

## UCDavis 交換留学

山下 功太郎

Kohtaro YAMASHITA

物質化学専攻修士課程 2007 年度修了

### 1. はじめに

今回、私はカリフォルニア大学ディビス校 (University of California, Davis: UCDavis) と龍谷大学大学院理工学研究科の間に締結された大学院生交換プログラムを通じて、UCDavis に 2007 年 9 月 1 日から 2008 年 1 月 27 日までの約 5 ヶ月間、留学する機会を得ました。今回の留学では Chemical Engineering & Material Science の Stroeve 教授の下で実験させていただくことになりました。

### 2. ディビスでの生活

2007 年 9 月 1 日、関西国際空港からサンフランシスコ空港へ行き、そこから国内線に乗り換えてサクラメント国際空港まで行き、最後にタクシーを利用してあつという間にディビス市に到着しました。一人で海外に行くのは初めてで、しかも決まっていたホームステイ先も出発直前にキャンセルされるといふ不安な中で私は関西国際空港からアメリカに出発しました。ディビスについての私は、住む場所も決まっていなかったもので、とりあえず 5 日間は UC-Davis キャンパス近くのホテルに滞在することになりました。ホテルは一泊で 90 ドルくらいもしたので合計 450-500 ドルも支払うという今考えると最悪の事態でした。しかも日本で予め用意していた携帯電話も壊れていて家族や友達に連絡することもしばらくできませんでした。ホテルに 5 日間滞在した後、ようやくホームステイ先が決定したという連絡があり、そこからはホームステイ生活を送ることができました。

最初の 1 ヶ月は実験生活を始めるための準備期間となりました。最初にお世話になる Stroeve 教授の研究室を訪ねました。Stroeve 教授に挨拶をした後に早速、私が日本から持ってきた実験サンプルを基にディビスで行う実験計画を話し合いました。日本で予め英語は勉強して留学に臨みましたが、やはり最初の 1 ヶ月はアメリカで英語を聞き取るのはかなり困難でした。そのため、Stroeve 先生とのディスカッションでは何回も英語を繰り返してもらったり、どうしても分からないときは紙に文章を書いてもらったりしました。本当はもっと高い英語力を身に付けてアメリカの研究生活に臨むべきだったとその時思いました。しかし、アメリカでの生活が 2 ヶ月、3 ヶ月と経過していくにつれて少しずつ英語でのコミュニケーションにも慣れていくことができました。また私の場合、幸運にも visiting scientist として台湾の National Taiwan University から訪問されていた Wen-Yen Chiu 教授と一緒に研究を進めていく機会が与えられました。Chiu 教授は私と同じ高分子科学を専攻している教授でもあり、また同じアジア人ということでも聞き取りやすい英語を話される方であったので色々なアドバイスをいただくことができ、研究を円滑に進めていくことができました。

### 3. 研究生活

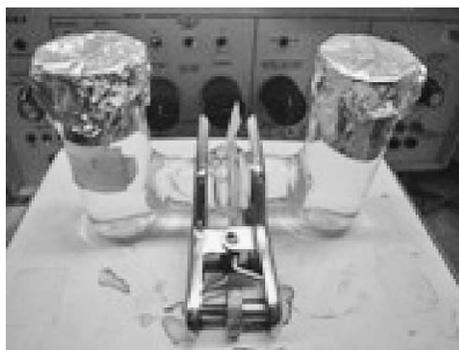
9 月に UCDavis に到着し、そして 2 週間程が経過し、アメリカでの生活の態勢も整い、早速研究生活に入っていこうと思いました。しかし、UCDavis での研究生活を始めるためには、実験を安全に取り

組むための「Safety Training」を受講する必要がありました。「Safety Training」を受講できるのが10月に入ってからの話だったので、9月の間は実験に取り掛かることはできませんでした。9月の間はStroeve先生との実験のディスカッションを行いました。また実験に関する論文を10報以上渡され、それを熟読しました。そして論文を読んで分からない箇所を図書館で調べたり、それでも分からないければStroeve先生のところへ質問に行ったりしました。私の日本の研究室とは違って、Stroeve研究室では研究のディスカッションを行いたいときはメールで予めアポイントメントを取る必要がありました。その他にも日本の研究室と異なることがたくさんあり最初は苦労しました。

例えば、実験器具がある場所や溶媒がある場所など教えてくれる人はほとんどおらず、全て自分で探さなければなりません。私の日本の研究室では4年生が7人、修士1年が4人、修士2年が5人という様にたくさんのメンバーがおり、研究を行うに当たってある程度チームを組んで実験に取り組んで居たのですが、Stroeve研究室ではほとんど1人で研究に取り組んでいました。Stroeve研究室にも他にメンバーは居たのですが、みんな普段はほとんど顔を合わせることはありませんでした。週に1回のグループミーティングの時のみ、全員が集まることになりました。このように日本の研究室の場合と比較すると少し寂しい感じもする研究生活であったのですが、先程も述べましたように私はたまたま台湾のNational Taiwan Universityから訪問されていたChiu教授と一緒に研究を進めていく機会が与えられました。そして私にはStroeve先生とChiu先生の両教授の指導のもと、「Transport Characterization of Syndiotactic Polypropylene Films」と「The Growth of Gold nanorods」という2つのテーマが与えられました。特に「Transport Characterization of Syndiotactic Polypropylene Films」の方の研究テーマは日本で行っていた研究とも関連するテーマであり、非常に楽しく取り組むことができました。

今回、「Transport Characterization of Syndiotactic Polypropylene Films」の方の研究について少し書かせていただきます。今回私は予め龍谷大学に居る間、留学出発直前にUCDavisで行うであろう実験サンプルを用意していきました。ホットプレスを用いてパウダー状のSyndiotactic PolypropyleneからFilmを作製しました。Filmを作製する際の条件(温度、圧力、急冷温度など)を変えることで、sPPの結晶化度、モルフォロジーが異なってきます。それらさまざまな条件から作製したsPP Filmをmembraneとし、Diffusion Cellを用いてトルエン・ヘキサン溶液のDiffusivity, Flux, Permeability, Partition Coefficientというパラメーターを求めるという実験内容でした。

Maxwellの式を用いて実験から得られた値と理論値とを比較し、sPP Filmの結晶化度、モルフォロジーと有機溶媒の拡散の関係についてまとめました。この研究に関してはStroeve研究室に居る間、パワーポイントを用いて20分間プレゼンテーションをする機会が2回与えられました。どちらも慣れない英語でのプレゼンテーションであり、苦労しましたが発表前に入念に準備をしたため、何とか発表することができました。これらの研究を通して研究に関する数多くの論文を読むことができ、さらに2人の教授に指導してもらうことができ、日本に居るときとは異なる貴重な体験ができたことに深く感謝しております。



Diffusion Cell



化学の建物 (Bainer Hall)



Stroeve 研究室のメンバー

#### 4. おわりに

今回、私はカリフォルニア大学デイビス校に5ヶ月間留学することができました。留学を通して化学の研究や英語の学習だけでなく、世界の他の国の人々と知り合うことができ、また多くの国の文化や習慣を知ることができました。今回の留学を通して龍谷大学の先生方、事務の方、国際部の方、中沖研究室のメンバーそして家族や友達など、多くの人にお世話になったと思います。この場を借りて、深くお礼と感謝を申し上げたいと思います。ありがとうございました。

## 国際学会 ICCAS 2007 に参加して

岡西 康法

Yasunori OKANISHI

電子情報学専攻修士課程 1年

### 1. はじめに

私は、2007年10月17日から20日にわたって大韓民国のソウルにある COEX（韓国総合展示場）で開催された学会に参加しました。この学会は、ICROS（Institute of Control, Robotics and Systems）が主催の「ICCAS（International Conference on Control, Automation and Systems）2007」という学会です。そのなかの Network-based Systems and Applications というセッションで「A Proposal for Surveillance Cameras System by Ad Hoc Network」というタイトルで発表を行いました。発表の形式は、15分間の発表と5分間の質疑応答の計20分間でした。以下に発表した内容を報告します。

### 2. 駐車場の監視システム

2006年度の車上ねらいの被害件数は205,744件<sup>[1]</sup>あり、自転車の盗難やオートバイの盗難を含めた車に関する盗難被害の25%を占めています。そのため、何らかの対応策をとる必要があります。

一般的に駐車場における防犯対策の1つとして、監視カメラがあります。また、車に搭載する防犯装置に、防犯ブザーがあります。これらの防犯対策には、弱点があります。監視カメラは、人目につくところに設置されている場合が多く、死角になるエリアが侵入者に分かりやすいので、そのエリアの盗難を監視することができません。その上、侵入者によってカメラを破壊される恐れがあります。また、防犯ブザーは、ただ音が鳴るだけで車の持ち主に盗難を通知する機能がないものや車ごと盗まれてしまう

と防犯システムの役割を果たさない場合があります。

### 3. 従来の監視カメラシステム

従来の監視カメラシステムは、カメラと画像データを保存するためのファイルサーバで構成されています。これをクライアント・サーバ型といいます。カメラとファイルサーバ間の通信は、有線通信と無線通信があります。クライアント・サーバ型は、通信先が決まっているので、カメラが通信先を探す必要がありません。ここで、有線通信の場合は、侵入者に通信経路を寸断されることが容易で、簡単に監視システムを破壊されてしまいます。また、通信経路をたどることで、ファイルサーバの位置が特定されることがあります。その場合、侵入者がファイルサーバを破壊し証拠隠滅してしまうと、侵入者を特定するための大事な手掛かりを失うこととなります。対処法として、カメラとファイルサーバの通信を無線にすれば、これらの問題を解決できるように思われます。しかし、監視システムの近くで妨害電波をだされると通信を妨げられ、画像データの保存ができません。

### 4. 提案する監視カメラシステム

従来の監視システムでの問題を解決するために、アドホックネットワーク<sup>[2]</sup>が有効です。提案する監視カメラシステムでは、カメラを駐車場に設置したり、車に搭載したりすることで監視を行います。カメラで撮影した画像データを保存し、他の端末へ転送します。データをリレーする端末は、受信したデ

ータを保存してから次の端末へデータを転送します。これらの動作が繰り返されることで、ネットワーク内にある端末同士でデータの共有が可能となります。提案するシステムの通信プロトコルには、OLSR (Optimized Link State Routing Protocol)<sup>[3]</sup>というアドホックネットワークの通信プロトコルの1つを使用しています。カメラ撮影に使用しているプログラムは、Live Capture 2<sup>[4]</sup>です。

本システムは、通信網がアドホックネットワークで形成されています。各端末が移動可能となり、ネットワークの形態が動的になることが特徴です。2つ目の特徴は、同じ画像データをネットワーク内の複数の端末で共有することです。

従来の監視カメラシステムでは、侵入者に経路を寸断されることや通信を妨害されることに十分な対応をとることができませんでした。提案手法では、上記の特徴により、妨害電波を出して端末同士の通信を遮断しようとしても、通信経路の特定が困難なので遮断される危険性が少なくなります。また、1箇所で撮影したデータを複数の端末で共有するので、証拠隠滅されにくくなります。各端末は受信した画像データ、撮影した画像データを保存するので、ネットワーク内の一部の端末が破壊されても、証拠となる画像データが失われる可能性が低くなります。

本システムには、カメラを搭載した端末とカメラを搭載しない端末を使用します。カメラあり端末は、撮影、転送、そして受信の機能があります。カメラなし端末は、転送、受信、そして保存の機能があります。カメラを搭載しない端末を用いることで、より証拠隠滅されにくくなります。このカメラを搭載しない端末をビルの壁などに埋め込み、監視システムの一部だと分からなくすれば、たとえカメラを装着した端末がすべて破壊されても、侵入者は証拠となるすべての画像データを破壊することができません。これらによって、ネットワーク内で事件が発生したとき、画像データをもとに侵入者の特定に役立つ情報を得ることができます。

本システムでは、駐車場を車載カメラや固定カメラを複数用いて監視します。今回、簡易モデルを構築しました。カメラあり端末として、ノートパソコンにUSBカメラを装着したものを用意し、カメラなし端末として、カメラを装着しない通信専用のノ

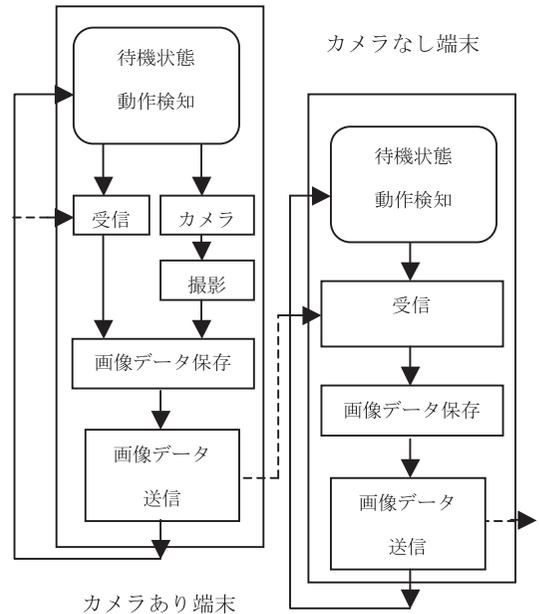


図1 画像検知から送信までの流れ



図2 簡易モデルの端末

ートパソコンを設置しました。このシステムの動作検知から画像データの保存の流れまでを図1に示します。図2は、実験に用いた簡易モデルの端末です。

## 5. 今後の課題

カメラを搭載したカメラあり端末と、カメラを搭載しない中継と保存のみのカメラなし端末からなる監視システムを提案しました。従来の監視システムと異なり、端末がデータを中継し各端末で画像データの共有をするため、完全な証拠隠滅ができないようにしました。

今後の課題として装置の小型化、省電力化、低コスト、画像データの暗号化などがあげられます。中でも画像データの暗号化は、プライバシー保護の観点から重要な課題です。現段階では、送受信した画像データをそのまま保存しているので、パソコンの操作についての知識を持っている人なら誰でも画像を見ることが可能です。今後は、管理者のみが見ることができるような画像データの暗号化を施す必要があります。

## 6. 発表して

私は、10月19日に発表を行いました。初めての国際学会への参加で国内の学会と雰囲気が違うと想像していたので、発表前日はとても緊張していました。私の発表は、午後のセッションの1番最初だったので、あまり緊張せず思い切って発表できました。今回のセッションでは私を含めて4人の学生が発表していました。私以外の3人は、センサネットワークについての発表でした。私は提案する監視システムの概要を発表したので、私と同じような分野の発表はありませんでした。

発表の時、従来の監視カメラシステムの特徴と新しい監視カメラシステムについて述べ、これらの違いについて説明しました。図3は、発表当日の講演の様子です。

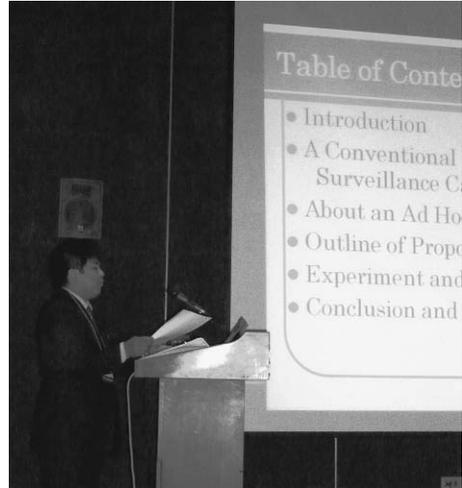


図3 発表の様子

## 7. 発表を聴いて

私が発表した後に、同じセッションの発表を聴くことができました。私が発表しているとき、スライドや原稿ばかり見ていて聴講者の方向を向いて話していなかったことに気が付きました。他の発表者の方は、聴講者の方を向いて話されていたので、参考にしたいと思いました。

また、ネイティブスピーカーでない人の英語での発表を聴くことはとても難しいものだと感じました。しっかり話す練習をすることが必要ですが、それ以上に伝わりやすいスライドを用意しなければならないと思いました。国際学会では、言葉で伝わりにくい部分があるので国内学会以上にスライドの重要性を感じました。

## 8. おわりに

今回、ICROS 主催の ICCAS 2007 に参加し、大変貴重な体験をさせていただくことができました。この学会に参加するためにさまざまなことを勉強する必要がありました。特に、予稿集の論文、スライドや原稿を英語で作成することは国内の学会に参加するより何倍も時間が必要でした。私は、アドホックネットワークに興味がありましたが、研究室に配

属される 2007 年 4 月以前はまったく勉強したことがありませんでした。4 年次の 10 月に参加するというので、短期間のうちにいろいろなことを勉強しなければならなかったことが大変でした。しかし、この時期に参加できるということは、周りの学生と比較しても同じ時期に学会に参加した人がいないので、私だけが経験することのできた貴重な体験だと思います。今回の経験を卒業研究や 2008 年 4 月から進学する大学院での研究に活かせるよう努力していきたいです。最後になりましたが、今回の学会に参加する機会を与えてくださり、終始御理解あ

る御指導していただいた村田正教授、植村渉助教に深く感謝します。ありがとうございました。

#### 参考文献

- [1] 警察庁平成 19 年上半期の犯罪情勢 <http://www.npa.go.jp/toukei/seianki5/h19kamihanki.pdf>
- [2] 高橋義彦, 大和田泰伯, 須田利章, 間瀬憲一, “大規模無線アドホックネットワークテストヘッドの開発”, 信学論文誌 B, Vol. J 89-B, No. 6, pp. 836-848, 2006
- [3] OLSR. ORG, <http://www.olsr.org/>
- [4] Yukio Ichikawa, “Live Capture 2” <http://www2.wisnet.ne.jp/~daddy>

## 国際会議 ICCE での発表

上 杉 勇 太

Yuta UESUGI

情報メディア学専攻修士課程 1年

### 1 はじめに

私は 2008 年 1 月 9 日～13 日の期間にアメリカ合衆国ネバダ州ラスベガスで行われた IEEE の Consumer Electronics Society が主催する国際会議、「2008 International Conference on Consumer Electronics」に参加しました。

学会のテーマは ‘HOME ENTERTAINMENT’, ‘MOBILE COMPUTING & COMMUNICATION’, ‘A/V TECHNOLOGY’, ‘RF & WIRELESS’ などで、私は ‘ENABLING TECHNOLOGY’ のテーマでした。

2008 年 1 月 13 日の 8 時 45 分～10 時 25 分に行われた SESSION 8.1 で、「Design Method of UI of AV Remote Controller Based on AHP」と題する口頭による研究発表を行いました。

### 2 ラスベガスの様子

今回の学会参加でアメリカ合衆国のラスベガスへ、初めて行くことになりました。

ラスベガスといえば、それまではテレビや雑誌などでしか見ることがなく、カジノが公認されている

カジノ都市というイメージしかありませんでした。実際に行ってみるとやはり、空港からスロットマシンが置かれてあったり、町で見かけたホテル全てにもカジノがあり、カジノ都市であるという認識は間違っていないでした。

しかし、図 1 のように、滞在していたホテルのすぐ前には凱旋門やエッフェル塔など、パリの町並みを再現した一角があったり、さまざまなホテルで有料・無料のショーをしていたりとイメージとは違った一面も感じることができました。

### 3 会場の様子

学会の会場はラスベガスコンベンションセンターという、とても大きな会場でした。前日までは International CES が開催されており、その後片付けをしている中、レジストレーション等を済ませ、発表を行う部屋を見に行きました。

部屋の様子は正面左手に発表者の演台、中央にチェアマンの席、右手に発表用のスクリーンとなっていました。そして、聴衆用の席は 100 名程分用意されていました。



図 1 現地の様子

初日の夜にはレセプションパーティーがあり、多数の学会関係者の方が参加していました。そこで挨拶や雑談など、参加者同士で交流をしていました。

#### 4 発表について

発表は最終日で、SESSION 8.1 の 4 番目でした。セッションが始まる前にチェアマンに挨拶に行き、その後プレゼンテーション用のパワーポイントを実際にプロジェクターと接続し、正確に表示できているかなどの確認をしました。

その後席につき、自分の発表の番が来るまで資料を確認しながら待っていました。この待っている間が一番緊張が高まり、それを打ち消すように練習を続けていました。

実際に自分の番になり、チェアマンの紹介の後に第一声を放つと、そこから先は自然と緊張は収まり、自然に発表を続けて行くことができました。

発表自体は問題なく終わり、その後質疑応答の時間に移りました。この時は英語に不慣れなため、質問がどうしても聞き取れない場面もありました。発表時間中にはどうしても質問が理解できなかった方への返答は、発表終了後にさせて頂きました。



図 2 発表の様子

#### 5 発表内容について

発表内容は、階層分析法 (AHP) を用いて、リモコンの UI をユーザーの特性に応じて最適な状態に切

り替える、新しい設計方法についてです。

従来のリモコンは、1つのリモコンだけで、ダビングのように、2つ以上の機器を組み合わせると同時に使用することが困難でした。そこで、ユーザは必要な機器の数だけリモコンを使い、その入力手順も考えて順次実行しなければなりません。

そこで本研究では、AV 用リモコンの UI の設計方法について階層分析法に基づく新しいモデルを提案しました。そして、そのモデルに基づき、ユーザの特性に応じた UI の設計戦略の選出方法について述べます。最後に、その方法を AV 用リモコンのプロトタイプに実装して検証しました。プロトタイプを図 3 に示します。

検証実験の結果、組込みシステム向け RT-OS で動作する本システムにおいても、本提案モデルに基づく計算がストレスなく処理でき、表示切替が可能であることを確認しました。

以上より、本提案手法により、ユーザの属性や状況およびシステムに応じて、リモコンの UI を随時切り替えることが可能になるといえます。

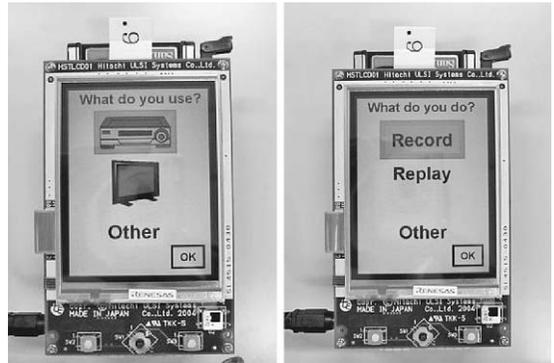


図 3 プロトタイプ

#### 6 おわりに

この発表を終えてみて、質疑応答の時間で発表を聞いてくださっていた聴衆の方々からの質問が時間一杯まで続いた事から、私の発表に興味を持って頂いた事を感じることができました。自分自身として

も、英語での発表の難しさを感じたものの、自分で考えているだけでは分からない問題も他の方々に聞いていただき、そしてコメントをもらう事で新しい発見ができ、とても有益だったと思います。

自分自身の発表を通した収穫も大きかったのですが、他の発表者のプレゼンを見聞きすることができ、そこから得るものも沢山ありました。聴衆も多く発表後の質問も多い方の発表には、研究内容が高度なのは勿論、完成度の高いプレゼン資料や、聴衆が聞きやすい間など、学ぶべきものが多々ありました。

全てが英語での発表だったため、英語を聞く力が

弱い私では、他の発表者の方のプレゼンテーションを完全に理解することができなかったのが悔やまれました。パワーポイントに書かれていることでの理解と、重要そうな単語を拾っていくことでの理解だけしかできなかったので、聞く力を伸ばしたいと思うようになりました。

今回勉強できたこと失敗したことも含めて糧とし、次回参加する機会があれば、今回以上の発表が行えるよう精進していきたいと思います。

最後に、終始ご理解ある指導をしていただいた長谷智弘教授と野中誉子博士研究員に深く感謝します。

## 国際ワークショップ (IJCINLP 08-ALR 06) に参加して

西村 涼

Ryo NISHIMURA

情報メディア学専攻修士課程 2年

### 1 はじめに

私は 2008 年 1 月 11 日～12 日にインドハイデラバードで開催された国際ワークショップ Asian Language Resource で口頭発表を行いました。このワークショップは The Third International Joint Conference on Natural Language Processing が主催するものでした。3 度目の国際会議での発表だったので、あまり緊張しませんでした。しかし、インドという国は初めて訪れるので、とてもわくわくしました。

### 2 発表した研究の概要

ここでは、私が発表を行った研究の概要について説明します。

#### 2.1 背景

インターネットの普及とともに自由に閲覧できる電子化された文書の数が多くなるにつれ、これらの文書からユーザが必要とする情報を効率的に獲得することが困難になってきています。このため、ユーザからの質問に対して明確な回答を自動的に提示する質問応答 (QA) システムが注目されています。質問応答システムとは、自然な文で入力された質問に対する答えを提示してくれるシステムのことで、従来の情報検索システムは、単語あるいはその組み合わせを入力とし、それらが含まれている文書を提示していました。しかし、質問応答システムが提示するのは答えそのものです。以下に例を示します。

質問 富士山の高さは何メートルですか？

回答 3776 メートルです

ユーザからのさまざまな質問に質問応答システムが回答するためには、十分な量の知識を集めなければなりません。近年では、WWW の文書量が膨大になってきたため、WWW の文書を知識として利用した質問応答システムが盛んに研究されています。しかし、こうした文書を質問応答システムの知識として利用する場合、その中に含まれる誤りが問題となっています。そこで、私は質問応答システムで用いる知識の内容を確認することで、信頼性が確認された回答をシステムが提示できるようにしました。

また、質問応答システムに行くユーザの質問はあいまいであるため、このようなあいまいな質問に対して問い返しを行う方法についても研究を行い、システムに実装を行いました。

#### 2.2 メーリングリストに投稿されたメール

メーリングリストには質問と回答のメール繰り返し投稿されるものがあります。例えば、Vine Linux に関心のある人たちが情報を交換しているメーリングリスト (Vine Users ML) では質問と回答のメールがさかんに投稿されています。私は、こうしたメーリングリストに投稿されたメールを知識として用いて質問応答システムを構築することを考えました。その有利さを以下に示します。

- 特定のドメインについての質問と回答の例を集めやすい
- あいまいな質問に対する問い返しの例を集めやすい

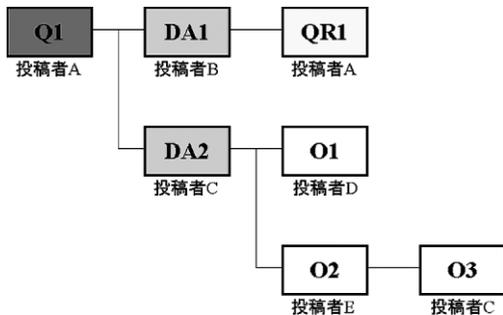


図1 メーリングリストに投稿されたメールの種類と関係

- 情報のすばやい更新が期待できる
- 回答内容の確認が行われる
- 回答内容に誤りがあると、その誤りが指摘されることが多い

Vine Users ML に投稿されるメールを調査すると、以下の4種類に分けることができました。また、図1にそれぞれのメールの種類と関係を示します。

**質問メール** ある問題について、最初に投稿される質問のメール。質問メールでの質問は、質問応答システムにおけるユーザの質問と同様に、その内容が不明確だったりあいまいな場合もある。

**直接回答メール** 質問メールに直接回答するメール。直接回答メールは、質問メールの質問にそのまま答える場合と、質問内容を問い返す場合がある。

**質問者返信メール** 直接回答メールに質問メールの投稿者が直接返信するメール。質問者返信メールでは、直接回答メールの内容にしたがって行った作業の報告や問い返しに対する回答が述べられている。

**その他** 質問メール、直接回答メール、質問者返信メール以外。

私は、質問メールからは重要文とその前後の文を、直接回答メールからは重要文をそれぞれ取り出しました。ここでは、紙面の都合上、質問メールの

いつも質問ばかりで申し訳ありません。

vine2.1をフルインストールし、YMF724chipで音を出す為にALSA-0.5.10をインストールしました。→重要文の前文

効果音などは問題なく出るのですが、CDの音が出ません。→重要文

CDプレイヤーは動いているのですが、音が出ないという状態です。→重要文の後文

(GNOME CDは動きますが、xplaycdはdiskを認識していないようです?) windowsではCD再生が出来るので、ケーブルに問題はないと思います。

/etc/groupのdiskにはroot,user共に登録してありません。"#chmod a+r /dev/cdrom"としても駄目でした。

図2 質問メールの重要文とその前後の文の例

重要文とその前後の文の例のみを図2に示す。質問メールから重要文だけではなく、その前後の文も取り出しているのは、これらの文をからユーザへ問い返すための表現を取り出すためです。取り出した問い返し表現を利用してユーザへ問い返しを行います。この部分の詳細は、システムの概要の説明の部分で詳しく説明します。そして、質問メールの重要文とその前後の文、合計3文と直接回答メールの重要文との組み合わせを質問応答システムの知識として利用しました。また、これらの知識の内容を確認するために、質問者返信メールから取り出した重要文を用いました。実際には、質問者返信メールの重要文を利用して以下のような内容確認ラベルを与えることで、知識の内容確認を行いました。

**Positive ラベル** 知識の内容を肯定する情報があることを示すラベル。

**Negative ラベル** 知識の内容を否定する情報があることを示すラベル。

**Other ラベル** 知識の内容を肯定/否定する情報が見つかっていないことを示すラベル。

## 2.3 メーリングリストに投稿されたメールを利用した質問応答システム

メーリングリストに投稿されたメールを利用して、私が作成した質問応答システムについて説明します。作成したシステムは、以下のような流れで処

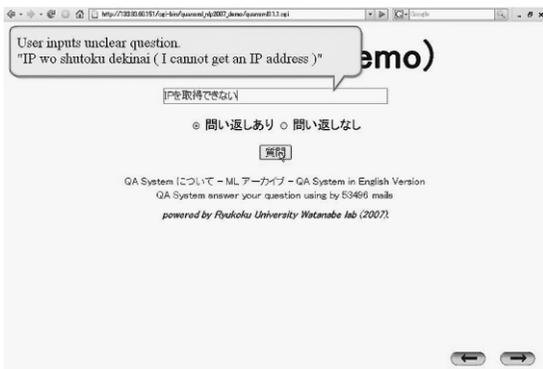


図3 質問入力画面

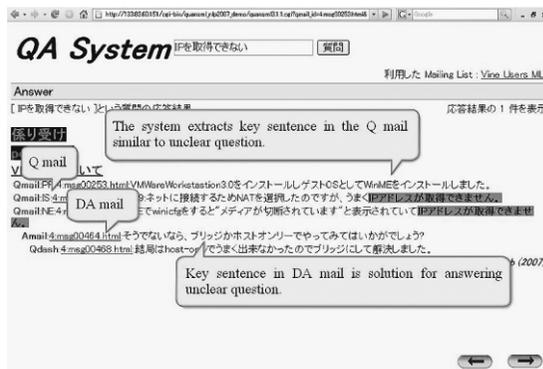


図5 回答提示画面

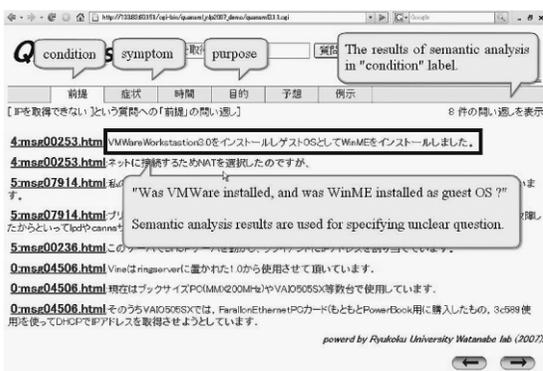


図4 問い合わせ選択画面

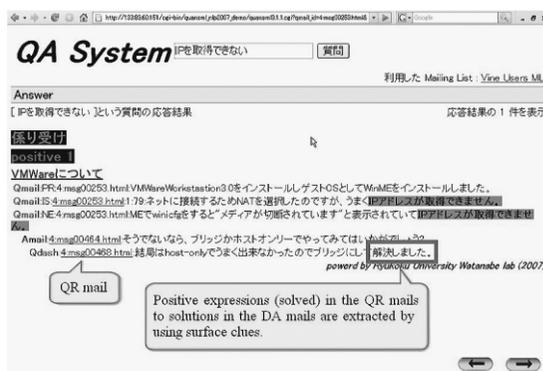


図6 回答内容確認画面

理を行います。

- (1) 自然な文で表現されたユーザの質問を受け付け (図3), システムが持つ質問メールの重要文とその前後の文と比較する。
- (2) ユーザの質問があいまいな場合は問い合わせを行い (図4), ユーザの質問とよく似ている質問メールとその回答メールの組み合わせを回答として取り出す (図5)。
- (3) 取り出した回答に内容を確認するラベルを与えてユーザに提示する (図6)。

### 3 おわりに

口頭発表を終えて振り返ってみると、去年に何度も発表したおかげで初めて発表した頃と比べてだいぶ落ち着いてしゃべることができました。しかし、

今回もいろいろ反省しなければならないことがあるので、以下で整理しておきたいと思います。それを最後にまとめておきたいと思います。

- 英語の勉強をしておく
  - 英語の発音に気をつける
  - 質問に対する答えを考えている間は黙りながら考えるのではなく、「I see.」とか「I understand.」とか口に出しながら考える
- ざっとあげるだけでもこのような反省点があります。今後は、このような反省点を改善すべくがんばりたいと思います。

最後に、研究や発表に対してご指導くださった渡辺先生、私の発表練習にお付き合いくださった渡辺研究室の方々、ありがとうございました。これからもよろしく願っています。

## 特集 学生の研究活動報告—国内学会大会・国際会議参加記 8

### 国際会議 ISCE 2008 に参加して

小 梶 亮 甫

Ryosuke KOKAJI

情報メディア学専攻修士課程 2年

#### 1 はじめに

私は IEEE が主催する国際会議 The 12th Annual IEEE International Symposium on Consumer Electronics (ISCE 2008) に参加しました。学会には各国から 322 件の論文が投稿され、内 180 件が採択されました。開催都市はポルトガル共和国ヴィラモウラにある Hotel Tivoli Marinotel で、2008 年 4 月 14 から 2008 年 4 月 16 日までの 3 日間にわたり 44 セッションの会議が行われました。そこで私は最終日の 15:00 から 16:20 に行われたセッション “Acquisition, Display & Human interfaces III” において 2 番目の発表者として “DETECTION OF DEVICE MOVEMENT FOR OPERATING USER INTERFACE USING OPTICAL FLOW” と題する口頭発表を行いました。

#### 2 開催地について

開催地のヴィラモウラまでは、首都リスボンから電車で約 3 時間かかります。ポルトガル最南端近くに位置し、地中海に面した高級リゾート地です。周辺にはホテルやレストランが立ち並び、港には多数の船が停泊していました。

昼間の気温が比較的高く、すごしやすい気候でした。

#### 3 会場の様子

会場であるチボリ・マリノーテルは、ヴィラモウラで有名なリゾートホテルです。その会議室数部屋が貸しきりにされ、国際会議が行われました。



図 1 現地の様子

初日はゲストスピーカーの方のスピーチを聞いた後、コーヒープレイクにも参加しました。多くの国から参加者が集いましたが、周りを見渡すと日本人参加者が非常に少ない印象を受けました。後に Abstract Book で確認したところ日本人の投稿論文は全体の 4.3% に留まっていました。この学会の論文投稿数は韓国が 30.7% ともっとも多く、家電分野への関心の深さがよく分かりました。

#### 4 発表について

国際会議での口頭発表は今回が 2 回目となりました。同じセッション中に 4 人の発表があり、一人当たりの発表時間は 15 分、質疑応答が 5 分用意されていました。昨年にも 1 度は経験していたものの、なれない英語で研究の成果を伝えることはとても難しく、非常に緊張しました。そのため度々発音を間違えてしまい、聞き辛い英語になっていたかもしれません。しかし、なんとか予定通りに 15 分間の発



図 2 発表の様子

表を終えることができました。

発表終了後、私の研究に対して聞き手の方から 1 件、チェアマンから 1 件の計 2 件の質問がありました。私は英語の聞き取りにはある程度の自信がありました。しかし理工系の専門用語のうち、語意が分からないものがいくつかあり、答えるだけで精一杯でした。質問には少し戸惑ったものの、大きなトラブルもなく、セッションは無事に終了しました。

## 5 研究発表の内容

本研究ではデバイスの回転・移動を入力情報とするユーザインタフェース (UI) の開発を目的とします。私は先行研究において虫眼鏡のように操作できるポータブルビューの概念を提案しました。図 3 に提案システムの概念図を示します。

提案システムは、携帯電話は PDA といった、小型ディスプレイを備えた家電の UI として、マウスやジョグダイヤルといった入力専用のポインティングデバイス不要な入力操作を目指します。さらに、コンピュータや情報端末の操作に不慣れなユーザーでも、直観的に操作方法を理解できるように、端末の動きと小型ディスプレイ上の出力画面の関係が、虫眼鏡本体とレンズから見える鏡像との関係となるよう設計します。

ビューに必要な機能は画像の回転、移動、拡大・

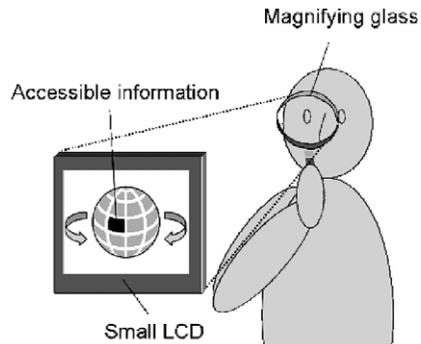


図 3 虫眼鏡式 UI を備えたビューの概念図

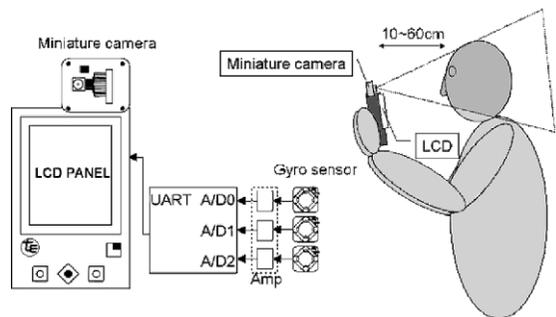


図 4 提案ビューの H/W 構成と使用方法

縮小であると考えられます。先行研究では、ジャイロセンサを使った回転検知実験により、この機能のうち回転に関して実現することができました。そこで、本研究では移動、拡大・縮小に関する機能を、小型カメラを使ったオプティカルフローを用いて実現することとしました。

図 4 に示した通りビューを操作する際、ディスプレイ正面には常にユーザの顔があると想定されます。従って、小型カメラで撮影した映像にも、常にユーザの顔が写っていることが期待できます。そこで、本研究では、顔部分を中心にオプティカルフローを用いた移動ベクトル検出で、デバイスの移動・遠近を推定しました。試作機を用いた検証実験の結果を図 5 に示します。

端末を上下左右に動かした時、ユーザの顔領域がカメラの撮像範囲内にあれば、顔の移動を検知し、その動きベクトルによって画像を移動させることが

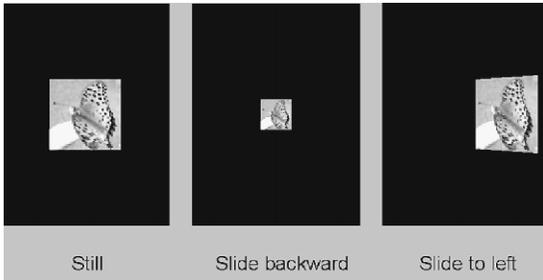


図5 検証結果

できました。

検証実験により UI 操作に必要な基本機能は実現できました。また、求められる虫眼鏡のような操作も実現できました。これで全ての処理と操作が低スペックシステム上で実現できました。従って、提案した手法は携帯電話や PDA などの小型ディスプレイ

を備えた端末にも容易に組み込むことができるようになりました。

## 6 おわりに

今回の学会参加では、他の研究者の発表を聞く中で、興味深いものが多々ありました。しかし、度々専門用語が分からないことがありました。そのため、専門用語を習得することの重要性に改めて気付かされる国際会議となりました。従って、これからは研究を続けていくと共に、語意力を高め、自信を持って次の国際会議に臨みたいと思います。

最後になりますが、終始ご理解ある指導をいただいた長谷智弘教授と野中誉子博士研究員に深く感謝いたします。

## 国際学会 ISCE 2008 に参加して

—12<sup>th</sup> Annual IEEE International Symposium on Consumer Electronics—

嶋野 雅人

Masato SHIMANO

情報メディア学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

私は、2008年4月14日から16日までの3日間、欧州ポルトガルで開催されたISCE 2008（正式名称は12<sup>th</sup> Annual International Symposium on Consumer Electronics）に参加し、口頭発表を行いました。

本学会は、IEEE（The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc.）のConsumer Electronics Societyが主催する家電に関するシンポジウムです。主にA/V技術やワイヤレス通信技術、ホームネットワークに関する技術などについての研究発表がなされます。第12回目となる今年は、ポルトガル南部ヴィラモウラにあるTivoli Marinetelというホテルを会場に行われました。今回は全322件の投稿のうち、180件の論文が採択され、それらが44のセッションに振り分けられました。そのうち、私の発表は3日目の「Acquisition, Display & Human interface III」というセッションで、「USER INTERFACE TO INPUT IN PROPORTION TO FINGERTIP PRESSURE」という題目で行いました。発表のテーマは、ひずみセンサを用いた、指先の圧力に比例する入力を得られるユーザインターフェイスの提唱です。その上、提案の実証として行った二つの実験の結果をグラフや動画を交えて説明しました。

### 2. 発表内容について

近年、小型、軽量化が進む携帯情報端末の指先での入力には、プッシュボタンや静電型・抵抗型のタッチセンサが一般に使用されています。しかし、ボタン式の入力装置には、(1) 指で押すための面積が

必要であること、(2) ボタン自身の厚みと、押し込みしろが必要であること、(3) 押したか押していないかのON/OFFの2値しか得られないこと、という問題があります。そして、タッチセンサ式の入力装置には、上記の(1)、(3)の問題に加え、(4) 製造コストが掛かること、(5) 操作性の確保のために小型化に限度があることという問題があります。

そこで私たちは、指先の力に応じた線形な出力を得られ、かつ特別な面積がらず小型・低コストで実現できる新しいインターフェイスを研究しました。そして、入力装置としてひずみゲージを採用することを決めました。図1に示すひずみゲージは、荷重測定、変位測定、振動測定などに使用される力学的センサです。このゲージを測定物に取り付けると、測定物の変形と同率でひずみゲージも変形し、細い抵抗体の伸び縮みにともなってゲージの抵抗値が変化します。そして、生じた抵抗値変化を検出回路によって電圧の変化として取り出し、ユーザインターフェイスに利用します。

本研究では、次の二つの検証実験を行いました。一つ目の実験では、作成したひずみ検出回路の出力の正確性を確かめ、入力装置として使用できるかどうかを検証しました。そして、二つ目の実験では、

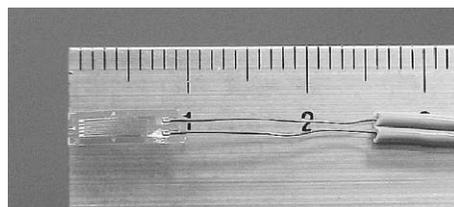


図1 ひずみゲージ

携帯端末向けのレイアウトで、提案するユーザインターフェイスが正常な動作を行えるかを検証しました。

検証実験1では、図2の実験システムで、荷重に対して出力される電圧値が理論値と比べてどれだけ正しいかを検証しました。その結果が図3です。結果から、ひずみゲージからの出力は荷重に対して線形性を有しており、理論値との平均誤差は約9.3%であることが確認できました。また、センサの位置、方向、板の大きさを変えても、同様の線形出力が得られました。よって、このひずみ検出回路の出力は、ユーザインターフェイスとして使用するには十分であることが確認できました。

続いて検証実験2では、携帯端末として組込機器開発環境である T-Engine を使用し、ひずみゲージは板厚 0.8 mm のアルミニウムの箱の側面に、親指

で操作できるように配置しました。センサユニットと試作システムの外観を図4に示します。そして、T-Engine 上で受け取ったデータを棒グラフで表示するアプリケーションを動作させました。その結果が図5です。親指にかかる圧力のわずかな変化にも正確に反応し、その応答はとても直感的なものでした。

このユーザインターフェイスの利点として、シャーシ内に特別な面積・厚みやそれを置く位置も確保する必要がありません。また、センサおよび検出回路等の構成部品は、いずれも通常入手可能な標準品です。そして、多値の入力を直感的に得ることが出来ます。このユーザインターフェイスは、非常にシンプルな構成で、ハードの大きさに制限されず、かつ非常に直感的な入力方法を提供できます。

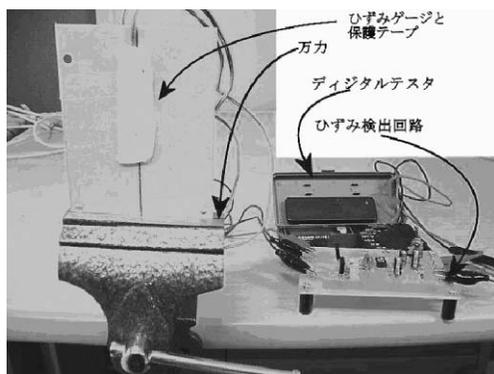


図2 検証実験1 外観

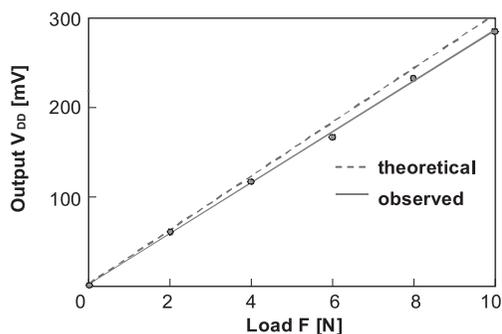


図3 検証実験1 結果

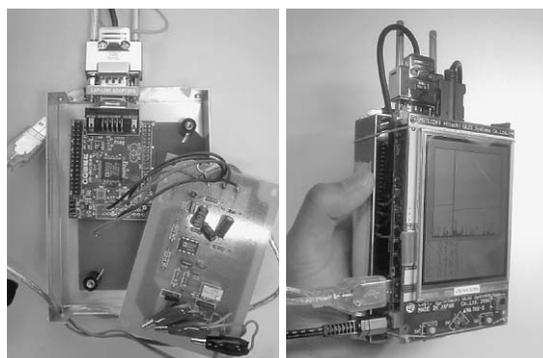


図4 センサユニット(左)と試作システム 外観(右)

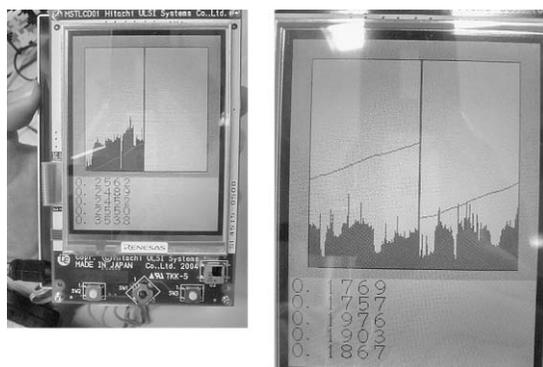


図5 検証実験2 結果

### 3. 会場にて

会場へは、関西空港からヘルシンキ経由でリスボン空港まで空路で約14時間、リスボンで一泊した後、列車で陸路を約4時間と大変な長旅でした。しかし、会場のあるヴィラモウラはマリーナを囲む高級リゾート地で、天候にも恵まれ、移動で溜まった疲れも吹き飛ばすほどのところでした。また会場のホテルもとても豪華で驚きました。会場に着いてからは、英語での口頭発表は二回目だったので、本番まであまり緊張も焦ることもなく落ち着いて望むことが出来ました。ただ、私の発表の前日の夕方からバンケットがあり、終了後ホテルに帰れたのが午前1時を過ぎていたのが予想外の出来事でした。バンケットでは、他の大会参加者の方たちと丸いテーブルを囲って地元の魚料理をポルトワインとともに食べたり、ポルトガルの民族舞踊を見たりしました。その時、私の隣に座った方が韓国の大学生の方で、日本語の勉強もされているそうでした。私も大学で韓国語の授業を受けていたので、その方と英語、日本語、韓国語を交えたお話をしました。ポルトガル料理もおいしいものばかりで、とても楽しいバンケットでした。発表前日の睡眠時間は短くなりましたが、発表準備は日本を出る前に終わらせていたので、当日は原稿の読み直しだけをして本番に望みました。

発表は一人あたり20分の持ち時間で、プレゼン15分、質疑応答5分の構成でした。自分のノートPCを持ち込んでいたため、動画の再生や内蔵フォントの心配がなく発表は順調に進みました。発表後の質疑応答では、センサの感度は接触している状態を感知できるかなどについて聞かれましたが、自分の稚拙な英語力では満足な返答をすることが出来ず、質問者の方にただただ申し訳なく思いました。思っていることを英語で伝えるということはとても難しく、英会話の勉強がまだまだ足りていないと痛感しました。



図6 滞在先のホテルからの眺め



図7 バンケットでのポルトガル民族舞踊



図8 発表中の私

### 4. おわりに

今回の学会出席は、実は論文の査読の結果が分かるのが本番の約一ヶ月前で、採択通知が来てから飛行機・ホテルの予約と発表原稿の用意を一月でしなければなりませんでした。このような急なスケジュー

ールでも発表までこぎ着けられたのは、過去の経験があったからに他なりません。こういった経験は何事にも変えられない大切なものだ と確信するとともに、今回の経験もまた何かに生かせるように、残りの学生生活を頑張りたいと思います。

最後になりましたが、今回の国際学会での発表に惜しみない協力を尽くしていただいた、長谷智弘教授と野中誉子博士研究員、ならびに、学会参加にまつわる諸費用を補助していただいた龍谷大学理工会に深く感謝いたします。

## 国際会議 ISCE 2008 での発表

上 杉 勇 太  
Yuta UESUGI

情報メディア学専攻修士課程 1年

### 1 はじめに

私は 2008 年 4 月 14 日～16 日の期間にポルトガル共和国アルガルベ州ヴィラモウラで行われた IEEE の Consumer Electronics Society が主催する国際会議、「International Symposium on Consumer Electronics 2008」に参加しました。この学会は民生用電子機器についての国際会議であり、180 人程が口頭発表やポスター発表を行いました。学会のセッションは「Internet Applications」, 「Multimedia and Networking」, 「Communications」などがありました。

そして、2008 年 4 月 15 日の 15 時 00 分～16 時 20 分に行われたセッション「Automotive & Home electronics II」において、「Time Sharing System for In-home Electric Appliances Using Simple Network Time Protocol」と題する口頭発表を行いました。発表時間は 15 分間で、質疑応答の時間が 5 分間でした。

### 2 ポルトガル、ヴィラモウラの様子

今回の会議への参加でポルトガルのヴィラモウラには、初めて行くことになりました。ヴィラモウラはヨーロッパの人たちが休みに訪れるリゾート地で、夏には沢山の観光客が来るようです。ただ、4 月というリゾートには時期外れであったため、観光客はまばらにしか居ませんでした。寂しい事に小さな町なので、食事に出かけたりしても街中では、学会関係者ばかり目に付くという状態でした。

### 3 会場の様子

ヴィラモウラに着き、まずは会場となるホテルへ



図 1 会場のホテル

向かいました。会場はこのヴィラモウラで一番豪華なホテルで、こんな機会でもなければなかなか入るようなホテルはありませんでした。

会場となるホテルに到着後、まずは発表をするための部屋を見に行きましたが、関係者の方たちが打ち合わせをしており、発表前に部屋を見ておくことなどはできませんでした。

実際に部屋を見ることができたのは、会議が始まり、自分の発表が始まるまでの少しの間だけでした。部屋は思ったよりも広く、ホテル側が用意してくれている机や椅子などが厳格な雰囲気をかもし出していました。1～2 時間後には自分がここで発表をすることを考え、緊張感が増していきました。

部屋の正面には、左手に発表者の演台、中央に発表用のスクリーン、右手にチェアマンの席となっていました。そして、聴衆用の席は 100 名程分用意されていました。

## 4 発表について

発表の順番は、セッションの中の2番目のはずでしたが、一番目に発表を行う予定であった方が急遽来られないということで、私の発表が一番目に繰り上げとなりました。また、セッションが始まった直後には聴講者が私たち以外には2~3人しか居らず、この中で発表をするのかと少し残念に感じていました。しかし、議長による挨拶や私の紹介が始まる頃には立ち見が出るほど満席に近い状態へと変わっていました。

私はこの発表を行うにあたり、発表用の資料と原稿を作った後に、スライドを見るだけで話す内容が自然と思い出せる様になるまで、発表練習を繰り返しました。また、大学での卒業論文発表会や、国際会議での発表を一度経験したことで、発表については以前よりも不安が少なく、適度な緊張感の中で発表を行うことができました。しかし、質疑応答の時間では、英語の聞き取りが難しく、一人の方の質問にお答えするのに時間が掛かり過ぎるなどの反省すべき点もありました。

おもな質問の内容は「本研究では何故 SNTP を用いたのか」などといった内容で、発表中でも説明をしていましたが、この説明が不足していたために出た質問だったのではないかと思います。今後発表を行う上で、注意していこうと思います。



図2 発表の様子

## 5 発表内容について

デジタル放送時代には、現在のアナログ放送で毎時されていた時報がなくなることが知られています。また、家庭内のAV機器はそれぞれが多機能化し、それを構成するシステムは大規模化しつつあり、使い方においても、システム内の機器を同じ時間基準を用いて、同期して操作することも考えられます。このような状況では、機器毎に正確な時刻情報の設定や、機器間の同期運転のための正確な時間の共有が必要です。そしてその時刻情報が、家庭内で安価で安定的に入手可能であることが望まれます。

そこで本研究では、民生用の家電製品に同期運転のための時間共有システムと、正確な時刻を設定するための時刻取得システムを組み込む事を目的としました。

この目的を達成するために、小型で省電力な家電向けの組込マイコンとリアルタイムOSを有したデバイス上で動作する、SNTPサーバとクライアントを提案しました。

最後に、提案方法を家庭用に使用されることを想定した、組込みMPUとRTOSと1.8MBのメモリの小さなリソースの評価システムへ実装し、検証しました。検証実験用システムの概要を図3に示します。その結果、SNTPサーバに対して、1ミリ秒以



図3 検証実験用システムの概要

内の精度で正確な時刻が得られ、RTC にそれを設定することができました。

## 6 おわりに

この発表を終えてみて、発表を行う直前は人が少なく不安になりましたが、結果としては大勢の方に聞いて頂くことができました。また、貴重な意見や質問を頂き、自分で考えているだけでは分からない

事も気づくことができ、とても有意義な発表だったと思います。

今回の勉強となった点、反省すべき点を踏まえ、次回国際会議へと参加する際には、今回以上の発表が行えるよう精進していきたいと思います。

最後に、終始ご理解ある指導をしていただいた長谷智弘教授と野中誉子博士研究員、俣亜飛博士研究員に深く感謝します。

## CICMT 2008 に参加して

明 田 直 樹

Naoki AKITA

機械システム工学専攻修士課程 1年

### 1. はじめに

2008年4月21–24日の4日間、ドイツ・ミュンヘンの Holiday Inn Munich City Center で開催された “IMAPS/ACerS 4th International conference and exhibition on Ceramics Interconnect and Ceramics Microsystems Technologies (CICMT 2008)” に参加しました。CICMT は、国際実装技術協会 (IMAPS) と、米国セラミックス協会 (ACerS) の協賛による、セラミックスの実装関係の国際会議です。

私は Poster Session において “Dielectric properties of PZT films deposited by Inductively Coupled Plasma assisted Aerosol Deposition Method (誘導結合プラズマ援用エアロゾルデポジション法により成膜された PZT 膜の誘電特性)” というテーマで発表を行いました。

### 2. 発表内容

#### 2.1. 研究背景と目的

近年、私たちの生活に不可欠となっているパソコンやプリンタなどをはじめとする電子機器はさらなる小型化・高機能化が求められています。また、同時に製造コストの削減も必要とされています。これに伴って、電子機器に多く用いられている「圧電アクチュエータ」という電子部品の小型化・高機能化と同時に安価な製造方法が求められています。圧電アクチュエータは、例えば、ハードディスクドライブの磁気ヘッドや、インクジェットプリンタヘッドなどに使われています。

圧電アクチュエータには「圧電体」という物質を

利用しており、圧電体とは、圧力をかけると電気が流れる現象（圧電効果）や、電場をかけると力が発生する現象（逆圧電効果）を示す物質です。

圧電アクチュエータには、一般的にチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) という圧電体が使われており、ステンレスやシリコン基板上に、高密度な PZT の膜が形成されて、できています。圧電アクチュエータに使用する PZT 膜の膜厚は  $1\mu\text{m}$  以上が求められています。しかし、従来の成膜技術で  $1\mu\text{m}$  以上の膜を作ると、膜に割れが生じる、膜が剥離しやすい、成膜に多くの時間を費やすといった問題があります。

これらの問題を解決するため、さまざまな成膜技術の開発が行われています。そのひとつに「エアロゾルデポジション (AD) 法」という成膜技術があります。AD 法は、室温で成膜できること、緻密な膜が形成できること、ガラス、金属、プラスチック基板上に成膜できることといった特徴を有しています。さらに、スパッタ法などの従来の成膜技術と比較して、約 10 倍以上の高速成膜が可能です<sup>[1]</sup>。

AD 法の成膜プロセスを以下に簡単に述べます。まず、原料粉末を搬送ガス（ヘリウムや酸素など）と混合させ、エアロゾル (Aerosol; タバコの煙のようなもの) を形成します。そして、真空ポンプによって減圧されているプロセスチャンバに、圧力差によって高速でエアロゾルを吹きつけ、基板上に膜を形成します。

圧電体である PZT を原料粒子として AD 法で膜を形成すると、原料粒子は基板上で破碎して、結晶粒微細化により、硬度が高くなります。一方で、粒

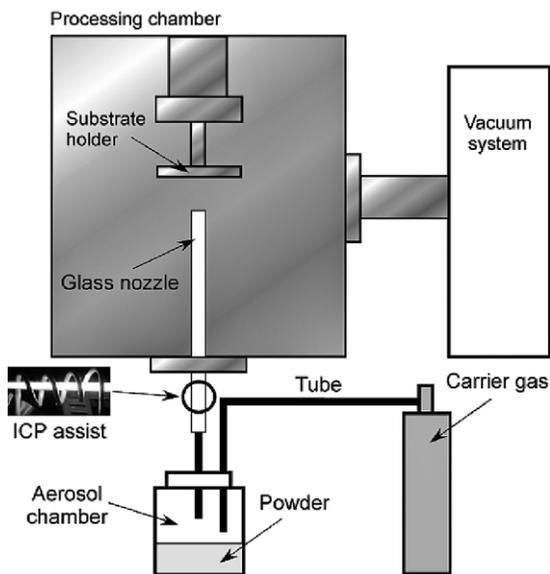


図1 誘導結合プラズマ援用 AD 法装置の概略図

子の破碎などにより、膜中に多数の欠陥が発生して、圧電定数が減少します。

本研究では、原料粒子の破碎の抑制を目的として、図1に示すような AD 装置を使用し、プロセスチャンバ手前のガラス管内において、エアロゾルに誘導結合プラズマ (Inductivity Coupled Plasma ; ICP) を照射させました。プラズマのエネルギーを原料粒子に与えることで、粒子の破碎を抑制できるのではないかと考えました。膜の断面構造と誘電率の変化の関係について得られた結果を以下に示します。

## 2.2. 結果

プラズマ非援用時 (以下、RF 0 W と記す) と高周波 (RF) 電力 800 W のプラズマ援用時 (以下、RF 800 W と記す) を比較した結果について説明します。

まず、図2および図3に、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した、RF 0 W および RF 800 W の PZT 膜の断面構造の観察結果を示します。図2と図3を比較したとき、RF 0 W の膜の断面構造は、断面が壁状であるように見えます。RF 800 W の膜の断面

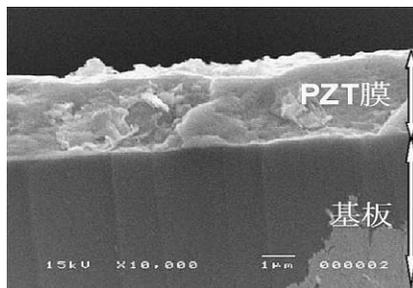


図2 RF 0 W の PZT 膜の SEM 断面構造

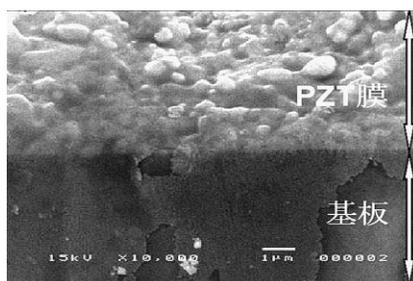


図3 RF 800 W の PZT 膜の SEM 断面構造

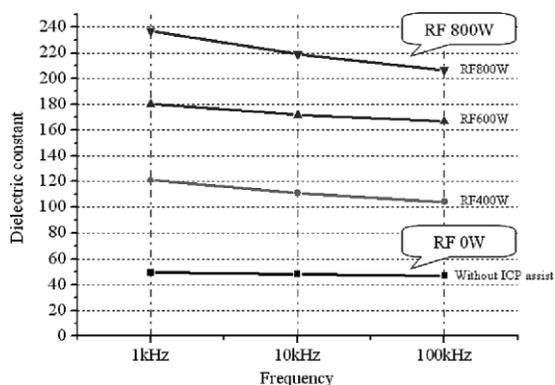


図4 PZT 膜の誘電率の変化

構造は、所々に  $1\mu\text{m}$  前後の大きさの丸い形状のものが見えます。

次に、膜の誘電率の結果を図4に示します。なお、縦軸は誘電率 (Dielectric constant)、横軸は周波数 (Frequency) です。周波数 1 kHz の測定結果は、RF 0 W の膜の誘電率は約 50、RF 800 W の誘電率は約 240 でした。

誘電率の向上の理由のひとつとして、次のような

ことが考えられます。一般的に、粒径の大きさと誘電率には、関係があることが知られています<sup>[2]</sup>。図2と図3を比較した結果、プラズマの援用により、膜の断面組織の変化が見られます。このような変化が、プラズマ援用によって回復した誘電率に寄与していると考えます。

### 3. 発表について

学会発表は私にとって、今回で2回目でした。前回は国内の学会に参加したのですが、今回は海外で開催された国際会議、つまり、英語での発表です。

今まで英語の勉強はなるべく避けてきたため、英語の発表というだけで、いきなりハードルが上がったような気がしました。特に、ポスターの作成や、ポスターの説明文の作成に苦勞し、日本語から英語にするとき、専門用語をどのように表現すればよいか分からないことが多く、たくさんの数の英語論文を読み、参考にしました。

当日のポスター発表には、10名ほど、私のポスターを見に来ていただきました。ある程度は事前に準備しておいた文章で話すことができたのですが、予想外の質問に対しては、知っている単語を並べたり、ジェスチャーで伝えたりすることで精一杯でした。

また、同じAD法の研究をしている韓国の大学院生2名と仲良くなり、ポスターセッションの会場において、お互いの研究について、片言の英語ながらも討論できたことは、私にとって本当に貴重な経験であったと思います。彼らとは発表後のバンケットでも同席し、研究の話以外にも、お互いの国の話や、世間話で盛り上がり、とても楽しく過ごせました。韓国の学生は母国語以外も、英語をしっかりと話すことができ、日本語も少し話せます。さらに、礼儀（特に目上の方に対する）もきちりしており、見習わないといけないことがたくさんあると痛感しました。

今回の発表を通じて、私が今すべきと考える英語の勉強を挙げると次の3つになります。



図5 発表会場の様子



図6 発表中の様子



図7 バンケットにて

まず、英文法の復習。特に基本的なところで、文型や時制（過去形、未来形など）の分野です。いき

なり喋るとなると、単語だけでいっぱいになり、文法通り話せなくなります。

次に、高校レベルの物理や化学の英語の本を読むことです。研究の基礎となる分野の復習とともに、知っている用語が英語だとどのような表現をしているかに注目して読むとよいと思います。

最後に、自分の研究分野に関連する英語論文を読み、内容について理解し、専門用語がどのように表現されているかを知っておくべきです。今後、国際会議での発表を控えておられる方は、参考にしていただけると幸いです。

#### 4. ミュンヘンの街

ミュンヘンはドイツ南部の都市で、人口はベルリン、ハンブルグについて、3番目に多い都市です。発表の合間に時間が取れたので、ミュンヘンの街を散策しました。

一言で言えばミュンヘンの街は、とてもきれいな街でした。建物は美しい外壁や壁画、彫刻で覆われており、高さも統一されて並んでいます。また、街灯のデザインも美しく、街が一つの芸術品といった感じです。街の中心となるマリエン広場を中心に東西に1 km は歩行者天国（図8）になっており、多くの商店が軒を連ねていました。

マリエン広場には昼間にもかかわらず、オープンカフェならぬ、オープンビアホールが並んでいて、平日の日中にもかかわらず、多くの観光客や家族連れで盛り上がっていました。4月下旬のミュンヘンの気温は、10℃～15℃と日本と比べて少し肌寒く、雨もよく降ります。そんな中で昼間から外でビール！さすがドイツ！

マリエン広場の中心には新市庁舎（図9）があり、「新」と付くものの、築100年以上の建物です。しかし、そんなことは感じさせないほど立派で、壁の彫刻や壁画、からくり時計はまさに圧巻でした。

1日ではとても観て回れないほど、素晴らしい街でした。できればもっと観光にも時間が欲しかった



図8 マリエン広場から延びる歩行者天国



図9 新市庁舎とマリエン広場

です。

#### 5. おわりに

今回のドイツの発表で、国際学会の経験を積めただけでなく、今後どのような英語の勉強をすべきか分かり、また、海外の友達を作ることもでき、とても有意義な時を過ごせました。今後の活動へのモチベーションが高まったと感じています。

このような貴重な機会を与えていただいた森正和先生、研究室のメンバーの皆様、ドイツでお世話になった産業技術総合研究所の皆様へ深く感謝いたします。

参考文献

- [ 1 ] Jun Akedo, Maxim Lebedev, Japan Journal of Applied Physical, Vol. 40 (2001), pp. 5528–5532
- [ 2 ] Jungae Kim, Seong-Hyun Kim, Jong-Pil Kim, Yoon-Hwae Hwang and Min Su Jang, Journal of Korean Physical Society, Vol. 35 (1999), pp. S 1465–S 1468

## 第2回音声ドキュメント処理ワークショップに参加して

坂本 篤司

Atsushi SAKAMOTO

情報メディア学科 2007年度卒業

### 1. はじめに

私は、豊橋技術科学大学で2008年2月29日から3月1日まで二日間に渡り開催された、第2回音声ドキュメント処理ワークショップに参加しました。このワークショップでは、音声ドキュメントを対象とした音声収集・分析・認識・検索・言語などの発表が行われ、また参加者も大学生・院生に限らず企業の研究者の参加も多数ありました。その中で私は「多言語音声ドキュメントのアーカイブ・検索のための音声情報処理の検討」というテーマで発表を行いました。ここでは、研究内容と学会に参加した感想について報告します。

### 2. 研究について

#### 2.1 研究背景

近年の情報処理技術の進歩に伴い、会議やニュースなどの話し言葉のマルチメディアコンテンツがネットワークを介して大量に配信され、音声ドキュメントとしてアーカイブされるようになりました。ネットワーク上で保存されている膨大な音声ドキュメントの検索を行うためには、キーワードなどをインデックスとして付加しておくことが重要であり、この付加の手段として音声認識は有望です。これまでの音声認識の研究のおもな対象は16kHzサンプリング16bit線形量子化の非圧縮音声ですが、ネットワーク上のニュースなどの音声ドキュメントはmp3などの方式で圧縮されて保存されており、これらの圧縮過程では人間の聴覚に影響しないように情報が削減されます。このような非可逆圧縮音声を認識

する際には何らかの対応を行う必要があると考えられます。しかし、圧縮処理が音声認識に与える影響の調査はこれまで十分に行われていないため、この基礎的検討を行いました。

#### 2.2 研究内容

##### 2.2.1 ベースライン音声認識システムを用いた圧縮音声の認識

はじめに、今回の研究において重要となる音響モデルについて簡単に述べます。音響モデルとは、認識対象の音素がそれぞれどのような周波数特性を持っているかを表したものであり、例えば、小さい声と大きい声ではそれぞれ特性が異なるので、これらの認識では異なる音響モデルが必要です。最初は、従来の16kHzサンプリング16bit線形量子化の非圧縮音声で学習した音響モデルを用いて圧縮音声を認識した結果について述べます。

実験結果を図1に示します。ベースラインとなる非圧縮音声の認識結果(WER)は8.23%です。ビ

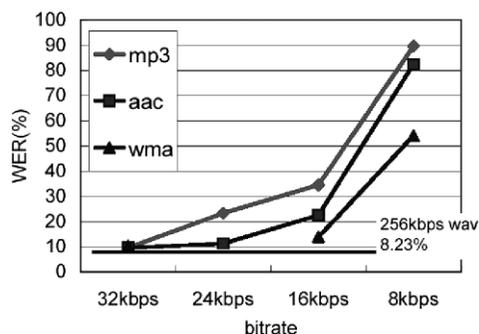


図1 ベースラインシステムを用いた圧縮音声の認識

ットレート 32 kbps では圧縮形式にかかわらず 10% 前後の WER が得られました。このことから、32 kbps 以上のビットレートがあれば従来の音声認識システムで処理しても大きな問題がないことが分かります。一方、ビットレート 24 kbps 以下ではビットレートの低下にともなって誤り率 (WER) が増加することから、圧縮された音声従来音声認識システムでそのまま処理した場合の精度低下が大きいことが分かりました。

### 2.2.2 音響モデルの入力環境への適応

先ほどの実験では、入力環境と音響モデルが一致していないことが考えられます。認識精度の向上の手段として、入力環境に音響モデルを適応する手法が一般的に用いられており、この効果を確かめました。適応データは INAS コーパスに含まれる音声を利用したことから、評価データに含まれる話者は適応データからは除かれていると考えられます。

音声認識を行った結果を表 1 に示します。入力環境に一致した音響モデルを用いた場合の WER は 23.90% であり、環境不一致モデルを用いた場合に比べて誤りを約 30% 削減できました。ただし、非圧縮音声を対象として環境一致モデルで認識を行った場合 (従来の音声認識: WER 8.23%) と比べると誤りはおよそ 3 倍であり、この結果は、入力環境と音響モデルを一致させるだけでは、16 kbps に圧縮された音声を認識することは難しいことを示しています。

### 2.2.3 話者と入力環境の両方にマッチした音響モデルを用いた音声認識

音声ドキュメントの検索のためには、音声を事後

表 1 入力環境にマッチした音響モデルを用いた音声認識の結果 (mp 3, 16 kbps)

| 音響モデル     | 入力音声    | WER (%) |
|-----------|---------|---------|
| ベースライン    | mp 3 圧縮 | 34.51   |
| mp 3 音声適応 | mp 3 圧縮 | 23.90   |
| ベースライン    | 非圧縮     | 8.23    |

的にオフラインで認識してインデックスを付与しておけばよく、このような音声認識を行う場合には、途中の認識結果と認識対象の音声データで繰り返し適応を行うことで音声認識の精度向上が得られることが知られています。ここでは、この繰り返し音響モデル適応の効果について調べました。また、対象としている圧縮音声ドキュメントに音響モデルを繰り返し適応した場合、音響モデルは入力環境と話者性の両方に適応されます。

mp 3 形式 16 kbps の音声認識において、ベースライン音響モデルを用いた場合の WER は 34.51% であり、適応を 3 回繰り返し行うことで 20.58% の WER が得られました。これらのことは、音声認識と音響モデルの適応を交互に繰り返すことで、16 kbps 程度の圧縮音声ドキュメントは処理できるようになる可能性があることを示しています。一方、8 kbps の音声認識において適応を 3 回繰り返し行うことで 61.20% の WER が得られことから、8 kbps に圧縮された音声ドキュメントを音声認識してインデキシングをつけることは困難と考えられます。

これらの結果より、音声ドキュメントに音声認識を行ってアノテーションを行うことを想定した場合、1) 圧縮して保存する際には 32 kbps のビットレートを確保すれば十分であること、2) 16 kbps のビットレートでは音声認識と音響モデルの適応を交互に繰り返すことで処理できる可能性があること、が分かりました。

## 3. おわりに

今回のワークショップでは、おもな発表者が博士や修士号を目指す院生、企業の研究者などが 8 割以上であるためか、私の研究内容や発表もまだまだ未熟だったと感じました。しかし、発表を通して貴重な意見を多数いただきました。このワークショップに参加することにより本分野の知識を深める機会を持つことができ、私にとって大変有益なものとなりました。

## 音声ドキュメント処理ワークショップに参加して

野澤 研一郎

Kenichiro NOZAWA

情報メディア学科 2007 年度卒業

### 1. はじめに

私は 2008 年 2 月 29 日から 2008 年 3 月 1 日に、愛知の豊橋技術科学大学で行われた第 2 回音声ドキュメント処理ワークショップに参加しました。このワークショップでは音声ドキュメントを対象とした音声収集・分析・認識・検索・言語モデル・コンテンツ化など多岐にわたる発表が行われました。

今回、私は「多言語音声ドキュメントのアーカイブ・検索のための音声情報処理の検討」というテーマで口頭発表しました。

### 2. 研究内容

ここで、私が発表を担当した翻訳モデルを用いて情報を補いあいながら同時に多言語の音声認識を行う方法について説明します。

近年、話し言葉の音声認識技術は、8 割程度の精度が達成されており、話題の転換点や重要箇所へのインデキシングなどの、おもにキーワードベースの処理のためには、音声認識はある程度利用できるレベルに達していると考えられます。しかし、会議録作成やニュースの字幕作成などの、発話のほぼ全てを一旦テキストとして書き起こす必要がある処理のためには、現状の音声認識精度は不十分であり、より一層の向上が求められています。このような背景に基づき、本研究では、話し言葉の中でも国際放送ニュースの音声を対象とし、そのアーカイブのための音声認識の研究を行いました。

具体的には、放送ニュースでは日本語音声と共に同一内容の英語音声が発送されている場合が多いの

で、それらを同時に音声認識し、翻訳モデルから与えられた英語と日本語の文字列の対応スコア、すなわち翻訳スコアを用いてリスコアリングを行い、日本語文字列を出力させることで音声認識の高精度化を目指すことを目的としています。その枠組みを図 1 に示します。

本研究では、翻訳モデルを音声認識に用いることの有効性を確認するため、予備実験を行いました。具体的には、英語の音声認識結果に誤りが含まれない場合の機械翻訳を用いた日本語音声認識の実験、すなわち、英語正解テキストとその機械翻訳結果を利用して日本語の音声認識を行いました。図 2 に、話者ごとと平均の音声認識の結果を示します。ベースラインとは翻訳モデルを用いない音声認識のことです。ベースラインシステムでの 5 名の話者での平均誤り率 (WER) は 13.13% でした。これに、翻訳モデルを利用することで 12.40% の WER が得られました。これらの結果は、提案する翻訳モデルを用いた音声認識の枠組みが正しく機能していることを示しています。

次に、正しい英語対訳テキストの代わりに、実際の音声認識結果を用いることを考えます。ここで、英語の音声認識の精度がどの程度であれば、日本語の音声認識において正しい英語対訳テキストを用いた場合と同等の結果が得られるかを調査しました。

具体的には、正しい英語対訳テキストから英語音声認識文に置き換えた際に翻訳スコアが変動する値を翻訳モデルパープレキシティの変動値として評価しました。この値が小さければ英語音声認識が正しい英語対訳テキストを用いた場合と同等の認識精度

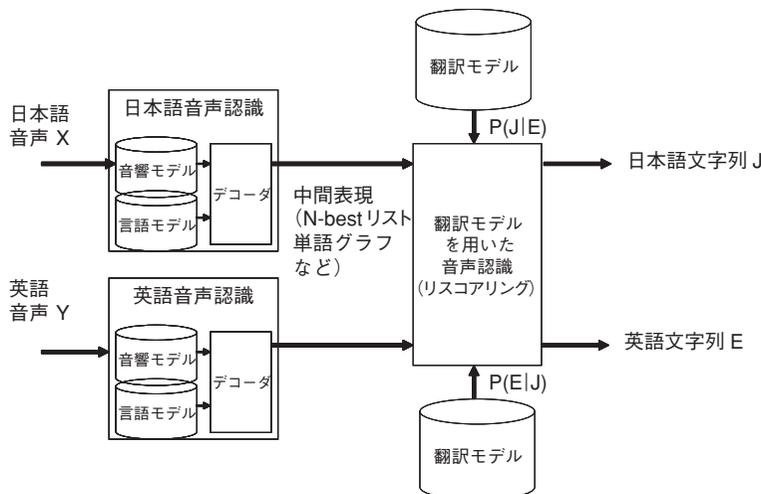


図1 同時音声認識の枠組み

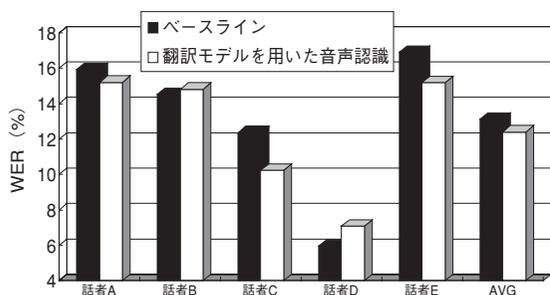


図2 予備実験の結果

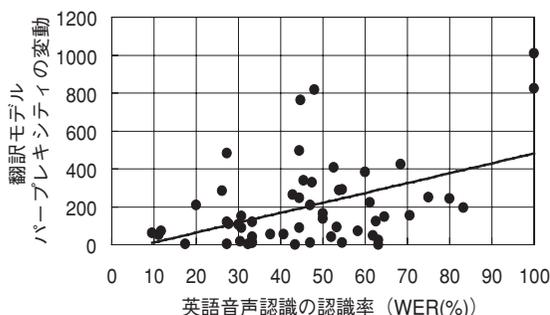


図3 認識率と翻訳モデルパープレキシティの関係

が向上する結果が得られると考えました。結果を図3に示します。

英語音声認識の WER が小さくなるにしたがって変動も小さくなる傾向 (相関係数 0.463), および、

WER が 40% 以下では変動が大きいものが少なくなる傾向がみられました。この結果は、単独の言語の音声認識で 40% の WER が得られれば、それらを統合して同時音声認識を行った場合に、認識精度を改善できることを示唆しています。また、WER が 40% から 60% でも、翻訳モデルパープレキシティの変動が小さい場合も多く、このことは、半分程度の誤りを含んでいても翻訳モデルを用いることが有効である可能性を示しています。

### 3. 発表時の様子

音声ドキュメント処理ワークショップでは大学の先生方だけでなく NHK や NTT などの音声ドキュメントに携わっている研究者の方々も参加されていたので、実際に放送技術に用いられているシステムや現在研究中な技術の発表もあり、大変面白いと感じることができました。

自らの発表は2日目の午前中だったので、1日目は他の方々の発表を聞いていましたが、こんなすごい先生方の前で発表することに段々と緊張してきました。しかも、自分の担当は15分発表することになっていましたので、途中で頭が真っ白になって喋れなくなってしまうんじゃないかと不安になりました。ですが、事前に先生の指導の下に練習を積み重

ね、1日目の晩にホテルで練習した際にオッケーと言ってもらえたので、本番では自信を持って発表することができました。また、1年間自分ががんばって研究してきたことからきっと認めてもらえるという確信もありました。発表時には練習のとき以上にスムーズに説明する事ができ、発表後にはさまざまな質問やコメントをいただきました。自分が研究してきた中で、今までに気づかなかったことをたくさん教えていただき、この研究の新たな課題が見えてきて大変有意義な時間でした。終わったときには練習の成果を出し切った達成感と自らの研究を世の

中に発表できた喜びでとても胸が熱くなりました。

#### 4. おわりに

発表に向けて準備する際、「よりわかりやすいプレゼンテーションをするにはどうすればいいのか?」「より見やすい資料を作るにはどうすればいいのか?」ということをも自分自身が深く考えるいい機会になりました。私の発表で出席者の方々が理解できたのか少し不安ですが、これから社会に出てプレゼンテーションする際には、この発表で学んだ多くのことを思い出してがんばりたいと思います。

## 日本生態学会福岡大会での研究発表を通じて

高井 健太

Kenta TAKAI

環境ソリューション工学科 2007 年度卒業

2008 年 3 月 14～17 日に福岡県博多市で開かれた「第 55 回 日本生態学会福岡大会」において、私は 3 月 15 日に行われた動物群集に関する研究についての口頭発表会に参加し、自らの研究「捕食者としてのヒト：食物網におけるその生態学的特徴」についての発表を行いました。

動物の群集内において、生物種間には「食う－食われる」という関係が存在します。また「食う－食われる」の関係は捕食関係と呼ばれ、生態系において網の目のような構造を形作ることから、食物網と呼ばれています。この食物網内にヒトを組み込んで考えた場合、ヒトは一種の捕食者として考えることができます。また同時に、ヒトによる生物資源の利用は捕食行動として考えることができます。

今大会において私の発表した研究は、我々人間を一種の動物「ヒト」として捉えたとき、ヒトは食物網内においてどのような特徴を持つのか？また、ヒトによる資源利用は効率良く行われているのか？ということを生態学的な観点から考えようとする研究です。

本研究では、漁業をヒトによる捕食行動として考え、カリブ海における漁業データ及び魚群集データを用いました。これらのデータより、1. ヒトに利用（漁獲）されている魚種と 2. カリブ海域における魚種の差を、体サイズや栄養段階、また栄養効率 Q/B から比較し、議論を行いました。栄養段階とは、捕食関係のつながりをあらかず食物連鎖の、生産者からの長さを表す値で、生産者を 1 とし、高次捕食者になればなるほど栄養段階も高くなるというものです。一般的に、食植物は低い栄養段階とな

り、肉食生物は高い栄養段階になるといえます。また栄養効率  $Q/B$  とは、ある生物をある期間維持するのに必要な餌資源の量が、その生物の量の何倍であるかを示す値のことです。これらの三項目、1. 体サイズ、2. 栄養段階、3.  $Q/B$  は、生態系内における生物間のエネルギー移動を考える上で重要な要素となるため、ヒトに利用されている魚種とカリブ海域における魚種について、これら三項目の平均の差を検定し、その結果を発表しました。

また、体サイズと栄養段階との関係、及び体サイズと  $Q/B$  との関係についても、それぞれの残差における集団の差の検定を行い、この結果を発表しました。

本研究の結果は、ヒトは体サイズの大きい種・栄養段階の高い種・ $Q/B$  の低い種、そして体サイズが同じ種の中でも比較して栄養段階の高い種を利用しているということが分かりました。私はこの結果を、系全体のエネルギー効率の観点から捉えて考えました。その結果、ヒトはエネルギー効率が悪いにもかかわらず、栄養段階の高い種、それも体サイズから期待される以上に栄養段階の高い種を利用しているということが分かりました。

発表では多くの方の意見が欲しかったので、この結論に対する二つの仮説も併せて発表しました。一つ目の仮説は、漁業方法に起因しているのではないかといいものです。ヒトは漁業という、他の生物種に類を見ない方法で捕食活動を行っています。この漁業の方法が肉食性大型魚種を獲ることに長けているのかもしれない、という仮説です。二つ目の仮説は、ヒトと他の動物種との間における資源をめぐ

る種間競争が起因しているのではないか?というものです。栄養段階の高い種ほど、天敵の存在は少なくなります。ヒトは資源をめぐる競争相手の少ない種、つまり栄養段階の高い捕食者を餌資源として利用していたのかもしれない、という仮説です。

今回の発表における一つ目の目的は、本研究に対する意見を聞くことでした。もうひとつの目的は、本研究に関心を持ってもらい、多くの研究者に漁業あるいはヒトによる資源利用を、生態学的な観点から研究してもらえるように訴えることでした。そして個人的な目標としては、人に説明する方法について学ぶことでした。

研究に対する意見は、発表後にいくつか得ることができました。「種数で考えるのよりも漁獲高で考えたほうが現実的ではないのか?」というものや、

「栄養段階の高いものを利用の方が利用効率は悪い、というが、生態系全体で考えるときに本当にそう言えるのか?」という意見を得ることができ、今後の研究を考える上では良かったのではないかと思います。また、研究に興味を持ってくれた方が発表の後で声をかけてくれたことが、訴えるということに対するひとつの成果だったのではないかと思います。

今回の学会発表では、プレゼンテーションや答弁を通じて自身の発表の未熟さを痛感しました。同時に、発表以外にもいくつかのセッションやポスター発表に参加することができたことや、色々な方と会い、話ができただことは、大変良い勉強になったと思います。今後、この経験を生かして、素晴らしい成果を出していきたい、と思いました。

## 言語処理学会第 14 回年次大会に参加して

磯貝直毅

Naoki ISOGAI

情報メディア学専攻修士課程 1年

### 1 はじめに

私は 2008 年 3 月 17 日から 21 日にかけて東京大学駒場キャンパスで行われた「言語処理学会第 14 回年次大会 (NLP 2008)」に参加しました。この学会で、18 日の本会議第 1 日に「メーリングリストに投稿されたメールを用いた問い合わせ文の生成」という題目でポスター発表をしました。この発表は私の初めての学会経験となりました。ここでは、私の研究内容と感想を述べさせていただきます。

### 2 研究概要

われわれは、先行研究にてメーリングリストに投稿されたメールを用いて方法や対処法を問う質問 (how 型の質問) に答える質問応答システムを作成した。また、メーリングリストに投稿されたメールから質問・説明の中心になる文 (重要文) を表層表現を手がかりにして取り出せること、そして重要文とその前後の文に問い合わせ文を生成するのに重要な情報が表現されていることを明らかにした<sup>[1]</sup>。そこで本研究では、ユーザの検索要求で不足している情報を問い合わせるために、メーリングリストに投稿されたメールから自然な疑問形の問い合わせ文を生成を目的としている。

### 3 提案手法

提案手法の概要を図 1 に示す。メーリングリストに投稿されたメールから取り出され、形態素解析および係り受け解析された重要文とその前後の文 (以下では原文とよぶ) は、以下の処理によって問い返

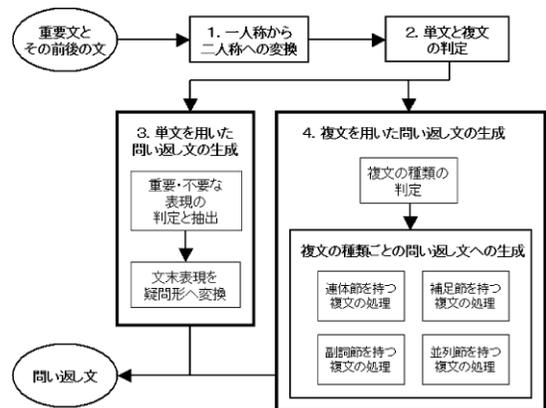


図 1 問い合わせ文の生成手法の概要

し文に変換される。

- (1) 一人称から二人称への変換 (3.1 節)
- (2) 単文と複文の判定 (3.2 節)
- (3) 単文を用いた問い合わせ文の生成 (3.3 節)
- (4) 複文を用いた問い合わせ文の生成 (3.4 節)

なお、形態素解析には JUMAN<sup>[3]</sup>、構文解析には KNP<sup>[4]</sup>を用いた。

#### 3.1 一人称から二人称への変換

原文 (重要文とその前後の文) に含まれる一人称「わたし」「私」「僕」「ぼく」を「あなた」に変換する。

#### 3.2 単文と複文の判定

原文 (重要文とその前後の文) に含まれる文は、以下の基準にしたがって単文と複文に区別される。

単文 文中の用言の数が 1 つである文

複文 文中の用言の数が 2 つ以上である文

### 3.3 単文を用いた問い返し文の生成

#### 3.3.1 問い返し文にとって重要な表現の判定と抽出

原文に含まれる単文には、問い返し文で用いるには不要な表現がある。

(例 1) しかし vedit 上で xwnmo が作動しません。

(例 1) の「しかし」は、元々のメールでは文をなめらかにつなぐために重要な表現であったが、問い返し文で用いるには不要な表現である。

そこで、問い返し文にとって重要な表現を判定し、重要な表現を格要素を用いて取り出し、問い返し文を生成する。処理の結果、(例 1) は (例 2) のように変換される。

(例 2) vedit 上で xwnmo が作動しません。

#### 3.3.2 文末表現の疑問形への変換

原文に含まれる単文から問い返し文にとって重要と判定されて取り出された表現について、その時制と否定の有無によって以下の 4 つに分類した。

- (1) 現在形肯定文
- (2) 過去形肯定文
- (3) 現在形否定文
- (4) 過去形否定文

この 4 つに分類し、形態素を用いて変換を行うことで自然な疑問形の問い返し文となる。処理の結果、(例 2) は現在形否定文と判定され、(例 3) のように変換される。

(例 3) vedit 上で xwnmo が作動しないのですか？

### 3.4 複文を用いた問い返し文の生成

複文は用言を 2 つ以上含む文で、主節と接続節から構成されている。接続節は、その役割から、(1) 連体節、(2) 補足節、(3) 並列節、(4) 副詞節に分けられる<sup>[2]</sup>。以下では、それぞれの接続節をもつ複文について問い返し文への変換方法を述べる。

#### (1) 連体節を持つ複文と補足節を持つ複文の問い返し文への変換

名詞を修飾する接続節（連体節）および主節の用

言を修飾する接続節（補足節）は、問い返し文で利用する。単文と同じように、重要な表現の判定と抽出、文末表現の疑問形への変換を行い問い返し文へ生成する。処理の結果、連体節を持つ複文である (例 4 a) は (例 4 b) のように変換される。補足節を持つ複文である (例 5 a) は (例 5 b) のように変換される。

(例 4 a) プリンタから不要な紙が印刷されます

(例 4 b) プリンタから不要な紙が印刷されますか？

(例 5 a) なるべく RPM で管理させたいと思っています。

(例 5 b) RPM で管理させたいと思っていますか？

#### (2) 並列節を持つ複文と副詞節を持つ複文の問い返し文への変換

(例 6) は、主節と対等な関係にある接続節（並列節）を持つ複文である。

(例 6) SCSI のホストアダプタは認識されるのに、HDD などの SCSI 機器が認識されません。

一方、(例 7) は連用修飾の働きをする接続節（副詞節）を持つ複文である。

(例 7) ES 1868 互換のサウンドカードを使っていて、サウンドカードからスピーカーに直結しています。

連用節や補足節に比べて、並列節と副詞節は主節、特にその用言との関係が弱い。このため、並列節と副詞節を問い返し文で利用するかどうかは、そこで表現されている情報の量によって、

(1) 主節のみを問い返し文に用いる場合

(2) 主節と接続節を分割して問い返し文に用いる場合

(3) 主節と接続節をそのまま問い返し文に用いる場合

の 3 つに分類し処理を行う。その後、単文と同じように重要な表現の判定と抽出、文末表現の疑問形への変換を行い問い返し文へ生成する。

以下に、並列節を持つ複文と副詞節を持つ複文を

用いて生成した問い返し文の例を示す。

(例 8 a) この度ノートにあきたらず、自作デスクトップパソコンに Vine をインストールしてみたのですが、

(例 8 b) 自作デスクトップパソコンに Vine をインストールしてみましたか？

(例 8 a) は接続節に格要素が 1 つ、主節に格要素が 2 つある複文である。情報量の少ない接続節「この度ノートにあきたらず、」を捨て、主節だけを用いて問い返し文に変換したのが (例 11 b) である。

(例 9 a) lilo の設定を windows を default にしておいたのですが、update 後は linux が default で起動してしまいます。

(例 9 b) lilo の設定を windows を default にしておきましたか？

(例 9 c) update 後は linux が default で起動してしまいますか？

(例 9 d) lilo の設定を windows を default にしておいたのですが、update 後は linux が default で起動してしまいます？

(例 9 a) は、接続節、主節ともに格要素が 2 つ以上ある複文である。この複文を接続節と主節に分割し、問い返し文に変換したのがそれぞれ (例 9 b) と (例 9 c) である。一方、(例 9 d) は、接続節と主節に分割せずに、問い返し文に変換したものである。接続節、主節ともに情報量が多いため、(例 9

b) と (例 9 c) に比べ、問い返し文としては分かりにくい。われわれは、1 つの文を 2 つに分割することで主節と接続節の関係が失われても、問い返し文がユーザにとって分かりやすいことの方が重要であると考えている。

#### 4 おわりに

初めての学会発表でしたので緊張していましたが、どうにか終わることができました。まだまだ力不足であることを実感した次第です。この経験を生かし、次の機会ではより頑張りたいと思います。

最後に、ご指導いただいた渡辺先生、発表練習に付き合くださった渡辺研究室の方々、本当にありがとうございます。これからもよろしくお願いたします。

#### 参考文献

- [1] 西村, 渡辺, 岡田, “メーリングリストに投稿されたメールを利用してあいまいな質問に問い返す質問応答システムの作成”, 言語処理学会第 13 回年次大会, NLP 2007, (2007)
- [2] 益岡隆志, “24 週日本語文法ツアー”, くろしお出版, (2007)
- [3] 黒橋禎夫, 河原大輔, “日本語形態素解析システム JUMAN version 5.1 使用説明書”, 京都大学, (2005)
- [4] 黒橋禎夫, 河原大輔, “日本語構文解析システム KNP version 2.0 使用説明書”, 京都大学, (2005)

## 言語処理学会に参加して

田中元貴  
Genki TANAKA

情報メディア学科 2007 年度卒業

### 1. はじめに

私は、2008 年 3 月 17 日から 3 月 21 日まで、東京大学駒場キャンパスで開催された言語処理学会第 14 回年次大会に参加しました。この学会では、形態素・構文解析、情報検索、対話、機械翻訳などさまざまな発表が行われていました。私は、「機械翻訳文と人間による翻訳文で構築した識別器による機械翻訳システムの自動評価」というタイトルでポスター発表を行いました。

### 2. 研究について

私が行った研究は、機械翻訳システムの自動評価です。システムを人手によって評価するには時間と労力がかかります。そこで、自動評価により、システムの開発者を支援することが本研究の目的です。具体的には、機械翻訳文 (MT 訳) と人間による翻訳文 (人間訳) を機械学習させた識別器を構築します。そして、識別器に入力された評価対象の MT 訳が機械翻訳システムによるものであると正しく判定されるか、人間によるものであると謝って判定されるかの識別正解率に基づいてシステムレベルの自動評価を行います。また先行研究によると、MT 訳はその品質が向上すれば人間訳との識別が困難になるため、識別器の正解率は低下するはずであると予想されています。この予想が、本研究で確認されれば、識別器の正解率が低下するように機械翻訳システムを修正していけばよいという指針をシステム開発者に与えることができます。

本研究では、入力された MT 訳が良い翻訳であ

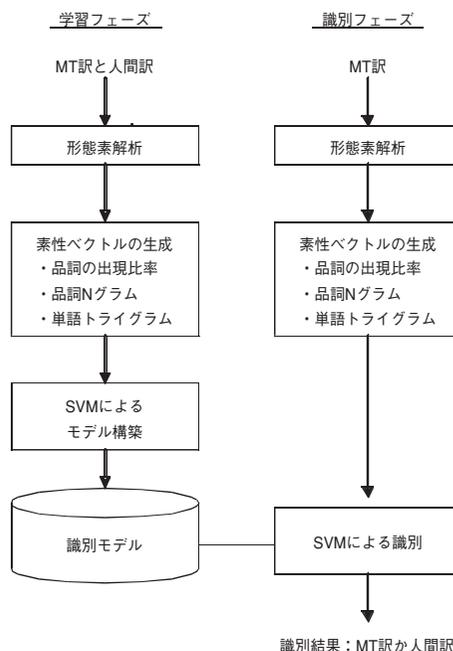


図1 MT 訳と人間訳の識別器の概要

るかそうでないかの二値判定を行う識別器 (図 1) を構築しました。そこで、MT 訳の自動評価を行う場合、人間訳と MT 訳の違いを適切に表現できる 3 つの手がかりに着目しました。それは以下の通りです。

#### ・品詞の出現比率

訳文中に出現する全品詞に対するある品詞の割合を指します。

例) 動詞: 0.5, 名詞: 0.2, 助詞 0.3

#### ・品詞 N グラム (N=1, 2, 3)

N 個の品詞から成る品詞列を指します。

例) 名詞-助詞-動詞 (N=3)

### ・単語トライグラム

3つの単語から成る単語列を指します。

例) 私ーはー走る

これらの素性を使用して実験行いました。

それぞれの素性を市販の3つのソフト (MT 訳 A, MT 訳 B, MT 訳 C) を使ってどのように識別正解率が変化するかを求めました。

表1 識別正解率

|          | MT 訳 A | MT 訳 B | MT 訳 C |
|----------|--------|--------|--------|
| 品詞の出現比率  | 64.9%  | 84.5%  | 86.4%  |
| 品詞 N グラム | 91.1%  | 96.1%  | 97.4%  |
| 単語トライグラム | 97.1%  | 97.9%  | 98.1%  |

表1から、品詞の出現比率を用いた場合にはバラツキが見られました。品詞 N グラムを素性として用いた場合には91%~97%程度の識別正解率が得られました。単語トライグラムを素性として用いた場合には、97%~98%程度と非常に高くなることが確認できました。この結果から MT 訳と人間訳を識別するには品詞 N グラムと単語トライグラムは非常に有効な素性であるということが確認できました。

本研究ではさらに、MT 訳の品質と識別正解率の関係を検証するために、人手評価を取り入れました。MT 訳に対して人手により流暢さについて評価値を付加し、その評価値 (上位群, 下位群) と識別正解率との比較を行いました。その結果を表2に示します。

表2 評価値と識別正解率の関係

|          | 下位群   | 上位群   | 差     |
|----------|-------|-------|-------|
| 品詞の出現比率  | 66.2% | 56.8% | 9.4↓  |
| 品詞 N グラム | 89.7% | 77.3% | 12.4↓ |
| 単語トライグラム | 98.0% | 90.9% | 7.1↓  |

どの素性を用いた場合でも下位群から上位群にかけて (品質が高くなるにつれ) 識別正解率の低下が

確認できました。したがって、仮説が実証されたため、システム開発者はこの識別器の正解率が低くなるように機械翻訳システムを修正していけばよいのではないかということがこの研究から言えます。

### 3. ポスター発表

今回、初めて学会で発表を行いました。この言語処理学会には、大学の先生方だけではなく、大学の学部生や院生、専門的に研究されている方、機械翻訳ソフトの開発に携わるメーカーの方など龍谷大学の中だけでは体験できないような方と接することができました。発表前は今までに無い緊張で発表できるか不安でいっぱいでしたが、今思えば参加してよかったという気持ちです。

私は、3月20日の13時から14時30分という90分の間、ポスターの前で発表を続けました。口頭発表とは違い、与えられた90分間休むことなく発表を続け、質疑応答に応えました。ポスター発表は一つの部屋に発表する方が10人程度いました。自分は部屋の一番奥で発表していたため、あまり聞く人はいないであろうと思っていました。しかし、予想とは裏腹にたくさんの方に自分の研究について興味を持って頂きました。いろいろな方々と研究について語り合うことについて最初は苦痛でした。専門とされている分野の方々と語り合うため、知らない用語が次々と飛び交い、質問に応えることができないということもありました。しかし、途中でそんな方々を相手に自分の研究を説明しているということに、自信のようなものが芽生えてきました。相手に自分の思いを伝えたい一心で発表をすることで、未熟な自分の説明を真剣に聞き、真剣に質問や助言をして頂くことができました。90分という時間ではあったのですが、とても有意義な時間を過ごすことができました。

### 4. おわりに

今回、自分の研究の成果を言語処理学会で発表する機会が設けられたことをとてもうれしく思いま

す。学会のために発表だけではなく、実際の研究、ポスター発表のための資料、発表の準備、質疑応答用の準備などたくさんの時間を費やしてきました。今思えば、たった90分という短い時間でしたが、自分がこれまでに積み重ねた成果、大学生としての成果を精一杯いろいろの方々に発表することができ満

足しています。この学会で学んだことをこれからも活かしていけるように頑張りたいと思います。

最後になりますが、いつも熱心にご指導頂きました吉見准教授、南條助教に心から感謝致します。また、研究室の方々、研究にご協力頂いた方々に心から感謝致します。

## 言語処理学会第 14 回年次大会に参加して

日 高 宏 紀

Hiroki HIDAKA

情報メディア学専攻修士課程 2年

### 1 はじめに

私は、2008年3月19日に東京大学駒場キャンパスで開催された、言語処理学会第14回年次大会で発表を行いました。この学会は、毎年春に開催され、言語処理に関するさまざまな研究が発表されます。この学会において私は、「問い返しによる仮定表現の英作文の支援」という題目で発表を行いました。本稿では、発表した研究内容について報告します。

### 2 研究内容

#### 2.1 研究の背景

日本語文と英語文には、表現の違いがある。そのひとつに仮定の表現がある。条件節と帰結節からなる仮定の文において、日本語文では条件の実現可能性が条件節で明確に表現されない場合がある。これに対し、英語文では、

- if 節が用いられるか
- 直説法か仮定法か

によって条件の実現可能性が条件節で明確に表現される。以下に例を示す。

(例文 a) 成田空港に着いたら電話します。

(例文 b) I'll call you when I get to Narita Airport.

(例文 c) If I get to Narita Airport, I'll call you.

(例文 a) では成田空港に着く可能性がどのくらいあるか表現されておらず、「成田空港に必ず着く」と「成田空港に着くか分からない」という2つの場合が考えられる。これに対して、(例文 b) では if 節が用いられず直説法で作文されていて、成

田空港には必ず着くことが表現されている。また、(例文 c) では if 節が用いられ直説法で作文されていて、成田空港には着くかどうか分からないことが表現されている。

このように日本語文の仮定の表現では実現の可能性が曖昧に表現されることが多いため、英語の初学者にとって、用いるべき用法を正しく選択し、条件の実現可能性を正しく表現することはかなりむずかしい。

そこで本研究では、日本語の仮定の文の入力に対して問い返しを行い、英作文で用いるべき用法を決定するために必要な情報を与えて仮定表現の英作文を支援することを目的とする。

#### 2.2 仮定の文で表現される情報

仮定の文は、条件節と帰結節から構成されるものが多い。条件節で表現される条件は、その実現の可能性から以下の2種類に分けられる。

##### • 却下条件

現実にはあり得ない、起りそうもない条件。

(例文) 父親が死ななければ、医学を勉強しなかつことだろう。

##### • 開放条件

現実にはあり得る、起る可能性がある条件。

(例文) 赤と黄色を混ぜれば、オレンジ色が得られる。

却下条件が条件節で表現されている仮定の文は、現実にはあり得ないこと、起りそうもないことを仮想する文である。一方、開放条件が条件節で表現されている仮定の文には、以下の3種類がある。

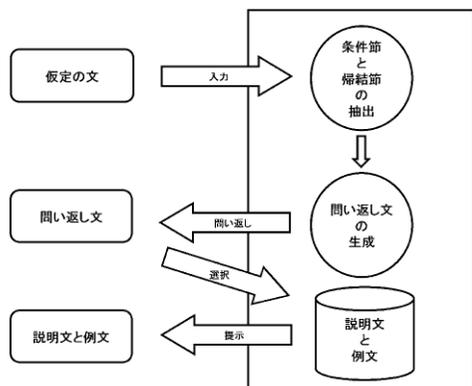


図 1 システムの概要

- 一般的なことや習慣的なことを述べている文  
(例文) 赤と黄色を混ぜれば、オレンジ色が得られる。
- 条件が必ず実現する仮定の文  
(例文) 成田空港に着いたら電話します。
- 条件の実現の可能性が五分五分である仮定の文  
(例文) もし天気が晴れば、野球ができる。

### 2.3 問い返し

仮定の文を英作文する時、条件が開放条件と却下条件のどちらであるかをまず考慮しなければならない。開放条件の場合はさらに、

- 一般的なことや習慣的なことを述べている文か、
- 条件が必ず実現する仮定の文か、
- 条件の実現の可能性が五分五分である仮定の文か、

について考慮しなければならない。なぜなら、それぞれの場合によって、英作文の表現が変わるからである。

英語の初学者にとって仮定の文を英作文するのがむずかしいのは、条件が実現する可能性について明確に表現されていない日本語の文から明確に表現されている英語の文へ、条件の実現可能性について曖昧なまま翻訳しようとするからである。そこで、条件の実現可能性が曖昧にしか表現されていない日本語の仮定の文に対して問い返しを行い、曖昧さを解

消することを考えた。具体的には、以下の4種類の問い返しを行うことで、条件が実現する可能性についてユーザーに考慮・検討させる。

- 「一般的なことや習慣的なことを述べている文」か問い返す文
- 「条件が必ず実現する仮定の文」か問い返す文
- 「条件の実現の可能性が五分五分である仮定の文」か問い返す文
- 「条件が却下条件である仮定の文」か問い返す文

### 2.4 問い返しによる仮定表現の英作文の支援システム

図1に作成したシステムの概要を示す。作成したシステムは、日本語で入力された仮定の文に対して問い返しを行い、条件が実現する可能性についてユーザーに検討させる。そして、ユーザーが検討した条件の実現可能性を英作文に反映させるための説明と例文をユーザーに示す。

#### 2.4.1 問い返し文の生成

入力された仮定の文から、条件が実現する可能性について検討する手がかりになる4種類の問い返し文を以下の手順で生成する。

**step 1** 入力された仮定の文に対して形態素解析を行う。形態素解析にはJUMANを用いた。

**step 2** 文頭から活用形が条件形である形態素までを条件節として取り出す。

**step 3** 条件節以降から文末までを帰結節として取り出す。

**step 4** 取り出した条件節と帰結節を用いて、以下の4種類の文を条件の実現可能性について検討する手がかりになる問い返し文として生成する。

- 【条件節】時はいつも【帰結節】ですか？
- 【条件節】ことは確実に起るので、【条件節】【帰結節】ですか？
- 【条件節】かどうか分からないが、【条件節】【帰結節】ですか？
- 【条件節】ことはありえないが、【条件節】【帰

説明文 あなたの入力した文は、条件が必ず実現する仮定の文です。そのような文では、if 節を用いず英作文してください。

日本語文 成田空港に着いたら電話します。

英語文 I'll call you when I get to Narita Airport.

### 図2 条件が実現する可能性を英作文に反映させるための説明と例文

(状態1) あなたは理科の先生です。生徒に銀の性質を述べようとしています。

(状態2) 銀を熱する実験をしようとしている友達に助言しようとしています。

### 図3 実験に用いた状態の説明

(問い返し a) 962 度まで熱する時はいつも、銀は溶ける。ですか？

(問い返し b) 962 度まで熱することは確実に起るので、962 度まで熱したら、銀は溶ける。ですか？

(問い返し c) 962 度まで熱するかどうかかわからないが、962 度まで熱したら、銀は溶ける。ですか？

(問い返し d) 962 度まで熱することはありえないが、962 度まで熱したら、銀は溶ける。ですか？

(注意) 問い返し文に与えられている a~d の記号は、条件節で述べられている条件の実現可能性を示す。

a. 一般的なことや習慣的なこと。b. 必ず実現すること。c. 実現の可能性が五分五分のこと。d. 現実にはありえないこと。

### 図4 実験で用いた問い返し

結節】ですか？

#### 2.4.2 条件が実現する可能性を英作文に反映させるための説明と例文

ユーザは、与えられた4種類の問い返し文の中から、条件が実現する可能性が近いと思うものを選択する。システムは、選択された問い返し文にしたがって、図2のような、条件が実現する可能性を英作文に反映させるための説明と例文をユーザに示す。

#### 2.5 実験結果と検討

英作文を苦手とする大学生9人に作成したシステムを利用させ、以下の入力について条件が実現する可能性について曖昧さが解消できるか実験を行った。

表1 実験結果

| 状況     | 1 | 2 |
|--------|---|---|
| 問い返し a | 6 | 0 |
| 問い返し b | 2 | 0 |
| 問い返し c | 1 | 5 |
| 問い返し d | 0 | 4 |

[問い返し] a. 一般的なことや習慣的なこと。b. 必ず実現すること。c. 可能性が五分五分のこと。d. 現実にはありえないこと。

た。

(入力) 962 度まで熱したら、銀は溶ける。

実験では、図3に示す(状態1)と(状態2)について、図4に示すシステムからの問い返し文のどれを選ぶかについて調査した。図4で問い返し文に与えられている a~d の記号は、条件節で述べられている条件の実現する可能性を示す。実験結果を表1に示す。

(状態2)では、(問い返しc)の選択者が5人、(問い返しd)の選択者が4人であった。(問い返しd)を選択した理由は、「一般人である友人が900度以上に銀を加熱できるとは思わない」として実現の可能性は現実にはありえないと考えたからであった。一方、(問い返しc)の選択者から「そこまで考慮するなら(問い返しd)を選択してもおかしくない」という意見があった。

作成したシステムは日本語文では曖昧にしか表現されていなかった条件の実現可能性についてユーザに検討するきっかけを与え、ユーザが検討した条件が実現する可能性を英作文に反映させることに役立つことを示している。

### 3 おわりに

今回、学会に参加することで、私の研究について貴重な意見を得ることができました。さらに、他の研究者の発表の拝見、他の研究者との意見の交換が、今後、研究を行っていくうえで、よい刺激となりました。

最後に、今回の発表を行うにあたり、御指導を頂いた情報メディア学科渡辺靖彦講師に感謝致します。また、渡辺研究室の方々に感謝致します。

## 言語処理学会第 14 回年次大会に参加して

青 木 雅

Masashi AOKI

情報メディア学科 2007 年度卒業

### 1. はじめに

私は、2008 年 3 月 17 日から 21 日の期間、東京大学駒場キャンパスで開催された言語処理学会第 14 回年次大会において、3 月 19 日の本会議で「特定ジャンルの小説作成を支援するためのテキストの自動分類」というテーマでポスター発表を行いました。また、学会に参加した 19、20 日における他の参加者の発表を聞きました。ここでは研究内容と学会に参加しての報告します。

### 2. 研究について

#### 2.1 研究背景

Web の発達により個人が音楽や絵画、文学作品などのさまざまな芸術作品を気軽に公開できるようになりました。そのため、個人で芸術作品を創作公開する人は増加しています。音楽や絵画にはジャンルごとに基本技法がありますが、文学作品では明確なジャンルごとの技法が確立されおらず、著者の経験に頼ることになります。このため、著者の経験が不足している場合には、意図せずにジャンルから逸脱することがあると考えられます。

そこで、アマチュア著者の小説作成を支援するシステムを研究しました。与えられた小説テキストをテキスト自動分類に基づいて目的ジャンルのテキストであるかを著者に提示することで小説作成を支援するシステムを提案しました。

#### 2.2 研究内容

##### 2.2.1 小説作成支援のためのテキスト自動分類

大量のテキストを自動で効率よく分類するために、テキスト自動分類が研究されてます。本研究では小説テキストをジャンル判別するために、テキスト自動分類を利用しました。従来のテキスト分類の多くは検索サイトへの登録などを目的として複数のカテゴリに分類することになります。一方、小説作成支援を目的とする場合には、目的ジャンルか否かを判定することが重要となります。

そこで、本研究では図 1 に示すような小説作成支援システムを提案しました。このシステムでは、小説テキストと目的ジャンルを入力として受け取り、テキスト自動分類に基づき当該テキストが指定したジャンルに属するかどうかを判定します。当該ジャンルとして書いたにも関わらずそうではないと判別された場合に、著者は作成した小説を修正する必要がありますかを考えれば良いということになります。判別は小説全体ではなく、より小さい単位で行う方が良いので、入力するテキストは段落単位などになります。

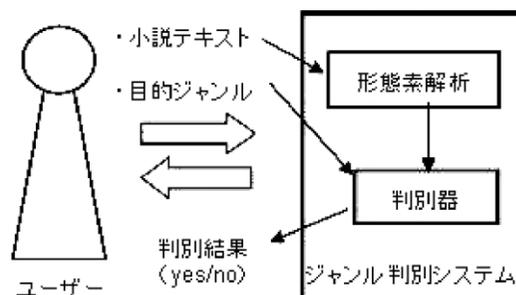


図 1 小説作成支援システムの概要

### 2.2.2 ジャンル判別手法と判別実験

本研究ではサポートベクトルマシン (SVM) と言語モデルの二つの手法による判別を提案し、それぞれの手法で判別実験を行いました。

SVM とはテキスト分類に多く用いられるもので、学習データから特徴量を与えることで未知データを分類することができます。ここでは単語の出現頻度を特徴量として分類モデルを作成し、判別を行いました。一方、言語モデルでは、3単語の単語列を特徴量として用いるために、トライグラムモデルでモデル化を行い、判別しました。

提案した二つの手法で判別を行うには大量の分類済みデータが必要になります。そこで、小説検索サイト NEWVEL から収集した小説テキストを部類済みデータとして用いました。判別は収集データの中で最も件数の多いジャンルであった「ファンタジー」で行いました。判別実験は小説全体と段落単位で行うため判別テキストは段落単位での分割を行いました。

提案した二つの手法で判別した結果、小説全体での判別精度は表1に示すように SVM で約 72%、言語モデルで約 77% となりました。段落単位では表2のように SVM で約 50%、言語モデルで約 75% となりました。SVM と言語モデルを比較すると言語モデルの方が高い精度となりました。また、判

表1 小説全体での判別

| 判別手法  | 判別正解率  |
|-------|--------|
| SVM   | 71.90% |
| 言語モデル | 76.81% |

表2 小説全体での判別

| 判別手法  | 判別正解率  |
|-------|--------|
| SVM   | 50.07% |
| 言語モデル | 74.80% |

別単位で比較すると、SVM は判別精度が大きく低下しましたが、言語モデルでは大きな変化は見られませんでした。これらから小説作成支援を目的としたジャンル判別では単語列による特徴量の方が有効であることが分かりました。

### 3. おわりに

今回の学会発表ではポスター形式の発表でしたので、多くの方と直接お話しすることができました。それにより、さまざまな方の意見を聞くことができ、大変有益な時間となりました。また、他の方の発表を聞くことで、他の分野の研究を知ることができ、多くのことを学ぶことができました。

## 国際学会に参加して

北村 貞嗣

Sadatsugu KITAMURA

物質化学専攻修士課程 2007 年度修了

### 1. はじめに

2007 年 10 月 22 日から 25 日まで上海で開催された 9th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies に参加し、ポスターでの研究発表を行った。発表題目は「Biosynthesis of Bacterial Polyhydroxyalkanoate from Fatty Acid and Glycerin by *Wautersia Eutropha*」であった。

### 2. 研究概要

微生物は私たち人間が飢餓状態に備えて、脂肪を蓄えるように細胞内にポリエステルを蓄える。このポリエステルは生分解性高分子であり自然界の微生物により分解され、最終的に二酸化炭素と水に分解されることから、環境調和型材料として注目されている。中沖研究室では微生物 *Wautersia eutropha* を使い、再生産可能な資源である植物油や糖などを餌として与えたとき、細胞内にエネルギー貯蔵物質として蓄えられるポリ 3 ヒドロキシアルカノエート (PHA) というポリエステルについて研究している。

### 3. 発表内容

#### [緒言]

これまで微生物ポリエステルであるポリヒドロキシアルカノエート (PHA) の生合成において、植物由来の糖や植物油などを再生産可能な炭素源として利用した研究が報告されてきた。また、環境汚染や石油枯渇などの問題から、近年植物資源を利用したバイオエタノールやバイオディーゼル燃料の生産が増加しており、生成の際に生じる副産物の新たな利

用法が模索されている。

本研究室ではこれまで *W. eutropha* を用いて炭素源として鎖長の異なる脂肪酸を系統的に調べ、脂肪酸鎖長とポリマー蓄積の関係、共重合体組成の変化について報告してきた。

本研究ではバイオディーゼル燃料や石鹸などの生成の際に副産物として生じるグリセリンに着目し、炭素源として脂肪酸と共に利用したときのポリエステル生合成への効果を生成ポリマーの組成と炭素源の代謝の関係から解析した。

#### [実験]

ポリエステル生合成は二段階培養で行った。微生物 *W. eutropha* を栄養が多く含まれる有機培地で培養し、菌体を増殖させ、次に窒素源をのぞいた窒素フリー培地に炭素源を加えて培養し、ポリマーの蓄積を行った。ポリマーを蓄積した菌体はフリーズドライにより水分を取り除き、乾燥した菌体をクロロホルムに浸しポリマーを抽出し、ポリマー溶液はエバポレーターによりクロロホルムを取り除いて、ポリマーを回収した。収率は乾燥菌体重量に占めるポリマーの割合とした。

#### [結果と考察]

炭素源としてグリセリン 50 mmol と加える炭素数 5 のペンタン酸濃度を変化させた時の、乾燥菌体重量 (Fig. 1) と 3 HV 分率 (Fig. 2) の結果である。

脂肪酸が低濃度ではグリセリン添加により乾燥菌体重量で大きな増加が見られたが、脂肪酸濃度が増

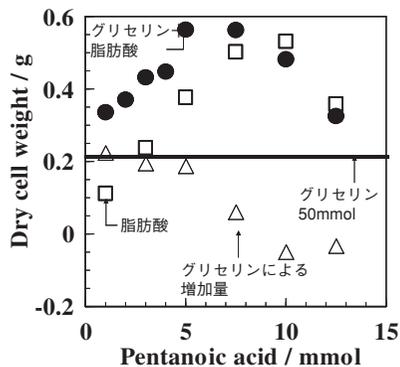


Fig. 1 Dry cell weight of microorganism cultivated in media contained fatty acid or glycerin

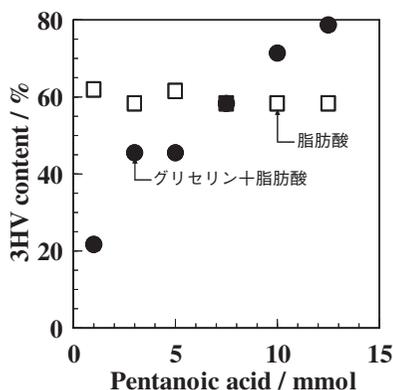


Fig. 2 3HV content of copolymer from fatty acid or glycerin contained fatty acid

加するにつれてグリセリン添加による増加量は減少していった。また、脂肪酸 10 mmol 以上の高濃度域では菌体重量の減少が始まり、グリセリン添加による増加は見られなくなった。

これは脂肪酸の低濃度域では増加量はグリセリン資化時の重量に相当するため、グリセリン資化により生成される 3HB の増加量と考えられる。脂肪酸と共にグリセリンも資化されるが、脂肪酸濃度が増加するにつれて脂肪酸が優先的に資化されるために、グリセリンによる増加量は減少していくと考えられる。

次に 3HV 分率は炭素源が脂肪酸だけのとき、濃度に関係なくほぼ 60% であったが、グリセリンを添加することにより低濃度域では約 20% という低

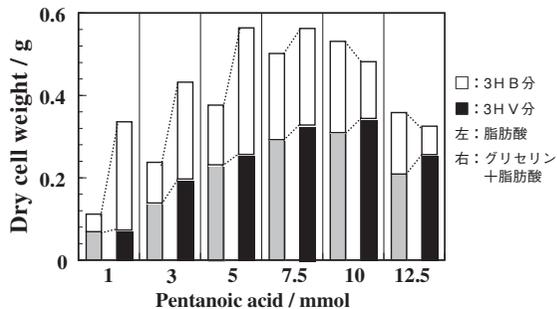


Fig. 3 Substance of dry cell weight obtained from fatty acid or glycerin contained fatty acid

い値であるが、脂肪酸濃度に比例して 3HV は増加していき、10 mmol 以上では脂肪酸資化時以上の 3HV 分率が得られた。

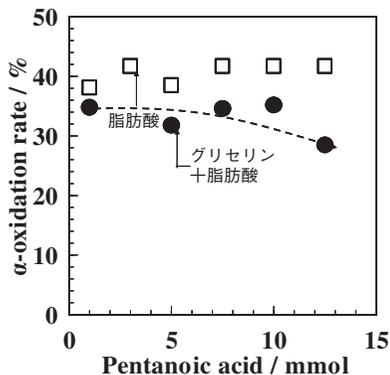
これは前述のとおり、低濃度域ではグリセリン資化による影響が大きいため、グリセリンから合成される 3HB のために全体の 3HV 分率が低く、濃度増加と共にグリセリンの影響は少なくなるため、脂肪酸資化時の約 60% に近づいていくと考えられる。

次に、各脂肪酸濃度における乾燥菌体重量に占める各ポリマーの占める割合をグリセリンの有無について比較した。(Fig. 3)

前述のとおり、低濃度域ではグリセリンの多くが資化されるため、グリセリンから合成される 3HB が増加量の多くを占めているが、脂肪酸濃度が増加するにつれて脂肪酸が優先的に資化されるため、グリセリンによる 3HB の増加量は減少していった。10 mmol 以上ではグリセリン添加による減少は 3HB が選択的に受けていると考えられる。このため、高濃度域で高い 3HV 分率が得られたと考えられる。

このとき、各脂肪酸濃度でグリセリン添加により 3HV の生成量が増加していた。このことは脂肪酸代謝において  $\alpha$  酸化が抑制され、プロピオニル CoA からアセチル CoA への転化が減少したために、多くの 3HV が合成されたと考えられる。

各脂肪酸濃度でのグリセリンの有無で  $\alpha$  酸化の



**Fig. 4**  $\alpha$ -oxidation rate calculated from 3 HV content of copolymer biosynthesized from fatty acid or glycerin contained fatty acid

割合を比較した。(Fig. 4)

炭素源が脂肪酸のみの場合、濃度に関わらず約40%の $\alpha$ 酸化が起こっていると計算できたが、グリセリンが添加されていると $\alpha$ 酸化の割合は減少し脂肪酸濃度が増加するにつれて減少量が増加していった。

このことから、グリセリン存在下では $\alpha$ 酸化は抑制され、脂肪酸濃度が増加するにつれて抑制効果は増大すると考えられる。

#### [総括]

脂肪酸代謝時にグリセリンが存在すると以下の効果があると考えられる。

1. グリセリンより脂肪酸が優先的に資化される。
2. 脂肪酸の低濃度域ではグリセリン資化による3HB合成で菌体重量の増加量が多いが、3HV分率は減少する。
3. グリセリンの存在により $\alpha$ 酸化が抑制され、プロピオニル CoA からアセチル CoA への転化が抑えられるため、3HVが多く合成される。

#### 4. まとめ

初めての海外旅行であり、国際学会での英語での発表であったため大変緊張したが、質問に来られた方は中国人が多く、互いに怪しい英語でのやり取りでなんとか説明できた。教科書どおりの完璧な文法でなくても、身振り手振りを交えた会話でコミュニケーションが成り立つという経験が出来た。今回の国際学会参加で海外に視野を広げるという点で良い経験となった。

## 9th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies に参加して

中 杉 久 彦

Tsunehiko NAKASUGI

物質化学専攻修士課程 2007 年度修了

### 1. はじめに

今回、2007 年 10 月 21 日から 25 日に上海で開催された 9th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies に参加し、「Relationship between Molecular Morphology and Solvent in Poly(lactide gel)」と題してポスター発表を行ってきました。ポリ乳酸と有機溶媒である  $\alpha$ -ジクロロベンゼンを用いてゲルを作成し、ゲル中の溶媒の束縛状態に関して熱分析を中心に解析を行った結果を報告してきました。

### 2. 発表内容

#### ポリ乳酸

ポリ乳酸はトウモロコシやサトウキビなどの植物由来原料で、環境低負荷型プラスチックと知られています。またポリ乳酸は人工関節などの生体適合性材料としても研究が盛んで、環境問題が叫ばれる現代では注目される材料の一つです。

#### ゲル

ゲルとは「あらゆる溶媒に不溶の三次元網目構造をもつ高分子およびその膨潤体」と定義され、身近なものには豆腐やゼリーなどがゲルの仲間です。ゲルは紙おむつやコンタクトレンズにも応用されており、ゲルの機能性に関する研究は盛んに行われてきましたが、ゲルの構造やゲル中の溶媒の状態などに関する基礎研究は発展途上であるため、本研究室でもポリオレフィン系の高分子を中心にゲル中の溶媒に関する研究を行っています。

#### ゲル中の溶媒の融解挙動 (DSC 測定)

Fig. 1 は、ポリ乳酸と  $\alpha$ -ジクロロベンゼン溶液から凝集させた試料を  $-100^{\circ}\text{C}$  から  $0^{\circ}\text{C}$  まで昇温した時の  $\alpha$ -ジクロロベンゼンの融解挙動を示しました。純溶媒の融点である  $-15^{\circ}\text{C}$  の吸熱ピークに加えて、それよりも低温側にブロードな吸熱ピークが観測されました。高温側の吸熱ピークは純溶媒の融点に近い自由溶媒に近い状態をとり、低温側のピークは濃度の上昇に伴ってより低温側にシフトしたことから、分子鎖に影響する溶媒と考えました。また本研究室では高温側の吸熱ピークを与える溶媒は球晶間の非晶に、低温側の吸熱ピークを与える溶媒は球晶内のラメラ間の非晶に存在すると考えています (Fig. 2)。

これらのゲル中の溶媒の融解挙動に関する因子として今回はゲル中の溶媒の凝集サイズについて検討

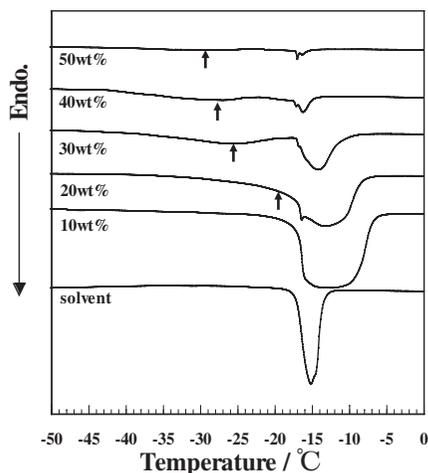


Fig. 1 ポリ乳酸ゲル中の溶媒の融解挙動

を行いました。

### ゲル中の溶媒の凝集サイズ

ポアサイズの異なるシリカゲルに *o*-ジクロロベンゼンを含ませ DSC 測定を行ったところ、Fig. 2

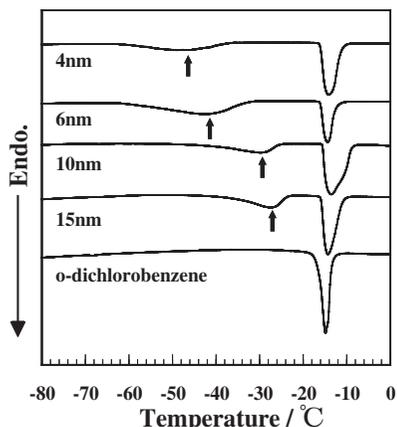


Fig. 2 ポアサイズのことなるシリカゲル中の *o*-ジクロロベンゼンの融解挙動

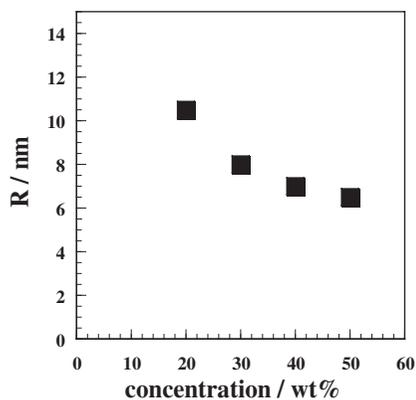


Fig. 3 ゲル中の溶媒の凝集サイズ

のようにゲルのときと同様、2つの融解ピークが観測された。この低温側ピークと純溶媒の融解ピークの温度差とシリカゲルのポアサイズをプロットすることにより校正曲線を描き、それらよりゲル中における溶媒の凝集サイズを求めました (Fig. 3)。その結果、濃度増加につれて溶媒の凝集サイズが小さくなった。これらはゲル中のモルフォロジーに依存していると考えられますので、偏光顕微鏡観察を行いました。

### 偏光顕微鏡観察

偏光顕微鏡観察を行った結果を Fig. 4 に示しました。濃度上昇とともに球晶サイズが大きくなり、球晶同士がぶつかり合いました。球晶同士がぶつかり合うことで球晶内に溶媒が取り込まれたことと、球晶内の非晶相が小さくなることで溶媒の凝集サイズが小さくなったと考えられます。

### アニーリング効果

次に一般的にポリマーを融点近傍の温度で熱処理を行うとラメラが厚くなり結晶化しますが、それをゲルで行うとどうなるか行ってみました。

熱処理前後の溶媒の融解挙動を Fig. 5 に示しました。熱処理後では低温側の融解ピークが純溶媒側にシフトしました。このことから溶媒の凝集サイズは熱処理前後で 8.0 nm から 11.0 nm と大きくなりました。溶媒の凝集サイズが大きくなった理由として、熱処理することによりラメラが厚化していると考えられるため、ラメラが厚化したため非晶相が広くなり、熱処理前より非晶相がルーズとなったため

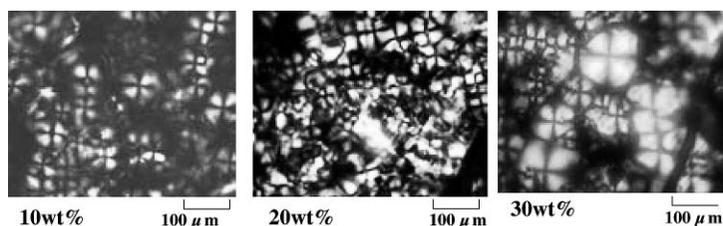


Fig. 4 偏光顕微鏡観察写真

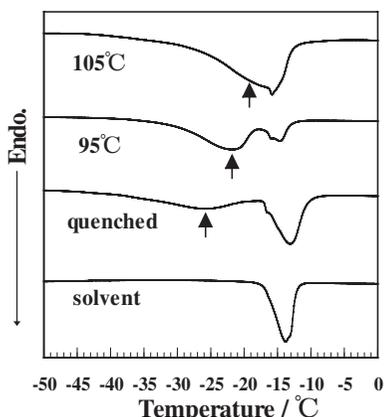


Fig. 5 熱処理前後の溶媒の融解挙動

Table 1 固体 NMR より得た熱処理前後の相構造

| sample   | crystalline | Inter-phase | amorphous |
|----------|-------------|-------------|-----------|
| quenched | 43%         | 42%         | 15%       |
| annealed | 56%         | 31%         | 13%       |

に溶媒の凝集サイズが大きくなったと考え詳細を調べるため 固体 NMR より相構造の比率を概算いたしました。

熱処理後では結晶相が増加し中間相が減少しました。このことから中間相が結晶化したため非晶領域が広がったと考えられます。Fig. 6 示すように非晶領域が広がった分溶媒の凝集サイズが大きくなったと考えられます。

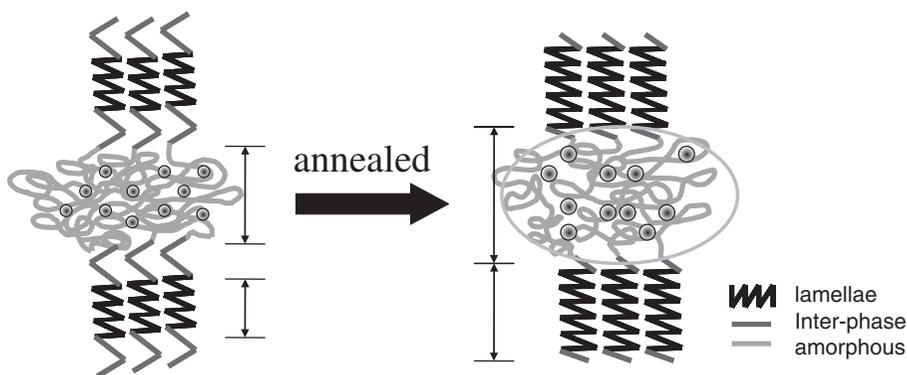


Fig. 6 熱処理前後での相構造と溶媒の凝集サイズが大きくなるイメージ図

### まとめ

・ DSC 測定において濃度の上昇と共に *o*-ジクロロベンゼンの融解挙動が 2 本観測された。溶媒の凝集サイズは濃度の上昇と共に小さくなったのはモルフォロジーの変化によると考えられた。

・ ゲルを熱処理することにより、低温側の融解ピークが高温側にシフトし、溶媒の凝集サイズが小さくなった。これは熱処理後では中間相が結晶化し、非晶相が広くルーズになったため、溶媒の凝集サイズが大きくなったと考えられた。

### 3. 学会を終えて

今回は 9 回目の学会発表で初めての国際学会であり、とても緊張しました。英語の発表ということもあり、十分に練習をして発表をしましたが、練習通りにはあまりいきませんでした。自分の話す英語は覚えており、発表できましたが、質問に対しての答えを上手く英語で説明することができませんでした。これを期に英語の勉強にも努力をしたいと思います。

また国際学会も初めてでしたが、海外経験も初でした。上海は中国の中でもすごく発展している都市ですが、貧富の差が大きいことを実感しました。中国では観光地以外では英語も日本語もほとんど通じません。かたことの中国語を話しても、発音が難しく通じませんでした。ただ物価が安く、中華まんが 1 元 (約 15 円) で食べられたり、ザリガニやハト

など普段日本では食べない食品を食べることができました。中国に行って一番ショックだったのは中国の人たちは平気で学会ポスターを写真で撮ったりしますし、あまりモラルは良くありませんでした。ち

なみに私の発表ポスターも1時間ほど留守にしているうちに、誰かに持って行かれていました。ただ中国の人たちは親切な方も多かったです。

## 9th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies への参加

藤川 祐一郎

Yuichiro FUJIKAWA

物質化学専攻修士課程 2007 年度修了

### 1. はじめに

今回、私は中国の上海にて 10 月 21 日–25 日に開催された“9th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies”に参加しました。そこで、『Miscibility and mechanical properties of ternary blend of polylactide, poly(3-hydroxybutyrate), and cellulose ester』という題目でポスターにて発表を行いました。ここでは、私の研究内容と学会発表について報告させていただきます。

### 2. 研究内容

#### 2.1 研究背景

近年、生分解性高分子は環境に負荷を与えない高分子材料として注目されています。ポリヒドロアルカノエート (PHA) は、菌体内中で蓄積される生分解性高分子であり、その中でも代表的なものが、ポリ(3-ヒドロキシブチレート) (PHB) である。しかし、PHB は結晶化度が高く、硬くて脆いという性質を持っている。材料物性を改善する方法として共重合やブレンドの研究が報告されており、PHB はセルロース誘導体とブレンドすることによって、結晶化が抑制され相溶することが報告されている。また、代表的な生分解性高分子であるポリ L 乳酸 (PLLA) と高分子量の PHB は、相溶しないことが報告されている。そこで本研究では、PHB と PLLA のブレンドに、少量のセルロース誘導体をブレンドし、相溶性と機械的性質について検討した。

#### 2.2 実験操作

ブレンド比を変えた PHB (Aldrich) と PLLA (島津製作所 ラクティ A) の総量に対して 3 種類のセルロース誘導体 (セルロースアセテートブチレート (CAB), セルロースアセテートプロピオネート (CAP), セルロースプロピオネート (CP)) を 3 成分ブレンドで加えた試料を作成した。フィルムは 200°C で溶融後 0°C に急冷して得た。測定は DSC (Rigaku DSC 8230), XRD (Rigaku RINT 2500), 動的粘弾性装置 DVA-200 (ITK Co., Ltd) を用いて行

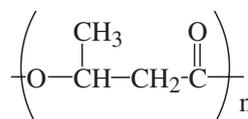
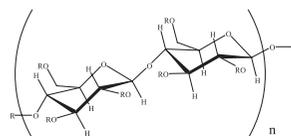


Fig. 1 ポリ(3-ヒドロキシブチレート)



Cellulose acetate butyrate (CAB)

|  |            |
|--|------------|
| -COCH <sub>3</sub>                                 | 12-15wt%   |
| -CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 35-39wt%   |
| -H   | 1.2-2.2wt% |

Cellulose acetate butyrate (CAP)

|                                    |         |
|------------------------------------|---------|
| -COCH <sub>3</sub>                 | ~2.5wt% |
| -COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | ~46wt%  |
| -H                                 | ~1.8wt% |

Cellulose propionate (CP)

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| -COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |  |
| -H                                 |  |

Fig. 2 セルロース誘導体

った。

### 2.3 結果と考察

PHB と PLLA の 2 成分ブレンドを行った。作成したブレンド試料は硬くて脆く、X 線測定を行った結果、10–20° 付近に PHB 由来の結晶化のピークが観測された。しかし、セルロース誘導体を 5 wt% 添加することでフィルムの柔軟性や透明性が改善された。また Fig. 3 は、CP を 5 wt% 添加し、PHB と PLLA の割合を変えて測定した X 線回折パターンを示した。

PHB の結晶に基づくシャープなピークはほとんど観測されなくなり、CP を 5% 添加することで PHB の結晶化を抑制できた。しかし、PHB の割合が 5 割以上のブレンドでは、PHB の結晶化によるピークが少し観測されたが、ピーク強度は小さく効果的に結晶化は抑制されていると考えられる。

Fig. 4 は、CP を 5 wt% 含む PHB/PLLA ブレンド試料の動的粘弾性測定による 損失正接 ( $E'$ ) と  $\tan\delta$  を示した。PLLA ホモポリマーの  $T_g$  は 68°C であり、PHB 分率の増加に伴って低下した。PLLA の  $T_g$  を PHB の割合に対してプロットした結果を Fig. 5. に示した。PHB の分率が大きくなるとともに PLLA の  $T_g$  は低下し、(1) に示した Fox の式により算出した実線とほぼ一致した。X 線回折との結果と合わせて考えると、非晶部分で一部相溶していると考えられる。以上の結果より、PHB と PLLA

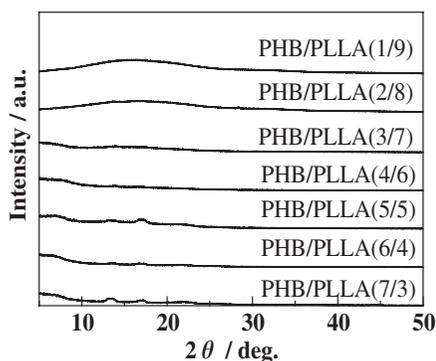


Fig. 3 PHB/PLLA (CP : 5 wt%)

にセルロース誘導体を加えた 3 成分ブレンドでは

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \frac{W_3}{T_{g3}} \quad (1)$$

$W_n$  : weight fraction

$T_{gn}$  : glass transition temperature

PHB の結晶化を抑制することができ、非晶部分では相溶していると考えられる。

最後に、3 成分の配合を変えて測定した引張試験の結果を示した。ブレンドフィルムに対して CP を 5 wt% 添加したものは最大点応力がホモポリマーに比べて上昇した。また、CP の含有率を 50 wt% とすると、ブレンドの割合によって破断点伸度は 77.2

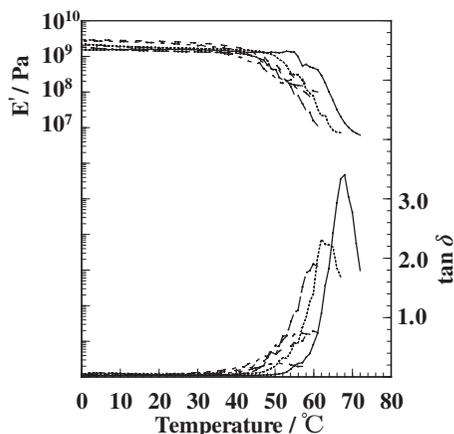


Fig. 4 PHB/PLLA (CP : 5 wt%) DMA 測定結果

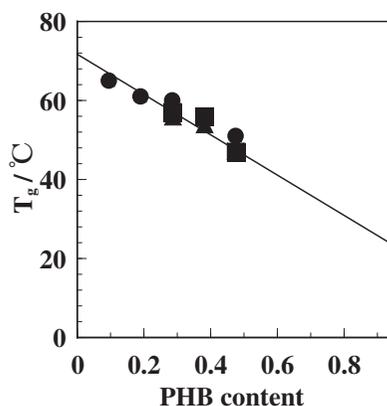


Fig. 5 DMA 測定より得られた PLLA の  $T_g$   
▲ : CAB, □ : CAP, ● : CP

%まで改善されることが確認できた。このことから、3成分ブレンドにすることによりホモポリマーよりも物性は改善された。

### 3. おわりに

今回は初めての国際学会発表で少し緊張しましたが、直前まで発表内容を検討し、練習を重ねて本番の発表に臨んだため、思ったよりもスムーズに発表できました。ですが、質疑応答において中国人の方からの質問がかなり早い英語でなかなか聞き取るこ

とができず、やり取りにかなり苦労しました。しかし、他の研究者の方々からもご意見をいただき、非常に有意義な経験ができました。これらの経験を今後の研究に生かしていき、更なる英語力の向上に努めていきたいと感じました。

最後になりましたが、今回発表の機会を与えてくださいました中沖隆彦教授、日頃丁寧親切にご指導ご助言いただきます本研究室の先輩方々および林研究室の皆様、特に辻本敬助教にこの場をお借りして感謝申し上げます。

## 9th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies に参加して

榎谷 剛史

Takefumi MASUTANI

物質化学専攻修士課程 2007 年度修了

### 1. はじめに

10月21日から10月25日にかけて、9th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies が上海で開催されました。上海学会では高分子を専門とした多くの研究者が各国から集まり、熱心に討論を繰り広げていました。日本からの発表者も見られましたが、流暢な英語で相手の方と会話をしているのが印象に残りました。私のポスターにも外国の方が見に来られましたが、説明にはほとんどポスターに記述している英文を読み上げてしまう形となりました。質問に対しても難しい内容には当初はどう答えたら良いかと悩みましたが、それでも何とか理解してもらえ、無事発表を終えることができました。私の研究はポリエチレンゲル中の溶媒に着目した研究で、直鎖状低密度ポリエチレンゲルについての研究を行っています。ポリエチレンはさまざまな有機溶媒からゲルを作成することができますが、ゲル中の構造はまだはっきりと明らかになっていないので、研究室ではゲル中の溶媒の分子構造に注目し、ゲル中の有機溶媒の融解挙動と分子鎖モルフォロジーの関係について検討しています。

### 2. 研究内容について

ポスターのテーマは「RELATIONSHIP BETWEEN BOUND SOLVENT AND MORPHOLOGY IN LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE WITH DIFFERENT SIDE GROUP / ORGANIC SOLVENT GEL」という内容で発表しました。図1は0℃及び30℃で保持した時の、メチル分岐を持つ直鎖状低

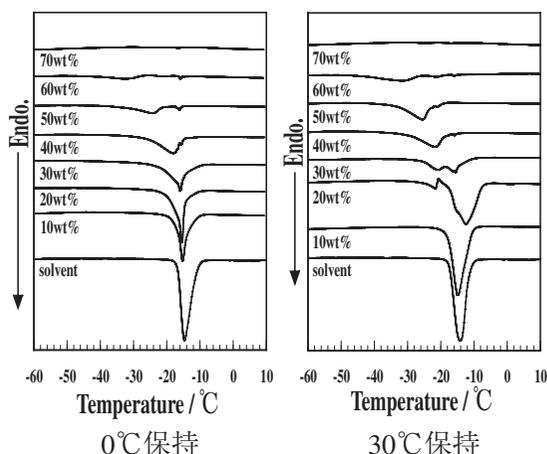


図1 LLDPE-M ゲル中の溶媒の融解過程

密度ポリエチレン (LLDPE-M) ゲル中の溶媒である *o*-ジクロロベンゼンの融解過程を熱分析により得られた結果を示しています。図より、濃度が高くなるにつれてゲル中の溶媒の融解過程が変化し、より高濃度になると融解吸熱ピークが二つ観測されました。このことから、高温側にシフトしたピークは純溶媒の融点に近いことから、フリーに近い溶媒の融解ピークであり、低温側にシフトしたピークは濃度に強く依存することから、分子鎖に束縛された溶媒の融解ピークであると考えています。これら両者の融解挙動を比較すると、30℃保持では20 wt%から低温側のピークが見られました。これはゲル中での溶媒の束縛状態が変化したと考えられます。

また、図2にピーク温度の値をプロットした結果、30℃保持ではより低温側にピークが観測されました。これらの違いから、ゲル中の分子構造が変化していると考えられ、従って低温側における溶媒

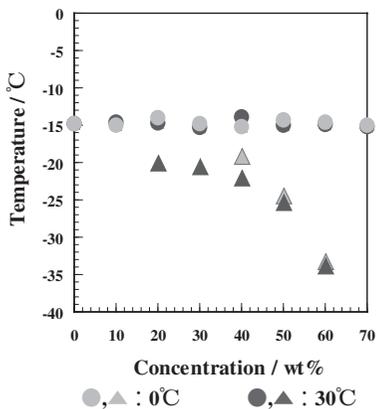


図2 溶媒の融解ピーク温度の値

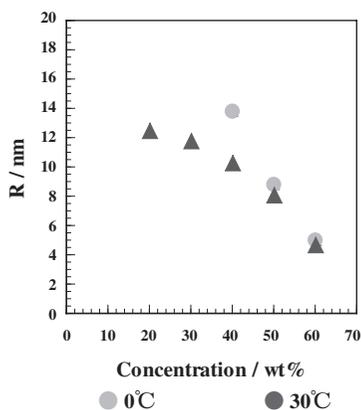


図3 溶媒の凝集サイズ

のサイズが異なっていると考えられます。

従って、次にゲル中の溶媒の凝集サイズを求めた結果、図3のように高濃度になるにつれてゲル中の溶媒の凝集サイズは小さくなりました。

このことから、溶媒の融解ピークは凝集サイズに依存することが考えられます。

また30℃保持では溶媒のサイズが小さい値をとったことから、ゲル中のモルフォロジーが異なっていると考えられるので、偏光顕微鏡観察を行った結果、両方のゲルともに高濃度になっても球晶は観察できませんでした。これはメチル分岐が多く存在することにより、結晶形成が抑制されるためと考えられます。しかし、球晶の形成段階である束状結晶が観察でき、30℃急冷では20 wt%の低濃度から束状

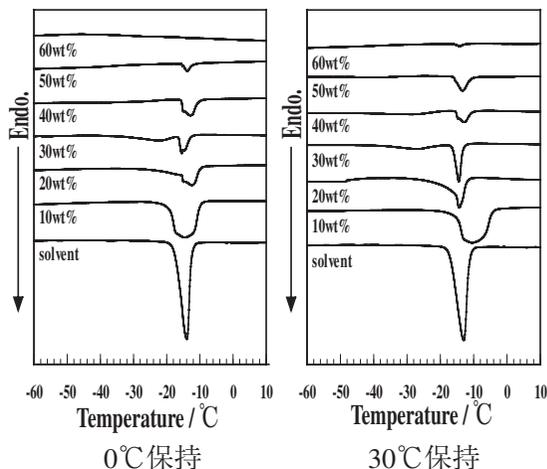


図4 LLDPE-H ゲル中の溶媒の融解過程

結晶の形成がされたため、0℃保持よりも早く結晶が形成されていることが分かりました。詳細は現在検討中ですが、溶媒の融解挙動は分子鎖モルフォロジーに依存することが考えられます。

次に、ヘキシル分岐を持つLLDPE-Hゲルについても同様に実験を行いました。図4は溶媒の融解挙動を示しています。

その結果、LLDPE-Hゲルに関しても、高濃度になると共に高温側と低温側のピークが見られ、低温側のピークは濃度における依存性が見られました。しかし、30℃急冷でのゲル中の溶媒の融解過程は0℃急冷と似た結果となり、ピーク温度の値も似た値となりました。

従って、溶媒の凝集サイズも似ていると考えられるので、メチル分岐ゲルと同様にヘキシル分岐ゲルについても溶媒サイズを求めてみました。その結果、図5のように、各濃度においてヘキシル分岐ゲルの溶媒サイズは、0℃及び30℃保持の場合で比較的似た値となりました。このことはゲル中の溶媒の束縛状態が変化せず、同じであるためと考えられます。従って、両者のモルフォロジーも似ていることが考えられることから、ヘキシル分岐ゲルについても偏光顕微鏡観察を行いました。

その結果、ヘキシル分岐ゲルでは低濃度からサイ

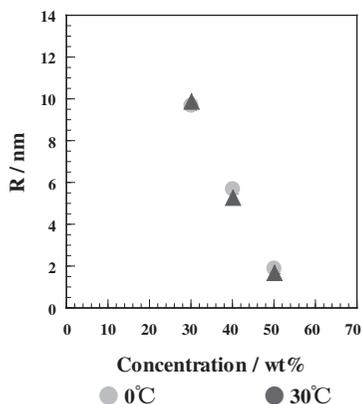


図5 溶媒の凝集サイズ

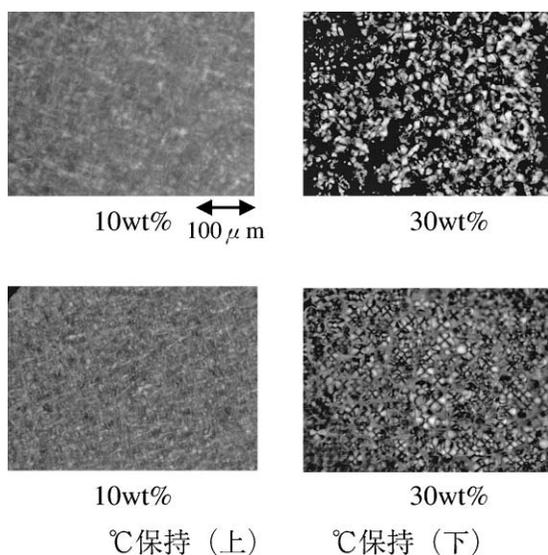


図6 LLDPE-H ゲルの偏光顕微鏡写真

ズの小さい球晶と考えられるモルフォロジーが観察できました。これはヘキシル分岐ゲルでは、分岐の割合が少ないために、球晶の形成がされやすいと考

えられます。また熱分析及び溶媒の凝集サイズの結果より、両者のモルフォロジーが似ていることが考えられましたが、30°C 急冷では0°C 急冷よりも多くの球晶が高濃度になると共に形成されました。しかし球晶サイズは両方のゲルで比較的同じサイズとなったことから、ゲル中の溶媒サイズは似た値をとったと考えられます。

これらのことから、メチル分岐ゲルとヘキシル分岐ゲルでは、両者のモルフォロジーが異なることが確認できました。

以上のような形式でポスター発表を行いました。全て英語での説明なので、途中で詰まったりしてスムーズにはいかないような感じでした。しかし、相手の方は熱心に聞かれ、終始メモも取っていたので参考になる内容だったのではないかと思います。

### 3. おわりに

今回の国際規模の学会を通して、私自身良い経験になったと共に、改めて語学も重要であると実感しました。他国の学生の方でさえ流暢に英語で会話されていたので、研究だけではなく、最低限の会話力も身につけておく必要があると思っています。

また国際学会では国内の学会とは違った緊張感があり、そして比べ物にならないほどの情報の多さにも驚きました。私も何件か見て回りましたが、そこで感じたことは皆自分のポスターで、一番言いたいことは何かということ強調して説明するということでした。これは私も見習わなければいけないと思いました。

## 9th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies に参加して

大 熨 昭 夫  
Akio OONOSHI

物質化学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

今回、2007年10月21日から25日に Shanghai Everbright Convention & Exhibition Centre International Hotel で開催された 9th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies に参加し、「RELATIONSHIP BETWEEN MOLECULAR MORPHOLOGY AND BOUND SOLVENT IN SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE GEL」をテーマとしてポスター発表を行ってきました。結晶性高分子のゲルでは一般に架橋点は微結晶が形成されていると考えられており、シンジオタクチックポリスチレンゲルでは 8 の字らせんを持つ  $\delta$  型結晶をとることが報告されています。今回の発表では、シリカゲルに熱分析の結果を用いて、sPS/*o*-ジクロロベンゼンゲルの sPS 濃度を変化させ作成したゲルを熱分析を中心に検討した結果を報告してきました。

### 2. 発表内容

#### ゲルについて

ゲルとは「あらゆる溶媒に不溶の三次元網目構造をもつ高分子およびその膨潤体」と定義され、身近なものには豆腐やゼリーなどがゲルの仲間です。ゲルは紙おむつやコンタクトレンズにも応用されており、ゲルの機能性に関する研究は盛んに行われてきましたが、ゲルの構造やゲル中の溶媒の状態などに関する基礎研究は発展途上であるため、本研究室でもポリオレフィン系の高分子を中心にゲル中の溶媒に関する研究を行っています。

#### ゲル中の溶媒の融解挙動

*o*-ジクロロベンゼンを溶媒としてシンジオタクチックポリスチレンの濃度を変化させたさまざまな濃度でのシンジオタクチックポリスチレンゲルを作成し、この試料を  $-100^{\circ}\text{C}$  から室温までに昇温した時のゲル中の溶媒の融解挙動を示しました。

純粋な *o*-ジクロロベンゼンの融点に近い高温側の吸熱ピークと、それよりも低温に吸熱ピークの2つが観測され、また 60 wt% では二つのピークは観測されませんでした。低温ピークは iPP の実験結果から高温側の吸熱ピークを与える溶媒は球晶間に存在し自由溶媒に近い状態であり、また低温側の吸熱ピークは、球晶内の非晶領域に存在する束縛溶媒と考えられます。

そしてこの DSC チャートより高濃度になるにつれて、低温側の融点はより低温にシフトしていきま

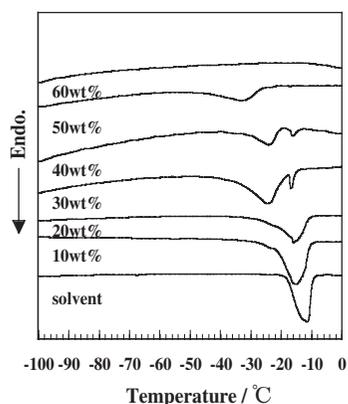


Fig. 1 Melting behavior of solvents in sPS/*o*-dichlorobenzene system depending on various solvents

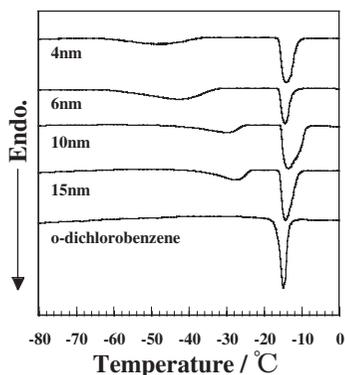
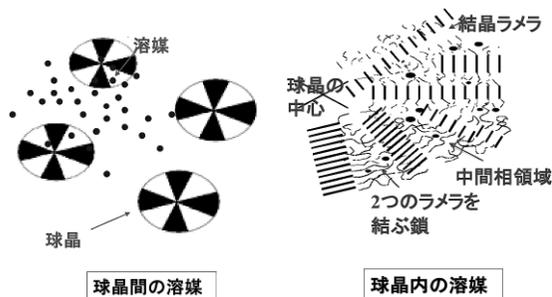


Fig. 2 Melting behavior of solvent in silica/*o*-dichlorobenzene system

各濃度での球晶の平均の直径を示したものです。10 wt%では  $80.7 \mu\text{m}$  でありましたが高濃度になるにつれ大きくなり、30 wt%では  $104.0 \mu\text{m}$  となりました。このことよりゲル中の sPS 濃度が増加することで球晶内の非晶領域に溶媒が取り込まれたと考えられます。

Fig. 2 は純粋な *o*-ジクロロベンゼンの融点から低温側のピークの温度の差を  $\Delta T$  とし、シリカゲルのポアサイズに対してプロットしたものです。

これより低温側のピークのシフトはポアサイズに依存すると思われるのでこの図より較正曲線をひき、sPS/*o*-ジクロロベンゼンゲル中での低温側のピークを与える溶媒のサイズについて見積もりました。

sPS/*o*-ジクロロベンゼンゲルでの  $\Delta T$  と Fig. 2 を元に求めた溶媒サイズの関係は Fig. 3 となりました。

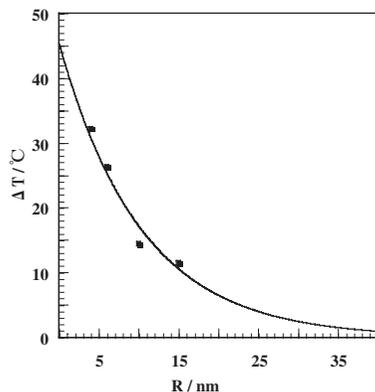


Fig. 3 Pore radius of silica gel vs low melting temperature of *o*-dichlorobenzene

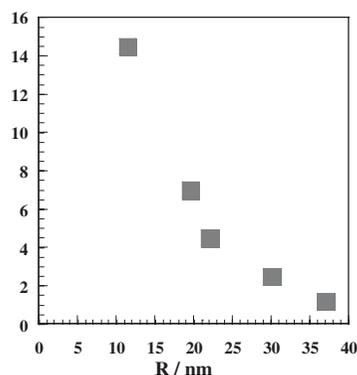


Fig. 4 Low melting temperature in sPS/*o*-dichlorobenzene depending on concentration

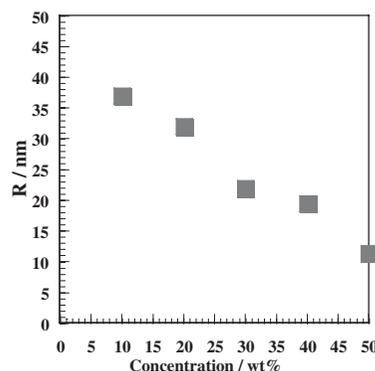
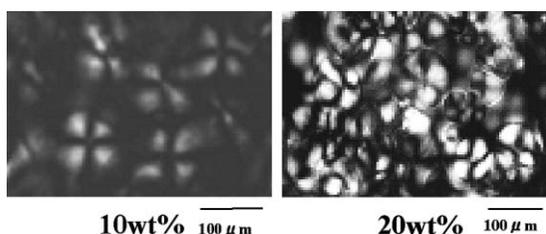


Fig. 5 Calculated radius of *o*-dichlorobenzene depending on concentration

この図よりさまざまな濃度での sPS/*o*-ジクロロベンゼンゲル中の低温側のピークを与える溶媒を見

**Tab. 1 Spherulite diameter of sPS/*o*-dichlorobenzene gel depending on concentration**

| concentration | diameter/ $\mu\text{m}$ |
|---------------|-------------------------|
| 10 wt%        | 72.2                    |
| 20 wt%        | 87.5                    |
| 30 wt%        | 104.0                   |



**Fig. 6 Polarizing microscopic photographs of sPS gel depending on concentration**

積もったものが Fig. 4 です。

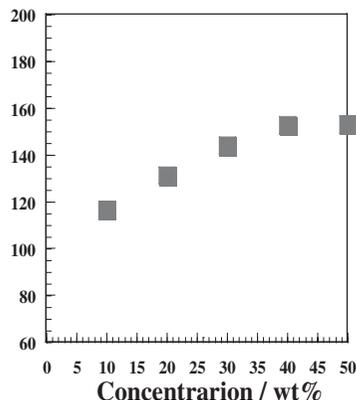
高濃度になるにつれて低温側のピークを与える溶媒のサイズは小さくなりました。低温側のピークを与える溶媒はモルフォロジーに依存すると考えられるためモルフォロジーについて検討しました。

詳細を調べる為に偏光顕微鏡観察を行いました。

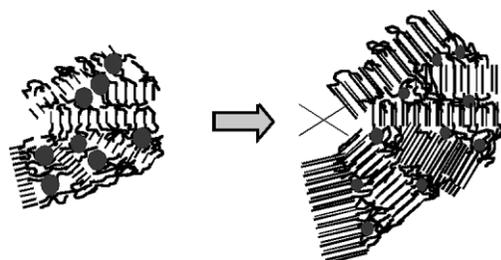
Tab. 1 は各濃度での球晶の平均の直径を示したものです。高濃度になるにつれ大きくなったことよりゲル中の sPS の濃度が増加することで球晶内に溶媒が取り込まれたと考えられます。

Fig. 6 は各濃度でのゲルの融解温度を示した図です。高濃度になるにつれゲルの融解温度は少々したことからラメラ厚が厚くなったと考えられます。

以上のことより低濃度では球晶が小さくラメラの厚さは厚くないのでラメラ間にある溶媒のサイズは大きくなるため  $\Delta T$  は大きくならないが、濃度が増加することでゲル中の球晶が大きくなり、球晶内のラメラ間の非晶領域に存在する溶媒の凝集サイズは小さくなったと考えられるため低温側のピーク



**Fig. 7 Melting behavior of solvent in silica/*o*-dichlorobenzene system**



はより低温にシフトしたと示唆されました。

### 3. 発表の自己評価

初めての国際学会での発表だったが、ポスターでの発表の魅力は発表時間にゆとりがあり、1対1で深い内容で意見交換ができ、時には自分では気づかなかった的確なアドバイスをしてくれたことなどがありました。また対面でセッションを行うため、コミュニケーション能力の向上にもつながるし、親身に聞いてくださった方と意気投合し人脈を広げることもできました。しかし、まだまだ自分の勉強不足が感じられたため次回の学会では、事前に自分の研究以外への理解をより深めて参加したいとも思いました。

## インド・ジャイプールでの国際会議に参加して

前川 明子

Akiko MAEKAWA

電子情報学科 2007 年度卒業

私は 2007 年 12 月 3 日から 6 日まで、インド北部ラジャスターン州の州都ジャイプールで開催された WPMC (The International Symposium on Wireless Personal Multimedia Communication) に参加し、『A proposal of CD-boot System with Ad Hoc network for Disaster Scenes』というテーマで、オーラル発表を行いました。WPMC は、おもに無線通信技術をあらゆる分野・アプリケーションに応用する研究などが発表される国際学会で、今年で 10 回目の開催を迎えました。私はその学会の最終日の最終セッションで発表しました。

私が今回発表した内容は、植先生の研究と私の卒業研究をまとめた内容です。

先生の研究は、Linux システムを CD に圧縮した KNOPPIX を起動させるだけで、アドホックネットワークが構築できるようにするというものです。アドホックネットワークとは基地局を用いず、端末同士で直接通信するネットワークのことをいいます。基地局がいない有効なネットワークですが、通信しようと思うと IP アドレスを取得しなければなりません。その設定はパソコンごとに行わなければならないため、必要時に素早くネットワークを構築することは難しいのです。しかし、この KNOPPIX を用いて、素早く簡単にアドホックネットワークを構築することが可能であるというのが先生の研究です。一番最初に起動させた端末がサーバとなり、他の端末に IP アドレスを割り当てるので、端末ごとの設定が不要となり、アドホックネットワークを簡単に構築できるのです。例えば、インフラの破壊さ

れた災害現場などで救助隊同士が通信するためには、基地局を用いないアドホックネットワークを素早く構築することが必要になってきます。災害現場のような限られたエリア内における限られた数の端末間で用いるには、非常に有効な技術です。

一方、私が卒業研究として行うのは、災害現場での救助活動に役立つアプリケーションの提案です。そのアプリケーションは、救助隊同士が通信端末を用いて双方向会話する場合に有効性を発揮するものであり、その概要は、使用する端末の画面上に、通信相手のアイコンをホップ数に応じサイズで表示するというものです。つまり、自分とのホップ数が少ない相手ほど、大きなアイコンでチャット画像が表示されます。すると、どの救助隊がホップ数的に隣または遠くにいるのかということが、画面を見ただけで分かるのです。さらにそれぞれのアイコン上に、個々の端末のリンク数も表示させます。すると、どの救助隊の周りにどれだけの 1 hop neighbor (1 パスで通信できる相手) がいるのか分かるので、一目で救助隊の多い場所と少ない場所が把握できるのです。そうすれば、どの場所へ救援に行けば良いかすぐに判断できるので、有効な救助活動につながると考えました。以上が私の卒業研究で行うテーマであり、今回の国際学会でも発表した内容です。

WPMC への参加が決まり、およそ 2 カ月後に迫った本番に向けての準備を始めました。私が行った準備は、航空券と宿泊先の手配、そして発表用のパワーポイントと原稿の作成です。先生の研究につい

てより深く知るため、関連する研究の論文を見つけて読む一方で、私の卒業研究であるアプリケーションについては、プロトコルを実行した際に、それぞれ受け取った情報ごとに分割してファイルに保存するプログラムを作りました。そして、2つの研究をまとめて、先生の論文をもとにパワーポイントと原稿を作成しました。

ジャイプールはインド北部ラジャスターン州の州都であり、デリーの南西約 260 km に位置する観光都市です。約 10 km の赤い城壁に囲まれ、別名「ピンクシティ」と呼ばれる美しい街で、歴史の深い建造物が数多く存在することでも有名です。私が訪れた 12 月のラジャスターンは肌寒く、昼と夜の気温差が著しかったですが、毎日からっとした快晴で、大変過ごしやすい気候でした。ラジャスターンの人々が話すのは、おもに地元言語のラジャスターニー語、国語のヒンディー語、そして公用語の英語です。ほとんどのラジャスターン人がこの 3 言語を見事に使いこなしていますが、たまに街中では英語が話せない人もいました。私はインド南部の第一言語であるタミル語が話せるのですが、北部のラジャスターンでもこのタミル語が少しは通じるだろうと軽く考えていました。ところが、その頼みのタミル語は一切通じず、まったく使い物にならなくてびっくりしました。英語だけで十分コミュニケーションをとることはできましたが、同じインド語なのに、州が変わればまるで外国語だと改めて驚きました。食べ物は勿論カレーですが、その種類は豊富で、激辛なものからマイルドなものまでさまざまです。カレーの他にも、タンドリーチキンやナンなどの北インド料理を堪能しました。私が頂いた料理はどれもとてもおいしかったです。

滞在中は、地元大学の寮に宿泊していたこともあり、インド人学生の友達がたくさんできました。仲良くなったインド人学生の一人に、発表前日、口頭発表の練習に付き合ってもらいました。本番を想定した私の発表を見てコメントしてもらい、彼女のア



図 1 ジャイプール市内の様子



図 2 車同様、牛や象も道路を普通に歩く

ドバイスを参考にしながら、口頭発表の原稿を少し修正したりしました。そして、発表当日は先生に見てもらいながら、学会会場の空き部屋で発表の練習を繰り返し行いました。先生にアドバイスしてもらいながらパワーポイントを少し修正したり、どのような質問がくるか想定しながら、それらに答えられるよう対策しました。

自分なりにできるだけの準備をして、いざ発表の場に立ち、こちらを見ている聴衆の人たちを見渡すと、人前に立ってもそんなに緊張する方ではないのに、この日ばかりはドキドキしてしまいました。学部生で発表に来ていたのは私だけで、他の国からもインド国内からも来ているのは皆大学院生や教授、社会人といった方々ばかりだったので、自分は場違いではないだろうかという気持ちでいっぱいでした。



図3 口頭発表中の筆者



図4 発表を終えてインド人の友人たちと記念撮影

た。そんなことを考えながら人前に立っていたこともあり、普段あまりしない緊張を珍しくしていたようです。先生や友達の協力と練習の甲斐あって、発表の方はなかなかうまくできたと自負しています。質問がなかったので、質疑応答のために準備してきたことは発揮せずに終わりましたが、自分の初めての国際学会における発表に大筋で満足しています。

他の参加者の発表で印象に残ったのは、私の前に発表したアメリカ人の教授の発表です。聴衆に語りかけるように分かりやすく説明するそのプレゼンテーションに聞き入ってしまいました。この先生の発



図5 バンケットでの様子

表を聞いて、『プレゼンテーションは、一方的に喋り続けるというよりも、聴衆に語りかけるように話すのが望ましい』ということを改めて学びました。この発表の良い所を真似しようと、一番前の席で見入りながら勉強していました。

学会開催中、3日目の夜にバンケットがありました。ジャイプールに数あるお城の中で最も有名なアンベール城を貸し切ったバンケットでした。お城はライトアップされ、民族舞踊を踊る踊り子や火を噴く男性たちにお城の中庭へとエスコートされながら、2頭の象が両脇に立って出迎える門をくぐると、豪華なステージを見上げる素晴らしい雰囲気の良い中庭で晩餐会が行われました。そのステージではずっと踊り子の人たちが民族舞踊を披露してくれていて、食事は勿論北インド料理です。このような大変素晴らしいバンケットに出席できて、驚きにも似た感激でいっぱいでした。

今回の学会参加でたくさんのことを得ました。友達や思い出もそうですが、国際学会に参加していただくことで新しい感覚も得られました。研究室の先生に、「国際学会に行ってる人ってかっこいいですねえ。」と笑いながら言っていた時は、そんなものは自分には全く関係ない世界だと思い込んでいました。私のような学生はどうせ卒業まで研究室にこも

ったままで、どこかへ発表に行くこともないんだろうなと思っていました。しかし、ジャイプールに行ったことで、もう自分にはおそらく、大学時代にしかできないだろうと思うことを経験させてもらったという満足感のような嬉しい気持ちを味わうことができました。それと同時に、研究活動に対して以前まで抱いていた近寄り難さのような感覚も無くなって、前向きな気持ちになりました。もちろん、卒業

研究の発表がある2月までまだ気を抜けませんが、この経験がこれから先の私の人生にどんな影響を与えてくれるのか、とても楽しみです。

最後になりましたが、私の学会参加に多大なるご支援とご協力頂いた、先生方、理工学会の皆様、アイコム電子通信振興財団様に心から厚く御礼申し上げます。そして、いろいろと協力してくれた両親にも感謝します。

## Asia-Pacific Microwave Conference に参加して

猪飼 岳章

Takeaki IKAI

電子情報学専攻修士課程 2007 年度修了

### 1. はじめに

私は、2007 年 12 月 11 日から 14 日に、タイのバンコクで開催された国際学会に参加しました。この学会は、2007 Asia-Pacific Microwave Conference という名称で、私はポスターセッション形式の発表を行いました。これまでに学外の学会での発表が一度もなく、海外に行くということも未経験の自分にとって、国際学会での発表は大変不安でした。

### 2. 研究内容

今回、私は「コプレーナ構造によるオープンリング共振器を用いた超広帯域バンドパスフィルタの開発」という題目で発表してきました。以下は研究の概要です。

近年、フィルタの研究開発が盛んに行われており、その中でも帯域通過フィルタ (Band Pass Filter: BPF) が最も広く使われています。2002 年に FCC (米国連邦通信委員会) により UWB (Ultra Wide Band) の民生利用が認可されたことで、UWB 通信向けの超広帯域 BPF の開発が急速に活発になっています。私の研究は、UWB 通信に用いられるような超広帯域 BPF の開発です。

BPF の設計には、外部  $Q$  と共振器間の結合係数から作る方法を用います。フィルタを作る際に必要な外部  $Q$  と結合係数のデータをシミュレーションより算出して設計を行いました。

設計方法は図 1 に示すように、2 枚のコプレーナ構造のオープンリング共振器をブロードサイド結合させます。基板は、誘電率が 3.27 で厚さが 0.74 mm

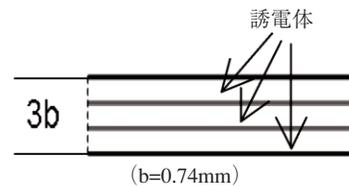


図 1 断面図

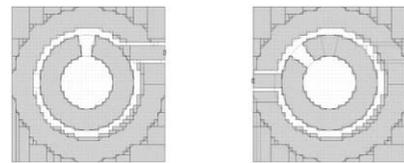


図 2 共振器

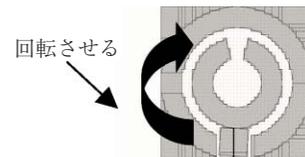


図 3 外部線路の回転

のものを用います。

次に、外部  $Q$  の計算方法ですが、外部  $Q$  の調整は、外部線路の回転によって行うことができます。図 3 に示すように、導体を 1 枚にしてオープンリングを固定し、外部線路を回転させます。次に図 5 に示すように、それぞれの位相を  $-360^\circ$  ずつずらして一本線にします。図 5 の一番傾きが大きい場所を  $f_0$  とします。 $f_0$  は中心周波数、 $f_1$  は  $f_0 + 90^\circ$  の周波数、 $f_2$  は  $f_0 - 90^\circ$  の周波数となります。それらを  $Q_e = \frac{f_0}{f_2 - f_1}$  に代入して外部  $Q$  を算出します。

図 6 に外部線路の回転角度における外部  $Q$  の計

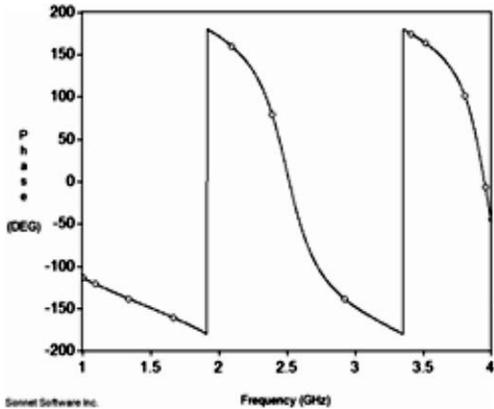


図4 外部線路が 54° の場合の位相

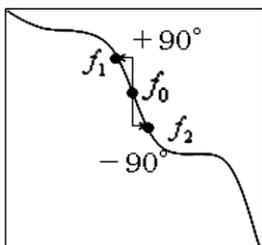


図5 波形を-360° ずつずらした位相

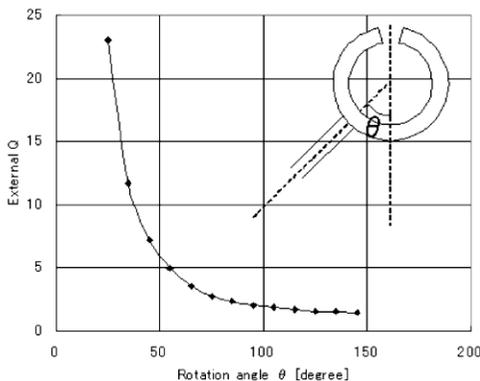


図6 外部 Q の計算結果

算結果をまとめました。横軸は外部線路の回転角度になります。外部線路が 0° の場合は位相の波形が非常に鋭く、外部 Q を算出することができませんでした。また、180° のときは、オープンリングのギャップと重なるのでデータを取ることができませんでした。

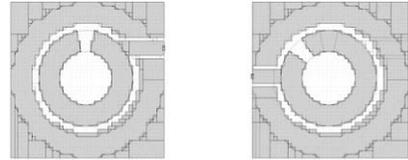


図7 共振器の回転

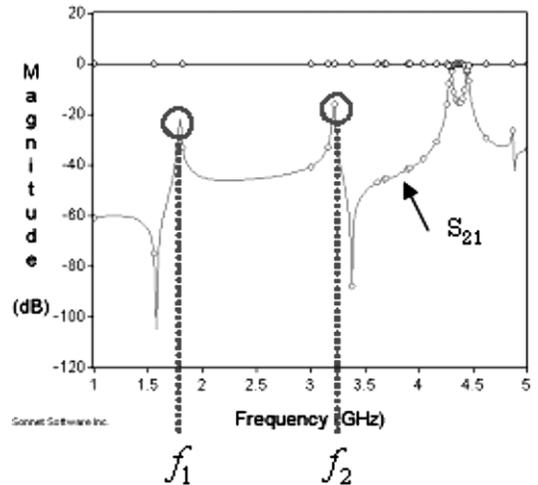


図8 共振周波数

結合係数の調整は、オープンリングを回転させることで行います。図7に示すように、上段を固定して下段のオープンリングのギャップを回転させます。共振器同士の素結合を算出するため、外部線路は共振器から十分はなします。シミュレーション結果から図8のように2つの共振周波数を得ることができます。f<sub>1</sub>を低いほうの周波数、f<sub>2</sub>を高いほうの周波数とし、これらを  $k = \frac{2(f_2 - f_1)}{f_2 + f_1}$  に代入して結合係数を算出します。

上段はそのまま、下段を回転させる

図9にオープンリングの回転角度に対する結合係数の計算結果をまとめました。

以上の計算結果をもとに、2層のオープンリング共振器からなる BPF を設計しました。基板の寸法は 15 mm×15 mm で、共振器の外径を 11 mm、内径を 6 mm、オープンリングのギャップを 1 mm としています。外部線路は、ギャップから 18° 回転さ

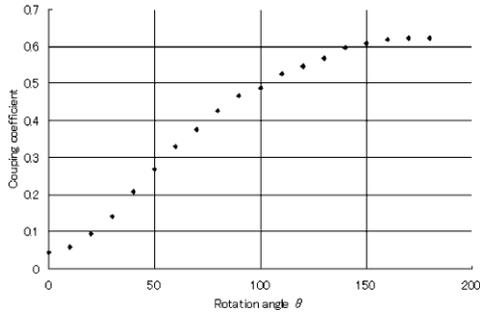


図9 結合係数の計算結果

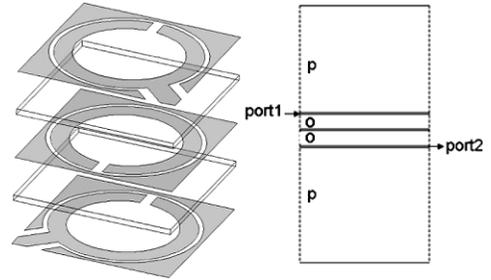


図12 3段のオープンリング共振器

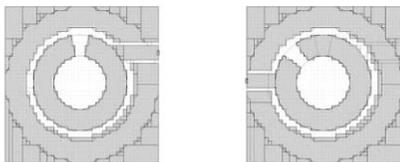


図10 設計した共振器

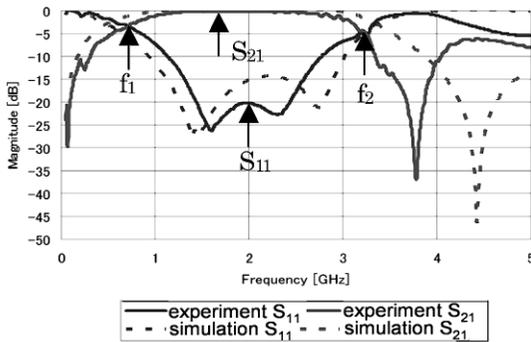


図11 実験結果とシミュレーション結果の比較

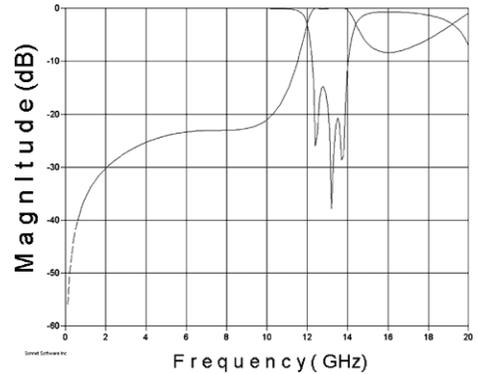


図13

の図を、図13にそのシミュレーション結果を示します。ここでは、理論の確立されている狭帯域のフィルタについて設計しています。そこから広帯域のフィルタに拡張しようと考えたためです。シミュレーション結果から、三段の狭帯域フィルタを設計することができました。

せた位置にあります。また、下段のオープンリングは、上段に対して $34^\circ$ 回転させました。

図11にシミュレーションと実験の結果を示します。この図から、シミュレーション結果と実験結果はほぼ一致したといえます。

図11に示すように $f_1$ は0.48 GHz、 $f_2$ は3.36 GHz、中心周波数 $f_0$ は1.92 GHzとなり、帯域幅が2.88 GHzの非常に広帯域のBPFになりました。比帯域幅は $w = \frac{(f_2 - f_1)}{f_0} = 150.0$  (%)です。

次に、オープンリング共振器を2層から3層に増やし、多段化の検討を行いました。図12に共振器

### 3. ポスターセッションについて

ポスターセッションというのは、今までの研究の結果を一枚のポスターにまとめて貼り出し、訪れる人に対して説明していくというものです。オーラルセッションとの違いは、一対一で質問や説明ができるということです。しかし、ほとんど英語を話すことのできない私には、発表を行うことができるのか非常に不安でした。発表が始まるとたくさんの方が私のポスターを見て、色々質問してくださいました。私は身振り手振りを交えて必死に説明しました。すると、大体の方が納得してくれました。これ

には自分自身も大変驚きました。しかし、中には質問の意味を理解できないものもあり、悔しい思いをしたものもありました。時間は2時間という長丁場でしたが、緊張の連続だったせいか、大変短く感じました。自分の自信になった部分もあれば、勉強不足を認識させられる部分もあり、非常に良い経験をさせていただきました。

#### 4. おわりに

今回の国際学会に参加して非常に貴重な経験をさせていただきました。学会の他にも、他国の文化に直にふれることもできました。発表を無事終えることができ、自信を得ることもできました。

最後になりましたが、国際学会に参加するという貴重な機会を与えてくださり、ご指導してくださった粟井郁雄教授に深く感謝します。また、理工学部電子情報学科粟井研究室の皆様にも深く感謝します。

## 第 37 回構造有機化学討論会

竹原 雅俊

Masatoshi TAKEHARA

物質化学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

北海道大学で行われた第 37 回構造有機化学討論会に参加しました。この学会は 3 日間あり、僕は初めて学会に一人で参加することになりました。一度学会に参加したことがあり、それは研究室のみんなと参加しました。しかし、今回は一人で参加することになったので、不安でしたが、不安も最初だけで発表をすればそんな不安なこともすっかり忘れてしまいました。今回行った研究発表のテーマは「3 位にキラルな 1-ヒドロキシエチル基を有する両親媒性亜鉛クロロリンの自己会合体」です。この研究テーマの成果から学会で発表をしたことを述べていきたいと思います。

### 2. 学会について

講演会場ではホールが 3 つあり、そこで口頭発表が行われました。また、ポスター発表の時間が口頭発表の合間に置かれていて、僕は初日の午前中にポスター発表がありました。何人か足を止めてポスターを見てくれていたので、説明をしていきました。難しい質問に何度かつまったりもしたが、興味を抱いてくれる方がいて、少し嬉しく思いました。ポスター発表が終わった後、他の研究生の人のポスターを見てまわりました。論文に載っていたテーマのポスターや、興味深い研究をされている方もいたのでいろいろ質問してまわり、今後自分の研究に役立てていきたいと思いました。また、その後の口頭発表でもいろいろなテーマの研究を見ることで、とても刺激になりました。

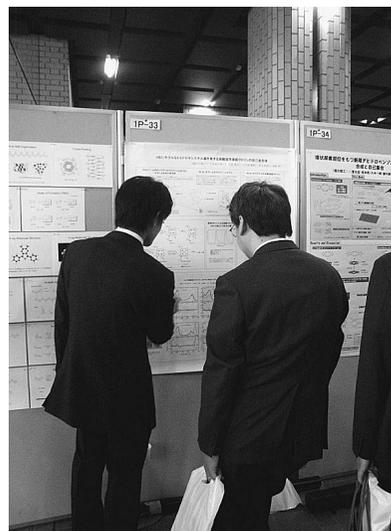


図 1 ポスター発表している様子

### 3. 研究テーマについて

光合成生物は、今から 30 億年以上前に誕生したと考えられています。光合成生物は多数の光合成色素からなるアンテナのような精巧な分子集合体を持っており、クロロフィル色素と、蛋白質からなる分子集合体です。その色素は光を吸収し複数の色素を介して反応中心に到達し、電気化学エネルギーに変換されます。

この光合成生物の中には緑色光合成細菌というのが存在し、それはクロロゾームと呼ばれている光捕集システムをもっています。クロロゾームは、直径約 100 nm の円筒状の構造をしています。さらにクロロゾームの中ではバクテリオクロロフィル (BChl)-c 分子が自己会合体を形成して円筒状の会

合体を形成していると考えられています。自己会合した BChl-*c* 分子によって吸収された光エネルギーはベースプレートに効率よく運ばれます。ベースプレートは BChl-*a* 蛋白複合体で受け取ったエネルギーを膜内アンテナに渡す役割を果たしています。これらのことから、クロロゾームは超分子光捕集体としての役割を果たしています。

そこで本研究ではクロロゾームを形成している BChl-*c* 分子がどのように会合体を形成しているのかを BChl-*c* のモデル分子となる亜鉛クロリンを新規に合成し研究を進めてきました。BChl-*c* 分子には立体異性体があり、その 3<sup>1</sup>R 体と 3<sup>1</sup>S 体とともに自己会合して、クロロゾームを形成しています。また、BChl-*c* 分子は長鎖アルキル基をもち、その

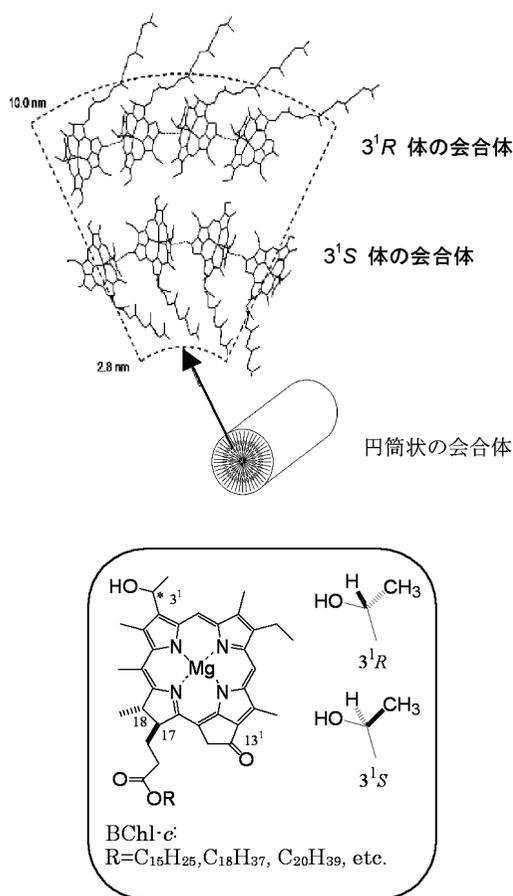


図 2 BChl-*c* 分子の構造とその会合体のモデル

長鎖アルキル基を 3<sup>1</sup>R 体は外側に、3<sup>1</sup>S 体は内側に向けながら、円筒状の会合体を形成していると考えられています。

また、天然系のクロロゾームを形成している BChl-*c* 分子には 3<sup>1</sup>R 体と 3<sup>1</sup>S 体の両方が含まれており、多くの場合 R 体の割合が多いと報告されています。そこで、3 位にキラルなヒドロキシエチル基、および親水性のオキシエチレン鎖をもつ亜鉛クロリン 2-4 を新規に合成し、その 3<sup>1</sup>R 体と 3<sup>1</sup>S 体を単離して会合体の特性を検討しました。

亜鉛クロリンの 3<sup>1</sup>R 体と 3<sup>1</sup>S 体の会合体の調製方法は、亜鉛クロリンを少量の MeOH で溶かし、それを水中で分散させます。これを可視吸収スペクトルの測定を行ったところ 3<sup>1</sup>R 体と 3<sup>1</sup>S 体は MeOH 中でモノマーであり、単量体の吸収帯を示し、3<sup>1</sup>R 体と 3<sup>1</sup>S 体をそれぞれ水中に分散させると長波長側にシフトすることが分かりました。そのなかでもオキシエチレン鎖をもつ 3<sup>1</sup>R 体は顕著に長波長側にシフトした吸収帯を示すことが分かりました。この結果からオキシエチレン鎖をもつ亜鉛クロリン (2, 3, 4) は水中でミセル様の会合体を形成していることが分かりました。これは親水性のオキシエチレン鎖を外側に向けて会合していると考えられます。また、オキシエチレン鎖をもつ亜鉛クロリンの 3<sup>1</sup>R

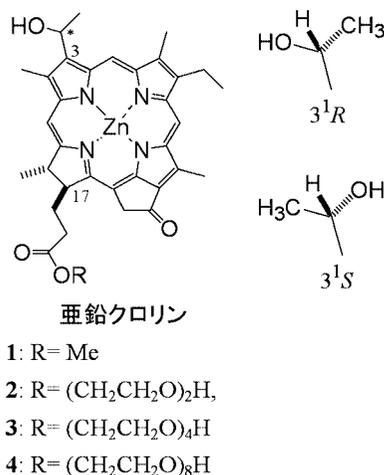


図 3 亜鉛クロリン 1-4 の構造

体は 740 nm 付近に吸収帯を示し、クロロゾーム内の BChl-c と同じように会合体を形成していると考えられます。

#### 4. 北大にて

今回僕が泊まったホテルは徒歩 10 秒ほどで、北海道大学の正門前にいけるので学会会場から近く、朝に弱いのですが、あまり苦になりませんでした。北海道大学での学会は土曜日から月曜日にかけてあったのですが、土日に校内を歩いているとカメラを持って観光している人や、犬の散歩をしている人や、遊んでいる子供をみかけたので、大学とは思えない光景が広がっていると思いました。さすがに月

曜日になるとほとんどが学生さんでした。

#### 5. おわりに

学会で発表することで、いろんな方の指摘やアドバイスを受けて分からないことを発見することができ、今後の研究に生かす場であると感じました。また、他の研究生の発表を聞くことで研究の幅を持つことができると思いました。最後になりましたが、今回の学会発表をするにあたって、助言を頂いた宮武智弘講師、本研究の協力をして頂いた井上和也君他いろいろとお世話になった方々に深く感謝致します。

## 特集 学生の研究活動報告—国内学会大会・国際会議参加記 8

### 第44回ペプチド討論会でのポスター発表

齋藤 泰彦

Yasuhiko SAITOH

物質化学専攻修士課程 2年

#### はじめに

この度、11月7日（水）～9日（金）の期間に開催された第44回ペプチド討論会に参加し、ポスターによる研究発表を行ってきました。

本学会の会場である富山国際会議場は JR 富山駅から本通りを歩いて15分くらいで到着し、昭和29年に再建された富山城やジェネリック製薬で有名な日医工（株）が建立する地域の一角にありました。会場内は原色の椅子やタイル、モニュメントが配置された清爽感のある内装で、1階にフロントを構え、2階にクロークとポスターによる発表会場、3階に口頭での発表会場がありました。ステージを包むよう扇形に客席が配置され、最大825名まで収容可能なメインステージが口頭での発表会場であり、



写真1 講演会場（上）、客席の手元照明（右）

各座席にテーブルライトが備わっているなど充実した設備のもと、各発表が行われました（写真1）。

#### 会場内の雰囲気

本学会は国内学会ですが、積極的に国際化を進めていたため、外国人の参加者も多く、口頭による発表者のほとんどが英語で発表されていました。

ポスター発表は学会開催期間の初日と二日目の午後にポスター番号の偶奇に分けて行われ、奇数番号だった私は初日に発表を行いました。私のポスター貼り付け場所が各階を行き来する唯一のエレベーターから一番近く、朝の口頭発表のレベルの高さを目の当たりにした後だったため、緊張が解けないまま発表に臨みました（写真2）。

#### 研究内容

化学分析において、試料中に存在する特定の物質を検出する際、一般的に HPLC や MS といった大



写真2 ポスター発表の様子

型機器による分析が行われています。しかし、多くの機器が施設固定型であり、検体によって検出法や分析条件を変える必要があります。そのため、測定環境を問わず、汎用的で簡便な検出法が求められています。私たちは、ポリアルギニンが脂質二分子膜を透過する現象を利用することで、簡便かつ目視で分析できる検出系の構築を目指しています。これまでの研究から食品試料中の旨味成分であるグルタミン酸などの味覚成分を検出・定量できるシステムの構築に成功しています。

### これまでの研究成果

膜透過ペプチドの一つとして知られているポリアルギニン (pR) は両親媒性アニオンと錯形成することで脂質膜を容易に透過することができます (図1)。高濃度の蛍光色素を封入した脂質二分子膜ベシクルを用いると、ポリアルギニンが膜を行き来するとき、内水相で濃度消光された蛍光色素が外水相に放出されて蛍光が回復するため、膜透過現象を蛍光

発光として可視化することができます。また、ポリアルギニンはさまざまなアニオン性分子と錯形成することから、その膜透過活性は系内に共存するアニオンの種類によって大きく変化します。すなわち、ポリアルギニンの膜透過現象を用いると、化学反応により種々のアニオン性物質が変換されたとき蛍光強度の変化として観測することができます。

ところで、酵素は高い反応選択性があるため、さまざまな分子が共存する溶液中でも特定の基質分子のみ生成物へと変換します。その物質変換過程をポリアルギニンの膜透過により蛍光強度の変化として検出すると、分子のセンサーへと応用できます。例えば、味覚成分を基質とする酵素を食品試料中に加え、そのときの蛍光強度の変化を観測すると味覚センサーが構築できます。これまでの研究から、旨味成分の一つであるグルタミン酸をグルタミン酸オキシダーゼを用いて検出しました (図2)。ここでは生成物であるケトグルタル酸 (KG) にピレン酪酸ヒドラジド (PBH) を作用させて両親媒性アニオンとし、pR との錯形成により蛍光発光を観測しました。これにより、醤油中のグルタミン酸を検出、及び定量することに成功しました。また同様の操作により、ココア中のスクロースや、ヨーグルト中の乳酸といったさまざまな味覚成分を食品試料中から検出・定量することができました。本検出系は、試料と種々の溶液を混ぜ合わせるだけで特定の物質を蛍光として検出できるため、現地で測定できる水質調査装置として応用できると考えられます。

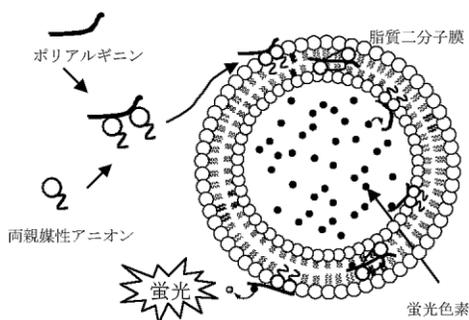


図1 ポリアルギニンの膜透過

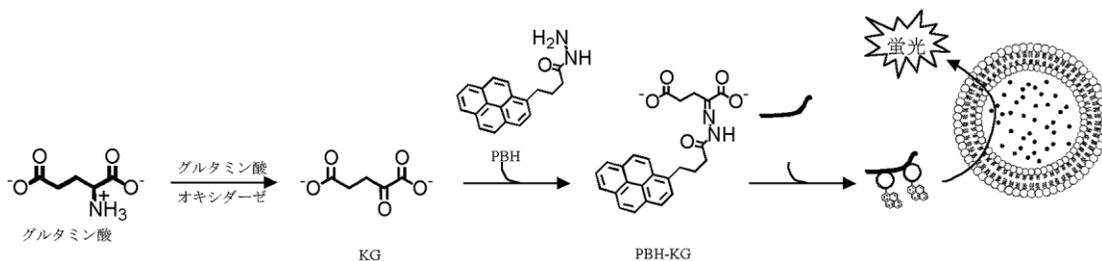


図2 グルタミン酸オキシダーゼ反応の追跡

## 懇親会にて

会場である国際会議場と密接して建てられている富山全日空ホテルにて、学会二日目の午後六時から懇親会がありました。講演参加者と出展された企業関係者が合同で一つの会場に入り、新しい技術や発見といった、産学間での情報交換が行われていました。また、そのとき出された料理の中には、富山名産の氷見うどんも賄われました。

## おわりに

ポスター発表にて、発表を聴いてくださった方から貴重な意見をたくさんいただくことができ、互いの研究内容について討論することで、自分の研究に対する姿勢が感化されました。また、国際会議場のメインホールを会場とした国際的で気を引き締められる学会は初めてだったので、ランクが一つ上の世界を垣間見ることができ、いい経験をしたと実感しています。本学会を通じて充実した時間を過ごすことができ、この経験を生かして、これからの研究に励みたいと思います。

第 1 回有機フォトクロミズムシンポジウムでのポスター発表

中川 裕友

Hiroto NAKAGAWA

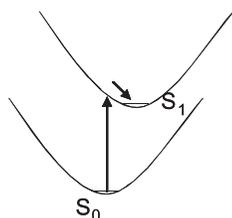
物質化学専攻修士課程 2年

はじめに

今回 2007 年 11 月 16 日 (金) に東京大学本郷キャンパスで開催された第 1 回有機フォトクロミズムシンポジウムに参加し、「アズレン環をもつジアリールエテンの合成と反応」についてポスター発表を行いました。この学会で発表した研究内容と、学会発表の感想を述べます。

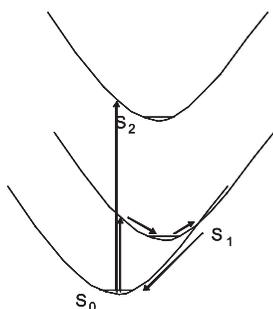
研究背景

通常の励起状態

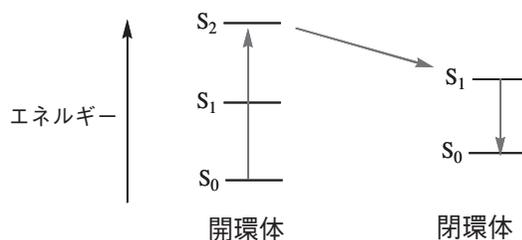


通常  $S_0 \rightarrow S_1$  励起が起こる

アズレンの励起状態



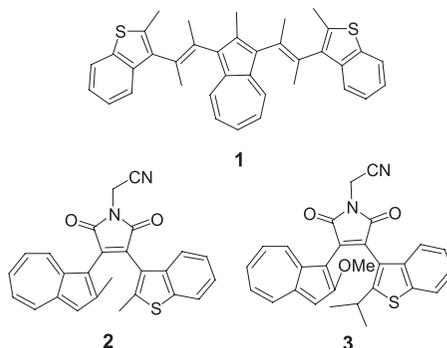
アズレンの場合、 $S_0 \rightarrow S_1$  励起が起こって、すぐに失活する。



アズレンは、 $S_1$ 、 $S_2$  と二つの励起状態をもつ分子です。アズレンは Kasha 則に反して最低励起一重項状態 ( $S_1$ ) からではなく、 $S_2$  から蛍光を發します。このようなアズレン環をジアリールエテンに導入すると、吸収スペクトルが大幅に長波長化することや励起光の波長によりフォトクロミック反応性が異なることが考えられます。この性質を利用した新規フォトクロミック化合物の合成を試みました。

研究内容

今回アズレン環を導入されたジアリールエテン誘導体合成しました。化合物 1 をヘキサンに溶かし、アズレン環の  $S_1$  励起に帰属される 500–700 nm 付



近の吸収バンドを光励起してもスペクトル変化は見られませんでした。波長 312 nm の UV 光を照射す

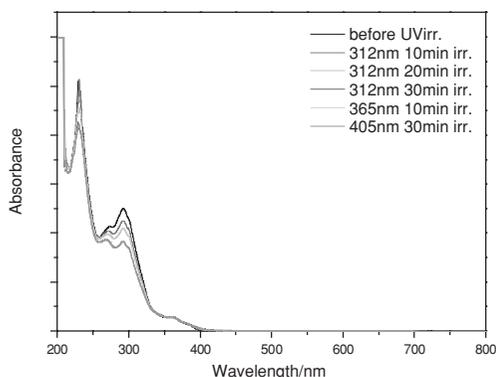


Fig. 1 ジアリーレンエテン 1 のフォトクロミック反応

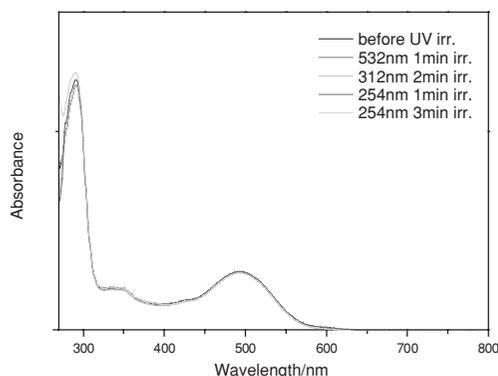


Fig. 2 ジアリーレンエテン 2 のフォトクロミック反応

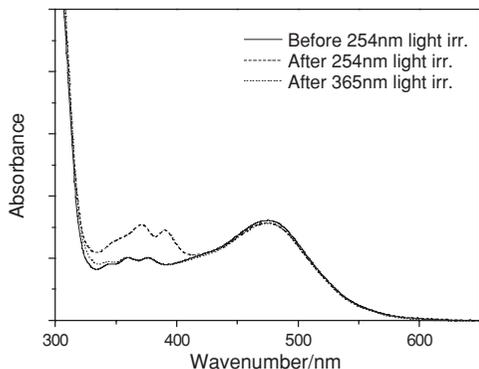


Fig. 3 ジアリーレンエテン 3 のフォトクロミック反応

ると 292 nm に吸収極大をもつ吸収バンドが減少し、370 nm 付近の吸収バンドが増加するのが観測されました。これはトランス-シス異性化が起こったためと考えられます。

トランス-シス異性化を妨げるためにエテン部をマレイミド基に換えた 2, 3 を合成しました。化合物 2 をヘキサンとベンゼン混合溶液に溶かし、アズレン環の  $S_1$  の吸収に帰属される 400–600 nm 付近のバンドに可視光照射しても、 $S_2$  の吸収に帰属される 254 nm, 300 nm 付近のバンドに紫外光を照射してもスペクトル変化はありませんでした。

化合物 3 を同じようにヘキサンとベンゼン混合溶液に溶かし、アズレン環の  $S_1$  の吸収に帰属される 400–600 nm 付近のバンドに可視光照射しても、 $S_2$  の吸収に帰属される 300 nm 付近のバンドに紫外光を照射してもスペクトル変化はありませんでした。しかし波長 254 nm の UV 光を照射すると、350–400 nm に閉環体由来する新しい吸収バンドが現れました。これに波長 365 nm の UV 光を照射すると元のスペクトルに戻るフォトクロミズムが観測されました。アズレン環の  $S_2$  励起からのフォトクロミック反応が起こっていると考えられます。

## 学会を終えて

今回ポスター発表という形式で発表しました。この学会では同じ光化学分野でさらに、ジアリールエテンやアゾベンゼンなど、同じ化合物を扱っている人が集まる学会であったので、日本化学会、光化学討論会とは違う雰囲気が流れていました。発表に関しても「基本的のことの説明がいないから本質のところについて詳しく説明してほしい」という感じであったため、質問がこの発表の欠点となるところをズバズバ聞かれて、四苦八苦ししました。しかし、質問だけでなくアドバイスなどをいただいて研究に役立ちました。

他の研究室の発表では光を使って、モーターを動かしたり、一方向に動くなど、目で見て分かるような研究をされていたり、光の励起などについて深く

研究されているなど、様々な研究がされているところもあり、非常に興味をもったり、驚きを得ました。また有名な先生が発表されていました。やはり

いい論文を出されているので着目点の違いや、研究レベルの高さに驚きました。この経験活かして、今後の研究を頑張っていきたいと思いました。

## はじめての国際学会を終えて

木村 祐輝

Yuki KIMURA

物質化学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

Pacific Polymer Conference は2年に一度、太平洋沿岸の国々の研究者が会し、成果を発表する大会であり、記念すべき10回目は日本の神戸で開催されることとなりました。今回、私はポスター発表にて参加することになりました。

### 2. 準備

いままで私は幾度か学会の場で発表する機会を頂いてきました。発表雰囲気もある程度分かるようになってきました。しかし、それは日本語で日本人に対して行う場合の話です。ですので、英語という未知の領域に足を踏み入れることは大きな不安となり、また逆に得られるものはそれ以上になる気がしました。一応英語の原稿を作成し、暗記するようになりましたが、本番はアドリブが重要になるだろうという予感を抱きました。

### 3. 発表内容

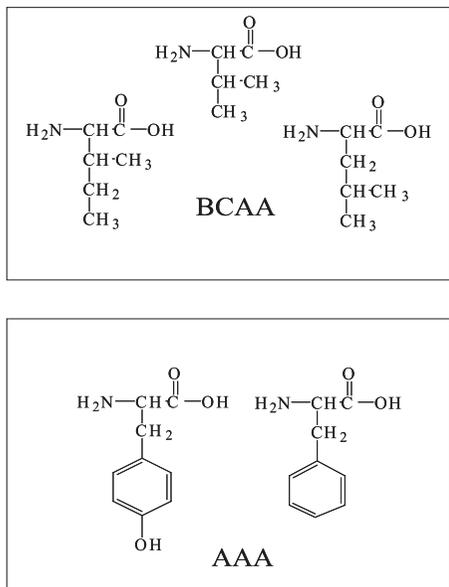
石油燃料の高騰は様々な要因が絡み合ったものですが、石油枯渇は中でも大きなファクターとなっています。そのため、全世界で資源の有効活用が叫ばれるようになってきました。石油由来の製品として代表的なものにプラスチックが挙げられます。プラスチックは人類の発展に大きく貢献してきましたが、反面、安価で供給できるために廃棄量が増え、不法投棄され環境汚染の引き金となり、丈夫であるがため回収が困難、さらに焼却処理による多量のCO<sub>2</sub>の排出も懸念されています。

近年、この問題の解決策として再生可能な炭素減を利用した生分解性のプラスチックが注目されています。生分解性プラスチックは原料が天然資源であり、自然環境中で分解されやすいという従来の汎用プラスチックとは異なる特徴を有します。天然資源をそのまま利用したもの、化学処理したもの、微生物産生のものなどが挙げられます。中でも微生物産生のプラスチックは環境中での分解が早く、環境に負荷が少ない材料として期待されています。

実験で用いる微生物は炭素源を与え飢餓状態に置くとポリエステルをエネルギー源として体内に蓄積します。今回、*Wautersia eutropha* と呼ばれている菌を用いました。この菌は1920年代に見出され、1980年代から急速に研究が行なわれてきました。炭素源や培養条件を変化させることで蓄積するポリエステルの種類や蓄積量が増減したりします。また最近では遺伝子操作やポリエステルの合成に必要な酵素のみを抽出して行う *in vitro* の実験なども活発になってきています。

微生物に与える炭素源としては安価で豊富に存在するものが最適とされます。今回、炭素源をアミノ酸としてPHAの生合成を行いました。アミノ酸自体は単離、精製するのに現在のところまだまだコストがかかりますがたんぱく質として自然界に豊富に存在するため、炭素源として用いることが可能であると考えました。

さらに今回は従来からよく培養に用いられている培地である窒素フリーの培地とリン、マグネシウムおよび窒素フリーの培地を用いました。窒素フリーの培地と、リン、マグネシウムおよび窒素フリーの培

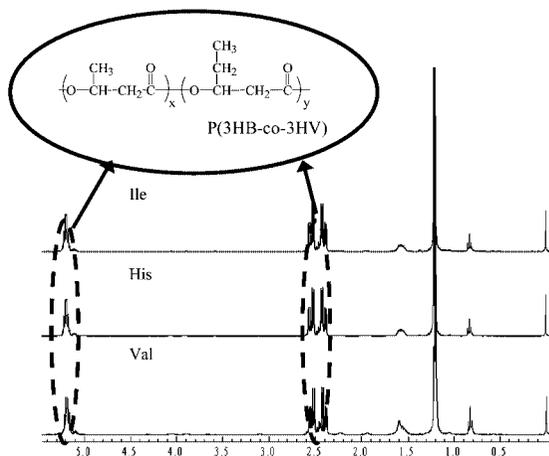


**Fig. 1** Compounds of amino acid with branched chain (BCAA) and aromatic amino acid (AAA)

地を用いたときの収率を表 1 に示しました。リン、マグネシウムおよび窒素フリー培地での PHA 収率が全体的に向上し、特に Leucine, Isoleucine および Phenylalanine を炭素源として用いたとき 40% 以上の高い PHA 収率を得ることができました。

Valine, Leucine および Isoleucine の 3 種類の分岐鎖アミノ酸 (BCAA) が特に PHA に代謝されやすいことがわかりました。脱アミノ基の後、4 または 5 の適当な炭素鎖の骨格のみが残り *W. eutropha* が PHA を生合成するために少ない代謝経路をとったためであると考えられます。Phenylalanine および Tyrosine は構造式にベンゼン環をもつ芳香族アミノ酸 (AAA) ですが、高収率で代謝されたことを確認しました。各アミノ酸の構造式は以下に示したとおりです。

PHA の収率の比較的高かったアミノ酸を用いて、乾燥菌体重量と蓄積された PHA の重量を比較行いました。Fig. 1 にその結果を示します。これらの中で Tyrosine が最も乾燥菌体重量は高く、蓄積する PHA の重量も高くなりました。したがって高



**Fig. 2** <sup>1</sup>H NMR of P (3 HB-co-3 HV) from amino acid

収量の PHA を得るためにはアミノ酸の中で Tyrosine が最も効率がよいことがわかりました。

また、得られたポリマーはポリヒドロキシブチレート (PHB) とポリヒドロキシブチレート/バリレート (PHBV) の 2 種類であることがわかりました。ほとんどのアミノ酸からは PHB が得られたのですが、Isoleucine, Histidine, Valine の三種類のアミノ酸を炭素源として用いると PHBV が合成されることがわかりました (Fig. 2)。

#### 4. 学会発表

会場の展示スペースは今までの会場と比較すると小さかったのですが、やはり全て英語表記でした。外国の方は少なくほとんどが日本人でした。しかし、国際学会なので英語での受け答えが必須です。私も日本人の方に英語で質問され、英語で答えることになりました。覚えているはずの英単語がとっさの場面では出てこず、日本語を交えてプレゼンするのが必死でした。いい勉強になり、英語の重要性を改めて感じずにはいられない印象に残る一日となりました。英語は大事です。

#### 5. おわりに

最後になりましたが、今回発表の機会を与えてく

ださいました中沖隆彦教授，日頃丁寧親切にご指導  
ご助言いただきます本研究室の先輩方々および林研

究室の皆様，特に辻本敬助教にこの場をお借りして  
感謝申し上げます．

## 第 46 回セラミックス基礎科学討論会

康原 昌豪

Masahide YASUHARA

物質化学専攻修士課程 2007 年度修了

### 1. はじめに

2008 年 1 月 10 日 (木) から 11 日 (金) に名古屋国際会議場で開催された第 46 回セラミックス基礎科学討論会に参加しました。私は「炭化物セラミックスの原子拡散におけるパルス通電効果」というテーマで口頭発表を行いました。以下に、私が発表した研究について紹介させていただきます。

### 2. 緒言

パルス通電焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) 法は、試料粉末が充填された黒鉛型へのパルス通電により急速昇温が可能なプロセスで、従来法 (HP, HIP) よりも比較的低温・短時間で緻密な焼結体を作製することができる。この要因として、パルス通電による原子拡散の促進が考えられているが、SPS におけるパルス通電が焼結や拡散機構に与える影響については十分に議論されていない。

近年、SPS において Mo-Si 間の原子拡散におけるパルス通電効果が調べられた。その結果、パルス通電によって金属間化合物の生成層の形成が促進されるが、電流の方向は生成層の層厚に影響を与えないことが報告されている。これらは、エレクトロマイグレーションによる、金属や金属間化合物中の欠陥濃度やその移動度の増加によって、原子拡散が促進されたと考察されている<sup>[1]</sup>。しかし、これらの研究は、比較的低融点で原子拡散の起こりやすい金属結合を有した物質を対象にしたものであり、共有結合性を有する炭化物セラミックス等の高融点物質ではほとんど報告例がない。そこで本研究では、SPS

を用いて直接通電系及び非通電系において Me-C 拡散対 (Me: Nb, Zr) の熱処理を行いそれぞれ形成された炭化物の生成層を観察及び比較することでパルス通電が炭化物セラミックスの原子拡散に与える影響を検討した。

### 3. 実験方法

Nb (純度: 99.9%, ニラコ製, 厚さ: 0.1 mm), Zr (純度: 99.2%, ニラコ製, 厚さ: 0.1 mm) 及び C (純度: 99% up, SGL CARBON 製: R 8710, 厚さ: 1 mm) を試料寸法 (縦×横) が 10×10 mm になるように切削した。切削後, 2000 番の SiC 耐水研磨紙にて上下面を研磨し, C/Me/C の順に積み重ねて Me-C 拡散対とした。この拡散対を SPS 装置 (SPS-1050, SPS シンテックス製) にて熱処理した。熱処理条件は, 保持温度 1673-1973 K, 保持時間 180-1800 sec, 印加圧力 10 MPa, 昇温速度 100 K/min, 真空度 5 Pa 以下とした。炭化物セラミックスの原子拡散におけるパルス通電効果を調べるために, 図 1 (a) に示した直接通電系及び図 1 (b) に示した非通電系の 2 種類の方法で熱処理を行った。直接通電系では,

試料に直接パルス通電するために黒鉛型を用いずに熱処理を行い, 非通電系では試料にパルス通電されないように試料の上下に絶縁体 (SiC+B+C) を設置し, 黒鉛型を用いて熱処理を行った。温度測定は単色放射温度計を用いて試料表面にて行った。熱処理後の試料は, 生成層を観察するためにエポキシ樹脂で固定し, 80-3000 番の SiC 耐水研磨紙にて研磨後, 1 μm のダイヤモンドスラリーにて鏡面研磨

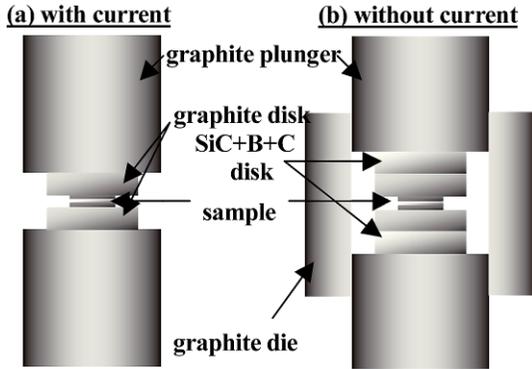


Fig. 1 Scheme of SPS apparatus, (a) with current and (b) without current

を行った。研磨後の生成層は、X線回折測定 (XRD: RINT-2500, リガク製) 及びエネルギー分散型 X線分光分析 (EDS) により相同定を行い、走査型電子顕微鏡 (JSM-5410, JEOL 製) の後方散乱電子像 (BEI) から生成層の層厚を測定した。

#### 4. 結果及び考察

熱処理後に Me-C 間で形成された生成層を BEI にて観察した結果、パルス通電の有無にかかわらず Nb-C 系では 2 層、Zr-C 系では 1 層の生成層が確認された。XRD による相同定の結果より、直接通電系及び非通電系の熱処理後の生成層は、Nb-C 系では Nb<sub>2</sub>C 及び NbC、Zr-C 系では ZrC であった。それぞれの拡散対において、相図に対応した炭化物の形成が確認された。

図 2, 図 3 に保持時間 ( $t$ ) に対する生成層の層厚の 2 乗 ( $x^2$ ) のプロットを示す。式 1 を用いて、このプロットの傾きより生成層の成長速度定数 ( $k$ ) を算出した。

$$x^2 = kt \quad (1)$$

Nb-C 系及び Zr-C 系の両方で観察された全ての生成層において、保持温度及び保持時間の増加に伴う層厚の増加が観察されたが、直接通電系において非通電系よりも大きな生成層の増加が観察された。

次に、炭化物層の成長速度の見掛けの活性化エネルギー ( $E_a$ ) を算出した。図 4 に式 1 から算出した

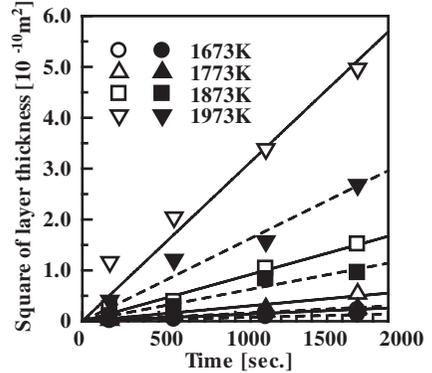


Fig. 2 Product layer thickness of NbC vs. holding time for Nb-C diffusion couples annealed at various temperatures with current (open dot) and without current (close dot)

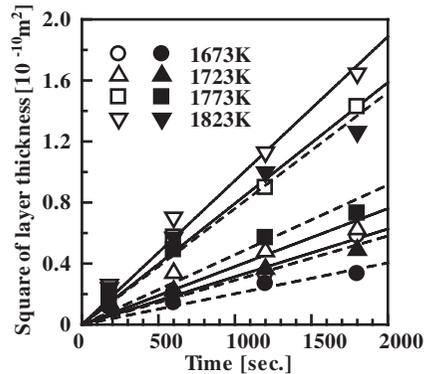


Fig. 3 Product layer thickness of ZrC vs. holding time for Zr-C diffusion couples annealed at various temperatures with current (open dot) and without current (close dot)

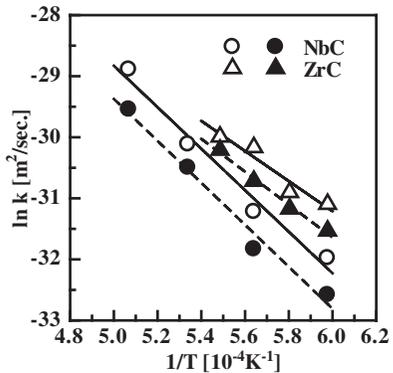


Fig. 4 Temperature dependence of NbC and ZrC growth rate constant, for samples annealed by SPS with current (open dot) and without current (close dot)

$k$  と絶対温度 ( $T$ ) のアレニウスプロットを示す。式 2 より, このプロットの傾きから  $E_a$  を算出した。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

ここで,  $A$  は定数,  $R$  は気体定数である。  $E_a$  は, NbC において直接通電系で  $282 \pm 3$  kJ/mol, 非通電系で  $285 \pm 3$  kJ/mol であり, 顕著な違いは見られなかった。 ZrC においては, 直接通電系で  $205 \pm 7$  kJ/mol, 非通電系で  $224 \pm 1$  kJ/mol であり, 通電による  $E_a$  の低下が報告された系<sup>[2]</sup>と比較すると, わずかではあるが, パルス通電による  $E_a$  の低下が見られた。

パルス通電の方向が原子拡散に与える影響を検討するため, 拡散対の C/Me 及び Me/C 界面における生成層の層厚を比較した結果, Nb-C 系, Zr-C 系の

両者でこれらの層厚に顕著な違いは見られず, パルス通電の方向による影響は見られなかった。

以上の結果は, Mo-Si 拡散対における Anselmi-Tambrini らの結果や Ni-Ti 拡散対における Gray らの結果<sup>[2]</sup>に対応しており, 高融点物質である Nb-C 及び Zr-C 拡散対において, 高温領域においてもパルス通電によって金属及び生成層中の欠陥濃度や移動度が増加し, 原子拡散を促進したことが示唆された。

#### 参考文献

- [1] U. Anselmi-Tamburini et al., Mater. Sci. Eng A., 407, 24-30 (2005)
- [2] J. E. Garay et al., Acta Mater., 51, 4487, (2003)

## 第 80 回知識ベースシステム研究会に参加して

瀬戸 秀隆

Hidetaka SETO

電子情報学専攻修士課程 2年

### 1 はじめに

私は、2008年1月15日(火)~16日(水)に日本電信電話(株)NTT武蔵野研究開発センターで開催された、人工知能学会による第80回知識ベースシステム研究会(SGI-KBS)に参加しました。この研究会で私は「時間情報に基づいた政治ブログ群のトピック分析」というタイトルで研究発表を行いました。ここでは、研究内容と研究会発表の感想を述べます。

### 2 発表内容

#### 2.1 研究の目的

近年、Web上で閲覧できる日誌の一種であるブログが普及しています。ブログにはコメント、トラックバック、ブログロールといった、ブログ独自のコミュニケーション機能があります。そういった機能を用いることで、ブロガーは1つの話題に対しさまざまな議論を行うことができます。

特に米国では、大統領選挙前、911テロ、イラク派兵がブログ上で活発に議論されており、ブログが世論形成に果たす役割が注目されています。また日本では、ブログによる選挙活動を解禁されるか否かが議論されており、同じくブログが注目を集めています。したがって、政治ブログの分析は重要な研究課題と言えます。

ところで、政治物理学の分野において近年、複雑ネットワークが注目の研究が注目を集めています。その中で Leicht らは、文献引用(例えば論文引用、特許引用、裁判判例引用)ネットワークを分析

する手法を提案しました。その手法とは、与えられた文献引用ネットワークを、引用された時間における類似性に基づいてグループ分割するものです。実際、Leicht らは、この手法によって米国最高裁判所の判例をグループ分割し、どの時期から判例の主流(言い方を変えれば裁判判例の流行)が変わっているかを抽出することに成功しています。

そこで、私達は政治ブログを効率よく収集し、そのブログのコメントの発生時間とトラックバックの発生時間を文献引用と見なして、ブログエントリー(記事)のグループ分割を行いました。そして、政治ブログの話題・流行の移り変わりの抽出を試みてみました。

#### 2.2 結果

コメント発生時間情報に基づいた政治ブログエントリー群のグループ分割を図1に示します。

図1において、4月初旬から7月中旬までの期

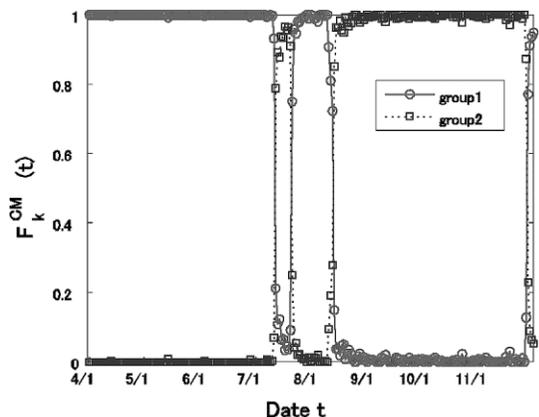


図1 各グループのピークの変化(2分割)

間、7月中旬から8月中旬までの期間、および、8月中旬から11月下旬までの期間という3期間が抽出されたことが観察されます。これらは、参議院選挙関連機関とその前後が抽出できていると考えることができます。

ここで紹介できなかった詳しいことについては、資料<sup>[1]</sup>を参照にしてください。

### 3 会場の様子

#### 3.1 会場

学会の会場となったのは、東京都武蔵野市にあるNTT 武蔵野研究開発センターという大きな研究所です。発表の会場となる建物はその1つで、前面のガラス窓が非常に印象的な綺麗な建物です。周りには閑静な住宅街があり、その近くには市役所、温水プール、スポーツセンターといった設備もあり、非常に住み良い場所という印象を受けました。



写真1 NTT 武蔵野研究所外観

#### 3.2 発表の様子

研究会は計2日間、会場の人数は発表者含め、合計100人ほどで行われました。

私の発表は1日目の2番目です。そして、私は学外発表が初めてです。したがって、1日目は言わば緊張の一日でした。行きの新幹線内でも、発表直前



写真2 研究会会場

にもプレゼンの最終チェックを行いました。緊張が全く取れません。やがて、研究会が始まりました。私の一人前の発表者は同研究室の友人です。しかし残念ながら、彼の発表は私の耳にまったく入ってきません。私はプレゼンと睨めっこです。そして、しばらく経たないうちに順番がまわってきました。

発表は口頭発表20分、質疑応答10分といった学内の発表に比べると比較的長いものです。しかし、時間の感じ方は普段と違うもので、あっという間に終わってしまいました。木村昌弘先生には、良い発表だったと言って頂けましたが、自分の力不足と経験不足が実感でき、やや悔いが残る発表となりました。

そんな1日目でしたが、もちろん良いこともありました。それは、最後に形態素解析ソフトmecabの作者である工藤さんの招待講演があったことです。形態素解析の歴史と仕組みが良く分かる、非常にためになる講演でした。

2日目は、発表が終わり、緊張が取れたせいか、この日は落ち着いて他の人の発表を聞くことができました。帰りはちょっと寄り道して、東京見学も満喫できました。

#### 3.3 感想

先ほど私は、悔いが残る発表だったと書きまし

た。しかし、非常に嬉しかったことがあります。それは「質問をもらえたこと」です。中には質問を極端に嫌がる人もいますが、それは間違いです。質問をもらえないということは、こういうことなのです。

- 内容が全く理解されなかった。(つまり質問以前の問題)
- 誰も研究に関心を示してくれなかった。

これでは、研究した甲斐がありません。非常に寂しい限りです。

また、これは研究会の1週間後のことですが、さらに嬉しかったことがあります。それは質問してくださった方から、「データが興味深いので是非見せて欲しい」と言われたことです。自分の研究に対して興味を持ってくれる人がいることは、非常に嬉し

いことです。これを読んでいただいた方で、近々学会に行く機会がある学生は、他人に興味を持ってもらえる研究発表を心がけてみてはどうでしょうか。達成感も出ますし、何より今後の励みとなります。

#### 4 おわりに

最後に、今回の学会参加にあたり、木村昌弘准教授をはじめ、ご支援いただいた皆様に深く感謝します。

#### 参考文献

- [1] 瀬戸秀隆, 木村昌弘, 斉藤和巳: 時間情報に基づいた政治ブログ群のトピック分析, 人工知能学会研究会資料 (SGI-KBS-A 703), pp. 7-12 (2008)

## 知識ベースシステム研究会に参加して

山 川 一 正

Kazumasa YAMAKAWA

電子情報学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

私は、2008年1月15日から16日にNTT武蔵野研究開発センターで開催された人工知能学会知識ベースシステム研究会に参加しました。この研究会で「社会ネットワーク上の情報拡散における強影響ノード群のコミュニティ分析」という題目で口頭発表を行いました。

### 2. 発表内容

#### 2.1 研究の背景と目的

様々な情報が社会ネットワーク上を所謂「口コミ」という形で、あるノードから別のノードにリンクを通して伝搬しうるので、社会ネットワーク上の情報拡散において影響力が強いノードを見つけることは社会学や「バイラルマーケティング」の観点から重要な研究課題となっています。実際、社会ネットワーク上の情報拡散の確率モデルとして広く用いられる independent cascade (IC) モデルに基づいて、影響最大化問題と呼ばれる組み合わせ問題が研究されています。ここに、サイズ  $k$  の影響最大化問題とは、与えられた整数  $k$  に対して、情報の最大期待拡散を実現する  $k$  個のノードからなる初期アクティブノードを抽出する問題です。IC モデルに基づく影響最大化問題に関して、貪欲アルゴリズムが高性能であることが報告されていますが、より高品質な近似解を効率的に求める手法の確立が望まれています。

本研究では、より高品質な近似解を求めるための効率的な手法の構築を目指し、ネットワークの構造

的特徴と貪欲解との関係を調べました。また、ネットワークの構造的特徴として、ネットワーク内の密結合するノード集合列である SR コミュニティ構造に焦点を当てました。

#### 2.2 提案法

本研究では、IC モデルに基づく影響最大化問題の貪欲解を SR コミュニティ構造の観点から分析しました。サイズ  $k$  の影響最大化問題に対して、貪欲解を被覆する SR コミュニティの最小列を抽出し、貪欲解の各ノードから影響を受けるノード集合と、そのノードに対応する SR コミュニティとの類似性を調べました。そして、この分析法に基づいて、貪欲解と SR コミュニティ構造との関係の強さを定量化しました。SR コミュニティ構造の比較対象として Newman と Leicht の手法によるコミュニティ構造を用いました。整数  $k$  が与えられたとき、Newman と Leicht の手法は、多項分布混合確率モデルにしたがって、ネットワークのノード集合を  $k$  個のコミュニティに分割します。

#### 2.3 実験結果と結論

大規模な社会ネットワークを用いた実験結果を報告します。ある種の情報は、トラックバックを通してあるブログ著者から別のブログ著者へと伝搬しうると考えられるので、ブログのトラックバックネットワークを用いた実験を行いました。本ネットワークは 12,047 ノード、39,960 リンクの無向グラフです。

図 1 はブログデータセットにおける貪欲解の SR

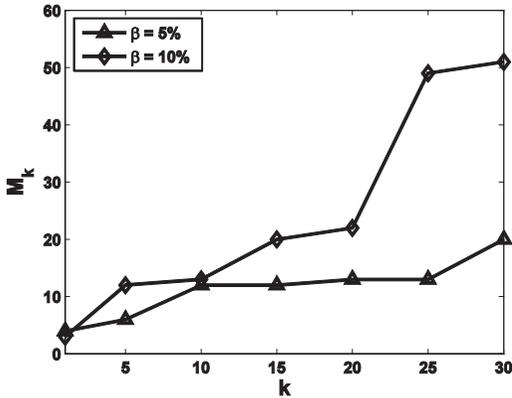


図1 ブログデータセットにおける貪欲解のSR被覆数

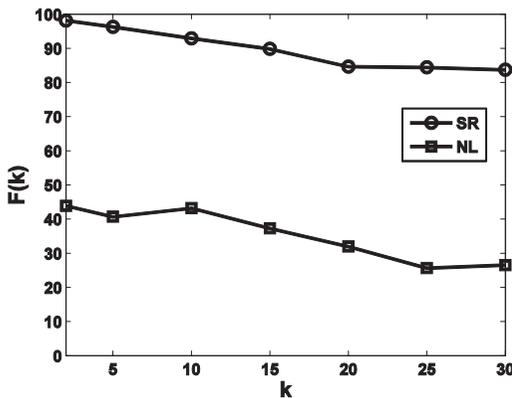


図2 ブログデータセットにおける貪欲解との関係の強さ ( $\beta=5\%$ )

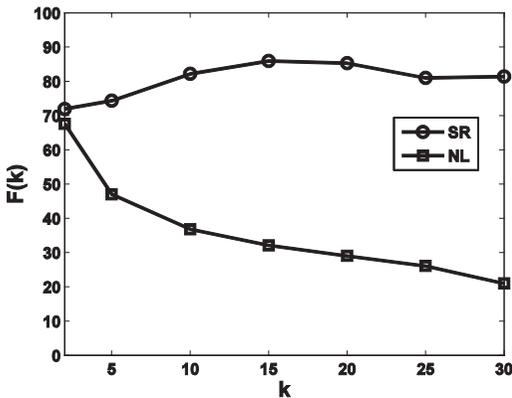


図3 ブログデータセットにおける貪欲解との関係の強さ ( $\beta=10\%$ )

被覆数と  $k$  を示しています。ほぼすべての  $k$  に対して、伝搬確率  $\beta$  が大きいほど、貪欲解のSR被覆数が大きくなっていることがわかりました。

図2と図3は貪欲解との関係の強さを示しています。ここに  $k$  は  $2 \leq k \leq 30$  です。これらの図において、丸印は貪欲解とSRコミュニティ構造との関係の強さを表し、四角印は貪欲解とNewmanとLeichtの手法によるコミュニティ構造との関係の強さを表しています。これらの結果からICモデルにおいて、伝搬確率  $\beta$  が小さいとき、SRコミュニティ構造の方がNewmanとLeichtの手法によるコミュニティ構造よりも貪欲解と強く関係していることがわかりました。

### 3. 発表について

発表は、口頭発表が20分、質疑応答が10分でした。北は北海道、南は沖縄までの大学や企業の方々が100人近く参加されていました。私にとって、この研究会が初めての学外での発表であり、さらに1番はじめの発表だったので、とても緊張しました。質疑応答では、専門化の方々から多くの質問やご意見を頂きました。また、他の方の発表も聴くことができ、非常に有意義な時間を過ごせました。

### 4. おわりに

今回の学会発表は、私にとって本当にいい経験になりました。学外で自分の研究を発表することに最初は不安を感じていましたが、与えられた時間の中で1年間研究してきたことを多くの人達の前で発表できたことが大きな自信になりました。また、発表が終わった後に、多くの方々から質問やアドバイスをいただき、たいへん勉強になりました。

最後になりましたが、今回の発表にあたり、指導教員の木村昌弘准教授をはじめ、静岡県立大学の斉藤和巳教授、大阪大学の元田浩名誉教授に深く感謝いたします。

## 初めて生体触媒学会に参加して

高山 允利

Nobutoshi TAKAYAMA

物質化学科 2007 年度卒業

### 1. はじめに

私は 2008 年 1 月 24 日、25 日に鳥取県民文化会館で開催された第 11 回生体触媒化学シンポジウムに参加しました。タイトルは、「ヨシによる生体触媒の固定と有用物質変換」で、英語による 1 分間のショートトークとポスター発表を行いました。ここでは、私が発表した研究内容および学会発表の感想などを述べてさせていただきます。

### 2. 研究内容

#### 研究背景

近年、環境に優しい化学としてグリーンケミストリーの観点から、環境負荷の低い有機合成反応により、天然物や医薬品、農薬などを製造することが重要視されている。そして、医薬品、農薬の合成において、光学活性体のうちどちらか一方を優先的に合成することが重要である。

そこで、生体触媒を用いた有機合成反応が、化学法と比較して、高い立体選択性が得やすく、グリーンケミストリーの観点からも期待されている。

菌体を生体触媒として利用した例としては、医薬品用のアミノ酸合成や酒、ワインなどのアルコール発酵を利用した飲料の醸造またはチーズ、ヨーグルト、納豆などの発酵食品の製造などがある。

また、酵素を生体触媒として利用した例としては医薬品中間体の合成や、油脂の改変（安い油をカカオバターに変える）や糖の変換（グルコースから果糖へ変える）などが知られている。

生体触媒を有機合成反応に用いる利点として、

1) 常温・常温などの温和な条件下で反応が可能である。2) 基質に対する高い立体選択性を持つ。といった特徴がある。しかし、欠点として 1) 基質濃度に限界がある。2) 酵素が有機溶媒中で不安定。といった課題がある。

#### 研究目的

生体触媒の欠点を改善する方法として、酵素固定化する方法がある。生体触媒の「固定化」とは、生体触媒を溶媒に不溶な担体に物理的または化学的な力で結合させ、または担体の空間に閉じ込めて溶出しないようにすることである。

固定化することで、多くの場合、生体触媒が安定化する。また、ろ過などの単純な作業により容易に回収でき、連続的に繰り返し酵素触媒を反応に使用することができる。

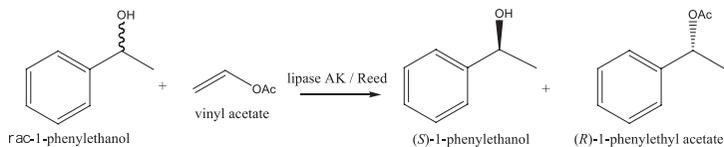
この固定化酵素は、研究、医療、分析、産業分野などで広く利用されている。

私は、固定化酵素の作製にあたり、樹脂などの石油由来の担持体の代わりになるものとして、植物である琵琶湖のヨシを用いることにした。

琵琶湖ではヨシによって水質浄化や野鳥の生息地の提供がなされているがヨシの適切な生育には、毎年の刈り取りが必要である。

そして、ヨシはすだれや燃料に利用されるが、現在用途が少ないために刈り取られないヨシが放置されていることが問題となっている。

またヨシは、イネ科の抽出植物で導管などの維管束が発達しているため、水を吸いやすい特徴などもつ。



反応式. 固定化 lipase AK による 1-phenylethanol の速度論的光学分割

そこで、本研究では、酵素の固定化材としてヨシを使用し、ラセミ体アルコールの速度論的光学分割を検討した。

この反応は、ラセミ体アルコールを分離する反応で、医薬品などの原料で重要な光学活性アルコールの生産に利用されている（反応式）。

### 3. 実験結果と考察

酵素としてリパーゼ AK をヨシに固定化し、1-フェニルエタノールの速度論的光学分割を行ったところ、非修飾（固定化していない）の場合と比較して、高い反応率を得た（図1）。

次に固定化触媒を用いて、繰り返し反応をおこな

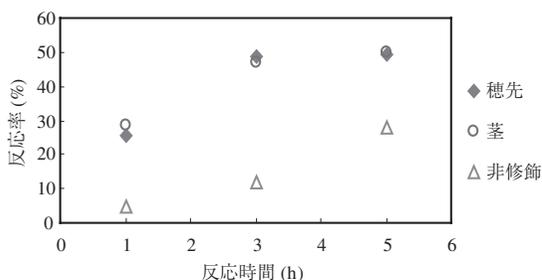


図1 フェニルエタノールの速度論的光学分割

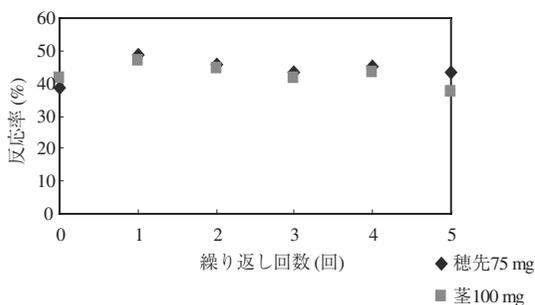


図2 固定化材を用いた繰り返し反応

った。（繰り返し反応では、固定化触媒を再利用することが可能か検討している。）その結果、3 h 反応を5回繰り返し行っても、反応率40%以上を維持していた（図2）。

このことから、リパーゼが失活しておらず、酵素活性を維持できていたと考えられる。また、アシル化体のエナンチオマー過剰率が>99 (%)であったことから酵素の立体選択性も維持できていると考えられる。

### 4. 結論

今回の研究で、ヨシが固定化材として十分使用できることが判明した。また、ヨシは天然の植物であるため、固定化触媒を廃棄処理しても大気中の二酸化炭素量が増えないカーボンニュートラルである環境に優しい材料でもある。

### 5. 学会での感想

今回は、はじめて学会という貴重な経験をさせていただきました。1日目の午前中、英語のショートトークがあり、1分間で自分の研究内容の概要を発表しました。発表では、発音やイントネーション



に注意しました。はじめての経験でもあり、かなり緊張しましたが、頑張れたと思います。

午後からはポスター発表を行いました。ここでは、ポスターの前で聴きに來られた企業の方や他大学の先生、学生の方に研究内容を説明しました。そして、その研究内容について質疑応答を行いました。質問に対してうまく答えることができたと思います。また、研究内容について貴重なアドバイスも頂くことができました。

掲載写真は、私がポスター発表している様子です。今回の学会発表の経験を、社会人になって生かせるよう頑張りたいと思います。

## 6. 謝辞

最後になりましたが、本研究において、ヨシを御提供戴きましたヨシ博物館の西川 嘉廣博士に深謝いたします。

また、今回の学会発表にあたり貴重な機会を頂き、本研究において、さまざまな助言を頂きました京大化研の中村 薫先生、東京工大生命理工の松田知子先生に深謝いたします。

そして、多くのご指導・ご教示を賜りました原田忠夫教授をはじめ、原田研究室の皆様、また撮影面でご協力下さいました後藤研究室の皆様に深謝いたします。

## 生体化学触媒化学シンポジウム in 鳥取にて

久保田 有喜

Yuki KUBOTA

物質化学専攻修士課程 2年

### 1. 始めに

2008年1月24日から25日の二日間、鳥取県民会館で開催された第11回生体触媒化学シンポジウムに参加し、ポスター発表および英語でのショートプレゼンテーションを行いました。発表題目は、「超臨界二酸化炭素中でのケトンの不斉還元」です。今回、この学会への参加は、二度目であり前回より準備もしっかりして発表に臨めたと思います。ここでは、発表した研究概要および学会で考えたことを報告いたします。

### 2. 研究概要

はじめに、生体触媒および超臨界二酸化炭素について簡単に紹介します。

#### 生体触媒について

生体触媒は、おもに生物の体内で働いている酵素や食品に使用されるパン酵母・麴などの菌体のことで、近年は、バイオエタノールの製造など広い分野で利用されています。また、生体触媒の範囲としては、生物の体内から取り出した酵素から酵母や乳酸菌などの菌体が含まれます。そして、生体触媒は、温和な条件下で反応を進行し、高い立体選択性や基質選択性を有することなどから有機合成の分野で環境にやさしい触媒としても利用が進んでいます。

#### 超臨界二酸化炭素 (scCO<sub>2</sub>) について

超臨界二酸化炭素は、近年環境負荷の低い溶媒として注目されています。

この溶媒は、臨界点 (7.4 MPa, 31°C) を超えた状態の超臨界流体と呼ばれる二酸化炭素のことを示しています。

実際の利用例としては、コーヒーのカフェイン抽出や香料成分の抽出などがあります。

また、特徴として 1) 不燃性かつ無毒であり安全性が高い、2) 二酸化炭素は、地球上に大量に存在するため、枯渇資源ではなく容易に入手でき安価である、3) 溶媒としての性質を温度や圧力の変更により容易に制御可能なことが挙げられます。

#### 研究目的

本研究は、先に紹介した生体触媒と scCO<sub>2</sub> を組み合わせて、生体触媒を用いた有機合成反応において課題とされている大量の有機溶媒使用の問題を解決することを目指しています。これまで、scCO<sub>2</sub> 中で、アルコール脱水素酵素を用いる反応は、チチカビと呼ばれる菌体にこの酵素が含まれておりこの休止菌体を利用した反応<sup>1)</sup>が以前に報告されています。

また、この反応では医薬品などの中間体原料として重要な光学活性アルコールを得ることが可能です。

しかし、上記の報告以外にアルコール脱水素酵素を scCO<sub>2</sub> 中で使用する試みは、ほとんど行われていません。そこで今回、チチカビ (IFO 5767) のアセトン乾燥菌体 (APG 5) を用いて図 1 に示す反応を、scCO<sub>2</sub> 中および有機溶媒中で行いました。その結果を図 2 に示します。

この結果から、APG 5 及び補酵素 NADH を用い

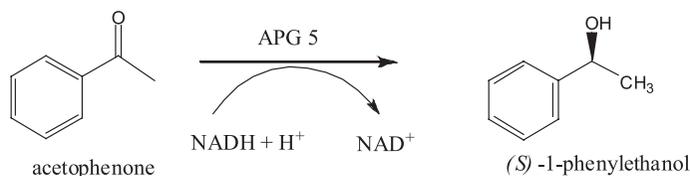


図1 APG 5 によるアセトフェノンの不斉還元反応

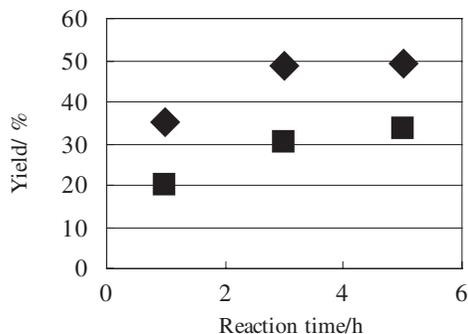


図2 APG 5 によるアセトフェノンの不斉還元反応

(生成物の e.e. (エナンチオマー過剰率) >99%)  
反応条件

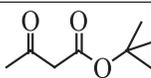
◇scCO<sub>2</sub>/緩衝溶液, 8 MPa, 35°C

■hexane/緩衝溶液, 130 rpm, 35°C

補酵素 NADH 0.089 mmol, APG 5 20 mg,

基質 0.041 mmol

表1 APG 5 によるアセトフェノンの不斉還元反応  
(還元剤として 2-propanol を使用し NADH を再生)

| 基質   | 収率 (%) | e.e. (%) |
|--|--------|----------|
| a)  | 51     | >99 (S)  |
| b)  | 62     | >99 (S)  |

反応条件

8 MPa scCO<sub>2</sub>, 35°C, 5 h

NAD<sup>+</sup> 0.013 mmol, APG 5 40 mg

基質 <sup>a)</sup>0.041 mmol, <sup>b)</sup>0.060 mmol

て反応を行った場合, scCO<sub>2</sub>/緩衝溶液中で, hexane/緩衝溶液中よりも, 反応が速く進行したことが分かります。しかし, この反応では, 高価な補酵素 NADH を大量に使用する必要がありました。

そこで, scCO<sub>2</sub> 中で, 補酵素 NADH の再生を行うことで, APG 5 および触媒量の補酵素 NAD<sup>+</sup> を用い, 大量のケトンの不斉還元で光学活性アルコールを得ることに成功しました。

今回の研究結果から scCO<sub>2</sub> 中でのアルコール脱水素酵素によるケトンの不斉還元反応は, 可能ではないかと考えています。

### 3. 発表について

今回, 一日目に私の研究発表を行いました。英語のショートプレゼンテーションは, 一分ほど研究概要を紹介するものです。こちらは, 午前中に無事に終わり, ポスター発表については, 午後から2時間ほど発表を行いました。開始時間になり, 企業の方が来られたので研究内容の説明などを行いました。

その後も他大学の先生や学生などが来られ説明や質疑などを行いました。前回もそうでしたが, 結構多くの方が発表を聞きに来て下さり, 休む間もなく, 気がつけば発表時間が終了していました。その後もしばらくは, 発表をされていた方が多かったこともあり, 他大学や企業の方の発表を見て回りました。ここでは, 自分の行っている研究内容に関してのよい助言を頂くことや他大学の方と研究内容に関して情報交換などを行うことができました)

今回の発表に関する自己評価の方ですが, 前回の経験を生かし説明なども分かりやすくてきたのではないかと考えています。また, 前回参加したときよりも他大学の先生や学生方などと意見交換などを多くできたと思います。

#### 4. 講演を聞いて

発表が終わった後、招待講演がおこなわれていたのでそちらを聞きにいきました。講演では、いろいろと興味深い研究内容の報告が行われており非常によい刺激になりました。

また、一日目の講演終了後、懇親会が開催されていたので、そちらに参加しました。その際、前回の学会でお会いした方と再会し、話をうかがい、また他大学の先生や学生、企業の方など新たにいろいろな方と交流することができました。

余談ですが、今回開催地が鳥取ということもあり、料理にゆでがにが用意されていたのですがさすがに人気も高くあつという間になくなっていました。

その後は、ホテルに戻りすぐに寝ました。

学会の二日目は、前日に引き続き企業の方と外国の方などによる講演が行われました。

外国の方の発表については、言語が英語という事もあり内容が聞き取れないことが多かったのですが、人によっては、研究内容が近かったこともあり非常に聞き取りやすく大まかな内容について理解できる場合もありました。

#### 5. まとめ

今回の学会での発表は、二度目であり前回よりもうまく行くことができたと考えています。

また、今回の学会では、前回よりも積極的に他の方と交流や研究内容に関し意見交換を行うことができたので、今後へ向けて非常に有益な経験となりました。

最後に今回学会で気がついたことに少し書いておきます。それは、英語の講演を聞いていて感じたのですが、外国の方が英語で話される場合に内容が聞き取れない場合には、おもに二通りあるのではないかと思います。

一つ目は、単純に自分の英語読解力などのレベルが英語を聞き取る依然に十分でない場合です。

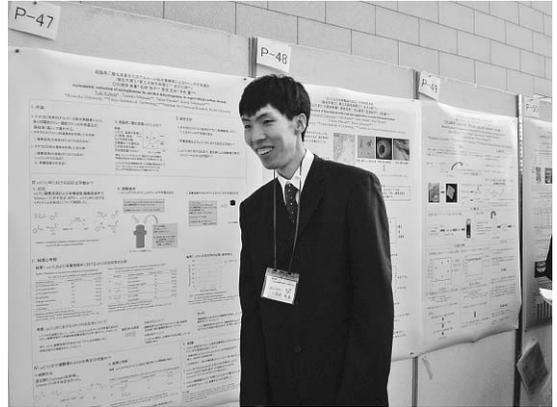


写真 ポスター発表中の様子

二つ目は、外国の方の話されているスピードが速すぎるため聞き取ることができない場合です。

英語の講演を聞いて思ったことは、原因が一つ目にある場合については、英語の論文や本を読むなどで個人の英語のレベルをあげれば何とかなる可能性が高いと思います。

ただ、原因が二つ目にある場合については、人によっては、通常私たちが話す英語の早さの二倍近くの早さで話されることもあるので、内容を把握するのは、難しいと思われます。その場合には、相手の方にゆっくり話すようお願いしてみるなどの方がよいのかもしれませんが、対策としては、テレビのニュースや映画の副音声などを利用して外国の方の英語の発音に慣れることなどがあると思います。

ただ、今後学会に参加をされる方へのアドバイスとして、外国の方でも聞き取りやすく非常に分かりやすい内容を英語で発表をされている場合もあるので、こうした英語での講演を聞く機会があれば聞いてみるのもよいと思います。

また、学会は、非常に多くの方と交流ができるよい機会であると思うので、学部生の方もチャンスがあれば参加することをお勧めします。

#### 6. 謝意

最後に今回の学会発表にあたり、日頃、協力指導していただいている原田忠夫教授ならびに研究室の

方々に深く感謝します。

また、本研究に行うにあたり、いろいろと多大な協力して頂いている京大学化学研究所の中村薫先生、東工大大学院生命理工学研究科の松田知子先生に深く感謝します。今後ともお世話になると思いますがこの場を借りてよろしく願いいたします。

#### 参考文献

- 1) Tomoko Matsuda, Tadao Harada and Kaoru Nakamura  
Chem. Commun, 2000, 1367–1368.
- 2) Kaoru Nakamura and Tomoko Matsuda, J. Org. Chem,  
1998, 63, 8957–8964.
- 3) Kaoru Nakamura, Yuko Inoue, Tomoko Matsuda and  
Ibuki Misawa, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1999, 2397–  
2402.

## 日本セラミックス協会 2008 年年会に参加して

金田 有理

Yuri KANEDA

物質化学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

今回、2008年3月20日から3月22日にかけて長岡技術科学大学にて開催された日本セラミックス協会 2008 年年会に参加し、「SPS法を用いた  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  複合材料の作製」という題目で口頭発表を行いました。

ここでは発表や学会に参加して感じた事について述べたいと思います。

### 2. 発表内容

#### 2.1 研究背景

二ホウ化ハフニウム ( $\text{HfB}_2$ ) は高融点・耐酸化性・耐熱衝撃性などに優れており、航空宇宙分野において外壁材としての応用が期待されています。このような材料は、大気圏突入時および高速移動時に生じる空気の摩擦やそれに起因する高温などにさらされるため、さらなる特性の向上が求められています。そこで、第二成分として炭化珪素 ( $\text{SiC}$ ) を複合化する研究が試みられており、 $\text{HfB}_2$  の耐酸化性や強度が向上するという報告がなされています。しかし、 $\text{HfB}_2$  と  $\text{SiC}$  は共に難焼結性物質であるため、緻密体を作製するためには助剤の添加や高温・高圧・長時間の熱処理が必要とされています。これらの熱処理は粒の粗大化や高温での機械的特性が低下すると報告されています。しかしながら本研究室では、MA (Mechanical Alloying) - SPS (Spark Plasma Sintering) 法による積層無秩序構造を有する  $\text{SiC}$  粉末の焼結を行っており、従来法よりも低温・低圧および助剤無添加での  $\text{SiC}$  緻密体の作製に成功して

います。そこで本研究では、MA-SiC 粉末を用いて  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  複合材料の作製を行い、MA-SiC 粉末が複合材料の焼結へ与える影響について検討しました。

#### 2.2 実験方法

Ar 雰囲気中にて Si 粉末と C 粉末および  $\text{Si}_3\text{N}_4$  製ボールを  $\text{Si}_3\text{N}_4$  製容器内へ封入し、遊星型ボールミル (P-5, フリッチュ製) を用いて MA 処理を行いました。得られた  $\text{SiC}$  粉末 (MA-SiC) と  $\text{HfB}_2$  粉末の体積比が  $\text{HfB}_2 : \text{SiC} = 80 : 20 \text{ vol}$  となるよう秤量し、ロータリーボールミルにて混合を行いました。この混合粉末を SPS 装置 (Dr. sinter : SPS-1050, SPS Syntex 製) にて焼結を行いました。また、参考試料として市販  $\text{SiC}$  粉末についても同様に複合化および焼結を行いました。評価は密度測定、X 線回折測定、走査型電子顕微鏡観察を行いました。

#### 2.3 各粉末の熱処理時の変位挙動

図 1 に各粉末の熱処理時の変位挙動を示します。Displacement において正の方向への変化は膨張を示し、負の方向への変化は収縮を示しています。 $\text{HfB}_2$  粉末のみの熱処理を行いますと、 $1600^\circ\text{C}$  付近より緩やかな収縮が観測されたのに対し、市販  $\text{SiC}$  と  $\text{HfB}_2$  の混合粉末 ( $\text{HfB}_2/\text{SiC}$ ) および MA-SiC と  $\text{HfB}_2$  の混合粉末 ( $\text{HfB}_2/\text{MA-SiC}$ ) では  $1300^\circ\text{C}$  付近より収縮が観測され、 $\text{HfB}_2$  粉末よりも低温で収縮が開始していることが観測されました。また、 $\text{HfB}_2/\text{MA-SiC}$  は最も収縮量大きいことが観測されました。 $\text{HfB}_2$  焼結体の相対密度は 73% でしたが  $\text{HfB}_2/$

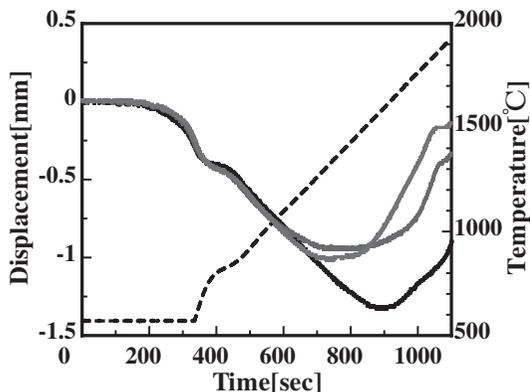


Fig. 1 Temperature and displacement profiles during SPS of  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  and  $\text{HfB}_2/\text{MA-SiC}$

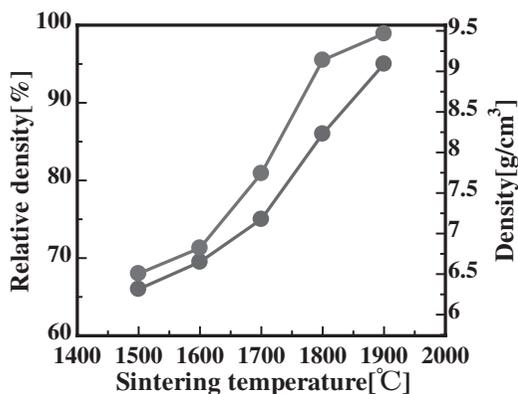


Fig. 2 The effect of sintering temperature on the relative density in the sintering of  $\text{HfB}_2/\text{MA-SiC}$  and  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$

$\text{SiC}$  焼結体は 96%,  $\text{HfB}_2/\text{MA-SiC}$  焼結体では 99% の緻密体が得られました。そこで、 $\text{MA-SiC}$  粉末が複合材料の焼結へ与える影響についてさらに詳しく検討するために、収縮が観測された 1500°C 付近より 100°C ずつ焼結体を作製し、試料の評価を行いました。

#### 2.4 各焼結体の密度測定および XRD 測定結果

図 2 に各熱処理温度における焼結体の密度測定結果を示します。各焼結体の密度は 1600°C までほぼ同程度の値を示しましたが、1700°C より熱処理温度の上昇とともに、 $\text{HfB}_2/\text{MA-SiC}$  焼結体の密度

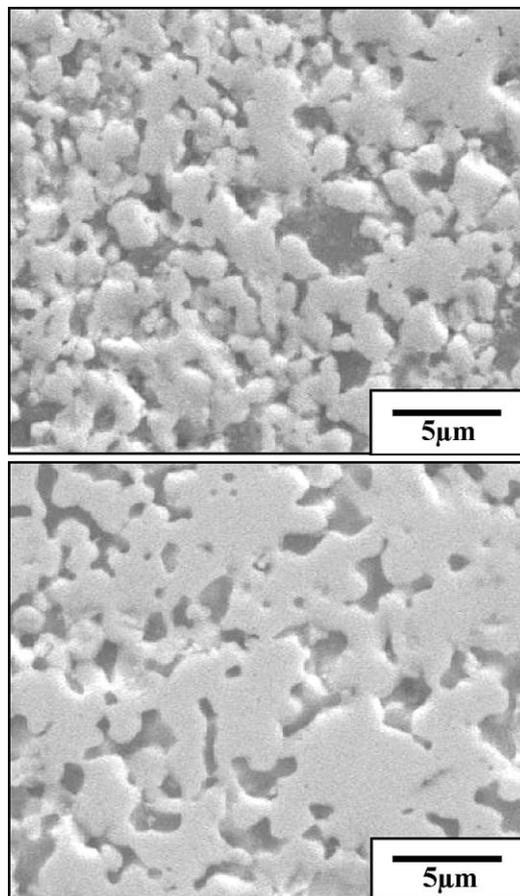


Fig. 3 SEM micrograph of  $\text{HfB}_2/\text{MA-SiC}$  and  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  sintered by SPS : polished section

が  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  焼結体よりも増加することが確認されました。

また焼結体 XRD 結果より、 $\text{HfB}_2/\text{MA-SiC}$  焼結体は熱処理温度の上昇とともに、ブロードしていた  $\text{MA-SiC}$  のピークがシャープになり、 $\beta\text{-SiC}$  に構造秩序化していることが確認されました。

#### 2.5 各焼結体の SEM 観察結果

図 3 に 1900°C にて作製した  $\text{HfB}_2/\text{MA-SiC}$  焼結体および  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  焼結体の SEM 観察結果を示します。 $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  焼結体では 5  $\mu\text{m}$  以上の  $\text{HfB}_2$  粒子が多数観察できたのに対し、 $\text{HfB}_2/\text{MA-SiC}$  焼結体では 5  $\mu\text{m}$  以下の  $\text{HfB}_2$  粒子が多数観察され、 $\text{HfB}_2/\text{SiC}$

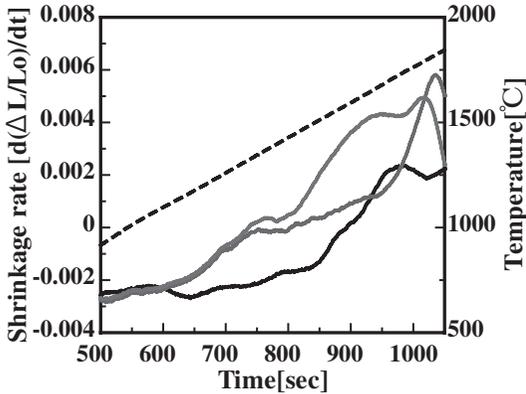


Fig. 4 Temperature and shrinkage rate profiles during SPS of  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  and  $\text{HfB}_2/\text{MA-SiC}$

焼結体よりも  $\text{HfB}_2$  の粒径が小さいことが確認されました。このことから、MA-SiC は  $\text{HfB}_2$  の粒成長を抑制することが示唆されました。

## 2.6 考察

図4に各粉末の熱処理時の収縮速度を示します。 $\text{HfB}_2$  粉末と SiC 粉末の複合化を行うと、SiC が  $\text{HfB}_2$  の表面酸化膜と反応することによって  $\text{HfB}_2$  の焼結が進行するという報告がなされています。図4より、SiC 粉末を用いた系において  $1300^\circ\text{C}$  付近より収縮が観測されたことから、この温度域にて  $\text{HfB}_2$  と SiC の反応が生じ焼結が進行したと考えています。また、MA-SiC 粉末を用いた系において  $1600^\circ\text{C}$  付近よりさらに収縮が観測されました。これは MA-SiC は市販 SiC に比べ流動性が高いため焼結が進行したと考えております。

## 3. まとめ

MA-SiC 粉末および市販 SiC 粉末を用いて  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  複合材料の作製を行いました。 $1900^\circ\text{C}$  にて作製した  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  焼結体の相対密度は 96% であったのに対し、 $\text{HfB}_2/\text{MA-SiC}$  焼結体は相対密度 99% の緻密体でした。焼結体 XRD 結果より熱処理温度の上昇にともない、積層無秩序構造から  $\beta\text{-SiC}$  に構造秩序化していることが確認されました。また SEM 観察結果より、 $\text{HfB}_2/\text{MA-SiC}$  焼結体は  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  焼結体よりも  $\text{HfB}_2$  の粒径が小さいことが確認され、MA-SiC 粉末は  $\text{HfB}_2$  の粒成長を抑制することが示唆されました。

MA-SiC の流動性が  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  複合材料の焼結を促進する可能性が示唆されました。

## 4. おわりに

初めての学会に準備の段階から戸惑うことも多々ありましたが非常に良い経験ができました。発表では多少緊張することもありましたが、今までの発表の中で最も良い発表ができたと思います。最終日ということもあり人数も少なかつたため、あまり質問されませんでした。質疑応答では詰まることなく答えることができました。今回の学会ではセラミックスの焼結や物性評価などについて多くの発表を聞くことができ、非常に勉強になりました。今後の研究で活かしたいと思います。

最後に、学会に参加するにあたり、多くのご支援を頂いた研究室指導員の大柳教授および研究室の方に、この場をお借りしてお礼を申し上げます。

## 日本セラミックス協会 2008 年年会

山内 裕樹

Yuuki YAMAUCHI

物質化学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

今回、2008年3月20日から3月22日に長岡技術科学大学にて開催されました日本セラミックス協会 2008 年年会に参加し、「IFAS 法を用いた  $B_4C$ - $C$  複合粉末の作製」という題目で口頭発表を行いました。

### 2. 発表内容

#### 2.1. 研究背景

ナノサイズ（平均粒径 80 nm）の  $B_4C$ - $C$  複合粉末を極微量（0.29 wt%）、 $MgO$ - $C$  耐火れんがの中に均一分散させることによって、耐火れんがの見掛気孔率の低下や動弾性率及び曲げ強度の増加、耐熱性の改善等といった特性の変化が見られたという報告がある。当研究室では過去に誘導場活性化合成法（Induction Field Activated Synthesis：IFAS）を用いて  $B$  と  $C$  の直接反応から  $B_4C$ - $C$  複合粉末を作製している。この方法は特許にも出願されており、実際に企業でも使用されている。この方法のさらなる改善を考えた時、出発原料をして使用している  $B$  は非常に高価であり、 $B_4C$  作製においてコスト面の改善を考える必要がある。そこで非常に安価な  $B$  源として、 $B_2O_3$  が挙げられる。 $B_2O_3$  を用いた  $B_4C$  作製方法として最も一般的なものでは、 $C$  による炭素熱還元反応法（ $2B_2O_3 + 7C = B_4C + 6CO$ ）が挙げられる。しかしながら、この反応においては有毒である  $CO$  ガスの排出を避けることができない。これらのことを踏まえ、出発原料には安価な  $B_2O_3$  を使い、 $B_4C$  作製において  $CO$  ガスを生成しない反応

を考える必要がある。またその生成物としては  $MgO$ - $C$  耐火れんがに加えることも考慮して、 $B_4C$ - $C$ - $MgO$  であればよい。以上より  $Mg$  を用いた  $B_2O_3$  還元反応（ex.  $2B_2O_3 + C + 6Mg \rightarrow B_4C + 6MgO$ ）による  $B_4C$ - $C$  複合粉末作製が考えられる。この方法であれば、例え  $CO$  ガスが排出されたとしても  $C$  による直接反応法と比べ、その量ははるかに少ないと考えられ、この反応から生成される生成物も  $B_4C$  及び  $MgO$  である。そこで本研究では IFAS 法を用いて、カーボンブラック（CB）存在下にて  $Mg$  による  $B_2O_3$  の還元反応を行い  $B_4C$ - $C$ - $MgO$  複合粉末の作製を試みた。

#### 2.2. 実験方法

原料粉末として  $B_2O_3$ （純度 99.9%，平均粒径 850  $\mu m$ ，高純度化学製）， $Mg$ （純度 99.9%，平均粒径 180  $\mu m$ ，高純度化学製），CB（#2600，平均粒径 13 nm，三菱化学製）を用いた。種々の粉末をプラスチックポットとジルコニアボールを用いて、ロータリーボールミルにて混合を行った。混合条件はボール重量：粉末重量=20：1，回転数 150 rpm の条件である。混合時間はまず  $B_2O_3$  と  $Mg$  を 6 h 混合し、その後混合した粉末と CB をさらに 6 h 混合した。この混合粉末を金型圧粉（70 MPa）にて  $\phi$  40 の大きさに成型し、誘導場活性化合成装置（IFAS）を用いて到達温度まで温度を上昇させ、熱処理を行った。評価として X 線回折測定（XRD：RINT-2500，リガク製）にて相同定を、透過型電子顕微鏡（TEM：JEM-2000 EX，JEOL 製）により微小構造観察を行った。

### 2. 3. Mg による B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 還元反応を用いた B<sub>4</sub>C の作製

はじめに、 $2\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{Mg} + \text{C} = \text{B}_4\text{C} + 6\text{MgO}$  になるように混合した試料を各到達温度 1700, 1800, 1900°C で熱処理を行った。この時の試料の XRD 結果を図 1 に示す。上記のように本来の反応が進めば生成物は B<sub>4</sub>C 及び MgO のみであるが、今回の結果からは B<sub>4</sub>C や MgO の他に副生成物として多量の Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> が検出された。これは Mg による還元が不十分であったことが考えられる。また、Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> が存在するということは B<sub>4</sub>C を生成するための B 源がその分減少することにつながる。よって副生成物である Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の生成を抑制することを考える必要がある。

### 2. 4. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg 比の変化が生成物相に及ぼす影響

Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の生成を抑制するために、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Mg の比を変化させることを考えた。

図 2 に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg 比を変化 (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg = 1/3, 1/5, 1/7) させ、また単純な反応を見たいため B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Mg のみを IFAS にて反応させた時の XRD 測定結果を

示す。Mg 比の増加に伴い、副生成物である Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> に伴うピークが減少している。また、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から B の生成が示唆されるが、XRD では検出できなかった。このことから B は非結晶質になっていると考えられる

### 2. 5. Mg による B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 還元反応を用いた B<sub>4</sub>C の作製 (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg=1/7)

最も Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の生成量が少なかった B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg = 1/7 の条件を用いて、これに CB を加えて B<sub>4</sub>C の作製を試みた。図 3 に各試料の到達温度、図 4 に各温度で熱処理した試料の XRD 結果を示す。混合条件は (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+7 Mg) : C = 75 : 25 vol% になるように混合している。この混合条件からは反応式は  $2\text{B}_2\text{O}_3 + 17\text{C} + 14\text{Mg} \rightarrow \text{B}_4\text{C} + 6\text{MgO} + 16\text{C} + 8\text{Mg}$  となるはずである。1200°C では B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は還元しているが B<sub>4</sub>C の生成まで至らず、1400°C で B<sub>4</sub>C が生成され始め、1600°C ではよりピークがシャープになる。この結果から 1600°C の試料が最も B<sub>4</sub>C が生成されていると考えられる。

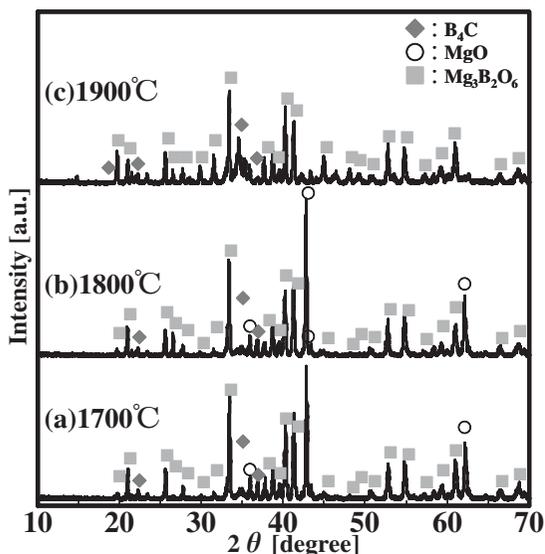


Fig 1 X-ray diffraction patterns of the sample synthesized by IFAS. (a) 1700°C, (b) 1800°C, (c) 1900°C

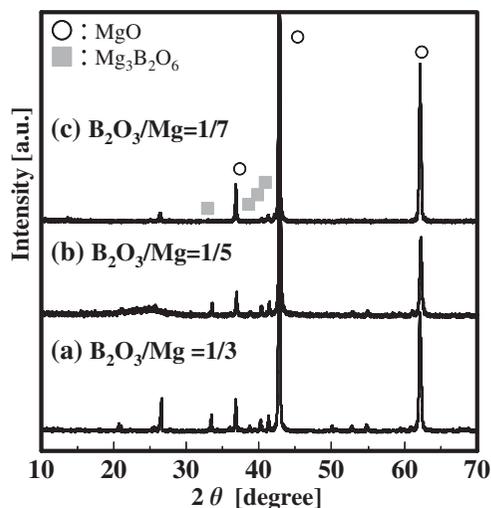


Fig 2 X-ray diffraction patterns of the sample without carbon synthesized by IFAS. (a) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg = 1/3, (b) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg = 1/5, (c) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg = 1/7

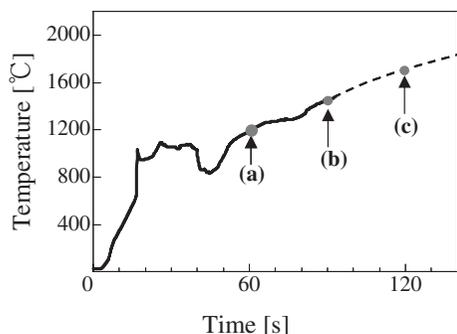


Fig 3 Temperature profile of the sample of  $(\text{B}_2\text{O}_3 + 7 \text{Mg}) : \text{C} = 75 : 25 \text{ vol}\%$  system synthesized by IFAS. Achieved temperature at (a) 1200°C, (b) 1400°C, (c) 1600°C

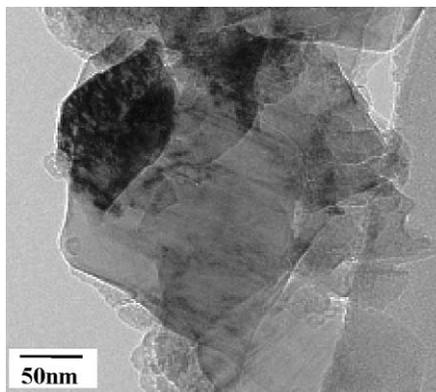


Fig 5 TEM image of the sample of  $(\text{B}_2\text{O}_3 + 7 \text{Mg}) : \text{C} = 75 : 25 \text{ vol}\%$  system synthesized by IFAS at 1600°C with heating rate of 800°C/min

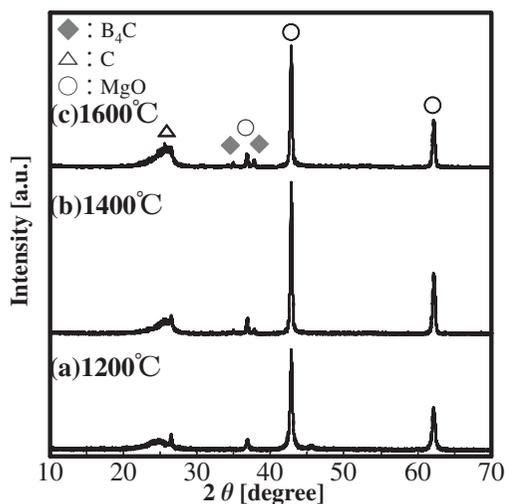


Fig 4 X-ray diffraction patterns of the sample with  $(\text{B}_2\text{O}_3 + 7 \text{Mg}) : \text{C} = 75 : 25 \text{ vol}\%$  synthesized by IFAS. (a) 1200°C, (b) 1400°C, (c) 1600°C

## 2. 6. 生成物の TEM 観察結果

図5に $\text{B}_4\text{C}$ が最も生成されていると考えられる到達温度1600°Cの試料のTEM観察結果を示す。多くの観察結果からは非常に粒径の小さいものが見られたが、一部で図5に見られるように角状の粒子が観察され、その粒径は約150nmであった。一般的にこのような粒子は結晶質なものしか観測されない。それゆえ、この粒子は $\text{B}_4\text{C}$ 及び $\text{MgO}$ であ

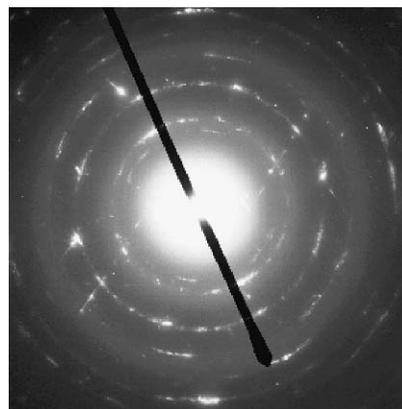


Fig 6 TEM image of the sample of  $(\text{B}_2\text{O}_3 + 7 \text{Mg}) : \text{C} = 75 : 25 \text{ vol}\%$  system synthesized by IFAS at 1600°C with heating rate of 800°C/min

ると考えられる。また、こちらの粒子のディフラクションを測定してみると(図6)、ディフラクション結果から各格子を逆算するとそれぞれ $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{C}$ に帰属するものであった。

## 3. まとめ

$2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C} + 6\text{Mg} \rightarrow \text{B}_4\text{C} + 6\text{MgO}$ となるようにCB存在下で $\text{B}_2\text{O}_3$ と $\text{Mg}$ を混合し加熱すると、 $\text{B}_4\text{C}$ は合成できたが、同時に $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ が生成された。そこで $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ 比を1/3から1/7まで変化させた時、

Mg 比の増加とともに、 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  の減少が示された。 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Mg}$  比=1/7 の混合粉末と CB を熱処理した結果、短時間で  $\text{B}_4\text{C}-\text{C}-\text{MgO}$  複合粉末の作製に成功した。この試料には  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  の生成はほとんど確認されなかった。この時、TEM 観察結果から角状粒の粒径は約 150 nm であった。

#### 4. 発表の自己評価

発表の最後に質疑応答の時間があり、さまざまな事を聞かれます。私も幾つか尋ねられましたが、緊張していたため、質問された意味が分からずに答え、助け舟を出してもらった場面もあり、今後は自己責任で答えられるようになりたいと感じました。

最後に、学会に参加するにあたり、多くのご支援を頂いた研究室指導員の大柳教授および研究室の方に、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

## 日本セラミックス協会 2008 年年会

山崎 夏輝

Natsuki YAMASAKI

物質化学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

今回、2007年3月20日から3月22日にかけて新潟の長岡技術科学大学にて開催された日本セラミックス協会2008年年会に参加し、エネルギー関連のセッションにて「IFAS法により作製した $Mg_2Ni$ 合金のMG処理が水素吸蔵・放出特性に与える影響」という題目で口頭発表（発表10分，質疑応答4分）を行いました。ここでは、私自身の研究内容と学会発表の感想を述べさせていただきます。

### 2. 発表内容

#### 2.1 研究背景

近年、化石燃料の枯渇化や使用による環境問題が大きく取り上げられていることから、代替エネルギーとして水素エネルギーが注目されている。水素は燃焼エネルギーが大きく、燃焼生成物が水であるためクリーンなエネルギーである。しかし、水素は常温・常圧では可燃性が高い気体であり危険を伴うため、貯蔵・輸送が制限されてしまう。そこで、貯蔵媒体の一つとして水素吸蔵水素合金が期待されている。水素吸蔵合金は特定の条件下で水素を吸蔵・放出できるとともに、安全でコンパクトに貯蔵・輸送が可能な貯蔵媒体として知られている。その中でもMgは理論水素吸蔵量が7.6 wt%と高く、軽量であり、資源埋蔵量も豊富なため貯蔵・輸送には魅力ある物質である。しかし、水素放出温度が高く、水素との反応が極めて遅いという問題がある。そこで、本研究ではMgにNiを合金化した $Mg_2Ni$ 合金に着目した。



学会会場（長岡技術科学大学）

$Mg_2Ni$ 合金は、比較的高い理論水素吸蔵量（3.6 wt%）を有するため、水素貯蔵材料として有望である。しかし、水素吸蔵・放出温度が高く、一般的に水素吸蔵・放出は250℃以下において困難であることが知られている。そのため、水素貯蔵材料として用いるには水素吸蔵・放出特性を改善しなければならない。これまでの研究結果から、誘導場活性化合成（Induction Field Activated Synthesis：IFAS）法により作製した $Mg_2Ni$ 合金の機械的粉碎（Mechanical Grinding：MG）処理が350℃における水素化速度を改善することを報告した<sup>[1]</sup>。そこで本研究では、IFAS法により作製した $Mg_2Ni$ 合金のMG処理が150–250℃における水素吸蔵・放出特性に与える影響を調査した。

#### 2.2 実験方法

Mg粉末（純度99.9%，平均粒径180 μm，高純度化学研究所製）、Ni粉末（純度99.9%，平均粒径

63  $\mu\text{m}$ , 高純度化学研究所製) および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  製ボール (化学量論比  $\text{Mg}:\text{Ni}=2:1$ , ボール重量:粉末重量=10:1) を  $\text{Ar}$  雰囲気中にて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  製容器内へ封入し, ロータリーボールミルにて 48 h の乾式混合を行った. この混合粉末をカーボンカプセル (直径 40 mm, 厚さ 4 mm) 内に封入し, IFAS 法にて熱処理 (50 V, 100 A, 70 kHz, 合成温度 800 $^\circ\text{C}$ ) を行った. 得られた試料は, メノウ乳鉢を用いて粉碎した後, 遊星型ボールミル (P-5, フリッチュ製) にて MG 処理を行った (自転:公転=-1.18:1, 公転速度=300 rpm, ボール重量:粉末重量=20:1). 評価は, X 線回折装置 (XRD, RINT-2500, リガク製) による構造解析, 示差走査熱分析装置 (DSC, DSC 8230 HP, リガク製) によるサイクル特性の評価, PCT 特性測定装置 (Sieverts 型, 鈴木商館製) による水素吸蔵・放出特性の測定を行った.

### 2.3 結果および考察

図 1 に, IFAS 合成温度 700–800 $^\circ\text{C}$  にて作製した試料の XRD 測定結果を示す.

この結果から, すべての試料において  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  に帰属される回折ピークが確認された. また, 合成温度 700 $^\circ\text{C}$  および 750 $^\circ\text{C}$  の試料において未反応の  $\text{Mg}$  お

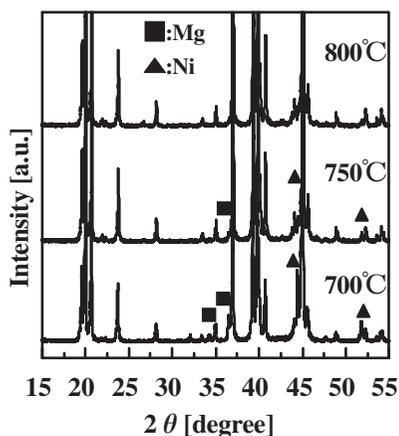


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of specimen prepared by IFAS at various temperature 700 $^\circ\text{C}$ , 750 $^\circ\text{C}$  and 800 $^\circ\text{C}$

および  $\text{Ni}$  の回折ピークが確認された. しかし, 合成温度 800 $^\circ\text{C}$  の試料において未反応の  $\text{Mg}$  および  $\text{Ni}$  の回折ピークは確認されず, ほぼ単相の  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  であることが分かった. また, この試料は市販  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  よりも  $\text{Mg}$  含有量が少なく, MG 処理の際に粉碎容器や粉碎ボールへの試料の付着を軽減できると考えられる. よって, 本研究では合成温度 800 $^\circ\text{C}$  の試料を用いて実験を行った.

図 2 に,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  の 250–350 における水素吸蔵・放出圧力測定結果を示す.

この結果から, この試料の最大水素吸蔵量は約 3.45 wt% で,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  の理論水素吸蔵量 (3.6 wt%) の約 95% と高い水素吸蔵量であることが分かった. また, 250 $^\circ\text{C}$  でも十分に水素吸蔵・放出することが分かった. さらに, DSC 測定結果から IFAS 法により作製した試料は, 水素化・脱水素化を 20 サイクル行っても最大水素吸蔵量の減少を示さなかった. しかし, 250 $^\circ\text{C}$  における水素化速度試験の結果から, 2 時間で最大水素吸蔵量の約 70% 程度しか水素を吸蔵せず, 速度が遅いことが分かった. そこで, 試料を MG 処理し, 試料の粒径を小さくすることで水素吸蔵・放出速度の改善を行った.

図 3 に 0–180 分間 MG 処理後の試料の XRD 測

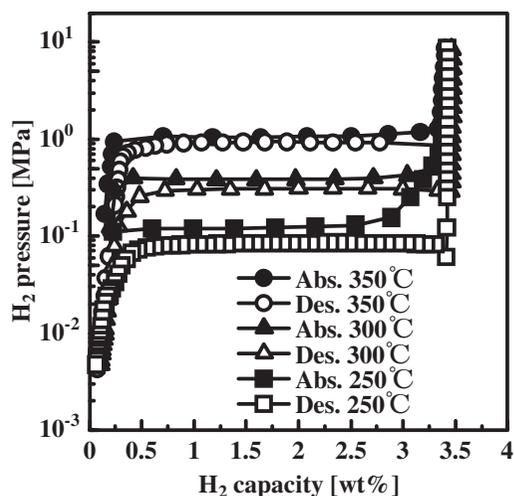


Fig. 2 PCT curve of  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  measured by 250 $^\circ\text{C}$ , 300 $^\circ\text{C}$  and 350 $^\circ\text{C}$

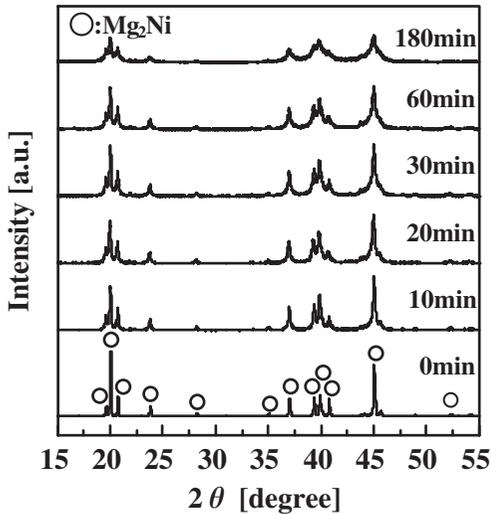


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of  $Mg_2Ni$  pulverized for 0–180 min by planetary ball mill

定結果を示す。

この試料の X 線回折ピークの幅は、MG 処理時間の増加にともない広がった。これは、結晶子サイズの減少、欠陥および歪の増加に起因するものと示唆される。

図 4 に、各試料の  $250^\circ C$  における水素化速度試験結果を示す。MG 処理した試料は、最大水素吸蔵量 (3.45 wt%) の 80% を約 30 s で吸蔵し、MG 処理前の試料より水素化速度が速いことが分かった。また、 $150^\circ C$  における水素化速度試験結果も同様の傾向を示した。同様に、 $250^\circ C$  における水素放出速度試験を行った結果、放出速度も MG 処理を行った試料の方が速いことが分かった。

これらのことから、短時間の MG 処理で  $Mg_2Ni$  の水素化速度および水素放出速度が著しく改善され、 $150^\circ C$  以下でも水素を吸蔵し、 $250^\circ C$  以下でも水素を放出することが可能であることが分かった。

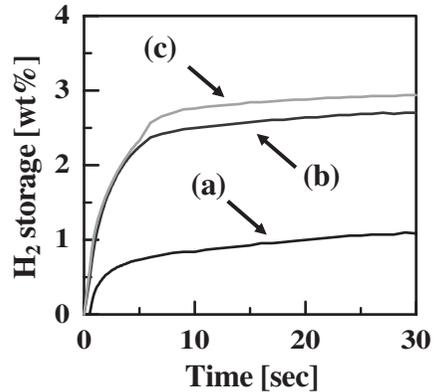


Fig. 4 Hydrogen sorption kinetics at  $250^\circ C$  of specimen after MG process for (a) 0 min, (b) 10 min, and (c) 60 min

また、試料中に不純物の Mg がほとんど存在しないため、MG 処理の際に粉碎容器等への試料の付着を軽減できた。

### 3. おわりに

今回初めて学会に参加し、口頭発表を行いました。事前にはしっかり準備をして望んだことで発表時間を越えることなく、事前に用意していた内容をしっかり発表することができました。しかし、他の研究者の発表を聞いていると、自分がまだまだ未熟で今以上に研究を行わなければならないと感じました。

最後に、学会に参加するにあたり、多くのご支援を頂いた研究室指導員の大柳教授および研究室の方に、この場をお借りしてお礼申し上げます。

### 参考文献

- [1] Y. Kodera et al., J. Alloys. Compd., 446–447, 138–141 (2007).

## 第 55 回春季応用物理学関係連合講演会に参加して

西口 眞敬

Masataka NISHIGUCHI

電子情報学科 2007 年度卒業

### 1. はじめに

2008 年 3 月 27 日–30 日の日程で、千葉県にある日本大学船橋キャンパスにおいて開催された、第 55 回 春季応用物理学関係連合講演会に参加し、「Poly-Si TFT を用いたアクティブマトリクス駆動の 3 次元過渡デバイスシミュレーション」という題目で、28 日に発表時間 10 分、質疑応答 5 分の口答発表を行った。

### 2. 研究内容

#### 2.1 目的

現在、液晶ディスプレイの分野などにおいて画素表示用スイッチングデバイスとして幅広く研究されている薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor: TFT) の評価方法としては、デバイスを 2 次元構造 (電流の流れる方向と平行に切った断面) で考えて、特性を見るという方法が主流である。しかし、本来のデバイスは 3 次元構造であり、デバイスを 2 次元構造で捉えた場合には見えない、3 次元構造を考慮する事により起こる特有の現象が確認されているため、今後デバイス開発においては、3 次元構造による評価を考慮する必要があると思われる。

また、TFT の駆動モードにおいて現在は、実測やデバイスシミュレーション等の解析による DC 特性の値が注目されているが、デバイスにおける実駆動は過渡的な動作であるため、DC 特性による評価だけではなく、過渡特性による評価も必要である。これら駆動モードの違いや構造によりデバイスの特性が異なる可能性が示唆される為、上記の構造

比較、駆動モードの比較について研究を行ったので報告する。

#### 2.2 デバイスシミュレーションと実測

デバイスシミュレーションでは、コンピュータ上で TFT を構成し、デバイスのパラメータを設定することで、基本的な電気特性 (I-V 特性など) を得ることができる。簡単に概要を説明する。

設計したデバイス全体をメッシュ状 (格子状) に区切り、その区切った各点において、ポアソン方程式・連続の方程式・キャリア輸送方程式を、プログラムを用いてコンピュータ上で計算する。本研究で用いたデバイスシミュレータは SILVACO 社の ATLAS である。

TFT の 3 次元構造、と 2 次元構造の特性比較を行うため、 $W=9\text{ }\mu\text{m}$ ,  $L=3\text{ }\mu\text{m}$ , 半導体層膜厚 = 50 nm の n 型 Poly-Si TFT を構成し (図 1, 2),  $V_d$  (Drain Voltage) = 0.1 5.0 10 V 時の  $V_g$  (Gate Voltage) = 0–20 V [0.1 V step] の条件で、DC simulation を行っ

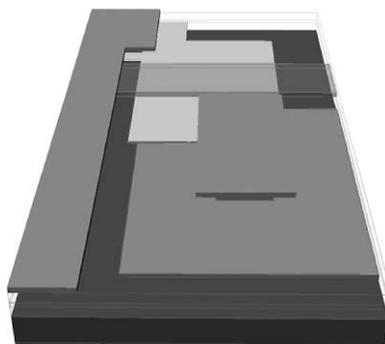


図 1 3-Dimensional Structure

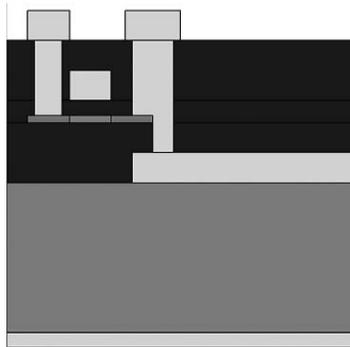


図2 2-Dimensional Structure

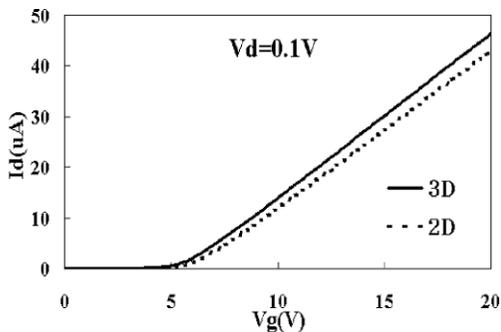


図3 DC simulation result ( $V_d=0.1\text{ V}$ )

た(図3)。

結果より、3次元構造を考慮した結果は2次元構造を考慮した結果に比べて、半導体層エッジ(端)でゲートバイアスによる電界集中が予想される。その電界集中により3次元構造の  $I_d$  (Drain Current) 値が2次元構造の  $I_d$  値に比べて増加していることが確認できた。

次に、DC特性と過渡特性の特性比較をするために過渡特性のシミュレーションと実測を行った。

過渡特性は、GateやDrainにフラットな電圧を印加するDC特性とは異なり、時間変化するランプ波やパルス波などの電圧をGateやDrainに印加することにより特性を得るものである。過渡特性の結果をみることにより、デバイスの応答時間などを可視化できることから、高速メモリデバイスの設計を目的とした場合には必須の特性の一つである。

シミュレーションでは、DCシミュレーション時

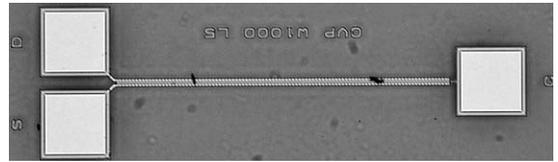


図4 実測に使用した素子 ( $W=1000\text{ }\mu\text{m}$ ,  $L=5\text{ }\mu\text{m}$ )

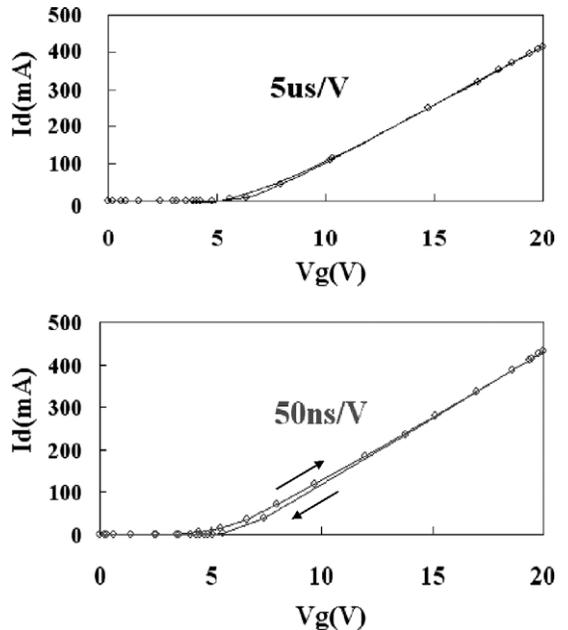


図5 ゲート電圧スキャンレート依存性(シミュレーション結果)

にも使用した図2を用いて、 $V_d=1.0\text{ V}$ ,  $V_g=0\sim 20\text{ V}$ の過渡電圧を印加した(図5)。

実測では、マニュアルプローバ内にn型Poly-Si TFT ( $W=1000\text{ }\mu\text{m}$ ,  $L=5\text{ }\mu\text{m}$ ) (図4)を置き、 $V_d=1.0\text{ V}$ ,  $V_g=-5\sim +10\text{ V}$ の過渡電圧を印加した。半導体パラメータアナライザを用いてミリ秒オーダーまでの測定を、任意波形発生装置を用いてナノ秒オーダーまでの実測を行った(図6)。

図5, 6の結果からシミュレーション結果、実測結果共に同様の傾向がみられた。具体的には、遅いスキャンレートではTFTの  $V_g-I_d$  特性にはヒステリシスは確認できなかった。一方、速いスキャンレートでは  $V_g-I_d$  特性にヒステリシス(結果の図5, 6

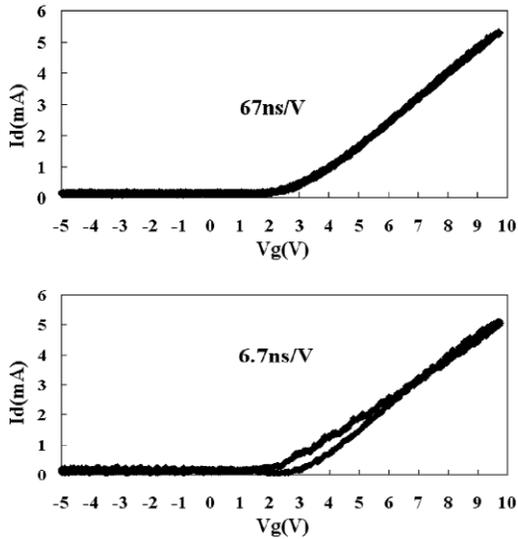


図6 ゲート電圧スキャンレート依存性（実測結果）

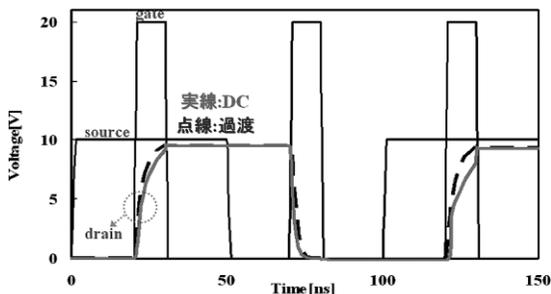


図7 3次元構造過渡特性シミュレーション結果

ではグラフに矢印をいれている方が確認できた。これは、Poly-Si 膜中のトラップの振る舞いが TFT の駆動モードにより異なる事が起因していると思われる。例えば、DC 特性のような、フラットな電圧を印加する場合は、キャリアとなる電子はトラップにすべて捕獲される。一方、過渡特性のようなナノ秒オーダーで時間変化する電圧を印加した場合には、Poly-Si 膜中のトラップが形成される前に電子がチャネルを流れる事が示唆される。その結果、過渡電圧を印加した場合には、DC 時に比べて、電流値の増加が予測され、結果からもその傾向は見てとれる。

次に、実駆動での特性を検証するために、3次元



図8 会場となった日本大学船橋キャンパス



図9 発表の様子

構造で過渡駆動による特性のシミュレーションを行った(図7)。

結果より DC と過渡では Drain に充電される応答時間が異なり、過渡の方が充電電圧も僅かではあるが大きい事が分かる。この結果はトラップの振る舞いの違いによるものであると思われる。

### 3. おわりに

今回、龍谷大学で過ごした4年間の総仕上げということで学会に参加しました。卒業式が終わってからも大学に通ったり、資料の作成、発表練習など大変な事もありましたが、学部生である私が学会に参加して、発表するという事は通常なかなか経験できない事であり、大きなチャンスであったと思います。発表当日はあまり緊張する事なく、普段どおり

の発表ができました。また、他大学の研究者の方や企業の研究者の方の発表は大変勉強になりました。

最後になりましたが、応用物理学会という大きな舞台での発表機会を与えて下さった事に加え、終始

御丁寧に御指導して頂きました木村睦教授に深く感謝いたします。また、実測実験で補助をして頂いた大井秀夫氏、発表において数多くの助言を賜りました木村睦研究室の皆様に深く感謝いたします。

## 第 55 回応用物理学関係連合講演会での発表

平子 正明

Masaaki HIRAKO

電子情報学科 2007 年度卒業

### 1. はじめに

私は、日本大学理工学部 船橋キャンパスで 2008 年 3 月 27 日から 3 月 30 日に開催された、第 55 回応用物理学関係連合講演会において、「Poly-Si Hall 素子のデバイスシミュレーションと磁場測定」という研究テーマで発表を行いました。

### 2. 研究内容

半導体デバイスに用いられる Si や Ge などの結晶の基本物性を評価するために Hall 効果測定が広く用いられているが、今日まで、半導体における Hall 効果測定についての論述に、単結晶と多結晶の区別はなかった。そこで今回、Poly-Si 薄膜における Hall 効果の正当性を検証した内容の発表を行った。さらに、Poly-Si Hall 素子を磁場エリアセンサに応用可能か検証した磁場測定実験の内容も発表した。

電子デバイスの基本物性であるキャリア密度と移動度を得るための半導体特性評価手法として Hall 効果測定が広く用いられている。しかしながら、Poly-Si 薄膜では結晶粒界の影響を受けてキャリア伝導が様でない。そのため結晶粒内と結晶粒界では、キャリアの伝導速度が異なる。Hall 効果を起こす要因となるローレンツ力はキャリアの伝導速度に比例するので、Poly-Si 薄膜では結集粒界付近で複雑な Hall 効果が発生するのではないかと考えられる。そこで、ローレンツ力を考慮したデバイスシミュレータを開発し、結晶粒界を含む Poly-Si 薄膜の Hall 効果のデバイスシミュレーションを行い、

Hall 効果の正当性を確認した。

さらに、Poly-Si Hall 素子による磁場測定実験を行い、磁場の平面分布と時間変化をリアルタイムで観測可能ではないかと考えている 2 次元磁場エリアについて検討した。

#### デバイスシミュレータ

環境は Microsoft Excel, データ格納として 3 つのシートを使い、それぞれに電位、電子密度、Hall 電圧を格納する。物理方程式（ポワソン方程式、キャリア輸送方程式など）を差分化し、メッシュ単位で計算するプログラムを Visual Basic for Applications でプログラミングしている。

#### シミュレーション

ドーパント密度  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , 結晶粒界トラップ密度  $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ , 磁束密度 0.1 T, キャリア移動度  $100 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ,  $W/L = 100/400 \text{nm}$  の n 型 poly-Si を標準状態としてシミュレーションした。さらに、ドーパント密度 ( $0.1 \times 10^{18} \sim 4.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ), トラップ密度 ( $0.1 \times 10^{13} \sim 1.5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ ) のそれぞれの変化に対するポテンシャルバリア, Hall キャリア密度, Hall 移動度の変化をシミュレーションした。

図 1, 図 2 よりローレンツ力を考慮することで結晶粒界付近にポテンシャルバリア, 大きな Hall 電圧の発生が確認できた。

これは粒界と粒内でのキャリア密度, キャリア速度, 電流連続性を考察することにより説明できる。

さらに、ドーパント密度増加に対してポテンシャルバリア減少, Hall 移動度増加の傾向 (図 3) が見

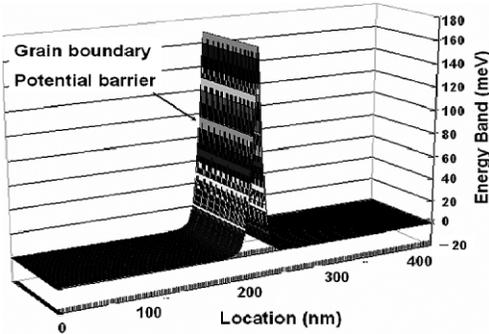


図1 結晶粒界のポテンシャルバリア

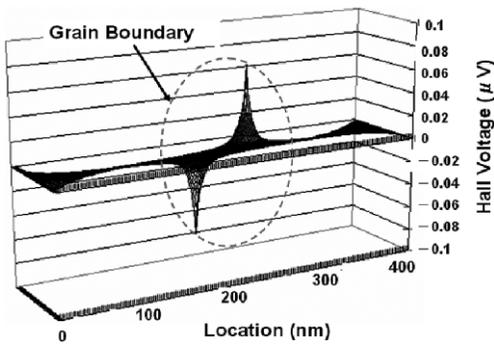


図2 Hall 電圧 (標準状態)

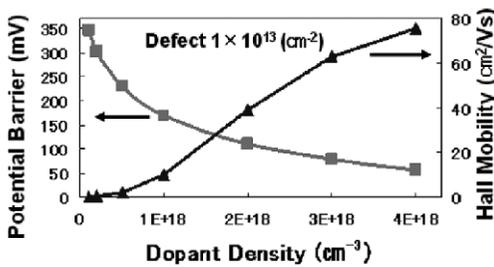


図3 ポテンシャルバリア・Hall 移動度のドーパント密度依存性

られ、トラップ密度増加に対してはポテンシャルバリア増加, Hall 移動度減少の傾向(図4-1)が見られた。そして、トラップ密度増加に対して Hall キャリア密度は、ほぼ一樣な結果(図4-2)となった。

それぞれの変化条件におけるポテンシャルバリア・Hall 移動度の変化は結晶粒界の影響を示唆するものであり、トラップ密度増加に対して入力値のド

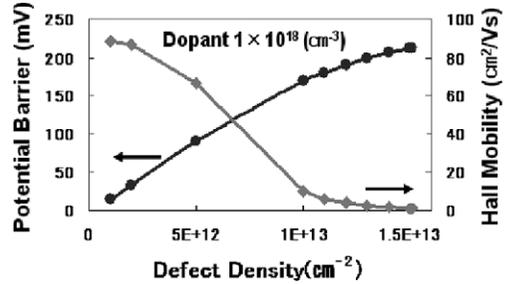


図4-1 ポテンシャルバリア・Hall 移動度のトラップ密度依存性

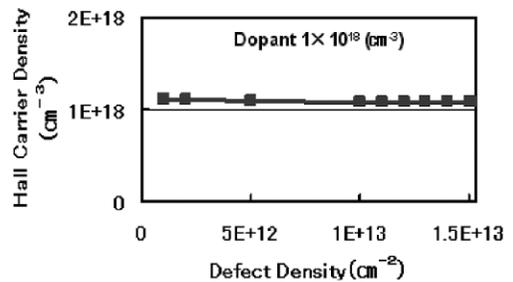


図4-2 Hall キャリア密度のトラップ密度依存性

ーパント密度とほぼ同じ値の Hall キャリア密度が出たことにより、粒界に関係なく Hall キャリア密度を求めることができた。これらの結果より、デバイスシミュレータの正当性ととも Poly-Si 薄膜における Hall 効果の正当性が確認できた。

### 磁場測定

膜厚 50 nm の n 型 poly-Si の実サンプルに電流約 20  $\mu\text{A}$  を流し、磁場を与えて、磁場の強さ(磁束密度)の変化に対応した Hall 電圧が発生するか磁場測定実験を行った。今回、Hall 素子を固定し、磁場の強さを変化(約 0~0.5 T)させて測定する方法と、一定の磁場(約 0.5 T)を与えて Hall 素子を移動(縦 3 cm, 横 3 cm)に移動させて測定する方法の2つの方法で磁場測定を行った。

図5-1の結果より、磁束密度に対してほぼ比例して Hall 電圧の発生が確認できた。図5-2の結果では、ガウスメータによる磁場分布と Hall 素子による Hall 電圧分布がほぼ同じ分布傾向を示した。

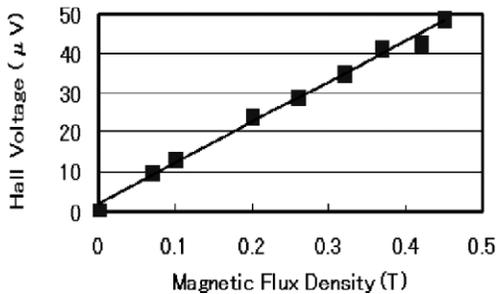


図 5-1 磁束密度に対する Hall 電圧

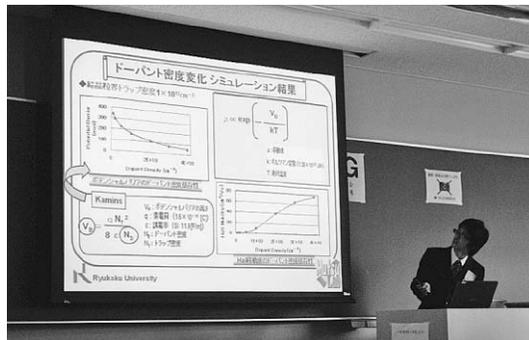


図 6 発表の様子

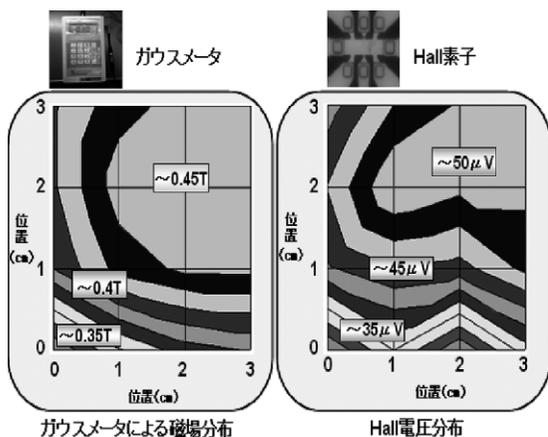


図 5-2 磁場分布と Hall 電圧分布

これらの結果より、Poly-Si Hall 素子が 2 次元磁場エリアセンサに应用可能であることが確認できた。

### 3. 発表について

発表時間 10 分、質疑応答 5 分という形式でした。発表自体は自分では上手く説明できたのではないかと思います。しかし、質疑応答では非常に難しい質問を受け、自分の勉強不足を痛感しました。参加されていた企業、大学関係の方から質問だけでなくアドバイスもいただくことができ、自分にとって大変感慨深い発表となりました。

### 4. おわりに

今回、初めて学会発表という貴重な経験することができました。自分の未熟さを知ることができた良い機会であり、自分の今後の発展につなげたいと考えています。

最後に、貴重な発表機会を与えてくださった木村睦准教授に深く感謝します。

## 2008 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会を終えて

中西 孝

Takashi NAKANISHI

電子情報学専攻修士課程 1 年

### 1. はじめに

日本大学船橋キャンパスにおいて 3 月 27 日から 30 日まで開催された 2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会に参加し、「酸化亜鉛系機能性材料」の 30 日午前のセッションにて「アモルファス In-Ga-Zn-O 薄膜トランジスタの電気特性解析とトラップ密度の抽出」と題して 15 分間（発表：10 分，質疑：5 分）の口頭発表を行いました。

### 2. 発表内容

#### 2.1 背景・目的

酸化物半導体アモルファス In-Ga-Zn-O（以下  $\alpha$ -IGZO）は無色・透明そして室温で成膜が可能という特長を有している新半導体材料であり，プラスチック等のフレキシブル素材上に直接デバイスを形成することが可能である．図 1 はプラスチック基板上に室温で形成した  $\alpha$ -IGZO 薄膜トランジスタ（以下 TFT）であり，この TFT で移動度  $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  が得られたことが報告されている．これは  $\alpha$ -Si TFT の 10 倍以上もの値を示しており，アモルファス半導体では非常に高い移動度である．このような特長を有していることから次世代フレキシブルデバイスとして有望視されている．しかしながら， $\alpha$ -IGZO 内部の欠陥状態が未だ不明確であり，実用を考える上では，欠陥状態を明らかにして，さらに極限まで欠陥を低減することで高性能化，安定化することが必須である．そこで本研究では  $\alpha$ -IGZO TFT の低周波数 C-V 特性から独自の手法でトラップ密度の抽出を試みた。

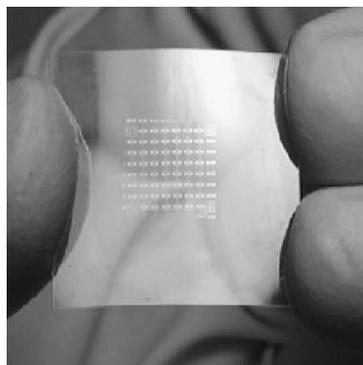


図 1 プラスチック基板上の  $\alpha$ -IGZO TFT

#### 2.2 低周波数 C-V 特性

十分低周波数にした小信号 AC 変調波を DC 的に昇圧させた電圧  $V_g$  を TFT のゲートに印加し，ソース・ドレインから流れる小電流を増幅して読み取った値から抵抗成分とキャパシタ成分を計算させることでキャパシタ  $C$  を測定することができる（図 2）．測定する  $\alpha$ -IGZO TFT は図 3 のような n ドープ Si 基板上に形成された W/L が  $300/50 \mu\text{m}$  のボトムゲート型のもので，空气中 300 度で 1 時間のアニール処理を施したもの（以下 Annealed）と処理無しのもの（以下 Unanneal）を用意した．測定結果を図 4 に示す．AC 変調周波数 0.1 Hz までの C-V 特性を測定することができ，トラップ密度抽出では十分低周波数の C-V 特性が望ましいのでこれを採用する．

#### 2.3 トラップ密度の抽出

トラップ密度の抽出には測定した C-V 特性と電荷の分布からポテンシャルを求められる基本的な式

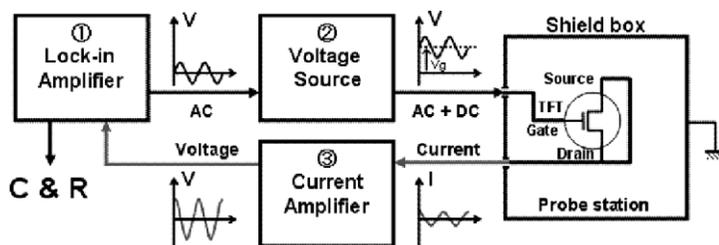


図2 C-V測定システムの構成図

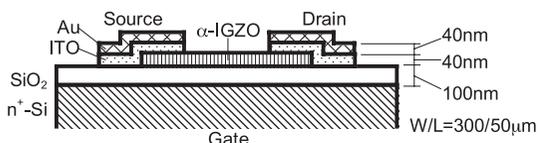


図3  $\alpha$ -IGZO TFTの断面図

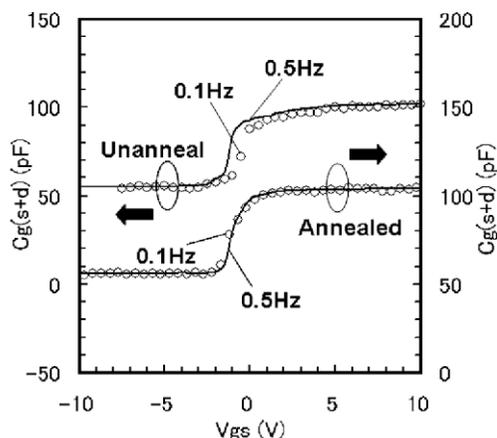


図4 C-V特性

であるポアソン方程式を用いる。ここで図5はゲートに電圧  $V_g$  を印加したときの  $\alpha$ -IGZO の深さ方向に沿ったエネルギーバンド図である。

キャパシタの関係  $Q=CV$  より

$$\phi_s(V_g) = \int_0^{V_g} \left(1 - \frac{C}{C_{ox}}\right) dV_g$$

を導出できる。ここで  $C$  は測定したキャパシタで  $C_{ox}$  は絶縁膜キャパシタを表している。この式は  $V_g$  の関数になっているので、C-V特性からは  $V_g$  についての表面ポテンシャル  $\phi_s$  と表面電界  $(\partial\phi/\partial x)_s$  が求められる。

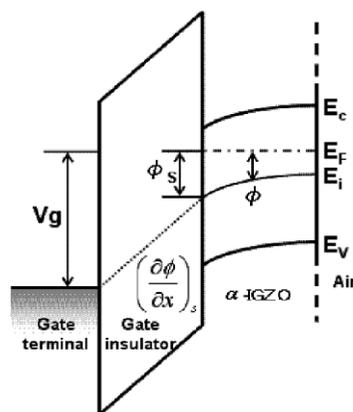


図5 エネルギーバンド図

次にポアソン方程式

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon}$$

から  $\alpha$ -IGZO 膜全体のポテンシャル  $\phi$  を求める。ゲートに電圧  $V_g$  を印加しているとエネルギーバンドが曲がり、ポテンシャルが一様でなくなるため1つ1つ求めていく必要がある。そこで電荷密度  $\rho = qN\phi$  を用いて裏面から表面までの逐次計算によって膜全体のポテンシャルを求めていく。このときC-V特性から求めた表面ポテンシャルと表面電界に一致させるようにフィッティングを行うことでトラップ密度  $N$  を抽出することができる。さらにゲートに印加する電圧  $V_g$  を変化させると、エネルギーバンドの曲がりが増え、膜全体のポテンシャルが変化する。先ほどと同様の方法でトラップ密度  $N$  を抽出する。これを繰り返すことではギャップ内エネルギー中のトラップ密度を抽出することができる(図6)。

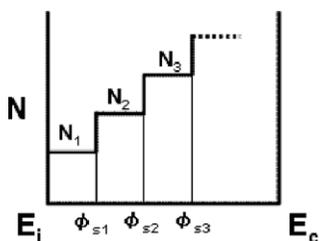


図6 トラップ密度の抽出

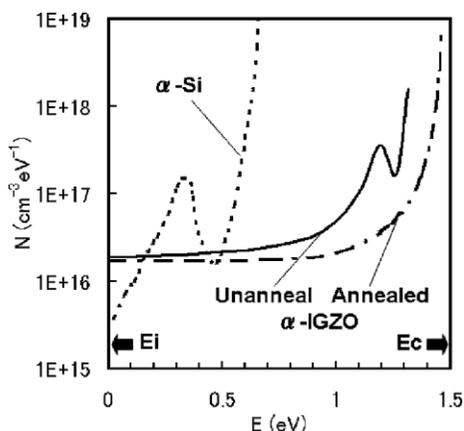


図7 抽出したトラップ密度

図7は抽出したトラップ密度である。グラフの横軸はギャップ内エネルギー、縦軸はトラップ密度を示している。 $\alpha$ -IGZO TFTの欠陥状態は深いエネルギー ( $E_i$  付近) ではフラットな分布をしており、エネルギーが浅くなるにつれて欠陥は増大する。また Unanneal の浅いエネルギー ( $E_c$  付近) では  $\alpha$ -Si TFT でしばしば観測されるガウス型分布のトラップ密度が観測された。

次に Unanneal と Annealed の抽出結果を比較すると、深いエネルギーのトラップ密度を低減し、浅いエネルギーのトラップ密度は大きく低減する。さらにガウス型分布のトラップ密度を完全に消滅することが分かり、アニール処理による欠陥低減を評価した。

### 3. 学会講演について

私はこれまでゼミの一環としていくつかの学会に

見学として参加した経験はありましたが、講演を行うために参加したのは初めての経験でした。

当日、講演会場に入ったとたんに驚いたことがありました。それは初めての講演の会場が300人以上入ることができる非常に広い大講義室であったことでした。講演会場の規模に圧倒されたためか、事前に準備はしていたものの講演の順番がまわって来るまでずっと緊張していました。しかし、講演が始まり、話を進めていくと次第に緊張はほぐれていき、気が付けばいつもの自分のペースで発表しており、持ち時間15分のうち10分の発表時間はあっという間に過ぎていきました。質疑については、対応しきれなかった質問が1つありました。自分では理解していても他人に理解してもらうように説明することの難しさと同時に自分自身の理解の浅さを痛感しました。また、質問だけではなくコメントとしてアドバイスをしてくれた方もいました。

講演後の休憩時間に質問をするために私のところへ来てくれた方も数人いました。講演直後では未熟さが大いに表れた不完全な内容の講演だと思っていましたが、今では私の講演に興味を抱いてもらえて、有意義な議論をすることができた充実した内容の講演であったと思います。

### 4. おわりに

今回の学会講演では、多くの人たちからたくさんのことを学びました。そして、講演を通じて多くの方々で議論する機会ができ、貴重なご意見を聞くことができました。この経験を活かして今後の研究活動に役立てていきたいと考えています。また、今後も学会講演をする機会ができれば積極的に参加していきたいと考えています。

最後に、学会講演という貴重な経験の場を学部の中に与えてくださった木村陸先生に深く感謝します。

日本化学会第 88 春季年会

砂子 真人

Masato SUNAGO

物質化学専攻修士課程 2007 年度修了

1. はじめに

私は、2008 年 3 月 26 日～30 日の期間に立教大学池袋キャンパスで開催された「日本化学会第 88 春季年会」に参加しました。日本化学会は、多くの学生や企業の方々が参加し、幅広い研究テーマについて研究報告する大規模な学会であります。私は、ポスター形式で発表しました。発表題目は「森林土壌からの腐植物質の抽出とそれら分子構造推定」であります。ここでは、ポスター発表の内容について報告させていただきます。

私の研究室（藤原研究室）では、森林土壌やその周辺の水試料を対象にした環境分析を行っています。環境分析と聞くと、残留農薬や環境汚染物質の分析をイメージされると思うのですが、私の研究室では森林土壌と植物の生育に関係する成分分析や、植物、土壌、川を一連づけた栄養成分の循環について理解を深めるために自然循環成分の分析に注目しています。合成や新しい機能性を評価する化学科よりも、環境を専門とする学科や農学部に近い研究かもしれません。

2. 研究背景

世界の森林面積は約 34 億 5,000 万 ha であり全陸地面積の 27% 程度を占めています。しかし、熱帯林においては 2000 年までのわずか 10 年間で約 9400 万 ha も減少しています。（FAO データより）

森林が減少する被害の一つに砂漠化があげられ、10 年後には 5000 万人が砂漠化の影響で居住地を失うという警告もなされています。森林面積の減少と

それともなう砂漠化という問題に対して生育環境を整える必然性があります。

そこで、関わりの深い要素の一つとして土壌が挙げられます。土壌中において有機化合物が微生物により分解重合を繰り返し生成した腐植物質は、植物の呼吸活性の増進やたんぱく質合成など成長のためのエネルギーとして使われ、また土壌微生物のエネルギー源としても使われます。これらより、肥沃な土壌の形成に深く関与していると考えられ、土壌有機物を分析して腐植物質の構造を理解することは、現代における植林問題や砂漠化の対策に大きく役立つことが期待されています。

3. 研究方法

広葉樹植生から土壌サンプルを採取後、国際腐植物質学会が推奨する IHSS 法によって有機化合物を抽出します。抽出によって酸とアルカリに可溶性 fulvic acid と、酸に不溶でアルカリに可溶性 humic acid に分画することができます。分析方法とそこから得られる情報を以下（Fig. 1）にまとめて示しま

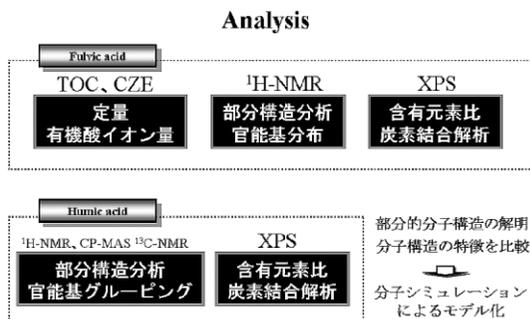


Fig. 1 抽出画分と分析方法

す。

## 4. 研究結果

### Fulvic acid 分析結果

TOC（全有機炭素）測定の結果、fulvic acid は土壌中におよそ 1.5% 程度存在していることが分かりました。また電気泳動分析の結果からギ酸、クエン酸、酢酸を定性定量することができ、TOC の結果と合わせると fulvic acid の 25% 程度を構成していることも分かりました。次に fulvic acid 溶液を凍結乾燥によって濃縮し、 $^1\text{H-NMR}$  により分子構造の情報を得るとともに、電気泳動で定性できた fulvic acid を構成する基準物質のシグナルが確認できるか

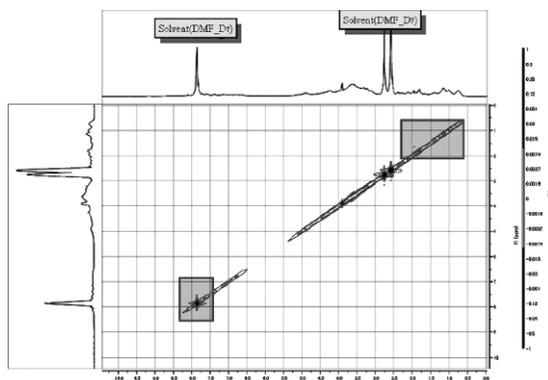


Fig. 2  $^2\text{D-NMR}$  ( $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ ) spectrum of fulvic acid

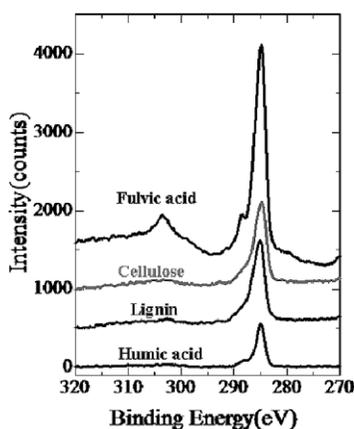


Fig. 3-1 C(1S) XPS spectra

基準物質の  $^1\text{H-NMR}$  と重ね合わせを行いました。さらにより詳細な官能基同士の相関を調べるために、 $^2\text{D-NMR}$  ( $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ ) 測定を行いました。その結果を Fig. 2 に示します。

XPS 測定では、含有元素 (C, N, H) の割合を求めることができます。さらに C(1s) スペクトルのピーク解析より炭素とカルボキシル、エーテル・ケトン、アルコールを構成している炭素原子の割合を算出しました。その結果、含有元素は C 73.3%, O 24.3%, N 2.4% で構成されていることが分かり、C-Alcohol が全体の 3.7%, C-Ether, Ketone が 4.4% C-Carboxyl が 7.3% 程度を占めていることが分かりました。

### Humic acid 分析結果

humic acid の分析の目的は、fulvic acid と同様などのような部分構造であり、官能基構造を含むのかを知ることにあります。また、fulvic acid との構造的違いについても検討しました。まず、構造分析の NMR の結果ですが、シグナル位置が fulvic acid と類似していました。つまり、構造的によく似た部分構造を含むと考えられます。しかし、 $^2\text{D-NMR}$  測定では fulvic acid と違いがみられました。特に 8 ppm 付近において  $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$  スペクトルでは fulvic acid より官能基間の相関の広がりが大きく分

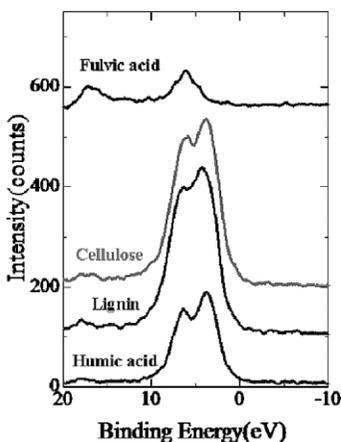


Fig. 3-2 VB XPS spectra

布していることが認められました。これは、芳香環が縮合しており、ナフタレンのように異なる化学状態の芳香環が直接結合した化合物が fulvic acid に比べて多いことが考えられます。

XPS 測定では、NMR 分析と同様に fulvic acid と比較しました。さらに土壌への有機物供給源となる植物体を構成するリグニンやセルロースとの比較も行いました。(Fig. 3)

その結果、humic acid のスペクトルはリグニンやセルロースと類似していることが分かりました。つまり、humic acid はリグニンやセルロースの部分構造を残しながら分解重合したと考えられます。

### 分子シミュレーション結果

これら分析した結果から分子シミュレーションを行いました。分子シミュレーションは滋賀医科大学の MOE (MOE: Molecular Operating Environment) を使わせて頂きました。分子シミュレーションでは全体構造がどのようなものであるかを可視化することができ、安定な分子構造(ポテンシャルエネルギーが低い状態)はどのようなものであるかを求めることができます。また、疎水基と親水基の割合を求めることができます。その結果を Fig. 4 に示しました。

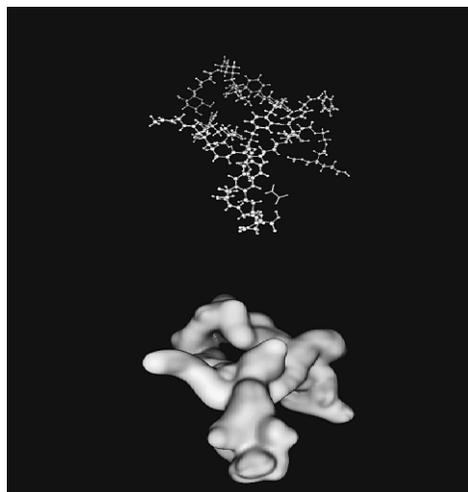


Fig. 4 Molecular simulation of fulvic acid

## 5. おわりに

立教大学の池袋キャンパスは池袋駅からすぐの距離にあり、交通の便も非常によい所です。駅を降りると、3月下旬という季節ですでに桜が満開だったので印象的でした。発表ブースは狭いスペースでしたが、たくさんの方が出入りしており、そのうちの何人かは私の発表に興味をもって頂きました。見落としていた点をアドバイス頂き、環境分析の難しさを改めて感じました。最後に、発表にあたりご指導頂きました物質科学科 藤原 学 教授に深く感謝申し上げます。

日本化学会第 88 春季年会に参加して

織田 あさ美  
Asami ODA

物質化学専攻修士課程 2年

1. はじめに

わたしは、2008年3月26日(水)から30日(日)にかけての5日間、立教大学池袋キャンパスおよび立教池袋中学校・高等学校にて開催され日本化学会第88春季年会に参加し、「リポソームの二分子膜内で調製したクロロゾームモデルの構築」というテーマで口頭発表を行いました。ここでは、研究内容および学会発表で得たことなどを報告させていただきます。

2. 研究内容

2-1. 緒言

緑色光合成細菌の集光アンテナであるクロロゾームでは、バクテリオクロロフィル (BChl)-c 分子 (図1左) が自己会合体を形成し、光を吸収してそのエネルギーを伝達する役割を果たしています。この BChl-c 分子は生体外では不安定なため、モデル分子としてこれまでに亜鉛クロロリン (図1右) が合成されてきました。これは BChl-c 分子と同様に低極性有機溶媒で自己会合体を形成することが報告されています<sup>[1]</sup>。

一方で、生体の光合成系では脂質二分子膜に色素タンパク複合体を組み入れ、ある方向性をもった光励起電子移動により、膜間でのプロトンの濃度勾配を生み出し、このポテンシャルを用いて光合成反応を引き起こしています。また、光合成の人工系においては脂質二分子膜モデルとしてリポソームを用いて、同様に膜内に埋め込んだ色素間での電子移動により、プロトンの濃度勾配を生み出すことによって

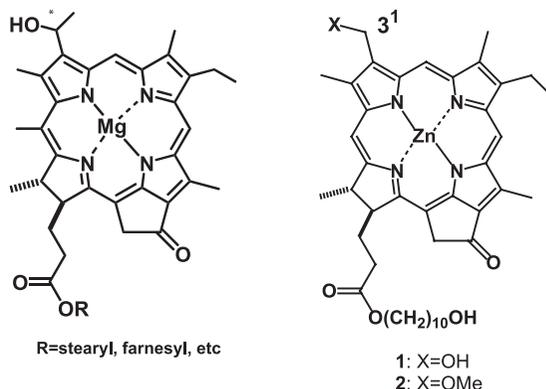


図1 BChl-c (左) および亜鉛クロロリン (右)

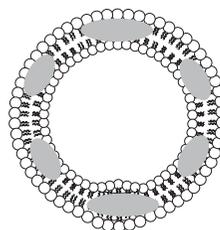


図2 亜鉛クロロリンを含むリポソーム

ATP を合成できたという例が報告されています<sup>[2]</sup>。このように、光合成反応においては分子膜を用いて行うことが重要であり、この人工系ではリポソームを用いて光合成モデルを構築できたという成果が出ています。

そこで本研究では、リポソームの中でクロロゾームの集光アンテナを作ることを目的とし、炭素鎖を16個にそろえたリン脂質である DPPC と、二分子膜内により多くの会合体を含むように17位の側鎖の末端に親水性基をもつアルキル鎖であるヒドロキシデシル基を導入し、31位にヒドロキシル基および

びメトキシ基を持つ亜鉛クロリンを用いてリポソームを調製しました (図2)。

## 2-2. 結果と考察

まず、17位にヒドロキシデシル基を導入し、31位にヒドロキシル基 (1) およびメトキシ基 (2) をもつ亜鉛クロリンを既知の方法でそれぞれ合成しました。そしてその亜鉛クロリンと DPPC を用いて、エクストルージョン法により1あるいは2を含むリポソームを調製しました。このとき、リポソームを界面活性剤で壊して二分子膜を形成しているという評価を行うため、内水相に高濃度の蛍光色素 (CF) を封入しました。そして、亜鉛クロリン1および2を含むリポソームに界面活性剤である Triton X-100 を添加したところ、リポソームが破壊されて内水相に含まれる CF がバルク相に放出され、濃度消光が解消されて蛍光が確認できたため、リポソームができていたことが分かりました。また、このリポソームの AFM 測定を行ったところ、亜鉛クロリンを含まないリポソームと同様に約 100 nm の大きさでリポソームの形態を保っていたことから亜鉛クロリンを含んだ状態でリポソームができていたことが分かりました。つぎに、調製したリポソームの可視吸収スペクトルを測定したところ、1では743 nmに、2では724 nmに吸収帯を示し、亜鉛クロリン1および2はクロロゾーム型の自己会合体を形成していることが分かりました。また、2の会合体からは蛍光発光が見られたため、天然と同様に別の色素へのエネルギー移動を試みました。別の色素として、光合成細菌から抽出したバクテリオクロロフィル-a よりバクテリオクロリン (3) を合成しました (図3)。そして2を含むリポソーム水溶液に DMSO に溶かした3を亜鉛クロリン：バクテリオクロリン=20：1の割合で添加しました。蛍光スペクトルを測定したところ、725 nmの亜鉛クロリン会合体からの発光が減少し、新たにバクテリオクロリンからの発光が798 nmに現れました。さらに蛍光励起スペクトルより、798 nmの発光は亜鉛クロリン会

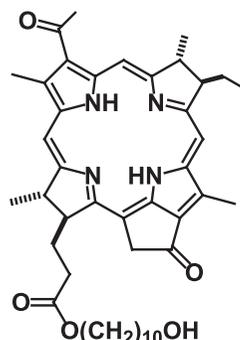


図3 バクテリオクロリン (3)

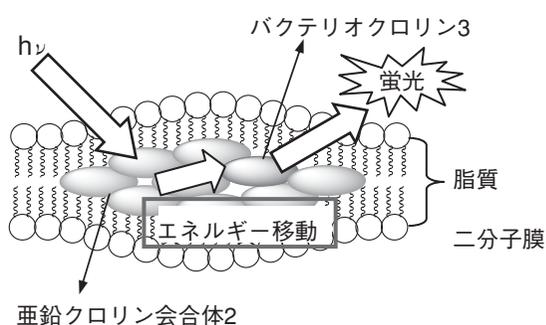


図4 エネルギー移動の模式図

体の光吸収により起こっていることが確認されました。よって、2の会合体からバクテリオクロリン3へのエネルギー移動が確認され、リポソームの膜内でバクテリオクロリンと亜鉛クロリン会合体が非常に近くに共存し、エネルギー移動が起こったと考えられます (図4)。

## 3. 東京での学会

東京での学会はとても新鮮なものでした。まず、大学のキャンパスが街中にあり、交通の便もよくてうちの大学とは全然違いました。また、立教大学はキリスト教ということもあり、大学構内の雰囲気も違いました。会場の下見をしたあと、少し時間ができたので東京観光をすることができました。やはりどこに行っても人が多く、人ごみが苦手な私はすぐ疲れてしまいました。また、同じ日本であるのに食べ物の味付けの違いもありました。特にうどんは見

た目から違い、驚きました。念願のもんじゃ焼きも食べることができ、学会発表以外にも色々なことができて楽しめました。また、学会の時期はちょうど関東の桜が満開で、街中の公園などがとてもきれいでした。

#### 4. おわりに

去年も日本化学会では口頭発表をさせていただきましたが、2回目でもやはり緊張しました。しかし、時間配分や話すスピード・イントネーションな

どに、前よりも気を使えるようになり、成長したと思う反面、まだまだ練習や質問対策が不十分であるとも感じました。今後この経験を生かして、発表に臨みたいと思います。

#### 参考文献

- [1] T. Miyatake, et al., Photochem. Photobiol., 69, 448 (1999).
- [2] T. A. Moore et al., Nature, 392, 479 (1998).

## 第 88 回日本化学会春季年会に参加して

長谷川 俊 介  
Shunsuke HASEGAWA

物質化学専攻修士課程 2年

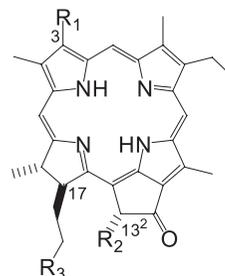
### 1. はじめに

私は 2008 年の 3 月 26 日から 30 日までの 5 日間、東京の立教大学池袋キャンパスで行われた「第 88 回日本化学会春季年会」に参加し、口頭発表を行いました。データがなかなかそろわなくて、準備にとっても手間取りましたが無事に終えることができました。今回は発表内容や、学会の様子などについて報告させていただきたいと思います。

### 2. 研究概要

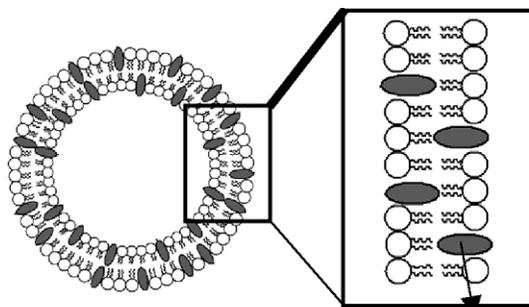
私が所属している宮武研究室では、植物などが行っている光合成モデルを構築する研究を行っています。私はその中で「長鎖アルキル基を持つ両親媒性クロロフィル誘導体の合成と自己会合」と題目で研究を行ってきました。光合成の色素であるクロロフィル分子は、たくさんの分子が組織化することによって、光合成系として機能しています。このようなクロロフィル分子やその誘導体を組織化させる方法のひとつとして、親水性基を導入したクロロフィル誘導体を水中に分散し、自己会合させることによって組織化させる方法があります。そこで私の研究では、親水性基としてアニオン性のカルボキシル基、疎水性基として長鎖アルキル基を導入した、両親媒性クロロフィル誘導体 (図 1) を合成し水中に分散させることによって、自己会合を試み、また置換基の位置および数を変えることによる、会合挙動への影響について調べました。

また天然の光合成系は生体膜内に存在していることから、生体膜の模倣体である脂質二分子膜の小胞



- 1:  $R_1 = \text{COOH}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{COO}(\text{CH}_2)_{11} \text{CH}_3$
- 2:  $R_1 = \text{OCO}(\text{CH}_2)_{10} \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{COOH}$
- 3:  $R_1 = \text{COOH}$ ,  $R_2 = \text{COO}(\text{CH}_2)_{11} \text{CH}_3$ ,  $R_3 = \text{COO}(\text{CH}_2)_{11} \text{CH}_3$

図 1 両親媒性クロロフィル誘導体



クロロフィル誘導体

図 2 クロロフィル誘導体を膜内に含むリポソーム

体のリポソームの膜内にクロロフィル誘導体を導入した、光合成モデル (図 2) の構築を目指しました。

### 3. 発表内容

合成したクロロフィル誘導体を pH=3.8 および 7.4 の緩衝溶液にそれぞれ分散させ、可視吸収スペクトルを測定しました。クロロフィル誘導体 1 の緩

衝溶液中での可視吸収スペクトルは1の単量体から長波長シフトした極大吸収波長を示し、1は緩衝溶液中で会合体を形成していることが分かりました。また、この会合体はpHによって会合挙動が変化することも分かりました。また1とは疎水基の結合位置が異なる2および、1に長鎖アルキル基をもうひとつ導入した3を用いて同様に試料を調製し測定を行いました。するとどちらのクロロフィル誘導体でも1とは異なった会合挙動を示しました。特に3では鋭い吸収帯を示し、長鎖アルキル鎖を二本持つクロロフィル誘導体3は水中で安定な会合体を形成することが分かりました。

また、これらのクロロフィル誘導体をリン脂質と混合し、水中に分散させることで、膜内にクロロフィル誘導体を含む、リポソームの調製を行い、リポソーム膜内に導入されたクロロフィル誘導体の分子数を測定した結果、置換基の位置が異なる2がもつとも膜内に導入されたことからクロロフィル誘導体は置換基の位置によって、膜内への取り込まれやすさが異なることが分かりましたが、同時にクロロフィル誘導体が多く含まれたリポソームは、形成しにくく、不安定であることも分かりました。

以上の事柄を、今回の学会で自分の研究成果として報告させていただきました。

#### 4. 発表を終えて

私の発表は4日目であったため、初日から自分の発表のことで頭がいっぱいでした。今回の学会は、とても規模が大きくさまざまな分野で研究を行っている方々が聞いておられるので、自分の発表がうまく伝わるかとても不安だったからです。しかし、いざ発表をはじめてみると、詰まることなくしゃべることができ、何とか私が伝えたいことが発表を聞いて

くださった皆様に伝えることができたかなと思いました。また、質疑応答の時間で、疎水基の長さを変えるとどうなるのかなどといった、貴重な意見もいただきましたし、他の大学の方々が行っている研究成果の発表において、自分の研究に活かせるような内容の話もあり、研究を進めるにあたって大変参考になりました。今後は、そのような意見も踏まえて研究を進めていこうと考えています。

#### 5. 東京での学会

今回の学会は立教大学池袋キャンパスで行われました。私が東京に行くのはおよそ15年ぶりです、そのときはまだ子供だったので東京がどのような雰囲気だったかはほとんど覚えていませんでした。実際に行ってみると、食べ物の味付けや周りの人のしゃべり方などが、関西とはまったくちがっていたのでとても新鮮な気分を味わうことができました。また、街を歩いていても、高層ビルが並んでおり私が住んでいる京都とはまったく違う風景を見ることができました。学会はさまざまな地方で行われるため、いろいろな研究をされている方の貴重な意見や研究内容を聴くことができるだけでなく、開催された地域のさまざまな文化に触れることができるのも楽しみの一つだと思います。来年度もさまざまな地域で学会が行われると思いますが、こういった貴重な体験ができる機会はなかなかないので、積極的に参加していこうと思いました。

#### 6. 謝辞

今回の学会発表を行うにあたって、実験方針や発表内容についての方針についてさまざまな意見をいただいた物質化学科の宮武智弘講師をはじめ宮武研究室の皆様、この場を借りて御礼申し上げます。

## 日本化学会第 88 春季年会に参加して

向井 祐美

Yumi MUKAI

物質化学専攻修士課程 1年

### 1. はじめに

私は、2008年3月26日(水)から30日(日)にかけて、立教大学池袋キャンパスで行われた、日本化学会第88春季年会(2008)に参加しました。この学会では、「両親媒性亜鉛クロリンの合成とポリペプチドとの錯形成」という題目で口頭発表を行いました。ここでは、研究内容および学会発表で得たことなどを報告します。

### 2. 研究内容

#### 2-1. 研究背景

光合成において、クロロフィル分子はタンパク質と複合体を形成して、その機能を発現しています。一例として、紅色光合成細菌のLH2では、バクテリオクロロフィル-*a*とタンパク質が複合体を形成して、リング状の構造をつくり、色素間で効率のよい励起エネルギー移動を発現しています。こうしたクロロフィル分子とタンパク質の複合体によるモデル系として、これまでにバクテリオクロロフィル-*a*やその誘導体と天然のタンパク質を再構成させることにより、アンテナ系を再構築した例が報告されています。

そこで本研究では、合成したクロロフィル誘導体と種々のポリペプチドであるポリアラニン、ポリアスパラギン酸、ポリアルギニン、ポリリシン、およびポリヒスチジンと錯形成させることにより、光合成系のモデル系の構築を考えました。

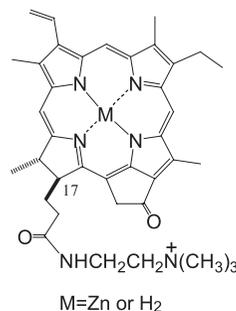


図1 両親媒性亜鉛クロリンの構造

#### 2-2. 実験内容

まず、17位の側鎖に四級アンモニウム塩をもつカチオン性の亜鉛クロリン、および中心に亜鉛をもたない両親媒性クロリン(図1)を合成しました。つぎに、水中で亜鉛クロリンとポリペプチドの錯体の調製を試みました。まず、亜鉛クロリンをポリアスパラギン酸を含むpH8の緩衝溶液中に分散し、可視吸収スペクトル、CDスペクトル測定を行いました。

#### 2-3. 実験結果および考察

ポリアスパラギン酸を含む緩衝溶液中での亜鉛クロリンの可視吸収スペクトルは、683nmに吸収極大を示しました。一方、ポリアスパラギン酸を含まない亜鉛クロリンのみの可視吸収スペクトルは、662nmに亜鉛クロリンの単量体に対応する吸収が認められました。また、CDスペクトルでは、ポリアスパラギン酸を含むと長波長シフトした683nm付近に強いCDシグナルが観測されました。以上のことから、亜鉛クロリンは、ポリアスパラギン酸と錯

形成しながら、自己会合したと考えられます。

一方、ポリアラニン、ポリリジン、ポリアルギニン、さらにポリヒスチジンをを用いて、同様に亜鉛クロリンとの錯形成を試みました。すると、いずれの溶液においても、662 nm に亜鉛クロリンの単量体に対応する吸収を示し、CD スペクトルにおいても強いシグナルが観測されませんでした。以上のことから、カチオン性の置換基を有する亜鉛クロリンは、アニオン性の残基を有するポリアスパラギン酸のみ特異的に自己会合し、色素とポリペプチド間の静電相互作用が寄与したものと考えられます。

つぎに、ポリアスパラギン酸溶液の濃度を変えて、可視吸収、および CD スペクトルの測定をしました。亜鉛クロリンの濃度を 10  $\mu\text{M}$  として、ポリアスパラギン酸の濃度を変え、ポリアスパラギン酸の残基数をもとに濃度の異なる溶液を調製しました。すると、ポリアスパラギン酸が増えるに従い、662 nm の亜鉛クロリンの単量体に対応する吸収が減少するとともに、683 nm の亜鉛クロリンの会合体に対応する吸収が上昇しました。また、ポリアスパラギン酸の残基の濃度がある一点を越えると、可視吸収スペクトルの変化量が小さくなりました。このことから、亜鉛クロリンとポリアスパラギン酸の残基は 1 対 1 で錯形成していることが考えられます。また、CD スペクトルにおいても、亜鉛クロリンとポリアスパラギン酸の残基が 1 対 1 のときに大きな CD シグナルを示しました。

つぎに、オリゴアスパラギン酸の長さを変えて、亜鉛クロリンとの錯形成を試みました。先ほど示した残基数が平均で 91.2 のポリアスパラギン酸に加え、テトラアスパラギン酸、およびアミノ酸であるアスパラギン酸の共存下で、亜鉛クロリンの可視吸収、および CD スペクトルを測定しました。すると、テトラアスパラギン酸では、ポリアスパラギン酸のときに見られた、亜鉛クロリンの会合体の吸収に加え、662 nm に亜鉛クロリンの単量体に対応する吸収が見られました。また、アスパラギン酸では、ほぼ 662 nm の単量体のみ吸収が見られました。

さらに、中心に亜鉛をもたないフリーベースのクロリンに、ポリアスパラギン酸との錯形成を試みました。すると、678 nm に吸収がみられ、亜鉛クロリンのときのような特異的な吸収は見られませんでした。よって、中心に亜鉛がないとポリアスパラギン酸と錯形成してもクロリンどうしは会合しないと考えられます。

以上の結果から、ポリペプチドとの亜鉛クロリンとの錯体による集光アンテナモデルを得ることができました。

### 3. 学会での発表

この日本化学会第 88 春季年会が、私にとって初めての学会でした。そのため、学会の日程が迫ってくると、ますます緊張感が高まり、毎日が気ではありませんでした。卒論発表会でさえ、とても緊張し、途中言葉が詰まってしまった経験があるので、学会発表に対する不安は募る一方でした。学会発表の直前まで準備して、何度も発表の資料を先生に見ていただきました。私の発表は、開催期間の後半で夕方 17 時からだったので、当日は一日中緊張のあまり、胸が苦しく、ずっと発表用の資料を必死で読んでいました。発表中も案の定、声が震え、結局最後まで緊張してしまいました。発表することが精一杯で、的確に質問に答えることができず、とても悔しい思いをしました。学会でうまく発表するためには、毎日の実験をさらに充実させ、実験結果を深く考察するとともに、たくさん場数を踏まなくてはいけないと実感しました。

### 4. おわりに

初めて学会に参加して、学んだことや得られたことがたくさんありました。今回の学会での経験を生かし、四月からの研究生生活をもっともっと充実させ、できるだけ多くの学会に参加したいと思いました。そのときはこの学会での反省点・感じたこと・得たことなどをバネにして、これからもがんばっていきたいと思います。

## 森林土壌中の鉄の状態分析

岡本和也

Kazuya OKAMOTO

物質化学専攻修士課程 2007 年度修了

### 1. はじめに

私は 2008 年 3 月 28 日東京都にある立教大学にて開催された日本化学会第 88 春季年会において「森林土壌中の鉄の状態分析」のポスター発表を行いました。

### 2. 研究背景

土壌とは、母岩が侵食風化作用によって土壌の無機的材料の母材となり、気候、生物、地形、時間などの土壌生成因子との相互作用によって生成されます。地球上の全生物に直接・間接的に関与し、光合成によって二酸化炭素を固定し酸素を放出する植物を根元の部分から支え、人類を含めた動物に食料や住みかを提供してくれています。森林土壌について言及すると、樹木は堆積した落葉落枝の分解過程を経て土壌に化学物質を供給し、その植生に特有の土壌を生成しようとします。反対に、土壌はそこに自生した植物を支え、生育に必要とする養分を供給するという物質循環システムを構築します。この他にも、寿命を終えた動植物・微生物や排泄物が再び土壌に戻り、土壌中の微生物によって分解され土壌の一部となります。このように樹木と土壌以外にもさまざまな生物の影響によって一つの森林生態系が成立しています。人為的な攪乱や自然災害がない条件では、与えられた環境で森林生態系が確立し、土壌もその循環系の中で系内の構成要素に影響を与えると同時に、それらからの影響も受けています。その結果、それぞれの場所で特徴ある土壌が形成され維持されます。

このように土壌は地球上の生命や物質循環システムの要であり、地下資源と同様に地球が長いスパンを要し培った貴重な資源とも考えられます。

本研究は、土壌構成要素の中で無機成分である鉄元素に着目しました。生命活動の中で鉄はさまざまな重要な役割を果たしています。その中でも、第一にあげられるのは、生命活動のエネルギーを生み出す段階における役割です。鉄元素は、現在の海水中には非常にわずかししか溶けていませんが、土壌には鉄元素が多く含まれています。稲や麦などの一部の陸上植物は、鉄元素を吸収するために根からさまざまな有機酸を分泌しています。また、土壌中のバクテリアが溶かし出す鉄を利用することも行っており、鉄を吸収しやすい化学態に変えるために、いくつかのシステムができ上がっています。その鉄を含む植物から動物に鉄が移り、やがて土に返っていくという鉄の循環があります。しかしながら、現在この生命に大切な鉄元素が土壌中での移動と保持についての化学構造は、ほとんど解明されていないままです。そこで本研究は、土壌に含有されている無機成分の中で鉄に注目し、保持および移動形態についての情報得ることを目的としています。

サンプリング地点としては龍谷大学隣接地、コナラ林のそれぞれ斜面下部の平地、斜面中央、斜面上部において、植物由来の有機物が完全に腐食されていない A0 層を取り除いた後、10 cm 間隔で 100 cm まで土壌サンプルを採取しました。採取した土壌を風乾し、その後ふるいにかけて、粒径により土壌を分画した。粒径 0.1 mm 以下の土壌粉末を用いて、蛍光 X 線分析法により成分を求め、また X 線光電子

分光法 (XPS) により主成分の状態分析を行いました。さらに、スペクトルのピーク形状を詳細に検討するため、モデル化合物について DV-X $\alpha$  法による分子軌道計算を行い、実測のスペクトルと比較しました。また、カルボン酸水溶液に用いた酸化鉄からの鉄イオンの抽出も行いました。XRF により鉄の垂直方向の分布を調べた結果により、斜面上部上 50 cm より深い部分に鉄の集積層が確認できました。既知の鉄化合物の XPS スペクトルとの比較により、土壌中の鉄の酸化状態はおもに 3 価であり、電子供与性の強い酸素ドナーに取り囲まれていると考えられます。溶脱層においては、多様な鉄化合物の混在が認められました。これらについては、Fe (2p) および VB, XPS スペクトル共に同様の結果を与えました。ここに分子軌道計算の有用性が示されたと考えられます。今後詳細に検討することによって、上記の多様な鉄化合物についての情報を得ることができる可能性が見出せました。カルボン酸の種類によって鉄の抽出挙動が大きく異なっており、シュウ酸による抽出が最も良好でした。抽出条件を変化させて、2 価と 3 価の鉄イオンを分離したところ、抽出される鉄イオンのほとんどは 3 価でした。

### 3. 学会での活動内容

私の発表は 15:00~16:30 の中のポスター発表だったので、それまでの時間に他の発表者の話を聞きどのような研究をしているのかを調べるととも

に、私が行っている研究の参考になるものがあるのかという事を考えていました。ポスター発表では、終了時間に収まらず 17:00 過ぎまでいろいろと議論させていただきました。環境試料に XPS スペクトルを適用し、しかも分子軌道計算も行っているという例がいままでなかったためか、非常に興味をもっていただきました。

### 4. 発表を終えて

今回が学会での初めてのポスター発表で、発表する前はとても緊張しました。しかし、いざポスターを掲げますと、意外にさまざまな方々にご覧頂けたと思います。また、会場で多くの方々から貴重なご意見、ご指摘などを頂きこれからの研究を進める上でとても参考になりました。

### 5. おわりに

学会は、多方面の方々からいろいろな意見をいただける貴重な場であると感じました。また、他の方の発表を聞いても得られるものは多くあると思います。これを読んで興味をもたれた方は、ぜひ学会に参加することをお勧めします。

最後になりましたが今回のポスター発表にすにあたって、さまざまな助言を頂きました藤原 学教授、研究室の皆様、その他の皆様方に深く感謝いたします。

日本化学会第 88 春季年会 (2008)

川口 佑介  
Yusuke KAWAGUCHI  
物質化学専攻修士課程 2年

1. はじめに

私は、2008年3月26日(水)~30日(日)に東京都の立教大学で開催された日本化学会第88春季年会(2008)に参加し、「固相有機反応における微量の溶媒添加効果」についてポスター発表を行いました。この学会までに行った研究、学会に向けた準備と発表当日の感想を報告させていただきます。

2. 研究内容について

2-1 研究背景

一般的に有機合成反応は多量の溶媒を用い、溶解し、加熱することで反応を進行させる。しかし多量の有機溶媒の使用は環境だけでなく健康にも多大の影響を及ぼす可能性がある。また有機溶媒も枯渇資源を原料とするため、使用量を控えなければならない。そこで研究されたのが溶媒を全く用いずに固体化合物の反応を行う「無溶媒反応」です。しかし無溶媒反応は高温などの厳しい反応条件を必要とするため、グリーンケミストリーにそぐわない。廃棄物を出さず、環境と経費への負担を考え、省エネで無駄のない合成を行うにはどうすればよいか。私たちは、このような考えのもとに「微量溶媒反応」を見出しました。微量溶媒反応とは文字通り極少量の溶

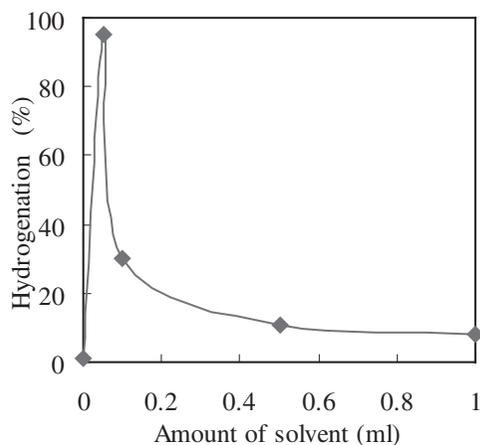
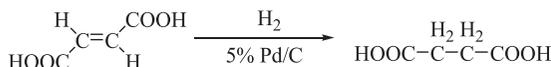


Fig. 1 Relationship between amount of solvent and hydrogenation of fumaric acid

媒しか用いない合成法です。例として Pd 触媒による fumaric acid の水素化について取り上げます。

常温で固体の fumaric acid (融点: 287°C) がわずかに 3% だけ溶ける溶媒量を用いた時、特異的に高い反応率を示し、succinic acid (融点: 185°C) が得られる。この微量溶媒反応の特長として、用いる溶媒量が非常に少なく反応効率も高いため廃棄物がほとんど出ないことが挙げられる。二つ目の特長は非常に省エネで反応が進行することである。一般的な溶媒中での反応や無溶媒反応とは異なり、エネルギーを与える必要が全くないからである。

しかし、グリーンケミストリーの観点から非常に有用な「微量溶媒反応」がなぜ起こるのか、ということが解明されていません。そこで、今回の研究テーマとしまして、「微量溶媒反応」をこれからの有機合成の場面で活用していくために「微量溶媒反



fumaric acid  
(mp: 287 °C)

succinic acid  
(mp: 185 °C)

Scheme Hydrogenation of fumaric acid

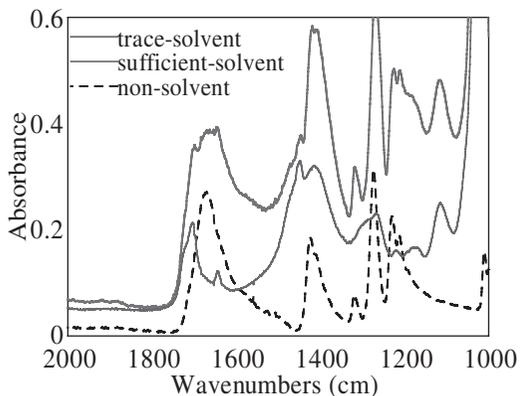


Fig. 2 IR spectra of fumaric acid in various conditions

応」のメカニズムの解明を取り上げました。

## 2-2 実験内容

fumaric acid と微量の溶媒 (MeOH) との間の相互作用として水素結合による溶媒和に注目したため分析方法は IR 法を選択し、C=O の吸収領域に注目した。実験操作は微量溶媒反応，溶媒反応，無溶媒反応について反応場を IR-ATR 法によって測定した。

## 2-3 結果と考察

各反応条件下の IR スペクトルを比較すると，微量溶媒反応条件下において  $1650\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  にブロードで特異的な吸収が観測された。fumaric acid 分子は，多くの溶媒分子と水素結合により溶媒和しており，吸収は比較的シャープであった。このことから，微量溶媒条件では多量の溶媒条件と異なり，不完全に溶媒和された分子の存在が示唆された。よって，微量溶媒中の基質は固相条件及び多量の溶媒条件と比較して，基質分子同士が接触する頻度が高いと推測されました。

## 3. 学会準備

研究データをまとめ，発表するために簡潔かつ理論立ったポスターを作り上げることに，とても苦労

しました。

就職活動も同時進行で行っていたため，ポスターは空いた時間に作成するように心掛けました。学会出発の前日に面接の予定が入っていたため，1週間前にポスターを完成させました。しかしポスターの内容について先生とディスカッションをする内にさまざまなアイデアが飛び出し，時間がどんどん過ぎていきました。結局，ポスターが完成したのは出発する前々日で，翌日の面接の準備を行う体力は残っておらず，キャンセルせざるを得ませんでした。

## 4. 学会発表

発表時間は 28 日の 12:30~14:00 だったため，午前中は興味のある講演を聞きに行きました。まず，以前原田研究室に在籍されていた先生の研究室の発表を見に行きました。私の同期も同じ分野の研究を行っておりよく話を聞くのですが，説明してくれた 4 回生の方が分かりやすく，しっかりしている印象を受けました。また自分の発表技術を向上させたかったので，著名な先生方の講演を聞きに行ったのですが，会場はどこも満員…足を踏み入れることさえできませんでした。

まだまだ見て回りたいかったのですが，発表時間になってしまったため，会場に向かいました。学会への参加は今回がはじめてでしたが，先生とのディスカッションを通して完成したポスターがあるので不安はありませんでした。あとは聞きにきていただいた方に研究内容を伝えられるかが問題でした。しかし，就職活動を通して研究内容を説明する機会があったため，何とか伝えることができ，納得していただけました。

## 5. おわりに

今回はじめて学会に参加して，自分の研究内容の要点をまとめる難しさと，それを伝える言葉遣いについて学びました。これからの研究活動に向けて，いい心構えを持つことができました。また，さまざまな研究に触れることができ，研究に対する意欲が

さらに高まりました。

最後に、今回の学会に参加するに至って、ご指導  
いただいた先生方に深く感謝いたします。

## 日本化学会第 88 春季年会に参加して

辻 川 一 輝

Kazuki TSUJIKAWA

物質化学専攻修士課程 1年

### 1. はじめに

3月26日から3月30日にかけて立教大学池袋キャンパスで開催された日本化学会第88春季年会に参加しました。日本化学会は、国内最大の化学の学会です。ここで私は「シッフ塩基配位子を有する新規多核マンガン錯体の合成と性質」という題目でポスター発表を行いました。今回が初めての学会発表で、発表時にはかなり緊張しましたが無事に発表することができました。ここでは、私の研究内容と学会での体験について報告します。

### 2. 研究内容

#### 2.1. 研究背景

金属イオンは、自分自身のまわりに陰イオンや中性分子を規則的に配列させる性質があり、正八面体型や平面四角形型などさまざまな形で存在します。このような化合物は一般的に錯体とよばれ、ウェルナー（Werner）が配位説を1893年に発表して以来、無機化学の根幹領域のひとつ（錯体化学）として扱われるようになりました。金属錯体は、有機化合物・無機化合物のどちらとも異なる多くの特徴的性質を示すため、現在でもさかんに研究されています。

私が所属する松下研究室では生体内の反応に関与する遷移金属イオンに注目し、金属錯体を用いた生体模倣や化学工業で利用される触媒の研究を行っています。

ここからは生体内で活躍する金属錯体について述べ、私の研究と関わりのある「緑色植物の光合成と

OECのはたらき」について詳しく説明したいと思います。

生体内の反応に関与する遷移金属錯体には、血液中で酸素の運搬を行うヘモグロビン（鉄錯体）、体内で発生する過酸化水素を無害化するカタラーゼ（鉄・マンガン錯体）、同じく体内で発生する活性酸素を無害化するスーパーオキシドディスムターゼ（銅・亜鉛・マンガン・ニッケル錯体）などがあり、生命を維持する上でかかせない存在であることが分かります。また、緑色植物が行う光合成においても遷移金属錯体が重要な役割を担っているため、錯体は生態系全体を支える化合物であると言っても過言ではありません。

光合成の反応は①光エネルギーの吸収、②水の分解、③ATPの合成、④二酸化炭素の固定、の四段階に分かれており、これらが上手く機能することで水と二酸化炭素から有機化合物である糖を生成し酸素を発生させています。



このとき発生する酸素は根から吸収した水に由来しており、「②水の分解」において効果的に分解されていることが知られています。酸素を発生させる光合成システムでは、PSIIと触媒部位であるマンガングラスタ（OEC）が連携して水の酸化を行っています。PSIIで行われる水の酸化メカニズムの詳細は解明されていませんが、光の吸収と励起で生じた陽電荷が、2分子の水を4電子酸化していることが知られています。



この際、陽電荷は一旦 OEC に蓄積され、水を分解するのに十分な正の電位を持った OEC が触媒部位として水分子を逐次 4 電子酸化すると考えられています。マンガクラスター部分の結晶構造は近年明らかにされており、その構造は Mn 三核と  $\text{Ca}^{2+}$  イオンよりなるキューバン型クラスタを形成し、そのクラスタの酸素原子に 1 個の Mn イオンが配位した構造を取っていることが明らかにされています (Fig. 1)。

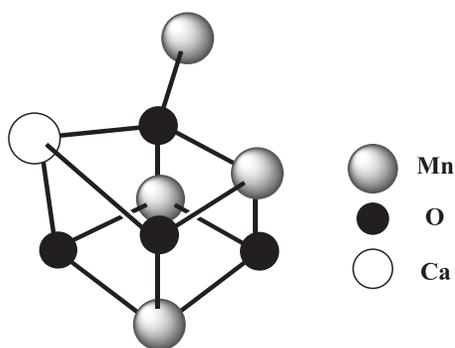


Fig. 1 OEC の構造

水分子の 4 電子酸化には、OEC の高原子価マンガニオンが関わっており、高い酸化状態において自発的に酸素を発生していると考えられています。OEC はこの複雑な光合成システムと最適化された分子構造により、水の電気分解よりも低い電位で水の酸化を行うので、エネルギー効率の高い水の酸化触媒といえます。水を酸化することで得られた電子は「③ATP の合成」に利用され、その後の「④二酸化炭素の固定」へとつながります。

## 2. 2. 研究目的

現在、化石燃料の大量消費に伴って地球温暖化が進行しています。また、産業の発展や人口の増加に伴い、エネルギーの需要は増え続けています。これらの観点から、低コストでかつ環境に負担をかけな

い代替エネルギーの開発が求められています。このような課題を達成するには、太陽エネルギーを効率よく化学・電気エネルギーに変換する人工系の開発、すなわち人工光合成システムの構築が必要であると考えられます。人工光合成が可能になれば、世界中で必要とされているエネルギーをまかなうことができるかもしれません。

研究室では緑色植物が行う水の酸化に注目し、その機能を再現することで人工光合成の実現を目指しています。そこで本研究では OEC の生体モデルとしてシッフ塩基配位子を有する高原子価の多核マンガニ錯体を合成し、合成した錯体と塩素及び水との反応性を検討することを目的としました。

水を効果的に酸化できる錯体が合成できれば人工光合成も可能になると考えられます。

## 2. 3. 実験内容

trioxane と salicylaldehyde を concentrated sulfuric acid 存在下 glacial acetic acid 溶媒中で反応させ、5,5'-methylene-bis-salicylaldehyde を合成しました。これと o-phenylenediamine を  $\text{CaCl}_2$  存在下 MeOH-THF 中で反応させ配位子  $\text{H}_2\text{L}^1$  を合成しました。 $\text{H}_2\text{L}^1$  と  $\text{Mn(III)(OAc)}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  と  $\text{LiCl}$  を DMF 中で反応させ、 $\text{Mn}_2\text{L}^1\text{Cl}_2$  を合成しました。

また、 $\text{H}_2\text{L}^2$  と  $\text{Mn(III)(acac)(N-PhO-sal)}$  を MeOH 溶媒中で反応させ、 $\text{Mn}_2(\text{L}^2)(\text{L}^3)_2$  を合成しました。

また、 $\text{H}_2\text{L}^2$  と  $\text{Mn(III)(OAc)}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  と  $\text{LiCl}$  を EtOH 中で反応させ  $[\text{MnL}^2\text{Cl}]_n$  を合成しました。

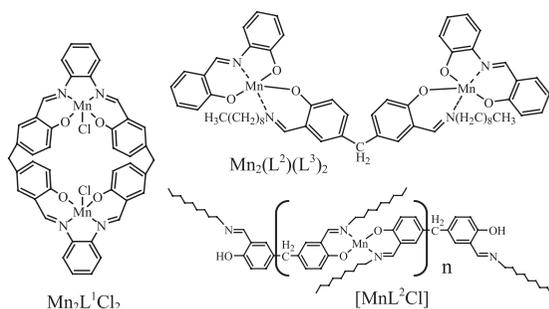


Fig. 2 合成した錯体

## 2. 4. 結果と考察

$Mn_2L^1Cl_2$  は測定溶媒に対する溶解度が低かったため、懸濁状態での反応を試みましたが、茶色から緑色への色の変化に伴うサイクリックボルタンメトリーの変化は見られませんでした (Fig. 3).

$Mn_2(L^2)(L^3)_2$  では  $Cl_2$  添加後に二核特有の特徴的なサイクリックボルタンメトリーが得られました。

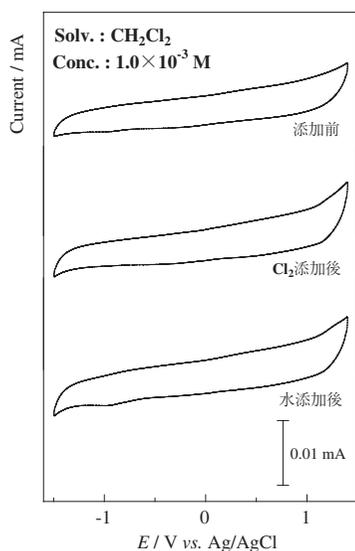


Fig. 3  $Mn_2L^1Cl_2$  の CV

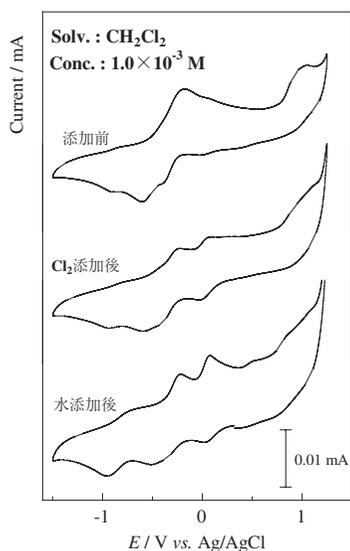


Fig. 4  $Mn_2(L^2)(L^3)_2$  の CV

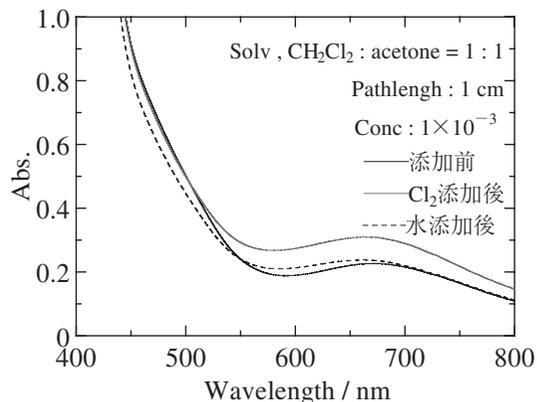


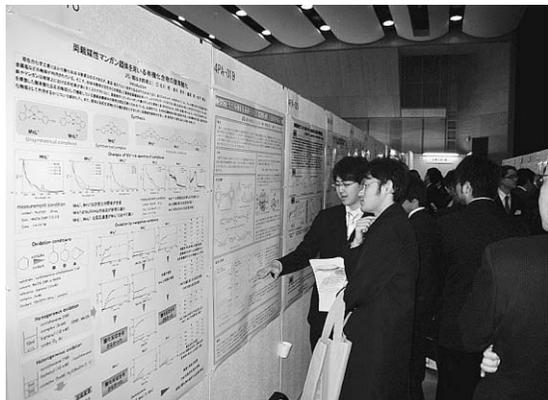
Fig. 5  $[MnL^2Cl]_n$  の UV-vis スペクトル

また、水の添加による酸素の発生も確認できました (Fig. 4).

$[MnL^2Cl]_n$  の UV-vis では  $Cl_2$  (1 eq) の添加により  $[MnL^2Cl]_n$  の価数の変化を確認しました.  $Cl_2$  添加直後に 620 nm 付近の吸収は増加しました. その後水の添加によりスペクトル全体が減少し, Mn(III)→Mn(IV)→Mn(III) の変化が確認できました (Fig. 5).  $[MnL^2Cl]_n$  についても電気化学測定を行い, 塩素及び水との反応性を検討しましたが, 酸素の発生は確認できませんでした.

## 3. 発表について

学会では、卒業論文のデータを基に作成したポスターを用いて発表を行いました。初めての学会発表ということで最初は緊張しましたが、質問に来られた方のほとんどが同年代の学生だったということもあり、次第に緊張は解れました。発表では研究目的、合成した錯体、反応性の結果についての質問が多かったのですが、研究目的と反応性については専門性が高いせいなのか説明をしても伝わらず、理解してもらうのに時間がかかりました。学会発表のような場で質問を受けた場合、時間をかけて細部まで説明するのではなく、分かりやすく簡潔に説明し、ディスカッションに時間を費やす方が有意義であることを実感しました。今後は質疑応答の準備に加えて、簡潔に説明するための準備も必要であると感じ



**Fig. 6** 学会の様子

ました。

#### 4. おわりに

ポスター発表でのディスカッションや学会主催の特別講演は、たいへん勉強になりました。今後も機会があれば積極的に参加したいと思います。日本化学会第 88 春季年会で得た経験を今後の研究に活かしていきたいと思っています。最後に、貴重な機会を与えてくださった先生方、協力してくださった研究室の皆様方に深く感謝いたします。

## 日本化学会第 88 春季年会に参加して

藤井 慎也

Shinya FUJII

物質化学専攻修士課程 1年

### 1. はじめに

2008年3月27日から29日にかけて立教大学・池袋キャンパスにおいて開催された「日本化学会第88春季年会」に参加しました。今回その学会で私は、『両親媒性 Mn 錯体の合成およびそれらを用いた有機化合物の酸素酸化』というタイトルでポスター発表を行い、自分の研究内容について発表しました。

### 2. 研究内容について

#### 2.1 研究背景

化学工業は、地球環境問題と特に密接なつながりがある産業の一つと言えます。地球環境に関する多くの問題を解決するには、化学の貢献が大いに期待されているところですが、他方、その化学が問題を引き起こす元凶とみなされることもあります。一例として、地球上の食料生産を増進するにも化学物質が役に立ちますし、もっと身近なところでは、病気を治療して健康を維持するためには、医薬品のお世話になります。その反面、ある種の化学物質がオゾン層を破壊するおそれがあること、また、大気、水、土壌を汚染し、生態系に悪影響を及ぼすとも言われています。極端な例として、まだ記憶に新しいサリンガスのような毒ガスも化学の産物であると言えます。

しかし、化学がこのような二面性をもつとして、そのことだけが問題であるならば、これを解決するのは、それほど困難とは思えません。科学的な判断に基づいて、地球環境から排除すべき化学物質を特

定してゆけば良いからです。化学工業と環境の関係について、化学物質の製造プロセスによる環境への負荷、エネルギー消費の問題があります。化学が本領を発揮するのは、自然界に存在する物質を取り出して、これらを組み合わせ、新しい物質を創り出すところにありますが、その手段として、熱を加えたり、圧力をかけたりすることにより、自然の環境とは異なる状況を作り出さなければなりません。それが、技術の進歩に伴うごく自然なりゆきとして、より高い温度、高い圧力という条件の下で、一層高度の物質を作り出すようになりました。

例えば、窒素を空気から分離して、アンモニアを合成する技術「ハーバー・ボッシュ法」は、化学史上画期的な発明でしたが、これを可能にしたのは、500度、300気圧の「高温・高圧」をかける技術でした。化学の製造プロセスの発展過程にも、高温・高圧の方向に向かう流れがあります。化学史が示すように、近代欧米化学技術は、大量のエネルギーを投入して、高温・高圧の条件を作り出し、その力であれば自然をねじ伏せるようにして、効率的な大量生産のシステムを作り上げてきてしまいました。そこで、エネルギー多消費の「高温・高圧による力のプロセス」の流れとは反対の方向に、もっと注目してみることが有効ではないかと考えられます。

そこで、化学反応を促進したり、逆に遅くすることもできる触媒は、古くから利用されており、新しいプロセスではありませんが、常温・常圧の環境で有効な働きをする触媒は魅力的であり、また、酵素は、いわば生体内の化学変化の触媒ですが、酵素を工業的に再現できれば、これもまた魅力的で

あると言えます。

次に、酸化反応は工業的に重要な化学反応ですが、長年の技術開発を経た現在においてもプロセスの環境負荷や反応の選択性において課題が残されています。工業的な酸化反応の問題点として有毒で腐食性のある高価な酸化剤の使用を行うこと、高温・高圧、強酸存在下のような厳しい反応条件において反応が行われることが挙げられます。例えば、アルコール酸化は以前より有毒で高価なクロムやマグネシウム錯体のような化学量論的な酸化剤により液相にて行われます。そのため多くの重金属廃棄物を産み出します。加えて、これらの反応はしばしば環境的に好ましくない有機溶媒中で行われます。したがって、それらを不均一系の触媒酸化反応に置き換えること、空気、分子状酸素、過酸化水素のような原子効率のよい酸化剤を利用すること、有機溶媒を使用しない無溶媒条件で反応を行うことは、グリーンケミストリーの観点からも重要であると言えます。

一方、生体触媒（酵素あるいは酵素を含有する微生物）は自然界において常温常圧の穏やかな反応条件下で選択性の高い反応を行っていることから、生体触媒を酸化反応に用いることは古くから試みられてきました。この金属酵素による反応が生体外で実現することができれば、環境への影響などの面から有効な反応となるため、有機化学・工業科学などにおいて注目されています。そこで、本研究では両親媒性マンガン錯体を合成し、それらを触媒として液-液界面で酸化反応させることにより、有機基質である cyclohexene を酸素酸化反応させて、生成される 2-cyclohexen-1-one, 2-cyclohexen-1-ol, cyclohexene epoxide を判断の基準として、その酸素酸化反応について比較検討しました。

## 2.2 実験内容

今回の研究では Fig. 1 に示した二つの錯体を合成しました。この錯体を合成した理由は、両親媒性の錯体にするため、親水基としてスルホ基を、疎水基としてカルボキシル基を用いました。ベンゼン環

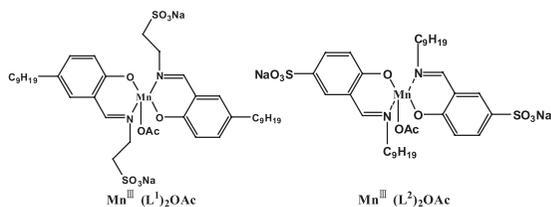


Fig. 1 合成した錯体

にカルボキシル基を有し、シッフ塩基の N にスルホ基を有する錯体を  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L}^1)_2\text{OAc}$  としました。また、今回、反応性を比較するために、スルホ基とカルボキシル基の位置を逆にした錯体を合成し、これを  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L}^2)_2\text{OAc}$  としました。それぞれの錯体は元素分析、IR スペクトル等で合成できていることを確認しました。また、これら錯体と有機基質とを酸素酸化反応させ、その反応性をガスクロマトグラフィー、UV-vis スペクトル等により検討しました。

## 2.3 結果と考察

合成した 2 種の Mn 錯体と酸化剤との反応性を UV-vis スペクトル及び CV 測定により、DMF 溶液中で検討しましたが、僅かに反応するのみであり、顕著な反応は確認できませんでした。

次にガスクロマトグラフィーで錯体と有機基質を反応させ分析しました。酸化反応の条件は Fig. 2 に示しました。まず、水層と有機相の液液界面 (fig. 1 の A) で反応させ分析を行いました。これにお

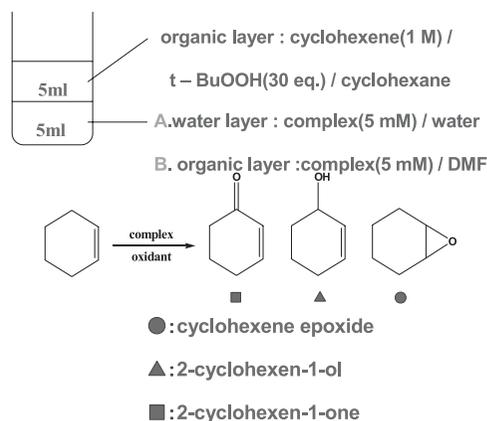


Fig. 2 酸化反応の条件

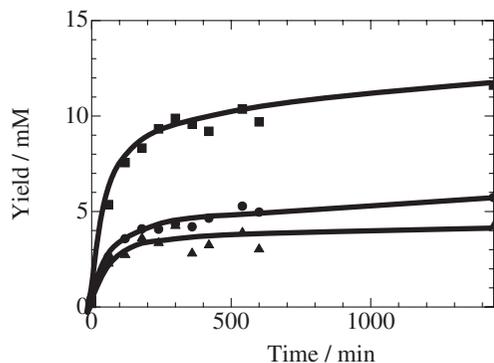


Fig. 3 酸化反応の結果 1  
(酸素下 / Fig. 2 の B)

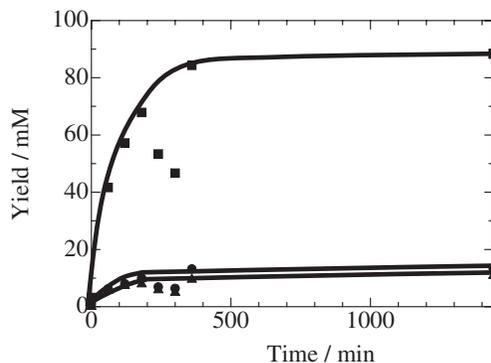


Fig. 5 酸化反応の結果 3  
(酸素下 / DMF のみ)

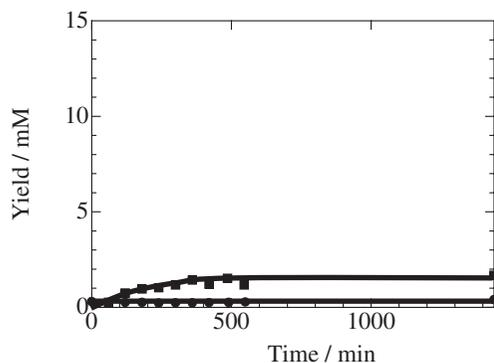


Fig. 4 酸化反応の結果 2  
(Ar 下 / Fig. 2 の B)

いては両錯体とも顕著な酸化反応は見られず、これは錯体の分解反応が進行したからであると考えられます。そこで、水層に代えて DMF を溶媒として用い、分析を行いました (fig. 1 の A)。その結果、 $Mn^{III}(L^2)_2OAc$  では、酸素通気下・アルゴン通気下共に顕著な反応は確認できませんでしたが、 $Mn^{III}(L^1)_2OAc$  ではアルゴン通気下 (Fig. 4) では生成物がほとんど確認できなかったのに対して、酸素通気下ではアルゴン下と比較して、明らかに基質の酸化物が生成していることがわかります。この結果から、酸素を使って酸化反応が起こったと考えられます。

また、液液界面の反応ではありませんが、有機層 (DMF) のみでも分析を行いました (Fig. 5)。その結果生成物を多く確認することができました。このことから、Fig. 2 の A・B での反応では生成物が cy-

clohexene にも溶解していたため生成量が少なかったのではないかと考えられます。

### 3. ポスター発表について

今回、初めて学会と言うものに参加させていただきました。自分のポスターを発表するというのも初めてで良い経験になりました。また、さまざまな大学の方々のポスターも発表されていて、とても勉強になりました。これから何度か学会に参加する機会があると思うので、この経験を無駄にしないようにしたいと思います。

### 4. おわりに

最後に、今回学会に参加するにあたり、協力してくださった先生方や研究室の方々に深く感謝いたします。



## 日本化学会第 88 春季年会に参加して

森 下 賢 一

Kenichi MORISHITA

物質化学専攻修士課程 1年

### 1. はじめに

2008年3月27日(木)から29日(土)に立教大学池袋キャンパスで開催された、日本化学会第88春季年会に参加してきました。

ここでは私の研究内容について紹介させていただきたいと思います。

### 2. 研究内容

#### 研究題目

アミド基を有する Cu 錯体の合成とスーパーオキサイドイオンとの反応性について

#### 緒言

地球が46億年前に誕生し、原始の地球は炭酸ガスでおおわれ、空気というものは存在しなかった。そして10億年かかり海ができて、35億年前、海の中に最古の微生物が出現した。何億年もの間、酸素のない世界は、酸素を知らない嫌気性生物の世界だった。

ところが海水中の植物の祖先である藍藻が、海水中の炭酸ガスから栄養分を合成して繁殖する時、副産物として酸素を地球上に放出し始め、光合成生物が誕生した。

酸素のない世界の嫌気性生物にとっては、増え始めた海水中の酸素はまさに環境汚染物質、大変な猛毒であった。20億年前、その酸素毒により嫌気性生物の多くは滅び、一部は地中へ逃れ、一部は私達の腸管などに存在している。

現在、ほとんどの動物はこの酸素を使って体内の

栄養分を分解し、エネルギーを作り出しており、酸素は現在の私たちにとって必要不可欠なものである。

しかし、それと同時に通常呼吸で取り込まれた酸素のうちの3%ほどは、活性酸素種に変化する。活性酸素種には、スーパーオキサイドイオン ( $O_2^-$ )、過酸化水素 ( $H_2O_2$ )、ヒドロキシラジカル ( $\cdot OH$ )、一重項酸素 ( $^1O_2$ )、脂質ペルオキシラジカル、次亜塩素酸 ( $HOCl$ ) などがある。活性酸素種は、白血球などの殺菌作用に利用される一方で、炎症や癌などを引き起こすといわれている。活性酸素は激しい運動、喫煙、紫外線、大気汚染、加齢、ストレス等で、日常生活のさまざまな場面において体内で発生しているといわれている。また、肥満により増加するともいわれている。

スーパーオキサイドディスムターゼ (SOD) は、活性酸素の1つであるスーパーオキサイドイオン ( $O_2^-$ ) を酸素と過酸化水素に不均化する。



Scheme 1 SOD による  $O_2^-$  の不均化反応

SOD は金属酵素の一種で、Fe, Mn, Cu/Zn および Ni を含む4種類が発見されており、それぞれ構造や性質も異なる。Fe-SOD は原核生物と高等植物に、Mn-SOD は動物・植物のミトコンドリア内および原核細胞に、Cu/Zn-SOD は動物・植物の細胞質中に存在している。Cu/Zn-SOD は、等しいサブユニット2個からなる分子量約31200の酵素で、1分子中2個のCuと2個のZnを所有する。活性の

発現に必要なのは Cu 原子のほうでは Cu であり、Zn は酵素の安定性、立体の構造に維持に関与していると考えられる。Mn-SOD は、4 個のサブユニットからなる分子量 80000 の酵素で、1 分子中 4 個の Mn をもつ。Fe-SOD は、2 つのサブユニットからなり、分子量は約 40000、1 分子中 2 個の Fe をもつ。

## 目的

スーパーオキシドイオン ( $O_2^-$ ) を酸素と過酸化水素に不均化する SOD は治療薬等への応用に向けて現在でもさらなる研究が進んでいる。SOD の特異な反応性の要因の一つとして、酵素の立体構造、中心金属の周囲の配位環境や電子状態が大きく影響していると考えられている。

そこで、本研究は電気特性や配位環境を微妙に変化させた、アミド基を有する Cu 錯体を合成し、スーパーオキシドイオン ( $O_2^-$ ) との反応性を比較、検討することを目的とする。

## 実験

anthranilic acid と ethylenediamine, 2,2'-diaminoethylenamin, N'-methyl-2,2'-diaminodiethylenamine を反応させ、アミド基を有する配位子  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$ ,  $H_2L^3$  を得た。得られた配位子  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$ ,  $H_2L^3$  を EtOH 溶媒中で  $Cu^{II} (CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  と反応させ Cu 錯体  $CuL^1$ ,  $CuL^2$ ,  $CuL^3$  を合成した。

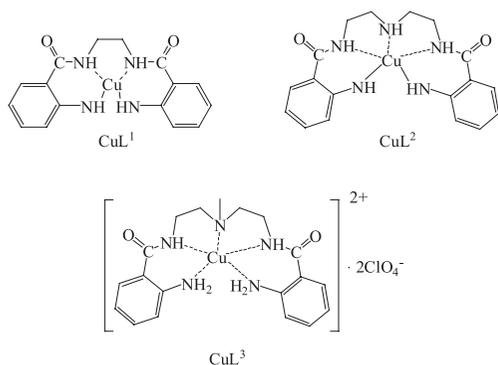


Fig. 1 合成した錯体  $CuL^1 \sim CuL^3$

また、 $O_2^-$  との反応性を UV-vis スペクトル、電気化学測定、溶存酸素量測定を用いて比較、検討した。

## 結果

UV-vis スペクトルの結果から、全ての Cu 錯体は、 $O_2^-$  を添加していくと UV-vis スペクトルが変化することから  $O_2^-$  と反応することが確認できた。

電気化学測定の結果と合わせると、 $CuL^2$  は  $O_2^-$  との反応性は高いが、少量の  $O_2^-$  の添加で分解してしまうと言える。

今回合成した全ての Cu 錯体は、 $O_2^-$  との反応により、 $-0.8$  V 付近に新たな還元波が現れた。この還元波はアルゴン通気により消失することから、 $O \rightleftharpoons O_2^-$  に由来するものと考えられる。よってこの三つの Cu 錯体は  $O_2^-$  と鋭敏に反応しているといえる。今回合成した  $CuL^3$  と  $CuL^1$  は UV-vis と電気化学測定の結果より、同程度の反応性を持ち、四座と五座の構造変化による反応性の大きな違いは見られなかった。これは、五座が  $ClO_4^-$  の塩で存在しているため、四座と五座の電気的性質が似ていると言い難い。

また、酸素発生量測定より四座の Cu 錯体の方が五座の Cu 錯体よりも反応性が高く、五座の Cu 錯体でも  $-CH_3$  がついた  $CuL^3$  の方が  $CuL^2$  よりも反応性が高いという結果が得られた。

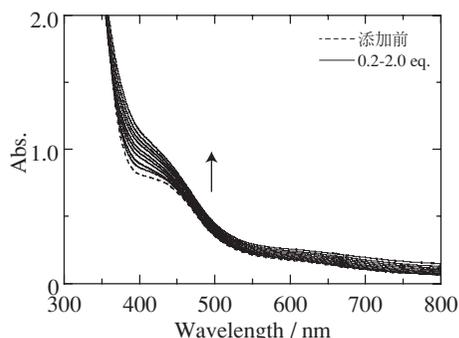


Fig. 2  $O_2^-$  溶液を添加したときの UV-vis スペクトル変化 ( $CuL^1$ )

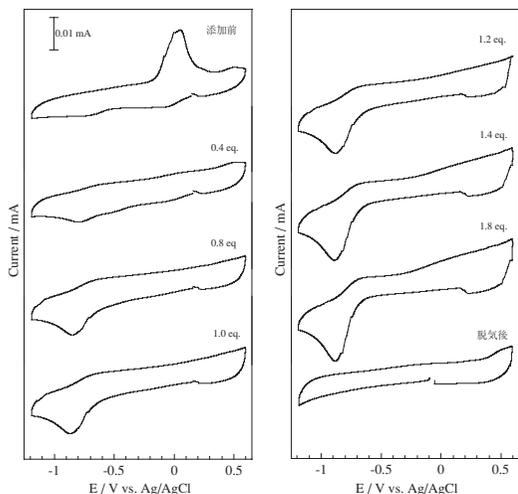


Fig. 3  $O_2$  溶液を添加したときのサイクリックボルタモグラムの変化 ( $CuL^+$ )

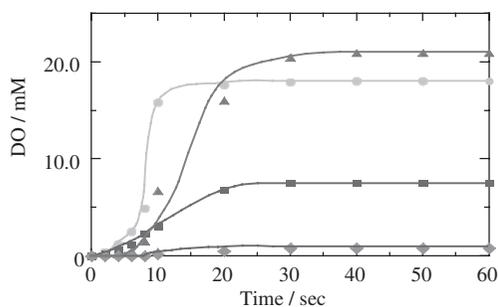


Fig. 4  $O_2$  溶液を添加したときの酸素発生量 ( $CuL^+ \sim CuL^3$ )



Fig. 5 発表会場の様子

### 3. おわりに

初めての学会ということで、不安や緊張はありましたが何とか自分のポスター発表を行うことができました。また、会場はすごく人が多く、そのなか他大学の方たちのポスターを見学してみて、自分の興味のあるものや、自分のテーマに類似したものを見つけたときは自分から質問しに行ったり、他大学の教授が行う講演を聞きに行ったりしてすごく勉強になりました。初めての学会だったのでうまく発表できたとは言い難いですが、これからの自分にとって非常にプラスになる学会になったと思います。

## 日本化学会第 88 春季年会に参加して

吉水 真吾

Shingo YOSHIMIZU

物質化学専攻修士課程 1年

### 1. はじめに

2006年3月26日から30日にかけて、立教大学池袋キャンパスで行われた「日本化学会第88春季年会」に参加しました。学会へ行くのは今回が初めてだったのですが、その学会で私は、ポスター発表の形式で参加し、自分の研究内容について発表しました。

### 2. 研究内容について

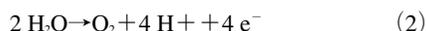
地球温暖化・大気汚染などの環境問題および化石燃料に替わる代替エネルギーの開発が21世紀に解決されなければならない課題です。太陽エネルギーは事実上無尽蔵であり、環境に負担をかけない点でも代替エネルギーとして最も有力な候補であると考えられています。特に、緑色植物が行っている光合成はクリーンなエネルギー変換システムとして注目されており、この原理を解明し応用を目指した人工光合成の研究は以前から活発に研究されています。光合成の全体の反応は(1)式で表され、植物は太陽光をエネルギー源とし、水と二酸化炭素から有機物を合成します。



地球大気中の酸素は、この植物の光合成酸素発生反応に由来し、私たち人間を含めた生物は、植物が放出した酸素によって地球上で生存できています。

光合成の過程は、大きく“明反応”と“暗反応”

に分けられ、明反応ではPS II (Photosystem II: 光化学系 II) と PS I (Photosystem I: 光化学系 I) から成り、PS II では水の酸化反応(2)が行われています。



この水の酸化反応には OEC (Oxygen Evolving Complex; 酸素発生錯体) と呼ばれる酵素が、反応の触媒として重要な働きをしていることが知られています。PS II における OEC の構造は、X 線構造解析により、Mn 3 核と  $\text{Ca}^{2+}$  イオンよりなるキューバン型クラスターを形成し、そのクラスターの酸素原子に 1 個の Mn イオンが結合した構造を取っているとされています (Fig. 1)。

現在、さまざまな Mn 複核錯体を合成し、水の酸化と酸素の発生について研究されています。しかし、高原子価状態のマンガン錯体が非常に不安定

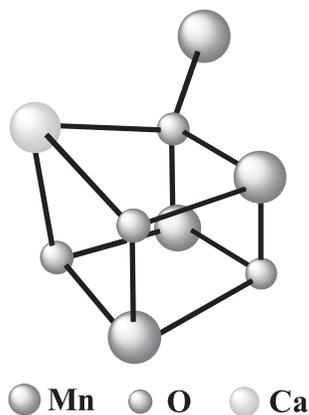


Fig. 1 OEC の構造模式図

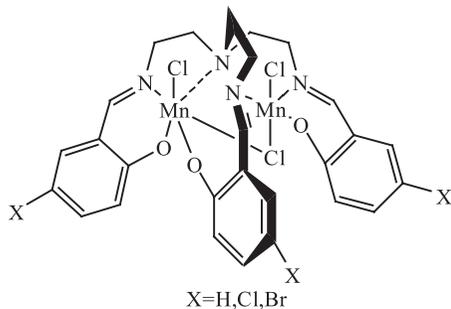


Fig. 2 合成した錯体

で、容易に配位子から外れてすぐに二酸化マンガンや過マンガン酸イオンになりやすく、錯体の分解が同時に起こることなどから、難しい研究課題となっています。もし、効率よく水を酸化するマンガン錯体が合成できれば、燃料電池等への応用により、水素が石油に代わるエネルギー源として期待できるかもしれません。

そこで本研究では、OECを模倣した Schiff 塩基配位子を有する 2 核 Mn(III) 錯体を合成し、水との反応性について検討しました。

### 実験

サリチルアルデヒド及びサリチルアルデヒド誘導体とトリス(2-アミノ)エチルアミンとの反応により、Schiff 塩基配位子を得ました。得られた配位子と酢酸マンガン(III)・二水和物、塩化リチウムとを反応させ、二核マンガン(III)錯体を合成しました(Fig. 2)。得られた配位子と錯体を元素分析、FAB-MS 測定、磁化率測定、IR スペクトル測定、紫外・可視吸収スペクトル測定、電気化学測定により同定し、さらにマンガン(IV)錯体と水との反応性を、紫外・可視吸収スペクトル測定、電気化学測定で、検討しました。

### 結果と考察

$\text{Mn}_2\text{L}^{\text{Cl}}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2$  に  $\text{Cl}_2$  を添加すると、600 nm 付近の吸収帯が 670 nm 付近に d-d 遷移吸収帯と  $\text{Mn-Cl}$  に基づく電荷移動遷移吸収帯と思われる吸収帯

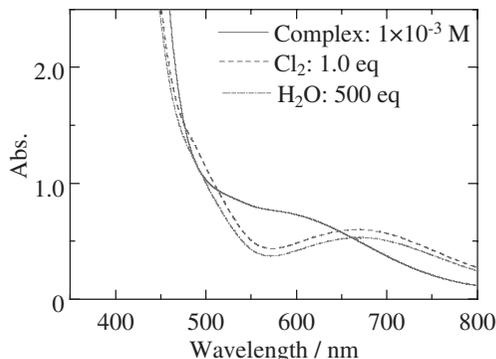


Fig. 3  $\text{Mn}_2\text{L}^{\text{Cl}}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2$  に  $\text{Cl}_2$  および  $\text{H}_2\text{O}$  を添加したときの UV-vis スペクトル変化

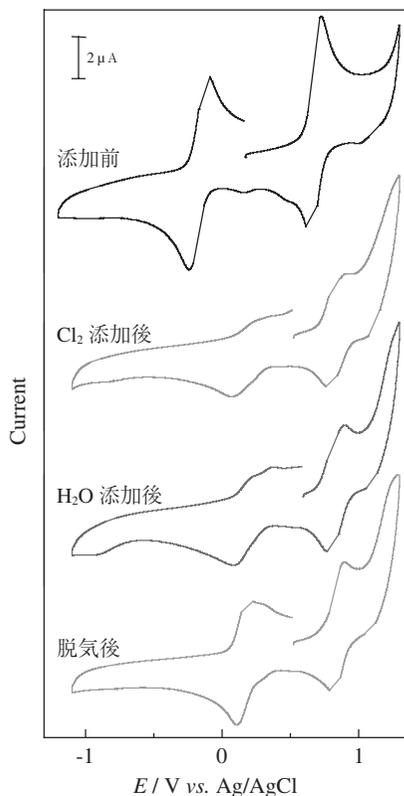


Fig. 4  $\text{Mn}_2\text{L}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2$  に  $\text{Cl}_2$  および  $\text{H}_2\text{O}$  を添加したときのボルタモグラム

の上昇が見られたことから、マンガンが三価から四価に酸化されたと考えられます。その後、 $\text{H}_2\text{O}$  を添加すると、この吸収強度が減少していることから、水が酸化され、マンガンが四価から三価に還元

したと考えられます。また、サイクリックボルタモグラムの結果から、塩素を添加後に水を添加すると  $-0.8\text{ V}$  付近に酸素の還元波が現れたことから、水が酸化されたと考えられます (Fig 4)。

### 3. 学会について

今回の学会は、立教大学で行われました。立教大学といえば、長嶋茂雄の母校であるので、「どんな大学なのかなあ」と思いながら学会に行きました。

会場には、全国から多くの大学生が来ていました。ポスター発表は番号で前半と後半に分かれ、僕は後半だったので前半は他大学のポスターを見て回ったり、同じ研究室の人の質疑応答を聞いていたりしていました。そんなことをしながら、前半が終わり、ついに自分の発表の時間となりました。色々人から質問を受け、たじたじになりながらも自分なりに答えました。発表が終わったときはとてもほっとしました。

### 4. おわりに

今回、初めて学会に参加してみて、さまざまな知識を得ることができたので、とても良い勉強になり

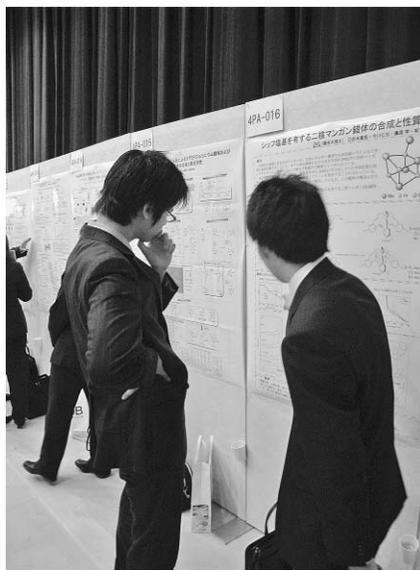


Fig. 5 学会の様子

ました。この経験を今後の研究に活かしていきたいと思います。

最後に、今回の学会の参加にあたり、協力して下さった先生方や同じ研究室の方々に深く感謝します。

## 日本化学学会第 88 回春季大会 (2008)

安友久貴

Hisataka YASUTOMO

物質化学専攻修士課程 1年

### 1. はじめに

2008年3月26日から3月30日の4日間、東京にある立教大学で日本化学学会第88春季年会が開催され、私はそれに参加してきました。

### 2. 研究内容

#### 2-1. 研究背景

生物も機械と同様に生きるためにはエネルギーが必要である。ほとんどの生物は生活に必要な化学エネルギーを代謝によって得ており、細胞内で行われる呼吸や光合成はその例である。呼吸や光合成によってエネルギーを得るためには酸素が必要である。地球が誕生したとき酸素は地球上に存在しなかった。地球上で最初に現れた生物は物質を酸化したときに得られるエネルギーを利用した化学合成細菌であった。その後、光のエネルギーを利用した光合成細菌が現れ、次いで光合成により酸素を発生させるシアノバクテリア（ラン藻類）が現れ、大気中に酸素が次第に増加した。大気中に酸素が増加していくことでオゾン層が形成され、地球上に酸素を利用して生命活動を維持する好気性細菌が現れた。この好気性細菌の誕生から生物の多様化は30億年以上をかけて劇的に進み、現在における高度な文明を持つ社会を創り出した。

今なお、地球上の生物は光合成生産物を利用して生命活動を維持している。それ故、光合成に関して多くの研究が進められている。現在では光合成の酸素発生は連続する4つの反応系からなる反応であるということが分かっている。その反応の中、水が分

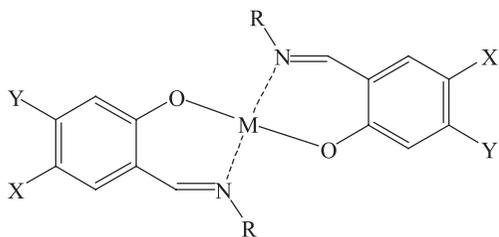
解されて酸素が発生する過程で、マンガンイオンを中心とする錯体が触媒として働いていることが分かった。それに伴って、実際の植物から活性中心であるマンガン錯体の分離やモデル錯体合成の試みが各地で行われている。水を酸化的に分解して酸素を得るには二分子の水から4電子を除かなくてはならない。また、これまでの研究によると葉緑素中には少なくとも二原子以上のマンガンイオンが協同し、機能していると考えられる。さらに、最近の研究によると四核マンガンクラスターがPSII反応中心として水の四電子酸化を行っていると報告されている。四核マンガンクラスターのモデル錯体である $di-\mu-oxo$ 二核マンガン錯体を用いた研究で酸素発生機構のモデルも研究され、三つの反応が提案されている。同様に、単核マンガン錯体を用いて酸素発生機構のモデルも考えられている。

一方、このように生成された酸素が如何に利用されているのかを解明する目的で、酸素と金属イオンの反応性に関する研究がなされてきた。とくに酸素を可逆的に付加し、それを利用する研究が血液中で機能するヘモグロビンとの関連から活発になされてきた。ヘモグロビンなどに存在するポルフィリン鉄錯体と類似の酸素吸脱着機能を合成錯体で実現しようとする研究は多数報告されている。酸素を運搬できる最初の合成系が、リン脂質類似構造を持つリポドポルフィリン鉄とリン脂質との小胞体である。しかし、リポドポルフィリン鉄が酸素吸着機能を発現するには、過剰モルの軸塩基を添加する必要がある。広く用いられているイミダゾール誘導体は体内毒性が高い場合が多い。一方、Mnイオンを用いて

酸素を運搬できる錯体については未だ分からないことが多い。どのように酸素が錯体に付加しているのか、また酸素を運搬できる金属錯体と酸素の関係を Mn イオンが中心にある錯体で実現するにはどのようにすればよいのか考えなくてはならない。

## 2-2. 実験内容

酸素付加錯体は鉄イオンを錯体中心に持つピケットフェンスポルフィリンやコバルトイオンを用いた錯体によって作ることが可能になっている。一方、Mn イオンを用いて酸素を運搬できる錯体については未だほとんど合成例がない。それ故、どのように酸素が錯体に付加しているのか、また酸素を運搬できる金属錯体と酸素の関係を Mn イオンが中心にある錯体で実現するにはどのようにすればよいのか



M = Mn<sup>II</sup>, Mn<sup>III</sup>-Cl  
 X = H, Br, Cl, SO<sub>3</sub>Na  
 R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  
 -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N, -SO<sub>3</sub>Na, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Y = H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Fig. 2-2.1 合成した錯体

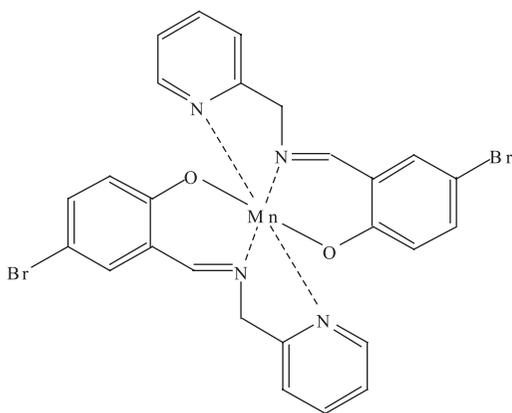


Fig. 2-2.2 Mn(L<sup>22</sup>)<sub>2</sub>

考えなくてはならない。

本研究は Mn<sup>II</sup>+O<sub>2</sub>⇌[Mn<sup>II</sup>-O<sub>2</sub>]/[Mn<sup>III</sup>-O<sub>2</sub>]<sup>-</sup>⇌Mn<sup>III</sup>+O<sub>2</sub><sup>-</sup>に示すように、中間体として [Mn<sup>II</sup>-O<sub>2</sub>]/[Mn<sup>III</sup>-O<sub>2</sub>]<sup>-</sup>を検出することを目的として行っている。その為に種々なシッフ塩基配位子を有する Mn 錯体の合成と性質及び酸素との反応性を検討した。これらの錯体は元素分析、IR スペクトルおよび磁化率測定などにより同定した。さらに、紫外可視吸収スペクトルおよび電気化学測定により錯体の反応性を検討した。

## 2-3. 空気中の酸素との反応（電気化学測定）

空気は 5 ml 用スポイトとピペットを用いて、炭素棒を磨くごとに添加した。添加後、攪拌して液面が安定してから測定を行った。ボルタモグラム (Fig. 2-3. 1) を見ると、0.3 V 付近の酸化還元波の減少と 1.0 V 付近の酸化還元波の減少が特徴的である。それに加えて、僅かではあるが -0.25 V に酸化波が現れている。これは、Mn(L<sup>22</sup>)<sub>2</sub>と空気中の酸素の反応によるものである。僅かではあるが -0.3 V に酸化波が見られる。これは Mn(L<sup>22</sup>)<sub>2</sub>と空気中の酸素の反応によって μ-oxo 錯体が得られたことに関わっていると思われる。添加前と 75 ml 添加後を比べると、Mn(L<sup>22</sup>)<sub>2</sub>の各酸化還元波が消滅し、新たに μ-oxo 錯体のものと思われるピークと過剰に

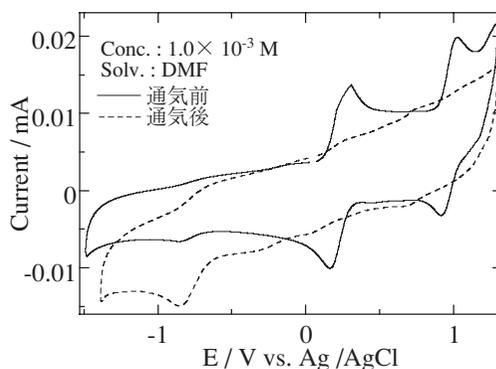


Fig. 2-3.1 Mn(L<sup>22</sup>)<sub>2</sub>と空気中の酸素の反応のサイクリックボルタモグラム (添加前と 75 ml 添加後)

加えられて現れた酸素の酸化還元波がみられた。これにより、空気中の酸素と反応した  $\mu$ -oxo 錯体が得られていることが予想できる。この  $\mu$ -oxo 錯体を単離して分析を行う予定である。

本研究により、Mn(II) 錯体が酸素と非常に鋭敏に反応し、Mn(II) 錯体を純粹に得ることが極めて困難であることが分った。種々のシッフ塩基配位子(27種)を用いてそれぞれ合成してきたが、配位子の種類によって同じ合成操作を行っていても変化が異なることも分かった。また、Mn(L<sup>22</sup>)<sub>2</sub>を得ることができたことで、試行錯誤の成果を確認できた。今後も合成を続けることに合成に苦戦している Mn(II) 錯体を多数得られるようになるよう努力する。

得られた、Mn(L<sup>22</sup>)<sub>2</sub>は十分に乾燥できていたために空気中で放置していても変化が見られなかったが、Mn(II) 錯体のなかには空気中の酸素と固体状態の錯体が容易に反応するものもあると思われるので、その中間の反応性を目指して合成を続ける。錯体の中心にある Mn イオンを取り囲むような形の配位子、たとえば HL<sup>1</sup>を用いた場合、Mn イオンが外からアタックされやすそうな Mn(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub>よりも合成時に変色しにくかったように感じた。HL<sup>22</sup>を用いて Mn(L<sup>22</sup>)<sub>2</sub>を得たときはそれまでの合成では考えられないほどうまく沈殿を回収できた。それは HL<sup>22</sup>が Mn イオンを二価の状態で安定にしてくれているのはまた別に、溶媒の種類や塩基性の強さなどの条件が適切だったことが考えられる。それらの条件は配位子によって異なっており、その条件のポイントとなるものを掴むことが合成時に重要なものになってくると思われる。今回の合成では Mn(II) 錯体を一種類のみしか得られなかったため、構造の違いによる酸素との反応性を比較することはかなわなかった。複数回にわたる合成によって、Mn(II) 錯体になった際、空気中の酸素との反応性が比較的に緩やかなものと予測した配位子は HL<sup>22</sup>等の3座配位子や HL<sup>1</sup>である。逆に反応しやすいと予測したものはそのほか全てである。ただし、これら今回 Mn(II) 錯体合成に使用した配位子は全て反

応しやすいと感じている。Mn(L<sup>22</sup>)<sub>2</sub>よりも反応性がわずかに高くなるであろう錯体の合成はこれまでに以上に努力が求められる。

### 3. 学会発表

私は学会というものがどのようなものなのかよく分からないまま参加しました。初めて参加する学会なので、まずは学会ではどのような人たちがどのような発表するのかを聴いてきました。多くの大学でさまざまな研究が行われているのだと驚かされました。私にとって他の大学で行われている研究はもちろん、その発表の力もまた衝撃的でした。私が聴いたのはプロジェクターを用いた口頭発表で、私自身はポスター発表なのですが研究への熱心な取り組みが伝わるものでした。私も研究に対してもっと努力すべきだと感じました。

プログラムを確認したときに、何度か聴いたことのある研究者の名前が載っており、特別講演が行われるということでした。その研究者はその特別講演はその分野の最先端に行く研究者の発表らしく、講演の行われる部屋は聴講者でいっぱいでした。私が聴きたかった講演は聴いてみるまで私の研究と関係があるかどうかは分かりませんが、見たことのある化合物について反応性の発表をしていたことなどから関係が少しあるように思いました。難しい研究内容でしたが目標と現状を比較した丁寧な解説により少し内容を理解できた気がしました。

ポスター発表の日がやってきて、発表形式は発表のために作ったポスターを会場の発表場所に掲示し、決められた時間その前で質問等に答えるものでした。私は午前中の前半に発表することになりました。発表の時間が始まって、数分経ったら私のポスターに関して一人質問してくれました。その方はコバルトと酸素分子の付加を研究されているようでした。実験に対してアドバイスも頂けました。その後、発表の時間はすぐに過ぎて、あまり私の研究には質問をされなかったことは残念に思いました。自分の発表が終わった後は、ちょうど下の階で

私が行っている研究の目的と似た研究のポスターが  
掲示されていたと聞き、それを確認しにいきました



Fig. 3.1 発表の様子

た。確かに私の欲しいものがポスターには描かれて  
いました。それに関して質問をしていくなかで、発  
表者とお互いに情報交換できました。質問されなか  
った分、質問することで学会というものを体感する  
ことができました。

#### 4. おわりに

初めての学会を終えて、他の大学のさまざまな研  
究を聴き、自分の研究も発表し、私の研究と似た研  
究をしている人と情報交換もできて今後の大学院で  
行う研究に大いに役に立つ経験となりました。今後  
まだ何回か学会に参加することになると思いますが、  
そのときは今回の学会で感じた反省点を活かし、  
より有意義な学会になるように頑張っていこう  
と思います。

## 「第 18 回廃棄物学会」に参加して

古田 祐介  
Yusuke FURUTA

環境ソリューション工学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

2007年11月19, 20, 21日の3日間、つくば国際会議場で開催された「第18回廃棄物学会研究発表会」に参加しました。この研究発表会において私は「廃棄物関連施設からの温室効果ガス排出量算定手法の改善」という題目で口答発表を行いました。

### 2. 研究背景

人間活動の拡大にともない、二酸化炭素、メタンおよび亜酸化窒素などの温室効果ガスの排出量が増加しており、地球規模での気候変動、いわゆる地球温暖化への対策が重要な問題となっている。固形廃棄物の処理による温室効果ガスの放出量は、全体の10%弱ではあるが、増加傾向が著しく、また削減が困難な分野であることから問題視されている。一方で、廃棄物分野では、温室効果ガス排出挙動に関する知見が十分ではなく排出量の不確実性が高いことから、対策の実効性についての評価が難しいことも大きな問題である。温室効果ガスの排出量の算定手法については IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change: 気候変動に関する政府間パネル) によるガイドライン (IPCC 2004, 2006) で定められている。例えば、埋立地での廃棄物の生物分野に伴って発生するメタンの算出において、埋立量、排出係数、および排出挙動の変化を示す速度定数が用いられる。排出係数としては、ガス化率や構造係数など、埋立地の形状や廃棄物の性状、地域性を考慮したパラメータが与えられているが、その精度は不十分であるといえる。コンポスト化施設からのメタ

ンの排出量の算定手法については埋立地からの排出量の算定よりもさらに知見が乏しく、さらには堆肥化原料の投入量に排出係数をかけるだけの単純なものであり、その精密化が望まれている。廃棄物分野からの温室効果ガス排出量算定式をより高度化することが必要な一方で、算定法を現地調査で得られた実測値で検証した事例は少ない。本研究は廃棄物分野における温室効果ガス算定手法の改善を目的として、特に算定手法を検証するための温室効果ガス排出挙動に関する知見の集積を試みた。廃棄物処理および処分の現場において温室効果ガスの実態調査を行うとともに算定手法の高度化に向けた検討を行った。

### 3. 実験方法

#### 3-1 フラックスの計測方法

本研究では、環境関連施設からの温室効果ガス排出挙動に関する知見の集積を目的として、地表面ガスフラックス分布に関する実態調査を行い、埋立地およびコンポスト化施設からのメタンガス発生量を評価した。フラックス計測は、閉鎖型チャンバーを土壌表面に設置し、チャンバー内のガス成分濃度増加を時間の関数として測定した。本研究では、直径 51.0 cm, 20.0 cm の塩化ビニル製円筒状のものを用いた。またガス濃度の分析は、一定時間間隔で採取されたチャンバー内ガスを対象として、実験室における濃度分析を供した。ガス中のメタンおよび亜酸化窒素濃度は、FID 検出器および PID 検出器付きガスクロマトグラフ GC14B (島津製作所, 京都) により測定した。

### 3-2 実態調査実施地点

一般廃棄物最終処分場内に設置された埋立実験施設 (OC サイト), および堆肥化施設である MS サイトにおいて実態調査を行った。OC サイトの埋立では 2004 年 12 月 22 日に行われ, 埋立直後からメタン排出量調査を行った。OC サイト内には埋立物および管理方法の異なるセルが 3 つ設置されており, いずれも実際の処分場と同様の廃棄物, スラグ (不燃破碎残さ, 焼却残さ), および覆土材を用いていた。また各セルとも半径 2.5 m, 深さ 4 m の円柱状の装置を用いていた。MS サイトでの堆肥化は, 機械式発酵槽で廃棄物を混合した後, 野積みタイプの熟成過程へと送られる。ここではこの熟成開始時点を堆肥開始 0 日目とした。最大処理能力は生ゴミ 1000 (kg/日), 剪定枝 1250 (kg/日) である。測定日は熟成開始後から順に 6 日および 12 日 (一次熟成槽), 20 日, 38 日, 72 日および 156 日 (二次熟成槽) とした。

### 3-3 埋立地からのメタン排出量の算定式

埋立地における廃棄物の分解とそれに伴うメタン生成の年次変化は以下の一次反応式 (式 1) に従うと仮定されている。

$$Q = L_o \times R \times (\exp(-kc) - \exp(-kt)) \dots (\text{式 1})$$

- Q: 当該年に発生するメタン量 (m<sup>3</sup>/年)
- L<sub>o</sub>: メタン発生ポテンシャル (m<sup>3</sup>/Mg 廃棄物)
- R: 運用 (active life) 期間中の平均年間廃棄物受入割合 (Mg/年)
- k: メタン発生割合定数 (/年)
- c: 埋立地が閉鎖されてからの時間 (年)
- t: 埋立地が廃棄物受入を開始してからの時間 (年)

式 1 で示されたメタン発生ポテンシャル (L<sub>o</sub>) を算出するため, 構造係数 (MCF), メタン発生割合定数 (k), 生物分解できる有機物量 (DOC<sub>m</sub>), およびガス化率 (DOC<sub>f</sub>) などの排出係数のデフォルト値が用いられている。ここで, 今回調査を行った OC サイトの覆土層, および廃棄物層の構造からセル 2 では MCF 値 0.6 というデフォルト値を用

い計算を行った。またメタン発生割合定数 (k) は 0.03, 生物分解できる有機物のガス化率 (DOC<sub>f</sub>) は 0.5 を用い計算を行った。次にメタン発生割合定数 (k), 生物分解できる有機物のガス化率 (DOC<sub>f</sub>) をそれぞれ 0.3, および 0.8 とし, 計算を行った。

### 3-4 堆肥化施設からのガス成分排出量の算定式

堆肥化施設における廃棄物の分解とそれに伴うメタン生成の年次変化は以下の一次反応式 (式 2) に従うと仮定されている。

$$P = \sum (M_i \times E F_i) \times 10^{-3} - R \dots (\text{式 2})$$

- P: ガス放出量 (Gg)
- M<sub>i</sub>: 有機性廃棄物投入量 (Gg)
- E F<sub>i</sub>: 排出係数 (g-gas/kg)
- i: コンポスト or 嫌気性消化
- R: ガス成分回収量 (Gg)

式 2 で示された排出係数 (E F) の設定に, 生物処理のタイプおよび廃棄物の乾燥湿潤タイプの 2 つの分類しかされておらず, 有機性廃棄物投入量に排出係数をかけるだけの単純なものである。

## 4. 実験結果及び考察

### 4-1 埋立地からのメタン排出挙動の評価

図 1 に OC サイトのセル 2 における当該年に発生するメタンフラックスの計算値および排出係数改善値を用いた計算値, ならびに実測値を示す。図 2 には OC サイトにおけるメタン発生量の経時的な変化を示す。本施設におけるセル 1, セル 2 およびセル 3 のメタン発生量の違いは, 埋立物および覆土, ならびに管理方法の違いに起因するものと考えられる。また埋立て直後の廃棄物の分解, 可溶化に伴う層内環境の変化, メタン生成細菌の活動を含む微生物の変化が起こったためだと考えられる。図 1 に示した結果から, IPCC ガイドラインにより算出された計算値と実測値では誤差が生じている。一方, 計算値で用いたメタン発生割合定数 (k), 生物分解できる有機物のガス化率 (DOC<sub>f</sub>) をそれぞれ

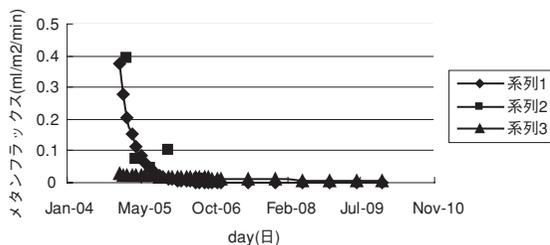


図1 OC サイトにおけるメタン排出量の実測値および算定法に基づく計算値 (cell 2)

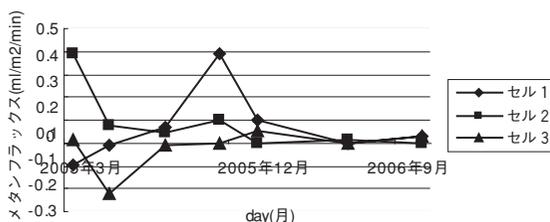


図2 OC サイトにおけるメタンフラックスの変化

10 倍, 1.6 倍にした改善値を用いて計算したところ, 実測値とそれほど誤差のない放物線が示された. このことから排出係数の設定において高度化が必要と考えられる. また今回の算出では, 不燃物中の DOCm は 4.9% を用いたが, さらなる高度化を図るためこれらの排出係数の設定においても, 検討を行う必要があると考えられる.

#### 4-2 堆肥化施設からのメタンおよび亜酸化窒素排出挙動の評価

図3にコンポスト化施設 (MS サイト) における堆肥層表面からのメタンおよび亜酸化窒素のフラックス挙動を示す. 二次熟成期間中の 20, 38, 72 日目で一次熟成期間中の 6, 12 日目よりも高いメタンフラックスを示していた. 一次熟成槽では, ゴミが投入されて間がなく, 槽内に酸素を含んでいるためあまり嫌気的な反応が起こっていなかったと考えられる. そして二次熟成期間の 20 日目で最大値 327 (ml/m<sup>2</sup>/min) を示し, その後時間経過とともに低

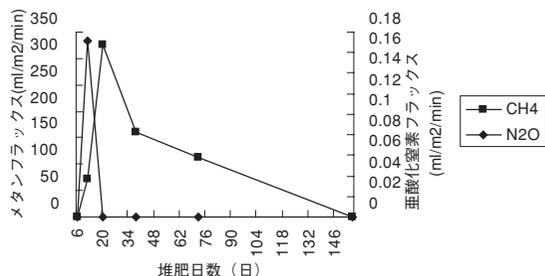


図3 MS サイトにおけるメタンおよび亜酸化窒素フラックス挙動

下していく傾向をみせた. 亜酸化窒素の発生は一次熟成期間中の 12 日目に最大値 0.17 (ml/m<sup>2</sup>/min) を示し, 他の地点ではフラックスが見られなかった. 堆肥化施設におけるメタン発生は, 適切な管理を行えば好気的な反応が支配的になる. 従って, 堆肥化プロセスの管理の定量化を図ることが, 同時に温室効果ガス排出量の削減につながる事が推測される.

## 5. 結論

本研究における実験結果より, IPCC ガイドラインにより予測される埋立地からのメタン排出挙動は実測値との乖離が大きい. このことから, やはり温室効果ガス算定手法のため埋立地, 堆肥化施設などの多くの環境関連施設において調査を実施し, ガイドラインの改善・高度化を試みる必要がある. また今回得られた堆肥化施設からのメタンおよび亜酸化窒素の排出量結果は貴重なものであり, 算定方法や排出係数の高度化に向けては, 今後もこういった知見の集積を行う必要があると考える.

## 6. おわりに

最後に, 研究や発表に対してご指導くださった石垣先生, 私の発表練習にお付き合くださった石垣研究室の方々, ありがとうございます. これからもよろしくお願いいたします.

## 第 18 回廃棄物学会研究発表会に参加して

水原 詞治  
Shinji MIZUHARA

環境ソリューション工学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

私は、2007年11月19日から21日につくば国際会議場（茨城県つくば市）で行われた第18回廃棄物学会研究発表会に口頭発表の形式で参加しました。実際に学会で発表するのはこれが初めてになります。ここでは、私の研究内容および学会に参加してきた体験について報告します。

### 2. 研究内容

#### 2-1. 背景

今回発表した題目は「スラグからの6価クロムの溶出抑制に関する基礎的研究」です。この研究の背景といたしましては以下の通りです。

廃棄物の焼却処理により発生するダイオキシン類に対する対策や最終処分場の延命化を目的として、近年、廃棄物溶融炉が普及しています。しかし、廃棄物溶融炉では廃棄物が高温で溶融されるため、炉内耐火物の激しい損傷が問題となっています。現在、耐食性に優れた耐火物として  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系などの酸化クロム含有耐火物が使用されることがありますが、酸化クロム含有耐火物は優れた耐食性を示す反面、使用条件によっては人体に有害な6価クロム化合物を生成する可能性があることが懸念されています。そこで、酸化クロム含有耐火物使用によって耐火物付着スラグ等の中に6価クロム化合物が生成した場合を想定し、スラグからの6価クロムの溶出抑制に関する基礎的研究を行いました。

#### 2-2. 実験方法

スラグからの6価クロムの溶出抑制を調べるために6価クロム化合物  $\text{CaCrO}_4$  を多量に含む合成スラグを作成し、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの酸化物添加の影響および溶融温度の影響などを調べました。

おもな測定項目は、合成スラグからの  $\text{Cr}^{6+}$  溶出濃度等の測定を行うとともにスラグ中に含まれるクロム系化合物の X 線回折による定量分析を行いました。

#### 2-3. 結果

図1はスラグ塩基度 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) と  $\text{Cr}^{6+}$  溶出濃度との関係を示しています。

これより、 $\text{SiO}_2$  添加によるスラグ塩基度の低下によって6価クロムの溶出濃度が低下していることが分かります。

また、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加における6価クロム溶出濃度への影響を図2に示します。これより、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加により6価クロム溶出量が低下していることが分かります。しかし、その効果は  $\text{SiO}_2$  添加に

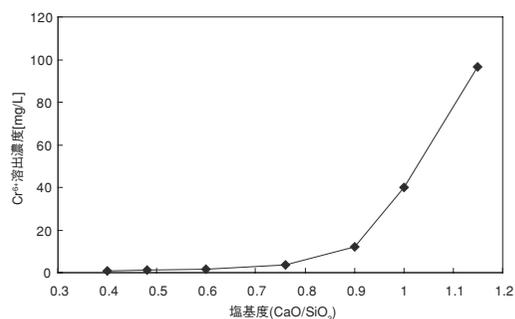


図1 塩基度と6価クロム溶出濃度との関係

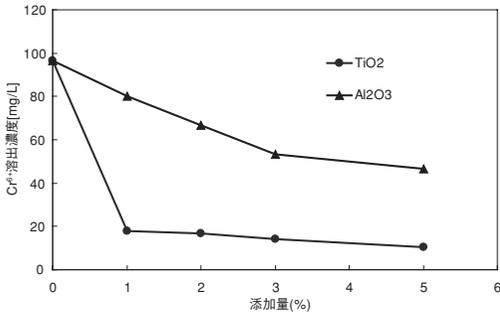


図2 酸化物添加による6価クロム溶出濃度への影響

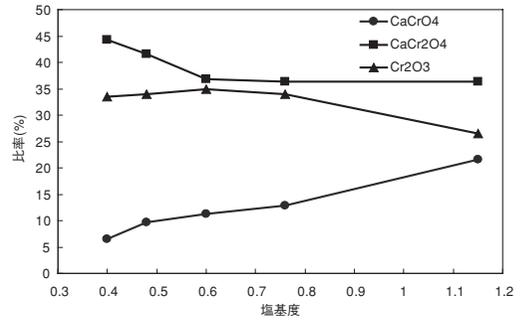


図4 塩基度とクロム系化合物の比率との関係

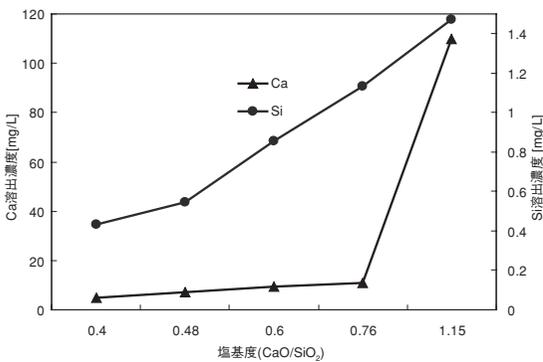


図3 塩基度とCa, Si溶出濃度との関係

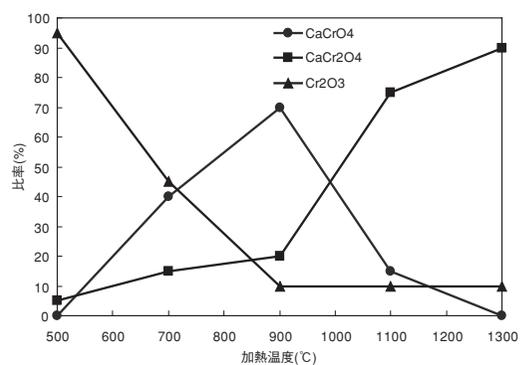


図5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCaCO<sub>3</sub>等モル混合物の加熱実験結果

比べてTiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加の場合は小さくなっており、SiO<sub>2</sub>>TiO<sub>2</sub>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の順で添加による6価クロム溶出量低下があるといえます。

次に、SiO<sub>2</sub>添加による塩基度とCa、Si溶出濃度の関係を図3に示します。

これより、図1と同様にCa、SiともにSiO<sub>2</sub>添加による塩基度低下に伴い、溶出濃度が減少していることが分かります。

以上の事より、スラグの骨格を構成するCaとSiが溶出することでスラグの耐水性が弱くなり、それに伴いスラグ中に生成している6価クロム化合物が溶出するという一連の流れが考えられます。

図4は図1の溶出試験に使用したSiO<sub>2</sub>添加スラグをX線回折分析した結果です。これを見ると、塩基度が小さくなるにつれ6価クロム化合物のCaCrO<sub>4</sub>の生成量が少なくなり、それに伴い3価クロム化合物であるCaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成量が多く

なっているのが分かります。これより図1での塩基度を増加させたときの6価クロムの溶出量濃度の増加は、塩基度を増加させたときのスラグ中の6価クロム生成量の増加に起因していると思われます。

図5はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCaCO<sub>3</sub>の等モル混合物のクロム系化合物の加熱温度を変化させた時の生成量変化です。これより、熔融温度を増加させることにより6価クロム化合物の生成を抑制することができ、スラグからの6価クロム溶出抑制に効果があることが分かります。

以上の事より、スラグからの6価クロム溶出抑制には、SiO<sub>2</sub>およびその他の酸化物の添加、熔融温度の増加が効果があることが分かりました。

### 3. 発表に関して

今回、私の発表日は学会最終日でした。発表までの2日間は他の参加者の口頭発表を聞いたり、ポス

ター発表を見たりしていたのですが、時間が経つにつれ、どんどん緊張度が増していきました。

最終日、いざ私の発表の番になると、今までになんくらいの緊張を味わいました。口頭発表は、発表時間が10分、質疑応答が5分の計15分でしたが、今までで最も長く感じた15分でした。

しかし、3日間を総合して考えると、発表において未熟な点を感じながらも、さまざまな分野の研究を学ぶことができたので非常に有意義な3日間になったと思います。

#### 4. おわりに

今回、廃棄物学会研究発表会に参加して、普段では体験できない貴重な経験をさせていただくことができました。学会発表をすることで、自分自身の未熟さを改めて実感しました。次の学会では、今回の経験を生かせるよう頑張りたいと思います。

最後になりましたが、今回の廃棄物学会研究発表会に参加する機会を与えてくださり、また研究のご指導をいただきました占部教授に深く感謝いたします。

## 「第 18 回廃棄物学会研究発表会」に参加して

山本陽介

Yousuke YAMAMOTO

環境ソリューション工学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

2007年11月19, 20, 21日の3日間、つくば国際会議場で開催された「第18回廃棄物学会研究発表会」に参加しました。この研究発表会において私は、「バイオマス系廃棄物からの水素生成反応の促進に関する研究」という題目で口頭発表を行いました。

### 2. 発表内容

#### 2.1 研究背景

資源に乏しいわが国では、「バイオマスニッポン構想」など、バイオマスの利活用が推進されている。バイオマスからの再資源化のひとつに嫌気性水素発酵による水素回収技術が研究されている。しかし、その多くは、*Clostridium* 属または *Enterobacter* 属など典型的な水素生成菌を利用したもので、滅菌工程や水素生成菌の管理など、維持管理の複雑さやコスト面が実用化の際に懸念される。バイオマス利用のような分散型のエネルギーシステムを念頭に置いた場合、原料に含まれる混合微生物群を用いた水素発酵が望ましいと考えられるが、水素発酵に適したバイオマスの検討や、純粋菌を利用しない場合のスタートアップ時の発酵管理・反応促進に関する知見が不足しており、このような視点からの研究の蓄積が求められる。そこで、本研究では、原料の混合、初期 pH の調整、有機酸および焼却灰の添加などの操作が混合微生物群による水素生成の反応促進・効率化に関する検討を行うとともに、水素発酵液中の有機酸生成挙動を踏まえた、水素生成の促進メ

カニズムの解明を試みた。

#### 2.2 実験方法

原料となるバイオマス系廃棄物（小規模事業系の厨芥、鶏糞、牛糞およびコンポスト（厨芥由来））および一般廃棄物焼却灰を準備した。特に指示がない限り、原料 50 g（焼却灰を添加する場合は原料 45 g および焼却灰 5 g）に対し、滅菌水 200 ml を 200 ml 容セパラブルフラスコおよび 200 ml 容メスシリンダーに投入し、窒素置換後に 37℃ で静置培養を行った。酢酸および酪酸の添加は、初濃度よりも 400 mg/l 増加するように調整した。

#### 2.3 実験結果および考察

##### 2.3.1 バイオマス系廃棄物の原料成分分析と水素生成挙動

本研究で対象としたバイオマス系廃棄物の、厨芥、鶏糞、牛糞およびコンポストの3成分ならびに有機酸濃度の測定結果を表1に示した。厨芥および鶏糞の水分は67-77%であった。厨芥の可燃分は30%、鶏糞の可燃分はおよそ20%であり、灰分は少なかった。牛糞およびコンポストは水分よりも可燃分が多く、灰分も多く成分は類似していた。有機酸濃度では厨芥および鶏糞には酢酸をはじめ複数の有機酸が高濃度で含まれていた。一方、牛糞およびコンポストには有機酸はほとんど含まれていなかった。次に、バイオマス系廃棄物を用いた水素発酵の実験結果を図1に示す。厨芥および鶏糞からは、わずかな水素生成が確認されたが牛糞およびコンポストからは水素生成は確認されなかった。原料を混合

表1 バイオマス系廃棄物の3成分と懸濁液の有機酸濃度（単位：3成分（%），有機酸（mg/l）ND：検出限界以下）

| 原料    | 水分   | 可燃分  | 灰分   | 酢酸  | プロピオン酸 | イソ酪酸 | 酪酸 | イソ吉草酸 | 吉草酸 | カブロン酸 | 乳酸 |
|-------|------|------|------|-----|--------|------|----|-------|-----|-------|----|
| 厨芥    | 67.9 | 31.2 | 0.9  | 218 | 24     | 7    | 11 | 4     | 8   | ND    | ND |
| 鶏糞    | 76.0 | 19.4 | 4.6  | 551 | 89     | ND   | 80 | ND    | ND  | ND    | ND |
| 牛糞    | 41.2 | 48.7 | 10.2 | ND  | ND     | ND   | 4  | ND    | ND  | ND    | ND |
| コンポスト | 23.1 | 58.9 | 18.1 | ND  | ND     | ND   | 17 | 2     | ND  | 23    | ND |

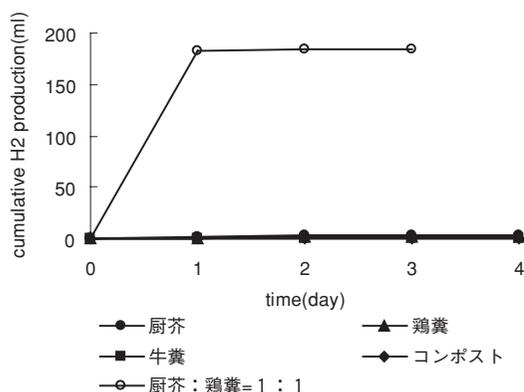


図1 バイオマス系廃棄物からの水素生成

した場合には、厨芥と鶏糞の1:1混合物から184 mlの水素生成量が確認された。また、厨芥と鶏糞を2:3, 3:2, 1:4および4:1で混合した場合の水素生成量は、厨芥と鶏糞を混合した場合と比較して、0.2–0.001倍程度の水素生成にとどまった。鶏糞と牛糞を1:1, 1:4および4:1の割合で混合した水素生成は、鶏糞のみの水素発酵よりも減少した。このことより、原料となるバイオマス系廃棄物の種類および混合割合を変化させることで、水素生成挙動が大きく異なることが示された。すなわち、原料中の固形分の組成および有機酸の含有は水素生成に関係が深いと推測される。厨芥と鶏糞の混合物での効率的な水素生成の要因は、それぞれに含まれる原料成分が、微生物の活性維持に有利に働くように混合されたことおよび水素発酵開始直後の生物反応が起こるまでの時間短縮に効果があることであると考えられた。

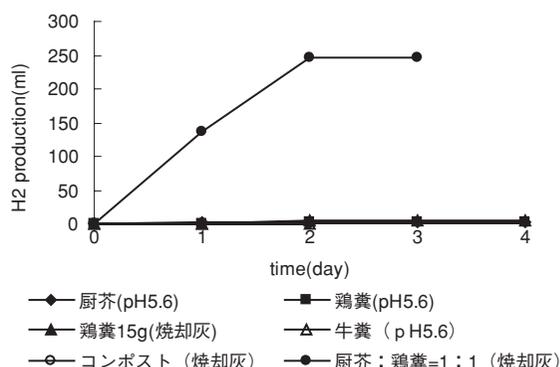


図2 バイオマス系廃棄物からの水素生成に関する検討結果

### 2.3.2 バイオマス系廃棄物からの水素生成促進に関する検討

バイオマスの水素発酵に関する既往研究では pH 5.0–6.0 で水素生成が最大になることが報告されており、水素生成は酢酸および酪酸などの有機酸生成過程から生成されることも知られている。また、水素生成反応を促進する手法として pH の調整および有機酸・焼却灰混合が有効であると報告されている。そこで、バイオマス系廃棄物の初期 pH の調整、有機酸および焼却灰の添加による水素生成の促進に関する検討を行った（図2）。初期 pH を 5.6 に調整した水素発酵ならびに酢酸および酪酸を添加した水素発酵では、いずれも水素生成の促進は見られなかった。また、焼却灰を添加した水素発酵においては、5.6 ml および 247 ml と水素生成の促進が確認された。

これは、単位有機物あたり 2 ml/g および 24 ml/g となる。その他、pH の調整と酢酸および酪酸の添

加および焼却灰添加を行った水素発酵では水素生成は確認されなかった。バイオマス系廃棄物に各種の添加物を用いた水素発酵では、厨芥および鶏糞など、水素発酵に有利に働く原料や、そうでないものが確認された。特に、焼却灰の添加が効果的であり、焼却灰の混合が微生物による水素生成反応を促進しているものと考えられた。

### 2.3.3 培養液中の有機酸濃度変化

バイオマスの嫌氣的な分解過程においては、酢酸および酪酸など有機酸の生成過程に伴い、水素生成が行われる(式1, 2)。本研究においても、水素生成が多量に確認された培養液中の有機酸濃度は、酢酸および酪酸の高濃度の蓄積が確認された。一方、水素生成が確認されなかった、牛糞およびコンポストの培養液中の有機酸の蓄積は確認されなかった。ここで、水素がわずかしか生成されなかった厨芥と、水素生成が247 mlと最も多く生成された厨芥と鶏糞の1:1混合物に焼却灰を添加した培養液中の有機酸濃度変化を図3 A および図3 B に示した。厨芥の培養液(図3 A)においては2000 mg/l以上の酢酸が検出され、酢酸生成に伴う水素生成反応であった可能性が示唆された。一方、図3 B に示されたように、厨芥と鶏糞の1:1混合物に焼却灰を添加した場合からは、2000–3500 mg/lの酢酸およびおよそ2000 mg/lの酪酸が検出された。すなわち、水素生成が効率的に行われる反応系では、原料の嫌氣的な発酵分解の過程において、酢酸生成に加えて酪酸生成も活発に行われると考えられた。



### 2.4 まとめ

バイオマス系廃棄物からの水素発酵の促進について検討した結果、厨芥と鶏糞を1:1で混合し焼却灰の添加を行った反応系で、最も高い水素生成量が

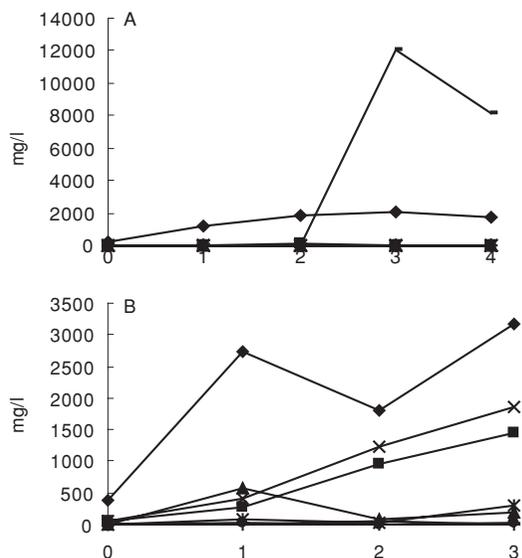


図3 バイオマス系廃棄物の培養液中の有機酸濃度変化, A: 厨芥, B: 厨芥:鶏糞=1:1 (焼却灰)

確認された。その際に、バイオマス系廃棄物の種類および混合割合の調整による固形成分および有機酸濃度の最適化に伴って、原料中の微生物が活性化されることで、効率的な水素生成に繋がると考えられた。また、焼却灰の添加による水素発酵の促進は、酢酸および酪酸の発生が水素生成反応に影響していることが示唆された。以上のように、本研究ではバイオマスから水素生成を促進する要因について明らかにされた。

### 3. おわりに

学会での発表は初めての経験でもとても緊張しましたが、発表を無事に終えることができ、自信を持つことができました。また、他の参加者の発表から、自分に足りないものや、発表の見せ方など、たくさんものを得ることができ貴重な経験ともなりました。この経験を今後活かしていこうと思います。

最後になりましたが、学会に参加する貴重な機会を与えてくださり、終始御理解のある指導をしていただいた石垣智基講師に深く感謝致します。

## 廃棄物学会に参加して

梶山 悠

Yu SUGIYAMA

環境ソリューション工学科 2007 年度卒業

### 1. はじめに

2007 年 11 月 19 日から 21 日にかけてつくば国際会議場で開催された第 18 回廃棄物学会に参加し、「木質バイオマスからのブタノール異性体の同時生産菌株のスクリーニング」という題目でポスター形式の発表を行いました。

### 2. 研究背景

里山や森林の適切な管理のためには一定の条件での間伐作業が求められているが、その際に発生する余剰材が大きな問題となっています。そのため、木質バイオマスを付加価値の高い二次産物へ変換する資源化技術の開発が求められます。ブタノールには四種類の異性体があり、それぞれ用途や物性が異なりいずれも工業原料及び燃料としての価値が高いことが知られています。特にこの燃料は、化石燃料に替わる新エネルギーとしての役割も果たし地球温暖化対策に対しても有効であると考えられます。バイオマスからのブタノールの生物学的な生産に関する研究はいくつかの先行事例がありますが、いずれも単一のブタノールの生成に焦点を当てており、複数の異性体の生産を視野に入れた検討事例は見られないのが現状です。このような背景をもとに、木質バイオマスから用途や物性が異なるブタノールの異性体を同時に生成する細菌のスクリーニングを行うとともに、その特性づけを行、高付加価値を有するエネルギー化の手法として提案することを本研究の目的としています。



伐採地区の様子



伐採された木材

### 3. 結果及び考察

#### 3-1 ブタノール生成菌のスクリーニング

グルコースを基質とする PY 培地を用いてブタノール生成菌のスクリーニングを実施した結果、いくつかの植種源においてブタノール生成が確認されました。四種類の異性体の中で高頻度かつ高濃度での生産が確認されたのは 1-ブタノールでした。また産業排水処理汚泥の SO7 を植種源とした場合、t-ブタノールの生成が少し見られたがその生成量は微量でした。また 2-ブタノール、イソブタノールについては植種源においてほとんど検出されませんでした。以上の結果から、各種の植種源において 1-ブタノールを生成する細菌が存在すること、及び 1-ブタノールが他の異性体に比べ、最も生成しやすいことが確認できました。

木質バイオマス（落ち葉）を含む LY 培地に関しても PY 培地と同様に植種源を加えスクリーニングを行いました。PY 培地と比較すると 1-ブタノールの検出頻度及び濃度が大幅に減少しました。またその他三種の異性体についても、微量の生成は見られたもののその生成量はごくわずかでした。以上のことから木質バイオマスからのブタノール生成は微量

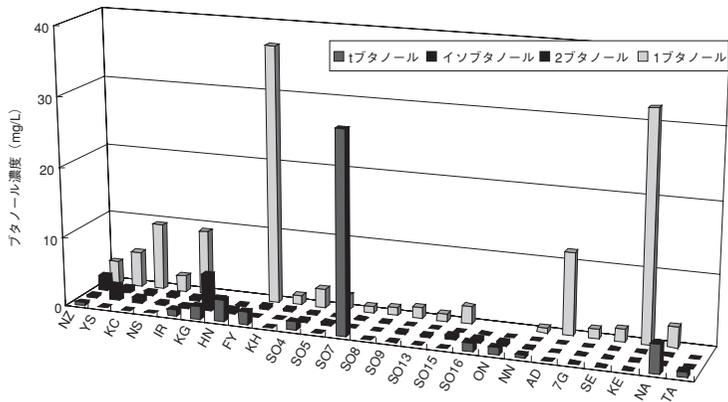


図1 1-ブタノール生成量 (PY 培地)

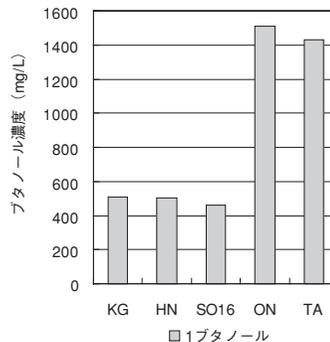


図2 高濃度で検出された1-ブタノール (PY 培地)

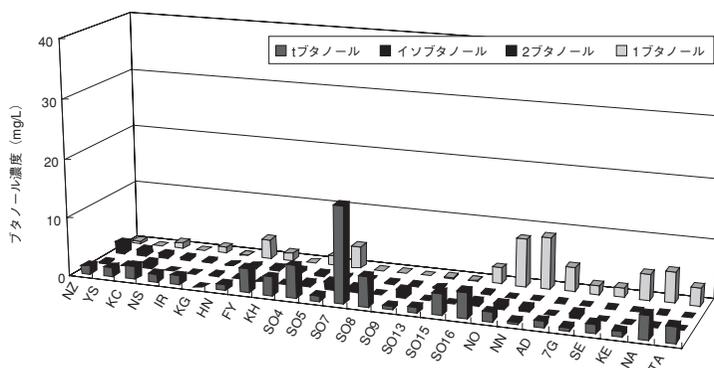


図3 1-ブタノール生成量 (LY 培地)

であるため、バイオマスの前処理及び、さらなる菌株のスクリーニングについて検討する必要があると考えられます。

### 3-2 分離した細菌の特性

植種源より分離されたブタノール生成菌株を用いてブタノール生成挙動を評価しました。菌株 K1 からは1-ブタノールが2652 mg/L という最高値が示されました。しかし、これらを木質バイオマスを含むLY培地、WY培地に加えるとブタノール生成量は急激に減少し、全ての異性体が低濃度で検出されました。また、2-ブタノール、イソブタノールについてはほとんど生成しませんでした。しかし、これらの細菌はグルコースからのブタノール生成を行うことは確認できました。今後は培地組成を変えるこ

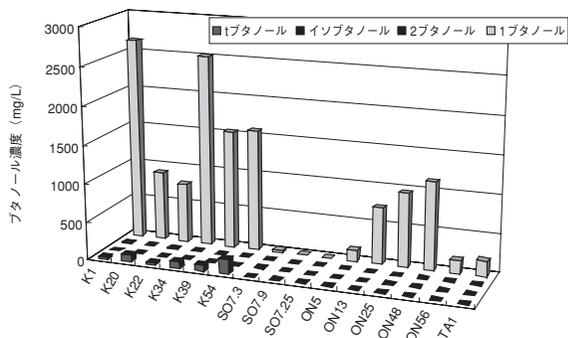


図4 分離した菌株によるブタノール生成量 (PY 培地)

とによりグルコースからだけではなく、落ち葉、間伐材などの木質バイオマスからも1-ブタノール及びその他の異性体が検出されるよう培地組成や培養条件を検討する必要があると考えられます。

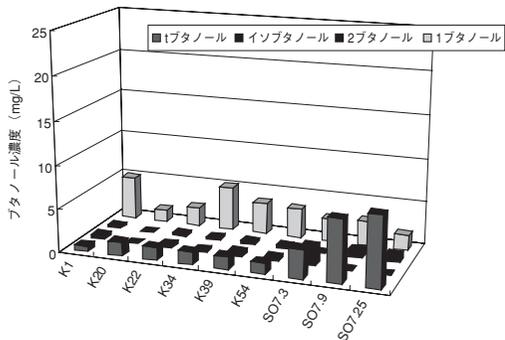


図5 分離した菌株によるブタノール生成量 (LY 培地)

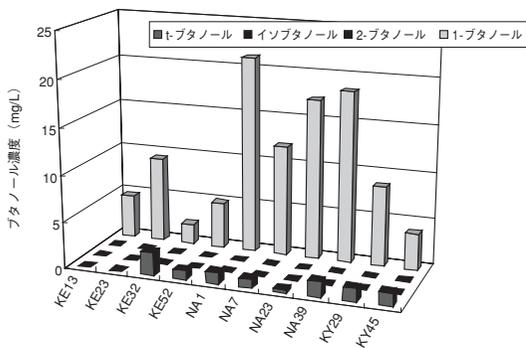


図6 分離した菌株によるブタノール生成量 (WY 培地 (内十皮))

分離したブタノール生成菌について顕微鏡観察を行いました。グルコースからブタノール生成する細菌は写真のような胞子を持つ桿菌であり、グラム陽性菌であることが分かりました。細菌の同定に関してはまだ途中ですが、これらから *Clostridium* 属の

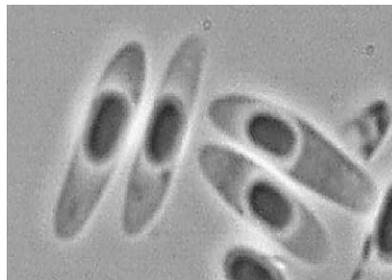


図7 ブタノール生成菌の顕微鏡写真

可能性が高いと考えられます。

#### 4. おわりに

今回初めて学会に参加しましたが、多くの質問、意見をもらうことができ非常に良い勉強になったと思います。初めての学会発表ということもあり、とても緊張し、なかなか自分の言いたいことを言えなかったり、ちゃんと質問に答えたりできませんでした。しかし、多くのアドバイスはしっかり聞くことができたので、これらのことを今後の研究に活かしていきたい自分の研究をよりよいものにしていきたいと思っています。今回の学会では、自分にプラスとなることが多く、とても良い体験ができたと思います。今後、機会があればまた参加したいと思います。最後になりましたが、発表をするにあたり石垣先生及び研究室の方々など多くの方に御支援を頂きました。この場をお借りして、お礼申し上げます。

## 第18回廃棄物学会研究発表会に参加して

戸次 晃  
Kou TOTSUGU

環境ソリューション工学科 2007年度卒業

### 1. はじめに

11月19日～21日に、つくば国際会議場にて第18回廃棄物学会研究発表会が行われました。私は「日本海沿岸における海岸漂着ゴミの実態調査」というテーマで、11月20日にポスター発表を行ってきました。

### 2. 研究背景

環境問題の一つとして、海岸漂着ゴミの問題がある。また環境への影響も、海岸の景観悪化だけにとどまらず、ゴミ由来の有害物質による海岸・海洋汚染、生物への汚染という点において重要な環境問題である。特に漂着ゴミとしての医療廃棄物を由来とする薬剤による海洋汚染ならびに病原菌感染などさまざまな問題が懸念される。

本研究では、日本海沿岸を中心に漂着ゴミの実態調査を行った。さらに、医療廃棄物由来の薬剤の環境放出に伴う、薬剤耐性能の拡散に関する基礎調査として、テトラサイクリン、クロラムフェニコール、ストレプトマイシン、バンコマイシン、アンピシリン、カナマイシン、リンコマイシンおよびタイロシンの8種類の抗生物質について、漂着ゴミに付着する耐性細菌の計数を行った。

### 3. 研究結果

#### 3-1. 各調査地での重量比率

素材別では、どの地点でも半分以上をプラスチック類が占めており、ペットボトルが大部分であった。

一番多い地点で京都府京丹後市の93.0% (34.4 kg)であり、集められた漂着ゴミのほとんどを占めていた。福井県南越前町では、プラスチック類が他の調査地より若干少ない値であったが、金属類は15.9% (3.0 kg)と高く、そのほとんどが空き缶であった(図1)。

用途別での重量比率は、各調査地で違いが見られた(図2)。

福井県福井市では、用途判別できないゴミが70.1% (5.4 kg)と多かった。判別できるゴミでは食品・飲料が多く、22.1% (1.7 kg)であった。医療・医薬では医療ビン8本、注射器4本、その他薬品の容器等、ライターは13本であった。

兵庫県香美町では、食品・飲料が65.8% (17.9 kg)と高く、その内訳はペットボトル91本、空き缶10個、ビン16本、その他食品の包装袋であった。医療・医薬では医療ビン1本と目薬であった。

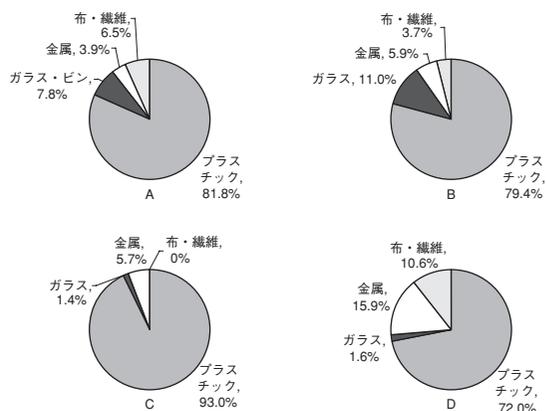


図1 素材別重量比率

A—福井県福井市 B—兵庫県香美町  
C—京都府京丹後市 D—福井県南越前町

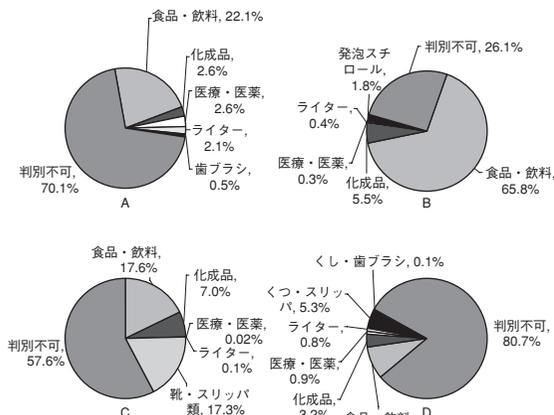


図2 用途別重量比率  
 A—福井県福井市 B—兵庫県香美町  
 C—京都府京丹後市 D—福井県南越前町

ライターは9本集められた。

京都府京丹後市での漂着ゴミは、判別不可のゴミが57.6% (21.1 kg) と高い割合を占め、そのほとんどがプラスチック片であった。食品・飲料は、ペットボトル30本、飲料ビン2本および食品の包装袋等が見つかった。医療品には浣腸の容器が2本、ライターは14本であった。

福井県南越前町では、判別不可のゴミが80.7% (15.2 kg) と、漂着ゴミの大半を占めた。食品・飲料は他の調査地点と比べて9.0% (1.7 kg) と少なかった。医療・医薬のゴミが他の調査地点よりも若干多く、その内訳はかぜ薬の袋2個、注射器2本、目薬2個、その他浣腸の容器や湿布薬、中に薬品の入った大きな医療ビンなどであった。ライターは13本見つかった。

### 3-2. 各調査地点での国別重量測定結果

発生源が海外と推定できるゴミの中には、用途が判別不可能なプラスチック片がいくつか見つかったが、書いてある文字で国別に分類することができた。

海外由来のゴミは、各地点での総量の40%ほどを占めており、どの地点でも似たような傾向であった。

## 抗生物質耐性細菌測定結果

### 福井県南越前町

|       | no added | Tet | Chp | Lim | Vam | Amp | Km | Tyl | Stm |
|-------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|
| 薬品容器① | +        | +   | +   | +   | ND  | ND  | ++ | +   | ND  |
| 薬品容器② | ++       | ND  | ++  | +   | ND  | +   | ND | ND  | ND  |
| 薬品容器③ | +        | ND  | ND  | ND  | ND  | ND  | ND | ND  | ND  |
| 韓国ボトル | +        | ++  | ND  | +   | ND  | ++  | ++ | +   | ND  |
| 洗剤容器  | +        | ND  | ND  | ++  | ND  | ND  | ND | ND  | ND  |
| 目薬容器  | +        | ND  | ND  | ND  | ND  | +   | ND | ND  | +   |
| 浣腸容器  | +        | ND  | ND  | ND  | ND  | ND  | ND | ND  | ND  |
| ウキ    | +        | ND  | ND  | ND  | ++  | +   | ND | ND  | ND  |
| 岩     | ++       | ND  | ND  | ND  | ND  | ND  | ND | ND  | ND  |

### 鳥取県鳥取市

|       | no added | Tet | Chp | Lim | Vam | Amp | Km | Tyl | Stm |
|-------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|
| 注射器   | ++       | +   | ND  | +   | ND  | ND  | ND | +   | ND  |
| 医療ビン① | ++       | ND  | ND  | ++  | ND  | +   | ND | ND  | ND  |
| 医療ビン② | ++       | ND  | ND  | ND  | ND  | +   | ND | ND  | ND  |
| 点滴容器  | ++       | ND  | ND  | ++  | +   | ND  | +  | ND  | +   |
| 油タンク  | ++       | ND  | ND  | +   | ND  | ND  | ND | ND  | ND  |
| 岩礁    | ++       | ND  | ND  | +   | ND  | ND  | ND | ND  | ND  |

コロニー数5以上：++，コロニー数4以下：+  
 Tet：テトラサイクリン，Chp：クロラムフェニコール，  
 Lim：リンコマイシン，Vam：バンコマイシン，  
 Amp：アンピシリン，Km：カナマイシン，Tyl：タイロシン，  
 Stm：ストレプトマイシン

主流は、ハングル文字の書かれた朝鮮半島由来のゴミであった。一番多かった地点は、京都府京丹後市の4.5 kgであり、ペットボトルやライター、また化粧品容器など幅広い海外由来のゴミが見つかった。

### 3-3. 抗生物質耐性細菌

福井県南越前町では、得られた医療廃棄物全ての表面から一般細菌が検出された。薬品の入った大きなビンからは4種類の抗生物質（バンコマイシン・アンピシリン・カナマイシン・タイロシン）に対す

る耐性細菌が検出された。テトラサイクリン・リンコマイシンが主流であった。

鳥取県鳥取市では、得られたゴミ全ての表面から多数の一般細菌が検出された。リンコマイシンに対する耐性細菌が、他のものより多く検出されたという結果だった。

#### 4. 考察

今回の調査結果を通して、生活廃棄物、特にプラスチック製品が多かった理由は、その利便性や生産性の高さから日常に広く使われているという点、分解されにくいいため、海に廃棄されると半永久的に海を漂流し続けるという点が考えられる。また用途別で集められたゴミの大半が判別不可能なゴミであったのは、海を漂流している間に岩礁にぶつかったり、波にもまれるなどして破碎されてしまったのではないかと考えられる。これは海を長期間漂流していたという証拠であり、漂着ゴミの一つの特徴として示唆された。

海外が発生源とされるゴミの主流は朝鮮半島由来のゴミであった。さらにそれぞれの調査地点での総重量は、北方に位置する沿岸ほど徐々に減少している傾向が見られた。このことと日本海沿岸を通る対馬海流のルートを考えれば、朝鮮半島周辺の海域が

ゴミの排出源となっていること、ゴミが対馬海流によって運搬され、沿岸に漂着しつつ北上している可能性があることが推測される。

#### 5. 結論

今回の調査では、漂着ゴミの組成に関する基礎的な知見が得られた。漂着地点ごとの漂着ゴミの特徴や傾向、および漂着地点と海流・潮流との因果関係についてより詳しく考察するためには、調査範囲や回数を増やし、より多くのデータを比較していく必要があると考える。また、医療廃棄物由来の薬剤耐性細菌の海洋中の薬剤耐性能の拡散が、医療廃棄物を起因とする問題であるかどうかを正確に評価するために、今後は海水中の耐性細菌との因果関係や調査地点ごとのデータの比較が必要になると考える。

#### 6. おわりに

学会発表は初めての経験で、たくさんの方々が私のポスターを見に来て下さいました。緊張もしましたが、アドバイスなどもいただき、とても良い経験になりました。最後に、発表をするにあたり多くのご支援をいただいた石垣先生と研究室の方々に、この場を借りてお礼を申し上げます。

## 初めての学会発表

— 第 18 回廃棄物学会研究発表会 —

中村 拓郎

Takuro NAKAMURA

環境ソリューション工学専攻修士課程 1年

### 1. はじめに

私は 2007 年 11 月 21 日から 23 日にかけて茨城県つくば市のつくば国際会議場で開催された第 18 回廃棄物学会研究発表会に参加し、「反復回分培養によるバイオマスからの水素生成微生物群集の獲得」という題目でポスター発表を行いました。ここでは、私の学会発表の内容と感想について報告したいと思います。

### 2. 研究について

#### 2-1 研究背景と目的

資源に乏しいわが国ではエネルギー価値の高いバイオマスの活用が推進されています。しかし現実には、利用されずに不要物になってしまうバイオマスが多く存在しているという現状があります。このような現状を踏まえて「未利用バイオマス」を利用したエネルギー化技術が注目されています。生物学的な水素発酵もその一つですが、バイオマスの性状・品質や微生物群集の活性などに応じて水素生成の難易度は大きく異なってくることが報告されています。本研究では食品・動植物性残渣、畜産糞尿、木質系不要物、および低品質堆肥など、原料や質を問わず多様なバイオマス系廃棄物に対して原料特性にとらわれず適用可能な微生物群集を集積することを目的として研究を進めています。廃棄物学会では、持続可能でクリーンなエネルギーとして水素を作り出す水素発酵技術の実用化に向け、水素生成のスタートアップ時の運転を容易にし、早期に安定的な水素生成を可能とするような集積系の構築を目的とし

た検討について発表を行いました

#### 2-2. 実験方法

##### 2-2.1 原料および培養方法

原料となるバイオマスとして、食品廃棄物及び鶏糞を 1:1 の割合で破碎・混合したものを準備した。食品廃棄物は肉類、野菜類、米類などを含む事業系の一般廃棄物を用いた。200 ml 容のセパラブルフラスコに原料 50 g を投入すると共に 200 ml の滅菌水で封入し、気相を窒素置換後、37℃ で静置培養した。培養期間は 1 回目が 5 日間、2 回目以降の培養では 3 日間とした。培養終了後の培養液を 2.5 g 採取し、同条件に設定した新規の反応系に対し添加するとともに、培養することで反復培養を行った。

##### 2-2.2 測定項目および方法

発生ガス中の水素濃度は GC-TCD にて分析し、キャリアーガスは窒素、カラムは (Molecular Sieve 5 A) を用い、注入口及び検出器は 70℃、カラムオープンは 70℃ を分析条件とした。液相の有機酸濃度は GC-FID にて測定した。キャピラリーカラムは (DB-FFAP J & Wscientific) を用い、キャリアーガスはヘリウム、検出器温度 230℃、注入口温度 220℃、カラム温度 65℃ で分析した。

##### 2-2.3 細菌生態系の群集構造解析

DNA の抽出は、ISOL for Beads Beading (NIPPON GENE) を用いた。真正細菌および古細菌の 16 S rDNA を検出する [27 F, 1392 R] および [Ar 109 f, Ar 912 r] を用いて、MPN-PCR による定量を行った。また、ランダムクローニング法により、真性細

菌の 16 S rRNA 遺伝子を標的とする 10 F-1492 r プライマーの増幅を行い、オートシクエンサー (BECKMAN COULTER) により塩基配列を解析し、相同性検索プログラム BLAST で近縁種を検索した。

## 2-3 結果及び考察

### 2-3.1 反復培養による水素生成結果

反復回分培養による水素生成量の結果を図 1 に示す。1 回目の培養では 104 ml の水素が生成され、これは単位有機物量あたりに換算すると 10.3 ml/g となった。さらに 2 回目には 1 回目の培養より約 1.5 倍の水素生成が見られ、有機物あたり 12.3 ml/g となった。しかし、その後反復培養を重ねるごとに水素生成量は減少に向かい、水素の発生時期についても 3 回目以降は徐々に遅れる傾向が確認された。

以上の結果から、反復回分培養により、水素生成の促進が確認された反応系の微生物群集を形成する要因を解析し、その群集構造を維持することが効率的な水素生成を実現させるうえで肝要であることが示唆された。

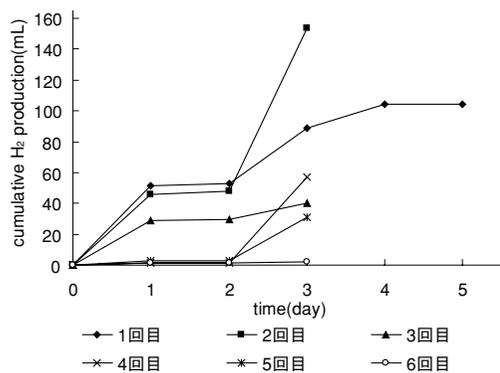


図 1 水素生成量

### 2-3.2 有機酸生成特性

反復繰り返し回分培養による水素発酵過程における液相の有機酸濃度変化について図 2-1 および 2-2 に示す。本実験においては、酢酸および酪酸濃度に変化がみられ、4 回目の反復培養までは、0~1 日目にかけての酢酸の蓄積、および 2~3 日目にかけて

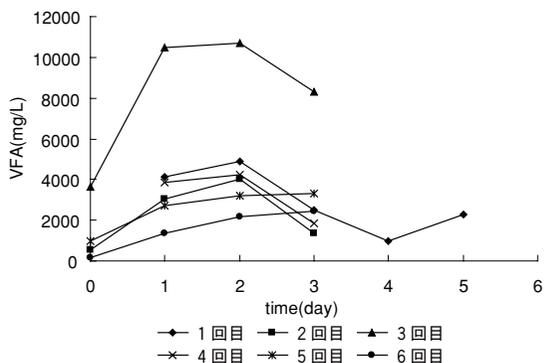


図 2-1 発酵液中の酢酸濃度の変化

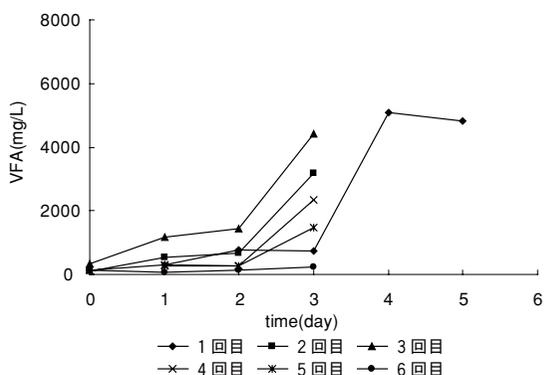


図 2-2 発酵液中の酪酸濃度の変化

の酪酸の蓄積と酢酸濃度の減少がみられた。しかし、5 回目以降の培養では酢酸および酪酸の生成は同様に見られるが、2~3 日目にかけての酢酸の減少が見られなかった。また、3 回目の培養時における酢酸濃度が他の培養時と比べて高く、これが微生物群集の形成に影響をもたらし、以降の水素生成量が変化することが推測される。

以上の結果より、水素生成と有機酸の生成傾向は深く関係しており、反復回分培養においては、酢酸の生成傾向に変化が現れたことが、水素生成の減少につながったことが考えられた。

### 2-3.3 微生物生態系の群集構造解析

各培養終了時の培養液を対象として、真正細菌数および古細菌数の定量、ならびに真正細菌の微生物群集構造の解析を行った。反復培養を行った場合、真正細菌数は  $1.2-2.3 \times 10^8$  MPN-copy/ml と大きな

変化が見られなかったのに対し、古細菌は2回目から3回目にかけて  $2.3 \times 10^4 - 1.5 \times 10^6$  MPN-copy/ml と、約 10 倍変化していた。これは3回目培養時に酢酸濃度が上昇したことが、メタン生成細菌を含む古細菌の活性につながったことを示唆している。また、こうした古細菌の増殖に伴い水素が消費されることで、3回目以降の反復培養における水素生成量の減少につながったことが推測される。

また、真正細菌の群集構造については、図3に示した。6回の培養全てにおいて *Lactobacillus* 属が優占していた。1回目や2回目の培養では、嫌気性水素生成細菌として一般的に知られている、*Enterobacter* 属や *Clostridium* 属も同時に検出された。これら水素生成細菌の存在が、1・2回目の水素生成に影響を与えたと推測される。

以上の結果をまとめると、1・2回目培養時の水素生成は水素生成菌の存在が影響したと推測され、

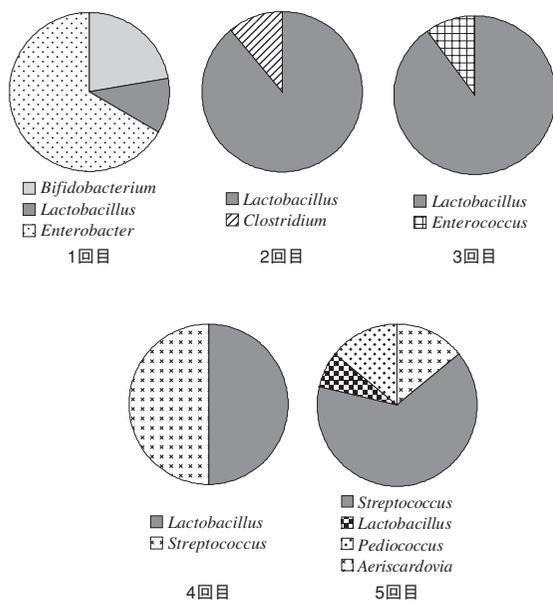


図3 反復回分培養における発酵液中の真正細菌の群集構造

3回目での酢酸濃度が古細菌の活性化につながり以降の水素生成量の減少に影響したと推測される。よって、本実験から集積系の構築には真正細菌の群集構造および古細菌数が重要であることが示された。

#### 2-4. まとめ

本研究では微生物集積系構築の第一歩として、食品廃棄物および鶏糞を1:1で混合させた試料の反復回分培養を行った。しかし、3回目培養時に酢酸が高濃度で蓄積し、これに伴いメタン生成菌を含む古細菌の増殖が確認され、持続的な水素生成につながらなかった。また、真正細菌の微生物群集構造の解析結果からも、群集構造の集積化はみられなかった。以上の結果から、微生物集積系の構築には、真正細菌の群集構造ならびに、酢酸を含めた有機酸濃度と、それに伴う古細菌数が重要であることが示された。よって今後、実験方法の検討、ならびに水素生成が見られた反応系におけるメカニズムの解析が必要であると言える。

### 3. おわりに

私にとってこの「廃棄物学会」での発表が初めての経験でした。発表前は自分の取り組んでいる研究が通用するものなのかどうか不安でいっぱいでしたが、無事に終わることができ自信につながりました。また、他の研究者の方々から意見を頂いたり、自分に足りないものや、発表の見せ方など、たくさんものを得ることができ貴重な経験ともなりました。私は大学院に進学するのでここでの経験を活かし研究活動に励んで生きてきたいと思います。

最後になりましたが、今回の学会発表を行うにあたり、終始御理解のある指導をいただいた石垣智基講師に心から御礼申し上げます。

## 第 29 回全国都市清掃研究・事例発表会に参加して

水原 詞治  
Shinji MIZUHARA

環境ソリューション工学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

私は、2008年1月31日から2月1日に広島国際会議場（広島県広島市）で行われた第29回全国都市清掃研究・事例発表会に口頭発表の形式で参加しました。学会で発表するのは今回で2回目になります。ここでは、私の研究内容および学会に参加してきた体験について報告します。

### 2. 研究内容

#### 2-1. 背景

今回発表した題目は「酸化クロム含有耐火物を用いた耐火物侵食試験」です。この研究の背景といたしましては以下の通りです。

廃棄物の焼却処理により発生するダイオキシン類に対する対策や最終処分場の延命化等を目的として、近年、廃棄物熔融炉が普及しています。しかし、廃棄物熔融炉では廃棄物が高温で熔融されるため、炉内耐火物の激しい損傷が問題となっています。

現在、耐食性に優れた耐火物として  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  系などの酸化クロム含有耐火物が使用されることがありますが、酸化クロム含有耐火物は優れた耐食性を示す反面、使用条件によっては人体に有害な6価クロム化合物を生成する可能性があることが懸念されています。

そこで、本研究では、酸化クロム含有量の異なる耐火物を用いて耐火物侵食試験を行い、酸化クロム含有量の違いによる侵食抵抗性、耐浸透性、スラグからの6価クロム溶出濃度等への影響について調査

を行いました。

#### 2-2. 実験方法

今回行った耐火物侵食試験は回転侵食試験・ルツボ試験の2種類です。その試験条件は以下に示す通りです。

回転侵食試験は温度を  $1450^\circ\text{C}$ 、 $1550^\circ\text{C}$  とし、酸化雰囲気中で塩基度を 0.7, 1.0, 1.2 と変化させ、1時間毎にスラグを入れ替え、計3時間行いました。

ルツボ試験は温度を  $1550^\circ\text{C}$ 、塩基度を 1.2 とし、酸化/還元雰囲気ですラグの入れ替えを行わず3時間行いました。

試験に用いた耐火物は、アルミナクロムれんが ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量：12%)、マグネシアクロムれんが ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量：23.5%)、アルミナクロムキャストブル ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量：20%) の3種類です。

#### 2-3. 結果

図1は回転侵食試験前後の耐火物厚さから測定した耐火物減肉量を示しています。

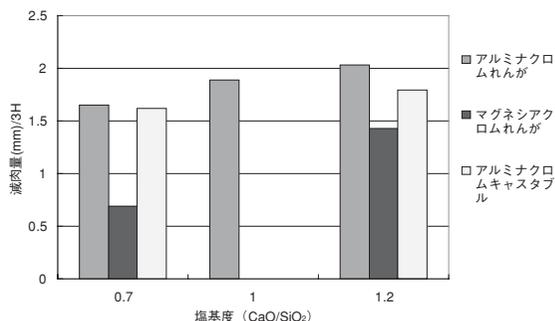


図1 各耐火物の減肉量

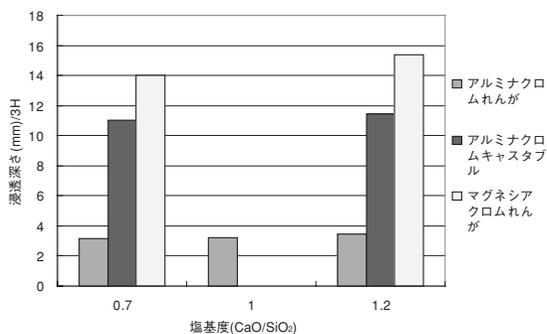


図2 スラグ浸透深さ

これより、減肉量はいずれの耐火物においてもスラグ塩基度が低いほど小さくなるのが分かります。

また、耐火物の減肉量は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の順に小さくなっています。これより耐火物の減肉には、スラグ塩基度および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が大きく影響していることが分かりました。

次に、回転侵食試験後耐火物断面の Ca の面分析像からスラグ浸透深さを求めました。その結果を図2に示します。

減肉量は直接的な侵食量を示し重要であります。スラグ浸透深さに関しても耐火物の減肉、クラック等につながる可能性があるため重要な侵食要因です。

図2より、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が多くなると浸透深さが大きくなっていることが分かります。また、スラグ塩基度が高くなるほど浸透深さが大きくなる傾向が見られました。

次に、環境省告示第46号溶出試験により耐火物侵食試験から得られた耐火物付着スラグからの Cr<sup>6+</sup> 溶出濃度を測定した結果を図3に示します。

図3より、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴い Cr<sup>6+</sup> 溶出濃度が増加していることが分かります。また、スラグ塩基度が高くなるにつれ Cr<sup>6+</sup> 溶出濃度が増加していることが分かります。

これより、耐火物付着スラグからの Cr<sup>6+</sup> 溶出には耐火物の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量とスラグ塩基度が大きく影

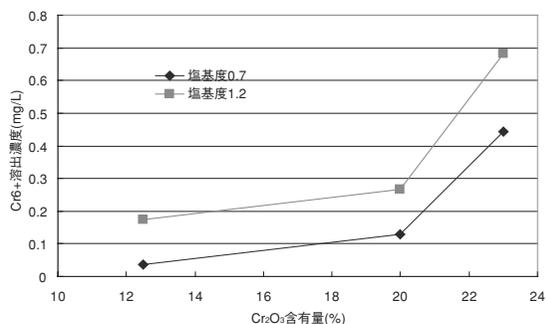


図3 耐火物付着スラグからの Cr<sup>6+</sup> 溶出濃度

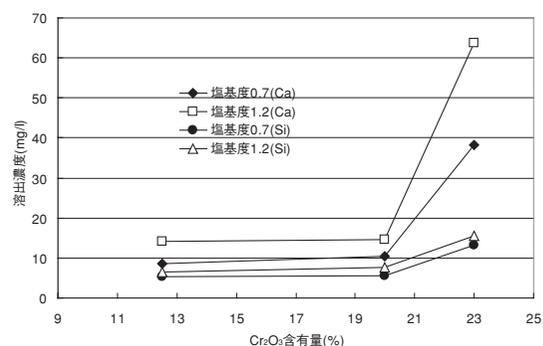


図4 耐火物付着スラグからの Ca, Si 溶出濃度

響していることが分かりました。

図4に耐火物付着スラグからの Ca, Si 溶出量を示します。

図4の Ca と Si の溶出傾向は、耐火物の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量とスラグ塩基度により増加するという図3の Cr<sup>6+</sup> の溶出傾向と類似しています。

これは、スラグの骨格を成す主要元素である Ca と Si がスラグから溶出することにより、スラグ内に生成されていた6価クロム化合物から Cr<sup>6+</sup> が溶出するためと考えられます。

以上の事より、耐火物の減肉、スラグの浸透および Cr<sup>6+</sup> の溶出には、スラグ塩基度および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が大きく影響を与えていることが分かりました。また、その場合の Cr<sup>6+</sup> の溶出は、スラグから骨格元素である Ca, Si が溶出することによりスラグ内に生成されていた6価クロム化合物から Cr<sup>6+</sup> が溶出すると考えられました。

### 3. 発表に関して

私の発表は、初日（1月31日）だったので、事前準備のため1月30日から広島に宿泊し、その日は発表の練習や、パワーポイントの最終調整に費やしました。

発表当日は、朝から会場入りし、会場の雰囲気慣れようとしていました。いざ自分の発表になると今回が2回目の発表ということもあってか、自分で思っていたほど緊張することもなく、15分間（発表：12分、質疑応答：3分）の発表をこなせたと思います。

また、他の参加者の発表から、研究および発表に関して多くのヒントや発見を見出すことができ、本当に有意義な時間を過ごすことができました。

### 4. おわりに

全国都市清掃研究・事例発表会は日本各地からさまざまな大学、自治体、企業の方々が参加します。そのような中で発表できたことは、とても貴重な経験になりました。また、発表を無事に終えることができ、大きな自信を得ることができました。

しかし、学会発表をすることで、自分自身の未熟さも改めて実感しました。次の学会では、今回の経験を生かせるよう頑張りたいと思います。

最後になりましたが、全国都市清掃研究・事例発表会に参加する機会を与えてくださり、また研究のご指導をしてくださいました占部武生教授に深く感謝いたします。

## 第 42 回日本水環境学会年会に参加して

島田 知子

Tomoko SHIMADA

環境ソリューション工学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

2008年3月19日から21日にかけて、名古屋大学で開催された「第42回日本水環境学会年会」に参加した。私は、「人尿からのリン回収過程における医薬品等の挙動」という題目で口頭発表を行った。本稿では、発表した研究内容、学会の様子について述べたいと思う。

### 2. 研究内容

#### 2.1 背景・目的

肥料の三大要素である栄養塩（窒素、リン、カリウム）のうち、リンは化石燃料と同様に枯渇が危惧されている資源であり、日本はその国内消費量の全てを海外からの輸入に依存している。また一方で、排水中のリンや窒素が湖沼等の閉鎖性水域において富栄養化問題を引き起こしている。このようなアンバランスさを解消するため、リンの回収・再利用が必要である。下水汚泥中のリンを回収する方法も検討されているが、下水中のリンの大部分は尿由来のものであることが分かっている。そこで、尿中のリンを回収するために尿尿分離トイレを用いて尿を分離し、尿中の有価物であるリンをリン酸マグネシウムアンモニウム ( $MgNH_4PO_4$ ; MAP) として回収できる装置・方法が開発されている。MAP は緩効性肥料として利用可能な性質を持つので、人尿から MAP を生成し、肥料として使用することで、下水中のリン濃度の低減やリンの再利用・循環を図ることが可能である。

この MAP 法は尿だけでなく、下水汚泥中や、家

畜糞尿からのリン回収にも使われている方法である。しかし、MAP 中には原料とした尿に含まれる医薬品や女性ホルモンやなどの生理活性物質が含まれている可能性がある。これらの物質を含む尿から生成した MAP を肥料として作物等を作る場合には、その作物中に生理活性物質が移行し、蓄積したり、環境中へ放出されるおそれがある。そこで本研究では、尿から MAP を生成することによるリンの回収過程での医薬品等の挙動を明らかにすることを目的とした。

#### 2.2 実験方法

研究の対象とする医薬品は MAP 中に含まれる可能性が高い医薬品を選んだ。しかし、尿中排泄率の情報が十分ではなかったため、下水処理場の流入下水での検出濃度が高い医薬品を調べた。そこで、本研究では抗てんかん剤であるカルバマゼピン（以下 CBZ）を対象物質とした。採取した尿に CBZ を添加し、貯留した。貯留した混合尿を遠心により固液分離し、このとき分離した沈殿を沈殿①とし、上清を上澄み尿①とした。上澄み尿①の pH を測定した後、攪拌しながら pH が 9 になるまで水酸化ナトリウム水溶液を添加した。pH の上昇に伴い、白色の沈殿が生じた。再び固液分離を行い、このとき分離

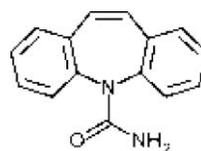


図 1 CBZ 構造式

した沈殿を沈殿②，上清を上澄み尿②とした．上澄み尿②を攪拌しながら 1 M 塩化マグネシウム水溶液を適量添加した．この時，白色の沈殿（MAP）が生じた．この沈殿を分離し，乾燥した．このときの上清を上澄み尿③とした．次に MAP 生成過程の尿の液相（4 種）および固相（3 種）に含まれる CBZ の定量を行い，その挙動を追跡した．また，採取直後の尿（生尿）からの MAP 生成も併せて行い，貯留尿との比較をした．なお，固相中の CBZ を抽出する場合は，固相と溶媒を 1：10（重量ベース）となるよう混合し，超音波洗浄機に 10 分間×2 回かけることにより行った．また，溶媒にメタノールおよび超純水を用いた場合には，それぞれ固相中の CBZ 含有量および，固相から水への溶出量とした．また，固相の CBZ 含有量に対する溶出量の比を溶出率と定義した．CBZ 濃度の測定には LC/MS を用い，固相抽出による前処理方法を検討した．固相抽出には，Oasis HLB カートリッジ（Waters）を用いた．

### 2.3 結果および考察

尿は貯留により pH が上昇するので，pH の変化による CBZ の回収率に対する影響を調べた．pH を 6.0 から 9.5 まで 0.5 きざみに調整した尿に CBZ を添加し，固相抽出を行ったところ，pH による回収率のばらつきはほとんど無く，平均回収率は 92.5 % と求められた．次に，尿貯留および MAP 生成過程における，液相中の CBZ 濃度を測定した．その結果，尿の貯留中にはわずかに CBZ 濃度が減少したものの，MAP 生成過程での変動はほとんど見られないことが分かった．このことから，MAP 生成過程での尿中 CBZ は沈殿①に移行する以外は液相中に残り，また，MAP へ移行する CBZ 量も少ないものと考えられた．そこで，固相中の CBZ 濃度を測定したところ，やはりほとんど移行しておらず，尿に含まれる CBZ の 0.28% が MAP へ移行したという結果となった．

また，MAP 中の CBZ 含有量および，そこから

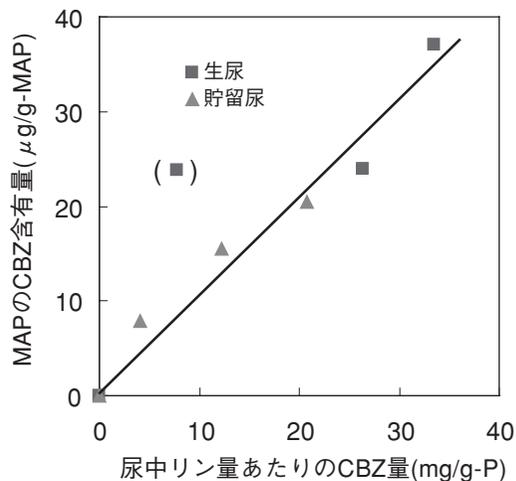


図2 MAP の CBZ 含有量

溶出する CBZ 量について測定と実験結果の解析を行った．また，生尿から生成した MAP と貯留尿から生成した MAP との比較も行った．尿中リン量あたりの CBZ 量と MAP の CBZ 含有量との相関図を図2に示した．この図より，生尿，貯留尿いずれも尿中のリン量あたりの CBZ 含有量と生成した MAP 中の CBZ 含有量との間に一定の関係があることが分かった．よって，MAP の CBZ 含有量は尿中のリン量あたりの CBZ 量に依存しており，貯留の有無には関係が無いことが分かった．また，MAP の CBZ 含有量と溶出量の関係は概ね一定であり，含有量の約 77% が溶出した．

以上の結果より，本研究で対象とした CBZ に関しては，CBZ を含む人尿から生成した MAP へ移行する CBZ は 0.3% に過ぎず，溶出率は 77% であるためその影響は少ないものと考えられた．今後は CBZ と化学的性質の異なる医薬品等についても検討を行っていく必要がある．

### 3. 発表について

今回の口頭発表は，講演時間 10 分，質疑応答 5 分の計 15 分で行われた．前日に先生と最後の見直しをしていたところ，データの解釈に問題があることに気づき，ギリギリまで修正をすることになっ

た。しかしその結果、納得のいく内容を発表できたので良かった。

今回は、2回目の学会での発表だったので、本番の発表の際も思ったほど緊張しなかった。また、他の研究者の方々から質問や意見、研究や実験に対してのアドバイスを頂き、今後の研究に役立てたいと思う。また、発表・質疑応答が終わったあとも、研究について詳しくディスカッションすることもあり、他の研究者が自分の研究に対してどのようなところに注目しているのかが良く分かった。しかし、質問に対して上手く答えられない点もあったので、まだまだ勉強不足であると感じた。今回の発表は学会初日の午前中に終わったので、他の人の研究発表をじっくりと聞くことができた。自分の研究に近い

発表を聞き、知見を広げることができ、良き刺激となった。

#### 4. おわりに

今回の学会発表は2回目であったため、前回よりは時間などに余裕をもって、発表する事ができたと思う。また、さまざまな意見やアドバイスをいただけるので、学会に参加する事は重要なことだと改めて感じた。

最後に、研究のご指導、またこのような学会発表という貴重な機会を与えてくださった越川先生、また、発表練習に付き合っていたいただいた方々に謝意をここに表す。

## 初めての口頭発表

— 第 42 回水環境学会年会 —

滝 さやか

Sayaka TAKI

環境ソリューション工学専攻修士課程 2 年

### 1. はじめに

私は、2008 年 3 月 19 日から 21 日に名古屋大学で開催された、第 42 回水環境学会年会に参加しました。この学会では、水環境に関わるさまざまな研究発表が行われました。私は、「淀川水系における溶存態 DNA 由来の抗生物質耐性遺伝子の動態」という題目で発表しました。

### 2. 研究背景

抗生物質の使用量の増加に伴い、抗生物質耐性菌が急激に増加し、米国では 200 万人以上が薬剤耐性菌に感染し、1 万 4 千人が死亡している。一方、溶存態 DNA (孔径  $0.2 \mu\text{m}$  のフィルターを通過する DNA 分子) が自然環境水中に存在し、遺伝子資源として自然形質転換による細菌の新たな形質の獲得に寄与している可能性がある。本研究では、水環境における抗生物質耐性遺伝子の伝搬機構について考察することを最終目的とし、ここでは溶存態 DNA 由来の抗生物質耐性遺伝子の動態と抗生物質耐性菌の存在について検討した。

### 3. 調査および実験方法

琵琶湖・淀川流域の 40 カ所 (うち下水処理水放流口は 8 カ所) にてサンプリングと流量の観測を 2006 年 9 月 6 日に行った。(図-1)

サンプリングした試料から溶存態 DNA を精製し、調製した溶存態 DNA に対してリアルタイム PCR により、アンピシリン耐性遺伝子の定量を行った。さらに、溶存態 DNA とそれに由来するアン

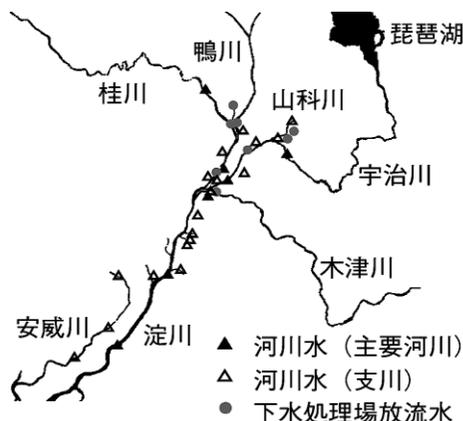


図-1 採水地点

ピシリン耐性遺伝子の累積負荷量を算出し、流域別の負荷量と実負荷量の比 (実負荷量/累積負荷量) によって、流下に伴う増減について検討した。累積負荷量は下記の式に基づいて算出した。

$$\begin{aligned} (\text{累積負荷量}) &= (\text{上流域からの負荷量}) \\ &+ (\text{支川からの負荷量}) \\ &+ (\text{下水処理場からの負荷量}) \end{aligned}$$

また、2007 年 12 月 6 日に宮前橋にて河川から採水した試料中の抗生物質耐性菌数を求めた。すなわち、メンブレンフィルター法により捕集した細菌を抗生物質を含む LB 標準寒天培地上で  $36^{\circ}\text{C}$ 、24 時間培養し、生育したコロニー数を数えることで抗生物質耐性菌の定量を行った。

また、溶存態 DNA に由来するアンピシリン耐性遺伝子が細菌の菌体内で発現し、その細菌がアンピシリン耐性化することを示すため、溶存態 DNA 由

来のアンピシリン耐性遺伝子のクローニングを試みた。すなわち、*E. coli* JM 109 を宿主とし、アンピシリン耐性遺伝子をもたないプラスミドベクターを用いて、溶存態 DNA 由来のアンピシリン耐性遺伝子を標的とした、ショットガンクローニングを行った。

#### 4. 結果および考察

流量を考慮した溶存態 DNA の負荷量について、枚方大橋での収支を算出した結果、下水処理場由来するものが 58.3% に達していたことから、河川における溶存態 DNA の発生源として下水処理場は大きな位置を占めていることを明らかにした。

また、溶存態 DNA 中のアンピシリン耐性遺伝子のコピー数（情報量）の累積負荷量と実負荷量の比は、取り扱った全ての流域で 1 以下であったことから、溶存態 DNA と溶存態 DNA 中のアンピシリン耐性遺伝子のコピー数は流下の過程で減少することが分かった。（図-2）

宮前橋で採水した河川水中から、60 mg/L という比較的高濃度のアンピシリン濃度でも生育可能な細菌が検出され、抗生物質への耐性が高い細菌が河川中に存在していることが分かった。（図-3）

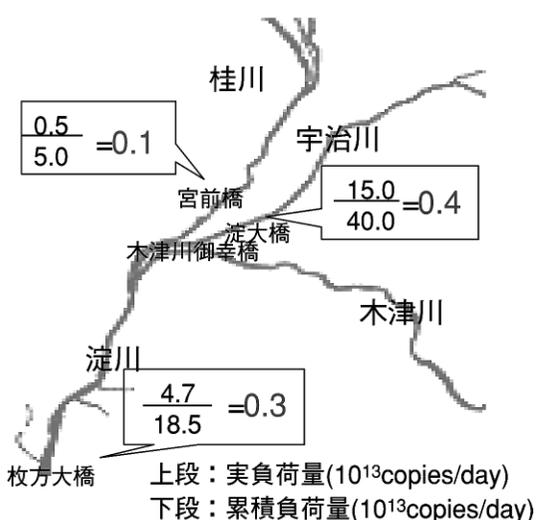


図-2 溶存態 DNA 由来のアンピシリン耐性遺伝子の累積負荷量と実負荷量の比

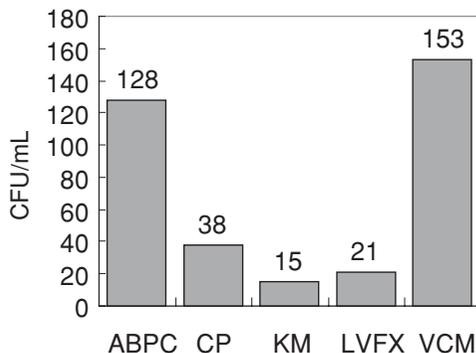


図-3 60 mg/L の抗生物質存在下で生育したコロニー数

- \*アンピシリン (ABPC)
- クロラムフェニコール (CP)
- カナマイシン (KM)
- レボフロキサシン (LVFX)
- バンコマイシン (VCM)

溶存態 DNA 由来のアンピシリン耐性遺伝子を標的とした、ショットガンクローニングを行ったところ、JM 109 株がアンピシリン耐性化した。溶存態 DNA 由来のアンピシリン耐性遺伝子は、大腸菌内で発現し、機能することを示した。

これらのことから、溶存態 DNA は河川における細菌の抗生物質耐性化に寄与することができると考えられる。

#### 5. 結論

- ・溶存態 DNA の負荷量および溶存態 DNA 中のアンピシリン耐性遺伝子のコピー数は、いずれも流下の過程で減少した。
- ・河川水中に、60 mg/L の抗生物質存在下でも生育可能な耐性細菌が存在した。
- ・溶存態 DNA 由来のアンピシリン耐性遺伝子は、大腸菌で発現し、機能することを示した。

#### 6. おわりに

私は、学会への参加は今回で 2 回目です。1 回目は共同研究者として参加し、今回は口頭発表者として参加しました。口頭発表は大変緊張し、質疑応答の時間では、上手に返答できなかったと思います。

またこのような発表の機会がある時は、落ち着いて対応ができるように頑張りたいと思います。学会では、さまざまな研究者の発表を聞く事ができ、又自

分の研究に対してのさまざまな意見を直接聞く事ができて、大変勉強になりました。

## 日本水環境学会年会での口頭発表

中川 貴裕

Takahiro NAKAGAWA

環境ソリューション工学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

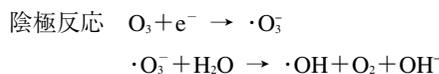
日本水環境学会は、水環境の保全や廃水浄化技術の発展に寄与することなどを目的とした学会です。日本水環境学会年会は、口頭発表を中心とした構成となっており、名古屋大学で2008年3月19日から21日の3日間開催されました。この度、「固体電解質を用いたオゾン電解反応器による排水中難分解性有機物および窒素の除去」と題して、講演時間10分、質疑応答5分の合計15分間で口頭発表を行い、学部4年生のときに行った卒業研究の成果の一部を発表しました。

### 2. 発表内容

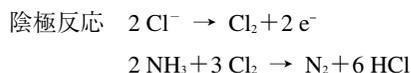
し尿処理施設において処理の途中段階で採取した廃水（し尿処理水）に含まれる有機物とアンモニア性窒素を同時に除去する装置の開発を行い、その処理特性について発表しました。用いた装置は「オゾン電解反応器」と呼ばれる本研究室が開発した新しい水処理装置であり、実用化の例はまだありません。このオゾン電解反応器では、生物の作用で分解できる有機物だけでなく、生物の作用でも分解が困難な有機物（生物学的難分解性有機物）やオゾン処理でも分解が困難な有機物を酸化分解し、最終的に二酸化炭素と水にすることができます。この反応器で用いる処理をオゾン電解併用処理（Ozonation combined with electrolysis）と呼んでいます。オゾン電解併用処理では、ヒドロキシルラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）という酸化力の非常に強い物質を水中で生成し、この酸化力で有機物を酸化分解します。このような処

理を促進酸化処理と呼び、オゾン電解併用処理は促進酸化処理の一つと言えます。

オゾン電解併用処理では水中でオゾン（ $\text{O}_3$ ）曝気を行いながら電気分解を行うことで、次式の反応を起こします。



したがって、有機物の分解はオゾンやオゾンから生成するヒドロキシルラジカルによっておもに陰極反応のみで起こり、陽極反応の有効活用が求められていました。そこで、水中に塩化物イオン（ $\text{Cl}^-$ ）を多く含む廃水中で電気分解を行うと遊離塩素（ $\text{Cl}_2$ ）が発生し、不連続点塩素処理と呼ばれるアンモニア性窒素の除去反応が起こるという反応に着目しました。この反応は次式で表されます。



このように、塩化物イオンが十分に存在し、アンモニア性窒素やさまざまな有機物を含む廃水の処理に適していることから、そのような水質条件を満たす廃水としてし尿処理水を用い、処理実験の結果を発表しました。特に、一般的なし尿処理施設では除去が困難な難分解性有機物をし尿処理水に添加することで、その除去特性においても発表しました。難分解性有機物には1,4-ジオキサンを用いました。

タイトルにある固体電解質とは、陽極と陰極の間

に挟みこんだ陽イオン交換膜のことです。水の電気分解の際に陽極で発生する水素イオンを陽イオン交換膜を通して陰極に運ぶことで電気分解を可能としています。このようにすることで、電解エネルギーを大きく下げることができます。

有機物の処理結果を図1に示します。横軸の値が大きいほど十分な時間をかけて処理を行ったことを意味します。また、縦軸の値は水中有機物が消費する酸化剤の量で、値が小さいほど処理が進んだことを意味します。この結果から、難分解性有機物の分解と共存する他の有機物の分解反応が同時に起こり、共存する他の有機物は1,4-ジオキサンの分解反応を阻害しないことが分かりました。

続いて、処理による各窒素の動態を図2に示しま

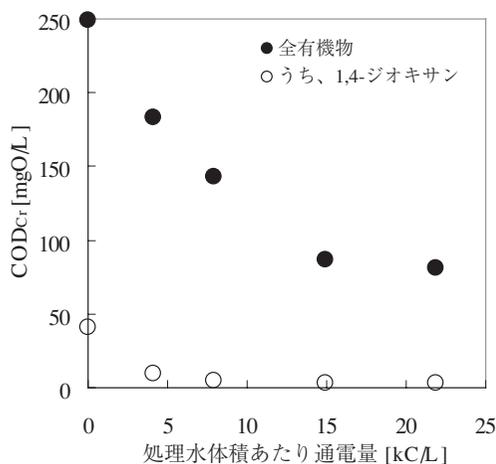


図1 有機物の処理結果

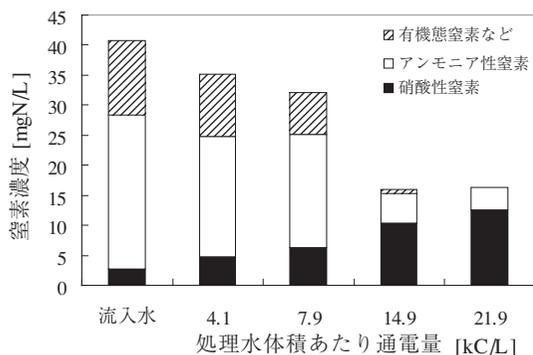


図2 窒素動態

す。水中の窒素成分にはアンモニア性窒素・硝酸性窒素などがあり、全ての窒素成分の除去が望まれています。実験結果より、十分な処理時間をかけるとアンモニア性窒素を中心として窒素濃度が低くなるのが分かります。一方で、硝酸性窒素濃度が高くなる傾向にあります。これは、アンモニアやアンモニアと遊離塩素の化合物が酸化されて硝酸イオンを生成するためと考えられます。

結果的に、本実験装置で難分解性有機物を含むし尿処理水中の有機物とアンモニア性窒素を同時に除去することができました。しかし、硝酸性窒素の生成という課題が残りました。

### 3. 発表

学会年会の口頭発表は以前に2007年度の土木学会全国大会年次学術講演会で経験しているため、今回は2回目になります。ですので、前回と比べるとそれほど緊張しませんでした。また、発表日の前日まで就職活動で面接などを多数受けているうえ、発表日翌日も面接の予定があったため、そのことの緊張の方がむしろ大きく、忙しい中での発表だったことがかえって落ち着いて発表できる要因になりました。発表方法はプレゼンテーションソフト（PowerPoint）によりスライドを投影し、レーザーポインタを用いるものでした。10分での発表には慣れておらず、ストップウォッチを時々見て時間を調整しながら9分30秒程度での発表となりました。

実験装置や処理プロセスが理解しにくいものであるため、実験装置を説明するスライドでは2分程度の時間をかけて十分に説明するという工夫を行いました。また、スライド中の文字はできるだけ少なくし、図を多用しました。それでもスライドだけで発表内容が把握できるように、図の補足説明として載せる言葉は慎重に考えました。結果を示すグラフでは横軸と縦軸が何なのかを必ず説明するようにし、聴講者が理解しやすいようにしました。しかし、図1や図2にある処理水体积あたりの通電量が何を意味するのかということまでは説明しませんでした。

実際は処理水を流す速さを遅くしたことで処理水1リットルが装置に入ってから出るまでに流していた電流量を意味しており、電解電流を調整した訳ではないのですが、後で考えると処理水流量は一定で、電解電流を変動させたと捉えられているかもしれないことに気付きました。この違いは、オゾン曝気におけるオゾンと有機物の接触時間などに影響があるため、正確に伝える必要があったと思います。

また、本番では少しだけ早口になったため、時間に余裕がありました。その余裕がある分を使って、説明を省略した図2の「有機態窒素など」について触れるべきだったと考えています。講演集の原稿や発表時のスライドでは「有機態窒素など」とは表記せず、「その他」と書いていました。この「その他」には有機態窒素などが含まれると口頭で説明しましたが、ほかにアンモニア性窒素と遊離塩素の反応で生成するクロラミン類も含まれていることには触れませんでした。しかし、クロラミン類は硝酸性窒素に変化するため、通電量の増加に伴う「その他」窒素の減少はクロラミン類の硝酸化とも考えられ、説明できるように時間配分を考慮する必要があったのかもしれない。

とはいえ、全体的にリハーサルどおりに発表でき、事前準備の成果があらわれた結果と考えています。

#### 4. 質疑応答

質疑応答は5分間しかありませんが、多くの質問を受けました。質問内容はその日中にメモを取り、次の発表などに活かすつもりです。処理水の塩化物イオン濃度を聞かれたときは全く記憶になかったため、手元に準備していた資料が役に立ちました。全

ての質問は普段の研究活動の経験から容易に答えられるものばかりでした。しかし、一つだけうまく答えることができない質問がありました。pHの変化が処理に及ぼす影響についての質問です。このとき、最近pHについては深く考えたことがなかったため、とっさにアンモニア性窒素の除去にはそれほど影響がないと答えてしまいました。しかし、発表が終わって座席に戻ってから考えてみると、pHの違いでアンモニア性窒素や遊離塩素、クロラミン類の形態が変化するため、それらの反応が処理に影響を及ぼすことを考えると影響がほとんどないはずはないということに気付きました。適切に回答できなかった理由として、発表準備を発表の1ヶ月前に行っていて、それ以降ほとんど発表内容について深く考えていなかったことが挙げられます。結局、発表準備は十分行えても質疑応答の対策は不十分だったと言わざるを得ず、反省すべき点であったと考えています。

#### 5. おわりに

今回の発表は、内容は大きく違うものの、前回と同様に学部生のときの卒業研究の成果発表でした。しかし、次からは修士課程で行った研究の成果を修士課程を修了するまでに発表できるようにしたいと考えており、そのためにも残された時間で熱心に研究活動に取り組んでいきたいです。

#### 6. 謝辞

講演要項の執筆、講演会の発表・質疑応答の練習など、さまざまな面でご指導くださった岸本直之先生をはじめ、共同研究者様各位に感謝いたします。

## 水環境学会に参加して

村上 祥隆

Yoshitaka MURAKAMI

環境ソリューション工学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

私は2008年3月19日から21日にかけて名古屋大学で開催された第42回日本水環境学会年会に参加し、「電気分解による嫌気ろ床処理水のアンモニア性窒素除去」という題目で、学会において初めての口頭発表を行いました。

### 2. 研究内容

#### 2.1 背景・目的

現在、湖沼・ダム湖及び海域における富栄養化は依然として深刻な問題となっている。富栄養化における最大の要因として考えられるのは各家庭から排出される生活排水である。これを抑制するための対策として、合併処理浄化槽の普及ならびに、高度処理対応化が注目されている。しかしながら、特に小型合併処理浄化槽においては高度処理対応でないものも多く、各家庭における戸別高度処理を可能とするプロセスの開発は重要である。

そこで、本研究では浄化槽、特に小型合併処理浄化槽への適用を想定し、嫌気ろ床処理水に電気分解法を導入することとした。これは、主に上水処理に用いられている不連続点塩素処理の応用として、電気分解で水中に含まれる  $\text{Cl}^-$  を  $\text{Cl}_2$  に変換することによる嫌気ろ床処理水中のアンモニア性窒素の除去を実験的に検討したものである。

#### 2.2 実験方法

図1に示す装置を用いて実験を行った。装置内部の水の流れは矢印の通りである。装置容量は5lで

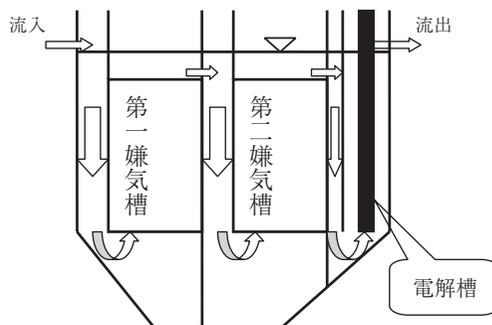


図1 装置概要図

表1 人工下水組成

| 成分                     | 濃度          |
|------------------------|-------------|
| グルコース                  | 150 mg/l    |
| グルタミン酸ナトリウム            | 190.8 mg/l  |
| A液                     | 0.5 ml/l    |
| B液                     | 1 ml/l      |
| C液                     | 1 ml/l      |
| D液                     | 1 ml/l      |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 74.9 mg/l   |
| $\text{NaCl}$          | 204.75 mg/l |

※A～D液はBOD分析における希釈水の調整に用いられる緩衝液及び塩類溶液

流量は2.5 l/dayとし、排水にはグルコースおよび、グルタミン酸を主体とした人工下水を用いた。人工下水の組成を表1に示す。

嫌気ろ床のみによる処理が安定したことを  $\text{COD}_c$  の経時変化で確認の後、処理装置に電極（使用電極：アノード酸化ルテニウム被覆チタン電極・カソ

ードチタン電極，電極面積：178.5 cm<sup>2</sup>) を組み込み，嫌気ろ床流出水の電解処理実験を行った．流入水および流出水の COD<sub>Cr</sub>，アンモニア性窒素 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) 及び全窒素 (T-N) 濃度の分析を週 3 回の頻度で行い，通電条件を 1 週ごとに 2419, 3456, 4147, 5184, 6912 (kC/m<sup>3</sup>) と変化させ，計 5 週に亘って装置の処理性能及び，通電量の最適条件を調査した．

### 2.3 結果と考察

図 2 に嫌気ろ床のみの処理を行った時の COD<sub>Cr</sub> 経時変化を示す．

嫌気ろ床のみで装置を運転した期間は約 6 ヶ月間であり，図 2 は装置の稼働期間中の後期 3 ヶ月間のものである．図 2 より，COD<sub>Cr</sub> 除去率は 9 月初旬において 80~90% に達し，大きな変動もないことから装置が安定したと判断した．

安定を確認後，図 1 の電解槽にて電気分解を開始した．図 3 に電気分解を導入した時の COD<sub>Cr</sub> 経時変化を，図 4 に電気分解を導入した時の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N・T-N 濃度の経時変化を示す．図 3 より，COD<sub>Cr</sub> 除去率は平均で約 90% 程度を維持しており，また，電気分解を加えた場合の処理能力の変化もほとんど見られず，通電量の違いによる影響もほぼ見受けられなかった．また，電気分解によって生成する次亜塩素酸による生物反応槽への影響はほぼ無いものと考えられる．

窒素除去に関しては図 4 より，本装置の運転条件下では通電量 5184 kC/m<sup>3</sup> において十分な処理能力が確認された．電気分解を加える前において，流出側のアンモニア性窒素濃度が流入側より高い値となり，全窒素濃度に近い値となっていることから，嫌気ろ床内において有機態窒素のアンモニア性窒素化が進行していると考えられる．また，流出側でアンモニア性窒素と全窒素濃度の逆転が見受けられるが，今回全窒素測定のための酸化分解において，酸化率の低下が起こったためではないかと考えられる．

今回用いたアンモニア性窒素除去の方法は不連続点塩素処理の応用ということで，残留塩素についても測定を行った．その結果，残留塩素においても通電量 5184 kC/m<sup>3</sup> で最適であるという結果を得られた．

本研究において，電気分解によるアンモニア性窒

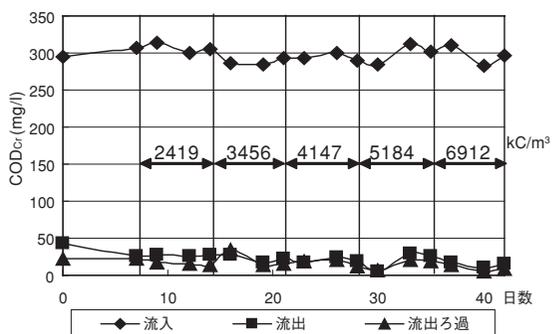


図 3 COD<sub>Cr</sub> 経時変化

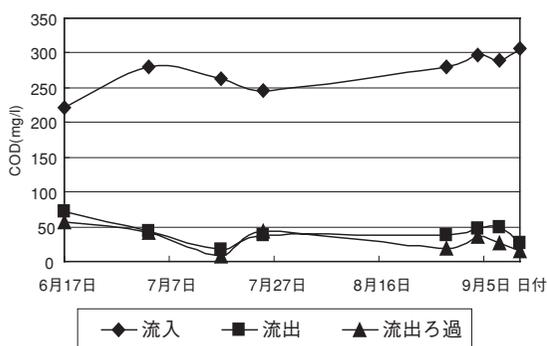


図 2 COD<sub>Cr</sub> 経時変化

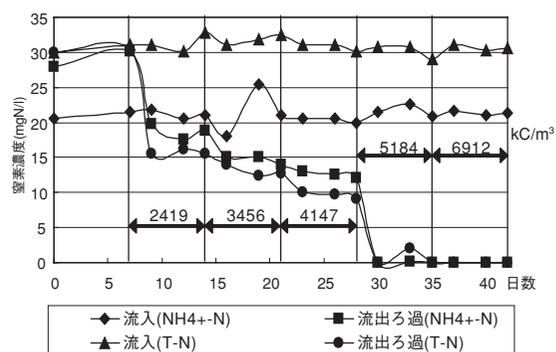


図 4 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N・T-N 濃度経時変化

素除去が可能であることが確認された。今後は実排水を用い、負荷変動などを考慮した実証実験を行う予定である。

### 3. おわりに

今回初めての学会での口頭発表ということで大変緊張しました。しかしながら、自身の行っている研究内容に最も関連している分野の専門的な学会ということで、発表に対しての準備不足や質疑応答での応答の仕方やその内容など反省点多々ありましたが、発表したことで自らの自信にも繋がったと思います。

参加して感じたことは、質疑応答や多くの研究発

表を聴くことによって自分の研究にも反映できるようなものも含めた新たな視点からの考え方や知識を得られるということです。この点だけでも参加した意義は大きいものであったと思います。ただし、参加する上で、自分の研究に関連した知識のみではなく幅広い知識を持つておく必要もあると感じました。次に参加する機会があれば、事前に勉強し質疑応答もできるようにしたいと考えています。

学会への参加は大変貴重な経験となりました。今回の経験を今後に活かしていきたいと思います。

最後に、研究のご指導、ならびに、このような貴重な機会を与えてくださった岸本先生に深く感謝致します。

## 第 18 回日本 MRS 学術シンポジウム

宍戸 将

Masaru SHISHIDO

機械システム工学科 2007 年度卒業

### 1. はじめに

私は 2007 年 12 月 7-8 日の 2 日間、日本大学理工学部駿河台キャンパスで開催された「第 18 回日本 MRS 学術シンポジウム<sup>(1)</sup>」に参加しました。MRS とは Materials Research Society の略です。

日本 MRS は 1989 年に創立され、先進材料に関する科学・技術の専門家の横断的・学際的研究交流を通じて、その学術・応用研究および実用化の一層の発展をはかることを目的とした学術団体です。

本年度、シンポジウムは全部で 18 のセッションが開催され、私は「マテリアルダイレクトライティング技術の展開」というセッションにおいて「エアロゾルデポジション法による硬質着色膜の室温形成」というテーマにて口頭発表を行いました。

### 2. 研究背景と目的

私達の身の回りの製品、例えば携帯電話やパソコンなどの価値を決定する主要因は、機能性、価格、デザイン性であると考えられます。私達は、決定要因のひとつであるデザイン性に着目して研究を進めています。

そのデザイン性には、製品の形状および着色技術による装飾が大きく影響すると考えられます。それに加えて、着色技術による装飾は、製品に対する美観や機能的特性の付与などの目的もあります。そのため、現在目的に応じてさまざまな着色技術が開発され実用化されています。

ところが、現在使用されている着色技術にはいくつかの問題点があります。エアスプレー技術やエア

レススプレー技術は、有機顔料などを使用するため、美観付与という観点では優れた着色が可能です。が、硬度や耐摩耗性といった機械的特性の付与という観点では実用上、十分とはいえません。そして、塗装を施す基板の下地調整や溶剤の使用による人体や環境への影響、廃液処理なども問題となっています。

また、電解めっき、無電解めっき、融解めっき、真空めっきおよび粉末コーティングなどでは、金属装飾膜の形成や金属とセラミックスの複合膜による装飾膜形成によって、機械的特性は十分である一方、膜形成の工程において融解や焼結工程を必要とするために、使用ができないため、鮮やかな発色を示す着色膜の形成は困難です。また、膜を形成する基板に通電性を必要するため基板が限定されるなどの問題も生じています。

上述したような、着色技術の問題を解決するひとつの手法として、私達はエアロゾルデポジション (AD) 法<sup>(2)</sup>という新しい成膜技術に着目し、そして、着色技術への応用することを目指して研究を行っています。

ここで AD 法について簡単に説明します。AD 法というのは、約 10 年前に産総研の明渡氏により開発された日本発の成膜技術です。AD 装置の概略図を Fig. 1 に示します。

AD 法は、成膜技術としていくつもの優れた特徴を有しています。例えば、室温でセラミックスや金属の膜が形成可能であることが報告されています。室温形成が可能ということは、製造プロセスとして非常に大きなメリットがあります。

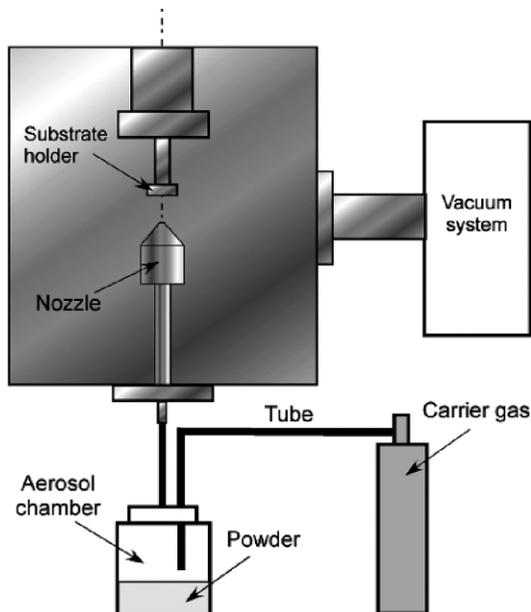


Fig. 1 AD 成膜装置概略図

そして、室温による成膜が可能ということは、例えば、耐熱性の異なる材料での複合膜の形成が可能であることや、低融点の基板にも成膜というメリットがあります。また、溶剤が不要で塗装を施す下地調整が不要なことから、先ほど述べた着色技術の問題点の解決にも有効だと考えます。

本研究では、有機顔料、有機顔料とセラミックス粉末の混合粉末、無機顔料を原料粉末として、AD法を用いて着色膜の形成することが可能であるか、形成された着色膜の発色、硬度、はく離強度などの着色膜の基本特性を明らかにすることを目的としています。

### 3. 実験結果

有機顔料、有機顔料とセラミックス粉末の混合粉末および無機顔料を原料粉末として、ガラス基板上に成膜実験を行った結果を述べます。

有機顔料を使用して着色膜の形成は可能でしたが、このサンプルを用いてはく離試験を行ったところ、基板からはく離しました。よって、この結果から有機顔料粉末単体では緻密な着色膜形成は困難で

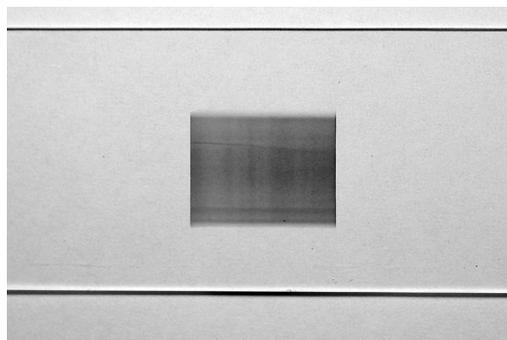


Fig. 2 着色膜の外観写真

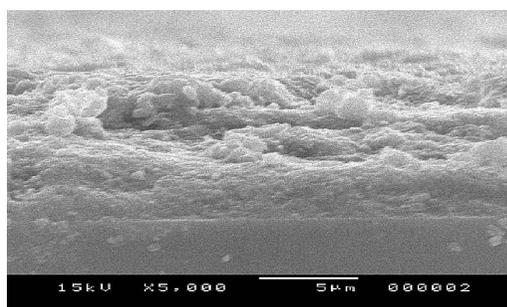


Fig. 3 着色膜断面観察の結果

あると考えました。そこで、混合粉末を作成して、原料粉末の制御による着色膜の膜密度の制御を試みました。混合粉末を用いて形成した着色膜の外観写真を Fig. 2 に示します。

このサンプルを用いて、先ほどと同様にはく離試験を行ったところ、はく離は確認されませんでした。この結果から、混合粉末を用いることによって緻密な着色膜の形成が可能になったことが明らかになりました。

また、Fig. 2 に示した着色膜断面を走査型電子顕微鏡にて観察した結果を Fig. 3 に示します。Fig. 3 の断面観察結果をみると、粉末の粒子形状が観察されます。通常、AD法により形成された膜は非常に緻密で、微細組織で構成されているため、このような断面は観察されません。このことから、混合粉末の使用により、膜の密度が制御されて、鮮やかな発色を有する着色膜の形成が可能になったと考えています。さらに、この着色膜の硬度をナノインデント

ーによって測定した結果、6.8 GPa という値を示しました。ステンレスの硬度 3.8 GPa と比較して、高い硬度を示しました。

無機顔料を用いて形成した着色膜は、はく離試験を行ってもはく離しませんでした。この結果から無機顔料を用いる場合は原料粉末の制御を行わずに緻密な着色膜の形成が可能であると考えられます。

#### 4. 発表について

学会発表前日まで、幾度となく本番さながらの発表練習を繰り返しました。最初は発表用の原稿を作成し、一言一句暗記して発表しようと思っていました。しかし、15 分間の口頭発表で使用する原稿を全て丸暗記することは大変難しく、パワーポイントの発表資料の中のキーワードを使いながら説明することにしました。練習の甲斐があって、直前の発表練習では多少言葉に詰まるものの、パワーポイントの発表資料の流れに沿って発表することができるようになっていました。

そして迎えた発表当日、あれだけ何度も発表練習をしたにも関わらず、本番では大変緊張したためか、練習した内容とは所々違うことを話してしまいました。そして、あっという間に発表時間の 15 分間が終わったという感じでした。発表終了後の質疑応答では、研究所・企業・大学の方々からそれぞれ観点の違う質問やアドバイスを受けたのですが、うまく対応ができませんでした。研究に対する自分の知識の少なさを痛感するとともに、卒業研究に対するモチベーションが沸きました。

発表が始まるまでは緊張して発表せずに帰りたいとさえ思っていました。もう 1 度チャンスがあれば学会に参加して発表したいと思いました。

発表終了後、研究所・企業・大学の方のエアロゾルデポジション法に関する研究発表を聴くこともできました。研究所・企業・大学の方の発表はスマートでとても解りやすく、研究に対しての理解・知識

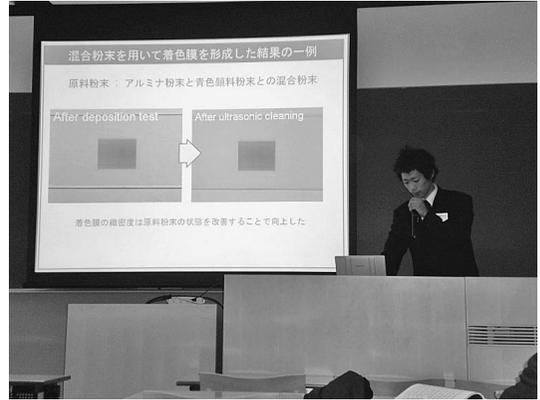


Fig. 4 口頭発表の様子

の深さや説明力の高さを肌で感じることができました。このようなスマートで解りやすい発表を行えるようになりたいと思いました。

すべての発表プログラムが終了した後に、研究所の方から自分の発表の印象と、もう少しポイントを絞ってより深く研究すれば、素晴らしい発表をすることができるなどといった貴重なアドバイスを頂きました。研究所の方からこのようなお話をさせていただけることは多くあることではなく、とても貴重で有意義な時間を過ごすことができました。

今後、この貴重な経験を卒業研究や卒業発表に生かせるよう努力していきたいと考えております。

#### 5. おわりに

第 18 回日本 MRS 学術シンポジウムに参加する機会を与えてくださり、発表に対するご指導ご鞭撻をいただいた森 正和先生に、深く感謝申し上げます。

#### 参考文献

- (1) 日本 MRS シンポジウム HP <http://www.mrs-j.org/>
- (2) マテリアルインテグレーション「常温衝撃固化現象とエアロゾルデポジション法」明渡純 著