論文特集「分子認識とその応用」

(日本化学会誌, 1987, (3), p.495~501)

© 1987 The Chemical Society of Japan

スルホン酸系界面活性剤を用いた興奮性液体膜

(1986年8月15日受理)

中田 聡・吉川 研一*・石井 淑夫**

油水二層を接触させると、界面を通しての物質移動にともなう界面が揺れ動く現象がある。この現象は Marangoni 効果と呼ばれ、一般に界面活性剤存在下では起こり難いものとされてきたが、10 年余前に Dupeyrat らは、界面活性剤存在下でも、界面がゆれ動く現象を見いだした。著者らの研究室では、彼らの実験系を改良することにより、カチオン界面活性剤を含む油-水二層系、あるいは水-油-水三層系で電位の自発的かつ持続的な発振が生じる条件を見だし、すでに報告した。今回、アニオン界面活性剤を用いた場合にも油水界面電位が、自発的な振動を起こすことを見いだした。このことは、界面の発振現象が、非常に特殊な条件下で生じる現象ではなく、かなり一般的に起こる現象であることを意味している。振動の機構についても簡単に議論した。

1 緒 言

生命現象でみられる心筋拍動、神経興奮などのようなリズム現象や細胞分裂のような形態形成といった現象は、静止した状態(すなわち死んでいる状態)とは異なっている。静止した状態では、その系は平衡状態にいたっていることを意味し、そのもっとも安定な状態(すなわち自由エネルギーのもっとも小さい状態)であるがために時間的、あるいは空間的な、秩序ある変化を自らの力で引き起こすことはできない。しかしながら、リズム現象をともなう系は人間が食物を受け入れ、運動をし、熱や排せつ物をだすといったようにエネルギー源となる物質の流入と、反応を終えた物質の流出とが絶えず起こる開放系である。すなわち、平衡状態とは遠く離れた状態であることから、非線形非平衡の現象とみなすことができる¹⁾。このように、生体系における興奮性や自己秩序形成・自己修復などの機能はこのような非線形非平衡の現象としてとらえることができる。このような立場から、著者らは神経や味覚・嗅覚などと類似の機能をもつ人工膜の開発を目指して、研究を進めてきている。今までに Hexadecyltrimethylammonium bromide (以下 CTAB と略記する) などカチオン界面活性剤を含む、水-油-水三層液膜系において 100~300 mV の変位で自発的、かつ周期的な振動を生じる実験系をすでに見だし、報告した^{2)~5)}。今回、硫酸ドデシルナトリウム(以下 SDS と略記する) などアニオン界面活性剤を含む同様の液膜系においても、電位の

振動が生じることを見いだしたので報告する。

2 理 論

リズムミカルな振動現象としては、マロン酸などの有機酸を金属触媒存在下、臭素酸酸化するときに周期的な酸化・還元を引き起こす Belousov-Zhabotinskii 反応⁶⁾⁷⁾が有名で、非線形非平衡熱力学の理論の発展とともに近年注目を浴びている¹⁾⁸⁾⁹⁾。そのほか、酵母菌細胞のアルコール発酵や筋肉の収縮運動や、あるいはこれから述べる液膜系での電位の振動などさまざまな存在するがこれらの現象はどのようにして現われるのか簡単な模型で考えてみることにする。

図1のように日本の庭園で見かける鹿おどしと呼ばれるものを例に上げる。これは、竹筒の底が石にたたき付けられ、その周期的な音を楽しむといったものである。竹筒へ流れ込む水の量はつねに一定であるにもかかわらず、池へ流れる水の量は周期的である。この原因としては、竹筒が水を貯めることができ、ある程度貯ったところで竹筒の重心の移動によりⅠからⅡへと竹筒の傾く方向が変わり、池に一気に流れだす。そして水が流れ切ったところで、ふたたび重心の移動により竹筒の傾く方向が変わり、ふたたび水を貯め始めるが、このとき、池には水は供給されない。

この簡単な模型から考えると、リズムミカルな振動はつぎのような条件の下で現われると考えられる。

1) つねに振動を起こすためのエネルギーが供給されなければならない(この模型では竹筒へ流れる水)。

2) 流れが止まっているときにエネルギーを貯える過程が存在する(竹筒が水を貯えているⅠの過程)。

5) K. Yoshikawa, T. Omochi, Y. Matsubara, *Biophys. Chem.*, **23**, 211(1986).

6) B. P. Belousov, *Ref. Radiats. Med.*, **1958**, 145(1959).

7) A. M. Zhabotinskii, *Nature(London)*, **225**, 535(1970).

8) 吉川研一, 早川俊美, 化学の領域, **34**, 612(1980).

9) 吉川研一, 現代化学, 10月号, 14(1982).

徳島大学教養部化学教室, 770 徳島市南常三島

** 鶴見大学歯学部化学教室, 230 横浜市鶴見区鶴見

1) たとえば, G. Nicolis, I. Prigogine 著, “散逸構造”, 小島陽之助, 相沢洋二訳, 岩波書店(1980).

2) K. Yoshikawa, Y. Matsubara, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5967(1983).

3) K. Yoshikawa, Y. Matsubara, *Biophys. Chem.*, **17**, 183(1983).

4) K. Yoshikawa, Y. Matsubara, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4423(1984).

Fig. 1 An example of rhythmic "device" (Shishiodoshi)

3) ある程度エネルギーが貯まると連続して流れつづける過程が存在する(竹筒が池に水を流すⅡの過程)。

すなわち、自己触媒的な 3) の過程(正のフィードバック)と、流れがいったん止まる 2) の過程(負のフィードバック)がともに存在し、しかもエネルギーがつねに供給されなくてはならない^{10)~12)}。

3 実験

3.1 測定

使用した実験装置の模式図を図 2 に示す。各種アルコールを含むニトロベンゼンに 2,2'-ビピリジンのようなアミンを溶かした溶液 4 ml を内径 12 mm, 高さ 125 mm のガラス製の U 字管の底に滴し油層とし、左側水層として 0.5 mol·dm⁻³ NaCl 水溶液を、右側水層としてアニオン界面活性剤水溶液を、それぞれ 10 ml ずつたがいに混ざらないように注射器で水-油-水三層を静かに接触させる。このときできる界面は、図 2 のようになった。界面の角度は U 字管底部の曲率に依存するもので、実験にあたっては、同

Fig. 2 Diagram of the experimental apparatus for the measurement of electrical potential between the aqueous phases

(a) : mV Meter, (b) : Salt bridge, (c) : Ag/AgCl Electrodes, (d) : Aqueous layer with NaCl, (e) : Aqueous layer with anionic detergent, (f) : Oil layer

一形状の U 字管を使用するように注意した。そして塩橋、銀-塩化銀電極、mV 計に接続し、恒温槽内 25°C 一定のもと、左右水層間電位を左側水層を基準として経時的に測定し、その電位はレコーダーに記録した。mV 計は東興化学研究所の pH/mV Meter TP-101 を使用した。Ag/AgCl 電極は堀場製作所の比較電極 # 2080 A-05 T を使用した。そして、レコーダーは横河北辰電機 # TYPE 3056 パーチカルペンレコーダーを使用した。

左右水層のそれぞれの pH の測定には、Ingold Electrodes Inc. の Standard 74541 を使用し、電極のさきを水層の中央部に設置してレコーダーに経時的に記録した。

油層中の 1-プロパノール濃度の時間的な変化を測定し、物質移動を検討することを目的として、ガスクロマトグラフィーによる測定を行なった。装置は柳本製作所の G-3800 TEP YR-201 を使用した。試料は、水-油-水三層を接触してから 1 分、3 分、5 分、7 分後および 9 分後の各油層を内径 2 mm のゴム製の管で採取した。あらかじめ濃度既知の試料で測定し、検量線を求めておき、採取した試料中の 1-プロパノール濃度を算出した。

界面張力の測定¹⁸⁾には Wilhelmy 板、島津製作所製電子てんびん RMB-50 (図 3) を使用した。

3.2 試薬

NaCl と KCl は半井化学薬品株式会社の特級を使用した。ニト

Fig. 3 Experimental apparatus for the measurement of interfacial tension

a) : Pt Plate, b) : Aqueous layer, c) : Oil layer, d) : Jack, e) : Electro balance, f) : Recorder

10) 吉川研一, 膜, 10, 337(1985).

11) 吉川研一, 石井淑夫, IONICS, 2月号, 1(1986).

12) 吉川研一, 高分子, 35, 244(1986).

13) 松浦良平, "新実験化学講座 18", 丸善 (1977) p. 85.

ロベンゼンは和光純薬工業株式会社の特級を減圧蒸留により精製したものをデシケーターで保存し、精製後一週間以内のものを使用した。2,2'-ビピリジン, 1,10-フェナントロリンは和光純薬工業株式会社の特級を真空乾燥したものをデシケーターで保存し、乾燥後一週間以内のものを使用した。1-プロパノールほか、各種アルコールは和光純薬工業株式会社の特級を使用した。SDS は東京化成工業株式会社の特級を使用した。塩橋は $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 水溶液で作製した。

4 結果と考察

4.1 電位の測定

図4に電位の自発的な発振例を示す。アルコールの種類により振動のパターンが明らかに異なっていることがわかる。図4-a)の1-プロパノールでは2~3分の電位の不安定な状態(この状態の時間を誘導期間とする)のち、振幅3~6mV、周波数 33 min^{-1} の振動が電位差120~140mV一定で約13分間継続した。

Fig.4 Oscillation of electrical potential with, a) 1-propanol, b) 1-butanol, c) 1-pentanol, d) 1-hexanol, e) 1-octanol in the oil layer

その後、振幅、周波数はともに減少し、電位もゆっくりとゆらぎながら低下した。このとき、油層は黄色から黄白色に濁った。図4-a)の場合、SDSをドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムに代えても同様なパターンで振動が起こったが、アルキル鎖の短い*n*-エチルベンゼンスルホン酸ナトリウムでは起こり難い。また、SDSの濃度を変えてみたところアルコールの影響のためにCMC (SDSのCMCは $7.8 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (40°C))より低い、 $4.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の濃度では振動が起こるものの波形が不規則であり、逆に $0.04 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ まで濃度を下げると振動は起こるものの誘導期間を含めて10分ほどで振動は起こらなくなってしまう。 $0.1 \sim 1.2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 間の濃度では振動期間、振幅、振動数に関する濃度依存性はみられなく、比較的波形のきれいな濃度 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で統一した。図4-b)の1-ブタノールでは、振幅2, 3mVの小さな振動を含んだ振幅15mV、周期2.5分の凸型の振動が、図4-c)の1-ペンタノール、d)の1-ヘキサノールでは振幅10mVのパルス型の振動が、e)の1-オクタノールでは振幅4.5mVのパルス波を含む振幅20mVの凸型の振動が起こった。また、振動期間についても変化がみられ、1-プロパノールでは15分、1-ブタノールでは40分、1-ペンタノールでは60分、1-ヘキサノールでは2時間、1-オクタノールでは8時間継続した。これらはそれぞれ3回実験を行なったが、3回の測定で振幅、周期、振動期間いずれについても類似した値が得られた。たとえば、図4-a)では3回の測定結果は、振動数が30, 37, 32 min^{-1} 、振動期間は15, 17, 18minで再現性のよいことがわかる。なお、上記の振動数(または周期)、振動期間の値は3回の測定の平均値である。しかしながら、別のU字管に代えたり、油層の量を変えたり、あるいは温度を変えたりすると波形や振幅などにかなりの影響をおよぼす。また、この液膜系は繊細でニトロベンゼンの精製やアミンの乾燥が十分でなかったり、あるいは界面のつくり方が荒かったりすると振動は起こり難くなる。図5に1-ブ

Fig.5 Dependence of a) the amplitude, b) frequency, c) oscillatory period on the concentration of 1-propanol added to the oil layer

ロパノールの濃度による振幅(図5-a)), 周波数(図5-b)), 振動期間(図5-c))の変化を示した。なお測定値は3回の平均値をとり、各測定の最大、最小値の平均値をerror barの上限、下限にとった。また、誘導期間を経て電位が安定し、振幅2 mV以上、振動数 20 min^{-1} 以上の振動が起こっている時間を振動期間とみなした。振幅は濃度の増加にもなるとほぼ直線的に増加している。周波数は濃度が15 v/v%までは振幅が小さいので正確に読み取れなかったため、一般には議論できないが、20 v/v%以上の濃度でみると周波数にはほとんど変化がみられなかった。振動期間はアルコールの濃度が20 v/v%を越えると急激に短くなるが、これはアルコールが油層から水層に溶け込み油層の量が減り左右の水層がまざってしまうためと思われる。この実験では35 v/v%までが限界であった。また、25 v/v%以上の濃度では、振動期間中に一度に電位が-20 mVまで落ち、振動がまったく起こらなくなってしまう。なお、図4で1-プロパノールの濃度を20 v/v%に統一したのは、この図からもわかるように、振動期間の長く振幅の大きい濃度だからである。

4.2 pHの測定

図6に左右水層のそれぞれのpHの時間的变化を示した。界面活性剤を含む水層ではpHが振動しており、界面活性剤を含まない水層と明らかに変化の仕方が異なっていることがわかり、SDSの必要性を示している。NaCl側のpHの上昇は1-プロパノールや2,2'-ビビリジンの影響によるものと思われる。SDS側ではNaCl側と同様の全体的なpHの上昇がみられるが、pHが振動しており、これは油層中で中性、水層中で塩基性となっている2,2'-ビビリジンの移動、あるいは界面活性剤アニオン(以下、 DS^- と略記する)が界面上へ移動するさい Na^+ を界面に引き連れ DS^- が油層中へ進んだとき、取り残された Na^+ がふたたび水層中に戻るものと思われる。しかしながら、このpHの振動期間は電位の振動と必ずしも一致しておらず、電位の振動が終わった時間でもpHはゆらいているという問題点も残る。そこで電位とpHの同時測定を試みたが、油層のインピーダンスが高いため電位とpH値がドリフトして、いまのところ成功していない。

Fig. 6 pH variation of the a) aqueous layer with NaCl and b) aqueous layer with SDS after the construction of the liquid membrane

Fig. 7 Time-variation of the concentration of 1-propanol in the oil layer

○: In presence of SDS
●: In absence of SDS

4.3 ガスクロマトグラフィーによる測定

図7に油層中の1-プロパノールの含量をガスクロマトグラフィーで測定した結果を示す。界面活性剤存在下と非存在下とは1-プロパノールの油層から水層への移動の仕方が異なっていることがわかる。測定後9分付近から両曲線は重なってきており、SDSの効果はなくなっている。測定3分以後からSDS存在下の方がアルコールの油層から水層への移動速度が高いが、これは誘導期間(測定後3分付近まで)はアルコールが移動する力が大きいためにSDSの存在が障害物となりSDS非存在下の方がアルコールが移動しやすく、そのときの電位の変化も不規則かつ不安定である。ところが、測定3分後からはアルコールの移動が促進されることがわかる。これは後に述べるようにMarangoni効果¹⁴⁾⁻¹⁶⁾が界面上で起こっているためであると考えられる。

4.4 界面張力の測定

水層-油層間の界面張力を測定するために、白金板($9.8 \times 20 \times 0.03 \text{ mm}$)を用いて図3に示すようなWilhelmy法を試みた¹⁸⁾。白金板は250メッシュの金剛砂で表面処理をして、白金板に対する油の接触角があまりばらつかないように工夫した。また、容器端における容器と油の接触角の影響と、横波などによる液体の動きによる影響を少なくして、界面張力が正確に求められるように、内径40 mmのセルを用いた。電子てんびんで読み取られた値は、油水界面張力を γ 、白金板に対する油の接触角を θ としたときに、みかけの界面張力は $\gamma \cos \theta$ となる。ここで $\theta \approx 0$ の近似が成り立つときにのみ γ が直接求められるが、この系において、 θ はむしろ、 90° に近い値をとるために、電子てんびんにかかる力は、界面張力と同様に、接触角の影響も強く受けている。水層に $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS水溶液(10 ml)を水層とし、20 v/v% 1-プロパノールを含むニトロベンゼンに $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 2,2'-ビビリジンを溶かした溶液(10 ml)を油層とした系では、図8-a)に示

14) C. V. Stering, L. E. Scriven, *AIChE. J.*, 5, 514 (1959).

15) 甲斐昌一, ながれ, 3, 215(1984).

16) S. Kai, E. Ooishi, M. Imasaki, *J. Phys. Soc.*, 54, 1274(1985).

Fig. 8 Rhythmic change of the apparent interface tension

Aqueous layer; $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS, oil layer;
a) 20 v/v% 1-propanol, b) 20 v/v% 1-pentanol

すように $\gamma \cos \theta$ は大きく、周期的に変動することがわかった。同様にして 1-プロパノールを 1-ペンタノールに代えた場合には図 8-b) に示すように、周期のはっきりした、大きな振動がみられた。このような現象は SDS を添加していない系では観察されなかった。1-プロパノールの系では $\theta > 90^\circ$ 、1-ペンタノールの系では $\theta < 90^\circ$ であるために、てんびんにかかる見かけの表面張力の経時変化は、両系で逆の傾向を示しているが、実際は、両系とも経過時間とともに界面張力 γ は減少していき、最終的には $1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 程度まで下がる。ここで、白金板に対する油の接触角は、白金-水界面張力 γ_{sw} 、水-油界面張力 γ_{wo} 、白金-水界面張力 γ_{so} のベクトル和のつりあいによって決定されるが、1-プロパノールの系では $\gamma_{sw} < \gamma_{so}$ 、1-ペンタノールの系では $\gamma_{sw} > \gamma_{so}$ となっているはずである。このことは SDS 分子が、炭素数の少ない 1-プロパノールでは γ_{sw} の低下に大きく寄与するのに対して、炭素数の多い 1-ペンタノールの系では、それほどではないことを示唆している。

Dupeyrat らは、すでに陽イオンとアルコール類の系で研究し、界面張力が振動していると結論したが、彼らの測定においても $\gamma \cos \theta$ の形で表現されるべきであろう^{17,18)}。これを γ と θ に分離するためには静滴法など、異種の測定を併用する必要がある。

以上のことから、SDS とアルコールを含む水-油界面の振動は、電位のほかに、界面化学的諸量 γ 、 θ などにも現われることが知られた。

4.5 振動の起こる機構

以上、 π -オン界面活性剤を用いた場合の自発的な電位の発振

Fig. 9 Schematic representation of the hydrodynamic effect related to "Marangoni effect" at the interface of aqueous (I) and oil (II) layers

現象を示したが、それではこのような振動がなぜ起こるのか、について議論したい。まず Marangoni 効果との関係を考察したい。Marangoni 効果とはまざり合わない 2 層において拡散係数 D_1/D_2 、粘度 η_1/η_2 が、ある一定の関係をもつと界面がゆれ動く現象である¹⁴⁾。今、この実験に即して I 層を SDS 水溶液、II 層をニトロベンゼンのようにまざり合わない 2 層の界面について考える。図 9 にその模式図を示した。界面近傍では熱拡散によってミクロなスケールで対流が生じているため 2 点 AB 間で SDS 濃度が異なっている。今、点 A の方が点 B よりも高濃度とし、また SDS が界面に吸着すると考える。点 A は点 B とくらべて濃度が高く、また、温度が高いため界面張力が減少し、逆に点 B では界面張力が増加する。その結果、A から B へと界面付近の液を動かそうとする力がはたらく、目に見えるスケールまで振幅が成長することが可能となる。図 10 に肉眼で観察した界面のゆれを模式的に示した。界面の動きをよりよく観察するために厚さの小さいセル (縦 30 mm、横 20 mm、厚さ 2 mm) を使用した。なお、水-油界面の実験条件は図 4-a) と同じである。界面上で横波が砂煙が立つように界面に沿って起こるのがみられた。この波は壁にあたるとはねかえり、周期的なソリトン波であった。また U 字管を用いた場合でもこの現象は観察され、電位振動と界面運動の周期は、ほぼ同期していることがわかった。しかし、SDS の存在しない条件では 1-プロパノールが湯気が立つように油層から水層へ溶け込むのが観察されるだけで横波はみられなかった。このように、本研究で見られた界面の動的変化は一種の Marangoni 効果であると思なすことができる。ところが、界面活性剤の存在する系では、一般にこの効果が起こり難いものとされてきた^{10,18)}。しかしなが

Fig. 10 Schematic representation of the moving interface, solitary wave

17) M. Dupeyrat, E. Nakache, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **5**, 134(1978).

18) E. Nakache, M. Dupeyrat, M. Vignes-Alder, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **77**, 189(1984).

19) J. B. Lewis, H. R. C. Pratt, *Nature*, **171**, 1155(1958).

20) F. H. Garner, C. W. Nutt, M. F. Moutadi, *ibid.*, **175**, 603(1955).

Fig. 11 Schematic representation of the mechanism of oscillation: State I, induction period; State II, first impulse; State III $\rightleftharpoons$ IV, oscillation

ら, Dupeyrat らは CTAB 系で見いだした¹⁷⁾¹⁸⁾。また甲斐らはこの現象を Marangoni 効果と関係づけて解釈している¹⁵⁾¹⁶⁾。今回は, SDS 系で見だし, 甲斐らの議論を参考にしてこの系で Marangoni 効果との関係を考えている。一応, このように解釈は可能であるが, マクロな界面張力の変化は分子レベルでの界面活性剤濃度と関連しているはずである。そこで界面での界面活性剤濃度変化に注目して, 分子レベルでの機構を考察したい。カチオン界面活性剤を用いたときの振動の機構を参考にすると⁴⁾, 図 11 のような振動の機構が考えられる。

まず, State. I で, 水層中でミセルを形成している界面活性剤が水-油の界面上に移動していく。このとき, 同時に油層中のアミン (図中 R と示した) が水層中に溶け込んでいき, RH^+ となる。そして, State. II のように DS^- が吸着単分子層を形成し, 親水基のアニオンが RH^+ を引き付ける。この結果, 界面上に DS^- が並び, その上に重なるようにカチオンが並び, 100~130 mV の電位差が生じるのである。つぎに State. III で DS^- の濃度が増し, ある臨界点に達したとき, DS^- と RH^+ が油層中で逆ミセルを形成し油層中を移動していき, そのため, DS^- との RH^+ 濃度が減少する。そして, ふたたび界面上の DS^- と RH^+ 濃度が増し, 吸着単分子層の形成, 臨界点への到達, 逆ミセルの形成, と進む。すなわち, State. III と State. IV のくり返しによって振動が生じるものと推測した。

図 4-b), -e) で電位が上昇するときと降下するときがあるが機構から考えてゆっくり上昇するのは界面上に吸着単分子層が形成される状態のときで電位の急降下は一度に起こる吸着単分子層の破壊のためと思われる。図 4-c), -d) では逆に電位の上昇の方が急激であるが, これは, 振動が -20 mV から始まったため, 反対側の水層 (NaCl 側水層) で吸着単分子層が形成されると考えられる。図 4-a) でゆらぎがほかにくらべてはやいのは 1-プロパノールが油水界面をなじませる力が強く, 吸着単分子層の形成や破壊を促進するためと思われる。また, 2,2'-ビビリジンを使用したのは, DS^- の対イオンの役割をしていると考えられ, そのほか

Fig. 12 Different effect of alcohol on the oscillations in the liquid membranes with a) CTAB and b) SDS

に 4,4'-ビビリジンや 1,10-フェナントロリンなどでも振動が生じた。このように, 吸着単分子層の形成破壊のくり返しにより, 電位振動が生じていると考えられるが, その詳しい機構については, これからの課題として残されている。たとえば, 理想的な単分子層が, 油水界面で形成されているとは, むしろ考え難い。過渡的にどのような界面分子層が形成されているかを今後追究することは意味があると思われる。

5 結 論

以上, カチオン界面活性剤を含む水-油-水三層液膜系と同様, アニオン界面活性剤を含む液膜系において電位の持続的振動が生じることを示し, また, 電位以外に界面張力や pH などの測定を試みることによって振動の機構へと迫った。そしてカチオン界面活性剤を用いたときと, アニオン界面活性剤を用いたときとは系内の化学物質の種類など条件が異なり, 振動のパターンもその結果違うことがわかった。図 12 にアルコールの濃度を変えた場合の CTAB 系と SDS 系との振動の変化の違いを示した。CTAB 系では周波数が変化したが, SDS 系では振幅が変化した。しかし, 振動の機構についてはまだ今後, 検討する必要が多分にある。今後は電位と界面張力などの同時測定や, 非線形微分方程式のシミュレーション²¹⁾を用いた振動波形の解析, SDS 側水層あるいは反対側水層への化学種の添加による影響などを試みたい。著者らの研究室では, カチオン界面活性剤を含む液膜系で糖類⁵⁾や光学活性物質²²⁾の識別に成功している。

しかしながら, このような自励振現象はセンサーとしての目的に利用するのであればあまり適しておらず, むしろ測定したいときに発振する強制発振の方が都合がよいともいえる。最後に, 現在本研究室では, フィードバック回路を利用した強制発振系²³⁾²⁴⁾を作製し, 自励発振の場合と類似の方法で発振現象を情報源とした物質認識の研究も進めてきており, さまざまの化学物質を感知できる可能性も見いだしていることを付け加えておく。

本研究の一部は, 文部省科学研究費の助成を受けて行なった。

21) K. Toko, K. Yoshikawa, M. Tsukiji, M. Nosaka, K. Yamafuji, *Biophys. Chem.*, **22**, 151(1985).

22) K. Yoshikawa, T. Omochi, Y. Matsubara, H. Kourai, *ibid.*, **24**, 111(1986).

23) K. Yoshikawa, T. Omochi, T. Fujimoto, H. Terada, *J. Coll. Interface Sci.*, **113**, 585(1986).

24) K. Yoshikawa, T. Omochi, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **137**, 978(1986).

Special Articles on Molecular Recognition and Its Application

Excitable Liquid Membranes with Anionic Surfactant

Satoshi NAKATA, Kenichi YOSHIKAWA* and Toshio ISHII**

*College of General Education, University of Tokushima ; Minami-Josanjima,
Tokushima-shi 770 Japan*

*** School of Dental Medicine, Tsurumi University ; Tsurumi, Tsurumi-ku,
Yokohama-shi 230 Japan*

Recently, the authors have reported spontaneous oscillations of electrical potential across a liquid membrane of nitrobenzene dissolving picric acid placed between two aqueous layers, one of which contained hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB). The system produced rhythmic and sustained oscillations of electrical potential of 150 to 300 mV with time intervals of about one minute. As the extension of these studies, the authors investigated the behavior of a liquid membrane between two aqueous phases, one of which contained an anionic detergent in place of the cationic one. The present article shows that anionic detergent also generates rhythmic oscillations.

Studies were made for a liquid membrane consisting of an oil layer, nitrobenzene containing 2,2'-bipyridine, between two aqueous layers; one contains sodium dodecyl sulfate $C_{12}H_{25}O-SO_2-ONa$ (SDS) and the other contains $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium chloride. The system produced spontaneous oscillations of electrical potential. It was found that the amplitude and the oscillatory period was changed markedly by the concentration of alcohols added to the oil layer. The manner of response to alcohols in the liquid membrane with SDS was found to be greatly different from that observed in the liquid membrane with CTAB. The oscillations may be explained by the mechanism of consecutive formation and destruction of monolayer structures of the dodecyl sulfate anion at the interface between the oil and the aqueous phases. It is expected to develop a new type of chemical sensor which is capable to distinguish various chemical substances from the frequency, amplitude and shape of electrical oscillation that they induced.