一般報文

(平成5年4月2日受理)

絹フィブロインからなる弱電解質両性荷電膜における膜電位

東京工業大学工学部 陳 建 勇・谷岡 明彦^{*1}
物質工学工業技術研究所 箕浦 憲彦^{*2}

Membrane Potential of Weak Amphoteric Polymer Membrane Composed of Silk Fibroin

Chen Jianyong, Akihiko Tanioka^{*1}, and Norihiko Minoura^{*2}

Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, 152 Japan

^{*2} National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1, Higasi, Tsukuba, Ibaraki, 305 Japan

Abstract: Silk fibroin membrane is the amphoteric ion exchange membrane with the weak acid and base which are composed of amino and carboxyl groups, respectively. In this study ion transport phenomena were investigated using Teorell-Meyers-Sievers (TMS) theory. Membrane potential was measured for KCl, K₂SO₄, K₂HPO₄, MgCl₂, CaCl₂, and MgSO₄ aqueous solution. The effective charge density (QC_x) and ion mobility ratio of anion to cation (ω_-/ω_+) in the membrane were calculated by applying TMS theory to experimental results. QC_x was 0.015 mol/L, which was one-nineteenth times smaller than that calculated from the data of amino acid content in silk fibroin. ω_-/ω_+ of KCl, CaCl₂ and MgCl₂ in the membrane were larger than that in water, and ω_-/ω_+ of K₂SO₄, K₂HPO₄ and MgSO₄ were smaller than that in water.

(Received April 2, 1993)

1. 序 論

絹フィブロイン膜は家蚕絹糸から作成され、弱電解質イオン交換基を有するポリアミノ酸膜である。グルタミン酸やアスパラギン酸などの酸性アミノ酸とリジンやアルギニンやヒスチジンなどの塩基性アミノ酸を同時に有することから両性荷電膜とも考えられることができる。両性荷電膜のうち強電解質イオン交換基を持つものについてはすでに君塚ら〔1〕や山内ら〔2〕により輸送係数、膜電位、圧透析等の測定が行われ、非平衡の熱力学に基づく解析がなされている。一方弱電解質両性荷電膜に関しては生体膜の基礎研究としての重要性や圧透析等の可能性が指摘されている。しかしながら、固定荷電基のイオン交換容量がカチオンとアニオンとも pH に依存することなど取扱いが非常に複雑なために体系的な議論が少ない。

一方絹フィブロイン膜-NaCl 系において中性付近で膜電位測定を行うとカチオン交換膜と同様の挙動をすることが報告されている〔3〕。またフィブロイン膜にステレ

ンをグラフトするとグラフト率の増加につれて膜電位が増加することが報告されている〔4〕。そこで本研究では絹フィブロイン膜における各種金属塩溶液中での膜電位の測定を行い、Teorell-Meyer-Sievers (TMS) の膜電位に関する理論〔5〕〔6〕を適用して、弱電解質両性荷電膜におけるイオン移動度や膜の有効荷電密度について論じる。ここでの取扱いは君塚らの方法と異なるが荷電密度等絹フィブロイン膜固有の内部パラメータを使用するため圧透析膜や人工透析膜としての利用を考える上で有用であると考えられる。

2. 理 論〔7〕

膜の両側における電解質溶液の濃度差により生じる膜電位 $\Delta\phi$ は、膜と溶液の界面で発生するドナン電位と膜内でのイオンの拡散より生じる拡散電位 $\Delta\phi_{diff}$ とからなっている (TMS の理論)。

$$\begin{aligned}\Delta\phi &= \Delta\phi_{D0} + \Delta\phi_{Dd} + \Delta\phi_{diff} \\ &= \Delta\phi_D + \Delta\phi_{diff}\end{aligned}\quad (1)$$

ここで $\Delta\phi_{D0}$ 、 $\Delta\phi_{Dd}$ はそれぞれ膜と高濃度側及び低濃度側溶液との界面で発生するドナン電位であり、 $\Delta\phi_D = \Delta\phi_{D0} + \Delta\phi_{Dd}$ の関係が成り立つ。

^{*1} To whom correspondence should be addressed.

一般的には取り扱いを簡単にするために KC 1 等の 1-1 型電解質に関して論じられることが多い。本研究では MgCl_2 , CaCl_2 , K_2SO_4 , K_2HPO_4 , MgSO_4 等の 2 価イオンを含む系については取り扱う。まず KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , K_2SO_4 , K_2HPO_4 に関しては一般化して, $\text{B}_n^{m+} \text{A}_m^{n-}$ (イオン価数 $z_i = +m, -n$) なる多価電解質が水中で完全に電離していると考えると次式が成立する。

膜内の電解質濃度を C_i , 高濃度側の溶液濃度を C_0 , 低濃度側の溶液濃度を C_d とする。それぞれのアニオン及びカチオンに対しては式 2 より $\text{A} = (\text{A}_i, \text{A}_0, \text{A}_d)$, $\text{B} = (\text{B}_i, \text{B}_0, \text{B}_d)$ とおくことができる。膜が負に荷電しているとして, 膜中の固定電荷密度を C_x とおくと, 電気的中性条件から,

$$m \text{B}_i = n \text{A}_i + C_x \quad (3)$$

一方水溶液相においては

$$m \text{B}_h = n \text{A}_h = m n C_h \quad (4)$$

ここで $h = 0$ または d とする。膜と溶液の界面ではお互いの電気化学ポテンシャルが等しいから外部溶液と膜中の電解質濃度との間に

$$(\text{A}_i)^m (\text{A}_i + \frac{C_x}{n})^n - K (m C_h)^{m+n} = 0 \quad (5)$$

の関係が成立する。ただし

$$K = \left(\frac{k_B \gamma_{Bh}}{\gamma_{Bi}} \right)^n \left(\frac{k_A \gamma_{Ah}}{\gamma_{Ai}} \right)^m \quad (6)$$

ここで k_A , k_B はアニオン及びカチオンの分配係数, γ_{Ah} , γ_{Bh} は水溶液相, γ_{Ai} , γ_{Bi} は膜相におけるアニオンとカチオンの活量係数である。また, MgSO_4 に関しては式 4 の電気的中性条件が

$$2 \text{B}_h = 2 \text{A}_h = 2 C_h \quad (4')$$

となるから式 5 は

$$(\text{A}_i)^2 (\text{A}_i + 1/2 C_x)^2 - K C_0^4 = 0 \quad (5')$$

となる。

膜の界面で発生するドナン電位は

$$\Delta \phi_D = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{A}_0 k_{A,0} \gamma_{A,0} \gamma_{A,i,d} \text{A}_{i,d}}{\text{A}_d k_{A,d} \gamma_{A,d} \gamma_{A,i,0} \text{A}_{i,0}} \quad (7)$$

となる。式 5, 5' における方程式の解を近似計算により求め, 式 7 に代入することによりドナン電位を求める。拡散電位に関しては, Nernst-Planck の流束の式

$$J_i = - \omega_i R T \frac{dc_i}{dx} - z_i F \omega_i C_i \frac{d\phi_{diff}}{dx} \quad (8)$$

を膜における濃度勾配一定及び全電流ゼロ ($I = 0$) という条件下で解を求めると, 次式が得られる (Henderson の式)。

$$\Delta \phi_{diff} = - \frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i \omega_i (C_{i,d} - C_{i,0})}{\sum_i z_i^2 \omega_i (C_{i,d} - C_{i,0})}$$

$$\times \ln \frac{\sum_i z_i^2 \omega_i C_{i,d}}{\sum_i z_i^2 \omega_i C_{i,0}} \quad (9)$$

$$Z_i = \pm 1, \pm 2, C_i = \text{A}_i \text{ or } \text{B}_i$$

ここで R は気体定数, F はファラデー定数, T は絶対温度, z_i はイオンの価数, ω_i は i イオンのモル移動度, $C_{i,0}$ は膜内の高濃度側の i イオンの濃度, $C_{i,d}$ は膜内の低濃度側の i イオンの濃度である。

以上の結果から式 7, 9 を式 1 に代入して膜電位を求めることができる。数値解析を行うにあたり, 膜におけるイオンの分配係数や活量係数の比を 1 とおいた。したがってこのとき式 6 は $K = 1$ となる。

3. 実験

3.1 試料

蘭層 (中国春蘭) を 98℃ の 2.0 W/V % のマルセル石鹼水溶液中において, 50 分間精練を 2 回繰り返した。さらに 50℃ の 0.05% の Na_2CO_3 水溶液中で約 20 分間処理し, セリシンを除去した。次に約 50℃ の温水中, 及び室温の冷水で十分洗浄し, 遠心分離器によって脱水したあと, 85℃ の恒温器中で乾燥した。

1 グラムの精練絹糸 (フィブロイン) を CaCl_2 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: $\text{H}_2\text{O} = 1:2:8$ (モル比) [8] の混合溶液 100 mL 中にて 70℃ で, 2 時間溶解させた。溶解したフィブロイン水溶液を濾過したあと, 濾過液をイオン交換水によってセルロース半透膜により三日間透析した [9]。濃縮したフィブロイン溶液はポリスチレンのシャーレの上にキャストし, 30℃ で約 48 時間乾燥させ製膜した。作製された膜の厚みは 25~40 μm であった。さらにこれらの作成した膜を 75% メタノール中にて 15 分間処理した [10]。この処理により膜の結晶化が進み, 水溶液中で不溶化する。

3.2 電解質溶液

膜電位測定に使用した電解質は 1-1 型として KCl , 1-2 型として K_2SO_4 及び K_2HPO_4 , 2-1 型として MgCl_2 及び CaCl_2 , 2-2 型として MgSO_4 である。

3.3 測定

膜電位測定: 測定装置を図 1 に示す。左側のセルの濃度 C_d を一定 (10^{-3} mol/L) におき, 右側のセルの濃度 C_0 を 10^{-4} mol/L から 1 mol/L まで変化させる。電極として銀・塩化銀電極 (TOA GST-5311C 211F S) を使用し, 測定温度は 25℃ であった。また外部溶液の pH 変化も同時に測定した。これらの測定には mV-pH メーター (TOA HM-20E) を使用した。

Fig. 1 Apparatus for Membrane potential measurement
1 salt solution (C_d), 2 salt solution (C_0), 3 Magnetic stirrer, 4 Membrane, 5 Glass electrode, 6 Salt bridge, 7 3.3 M KCl aqueous solution, 8 pH electrode.

Fig. 2 a,b Membrane potential of various salt solution. Lines show the calculated results using ion mobility in water with effective charge density $QC_x = 0.012$.

Fig. 3 Membrane potential as a function of pH in KCl and HCl solution.

4. 結果と考察

4.1 膜電位

図 2-a に KCl, K_2SO_4 , K_2HPO_4 絹フィブリン膜系, 図 2-b に $CaCl_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$ 絹フィブリン膜系における膜電位と右側セルの電解質の濃度 C_0 との関係のプロットする。まず 1-1 型電解質である KCl は, C_0 が増加すると膜電位は増加し, 高濃度になると減少する。このような膜電位の傾向は一般の 1-1 型電解質-負荷電膜系でみられるものである。ところで膜の両側のセルにおける KCl 濃度をそれぞれ 0.1 mol/L と 0.01 mol/L に保ち, セルの両方に HCl を等濃度づつ入れ, その濃度を 10^{-5} mol/L から 10^{-4} mol/L まで変化させた時の膜電位と水素イオン濃度との関係を図 3 に示す。 K^+ と Cl^- の水中でのイオン移動度はほぼ等しく, 膜中でもこの傾向があまり大きく変化しないとすると, 等電点付近では見かけの電荷がほぼゼロであるから, 膜電位もほとんど無視できると考えることができる。このことから pH = 4.5 付近が本絹フィブリン膜の等電点にほぼ対応していると考えることができる。NaCl, KCl などの溶液で測定した結果によると塩濃度にかかわらず等電点の pH は約 4 ~ 5 であって [12] 本測定結果と大きな違いは見られなかった。一方膜電位の測定中における pH を測定して図 4 に示したところ, いずれの電解質を使用しても pH は 5.5 以上であった。このことは見かけ上膜が負に荷電していることを示しており KCl による膜電位測定の結果と対応している。図 2-a に K^+ と Cl^- の膜中の移動度の比 ω_-/ω_+ が水中の値に等しい ($=1.039$) において TMS の理論を適用し有効荷電密度 (QC_x) をパラメータとしてカーブフィッティングを行った [13][14]。高濃度側では

Fig. 4 pH in external solution shown as a function of salt concentration, where ● is KCl, △ K₂SO₄, ▲ K₂HPO₄, ○ MgSO₄, ▽ MgCl₂ and ▼ CaCl₂.

Fig. 5 a, b Membrane potential of various salt solution. Lines show the calculated results where the ion mobility was fitting parameter with $QC_x = 0.015$ mol/L.

若干ずれるが、 QC_x が 0.012 mol/L の時実験値と計算値の良好一致を示した。そこで K_2HPO_4 、 K_2SO_4 に関するカチオンとアニオンの水中での移動度の比 ($\omega_-/\omega_+ = 0.388, 0.525$) と KCl で求めた QC_x を用いて膜電位と濃度の関係を求め、点線及び一点鎖線で図 2-a に示す。低濃度側で実験値と計算値は良好一致を示すが高濃度側では著しくずれた。さらに図 2-b に $MgSO_4$ 、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ の結果を示す。図 2-b は図 2-a と同様に KCl から求めた $QC_x (= 0.012$ mol/L) と水中における移動度の比 ($\omega_-/\omega_+ = 1.50, 2.98, 2.70$) を使用して計算した結果である。2-2 型である $MgSO_4$ に関しては実験値に比べて計算値は著しく低電位側にずれた。逆に 2-1 型の $MgCl_2$ と $CaCl_2$ に関しては計算値は正の方へずれた図 2-a、図 2-b からアニオンが 2 価の時は計算値が実験に比べて負の方にずれ、カチオンが 2 価の場合は正の方にずれることが明らかとなった。次に KCl において、 QC_x と ω_-/ω_+ をパラメータとしてカーブフィッティングを試みた。この時 $QC_x = 0.015$ 、 $\omega_-/\omega_+ = 1.24$ の時、実験値と計算値は最も良好一致をみた。そこで、それぞれの塩溶液に対して $QC_x = 0.015$ として、 ω_-/ω_+ をパラメータとしてカーブフィッティングを試みた。実験及び計算結果を図 5 a, b に示す。高濃度側では必ずしも一致しないが、図 2 a, b に比べて比較的良い一致を見た。電解質の収着による膜の収縮や膨潤、水系イオン濃度の変化等非常に複雑な要因が加えるためこれ以上の計算と実験値の一致は不可能と考える。ここで強調しなければならないのは固定電荷密度を一定とおき、移動度を変化させることによって、計算値と実験値の比較的良好一致を見た点である。以上のようにして求めた有効電荷密度と移動度の比を水中における移動度の比と共に表 1 に示す。 $CaCl_2$ や $MgCl_2$ のような 2-1 型と KCl のような 1-1 型電解質は ω_-/ω_+ が水中より膜中の方が大きく評価されており $MgSO_4$ 、 K_2SO_4 、 K_2HPO_4 のような 2-2 型や 1-2 型電解質は小さく評価されている。

4.2 荷電密度 [15] [16]

ところで絹フィブリン膜のような弱電解質両性荷電膜における荷電密度 $C_x (\geq 0)$ はそれぞれのアミノ酸における解離基の荷電密度の総和として表わすことが出来る [17] [18]。

$$C_x = \left| -\sum_i \frac{K_{ai} C_{xi}^0 (-)}{C_H + K_{ai}} + \sum_j \frac{C_{xj}^0 (+) C_H}{C_H + K_{bj}} \right| \quad (10)$$

ここで K_{ai} は酸性基の解離平衡定数、 K_{bj} は塩基性基のプロトン解離平衡定数、 $C_{xi}^0 (-)$ は固定酸性基密度、 $C_{xj}^0 (+)$ は固定塩基性基密度、 C_H は水素イオン濃度である。等電点では $C_x = 0$ となる。図 4 における金属塩の濃度と pH との関係を見ると、KCl、 $MgSO_4$ 、 $MgCl_2$ 、

Table 1 Effective Fixed Charge Density QC_x and Ratio of Cation to Anion Mobility ω_-/ω_+

	QC_x mol/L	ω_-^0/ω_+^0 (in water)	ω_-/ω_+ (in membrane)	Φ
KCl	0.015	1.04	1.24	1.19
CaCl ₂	0.015	2.57	4.0	1.56
MgCl ₂	0.015	2.88	4.4	1.53
K ₂ SO ₄	0.015	0.544	0.40	0.735
K ₂ HPO ₄	0.015	0.388	0.32	0.825
MgSO ₄	0.015	1.51	0.78	0.517

K₂SO₄ に関しては pH の大きな変化はなく pH = 5.7 付近の値を取る。また CaCl₂ に関しては濃度の変化にともない、約 pH = 5.5 から約 pH = 8.5 まで変化する。これは試薬中に含まれている微量の不純物 Ca(OH)₂ の影響と考えることができる。さらに K₂HPO₄ に関してはリン酸の第 2 塩の水溶液はアルカリ性であるため pH = 8.0 から pH = 9.5 の間の値となった。そこで式 10 により各 pH における荷電密度を求めた。絹フィブロイン膜のアミノ酸組成モル分率によるとアスパラギン酸 0.97%、グルタミン酸 0.89%、リジン 0.23%、アルギニン 0.39%、ヒスチジン 0.15% である[19]。アスパラギン酸及びグルタミン酸の側鎖のカルボキシル基、リジン側鎖の ε-アミノ基、アスパラギン側鎖のグアニジル基、ヒスチジン側鎖のイミダゾール基が主として絹フィブロイン膜の荷電基として存在している。従ってこれらの解離平衡定数はアスパラギン酸では $K_a = 1.38 \times 10^{-4}$ 、グルタミン酸では $K_a = 5.62 \times 10^{-5}$ 、リジンでは $K_b = 2.95 \times 10^{-11}$ 、アルギニンでは $K_b = 3.31 \times 10^{-13}$ 、ヒスチジンでは $K_b = 1.07 \times 10^{-6}$ である。まずこれらの値を使用して、式 10 より pH = 6.7, 8.7, 9.7, 10.1 における C_x を求めたところ、それぞれ 0.304, 0.309, 0.309, 0.309 となり、pH の変化にもかかわらず大きな変化は見られなかった。従って膜電位の計算において、pH の変化にもかかわらず有効荷電密度を一定とおいてカーブフィッティング

グを行っても大きな誤差が見られないことを示唆している。

同様にして各金属塩溶液-膜系の pH の平均値を求め、それぞれにおける荷電密度を計算した結果を表 2 に示す。いずれの金属塩においても式 10 の括弧の中は負の値を取り、この pH 領域では膜が負に荷電していることを示す。最小値は K₂SO₄ の時で $C_x = 0.279$ 、最大値は K₂HPO₄ の時で $C_x = 0.309$ であり、荷電密度に大きな変化は見られなかった。ところで KCl の場合アミノ酸の分率から計算した C_x が約 0.283 であり、膜電位の計算による有効荷電密度は $QC_x = 0.015$ と約 19 分の 1 程度の値を取る。絹フィブロイン膜の結晶化度が約 20% 程度であるから結晶化による有効荷電基の減少によるとは考えることはできない。このような C_x と QC_x との大きな違いを示す結果はすでに *N*-サクシニルキトサンでも報告されている。このことは正と負の両方の荷電基が混在しているときは分配係数が大きくなる可能性を示唆していると共に、イオンの移動に影響を及ぼす荷電基の数が見かけ上著しく減少するものと考えることが出来る。

4.3 移動度

表 1 に示したように膜中におけるイオン移動度は水中における値[20]に比べて著しく変化することが明らかとなった。ところで表 1 に同時に水中の移動度比に対する、膜中の移動度比の比 Φ を示す。

$$\Phi = \frac{\omega_-/\omega_+}{\omega_-^0/\omega_+^0} \quad (11)$$

ここで ω_-^0 , ω_+^0 は水中でのアニオン及びカチオンの移動度である。

ところで小畠らはカチオン交換膜またはアニオン交換膜中の移動度に関して固定荷電基と反対符号をもつイオンの移動度は副イオンと固定荷電密度の関数であることを示した[21-24]。

$$\omega_+ = \omega_+^0 \frac{C_x + \phi C_x^0(-)}{C_x + C_x^0(-)} \quad (12)$$

$$\omega_- = \omega_-^0 \quad (13)$$

ここで副イオンに関しては水中と同一の値を示すもの

Table 2 pH and Fixed Charge Density C_x

	pH	C_x
KCl	5.7	0.283
K ₂ SO ₄	5.6	0.279
K ₂ HPO ₄	9.0	0.309
MgSO ₄	5.8	0.287
MgCl ₂	5.8	0.284
CaCl	6.7	0.304
CaCl ₂	8.5	0.309
	9.7	0.309
	10.1	0.309

とする。 C_x は副イオンの濃度, $C_x^0(-)$ は固定荷電密度, ϕ は全固定荷電基のうち有効に作用する固定荷電基の割合を表わすパラメータである。絹フィブロイン膜は両性電解質であるから両方のイオンに対して式12と同様の取り扱いができると考える。また, 固定荷電基が弱電解質であることを考えると, 式10を参考にしてカチオンとアニオンの両性荷電膜中での移動度は次式とおくことができる。

$$\omega_+ = \omega_+^0 \frac{|z_-| C_+ + \sum \frac{\phi_i K_{ai} C_{xi}^0(-)}{C_{ii} + K_{ai}}}{|z_-| C_+ + \sum \frac{K_{ai} C_{xi}^0(-)}{C_{ii} + K_{ai}}} \quad (14)$$

$$\omega_- = \omega_-^0 \frac{z_+ C_+ + \sum \frac{\phi_j C_{ji} C_{xi}^0(+)}{C_{ii} + K_{bi}}}{z_+ C_+ + \sum \frac{C_{ii} C_{xi}^0(+)}{C_{ii} + K_{bi}}} \quad (15)$$

ここで z_- , z_+ はそれぞれアニオンとカチオンの価数 ϕ_i , ϕ_j は酸性または塩基性アミノ酸が荷電基として有効に作用する程度を表わすパラメータである。

ところで式14,15を簡単化して次式とおく,

$$\omega_+ = \omega_+^0 \frac{|z_-| C_+ + \phi(-) C_x^0(-)}{|z_-| C_+ + C_x^0(-)} \quad (16)$$

$$\omega_- = \omega_-^0 \frac{z_+ C_+ + \phi(+) C_x^0(+)}{z_+ C_+ + C_x^0(+)} \quad (17)$$

となる。ここで $\phi(+)$, $\phi(-)$, $C_x^0(-)$, $C_x^0(+)$ はそれぞれ ϕ_i , ϕ_j 及び $C_{xi}^0(-)$, $C_{xi}^0(+)$ の平均値である。式16,17の比を取ると

$$\frac{\omega_-}{\omega_+} = \frac{\omega_-^0}{\omega_+^0} \frac{z_+ C_+ + \phi(+) C_x^0(+)}{|z_-| C_+ + \phi(-) C_x^0(-)} \frac{|z_-| C_+ + C_x^0(-)}{z_+ C_+ + C_x^0(+)} \quad (18)$$

ここでそれぞれのパラメータに絹フィブロイン膜がもつ値に近い数値を代入して Φ の計算を試みた。 $\phi(-) = \phi(+)$ $= 1/15$, $C_x^0(-) = 0.45$, $C_x^0(+)$ $= 0.15$, $\alpha = z_+ C_+ / |z_-| C_-$ として, 異なった α に対して Φ と $z_+ C_+$ の関係を図6に示す。ここで有効荷電密度の定義(QC_x)及び式10によると Q が $C_{xi}^0(-)$ 及び $C_{xi}^0(+)$ に等しくかかっているために $Q = \phi(-) = \phi(+)$ とおいた。このことは固定荷電基がお互いに影響を及ぼし合い, 有効に作用する固定荷電基の数が減少すると考えることもできる。図6によると Φ は $z_+ C_+$ と共に変化し, 最大値または最小値を持ち, Φ を一定とする仮定と矛盾する。しかしこのことを除けば α が大きくなることは膜中のカチオンの濃度がアニオンの濃度に比べて大きくなることを意

Fig. 6 Φ as a function of cation concentration in the membrane.

味することから, $\Phi > 1$ または $\Phi < 1$ となる理由が膜中におけるカチオンとアニオンの分布が外部水溶液中とは異なることにあることを示している KCl, MgCl₂, CaCl₂ の場合は $\Phi > 1$ となり, 膜中にカチオンが多く分配され, MgSO₄, K₂SO₄, K₂HPO₄ の場合は $\Phi < 1$ となりアニオンのほうがより多く膜中に分配されることを示唆している。いまここで ϕ は濃度及び pH より一定とされている。このことは TMS の理論を適用するにあたり $Q = \text{一定}$ (即ち $\phi = \text{一定}$) とおけたことと, 同じアルカリ水溶液であっても CaCl₂ の場合は $\Phi > 1$, K₂HPO₄ の場合は $\Phi < 1$ となり本測定範囲では pH の影響を無視できることによる。しかしながら本研究では実験結果に TMS 式を適用したところ高濃度側では厳密に一致しておらずまた pH の変化する範囲も pH5.5~9.5 とアルカリ側に偏っている。したがって ϕ の塩濃度及び pH の影響に対する検証には Q を塩濃度の関数とした TMS 式の改良および膜電位の測定を酸側からアルカリ側まで広範な領域にわたる行う必要がある。

謝 辞

著者の一人, 陳 建勇(中国浙江絲綢工学院)は包 兆龍, 包 玉剛中国留学生奨学金のもとで本研究を行った。ここに包 兆龍, 包 玉剛中国留学生奨学金基金理事會に深く感謝する。

文 献

1. 君塚英夫, イオンの膜透過, 共立出版, (1988).
2. 山内 昭, 田中靖子, 日本膜学会第14年會予稿集, 60 (1992).

3. N. Minoura, M. Sieber, S. Motamedian and A. Tanioka *Polymer Preprints, Japan*, **41**, 2706 (1992).
 4. M. Demura, A. Kitamura, A. Shibamoto, and T. Asakura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 535 (1988).
 5. T. Teorell, *Proc. Soc. Exptl. Biol.*, **33**, 282 (1938).
 6. K. H. Meyer and J. F. Sievers, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 649, 665, 987 (1936).
 7. 花井哲也, 膜とイオン, 化学同人, (1978).
 8. 味沢昭義, 日蚕雑, **38**, 340 (1969).
 9. 朝倉哲郎, 中山信彦, 織学誌, **45**, 252 (1989).
 10. N. Minoura, M. Tsukada, and M. Nagura, *Polymer*, **31**, 265 (1990).
 11. R. Schlögl, *Stofftransport durch Membranen*, Steinkopff, Darmstadt (1964).
 12. 杉浦正昭, 農化, **47**, 9, 263 (1973).
 13. M. Higa, A. Tanioka, and K. Miyasaka, *J. Membr. Sci.*, **37**, 251 (1988).
 14. M. Higa, A. Tanioka, and K. Miyasaka, *J. Membr. Sci.*, **49**, 145 (1990).
 15. H. — U. Demisch and W. Pusch, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 370 (1976).
 16. H. — U. Demisch and W. Pusch, *J. Colloid and Interface. Sci.*, **69**, 247 (1979).
 17. 真鍋 敬, 化学の領域, **36**, 470 (1982).
 18. 真鍋 敬, 新生化学実験講座 1, タンパク質 I, p.336, 東京化学同人, (1990).
 19. 桐村二郎, 絹糸の構造, 74, 伊藤武男編, 千曲会出版社, (1957).
 20. 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 II, 3 版, 449, 丸善, (1984).
 21. Y. Toyoshima, Y. Kobatake, and H. Fujita, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2814 (1967).
 22. Y. Toyoshima, M. Yuasa, Y. Kobatake, and H. Fujita, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2803 (1967).
 23. M. Yuasa, Y. Kobatake, and H. Fujita, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2871 (1968).
 24. 加茂直樹, 小島陽之助, 生物物理, **11**, 23 (1971).
-