帯電膜の界面現象

——表面電荷の層分布を考慮した理論——

大 島 広 行

東京理科大学薬学部・界面科学研究所 〒162 東京都新宿区市ケ谷船河原町12

Interfacial Phenomena in Charged Membranes

Hiroyuki OHSHIMA

Faculty of Pharmaceutical Sciences and Institute of Colloid and Interface Science,
Science University of Tokyo, Shinjuku-ku, Tokyo 162

Potential distribution across a charged membrane is discussed on the basis of a model proposed by Ohshima and Ohki (*Biophys. J.*, **47**, 673(1985)), which assumes that membrane-fixed charges are distributed through a surface layer of non-zero thickness and that electrolyte ions can penetrate into this layer. This model smoothly unites two different concepts-the surface potential and the Donnan potential. Interfacial phenomena-electrophoresis, ion binding, electrostatic interaction of membranes, and effects of non-uniform charge distribution- are considered along the lines of the above model. It is shown that the Donnan potential distribution plays an important role in these phenomena.

Key words: Charged membrane, Interfacial phenomena, Surface charge layer,
Donnan potential, Surface potential, Electrophoresis

1. はじめに
2. Donnan 電位と表面電位
3. 電気泳動
4. イオンの吸着
5. 膜間の静電相互作用
6. 電荷分布の不均一性の効果
7. おわりに

1. はじめに

細胞あるいはその膜のもつ表面電荷が、細胞のふるまいを決める重要な因子のひとつであることは疑いない。この電荷分布について、従来、しばしば用いられてきたモデルは、細胞表面をあたかも固体表面のようにみなし、電荷が表面にのみ局在するというものであった。ここで、表面とは、厚さ 0 の幾何学的な面を考えている。しかし、このモデルは、明らかに、現実の膜の表面構造を反映してはいない。たとえば、人の赤血球の場合、その表面電荷は糖タンパク質の層からできていて、Fig. 1 のような

ものである。この層の厚さは数10Åのオーダーに達する。さらに、この表面電荷層内には電解質イオンが侵入できるはずである。このような膜の界面電気現象を論じるには、従来の固体表面モデルは不適當で、それに代わって、表面電荷の層分布を考慮した新しい理論が必要になってくる。このような試みのひとつとして、1961年にHaydon¹⁾が提出した電気泳動の理論があるが、ここでは細胞表面の内側へ電解質イオンが通過できることを考慮してはいるものの、なお、電荷の層の厚さを0として幾何学的な面を考えている点で十分満足できるものではない。しかし、つい最近になってようやく電荷の層分布を考慮した界面電気現象の理論^{2~11)}が現われはじめてきた。本綜説では、主に、筆者らの研究^{6~11)}を中心に紹介する。

さて、従来の固体表面モデルに従うならば、膜表面近くには、いわゆるGouy-Chapmanの電気二重層ができる。しかし、電荷の層分布を考えると、電荷層と周囲の電解質溶液の間にDonnan電位ができる。この二つの電

位は、一見、全く異なる概念であるかのように従来思われてきた¹²⁾。しかし、最近、大島・大木⁶⁾によって、これら2つの概念が、実は、本質的に異なるものではないことが示された。以下では、まず、このDonnan電位と表面電位(Gouy-Chapmanの二重層電位)の関係について述べる。さらに、いくつかの膜の界面電気現象について論じる。

2. Donnan電位と表面電位

Fig. 1のように、膜の表面層の内部に固定電荷が分布していると、表面電荷層と外側の電解質溶液の間にDonnan電位とよばれる電位差が生じる。この電位差は、2つの相の両方に存在できるイオン(Na^+ , Cl^- など)の電気化学ポテンシャルが、2つの相で互いに等しいという熱平衡条件と、それぞれの相での電気的中性条件から決まる。いま、表面相内に -1 価の解離基が濃度 $N(\text{M})$ で分布し、濃度 $n(\text{M})$ の NaCl 溶液に接しているものとすると、このとき、Donnan電位(NaCl 溶液の電位を0とする)は、

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{DON}} &= -\frac{kT}{e} \ln \left\{ \frac{N}{2n} + \left[\left(\frac{N}{2n} \right)^2 + 1 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \\ &= -\frac{kT}{e} \text{arc sinh } \frac{N}{2n}\end{aligned}\quad (1)$$

となる。ここで、 k はBoltzmann定数、 T は絶対温度、 e は素電荷である。このとき、通常描かれる電位分布はFig. 2(a)のようであり、電位は膜(表面電荷層を含む)と溶液の境界面で不連続に変化する。しかし、この不連

Fig. 1 人赤血球膜の表面のモデル。
大きな丸は、糖タンパクの電荷を、小さな丸は、電解質イオンを表す。

続性は、膜と溶液のそれぞれの相で電氣的に中性と仮定したためであって実は正しくない。実際には、イオンは熱運動をしているため、膜と溶液の境界面近くでは電氣的に中性でなく、電位は、ある幅にわたってぼやけるはずである。このことに最初に気付いたのはMauroで、1962年の論文¹³⁾では、固定電荷が一様に分布した半無限膜を考え、それに対しては、固定電荷の寄与を考慮したPoisson-Boltzmann方程式

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{2ne}{\epsilon_r \epsilon_0} \left[\sinh \frac{e\varphi}{kT} + \frac{N}{2n} \right] \quad (2)$$

を適用した。ここで ϵ_r は溶液の誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率である。そして、その解と、外側の塩溶液に対する通常のPoisson-Boltzmann方程式((2)式で $N=0$ とおいたもの)の解を接続することによって、電位が境界面の両側で $1/\kappa$ (κ はDebye-Hückelパラメタ)程度の幅で拡散していることを示した。それを模式的にFig. 2(b)に図示する。ここで、境界面から十分離れた($1/\kappa$ よりずっと大きい)膜相の電位は、(1)式で与えられるDonnan電位に等しいが、境界面で不連続な変化をしているのではなく、連続的に変わっていることに注意されたい(なお、文献¹⁴⁾に詳しい解説がある)。

一方、コロイド科学でよく登場する、固体表面近くの電位分布、いわゆる、Gouy-Chapmanの電気二重層電位の分布はFig. 2(c)のようなものである。このとき、膜の表面電位は次式で与えられる^{12,15)}。

$$\varphi_s = \frac{2kT}{e} \text{arc sinh} \left[\frac{\sigma}{(8n\epsilon_0\epsilon_r kT)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (3)$$

ここで、 σ は表面電荷密度である。

(1)式と(3)式は、一見したところ、全く異なる形をしているため、Donnan電位と表面電位は異なる概念のように見えるが、実は、表面電荷層の厚さ d を変えることによって、この二つの概念をなめらかに結びつけることができる。これを、次の線形化したPoisson-Boltzmann

Fig. 2 膜表面近くの電位分布のモデル。

a: 古典的なDonnan電位。b: イオンの熱運動を考慮したDonnan電位。c: Gouy-Chapmanの電気二重層電位

Fig. 3 表面電荷層の厚さ d と電位分布 $\varphi(x)$.
 曲線 1: $d = 10 \text{ \AA}$; 曲線 2: $d = 5 \text{ \AA}$; 曲線 3: $d \rightarrow 0$. $T = 298 \text{ K}$, $n = 0.1 \text{ M}$, $N = 0.69 \text{ M}$, $\epsilon_r = 78.5$,
 $\sigma = -e N d = -0.023 \text{ C/m}^2$.

方程式 (2) 式の解

$$\varphi(x) = -\frac{NkT}{2en} \left[1 - \frac{1}{2} \left\{ e^{\kappa x} + e^{-\kappa(x+2d)} \right\} \right] \quad -d < x < 0 \quad (4)$$

を使って示してみよう。まず、この式で $d \rightarrow \infty$ とすると

$$\lim_{d \rightarrow \infty} \varphi(x) = -\frac{NkT}{2en} \left(1 - \frac{1}{2} e^{\kappa x} \right) \quad (5)$$

となる。これは、Mauro の考えた Donnan 電位分布 (Fig. 2(b)) に対応し、 $x \rightarrow -\infty$ で (1) 式の φ_{DON} (N/n について線形化したもの) になる。また、逆に、 $\sigma = -e N d$ を一定に保ちつつ、 $d \rightarrow 0$ の極限をとると

$$\lim_{d \rightarrow 0} \varphi(x) = \frac{\sigma}{\epsilon_r \epsilon_0 \kappa} \quad (6)$$

となり、(3) 式の表面電位 (σ について線形化したもの) に帰着する。このように、(4) 式は Donnan 電位と表面電位をなめらかに結びつける式と言える。Fig. 3 には、表面層の全電荷量 (単位面積当り) $\sigma = -e N d$ を一定にして、 d を変化させたときの電位分布の計算例 (非線形 Poisson-Boltzmann 方程式を数値的に解いたもの)⁶⁾ を示した。 $d \rightarrow 0$ で表面電位に、逆に d を大きくすると、連続的に Donnan 電位分布に近づいていく様子がわかる。Fig. 3 は、また、 σ の値が同じでも、 d の値によって電位の大きさ自体がかなり変わることを示している。これは、 d が大きくなると、表面層内に入りこむイオンの量が増え、そのシールド効果によって電位が低下するからである。

Fig. 4 には $d \rightarrow \infty$ の場合の電位分布の計算の一例⁶⁾ を示した。この場合、表面層内の電位は近似的に次式にし

Fig. 4 $d = \infty$ の場合の電位分布 $\varphi(x)$.
 $T = 298 \text{ K}$, $n = 0.1 \text{ M}$, $N = 0.69 \text{ M}$, $\epsilon_r = 78.5$.

たがって指数関数的変化をすることが示される^{6,9)}.

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= \varphi_{\text{DON}} + (\varphi_{\text{out}} - \varphi_{\text{DON}}) \\ &\times \exp \left[- \left\{ 1 + \left(\frac{N}{2n} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \kappa |x| \right] \quad -d < x < 0 \quad (7) \end{aligned}$$

ここで、 φ_{DON} は (1) 式で与えられ、 φ_{out} は表面層の外側の面 ($x = 0$) の電位で

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{out}} &= -\frac{kT}{e} \left(\ln \left[\frac{N}{2n} + \left\{ \left(\frac{N}{2n} \right)^2 + 1 \right\}^{\frac{1}{2}} \right] \right. \\ &\quad \left. - \left[\left\{ \left(\frac{2n}{N} \right)^2 + 1 \right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{2n}{N} \right] \right) \quad (8) \end{aligned}$$

と表わされる。一方、外側の溶液中の電位分布は

$$\varphi(x) = \frac{4kT}{e} \operatorname{arc} \tanh \left[\tanh \frac{e\varphi_{\text{out}}}{4kT} \cdot e^{-\kappa x} \right] \quad x > 0 \quad (9)$$

である。

これらの式は、 $d \rightarrow \infty$ の場合に対して導かれたものであるが、計算の結果、 $d \geq 1/\kappa$ であれば十分良い近似であることが示されている⁹⁾。生体膜の場合、 $d \geq 1/\kappa$ と考えられるから (0.1 M の 1 価塩で、 $1/\kappa \approx 10 \text{ \AA}$)、膜の表面電荷層を横切る電位分布は、事実上 (1), (7), (8), (9) 式で与えられる、いわば、Donnan 電位分布と呼ぶべき電位分布をしていると考えられる。つまり、従来、膜の界面電気現象は、固体表面モデルに基いて、(3) 式の表面電位を使って議論する場合が多かったが、ここでみたように、むしろ Donnan 電位分布を用いた解析をすべきではないかと思われる。

3. 電気泳動

通常、コロイド粒子の電気泳動度 μ の測定値から、次の Smoluchowski の式を用いてゼータ電位 ζ を計算する。

$$\mu = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \zeta \quad (10)$$

ここで、 η は粘度である。この式は、本来、固体表面を想定しているという点で、Fig. 1 のような表面構造をもつ生体コロイドへの適用には問題があったが、最近提出された理論^{2-5,9)}では、この表面構造が考慮されている。それにしたがうと、表面電荷層を形成する高分子からの抵抗を考慮して、表面層に対する Navier-Stokes の方程式は次のようになる。

$$\eta \frac{d^2 u}{dx^2} - r u + \rho_{el}(x) E = 0 \quad -d < x < 0 \quad (11)$$

ここで、 u は表面層内の液体の速度、 E は外部電場、 $\rho_{el}(x)$ は x における電解質イオンの濃度、また、 $r = 6\pi a \eta N_p$ は表面層内の高分子からのストークス抵抗に対応し、 a は高分子セグメントの半径、 N_p は単位体積当りの高分子セグメントの数である。(11)式は、 $\rho_{el} = 0$ のときは、Debye-Bueche のモデル¹⁶⁾に対応している。(11)式の解と、表面電荷層の外側の電解質溶液（ここでは、

$r=0$) に対する式の解を接続し、Poisson-Boltzmann 方程式と連立させると、電気泳動度 μ の一般式が次のように得られる⁹⁾。

$$\mu = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \frac{1}{\cosh \lambda d} \left[\varphi(-d) + \lambda \int_{-d}^0 \varphi(x) \sinh \lambda(x+d) dx \right] + \frac{\sigma}{\eta d} \frac{1}{\lambda^2} \left(1 - \frac{1}{\cosh \lambda d} \right) \quad (12)$$

ここで、 $\sigma = -e N d$ 、 $\lambda = (r/\eta)^{1/2}$ である。また、すべり面 ($u=0$ となる面) の位置は $x=-d$ と仮定した。(12)式の第1項は表面層内の電位を含むが、第2項は表面層内の総電気量 σ (単位面積当り) にのみ依存し、電位分布に関係しない。このため、第2項はイオンのシールド効果を受けないことになる。この項は、イオンの分布を介さないで膜の固定電荷に直接働く電気力に対応するものと解釈できる。

Fig. 5 には、いくつかの λ に対して、泳動度を表面層の厚さ d の関数として計算した例⁹⁾を与えた。 $d=0$ における値は Smoluchowski の式 (10式) に対応している。曲線 1 と 2 に極大が現われるが、 d の小さい所での μ の増加は、すべり面から離れた場所にある固定電荷からの寄与の増加に対応している。表面層の見かけの粘度を考えると、 $\lambda = 1 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ で水の10倍程度、 $\lambda = 1 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ では、水の2倍程度の目やすである。なお、表面層内の電位分布に Donnan 電位分布の近似式 (7式) を用いると、(12)式の積分が実行でき、積分を含まない簡単な式が得られるが (原報⁹⁾参照)、それを用いた結果を、Fig. 5 に点線で示した。 $d \geq 1/\kappa$ では、十分良い近似であることがわかる。この他、線形近似を用いた移動度の表現、移動度の塩濃度依存、電荷量依存については原報⁹⁾を参照されたい。なお、(12)式は、電荷層の厚さとすべり面の深さを、ともに d とおいたが、この両者が異なる場合の泳動度の式も導くことができる¹⁷⁾。

4. イオンの吸着

膜へのイオン吸着は、膜のふるまいを支配する重要な因子の一つである。前節までは、イオン吸着を無視したが、イオン吸着があっても、表面電荷層を横切って、電位分布が拡散構造をとることに変わりはない。この節では、膜の表面電荷が層構造をなす場合、固体表面への吸着に比べ、イオンの吸着量そのものが、どう変わるか計算する⁷⁾。膜の固定電荷が -1 価で、それに1価のカチオンが吸着する場合、吸着の割合 (カチオンが吸着したサイトの数 / 全吸着サイト数) は次式のようになる。

Fig. 5 電気泳動度 μ と表面電荷層の厚さ d .
 曲線 1: $\lambda = 1 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$, 曲線 2: $\lambda = 2 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$, 曲線 3: $\lambda = 1 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$; 曲線 4: $\lambda = \infty$. $T = 298 \text{ K}$, $n = 0.1 \text{ M}$, $\eta = 0.891 \text{ cP}$, $\sigma = -e N d = -0.19 \text{ C/m}^2$.

Fig. 6 1価カチオンの吸着の割合 θ と表面電荷層の厚さ d .
 曲線 1: $\sigma = -eNd = -0.19\text{C/m}^2$; 曲線 2: $\sigma = -0.084\text{C/m}^2$; 曲線 3: $\sigma = -0.042\text{C/m}^2$; 曲線 4: $\sigma = -0.023\text{C/m}^2$. $K=0.8\text{M}^{-1}$, $T=298\text{K}$, $n=0.1\text{M}$

Fig. 7 2枚の平行な同種の膜間の静電斥力 $P(h)$.
 曲線 1: $d=0$, 曲線 2: $d=1/2\kappa$; 曲線 3: $d=1/\kappa$.

$$\theta = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{Kn \exp(-e\phi/kT)}{1 + Kn \exp(-e\phi/kT)} dx \quad (13)$$

ここで、 K は膜へのカチオンの総合定数である。表面層の厚さ d を0にもっていけば、通常の固体表面へのラングミュアの吸着式になる。ホスファチジルセリン単分子膜への Na^+ イオンの結合定数として、 $K=0.8\text{M}^{-1}$ という値が報告されているが^{18~20)}、これを用いていくつかの σ に対して θ を計算した例⁷⁾をFig.6に示した。これを見ると、吸着量は d に大きく依存し、 $d=0$ と仮定した固体表面モデルから予想される値に比べ、かなり小さいことがわかる。そのずれは、 $d=5\text{\AA}$ で20~25%、 $d=10\text{\AA}$ では30~40%にもなる。2価イオンでは、さらにずれが大きくなるが、それについては文献⁸⁾を参照されたい。

5. 膜間の静電相互作用

膜間の相互作用もまた、電荷の層分布を考慮することによって大きく影響される。Poisson-Boltzmann方程式を線形化する近似を用いると、2枚の同種の平行膜の静電斥力 P (単位面積当たり)は、固体モデルの場合²¹⁾,

$$P(h) = \frac{\sigma^2}{2\epsilon_r\epsilon_0} \frac{1}{\sinh^2(\kappa h/2)} \quad (14)$$

となるが、 $d \neq 0$ の場合は、次式のようになる¹⁰⁾。

$$P(h) = \frac{\sigma^2}{2\epsilon_r\epsilon_0} \left(\frac{\sinh \kappa d}{\kappa d} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \kappa(h/2+d)} \quad (15)$$

ここで、 h は膜間距離である。 $\sigma = -eNd$ = 一定として $d \rightarrow 0$ の極限をとると(15)式から(14)式が得られる。

Fig.7は、 σ 一定にして、いくつかの κd に対して計算

Fig. 8 $d = \infty$ の2枚の膜間の電位分布と膜間距離 h .
 $\phi(x)$ は面 $x=h/2$ に関して対称なので $x \leq h/2$ に対する $\phi(x)$ のみ図示してある。

した $P(h)$ のグラフである。 $d=0$ の場合と $d \neq 0$ の場合では、静電斥力の大きさがかなり異なることがわかる。たとえば、 $h=1/\kappa$ のところで比較すると、 $d=1/\kappa$ の場合の $P(h)$ は固体表面モデル ($d=0$) から予想される値のわずか8%にしかならない。この大きな違いの理由は、 d が大きくなると、表面層内に浸入したイオンのシールド効果の増大により、 $d=0$ の場合に比べ電位が下がるためである。とくに、 $d \geq 1/\kappa$ では、事実上、膜内の電位はDonnan 電位分布であり、このDonnan 電位自体 (1式) は熱平衡条件のみで決まって膜間距離に依存しないからである。これに対して、固体表面モデルでは、2枚の膜の接近に伴い電位が急激に上昇する²¹⁾。Fig. 8 は、 $d = \infty$ の2枚の膜間の電位分布を3つの h に対して計算した結果¹⁰⁾である。膜内部のバルクの電位はDonnan 電位に等しく、 h の値に無関係に一定値にとどまり、そのために、膜の接近に伴う表面近くの電位上昇が低く押えられている様子が見られる。

2枚の膜の厚さ d_1, d_2 、電荷量 σ_1, σ_2 がそれぞれ異なる場合も、固体表面モデルに比べ、いくつかの異なる結果が得られる¹⁰⁾。とくに、2枚の膜の電荷が異符号の場合、固体表面モデル²²⁾では、2枚の膜が近づくにつれ、引力から斥力に変化するのに対し ($\sigma_1/\sigma_2 = -1$ の場合を除く)、表面層を考慮した場合は、 $d_1, d_2 \geq 1/\kappa$ では、常に引力という結果が得られる¹⁰⁾。Fig. 9 に、 $\sigma_2/\sigma_1 =$

Fig. 9 2枚の異種膜間の静電斥力 $P(h)$. $\sigma_2/\sigma_1 = -1/2$. 曲線 1: $\kappa d = 0$; 曲線 2: $\kappa d = 0.3$; 曲線 3: $\kappa d = 0.5$; 曲線 4: $\kappa d = 1$; 曲線 5: $\kappa d = 2$; 曲線 6: $\kappa d = 5$.

$-1/2, d_1 = d_2 (=d)$ の場合の計算結果を示した。

6. 電荷分布の不均一性の効果

表面層が外層と内層とから成り、それらの厚さも固定電荷の密度も異なる場合の電位分布も同様に計算でき

Fig. 10 表面層が外層 (厚さ d_1 , 電気量 σ_1) と内層 (厚さ d_2 , 電気量 σ_2) から成る場合の電位分布. $d_1 = d_2 = 10 \text{ Å}$. $\sigma_1, \sigma_2 < 0$ の場合.

曲線 1: $(\sigma_1, \sigma_2) = (-0.04, -0.008 \text{ C/m}^2)$ 曲線 2: $(\sigma_1, \sigma_2) = (-0.032, -0.016 \text{ C/m}^2)$
 曲線 3: $(\sigma_1, \sigma_2) = (-0.024, -0.024 \text{ C/m}^2)$ 曲線 4: $(\sigma_1, \sigma_2) = (-0.016, -0.032 \text{ C/m}^2)$
 曲線 5: $(\sigma_1, \sigma_2) = (-0.008, -0.04 \text{ C/m}^2)$
 $\sigma_1 + \sigma_2$ は、いずれも -0.048 C/m^2 . $T = 298 \text{ K}$. $n = 0.1 \text{ M}$.

Fig. 11 表面層が外層 (厚さ d_1 , 電気量 σ_1) と内層 (厚さ d_2 , 電気量 σ_2) から成る場合の電位分布.
 $d_1 = 5 \text{ \AA}$, $d_2 = 15 \text{ \AA}$. $\sigma_1 > 0$, $\sigma_2 < 0$ の場合. 曲線 3: $(\sigma_1, \sigma_2) = (+0.008, -0.024 \text{ C/m}^2)$
 曲線 1: $(\sigma_1, \sigma_2) = (+0.032, -0.048 \text{ C/m}^2)$ $\sigma_1 + \sigma_2$ は, いずれも -0.016 C/m^2 .
 曲線 2: $(\sigma_1, \sigma_2) = (+0.016, -0.032 \text{ C/m}^2)$ $T = 298 \text{ K}$. $n = 0.1 \text{ M}$.

Fig. 12 膜と溶液の境界面の電位 φ_{out} と電解質濃度 n .
 外層の厚さ $= 5 \text{ \AA}$. 内層の厚さ $= 15 \text{ \AA}$
 曲線 1-3 の (σ_1, σ_2) の値は Fig. 11 の (σ_1, σ_2) に同じ. $T = 298 \text{ K}$.

る¹¹⁾. Fig. 10 は外層と内層がいずれも厚さ $10 \text{ \AA}$ で, かつ負に帯電しているものとして, 外層の電荷量 (単位面積当り) σ_1 と内層の電荷量 σ_2 の和を一定にして, σ_1 と σ_2 の比を変化させたときの電位分布である. $|\sigma_1|$ が $|\sigma_2|$ より大きくなると電位分布に極小が現われるなど, 固体表面モデルでは予想できない結果が得られる. Fig. 11 は, 内層 (厚さ $15 \text{ \AA}$) は負に帯電し ($\sigma_2 < 0$), 外層 (厚さ $5 \text{ \AA}$) は正に帯電しているが ($\sigma_1 > 0$), 電荷の総和は負 ($\sigma_1 + \sigma_2 < 0$) の場合の電位分布である. 興味深いことに, 電荷の総和が負であるにもかかわらず, 曲線 1 と 2 では, 膜と溶液の境界面の電位 $\varphi_{\text{out}} (= \varphi(0))$ が正になっている. これは, 内層の影響がイオンのシールド効果によって押えられたためである. このことをさらに明らかにするために, Fig. 12 では φ_{out} を塩濃度 n の関数として表わした. n を上げると φ_{out} の符号が反転することがわかる.

最近, 牧野ら²³⁾ はフィブリノーゲンが吸着したポリ-L-乳酸マイクロカプセルのゼータ電位が, 正味の電荷が負であるにもかかわらず, イオン強度が大きいくところから正に反転することを見出し, 上記の理論¹¹⁾ で説明することに成功した. こうした現象は, 正味の電荷のみが問題となる固体表面モデルでは説明できないことである.

7. おわりに

これまで述べてきたように、固体表面の界面電気現象と、表面電荷層をもつ膜表面の界面電気現象は、かなり異なることが理論的に予想される。この違いは、主に、表面層に入り込んだイオンのシールド効果が予想以上に大きいということによる。この表面層の厚さは $1/\kappa$ (0.1 M 価塩で約 $10 \text{ \AA}$) のオーダーかそれ以上であり、膜を横切る電位分布は、おそらく (7) 式で与えた Donnan 電位分布になっている。この意味で、固体表面と違って、表面層をもつ膜の場合、Donnan 電位分布が重要な役割を演じているものと思われる。

最後に、執筆の機会を与えていただきました近藤 保教授に感謝致します。

文 献

- 1) D. A. Haydon: *Biochim. Biophys. Acta*, **50**, 450 (1961)
- 2) E. Donath, V. Pastushenko: *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **6**, 543 (1979)
- 3) R. W. Wunderlich: *J. Colloid Interface Sci.*, **88**, 385 (1982)
- 4) S. Levine, M. Levine, K. A. Sharp, D. E. Brooks: *Biophys. J.*, **42**, 127 (1983)
- 5) K. A. Sharp, D. E. Brooks: *ibid.*, **47**, 673 (1985)
- 6) H. Ohshima, S. Ohki: *ibid.*, **47**, 673 (1985)
- 7) Idem.: *Bioelectrochem. Bioenerg.*, in press
- 8) S. Ohki, H. Ohshima: "Electric Double

- Layer in Biology" (M. Blank, ed.) in press, Plenum Press, New York
- 9) H. Ohshima, T. Kondo: *J. Colloid Interface Sci.*, submitted
 - 10) H. Ohshima, K. Makino, T. Kondo: *ibid.*, in press
 - 11) Idem.: *ibid.*, in press
 - 12) J. T. Davies, E. K. Rideal: "Interfacial Phenomena" p. 75, Academic Press, New York and London (1961)
 - 13) A. Mauro: *Biophys. J.*, **2**, 179 (1962)
 - 14) 花井哲也: 膜とイオン, p. 200, 化学同人, 京都 (1978)
 - 15) E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek: "Theory of the stability of lyophobic colloids" p. 25, Elsevier, Amsterdam (1948)
 - 16) P. Debye, A. M. Bueche: *J. Chem. Phys.*, **16**, 573 (1948)
 - 17) H. Ohshima, T. Kondo: 投稿予定
 - 18) S. Nir, C. Newton, D. Papahadjopoulos: *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **5**, 116 (1978)
 - 19) S. Ohki, R. Curland: *Biochim. Biophys. Acta*, **695**, 170 (1981)
 - 20) H. Ohshima, S. Ohki: *J. Colloid Interface Sci.*, **103**, 85 (1985)
 - 21) H. Ohshima: *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 158 (1974)
 - 22) H. Ohshima: *ibid.*, **252**, 257 (1974)
 - 23) K. Makino, H. Ohshima, T. Kondo: *J. Colloid Interface Sci.*, in press

小さな一枚膜リン脂質ベシクル上での補体細胞膜破壊複合体の形成

Assembly of the Membrane Attack Complex of Complement on Small Unilamellar Phospholipid Vesicles.

R. E. Silversmith, G. L. Nelsestuen: Department of Biochemistry, The University of Minnesota, St. Paul, Minnesota 55108, USA
Biochemistry, **25**, 852-860 (1986)

前報 (同号 841~851 ページ) では液相における補体細胞膜破壊複合体形成を光散乱強度を用いて研究し、この手法が直接的で定量的にも優れていることを明らかにした。本報では小さな一枚膜のホスファチジルコリンベシクル上での補体細胞膜破壊複合体 (C5b-6, C7, C8, C9) の形成を同様の手法を用いて研究した。その結果ベシクル上での複合体形成は次のように簡単な様式で起こることがわかった。つまり、(1) C5b-7 複合体が非共同的にベシクルに結合し、C5b-9 の最終的な形成はベシクルの凝集やフラグメント化を引き起こさない。また、(2) C5b-6 と C7 はベシクルの存在下でタンパクとベシクルの比を 1 以下にして混合してやると、C5b-7 の凝集を起こさずに C5b-7 がベシクルに定量的に結合する。しかも C7 をゆっくり添加するとその結合は C5b-7 とベシクルの比が 5 までは定量的に進むことがわかった。後者の結果は、C5b-7 の凝集と膜結合が拮抗的であることと符合

している。またこのことは条件を選べば光散乱強度の測定によって液相での複合体形成の寄与なしに C5b-9 の形成を追跡できることを示している。リン脂質 - C5b-8 複合体中の C8 と C5b-7 の比は 0.97 で最終複合体での C9 と C5b-8 の比は最大で 16.2 であった。この場合、まず一つの C9 分子がリン脂質 - C5b-8 複合体と会合した後に、残りの C9 分子がゆっくりととり込まれることが判明した。ここで C9 が付加する緩やかな過程の初期速度は加えた C9 の濃度の増加と共に飽和に達し、その活性化エネルギーは $37 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ と算出された。この値は液相での同様の過程について得られた値と一致した。この論文で得られた結果はベシクル上での、C5b-8 に依存する C9 の多量化が前報で検討した液相での複合体形成と機構的には区別できず、C9 が膜中に入ることが律速段階となっていないことを明確に示している。

(京都大学工学部 北野 博巳)