膜 における 反応 と 輸 送

杉 浦 正 昭

工業技術院化学技術研究所 〒305 茨城県筑波郡谷田部町東1-1

Reaction and Transport Phenomena in Artificial Membranes

Masaaki Sugiura

National Chemical Laboratory for Industry, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305

This paper describes enzyme, coupled transport and redox reaction-driven transport membranes, in which the transport process accompanies a specific chemical reaction. For the enzyme membrane, the kinetic behavior of β -glucosidase immobilized in a collagen membrane is discussed from the transport rates of *p*-nitrophenyl- β -D-glucopyranoside and its reaction product, *p*-nitrophenol. In the coupled transport, two types of liquid membranes capable of concentrating picrate or metal ions are described. The first is a carrier-containing membrane: the rate of transport of the permeant ions is proportional to the carrier concentration in the membrane. The second is a carrier-free membrane, which is supported by a micro-porous polymer film. For the redox reaction-driven transport membrane, the uphill transport of picrate and potassium ions is described.

Key words: Enzyme membrane; Collagen membrane; Coupled transport; Polyvinyl chloride membrane; Redox reaction-driven transport.

- 1 はじめに
- 2 固定化酵素膜
- 3 他のイオンの流れと組み合わせたイオンの濃縮
- 4 酸化還元反応を駆動力としたイオンの濃縮
- 5 おわりに

1 はじめに

反応を伴う膜輸送の最も代表的な例は、生体膜における能動輸送である。そこでは、化学反応をエネルギー源として、生体物質をその濃度勾配に逆らって透過させている。生体膜と同じような能動輸送機能、または促進輸送機能を有する人工膜を開発しようとする研究は、近年、極めて盛んになってきたが、人工膜において、それらの機能を発現させるためには、生体膜とはその膜厚が著しく異なり、透過機構が本質的に異なるものの、なんらかの反応を伴う膜にしなければならない。

生体膜類似透過機能をもつ人工膜の開発に関連し、著者の研究室では、固定化酵素膜、共輸送ならびに酸化還元反応によるイオン濃縮膜など、反応を伴う膜の研究を行っているが、ここでは、これらの研究を紹介しながら、

その透過機構について述べてみたいと思う。

2 固定化酵素膜

生体内の化学反応の触媒である酵素を、活性を失わず安定に膜に固定化することができるならば、温和な条件下で効率のよいその反応と生成物の分離が同時に進行する極めて有用な膜が得られる。また、酵素には、基質特異

Fig. 1 固定化酵素膜透過実験装置

セル I 溶液量 30ml, セル II 溶液量 600ml, 膜有効直径 3cm, 測定温度 25°C

Fig. 2 セル I における基質 (C_S^I) と反応生成物、*p*-ニトロフェノール (C_P^I) の濃度と時間の関係
 基質初期濃度, 0.01M (○: 基質, ●: 生成物), 0.0072M (△: 基質, ●: 生成物)
 0.005M (□: 基質, ■: 生成物), 0.0025M (◇: 基質, ◆: 生成物)

Fig. 3 セル II における基質 (C_S^{II}) と反応生成物、*p*-ニトロフェノール (C_P^{II}) の濃度と時間の関係
 記号は Fig. 2 と同じ

性があるために、その組合わせによっては、異性体分離も可能である。しかしながら、酵素の固定化に関し、これまで非常に多くの研究が行われているにもかかわらず、実用化されている固定化酵素の数が極めて少ないのは、酵素が長期にわたる繰返し使用に、十分耐え得るほど安定化されないためである。

著者らは、コラーゲン膜に酵素 β -グルコシダーゼを包括固定化し、基質 *p*-ニトロフェニル- β -D-グルコピラノシド (NPG) の反応と透過速度を測定し、膜中の酵素の挙動を検討した¹⁾。

すなわち、Fig. 1 のような装置を用い、牛皮コラーゲン繊維をアルカリ-アミン前処理後、酢酸にて可溶化した溶液に、 β -グルコシダーゼを加えて調製した膜 (グルタルアルデヒド処理) を取付け、最初、内側セル内 (I 側) に一定濃度の NPG (0.0025~0.01 M) を加え、外側セル内 (II 側) の NPG 濃度を 0 とし、両水相中の基質および反応生成物、*p*-ニトロフェノールの濃度を一定時間ごとに測定した (いずれも吸光度測定による)。その結果は、Fig. 2 (セル I 側) および Fig. 3 (セル II 側) に示す。

このように、均等に酵素が分布したこの酵素膜では、膜の両側に反応生成物が放出された。また、基質の初期濃度が高い場合や、酵素活性が低い場合には、基質の一部は分解されずに膜を透過した。

酵素膜中における基質濃度 C_s の時間 (t) 的变化は、基質の拡散による濃度変化と反応による濃度変化の和として、つぎのように表わされる。

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \left(\frac{\partial C_s}{\partial t} \right)_{\text{diffusion}} + \left(\frac{\partial C_s}{\partial t} \right)_{\text{reaction}} \quad (1)$$

酵素が一樣に分布している膜において、基質の拡散が Fick の第 2 法則、反応が Michaelis-Menten の式に従うならば、(1)式はつぎのように表わされる。

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} \right) - \frac{V_m C_s}{K_m + C_s} \quad (2)$$

ここで、 D_s は基質の拡散係数、 x は膜のセル I 側界面を基準としたセル II 側方向への距離、 V_m は酵素の最高活性、 K_m は Michaelis 定数である。定常状態では、

(2)式は、

$$D_s \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} \right) = \frac{V_m C_s}{K_m + C_s} \quad (3)$$

である。(3)式を積分すれば、つぎの式が得られる²⁾。

$$(J_s^I)^2 - (J_s^{II})^2 = 2V_m D_s \left[(C_s^0 - C_s^I) - K_m \ln \frac{C_s^0 + K_m}{C_s^I + K_m} \right] \quad (4)$$

ここで、 J_s^I と J_s^{II} は、それぞれセル I 側および II 側の溶液-膜界面における基質の流速、そして、 C_s^0 と C_s^I は、それぞれ、セル I 側および II 側に面した膜表面における基質濃度である。この膜の表面の基質濃度と溶液中の基質濃度 (C_s^I , C_s^{II}) の関係は、分配係数 k_s (濃度依存性がないと仮定して) によってつぎのように表わされる。

$$C_s^0 / C_s^I = C_s^I / C_s^{II} = k_s \quad (5)$$

また、基質の拡散係数 D_s と透過係数の関係は、 $P_s / D_s = k_s$ であるから、(4)式は、

$$(J_s^I)^2 - (J_s^{II})^2 = 2V_m P_s \left[(C_s^I - C_s^{II}) - \frac{K_m}{k_s} \ln \frac{C_s^I + K_m/k_s}{C_s^{II} + K_m/k_s} \right] \quad (6)$$

である。

上述のグルコシダーゼ〜コラーゲン膜の透過実験データを(6)式に適用し、 K_m , V_m の値を求めてみる。Fig. 2, 3 において、 $t=60\text{min}$ での各曲線の基質濃度変化から $(J_s^I)^2 - (J_s^{II})^2$ の値を計算し、 $2V_m P_s \sim K_m/k_s$ の関係を求めると、Fig. 4 に示す値が得られる。この関係は、いずれもほぼ直線を示し、これらの直線の交点に近い点を求めると、 $K_m/k_s = 3.8 \times 10^{-3} \text{M}$, $2V_m P_s = 1.0 \times$

Fig. 4 $2V_m P_s$ と k_m/k_s の関係

線 1 (基質初期濃度 0.01M), 線 2 (同, 0.0072M),
線 3 (同, 0.005M), 線 4 (同, 0.0025M)

$10^{-12} \text{ mole/cm}^2 \cdot \text{sec}^2$ である。酵素を含まないコラーゲン膜の基質の透過実験の初期の透過量より求めた拡散係数 (Crank の方法³⁾) と透過係数の関係から $k_s = 0.55$ となるから、 $K_m = 2.1 \times 10^{-3} \text{M}$ である。この値は、遊離の酵素の $K_m = 2.0 \times 10^{-3} \text{M}$ とほぼ等しい。一方、 $2V_m P_s$ の値から、 $P_s = 1.1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ (上述の透過実験より求めた) において、 V_m を求めると、 $V_m = 27 \mu \text{mole/min} \cdot \text{cm}^3 \text{ collagen} = 0.54 \mu \text{mole/min} \cdot \text{mg enzyme}$ となり、遊離の酵素の $V_m = 4.0 \mu \text{mole/min} \cdot \text{mg enzyme}$ の値よりかなり小さい。この結果、固定化された酵素は、固定化の過程でかなり失活するが、触媒としての挙動は、遊離の酵素のそれとあまり変わらないと思われる。なお、絹フィブリン膜に、 β -ガラクトシダーゼを包括固定化し、基質 o -ニトロフェニル- β -D-ガラクトピラノシドを透過させた場合も、これと同様な傾向がみられた⁴⁾。

3 他のイオンの流れと組み合わせたイオンの濃縮

生体膜における能動輸送は、化学反応をエネルギー源とするが、人工膜において、特定のイオンをその濃度勾配に逆らって透過させるには、他のイオンの流れと組み合わせた透過 (coupled transport) の方式が最も多く研究されている。特に、その大部分は、膜の両側に、pH 差を与え、水素イオンの流れを駆動力としたものである。この場合、担体となるべき化合物と透過イオンの結合が、一般に pH 差によってかなり差があり、膜の両側におけるイオンの結合と解離が容易となるため、その担体を選びやすい利点がある。これに対し、中性塩イオンの流れ

Fig. 5 液体膜透過実験装置

Phase I (相 I): 50ml, Phase II (相 II): 50ml,
膜: 100ml

Fig. 6 ジクロロエタン膜におけるピクリン酸イオンの透過

点線は相 I, 実線は相 II の濃度曲線 (以下各図同じ)

相 I: 0.1mM ピクリン酸カリ, 0.1M KCl, 0.01M Tris-H₂SO₄ buffer (pH 8.3)

相 II: 0.1mM ピクリン酸カリ, 0.1M LiCl, 0.01M Tris-H₂SO₄ buffer (pH 8.3)

担体: 0.1mM

- : ジシクロヘキシル-18-クラウン-6
- △: ジシクロヘキシル-24-クラウン-8
- : ジベンゾ-18-クラウン-6
- ◇: ジベンゾ-24-クラウン-8
- : バリノマイシン

を駆動力とする場合には、担体のもつ条件が厳しく、それは、透過させるイオンの種類によって、特定の化合物に限定される。これについては、著者の研究室において詳細な研究を行った。

Fig. 5 に示すようなセルを用い、1,2-ジクロロエタン

Fig. 7 ジクロロエタン膜における銅イオンの透過

相 I: 0.5mM CuSO₄, 0.1M LiNO₃

相 II: 0.5mM CuSO₄, 0.05M K₂SO₄

担体: 1mM, ○: バソクプロリン

△: バソフェナンスロリン

を液体膜として、膜にカリウムイオンの担体を加え、膜の両側に等濃度のピクリン酸イオンを、そして膜の一方 (相 I) にカリウムイオンを加えると、ピクリン酸イオンは、膜の他方の側 (相 II) に濃縮された (Fig. 6)⁵⁾。このピクリン酸イオンの透過速度は、担体の種類、濃度、カリウムイオン濃度および両水相に含まれるイオンの種類によって異なる。

また、この膜に、担体として、1,10-フェナンスロリンの誘導体を用い、比較的脂溶性の高い陰イオンの濃度差を与えると銅 (Fig. 7)、亜鉛、コバルト、鉄(II)イオンが濃縮された⁶⁾。この際、金属イオンを濃縮できる担体は、それぞれの金属イオンに対して誘導体の種類が異なるが、濃縮される金属イオンは、イオン半径のほぼ類似するものである。

さらに、この膜にクラウン化合物を担体として加え、上記と同様な陰イオンを膜の一方に加えると、上記と同様に陽イオンが濃縮されるが、そのイオンは一つのクラウン化合物に対し、ほぼ同じイオン半径をもつものである。例えば、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6 は、カリウム、タリウム (I)⁷⁾、鉛イオンのほかに、正に荷電したアミノ酸イオン (残基の一部をクラウン環が包接する) を濃縮することができる (Fig. 8)。

これら濃縮されるイオンの膜透過速度は、短絡法⁹⁾によって膜電位を 0mV に固定しても、全く変わらないこ

Fig. 8 ジクロロエタン膜におけるアミノ酸の透過
 相 I : 1mM アミノ酸, 0.1M LiClO_4 ,
 0.01M H_2SO_4
 相 II : 1mM アミノ酸, 0.01M H_2SO_4
 担体 : 1mM ジシクロヘキシル-18-クラウン-6
 アミノ酸 : ○ : L -フェニルアラニン,
 △ : L -メチオニン, □ : L -ロイシン

とから、膜の一方の表面（相 I 側）において、担体と陽イオンにより形成された錯体陽イオンが、さらに、陰イオンとイオン対を形成して、膜を透過し、反対側（相 II 側）の界面において、これらイオンが放出され、そのイオンが蓄積されると考えられる。そして、この場合、イオンは、遊離の状態で透過することはできないと思われる。

これらの実験結果から、中性塩イオンの流れを駆動力としたイオンの濃縮に用いられる担体は、つぎの 4 つの条件を備えるものでなければならない。すなわち、1) 駆動力源として添加した中性塩の陽イオンに対し、膜を透過させる陽イオンの選択性が高いこと、2) 担体の形成する錯体陽イオンと陰イオンのイオン対が液体膜に溶解し、水にはほとんど溶けないこと、3) そのイオン対が膜中を移動しやすいこと、4) 担体は、陽イオンと余り強固な錯体を形成しないこと、である。

上述のジクロロエタン膜のような bulk の液体膜を、実用膜に応用するには、なんらかの支持体に、その膜系を移さなければならない。実用膜の形態としては、W/O/W エマルジョン^{9,10}、高分子可塑剤膜¹¹、多孔質膜^{10,12-14} などがあるが、その支持体の性質によってイオンの移動は、かなり制約される。

著者は、ポリ塩化ビニル (PVC) に、比較的誘電率の

Fig. 9 高分子-可塑剤膜、多孔質膜実験装置
 半セル容量 35ml, 膜有効直径 3cm

Fig. 10 PVC-可塑剤膜におけるピクリン酸イオン透過
 セル I : 0.1mM ピクリン酸カリ (○ : 0.5M, △ : 0.05M, ● : 0.005M) K_2SO_4 ,
 0.01M Tris- H_2SO_4 buffer (pH 8.3)
 セル II : 0.1mM ピクリン酸カリ (○ : 0.5M, △ : 0.05M, ● : 0.005M) Li_2SO_4 ,
 0.01M Tris- H_2SO_4 buffer (pH 8.3)
 担体 : 2.78×10^{-6} mole/g・PVC, ジベンゾ-18-クラウン-6

高い可塑剤、 p -ニトロフェニル- n -ヘプチルエーテルと少量のハロゲン化炭化水素(1,5-ジクロロペンタンなど)を加えた膜において、上述のジクロロエタン膜で、亜鉛、銅、ピクリン酸イオンを濃縮させた同じ担体を用い、これらイオンを濃縮することができた(測定装置、Fig. 9, 測定結果例 Fig. 11)¹⁵。ただし、駆動力源として加えたイオンの種類によっては、この膜では、濃縮できない場合も生じた。この膜におけるイオンの透過機構

は、ジクロロエタン膜の場合と同様と考えられる。

上述の膜系における膜界面では、いろいろな反応が考えられるが、ピクリン酸イオンの場合、主な反応は、

である。膜表面でのこの反応がはやく、平衡に達するとすれば、

$$C_{comp} = K C_K C_P C_C \quad (8)$$

ここで、 C_{comp} , C_K , C_P , C_C は、それぞれ中性錯体、カリウムイオン、ピクリン酸イオンおよび遊離の担体の膜中の濃度、 K は反応の平衡定数である。膜内を拡散するイオン、担体の物質収支は、つぎの式で表われる¹⁶⁾。

$$D_K \frac{d^2 C_K}{dx^2} = k_1 C_K C_P C_C - k_2 C_{comp} \quad (9)$$

$$D_P \frac{d^2 C_P}{dx^2} = k_1 C_K C_P C_C - k_2 C_{comp} \quad (10)$$

$$D_C \frac{d^2 C_C}{dx^2} = k_1 C_K C_P C_C - k_2 C_{comp} \quad (11)$$

$$D_{comp} \frac{d^2 C_{comp}}{dx^2} = -k_1 C_K C_P C_C + k_2 C_{comp} \quad (12)$$

ここで、 D_K , D_P , D_C , D_{comp} は、それぞれ、カリウムイオン、ピクリン酸イオン、遊離の担体、中性錯体の膜中の拡散係数、 x は、カリウムイオン添加側(セルⅠ側)の界面を基準とした拡散方向(セルⅡ側方向)への距離である。膜内に添加された担体の量は変わらないとすれば、膜内の担体の平均濃度 $\bar{C}$ は、

$$\frac{1}{l} \int_0^l (C_C + C_{comp}) dx = \bar{C} \quad (13)$$

である。ここで、 l は膜の厚さである。

(10), (12)式より、

$$D_P \frac{d^2 C_P}{dx^2} + D_{comp} \frac{d^2 C_{comp}}{dx^2} = 0 \quad (14)$$

である。(14)式を解いて、

$$D_P C_P + D_{comp} C_{comp} = a_1 x + a_2 \quad (15)$$

となる。ここで a_1 , a_2 は定数である。膜を透過するピクリン酸イオンの全流束 J_P^T は、

$$\begin{aligned} J_P^T &= J_P + J_{comp} \\ &= -D_P \frac{dC_P}{dx} - D_{comp} \frac{dC_{comp}}{dx} = -a_1 \quad (16) \end{aligned}$$

である。ここで、 J_P , J_{comp} は、それぞれ、ピクリン酸イオン、中性錯体の流束である。セルⅠ側の界面($x=0$)における膜表面のピクリン酸イオンの濃度 C_P^0 は、セルⅠ内のピクリン酸イオン濃度 C_P^I , 分配係数 k_P と

すれば、

$$C_P^0 = k_P C_P^I \quad (17)$$

また、その点の中性錯体濃度を C_{comp}^0 とすれば、(15)式は、

$$D_P k_P C_P^I + D_{comp} C_{comp}^0 = a_2 \quad (18)$$

である。一方、セルⅡ側の界面($x=l$)では、膜表面のピクリン酸イオン濃度 C_P^l , セルⅡ内のピクリン酸イオン濃度 C_P^{II} とすれば、

$$C_P^l = k_P C_P^{II} \quad (19)$$

また、その点の中性錯体濃度を C_{comp}^l とすれば、(15)式は、

$$D_P k_P C_P^{II} + D_{comp} C_{comp}^l = -J_P^T \cdot l + a_2 \quad (20)$$

である。(18)と(20)式から、

$$\begin{aligned} J_P^T &= \frac{D_P k_P}{l} (C_P^I - C_P^{II}) \\ &\quad + \frac{D_{comp}}{l} (C_{comp}^0 - C_{comp}^l) \end{aligned} \quad (21)$$

となる。

一方、亜鉛イオンの場合は、反応は、

膜を透過する亜鉛イオンの全流束は、上記ピクリン酸イオンの場合と同様に、

$$\begin{aligned} J_Z^T &= \frac{D_Z k_Z}{l} (C_{Zn}^I - C_{Zn}^{II}) \\ &\quad + \frac{D_{comp}}{l} (C_{comp}^0 - C_{comp}^l) \end{aligned} \quad (23)$$

となる。

ただし、各記号は、ピクリン酸イオンの場合と同じ意味をもつ。これらのイオンの透過で、セルⅠ側界面でのイオン対形成速度が大きく、セルⅡ内のカリウムイオンあるいは硝酸イオン濃度が、セルⅠ内のそれと比較して極めて小さく、また、遊離の状態では、イオンはほとんど透過せず、そして膜内の担体濃度がピクリン酸イオンの場合、 $C_C + C_{comp} = \bar{C}$ 、亜鉛イオンの場合、 $C_C + 2C_{comp} = \bar{C}$ となることを仮定すれば、(21), (23)式は、それぞれ、つぎの式で表わされる。

$$J_P^T = \frac{D_{comp}}{l} \cdot \bar{C} \quad (24)$$

$$J_Z^T = \frac{D_{comp}}{2l} \cdot \bar{C} \quad (25)$$

上述のポリ塩化ビニル可塑性膜について、担体の濃度を変えて、ピクリン酸および亜鉛イオンの流束を測定すると、Fig. 11, 12 に示すように、流束は担体濃度はほぼ比例し、(24), (25)式を満足する結果が得られた¹⁵⁾。

多孔質膜に液体膜を形成させた場合には、イオンの透

Fig. 11 PVC-可塑剤膜における亜鉛イオンの流束 (J_{Zn}^T) と担体濃度 ($\bar{C}$) の関係

Fig. 12 PVC-可塑剤膜におけるピクリン酸イオンの流束 (J_P^T) と担体濃度 ($\bar{C}$) の関係

過は, bulk の液体膜とはかなり異なった挙動を示す. 多孔質膜中で安定した液体を形成できる水に不溶の有機液体は, 極く限られたものであるが, そのような液体に, 先のジクロロエタン膜に用いた担体を加えても, その担体によってイオンを動かすことはできない. これは, その有機液体が, 多孔質膜の細孔中で, 極めて薄い膜を形成し, 担体の移動が起こらなくなるためと考えられる. Baker ら^{12~14)} は, それ自体が多孔質膜中で液体膜を形成できるような担体を用い, 銅およびウランの濃縮に成功している.

著者は, 多孔質膜 (ミリポアフィルター VS 型) において, ハロゲン化炭化水素やニトロベンゼン誘導体によって形成された膜が, 担体を加えなくても, ピクリン酸イオンを, その濃度勾配に逆らって透過させることを見出した¹⁷⁾. このうち, ジクロロブタンについては, 多孔質膜に用いた同じ試料で, Fig. 5 に示すセルにより, bulk の液体膜として同じ条件でピクリン酸イオンの透過を測定したが, 担体を加えない場合は, 全くイオンを透過させることはできなかった. また, この多孔質膜に形成された液体膜では, 膜電位を短絡法⁹⁾ によって消去

すると、ピクリン酸イオンの流束は、かなり低下し、膜電位を一定の値に固定すると、その電位に対応してピクリン酸イオンの流束は増加した。この場合、bulk の液体膜とは異なり、透過するイオンのある部分は遊離の状態、他の部分はイオン対を形成して膜を透過すると考えられる。

この多孔質膜におけるピクリン酸イオンの液体膜界面における主な反応は、

である。この反応が、膜表面ではやく平衡に達するとすれば、

$$C_{K-P} = K C_K C_P \quad (27)$$

である。ここで、 C_{K-P} はイオン対の膜中の濃度である。膜を透過するピクリン酸イオンの全流束は、

$$J_P^T = J_P + J_{K-P} \quad (28)$$

遊離のピクリン酸イオンの流束 J_P が Nernst-Planck の式に、イオン対の流束 J_{K-P} が Fick の第 1 法則に従うとすれば、(28)式は、つぎのように表わされる¹⁸⁾。

$$\begin{aligned} J_P^T = & -D_P \left(-\frac{dC_P}{dx} - C_P \frac{F}{RT} \cdot \frac{d\phi}{dx} \right) \\ & - D_{K-P} \frac{dC_{K-P}}{dx} \end{aligned} \quad (29)$$

ここで、 F は Faraday 定数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 ϕ は膜中における電位、 D_{K-P} はイオン対の拡散定数である。(29)式において、Nernst-planck の式に Goldman の近似式を適用し、Fick の式を膜表面のイオン対の濃度で表わすと、つぎようになる。

$$\begin{aligned} J_P^T = & \frac{F}{RT} \left(\frac{\phi^I - \phi^O}{l} \right) \\ & \times D_P \left[\frac{C_P^I - C_P^O \exp \left\{ \frac{F}{RT} (\phi^I - \phi^O) \right\}}{1 - \exp \left\{ \frac{F}{RT} (\phi^I - \phi^O) \right\}} \right] \\ & - D_{K-P} \left(\frac{C_{K-P}^I - C_{K-P}^O}{l} \right) \end{aligned} \quad (30)$$

ここで、 ϕ^O および ϕ^I は、それぞれセル I 側および II 側界面における電位、 C_{K-P}^O 、 C_{K-P}^I は、それぞれセル I 側および II 側の膜表面におけるイオン対の濃度である。ピクリン酸およびカリウムイオンのセル内濃度と膜表面の濃度の関係は、分配係数 k_P 、 k_K により、

$$C_P^O / C_P^I = C_P^I / C_P^{II} = k_P \quad (31)$$

$$C_K^O / C_K^I = C_K^I / C_K^{II} = k_K \quad (32)$$

である。また(27)式より、 $x=0$ 、 $x=l$ において、それぞれ

$$C_{K-P}^O = K C_K^O C_P^O \quad (33)$$

$$C_{K-P}^I = K C_K^I C_P^I \quad (34)$$

である。(31)、(32)、(33)、(34)式を(30)式に代入すれば、つぎの式が得られる。

$$\begin{aligned} J_P^T = & \frac{F}{RT} \left(\frac{\phi^I - \phi^O}{l} \right) \\ & \times D_P k_P \left[\frac{C_P^{II} - C_P^I \exp \left\{ \frac{F}{RT} (\phi^I - \phi^O) \right\}}{1 - \exp \left\{ \frac{F}{RT} (\phi^I - \phi^O) \right\}} \right] \\ & - D_{K-P} K k_K k_P \left(\frac{C_K^{II} C_P^{II} - C_K^I C_P^I}{l} \right) \end{aligned} \quad (35)$$

両セル間のピクリン酸イオンの濃度差が小さく、膜電位がある程度高く ($>50\text{mV}$)、そして、セル II 内のカリウムイオン濃度が、セル I 内のそれに比較して極めて小さい場合には、(35)式はつぎようになる。

$$\begin{aligned} J_P^T = & \frac{F D_P k_P C_P^I}{RT l} (\phi^I - \phi^O) \\ & + \frac{D_{K-P} K k_K k_P C_K^I C_P^I}{l} \end{aligned} \quad (36)$$

実際に、ピクリン酸イオンの流束は、膜電位の上昇と共に直線的に増加した¹⁷⁾。

4 酸化還元反応を駆動力としたイオンの濃縮

細胞内のミトコンドリア膜や葉緑体膜の電子伝達を横倣した膜系においても、イオンをその濃度勾配に逆らって透過させることができる。著者の研究室では、北大、小島教授らのグループと共に、この系について研究を行っている¹⁹⁻²¹⁾。その 1 例を示すと、ジクロロエタン液体膜を用い、酸化剤 (フェリシアン化カリ)/電子担体 {N, N, N', N'-テトラメチル-*p*-フェニレンジアミン (TMPD)} /還元剤 (アスコルビン酸) の膜系を構成すると (Fig. 13)、ピクリン酸イオンは還元剤側に濃縮された (Fig. 14¹⁹⁾)。ここでは、ピクリン酸イオンは、相 I 界面で陽イオンとなった TMPD とイオン対を形成し、膜を透過すると考えられる。これと同様な観点で、Lehn ら²²⁾ は、ジフェニルエーテルを液体膜として、また、ニッケ

Fig. 13 酸化還元反応によるピクリン酸イオンの透過

Fig. 14 酸化還元反応によるピクリン酸イオンの透過

ジクロロエタン膜におけるピクリン酸濃度と時間の関係

○：還元剤側濃度，---- 酸化剤側計算値，電子担体 TMPD

ルビスジチオレンを電子担体として用い，カリウムイオンの濃縮を行っている。

5 おわりに

反応をとまなう膜は，以上述べたものの他に，多くの種類の膜が研究されているが，膜に特異機能を付与するには，どのような反応を選ぶかが重要である。膜は，一般に物質透過量が小さく，これが実用面での障害となっているが，機能性膜において，反応を有効に利用することによって，その実用化への道が開けると考えられる。

文 献

- 1) 杉浦正昭，豊田春和：農化，**51**, 703 (1977)
- 2) D. Thomas, G. Broun, E. Sélégny: *Biochimie*, **54**, 229 (1972)
- 3) J. Crank: "Mathematics of Diffuion", Oxford Univ. Press, p. 48 (1957)
- 4) M. Sugiura: Proc. 21st Japan Cong. Mat. Res., p.321 (1978)
- 5) M. Sugiura, T. Shinbo: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 684 (1979)
- 6) M. Sugiura, T. Shinbo: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 2209 (1979)
- 7) 杉浦正昭，新保外志夫，滝沢範行：日化，**1979**, 1427
- 8) 杉浦正昭，未発表
- 9) D. K. Schiffer, A. Hochhauser, D. F. Evans, E. L. Cussler: *Nature*, **250**, 484 (1974)
- 10) K.-H. Lee, D. F. Evans, E. L. Cussler: *AIChE Journal*, **24**, 860 (1978)
- 11) H. Matsuoka, M. Aizawa, S. Suzuki: *J. Membrane Sci.*, **7**, 11 (1980)
- 12) R. W. Baker, M. E. Tuttle, D. J. Kelly, H. K. Lonsdale: *J. Membrane Sci.*, **2**, 217 (1977)
- 13) W. C. Babcock, R. W. Baker, E. D. Lachapelle, K. L. Smith: *J. Membrane Sci.*, **7**, 71 (1980)
- 14) W. C. Babcock, R. W. Baker, E. D. Lachapelle, K.L. Smith: *J. Membrane Sci.*, **7**, 89 (1980)
- 15) M. Sugiura: *J. Collaid Interface Sci.*, **81**, 385 (1981)
- 16) W. J. Ward III: *AIChE Journal*, **16**, 405 (1970)
- 17) 杉浦正昭：日本化学会第43春季年講演予稿集 p.573 (1981)
- 18) F. Caracciolo, E. L. Cussler, D. F. Evans: *AIChE Journal*, **21**, 160 (1975)
- 19) T. Shinbo, K. Kurihara, Y. Kobatake, N. Kamo: *Nature*, **270**, 277 (1977)
- 20) T. Shinbo, M. Sugiura, N. Kamo, Y. Kobatake: *Chem. Lett.*, **1979**, 1177
- 21) T. Shinbo, M. Sugiura, N. Kamo, Y. Kobatake: *J. Membrane Sci.*, **9**, 1 (1981)
- 22) J. J. Grimaldi, J. M. Lehn: *J. Am. Chem. Sci.*, **101**, 1333 (1979)