

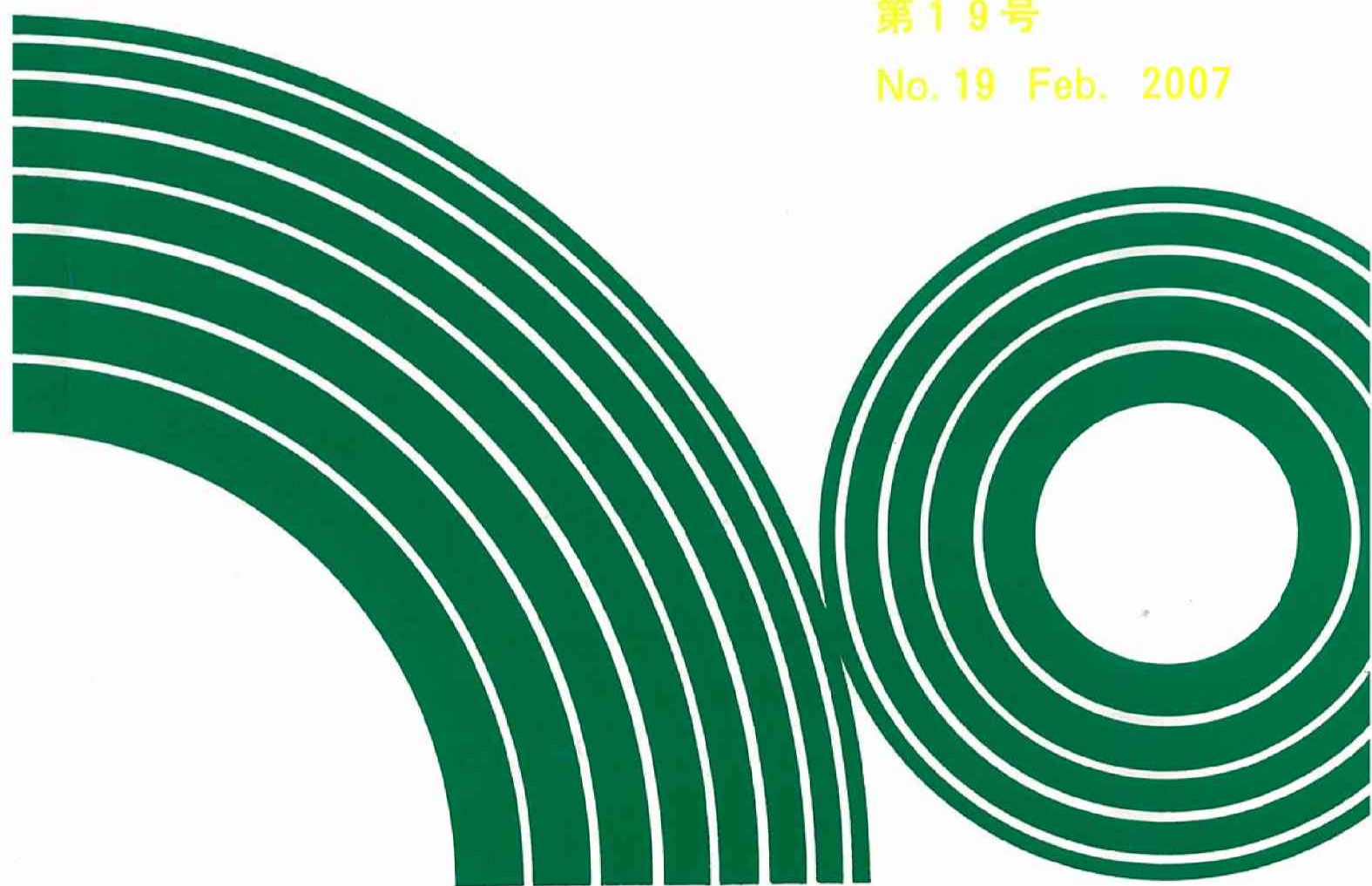
ISSN 0916-2054

理工学総合研究所 研究報告

# Science and Technology

第19号

No. 19 Feb. 2007



Kinki University  
Research Institute for Science and Technology  
Higashi-osaka, Osaka 577-8502 Japan

近畿大学 理工学総合研究所

2007 February

Annual Reports by Research Institute for Science and Technology  
ISSN 0916-2054 Science and Technology (Higashiosaka, Osaka)  
近畿大学理工学総合研究所紀要

No. 19

# Science and Technology

Published by Kinki University

MASAYOSHI KIGUCHI

木口 勝義

*Managing Editor*

MASAHIKO MAEKAWA

前川 雅彦

*Vice-Managing Editor*

## PUBLICATIONS BOARD

MANABU YUASA

湯浅 学

TATSUO KAWAHIGASHI

川東 龍夫

MASAYOSHI YASUMOTO

保本 正芳

KAZUO KUSUDA

楠田 一夫

*Cover Design*

*Department of Architecture*

OSAMU FUJINO

藤野 治

*The Head of*

*Research Institute for Science and Technology*

# CONTENTS

Identification of Peculiar Data by Using Restoration Method Based on Principal Component Analysis Manabu Yuasa, Nawo Yamamoto, Masafumi Umetani and Harinder P. Singh .....	1
Poisson FFT Solver under the Dirichlet Boundary Condition Masayoshi Kiguchi .....	7
Probing the Origin of the Large-angle CMB Anomalies Kaiki Taro Inoue .....	11
Hourly Sampling of PM <sub>2.5</sub> at an AERONET site in Higashi-Osaka, Japan: Dust Events During Spring 2006 Sonoyo Mukai, Mitsuru Nishina, Itaru Sano, Masayoshi Yasumoto, Yuzuru Nakaguchi, Nobukazu Iguchi and Shoji Mizobuchi .....	15
The Accumulation Rate and Benthic Fluxes for Selenium in the Marginal Seas Yuzuru Nakaguchi, Kenichi Kitahata and Hideki Minami .....	23
Historical Trend of Lead Pollution in the Osaka Bay Sediment Hideo Yamazaki .....	31
Effects of Sulfuric Acid Solution on Cement Mortar Tatsuo Kawahigashi .....	35
Determination of Multi-Elements in Scale and Bone of Fish by Solvent Extraction-Analytical Atomic Spectrometry Masahiro Kitatuji, Takushi Yoshida, Osamu Fujino .....	41
Photopolarimetry of Atmospheric Aerosols over Higashi-Osaka Masayoshi Yasumoto, Itaru Sano and Sonoyo Mukai .....	47
Talks given at RIST Colloquium .....	53
Annual Reports of RIST .....	55

# Talks

given at

## RIST Colloquim

We  
understand  
that the diversity  
of the content should be  
the energy to construct sound cul-  
tural message tomorrow. RIST is thank-  
ful to guest speakers for their talks.

No.297 January 19, 2006

**An Approach to The True Character of Dark Energy**

Tomo Takahashi

*Institute for Cosmic Ray Research, University of Tokyo*

No.298 February 6, 2006

**Efficient Orbit Calculation  
by Manifold Correction Methods**

Toshio Fukushima

*The National Astronomical Observatory of Japan*

No.299 July 20, 2006

**The Adaptive Modeling Method for Nonlinear Systems**

Shigenobu Yamawaki

*Department of Electric and Electronic Engineering, Kinki University*

No.300 October 16, 2006

**On Regular to Chaotic Evolution of Dynamical System**

M. K. Das

*Institute of Informatics & Communication, University of Delhi*

## Annual Reports of RIST

This report describes research performed from April 2005 through May 2007 by researchers in RIST. Researches at RIST are primarily performed by members of RIST together with faculty members of Science and Engineering in Kinki University. In every two years, which is the director's term of office, research projects are initiated and completed. The research projects in this term are as follows:

### Research Programs carried out during the period April 2005 – March 2007

Division	Project Theme	Representative	Researchers in RIST	Researchers in Kinki University
1	Effects of solar activity on the global environment	M. Yuasa	M. Yuasa M. Yasumoto	S. Mukai (Dept. of Information), I. Sano (Dept. of Information)
2	Picture of our universe drawn by elementary physical processes	M. Kiguchi	M. Kiguchi	Kaiki Taro Inoue (Dept. of Physics)
3	On the movement of chemical substances in hydro-sphere and atmosphere	O. Fujino	O. Fujino T. Kawahigashi	T. Minami (Dept. of Life Science) Y. Nakaguchi (Dept. of Chemistry) H. Yamazaki (Dept. of Life Science)
4	Syntheses, structures and properties of coordination polymers with multi-functions	M. Maekawa	M. Maekawa	Y. Suenaga (Dept. of Chemistry)

## 平成 17, 18 年度プロジェクト研究(1)「太陽活動の地球環境への影響」

### 1. 研究者

湯浅 学 (理工学総合研究所), 保本正芳 (理工学総合研究所)

向井苑生 (理工学部情報学科), 佐野 到 (理工学部情報学科)

### 2. 総括

複雑系を動かしている driving force を抽出する複雑系解析法の新しい手法を用いて、太陽活動の地球環境への影響を調べるために、太陽の活動の指標となる観測量と地球の気象学上の統計量を多次元空間に埋め込んで力学系を構成し、それらがどのように関連し影響しあっているかを解析することを目標とする。太陽活動や気象学上のどのような統計量を採用して多次元空間を張るか等に関する基礎固めを手探りで行なって来ている。本格的な解析のために、観測量が一部分欠けた不完全データの欠けた部分に主成分解析法を拡張して調整値を与えてそれらの観測量をも解析に取り込む方法を開発した。また、気象学上の重要な観測データとしてエアロゾルや浮遊粒子状物質の測定にも力をそそいでいる。

本プロジェクト研究では、下記の研究課題を分担研究として行った。

- (1) プロジェクト研究の目的である力学系を構成する準備として次の解析を実施した。一部分欠けた不完全データに調整値を与える方法を開発し、その方法を質量放出星の IRAS データや微分方程式で与えられた Lorenz の力学系、さらに Indo-US coude feed stellar spectral library のスペクトルデータに適用した。特に、最後のスペクトル分類への応用は、インドのデリー大学の研究者との二国間交流 (Department of Science & Technology, India と日本学術振興会) による研究補助金による交流によって可能となったものである。
- (2) プロジェクト研究の基礎的な準備として、「衛星及び地上観測データから大気エアロゾル特性の導出に関する研究」を継続して実施している。衛星データの解析では、これまで ADEOS/POLDER, OCTS センサ(1996-1997 年)データ, ADEOS-II/POLDER, GLI センサ(2002-2003 年)データ等を用いてきた。本年は、さらに 2004 年 12 月 18 日に打ち上げられたフランスの地球観測衛星 PARASOL データも処理可能となった。地上からの観測は、放射観測だけでなく、2003 年より浮遊粒子状物質 (SPM: Suspended Particles Matter) の測定も開始した。本年は、放射観測データと SPM データの関係を衛星データに応用して、アジア域での SPM 量の導出などを試みた。

### 3. 研究成果

- [1] M. Yuasa, M. Umetani, N. Yamamoto and M.K. Das, Supplementation of Adjusted Values to the Imperfect Data, Science and Technology, No.17, pp. 1-7, 2005.
- [2] M. Yuasa, N. Yamamoto, M. Umetani, and M.K. Das, Restoration of Missing Data and Reconstruction of Dynamical Systems, Science and Technology, No.18, pp. 1-6, 2006.
- [3] H.P. Singh, M. Yuasa, N. Yamamoto and R. Gupta, Reliability Checks on the Indo-US Stellar Spectral Library Using Artificial Neural Networks and Principal Component Analysis, Publ. Astron. Soc. Japan, 58, pp. 177-186, 2006.
- [4] M. Yuasa, N. Yamamoto, M. Umetani and H.P. Singh, Identification of Peculiar Data by Using Restoration Method Based on Principal Component Analysis, Science and Technology No.19 (in press).
- [5] S. Mukai, I. Sano, and B.N. Holben, Aerosol properties over Japan by sun/sky photometry. Water, Air and Soil Pollution, 5, 133-143, 2005.
- [6] S. Mukai, I. Sano, M. Yasumoto and Y. Nakaguchi, Simultaneous monitoring of aerosols and PM2.5 over Osaka, Proceedings of SPIE (Vol.5979, ISBN: 0-8194-5999-2, The International Society for Optical Engineering)
- [7] S. Mukai, I.Sano, M. Sato and B.N. Holben, Aerosol Properties and Air Pollutants over an Urban Area, Atmospheric Research, 82, pp.643-651, 2006.
- [8] S. Mukai , I. Sano and M. Yasumoto, Relationship between aerosol properties and air pollutants, IRS2004 : Current Problems in Atmospheric Radiation(ISBN 0-937194-48-4 / 978-0-937194-48-5, 2006, A. Deepak Publishing).
- [9] M. Yasumoto, S. Mukai and I. Sano, Relationship between Aerosols and SPM, Proceedings of ISRS 2006 PORSEC(CD-ROM, ISSN 1598-6939), 2006.
- [10] S. Mukai , I. Sano , Y. Okada, A. Nishimori, M. Satoh and B.N. Holben, A comparison of aerosol properties with air pollutants, Adv. Space Res. (in press).
- [11] I. Sano, S. Mukai, Y. Okada, T. Takamura and B.N. Holben, Optical properties of aerosols over Japan during APEX experiments, APEX report , Nov.'03 (in press).



平成 17, 18 年度プロジェクト研究の総括

**研究課題** 初期宇宙における素過程の総合的研究による新しい宇宙像の描出

**研究者** 木口 勝義 (理工学総合研究所), 井上太郎 (理学科)

**総括** 木口は暗黒物質のドブロイ波長が観測窓の幅よりはるかに小さく、またその窓の幅が宇宙の構造のスケールよりはるかに小さいとの仮定のもとで、非線型シュレーディンガー方程式を解くことにより、宇宙初期の構造形成について調べた。また、林忠四郎 (日本学士院), 成田真二と行っている星形成ゼミで問題となった FFT を使った重力計算の可能性について調べた。

井上は観測的な宇宙論の立場から、初期宇宙のさまざまな構造に対する重力レンズを使った観測の可能性について調べた。

- 研究成果**
1. Gravitational Collapse of Cold Dark Matter in Early Universe using Schrödinger Equation  
Masayoshi Kiguchi, Science and Technology, 2006, no. 18, p.7
  2. Poisson FFT Solver under the Dirichlet Boundary Condition  
Masayoshi Kiguchi, Science and Technology, 2007, no. 19.
  3. Direct Detection of Intermediate Mass Compact Objects via Submillilensing  
Kaiki Taro Inoue, Masashi Chiba, Science and Technology, 2006, no.18, p.11
  4. Probing the Origin of the Large-angle CMB Anomalies  
Kaiki Taro Inoue, 2007, no. 19.
  5. Constraining SuperWIMPY and Warm Subhalos with Future Submillilensing  
Junji Hisano, Kaiki Taro Inoue, Tomo Takahashi, Physics Letter B, 643, 141-146 (2006)(12月号) hep-ph/0608126
  6. Local Voids as the Origin of Large-angle Cosmic Microwave Background Anomalies I"  
Kaiki Taro Inoue and Joseph Silk, Astrophysical Journal, 648, 23-30 (2006)(9月号) astro-ph/0602478
  7. Extended Source Effects in Substructure Lensing  
Kaiki Taro Inoue and Masashi Chiba, Astrophysical Journal, 634, 77-90 (2005)(11月号) astro-ph/0411168
  8. 3D Mapping of CDM Substructure at Submillimeter Wavelengths  
Kaiki Taro Inoue and Masashi Chiba, Astrophysical Journal, 633, 23-28 (2005)(11月号) astro-ph/0503212
  9. Subaru Mid-infrared Imaging of the Quadruple Lenses PG1115+080 and B1422+231: Limits on Substructure Lensing  
Masashi Chiba, Takeo Minezaki, Nobunari Kashikawa, Hirokazu Kataza, and Kaiki Taro Inoue  
Astrophysical Journal, 627, 53-61 (2005)(7月号) astro-ph/0503487

## 平成 17, 18 年度プロジェクト研究(3)

### 研究課題：水圏・気圏における化学物質 の動態に関する研究

#### (1) 研究者

藤野 治 (理工総研), 川東龍夫 (理工総研), 南 武志 (理工学部・生命科学科),  
中口 謙 (理工学部・理学科化学コース), 山崎秀夫 (理工学部・生命科学科)

#### (2) 研究目的と総括

現代社会は生命・環境および資源エネルギーなど多くの問題点を抱えているが、近年、人間が創製・合成した化学物質、例えば、オゾン層破壊で知られるフロンや人類のエネルギー源である化石燃料の燃焼に伴って発生する硫黄、炭素並びに窒素の各酸化物に基づく酸性雨や酸性霧、温暖化、光化学スモッグなどの大気汚染、また人間が廃棄した有機水銀やカドミウムのような重金属類による水質汚染、さらに最近では人間が作った最強の毒物と言われているダイオキシン、殺虫剤である DDT、近代化学の栄光の製品とも言われた PCB および有機スズ化合物など環境ホルモン物質として注目を集めるに至っている。

本プロジェクトチームでは水圏・気圏におけるこれら環境負荷化学物質の動態や生態系をはじめ建築物や材料等の機能や性能に対する影響についての知見を得ることを目的に各研究者において分担研究した結果を以下に記述した。

**分担課題 (1)：**地球規模の大気環境汚染として世界的な関心事となっている酸性雨や酸性霧は森林の枯死、古代建築物の損傷並びに湖沼の酸性化に伴う魚類の死滅など幅広い影響を引き起こす。これらの中でも天然に広く分布している植物に対する酸性雨や酸性霧の影響は極めて重大なる環境問題の一つである。本分担課題 (1) では農作物の発芽・生長過程における酸性雨の影響に関する知見を得るため、ここでは作物類(カイワレ大根、アルファルファ、トウモロコシ)に対し pH3.5～5.6 の異なった人工酸性雨を 1 週間降雨し、成長させたこれら作物の葉、茎および根中の Mg, Ca, K, P, Fe および Zn を ICP 発光分析法により測定・定量した。その結果、これら作物の各組織において多くの元素は酸性雨の pH が低くなるほど野菜から容易に放出され、また Fe イオンにおいても pH4.7 以下では他のイオンと同様の挙動を示したが、しかし pH5.6 では逆に吸着されるなど注目される現象を示した。

今後は野菜中の多くのイオン類の含量や生長に対する酸性雨の pH との関係について、詳細な検討を加える予定である。 (藤野 治担当)

**分担課題 (2)：**酸環境がセメント硬化体に与える影響について、環境作用に対する質

量・中性化深さの関係からとらえることを目的に、モルタル試料を硫酸溶液へ浸せき暴露し検討した。

主たる実験内容は、環境の硫酸溶液濃度とモルタルの水セメント比を変化させ、モルタル浸せき期間における環境溶液 pH とイオン濃度の変化、これに対するモルタルの質量、中性化の変化について測定を行った。

これらの検討から、環境作用とこれに対する質量・中性化変化には相関性が認められる結果が得られた。

また、これらの関係を用いて、環境作用と侵食との相関、あるいは濃度の異なる他環境への適用などに関して、さらに検討を継続する予定である。 (川東龍夫担当)

**分担課題 (3) :** ここでは現代日本における金属曝露の広がりに関する研究を行った。現代日本人が曝されている金属汚染について2つの方向から探求した。平成17年度は、大気汚染の原因である大気中微粒子に含まれる鉛同位体を ICP-MS 装置で測定した。微粒子は5月から翌年1月までの期間で近畿大学校舎屋上(地上25m)において収集した。微粒子は10 $\mu$ m以上(PM-1)、2-10 $\mu$ m(PM-2)、2 $\mu$ m以下(PM-3)の3種類に分けた。その結果、鉛濃度は3者で差は認められなかったのに対し、PM-3の鉛同位体比(206/207)は9月にピークとなり、(206/208)は8月にピークを観察した。他の2つの微粒子の月間変化は殆んどなかった。このことから、8月と9月に原因因子が他と異なる2 $\mu$ m以下の微粒子鉛が東大阪の大気中に含まれていたと考えられる。加えてこの数値は中国や韓国で測定された値とよく似ていることから、東アジア全体の大気汚染分布を調べる必要性が示唆された。平成18年度は、日本人が好む茶葉に含まれる希土類元素量を調べた。中国大陸は広大であり、しかも場所によって特定元素の量に極端な差があることが知られている。中国から輸入される食料品にもその影響があるのではと考え、しかも希土類元素の生体影響についてはいまだ未解決な部分が多いことから、希土類元素に焦点を絞った。中国各地の茶葉と日本茶に熱湯を加えて溶出する希土類元素量を測定したところ、中国茶からは3種類(海南省)から14種類(雲南省)の希土類元素が検出された。その中で Sc, Y, La, Ce, Nd の検出が多かった。一方日本茶は、1種類(静岡)から4種類(熊本)しか検出されなかった。このことは、数種類の希土類元素しか含まれていない日本産茶葉に比べ、中国産茶葉は多種類の希土類元素を含んでいることを示している。しかしながらこれら希土類元素濃度を生体が摂取したとき、どのような影響が発現するかいまだデータが得られていない。今後、実験動物を用いて長期摂取の影響を検討したい。

以上より、現代日本における金属曝露を考えたとき、中国や韓国などを含めた重工業の発展による影響や、食料生産地によっては従来摂取機会がなかった元素が含まれている食料が供給されている可能性も考えなければならない。 (南 武志担当)

**分担課題 (4) :** 海洋研究開発機構白鳳丸 KH04-5 次研究航海において、東太平洋およ

び南太平洋で採取した海水試料についてセレンの状態別分析を実施した。海水中でセレンは亜セレン酸 ( $\text{Se}^{4+}$ )、セレン酸 ( $\text{Se}^{6+}$ ) そして有機態セレンで存在することがわかっており、この中でも亜セレン酸は海洋プランクトンに最も摂取されやすい分子種で海洋分布はプランクトンの殻を構成するケイ酸の分布と類似する。東太平洋で採取した海水試料の亜セレン酸分布はケイ酸と良好な正の相関性を示したが、南太平洋では栄養塩でも軟組織に含まれる硝酸やリン酸と高い相関性を示した。この結果は、海洋におけるセレンの海洋生物の代謝過程が海域で異なることを示したはじめての事象である。次に平成 18 年度においては、近畿大学が位置する近畿地方にも毎年 3～5 月にかけて中国大陸から黄砂が飛来する。近年中国は工業活動が飛躍的に伸び、都市の交通量も急激の増加している。そこで、近畿大学屋上にエアロゾルサンプラーを設置し、黄砂時到来時にエアロゾルを採取し SEM-EDX を用いて、粒子の個別起源解析を行なった。その結果、2005 年と 2006 年では化学組成に変化が認められ、2005 年は粒径  $2.5 \mu\text{m}$  以上の粒子では、Si-rich(全粒子に占めるケイ素の含有率が 65%以上)が 76%、Na-rich 粒子が 14%であったのに対し、2006 年はほぼ 100% が Si-rich 粒子で占められていた。この結果は黄砂粒子の起源が 2005 年、2006 年で異なっていた可能性を指摘するものである。

(中口 譲担当)

**分担課題 (5) :** わが国における環境汚染の動態とその歴史トレンドを水圏の底質に記録された環境汚染物質の時空間分布を解析することで評価した。また、環境汚染が生態系に与える影響についてもメイオベントス化石 (貝形虫や有孔虫) を用いる方法で時系列に沿って解析した。過去 150 年程度の年代測定には  $^{210}\text{Pb}$  法がしばしば利用され、我々も底質の堆積年代の特定にはこの方法を利用した。さらに、本研究では環境変遷の時間マーカーとして、長崎原爆の痕跡を利用する方法についても検討した。即ち、長崎原爆はプルトニウム爆弾であり、核爆発の際に環境に負荷されたプルトニウムの痕跡を検索し、その同位体比を同定することで 1945 年以降の環境情報の歴史トレンドを議論した。この方法は唯一の被爆国であるわが国においてのみ実施することのできる独創的な研究である。本研究では、これらの手法を総合的に活用し、明治維新以降のわが国の産業近代化及びそれに伴う人間活動の盛衰と環境汚染の関係について定量的に明らかにした。また、後背地からの環境汚染の影響を強く受けている大阪湾のような閉鎖的の海域では、その生態系が時代と共に大きく変遷していることも明らかになった。

(山崎秀夫担当)

### (3) 研究業績 (平成 17 および 18 年度)

1) O. Fujino, M. Maekawa, T. Kawahigashi, T. Minami, Y. Nakaguchi and H. Yamazaki, The effect of pH from simulated acid rain on multi-element contents of leaves, stems and roots of the crops, *Science and Technology*, **18**, 29-33 (2006)

2) O. Fujino and H. Tamura, The wet method of synthesizing hydroxyapatite from

aqueous solutions at various pH ranges which made organism temperature main, Phosphorus Research Bulletin, **18**, 55-64(2005)

3) 藤野 治、北辻真宏、吉田卓司、梅谷重夫、溶媒抽出—誘導結合プラズマ質量分析法による貝の硬組織中ランタノイドの定量、分析化学、**56**, No.1(2007). 印刷中

4) 北辻真宏、吉田卓司、藤野 治、溶媒抽出—原子スペクトル分析法による魚の鱗および骨中の多元素定量、Science and Technology, **19** (2007) 印刷中

5) 川東龍夫: コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第5巻, 日本材料学会, pp.27-32, (2005)10

6) T. Minami et al., Using sulfur isotopes to determine the sources of vermilion in ancient burial mounds in Japan, Geoarchaeology, **20**, 79-84(2005)

7) T. Minami et al., Increases of calcium and magnesium and decrease of iron in human posterior longitudinal ligaments of the cervical spine with aging, Biological Trace Element Research, **103**, 217-227(2005)

8) T. Minami et al., Role of metallothionein isoforms in bone formation processes in rat marrow, Biological Trace Element Research, **104**, 57-69(2005)

9) T. Minami et al., Age-dependent increases of calcium and phosphorus in human epiglottal cartilage, Biological Trace Element Research, **105**, 59-70(2005)

10) T. Minami et al., Comparison of calcium accumulation between the arteries of human and monkey, Biological Trace Element Research, **106**, 211-217(2005)

11) T. Minami et al., Age-related changes of elements in renal arteries of Thai and Japanese and the relationships among elements, Biological Trace Element Research, **106**, 219-229(2005)

12) T. Minami et al., Age-dependent decreases of calcium, phosphorus, sulfur, and zinc in the cardiac valves of monkeys, Biological Trace Element Research, **106**, 231-245(2005)

13) T. Minami et al., Age-related attenuation in the elements in monkey sino-atrial node, Biological Trace Element Research, **107**, 43-52(2005)

14) T. Minami et al., Characteristics of omega-conotoxin GVIA and MVIIC binding to Cav 2.1 and Cav 2.2 channels captured by anti-Ca<sup>2+</sup> channel peptide antibodies, Neuroscience Research, **30**, 457-466(2005)

15) T. Minami et al., An improved diagnostic method for chronic hepatic disorder: Analyses of metallothionein isoforms and trace metals in the liver of patients with hepatocellular carcinoma as determined by capillary zone electrophoresis and inductively coupled plasma-mass spectrometry, Biological & Pharmaceutical, Bulletin, **29**, 403-409(2006)

- 16) T. Minami et al., Suppression of pancreatitis-related allodynia/hyperalgesia by proteinase-activated receptor-2 in mice, *British Journal of Pharmacology*, **148**, 54-60. (2006)
- 17) T. Minami et al., Decreases of calcium and phosphorus in monkey cardiac walls with development and aging, *Biological Trace Element Research*, **110**, 233-249(2006)
- 18) T. Minami et al., Earlier accumulation of calcium, phosphorus, and magnesium in the coronary artery in comparison with the ascending aorta, aortic valve, and mitral valve, *Biological Trace Element Research*, **112**, 31-42(2006)
- 19) T. Minami et al., Age-dependent increase of magnesium in the cerebral arteries of Thai, *Biological Trace Element Research*, **112**, 43-56(2006)
- 20) 中口讓, 山口善敬, 山田浩章, 張勁, 鈴木麻衣, 小山裕樹, 林清志, 富山湾海底湧水の化学成分の特徴と起源, *地球化学*, **39**, 119-130(2005)
- 21) 中口讓, 山口善敬, 西村崇, 秦野善行, 今中麻幸代, 有井康博, 淀川水系における富栄養化関連物質の挙動と季節変化, *地球化学*, **39**, 173-182(2005)  
八田真理子, 張勁, 佐竹洋, 石坂丞二, 中口讓, 富山湾の水塊構造と河川水・沿岸海底湧水による淡水フラックス, *地球化学*, **39**, 157-164(2005)
- 22) 北畑謙一, 中口讓, 南秀樹, 加藤義久, 東部太平洋堆積物中の微量元素の存在と酸化還元環境との関係, *月刊海洋*, **39**, 96-103(2005)
- 23) 南秀樹, 北畑謙一, 土井崇史, 小畑元, 丸尾雅啓, 中口讓, 加藤義久, 海洋における懸濁粒子の化学組成と間隙水を經由する物質の拡散フラックス, *月刊海洋*, **39**, 104-113(2005)
- 24) 中口讓, 海水と堆積物の微量元素のスペシエーション, *海洋化学研究*, **18**, 73-82(2005)
- 25) Mukai, S., Nakaguchi, Y., Sano, I., Yasumoto, M. and Matoba, Y., Aerosol Properties and Air Pollutants over Higashi-Osaka, *Science and Technology*, **17**, 15-25(2005)
- 26) 中口讓, 荒木祥子, 山口善敬, 西村崇, 海水中の溶存有機窒素および溶存有機リンの分析化学的研究, *Science and Technology*, **17**, 39-48 (2005)
- 27) Nakaguchi, Y., Matoba, Y., Shimizu, A., Yamazaki, H., Fujino, O. and Minami, T., Distribution of stable isotopes of particulate lead in the atmosphere in Osaka, Japan, *Science and Technology*, **18**, 35-40 (2006)
- 28) Nakaguchi, Y. and Matoba, Y., Study on the characterization of the water-soluble fluorescent substances in rainwater and airborne particulate matter by using three-dimensional excitation emission spectrometry, *Science and Technology*, **18**, 41-46 (2006)
- 29) 中口讓, 南秀樹, 許正憲, 海水-堆積物境界面におけるフラックス研究の

ための深海モニタリングランダーの開発, 月刊海洋, **38**, 382-387(2006)

30) Geographical distribution of plutonium derived from the atomic bomb in the eastern area of Nagasaki, Y. Saito-Kokubu, K. Yasuda, M. Magara, Y. Miyamoto, S. Sakurai, S. Usuda, H. Yamazaki and S. Yoshikawa, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, (2007), accepted.

31) Vertical profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from a reservoir in Osaka City, M. Ishitake, H. Moriwaki, K. Katahira, O. Yamamoto, K. Tsuruho, H. Yamazaki and S. Yoshikawa, *Environ. Geol.*, (2006) in press.

32) Method for the estimation of the past illegal dumping recorded in a sediment core, K. Katahira, M. Ishitake, H. Moriwaki, S. Yoshikawa, O. Yamamoto, T. Fujita and H. Yamazaki, *Water, Air, & Soil Pollution*, (2006) in press.

33) Impact of eutrophication on shallow marine benthic foraminiferas over the last 150 years, Osaka Bay, Japan, A. Tsujimoto, R. Nomura, M. Yasuhara, H. Yamazaki and S. Yoshikawa, *Marine Micropaleontology*, **60**, 258-268(2006).

34) 大阪湾における人為汚染と底生有孔虫群集変化：有孔虫に基づく人間活動が及んだ閉鎖性海域の環境評価, 辻本彰・野村律夫・安原盛明・山崎秀夫・吉川周作, 第15回環境地質学シンポジウム論文集, 161-164頁, 2005年.

35) 隠岐男池堆積物における鉛同位体比の歴史的変化, 石竹美帆・加田平賢史・森脇洋・山本攻・藤田忠雄・山崎秀夫・吉川周作, 第15回環境地質学シンポジウム論文集, 165-168頁, 2005年.

36) The impact of 150years of anthropogenic pollution on the shallow marine ostracode fauna, Osaka Bay, Japan, M. Yasuhara and H. Yamazaki, *Marine Micropaleontology*, **55**, 63-75, (2005)

37) 琵琶湖底質を対象にしたダイオキシン類蓄積状況の詳細調査と集水域の影響, 佐藤圭輔・清水芳久・斉野玲子・朴白洙・中村昌文・早川和秀・山崎秀夫, 環境衛生工学研究, 19巻, 39-42頁, 2005年.

38) Historical trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in the reservoir sediments core at Osaka, H. Moriwaki, K. Katahira, O. Yamamoto, J. Fukuyama, S. Kamiura, H. Yamazaki and S. Yoshikawa, *Atmosphere. Environ.*, **39**, 1019-1025(2005)

39) 大阪湾底質に対する有機物フラックスとその初期続成過程における分解速度, 山崎秀夫・小川喜弘・石澤篤・横田喜一郎, 近畿大学理工学総合研究所研究報告, 18巻, 57-66頁, 2006年.

## 平成17, 18年度プロジェクト研究(4)の総括

(1) 研究課題：機能性配位高分子錯体の創製、構造および物性研究

(2) 研究代表者：前川雅彦、共同研究者(兼任教員)：末永勇作(理学科化学コース)

(3) 総括：金属イオンと有機配位子を用いて合目的に様々な配位高分子化合物の合成を試み、その構造および性質を明らかにした。研究内容および研究成果の発表は以下の通りである。

分担課題(1)：多環式芳香族化合物を配位子とする新規な配位高分子の合成、構造および性質(前川担当)

(概要) 遷移金属イオンと多環式芳香族化合物より構築されるカーボンリッチな有機金属化合物は構造化学的に興味を持たれるのみならず、 $d-\pi$ 相互作用に伴う機能発現など興味を持たれている。本研究では多環式芳香族化合物(PAHs)としてフェナントレン、ピレンおよびトリフェニレンを配位子とするロジウムおよびイリジウム錯体の合成を試み、新規な4種のRh, Ir-PAHs錯体を合成し、その結晶構造および溶液内構造を単結晶X線構造解析および二次元NMR法を用いて明らかにした。特に溶液内における環電流効果に伴う特異な $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR磁気異方性シフトを理由つけた。

分担課題(2)：アニオンテンプレート法による新規なAg(I)メタラサイクリック錯体の自己集積化(前川担当)

(概要) メタロマクロサイクリックやケージ状化合物はホスト-ゲスト化学や特異な反応場などに関連して興味を持たれている。これまでこのような化合物の合成は主に静電的な力や水素結合などの非共有結合性の相互作用を利用した化学テンプレートによりなされてきた。本研究では新しい合成法としてアニオンテンプレート法による自己集積化を試み、4-(2-ピリジル)ピリミジン配位子とする2価の $\text{XF}_6^{2-}$  ( $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )アニオンをメタロマクロサイクリック内に捕捉した3種のサンドイッチ型Ag(I)メタロマクロサイクリック化合物を系統的に合成し、その結晶構造および溶液内構造を単結晶X線構造解析および二次元NMR法を用いて明らかにした。

分担課題(3)：酸化還元活性なビスカテコール配位子の合成とその金属錯体の構造と性質(末永担当)

(概要) 酸化還元活性をもつカテコール分子をアセチレンで架橋した新規なビスカテコールを3種類合成した。中心にベンゼン環を導入したビスカテコールはクロロホルム溶液中で蛍光を示し、量子収率は0.30であった。電気化学的性質はCV測定の結果、脱プロトン条件下でも、不可逆な酸化波が-0.30V付近に表われた。SQ/Qに対応すると考えている。メタノール中で脱プロトンしたビスカテコールと $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{AcO})](\text{PF}_6)_2$ メタノール溶液から二核錯体を合成した。単結晶が得られていないので、分子構造はわからないが、NMR、元素分析、ESI-Mass測定からカテコール部位で配位した二核錯体と同定した。化学酸化した二核錯体のアセトン溶液は、黄色から濃青色に変化することから(UV-Visスペクトルで590nmに対応)、ビスカテコールがセミキノンに酸化された二核錯体が得られたものと推定している。

分担課題(4)：ベンジルチオエーテル基含有Ag(I)配位高分子の合成と性質(末永担当)

(概要) ベンゼン環の1, 3, 5位にベンジルチオエーテル基を有する新規な配位子を合成した。側鎖のベンゼン環に複数の $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{F}$ を導入した配位子を用いて、Ag(I)配位高分子を合成し、その構造を単結晶X線構造解析により明らかにした。置換基導入による構造上の違いはなく、いず



れも、配位子がサンドイッチ状に二量化し、Ag-Sを介して広がった二次元構造を形成していた。また、紫外光による赤色化と熱による脱色を確認した。

#### (4) 研究成果の発表

##### (a) 学術論文

(1) Crystallographic determination of dichloro-bridged dinuclear rhodium Cp\* complex with neutral Me<sub>2</sub>CO molecules. [Rh<sub>2</sub>(Cp\*)<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Cp\* = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), M. Maekawa, Y. Kayanuma, A. Nabei, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga and M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, 358, 1313-1316.

(2) Synthesis and structural characterization of dinuclear iridium hydrido complex with 3,6-bis(2-pyridyl) tetrazine, [Ir<sub>2</sub>(H)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(bptz)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, M. Maekawa, H. Konaka, T. Minematsu, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga and M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, 358, 1317-1321.

(3) Syntheses and structural characterization of mononuclear Rh- and Ir-Cp\* complexes with η<sup>6</sup>-phenanthrene, η<sup>6</sup>-pyrene and η<sup>6</sup>-triphenylene, M. Maekawa, T. Minematsu, A. Nabei, H. Konaka, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, 359, 168-182.

(4) Sandwich-shaped silver(I) metallomacrocycles encapsulating a XF<sub>6</sub><sup>2-</sup> (X=Si, Ge and Sn) anion, M. Maekawa, S. Kitagawa, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, *Chem. Comm.*, 2006, 2161-2163.

(5) Binuclear Complexes of Co(III) Containing Extended Conjugated Bis(catecholate) Ligands, Y. Suenaga and Cortlandt G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, 2005, 44(18), 6183-6191.

(6) 2-D silver(I) coordination polymer with octakis(benzylsulfanyl)naphthalene and twisted naphthalene structure, Y. Suenaga, A. Ueda, H. Konaka and M. Maekawa, *近畿大学理工学総合研究所研究報告*, 2006, 18, 47-55.

その他、共同著書として14報を発表(省略)。

##### (b) 学会発表

(1) カリックス様Cu(I)エチレンおよび一酸化炭素メタラサイクリック錯体の合成と構造, (近畿大理工総研・近畿大理工・京大院工)○前川雅彦・小中 尚・黒田孝義・宗像 恵・北川進, 第55回錯体化学討論会, 2005年9月21-23日, 新潟(朱鷺メッセ), 口頭発表(12A11).

(2) Syntheses and structural characterization of novel mono- and dinuclear iridium hydrido complexes with polydentate nitrogen ligands, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu, Hawaii, USA, 12/15-20, 2005, Poster (Abstract No. 550).

(3) XF<sub>6</sub><sup>2-</sup> (X=Si, Ge, Sn) アニオンを取り込んだサンドイッチ型Ag(I)メタロマクロサイクリック錯体, (近畿大理工総研・近畿大理工・京大院工)○前川雅彦・黒田孝義・宗像 恵・北川進, 日本化学会第86春季年会, 2006年3月27-30日, 船橋(日本大学船橋キャンパス), 口頭発表

(3F1-06).

(4) アニオンテンプレート法によるCu(I)およびAg(I)メタラサイクリック錯体の自己集積化, (近畿大理工総研・近畿大理工・京大院工)○前川雅彦・黒田孝義・宗像 恵・北川 進, 第56回錯体化学討論会, 2006年9月16-日, 広島(広島大学東千田キャンパス), ポスター発表(2PA102).

(5) ビスカテコール配位子からなるCo二核錯体の合成と構造, (近畿大学理工・コロラド大学) ○末永勇作・Cortlandt. G. Pierpont, 分子研研究会2005年3月岡崎, 口頭発表.

(6)  $\pi$  共役系ビスカテコール配位子からなるCo二核錯体の合成と性質, (近畿大理工・近畿大理工総研・コロラド大学) ○末永勇作・平野泰広・栗屋野陽平・前川雅彦・黒田孝義・宗像 恵・Cortlandt. G. Pierpont, 第55回錯体化学討論会, 2005年9月21-23日, 新潟(朱鷺メッセ), ポスター発表(PA230).

(7) 2-Dimensional Silver(I) Coordination Polymer with Twisted Naphthalene Rings, (Kinki University)○Y. Suenaga, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu, Hawaii, USA, 12/15-20, 2005, Poster (Abstract No. 591).

(8) ベンジルチオエーテル基含有配位子からなる銀(I)配位高分子の構造と性質, (近畿大理工・近畿大理工総研) ○末永勇作・江島和也・前川雅彦・黒田孝義・宗像 恵, 日本化学会第86春季年会, 2006年3月27-30日, 船橋(日本大学船橋キャンパス), ポスター発表(1PB105).

(9) 共役系ビスカテコールで架橋した二核錯体の合成と性質, (近畿大理工・近畿大理工総研) ○平野泰広・末永勇作・前川雅彦・黒田孝義・宗像 恵, 第56回錯体化学討論会, 2006年9月16-18日, 広島(広島大学東千田キャンパス), ポスター発表(1PA088).

その他、共同発表(国内外の口頭およびポスター発表を含む)として16件を発表(省略)。

以 上

---

平成 19 年 2 月 25 日 印刷  
平成 19 年 2 月 28 日 発行

近畿大学理工学総合研究所 研究報告 第 19 号

編集兼発行者 近畿大学理工学総合研究所  
〒 577-8502 東大阪市小若江 3-4-1  
電 話 06-6721-2332

印 刷 所 近畿大学管理部出版印刷課

(非売品)

---