〔原 著〕

逆浸透法に用いられる酢酸セルロース膜の性質*

—対称性膜の場合—

木 村 尚 史 入 江 遵 宮 内 照 勝**

Characteristics of Cellulose Acetate Membranes used for the Reverse Osmosis Process: The Case of Symmetric Membranes

Shoji Kimura, Jun Irie and Terukatsu Miyachi

Dept. of Chem. Eng., University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

Summary

To investigate more clearly the nature of the dense layer of asymmetric membranes used in the previous paper, symmetric membranes that consist only of dense layer were made from casting solutions of 4 different compositions. The symmetry of membranes were checked by the reverse osmosis experiment facing both sides of membranes to the high pressure. Using these membranes their permeabilities and distribution coefficients of NaCl, water contents and thicknesses were determined. These results were combined to give diffusivities of NaCl in membrane, which are highly sensitive to the change of water content. Its twofold change gives 2 orders of magnitude change of diffusivity. According to the free volume theory of Yasuda based on the concept of homogeneous membrane, diffusivity is dependent on ϕ_w , water content, as

$$D_s = D_{s0} \exp \left[-\frac{V^*}{V_{f, H_2O}} \left(\frac{1}{\phi_w} - 1 \right) \right]$$

Also according to the pore size distribution theory of Glueckauf based on the porous membrane concept, D_s is given as

$$D_s = D_{s0} \phi_w^4$$

D_s values from both of these equations coincide well with the experimental results obtained here. More experimental results with different solutes are necessary to get more clearer insights and unified understandings of separation mechanism.

I. 結 言

逆浸透法に用いられる酢酸セルロース膜の特性を調べる目的で、前報¹⁾では逆浸透法の実験に用いた膜をそのまま用いて、NaClの透過係数と分配係数、含水率などを測定した。しかしながら、膜が非対称であり、溶質の分離に有効な表面の密な層は極めて薄いために、この層のNaClの透過係数を求めることはできず、拡散係数と分配係数とに分けてそれぞれの値を求めること、および含水率を求めることができなかった。

本報告では、膜厚が約10ミクロンで、対称な膜を作り、表裏のないことを逆浸透の実験で確かめた後、この膜を用いて拡散実験を行ない、NaClの透過係数を求めた。また²²Naと³⁶Clを含むラジオアイソトープを用いてNaClの膜への分配係数を測定し、最後に含水率を測定した。この結果、分離に有効な酢酸セルロース膜の拡散係数を求めることができ、さらに以上の結果を総合することにより、その特性が明らかになったのでここに報告する。

* 昭和51年7月23日受付。

** 東京大学工学部化学工学科、入江は現在、昭和電工株式会社勤務。

II. 実験方法

II・1 膜

イーストマン社の酢酸セルロース粉末(E398-3)

膜(MEMBRANE) Vol.1 No.3 (1976) 231

Table 1 Compositions of casting solutions
(in wt. %)

	A	B	C	D
Cellulose Acetate (E 398-3)	35	33.25	29.75	25
Acetone	65	61.75	55.25	45
Formamide	0	5	15	30

Fig. 1 Compositions of casting solutions

を用い、これをアセトンとホルムアミドの混合溶媒に溶解した。用いた組成は表1、および図1中に示されるA, B, C, D, の4種類のものである。図1中の斜線の内部は Manjikian²⁾ の示した製膜許容範囲である。Aはホルムアミドを含まないもの、Bは許容範囲に入っていないもの、Cは許容範囲ぎりぎりのものであり、Dは Manjikian が最適であるとしている組成である。

これらの製膜液を、注意深くゴミを取除いたガラス板上で50～60ミクロンの厚さにナイフコーターで製膜し、これを室温で二昼夜の間放置し、アセトンを蒸発させる。その後、0°Cに冷却したイオン交換水中にガラス板ごと浸水し、約一日放置すると膜がガラス板より離れてくる。これを取出し、目につく欠陥部分をよけて直径7.2センチの円板状に切る。

次にこの膜を2板のガラス板の間にゆるくはさみ、イオン交換水につける。この水を常温から加熱し、90°Cに達した後、一時間恒温に保ち熱処理を行なった。

II・2 逆浸透実験

逆浸透実験に用いたセルは前報¹⁾ のものと同じである。ただし今回の実験に用いる膜は極めて薄いので、もしも膜に欠陥があった場合にはデータがばらつく危険性があるので、欠陥をチェックするために染料を食塩水に溶解して逆浸透実験を行なった。実験の終了後に膜の下に濾紙に染料の色がついた場合は膜に欠陥があるので、その膜は用いなかった。染料としては、膜

を着色しない、電気伝導度の小さい、膜を食塩よりもより透過することのないもの、ということで、エオシンY ($C_{20}H_6Br_4O_5Na_2$, 分子量 691.91) を選び、ほんのわずかに食塩水に添加した。実験を行なった圧力は 100 kg/cm^2 であり、食塩水濃度は3% (重量) である。

II・3 拡散実験

前報の実験においては、あらかじめ膜内に平衡になるまで食塩を分配させ、それを一定量の水中に溶出させる速度から透過係数を求めたが、今回の膜は薄いのでこの方法は用いられない。そこで図2に示されるものを用いた。基本的には、下のセルに1%のNaCl溶液を入れ、セルの間にはさんだ膜をNaClが透過して上のセル中の水中に拡散してくる速度を測定するものである。下のセルには側管を設け、浸透流の影響をみるようにしてあり、セル内は下におかれたマグネティックスタラーで一定速度で攪拌を行なう。上のセルの蓋には3つの孔をあけ、真中は攪拌翼をつけた攪拌軸が通るもの、右の小孔は電気伝導度測定のために液をスポイトで吸上げるためのもの、左の孔は炭酸ガスの浸入を防ぐために湿潤窒素ガスを送るためのもの、とした。膜は攪拌などによって動かないように100メッシュ程度のサラン製の網で作った支持体の上にのせて、二つのセルの間にはさんだ。

まず下のセルに溶存空気を追出した1%の食塩水を入れ、空気が入らないように膜をのせ、それに上のセルをのせて、イオン交換水を注入する。そしてセル全体を恒温槽に入れ、単位時間ごとに側管の体積増加と上のセル内の水の電気伝導度を測定した。

上部セルのNaClの濃度 c_2 の変化は次式で表わされる。

Fig. 2 Diffusion cell

$$V_2 \frac{dc_2}{dt} = S k_0 (c_1 - c_2) \quad \text{..... (1)}$$

ここで k_0 は総括の物質移動係数であり、

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{P} + \frac{1}{k_2} \quad \text{..... (2)}$$

で与えられる。膜近傍の物質移動係数 k_1 , k_2 は別の拡散電流測定の実験³⁾によりすでに求められている。

(1)式の他に全体の物質収支より

$$c_1 V_1 + c_2 V_2 = c_1^0 V_1 + c_2^0 V_2 \quad \text{..... (3)}$$

これから

$$k_0 = - \frac{V_1 V_2}{S (V_1 + V_2) (t - t_0)} \ln \left[\frac{c_2 - \frac{c_1^0 V_1 + c_2^0 V_2}{V_1 + V_2}}{c_2^0 - \frac{c_1^0 V_1 + c_2^0 V_2}{V_1 + V_2}} \right] \quad \text{..... (4)}$$

拡散速度の小さい膜では、(4)式の対数を展開して、

$$k_0 = \frac{V_2 (c_2 - c_2^0)}{S (c_1^0 - c_2^0) (t - t_0)} \quad \text{..... (5)}$$

(5)式より k_0 , (2)式より P が求められる。

II・4 含水率測定

湿潤膜重量基準の含水率, φ_w を次の式に従って重量測定から求めた。

$$\varphi_w = \frac{\text{湿潤膜重量} - \text{乾燥膜重量}}{\text{湿潤膜重量}} \quad \text{..... (6)}$$

湿潤膜の重量測定の際には膜に付着した水滴を取り去る時に誤差を生じやすく、特に本実験で用いた膜のように極めて薄い膜では、すぐ乾燥してしまう。そこで、次のような方法を考案した。

膜を二枚の濾紙の間にはさみ、そのまま水中にひたし、膨潤後、再びそのまま取り出して新しい濾紙の間にはさむ。ほぼ水が新しい濾紙に付着しなくなった時、すばやく膜を取出して秤量ビンに入れる。なお、乾燥するために、60℃の乾燥器で一昼夜放置した。このようにして再現性のあるデータが得られた。

II・5 分配係数の測定

前報で用いた方法、すなわち、膜を一定濃度の液に浸けて平衡に達した後、取出して純水中に浸し、純水中に浸出した溶質の濃度を測定する方法、は、今回用いた膜が薄いために濃度変化が少なく、用いられない。そこで今回は、ラジオアイソトープをトレーサとして使い、一定濃度 (1% NaCl) の液に膜を浸漬して平衡させた後、膜内のトレーサ濃度を直接ガイガーカウンタで測定した。トレーサとしては ^{22}Na と ^{36}Cl とを用い、別々に分配係数を測定した。このように、外部溶液のカウンタ数と膜内のカウンタ数の比から測定される分配係数, K' は、前報に定義された K との間には

$$K = \frac{K'}{\varphi_w} \quad \text{..... (7)}$$

次の関係があるので、含水率の補正を行なって K の値を求めた。

II・6 膜厚

前報と同様、マイクロメータで測定した。膜厚は大体10ミクロン前後であった。

III. 実験結果

III・1 逆浸透実験

逆浸透実験の結果を図3, 図4に示す。ここで用いた脱塩比 (Desalination Ratio) は次のように定義されるものである。

$$\text{脱塩比} = \frac{\text{原液の溶質濃度}}{\text{透過液の溶質濃度}} \quad \text{..... (8)}$$

Fig. 3 Desalination ratio of membranes used for reverse osmosis experiment

Fig. 4 Product flux of reverse osmosis experiment

通常用いられている排除率は、高排除率のところで感度の悪い表わし方になってしまうので、ここでは脱塩比を用いた。なお排除率の数値を図中に示した。

まず、表裏を入れ代えても同じ脱塩比と流束を示すことから、膜は対称であることが確認された。また熱処理を行なうことにより脱塩比が増大し、流束が減少するという、通常の非対称性膜と同じ傾向を示すことがわかる。さらにホルムアミドの添加割合が増加するにつれて、脱塩比が減少し、流束が増加することがわかる。ただし、ホルムアミド添加量が5%の場合は、脱塩比が異常に小さく、流束は異常に大きい。このデータの再現性が確認されており、単に膜の欠陥によるものとは考え難いが、原因は不明である。以後のデータ整理にはホルムアミド添加量5%のデータは除外した。

Ⅲ・2 拡散実験

同一の膜を用いて、拡散実験から求められる P の値と、逆浸透実験から得られた $(D_{AM}/K\delta)$ の値を比較したのが図5である。ここには前報で得られた非対称性膜の結果も記入されている。図からわかるように両者の値はほぼ一致している。今回の実験の値は、膜厚 δ の値が、非対称性膜の有効厚み δ_A にくらべて大となっているので、全体として P の値は小さい方にずれている。

Fig. 5 Comparison of $(D_{AM}/K\delta)$ and P

Ⅲ・2 含水率

含水率の測定結果を図6に示す。熱処理をしない膜についてはホルムアミドの添加量が増加するにつれて含水率は増加する。(ただしホルムアミド5%の場合は異常である。)熱処理をすると含水率は大きく減少し、製膜液組成によらずほぼ一定の値となる。

Fig. 6 Water content of membranes

Ⅲ・4 分配係数

分配係数の値を含水率に対して図示したのが図7である。(他の文献では分配係数として、ここで用いているものの逆数を用いることが多いので、図7の縦軸は $1/K$ をとっている。)これから、 Na^+ イオンと Cl^- イオンの間の分配係数に差がないこと、 $1/K$ の値が含水率よりも小さくなること、含水率が0.2を越えると $1/K$ の値が急激に大きくなること、などがわかる。

Fig. 7 Distribution coefficient v. s. water content

Ⅲ・5 拡散係数

$P \approx (D_{AM}/K\delta)$ の関係から、対称性膜において K と δ とが既知なので D_{AM} の値を求めることができる。これと含水率との関係を図8に示す。この図から含水率の値の僅かな変化に対して D_{AM} の値が大きく変化することがわかる。これについては後に考察する。

 Fig. 8 Diffusivity v. s. ϕ_w

Ⅲ・6 非対称性膜の有効膜厚の推定

均質膜における $(D_{AM}/K\delta)$, L_P と δ の値が既知なので、これから非対称性膜の有効膜厚を推定することができる。この厚みを δ_A とすれば、次のような関係がある。

$$(L_P)_A = (L_P)_D \cdot \delta_D / \delta_A \quad \text{..... (9)}$$

$$\left(\frac{D_{AM}}{K\delta}\right)_A = \left(\frac{D_{AM}}{K\delta}\right)_D \cdot \delta_D / \delta_A \quad \text{..... (10)}$$

そこで、 $(L_P)_D \cdot \delta_D$ と $(D_{AM}/K\delta)_D \cdot \delta_D$ との関係を求

 Fig. 9 Relation between $(L_P)_D \cdot \delta_D$ and $(D_{AM}/k\delta)_D \cdot \delta_D$

 Fig. 10 Relation between $(L_P)_A$ and $(D_{AM}/k\delta)_A$

め(図9),これを前報で求められる $(L_P)_A$ と $(D_{AM}/k\delta)_A$ との関係(図10)と対比することにより、 δ_A の値を推定するわけである。図9と図10とから δ_A の値として 10^{-5} cm (0.1 ミクロン) という数字が得られる。この値は、Riley ら⁴⁾ の 1 ミクロン、Glueckauf ら⁵⁾ の 0.13 ミクロンという値から考えて、妥当な値と考えられる。

IV. 考 察

以上の結果を総合して考えると、まず、製膜液の組成を変化したり、熱処理を行なったりすると、含水率が変化する。含水率が小さくなると膜の中へ分配する食塩の濃度が減少する ($1/K \rightarrow$ 小, 図7)。また含水率の減少と共に L_P の値も減少し(図11), 拡散係数

 Fig. 11 Relation between L_P and ϕ_w

も減少する(図8)。これらの変化の中で、最も大きく変化するものは拡散係数の値である。含水率が0.28から0.13と約1/2倍変化する間に、拡散係数の値はほぼ2桁減少する。この変化を説明する考え方として2通りの考え方がある。つまり、含水率が減少することを、孔が小さくなったと考えるのか、溶質の拡散に要する自由体積が減少したと考えるのか、である。

まず自由体積理論によるYasudaら⁹⁾の考え方によれば、溶質の拡散係数 D_s は次のように与えられる。

$$D_s = D_{s0} \cdot \exp \left[-\frac{V^*}{V_{f,H_2O}} \left(\frac{1}{\varphi_w} - 1 \right) \right] \quad (11)$$

ここで、 D_{s0} は溶質の水溶液中での拡散係数、 V^* は溶質分子に固有の体積であり、 V_{f,H_2O} は膜内の水分に属する自由体積である。(11)式に従って、本実験で得られた D_{AM} と $(1/\varphi_w - 1)$ とを片対数グラフにプロットしたのが図12である。これによればデータに多少のバラツキが見られるが、(11)式で表わされたと考えてもおかしくはない。なお図12中に書かれた(11)式の線は、 D_{s0} を通して、なおかつ実験データを表わすように適当に引いた線で、 V^* や V_{f,H_2O} の値を特に仮定したものではない。

もう1つの孔を考える考え方としてGlueckaufら⁵⁾

Fig.12 Diffusivity v.s. $\left(\frac{1}{\varphi_w} - 1\right)$

のものがある。それによれば、孔径が均一であって、それが単に収縮して含水率が変化すると考えたのでは、拡散係数の大きな変化は説明できないので、孔径の分布を考え、それが次の式の形をとることを仮定する。すなわち、

$$W_r = \exp(-ar) \quad (12)$$

ここで、 W_r は半径 r 以上の孔の中に含まれる水の体積割合であり、 a は次式で与えられるような熱処理温度によつての収縮の度合いを表わす値を仮定する。

$$a = 3.15 \times 10^6 (t - 35) \quad (13)$$

そして r の範囲としては、水分子の大きさ1.38 Åから10 Åまでを考える。(この上限についての理由は明らかではない。)そしてNaClの透過できる孔は1.38 Åの4倍すなわち5.5 Å以上のものであると仮定する。この4倍というのは、たとえば図10において($D_{AM}/K\delta$)の値が L_p の4乗に比例するところから仮定した値である。(14)式と(15)式とを比較されたい。)

以上の考え方を本実験の結果に当てはめて考えると、まず(12)式の関係であるが、これは図11に示されるように大体成立しているように見える。従って

$$\varphi_w \sim \exp(-a \cdot 1.38 \times 10^{-8}) \quad (14)$$

一方、NaClの拡散係数は、その透過し得る孔の数に比例するとして、

$$D_s \sim \exp(-a \cdot 1.38 \times 4 \times 10^{-8}) \quad (15)$$

これから、

$$D_s = D_{s0} \varphi_w^4 \quad (16)$$

この結果も図12中に図示してあるが、(11)式の結果と非常に接近していることがわかる。従ってどちらも実験値に一致するように見える。また図中に示されているGlueckaufら⁵⁾のデータについても同様である。

以上の結果からみて、これだけのデータではいずれが正しいとも結論を下すことは困難であり、今後はNaClのみではなく、他の多くの溶質の実験結果が必要であると考えられる。

V. 結 論

1) 組成の異なる4種類の製膜液を用い、厚さ約10ミクロンの対称性酢酸セルロース膜を作り、表裏を入れ替えて逆浸透実験を行ない、対称性であることを確めた。

2) これらの膜を用いて、NaClの透過係数、分配係数、含水率を測定し、最終的にNaClの拡散係数の値を得た。

3) 以上の結果から、含水率のわずかな変化に対して、拡散係数の値が大きく変化することがわかった。

4) 上の結果を従来の諸説と比較したところ、膜に孔がないと仮定する自由体積理論によつても、膜に孔があり、それが適当な分布を持っていると考える説によつても、同じように説明できる結果が得られた。

5) 以上の結論をもっと多くの溶質について検討す

る必要がある。

Literature

- 1) Kimura, S., T. Nomura, K. Shiomi and T. Miyauchi : *Maku (Membrane)*, 1, 55 (1976)
- 2) Manjikian, S. : *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. & Develop.*, 6, 23 (1967)
- 3) Kimura, S. and S. Sourirajan : *A. I. Ch. E. J.*, 13, 497 (1967)
- 4) Riley, R. L., U. Merten and J. O. Gardner : *Desalination*, 1, 30 (1966)
- 5) Glueckauf, E. and D. C. Sammon : *Proc. 3rd. Int. Symp. on Fresh Water from the Sea*, vol. 2, 397~422 (1970)
- 6) Yasuda, H., C. E. Lamaze and L. D. Ikenberry : *Die Makrom. Chem.*, 118, 19 (1968)

Nomenclature

a : quantity defined by Eq. (13)
 c : solute concentration, mol/cm³ or wt. %
 D : diffusivity, cm²/sec
 $(D_{AM}/K\delta)$: solute permeability, cm/sec
 K : distribution coefficient, g solute in solution/g solute in membrane

k : mass transfer coefficient, cm/sec
 L_p : water permeability, g H₂O/cm²·sec·atm
 P : solute permeability, cm/sec
 r : pore radius, cm
 S^* : membrane area, cm²
 t : time, sec or temperature, °C
 V : diffusion cell volume, cm³

Greek Letters

δ : thickness, cm
 φ : water content (based on wet membrane)

Suffix

A : asymmetric membrane
AM : solute in the membrane
D : dense symmetric membrane
s : solute
w : water
0 : in water
1 : lower cell
2 : upper cell

Superscript

0 : initial

〔文 献 抄 録〕

特異的に修飾した糖タンパク質に結合する鳥類肝細胞のリセプター

A Hepatic Receptor of Avian Origin Capable of Binding Specifically Modified Glycoproteins.

Joan Lunney and Gilbert Ashwell: Laboratory of Biochemistry and Metabolism, National Institute of Arthritis, Metabolism and Digestive Diseases, National Institute of Health, Bethesda, Maryland 20014, U. S. A.

Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **73**, 341~343 (1976)

哺乳動物の血清糖タンパク質は、シアル酸が除去されると（アシアロ糖タンパク質）、肝実質細胞に捕捉され、血液中よりすみやかに消失することが知られている。この現象は、血清糖タンパク質の代謝調節という点からも、また肝細胞膜の持つ認識機構の解明という観点からも興味深いものである。従来、ニワトリなど鳥類においては、アシアロ糖タンパク質の血中濃度が高いことが知られているが、本論文は、このことが肝細胞膜のリセプターのどのような差異に起因するものかを検討したものである。まず、種々の動物（ニワトリ、七面鳥、カメ）のアシアロ糖タンパク質の血中濃度はヒトやウサギに比して、著しく高いことを確認した。次に、ウサギとニワトリの肝細胞のリセプター

画分を調製する一方、糖タンパク質としてアシアロオロソムコイドおよび、さらにガラクトースを除いたアシアロ、アガラクトオロソムコイドを用いて結合を調べた。ニワトリでは、アシアロの形ではほとんど結合しなかったが、アシアロ、アガラクトの形では結合し、ウサギの場合と逆の結果が得られた。アシアロ、アガラクトオロソムコイドからさらにN-アセチルグルコサミンを除いて結合を見たところ、ニワトリの場合でも結合は著しく減少した。以上の結果、鳥類やおそらく爬虫類の肝臓では、アシアロ、アガラクト糖タンパク質、すなわち非還元末端にN-アセチルグルコサミンを持つ糖タンパク質を認識する機構が存在すると考えられる。（中田博，山科郁男）

Salmonella typhimurium の外膜——疎水性物質の膜透過Outer Membrane of *Salmonella typhimurium*: Transmembrane Diffusion of Some Hydrophobic Substances

Hiroshi Nikaido: Dept. of Bacteriology and Immunology, Univ. of California, Berkeley, Calif. 94720 U. S. A.

Biochem. Biophys. Acta, **433**, 118~132 (1976)

生体膜の基本的構造がリン脂質二重層にタンパク質がとけこんだ状態であることは広く認められている。しかし細菌の外膜は片側にほとんどリン脂質を含まない可能性があることを最近二階堂らは示唆している。

グラム陽性菌に効く抗生物質や色素でグラム陰性菌には無効のものが多数ある。例えばエリスロマイシン、リファマイシン、ナフシリン、アクチノマイシンD、メチレンブルー、クリスタルヴィオレット等である。

これはグラム陰性菌には外膜が存在し、これらの物質の侵入をはばむことによる。外膜はリン脂質、タンパク質、長い糖鎖を持つ糖脂質から成る。サルモネラ菌の場合、糖脂質の糖鎖部分の欠損した各種の突然変異株が分離されている（図）。不思議なことにRcまでの突然変異株の抗生物質感受性は野性株と変わらないのに、それからグルコースが1コはずれたRd₁株以下の突然変異株（deep rough mutants）は上記の抗生物質に感受性となる。この原因について今までなんの説明も与えられなかった。

二階堂は野性株には無効で deep rough mutants に有効となる抗生物質は全て疎水性の物質であることを示した。またその細胞内侵入の過程が単純な拡散によるものであることを確かめた。この場合、疎水性の高いリファマイシンの方が疎水性の低いナフシリンよりすみやかに細胞内に拡散してゆく。この拡散が水相を通してのものではないことは、その温度係数が非常に大きいことから推測される。

以上の結果とそれ以前の彼らの研究の結果から、彼は次のような機構を考えた。

1. 外膜は単純なリン脂質二重層ではなく、内側にリン脂質の層、外側は糖脂質とタンパク質から成る二重層である。外側にリン脂質があったとしてもそれはタンパク質でおおわれている。

2. deep rough mutants はタンパク質が膜にとりこめないため外膜の構造が大きく変化し外側にもリン脂質が露出するようになる。

3. 露出したリン脂質の部分を通して疎水的な抗生物質や色素が細胞内に拡散してゆく。

糖脂質の長い糖鎖が外膜表面をおおって親水的な領域を作り疎水性物質の接近を阻止するという考えは、8~9割の糖を失った Rc 株が野性株と同じでそれよ

りたった1コのグルコースを失った Rd₁ 株が感受性となる事実をうまく説明できない。野性株の外膜を外側から化学修飾剤やホスホリパーゼ C で攻撃してもリン脂質は変化を受けないが、deep rough mutant は化学修飾を受けるようになる事実は 1.2. を支持する。

彼らの説が真実だとすれば細菌外膜というのは全く特異な膜だと言える。そういう膜が安定に存在できる条件や膜の表裏の配列の機構とか多くの課題がそこから派生するであろう。しかしまだ彼らの結果は決定的なものではなく、更に研究の進展が期待される。

(吉田賢右)

P-815 マスト細胞腫細胞膜可溶化抗原——組織適合性抗原との分離

Water-Soluble P-815 Mastocytoma Membrane Antigens: Separation of Tumour-Associated Antigens from Histocompatibility Antigens.

K.J. clemetson, M. Bertschmann, S. Widmer and E.F. Lüscher: Theodor Kocher Institute, University of Berne, Freiestr. 1, CH-3000 Berne 9, Switzerland.

Immunochimistry, 13, 383~388 (1976)

P-815 マスト細胞腫は DBA-2 マウスに移植可能なガン細胞である。これは methylcholanthrene によって誘発されるもので、試験管内でも増殖可能なガン細胞でもある。また、DBA-2 マウスに皮内や皮下注射すると強い毒性和弱い免疫原性によって致命的な結果を示すが、筋肉内注射による移植ではその作用は示さない。この移植が出来ないことについては、ガン細胞結合性抗原の性質に起因しているものと考えられている。

P-815 ガン細胞膜を可溶化して得られるガン結合性抗原は、マウスの組織適合性抗原(HL-A)と混在しているものとして分離されていたが、著者らは HL-A との分離もよく、収率が良い方法を報告している。

P-815 ガン細胞を急速減圧法でパンクをさせて膜

を集め、-70°C で保存しておく。これを急速に融解し、1.2% になるように sodium deoxycholate (DOC) を加え、スターラーで攪拌して溶解させる。それをペプシンで 20°C, 7 分消化させ、ヨード酢酸で反応を中止し、72 時間透析して DOC を除く。透析液を LCL-Sepharose 4 B と WGA-Sepharose 4 B でアフィニティークロマトグラフィーを行なうと、3 成分の抗原が得られ、HL-A と 2 種類のガン細胞結合性抗原に分離出来た。DOC による可溶性では、90% の抗原活性があり、終末でも 50% の抗原活性を示し、しかも HL-A 分画以外には HL-A 抗原活性を示さず、かなり高収率のガン細胞結合性抗原が得られている。

(佐藤 仁)

二重膜小包体間でのリン脂質の交換

Phospholipid Exchange between Bilayer Membrane Vesicles

F. J. Martin and R. C. MacDonald: Department of Biological Sciences, Northwestern University, Evanston, Illinois 60201, U. S. A.

J. Biochem. 15 (2), 321-327 (1976)

膜間での脂質の交換は、いろいろな状況で起こることが知られており、人工膜を用いての研究が大きくとりあげられている。本論文では、構造のよくわかった人工膜として、ジミリスチルレンチン(DML)及びジパルミトイルレンチン(DPL)から成る小包体を用いて、リン脂質の交換のメカニズムの解明を試みている。

DML を KCl の希薄水溶液に分散させ、超音波照射して調製した小包体は、時間の経過とともに大きな小包体に成長し、その成長速度を濁度の増加を測定して追求した。濁度の増加速度は、温度に依存し、24°C 以下または 30°C では非常に遅く、DML 小包体の結晶状態から液晶状態への相転移温度 (T_m , DML の場合 24°C) よりわずかに高温の 25°C で最大値を示し

た. また 26°C での濁度増加速度は, 脂質濃度に対して一次反応であった.

脂質小包体の水分散系の濁度は, 温度を変えていくと T_m で鋭い低下を示し, 濁度低下の大きさは, 小包体の量に比例する. また T_m は, 小包体を構成している脂質 (とくに脂肪酸部分) に特有の温度である. 従って, この濁度低下の大きさ及び T_m を測定することにより, 異なる脂質から構成されている小包体間での脂質の交換速度を追求することができる.

DML 小包体と DPL 小包体を等量混合した系は, 各々の小包体の T_m に対応する 24°C 及び 41°C で濁度の低下を示すが, 時間の経過とともに, 24°C での濁度低下量は減少していき, 一方 41°C の転移温度は低温側に移動し, その濁度減少量は増加した. 平衡に達すると, 唯一の相転移温度 (32.5°C) を示し, これは, DML と DPL を等量含む小包体の T_m に一致した. 従って, この系での脂質の交換は, DML 小包体から DPL 小包体への DML 分子の一方的な移動であ

ることが示された. またこの移動速度の温度依存性を調べたところ, 24°C 付近で増加し, 再び 41°C 付近で急激な速度増加が認められた. これらの現象は, 小包体が脂質のモノマー分子と平衡関係にあり, モノマー分子の濃度は, アシル基の炭素鎖が短く, 小包体の大きさが小さい脂質の方が大きいため, DML 分子は, DML 小包体の系では小さい小包体から大きい小包体へ移動し, また DML-DPL 小包体の混合系では, DML 小包体から DML-DPL 混合小包体へ移動すると説明できる.

DML 小包体にガングリオンドを 3% (w/w) の割合に加えた系では, 濁度の増加速度は DML 小包体の系より遅く, 脂質濃度に対して 2 次反応を示し, 速度定数は KC1 の濃度増加とともに増加した. この反応速度次数と電解質添加による静電的反発力の減少は, この系での小包体成長のメカニズムが, 衝突を必要としていることを立証している.

(岡崎三代)

リンゴ果汁水からの香氣成分の逆浸透圧法による回収

Reverse Osmosis Recovery of Flavor Components from Apple Juice Water

T. Matsuura, A. G. Baxter and S. Sourirajan : Div. of Chemistry, National Research Council of

Canada, Ottawa, Canada K1A 0R6

J. Food Sci., **40**, 1039 (1975)

果汁を逆浸透圧法によって濃縮する場合, 求められるのは膜を通して逃げ去る香氣成分を回収することである. この報文はリンゴの香氣成分の果汁水 (一段処理逆浸透圧法でうすいリンゴ果汁を処理したときの透過液) からの回収についての実験結果の紹介である.

香氣成分 (成分はイオン化しない極性有機溶質: Un-ionized polar organic solutes) の回収には膜としてアセチルセルロースより芳香族ポリアミド系の方が効果があることが認められたのでポリアミド系膜を用い実験が行なわれた. 膜としては松浦らによって開発されたものが用いられた.

この場合, 透過についての理論の基本には Sourirajan らが出した孔構造理論と膜・液の相互表面での選択的吸着理論をもとにした選択吸着細管流動機構 (The preferential sorption capillary flow mechanism) が採用された.

有機物の水溶液分離では水と溶質のどちらが膜構成物によってより選択的に吸着されるかということが重要な因子となる. この性質は有機溶質の化学的性質に大きく依存する. とくに有機物分子の官能基および置換基の効果をも含めた溶質分子の極性が重要な基準となる. この点について松浦らは詳細な研究を行ない,

つぎのような基本式を提示した.

$$\ln(D_{AM}/k\delta) = \ln C_{NaCl}^* + \ln d^* + \left(\frac{-\Delta G}{RT} \right) + \delta^* \sum E_s$$

この式において $D_{AM}/k\delta$ は溶質輸送パラメータ, $\ln C_{NaCl}^*$ は膜材質と膜面の平均の孔の大きさを表わす常数, (この実験に用いたポリアミド膜では -10.4), $-\Delta G/RT$ は溶質分離の膜孔のフリーエネルギーパラメータ, $\ln d^*$ は補正用パラメータ (この実験に用いたポリアミド膜では -1.65) $\delta^* \sum E_s$ は溶質輸送のパラメータに対する立体効果の貢献度である.

この考え方を基にしてリンゴの香氣成分であるアルコール, アルデヒド, ケトン, エーテル, エステル類をポリアミド膜を用いて分離, 濃縮し, $-\Delta G/RT$ および $\delta^* \sum E_s$ を求め, $\ln(D_{AM}/k\delta)$ を算出した. そしてこの式の実用への可能性を検討した. その結果この式が実際に利用可能なことを認めた. そこでこの式を使って, より適当な膜ができればより効果的にリンゴ果汁の香氣成分の回収, 濃縮がこの方法によって可能であることが推定された. この式に照らしてみると芳香族ポリアミド製膜の方がアセチルセルロース膜よりこの式をよりよく満足した.

(野村男次)