

シルクを用いたレアメタルの高効率分離回収技術の開発

九州大学大学院 工学研究院 応用化学部門分子教室

南畑孝介

要旨

廃携帯電話資源中には高濃度に金が含有されている。しかし、多種多様な金属も含まれているため、金に対して高い選択性を持った回収方法が重要となる。金の吸着剤としての生体由来の材料を用いることは、SDGs の観点から好ましいものである。本研究は、フィブロインを用いた廃棄携帯電話資源からのサステナブルな金回収技術について報告する。カイコ繭からセリシンを除き、得られたフィブロインを用いて金の吸着試験を行った結果、金吸着容量は最大 5.8 mg/g であった。フィブロインによる金の吸着挙動は、Langmuir モデルに従い、単分子膜吸着機構で起きていることが示唆された。次に、種々の金属イオンが存在する混合溶液に対して、フィブロインを用いた吸着試験を行った結果、金に対する特異的な選択性を示した。最後に、実際の廃携帯電話酸浸出液からのフィブロインによる金の回収を検討した結果、禁を選択的に回収することに成功し、回収率は約 95% であった。また、フィブロインに吸着された金は、0.1 mol/L チオ尿素で完全に脱離し、回収できることを明らかにした。

1) 緒言

貴金属である金は、古来より人類の文明と共にあり、今日においても、宝飾品、通貨、投資において使用されている。さらに金は、高い電気伝導性、熱安定性、可鍛性、延性などの優れた特性を持つため、ナノテクノロジーや電子デバイスなど、様々な産業分野での重要な役割を担っている [1]。年間金生産量の約 10% が電子機器製造に使用されており、特に携帯電話やコンピュータのプリント基板への利用が多くを占めている [2]。金の埋蔵量には限りがあり、廃棄されたこれら電子機器からの金のリサイクルが強く望まれている。携帯電話は次々に新しい製品が開発され、そのライフサイクルの短さにより、大量の廃棄携帯電話が発生している [3]。この廃棄携帯電話中には高濃度の金が含まれており、携帯電話 40 台中に含まれる金は、1 トンの鉱石に含まれる金の量に相当すると報告されており、まさに「都市鉱山」と呼ぶことができる [4]。この都市鉱山から金をリサイクルする技術を構築することは、金の安定供給の観点から非常に重要である。

金の回収技術としては、溶媒抽出法 [5]、化学沈殿法 [6]、吸着法 [7,8] などの方法が挙げられる。その中でも吸着法は、有機溶媒を必要とせず、安価で簡便な方法である。さらに、SDGs の観点から、近年は、持続可能な生体由来材料を吸着剤として利用した金属回収技術が注目され、例えばキトサンを用いた金吸着の報告がなされてきた [1]。キトサンは特定の金属の存在下で金に対して良好な選択性を示すが [9]、強酸性条件下では安定ではないことが知ら

れている[10]。また、ヒトの毛髪[8]やアブラヤシの幹[11]など、他の生体材料でも金を吸着することが報告されている。しかし、都市鉱山からの酸浸出液中には多量の様々な金属が含まれており、金回収のためのより選択的なバイオアドソルベントが依然として必要とされている。

そこで本研究では、カイコ (*Bombyx mori*) が作り出すフィブロインに着目した。カイコの繭は、フィブロインおよびセリシンという 2 種類のタンパク質で構成されている [12]。フィブロインは、古くからシルクとして衣類に用いられてきたが、近年ではその高い機械的強度と生体適合性などの優れた特性により、バイオ生体材料や、医療用途にも応用が進められている[13,14]。フィブロインの主な構造自体は、アラニン (Ala)、グリシン (Gly)、セリン (Ser) の高度な繰り返し配列、Ala-Gly-Ala-Gly-Ser-Gly から構成されており、アミノ基を有するリジン (Lys) や、カルボキシル基を有するグルタミン酸 (Glu) およびアスパラギン酸 (Asp) の割合は極めて低い[14]。先行研究により、タンパク質中のアミド基が、 $[\text{AuCl}_4]^-$ に対して高い選択性を有することが示されている[9,15,16]。アミノ基やカルボキシル基は広範な金属イオンと相互作用することから、これらの官能基の割合が低いフィブロインは、アミド基が金属イオンと相互作用する主要な官能基として働くことが期待され、金に対する高い選択性を示すと期待される。そこで、本研究では、蚕の繭から採取したフィブロインを使って、廃棄された携帯電話から金の選択的回収について検討を行った。その結果、廃棄携帯電話の酸浸出液系において、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 等の金属イオンが存在しても金を選択的に回収できることが明らかとなった。詳細について以下で報告する。

2) 試薬および実験操作

2-1) 試薬

カイコの繭は株式会社あつまる山鹿シルクから購入した。 Au(III) 、 Pt(IV) 、 Pb(II) 、 Zn(II) 、 Al(III) 、 Fe(III) 、 Ni(II) および Cu(II) の 1000 ppm 標準溶液は Wako Pure Chemical Industries から購入した。炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) は Wako Pure Chemical Industries から購入した。塩酸はキシダ化学から購入した。実験における水溶液の調製には全て超純水 (Milli-Q) を使用した。

2-2) フィブロインの調製

フィブロインは Rockwood ら[17]が報告した方法に従って調製した。蚕の繭を小さく切り、0.02 mol/L Na_2CO_3 溶液で 30 分間煮て、可溶性のセリシンを除去した。その後、不溶性の繊維を水で複数回洗浄し、乾燥させることでフィブロインを得た。

2-3) フィブロインを用いた金属吸着実験

吸着実験は、金単独の溶液ならびに金とその他の金属イオンを含む混合溶液系の 2 通りで実施した。様々な HCl 濃度(0.05~2 mol/L)あるいは異なる Cl⁻濃度(NaCl で調製)で 50 mg/L

の金溶液を調整し、様々な溶液/フィブロイン比率 (L/S) でフィブロインとともにチチューブ内に入れ、室温 (25°C) で 60 分間振盪 (100 rpm) させた。また、フィブロインとの接触時間を 5 ~ 60 分間の間で変化させ、吸着平衡が得られる時間を評価した。吸着実験前後での溶液中の金属濃度は、誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-AES, Optima 8300 Perkin Elmer Co., MA, USA) で測定した。吸着容量(q_t , mg/g)および吸着効率(Adsorption efficiency)(%)は以下の式に従って算出した。

$$q_t = \frac{C_i - C_f \times V}{m \times 1000}, \text{ Adsorption efficiency} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

ここで、 C_i および C_f は、それぞれ吸着の前後での金属イオン濃度であり (mg/L), V は金属溶液の体積 (mL)、 m はフィブロインの質量 (g) である。

混合溶液系における選択的な吸着試験は、廃棄携帯電話浸出液の金属イオン濃度を再現したモデル溶液を作成して実施した。具体的には以下の溶液組成のモデル金属溶液を用いた。 Au^{3+} (21 mg/L), Pt^{4+} (2 mg/L), Pd^{2+} (5 mg/L), Al^{3+} (642 mg/L), Cu^{2+} (7019 mg/L), Ni^{2+} (396 mg/L), Zn^{2+} (415 mg/L), Pb^{2+} (12 mg/L), および Fe^{3+} (797 mg/L) in 0.5 mol/L HCl.

2-4) 実際の廃棄携帯電話の酸浸出液中からのフィブロインを用いた金吸着実験

廃棄携帯電話は、柴田産業株式会社から提供されたものを使用した。廃棄携帯電話を 2mm 以下に粉砕することは、株式会社セイシン企業により実施していただいた。酸による金属の浸出プロセスは、松田産業株式会社により実施された。最終的に HCl 濃度が 2 M で調整された酸抽出液を得た。まず、吸着実験の前に、浸出液を希釈して HCl の濃度を 0.5 mol/L に下げ、浸出液中の金属類の初期濃度を ICP-AES で分析した。その結果、 Au^{3+} 、 Pt^{4+} 、 Pd^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} および Fe^{3+} の初期濃度はそれぞれ 23、6、4、768、8576、502、446、11 および 991 mg/L であった。この浸出液を、L/S 比が 25 mL/g となるように、フィブロインの入ったコニカルチューブに添加した。その後、コニカルチューブを 25°C で 60 分間振盪 (100 rpm) させた。その後、金属を吸着したフィブロインを溶液から分離し、残った溶液中の各金属イオン濃度を ICP-AES で分析し、吸着率を評価した。

3) 実験結果および考察

3-1) 酸濃度および塩化物イオン濃度がフィブロインによる金の吸着に与える影響

金属吸着や抽出において、溶液の酸性度が大きな影響を与える。フィブロインを用いた金属吸着においては、酸性度がフィブロイン中のポリペプチドの表面状態に影響を与え、その結果として金属の吸着挙動に影響を与える可能性がある。そこで、溶液中の HCl 濃度を変化させて吸着実験を行った。結果を図 1 a に示す。金吸着率および吸着容量は、HCl 濃度が高くなるにつれて減少し、HCl 濃度が 0.5 mol/L 以上においては、吸着効率は 3% 以下と極めて小さいものであった。高 HCl 濃度条件では、溶液の pH がフィブロインの等電点以下

であり、フィブロインは正に帯電していたと考えられる。一方、その条件下で金イオンは $[\text{AuCl}_4]^-$ の負イオンとして存在することから、フィブロインによる金の吸着はイオンの相互作用によって起こるのではないことを示唆された。

さらに、金吸着率に及ぼす Cl 濃度の影響も調べた。Cl⁻イオン濃度が 0.05 mol/L から 0.3 mol/L に増加すると、金吸着効率はわずかに減少した (図 1b)。さらに Cl 濃度を増加させても、金吸着効率はそれ以上低下しなかった。これらの結果は、フィブロインへの金の吸着には、Cl 濃度よりも酸性度が重要な役割を担っていることが示唆された。

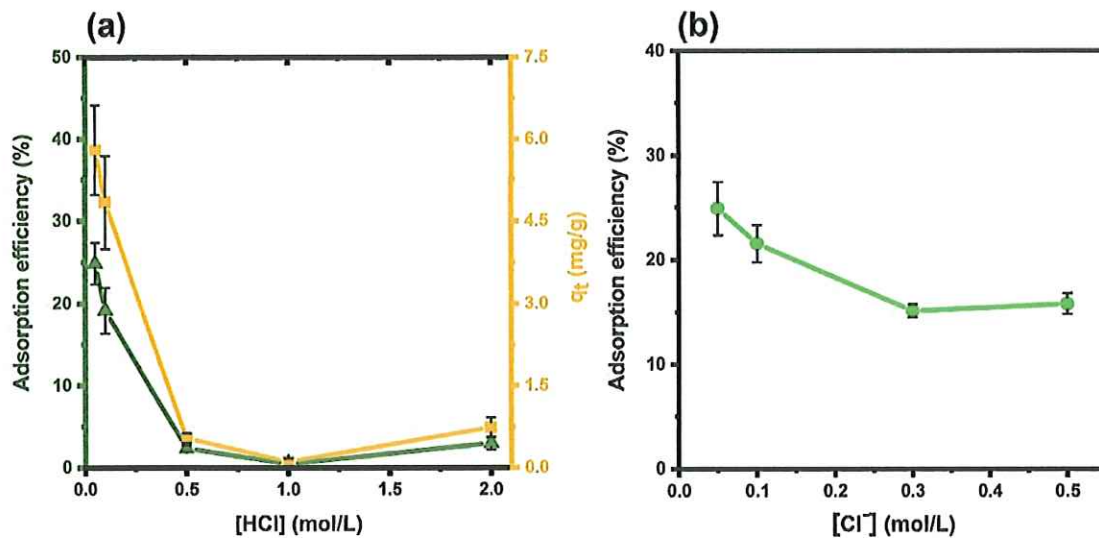


図 1 フィブロインを用いた金の吸着実験結果 (a)HCl 濃度を変化させた場合の金の吸着挙動変化、(b)0.5 M HCl 溶液中で塩化物イオン濃度(NaCl を使用)を変化させた場合の金の吸着挙動。吸着時間 60 min、25°C、L/S : 500 mL/g、25 ppm Au³⁺

3-2) 吸着時間の影響および速度論的解析

次にフィブロインによる金の吸着挙動の接触時間依存性を評価した (図 2)。図 2 より、5 分以内に q_t が急激に増加したことから、フィブロインの中の金の吸着に関与する部位に対して、速やかに Au³⁺ が結合していることが明らかとなった。その後 q_t は、わずかに増加し、40 分後に平衡に到達した。以降の実験では、吸着が確実に平衡状態になるように 60 分の接触時間で実験を行った。

フィブロインへの金の吸着過程を調べるために、擬一次 (PFO) モデルおよび擬二次 (PSO) モデルでフィッティングを行った。ここで PFO モデルと PSO モデルは以下の式でそれぞれ与えられる。

$$\text{PFO} : \ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad \text{PSO} : \frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

ここで、 k_1 (min⁻¹) と k_2 (min g/mg) はそれぞれ PFO モデルと PSO モデルの速度定数であり、 t は時間 (min) および、 q_e は平衡吸着容量 (mg/g) である。

図 2b および 図 2c に PFO および PSO モデルにフィッティングした結果を示す。それぞれのモデルにおける速度定数の計算結果は、 0.111 min^{-1} および 0.077 min g/mg となった。また、理論上の q_e 値は、それぞれ 3.001 mg/g および 6.061 mg/g であった。PSO モデルは PFO モデル ($R^2=0.965$) よりも高い相関係数 ($R^2=0.999$) を示し、また、PSO モデルから得られた理論 q_e 値 (6.061 mg/g) は、実験値 (5.800 mg/g) に近かったことから、フィブロインによる金の吸着速度論は PSO モデルに従うと考えられる。従って、この吸着メカニズムの律速段階は、フィブロイン表面における化学的吸着であり、吸着速度はフィブロイン表面の金吸着容量に依存することが示唆された。

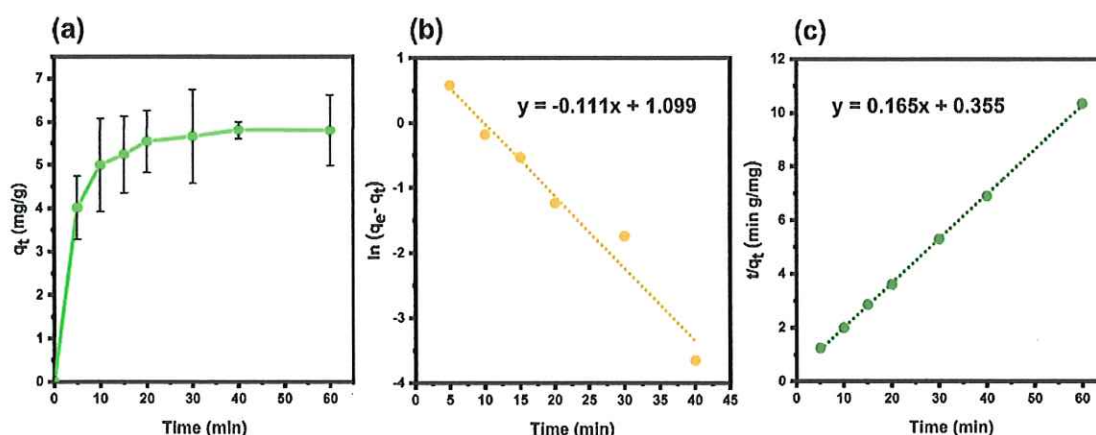


図 2 吸着時間の影響および速度論的解析 (a) 金吸着能に及ぼす接触時間の影響 (b) PFO モデルおよび(c) PSO モデルによるフィッティング結果 ([HCl]: 0.05 mol/L , L/S : 500 mL/g)

3-3) フィブロインによる金吸着の吸着等温線

平衡吸着容量(q_e)に及ぼす L/S 比の影響を図 3a に示す。 q_e は L/S 比が小さくなるにつれて ($25 \sim 500 \text{ mL/g}$ まで) 増加し、その後徐々に増加して最大値 5.80 g/mg となった。Langmuir モデルでフィッティングを掛けた結果を図 3b に示す。Langmuir モデルでは単層吸着で、吸着剤表面の結合サイトがエネルギー的に等価であることを仮定しており、次式で与えられる。

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m}$$

ここで、 q_m は理論最大吸着容量 (mg/g)、 K_L は Langmuir 定数 (L mg^{-1})、 C_e は 60 分吸着後の各種 L/S 比での吸着実験から得られた平衡濃度 (mg/L) である。 $1/q_e$ を $1/C_e$ に対してプロットすることにより、直線が得られた (図 3b)。回帰式から、計算された q_m と K_L は、それぞれ 19.6 g/mg と 0.012 L.mg^{-1} となった。この実験結果は、よ Langmuir モデルによく適合し、 R^2 は 0.967 であった。

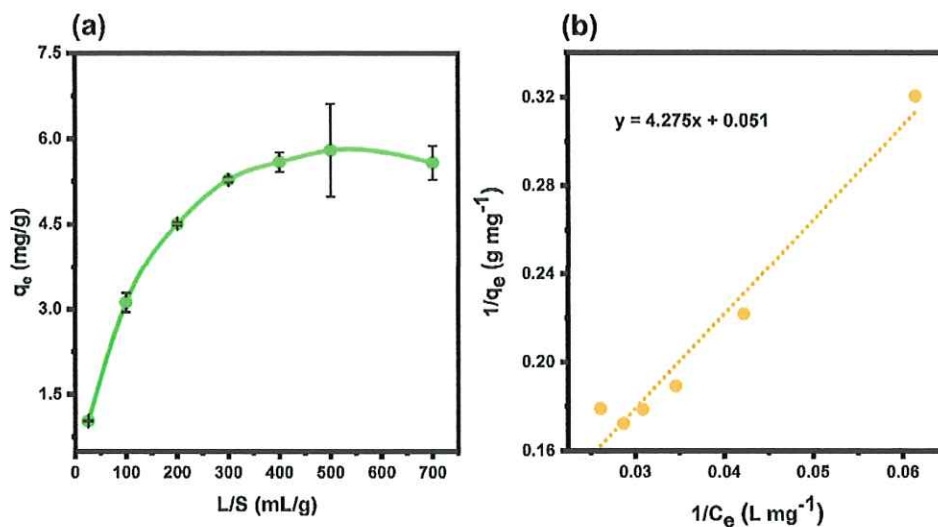


図3 (a)金吸着に及ぼす L/S 比の影響と、フィブロインに対する金吸着の Langmuir モデルプロット(HCl=0.05 M、25°C、吸着時間 60 min)

3-4) 選択性試験

廃棄携帯電話からの浸出液に似せた金属組成を持つ合成浸出液を用い、HCl 濃度を 0.5 mol/L の条件において金属イオンに対する選択性試験を実施した異なる濃度の Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} ならびに Zn^{2+} イオンを含む合成浸出液中に対するフィブロインを用いた金属吸着実験結果を図 4 に示す。その結果、フィブロインは、金に対して優れた選択性を示した。また、金以外にも約 9% の Pt および約 20% の Pd が抽出され、レアメタルのみを吸着することが示された。興味深いことに、フィブロインは、浸出液中に高濃度で存在する他の金属イオン、例えば Cu^{2+} (7019 mg/L)、 Al^{3+} (642 mg/L)、 Ni^{2+} (936 mg/L) などは吸着しなかった。この選択性を発揮した理由の一つとして、溶液の酸性度が高いことが挙げられる。高い酸性溶液中では、Ni、Cu、Zn、Al、Pb、および Fe などのイオンはカチオンの状態であるのに対し、フィブロインの表面は等電点以下の pH 条件であるため正に帯電していると考えられる。過去の研究で、Pb、Cd、Hg、Cr、Cu イオンなどの重金属イオンが、pH 5~7 の条件でフィブロインに吸着することが報告されている[7,18]。この比較的高い pH 条件では、フィブロイン表面が負に帯電しているため、これら金属に対する吸着は、静電的な相互作用によるものであると考えられる。一方、上記の金属とは対照的に、Au、Pd、Pt は低 pH 条件下ではアニオン性の塩化物イオンとして存在する。

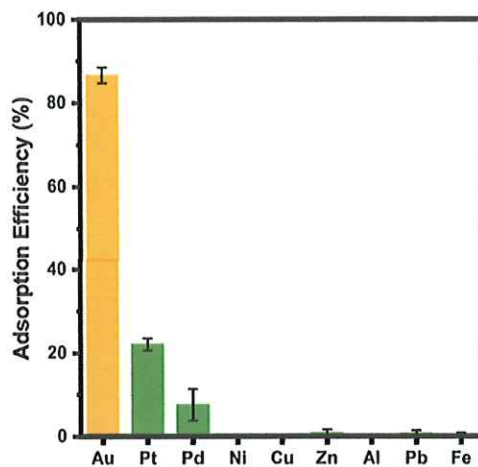


図 4 合成浸出液中に対するフィブロインによる金属吸着結果。金属イオンの初期濃度は、21 mg/L Au³⁺, 2 mg/L Pt⁴⁺, 5 mg/L Pd²⁺, 396 mg/L Ni²⁺, 7019 mg/L Cu²⁺, 415 mg/L Zn²⁺, 642 mg/L Al³⁺, 12 mg/L Pb²⁺ および 797 mg/L Fe³⁺

しかしながら、前述のように（図 1）、0.5 M よりも高濃度な HCl 条件下では、金の吸着は起こらなかったことから、プロトン化したフィブロインと [AuCl₄]⁻ の間の静電的相互作用は吸着に関与しないと考えられる。そのため、金イオンは、主にアミド基との配位結合を通じて吸着したと考えられる。酸性度 (H⁺) と Cl⁻ イオンの増加は、[AuCl₄]⁻ 種とアミド基の水素との間の水素相互作用を妨害していると考えられる。また、吸着容量が小さいのは、フィブロインが強固な β シート構造を形成するアミド基のアクセスが制限されているためと考えられる。

3-5) 実際の廃棄携帯電話からの金の回収

実際の浸出液からの金属の吸着結果を図 5 に示す。吸着結果は、合成浸出液の吸着結果と同様であった。実際の廃棄携帯電話浸出液中に存在する約 95% の金がフィブロインに吸着された。さらに、ここではフィブロインは金のみを吸着し、金に対する選択性が非常に高いことが示された。Pt⁴⁺、Pd²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Fe²⁺ も吸着された合成浸出液の結果と異なり、実際の浸出液中ではこれらの金属イオンの吸着量は非常に少なく、有意な吸着は観察されなかった。これは、実際の浸出液中には様々な物質が含まれており、モデル溶液の条件と異なるためと考えられる。実際の浸出液中には硝酸が多く含まれているが、モデル浸出液は、塩酸水溶液で直接調製されたものであり、硝酸イオン濃度が大きく異なると思われる。この結果より、再生可能な資源の一つであるシルクを用いて、廃棄携帯電話中に含まれる金を選択的に回収することに成功したと言える。

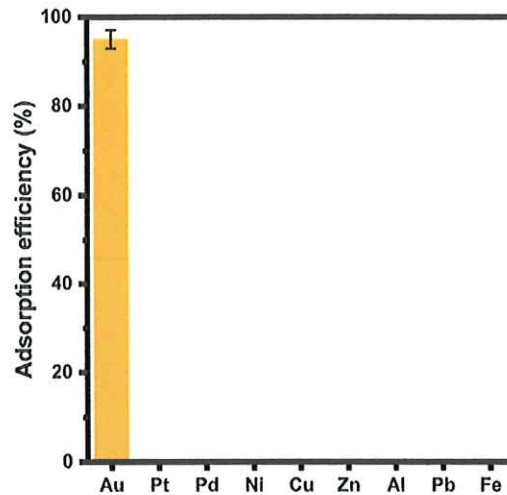


図 5 実際に廃棄された携帯電話の浸出液に含まれる金属類の絹フィブロインへの吸着効率。金属イオンの初期濃度は、23 mg/L Au³⁺、6 mg/L Pt⁴⁺、4 mg/L Pd²⁺、502 mg/L Ni²⁺、8576 mg/L Cu²⁺、446 mg/L Zn²⁺、768 mg/L Al³⁺、11 mg/L Pb²⁺、および 991 mg/L Fe³⁺

4) 結論

本研究では、シルクフィブロインを用いた廃棄携帯電話からの金の選択的な回収について検討を行った。その結果、金はフィブロインに速やかに吸着し、最大吸着容量は 5.80 mg/g であった。吸着等温線は Langmuir 型の単層吸着を示唆し、フィブロインは、金よりもはるかに高濃度の各種金属 (Cu²⁺、Fe³⁺、Al³⁺、Ni²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺) を含む溶液中において、金に対する優れた選択性を示した。この結果より、廃棄携帯電話という都市鉱山から、環境に優しく、コストをかけずに、選択的に金を回収するための新たな知見を得ることに成功した。

参考文献

- [1] S.H. Chang, Gold(III) recovery from aqueous solutions by raw and modified chitosan: A review, *Carbohydr. Polym.* 256 (2021) 117423. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117423>.
- [2] C. Liu, G. Zhang, A. Dong, J. Zhang, A Facile Approach to Sulfur-Rich Covalent Organic Frameworks for Selective Recovery of Trace Gold, *Macromol. Mater. Eng.* 307 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.1002/mame.202100761>.
- [3] H. Mahandra, F. Faraji, A. Ghahreman, Novel Extraction Process for Gold Recovery from Thiosulfate Solution Using Phosphonium Ionic Liquids, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 8179–8185. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01705>.
- [4] T.S. Nguyen, Y. Hong, N.A. Dogan, C.T. Yavuz, Gold Recovery from E-Waste by Porous Porphyrin-Phenazine Network Polymers, *Chem. Mater.* 32 (2020) 5343–5349. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01734>.

- [5] S. Raiguel, L. Gijsemans, A. Van Den Bossche, B. Onghena, K. Binnemans, Solvent Extraction of Gold(III) with Diethyl Carbonate, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 13713–13723. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04008>.
- [6] L.M.M. Kinsman, B.T. Ngwenya, C.A. Morrison, J.B. Love, Tuneable separation of gold by selective precipitation using a simple and recyclable diamide, *Nat. Commun.* 12 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26563-7>.
- [7] X.W. Chen, L.L. Huang, R.H. He, Silk fibroin as a sorbent for on-line extraction and preconcentration of copper with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*. 78 (2009) 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.10.039>.
- [8] D. Yu, S. Morisada, H. Kawakita, K. Sakaguchi, S. Osada, K. Ohto, K. Inoue, X.M. Song, G. Zhang, R.R. Sathuluri, Gold recovery from precious metals in acidic media by using human hair waste as a new pretreatment-free green material, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 104724. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104724>.
- [9] X. Chen, K.F. Lam, S.F. Mak, K.L. Yeung, Precious metal recovery by selective adsorption using biosorbents, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 902–910. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.088>.
- [10] J. Wang, R. Wang, Y. Pan, F. Liu, Z. Xu, Thermodynamic analysis of gold leaching by copper-glycine-thiosulfate solutions using Eh-pH and species distribution diagrams, *Miner. Eng.* 179 (2022) 107438. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107438>.
- [11] N. Saman, J.W. Tan, S.S. Mohtar, H. Kong, J.W.P. Lye, K. Johari, H. Hassan, H. Mat, Selective biosorption of aurum(III) from aqueous solution using oil palm trunk (OPT) biosorbents: Equilibrium, kinetic and mechanism analyses, *Biochem. Eng. J.* 136 (2018) 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.05.004>.
- [12] T. Asakura, Structure of Silk I (Bombyx mori Silk Fibroin before Spinning) -Type II β -Turn, Not α -Helix, *Molecules*. 26 (2021). <https://doi.org/10.3390/molecules26123706>.
- [13] G. Rizzo, M. Lo Presti, C. Giannini, T. Sibillano, A. Milella, G. Guidetti, R. Musio, F.G. Omenetto, G.M. Farinola, Bombyx mori Silk Fibroin Regeneration in Solution of Lanthanide Ions: A Systematic Investigation, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 9 (2021) 1–15. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.653033>.
- [14] T. Sato, S. Abe, S. Ito, T. Abe, Silk fibroin fiber for selective palladium adsorption: Kinetic, isothermal and thermodynamic properties, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 102958. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102958>.
- [15] E.D. Doidge, I. Carson, P.A. Tasker, R.J. Ellis, C.A. Morrison, J.B. Love, A Simple Primary Amide for the Selective Recovery of Gold from Secondary Resources, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 12436–12439. <https://doi.org/10.1002/anie.201606113>.

- [16] H.L. Qian, F.L. Meng, C.X. Yang, X.P. Yan, Irreversible Amide-Linked Covalent Organic Framework for Selective and Ultrafast Gold Recovery, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 59 (2020) 17607–17613. <https://doi.org/10.1002/anie.202006535>.
- [17] D.N. Rockwood, R.C. Preda, T. Yücel, X. Wang, M.L. Lovett, D.L. Kaplan, Materials fabrication from *Bombyx mori* silk fibroin, *Nat. Protoc.* 6 (2011) 1612–1631. <https://doi.org/10.1038/nprot.2011.379>.
- [18] N. Wahab, M. Saeed, M. Ibrahim, A. Munir, M. Saleem, M. Zahra, A. Waseem, Synthesis, Characterization, and Applications of Silk/Bentonite Clay Composite for Heavy Metal Removal From Aqueous Solution, *Front. Chem.* 7 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00654>.