高いが、2 か月後はどのビーズも大きな差はみられないことがわかる。以上から、保存液に関係なく、2 か月後には BIOX やキトサンを含有するビーズの優位性は失われることが分かった。

1. 緒言

分子の電子状態の計算には *ab initio* 法や、密度汎関数法などといった、様々な計算手法があげられるが、これらは条件ごとに計算結果の精度や表現できる要素が異なり、用途に応じた適切な手法を取ることが重要である¹⁾。本研究では、Chemical Hardness の計算において、汎関数が計算結果に与える影響を明らかにすることを目的とする。本研究では、BSO、MPD、PED、PTA、TBP の 5 つの中性分子(図 1)に対して異なる汎関数を用いてイオン化ポテンシャル(IP)、電子親和力(EA)を求め、結果を比較することで汎関数の評価を行った。

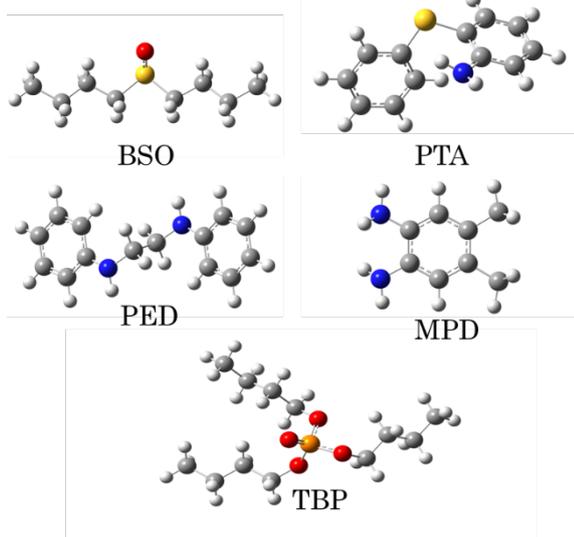


図 1 本研究で用いた分子モデル

2. 実験

BSO、MPD、PED、PTA、TBP の 5 つの中性分子について、Gaussian 16 を使用して計算を行った。検討した計算手法は、APFD、 ω B97XD、ハートリーフォック法(HF)の 3 種類である。構造最適化と 1 点計算は同じ計算手法を用いた。構造最適化と振動解析は中性分子にのみ適用し、6-311+G** レベルで計算した。振動解析の結果から、虚振動が 0 であることを確認し、local minimum であることを担保している。1 点計算は、中性、ラジカルカチオン、ラジカルアニオンの 3 つの電子状態について計算した。すべての 1 点計算は、aug-cc-pVTZ

レベルで行った。

算出された 3 つの電子状態の電子エネルギーから、IP、EA、 η を Δ SCF 法から算出した。ここで、中性分子の電子エネルギーを E_n 、ラジカルカチオンの電子エネルギーを E_c 、ラジカルアニオンの電子エネルギーを E_A とすると、IP、EA、 η は次式で示される。

$$IP = E_c - E_n$$

$$EA = E_n - E_c$$

$$\eta = (IP - EA)/2$$

各計算手法で得られた IP、EA、 η について、それぞれの計算手法を縦軸と横軸にプロットすることで、各計算手法の値の再現性の評価を行った。

3. 結果および考察

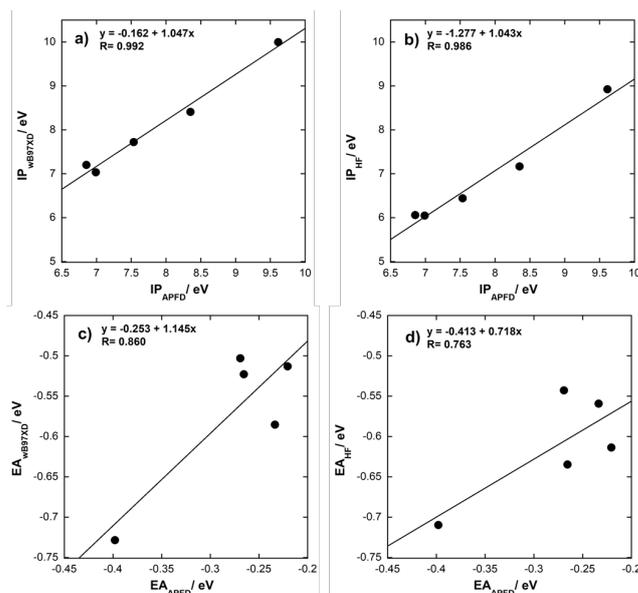


図 2 種々の計算手法で算出したイオン化ポテンシャルと電子親和力の比較

a), b): 異なる計算方法による IP の比較
c), d): 異なる計算手法による EA の比較

IP については、比較的良好な線形性が確認できた。HF 法の計算結果を縦軸にとった場合、おおよそ -1 程度の切片が確認できた。これは、HF 法が電子相関を取り込めないと考えられる。一方で、EA は十分に大きな基底関数を用いたにもかかわらず、十分な線形性が得られず、適切な電子相関の取り込みが必要であることが示唆された。

1) S. Tsuzuki, et al 日本結晶学会誌 46(2) (2004) 165.

4級オニウム塩におけるアルキル鎖長の抽出平衡定数への影響

物質工学科5年 後本真羽呂
(指導教員：土田裕介)

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である。本研究では、循環型社会の形成を目的として、溶媒抽出を用いた効率的な貴金属回収プロセスの開発を最終目標としている。

一般に、湿式製錬プロセスにおいては、アンモニウム塩を用いるケースが多いが、そのアナログである、4級ホスホニウム塩に着目した例は多くない。そこで本研究では、ホスホニウムイオン液体を溶媒抽出に適用した際の抽出特性の評価を行い、特に置換基やアルキル鎖長の効果を検討した結果を報告する。

2. 実験

本研究では Au(III)の抽出剤としてホスホニウムイオン液体を用いた。図1に検討したホスホニウムイオン液体のカチオンの構造を示す。また、溶媒抽出における疎水性を担保するため、対イオンには疎水性の高い Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide(TFSA)アニオンを用いた。

水相は1MのHClに溶解した100ppmのAu(III)とした。有機相はジクロロエタンに溶解したホスホニウムイオン液体を0.1-5mMの任意の範囲とし、A/O=1.0の条件下で溶媒抽出法を行った(289K, 2000rpm, 5min)。10分間の静置を行い、水相と有機相をそれぞれ分液した。水相と有機相の金属濃度を、UV-vis測定(Jasco V-750)から定量し、分配比 D を求めた。

	アルキル基	エーテル基	シアノ基
P_{222X}^+	$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ \\ C_2H_5-P^+-C_5H_{11} \\ \\ C_2H_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ \\ C_2H_5-P^+-CH_2OCH_3 \\ \\ C_2H_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ \\ C_2H_5-P^+-C_3H_6CN \\ \\ C_2H_5 \end{array}$
P_{444X}^+	$\begin{array}{c} C_4H_9 \\ \\ C_4H_9-P^+-CH_3 \\ \\ C_4H_9 \end{array}$	$\begin{array}{c} C_4H_9 \\ \\ C_4H_9-P^+-CH_2OCH_3 \\ \\ C_4H_9 \end{array}$	$\begin{array}{c} C_4H_9 \\ \\ C_4H_9-P^+-CH_2CN \\ \\ C_4H_9 \end{array}$

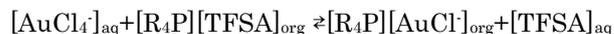
図1 本研究で用いたカチオンの構造

3. 結果および考察

4級ホスホニウム塩は水相中の塩化物錯体と会合体を形成し、アニオン交換反応によって Au(III)を抽出する。ここで Au(III)は、1M 塩酸中では、 $[AuCl_4^-]$ と

して溶存していることが知られている¹⁾。

抽出平衡式は以下で仮定される²⁾。



ここで、抽出平衡定数を K_{ex} 、分配比を D とすると、分配比は以下のように定義される。

$$\log D_{Au(III)} = \log K_{ex} + \log [R_4P][TFSA]$$

$\log D_{Au(III)}$ と $\log [R_4P][TFSA]$ (抽出剤濃度) の切片が抽出平衡定数に該当する。抽出剤濃度と分配比の対数にした際の依存性を図2に示す。

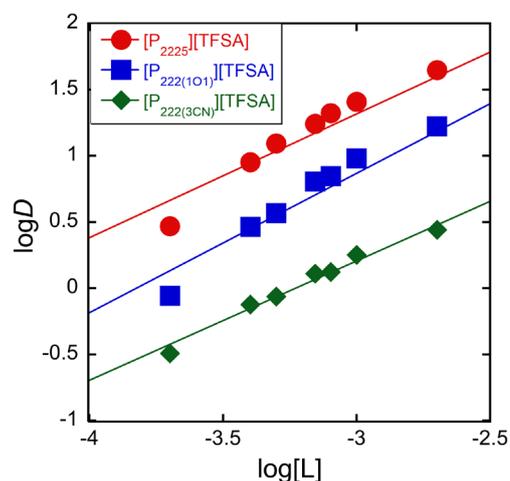


図2 P_{222X}系のスロープ解析結果

最小二乗法から得られた傾きは1であった。このことから、 $[AuCl_4^-]$ とホスホニウムカチオンが1:1で会合体を形成していることを示唆しており、抽出平衡式の妥当性を裏付けている。抽出平衡定数の大小関係はアルキル基 > エーテル基 > シアノ基だった。白金族イオンは HSAB 則における柔らかい酸に該当するため、柔らかい塩基として働くシアノ基と強く相互作用すると考えられる³⁾。一方、実験結果はシアノ基が最も低い抽出平衡定数を示した。これは、強固なイオン対の形成によって、誘電場中での安定化が強められた結果、誘電体による安定化の寄与が大きくなったためだと考えられる。これに伴って、水相から有機相への分配が阻害された可能性が示唆された。

1) I. V. Mironov et al, *J. Solution Chem.*, **38** (2009) 725.

2) M. Matsumiya et al, *J. Electrochem. Soc.* **169** (2022) 082513.

3) H. Narita et al, *Journal of MMIJ* **127** (2011) 175-181.

の溶媒抽出における抽出平衡定数の算出

物質工学科 5年 高虫裕也
(指導教員：土田裕介)

1. 緒言

日本は資源の埋蔵量に乏しい国で、鉱物資源の多くを輸入に頼っている。そのような状況の中で日本の都市鉱山には Au や Ag などの白金族類が潤沢にありながら、その回収率は低止まりしている。これは、Au, Ag, Pt, Pd などの白金族金属の化学的性質が類似しており分離するために多数の工程を必要とすることが影響している。本研究では溶媒抽出法に着目し、貴金属を選択的に取り出すことが可能な抽出剤の開発を目的としている。そのために、反応性の高い Au をモデルケースとしてさまざまな中性抽出剤で抽出を行い、どのような因子が抽出率に影響を与えているのかを考察する。

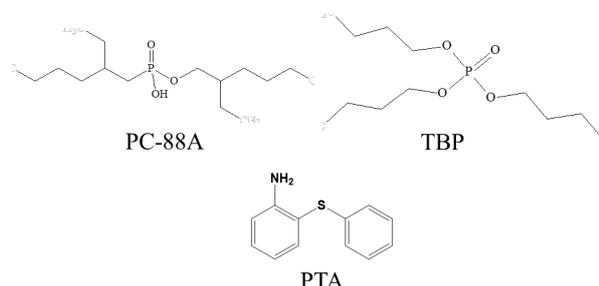


Fig. 1 Extractants used in the study.

2. 実験

HCl で溶解した Au と抽出剤をスクリー管にとり混合し、攪拌(AS ONE DM-301, 5min, 3000rpm)した。20 分程度静置し水相と有機相に分相したことを確認し、分液した。水相について UV-vis 測定(Jasco V-750)を行い、水相中に残存した Au(Ⅲ)の量を定量した。UV-vis から、水相中の錯形成状態が変わったと判断した、MPD, PED, MIBK については原子吸光分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 抽出平衡定数の算出

抽出平衡定数(K_{ex})は特定の金属の抽出能を評価する指標の 1 つである。キレート型抽出機構の場合、分

配比と抽出平衡定数の間には、以下のような関係性がある。

$$\log D = \log K_{ex} + n \log [HA]_{org} + npH$$

ここで、[HA]: 抽出剤の濃度, K_{ex} : 抽出平衡定数、[H⁺]: プロトン濃度である。また、 $\log K_{ex} + npH = \log K'_{ex}$ とすることで、 $\log D = \log K'_{ex} + n \log [HA]_{org}$ と表現する場合もある。この式に従い、分配比と濃度の関係について、log-log プロットを作成し、最小二乗法から切片 ($\log K'_{ex}$) を求めた結果を Table.1 に示す。

Table.1 Extractive equilibrium constants of various extractants for Au(Ⅲ).

Ligand	K_{ex}
PTA	3.89
TBP	8.2
PC88A	3.44

抽出平衡定数の高い TBP は溶媒抽出反応において機能するドナーを 5 つ有しているが、PTA は 2 つしか有していない。このことからドナーの数が抽出平衡定数の重要なファクターとなっていることが示唆された。

3.2 DFT 計算による評価

PC88A は TBP と構造が類似しているが、抽出平衡定数には大きな差が出た。そこで、両者について、DFT 計算によって種々のパラメータを算出した (Table.2)。

Table.2 Calculated parameters of various molecules using DFT calculations.

	TBP	PC88A
IP/ eV	9.61	9.388
EA/ eV	-0.22	-0.216
Partial charge of P	1.435	0.856

TBP と PC88A は類似体であるが Au の抽出能力には 2 倍以上の差が見られた。これはメインのドナーである P の電荷が TBP の方が大きいため [AuCl₄]⁻ と会合体を形成しやすくなっているためと考えられる。

- 1) 芝田隼次, 資源と素材 p.1-8.
- 2) 芝田隼次, 奥田晃彦 再資源化 p.641-646.
- 3) 藤永薫, Bunseki 1-10.

1. 緒言

イオン液体は高融点の塩のため、イオン間の相互作用の制御が極めて重要である。当研究室では、これまでにイオン液体のカチオンとアニオンの相互作用を計算し、物理化学的特性との関連性について調べてきた。その結果、シアノ基を導入したホスホニウムカチオンは、他のイオン液体と比較して、高い相互作用エネルギーを示すことが明らかとなった。¹

本研究では、シアノ基を有するホスホニウムイオン液体を、Au(III)の溶媒抽出に適用し、対アニオンとの相互作用が、溶媒抽出反応に及ぼす影響を調査した結果を報告する。

2. 実験

本研究では、Au(III)を 100ppm に調整した 1M の塩酸溶液を水相に適用した。有機相は抽出剤の溶媒としてクロロホルム(CF)、ジクロロメタン(DCM)、ジクロロエタン(DCE)を選定し、抽出剤濃度を 0.1~5mM に調整した。水相と有機相の金属濃度は UV-Vis によって定量した。slope 解析を行い、抽出平衡定数 K_{ex} を算出し、この数値の大小関係から、イオン液体の抽出性能を評価した。² また、得られた水相と有機相の濃度の合計値と、金属初期濃度を比較した。

3. 結果および考察

3.1 ピーク強度の濃度依存性

UV 測定で得られた吸光度から濃度を求めるため、各溶媒における検量線を作成し、モル吸光係数(ϵ)を求めた(図 1)。既報より、1M の塩酸中では、Au(III)は $[AuCl_4^-]$ として振る舞うことが知られている。³ 検量線は 1-50ppm までランバートベール則を満たした。各溶媒におけるモル吸光係数は CF: 0.0289, DCE: 0.0282, DCM: 0.0354, HCl: 0.0299 $[L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$ だった。

3.2 Mass balance 評価

水相と有機相の定量値の合計と、金属初期濃度を比較した結果を表 1 に示す。金属初期濃度を概ね再現できており、最大で 4.9% 程度の誤差が見られた。

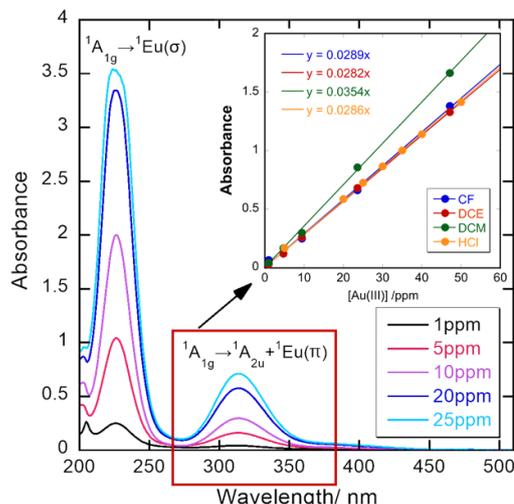


図 1 水溶液中の Au(III) の UV スペクトルと各種溶媒中におけるピーク強度の依存性

表 1 Mass balance 評価

	CF	DCE	DCM
[P ₂₂₂₅][TFSA]	105.1	103.2	92.4
[P _{222(3CN)}][TFSA]	-	103.1	99.7
[P ₂₂₂₍₁₀₁₎][TFSA]	-	101.5	-
[P ₄₄₄₁][TFSA]	99.2	104.9	99.6
[P ₄₄₄₍₁₀₁₎][TFSA]	98.6	103.9	98.8
[P _{444(1CN)}][TFSA]	98.0	101.6	97.9

3.3 slope 解析

表 2 種々のイオン液体を抽出剤とした際の、Au(III)の抽出平衡定数 K_{ex}

	CF	DCE	DCM
[P ₂₂₂₅][TFSA]	3.64	5.14	4.75
[P _{222(3CN)}][TFSA]	-	3.38	2.45
[P ₂₂₂₍₁₀₁₎][TFSA]	-	3.71	-
[P ₄₄₄₁][TFSA]	2.15	5.83	1.83
[P ₄₄₄₍₁₀₁₎][TFSA]	2.79	5.66	2.00
[P _{444(1CN)}][TFSA]	1.86	4.63	2.10

UV 測定結果より求めた濃度から分配比を求め、対数をとることで線形のプロットが得られた。この切片を抽出平衡定数とした(表 2)。抽出平衡定数から DCE 溶媒時が最も抽出することがわかる。これは、比較した 3 種の有機溶媒の中で、DCE が最も比誘電率が高いことに起因すると考えられる。

1. Y. Tsuchida, et al *J. Mol. Liq.* **274**, 455 (2019).
2. J. Shibata *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **53**, 641 (2002).
3. I. V. Mironov, et al *J Solution Chem*, **38**, 725 (2009).

固体 NMR による柔粘性結晶/ナノ粒子コンポジット の分子運動の評価

物質工学科 5 年 小野川絹真
(指導教員：田中晋)

1. 緒言

近年、全固体電池の電解質の新たな候補として柔粘性イオン結晶 (OIPC) が注目されている。OIPC は難燃性であるため、現在広く使用されているリチウムイオン電池の有機電解液よりも発火や液漏れの危険性が少なく安全である。OIPC は固液中間相のひとつで、イオンの重心が格子点上にあるといった固体的性質を示すと同時に、イオンが等方回転運動をし、かつ格子欠陥を伝って三次元に自己拡散するといった液体的な性質も示す。このイオンの自己拡散が電池の電解質として利用できると期待されている。

しかし、OIPC のイオン伝導度はやや低く、多くの場合、高分子電解質などに及ばない。X. Wang らは、OIPC である *N*-エチル-*N*-メチルピロリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド (以下 C2mpyrFSI と記す) と LiFSI の混合物に導電性高分子化合物であるポリフッ化ビニリデン (PVdF) のナノ粒子粉末を添加すると、添加前に比べ電気伝導度が増加することを報告している¹⁾。伝導度増加の詳細なメカニズムは明らかになっていないが、ナノ粒子近傍の OIPC とバルク状態の OIPC でイオンの運動状態が異なることが高分解の NMR スペクトルから示唆されている。

本研究では、C2mpyrTFSI/PVdF ナノ粒子コンポジットについて、¹H, ¹³C MAS NMR スペクトル測定し、ナノ粒子近傍とバルク状態の OIPC のピークが重なって観測される部分について、それを各成分に分離、解析し、分子運動などを評価することを最終的な目的とした。

2. 実験

PVdF ナノ粒子は、PVdF 粉末 : アセトン (1:1) 混合液の底部にメタノール:純水 (1:1) 混合液を注射器でゆっくりと注入し、4000 rpm の遠心分離で得られた沈殿物を 80°C で 1 時間加熱乾燥させて得た。

C2mpyrTFSI/PVdF コンポジットは、C2mpyrTFSI と PVDF を 4:1 の重量比で含むメタノール溶液とし、超

音波洗浄器で超音波を照射した後、N₂ ガスを流したグローブボックス内で自然乾燥させて得た。さらに、粒子の凝集を防ぐため、乳鉢でこれを粉砕し、60°C で 6 時間乾燥させた。

これらの試料について熱測定、SEM、¹H, ¹³C MAS NMR スペクトル、¹H NMR スペクトル線幅における二次モーメント M_2 交流インピーダンススペクトルなどの測定を行った。

3. 結果および考察

得られた PVdF ナノ粒子の SEM 観察写真を図 1 に示す。1400 倍観察で、直径 5 μm 前後で大きさのそろった球状粒子が観察できた。ナノ粒子そのものを観測するには倍率が不足しているが、マイクロメートルオーダーで PVdF がバルク状態ではないことが確認できた。

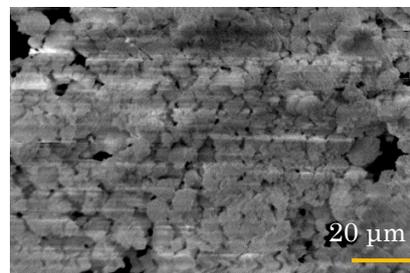


図 1. PVdF の SEM 写真 (倍率 1400 倍)

C2mpyrTFSI/PVdF コンポジットの DSC 測定では、C2mpyrTFSI 90°C 付近で熱吸収が見られた (図 2)。

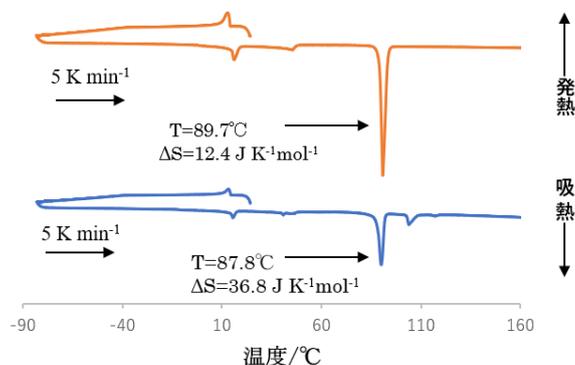


図 2. C2mpyrTFSI と C2mpyrTFSI/PVdF の DSC 曲線

1) X. Wang *et al.*, *Mater. Chem. A*, **10**, 16(2020).

アルキルアクリレートの低温固相での 分子構造と UV 硬化

物質工学科 5 年 梅津恒世
(指導教員：田中晋)

1. 緒言

近年、Zhou らによって、長いアルキル鎖をもつアクリレートが融点以下の低温でも紫外線 (UV) 照射によって硬化することが報告されたり。通常、UV 硬化は液体状態のアクリレートを用いて行われるが、融点以下でも硬化するのは、固液中間相「rotator 相」が形成されているためと考えられている。

Rotator 相は棒状の分子やイオン (分子種) によって形成されやすい中間相で、これら分子種の重心は結晶固体と同様、格子点上に位置して、外観は可塑性のある固体状態である。同時に、棒状の分子種はその長軸回りを一軸回転運動し、かつ格子欠陥を伝って拡散するといった液体に近い性質をあわせもっている。これらの分子運動が融点以下での光重合を可能にしていると言える。

アクリレートの光重合は発熱反応であるため、材料の変性を避けるためには、より低温での重合が望まれる。そこで、等方性液体相よりも低温の rotator 相で光重合することで、重合時の発熱の影響を和らげることができる。また、rotator 相の秩序だった分子構造をそのまま、固定できる点も材料開発上の魅力である。

しかし、既報の rotator 相における UV 硬化では、硬化前の rotator 相の分子構造が詳細に調査されておらず、rotator 相の定義を満たしているか不明である。本研究では、ドデシルアクリレート、ヘキサデシルアクリレート、オクタデシルアクリレートの 3 つの長鎖アルキルアクリレート (C12Acryl, C16Acryl, C18Acryl と略記) について融点直下における分子構造と運動を調査した。また、低温における UV 硬化を再現し、硬化後の分子構造について調査することで既報の調査結果を検証した。

2. 実験

C12Acryl, C16Acryl, C18Acryl は市販の試薬を用い、これらの試料から成る多成分系試料は、30°C 以上に加熱して液体上にしたものを混合し、放冷すること

で得た。これらの試薬に Super Resin UV Crystal Lamp 36W を用いて紫外線を当て UV 硬化させた。得られた試料および原料について、DSC, XRD, ^1H NMR スペクトル線幅の二次モーメント M_2 , スピン格子緩和時間 T_1 , $T_{1\rho}$ を測定した。

3. 結果および考察

C12Acryl, C16Acryl, C18Acryl の DSC 曲線では、いずれも室温以下に熱吸収が観測され、それぞれ 2, 16, 26°C が融点であることが肉眼観察で確認できた (図 1)。融解エントロピー変化 $\Delta_{\text{mp}}S$ は C12Acryl, C16Acryl, C18Acryl の順に、それぞれ 153.7, 78.0, 96.9 $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ と大きな値となり、融点直下に固液中間相が存在しにくい状況であることが分かった。また、C18Acryl の ^1H M_2 の値は、融点直下の 20°C で 0.16 mT^2 と大きく、rotator 相特有の一軸回転運動が励起されていないと考えられる。

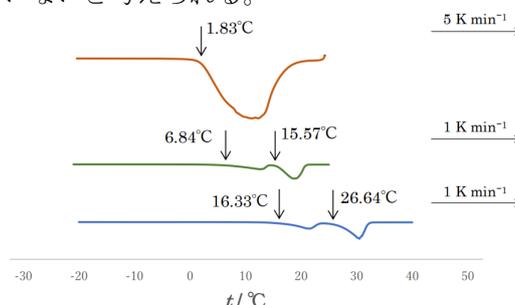


図 1. 各種アクリレートの DSC 曲線

室温で固体である C18Acryl に UV 照射を行い、硬化することを確認した。照射前の XRD パターンは、開始剤の有無にかかわらず、 $2\theta = 20\text{--}26^\circ$ などに結晶性を示すピークが見られたが、照射後は 22° 付近のブロードなピークのみとなった。照射時の試料温度は、照射開始時に 22°C であったが、10 分後には 41°C まで上昇することが確認できた。よって、「融点以下での UV 硬化」が実現できていないことが判明し、試料を冷却し温度制御を行いながら UV 照射を行う必要があることが分かった。

1) M. Yao, *et al.*, *Can chain-reaction polymerization of octadecyl acrylate occur in crystal?*, 51, 3731–3737 (2018).

アルキルアンモニウムパーフルオロボレートにおける 可逆的薄膜形成と Rotator 相形成の相関

物質工学科 5年 石倉結斗
(指導教員：田中晋)

1. 緒言

炭素数 $m = 12$ のアルキル鎖をもつアルキルアンモニウムパーフルオロボレート $C_mH_{2m+1}N(CH_3)_3[CF_3BF_3]$ (以下 C_mNMe_3CB と記す) が温水上で半透明の柔らかい自立薄膜を形成することを小田原らが見出して以降、これまでに炭素数 $m = 9-14, 16-17$ のときにも薄膜が形成されることが確認されてきた¹⁾(なお、炭素数 $m = 8, 19$ のときは、薄膜が形成されないことが確認されている。) C_mNMe_3CB は常温では水に難溶であるが、加熱すると水に溶け、放冷することで薄膜が形成される。この薄膜は加熱すると再び溶け、放冷することで再掲される。また、水面上から薄膜を取り除くと新たな薄膜が形成される。

この薄膜は、主に固液中間相である rotator 相の低温部で形成される。rotator 相は、棒状イオンによって形成されやすい柔粘性結晶の一種で、イオンの重心位置は固体と同様、格子点上にあって、外観は固体的である。同時に、棒状イオンはその長軸周りを一軸回転運動し、かつ格子欠陥を伝って自己拡散するため、液体に近い性質もあわせもっている。

本研究では、これまで未調査であったアルキル鎖の炭素数が 15, 18 の $C_{15}NMe_3CB$ 、 $C_{18}NMe_3CB$ について rotator 相形成の有無や薄膜形成の可否を調べ、先行研究の類塩と比較しながら薄膜形成のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 実験

$C_{15}NMe_3CB$ は $C_{15}H_{31}Br$ と $N(CH_3)_3$ 水溶液に無水アセトン溶液を加えて $100^\circ C$ で 24 時間、密閉されたオートクレーブ中で熟して得た固形物を濾別した後、エタノールに溶かし、 $K[CF_3BF_3]$ 水溶液を加え、溶媒を減圧留去して白色粉末状の粗結晶を得た。これをベンゼン:THF(2:5)混合溶液を用いて 2 回、再結晶を行った。 $C_{18}NMe_3CB$ は $0.1 \text{ mol L}^{-1} C_{18}H_{37}N(CH_3)_3Br$ 水溶液を強塩基性イオン交換樹脂、 $0.1 \text{ mol L}^{-1} K[CF_3BF_3]$ 水溶液を強酸性イオン交換樹脂に通し、これらを中和し、

白色粉末状の粗結晶として得た。これをベンゼン:THF(2:5)混合溶液を用いて 2 回、再結晶を行った。

これらの試料について 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 M_2 などを測定した。

3. 結果および考察

$C_{15}NMe_3CB$ の DSC 測定では $47.7, 82.1, 177.6^\circ C$ 、 $C_{18}NMe_3CB$ では $19.9, 93.7, 186.6^\circ C$ に熱吸収が見られ、肉眼観察により、それぞれの融点が $176.6, 186.6^\circ C$ であることを確認した。融解エントロピー変化 $\Delta_{mp}S$ はそれぞれ、 $19.4, 15.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の小さな値であったことから、融点直下の固相は固液中間相である可能性が高い。

$C_{15}NMe_3CB$ 粉末を純水に加えたところ、室温では難溶だったが、約 $95^\circ C$ に加熱すると水に溶け、 $82-70^\circ C$ で水面に半透明の薄膜が形成された。この薄膜を銅線で作製した直径 2.5 cm の円環ですくい上げたところ、放冷影響もあって、図 1(a)のように中央部は崩壊した。 $C_{18}NMe_3CB$ も室温で水に難溶であったが、約 $95^\circ C$ まで加熱しても、アルキル鎖長の短い類塩と異なり、完全に溶けなかった。これを放冷しても半透明の自立薄膜は得られず、 $85^\circ C$ 前後では水面上に界面活性剤が形成するようなシャボン膜が形成された(図 1(b))。

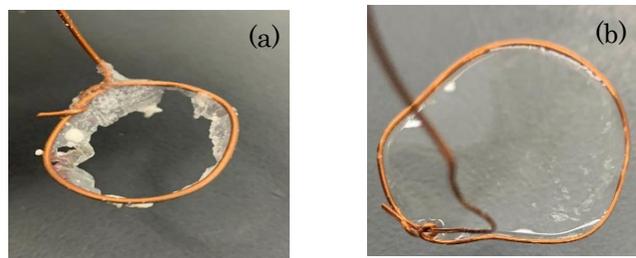


図 1. C_mNMe_3CB の薄膜の外観写真
(a) $C_{15}NMe_3CB$ (b) $C_{18}NMe_3CB$

1) 田中晋, 氷温化学, 20, 12(2019).

ドデシルエトキシシラン／Rotator 結晶 二成分系の分子構造

物質工学科 5年 長井源
(指導教員：田中晋)

1. 緒言

近年、Yao らによって長いアルキル鎖をもつアクリレートが融点直下で「rotator 相」を形成し、その可塑性のある固相が UV 照射によって硬化することが報告された¹⁾。Rotator 相は棒状分子によって形成される固液中間相である²⁾。分子の重心位置は格子点上にあって結晶のような規則性を持っており、外観は可塑性のある固体状態である。同時に棒状分子はその長軸回りに一軸回転運動し、格子欠陥を伝って拡散運動もしている。これらの運動により、融点以下でもアクリレートの重合反応がおこったと考えられている。

Rotator 結晶を直接重合すると、規則正しく配列した長鎖構造を得ることができ、ナノテクノロジー分野などでの応用が期待できる。しかし、UV は rotator 結晶の内部まで十分に透過しないと予想されるため、硬化させることができる材料の大きさは限定的である。そこで、本研究では、他の方法で硬化させることができる rotator 結晶を探索することを目的とした。アルコキシシランは、加水分解で重合してシリカとなる化合物であるが、これに長いアルキル鎖が導入されたドデシルトリエトキシシラン (C₁₂Si(OEt)₃, 図 1) などについて、rotator 相形成の有無を調査した。また、既に rotator 相を形成することが知られている界面活性剤やパラフィンなどに加えることでアルキルアルコキシシランに配向秩序を現出させることができなにか試行した。

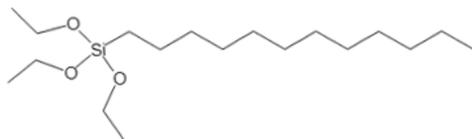


図 1. ドデシルトリエトキシシランの構造式

2. 実験

C₁₂Si(OEt)₃ と塩化ドデシルトリメチルアンモニウム (C₁₂NMe₃Cl) を重量比 1 : 2 で混合し、アセトン溶液とした後、60°C の乾燥機に入れて溶媒を留去して白色の固形物 (C₁₂Si(OEt)₃ / C₁₂NMe₃Cl) を得た。この試料について DSC、XRD、¹H NMR スペク

トル線幅の二次モーメント M_2 、交流インピーダンスなどの測定を行った。

3. 結果および考察

100 % 試料 (C₁₂Si(OEt)₃) の DSC 測定では、-41.0°C に融解による熱吸収が見られ、融解エントロピー変化 $\Delta_{mp}S$ は 124.8 J K⁻¹ mol⁻¹ と比較的大きな値であった。この値が 20 J K⁻¹ mol⁻¹ 以下のとき、融点以下に固液中間相が形成される傾向にあることから、C₁₂Si(OEt)₃ では rotator 相が形成されていないと予想される。C₁₂Si(OEt)₃ / C₁₂NMe₃Cl の 33 % 試料では、-41.0°C の熱吸収の面積が 33 % よりも小さい 1/3 に減ったことから、一部は C₁₂NMe₃Cl と均一に混ざって新たな構造を形成していると期待される。

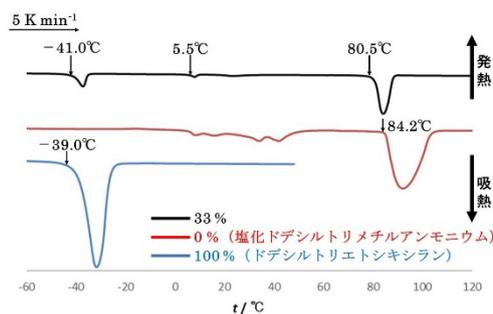


図 2. C₁₂Si(OEt)₃ / C₁₂NMe₃Cl の DSC 曲線

0 % 試料 (C₁₂NMe₃Cl) の XRD パターンで見られたピークは、33 % 試料でもほぼそのまま観測されたことから、C₁₂Si(OEt)₃ が添加されても結晶構造に大きな変化がないことが分かった (図 3)。詳細については当日報告する。

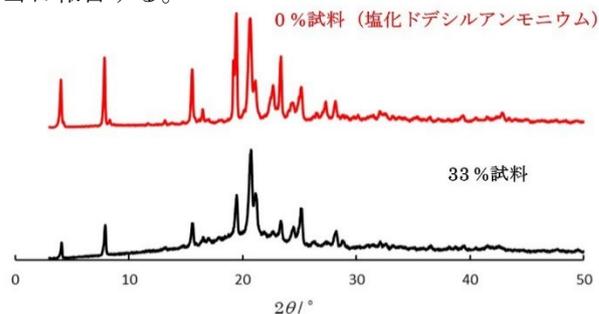


図 3. C₁₂Si(OEt)₃ / C₁₂NMe₃Cl の XRD パターン

- 1) M. Yao *et al.*, *Macromolecules*, **51**, 3731 (2018).
- 2) S. Iwai *et al.*, *Can. J. Chem.*, **66**, 1961 (1988).

1. 緒言

一般的に現行の二次電池の電極は、活物質、導電性添加剤、バインダー、および分散液からなるスラリーを集電体に塗布することで製造され、その電池特性は電極表面の均一性に依存する^[1]。電極上の活物質が不均一に分布すると、電極反応も不均一化し、サイクル特性や容量などが低下する^[2]。このように、電極表面における活物質の均一性は電池性能を向上させるための要素であり、均一性を制御する仕組み、定量的な評価方法が必要である。本研究では、電極作製に用いる分散液への溶解性に着目し、有機系活物質として有機硫黄化合物、有機-無機ハイブリッド活物質としてジスルフィド結合を含む金属有機構造体 (DS-MOF) の均一性を観測した。また、走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDX) を用いて、活物質の均一性を定量的に評価した。

2. 実験

2.1 DS-MOF の合成

KNCS (1.00 mmol) および $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.25 mmol) を含む水溶液 10.0 mL に、4,4'-Dipyridyl Disulfide (DPDS, 0.25 mmol) を含むメタノール溶液 10.0 mL を加え、桃色粉末を得た。これを吸引濾過により回収した後、12 時間真空乾燥させた。得られた試料は PXRD 測定し、DS-MOF のシミュレーション結果と比較して目的物の合成を確認した。

2.2 電極作製

本研究では、以下の 3 工程で電極を作製した。まず、活物質 (DPDS または DS-MOF) およびカーボンブラックを自動乳鉢で 30 分間混合した後、ポリフッ化ビニリデンを加え、再び 30 分間混合した。次に、この混合物に無水 *N*-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) を加え、攪拌脱泡装置で攪拌、脱泡をそれぞれ 10 分間行い、スラリーを得た。最後に、ドクターブレード (スリット幅: 120 μm) でアルミ箔 (厚み 20 μm) に厚み 100 μm のスラリーを塗布し、80 $^\circ\text{C}$ で 12 時間乾燥させた。電極の均一性は、SEM-EDX 測定を用いた S と Al の点分析およびマッピングによって評価した。

3. 結果および考察

電極表面を SEM により観察したところ、DS-MOF を活物質とした電極は、DPDS を活物質とした電極よりも粒子が電極全体に観測された (Figure 1 (a), (b))。また、EDX マッピングの結果、DS-MOF を活物質とした電極では硫黄が点在したが、DPDS を活物質とした電極では一様に分布していた (Figure 1 (c), (d))。さらに、粒子上および粒子の存在しない場所において点分析を行った結果、DS-MOF は粒子の有無による硫黄の存在割合 (原子数%) の差が大きかったが、DPDS では小さかった (Table 1)。これは分散液への溶解性によって活物質の分布を制御できたことを意味している。より詳細には、分散液に対する溶解性が低いと、大きな粒子のまま電極上でまばらに分布し、溶解性が高いと、スラリー中で均一に拡散することにより、電極全体で一様に観測された。

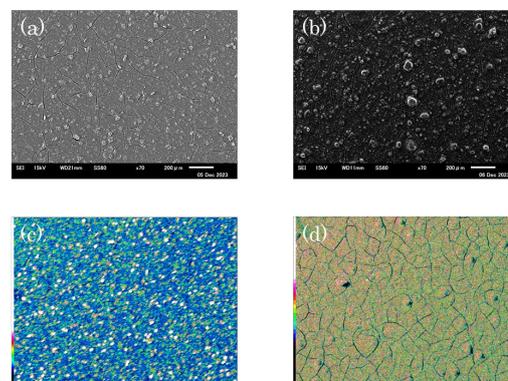


Figure 1. 作製した電極の SEM-EDX 像

(a) DS-MOF と (b) DPDS 電極の SEM 画像
(c) DS-MOF と (d) DPDS 電極の硫黄分布

Table 1. 粒子の有無と S, Al の存在割合 (%) との相関

	粒子上		粒子無し	
	S	Al	S	Al
DPDS	96.08	3.92	95.98	4.02
DS-MOF	98.97	1.03	90.16	9.84

[1] M.Katayama, K.Sumikawa, K.Hayashi, K.Ozutusumi, T.Ohta, Y.Inada, *J.Synchrotron Rad.*, **19**, 717-721 (2012)

[2] 折笠有基, 電気化学, **88**(1), 47-53 (2020)

新しい紫外線保護剤開発を志向した 化粧品分析法の開発

物質工学科 5年 八田友維
(指導教員：谷藤尚貴)

1. 緒言

紫外線は体内でコレステロールからビタミンDを合成するために必須の光である一方で、日焼け、シミの生成、遺伝子突然変異や皮膚がん等の人体への悪影響が知られている。そのため、皮膚を紫外線から守ることを目的として、多くのメーカーから様々な日焼け止め製品が販売されている。近年開発された商品では、光からの保護成分に加えて、多様な機能を添加することで消費者のニーズに応えている。日焼け止め中の紫外線防御成分としては、紫外線吸収剤と紫外線散乱剤の2種類が存在している。前者は、メトキシケイヒ酸エチルヘキシルを代表例として、有機化合物中の π 共役系による光の吸収-熱失活で機能する。後者は、酸化チタンなど、金属酸化物の微粒子が光を散乱することで皮膚への到達を抑制する。本研究では、既存の日焼け止めに含まれる紫外線防御成分について、真の光物性を解析することにより、化粧品分析方法の新規開発を試みた。

2. 実験

はじめに、市販の日焼け止め製品 22 種類について、特別な処理無しで、UV-Vis領域の相対拡散反射測定を行った。次に、各日焼け止めを秤量し、任意の量（サンプルに対して 1-100 倍の質量）の石膏粉末（ $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ）を加えて、乳鉢で混合して粉状試料とした後に、相対拡散反射測定を行った。スペクトルのノイズは積算回数を増やすことによって解消を試みた。

3. 結果および考察

はじめに、日焼け止めを原液で相対拡散反射法により測定すると、紫外領域に幅広い吸収帯が存在するが、その吸収ピークは確認できなかった（図-1）。これは、原液中の光吸収成分の濃度が高く、波長別の吸光度比較ができない吸収強度になっているためと予想した。

そこで、拡散反射測定でブランクに用いている石

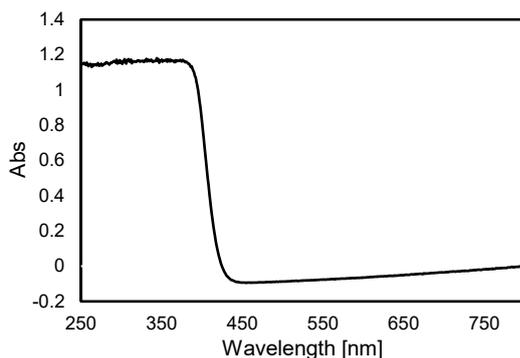


図-1. マミーUV アクアミルク（原液）のスペクトル

膏粉末によって測定試料を拡散させて、固体試料の吸収強度を下げる試みを行った。具体的には日焼け止めを石膏粉末に混ぜて測定を行ったが、その拡散反射スペクトルは、測定試料の比率を下げていくに従い、紫外線領域に吸収ピークが現れた。マミーUV アクアミルクを分析すると、試料：石膏=1:99 の条件では、原液におけるスペクトルでは見えていなかった吸収極大が 311, 352nm に現れ、成分中の紫外線吸収剤に由来する吸収帯の観測に成功した（図-2）。

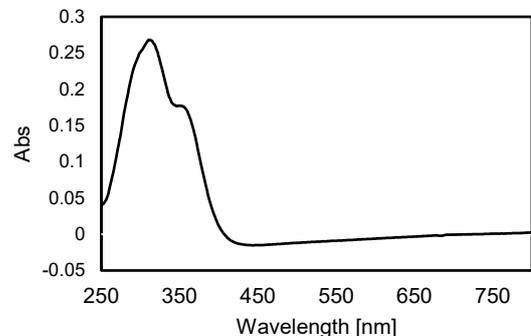


図-2. マミーUV アクアミルク（試料：石膏=1:100）
積算回数 100 回のスペクトル

紫外線吸収剤を含まず、散乱剤のみを成分とした日焼け止めについても、同様の手法でスペクトルを測定したところ、600 倍まで基質の割合を下げると、325, 360nm に吸収極大を示すスペクトルを確認することができた。しかしながら、このスペクトルは、保湿成分として微量に含まれる安息香酸アルキル由来であると予想される。そして、主成分の酸化亜鉛、酸化チタンについては、光の吸収無しに散乱作用のみで、UV 保護機能を発現していることが明らかとなった（図-3）。

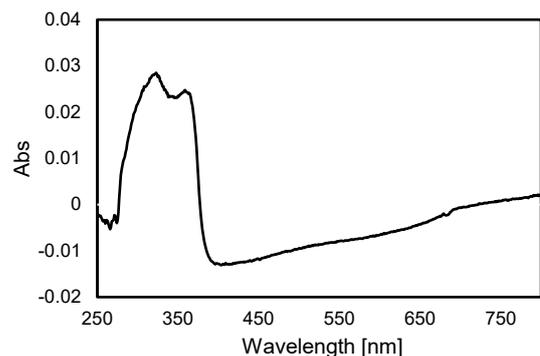


図-3. ビオレ UV キッズピュアミルク C（試料：石膏=1:600）、積算回数 100 回のスペクトル

1. 緒言

従来、環境水中の亜硝酸性窒素濃度を測定するにはサンプルを採取し、実験室に持ち帰り分析を行う必要がある。しかし、亜硝酸イオンは非常に不安定なため採取したその場でサンプルを測定することが望ましい。そこで、現地での測定の実現を目指し、 μ PAD と呼ばれる紙製の可搬型デバイスを用いた分析法の開発を行った。 μ PAD に亜硝酸イオンが含まれる環境水を滴下すると固定化したグリース試薬と反応し、検出部が赤色に呈色する。本研究では、このグリース反応の最適な pH 条件および保存条件について調査した。

2. 実験

2-1. 最適 pH の調査

亜硝酸を呈色させるグリース試薬(50 mM スルファニルアミド, クエン酸, 10 mM n-(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩)の最適な pH を調査した。グリース試薬に含まれるクエン酸の量を変化させることで pH を調整した。予めグリース試薬 2 μ L が添加された μ PAD へ 1 μ M 亜硝酸溶液 40 μ L を導入して、図 1 に示すよう呈色させた。呈色した部分を Canon 製スキャナーCanoscanLIDE400 でスキャンした後、画像解析により Green 値に変換した。



図 1. 検出部の呈色

2-2. グリース試薬の安定性の評価

グリース試薬の安定性を調べるために 3 週間、所定の間隔で Green 値および吸光度を測定した。 μ PAD では呈色強度を Green 値として測定し、吸光度法では UV-750 を用いて 520 nm の吸光度を測定した。冷蔵保存と常温保存の 2 つの条件下で保管したグリース試薬を用いて比較を行った。

3. 結果および考察

3-1. 最適 pH の調査

測定した Green 値と、pH のグラフを図 2 に示す。Green 値は 0 に近づくほど、強い呈色であるため、図 2 より最適 pH は最も呈色の強い 2.37 付近だと分かった。

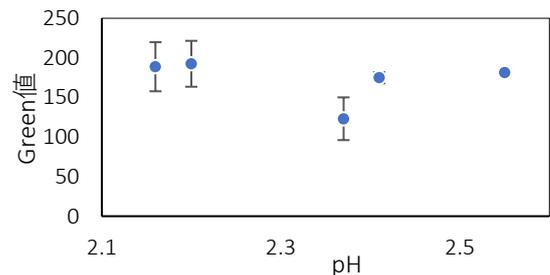


図 2. pH と Green 値の関係

3-2. グリース試薬の安定性の評価

吸光度法および μ PAD の測定結果をそれぞれ図 3, 4 に示す。図 3, 4 で冷蔵, 常温ともに値の変化にほとんど差がないことが分かった。また、図 3, 4 ともに 3 週目までは値がほぼ一定であること、図 4 より 4 週目で吸光度が大きく低下していることから保管期間は 3 週間以内であるということが分かった。その他の詳細については当日報告を行う。

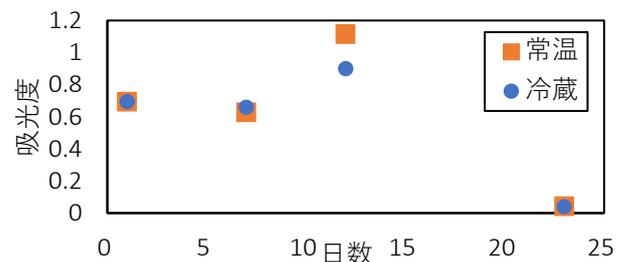


図 3. 常温・冷蔵保存の吸光度(吸光度法)

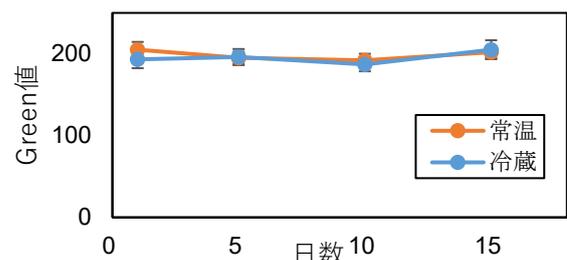


図 4. 常温・冷蔵保存の Green 値(μ PAD)

1. 緒言

日本人はストレスに弱く文化的に溜めやすいと言われている。ストレスの重さは自分では気づきにくく、気づかない間にうつ病や不眠症を引き起こしてしまう。自分のストレスを数値として知るには、血液検査や骨髄検査など、専門の機関の分析が必要であり、コストや時間の面を考えると安易な測定は困難である。そこで、本実験では安価で手軽にストレスを測定できる装置の開発を目指す。紙分析装置上で、でんぷんと唾液中のアミラーゼを反応させ、生成した糖の量を測ることで間接的にアミラーゼを定量することを目標に糖の検出方法を検討した。

2. 実験

2.1 紙分析装置の作製

作製した紙分析装置を図1に示す。紙分析装置のデザインはPowerPointにて作製した。

設計した装置をプリンターと疎水性のインクを用いて、ろ紙に印刷した。その後、乾燥機にて120度で45秒間加熱した。裏面全体にセロテープを貼り溶液が染み出ないようにした。検出ゾーンに5 μL ベネディクト溶液をドラッグ技術により検出ゾーンにコーティングし、室温で乾燥させた。

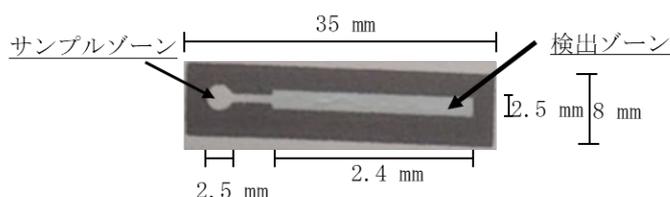


図1 紙分析装置

2.2 呈色実験

本研究ではアミラーゼとでんぷんの反応から得られるグルコースの量からアミラーゼを測定することを目指している。0.5%, 1%, 2% グルコース溶液を調製し、呈色試薬としてベネディクト溶液を用いた。グルコースのヘミアセタール水酸基には、還元作用があり、ベネディクト溶液(青色)を加えて加熱すると酸化銅(I) (赤褐色)を生じる。導入されたサンプルは検出ゾーンへ流れ込みベネディクト溶液と反応して、赤褐

色の酸化銅(I)を生じるか確認した。

2.3 グルコース濃度と距離の依存性

円形のサンプルゾーンに10 μL のグルコースを滴下した後、100度のホットプレートの上で3分間、加熱し反応させた。生じた酸化銅の量はグルコースの量に比例するため、色が変化した距離によって定量可能か調査した。

3. 結果および考察

0.5%, 1%, 2%グルコースの反応の結果を図2に示す。ベネディクト反応による色の変化が見られた。グルコース濃度と距離の依存性確認では呈色距離がグルコース濃度に依存することを期待していたが、結果はサンプル滴下量に依存していた。円形のサンプルゾーンから見て手前が白くなっていたことからベネディクト溶液がサンプルに押し流されていると考えられる。また、右に進むにつれ赤褐色に呈色しているため押し流された先で反応していることが確認されたが、距離と濃度の依存性は確認できなかった。これは、呈色の濃さが均一ではないためであると考えられる。

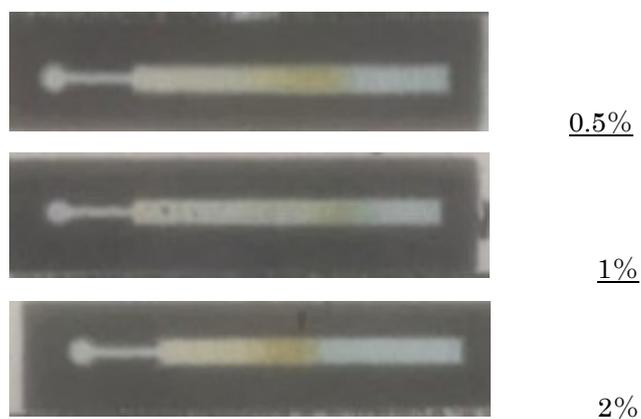


図2 紙分析装置上でのベネディクト反応

色の濃さが十分ではないためベネディクト溶液の量を2倍にし、色の境目が明確になるか確認した。また、グルコース溶液10 μL に対し、流路の容量が大きいため検出ゾーンの距離や反応部分を追加する等流路を変更し、色の変化を確認しやすくする方法を検討した。また、試行回数を増やし、反応の再現性を確認した。これらの詳細については、当日発表する。

亜硝酸イオンおよび硝酸イオンの計測

物質工学科 5 年 山本圭介

(指導教員：礒山美華)

1. 緒言

環境水中に存在する有害物質である硝酸イオン、亜硝酸イオンの測定には一般に吸光光度法が用いられるが、この測定方法には多くの手順と高価な機器が必要となる。紙で作製した簡易分析デバイス (μ PAD) を用いることで、硝酸イオン、亜硝酸イオンをどこでも簡単に測定できる分析デバイスの開発を目指す。

硝酸イオンは亜硝酸イオンに還元することによって検出する。本研究では、硝酸イオンの還元時間を最適化し、既知試料および環境水中の亜硝酸イオンおよび硝酸イオンを計測した。そして、これらの結果を吸光光度法と比較した。

2. 実験

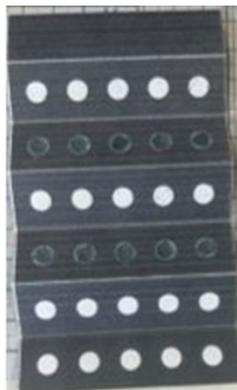
2-1. μ PAD の測定

親水性の紙に疎水性のインクで流路をプリントした。(図 1) 前処理部 (2, 4 段目) に還元剤 Zn を滴下し、検出部 (6 段目) にグリース試薬を滴下した後、蛇腹状におり、垂直方向に流れる流路を作製した。 μ PAD をテープとガラス板で固定し、サンプル溶液を滴下し Zn 層を通じて還元させた。その際、検出部を疎水性のフィルムで保護し、呈色試薬との反応を防いでおき、還元時間経過後、フィルムを取り除き、呈色試薬と 30 分間反応させた。反応後、呈色部をスキャナーでスキャンし、スキャンしたデータの画像解析を行い、呈色強度を RGB 値で数値化し、検量線を作成し環境水の濃度を求めた。

1 段目：試料導入部

2~4 段目：前処理部

6 段目：検出部

図 1 亜鉛懸濁液を添加後の μ PAD

2-2. 分光光度計による測定 (UV-VIS V750)

還元剤 Zn 1 g, イオン交換水 5 mL, 各濃度 NO_3^- 10 mL (0, 1, 5, 10, 15, 20 mg/L) を試験管に加え還元、濾過した後グリース試薬を滴下し 30 分放置し、波長 520 nm で吸光度を測定した。

2-3. ポータブル分光光度計 (HACH DR2500)

サンプル 10 mL に還元剤試料を加え振とう後、5 分間放置し HACH により濃度を測定した。

3. 結果および考察

3-1. 還元時間の違いによる検量線の比較

各濃度の硝酸塩溶液 (0, 2, 2.5, 5, 7.5, 10, 15 mg/L) を調製した。還元時間を 0 分, 10 分, 20 分に変えて測定し、検量線を作成した。還元時間が長くなるにつれ、検量線の R^2 値が 1 に近づいた。また、還元時間が長くなるほど標準偏差も小さくなった。還元時間が長いほど呈色の安定性が高くより正確な検量線が得られた。

3-2. 環境水を用いた分光光度法との比較

高専の池の水、中海の表面、中海の水深 8.5 m を採取し、それぞれサンプル 1, サンプル 2, サンプル 3 とした。各測定方法により環境水のサンプルの測定を行った結果を表 1 に示す。 μ PAD の値は、HACH よりも UV-VIS で得られた値に近い結果となった。しかし、方法によって得られた濃度にばらつきがあった。結果の妥当性を確認するため既知試料を使用して測定を行った。

既知試料を用いた分光光度法との比較およびその他の詳細については、当日の発表にて報告する。

表 1 各測定によるサンプル濃度 (mg/L)

	μ PAD	UV-VIS	HACH
サンプル 1	4.14	8.66	-
サンプル 2	3.11	1.08	0.65
サンプル 3	4.45	1.84	1.3

1) 山田健太郎ほか(2014)「紙基盤マイクロ流体デバイス」

1. 緒言

癌は約 40 年前から日本人の死因の最も多くを占めており、将来 2 人に 1 人が罹患すると言われている。癌の治療法は主に手術療法、化学療法、そして放射線療法が広く知られている。しかし身体にメスを入れることへの身体的負担や抗癌剤の副作用など、患者への負担が非常に大きい。それゆえ効率的で副作用の少ない治療法の開発が望まれている。光線力学療法(以下 PDT)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、正常細胞への障害や身体への侵襲が非常に少ないことから近年注目を集めている治療法である。

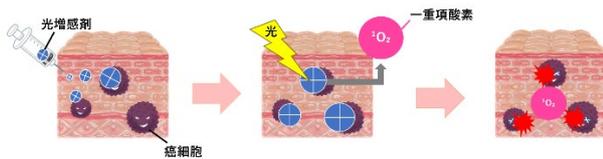


Figure 1 PDT のメカニズム

PDT は細胞表面の癌細胞については高い治療効果が認められているが、病巣が細胞深層部の場合、治療効率が大きく低下する。本課題を解決するため、我々は細胞への高い浸透性を有する近赤外を活用した PDT の利用を目指した。近赤外線はエネルギーが低いため、一重項活性酸素を発生するには十分なエネルギーではない。そこで、アップコンバージョン法を利用することとした。

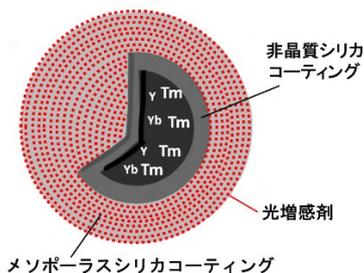


Figure 2 アップコンバージョンナノ粒子の構造

2. 実験

2-1. UCNPs の調製

アップコンバージョンナノ粒子がアップコンバージョンするメカニズムは、まずイットリウム;Y とイッテルビウム;Yb が照射光のエネルギーを受け励起し

た後、エネルギーをトリウム;Tm に渡す。その後、励起した Y, Yb が基底状態に戻る際、Tm は再びエネルギーを蓄え、Tm が放熱により基底状態に戻る際に項間交差が生じ短波長の光を発する。

アップコンバージョンナノ粒子の調製は 2016 年の Muthu, K. G らの報告に従って行った。¹⁾

光増感剤は亜鉛フタロシアニン(ZnPc)を用いた。ピリジンに溶解した ZnPc の溶液を添加、加熱そして乾燥することで、目的とする光増感剤含有アップコンバージョンナノ粒子(UCN@ZnPc)を調製した。得られた試料を各種物性評価に用いた。

2-2. 一重項酸素発生能の評価

1,3-ジフェニルイソベンゾフラン(DPBF)は効率よく一重項酸素と反応し 416 nm における吸光度が低下することが知られている。UCN@ZnPc を用いて 416 nm における光照射前後の吸光度を比較することにより、一重項酸素発生能を評価した。UCN@ZnPc を用いた評価では、光源に 980 nm の赤色 LED ランプを用いた。光源距離(4 cm)から照射し、5 J/cm²の条件で光照射を行い、一重項活性酸素発生能について評価を行った。

2-3. 光細胞毒性の評価

2.5 × 10³ 個の HeLa 細胞を 96 ウェルプレートに播種し、4 時間培養した。細胞が接着したことを確認後、濃度を 0, 25, 50, 75, 100 mg/mL になるよう UCN@ZnPc を添加し培養した。48 時間後、UCN@ZnPc を除去し、1 日 1 回の照射(5 J/cm²)を 5 日間かけて行い、その後 MTT 法による細胞毒性の評価を行った。

3. 結果および考察

一重項酸素発生能は、光増感剤の添加より 5.1 倍の増加が見られた。光細胞毒性は濃度が 100 mg/mL のとき最も確認できた。調製した UCN@ZnPc は光照射によって癌細胞の増殖を抑えることを明らかにすることができた。

1) Muthu, K. G. ;Niagara, M. I. ;Akshaya, B. ;Kai, H; Yong, Z. ;*Nature Protocols*. 2016, 11, 694-699

1. 緒言

代謝とは生物が生体内で化合物を分解や合成する機能であり、代謝によって生産される代謝産物は一次代謝産物と二次代謝産物と言われる¹⁾。二次代謝産物の多くは植物、生物に限られ、その特徴は化学構造と生物活性の多様さにある。二次代謝産物の中には医薬品に利用することができるものも多く、微生物や植物から抗生物質、抗がん剤、免疫制御剤などが発見されている²⁾。糸状菌やキノコの真菌類は多様な二次代謝産物を生産している。キノコの子実体は特有の生物活性物質を有するが、そのキノコの子実体に付着・内生をする糸状菌が存在する。それらの糸状菌はキノコが有する生物活性作用に対応する特殊な代謝機能を有する可能性があり、新たな代謝機能によって生産される物質は、農薬や医薬への利用につながる可能性が考えられる。

本研究室では、これまでにキノコ周辺糸状菌の代謝産物についての研究が行われてきた。本研究では K10 株の活性物質の伸長抑制作用物質の単離を行い、代謝産物の構造および生物活性作用についての特定を目的として研究を行った。

2. 実験

先行研究では、単離したキノコ周辺糸状菌のうち K10 株を麦芽浸出液体培地 1 L で培養し、得られた K10 株培養ろ液 EtOAc 可溶性区 (NE 区) および可溶性酸性区 (AE 区) についてレタス生育試験を行った結果、NE 区がレタス幼苗の主根および胚軸の伸長を抑制した。K10 株 NE 区について薄層クロマトグラフィー (TLC) 分析を行い、分取 TLC を展開溶媒 50% acetone-*n*-hexane で行うことを決定した。分取 TLC で得られた各分画についてレタス生育試験を行った結果、PTLC 4 分画は濃度 1000 mg/L において胚軸および主根の伸長を抑制していた³⁾。

本年度は K10 株 NE 区 PTLC3~5 分画について、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析 (移動相

70%MeOH ap.、流速 1.2 ml/min、検出 220 nm) を行った。また、昨年度得られた K10 株 NE 区について展開溶媒 50% acetone-*n*-hexane を用いて再度分取 TLC を行い、PTLC1~6 に分画した。

3. 結果および考察

昨年度得られた K10 株 NE 区の PTLC3 および 4、5 分画について高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析を行った結果、PTLC3 分画には保持時間 (R.T.) 12.0 分および 13.3 分、16.0 分、PTLC4 分画には R.T. 13.5 分および 21.1 分、PTLC5 分画には R.T. 13.8 分に主要な物質が存在した。PTLC4 分画がレタス伸長抑制作用を持つことから、R.T. 21.1 分の物質が活性物質である可能性が考えられた。昨年度得られた K10 株培養ろ液 EtOAc 可溶性区 (NE 区) を展開溶媒 50% acetone-*n*-hexane を用いて分取 TLC を行い、PTLC1~6 分画を得た。PTLC1~6 分画の収量および R_f値を表 1 に示す。

表 1. K10 株 NE 区に分取 TLC 分析の結果

PTLC 分画	R _f 値	収量(mg)
PTLC1	0.00-0.020	6.9
PTLC2	0.20-0.37	6.8
PTLC3	0.37-0.43	0.8
PTLC4	0.43-0.62	2.9
PTLC5	0.62-0.77	1.9
PTLC6	0.77-1.00	0.3

- 1) 村尾澤夫 他「くらしと微生物 改訂版」培風館、p2 (2016)
- 2) 中島廣光 他「菌類きこの遺伝資源—発掘と活用」丸善プラネット株式会社、p.1 (2013)
- 3) 山川紗季 米子高専物質工学科卒業論文 (2022)

1. 緒言

生物活性物質とは、生物の繁殖、発生・分化、成長および恒常性保持などにおいて、極めて微量で特有の作用を示す外因性の物質であり、生体の生理機能の調節等に関与する化学物質の総称である。キノコにはさまざまな生物活性物質が含まれており、抗腫瘍活性、抗ウイルス活性、コレステロール降下作用、血糖値降下作用などが報告されている¹⁾。これらの生物活性作用にも関わらず、キノコ周辺には糸状菌が存在し、これらの周辺糸状菌にも新たな生物活性作用のある代謝産物を生産しているのではないかと着目した。新たな代謝産物が発見できれば、農業等の分野での資源となり、私たちの生活に及ぼす影響を及ぼす可能性があると考えられる。

当研究室では、これまでにキノコ周辺糸状菌の生物活性物質についての研究を行ってきた。先行研究では、生物活性作用の中でも植物の伸長を抑制する作用を対象としてキノコ周辺糸状菌 K7 株についての研究を行ってきたが、目的物質の解明までには至っていない。本研究では K7 株が有する植物伸長抑制物質の特定を目的とした。

2. 実験

先行研究では、2021 年度に得られた K7 株麦芽浸出液体培地 1L での培養ろ液 EtOAc 可溶性区 (NE 区) についてシリカゲルウェットカラムクロマトグラフィー (WCC) を行った。各溶出分画について薄層クロマトグラフィー (TLC) の結果により分画した。30% から 60% 分画の 7 分画について高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析 (移動相 70% MeOH aq、流速 1.2 mL/min、検出 220 nm) を行った結果、30%-3~5 分画に先行研究でレタスに伸長抑制を示した PTLC4 分画と同様の主要な物質の存在が確認された²⁾。

本研究では再度昨年度得られた K7 株 1L 培養 NE 区の 30%-3~5 分画について HPLC 分析を行った。さらに一定期間において HPLC による分析を 2 回行った。WCC40%-1~2 および 40%-3~5、60%-1~5 分画についても HPLC 分析を行った³⁾。

3. 結果および考察

先行研究の PTLC4 分画、WCC30%-3~5 分画の HPLC 分析の結果、保持時間 (R.T.) 10.4 min 付近に主となる物質の存在を示した。今年度の HPLC 分析の結果では、R.T. 10.4 min 付近に示された主となる物質の存在は減少し、R.T. 10.0 min 付近に新しい物質が現れたことから、酸化等によって主となる物質が変換している可能性が考えられた。酸化等の原因を考慮するために、溶媒留去や乾固、一定期間経過後、再度 HPLC 分析を行ったが、変化は確認できなかった。WCC30%-3~5 分画の HPLC 分析の前年度の結果および今年度の結果を図 1 および 2 に示す。その他の詳細及び、結果・考察については当日報告する。

WCC30%-3~5 分画の HPLC 分析と比較して類似物質が存在する可能性がある WCC40%-1~2 および 40%-3~5、60%-1~5 分画の HPLC 分析を行ったが、昨年度の結果と同様かわずかな減少が確認された。

その他の結果および考察については当日報告する。

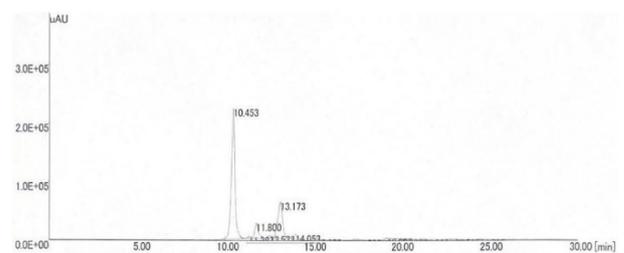


図 1. 30%-3~5 分画 HPLC 分析結果(2022)

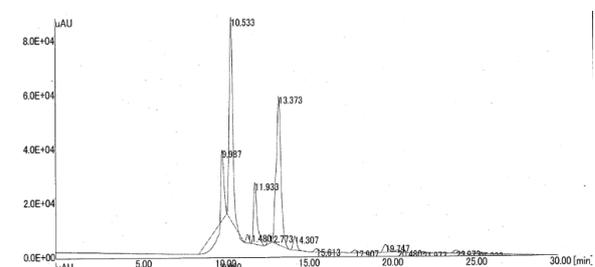


図 2. 30%-3~5 分画 HPLC 分析結果

- 1) GCOE「持続性社会構築に向けた菌類きのこ資源活用」p85、丸善プラネット
- 2) 近藤裕 米子高専物質工学科卒業論文 (2021)
- 3) 清水美祐 米子高専物質工学科卒業論文(2022)

1. 緒言

糸状菌やキノコである真菌類の代謝産物には多様な構造をし、有用な生物活性物質が存在する。また、これらの物質の作用は農薬や医薬などに大きく貢献しており、様々な分野で期待されている。生物活性物質とは生体の生命活動や生理機能に作用する外因的化合物の総称である¹⁾。真菌類のひとつであるキノコの代謝産物も広く研究が行われているが、そのキノコには同じ真菌類である糸状菌がキノコ周辺に存在し、生育している場合がある。さまざまな代謝産物を生産するキノコの周辺に存在する糸状菌は独自の代謝機能を有している可能性を秘めており、その代謝機能により未知の物質を生産している可能性がある。そこで、それらの物質を発見できれば農薬や医薬などの分野に大きく貢献できると考えられる。

当研究室では、キノコ周辺糸状菌に着目し、その代謝産物についてレタスの種子を用いた生育試験を行い、生物活性を有する物質を精製単離し、その構造を決定することを目的とする。先行研究では、単離したキノコ周辺糸状菌 K11 株 (仮称) についての研究が行われた。その結果、K11 株培養ろ液 EtOAc 可溶性中性区 (NE 区) がレタスに対して伸長抑制作用を示した。このことから本研究でも引き続き K11 株の代謝産物について研究を行った。

2. 実験

先行研究では、K11 株を麦芽浸出液体培地で培養し、得られた K11 株培養ろ液 EtOAc 可溶性中性区 (NE 区) 及び酸性区 (AE 区) についてレタス生育試験を行った。その結果、NE 区が 1000 mg/L でレタス幼苗の胚軸に対して 40%、主根に対して 30% 程度の伸長抑制作用を示した。この K11 株 NE 区について分取薄層クロマトグラフィー (TLC) を行うため、TLC 分析により展開溶媒を検討した結果、50% acetone-*n*-hexane を展開溶媒として精製を行った。得られた PTLC1~5 分画についてレタス生育試験を行った結果、PTLC2 分画が 1000 mg/L においてレタス幼苗の胚軸に 30% 以

上の伸長抑制作用を示した²⁾。

本研究では、先行研究でレタスに対して生育活性を示した PTLC2 分画及び 3 分画について高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析 (移動相 70% MeOH aq.、流速 1.2 mL/min、検出波長 220 nm) を行った。また再度、昨年度得られた K11 株 NE 区について展開溶媒の組成を変更して、分取 TLC (展開溶媒 60% acetone-*n*-hexane) による精製を行い、PTLC1~6 分画を得た。

3. 結果および考察

昨年度行った K11 株 NE 区に分取 TLC の PTLC2 分画及び PTLC3 分画について HPLC 分析を行った結果、PTLC2 分画の保持時間 10.9 min 付近と 13.5 min 付近に主要な物質の存在が確認され、これらが伸長抑制作用のある物質の可能性が考えられた。この結果から、昨年度得られた K11 株 NE 区について、展開溶媒 60% acetone-*n*-hexane を用いて分取 TLC による精製を行った。分取 TLC の結果については表 1 に示す。また、今年度の分取 TLC で得た PTLC1~6 分画についてレタス生育試験を行い、各分画における活性の有無を調べた。これらの結果並びにその他詳細については当日報告する。

表 1 K11 株 NE 区における分取 TLC 分析の結果

溶出分画	R _f 値	収量(mg)
PTLC1	0~0.11	1.8
PTLC2	0.11~0.16	3.1
PTLC3	0.16~0.37	7.0
PTLC4	0.37~0.57	4.8
PTLC5	0.57~0.79	3.8
PTLC6	0.79~1.00	4.4

- 1) 中島廣光 他「菌類きのこ遺伝資源—発掘と活用」丸善プラネット株式会社、p.1,85(2013)
- 2) 吉田花梨 米子高専物質工学科卒業論文(2022)

1. 緒言

木質バイオマスは化石資源に代わる新たな再生可能資源として注目されている。リグニンは細胞壁中の繊維質を埋めるように存在し、セルロース、ヘミセルロースと並んで木質バイオマスの主成分の一つである (Fig. 1)。セルロース、ヘミセルロースは紙やバイオエタノールなどの発酵化学薬品として広く利用されている一方でリグニンは複雑で不規則な構造から難分解性であり利用がほとんど進んでいないだけでなく木質バイオマスの利用自体を難しくしている。そのため木質資源の有効利用にはリグニンの安価で効率的な分解法の開発が必要である。



Fig. 1 木質バイオマスとリグニンの構造

リグニンは主に 3 種類のモノリグノールと呼ばれるモノマーが脱水素ラジカル重合によりランダムに重合することで合成されている。(Fig. 2)

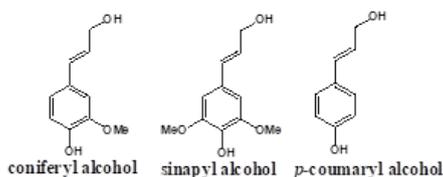


Fig. 2 主なモノリグノール

そのユニット間の結合は大部分が β -[O]-4 をはじめとするアリール-エーテル結合である。²⁾先行研究では β -[O]-4 結合を有するリグニンモデル 2-(2-methoxyphenoxy)-1-phenylethanol(**1a**)と 2-(2-methoxyphenoxy)-1-(4-methoxyphenyl)ethanol(**1b**)の β -[O]-4 結合の電解に成功している。本研究ではより複雑な構造を持つリグニンモデルと、天然に近いリグニン試料に対して有機電解法による分解を検討した。

2. 実験

リグニンモデルは **1a**, **1b** よりも複雑な構造を有する Guaiacylglycerol- β -guaiacylether(**1c**), 1-(3, 4-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-1, 3-diol (**1d**)を用いた。リグニン試料には 2 種類の市販工業リグニン(Sodium Lignosulfonate, alkali Lignin)とユーカリ木粉から水含有ジオキサンで抽出した Eucalypts Lignin を用いた。電解は基質 0.2 g を 5%メタノール-アセトニトリル溶液中で電解質として

Tetraethylammonium *p*-toluene sulfonate を加え、炭素電極を用いて 0.2 A の定電流条件で 2.5 時間行った。反応後は水を加えて、酢酸エチルで抽出し洗浄、脱水後に溶媒を減圧留去し電解物を得た。

得られた電解物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分離精製後に NMR および GCMS による構造解析、または粗生成物の GCMS シミラリティ検索による既知化合物とのスペクトルの比較、検出を行った。

3. 結果および考察

1c, **1d** リグニンモデル、各リグニンの電解の結果それぞれ濃褐色オイル状の電解物を得られた。リグニンモデル電解物からは各リグニンモデルの芳香核を有する電解生成物を得られた。また精製して得られた未反応のリグニンモデルからリグニンモデルの消費量を分解率として算出した。(Table 1) 得られた分解物から β -[O]-4 結合の分解機構も推定され電解法の有効性を示す結果を得られた。³⁾

Table 1 **1c**, **1d** リグニンモデル電解生成物と分解率

原料	電解生成物	分解率
1c		75%
1d		89%

注) 分解率は以下の式にて算出した

$$\text{分解率} = \frac{\text{反応前の原料} - \text{回収した原料}}{\text{反応前の原料}} \times 100$$

リグニン電解物の構造解析の結果、Sodium Lignosulfonate 電解物から Guaiacol を検出した。Guaiacol は工業的に広く用途のある有用な化合物である。また、alkali Lignin の電解物と Eucalypts Lignin 電解物からはどちらからも 2,5-dihydroxy-4-methoxyacetophenone が検出された。抽出法や変性度の全く異なるリグニンから同様の分解物を得られたことは様々なリグニン種に対して電解法が適応できることを示唆している。加えて分解物を有効活用するために植物の成長調節剤やポリマー添加剤としての利用も検討し、良好な結果を得ている。これらの結果から本研究は電解法がリグニンの分解と利用拡大に有用な手法であることを明らかにした。

1) 飛松裕基, 生存圏研究, 13, 10-18, 2017

2) Chakar, F. S; Ragauskas, A. J. *Ind. Crops. Prod.*, **2004**, 20, 131-1413) [Y.](#) Uruma, [Y.](#); [T.](#) Yamada, [T.](#); [T.](#) Kojima, [T.](#); [T.](#) Zhang, [T.](#); [C.](#) Qu, [C.](#); [M.](#) Ishihara, [M.](#); [T.](#) Watanabe, [T.](#); [K.](#) Wakamatsu [K.](#); and [H.](#) Maekawa, [H.](#) *RSC Adv.*, **2023**, 13, 17991-18000.

1. 緒言

糸状菌の二次代謝産物は、抗生物質や農薬などのさまざまな生物活性物質の資源として長年利用されており、現在では、特殊な生育環境からも糸状菌が探索されている。微生物の生育環境に影響を与える要因のひとつとして、微生物同士の関係があげられる。微生物同士は拮抗現象だけでなく、寄生や共生、共存関係などが存在し、その関係性は厳密に相手を限定するものから、曖昧で幅広いものまで多岐にわたっている。このような多種多様な関係の下、互いに影響を与える環境で生育するため、独自の代謝経路を発展させている可能性が考えられる。キノコは多様な代謝産物を生産している。そのキノコに付着・共存している糸状菌はその対応力から未知の有用な生物活性物質を生産している可能性が期待される。

本研究ではキノコ周辺糸状菌の生産する代謝産物から植物生長調節物質の精製・単離および構造決定を行うことを目的とする。

2. 実験

先行研究で採取したキノコから単離した糸状菌を麦芽浸出液体培地に植菌し、14 日間静置培養を行った。培養後、培養ろ液を酢酸エチルで抽出し、抽出物について酢酸エチル可溶性中性区(NE 区)と酢酸エチル可溶性酸性区(AE 区)に分画した¹⁾²⁾。得られた各分画についてレタスを用いた生育試験を行った。単離した糸状菌 K13 株の NE 区についてクロマトグラフィー等によるレタス生育活性物質の分離・精製を行い、主要な分画について高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析した。単離した物質について核磁気共鳴(NMR)法による機器分析を行った。

3. 結果および考察

糸状菌 K13 株を 100 mL 麦芽浸出液体培地で培養し、培養ろ液から NE 区および AE 区を得た。得られた各分画についてレタス生育試験を行った結果、レタスの胚軸に対して、K13 株 NE 区は 100 mg/L においておよそ 30%以上の伸長抑制作用を示した。

K13 株を 1 L 麦芽浸出液体培地で培養し、培養ろ液から得られた NE 区についてフラッシュカラムクロマトグラフィー(FC)を行い、30%-1~60%-5 分画を得た。収量の高い分画についてレタス生育試験を行った結果、30-5 分画および 40-2、4 分画に胚軸に対する伸長抑制作用が確認された。30-5 分画について分取薄層クロマトグラフィー(分取 TLC)を行い、各分画の HPLC 分析を行った結果、4 分画に主要物質が確認されたため、分取 HPLC を行った。

単離された 30-4 分画の主要物質について各種 NMR 測定の結果、パラ位の二置換ベンゼンであり、置換基の一つはヘテロ原子が結合している可能性が示唆された。さらに、HMBC 測定より、ベンゼン環には-CH₂-CH₂-基が結合していることが明らかとなった。これらの結果、30-5 分画の主要物質は既知物質の tyrosol である可能性が考えられた(図 1)。¹H および ¹³C NMR スペクトルデータを tyrosol の文献値と比較した結果、一致したため、30-5 分画の主要物質は tyrosol であると同定した。単離された tyrosol についてレタス生育試験を行った結果、高濃度で主根および胚軸に対する伸長抑制作用が確認された。その他詳細については当日報告する。

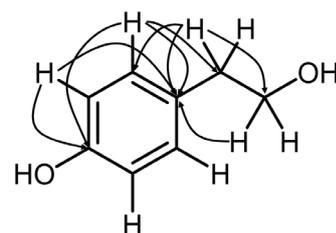


図 1 HMBC 測定の結果および
30-5 分画の主要物質(tyrosol)の構造

- 1) 杉本メグ、地域に生育するきのこおよび関連菌の分類と同定(2019)
- 2) 岡本柗希、地域に生育するきのこおよび関連菌の分類と同定(2018)

身近にあるものを漬けたら 日本酒はおいしくなるのか？

物質工学科 5年 迫田優奈
(指導教員：青木薫)

1. 緒言

2020年の3月に放送された「所さんお届けモノです！」にて取り上げられ話題となった「魔法のマドラー」には、日本酒やワインを美味しくする効果があるとうたわれている。そのマドラーには、排水処理技術を利用した不純物を分離させやすくする効果のある触媒加工が施されている¹⁾。不純物の分解を促し雑味を抑えることで、素材本来の味を引き出すことで酒を飲みやすくおいしいものに変化させている。しかし、このマドラーは1本8000円以上と値が張るため、なかなか手が出しづらい。そこで、本研究では、比較的身近に存在するものを用いて同様の効果が得られるかを検証した。

2. 実験

使用する日本酒は、マドラーの効果が口当たりを軽やかにすることが主であったため、辛口の日本酒（信州城信長鬼ころし、信州桜醸造株式会社、アルコール度数14度）を選択した。器具として、不純物を取り除く効果が期待できる備長炭、酒器として使用される備前焼、マドラーと同じ素材で物質工学科にとって身近である藁さじを選択した。日本酒をコップに注ぎ、マドラーの使用方法に合わせて、それぞれの器具で約10秒間かき混ぜ、官能試験を行った。攪拌材料別に香り・味の濃さ・甘み・うまみ・口当たり・飲みやすさの6項目を5段階で評価した。

3. 結果および考察

官能試験の結果を図1に示した。図1より、すべての器具で、官能試験6項目のうち、香りと味の濃さを除く4項目が未処理試料より高い値となった。特に飲みやすさと口当たりの項目が大きく改善された。口当たりを軽くするというマドラーの効果は確かに伝わりであったが、今回使用したほかの器具もそれに劣らないほどの変化が出た。味の濃さの項目では、4項目とは反対にすべての器具において何もしていない

ものよりも低い値となった。ここで、味の濃さと口当たりについて考えてみる。口当たりとは、飲食物を口に入れた時の感覚の事を指す。²⁾ 明確に定義しないと曖昧な言葉であるが、刺激の強い味のものを口当たりが良いとはなかなか形容しない。飲み物においての口当たりを考えると、味が関係していると考えられる。つまり、味が薄くなったことを、口当たりが良くなったと表現したのではないかと考えられる。

香りの項目については、マドラーは香りが強くなり、それ以外の器具を使用した場合は香りが弱くなった。マドラーとほかの器具とで正反対の結果が出た原因として、不純物の除去をする方法の差によるものだと考えられる。マドラーは不純物の分解を促すのに対して、備長炭と備前焼は吸着することで不純物を除去しているものとする、後者は香り成分も吸着している可能性がある。

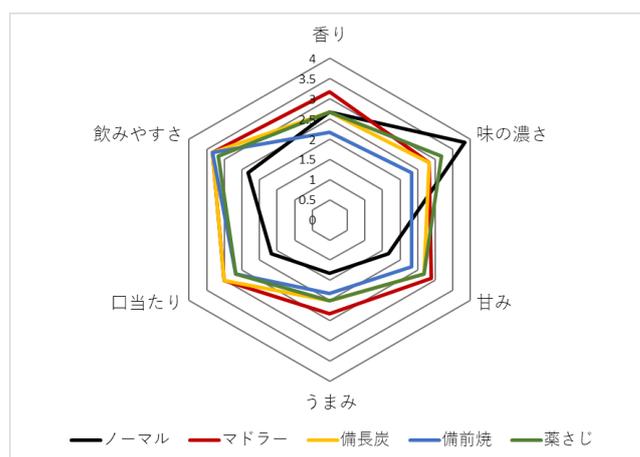


図1 各種材料で処理した日本酒の官能試験結果

1) PRODUCTS-VANTECH PRODUCTS

<https://vantech-products.com/products> 2023/12/10 アクセス

2) 新村出、広辞苑第七版、岩波書店、2018、pp.838

1. 緒言

玄米は、タンパク質やミネラルなどが精白米に比べ豊富に含まれている他、食物繊維による便秘解消効果や玄米中に多く含まれるポリフェノールの一種であるフェルラ酸やγ-オリザノールによる抗酸化作用²⁾など、多くの有用な特徴を有する。一方で、玄米は精白米に比べて食される機会は多くない。これは玄米を炊飯すると、吸水及び糊化が不十分で、食味に劣る炊飯米となるためである。また、玄米は冷凍保存により食味を損なうとされるが、玄米飯を美味しい状態のまま冷凍保存することが可能となれば、食される機会が増えることも期待できる。玄米の食味を向上させるためには、十分に糊化させる必要があるが、そのためには米の中心部まで水を十分に吸収させる必要がある。玄米あるいは精米した米の浸漬時の吸水率を向上させる方法として、低温での浸漬が有効であることが報告されている³⁾。本研究では玄米の炊飯工程において、低温かつ加圧下で浸漬し玄米の食味向上を図り、冷凍玄米飯の食味に与える影響について評価した。評価は含水率測定や成分分析、官能試験により行った。

2. 実験

試料米に 2022 年鳥取県産コシヒカリを用いた。玄米 450 g に水道水を加え、常圧・常温下 (25℃) または加圧・低温下 (-1℃) で浸漬した。加圧は圧力容器に入れた玄米と水道水に対して、窒素ガスで 0.06 MPa の圧力をかけることで行った。

浸漬した玄米は、電気炊飯器 (タイガー魔法瓶 (株) 製、JAI-R1) により炊飯した。炊飯した米飯を 110℃ で 5 時間乾燥させ、重量を測定し含水率を求めた。炊飯米 (玄米飯) を 1~30 日間冷凍し、解凍後に官能試験を行った。色つやのよさ、香りのよさ、甘みの強さ、粘りの強さ、米の柔らかさの 5 項目を 10~20 人程度を対象に行った。

3. 結果および考察

各条件で浸漬し炊飯した玄米飯の吸水率および含水率を図 1 に示す。一般に低温下での浸漬は水の粘

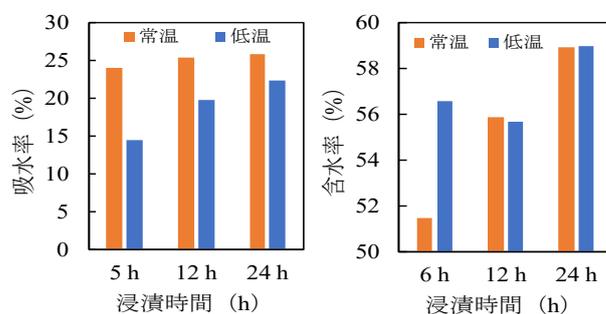


図 1 玄米飯の吸水率と含水率

性が增加するため、吸水率が低下する³⁾。実際に図 1 では低温下での吸水率は常温での吸水よりも低いことが分かる。しかし、低温・加圧下での吸水を行った場合、6 時間と短い吸水時間であっても炊き上がり後の玄米飯の含水率は常温下での浸漬した玄米よりも大幅に増加した。玄米は果皮、種皮、糊粉層からなる糠層が存在し、さらにこの層には多くの油分も含まれるため胚乳への吸水が阻害される。そのため、含水率が高くなる低温下での浸漬は、胚乳への水の浸透が促進されやすいことを示唆している。

24 時間浸漬し炊飯した玄米飯を 1~30 日間冷凍し、これを電子レンジで再加熱し官能試験を行った。結果を図 2 に示す。冷凍 14 日までは低温下で浸漬し冷凍した玄米飯のほうが、常温下で浸漬したものよりも全体的に評価が高くなる傾向が認められた。2 週間程度の冷凍であれば低温・加圧下で浸漬した玄米飯を美味しく食すことが可能と考えられる。

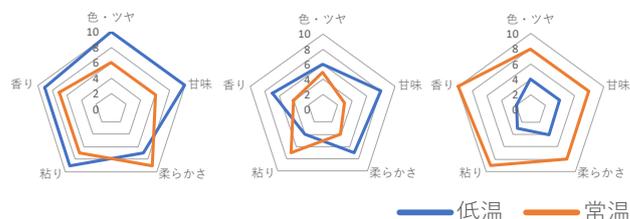


図 2 冷凍玄米飯の官能試験の結果
(左から冷凍 1 日、14 日、30 日)

- 1) 島田ら, *植物性食品 I*, pp. 1-6 (1994).
- 2) H. Wu et al., *Int. J. Mol. Sci.*, **24**(1), 822 (2023).
- 3) 伊達ら, *氷温*, **23**, 1-7 (2022).

1. 緒言

米は澱粉としてアミロースとアミロペクチンを含む。アミロースとアミロペクチンの比率が 20 : 80 のものはうるち米と呼ばれ、0 : 100 のものはもち米である。また、近年アミロースを 25%以上含む高アミロース米が注目を集めている。高アミロース米は、うるち米と比較して直鎖状のアミロースを多く含むため、 α -アミラーゼによる糖化が進みにくく、消化吸収速度が遅い。そのため食後の血糖値の急上昇を抑制するなど²⁾、健康リスクの低減化が期待されている。一般的に、アミロースは米のデンプンの粘りを抑制する性質を持つ。その結果、高アミロース米は粘り気が少なく、パサパサとした食感が特徴で、日本人の好みとは異なる傾向がある。そこで、本研究では食味を向上させる可能性のある低温処理に注目し、高アミロース米を低温かつ加圧下で浸漬し、炊飯米の食味に与える影響を吸水率、含水率および官能試験から評価した。

2. 実験

試験米に、高アミロース米の 2022 年佐賀県産ホシユタカを用いた。浸漬条件は、常温（室温）・常圧あるいは低温（ -1°C ）・加圧下とした。加圧は、圧力容器に入れた高アミロース米と水道水に対して、窒素ガスで圧力をかけることで行った。浸漬後の吸水率は、次の方法で評価した。試験米 50 g に常温水または低温水をそれぞれ 100 mL 加え、20 分~10 時間浸漬を行った後、1600 rpm で 1 分間遠心脱水を行った。その後、重量を測定した。次に、含水率を次の方法で評価した。試験米 450 g を常温水または低温水に 2 時間または 10 時間浸漬し、タイガー（株）製電気炊飯器 JAI-R1 により炊飯した。炊飯した米を 0~24 時間保温し、 110°C で 5 時間以上乾燥させ、重量を測定することで含水率を求めた。また、2~10 時間浸漬した炊飯米の官能試験を 10~40 代の 20 人程度を対象に行った。官能試験は、色・ツヤの良さ、甘みの強さ、柔らかさ、粘りの強さ、香りの良さの 5 項目で評価を行った。

3. 結果および考察

高アミロース米を常温・常圧および低温・加圧下で浸漬した際の吸水率変化を図 1 に示す。いずれの条件でも 2 時間程度で概ね米への吸水は飽和し、10 時間まで大きな変化は見られなかった。通常、低温下では水の粘性が高く米が吸水しにくい³⁾。実際、秋本らは高アミロース米の低温・常圧下での浸漬では、10 時間経過後も常温・常圧下よりも吸水率が低くなることを報告している⁴⁾。一方、低温・加圧下での吸水では 90 分程度で常温と同程度の吸水率となり 20%前後で飽和した。低温化でも加圧により米への吸水が促進されたことが分かる。官能試験の結果、2 時間の浸漬では、全項目で常温・常圧下で浸漬した炊飯米が高くなった。しかし、5 時間、10 時間の浸漬した場合、低温・加圧下で浸漬した炊飯米のほうが高い評価となった。長時間低温・加圧下で浸漬することで、高アミロース米においても氷温処理により食味が向上する傾向が認められた。

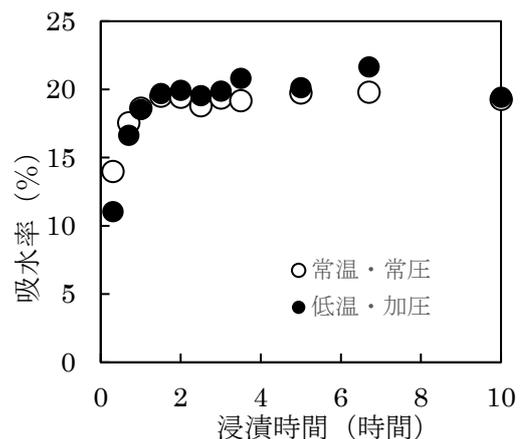


図 1 高アミロース米の吸水率と浸漬時間の関係

- 1) 吉井ら, 食品の試験と研究, 62-64 (2008).
- 2) Goddard, M.S., et al., Am. J. Clin. Nutr., 39, 388-392 (1984).
- 3) 伊達ら, 氷温科学, 23, 1-7 (2022).
- 4) 秋本ら, 低温氷温研究会要旨集, p.7 (2023).

1. 緒言

ヌカカとは、ハエ目ヌカカ科に属する体長 1.5~2.0 mm の昆虫の総称である。鳥取県西部に位置する弓ヶ浜半島では、主にトクナガクロヌカカ¹⁾とイソヌカカの二種が確認されている。ヌカカのある種のメスは、刺咬性および吸血性を持つとされ、弓ヶ浜半島でも 5 月から 8 月にかけて人への刺咬被害が多発している。発生する時間帯は早朝および夕方であり、その発生数は早朝に多くなる傾向がある。多数の被害報告がある一方で、1950 年代に鳥取大学医学部によりトクナガクロヌカカに関する成虫・幼虫の発生状況や刺咬吸血に関する研究が行われて以来、新たな調査は行われていない²⁾。本研究では、ヌカカの季節消長を調査し、本都市の発生状況の評価を行った。また、過去の発生状況の調査結果から、発生と関連性が高いと思われる条件の抽出を試みた。

2. 実験

成虫の季節消長に関する調査は 2023 年 4 月下旬から 7 月下旬にかけて行った。ヌカカの刺咬被害報告の多い地域である米子市内の 1 地点 (A: 鳥取県米子市彦名町 [35°27'07.2"N 133°16'50.9"E]) で午前 6 時から 8 時半にかけて調査した。各正時の 10 分前に気象条件 (気温・湿度・風速・風向) を測定した後、捕虫網 (直径 45 cm、目合い 0.6 mm) による飛翔成虫の捕集を各正時刻より 30 分間行った。

採取したサンプルは -20℃ の冷凍庫に保管した。冷凍されたサンプルをイソヌカカ、トクナガクロヌカカ、その他に分類し計数した。ヌカカは体長・翅脈・触覚の形状・胴体の色・尾部の形状の観察により雌雄と種の分類を行った。また、発生条件に関して、2015~2023 年に得られたヌカカ発生の第一ピーク、第二ピークの各ピークにおけるヌカカの採取数と、採取月の平均降水量、平均気温、平均最低気温、平均最高気および採取月までの積算値との関連性を評価した。気温、降水量は気象庁 HP のデータを使用し、ヌカカの採取数は実測データを使用した。ChatGPT 4.0 により全

データ間の相関係数を計算し、±0.8 以上になる条件を抽出した。

3. 結果および考察

成虫調査の結果を図 1 に示す。ヌカカ成虫の発生のピークは 6 月初旬と下旬頃の 2 回に観測され、典型的な二峰性ピークであった。発生ピークの時期についても概ね例年通りであった。

気象条件 (気温と降水量) とヌカカの発生数との関係性を評価した結果、全 728 パターンの組み合わせのうち、成虫の発生数に対して高い正の相関、負の相関を持つ気象条件がいくつかあることが分かった。例えば、第 1 ピークにおけるヌカカの発生数には、発生前年の 7 月の最高気温と 8-9 月の降水量が関係しており、強い負の相関を持つことが分かった。これは気温が高くなるあるいは降水量が多くなるに従い、成虫が生息できない、成虫が産卵できない、あるいは産卵が可能であっても豪雨などにより卵や幼虫が生育できないなどの問題が生じ、結果として次年度の成虫が減少するためと考えられる。

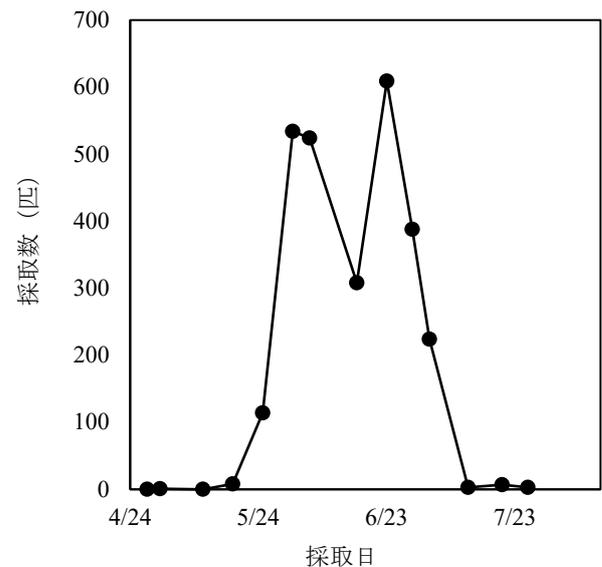


図 1 2023 年の成虫採取数の推移

- 1) 長花ら, 米子医学雑誌, 10, p.177-178 (1959).
- 2) 石神, 米子医誌, 10, p.179-203 (1959).

1. 緒言

ヌカカは、体長 1.5 mm から 2.0 mm 程度のハエ目（双翅目）ヌカカ科に属する昆虫の総称である。鳥取県米子市の浜地区では主にトクナガクロヌカカ¹⁾とインヌカカの 2 種が確認されている。一部の種は吸血性を有し、同地区でも例年 5 月から 7 月にかけて人への刺咬被害が多数報告されている。多数の被害報告がある一方で、1950 年代に鳥取大学医学部により行われた調査²⁾以降、成虫・幼虫の発生状況に関する研究ほとんど行われていない。トクナガクロヌカカに関する成虫・幼虫の発生状況に関する報告例は多くない。

トクナガクロヌカカの主な発生源とされるのは耕作放棄地などの荒地と言われている。そこで、本研究では、隣接する地点で荒地の度合いの異なる地点を選定し、双翅目幼虫の生息状況と土質との関係性を評価した。また、ヌカカの発生対策として石灰散布等を実施し、その効果を検証することを目的とした。

2. 実験

調査地点として、鳥取県米子市内から 3 地区を選定した。それぞれ、地区 H (Ha, Ho)、地区 Y (Ya, Yo)、地区 K とした。地区 K では荒地度合いが異なる 2 地点（荒地の度合いが小さいものを 1, 大きいものを 2 とした）が隣接する 3 か所 (a, b, c) を選定した。それぞれの地点名を Ka1、Ka2、Kb1、Kb2、Kc1、Kc2 とした。

地区 H および地区 Y に関しては発生対策を行った。対策として、草刈り・石灰散布をした区画と未施工の区画を作り対策の効果を検証した。調査は 2023 年 3 月～9 月にかけて実施した。地区 K では、土地の荒地の度合い、土質、双翅目幼虫の生息数の関係性について評価した。調査は 2023 年 5 月～9 月にかけて実施した。それぞれの地点における土壌の含水率測定は茨城県農業総合センター土壌・作物栄養診断マニュアル (2015) Ver.3、強熱減量および pH 測定は農林水産消費安全技術センター肥料等試験法 2022 に準拠した。また、地区 K では植生の調査を実施した。植生は

ブラウン・ブランケ法に従った。

3. 結果および考察

幼虫調査の結果、H、Y 地区ともに発生対策を実施した区画の双翅目幼虫の採取数が減少した。石灰散布や草刈りなどの対策を実施することで、双翅目幼虫の生息に適した環境が維持できなくなり、発生が抑制されたものと考えられる。しかし、単年の対策では翌年に元の状態へ戻る可能性が高く、効果を持続させるためには、継続的に対策を実施することが必要であると考えられる。

K 地区での幼虫採取数の合計、含水率測定の結果を図 1 に示す。双翅目幼虫の採取数と強熱減量に関する関係性は認められないが、採取数と含水率の間には相関認められる。このことから、土壌中の腐食などの有機物量よりも、恒常的に水分量の高い土質であるほうが双翅目幼虫が生息しやすい環境であると考えられる。

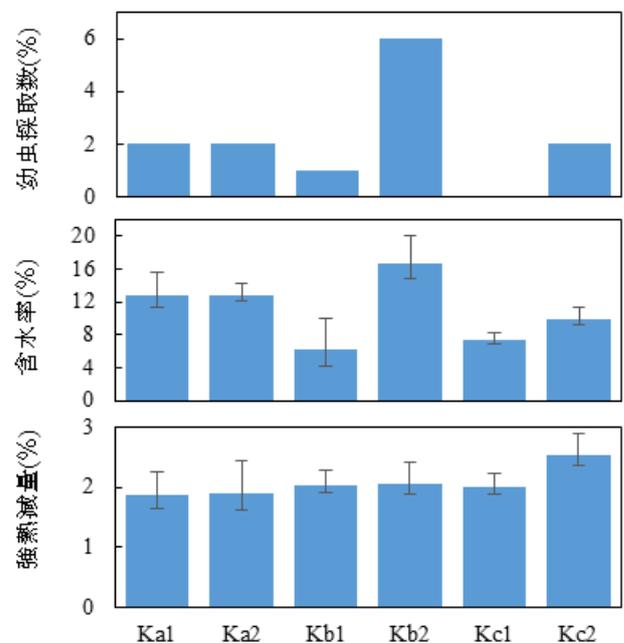


図1 地区 K における幼虫採取数と土質データ
(上: 幼虫採取数、中: 含水率、下: 強熱減量)

- 1) 長花ら, 米子医学雑誌, 10, p.177-178 (1959).
- 2) 石神, 米子医誌, 10, p.179-203 (1959).

出芽酵母における梨幼果アセトン抽出液が 及ぼす寿命延伸効果

物質工学科 5年 山崎晴日
(指導教員：村田和加恵)

1. 緒言

近年、日本社会の高齢化や健康ブームなどと相まって、健康寿命を延ばしたいという意識が高まりつつある。寿命に関する研究は多岐に渡るが、細胞の寿命を延伸させる手段として、食事制限や寿命延伸物質の添加が効果的だと明らかにされている。しかし、寿命延伸物質の発見例は少ないことから、本研究は身近な食品から寿命延伸物質の単離を目標として実験を行っていく。

先行研究にてモデル生物である出芽酵母 *Saccharomyces cerevisiae* に二十世紀梨幼果水抽出物を添加すると寿命延伸の効果および長寿遺伝子であるサーチュイン遺伝子の活性化が観察された。梨幼果抽出物に含まれる物質の単離を目指すにあたり、水抽出では十分な収量が期待できないため、抽出溶媒を揮発しやすく、収量が多く取れることが期待されるアセトンに溶媒を変更した。水抽出条件と同様にコロニーカウントによって寿命延伸効果を調べたところ、梨幼果水抽出液添加細胞と同様に、寿命延伸効果が見られた¹⁾。そこで本研究では、梨幼果アセトン抽出液における寿命延伸効果に関わる遺伝子について、RT-PCR を用いて水抽出条件下と比較することとした。

2. 実験

YPD 培地 (1% Yeast extract, 2% Bacto-peptone, 2% D-Glucose) を用いて、*S.cerevisiae* W303 株を 16 時間振盪培養し前培養液を作成した。前培養液を OD₆₀₀=0.1 になるように 20mL の YPD 液体培地 (5% D-Glucose) に添加し、1% Dimethyl sulfoxide (control) と、梨幼果アセトン抽出物の条件で 4 時間振盪培養を行った。RNA 抽出キット (RNeasy Mini kit Qiagen) を用いて Total RNA を抽出し、濃度を測定した。cDNA 合成用マスターミックスの組成を RNase Inhibitor, CDS Primer, Rever Tra Ace, dNTPs とし、Total RNA 量が 0.5~5μL となるように調節したサ

ンプルを加え、cDNA を合成した。PCR マスターミックスの組成を Blend Taq polymerase, 10× PCR Buffer, 2mM dNTPs, 滅菌水とし、この組成液に長寿関連遺伝子であるサーチュイン遺伝子 (*SIR1*, *SIR2*, *SIR3*, *SIR4*) のプライマー、抗酸化作用関連遺伝子 (*SOD1*, *SOD2*) と、陽性対照として解糖系に關与する遺伝子である *TDH1* のプライマーを用い、各 cDNA サンプルをそれぞれ加え、サーマルサイクラーを用いて PCR 反応を行った。その後、電気泳動を行い Gel Red (核酸蛍光染色試薬) を用いて染色したゲルを撮影した。その画像を画像編集ソフトウェア Image J を用いてバンド定量を行い、その結果をもとにグラフを作成した。

3. 結果および考察

梨幼果アセトン抽出液添加の PCR 結果を図 1 に示す。

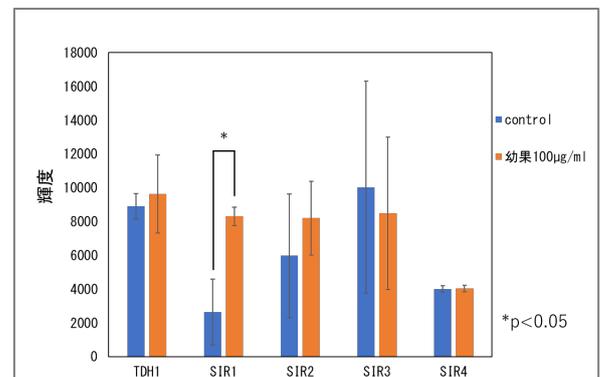


図 1 PCR の結果

先行研究より梨幼果水抽出液を酵母に添加した細胞において、酵母の遺伝子中の *SIR2* と *SIR4* において転写量の増幅が見られたが、梨幼果アセトン抽出液を酵母に添加したところ *SIR1* 遺伝子の転写量に有意な増幅が見られた。このことから、梨幼果水抽出液とアセトン抽出液ではサーチュイン遺伝子の中でも異なる遺伝子に作用することで寿命延伸を促していることが分かった。この結果から溶媒の違いにより梨幼果中の異なる物質が抽出されているのではないかと考えられる。

1) 竹中 瑛久:米子高専物質工学科卒業論文(2022)

出芽酵母における methyl *trans-p*-coumarate による寿命延伸効果の作用機序

物質工学科5年 先本大翼
(指導教員：村田和加恵)

1. 結言

近年、高齢化や医学の発展に伴い死因のひとつに老衰が挙げられるようになった。老衰死の主な要因は、老化による免疫低下や活性酸素による DNA 損傷及び細胞の老死が積み重なり引き起こされる多臓器不全が挙げられる。このうち、細胞の寿命を延伸させる手段として食餌制限や寿命延伸物質の付与が有効であると報告されている¹⁾。

先行研究にモデル生物である出芽酵母 *Saccharomyces cerevisiae* に、摘果作業で廃棄される二十世紀梨幼果の抽出溶液を添加すると寿命延伸の効果が認められると報告されている²⁾。また、梨幼果の成分として報告されている物質である methyl *trans-p*-coumarate, *trans-p*-coumaric acid および 3,5-*O*-dicaffeoyl quinic acid³⁾は、添加細胞において、コロニーカウント実験により寿命延伸が確認され、とくに methyl *trans-p*-coumarate 添加細胞において顕著な寿命延伸が見られた。本研究では、これらの寿命延伸効果において、どのような遺伝子が関与しているかを調べるため RT-PCR 測定を行った。

2. 実験

前培養として *S.cerevisiae* W303 株を YPD 液体培地 5 mL (Yeas extract 1 %, Bact-peptone 2 %, D-Glucose 2 %) で 16 時間、30 °C、140 rpm 振盪培養した。その後、前培養液を OD₆₀₀=0.1 となるように加え、本培養として YPD 液体培地 50 mL (Yeas extract 1 %, Bact-peptone 2 %, D-Glucose 5 %) で 4 時間、30 °C、140 rpm で振盪培養した。試薬は methyl *trans-p*-coumarate, *trans-p*-coumaric acid,

3,5-*O*-dicaffeoyl quinic acid のそれぞれ 10 µg/ml の濃度、コントロールには試薬の溶媒として用いた Dimethyl sulfoxide を 1 % となるように加えた。本培養終了後、RNA 抽出キット [Reverse Transcription-Polymerase Chain Reaction; RT-PCR] を用いて Total RNA を抽出した。その後、抽出した RNA を用いて cDNA 合成を行った。本研究では、methyl *trans-p*-coumarate などが *S.cerevisiae* に作用し、特定の遺伝子が高発現することで寿命が延伸していると仮定し、試薬添加における寿命変化に関わる遺伝子として、寿命に関連があると報告されている遺伝子を選出し、逆転写ポリメラーゼ連鎖反応 (Reverse Transcription-Polymerase Chain Reaction; RT-PCR) 試験を行った。

3. 結果および考察

control と比較して methyl *trans-p*-coumarate 添加細胞において、*SIRA* と *SOD1* の 2 つの遺伝子の転写量の増加が見られたことから、これらの遺伝子が寿命延伸に関与しているのではないかと考察される。今後の展望として再現性の確認のため、引き続き RT-PCR 測定を行い、寿命延伸に関与している遺伝子を特定するとともに、結果の信憑性を高めていきたいと考える。

- 1) 養場浩文・大塚北斗「分裂酵母を用いた経時寿命制御子の探索と機能解析」化学と生物 Vol. 50 (No.5) p. 338 (2012)
- 2) Wakae Murata, Marina Hasegawa, Seiru Sakasegawa, Ken-ichi Fujita, Toshio Tanaka and Akira Ogita, Unripe pear fruit extract induces the transcriptional activity of sirtuin-related genes to extend the chronological lifespan of *Saccharomyces cerevisiae*, *Advancement in Medicinal Plant Research* Vol. 6(4), p. 64-69 (2018)
- 3) Yu Geen Lee, Jeong-Yong Cho, Chan-Mi Kim, Sang-Hyun Lee, Wol-Soo Kim, Tae-Il Jeon, Keun-Hyung Park, and Jae-Hak Moon. Springer. *Food Sci. Biotechnol.* 22(3):803-810 (2018)

コメントの追加 [M1]:

出芽酵母におけるスルフォラファンによる パラベンの抗菌作用増幅効果機序

物質工学科 5年 長濱小次郎
(指導教員：村田和加恵)

1. 緒言

パラオキシ安息香酸エステル (パラベン) は化粧品や医薬品、食品などの防腐剤として幅広く使用されている。だが一方でパラベンにはアレルギーや発がん性等の可能性が指摘されており¹⁾、添加量削減が求められている。しかし防腐剤の添加量削減は、抗菌作用の低下につながるため、抗菌作用を増幅させる介助因子が必要である。そしてパラベンの抗菌作用を増幅させる介助因子としてブロッコリー由来成分のスルフォラファン (SFN) が先行研究にて報告された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 *Saccharomyces cerevisiae* を用いて、SFN によるメチルパラベン (MP) の抗菌作用増幅機構を調べることを目的とした。

2. 実験

2-1. RT-PCR 反応

RNA 抽出キット (RNeasy Mini Kit, Qiagen) を用いて Total RNA を抽出した。抽出条件は control (DMSO1%)、2.5 mg/mL MP, 10 mg/mL MP, 1 mM SFN, 2.5 mg/mL MP+1 mM SFN とした。上記の RNA を用いて PCR 反応を行った。cDNA の反応液組成は、RNase Inhibitor, CDS Primer, Rever TraAce, dNTPs とし、Total RNA 量が 0.5 ~ 5 μ L になるように調節したサンプル液を加え cDNA の合成を行った。cDNA 合成にはサーマルサイクラーを使用した。PCR 反応組成液は Blend Tag®, 10×Buffer, 滅菌水とし、この組成液に薬剤排出ポンプ構成遺伝子 2 種類 (*PDR1*, *PDR3*) のプライマー、解糖系に関与する遺伝子で陽性対照として用いた *TDH1* のプライマー、および各 cDNA サンプルをそれぞれ加え、PCR 反応を行った。その後電気泳動を行い、Gel Red で染色したゲルを撮影し、その画像を画像編集ソフト (ImegeJ) を用いてバンドの定量を行い、グラフを作成した。

2-2. Rhodamine 6G 排出量

蛍光試薬 Rhodamine 6G は薬剤排出ポンプである 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。*S. cerevisiae* BY4741 株の薬剤排出ポ

ンプ活性を Rhodamine 6G を用いて調べた。RNA 抽出条件と同じ培養条件にて静置培養を行った。UV-1200 (島津) を用いて OD₆₀₀ を測定し一番細胞数が少ないものに細胞数を合わせた。25°C, 5 min, 5000 rpm で遠心分離を行い、Rhodamine 6G を終濃度 10 μ M になるよう加えて染色し PBS buffer を 5 mL 加え 30 分振盪培養を行った。PBS buffer を 3 mL 加えボルテックスした後、遠心分離を行い上澄み液を捨て、再度 PBS buffer にて懸濁を行った。この操作をもう一度行い培養を行った。培養開始から 0, 30, 60, 90, 120 分後に遠心分離し菌を取り除いた後、上澄み液の蛍光強度をマイクロプレートリーダー Infinite 200 PRO (TECAN) を用いて測定した。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

先行研究では *PDR1*, *PDR3* において輝度が小さかったため本研究で *PDR1*, *PDR3* の PCR 反応を行った。本研究での電気泳動のバンドの輝度を図 1 に示す。

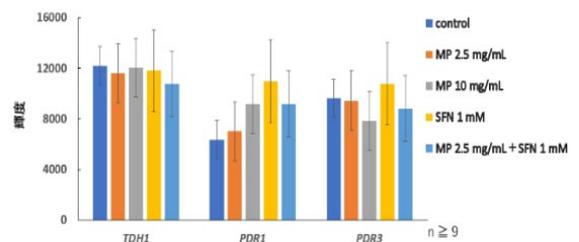


図 1. 本研究での RT-PCR の結果

本研究で行った PCR 反応では 2.5 mg/mL MP+1 mM SFN と MP で差が見られなかった。このことから多剤排出ポンプの遺伝子のなかで特に薬剤排出ポンプに関連する *PDR5* が阻害されていると考えられる。

また、薬剤排出ポンプ活性試験の結果として、Rhodamine 6G の排出量が多いと輝度が高くなるが、MP+SFN 添加細胞において蛍光輝度が小さくなったことから、薬剤排出ポンプの活動が阻害されたと考えられる。

- 1) 内藤裕史, 横手規子「化学物質毒性ハンドブック」, 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 Appl Microbiol*, vol. 69, No. 6, p. 403-410 (2019)

石炭灰造粒物を用いた浚渫窪地の完全埋め戻しによる 栄養塩溶出効果の検証

物質工学科 5年 横山真也
(指導教員：藤井貴敏)

1. 緒言

1963年から2002年にかけて行われた中海の干拓事業により、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約1割に及ぶ8 km²の浚渫窪地が残った。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、貧酸素状態となり高濃度の栄養塩や硫化水素が溶出し、蓄積している¹⁾。

海域の浚渫窪地は、中海に限らず、貧酸素状態であるため中央環境審議会総量規制専門委員会での答申において、大規模な窪地の埋め戻しによる周辺海域の水環境の改善効果を把握・評価しつつ、浚渫窪地を埋め戻すことが必要であるとされている。窪地の埋め戻しには、海砂や港湾の浚渫土を使用する事例が多いが、海砂採取が全国的に禁止される傾向にあることや、浚渫土は発生量が少なく、敷設した後、再浮上して有機物濃度が増加する課題もある。

以上を背景に、中海の錦海穂日島町に位置する浚渫窪地では、産業副産物である火力発電所から発生した石炭灰をセメントで固めた石炭灰造粒物を用いて埋め戻しが行われた。当窪地は2019～2022年度の4年間にかけて窪地面積の1/4ずつ埋め戻しが行われている。本研究では、完全埋め戻しが行われた地点とその周辺の原地形において栄養塩および硫化水素濃度を測定し、埋め戻しによる溶出抑制効果を検証した。

2. 実験

調査地点を図1に示す。St. 1, 5, 6, 7は原地形で、水深約2～3.5 m、埋め戻しを行ったSt. 2, 3, 4, 8は水深約3～4 mとなっている。



図1 調査地点

全地点の鉛直方向の水温、塩分、溶存酸素濃度は多項目水質計 (MS 5, HYDRO LAB) を用いて測定した。採水したサンプルは0.5 L ボトルに保管して実験室に持ち帰り、ガラス繊維ろ紙 (GF/F, Whatman) を用いてろ過し、得られたろ液について栄養塩 (NO₃-N, NO₂-N, NH₄-N, PO₄-P) 濃度測定を行った。栄養塩濃度

は多項目迅速水質分析計 (DR/2500, HACH) により、NO₂-N はジアゾ化法、NO₃-N はカドミウム還元法、NH₄-N はサリチル酸法、PO₄-P は Phos Ver3 法を用いて測定を行った。また、H₂S 濃度測定用のサンプル水は現地にて1 mL シリンジにシリンジフィルター (NY025045, Membrane Solutions) でろ過したろ液を0.5 mL 入れた後0.27 mol/L 酢酸亜鉛水溶液を0.05 mL 入れ、ろ液に含まれる硫化物イオンを硫化亜鉛として固定した。固定した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。

3. 結果および考察

各地点の湖底直上水におけるNH₄-N 濃度の結果を図2に、PO₄-P 濃度の結果を図3に示す。

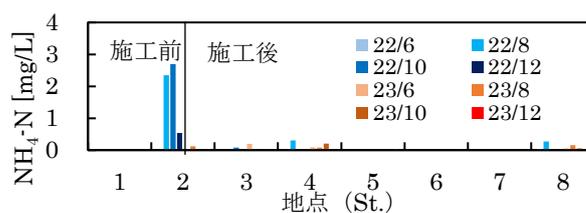


図2 湖底直上水のNH₄-N 濃度

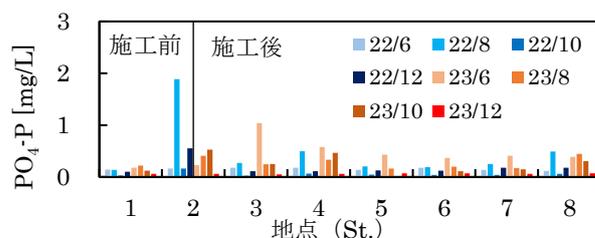


図3 湖底直上水のPO₄-P 濃度

図2, 3のSt. 2は埋め戻し前の2022年はNH₄-N 濃度およびPO₄-P 濃度は最大でそれぞれ、2.70, 1.89 mg/Lであった。一方で、埋め戻し後の2023年ではそれぞれ、0.12, 0.53 mg/Lであり、底質からの栄養塩溶出抑制効果が認められた。他地点についても2022年度以前に埋め戻しを行った地点において継続的な栄養塩溶出抑制効果が確認された。

1) 山本民次ら, 中海浚渫窪地の硫化水素発生抑制における、石炭灰造粒物の適正施工量, 水環境学会誌, 45(5), p. 207-221 (2022).

自己組織化マップを用いた画像解析による湖沼底質評価 指標の開発

物質工学科 5年 汐田達哉
(指導教員：藤井貴敏)

1. 緒言

閉鎖性が強い湖沼の底質は水質汚濁に関する物質が蓄積・溶出する媒体となっている¹⁾。底質が還元的な状態では、多くの窒素やリンなどの無機塩類が溶出する内部負荷が生じる。そのため、底質が湖沼の水質に与える影響は大きく²⁾、水環境において底質は重要な要素の一つである。底質を評価する際、一般的に酸化還元電位(以下ORP)、含水率(以下WC)、強熱減量(以下IL)などが用いられている。また、環境計測の経験者は底質の外観や臭気などから底質状態の推定を行うことがある。本研究ではこの経験者による底質状態の推定を画像解析に代替し、底質評価を簡易に行える手法の開発を目的とし行った。

2. 実験

本研究では、中海の底質環境評価を行うことを目的に、底泥を採取した。底質の採取地点はFig. 1に示すA~Oの15地点とした。A~Hは先行研究³⁾で採取された地点である。底質の採取にはエクマンバージ採泥器を使用し、底質を採取した地点で表層水をステンレス製バケツで採取した。



Fig. 1 底質の採取地点

採取した底質は水槽(幅30 cm×奥18 cm×高さ24 cm)に表層水とともに入れ、エアレーションポンプで曝気することで底質環境を酸化的環境に変化させた。酸化によって表面が変化した底質を表層から深さ2cmまでのものを分析に使用した。水槽から採取した底質はシャーレ(径Φ90 mm×高さ15 mm)に移し、自然光を遮った暗室内で底質の写真を撮影した。撮影した画像はImage Jを用いて画像解析を行った。画像

解析ではカラー画像の輝度、赤色要素の輝度、緑色要素の輝度、青色要素の輝度を測定した。画像解析を行った底質については物理・化学的性質の測定としてORP, WC, ILの測定を行った。画像解析で得られたデータおよび物理・化学的性質の測定で得られた物性データは自己組織化マップ(SOM)に学習させ、マップを作成した。

3. 結果および考察

SOMを用いて作成したマップをFig. 2に示す。作成したマップにはA~Dの4つの群集が確認できた。各群集の底質の輝度、ORP, WC, ILの平均値はA群が133, -248 mV, 64 %, 8.3 %, B群が140, -198 mV, 69 %, 10.7 %, C群が127, -293 mV, 71 %, 11.4 %, D群が116, -298 mV, 81 %, 14.0 %であった。4つの群集を測定項目ごとに比較したところ、A・Bの群集はC・Dの群集に比べ輝度とORPが高く、C・Dの群集はA・Bの群集と比べWC, ILが高かった。測定した全データはSmirnov-Grubbsによる外れ値検定を行い、相関係数を算出したところ、輝度とORPは $R = 0.38(p < 0.01)$ 、輝度とWCは $R = 0.63(p < 0.01)$ 、輝度とILは $R = 0.33(p < 0.05)$ であった。輝度と各項目で有意な相関がみられ、画像の輝度で底質の物理化学的性質が推定できる可能性が示唆された。

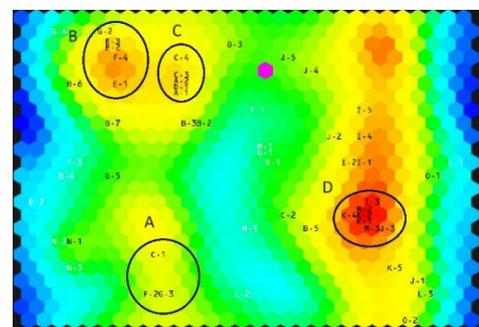


Fig. 2 SOMを用いて作成したマップ

- 1) 前田高広ら, 農業土木学会, 64(4), 351-352(1996).
- 2) 加藤賢二ら, 福井県衛生環境研究センター年報, 4, 83-85,(2005).
- 3) 大江信之輔, 米子工業高等専門学校卒業研究(2022).

1. 緒言

中海表層の水質には、大きく分類すると、流域から流れ込む外部負荷、在来湖底からの溶出及び浚渫窪地から溶出する内部負荷がある。令和4年度中海の水質及び流動会議ではこれらのうち、汚濁負荷の影響は河川からの流入負荷が8割を占めるというシミュレーション結果が報告されている。米子湾では、わずかに他のエリアと比較して窪地からの影響が相対的に大きい、米子湾中央部において、全窒素、全リンの影響は加茂川、新加茂川流域が約4割を占めている。そのため、流域からの負荷対策を行う上で、両河川からの流入負荷を把握することは重要である。本研究では、米子湾へ流入する両河川の水質を及び流量を実測して、平水時における河川からの流入負荷量を明らかにすることを目的に調査を行った。

2. 実験

調査は調査日からさかのぼり2日間無降雨日で実施した。調査地点は、加茂川及び新加茂の下流部に位置する天神橋、西大谷橋とした。また、錦海町沿岸の水質に影響を及ぼす可能性がある小河川の四反田川、承水路に位置する中海橋で調査を行った。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た。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繊維ろ紙(GF/B, Whatman)でろ過をして、浮遊物質、COD、全窒素、全リン濃度をJIS K 0102に準拠し、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種濃度に流量を乗じて算出した。底質のORPはORP計(D-200, HORIBA)を用いて測定した。含水率は湿泥を5g以上るつばに採取して、110 ± 5°Cで2 hour加熱、強熱減量は乾燥泥を600 ± 25°Cで45 min強熱して、質量差分からそれぞれ求めた。

3. 結果および考察

図1、2に各月の流量、全窒素及び全リン濃度を示す。11月の西大谷橋は流速が遅く、なおかつ浮子が風の影響を受けたため、流量は未計測である。

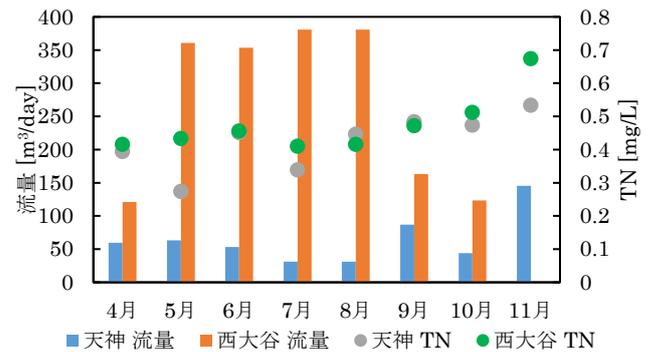


図1 各月の流量及び全窒素濃度

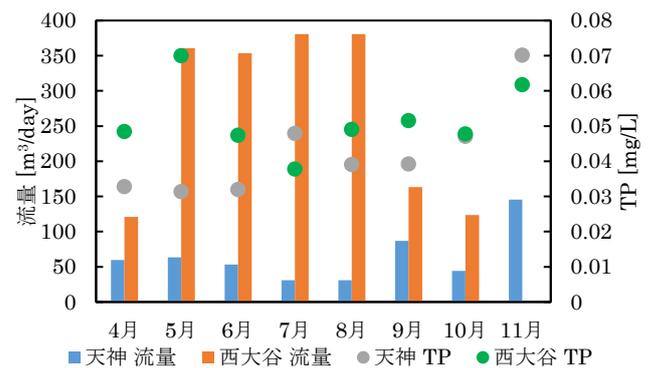


図2 各月の流量及び全リン濃度

全リン濃度は5月に西大谷橋が高くなっており、全窒素も天神橋に比べ高い。5月は新加茂川流域では、代掻きが行われ、水田からの落水により、栄養塩濃度が増加していると考えられる。加茂川及び新加茂川からの窒素負荷量は各月の平均で28.7, 117.5 g/day、全リンの負荷量は0.04, 0.16 g/dayであり、いずれも新加茂川からの負荷量が高く、夏季に増加する傾向にあった。夏季は降水量が増加するため、河川流量も増加し、汚濁負荷量が高くなると考えられる。

新加茂川の流量は加茂川よりも平均で、6.2倍である。新加茂川の窒素負荷量及びリン負荷量は加茂川に比べ7.0倍高い。このことから、米子湾に流入する河川は流量割合により負荷量のある程度推定することができるかと推察される。

1. 緒言 中海に隣接した米子水鳥公園は、中海干拓地の一部を水鳥の生息地として残した汽水の人工湿地（水面積 17 ha, 平均水深 60 cm）である¹⁾。2022 年に行われた水鳥公園つばさ池の調査で、全窒素 (TN) 濃度と全リン (TP) 濃度がそれぞれ 0.93 mg/L 及び 0.06 mg/L（中海の平均値はそれぞれ 0.37 mg/L 及び 0.036 mg/L）と、栄養塩の濃度が高いことが分かっている。また、懸濁物質 (SS) 及びクロロフィル a (Chl.a) 濃度がそれぞれ、43 mg/L 及び 33 µg/L（中海の平均値は 2.3 mg/L, 12 µg/L）で、植物プランクトンの発生が確認された。水鳥公園の水質の向上には、栄養塩を取り除く必要があるため、本研究では、ヨシの生育する沿岸に池水を汲み上げ、土壤に散水して浄化する方法（散水ろ床法）を現地に導入するとともに、土壤による TN・TP の減少について室内実験を行った。

2. 室内実験 120℃で 24 時間加熱処理を行った水鳥公園の土壤 A と、加熱処理を行っていない土壤 B を室内実験に用いた。プラスチック容器に土壤 0.8 kg を投入し、田中ら²⁾の模擬排水の濃度を参考に調製した試料水 1 L を土壤上に注ぎ、室温 25 °C の室内に静置した。散水ろ床表面は好气的条件であるため、10 ml/min で湿潤空気を模擬排水に供給した。試料水を 0 ~ 48 時間の規定時間に採取し、JIS K0102 に準拠して TN 及び TP を測定した。

3. 結果及び考察 土壤 A, B を用いた室内実験の結果を Fig.1 に示す。土壤 B では 24 時間までの TN 及び TP の減少が著しく、それぞれ 3.05 ± 0.17 mg/L, 0.19 ± 0.00 mg/L (mean \pm SD) 減少したのに対し、土壤 A ではほとんど減少しなかった。48 時間後の濃度は 24 時間後に比べてほとんど減少していないが、これは、閉じた系であるため微生物の増殖がほぼ 24 時間で停止期になったためと考えられる。TN 及び TP の土壤による物理的吸着は小さく、土壤中に存在する微生物の作用が大きいことがわかる。土壤 A と土壤 B の 24 時間静置後の TN の差から、土壤表面に生息する微生物による脱窒速度を求めると 0.24 g-N/m²/day であった。田淵ら³⁾によると、灌水中の水田による脱

室の場合、硝酸態窒素初濃度 10 mg/L, 20°C の条件で、7 日間の平均値が 0.06 g-N/m²/day と報告されている。本実験は、水温 19.5°C で、TN の初濃度が 7 mg/L で行った値であり、条件に差はあるものの、試験時間が 24 時間での値であることから水田に比べて大きい。

以上から、つばさ池のヨシが群生した沿岸を、散水ろ床として長期的に使用すれば、水質向上の有効な手段となることが明らかになった。

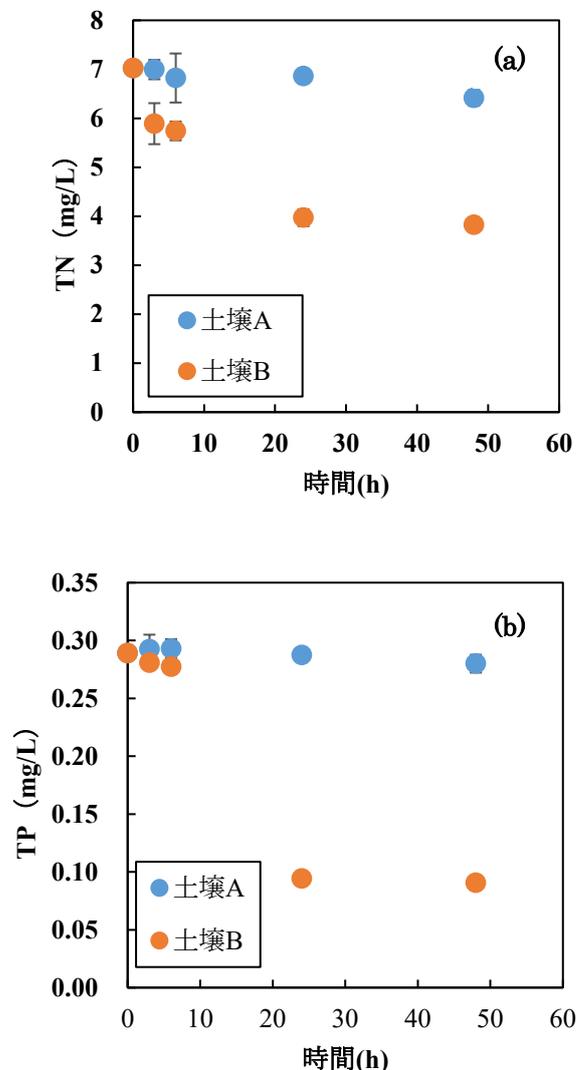


Fig. 1 土壤 A, B の (a) TN ・ (b) TP 変化 (n = 5)

- 1) 中村ら, 日本陸水学会講演要旨集, **72**, p. 30 (2007).
- 2) 田中ら, 小山工業高等専門学校研究紀要, **50**, p. 97 (2017) .
- 3) 田淵ら, 農業土木学会誌, **55 (8)**, pp. 761-766. (1987) .

目的地にたどり着けるのか

物質工学科 5年 貝本恵
(指導教員：青木薫)

1. 緒言

ChatGPT とは、AI 技術によって人間同士の会話のように自然な会話ができるとともにインターネット上で得た様々なトピックについて提供してくれるサービスである。本研究では、ChatGPT の上記の能力の正確性と、汎用性を調べるために ChatGPT の提供する情報だけで旅行が可能であるかを検証した。

2. 実験

自分の意志や知識に左右されないように、行き先はダーツで決めることにした。



図1 実際に作成したダーツ

刺さったのは静岡県静岡市であった。検証の流れとしては、ChatGPT に「現在、A 地点にいます。オススメの観光スポットを教えてください。」と質問し ChatGPT が提示するいくつかの観光地から一つ選ぶ。さらに具体的な生き方と交通機関名を聞き、提供された情報だけでたどり着けるか実際に確認するという流れである。

3. 結果および考察

ChatGPT の情報だけで行こうと試みた観光スポットは、計 10 個である。その中で実際に ChatGPT の情報だけでたどり着けたのは、静岡市立日本平動物園、葵タワー、浅間神社の 3 個である。残りの 7 つは以下の理由でたどり着けなかった。まず、三保の松原は、目的地は存在するが、指定された路線がその時に居た駅を走っていない。さらに降車を指定された駅が 30 年以上前に廃止された駅であった。さら

に清水大社、静岡おでん堂、カフェ・デ・ミキティ、うなぎパイ工房 は、存在しない。しずてつジャンボロッカ は、存在しないが「静岡科学館」であれば存在する。そして、茶寮「都路里」という茶屋は静岡県にはなく、京都祇園の本店と、大丸東京にある。

以上の結果を踏まえると、ChatGPT の情報だけで旅行するのは現段階だとほぼ不可能であると考えられる。リアルタイムでの情報（例えば公共交通の時刻表など）がないので自分で調べるしかないということと、情報が不確かすぎるのが要因である。

上記の検証で使用したのは ChatGPT - 3.5 である。ChatGPT には、ChatGPT - 4 という 3.5 に比べて情報の正確性が高いバージョンが存在するので、同じ質問をして回答を比較した。

まず、「静岡県清水駅にいます。三保の松原までの具体的な行き方を教えてください。」と聞くと ChatGPT - 3.5 の回答は、「1.清水駅から静岡鉄道清水線の乗ります。2.清水駅から三保駅まで電車に乗り、三保駅で降ります。3.三保駅から三保の松原までは徒歩でアクセスできます。」であった。

一方、ChatGPT - 4 の回答は、「1.清水駅から三保方面行きのバスに乗り、約 25 で「三保松原入口」バス停で降ります。2.そこから徒歩で約 15 分で三保の松原に到着します。」であった。

ChatGPT - 3.5 の回答では、三保駅自体が現在存在しないので、この情報を使って目的地名にはたどり着けないことは上述したとおりであるが、ChatGPT - 4 の回答の方は実際に行った行き方と全く同じであった。

他にもいくつか同じ質問をしたが正しい情報の方が多かった。以上から、リアルタイムに必要な情報は得られないものの、ChatGPT - 4 によって取得した情報を基に旅行計画を立て、現地に赴くことは不可能ではないのではないかと考えられる。

検証！ ChatGPT は鳥取県の観光地や文化についての正確な情報を教えてくれるのか！？

43

物質工学科 5年 竹田穂奈美
(指導教員：青木薫)

1. 緒言 ChatGPT はすべての回答が適切なものであるとは限らず、誤った回答を生成する場合がある。私は鳥取県出身である。そこで、ChatGPT と ChatGPT Plus が、鳥取県の観光地や文化に関する質問に対して正しい回答を生成する能力があるかを検証した。

2. 検証 鳥取砂丘：鳥取砂丘について説明すると、質問した。正確な情報を得るために、間違った情報に対して焦点を絞って質問を行った。

二十世紀梨：二十世紀梨について説明すると、質問した。正確な情報を得るために、間違った情報に対して焦点を絞って質問を行った。

倉吉弁：倉吉弁で会話しませんか？と質問した後に、倉吉弁で話しかけ、それに対する回答が正しい倉吉弁が使っているかを評価した。また、ChatGPT Plus には倉吉弁を教え、再度検証を行った。

3. 結果および考察 鳥取砂丘：結果を表 1、2 に示す。誤った回答は、地形に関するものが多いことがわかる。特に、鳥取砂丘の面積については、Wikipedia に東西 16 km に広がると示されているため誤った回答を生成したのではないかと考えた。

二十世紀梨：結果を下記の表 3、4 に示す。誤った回答は、地名に関するものが多いことがわかる。特に、国外の情報については、多くのウェブサイト、国外にも多く輸出されている情報が掲載されているため誤った回答を生成したのではないかと考えた。

倉吉弁：ChatGPT は標準語の回答しか生成せず、会話をすることができなかつた。ChatGPT Plus は、会話をすることはできたため、倉吉弁を教えたが、「寒いだがん」など、誤った回答を生成した。正しくは「寒いがん」である。これは教えた語尾をただ文章に接続することしかできていないからであり、教えた語尾の使い方の例をより多く教えることで学習し、正しい倉吉弁で回答することが出来るようにな

るのではないかと考えた。

表 1. 鳥取砂丘について聞いた結果(ChatGPT)

誤った回答	正しい回答
面積約 16 km ²	面積約 18 km ²
一般公開エリア約 2 km ²	一般公開エリア約 5 km ²
砂漠環境を持つ	砂漠環境を持たない
頂上に展望台がある	頂上にはない
太平洋と日本海に挟まれている	挟まれていない
キャメルカーバンクがある	存在しない
鳥取駅から車で約 20 分	鳥取駅から車で約 15 分
太平洋と日本海を望める	太平洋は望めない

表 2. 鳥取砂丘について聞いた結果(ChatGPT Plus)

誤った回答	正しい回答
国内で最も大きい	最もではない
面積約 30 km ²	面積約 18 km ²
カメルサファリができる	多分キャメルサファリ

表 3. 二十世紀梨について聞いた結果(ChatGPT)

誤った回答	正しい回答
日本産の洋梨	和梨(青梨)
国外で栽培されている	国内で栽培されている
20 世紀初頭に販売され命名	新世紀の王者になる願いを込め命名
非常に甘く、食感は滑らか	爽やかな味で、シャキシャキ
洋梨の特徴を持っている	持っていない
横浜市で育種	鳥取県で育種
山梨県や静岡県で有名	鳥取県や長野県で有名

表 4. 二十世紀梨について聞いた結果(ChatGPT Plus)

誤った回答	正しい回答
福岡県で発見	千葉県で発見
20 世紀初頭に発見され命名	新世紀の王者になる願いを込め命名
甘さが強い	酸味と甘さがある
栃木県での生産が有名	鳥取県での生産が有名

1. 緒言

切削加工では大量の切削油を使用する必要がある。大量の切削油の使用は環境負荷が高いだけでなく、オイルミストの飛散による工場内の汚染や作業者の健康被害等の問題も引き起こす。そのため、切削加工時の切削油の使用量は可能な限り低減させることが望ましい。しかし、単純な低減は製品の加工精度を低下させるなどの影響をもたらす。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、固形の潤滑油を利用することが可能になれば、これらの問題を解決することができる可能性がある。

電界紡糸 (ES ; Electrospinning) とは、溶解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^{1,2)}。ナノファイバーを堆積させて作製した薄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り非潤滑剤による潤滑が可能になると考えられる。本研究ではポリビニルアルコール (PVA) とポリメタクリル酸メチル (PMMA) を原料とした ES 膜を作製し、被削材への付加による切削特性への影響を評価した。

2. 実験

ES 膜の原料ポリマーとして PVA (PV-217、ASONE)、および PMMA (Mw~120,000、Sigma-Aldrich) を使用した。PVA は蒸留水、PMMA は CHCl₃-DMAc に溶解し、表 1 の条件で紡糸を行った。

紡糸には電界紡糸装置 (MECC、NEX-101) を使用した。コレクタ上に設置した SUS304 ステンレス (SUS) 板や 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。SUS 板および BS 板のサイズは、7×15×3 mm とした。

作製した ES 膜の構成ポリマーをフーリエ変換型赤外分光光度計 (FT-IR ; FT/IR4100、JEOL) で評価した。また、走査型電子顕微鏡 (SEM ; JSM-6610、JEOL) で観察し、外観と繊維の平均直径 (50 本の平均) を評価した。さらに、ES 膜を付加させた被削材をマシン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について評価した。

表 1 電界紡糸条件

ポリマー	押出量 (ml/hr)	印加電圧 (kV)	紡糸距離 (mm)
PVA	0.5	30	150
PMMA	1.0	25	150

3. 結果および考察

PVA、PMMA を原料として白色の薄膜が作製できた。これらの薄膜を FT-IR で評価した結果、薄膜は原料ポリマーと同等のポリマーであることが確認できた。また、作製した ES 膜を SEM で評価した。SEM 写真を図 1 に示す。図より ES 膜が微細なファイバーによって構成されていることが分かる。PVA 繊維の平均直径が 0.15 μm、PMMA の平均直径が 6.68 μm で、SUS 板、BS 板のそれぞれに目的とする ES 膜が付与できていることを確認した。BS 材の穴あけ工程におけるスラスト力の変化を図 2 に示す。BS 材を切削した際のスラスト力は時間とともに徐々に増加し 0.8 sec 程度で安定した。これは BS 材にドリルが接触し安定した穴加工となるまでにある程度の時間要したことを示している。一方、ES 膜を付与した被削材では、加工初期にスラスト力が急激に増加し、すぐに安定状態に達している様子が分かる。ES 膜の付与によりドリルの振れを抑制し安定した穴あけ加工が可能となる可能性があることが分かった。

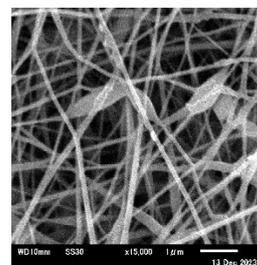


図 1 ES 膜 (PVA) の SEM 写真

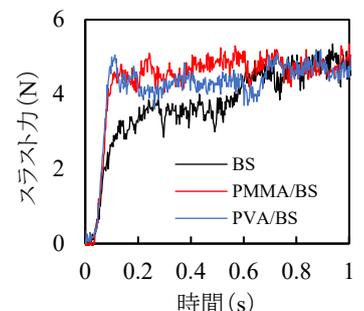


図 2 穴加工試験時のスラスト力

- 1) W. J. Morton, US Patent 705,691, 1902.
- 2) A. Formhals, US Patent 1,975,504, 1934.

層状複水酸化物を電界紡糸膜に複合化するための

45

紡糸条件に関する検討

物質工学科 5年 竹田華音
(指導教員：伊達勇介)

1. 緒言

層状複水酸化物 (LDH) は、正に帯電した金属水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。この LDH は一般式で $[M^{2+x}M^{3+x}(OH)_2][A^{n-x/n} \cdot mH_2O]$ (M: 金属イオン、A: 陰イオン) で示される不定比化合物である^{1,2)}。層間イオンが様々な陰イオンに交換可能といった特徴を有し、構造中に様々な物質を容易に挿入できることから、機能性材料のホスト材として様々な応用が期待できる。その一方で、この LDH は通常粉体状であるためハンドリング性が劣るが、何らかの方法で固体化することが可能となれば、より広範囲に使用することができる。電界紡糸 (ES) 法は、ポリマー溶液または熔融状態のポリマーに高電圧を印加することで微細繊維を紡糸する方法^{3,4)}で、異種材料との複合化も可能である。そこで、本研究では ES 法によりナノファイバーへ LDH の一種であるハイドロタルサイトの複合化を試みた。

2. 実験

ES 膜の原料ポリマーとして、ポリビニルアルコール (PVA ; PV-217, ASONE)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA ; Mw~120,000, Sigma-Aldrich) を使用した。PVA は蒸留水、PMMA は $CHCl_3$ -DMAc にそれぞれ溶解させた。そこに LDH を 0.1~20 mg/100mL の濃度となるよう添加した。作成した原料を表 1 の条件で紡糸した。紡糸には、電界紡糸装置 (NEX-101, MECC) を用い、コレクタ上に設置したアルミホイルにナノファイバーを集積させ、ES 膜を作製した。ES 膜は、外観、走査型電子顕微鏡 (SEM ;

JSM-6610, JEOL)、エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (EDS ; JEOL)、赤外分光法、XRD 測定により、ナノファイバーへの LDH の複合化について評価した。

3. 結果および考察

原料溶液に LDH を添加し紡糸を行った結果、PVA、PMMA のいずれを原料とした場合でも、薄膜状の堆積物が作製できることが確認できた。これらの薄膜について XRD 測定を行った。ハイドロタルサイトの結晶が取り込まれている場合、 11° 、 22° 付近に (003) 面および (006) 面に由来する特徴的なピークが観察されるが、これらのピークを認めることができなかった。次いで、SEM 観察を行った。結果を図 1 に示す。図 1 から原料ポリマーから微細繊維からなる ES 膜が作製できていることが確認できる。しかし、これらの繊維中に LDH の結晶に特徴的な六角板状の結晶を認めることはできなかった。また、LDH の一種であるハイドロタルサイトは、組成式 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で示されるが、EDS 分析で確認した結果、Mg および Al に由来するピークも確認することはできなかった。以上の結果から、シリンジから LDH が押し出されていない、あるいは原料ポリマー溶液に LDH が溶解している可能性が考えるため、これらの諸条件について、さらなる検討が必要であることが分かった。

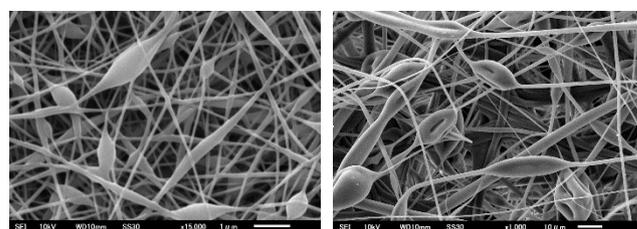


図 1 LDH を 10mg 添加し作製した ES 膜の SEM 写真 (左 : PVA、右 : PMMA)

表 1 電界紡糸条件

原料ポリマー	押出量 (ml/hr)	印加電圧 (kV)	紡糸距離 (mm)
PVA	0.5	30	150
PMMA	1.0	25	150

- 1) R. Allmann, *Acta Cryst.*, **B24**, 972 (1968).
- 2) H. F. W. Taylor, *Mineral. Mag.*, **39**, 377 (1973).
- 3) W. J. Morton, US Patent 705,691, 1902.
- 4) A. Formhals, US Patent 1,975,504, 1934.

1. 緒言

層状複水酸化物 (LDH) は、粘土化合物の一種であり、その一般式は $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]$ で示される。金属水酸化物が規則的に積層した基本層は、2価金属の一部が3価金属に置き換わっているため正に帯電しており、電気的中性を保つために層間には陰イオンや水分子が中間層として挟まれた構造をしている。層間の陰イオンは他の陰イオンと交換可能であり、この高いイオン交換能を利用して環境浄化材料やドラッグデリバリー材などとして幅広く研究が進められている。EDTAなどに代表されるキレート作用を示す化合物の一部は、比色分析用の試薬として幅広く利用されている。このような材料をLDHと複合化できればイオン検知用素材として、様々な分野に適用可能となる。本研究では、水中や土壌中のホウ素を検知することのできる材料の創製を目的として、ホウ素の定量¹⁾に使用できる比蛍光試薬であるクロモトロープ酸 (CTA) をLDHの層間に挿入した固体材料を作製し、その評価を行った。

2. 実験

Mg/Al=3の炭酸イオン型Mg-Al系LDH(CO₃²⁻LDH)を0.5g、メタノール250mLを三口フラスコに入れ、攪拌することでLDH粉末を均一に分散させた。窒素流通下で酢酸(CH₃COOH)をLDHの陰イオン交換容量に対して150% (% vs AEC、以下 vs AECは省略)を加えて酢酸イオン型LDH(AcO LDH)を合成した。続けてクロモトロープ酸(Disodium Chromotropate Dihydrate(CTA))をイオン交換容量に対して0.1~150%の割合で加え、20時間攪拌することでCTA(0.1~150)/LDH複合体を合成した。その後、真空乾燥することでCTA(0.1~150)/LDH複合体粉末を得た。複合体の評価は、X線回折測定装置(XRD; MiniFlex 600 with D/teX Ultra 2, Rigaku)、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR; FT/IR-4100, JASCO)により行った。また、複合体のホウ素検知能については、3次元蛍光

スペクトル(EEM; FP-8500, JASCO)により評価した。

3. 結果および考察

CO₃²⁻LDHおよびCTA(0.1~150)/LDH複合体のXRD測定を行った結果、CO₃²⁻LDHの(003)面に相当する11°付近のピークがCTA(0.1~150)/LDHでは低角側にシフトしたことが確認できた。このときCTAの添加量にほとんど関係なくd₀₀₃は0.78nmから1.1nm程度まで増加した。これはLDHの層間にCTAが挿入され層間の拡張が起きたことを意味しており、目的とする複合体が作製できたと考えられる。

CTA(0.1)/LDHに対してホウ酸水溶液20μLを添加し、3次元蛍光(EEM)スペクトルを測定した。結果を図1に示す。複合体へのホウ酸水溶液を添加後、励起および蛍光スペクトルの極大波長はそれぞれ320nm、398nmであった。Lapidらはクロモトロープ酸のホウ酸錯体の励起および蛍光スペクトルの極大波長が313nm、380nmであることを報告しており²⁾、ホウ酸水溶液を添加後に認められた極大波長と概ね一致した。CTA(0.1)/LDH複合体において、ホウ酸水溶液の添加による蛍光強度の増強が認められることから、CTA/LDH複合体は溶存ホウ素を検出することが可能であることが分かった。

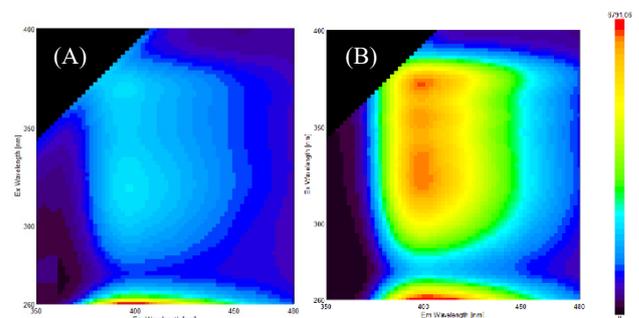


図1 ホウ酸水溶液を添加する前後のCTA(0.1)/LDHのEEMスペクトル (A) 添加前、(B) 添加後

1) 本水ら, 分析化学, p.458 (1983)

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

における水素結合の観察

物質工学専攻科 1 年 高橋琳士
(指導教員：田中晋)

1. 緒言

2 価の有機酸であるクロラニル酸 (以下 ChA と記す) は、ふたつのヒドロキシ基が六員環の対称位置にあることから、多様な塩基と水素結合によって安定した結晶を形成することが知られている。この水素結合を介した酸-塩基間におけるプロトンの移動は、酵素反応などの生命現象を始め多様な反応機構において重要な役割を担っている。ChA と塩基におけるプロトン移動は、これらの反応機構を解明するために単純化したモデル化合物として研究対象とされてきた¹⁾。これまでにピリジン類、アミン類との水素結合について核四重極共鳴 (NQR) などを用いた報告がある。

通常、分子運動性を評価するには固体核磁気共鳴 (NMR) を用いた緩和時間や高分解能固体 NMR スペクトルの測定などが有用とされているが、水素結合している ¹H 核は緩和時間が非常に長く、得られる信号も弱く測定が困難である。一方、NQR は、共鳴周波数の温度変化から鋭敏に水素結合の動的変化を読み取ることができる²⁾。NQR は、磁場がない状態で既にエネルギー準位が分裂している核四極子 (¹⁴N, ³⁵Cl 核など) を対象とした測定方法で、比較的安価に装置を導入できる点も利点である。

本研究では、報告例の見られない 2-エチルイミダゾール-クロラニル酸塩 (2EtIm-ChA) の水素結合について NQR による測定を試みた。

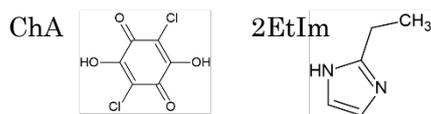


図 1. ChA と 2EtIm の構造式

2. 実験

2EtIm-ChA は、ChA と 2EtIm をメタノール中で等モル量混合、4 時間攪拌し、沈殿物を濾別して塩化カルシウム共存下の減圧したデシケータ内で 3 日間乾燥させて得た。さらにアセトニトリルに溶解し、

不溶物を濾別した後、溶媒を減圧留去した。この合成物、およびその原料について TG、DSC、XRD、³⁵Cl NQR、¹H NMR 測定などを行った。

3. 結果および考察

XRD 測定の結果、2EtIm-ChA では $2\theta = 5\text{--}10^\circ$ のピークをはじめ、原料の 2EtIm と ChA に見られない新たなピークが出現するとともに原料のピークがほとんど見られないことから、新たな結晶構造を形成したことが確認できた(図 2)。

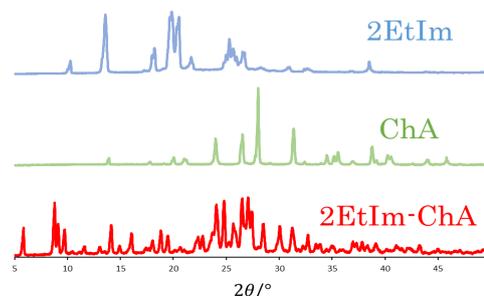


図 2. 2EtIm-ChA などの XRD パターン

DSC 測定でも、2EtIm-ChA では、原料で見られた熱吸収は非常に小さくなり、特に室温付近の 2EtIm の融解による熱吸収が見られないことから、2EtIm と ChA が塩を形成していることが伺えた(図 3)。以下、詳細については当日発表する。

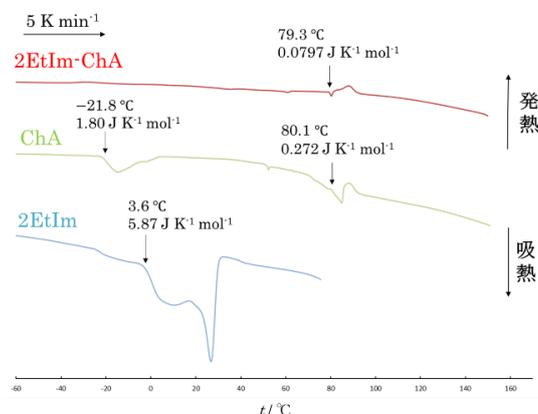


図 3. 2EtIm-ChA などの DSC 曲線

1) T. Asaji *et al.*, *Thermochim Acta*, **532**, 176(2012).

2) T. Nihei *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 7(2000).

1. 緒言

近年、全固体電池の難燃性で安全な固体電解質材料として「有機柔軟性イオン結晶(以下 OIPC と記す)」が盛んに研究されている。OIPC は、主に球状のイオンによって構成される固体と液体の中間的な性質を持つ中間相のひとつである。イオンの重心は格子点上に位置して、外観は固体状態にあるが、イオンは等方的に回転運動し、同時に格子欠陥を伝って三次元方向に自己拡散するといった液体的な性質ももつ。そのため外形を長時間保つことができず、可塑性を示す。

OIPC の一種には、棒状のイオンから形成される有機 rotator イオン結晶(以下 OIRC と記す)がある。OIRC が形成する固液中間相の rotator 相は、イオン重心位置に秩序がある点やイオンが回転、拡散運動をしている点は OIPC と共通であるが、イオンが棒状であるため、回転運動はイオン長軸周りの一軸回転運動となる。また、棒状イオンがラメラ型の二重のラメラ型層状構造を形成するため、イオンの拡散がその層に沿った二次元的なものになる傾向がある。代表的な OIRC にアルキルアンモニウム塩、アルキルホスホニウム塩などがあるが、OIPC に比べると、それらの応用的な研究は進んでいない。その要因のひとつに、rotator 相が室温よりも高い温度域で形成され、室温付近での利用が困難なことにある。例えば、塩化ドデシルアンモニウムの rotator 相は、72–183°C で形成される。これは、アルキル鎖が長く分子量が大きいことに加え、イオン結合の結合力が強いことに起因する。

そこで、本研究では、よりイオン結合の力が弱いイオンの組み合わせを用いて、室温付近を含むより広い温度域で rotator 相を形成する OIRP の探索を目的とした。OIPC においては、ビス(フルオロスルホニル)イミド(以下 FSI と記す)やビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(TFSI)など多様なイオンを組み合わせた化合物に関する知見が蓄積されているが、OIRP については、これらの情報が不足していることから、本研究に取組むこととした。ここでは、ドデシルトリメチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル)

イミド([DTA][FSI])について報告する。

2. 実験

[DTA][FSI]は、塩化ドデシルトリメチルアンモニウムとリチウムビス(フルオロスルホニル)イミドをモル比 1 : 1 となるようにそれぞれ水溶液とした後、混合し、得られた固形物を汙別して粗結晶として得た。粗結晶は、アセトン : 水混合溶液を用いて再結晶を行い、五酸化ニリン共存下の減圧デシケーター内で乾燥させた。この試料について DSC、XRD、 ^1H NMR M_2 、交流インピーダンスなどの測定を行った。

3. 結果および考察

[DTA][FSI]の DSC 測定では、48°C 付近に熱吸収が見られ(図 1)、肉眼観察から、これが融解によるものであることを確認した。融解エントロピー変化が $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 以下であれば、融点直下で固液中間相が形成されていると言えるが、ここでは $58.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とやや大きな値であった。

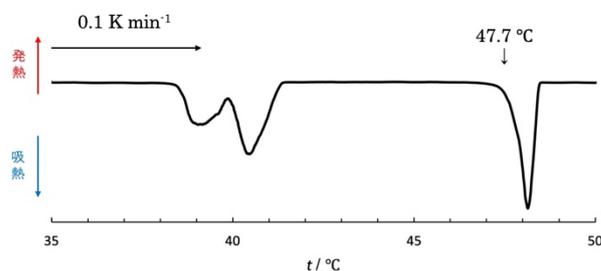


図 1. [DTA][FSI]の DSC 曲線

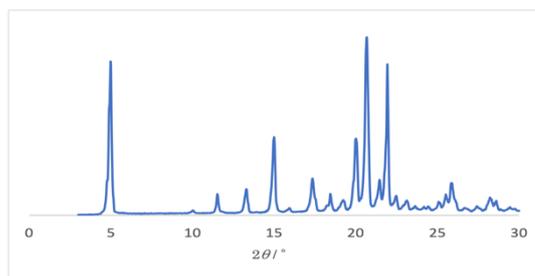


図 1. [DTA][FSI]の粉末 XRD の結果

室温における XRD 測定では、 $2\theta = 5^\circ$ と 20° 前後にシャープなピークが見られイオンが重心位置に位置することが確認できた。NMR を用いた分子運動に関する観測結果など詳細は当日報告する。

ペーパー分析デバイスを用いた亜硝酸イオンの 簡易分析法の開発

物質工学専攻 1年 有松直人
(指導教員：礪山美華)

1. 緒言

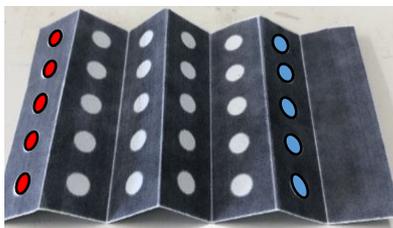
環境水中の亜硝酸イオンは不安定であり、試料採取後は速やかに分析することが望ましい。持ち運びや廃棄が容易な紙を基板とした分析デバイスを用いることにより現地で迅速に亜硝酸イオンを定量することを目指す。本研究では、紙に作製した流路を反応場とした、分析デバイス(μPAD)を用いて簡易分析法の開発を試みた。開発したデバイスを用いて亜硝酸イオンの検量線を作成し、定量可能な範囲を確認した。

また、硝酸イオン共存下でも検量線を作成し、亜硝酸イオン検出への影響について調査した。

2. 実験

2-1. 分析デバイスの作製

流路を PowerPoint にて設計し、Xerox 製プリンター ColorQube8580N を用いて疎水性のインクで親水性の紙(Whatman 1 CHR CHROMATOGRAPHY PAPER)にパターンニングを施すことでインクのない白い部分のみサンプルが流れていく分析デバイスを作製した。図1のように蛇腹状に重ね合わせ折り畳み、呈色部が底部、導入部が上部となる垂直方向に流れる流路を作製した。



● :呈色部 ● :導入部

図1 デバイスデザイン

2-2. 検量線の作成

亜硝酸イオンはグリース試薬との呈色反応によって検出した。作製した μPAD の呈色部にグリース試薬 2 μL を滴下し、蛇腹状に折った後、セロハンテープで固定し、サンプル(亜硝酸と硝酸の混合溶液、

亜硝酸溶液) 40 μL を 5 つの導入部にそれぞれ滴下した。その後、スライドガラスで上下から挟んで全体を固定した。サンプル滴下 30 分後、Canon 製スキャナー Canoscan LiDE400 で呈色部をスキャンした。Image J を用い、スキャンしたデータの画像解析を行い、呈色強度を Green 値で数値化し、吸光度を算出して検量線を作成した。

3. 結果および考察

亜硝酸と硝酸の混合溶液、亜硝酸溶液の吸光度を図2に示す。

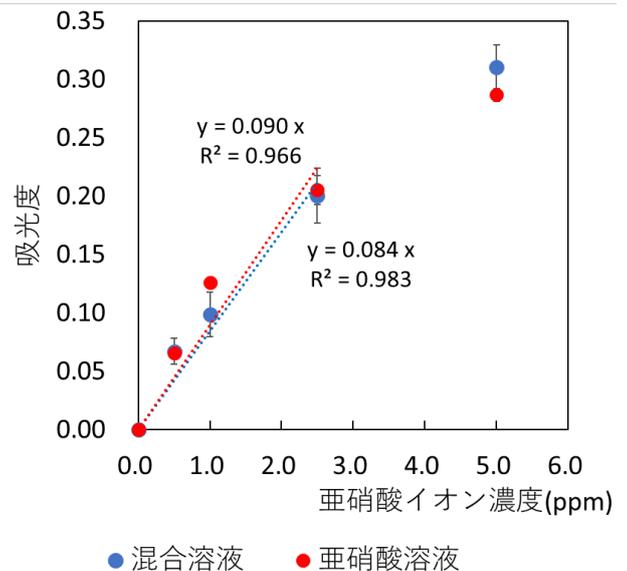


図2 亜硝酸イオンの検量線(0 ppm~5 ppm)

図2より検量線の傾きが同程度であることから、同一試料中に硝酸イオンが含まれていても亜硝酸イオンの検出にはほとんど影響を及ぼさないことがわかった。

どちらのサンプルでも、0~2.5 ppm の範囲で直線性が得られた。

1)有松直人, 2022年物質工学科卒業研究論文

2)山田健太郎ほか(2014)「紙基板マイクロ流体分析デバイス」

出芽酵母におけるミトコンドリアの 融合・分裂とチューブリンの関係

物質工学専攻1年 山瀬優日
(指導教員：村田和加恵)

1. 緒言

微小管は、真核生物の主要な細胞骨格の一つで、細胞の形態維持や変化、細胞分裂など、多様な細胞機能に重要な役割を果たしており、 α -tubulin と β -tubulin が結合した二量体で、微小管の両端で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さまざまな細胞機能に関与する多機能なオルガネラである²⁾。ミトコンドリアの形態制御異常が、神経変性疾患や代謝疾患、老化などに関与することが知られている³⁾。これらの身近な疾患に関与することから、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つつある⁴⁾。しかし、ミトコンドリアの融合・分裂について微小管との関係についての研究報告数は少ない。そこで、本研究では微小管の重合阻害剤を用いて、微小管の重合がミトコンドリアの融合・分裂にどのような影響を及ぼすのか調べることを目的として実験を行った。

本研究では微小管重合阻害剤である thiabendazole (TBZ) および微小管安定化剤である nordihydroguaiaretic acid (NDGA) 添加細胞において蛍光顕微鏡観察を行い、微小管重合がミトコンドリアの形態にどのような影響を与えるか観察を行った。また、TBZ および、NDGA 添加細胞を用いて RT-PCR を行い、ミトコンドリアおよび微小管関連遺伝子の転写量について調べた。

2. 実験

2-1. 蛍光顕微鏡観察

Saccharomyces cerevisiae のミトコンドリア GFP 株である Cox4-GFP 株と微小管 GFP 株である Tub1-GFP 株を用いて、5 mL YPD 液体培地で 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 YPD 液体培地 5 mL へ添加し、TBZ 200 μ g/mL、NDGA 125 μ g/mL の濃度で添加した培養液で 5 時間振盪培養を行い、蛍光顕微鏡観察を行った。

2-2. RT-PCR

S. cerevisiae Cox4-GFP 株を上記と同じ条件で前培養を行い、control、TBZ 200 μ g/mL、NDGA 125 μ g/mL を添加したもので本培養を行った。次に RNA 抽出キット(Qiagen)を用いて cDNA 合成を行った。PCR 反応の組成液に微小管関連遺伝子(*TUB1*, *TUB2*, *TUB4*) および、ミトコンドリア関連遺伝子 (*OXA1*, *RSM10*, *AIM24*, *COXA*) のプライマー、解糖系に関与する遺伝子で Positive control として用いた *TDH1* のプライマーおよび cDNA をそれぞれ加え、PCR 反応を行った。その後電気泳動を行い、Gel Red で染色したゲルを撮影し、ImageJ を用いてバンドの定量を行った。

3. 結果および考察

蛍光顕微鏡観察は全細胞数を母数として、それぞれのミトコンドリア形態の割合を求めた。NDGA 添加細胞のミトコンドリアは control とは異なるモヤ状の形態が観察され、微小管は伸長している細胞および、伸長はしていないが配向が正常な細胞が多く観察された。一方、TBZ 添加細胞のミトコンドリアの局在は点状のものが多く観察され、微小管の局在は点状で伸長阻害や配向異常が観察された。蛍光顕微鏡観察において、微小管重合脱重合阻害剤を添加した Cox4-GFP 細胞において強い蛍光が観察されたため、ミトコンドリア関連遺伝子の転写量に影響があるのではないかと考え、RT-PCR を行った。その結果、control よりも TBZ を添加した細胞においてミトコンドリア関連遺伝子の転写量の増加が見られた。ミトコンドリアは糖が少ない状況下で増加することが知られている。このことから、微小管重合阻害剤を添加したことによるミトコンドリアの機能不全によってミトコンドリアの転写量を増やし、数で補っているのではないかと考えられる。

1) 林 郁子 生化学 Vol80, No6, pp521~530 (2008).

2) 伴 匡人ほか 化学と生物 vol53, No1, pp27-33 (2015).

合法！ほろ酔いスイートポテトを作ろう

物質工学科5年 細田 めい子
(指導教員：青木 薫)

1. 緒言

日本の伝統的なお酒に芋焼酎があり、サツマイモと麴で糖化と発酵を同時に行う並行複発酵と呼ばれる醸造技術で作られている。この方法ではまずサツマイモのでんぷんが麴によって糖化されて糖分ができる。それが酵母の力で発酵しアルコールになる。今回の実験ではこのアルコール発酵を途中で止めることで糖分を残したまま美味しいものができるのではないかを考えた。また、焼酎と芋の相性を調べることで新しいスイーツの開拓も行う。

タイトルにある合法という部分だが、酒税法では酒類とは「アルコール度数1%以上の飲料」とされている。¹⁾そのためスイートポテトにアルコール分が含まれていても飲料ではないので飲酒にならず、誰でも楽しむことができる。そんな芋焼酎風のスイートポテトをつくると面白いのではないかと考え今回の実験を行った。

2. 実験

2-1 芋の糖化と発酵

芋焼酎は糖化と発酵を同時に行うが、今回の実験では甘さを残したいのでまずはサツマイモと麴を使って芋の糖化を行い、それを酵母で発酵させた。サツマイモ 200g と米麴 100g、水 200g を混ぜ合わせて炊飯器の保温機能で 60℃程度十時間以上の保温を行った。

2-2 芋と焼酎の相性の検証

サツマイモ 200g を茹で、マッシャーでつぶし茹で上がった芋に 10%ほどの砂糖を加えて裏ごしをした芋餡を作り、それに何%かの焼酎を混ぜて試食を行った。またできたものをパン、チョコレート、餅など相性のよさそうなものと組み合わせそれも試食した。

3. 結果および考察

2-1の糖化の段階で芋は図1から図2のようになった。ここで試食と糖度の測定を行ったところ、糖化を行う前は8度だった糖度が23度になり市販の甘酒程度になった。しかし数値では高い糖度だが実際

食べてみるとほんのり甘い程度だった。それと麴のにおいとサツマイモのにおいが合わさりかなり強い匂いになっておりあまりおいしいとは言えなかった。



図1：混ぜた直後の様子 図2：糖化後の様子

そのため、当初の発酵により自然の甘さを使ってアルコール入りのお菓子を作ることから芋と焼酎を混ぜて美味しく食べられるレシピや割合を探すことを重点的に行った。

芋と焼酎の相性は意外にもよく、私はあまり焼酎が得意ではないが美味しく食べることが出来た。アルコールの割合が1%から10%になるよう焼酎を芋餡に混ぜ、それぞれの試食を行ったが、5%までは酒の香りと芋の甘さの相性が良くお互いを引き立てあったおいしさだったが、7%以上になってくると酒臭さが目立ってきてそれが固形ということもあり食べづらかった。5%が味もよくアルコール分もほどよいと思ったのでそれでほかの食材と組み合わせる実験も行った。

まずパンの спреッドとしてバターを塗ったトーストに塗ってみた。バターとの相性がよく、餡がトーストの熱で暖まり美味しかった。パンとも相性は悪くなかった。次に餅に餡を包んで食べてみたが、アルコールが邪魔をしてあまりおいしくなかった。



最後に丸めた餡にダークチョコレートつけたものだがこれが一番おいしく、商品化の可能性を感じた。

図3：芋餡チョコレート

1) 酒税法第2条第1項