セルロース膜におけるイオンの逆透過

中垣正幸, 北河修治

京都大学薬学部¹⁾

Reverse Permeation of Ions across Cellulose Membrane

MASAYUKI NAKAGAKI and SHUJI KITAGAWA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University¹⁾

(Received December 2, 1977)

An ion can migrate against its concentration gradient because ionic flux in a mixed electrolyte solution is driven not only by the concentration gradient, but also by the electric potential gradient. Therefore, reverse permeation can occur when ionic flux driven by the electric force is large enough and is in the opposite direction, just as in a reverse diffusion reported for the HCl-CaCl₂-H₂O ternary system. In the present work ternary systems which contain two kinds of cations and one kind of anion, such as HCl-CaCl₂-H₂O, NaCl-CaCl₂-H₂O, HCl-KCl-H₂O, and KCl-NaCl-H₂O, were studied, and reverse permeation across the cellulose membrane was experimentally observed for both H⁺ containing systems and non-containing systems. It was concluded that the reverse permeation could occur easily when the mobility of coexisting ions is largely different and the effect of diffusion potential was pronounced. A linear relation between the permeability coefficient and the ratio of concentration gradients, as expected from the theory, was also verified experimentally, but the gradient of the straight line was different from the theoretical values calculated from nonequilibrium thermodynamics. In order to examine the permeation process more precisely, variation of permeation with time was studied for the HCl-KCl-H₂O ternary system by using the cells with stirring. It was thus concluded that the reverse permeation was a transient phenomenon and that the permeability coefficients agreed well with theoretical values.

Keywords—permeation; reverse permeation; diffusion potential; mixed electrolyte solution; cellulose membrane; measurement cell for permeation; nonequilibrium thermodynamics

非平衡熱力学によれば溶液中での溶質の移行をおこす力は溶質の物理化学ポテンシャルの勾配であり、等温系におけるイオンの拡散および膜透過を考える場合には化学ポテンシャルに電気化学ポテンシャルを加えた電気化学ポテンシャルの勾配を考える必要がある。²⁾ イオンの流束は濃度勾配と電位勾配の一次結合に比例することになる。したがって濃度勾配による流束と電位勾配による流束が逆向きであって後者が前者よりも大きい場合には、そのイオンは濃度勾配にさからって逆方向に拡散することになる。このことは HCl-CaCl₂-H₂O 系の拡散について実験的に確かめられている。³⁾ 膜透過の場合にも、セルロース膜のような膜においては、イオンの透過は膜孔中を拡散することによっておこるものと考えられるが、セルロース膜の荷電密度は本研究におけるイオン濃度に比し十分小であり、⁴⁾ 膜荷電の影響は小さいと考えられるので、この場合の電位勾配は拡散電位によって支配される。⁵⁾ したがってイオンの膜透過はそのイオンの濃度勾配と拡散電位勾配によって推進されるが、後者は共存イオンの分布によって影響されるので、受動輸送の場合にも、イオンの透過がそのイオンの濃度勾配から期待されるのとは逆方向におこることがある。本報ではこのようなイオンの逆透過について述べる。

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

2) 中垣正幸, “続生体膜と膜透過,” 中垣正幸編, 南江堂, 東京, 1974, p. 1.

3) M. Nakagaki, S. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 1748 (1976).

4) 中垣正幸, 宮田堅司, 薬誌, **93**, 1105 (1973).

5) T. Teorell, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **33**, 282 (1935); K.H. Meyer, J.F. Sievers, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 649, 665, 987 (1936).

拡散電位は正負イオンの移動度が異なるために生ずるのであるが、その値は定常電流ゼロの条件によって規定される。正負イオン各一種ずつ含む系では、定常状態ではこれらのイオンの透過速度は相等しくなるが、三つ以上のイオンを含む系においては、第三イオンの存在のために正負イオンが相伴って移行しなくとも定常電流ゼロの条件は満足されうる。^{2,3)} したがって濃度勾配によるイオンの流れよりも拡散電位勾配による流れの方が大きく、かつ二つの流れが逆向きの場合にはイオンの逆透過がおこる。

本報においては 1 価-1 価, 1 価-1 価強電解質混合系, 1 価-1 価, 2 価-1 価強電解質混合系につき、それぞれ H^+ イオン含有系, 非含有系として、 $HCl-KCl-H_2O$, $KCl-NaCl-H_2O$, $HCl-CaCl_2-H_2O$, $NaCl-CaCl_2-H_2O$ 各混合系を選び、セルロース膜について実験を行ない、イオンの逆透過を観察したので報告する。実験には静止型膜透過セル⁶⁾を用い、温度は 25° 、透過時間は約 120 分とした。さらにこういったイオンの逆透過は、共存イオンの濃度勾配が大であり、したがって拡散電位勾配が大である透過初期に大きく進行し、透過の進行につれてある点で濃度勾配による流れと拡散電位勾配による流れがつりあい、その後は通常の濃度勾配に従った透過に移行するものと考えられる。そういった膜透過の経時変化につき、攪拌膜透過セル⁷⁾を用い、 $HCl-KCl$ 系を例にとり観察し、さらに膜透過係数の実験値と理論値との比較検討を行なった。

理 論

膜を隔てて二つの電解質水溶液第 I 相, 第 II 相が相接するときのイオン i の flux を $[J_i]$ ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) とすれば、

$$[J_i] = -P_i(\partial[i]/\partial x) \quad (1)$$

によって膜透過係数 P_i を定義することができる。²⁾ ただし $[i]$ はイオン i のモル濃度 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) である。式 (1) で $P_i < 0$ が逆透過の場合に相当する。

強電解質水溶液中における各イオンの flux の driving force は各イオンの電気化学ポテンシャルの勾配であるとして式をたてると、拡散の場合^{2,3)} と類似の式 (2) によって P_i は表わされる。

$$P_i = f k_B T B_i h_i \left\{ 1 - \frac{z_i [i] \sum_j z_j B_j h_j (\partial[j]/\partial x)}{h_i \sum_j z_j^2 B_j [j] (\partial[i]/\partial x)} \right\} \quad (2)$$

ただし、 B_i はイオン i の移動度であり、 z_i はイオン価、また f は膜定数、⁶⁾ k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度であり、 h_i はイオン i の活動度係数 γ_i の濃度依存性を表わすパラメーター

$$h_i = 1 + \partial \ln \gamma_i / \partial [i] \quad (3)$$

である。

陽イオン 1 および 2, 陰イオン 3 なる三種類のイオンからなる溶液では、電気中性条件を用いて陰イオン濃度を消去すれば各イオンの膜透過係数はそれぞれ以下のように表わされる。³⁾ ただし簡単のために活動度係数の濃度依存性を無視して、 $h_i = 1$ とした。

$$P_1 = f k_B T B_1 \left\{ 1 - z_1 \frac{F(1/2)H}{G(1/2)} \right\} \quad (4)$$

$$P_2 = f k_B T B_2 \{ 1 - z_2 H \} \quad (5)$$

$$P_3 = f k_B T B_3 \left\{ 1 + |z_3| \frac{1 + F(1/2)H}{1 + G(1/2)} \right\} \quad (6)$$

ただし

$$H = \frac{(B_2 - B_3) + (B_1 - B_3) G(1/2)}{(z_2 B_2 + |z_3| B_3) + (z_1 B_1 + |z_3| B_3) F(1/2)} \quad (7)$$

6) 中垣正幸, 古賀直文, 岩田修造, 薬誌, **82**, 1138 (1962).

7) 中垣正幸, 米勢政勝, 薬誌, **94**, 1170 (1974).

であり, $F(i/j)$, $G(i/j)$ はそれぞれ式 (8), (9) で定義される当量濃度比, 当量濃度勾配比である.

$$F(i/j) = |z_i/z_j| \cdot [i]/[j] \quad (8)$$

$$G(i/j) = |z_i/z_j| \cdot (\partial[i]/\partial x)/(\partial[j]/\partial x) \quad (9)$$

したがって膜透過係数 P_i は当量濃度比が一定であれば, 当量濃度勾配比のみの関数となる. そして各イオンは以下の条件が満たされる場合に膜透過係数は負の値をとり逆透過する.

陽イオン 2 を例にとって考えると次の条件下で逆透過する.

$B_1 > B_3$ ならば,

$$G(1/2) > \frac{(z_1/z_2)(B_1/B_3) + (|z_3|/z_2)}{(B_1/B_3) - 1} F(1/2) + \frac{(|z_3|/z_2) + 1}{(B_1/B_3) - 1} \quad (10)$$

$B_1 < B_3$ ならば,

$$-G(1/2) > \frac{(z_1/z_2)(B_1/B_3) + (|z_3|/z_2)}{1 - (B_1/B_3)} F(1/2) + \frac{(|z_3|/z_2) + 1}{1 - (B_1/B_3)} \quad (11)$$

したがって式 (10) の場合には二つの陽イオンの濃度勾配が同じ向きするとき, また式 (11) の場合には対向透過(counter permeation) のときに, 共存陽イオン 1 の濃度勾配を大きくすることにより, イオン 2 の逆透過がお

Fig. 1. Calculated Values of the Permeability Coefficient of the ion i , P_i , against the Ratio of the Concentration Gradients, $G(H/Ca)$ at the Ratio of the Concentrations $F(H/Ca)=2$ at 25°

The ratio of the concentrations and the ratio of the concentration gradients are defined by Eqs. 8 and 9.

こる. 本研究においてとりあげた $HCl-CaCl_2$ 系の Ca^{2+} イオン, $HCl-KCl$ 系の K^+ イオンは式 (10) の条件下で逆透過し, $HCl-CaCl_2$ 系の H^+ イオン, $HCl-KCl$ 系の H^+ イオン, $NaCl-CaCl_2$ 系の Na^+ , Ca^{2+} イオン, $NaCl-KCl$ 系の Na^+ , K^+ イオンは式 (11) の条件下で逆透過する.

また陰イオンは, 移動度大なる陽イオンを 1 とすると, 式 (12) が満たされる場合に逆透過する.

$$-G(1/3) > \frac{\{(z_2/|z_3|) + 1\} + \{(z_1/|z_3|)(B_1/B_2) + 1\} F(1/2)}{\{(B_1/B_2) - 1\} \{1 + F(1/2)\}} \quad (B_1 > B_2) \quad (12)$$

Fig. 1 に式 (4), (5), (6) に基づき, 各イオンの 25° での膜透過係数の当量濃度勾配比に対する変化の様子を $HCl-CaCl_2$ 系を例にとり, $F(H/Ca)=2$ の場合につき示す. なお計算にあたって移動度の値は前報⁸⁾ に従って求めた. Table I にその際用いた当量導電率 λ_i° の値⁹⁾ およびこれから得られた

TABLE I. Values of Limiting Equivalent Conductivities, λ_i° and Mobilities, B_i at 25°

Ion	λ_i° ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{eq}^{-1}$)	$B_i \times 10^9$ ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{dyn}^{-1}$)
H^+	349.82	2.2631
Ca^{2+}	59.50	0.1925
Na^+	50.10	0.3241
K^+	73.50	0.4755
Cl^-	76.35	0.4939

8) G.C. Benson, A.R. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **13**, 470, 473 (1945); cf. "Landolt-Börnstein Tabellen," Vol. 2, Part 7, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1960, p. 257.

移動度 B_i の値を示す。また膜透過係数の算出には膜定数 f の値が必要であるが、これには静止型膜透過セルにおける値 0.0489 を用いた。この値は $0.05 \text{ eq. l}^{-1} \text{ KCl}$ の膜透過係数の実験値より求めたものであり、その際、同濃度の KCl の拡散係数を $1.863 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{Sec}^{-1}$ ⁹⁾ として計算をしたものである。

Fig. 1 において、 $P_i < 0$ の部分が逆透過の領域を表わし、 $G < 0$ の部分是对向透過の領域を表わす。 $G(\text{H}/\text{Ca})$ に対して Ca^{2+} イオンの膜透過係数は直線となり、他は双曲線となる。しかしながら $G(\text{Ca}/\text{H})$ に対しては H^+ イオンの膜透過係数が、また $G(\text{H}/\text{Cl})$ あるいは $G(\text{Ca}/\text{Cl})$ に対しては Cl^- イオンの膜透過係数がそれぞれ直線となる。

結

果

HCl-CaCl₂ 系におけるイオンの逆透過

$F(\text{H}/\text{Ca})=2$ の系につき実験を行なった各イオンの逆透過例を Table II に示す。ただし以下の数値は Table IV に示した特性をもつ三つのセルによる実験値の平均値である。また膜透過係数 P_i は式 (13) より求めた。

$$P_i = (\langle m_i \rangle L / At) / \langle [i]_I - [i]_{II} \rangle \quad (13)$$

ただし、 L, A はそれぞれ膜の厚さ、面積であり、 t は透過時間である。またイオン i の透過量 $\langle m_i \rangle$ としては、

$$\langle m_i \rangle = (1/2) \{ V_I([i]_I^0 - [i]_I^t) + V_{II}([i]_{II}^0 - [i]_{II}^t) \} \quad (14)$$

を用い、また両室の濃度差の平均値としては、

TABLE II. Examples of Data on the Reverse Permeation for the HCl-CaCl₂-H₂O Ternary System

Ion	t (min)	$ z_i [i]_{\text{I}}^{(a)}$ (meq·l ⁻¹)	$ z_i [i]_{\text{II}}^{(a)}$ (meq·l ⁻¹)	$P_i \times 10^{(b)}$ (cm ² ·sec ⁻¹)
Example 1 ^{c)}				
H ⁺	0	148.0	53.8	1.20±0.05
	120	120.4±1.4	82.1±1.0	
Ca ²⁺	0	53.1	47.5	-0.53±0.01
	120	54.4±0.1	46.2±0.1	
Cl ⁻	0	201.5	101.3	1.05±0.06
	120	174.8±1.9	128.7±1.1	
Example 2 ^{c)}				
H ⁺	0	97.7	104.1	-0.94±0.04
	120	94.6±0.1	107.4±0.5	
Ca ²⁺	0	99.5	0.0	0.36±0.01
	120	88.3±0.2	11.1±0.3	
Cl ⁻	0	196.3	104.1	0.51±0.02
	120	182.6±0.5	118.5±0.6	
Example 3 ^{c)}				
H ⁺	0	87.4	114.0	0.77±0.03
	120	93.1±0.1	108.5±0.4	
Ca ²⁺	0	65.1	35.3	0.35±0.01
	120	61.8±0.1	38.6±0.2	
Cl ⁻	0	152.5	149.3	-1.16±0.04
	120	154.9±0.1	147.2±0.3	

a) $|z_i|[i]_I$ and $|z_i|[i]_{II}$ are the concentrations of the ion, i , in the compartments, I and II, after the time, t .

b) P_i is the permeability coefficient of the ion, i .

c) Results are expressed as mean $\pm$ S.D.

9) R.H. Stokes, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3527 (1951).

$$\langle [i]_I - [i]_{II} \rangle = (1/2)\{([i]_I^0 - [i]_{II}^0) + ([i]_I - [i]_{II})\} \quad (15)$$

を用いた。ただし、 $[i]_I^0$, $[i]_{II}^0$ および $[i]_I$, $[i]_{II}$ はそれぞれ第 I, II 室の原液ならびに t hr 後の濃度を表わし、 V_I , V_{II} はセルの第 I, II 室の容積を表わす。

Table II より膜透過係数が負の値をとる場合があること、すなわちイオンの逆透過によって、初めは濃度が大であった層の濃度がより大に、小であった層の濃度がより小になることがあることがわかる。また、このような逆透過は Ca^{2+} イオン (Example 1) ばかりでなく、 H^+ イオン (Example 2) や Cl^- イオン (Example 3) についても認められる。

Fig. 2, 3, 4, にそれぞれ種々の当量濃度勾配比における各イオンの膜透過係数の実験値を示す。ただし当量濃度勾配比はイオンの透過に伴って変化するが、これらの Fig. の横軸には、前報³⁾ に従い式 (15) に示した濃度差の平均値の比を用いた。

$$G(i/j) = |z_i/z_j| \langle [i]_I - [i]_{II} \rangle / \langle [j]_I - [j]_{II} \rangle \quad (16)$$

各イオンの膜透過係数の変化の様子をみると、 Ca^{2+} イオンでは Fig. 2 に示したように $G(\text{H}/\text{Ca})$ に対してほぼ直線的に変化し、ある点より P_{Ca} の符号が負となり逆透過する。しかし式 (4) より計算される理論直線とは傾斜がことなっている。

Fig. 2. Dependency of the Permeability Coefficient of Ca^{2+} , P_{Ca} , on the Ratio of the Concentration Gradients, $G(\text{H}/\text{Ca})$, for the Ratio of the Concentrations $F(\text{H}/\text{Ca})=2$ at 25°

Cell #1, $\circ$; #2, $\square$; #3, $\triangle$.

Theoretical curves are shown by a broken line for the activity coefficient of the ion i , $\gamma_i=1$ and by a chain line for Güntelberg approximation.

Fig. 3. Dependency of the Permeability Coefficient of H^+ , P_{H} , on the Ratio of the Concentration Gradients, $G(\text{Ca}/\text{H})$, for the Ratio of the Concentration $F(\text{H}/\text{Ca})=2$ at 25°

Cell #1, $\circ$; #2, $\square$; #3, $\triangle$.

Theoretical curves are shown by a broken line for the activity coefficient of the ion i , $\gamma_i=1$ and by a chain line for Güntelberg approximation.

TABLE III. Example of Data on the Reverse Permeation for the $\text{HCl-KCl-H}_2\text{O}$ Ternary System^{a)}

Ion	t (min)	$z_i[i]_I$ (meq $\cdot$ l $^{-1}$)	$z_i[i]_{II}$ (meq $\cdot$ l $^{-1}$)	$P_i \times 10^6$ (cm $^2 \cdot$ sec $^{-1}$)
H^+	0	150.1	0.0	
	120	97.8 ± 1.8	50.7 ± 1.6	1.51 ± 0.04
K^+	0	76.0	74.0	
	120	81.8 ± 0.8	68.6 ± 0.6	-2.14 ± 0.08
Cl^-	0	226.9	74.0	
	120	180.4 ± 1.7	118.4 ± 1.6	1.23 ± 0.04

a) Symbols are the same as in Table II.

Fig. 4. Dependency of the Permeability Coefficient of Cl^- , P_{Cl} , on the Ratio of the Concentration Gradients, $G(\text{H}/\text{Cl})$, for the Ratio of the Concentrations $F(\text{H}/\text{Ca}) = 2$ at 25°

Cell #1, $\circ$; #2, $\square$; #3, $\triangle$.

Theoretical curves are shown by a broken line for the activity coefficient of the ion i , $\gamma_i=1$ and by a chain line for Güntelberg approximation.

Fig. 5. Dependency of the Permeability Coefficient of Ca^{2+} , P_{Ca} , on the Ratio of the Concentration Gradients, $G(\text{Na}/\text{Ca})$, for the Ratio of the Concentrations $F(\text{Na}/\text{Ca}) = 0.5$ at 25°

Cell #1, $\circ$; #2, $\square$; #3, $\triangle$.

Theoretical curves are shown by a broken line for the activity coefficient of the ion i , $\gamma_i=1$ and by a chain line for Güntelberg approximation.

H^+ イオンの場合にも膜透過係数 P_{H} は Fig. 3 に示すように $G(\text{Ca}/\text{H})$ に対してほぼ直線的に変化し、ある点より符号が負となり逆透過する。 H^+ イオンは対向透過の場合に逆透過する。しかし Ca^{2+} イオンの場合と同様に、実験的に得られる直線は理論直線と傾斜が異なっている。

Cl^- イオンの場合には膜透過係数 P_{Cl} は Fig. 4 に示すように $G(\text{H}/\text{Cl})$ に対してほぼ直線的に変化し、ある点より符号が負となり逆透過する。 Cl^- イオンも対向透過の場合に逆透過する。しかし H^+ , Ca^{2+} イオンの場合と同様に、実験直線と理論直線とは傾斜を異にしている。

NaCl-CaCl₂ 系におけるイオンの逆透過

$F(\text{Na}/\text{Ca}) = 0.5$ の系で実験を行なった。以下の各混合系においては陽イオンのみについて逆透過の観察を行なった。

Fig. 5 に Ca^{2+} イオンの膜透過係数 P_{Ca} の $G(\text{Na}/\text{Ca})$ に対する変化の様子を、また Fig. 6 に Na^+ イオンの膜透過係数 P_{Na} の $G(\text{Ca}/\text{Na})$ に対する変化の様子を示す。両陽イオンとも対向透過の場合に逆透過し、また当量濃度勾配比に対してほぼ直線的に変化し、理論的知見と合致する。このように H^+ イオンを含まない系でも逆透過が認められる。なお、この系においても Ca^{2+} イオンの場合には実験直線と理論直線の傾斜が異なったが、 Cl^- イオンの場合には両者はほぼ一致した。

HCl-KCl 系におけるイオンの逆透過

$F(\text{H}/\text{K}) = 1$ の系での K^+ イオンの逆透過の実験例を Table III に、また K^+ イオンの膜透過係数の $G(\text{H}/\text{K})$ に対する変化の様子を Fig. 7 に示す。

Fig. 6. Dependency of the Permeability Coefficient of Na^+ , P_{Na} , on the Ratio of the Concentration Gradients, $G(\text{Ca}/\text{Na})$, for the Ratio of the Concentrations $F(\text{Na}/\text{Ca}) = 0.5$ at 25°

Cell #1, $\circ$; #2, $\square$; #3, $\triangle$.

Theoretical curves are shown by a broken line for the activity coefficient of the ion i , $\gamma_i=1$ and by a chain line for Güntelberg approximation.

この系では H^+ イオンと K^+ イオンの濃度勾配が同じ向きの場合に K^+ イオンの逆透過が観察される。また, Fig. 7 に示すように K^+ イオンの膜透過係数は $G(H/K)$ に対してほぼ直線的に変化し, ある点より P_K の符号が負となり逆透過する。このように Ca^{2+} イオンのような 2 価陽イオンのみならず, K^+ イオンのような 1 価陽イオンも逆透過する場合があることがわかる。しかしながら H^+ イオンの膜透過係数は $G(K/H)$ に対する依存性が相対的に小であり, その逆透過を観察することは困難であった。

KCl-NaCl 系におけるイオンの逆透過

$F(Na/K)=1$ の系での K^+ イオンの膜透過係数 P_K の $G(Na/K)$ に対する変化の様子を Fig. 8 に示す。この系においては対向透過の場合に K^+ イオンの逆透過が観察される。また, Fig. 8 に示すように K^+ イオンの膜透過係数は $G(K/Na)$ に対して, 理論から予想されるようにほぼ直線的に変化し, ある点より符号が負となり逆透過する。このように H^+ イオンを含まない, 1 価陽イオン 2 種の組合せでも逆透過を観察することができた。し

Fig. 7. Dependency of the Permeability Coefficient of K^+ , P_K , on the Ratio of the Concentration Gradients, $G(H/K)$, for the Ratio of the Concentrations $F(H/K)=1$ at 25° .

Cell #1, $\circ$; #2, $\square$; #3, $\triangle$.
Theoretical curves are shown by a broken line for the activity coefficient of the ion i , $\gamma_i=1$ and by a chain line for Güntelberg approximation.

Fig. 9. Concentration Change of Ions vs Time on the Reverse Permeation of K^+ at 25° .

Concentration of ions in room I: K^+ , $\circ$; H^+ , $\bullet$; Cl^- , $\bullet$.
Concentration of ions in room II: K^+ , $\square$; H^+ , $\blacksquare$; Cl^- , $\blacksquare$.
Cells with stirrer are used for permeation.

Fig. 8. Dependency of the Permeability Coefficient of K^+ , P_K , on the Ratio of the Concentration Gradients, $G(Na/K)$, for the Ratio of the Concentrations $F(Na/K)=1$ at 25° .

Cell #1, $\circ$; #2, $\square$; #3, $\triangle$.
Theoretical curves are shown by a broken line for the activity coefficient of the ion i , $\gamma_i=1$ and by a chain line for Güntelberg approximation.

Fig. 10. Concentration Change of Ions vs Time on the Reverse Permeation of Cl^- at 25° .

Concentration of ions room I: K^+ , $\circ$; H^+ , $\bullet$; Cl^- , $\bullet$.
Concentration of ions in room II: K^+ , $\square$; H^+ , $\blacksquare$; Cl^- , $\blacksquare$.
Cells with stirrer are used for permeation.

かしながら Na^+ イオンの膜透過係数 P_{Na} は K^+ イオンの濃度勾配の影響を受けにくく、このために Na^+ イオンの逆透過を観察することは困難であった。

HCl-KCl 系におけるイオンの逆透過の経時変化

HCl-KCl 系につき、各イオン濃度の経時変化を K^+ および Cl^- イオンが逆透過する条件下で観察し、その結果をそれぞれ Fig. 9, 10 に示した。ただし 4 つのセルによる実験値の平均値を示す。いずれの場合にも透過の進行につれて、逆透過イオン (Fig. 9 では K^+ イオン, Fig. 10 では Cl^- イオン) の濃度差はしだいに拡大し、6—8 hr 付近で最大に到達した。この間 K^+ イオンあるいは Cl^- イオンは逆透過しているのである。そしてその後は通常の濃度勾配に従った透過に移行し、平衡濃度に近づいていく。

考 察

イオンの逆透過の経時変化に及ぼす要因

HCl-KCl 系での K^+ および Cl^- イオンの逆透過の経時変化は次のように説明される。すなわち、透過の初期には共存イオンの濃度勾配が大であり、したがって拡散電位勾配が大きく、この力による流れが濃度勾配による流れに打ち勝つために逆透過が進行する。しかしながら、透過の進行につれて拡散電位勾配はしだいに減少し、逆に濃度勾配はしだいに増大し、ある点で両者による流れが等しくなり、その後は通常の濃度勾配に従った膜透過に移行するわけである。

イオンの膜透過係数の実験値と理論値との比較

静止型膜透過セルによる一定の透過時間における実験結果は、各強電解質混合系においては、 H^+ 含有系、非含有系のいずれにおいても、また一価イオン、二価イオンのいずれにおいてもイオンの逆透過がおくことを証明した。しかしながら、その際膜透過係数の実験値と理論値とは必ずしも一致しなかった。これは透過に伴い濃度勾配が変化しており、透過の前後の値の平均値としてとらえることに限界があること、ならびに H^+ イオン含有系においては、不攪拌層の影響が移動度の大きい H^+ イオンに特に大きく現れ、¹⁰⁾ 他イオンと同様には取り扱えないことが原因と考えられる。攪拌膜透過セルによる膜透過の経時変化の観察は、この両者の影響を減少し、膜透過係数の実験値と理論値とのより正確な比較を可能にしてくれる。

Fig. 11. Dependency of the Permeability Coefficient of K^+ , P_K , on the Ratio of the Concentration Gradients, $G(\text{H/K})$, for the Ratio of the Concentrations $F(\text{H/K})=1$ at 25°

Cell #1, $\circ$; #2, $\square$; #3, $\triangle$; #4, $\times$.
Theoretical curves are shown by a broken line for the activity coefficient of the ion i , $\gamma_i=1$ and by a chain line for Güntelberg approximation.
Cells with stirrer are used for permeation.

Fig. 12. Dependency of the Permeability Coefficient of Cl^- , P_{Cl} , on the Ratio of the Concentration Gradients, $G(\text{H/Cl})$, for the Ratio of the Concentrations $F(\text{H/K})=1$ at 25°

Cell #1, $\circ$; #2, $\square$; #3, $\triangle$; #4, $\times$.
Theoretical curves are shown by a broken line for the activity coefficient of the ion i , $\gamma_i=1$ and by a chain line for Güntelberg approximation.
Cells with stirrer are used for permeation.

10) B.Z. Ginzburg, A.J. Katchalsky, *J. Gen. Physiol.*, **47**, 403 (1963); 中垣正幸, 宮田堅司, 北河修治, 秋山太一郎, 膜, **2**, 131 (1977).

そこで Fig. 9, 10 の実験結果をもとに、連続した測定時間 t_1, t_2 hr ($t_1 < t_2$) 間の濃度変化より K^+, Cl^- イオンの膜透過係数の実験値を求め、 t_1, t_2 hr での各イオンの第 I 室、第 II 室の当量濃度差の平均の比より当量濃度勾配比を求めた。そうして求めた K^+, Cl^- イオンの膜透過係数の $G(H/K), G(H/Cl)$ に対する変化の様子を Fig. 11, 12 に示す。ただし理論値を求める際に膜定数は 0.0881 とした。これは 0.05 eq.l^{-1} KCl の攪拌膜透過セルにおける透過係数より求めた値である。

Fig. 11, 12 において、当量濃度勾配比 G 大の部分は透過初期に相当している。それぞれのイオンの膜透過係数は、当量濃度勾配比に対してよい直線性を示し、理論値との比較においてもよい一致を示していると考えることができる。

イオンの逆透過と生体膜透過

本報において示したように、複数のイオンからなる系においては、イオンの移動は共存イオンの存在に基づく電位勾配によって大きな影響を受ける。したがって生体においてもこのような逆透過現象がおこっている可能性がある。一般に濃度勾配に逆らったイオンの移動は能動輸送として処理されがちであるが、こういった電気化学的メカニズムによる可能性も考慮に入れなければならない。¹¹⁾ さらに、生体膜の選択透過性¹²⁾ はよりいっそうこのメカニズムによる影響を大きくする可能性がある。そういった点に関し、今後さらに研究を進めていく予定である。

実 験

実験試料 膜は Visking 社製セルロース膜を用い、電解質は、固体は試薬特級を 120° 数時間真空乾燥したものを、また HCl は factor 既知の容量分析用試液を用いた。水は蒸留後イオン交換したものを用いた。

膜厚測定 精度 $1 \mu\text{m}$ の Dial Thickness Gauge で測定した。なお静止型膜透過セルにおいて用いた膜の厚さは約 $55 \mu\text{m}$ 、攪拌膜透過セルにおいて用いたものは約 $49 \mu\text{m}$ であった。

膜透過セル 実験に用いた 3 つの静止型膜透過セル、4 つの攪拌膜透過セルの特性値を Table IV に示す。また攪拌膜透過セルでの膜透過係数の攪拌速度に対する依存性⁷⁾ を、 0.05 eq.l^{-1} KCl につき観察した結果を Fig. 13 に示す。ただし、透過温度は $25 \pm 0.1^\circ$ である。混合系における透過実験は、攪拌速度の変化による影響が小である約 600 rpm で行なった。

透過実験の前処理 膜はイオン交換水にて膨潤させた後、測定しようとする電解質の水溶液中に一夜浸漬した。透過実験に際しては、膜内でのイオンの分布が定常状態となるように、測定しようとする電解質を約 60 分間透過させた後、本実験に入った。

TABLE IV. Constants of Cells for Permeability Measurements

Cell No.	$V_I^a)$ (cm^3)	$V_{II}^a)$ (cm^3)	$A^b)$ (cm^2)
Cells without stirrer			
1	3.1986	3.1642	0.8332
2	2.8639	2.9854	0.7352
3	2.9804	2.9980	0.8211
Cells with stirrer			
1	24.0884	24.7145	0.7972
2	24.0772	24.3942	0.8120
3	23.4451	23.3616	0.7620
4	24.1388	23.9408	0.8527

a) V_I and V_{II} are the volumes of the compartments, I and II.

b) A is the area of the membrane.

11) J.H. Moore, S.Schechter, *Nature*, **222**, 476 (1969); J.P. Behr, J.M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6108 (1973); E.M. Choy, D.F. Evans, E.L. Cussler, *ibid.*, **96**, 7085 (1974).

12) A.L. Hodgkin, B. Katz, *J. Physiol.*, **108**, 37 (1945); H. Passow, *Prog. Biophys., Mol. Biol.*, **19**, 424 (1969).

透過実験 3 組の静止型膜透過セルまたは 4 組の攪拌膜透過セルを用い、同一条件下で実験を行ない、静止型は約 120 分透過、攪拌型の場合には種々の透過時間において、セルの第 I 室、第 II 室のイオン濃度を測定し、その濃度変化より膜透過係数を求めた。特に記載のない場合、図表に示す値は平均値である。Table IV に示すようにセルの特性値は相似かよっており、したがって Table II, III に示すように計測値間のかい離は小である。

透過温度は全て $25 \pm 0.1^\circ$ で行なった。

定量法 H^+ イオンはフェノールフタレインを指示薬として NaOH 試液による中和滴定法によって、 Ca^{2+} イオンはエリオクロムブラック T を指示薬として EDTA-2Na 試液によるキレート滴定法によって、 Na^+ 、 K^+ イオンは炎光分析法によって、 Cl^- イオンはフルオレスセインを指示薬として $AgNO_3$ 試液による沈殿滴定法によってそれぞれ濃度決定した。なお炎光分析は日立 205 型炎光光度計を用いて行なった。

Fig. 13. Dependency of the Permeability Coefficient of KCl, P_{KCl} , on the Stirring Rate, R at 25°

Cells with stirrer are used for permeation.