総 説

脂 質 単 分 子 膜

林 誠 人

千葉大学教養部化学教室 (千葉市弥生町)

Lipid Monolayers

Makoto HAYASHI

Laboratory of Chemistry, The College of Arts and
Science, Chiba University (Yayoi-cho, Chiba)

1 は じ め に

生体物質の中で、レシチンなどのリン脂質はほとんどが、膜組織の中に存在し、その分子構造は典型的な両親媒性構造 (amphipathic structure) をもっているため、単分子膜として研究するのに適している。適当な長さのアシル基、たとえばパルミトイル ($C_{15}H_{31}\cdot CO-$) を無極性部としたレシチンは水にほとんど完全に不溶であることも、安定な単分子膜をうるのに好都合である。このような点から近年、天然、合成ともレシチン類の単分子膜による研究が非常に多く見られるようになった。これらの物質は天然でも合成でも大量に得ることの困難な場合が多いので、この点でも単分子膜むきであるのかも知れない。本稿では、これから単分子膜による研究が計画される場合を想定して、はじめに単分子膜研究上の基本的なことがらと、経験から得た問題点などをあげ、脂質全般ではなくリン脂質、中でもレシチン類の単分子膜を中心としてその研究の概況と、われわれが得た二、三の結果について述べる。

2 表 面 圧

単分子膜研究の最も基本的な測定量は、表面圧である。 Π または F の記号で示される表面圧 (surface pressure) は、空気/水界面につくられた単分子膜に対して、膜の存在しない純水表面 (清浄表面) の表面張力 τ_0 と、単分子膜が展開されているときの表面張力 τ の差として定義される。

$$\Pi = \tau_0 - \tau \quad (1)$$

単分子膜が純水の表面に展開されていて、系全体が平衡にあれば、表面にある水分子と下層の水相中の水分子の化学ポテンシャルは相等しい。水相中の水は純水だからそのモル分率は1で一定であるが、表面相中の水は単分子膜の膜分子との混合物 (表面溶液) を構成しているので、1より小さく単分子膜の表面濃度が高くなるに従って低下するが、その分は表面張力の低下で補われる。

このときの水分子の、溶液内部 (bulk) と表面での化学ポテンシャルを等置していくらかの単純化を行なえば、表面圧 Π は次式で表現される¹⁾。

$$\Pi = -\frac{RT}{a} \ln x^s \quad (2)$$

a は水の固有の分子面積を、 x^s は水の表面相でのモル分率を表わしている。この式は通常の溶液の浸透圧を表わす理論式とまったく等しい。このことから、表面圧が二次元における浸透圧であることが理解されるが、不溶性単分子膜では膜分子が水中をくぐりぬけることはないから、水の表面が理想的な半透膜として作用することを示している。式 (2) の x^s は厳密には、表面活量でなければならないし、膜分子の分子面積を水の分子面積に近似的に等しいとする仮定を使っている²⁾ので、実際の系でこの式から Π を計算することはできない。

Π の測定は、つまりは表面張力の測定に帰着するが、つり板を用いるウィルヘルミー法と、単分子膜と清浄表面の境に設けた浮きにかかる横方向の力を直接測定するラングミュア法とが用いられる。組立ての簡単さの点では前者の方法がまさっている。ウィルヘルミー法において、つり板の材料には、ガラス、白金板、雲母板などが使用されるが、顕微鏡用のカバーガラスは、穴をあけるだけで直ぐに使える。これをテンビン³⁾の一方のフックにつり下げて、カバーガラスの下端が水面の下にはいるように固定する。 Π の値にして、40 dyne/cm 程度までの測定を目的にする場合、カバーガラスの幅が 2.5 cm であれば両面で約 5 cm であるから、40 dyne の表面張力変化は約 200 mg に相当する。重量変化の測定精度が 1 mg であるとする⁴⁾と、0.2 dyne/cm の精度の測定がこの方法で可能である。テンビンを自動テンビンに、さらに進んで自動記録式電気テンビンにおきかえることにより、精度、操作とも高度化することができる。力の変化の検出にトーションバランスは従来広く用いられたが、バランスの変位を電気容量の変化におきかえるくふうもなされた⁵⁾。スプリングバランスを用いることもでき

る³⁾。また、ストレインゲージの高感度のものを用いれば、比較的安価な機器で変化の自動記録に威力を発揮する⁴⁾。差動トランスも利用される⁵⁾。

単分子膜展開用の水ソウの材料には、金属、ガラス、石英、リュウサイト（アクリル樹脂）、テフロン樹脂などが用いられたが、テフロン以外の材料の水ソウはパラフィンでコーティングする。テフロンはパラフィンコーティングの必要がないので、この点便利であり、最近ではテフロンを使った例が多い。テフロンはまた、パラフィンのとける心配がないので高い温度での実験に適している。しかしながら高分子材料の場合は、変形をおさえるための工夫なわくを必要とする。また、クラックに浸み込んだものが簡単にはとれない心配もある。

たとえば、表面圧 40 dyne の場合、単分子膜の厚みを 20 Å とすると、三次元的な圧力の約 200 atm に相当するが、膜を支えるための仕切り板 (barrier) と水ソウのへのすき間から膜がもれることは、完全には防ぎようがない。できるだけもらないように密着性をよくするくふうをすることはもちろんであるが、テフロンやポリエチレンの薄いシートでおおったしきり板を用いると効果があるといわれる⁷⁾。とくに高い圧力をうるためには、つぎ目のないテフロンシートの帯で膜をかこうことが行なわれた⁸⁾。

3 表面電位および表面粘度

単分子膜の表面電位は、清浄表面の溶液内部と外側の間に存在する垂直方向の電位 (V_0) と単分子膜を展開したときの同じ方向の電位 (V) の差として定義される。

$$\Delta V = V - V_0 \quad (3)$$

ΔV は単分子膜の分子の双極子モーメントの垂直成分の寄与として理解されるので、これを $\mu_{\perp}$ で表わせば不溶解性の単分子膜、すなわち膜の下には電気二重層が存在しない場合、次式で表わされる。

$$\Delta V = 4\pi n \mu_{\perp} \quad (4)$$

n は単分子膜の表面密度である。表面双極子モーメント $\mu_{\perp}$ は、分子の構造に起因する固有の値のほかにはそれが水平面となす角度に依存することはもちろんであるが、それだけではなく、単分子膜が展開されたことによって引き起こされるであろう、それに接する水分子の配向の変化を含む。O-H の bond moment はかなり大きく (1.51 デバイ)⁹⁾、ステアリン酸単分子膜に対する水分子の寄与を調べた例はあるが¹⁰⁾、一般には設定の困難な因子である。したがって ΔV の値から直に膜分子の配向などを推定することには、かなり無理があるといわねばならない。しかしながら、類似化合物の間の比較、混合膜における極性部間の相互作用の検討などには、充分に意義を発揮することができる。ジセチルリン酸とコレステリンの混合単分子膜の $\mu_{\perp}$ とモル分率の間には直線

性がなく、表面双極子モーメントの間に加成性のないことが認められた¹¹⁾。これはリン酸とコレステリンの -OH の間のイオン-双極子間相互作用を示している。

表面粘度は単分子膜の流動性の尺度として膜の状態に対する情報を提供する。三次元溶液の粘度と同様に、表面につくられた細い細げき（隙）を通して単分子膜が流れる速度を測定する細げき法、表面に接した円板などによりじり角を与えてよじり振動をさせ、その減衰速度より求める減衰振動法、あるいは円板を定速度で回転させて回転のおくれ角より求める回転円板法などによって測定される。単分子膜の表面粘度が、溶液の粘度と本質的に相違する点は、それが接する水分子とともに運動することである。すなわち、単分子膜は運動するとき、それに接する水をひきずっていくので水そのものの粘度も含まれることになり、その正確な評価は大変むずかしい¹²⁾。表面粘度の測定に関してはいろいろなくふうがなされている^{13)~18)}。

単分子膜を水面上に展開するとき、展開性の高い（展開係数の大きな）溶媒のたすけを借りる方が展開を容易にすると同時に完全にする。このとき展開溶媒は完全に蒸発するか水に溶けなければならないが、ベンゼン、石油エーテルは条件によっては表面に残ることがある^{19)~20)}。¹⁴C でラベルしたデカンが完全に蒸発し去ることは確かめられている²¹⁾。リン脂質の単分子膜には、クロロホルム-メタノール混合溶媒がよく用いられるが、とくに低温で展開される時クロロホルムが膜とともに表面に残ることがある。この場合はクロロホルムの代わりにヘキサンを用いるとよい結果が得られる。展開速度を速くしたいときは、アルコールなど展開係数の大きい²²⁾溶媒を混合すると効果がある。

4 レシチン類の単分子膜

ジパルミトイルレシチンは、クロロホルム-メタノール (8:2 vol/vol) 混合溶媒から展開するとき、安定な単分子膜を与える。その表面圧-面積曲線を 図-1 に示す¹⁸⁾。

図の点線は、Shah, Schulman のデータである²³⁾。実線の曲線には約 12 dyne に変曲点（相転移点）がみられるが、点線にはそれがない。市販のジパルミトイルレシチンをそのまま用いて測定すると、Shah らの結果と同じ Π -A 曲線が得られるが、これを精製用薄層クロマトで精製し

図-1 ジパルミトイルレシチンの Π -A 曲線

たのち、測定したのが図の実線である。このことから、わずかの不純物がこの相転移を隠ぺいするものと思われる。このことは Demel, Joos, Phillips らも認めている^{24), 25)}。

アシル基の鎖長が長くなると Π - A 曲線は凝縮型となり、アシル基に二重結合を導入すれば膨脹する。二重結合の数を増すとさらに膨脹する傾向をみせるが、二重結合の位置にはあまり影響されない^{26)~29)}。アシル基が一つのリゾレシチンでもこの傾向は同様である³⁰⁾。ジステアロイルレシチンの Π - A 曲線は、22°C で凝縮型であるが、一つが不飽和となった、1-ステアロイル 2-オレオイル・レシチンは膨脹膜を与える。ジステアロイル・レシチンとジオレオイル・レシチンの等モル混合膜の Π - A 曲線は、1-ステアロイル-2-オレオイル・レシチンにほとんど一致し、分子のつまり方は両者等しいことを示している³¹⁾。DSC (差動熱量計) によって測定された結果によると、それぞれの単一成分のエマルションは定まった転移温度を与えるが、両者の等モル混合物のエマルションは2カ所に吸熱のピークが現われ、単純な融点降下を示さなかった⁴¹⁾。これはエマルション (ラメラ構造で本質的には bilayer と考えられる) では不均一系として存在していることを示している。これからすると単分子膜でもおそらく混合していないと思われる。

図-2 ジパルミトイル・ホスファチジルエタノールアミン

ジパルミトイル・ホスファチジルエタノールアミン (PE, 図-2) の単分子膜は、室温付近の温度では凝縮型の Π - A 曲線を与えるが^{18), 27)}、ジパルミトイルレシチンも充分低い温度では、凝縮型となる。Phillips ら²⁷⁾は 6.2°C から 34.6°C まで各温度で Π - A 曲線を測定して、凝縮型 (高圧側) から膨脹型 (低圧側) への相変化の潜熱およびエントロピーを計算した。それらは温度に依存して変化し一定値を与えないが、11 Å² の膨脹に対する値をとると、ミスチン酸について潜熱が 5.1 kcal/mol エントロピーが 18 eu、レシチンについて潜熱 8 kcal/mol、エントロピー 27 eu が得られる。レシチンの二つのアシル基がミスチン酸と同じ状態にあるとすれば、レシチンのエントロピー 27 eu はミスチン酸の 2 倍 (18×2=36 eu) であってよいわけであるが、明らかに小さい。これはレシチンの二つのアシルがグリセリンに固定されていることからくる、自由度の拘束に対応していると解釈された。

レシチン (PC), ホスファチジルエタノールアミン (PE) の単分子膜の性質は、アシル基の構造を如実に反映するが、PC, PE の極性部の膜の中での構造、配向は

どうなっているのであろうか。アシル基の間に働く van der Waals 力に関しては、脂肪酸、脂肪アルコールなどの膜の場合と本質的に相異があるとは考えられないが、レシチン類の特徴はむしろ極性部の構造の特異性にあると思われる。PC, PE は典型的な双イオン構造にあるので、等電点が存在する^{32)~35)}。ジパルミトイル・PC の単分子膜の表面電位 (4 V) は、酸性からアルカリ性にわたる各 pH で測定すると、4 から 9 にわたって 4 V 一定 (440 mV, 50 Å²/molecule) のプラトーが現われる³³⁾。ジパルミトイル・PE では 4~8 の間に同じようなプラトーがある (570 mV, 44 Å²/molecule)³⁴⁾。後者の場合、水相中の電解質の濃度が低い (0.01 N) とき、プラトーは 4~6 となるが、膜中での等電点はおそらくこの付近にあると思われる。したがって中性付近では、これらの極性部は非イオンの挙動をとると考えてさしつかえない。phosphorylcholine を含む、水溶性の化合物として、アルキルホスホリルコリン (図-3) の水溶液における界面吸着の研究によると、これらが純水中で典型的な非イオン性界面活性物質として挙動することが示された³⁶⁾。そこでホスホリルコリンのリン原子の負電荷と窒素原子の正電荷は、分子内で放電しているのか、分子間で放電した形をとっているのかということが膜構造上の一つの問題点となってくる。Shah, Schulman は、ジパルミトイル・PC が単分子膜中で分子内放電形 (分子内造塩結合) の構造をとっていることを推定した³³⁾。P と N が接近して造塩結合をするためには、その部分に環状構造ができなければならないのでそのための空間を必要とする。アシル基が飽和で凝集性が高い場合には、立体配置の点でこの構造ができにくく、それは P の荷電を遊離させる結果をもたらすと考えた。不飽和 PC よりジパルミトイル・PC の方が Ca⁺⁺ や UO₂²⁺ と結合しやすいのはそのためであると説明した^{33), 37)}。

図-3 アルキルホスホリルコリン (R, アルキル)

ジパルミトイル・PC 単分子膜では、71 dyne という脂肪酸などでは得られない高圧が得られたが^{8), 38)}、このような高圧ではたして単分子膜として存在しているかどうかは別として、この場合はアシル基は完全にクロスパックしているから (35 Å²/molecule), P と N が水平方向にのびた形で存在することはできないと思われる。P と N の荷電を結んだ線が水平面に対して傾いているかどうかは、表面双極子モーメント (双極子モーメントの垂直成分) に強く反映するわけで、Pethica ら³⁴⁾によると、ジパルミトイル PE の膜では P と N は水平方向に並んでいると計算された。ジパルミトイル PE の表面双極子モーメントは Pethica によると 666 ミリデバイと計

算されたが、ジパルミトイル・PC ではそれより約 200 ミリデバイ低い値が得られる。両者の間でほかの条件があまり変わらないとすると、後者では N は P の面より少し深い位置に存在し P と N を結んだ面は水平面に対して傾いた形にあることになる。

5 単分子膜における相変化

リン脂質の bulk での熱的相転移 (thermal phase transition) は Chapman らによって広く研究されているが、この種の相変化には水が必要である^{39)~44)}。Chapman らによると、30% 以上の水の存在下でジパルミトイル PE は 65°C、ジパルミトイル・PC は 41°C にそれぞれ相転移点をもっている。これらの温度はそれぞれのゲル状態からスメクチック液晶 (ラメラ構造) への転移であると解釈されたが、単分子膜においても、構造上の対応は異なるが類似の相変化が観察された⁴⁵⁾。単分子膜においてはジパルミトイル PE で 35.5°C、ジパルミトイル・PC で 8°C が得られる。PE の単分子膜は室温で凝縮膜を与え、その表面粘度は非常に高く、固い膜であることを示している。この固い膜は少しぐらい温度を上げてでも軟化しないが、35.5°C になると突然軟化しはじめ、これ以上の温度では低粘性の膜を与える。それと同時に膜は膨脹膜となり、その Π -A 曲線上には 12 dyne 付近に変曲点が現われる。一方、PC の膜は室温で膨脹型であるが、5°C くらいでは PE と同じ型の凝縮膜を与える。温度を上げていくと、PE の場合とまったく同様に高い表面粘性から低粘性の膜に突然変化するが、その温度は PE よりはるかに低い。これらの温度はそれぞれの膜について、一種の相転移点であると考えられるが、今、PE の膜に PC の膜を混合すると、この相転移温度は PC の混合比の増加とともに順次下って PC 自体の転移温度 8°C に近づく。この温度の低下を次の融点降下の理論式で検討すると、よく表わされることがわかった。

$$-\ln x_{PE} = \frac{\Delta h_{PE}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{PE}} \right) \quad (5)$$

この式で x_{PE} は混合膜における PE のモル分率、 Δh_{PE} は PE の転移熱、 T_{PE} は PE の転移温度、 T は混合膜の転移温度である。このことから、高い温度では PE と PC はほとんど理想的に混合するが、低温では二相に分離していると考えられる。充分低い温度では両者とも非常に粘性が高いことから、強固な結合ができている高分子構造にあると考えられるが、それらが混合膜

図-4 ジパルミトイル・ホスファチジル *n*-プロパノールアミン

において二相に分離しているということは、それぞれ別の格子で存在していることを示している。すなわち、これら二つの二次元格子は混合格子を形成しないことを示している。ジパルミトイル・ホスファチジル-*n*-プロパノールアミン (図-4) は、31°C に単分子膜での相転移温度を与える。これと PE との混合膜について同様な測定をすると、混合比に従って混合膜の転移温度は変化するが、その変化は小さく式 (5) に従わない。それは低温側 (固相に相当) で二相に分離しない場合の理論式に近い。したがってこの場合は、低温で両者は二次元の混合格子を形成すると考えられる。これに対して高温側では、どの組合せでもほとんど理想に近い溶液 (表面溶液) をつくる。これらの結果を総合すると、第一アミンからなるリン脂質と第四級アンモニウムイオンからなる PC とは、固相で混合格子をつくらないが、第一アミンからなるものの間での混合膜では均一な混合格子が形成されることがわかる。したがってこの事実を支配する因子は、水も含めた $-\text{NH}_2$ と $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ の立体的なジメンションの違いであると考えられるが、この考えの中には、リン原子 (−) と窒素原子 (+) を格子点においたイオン格子型構造が想定されている。この構造は Pethica らが示した PE の膜構造 (前出) と一致し、転移温度より高い温度における粘性の低い液体膜は、PC に対して Shah らが考えた分子内放電型構造 (前出) と一致する。固相においてこのような強固な構造ができるためには、アシル基の凝集力が支えになっていることはもちろんであるので、アシル基の鎖長、不飽和度によってそれがどの温度範囲に現われるかが決められる。測定結果の一部を図-5 に示す。

ジパルミトイル・PC の表面粘度の測定によれば、表

A : ジパルミトイル, ホスファチジルエタノールアミン
B : ジパルミトイル・レシチン
C : ジパルミトイル・ホスファチジル *n*-プロパノールアミン
(a) は A, C の混合膜, (b) は A, B の混合膜, 実線は理論曲線

図-5 混合膜の相図

面圧 12 dyne を界として低圧側と高圧側で運動の単位の構造に相異のあることが示された⁴⁶⁾。

6 コレステリンとの混合膜

コレステリン自体は、凝縮型の単分子膜を与えるが⁴⁷⁾、PC、PE の膜に混合すると多くの場合、それらの膜を収縮させる効果がある。リン脂質が固体膜のときは、その表面粘度を下げて膜を液化させる効果が著しい。コレステリンはリン脂質と並んで生体膜構成成分として重要な位置を占めており、両者の間の相互作用はその生理学的機能とも関係すると思われるので、多くの研究者にとりあげられた^{48)~50)}。

混合膜中で成分分子間に相互作用があれば、面積の収縮あるいは膨張のひきおこされる可能性があるので、占有面積についての加成性からのずれを相互作用の目安とすることが多い。成分の分子面積を A_1 , A_2 , 混合膜の平均分子面積を A_{12} とし、モル分率をそれぞれ x_1 , x_2 とすると、加成性は次式で表わされる。

$$x_1 A_1 + x_2 A_2 = A_{12} \quad (6)$$

van Deenen は合成 PC を用いてコレステリンによる膜の収縮を観察して、二者の間に定組成のコンプレックスができると考えたが²⁶⁾、Shah, Schulman は、飽和および不飽和の PC とコレステリンの混合単分子膜の表面圧と表面電位の測定から、両者の間の相互作用を幾何学的な配置で説明した¹¹⁾。ジパルミトイル・PC とコレステリンの混合膜についてみると、低圧では収縮がおこるが、高圧になると式 (6) が成立するようになる。また、不飽和 PC ではコレステリンによる収縮が顕著である。これらの事実から、PC 単分子膜の中でアシル基の間に分子間にできる空洞がコレステリン分子をうまく収容できるとき、収縮が顕著になると説明された。Demel らの得た結果によれば^{29), 49)}、1-パルミトイル、2-リノレオイル・PC のような一方のアシル基が不飽和の PC では顕著な収縮がみられるが、双方のアシル基に対称に二重結合をもった、1,2 ジオレオイル・PC ではほとんど収縮しない。また、いろいろなステリンを用いてその分子構造と相互作用の強さの関係を測定し、X 線、DSC、ESR、膜透過による結果とも比較検討したが、相互作用の強いステリンは直鎖状の側鎖を有し、平面性のよい 3β -OH をもつ構造であることを見いだしている。また B 環の C_9 の二重結合も、相互作用のための必要条件として指摘された⁵⁰⁾。Demel らは Shah らの空洞説 (cavity theory) には否定的である。コレステリンの単分子膜自体が必ずしも安定な膜ではなく、膜形成後、時間が経つとだんだん膨張する傾向をもっている。これはコレステリン膜の自動酸化によると説明されたが⁴⁷⁾、気相中に微量 (~ 95 ppm) の NO_2 があるとき、膜が収縮することも観察された⁵¹⁾。このように、コレステリン自身の

膜も複雑であり、リン脂質との相互作用も単純ではないと考えられる。コレステリンが PE の固い膜を軟化させる効果は、bulk でも同様に観察され⁵²⁾、その効果が特異的であるだけに興味深い。

7 単分子膜における化学反応

不均一系の化学反応では、界面での反応によって支配される場合が多いと思われるが、単分子膜を用いて界面反応を研究することには、反応にあずかる分子の状態 (圧力、分子面積など) の調節がかなり自由にできる利点がある。単分子膜における反応の研究は従来も行なわれてきたが、たとえば最近では、長鎖のアルキル基をもったアミノ酸の重合反応、長鎖ビニルの重合反応が調べられた⁵³⁾。この場合、膜がつまって表面圧が高くなると重合反応が起こらなくなってくる。リン脂質は多くの酵素反応の対称となるので、単分子膜における酵素分解の研究は bulk でえられない知見を与えることができる。ジパルミトイル・PC 単分子膜の表面電位は、0.02 M-NaCl, pH 5.6 という条件で 360 mV ($60 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$) であるが、これがホスホリパーゼ A で加水分解を受けてリゾレシチンになると、約 100 mV の表面電位の低下が起こる⁵⁴⁾。このことを利用して加水分解反応の速度を追跡することができるが、Naja naja (蛇毒ホスホリパーゼ A) を用いて行なった研究では、分解が起こるためには臨界表面圧のあることがわかった。Shah らによると、ジパルミトイル・PC で 20 dyne、不飽和 PC を含む卵黄レシチンでは 30 dyne、さらに不飽和 PC の含量の高い大豆レシチンでは 37 dyne、ジオレオイル・PC では 40 dyne 以上という結果が得られた。これらの表面圧より高圧では分解反応が停止する。これはおそらく高圧の下ではリパーゼの膜への浸入が阻止されることによるものであろう。³²P でラベルしたリン脂質を用いて表面からの放射能の変化で反応の進行を追跡することも行なわれた^{55), 56)}。30 dyne のイーストレシチン単分子膜で、Naja naja による分解反応は Ca^{2+} イオンの存在しない場合は進行しないが、 Ca^{2+} イオンを加えると直に反応を開始することがわかった。これは添加の順序を逆にして Ca^{2+} イオンを先に加えておいたものに後に酵素を加えても結果は同じである。また、42.8 dyne の膜では分解を受けないが、圧力を下げると直ちに反応を開始する。表面圧を下げる代わりにジセチルリン酸を加えても進行する。しかしステアシル・アミンでは効果がない。これは、これらの添加物が単分子膜を薄めて酵素の浸入を容易にすることによると考えられるが、荷電が負であることの必要性も示している⁵⁶⁾。しかしながら Shah らの結果では、ジセチルリン酸はネガティブに作用し、eicosanyl trimethyl ammonium bromide (C_{20} TAB) がポジティブに働いている⁵⁴⁾。ホスホリパーゼ C による分

解反応は、トリチウムでラベルしたレシチンで行なわれた⁵⁷⁾。ジパルミトイル・PC のホスホリパーゼ C による分解速度は、分子面積 $42 \text{ \AA}^2$ 以下の高濃度では著しく低下する。また $85 \text{ \AA}^2$ 以上でも低下する。高压側での反応の停滞は前と同様、酵素基質間の相互作用に対する立体的障害によるものであろうが、広い面積 (低圧側) では、吸着した酵素の表面変性が促進されることによる活性の劣化も手伝っていると思われる。

8 お わ り に

脂質の定義は、はっきりしているのかどうか知らないが、おそらく単分子膜を形成する化合物は高分子を除けば広義にはすべて脂質であろう。本小文では、複合脂質の中でもさらにその一部であるレシチン類に限ってそれらの単分子膜の概略を紹介した。これだけに限っても近年、おびただしく情報の集積が行なわれていて不勉強の著者には概観するだけでも大変である。オランダの van Deenen らによって多種多様のレシチン類が合成され、それらの膜の特性が次々と明らかにされている。その他の場所でも合成リン脂質による研究が広く行なわれているが、天然物に比べて組成がはっきりしていることから界面化学的な研究の対称としては、大部分が合成リン脂質を用いている。これらの情報はまだ十分に整理されているとはいえないが、天然物となると複雑性はさらに大きくなる。しかしながら、実際上は研究の急がれるもの、興味深いものはむしろ天然物に多い。たとえば、肺胞の表面の構成物質 (Lung extract, Lung surfactant, Alveolar lining, Pulmonary surfactant などと呼ばれ、ジパルミトイル PC が主成分であるといわれる⁵⁸⁾) の界面膜での研究は、その生理学的意味だけでなく、ジパルミトイル・PC の単分子膜で 71 dyne という超高压が得られていることなどと合わせて考えると、肺胞表面の非常に低い表面張力 (数 dyne) とリン脂質膜の特異な構造との関係を暗示して^{59)~61)}興味深い。

(昭和 47 年 10 月 30 日受理)

文 献

- 1) R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, D.H. Everett, "Surface Tension and Adsorption", p. 211 (1966), Longmans, London
- 2) F.H.C. Stewart, *Aust. J. Chem.*, **14**, 159 (1961)
- 3) R. Matuura, *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. Ser. C*, **1**, 47 (1949)
- 4) 立花, 塚田, 第 27 秋季年会 (1972)
- 5) 林, 村松, 原, 松浦, 第 25 回コロイドおよび界面化学討論会 (1972)
- 6) M.A. Frommer, I.R. Miller, *Rev. Sci. Instr.*, **36**, 707 (1965)
- 7) M. Muramatsu, O. Hirata, M. Iwahashi, *J. Colloid Interface Sci.*, **39**, 424 (1972)
- 8) J.C. Watkins, *Biochim. Biophys. Acta*, **152**, 293 (1968)
- 9) J.W. Smith "Electric Dipole Moments", p. 94 (1955) Butterworths, London
- 10) K.D. Dreher, D.F. Sears, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 741 (1966)
- 11) D.O. Shah, J.H. Schulman, *J. Lipid Res.*, **8**, 215 (1967)
- 12) J.T. Davies, E.K. Rideal "Interfacial Phenomena", p. 252 (1963), Academic Press, New York, London
- 13) J.T. Davies, E.K. Rideal "Interfacial Phenomena", p. 251 (1963), Academic Press, New York, London
- 14) 日本化学会編 "実験化学講座" (7), p. 281 (1956) 丸善, 東京
- 15) 立花, 工化, **58**, 825 (1955)
- 16) K. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 203 (1954)
- 17) Von M. Joly, *Kolloid-Z.*, **89**, 26 (1939)
- 18) M. Hayashi, T. Muramatsu, I. Hara, *Biochim. Biophys. Acta*, **255**, 98 (1972)
- 19) M.L. Robinson, V.K. LaMer, *J. Colloid Sci.*, **15**, 123 (1960)
- 20) D.C. Walker, H.E. Ries, *Nature*, **203**, 292 (1964)
- 21) G.T. Barnes, A.J. Elliot, E.C.M. Grigg, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 230 (1968)
- 22) J.T. Davies, E.K. Rideal "Interfacial Phenomena", p. 22 (1963), Academic Press, New York, London
- 23) D.O. Shah, J.H. Schulman, *J. Lipid Res.*, **6**, 341 (1965)
- 24) R.A. Demel, P. Joos, *Chem. Phys. Lipids*, **2**, 35 (1968)
- 25) M.C. Phillips, 私信 (1972)
- 26) L.L.M. van Deenen, *J. Pharm. Pharmacol.*, **14**, 429 (1962)
- 27) M.C. Phillips, D. Chapman, *Biochim. Biophys. Acta*, **163**, 301 (1968)
- 28) R.A. Demel, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 305 (1968)
- 29) R.A. Demel, W.S.M. Geurts van Kessel, L.L.M. van Deenen, *Biochim. Biophys. Acta*, **266**, 26 (1972)
- 30) H. Eibl, R.A. Demel, L.L.M. van Deenen, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 381 (1969)
- 31) M.C. Phillips, H. Hauser, F. Paltauf, *Chem. Phys. Lipids*, **8**, 127 (1972)
- 32) 渡辺, 藤井, 阪森, 玉井, 日化, **90**, 880 (1969)
- 33) D.O. Shah, J.H. Schulman, *J. Lipid Res.*, **8**, 227 (1967)
- 34) M.M. Standish, B.A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1113 (1968)
- 35) D. Papahadjopoulos, *Biochim. Biophys. Acta*, **163**, 240 (1968)
- 36) 林, 岡崎, 原, 第 6 回国際界面活性剤会議, チューリッヒ (1972)
- 37) D.O. Shah, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 210 (1969)
- 38) M. Galdston, D.O. Shah, *Biochim. Biophys. Acta*, **137**, 255 (1967)
- 39) D. Chapman, P. Byrne, G.G. Shipley, *Proc. Roy. Soc. (London)*, *Ser. A* **290**, 115 (1966)
- 40) D. Chapman, R.M. Williams, B.D. Ladbrooke, *Chem. Phys. Lipids*, **1**, 445 (1967)
- 41) M.C. Phillips, R.M. Williams, D. Chapman, *Chem. Phys. Lips*, **3**, 234 (1969)
- 42) M.B. Abramson, *Adv. Exp. Med. Biol.*, **7**, 37 (1970); *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 571 (1970); *Biochim. Biophys. Acta*, **225**, 167 (1971)

- 43) B.J. Bulkin, N.I. Krishnamachari, *Biochim. Biophys. Acta*, **211**, 592 (1970)
- 44) C.M. Gary-bobo, Y. Lange, J.L. Rigaud, *Biochim. Biophys. Acta.*, **233**, 243 (1971)
- 45) M. Hayashi, T. Muramatsu, I. Hara, *Biochim. Biophys. Acta*, **291**, 335 (1973)
- 46) F. Vilallonga, *Biochim. Biophys. Acta*, **163**, 290 (1968)
- 47) A.M. Kamel, N.D. Weiner, A. Felmeister, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 163 (1971)
- 48) D.A. Cadenhead, R.J. Demchak, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 154 (1971)
- 49) R.A. Demel, K.R. Bruckdorfer, L.L.M. van Deenen, *Biochim. Biophys. Acta*, **255**, 311 (1972)
- 50) D. Ghosh, J. Tinoco, *Biochim. Biophys. Acta*, **266**, 41 (1972)
- 51) A.M. Kamel, N.D. Weiner, A. Felmeister, *Chem. Phys. Lipids*, **6**, 225 (1971)
- 52) B.D. Ladbroke, D. Chapman, *Chem. Phys. Lipids*, **3**, 304 (1969)
- 53) K. Fukuda, Y. Shibasaki, H. Nakahara, 第6回国際界面活性剤会議, チューリッヒ, (1972)
- 54) D.O. Shah, J.H. Schulman, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 107 (1967)
- 55) A.D. Bangham, R.M.C. Dawson, *Biochem. J.*, **75**, 133 (1960)
- 56) R.M.C. Dawson, *Biochem. J.*, **98**, 35 c (1966)
- 57) I.R. Miller, J.M. Ruyschaert, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 340 (1971)
- 58) 藤原, 表面, **8**, 257 (1970); **8**, 405 (1970)
- 59) M. Blank, J.S. Britten, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 62 (1970)
- 60) M. Blank, B.B. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **36**, 151 (1971)
- 61) 中垣, 半田, 梶山, 第25回コロイドおよび界面化学討論会 (1972)
-