グルコースセンサーに用いる膜担体の酸素、過酸化水素およびグルコースの透過特性[†]

須藤雅夫・向山隆之*・勝間田仁之**
青柳広志・中野義夫

静岡大学工学部 化学工学科^{††}

牛血清アルブミン架橋膜、ポリビニルアルコール架橋膜、コラーゲン、キトサンおよび酢酸セルロース膜を製膜し、酸素、過酸化水素およびグルコースの膜透過特性を評価した。回転円板電極に膜を被覆し、クロノアンペロメトリーによる非定常電流および定常電流を測定することから、酸素および過酸化水素の膜内拡散係数および分配係数を求めた。拡散セルを用いて、グルコースの透過係数を求めた。三種の基質の透過係数は、膜の含水率の低下とともに減少した。分配係数は、膜の含水率に近い値となったが、酸素の分配係数は他の分配係数に比べ大きいことがわかった。酸素のグルコースに対する選択透過性は、膜の含水率の低下とともに大きくなることがわかった。ポリビニルアルコール架橋膜は、本研究で用いた膜担体の中で酸素の選択透過性に優れた特性を示した。

緒 言

電気化学反応をトランスデューサーとするグルコースセンサーは、グルコースオキシダーゼ（以下 GOD と略す。）を固定化した高分子膜を電極に被覆した形状である。GOD は、グルコースの酸化反応を触媒し、酸素は GOD 中の還元型補酵素の再生に必要である。したがって、この反応はグルコースと酸素の二基質型反応速度式で記述される。グルコースセンサーは、血糖値測定あるいは発酵プロセス計測用として開発されているが、これらの溶液条件では、溶存酸素濃度はグルコース濃度に比べきわめて低いのでグルコース濃度が比較的高い時、計測感度が低下する。これは、膜内での酵素反応が酸素の供給律速の状態になり、反応速度のグルコース濃度依存性が低下するためである。したがって多くの市販センサーでは、高濃度の場合希釈する必要がある。Gough ら⁶⁾ は、酸素電極型グルコースセンサーの応答電流がグルコース濃度に比例する条件として、 $K_{pO} D_{Om} C_0 / (K_{pG} D_{Gm} C_G) > 1$ を示した。今、 $C_G = 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ として、 $C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ （酸素飽和）または $C_0 = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ （空気飽和）とすると、 $K_{pO} D_{Om} / (K_{pG} D_{Gm}) > 10$ または 50 となる。

そこで、グルコースセンサーの感度特性を向上させる

ための方法として、膜担体自身の工夫が行われている。仲川ら¹⁷⁾ は、酸素透過性の優れた高分子ポリ（4-メチル-1-ペンテン）等と α -アミノ酸共重合体からなる複合膜を提案し、応答速度および感度を改善した。池田ら⁹⁾ は、グルコース透過制限膜として酢酸セルロース非対称膜をナイロンフィルター製の固定化酵素膜に被覆することで、センサーの応答電流とグルコース濃度の線形性の向上、検出濃度の高濃度化を行った。また、酵素固定化担体としては、アクリルアミド、アルブミン-グルタルアルデヒド、コラーゲン、酢酸セルロース系非対称膜等が用いられている。これらの膜担体において、どの膜が透過選択性があるのか、また製膜条件により選択性が向上できるのかは明らかでない。

そこで、本研究では牛血清アルブミン、ポリビニルアルコールおよびコラーゲンのグルタルアルデヒド架橋膜、キトサン、酢酸セルロース膜を製膜し、酸素、過酸化水素およびグルコースの膜内透過特性を検討した。酸素および過酸化水素の膜透過特性は、回転円板電極の限界電流の定常値およびクロノアンペロメトリーの非定常変化から算出した。グルコースの膜透過特性は、拡散セルの透過流束から求めた。さらに、膜含水率と選択性の関係を議論した。

1. 理 論

回転円板電極を用いた時、回転円板への i 成分の対流輸送の物質移動係数 k_{Li} に対し Levich の式¹⁰⁾ が適用できる。

[†] 1990年4月11日受理；化学工学会第21回秋季大会（福岡，1988年10月）にて発表

^{††} 〒432 浜松市城北3-5-1

* 東京セロファン紙（株）

** 東邦レーヨン（株）

$$k_{Li} = 0.62 D_i^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (1)$$

膜支持のためのガーゼによる透過面積の減少割合を f とする。また、 i 成分の膜内分配係数を K_{pi} 、膜内拡散係数を D_{im} で与える。いま、電位を限界電流を与える電位にステップ状に変化させた時の電流値を求める。膜内の物質収支式から、

$$\frac{\partial C_{im}}{\partial t} = D_{im} \frac{\partial^2 C_{im}}{\partial x^2} \quad (2)$$

初期条件および境界条件は、

$$C_{im}(x, 0) = K_{pi} C_i \quad (3)$$

$$C_{im}(\delta, t) = 0 \quad t > 0 \quad (4)$$

$$-D_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial x} \Big|_{x=0} = f k_{Li} \left(C_i - \frac{C_{im}|_{x=0}}{K_{pi}} \right) \quad (5)$$

限界電流値 I は、電極面での拡散流束に対応しているので、

$$\frac{I}{nFS} = -D_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial x} \Big|_{x=\delta} \quad (6)$$

ラプラス変換法により解くと、

$$\frac{I}{I_s} = \frac{1}{1+Bi^{-1}} + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{p_k^2 + Bi^2}{p_k^2 + Bi^2 + Bi} \exp(-p_k^2 \theta) \quad (7)$$

p_k は、 $p_k \cot p_k = -Bi$ の根である。ただし、 $\theta = D_{im} t / \delta^2$ で、 $Bi = f k_{Li} \delta / (D_{im} K_{pi})$ であり、

$$I_s = nFS D_{im} K_{pi} C_i / \delta \quad (8)$$

定常状態での限界電流値 I_{ss} は、Eq. (7) に $\theta \rightarrow \infty$ として、

$$I_{ss} = \frac{I_s}{1+Bi^{-1}} \quad (9)$$

I_s は、膜内の拡散が律速の時 ($Bi \gg 1$) の定常限界電流値に相当する。したがって、膜透過係数 $K_{pi} D_{im}$ は、

$$K_{pi} D_{im} = \frac{1}{\frac{nFS C_i}{I_{ss} \delta} - \frac{1}{f k_{Li} \delta}} \quad (10)$$

また、電位を変化させてからのきわめて短時間の範囲 ($\theta < 1$) では、非定常電流は次式で近似することができる。

$$\frac{I}{I_s} = \frac{1}{\sqrt{\pi \theta}} \quad (11)$$

したがって、膜内拡散係数 D_{im} は、次式で与えられる。

$$D_{im} = \frac{\delta^2 I_s^2}{\pi t I^2} \quad (12)$$

Eqs. (10) と (12) から膜内分配係数 K_{pi} が算出できる。同様な解析は、Cuprophane^{4,5)} への酸素およびアルブミン架橋膜¹³⁾ へのフェロシアンイオンの膜透過特性を評価するのに用いられた。合葉ら¹⁾、仲川ら¹⁴⁾ は、濃度をステップ状に変化させる方法を提案した。本実験では、電気的なステップ変化を用いているので、速い膜透過流束への適用が容易である。

拡散セルを用いた膜透過実験では、グルコースの膜内の拡散が律速と考えられるので、セル A からセル B への透過時の濃度変化は、

$$-V_A \frac{dC_{GA}}{dt} = \frac{K_{pG} D_{Gm} S_m (C_{GA} - C_{GB})}{\delta} \quad (13)$$

$$V_B \frac{dC_{GB}}{dt} = \frac{K_{pG} D_{Gm} S_m (C_{GA} - C_{GB})}{\delta} \quad (14)$$

ここで、 $V = V_A = V_B$ とし、初期条件として、 $C_{GA} = C_{G0}$ 、 $C_{GB} = 0$ とすると、グルコースの透過係数 $K_{pG} D_{Gm}$ は次式で与えられる。

$$K_{pG} D_{Gm} = -\frac{V \delta \ln \{(C_{G0} - 2C_{GB}) / C_{G0}\}}{2S_m t} \quad (15)$$

2. 実 験

2.1 製膜方法

牛血清アルブミン (BSA) 膜^{11,23)} は、ガラスシャーレで 6% (wt/volume) BSA 溶液に 25wt% グルタルアルデヒド溶液 (以下 GA と略す。) を添加、混合し、277 K で約 36 時間放置することにより得た。この時、両者の割合を変えて膜の含水率を調節した。GA は、実験前に活性炭カラムを通し重合物を除去し、235 nm の吸光度と 280 nm の吸光度の比が 0.5 以下のものを用いた¹⁸⁾。膜を冷水中で洗浄し、直径約 3 cm の円に切り取り、蒸留水中に浸し 277 K で保存した。

ポリビニルアルコール (PVA) 膜は、10wt% PVA (半井化学製、ケン化度 99% 以上、重合度 2000) 水溶液を 353 K 以上で溶解し、汙過、脱泡後、シャーレにキャストし、277 K で 5 日間放置することにより得た。シャーレから膜をはがし、0.1% GA 水溶液に浸し、所定の時間架橋を行った。

キトサン膜は、見矢の方法¹⁵⁾ に従い、酢酸溶解、脱気、風乾、NaOH 処理、水洗により製膜した。コラーゲン膜は、清水らの方法²⁰⁾ に従い、ニッピ SCL を酢酸溶解し、脱気、風乾、GA 架橋により製膜した。酢酸セルロースは、Manjikian の標準組成¹²⁾、[アセチルセルロース (Eastman Kodak 4644、アセチル化度 39.8%) 25wt%、ホルムアミド 35wt%、アセトン 40wt%]、で製膜した。他に、PVA・キトサン複合膜および Cuprophane (ENKA 社製、膜厚 45 μ m) を用いた。

膜厚は、湿润状態でカバーガラスに挟み込みマイクロメータを用いて測定し、カバーガラスの厚みを引いて平均値を求めた。膜の含水率は、湿润膜重量を基準とした含有水分重量とした。

2.2 回転円板電極

実験装置の模式図を Fig. 1 に示す。直径 3.5 cm のアクリル樹脂円板に直径 2 cm の白金板を埋め込み、白金板

Fig. 1 Schematic diagram of rotating disk electrode covered with membrane

周囲から 3mm の位置に銀・塩化銀参照電極を設けた。(Fig. 1-A) 対極は、6cm² の白金板を用いた。銅管と銅線の回転接点により、電極はポテンショ・ガルバノスタット HA-305 (北斗電工) に接続され、電位は参照電極を基準として制御された。溶液は、100 mol・m⁻³ のリン酸緩衝溶液 (pH 5.6) で、恒温槽により 308 K に制御された。電極の回転速度は、非接触光学式回転計 HT-441 (小野測器) により測定された。クロノアンペロメトリーによる非定常電流は、デジタルメモリー DM-305 (岩通) により 1ms 毎に約 1s まで、定常電流は、ナノアンメータ TR-8642 (タケダ理研) により計測された。

酸素の電解還元 電極の前処理として、+900 mV で 120 s、-300 mV で 180 s 予備電解を行った。窒素、酸素または空気をボールフィルターにより通気した。膜を電極表面に装着し、ガーゼで固定した。回転電極にファンクションジェネレータにより -600 mV のステップ波を印加し、非定常電流を測定した。定常になるまで数分を要した。電極回転数を変化させ、実験を繰り返した。膜内拡散係数を求める非定常電流は、酸素通気時と窒素通気時の差電流を用いた。

過酸化水素の電解酸化 酸素の場合と同様な前処理、膜装着、電極の回転を行う。過酸化水素を所定の濃度になるように添加し、+800 mV のステップ波を印加し、非定常電流を測定した。過酸化水素の酸化による濃度低下を避けるために、+400 mV から +1100 mV の範囲で 1 mV・s⁻¹ の速度で電位を変化させ、電位-電流曲線を描き限界電流を求めた。実験の前後で過酸化水素濃度を ABTS [2,2'-Azinodi (3-ethylbenzthiazoline sulfonate)]-パーオキシダーゼ法²⁾で求めた。

グルコースの膜透過 攪拌付き H 形拡散セル (V=0.25 dm³, S_m=3.14 cm²) の一方にグルコースを添加し、リン酸水溶液への透過速度を求める。グルコース濃度は、ムタローゼ・GOD 法により求めた。膜分配係数は、平

衡実験から膜への吸着で減少したグルコース濃度を測定し、膜内濃度を求めた。実験は 308 K で行った。

3. 実験結果および考察

白金電極では、次式で示すように酸素は 4 電子還元され、-400 mV ~ -800 mV (vs. Ag/AgCl) で限界電流が観測された。

また、過酸化水素は、白金電極上で 2 電子酸化⁸⁾され、+600 mV ~ +900 mV (vs. Ag/AgCl) で限界電流が観測された。

白金電極での酸素の電解還元による限界電流と電極回転角速度の関係は、前述の Levich の対流拡散の物質移動係数を用いて記述できる。

$$I = nFSfk_L C_i \quad (18)$$

電極のみの場合 ($f=1$) とガーゼを被覆した場合の定常限界電流の比較から、 $f=0.872$ を得た。計算に用いられた物性は、308 K のリン酸緩衝溶液中での値で、 $\nu=7.22 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、溶液中の拡散係数は Wilke らの式²²⁾により、 $D_0=3.09 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $D_p=2.51 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ および $D_G=8.93 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ である。これらの物性を用いて、Eq. (1) から k_{LO} 、 k_{LP} が回転電極の角速度の関数として与えられる。用いた膜の厚みは、50 μm ~ 200 μm であった。

3.1 透過係数

BSA 膜を装着した時の酸素の電解還元時における限界電流と回転電極の角速度の関係を Fig. 2 に示す。図中に膜を被覆しない時の電流を実線で示しているが、膜を装着することにより観測される電流はきわめて低下し、電極回転速度の増大とともに電流値は飽和値に漸近した。本実験範囲では、Bi 数は高々 10 程度であり、Eq. (9) の分母の Bi^{-1} の値は無視できなかった。Eq. (10) を適用して、それぞれの ω に対する I_{ss} から $K_{pO} D_{Om}$ を求め、平均値を計算した。図中の曲線は、 $K_{pO} D_{Om}$ の平均値を用いた Eq. (9) による計算値である。過酸化水素の電解酸化における結果を用いて同様な手法に従い、透過係数 $K_{pP} D_{Pm}$ が計算された。一方、グルコースの透過係数は、濃度 C_{GB} の経時変化から Eq. (15) を用いて計算された。

膜内輸送特性と含水率の相関 グルコースの有効拡散係数は、アルギン酸カルシウム膜⁷⁾、アルギン酸ゲル粒子²¹⁾ およびポリアクリルアミドゲル¹⁶⁾ で測定され、ゲル高分子と拡散物質の相互作用よりむしろ架橋によるマトリックスの立体障害の影響の大きいことが報告されている。一方、酸素の膜内透過は溶解拡散過程¹⁴⁾ により生じる。溶解過程が支配的になれば、膜内分配係数は見かけ上大きくなる。シリコン薄膜では、 $K_{pO}=40$ ³⁾ と大きく、

Fig. 2 Limiting current for reduction of oxygen transported through membrane at steady state

また Cuprophane では、 $K_{po}=0.85^{41)}$ と比較的小さい。アルブミン架橋膜²³⁾では、フェリシアンイオンの分配係数は0.8~1.2であった。

今、膜担体と拡散成分との相互作用が小さい時、多孔質担体内の i 成分の透過係数 (有効私散係数) $K_{pi} D_{im}$ は、一般に屈曲係数 τ と空隙率 ϵ を用いて記述される¹⁹⁾。

$$K_{pi} D_{im} = D_i \frac{\epsilon}{\tau} \quad (19)$$

屈曲係数 τ は、空隙率 ϵ の関数で与えられ、空隙率は実験的に求められる含水率 W に関係づけられるので、

$$K_{pi} D_{im} = D_i W^{r_1} \quad (20)$$

注目成分が主に膜内空隙に存在し拡散するものとすれば、拡散係数および分配係数はそれぞれ含水率の関数で与えられる。

$$D_{im} = D_i W^{r_2} \quad (21)$$

$$K_{pi} = W^{r_3} \quad (22)$$

以上の関係式から、 $r_1=r_2+r_3$ の関係が成立する。

指数 r_1, r_2 および r_3 は、Eqs. (20)~(22) を両対数関係式で記述した時の傾きで、実験から最小自乗法で決定された。BSA 膜および PVA 膜の酸素、過酸化水素およびグルコースの透過係数を膜の含水率 W に対して整理した結果を Figs. 3 および 4 に示す。架橋の進行度を増大させると、含水率の低い膜が得られた。含水率の低下とともに透過係数は減少した。これは、含水率の低下とともに空隙が減少することによるものと思われる。BSA 膜に比べ PVA 膜の方が、透過係数の含水率に対する依存性が高いことがわかった。PVA 膜の方が迷宮度の高い膜で、架橋構造が複雑になっているものと推定した。一

Fig. 3 Permeabilities of BSA membranes as a function of water content

Fig. 4 Permeabilities of PVA membranes as a function of water content

方、酸素 (分子径 0.28 nm)、過酸化水素 (分子径 0.34 nm) およびグルコース (ストークス径 0.71 nm) の各基質を比べた場合、分子径の大きい物質の透過係数が小さく、また含水率が低下するに従い、各基質間の拡散係数

Fig. 5 Transient change of limiting current for reduction of oxygen

の差が大きくなる傾向が見られた。

3.2 膜内拡散係数および分配係数

電解還元電流の非定常変化を Fig. 5 に示す。膜を被覆しない時のクロノアンペロメトリーと同様に、膜を装着したときの非定常電流は、測定時間に対し指数関数的に減少する曲線を描いた。電位を -600 mV に印加した時にファラデー電流以外の二重層の充電によるバックグラウンド電流⁴⁾が観測されたので、窒素通気の状態での非定常電流を差し引いて解析した。膜を透過した酸素の電解還元電流の非定常値の整理結果を Fig. 6 に示す。Eq. (12) から、 D_{Om} が計算できる。また、同一の膜での定常電流から計算される $K_{pO}D_{Om}$ の値と D_{Om} の値から、 K_{pO} が計算できる。過酸化水素についても同様な手法を用いた。BSA 膜の膜内拡散係数と含水率の関係を Fig. 7 に示す。グルコースの透過実験から得られた $K_{pG}D_{Gm}$ と平衡実験から得られた K_{pG} から、 D_{Gm} を計算した。透過係数に比べ膜内拡散係数は、含水率に対し小さな依存性を示した。これは、分配係数が含水率の低下とともに減少するためであった。BSA 膜の分配係数 K_p を Fig. 8 に示す。酸素の分配係数は、他の過酸化水素およびグルコースに比べ、いずれの含水率をもつ膜においても高いことがわかった。これは PVA 膜においても同じ傾向を示した。 K_{pP} および K_{pG} は、大略 W に一致していた。一方、 K_{pO} は W より大きくなり、酸素の分配関係が単に膜内の含水部分のみではなく膜を構成している高分子マトリックスへの溶解過程も存在していることを示唆している。決定された BSA 膜および PVA 膜の Eqs. (20)~(22) の指数を Table 1 に示す。最小自乗法で決定された指数は、 $r_1 = r_2 + r_3$ の関

Fig. 6 Relationship between $It^{1/2}$ and t for reduction of oxygen

Fig. 7 Diffusion coefficients within BSA membranes as a function of water content

係式を大略満足した。また、 $r_2 > r_3$ の関係から含水率は分配係数よりも膜内拡散係数に大きく影響を与えることがわかった。

3.3 酸素のグルコースに対する選択透過性

BSA 膜、PVA 膜および他の膜担体の基質の選択透過性を酸素とグルコースの透過係数の比と含水率の関係で評価した結果を Fig. 9 に示す。図中の曲線は、Table 1 の

Fig. 8 Distribution coefficients of BSA membranes as a function of water content

指数 r_1 を用いた計算結果である。また、 $W=1$ における $3.46 (=D_o/D_G)$ は、溶液中の拡散係数比 D_o/D_G 値である。膜の含水率が增大すると、選択透過性は低下し、どの膜担体の選択透過性も溶液中の値 3.46 に漸近することがわかった。膜担体の中では、PVA 膜が高い選択透過性を示し、溶液中の選択透過性の 5 倍以上の膜を得ることができた。キトサンおよびキトサンをブレンドした PVA 膜は、PVA 膜と同等かそれ以上の選択性を示したが、本研究で用いた製膜方法では含水率を広い範囲に変化させるのが困難であった。コラーゲン、酢酸セルロース膜の透過選択性は、PVA 膜の特性を示す曲線で記述することができ、また Cuprophane の選択透過性は、BSA 膜の特性曲線と与えられることがわかった。

酸素のグルコースに対する選択性を増大すると、透過係数は低下するので応答時間は長くなる。応答時間を短縮化するには薄膜化が必要であり、仲川ら¹⁶⁾の選択透過性担体と補強材との複合化が有効である。この時、電流値とグルコース濃度の線形性を改善するには、膜内でのグルコース拡散律速の条件⁷⁾が必要であるので十分な酵素活性が得られるよう酵素担持方法に工夫が必要となる。

結 言

酸素、過酸化水素およびグルコースの透過係数は、BSA 膜および PVA 膜において膜の含水率の低下とともに低下した。膜の含水率の依存性を示す指数はグルコースが最大で、過酸化水素、酸素の順に小さくなった。含水率は、分配係数よりも膜内拡散係数に大きく影響した。分配係数は大略膜の含水率に一致していたが、酸素の分

Table 1 Exponents, r_1 , r_2 and r_3 on relationship of $K_{pi} D_{im}$, D_{im} and K_{pi} to W

Membrane	r_1	Oxygen	Hydrogen Peroxide	Glucose
BSA	r_1	2.3	2.9	3.7
	r_2	1.7	1.8	2.6
	r_3	0.69	1.0	1.0
PVA	r_1	3.2	4.6	5.5
	r_2	2.3	3.3	4.4
	r_3	0.92	1.3	1.3

Fig. 9 Permselectivities of oxygen to glucose through membranes as a function of water content

配係数は他の基質より大きくなった。酸素のグルコースに対する選択透過性は、膜の含水率を低下させることにより増大し、また PVA 膜が BSA 膜に比べ高い選択透過性を持つことがわかった。

Nomenclature

Bi	= Biot number, $f k_L \delta / (D_{im} K_{pi})$	$[-]$
C	= concentration	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
D	= diffusion coefficient	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
F	= Faraday's constant	$[\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}]$
f	= factor indicating effect of gauze covering	$[-]$
I	= limiting current defined by Eq. (6)	$[\text{A}]$
I_s	= steady-state current defined by Eq. (8)	$[\text{A}]$
I_{ss}	= steady-state current defined by Eq. (9)	$[\text{A}]$
K_p	= distribution coefficient	$[-]$
k_L	= mass transfer coefficient in liquid film	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$

n = charge number [-]
 r_1, r_2, r_3 = exponents [-]
 S = electrode surface area [m^2]
 S_m = effective surface area of membrane [m^2]
 t = time [s]
 V = liquid volume [m^3]
 W = water content of membrane [-]

δ = membrane thickness [m]
 ϵ = porosity [-]
 ν = kinematic viscosity [$m^2 \cdot s^{-1}$]
 θ = dimensionless time, D_{imt}/δ^2 [-]
 τ = tortuosity factor [-]
 ω = angular velocity of rotating disk [$rad \cdot s^{-1}$]

<Subscripts>

A = cell A
 B = cell B
 G = glucose
 i = component i
 O = oxygen
 P = hydrogen peroxide

Literature cited

- 1) Aiba, S., M. Ohashi and S.-Y. Huang: *IEC Fundam.*, **7**, 497 (1968)
- 2) Childs, R.E. and W.E. Bardsley: *Biochem. J.*, **145**, 93 (1975)
- 3) Genshaw, M.A. and J.E. Jones: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 414 (1989)
- 4) Gough, D.A. and J.K. Leypoldt: *ibid.*, **127**, 1278 (1980)
- 5) idem: *Anal. Chem.*, **52**, 1126 (1980)
- 6) Gough, D.A., J.K. Leypoldt and J.C. Armour: *Diabetes Care*, **5**, 190 (1982)
- 7) Hannoun, B.J.M. and G. Stephanopoulos: *Biotech. Bioeng.*, **28**, 829 (1986)
- 8) Hickling, A. and W.H. Wilson: *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 425 (1951)
- 9) Ikeda, S., M. Ishida, K. Ito, K. Ichikawa, T. Yukawa, K. Ohkura, A. Nakao, H. Ichihashi, T. Kondo and H. Kojima: *Nihon Kagakukai Shi*, **1987**, 507 (1987)
- 10) Levich, V.G.: "Physicochemical Hydrodynamics", p. 60, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1962)
- 11) Lubrano, G.J. and G.G. Guilbault: *Anal. Chim. Acta*, **97**, 229 (1978)
- 12) Manjikian, S.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **6**, 23 (1967)
- 13) Marresse, C.A., O. Miyawaki and L.B. Wingard, Jr.: *Anal. Chem.*, **59**, 248 (1987)
- 14) Minoura, N. and T. Nakagawa: *Nihon Kagakukai Shi*, **1976**, 1271 (1976)
- 15) Miya, M.: *Report of the Government Ind. Inst., Osaka*, vol. 369, p. 1 (1980)
- 16) Nakanishi, K., S. Adachi, S. Yamamoto, R. Matsuno, A. Tanaka and T. Kamikubo: *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 2455 (1977)
- 17) Nakagawa, T. and T. Uchida: *Nihon Kagakukai Shi*, **1987**, 502 (1987)
- 18) Rasmussen, K.-E. and J. Albrechtsen: *Histochemistry*, **38**, 19 (1974)
- 19) Satterfield, C.N.: "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", p. 33, MIT Press, Cambridge, Mass. (1970)
- 20) Shimizu, A. and H. Inoue: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **7**, 635 (1981)
- 21) Teo, W.K., H.C. Ti and W.H. Tan: *World Congress III of Chem. Eng., Tokyo*, vol. 1, p. 851 (1986)
- 22) Wilke, C.R. and P. Chang: *AIChE J.*, **1**, 264 (1955)
- 23) Wingard, Jr., L.B., L.A. Catin and J.F. Castner: *Biochim. Biophys. Acta*, **748**, 21 (1983)

Transport Properties of Oxygen, Hydrogen Peroxide and Glucose Through Membrane Supports for Glucose Sensor

Masao, Sudoh, Takayuki Mukouyama*, Masayuki Katsumata**,
 Hiroshi Aoyanagi and Yoshio Nakano

Department of Chemical Engineering., Shizuoka University, Hamamatsu 432

Key Words : Biochemical Engineering, Mass Transfer, Membrane Support, Glucose Sensor, Diffusion Coefficient, Distribution Coefficient, Permselectivity, Rotating-Disk Electrode

Bovine serum albumin crosslinked membrane, polyvinylalcohol crosslinked membrane, collagen, chitosan and cellulose acetate membrane were prepared and

evaluated by transport properties of oxygen, hydrogen peroxide and glucose through the membranes. A rotating-disk electrode was covered with a membrane, and transient currents by chronoamperometry and steady-state currents were measured to obtain diffusion coefficients and distribution coefficients of oxygen and hydrogen peroxide within the membrane. A diffusion cell was used to obtain permeability of glucose through the membrane. Permeabilities of three substances decreased with decreasing water contents of membranes. Distribution coefficients were close to water contents of the membranes, but the distribution coefficient of oxygen was found to be largest. The permselectivity of oxygen to glucose was found to become larger with decreasing water content of the membrane. Polyvinyl alcohol crosslinked membranes had superior properties of oxygen permselectivity among the other membranes used in this work.

* Tokyo Serofan Co., Ltd.

** Toho Rayon Co., Ltd.

~~~~~