[農化 第 49 卷, 第 10 号, p. 563~564, 1975]

修飾コラーゲン膜のイオンの透過性

杉浦正昭, 新保外志夫, 豊田春和*

(工業技術院東京工業試験所第7部,

*東京農工大学農学部皮革研究施設)

昭和 50 年 6 月 2 日受理

Ionic Permeability of Modified Collagen Membranes [Note]

By Masaaki SUGIURA, Toshio SHINBO
and Harukazu TOYODA*7th Division, National Chemical Laboratory for
Industry, Hiratsuka; * Leather Research
Institute, Faculty of Agriculture, Tokyo University
of Agriculture and Technology, Fuchu

The ionic permeability of bovine hide collagen membranes after chemical modifications (methyl esterification, acetylation and succinylation+formaldehyde treatment) has been studied from the measurements of the membrane potentials by potassium and sodium chloride solutions and of the permeation rates of these salts.

The membrane potential at the pH of *ca.* 5.6 increases by the acetylation or the succinylation. On the other hand, the esterified membrane is positively charged, and the membrane potential is consequently reversed. The ionic permeability increases by these modifications, because of the increase of the fixed charge density in the pores through which ions can penetrate or the enlargement of the pores, based on the swelling of the membrane.

(Received June 2, 1975)

牛皮コラーゲンを可溶化して得られる再生膜のイオンの透過性に関する研究として、著者らはこれまで未修飾膜⁽¹⁾とそのホルムアルデヒド処理膜⁽²⁾について報告したが、ここでは、コラーゲン側鎖のカルボキシル基を 29% メチルエステル化した膜と、アミノ基を 91% アセチル化した膜、および 93% スクシニル化した膜 (スクシニル化のみでは膜の膨潤度が大きく、形がくずれるので、その後ホルムアルデヒドで処理、アルデヒド結合量 0.084 mmol/g) について報告する。

本研究に用いた修飾膜は、前報⁽⁸⁾の水分吸収の実験に

用いた試料と同じものである。これらの膜について、塩化カリウムおよび塩化ナトリウムによる膜電位と透過速度を測定し、それらのイオンの透過性について検討した。

測定装置および方法は、透過速度の塩類濃度の検出方法を除き、前報⁽¹⁾と全く同じである。本実験の塩類濃度の検出は、電導度計 (横河ヒューレット, 4255 A 型) によって行なった。また、塩類溶液の pH は調節せず (約 5.6), 測定を行なった。

膜電位の測定結果を Fig. 1 に示す。アセチル化およびスクシニル化膜の傾向は、前報⁽²⁾のホルムアルデヒド処理膜の傾向と類似するが、エステル化膜は正に荷電されるため (等電点 pH 8.0⁽⁹⁾), 電位の符号はこれらと反対である。

つぎに、透過速度の測定結果から、膜の塩類の透過能を比較する値として、みかけの透過定数 (K_m), 膜厚 (d), 膜面積 (A) より $K_m \cdot d/A$ の値を求めると, Fig. 2 に示す関係が得られる。なお, K_m の値はつぎの式より求めた。

$$JA = K_m (f_1 c_1 - f_2 c_2) \quad (1)$$

ただし, J は膜の単位面積当りの電解質の流れ, c_1, c_2 は膜の両側の電解質濃度 ($c_1 > c_2$), f_1, f_2 はそれらの活量係数である。

Fig. 1. Membrane Potential (E) vs. Log Salt Concentration (c_1^M) Plots for KCl and NaCl at $c_1^M/c_2^M=2$.

○ KCl } esterification, △ KCl } acetylation,
● NaCl }
□ KCl } succinylation+formaldehyde treat-
ment.

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

Fig. 2. $K_m \cdot d/A$ vs. c_2 Plots for KCl and NaCl.

○ KCl } esterification, △ KCl }
 ● NaCl } acetylation, ▲ NaCl }
 □ KCl } succinylation + formaldehyde treatment.
 ■ NaCl }

K_m : apparent permeation constant, d : thickness of membrane, A : permeation area, c_2 : salt concentration of external (dilute) solution.

未修飾膜の $K_m \cdot d/A$ の値は⁽¹⁾ $c_2 = 1.0 \times 10^{-3}$ M で、塩化カリウム 1.13×10^{-6} cm²/sec, 塩化ナトリウム 8.4×10^{-6} cm²/sec であるから、Fig. 2 に示す各修飾膜の値は、これよりかなり高い値である。修飾膜は膨潤度が大きいので⁽³⁾、膜厚 d を乾燥時の厚さにとって $K_m \cdot d/A$ を計算すると、 $c_2 = 1.0 \times 10^{-3}$ M で塩化カリウムの場合、未修飾膜、エステル化膜、アセチル化膜およびスクシニル化膜は、それぞれ 5.9×10^{-6} , 6.4×10^{-6} , 6.9×10^{-6} , 6.8×10^{-6} cm²/sec, 塩化ナトリウムの場合、同じく 4.8×10^{-6} , 5.4×10^{-6} , 6.0×10^{-6} , 6.1×10^{-6} となる。これらの結果、いずれにしても修飾膜の方が大きな値となり、修飾によって、これらの塩は透過しやすくなるといえる。

前報^(1,2)と同じく、膜電位とみかけの透過定数の値から、Nernst の拡散電位式およびつぎの小島⁽⁴⁾の式を用いて、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 θ 、真の透過定数 K_0 ($K_0 \cdot d/A$ として表わす)、およびイオンの透過における電荷の寄与を表わす値 K_m/K_0 を計算すると、Table I に示す値が得られる。なお、比較のため、未修飾膜の値も併記した。

$$JA = K_0 \left[\left\{ 1 - \frac{(l_+ - l_-)k}{l_+ \cdot l_-} \right\} (f_1 c_1 - f_2 c_2) + \frac{(l_- - k)\theta}{l_+ + l_-} \ln \frac{f_1 c_1 + l_+ \theta / (l_+ + l_-)}{f_2 c_2 + l_- \theta / (l_+ + l_-)} \right] \quad (2)$$

Table I. Values of θ , K_m/K_0 and $K_0 \cdot d/A$ for Modified Collagen Membranes

Salt	Membrane modification	$\theta \times 10^3$ (mole/liter)	K_m/K_0 $c_2 \times 10^3$ (M)		$K_0 \cdot d/A \times 10^6$ (cm²/sec) $c_2 \times 10^3$ (M)	
			1.0	2.0	1.0	2.0
KCl	unmodified	0.39	1.09	1.10	10.4	10.3
	esterification	0.29	1.08	1.09	15.2	14.4
	acetylation	2.1	1.33	1.37	13.4	12.7
	succinylation + formaldehyde treatment	1.7	1.31	1.34	14.6	13.6
NaCl	unmodified	0.28	1.20	1.21	7.0	6.9
	esterification	0.21	1.07	1.07	12.7	12.7
	acetylation	2.0	1.38	1.43	11.3	10.4
	succinylation + formaldehyde treatment	2.2	1.43	1.48	12.0	11.4

$$\frac{1}{n_A} = \frac{l_+ + l_-}{l_- - k} + \frac{l_+ \theta}{l_- - k} \cdot \frac{\gamma - 1}{\ln \gamma} \cdot \frac{1}{c_1^M} \quad (3)$$

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、 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、本研究の修飾膜の場合、ほとんど 0 に近い。 n_A は膜内の陰イオンのみかけの輸率、 $\gamma = c_1^M/c_2^M$, c_1^M , c_2^M は膜電位測定における膜の両側の溶液濃度 ($c_1^M > c_2^M$) である。なお、(2), (3) 式は膜が負に荷電されている場合に適用される式で、膜が正に荷電されている場合は、 l_+ と l_- は入れかわり、 n_A は n_K (膜内陽イオンのみかけの輸率) となる。

Table I に示すように、アセチル化膜、スクシニル化膜では、未修飾膜と比較して、 θ , K_m/K_0 の値は大きく、イオンの透過に対する電荷の影響は未修飾膜より大きい。一方、 $K_0 \cdot d/A$ の値は、膜の単位面積当りのイオンの入り得る細孔断面の総面積と、電解質の自由拡散係数に比例する値⁽⁴⁾であるから、同じ電解質のイオン透過では、膜の膨潤度に依存する値である。それゆえに、いずれの修飾膜もこの値は未修飾膜のそれより大きく、イオン透過に対する膜の膨潤効果は、これらの膜すべてにおいて、未修飾膜より著しい。

- (1) 杉浦正昭, 新保外志夫, 吉川正義, 豊田春和: 農化, 48, 215 (1974).
- (2) 杉浦正昭, 新保外志夫, 吉川正義, 豊田春和: 農化, 48, 493 (1974).
- (3) 杉浦正昭, 新保外志夫, 吉川正義, 豊田春和: 農化, 49, 545 (1975).
- (4) 小島陽之助: 日化, 78, 104 (1957).