家蚕フィブロイン膜における膜電位とイオンの透過

杉 浦 正 昭

(工業技術院東京工業試験所第 7 部)

昭和 48 年 4 月 13 日 受理

Membrane Potentials and Permeability of Ions for *Bombyx mori* Fibroin Membrane

By Masaaki SUGIURA

7th Division, National Chemical Laboratory for Industry, Hiratsuka

The concentration membrane potentials of *Bombyx mori* fibroin membrane by chlorides, bromides, iodides and nitrates of potassium and sodium and the permeation rates of these salts through the membrane were measured. The fibroin membrane used was prepared by dissolving a degummed cocoon fibre in a lithium bromide solution: it becomes insoluble in water by treatment with ethyl alcohol.

The membrane potential increases according to the sequences: $I > NO_3 > Br > Cl$ and $K > Na$. These sequences can be correlated to the adsorption of these ions to the fibroin molecules. The isoelectric point of fibroin, which is obtained from the membrane potentials, is pH 4.2. The permeability of the salts also increases according to the sequences: $I > NO_3 > Br > Cl$ and $K > Na$. However, these sequences depend on the degree of swelling of the membrane, which is due to the adsorption of the anions, and on the size of ionic radius of the hydrated cations. The permeability of potassium chloride becomes minimum in the vicinity of isoelectric point of the membrane. The mechanism of ion permeation through the membrane was discussed by Nagasawa and Kobatake's theory.

(Received April 13, 1973)

緒 言

蚕繭中のフィブロイン繊維を臭化リチウム溶液に溶解し、その溶液を透析後、アクリル樹脂等の板上で風乾すると透明な膜が得られる。この皮膜は、そのまま水に入れると著しく膨潤して膜の形をくずしてしまうが、一定条件のアルコール処理を行なうと水に不溶となり、セロハン膜に類似した、かなりの強度をもつ膜に変化する。

本研究では、このようにアルコール処理したフィブロイン再生膜について、数種の中性塩による濃淡膜電位と、同じ中性塩の膜に対する透過速度の測定を行ない、膜のイオン透過能に及ぼす膜の荷電等の影響について検討した。これは天然の硬蛋白質を可溶化し、再生して得られる皮膜を半透膜として利用するための研究の一つとして行なったものである。

実 験

1. 再生フィブロイン膜の調製 昭和 47 年春蚕繭(品種、太平×長安、生繭)を原料とし、まず各繭層をはく離した後、常法⁽¹⁾によってセリシン等の除去を行ない、純フィブロイン繊維を得た。つぎに、この純フィブロイン繊維約 9g (乾燥量に換算)を、9.3M 臭化リチウム溶液 300 ml に 40°C で完全に溶解した。この溶液をセロハンチューブに入れ、イオン交換水で室温(5~20°C)で 2 日、5°C で 1 日透析を行なった。透析後溶液を遠心し(約 9000×g, 10 分)、その上澄液をアクリル樹脂板上に流して、室温で扇風機による弱い風を与え、約 24 時間後厚さ 0.05~0.13 mm の透明な膜を得た。この膜をデシケーター中に保存し、測定前にその必要量を切り取り、つぎの処理を行なった。

すなわち、一定の大きさのフィブロイン膜を 40% エ

チルアルコール水溶液と純エチルアルコールに各 30 分間順次浸漬して、それから 30 分間真空乾燥した後、直ちに電解透析 (約 30 時間) を行なった (いずれも室温処理)。電解透析終了後は、水に入れたまま 5°C の冷蔵庫中に保存し、その間測定に必要な前処理を行ない、各測定に供した。膜の水の浸漬時間に対する測定値の影響は、透析時間を含めて 2~7 日の間ではほとんど認められないが、この間できるだけ早く必要処理を行ない測定に用いた。

2. 膜電位の測定 膜電位の測定に用いた装置および方法は、成書⁽²⁾に記されたとおりである。ただし、本実験では膜電位測定セルとして半セル容量約 20 ml, 膜面直径 2 cm のものを用いた。また電位の測定は、セルに溶液を入れた後の時間と発生電位を記録し、時間を 0 に外挿して求める方法によって行なった。測定に使用した電位計は、タケダ薬研の振動容量型電位計 TR-84 M 型で、これに日立 QPD₆₄ 型記録計を接続し、電位の時間的変化を記録した。測定温度は 25°C である。

膜の両側の溶液の濃度比は 2:1 とし、低い濃度より順次高い濃度の膜電位の測定を行ない、同じ濃度では一定の値が得られるまで繰返し測定を行なった。ただし、これらの平衡値は高い濃度では比較的短時間で得られるのに対し、低い濃度では得られるまでに相当長時間を必要とする。それゆえ、最も低い濃度の測定では、両側の溶液の中間の濃度の溶液に 1 昼夜浸漬して測定を行なった。

本実験に用いた中性塩は塩化カリウム (KCl), 臭化カリウム (KBr), ヨウ化カリウム (KI), 硝酸カリウム (KNO₃), 塩化ナトリウム (NaCl), 臭化ナトリウム (NaBr), ヨウ化ナトリウム (NaI), 硝酸ナトリウム (NaNO₃) の 8 種である。これら全部の中性塩については、特に pH を規制せず (溶液の pH は約 5.6 となる) 膜電位の測定を行ない、塩化カリウムについてのみ、さらに pH を 3.5~6.8 に変化させて測定を行なった。この場合の塩化カリウム溶液は、イオン強度 $1.0 \times 10^{-3} M$ の pH 調節液が含まれるように調製された。pH 調節液として、pH 6.8 では第 1 リン酸ナトリウム-第 2 リン酸ナトリウム溶液を、そのほかでは酢酸ナトリウム-酢酸溶液を用いた。またこの場合、膜はあらかじめイオン強度 $1.0 \times 10^{-3} M$ の pH 調節液に 1 昼夜浸漬してから測定に用いた。

3. イオンの透過速度の測定 イオンの透過速度の

Fig. 1. Apparatus for Measuring the Permeation Rates of Ions.

v_1 : volume of internal solution (20 ml),
 c_1 : ion concentration of internal solution,
 v_2 : volume of external solution (400 ml),
 c_2 : ion concentration of external solution.

測定装置は、松浦の装置⁽³⁾にはほぼ類似した Fig. 1 に示す装置を用いた。外部の容器に水 400 ml を入れ、25°C にて内部の容器に 0.1 M 中性塩溶液 20 ml を加え、時間の経過とともに膜を通して外部に透過するイオン量を、イオン電極を用いたイオン濃度計 (Orion 社, Ionalyzer, 801 型) によって測定した。市販のイオン電極のうち、陽イオン電極は応答時間が比較的遅く濃度の測定が不正確になるので、主として応答時間の早い陰イオン電極による測定を行なった。陽イオンと陰イオンの透過速度は、後述するように定常状態ではほぼ等しいと考えられる。

イオン透過の測定に用いた中性塩の種類および pH の条件は、膜電位の測定の場合と全く同じである。

実験結果

1. 膜電位

種々の中性塩溶液を加えた場合のそれらの濃度 (濃厚溶液側の濃度 c_1^M の対数で表わす) と膜電位の関係を Fig. 2 に示す。これらの中性塩による膜電位はいずれも正の値をとり、濃度の上昇とともに電位は低下する。しかし、中性塩の種類により電位の高さは異なり、その傾向は $1 > \text{NO}_3 > \text{Br} > \text{Cl}, \text{K} > \text{Na}$ である。

pH を変えた場合の塩化カリウムによる膜電位の値を Fig. 3 に示す。この場合、pH の上昇とともに電位は負から正に変換し、膜の等電点は $\text{pH} \approx 4.2$ である。この値は、同じ品種の繭より得られたフィブリン繊維を、流動電位法によって測定した等電点 (pH 調節は水酸化ナトリウムと塩酸による) $\text{pH} 3.9^{(4)}$ より少し高い値である。

なお、フィブロイン膜の標準膜電位は 22 mV である。

2. イオンの透過

イオンの透過速度 (m) は、みかけの透過定数を Km とすれば、つぎの式で表わされる⁽⁶⁾。

$$m = v_2 dc_2/dt = Km(f_1 c_1 - f_2 c_2) \quad (1)$$

Fig. 2. Membrane Potential (E) vs. Log Salt Concentration (c_1^M) Plots for Various Neutral Salts at $c_1^M/c_2^M=2$.

○ KCl, △ KBr, □ KI, ◇ KNO₃, ● NaCl, ▲ NaBr, ■ NaI, ◆ NaNO₃.

c_1^M, c_2^M : salt concentrations of two solutions separated by membrane.

Fig. 3. Change of Membrane Potential (E) with pH for KCl at Various Concentrations (c_1^M).

○ $5.0 \times 10^{-3} M$, △ $6.7 \times 10^{-3} M$, □ $1.0 \times 10^{-2} M$, ◇ $2.0 \times 10^{-2} M$, ● $5.0 \times 10^{-2} M$.
 $c_1^M/c_2^M=2$.

ただし、 v_2 は外部の溶液容量、 c_1, c_2 はそれぞれ内部および外部のイオン濃度、 f_1, f_2 はそれらのイオン活量係数、 t は時間である。なお膜に対しイオンの吸着がなく、内部と外部の溶液容量が変わらないとすれば

$$c_1 = c_1^0 - (v_2/v_1)c_2 \quad (2)$$

(c_1^0 : 内部初濃度、 v_1 : 内部溶液容量)である。(1)式より

$$Km = \frac{v_2}{t} \int_0^{c_2} \frac{1}{f_1 c_1 - f_2 c_2} dc_2 \quad (3)$$

Km は膜の厚さ (d) と面積 (A) の因子を含むから、各膜の透過能については $Km \cdot d/A$ の値によって比較することができる。

種々の中性塩における外部陰イオン濃度 c_2 と $Km \cdot d/A$ の関係を Fig. 4 に示す。 $Km \cdot d/A$ の値もまた膜電位と同様、 $I > NO_3 > Br > Cl$, $K > Na$ である。これらの値は、同じ方法で測定された透析用セロハン膜の値の約 1/3 に相当する。なお (3) 式の計算に当て f_1, f_2 の値は、Debye-Hückel の式によって計算された値⁽⁶⁾ を用いた。また約 6 時間の透過実験において、いずれの場合も約 1 ml の水が外部より内部に浸透するが、これを無視して計算を行なった。この影響を考慮すれば、 $Km \cdot d/A$ の値は $c_2 = 1.0 \times 10^{-3} M$ において、約 2% 高い値になる。

陽イオンの $Km \cdot d/A$ の値は、先に述べたように正確には求めがたいが、塩化カリウムにおけるカリウムイオンについては、つぎに述べる方法により繰返し測定した結果、ほぼ Fig. 5 に示す値になることが確認された。すなわち、本実験の外部イオン濃度 (c_2) は、イオン電極によって測定された電位から、別に得た濃度-電位の検量線を用いて決定されるが、この検量線を得る際に、

Fig. 4. $Km \cdot d/A$ vs. Ion Concentration (c_2) Plots for Anions in Various Neutral Salts.

○ KCl, △ KBr, □ KI, ◇ KNO₃, ● NaCl, ▲ NaBr, ■ NaI, ◆ NaNO₃.

Km : apparent permeation constant, d : thickness of membrane, A : permeation area.

Fig. 5. $Km \cdot d/A$ vs. Ion Concentration (c_2)
Plots for K^+ and Cl^- in KCl.
○ K^+ , △ Cl^- .

Fig. 6. $Km \cdot d/A$ vs. Ion Concentration (c_2)
Plots for Cl^- in KCl at Various pHs.
○ pH 3.5, △ pH 3.7, □ pH 3.9,
● pH 4.4, ▲ pH 5.1, ■ pH 6.8.

陽イオン電極の応答時間の遅れの影響を少なくするため、一定量の水に一定濃度の塩化カリウム溶液をビュレットより徐々に加えて、その溶液の濃度の増加速度を透過実験における c_2 のそれにできる限り近づけて、濃度と電位の関係を求めた。

pH を変えた場合の塩化カリウムにおける外部塩素イオン濃度 c_2 と $Km \cdot d/A$ の関係を Fig. 6 に示す。 c_2 のきわめて低い範囲では、pH の低下とともに $Km \cdot d/A$ の値は上昇する傾向にあるが、 c_2 が高くなると等電点に近い pH の場合ほど、 $Km \cdot d/A$ の値は低い傾向を示す。

考 察

1. 膜 電 位

膜電位は ζ 電位と同様、固体のもつ電荷が主な発生原因となるが、 ζ 電位が固体表面の電荷に支配されるのに対し、膜電位は膜の細孔内の電荷に支配され、その符号は膜の帯電と反対の符号によって表わされる。フィブリンのようなイオンを吸着しやすい蛋白質では、 ζ 電位の場合にみられるように^(4,7)、共存する電解質イオンを

吸着し、膜の場合には、それが膜の細孔内の電荷として固定され、膜電位を高めると考えられる。負に荷電された膜に、陰イオンが吸着すれば膜電位は上昇し、陽イオンが吸着すれば膜電位は低下するから、Fig. 2 に示す膜電位の傾向は、イオンのリオトロブ系列に基づく吸着傾向 ($I > NO_3 > Br > Cl$, $Na > K$) をそのまま表わしていると考えられる。

2. 等 電 点

フィブリン膜の膜電位より得られた等電点 (Fig. 3) が、菌繊維の流動電位より得られたそれより高い pH 値を示すことに関して、つぎの 3 つの原因が考えられる。

1) 菌繊維の溶解に用いた臭化リチウムのリチウムイオンが膜中に残存する。2) 臭化リチウムがフィブリンの一部を分解する。3) 菌繊維では蚕の絹糸腺において繊維を形成する際に、負電荷をもつ残基が表面に配列されるが、膜ではそのようなことがない。

1) については、透析不十分な膜では確かに高い等電点 (pH = 5.0) を示し、透析が進むに従ってそれは低下するが、しかし膜の電解透析時間を長くしても (約 72 時間) 等電点は pH 4.2 以下にならないこと、またイオン交換樹脂層を通したフィブリン溶液の pH 値が 4.2 を示す (等イオン点に相当する) ことから、その可能性は少ないと考えられる。2) については、一般に臭化リチウムによる分解は起こらないとされているが、Korchagin が水酸化ナトリウムおよび塩酸によるフィブリンの分解について、共存する塩類イオンの影響を調べたところ、水酸化ナトリウムの場合、陽イオンが $Li > Na > K > Ca > Ba$ の順で、塩酸の場合、陰イオンが $Cl > Br > NO_3 > I$ の順で影響を及ぼすことを報告している⁽⁸⁾ ことから、多少その可能性はあると考えられる。3) については、まだ十分な確証は得られていない。

家蚕フィブリンの等電点については、pH 1.3~5.2 の広い範囲にわたって、数多くの値が報告されており⁽⁹⁻¹¹⁾、これらの文献値を含めて、なお検討する余地があると思われる。

3. イオンの透過

Meyer らによれば⁽¹²⁾、電荷を有する膜に電解質を透過させた場合、膜はその電荷と同符号のイオンの透過を妨げるから、溶液において膜加水分解が起こるとされている。一方、永沢、小島の Eyring の絶対反応速度論⁽¹³⁾ を基礎とした理論^(8,14)によれば、定常状態では陰陽両イオンの透過速度は等しいとされている。Fig. 5 にみられ

るように、塩化カリウムの場合、 $c_2=6 \times 10^{-4} M$ 以下の濃度では、塩素イオンの透過速度はカリウムイオンのそれより遅いから、この濃度範囲では Meyer らのいう膜加水分解が起こるが、 $c_2=6 \times 10^{-4} M$ 以上では両イオンの透過速度が等しくなるから、この濃度以上でイオンの透過が定常状態になるとするならば、永沢、小島の理論を適用できると考えられる。イオンの透過の一般的傾向としては、pH を変えた場合の塩素イオンの $Km \cdot d/A$ の値 (Fig. 6) から推定して、イオンの透過初期においては、膜の電荷が大きくなるにしたがい、膜の電荷と同符号のイオンの透過速度は低下し、異符号のイオンの透過速度との差が大きくなると思われる。しかし、本研究の測定条件では、他の中性塩の場合も膜の荷電状態は塩化カリウムの場合と大差はないから、陰陽両イオンの透過速度の差は、Fig. 5 の塩化カリウムの場合とそれほど変わらないと考えられる。そこで、いずれの中性塩も比較的高い陰イオン濃度 ($c_2=6 \times 10^{-4} M$ 以上) では、陰陽両イオンの透過速度はほぼ等しいとして、以下永沢、小島の理論を適用し考察を行なう。

本研究に用いた中性塩の膜透過に影響をおよぼす因子として、膜の膨潤性、膜の電荷およびイオンの大きさなどが考えられるが、このうち膜の電荷の影響については、膜電位の測定から得られる定数より検討することができる。すなわち、(1) 式で表わされるイオンの透過速度は、イオンの透過が定常状態で、膜が負に荷電されているならば、真の透過定数 (電荷の影響がないときの透過定数) K_0 によって、つぎのように表わされる⁽¹⁵⁾。

$$m = K_0 \left[\left\{ 1 - \frac{(l_+ - l_-)k}{l_+ \cdot l_-} \right\} (f_1 c_1 - f_2 c_2) + \frac{(l_- - k)\theta}{l_+ + l_-} \ln \frac{f_1 c_1 + l_+ \theta / (l_+ + l_-)}{f_2 c_2 + l_- \theta / (l_+ + l_-)} \right] \quad (4)$$

ここで l_+ , l_- は、それぞれ自由溶液中の正負イオンの移動度である。 k は膜の細孔内の界面電気二重層の性質に関する定数で、膜の電荷が大きく、また膜が粗になるほど大きな値となる。 θ はイオンの透過に有効な膜の細孔内の平均の固定イオン濃度で、膜および電解質によって定まり、等電点では $\theta=0$ となる。(1), (4) 式から Km と K_0 の関係は (Km に対する膜の電荷の寄与) 、

$$\frac{Km}{K_0} = 1 - \frac{(l_+ - l_-)k}{l_+ \cdot l_-} + \frac{(l_- - k)\theta}{(l_+ + l_-)(f_1 c_1 - f_2 c_2)} \ln \frac{f_1 c_1 + l_+ \theta / (l_+ + l_-)}{f_2 c_2 + l_- \theta / (l_+ + l_-)} \quad (5)$$

Fig. 7. $1/n_A$ vs. $1/c_1^M$ Plots for Various Neutral Salts.

○ KCl, △ KBr, □ KI, ◇ KNO₃,
● NaCl, ▲ NaBr, ■ NaI, ◆ NaNO₃.
 n_A : apparent transport number of anion in membrane.

である。(4), (5) 式の k , θ は膜電位の測定値から、つぎのように算出される。

まず、膜電位 (E) から、つぎの Nernst の式によって膜内のイオンの輸率が求められる。

$$E = (2n_K - 1)(RT/F) \ln(a_{1\pm}/a_{2\pm}) \quad (6)$$

$$n_A = 1 - n_K \quad (7)$$

ただし、 n_K , n_A はそれぞれ陽イオンおよび陰イオンの輸率、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F は Faraday 定数、 $a_{1\pm}$, $a_{2\pm}$ はそれぞれ膜の両側における c_1^M , c_2^M の濃度 ($c_1^M > c_2^M$) の塩の平均活量である。

つぎに、 $1/n_A \sim 1/c_1^M$ の直線関係より、つぎの式によって、 k , θ が求められる⁽¹⁵⁾。

$$\frac{1}{n_A} = \frac{l_+ + l_-}{l_- - k} + \frac{l_+ \theta}{l_- - k} \cdot \frac{\gamma - 1}{\ln \gamma} \cdot \frac{1}{c_1^M} \quad (8)$$

ただし、 $\gamma = c_1^M/c_2^M$ である。なお、膜が正に荷電された場合、(4), (5), (8) 式の l_+ と l_- は入れかわり、 n_A は n_K となる。

さて、上記の手順にしたがって、Fig. 2, 3 の膜電位の値から、(6), (7) 式によって n_A (n_K) を求め、 $1/n_A$ ($1/n_K$) $\sim 1/c_1^M$ の関係を図示すると Fig. 7, 8 のように表わされる。これらの関係は必ずしもよい直線性を示すとはいえないが、しかし一応直線関係が成立つとして (8) 式より k , θ を求めると、Table I に示す値が得られる。また、これらの k , θ と Fig. 4, 6 の各 Km の値を算出する際に用いた膜の内、外部の陰イオン濃度 c_1 , c_2 を使って、(5) 式より Km/K_0 を計算すると、Fig. 9 (Fig. 4 の Km に対応する), Fig. 10 (Fig. 6 の Km に

Fig. 8. $1/n_A$ or $1/n_K$ vs. $1/c_1^M$ Plots for KCl at Various pHs.

$1/n_K \sim 1/c_1^M \longrightarrow \bigcirc$ pH 3.5, $\triangle$ pH 3.7, $\square$ pH 3.9.

$1/n_A \sim 1/c_1^M \longrightarrow \bullet$ pH 4.4, $\blacktriangle$ pH 5.1, $\blacksquare$ pH 6.8.

n_K : apparent transport number of cation in membrane.

Table I. Values of k , θ and $K_0 d/A$ for Various Salts

Salt	K ($\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{V}$)	θ (mole/l)	$K_0 d/A$ (cm^2/sec)*	
KCl	1.7×10^{-4}	9.1×10^{-3}	4.0×10^{-7}	
KBr	2.3×10^{-4}	1.1×10^{-2}	4.2×10^{-7}	
KI	2.6×10^{-4}	1.4×10^{-2}	4.5×10^{-7}	
KNO_3	1.8×10^{-4}	1.4×10^{-2}	4.4×10^{-7}	
NaCl	1.3×10^{-4}	1.3×10^{-2}	3.0×10^{-7}	
NaBr	1.9×10^{-4}	1.6×10^{-2}	3.1×10^{-7}	
NaI	2.7×10^{-4}	2.0×10^{-2}	3.6×10^{-7}	
NaNO_3	1.7×10^{-4}	1.9×10^{-2}	3.5×10^{-7}	
KCl	pH 3.5	3.9×10^{-4}	5.2×10^{-3}	5.7×10^{-7}
	pH 3.7	3.4×10^{-4}	5.5×10^{-3}	4.5×10^{-7}
	pH 3.9	5.5×10^{-5}	3.4×10^{-3}	4.2×10^{-7}
	pH 4.4	1.4×10^{-5}	1.2×10^{-3}	4.1×10^{-7}
	pH 5.1	1.7×10^{-4}	5.7×10^{-3}	4.3×10^{-7}
	pH 6.8	3.8×10^{-4}	1.5×10^{-2}	4.4×10^{-7}

* values at $c_2 = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$.

対応する)に示す関係が得られる。ただし Fig. 9 では, c_2 と Km/K_0 の関係を表わしたが, Fig. 10 では Fig. 9 にみられるように, Km/K_0 の値は c_2 の値に対しあまり変わらないので, $c_2 = 8.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ の Km/K_0 の値を pH の関数として表わした。さらに, Fig. 9, 10 の $c_2 = 8.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ における Km/K_0 の値と, Fig. 4, 6 の同じ c_2 の濃度における $Km \cdot d/A$ の値から得られる $K_0 \cdot d/A$ の値を Table I に併記する。これらの k , θ , Km/K_0 およ

Fig. 9. Km/K_0 vs. Ion Concentration (c_2) Plots for Anions in Various Neutral Salts.

$\bigcirc$ KCl, $\triangle$ KBr, $\square$ KI, $\diamond$ KNO_3 , $\bullet$ NaCl, $\blacktriangle$ NaBr, $\blacksquare$ NaI, $\blacklozenge$ NaNO_3 .

K_0 : standard permeation constant.

Fig. 10. Change of Km/K_0 with pH for Cl^- in KCl at $c_2 = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$.

び K_0 の値は, Fig. 7, 8 の各点がばらついていることから, それぞれの定数の持つ意味を正確に表わしているとはいえないが, しかしそれらの傾向から, イオン透過についてつぎの事柄が推論される。

1) イオン透過における陰イオンの種類による差異は, Table I および Fig. 9 の各定数の値に少しずつ差がみられることから, 膜に対する陰イオンの吸着の差異に基づくものと考えられる。それは, 陰イオンの吸着による負電荷のわずかの増加も, 膜の細孔を拡張し(膜を膨潤), イオンの透過を促すと考えられるからである。なお, イオンの透過に影響をおよぼす因子のうちで, 膜の膨潤性とイオンの大きさについては, k , θ の値にも影響を与えるが, 主に $K_0 \cdot d/A$ の値に著しく反映されると思われる。そして, 陰イオンの大きさについては, それらのイオンの自由溶液中の移動度の差があまりないことから, ここでは影響はないと考えられる。

2) カリウム塩とナトリウム塩の差異は, k の値にあまり差がなく, $K_0 \cdot d/A$ の値にかなり差がみられることから, 水和したカリウムイオンとナトリウムイオンの大きさの差異によるものと考えられる. なお, 膜の膨潤性については, イオンの離液順列から $K < Na$ となるので, ここでは影響はないと考えられる.

3) pH による差異は, k , θ , Km/K_0 の値が示すように, 膜の荷電状態の差異であるが, pH 3.5 の場合は, $K_0 \cdot d/A$ の値が異常に高いことから, pH 調節のために添加された酢酸 (この場合, かなり多量に含まれる) による膜の膨潤の影響が大きいと考えられる.

要 約

家蚕フィブロイン膜の中性塩 (カリウム, ナトリウムの塩素, 臭素, ヨウ素, 硝酸塩) による濃淡膜電位と同じ中性塩の膜に対する透過速度の測定を行なった. フィブロイン膜は, 精練した繭繊維を臭化リチウム溶液に溶解して調製された. この膜は, エタノール処理によって水に対し不溶化される. 膜電位の傾向は $I > NO_3 > Br > Cl$, $K > Na$ となるが, これらはフィブロインに対するイオンの吸着性に対応させることができる. 膜電位から得られるフィブロインの等電点は, pH 4.2 である. 塩類の透過の傾向もまた $I > NO_3 > Br > Cl$, $K > Na$ となるが, これらは陰イオンの吸着に基づく膜の膨潤性と陽イオンの水和度に依存する. 塩化カリウムの透過性は, 膜

の等電点付近の pH において最低となる. イオンの透過機構は永沢, 小島の理論によって検討された.

終りに, フィブロインについて有益なご助言をいただいた東京農工大学北村愛夫博士, ならびに農林省蚕糸試験場小松計一絹糸化学研究室長に感謝の意を表する.

- (1) 水島三一郎, 赤堀四郎編: 蛋白質化学, 5 巻, 共立出版, 1957, p. 331.
- (2) 清山哲郎: 高分子実験学講座, 5 巻, 共立出版, 1958, p. 331.
- (3) 松浦新之助: 日化, **51**, 152 (1930).
- (4) 杉浦正昭: 織学誌, **29**, T-220 (1973).
- (5) 小島陽之助, 永沢 満: 日化, **72**, 378 (1951).
- (6) J. Kielland: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675 (1937).
- (7) 杉浦正昭, 矢部 明: 農化, **43**, 478 (1969).
- (8) F. Lucas, J. T. B. Shaw and S. G. Smith: *Advances in Protein Chemistry*, **13**, 179 (1958).
- (9) *idem: ibid.*, **13**, 225 (1958).
- (10) 成田耕造: 日化, **75**, 1005 (1954).
- (11) 青木一三: 織学誌, **26**, 495 (1970).
- (12) K. H. Meyer and J. F. Sievers: *Helv. Chim. Acta*, **19**, 649 (1936).
- (13) H. Eyring: "The Theory of Rate Process," McGraw-Hill Book Co., 1941, p. 552.
- (14) 永沢 満: 日化, **70**, 160 (1949).
- (15) 小島陽之助: 同上, **78**, 104 (1957).