

微量分析のトータルダウンサイジングと阿武隈河川水の迅速分析

高貝慶隆, 奥信由佳 (福島大学・共生システム理工学類)

1. はじめに

目に見えない化学物質から多くの市民の生命・安全を守るため、環境モニタリングによる迅速な情報入手は必要不可欠である。そのためには、信頼できる測定法によって、絶えず変動する環境をすばやく分析・評価しなければならない。本研究の目的は、独自に提案している高速・高倍率濃縮システムによって、環境中に存在する微量な変異原性物質(多環芳香族化合物【PAH】)を迅速かつ精確に計測する手段を開発し、阿武隈川の分析へと応用することが目的である。

高倍率濃縮技術は分析感度を飛躍的に向上させることができる。この前段濃縮法には様々な濃縮分離法があるが、とりわけ固相抽出法、溶媒抽出法は広く用いられている。しかし、固相抽出法や溶媒抽出法における濃縮倍率は最大で数百倍[L → mL]であるため、環境分析では、更なる濃縮が求められている。これらを踏まえ昨年までの研究では、特に、従来法の濃縮後の体積(ミリリットルレベル)と分析機器の注入量(マイクロリットルレベル)の差から生じる感度的なロスを防ぐため、水溶性有機溶媒からの相分離現象を利用した微小体積への濃縮方法(均一液液抽出法)を開発した。この濃縮方法を用いて、変異原物質であり、発癌促進性を示す多環芳香族化合物(PAHs)を分析した結果、Sub ppq 以下の濃度レベルを検出・定量できた。

本年度は、これらのシステムを活用して、更なる効率化を目指した。

近年、分析化学において、特に、10 mL レベルの少量サンプルを効率的に濃縮し、分析操作の迅速化することが望まれている。とりわけ、環境ホルモンの

公定分析法は、1 L の試料水とエバポレーターを用いる分析操作であるため、多くの時間と労力が費やされていた。本研究は、試料水の少量化(ダウンサイジング)を進め、試料水 10 mL からの微量分析と分析操作時間の短縮を試みた。

2. 今回構築した分析システム

本分析システムの概要は、昨年と同様、試料体積スケールの異なる2種類の濃縮分離システム、すなわち、コットン固相抽出(青綿法)と均一液液抽出法を融合したものを、最終的にクロマトグラフ(HPLC)に注入する方法である。しかしながら、昨年のシステムと異なる新しい点は、①試料水 10 mL をシリンジにより濃縮する点、②均一液液抽出法において、フルオラス溶媒を使用して濃縮した点である。これによって、試料量をダウンサイジングし、少量からの連続する濃縮により新しい分析プロセスを構築した(図1)。

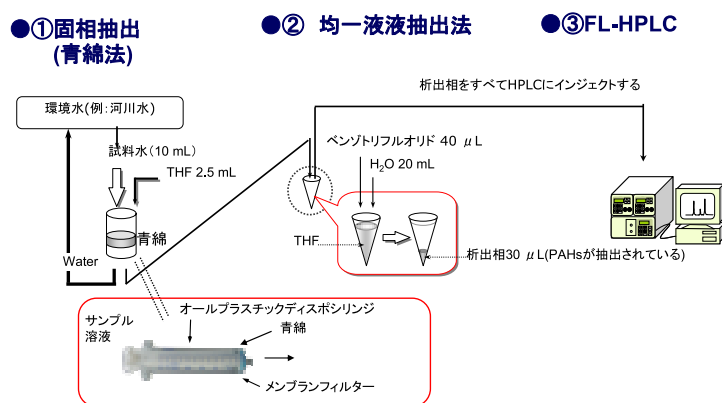


図1 ダウンサイジング型分析システムの概要

3. 実験

(a) 装置

高速液体クロマトグラフは日立ハイテック製 L-2000 型に同社製蛍光検出器 L-2400 型を装備した。カラムは東ソー製 ODS-120A (4.6 mm × 250 mm)を用いた。

蛍光光度計は日立製 F-4500 形分光蛍光光度計を用いた。pH メーターは堀場製 pH METER F-22, メンブランフィルターは MILLIPORE 製(0.1 ~ 5.0 μm)を用いた。水は蒸留水精製装置(島津製 SWAC-500)により精製したものを使用した。

(b) 試薬

6 種類の PAHs[ベンゾ(a)ピレン: BaP, ベンゾ(e)ピレン: BeP, ベンズ(a)アントラセン: BaA, ジベンズ(a,c)アントラセン: DacA, ジベンズ(a,h)アントラセン: DahA]は関東化学から購入した。それぞれをアセトンに溶解し $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 溶液を調製する。これを標準原液とし、冷暗所にて $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下で保存した。標準溶液は標準原液をその都度希釈して使用した。

固相抽出では捕集担体として、青綿⁹⁾を用いた。青綿は銅フタロシアニン-トリスルホン酸(Cpt)をセルロースに共有結合させたものである。青綿は、早津らの方法に準拠し、合成した。まず脱脂綿を炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム水溶液に漬け、C.I.Reactive Blue 21 と $30 \text{ }^\circ\text{C}$ で 35 分間反応させる。その後、 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ で 60 分反応させ、DMSO、メタノール-アンモニア(50 : 1 v/v)溶液、メタノール、水で洗浄したものを使用した。テトラヒドロフラン (THF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、アセトン、メタノール、アンモニアは関東化学から購入した。その他の試薬は断りのない限り、市販の特級試薬をそのまま使用した。

シリンジを用いた固相抽出: 青綿 0.1 g をメンブランフィルターに包み、10 mL のディスプレイブルシリンジに充填する。シリンジのピストンによって十分に圧縮させたものを使用した。また、青綿は完全に乾燥したものを使用した。

(c) 実験操作

青綿 0.1 g を充填したシリンジを用いて、PAHs を含む水溶液 10 mL を十分に通過させる。その後、十分に水を切り、THF 2.5 mL で PAHs を溶離させる。溶出液にヘンゾトリフルオリド 40 μL を添加し、水を 20 mL 加え相分離を行なう(2000 rpm, 2 分間)。析出した液体析出相 30 μL をマイクロシリンジで分取し、これを

直接、HPLC にインジェクトした。蛍光検出(励起波長: 290 nm, 蛍光波長: 400 nm)を行なった。HPLC 装置での測定条件は次の通りである。流量: 1.0 mL/min, 溶離液: メタノール, アセトニトリル, 水の混合溶液(組成; 45 : 45 : 10)で測定を行なった。

4. 結果と考察

青綿法について

本研究において、固相抽出法の担体として青綿¹⁾を用いた。青綿は銅フタロシアニン-トリスルホン酸(Cpt)をセルロースに共有結合させたもの(図2)で、多環性平面化合物を選択的に吸着することが知られている¹⁻³⁾。

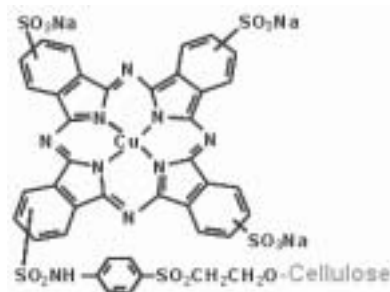


図2 青綿の構造

実験における諸条件の多くは、昨年の報告書を参考にして頂きたい。本研究では、昨年度まで行っていた吸着方法と新しく導入したシリンジによる濃縮方法との吸着率の違いを検討した。吸着操作の概要図を図3に示す。

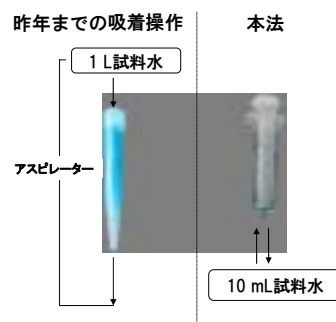


図3 青綿固相抽出における吸着操作図

本研究では、少量のサンプルを濃縮するため、ディスプレイブルシリンジに青綿を導入することを試みた。吸着率を表1に示す。

表 1 青綿固相抽出による吸着率

	吸着率, % (RSD, %)	
	既報	本法
ピレン	87.6	98.5 (2.4)
ベンゾ(a)アントラセン	43.9	99.4 (3.6)
ベンゾ(e)ピレン	73.7	94.7 (4.5)
ベンゾ(a)ピレン	97.6	98.2 (4.8)
ジベンゾ(a,c)アントラセン	60.0	97.3 (4.7)
ジベンゾ(a,h)アントラセン	75.6	100 (5.1)

実験条件: [PAHs]_T = 1µg/L, 青綿;0.1 g

その結果, すべてのPAHsに吸着率の改善が見られた。これは, シリンジを用いたことにより, 試料水と青綿との接触が増え, 昨年度までの報告よりも吸着率が増加したものと考えられる。脱離率については, 昨年までと同様に, 100 %であった。脱離は 2.5 mL の THF を用いて行った。

フルオラス溶媒を用いる均一液液抽出法

本研究における新しい試みの一つが, このフルオラス溶媒による均一液液抽出法である(図 4)。

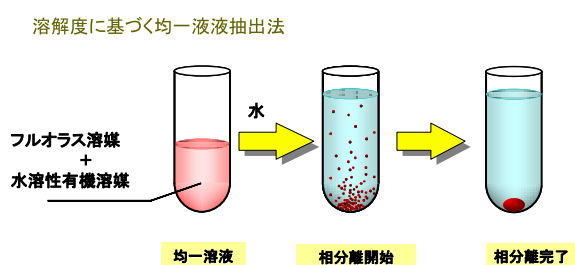


図 4 フルオラス溶媒を利用した均一液液抽出法

昨年までは, 微量のクロロホルムを含む水溶性有機溶媒に水を添加することで不溶性の液体析出相が形成される相分離現象を利用してPAHsを抽出した。結果的には, PAHsを100%抽出したが, 添加したクロロホルムの量に対して, 析出相として回収されるクロロホルムの量が少なく, グリーンケミストリーの観点から, 更に効率的な抽出法が求められた。また, PAHs 以外の他の物質に応用した場合, 液液分配が妨げられる分析化学的なデメリットが考えられた。そのため, 今回は, 水への溶解度が極端に低いフルオラス溶媒を用いての相分離現象と PAHs の抽出を試みた。

2 種類のフルオラス溶媒(非水溶性有機溶媒)(ベンゾトリフルオリド, ペルフルオロメチルシクロヘキサン)と 10 種類の水溶性有機溶媒(1,4-ジオキサン, THF, 酢酸, アセトニトリル, ピリジン, DMF, DMSO, アセトン, メタノール, エタノール)とを組み合わせることで相分離を検討した。その結果, 組み合わせにおいて相分離が確認された。昨年度までと同様に, 青綿から PAHs を溶離させるために使用する THF を水溶性有機溶媒として使用した。非水溶性有機溶媒には, ベンゾトリフルオリドを用いて検討した。

この相分離現象において, 形成される析出相体積は予め添加する微量のフルオラス溶媒の量に比例した。更に, この析出相はµL レベルで体積の制御が可能であった(最小体積: 2 µL)。これは, 濃縮後の析出相を HPLC のインジェクト量であるちょうど 20~30 µL に設定することができ, 濃縮試料を全てインジェクトすることができる。

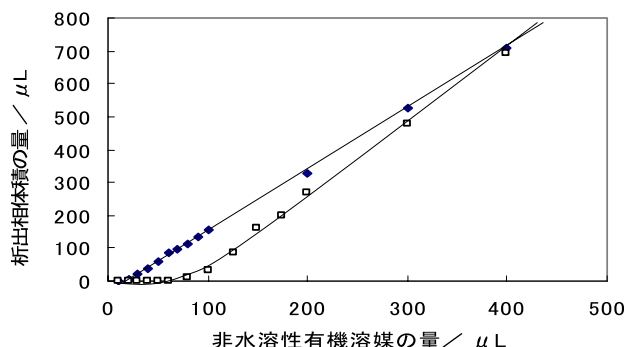


図 5 添加した非水溶性有機溶媒量と析出相体積の関係, ◆; ベンゾトリフルオリド, □;クロロホルム

本相分離現象では, THF-ベンゾトリフルオリド-水の三種類の溶媒を使用しているため, 当然のことながら得られる析出相もこの3種類の溶媒で構成されていると考えるのが妥当である。析出相の組成比をカールフィッシャー水分計および GC-TCD によって決定した。その結果, 混合比が THF = 4.5 mL, ベンゾトリフルオリド = 0.1 mL, 水 = 40.5 mL のとき, 析出相の組成は, THF : ベンゾトリフルオリド : 水 = 20.0 : 79.5 : 0.5 であった。また, あらかじめ添加するフルオラス溶媒は, 析出相として 100 % 回収されることがわかった。一方で, 昨年までのクロロホルム系では, 66.3 % の回収率で

あった。

一方で、添加する水の量によって、析出相内の組成比がどのように変化するかを検討した(図 6)。その結果、水を多く添加するにつれ、析出相内のベンゾトリフルオドの割合が増加することが分かった。水分量に関しては、水を添加したにもかかわらず、水分量は少ないことが分かった。

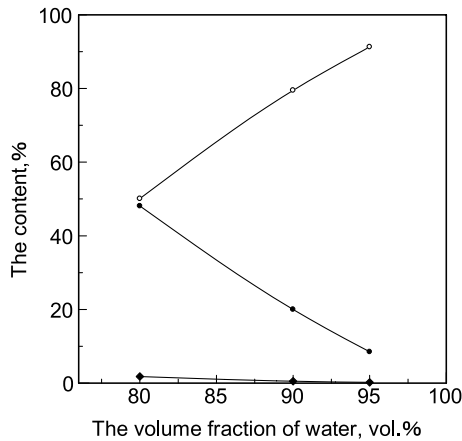


図 6 析出相内の組成比の変動

●:ベンゾトリフルオド, ○:THF, ◆:水

また、この相分離現象に温度刺激を与えた。その結果、得られる析出相体積にはほとんど変化が見られなかった(表 2)。

表 2 相分離における温度の影響

温度	析出相体積 / μL	RSD, % (n=5)
5 °C	94.4	2.8
25 °C	96.7	3.1

この相分離現象によって PAHs を抽出した結果、6 種類の PAHs 全てを 100 %で抽出した(RSD: 1.5 ~ 9.4 %)。

FL-HPLC による PAHs の定量

得られたクロマトグラムを図 7 に示す。

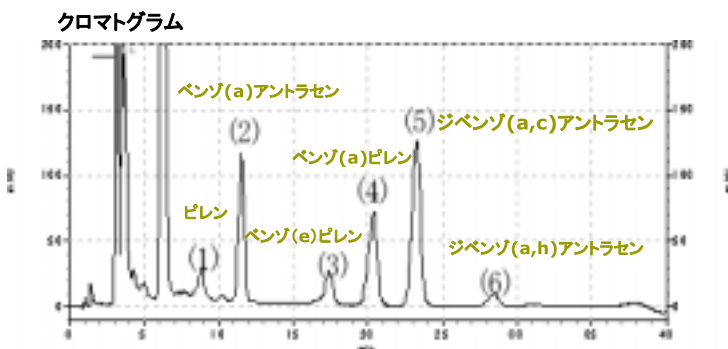


図 7 FL-HPLC によるクロマトグラム

検出限界, 定量範囲は表 3 に示すとおりであった。

表 3 検出限界値, 及び定量範囲

PAHs	定量範囲 / mol L^{-1}	RSD ^a (n=6), %	% 検出限界 / mol L^{-1}
ピレン	9.9×10^{-11} - 2.5×10^{-8}	2.4	6.6×10^{-10}
ベンゾ(a)アントラセン	7.9×10^{-11} - 2.0×10^{-8}	3.6	8.4×10^{-12}
ベンゾ(e)ピレン	7.9×10^{-11} - 2.0×10^{-8}	4.5	2.9×10^{-11}
ベンゾ(a)ピレン	8.8×10^{-11} - 2.2×10^{-8}	4.8	8.1×10^{-11}
ジベンゾ(a,c)アントラセン	7.2×10^{-11} - 1.8×10^{-8}	4.7	1.1×10^{-11}
ジベンゾ(a,h)アントラセン	7.2×10^{-11} - 1.8×10^{-8}	5.1	4.6×10^{-11}

^a: [PAHs]_T=5ppb

これらの結果から、これまで 10 時間以上かかっていた前処理時間を 15 分間に短縮することができた。また、環境省が目標検出下限値とする 25 ppt をクリアすることも出来た。本法によって、分析操作時間を短縮できたことは、限られた時間内で多地点・多検体を効率的に分析することができることにつながる。

参考文献

1. H.Hayatsu, YAKUGAKU ZASSHI, 120, 534-547 (2000).
2. H.Hayatsu, "Advances in Mutagenesis Research", vol.1, ed. by G.Obe, Springer-Verlag, Berlin, pp.1-26 (1990).
3. H.Hayatsu, J. Chromatogr. A, 597, 37 (1992).

油脂含有廃水の微生物処理技術の開発

杉森 大助(福島大学・共生システム理工学類)

1. はじめに

食品加工工場やレストランなどの廃水には、多量の油脂が含まれている。これら油脂はグリーストラップと呼ばれる廃水設備で油水分離させることにより、廃水中から除去されている。このグリーストラップでは当然であるが油脂分が蓄積することになり、この油脂を定期的に除去処分する必要が生じる。一般的に、業者委託により除去処分をしており、そのためのコストも発生する。さらに、蓄積油脂の腐敗による悪臭の発生、グリーストラップで分離されなかった油脂が河川や下水に流入して水質汚染を引き起こすといった重大な問題もある。そのため、近年では微生物製剤を用いた油脂含有廃水処理法が注目されている。しかしながら、既存の微生物製剤は低温下において動物性油脂に対する分解能力が低いといった多くの技術的課題がある。そこで本研究では、グリーストラップで効果を発揮する油脂分解微生物の開発を目的とした。本報告では、低温、低窒素、リン濃度において動植物性油脂に対して高い分解能力を有し、かつ保存安定性の高い油脂分解複合微生物を見出したので報告する。

2. 実験方法, 結果, 考察

2. 1 複合微生物の探索

様々な場所から採取した土壌等の試料を加熱処理した後、混合油脂（サラダ油，ラード，牛脂の等量混合）を炭素源とした貧栄養無機培地を用いて 20°C にて集積培養を行った。微生物の生育が認められた試料について微生物の純粋分離を行わず、複合状態として保存した。土壌等サンプル 91

試料から 33 種の複合微生物を獲得した。これらの油脂分解率を測定した結果、当研究室開発油脂分解菌 *Acinetobacter* sp. S0D-1 株の分解率¹⁾を上回る複合微生物が 4 種得られた（表 1）。

表1 複合微生物の油脂分解率

複合微生物名	24-h分解率 (%) ¹
No. 195	19.8±6.8
No. 341	15.8±1.2
No. 323	9.5±4.6
No. 310	6.0±5.8
No. 417	1.4±1.3

¹⁾ 3000 ppm油脂(サラダ油/ラード/牛脂, 1:1, w/w)に対する 20°C, 24 時間処理における分解率(n=3)

複合微生物 No. 341 を枢軸としてこれら複合微生物をさらに組み合わせた混合培養についても試験を行った結果、複合微生物 No. 341 の分解能力を上回る結果が得られなかった。そこで本研究では、複合微生物 No. 341 を選抜し、その油脂分解特性などを調べることにした。

2. 2 複合微生物の菌叢解析

複合微生物 No. 341 を構成する微生物の解析を行ったところ、2種類の酵母からなることが判明した。

これら酵母の分類学上の生理性状試験および 28S rDNA-D1/D2 領域における塩基配列解析を行った結果、担子菌系アナモルフ酵母ロドトルラ パシフィカ (*Rhodotorula pacifica*) とクリプトコッカス ロ

ーレンティ(*Cryptococcus laurentii*)と帰属された。これより、*Rhodotorula pacifica* 3411 株(以下 3411 株と略す)および*Cryptococcus laurentii* 3412 株(以下 3412 株と略す)と命名した。3411 株のコロニーは周縁部が全縁であり、色調はピンクからオレンジ色を呈し、栄養細胞は長楕円形であり、増殖は多極出芽であった(図1, a)。

a)



10 μm

b)



図1. 栄養増殖細胞と多極出芽の微分干渉型光学顕微鏡観察(1500倍)

a), 3411 株; b), 3412 株

3412 株のコロニーは周縁部が全縁であり、色調はクリーム色から白色を呈し、栄養細胞は球形であり、増殖は多極出芽であった(図1, b)。3411 株の生育温度は 35°C以下で最適温度 20~25°Cであり、3412 株は 30°C以下で最適温度 20~25°Cであることから、低温菌 (Psychrotrophs) と考えられる。また、両菌株は危険度レベル 1 と安全な微生物であることも分かった。

2.3 油脂分解特性

各油脂に対する分解能力を調べた結果を表 2 に示す。混合油脂に対して約 40%という高い分解能力を示した。同組成の培地における *Acinetobacter* sp. SOD-1 株および *Acinetobacter* sp. CL3 株の 24 時間分解率が各々 5.7, 5.2%であったことから、複合微生物の分解能力は従来の菌株の約 7 倍と極めて油脂分解能力高いことがわかった。さらに、動物性および植物性のどちらの油脂に対してもその分解能力は優れていることが分かった。廃水中では動植物性油脂が混合した状態となっていることから、この性状は応用を考えた場合非常に有効と考えられる。

表2 複合微生物の油脂分解特性

油脂名	24-h分解率 (%) ¹
混合油脂	39.8±9.9 (n=8)
ラード	26.7±1.0 (n=3)
牛脂	24.8±6.9 (n=3)
サラダ油	36.3±2.1 (n=3)
下水オイルボール ²	29.1±7.6 (n=3)

¹, 3000 ppm油脂に対する 20°C, 24 時間処理における分解率

², 喜多方市下水処理場に蓄積したオイルボール

温度, pH, 油脂含量, 微生物投与量の油脂分解に与える影響について調べた結果を図 2~5 に示す。

温度に関しては、20~30°Cの範囲において良好に油脂を分解し、20°Cが最適な温度であることがわかった。グリーストラップの年平均水温が 25°C前後であることから本微生物はグリーストラップにおいて十分に油脂分解能力を発揮すると考えられる。

pH に関しては pH 7~8 の範囲で良好な分解能力

を示し、pH 8 付近が最も効率的に油脂を分解することがわかった。グリーストラップの pH は、概ね pH 7~8 の範囲内であることから、pH についても極端な pH の変動が無い限り本微生物は適用可能といえる。

油脂含量と油脂分解率の関係を調べた結果では、油脂含量 4500 ppm までは良好な分解が可能で、特に 500 ppm 以下では 75% と極めて高い分解率であった。グリーストラップ内の油脂分含量は高いところでも平均 200 ppm、最大でも 1000 ppm を上回ることはほとんど無いことから、本微生物の能力は実用上十分なものと考えられる。

微生物投与量については、各微生物を 0.25~0.5% (v/v) ずつ投与した場合、分解率が高いことが分かった。

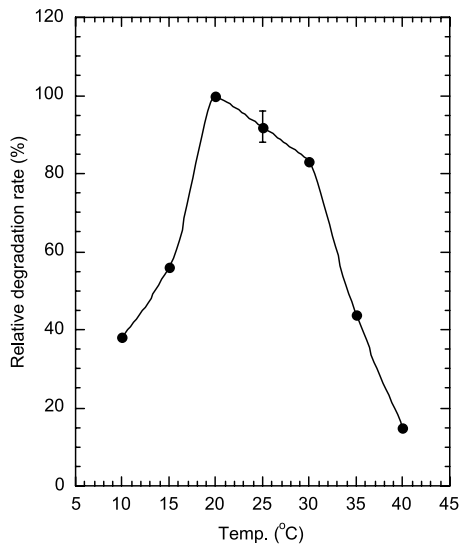


図2. 油脂分解における培養温度の影響

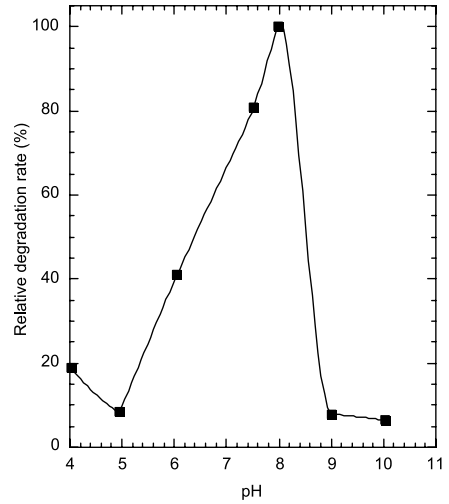


図3. 油脂分解における培養 pH の影響

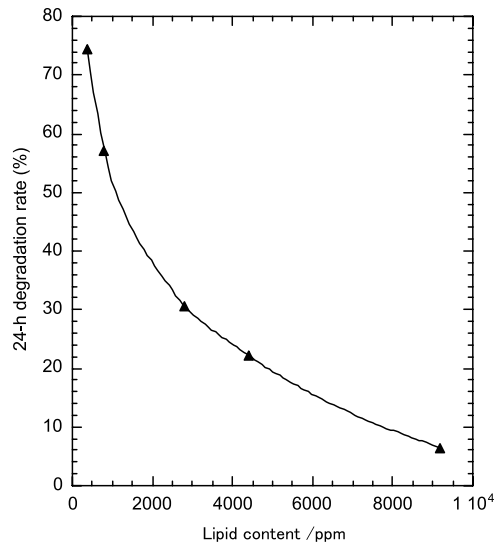


図4. 油脂分解における油脂含量の影響

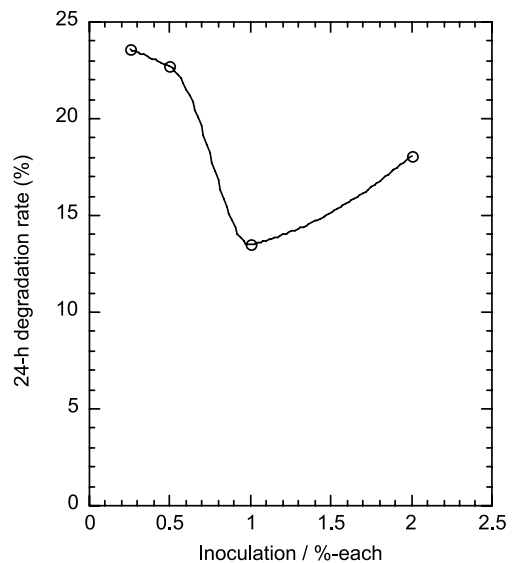


図5. 油脂分解における微生物投与量の影響

2. 4 模擬廃水処理試験

油脂を連続的に添加した場合の油脂分解能力を調べた。10 L水槽に水道水 8 L, 培地成分, サラダ油 8 mL(1000 ppm)を入れ, 20°Cにて 3411 株と 3412 株からなる混合培養液 100 mL を接種することにより模擬廃水処理実験を行った。油脂分解時の温度は20°C, 初期pH 7とし, エアレーションにより約5 L/min の空気を吹き込みながら処理実験を行った。²⁾ 処理開始直後に処理液100 mL を採取し, オートクレーブ処理後, JIS公定法(JIS K0102)³⁾に基づき油脂含有量を求めた。次いで, 24時間後に処理液を100 mL 採取し, 同様にして油脂含有量を求めるとともに, 再度サラダ油 8 mLを添加し, その直後に前述と同様にして油脂含有量を求めた。以降, 24時間または48時間ごとに油脂含有量の測定とサラダ油の添加を繰り返した。得られた結果を図6に示す。図6に示すように, 油脂を添加した直後は油脂含有量が高くなるものの, 混合微生物の働きにより時間の経過とともに油脂含有量は十分に低下し, 油脂を何回添加しても同様の結果が得られた。これより, 油脂を連続して添加しても良好な油脂分解能力が得られ, 本微生物を用いた廃水の連続処理も可能と考えられた。

本研究成果に基づき2006年12月に特許出願⁴⁾を行った。

3. 今後の展望

今後は, 実廃水処理試験などの実証化試験とあわせて油脂分解メカニズム, 構成微生物の動態解析, 共生関係の解析などを進めていく予定である。

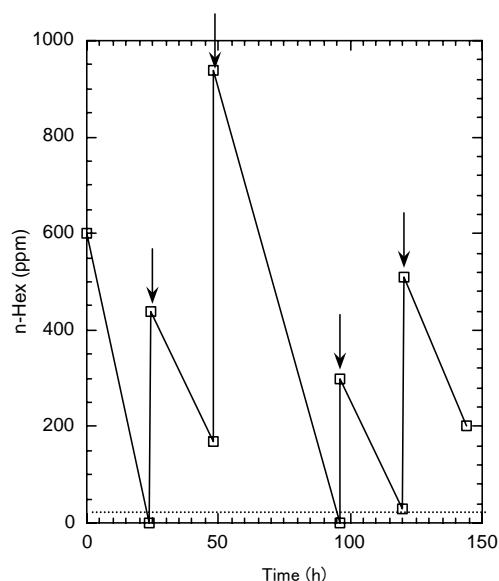


図6. 模擬廃水処理試験の結果

図中の矢印はサラダ油(8 mL)再投入を示し, 点線は n-ヘキサン値の排水基準値を示す。

謝辞

本研究を行うにあたり, 多大なご支援をいただきました福島県ならびに関係各位に感謝の意を表す。また, 本研究は(独)科学技術振興機構平成18年度シーズ発掘試験, 県内企業共同研究費の支援を受けて行われたものであり, ここに記して謝意を表す。下水オイルボールを提供していただいた喜多方市役所産業部商工課企業立地推進室小川, 外島両氏に謝意を表す。

参考文献

- 1) Daisuke Sugimori, Masatoshi Nakamura, and Yuma Mihara, Microbial degradation of lipid by *Acinetobacter* sp. strain SOD-1, Biosci. Biotechnol. Biochem., **66**, 1579-1582 (2002).
- 2) 杉森大助, 中村正寿, 坪内直樹, 坪内武夫, 小畑徹, 卯津羅健作, 宮崎勝雄, 油脂分解微生物製剤による油脂含有排水処理, 生物工学会誌, **80**, 559-562 (2002).

- 3) 日本工業標準調査会, 工業用水試験方法, 日本工業規格, K0101 (1991).
- 4) 杉森大助, 櫻岡敏之, 混合微生物, 製剤による油脂分解方法, 特願 2006-335149.

廃棄繊維素材を応用した水中含有の有機化合物の除去技術

金澤 等・大波哲雄（福島大学・共生システム理工学類）

1. はじめに

私たちの生活排水には、トリハロメタン、アンモニア、洗剤からの界面活性剤、油脂、タンパク質その他の各種有機化合物が含有され、環境への影響が問題視されている。一方、私たちの生活において、不要となり廃棄される繊維製品は大量に存在し、それらを燃焼することによる資源とエネルギーの浪費は大きいと言われる。本研究者は高分子材料による低分子の吸着特性を文部科学省科学研究費補助課題あるいは、(独行法) 農業生物資源研究所のCOE研究の課題として、長年研究してきた。¹⁻⁶その基礎的検討の経験から、繊維素材を利用して、水中に含有される有機化合物を吸着除去できる可能性が期待できると考えた。さらに、水中のみでなく空气中に浮遊する汚染物質の除去の可能性の検討も考慮した。

2 実験

2.1 繊維試料

綿、レーヨン、絹（フィブロイン）、羊毛、ポリエステル、ポリプロピレン織物（または糸）を長さ1〜2mm程度に裁断し、糊抜後、洗浄、乾燥させた。

2.2 吸着対象物質

クロロホルム、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、*iso*-ブタノール、*tert*-ブタノール、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ドデシル基をもつ:LASまたはABSと略称)、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド(陽イオン界面活性剤:CTAB)、ポリオキシエチレンラウリルエーテル(非イオン界面活性剤:POE)は和光の試薬グレードを用いた。

2.3 繊維の化学的改質法

グラフト化用モノマー:メタクリル酸メチル(MMA:和光)、*N,N*-ジメチルアミノエチルアクリレート(DMAEA:興人)、*N,N*-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(DMAPAA:興人)は、活性アルミナカラムで重合禁止剤を除いて用いた。

グラフト化方法:モノマー混合物(MMA, DMAEA, MMA+DMAEA または MMA+DMAPAA)の溶液(メタノール-水を溶剤)に光増感剤(過酸化水素(0.3%溶液))を加えて紫外線(東芝高圧水銀ランプH400P)を2時間照射した。反応後、反応混合物をメタノールに投下し、固形物を濾別後、水またはクロロホルムで抽出してホモポリマーを除去した。生成物を乾燥後、重量増加から、「みかけのグラフト率」を求めた。仕込み例:綿糸 600mg, MMA 2ml, DMAPAA 8ml, 水 3ml, 0.3% 過酸化水素 6ml。

2.4 ポリペプチドの合成

アミノ酸から*N*-カルボキシ無水物を合成して、再結晶化で精製して、ブチルアミンを開始剤としてヘキサン中の固相重合により合成した。⁷ポリグリシン、ポリ(L-アラニン)。ポリ(L-バリン)を合成した。

2.5 吸着

- 1) 繊維試料をステンレス製の円筒(カラム)または、ガラス製カラムに充填する。
- 2) 吸着対象物質を含む水溶液をカラムに流し込み、溶離した液を時間ごとに採取し、ガスクロマトグラフ(GC)、または紫外線スペクトル(UV)で分析し、計算により、吸着量を求めた。
- 3) MMA, DMAEA, MMA+DMAEA と MMA+DMAPAA グラフト化繊維の場合:改質繊維をカラムにつめ、0.1 M 塩酸を通して塩酸塩の形にしてから、0.1%ABS溶液を吸着させた。溶出液をUV(223 nm)でモニターした。

3. 結果と考察

3.1 水中からのクロロホルムの吸着

クロロホルムはトリハロメタンの1種であり、水よりも比重が大きいために水底に沈む。また、その分子構造上、極性に乏しく、その除去は困難と考えられている。図1はクロロホルムを含む水をカラムに詰めた繊維試料に流した場合の時間と、その時までのクロロホルムの吸着量の関係を示す。流したクロロホルムの濃度は環境基準の30万倍であった。図中、直線は、その時間までに流した水中に含まれるクロロホルムの量を示し、各測定点は、各繊維がその時間に吸着した量を示す。曲線の下面積が、その時間までに吸着した量を示す。45分までは、全量のクロロホルムが全ての試料に吸着され、その後、各種試料による差が認められる。クロロホルムは非極性であるにもかかわらず、絹、レーヨン、綿のように極性の高い繊維によく吸着される。ポリプロピレン、ポリエステルの方が吸着量の飽和量が低い事は、水中における吸着は、極性よりも、単純に、試料繊維の表面積が支配する現象であるとみられる。

3.2 水中含有アルコールの吸着

水中に各種アルコールを単独で含む溶液から、そのアルコールを吸着する性質を、各種繊維について測定した。図2には、1gあたりの繊維に150分間、溶液を流した場合の吸着量を示す。各種アルコールは、それぞれの繊維によく吸着する。羊毛の吸着量が低いのはスケール構造によるとみられる。

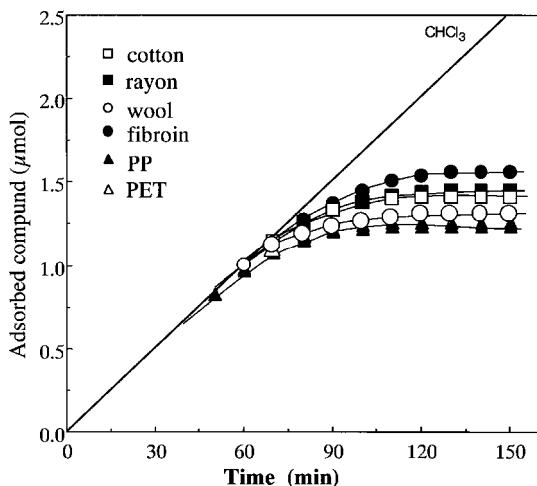


図1 繊維による水中含有クロロホルムの吸着
クロロホルム濃度 0.154mol/L , 流速 0.1ml/min .
繊維量 : 0.6g

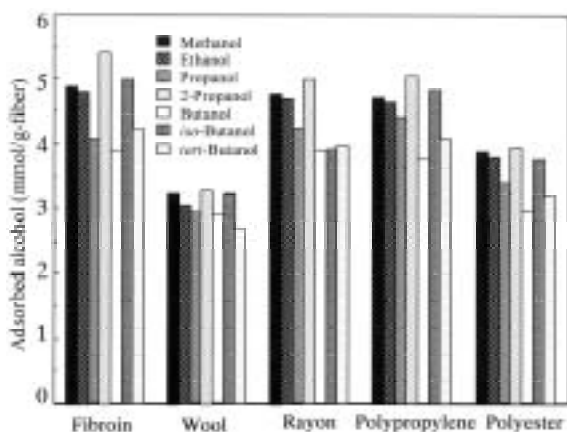


図2 各種繊維に対する各種アルコールの吸着量
アルコール濃度 0.154mol/L , 流速 0.1ml/min

3.3 水中からの陰イオン界面活性剤 ABS の吸着

水質汚染物質として、しばしば取り上げられる合成陰イオン界面活性剤：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着除去の可能性をクロロホルムの場合と同様に検討した。図3に結果を示す。絹フィブロイン、レーヨンの吸着量が高いのは、表面積の影響が大きいと考えられる。綿、ポリエステル、ポリプロピレン (PP) などの吸着性能は低いと言える。羊毛は繊維が太く、かつスケール構造のために最も低いと考えられる。

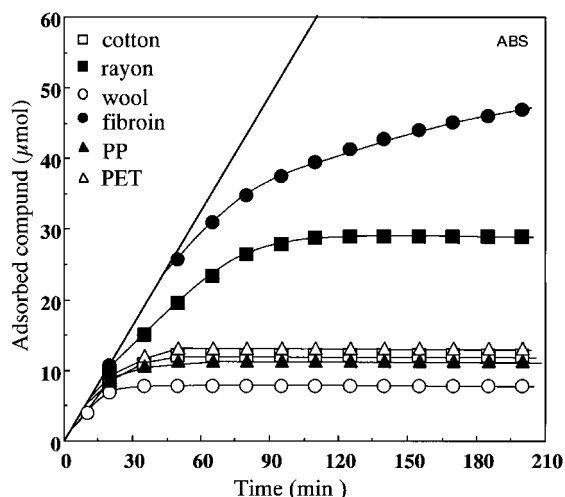


図3 合成界面活性剤 ABS の吸着
流速 0.4ml/min , $[\text{ABS}]:1.37\text{μmol/ml}$

3.4 陽イオン界面活性剤の吸着

セチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) はリンスや柔軟仕上げ剤の成分として用いられる陽イオン界面活性剤である。この物質の水溶液からの吸着について検討した。図4に結果を示す。絹フィブロインの吸着能が、陰イオン活性剤と陽イオン活性剤の両者とも高いことは注目すべき事である。タンパク質の吸着特性の高さ、両性イオ的な性質の結果と見られる。他の繊維も、傾向は図3と酷似していることは、これらの吸着にイオン性の影響が少ないことを示唆している。

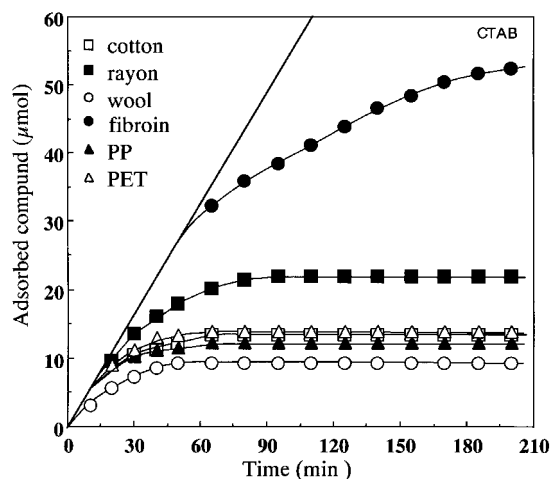


図4 陽イオン界面活性剤の吸着
流速 0.4ml/min , $[\text{CTAB}]:1.37\text{μmol/ml}$

3.5 非イオン界面活性剤 POE の吸着

ポリオキシエチレンラウリルエーテルは、洗剤中に、5%程度含まれる非イオン界面活性剤であり、生活排水に含まれる物質である。図5には、各種繊維 1g に、POE水溶液 (濃度 1.37μmol/mol) を流速 0.4ml/min で 200分間 、通過させた場合の吸着

量を示す。この物質の吸着結果を図5に示す。絹フィブロインの吸着性能が高い事が目立つ。

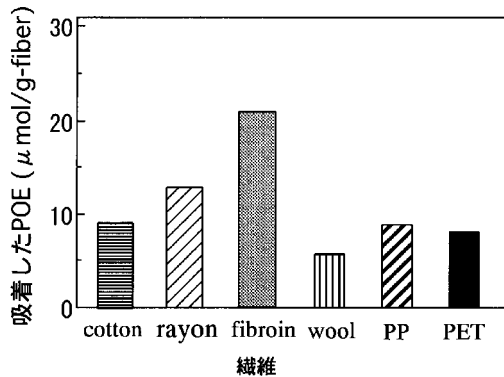


図5 非イオン界面活性剤 POE の吸着
流速 0.4ml/min, [POE]:1.37 μmol/ml,
fiber:1.00g, 時間: 200min

3.6 イオン性モノマーグラフト化セルロース繊維の吸着能

3.3で行った陰イオン界面活性剤について、より効果的な吸着除去を目標として、グラフト化綿を製造して、その吸着能を検討した。

表1に、未処理および各種グラフト化綿の吸着量を示す。DMEAE および DMEPAE のグラフト化の効果は著しい。MMA 単独では効果がないが、DMEPAE と共にグラフト化することにより、グラフト率は増大し、より大きな吸着能が得られた。上述 3.3 の効果に比べて改質の効果は極めて大きい

(1000 倍以上の吸着量)。なお、グラフト化綿は塩基水溶液で洗浄することによって、吸着能を元の 71% に回復できたので、再利用可能である。

表1 各種グラフト化試料による吸着

試料	未処理綿	MMA Graft	DMEAE -MMA Graft	DMEPAE -MMA Graft	DMEAE Graft
吸着量	0.01%	49.8%	16.4%	54.1%	13.2%
	0.01%	0.01%	4.3%	14.5%	6.5%owf

3.7 空気中からの有機化合物の吸着

空気中からの有機化合物の吸着をみるために、タンパク質モデルとしてポリ(L-アラニン)を製造した。吸着対象物質として、キシレン、メタノール、エタノール、アセトニトリルを選び、これらの蒸気圧とポリ(L-アラニン)への吸着量の関係を見た。図6に40°Cにおける結果を示す。

ポリ(L-アラニン)は極性の少ないポリペプチドであり、それに対する吸着は極性の少ない順に、*p*-キシレン、エタノールの順になった。空気中からの吸着水中からの吸着と異なり、分子の性状が反映されやすいとみられる。吸着曲線が、いずれも急激な折れ線を示したのは、単分子層吸着から、多層吸着に変わったためとみられる。

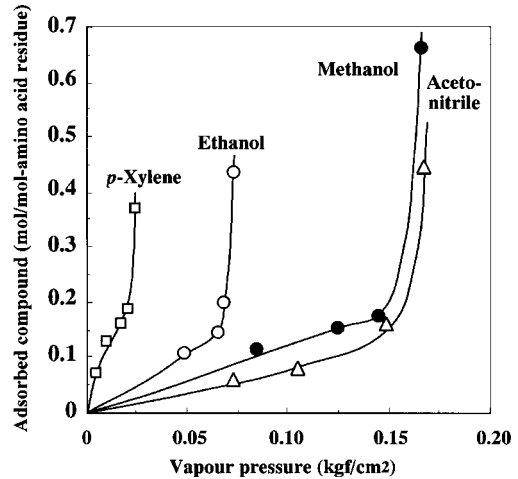


図6 ポリ(L-アラニン)に対する有機化合物の吸着：有機化合物の蒸気圧と吸着量の関係

次に、吸着材料の分子構造の違いによる吸着量の相違をみた。図7は40°Cにおけるポリグリシン、ポリ(L-アラニン)、ポリ(L-バリン)に対する *p*-キシレンの吸着量と、その蒸気圧の関係を示す。側鎖の大きい順に吸着量も大きくなっていることから、空気中からの吸着には、吸着材の分子構造が顕著に関わると言える。

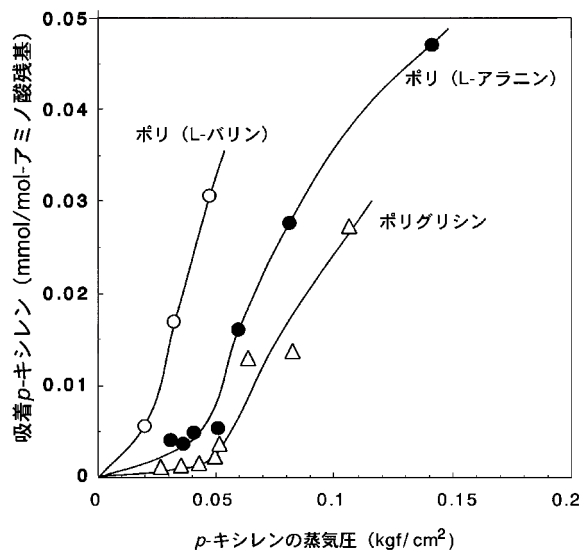


図7 ポリペプチドの種類と吸着量

4 結論

各種繊維とも、水中の有機化合物の吸着能をもつことがわかった。いずれの繊維も 1 g につき、検討した物質の環境基準濃度程度の水を 20-2000 L 浄化できるという計算になった。グラフト化によって改質した繊維の吸着能は十分に高く、かつ吸着には迅速性があった。より多くの吸着性能を得るためには、吸着分子の特性を考慮した化学的改質繊維の設計が有効である。なお、繊維の吸着機能は空気の浄化にも適用可能であることが期待できる。

引用文献

- 1 H. Kanazawa and T. Onami, Science Report, Fukushima Univ., 49, 24-30(1992)
- 2 H. Kanazawa, Science Report , Fukushima Univ., 63, 21 (1999).
- 3 特願 2002-261445 ; 発明者:金澤 等, 塚田 益裕, 出願人:独立行政法人農業生物資源研究所, 「アミノ酸吸着材およびアミノ酸の回収方法」
- 4 特願 2000-81015, 同上, 「アミノ酸吸着材およびアミノ酸の回収方法」
- 5 特願 2004-324026, 発明者:金澤 等, 出願人:独立行政法人科学技術振興機構, 「ポリペプチドの製造方法」
- 6 H. Kanazawa, Macromolecular Symposia, Vol. 242, Issue 1, October, 2006, Pages: 104-11

畜産廃棄物資源化設備の運転状況と環境負荷

佐藤 理夫 (福島大学・共生システム理工学類)

1. はじめに

福島県内に多くある中小規模の畜産農家は、その廃棄物の処理に多くの費用と労力を要している。河川や地下水などの水質保全のために牛糞の野積みが禁止されるなど、規制が強化されている。有機栽培の奨励などで堆肥へのニーズが高いとは言われているが、需要地と供給地のバランスの悪さや、生ゴミや汚泥といった有機性廃棄物より製造される安価な堆肥との競合もあり、畜産廃棄物より製造される堆肥（きゅう肥）の販売が必ずしも好調ではない現実もある。需要のいかんに関わらず、飼育する頭数分の糞尿の処理は必須であり、堆肥の出口の確保が重要な課題となっている。

堆肥製造の主たる過程である発酵は、水分量と温度の影響を大きく受ける。原料となる牛糞の質も、副資材となるモミガラ（もみガラ）の量も、季節による変動が生じる。平成17年11月に竣工した「白沢村（現本宮市）有機センターの堆肥生産施設」の運転状況を通年にわたりモニターし、考察した。また、蒸散する成分に着目して、大気中に放出されるアンモニア量を測定し、環境負荷を推定した。

2. 白沢村有機センターについて

酪農と和牛肥育から発生する敷き藁を含む牛糞を一日に約6トン処理している。尿は各農家が別に回収している。水分量が多い糞をする乳牛が

全飼育頭数の大半を占めるために、収集している糞の含水量は多目である。

堆肥の製造過程は、以下の通りである。

- ・ 専用コンテナにより牛糞を搬入
- ・ モミガラを加えて水分調整し、一時保管
- ・ 攪拌設備により攪拌し、発酵させる
- ・ 堆肥舎に積み上げ、熟成・乾燥させる
- ・ ふるいにかけて袋詰め、または、ダンプにて出荷

攪拌により発酵に必要な空気を供給し、過剰な水分を蒸散させる。発酵過程において、多くの有機物は微生物により代謝され、二酸化炭素として大気中に放出される。窒素分の多くは有機体窒素として微生物内に固定化される。窒素分の一部はアンモニアなどの揮発成分となり、大気中に放出される。

生産した堆肥は村内の農家を中心に販売され、袋詰めされたものはJA等を通じて一般消費者にも販売されている。成分の例を表1に示す。

表1：白沢村有機センター堆肥の成分

	熟成前	完成品
水分	65.1 %	45.1 %
炭素（乾物中）	34.6 %	28.7 %
窒素（乾物中）	2.47 %	2.32 %



図1 搬入した畜産廃棄物（牛糞と敷きワラが混ざったもの）
（写真・左）

副資材となるモミガラの山
（写真・右）

3. 運転状況

竣工以来、トラブル無く運転されている。主要部の写真を図2に示す。発酵層入り口5~10m程度で、牛糞と空気による発酵がさかんとなり、発酵熱により温度が上昇する。温度上昇部分を攪拌する際には多量の湯気が上がるのが確認され(図3)、内部まで高温となっていることがわかる。2月の厳冬期でも、60℃以上の高温になる場合があり、発酵状態が良ければ、熱による殺菌も過剰水分の蒸散も充分に行えることがわかった。

初期の発酵は、投入する牛糞の水分量に強く依存することが判った。水分が多いと初期発酵の状態が悪く、温度の上昇量が少ない。その結果、水分の蒸発量が少なくなるため、悪い状態が連続する結果となる。気温が高い時期は、攪拌初期の水分の自然蒸発量が大きくなるので、原料の水分が多目であっても発酵状況を維持することができた。水分調整には主としてモミガラを使っているが、この量にも季節変動がある。また作業者によって混ぜるモミガラの量が異なったりするので、系統だったデータを得ることは困難であった。

季節ごとの特徴は、以下のようである。

- 春：気温上昇・牛糞水分少なめ・モミガラ有
堆肥の需要大・発酵状況が良い
- 夏：気温は高い・牛糞水分多い・モミガラ枯渇
水分調整が上手くいけば発酵良し
- 秋：気温低下・牛糞水分少なめ・モミガラ有
夏の終わりに投入したものの状況が悪い
- 冬：気温最低・牛糞水分少なめ・モミガラ有
温度低下による発酵速度低下

攪拌設備を通過するのに約1ヶ月を要するため、初期発酵状態が良くない箇所が移動していく間に気温が下がり長雨が続くような場合もある。そのような箇所は、初期の発酵熱による水分蒸発が少ない上に、その後の乾燥も進まないため、攪拌設備通過後の含水率が高い。

攪拌設備通過後の状態にはばらつきがあるが、熟成時に大量(20トン以上の山)に積み上げ、時々切返して混合するため、最終製品である堆肥の品質はほぼ等しいものとなっている。



図2 連続式攪拌設備(レーン全長：約 85m
幅：4.5m。奥側から手前側に走行。一度の走行で、1.2m分の堆肥を奥側へ掻き送る。)



図3 発酵熱により湯気が上がっている攪拌中の堆肥(レーン入り口より10m程度)発酵熱により50~60℃になっている。

4. 環境負荷の考察（蒸発アンモニア量）

白沢村有機センターは、通路全てがアスファルト舗装され、設備の床は全てコンクリートである。牛糞を搬入し、水分調整を行う領域の床には排水溝があるが、そこに流れ出す牛糞中の水分はタンクへ回収している。このような構造より、施設から直接水域や地下水へ流出する排水は皆無である。

蒸発するガス成分が、環境に与える負荷と考え、アンモニアガス濃度を測定した。測定には検知管式のガス濃度測定器を用い、開口面積 50cm x 30cm、容積 30L のプラスチックケースを 5 分間かぶせて、その内部の濃度を測定することにより蒸発量に換算した。攪拌設備と牛糞の山からはアンモニアが検出されたが、熟成中および乾燥中の堆肥からは検出されなかった (5ppm 以下)。

表 2： アンモニアの蒸発量

場所	濃度 (ppm)	アンモニア蒸発量 (g/m ² ・日)
牛糞の山 (1)	80	3.50
牛糞の山 (2)	50	2.19
攪拌設備 (投入口からの距離)		
5m	30	1.31
10m	60	2.63
15m	30	1.31
20m	20	0.88
30m	10	0.44
50m	10	0.44
70m	5	0.22

表 2 からわかるように、牛糞の山からと、攪拌設備入り口付近の発酵が盛んな箇所での蒸発量が多い。嫌氣的な雰囲気になる箇所がありアンモニアが発生するためと、温度上昇と攪拌のために蒸発しやすくなるためと考えられる。



図 4 畜産体験で牛に触れ、堆肥生産を手伝う理工学類学生
牛舎見学と清掃作業 (写真・左)
堆肥の袋詰め作業 (写真・右)

発酵設備全体 (85m x 4.5m x 2 レーン) のアンモニア蒸発量は、一日あたり 500 g 程度と推定される。この攪拌設備では表 1 に示すような組成の熟成前堆肥を、一日あたり 3 トン生産している。これに含まれる窒素分は約 26 kg である。アンモニアとして蒸発する量は、2 % 程度に過ぎない。

積み上げている牛糞の山からのアンモニア蒸発量のほうが、攪拌設備からのものより多い。牛糞は畜産農家の牛舎にも存在し、収集用コンテナに収めるまでは表面積も大きい。畜産におけるアンモニア蒸発量を議論する際は、堆肥生産よりも牛舎に着目すべきである。

5. 教育研究への貢献

学生を引率して畜産体験を実施した。(図 4) 酪農を中心とする畜産の実際や土作りの現場を、体を動かして学んだ。微生物の宝庫・食品製造の出発点・循環型農業の主要要素などと、学生は、それぞれの興味ある視点から、畜産を体感したようである。

有用微生物を探索している教員に協力し、牛糞や発酵途中の堆肥を提供した。優れた性質を持つ菌が発見されることを期待している。

謝辞

本研究・調査を実施するにあたり、白沢村 (現本宮市) 産業課および有機センターの皆様にご協力頂きました。ここに感謝致します。

有機性排水からのリン除去・回収技術の開発

稲森悠平（福島大学・共生システム理工学類）

1. 閉鎖性水域対策のためのリン削減の重要性

閉鎖性水域としての湖沼の水質改善が遅々として進んでいない現状を踏まえ、生活系排水の窒素・リン対策の重要性が指摘されている（図1、2）。なお、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海の規制地域でのリン負荷量実績と第5次総量削減基本方針で定められた平成16年度削減目標は、表に示すように、3大内湾だけで、約80トンP・日⁻¹のリン負荷に対し71トンP・日⁻¹（年間2万6千トン）の削減目標となっている。この年間2万6千トンの削減

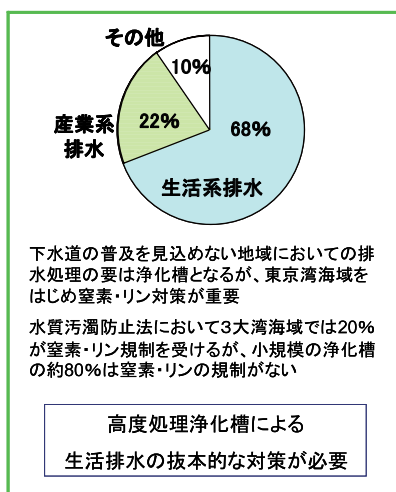


図2 生活排水対策における栄養塩類除去の重要性

表1 水質総量規制地域における発生負荷量の推移と削減目標

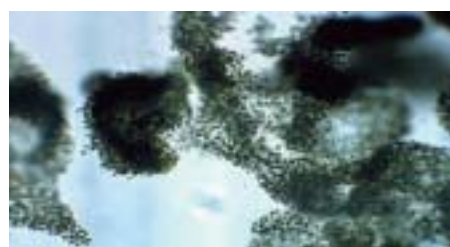
項目	実績量					削減目標量	削減比率
	S54年度 (トン・日 ⁻¹)	S59年度 (トン・日 ⁻¹)	H元年度 (トン・日 ⁻¹)	H6年度 (トン・日 ⁻¹)	H11年度 (トン・日 ⁻¹)		
東京湾	生活系	24.9	17.6	15.1	14.2	13.5	93.3
	産業系	9.5	6.4	5.2	4.3	3.5	91.4
	その他	6.8	6.2	5.6	4.5	4.1	82.9
	計	41.2	30.2	25.9	23.0	21.1	91.0
伊勢湾	生活系	9.8	6.7	6.3	6.4	6.5	93.8
	産業系	7.0	6.5	5.3	4.8	4.1	100.0
	その他	7.6	7.2	7.2	6.1	4.6	82.6
	計	24.4	20.4	18.8	17.3	15.2	92.1
瀬戸内海	生活系	29.6	19.1	16.6	16.8	16.0	95.6
	産業系	20.4	16.2	14.2	13.3	13.2	97.0
	その他	12.9	11.7	11.9	11.0	11.2	89.3
	計	62.9	47.0	42.7	41.1	40.4	94.3
合計	生活系	64.3	43.4	38.0	37.4	36.0	94.4
	産業系	36.9	29.1	24.7	22.4	20.8	96.6
	その他	27.3	25.1	24.7	21.6	19.9	86.4
	計	128.5	97.6	87.4	81.4	76.7	93.0

（出典：環境省：平成17年度環境統計集、ぎょうせい）

量は輸入リン量の11%に相当する（表1）。さらに、リン資源を100%輸入に頼っている我が国では、リンの回収循環利用を図るシステムの構築が重要な課題となっ

- 健康障害
 - 窒素: Methemoglobin血症
 - 燐: 骨粗しょう症、尿管結石
 - 藍藻類: 有毒藍藻類の代謝産物 青酸(Potassium cyanide)の60倍猛毒

※海外では、家畜や人が死亡
- 農業被害
 - 窒素: 徒長現象(茎のみ成長)
- 藍藻類・赤潮の発生
 - 漁業被害: 魚介類の斃死など
 - 観光被害: 悪臭、水浴場の閉鎖など
 - 利水障害: 浄水場における濾過障害 水道水の悪臭など・処理費用の増加



有毒藍藻類(Microcystis属)



藍藻類(琵琶湖)

図1 窒素・燐の環境・生態・健康に及ぼす影響

ている(図3)。従って、富栄養化の防止とリン資源の確保の両立する対策を図る上では、排水中のリンを除去するだけでなく、回収・資源化を可能とする技術の開発が国内外を問わず急務の課題となっている。

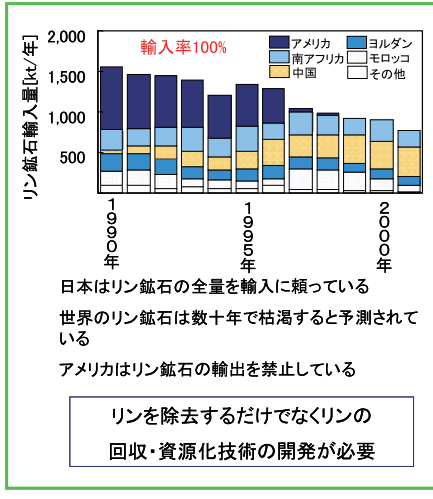


図3 日本のリン鉱石の輸入相手国と輸入量

本研究では、上記の点を鑑み、高度合併処理浄化槽の必然性を踏まえ(図4)、かつリン削減対策技術(図5)として吸着法等の技術も存在するが(図6)、分散型処理を目的として鉄電解法に着目し、高度処理浄化槽における窒素・リン除去特性、汚泥生成能、リン含有率の調査を行い、リン回収のための適正条件を明らかにすることを目的として検討を行った。

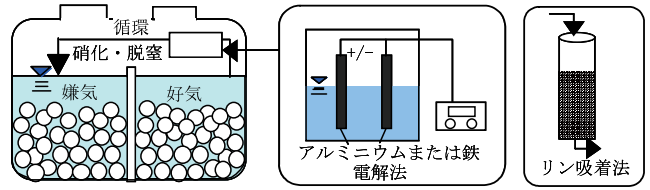


図5 電解法、吸着法による脱リンフロー

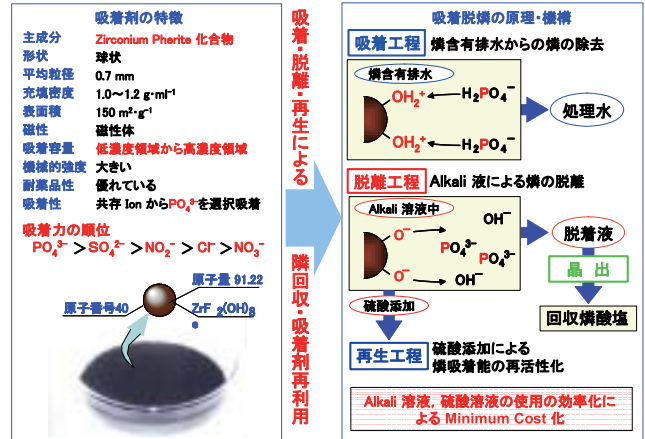


図6 Zirconium系吸着剤の特徴・吸着脱リンの原理および機構

2. 鉄電解脱リン法を導入した技術的検討

2.1 鉄電解脱リン法

鉄電解脱リン法は、鉄電極より溶出した鉄イオンと排水中のリン酸イオンの反応によりリン酸鉄の沈殿物を生成させてリンを除去する方法である(図7)。鉄電解装置を浄化槽の中に設置して、排水中のリン除去を可能にしている。

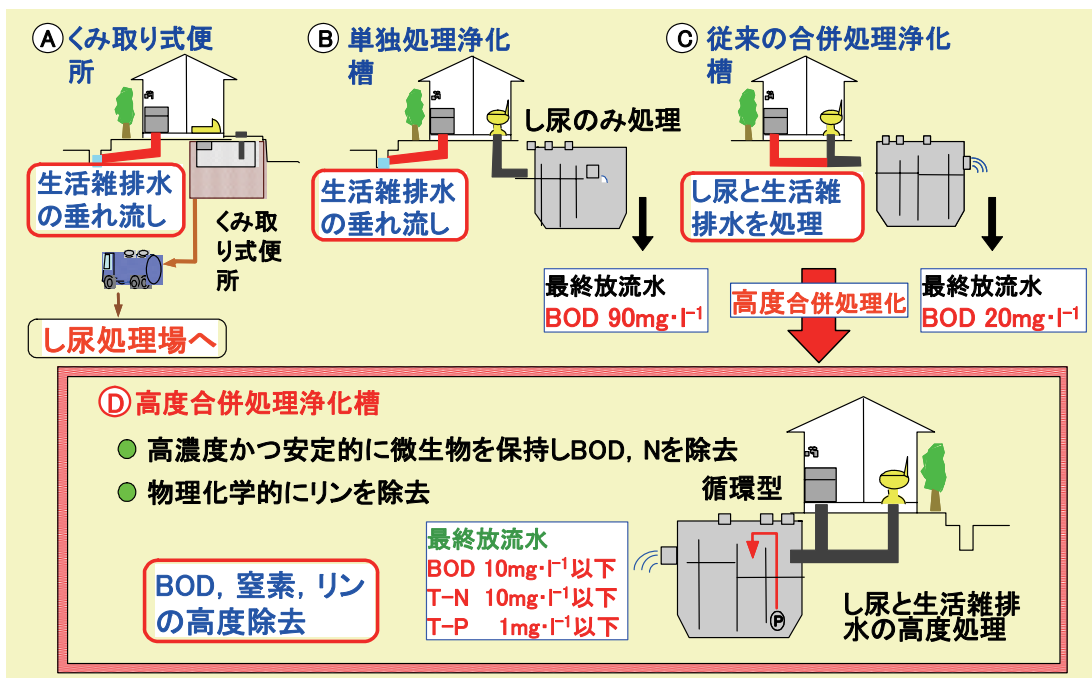


図4 高度合併処理浄化槽の生活排水対策における効果

- 水に浸漬した2枚の鉄板間に直流電流を流す。
- 陽極より Fe^{2+} が溶け出す。
- Fe^{2+} が溶存酸素で Fe^{3+} に酸化される。
- Fe^{3+} が PO_4^{3-} と反応して不溶性の $FePO_4$ になる。
- $FePO_4$ は担体流動生物濾過槽の濾過部で捕捉し、自動逆洗時に汚泥として、嫌気濾床槽第1室に移送され貯留される。

電極洗浄機能	①極性転換による不導体形成防止
	②流動担体による生物膜形成防止

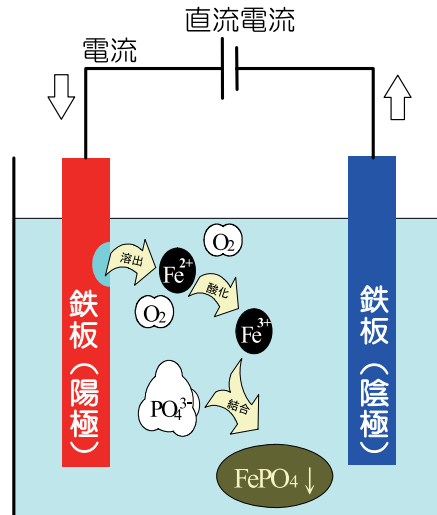


図7 鉄電解リン除去のメカニズム

2.2 鉄電解方式高度処理浄化槽

実家庭に設置された流量調整型・嫌気ろ床担体流動生物ろ過循環方式に鉄電解装置を導入した高度処理浄化槽(図8、図9)を対象とした。本浄化槽では、好気槽で硝化した排水を嫌気槽に循環させて脱窒を行う生物学的脱窒処理と、好気槽に設置された鉄電解装置による物理化学的リン除去を組み合わせることにより、排水からの窒素とリンの同時除去を図るものである。また、鉄電解装置の電流値は0.41~1.20[A]とし、鉄電極は24時間に1度の極性交換を行い、4ヶ月毎に鉄電極の交換を実施した。

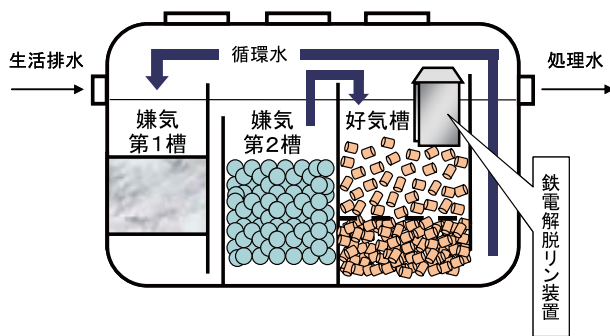


図8 高度処理浄化槽(鉄電解方式)



図9 鉄電解装置

現場において循環水量等の調査を行うと同時に、処理水、担体から剥離された生物膜、嫌気槽貯留汚泥を採取し、処理性能、微生物相およびリン酸鉄を含む貯留汚泥の性状等の解析・評価を行った。現場から採取した処理水はBOD、SSおよび窒素、リンの各形態について測定を行い、浄化槽の処理性能の評価を行った。担体から剥離した汚泥は検鏡し、生物相の評価を行った。

2.3 リン含有汚泥の特性解析

鉄電解法により生成したリン酸鉄を含む貯留汚泥と窒素除去型の浄化槽の貯留汚泥のリン含有率等の測定を行った(図10)。また、超音波および硫酸溶液による汚泥からのリン溶出試験を行い、リン含有汚泥からのリン回収のための適正条件の検討を行った。

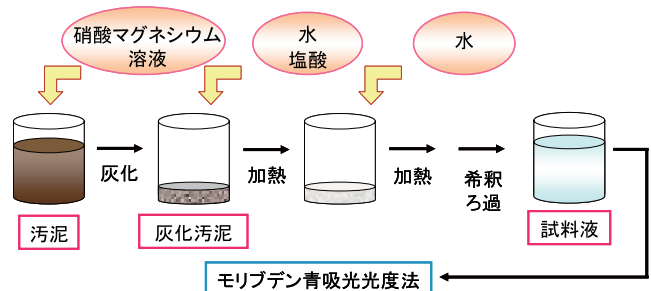


図10 リン含有量測定

3. 鉄電解脱リン法を導入した技術開発成果

3.1 BOD・SS・窒素およびリン除去性能の評価

循環比5以上の条件下で処理水のBOD、T-N、SSについては目標水質としての $BOD10mg \cdot L^{-1}$ 、 $T-N10mg \cdot L^{-1}$ 、 $SS10mg \cdot L^{-1}$ を達成しており、さらに季節による処理性能の変動も見られず年間を通して良好な処理性能を発揮していた(図11)。

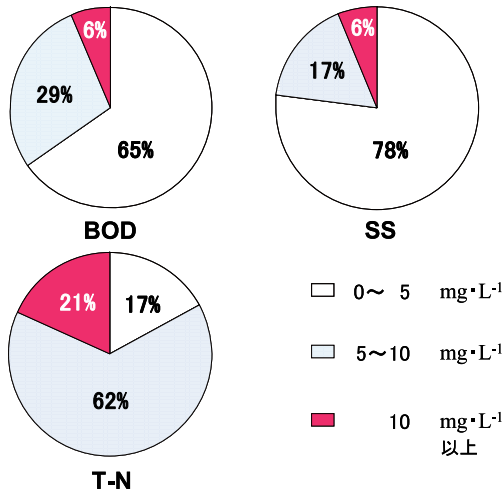


図 11 BOD、SS、T-N の除去性能

特に、BODとSSは同様の挙動を示しており、SS除去が適正に行われればBODも良好な処理が行われることが示唆された(図 12)。また、窒素については、一部の現場でNH₄-N濃度もしくはNO₃-Nの濃度が高くなっていた。しかしながら、ほとんどの現場で硝化・脱窒反応が適正に進行していたことから、これらは鉄電解法による影響ではなく、流入原水性状・水量等による影響が原因であると考えられた。

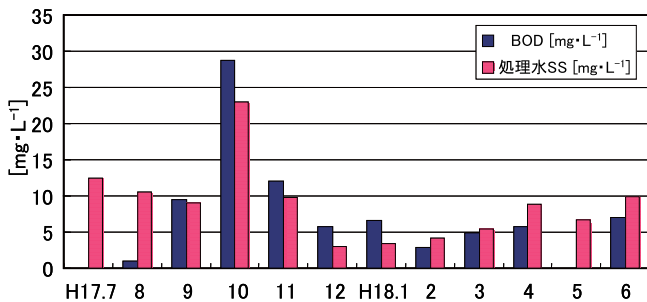


図 12 BOD、SS の処理状況

一方、リンについては調査開始当初は6割の現場で目標水質(T-P1mg・L⁻¹)を達成できなかったが、電流値を上げて(0.48→0.60[A]、0.60→0.84[A])調査を継続した結果、処理性能の向上が認められ、電流値変更後の目標水質の達成率は97%に上昇した。以上のことから、物理化学処理である鉄電解法では、現場の状況に合わせた適切な維持管理下において安定したリン除去性能が得られることがわかった(図 13)。

さらに、浄化槽に設置された鉄電極より溶出して、環境中に放出されるFe濃度の測定を行った。その結果、すべての現場で処理水中のFe濃度は0.1mg・L⁻¹未満であり、同様にFeの溶出率は1%未満という結果が得られた(表2)。このことから、鉄電解法を導入した高度処理浄化槽では、

溶出させたFeは効率的にリン除去に利用されていることが示唆された。

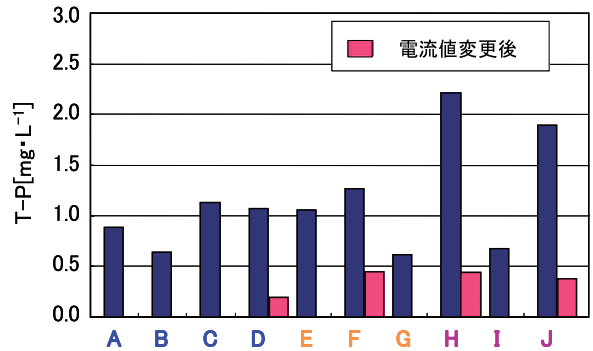


図 13 各浄化槽における処理水 T-P

表 2 各浄化槽における流出 Fe 濃度

浄化槽	Fe減少量 [kg]	排水量 [L・Month ⁻¹]	処理水Fe [mg・L ⁻¹]	Fe流出率 [%]	処理水T-P [mg・L ⁻¹]
A	-	12,000	0.05	-	0.7
B	0.40	12,000	0.03	0.1	0.8
C	0.40	12,000	0.26	0.8	0.5
D	1.65	12,000	0.03	0.0	0.2
E	0.55	24,000	0.03	0.1	0.8
F	-	18,000	0.03	-	0.3
G	0.45	24,000	0.04	0.2	0.5
H	0.25	24,000	0.08	0.8	0.4
I	0.60	36,000	0.08	0.5	0.8
J	0.60	30,000	0.04	0.2	0.3

※ 排水量は200L・人⁻¹・day⁻¹として算出した値

3.2 鉄電解法における生物相

好気槽の生物解析として担体から剥離した生物膜の検鏡を行った。その結果、すべての浄化槽で繊毛虫類 *Vorticella* 属、*Epistylis* 属、輪虫類 *Philodina* 属、肉質虫類 *Arcella* 属、貧毛類 *Aeolosoma* 属、*Nais* 属等の原生動物・微小後生動物が確認された。以上の微小動物は生物膜法において、重要な役割を担う生物である。このように、鉄電解法を導入しても、輪虫類や貧毛類が多数出現する生物膜が形成され良好な水質を得ると同時に、食物連鎖が十分に進行し汚泥発生量が低下して良好な処理が行われていることが示唆された。

3.3 鉄電解法における汚泥からのリン回収特性

嫌気槽貯留汚泥のリン含有率は、窒素除去型の浄化槽が約 2%程度であったのに対し、鉄電解型浄化槽は約 6%と高まることがわかった(表 3)。

さらに、D-P がほとんど検出されなかったことから、リンを含有した嫌気槽貯留汚泥からのリンの再溶出はないことが示唆された(図 14)。また、窒素除去型の浄化槽に比べて鉄電解型浄化槽の嫌気槽貯留汚泥は、色が黒く、汚泥の沈降性が良好であり、これは汚泥中に凝集性の高いリン酸鉄が含有されるためと示唆された。

表 3 嫌気汚泥中のリン濃度

	SS	T-P	PT-P	D-P	T-P	P含有率
	[mg・L ⁻¹]	[mg・L ⁻¹]	[mg・L ⁻¹]	[mg・L ⁻¹]	[mg・g-SS ⁻¹]	
P除去型	6,130	338	338	0.2	55.1	5.5
P除去なし	2,813	60.2	58.5	1.6	21.4	2.1

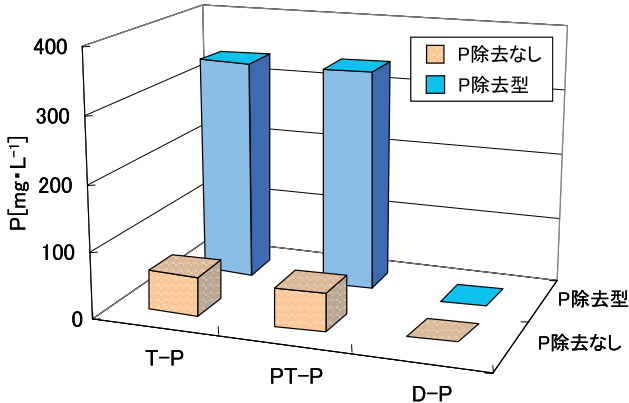


図 14 嫌気汚泥中のリン濃度

リン含有汚泥からのリン回収のための溶出試験を、超音波強度、硫酸濃度、攪拌時間、汚泥濃度の条件を変えて行った。その結果、超音波による溶出では、リンの溶出はほとんど見られなかったが、硫酸濃度 0.25mol・L⁻¹・攪拌時間 10minの条件で 60~80%程度のリンが溶出された。また、汚泥濃度の違いによる溶出率に顕著な差は認められず、高濃度の汚泥から溶出させることで高濃度のリン溶液が得られることが示唆され、リン回収の前処理条件を明らかにすることができた(図 15、図 16、図 17)。

実験 各硫酸濃度におけるリン溶出実験

硫酸濃度 0.25 / 1.00 [mol・L⁻¹]

溶出時間 10 / 30 / 60 / 90 / 120 [min]

汚泥SS濃度 13,500 [mg・L⁻¹]

リン含有汚泥の性状

SS [mg・L ⁻¹]	25,260
T-P [mg・L ⁻¹]	721
D-P [mg・L ⁻¹]	0.04
PT-P [mg・L ⁻¹]	721
T-P [mg・g-SS ⁻¹]	28.5

図 15 硫酸酸性によるリン含有汚泥からのリン溶出試験

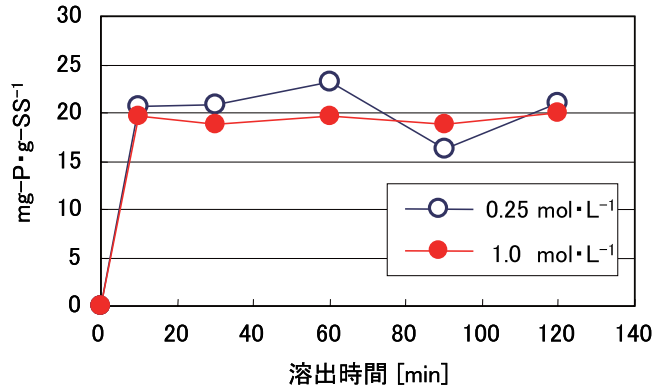


図 16 硫酸によるリン溶出実験

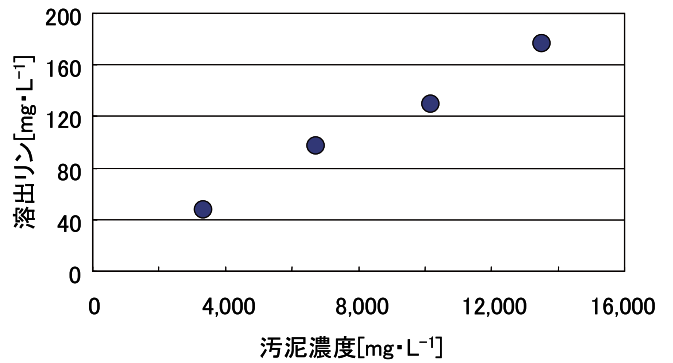


図 17 各汚泥濃度におけるリン溶出結果

4. 研究総括

- 1) 鉄電解法を導入した高度処理浄化槽においては、処理水の T-P 濃度は低く高い除去性能を示し、BOD、T-N、SS 除去性能についても高く維持されることがわかった。
- 2) 鉄電解法によって鉄電極より溶出した Fe は、リン除去のために効率的に利用されていることが示唆された。
- 3) 鉄電解法を導入することによる生物相への悪影響は見られず、良好な生物相が構築され、適正な処理が行われていることが示唆された。
- 4) 鉄電解法においては、窒素除去型の浄化槽に比べ、汚泥中にリンを高濃度で保持させ得ることが示唆された。
- 5) 鉄電解脱リンによるリン含有汚泥は、硫酸酸性にすることにより短時間、低濃度の硫酸でリン溶出率を高め得ることがわかった。
- 6) 鉄電解法を導入した本浄化槽は、富栄養化の原因となっている生活排水中の有機物、窒素、リンを効率的に除去することができる分散型の処理施設である。さらに鉄電解法により排水からのリン資源の回収も期待できるプロセスとなる。このような特性を有する鉄電解法は高度分散型排水処理システムにおいてリン

回収・資源化を目指す上で、大きく貢献することが期待でき、国際的にも先進的技術と言える。

5. 水環境再生のための課題と展望

水環境再生のためには図 18、19 に示すクロスメディア型の環境低負荷資源循環技術の導入が必要である。なお課題と展望は以下に列記するとおりである。

1) 浄化槽法が施行され、し尿と生活雑排水の処理が義務づけられたことから、合併処理浄化槽は当然の処理方式となったこと、総量規制地域では窒素・リン対策が重要な位置づけとなったことなどを踏まえ、総量規制地域で普及すべきタイプは人槽を問わず、高度合併処理浄化槽に限定する事が必要不可欠であるし、このような地域での小規模合併処理浄化槽の普及整備に対する補助金は高度合併処理浄化槽に限定する政策とすることが必要である。

さらに、浄化槽の人員算定に対し床面積に基づいた JIS の基準改正がなされたが、本来 7 人槽に小規模タイプは統一することが前提で、5 人槽、10 人槽は例外規定であったことから、この点を踏まえ地方行政庁は 5 人槽を 130 m²以上で適用することはせず、極力 100 m²程度に設定し設計人員に対し実使用人員がオーバーしない指導を行うようにして、浄化槽が適正な負荷で運用できるようにすることが必要不可欠である。これは現在、コンパクト型の普及が加速していることから早急な対応が重要である。

2) 浄化槽の補助事業においてユーザー負担率 10%の特定地域事業に転換し、湖沼法、水質総量規制地域においては行政が高度処理システムを選定し、補助金が高度、効率的に活用され、ユーザーによって処理システムが

環境改善に大きく貢献しているというモチベーションを与えるようにすることが重要である。

3) 総量規制地域における汚濁負荷量の試算からみると、201 人以上の浄化槽と 200 人以下の浄化槽（主は戸建用）を比較すると前者が 20%、後者が 80%を占めており、小規模浄化槽対策を強化しなければ効果が出るとは考えられないことから、小規模浄化槽の窒素・リン対応型の普及を図る政策とすることが必要不可欠である。なお、特定事業場として下水道は 50m³以上で水質汚濁防止法の規制がかかり、すべてに窒素・リン対策が必要となり、下水道の優位性が大きくなることから、水の涵養の可能な重要なシステムとしての分散型処理方式としての小規模浄化槽について窒素・リン対応可能な高度合併処理浄化槽の普及に限定し、下水道とのバランスがとれる政策強化が必須であるといえる。また、市町村での窒素・リン除去対応義務づけの条例化の啓発強化実施が必須である。

4) ディスポーザシステムの普及が急速に増大しているが、これは、平成 2 年度の水質汚濁防止法の改正に伴う国民の責務としての作り過ぎない、流さない等の台所対策に逆行することを踏まえ、環境への負荷を高めない規制下での適正普及として建設省（現国土交通省）では、ディスポーザ前処理システムを設置することとし、下水道への放流基準の水質をディスポーザ使用前に比べ高めないこと、後段に浄化槽を接続する場合は、BOD10mg・L⁻¹以下、T-N10mg・L⁻¹以下、T-P1mg・L⁻¹以下の性能を有することという基準がつくられ、これが継承されている。このことから、ディスポーザ単体の設置は禁止の下の強い規制枠での普及整備がなされ、窒素・リン対策がトータルシステムとして実

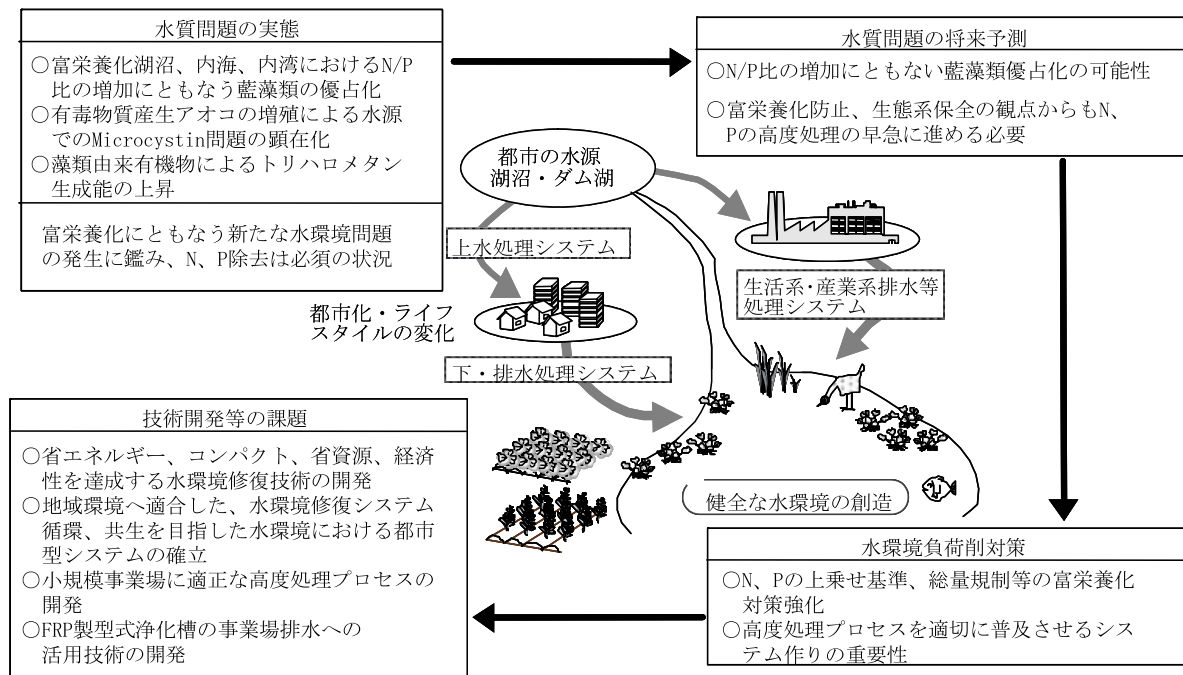


図 18 生活系・産業系排水処理技術の高度化と環境問題

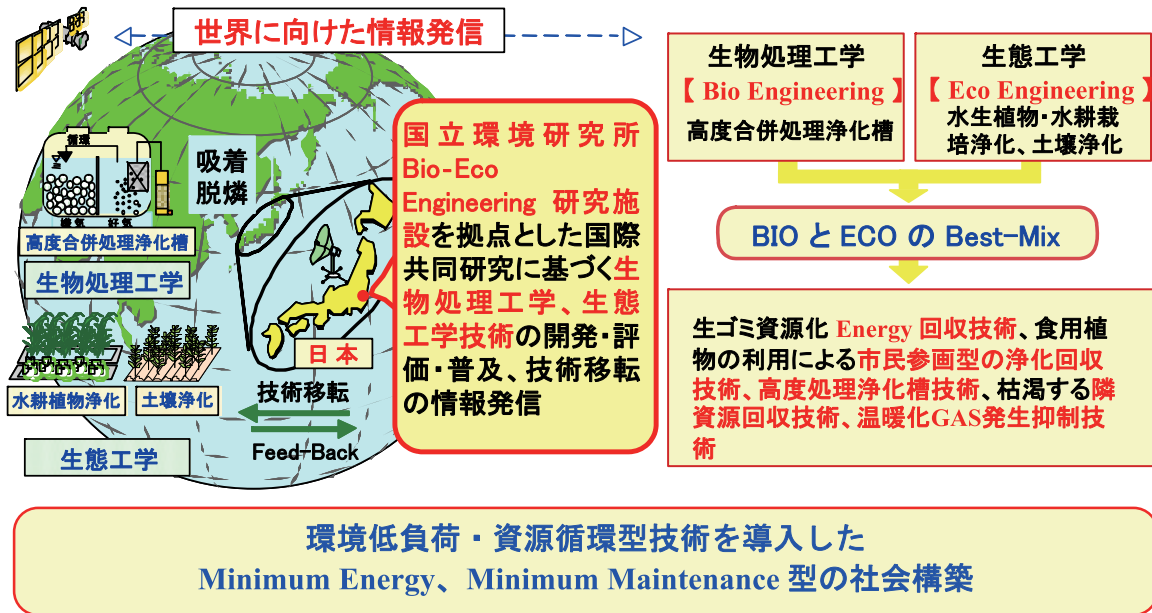


図 19 国際的水環境修復技術の中核となる BIO-ECO Engineering 技術

行されることに留意した対応を図ることが必要不可欠である。

- 5) 50m³/日未満の排出源の未規制小規模事業場等については裾上げと同時に窒素・リン対応方式にすることを前提とした技術開発と普及が必要不可欠であると同時に処理システムのほとんどが生物処理であり、生活排水対策としての浄化槽と処理原理は共通していることから、型式浄化槽を適用する政策、基準づくりが必要である。
- 6) 河川、湖沼、内海、内湾の公共用水域の汚濁負荷源の 50～70%が生活排水に由来するといわれているが、この対策強化を推進すると同時に、面源負荷のインベントリーの精緻化と対策手法の開発・整備を強化することが必要不可欠である。
- 7) 総量規制の実行に伴い、窒素・リン除去により陸域への窒素・リンの蓄積が生ずることとなることから、窒素・リンの除去と資源としての回収、循環を強化したシステム導入を政策的に強化することが必須である。なお、米国ではリン資源は戦略物質として輸出禁止を打ち出したところであるが、日本は 100%リン鉱石を輸入に依存していることから、有用なリン資源を浄化槽、下水道、農業集落排水処理施設から吸着脱リン法等を用い工業薬品、肥料等に回収資源にする技法の開発・普及整備政策と同時に、海外からの窒素・リンの食糧、肥料としての持ち込み等の収支バランスの解析評価を強化することが必要不可欠である。
- 8) 生活系排水、産業系排水の窒素・リン高度処理シス

- テムは地球温暖化ガスとして温暖化ポテンシャルCO₂の 1 に対し 200～300 倍を有するN₂O (亜酸化窒素) の発生抑制に効果のあることが、生物処理工学としてのバイオエンジニアリング、生態工学としてのエコエンジニアリングのシステムでの技術開発から明らかになりつつある。このことから、バイオ・エコエンジニアリングシステムによる富栄養化対策と地球温暖化防止対策を両立した技術の普及を図る政策が必須であるし、このように汚水対策とガス対策のクロスメディアに立った技術開発の総合化システムによる普及整備が重要である。
- 9) 生態工学技法としての植栽・土壌浄化、沈水植物・水耕植物浄化等の技術導入という植生復元により、湖沼水質保全特別措置法改正に伴う面源からの負荷削減のための流出水対策が可能となることから、水質浄化による窒素、リン除去による富栄養化対策、派生バイオマスのリサイクルによるバイオマスがカーボンニュートラルという視点に立った地産地消型の地球温暖化対策の技術開発の強化は重要である。
 - 10) 生活排水処理施設から放流される処理水の藻類増殖潜在能力 (AGP) については、窒素、リン除去が良好に行われていない処理水では、AGP50 mg・L⁻¹あり、これにCODに換算すると約 250mg (藍藻類重量 1mg ≒ 0.48mgCOD) となる。このようにCODが 20 mg・L⁻¹にまで除去されても、窒素とリン除去を行わない限り、1LあたりCODを 250mg上昇させる能力を有したまま放流していることになる。このことから、生活排水はもちろんのこと食品工場廃水の産業系排水におい

ても、閉鎖性水域に流入するすべての水の窒素とリン濃度は、可能な限り高度処理し低く抑えることが重要である。

- 11) 生ごみ、畜産排水等の有機性廃棄物のバイオマスを高速メタン発酵でのクリーンエネルギー化と発酵残渣の堆肥化をはじめとする資源循環技術を適用し、適正システムの構築を図ることが重要である。
- 12) 窒素・リン対策技術として生物処理技術の開発と同時に物理化学処理のOHラジカル発生で省エネ、省コンパクトの電気化学処理、電解脱窒法等を活用した対費用効果の高い新たな技術開発の推進が必須である。

引用文献

- 1) 稲森悠平：流域圏を単位とした物質循環システムの再構築を、用水と廃水、44(2)、1(2002)。
- 2) 稲森悠平：21世紀の中核としてのバイオ・エコエンジニアリング研究、下水道協会誌、39(472)、72-74(2002)。
- 3) 稲森悠平、水落元之、大内山高広、稲森隆平、孔海南：アジア・太平洋地域の開発途上国における水環境修復技術、クリーンエネルギー、56-65(2002)。
- 4) 中央環境審議会：第五次水質総量規制の在り方について(答申)、(2000)。
- 5) 稲森悠平、野田尚宏：窒素、リンの負荷削減による閉鎖性海域の修復、資源環境対策、36(3)、25-35(2000)。
- 6) 稲森悠平、野田尚宏、須藤隆一：循環の時代を踏まえた窒素、リン回収と資源化技術の動向、環境資源対策、37(2)、1-6(2001)。
- 7) 高井智丈、岩島良憲、大島淳治、村澤崇、西田克憲、小松央子：ジルコニウム系吸着剤による脱リンと資源化技術、資源環境対策、37(2)、17-23(2001)。
- 8) 稲森悠平：窒素、リンの小規模事業場における排水対策の現状と技術的課題、資源環境対策、37(10)、8-14(2001)。
- 9) 稲森悠平、水落元之：高度新技術および既存改善型浄化槽による水環境修復、資源環境対策、37(10)、49-57(2001)。
- 10) 前川孝昭、馮伝平：電気化学的プロセスによる窒素・リンの削減と資源化技術、資源環境対策、37(2)、7-11(2001)。
- 11) Y. Inamori, M. Mizuochi, N. Iwami, R. Inamori : Development of lake water quality using bio-eco engineering system, Res. Adv. in Water Res., 27-35(2002)。
- 12) 稲森悠平、山海敏弘、松村正利：クロスメディアを踏まえた環境低負荷資源循環型の排水処理技術の高度化、資源環境対策、38(8)、770-782(2002)。
- 13) 稲森悠平、清水康利、大島綾子、孔海南：膜を利用した排水の高度化処理技術の最新動向、資源環境対策、38(8)、819-827(2002)。
- 14) Kong Hai Nan, Kimochi Y., Mizuochi M., Inamori R., Inamori Y : Study of the characteristics of CH₄ and N₂O emission and methods of controlling their emission the soil-trench wastewater treatment process, The Science of the Total Environment, 290, 59-67(2002)。
- 15) Y. Inamori, Y. Kimochi, R. Inamori, P. Gui, H-N Kong, M. Mizuochi : Control of Anthropogenic CH₄ and N₂O Emissions from Several Industrial Sources and from Daily Human Life, Journal of Chemical Engineering of Japan, 36(4), 449-457(2003)。
- 16) R. Inamori, P. Gui, Y. Shimizu, Kaiqin Xu, K. Kimura, Y. Inamori : Effect of Constructed Wetland Structure on Wastewater Treatment and Its Evaluation by Algal Growth Potential Test, Japanese Journal of Water Treatment Biology, 41, 159-170(2005)。
- 17) Yan L., Inamori R., Gui P., Xu XQ, Kong HN, Matsumura M., Inamori Y. : Distribution characteristics of ammonia-oxidizing bacteria in the Typha latifolia constructed wetlands using fluorescent in situ hybridization (FISH), Journal of Environmental Sciences-China, 17(6), 993-997(2005)。
- 18) R. Inamori, P. Gui, P. Dass, M. Matsumura, K-Q Xu, T. Kondo, Y. Ebie, Y. Inamori : Investigating CH₄ and N₂O Emissions from Eco-Engineering Wastewater Treatment Processes Using Constructed Wetland Microcosms, Process Biochemistry, Accept.
- 19) R. INAMORI, K-Q XU, P. GUI, Y. EBIE, Y. INAMORI, M. MATUMURA : Characteristic analysis of the organic substance and nutrient removal and the green house gas emission in the soil treatment systems with aquatic plants, Japanese Journal of Water Treatment Biology, Accept.
- 20) 稲森悠平、稲森隆平：バイオ・エコテクを活用した水処理の高度化、エンバイオ、(1)、31-39(2001)。
- 21) 稲森悠平、加藤善盛、稲森隆平、虻江美孝、清水康利：水環境汚濁負荷削減のための含油排水処理技術の現状と動向、環境浄化技術、5(2)、1-9(2006)。
- 22) 稲森悠平、徐開欽、虻江美孝、稲森隆平、松村正利：ディスプレイの循環型社会形成に資する管理型適正普及方策と高度化の課題と展望、用水と廃水、48(7)、36-46(2006)。
- 23) 稲森隆平、徐開欽、山本智子、松村正利、稲森悠平：生態工学を活用した水生植物による浄化技術、用水と廃水、48(11)、37-49(2006)。

テトラヒドロフランの代わりにメシチレンを反応溶媒とするナトリウム シクロペンタジエニドの発生法とメタロセン (Cp_2MCl_2 ; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) の合成への応用

猪俣 慎二・照山 真理 (福島大学・共生システム理工学類)

1. はじめに

合成化学では溶媒として水だけではなく、様々な有機溶媒を用いることが一般的である。合成終了時には、使用済み有機溶媒を廃液として回収するが、ある種の有機溶媒は水に無限に混ざりあうものがあり、これを回収することは案外難しい。万が一、実験室の流しを通じて外に出た場合、分離回収はほぼ不可能である。水に混ざる有機溶媒にはアセトンやアセトニトリルなど様々あるが、今回はテトラヒドロフランに注目した。その理由は、単に水に混ざるだけではなく、1. 有害性が高く、目や皮膚を刺激すること、2. 過酸化物を生じやすく、加熱時や蒸留時に爆発することがあること、¹⁾などの欠点を持つからである。一方、テトラヒドロフランがすぐれた溶媒であることはいままでもなく、その高い極性のために様々な塩類を溶解させることができ、このため有機金属試薬を用いる反応、例えば水素化アルミニウムリチウムを用いる還元反応や、グリニヤール試薬、有機リチウム試薬を用いる炭素-炭素結合形成反応等に幅広く使用されている。また、合成化学における溶媒の選択は非常に重要で、単純に他の溶媒に置き換えることは合成そのものを不可能にしてしまうことが起こりうる。このような点に注意しながら、今回は有機金属試薬の1つであるナトリウムシクロペンタジエニド (NaCp) の発生法をテトラヒドロフラン以外の溶媒で行い、 NaCp が発生するかどうか検討し、さらにメタロセンの一種であるジクロロチタノセン (Cp_2TiCl_2) とジクロロジルコノセン (Cp_2ZrCl_2) の合成へ応用した。メタロセンは有機金属錯体の研究での出発物質としてよく用いられるばかりでなく、カミンスキ

一触媒で知られるようなオレフィンのオリゴマー化反応の触媒となる工業的にも重要な化合物である。

2. 実験

2-1. 試薬

メシチレンはナトリウム上で乾燥後、蒸留したものを用いた。クロロホルムは水で安定剤を抽出後、五酸化二リン上で乾燥後蒸留し、さらに水素化カルシウム上で乾燥後蒸留したものを用いた。ナトリウム、塩化チタン(IV)、塩化ジルコニウム(IV)、ジシクロペンタジエン、エタノールおよびヘキサンは市販品をそのまま用いた。核磁気共鳴スペクトル (^1H , ^{13}C NMR) の測定に用いたクロロホルム-*d* は市販品を窒素置換したものを用いた。質量スペクトル (MS) の測定に用いたアセトニトリルは五酸化二リンから2回、続いて水素化カルシウムから1回蒸留したものを用いた。紫外可視吸収スペクトル (UV-vis) の測定に用いたジクロロメタンは水素化カルシウムから蒸留したものを用いた。

2-2. 測定装置

赤外線吸収スペクトル (IR) は島津 FTIR-8500, NMR スペクトルは JEOL AL300, MS スペクトルは Bruker micrOTOF-07 を用いて測定した。UV-vis スペクトルは島津 UV-2450 を用いて測定した。

2-3. ナトリウムシクロペンタジエニドの発生とジクロロチタノセンおよびジクロロジルコノセンの合成

窒素置換した 100 mL の二口フラスコにジシク

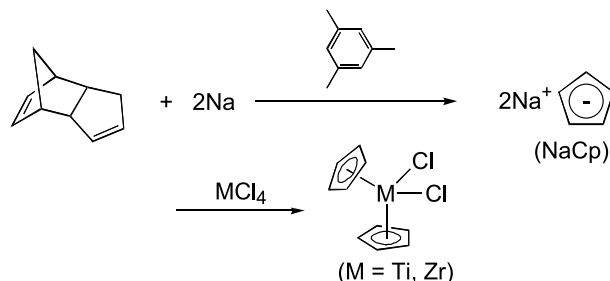
ロペンタジエン (4.2 mL, $d = 0.981$, 31 mmol) と金属ナトリウム (0.966 g, 42 mmol) およびメシチレン (20 mL) を入れ, 4 時間加熱還流させた。反応が進行するにつれ, NaCp の生成を示す白色固体が析出してきた。室温まで冷却後, 反応混合物中に塩化チタン(IV) (1.8 mL, $d = 1.73$, 16 mmol) のメシチレン溶液 (5 mL) をゆっくり加えたところ, 反応混合物の色が黒褐色続いて赤色に変化した。室温で 12 時間攪拌後, 未反応のナトリウムを取り除き, 微量のナトリウムを完全に取り除くために, 約 1 mL のエタノールを加えた。わずかな気体の発生がみられ, それがおさまった後, 溶媒をエバポレートした。残った赤色固体を 20 mL のヘキサンで洗浄し, 乾燥させた。この固体をソックスレーを用い, クロロホルム (350 mL) で抽出した。抽出液からクロロホルムをエバポレートし, 得られた固体をヘキサンで洗うことで, Cp_2TiCl_2 の赤色結晶を得た。収量 2.763 g (収率 68%)。IR (KBr pellet) 3105m (ν C-H), 1441m (ν C=C), 1364w, 1028w, 1016m, 874m, 822s (δ C-H) cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.57 (s, 10H, C_5H_5)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 120.15 (s, C_5H_5)。MS (ESI, neg. CH_3CN) m/z 213 ($\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 - \text{Cl}$)。UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ) 522 (2.29), 392 (3.36) nm。

同様な方法で NaCp を発生させた後, 塩化チタン(IV) のメシチレン溶液のかわりに塩化ジルコニウム(IV) (3.855 g, 16.5 mmol) を用いることで, 乳白色の Cp_2ZrCl_2 が得られた。収量 3.165 g (収率 65%)。IR (KBr pellet) 3101w (ν C-H), 1435m (ν C=C), 1015m, 814s (δ C-H), 496m cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.47 (Cp)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 115.98 (Cp)。MS (ESI, neg. CH_3CN) m/z 213 ($\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{Cl}$)。

3. 結果と考察

メシチレン環流条件下, ジシクロペンタジエンと金属ナトリウムの反応により, NaCp が白色固体として生成した。NaCp は空気中で発火するので,

これを単離せずに続けて次の反応に用いた。溶媒をエバポレートせずに, 発生した NaCp と塩化チタン(IV)との反応を室温で 12 時間行ったところ, 赤色の Cp_2TiCl_2 が 68%の収率で得られた。また, 同様な方法で Cp_2ZrCl_2 が 65%の収率で得られた。



メタロセンの同定は通常的光学的手法で行い, 実験項に示す通り, いずれも生成物の組成を強く支持した結果となった。図 1 および図 2 に Cp_2TiCl_2 と Cp_2ZrCl_2 の ^1H NMR スペクトルを示す。

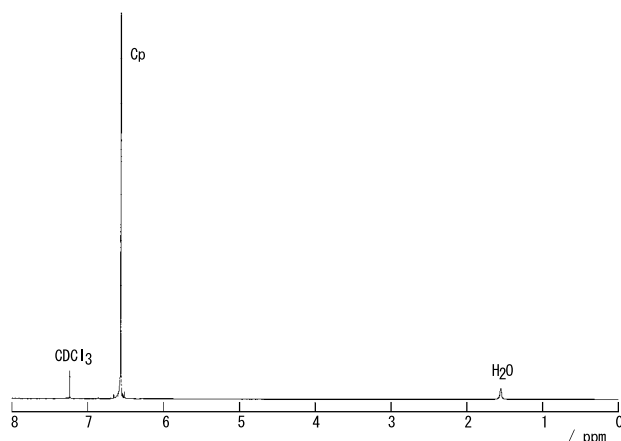


図 1 Cp_2TiCl_2 の ^1H NMR スペクトル (CDCl_3)

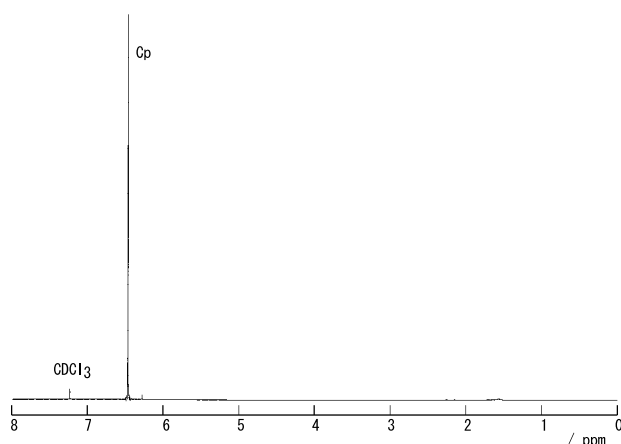


図 2 Cp_2ZrCl_2 の ^1H NMR スペクトル (CDCl_3)
いずれもシクロペンタジエニル配位子のプロトンに帰属できる 1 本のシグナルを与えている。ま

た、生成物の純度も極めて高いことがわかる。メタロセンが生成したことは、NaCpの発生が十分であることを支持する結果でもある。このように、NaCpの発生は、THFを用いなくても、メシチレン中で行えることが明らかとなった。

これまでに報告されているNaCpの発生方法は、大別して2通りである。1つはシクロペンタジエンと粉末状の金属ナトリウムをTHF中で反応させる一般的な方法である(THFの代わりに1,2-ジメトキシエタンを用いることもあるが、この溶媒もTHF同様水に可溶で、蒸留時に爆発の危険がある)。²⁾この方法で、粉末状の金属ナトリウムをつくるためには、乾燥キシレン中でナトリウムを融解し、激しく攪拌する必要がある。ここで問題となることは、多くの化学者から指摘されるように、攪拌時に反応容器が破損し、火災を引き起こすことがよくある危険な方法であるということである。続いて、ナトリウムを粉末状とした後はキシレンを取り除き、THFに置き換え、粉末状ナトリウムのTHF分散溶液とした後、シクロペンタジエンを加えることで、水素の発生をとめない、反応溶液がピンク色に変化し、NaCpを含む溶液を調整する。この段階での問題点は、シクロペンタジエンをあらかじめジシクロペンタジエンからクラッキングしておかねばならず、しかも可逆なDiels-Alder反応により、室温でシクロペンタジエンはすみやかにクラッキング前のジシクロペンタジエンに戻ってしまうため、クラッキング後はすみやかに反応に用いなければならないということである。このように第一の方法は慎重な実験操作が必要な手間のかかるものである。

第二の方法はジシクロペンタジエンをクラッキングせずに直接金属ナトリウムと高温(170–180°C)で反応させるもので、³⁾高温のため、ジシクロペンタジエンのクラッキングが起り、生成するシクロペンタジエンが反応容器中で融解している金属ナトリウムと直ちに反応し、白色沈澱としてNaCpを与えるというものである。この方法は、第一の方法に比べ、ナトリウムを粉末

にする必要がなく、THF等の溶媒を用いなくてもよい上に、実験時間を大幅に短縮できる優れた方法である。しかし、この方法ではジシクロペンタジエンが溶媒としても用いられており、大量に必要で、また、次の金属塩化物等との反応を行うには、どうしてもNaCpを単離する必要がある。ジシクロペンタジエンは粘性が高く、エバポレートでは簡単には除くことができないので、生成したNaCpを窒素下でろ過し、続いて乾燥ヘキサン等でNaCpを洗浄するなどの工夫が必要となる。以上の2つの方法に比べ、本研究の方法は、NaCpの合成時にはTHFを用いず、また金属ナトリウムを粉末状にする必要がない上、ほとんど必要最小量のジシクロペンタジエンをクラッキングせずに用いる点に特徴がある。また、第二の方法と類似点が多いものの、発火性のNaCpを単離する必要がなく、直ちに次の反応に用いることができる点も特徴である。

ジクロロチタノセンはNaCpを用いる場合、塩化チタン(IV)のTHFもしくはベンゼン溶液に対し、第一の方法で調整したNaCp/THF溶液またはNaCpを単離後ベンゼン分散溶液としたものを、室温で数時間反応させることで50–90%の収率で合成できることが知られている。^{4–7)}本研究の方法では反応時間が比較的長いものの、収率の点で劣るものではない。また、第二の方法で調整したNaCpと塩化チタン(IV)との反応は報告されていないが、この場合には大きな問題を含んでいる。それは、ジシクロペンタジエンを溶媒として用いていることにより発生するもので、塩化チタン(IV)をそのまま反応させると、塩化チタンはジシクロペンタジエンのオリゴマー化触媒として機能し、同時に生成する Cp_2TiCl_2 の単離を難しくしてしまうというものである。⁸⁾これに比べ本研究の方法は、必要量のジシクロペンタジエンを用いているため、オリゴマー化を心配する必要がない。

ジクロロジルコノセンは塩化ジルコニウム(IV)とTHF中で合成したNaCpや、NaCpと同様な方法で調整し、また同様な発火性などの性質を示

す、 $\text{Mg}(\text{Cp})_2$ や LiCp との反応で合成できることが知られている。^{5,9,10)} $\text{Mg}(\text{Cp})_2$ を用いる場合には Cp_2ZrCl_2 の収率は63%と報告されており、本研究のものとはほぼ同じである。

以上のように、THFを用いずに、メシチレン中で NaCp を発生することが可能であることを見出すとともに、発生した NaCp を単離することなく金属塩化物との反応に有効に使用でき、メタロセン(Cp_2MCl_2 ; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$)の合成にも支障なく使用可能であることが明らかとなった。

引用文献

(1) *Purification of Laboratory Chemicals* Fourth Ed. W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, Butterworth Heinemann, **1996**.

(2) *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, **1996**, Vol 1, P51.

(3) Panda, T. K.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *Organometallics* **2003**, 22, 877.

(4) 第4版 実験化学講座, **1991**, 18巻, P53, 丸善.

(5) *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, **1997**, Vol 8, P31.

(6) King, R. B. *Organometallic Syntheses* 1965, Vol1, P75.

(7) Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4281.

(8) Zhang, Y.; Mu, Y. *Organometallics* **2006**, 25, 631.

(9) 第4版 実験化学講座, **1991**, 18巻, P75, 丸善.

(10) Reid, A. F.; Wailes, P. C. *Aust. J. Chem.* **1966**, 19, 309.