水晶体カプセルの膨潤と収縮およびその膜透過性におよぼす影響

宮田堅司, 中垣正幸

京都大学薬学部¹⁾

Swelling and Shrinkage of Bovine Eye-lens Capsule and Their Effect on the Membrane Permeability

KENJI MIYATA and MASAYUKI NAKAGAKI

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University¹⁾

(Received November 28, 1977)

The degree of swelling of bovine eye-lens capsule was measured in solutions of various pH and ionic strength, and the effect of swelling on the membrane permeability was examined. It was found that, when ionic strength of solution was low, capsule swelled both in a more acidic region than the isoelectric point and in a more alkaline region than the isoelectric point of collagen, which is the main component of the capsule. The swelling is, therefore, due to repulsion among electric charges of the collagen. The void ratio, the apparent membrane constant, and the membrane permeability of capsule increased in proportion to swelling of the capsule.

On the other hand, when ionic strength of the solution was high, the capsule was dehydrated and shrank. Because of the decrease of free water in the capsule by dehydration, the membrane permeability decreased and, in the case of an electrolyte, the transport number was affected in the manner that the transport number of a cation increased and that of an anion decreased. This resulted because the frictional resistance of the matrix of dehydrated capsule was smaller for cations than for anions since the radius of cations was smaller than that of anions.

Keywords—eye-lens capsule; swelling and shrinkage; membrane permeability; membrane potential; charge density; collagen

ウシ水晶体カプセルは、グルコースに換算して約 10% の糖を含むコラーゲン類似のタンパク質からなる厚さ約 70 μ の無色透明な膜である。²⁾ コラーゲンは酸性およびアルカリ性の水溶液中で膨潤し、その膨潤の程度は水溶液のイオン強度によって異なることが知られている。本報では、水晶体カプセルの膨潤の pH およびイオン強度依存性について調べ、さらに膜が膨潤すれば膜の構造が変わり、膜の透過性も変わることを、グルコースの膜透過係数を測定することにより示した。またイオン強度が非常に大きい場合にはカプセルは脱水し収縮するので、高濃度電解質水溶液中での膜電位を測定することにより、収縮の膜透過性に及ぼす影響について検討したので報告する。

結 果

1. 水晶体カプセルの膨潤の pH およびイオン強度依存性

カプセルをイオン強度 J が 0.1 mol/liter, pH 1.2 の塩酸水溶液およびイオン強度 J が 0.001 mol/liter, pH 3.3 の塩酸水溶液に浸した場合の膨潤度 S の経時変化を Fig. 1 に示した。

いずれの場合にも約 15 分で膨潤平衡に達した。したがって種々の場合について、カプセルを溶液に浸し 1 時間後の膨潤を測定し、その場合の膨潤度 S とした。なお膨潤度 S はカプセルの重量を測定し、式 (1) により計算した。

$$S = \frac{W - W_0}{W_{\text{DRY}}} \quad (1)$$

1) Location: Yoshida-Shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

2) A. Prie, *Biochem. J.*, **48**, 368 (1951).

ここで、 W は溶液と平衡に達したカプセルの重量、 W_0 は蒸留水と平衡に達したカプセルの重量、 W_{DRY} は同一カプセルの乾燥重量である。すなわち膨潤度 S は、蒸留水中での状態を基準にしたカプセル実質の単位重量あたりの溶液の取り込み量である。

酸性側の溶液として HCl と NaCl の混合水溶液を用い、またアルカリ側の溶液として NaOH と NaCl の混合水溶液を用い、それらの分率を変えることにより溶液の pH を変えて、種々のイオン強度でカプセルの膨潤度を測定した結果を Fig. 2 に示した。

カプセルは pH 4.8 から 8 の間の pH 領域では膨潤しないが、溶液のイオン強度が小さい場合にはカプセルを構成するコラーゲンの等電点と思われる pH 4.8 よりも酸性側になるにつれて膨潤する。また pH 8 よりもアルカリ側になるにつれて膨潤する。しかしこの膨潤は溶液のイオン強度が増大すると抑えられ、イオン強度 J が 1 になると膨潤度はほとんど 0 となる。さらにイオン強度が増大すると $J=2$ mol/liter の場合にみられるように、カプセルは脱水し収縮する。

2. 膨潤の膜透過性に及ぼす影響

次に、膨潤の膜透過性に及ぼす影響について調べるために、膨潤したカプセルを用いてグルコースの膜透過係数を測定した。まづ非電解質であるグルコースの膨潤に及ぼす影響について検討した。溶液の塩酸濃度を 0.5, 0.1, 0.01, 0.001 および 0.0001 mol/liter と変えることにより膨潤度を変化させ、さらにグルコースを 1, 0.01 mol/liter 加えた場合および加えない場合の膨潤を測定した結果を Fig. 3 に示した。

Fig. 3 からわかるように、非電解質であるグルコースはカプセルの膨潤に影響を及ぼさなかった。このことは、カプセルの膨潤が溶媒の浸透圧によって決まるものではないことを示唆している。この結果は、カプセルと同様

Fig. 1. Time Dependence of the Degree of Swelling S of Capsule in HCl Solution at 34°

○, ionic strength $J=0.1$ mol/liter, $\text{pH}=1.2$;
●, $J=0.001$ mol/liter, $\text{pH}=3.3$.

Fig. 2. Influence of pH and Ionic Strength J on the Degree of Swelling S of Capsule at 34°

○, $J=2$ M; ○, $J=1$ M; ●, $J=0.5$ M; ⊙, $J=0.1$ M; ⊕, $J=0.01$ M; ●, $J=0.001$ M; ⊙, $J=0.0001$ M. pH was adjusted by changing the fraction of HCl and NaCl in acidic region and of NaOH and NaCl in alkaline region.

Fig. 3. Influence of Glucose on the Degree of Swelling S of Capsule at 34°

1 mol/liter of glucose was added to the cases of □, $J=0.5$ M; □, $J=0.1$ M; ⊞, $J=0.01$ M; ■, $J=0.001$ M; ⊞, $J=0.0001$ M. respectively.

0.01 mol/liter of glucose was added to the cases of ▲, $J=0.5$ M; △, $J=0.1$ M; △, $J=0.01$ M; ▲, $J=0.001$ M; ▲, $J=0.0001$ M; respectively. Glucose was not added to the cases of ●, $J=0.5$ M; ○, $J=0.1$ M; ⊕, $J=0.01$ M; ●, $J=0.001$ M; ⊙, $J=0.0001$ M. respectively.

Fig. 4. Glucose Permeability Coefficients P of Swelling Capsule in HCl Solution at 34°

○, HCl, 1 M; ●, HCl, 0.5 M;
 ⊙, HCl, 0.1 M; ⊕, HCl, 0.01 M;
 ●, HCl, 0.001 M; ⊗, HCl, 0.0001 M;
 □, HCl, not added.

Fig. 6. Relationship between the Degree of Swelling S and the Surface Potential ϕ_s of Various Cations

●, $J=0.2$ M; ○, $J=0.5$ M; ⊕, $J=1$ M; ⊙, $J=2$ M;
 ⊗, $J=4$ M. Negative values of S mean shrinkage of capsule.

高濃度側の濃度比で実際には $r=2$ である。

Fig. 4 からわかるように、溶液相の塩酸濃度が一定ならば、いいかえるとカプセルの膨潤度が一定ならば、グルコースの膜透過係数はグルコース濃度が 10^{-1} — 10^{-4} mol/liter の濃度範囲では濃度に依存せずほぼ一定の値となった。そこで低濃度側のグルコース濃度 C が 1×10^{-2} mol/liter, および高濃度側の濃度 rC が 2×10^{-2} mol/liter の場合のグルコースの膜透過係数 P を、溶液のイオン強度一定で pH を変えて測定した結果を Fig. 5 に示した。なお酸性側の溶液としては HCl と NaCl の、またアルカリ側の溶液としては NaOH と NaCl の混合

Fig. 5. The pH Dependence of Glucose Permeability Coefficients P of Capsule at 34°

●, $J=0.5$ M; ○, $J=0.1$ M; ⊙, $J=0.01$ M. pH was adjusted by changing the fraction of HCl and NaCl in acidic region and of NaOH and NaCl in alkaline region.

に、その約 90% がコラーゲンからなる角膜の膨潤に関する Kinsey 等³⁾ の結果と一致した。

非電解質であるグルコースの存在はカプセルの膨潤に影響を及ぼさないことがわかったので、次にカプセルをはさむ両側の溶液として種々の濃度の塩酸水溶液を用いてカプセルを膨潤させ、さらに両側の溶液相に濃度比が 2 になるようにグルコースを加えて濃度を 10^{-1} — 10^{-4} mol/liter まで変えて、グルコースの膜透過係数を測定した結果を Fig. 4 に示した。なお膜透過係数 P は式 (2) で定義した。⁴⁾

$$P = \frac{J \cdot \Delta x}{(r-1)C} \quad (2)$$

ここで J はグルコースのフラックス、 Δx は膜の厚さ、 C は低濃度側のグルコース濃度、 r はそれに対応する

3) V.E. Kinsey, D.G. Cogan, *Arch. Ophthalmol.*, **28**, 272 (1942).

4) 中垣正幸, 宮田堅司, 薬誌, **95**, 285 (1975).

Fig. 7. Relationship between the Degree of Swelling S and the Surface Potential $-\phi_s$ of Various Anions

●, $J=0.2$ M; ○, $J=0.5$ M; ⊕, $J=1$ M; ⊖, $J=2$ M; ⊙, $J=4$ M. Negative values of S mean shrinkage of capsule.

Fig. 8. Membrane Potentials ε of Capsule when $r=2$ at 34°

○, NaCl; ⊖, KCl; ⊕, LiCl; ⊙, CaCl₂; ●, MgCl₂; ●, SrCl₂; ⊙, NaBr; ●, NaI

水溶液を用い、それらの分率を変えることによりイオン強度一定で pH を変えた。

溶液のイオン強度が小さい場合には膜透過係数 P の値は、pH 4.8—8 の領域では Fig. 4 の共存電解質のない場合の値とほぼ一致するが、pH 4.8 よりも酸性側および pH 8 よりもアルカリ側では増大した。しかしイオン強度が大きくなると膜透過係数 P の値は小さくなり、イオン強度 $J=0.5$ mol/liter では共存電解質がない場合の値とほぼ一致した。

3. 高濃度電解質水溶液中でのカプセルの収縮度

濃度の高い種々の塩化物水溶液中にカプセルを浸し、1 時間後の膨潤度を測定した結果を Fig. 6 に示した。縦軸は式 (1) で定義した膨潤度 S である。したがって S の負の値が収縮度をあらわす。横軸には塩化物の陽イオンの脱水力の目安として各陽イオンの表面電位 ϕ_s をとった。ただしイオンの表面電位 ϕ_s は式 (3) によって計算した。

$$\phi_s = \frac{z_1 e}{r_{ic}} \quad (3)$$

ここで Z_1 はイオンの価数、 e は電気素量、 r_{ic} はイオン半径でこれには Pauling の結晶半径を用いた。⁵⁾

1 価の陽イオンと 2 価の陽イオンでは収縮度は異なったが、いずれの場合にも陽イオンの表面電位が増大するほど収縮度は大きくなった。一方、ナトリウム塩を用いて陰イオンを変えた場合の収縮度と表面電位の関係を Fig. 7 に示した。陰イオンの場合にも、表面電位の絶対値が増大するほど収縮度は大きくなった。

4. 収縮の膜電位に及ぼす影響

電解質濃度が高く、カプセルが脱水収縮した場合の膜透過性の変化を調べるために高濃度領域での膜電位 ε を測定した。カプセルをはさむ両側の溶液相の電解質の濃度比 r を 2 に保ち (高濃度側溶液相 I の濃度 rC および低濃度側溶液相 II の濃度 C)、濃度を変えて膜電位 ε を測定した結果を Fig. 8 に示した。ところで、この場合の膜電位 ε は理論的には式 (4) および (5) で与えられる。⁶⁾ 1 価—1 価電解質の場合には、

5) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 765 (1927).

6) a) N. Takeguchi, M. Nakagaki, *Biophys. J.*, **9**, 1029 (1969); b) Y. Kobatake, Y. Toyoshima, N. Takeguchi, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1187 (1966).

$$\varepsilon = E^I - E^{II} = \frac{RT}{F} \left\{ -\ln r + \ln \frac{C_+^{I*}}{C_+^{II*}} + (2t^* - 1) \ln \frac{C_+^{I*} + t^* \theta^*}{C_+^{II*} + t^* \theta^*} \right\} \quad (4)$$

2価-1価電解質の場合には,

$$\varepsilon = E^I - E^{II} = \frac{RT}{2F} \left\{ -\ln r + \ln \frac{C_+^{I*}}{C_+^{II*}} + (3t^* - 1) \ln \frac{2C_+^{I*} + t^* \theta^*}{2C_+^{II*} + t^* \theta^*} \right\} \quad (5)$$

ここで E^I および E^{II} は高濃度側溶液相 I および低濃度側溶液相 II の電位, θ^* は膜荷電濃度, t^* は膜中での陰イオンの輸率, r は溶液相の濃度比, C_+^{I*} および C_+^{II*} はそれぞれ溶液相 I および II と接している膜表面での陽イオン濃度である。ただし C_+^{I*} の値は, 膜表面と溶液相との間でドナン平衡が成立していると仮定して次の方程式の根として得られる。1価-1価電解質の場合, 2次方程式

$$(C_+^{I*})^2 + \theta^*(C_+^{I*}) - (rC)^2 = 0 \quad (6)$$

の正の根として得られる。また C_+^{II*} は式 (6) において $r=1$ において得られるものにほかならない。2価-1価電解質の場合, 3次方程式

$$4(C_+^{I*})^3 + 4\theta^*(C_+^{I*})^2 + \theta^{*2}C_+^{I*} - 4(rC)^2 = 0 \quad (7)$$

の3根のうちの最大の正の根 (式 (7) は少なくとも1つの正根をもつ) として得られる。また C_+^{II*} は式 (7) において $r=1$ において得られるものにほかならない。前報の方法に従って求めた t^* の値を用いて式 (4) あるいは式 (5) によって計算した理論曲線も Fig. 8 に示した^{4,7)}。そうすると, いづれの電解質の場合にも濃度が非常に高い領域においては膜電位の実測値は理論値よりも小さくなることがわかった。

考 察

1. カプセルの膜荷電量的変化と膨潤の機構

カプセル内への溶液の取り込み量から計算したカプセルの空隙率 ε' の pH およびイオン強度による変化を Fig. 9 に示した。なお空隙率 ε' は式 (8) により計算した。

$$\varepsilon' = \frac{W_s/\rho_0}{W_s/\rho_0 + W_{\text{DRY}}/\rho_{\text{cap}}} \quad (8)$$

ここで W_s はカプセル内に取り込まれた溶液の重量である。すなわち式 (9) によって求まるものである。

$$W_s = W - W_{\text{DRY}} \quad (9)$$

ρ_0 は溶液の密度を用いるべきであるが, ここでは蒸留水の密度 (0.99 g/ml, 34°) を用いた。 ρ_{cap} はカプセル実質の密度である。 ρ_{cap} の値としては種々のコラーゲンの偏比容から計算される 1.4 g/ml という値を用いた。⁸⁾ 図中の破線は蒸留水と平衡になっているカプセルの空隙率をあらわし, その値は 0.904 である。溶液のイオン強度が小さい場合には, 空隙率 ε' は pH 4.8 よりも酸性側および pH 8 よりもアルカリ側では 0.904 よりも大きくなった。この傾向は Fig. 2 に示した膨潤度の傾向とよく一致した。

一方, カプセルの膜荷電量 θ^* の pH 依存性を示すと Fig. 10 のようになる。ただし θ^* の値は, 酸性側の溶液として HCl と NaCl の混合水溶液を用い, またアルカリ側の溶液として NaOH と NaCl の混合水溶液を用い, それらの分率を変えることにより溶液の pH を変えてイオン強度一定で Bi-Ionic 電位を測定することにより求めたものである。⁹⁾ カプセルの膜荷電量は, 溶液の pH が酸性側から増大するにつれて減少し pH 8 付近で 0 となり, さらにアルカリ側では負の値をとるようになる。膜荷電量 θ^* が 0 となる pH 8 付近がカプセルの等イオン点である。ところでカプセルの主構成成分であるコラーゲンの等電点は pH 4—5 付近であるといわれている。このことを考慮すれば, カプセルは Fig. 2 に示したように溶液のイオン強度が小さい場合には, 等電点

7) 中垣正幸, 宮田堅司, 薬誌, **96**, 60 (1976).

8) a) A. Charlwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 776 (1957); b) T.L. McMeekin, K. Marshall, *Science*, **116**, 142 (1952).

9) 中垣正幸, 宮田堅司, 薬誌, **96**, 1107 (1976).

Fig. 9. Void Ratio ϵ' of Capsule in the Solutions of Various Ionic Strength

○, $J=2$ M; ○, $J=1$ M; ●, $J=0.5$ M; ⊙, $J=0.1$ M; ⊕, $J=0.01$ M; ●, $J=0.001$ M; ⊙, $J=0.0001$ M. The value of void ratio of capsule which was not swollen was equal to 0.904 and showed by a dotted line.

Fig. 10. pH Dependence of Membrane Charge Density θ^* of Capsule; θ^* was determined by measuring Bi-Ionic

θ^* was determined by measuring Bi-Ionic Potential which was reported in our previous paper⁹

と等イオン点の間の pH 領域ではわずかに正に荷電しているがその量が少ないために溶液中の対イオンによって遮蔽され荷電基間の反発が抑えられて膨潤しないが、等電点 (pH 4.8) よりも酸性側ではコラーゲンが正に荷電し、一方等イオン点 (pH 8) よりもアルカリ側ではコラーゲンが負に荷電し荷電基間の反発のために Fig. 9 に示したようにカプセル内の空隙が増大し溶液が取り込まれて膨潤する。しかし溶液のイオン強度が増大すると多量に存在する対イオンの遮蔽効果により荷電基間の反発が抑えられるために膨潤も抑えられると結論される。

2. 角膜の膨潤との比較

カプセルと同様に、酸性多糖を含むコラーゲンからなる角膜の膨潤の pH およびイオン強度依存性に関する Bengt の実験結果と¹⁰⁾ カプセルの膨潤の pH およびイオン強度依存性を比較すると、両者の膨潤のイオン強度依存性の傾向はよく一致した。しかし pH 依存性に関しては、角膜の膨潤が pH 4.2 に極小値をもちその点よりも酸性側およびアルカリ側では膨潤度が増大するのに対して、カプセルの膨潤度は Fig. 2 に示したように pH 4.8 よりも酸性側では増大するが、この等電点よりもアルカリ側では pH 8 の等イオン点までは変化しなかった。この差異は、角膜の膨潤にはその実質部分に含まれ負の荷電基をもつ酸性多糖の寄与が大きいものに対して、カプセルの膨潤では多糖の寄与はほとんどなくコラーゲンの寄与が大であることに起因すると思われる。このことは、ゼラチンに角膜実質から抽出精製した酸性多糖を種々の割合で混合した場合のゼラチンの膨潤に関する Loeven 等の実験結果¹¹⁾ を参照すると、多糖の分率が大きい場合には角膜の膨潤の傾向と一致し、多糖の分率が小さい場合にはカプセルの膨潤の傾向と一致することから推察できる。

Fig. 11. Apparent Membrane Constant f^* of Capsule in the Solutions of Various Ionic Strength

●, $J=0.5$ M; ⊙, $J=0.1$ M; ○, $J=0.01$ M.

10) Bengt. O. H, *Exp. Eye. Res.*, 1, 81 (1961).

11) W.A. Loeven, K. Van Walbeek, *Biochimica et Biophysica Acta*, 14, 471 (1954).

3. 膨潤による膜透過性の変化

Fig. 5 に示した膜透過係数 P の値を用いてみかけ膜定数 f^* を計算した結果を Fig. 11 に示した. みかけ膜定数 f^* は式 (10) で与えられ, 膜の多孔度に比例する量である.¹²⁾

$$f^* = P/D_0 \quad (10)$$

ここで D_0 はグルコースの水溶液中での拡散係数で, これには文献値 $7.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を用いた.

f^* の値は, イオン強度が小さい場合には等電点よりも酸性側および等イオン点よりもアルカリ側で増大し, 中間の pH 領域では一定の値をとった. イオン強度が大きい場合には pH に依存せずほぼ一定の値をとった. 以上のことよりカプセルは, 溶液のイオン強度が小さい場合には等電点よりも酸性側および等イオン点よりもアルカリ側でコラーゲンの荷電基間の電氣的反発により膨潤し, 空隙率およびみかけ膜定数が増大するために膜透過性が増大すると結論される.

4. 高濃度電解質水溶液中での輸率

Fig. 8 に示したように, 電解質濃度が非常に高く, 膜が脱水収縮した場合のカプセルの膜電位 ε は, 前報の方法に従って求めた膜中での陰イオンの輸率 t^* を用いて計算した理論値よりも小さな値となった.^{4,7)} ところで膜荷電濃度 θ^* に比べて溶液濃度 C が十分大きい場合には, すなわち $C \gg |\theta^*|$ の場合に式 (4) および (5) を (θ^*/C) で展開して 1 次の項までとると, 1 価—1 価電解質の場合

$$\frac{F}{RT} \varepsilon \doteq (2t^* - 1) \ln r + \frac{2(r-1)}{r} t^* (1 - t^*) \left(\frac{\theta^*}{C} \right) \quad (11)$$

2 価—1 価電解質の場合

$$\frac{2F}{RT} \varepsilon \doteq (3t^* - 1) \ln r + \frac{3(r-1)}{2r} t^* (1 - t^*) \left(\frac{\theta^*}{C} \right) \quad (12)$$

となる. 従って 1 次の項を無視すれば高濃度領域における膜電位の値は膜中の陰イオンの輸率 t^* によって決まる. 従って高濃度領域における膜電位の実測値を用いて t^* の値を求めることができる. Fig. 8 に示した膜電位の实測値を用いて, カプセルが脱水収縮した場合の膜中での陰イオンの輸率を求め, これを t^* (脱水収縮していない場合のカプセルの膜中での陰イオンの輸率, すなわち前報の方法に従って求めたもので 1 部はすでに報告した) と区別するために $(t^*)'$ として Table I に示した.

いづれの電解質の場合にも $(t^*)'$ は t^* よりも小さくなった. すなわちカプセルが脱水収縮すると膜中での陰イオンの輸率は小さくなった. いいかえると陽イオンの輸率は大きくなった. また Table I には陽イオンおよび陰イオンの輸率の変化量 $\Delta t^*/t^*$ および $\Delta t^*/t^*$ をも示した. ここで $\Delta t^* = (t^*)' - t^*$ および $\Delta t^* = (t^*)' - t^*$ である. ただし $(t^*)'$ はカプセルが脱水収縮した場合の膜中での陽イオンの輸率, t^* はそうでない場合の膜中での陽

TABLE I. Transport Numbers t^* in Capsule: t^* and t^* shows the transport number of anion and cation respectively in capsule and $(t^*)'$ in shrinking capsule. $\Delta t^*/t^*$ and $\Delta t^*/t^*$ shows the changes of cation and anion transport number respectively

	t^*	$(t^*)'$	$\Delta t^*/t^*$	$\Delta t^*/t^*$
KCl	0.538	0.508	0.0649	-0.0557
NaCl	0.594	0.549	0.110	-0.0757
LiCl	0.663	0.603	0.178	-0.0904
SrCl ₂	0.540	0.493	0.102	-0.0870
CaCl ₂	0.548	0.476	0.159	-0.131
MgCl ₂	0.593	0.518	0.184	-0.126
NaBr	0.595	0.557	0.0938	-0.0638
NaI	0.584	0.555	0.0697	-0.0496

12) a) 中垣正幸, 古賀直文, 岩田修造, 薬誌, 83, 275 (1963); b) *Idem, ibid.*, 83, 279 (1963).

Fig. 12. Relationship between the Change of Cation Transport Number and the Surface Potential of Cation

⊖, K⁺; ○, Na⁺; ⊕, Li⁺;
●, Sr²⁺; ⊙, Ca²⁺; ●, Mg²⁺.

Fig. 13. Relationship between the Change of Anion Transport Number and the Surface Potential of Anion

●, I⁻; ●, Br⁻; ○, Cl⁻.

イオンの輸率である。陰イオンが共通の Cl⁻ の電解質の場合の陽イオンの輸率の変化量 $\Delta t^*/t^*$ と陽イオンの表面電位 ϕ_s との関係を Fig. 12 に示した。

また陽イオンが共通の Na⁺ の電解質の場合の陰イオンの輸率の変化量 $\Delta t^*/t^*$ と陰イオンの表面電位 ϕ_s との関係を Fig. 13 に示した。2 価の陽イオン、1 価の陽イオンおよび陰イオンの場合ともに、各イオンの表面電位が増大するほど、いいかえると各イオンの脱水力が大きいほど輸率の変化量は大きくなった。以上のことより、電解質濃度が非常に高くなると各イオンの脱水力の大きい順に従ってカプセルは脱水され収縮した。脱水収縮すると膜中の自由水が減少するので膜透過性は小さくなるが、電解質の場合には輸率も影響を受けて陽イオンの輸率は大きくなり、陰イオンの輸率は小さくなった。これは陽イオンの方が陰イオンよりもイオン半径が小さいために、脱水収縮したカプセル実質との間の摩擦抵抗が小さいためであると結論される。

実 験 の 部

実験試料 ウシ水晶体カプセルは眼球から摘出したのを蒸留水中で十分洗浄して上皮を完全に取り除いたものを用いた。膜の厚さは精度 ± 0.001 mm の dial thickness gauge で測定した。

膨潤度測定 膨潤度はカプセルの重量を測定することにより求めた。まず蒸留水と平衡になったカプセルの重量 W_0 を測定したのち、用いる溶液と平衡になった状態での重量 W_s を測定した。次に多量の蒸留水中に 24 時間放置し（この操作でカプセルの重量は最初に測定した W_0 とほとんど等しい値となった）。その後 40° 以下に保ち恒量になるまで真空乾燥して W_{DRY} を求めた。なおカプセルの重量測定の際には、2 枚のろ紙の間にカプセルをはさみ表面の付着水を取り除いた。

膜透過係数測定 2 つの水平型セルの中央にカプセルをはさみ、両側の溶液相のグルコースの濃度比が 2 になるように設定し、34° で 1 時間透過させたのち両側の溶液相のグルコース量を硫酸フェノール法で定量し、¹³⁾ グルコースの流束を求め、式 (2) により膜透過係数を計算した。

膜電位測定 カプセルの両側の電解質濃度比が 2 になるように設定し、甘汞電極を用いて測定した。増幅器はタケダ理研社製の TR 8651 Electrometer を使い、さらに TÔA Electronics 社製の Poly Recorder Model EPR-2J に記録させた。実験温度はすべて 34° である。

13) M. Dubois, K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers, F. Smith, *Analytical Chemistry*, **28**, 350 (1956).