

グラフにおける閉路の存在について

弘畑 和秀

On the Existence of Cycles in a Graph

Kazuhide HIROHATA

Abstract: In 2010, Qiao and Zhang proved that if G is a graph of order at least $4k$ with the minimum degree $\delta(G) \geq \lfloor 7k/2 \rfloor$, then G contains k vertex-disjoint cycles such that each of them has at least two chords. We show the lemma needed to improve the degree condition of their result.

1. はじめに

G をグラフとする。ここで扱うグラフはすべてループや多重辺を持たない有限無向グラフである。 G の頂点集合を $V(G)$ 、辺集合を $E(G)$ で表す。 G の頂点 x に対して、 G における x の近傍とは G の中で x に隣接している頂点集合で、 $N(x, G)$ と表す。 G における x の次数とは x に隣接している頂点の個数で、 $d(x, G) = |N(x, G)|$ と表す。 G の部分グラフ H に対して、 $G-H$ は $V(G) - V(H)$ によって誘導される部分グラフとする。頂点数が n の完全グラフを K_n 、2つの頂点集合の要素数が m と n である完全2部グラフを $K(m, n)$ 、 G の m 個のコピーからなるグラフを mG と表す。 $S \subseteq V(G)$ に対して、 S によって誘導される G の部分グラフを $G[S]$ と表す。閉路の弦とは閉路上の2点を結ぶ辺で、閉路上にはない辺のことである。他の用語や表記については[1]を参照のこと。

次に以下の定義を行う。

G の最小次数

$$\delta(G) = \min \{d(x, G) \mid x \in V(G)\}$$

G の非隣接2頂点の最小次数和

$$\sigma_2(G) = \min \{d(x, G) + d(y, G) \mid x, y \in V(G), x \neq y, xy \notin E(G)\}$$

G の部分グラフを H とし、 $x \in V(G) - V(H)$ とするとき、 $N(x, H) = N(x, G) \cap V(H)$ で表す。

次にこれまでに得られているいくつかの結果を紹介する。1963年、Corrádi と Hajnal は Erdős の予想である点素な閉路の存在に関する次の定理を証明した。

定理1 (Corrádi and Hajnal [2])

グラフ G は頂点数が $3r$ ($r \geq 1$) 以上で $\delta(G) \geq 2r$ とする。このとき G には r 個の点素な閉路が存在する。

2008年、Finkel は定理1と同様な結果が弦を1本以上持つ閉路についても成り立つことを示した。

定理2 (Finkel [3])

グラフ G は頂点数が $4s$ ($s \geq 1$) 以上で $\delta(G) \geq 3s$ とする。このとき G には各閉路が1本以上の弦を持つ s 個の点素な閉路が存在する。

2008年、Bialostocki、Finkel、Gyárfás は定理1と定理2を組み合わせた次の予想を提起した。

予想1 (Bialostocki, Finkel and Gyárfás [4])

グラフ G は頂点数が $3r+4s$ ($r+s \geq 1$) 以上で $\delta(G) \geq 2r+3s$ とする。このとき G には $r+s$ 個の点素な閉路が存在し、それらのうちの s 個は弦を1本以上持つ閉路である。

また、Bialostocki、Finkel、Gyárfás は予想1の最小次数が $K(2r+3s-1, n-2r-3s+1)$ 、($n \geq 4r+6s-2$) のグラフを考えることにより、これ以上改善できないことを指摘した。また、 $r=0$ かつ $s=2$ 、または、 r が任意の非負整数かつ $s=1$ のときに予想1が成り立つことを証明した。

2010年、Chiba、Fujita、Gao、Li によって予想1よりも強い次の定理が証明された。

定理3 (Chiba, Fujita, Gao and Li [5])

グラフ G は頂点数が $3r+4s$ ($r+s \geq 1$) 以上で $\sigma_2(G) \geq 4r+6s-1$ とする。このとき G には $r+s$ 個の点素な閉路が存在し、それらのうちの s 個は弦を1本以上持つ閉路である。

2010年にはQiaoとZhangによって定理2において弦を2本以上持つ点素な閉路に関する次の定理が証明された。

定理4 (Qiao and Zhang [6])

グラフ G は頂点数が $4k$ ($k \geq 1$) 以上で $\delta(G) \geq \lfloor 7k/2 \rfloor$ とする。このとき G には各閉路が2本以上の弦を持つ k 個の点素な閉路が存在する。

本研究では定理4の次数条件である「最小次数」を「最小次数和」に改良した次の予想2について考え、予想2を証明する際の補助定理の証明を行う。

予想 2

グラフ G は頂点数が $4k$ ($k \geq 1$) 以上で $\sigma_2(G) \geq 7k-1$ とする。このとき G には各閉路が 2 本以上の弦を持つ k 個の点素な閉路が存在する。

2. 補助定理

以下の補助定理 1 を証明する際に、Qiao と Zhang[6] による次の補助定理 A, B を使う。

補助定理 A

C をグラフ G における弦を 2 本以上持つ閉路とし、 $u \in V(G-C)$ とする。このとき、 $d(u, C) \geq 4$ ならば、 $G[V(C) \cup \{u\}]$ は弦を 2 本以上持つ閉路 C' で $|C'| < |C|$ を満たす C' を持つか、または、 $|C| \leq 5$ で $G[V(C) \cup \{u\}]$ が K_4 または C_5^{\wedge} を部分グラフとして持つ、のいずれか一方が成り立つ。ここで、 C_5^{\wedge} は長さ 5 の閉路上のある 1 点から 2 本の弦が出ているグラフのことである。

補助定理 B

C_5^{\wedge} をグラフ G の部分グラフとし、 $u_1 u_2 \in E(G - C_5^{\wedge})$ とする。このとき、 $d(u_1, C_5^{\wedge}) + d(u_2, C_5^{\wedge}) \geq 8$ ならば、 $G[V(C_5^{\wedge}) \cup \{u_1, u_2\}]$ は K_4 を部分グラフとして含む。

$k=1$ のとき予想 2 は成り立つので、 $k \geq 2$ とする。ここで、 G を予想 2 の条件を満たす辺極大な反例とする。 G が完全グラフなら予想 2 が成り立つので、 G は完全グラフでないとしてよい。 $x, y \in V(G)$ とする。 $G+xy$ は G の辺極大性により、反例ではない。よって、 $G+xy$ には各閉路が 2 本以上の弦を持つ k 個の点素な閉路 $C=C_1 \cup C_2 \cup \dots \cup C_k$ が存在する。ここで、一般性を失うことなく、 $xy \in E(C_1) \cup E(C_2) \cup \dots \cup E(C_{k-1})$ としてよい。 $H=G[V(C_1) \cup V(C_2) \cup \dots \cup V(C_{k-1})]$ 、 $M=G-H$ 、 G の最長道を P とする。次に C_1, C_2, \dots, C_{k-1} を次の (1) から (3) までのすべての条件を満たすものを選ぶ。

- (1) H の頂点数が最小
 - (2) (1) のもとで、 H の C_5^{\wedge} の個数が最大
 - (3) (1) と (2) のもとで、 P の長さが最大
- ここで、 $|M| \geq 4$ であることに注意する。

補助定理 1

M がハミルトン閉路 $C=u_1 u_2 \dots u_p u_1$ ($p \geq 4$) をもつならば、 G には各閉路が 2 本以上の弦を持つ k 個の点素な閉路が存在する。

[証明]

Case 1. C が弦を持たない場合

このとき、 $u_1 u_3 \in E(G)$ かつ $u_2 u_4 \in E(G)$ であるので、予想 2 の σ_2 条件より、

$$\begin{aligned} & \{d(u_1, H) + d(u_3, H)\} + \{d(u_2, H) + d(u_4, H)\} \\ & \geq 2(7k-1) - 8 = 14(k-1) + 4 \end{aligned}$$

であるから、

$$\begin{aligned} & \{d(u_1, C_j) + d(u_3, C_j)\} + \{d(u_2, C_j) + d(u_4, C_j)\} \geq 15 \\ & \text{を満たす閉路 } C_j \in \mathcal{C}, (1 \leq j \leq k-1) \text{ が存在する。これは、} \\ & \{d(u_1, C_j) + d(u_2, C_j)\} + \{d(u_3, C_j) + d(u_4, C_j)\} \geq 15 \dots (*) \\ & \text{と同じである。} \end{aligned}$$

(*) より $d(u_1, C_j) + d(u_2, C_j) \geq 8$ または $d(u_3, C_j) + d(u_4, C_j) \geq 8$ である。 $d(u_1, C_j) + d(u_2, C_j) \geq 8$ のとき、 $d(u_1, C_j) \geq 4$ または $d(u_2, C_j) \geq 4$ であるので、補助定理 A、B および H の頂点数が最小であることから、 $G[V(C_j)] = K_4$ となる。これにより、 $d(u_1, C_j) + d(u_2, C_j) = 8$ で、 $d(u_3, C_j) + d(u_4, C_j) \geq 7$ となる。このとき、 $G[\{u_1, u_2, u_3, u_4\} \cup V(C_j)]$ に $2K_4$ を見つけることができる。 $d(u_3, C_j) + d(u_4, C_j) \geq 8$ のときも同様である。よって、補助定理 1 が成り立つ。

Case 2. C が弦を持つ場合

$|M| \geq 5$ のときを考える。 C の弦を $u_1 u_i$ とするとき、 $u_{i-1} \in V(C(u_1, u_i))$ 、 $\{u_{i+1}, u_{i+2}\} \subseteq V(C(u_1, u_i))$ としてよい。このとき、 $u_{i-1} u_{i+1} \in E(G)$ かつ $u_i u_{i+2} \in E(G)$ であるので、予想 2 の σ_2 条件より、

$$\begin{aligned} & \{d(u_{i-1}, H) + d(u_{i+1}, H)\} + \{d(u_i, H) + d(u_{i+2}, H)\} \\ & \geq 2(7k-1) - 9 = 14(k-1) + 3 \end{aligned}$$

である。これ以降は Case 1 と同様に証明できる。よって、 $|M| = 4$ としてよい。 C の弦を $u_1 u_3$ とするとき、 $u_2 u_4 \in E(G)$ であるので、予想 2 の σ_2 条件より、

$$d(u_2, H) + d(u_4, H) \geq (7k-1) - 4 = 7(k-1) + 2$$

であるから、 $d(u_2, C_j) + d(u_4, C_j) \geq 8$ を満たす閉路 $C_j \in \mathcal{C}$, ($1 \leq j \leq k-1$) が存在する。ここで、一般性を失うことなく、 $j=1$ としてよい。補助定理 A と H の頂点数が最小より、 $G[V(C_1)] = K_4$ または $G[V(C_1)]$ は部分グラフに C_5^{\wedge} を含む。

初めに、 $G[V(C_1)] = K_4$ のときを考える。このとき、 $d(u_2, C_1) + d(u_4, C_1) = 8$ で、 $d(u_2, C_1) = 4$ かつ $d(u_4, C_1) = 4$ である。 $C_1 = x_1 x_2 x_3 x_4$ とする。

命題 1 $N(u_1, C_1) \cap N(u_3, C_1) = \emptyset$

[証明] $N(u_1, C_1) \cap N(u_3, C_1) \neq \emptyset$ とすると、 $G[V(C) \cup V(C_1)]$ に $2K_4$ を見つけることができる。□

命題 2 C_1 には $u_1 x \in E(G)$ かつ $u_3 x' \in E(G)$ を満たす異なる 2 点 x, x' が存在する。

[証明] $N(u_1, C_1) = V(C_1)$ とする。このとき、命題 1 より $u_3 x_1 \in E(G)$ である。予想 2 の σ_2 条件より、

$$\begin{aligned} & \{d(u_2, H - C_1) + d(u_4, H - C_1)\} + \{d(u_3, H - C_1) + d(x_1, H - C_1)\} \\ & \geq 2(7k-1) - 21 = 14(k-2) + 5 \end{aligned}$$

であるから、

$$\begin{aligned} & \{d(u_2, C_j) + d(u_4, C_j)\} + \{d(u_3, C_j) + d(x_1, C_j)\} \geq 15 \\ & \text{を満たす閉路 } C_j \in \mathcal{C}, (2 \leq j \leq k-1) \text{ が存在する。ここで、一般性を失うことなく、} \\ & \text{ } j=2 \text{ としてよい。また、これは} \\ & \{d(u_2, C_2) + d(u_3, C_2)\} + \{d(u_4, C_2) + d(x_1, C_2)\} \geq 15 \end{aligned}$$

と同じである。よって、 $G[V(C) \cup V(C_1) \cup V(C_2)]$ に $3K_4$ を見つけることができる。すなわち、 $N(u_1, C_1) \neq V(C_1)$ としてよい。同様に $N(u_3, C_1) \neq V(C_1)$ である。ここで、一般性を失うことなく、 $u_1, x_1 \in E(G)$ としてよい。もし、ある $x' \in V(C_1) - \{x_1\}$ に対して $u_3, x' \in E(G)$ なら、命題 2 は成り立つ。従って、すべての $x' \in V(C_1) - \{x_1\}$ に対して、 $u_3, x' \in E(G)$ である。このとき、 $u_3, x_1 \in E(G)$ であることに注意する。命題 1 より、すべての $x \in V(C_1) - \{x_1\}$ に対して $u_1, x \in E(G)$ である。以上より、命題 2 を満たす 2 点 x, x' が存在する。□

$G[V(C_1)] = K_4$ であることから、命題 2 より、一般性を失うことなく、 $u_1, x_1 \in E(G)$ かつ $u_3, x_4 \in E(G)$ としてよい。よって、

$$\begin{aligned} & \{d(u_2, H-C_1) + d(u_4, H-C_1)\} + \{d(u_1, H-C_1) + d(x_1, H-C_1)\} \\ & + \{d(u_3, H-C_1) + d(x_4, H-C_1)\} \geq 3(7k-1) - 34 = 21(k-2) + 5 \end{aligned}$$

であるから、

$$\begin{aligned} & \{d(u_2, C_j) + d(u_4, C_j)\} + \{d(u_1, C_j) + d(x_1, C_j)\} \\ & + \{d(u_3, C_j) + d(x_4, C_j)\} \geq 22 \end{aligned}$$

を満たす閉路 $C_j \in \mathcal{C}$, ($2 \leq j \leq k-1$) が存在する。ここで一般性を失うことなく、 $j=2$ としてよい。また、これは

$$\begin{aligned} & \{d(u_1, C_2) + d(u_3, C_2)\} + \{d(u_2, C_2) + d(x_4, C_2)\} \\ & + \{d(u_4, C_2) + d(x_1, C_2)\} \geq 22 \end{aligned}$$

と同じである。これより、 $d(u_1, C_2) + d(u_3, C_2) \geq 8$ または $d(u_1, C_2) + d(u_3, C_2) \leq 7$ の各場合について、これまでと同様の議論により証明することができる。

$G[V(C_1)]$ が部分グラフに C_5^* を含む場合についても、 $G[V(C_1)] = K_4$ と同様に証明を行うことができる。■

3. まとめ

今後は、補助定理 1 より、 M がハミルトン閉路を持たない場合を考えればよいので、このとき、 G には各閉路が 2 本以上の弦を持つ k 個の点素な閉路が存在することを証明したい。

参考文献

[1] G. Chartrand, L. Lesniak and P. Zhang, Graphs and Digraphs (Fifth Edition), Chapman & Hall/CRC Press.

[2] K. Corrádi and A. Hajnal, On the maximal number of independent circuits in a graph, Acta Math. Acad. Sci. Hungar. 14 (1963) 423-439.

[3] D. Finkel, On the number of independent chorded cycles in a graph, Discrete Math. 308 (2008), 5265-5268.

[4] A. Bialostocki, D. Finkel and A. Gyárfás, Disjoint chorded cycles in graphs, Discrete Math. 308 (2008), 5886-5890.

[5] S. Chiba, S. Fujita, Y. Gao and G. Li, On a sharp degree sum condition for disjoint chorded cycles in graphs, Graphs and Combinatorics 26 (2010), 173-186.

[6] S. Qiao and S. Zhang, Vertex-disjoint chorded cycles in a graph, Operations Research Letters 38 (2010), 564-566.

複数分野の混成グループによるソフトウェア設計における開発方法論の導入

滝沢陽三

Application of Software Development Methodology to Software Design by a Group Composed of Experts in Various Fields

Yozo TAKIZAWA

Abstract: Authors show a revised software development methodology in this paper, which to solve a problem that consumers or users can not require nor hold their responsible for a system development appropriately. Also further improvement of the methodology and problems are described in this paper.

1. はじめに

ソフトウェア工学分野の長年の懸案事項のひとつに、コンピュータの専門家ではない顧客や業務担当者が、ソフトウェアやコンピュータのシステム開発に、適切な要望や責任を提供できないまま開発が進められてしまうことが多い、という問題がある。筆者らは昨年度、本校専攻科学生対象の特別実験（プロジェクト実験）の成果を用いて、この問題を解決するための事例分析および開発手法を検討した¹⁾。本稿では、昨年度の分析・検討を踏まえ、プロジェクト実験の実施手順を改善した結果を報告すると共に、更なる事例分析および開発手法の再検討を行う。

2. 従来の実施手順の概要

2.1 プロジェクト実験の概要

本校専攻科のプロジェクト実験は、4つのコース（機械工学コース、電気電子工学コース、情報工学コース、応用化学コース）の学生によって構成されるグループが、ひとつの専門テーマをプロジェクトとして進めるものであり、PBL（Problem-Based Learning）の観点で実施されるものである。

筆者らは過去8年間一貫して、情報工学分野のテーマとして『コンピュータ演習室システム開発演習』を提示し、演習室システムの要求発案から基本・詳細設計、大まかな見積り、再評価などをグループに進めさせている。情報工学分野ではあるもののプログラミングは伴わず、演習室システムに必要な要素の調査・学習と、ウォーターフォールモデルを基本としたソフトウェア開発方法論の実施体験を中心としている。最終的な成果物は、演習室システムの詳細設計の他、要求定義・分析、基本設計、見積り、再評価結果をドキュメント化したもの、および、グループで検討・議論した際に記録される議事録である。評価は、報告書として提出される成果物と口頭発表を総合して行う。

2.2 実施手順の特徴

ウォーターフォールモデルを基本とした開発方法論の事前解説を行うだけでなく、プロジェクトの実施手順には当初より様々な工夫を行ってきた。たとえば、次のような事柄である。

- ・プロジェクト開始前に、校内の7箇所の既存演習室システムの見学を行い、筆者らからそれぞれの特徴を解説する。
- ・プロジェクト進行を、要求定義段階、分析・設計段階、見積り・再評価段階の大きく3つに分け、それぞれで司会と書記を交代する。
- ・要求定義後の演習室システムには必ずシステム名称を考案する。
- ・詳細設計後は、要素となるPCや機器類の具体的な製品を、Web等を用いて調べ、システム全体の大まかな見積りを行う。
- ・議事録には筆者らが用意した様式を用いる。

これらの特徴は、情報工学を専門とする学生が皆無であっても、演習室利用経験に基づく要求定義や、調査・議論による基本・詳細設計をある程度まで自力で進められることを目的としている。また、情報工学分野を専門とする学生が1~2名含まれていたとしても、その学生のみが仕様策定を独断的に進めるといったようなことも防止している。特に後者のようなグループ構成からは、結果として詳細な設計書が導かれるものの、極めて狭義の技術仕様（たとえば、クライアントマシン単体や周辺機器の詳細スペック）のみに重点が置かれ、システム全体としての統合性・有用性が大きく欠けることが多い。上記の工夫は、顧客・業務担当者の開発参加を促すためのものとして重要である。

3. 実施手順の問題点および改善

3.1 問題点の具体例と実施手順の改良

前述までの実施手順による成果物としてのドキュメントは、要求定義に重点が置かれている、広い視点での調査・設定が行

われているなど、一定以上の品質が保たれたものの、グループによっては次のような問題点が見られた。

- ・既存の演習室イメージなどの先入観による設計・開発。
- ・具体的な製品や金額の調査に傾倒した再評価。
- ・利用環境の設備など、技術的要素以外の部分の過剰な調査・検討。

これらの結果、いくつかのグループではシステム設計の数倍もの時間と手間をかけてしまったり、成果発表の半分以上を製品・金額の詳細説明に費やしてしまったりするといった状況が見られた。

これらの問題を解決するため、今年度の実施手順では、基本・詳細設計においてUML (Unified Modeling Language、統一モデリング言語) を導入することとした。UML はオブジェクト指向開発方法論における記法として広く利用されており、多様な記法で構成されている一方、ビジネスモデルの仕様化にも使用可能など、コンピュータの専門知識がなくとも記述内容のある程度把握できるという特徴がある。ただし、記述のためには、オブジェクト指向パラダイムの理解と相応の知識・技術が必要である。今回は、UML を構成する記法であるクラス図・ユースケース図・シーケンス図の作成のみを導入した。これらはそれぞれ、次のような観点で要求や仕様を図式化する。

- ・クラス図：システムを構成する静的なモノ・概念（オブジェクト）とその間の関連を表現する。構造図のひとつ。
- ・ユースケース図：ユーザとシステムを構成する機能との関係を表現する。振る舞い図のひとつ。
- ・シーケンス図：オブジェクト間のメッセージの流れを時系列で表す。相互作用図のひとつ。

グループの学生らには、上記記法を簡易に説明する資料のみを渡し、参考記述例などは Web や書籍で調査することとした。

3. 2 改良後の実施手順の結果とその分析

UML 図作成を導入した結果、次のような改善が見られた。

- ・ユースケース図を中心に、システムの機能と利用者の位置付けがより明確化した。
- ・設計段階においても再評価を行うようになり、システム設計がより重視されるようになった。

各班の UML 図作成は具体的には表 1 のように行われている。なお、今年度は例年より少ない 2 班のグループのみがプロジェクト実験を進めた。

当初、各グループ共にクラス図から作成しようとした。しかし、全体を把握しないと記述できないと判断し、基本的な要求定義に基づくユースケース図から作成を始めている。また、いずれの班もユースケース図の再評価・改善を行なっている。これは、要求分析の重視を促した例と分析している。図 1～図 3 に、作成された UML 図の一部を示す（いずれも 1 班）。

表 1 各グループによる UML 図作成の概要

	1班	2班
クラス図	2番目に作成(1つ) オブジェクト数5	3番目に作成(1つ) オブジェクト数11
ユースケース図	1番目に作成(1つ) ユーザ数3、機能数7 【再評価・改善実施後】 ユーザ数2、機能数6	1番目に作成(1つ) ユーザ数4、機能数6 【再評価・改善実施後】 ユーザ数2、機能数8
シーケンス図	3番目に作成(3つ) ＜全体・PC・備品＞	2番目に作成(4つ) ＜全体・3ブース＞ 【再評価・改善実施後】 ＜1ブースを修正＞

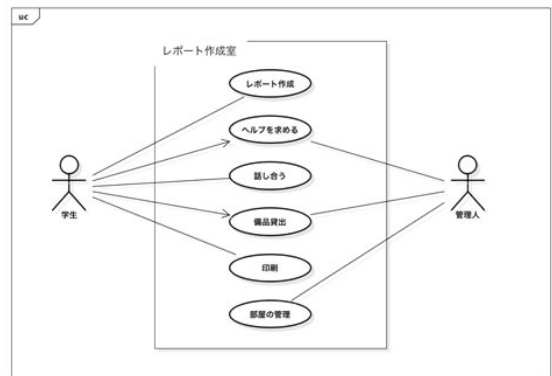


図 1 作成されたユースケース図の例

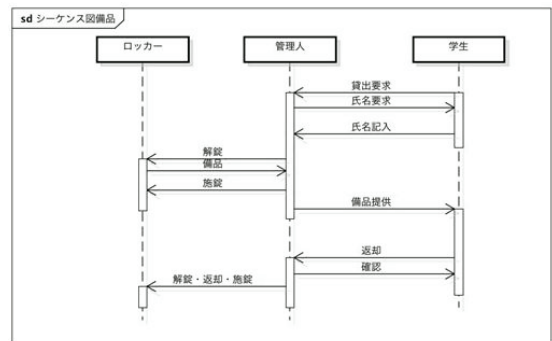


図 2 作成されたシーケンス図の例

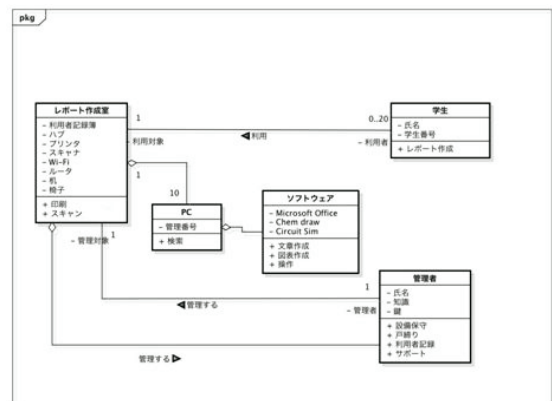


図 3 作成されたクラス図の例

なお、改良後の結果にもいくつか問題が見られた。先入観による設計の偏りは少なくなったものの、具体的な製品の選定や金額調査が必要以上に行われる状況は依然見られる。これは、製品や金額といった要素や概念がどのような分野の学生にも身近であると同時に、現在は Web 等を用いたカタログ・販売価格の調査が容易となっているためだろう。プロジェクト実験を始めた平成 16 年 (2004 年) 頃はこのような傾向はあまり見られなかったことから、安易に調査を行わせることはプロジェクトとしては逆効果と思われる。

4. 実施手順の形式化

これまで、実施手順については文章で述べるのみであり、明確な形式化を行ってこなかった。本章では、実施手順の更なる改善のため、前述の手順改良にならない、実施手順そのものを UML 図 (クラス図・ユースケース図・シーケンス図) で表現することを試みる。

4.1 プロジェクトと構成学生の関係

構成学生を司会、書記、その他構成員にわけ、プロジェクトに対する役割との関係をユースケース図で示す (図 4)。

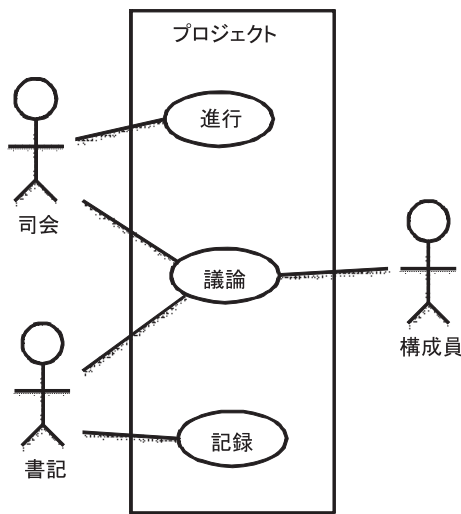


図 4 プロジェクトと構成学生の関係

この構成で注目すべき点は、司会および書記の双方も議論に参加するという点である。プロジェクト活動においては、しばしば司会・書記が進行・記録を忘れて議論に没頭する状況が見られるが、本稿の事例 (『コンピュータ演習室システム開発演習』) では過去そのような例はほとんど見られない。逆に、司会や書記のみが議論を行い、その他の構成員が議論に参加しない現象が初期には見られた。昨年度までの工夫として導入した司会・書記の交代制により、この問題は解決されていると思われる。

4.2 実施の流れ

ここでは、司会、書記、構成員の間におけるメッセージのやりとりの時系列をシーケンス図で表現する (図 5)。なお、図中の司会および書記は構成員を兼ねるものとする。

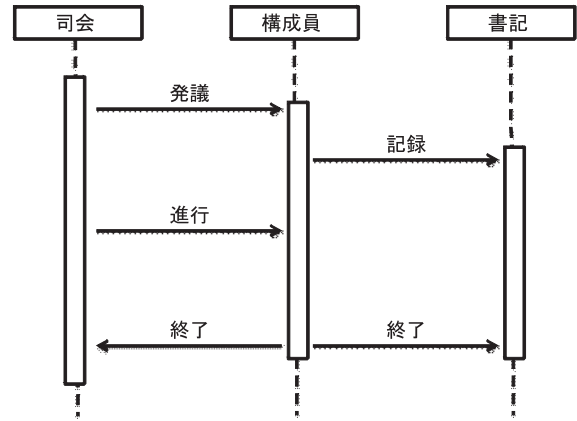


図 5 構成学生間のメッセージのやりとり

この流れで最も重要な点は、司会が構成員に対して進行メッセージを常に送り続けることである。先のユースケース図による形式化で述べたように、構成員全体が自ら議論に参加する傾向が見られない場合、進行と併せた司会による議論参加は一定以上の効果がある。内容に関わらず議論を促すメッセージのみを重視するのは、プロジェクト進行としては本末転倒であるが、司会の交代制によりアイデアの発露を促すこと自体は有用と考える。

4.3 構成要素の関係

プロジェクトの構成要素をクラス図で表現したものを図 6 に示す。なお、構成員などの学生の他、成果物としてのドキュメント類も構成要素として扱う。

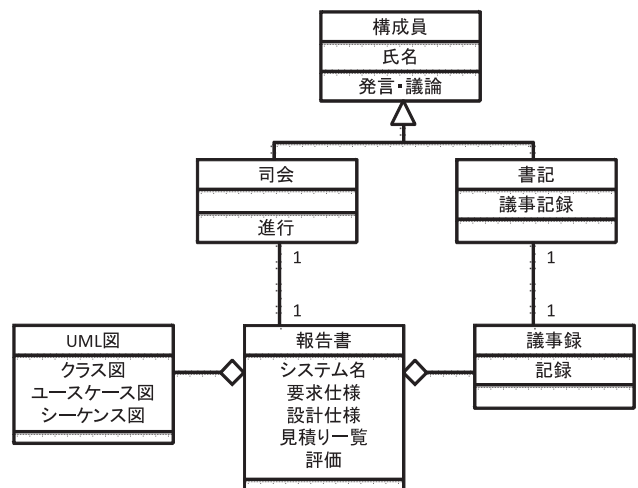


図 6 プロジェクトの構成要素

クラス図を外観して気がつく問題点として、報告書の所属が司会のみとなっていることである。報告書はプロジェクト全体の成果物であり、学生実験の趣旨からは、司会となる学生（構成員）のみが責任を負うべきではない。しかし、組織的なプロジェクト業務では代表責任者が存在するのが一般的であり、その間のズレをどのように改善するかが課題となる。

4. 4 形式化に基づく分析

作成された図を基に、先の問題点である製品選定・金額調査に対する改良案を考察すると、プロジェクト全体を統括する司会担当学生に、その調整の役割をもたせることが必要であると考えられる。司会は書記と共に輪番で担当することから、結果として学生全体に、プロジェクト開始前の事前説明として、プロジェクト担当教員からより詳細な役割分担の指導を行うことになる。

このように考えると、担当教員もプロジェクト実施手順に含むべきではないかという案が生まれる。しかし、プロジェクト実験の趣旨はあくまで学生のみの問題解決であるため、担当教員は実施手順（意思決定プロセス）に入らずアドバイザーに徹するべきである。担当教員の位置付けは大きな課題のひとつだろう。

5. 課題

前章で述べた担当教員の位置付けの他、開発方法論として確立することも課題のひとつである。ラショナル統一プロセスとの比較などと併せて検討していきたい。

参考文献

- 1) 滝沢, 小飼: 複数の分野の混成グループによるソフトウェア開発の方法論に関する検討, 茨城工業高等専門学校研究彙報 第46号, pp.81-84(2011).

機能限定ソフトウェアシステムのフレームワーク策定および開発環境に関する考察

滝沢陽三、山田 真、土川洋史

Frameworks and Development Environment for Function-Limited Software Systems

Yozo TAKIZAWA, Makoto YAMADA, and Hiroshi TSUCHIKAWA

Abstract: Authors describe a study to define frameworks and a development environment including support tools for constructing function-limited software derived from existed software systems. They suppose the frameworks to be referred by people who require the software system, not who develop the existed software, and also propose a database system to storage the existed software categorized under degrees of coupling of input, output and process modules. Support tools to access the database are also proposed as parts of entire supporting system.

1. はじめに

アプリケーションプログラムおよびソフトウェアシステムは、大規模・複雑化の一途をたどる一方、規模や機能を限定したソフトウェアの需要も高まっている。たとえば、携帯端末用のソフトウェアは、その携帯性を生かした機能が強調された形で提供されると同時に、同種のPC用ソフトウェアよりも規模や機能が制限されている。具体的な例を挙げれば、メッセージングシステムにおけるショートメッセージ、画像処理システムにおける簡易的な写真加工機能、などである。携帯端末以外では、既存のPC用OSを利用した特定サービス用システムがあり、案内板や自動販売機などがそれである。

これらは、新しい概念やシステムを提供するというよりもむしろ、既存の概念やシステムを、それぞれの用途や稼働環境に合わせて規模や機能を縮小したり、ユーザインタフェースを限定的なものとしたりすることで、PCなどでは想定されない携帯性や機動性を実現している。携帯性や機動性を基礎とした新しい概念やシステムが構築されることもあるが、ソフトウェア設計・開発の側面では、既存の機能や処理内容を特定条件下で制約することが求められる。

本稿では、需要に基づいた機能限定ソフトウェアシステムの分類を行い、要求定義の段階から利用可能なフレームワークの考察・提案を行う。フレームワークの策定という観点では、主にオブジェクト指向方法論において種々のデザインパターン、アナリシスパターンが提案されている¹⁾。しかし、これらはいくまで分析・設計そのもののフレームワークの提供を目的としており、要求者の手から離れた段階からの開発者による利用を想定している。本研究では、需要に基づいた、既存ソフトウェアの理解によるエンドユーザコンピューティングの更なる品質向上という観点があり、フレームワークは要求者と開発者の双方によって利用されることを前提とする。

フレームワーク利用の支援環境として、既存システムに適用することによって得られるデータベース、実際の開発作業の支援のためのツールが想定され、開発者ではない要求者が利用することも想定するため、支援ツールは開発者用の記法を用いず、あるいは、支援ツールに記法の学習機能が設けられることを前提としている。

2. 機能限定の種類

機能の限定には様々な観点によるものがあり、分類方法は一意に定められないという側面がある。たとえば、ハードウェア制約という観点ではハードウェアの種類による分類が考えられ、利用者の利便性よりも特定の機能の実現が優先される。一方、利用者の利便性を優先するため、ユーザインタフェースを充実させる代わりに機能が大幅に削減されるといったこともある。

本研究では、様々な需要に基づいた機能限定を想定することから、コンピュータの専門知識をもたないことを前提とした「利用者のコンピュータ理解」を基準に分類を行う。このため、制御ソフトウェアなどハードウェアに密接に結びついたソフトウェアよりも、ユーザインタフェースを備えたアプリケーションソフトウェアを優先して取り上げる。特に、コンピュータネットワーク関連のソフトウェアであれば、エンドユーザが使用するクライアントシステムであることを想定する。

ここで、ユーザインタフェースが入出力を伴うものであることに着目し、次のような3つの分類を提案する。

- ・出力優先の機能限定：具体的なソフトウェア例として、事前に用意されたサンプルのみを用いた出力デモを行うものなどが相当する。この場合、入力機能や処理内容はサンプルに合わせたもののみが必要となる。
- ・処理優先の機能限定：具体的なソフトウェア例として、全てをコマンド形式で処理するようにしたものなどが相当する。用

途として、複数の単純処理をまとめて行うバッチ処理や、処理内容そのものを理解するための学習用ツールが考えられる。

・入力優先の機能限定：具体的なソフトウェア例として、携帯端末向けのアプリケーションソフトウェアのうち、入力装置に応じて処理・出力が制約されたものが相当する。たとえば、チャットなどのメッセージングシステムなどがこの制約を優先的に受けるものと考えられる。

以上の分類は、必ずしも優先された入出力・処理が既存のフルセット仕様をもっては限らない。入出力・処理をまず限定した上で、その限定された制約を基準に他の入出力・処理を決定することもある。また、機能限定ソフトウェアがPC用ソフトウェアなどとコミュニケーションをとる場合は、処理内容のフルセット仕様を優先した制約を行う場合もあれば、サブセット機能をまず定義し、その定義を基準に他の入出力・処理を決定することも考えられる。したがって、3種類の分類に対し、更にそれぞれフルセット・サブセットの制約が存在することになる。図1に、優先度とフルセット・サブセットの制約によって、上記ソフトウェアの具体例を大まかに位置付けたイメージを示す。

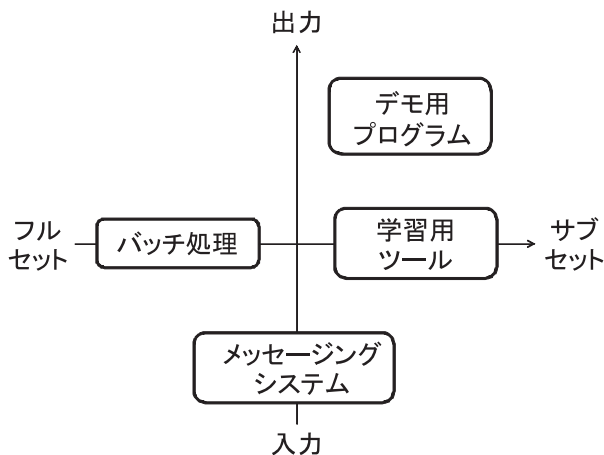


図1 優先度とフルセット・サブセット制約による分類例

なお、全ての機能限定ソフトウェアの需要をこの分類のいずれかひとつとすることは想定しない。あくまで、需要の傾向として捉えることとする。また、注意すべき点として、これらの機能限定ソフトウェアはゼロから分析・設計を行うものではなく、既存のフルセット仕様のソフトウェアから導出されることを前提とする。

この分類方法によって捉え切れないものとして、組み込み用を想定した機能限定がある。組み込みを意識することは開発者視点と捉え、本稿では対象外と考える。ただし、既存のデザインパターンやアナリシスパターンとの関連付けを考慮した支援システム構築するには位置付けを明確にする必要がある。

3. フレームワークの種類定義

フレームワークの種類定義は、前章で分類した優先度に基づいて行う。具体的には、入出力および処理内容のモジュール結合度（モジュールはオブジェクトを含む）を整理することによって行う。たとえば、WYSIWYG型ワードプロセッサは入出力部が一体化しており、入力のみ、あるいは、出力のみのサブセット化は困難である。また、この際に、処理内容のみサブセット化を行った場合、入出力部分の一部は無効扱いとなることがあり得る。このように、提案するフレームワークの種類は、全ての機能がフルセットの既存ソフトウェアから、機能限定ソフトウェアを定義する際の基準となる役割を果たす。

表1は、入出力および処理内容の結合度によって定義したフレームワークの種類を定義したものである。0~2は結合度の高さ、2は入力部、処理部、出力部の組合せによってa~cの3種類を更に定義している。I、P、Oはそれぞれ入力部、処理部、出力部を表し、IP、PO、IO、IPOと共にサブセット化の適用範囲を示す記号としても用いる。

表1 フレームワークの種類定義

結合度	結合パターン
0	入力部(I)・処理部(P)・出力部(O)の結合度が低い
1	a 入力部・処理部(IP)の結合度が高く、出力部(O)の結合度が低い
	b 処理部・出力部(PO)の結合度が高く、入力部(I)の結合度が低い
	c 入力部・出力部(IO)の結合度が高く、処理部(P)の結合度が低い
2	入力部・処理部・出力部(IPO)の結合度が高い

この定義に基づいて既存ソフトウェアをフレームワーク化し、データベースにした上で、機能限定ソフトウェアの支援ツールを構築することになる。機能限定ソフトウェアの導出手順としては、既存ソフトウェアのフレームワーク選択、結合パターンの確認、サブセット化適用範囲の選択となるが、バッチ処理化など、結合パターンからより具体的な実装例もデータベース化すると共に、より迅速な適用可能性を示せるようにする。支援ツールはこの手順を、データベースを参照しながらナビゲートする役割を果たすことが想定される。

4. データベースの基本構成

本研究のフレームワークが主に要求定義・分析を支援する性質があるため、データベースに格納される既存ソフトウェアの情報は、基本設計・詳細設計の仕様書が中心となる。ただし、ソースプログラムやデータを含む既存ソフトウェア本体が格納される、あるいは、関連付けられることも可能とする。これは、

主にフリーソフトウェア（オープンソースソフトウェア）のフレームワーク化とその利用に役立つ。また、より具体的な実装例としての機能限定ソフトウェアに関する情報も、データベースに逐次格納されるものとする。

上記を踏まえ、図2に、ER図を用いたデータベースの基本構成を示す。検索キーとして、既存ソフトウェアの他、導出済みの機能限定ソフトウェアの整理番号（コード）も対象としている。既存ソフトウェアにおける結合度には0、1a、1b、1c、2のいずれかが、機能限定ソフトウェアにおけるサブセット化範囲には結合度に応じてI、P、O、IP、PO、IO、IPOのいずれかが入る。ソフトウェア本体は既存ソフトウェア、機能限定ソフトウェア双方で同一構造をもつものとし、上記で挙げた項目の他、更新頻度が高いフリーソフトウェアを想定して、バージョン番号も含めている。

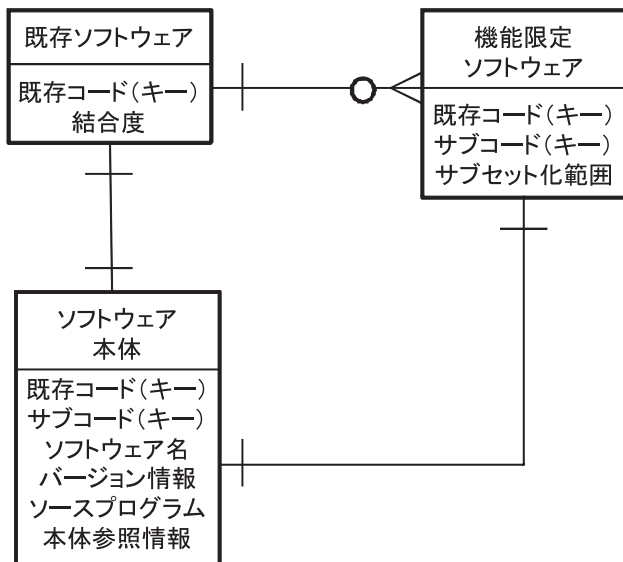


図2 データベースの基本構成

5. システムの全体構成および支援ツールの考察

前章における、機能限定ソフトウェアのデータベース格納については、実際には導出支援ツールが行うことが想定される。これとは別に、既存ソフトウェアのフレームワーク化を行うためのデータベース入力支援ツールも必要となる。

以上を踏まえて検討した、データベース構築・機能限定ソフトウェア導出支援システム全体の外観をクラス図によって示す（図3）。支援ツールは共にソフトウェア参照・格納機能を備えているものとし、基本機能を備えたツールからの継承という形をとっている。これは、基本機能の共有という観点の他、要求者自身が既存ソフトウェアのフレームワーク化が行えることも想定しており、統一したユーザインタフェースによる実装可能性を示している。

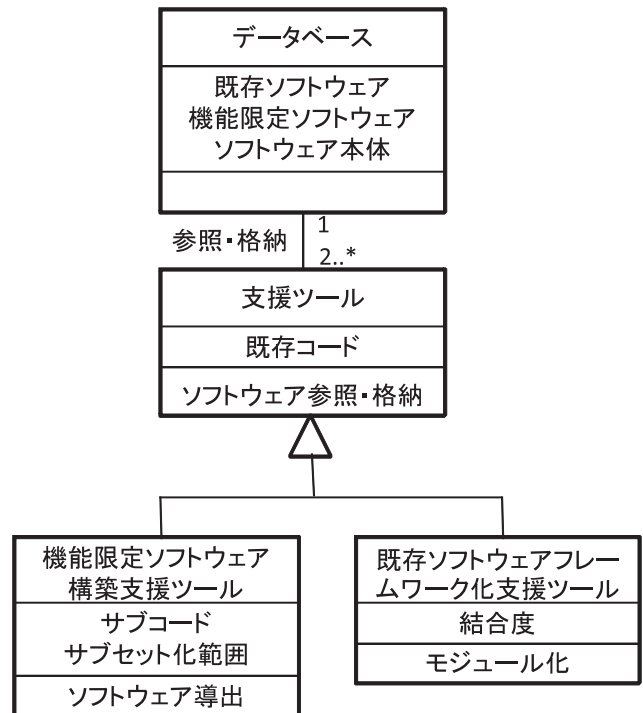


図3 支援システム全体の外観

なお、前章のデータベースの基本構成に基づいて定義したデータベースオブジェクトは、実際には、既存、機能限定問わず、複数のソフトウェアオブジェクトが集約されている。図3ではこのソフトウェアオブジェクトおよび集約関係が省略されているが、図2に沿ったデータベース実装が必要となる。

6. 課題

支援ツールは、要求者自身の利用を意識したユーザインタフェースとマニュアル類による支援が必須と考えられる。このことから、ハイパーテキスト参照が行いやすいWebアプリケーションとして実装するのが有利と考えられる。対象外とした制御ソフトウェアへの対応や、デザインパターン、アナリシスパターンとの関連付けへの発展のためにも、ドキュメント類のハイパーテキスト参照は必要と思われる。

この他、対象ドメインの分類も付加情報として必要となる可能性がある。たとえば、ワードプロセッサとエディタは文書作成ソフトウェアとして同一カテゴリとみなすことができる。ただし、先の結合度によるフレームワークの種類においては、ワードプロセッサが1cなのに対し、エディタは（具体的な既存ソフトウェアによって）0または1cの双方の可能性をもつ。

また、別の要求定義支援システムとの連携が考えられる²⁾。要求定義文書から既存ソフトウェアとの関連性を導くことができれば、フレームワーク化や機能限定ソフトウェアの導出への連動による開発効率化が期待できる。

参考文献

- 1) Puroo, Storey, and Han: Improving Analysis Pattern Reuse in Conceptual Design, Information Systems Research, Vol.14, No.3, pp.269-290(2003).
- 2) 滝沢,上田: 自然言語記述による要求仕様導出支援システムの提案,情報処理学会論文誌,Vol.38,No.3, pp.626-633(1997).

光合成を模倣した有機太陽電池の試作

蝦名 不二夫、大浦 北斗、砂金 孝志、佐藤 稔

The Approach to An Organic Solar Cell Mimicking Photosynthesis

Fujio EBINA, Hokuto OHURA, Takashi ISAGO, and Minoru SATOH

Abstract: An organic solar cell mimicking photosynthesis has been designed and assembled, in which tetraphenylporphyrin derivative and anthraquinone were used as photo acceptor instead of chlorophyll and as an electron pool device as well as a binder between the porphyrin pigment and graphite electrode, respectively. The ester group was chosen to link the porphyrin and the quinone, and to prevent the reverse current of electron from the quinone into the porphyrin. In the new solar cell, the graphite electrode attaching the porphyrin-quinone couple and the ITO-coated plastic sheet were applied as the cathode and the anode, respectively. The evaluation of the new solar cell was made by measuring the open circuit voltage (Voc) and the short-circuit current (Isc) under the irradiation of fluorescent lamp. When the porphyrin pigment containing Zn^{2+} as the central metal ion was used, the maximum values of Voc and Isc, 20mV and $2 \mu A$, were observed. Although these values are too small compared with those of the conventional solar cells, the novel principle of solar cell can still be demonstrated in this new system.

1. はじめに

1-1 これまでの太陽電池の概要

これまで、我々はエネルギー資源として主に化石燃料を使用してきたが、その化石燃料の枯渇問題が表面化している。また、化石燃料を燃焼させることによる CO_2 などの温室効果ガスの排出が地球環境を悪化させていることへの懸念も広まっている。 CO_2 は、地球温暖化の主原因とされ、国連気候変動枠組条約における京都議定書で、日本は 1990 年を基準として CO_2 排出量を -6% まで抑えるということを確認しているが、排出量を削減するどころか、2003 年度時点で約 8% 増加させてしまっている¹⁾。このような状況でこれらの問題を解決するためには、再生可能エネルギーの開発が必須であり、特に効率のよい太陽電池の開発が急務である。

今まで実用化されてきた太陽電池として、まず、シリコン系太陽電池が挙げられる。シリコン系太陽電池は効率がよいが、半導体製造装置等を必要とし、製造コストが非常に高く、さらに、パネルの色のバリエーションや加工性に乏しいという欠点を有している。

一方、これらのシリコン系太陽電池の欠点を解消するために、1991 年グレッツェルによって色素増感太陽電池が開発された²⁾。この色素増感太陽電池は、図 1 に示したように、導電性のガラス板または透明プラスチックシートの内側に酸化チタンなどの半導体微粒子が固定され、この微粒子に有機色素を吸着させた負極と、白金や炭素などからなる正極から構成され、両極の間にヨウ素溶液などの酸化還元電解質が充填されており、比較的簡単な構造で材料も汎用的なものを用いている。特徴として、半導体の膜厚が $10 \mu m$ 以上もあるために、シリコンや化合物半導体の積層

薄膜 ($1 \mu m$ 程度) のように精細な膜厚制御を必要としない上、真空設備を用いずに単純な塗布工程で成膜できることから、低コストで生産できる利点がある。原材料に関しても、シリコン系太陽電池よりも安価である。また、用いる色素によってさまざまな色のパネルを作ることでもでき、加工性に富むために三角形や星形など自由な形状に切り抜いた電池を製造できる。

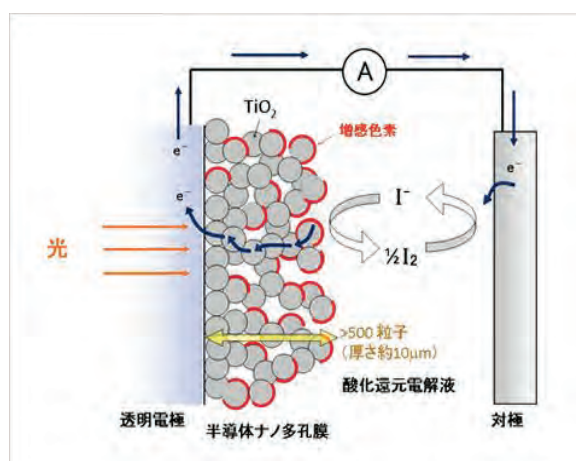


図 1. グレッツェル型太陽電池の構造

このように多くのメリットがある色素増感太陽電池であるが、太陽エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換効率が最高でも、シリコン系太陽電池の約半分の 10% 程度しか達成されていない。この低効率の理由は、色素と半導体との間の電子伝達がスムーズでないため、励起電子が酸化された元の色素と再結合してしまうことなどが挙げられる。また、電解質の酸化体が電極表面で直接反応してしまうことも原因の一つと考えられている³⁾。

1-2 植物における光合成反応と本研究の目的

植物中で行われている光合成反応では、光エネルギーによって励起したクロロフィルの電子が巧妙に分離され、励起電子が二酸化炭素の還元に関与して糖を作り出し、残った正孔が水の酸化を行うことで酸素を発生させており、この電荷分離の機構は太陽電池の機構そのものである。

光合成では、図2で模式的に示したように、最初に作用するのが PS II (光化学系 II) と言われる反応系であり、P680 と言われるクロロフィル a が光を吸収し、そのエネルギーの一部を用いて水を分解して、酸素ガスとプロトンを放出する。その際発生した励起電子はプラストキノンを經由してシトクロムに流れ込む。さらにこの電子はプラストシアニオンを經由し、PS I (光化学系 I) に流れる。次に光化学系 I の P700 は光エネルギーを用いて電子を放出し、この電子は NADP⁺ を還元し NADPH に変換する。そして NADPH はカルビン回路へと運ばれ、暗反応で糖の合成を行う。ここで生じた P700 の正孔は、光化学系 II から流れてきた電子によって元に戻る。

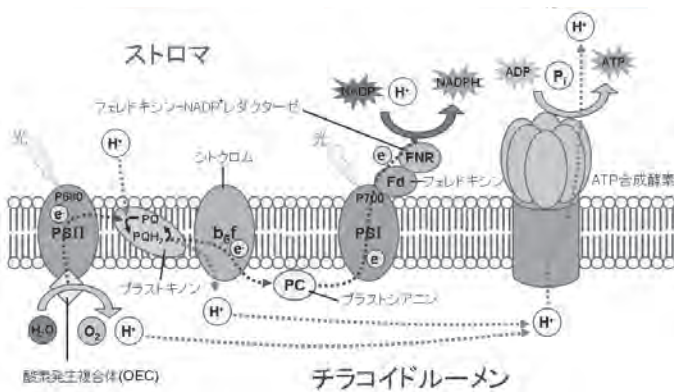


図2. 光合成における電子の流れの全体図

ただし、この一連の反応で注目すべき点は、プラストキノンというキノンが電子伝達に関与しているということである。キノン系の物質は求電子的であり、また、酸化還元挙動も有しているので電子伝達に必須の存在と考えられる。

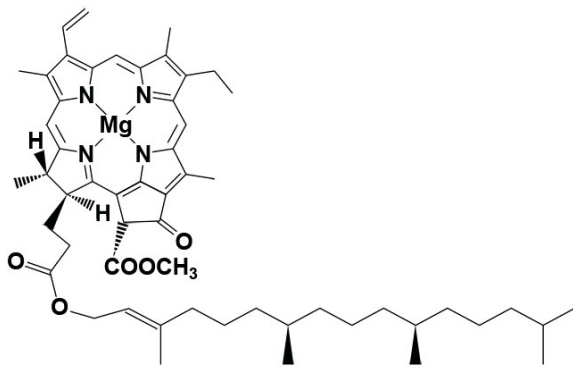


図3. クロロフィル a の構造

また、光合成の中心となるクロロフィルの構造は、大きく二つの部分に分けられる (図3)。一つは、光を吸収する部分であるポルフィリンの2電子還元体のクロリン環であ

り、もう一つは、チラコイド膜に刺さる非共役系のフィトール基である。このクロロフィルの構造で注目したのは、ポルフィリン環とフィトール基の間はエステル基で結ばれていることである。これは、何らかの理由で効率よく電子を伝達し、電子の逆流を防ぐことに寄与していると考えられる^{4,5)}。

このように、植物の光合成系は単純ではないが、非常に高い効率で光エネルギーを利用しており、このシステムを応用すれば、より効率の良い太陽電池が開発できるのではないかと考えられる。そこで本研究では、グレッツェル型とは機構や構造が異なる光合成を模倣した新規太陽電池を開発することにした。

2. 実験及び結果と考察

2-1 新規太陽電池の設計

まず、光合成の反応機構を参考に、図4に示すような新規太陽電池を考案した。受光部には、クロロフィルの代用として構造が類似したテトラフェニルポルフィリン(TPP)を用いることにした。また、光合成系に存在するプラストキノンの代用として、アントラキノンを用い、TPP とエステル結合で結ぶように設計した。また、黒鉛に直接色素を付着させたものを負極電極とし、正極には ITO 膜を被覆した導電性プラスチック板を用いた。さらに導電性プラスチック板と色素との間には、ヨウ素電解液を満たすようにした。

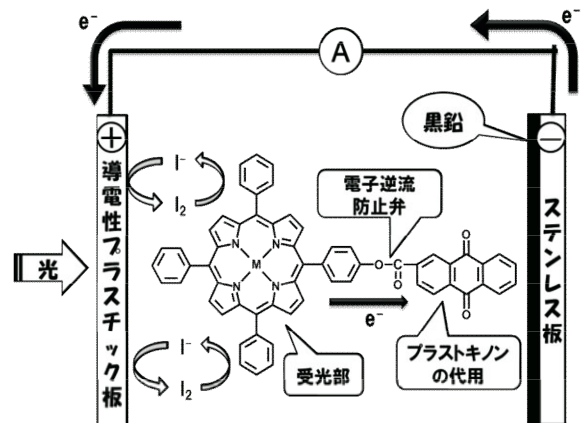


図4. 考案した新規太陽電池の構造

この新規太陽電池の特徴はいくつかあり、まずアントラキノンを用いたことによるメリットであるが、これは黒鉛と構造が類似しているため、黒鉛電極に色素が密着しやすくなるということが挙げられる。さらにアントラキノンには、求電子的であり、TPP から電子を強く引き付け、電子の授受によってアントラセミキノン、アントラヒドロキノンの形をとることが可能であるため、電子を効率よく受け取ることができると考えられる。次にエステル結合を導入することによるメリットであるが、TPP とアントラキノンとを共役系で結んでしまうと、電子の逆流が発生すると考えられ、

また、非共役系で結んでしまうと、電子がまったく流れないということも起こり得る。そこで、共役系と非共役系の中間の性質を示すと思われるエステル結合で TPP とアントラキノンをつなぐことで、TPP からアントラキノンへは電子を流すことはできるが、逆流は防止できるのではないかと考え、このような構造を設計した^{6,7)}。

2-2 TPP(OH)の合成

新型色素合成の第一段階として、図5に示したように、テトラフェニルポルフィリン (TPP) の一つのフェニル基のパラ位を水酸化した TPP(OH)の合成を行った。通常の TPP 合成⁸⁾と同様にピロール：ベンズアルデヒド：*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド=4：3：1の割合で、プロピオン酸中で30分間反応させ、30分間空酸化を行った。その後、塩析、ソックスレー抽出などの後処理を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製を行った。以上の操作により、紫色の結晶を得たが、マススペクトルで分子イオンピークが630[m/z]に見られたこと、吸収スペクトル(図6)でポルフィリン特有のSoret吸収帯、Q吸収帯に吸収が見られたこと、赤外吸収スペクトルで3300cm⁻¹から3500cm⁻¹付近にO-Hの伸縮振動由来と考えられる強くて幅広い吸収が見られたことなどから、得られた結晶がTPP(OH)であることを確認した。

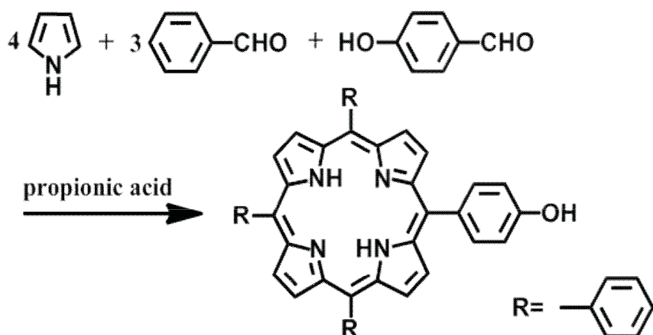


図5. TPP(OH)の合成反応

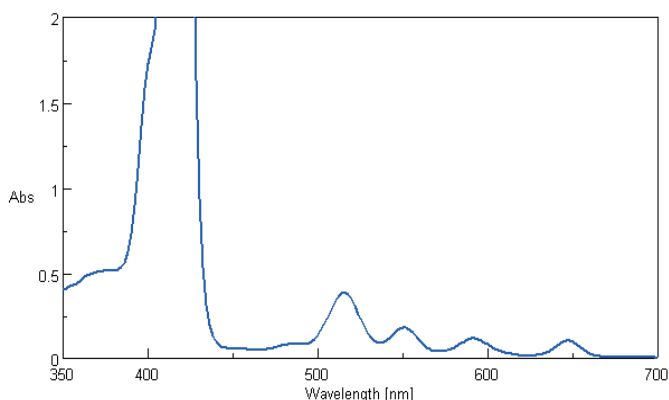


図6. TPP(OH)の吸収スペクトル

2-3 中心金属の選定

新型色素を合成するにあたって、受光部となる TPP(OH)

の中心金属をどうするかをグレッツェル型の色素増感太陽電池を用いて検討を行った。色素として、図7に示すような水溶性金属ポルフィリンである Mn(TPPS)、Zn(TPPS)、VO(TPPS)、TPPSH₂の4つを用いた。導電性プラスチックフィルム上に TiO₂ 被膜を作製し、色素をそれぞれ同一量滴下し、乾燥器で乾燥させ負極を作製した。この負極の上にヨウ素電解液を滴下し、正極となる黒鉛を塗ったステンレス板をかぶせ、色素が異なる4つのグレッツェル型色素増感太陽電池を作製した。光源の高さを10cmとし、それぞれの開放電圧、短絡電流を測定した。その測定結果を表1に示す。また、光源には100V、23Wの蛍光灯ランプを使用した。

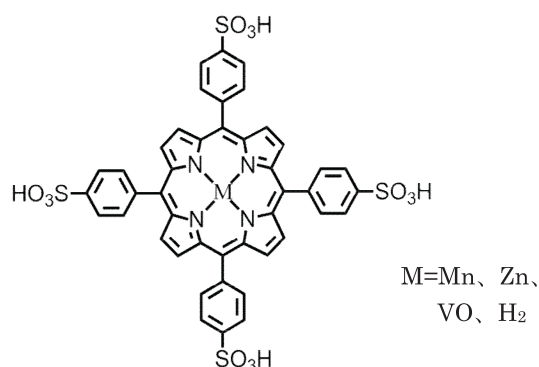


図7. TPPS 錯体の構造

表1. 中心金属の違いによる解放電圧、短絡電流への影響

中心金属	開放電圧 (mV)	短絡電流 (μA)
Mn	0	0
Zn	6.0	3.0
VO	0.5	0.2
H ₂	4.0	2.0

表1からわかる通り、亜鉛を中心に導入した色素、中心に金属を導入しなかった色素を用いたグレッツェル型太陽電池が高い効率を示した。それゆえ新型色素も、中心に亜鉛を導入したものと、金属を導入しないものの二つを合成することにした。

2-4 TPP(OH)への亜鉛の導入

TPP(OH)の中心に亜鉛を導入した Zn[TPP(OH)]の合成

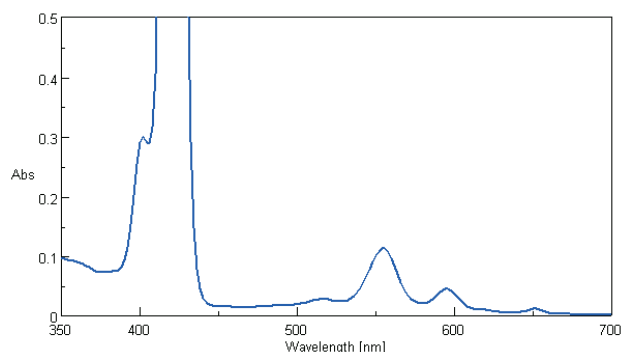


図8. Zn[TPP(OH)]の吸収スペクトル

は、TPP(OH)と $ZnCl_2$ を 1 : 5 の割合でアセトンに溶解させ、そこにトリエチルアミンを少量加え還流させて行った。吸収スペクトルを測定すると、TPP(OH)では Q 吸収帯に 4 つの大きい吸収が観測されたが、150 分後、図 8 に示したように反応溶液の Q 吸収帯の大きい吸収が 2 つに減っており、 $Zn[TPP(OH)]$ の生成が示唆された⁹⁾。反応溶液をろ過、乾固し、そこにジクロロメタンを加えてろ過することで、過剰の $ZnCl_2$ を除去し、目的物を得た。

2-5 新型色素の合成

まず、中心金属を導入しない新型色素の合成から試みた。図 9 に示したように、TPP(OH)とブチルリチウムを THF 溶媒下で室温にて反応させ、水酸基の部分をフェノラートに変換した。次にその反応溶液中に TPP(OH)と等量のアントラキノン-2-カルボニルクロリドを加えて反応させ、その後、厚層クロマトグラフィーにて分離精製を行い、紫色の固体を得た。

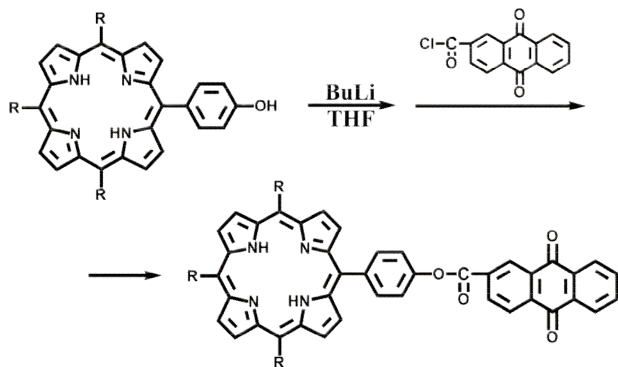


図 9. 新型色素 (中心金属なし) の合成反応

精製物の NMR スペクトルは、図 10 のように原料である TPP(OH) のスペクトルと、アントラキノン-2-カルボニルクロリドのスペクトルを重ねたようなパターンが得られ、目的の新型色素の生成を確認した。

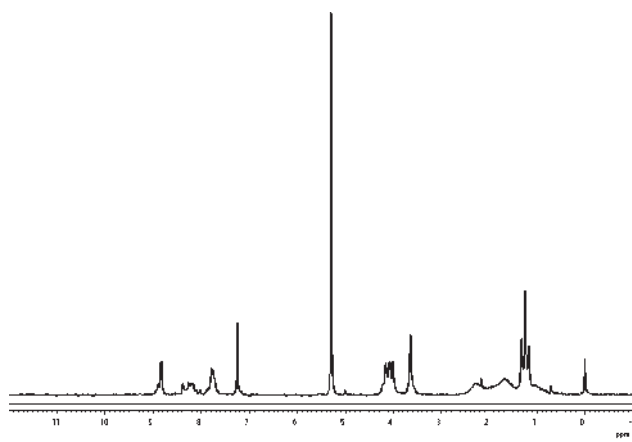


図 10. 新型色素 (中心金属なし) の NMR スペクトル

次に中心に亜鉛を導入した新型色素の合成を試みた。基本的には中心金属なしの色素の合成と同じである。先に合成した $Zn[TPP(OH)]$ とブチルリチウムを THF 溶媒下で室

温にて反応させ、水酸基の部分をフェノラートに変換し、 $Zn[TPP(OH)]$ と等量のアントラキノン-2-カルボニルクロリドを加え、その後、厚層クロマトグラフィーにて分離精製を行い、紫色の固体を得た。図 11 に精製物の NMR スペクトルを示す。

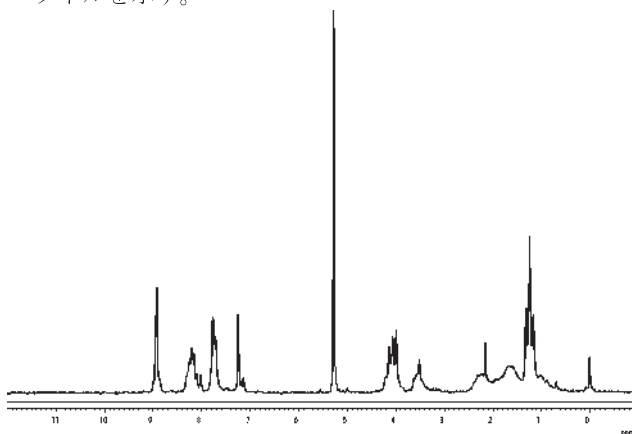


図 11. 新型色素 (Zn 導入) の NMR スペクトル

2-6 新規太陽電池の作製

これまでに合成した新型色素を用い、図 12 に示したような方法で新規太陽電池を作製した。まず、ステンレス板に 6B 鉛筆で黒鉛を塗り付け、黒鉛電極とした。この黒鉛電極に、先ほど合成した 2 種類の新型色素をそれぞれ付着させ、さらにその上にヨウ素電解液¹⁰⁾を滴下した。最後に、上から導電性プラスチック板をかぶせ新規太陽電池を作製した。

新型色素には黒鉛電極にしっかり密着させるためにアントラキノンを導入したが、設計通り、中心金属の有無に関わらず黒鉛電極への密着性がよく、多少外力を加えても黒鉛電極から剥がれ落ちることはなかった。一方、アントラキノンが導入されていない通常の TPP や TPP(OH) を黒鉛電極に塗布しても簡単に剥離し、アントラキノンの導入が必須であることが判明した。なお、無置換ポルフィリンであるポルフィンを塗布したところ、黒鉛電極への密着性は比較的良好であることより、TPP や TPP(OH) ではフェニル側鎖の立体障害が黒鉛電極への密着性を阻害していることが推測された。

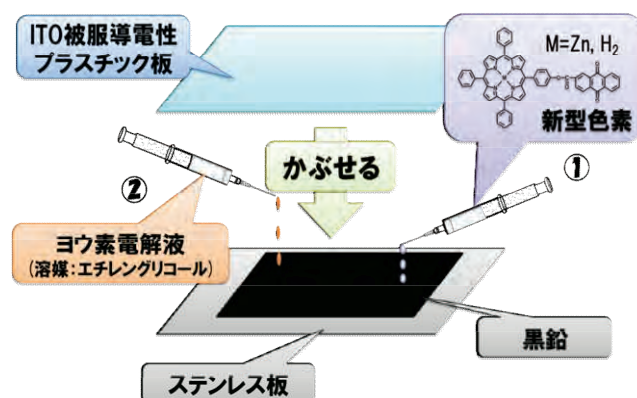


図 12. 新規太陽電池の作製法

2-7 新規太陽電池の評価

新規太陽電池の評価は、蛍光灯ランプ（100V、23W）を太陽電池から高さ 1cm となるようにセットし、それによって発生する開放電圧、短絡電流を精密テスターで測定することで行った。

結果は表 2 に示すように、中心に亜鉛を導入した新型色素を用いた場合、金属を導入しなかった新型色素を用いた場合、共に開放電圧、短絡電流を観測することができた。特に、亜鉛を導入した新型色素を用いた方が高い効率を示し、この理由として、亜鉛を導入することで色素に無機的要素が加わり、無機質であるヨウ素電解液との電子伝達がよりスムーズに達成できるようになったからではないかと考えられる。ただし、いずれの効率もグレッツェル型色素増感太陽電池には遠く及ばなかったため、実用化に向けてはさらなる検討、改良が必要である。

表 2. 新規太陽電池の評価結果およびグレッツェル型との比較

中心金属	開放電圧[mV]	短絡電流[μ A]
Zn	< 20	< 2
H ₂	< 10	< 1
グレッツェル型*)	320	150

*) グレッツェル型色素増感太陽電池は市販キットで製作。光源高さは 6.5cm。

なお、新規太陽電池において、黒鉛電極と密着性の良いアントラキノンを導入した新型色素を用いることが必須なのか、他の色素を用いても電池として作用するのかを比較検討をするために、他の色素として単に TPP の中心に亜鉛を導入した ZnTPP と、平面単純ポルフィリンであるポルフィンの中心に亜鉛を導入した Zn ポルフィンを用いた太陽電池を作製し、評価を試みた。その結果、開放電圧、短絡電流が逆向きに発生することを見出し、現在、この原因について検討中である。

3. まとめと今後の展望

本研究では、光合成を模倣した新規太陽電池を設計し、その試作を試みたところ、新たな原理の太陽電池として機能することを見出した。しかしながら、その効率はグレッツェル型色素増感太陽電池やシリコン系太陽電池には遠く及ばなかった。

今後、望まれる改良点をいくつか挙げると、まず黒鉛電極の改良がある。本研究では、ステンレス板に鉛筆で黒鉛を塗り付けて黒鉛電極としたが、今後は純粋な黒鉛を電極として用いることが望ましい。次に、色素を黒鉛電極へ密着させる方法であるが、今回はアントラキノンと黒鉛との親和性に期待したが、平面分子であるアントラキノンからカルボキシル基を出して TPP につなぐと立体障害は避けられず、ここで発電効率を落としている可能性もある。そ

こで、アントラキノンの代わりに、やはり黒鉛電極と親和性が高く、かつ電子吸引性であると考えられるサッカーボール状分子のフラーレン C₆₀ を色素のアンカー部に使用して、立体障害を解消することも有効と思われる。また、本研究では電解質としてヨウ素電解液を用いたが、他の電解液や固体電解質の利用も検討していきたい⁷⁾。さらに、今回は TPP 誘導体を色素として用いたが、クロロフィルのようにポルフィリンの 2 電子還元体であるクロリン誘導体を受光色素として用いた系も検討する価値は十分にあると思われる。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、貴重な助言と技術的な支援をいただいた電気電子システム工学科の皆藤新一准教授に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 全国地球温暖化防止活動推進センター：
<http://www.jccca.org/>
- 2) B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, **353**, 737(1991).
- 3) 宮坂 力 他著編「薄膜太陽電池の開発最前線」、エヌ・ティー・エス、pp212-228(2005).
- 4) 久力 誠、小林 秀明 他著「ビジュアルワイド図説生物」、東京書籍、pp36-43(1998).
- 5) 齋藤 勝裕、下村 吉治 著「絶対わかる生命科学」、講談社、pp86-97(2007).
- 6) 今堀 博、「光合成型有機太陽電池」、特開 2000-261016.
- 7) W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Gratzel, and D. L. Officer, *J. Phys. Chem. C.*, **111**, 11760-11762 (2007).
- 8) A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, and L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **32**, 476 (1967).
- 9) D. Dolphin, ed., "The Porphyrins", Vol. III, Academic Press, pp12-16(1978).
- 10) 宮本 憲武、山本 勝博 著「色素増感太陽電池の作製」：
<http://www.osaka-c.ed.jp/kak/web/kenkyuu17/pdf/04/1.pdf#search>

H-ZSM-5 触媒によるブタノールからのプロピレンの製造

山形信嗣、川上 優*

Production of Propylene from Butanol over Various ZSM-5 Catalysts

Nobutsugu YAMAGATA and Yutaka KAWAKAMI

Abstract : Two catalytic conversions of 1-butanol into propylene have been investigated with various ZSM-5 catalysts, because bio-butanol is expected to increase in the future. In the first reaction of 1-butanol, a Ba-ZSM-5 catalyst was found to improve the selectivity for propylene. However, the catalytic activity seemed too low to be used. In the second reaction that was mixed with ethylene as a reactant gas, a ZSM-5 catalyst modified with iron (Fe) showed the highest selectivity for propylene (17.8%) and the catalytic activity was comparatively stable.

1. 緒言

近年、化学工業の基幹原料であるエチレンやプロピレンの需要は世界的に増加傾向にあり、エチレンについてはほぼ需要が満たされている。しかしながら、プロピレンは、製造ルートが石油の接触分解に限られていることから、その需要に供給が追いついていない状況が続いている¹⁾。さらに、二酸化炭素による地球温暖化問題に対する対策として脱石油が各国で進められていることも、プロピレンの製造における大きな懸念材料となっており、その対策が急がれている。

これに対して、石油化学における余剰のエチレンやブテンあるいは合成ガスからのメタノールやジメチルエーテルなどを原料とするプロピレン製造法が相次いで報告されている²⁻⁸⁾。さらに、石油に代わる燃料として注目されているバイオエタノールを化学工業原料として利用することも、カーボンニュートラルの観点から重要な課題であり、プロピレンへの転換を図る研究⁹⁾とともに実証プラントに向けた研究開発も進められている¹⁰⁾。

一方、バイオエタノールが注目される中、エタノールよりエネルギー密度が高く親水性の低いブタノールは、既存の燃料貯蔵設備をそのまま使用することができるという利点から、次世代のバイオエネルギーとして関心を集めており、大量生産に向けた取り組みが進められている¹¹⁾。

そこで、本研究では、今後量産が見込まれるバイオブタノールの化学的利用法を検討するにあたって、1-ブタノールからのプロピレン製造を取りあげることにし、H-ZSM-5 触媒を中心とするゼオライト系触媒を用いて、1-ブタノール単独および 1-ブタノールとエチレンとの混合系を原料とする二つの触媒反応に対して活性試験を行い、得られた結果を報告する。

2. 実験

2.1. 触媒調製

実験に使用した触媒は、市販の H-ZSM-5 触媒 (Zeolyst, SiO₂/Al₂O₃ 比 : 27, 80, 150, 300, 400) およびこれをアルカリ土類金属塩あるいは遷移金属塩でイオン交換した触媒である。イオン交換には、主に SiO₂/Al₂O₃ 比 80 の H-ZSM-5 触媒を用い、Mg, Ca, Sr のイオン交換の場合には試薬として酢酸塩 (関東化学、試薬特級) を、Ba イオンの場合には水酸化バリウム (関東化学、試薬特級) をそれぞれ用いて、触媒 1 g に対してイオン交換可能な理論量 0.020mmol を含浸させ、ロータリーエバポレーターによって蒸発乾固後、空气中 550°C で一昼夜焼成した。遷移金属のイオン交換には、上記のようにイオン交換可能な理論量の 1/2 の硝酸塩を含浸させ蒸発乾固する方法-A、または、1mol/l の硝酸塩水溶液に含浸した後、デカンテーション法で充分洗浄した後、蒸発乾固する方法-B で行った。なお、これらの粉末試料を圧縮成形し 40~80mesh に整粒した後、空气中 550°C で 3 時間焼成したものを活性試験に用いた。

2.2. 活性試験

反応は、固定床流通式反応装置を用いて行い、1-ブタノールのみを原料とする場合は、1-ブタノールをマイクロフイダーより所定の速度で供給し、アルゴンのキャリアガスを同伴させながら加熱気化させた後、触媒を充填した反応管 (外径 10mm、内径 8mm、長さ 120mm の管と外径 6mm、内径 4mm 長さ 120mm の管を連結したパイレックス製の反応管であり、その中央部分に熱電対の先端とともに触媒を置いた) へ送ることによって行った。一方、1-ブタノール-エチレン混合系の反応では、アルゴンガスにエチレンガスを混合した後、上記と同じ方法で 1-ブタノールを気化させた後反応させた。なお、反応温度は 300~500°C、触媒量は、0.014~0.40g の範囲とした。

2.3. 生成物および触媒の解析

反応物および生成物は、ガスクロマト分析装置 (島津 : GC9A) によるオンライン分析を行った。反応生成物の分離定量は、C₁~C₉ の炭化水素については、Alumina PL0T 50 m キャピラリーカラム (FID 検出器) を、また、ブタノールやエーテル類については Gaschropak 3m カラム (FID 検出

* 平成 21 年度茨城高専専攻科応用化学コース修了生

器)を、無機ガスについては Molecular Sieve 5A 3mカラム (TCD 検出器) をそれぞれ使用して行った。触媒の結晶構造は、粉末X線回折装置(理学電気、RINT 200PV)を用いて、Cu 管球、加速電圧 40 kV、加速電流 20mA の条件下で測定された。また、自作の NH₃-TPD (昇温脱離) 装置 (TCD 検出器) により触媒の酸性度を測定した。

3. 結果と考察

3.1. 1-ブタノールからのプロピレンの合成

まず、1-ブタノールを原料とするプロピレンの製造について検討するために、種々の H-ZSM-5 触媒上でいくつかの条件下で活性試験を行った結果について考察する。

3.1.1. H-ZSM-5 触媒の反応特性

Fig. 1 に、反応生成物に対する反応温度の影響を示す。300°Cにおける 1-ブタノールの転化率はほぼ 100%に達し、ジブチルエーテルが炭素基準で 13%程度見られるものの、ブテン(以下 C₄=と略す)への転化率は 80%を超えている。無触媒でほぼ同じ転化率を得るには 500°C以上の高温が必要であり、また、エタノールの分解反応と比較した場合、50°C程低い温度で反応が進行していることが分かった。上で述べたように、生成物のほとんどは C₄=成分であり、その他、プロピレン(図中 C₃=とする)および C₅や C₈のアルケン(以下 C₅=や C₈=と略す)もわずかに見られた。350°Cでは、C₄=の減少とともに、プロピレンをはじめ種々のアルケンが増加した。さらに 400°C以上の高温では、C₅以上の成分は減少し C₃以下の成分については増加が見られる。

Fig. 2 に、450°Cにおける生成物分布に対する接触時間の影響を示した。C₄=を除くアルケン類はある接触時間まで急激に増加し、その後、接触時間の増加に伴い徐々に減少している。一方、C₁~C₆=等のアルカン(C₁~C₆=)やベ

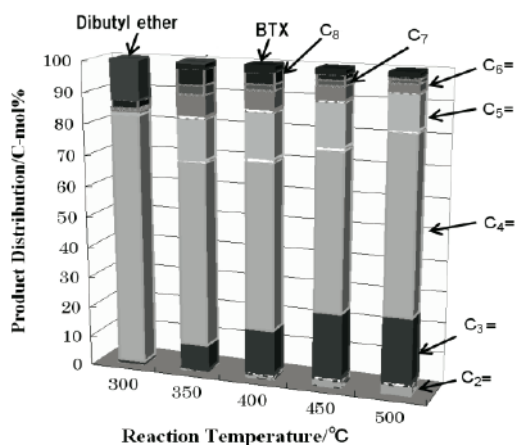


Fig. 1 Temperature Dependence of 1-Butanol Conversion over H-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ ratio=300)

Reaction conditions: Catalyst 0.10g, Flow rate 0.80 mmol min⁻¹ (1-butanol /Ar =73:27).

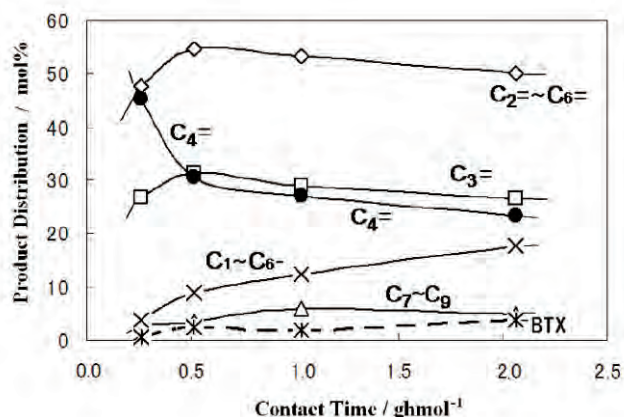


Fig. 2 Effect of Contact Time on Product Distribution in 1-Butanol Conversion over H-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ ratio=150)

Reaction conditions: 723K, Catalyst 0.050g, Flow rate 0.4~3.2 mmol min⁻¹ (1-butanol:Ar=73:27).

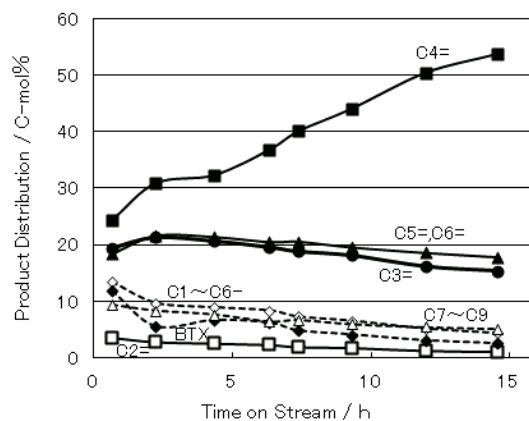


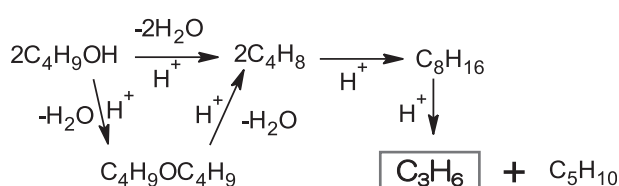
Fig. 3 Time-Course of 1-Butanol Conversion over H-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ ratio=80)

Reaction Conditions: 723K, Catalyst 0.050g, Flow rate 0.80 mmol min⁻¹ (1-butanol:Ar=73:27).

ンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素 (BTX) の全体に占める割合は、最初わずかであるが、接触時間の増加とともに増加傾向が見られる。なお、C₇以上 (C₇~C₉) の生成物についてはアルケン、アルカンの識別が出来ないためそれらの合計値を記した。

Fig. 3 に、生成物の経時変化を示した。反応開始後 C₄=が徐々に増加しており、触媒活性が比較的速やかに低下していることが分かる。特に、C₁~C₆=および BTX の減少が大きい。活性低下の原因として、反応後の触媒が黒く変化していることから表面での炭素析出によると考えられる。このような固体酸触媒による 1-ブタノールの分解機構については、既にいくつかの報告^{12,13)}があり、本研究の結果からも次のような反応経路を追認することが出来た。

まず、触媒の酸点によって 1-ブタノールが直接あるいはジブチルエーテルを経由して C₄=となり、それらが二量化



Scheme The Reaction Path of Propylene Production from 1-Butanol

した後に、プロピレンとC₅=に解重合する。その後、複雑に種々の生成物間で重合、解重合を繰り返しながら、例えばC₅=成分がプロピレンとエチレンに解重合するなどして、プロピレンおよびエチレンがそれぞれより増加するものと考えられる。一方で、C₈=成分などは水素移行によってBTXへ変化するとともにC₁~C₆=等のアルカンをそれぞれ生成することになる。さらに平衡的に有利な環化が進み、炭素

析出を引き起こすものと考えられる¹⁴⁾。

3.1.2. SiO₂/Al₂O₃比の影響

H-ZSM-5 触媒において、プロピレン収率を高くする要因を明らかにするために、Fig. 2 で示したように、SiO₂/Al₂O₃比の異なる触媒試料について、接触時間に対する生成物分布の変化を調べた。どの触媒も相対的には同様の変化を示したが、ここでは、各触媒のプロピレンの最高収率に注目し、その接触時間およびその時点での生成物分布を Table 1 にまとめた。表より、酸量が多いSiO₂/Al₂O₃比 27 や 80 の H-ZSM-5 触媒では、比較的短時間にプロピレンの生成率が最大となり、触媒活性の高いことが分かる。これに対してSiO₂/Al₂O₃比が大きい触媒 (SiO₂/Al₂O₃比 150 や 400) では、触媒活性は低いものの、プロピレン生成率が高くなる傾向にあり、炭素基準によるプロピレンの生成率は23%を超えた。また、アルカンについてはどの触媒も約10%であるのに対

Table 1 Catalytic Performance of H-ZSM-5 Catalysts for 1-Butanol Conversion^{a)}

SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Ratio	W/F ^{b)}	Product Distribution ^{c)} / C-mol%						
	g/mol	C ₂ =	C ₃ =	C ₄ =	C ₅ =, C ₆ =	C ₁ ~C ₆ =	C ₇ ~C ₉	BTX
27	0.52	1.6	19.7	41.9	15.1	11.8	7.1	2.9
80	0.14	3.1	21.4	34.8	23.3	10.5	4.0	2.9
150	0.52	3.0	23.1	30.1	22.5	9.0	6.3	6.1
400	4.03	3.2	23.1	31.9	22.2	9.6	5.4	4.5

a) Reaction conditions: 723 K; Catalyst 0.0134~0.050g, Flow rate: 25ml min⁻¹; 1-Butanol/Ar = 73/27 (vol%), Total pressure 0.1 MPa; b) and c) are the contact time and product distribution, respectively, when the catalyst showed the highest selectivity for propylene in the activity test.

Table 2 Catalytic Performance of ZSM-5 Catalysts Modified with Various Metal Ions for 1-Butanol Conversion^{a)}

Metal ion	W/F ^{b)}	Product Distribution ^{c)} / C-mol%						
	g h/mol	C ₂ =	C ₃ =	C ₄ =	C ₅ =, C ₆ =	C ₁ ~C ₆ =	C ₇ ~C ₉	BTX
H	0.14	3.1	21.3	34.8	23.3	10.5	4.0	2.9
Mg	1.03	2.6	18.6	26.6	14.8	16.5	11.6	9.4
Ca	1.03	2.1	19.1	31.3	23.4	7.6	11.8	4.3
Sr	1.03	1.9	19.5	32.5	25.8	7.5	9.8	2.9
Ba	8.25	1.5	21.5	33.3	29.0	5.6	8.5	0.6
H ^{d)}	0.50	3.0	23.1	30.1	22.5	9.0	6.3	6.1
Mg ^{d)}	1.03	1.9	23.5	32.4	25.9	6.1	7.3	2.9
Ba ^{d)}	4.10	2.0	23.9	32.9	26.3	6.5	6.7	1.8
Cr	1.03	1.5	16.8	38.4	21.2	6.4	9.6	2.9
Mn	1.03	1.9	16.2	30.4	20.7	7.5	13.7	2.9
Fe	0.53	2.9	20.3	31.4	23.2	10.7	4.6	6.1
Co	1.03	4.1	21.4	32.0	18.1	12.1	7.1	2.9
Ni	1.03	1.6	17.9	39.5	22.9	5.6	7.7	2.9

a) Reaction conditions: 723 K, Catalyst 0.050g, Flow rate 25ml min⁻¹, 1-Butanol/Ar = 73/27, Total pressure 0.1 MPa. b) and c) are the contact time and product distribution, respectively, when the catalyst showed the highest selectivity for propylene in the activity test. d) They were prepared with H-ZSM-5 of SiO₂/Al₂O₃ ratio=150, the others were 80.

して、BTXは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の大きい触媒ほど生成率が高い傾向にある。これらの理由として、まず、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が低い触媒は酸量が多く、短時間にプロピレンを生成することができるが、同時に複雑な重合・解重合も進行するため、プロピレンの割合が相対的に下がり、さらに、水素移行によるアルカン、BTXの生成もプロピレンの割合を下げる原因となる。合わせて、BTXの生成は触媒表面に炭化を引き起こすことになり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低い触媒では、炭化も速く進行しその分BTXの生成率が低くなっているものと考えられる。また、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が27の触媒と80の触媒の間でプロピレンの生成率が最大となる接触時間が逆転している理由として、前者はAlを多く含むために反応中に脱Alが起き活性低下した可能性が十分考えられる^{5,15)}。

3.1.3 金属イオン添加 ZSM-5 の触媒活性

ここでは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比80の触媒を用い、方法-Aでアルカリ土類金属イオンの処理をした触媒および方法-Bで遷移金属イオンの処理をした触媒について活性試験を行い、それらの結果をTable 2に示した。一部、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比150の触媒で調製した触媒とも比較した。なお、ここで用いた触媒はいずれもイオン交換後ならびに反応後において結晶構造上の変化はほとんど見られなかった。

金属イオンの添加によっていずれの触媒も活性が低下したが、アルカリ土類金属イオンを添加した触媒では、プロピレンの生成率は $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < (\text{H}) < \text{Ba}$ の順に高くなり、Baによる添加効果が認められた。しかし、イオン交換量が少ない $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比150の触媒では、そのイオン添加効果は低いことが分かる。また C_5 や C_6 の成分については増加し、 C_7 以上の成分やBTXについては減少する傾向が見られる。一方、H-ZSM-5触媒の細孔径では、 C_{14} の成分まで生成するほど大きいことが知られている¹⁶⁾。従って、プロピレンなど低級オレフィンをより多く生成するには細孔径を狭める必要があり、イオン半径が最も大きいBaの添加によってプロピレンの生成率は最も高くなったと考えられる。

一方、遷移金属でイオン交換した触媒では、FeやCoのイオンで交換した触媒が高いプロピレン生成率を示した。なお、これらの遷移金属およびアルカリ土類金属の処理による生成物分布への影響は、既に報告されているメタノールを原料としたプロピレン合成で得られた結果と良い類似性が認められた^{17,18)}。

3.2. 1-ブタノール-エチレン系からのプロピンの合成

この節では、原料の1-ブタノールにエチレンを加えた系での活性試験の結果について述べる。

3.2.1. 他原料との比較

1-ブタノール-エチレンの混合系原料がどのような効果をもたらすかを調べるために、前節で述べた1-ブタノール単独における結果およびエチレン単独あるいは1-ブタノールとエタノールとの混合系原料での活性試験の結果を比較

した (Table 3)。なお、触媒として $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比80の触媒を用い、原料との接触時間はいずれの原料も炭素基準で 0.17gh/C-mol となるようにした。エチレン単独の反応では、プロピレンの生成率がわずか6%に過ぎず、他の1-ブタノールの反応に比べて非常に低いことがわかる。これはエチレンの転化率が非常に低いことに原因しているが、この活性試験では、反応開始直後にエチレンの重合によると考えられる大きな発熱が見られ、その過程で炭化による触媒劣化がかなり進んだと考えられる。

これに対して、原料に1-ブタノールを含む系でのプロピレンの生成率は非常に高い。また、1-ブタノール-エチレン系でのエチレンの転化率は計算上40%以上に達し、エチレン単独でのエチレン転化率と比べても非常に高くなっていることが分かる。一方、1-ブタノール単独での反応と比較した場合、プロピレンの生成率は単独でのそれよりエチレン混合系の方がやや低い値を示したが、 C_5 以上のアルカン、アルカンおよびBTXの割合は、1-ブタノール単独の場合とエチレン混合系の場合を比較すると、混合系の方が低く、エチレンの分を除いてもそのことが言える。このことから、1-ブタノール単独の反応で見られた C_4 同士の重合・解重合は、エチレンの添加によって、エチレンと C_4 との重合・解重合が相対的に多くなり、プロピレンの割合が増加した分、炭素数の大きい生成物の割合が減少したものと考えられる。

また、図より、混合系の原料では、生成物分布における経時変化が比較的小さいことが分かる。これは、上述したように、エチレン単独の反応ではその重合熱により局部過熱で炭化が進み、触媒が失活する可能性がある。これに対して、1-ブタノールとの混合系では、1-ブタノールの分解は吸熱反応であり、それによって重合熱が相殺されるため、反応は比較的安定して進行するであろう。1-ブタノール-エタノール系の反応については、1-ブタノール単独の場合よりさらに吸熱的であるため反応は起こり難いものと考え

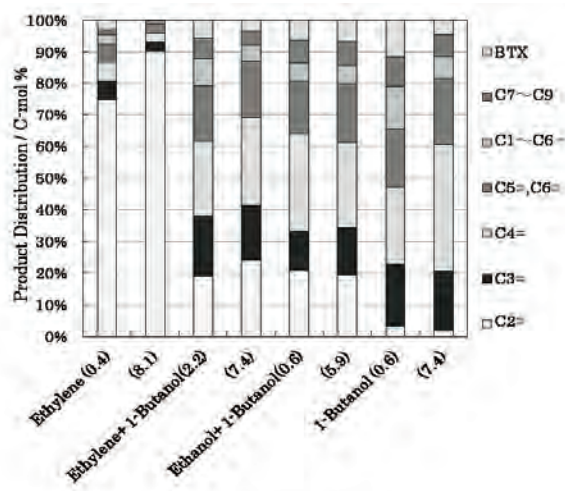


Fig. 4 Influence of Reactants in the Propylene Production

Conditions: 723 K, Catalyst 0.033~0.05g, W/F 0.17gh/C-mol. The value in a parenthesis shows time on stream (h).

Table 3 Conversion of 1-Butanol Mixed with Ethylene over Modified H-ZSM-5 Catalysts^{a)}

Metal Ion	Time on Stream	Product Distribution / C-mol%						
	h	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼	C ₅ ⁼ , C ₆ ⁼	C ₁ ~C ₆ ⁻	C ₇ ~C ₉	BTX ^{b)}
W	2.1	10.1	13.8	15.9	14.6	11.5	9.3	24.8
	7.6	14.9	15.1	17.7	16.0	8.9	9.6	17.7
Y	3.1	10.2	13.8	16.3	13.5	12.4	12.5	21.3
	8.2	14.4	15.4	18.5	15.5	9.8	12.5	13.9
H	2.3	11.7	14.2	17.1	15.5	10.8	11.5	19.2
	9.5	15.2	15.5	19.5	17.9	8.2	11.7	11.9
La	2.5	12.5	15.9	17.7	15.7	9.8	10.3	18.0
	7.8	16.4	16.7	19.5	17.3	7.7	10.4	11.9
Ni	2.1	12.7	16.7	23.1	15.5	6.6	8.7	16.8
	8.5	21.4	13.1	33.9	14.7	3.5	6.8	6.6
Ce	0.5	12.8	11.0	20.2	12.6	10.8	7.3	25.3
	7.4	16.1	9.8	25.5	12.0	7.8	11.1	17.7
Nd	2.5	13.8	14.5	17.7	14.6	8.9	13.3	17.1
	8.8	18.7	15.9	17.0	17.3	10.5	11.0	9.7
K	2.1	15.2	15.9	19.8	17.3	8.1	10.7	12.8
	7.6	20.5	14.8	25.0	18.6	5.5	8.4	7.2
Sr	2.2	15.4	15.9	19.6	18.0	8.3	10.8	11.9
	7.3	18.6	16.8	21.4	19.6	6.6	9.9	7.3
Cu	2.2	15.4	15.9	19.6	18.0	8.3	10.8	11.9
	7.3	18.6	16.8	21.4	19.6	6.6	9.9	7.3
Zn	2.2	15.8	13.5	16.6	12.9	8.9	7.7	24.6
	9.3	20.8	13.9	17.6	13.9	7.5	7.7	18.5
Co	2.8	16.1	17.0	20.1	16.2	9.6	10.4	10.7
	8.2	19.1	17.0	23.9	17.5	7.2	8.9	6.5
Ba	0.5	16.9	14.2	23.3	17.1	7.8	8.9	11.8
	7.4	23.9	13.4	29.3	18.1	4.2	6.3	4.7
Fe	2.3	17.8	17.8	21.4	15.7	10.7	9.2	7.4
	8.4	22.5	18.1	22.1	16.9	8.0	7.9	4.5
Mo	2.6	20.2	14.7	23.3	18.4	6.5	7.9	9.0
	8.2	20.2	14.9	25.5	19.1	5.4	7.7	7.0

a) Reaction Conditions: 723 K, Catalyst 0.050g, Flow rate 0.140mol/h (1-Butanol/C₂H₄/Ar = 1.0/1.0/0.80).

られる。

3.2.2 金属イオン添加 ZSM-5 の触媒活性

1-ブタノール-エチレン系の混合原料を用いることによって、H-ZSM-5 触媒上での反応は比較的安定することが分かった。しかしながら、プロピレン生成率をさらに高める必要がある。そこで、H-ZSM-5 触媒に種々の金属イオンを添加することによって触媒の改良を試み、その結果として反応開始初期および約 8 時間後の生成物分布を Table 3 に示した。なお、触媒のエチレンに対する活性に注目し、エチレンの残存率が低いものから順に活性試験の結果をまとめた。表より、W や Y を添加した触媒は、H-ZSM-5 触媒より高活性であり、希土類の La、Ce、Nd を添加した触媒も比較的高い触媒活を示した。しかしながら、これらの触媒はいずれも BTX やアルカン類が多く生成し、プロピレンの生成率が低い傾向が見られる。さらに、触媒劣化も大きいことから、この反応には不向きと考えられる。このように、この表からプロピレンを高収率に得るにはどのような触媒が適当かを判断することは難しい。そこで、各触媒の生成物の経時変化のデータより、エチレン残存率がほぼ 20% (こ

の値はエチレン転化率がほぼ 40% に相当する) に達した時の生成物分布を基に、プロピレン生成率が低いものから順に並べた (Fig. 5)。図より、Fe を添加した触媒はエチレン転化率が比較的高い条件下で最も高いプロピレン生成率 17.8% を示し、次いで Y や Co を添加した触媒であることが分かった。

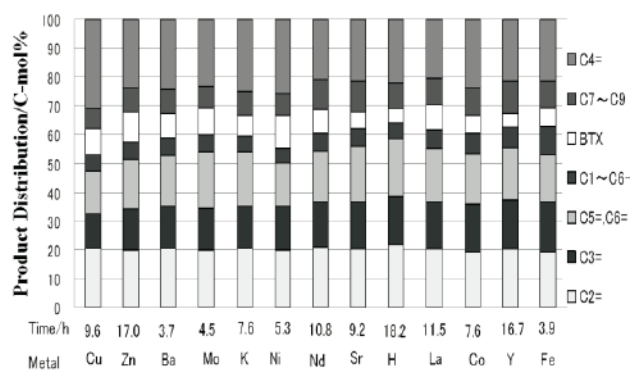


Fig. 5 Product Distribution in the Reaction of 1-Butanol with Ethylene over ZSM-5 Treated with Various Metal Ions

The value on the symbol of element shows time on stream.

また、Fe を添加した触媒は、Fig. 6 に示すように、添加前の H-ZSM-5 触媒に比べて、生成物分布にあまり経時変化がなく、触媒活性に比較的安定性が見られる。また、Fig. 7 に、これらの触媒の NH₃-TPD の結果を示した。200°C 付近と 400°C 付近にそれぞれ弱い酸点と強い酸点に相当する NH₃ の脱離ピークが見られるが、Fe の添加により、強い酸点も弱い酸点も全体的に 20% 程度酸性度が減少しており、このような変化がこの反応に対する Fe-ZSM-5 触媒の安定性と関係しているものと考えられる。

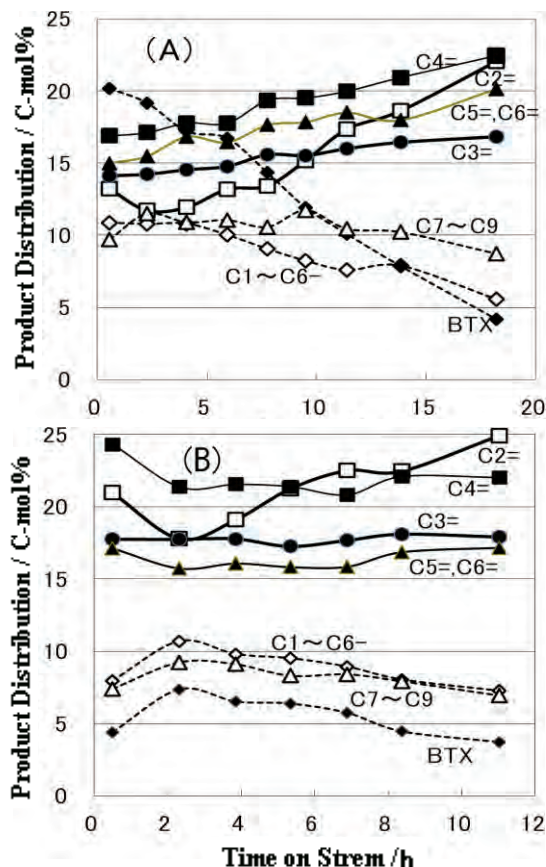


Fig. 6 Time-Course of the Reaction of 1-Butanol with Ethylene over H-ZSM-5(A) and Fe-ZSM-5(B)

Reaction conditions : 723 K, Catalyst 0.050g, Flow rate 0.14 mol/h (1-Butanol:C₂H₄:Ar=1.0:1.0:0.8).

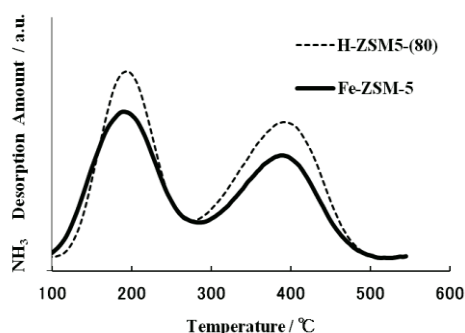


Fig. 7 NH₃-TPD Profile of Fe-ZSM-5 Catalyst

4. 結言

本研究では、バイオブタノールの化学的利用を目的とし、1-ブタノールを単独あるいはエチレンとの混合系を原料とする反応を主に反応温度 450°C において種々の H-ZSM-5 触媒上で行った。その結果、1-ブタノール単独での反応では、SiO₂/Al₂O₃ 比の高い触媒(SiO₂/Al₂O₃ 比 150 および 400)および Ba イオンを添加した触媒において、それぞれ炭素基準で 23.1% および 23.9%の比較的高いプロピレン生成率が得られた。しかし、いずれの触媒も元の H-ZSM-5 触媒より酸性が失われたため、触媒活性を高めることは出来なかった。この反応系では、1-ブタノールの脱水によって生成した C₄= が重合して C₈= が生成し、これがプロピレンと C₅= に解重合するため、必ずしもプロピレンを高収率で得るには有利ではないことが示唆された。

次に、1-ブタノール-エチレン系の混合原料を用いることによって、C₆= への重合を促し、その解重合によってより多くのプロピレンを得ることを試みた。これによって、エチレンのみの反応で見られた反応熱による局部過熱が 1-ブタノールの分解熱によって緩和され、安定した触媒活性が得られた。また、Fe イオンを添加した触媒上で、比較的安定した高いプロピレン生成率(17.8%) が得られた。しかしながら、生成物中に未反応のエチレンや C₄= が多く存在し、触媒のさらなる改良が必要とされた。

今回の実験は主に 450°C で行われたが、プロピレン収率を上げるには熱力学的にさらに高温が望ましい。しかし、同時にエチレンの平衡濃度も上がるため、1-ブタノールにエチレンを混合した効果が薄らぎ、高温での反応は必ずしも望ましくない。そこで、見方を変えて、この反応に必要なエチレンをこの反応で得られるエチレンを繰り返し用いることによって、1-ブタノールからより高収率のプロピレンを得ることが出来ると考えられる。そのような観点に立った触媒探索が今後の課題となる。

本研究は、第 103 回触媒討論会 A および第 105 回触媒討論会 A で発表したものをまとめた^{19,20)}。

5. 引用文献

- 1) 経済産業省, News Release “世界の石油化学製品の今後の需給動向について”, 2008. 5. 23.
- 2) H. Oikawa, Y. Shibata, K. Inazu, Y. Iwase, K. Murai, S. Hyodo, G. Kobayashi, T. Baba, Appl. Catal. A: General, **312**, 181 (2006).
- 3) M. Iwamoto, Y. Kosugi, J. Phys. Chem. C, **111**, 13 (2007).
- 4) Patent P2005-164596, P2006-8655A
- 5) K. Murata, M. Inaba, I. Takahara, J. Jpn. Petrol. Inst., **51**, 234 (2008).
- 6) 山形信嗣, 小野幸太, 第 100 回触媒討論会 A 予稿集, p46 (2007).
- 7) 上農紘俊, 張イ, 米山嘉治, 椿範立, 第 99 回触媒討論会 A 予稿集, p53 (2007).

- 8) H. Liu, L. Zhang, X. Li, S. Huang, S.Liu,W.Xin, S. Xie, L. Xu, *J. Natural Gas Chemistry*, **18**, 331(2009) .
- 9) K. Inoue, K. Okabe, Y. Liu, M. Inaba, I. Takahara, K. Murata, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **54**, 390 (2011).
- 10) T. Yamazaki, N. Kikuchi, M. Katoh, Y. Okada, T. Yosikawa, M. Wada, *J. Jpn. Petrol. Inst.* , **52**, 239 (2009).
- 11) NEDO, 海外レポート, No.1010, 10. 31 (2007); 湯川英明, “RTTE Bioprocess, International Biofuel Conference 2007”, (2007); 湯川英明, *化学*, **62**, 25 (2007).
- 12) 触媒学会編, “工業触媒反応 I”, 講談社サイエンティフィック, p.277 (1985).
- 13) 岩瀬慶安, 小山徹, 宮地揮光, 本倉健, 馬場俊秀, *触媒*, **52**, 134 (2010).
- 14) 菊池英一ら, “新しい触媒化学 (第 2 版)”, 三共出版, p.45 (2005).
- 15) D. Goto, Y. Harada, Y. Furumoto, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Oumi, M. Sadakane, T. Sano, *Appl. Catal. A:Gen*, **383**,89 (2010).
- 16) 小野嘉夫, 八嶋建明編, “ゼオライトの科学と工業”, 講談社サイエンティフィック, p.174 (2000); S.I. Miller, *Microporous Mater.*, **2**, 239 (1994).
- 17) 佐野康治, 萩原弘之, 岡部清美, 岡戸秀夫, 斎藤健二, 高谷晴生, *触媒*, **27**, 80 (1985).
- 18) 触媒学会編, “工業触媒反応 II”, 講談社サイエンティフィック, p.78 (1985).
- 19) 山形信嗣, 萩野谷和大, 川上優, 永峯弘規, 名越敏昭, 第 102 回触媒討論会 A 予稿集, p.41 (2008).
- 20) 川上優, 高橋祐紀, 山形信嗣, 第 105 回触媒討論会 A 予稿集, p.63 (2010).

土壌含有重金属分析のための家庭用電子レンジを用いた土壌のマイクロ波加熱分解法

須田 猛、桐生 真奈美

Microwave assisted digestion of soil using home use microwave oven for analysis of heavy metals in soil

Takeshi SUDA and Manami KIRYU

Abstract: Microwave assisted acid digestion technique was studied to obtain a simple, rapid and safe method for the determination of trace heavy metal elements in soil. In this work, Cr and V were targeted for analysis elements. For analysis of Cr and V, several microwave assisted acid digestion procedures were tested in order to obtain an optimum digestion condition. In obtained optimum digestion procedure various inorganic acids (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , and H_3PO_4) and various concentrations of acid were evaluated for the microwave assisted acid digestion efficiency. The Certified Reference Material (CRM JSAC 0401) was used as a soil sample and used to verify the accuracy of the microwave assisted digestion method. In recommended digestion procedure, H_2SO_4 or H_3PO_4 was suitable digestion acid for Cr analysis and H_2SO_4 or HCl or H_3PO_4 was suitable digestion acid for V analysis and the obtained results for Cr and V were in good agreement with the certified values of CRM JSAC 0401, respectively.

1. 緒言

1990年代後半から2000年にかけて、固体試料中の微量金属分析に関して固体試料溶液化の手法の一つとしてマイクロ波加熱分解法の有用性が広く認知されるようになってきた。JIS法などに記載されている、従来の酸分解法では、g単位での試料量と、数種の酸(HNO_3 、 HCl 、 HF など)を大量に用い、ホットプレート上で、長時間をかけて分解し、使用した酸をすべて揮散させる蒸発乾固など数段階の操作を経て、固体試料の溶液化を行っている。これらの操作には時間を要し、また作業環境にも悪影響を与えている。これに対してマイクロ波加熱分解法は①短時間で酸分解が可能、②揮発性元素の高回収率、③外部要因でのコンタミネーションの低下、④使用試薬量の低減、⑤試料量の低減、⑥良好な再現性、そして⑦クリーンな作業環境という利点を有すること、さらに高周波結合誘導プラズマ発光分析装置(ICP-OES、ICP-AES)や高周波結合誘導プラズマ質量分析装置(ICP-MS)などの高感度な分析装置の普及と相まって、マイクロ波加熱分解法は固体試料の分解に普及してきている¹⁾。その対象となる試料も土壌試料、堆積物試料、あるいは環境試料などさまざまであり、多くの固体試料の短時間での分解に応用されている。²⁾⁻⁸⁾

これまでも多くの研究報告がなされているが、そのほとんどは、マイクロ波加熱出力、加熱条件の細かい制御、発生する気体による分解容器の圧力制御などが可能となっている科学機器専用の装置を用いたものである。マイクロ波加熱はこのような高価な科学機器としての装置を用いなくとも、一般家庭で利用されている家庭用電子レンジを用いても可能であると考えられる。

また、クロム、カドミウム、鉛などの重金属は、従来の国内での規制に加えて、EUによるRoHS指令によって2003年度からコンデンサーや抵抗などの電子部品はもとより電

気製品での規制が強化されている。さらに日本国内での土壌汚染に関していえば、2003年に土壌汚染対策法が施行され、重金属による土壌汚染状況の監視や、濃度監視が強化され、土壌中の重金属量の測定は非常に重要な課題である。

このような社会的背景から、土壌重金属の測定を環境に配慮したいいわゆるグリーンな方法で、なおかつ簡便に行うことが求められており、本研究では、一般家庭用の電子レンジと汎用の電子レンジ分解容器を用いて、土壌の迅速かつ簡便な分解を目指して、諸条件の検討を行った。

2. 実験

2.1 試薬

クロム(VI)およびバナジウム(V)は関東化学(株)製原子吸光分析用標準試薬(1000ppm)を使用した。土壌試料は日本分析化学会配布の金属成分分析用土壌認証標準物質JSAC0401禁則成分分析用褐色森林土を使用した。また実験に使用した試薬のうちリン酸は関東化学(株)製特級試薬を、塩酸、硝酸、硫酸、および過塩素酸は関東化学(株)製有害物質測定用を使用した。そのほかの試薬は市販特級試薬を使用し、蒸留水はイオン交換水を蒸留したものをを使用した。

2.2 装置

土壌試料のマイクロ波加熱分解にはEUPA製電子レンジTSK-8402A5(高周波出力200~750W)を使用した。土壌試料のマイクロ波加熱分解のための分解容器にはFig-1に示すような三菱科学製電子レンジ用反応分解容器P-25およびGL-Sciences製NANO-BAND MV-7マイクロ波分解用容器セットを使用した。分解後、試料溶液中の金属イオンの定量には、日立製作所製誘導結合プラズマ発光分析(ICE-OES)装置P-5200を使用した。

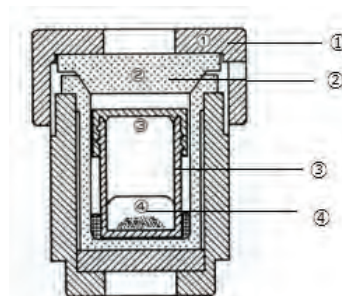
2.3 試料分解方法

土壌試料として日本分析化学会土壌標準物質(CRM JSAC0401 禁則成分分析用褐色森林土)を分析用電子天秤で約 0.1 g を正確にはかり取り、分解用酸約 2ml とともに PFA 試料小容器 (Fig-1 ③) に入れた。この小容器は約 1ml の蒸留水を入れた PTFE 製試料容器(Fig-1 ②)内に入れ、さらにこの PTFE 製試料容器をポリプロピレン製外筒(Fig-1 ①)に入れ、万力を用いて外筒のフタを堅く閉め、内容物を密閉した。分解容器は、蒸留水 50ml を入れたガラスビーカーとともに家庭用電子レンジに入れ、所定時間マイクロ波加熱を行った。電子レンジの出力は分解条件に応じてそれぞれ 230W、380W または 540W に設定した。加熱および冷却を繰り返す場合は、放冷または水冷で十分に冷やしてからマイクロ波照射を行った。なお、分解容器中の酸の量が少量のため、電子レンジ加熱にあたって、分解容器内の少量の液体にマイクロ波のエネルギーが集中し、過剰に加熱されて分解容器が破損する危険性がある。その防止のため 100ml ガラスビーカーに蒸留水を入れ、分解容器と一緒に加熱した。電子レンジでの分解後、内容物は 20ml メスフラスコに移し入れ正確に 20ml としたのち、減圧濾過用フィルターホルダー-ADVANTEC KGS-25 と孔径 0.45 μ m のメンブランフィルター-ADVANTEC MEMBRABE FILTERS 0.45 μ m を用いて吸引ろ過し、ろ液を金属イオン定量のための試料溶液とした。分解試薬としての酸の種類、電子レンジの出力ワット数、マイクロ波照射時間を変えて最適な分解条件を探索した。なお、CRM JSAC0401 中の Cr および V の認証値は Table-1 に示す値である。

2.4 Cr および V の定量方法

分解後得られた試料溶液中の全クロムおよび全バナジウムの定量は誘導結合プラズマ発光分析法 (ICE-OES) により行った。定量における機器条件は次の通りであった。

高周波出力	: 1.0KW
プラズマガス流量	: 18.0 l/min
ネブライザーガス流量	: 0.5 l/min (100kPa)
補助ガス流量	: 1.0 l/min
スリット幅	: 10 μ m
スリット高	: 10mm
観測高さ	: 16mm
ホトマル電圧	: Cr: 600V 、 V: 700V (V)
観測波長	: Cr: 267.716nm V: 309.311nm
スキャンモード	: 固定積分法 (スキャン速度 0.02nm/s) 積分時間 3分 積分回数 3回



①polypropylene(PP) outer jacket ②PTFE sample vessel
③PFA inner sample vessel ④soil sample and acid solution
Fig-1 Microwave assisted digestion vessel⁸⁾

Table-1 Certified value of Cr and V in CRM JSAC0401

Elements	Certified value (mg/kg dry-soil)
Cr	50.4 \pm 5.1
V	65.0 \pm 2.6

3. 結果および考察

3.1 マイクロ波加熱プログラムの検討

マイクロ波加熱分解の際には、試料量や分解試薬の量が少ない場合、連続したマイクロ波の照射は、分解容器内部の温度が上昇して、PFA 容器の耐熱温度と発生する気体の圧力により、PFA 容器の変形および損傷につながる懸念がある。そのため、長時間のマイクロ波の照射は避ける必要がある。そのため、短時間でのマイクロ波照射と一定時間の冷却を繰り返して、試料の分解を行う必要がある。このため、マイクロ波出力、マイクロ波照射時間、冷却時間、繰り返し回数などの分解条件を種々変えて、分解の最適条件を求める検討を行った。検討に当たって、土壌試料は 0.1g、分解用の酸として 6mol/l 硫酸 2ml を用いた。試料分解後、得られた溶液中の Cr の濃度を ICP-OES を用いて測定し、土壌標準試料の保証値と比較して回収率を算出し、その結果から最適な加熱条件を求めた。

マイクロ波出力、マイクロ波照射時間、冷却時間、繰り返し回数などの分解条件を 8 通りのパターンを検討した結果を Table-2 に示した。procedure-1 ではトータルの加熱時間が 3 分と短かったため、回収率は約 60%と低かった。4 分加熱の場合には procedure-2 における 67%、procedure-3 の場合には 73%、procedure-4 の場合には 62%であった。この場合 1 分照射を 4 回繰り返した方が高い分解効率が得られた。procedure-3、4 を比較すると最初に加熱時間を多くするよりも、2 回目に 2 分加熱した方が分解効率は高く、さらに procedure-5 から procedure-8 のように全体としての加熱時間が 5 分、7 分、8 分と増加するにつれて高い分解効率が得られることがわかった。

Table - 2 Effect of microwave assisted digestion procedure on Cr recovery

	1st		2nd		3rd		4th		Cr found (mg/kg dry soil)	recovery(%)
	heating	Cooling in air	heating	Cooling in air	heating	Cooling in air	heating	Cooling in air		
procedure-1	540W 1min	5min	540W 1min	5min	540W 1min	5min			30.2±5.3	59.3±10.4
procedure-2	540W 1min	5min	540W 1min	5min	540W 1min	5min	540W 1min	5min	34.2±3.5	67.1±6.9
procedure-3	540W 1min	5min	540W 2min	5min	540W 1min	5min			37.5±7.1	73.6±13.9
procedure-4	540W 2min	5min	540W 1min	5min	540W 1min	5min			31.4±1.1	61.7±2.1
procedure-5	540W 1min	5min	540W 2min	5min	540W 1min	5min	540W 1min	5min	35.7±4.3	70.2±8.4
procedure-6	540W 2min	5min	540W 2min	5min	540W 1min	5min	540W 2min	5min	39.3±2.6	77.2±5.1
procedure-7	540W 2min	5min	540W 1min	5min	540W 2min	5min	540W 2min	5min	43.9±2.6	86.2±5.1
procedure-8	540W 2min	5min	540W 2min	5min	540W 2min	5min	540W 2min	5min	51.0±4.1	100.2±8.0

Sample : CRM JSAC0401 , weight :0.1g , Digestion acid: H₂SO₄ ,Acid concentration :6mol/l ,
Acid volume : 2ml , Data number : n=3 , recovery(%) = (Found value / Certified value) × 100

また、procedure-6 および 7 でも後の方に加熱時間を長くした場合の分解効率が向上することがわかった。最終的に 8 分の加熱でほぼ 100%の回収率を得ることができた。この効果は、最初に加熱時間を長くしても、常温からの試料温度があまり上昇せず、分解効率が劣るのに対して、加熱回数を重ねた後の方が、いったん冷却を挟んでも温度は常温までは下らず、加熱による温度上昇の効果が直ちに現れるものと考えられる。この結果から、Cr および V 定量のための分解時間としては procedure -8 の 540W 加熱 2 分—空冷 5 分を 4 サイクル行うことを最適条件とした

3.2 Cr 定量のための分解効率に及ぼす酸の種類の影響

土壌試料分解用の酸として塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、および過塩素酸を用い、酸の濃度、各酸の混合比率が Cr の定量のための土壌分解効率に及ぼす影響を検討した。その結果を table-3 に示した。

No.1,2 に示されるように硝酸および塩酸の場合には分解効率は低く、50%程度しか溶解しなかった。硫酸の場合には濃度が高くなるにつれて、分解効率は高まり、No.3 に示すように 6mol/l でほぼ 100%分解された。またリン酸の場合には No.10 にみられるように濃リン酸単独でほぼ 100% 分解した。土壌中の Cr は塩類として存在する場合と酸化物として存在する場合が想定されるが、クロム酸化物は高酸化数酸化物であるので塩酸や硝酸では分解されない性

質があるため分解率が低くなったと考えられる。また塩酸や硝酸単独では酸自体の揮発性が高いため、分解容器内の温度は 100℃よりやや高い温度にとどまるが、硫酸やリン酸の場合は酸自体が不揮発性であるので、マイクロ波照射の時間が長くなれば、その分温度が上昇し硝酸や塩酸よりも高温で分解反応が起こるためと考えられる。またリン酸の場合には高温になり、溶媒である水が揮発するにつれて、縮合反応により縮合リン酸が生成しやすい。縮合リン酸は強リン酸ともよばれ、塩酸や硝酸では得られない高温の状態でのケイ酸塩などの固体試料に対して極めて高い溶解性を示す性質が知られている⁹⁻¹¹⁾。この性質が発揮されるためリン酸を用いた時には、ほぼ 100%分解されたものと考えられる。硫酸あるいはリン酸は、酸自体に酸化力がないが、脱水作用を持つ。そのため土壌をこれらの酸で分解した場合には、褐色の炭素化合物が残る。この炭素化合物が目的金属イオンを吸着して負の妨害を与えることが考えられる。そこで酸化剤として少量の過塩素酸あるいは硝酸を添加して、分解を試みたところ、No.11~15 に示すようにリン酸、硫酸を用いた場合ともに土壌有機物は完全に分解され、分解残留物は白色のシリカ成分のみとなった。リン酸の場合、過塩素酸を添加した場合には Cr の回収率はリン酸単独の時よりも低下した。過塩素酸の酸化力は非常に高いため、溶解した Cr イオンの一部が酸化クロム(VI)に酸化され沈殿し、残留物のろ過の際に除去されてしまっ

たものと考えられる。硝酸を酸化剤とした場合にはそのような現象が起こらないためほぼ 100%の回収率を得ることができたものと考えられる。一方、硫酸の場合は、硝酸を添加して検討したが、効果はみられなかった。

3.3 V 定量的ための分解効率に及ぼす酸の種類の影響

分解用の酸として硫酸、塩酸、およびリン酸を用い、酸の濃度、各酸の混合比率が V の定量的ための土壌分解効率に及ぼす影響を検討した。その結果を table-4 に示した。硫酸の場合、濃度が高くなるにつれて土壌の分解は進行し、8mol/l 以上の濃度ではほぼ 100%分解することができた。塩酸の場合は No.9~14 に示すように 3mol/l 以上の濃度ではほぼ 100%分解することができた。Cr の定量においては塩酸を用いた場合は 50%程度の分解率であったが V の場合には良い溶解率が得られたことは、土壌中での V の存在状態が塩酸に可溶性塩類の状態であるためと推察される。リン酸の場合には No.18 に示すように、単独の場合は Cr の場合と比べてやや分解率は低下したが、過塩素酸や硝酸などの酸化剤を添加した場合に No. 19 および 23 に示すように良好な結果が得られた。また、硫酸および塩酸ともに硝酸や塩酸を混合した混酸の場合には、No.6~8 および 15~17 に示すように混合した効果が現れず、逆に低分解率を示す結果となった。低沸点をもつ酸を混合した場合には分解に効果のある硫酸や塩酸の濃度が希釈され、加熱に伴う溶媒の温度上昇が効果的ではなくなるためと考えられる。

Table-3 Effect of Acid variety on Cr recovery

No.	Acid (volume)	recovery(%)
1	Conc. HNO ₃ (2ml)	55.2±9.0
2	3mol/l HCl(2ml)	68.5±10.7
3	6mol/l H ₂ SO ₄ (2ml)	100.2±8.0
4	3mol/l H ₂ SO ₄ (2ml)	62.4±12.9
5	4mol/l H ₂ SO ₄ (2ml)	90.6±5.13
6	5mol/l H ₂ SO ₄ (2ml)	96.2±5.7
7	3mol/l H ₂ SO ₄ (2ml) + 5mol/l HCl(1ml)	91.7±4.5
8	3mol/l H ₂ SO ₄ (1.5ml) + 5mol/l HCl(1.5ml)	55.4±8.1
9	3mol/l H ₂ SO ₄ (2ml) + 6mol/l HNO ₃ (1ml)	65.4±11.3
10	Conc. H ₃ PO ₄ (2ml)	102.5±7.6
11	Conc. H ₃ PO ₄ (2ml) + Conc.HClO ₄ (0.3ml)	94.7±3.1
12	Conc. H ₃ PO ₄ (2ml) + Conc.HClO ₄ (0.1ml)	86.5±7.4
13	Conc. H ₃ PO ₄ (2ml) + Conc.HClO ₄ (0.2ml)	82.5±7.8
14	Conc. H ₃ PO ₄ (1ml) + Conc.H ₂ SO ₄ (1ml)	110.4±12.0
15	Conc. H ₃ PO ₄ (1ml) + Conc.HNO ₃ (1ml)	104.9±2.1
16	Conc. H ₃ PO ₄ (1ml) + Conc. H ₂ SO ₄ (1ml) + Conc.HClO ₄ (0.1ml)	78.9±3.8
17	Conc. H ₃ PO ₄ (1ml) + Conc. HCl (1ml) + Conc.HClO ₄ (0.1ml)	87.6±14.0

Sample : CRM JSAC0401 , weight :0.1g ,
Microwave assisted digestion procedure :procedure-8(table-1) ,
Data number : n=3 ,
r recovery(%) = (Found value / Certified value) × 100

また、リン酸を分解試薬とした場合、過塩素酸を加えたときは最適とした procedure-8 の加熱時間では分解用 PFA 小容器の変形がみられたため、加熱時間を少なくしても効果があるか検討するため、加熱時間を短縮し分解を試みたが No.20-21 にみられるように No.18-19 に比して 10%以上の低下がみられ、短い加熱時間では要求する分解が行われないことが判明した。

3.4 まとめ

日本分析化学会土壌標準物質(CRM JSAC0401 禁則成分分析用褐色森林土)を試料として、土壌中のクロムおよびバナジウムの定量的のために、家庭用電子レンジとフッ素樹脂製分解容器を用いたマイクロ波加熱迅速分解法を検討した結果、0.1g の試料と 2ml の酸に対して 540W2 分加熱、5 分空冷の加熱サイクルを 4 回繰り返すことで効率的でクリーンな土壌の酸分解が行えることがわかった。この条件で酸として濃リン酸を使用し、得られた分解溶液を ICP-OES 法で

Table-4 Effect of Acid variety on V recovery

No.	Acid (volume)	recovery(%)
1	3mol/l H ₂ SO ₄ (2ml)	67.3±4.3
2	6mol/l H ₂ SO ₄ (2ml)	70.8±5.5
3	8mol/l H ₂ SO ₄ (2ml)	107.9±5.8
4	10mol/l H ₂ SO ₄ (2ml)	105.5±2.0
5	12mol/l H ₂ SO ₄ (2ml)	110.0±1.2
6	3mol/l H ₂ SO ₄ (2ml) + 5mol/l HCl(1ml)	63.3±2.8
7	6mol/l H ₂ SO ₄ (2ml) + 5mol /l HCl(1ml)	66.8±1.9
8	6mol/l H ₂ SO ₄ (2ml) + 3mol HNO ₃ (1ml)	58.6±3.0
9	3mol/l HCl(2ml)	104.7±4.6
10	5mol/l HCl(2ml)	103.9±1.8
11	6mol/l HCl(2ml)	97.9±5.1
12	8mol /lHCl(2ml)	96.6±8.4
13	10mol/l HCl(2ml)	105.5±2.0
14	Conc. HCl(2ml)	106.3±14.9
15	5mol/l HCl(1.5ml) + 6.5mol HNO ₃ (1.5ml)	57.0±4.3
16	5mol/l HCl(1ml) + 6.5mol HNO ₃ (2ml)	57.8±4.7
17	Conc.HCl(1ml) + Conc.HNO ₃ (1ml)	61.0±2.9
18	Conc.H ₃ PO ₄	93.3±1.6
19	Conc.H ₃ PO ₄ (2ml)+ Conc.HClO ₄ (0.3ml)	97.7±4.7
20	Conc.H ₃ PO ₄ (2ml)+ Conc.HClO ₄ (0.1ml)	98.4±2.5
21	Conc.H ₃ PO ₄ (2ml)+ Conc.HClO ₄ (0.2ml)	85.6±2.7 *)
22	Conc.H ₃ PO ₄ (2ml)+ Conc.HClO ₄ (0.05ml)	82.2±16.8*)
23	Conc.H ₃ PO ₄ (1ml) + Conc.HNO ₃ (1ml)	103.7±2.7
24	Conc.H ₃ PO ₄ (1ml)+ Conc. H ₂ SO ₄ (2ml)	82.4±3.4

Sample : CRM JSAC0401 , weight :0.1g ,
Microwave assisted digestion procedure : procedure-8(table-1) ,
) procedure-5(table-1) ,
Data number : n=3 ,
recovery(%) = (Found value / Certified value) × 100

測定することで、試料とした日本分析化学会土壌標準物質 (CRM JSAC0401)の成分保証値と一致する分析値を得ることができた。本研究で得られた分解法は土壌試料の迅速かつクリーンな分解法として応用できるものと考えられる。

3.5 謝辞

本研究を行うに当たり、専攻科特別研究生仲田由香利さん、本科卒業研究生澤田弥生さん、関栄司君にはマイクロ波加熱分解での土壌分解条件の基礎的な研究に当たっていただき、貴重な基礎データを蓄積していただきました。ここに深甚なる謝意を表します。

参考文献

- 1)A. Agazzi, C. Pirola, *Microchemical Journal* 67(2000) 337-341
- 2)D. McGrath, *Talanta* 46(1998) 439-448
- 3)P. Torres, E. Balleteros, M. D. Luque de Castro, *Analytica Chimica Acta* 308(1995)371-377
- 4)M. Bettinelli, G. M. Beone, S. Spezia, C. Baffi, *Analytica Chimica Acta* 424(2000) 289-296
- 5)J. Sastre, A. Sahuquillo, M. Vidal, G. Rauret, *Analytica Chimica Acta* 462(2002) 59-72
- 6)Samuel Melaku, Richard Dams, Luc Moens, *Analytica Chimica Acta* 543(2005) 117-123
- 7)Pranav Kulkarni, Shankararaman Chellam, James B. Flanagan, R. K. M. Jayanty, *Analytica Chimica Acta* 5999(2007) 170-176
- 8)三愛科学(株)ウェブページ,
<http://www.sanai-kagaku.co.jp/type-p.pfa.html>
- 9)木羽敏泰, *分析化学*, 9(1960), 651
- 10)寺田喜久雄, *Radioisotops*, 26(1977), 189
- 11)松本健, *ぶんせき*, 2002(2), 60

セルロースアセテートポリ乳酸系グラフト化物の合成と特性評価

宮下 美晴、佐藤 夏美、寺本 好邦*、西尾 嘉之*

Synthesis and characterization of cellulose acetate-graft-poly(lactic acid)

Yoshiharu MIYASHITA, Natsumi SATO, Yoshikuni TERAMOTO, and Yoshiyuki NISHIO

Abstract: Cellulose acetate-graft-poly(lactic acid) (CA-g-PLA) copolymers were successfully synthesized by ring-opening graft copolymerization of L-lactide onto CA backbone with LiCl as catalyst, in several different reaction conditions. On the basis of ^1H NMR spectral data, the values of molar substitution (MS), an average number of introduced lactyl units per glucopyranose residue of CA, were estimated. It was found that MS values of graft copolymers varied with changes in reaction conditions. Thermal transition behavior of CA-g-PLA was also investigated by differential scanning calorimetry. All CA-g-PLAs gave single glass transition temperature, which was depressed sharply from that of the original CA.

1. 緒言

近年、地球環境問題への関心の高まりとともに、多糖類やタンパク質などの天然有機物質、いわゆるバイオマス資源をベースとした新規高分子材料の開発が活発に展開されている。天然物由来の高分子の中でも特に注目されているものとして、地球上に最も豊富に存在する天然多糖であるセルロースや、その誘導体がある。中でもセルロースアセテート (CA; 図1) は、透明性や力学的性質に優れており、工業的にも多量に利用されているセルロース誘導体である¹⁾。また CA は、生体親和性をもつと同時に、アセチル置換度が 2.5 以下の場合には生分解されることも明らかとなり^{2,3)}、生体や環境に優しい素材としても、その重要度は増してきている。

しかしながら CA は、ガラス転移点が非常に高く熱分解温度と近接しているため、単独での熱成型が困難であるという加工上の欠点を抱えている。そのため、現在は多量の低分子可塑剤を使用して CA の熔融成型を行っている場合がほとんどである¹⁾。しかし、成型中に可塑剤が揮発して発煙を起こしたり、成型後に可塑剤が表面に析出し、それが近年話題になっている環境ホルモンの原因になるのではないかと懸念される等、CA を生体・環境調和型の材料として使う上では解決すべき問題が未だ残されている⁴⁾。このような問題を解消し、CA のガラス転移点を低下させて熱成型性を向上させるための一

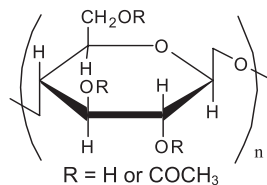


図1 CAの構造

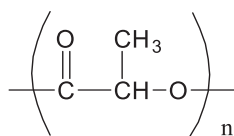


図2 PLAの構造

手法として、グラフト化による分子修飾は有効である⁵⁾。とりわけ、CA を幹鎖とし、CA と同様に生分解性や生体親和性を有するポリ乳酸 (PLA; 図2) などの脂肪族ポリエステルをグラフト成分 (枝鎖) として導入するのは、CA の成型加工上の問題を解消し、かつ、生体・環境適合性材料を得るための、単純かつ効果的な方法であろう。

このような多糖と脂肪族ポリエステルからなるグラフト共重合体についての研究は、既に展開されている^{5,6)}。著者らのグループも、CA の存在下、2-エチルヘキサン酸ズブ(II) を触媒として、L-ラクチドや各種ラクトン類の開環グラフト重合を行うことで、CA を幹鎖、脂肪族ポリエステルを枝鎖とするグラフト化物の合成に成功している^{7,8)}。一方、最近になって、側鎖に遊離の水酸基をもつポリマーの存在下、塩化リチウム (LiCl) を添加してラクチドの開環重合を行うと、LiCl が触媒 (開始剤) 的に作用し、PLA が枝鎖として導入されたグラフト化物を合成可能であることが報告された^{9,10)}。この方法は、分子鎖上に水酸基を有する CA を幹鎖とした場合にも適用可能であると考えられる。

そこで本研究では、CA の物性改善を目指した CA-PLA 系グラフト化物を得るための、新たな合成ルートの開拓を目的とし、幹鎖となる CA、枝鎖 PLA の原料である L-ラクチド (図3)、触媒となる LiCl、および溶媒となる N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) を種々の比率で仕込んで、グラフト化反応を試みた。また、得られたグラフト化物について、その物性を左右する構造因子、特に CA のくり返し単位1つ当たり導入されたラクチル単位 (図2に示したくり返し単位) の平均数を表すモル置換度 (MS) の解析を行った。さらに、得られたグラフト化物について、熱分析を行ってガラス転移点を評価し、グラフト化によって CA の熱成型性を向上させることが可能か否かを検討した。

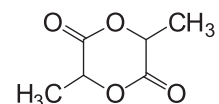


図3 L-ラクチドの構造

* 京都大学大学院農学研究科

2. 実験

2-1 CA-PLA 系グラフト化物の合成

CA 原試料には Aldrich Chemical Company, Inc. 製の市販品 (アセチル置換度 2.45、数平均分子量 3.0×10^4) を用いた。また、L-ラクチドは東京化成製の市販品を、DMAc および LiCl は和光純薬製の市販品を使用した。

L-ラクチド 5.0g を 100°C に加熱して熔融し、ここで生じた液体状の L-ラクチドに CA を溶解させた後、あらかじめ調製しておいた LiCl の DMAc 溶液を加え、窒素雰囲気下、 125°C で攪拌し、L-ラクチドの開環グラフト化を行った。なお、反応の条件をサンプルコードとともに表 1 に示す (表 1 には MS 値も併記されているが、これについては後述する)。所定の反応時間経過後、DMAc、LiCl、未反応の CA および L-ラクチド等を取り除くため、以下に示す再沈殿操作を行った。まず反応溶液にアセトンを加え、この溶液全てを過剰量のメタノールに滴下し、沈殿物を得た。さらに残留している不純物を取り除くために、沈殿物をアセトンに溶解させ、メタノールに沈殿させるという操作を 2 度行った。こうして得られた沈殿物を、 40°C で約 1 日真空乾燥し、生成物を得た。

2-2 測定

得られた生成物について、赤外吸収 (IR) 測定および核磁気共鳴 ($^1\text{H NMR}$) 測定を行って、分子構造を調べた。IR 測定には、日本分光 (株) 製フーリエ変換赤外分光計 FT/IR-230 を用いた。分解能 4.0cm^{-1} 、積算回数 64 回とし、日本分光 DR-81 アタッチメントを用いて拡散反射測定を行った。 $^1\text{H NMR}$ 測定には、日立製作所 (株) 製 R-1900 を用いた。測定は観測周波数 90.015MHz 、積算回数 256 回、室

温で行った。溶媒には重水素化クロロホルムを用い、試料濃度約 2wt% の溶液を調製して測定に供した。基準物質には、テトラメチルシランを用いた。

また、生成物について示差走査熱量測定 (DSC 測定) を行い転移挙動を評価した。測定装置として、エスアイアイ・ナノテクノロジー (株) 製 DSC6220/EXSTAR6000 を用いた。測定は全て窒素雰囲気下で行った。まず、各試料約 5mg を一旦 -50°C まで冷却した後、 260°C まで $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した (1st heating)。次いで、試料を速やかに -50°C まで急冷し、その後 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で 260°C まで昇温した (2nd heating)。なお、1st heating のデータには、試料がそれまでに受けた熱履歴による影響、および試料中に残ってしまった溶媒や表面に付着した水分などの影響が反映されやすい。そこで、本研究においては 2nd heating で得られたデータに基づいて、試料の熱転移挙動を評価した。

3. 結果と考察

3-1 グラフト化反応の結果

表 1 に示した 13 通りの条件下で生成物を得ることができた。得られた各生成物について IR 測定を行った結果の一例を図 4 に示す。なお、各生成物のスペクトルの概形はどれもほぼ同じであったので、図 4 には代表例として CA-g-PLA-10 のスペクトルを示してある。また比較のため、原料として用いた CA のスペクトルも併せて示した。ここでカルボニル基のピークに注目すると、CA のスペクトルでは 1725cm^{-1} に現れているのに対し、生成物のスペクトルでは 1750cm^{-1} 付近と若干高波数側へシフトして現れた。これは、CA のアセチル基由来のカルボニルピークと、枝鎖として新たに導入されたラクチル単位のカルボニルピーク

表 1 グラフト化反応の条件と生成物の MS 値

Sample code	L-lactide / CA unit *1	LiCl / wt% to L-lactide	Reaction time / hour	DMAc / g	MS*2
CA-g-PLA-1	16 / 1	2	1.5	1.15	4.36
CA-g-PLA-2	20 / 1	2	1.5	1.15	3.99
CA-g-PLA-3	50 / 1	2	1.5	1.15	4.94
CA-g-PLA-4	80 / 1	2	1.5	1.15	5.41
CA-g-PLA-5	100 / 1	2	1.5	1.15	7.42
CA-g-PLA-6	20 / 1	2	1.5	4.9	0.882
CA-g-PLA-7	20 / 1	5	1.5	4.9	2.21
CA-g-PLA-8	20 / 1	8	1.5	4.9	3.45
CA-g-PLA-9	20 / 1	2	3	4.9	3.50
CA-g-PLA-10	20 / 1	2	6	4.9	5.24
CA-g-PLA-11	20 / 1	2	8	4.9	9.48
CA-g-PLA-12	20 / 1	2	1.5	2.4	2.99
CA-g-PLA-13	50 / 1	2	6	1.15	20.9

*1 : Molar ratio of L-lactide to pyranose unit of CA in feed.

*2 : Determined by $^1\text{H NMR}$.

が重なって出現したためと考えられる。なお、PLA ホモポリマーのカルボニル基の吸収は 1752cm^{-1} に現れることを別途確認している。一方、 $3400\sim 3650\text{cm}^{-1}$ に現れる水酸基由来の吸収に着目すると、生成物のピークは、CA のそれに比べて高波数側へシフトするか、あるいは図4に示したように新たな高波数側のピークを伴って2つに分裂して現れた。これは、CA の水酸基が化学修飾を受け、新たにPLA 枝鎖の末端に水酸基が生じたため、CA ホモポリマーの場合に比べて、水酸基の存在形態や分子内・分子間相互作用の状態が変化したことを反映していると考えられる。以上のことより、CA の残存水酸基を反応開始点としてL-ラクチドの開環グラフト化が進行したことが示唆された。

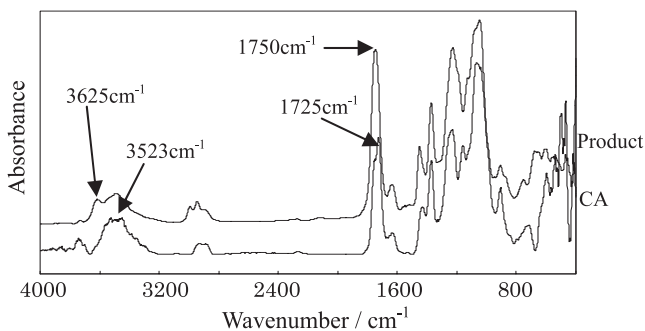


図4 生成物およびCAのIRスペクトル

次に、得られた生成物について ^1H NMR測定を行った。各生成物のスペクトルは、著者らが以前に別法により合成したCA-PLA系グラフト化物のそれ⁷⁾とよく類似していた。図5には代表例としてCA-g-PLA-2のスペクトルを示す。1.9~2.2ppmにかけては、CAのアセチル基のメチル(CH_3)プロトンに由来するピークが、また、3.5~5.3ppmにかけては、強度が小さく幅広ながら、CAのグルコピラノース単位中のメチン(CH)およびメチレン(CH_2)プロトンに由来するピーク群が現れた。これに加え、1.4~1.6ppm付近にはラクチル単位のプロトンに由来するピークが現れた。この領域を拡大したところ、1.44ppm付近を中心とする強度の小さなピークと、1.57ppm付近を中心とする、比較的強度の大きいピークの2つの領域に分裂していた。こ

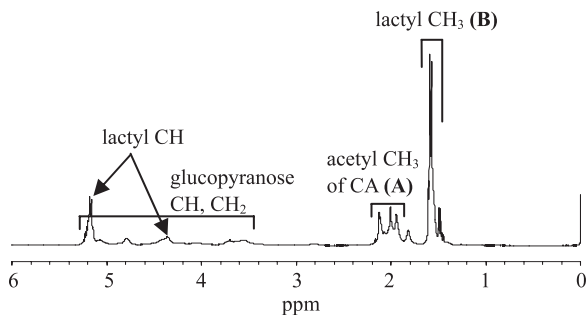


図5 生成物の ^1H NMRスペクトル

のような分裂がおこるのは、枝鎖の末端とそれ以外の部分で運動性や周囲の環境が異なるためであり、前報⁷⁾と同様に、高磁場側を枝鎖の末端にあるラクチル基のメチルプロトンに、低磁場側を末端以外の枝鎖内にあるラクチル基のメチルプロトンに、それぞれ帰属した。また、4.4ppmには枝鎖末端にあるラクチル基のメチンプロトンのピークが、さらに5.2ppmには末端以外の枝鎖内にあるメチンプロトンのピークが現れた。ラクチル基のメチンプロトンピークがこのように2つに分かれて出現するのも、メチルプロトンの場合に記したと同様の理由による。以上、 ^1H NMRの結果からも、本研究で適用した方法で、CAへのL-ラクチドの開環グラフト化反応が進行していることが明らかとなった。

3-2 グラフト化物の置換度解析

グラフト化物の物性は、幹鎖への枝鎖の導入割合に依存する。そこで、 ^1H NMR測定結果をもとに、CAのくり返し単位1つ当たり、平均していくつのラクチル単位が導入されたかを表すモル置換度(MS)を求めた。なお、MSを算出するための式を導く際に、CAのアセチル基のメチルプロトンピークの相対積分値をA、導入された枝鎖に含まれるラクチル基のメチルプロトンピークの相対積分値をBとおくことにする(図5参照)。

本研究で用いたCAのアセチル置換度は2.45なので、アセチル基に含まれるメチル基は、CAのくり返し単位1つ当たり平均で2.45個存在する。また、メチル基1つあたりにHは3つ含まれている。したがって、 $A/(2.45 \times 3)$ がCAのくり返し単位の数に相当することになる。一方、枝鎖として導入されたラクチル単位のプロトンピークの相対積分値はBであるので、 $B/3$ が導入されたラクチル単位の総数に相当することになる。よって、MSは以下の式より算出できる。

$$MS = \frac{\text{導入されたラクチル単位の数}}{\text{CAのくり返し単位の数}} = \frac{B/3}{A/(2.45 \times 3)} = \frac{2.45 \times B}{A}$$

この式より求めた各生成物のMS値を、前述の通り反応条件とともに表1に記した。表1をみると、反応条件とMSとの間に、いくつかの傾向を見出すことができる。まず、CA-g-PLA-1~CA-g-PLA-5に注目してみると、CAに対する仕込みのL-ラクチドの量の増加に伴って、MSも概ね増加する傾向にあることがわかった。次に、CA-g-PLA-6~CA-g-PLA-8に着目してみると、LiClの添加量の増加に伴って、MSは大きくなる傾向にあることがわかった。触媒の量が増えることにより、開始反応の起こる頻度が増加し、グラフト化反応が促進されたと考えられる。CA-g-PLA-6およびCA-g-PLA-9~CA-g-PLA-11を比較してみると、反応時間の増加に伴ってMSは増加することがわかった。さらに、CA-g-PLA-2、CA-g-PLA-6、CA-g-PLA-12に注目してみると、DMAcの添加量が少なくなるほどMS

が大きくなる傾向がみられた。溶媒量が少なくなることで反応系内のモノマー（ラクチド）濃度が高くなり、重合反応が進行しやすくなったことを反映していると考えられる。

3-3 グラフト化物の熱物性

著者らが CA-PLA 系グラフト化物の合成に関する研究を立案した背景には、CA のガラス転移点を下げ、熱成型性を向上させたいとの意図があった。そこで、得られた各 CA-PLA 系グラフト化物について熱物性を評価した。図 6 には、CA-PLA 系グラフト化物について DSC 測定を行った結果を例示する。ここでは代表例として MS が 0.882、2.21、4.36、9.48 および 20.9 の 5 サンプル（それぞれ CA-g-PLA-6、7、11 および 13）をとりあげた。また比較のため、幹鎖として用いた CA および市販の PLA ホモポリマー（粘度平均分子量 3.6×10^4 ）のサーモグラムも併せて示してある。なお、図中の矢印はベースラインの段差の中間点から決定した各試料のガラス転移点 (T_g) の位置を表している。

図 6 より、幹鎖となる CA の T_g は約 190°C であることがわかる。一方、PLA は 60°C 付近に T_g シグナルを与えている。加えて、PLA ホモポリマーのサーモグラムには、測定途中における結晶化（冷結晶化）を反映する発熱ピークが $130\sim 140^\circ\text{C}$ 付近に、結晶の融解を示す吸熱ピークが $160\sim 170^\circ\text{C}$ 付近に現れている。CA-PLA 系グラフト共重合体のサーモグラムには、いずれもガラス転移を示すベースラインの段差は明確に現れているが、冷結晶化および結晶の融解に由来するピークはみられない。本研究で得られているグラフト化物の MS は最大でも 20 程度であり、枝鎖として導入された PLA 成分が結晶化するには、重合度が不十分であるためだと思われる。

また、グラフト化物の T_g シグナルは、いずれも CA ホモポリマーの T_g シグナルより低温側に現れているのがわかる。これは、CA の水酸基がポリ（もしくはオリゴ）乳酸

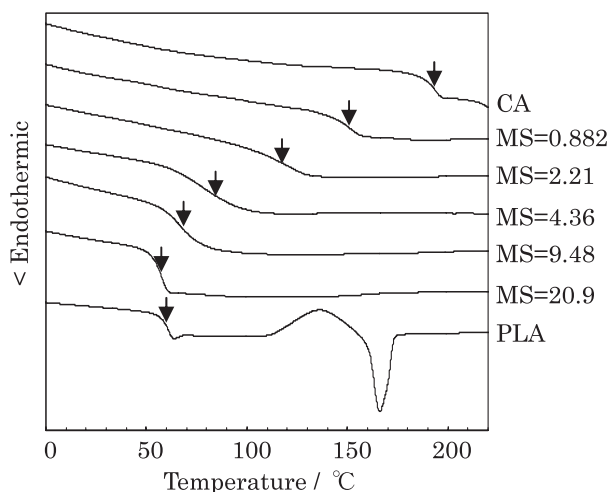


図 6 CA、PLA、および CA-PLA 系グラフト化物の DSC サーモグラム

鎖に置換されることにより、CA 分子同士の分子間相互作用が裁断され、比較的短い枝鎖が一種の可塑剂的に作用して、容易に熱運動できるようになったことを反映していると考えられる。

図 7 は、各サーモグラムから読みとったグラフト化物の T_g を MS に対してプロットしたものである。なお、ここで示した T_g の MS 依存性は、著者らが以前に別法で合成した CA-PLA グラフト化物に対する結果⁷⁾と、ほぼ同じ傾向を示した。図 7 より、MS がおよそ 9 以下の場合には、MS の増加に伴って T_g が顕著に低下することが明らかである。例えば、MS=2.21 の場合 (CA-g-PLA-7)、 T_g は約 120°C と、CA ホモポリマーのそれに比べて 70°C も低くなっている。このことより、わずかな量のラクチル単位を枝鎖として導入するだけでも、CA の熱成型加工性の向上が十分に見込めると考えてよい。一方、MS がおよそ 9 以上の場合、グラフト化物の T_g は市販の（十分な重合度を持つ）PLA ホモポリマーのそれとほぼ同じ値（約 60°C ）となった。このような組成では、グラフト化物中に占めるラクチル単位の数が、CA のくり返し単位の数よりも圧倒的に多くなるため、結果として PLA に似た性質を示すようになったと考えられる。

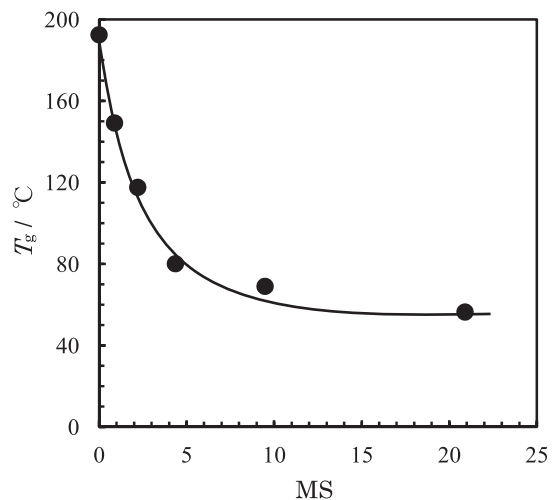
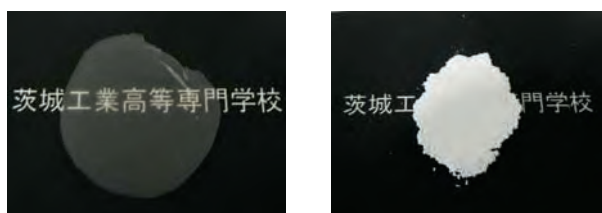


図 7 CA-PLA 系グラフト化物の T_g の MS 依存性

以上の熱分析結果をふまえ、いくつかの CA-PLA 系グラフト化物 (MS=2.21~9.48) について、シート状に熱圧成型できるか否かを調べた。図 8 には例として、CA-g-PLA-8 (MS=3.45) および CA ホモポリマーを熱プレス機で加熱圧縮したときの様子を示す。ここでとりあげたグラフト化物はいずれも、図 8 (a) に例示したように、 160°C で透明性のあるシートに成型することができた。一方 CA 単独の場合は、図 8 (b) のように、 170°C で加熱圧縮しても、原料の粉末が押しつぶされた状態となるだけで、透明なシート状には成型できなかった。この結果から、CA 幹鎖にポリ（も

しくはオリゴ) 乳酸が枝鎖として結合することにより、実際に熱成型加工性が向上することを確認できた。



(a) CA-g-PLA-8 sample molded at 160°C.

(b) CA homopolymer molded at 170°C

図8 CA-PLA系グラフト化物およびCAを熱プレス機で加熱圧縮したときの外観

4. 結言

CA-PLA系グラフト化物を得るための新たな合成ルートの開拓を目指し、LiClを触媒(開始剤)に用いて、CA幹鎖へのL-ラクチドの開環グラフト化反応を試みた。得られた各生成物についてIRおよび¹H NMR測定を行ったところ、CAの水酸基を反応開始点としてL-ラクチドの開環グラフト重合が進行し、目的とするCA-PLA系グラフト化物が生成していることを確認できた。また、¹H NMRデータに基づいてMSを算出した結果、CAに対する仕込みのL-ラクチドの量、LiClの添加量、および、反応時間が増加するほど、また溶媒としてのDMAcの添加量が減少するほど、グラフト化物のMSが大きくなる傾向にあることがわかった。さらに、グラフト化物のMSが増加する、すなわち枝

鎖として導入されるラクチル単位の量が増加するのに伴って、グラフト化物の T_g は低温側へシフトすることがわかった。特に、MSがおおよそ9以下の範囲で、グラフト化に伴う T_g の低下は急激であり、導入されるラクチル単位の量がわずかであっても、十分にCAの熱成型加工性が向上することが明らかとなった。

参考文献

- 1) セルロース学会編, 「セルロースの事典」, 朝倉書店, (2000).
- 2) C. M. Buchanan, R. M. Gardner and R. J. Komarek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1709 (1993).
- 3) K. Sakai, T. Yamauchi, F. Nakatsu and T. Ohe, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **60**, 1617 (1996)
- 4) ダイセル化学工業株式会社, 「アミド結合を有するビニルポリマー、それからなる可塑剤及びセルロース誘導体樹脂組成物」, 特開 2000-212224 (2000).
- 5) M. Yoshioka, N. Hagiwara and N. Shiraiishi, *Cellulose*, **6**, 193 (1999).
- 6) H. Hatakeyama, T. Yoshida and T. Hatakeyama, *J. Therm. Anal. Calorim.* **59**, 157 (2000).
- 7) Y. Teramoto and Y. Nisio, *Polymer*, **44**, 2701 (2003).
- 8) Y. Teramoto, S. Ama, T. Higeshino and Y. Nishio, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 1904 (2004).
- 9) W. Xie, D. Chen, X. Fan, J. Li, P. G. Wang, H. N. Cheng and R. G. Nickol, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **37**, 3486 (1999).
- 10) D. Chen and B. Sun, *Mater. Sci. Eng. C*, **11**, 57 (2000).

第四十二卷八号 平成九年七月

（16）注（4）に同じ

なお『万葉集』、『常陸国風土記』の引用は、新編日本古典文学全集（小学館）によつた。

つまり、一七四四番歌に関しては、直前の一七四二、一七四三番歌と直後の一七四五、一七四六番歌とを結びつける中間的な役割を持たせる意味で、旋頭歌体の歌がこの位置に配されたという理解が可能となる。

六、おわりに

以上のように、当該三首が東国に関連するまとまりとして見る諸説を受けつつ、それらを一度解き、一首ずつの歌として読みなおした上で、三首のあり様をとらえ直してきた。一七四四番歌に関しては、単に東国関連三首としての結びつきではなく、題詞の形や歌の内容の面からも、直前一七四二、一七四三番歌との結びつきを有する歌として、一七四五番歌は、望郷歌として妻を想う歌であるとともに、妻を求めるも得られない男の立場を有する歌として、さらに、一七四六番歌は、妻を尋ねゆく男の立場とも、妻が自分を尋ね来るはずだと仮想し強弁する男の立場とも、二重の解釈を有する歌としてとらえることができる。

いずれの歌も「妻」を想起させるものの、故郷にいる妻を強烈に想う内容ではない。清原和義氏^{注(6)}は、これらを「都離れた人々の望郷の気持ちを代表するものにほかならない」とした上で、

我が妻を思うというよりは妻恋という観念を詠出しているので、主題がどこか空々しく、むしろ重点はあくまでも東国風土の表出に置かれている気配がある。

と述べている。確かに題詞にも「妻」の語は表れず、妻恋の歌と見る場合には、どこか空々しいととらえる清原氏の見解は肯けるところで、おそらく、詠者自身という意味での「我」が当該三首から見えにくいことにも起因していると思われる。

当該三首を、逢い難い妻を想う歌として理解すれば聴衆の寂しさの代弁する歌となり、女性を求め続けてしまう男の、あるいは強弁する男の歌として理解すれば、男の滑稽さをさらけ出す歌となる。詠者に妻があったか否かはさておき、当該三首は、妻を持つ立場にも、持たない立場にも、どちらの立場にも読み得る点を有することから、詠者はその意味の多重性を敢えて選択したのではないか、とさえ思えてくる。

注

(1) 万葉集巻九の高橋虫麻呂歌集は、相聞、挽歌部の歌数は左注によりその範囲

が確定されるが、雑歌部に関しては、一七六〇番左注がどこまでの範囲を示すか、議論の分かれるところである。諸説には、i「直前二首を指す」とする説(三宅清)、ii「一七三八番歌以下二十三首を指す」とする説(森本治吉、五味智英他)、iii「一七二六番の丹比真人歌以下の三十二首を指す」とする説(伊藤博、原田貞義)があり、一般にiiの説が採られる(iii説の場合も、一七三八番以降は虫麻呂作の歌という考え方がなされている)。本稿もii説に基づき考察している。

(2) 伊藤博「歌群の配列―虫麻呂集歌をめぐって―」『文藝言語研究・文藝編』(筑波大学文芸・言語系)第十一巻 昭和六十二年一月

(3) 井村哲夫「高橋虫麻呂―虫麻呂歌集の元の姿を考える―」『関西大学国文学』七十三号 平成七年十二月

(4) 清原和義「虫麻呂風土―連作的手法について―」『美夫君志』第四十三号 平成三年十月

(5) 坂本信幸「高橋虫麻呂論」神野志隆光・坂本信幸企画編集『セミナー 万葉の歌人と作品』第七巻 和泉書院 平成十三年九月

(6) 中西進「夜、沼のほとりで」『旅に棲む 高橋虫麻呂論』角川書店 昭和六十年四月

(7) 西地貴子「小崎・那賀・多珂の歌―高橋虫麻呂における「妻」の意味―」『武庫川国文』第六十号 平成十四年十一月

(8) 清原和義「高橋虫麻呂の「手綱の浜」考」『武庫川国文』第十三号 昭和五十三年三月

(9) 錦織浩文「高橋虫麻呂の方法―旋頭歌と短歌―」『岡大國文論考』第二十七号 平成十一年三月

(10) 中西進「土着願望」『旅に棲む 高橋虫麻呂論』角川書店 昭和六十年四月

(11) 注(8)に同じ

(12) 中西進「待つ女」『旅に棲む 高橋虫麻呂論』角川書店 昭和六十年四月

(13) 注(12)に同じ

(14) 注(9)に同じ

(15) 高野正美「旋頭歌とはどのような歌か」『国文学 解釈と教材の研究』

述べるように、「来」という語を用いている点からしても、詠者は多珂(手綱の浜)に
いる立場にあると判断できよう。ただし、中西氏^{注13)}は「来」の語を用いている点
について、

もちろん、ここで「来なまし」というのは問題にならない。わが身をそこにおい
て「来」といつているのであって、「ゆく」か「く」かは意識の問題にすぎない
だろう。

と述べており、少なくとも、詠者の立場は多珂の地にある点は認めている。詠者が常
陸国府にて歌を詠んだとしても、手綱浜にて詠む立場をとっているのであれば、読者
はその立場を認めて歌を読むこととなる。したがって、詠者は、自ら多珂の地、あ
るいは手綱の浜にいる立場で歌を詠んでいると理解するべきだろう。このように理解
した上で、再び中西氏の指摘する「多珂にいるなら「知らずとも」とは「言えないと
述べる点を考える場合、全訳の指摘するように「遠妻」を動作主体とし、「遠くにいる
妻が、多珂にいたならば、道は知らなくても、手綱の浜の名のように、きつと私を尋
ねて来るものを」とすれば「知らずとも」を無理なく理解できるのではないだろうか。

このように「尋ね来なまし」、「知らずとも」のいずれの動作主も遠妻として、詠者
を動作の受け手の立場にして当該歌を読んだが、なお、動作主を詠者とする見方
を否定しきれない。あるいは詠者は意図的に双方の意味を想定していたのかとも考え
る。「私が遠妻に逢うために尋ね来る」とすれば、望郷の歌と言えようし、「遠妻は、
きつと私に逢うために尋ね来る」とすれば、それが望郷の念を含むとしても、詠者の
強弁にも似た表現として、一種の滑稽さを引き出すことになろう。「手綱の浜」の「尋
ね」と意味を掛けるとともに、詠者の立場をも二重に込めたと見ることが可能なの
はないだろうか。

五、旋頭歌と短歌の配置

以上、一七四四、一七四五、一七四六番歌を個々に見てきた。これら三首が東国の、
しかも「妻」を連想させる歌という点では、その関連性を十分に見いだせるものの、
一方で、それぞれの歌には独立した題詞が記されており、個々の歌として存在してい
るとも言える。

ところで、三首の関連性について、錦織浩文氏^{注14)}は清原氏の見解を支持し、さ

らに当該三首が旋頭歌一首と短歌二首の組み合わせであることに着目し、三首をまと
めて公表したのではないかと推定した上で、

①②③(①は一七四四番歌、②は一七四五番歌、③は一七四六番歌を指す 桐生
注)の三首は、いずれも妻恋しさということを主題にしていると考えられ、故郷
を離れた人々が集う宴の席などで公表する歌として、まことにふさわしい内容を
持っている。この場合、①の旋頭歌を冒頭に置くことは、なによりもまず、聞き
手の注意を引き寄せる意味において効果を發揮するであろうと思われる。

と述べ、一七四四番歌が旋頭歌であることの意味をとらえている。当該旋頭歌短歌を
三首一連として見た場合、錦織氏の見解は説得力を持つ。しかし、一七四四番題詞の
形は、先に坂本氏の見解を示したように、なお一七四二、一七四三番の長反歌の題詞
の形に近く、また先に述べたように内容の面からもその関連性は認め得る。したがっ
て、当該旋頭歌短歌三首が関連性を有していることはもちろんのこと、一七四二、一
七四三番長反歌と一七四四番との関連性も考えるべきであろう。

ところで、旋頭歌とはどのようなものか。高野正美氏^{注15)}は旋頭歌について、
旋頭歌の形態は(問答、呼びかけ、繰り返しなど)様々だが、これらの前句と後
句の関係は問答を除くと主題の提示(即境的景物など)とその説明であり、後句
の説明は集団の関心事である恋の情景に転換する場合が多い。

と述べ、さらに、

この種の旋頭歌の前句と後句の歌い手は明らかに別人であり、一人の歌い手の場
合でも別人を装う必要があった。

と述べている。当該一七四四番の旋頭歌もこのように理解するとすれば、前三句は鴨
の羽さる様子を実際に見ている立場で、後三句は一羽の鴨が霜を払うために羽さる様
子を推定する立場で、詠じているものとなる。このような立場の変化を当該旋頭歌が
有しているとすれば、先に指摘したものに加えて、直前の一七四二番、一七四三番の
長反歌と共通する点として指摘することが可能となる。一七四二番の長歌で「問はま
くの欲しき我妹」と娘子に接近しようとする意思を持つ立場にあるのに対して、一七
四三番反歌で「宿貸さましを」と反実仮想ではあるが、「貸す」立場、言い換えれば接
近される側に視点を転換させていく。このような立場の転換を当該旋頭歌との共通点
としてとらえると、先に指摘したように、当該歌が糊しろとなつて前の長反歌と後ろ
の短歌二首を結びつける位置に配されている、という見方を補強することとなる。

四、一七四六番歌について

この歌は「遠妻が高にありせば：尋ね来なまし」と反実仮想の形をとり、この部分だけをとれば「遠妻が高にいたならば、きつとたずねてくるのに」との解釈となる。

一見、素直に解しているように見えるが、「尋ね」て来る動作主、被動作主の関係性が必ずしもはっきりしているとは言えない点は考える必要がある。諸注釈の説をいくつか挙げてみると、次のようになる。

・遠クニ離レテキル妻ガ、多賀ニ居タナラバ、道ハ知ラナイニシテモ、私ニ逢フ為ニコノ手綱ノ浜へ尋ネテ来ヨウモノヲ。多賀ニハアノ女ハキナイノカシラ。

（鴻巣盛広『万葉集全釈』）

・遠方にいる妻が、多珂にいたならば、道を知らないでも、手綱の浜の名のように、尋ね来ただろうに。

（武田祐吉『万葉集全註釈』）

・遠妻が多賀にあつたならば、知らない所であつても、手綱浜の名の如く、尋ねて来たいものを。

（土屋文明『万葉集私注』）

・遠く家に残した妻がもしこの多珂の郡にいるものであつたら、たとえ道がわからなくても、手綱の浜の名のように、私は尋ねてくるのだが。

（伊藤博『万葉集私注』）

・遠妻が多珂にいたなら道不案内でも手綱の浜のタツナじやないが尋ねたずねて来ようもの。

（『万葉集全注』巻九（金井清一））

・遠くに離れている妻が、多珂にいたのだつたら、そこは知らなくても尋ねただろうに。

（『日本古典文学大系 万葉集』）

・遠い妻がこの高にいさえしたら道は分からなくても手綱の浜のたずねて来るのに

（『新編日本古典文学全集 万葉集』）

鴻巣『全釈』は「私ニ逢フ為」に遠妻が私を尋ねて来るとの解釈を採っている一方で、『私注』は「来たい」と願望を、『私注』は明確に「尋ね来なまし」の動作主を「私は」としている。その他の注釈書は、「尋ね来なまし」の動作主を明確には示していないが、おおむね「私」を主体として示していると思われる。ただし、当該歌の「尋ね来なまし」では直接的に一人称の意志を示す語は含まれていないものと考えられるため、鴻巣『全釈』のように、「尋ね来」る動作主を遠妻として、「遠妻は、きつと私をたずね

て来るのに」と解釈する余地を残しているものと言えないだろうか。

ところで、この歌を理解する上でもう一点、三句目の「知らずとも」はどのようにとらえるべきかという点も問題となる。先に示した諸注釈を見ると、大系が「そこは知らなくても」とするほかは、道を知らないという意味で理解している。また、『講談社文庫万葉集』では「未知の他郷であろうとも」という意にとらえ「道を知らぬ土地だとしても」と訳を付けている。一方で清原和義氏^{注(1)}は、巻九・一七四二番歌（河内大橋を独り去く娘子を見る歌）や一八〇九番歌（菟原処女挽歌）に見える「家の知らなく」や「知らねども」の句を例として挙げ、

「手綱の浜」歌に於ても同様に「知らずとも」の表現が巧みに対象を（この場合、仮想の遠妻を）論理の世界の彼方に導いている。第四句目に地名を置いた効果は、この歌の仮想表現と相俟って、三句目の「知らずとも」なる論理・現実の世界からの希求・想像の世界へと導く表現によって、十分に確かめられる。

と分析した上で、当該歌を「会うことの難しい、美しい遠妻が、もしこの多珂の地にいるのなら、たとえ事情はわからなくても、今いる手綱の浜の名のように尋ねようものを」と理解すべきであると述べている。また、中西進氏^{注(1)}は作者が常陸国府にいて作歌した点を指摘した上で、

「知らずとも」とは、やはり多珂までの道程をいうのであろう。その道を知らないとしても、尋ねていこうというのだから、作者が多珂にいるなら「知らずとも」とは何としてもいえないはずである。

と述べている。両氏の見解にはいずれも肯ける点があるが、清原氏が用例として挙げた河内大橋を独り去く娘子を見る歌にしても、菟原処女挽歌にしても、これらの女性はいくまでも詠者から離れている女性、少なくとも歌の状況としては第三者の女性である。当該歌では、「遠妻」の存在が実際にどうであったかはともかく、これらの女性とは明らかに異なる存在と理解すべきであろうし、そうであれば、「事情を知らない」というのは、そこだけが飛躍しすぎてしまう感があることは否めない。したがって、諸注釈のように「道を知らない」あるいは「その地を知らない」と理解するのが妥当と思われる。また、中西氏が指摘する「作者が多珂にいるなら「知らずとも」とは何としてもいえないはず」という点も、実際に多珂（手綱の浜）にて詠じたのか、常陸国府にて詠じたのかは、現時点で知り様がないが、『万葉集全注』が、「行かまし」ではなく「来なまし」と歌っているのは、作者が現地の手綱の浜にいたことを表す。」と

えた詠者が「夫かあるらむ」と表現する点とある種の共通性が見い出せよう。このように考えると、一七四四番歌は、東国関連歌として後ろの二首と連なるだけではなく、前に位置する「河内大橋を独り去く娘子を見る歌」と、題詞の形式のみならず、詠出する内容からの関係性もとらえなければならぬと思われる。

当該旋頭歌を単体で見えた場合には、題詞通り鴨を見る歌そのものとして詠むことが可能であるが、前後歌の関連でとらえる場合、当該歌が糊しろのように重ね合わせる位置に配される形となり、連れ合いを伴わない男の姿を詠出しているという見方が可能になる。

三、一七四五番歌について

次に、一七四五番歌を考えていくことにする。曝井については、『常陸国風土記』那賀郡の記事に見える。そこには、

郡より東北のかた、栗河を渡りて駅家を置けり。本、栗河に近くして、河内の駅家と謂ふ。今本の随に名づく。そより南に当りて、泉坂の中に出づ。多に流れて尤清く、曝井と謂ふ。泉に縁りて居める村落の婦女、夏の月に会集ひて、布を洗ひ曝し乾す。

とある。曝井は水の豊富に湧き出る井であり、そこで女性は夏になると布を曝し、乾していたのだという。この土地を詠者が訪れたのかどうかは、ここでは確認する手段が見当たらないが、このような地を歌に詠みこむことが詠者にとって意味あることであつたことはいくつか考えられるが、清く、そして豊富に湧き出る泉に対する土地褒めの要素が考えられるであろうし、あるいは、泉に人々が集まることから、歌壇的発想をもつての作歌であつたとも考えられる。ちなみに、井における男女の集いは『常陸国風土記』久慈郡の記事に次のように記されている。

高市と称へるあり。此より東北のかた二里に、密筑の里あり。村の中に淨き泉を、俗、大井と謂ふ。夏は冷しくして冬は温かく、涌き流れて川と成る。夏の暑き時は、遠迹の郷里より、酒と肴とを齎資で、男女会集ひ、休ひ遊び飲み楽しみめり。

夏になると泉に人々が集い、賑わっていた。そのように人々の集っている地に、「妻」の存在を希求する意が当該歌には含まれることになる。

では、「そこに妻もが」とはどのように理解されるべきであろうか。例えば『萬葉集

積注』では「曝井に集まる女たちの中に我が妻がいたら通いがいるというのである。「曝井」の名に興を覚えての、虫麻呂らしい望郷歌である。」と解されている。また、『萬葉集全注』では「曝井には布を洗い乾す女性が集まってくる。そうした女性たちの中に自分の妻も混じっているのだつたら、旅の孤独を感じることもなかったろうに、というのである。」と解されている。一方で『新編日本古典文学全集万葉集』頭注では「妻もが」について、「モガ(毛)は願望を表すが、「見む人もがも」(八五〇)、「着せむ児もがも」(二三四四)などのように、一般にその対象を特定しない」との解説がされた上で、「そこに恋人がいたらよいのに」という訳文が付されている。なお、中西進氏^{注10)}は、曝井の女性集団の想定した上で、

その上で「妻もが」というからには、これは多数の女たちを排除した「妻」でなければならぬ。その場合、二つの解釈が可能であろう。一つは別の土地にいて会いがたい妻がそこにいてくれたらよいという解であり、他の一つは妻とよぶべき存在がそこにあつたらよいという解である。

と二様の解釈の可能性を指摘し、氏自身は後者を探っている。

このように、「そこに妻もが」の句の解釈をめぐっては、いずれにも解釈が可能となるが、このように二様の解釈が生じてしまうのは、当該歌の前後歌の関連で見ると、単体として見るか、あるいは当該歌の下地に何を想定するかという問題が絡むからであろう。当該歌そのものに着目した場合、曝井とその井で布を洗う婦女の集団の姿が描かれる。婦女の集団があれば、当然そこに歌壇にも似た集いも想起される。『常陸国風土記』の筑波嶺の耀歌会の記事に見える、

筑波嶺に廬りて妻なしに我が寝む夜ろははやも明けぬかも

の歌謡ではないが、望郷というよりも、妻を希求するも求め得ない男の詠に近いものとして理解し、絶えず通おうとも妻を求め得ない男の願望と見ることが出来る。一方で、直前の一七四四番歌や直後の一七四六番歌との関連で見れば、番い象徴的な鳥としての「鴨」が独り羽さる姿や、遠妻、さらに武蔵国埼玉、那珂郡曝井、多珂郡手綱浜と地名が動くことにより、都から離れた地に行く男の姿の想定が比較的容易になされ、その男の、故郷や妻を想う歌としての理解が可能となる。実際に詠者に妻がいたか否かは別の問題だが、前後一連で見ると、単独の歌で見ると、妻帯の男と独り身の男と、詠者の立場をどちらにも読むことができよう。いずれにしても、共にありたい異性が傍にいないという点は、変わらないことになる。

二一七四四番歌について

この歌は、鴨が自らの羽に降りた霜を掃うという、景を詠んだ歌と理解できる。『万葉集』で「鴨」を詠む歌には、以下に挙げるように、番いの鳥として詠まれるものがある。

葦辺行く鴨の羽がひに霜降りて寒き夕は大和し思ほゆ (卷一・六四)

軽の池の浦廻行き廻る鴨すらに玉藻の上にひとり寝なくに (卷三・三九〇)

…はしきやし 妹がありせば 水鴨なす 二人並び居… (卷三・四六六)

葦辺行く鴨の羽音の音のみに聞きつつもとな恋ひ渡るとも (卷十二・三〇九〇)

鴨すらも己が妻とちあさりして後るる間に恋ふといふものを (卷十二・三〇九一)

…鴨すらも 妻とたぐひて 我が尾には 霜な降りそと 白たへの 翼さし交へ (卷十五・三六二五)

て 打ち払ひ さ寝とふものを… (卷十五・三六二五)

このような用例が見られるが、当該歌の鴨について、中西進氏^{注⑥}は、

もし虫麻呂の歌を類型からはずれた狷介な歌とするのであれば、「己が尾に降り置ける霜を掃ふ」のは、白妙の羽さし交えた雌雄の鴨だと考えざるをえない。

と述べ、さらに、

虫麻呂が、いま暗い沼のほとりで聞きとどめているものは、そうした共寝の鳥とも交わしあつた羽の羽ばたきの音であつた。その愛の行為を、一人彼は聞きとめているのである。この鳥とわが身との関係は、逆である。

と述べている。また、西地貴子氏^{注⑦}は、卷十五・三六二五番の例を挙げ、

鴨が白袴の羽を交わしあつて、寝ながら霜を払いつつ妻と相寄りそうことから、深く遠い故郷の其の人への敬愛を込めてうたわれていたと思われる。したがって、鴨が共寝をする代表的な水禽として万葉びとが認め、旅人に旅愁を与え、手枕を思慕させるような鳥であつたととらえることができる。

と述べた上で、

虫麻呂のうたう下句「おのが尾に降り置ける霜を掃ふ」動作が、白袴の羽さし交

わした雌雄つがいの鴨であつて、その愛情に満ちた羽音から、虫麻呂は恋慕の情をうたい上げたと解するべきであろう。

と述べている。鴨が番いの象徴として歌に詠まれることは、用例からも十分に理解できるものの、当該歌に詠まれる鴨が雌雄番いで、愛情に満ちた羽音であるにとらえることはできないだろう。むしろ当該歌では、一羽の鴨に視点が注がれていると考えるべきである。清原和義氏^{注⑧}は、

鴨の羽霧る姿の背景には、雌雄仲むつまじい姿が想像され、その鳥が独り霜を打ち払うわびしさを虫麻呂歌から想像すべきであろう。

と述べている。また、錦織浩文氏^{注⑨}は、「おのが」という言葉が自分自身の所有にかかる事柄を指す点を指摘し、

「おのが尾に降り置ける霜を払ふ」―、自分自身の尾に降り置いた霜を払わなくてはならないということは、この鴨には互いに羽を交わす相手がいなかった、ということの意味するのではないか。

と述べている。「己が尾」の「己」を雌雄一对の「鴨」を指すと解することは不可能ではないが、そうであれば、「己が尾」の部分は、「我が尾」や「妻が尾」などと詠まれた可能性のほうが高いと考えられる。したがって、ここでは一羽の鴨ととらえ、「羽に降りた霜を掃う一羽の鴨」と解すべきだろう。仮に実景上では群れであつたとしても、詠者が表出したのは、雌雄一对の番いの鴨ではなく、相手を伴わない一羽の鴨を詠んでいるのである。

ところで、相手を伴わずにいる姿というと、直前の「河内大橋を独り去く娘子を見る歌」を思い起こすことになろう。念のため歌を挙げておく。

河内大橋を独り去く娘子を見る歌 短歌を并せたり

しなでる 片足羽川の さ丹塗りの 大橋の上ゆ 紅の 赤裳裾引き 山藍もち

摺れる衣着て ただひとり い渡らす児は 若草の 夫かあるらむ 檀の実の

ひとりか寝らむ 問はまくの 欲しき我妹が 家の知らなく (卷九・一七四二)

反歌

大橋の頭に家あらばま悲しくひとり行く児に宿貸さましを (卷九・一七四三)

詠者は「若草の 夫かあるらむ 檀の実の ひとりか寝らむ」と、大橋を独り去く娘子の状況を想像(推量)している。確定的なものはないが、番いの鳥が連れ合いを伴わずに小崎の沼にいる姿を推定し詠出する点は、河内大橋を独り去く娘子の姿をとら

妻を詠むこと

— 『万葉集』 卷九・一七四四、一七四五、一七四六番歌考 —

桐生貴明

一、はじめに

『万葉集』卷九・一七四四、一七四五、一七四六に東国の地名を題詞に含む旋頭歌一首、短歌二首が連なる。

武蔵の小埼の沼の鴨を見て作る歌一首

埼玉の小埼の沼に鴨そ翼霧る己が尾に降り置ける霜を払ふとにあらし

那賀郡の曝井の歌一首

三栗の那賀に向かへる曝井の絶えず通はむそこに妻もが

手綱の濱の歌一首

遠妻し高にありせば知らずとも手綱の浜の尋ね来なまし

卷九の虫麻呂歌集^{注①}中、長歌を併せず旋頭歌、短歌が三首連続するのはこの箇所のみである(短歌が独立しているのは、この他に卷八・一四九七に一首あるが、これについては別に述べることにしたい)。この部分の配列について伊藤博氏^{注②}は、季節に関わる歌と関わらない歌、他人の歌と虫麻呂自身の歌という秩序ある分類がなされているとした上で、さらに、

「長反歌↓旋頭歌↓短歌」というのが第一基準、そして「東国↓畿内」というのが第二基準であると考えられる。

と述べている。井村哲夫氏^{注③}は、「卷九・雑歌部の配列は虫麻呂歌集元来の作歌年月日順のなごりを留めているもの」という観点から三首を「同一時の旅途上にある一連の作歌」ととらえ、

同じ旅途上に並ぶ地名の三首であること、また三首共に旅先での風物を嘯目しての作歌であることに一連の配列としての整合性を認め得る。

と述べている。また、清原和義氏^{注④}は、当該三首の題詞が徐々に省略される点、水

辺の景を詠じている点、妻恋を主題にしている点を挙げ、

虫麻呂東国水辺の三首の短歌形態は、一つの主題を持った連続美をも備えた連作と見なし得る。

と述べている。一方で坂本信幸氏^{注⑤}は、一七四四番歌は、題詞「見」の関連から直前の河内大橋を独り去く娘子を見る歌(一七四二、一七四三)と、一七四五、一七四六番歌は題詞の「地名+歌」の関連からそれぞれ分類配列されたことを述べた上で、

「見る歌」である「武蔵の小埼の沼の鴨を見て作る歌一首」(一七四四)は、

埼玉の小埼の沼の 鴨そ翼霧る 己が尾に 降り置ける霜を 払ふとにあらし

と、鴨の生態を凝視し描写したものであるのに対し、「那賀郡曝井の歌一首」(一七四五)や、「手綱の浜の歌一首」(一七四六)は、それぞれ

三栗の 那賀に向かへる 曝井の 絶えず通はむ そこに妻もが
遠妻し 高にありせば 知らずとも 手綱の浜の 尋ね来なまし

と寄物陳思風に地名に関わって序詞を用い、会えない妻への相聞の情を歌ったものであり、歌の性格がまったく異なるものであるといえる。

と述べている。当該三首を密接な関連を持つ作とするか、一七四四番の旋頭歌を、配列上の区分として題詞の表記の共通性から「河内大橋を独り去く娘子を見る歌」(一七四二、一七四三番歌)との関連で見ると、意見の分かれるところである。また、当該三首は歌の解釈上でも問題を生じており、諸注釈で解釈の分かれる点が少ない。

このことは、編纂(編纂者の意図など)に関する問題をはじめ、場の問題や読み手(聞き手)のあり様の問題なども絡むことが当然考えられるが、やはり、当該三首のそれぞれ一首一首の歌そのものの理解の難しさを示しているものと言えよう。

そこで本稿では、それぞれの歌が単体で持つ意味を考察し、その上で当該三首のまとまりとしてのあり様について考えていく。

当の運命と捉えていた。自然や天との一体化が人間の隷属と捉えなかつた処にキリスト教が説く神への随順とは異なっている。自然や天との一体化は次への発展があり前進がある故に、諦観を主張する必要はなかつた。

『莊子』列禦寇には「大命に達するものは順ひ、小命に達するものは遭ふ」とある。即ち大我に生きようとするものこそ大命に生きることが可能なのである。自己拡大に生きようとする者こそが大命に生きることができるのである。これは運命の限定ではない。厭世を説く仏教のような運命の決定でもない。発展なのである。悲観ではない、自覚であり、生命の高揚であり、使命の喜びなのである。ここに中国古代における運命超克の視点を見いだすことができる。

【注】

1 法蔵館選書37『死と運命—中国古代の思索』金谷治・法蔵館・昭和六十年六月十日

2 「儒家の代表的学者は孔子と孟子とであり、道家の代表的学者は老子と莊子とであるから、前者は孔孟の学、後者は老莊の学とも呼ばれる。この二大思潮は、一般には全然異なった思想系統であるかのごとく考えられているが、本を正せば同じ根幹から分れた二枝にすぎない。そうしてともに、支那古代民族の民族信仰から芽えて異なった方向に花を咲かせたものである。」〔竹内義雄全集 第四卷 儒教篇三〕角川書店・昭和五十四年八月

3 新釈漢文大系第4巻『孟子』内野熊一郎・明治書院・昭和三十七年六月十日

4 前世や来世に対する関心はなかつたが、現前の死に対する関心は有していた。儒家の死生観は「儒家学者給”生”以如此重要的地位、对”死”又是如何看待的呐？儒家認為”生”与”死”表面上看是截然不同的兩種狀態、但從本質上考察、則是和通為一的。」（「先秦儒道死亡思想之比較」靳風林、「孔子研究」2002年第5期・總第73期・中国孔子研究会所収）と表面的には死と生との分離を認めていたが、本質的には一体であると捉えていた。但しその死も充実した生の反映であるとの認識に立っていることが、次の一節で理解することができる。「”尽其心者、知其性也、知其性、則知天矣。（『孟子・尽心』）”天有上下、月陽之分、人有君臣、夫婦之別、這便是天經地義。人

5 生在世的所作所為只有符号這些經義、才是有價值有意義的。因此、儒家強調死作為人生的最後一種行為、必須落實到天所規定的仁、義、禮、智、信上、即把道德價值置於生与死之上、把現實的成仁取義提升到人生的最大價值和超乎肉体生命的意義的高度、從而強調人生時為道義而努力奮鬥。（同）

6 「人の苦行、罪業への報いとしての幸福（『福』）や不幸（『禍』）はその人自身の上にかかる場合も、またその子孫にめぐってくる場合もあるとされており（略）」（漢代の応報思想）内山俊彦、東京支那学報第六号、昭和三十三年）

6 同右

を根拠にしている管子は「因」「応」の二概念こそ提起はしたが、それは思想としてのみ成立するだけであり、論理的に分析され展開されるまでには至らなかった。

応報思想を考える観点には二つある。一つめは時間概念としての応報思想であり、二つめは人と天との関わりによって考えられる応報思想である。前者は「隠れたるよりは顕はるるはなく、微かなるよりは顕らかなるはなし」や「それ陰徳ある者は必ず陽報あり、陰行ある者は必ず召名あり」(「夫有陰徳者、必有陽報、有陰行者、必有召名」『淮南子』人間訓)というように原因と結果が直裁的・直線的で明確化されている。それに対し後者は、「善人の富めるはこれを賞と謂い、淫人の富めるはこれを殃と謂う。天のそれこれ殃なうや、それまさに聚めて殲滅せん」とす⁵のよう

に人間の興隆に善因、悪因を認め、その興隆に対し天が斟酌を行うという考え方は、応報思想の思想自体としては、論理的展開をみることはなかったともいえるが、充分応報思想としては存在し得たと断言することができるであろう。論理的展開の未成熟の最大の要因は、当時の応報思想が因果の基本である過去、現在、未来という基本的時間概念を回避したからである。仏教の因果論は過去、現在、未来の三世を説いている。しかし、儒教は現実の生のみを重んじて死を疎んじている。老荘のみが生と死を説いていたが、これさえも生と死を超克するための論理、生と死を解脱するための論理であつたとすればその論理のとらえ方は現世的であつたといわざるを得ないであろう。

時間概念の排除は現世的、現実的、絶対的であるがゆえに、時間の超克をも意味している。現世的とは直線的で「積善の家には必ず餘慶ある」と主張しているように、現実の人生、今世における一回きりの人生の充実に精魂傾けることにより、現実の人生の充実をもたらす。故に前世や来世への視点が生じることはなかったということができる^{注4}。また 儒家は、死さえも道徳的に位置づけている。善人の「賞」、積善の家の「餘慶」、すべて祖先の積善、善因によるものであると説いている。仏教の三世観(過去・現在・未来)に対し、現世観のみでの対応を考えている。祖先を仏教で説く過去ととらえ、子孫を未来と考える。あくまでも直線的であり、現世的である^{注5}。

『国語』周語には「天道善を賞して淫を罰す」とあるが、賞罰つまり、禍福を左右するものは天であるとされている。天命論は儒家にかかわらず汎く諸学派にも見いだすことができる。しかし天命論の確立は孟子に至って初めて見いだすことができ

きる。それは、民意を仮りて天の意志を表わし、民をよく治めるものこそが受命の君たり得るという思想であるからである。即ち民をよく治めた結果、その果報として受命の君たり得るといふものである。

孟子の天命論は、漢代に至ると「人の善行がその子孫に報われるという応報思想と結合する^{注6}」ことになる。『淮南子』人間訓に禹、契、后稷の陰徳を頌えた後に、

故に三后の後、王ならざるものなし。陰徳有るなり。(「故三后之後、無不王者、有陰徳也。」)

と説いている。ここでは祖先の有徳の果報として子孫が栄えていると捉えている。漢帝国の権威を高揚し、漢王朝の支配を永続ならしめるためには祖先の善因があつて、果としての今日の王朝の成立があつたと意義づける必要性に迫られていたと思われる。

孟子の天命論は以上のようにして、政治の関わりの中で変遷していくことになる。

五

最後に老荘思想との関わりの中での応報思想について触れておくことにする。自然との一体感を重視する老荘思想は、『管子』心術篇でも論じたように、まだ十分応報思想が論理化し展開されてはいないが、「因」「応」の概念だけは提示していた。

『莊子』は、「人と天とは一なり」(外編山木篇)と主張していたが、この主張の確立は儒家思想との闘争の中において自然的天との一体感を説かざるを得なかったことに起因する。この天とは生死を超越したところの天、根源的な天であると思われるが、通俗を否定し大自然に拠ってこそ真の人間が確立されるという思想は、運命論的に見れば十分その資格を備えているといえるであろう。

儒家的観点からの運命論、即ち天と人との一体化を運命論として見るならば、当然、自然との一体化を説く老荘思想も運命論たり得ると規定できるであろう。運命論は老荘思想、儒家思想を問わず、それ程深く諸思想に入り込んでいたということができよう。こうしたことを踏まえて論じるならば、運命論とは中国固有の思想であつたといえることができるであろう。老荘も儒家も自然との一体化こそが本

の究極は規範と一致するのが理想であると主張している。

中国古代における随順が欲望への超克であり、そして規範との一致であるとするならば、対境としての運命に随うことは、運命への超克であり、そして運命の深化であり、開拓であり、究極的には運命との一致であるということが可能であろう。それほど「随順」の思想は深く中国固有の伝統思想として浸透していたといえるのである。

三

莊子は外編山木篇において

人と天とは一なり（「人と天一也。」）

と天と人との一体観を主張し、孟子も

昔堯舜を天に薦め、天これを受く。これを民に暴し、民これを受く。故に曰く。天言はずと。行と事とを以てこれを示すのみ。（昔者堯薦舜於天、而天受之。暴之於民、而民受之。故曰天不言。以行與事示之而已矣。」万章上）

天の視るは我が民が視るに自ひ、天の聴くは我が民が聴くに自ふ。（「天視自我民視、天聽自我民聽。」万章上）

と天と人との関係性を主張している。孟子においては、堯と天の関係や「これを民に暴して」「天の視るは我が民の視るに自ひ」と説かれるように、天人一体が莊子ほど直截的ではないが、天と人とが対峙し、天と人とが同位置にいることが窺える。とはいえ孟子も莊子と同様、天人一体観を説いているのは早計であろう。孟子における民は政治の対象としての人であり民であり、孟子は政治の対象として人々をみていたが故に「貴民」を論じなければならなかったとも考えられるからである。

「これを民に暴して」について内野熊一郎氏は、「舜を民の上に置いてみて、いろ

いろ仕事をさせたところ民は舜の行なう所を喜び天子とする事を受け入れた注³」と解釈されている。それは民が天の推薦する舜を受け入れたが故に、つまり、民が天に随順したが故に、天との一体感が生じたと解釈し直すこともできるであろう。受命の君の成立とは、民の随順を得てはじめて成立することができるのであり、民を民とすることができるからである。

四

応報思想の成立については管子の

その応ずるは設くるところにあらざるなり。その動くは取るところにあらざるなり。此を因という。因とは、己を捨てて以て物を法と為すものなり。（「其応非所設也、其動非所取也、此言因也、因也者、舍己而以物為法者也。」心術篇）

にみることができ。かなり道家的、老荘的であるが「因」「応」の二概念の成立を見ることができ。

隠れたるよりは顕はるるはなく、微かなるよりは顕らかなるはなし。故に君子はその獨を慎むなり。（「莫見乎隱、莫顯乎微。故君子慎其獨也。」『中庸』）
善人の富めるはこれを賞と謂い、淫人の富めるはこれを殃と謂う。天のそれを殃なうや、それまさに聚めて殃施せんとす。（「善人富謂之賞、淫人富謂之殃、天其殃之也、其將聚而殃施。」『春秋左氏伝』襄公二十八年）

積善の家には、必ず餘慶あり、積不善の家には必ず餘殃あり。（「積善之家、必有餘慶、積不善之家、必有餘殃。」『周易』文言）

以上、各々の文献の成立には、それぞれ年代的な隔たりがあるが、既に漢代頃までには応報思想が、諸思想の中に成立していたとみることができ。但し老荘思想

中国古代の運命論についての考察

一

本稿では中国古代の運命論を形成する中国的思惟を考察し、諸思想がどのように中国固有の思想を取り込み運命論を構築していったのかについて考察することにする。金谷治氏は「孔子が孟子によって重視されている『命』の概念が、外的なままならぬ運命の意味だ^{注1}」と定義づけられ、儒家に運命論が存在したことを認めている。しかし老荘に関しては論究されておらず、ただ儒家のみに限定し運命論の検証をおこなっている。

そこで本稿においては、金谷治氏の論拠を基に儒家思想・老荘思想を概観し、儒家の天人一体観を運命論として規定することが可能であるならば、自然との一体観を説く老荘思想においても運命論が存在したと規定することが可能であろうと定義し、老荘における天人一体観の可能性を検証していくことにする。

二

中国古代の諸思想の根底に流れ、また諸思想を形成づけているものに三つの伝統的思惟を指摘することができる。一つは「随順」思想であり、二つめは「天人一体観」であり、三つめは「応報思想」である。こうした三つの伝統的思惟は、それぞれが個別に存在したのではなく、元来、渾然一体となって互いに連関しながら素朴に存在していたと思われるのである。素朴な「随順」思想が、やがて「運命随順思想」へと発展してゆくその根源には、文化論的には土や水等共に生きゆく人間の生活様式、則ち人間と風土と自然との一体感が根底にあったといえるであろう。しかも哲学的観点からみても、諸学派が大同（『莊子』『列子』『呂氏春秋』や帰一（『荀子』）を既に説いていることからして、彼らにとつては、こうした対境への随順は重

大な問題であったことを窺わせる。この対境への随順とは諸学派によってそれぞれ異なるが、その対象が天であり、道であり、自然であり、理であったりとする。当然儒家は天への随順を説き、道家は自然への一体化を説き、法家は理への随順を唱道している^{注2}。

孟子においては「其の心を尽くす者は、其の性を知るなり。其の性を知れば、則ち天を知る。其の心を存し、其の性を養ふは、天に事ふる所以なり。妖壽貳はず、身を修めて以て之を俟つは、命を立つる所以なり。」（尽心上）と主張している。これは後に、「人事を尽くして天命をまつ」（『読史管見』）という人間における至高の存在を天命と位置づける思想へと変化してゆく。即ち全人格を投入し、燃え尽き果てた後に達し得たところの安心立命の境地とは、道家的にみれば根源への悟達であるが、儒学家的にみれば運命の待望といえるであろう。「身を修めて以て之を俟つ」とは天命を俟つことであり、「身を修め素順に摂理をまつ」や「天命に順受しつつ」とは全人格を燃焼し尽くし果てた處に、依つて立つべき所、帰命すべき所、随順すべき所の来たるべき果を俟つということである。

「人事を尽くす」とは全人格の投入であり、完全燃焼であるが故に、消極的な運命の享受ではなく、また主体性なき運命の享受でもない。「安心立命」の境地とは積極的な生による、その証としての果を俟つという境地である。故に主体的であり、主体的・積極的に運命をとり込むことであり、運命の翻弄ではない。なぜなら運命の翻弄には安心立命が伴わないからである。主体的で積極的な運命の享受は、運命の開拓であり、運命との一体化であり、運命との勝利であると論じることができらるであろう。

『論語』における随順は倫理化を経てより内省的になっている。為政篇には「心の欲するところに従ひて矩を踰へず」とある。人間の欲望を否定することなく、否、むしろ欲望に順じても人間の規範と一致していると主張している。寧ろ人間の欲望

平成 24 年 3 月 発行

編集・発行 茨城工業高等専門学校

〒312-8508 茨城県ひたちなか市中根 866
TEL. 029 (272) 5201

印刷所 いばらき印刷 (株)

CONTENTS

1	English Education in Colleges of Technology - On the effect of script-memorization and class-design -	Mineo IKEMATSU	(1)
2	Tracing Transformation of Human Urine in Soil - A Preliminary Study toward Fertilizer Use -	Moto IKEMATSU and Mineo IKEMATSU	(5)
3	Analysis of Vocabulary in ESP Textbooks on Engineering	Yasuhiro OKUYAMA and Masayasu NAGANO	(9)
4	Development and Operation of Tabulation Program on Questionnaires for Lesson Evaluations	Yoshio OSAMOTO	(13)
5	Relevance of the results of a study achievement test carried out by Institute of National College of Technology Japan and the mathematical grades in Ibaraki National College of Technology	Nagaaki KAWAHARA, Shigeki YAMAMOTO, Yoshio OSAMOTO, Hiroshi IGARASHI, and Hidenori NAKAGAWA	(19)
6	“Nuclear Research Promotion Program of Nuclear Energy Human Resource Program” supported by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, after that	Manabu TOMINAGA and Takao MATSUZAWA	(23)
7	Evaluation of strain induced martensitic transformation in metastable austenitic stainless steels	Takahiro OUCHI and Manabu TOMINAGA	(33)
8	Optical Properties of CdSe nano-particles synthesized in reverse micellar method	Takuma NOGAMI, Tsubasa ARAKI, Kaito EBIHARA, Yamato SUZUKI, and Tatsuo MORI	(41)
9	On Bell’s inequalities in quantum theory	Masaomi SHIODEN	(49)
10	On the paper by EPR and its significance today(II) — Re-Assessment for Bohr’s Response —	Masaomi SHIODEN	(55)
11	Development and evaluation of a simulator to evaluate interconnection networks for array computer with MPI	Kazuhide MURATA and Ryohei YASHIMA	(61)
12	The Solution of Magic Square by the Genetic Algorithm	Yukio AKIYAMA and Kazuhide HIROHATA	(65)
13	On the Existence of Cycles in a Graph	Kazuhide HIROHATA	(73)
14	Application of Software Development Methodology to Software Design by a Group Composed of Experts in Various Fields	Yozo TAKIZAWA	(77)
15	Frameworks and Development Environment for Function-Limited Software Systems	Yozo TAKIZAWA, Makoto YAMADA, and Hiroshi TSUCHIKAWA	(81)
16	The Approach to An Organic Solar Cell Mimicking Photosynthesis	Fujio EBINA, Hokuto OHURA, Takashi ISAGO, and Minoru SATOH	(85)
17	Production of Propylene from Butanol over various ZSM-5 Catalysts	Nobutsugu YAMAGATA and Yutaka KAWAKAMI	(91)
18	Microwave assisted digestion of soil using home use microwave oven for analysis of heavy metals in soil	Takeshi SUDA and Manami KIRYU	(99)
19	Synthesis and characterization of cellulose acetate- <i>graft</i> -poly(lactic acid)	Yoshiharu MIYASHITA, Natsumi SATO, Yoshikuni TERAMOTO, and Yoshiyuki NISHIO	(105)
20	A wife in songs — An interpretation of Vol.9-1744, 1745, 1746 in “ <i>Man’yōshū</i> ” —	Takaaki KIRYU	(116)
21	A study on fatalism in ancient China	Kunio SEO	(120)