低級アルコール水溶液上の卵レシチン単分子膜中における分子間相互作用

中垣正幸, 市橋 等

京都大学薬学部¹⁾

Intermolecular Interaction in the Egg Lecithin Monolayers spread on Aqueous Alcohol Solutions

MASAYUKI NAKAGAKI and HITOSHI ICHIHASHI

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University¹⁾

(Received September 13, 1977)

The egg lecithin (PC) monolayer was spread on an aqueous butanol or hexanol solution, and the surface pressure-molecular area curves were obtained. From the increase of surface pressure by penetration of alcohol molecules into lecithin monolayer, the amount, penetrated or adsorbed amount, was calculated from the following equation

$$\Gamma = \frac{0.4343}{RT} \left(1 - \frac{a_{pe}}{A_{pe}} \right) \left(\frac{\partial F}{\partial \log C} \right) A_{pe}$$

and the adsorption isotherms of Langmuir type were obtained. The amount of saturated adsorption of alcohol and k , the parameter which represents the affinity of adsorption, were calculated from the linear relation between C/Γ and C (alcohol concentration). The saturated amount of alcohol decreased with increase in surface concentration of lecithin, but k became minimum. This was explained by the cavity model.

The lecithin monolayer penetrated by alcohol molecules forms a mixed monolayer of lecithin and alcohol. The mean area of mixed monolayer was larger than the area calculated by assuming additivity of the area of each component. It was concluded that alcohol molecules penetrating into the lecithin monolayer decrease the cohesive force between lecithin molecules.

Keywords—egg lecithin; monolayer; surface pressure; penetration; cavity model

生体膜は生命の維持に重要な役割を果たしており, 神経膜の刺激伝導もその一例である。²⁾ 生体膜を構成している主要な成分はタンパク質・脂質・糖質などで, 器官や組織によりその種類・組成が異なるが, 神経の髄鞘膜は脂質に富む膜の一つである。そういうところから神経の刺激伝導を阻害する局所麻酔薬と脂質の相互作用に関する報告も多い。³⁾ また単分子膜中での脂質と医薬品との相互作用に関する研究も報告されている。⁴⁻⁵⁾ 例えば Skou はコカインなどの局所麻酔薬の水溶液上にカエルの末梢神経より抽出した脂質混合物の単分子膜を作り局所麻酔薬の膜中への浸入による表面圧の増加の大きいもの程その薬理活性が高いと報告している。⁴⁾ 低級アルコールも神経の刺激伝導を阻害するので, これが膜質単分子膜中への浸入する現象は興味がある。

脂質として卵黄レシチンを用いその単分子膜をブタノール又はヘキサノール水溶液上に展開し, 単分子膜中における両者の分子間相互作用について検討を加えるとともにアルコールの炭化水素鎖の長さの違いによる浸入状態の違いについても検討を加えた。

結 果

ブタノールおよびヘキサノール水溶液上の卵レシチンの表面圧-面積曲線を Fig. 1, 2 に示す。これらの測定点

- 1) Location: Yoshida-Shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto.
- 2) “生物物理学講座, 10 巻神経の生物物理,” 日本生物物理学会編, 吉岡書店, 京都, 1969, p. 64.
- 3) D. Papahadjopoulos, *Biochem. Biophys. Acta*, **265**, 169 (1972).
- 4) J. chr Skou, *J. Pharm. Pharmacol.*, **13**, 204, (1961).
- 5) A.M. Shanes, N.L. Gershfeld, *J. Gen. Physiol.*, **44**, 345 (1960).
- 6) N.L. Gershfeld, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1923 (1962).
- 7) H. Hauser, R.M.C. Dawson, *Biochem. J.*, **109**, 909 (1968).

Fig. 1. The Surface Pressure (F)-Molecular Area (A_{pc}) Curves of Egg Lecithin Monolayers spread on Butanol Aqueous Solutions, at C (mm)=0 ($\odot$); 2 ($\bullet$); 10 ($\ominus$); 20 ($\oplus$); 40 ($\otimes$); 80 ($\bullet$) and 160 ($\bullet$)

Broken lines represent the surface pressure of butanol aqueous solutions.

Fig. 2. The Surface Pressure (F)-Molecular Area (A_{pc}) Curves of Egg Lecithin Monolayers spread on Hexanol Aqueous Solutions, at C (mm)=0 ($\odot$); 0.01 ($\oplus$); 0.1 ($\otimes$); 0.5 ($\otimes$); 1 ($\ominus$); 2 ($\otimes$); 3 ($\ominus$); 4 ($\bullet$) and 8 ($\bullet$)

Broken lines represent the surface pressure of hexanol aqueous solutions.

Fig. 3. The Variation of the Surface Pressure (F) of Lecithin Monolayers with Alcohol Concentration (C) at Following Molecular Area of Lecithin A_{pc} ($\text{\AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$)

- a) butanol, 90 ($\bullet$); 100 ($\oplus$); 110 ($\otimes$); 120 ($\bullet$); 140 ($\ominus$); 160, 180 and 200 ($\otimes$) and no lecithin ($\bullet$).
- b) hexanol, 90 ($\bullet$); 100 ($\oplus$); 110 ($\otimes$); 120 ($\bullet$); 140 ($\ominus$); 160 ($\otimes$); 180 ($\ominus$); 200 ($\otimes$) and no lecithin ($\bullet$).

の分子当り占有面積 A_{pc} ($A_{pc}=1/N_A\Gamma_{pc}$, ここで N_A はアボガドロ数, Γ_{pc} はレシチンの表面濃度である) が大きい領域ではアルコールの表面圧とはほぼ等しく, 圧縮しても表面圧の変化は見られなかったがさらに圧縮していくと表面圧は増加し始める. 表面圧-面積曲線はアルコール濃度が高くなるにつれて高表面圧側に移っていく.

は $\pm 1 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ の範囲で再現性があった. ここで表面圧 F は

$$F = \gamma_0 - \gamma \quad (1)$$

であり, γ_0 は蒸留水の表面張力であり, γ はレシチン膜に覆われたアルコール水溶液の表面張力である. γ_{al} をアルコール水溶液の表面張力とすると水面上におけるアルコールの吸着単分子膜の表面圧 F_{al} は

$$F_{al} = \gamma_0 - \gamma_{al} \quad (2)$$

で表わされる.

卵レシチンの表面圧-面積曲線は文献値とよく一致した.⁸⁾ また表面圧-面積曲線から卵レシチン単分子膜の圧縮率を求めると表面圧 $30-0 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ の範囲で $0.01-0.03 \text{ cm} \cdot \text{dyn}^{-1}$ であり液体膨張膜であることがわかる.⁹⁾ 蒸留水上の卵レシチン単分子膜は表面圧 $30 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ で3時間放置しても表面圧はほとんど変化せず表面圧 $30 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下では安定な膜であった. アルコール水溶液上での表面圧は, レシチン

8) G. Toroshian, A.P. Lemberger, *J. Pharm. Sci.*, **57**, 17 (1968); D.O. Shah, H. Shulman, *J. Lipid Res.*, **6**, 341 (1965).

9) W.D. Harkins, E. Boyd, *J. Chem. Phys.*, **1**, 20 (1940).

Fig. 3 に Fig. 1, 2 を書きなおし A_{pe} 一定における表面圧のアルコール濃度による変化を示した. 一番下の実線が表面にレシチン単分子膜のないときの表面圧, すなわちアルコールの吸着単分子膜の表面圧 F_{al} である. この値は文献値と一致している.¹⁰⁾ レシチン単分子膜があるときの表面圧 F は A_{pe} の大きいところでは F_{al} に一致しているが, A_{pe} が小さくなると F_{al} より高くなっている. 蒸留水上でのレシチン単分子膜がほとんど表面圧を示さない $A_{pe}=120 \text{ \AA}^2$ においても F は F_{al} よりも高くなっている. アルコールとレシチンが表面においてお互いに混ざり合わないときは, アルコールの吸着によりレシチン膜はアルコールの吸着膜と等しい表面圧まで圧縮されるのみである. 従ってレシチン自身の表面圧がないときにアルコール単分子膜より高い表面圧を示すことはアルコールとレシチンが表面で混ざり合っていることを示している. A_{pe} が $114 \text{ \AA}^2$ 以下ではレシチン自身の表面圧があるのでアルコールがない場合にも表面圧を示す. これを Fig. 3 に破線で示した.

Fig. 4 (a). The Relation between Apparent Adsorption Amount (Γ_{app}) and Concentration of Butanol (C) at Various Molecular Area of Lecithin, A_{pe} ($\text{\AA}^2 \text{ molec}^{-1}$) 90 (●); 100 (○); 110 (⊗); 120 (◐); 140 (⊖); 160, 180, 200 and no Lecithin (○)

Fig. 4 (b). The Relation between Apparent Adsorption Amount (Γ_{app}) and Concentration of Hexanol (C) at Various Molecular Area of Lecithin, A_{pe} ($\text{\AA}^2 \text{ molec}^{-1}$) 90 (●); 100 (○); 110 (⊗); 120 (◐); 140 (⊖); 160 (⊙); 180 (⊖); 200 (○) and no Lecithin (○)

Fig. 5 (a). The Relation between Apparent Adsorption Amount (Γ_{app}) and the Surface Concentration of Lecithin (Γ_{pe}) at Various Butanol Concentration (C), C (mm)=2 (○); 10 (●); 20 (⊙); 40 (◐); 80 (⊖) and 160 (●)

Fig. 5 (b). The Relation between Apparent Adsorption Amount (Γ_{app}) and the Surface Concentration of Lecithin (Γ_{pe}) at Various Hexanol Concentration (C), C (mm)=0.5 (⊙); 1 (●); 2 (⊖); 3 (⊖); 4 (○) and 8 (●)

10) A.M. Ponser, J.R. Anderson, A.E. Alexander, *J. Colloid Sci.*, 7, 623 (1952).

いまレシチン単分子膜が存在する場合にも Gibbs 吸着式をそのまま適用してアルコールの見掛けの吸着量 Γ_{app} を求めてみる。すなわち、 A_{pc} 一定にて

$$\Gamma_{app} = (0.4343/RT)(\partial F/\partial \log C)_{A_{pc}} \quad (3)$$

を用いて Fig. 3 の曲線から Γ_{app} を求めると Fig. 4 のようになる。ただし、ブタノールの場合 A_{pc} が $160 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$ 以上ではレシチンの存在しないブタノール溶液の場合と全く同じ値を示した。このように見掛けの吸着等温線はブタノール、ヘキサノールとも A_{pc} が小さくなると Langmuir 的になっている。

つぎに Γ_{app} とレシチンの表面濃度 Γ_{pc} との関係に書き換えてみると、Fig. 5 (a) (b) のようになる。ブタノールについては、Fig. 5(a) のようにブタノール濃度 20 mM 以上ではレシチンの表面濃度 Γ_{pc} の増大につれて見掛けの吸着量 Γ_{pc} は単調に減少するが、10 mM 以下では逆に Γ_{pc} の大きくなるにつれてブタノールの吸着量はかえって大きくなり極大値をもつ傾向が認められた。Fig. 5 (b) のヘキサノールの場合は 8 mM 以上では Γ_{pc} の増大とともに Γ_{app} も減少するが、4 mM 以下では A_{pc} の減少に従って Γ_{app} は一度増大し最大値をとった後減少する。 Γ_{app} が極大となる Γ_{pc} はアルコール濃度が低い程大きくなっている。

考 察

アルコールのレシチン膜中への浸入量

Pethica は不溶性単分子膜中への溶質の浸入量を次式で与えている.¹¹⁾

$$\Gamma_2 = (1 - \omega_3/A_3)(dF/RT d \ln a_2)_{A_3} \quad (4)$$

ここで ω_3 は不溶性膜成分の偏分子面積、 A_3 は同じく不溶性膜成分当りの平均面積であるがこれをわれわれの場合に適用すれば、 ω_3 は ω_{pc} 、 A_3 は A_{pc} にほかならず、また a_2 はアルコールの溶液中の活動度であるが、低濃度領域ではこれは濃度でおき換えるので式 (3) を参照して、単位面積当りのアルコールの浸入量 Γ は

$$\Gamma = (1 - \omega_{pc}/A_{pc}) \Gamma_{app} \quad (5)$$

または

$$\Gamma = (1 - \omega_{pc} N_A \Gamma_{pc}) \Gamma_{app} \quad (6)$$

Fig. 6. The Adsorption Isotherms of Butanol to the Lecithin Monolayers calculated by the Equation (5) at Various Molecular Area of Lecithin, A_{pc} ($\text{\AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$) = 90 (●); 100 (○); 110 (⊗); 120 (●); 140 (⊖); 160 (⊙); 180 (⊖); 200 (○) and no Lecithin (○)

Γ is adsorption amount of butanol and C is concentration of butanol.

Fig. 7. The Adsorption Isotherms of Hexanol to the Lecithin Monolayers calculated by the Equation (5) at Various Molecular Area of Lecithin, A_{pc} ($\text{\AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$) = 90 (●); 100 (○); 110 (⊗); 120 (●); 140 (⊖); 160 (⊙); 180 (⊖); 200 (○) and no Lecithin (○)

Γ is adsorption amount of hexanol and C is concentration of hexanol.

11) B.A. Pethica, *Trans Faraday Soc.*, **51**, 1401 (1955).

で与えられる。ただし、 ω_{pc} は蒸留水上に展開したレシチン単分子膜のその表面圧における分子当り占有面積である。式 (5) は熱力学的に導かれたものであるが、これを次のように解釈することもできる。いまレシチンは、アルコールが浸入した場合にもその表面圧における純水上の占有面積と同じ面積を占めているとすれば、残りの面積は水面 1 cm^2 当り $(1 - \omega_{pc}/A_{pc})$ となる。この部分に 1 cm^2 当り Γ_{app} だけのアルコールが吸着するとすれば、水面 1 cm^2 当りのアルコールの吸着量は式 (5) で与えられる。この式によって求めた浸入量 (吸着量) を Fig. 6, 7 に示す。

ブタノール、ヘキサノールとも Γ の値はアルコール濃度一定の場合、 Γ_{pc} の増大、すなわち A_{pc} の減少とともに単調に減少している。 A_{pc} 一定の線はほぼ Langmuir の吸着式

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} k c}{1 + k c} \quad (7)$$

に従う、ここで Γ_{∞} は飽和吸着量を、 k は吸着の強さを表わすパラメータである。この式を変形して

$$C/\Gamma = (1/\Gamma_{\infty}) C + 1/\Gamma_{\infty} k \quad (8)$$

とすれば Fig. 8 に示すように、 C/Γ と C の関係はブタノール、ヘキサノールとも低濃度領域以外ではほぼ直線にのり Langmuir の吸着式に従うことがわかる。この直線より求めた Γ_{∞} と k を Fig. 9 に示す。Fig. 6, 7 に示した実線はこれらの値を用いて描いたものである。

ブタノール、ヘキサノールとも Γ_{∞} は Γ_{pc} の増大とともに減少するが、 Γ_{pc} がブタノールでは $1.1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、ヘキサノールでは $1.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ より大きくなると Γ_{∞} の減少が著しくなる。吸着の強さ k は Γ_{pc} の増大にともない Γ_{pc} の小なるところでは徐々に減少し、その後やや急に減少するが、ブタノールの場合 $\Gamma_{pc} = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($140 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$) 付近で、ヘキサノールの場合 $1.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($110 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$) 付近で極小となりその後増大する。

Fig. 9 中の破線は次のようにして求めた計算値を示す。

レシチンの表面濃度 Γ_{pc} の小さいときには、Fig. 5 (a) (b) に示したようにアルコールの見掛けの吸着量 Γ_{app} はレシチン膜がないときの値 Γ_{app}^0 に等しいので、 ω_{pc} についてもレシチン膜がないときのアルコール吸着膜の表面圧 (Fig. 1 および 2 の水平な破線) に対応する値 ω_{pc}^0 を用いて式 (6) により計算した値の値を Γ^* とした。すなわち

$$\Gamma^* = (1 - \omega_{pc}^0 N_A \Gamma_{pc}) \Gamma_{app} \quad (9)$$

この Γ^* と C との Langmuir プロットから得られる Γ_{∞} および k の値を Γ_{∞}^* および k^* とすれば、これと Γ_{pc} との関係は Fig. 9 の破線のようにになる。これらの破線は $\Gamma_{pc} \approx 1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 付近までは実験値とよ

Fig. 8. The Relation between C/Γ (Γ is Adsorption Amount of Alcohol) and the Concentration of Alcohol (C) at Various Molecular Area of Lecithin A_{pc} ($\text{\AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$) = 90 (●); 100 (○); 110 (⊗); 120 (⊙); 140 (⊖); 160 (⊙); 180 (⊙); 200 (○) and no Lecithin (⊙)

Fig. 9. The Dependence of the Saturated Adsorption (Γ_{∞}) and a Parameter of Strength of Adsorption (k) of Butanol (a) and Hexanol (b) obtained from Fig. 8 on the Surface Concentration of Lecithin (Γ_{pc})

Γ_{∞} (○); k (●).

く一致している．なお ω_{pe} の値はアルコール濃度によって変化するが，Fig. 1 または Fig. 2 にみられるようにアルコールが存在しない場合のレシチン膜の $F-A$ 曲線はかなり急激に立ち上がっているので ω_{pe} のアルコール濃度依存性が小さいと仮定すれば，式 (8) と (9) から

$$\left. \begin{aligned} \Gamma^* &\doteq (1 - \omega_{pe} N_A \Gamma_{pe}) \Gamma_{\infty}^0 \\ k^* &\doteq k^0 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

となることがわかる．ただし， Γ_{∞}^0 および k^0 はレシチンが存在しない場合 ($\Gamma_{pe}=0$) のアルコールの飽和吸着量および吸着の強さである． Γ_{pe} の小なる領域では Fig. 9 の破線が Γ^* については Γ_{pe} に対して直線的に減少し，また k^* についてはほぼ水平であるのは式 (10) によって説明される．

前にも述べたようにレシチンは液体膨張膜である．液体膨張膜中では分子はお互いに接近した状態にあり，その炭化水素鎖はお互いにかみ合ったりして自由な運動をしているといわれている．従ってレシチンの表面濃度 Γ_{pe} が増すとアルコールの占めうる面積が減少し飽和吸着量 Γ_{∞}^0 を減少させる．一方吸着の強さ k は吸着のエネルギーを E とすると $\exp(E/kT)$ に比例する．ここで k はボルツマン定数， T は絶対温度である．従って Γ_{pe} が大きくなり，アルコールの浸入に対する立体障害が増すと吸着のエネルギー E は減少すなわち k も減少する．炭素数が小さく，水面への吸着の強さをあらわす k の値の小さいブタノールの方がヘキサノールに比べて飽和吸着量 Γ_{∞}^0 の低下が著しいのもこのためと考えられる．しかしレシチンのように1つの分子中に2つの炭化水素鎖をもつ分子は，炭化水素鎖の運動を平均的にながめると，末端の極性基を水中につけて，炭化水素鎖はその極性基より空気中に末広がり広がり広がった状態であろう．これはコレステロールとレシチンの混合単分子膜の収縮を説明するとき用いられた空隙モデルに似ている．したがってある程度圧縮されたレシチン膜ではレシチンの極性基に近い部分に空隙が生じ，この空隙は小さな分子が入れる大きさである とすれば Γ_{pe} が小さくなると k が増加することが説明される．

レシチンとアルコールの混合単分子膜

低級アルコールは水に溶けるため不溶性単分子膜を作らないが，水面に吸着して吸着単分子膜を作る．不溶性のレシチン単分子膜が存在する場合は，アルコール分子はレシチン膜中に浸入して水面において両者の混合単分子膜を形成する．単位面積あたりに存在するそれぞれのモル数は Γ_{pe} ， Γ であるから，レシチンとアルコールの混合単分子膜の平均面積 $\bar{A}$ は

$$\bar{A} = 1/N_A (\Gamma_{pe} + \Gamma) \quad (11)$$

Fig. 10. The Surface Pressure (F)-Mean Area ($\bar{A}$) Curves of the Mixed Monolayers of Lecithin and Butanol at Various mol Fraction of Lecithin X_{pe} (Solid Lines) $X_{pe}=0.25$ (●); 0.5 (●); 0.63 (⊗); 0.75 (○); and 0.88 (⊖)

The broken lines represent the $F-A$ relations at constant concentration of butanol.

Fig. 11. The Surface Pressure (F)-Mean Area ($\bar{A}$) Curves of the Mixed Monolayers of Lecithin and Hexanol at Various mol Fraction of Lecithin X_{pe} (Solid Lines) $X_{pe}=0.25$ (●); 0.5 (●); 0.63 (⊗); 0.75 (○); 0.88 (⊖)

The broken lines represent the $F-A$ relations at constant concentration of hexanol.

またレシチンのモル分率 x_{pc} は

$$x_{pc} = \Gamma_{pc} / (\Gamma_{pc} + \Gamma) \quad (12)$$

で計算される。ただし、 N_A はアボガドロ数である。

Fig. 10 にブタノール-レシチン混合単分子膜の場合を示した。ある一定濃度のブタノール溶液上における $F-\bar{A}$ 曲線は破線で示したようになる。また内挿によって混合単分子膜のモル分率一定のときの表面圧-平均面積曲線を求めると実線が得られる。ブタノールまたはレシチン単独では、同じ表面圧で両者の分子占有面積を比べると、表面圧 $3 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上ではブタノールの方が小さいが、その表面圧以下では逆にレシチンの方が小さい。従ってアルコール濃度一定(破線)でレシチン膜を圧縮した場合、アルコールの表面圧が $3 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上である 20 mM 以上では圧縮(すなわち表面圧の上昇)にともなって平均面積は一度増加して後減少する。このような平均面積の増加は圧縮によってアルコール分子が単分子膜中より水溶液中に放出され、単分子膜中におけるレシチンのモル分率 x_{pc} が増大するためである。同様のことは Fig. 11 に示したヘキサノールとレシチンとの混合膜についても認められる。

Fig. 12 にブタノールおよびヘキサノールとレシチンの混合単分子膜について平均面積とモル分率の関係を示した。ブタノール-レシチン混合単分子膜では面積の加成性を示す破線より上方にずれており、ほとんどすべての組成で混合膜はそれぞれの成分が別々に存在するときより広がっている。一方ヘキサノールは、レシチンのモル分率が小さいところでは加成性が成立し、レシチンのモル分率の大きいところで膜が広がっている。特にアルコールがモル分率にして $0.05-0.1$ くらいレシチン膜に入った場合に膜の膨張が大きい。

Bangham はブタノールなどの麻酔薬が K^+ のリポゾーム透過性を高めることから、麻酔薬はリポゾーム中の脂質の運動を活発にすると報告しているが、¹²⁾ レシチン膜中に浸入した低級アルコール分子はレシチン分子間の凝集を妨げてレシチンの分子運動を活発にし、このため膜は膨張するのである。

Fig. 12. The Relation between the Mean Area ($\bar{A}$) and the mol Fraction of Lecithin (X_{pc}) at Constant Surface Pressure, F ($\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 5 (●); 10 (○); 15 (⊗) and 20 (◻)

a) butanol-lecithin, b) hexanol-lecithin.

実験の部

卵黄レシチンの抽出分離¹²⁾ 卵の黄味 1 個にアセトン 50 ml を加え攪拌した後吸引ろ過を行い、残った固形物は再びアセトン 50 ml で同じ処理を行った。脂質を含んだ淡黄色の固形物にクロロホルム-メタノール混合溶媒(クロロホルム:メタノール=2:1, 体積比) 100 ml を加え暗所に数時間放置後ろ過し、ろ液は 0.9% NaCl

12) S.M. Jhonson, K.W. Miller, A.D. Bangham, *Biochim. Biophys. Acta*, 301, 42 (1972).

13) “生物化学実験法 VII 脂質実験法,” 共立出版, 東京, 1972, p. 84.

20 ml と共に激しく振とうした。2 層に分離した後上層は棄て、脂質を含んだ下層を減圧濃縮した。のり状になった脂質混合物にアセトン 20 ml を加えレシチンを多く含んだ脂質塊を沈殿させ、上澄は棄てた。沈殿は減圧下十分に乾燥した。乾燥した脂質はクロロホルムに溶かしケイ酸カラムクロマトグラフィーで各脂質に分けた溶出された液を薄層クロマトグラフィーにかけ単一のスポットであったフラクションを減圧濃縮しのり状にした後アセトンを少量加えレシチンを沈殿させこれを減圧乾固した。

他の試料・試薬 ブタノール、ヘキサノールは和光純薬 1 級を 2 度蒸留し、ガスクロマトグラフィーでの分析で 99.9% 以上の純度があることを確認した。レシチンの展開に用いたベンゼンは和光純薬特級をそのまま用いた。

単分子膜の展開・表面圧の測定 所定の濃度に調整したアルコール水溶液をメタクリル製トロリーに入れ、表面を 2—3 回バリアで掃いた後 Agla 社製のマイクロシリンジでレシチンを滴下展開した。トロリーの上へリ、バリアのトロリーに接する部分にはパラフィンを塗った。膜を圧縮した後 1—2 分放置してから見掛けの表面圧 F' を Wilhelmy 法により測定した。ここで F' は

$$F' = \gamma_{a1} - \gamma \quad (13)$$

で表わされ、表面圧は式 (1) (2), (9), から

$$F = F' + F_{a1} \quad (14)$$

で求めた。

温度調節は蛇管を溶液中に浸し $25 \pm 0.5^\circ$ を保った。使用した水はイオン交換した後さらにガラス製容器で 2 度蒸留したものである。