

福井工業高等専門学校

研 究 紀 要

自然科学・工学

第 50 号

RESEARCH REPORTS OF NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY,
FUKUI COLLEGE
NATURAL SCIENCE AND ENGINEERING NO.50

DECEMBER 2016

目 次

PLC を搭載した農業用ロボット TAMBA2 用制御システムの検討 および自己位置測位系と無線操縦系の開発	亀 山 建太郎 橋 本 知 明 嶋 野 寛 之 永 田 雅 昭 西 田 好 宏	1
機械工作実習における総合実習の導入	千 徳 英 介 加 藤 寛 敬 五 味 伸 之 北 川 浩 和 藤 田 祐 介 山 田 健太郎 木 村 操 藤 沢 秀 雄	9
ICT を用いた協働型発達障害児者支援システムの開発研究	小 越 咲 子 齊 藤 徹 高 久 有 一	15
微細藻類の純粋培養における抗生物質の最適化	坂 下 郁 子 高 山 勝 己 上 島 晃 智	21
バイオデバイス基板に応用可能なカーボンクロスの親水化法の確立	坂 元 知 里	25
ヒト血清中の微量モリブデンの簡易測定法の開発	小 泉 貞 之 後 反 克 典 東 畑 宏	29
二酸化マンガン均一沈殿法を用いるポリエステル 製造廃液中の微量アンチモンの濃縮分離法の開発	小 泉 貞 之 後 反 克 典 齋 木 優 祐	35
木質バイオマス廃棄物“ウッドピッチ”の化学的研究	小 泉 貞 之 武 井 幸 久 三田村 文 寛 坂 田 正 宏 後 反 克 典 前 川 祐里奈 清 水 美 佳	41
UAV を用いた掘削工事における土量の推定	辻 野 和 彦	51
福井平野西縁部と鯖江断層	岡 本 拓 夫	59

*下線は投稿者

CONTENTS

Development of the Control System for an Agriculture Robot TAMBA 2 with PLC - Development of the self-localization and radio control systems -		<u>Kentaro KAMEYAMA</u> Kazuaki HASHIMOTO Hiroyuki SHIMANO Masaaki NAGATA Yoshihiro NISHIDA	1
Introduction of Comprehensive Practice to Mechanical Technology Training		<u>Eisuke SENTOKU</u> Hirotaka KATO Nobuyuki GOMI Hirokazu KITAGAWA Yusuke FUJITA Kentaro YAMADA Misao KIMURA Hideo FUJISAWA	9
Development of a collaborative support ICT system for developmental disorders		<u>Sakiko OGOSHI</u> Tohru SAITOH Yuichi TAKAKU	15
Optimization of antibiotics for the pure culture of microalgae		<u>Ikuko SAKASHITA</u> Katsumi TAKAYAMA Akinori UEJIMA	21
Acidic treatment method for hydrophilicity of hydrophobic carbon surface		<u>Chisato Sakamoto</u>	25
Development of the simple determination for a trace amount of molybdenum in human serum		<u>Sadayuki KOIZUMI</u> Katsunori GOTAN Hiroshi HIGASHIBATA	29
Development of concentration-separation method for a trace amount of antimony in waste water from polyester production using manganese dioxide uniform precipitation method		<u>Sadayuki KOIZUMI</u> Katsunori GOTAN Yusuke SAIKI	35
Chemical study for the wood biomass waste "Woody Pitch"		<u>Sadayuki KOIZUMI</u> Yukihisa TAKEI Fumihiro MITAMURA Masahiro SAKATA Katsunori GOTAN Yurina MAEGAWA Mika SHIMIZU	41
Excavated soil quantity estimation method by using Unmanned Aerial Vehicle		<u>Kazuhiko TSUJINO</u>	51
Regarding the Relation between the Western Margin of the Fukui Plain and the Sabae Fault		<u>Takuo OKAMOTO</u>	59

*The name of an underline means a contributor.

PLC を搭載した農業用ロボット TAMBA2 用制御システムの検討 および自己位置測位系と無線操縦系の開発

亀山建太郎* 橋本 知明** 嶋野 寛之*** 永田 雅昭*** 西田 好宏****

Development of the Control System for an Agriculture Robot TAMBA2 with PLC - Development of the self-localization and radio control systems -

Kentaro KAMEYAMA, Kazuaki HASHIMOTO, Hiroyuki SHIMANO, Masaaki NAGATA
and Yoshihiro NISHIDA

This paper concerns the development of the measurement and control systems of the robot "TAMBA2" for paddy fields. TAMBA2 is an agriculture robot which is developed by SHIMANO CO. LTD. This robot has four legs with a crawler, a GPS receiver for self-localization, and a camera to recognize obstacles, and can work by radio control. In order to achieve the development target, the authors plan the measurement and control systems, and develop the radio control system. Furthermore, validity of the use of the simplified differential positioning method by two GPS receivers for TAMBA2 is discussed.

Key Words : Agriculture Robot, PLC, GPS, Control System

1. はじめに

近年、農業の効率化や農産物の高付加価値化に対する気運の高まりから工業技術の農業への適用に関する研究が多く行われ、福井県においても、産業労働部産業政策課主導のもと『工業技術を活用した次世代農業研究会』¹⁾が発足し、研究開発を行っている。その活動は、1) 衛星利用による精密農業、2) ロボットによる自動化・省力化、3) 太陽光・水力発電等による自然エネルギー活用という3つのワーキンググループに分かれて行われており、2つ目のWGの活動のひとつとして、水田用除草ロボットの開発が行われてきた²⁾。(株)シマノにより開発されたロボットTAMBAは、縦・横・高さがそれぞれ約0.3m程度で、4脚の先に車輪を持つ、無線操縦の小型ロボットであり、水田を走行することにより水を濁らせ、さらに雑草にダメージを与えることにより、水田の雑草を減ずることを目的としている。その開発結果を受け、平成27年度からは、自

律走行を行うためのカメラ・GPSを搭載した中型ロボットTAMBA2の開発に着手しており、著者も計測制御系の開発に協力をしている。本報告では、計測制御系開発のうち、全体構想と無線操縦系の開発、および自己位置測位系に関する要素技術の検討結果について述べる。

2. TAMBA2の概要と課題

図1に、(株)シマノで開発中の農業用ロボットTAMBA2の外観を示す。本ロボットは、水田走行による滅草をはじめとして、害獣の監視・撃退や、その他農作業への利用を想定した4脚走行ロボットであり、各脚は、3つの走行・姿勢制御用アクチュエーター（クローラー駆動用、クローラーユニット回転用、脚角度変更用）を有する。また、本ロボットには、以下の4つの基本機能を持たせる予定である。

* 機械工学科 ** 福井大学工学部 *** (株)シマノ **** 福井工業大学工学部



図1 TAMBA2 外観

1. GPS により自己位置を取得する。
2. 画像処理により近接物を検出する。
3. GPS 測位と画像処理と組み合わせ自律走行を行う。
4. 任意のタイミングで無線による操縦ができる。

以上の機能を実装するにあたり、ロボットは、GPS、カメラ、計測および動作計画・誘導を担うCPU、アクチュエーターを備える必要がある。その概要について検討を行った結果を図2に示す。本系において、自律走行機能を実現するためのCPUにはマイコン（Raspberry Pi / Intel Edison）を用い、これらのユニットは、LANにより接続されるものとした。マイコンには、GPS・IMU（慣性計測ユニット）、方位センサ等の測位・誘導に関わるセンサを搭載し、カメラはLANによりマイコンに接続されるも

のとした。また、モーター・ファン・ブロワ・ランプなどは全てPLCに接続されている。以上の構成における命令系統としては、センサ・画像情報はCPUに集約して動作計画を行い、CPUから発される『前進』『後退』などの命令はLANを介してPLCに伝達され、PLC内のラダープログラムにより各モーターの動作にデコードされて実行されるものとした。

以上の構成を前提として要素技術開発を行うこととした。著者の担当課題は、以下の2点である。

- ・課題1：市販GPSを用いた測位の精度検証および自律走行の可能性の検討

- ・課題2：無線操縦系の開発

それぞれの課題の詳細を、研究課題1については3章に、課題2については4章に示す。

3. 市販GPS受信機の自律走行への適用に関する検討

3.1 目的

GPSによる測位法の主なものとしては、単独測位方式、相対測位方式(DGPS)、干渉測位方式(RTK)がある。市販されている受信機の多くは単独測位方式であり、測位精度は2.5-5mCEPであるが、基地局と移動局の2台を利用して誤差を消去するDGPS方式では0.4mCEP、搬送波波数のずれと位相ずれ情報を用いて精度を向上させるRTK方式では2cmCEPと精度が高い³⁾。しかし、DGPS方式やRTK方式は、基地局からの信号を有償で受信しなければならないことから、単独測位方式の採用を検討した。た

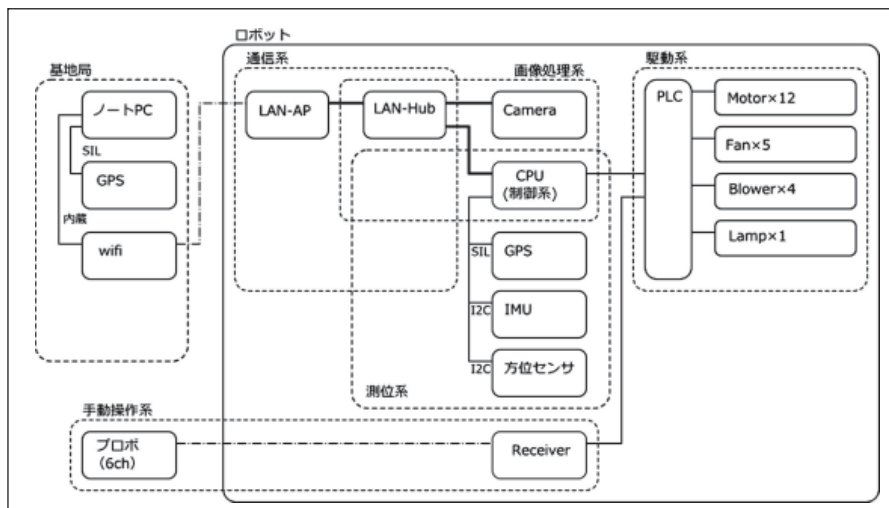


図2 TAMBA2 システムブロック

だし、単独測位受信機1機を用いた場合の測位精度は2.5-5mCEPで稲を避けなければならない中・大型ロボットの誘導には精度不足と考えられる。そこで、本課題に対しては、報告者が水田用小型ロボット用として検討している、市販GPS受信機を複数台使用した簡易的な相対測位のTAMBA2への適用について検討を行った⁴⁾。

3.2 実験方法および結果

実験の概要を図3に、実験系を図4に示す。図3の基地局にはGPS受信機を接続したノートPCを用い、ロボットにも別途GPS受信機を接続している。また、基地局-ロボット間はxbeeを用いた通信で接続されており、固定された基地局の測位値を、ロボットの測位値より誤差として除去することにより、基地局を原点とした座標を得るという仕組みとしている。この方法によれば、基地局とロボットの受信信号に同じ雑音が付加されているという仮定の下、雑音の影響が軽減されることが予想される。

実験は、建築物やコンクリート地面等によるマルチパスの影響が生じにくいと考えられる、周囲に建物が少ない個所を選んで行った(図5)。手順としては、1) 測位基準として基地局(ノートPC)を、ロボットを想定してCPU(Arduino)を準備し、それぞれにGPS受信機を接続する。また、基地局とロボットは、無線通信(xbee)により接続する。2) ロボットの測位結果を基地局に送信して基地局の測位結果との差分を取り、基地局を基準とした相対位

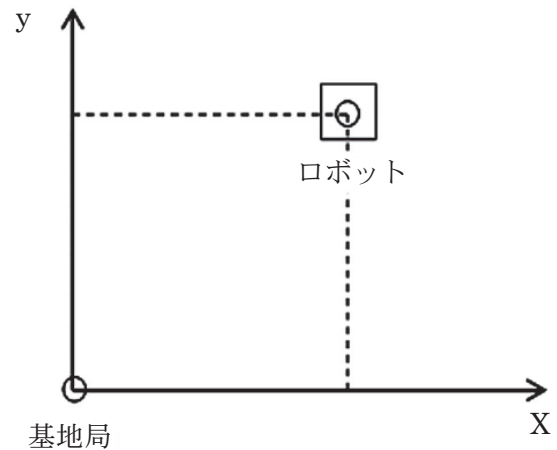


図3 簡易的な相対測位法の概要



図5 実験場所（© google）

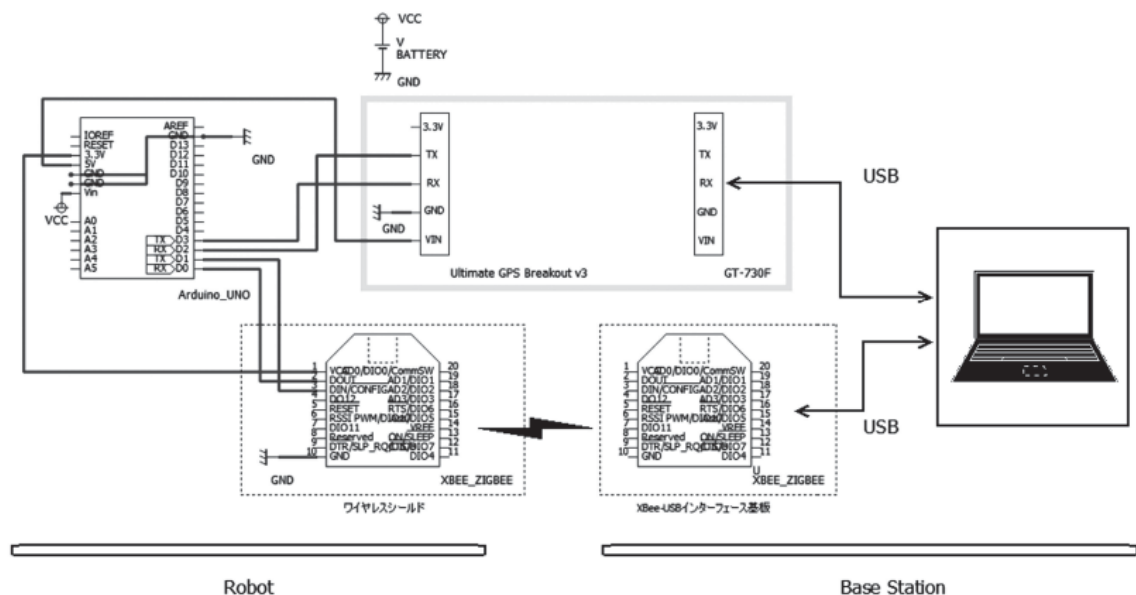


図4 ロボットと基地局からなる実験系

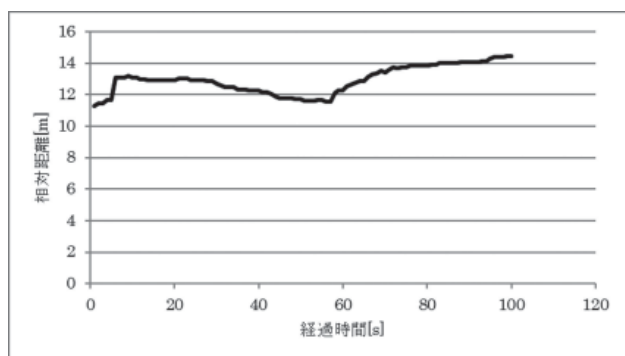


図6 基地局-ロボット間相対距離測位結果の例

置を計測する，という手順で行っている。

測位結果の例を図6に示す。GPSによる測位値は(東経, 北緯)の形で得られるため，図6のグラフは，1) 基地局／ロボットの受信機で(東経, 北緯)形式の測位値を得る。2) 基地局座標を原点として，ロボットの座標を(X, Y) (単位: m) の形式で求める，という手順で座標を求めている。図より，100秒間における相対距離の平均値は約13mと，実測距離の19mよりも約6m短く，また，この短時間において±1mの範囲で変動しているという結果が得られた。これは，苗に影響の小さい小型ロボットの誘導に対しては検討の余地がある変動幅だが，TAMBA2のように，確実に苗を避けなければならない中型ロボットでは精度不足であると考えられる。よって，TAMBA2にはRTKLIBによる精度向上や準天頂衛星の利用など，高精度測位法の適用を検討することとした^{3,5)}。

4. 無線操縦系の開発および試験機による検証

4.1 試験機の構成

TAMBA2のシステムは，マイコン，センサ（GPS, IMU, 方位センサ, カメラ），PLC，アクチュエーター（12個），その他（ファン等）からなる予定である。また，制御ユニットは，画像処理結果とGPS測位結果を統合して自律制御の動作計画を行う上位制御ユニット（CPU：Raspberry Pi / Intel Edison）と，アクチュエータドライバとして動作するPLCからなる。以上の構成において，無線操縦系は，アクチュエータドライバであるPLCへの直接入力を行うものとして計画した。

制御系検証用として供与された試験機の写真を図7に示す。本試験機は，左から①電源／②PLCおよびモーター位置決めユニット（KV-5000, KV-H40S）／③モーター（クローラー駆動用／関節駆動用各1）／④モーターアンプから構成されている。また，コントローラにはラジコン飛行機用プロポ T6J（双葉電子工業(株)製）を用い，受信信号はArduinoによりデコードした結果を，KV-5000の外部入力ポートに送るという仕様とした。プロポ（およびデコード試験の様子）と受信機をArduino Unoを介してKV-5000に接続した状態の写真を図8，に，無線操縦系概要を図9に示す。

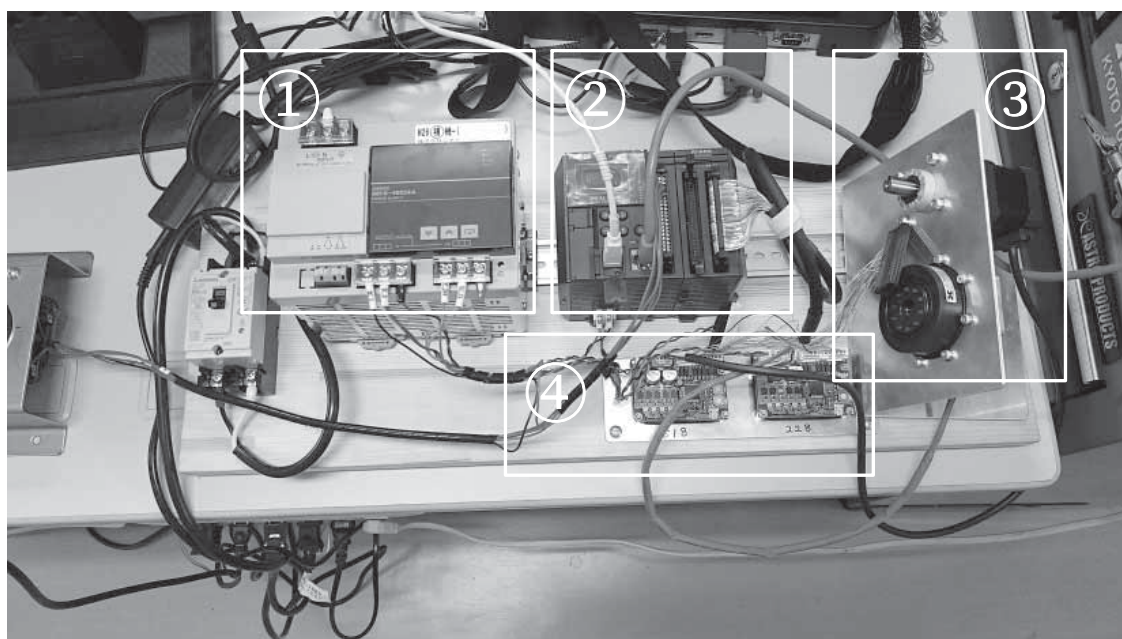


図7 制御系検証用試験機

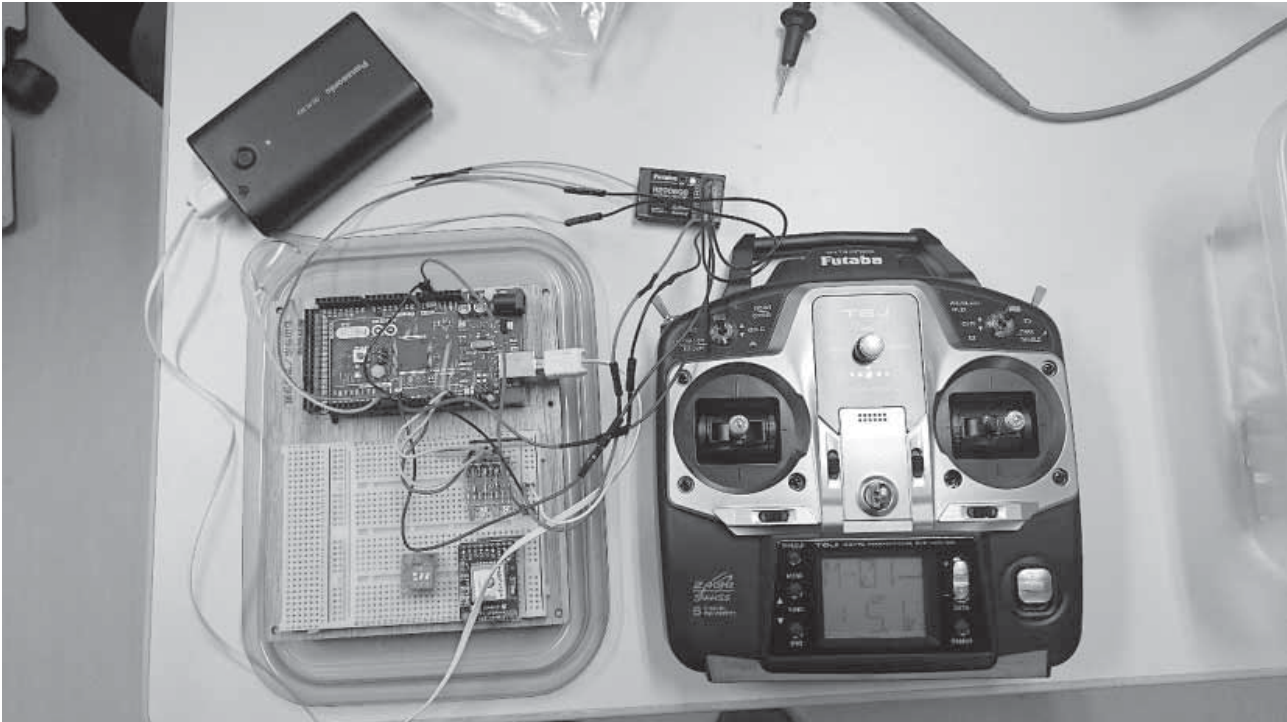
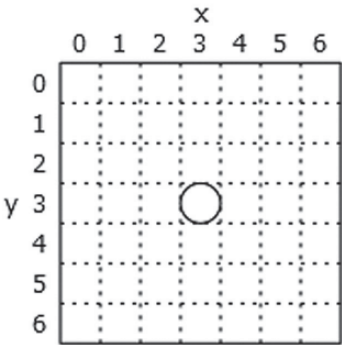


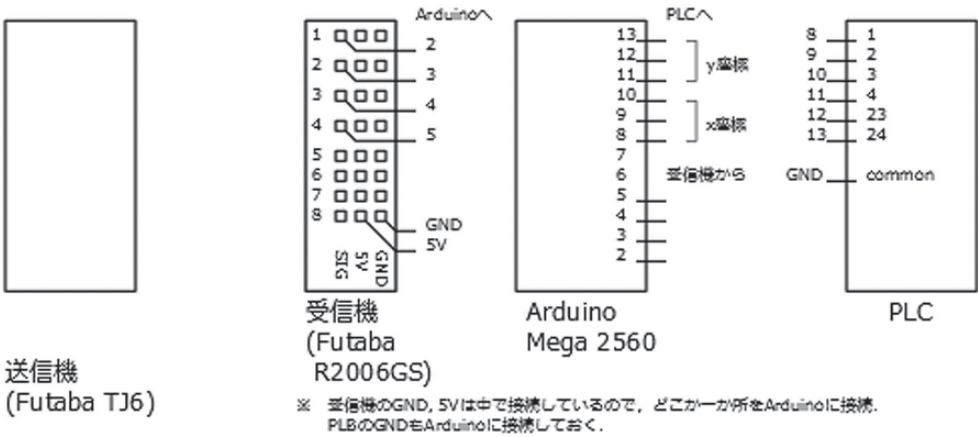
図8 プロポ，受信機，および信号解析用 Arduino

TAMBA2無線操縦系仕様

- ・ 左側スティックの位置を左図のように分割し、座標を (x, y) で表現。
- ・ x, yを7段階 (0-6) で表現すると各軸3bit必要なので、yを上位, xを下位の6bit信号としてデジタル値に変換する。
例：
(x, y) = (5, 2) ならば, x=101, y=010なので、デジタル出力値は010101。
Arduino出力ピンに8-13が割り当てられているならば、
8:ON, 9:OFF, 10:ON, 11:OFF, 12:ON, 13:OFF となる。



接続



※ 受信機のGND, 5Vは中で接続しているので、どこか一カ所をArduinoに接続。
PLBのGNDもArduinoに接続しておく。

図9 無線操縦系概要

4.2 無線操縦系仕様の検討

プロポによる無線操縦系の外観を図10に示す。ロボットへの移動指示は、プロポの左スティックを、左下を原点としたx y平面に見立て、その傾きで移動方向と速度を指定することで行うこととした。方向と速度の分解能は、前後左右方向にそれぞれ3段階ずつとした。これは、スティックが $(x, y) = (3, 3)$ の場合は停止、 $(x, y) = (3, 6)$

の場合は前方に速度3で移動するように指示しているという事である。「前方に速度3で移動」という指示内容はPLCに送られ、ラダープログラム(図11に一部を示す)で各モーターの動きに変換される。

つぎに、受信機 - Arduino 間、Arduino - PLC 間の通信仕様について説明する。一般的なプロポ受信機の出力はPWM信号である。ここで、PWM信号とは、固定された

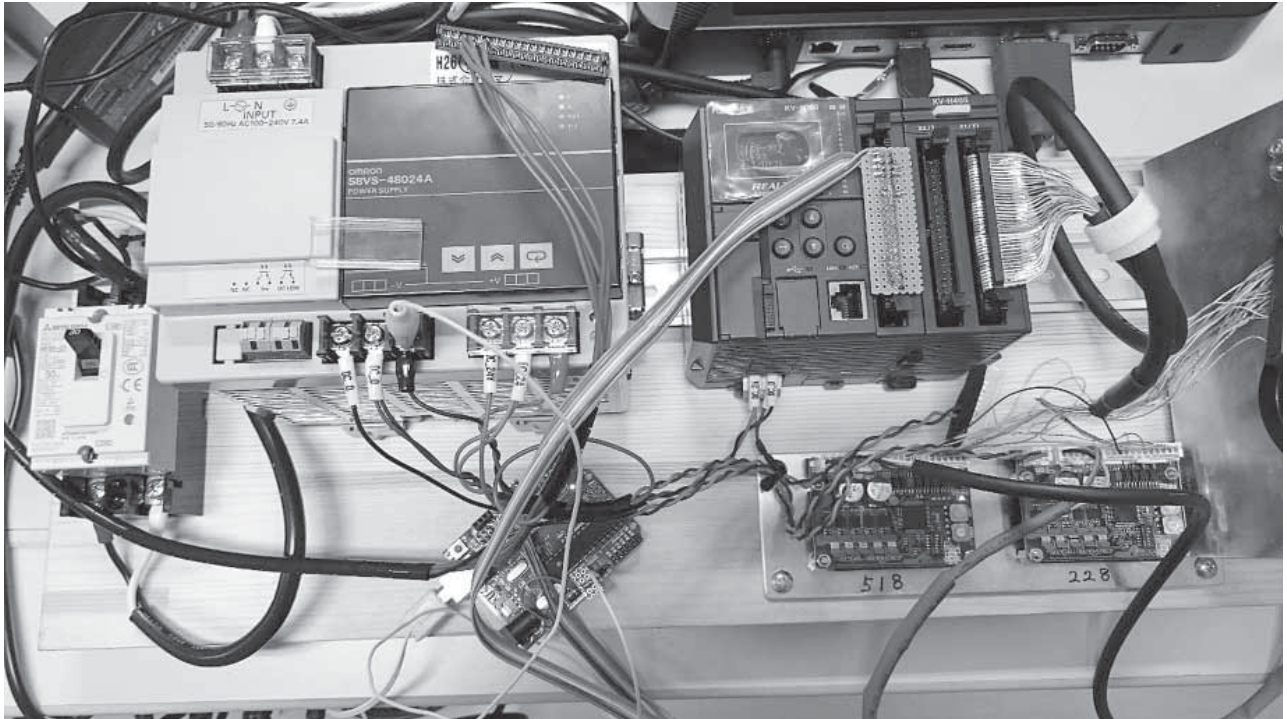


図10 無線操縦系動作試験の様子 (Arduino-PLC 接続ケーブルによる入力)

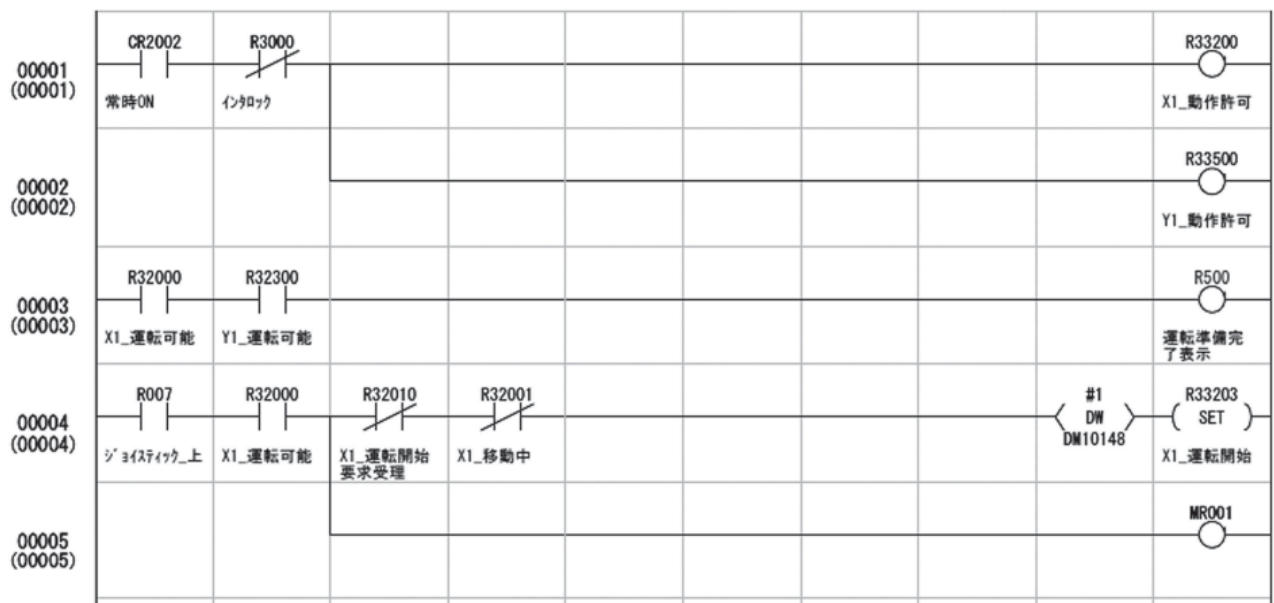


図11 無線操縦試験機用ラダー図 (一部)

PWM 周期に対して、プロポの状態により duty 比 (ON/OFF の時間比) が変化する信号であり、これがチャンネル毎に出力される。本ロボットの前後左右移動には左スティックのみを用いるので、前後方向 1ch、左右方向 1ch の合計 2ch を用いることとなる。この信号を Arduino に入力し (2, 3 番ピン)、解析してスティックの位置を求める。求めたスティック位置は、X、Y 方向それぞれ 7 段階を 6 bit の二進数としてデジタルピン (8-13) より出力するという仕様とした。出力信号は 5V → 24V のレベル変換を行い、PLC に入力する。

4.3 回路/プログラムの製作および動作試験

4.2 で示した構成に従って回路を製作し、動作試験を行った。ただし、試験機にはモーターが 2 個しか搭載されていないため、左スティックの前後方向のみでの動作確認を行った。また、本実験では回路によるレベル変換は行わず、PLC 側の入力レベルを 5V に変更している。実験の様子が図 11 である。図では、Arduino から伸びたケーブルを介して、PLC にプロポからの指令が送信されている。その結果、スティックを傾けることにより、モーターが停止状態から回転状態へ移行することが確認でき、このことから、4.2 で検討した仕様により無線操縦が可能である

ことが確認でき、その結果に基づき、図 12 に示す無線操縦用基板を製作した。本基板についても同様の試験を行い、動作を確認している。

5. まとめ

本報告では、(株)シマノが開発中である農業用ロボット TAMBA2 について、以下の 2 点を確認した。

- ・課題 1：市販 GPS を用いた測位の精度検証および自律走行の可能性の検討
- ・課題 2：無線操縦系の開発

その結果、課題 1 については、市販されている低精度 GPS では中型ロボットのナビゲーションは難しいことから、高精度 GPS 導入の検討を要することを確認した。課題 2 については、プロポ・Arduino・PLC からなる無線操縦系の構想を行い、1ch での動作実験を行った。結果は良好であり、本仕様によって、TAMBA2 の無線操縦系が構築可能であることを確認した。

参考文献

- 1) 福井県『工業技術を活用した次世代農業研究会』HP, <http://www.pref.fukui.lg.jp/doc/sansei/jisedainougyou.html> (2013).
- 2) 西田好宏, 澤田和磨, 森遼太郎, 稲作用除草ロボット TAMBA 機能モデルの制御系開発, 福井工業大学研究紀要 (45), pp.25-30 (2015).
- 3) 杉本末雄, 柴崎亮介編, GPS ハンドブック, 朝倉書店 (2010).
- 4) 亀山建太郎, 橋本知明, Arduino と Scilab を用いた移動ロボットの制御系の開発, 日本機械学会北信越支部第 53 期総会・講演会, GS2-4 (2016).
- 5) M. Bavaro, RTKLIB: An Open Source Program Package for GNSS Positioning, <http://www.rtklib.com/> (2016).

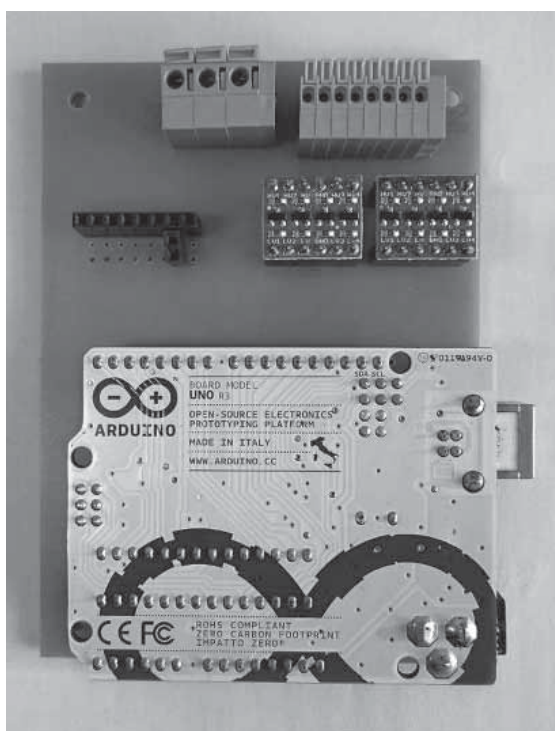


図 12 無線操縦用ボード

機械工作実習における総合実習の導入

千徳 英介* 加藤 寛敬* 五味 伸之* 北川 浩和**
 藤田 祐介** 山田健太郎** 木村 操** 藤沢 秀雄**

Introduction of Comprehensive Practice to Mechanical Technology Training

Eisuke SENTOKU, Hirotaka KATO, Nobuyuki GOMI, Hirokazu KITAGAWA,
 Yusuke FUJITA, Kentaro YAMADA, Misao KIMURA and Hideo FUJISAWA

Mechanical technology training is one of the most important subjects in mechanical engineering department. In this paper, we report a new comprehensive practice which has been introduced to mechanical technology training II for the third grade students in 2014. In the new comprehensive practice, the students produce a mini-vice which consists of four parts using several machines after reading the drawings. This program can solve the previous problems. We believe it makes the students capable to connect the knowledge of drawing and knowledge of manufacturing processes.

Key Words : Mechanical Engineering, Mechanical Technology Training, Comprehensive Practice, Active Learning

1. 緒 言

機械工学科における工作実習系科目群は、機械技術者に必須となる様々な工作機械や工作法の知識と技能を体験的に学ぶ重要な科目である。機械工学科では、創造性を高め、高度な技術を活用した体験型教育を実践することを目指して、ものづくり教育を充実させる中で、実習系科目群が十分な効果を上げていないことが指摘され、平成 26 年から工作実習系科目群のカリキュラムの充実を図ってきた。その方策の 1 つとして、より実践的なエンジニアリング教育となるように図面から製作までの一貫したものづくりを経験させる「総合実習」を 3 年次の機械工作実習Ⅱに導入した。

各高専において「総合実習」という名称で、様々な内容のものが実施されているが¹⁾、本校で実施している総合実習は、複数の部品からなる製品を、図面から様々な工作機械を横断的に使用して、一貫して製作を行うものである。

本稿では、平成 26 年度から導入した「総合実習」の導入の経緯、内容、明らかになった問題点について報告する。

2. 総合実習導入の経緯

2・1 工作実習系科目群のカリキュラム

平成 28 年度の機械工学科における工作実習系科目群のカリキュラムを表 1 に示す。機械工学科では、工作実習系科目群を平成 25 年度まで 2 年次に機械工作実習（通年、90 分 2 コマ）、3 年次に創造工学演習（前期、90 分 1.5 コマ）として実施し、平成 26 年度からは 3 年次前期の創造工学演習の名称を機械工作実習Ⅱと改めて、開講時期を前期のみから通年へと拡充した。この拡充に伴い、機械工作実習Ⅱへ本稿で説明する「総合実習」を導入した。さらに平成 28 年度から、専門基礎Ⅱを工作実習系科目群をとして 1 年次に追加して拡充している。

*機械工学科 **教育研究支援センター

表1 平成28年度工作実習系科目群のカリキュラム

学年	単位数	科目名	内容
1年	後期1単位	専門基礎Ⅱ	導入的内容
2年	通年4単位	機械工作実習Ⅰ	基礎的内容
3年	通年3単位	機械工作実習Ⅱ	応用的内容 総合実習

2・2 総合実習導入の目的

機械工学科において工作実習系科目群の教育効果が十分でないと指摘された理由は、以下の様な学生が散見されるようになったためである。

- ・設計製図科目において、加工方法を考慮した図面の作成ができない。
- ・高学年の創成科目における課題や、卒業研究における実験装置や治具の設計製作を自主的に行えない。

これらの原因として、工作実習系科目群の時間不足による工作法の体験的な知識不足や図面から製品を作るプロセスの経験不足による、図面と加工を結びつける能力不足が考えられる。工作法の体験的な知識不足への対策として、科目数、授業時間数を拡充して、これまで以上に時間を掛けて幅広く工作法の知識を教授するようにした。また図面と加工を結びつける知識不足に対しては、「総合実習」を導入して、図面から加工手順を考えさせて、図面と加工の結びつきを意識させつつ、図面から製品を作るプロセスを経験できるようにした。

3. 総合実習の内容

3・1 総合実習の方針

機械工学科では、過去に総合実習を実施していたが、以下のような問題点があった。

- ・製作課題が歯車減速機などのように部品点数が多く、軸のはめあいなどの高度な加工技術が要求されるものであったため、加工が技術職員に依存してしまうケースがある。
- ・特定の工作機械に学生が集中して、加工作業の待ち時間が長くなり、学生の集中力がなくなる。
これらの問題点に対して、以下の様な方針で総合実習を設計した。
- ・製作課題は、特定の工作機械への作業時間の偏りや学生のみでは難しい加工が生じないように考慮して決定する。
- ・各班の学生が一週間ごとにフライス盤、ボール盤、旋盤、ワイヤ放電加工機、溶接機を順番に使用していくローテーション形式として、学生の工作機械の待ち時間を抑制する。
- ・4人で一班として、小人数で一つの課題を作ることで、学生一人ひとりが加工に関わる時間を増やし、集中力を維持するようにする。

表2 総合実習のスケジュール

回	内 容	備 考
1	ガイダンス、安全教育、課題図面および作業手順書配付	機械工作実習Ⅱのガイダンス時
2	作業手順書の確認1	前期中間まとめ
3	作業手順書の確認2	前期15回目の授業時
4	作業手順書の確認3	後期中間まとめ
5	加工	各班が一週間ごとにフライス盤、ボール盤、旋盤、ワイヤ放電加工機、溶接をローテーションして課題の加工を行う。
6	加工	
7	加工	
8	加工	
9	加工	
10	組立・検査・追加工	
11	総合実習のまとめレポート作成	

3・2 時間数および実習の流れ

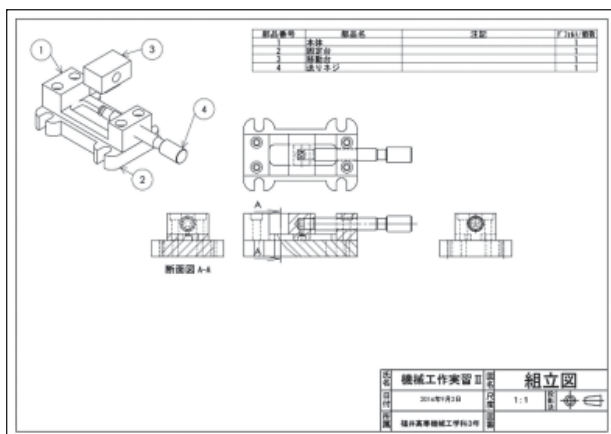
表2は、総合実習のスケジュールである。総合実習は、機械工作実習Ⅱの中の11回の授業を使って実施している。ガイダンスや安全教育、製作課題図面、作業手順書などの配付は、機械工作実習Ⅱの第一週のガイダンスと同時にを行っている。総合実習では、加工に入る前までに、加工時に必要となる作業の手順を具体的に記述した作業手順書を担当教職員に確認してもらうことを義務付けており、前期後期中間まとめを含む3回を作業手順書の作成・確認の時間に当てている。加工は、後期中間まとめ以降の5回を使い、ローテーション形式で各部品の加工を行う。10回目の授業では、各部品の組立を行って、小型パイスを完成させ、動作を確認する。ここで、不具合があれば追加加工を行う。

3・3 製作課題

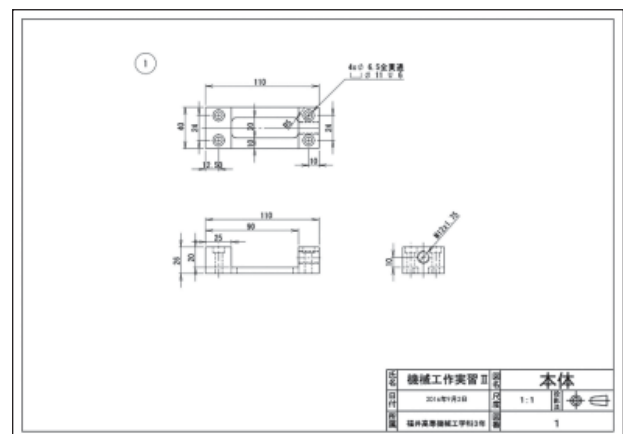
図1に学生へ与える製作課題（小型パイス）の組立図と部品図の例を示す。小型パイスは、本体、移動台、送りねじ、固定台の4つの部品で構成される。また加工にローテーション形式を採用することから、どの部品からでも独立して加工が開始できるように部品の構成を決定した。

3・4 作業手順書

図2（a）に学生が作成した作業手順書の例を示す。作業手順書には、部品ごとに材料の切り出しから完成までの作業内容や作業に使用する機器を具体的に書くように指導し、加工に使用できる機器や道具、加工材料についての情報をあらかじめ与えている。また、通常の実習時においても作業手順書の作成の手助けとなるように実習日誌を詳細に書くように指導している。作成した作業手順書は、

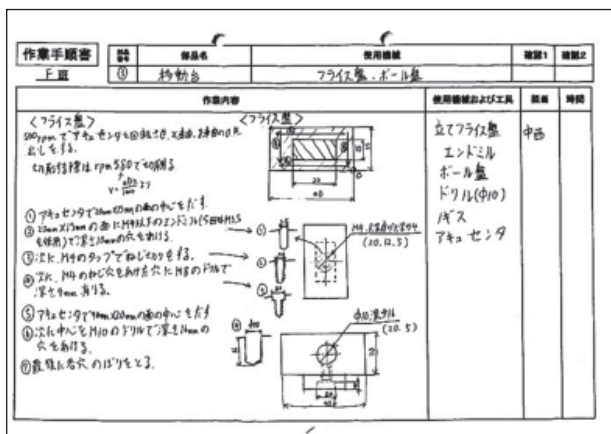


(a) 組立図

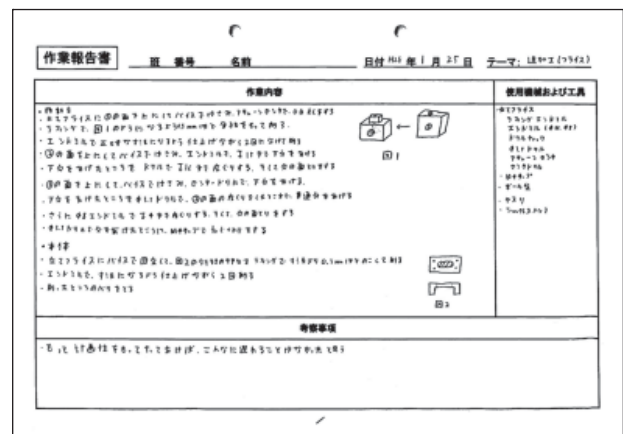


(b) 部品図

図1 製作課題の図面



(a) 作業手順書



(b) 作業報告書

図2 学生が作成した作業手順書および作業報告書

使用する工作機械の担当教職員へ提出し、確認を受ける。確認後、訂正したものを再提出し、2回以上の確認を受けた手順書を持って加工へ臨むように義務付けている。

3・5 加工・組立・検査

加工は、基本的には学生が作成した作業手順書に沿って、学生が自ら行う。ローテーション形式で行っているため、加工に遅れが生じても次週にその加工を先送りすることはできない。そのため、作業手順書を具体的かつ詳細に作成し、授業時間を有効に使う必要があるのである。加工後には、図2(b)に示す作業報告書を作成する。報告書には、実際にどのように加工を行ったのかを詳細に書かせることで、手順書で考慮が不十分であった点を自ら気づくことができるようにしている。

組立は、5回の加工が終了した後に行う。図3に組立てた小型パイスの写真を示す。このときに、ねじ穴の位置がずれて組立てることができないものや、組立後に移動台が動かないなど正常に動作しないものは、追加工して修正を行う。小型パイスは、送りねじを回すことによって、移動台が本体の溝に沿って直線的に移動する構造となっている。送りねじと溝が平行になっていなければ、移動台は端から端まで移動することができない。したがって、精度よく加工を行わないと正常に動作できないため、設計意図の理解力や加工の技術力によって製作物に差が出てくる。

4. 総合実習の効果

4・1 学生の反応

図面から加工手順を考えて製作を行うことが初めての学生がほとんどで、最初はどのようなことを手順書に書け

ば良いのか戸惑っている様子も見られたが、教職員のアドバイスを受けて、教科書や実習日誌を見返しながら、班員と相談して書き進めていた。加工では、これまでの実習で使ったことがある機械であっても、自主的に使用するとすると不安を感じている様子で自主的に加工を進められる学生は少なかった。

総合実習終了後の学生アンケートのコメントには、「自分自身がここまで工作機械を一人で使うことがなかったので楽しかった。」「ミスがあったが、完成したところを見ると少し感動した。」などの一貫した製作体験への感動が表れているものや、「自分たちで作業の順番や使う工具、機械の種類まで考えてやるのが難しかった。」「使用工具の寸法とその寸法を考慮した座標を考えなければならなかった。」などの作業手順書の作成が難しいという感想が多くあった。また「作る前に考えていなかった不都合が起こった。計画を細かく考えておくことが大切だと思った。」「時間配分や計画、図面の大切さがよく分かった。」「作業計画をしっかりと立てその通りできればよかった。」などの加工工程や作業手順の重要性に気づいたとのコメントも多くあった。一方で、「先生が変わると加工の仕方が変わる」「とにかく待つ時間が長い。しかし加工を始めると時間が足りない。」「待ち時間が多く暇な時間が多かった。」などの問題点を指摘する声もあった。

4・2 明らかになった問題点

作業手順書を書かせたことによって、図面と加工を結びつける能力の不足を改めて認識できた。例えば、図面にM3と描かれている場合、呼び径3mmのめねじを意味している。学生の中には、このめねじの加工について手順書に、「M3タップでめねじを切る」や「 $\phi 3\text{mm}$ の下穴を開けた後、M3タップでめねじを切る」と誤った手順を書いてくるものがしばしば見られる。正しくは、「 $\phi 2.5\text{mm}$ の下穴を開けた後、M3タップでめねじを切る」という手順となる。めねじの表記や形状については製図で学習済みである。また、めねじの加工法は機械工作実習Iで学習済みである。それにもかかわらず学生の頭の中では、図面上の表記とめねじの形状、およびその加工法が結びついていないために上記のような誤りが発生していると考えられる。このような学生に対して正しい手順書となるように指導す

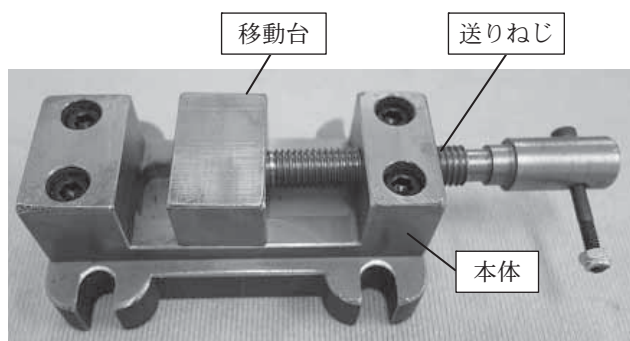


図3 完成した小型パイス

ることで、図面と加工法の知識のつながりを強化できたと考えられる。今後は、これらのつながりをより一層強固にするように、製図や機械工作法などの関連する科目間の連携が求められる。

また加工に関しては、これまでの工作実習系科目群で学んだ知識が学生に定着していないことが明らかになった。工作実習系科目群を単なる体験に留めないように、実習日誌への記入を徹底したり、実習の教科書を導入したりするなどして、学生が自ら振り返りを行い、知識を定着化できるようにする必要性を感じた。

その他、学生のアンケートにあるように、授業運営にも問題があった。たとえば、従来の総合実習においても問題となっていた学生の待ち時間である。初年度は、フライス盤での作業時間の見積もりが甘かったこと、フライス盤の台数が足りないことで、作業時間が長くなり、学生が他の班の作業終了を待つ時間が生じた。この問題に対して2年目以降は、機械工作実習Ⅱの中のフライス盤やワイヤ放電加工機の実習時に、部品の粗加工を終えて総合実習時のフライス盤の作業時間を減らしたり、作業手順書の確認を徹底したりして、効率よく作業を進められるようにした。この結果、待ち時間が緩和され、学生アンケートにおいても時間の不足や待ち時間が長いことを指摘する意見はほとんどなくなった。

5. 結 言

機械工学科の工作実習科目に導入した、図面から様々な工作機械を横断的に使用して、一貫して製作を行う「総合実習」の目的と内容を報告した。以下にその結果をまとめる。

- ・総合実習の製作課題を小型バイスとし、ローテーション形式で加工を進めることで、従来の総合実習で生じた問題を緩和できた。
- ・加工前に作業手順書を書かせ、正しい手順書となるように指導することで、図面と加工法の知識のつながりを強化できたと考えられる。
- ・自主的に加工を行わせたことで、工作実習で学んだ知識が定着していないことが明確化された。実習の知識が、定着するような工夫が必要であることがわかった。

- ・総合実習は、学生に図面から製品を作るプロセスを経験させるという目的を果たしているが、今後は、授業運営の改善や他科目との連携を深めて、より効果的なものとするのが求められる。

参 考 文 献

- 1) 例えば 松英 他, '材料工学科におけるものづくりプロセスを取り入れた技術者教育への取組み', 平成 22 年度全国高専教育フォーラム (2010)

ICT を用いた協働型発達障害児者支援システムの開発研究

小越 咲子* 齊藤 徹* 高久 有一*

Development of a collaborative support ICT system for developmental disorders

Sakiko OGOSHI, Tohru SAITOH, and Yuichi TAKAKU

In recent years, the number of children requiring special support has increased significantly, and satisfying the support and educational needs of such individuals has become a critical problem. Many such students have been diagnosed with one or more developmental disorders, such as Asperger syndrome, high-functioning autism, attention deficit disorder, hyperactive disorder, and learning disabilities. Some special needs children are attention deficit hyperactivity disorder (ADHD) hyperactive/impulsive types that present certain behaviors, such as excessive fidgeting, talking out of turn, and running around.

Other special needs children are ADHD inattentive types who are often distracted and forget things at home or school. Such children also experience difficulties during organized activities. These difficulties can have a negative impact on a child's learning and self-confidence. Addressing these difficulties as early as possible can have a positive impact on children's performance at school. In this study, we propose a collaborative system that can be utilized by teachers, parents, and supporters.

Key Words : Developmental disorders, support system, ICT

1. はじめに

2016年4月1日より「障害者差別解消法¹」が施行された。この中にある「合理的配慮」（障害者差別解消法第1章第5条）とは、特別支援の必要な児童生徒に対し環境整備などの配慮を行うことが含まれる。この「合理的配慮」を有効に活かすためには、支援や支援方法が存在することが必要だが、その前にニーズと支援とのマッチングの問題が課題となっており、個々に多様な障害について、どのような配慮が必要でどのような支援が必要なのかを導出するために、個人の特性を把握することが必要となる。個別に異なるニーズを汲み取り、個々に必要な支援を行うためには、対象者と接しながら、潜在的なニーズである暗黙知

を形式知に変換していくスキル・技術が必要である。特に人を支援するシステムを開発する技術者にとっては、対象者個人からその潜在的なニーズを汲み取り、どのような支援を行うシステムを開発していくのか、デザインしていくのが今後重要な技術となり課題となると考えられる。特に発達障害は本人の「状態像のつかみにくさ」と抱える問題が「社会性」という社会全般に関わるものであることが多いため、支援が非常に難しく、人的リソースのみで解決するのは不可能であると考えられる。このような大局的にも、局所的にも大量の情報を扱う問題は、情報工学の問題となる。そのため、技術者が「必要な情報」を収集する仕組みをつくり、「情報」を「どのように」「どのような」「知識」として「誰に」、「どのタイミング」で渡すことができ

*電子情報工学科

るか IT インフラをデザインすることが解決の鍵となっていると考えられる。

発達障害児者の個別の特徴に応じた支援には不十分な面が多い理由として、発達障害児者は状態像がつかみにくく 100 人 100 様の状態像をもち、さらに一人ひとりの状態像が発達の過程で大きく変化するためである。発達障害児者は高次脳機能の特性が定型児者と異なることは分かっており、発達凸凹といわれることもあるように、得意な点と苦手な点の差が定型発達者に比べ非常に大きい。(特性が偏っていても社会との障害がなく、困り感がなければ障害はないので、発達障害とはみなさない。) また発達障害者は感覚が過敏の部分と鈍感の部分があり、本人から見える世界、感じる世界は定型発達者とは異なることも多いが、そのことは他者から分からず、本人にとっても分かりづらいため、支援者にとって支援が難しい点でもある。例えば、一般に生活している大人であっても自分の視覚情報が他者より多いか少ないか等自覚している人のほうが少ないと考えられるように、一般に感覚の自他の差異に子どもの時期から気づく人は少なく、発達障害者が大人になってから気がつくことが多い。

本研究の目的は、上記の問題解決のために、発達障害児者の個人特性を把握し、特性に応じた支援が行える教育支援システムの開発を行うこと、また個人の特性に適した支援教材や支援の環境をマッチングすることである。具体的には、①学校・家庭・官民の専門機関の連携した ICT 協働プラットフォームの構築、② IoT 技術を用いた学校・家庭内の行動把握のためのデータ収集の仕組みの開発・実装、③脳波等生体情報を用いた認知特性の解明と BMI (Brain Machine Interface) 教材の開発、④行動データ、認知特性の分析による個人の特性に適した支援教材の導出、⑤国際的な人間の生活や障害環境を表す ICF (International Classification of Functioning, Disability and Health) コードを用いたシステムの連結によるニーズと支援のマッチング、⑥個人の特性に適した個別教育支援計画と支援の提案、の 6 点について、保護者・教育・心理・医療・福祉と連携して実現する。これにより、直接的には情報を収集する仕組みを作り、状態を分析、支援プランを導出、ニーズと支援のマッチングを行い、現在の問題解決につなげる。さらに ICF によるニーズとシーズのマッ

チングを行うことにより、新規教材開発事業・支援事業の創出につなげ、多業種からの密で多彩な教育的支援により現在問題となっている発達障害者への就労率向上に貢献するシステム構築を目指す。本報告では、システムの基本となる学校と家庭をつなぐ ICT を用いた協働型発達障害児者支援システムの開発研究について紹介を行う。

2. 学校と家庭をつなぐシステム概要

本年度は、学校と家庭と専門機関をつなぐ ICT システムを社会実装し発達障害支援の協働型 ICT 基盤の確立を行う。10 月から実際に、福井県内の小中学校において学校と家庭内での行動データを時系列で蓄積を行い、支援につなげる。さらに行動履歴データの解析を行うことで、時系列で行動の特徴を把握する。図 1 にユースケースを示す。

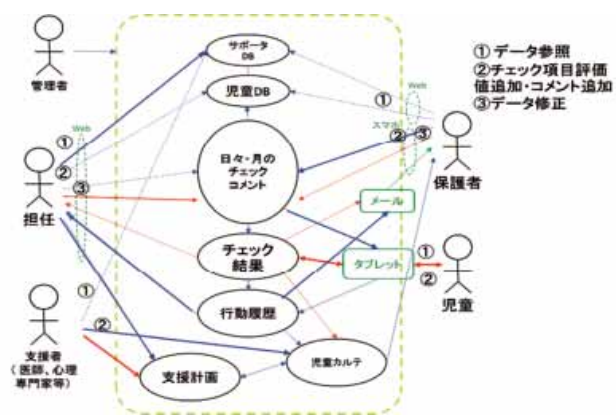


図1. 学校と家庭と専門機関をつなぐシステムのユースケース

3. システム開発

3.1 ライフログ蓄積

本システムの基本となる、「学校と家庭と専門機関をつなぐ ICT システム」を、安定運用できるシステムとして構築し、学校内家庭内の行動データを蓄積する。本システムは、学校での児童・生徒の日々の様子について個別に行動チェックリストを作成し、その中から選択された項目を基に、担任や支援者が PC やタブレット画面上で 5 段階評価等によるチェック、コメントを入力し、保護者の携帯電話へ送信するものである。また、保護者からコメントを入力することもできる。これらのチェック項目の集計結果

(評価値)とコメント文をデータベースに蓄積し、履歴として参照可能である。図2に教員側画面例を示す。

ロールとして、教員、保護者、支援者(専門家を含む)を設定し、ログイン画面から個人のページに遷移する。担任は受け持つ児童生徒のページを管理することができ、保護者は自分の子供のページにアクセス、支援者も受け持つ児童生徒のページにアクセスができる。発達障害児は通常学級と、特別支援教室の両方に通うことが多いが、そのような場合は担任複数人で児童生徒のページを管理することができる。



図2 教員側画面例

本システムで用いるチェックリストは、保護者の携帯端末に担任がチェックのタイミングを通知するとともに履歴データベースにデータを蓄積する。支援者からの書き込みも可能である。これにより行動の定量化を行うとともに、支援者間の協働型の支援が可能となり、共通理解を促す等直接的な支援が行える。さらに本システムにより、保護者と学校、専門機関との密な連携が可能となるだけでなく、児童の成長・発達の過程を時系列で管理できるため、学年が上がる際や、担任の交替、複数教員での支援、転校・進学などの際に共通理解の促進や継続支援が行える。

現在の教育現場ではこのような密な情報のやりとりを行うことが難しく、特に支援の必要な児童生徒には毎日の連絡が行われる場合があるが、教員の負担が大きい。しかし本システムでは児童生徒の下校後に担任がマウスでチェックリストをチェックするだけで、1分ほどでメールを作成でき、かつ行動把握のための定量的データの蓄積も可能となる。チェックリストは、担任と保護者と支援者で

5～10項目決定するが、困り感や、チェックの必要な事項に対して定量評価ができるような具体的な事象を用いる。例えば、図3に示すように、動きすぎる児童の様子を知りたいときは、「立ち歩きをした」、「大声を出した」等回数で数えられるものを用いる。参考に200項目ほどのチェックリストから選択することも可能であるが、独自に作成も可能である。



図3 チェックリストの例

また本バージョンから本人の自己チェック機能の開発も行い、児童生徒版はタブレット:Androidアプリ(図4)を用いることとした。



図4 児童生徒側画面例

3.2 ICFコードの紐付けと共通言語としての利用

ICFとは人間の生活機能と障害に関して、アルファベットと数字を組み合わせた方式で分類したものであり、人間の生活機能と障害についてb:心身機能、s:身体構造、d:活動と参加の3つの次元、及びe:環境因子等の影響を及ぼす因子で構成されており、約1,500項目に分類されている。

具体的な活用のあり方については、現在、WHOにおいても検討が進められているところであり、我が国においても

研究事業等をととして、効果的な活用方策の検討を行うこととしている。ここでたとえば行動データベースに蓄積されるチェックリスト項目に対して図5のようにICFコードの紐付けを行う。(本研究では児童にはICF-CY (International Classification of Functioning, Disability and Health, version for Children and Youth) : 児童版を利用)



図5 ICF との紐付け例

ICFコードの紐付けは行動・認知・環境教材データベースのICFコードを用いた連結、及び行動・認知情報から即時的な支援教材の提供ができる発達障害児者の個人特性に応じた教育支援システムの構築を考慮して行った。図6にICFコードを用いたシステムの連結例を示す。現在、脳波や筋電等を用いた生体情報を用いた基礎実験やソーシャルスキルトレーニング教材や表情トレーニング教材の開発を並行して行っている。将来的にこれらの実験や教材について、ICFコードで連結させることにより、個別ニーズに合わせた実験や学習教材の紹介をシステムで行う予定である。それら関連した実験や学習教材から得られる認知データや学習データを連結し、個別の認知特性や発達の過程を分析を行うことを考慮して紐づけを行った。

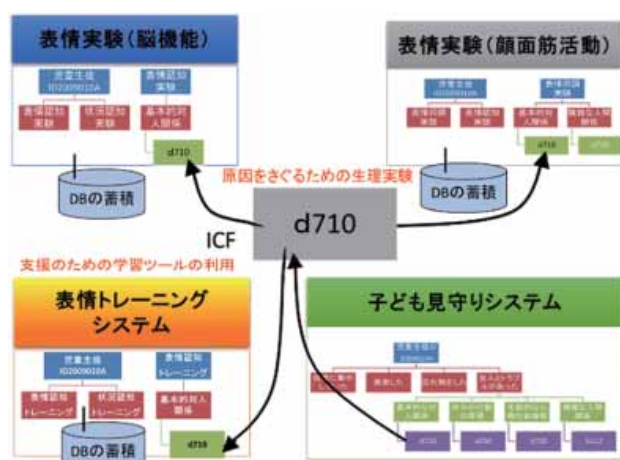


図6 ICFコードを用いたシステム連結例

4. 結果と考察

現在までに、保護者、教師、教育・心理関係専門家、医療関係専門家等のステークホルダーからの要求を定義し、ニーズに応じたシステムの設計を行い、上記システムの開発を進めた。現在研究協力者の個別項目の聞き取り調査と項目設定、システムテストを行っている。また研究協力者の在籍する学校、保護者、福井市教育委員会での説明を行い、10月からの稼働に向けて準備を進めている。

現在の仕様において、システムに登録する項目を個別で選定し登録するため、学校と家庭から発達障害児者の支援目標を共通化し、共通理解のもとで行動履歴を共有し評価することが可能となった。ここで本バージョンでは本人の自己チェックが項目に加わったことと、本人への担任、保護者、支援者からのメッセージが送られる機能が追加されたことにより、蓄積されるデータについて多様な入力、参照の仕方が可能となり、応用範囲が前バージョン²より広がったと考えられる。蓄積されるデータについて、個別の特徴や傾向を抽出するための解析を進めながら、結果に応じて個別に必要な支援ツールを開発することが今後必要となる。

また問題点として、さらに多くの本人に関する関連情報を収集するためには外部データ等をデータベースに取り込む仕組みを考える必要があり、そのためにはセキュリティの観点や契約その他扱う情報一つ一つ固有に生じる規則に準じて、仕様を考案する必要がある。

5. まとめ

障害者差別解消法は、障害の有無によって分け隔てられることなく、相互に人格と個性を尊重し合いながら共生する社会の実現に資することを目的として施行された。このためにできる「合理的配慮」とは、個別に支援案を考え、創造し「工夫」することで具現化することであり、技術的なサポートが多くの役割を占めると考えられる。共生の環境の構築のためには人的な役割と技術的役割を分業しながら、人的な協働を可能とできる場を提供できるようにすることが必要と考えられる。

また課題として、特にITシステムについて産業界では

戦略的に活用されているが、教育機関においては未だあまり活用されておらず、セキュリティ等のリスク面で個々の段階で浮かび上がる問題と向き合い、事例を積み上げていくことが必要であると考えられる。一方大局的なリスクマネジメントの観点からみると、教育の時期からの出口における就労の問題等、長期的な視点からの落ちこぼし伸びこぼしのリスクが大きい現状がある。特に少数派とは言えないほど人数が多い（専門家の中では10%ともいわれている）、発達障害者の就労の問題がわが国の課題であることを考慮すると、リスクの評価についても教育の期間だけでなく就労も含めた期間から大局的な評価が必要と考えられる。総合的なリスクとコストについて考慮し判断する指標の作成も行っていきたい。そのために、工学研究者技術者の果たす役割は大きく、個別の支援ツールやシステムの開発・評価はもとより、教育の分野、福祉の分野、就労の場等を包括する全体像のデザインを提案できるよう今まで以上に主体的に取り組む必要があると考えている。

謝辞

本研究は総務省 SCOPE：162305008, JSPS 科研費：15K04553 の助成を受けたものです。

本研究は本学の倫理委員会で審査・承認を受けたものです。

引用文献

1. 障害者差別解消法

http://www8.cao.go.jp/shougai/suishin/law_h25-65.html

2. 小越 咲子, 小越 康宏, 武澤 友広, 中井 昭夫, 山崎 京子, 三橋 美典:” 児童期から就労までつなぐ継続的協働型教育支援データベースシステムの提案～ ICF を用いた発達障害児者支援システムの開発～” 日本設備管理学会論文誌 25. 34-38 (2013)

微細藻類の純粋培養における抗生物質の最適化

坂下 郁子* 高山 勝己 上島 晃智

Optimization of antibiotics for the pure culture of microalgae

Ikuko SAKASHITA, Katsumi TAKAYAMA, and Akinori UEJIMA

Euglena is a typical green microalgae. Recently, the focus has been on *Euglena* as a nutrient supplement as well as *Chlorella* sp. The multiplication of microalgae is slower than that of bacteria; therefore, it is difficult to obtain a pure culture. The addition of antibiotics to the medium is becoming the method of choice for preventing contamination. The effectiveness of nine antibiotics-valinomycin, penicillin, trimethoprim, tetracycline, streptomycin, mitomycin, chloramphenicol, nalidixic acid, and kanamycin-was tested for the pure cultivation of *Euglena*. As a result, the combination of streptomycin and kanamycin was optimal for preventing bacterial contamination.

Keywords : *microalgae*, *antibiotic*, *Euglena*, *pure cultivation*

1. はじめに

ユーグレナ藻類 (*Euglenids*) はそのほとんどが鞭毛性の単細胞生物であり、ミドリムシ属 (*Euglena*) は代表種である。光合成を行うが捕食栄養性でもあるユニークな微細藻類である【1】。微細藻類の科学的な活用方法としては、光合成を阻害する農薬や重金属などの毒性評価生物として用いられている例がある【2】。

最近では、その栄養価が高く評価され食用としての製造販売も行われている【3】。ユーグレナをはじめとする微細藻類は、食物連鎖の底辺に位置し、増殖速度も遅いことから、培養中に細菌等によるコンタミネーションの影響を受けやすい。よって、恒常的に純粋な微細藻類を維持するには、培養過程での厳密なコンタミネーション防止対策が必須となる。

細菌増殖の防止対策としては、1) 培養液の pH を酸性 (あるいはアルカリ性) にする、2) 塩濃度を高くする、そして 3) 抗生物質を添加する等、いくつかの手段が考えられる。今回は、コンタミネーション防止における抗生物質使用条件の最適化を目的とした。

2. 実験方法

2.1 ユーグレナ簡易培養

ハイポネックス培地の作成方法

市販のハイポネックス原液を蒸留水で 250 倍希釈し (pH 7 付近になる)、希釈液 100mL に対して Yeast Extract (Difco) 0.1g を溶解し、121℃、15min. 間オートクレーブ滅菌処理した。滅菌後、必要に応じてテトラサイクリン、カナマイシン、ストレプトマイシン、マイトマイシン、ナリジクス酸、クロラムフェニコール、ペニシリン、トリメトプリム、バリノマイシンを 9 種類の中から単独または複数を選択 (組み合わせ) し、表 1 に従ってあらかじめ作製した各濃縮保存溶液を有効濃度になるように培地に必要量添加した。

TAP 培地の作成方法

NH₄Cl 40mg, CaCl₂・2H₂O 5.1mg, MgSO₄・7H₂O 10mg, K₂HPO₄ 11.9mg, KH₂PO₄ 6.03 mg, Tris (hydroxymethyl) aminomethane 242mg を適量 (50mL 程度) の蒸留水に溶解した。溶液を攪拌しながら、さらに Acetic acid 0.1mL,

*平成 27 年度物質工学科卒業生

Hutner's trace elements 0.1mL, Yeast Extract (Difco) 0.1gを加え 100 mLまでメスアップし TAP 培地とした. Hutner's trace elements の組成は、蒸留水 100 mL 中に $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6g, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.2g, H_3BO_3 1.14g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 506mg, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 499mg, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 161mg, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 157mg, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 110mg を溶解したものである. 調整した TAP 培地を 121°C, 15min. 間オートクレーブ滅菌処理した. 滅菌後, 必要に応じてハイポネックス培地と同様の方法で抗生物質を添加した.

表1 各種抗生物質の保存溶液と有効濃度

抗生物質	保存溶液(mg/mL)	溶媒	有効濃度($\mu\text{g/mL}$)
アンピシリン(Amp)	100	滅菌水	100
テトラサイクリン(Tc)	20	エタノール	20
カナマイシン(Km)	20	滅菌水	20
ストレプトマイシン(Str)	10	滅菌水	10
マイトマイシン	1	滅菌水	1
ナリジクス酸	40	エタノール	40
クロラムフェニコール(Cm)	30	エタノール	30
ペニシリン	60	滅菌水	60
トリメトプリム	0.4	滅菌水	0.4
バリノマイシン	30	エタノール	30

ユーグレナの培養

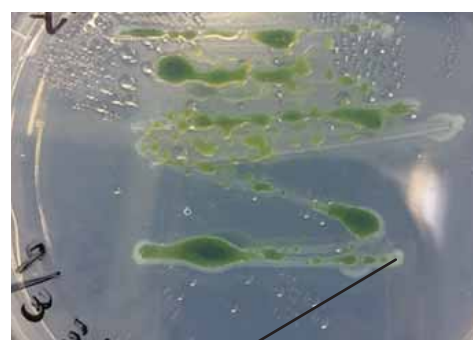
教育用として市販されているユーグレナ（ケニス社）をハイポネックス培地または TAP 培地（プレートの場合は寒天を 2% 添加）に植菌し、温度 20°C、光照射（ $158 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ）下で数日間培養を行った.

3. 実験結果

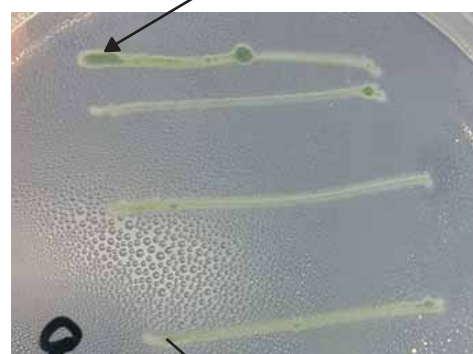
ハイポネックス寒天培地を用いて、購入したユーグレナの固体培養を行ったところ、ユーグレナの周辺に白色の縁取り部分が生じた. そこで白色部を滅菌爪楊枝で採取し、水に懸濁させて顕微鏡で観察したところ、運動性を有する球菌(直径 $1\mu\text{m}$ 程度)を明視でき、細菌によるコンタミネーションが確認された.

そこでユーグレナが増殖していると考えられる緑色部分の釣菌を繰り返し行うことで、プレート上での単離を試みたが、純化が極めて困難であることがわかった (図1). 細菌間の分離ならば、上記単離操作を繰り返すことで容易にクローニングが可能であるが、細菌の増殖を抑制した培養条件の導入が簡便であると判断した.

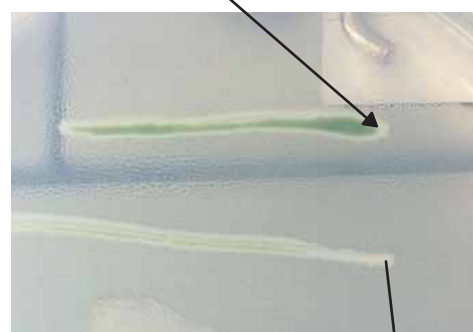
そこで、まず培地の pH を酸性とし、細菌の増殖を抑制することを考えた. 培地の pH を 4.4, 3.0, 2.4 とした時、pH4.4 では培養液の白濁化が起り、細菌の増殖を抑制できなかったが、pH3.0 と pH2.4 では細菌増殖を抑制することができた. ただし、pH3.0 ではユーグレナの増殖に長時間を要し(培養開始 5 日目ようやく薄緑色になる)、pH2.4 ではユーグレナ自体の増殖が確認できなかった (図2).



植菌 1 回目



植菌 3 回目



植菌 6 回目



植菌 8 回目

図1 プレート培養による純化の流れ

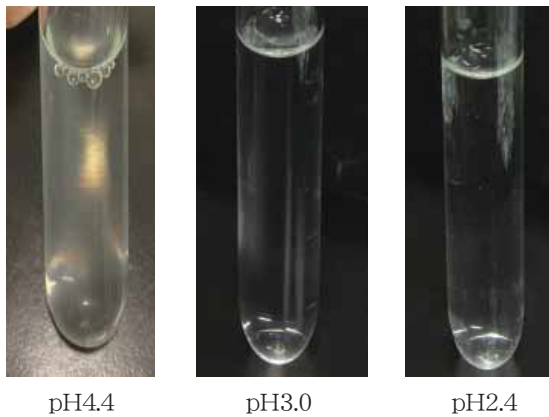


図2 培地の酸性化による細菌増殖抑制効果

次に、各種抗生物質による細菌増殖抑制効果を検討した。96 ウェルプレートに任意の組み合わせの抗生物質を含有したハイポネックス培地を注入し、続いてユーグレナを植菌し、開放系で培養を行った。その結果を表2に示した。表のaからiは抗生物質の名称を示しており、緑色は該当する抗生物質を有効濃度になるよう培地に加えたことを意味する。そして、赤丸はコンタミネーションが確認されたウェルであることを意味する。

総合的に判断すると、ストレプトマイシンとカナマイシンの両方を添加することで、コンタミネーションが完全に抑制され（ただし、どちらか一方でも増殖が抑制されているウェルもある：A10, E10）、ユーグレナを純粋に培養できることがわかった。この2つの抗生物質は、いずれもアミノグリコシド系抗生物質（グラム陽性および陰性細菌、結核菌に有効）である。

最後に、ストレプトマイシンとカナマイシンの含有および非含有ハイポネックス液体培地に、白色の細菌（未同定）によるコンタミネーションを持ったプレート上のユーグレナコロニー（図1）をそれぞれ植菌した。抗生物質（ストレプトマイシンとカナマイシン）を添加することで、完全に細菌によるコンタミネーションを抑制できた（図3）。

ハイポネックス培地（ストレプトマイシンとカナマイシンを含む）を微細藻類培地の培養によく用いられるTAP培地（ストレプトマイシンとカナマイシンを含む）に変更した。ハイポネックスはあくまで窒素、リン、カリウムを主成分としたものであり、微細藻類の増殖に必要な他の微量金属成分がほとんど含まれていない。培地の調整が煩雑であるがTAP培地を用いることで、より短期間（4日間）

でユーグレナの培養が可能となった（図4）。

表2 抗生物質添加による細菌増殖抑制効果の比較

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a
B	d	e	f	d	e	f	d	e	f	d
C	g	h	i	g	h	i	g	h	i	g
D	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a
E	d	e	f	d	e	f	d	e	f	d
F	g	h	i	g	h	i	g	h	i	g
G	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a
H	d	e	f	d	e	f	d	e	f	d
I	g	h	i	g	h	i	g	h	i	g

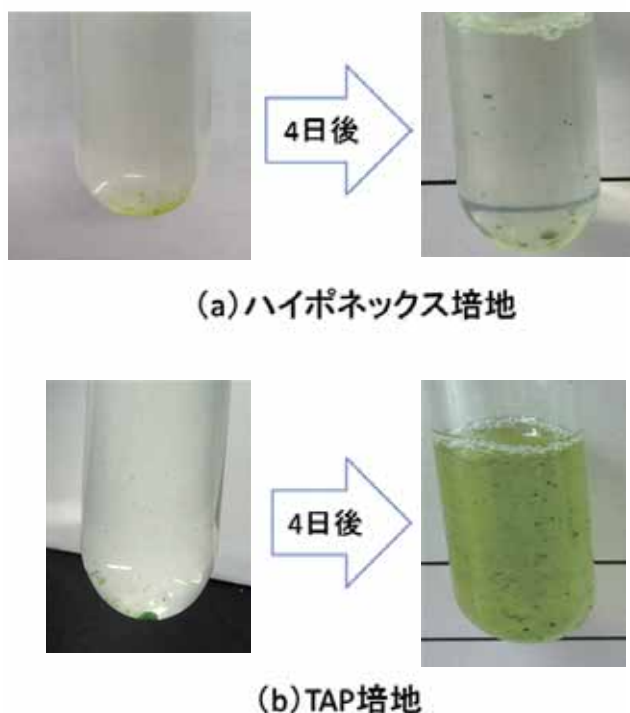


図4 ユーグレナの増殖速度の培地依存性比較

4. 結論

ユーグレナをはじめとする微細藻類の培養は長期間（4～7日間）となるためコンタミネーションを起こしやすい、安定した継代や有用な微細藻類をスクリーニングにより取得したい場合は、厳密な無菌化対策が必要となる。また、一度単離された後でも容易に外部環境からのコンタミネーションが再発しやすい。そのため、微細藻類の増殖が有利となる環境で培養の方が簡便であり、抗生物質の使用は有望な選択肢の一つと言える。

我々の実験室ではストレプトマイシンとカナマイシンの組み合わせが有効であると判断したが、これは採取した藻類の場所や研究者が使用している実験室の環境がどんな細菌類に汚染されているのかに依存することであり、多様な抗生物質の中から何を選択するかは、研究室ごとに効能の検討を行った上で決定する必要があると言える。

*様々な抗生物質の作用機構【4】

- ・ペニシリン，アンピシリン： β -ラクタム系抗生物質（細菌の細胞壁合成阻害）
- ・カナマイシン，ストレプトマイシン：アミノグリコシド抗生物質（グラム陽性および陰性細菌，結核菌にも有効であり，タンパク質合成阻害）
- ・クロラムフェニコール：広範囲にわたる病原菌に有効（タンパク質合成阻害）
- ・テトラサイクリン：広範囲抗菌性抗生物質（タンパク質合成阻害）
- ・バリノマイシン：ペプチド抗生物質（生体膜や人工りん脂質膜に直接作用）
- ・マイトマイシン：抗腫瘍性抗生物質（DNA複製阻害）
- ・トリメトプリム：細菌・真菌・原虫に有効（DNA複製阻害）
- ・ナリジクス酸：主にグラム陰性菌に有効（DNAの複製・転写阻害）

参 考 文 献

- 1) 渡邊信，監修・編集委員長，藻類ハンドブック，株式会社エヌ・ティー・エス（2014）.
- 2) 清水芳久，藻類を用いた光合成阻害試験方法の確立とリアルタイム毒性評価モニタリングシステムの構築，平成25年度河川整備基金助成事業報告書（助成番号25-1219-005）.
- 3) 石川憲二，ミドリムシ大活躍，日刊工業新聞社（2013）.
- 4) 村尾澤尾・荒井基夫共著，応用微生物学，培風館（2006）.

バイオデバイス基板に応用可能なカーボクロスの親水化法の確立

坂元 知里*

Acidic treatment method for hydrophilicity of hydrophobic carbon surface

Chisato Sakamoto

Biofuel cells convert chemical energy into electrical energy and provide several advantages over traditional batteries, including low-cost operation, environmental friendly energy, and potential for miniaturization. These advantages have led to the application of biofuel cells in medical equipment and household batteries. Biofuel cells, however, a low current density compared with conventional fuel cells, and it is therefore important to development of electrode material with high specific surface area.

In this study, the authors have focused on the carbon cloth that has high conductivity and high specific surface area. By using carbon cloth as an electrode material, it is expected that high output will be provided due to its high specific surface area to mass ratio. However, although carbon clothes are extremely hydrophilic materials, many biological molecules are highly reactive in water, making it difficult to conjugate these materials effectively. Considering this background, the excellent property of carbon cloth could be most exploited for their use as electrode by hydrophilic treatment. To date, there have been several pioneering studies reported on surface modification with various techniques. Oxygen plasma irradiation is a common technique for hydrophilic surface, but the procedure requires expensive equipment that is costly to maintain.

In this study, we here propose and describe the method for hydrophilic treatment onto the carbon cloth surface by acid treatment.

This approach could help to overcome the limitation described above, and be used in the development of novel biodevices to surpass the performance of conventional devices.

Keywords : Carbon-cloth, hydrophilicity, acid treatment, bovine serum albumin(BSA), biodevice

1. 序論

近年、化石燃料の枯渇に伴い、代替エネルギーを生み出せる新しい分野として、バイオテクノロジーが注目されているが、その中でも酵素固定化バイオデバイスはクリーンでありかつ生体内分子により発電するため、ペースメーカー等生体内で駆動する医療機器への応用が期待できる。

酵素固定化バイオデバイスとは、電極上に酵素を固定化し、基質と電極上の酵素を反応させることで生じる電子を利用するエネルギー素子である。しかし酵素反応で生じる電子は、微量であるため、検知することは容易ではない。そこで本研究では、生体反応から生じる微量な電流量を検知するため、デバイスの電極部材料として導電性が高く、かつ比表面積の広いカーボクロス (Carbon Cloth ; 以

*物質工学科

下CCと略)に着目した。

しかしCC表面は、疎水性であるため、酵素固定化バイオデバイスとして応用する場合、酵素固定化溶液や基質含有緩衝液等へ浸漬する必要がある、取り扱いが困難である。そこで本研究では、CCの親水化処理を行う事とした。

カーボン材料に対し、親水性を付与させる手法として、酸素プラズマ/UV曝露法¹⁾や親水性コーティング法²⁾などがあるが、より簡易に安価にできる方法として、硝酸や硫酸を用いた酸処理法^{3), 4), 5)}に着目した。本稿では、硝酸と硫酸を混合した酸混合液によるCCの親水化反応条件を検討した結果を報告する。

2. 実験

2・1 CCの酸処理法の検討

酸処理は、カーボンプロス(東洋テクニカ社)を酸混合液に浸漬させることで行った。濃硫酸(Wako)と濃硝酸(Wako)を3:1で混合した酸混合液中に1cm角としたCCを添加し、ホットスターラーにより加熱、攪拌を行い反応させた。その後、蒸留水で洗浄、1日以上乾燥させた。

本研究では、上記処理方法において、反応速度向上を目指し、反応速度式に關与する酸濃度、酸処理温度、酸浸漬時間の3つの反応条件について検討を行った。

2・1・1 酸濃度

温度を50℃、反応時間を1時間と固定し、硫酸および硝酸の濃度を1N, 1.9N, 2Nとし、最適条件を検討した。

2・1・2 酸処理温度

上記最適酸濃度、反応時間を1時間と固定し、酸処理温度を40℃, 50℃, 60℃, 70℃で最適条件を検討した。

2・1・3 酸浸漬時間

上記最適酸濃度、最適酸処理温度で固定し、酸浸漬時間を10分, 20分, 30分, 40分, 50分, 60分で最適条件を検討した。

2・2 水接触角による親水評価

親水化処理を行ったCCは、水接触角により、親水評価を行った。

親水化処理前後のCC上5ヶ所(四隅と中央部)に5μl

の水滴を滴下し、画像として記録した。記録した画像を用いて水滴とCCの水接触角を $\theta/2$ 法(図1)により算出した。各CCの水接触角は、そのCCの5ヶ所に於ける水接触角の平均を用いる。

$\theta/2$ 法は、水滴とカーボンプロスが接している2点を結び、その中央に垂線を引くことで水滴の頂点を求める。次に水滴の頂点と水滴とCCの接点を結ぶ線を引き、その角度を求める。上記の通り求めた角度の2倍等値が接触角である。

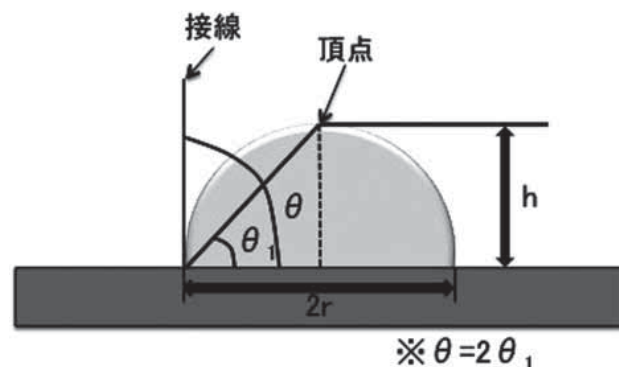


図1. $\theta/2$ 法による水接触角の測定方法

3. 結果と考察

図2に各酸濃度に対する水接触角変化を示す。酸処理温度を50℃、酸浸漬時間を1時間と固定し、酸濃度を1N, 1.9N, 2Nと変化させた。その結果1Nと1.9Nに於いては、水接触角に変化はなく、疎水性表面を保持していた。一方2Nでは、水接触角が0度となり、親水性となった。

次に酸処理を行う際の最適温度の検討を行った。酸処理の酸濃度を上記の最適濃度である2Nで、酸浸漬時間を1時間とし、酸処理温度を40℃, 50℃, 60℃, 70℃と変化させ、最適条件を検討した。その結果を図3に示す。酸処理温度40℃と70℃では、疎水性表面を保持していた。一方50℃と60℃では双方において水接触角が0度となり、親水性表面となった。70℃の結果については、反応速度論に關与していないことが示唆される。Le Wangらは、カーボンナノチューブ(以下、CNTと略)表面が硝酸に浸漬させる時間に依存して、物理的損傷を生じる事を確認した⁴⁾。この結果より、酸処理温度70℃の場合、CC表面

に微細な物理的損傷があり、親水性を阻害している可能性があると考えられる。以上の結果から酸処理温度は、50℃および60℃付近にて最も効率の良い反応温度になることが示唆された。本実験では、実験操作の容易性・安全性を考慮し、50℃を最適温度とした。

最後に最適な酸浸漬時間の検討を行った。酸処理の酸濃度および酸処理時間は上記の最適数値にて固定し、酸浸漬時間を10分、20分、30分、40分、50分、60分と変化させ、最適条件の検討を行った。その結果を図4に示す。

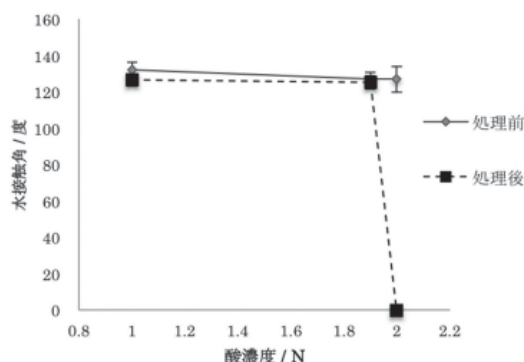


図2．水接触角の酸濃度依存性評価

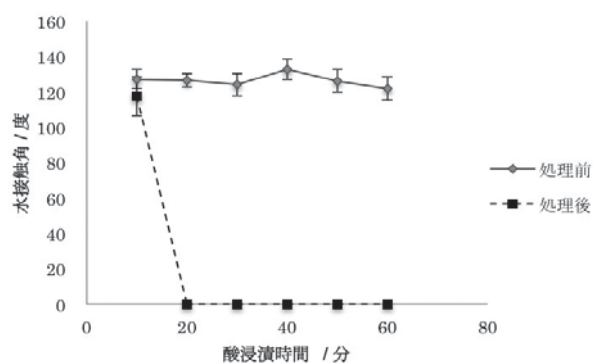
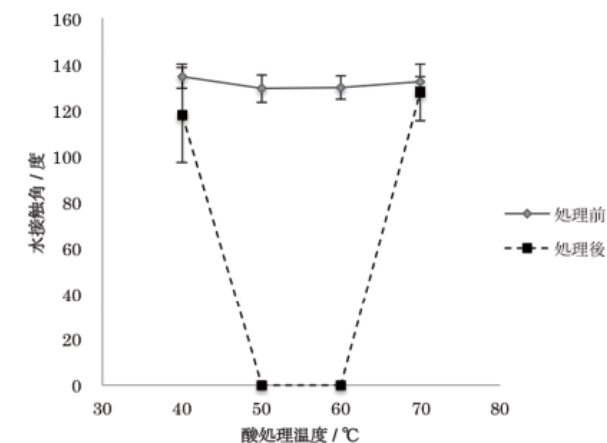


図4．水接触角の酸浸漬時間依存性評価

酸浸漬時間が10分のとき、処理前と比較すると角度低下が見られるものの、疎水状態を保持していた。酸浸漬時間が20分、30分、40分、50分、60分において、水接触角が0度となり、親水的状態となった。実験操作の容易性・安全性を考慮し、酸浸漬時間は、20分を最適時間とした。

以上により、酸処理の最適条件は、酸濃度2N、酸処理温度50℃、酸浸漬時間20分と決定した。図5は、本研究にて確立した最適条件を用いて、酸処理を行ったCC表面に滴下した水滴の画像である。本方法で、容易にかつ比較的安全にCC表面の親水処理を行うことが可能となる。

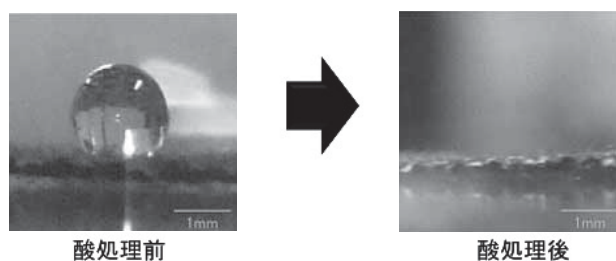


図5．最適条件にて酸処理を行ったCC表面に滴下した水滴画像性評価

4．結論

本研究では、酵素固定化バイオデバイスの電極材料としてCCに着目した。酵素固定化バイオデバイスは、酵素固定化溶液や基質反応緩衝液など水溶液中に浸漬する必要がある。CCは、高い疎水性を示し、浸漬が困難となるため、本稿では、CCの親水化を目指し、酸処理条件の検討結果を報告した。

実験の結果、硝酸と硫酸の濃度、酸処理温度、酸浸漬時間の最適条件を見出した。今回酸処理には、硝酸と硫酸の混合酸を用いた。炭素は、硝酸中に浸漬することで酸化し、炭素表面に水酸基および交換性カチオンが生じることが報告されている^{3), 6)}。本研究では、反応速度向上を目指し、硝酸に加え硫酸を混合した。これは、硫酸の酸触媒能による反応速度向上を狙ったものである。

報告されている酸処理法^{3)~5)}では、反応時間に30分から24時間を必要とする。しかし今回の実験では、酸処理反応時間は20分となり、硫酸を加える事で触媒能により、反応速度が向上したと考察する。本方法により、CC

を容易に、安価に、確実に親水処理を行う事が可能となり、さらにバイオデバイス研究をはじめとした水溶液を多く用いるバイオ系研究に応用可能になると示唆されることから、バイオ関連研究の更なる発展に貢献可能となることが示唆できる。

参考文献

- 1) S. Shinjo, T. Hosono, K. Sakaki, JSPE Autumn Conference proceedings 2014, (2014) H47
- 2) R. G. Jackson, M. Kahani, G. Rosengarten et. al., *Journal of Physics*, 525 (2014) 012024
- 3) L. Wang, N. Liu, J. Wang et. al., *Materials*, 9, (2016)206
- 4) I. D. Rosca, F. Watari T. Akasaka et. al., *Carbon*, 43 (2005) 3124-3131
- 5) Y. Li, S. Hu, *Materials Science-Poland*, 27, (2009) No. 2
- 6) 秋吉 亮, 白崎 高保, 日本化学会誌, 8, (1976) 1181-1184

ヒト血清中の微量モリブデンの簡易測定法の開発

小泉 貞之* 後反 克典* 東畑 宏**

Development of the simple determination for a trace amount of molybdenum in human serum

Sadayuki KOIZUMI, Katsunori GOTAN and Hiroshi HIGASHIBATA

Molybdenum attracts the attention as a trace amount of metallic element existing in the living body. The establishment of the simple determination of molybdenum content in serum was conducted. The effect of the matrix modifier to use for the direct determination of a trace amount of molybdenum in serum by graphite furnace atomic absorption method (GF-AAS) was considered. For the determination of molybdenum in serum, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}+\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ or BaF_2 as a matrix modifier were used and their fundamental analytical conditions were examined. Before atomizing and measuring molybdenum in serum, it was necessary to ash the organic matter contained in serum at a high temperature to remove interference materials such as human serum protein. To get the stability of the absorbance of molybdenum and to remove the interference material coexisting in serum, the addition of $\text{Pd}+\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, BaF_2 as a matrix modifier was needed at the ashing temperature $1,800^\circ\text{C}$, $1,700^\circ\text{C}$, respectively. To examine the influence of the matrix interference between the calibration curve method and the standard addition method, their slopes were compared. Because the slope between the calibration curve method and standard addition method almost agreed, the addition of BaF_2 as a matrix modifier was thought to be removed matrix interference in serum. From the above-mentioned result, the direct determination for a trace amount of molybdenum in serum by the graphite furnace atomic absorption method using BaF_2 was found to be possible.

Keywords : Molybdenum, serum, matrix modifier, graphite furnace atomic absorption method, standard addition method, barium fluoride

1. 緒 言

近年、無機元素の生体における作用が明らかにされ、その動態が改めて注目されるようになってきた。無機元素の中で身体に必要不可欠な元素は必須元素と定義され、タンパク質、脂質、炭水化物などと共に身体の重要な構成成分になっている。必須とされる無機元素の過不足は生物に対して悪影響を示し、様々な疾患の原因となる¹⁻³⁾。しかし、正常人における微量元素の最適体内含有量、栄養素として

の動態を把握する上で基礎的なデータは極めて乏しいのが現実である。特に、我が国では栄養素としての最適所要量などは全く定められていない。その理由の一つとして測定対象および測定法の標準化が行われていないことがあげられる⁴⁾。一方、分析技術の向上と共に微量金属元素の測定が著しく進歩したため、高精度で簡易的な測定法を確立することは今後の栄養学的知見からも意義のあることと考えられる。

近年、特に注目を集めているモリブデンは、生体内にお

*物質工学科 **スガイ化学工業㈱

いて酸化還元反応を触媒するキサンチンオキシダーゼ、ニトロゲナーゼなどの金属酵素に含まれ、その活性はモリブデンに依存することからモリブデンの必須性が明らかになった。モリブデンの過剰症はほとんど確認されていないが、欠乏症として痛風、貧血、性欲不振および食道ガンなどが報告されている⁵⁾。ヒト血清中のモリブデン濃度は15 $\mu\text{g/L}$ 程度と極微量であるため、感度の高い分析法の確立が必要とされる⁶⁾。

体内に取り込まれた金属元素類は血液に乗って移動し、各臓器に到達する。従って、血液は体内の元素濃度を的確に反映すると考えられ、栄養状態の指標として用いることができる。そこで本研究では、モリブデンの血清含有量の測定について黒鉛炉原子吸光法 (GF-AAS) を用いて行うこととした。黒鉛炉原子吸光法はほとんどの元素を ppb レベルでルーチン分析が可能であるうえ、必要試料量が数 μL 程度と少なく、生体試料中の微量金属元素の定量には最適と考えられる。黒鉛炉原子吸光法は、黒鉛炉に注入された試料を 100 $^{\circ}\text{C}$ 付近で蒸発乾固、次いで温度上昇により共存物質、主に有機物を灰化する。更に温度を上昇させ、目的元素を原子化する多段温度プログラムを採用している⁷⁻⁹⁾。また、試料注入と同時にマトリックス修飾剤 (Matrix modifier) を添加し、目的元素の灰化および原子化を効率よくして測定している¹⁰⁾。しかし、モリブデンは耐火性元素である上、原子化して測定する以前の段階で共存する有機物と原子化しにくいモリブデン炭化物を形成することが知られている^{5,11-13)}。この炭化物形成により、感度や精度を低下させるなど、試料とマトリックスや測定条件の影響を受けやすいことが知られている。その対策として種々のマトリックス修飾剤の添加が研究されている^{5,11-13)}。マトリックス修飾剤を加える目的は、モリブデン炭化物生成の抑制、不揮発性でかつ原子化しやすい複合物を形成させるためである。そこで、本研究では原子吸光法によるヒト血清中の微量モリブデンの簡易測定法の確立を目的として、基礎的分析条件や試料マトリックスの影響などについて検討した。

2. 実 験

2.1 試薬

試料溶液の調製および希釈に用いた純水は、すべてヤマト社製オートスティル W23 を用いて蒸留したものを日本ミリポア製 Milli-Q SP TOC で再精製したものをを用いた。モリブデン標準溶液は、ナカライテスク社製の 1000mg/L 原子吸光分析用標準溶液を 0.2% 特級 HNO_3 で適宜混合希釈して調製した。 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ は和光純薬製の 1000mg/L 原子吸光用標準溶液をそのまま使用した。 BaF_2 溶液は添川理化学株式会社製の BaF_2 0.05g を水 100mL に溶解して調製した。その他の試薬は市販の特級品を使用した。

2.2 試料

基礎的な実験に使用した血清試料は、福井高専の 20 数人の学生から各 10mL の血液を採血し、遠心分離によって血清分離して試料とした。測定用試料とした血清は、福井医科大より提供されていたものを使用した。また、本研究で確立した分析法の有用性を確認するため Dade 社の標準血清 (Momi-Trol-Level 1 および Level 2) を使用した。測定の際、タンパク質などの共存物質による影響を軽減させるため、0.2% HNO_3 で 3 倍に希釈した。

2.3 装置

原子吸光装置には Parkin Elmer 製黒鉛炉原子吸光装置 4100ZL に同社製のオートサンプラー AS-70 を取り付けて使用した。黒鉛炉には同社製のパイロコーティング処理されたプラットホーム型黒鉛炉を使用した。光源には浜松ホトニクス社製 L233 型モリブデン単一中空陰極ランプを使用した。アルゴンガスを雰囲気ガスとし、ゼーマン効果によるバックグラウンド補正を行った。本研究におけるモリブデンの測定条件を Table 1 に示す。

2.4 操作

調製した血清試料 60 μL と適量のマトリックス修飾剤をオートサンプラーで黒鉛炉に直接注入し、アルゴンガス雰囲気下で乾燥、灰化、原子化を順に行った。原子化時は、アルゴンガスの通気を停止し、原子化後はメモリー効果

Table 1 Temperature program at measurement of Mo in blood serum with GF-ASS

step	temp (°C)	temperature gradient (°C/s)	retention time (s)	Ar gas flow rate (mL/min)
drying 1	110	2	30	250
drying 2	130	2	30	250
ashing 1	600	15	30	250
ashing 2	1300 ¹⁾	15	30	250
	1300 ²⁾			
	1700 ³⁾			
	1800 ⁴⁾			
atomizing	2600	0	6	0
clean up	2600	1	2	250

1) without matrix modifier,

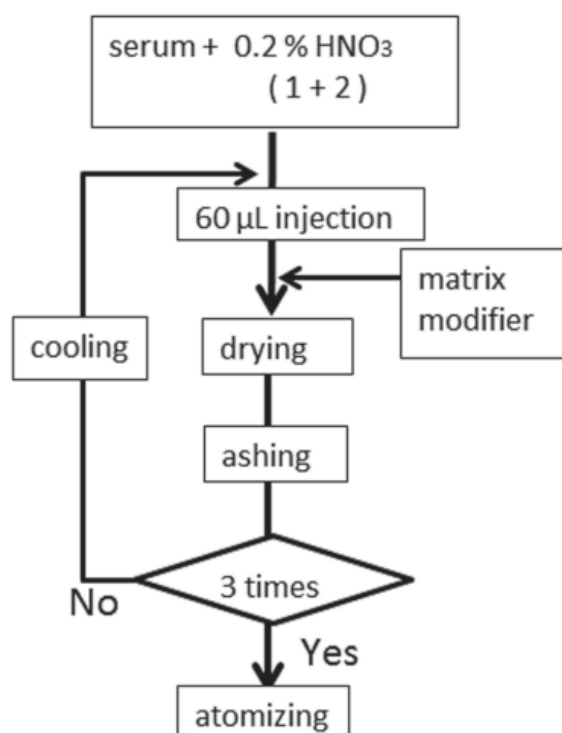
2) with magnesium nitrate as matrix modifier,

3) with palladium + magnesium nitrate as matrix modifier,

4) with barium fluoride as matrix modifier

を防ぐため 2600°C で 3 秒間クリーンアップを行った。血清中モリブデンの測定における原子化温度プログラムを Table 1 に示す。また、ヒト血清中のモリブデン濃度は極微量であるので、Fig. 1 に示すように、試料注入、乾燥、灰化、試料の再注入を繰り返す 3 回の濃縮プログラムによる測定を行った。

3 結果と考察

**Fig.1** Diagram of the concentration program

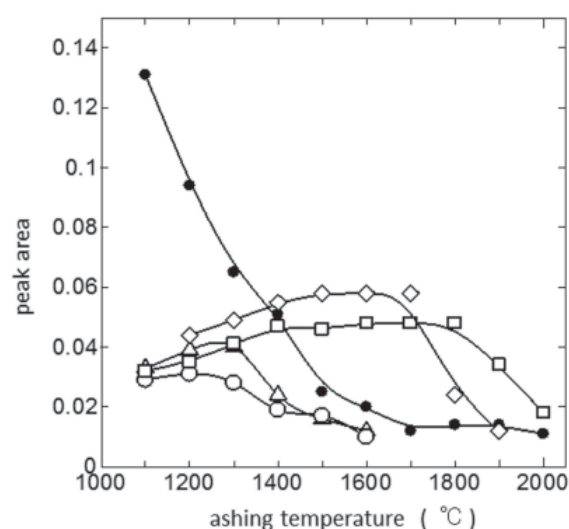
本研究では、マトリックス修飾剤として $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pd-Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、および BaF_2 を用い、血清中の微量モリブデンの測定における最適温度プログラム、マトリックス修飾剤の添加量およびマトリックス干渉について検討した。

3.1 灰化温度の検討

マトリックス修飾剤を黒鉛炉に試料と同時に注入して、灰化温度を変化させ、そのモリブデン吸光度への影響を検討した。灰化温度および吸光度との関係を Fig. 2 に示す。マトリックス修飾剤を添加しない場合、灰化温度 1300°C 以上でモリブデンの吸光度の減少が生じバックグラウンド吸収を除去することはできなかった。一方、 $\text{Pd-Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 BaF_2 を添加すると、それぞれ灰化温度を 1800°C、1700°C までモリブデンの吸光度は安定し、共存物質を分解することができた。

3.2 マトリックス修飾剤の添加量

マトリックス修飾剤を添加することで、モリブデン炭化物生成を抑制し、不揮発性でかつ原子化しやすいモリブデン複合化合物を形成するが、それに伴って添加したマトリックス修飾剤によるバックグラウンド吸収が生じる。血清中の微量モリブデンの測定におけるマトリックス修飾剤の添加量の影響を Fig. 3 に示す。最大のモリブデンの吸光度を示し、かつバックグラウンド吸収の最も低いときのマトリッ

**Fig.2** Effects of ashing temperature on the determination of moribudenum in serum

△: without matrix modifier ○: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ◇: BaF_2
 □: $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ●: background

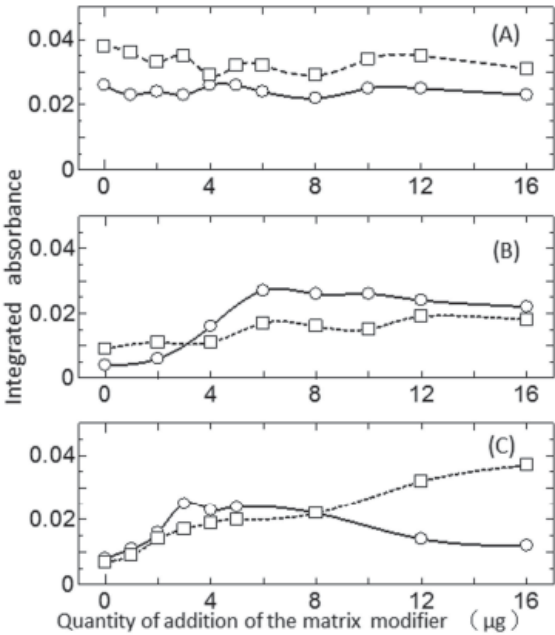


Fig. 3 Influences of quantity of addition of the matrix modifiers on the determination of Mo in serum sample
Matrix modifier : (A) Magnesium nitrate ,
(B) Palladium + Magnesium nitrate ,
(C) Barium fluoride
○: Analyte signal , □: Background signal

クス修飾剤の添加量を最適とした。したがって、本研究におけるマトリックス修飾剤を添加量は、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ では $5\mu\text{g}$ 、 $\text{Pd-Mg}(\text{NO}_3)_2$ では $5+3\mu\text{g}$ 、および BaF_2 では $3\mu\text{g}$ とした。

3.3 検量線および標準添加法

上述した条件で0～50 $\mu\text{g/L}$ の範囲で検量線を作成した。これらの検量線の相関係数は0.99と直線性が良いことか

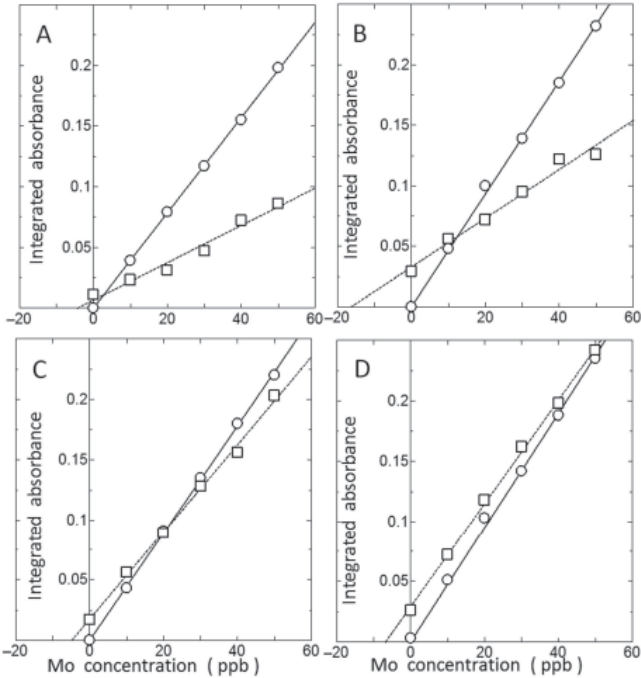


Fig.4 Calibration curves and the standard addition method curves on the detrmination of Mo in serum sample
A : without matrix modifier B : $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 5 μg
C : $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 5 + 3 μg D : BaF_2 3 μg
○: calibration curve □: standard addition curve

ら十分に実用性のある検量線が得られたと考えられる。また、マトリックス干渉の影響について検討するため、検量線と同じ濃度範囲で標準添加法を適用し、それらの勾配を比較した。結果をFig. 4に示す。検量線と標準添加法グラフの勾配についてまとめたものをTable 2に示す。マトリックス修飾剤として BaF_2 を用いたとき、検量線と標準添加グラフの勾配はほぼ一致し、マトリックス干渉が除去されたものと考えられる。以上の結果からマトリックス

Table 2 Influence of matrix modifiers on the detrmination of Mo in serum sample

matrix modifier quantity of addition		none ---	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 5 μg	$\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ Pd 5 μg + Mg 3 μg	BaF_2 3 μg
graphite furnace temmperature progrum	dry-1(hold time)	100°C(30 sec)	100°C(30 sec)	100°C(30 sec)	100°C(30 sec)
	dry-2(hold time)	130°C(30 sec)	130°C(30 sec)	130°C(30 sec)	130°C(30 sec)
	pyrolysis-1(hold time)	600°C(30 sec)	600°C(30 sec)	600°C(30 sec)	600°C(30 sec)
	pyrolysis-2(hold time)	1300°C(30 sec)	1300°C(30 sec)	1800°C(30 sec)	1700°C(30 sec)
	atomization(hold time)	2600°C(6 sec)	2600°C(6 sec)	2600°C(6 sec)	2600°C(6 sec)
	clean out	2600°C(2 sec)	2600°C(2 sec)	2600°C(2 sec)	2600°C(2 sec)
calibration curve with Mo standard solution	calibration slope ¹⁾	0.0039	0.0039	0.0045	0.0046
	correlation coefficient	0.999	0.999	0.999	0.999
standard addition curve for serum sample	additon slope ²⁾	0.0016	0.0015	0.0036	0.0043
	correlation coefficient	0.986	0.989	0.998	0.999
ratio of slope ^(2/1) between two calibration curves		0.41	0.38	0.80	0.93
determination of Mo in serum sample ($\mu\text{g/L}$)		4.34	16.38	5.06	6.50

Table 3 The recoveries of Mo using BaF₂ as matrix modifier

addition of Mo / ppb	recovery (%) (n = 4)		
	5	10	20
distilled water	98.2±2.1	95.6±3.2	99.1±1.8
serum sample 1	82.0±3.2	83.8±2.4	93.6±2.0
serum sample 2	87.6±1.1	98.2±2.1	87.0±1.6
serum sample 3	84.5±2.3	91.1±1.1	86.2±2.1

謝 辞

血清試料の提供をいただいた福井大学医学部の関係各位、福井高専の協力していただきました学生の皆様に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 桜井 弘,『金属は人体になぜ悪い』講談社 (1997) .
- 2) 日本化学会,『微量元素 (栄養と毒性)』丸善 (1975) .
- 3) 不破敬一郎,『生体と重金属』講談社サイエニティフィク (1981) .
- 4) 糸川喜則,「ミネラルの栄養評価と栄養所要量設定への提言」Food Style 21,1 (1) (1997) p80.
- 5) C.Pita Calvo,P Bermejro , A. Bermejro Barrera: Analytica Chimica Acta (1995) p310.
- 6) 原口ひろき,『ICP 発光分析法』共立出版 (1991) .
- 7) 榎パーキンエルマージャパン『原子吸光の原理, 装置および分析法』(1996) .
- 8) 保田和雄, 長谷川敏彦,『原子吸光分析』講談社サイエニティフィク (1973) .
- 9) 日本食品科学工学会『新・食品分析法』光琳 (1996) .
- 10) 保田和雄,『原子スペクトル分析の実際』講談社サイエニティフィク (1993) .
- 11) Gao Zhenxiong, Li Yuqin Shiyanashi, 3, (1995) p14.
- 12) Yoshio Shijo, Masahiro Suzuki, Takuo Shimizu: Analytical Science, 12, (1996) p953.
- 13) Yan-Zhong Liang, Mei Li, Zhu Rao, Analytical Science, 12, (1996) p629.

修飾剤として BaF₂を用いた黒鉛炉原子吸光法による血清中の微量モリブデンの直接定量が可能であることを確認した。

3.4 モリブデンの回収率

以上の結果より得られた最適条件に従いモリブデンの添加回収実験を行った。結果を Table 3 に示す。マトリックス修飾剤として BaF₂を用い、純水に 5, 10 および 20 μ g/L のモリブデン標準溶液を添加し、本法で分析を行ったところ、それぞれほぼ 100% の回収率が得られた。また、ヒト血清を試料として同様の操作を行ったところ、82.0 ~ 91.1% (n=4) の回収率しか得ることができなかった。これは、血清中のタンパク質などの有機物がモリブデンと耐火性のモリブデン炭化物を形成しているため、低くなっているものと考えられる。

3.5 標準血清および実試料中のモリブデンの分布

ヒト血清中の微量モリブデンの定量には、マトリックス修飾剤として BaF₂を用いて行った。血清試料 (48 検体) はすべて福井大医学部から提供されたものを使用した。調製した血清試料中のモリブデン濃度を本法で測定した結果は 3.6 ~ 10.8 μ g/L であった。また、同様の操作で標準血清中のモリブデンを測定したところ Level 1 が 32.4 $\pm$ 2.0 μ g/L (n=4), Level 2 が 31.0. $\pm$ 1.8 μ g/L (n=4) であった。

4 結 言

黒鉛炉原子吸光法は測定に必要とする試料量や測定感度など臨床分析法としての実用的な面から利点が多くあげられる。血清試料は有機物によるマトリックス干渉が大きい、マトリックス修飾剤として BaF₂を用いることで、黒鉛炉原子吸光法によりモリブデンの直接定量分析が可能であることが明らかになった。

二酸化マンガ均匀一沈殿法を用いるポリエステル製造廃液中の微量アンチモンの濃縮分離法の開発

小泉 貞之* 後反 克典* 齋木 優祐**

Development of concentration-separation method for a trace amount of antimony in waste water from polyester production using manganese dioxide uniform precipitation method

Sadayuki KOIZUMI, Katsunori GOTAN and Yusuke SAIKI

In Japan, the environmental regulation value on antimony in river water is not decided, but the pollution of the river by the antimony in waste water, which drained from polyester production, becomes the problem now. To a sample solution containing a trace amount of antimony, the solution of manganese sulfate, potassium permanganate and sulfuric acid were added, and then the uniform precipitant of manganese dioxide occurred in the solution. The precipitant obtained by this method strongly adsorbed antimony in comparison with the commercial powdery manganese dioxide. Because the precipitant could be easily dissolved with nitric acid and hydrogen peroxide, the atomic absorbance of the antimony contained in the solution were measured. The recoveries of antimony from 50 to 1000 ppb were approximately 100% by repeating this uniform precipitation method twice. The proposed method was successfully applied to the determination of trace amount of antimony in waste water samples.

Key Words : Antimony, polyester production, waste water, environmental preservation, uniform precipitant, atomic absorption spectrophotometry

1. 緒 言

多くの原糸メーカーでは、ポリエステルの製造するに当たり、触媒として三酸化アンチモンが使われている。高純度のアンチモンを使うことにより副反応を少なくし、熱安定性のあるポリエステルが得られるためである¹⁾。また、アンチモンは難燃剤としても使われている¹⁾。

アンチモンは単体、化合物ともに毒性があり、胃のせん痛、下痢、皮膚炎、気管支炎などを起こす。人における推定経口致死量は200mg～2gの間であり、空気中の Sb_2O_3 化合物の最大許容濃度は $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ であるが、その毒性はヒ素ほどではない²⁾。原糸メーカーで使われている三酸化

アンチモンは、一定の条件下で水素と反応し、非常に有毒なスチピンガスを生成し、接触すると皮膚や眼に薬傷を負うことがある²⁾。

近年、福井県においてこのアンチモンによる河川の汚染が問題となってきた³⁾。現在、日本においてアンチモンの廃水規定はなく、目標値として値が定められているにとどまっている⁴⁾。日本の水質管理目標項目とWHOの飲料水水質ガイドラインの値をTable 1に示す⁴⁾。WHOの値は暫定値であり、日本の値とWHOの値とはずれがあり、その理由としては、原糸メーカーから河川へ排出されている廃液中にアンチモンが微量に含まれていることによる³⁾。将来的にはアンチモンの工場排出規定が150ppb程度に定められ

*物質工学科

**五井化学精製株

Table 1 Desired values of antimony in natural water

Management targeted value in the quality of the water (Japan)	15 ppb
Guidelines level for the drinking water (WHO)	5 ppb

ると企業では予測しており、自主的にアンチモンの排出量を制限するなどの対策を行なっている。現状では予想排出規定の 150ppb と同程度の排出量まで減少している。

微量金属元素の簡便な測定法としては、原子吸光法が一般によく利用されており、アンチモンの測定には、水素化物発生原子吸光法が最適と考えられる⁶⁾。この方法では、測定に対する妨害がほとんど無いため、高感度にアンチモンの測定が可能である。しかし、クリーンな実験環境を必要とするため容易には高感度で測定することが出来ない。

本研究では、測定の利便性から、黒鉛炉（フレイムレス）原子吸光法（GF-AAS）を用いることとした⁷⁾。感度は水素化物発生原子吸光法に劣るが、化学修飾剤の使用や前処理を行えば数 10ppb レベルまでの感度が期待できるだけでなく、迅速性や自動化の可能性という利点も期待できる。液体中のアンチモンの分離濃縮法としては JIS 法の環境測定 II K0102 のアンチモン項目において酸化マンガ（IV）共沈法が記載されている⁶⁾。この方法を使用すれば妨害物質からのアンチモンの分離ができる。また、マンガンは GF-AAS 原子吸光法において化学修飾剤としても利用できる⁸⁾。

本研究では、微量アンチモンの MnO_2 を用いた分離濃縮による簡便的な回収および GF-AAS を用いた測定法を確立し、ポリエステル製造過程に排出された廃液中のアンチモンの分離濃縮および測定への応用を目的としている。

水溶液中でアンチモンは通常 3 価または 5 価のイオンで存在し、三酸化アンチモン (Sb_2O_3)、五酸化アンチモン (Sb_2O_5)、三塩化アンチモン (SbCl_3) などの形で結合する。このうち三酸化アンチモンはプラスチックや繊維の難燃剤として加えられるほか、ポリエステルの触媒、ガラスの清澄剤、ほうろうに使用されている¹⁰⁾。原子吸光法による測定の際、目的元素が異なった化学形態で存在している場合、これらはそれぞれ異なった温度で原子化する。さらに化学形態が異なると原子化効果にも差が生じる為、同一量の元素でも異なった大きさの信号を与え、灰化温度で目的元素が散逸する可能性も考えられる。マトリックス

修飾剤を添加することにより、目的元素は同一の化学形態になり、目的元素を熱的に安定な物質に変化させ、灰化温度をより高く設定できる¹³⁾。これにより、マトリックス成分を原子化の前に熱分解除去することができ、分析精度の向上へとつながると考えられる。

2. 装置と試薬

2.1 装置

原子吸光測定には、Perkin Elmer 社製黒鉛炉原子吸光装置 4100ZL に同社製のオートサンプラー AS-70 を取り付けて使用した。黒鉛炉には同社製のパイロコーティング処理されたプラットホーム型黒鉛炉を使用した。光源には同社製の中空陰極ランプを使用した。アルゴンガスを雰囲気ガスとし、ゼーマン効果によるバックグラウンド補正を行った。本研究におけるアンチモンの測定条件を Table 2 に示す。

2.2 試薬

ナカライテクス社製の 1000ppm Sb の標準溶液を適宜希釈して用いた。その他の試薬は、市販の特級試薬をそのまま用いた。

2.3 実試料

実試料は県内の繊維会社より提供されたものを用いた。実際に河川へ排出されている廃液は懸濁している場合が多いので、Toyo Roshi 5 C フィルターを用いてろ過したものを使用した。

3. 実験

3.1 AAS 測定

100ppb アンチモンを 20 μL と適量のマトリックス修飾剤（硝酸マンガ）をオートサンプラーで黒鉛炉に直接注入し、アルゴンガス雰囲気下で乾燥、灰化、原子化を行っ

Table 2 Measurement conditions of antimony by GF-AAS

wavelength	217.2 nm
slit width	0.70 nm
lamp current	30 mA
peak detection	peak area method
background correction	Zeeman effect
samplig volume	100 ppb 20 μ l
matrix modifier	Mn 10 μ g

た。原子化時は内部ガスを停止し、原子化後はメモリー効果を防ぐため、2400℃で2秒間クリーンアップを行った。試料中のSb測定における最適な原子化温度プログラムをTable 3に示す。

3.2 二酸化マンガンの均一沈殿によるアンチモン濃縮操作

20 ~ 100 μ g/L の濃度のアンチモン試料 1000mL に濃硫酸 10mL を加えた。これは、二酸化マンガンの均一沈殿の生成速度を調節するためである。次にこの溶液に 0.25mol/L 過マンガン酸カリウム 10mL、0.5mol/L 硫酸マンガンを順次加え 30 分間攪拌した。攪拌の間に二酸化マンガンの沈殿（約 0.65g）が生成し、これを吸引ろ過により分離した。洗浄水には純水を用いた。生成した二酸化マンガンの沈殿に 50% 硝酸 20mL と過酸化水素 2 mL を添加し、二酸化マンガンの沈殿を溶かし測定溶液を調製した。これを GF-AAS を用いて測定し、試料溶液中のアンチモンの回収率を求めた。

3.3 二酸化マンガンの均一沈殿による2回の分離濃縮

§ 3.2 の操作で得られたろ液に、再度 0.25mol/L 過マンガン酸カリウム 10mL、0.5mol/L 硫酸マンガンを 9 mL

Table 3 Optimum temperature program for the determination of Sb with GF-AAS

stage	temperture	hold time
dry 1	110 °C	20 sec
dry 2	130 °C	20 sec
pyrolysis	750 °C	20 sec
atomization	1500 °C	5 sec
clean up	2400 °C	2 sec

を加え 30 分間攪拌した。攪拌の間に同様に二酸化マンガンの沈殿ができ、これを吸引ろ過により分離した。1 回目の操作と同様に、この沈殿に 50% 硝酸 20mL と過酸化水素 2 mL を添加し、この二酸化マンガンの沈殿を溶かしアンチモン測定溶液を調製した。これを GF-AAS を用いて同様に測定した。

3.4 MnO₂によるアンチモンの分離濃縮に対する MnO₂の量の検討

§ 3.2 の操作における過マンガン酸カリウム、硫酸マンガンを、硫酸の添加量を Table 4 で示すように変えて測定溶液を調製した。これを GF-AAS を用いて測定し、回収率を求めた。

3.5 実試料に対する分離濃縮

実試料を吸引ろ過し、不純物を取り除いた。そして、§ 3.2 ~ § 3.3 で述べた操作を用いて実試料に含まれる微量のアンチモンの分離濃縮を行い、測定溶液を調製した。これを GF-AAS を用いて測定し、実試料中のアンチモン濃度を求めた。

Table 4 Effect of the concentration of precipitants on the recoveries of antimony on co-precipitation with manganese dioxide

Sb sample		concentration of precipitannts for co-precipitation			MnO ₂	recovery of Sb
No	concentration	KMnO ₄	MnSO ₄	H ₂ SO ₄	precipitated	
1	20.0 ppb	2.50 mmol/L	4.5 mmol/L	0.18 mol/L	0.65 (g)	78.0 (%)
2	100.0 ppb	5.00 mmol/L	8.5 mmol/L	0.36 mol/L	1.35 (g)	75.9 (%)
3	100.0 ppb	3.75 mmol/L	6.5 mmol/L	0.18 mol/L	0.96 (g)	86.6 (%)
4	100.0 ppb	2.50 mmol/L	4.5 mmol/L	0.18 mol/L	0.65 (g)	89.9 (%)
5*	11.1 ppb	2.50 mmol/L	4.5 mmol/L	0.18 mol/L	0.65 (g)	100.0 (%)

Sb sample volume : 1000 mL , mixing time : 30 min,

* Sample solution of experiment No 5 is the filtrate of experiment No.4 .

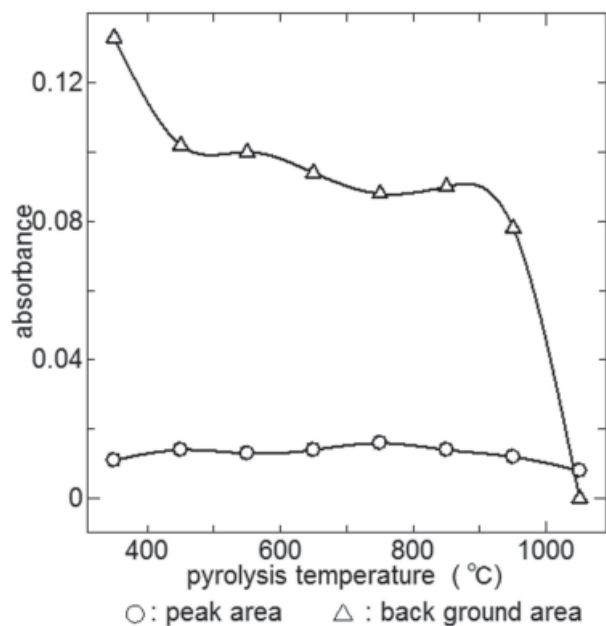


Fig. 1 Influence of the pyrolysis temperature of Sb sample with Mn modifier

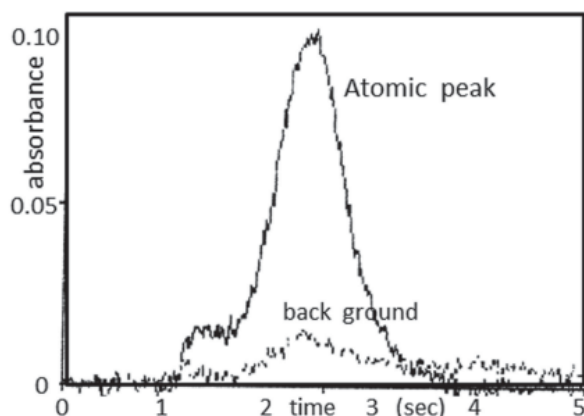


Fig. 2 Shapes of atomic peak and back-ground for Sb in the MnO₂ using GF-AAS

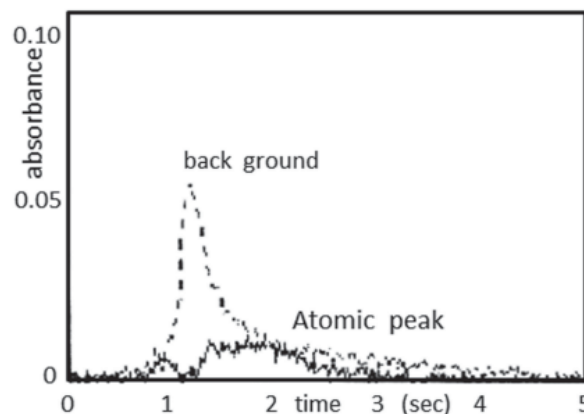


Fig. 3 Shapes of atomic peak and back-ground for Sb in the frltrate using GF-AAS

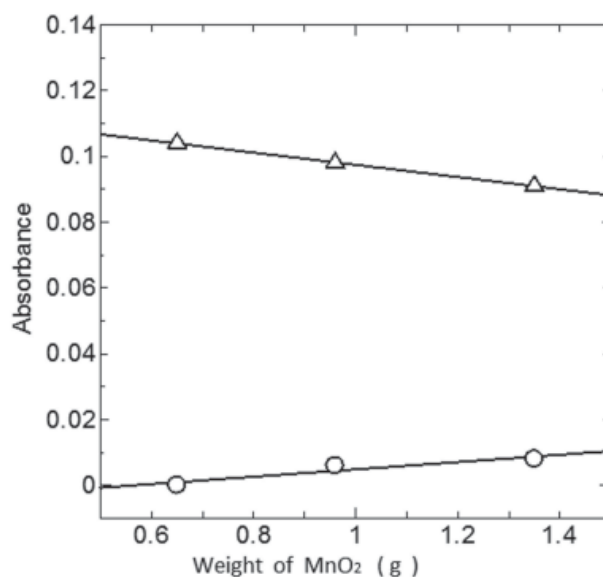
4. 結果 と 考 察

4.1 灰化温度の検討

100ppb アンチモン標準液 20 μ L を用いて GF-AAS 測定におけるアンチモン測定の最適な灰化温度の検討を行った。原子吸光の測定結果を Fig. 1 に示す。グラフより灰化温度の違いによりピークエリア及びバックグラウンドエリアの面積が変化しているのがわかった。また、バックグラウンドは 1050 $^{\circ}$ C で面積が減り、ピークエリアも 750 $^{\circ}$ C で面積が最大であることがわかる。すなわち、1050 $^{\circ}$ C 以上で灰化するとアンチモンが原子化温度の前に気化すると考えられる。950 $^{\circ}$ C 以下ではアンチモンは気化せず、マンガンを化学修飾剤として共存するため安定化すると考えられる。よって、以後の測定では灰化温度は 750 $^{\circ}$ C で行った。また、化学修飾剤として加えたマンガンは、10 ~ 20 μ g で良いことも分かった。アンチモン濃度の 40 ~ 500 μ g/L の範囲で得られた検量線の相関係数は 0.9995 であった。

4.2 MnO₂による分離濃縮操作の検討

アンチモンは二酸化マンガンを吸着しやすいという性質⁶⁾を利用し、効率のよいアンチモンの分離濃縮方法を検討した。しかし、アンチモンを含んだ溶液に粉末状の二酸化マンガンを直接加えて、攪拌しても水に馴染まず吸着



Δ : peak area of Sb $\circ$: background area
Fig. 4 Influence of the weight of MnO₂ on the measurement of Sb

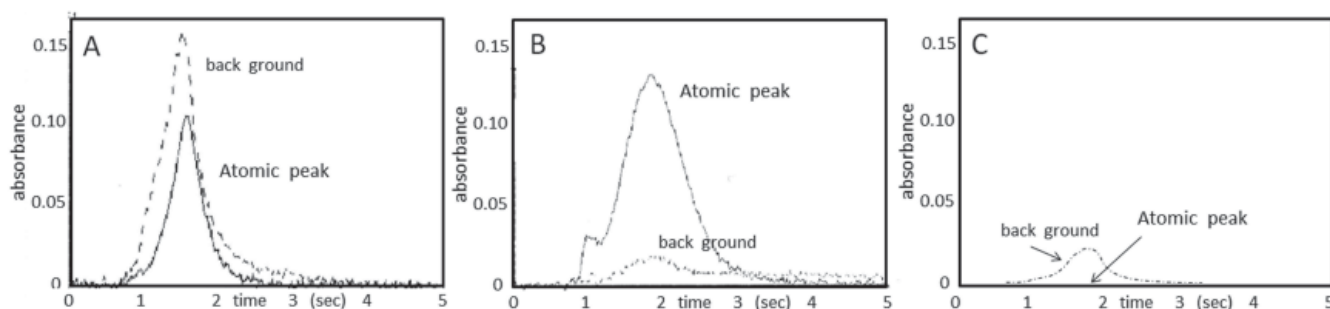


Fig. 5 Shapes of atomic peak and background for Sb using GF-AAS

A: Untreated sample solution, B: the solution obtained from MnO_2 , C: Filtrate by MnO_2 uniform precipitation method,

性は低いと考え、本研究では溶液中で過マンガン酸カリウムと硫酸マンガンを完全均一状態で反応させ、二酸化マンガンを均一に生成し、これにアンチモンを吸着させることを試みた。二酸化マンガんに吸着されたアンチモンを酸で溶解した溶液を測定試料とした GF-AAS のピーク形状を Fig. 2 に示す。同様に、その際に得られたろ液を測定試料とした GF-AAS のピーク形状を Fig. 3 に示す。また、二酸化マンガンの沈殿重量とアンチモンの回収率を Table 4 に示す。Table 4 の No. 5 の実験の試料は実験 No. 4 のろ液を使用した。この結果より MnO_2 を用いた分離濃縮操作を 2 度繰り返し行うことによって 100ppb の濃度のアンチモンを 100% 回収できることがわかった。

4.3 MnO_2 による分離濃縮操作の MnO_2 の量の検討

本実験では MnO_2 の量を減らした場合、アンチモンの回収率に及ぼす影響について検討した。この方法では、 KMnO_4 と MnSO_4 は完全均一状態で反応しなければならない。これは、完全均一状態でなければ、反応の起こる場所によって、アンチモンの吸着される量に差が出ると思われる。また、 MnO_2 の沈殿が多すぎると沈殿のろ過分離の際、多くの時間を要するなど問題が生ずる。そこで、本実験では KMnO_4 、 MnSO_4 の添加量の最適条件を検討した。各条件における原子吸光の測定結果を Fig. 4 に示す。 MnO_2 の沈殿が 0.65g 得られる条件では、Fig. 4 に示されるように、アンチモンの回収が良く、かつバックグラウンドが低かった。これは、過マンガン酸と硫酸マンガンの添加量が少なかったためブランクが低くなったものと考えられる。一方、二酸化マンガンの沈殿に含まれた Sb は、化学修飾剤としてのマンガンは多量にあるものの、他の有機物などが含まれていない分、精度良く測定できることがわかった。

4.4 実試料の測定

実試料を用いて MnO_2 によるアンチモンの分離濃縮操作を行い、実試料中のアンチモン濃度を測定した結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 A は繊維会社より提供された排水試料をろ過後希釈して測定したスペクトルデータである。Fig. 5 B は今回の方法で得られた MnO_2 沈殿を酸で溶解して得られたスペクトルデータであり、Fig. 5 C はそのとき得られたろ液を測定したスペクトルデータである。提供された排水には、有機物が多量に混入していると予想され、バックグラウンドが大きく、誤差が大きくなったものと考えられる。測定結果より試料の廃液中には、132ppb のアンチモンが検出された。この MnO_2 均一沈殿法は、測定において、有機物等の妨害は無いと考えられる。

5. 結 言

二酸化マンガンをを用いた分離濃縮操作は、高濃度の有機物を含む実廃水中のアンチモンの測定に対して非常に有効であり、アンチモンのみを分離濃縮させることに成功した。また、本方法ならば様々なマトリックス干渉を受けることなくアンチモンの簡便的な定量分析が可能であることが明らかになった。

謝 辞

今回この研究を行うにあたり、試料の提供およびご指導をいただきました㈱ミツヤ技術グループ高橋郁夫様に深く感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 日本精鉱株式会社 <http://www.nihonseiko.co.jp/index.html>
- 2) 医薬品情報 21 <http://www.drugsinfo.jp/>
- 3) 環境省 <http://www.env.go.jp/council/>
- 4) 福井市 <http://www.city.fukui.lg.jp/index.html>
- 5) 'Determination of Cobalt and Nickel by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Scandium Hydroxide' T.MINAMI et al, Anal Sci.,19 313 (2003)
- 6) 「JIS K 0102」(2001) , p528
- 7) 『機器分析の辞典』(社) 日本分析化学会編 (2005), pp 23 ~ 24, 18 ~ 19
- 8) 'Determination of Vanadium, chromium, and Molybdenum by Atomic Absorption Spectrometry Using a Graphite Furnace Cobalt with Born' K.MATSUSAKI et al, Anal Sci., 15 145, (1999)
- 9) 『化学大辞典 1』 共立出版 p 491 (2003)
- 10) 『化学大辞典』東京化学同人 p 135 (1989)
- 11) 『化学辞典』東京化学同人 p 88, 522 (1994)
- 12) 『原子吸光分光の原理 装置および分析法』パーキンエルマー ジャパン pp20 ~ 30 (1996)
- 13) 「分析技術 AAS」パーキンエルマー ジャパン p24 (1994)

木質バイオマス廃棄物“ウッドピッチ”の化学的研究

小泉 貞之* 武井 幸久** 三田村文寛*** 坂田 正宏****
後反 克典* 前川祐里奈***** 清水 美佳*****

Chemical study for the wood biomass waste "Woody Pitch"

Sadayuki KOIZUMI , Yukihiisa TAKEI , Fumihiko MITAMURA, Masahiro SAKATA,
Katsunori GOTAN, Yurina MAEGAWA and Mika SHIMIZU

At the resources circulation type biomass power station, wood tar called the "Woody Pitch" is exhausted as a residual material. When this Woody Pitch is used for a road repair agent as an asphalt substitute, inspection whether or not this Woody Pitch maintained the safety for human as materials was necessary. Hence, for Woody Pitch, four composition (asphaltene, resin, aromatic series and saturated fat) analyses, the degradation level by light irradiation, the analysis of the low boiling point material by the GC/MS and the toxicity test by the variability were performed. The Woody Pitch includes a lot of asphaltene in comparison with straight asphalt and includes saturated fat and aromatic series in small quantities. When the straight asphalt deteriorates, saturated fat and aromatic series decrease and asphaltene increase. Therefore the Woody Pitch resembles an ingredient when normal straight asphalt deteriorated, it is thought that the ability as the repair agent is low. It is thought that the Woody Pitch has a smaller influence of the light irradiation than straight asphalt. Although acetic acid and the phenols in Woody Pitch were observed, which was one of the causes of the bad smell, it was concluded that that the Woody Pitch had almost none of the toxicity.

Key Words : Woody pitch, biomass generation, component analysis, deterioration, recycling society, toxicity test

1. 緒 言

原油価格の状況について、1990年代には原油価格は1バレル(=159L)20ドル前後で安定していた。しかし、2000年に入ると原油価格が上昇し2010年を過ぎると1バレル110ドル台に高止まりするようになった。このような原油価格高騰の背景には世界的な石油需要の増大や供給能力の停滞等があげられる。世界の石油需要量は、製造業を始めとする産業用や電力用の燃料、物流や人の移動の際の輸送用燃料としての石油需要が増加している。この

ような石油需要の増大に見合った供給を確保するためには、現在石油生産を行っている油田の生産減少分を考慮した上での全体の生産量の増加を行っていかなければならない。しかし、近年では新規の大規模油田は発見されておらず、生産量の増加を図るには小規模の油田を数多く開発しなければならないため、より高いコストでの生産となってしまう。これらの要因から、石油の需給バランスが原油の価格高騰の背景としてあげられることがわかる¹⁾。

また、地球温暖化防止京都会議において日本は2008～12年の年平均で90年に比べ二酸化炭素を6%減らすと

*物質工学科 **環境都市工学科 ***福井県雪対策研究所 ****福井県 *****ユニチカ㈱ *****ダイキン工業㈱

いう京都議定書の目標と、2020年までに90年比で25%削減という中期目標がある。そのため、CO₂排出量の原因である石炭・石油などの化石燃料の利用量を減らす働きが強まっている²⁾。また、現在、道路の舗装には、石油から作られたストレートアスファルトが多く用いられており、さらにストレートアスファルトは維持管理が必要であるため数年ごとに再舗装しなければならない。そのため、多くの石油と維持管理費が必要である³⁾。

一方、現在の日本の森林はスギ・ヒノキ等の人工林であるが、伐採して木材として利用可能である50年生以上の高齢の人工林が増加している⁴⁾。このように、日本の人工林は資源として充実しており、これまでの造林・保育による資源の造成期から利用期へと移行する段階にある。一方で、我が国の木材需要量は、戦後の復興期と高度成長期の経済発展によって増大を続け、昭和48(1973)年には過去最高の1億1758万m³を記録した。しかし、バブル景気の崩壊やその後の景気後退により、平成20(2008)年には6321万m³まで減少した⁴⁾。また国内において、木材は、金属やコンクリートに比べて断熱性や保温性に優れているため住宅等に利用されているが、年々その利用価値が低下している。このように、伐採量の減少と森林資源の成熟が進む中で造林作業の事業量が減少し、林業生産活動が停滞してきたことにより、林業の就業者数も減少している⁴⁾。

このような背景の中、武井幸久らは現在のアスファルト材料である石油資源のストレートアスファルトに代わる材料として、木質バイオマス発電の副産物であるウッドピッチに着目し、舗装材としての研究・開発に取り組んだ⁵⁾。そして、このウッドピッチを再舗装の際に既存のアスファルトに加えることによる道路資材への活用方法が開発され、実用化する目処が立った⁶⁾。しかし、ウッドピッチを実用化するためには人体および環境への影響を分析し、評価する必要がある。そこで、本研究ではウッドピッチのこれらの化学的な面での評価試験を行った。

2. 実 験

2.1 実験装置

ウッドピッチ及びアスファルトの成分分析を行う際に、(株)ビードレックス社製のガラスカラム (Fig. 1) にナカラ

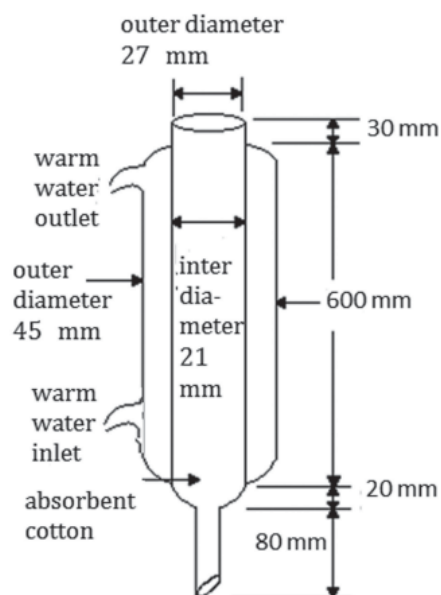


Fig. 1 Glass column with the jacket

イテスク社製のカラムクロマトグラフ用活性アルミナ 200 を装填して各成分を分離した。

分離した溶媒を除去する目的で、(株)イワキ社製のロータリーエバポレータを用いた。変異原性試験に分子デバイスジャパン(株)製のマイクロプレートリーダー エックスバイオ Vmax を、物質の厚み変化を調査するために、(株)ミットヨ社製のマイクロメーターを用いた。抽出物の分析には、(株)島津製作所製の GC-17A Ver.3 に質量分析検出器が接続された GCMS-Q5050A を使用した。光照射による試料の劣化度の測定に、(株)パーキンエルマージャパン社製のフーリエ変換赤外分光光度計を使用した。他に恒温槽 (大洋科学工業(株)製)、減圧ポンプ (株)八重崎空圧社製)、マントルヒーター (大科電器(株)製)、クールビーム CRS110V120W (TOSHIBA 社製)、殺菌ランプ GL10 (TOSHIBA 社製) を用いた。

2.2 試料と試薬

ウッドピッチ：やまがたグリーンパワー(株)より購入したものをを使用した。Table 1 に詳細を示す。これは、木酢液製造や木質バイオマスのガス化・発電の過程で残渣物として排出される瀝青物質であり、ウッドピッチには重質タールと加熱形質タールが存在する。木材を組成するすべての有機物からウッドピッチを得ることができ、フェノール類をはじめ多糖類の化合物を含んでいる。脂肪族化合物は主に炭化水素に由来し、フェノール類は主にリグニンに由

Table 1 Physical properties for Woody pitch

Item	Woody pitch a)
Density(15°C) [g/cm ³]	1.145
Flashing point [°C]	Non-flammable material
Motion viscosity (60°C) [mm ² /s]	34.9

a) provided from Yamagata green power,

来している。今回、燃料として使用された木材の樹種は、スギ、マツ、ナラ、ニセアカシアで混合された木材チップである。

ストレートアスファルト：前田道路㈱社より提供されたものを使用した。アスファルトとは、原油中の潤滑油成分を取った残油で、黒色粘ちょう性の軟固体状物質である。加熱すればやわらかくなり、さらに加熱すれば液状になる。元来、天然に産出するものをアスファルトと呼んだが、現在は原油を精製して得られる石油アスファルトを指す。原油の蒸留には大きく分けて原油を直接加熱蒸留する常圧蒸留と、重質留分を減圧して蒸留する減圧蒸留がある。原油を常圧蒸留することにより、沸点の比較的低いLPG、ガソリン、灯油、軽油などを分留し、残った重質留分を減圧蒸留して重油、潤滑油、アスファルトなどに分留する。さらに、アスファルトは特性によってストレートアスファルトおよびブローンアスファルトに分けられる。ストレートアスファルトは原油のアスファルト分をなるべく熱による変化を起こさないように2次減圧蒸留によりとりだしたものである^{7, 8)}。

変異原性試験には、㈱蛋白精製工業社製のumu-テストキットウムラックATを使用した。その他の試薬は、特級試薬をそのまま用いた。

3. 実験操作

3.1 水分含有量試験

試料を恒量化する際に水分等が揮発している可能性があることが考えられる。そのためウッドピッチとストレートアスファルトの水分含有量試験を行った。まず、清浄なガラス製のシャーレを十分に乾燥し、放冷後精秤した。そこにウッドピッチとストレートアスファルトをそれぞれ2 g, 4 g, 6 g, 8 g, 採取し再度精秤した。次に、110°Cに設定した乾燥機に試料を加えたシャーレを一晩置き、翌日に

デシケーター中で放冷後秤量し、減量分より水分含有量を算出した。

3.2 組成分析試験

ウッドピッチ、ストレートアスファルトの主成分であるアスファルテン、飽和脂肪分、芳香族分、レジン分の組成を明確にするために、以下の手順にならって組成分析試験 (Fig. 2) を行った⁹⁾。

3.2.1 操作手順

300mLのフラスコに試料を約4 g 採取し、精秤した。これに100mLのn-ヘプタンを加え、還流冷却器を接続したのち、マントルヒーターで加熱し、1時間還流煮沸した。放冷後、冷却器からフラスコを取り外し、栓をして1.5～2.5時間暗所に放置した。

3.2.2 アスファルテンの分離

ロート上にソックスレー用の円筒状ろ紙を置き、ろ液の受器として300mLのフラスコを設置して、操作§ 3.2.1で得られたフラスコ中のn-ヘプタン溶液をろ紙上に注いでろ過をした。このろ過分離によりアスファルテンは残留物として分離できる。また、ろ液は、マルテンと呼ばれる可溶分の他の3成分（飽和分・芳香族分・レジン）が含まれており、§ 3.2.7で使用する。受器フラスコを換え、操作§ 3.2.1のフラスコ中に残った残留物を新しい100mLのn-ヘプタンを用いて連続的に洗いながら、すべて円筒ろ紙上に移す。

3.2.3 アスファルテンの洗浄

§ 3.2.2の内容物の入った円筒ろ紙をロートからはずし、ソックスレー抽出器にセットする。§ 3.2.2の洗浄n-ヘプタンろ液の入ったフラスコの上に抽出器と冷却管を連結したのち、マントルヒーターで加熱し、1時間以上または

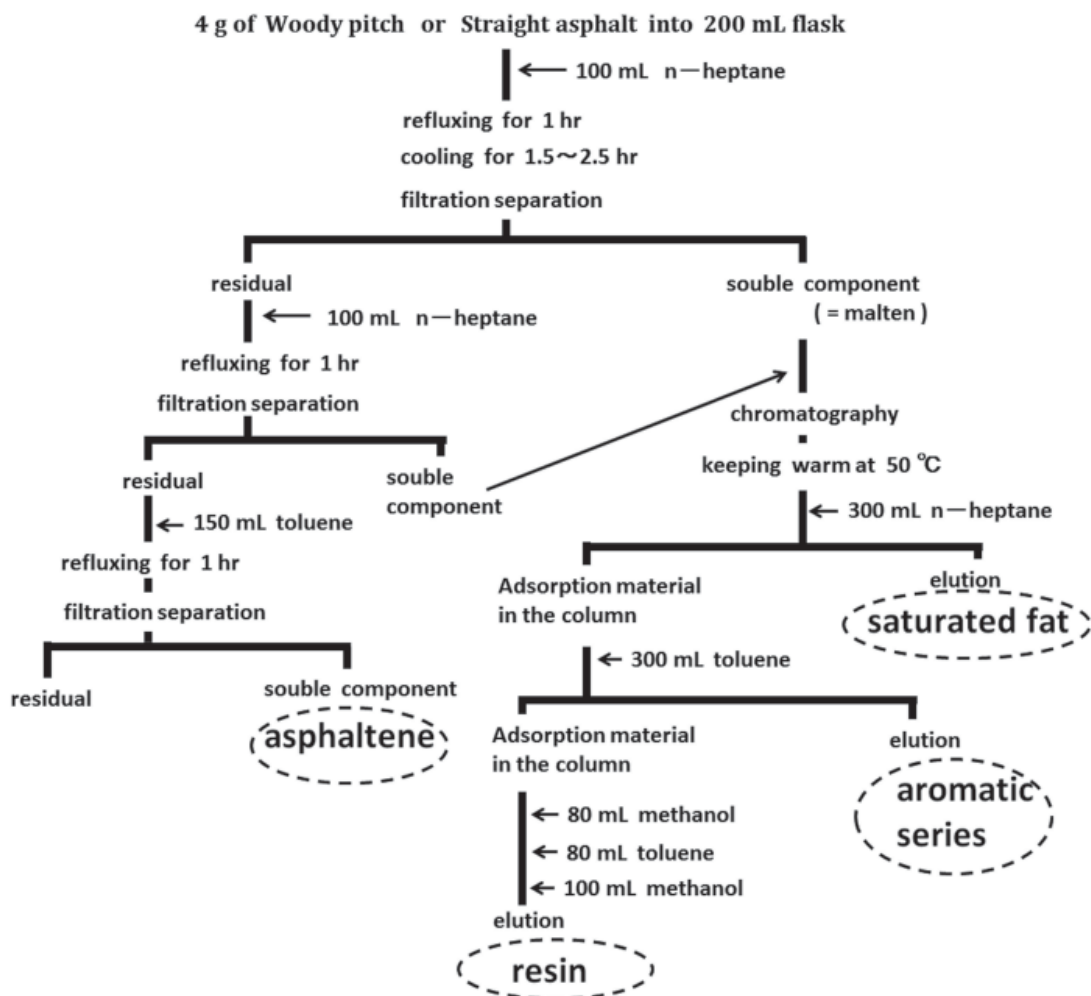


Fig. 2 System diagram of four composition analyses in Woody pitch or asphalt

抽出器の底から滴下する n-ヘプタンが透明になるまで還流を続けた。この操作によって残渣物を n-ヘプタンで洗浄を行ったことになる。放冷後、n-ヘプタン溶液の入ったフラスコを抽出器から外し、§ 3.2.2 の n-ヘプタン溶液に加えた。

3.2.4 アスファルテンの抽出

§ 3.2.2 で用いたソックスレー装置に別の 300mL フラスコを接続し、これに 150mL のトルエンを加え、マントルヒーターでフラスコを加熱乾留した。1 時間以上または抽出器の底から滴下するトルエンが透明になるまで還流を続けた。この操作によって、トルエン溶液中にアスファルテン成分が抽出されてくる。放冷後、アスファルテン溶液の入ったトルエン溶液のフラスコを抽出器から外した。

アスファルテンを含むトルエン溶液の入ったフラスコをロータリーエバポレータに連結し、溶媒を除去した。除

去した後、フラスコを 100 ~ 110℃ に設定した乾燥器に一晩入れ恒量化し、デシケーター中で放冷後秤量した。

3.2.5 アルミナゲルとシリカゲルの活性化

カラムクロマトグラフィーを行う前日に、アルミナゲル 80g とシリカゲルを 180℃ 乾燥器中で 3 時間活性化させた。これを翌日まで乾燥シリカゲルの入ったデシケーター中で放冷し、保存した。

3.2.6 クロマトグラフィーの準備

十分に乾燥したカラムの底に脱脂綿を詰め、前日に用意した活性化アルミナ 80g をカラムに移した。カラム外側からバイブレーターを約 60 秒間かけてアルミナゲルを均一に詰めた。次に n-ヘプタン約 70mL をメスシリンダに取り、ガラス棒を用いてカラム上部から内壁に沿わせて n-ヘプタンをカラムに流し込み、ゲルを浸潤させた。そして

カラム出口に飽和分採取用の受器フラスコをセットし、恒温水槽の温水をポンプでカラムジャケット部に循環させて、カラムの温度を $50 \pm 2^\circ\text{C}$ に保った。

3.2.7 マルテンのクロマトカラムへの吸着

§ 3.2.6 で準備したカラム中のアルミナゲルが n-ヘプタンで膨潤されていることを確認してから、操作 § 3.2.2 および § 3.2.3 で得られた n-ヘプタン溶液をカラム中に注いだ。フラスコを n-ヘプタン 25mL で洗浄し、カラム上部からカラムに注いだ。この洗浄操作をさらにもう 1 回繰り返し、フラスコ中の可溶成分であるマルテン（飽和脂肪分・芳香族分・レジン）を完全にカラム内に移した。

3.2.8 飽和脂肪分の分離

カラム上部から n-ヘプタン 250mL を連続的にカラム内に流し入れた。全量の n-ヘプタンをカラム内に流し入れ、流出してきた n-ヘプタンを受器フラスコに採取し、この流出分を飽和脂肪分溶液とした。一方、アルミナゲルには、芳香族成分とレジン成分は保持されたままである。

3.2.9 芳香族成分の分離

次に § 3.2.7 で使用したフラスコにトルエンを 30mL 入れ、n-ヘプタン不溶解分を完全に溶解し、先のアルミナカラム内に流し入れた。引き続きカラム上部からトルエン 270mL を連続的にカラム内に流し入れた。合計 300mL のトルエンをカラム内に流し入れた後、流出してきた成分を芳香族分溶液とした。

3.2.10 レジン成分の分離

§ 2.3.9 のカラム上部からメタノール 80mL をカラム内に流し入れ、次にトルエン 80mL、最後にメタノール 100mL をカラム内に流し入れた。カラムから溶剤が完全に流出しなくなるまで採取し、この流出分をレジン分溶液とした。

3.2.11 各成分の恒量化

採取した流出溶媒を順次ロータリーエバポレータに接続し、溶媒を除去した。各溶媒を除去した後、残渣物が含まれたフラスコを $100 \sim 110^\circ\text{C}$ に設定された乾燥器に一晩入れ、恒量化し、デシケーター中で放冷した後、各フラス

コを秤量した。

3.3 光照射による劣化度の測定

ウッドピッチを道路舗装剤として用いた場合、太陽光や紫外線による劣化が生じると考えられる。ウッドピッチ、ストレートアスファルトをそれぞれ 10g、5 g 採取し、それぞれ、溶媒であるアセトン、ベンゼンを 90g、95g 加え、スターラーを用いて 350rpm で 30 分間攪拌し、完全溶解した試料を作製した。これらの試料をスライドガラスに 6 滴および 20 滴ずつ塗布し、太陽光、紫外線を 1 週間～3 ヶ月の期間それぞれ照射した。次に、一定期間毎にスライドガラスを回収し、塗布した試料を剥がし IR で測定した。Fig. 3 に示すように、IR スペクトルの 1600cm^{-1} は C=O 伸縮振動に基づく吸光度、 1700cm^{-1} は C=C 伸縮振動に基づく吸光度と考え、劣化度 (CI) は、式(1)に示す値で表すこととした¹⁰⁾。ここで、 I_{01} および I_{02} は光照射前のそれぞれの吸光度値を、また、 I_1 および I_2 は光照射後のそれぞれの吸光度値を示す。

$$CI = \frac{I_1 - I_{01}}{I_2 - I_{02}} \quad \dots \dots (1)$$

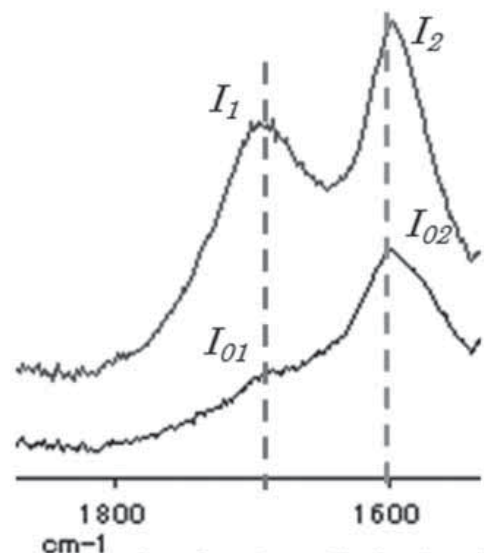


Fig. 3 View for degradation level at IR spectra

3.4 ウッドピッチ中の低沸点成分の分析

すでに道路に敷設されていた旧アスファルトと再生アスファルトとを混合した際に強い燻製臭が感じられ、実

際にウッドピッチをアスファルトの再生添加剤として用いたとき、敷設する際の障害になるとも考えられた。したがってウッドピッチをあらかじめ加熱し臭気成分の分離処理を行うことによりこの問題を解決することも可能であると思われるが、この処理操作によりウッドピッチの再生添加剤としての効能が低下することも予測される。そこで、臭気として分離した成分の分析を行うことで、再生添加剤として用いることにより生じる問題点の解決の糸口とした。

3.4.1 操作手順

300mL のフラスコにウッドピッチを 100g 採取し、精秤した。エバポレーター装置を用いて、80℃で減圧沸騰させ 2 時間蒸留を行った。得られた液体成分を、マイクロシリンジを用いて 1 μ L を GC/MS 装置に注入し、分析を行った。

3.5 変異原性試験：umu- テスト

3.5.1 検体の作製

ウッドピッチをアスファルトの再生添加剤として実用化するためには、人体に対する毒性の程度を確認する必要がある。umu- テストに使用する検体は、希薄な液体である必要があり、ウッドピッチ、ストレートアスファルトを溶解させるには、アセトン、ベンゼンを使用しなければならない。しかし、これらの溶媒を使用すると溶媒に対しての発がん性の有無が出てしまう上に、水が存在しないと umu- テストに使用する菌自体が死滅することが予想される。そのため、試験には純水を用いる必要があるが、これらの溶質は純水に溶解しないため、水と接触させることにより一部を抽出させる方法を採用した。したがって、記述

する際には作製した溶液をその濃度に対する対応液として比較することにした。

まず、ウッドピッチを 10.21g 採取し、純水 200mL を加え、スターラーを用いて 350rpm で 50 分間攪拌した。この溶液をセルロースフィルター (DISMIC-25 0.45 μ m, アドバンテック社製) を用いてろ過し、50000ppm 対応液とした。次いで、50000ppm 対応液を用いて 3000ppm 対応液、5000ppm 対応液、10000ppm 対応液、15000ppm 対応液、30000ppm 対応液の検体を作製した。

3.5.2 操作手順

umu- テスト菌液に培養液 1 mL を加え、軽く手で混和しインキュベーターを用いて 37℃で 1 時間静置した。次に、培養液内の残りの全液を umu- テスト菌に加え (菌液 A)、軽く混和し、さらに 37℃で 2 時間静置した。その間に検体の作成を行った。次に代謝活性酵素 S9 (乾燥品) に、室温で自然解凍したコンファクター I 液を全量加え、静かに手で回しながら混和した。調製した菌液より S9 Mix 添加で測定する well 分の液量を空瓶となっている培養液バイアルに移した。これに、移しかえた菌液 A の 10% 量の S9 Mix を加えた (菌液 B)。菌液 A をそのままマイクロプレートに 100 μ L ずつ分注し、S9 Mix を加えた菌液 B を 100 μ L ずつ分注した。

マイクロプレートを軽く振とう (1 分以内) 混和後、37℃で 2 時間静置した。その後、発色基質液を全 well に 100 μ L ずつ分注し、再び 37℃で 1 時間静置した。最後に反応停止液を全 well に 100 μ L を分注した。室温で数秒間振とう混和し、発色が安定した後、波長 650nm 付近で吸光度を測定した。

Table 2 Comparison of the dry weight loss rate

Woody pitch		Straight asphalt	
sample weight	weight loss rate	sample weight	weight loss rate
2.08 (g)	34.08 (%)	2.06 (g)	-0.38 (%)
4.03 (g)	33.33 (%)	4.11 (g)	-0.34 (%)
6.13 (g)	33.05 (%)	6.19 (g)	-0.01 (%)
8.07 (g)	33.24 (%)	7.99 (g)	-0.31 (%)
Average	33.43 (%)	Average	-0.26 (%)

4. 結果と考察

4.1 水分含有量試験

Table 2 に精秤した試料の質量、水分含有量試験の結果を示す。ストレートアスファルトはほとんど質量が変化せず、乾燥後、秤量する前に水分等を吸収し 0.2% 程度増量することが観測された。一方、ウッドピッチは乾燥したことにより 33% の質量が減少していることがわかった。これらのことから、ストレートアスファルトはほとんど水分を含んでおらず、ウッドピッチは全体のおよそ 33% が低沸点成分であることがわかった。揮発した成分において、水分以外にも酢酸といった成分も質量の変化分に含まれると考えられるが、今回は質量の減少率の測定が目的のため、低沸点成分全体を水分とした。

4.2 組成分析試験

原油は各種沸点の異なる炭化水素が無数に集まったものであり、その中の最高沸点分がアスファルトである。そのため、アスファルトは原油中でもっとも大きな分子であり複雑な組成であるが、分子量が大きく硬い成分と、分子量が小さく軟らかい成分に大きく分けることが可能である。これらは *n*-ヘプタンを用いて分けられるが、*n*-ヘプタン可溶分をマルテン、*n*-ヘプタン不溶分をアスファルテンと総称する⁸⁾。

アスファルテンは脆い黒色固形物で高分子量の極性の高い芳香族物質の混合物であり、分子量は 1000 ~ 100000 程度である。アスファルテンの含有量はアスファルテンのレオロジー的性質に影響し、アスファルテンが増加するほど硬くなり、軟化点が上昇し粘度が増加する。一般的にはアスファルト中のアスファルテン含有量は 5 ~ 30% であり、アスファルトの黒い色の原因は、ほとんどこのアスファルテンからきている。

マルテンは固体または半固体で粘着性が極めて高い粘稠体である。多環構造ではあるが分子量は小さい。マルテンは、さらに、飽和脂肪分、芳香族分、レジン分に分けることができる。飽和脂肪分は、無色または淡黄色の透明な液状物質で比重は 1 より小さい。分子量は 300 ~ 2000 である。芳香族分は、赤褐色で粘ちゅうの液体であり、比重は 1 より小さい。分子量は 300 ~ 2000 である。レジン分は暗褐色の固体または半固体で、加熱すると熔融する。比重は 1 より小さく分子量は 500 ~ 50000 程度である。

このように、アスファルトは大きく 4 つの成分からなっており、マルテン中にアスファルテンがコロイド状に分散した構造をとっていると考えられている。しかし、単純なコロイド構造ではなく、アスファルテン分子が寄り集まって核（ミセル）を形成し、その核すなわちミセルの表面にレジン分がペプタイザー（解こう剤）として働くことにより、ミセルの低分子量成分中（芳香族分、飽和脂肪分）に分散、浮遊した状態である¹¹⁾。組成分析試験でのストレートアスファルトおよびウッドピッチの試験結果を Table 3 に示す。また、Table 3 には、他産地のストレートアスファルトの分析結果を参考値として示す¹²⁾。ウッドピッチの組成はストレートアスファルトの組成と比較すると、アスファルテンが多く、飽和脂肪分、芳香族分が少ない。ストレートアスファルトは劣化すると、飽和脂肪分、芳香族分が減少し、アスファルテンが増加する。そのため、ウッドピッチは通常ストレートアスファルトが劣化したときの成分の割合に似ているといえ、舗装剤としての能力は低いと考えられる⁸⁾。

4.3 光照射による劣化度の測定

太陽光と紫外線を照射した場合のそれぞれのストレートアスファルトとウッドピッチの劣化度の経時的変化を Table 4 および Table 5 に示す。

Table 3 Comparison of the components analysis (*n* = 3) and document data

	Woody pitch ^{a)}	Straight asphalt ^{b)}	components analysis for Straight asphalt from documents ^{c)}			
			Arabian night	Kuwait	Khafji	Iranian heavy
asphaltene	40.16 ± 0.01 (%)	18.38 ± 0.05 (%)	14.1 (%)	13.9 (%)	22.6 (%)	13.3 (%)
saturated fat	0.98 ± 0.51 (%)	7.30 ± 0.16 (%)	21.0 (%)	15.7 (%)	13.3 (%)	19.6 (%)
aromatic series	2.36 ± 0.16 (%)	42.06 ± 0.02 (%)	54.7 (%)	55.6 (%)	50.8 (%)	50.5 (%)
resin	17.41 ± 0.11 (%)	24.41 ± 0.10 (%)	13.2 (%)	14.8 (%)	13.3 (%)	16.6 (%)
dry weight loss	33.43 ± 0.01 (%)	-0.26 ± 0.67 (%)				

a) : provided from Yamagata green power, b) : provided from MAEDA road construction Co.,Ltd., c) : Ref 8

Table 4 The influence of exposure time on degradation level (CI) under ultraviolet light

sample solution	sample drops	exposure time			
		1 week	2 week	3 week	4 week
10 % Straight asphalt in benzen	6	1.78	2.00	2.31	2.35
	20	1.42	1.65	2.25	2.30
5 % Straight asphalt in benzen	6	2.04	2.11	3.94	2.14
	20	2.33	2.43	2.83	1.80
10 % Woody pitch in acetone	6	1.00	1.00	2.25	1.24
	20	0.89	0.97	1.30	1.35
5 % Woody pitch in acetone	6	0.86	0.93	1.01	0.80
	20	0.83	0.86	1.00	0.89

Table 5 The influence of exposure time on degradation level (CI) under solar light

sample solution	sample drops	exposure time			
		1 week	2 week	3 week	4 week
10 % Straight asphalt in benzen	6	2.42	2.30	1.92	2.22
	20	2.27	2.15	1.78	2.22
5 % Straight asphalt in benzen	6	2.81	4.38	2.52	2.32
	20	2.69	2.96	2.39	2.29
10 % Woody pitch in acetone	6	0.87	0.87	1.08	1.01
	20	0.84	0.81	0.93	0.95
5 % Woody pitch in acetone	6	1.10	1.19	0.95	0.96
	20	0.70	1.51	0.66	0.80

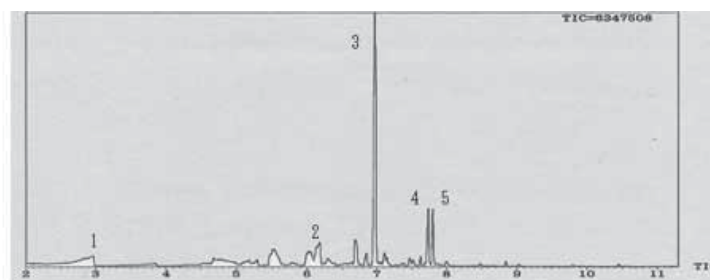


Fig. 4 Total chromatogram of low boiling point compound obtained from Woody pitch

1: Acetic acid 2: Phenol 3: 2-methoxy-phenol
4: 2-methoxy-4-methyl-phenol 5: Naphthalene

実験結果より、スライドガラス上に6滴の試料を塗布した場合と20滴を塗布した場合では明確な違いが得られなかったため滴下数は劣化度に関係していないと考えられる。一方で、実験開始から2週目にかけてストレートアスファルト5wt%の試料の劣化度が大きいことから、濃度は劣化速度に関わりがあると考えられる。

ウッドピッチについても滴下数と劣化度の関連性が見られなかった。しかし、ウッドピッチの濃度が高い試料の方が、低い試料よりも照射時間が長くなるにつれて劣化の程度が大きくなることがわかった。

実験結果より、実験開始段階では濃度が高い試料の方が劣化度は大きく、濃度が低い試料の方が劣化度は小さい結果となったが、照射時間が長くなるにつれて同じ程度の劣化となった。ウッドピッチに太陽光を照射したところほと

んど同じ劣化度を示したため、濃度・滴下数と劣化度の関連性は見られないと考えられる。

ウッドピッチはストレートアスファルトよりも劣化度の変化が小さいことがわかった。そのため、ストレートアスファルトよりも光の影響による劣化の程度が小さいと考えられる。

4.4 ウッドピッチ中の低沸点成分の分析

ウッドピッチの低沸点成分をGC/MSを用いて分析した結果をFig.4に示す。検出された成分のほとんどは芳香族であり、これらはリグニン(樹木細胞壁の主成分の一つ)が熱分解されたものである。また酢酸も検出されているが、これらの有機化合物は特有の薬品臭があることが知られている。一方で、実際に蒸留で得られた低沸点成分にはウッ

Table 6 The minimum color development density and the degree of risk for samples

	minimum color development density	Degree of risk
Woody pitch	30000 ppm	0.33
Straight asphalt	1000 ppm	10.0
Tabacco	100 ppm	100

ドピッチ特有の燻製臭があったことから、成分の一つとして酢酸、芳香族が関係していると考えられる¹³⁾。

4.5 変異原性試験：umu- テスト

Table 6 にウッドピッチおよびストレートアスファルトを試料とした場合の umu- テストにおける最低発色濃度を示す。比較対象として同様に処理したタバコに関するデータも示す。ここで、危険度⁵⁾として、タバコを 100 とし、最低発色濃度の逆数として示した。umu- テストではサルモネラ菌の遺伝子組み換え体を使用している。酵素発色基質 X-Gal を用いて青色の発色の強弱を指標として変異原性を測定する。ここで、S9 とはラットの肝臓をホモジナイズし乾燥した代謝活性酵素である。ある種の化学物質は、それ自体では変異原性がない場合でも、哺乳動物の生体内で代謝されることにより化学物質の構造が変化し、変異原性を示すことがある。今回 umu- テストに用いるサルモネラ菌は細菌であり、哺乳動物のような代謝活性をもっていない。そのため、この微生物に S9 を与えることにより、S9 によって代謝されるであろう試料中の化学物質の変異原性を調べた¹²⁾。今回の結果において、2 つ目のピークを示した濃度を最低発色濃度とした。S9 を加えた試料は S9 を加えなかった試料に比べ、最低発色濃度が高くなった。これによりウッドピッチには哺乳類による代謝によって変異原性物質の増加が認められた。ただし、比較として行ったタバコに比べれば、生物への影響は少ないと考えられ、ウッドピッチの毒性については問題ないと考えられる¹⁴⁾。

5. 結 言

今回行った実験において、ウッドピッチでは加熱・乾燥

することにより蒸発する成分が全体の 33% を占めており、その中でも臭気の原因の 1 つである酢酸、フェノール類が含まれていることが分かった。また、人体への毒性についてさらに精密な実験を行ったところ、問題は認められなかった。しかし、実用化に関しては未だ不明な点も多く、いかにしてウッドピッチの性能を落とさずに臭気を取り除くことができるかの検討が必要である。また、ウッドピッチの物性が、ストレートアスファルトが劣化したときの物性に類似していることをふまえ、ウッドピッチを実用化するための解決策を検討していかなければならない。

参 考 文 献

- 1) 経済産業省 資源エネルギー庁 平成 19 年度エネルギーに関する年次報告 <http://www.enecho.meti.go.jp>
- 2) 地球温暖化対策 25%削減に向けた課題
平成 22 年 衆議院調査局環境調査室
- 3) 木タールを用いた再生舗装材の実用化 武井幸久ら 福井県雪対策・建設技術研究所 年報地域技術第 21 号 (2008)
- 4) 林野庁 平成 22 年版森林・林業白書 参考資料林産物
http://www.rinya.maff.go.jp/j/kikaku/hakusyo/21hakusyo_h/material/m04.html
- 5) 木タールを舗装材に利用することによる CO₂ 排出低減効果 三田村文寛ら 福井県雪対策・建設技術研究所 年報地域技術第 21 号 (2008)
- 6) ウッドピッチを添加した再生アスファルトの舗装材の研究開発 ～産学官共同研究報告書～ 平成 23 年 (財) 福井県建設技術公社
- 7) アスファルト 163 号 32 巻 (社) 日本アスファルト協会 (1990)
- 8) アスファルトルーフィング工業会
<http://www.ark-j.org/tec/q6.html>

- 9) アスファルトのカラムクロマトグラフィー法による組成分析法、石油学会石油類試験関係規格 JPI-5S-22-83
- 10) 機器分析 田中誠之, 飯田芳男 裳華房 pp228, pp296-302, pp305-311, 6章 (2003)
- 11) アスファルト / スチレン系ブロック共重合体混合物の相溶性とマイクロ構造及びその応用
神谷信吾 静岡大学博士論文 (2000)
- 12) 組成分析試験法
<http://www.pharm.or.jp/dictionary/wiki.cgi>
- 13) 草本系バイオマス由来熱分解タール含有化学種の特定
宮地 健, 三井造船 No.199 (2010-2)
- 14) 蛋白精製工業 変異原性試験キット umu- テスト「ウムラック AT」 http://www.pro-purify.co.jp/umulac_at/index.html

UAV を用いた掘削工事における土量の推定

辻野 和彦*

Excavated soil quantity estimation method by using Unmanned Aerial Vehicle

Kazuhiko TSUJINO

This paper describes the method of presuming the amount of the soil in the excavating work of the river by using UAV (Unmanned Aerial Vehicle). The study area is placed in the Kuzuryu-gawa River Nakafuji-Shimbo district, in Fukui city. The point cloud data and 3D models were generated aerial photographs before or after excavating work, and two time series DSM (Digital Surface Models) were calculated. The UAV was an effective tool to calculate the volume of excavated soil.

Key Words : Unmanned Aerial Vehicle, Digital Surface model, 3D Model, Ortho Mosaic Image and Excavated soil quantity.

1. はじめに

平成 28 年 (2016 年) 3 月 30 日, 国土地理院は, 「UAV を用いた公共測量マニュアル (案)¹⁾」及び「公共測量における UAV の使用に関する安全基準 (案)」を作成し公表した。これは, 従来から使用されている距離測量や角測量のためのトータルステーション, 水準測量のためのレベルなどと同様なツールとして UAV が活用できることを意味する。なお, このマニュアルは国土交通省が推進する i-Construction の流れを受けたものであり, 建設現場における生産性の向上や施工の情報化に向けて, 現在, 広く普及している UAV を積極的に土木工事に活用しようとする動きの一つでもある。本研究は, 河川の掘削工事における土量の推定について, UAV を用いてどの程度の成果が得られるかを検討したものであり, 本校のアカデミア会員企業である株式会社清水組から依頼を受けて実施した。

近年, 集中豪雨による洪水等の災害が各地で発生しているが, 多発する自然災害への緊急対応, 河川整備・管理における, より高精度な測量データ取得と活用の必要性が高まっている。とくに, 一級河川では, 広範囲の地形デー



図1 本研究で使用した UAV
(DJI 社製 Phantom 3 Professional)

タを高密度で簡便に取得できる航空レーザー測量による地形把握が行われている。しかし, この方法は多大な費用がかかるため, 比較的短期間で狭い範囲において実施する掘削工事の土量の管理には向かない。そこで, 本研究では UAV による掘削工事における土量の推定を目的として設定した。

*環境都市工学科

表1 Phantom3 Professionalの仕様

名称	備考
ホバーリング精度	垂直 $\pm 0.1\text{m}$ 水平 $\pm 1.5\text{m}$
最高速度	16m/ 秒
質量	1,280g
サイズ	590 × 590mm
最高高度	6,000m
GPS モード	GPS / GLONASS
カメラ	Sony EXMOR1/2.3
有効画素数	12.4M
最大画像	4,000 画素 × 3,000 画素
シャッタースピード	8s ~ 1/8,000sec
MicroSD 容量	最大 64GB, class10

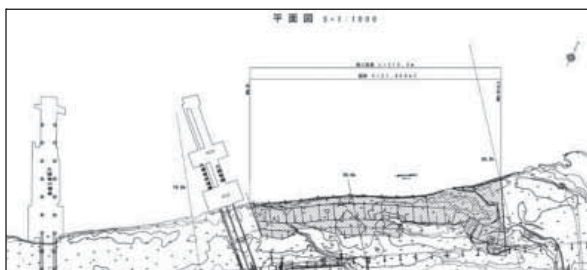


図2 本研究の対象域の平面図

2. UAV を用いた掘削工事の空撮

2.1 本研究で使用した UAV とデジタルカメラの特徴

UAV とは、無人航空機 (Unmanned Aerial Vehicle) のアルファベット頭文字をとったものであり、一般的にはドローン (Drone) と呼ばれ、操縦者が遠隔で操作し飛行させるものを指す。当初は空からの偵察活動や攻撃といった軍事用に開発されたものが主流であったが、現在では様々な場面での活用方法に注目が集まり、産業用としての利用が急速に進んでいる。UAV は大まかに、①固定翼型 (航空機に近い形状)、②ヘリ型 (ヘリコプターに近い形状)、③マルチローター型 (複数のプロペラを備える形状) の3つのタイプに分類できる。なお、本研究で使用した UAV は、図1に示す DJI 社製の Phantom 3 Professional であり③のタイプである。これは、4枚のプロペラにより飛行するマルチローター型の UAV である。4,096 × 3,160 画素の静止画に加え 4K / 30fps の動画の撮影が可能なソニー製のカメラを搭載している。カメラは機体の動きや揺れを相殺するブラシレスジンバルに取り付けられており、揺れの少ない映像の撮影が可能になって

いる。表1には、機体の仕様²⁾を示す。上記の③のタイプの UAV による撮影のメリットとしては、以下の事項が挙げられる。

- ① 機体が小型であり、持ち運びが容易である。
- ② 省スペースでの離発着が可能である。
- ③ 低空かつ構造物に接近した撮影が可能である。
- ④ 災害地や危険区域など、人間の立ち入りが困難な場所への侵入が安全かつ容易である。
- ⑤ 有人ヘリコプターや航空機と比較して低コストかつ短期間で撮影が可能である。
- ⑥ 機種によっては、GPS の座標を取得し自動航行が可能であり、同一ルートの複数回調査することができる。

2.2 九頭竜川中藤新保地区河道掘削工事の概要

前述のように、本研究は株式会社清水組 (鯖江市) より九頭竜川の掘削工事における UAV を用いた掘削土量の把握に関する依頼を受けた。本工事は堆積した土砂を撤去し河原を再生する工事である。工事施工箇所はアラレガコ生息区域であり、天然記念物の指定を受けているため施工にあたり河川環境の保全を考慮しなければならない。そこで、掘削前後および途中経過も含めそれぞれの時期で UAV による空撮を行い、河道内の DSM を生成し水準測量のデータと比較することによって地形形状の把握および掘削土量の推定を試みた。本研究の対象域の平面図を図2に示す。

ここで、アラレガコとは体長が約 20cm、重さが 300g 程度のカジカ科の魚類で、標準和名はカマキリと呼ばれる。1935 年にはアラレガコが多く生息する地域として、福井県大野市から福井市にかけての九頭竜川中流域が国の天然記念物生息区域に指定された。この地域では、アラレガコ漁が有名である。しかし、近年、河川改変に伴う生息域の環境悪化が著しく、生息数が減少している。遡上力が弱いため、堰堤の魚道を遡上できない場合が多い。河川改修への配慮や水質汚濁の防止が必要で、本種の生態に適した河川環境づくりが求められている。

2.3 UAV を用いた空撮

空撮は、2015 年 11 月 20 日 (掘削前)、2016 年 1 月 16 日 (掘削中) および 2016 年 2 月 12 日 (掘削後) に実施した。施工長が約 380m の範囲を対象エリアとして、飛行高度は約



図3 UAV を操作している様子

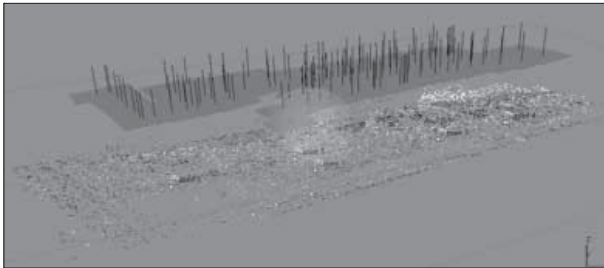


図4 ポイントクラウドと GCP の位置

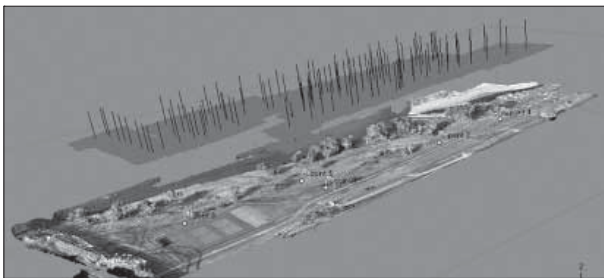


図5 九頭竜川掘削工事箇所の掘削前の 3D モデル

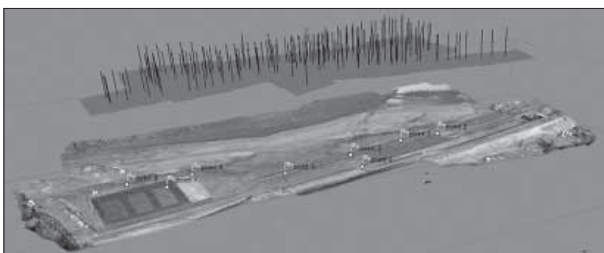


図6 九頭竜川掘削工事箇所の掘削後の 3D モデル

80m とし UAV を飛行させた。なお、本研究で使用した UAV はオートパイロット機能を有していないため、80m 上空でホバーリングさせた状態で機体を水平方向に移動させながらオーバーラップを 90% 以上確保することを目標にシャッターを押して撮影した。撮影の際、モニターでバッテリー残量が確認できるため、それを考慮しつつ離陸から着陸までの撮影配分を行わなければならない。今回、掘削前には 133 枚、掘削中には 179 枚、掘削後には 213 枚の空撮画像を得た。なお、空撮を行う際にカメラが捉えている映像信号がコントローラであるタブレット端末に届かない現象が見られた。撮影枚数にバラツキがあるが上記の現象が見られた際には同一地点で何度もシャッターを切ったためである。UAV を操作している様子を図 3 に示す。

2.4 数値表面モデル (DSM) の生成

2.4.1 幾何補正に用いた基準点

空撮によって得られる画像データは、基本的に画像座標を持っており、それを地図座標に変換する必要があるが、これを幾何学的補正(幾何補正)と呼ぶ。実際に画像データに座標変換を適用したい場合、変換式における変換係数を求める必要があるが、そのためには、GCP (Ground Control Point : 地上基準点) が必要になる。ここで GCP とは、あらかじめ地図座標が既知の点である。本研究では、現地で得られた基準点測量や水準測量の成果の一部を元に GCP を与えた。

2.4.2 3D モデルの生成

3D モデルの生成は Agisoft 社製(ロシア)の PhotoScan³⁾ を用いて行った。これはセスナ機や UAV などによる空撮デジタル画像から高精度で DSM やオルソモザイク画像、鳥瞰図、3D モデルを生成するソフトウェアである。画像の位置合わせや 3D モデルの生成処理は自動化されており、いくつかのステップを通して複数の空撮画像を一括処理することができる。

PhotoScan にインポートした画像でステレオマッチングを行い着目点の位置情報を求めるが、本研究では GPS カメラを使用しているため、画像をインポートする際に自動的にカメラ位置情報も取得される。位置情報はオルソモザイク画像や DSM 生成に必要である。画像から特徴的な点を自動的に抽出し、重なり合った領域について画像間で同じ特徴点をマッチングした点の集合体をポイントクラ

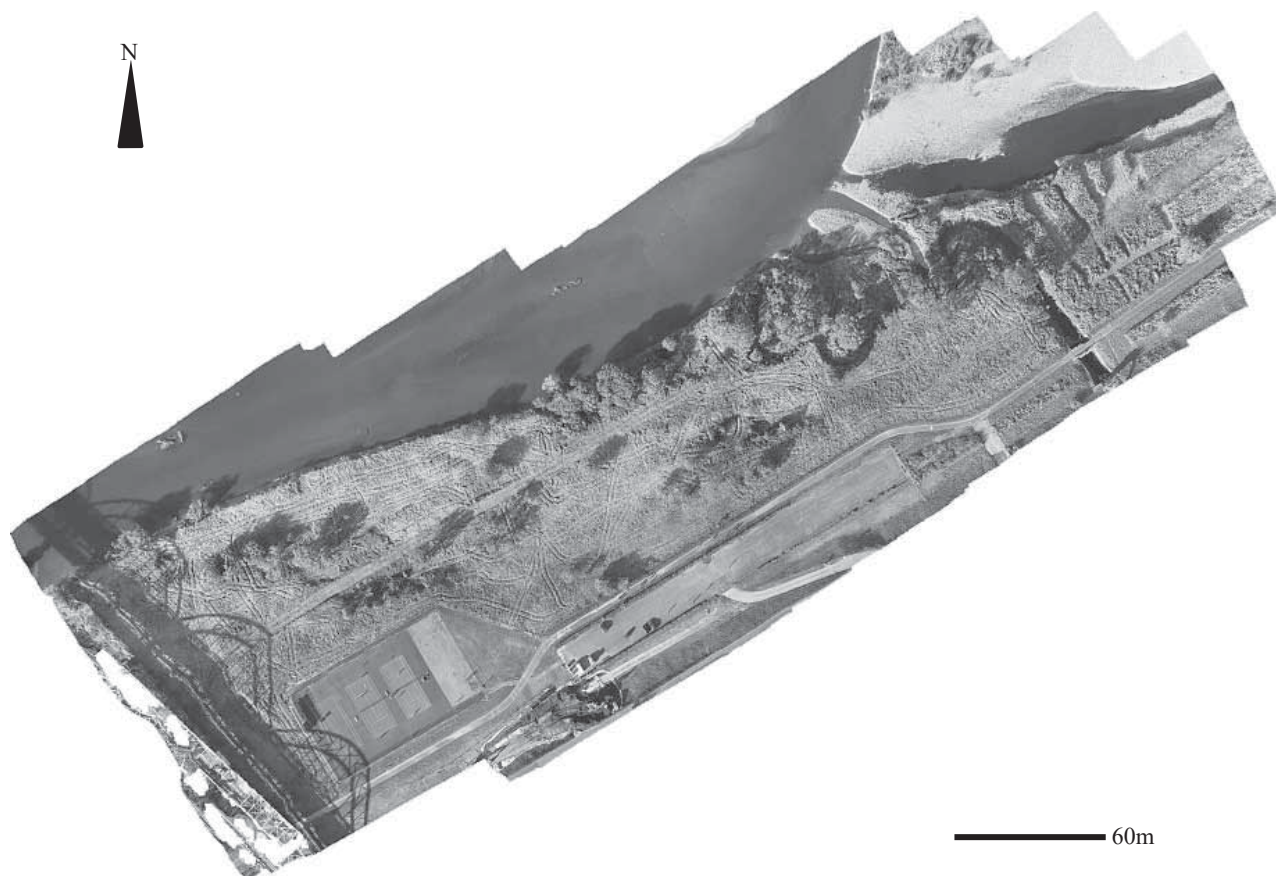


図7 掘削前のオルソモザイク画像

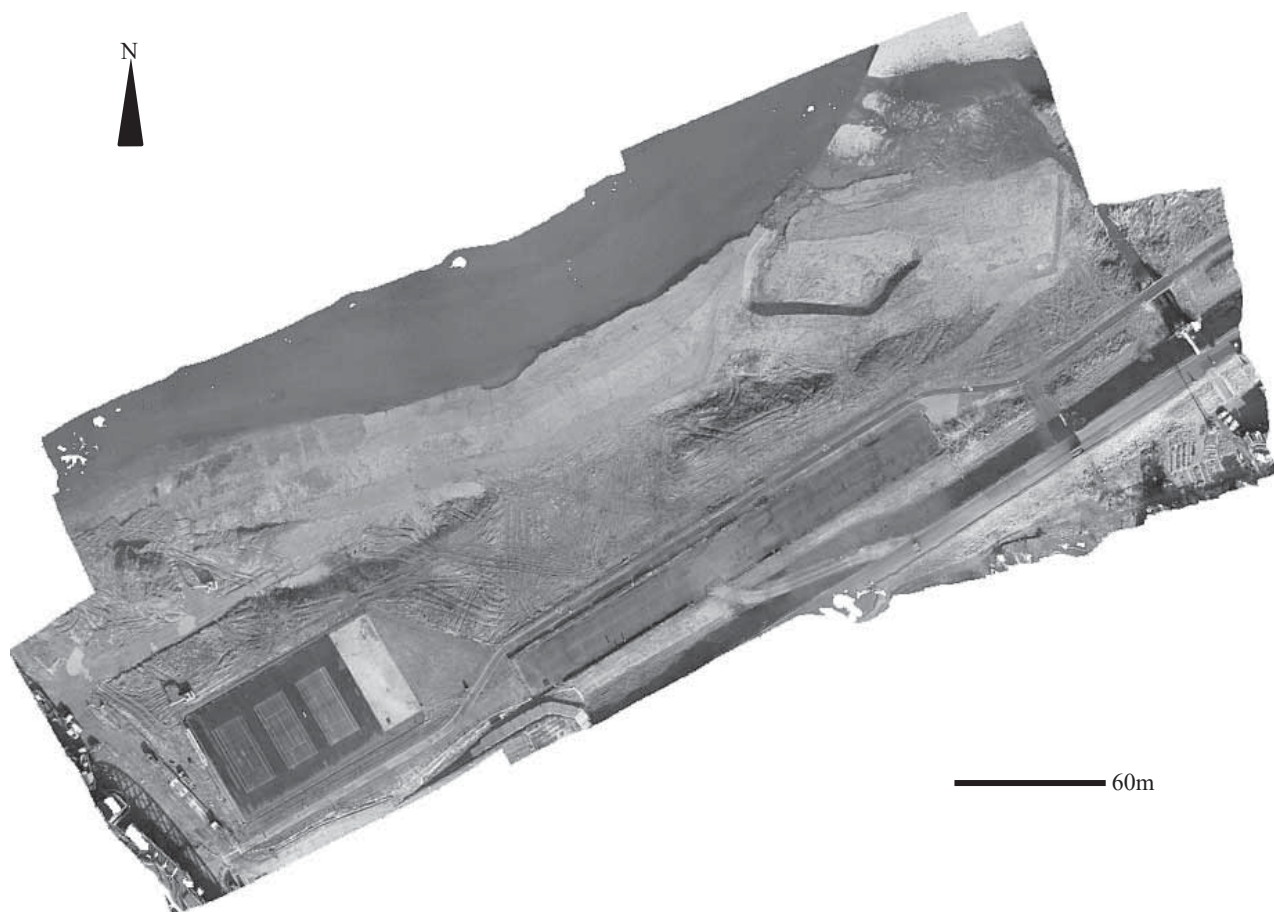


図8 掘削後のオルソモザイク画像



図9 掘削後のオルソモザイク画像を Google Earth にインポートした結果

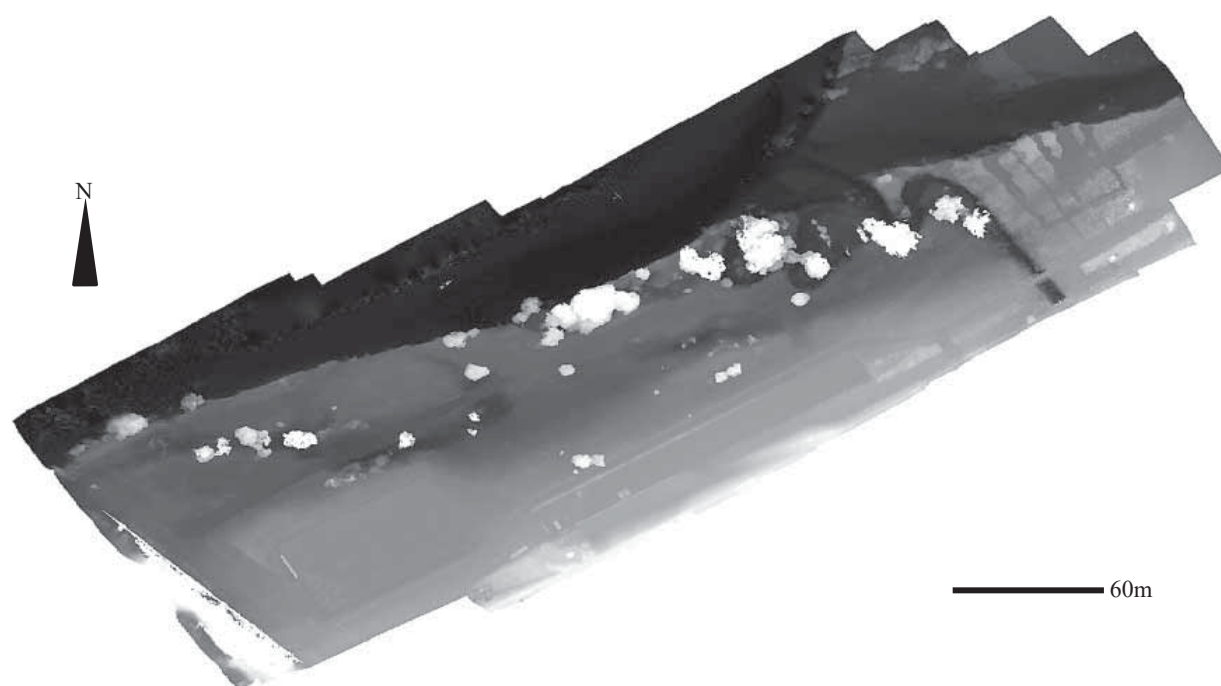


図10 掘削前の数値表面モデル (DSM)

ウドと呼び、このポイントクラウドをつなぎ合わせて生成されるのが3Dモデルである。本研究で生成したポイントクラウドとGCPの位置を図4に示す。この際に、GCPの追加を行うことによって3Dモデル、DSM及びオルソモザイク画像の位置精度を向上させることができる。

本研究で生成した3Dモデルを図5及び図6に示す。

3Dモデルを比較すると、二次元の写真からは分かりにくい高さの情報などが確認できる。しかし、水面の部分は細かく波を打つように粗くなっていた。また、高さのある樹木も密度が小さく粗くなっていた。

2.4.3 DSMとオルソモザイクの生成

生成した3DモデルからDSMとオルソモザイク画像を

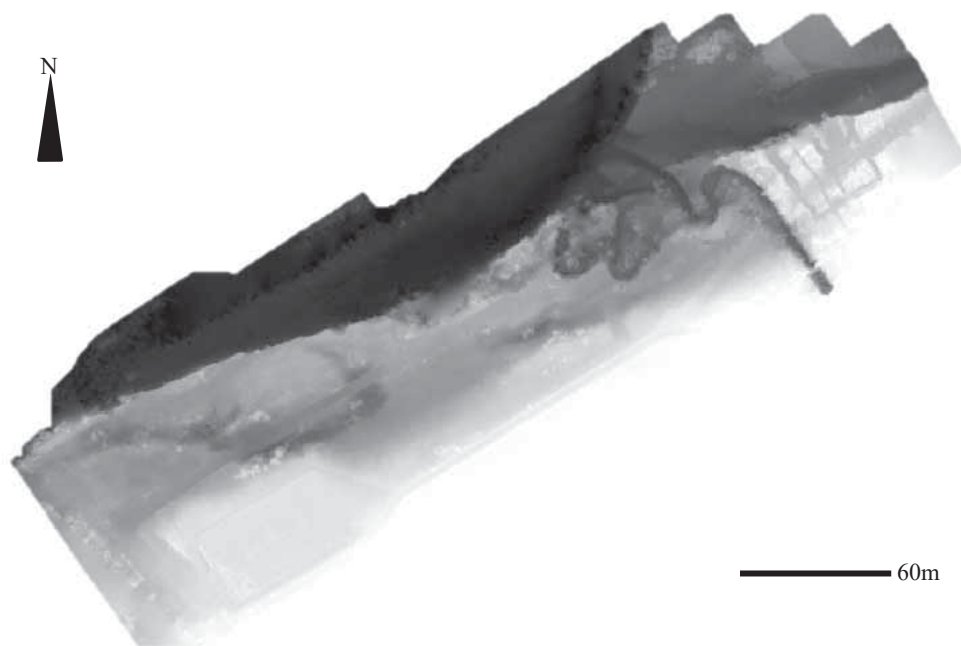


図 11 掘削前の数値表面モデル (DSM)
(樹木を考慮しなかった場合)

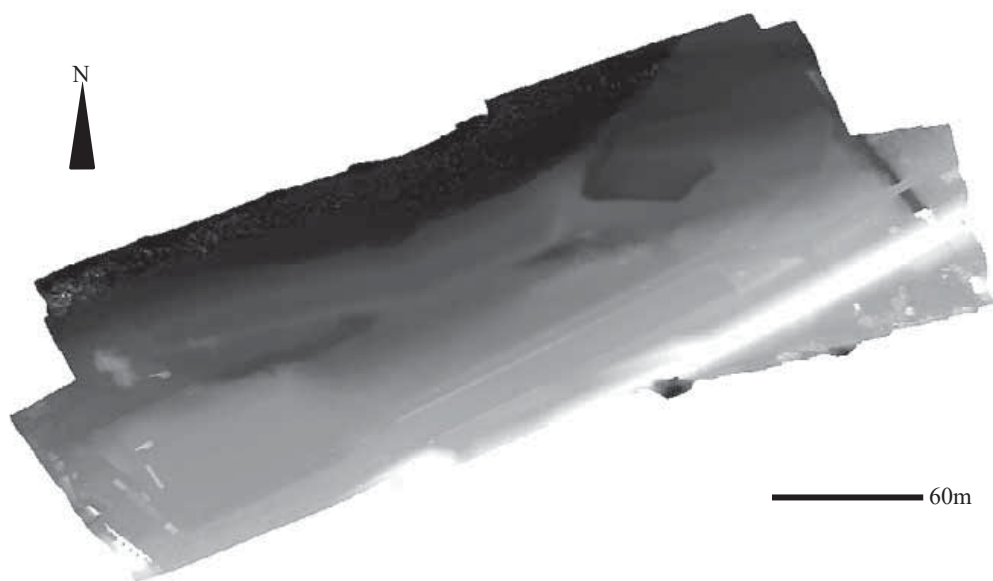


図 12 掘削後の数値表面モデル (DSM)

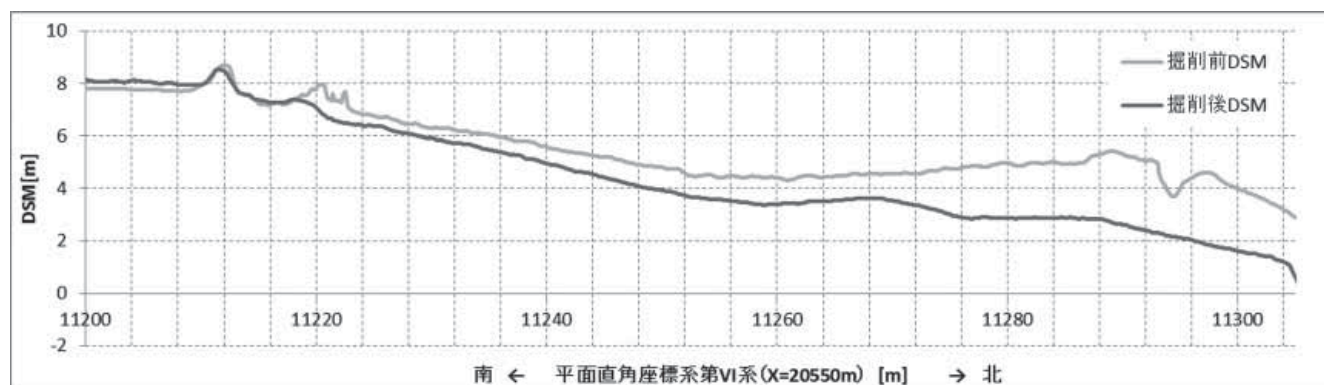


図 13 掘削前と掘削後の断面の比較

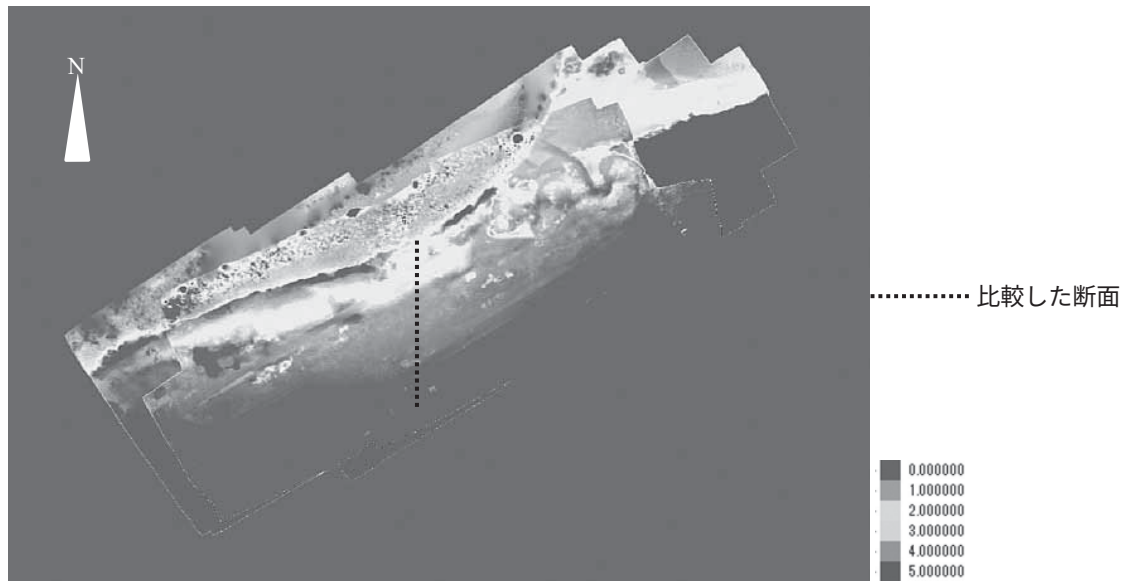


図 14 掘削土量の把握（掘削前後の差画像）

生成することができる。図 7 及び図 8 には、掘削前及び掘削後のオルソモザイク画像を示す。掘削前の画像を見ると、河道の縁に沿って樹木が生えていることが判る。なお、掘削前は草が生茂っていたが、撮影時には下草が刈り取られていた。掘削後のオルソモザイク画像を見ると、樹木が無くなっており、きれいに整地されていた。

ここで、オルソモザイク画像を KMZ ファイルで出力し、Google Earth にインポートした結果の一例を図 9 に示す。これは、生成したオルソモザイク画像が精度良く地図と重ね合わせられるかを確認するために行った。東側の上部に着目すると河道の縁にズレが見られた。これは河道の洗掘が原因として考えられる。その他の位置に関しては、大きなズレは確認できなかった。

次に計算した DSM の比較を行った。図 10 には掘削前の DSM、図 11 には掘削前の樹木を考慮しなかった場合の DSM、図 12 には、掘削後の DSM を示す。掘削前の DSM には樹木の樹冠が地面と比較すると高いため、白く映し出されていることが判る。なお、樹木を考慮しなかった場合の DSM は、3D モデルを生成する際に、ポイントクラウドを全て選択するのではなく、地面のポイントクラウドのみを指定することで生成した。その結果、樹木の樹冠の部分（白く映し出されていた箇所）が無くなっており、擬似的に樹木がない場合の数値標高モデル（Digital Elevation Model : DEM）を生成することができた。また、図 12 の掘削後の DSM を見ると、堤防から河道にかけて徐々に標

高が低くなっていることが確認でき、きれいに整地されていることが判る。

3. 生成した DSM における断面の比較

株式会社清水組より提供して頂いた掘削区域の水準測量結果と生成した DSM とで標高の比較を行った。比較箇所は、生成した DSM を GIS ソフトウェアに読み込み、ランダムに 10 点の標高をサンプリングした。掘削前における水準測量結果と DSM との最大誤差は 0.408m、最少誤差は 0.191m、誤差の平均は 0.296m である。掘削後における実測値と DSM との最大誤差は 0.561m、最少誤差は 0.019m、誤差の平均は 0.235m であった。掘削前と掘削後のどちらにおいても、水準測量で得られた値より DSM の値の方が小さい傾向にあった。

本研究で生成した 0.15m メッシュの掘削前後の DSM を用いて比較した。ここで、本来得られた掘削前の DSM は標高に加えて樹木の高さも含まれるため、掘削土量の算出において単純に比較をすることはできず、誤差の原因につながる。したがって、掘削前においては樹木を考慮しなかった場合の DSM を比較に用いた。

掘削前と掘削後の断面の比較を図 13 に示す。また、図 14 は、面的に掘削土量を把握するために、図 11 に示す掘削前 DSM（樹木を考慮しなかった場合）と図 12 に示す掘削後の DSM との差画像である。図 14 には、図 13 に

示した断面の位置を破線で描いた。この対象断面の長さは約120mである。その結果、掘削前のDSMと掘削後のDSMの差が掘削された土量であると考えられる。堤防側のアスファルト部分は、本来はDSMの高さが一定であることが理想的であるが、0.340m程度の誤差が見られた。なお、計算結果はFloat（実数）であるが、6段階（1m刻み）、グラデーション（青から赤）で表示した。図14において、破線の南側掘削土量は0と示されている。掘削土量を差画像で確認してみると、道路側から河道側（南から北）に向かって、青からだんだんと色が薄くなり赤へと変化し、掘削した土量が増えていることがわかる。

4. まとめ

本研究では、UAVを用いた掘削工事における土量の推定を目標として、九頭竜川中藤新保地区河道掘削工事箇所の空中写真撮影を行った。ポイントクラウドの生成、3Dモデルの生成の工程を経て、掘削前および掘削後のDSM及びオルソモザイク画像を生成することができた。この成果により、DSM画像の差分を計算することで掘削した土量の推定を行うことができた。

UAVを活用したDSM生成は、公共測量成果として認められるようになった。このような技術は、測量作業の効率化や時間短縮にもつながるため、工程管理が容易になると考えられる。また、オルソモザイク画像を取得することで現地の状況の確認や出来形の確認を行うことができる。本研究では、空撮の効率化を図るため飛行高度を80mと設定したが、「UAVを用いた公共測量マニュアル（案）」では、3次元点群測量を実施する際には、1画素が1cmとなる飛行高度での空撮が義務づけられている。本研究で利用したUAVの場合、飛行高度は約25mとしなければならない。再度、空撮を行う際には、この点も考慮し実施したい。

また、展望として、本科の実験実習においてUAVを用いた空撮及び三次元計測を行うことが挙げられる。このような新しい規定を理解し、新しい技術や知識を修得した卒業生を社会に送り出したい。

謝辞

本研究で利用した掘削前後の基準点測量および水準測量結果は、株式会社清水組 西坂祐亮氏より提供を受けました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 国土交通省：UAVによる公共測量，<http://psgsv2.gsi.go.jp/koukyou/public/uav/>，（2016年8月30日アクセス確認）
- 2) DJI：Phantom 3 Pro. スペック，<http://www.dji.com/jp/product/phantom-3-pro/info#specs>，（2016年8月30日アクセス確認）
- 3) VisionTech Inc.：Agisoft PhotoScan Ver.1.2 マニュアル，2016.

福井平野西縁部と鯖江断層

岡本 拓夫*

Regarding the Relation between the Western Margin of the Fukui Plain and the Sabae Fault

Takuo OKAMOTO

The Fukui Earthquake, with a magnitude of 7.1, occurred on June 28, 1948. This earthquake occurred at the eastern margin of the Fukui Plain. The major active fault, named Fukui Heiya Touen Dansoutai, is present in this area. However, a clear indication of an active fault does not exist at the western margin of the Fukui Plain. We investigated the possibility of an active fault. As a result, we concluded that the Sabae Fault may be connected to the western margin of the Fukui Plain.

Key Words : seismicity, active fault, Sabae Fault, Fukui Earthquake, edge effect

1. はじめに

福井地震 (M7.1, 1948) を発生させた断層は、福井平野東縁断層帯の西部 (西側断層) であるとされている。Fig. 1 に 2001 年 01 月より 2012 年 03 月までの嶺北及び周辺の震央分布図を示す。震源情報は、京都大学北陸観測所のデータファイルによる。東縁断層帯付近の地震活動に注目すると、福井地震の余震活動と理解していた地震活動が、断層の地上トレースとは必ずしも一致しているようには認識出来ない。線状配列よりはみ出して、塊状に存在する地震活動も認められる。これらのことは、岡本他 (2009)¹⁾ 等で詳しくふれられている。さらに地震活動は、一部平野の西縁部まで拡がりを見せている (平野全体に拡がっている観もある)。西縁部では、2002 年 08 月 18 日に M4.5 (矢印) が発生し、震度 4 を計測している。以前より調べられてきた地震活動の特徴としては、海の方に向かって地殻内地震の発生下限が相対的に浅くなっていることである (Hirano, 1998²⁾ や岡本他, 2008³⁾)。このことから、平野下の地震活動を、広義の余震の発生としてとらえるのが妥当だと思われる。その中で西縁部を注視すると、以前発生した M4.5 の南側に、地震が帯状に南下して

いるよう見える。この付近の地上部は、山地境界が南北に走っており、日野川と九頭竜川が合流し北流する。地下に南北の断層構造の存在が、推定される (岡本, 2015⁴⁾)。本論では、倒壊率の高い地域が西縁に沿って南進していく様子⁵⁾、福井平野西縁部が活断層であるという指摘 (塚野・笹嶋, 1964⁶⁾) を紹介しながら、鯖江断層との接続の可能性を詳細に議論していく。

2. Data と方法

京都大学防災研究所は、福井地震の余震活動を主に北陸地方で発生している地震活動の特徴を明らかにする目的で、1976 年 (観測室としては 1975 年) 5 月より北陸観測所を設置して微小地震観測網を展開し、詳細な震源決定を行ってきた。サンプリング周波数は 200Hz で、震源情報は計算機の HD 内 (福井高専) に保管されている。北陸観測所の建屋 (処理室) の関係からデータの処理は、2012 年 3 月で北陸観測所独自としては行われなくなったので、2012 年 4 月以降、気象庁の一元化処理で求められた震源を使用している。北陸観測所の震源情報は、HyperDPRI によって作図した。気象庁の一元化による震

*一般科目教室 (自然系)

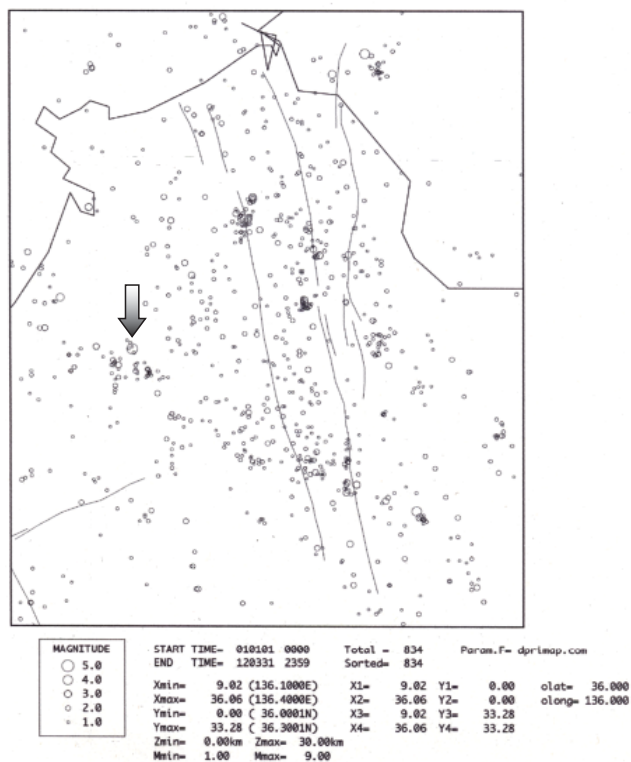


Fig. 1 Distribution of epicenter at the Fukui Plain, 2001.01.01 - 2012.03.31 $M \geq 1.0$ $h \leq 30$ km.

源情報は、SEIS-PCによって作図した。北陸観測所のデータを用いて、中規模の地震については、メカニズムも求められている（例えば岡本他，2009¹⁾）。最近のものについては、防災科学技術研究所が求めたものを参考に行っている。

3. 福井平野の詳細震源

福井平野の地震活動について、気象庁のデータを拡大し表示したものを、fig. 2に示す（ $M \geq 1.0$, $H \leq 30$ km）。Fig 1とfig. 2は、北陸観測所によるデータと、気象庁の一元化データに対応している。拡大して表示することにより、詳細な特徴がfig. 1, 2に共通に、またはそれぞれについて認めることができる。特に検知能力について北陸観測所の方が高いので、Fig. 1の図より、断層トレースの顕著な塊状のはみ出しが、確認される。これらのことは、岡本他（2009）¹⁾でもふれられている。さらに西縁部に着目すると、南北の地震の繋がりが認めれる。2002年8月18日のM4.5は、この南北の繋がりの北端に相当する。以前に、岡本他（2009）¹⁾で求められたメカニズムにより、

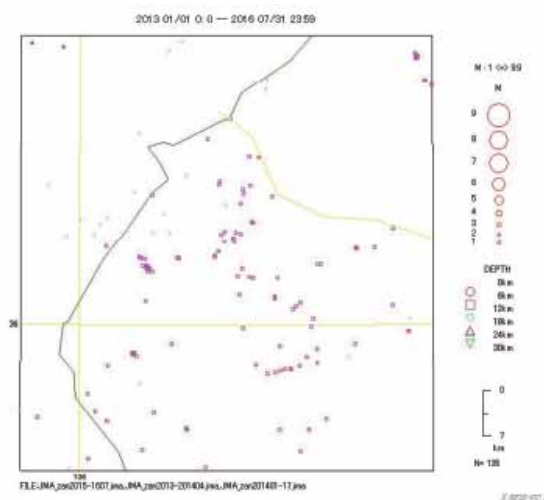


Fig. 2 Distribution of epicenter at the Fukui Plain, 2013.01.01 - 2016.07.31 $M \geq 1.0$ $h \leq 30$ km.

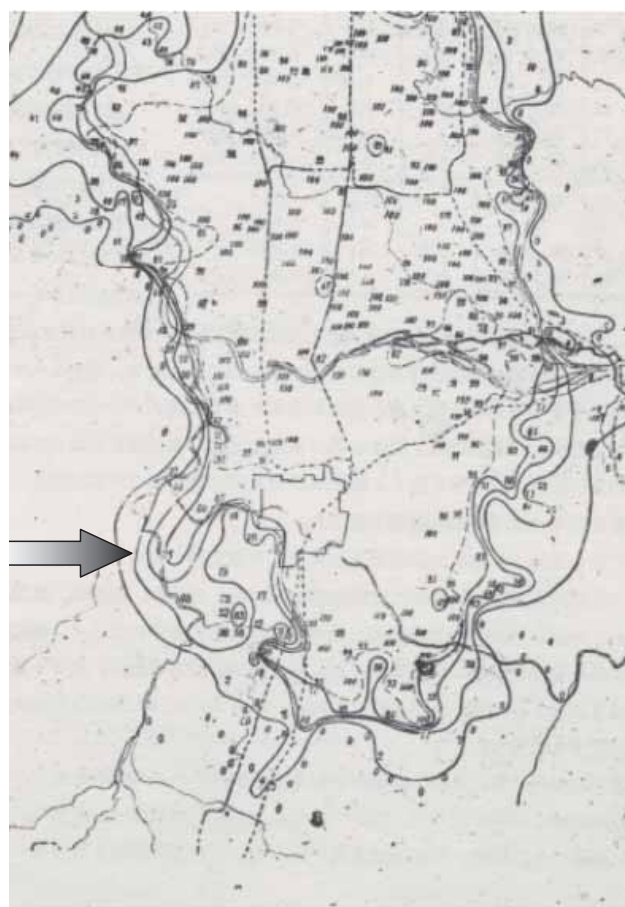


Fig. 3 Damaged house (%) map at Fukui Earthquake, 1948.

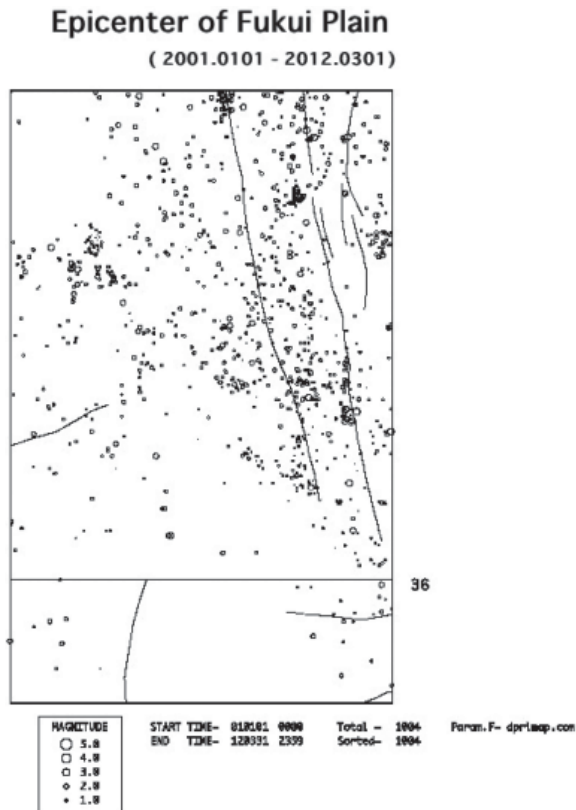


Fig. 4 Distribution of epicenter at western margin of the Fukui Plain (Hokuriku Observatory, Kyoto-U).

東西圧縮で発生した、横ズレタイプの地震であることが確認されている。推定断層面は南北ではなく、 45° 傾いた面になる。付近の地震活動を確認すると、どちらの面になるか特定を指示する地震の並びはなく、雁行状態になっている。その位置より南進すると、地震活動の並びは南北の様相を示す。Fig. 3に、その直上で認められた福井地震時の倒壊率の図（福井地震調査研究速報、1949）⁵⁾を示す。倒壊率の高い領域が南進していく（矢印）のと、地震活動が雁行していく様子が重なることが分かる。さらに、fig. 4に、西縁部を拡大した北陸観測所による震央を示すと、西縁部に南北に連なる地震活動の直線がはっきり認められる。

4. 西縁部は活断層

福井平野の地形的特徴は、平野内を流れる河川の排出が三国付近のみに限定されることである。前章で指摘された地震活動の南北の並びは、地上を流れる日野川の北流に一

致している。北流する九頭竜川水系の河口近くの西部は山地境界をなし、平野部を区別する線状境界としてとらえることができる（岡本、2015⁴⁾）。九頭竜川本流も、この山地境界に沿って右折し、日野川の流れに合流して北流していく。西側の山地は、固い岩盤で構成されていると推察できる。このような地形的特徴を形成するためには、地下に垂直に近い西上がり断層運動の存在を想定するのが、最も地形を説明できるという考え方である。境界の明瞭さや崖の高さより、崖を形成する運動が繰り返し発生していたと推定される。また、活断層の特徴を示す湧水や温泉が、この山地境界に沿って存在していることも、活断層の可能性や活動度の高さを示していると考えられる。さらに、福井地震時の倒壊率の図（福井地震調査研究速報、1949）⁵⁾によれば、倒壊率の高いエリアが西縁部に沿って存在し、コンターがみのり地区（西縁より南方の方面）の方まで伸びていることが分かる（fig. 3）。この現象は、西縁部が断層構造で兵庫県南部地震（M7.3, 1995）や鳥取県西部地震（M7.3, 2000）時に認められた震度異常の出現理由（エッジ効果）⁷⁾のように、埋没断層の存在することによって説明がつく。距離は短い、埋没断層の存在していることが、温泉掘削時の調査報告（塚野・笹嶋、1964）⁶⁾でも指摘されているので、この存在は確実なものであると考えられる。福井平野での微動観測の結果において、西縁部近くで基盤深度が最も深くなることが指摘され（小島他、2015）⁸⁾、このことも西縁部に断層の存在する可能性を支持している。

5. 鯖江断層へ

福井平野西縁部が、地震時において地震動の特異性を示す領域であることも、過去の災害の例より指摘できる。福井地震時は震央より外れているにもかかわらず、液状化の痕跡が多数認められた（藤島高校SSHの報告、私信）⁹⁾。河合公民館（私信）¹⁰⁾によると、地震動による被害も多数認められた。液状化や被害の集中は、兵庫県南部地震（1995, M7.3）時の震災の帯や鳥取県西部地震（2000, M7.3）時の境港市の震度異常と同じ断層のエッジ効果⁷⁾で説明できるのかもしれない。Fig. 3とfig. 4を注視すると、西縁部の断層が南進して、特にfig. 4の鯖江断層の地

上トレース（図中の中央下やや左の南北の直線）に対応して繋がっていくようにも認められる¹¹⁾。鯖江断層は地震活動を伴わない（地震活動の空白域）領域として認識されるのに対して、西縁部は地震活動を伴っている。タイプの異なる活断層ではあるが連動の可能性を考えると、同じ走向を持っている関係であるので、応力のかかり方は双方とも同じだと仮定され、一方の破壊が他方に連鎖する可能性も十分に考えられる。

6. 結論

福井平野においては、福井地震の発生にともない、福井平野東縁断層帯が主な研究の対象となってきた。地形学的特徴や地震活動の並びを詳しく調べると、西縁部にも活断層の存在の可能性があることを示していることが分かった。活断層に特有な湧水や温泉の存在、過去の地震時における被害の偏在などを考慮すると、西部に活動度の高い活断層の存在を考慮した方がよい。また、過去の温泉掘削時における調査では、規模的には短い断層の存在を結論づけている。走向を考慮すると鯖江断層との連鎖の可能性も否定できない。さらに解析を重ね、活動暦を調べていきたいと考えている。

7. 謝辞

本研究を進めるにあたり、福井地方気象台、防災科学技術研究所石川有三博士及び京大防災研北陸観測所より震源情報を頂きました。羽水高校の中川登美雄博士より論文を紹介して頂きました。地震観測や解析では、京都大学防災研究所の飯尾能久地震予知研究センター長、藤島高校SSH担当の先生方、藤島高校SSH研究ⅡS地学グループの生徒諸君、福井高専地球物理学研究会の諸氏に協力を頂いています。以上の方々に記して感謝致します。なお、使用したデータの保管（HD）や利用した計算機の一部は、JSTのSSHプログラムの援助によるものである。

参考文献

- 市付近に認められる低地震活動域周辺で発生する地震の特徴, 京都大学防災研究所年報, No.53B, pp.269-274 (2009).
- 2) Hirano Norio, Upgrading the Seismic Observation and Analysis System for Advanced Application of the Database, Dr. Thesis, (1998).
- 3) 岡本拓夫・平野憲雄・和田博夫・竹内文朗・西上欽也, 2007年12月21日に鯖江市東部付近で発生したM4.5について, 月刊地球, 11, pp.431-438 (2008).
- 4) 岡本拓夫, 福井平野西縁部の断層構造の可能性について, 本校研究紀要, 第49号, pp. 181-186, (2015).
- 5) 福井地震調査研究速報, 日本学術会議, (1949).
- 6) 塚野善蔵・笹嶋貞雄, 温泉開発の一例 - 福井市天菅生温泉について -, 福井大, 学芸, 紀要Ⅱ (自然科学), pp. 117-147, (1964).
- 7) 例えば, 岡本拓夫, 博士論文, (2004).
- 8) 小嶋啓介・安井 謙, 常時微動観測に基づく福井平野の深部基盤構造の推定, 自然災害科学 33 (4) 359-374 (2015).
- 9) 福井県立藤島高校 SSH プログラム, 研究Ⅱ S, 私信.
- 10) 福井市河合公民館, 私信.
- 11) 岡本拓夫・斎川清一・谷口溪, 福井平野西縁部に関する一考察, 日本地震学会秋季大会, S19-P05, (2015).

1) 岡本拓夫・平野憲雄・竹内文朗・西上欽也・和田博夫, 鯖江

研究推進委員会

委員長 常 光 幸 美 (物 質 工 学 科)
委 員 加 藤 寛 敬 (機 械 工 学 科)
山 本 幸 男 (電 気 電 子 工 学 科)
野 村 保 之 (電 子 情 報 工 学 科)
坂 元 知 里 (物 質 工 学 科)
辻 野 和 彦 (環 境 都 市 工 学 科)
柳 原 祐 治 (一般科目教室(自然科学系))
藤 田 卓 郎 (一般科目教室(人文社会科学系))

福井工業高等専門学校 研究紀要 自然科学・工学 第 50 号

平成 28 年 12 月 21 日 印 刷

平成 28 年 12 月 21 日 発 行

編 集 兼
発 行 者

福 井 工 業 高 等 専 門 学 校

福 井 県 鯖 江 市 下 司 町
T E L (0778) 62-1111 (代)
F A X (0778) 62-2597

印 刷 所

(有)ワープロセンターH O P E

福井県越前市東千福町 21-4
T E L (0778) 24-1146
F A X (0778) 24-2339
