

# 北海道工業技術研究所報告

REPORTS  
OF  
THE HOKKAIDO NATIONAL INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

第73号  
1999年 3月

工業技術院  
北海道工業技術研究所

北海道工業技術研究所報告第73号

目 次

——— 総合論文 ———

ガスハイドレートの低温特性とその工学的利用技術 ..... 1  
海老沼孝郎, 内田 努, 成田英夫

水の凍結温度を制御するバイオ物質の分子構造解析 ..... 7  
近藤英昌, 津田栄

——— 報 文 ———

Low Temperature Electrical Properties of  $\beta$ -In<sub>2</sub>(1-x)Bi<sub>2x</sub>Te<sub>3</sub> Semiconductors ..... 14  
Jiro Nagao and Marhoun Ferhat  
Materials Division, Hokkaido National Industrial Research Institute,  
AIST, MITI

外部発表論文の要旨 ..... 18

# ガスハイドレートの低温特性とその工学的利用技術

キーワード：ガスハイドレート、利用技術、天然ガス貯蔵、潜熱蓄冷熱

海老沼孝郎\*, 内田 努\*, 成田英夫\*

ガスハイドレートは、高密度ガス包蔵性、解離に伴う冷熱の発生量が氷と同等以上に大きいことなど、工学的に利用可能な特性を持っている。低温域におけるガスハイドレートの生成平衡条件を明らかにするとともに、ガスハイドレートをを用いた天然ガス貯蔵・輸送技術と潜熱蓄冷熱技術の基礎検討を行なった。

## 1. はじめに

ガスハイドレートは、天然ガス、二酸化炭素などのガスを高密度に包蔵する氷状の物質であり、包接氷とも呼ばれる。天然ガスハイドレート（主成分がメタンなのでメタンハイドレートとも呼ばれる）は、日本周辺海域を含む大陸縁部堆積層と永久凍土地帯に広く分布することが明らかとなり、非在来型天然ガス資源として期待されている<sup>1)</sup>。メタンハイドレート資源化の基礎として、ガスハイドレートの物性が研究されるにつれて、ガスハイドレートは、高密度ガス包蔵性、解離に伴う冷熱の発生量が氷と同等以上に大きいことなど、これまでの物質にない特徴を持つことが明らかとなった。これらの特性は、図1に分類して示すように、様々な分野において工

待されている。一方、地球温暖化対策の視点からは、天然ガスの燃焼により排出される二酸化炭素が少ないために（単位発熱量あたりで石炭の60%、石油の80%）、クリーンエネルギーとして利用促進が求められている。現在、日本で消費される天然ガスの大部分は、温度-160℃以下で液化することにより輸送・貯蔵されている<sup>2)</sup>。液化方式は、所要エネルギーが大きいことが欠点である。例えば、現在稼動している大規模な液化プラントでは、天然ガスの保有エネルギーの約15%が液化に費やされている。また、液化天然ガスは、貯蔵タンク周囲からの入熱による気化損失が避けられないために、長期貯蔵あるいは備蓄が困難である。ガスハイドレートの高密度ガス包蔵性を利用すれば、従来の液化方式のエネルギー損失と気化損失を低減できる可能性がある。特に、氷点下温度では、熱力学的に不安定な大気圧においても、ガスハイドレートの解離が抑制されることが知られている（self-preservation）<sup>3)</sup>。現在、ガスハイドレートをを用いた天然ガス貯蔵・輸送技術の研究開発において、低温域におけるself-preservation効果の利用が検討されている<sup>4)</sup>。

第2の工学的利用は、相変化潜熱が氷と同等以上に大きいこと、圧力の増減により相変化温度を任意に調節可能なことなど、ガスハイドレートの熱特性を利用した潜熱蓄冷熱技術である。電力需要の平準化を目的に、昼間のビル空調の冷熱源として、夜間の余剰電力により製造した氷の融解熱を利用する氷蓄熱システムが既に実用化されている<sup>5)</sup>。潜熱蓄冷熱媒体として氷が利用される第1の理由は、相変化潜熱が大きいために、高密度な蓄冷熱、すなわち蓄冷熱槽や冷熱輸送設備の小型化が可能になることである。フロン系ガスハイドレートは、低圧力かつ温度範囲+5℃～+10℃で相変化させることが可能であり、氷蓄冷熱の冷凍機負荷を低減する目的で、蓄冷熱媒体としての利用が検討された<sup>6) 7)</sup>。また、ガスハイドレートは、氷と異なり、圧力を調整することにより、相変化温度（蓄冷熱温度）を任意に設定できる特徴を持つ。この特徴を利用して、従来の氷蓄冷熱より低い温度域を対象とすれば、冷凍倉庫、冷凍食品加工などの各種冷凍プロセスにおける夜間電力の利用が促進されると考えら

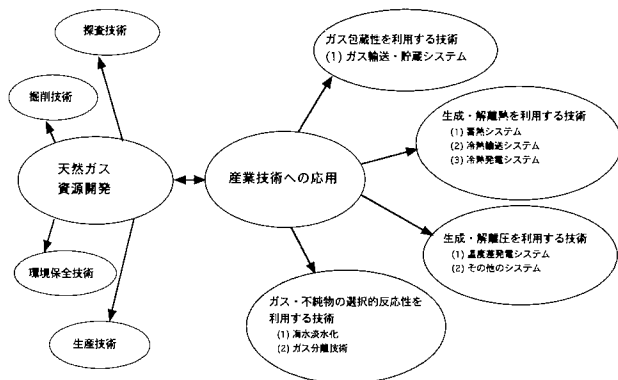


図1 ガスハイドレートの基礎特性が関与する資源化技術と工学的利用技術の分類

学的に利用可能と考えられている。本報告では、これらガスハイドレートの工学的利用技術のうち、特に以下の2つについて研究の現状を紹介する。

第1の工学的利用は、ガスハイドレートの高密度ガス包蔵性を利用することにより、従来の液化方式より省エネルギー的かつ経済的な天然ガス貯蔵・輸送方法である。天然ガスは、石油に比較して発熱量が大きく、燃焼制御が容易であり、有力な石油代替エネルギーとして期

\*資源エネルギー基礎工学部

れる<sup>8)</sup>。現在、地球環境対策の観点から、フロンに代わるガスハイドレート系潜熱蓄冷熱媒体が探索されるとともに、氷蓄冷熱より低温域を対象としてガスハイドレートの利用可能性が検討されている。

## 2. ガスハイドレートの結晶構造

ガスハイドレートの高密度ガス包蔵性と熱特性は、その結晶構造に起因する。ガスハイドレート結晶は、水分子が構成する多面体の中にガス分子が1分子ずつ収まる包接構造を持つ。図2は、天然ガスの主成分であるメタ

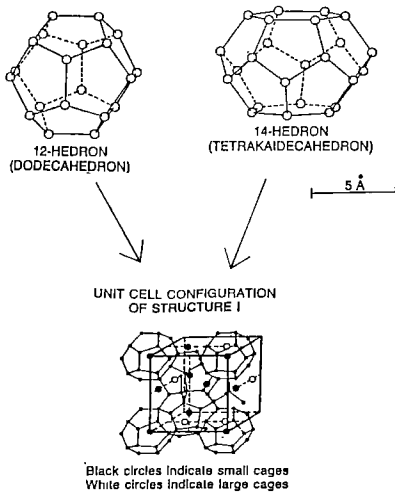


図2 メタンハイドレートの結晶構造 (結晶構造 I 型)

ンのハイドレート結晶における水分子 (正確には酸素原子) の配置を示している (Holderら<sup>9)</sup> の図に加筆)。水分子は、12面体 (五角形12面) と14面体 (五角形12面・六角形2面) を構成している。等軸晶の単位格子は、12面体2個と14面体6個、合計8個の多面体から構成されている。メタン分子は、水分子が構成する各多面体の中に、1分子ずつ包蔵されている。単位格子に含まれる水分子 (46個) とメタン分子 (8個) の個数から、メタンハイドレートの理論的組成は、 $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$  となる。メタン分子と水分子の個数比5.75は、水和数と呼ばれる。実験により求められた水和数は、メタン分子を包蔵しない空の多面体が存在するために、6以上の値となる。水和数より、水1gに対して約200cc (標準状態換算) のメタンが包蔵されていることになり、天然ガスの貯蔵・輸送媒体としての可能性が理解できる。

メタン以外のガスを含めると、ガスハイドレートの結晶構造は、水分子が構成する多面体の種類により、I型 (12面体と14面体)、II型 (12面体と16面体) 及びH型 (2種類の12面体と20面体) に分類される<sup>10)</sup>。I型とII型は等軸晶系であり、H型は六方晶系に属する。メタン、エタン、二酸化炭素などはI型、プロパン、窒素などはII型に属する。

ガスハイドレート結晶の骨組は、氷と同様に、水素結合により組み立てられている。ガスハイドレートと氷の相変化潜熱の特徴は、水素結合に起因すると考えられる。

## 3. 生成平衡条件の測定

ガスハイドレートの生成平衡条件は、氷 (水) - ガスハイドレートが共存する温度と圧力の関係 (解離圧曲線) で表される。ここでは、低温域におけるガスハイドレートの生成平衡条件の測定例をまとめる。実験には、内容積 $150 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 、最高使用圧力10MPaのステンレス製圧力容器と低温恒温槽が使われた (図3)。容器内

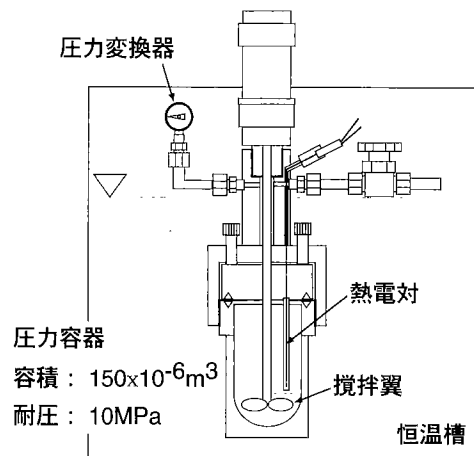


図3 生成平衡条件の測定に用いられた装置

の圧力と温度は、歪ゲージ式圧力変換器と熱電対により測定されて、ペンレコーダーに連続記録された。氷点下における生成平衡条件は、スライサーで砕かれた氷 (粒径0.5mm~1.0mm、約15g) とガスを充填して測定された。使用されたガスは、窒素、メタン、二酸化炭素及びプロパンである。

それぞれのガスハイドレート生成平衡条件は、ガスハイドレート生成後に温度を段階的に昇温して、各一定温度における平衡圧力を測定する方法で求められた。図4は、メタンハイドレートの測定例である。温度 $-30^\circ\text{C}$ において、氷と圧力約4.8MPaのメタンガスが圧力容器に充填された後、全てのバルブが閉じられた。図4(a)の一定温度における圧力低下は、容器内の気相部分のメタンがハイドレートに取り込まれていることを示す。ガス充填から約64時間後に容器内のガスを放出して、圧力0.85MPaまで減圧された。その後、段階的に昇温することにより、各一定温度における平衡圧力が測定された ((b)の矢印)。温度と圧力の範囲を変えて同様な実験を繰り返すことにより、メタンハイドレートの生成平衡条件 (解離圧曲線) が決定された。他のガスの解離圧曲線も、同様な方法で決定された。

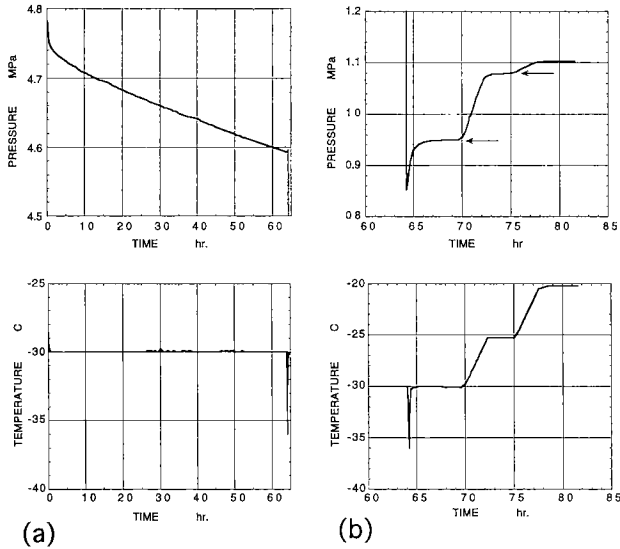


図4 メタンハイドレートの生成平衡条件測定における圧力と温度の時間変化  
(a) : ハイドレート生成過程,  
(b) : ハイドレート解離過程, ←は平衡圧力

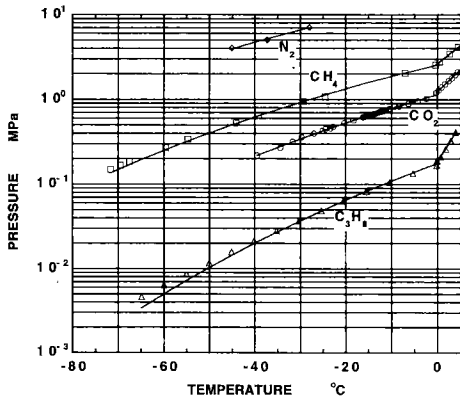


図5 窒素、メタン、二酸化炭素及びプロパンのハイドレートの生成平衡条件

図5は、測定された窒素、メタン、二酸化炭素及びプロパンの解離圧曲線である。ガスハイドレートは、解離圧曲線より低温・高圧の条件で安定であり、温度上昇または減圧により解離圧曲線上の条件に達すると解離する。この測定結果をもとに、ガスハイドレートを利用した天然ガス貯蔵・輸送技術と潜熱蓄冷熱技術を検討する。

#### 4. ガスハイドレート利用技術の基礎検討

##### 4.1 天然ガス貯蔵・輸送

図5に示した各ガスハイドレートは、それぞれの解離圧曲線より低温高圧の温度圧力条件ならば安定であり、ガス貯蔵が可能である。例えば、プロパンハイドレートは、温度約 $-12^{\circ}\text{C}$ 以下ならば、大気圧以下の圧力で安定に存在することが分かる。一方、天然ガスの主成分であるメタンは、温度 $-78^{\circ}\text{C}$ 以下まで冷却しなければ、大気圧で貯蔵できない。

温度 $-78^{\circ}\text{C}$ 以上においても、氷点下温度で氷の中にメタンハイドレートを分散させると、大気圧でメタンハイドレートの解離を抑制することが可能である（ガスハイドレートのself-preservation効果）。天然ガス貯蔵・輸送技術にself-preservation効果を利用できれば、従来の液化方式や温度 $-78^{\circ}\text{C}$ 以下において純粋なメタンハイドレートを利用する方式より、貯蔵条件が大幅に緩和されることになる。図6は、大気圧の氷の中に分散したメタンハイ

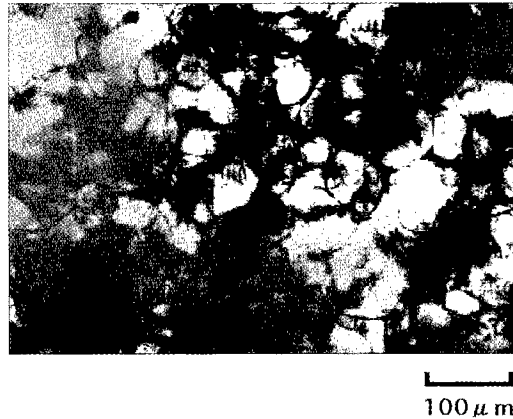


図6 氷の中に集積したメタンハイドレート粒子の薄片顕微鏡写真（温度 $-15^{\circ}\text{C}$ 、大気圧）

ドレート粒子の薄片顕微鏡写真である（温度 $-15^{\circ}\text{C}$ ）。試料は、圧力容器でスラリー状態のメタンハイドレートを生成した後（温度 $2^{\circ}\text{C}$ ）、過剰な水を排出してから温度 $-15^{\circ}\text{C}$ に冷却された。この状態で圧力容器から取り出された試料は、ガスを解離することなく、メタンハイドレートを封じ込めていた。含有ガス量の測定から、試料の約85%（体積分率）がメタンハイドレートと見積もられた。

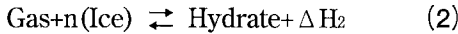
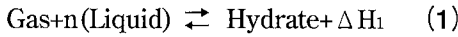
ガスハイドレートによる天然ガス長距離輸送については、経済性の検討も既に始められている。ノルウェーでは、生産量 $35\text{億m}^3/\text{年}$ のガス田を想定して、生産ガスを $5,500\text{km}$ 輸送するためのガスハイドレートの製造設備、船舶輸送設備及び気化設備が検討されて、従来の液化方式と比較された<sup>11)</sup>。それによると、ガス貯蔵密度が液化方式の約 $1/3$ になるが、ガスハイドレート方式の設備費は、液化方式より20%以上安いと見積もられた。また、天然ガスをハイドレート化するために必要な動力は、現在稼動している大規模な液化設備の約 $1/2$ と見積もられている。

##### 4.2 潜熱蓄冷熱

ガスハイドレートによる潜熱蓄冷熱では、ガスハイドレートの安定条件下で冷熱を貯蔵した後、解離圧曲線上の温度・圧力条件で、解離熱を利用した冷却を行なう。仮に、潜熱蓄冷熱媒体として利用可能な要件を解離圧 $1\text{MPa}$ 以下とするならば、温度範囲 $0^{\circ}\text{C} \sim -50^{\circ}\text{C}$ では、メタン、二酸化炭素及びプロパンが該当する（図5）。ただ

し、二酸化炭素とメタンは、利用可能な温度範囲が限定される。

ガスハイドレートの相変化潜熱は、実験的に決められた解離圧曲線から、熱力学的方法により求めることが可能である<sup>10)</sup>。ガスハイドレートと水-ガスの相変化潜熱を $\Delta H_1$ 、ガスハイドレートと氷-ガスの相変化潜熱を $\Delta H_2$ とすると、ガスハイドレートの生成解離は、次式で表される。



ここで、 $n$ は、ガスハイドレートの組成を示す水和数であり、ガス分子と水分子のモル比（水分子数/ガス分子数）である。

ガスハイドレートの生成平衡条件、すなわち解離圧曲線上の温度と圧力は、Clausius-Clapeyronの関係を満たす。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_1}{T\Delta V} \quad (3)$$

- P：圧力
- T：絶対温度
- $\Delta H_1$ ：相変化潜熱
- $\Delta V$ ：相変化に伴う体積変化

相変化に伴うガスハイドレートと水（氷）の体積変化は小さいと仮定すれば、相変化に伴う体積変化はガス体積 ( $V_g$ ) に等しくなり、次式が成り立つ。

$$\Delta V=V_g = \frac{ZRT}{P} \quad (4)$$

ここで、 $Z$ は、圧縮因子（compressibility factor）であり、実在気体の理想気体からの偏差を表す（理想気体： $Z=1$ ）。(4)式から、Clausius-Clapeyronの関係は、次式で表される。

$$\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_1}{ZR} \quad (5)$$

(5)式により、水-ハイドレート-ガスと氷-ハイドレート-ガスの生成平衡条件それぞれについて相変化潜熱が求められる。また、両者の差 ( $\Delta H_1-\Delta H_2$ ) は、(1)式と(2)式から、水和数に相当する $n$ モルの水の相変化潜熱に等しい。この関係より、ハイドレートの水和数 ( $n$ ) が求められる。

表1は、上記の方法により求められたメタンハイドレート、二酸化炭素ハイドレート及びプロパンハイドレートの

ガスの種類	相変化潜熱 ( $\Delta H$ )		水和数 ( $n$ ) (Gas · nH <sub>2</sub> O)
	ハイドレート⇌水+ガス	ハイドレート⇌氷+ガス	
メタン	58.1kJ/mol (102.7kcal/kg)	18.3kJ/mol (32.4kcal/kg)	6.6
二酸化炭素	65.2kJ/mol (90.0kcal/kg)	22.1kJ/mol (30.5kcal/kg)	7.2
プロパン	128.2kJ/mol (87.7kcal/kg)	26.3kJ/mol (18.0kcal/kg)	17.0
氷	6.0kJ/mol (79.8kcal/kg)		—

表1 ガスハイドレートの相変化潜熱と水和数

の相変化潜熱と水和数である。メタンハイドレートの相変化潜熱は、氷に比べて、約29%大きい（単位質量あたり）。二酸化炭素ハイドレートとプロパンハイドレートの相変化潜熱は、氷に比べて、10~13%大きい。ガスハイドレートは、相変化潜熱の大きさから、氷に優る潜熱蓄冷熱媒体となる可能性がある。

ビル空調など、温度0℃以上の冷熱ニーズに対しては、例えばプロパンハイドレートをを用いれば、低圧操作で対応可能である（図5）。一方、氷点下の温度でガスハイドレートを生成するには、氷とガスを接触させる必要がある。氷のガスハイドレート化は、ガスと接する氷表面においては急速に進行するが、ガスの拡散を伴う氷の内部では遅い。また、蓄冷熱密度に関係する相変化潜熱は、水-ガス系に比べて、氷-ガス系では小さくなる（表1）。

低温域における潜熱蓄冷熱媒体としてガスハイドレートを利用するために、添加物質により融点降下した水溶液を用いて、ガスハイドレート生成平衡条件が調べられた。図7は、濃度20wt%、40wt%及び60wt%のエタノール

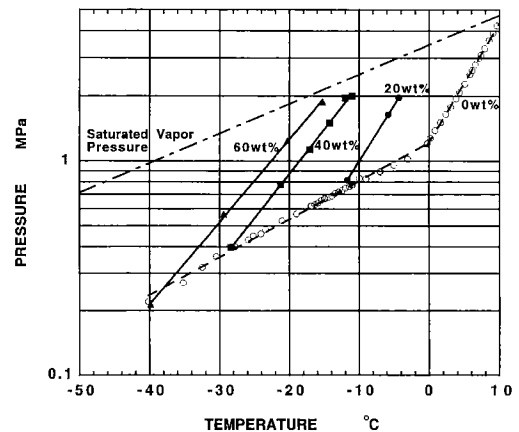


図7 エタノール水溶液における二酸化炭素ハイドレートの生成平衡条件

水溶液について、二酸化炭素ハイドレートの生成平衡条件を測定した結果である。各濃度の解離圧曲線と氷-ガス-ハイドレートの解離圧曲線（図中の0wt%、破線）の交点は、各濃度のエタノール水溶液の結氷点である。結氷点より高い温度範囲ならば、氷点下でもスラリー状態で二酸化炭素ハイドレートが生成する（図8）。エタノールを利用すれば、生成解離圧は増大するけれども、実

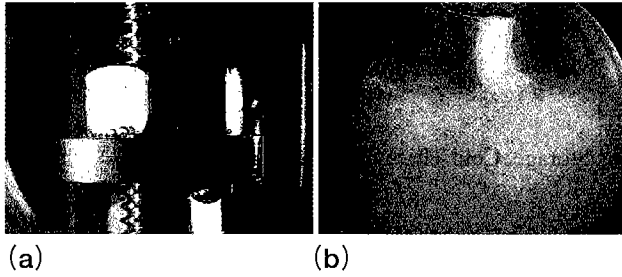


図8 エタノール水溶液中の二酸化炭素ハイドレート (-11.0°C, 0.9MPa)  
 (a) : ハイドレート生成開始前,  
 (b) : 沈殿したハイドレート微粒子, 耐圧ガラスの直径は20mm

験を行なった温度範囲において、圧力1MPa以下で二酸化炭素ハイドレートの生成が可能である。

## 5. まとめ

天然ガスの貯蔵・輸送条件は、メタンハイドレートを利用することにより、従来の液化方式より大幅に緩和される可能性が示された。特に、氷によるメタンハイドレートの解離抑制効果 (self-preservation) を利用するためには、氷の強度特性に関する検討が重要である。

温度域0°C～-50°Cにおいて利用可能な潜熱蓄冷熱媒体を探索するために、窒素、メタン、二酸化炭素及びプロパンのガスハイドレートの生成平衡条件が測定された。この温度域において、メタン、二酸化炭素及びプロパンのガスハイドレートは、圧力1MPa以下で生成解離が可能である。ガスハイドレートの相変化潜熱は、単位質量あたりの比較で、氷を上回ることが確認された。

天然ガスの貯蔵・輸送、潜熱蓄冷熱などのガスハイドレート利用技術に共通な研究開発項目として、効率的なガスハイドレートの製造・分解技術と、スラリー輸送などのハンドリング技術の検討が必要である。特に、効率的な製造・分解技術の基礎として、水にガスが過飽和に溶解した状態からガスハイドレート結晶の核形成に至る過程、それに続く結晶成長過程の解明と制御に関する基礎研究が重要と考えられる。

## 引用文献

- 1) 松本 良, 天然ガス資源としてのメタンハイドレート, 資源・素材学会誌, 108 (No.7), 511-520.
- 2) 糸山直之, LNG船—英知の生んだ船—, 成山堂書店, 254pp, 1991.
- 3) Yakushev, V.S. and Istomin, V.A., Gas-Hydrates Self-Preservation Effect, Physics and Chemistry of Ice, Hokkaido University Press, Sapporo, 136-140, 1992.
- 4) 海老沼孝郎, 氷の中でのメタン安定化技術の開発, 配管技術, 40 (No.14), 41-44, 1998.
- 5) 鈴木 胖, 伊藤弘一, エネルギー貯蔵システム, エネルギー・資源学会, 195-242, 1992.
- 6) 川崎成武, 秋谷鷹二, 気体水和物の冷熱蓄熱材への応用, ケミカルエンジニアリング, 27 (No.8), 603-608, 1982.
- 7) 谷井忠明, 峰元雅樹, 中沢邦泰, 安藤喜昌, CFC (Chloro Fluoro Carbon) -11 (CCl3F) クラスレートをを用いた蓄冷システム, 化学工学論文集, 22 (No.2), 241-248, 1996.
- 8) 海老沼孝郎, 内田努, 吉田諒一, 低温域におけるガスハイドレートの生成解離特性—ガスハイドレートによる潜熱蓄冷熱の基礎検討—, 第7回日本エネルギー学会大会講演要旨集, 209-212, 1998.
- 9) Holder, G.D., Zetts, S.P. and Pradhan, N., Phase Behaviors in Systems Containing Clathrate Hydrates - A Review, Rev. Chem. Eng., 5, 1-70, 1988.
- 10) Sloan, E.D., Jr., Clathrate Hydrates of Natural Gases - 2nd ed., rev. and expanded, Marcel Dekker, New York, 705pp., 1998.
- 11) Gudmundson, J. and Borrehaug, A., Frozen Hydrate for Transport of Natural Gas, Ind. Eng. Chem. Res., 415-422, 1996.

## **Gas hydrate properties at low temperature and its engineering applications**

**Key Words:** Gas Hydrate, Utilization, Natural Gas Storage, Cold ThermalEnergy Storage

Takao Ebinuma, Tsutomu, Uchida, and Hideo Narita

### Summary

Gas hydrates include huge amount of gases in them, and have large latent heats. It is possible to apply the properties for new engineering technologies. In this study, phase equilibrium conditions of gas hydrates are investigated at low temperatures to discuss two new technologies by using them: a natural gas storage-transportation and a cold thermal energy storage.



# 水の凍結温度を制御するバイオ物質の分子構造解析

キーワード：構造生物学，核磁気共鳴，氷核タンパク質，不凍タンパク質

近藤英昌\*，津田栄\*

## 1. 緒言

一般的に、水は0℃で氷になる、といわれている。これは確かに正しいが、実際には純水の入った容器を冷やしていても、0℃では凍り始めない。また、空に浮かぶ雲は水滴または氷の粒であるが、-15℃でも水滴のまま、凍らないことがある。このような凝固点以下の温度でも凍結しない現象は過冷却現象として知られている。水の過冷却は、水の純度が高ければ高いほど、また振動などの外乱の程度が少なければ少ないほど強くなり、完全な純水は-40℃程度にならないと凍結しないことがわかっている。水の凍結は、一般的な化合物の結晶化と同じ過程で進行する。温度が0℃以下になると水の中に存在する何らかの物質が氷の核になる氷核となり、六方晶の単結晶が生成する。そしてこの単結晶の基底面（六回軸に垂直な面）とプリズム面（六回軸に平行な面）に次々と水分子がくっついていくことにより結晶が成長するというのが水の凍結のプロセスである。氷核は偶然生成した微小な氷である場合もあるし、小さな塵などの不純物である場合もあるが、氷の成長速度は氷核の生成する速度よりも速く、ひとたび氷核が生成するとそこを起点として氷の結晶が成長を始める。そのため過冷却状態は非常に不安定であり、容器を叩いたりして振動を与えるとみるみる全体が凍り付いてしまう。

このように単純に0℃で凍結するとは言いがたい水であるが、凍結温度をコントロールすることができたらどうなるであろう。氷核を作り出すことは水の凍結を促進することにつながる。先ほどでてきた雲を例にとると、雲の中の水蒸気を凍結させることができると、これは人工的な降雨を起こさせる技術として応用が可能である。あるいは、氷の成長を阻害することは凍結を防ぐことにつながる。これを利用した産業技術として、冷熱輸送技術、冬場の路面および建造物の凍結防止技術、食品の長期低温保存技術、潜熱利用技術、高耐凍性を持つ微生物や動植物の開発およびこれを利用した環境汚染除去技術などが考えられる。ここで重要なのは、このような産業技術の開発や応用において“環境を破壊せず安全な”方法を選ばなくてはならないということである。例を挙げるとこれまでに開発され、一部実用化している人工降雨物質としてヨウ化銀（AgI）がある。ヨウ化銀は水の凍

結開始温度を-8℃まで上げることのできる強力な氷核物質である。飛行機で上空に昇り、この氷核物質を空中に散布することにより人工雨を降らせるわけであるが、ヨウ化銀を大量散布することが安全なのかどうかは明確ではない。また別の例を挙げると、水の凍結を防ぐ目的で添加する不凍物質としてエチレングリコールがある。このエチレングリコールも毒性が指摘されているため大量に食品添加物として使用するには問題がある。このような化合物に代わる、確かな安全性をもち、安価でかつ強力な氷核物質や不凍物質は果たしてこの世に存在するのであるか。われわれはこれらを生物界に求めた。その結果、寒冷地の生物が有する氷核タンパク質と不凍タンパク質という2種類の水の凍結制御物質に注目し研究を続けている。

## 2. タンパク質の立体構造解析とNMR法

ヒトのような高等生物でも、バクテリアのような単細胞生物でもあらゆる生物には遺伝子があり、その生物の特性を定義している。そして生物の子孫にその遺伝子情報は伝えられる。しかし遺伝子はあくまでも生物の設計図であり、生命現象を担う機械の主役はタンパク質である。タンパク質は20種類のアミノ酸が重合した生体高分子であり、そのアミノ酸の並び方（アミノ酸配列）はそのタンパク質をコードする遺伝子によって規定されている。ではどのようにタンパク質は機能するのであるか。タンパク質の機能や特性はその立体構造によって規定されている。言いかえると、あらゆるタンパク質の機能はその立体構造と相関をもつ。したがってタンパク質の研究を行うため、ひいては生命現象を原子レベルで理解するためにはタンパク質の立体構造情報を得ることが必要不可欠なことである。

工学的応用に視点を移すと、天然に存在するタンパク質の高機能化や機能変換のためにも対象となるタンパク質の立体構造の知見が非常に有益である。たとえばある酵素タンパク質の特性を変換し工業的に都合の良いようにしたい、という要請があるとき、その酵素のどこのアミノ酸をどのように変えたら良いかという予測は立体構造情報無しには行うことができない。ランダムなアミノ酸の置換や統計的処理による予測に基づく機能変換も行われているが、いずれにせよ予期した通りになっているかどうかを目で見える形で確認する必要がある。そし

\*低温生物化学部

て解析された立体構造情報はふたたび生化学的、分子生物学的または遺伝子工学的な研究にフィードバックされる (図1)。

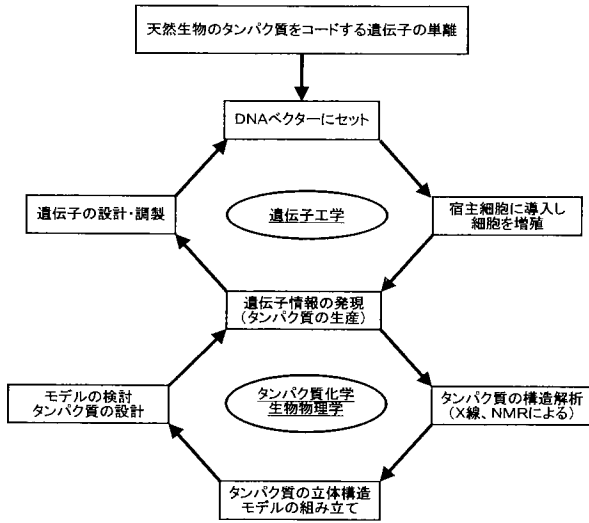


図1 タンパク質工学のループ。タンパク質を工学的に利用するためのステップを示した。現在、情報が何もないところから新規タンパク質を創製することはできないので、スタート分子として天然にあるタンパク質を用いることになる。上のサイクルは主として遺伝子工学の手法が用いられる。下のサイクルは立体構造解析などの生物物理学的手法やタンパク質の化学修飾などを行うタンパク質化学の手法が用いられる。この二つのサイクルがうまく回転していくことによりタンパク質の機能変換が行われ、高機能化されていく。そのためには立体構造情報の取得が必須である。

このようにタンパク質の立体構造の決定は、生命現象をタンパク質という部品単位で解明しようという考え方 (これを構造生物学という) とタンパク質の工学的利用 (これをタンパク質工学という) の両面から要請される研究分野であるといえる。現在、タンパク質をはじめとした生体高分子の立体構造解析はNMR (核磁気共鳴) 法とX線結晶解析法の二つが主要な手法である。それぞれの方法には長所と短所があり、互いに相補的な役割を担っている (表1)。当研究所は現在、NMR分光器とX線回折計の両方を所有し、協同的に研究を進めているが、今回の報告では主としてNMR法によって決定された結果について紹介したい。

	長所	短所
NMR法	<ul style="list-style-type: none"> <li>●結晶を必要とせず、水溶液構造がわかる</li> <li>●立体構造の温度、基質濃度、pH、塩濃度依存性がわかる</li> <li>●分子運動情報がわかる</li> <li>●二次構造の定量が容易である</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●分子量約5000以上の場合、同位体ラベル試料の作成が必要である</li> <li>●分子量の限界がある (4~50000)</li> <li>●良く似た構造であっても一から解析をする必要がある (分子置換法が使えない)</li> </ul>
X線結晶解析法	<ul style="list-style-type: none"> <li>●解析できる分子量が大きい</li> <li>●既知の類似タンパク質の立体構造を利用して解析を進めることができる (分子置換法)</li> <li>●タンパク質の水和水の位置を決めることができる</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●結晶を作製する必要がある</li> <li>●タンパク質のダイナミックな構造変化を追うことには適さない</li> <li>●位相決定が必要</li> <li>●分子の一部分のみの解析はできない</li> </ul>

表1 NMR法とX線結晶解析法の比較。ここで注目すべきことはNMR法が得意とすることはX線法が苦手であり、またその逆の関係も成り立っていることである。したがってタンパク質の立体構造をより詳細に理解するにはこれら二つの手法を使い分ける、もしくは併用することが必要である。

NMR法は、タンパク質を構成する個々の原子の磁気

的環境の違いを周波数成分の違いとして観測する方法である。磁気的環境は原子をとりまく局所構造を反映するので、NMR法は局所構造の決定を可能にする。そして局所構造をタンパク質分子全体にわたって取得することによって、その全体構造を決定することができる。われわれは、一度に多量の構造情報を得るための特殊なNMR法である2次元と3次元 (すなわち多次元) のパルスNMR法を構造解析に応用している。

多次元NMR法による解析から得られる立体構造情報は主に以下の3つである。

- (1) 原子間距離情報 (これはNOEと呼ばれる)
- (2) ペプチド二面体角情報
- (3) 水素結合情報

これらの情報を満足するように立体構造を構築し、さらに分子動力学計算を併用することで最終的な立体構造が決定できる。

X線法によるタンパク質立体構造解析はおよそ50年の歴史をもつが、NMR法は10年程度である。ところがNMR法はX線法に比べ、

- (1) タンパク質試料の結晶化が不要である、
- (2) タンパク質分子の分子運動性 (ダイナミクス) がわかる、
- (3) 試料溶液のpH, 温度, イオン強度, 基質等の濃度を変えて構造解析をすることによってそれらに依存した構造変化を追うことができる、

などのいくつかの際立った長所を有している。これらの特徴を利用することにより例えば、氷核タンパク質の水溶液状態での構造を解析し、これが凍結温度付近でのいわゆる“凍結寸前”状態でどのように変化するかという解析までできる訳である。

### 3. 氷核タンパク質

緒言で述べた氷核タンパク質 (Ice Nuclear Protein ; INP) の中で、今までに知られているもののうち、0℃以下の最も高い温度で水の凍結を起こす物質はある種のグラム陰性菌 (*Pseudomonas* 族細菌) 由来の氷核タンパク質である。この細菌はお茶などの植物の葉の表面に生息し、その細胞表層に存在するINPにより葉に霜が付きやすくなり枯れてしまうという霜害を引き起こす。この霜害の原因が-5℃から-1℃の凍結開始温度をもつこのINPであることが1983年に報告され<sup>1)</sup>、それ以来なぜこのタンパク質が高い氷核活性を有するのかが興味の対象となった。現在までに主に、イギリス、アメリカそして当所など日本の研究グループがこの問題に取り組んできている。

INPをコードしている遺伝子配列とそのアミノ酸配列はすでに明らかにされている<sup>2)</sup>。その結果によると、INPは約1200残基のアミノ酸から構成され (分子量は140,

000), その中には48アミノ酸残基からなる単位構造が約20回繰り返している, いわゆるタンデムリピート領域が存在することが明らかになった (図2)。このタンデムリ

**The Ice Nucleation Protein from Pseudomonas Syringae**

N	MNLDKALVLRPCANNMADHCGLIWPASGTVESRYWQSTRRHENGLVGLLWGAGTS	55
	AFLSVHADARWVCEVAVADIISLEEPGMVKFPAEVRVVDGRISASHFISARQA	110
	DFASTSTSTLTPMPTALPTMPFAVASVTLFVAEQARREVFVAVSAAAAPVNTL	165
	PVTFPQNVQT	175
R	----- ATYGSTLS GDNHSRLI AGYGSNET AGNHSDLI	207
	AGYGSTGT AGSDSWLV AGYGSTQT AGGDSALT AGYGSTQT AREGSNLT	255
	AGYGSTGT AGSDSSLI AGYGSTQT SGGDSALT AGYGSTQT AQEGSNLT	303
	AGYGSTGT AGSDSSLI AGYGSTQT SGGDSALT AGYGSTQT AQEGSNLT	351
	AGYGSTGT AGVDSLLI AGYGSTQT SGSDSALT AGYGSTQT AQEGSNLT	399
	AGYGSTGT AGSDSSLI AGYGSTQT SGGDSALT AGYGSTQT AQEGSILT	447
	AGYGSTGT AGVDSLLI AGYGSTQT SGSDSALT AGYGSTQT AQEGSNLT	495
	AGYGSTGT AGADSSLI AGYGSTQT SGSESSLT AGYGSTQT AREGSTLT	543
	AGYGSTGT AGADSSLI AGYGSTQT SGSESSLT AGYGSTQT AQQGSVLT	591
	----- SGGSTQT AGAASNLT	607
	TGYGSTGT AGHESFII AGYGSTQT AGHKSILT AGYGSTQT ARDGSDLI	655
	AGYGSTGT AGSGSLLI AGYGSTQT ASYRSMLT AGYGSTQT AREHSDLV	703
	TGYGSTST AGSNSSLI AGYGSTQT AGFKSILT AGYGSTQT AQERTSLV	751
	AGYGSTST AGYSSLLI AGYGSTQT AGYESTLT AGYGSTQT AQENSSLT	799
	TGYGSTST AGYSSLLI AGYGSTQT AGYESTLT AGYGSTQT AQERSDLV	847
	TGYGSTST AGYASSLI AGYGSTQT AGYESTLT AGYGSTQT AQENSSLT	895
	TGYGSTST AGFASSLI SGGSTQT AGYKSTLT AGYGSTQT AEYGSLLT	943
	AGYGSTAT AGQSSLLI	959
	AGYGSILT SGIRSFLLT AGYGSSTLI AGLRSVLI AGYGSLLT SGVRSSTLT	1007
	AGYGSNTQI ASYGSNTQI AGHESIQT AGNKSMLI AGKSSSTQI AGERSTLI	1055
AGAGSQVL AGDRSRLI AGADSNQT AGDRSKLL AGNNSYLT AGDRSKLT	1103	
GGHDTLM AGDQSRLT AGKNSVLT AGARSKLI GSEGSTLS AGEDSILI	1151	
C	FRLWDGKRYRQLVARTGENGVEADIPFYVNEDDIVDKPDEDDWIEVK	1200

図2 *Pseudomonas syringae* 由来の氷核タンパク質のアミノ酸配列。アミノ酸は一文字表記で示してあり, 右側の数字は同じ列の右端の残基が何番目であるかを示している。このタンパク質は1200残基, 分子量は約140, 000である。配列中央部 (R領域) がタンデムリピート領域で, 48残基の良く似た配列が約20回繰り返されている。繰り返しの基本単位の立体構造が決定できれば, 分子全体の構造が予想できる。分子の端にある部分 (図中のN, C) は細胞膜に結合する部分などであり, R領域を適切な方向に向ける動きをもっていると考えられている。

ピート領域は氷核形成のカギとなる立体構造を構築すると予測されているが, それがいかなる構造なのかは不明である。一般的に多数の繰り返し単位がドメイン構造をとり, それぞれが数珠つなぎになったような構造はそれぞれのドメイン間の束縛がゆるいため, タンパク質全体が柔軟な物質として振舞う。したがって直接的に構造解析を行うにはNMR法, X線結晶解析法のどちらでも困難が伴うといわれている。しかしタンデムリピート領域が上記48残基アミノ酸の繰り返しであることに着目すると, その単位構造の立体構造が分かれば, それらの単位が折り畳まれた全体構造の確からしい推定は十分に可能である。さらに48アミノ酸残基単位を詳しくみると相同性の程度は異なるが8残基のアミノ酸単位が6回繰り返していることに気がつく。したがって上記48残基単位の構造を解析するためには, これを構成する8アミノ酸残基の立体構造を知り, それが2回, 3回, 4回...と繰り返したときに出来上がる立体構造の特徴が一体どのようなものになるかを決定することが最初の切り口となる。本研究では48残基の単位を形成する配列のうちの, 16残基, 24残基, 32残基のペプチドを化学合成にて得た (図3)。そして多次元NMR法を駆使することにより, これらのINPペプチドの立体構造解析を行った。

	I	II	III	IV	V	
	AGYGSTGT	AGVDSLLI	AGYGSTQT	SGSDSALT	AGYGSTQT	AQEGSNLT
1)	AGVDSLLI	AGYGSTQT				
2)	AGVDSLLI	AGYGSTQT	SGSDSALT			
3)		AGYGSTQT	SGSDSALT	AGYGSTQT		
4)		AGYGSTQT	SGSDSALT			
5)			SGSDSALT	AGYGSTQT	AQEGSNLT	
6)	AGVDSLLI	AGYGSTQT	SGSDSALT	AGYGSTQT		

図3 構造解析に用いた氷核タンパク質ペプチドのアミノ酸配列 (1~6)。一番上にタンデムリピート領域の単位となる48残基の配列を示した。8残基のセグメントの間 (I~V) はターン構造をとると考えられるので, 各ペプチドはこのターンを1個以上含むようにデザインした。各々のペプチドは固相合成法により合成した。

**実験**

**試料の調製**

図3のように, INPの中で48残基の単位を構成する16~32残基のペプチド (氷核ペプチド) を固相合成法を用いて合成し, およそ1mMの濃度になるように水に溶解した。pHは6.5になるように調整した。さらに約25mMとなるようにKClを加えNMR実験用試料とした。

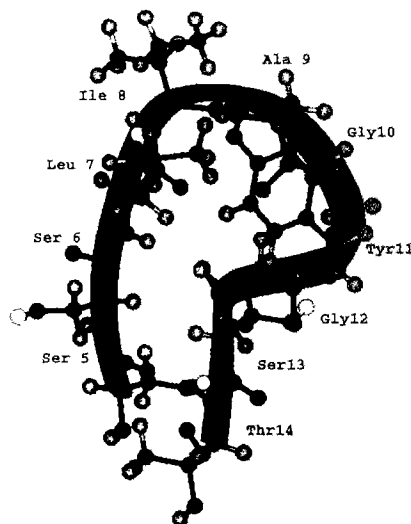


図4 氷核タンパク質構成ペプチドを特徴づけるヘアピン構造。主鎖のトレースを太いリボンで描いている。各残基の側鎖をボールアンドスティックで描いている。

**結果**

各合成ペプチド試料のすべての水素NMR信号がどのアミノ酸残基由来であるかを帰属し, さらに各々について立体構造情報を抽出した。これにより, Leu-Ile-Ala-Gly-Tyr-Glyの6残基による単位セグメントが「ヘアピンループ構造」という特殊な立体構造を形成することを見出した (図4)<sup>3)</sup>。この構造はアミノ酸配列から予想されていた構造<sup>4)</sup>とは異なるものであった。6残基以外の部位には特別な構造の形成は示唆されなかった。このセグメントのなかでも, Leu, Ile, そしてTyrという疎水性アミノ酸残基のもつ側鎖間の疎水性相互作用がヘアピンループ構造をとる際のカギとなっている。これらの残基は48残基単位構造のなかでも16残基ごとに存在するアミノ酸残基である。このことから氷核タンパク

質の全体構造はこれら16残基が構造単位となって構築されていると予想できる。また今回明らかになったヘアピンループ構造は、そのループの片面に疎水性領域が形成されるという特徴をもち、その疎水性領域が別のヘアピンループ領域との連結に関与することが示唆される。このような原理に基づきINPの全体構造のモデルが構築できるかどうかを現在検討しているところである。

#### 4. 不凍タンパク質

不凍タンパク質 (Antifreeze Protein; AFP) は北極や南極などの寒冷水域に棲息する魚類の体液中に存在するタンパク質である。また、越冬中の昆虫や寒冷地に生育する植物 (ライ麦) にも存在することが知られている。AFPはINPに比べてその分子量が小さい (およそ3,000~15,000) ために、INPに比べて立体構造解析研究が進んでいる。このタンパク質は0℃以下の温度で体液中に存在する氷結晶に結合し、その結晶成長を阻害する機能 (すなわち不凍機能) を有している (図5)。氷の結晶成長は1気圧下で通常生成する六方晶の氷結晶の基底面とプリズム面の両方に階段状に進むことが知られているが、AFPはこの階段に特異的に結合することによりプリズム面方向への結晶成長を阻害すると推測される<sup>5) 6)</sup>。AFPによる成長阻害を受けた氷結晶は二つの六角錐の底面を上下に貼り合わせたような異様形状になるほか (図6)、

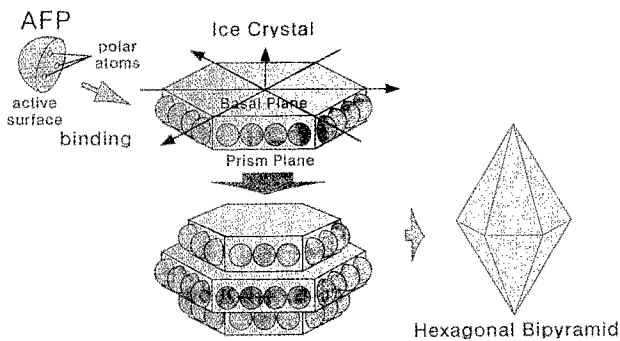


図5 氷結晶と不凍タンパク質 (AFP) の相互作用様式の模式図。RD3が属するType IIIのAFPは氷結晶のプリズム面に結合し、結晶成長を阻害する。その結果、氷結晶はbipyramid形になる。

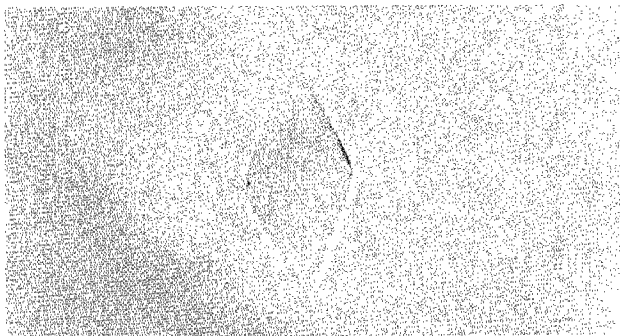


図6 偏光顕微鏡で観察した、bipyramid形の氷結晶。大きさは50ミクロン程度である。この氷結晶はAFPを含む (濃度約0.1mM) 水溶液を冷却することで析出する。

AFP水溶液の凝固点と融点に差が生じる (Thermal Hysteresis) などの特徴を呈する。

近年、新規のAFPであるRD3というタンパク質が単離された<sup>7)</sup>。RD3は南極ゲンゲ (*Lycodichthys dearborni*) の血液から単離されたType IIIのAFPに属する不凍タンパク質である。RD3は134個のアミノ酸残基からなっているが、64残基と61残基の二つの球状ドメインで構成され、二つのドメインが9残基の連結部位で連結されている (図7)。二つのドメインのアミノ酸配列は高い相同性を有し、かつ既知のType III AFPとも類似したアミノ酸配列である。我々はRD3の特徴である9残基の連結部位によって二つのドメインがいかなる立体配座を形成し不凍活性機能を発揮するのかということに注目している。今回の研究ではその第一歩としてRD3のN末端側ドメインと連結部位を含む領域 (RD3-NIと命名) についての立

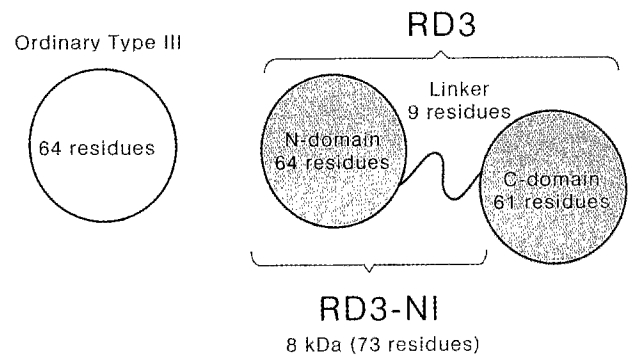


図7 RD3-NIの模式図。RD3 (図中右) は二つのドメインから構成され、各々が既知のType III AFP (図中左) と高い相同性をもつ。二つのドメインは連結部位 (9残基) により結ばれている。今回解析したRD3-NIはN末端側ドメインと連結部位を含む部分である。

体構造解析を行い、その結果に基づいてRD3の全体構造

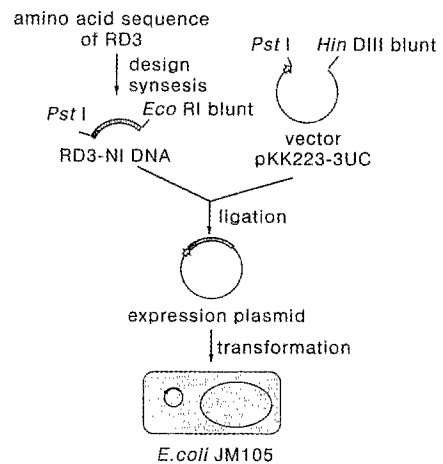


図8 RD3-NIの大量発現系の構築。RD3-NIをコードするDNAを合成し、発現ベクターpKK223-3UCに挿入し、大腸菌JM105を形質転換した。この大腸菌を培養することによってRD3-NIを得ることができる。

を予想した。

#### 実験

試料の調製

RD3のアミノ酸配列からRD3-NIをコードするDNA配列をデザインし合成した。そのDNAを発現ベクターpKK233-3UCに挿入し、大腸菌JM105を形質転換した(図8)。この形質転換体にRD3-NIを大量発現させ、各種のカラムクロマトグラフィーを用いて精製した。2.4リットルの培養液から約100mgの精製RD3-NIを得た。また、<sup>15</sup>Nラベル化塩化アンモニウムを含むM10最少培地で同様の培養精製を行い、約15mgの<sup>15</sup>Nラベル体RD3-NIを得た。約1mMのRD3-NI水溶液(pH6.5)を調製しNMR実験用試料とした。

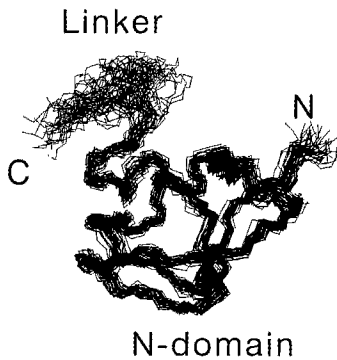


図9 NMR構造情報を基に分子動力学計算から算出された不凍タンパク質RD3-NIの立体構造。収束の良い40個を重ね書きし、そのC $\alpha$ 原子のトレースを示した。

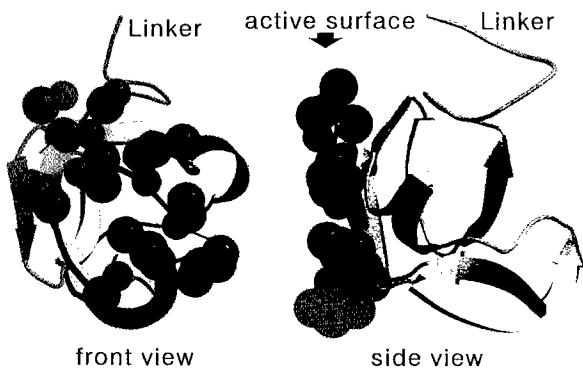


図10 図9で示した複数の算出構造の平均をとり、不凍タンパク質RD3-NIの立体構造とした。分子構造をリボンモデルで示す。氷結晶との相互作用に関係すると考えられる原子を球で示した。左側は氷結晶相互作用面(活性面)を正面方向から見た図。右側は相互作用面を横方向から見た図。

## 結果

得られたRD3-NIのNMR構造を図9に示す。平均構造からの根平均二乗距離(RMSD)が十分に小さく(4~64番目のアミノ酸に関して0.7Å)、かつ分子内ポテンシャルエネルギーが十分に小さい40個の最終算出構造を得た。これら40個の構造は水溶液中でのゆらいだ構造のスナップショット的なものを表す。図10に最終算出構造を平均化した構造のリボンモデルを示す<sup>8)</sup>。また不凍活性に関係するアミノ酸の側鎖の原子を球であらわしている。そのようなアミノ酸は分子の片一方に局在し、平面を形成していることがわかる。したがってRD3は成長途中の氷結晶表面にこの平面(不凍活性面)によって結合

し、成長を阻害することが明らかになった。この結合は側鎖の親水性基と氷表面に存在する水分子の酸素原子との間に働く水素結合の寄与によって達成されると予想できるが、それ以外にも氷結晶表面に水和しているまだ完全に氷になりきっていない水分子を氷結晶から排除することによって生まれるエントロピー増大の寄与もあると考えられる。この場合重要なのは活性面の平面性である。おそらくRD3の氷結晶の結合にはこれら二つの因子のエネルギー的寄与が働いていると考えられる。この知見によってRD3と氷結晶の結合の際の自由エネルギー変化などの熱力学的パラメータ測定に対する新たな興味を引き出されたといえる。またRD3の分子全体で二つのドメインを結ぶ役割をしている9残基の連結部位は大きく湾曲した構造を形成していることが示された。通常タンパク質の鎖の端にある部分は柔軟性が高く、一定の立体構造をとらないことが多いが、RD3-NIのC末端側にある連結部位はある一定の方向を向いている。すなわち連結部位は自由運動状態になく、湾曲構造を維持していることを示している。したがって、この連結部位の先にC末端ドメインを配置することによってRD3分子の全体の構造が予想できる。さらに、C末端のドメインはN末端ドメイン(すなわち今回決定したRD3-NI)と高い相同性を持つので、立体構造の類似性も高いと思われる。このようにして得られたRD3の全体構造モデルを図11に示す。この結果はドメイン間の障害もなく、十分合理的である。このモデルでは両ドメインの活性面が同一平面上に位置している。そのため氷結晶にRD3が結合する際には結合する活性面の面積が2倍に増えることになる。このことはRD3の不凍活性が他のType III AFPに比べ約1.9倍になるという事実と良い一致を示している。

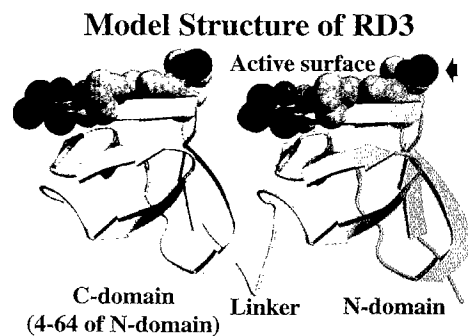


図11 連結部位の方向とNMR実験、不凍活性測定等から予想されたRD3分子の全体構造。氷結晶との相互作用面は同一方向を向くと考えられる。

## 5. 考察

今回紹介した研究の結果は、INP、AFPともに特定の立体構造を形成することを明らかにした。このことは両タンパク質分子と氷分子との間に特異的な相互作用様式が存在することを示している。この相互作用様式はいわ

ゆる酵素-基質反応様式や抗原-抗体反応様式に類似していると考えられる。これらの反応様式の解析には熱力学的測定や基質-タンパク質の複合体の立体構造決定などのアプローチが有効であるが、INPやAFPの系では基質である氷結晶が溶媒である水と同一であるためただちに適用できない。またこれらのタンパク質に結合する氷結晶分子の大きさに関する情報が現時点では充分でなく、今後さらなる検討が必要である。これらの課題に対するひとつの回答として、我々は凝固点・融点測定装置を用いた水凍結温度能力を測定する実験を併せて行っており、研究で示された構造と機能との間の相関が現在検討されている。

また、緒言で記した通り、INPやAFPを使用した各種の工業的応用が可能であると思われるが、そのためにはこれらの大量調製が必要である。われわれは数リットルのプラスコレベルの培養によって100mg程度のサンプルを得ているが、工業的利用にはキログラムオーダーの試料が必要となると考えられる。将来的にはこのような大量調製技術を確立することも重要であると思われる。

## 6. 謝辞

本論文に関する研究は、筆者以外に以下の研究グループによって行われています。扇谷悟、星野保、三浦愛(北工研・低温生物化学部)、三浦和紀(北大・院・理、北工研研究生)、大平万里(北工研、科技厅フェロー)。さらに次の方々のご協力を得て進められています。海老沼孝郎、内田務(北工研・資源エネルギー部)、松嶋範男(札幌医大・一般教育科)、根本暢明(バリアンジャパン株式会社)。また本論分執筆に関して以下の方より有意義な助言をいただきました。川崎公誠(北工研・生

物化学部)。ここに謹んで感謝を申し上げます。

## 参考文献

- (1) S.E. Lindow, *Annu. Rev. Physiol.* **15**, (1983) 59-78
- (2) L.V. Corotto, P.K. Wolber, and G.J. Warren, *EMBO J.* **5**, (1986) 231-236
- (3) S. Tsuda, A. Ito, and N. Matsushima, *FEBS Lett.* **409**, (1997) 227-231
- (4) A.V. Kajava, S.E. Lindow, *J. Mol. Biol.* **232**, (1993) 709-717
- (5) F.D. Sonnichsen, C.I. DeLuca, P.L. Davies, and B.D. Sykes, *Structure* **4**, (1996) 1325-1337
- (6) Z. Jia, C.I. DeLuca, H. Chao, and P.L. Davies, *Nature* **384**, (1996) 285-288
- (7) X. Wang, A.L. DeVries, and C.H. Cheng, *Biochim. Biophys. Acta* **1247**, (1995) 163-172
- (8) K. Miura, S. Ohgiya, T. Hoshino, N. Nemoto, K. Hikichi, and S. Tsuda, submitted in *Eur. J. Biochem.*

## Molecular structure analysis of biological macromolecules which regulate freezing point of water

**Key Words:** structural biology, nuclear magnetic resonance, ice-nuclear protein, anti-freeze protein

Hidemasa Kondo and Sakae Tsuda

Biological macromolecules which regulate freezing point of water have high potential for industrial applications. Proteins such as ice-nuclear protein (INP) and anti freeze protein (AFP) are members of such molecules, which could be obtained from nature. In order to understand the mechanism of their freezing point regulations, elucidation of three-dimensional structure of INP and AFP is crucial. We have examined three-dimensional structure of proteins by using nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and X-ray crystallography. In this review, we describe about three-dimensional structure of INP and AFP on the basis of the NMR experimental results.

A central domain of INP derived from *Pseudomonas sp.* is thought to be a nucleation site for the freezing, comprising tandem repeats of high-fidelity consensus sequence. We have determined the three-dimensional structure of the peptide fragments having various length and sequence, and found that hexapeptide segment forms a typical hairpin-loop conformation. It is suggested from this result that the unit structure of the tandem repeat region is made up with 16 residues, and the model of the three-dimensional structure of the central domain can be constructed from the repetition of this unit structure.

RD3, AFP of *Lycodichthys dearborni*, is composed of the two domains, both of which inhibit growth of ice-crystal, having high homology in amino acid sequence with each other. The three-dimensional structure of the N-terminal half domain of RD3 (RD3-NI) with linker portion connecting the C-terminal domain was determined. It was found that ice-binding site of RD3-NI located in one side of the molecule so as to form a flat surface, which will allow complementary interaction between RD3-NI and water molecules of ice. Furthermore, structure of linker portion was determined and found to be rigid. On the basis of these results, whole architecture of intact RD3 molecule could be proposed.

# Low Temperature Electrical Properties of $\beta$ -In<sub>2</sub>(1-x)Bi<sub>2x</sub>Te<sub>3</sub> Semiconductors

Key Words : In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, defect semiconductor, low thermal conductivity, thermoelectric properties

Jiro Nagao and Marhoun Ferhat\*

Materials Division, Hokkaido National Industrial Research Institute, AIST, MITI

## ABSTRACT

The electrical conductivity and Hall coefficient of  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with various Bi concentrations have been measured from 80 K to 300 K. The activation energy of carriers decreased of the two orders of magnitude with increasing Bi concentration. This shows that Bi is an effective donor in  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

## I. Introduction

Indium telluride, In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, has a zinc-blende type crystal structure with a large number of defects in the In sublattice. It is known that this compound has two polymorphic modifications, *i.e.* a low temperature  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and a high temperature  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with the same structure [1]. In  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, an ordering of the In atoms and metallic vacancies prevails, whereas the vacancies are distributed randomly in the  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. This structural phase transition significantly affects the transport properties of carriers and phonons. Zhuze *et al.* [2] measured the electrical properties of In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. They observed a difference in the activation energies of carriers between the  $\alpha$ - and  $\beta$ -forms of In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and pointed out that this difference is due to the change of carrier mobility during the structural phase transition. Zaslavskii *et al.* [3] have investigated the thermal conductivity of In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and observed anomalously low thermal conductivity in  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. They suggested that the lattice thermal conductivity can be significantly reduced due to the strong phonon scattering on randomly distributed vacancies in  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

A low thermal conductivity is one of the conditions to achieve a high thermoelectric figure of merit,  $Z = \alpha^2 \sigma / (\kappa_e + \kappa_l)$ , where  $\alpha$  is the Seebeck coefficient,  $\sigma$  is the electrical conductivity, and  $\kappa_e, \kappa_l$  are the electronic and lattice contributions to the thermal conductivity, respectively. For a good thermoelectric material, the high electrical conductivity, high Seebeck coefficient and low thermal conductivity are naturally required. The electrical conductivity, Seebeck coefficient and electronic contribution to the thermal conductivity are closely related to the carrier concentration. An increase in the electrical conductivity leads to the decrease in the Seebeck coefficient and the

increase in the electronic contribution to the thermal conductivity. This shows the difficulty in improving  $Z$  by controlling these parameters in conventional materials. On the other hand, a lattice contribution to the thermal conductivity is only related to the phonon energy and distribution [4]. This means that the lattice contribution to the thermal conductivity can be controllable without changing the electrical properties. Therefore, materials with low lattice thermal conductivity may achieve higher  $Z$ . In this paper low temperature electrical properties of  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> were measured. The effects of Bi doping on their electrical properties were discussed. The thermoelectric figure of merit at 300 K was estimated.

## II. Experiments

Polycrystalline  $\beta$ -In<sub>2</sub>(1-x)Bi<sub>2x</sub>Te<sub>3</sub> samples were prepared by the rapid quenching of the molten mixtures. Stoichiometric mixtures of high purity (6N) In and Te were sealed in an evacuated quartz tube (10<sup>-3</sup> Pa) and were melted at 1200 K for 4 hours. Continuous stirring were used to ensure homogeneity. The molten mixtures were slowly cooled to 923 K and then quenched in an ice bath. The Bi doped samples were prepared by adding Bi powder into the stoichiometric mixture. The samples were cut into the size of 3 x 3 x 1 mm<sup>3</sup>. An X-ray diffraction (XRD) measurement was carried out to confirm the formation of  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Electron probe micro-analysis (EPMA) showed that the synthesized  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> samples have 38-40% In and 60-62% Te.

The electrical conductivity and Hall coefficient were measured from 80 K to 300 K using the standard four-probe technique. Ohmic contacts were made by the evaporation of Au films. The ohmic nature of the contacts was confirmed throughout the above temperature range by the linear

---

\*STA Fellow



current-voltage characteristics. Measurements of the Hall coefficient were performed in a magnetic field of 0.65 T. The Seebeck coefficients were measured by a small temperature gradient method with  $\Delta T=10$  K at 300 K. Measurements of thermal conductivity were carried out by a laser-flash method at 300 K.

### III. Results and discussion

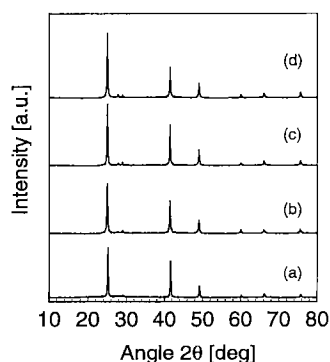


Fig.1 XRD spectra of  $\beta$ -In<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> with (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.01$ , (c)  $x=0.03$  and (d)  $x=0.05$ .

The XRD spectra for the  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> samples with various Bi concentrations are shown in Figure 1 and are in good agreement with the results reported previously [1]. For all samples, no structural change is observed by doping with the Bi into  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. From these results, the added Bi atoms were substituted in the In atom sites well in this composition range. From the thermal conductivity measurements by the laser-flash method, it was clear that the thermal conductivity at room temperature was 9.1 mW/Kcm whose value didn't change by Bi doping. The lattice contribution to thermal conductivity is closely related to the lattice properties. In conventional materials, it is known that lattice contribution to thermal conductivity can be defined from phonon density of states [4]. Usually, a doping of small amount of impurities strongly affects the lattice contribution to thermal conductivity, because introduction of the different atoms in the lattice yields a deviation of lattice constant. However, we consider that this small deviation can be relaxed in the  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> because of a large density of defects.

Figure 2 shows the temperature dependence of the electrical conductivities of Bi doped samples. The electrical conductivity increases with increasing Bi concentration. For the 5 at% Bi doped sample, the room temperature conductivity is two orders of magnitude higher than that in the non-doped one. The electrical conductivity decreases with decreasing temperature in all the samples, which shows the semiconducting behaviour that is characterized by impurity conduction. In the 100 K to 250 K temperature

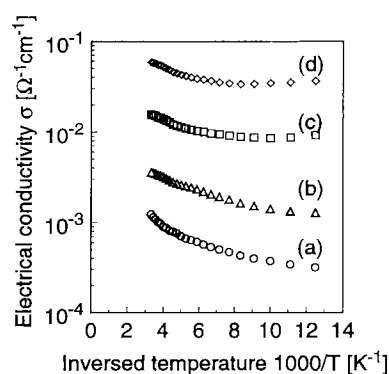


Fig.2 Temperature dependence of electrical conductivity of  $\beta$ -In<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> with (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.01$ , (c)  $x=0.03$  and (d)  $x=0.05$ .

range, the activation energies  $E_a$  are estimated to be about 51.0 meV, 43.2 meV, 24.0 meV, and 21.4 meV for 0 at%, 1 at%, 3 at%, and 5 at% Bi concentrations, respectively. These results show that Bi is an effective dopant for  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Electrical conductivity measurements on a stoichiometric  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> were reported by Zhuze *et al.* [2]. They found that the  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> shows an intrinsic semiconducting behaviour between 200 K and 670 K. For non-doped sample in this experiment, the electrical conductivity at room temperature is two orders of magnitude higher than that they reported. Furthermore they reported that the activation energy for  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> of 1 at% Bi doped is estimated to be 560 meV [2]. Sen and Bose [5] investigated the electrical properties of a  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> single crystal. They observed an increase of the activation energy from 44 meV to 620 meV by heat annealing at 350 K, which is due to annealing out of defects. Zahab *et al.* [6] reported the activation energy of  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films below 300 K. They observed a temperature dependence similar to ours and their activation energy was estimated to be 30 meV. They suggested that free In atoms form energy states localized near the conduction band edge in the energy gap region. An annealing leads to the depopulation of localized levels near conduction band because free In atoms may bond with Te atoms in different lattice sites. Therefore, the small activation energies in present samples are associated with the remaining localized energy states near the conduction band edge.

Figure 3 shows the Seebeck coefficients of  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> at 300 K. The Seebeck coefficients decrease with increasing Bi concentration. The Seebeck coefficients are lower than those reported before [2]. Generally, the Seebeck coefficient decreases with increasing carrier concentration. These low values of Seebeck coefficient corresponds to a high carrier concentrations. From the electrical conductivity, Seebeck

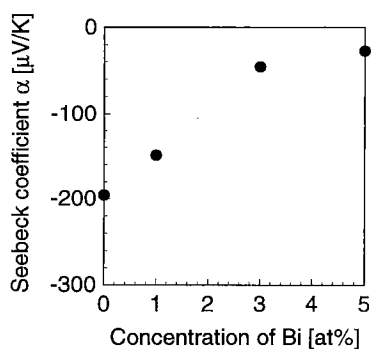


Fig.3 Seebeck coefficients of  $\beta$ -In<sub>2</sub>-xBi<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> with various Bi concentration at 300 K.

coefficient and thermal conductivity obtained at 300 K, the  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> yields a maximum value for  $ZT$  at 300 K of  $10^{-5}$  for the 5% Bi doped sample, which is considerably smaller than the desired value of  $ZT=1$ . However, this value is higher than that ( $ZT=10^{-8}$  at 300 K) previously reported for the same semiconductor [2,3]. It should be noted that the semiconductors involving the point defects can control the electrical properties without changing the lattice thermal conductivity by the impurity doping. Those materials may be achieved much higher  $ZT$  with an optimization of carrier doping.

#### IV. Conclusions

The electrical conductivity and Hall coefficient of  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with various Bi concentrations have been investigated from 80 K to 300 K. The electrical conductivity for stoichiometric sample is two orders of magnitude higher than that previously reported. The activation energy of carrier decreased with increasing Bi concentration. The Seebeck coefficient decreased with increasing Bi concentration due to the increase of carrier density. Using the values for electrical conductivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity obtained at 300 K, the thermoelectric figure of merit  $ZT$  at 300 K was calculated to be  $10^{-5}$  in 5 at% Bi doped sample, which is much smaller than the values obtained for state-of-the-art thermoelectric materials.

#### Acknowledgments

The authors wish to thank Dr. T. Okutani of the HNIRI and Dr. T. Caillat of the JPL for useful discussions. The authors also express their thanks to Miss. S. Nagahara and Mr. M. Sasamori for their assistance with experiments.

#### REFERENCES

1. A. I. Zaslavskii and V. M. Sergeeva, *Fiz. Tverd. Tera* **2** (1960) 2872; [*Sov. Phys. Solid State* **2** (1961) 2556].
2. V. P. Zhuze, V. M. Sergeeva and A. I. Shelykh, *Fiz. Tverd. Tera* **2** (1960) 2858; [*Sov. Phys. Solid State* **2** (1961) 2545].
3. A. I. Zaslavskii, V. M. Sergeeva and I. A. Smirnov, *Fiz. Tverd. Tera* **2** (1960) 2885; [*Sov. Phys. Solid State* **2** (1961) 2565].
4. G. A. Slack, *Solid State Phys.* **34** (1979) 1.
5. S. Sen and D. N. Bose, *Solid State Commun.* **50** (1984) 39.
6. A. A. Zahab, M. Abd-Lefdil and M. Cadene, *phys. stat. sol. (a)* **115** (1989) 491.

# $\beta$ -In<sub>2</sub>(1-x)Bi<sub>2x</sub>Te<sub>3</sub> 半導体の低温電気特性

キーワード：In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>化合物，格子欠陥半導体，低熱伝導率，熱電特性

長尾二郎，マルフォルン・フェルハット\*  
極限環境材料部 微小重力工学研究室

## 要 旨

Biを添加した格子欠陥型半導体  $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の電気伝導率，ホール係数を80K～300Kの温度範囲で測定した．Bi添加濃度の増加とともにキャリア活性化エネルギーが約2桁減少した．それはBiが $\beta$ -In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>に有効なドナーであることを示している．

\*STA フェロー

## 外部発表論文の要旨

### A hairpin-loop conformation in tandem repeat sequence of the ice nucleation protein revealed by NMR spectroscopy

#### 氷核蛋白質繰り返し配列が構築するヘアピンループのNMRによる構造解明

Sakae Tsuda, Ai Ito, Norio Matsushima<sup>1</sup>

<sup>1</sup>札幌医科大学・保健医療学

FEBS Letter, 409, 227~231 (1997)

グラム陰性菌由来氷核蛋白質の構築単位である8残基の配列が3回繰り返した24残基ペプチド (AGVDSSLIAGYGSTQTSGSDSALT) を合成し、その<sup>1</sup>H-NMR信号を2次元NMRの手法を用いて4度Cと30度Cにおいて完全帰属した。分子間距離情報 (NOE) がLeu7,Ile8, Ala9の脂肪族側鎖間に観測された。Leu7のNH基が強い水素結合を形成していることがその極端に低い温度係数から示された。

これらの結果は、Leu7-Ile8-Ala9-Gly10-Tyr11-Gly12からなる6残基ペプチドがヘアピンループという局所構造を形成することを示している。

キーワード：氷核蛋白質, グラム陰性菌, 2次元NMR, ヘアピンループ構造

### 微小重力を利用した水素吸蔵合金の作製

下川 勝義, 鈴木 良和, 皆川 秀紀

粉体および粉末冶金, 44, 641~646 (1997)

Ti-Fe合金は水素吸蔵合金として非常に有効な材料の一つである。この合金の合成にあたり、水素吸蔵特性を向上させるため、本研究は微小重力場で溶融合金から結晶の生成・成長時にみられる熱対流の影響を抑制することに着目した。

はじめに、均質なTi-Fe合金の合成について調べ、得られた合金の水素吸蔵特性とその微細構造について基礎的な検討を行った。

水素圧力と吸蔵される水素濃度との関連は、P-C-T曲線で示されるが、常重力下、1050℃で作製した試料ではヒステリシス曲線幅が大きく、吸蔵-放出速度は早い。一方、微小重力場、1280℃で作製した試料では、ヒステリシス曲線のプラトー圧が低下し、そのプラトー部は平坦になった。

さらに、常重力で作製した試料では不均質な組成の構造になるが、微小重力下の試料では均質、且つ多孔質な部分が比較的均一に分散した。さらに水素の吸蔵、放出の繰り返し後の粉化は多孔質構造の周辺では生じないことが分かった。

キーワード：TiFe, 水素吸蔵合金, 微小重力, 粉化, 多孔質

## An Analytical Investigation of High-temperature Heat Pump System With Screw Compressor and Screw Expander for Power Recovery

### スクリュ型圧縮機および動力回収用スクリュ型膨張機を使用した高温用ヒートポンプシステムの解析

Isamu Tamura, H. Taniguchi<sup>1</sup>, H. Sasaki<sup>1</sup>, Ryoichi Yoshida, Itsuma Sekiguchi, M. Yokogawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北海学園大学・工学

<sup>2</sup>北海道ガス(株)

Energy Convers. Mgmt, **38**, 1007~1013 (1997)

高温用ヒートポンプシステムの解析を行い、媒体が熱分解せず、潤滑油を使用しない高温出力(最高180℃)の熱サイクルの推算を行い、また、熱媒体の評価を行った。さらに、スクリュ型圧縮機を適用するとともに、スロットルバルブの代わりにスクリュ型膨張機を用いた。ヒートポンプシステムの性能評価のため、スクリュ型機器にはリーケッジ(漏洩)と摩擦の効果を考慮に入れシミュレーションをおこなった。媒体として、水蒸気(高温側)とアンモニア(低温側)を使用したシステムの数値解析結果を示したが、通常使用されている、成層圏のオゾン層の破壊に関与しているハロゲン化炭化水素系熱媒体は用いなかった。

キーワード: ヒートポンプ, エネルギー変換, 熱サイクル

## Establishment of a Novel Host, High-red Yeast That Stably Expresses Hamster NADPH-Cytochrome P450 Oxidoreductase: Usefulness for Examination of the Function of Mammalian Cytochrome P450

### ハムスターP450還元酵素を安定に発現する新規酵母株 - High-red酵母 - の開発: ほ乳類動物チトクロームP450の機能研究に対する有用性

Satoru Ohgiya, Takako Goda, Tamotsu Hoshino, Tetsuya Kamataki<sup>1</sup>, Kozo Ishizaki

<sup>1</sup>北海道大学・薬学

Archives of Biochemistry and Biophysics, **343**, 215~224 (1997)

ハムスターcDNAライブラリーからチトクロームP450還元酵素のcDNAをクローニングした。単離したcDNAは2421bpで、667アミノ酸をコードしていた。また、その推定N末端アミノ酸配列は、ハムスター肝臓から精製した酵素と基本的に一致した。次に酵母トランスポゾンTyのデルタ因子をクローニングした。ハムスターP450還元酵素発現ユニットをデルタ因子における相同組換えを利用して酵母染色体へ組み込んだ。得られた形質転換体の中で最も高いP450還元酵素活性を示す形質転換体を選択し、High-red酵母と命名した。High-red酵母には1本の染色体に6ヶ所以上のハムスターP450還元酵素発現ユニットが組み込まれており、それは100世代以上に渡って安定に保持されることがわかった。High-red酵母内でマウスCYP1A1を発現させると、親酵母内でマウスCYP1A1を発現させたときよりもP450酵素活性が250倍に上昇した。

キーワード: チトクロームP450, チトクロームP450還元酵素, 安定発現, デルタ因子, 酵母

## Isolation of a *Pseudomonas* Species from Fish Intestine That Produces a Protease Active at Low Temperature

### 魚類腸内より分離した低温活性プロテアーゼを生産するシュードモナス属細菌

Tamotsu Hoshino, Kozo Ishizaki, T.Sakamoto, H.Kumeta<sup>1</sup>, Isao Yumoto, H.Matsuyama<sup>1</sup>, Satoru Ohgiya  
<sup>1</sup>北海道東海大学・工学  
Lett. Appl. Microbiol, **25**, 70~72 (1997)

魚類腸内から低温活性プロテアーゼ生産株として分離した耐冷菌は同定の結果、シュードモナス属細菌であった。本菌の増殖及び酵素生産性は10℃及び15℃で最も高く、酵素活性の至適温度は25℃と低温側に存在した。

キーワード：蛋白質分解酵素, シュウドモナス, 低温

## The Proteasome Is an Essential Mediator of the Activation of Pre-MPF during Starfish Oocyte Maturation

### プロテアソームはヒトデ卵成熟中のMPF前駆体の活性化に必須の因子として働く。

Michiko Takagi Sawada, K.Kyozuka<sup>2</sup>, C.Morinaga, Kazuo Izumi, H.Sawada<sup>1</sup>,  
<sup>1</sup>北海道大学・薬学, <sup>2</sup>東北大学・理学  
Biochemical and Biophysical Research Communication, **236**, 40~43 (1997)

ヒトデの卵成熟は、強力なプロテアソーム阻害剤であるMG115を100  $\mu$ M 添加することによって阻害されたが、膜透過性システインプロテアーゼ阻害剤である E-64-d によって阻害されなかった。MG115 による阻害効果は、卵核胞崩壊に要する時間の半分に相当する時間に添加したときには見られなくなった。抗プロテアソーム- $\alpha$ -サブユニット抗体を顕微注入した時にも、卵核胞崩壊の強い阻害が見られた。この抗体を顕微注入された卵母細胞は、卵成熟誘起ホルモンである 1-メチルアデニン存在下においても、cdc2 キナーゼの15番目のアミノ酸であるチロシンの脱リン酸ができなかったため、卵成熟促進因子前駆体 (pre-MPF) を活性化することができなかった。これらの結果は、ヒトデの卵成熟中、ホルモン刺激に応答した情報伝達において、プロテアソームは、cdc2 キナーゼの脱リン酸化を通して、卵成熟促進因子前駆体を活性化する引き金であることが示された。

キーワード：ヒトデ, プロテアーゼ, プロテアソーム, 卵成熟促進因子, 卵母細胞,

## The Discrete Energy Transfer Theory for Donor Fluorescence of RE<sup>3+</sup> Ions in Glasses

### ガラスに添加した希土類イオンの離散的エネルギー伝達の理論

Kazuhiko Tonooka, K.Yamada<sup>1</sup>, T.Hayakawa<sup>1</sup>,  
<sup>1</sup>埼玉大学・工学

Journal of Luminescence, 72-74, 974-976 (1997)

伝達されるエネルギーを離散化したモデルにより、エネルギー・ドナーとそれに近接するエネルギー・アクセプタの間のエネルギー伝達の特別な場合である励起エネルギーの共鳴交差緩和を解析した。ドナーとアクセプタの理想的なランダム分布はガラス中のテルビウム・イオンのドナーとしての応答を説明するのには不十分であった。短距離秩序を反映するように $r=0$ 近傍でアクセプタの確率分布を零にすることにより、テルビウム・イオンのドナー蛍光としての実験結果とより良い一致が得られることがわかった。

キーワード：エネルギー伝達，希土類イオン，ランダム分布，ドナー蛍光

## 高圧気泡塔のガスホールドアップおよびガス気泡径の測定法

井戸川 清

化学工学, 61, 781-782 (1997)

高温高圧の液化反応器の流動状態の直接測定はきわめて難しい。

そこで筆者は、まず、コールドモデルにおける気泡特性を系統的に解明し、ついで得られた知見とともに液化反応条件下におけるガスホールドアップデータを解析し、液化反応器内の流動状態を推定した。15MPaまでの高圧下の気泡径およびガスホールドアップの測定には電気探針を用いた。

キーワード：ガスホールドアップ，気泡，高圧，電気探針

## Light Emission Properties of Poly(Diphenylsilylenemethylene) and Poly(Diphenylsiloxane) by UV Laser Irradiation

### ポリジフェニルシリレンメチレンとポリジフェニルシロキサンの紫外レーザー照射による発光特性

Masaaki Suzuki, Yoshinori Nakata, Hideaki Nagai, Takeshi Okutani, N.Kushibiki<sup>1</sup>, M.Murakami<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ダウコーニングアジア(株)

Materials Science & Engineering, **B49**, 172~174 (1997)

紫外レーザー照射によるポリジフェニルシリレンメチレン(PDPhSM)とポリジフェニルシロキサン(PDPhSO)のユニークな発光現象を観察した。PDPhSMにエキシマレーザー光(KrF,248nm)を照射したときに340nmに大きなピークを持ち、300-500nmのブロードなスペクトルを持つ発光を観察した。レーザー照射を止めた後、青緑色の発光が数秒間観察された。さらに、レーザー照射ショット数とともに、発光スペクトルが変化した。試料が繰り返しレーザー照射を受けるにつれて、340nmの発光ピークが急激に減少し、400-600nmの発光が徐々に増加した。同様の発光特性がPDPhSOフィルムについても観察された。

キーワード：ポリジフェニルシリレンメチレン，ポリジフェニルシロキサン，紫外レーザー照射，発光

## Chemical structure changes in Cold Lake oil-sand bitumen and catalytic activities during catalytic hydrotreatment

### 接触的水素化処理過程におけるコールドレイクオイルサンドビチューメンの化学構造変化と触媒活性

Ryoichi Yoshida, M.Miyazawa<sup>1</sup>, H.Ishiguro<sup>1</sup>, S.Itoh<sup>2</sup>, Kensaku Haraguchi, Hiroshi Nagaishi, Hideo Narita, Tadashi Yoshida, Yosuke Maekawa<sup>4</sup>, Y.Mitarai<sup>3</sup>

<sup>1</sup>日本鋼管(株) <sup>2</sup>道科学産業技術振興財団 <sup>3</sup>住友金属鉱山(株) <sup>4</sup>JICA

Fuel Processing Technology, **51**, 195~203 (1997)

接触的水素化処理過程におけるコールドレイクオイルサンドビチューメンの化学構造変化並びに赤泥・イオウおよびNi-Mo触媒の活性が検討された。特に化学構造単位の水素化および水素化分解、並びにヘテロ原子の除去について検討された。Ni-Mo触媒存在下、反応温度450℃においてオイルサンドビチューメンの低沸点留分への転化、原子比H/Cの改善、およびヘテロ原子の除去が著しく進行した。使用済み触媒への金属の堆積結果から、赤泥・イオウ触媒がビチューメン中のVおよびNiの脱メタルに有効であることが示された。

キーワード：接触的水素化処理，オイルサンドビチューメン，化学構造変化



## 微小重力下における粗粒子群の横振動による分散挙動

大山 恭史, 武内 洋, ピアテンコ A.T., 千葉 繁生, 篠原 邦夫<sup>1</sup>

<sup>1</sup>北海道大学大学院・工学研究科物質工学専攻

粉体工学会誌, **34**, 834~839 (1997)

微小重力下において振動媒体に接する粒子群の分散構造を明らかにするため、振動角型容器内の金属粒子を観察した。粒子の三次元運動を制約しない二次元的観察法として被写界深度粒子抽出法を考案し、これにより各振動パラメタに対する二次元濃度分布を明らかにした。また容器の隅形状の違いが濃度分布の均一性に影響を与えることを見出し、容器形状設計によって分散性を制御できる可能性を示唆した。

キーワード：微小重力，固体粒子分散，粒子衝突，振動，可視化

## Clean Coal Technologies in Japan

### 日本におけるクリーンコール技術開発

Ryoichi Yoshida

Energy Sources, **19**, 931~943 (1997)

石炭エネルギーは、1992年度において日本のエネルギー需要の16.1% (116.3百万トン) を占めている。1994年6月に改訂された総合エネルギー調査会の「長期エネルギー需給見通し」では、石炭に対する依存度を2000年には16.4% (130百万トン) および2010年には1.4% (134百万トン) と石炭の需要量の拡大が見込まれている。日本は世界の石炭貿易量の約3分の1の量を輸入しており、1993年度には112百万トンの海外炭を輸入し、石炭使用量の約94%を海外に依存している。また、石炭エネルギーは世界のエネルギー需要の約30%を占めている。中長期的な視点での石炭資源の安定供給およびその経済性から、石炭液化、ガス化、高効率燃焼プロセスなどのクリーンな石炭利用技術が日本では過度の石油依存度を減ずるための主要な石油エネルギー代替技術として研究開発されてきている。日本において開発されたこれらのクリーンコール技術が世界に寄与し、エネルギー・環境問題を克服し、国際社会の持続的な成長を可能にすることが期待される。

キーワード：クリーンコール技術，燃焼，ガス化，ハンドリング，液化

## Activation of serum response factor in the liver of Long-Evans Cinnamon (LEC) rat

### LECラット(ロング・エヴァンス シナモン ラット)の肝臓中における転写因子・血清応答因子(SRF)の活性化

Y.Maeda<sup>1</sup>, T.Taira<sup>2</sup>, Kensaku Haraguchi, K.Hirose<sup>1</sup>, A.Kazusaka<sup>1</sup>, S.Fujita<sup>1</sup>

<sup>1</sup>北海道大学大学院・獣医学研究科 <sup>2</sup>北海道大学大学院・薬学研究科

Cancer Letters, 119, 137~141 (1997)

ウィルソン病のモデル動物であるLECラット(ロング・エヴァンス シナモン ラット)は、遺伝的欠陥により肝臓中に大量の銅を蓄積し、それが原因となって肝炎および肝臓癌を発現するラットである。このラットの肝臓癌発症の機序解明を目的として、肝細胞核に含まれる転写因子のDNAへの結合活性を調べた。このラットの肝臓に含まれる幾つかの転写因子中、特に血清応答因子(SRF)のDNA結合活性は対照モデルであるウイスター・ラットのそれより約2倍高いことが見出された。しかも、そのDNA結合活性強度は、核に含まれている銅濃度に比例することが明らかになった。一方、他の転写因子であるSp1のDNA結合活性は両ラットとも同レベルであった。これらの結果から、SRFは proto-oncogene であるc-fos の誘導を介してLECラット肝臓癌発症に重要な役割を果たしていることが推測され、さらに、肝細胞核に含まれる銅がそのSRFの活性化に関与していることが明らかになった。

キーワード：LECラット(ロング・エヴァンス シナモン ラット)、血清応答因子(SRF)、銅

## Flow Microcalorimetric Study of Methanol Adsorption from n-Hexane on Coals

### 流通式微小熱量計による石炭表面上のメタノールの吸着挙動

Nan Wang<sup>1</sup>, Masahide Sasaki, Tadashi Yoshida, Takeshi Kotanigawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>科学技術特別研究員 <sup>2</sup>JICA

Energy & Fuels, 11, 1293~1298 (1997)

石炭粒子表面とメタノールとの相互作用を流通式微小熱量計により検討した。本論文では吸着サイトを特定するために2種類の吸着方法を採用した。ひとつは連続式吸着法で、これはメタノールのヘキサン溶液(2 g/l)を連続的に石炭粒子層に供給し、発生する熱量が飽和に達するまで続ける、という方法である。この手法により、石炭粒子中のすべての吸着サイトが判明する。もうひとつは、パルス導入法であり、これは一定量のメタノール溶液を試料層に導入後、直ちにヘキサンに切り替える、という方法である。ここでは、メタノールの吸着とその後のヘキサン導入による脱着という2つの過程が連続的に起きており、ここで得られた吸着サイトは先に示した連続式よりもより強い吸着サイトであるといえる。ここに示した2種の吸着法を適用することにより、石炭粒子表面とメタノールとの相互作用をおおまかに2つに分類できることが判明した。

石炭試料は酸素含有量が異なる赤平およびヤルーン炭をそれぞれ用いた。連続式吸着法で得られたメタノールの吸着プロファイルは、石炭構造の違いによらず同一のパターンを示した。パルス法で得られた強吸着サイトのモル吸着熱は30-60kJ/molであり、これらの値は石炭中の水素結合の値よりもやや大きな値である。おそらくこれらの値はメタノールと石炭の水素結合活性サイトとで新たな、かつより強い水素結合を形成したためと考えられる。一方、比較的弱いサイトのメタノールのモル吸着熱は約23kJ/molであった。酸素含有量の多いヤルーン炭の強吸着サイトは赤平炭に比べ、エネルギー的に幅広く分布しており不均一であることが明らかになった。

キーワード：流通式微小熱量計、石炭、メタノール吸着

## 循環流動層ライザー内の巨視的な流動特性

平間 利昌

混相流, 11, 344~352 (1997)

循環流動層は重油の接触分解や石炭燃焼ボイラーなどに数多く利用されているが、反応器内部の現象が極めて複雑なために、学会レベルでも統一的理解が不十分である。本論文では、循環流動層の主要な気体・固体接触部であるライザー（流動化粒子とガスが接触しつつ上向きに移動する反応器）内の流動機構とその分類、ガスと粒子の混合、伝熱などに関して、著者らの研究成果と理解に基づいて現状での到達点と研究課題を概略的に解説した。

流動機構の研究に当たって最も重要なことは、微粉粒子を10m/sもの高いガス速度で流動化する、いわゆるライザー型反応器の操作域と、反対に数mm程度の粒子を相対的に低いガス速度で流動化するボイラーのような操作域での挙動の違いを明確に理解することである。

キーワード：循環流動層，流動化領域，粒子濃厚相，粒子濃度分布，混合，伝熱

## Selective nuclear hydrogenation of naphthalene, anthracene and coal-derived oil over Ru supported on mixed oxide

### ルテニウム担持金属酸化物触媒によるナフタレン、アントラセンおよび石炭液化油の選択的核水素化反応

T.Kotanigawa<sup>1</sup>, Mitsuyoshi Yamamoto, Tadashi Yoshida

<sup>1</sup>JICA

J. Applied Catalysis A : General, 164, 232~ 332 (1997)

ルテニウムを担持した $Mn_2O_3$ -M(M=NiO,ZnO,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)触媒を用いてナフタレン、アントラセンおよび石炭液化油の水素化反応を行った結果、芳香環の選択的な水素化反応が起こり、しかも低温度領域で進行することが明らかになった。また、最も高活性であった $Mn_2O_3$ -NiO触媒の $H_2$ -TPD測定を行った結果、 $Mn_2O_3$ -NiO触媒のTPDパターンのピークは423Kであるのに対し、ルテニウムを担持した $Mn_2O_3$ -NiO触媒では350K付近にピークが現れ、低温域で核水素化が進行することが分かった。

キーワード：ルテニウム担持金属酸化物触媒，選択的核水素化，多環芳香族化合物，TPD

## Effects of temperature on growth and intracellular proteins of Norwegian *Typhula ishikariensis*

### ノルウェー産雪腐病菌 *Typhula ishikariensis* の増殖及び細胞内蛋白質に対する 温度の影響

Tamotsu Hoshino, A.M.Tronsmo<sup>1</sup>, N.Matsumoto<sup>2</sup>, Satoru Ohgiya, Kozo Ishizaki

<sup>1</sup>ノルウェー作物研究所 <sup>2</sup>農林水産省農業環境技術研究所

Acta Agric. Scand. Sect. B, Soil and Plant Sci., 47, 185~189 (1997)

北部ノルウェーより単離した雪腐病菌 *Typhula ishikariensis*, 2分類群 (グループI及びIII) の生育について寒天及び液体培地にて比較した。全ての菌株が-5~15℃ (グループIII) あるいは-5~20℃ (グループI) で生育が確認された。至適の増殖温度は何れも4あるいは10℃であった。グループIII菌群は培養温度15℃において菌糸成長に異常が認められ、温度差電気泳動法によって、グループIII菌群の細胞内蛋白質が生育の上限温度において変性することが確認された。これら細胞内蛋白質の変化が本菌群が15℃以上の温度域で生育できない理由の一つかもしれない。

キーワード：雪腐病菌, チフラ イシカリエンシス, 低温適応, ノルウェー

---

---

# 北海道工業技術研究所報告

第73号

平成11年3月

発行 工業技術院北海道工業技術研究所

〒062-8517 札幌市豊平区月寒東2条17丁目2-1

TEL 011(857)8400

FAX 011(857)8900

---

---

