

活動報告

環境計測工学研究室, 1993年の活動

Research Activity in Laboratory of Environmental Physical Chemistry (1993)

伊藤 公紀\*・村林 眞行\*

Kiminori ITOH\* and Masayuki MURABAYASHI\*

1. 序

環境計測工学研究室では現在、環境に関係の深い計測技術や、それから派生した問題を扱っている。その結果、小研究室であるにも係わらず、取り組んでいる課題は、かなり広いものになっている。環境研究自体が巾広い分野に跨っているという性格を持つので、研究の対象が拡散あるいは遷移して行くというのも、環境研究の一つの必然であろう。また、当研究室のスタッフの学問的背景が電気化学や光化学のような境界領域に属することも手伝って、その性格は強い。このような場合、各テーマが新鮮な内ほど良い発想が得られるという利点があるが、同時にテクニックやノウハウの積み重ねも重要であり、その兼ね合いが難しい。従って、この難点を共同研究によって補うのも一方法である。その意味で、環境研究には共同研究が有効であると感じており、実際、本年度の報告の40%以上が学外研究者との共同研究となっている。

以下に本年の当研究室の活動をまとめた。各テーマ毎に、テーマの概要、'93年中に出版した報文、総説、国際学会報告、国内会議について、各々のタイトル、内容の概略を記し、総括と今後の展望について述べた。但し、著者名、雑誌名等は、末尾の発表報告一覧にまとめ、本文中には「報文1」のように番号で引用した。

2. 光触媒反応による、水中汚染物質の分解

2.1. テーマの概要

BODやCODで評価されるような、いわば古典的な水環境汚染に対して、現在では、発ガン性を有するトリハロメタンのような、微量ではあるがより悪質な環境汚染が問題となっている。このような低沸点有機塩素化合物は、曝気や活性炭吸着のような非分解的な処理では、汚染の拡大につながる恐れもある。光酸化や光触媒、あるいは微生物などによる分解は、この意味で必須である。我々はここ数年間、光触媒法を検討し、その有効性を確かめている<sup>1)</sup>。現在は、特に実用化を目指して固定化した光触媒系を探っている<sup>2)</sup>。

2.2. 各報告について

2.2.1. Photocatalytic Degradation of Chloroform with TiO<sub>2</sub> Coated Glass Fiber Cloth (著書・総説1, 日本無機(株)と共同研究)

地下水や水道水中の深刻な汚染物質であるクロロホルムやトリクロロエチレンなど、低沸点有機塩素化合物に対する従来の処理は、曝気と活性炭吸着との組合せなど、非分解的な方法であり、無害化処理とはいえない。一方、分解処理法として有望と思われる光触媒法は原理的に有効であるが、実用的なシステムを作るには、粉体触媒の分離などの問題がある。本報告では、新しい試みとして、TiO<sub>2</sub>光触媒をガラスファイバー布に均一にコートした材料を用い、この難点を解決する策を打ち出した。粉体光触媒と比較して、反応速度は多少低めであったが、流れなどの化学工学的な最適化により、改良が見込まれる。

2.2.2. Photocatalytic Degradation of Chloroform by Usig TiO<sub>2</sub> Thin Films Coated on Solid Substrates (国際学会2, 日本無機(株)と共同研究)

\* 横浜国立大学 環境科学研究センター 環境計測工学研究室

Department of Environmental Physical Chemistry, Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University, Yokohama 240, Japan.

(1993年10月30日受領)

ガラスファイバー布にコートした  $\text{TiO}_2$  光触媒の反応特性を測定すると同時に、表面にコートした  $\text{TiO}_2$  の状態を電子線プローブマイクロアナライザーによって調べた。その結果、 $\text{TiO}_2$  と担体との密着性は極めて良好であることが分かった。

### 2.2.3. 「ゾルゲル法による固定化触媒を利用したトリクロロエチレンの光酸化」(国内学会1, 神奈川県環境科学センターと共同研究)

本報告では、ゾル・ゲル法によって石英管の内外表面に  $\text{TiO}_2$  光触媒を固定し、これを数本反応管の中に充填して活性を測定した。600°C 以下で焼成(2時間)した光触媒はアナターゼ型であり、トリクロロエチレン(TCE)に対する反応活性は高かった。また、触媒活性の低下も見られなかった。

### 2.2.4. 「水中のトリクロロエチレンの気相における光酸化」(国内学会2, 神奈川県環境科学センターと共同研究)

地下水中の TCE を分解するために、曝気法と光酸化法を組み合わせた。光源は低圧水銀灯(254nm)である。照射後5分で、気相および液相中で96%のTCEが除去されていた。

### 2.2.5. 「環境と機能性材料 III - 光触媒による水中有害物質の処理 -」(国内学会3)

河川水や地下水の汚染源は、現在、工業用溶剤の有機塩素化合物、殺虫剤や除草剤などの農薬、界面活性剤などであるが、通常の処理システムでの除去は困難である。光触媒法による処理は、1992年11月に第一回の国際会議が開かれるなど、研究が盛んになっている。実用化に際しては、固体上に担持した  $\text{TiO}_2$  が当面の目標であり、我々はガラスファイバー布のシステムを開発している。EPMA などによって調製された光触媒の状態を調べたところ、繊維一本の表面にかなり均一に  $\text{TiO}_2$  がコートされていることが分かった。今後、混合酸化物などの利用、化学工学的な検討、太陽光の利用促進などにより、効率の高いシステムを作る必要がある。

## 2.3. 総括と展望

ガラスファイバー上にコートした  $\text{TiO}_2$  光触媒は、今までにもいくつかのグループによって試されたことはあるが、均一なコーティングが困難で、十分な成果を得ていなかった。今回の成功は、共同研究者の日本無機が異なる目的のために開発した改良ゾル・ゲル法により得られたもので、共同研究の長所が現われたと考えている。現在、照射やフローシステムの改良を行っており、実用化も遠くはないと思われる。県の環境科学センターとの共同研究では、ゾル・ゲル法による

固定化光触媒の改良と共に、気相中の反応の長所が明確になり、今後新たな展開が生まれる可能性もできた。

## 3. 光導波路の化学的応用

### 3.1. テーマの概要

我々は、固体表面で起こる種々の反応に対して、光導波路を用いた光学的測定が有効であることを示してきた<sup>3)</sup>。現在、この特徴を化学センサーの構築に応用すべく、検討を行っている<sup>4)</sup>。本年度は主として、光ファイバーとのマッチングを意識した光導波路構造の検討を行った。

### 3.2. 各報告について

#### 3.2.1. Properties of Alkali-Ion-Exchanged Glass Optical Waveguides. Optical Sensitivity of Monitoring Chemical Species at Surface (報文1, 東京大学工学部と共同研究)

アルカリイオンでドーブしたガラス光導波路を、表面化学種に対する光学的感度に注目して調べた。カリウムイオンドーブの場合には、1 cm 当りの最大感度は、垂直光による測定に比べて、50倍程度であった。ルビジウムイオンおよびセシウムイオンドーブの場合は、高い感度が得られたが、導波光の減衰が大きかった。

#### 3.2.2. Ion-Exchanged Glass Optical Waveguide Systems for Surface Spectroscopy: Composite Structures for Realization of High Sensitivity and Low Loss. (報文2)

カリウムイオンドーブ光導波路と銀イオンドーブ光導波路とを同じ基板上で組合せ、表面種観測用の高感度かつ低損失な光導波路系を作製した。高感度部分(銀イオンドーブ部)の感度は、垂直光入射による測定と比較して、1000倍以上であった。

#### 3.2.3. 「光導波路法による物質センシング」(著書・総説2)

光導波路法は、固体表面の化学種に対する光学的測定手段として、きわめて高感度になり得る。また、光ファイバーとのマッチング、電磁気的なノイズに強いなどの利点を持つ。検出原理は、光吸収、光散乱、導波波長変化など、様々であり、設計の多様性も大きい。化学センサーとしての応用はこれからであるが、色素の色変化を利用して1 ppm以下のアンモニア蒸気を検出するセンサー、表面屈折率の変化を利用した抗原抗体反応検出センサーなどが発表されている。我々も、酸化タングステンの光着色を利用したグルコース

センサーを提案した。

### 3.2.4. 「Ag<sup>+</sup>イオンドープガラス光導波路の作成と表面感度の評価」(国内学会4)

カリウムイオンをドープした光導波路は、作製が容易であり、導波光の損失が少ないなどの利点があるが、表面感度が低い。そこで、導波層の屈折率を高めることによって感度を増す試みを行った。銀イオンドープにより、カリウムイオンドープに比べて、20倍程度の感度の増加を見た。また、導波光の損失を減らすために、カリウムイオンドープとの組合せを行った。

### 3.2.5. 「バクテリオロドプシンを用いた光導波路ガスセンサー」(国内学会5)

光導波路における光学的測定が高感度であることを利用した化学センサーの例として、ガスセンサーの構築を試みた。好塩菌から抽出したバクテリオロドプシンをガラス光導波路上に固定した系で、アンモニアの検出が可能であった。

### 3.2.6. 「高感度光導波路センサー構築のための基礎的検討」(国内学会6)

光導波路による化学センサーを実用化する上で、光ファイバーとのカップリングが重要である。このために、高感度な光導波路と低損失な光導波路とを効率的に結合する系を検討している。カリウムイオンドープ部に銀イオンを拡散させた系で、実測値と理論値の比較を行った。

## 3.3. 総括と展望

光導波路の表面感度を増すために、銀イオンドープ光導波路を導入し、高い感度が実際に得られることを示したこと、および、カリウムイオンドープ光導波路との組合せによって、高感度かつ低損失な光導波路システムを構築する原理を確立したことが大きな収穫である。今後、光導波路材料を更に検討することによって、より実現性の高いセンサー用光導波路システムを構築して行く予定である。また実際のセンサーについては、現在、生物圏保全学教室との共同研究を行っており、特に微量ガスの検出システムを構築中である。

## 4. 機能材料

### 4.1. テーマの概要

上述した光触媒や光導波路も、材料として見れば機能性材料の範疇に入るであろうが、この項では、これら以外の材料についての報告を記した。例えば、4.2.aのポリタングステン酸は、元々は光導波路用の材料として考えたものであるが<sup>5)</sup>、異なった面白い機能を持つことが分かったものである。また、4.3.cは、鉄の

粉末系の面白い性質を扱ったものである。

### 4.2. 各報告について

#### 4.2.1. Photochromism of Peroxopolytungstic Acid Thin Films, and Its Application to Area-Selective Chemical Plating. (報文3)

ポリタングステン酸(PTA)は、スピンコート可能なアモルファス無機材料であり、屈折率が高いなどの特徴を持つ。本報告では、新たに見いだされた光着色現象について述べた。酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)と比較して、着色は著しく、消色はWO<sub>3</sub>と同様に酸化剤によって起こる。PTAは、光着色と同時に光硬化も起こすので、これを利用して位置選択性の化学メッキ法を構築することができた。

#### 4.2.2. Photochromism and Photoelectrochemistry of Amorphous and Polycrystalline WO<sub>3</sub> Films. (報文4, 東京大学工学部と共同研究)

酸化タングステンの光着色現象を解析した。特に、結晶とアモルファスとで挙動が大きく異なることが分かった。

#### 4.2.3. Organic Reactions Coupled with Iron Oxidation. (国際学会2, 白石カルシウム(株)と共同研究)

鉄の粉末が酸化する際に、有機物が共存すると、脱水反応、酸化反応、還元反応など、種々の反応が起こることが示された。反応機構の詳細はまだ明らかになっていないが、鉄の酸化に伴って生じる可能性のあるピット中の低pHや、種々の活性酸素種が重要であると思われる。鉄は材料として重要であり、自然環境中でも同様の反応が起こっているとすれば、材料の耐候性などとも関連の深い現象である可能性がある。

### 4.3. 総括と展望

これらの報告は、いわば副産物である。しかし、重要な発見がしばしばこのような形でなされていることは良く知られており、副産物も大切にしたい。環境技術にとって機能性材料の開発は重要であることも考え併せて、今後も機能性材料には注目して行きたい。

## 5. 環境医学・生理学関係

### 5.1. テーマの概要

環境問題には医学的・生理学的なアプローチが必須であること、また本学が医学部を持たないことを考えると、本環境研でこのテーマを取り上げることは不自然ではないし、必要であるとも考える。特に、医学と工学の境界領域において、どのようなアプローチが可

能であるかということを中心として、課題は多い。我々の学問的・技術的背景が電気化学や光化学、表面化学などであることから、自ずと制限や特徴が出て来るのは当然であるが、元々生体は電気化学系であることを考えれば、我々の領域からの寄与も必要であろうと考えている。

## 5.2. 各報告について

### 5.2.1. A Novel Method for Glass Micropipette Polishing for Electropatch Clamp Recording Using Oxygen Plasma. (報文5, 東京大学医学部と共同研究)

生細胞の活動の源泉である、細胞膜中のイオンチャンネルの測定には、内径1  $\mu\text{m}$ 程度のマイクロガラスピペットを用いるパッチクランプ法が適用される。この手法では、イオンチャンネルの開閉に伴う数pAの矩形波電流を捉えることができるが、マイクロピペットの前処理が煩雑であるという欠点があった。本報告では、高周波プラズマによるピペット表面の親水化によって、この前処理を大幅に改良することができた。

### 5.2.2. Biochemical Application of Photoelectrochemistry: Photokilling of Malignant Cells With $\text{TiO}_2$ Powder. (報文6, 東京大学工学部, ガン研, 横浜市大と共同研究)

酸化チタンは、光照射下で水を水素と酸素とに分解する能力を持つ。この効果を腫瘍細胞を殺すことに応用した。酸化チタン電極の電位が0.5Vのとき、電極上で培養した細胞は、光照射時に死滅したが、暗中には生存していた。細胞生存率の減少は酸化電流の増加と比例しており、光照射によって生成する正孔が殺細胞に係わることが示唆された。粉末酸化チタンにおいても同様に、光照射によって殺細胞効果が得られた。これは、抗ガン療法の一つになり得ると考えられる。

### 5.2.3. Conductivity of Human Body Measured by a Single Square Voltage Pulse Technique. (国際学会3, 東北学院大学理学部と共同研究)

矩形波電圧を皮膚に与えた際の電流応答を測定することにより、人体の経絡についての情報を得、東洋医学的な理論に基づいて内臓状態や予病などの診断を行う手法が最近提案されている。しかし、人体の皮膚の電気的特性には不明な点が多く、特に、 $\mu\text{s}$ 領域での情報は少ない。従来、矩形波応答を3-4成分の指数関数で表わされてきたが、本報告では、べき関数で表わすことを提唱した。このような関数形は、皮膚のように複雑な構造を持つ誘電体において、統計的スケールリング則が成り立つ場合に成り立つことが示唆された。

### 5.2.4. 「人体経絡の電気化学的測定 (I) 矩形波応答の電気化学的考察」(国内学会7)

経絡理論に基づいた人体インピーダンス測定により、健康状態などが診断できることが提案されている。しかし、その生理学的基礎ははっきりしていない。特に、MHz程度の速い電流応答が重要であるが、生体の電気化学的側面を考慮すると、電気化学的なアプローチが有効になる可能性がある。

### 5.2.5. 「人体経絡の電気化学的測定について (II)」(国内学会8)

人体皮膚に矩形波電圧を与えたときの電流の過渡応答は、両対数プロットが直線に近く、べき関数的な振舞いを見ることが分かった。高速フーリエ変換によるCole-Coleプロットと併せて、緩和時間の非対称分布が示唆された。

## 5.5. 総括と展望

環境科学において、医学・生理学は必須である。しかし、医学・生理学と工学の境界領域に対する研究には、不明の点が多く残されている。例えば、報告5.2.1や5.2.2のように細胞をターゲットとした研究においても、行うべきことは多い。更に、皮膚のような人体と環境のインターフェースとして極めて重要な組織・器官の電気生理なども十分に明確になっていない重要な領域の一つである。今後、このような分野において、工学の面からのアプローチの必要性が一層増すことが予測される。

## 参考文献

- 1) M.Murabayashi, K.Itoh, Y.Ohya, and K. Kamata, *Denki Kagaku*, **57** (1991) 1221.
- 2) M.Murabayashi, K.Itoh, S.Kuroda, R. Huda, R.Masuda, and W.Takahashi, *Denki Kagaku*, **60** (1992) 741.
- 3) 伊藤公紀, 光化学, **14** (1990) 69, およびその参考文献.
- 4) 原稔典, 橋本和仁, 伊藤公紀, 村林眞行, 藤嶋昭, 第11回化学センサー研究発表会, 要旨集 **36** (1990).
- 5) K.Itoh, T.Okamoto, S.Wakita, H.Niikura, and M.Murabayashi, *Appl. Organometal. Chem.*, **5** (1991) 295.

## 発表報告一覧

### 報文

1. K.Itoh, M.Murabayashi, K.Yamazaki, and

A.Fujishima, Properties of Alkali-Ion-Exchanged Glass Optical Waveguides. Optical Sensitivity of Monitoring Chemical Species at Surface, *Chem. Lett.*, (1993) 283-286.

2. K.Itoh, X.-M.Chen, M.Murabayashi, Ion-Exchanged Glass Optical Waveguide Systems for Surface Spectroscopy: Composite Structures for Realization of High Sensitivity and Low Loss, *Chem. Lett.*, 1991-1994 (1993).
3. K.Itoh, T.Okamoto, S.Wakita, and M. Murabayashi, Photochromism of Peroxopolytungstic Acid Thin Films, and Its Application to Area-Selective Chemical Plating, *Chem. Lett.*, 1711-1714 (1993).
4. E.Kikuchi, K.Iida, A.Fujishima, and K.Itoh, Photochromism and Photoelectrochemistry of Amorphous and Polycrystalline  $WO_3$  Films, *J. Electroanal. Chem.*, **351** (1993) 105-114.
5. K.Itoh and I.Nishimoto, A Novel Method for Glass Micropipette Polishing for Electropatch Clamp Recording Using Oxygen Plasma, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **192** (1993) 447-452.
6. A. Fujishima, R.-X. Cai, J. Otsuki, K. Hashimoto, K.Itoh, T.Yamashita, and Y. Kubota, Biochemical Application of Photoelectrochemistry, Photokilling of Malignant Cells With  $TiO_2$  Powder, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 153-157.

#### 著書・総説

1. M.Murabayashi, K.Itoh, K.Kawashima, R. Masuda, and S.Suzuki, Photocatalytic degradation of chloroform with  $TiO_2$  coated glass fiber cloth, in "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", (Proceedings of The First International Conference on  $TiO_2$  Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, eds.D.F.Ollis and H. Al-Ekabi, Elsevier, 1993), 783-788.
  2. 伊藤公紀, 「光導波路法による物質センシング」, *化学工業*, **44** (1993) 859-864, 871.
  3. 伊藤公紀, 「化学ハンドブック」(分担執筆), 朝倉書店 (1993).
- #### 国際学会
1. M.Murabayashi, K.Itoh, S.Suzuki and K. Kawashima, Photocatalytic Degradation of Chloroform by Usig  $TiO_2$  Thin Films Coated on Solid Substrates, 183rd Meeting of The Electrochemical Society cosponsored by The Electrochemical Society of Japan with the cooperation of The Japan Society of Applied Physics (May 1993, Hawaii), Abstract No.977.
  2. K.Itoh, A.Takezawa, W.Xun, Y.Yamanaka, B.-W.Chun, and M.Murabayashi, Organic Reactions Coupled with Iron Oxidation, 183rd Meeting of The Electrochemical Society cosponsored by The Electrochemical Society of Japan with the cooperation of The Japan Society of Applied Physics (May 1993, Hawaii), Abstract No.1762.
  3. M.Kido and K.Itoh, Conductivity of Human Body Measured by a Single Square Voltage Pulse Technique, Al-Azhar Engineering Third International Conference, (December 1993, Cairo, Egypt).
- #### 国内学会
1. 吉田克彦, 岡村和雄, 平野浩二, 井口潔, 伊藤公紀, 村林眞行, 「ゾルゲル法による固定化触媒を利用したトリクロロエチレンの光酸化」, 第27回日本水環境学会年会 (1993年3月, 静岡), 1-C-13-3.
  2. 岡村和雄, 吉田克彦, 平野浩二, 井口潔, 伊藤公紀, 村林眞行, 「水中のトリクロロエチレンの気相における光酸化」, 第27回日本水環境学会年会 (1993年3月, 静岡), 1-C-13-2.
  3. 村林眞行, 伊藤公紀, 「環境と機能性材料 III - 光触媒による水中有害物質の処理 -」, 第60回電気化学協会大会 (1993年4月, 東京), 特3F08.
  4. 陳曉民, 伊藤公紀, 村林眞行, 「 $Ag^+$ イオンドープガラス光導波路の作成と表面感度の評価」, 第60回電気化学協会大会 (1993年4月, 東京), 3F18.
  5. 田中晴子, 陳曉民, 永園充, 伊藤公紀, 村林眞行, 「バクテリオロドプシンを用いた光導波路ガスセンサー」, 第60回電気化学協会大会 (1993年4月, 東京) 3F19.
  6. 伊藤公紀, 陳曉民, 村林眞行, 「高感度光導波路センサー構築のための基礎的検討」1993年電気化学秋季大会 (1993年10月, 九州), 1G23.

7. 伊藤公紀, 村林眞行, 「人体経絡の電気化学的測定 (I) 矩形波応答の電気化学的考察」, 第60回電気化学協会大会 (1993年4月, 東京), 1D31.
8. 伊藤公紀, 村林眞行, 「人体経絡の電気化学的測定について(II)」, 1993年電気化学秋季大会 (1993年10月, 九州), 2E26.