

## 人工酸化酵素を用いる新しい消臭法

白 井 汪 芳

信州大学繊維学部 〒386 長野県上田市常田 3-15-1

(1989年10月16日 受理)

New Types of Foul-Odor-Removing  
Methods Using the Artificial Enzymes

Hirofusa SHIRAI

Department of Functional Polymer Science,  
Faculty of Textile Science & Technology,  
Shinshu University

3-15-1 Tokida, Ueda-shi, Nagano-ken 386

(Received October 16, 1989)

酸化酵素は、いわゆるヘムと巨大タンパク質からできている。これは、血液中の活性化された酸素によって、生体内の毒物を解毒する作用をもっている。我々は、人工物である鉄フタロシアニン誘導体を用いて、この酸化酵素との類似性を研究してきた。このタイプの酵素は又一般に、強い悪臭を放つ物質にも作用すると思われる。

この人工酵素を用いた、新しいタイプの消臭法について報告する。

## 1. はじめに

最近になって、人々の意識的価値感が精神的、文化的豊かさを求めるようになるにつれ、“匂い”への関心が一段と高まっている<sup>1)</sup>。“香り”を用い、精神的に好ましい感覚を与えるエスティックやアロマコロジーはもちろんであるが、生活圏から“いやな臭い”を除き、より快適な暮らしを望むようになってきた。従来から、“防臭”、“脱臭”を目的とした商品は数多く開発されてきたが、複雑な悪臭の実態の解明が化学的に解決されていなかったため完全な消臭を行えるものはまだ存在しない。

生体内には、食物や大気から体内に侵入するさまざまな毒素を分解したり封じ込めたりする防御の機構が備わっているが、血液によって運ばれる酸素分子により、これらを酸化し解毒する一連のシステムがある。酸化酵素と呼ばれるミクロな戦士により、窒素、イオウ、酸素を含む反応性の高い物質を常温・常圧ですみやかに酸化するからくりである。筆者は、この生体系を模擬した新しい消臭システム(バイオミメティック消臭法)を見だし<sup>2)</sup>、これについて研究を行っているので、その一端を紹介させて頂く。

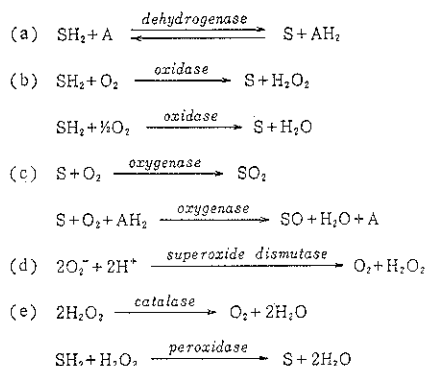


図1 生体内での酸化反応。

(a)基質(SH<sub>2</sub>)を脱水素してSを生成、Sの水素化を触媒する。(b)(a)の水素受容体として酸素を使い、生成物としてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oを生成する場合がある。(c)分子状酸素を直接基質に添加する。(d)スーパーオキシドの不均化反応を触媒する。(e)ヒドロペルオキシ化合物を分解する。

## 2. 生体内の酸化による解毒システムと酸化酵素の活性中心模型

生体内での酸化反応は、酸化還元酵素(オキシドレダクターゼ)で総称される、図1に示すような一連の酵素の作用によって行われる。すなわち、(a)のように、基質(SH<sub>2</sub>)をNADHのような電子受容体により脱水素して酸化生成物(S)を与える反応、(b)のように、(a)の電子受容体としてO<sub>2</sub>を使いSとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を生成する反応、(c)のように、分子状酸素を1原子または2原子添加する反応。このH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を用い、基質を過酸化水素酸化する反応と2分子の過酸化水素を分解する(e)のような反応、生体酸化の副生成物として生じるO<sub>2</sub><sup>-</sup>(スーパーオキシドアニオン)を(d)のように酸化分解する反応などである。それぞれの反応には、図中に示した酵素が作用する。

この種の酸化酵素の中には、鉄および銅を含むものが多く、その触媒の活性点として、金属イオンはFe(II)/Fe(III)、Cu(I)/Cu(II)の形で電子の受け渡しに直接関与する。中でも、鉄ポルフィリンを含むタンパク質は強力酸化の触媒として注目される。

酸素化酵素のシトクロムP450は多くの種類があり、細菌から人間まで種々の器官で働き、種々の反応を触媒する。その共通した特徴は、比較的安全なO<sub>2</sub>分子で酸化する強力な触媒であることである。シトクロムの活性中心では、平面4配位のリガンドの中心にある鉄に軸配位の一方から強い配位子S<sup>o</sup>(Cys残基)が入り、Fe(II)は高スピンの状態をとっている。O<sub>2</sub>分子は、残

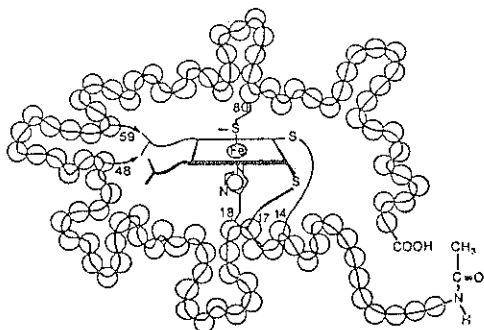


図 2 4-ヘム近接部のシトクロム c の模式図。

る第 6 配位座に弱い相互作用をして、 $S^{\circ}$  とポルフィリンから電子を受け取って  $-S^{\circ} \cdots Fe(II) \cdots O-O^{\circ}$  となり、この活性な酸素が強力な酸化剤となるものと考えられている。これと類似した機能は、図 1 の (b), (c), (e) に共通している。これらが、体内に侵入するさまざまな毒素を分解したり、無毒化する 1 つのシステムなのである<sup>3,4)</sup>。

図 1 の一連の生体内の酸化システムのうち、(b), (c), (e) の反応を触媒する酸化酵素には共通の活性中心、ヘムと言われる鉄の錯体が存在する。酸化還元系に関与するシトクロム c と呼ばれるタンパク質は、ヘム C [1] とタンパク質が図 2 のように複雑に結びついた高分子の複合体である。図 2 は、Dickerson らによって構造

解析されたウマの心臓にあるフェリスチクロム C<sub>551</sub> の模式図であるが、Fe(III) の紙面垂直方向の上、下には、ヒスチジンに由来するイミダゾールとメチオニンに由来するイオウが結合している。このようなヘムタンパク質の活性中心は図 3 の [2] に示されるような一般式の Fe-錯体である。

酵素は、比較的温和な条件で、効率良く、しかも選択的に化学反応系を触媒する高分子であるために、化学者にとって最も魅力ある生体系のひとつである。しかし、菌に侵されやすい、薬品や熱に弱い、高価であるなど、消臭剤のように一般の生活で使うには不都合な点が多い。そこで、酵素に近い機能だけを全くの人工物から創製しようという基礎研究が続けられている。生体の酸化酵素を手本にして、その機能模型を創り出すには、図 3 の構造が参考になる。反応の原点である活性中心とタンパク質部分を模倣し、これを組み合わせる手法がとられている。活性中心の Fe-錯体のモデルとして [3], [4] など一連の金属フタロシアニン誘導体が、実用化を意識すると優れている。

### 3. 生体酸化システムとそのモデルによる消臭機構

#### 3.1 悪臭<sup>5)</sup>

天然の悪臭は、タンパク質、炭水化物、高級脂肪酸などの生体を構成する高分子物質が、細菌などで分解され

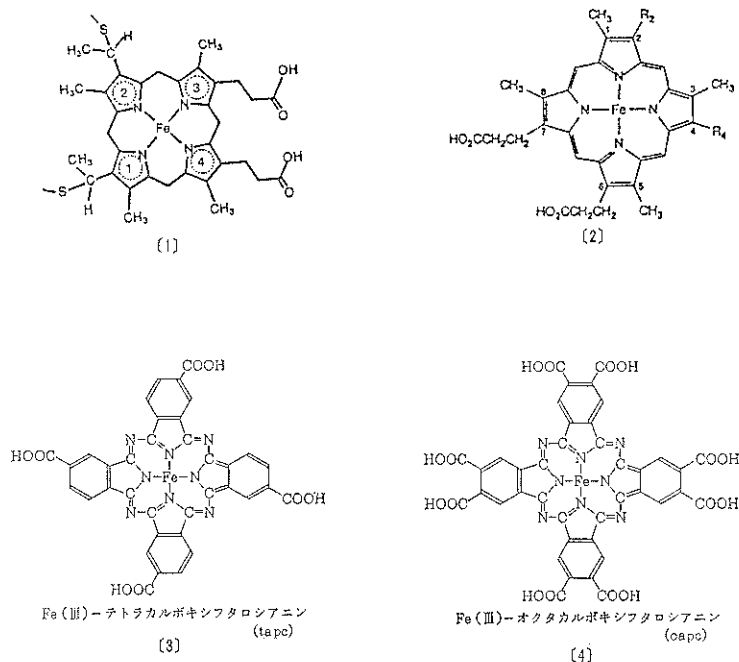
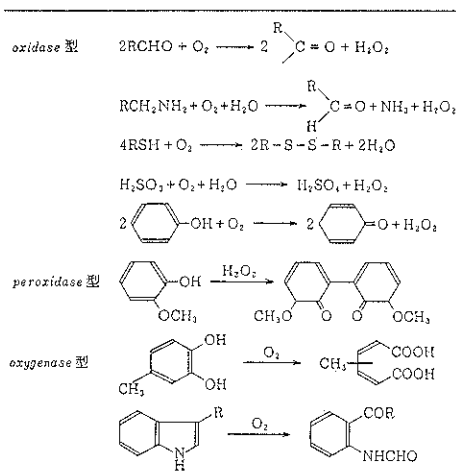


図 3 生体酸化酵素の活性中心とそのモデル。

表 1 主な臭気成分とその閾値。

| 臭気物質       | 閾値<br>(ppm) |
|------------|-------------|
| アセトアルデヒド   | 0.00154     |
| ジメチルジスルフィド | 0.0022      |
| 硫化水素       | 0.00041     |
| メチルメルカプタン  | 0.00007     |
| メチルスルフィド   | 0.0022      |
| トリエチルアミン   | 0.000027    |
| アンモニア      | 1.54        |
| インドール      | 0.0003      |
| スカトール      | 0.000056    |

表 2 主な臭気分子の酵素的酸化反応。



て生ずる揮発性分子の複合体である。現在までに検出された悪臭分子は 300~400 種類ともいわれるが、主なものは、硫化水素、メルカプタン、ジスルフィド、アルデヒド、アンモニア、アミン、インドール、スカトール類である。これらの分子は、ごく少量でも不快を感じる。匂いの感覚を起こす悪臭物質の最少量を閾値というが、スカトールでは  $4 \times 10^{-10} \text{ mg/l}$ 、メルカプタンでは  $4 \times 10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ mg/l}$  である。主な悪臭物質の閾値について表 1 に示した。このような悪臭物質は、人間に不快感を与えるばかりでなく、濃度と時間によっては神経毒として作用する場合もありうる。このような悪臭を発生させる源は、家庭の台所、トイレから、畜産・農業現場、工場に至るまで多種多様であり、これらに対する苦情も多く、工業用発生源から業務用、大規模から中小規模まで種々雑多である。

### 3.2 酸化酵素とそのモデルによる消臭のメカニズム

3.1 節で述べた悪臭分子のうち、アルデヒド、硫化水素、メルカプタン、インドール、スカトール、フェノー

ル類は、表 2 に示す酵素反応により容易に酸化し、分子量の増加（二量化）や水溶性の増加した生成物に変換させ、揮発性を抑えたり、無臭化させたりすることができる。図 3〔3〕、〔4〕は周辺にカルボン酸をもつために、アミン、アンモニアガスに対しては(1)~(3)式の反応



により、イオン性錯体を形成し、揮発性を防ぐことができる。

## 4. 酸化酵素と類似の機能をもつ繊維と消臭効果

### 4.1 酸化酵素類似機能をもつレーヨン繊維

図 3〔3〕、〔4〕は〔2〕のモデルとして有効である。消臭剤としてわれわれが使うには、種々の担体にこれを担持させる必要がある。繊維、紙、パルプ、プラスチックフィルム、合成樹脂、発泡樹脂、ゴム、活性炭、ゼオライト、活性アルミナ等が担体として使える。繊維は図 4 のような特徴があり、消臭剤の担体として優れている。大和紡績 K.K. (大阪) にて製造された結晶化度 16% のレーヨンスフに図 3 の〔4〕を担持したものの<sup>6)</sup>を例にして述べよう。〔4〕をアルカリに溶解し、レーヨンスフを浸漬すると、〔4〕は繊維内部に容易に吸着され、濃緑

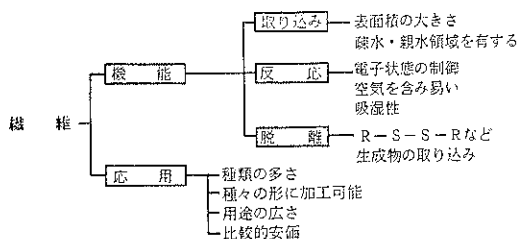


図 4 触媒担体としての繊維の特長。

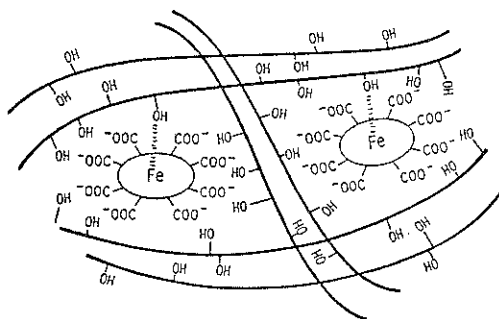


図 5 多非晶質レーヨン繊維に吸着された Fe-oapc。

表 3 Fe(III)-フタロシアニン誘導体を吸着したレーヨン繊維の *catalase* 様活性。

| 錯 体                              | $\frac{V_{\max}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}$ | $\frac{K_m}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$ | $\frac{k_3}{\text{min}^{-1}}$ | $\frac{\Delta H^{\circ}}{\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta S^{\circ}}{\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$ |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Fe(III)-oapc rayon <sup>b)</sup> | $8.93 \times 10^{-3}$                                                   | $7.05 \times 10^{-3}$                        | 179                           | +0.9                                                         | -53.2                                                                           |
| Fe(III)-oapc <sup>c)</sup> (2)   | $8.58 \times 10^{-3}$                                                   | $7.05 \times 10^{-3}$                        | 160                           | +4.7                                                         | -40.8                                                                           |

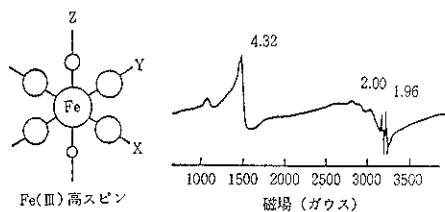
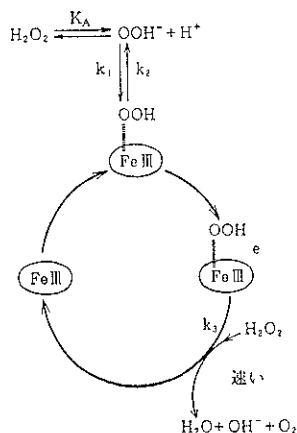
a) 10~40°C; b) 不均一系,  $[\text{Fe(III)-oapc}]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , pH=7.0;c) 不均一系,  $[\text{Fe(III)-oapc}]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , pH=7.0

図 6 7.5 K で測定した Fe(III)-oapc (2) を吸着させたレーヨン繊維の ESR スペクトルと配位構造。

図 7 Fe(III)-oapc を持したレーヨン繊維の *catalase* 様反応機構。

色に着色する。酸性溶液で処理し、周辺の  $-\text{COO}^-$  を  $-\text{COOH}$  型とすると、〔4〕が繊維に固定化され、繊維内部まで均一に吸着されていることが、X線マイクロアナライザーの鉄の線分析により明らかになっている。顕微分光スペクトルより、Fe-oapc は図 5 に示すように、繊維内部では会合しておらず、触媒活性の高い条件のひとつを備えている。この繊維の ESR スペクトルを図 6 に示した。 $g=4.32$  に Z 軸方向に歪んだ 8 面体構造をもつ Fe(III) 高スピニに基づくシグナルが生じている。Fe(III),  $\text{N}_4$  平面の軸方向から、ピラノール環の酸素が歪んで配位しているものと思われる。

このレーヨン繊維による過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) の分解反応は図 7 示した機構で進み、*catalase* 様である。律速

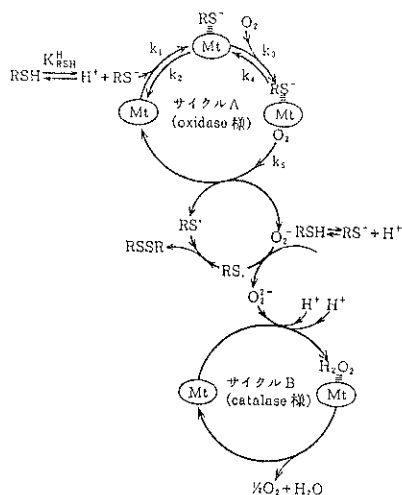


図 8 チオール類の酸素酸化機構。RSH: チオール; Mt: Mn (III), Fe (III), Co (II)

段階は Fe-OOH の電子移動過程である。表 3 は速度論的パラメーターである。Fe(III)-oapc と比べ、不均一系であるにもかかわらず高い活性を示す。これは、繊維中にある Fe(III)-oapc の配位構造と電子状態が *catalase* に類似していることによる<sup>7)</sup>。

Fe, Co を含み、同じレーヨン繊維により触媒される 2-メルカプトエタノール ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ , RSH) や  $\text{H}_2\text{S}$  の酸素酸化は、図 8 に示したメカニズムで行われる<sup>8)</sup>。表 4 に速度論的パラメーターを示したが、この場合、律速段階の  $k_3$  値は均一系の 30~100 分の 1 であり、*catalase* 様反応の場合と異なって活性は低い。しかし、 $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$  値はほとんど同じであることから、反応は繊維表面だけの反応と解釈される。これは、2-メルカプトエタノールが  $\text{H}_2\text{O}_2$  より嵩ばって大きいためであろう<sup>9)</sup>。1.5 l の容器に Fe(III)-oapc を含むレーヨン繊維 100 mg を吊し、1000 ppm のメチルメルカプタンを導入し、その酸素酸化反応を行うと、この場合も図 8 に示すメカニズムの速度式に従う。この場合、 $k_3$  値は  $250 \text{ min}^{-1}$  で表 3 の約 35 倍も高活性である。2-メルカプトエタノールより分子が小さくなったためと考えられる。これらの繊維は、この他、*peroxidase*<sup>10)</sup>, *oxygena-*

表 4 Fe(III)-, Co(II)-oapc を吸着したレーヨン繊維の *oxidase* 様活性。

| 錯 体                                  | $V_{\max}$<br>$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ | $K_B$<br>$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | $k_s$<br>$\text{min}^{-1}$ | $\Delta H^{a,b)}$<br>$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta S^a$<br>$\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Fe(III)-oapc rayon <sup>a), b)</sup> | $1.90 \times 10^{-4}$                                                | $5.17 \times 10^{-2}$                     | 7.3                        | 7.0                                                      | -39.6                                                                    |
| Co(II)-oapc rayon <sup>a), b)</sup>  | $6.20 \times 10^{-4}$                                                | $5.16 \times 10^{-2}$                     | 23.8                       | 5.4                                                      | -42.1                                                                    |
| Fe(III)-oapc <sup>a), c)</sup>       | $7.20 \times 10^{-5}$                                                | $2.47 \times 10^{-3}$                     | 720.0                      | 7.1                                                      | -29.7                                                                    |
| Co(II)-oapc <sup>a), c)</sup>        | $8.40 \times 10^{-5}$                                                | $5.05 \times 10^{-3}$                     | 840.0                      | 4.6                                                      | -37.9                                                                    |

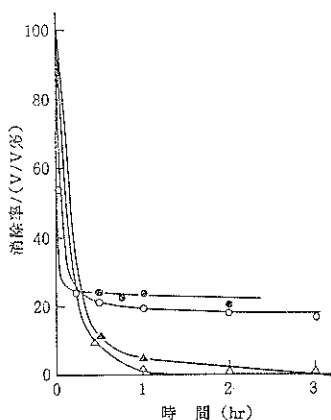
a)  $[\text{RSH}]_0 = 7.13 \times 10^{-3} - 2.85 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; b)  $[\text{Mt-pc}]_0 = 2.61 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;c)  $[\text{Mt-pc}]_0 = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 

図 9 [2] を 4.58 wt% 吸着させた多非晶質レーヨン糸による各種悪臭ガスの消除効果。水分率 66%, テドラーバック 1.5 l, 20°C, ( ) 内はバック中のガスの濃度。

△ :  $\text{H}_2\text{O}$  (230 ppm); ▲ :  $\text{CH}_3\text{SH}$  (230 ppm);  
○ :  $\text{NH}_3$  (250 ppm); ● :  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  (200 ppm)

se<sup>11)</sup>様反応も触媒する。

## 4.2 消臭効果と応用

すでに示したように、4.1 節に示した人工酵素繊維は、表 2 に示した反応により多くの悪臭分子に直接作用する。また、アミン、アンモニア類に対しては、(1)~(3)式に示す中和反応により除去できるため、すべての天然悪臭の消臭に有効である。

4.1 節の多非晶質レーヨン繊維における具体例を示そう。4.58 wt% の図 3 の [3] を担持した繊維 70 mg を 1.5 l のテドラーバックに入れ、ミニポンプで脱気し、送液定量ポンプで 1.5 l の空気を入れ、20°C に保つ。ここに、四大悪臭と呼ばれるメチルメルカプタン、硫化水素、アンモニア、トリメチルアミンを所定濃度になるようにマイクロシリンジで注入し、一定時間毎にバック内のガス濃度を測定し、時間に対して減少していくガス濃度をプロットしたのが図 9 である。酵素的酸化反応により消除される硫化水素やメチルメルカプタンは、2~3 時間で完全にゼロとなり、ガスを繰り返し導入しても、

同じ挙動で完全除去できる。しかし、中和反応によるアンモニアやアミンは消除速度は大きい、飽和し、除去できるガス濃度は完全ではない。アミン、アンモニアに比べて臭気濃度は 10~100 分の 1 の硫化水素、メルカプタン類、10 万分の 1 のインドール、スカトールを、完全に、繰り返しサイクルで除去できる方法は、本法以外にはまだない。

消臭繊維の各ガスに対する耐久性をヤンガラ活性炭と比較すると、硫化水素、メルカプタン、スカトールで 100 倍以上、ホルムアルデヒドで 80 倍、アンモニア、トリメチルアミンで 20 倍以上である。次に一定容積 (7.5 l) の容器に繊維 0.1 g を吊したときの、尿尿中の硫化水素、メチルメルカプタンの消除効果を図 10 に示した。確実に除去されることがわかる。通過装置を用い、家庭用ゴミ収集袋のガス、雑排水処理場の空気を各々採取して、消臭繊維を通過させたときの消臭率を図 11、図 12 に示した。1 回の通過で、硫化水素、メチルメルカプタン、アンモニア等を効率よく除去できる。表 5 は、天然悪臭物を 100 hr 嫌気発酵させ、消臭繊維を通過させた前後の各種ガス濃度と、モニター 5 人による消臭効果の結果である。○印は全く臭いを感じない、△印

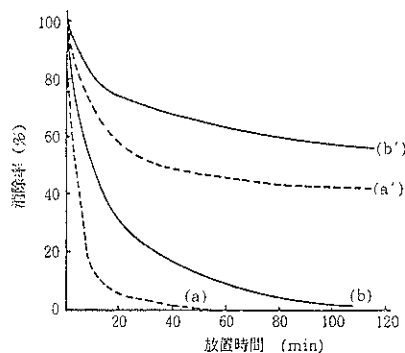
図 10 尿尿中の硫化水素およびメチルメルカプタンの消臭繊維による消除効果。初濃度  $\text{H}_2\text{S}$ : 2.83 ppb,  $\text{CH}_3\text{SH}$ : 79 ppb. 繊維 0.1 g/7.5 l 容器, 25°C, (a), (b): 1 wt% Fe(III)-oapc 担持レーヨン; (a'), (b'): レーヨン糸のみ。

表 5 消臭繊維による天然悪臭の消臭。

| 試 料                       | 硫化水素              |                 | メルカプタン類           |     | アンモニア             |     | ア ミ ン             |     | モニター |   |   |   |   |
|---------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----|-------------------|-----|-------------------|-----|------|---|---|---|---|
|                           | 処理前 <sup>a)</sup> | 検知管             | 処理前 <sup>a)</sup> | 検知管 | 処理前 <sup>a)</sup> | 検知管 | 処理前 <sup>a)</sup> | 検知管 | 1    | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 牛 糞                       | 400 <sup>b)</sup> | — <sup>c)</sup> | 5<                | —   | —                 | —   | —                 | —   | ○    | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 豚 糞                       | 450               | —               | 120               | —   | —                 | —   | 5<                | —   | ○    | △ | ○ | ○ | △ |
| 鶏 糞                       | 550               | —               | 100               | —   | —                 | —   | —                 | —   | ○    | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 生 尿 尿                     | 500               | —               | 6<                | —   | —                 | —   | 4<                | —   | ○    | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 尿尿処理ケーキ                   | 400               | —               | 70~80             | —   | —                 | —   | —                 | —   | ○    | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 魚 わ た                     | 300               | —               | 180               | —   | —                 | —   | —                 | —   | ○    | △ | △ | ○ | ○ |
| 下水汚泥                      | 100               | —               | 10                | —   | —                 | —   | 10<               | —   | ○    | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 下水処理ケーキ                   | 120               | —               | 2<                | —   | —                 | —   | 3>                | —   | ○    | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 下水処理ケーキ(好気) <sup>d)</sup> | 170               | —               | 1<                | —   | 5<                | —   | 3>                | —   | ○    | ○ | ○ | ○ | ○ |

a) 100 hr 発酵後、ガス検知法にて測定；b) 数値は ppm；c) 検知できず；d) 時々空気を吹き込んで発酵。

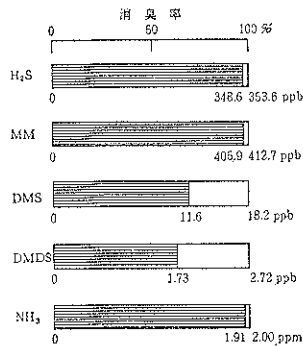


図 11 Pc 綿による悪臭ガスの消臭率。(サンプル：糞尿処理場の空気)。

Pc 綿 (2g) + 水 (1g)；消臭率 (%) = (減少したガス濃度 / 初期濃度) × 100

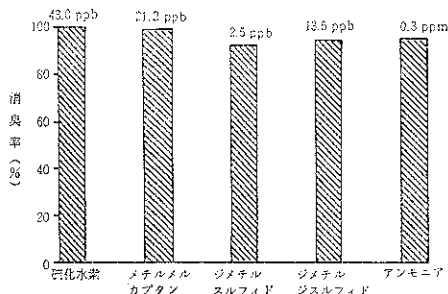


図 12 Pc 綿による悪臭ガスの消臭率 (サンプル：家庭用ゴミ収集袋中の悪臭ガスの消除効果)，条件は図 11 と同様。

は何の臭いかは不明だが、かすかに臭いを感じるという人である。天然の複合ガスに対しても確実に効果を発揮することができる<sup>13)</sup>。

本法は、生体内酸化酵素の機能を模倣して作った新しい消臭法であるので、バイオミメティック消臭法と命名した。その特徴を表 6 に示した。耐久性に優れた素材を

表 6 バイオミメティック消臭法の特長。

- 1) 悪臭分子を分子状酸素で酸化して、別の物質に変えることにより臭気をなくす。
- 2) 触媒量に比べ大気中の濃度は比較的低いので、反応は 100% 近くまで達する。
- 3) 酵素様サイクル反応なので、ほかの化学量論的反応と比べて寿命が長い。
- 4) 反応速度も比較的速い。
- 5) 水分があっても効果は低下しない。
- 6) 酸性臭、塩基性臭、疎水性臭、親水性臭、いずれに対しても有効に作用する。
- 7) 酵素などを使う方法に比べ、pH、温度など適用範囲が広く安価である。
- 8) 取扱いが簡単で、いろいろな形に加工しやすく用途が広い。

必要とする場所、水分、他のガスが多量にある条件など、表 5 に示した特徴を十分に活用すると、多くの用途が開かれる。その主なものは寝具類、紙オムツ、マスク、各種パット類、下着・運動着などの衣類、包装・内装材、各種インテリア、木材・合板などの建築資材、各種フィルター、食品、化粧品、飼料など、非常に広範囲である。

## 5. おわりに

本消臭繊維は、高分子と金属イオンとのかかわりを解く基礎化学を専門とする筆者の研究室で、生体内の微量金属の役割りを人工的に再現したいとする純粋な研究から生まれたものである。この化学の周辺はまだ緒についたばかりのものであり、この機能はさらに高度化される可能性もあり、新しい応用展開も拓けるであろう。

## 文 献

- 1) H. Shirai: Springer Science 4, 10 (1989).
- 2) 白井汪芳：日経産業新聞，昭和 60 年 10 月 18 日

- 号；日本特許第 1508993 号。
- 3) 篠原 昭, 田中一行, 白井汪芳編：“バイオテクノロジー入門” (培風館, 1986).
  - 4) 白井汪芳：化学 42, 307 (1987).
  - 5) 白井汪芳：洗滌の科学 33, 8 (1988).
  - 6) H. Shirai, H. Tsuiki, K. Yanagisawa, E. Masuda, T. Koyama and K. Hanabusa: Tokyo Seminar on Macromolecule-Metal Complexes, University of Tokyo (1987) Preprint p. 43.
  - 7) H. Shirai, S. Higaki, K. Hanabusa and N. Hojo: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 22, 1309 (1984).
  - 8) H. Shirai, H. Tsuiki, E. Masuda, T. Koyama and K. Hanabusa: J. Phys. Chem. (印刷中).
  - 9) 築城寿長, 増田悦子, 清水 滉, 英 謙二, 白井汪芳: Polym. Prepr. Japan 35(3), 684 (1986); Text. Res. J. (投稿中).
  - 10) H. Shirai, A. Maruyama, M. Konishi and N. Hojo: Makromol. Chem. 181, 1003 (1980).
  - 11) 春原秀樹, 小山俊樹, 英 謙二, 白井汪芳: Polym. Prepr. Japan 37, 624 (1988).
  - 12) 柳沢邦子, 増田悦子, 小林今朝良, 白井汪芳: Biotech. & Bioeng., (投稿準備中).

## 第11巻 第4号 特集“有機薄膜”予告

1990年5月10日発行予定

巻頭言 第4回 Langmuir-Blodgett 膜国際会議を終えて  
解説

福田清成 (埼玉大理)

1. LB 膜研究の現状と問題点 雀部博之 (理研)
2. L膜の巨視的な構造 (表面波によるL膜の表面圧分布測定) 宮野健次郎 (東大工)
3. 単分子膜の動的性質の評価 加藤貞二 (宇都宮大工)
4. LB 膜製膜過程の解析 源間信弘, 東 実 (東芝総研)
5. LB 膜の面内・面間構造の評価 井上, 八瀬, 岡田 (正) (広島大生)  
岡田 (修), 松田, 中西 (織高研), 加藤 (東理大)  
重原淳孝, 山田 英 (理研)
6. 高分子 LB 膜の作成と評価
7. LB 膜の MIM 特性 江口 健, 滝本 清, 酒井邦裕, 中桐孝志 (キャノン中研)

ポピュラーサイエンス

スキンケアと界面化学

鈴木敏幸 (花王(株)東京研)

用語解説 “有機薄膜”