

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：12301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655137

研究課題名(和文) 乾いた空気から光化学反応を用いて水を絞り出し大地を潤す

研究課題名(英文) Photo-induced water condensation from undersaturated air

研究代表者

奥津 哲夫 (OKUTSU, TETSUO)

群馬大学・理工学研究院・教授

研究者番号：20261860

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円、(間接経費) 750,000円

研究成果の概要(和文)：水蒸気圧が未飽和な空気中から光化学反応により水滴を生成させ、別の相に移動させる実験を行った。この実験は、水が蒸発して移動する方向が、熱力学的に自発的な過程とは反対方向となる変化を、光化学反応で起こす意味がある。光化学反応で生じた水滴は、過酸化水素分子を核として集合していた。箱の中で水滴を発生させる基礎検討から、実用に近い条件で水滴を別の相に固定する方法論を展開した。

研究成果の概要(英文)：We demonstrate phase transition of water from vapor to liquid at undersaturation by photochemically-induced droplet formation. Water droplet was formed upon irradiating undersaturated ambient air by UV lamp (Hg lamp, 185 nm). This experiment demonstrates that thermodynamic reverse change occurs by photochemical reaction. Hydrogenperoxide was detected in droplet. We discussed practical application in field.

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：光化学

キーワード：環境技術 表面界面物性 水資源 光源技術

1. 研究開始当初の背景

湿った大気中に真空紫外光を照射すると、水滴が発生することが吉原ら (Proc. Jpn. Acad., Ser. B 83(2007)) で報告されている。この機構は、光により空気中の酸素分子が解離する反応から始まり、オゾンの生成と光解離、OH ラジカルや HO₂ ラジカルの発生 等の反応が関与し、最終的に過酸化水素が生成して水分子と水素結合やファンデルワールス力で水分子が集まり水滴になると説明されている。この水滴を発生させる仕組みを使って人工降雨や、飛行場での霧の抑制など実用的な応用が試みられたが、検討は実用段階には進んでいない。また、ドイツの J. -P. Wolf 等のグループは、フェムト秒レーザーを用いレーザーファイラメントにより微小な水滴が生成することを報告している(Nature Communications 2:456 DOI:101038/ncomms1462)。

一方、我々はタンパク質の光化学反応により、この10年間核形成が困難なタンパク質を結晶化する光誘起結晶化の研究に取り組んできた。この研究は、光化学反応により結晶核になり得るテンプレートを生成させ、核形成を促進させるものである。吉原等の水滴生成とタンパク質の光誘起結晶化は、核となり得る物質を生成させ、その後成長させる物理的現象である。我々のタンパク質の結晶化と臨界核が形成されにくい条件でも核形成を促進させるという点で類似点があり、光誘起水霧生成の現象に関心があった。

2. 研究の目的

本研究では、光誘起水滴生成で水蒸気が未飽和な大気中で生じた水滴が不安定であるために蒸発し消滅してしまう問題点に取り組んだ。水滴が不安定な原因は、水滴が小さいために体積表面積比が大きく、蒸発しやすいという点にある。本研究の目的は一時的に発生した不安定な水滴を安定な大きな水滴に取り込ませ安定化させることが実験的に可能か確かめることである。安定な水として無限大に大きな水滴すなわちバルクの水とコンタクトさせることを試みた。本研究の究極的な目的は、光化学反応によってテンポラリーに発生させた水滴を、水ではなく地表に存在する物質に取り込ませ、大地を潤すことである。

最初の実験目的は、未飽和な空気中で発生し蒸発してしまう運命にある水滴を、水の相へ移動させることが可能か確認する実験を行った。そのための実験手法を確立することを目的として設定した。

次の確認事項として、未飽和な条件で水滴を安定化させることが可能か確認することである。

最後にこの研究の最終目標である「大地を潤す」ために、水以外の物質を用い水滴を安定化させる方法について検討する。

3. 研究の方法

未飽和な空気中で発生し蒸発してしまう運命にある水滴を、水の相へ移動させることが可能か確認する実験手法を確立する。図に示し

た箱を製作した。箱は発泡スチロール製で約70Lの容積を持つ。中に水蒸気供給用のお湯、真空紫外光の光源として低圧水銀灯、電子天秤と水を張ったシャーレ、温度・湿度計を配置した。水滴が箱の中で発生し天秤の上にある水の表面とコンタクトすれば、水滴の不安定さは解消されると考えた。その結果、水銀灯の点灯と共に天秤の上の水が増加すると期待した。同じ消費電力をもち、箱の内部の温度を同様に变化させるが真空紫外光を発生しない白熱灯を用いて対照実験を行った。

(2) 箱の中の相対湿度を変化させて実験を行った。

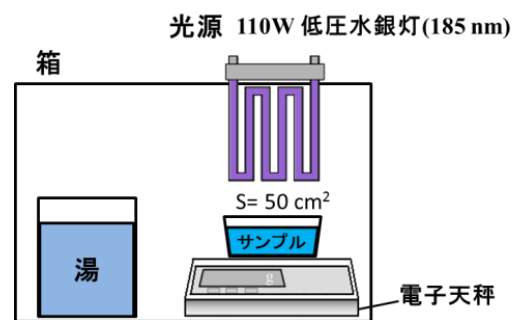
(3) 純水の代わりに蒸気圧の低い液体を用いて取り込みを評価した。天秤の上の水は、水滴を取り込むと同時に表面から蒸発する。蒸発を抑制し、取り込み量を評価できる物質の探索を行った。蒸気圧の低い液体を検討した。飽和食塩水やグリセロールで実験を行った。

(4) 水以外の物質で自然に存在するものがバルクの水表面と同様の機能を果たすか比較した。

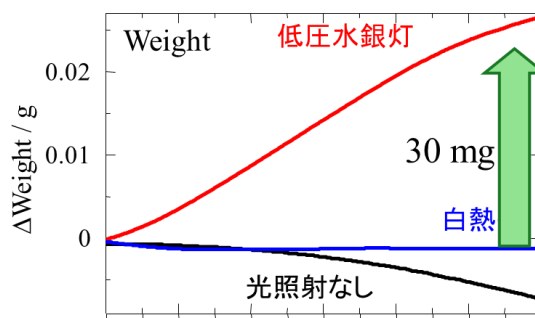
4. 研究成果

(1) 水滴の取り込み実験

装置を製作し、水滴の取り込みを観測することに成功した。吉原等の報告では水滴の生成の観測は、写真あるいはビデオ撮影で行われているが、本研究では天秤上に置いた水の重量の増加で確認することに成功した。図に



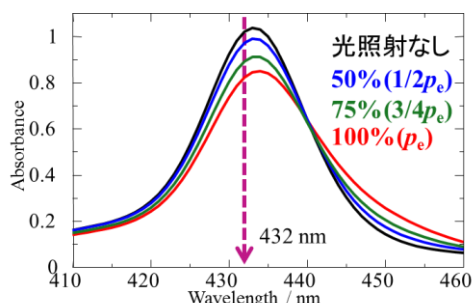
天秤上に置いた水の重量変化を時間（グラフのフルスケールで10分）に対して示した。光を当てないときには水面から水が蒸発するので重量は減少するが、低圧水銀灯のを点灯すると水が30mg増加した。水銀灯の点灯で箱の中の温度も変化するので、紫外光を発生しない白熱灯を点灯したコントロール実験を行った。白熱灯では同じ温度変化を示したが、水は増加しなかった。このことから、真空紫外光の照射により水滴が生成しバルクの水表面の接触により水滴が安定化する現象を観測す



ることができた。

次に重量の増加が光化学的に発生した水滴によるものか確認した。光化学的に発生した水滴ならば過酸化水素が含まれているはずである。Oxo[5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)porphyrinato]titanium(IV)(Ti-TPyP)を用いて過酸化水素の検出を行った。図は光照射を行ったときに天秤上

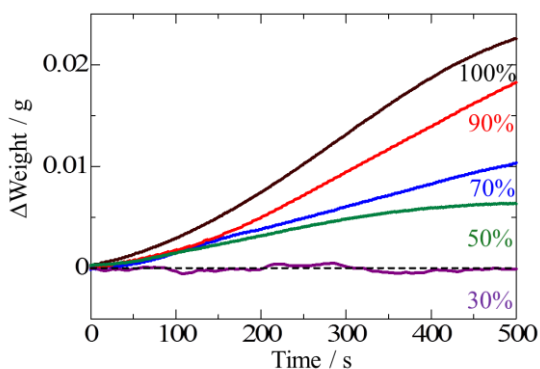
の水の呈色実験を行ったものである。照射時間の増加と共にスペクトルが変化し、過酸化水素が含まれていることが示された。光化学



反応により生成した水滴が取り込まれていることが確認できた。

(2) 未飽和な空気中での水滴捕捉実験

未飽和度を変化させ水滴の発生・取り込みが相対湿度でどこまで可能か調べた。図に相対湿度を変化させたときの水の重量の増加量をランプの点灯時間に対してプロットした。湿

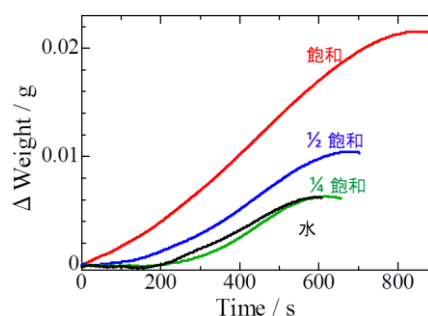


度 30%では重量の増加は観測できなかったが、湿度 50%まで重量の増加が観測された。このときの実験温度は 30°Cで行った。このことから、未飽和な空気中でも水滴が生成することが確認された。

(4) 水滴をより取り込む物質の検討

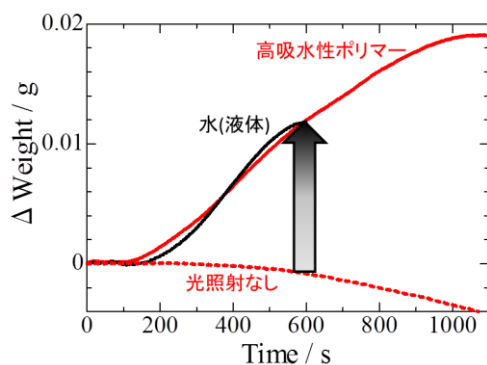
天秤の上に置いた水は純水である。純水は相対湿度 100%のもとで空気と平衡状態にある

が、湿度が 100%未満では蒸発するので、重量の増加は取り込んだ水滴の量をそのまま反映していない。蒸発を抑制し、取り込みの効率を正確に評価できる物質を検討した。そこで蒸気圧の低い液体として食塩水を検討した。飽和食塩水は純水に比べ蒸気圧が 3/4 に低下する。食塩水の濃度を変化させて天秤の上に乗せ、重量の変化を観測した。図に結果を示す。飽和食塩水を用いると純水の約 2 倍の取り込み量となった。また、食塩の濃度が高くなるに従い取り込みが多くなることが確かめられた。この結果から、水と親和性が高く蒸気圧の低い媒質であれば一時的に発生した水滴を捕捉することが判明した。



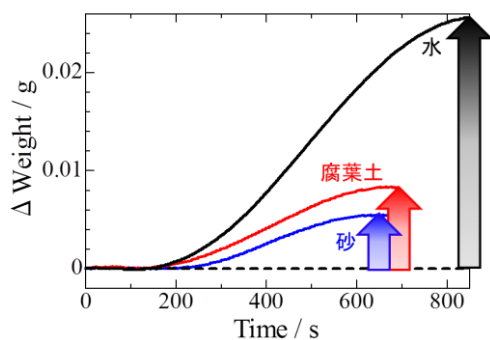
(5) 吸水性ポリマーを用いた水滴捕捉実験

水あるいは食塩水以外で、水滴を捕捉する実験を行った。実験にはポリアクリル酸塩架橋物の高吸水性ポリマーを用いた。結果を図に示す。純水に対し同等の結果を示した。このことから、親水性の物質が有効であることが示された。この実験では粉末を皿に載せて天秤の上に置いたが、ポリマーの表面積が大きくなるような工夫をすることで、効率良く水滴を捕捉できることが期待される。



(6) 最後に実際のフィールドにある物質を用い、水滴の捕捉実験を行った。砂および腐葉土を用い天秤の上に置き重量の変化を観測した。結果を図に示す。砂および腐葉土のどちらの場合も重量の増加が観測された。この実験結果は、砂も腐葉土も水に対して取り込みが劣るように見えるが、この実験では水滴を取り込む表面積を規格化しておこなっていないので、効率は単純に比較できない。腐葉土は親水性なので取り込むと予想していたが、砂でも取り込むことが判明した。土の表面に存在する物質であれば、水滴を捕捉する効果が期待できることが明らかとなった。

この結果から、地面の表面近くに真空紫外光を照射し水滴を発生させれば土が湿ることが期待できる。



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- ① S. Haruta, H. Imai, H. Horiuchi, and T. Okutsu, Substrates with strong photon-molecule coupling field that enhances protein crystallization by photochemical reaction. 日本結晶成長学会誌 40,23-30, 2013. [査読有]
- ② H. Hiratsuka, H. Horiuchi, T. Kudo, T. Minegish, A. Yonemoto, N. Kusakari, T. Okutsu, N. Kamiyama, S. Murakami, Evidence for the Specific Species of Benzyltriethoxysilane Derivatives with a High-Coordination Silicon Atom, J. Phys. Chem. A, 117, 4817-4827 (2013). [査読有]
- ③ K. Tawa, S. Haruta, T. Okutsu, J. Nishii, Photochemically induced crystallization of proteins promoted on the plasmonic chip, Japanese Journal of Applied Physics (JJAP), 51, 06FK09(2012). [査読有]
- ④ T. Kuroiwa, H. Horiuchi, H. Hiratsuka, T. Okutsu, Verification of Photochemically Induced Crystallization Mechanism of Proteins by Dimer Addition, Key Engineering Materials, 534, 247-250 (2012). [査読有]

[学会発表] (計9件)

- ① T. Okutsu, S. Haruta, T. Yamashita, H. Imai, H. Horiuchi, H. Hiratsuka, Photochemically-induced Protein Crystallization with Strong Photons-molecules Coupling Field, 2012

June, Tokyo (invited)

- ② 奥津哲夫, 日本結晶成長学会国内会議論文賞受賞講演 2013 年 11 月 長野 招待講演
- ③ 奥津哲夫, 「光誘起結晶化法によるタンパク質の結晶化」2013 年日本結晶成長学会特別講演会 5 月 東京 招待講演
- ④ 奥津哲夫, 「光化学でタンパク質の結晶を作る」第 35 回日本光医学・光生物学会 2013 年 7 月 浜松 招待講演
- ⑤ 奥津哲夫, 「光タンパク結晶化」日本化学会第 93 春期年会 「光化学と光生物学のマリアージュ」特別企画主催および講演 2013 年 3 月 滋賀
- ⑥ T. Okutsu, Photochemically-Induced Nucleation of Protein and its Practical Application, International Topical Team Meeting on Crystal Growth, Colloidal Crystallization and Protein Crystal Growth, 2013 March Sendai. (invited)
- ⑦ 奥津哲夫, 「光化学でタンパク質の結晶を作る」北海道大学低温科学研究所, 九州大学応用力学研究所主催「その場観察と理論による結晶成長素過程の解明」, 2013 年 1 月札幌 招待講演

[産業財産権] (計 4 件)

○出願状況 (計 3 件)

- ① 名称: 結晶化用基板、結晶化用容器、結晶化装置、及び、結晶の製造方法
発明者: 奥津哲夫
権利者: 群馬大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2013/051544

出願年月日: 平成 25 年 1 月 25 日

国内外の別: 国外

- ② 名称: 結晶化用基板、結晶化用容器、結晶化装置、及び、結晶の製造方法
発明者: 奥津哲夫
権利者: 群馬大学
種類: 特許
番号: 特願 2012-018239
出願年月日: 平成 24 年 1 月 31 日
国内外の別: 国内
- ③ 名称: 膜タンパク質の結晶化方法及び膜タンパク質結晶化剤
発明者: 奥津哲夫, 高橋浩, 園山正史, 伊平寛
権利者: 群馬大学
種類: 特許
番号: 特願 2013-045219
出願日: 2013 年 3 月 7 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥津 哲夫(OKUTSU, Tetsuo)

群馬大学・理工学研究院・教授

研究者番号 20261860