

## 9016 荷電膜—多成分イオン系におけるUP-HILL輸送の検討

谷岡 明彦(東京工業大学)

(1) 溶質がその濃度勾配に逆らって低濃度側から高濃度側へ輸送される現象をUP-HILL輸送と呼ぶ。合成膜系におけるこの輸送は、水素イオンが介在するとしてプロトンジャンプ機構やラクトン環等の環状化合物の基が関与したリング開閉機構等によるものとして説明されてきた。本研究では、荷電膜—多価多成分イオン系におけるイオン輸送の検討によりUP-HILL輸送のメカニズムを明らかにした。

荷電膜におけるイオンの輸送はドナン平衡の理論とネルンストープランクの流束の式によって説明できるので、UP-HILL輸送が可能なイオンの種類、濃度範囲、濃縮されるイオンの濃度、目的とする濃度に達するために要する時間等の定量的な予測が可能となる。さらにこの時膜荷電密度やイオン易動度が膜を特徴づけるパラメータとして使用される。これらは膜を作製するときに制御可能であるから、本理論を使用してUP-HILL輸送膜の材料設計を行うことができる。

(2) 試料： 試料にはSelenium CMV(旭ガラス)、ポリビニールアルコール PVA(和光純薬、重合度2000)、ポリスチレンスルホンサン PSSA(旭化成)、ポリアリルアミン PAAm(日東紡)を使用した。PVAをPSSAまたはPAAmと混合して負または正に荷電した膜を作製した。

透過実験： 膜の両側のセルに一定濃度の溶液を入れておき、各々のセルにおける各イオンの濃度を原子吸光光度計、イオンクロマトグラフィー、イオン電極を用いて一定時間毎に測定した。

(3) 2種類の1価のカチオンと1種類の1価のアニオンからなる系においてUP-HILL輸送を検討した結果、理論的予測と実験結果はよく一致することが明らかとなった。さらに $KCl-CaCl_2$ や $KCl-K_2SO_4$ 系のような1価と2価のイオンが混在した系においても荷電密度をコントロールすることにより2価イオンがUP-HILL輸送されることが理論的にも実験的にも明らかになった。以上のことからUP-HILL輸送は特別なメカニズムの支配する輸送ではなく、荷電膜—電解質溶液系ではごく一般的に観察される現象であることを示している。

これらの取扱いを人工透析膜系に適用したところ、2価のアニオンである磷酸イオンをUP-HILL輸送により血液中から除去できることが明らかとなった。このことは膜の荷電が正の方になるか、透析液にポリカチオンを投入するとより効果的になる。



## 9016 荷電膜一多成分イオン系におけるUP-HILL輸送の検討

谷岡 明彦(東京工業大学)

## 1、研究目的

膜を介して2つのセルからなる系を考える。各々のセルには濃度の異なった溶液が入っているものとする。この時溶質がその濃度勾配に逆らって低濃度側から高濃度側へ輸送される現象をUP-HILL輸送と呼ぶ。一般的には能動輸送とも呼ばれ生体膜系では常に見られる現象である。しかしながらケデム-カチャルスキーの定義によると能動輸送は化学反応を伴っていなければならない[1]。合成膜系におけるUP-HILL輸送は、水素イオンが介在するとしたプロトンジャンプ機構やラクトン環等の環状化合物の基が関与したリング開閉機構等によるものとして説明されてきた。これらの説は液膜におけるカップリング輸送を参考にして考えられたもので、溶質と荷電基やラクトン環との間に相互作用が働くことから能動輸送の一種であると考えられていた[2]。しかしながらUP-HILL輸送を詳細に検討すると荷電した膜における荷電粒子の輸送であること考えることができる。このことは特別な機構を考えることなく単に膜におけるイオン輸送の問題としてとらえることを示している[3]。そこで本研究では、荷電膜一多価多成分イオン系におけるイオン輸送の検討によりUP-HILL輸送のメカニズムを実験及び理論的に明らかにすることを試みる。

荷電膜におけるイオンの輸送は荷電膜中に外部溶液中のイオンがドナン平衡の理論に従って分配され、膜中を各々のイオンの濃度勾配に従って流れる。膜内のイオンの流束はネルンスト-プランクの式を適用し系が電氣的に中性であるとおくことにより説明できる。つまり膜中におけるイオン流束にもとづく全電流はゼロであるから、ある特定のイオンが高濃度側から低濃度側へ流れても他のイオンは逆の方向流れる可能性を示している。この時膜荷電密度やイオン易動度が膜を特徴づけるパラメータとして使用される。以上のことからUP-HILL輸送は数種のイオンが混在する系で各々のイオンの流束をこれらのパラメータを関数として記述することにより説明できることが示唆される。膜荷電密度や膜内イオンの易動度は膜を作製するときに制御可能であるから、本理論を使用してUP-HILL輸送膜の材料設計を行うことができる。またこれらのことからUP-HILL輸送が可能なイオンの種類、濃度範囲、濃縮されるイオンの濃度、目的とする濃度に達するために要する時間等の定量的な予測が可能となる。

本研究ではまずUP-HILL輸送が生じる条件、輸送の効率について理論的予測を行った。次に各種の荷電密度を持つ膜を作製してイオンの輸送実験を行い、UP-HILL輸送における問題点について論じた。最後にUP-HILL輸送による海水から希少金属の回収、排水の処理、人工透析等への応用の可能性について検討した。

## 2、理論

荷電膜中におけるイオンの透過現象はTeorellらによって説明されてきた[4,5]。しかしこれらの理論の多くは1-1型電解質系でのみ定量的に説明されてきたに過ぎない。イオンの種類が増加したり価数が大きくなると、輸送現象の定性的な説明は見られるが定量的な取扱はほとんどない[6]。このことは荷電膜における材料開発を論理的に進めることができなくなり、現在は試行錯誤的に膜の開発が進められているに過ぎない。従ってこれらの分野における基礎及び応用面における研究の進展を著しく妨げているといえる。そこで本研究では膜中のイオンの挙動について定量的に予測すること試みた。

まず膜中の*i*番目のイオンの流束はNernst-Planckにより次式により表される[7,8,9]。

$$\begin{aligned} J_i &= -\omega_i \bar{C}_i \frac{d\tilde{\mu}_i}{dx} \\ &= -\omega_i \bar{C}_i \left[ RT \frac{d \ln \bar{C}_i}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx} \right] \end{aligned} \quad (1)$$

ここで  $\tilde{\mu}_i$ 、 $\omega_i$ 、 $\bar{C}_i$ 、 $z_i$ 、 $\phi$  は各々 *i* 番目のイオンの電気化学ポテンシャル、易動度、膜内のイオン濃度、イオンの価数、電位である。この系においては各々のイオンの流れによって生じる電流の総和はゼロであるから次式が成り立つ、

$$I = FS \sum z_i J_i = -RT \sum z_i \omega_i \frac{d\bar{C}_i}{dx} - F \frac{d\phi}{dx} \sum z_i^2 \omega_i \bar{C}_i = 0 \quad (2)$$

ここで *S* は膜面積である。さらに膜荷電密度を  $C_x$  とすると膜内では電気的中性条件が成り立っているから、

$$\sum z_i \bar{C}_i + z_x C_x = 0 \quad (3)$$

がなりたつ。一方膜の両界面において外液と膜内の *i* 番目のイオンは平衡にあるから、各々の濃度  $C_i$ 、 $\bar{C}_i$  は Donnan 平衡定数 *K* との間に[10]

$$\frac{\bar{C}_i}{\kappa_i C_i} = \exp(-Fz_i \Delta \phi) = K^{z_i} \quad (4)$$

という関係が成り立つ。これらの関係式をもとに次式にしたがって膜の各々の側 (Side I, Side II) の濃度変化をコンピューターによって計算した。

$$C_{i,t_{n+1}}^I = C_{i,t_n}^I - J_i S \Delta t / V^I \quad (5)$$

$$C_{i,t_{n+1}}^{II} = C_{i,t_n}^{II} - J_i S \Delta t / V^{II} \quad (6)$$

ここで  $C_{i,t_n}^I$ ,  $C_{i,t_n}^{II}$  は各々 Side I, Side II における  $i$  番目のイオン濃度である。  $t_n$  は時間を表し  $t_n$  と  $t_{n+1}$  の間には  $\Delta t = t_{n+1} - t_n$  なる関係式が成り立つ。

このようにして計算した結果を実験結果と比較検討した [11, 12, 13]。

### 3、実験

#### 3. 1、試料

試料には Selemion CMV (旭ガラス)、ポリビニールアルコール PVA (和光純薬、重合度 2000)、ポリスチレンスルホンサン PSSA (旭化成)、ポリアリルアミン PAAM (日東紡) を使用した。PVA を PSSA または PAAM と混合して負または正に荷電した膜を作製した。しかしながらキャストしただけの膜は再び溶解するか著しく膨潤するために測定には使用できず、熱処理または架橋により不溶化した。熱処理は 130°C 以上 200°C 以下の温度範囲で  $10^{-2}$  mmHg の減圧下 20 分間行われた。架橋は 20%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.1% グルタルアルデヒドの混合水溶液か 20°C で行われた。膜の荷電密度は膜中の水分量をコントロールする事によりことなった膨潤度を持つ膜を作製することができるので各々の高分子の成分比を変えるか、熱処理や架橋の程度を変えることにより調節した。

#### 3. 2、透過実験

透過係数の測定はガラスセルを用いて行った。図 1 にイオンの透過実験に使用したセルを示す。あらかじめ Side I 及び Side II に一定濃度の溶液を入れておき、各々のセルにおける各イオンの濃度を時間毎に測定した。A はスターラーチップ、B はマグネチック

クスターラー、Cはセルクランプ、Dは膜である。Side I及びSide IIにおける各イオン濃度測定には原子吸光光度計、イオンクロマトグラフィー、イオン電極を用いた。

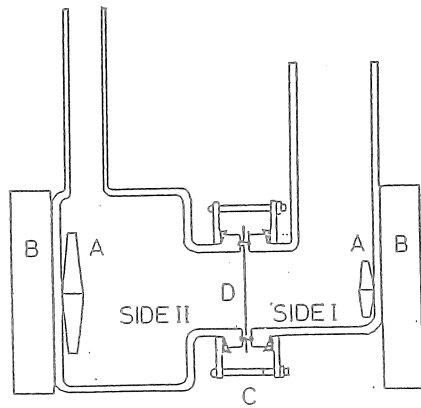


図1 イオン透過実験用セル

#### 4、結果と考察

##### 4. 1、モデル系の計算結果

図2にUP-HILL輸送が生じるモデル系を示す。この膜は負に荷電しており、Mはカチオン、Aはアニオンとする。M<sub>1</sub>の濃度をC<sub>0</sub>とすると、M<sub>2</sub>はC<sub>0</sub>/100の濃度で存在しており、AはほぼC<sub>0</sub>に等しい。

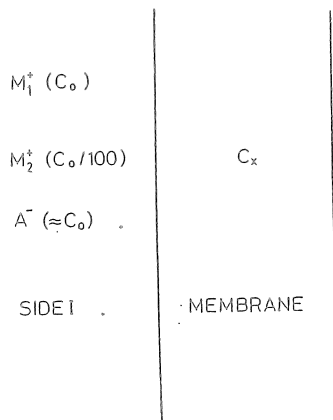


図2 モデル系

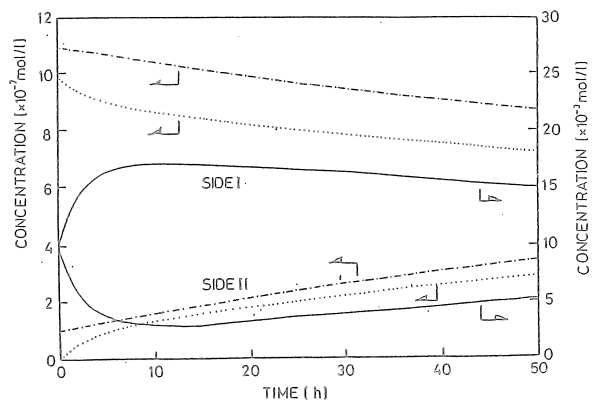


図3 イオンの濃度変化

この系における各々のイオンの濃度変化を図3に示す。実線は $M_2$ イオン、点線は $M_1$ イオン、一点鎖線は $A$ イオンである。 $M_2$ イオン濃度はSide Iで増加しSide IIで減少しており、UP-HILL輸送が生じていることを示している。そこで膜内における各々のイオンの濃度分布を求めると図4a, bに示すようになる。a, bは各々Henderson及びGoldmanの関係にしたがって求めた結果である[14,15]。いずれの結果からも $M_2$ イオンは膜内では膜の外部溶液とは逆の濃度分布をしていることが明かである。つまり膜外では濃度勾配に逆らっているように見えるが、膜の内部では濃度勾配にそったイオンの流れが生じている。

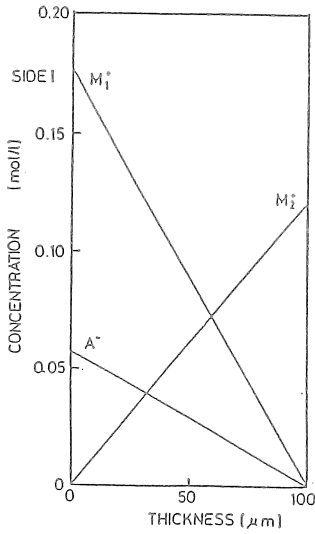


図4a 膜内のイオンの濃度分布  
(Hendersonの式から)

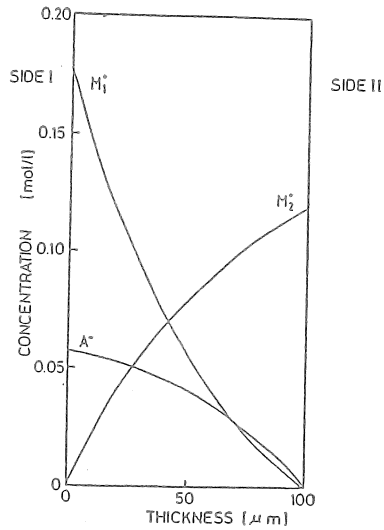


図4b 膜内イオンの濃度分布  
(Goldmanの式から)

#### 4. 2、モデル系の実験結果

次に種々の系における、実験結果を示す。図5はSelemon CMVを荷電膜として $M_1$ を $H^+$ 、 $M_2$ を $K^+$ 、 $A$ を $Cl^-$ とした時の結果である。白丸と黒丸で示されるごとく明らかに $K^+$ イオン濃度はSide IIで減少しSide Iで増加している。このことは $K^+$ イオンが外部溶液の濃度勾配に逆らって低濃度側から高濃度側へ輸送されていることを示している。しかしながら高濃度側の $K^+$ イオンが増加し、 $H^+$ イオン濃度が減少すると曲線はだんだん平坦になり、その後は高濃度側の濃度が減少し低濃度側の濃度が増加する。点線、実線、破線は各々膜荷電密度を7.5, 0.75, 0.075としたときの計算結果である。このことから荷電密度が高いと時間に対する初期の濃度変化は急激になりUP-HILL輸送の輸送効率に優れた膜であるといえる。

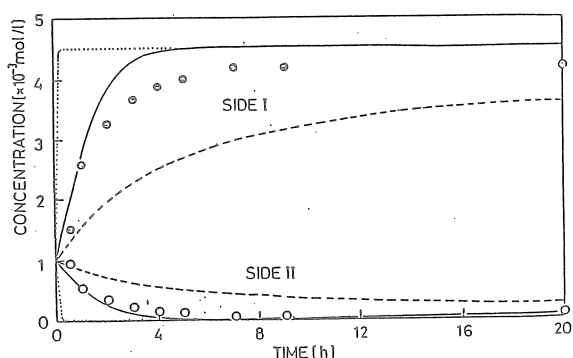


図5 Selemin CMVにおけるHCl-KCl混合溶液のUP-HILL輸送

図6はSelemin CMVを荷電膜として $M_1$ を $Na^+$ 、 $M_2$ を $K^+$ 、 $A$ を $Cl^-$ とした時の結果である。白丸と黒丸で示されるごとく明らかに $K^+$ イオンは外部溶液の濃度勾配に逆らって低濃度側から高濃度側へ輸送されていることを示している。実線は膜荷電密度を0.75としたときの計算結果であり実験結果と非常によく一致を示している。今までのUP-HILL輸送におけるメカニズムの説明ではプロトンが関与しなければならないとされていたが、この結果はカチオンの存在のみで起こることを示している。このことからUP-HILL輸送は荷電膜におけるイオンの通常の輸送であるといえる。

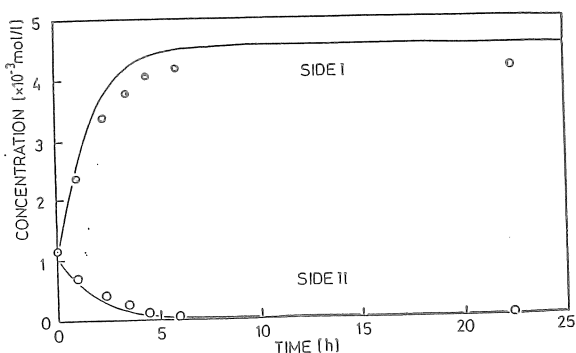


図6 Selemin CMVにおけるNaCl-KCl混合溶液のUP-HILL輸送

#### 4. 3、UP-HILL輸送と荷電密度の関係

以上の結果からUP-HILL輸送は膜荷電密度に依存することが示唆される。また上記のような実験条件以外にもUP-HILL輸送がおけると考えてよい。そこで次にUP-HILL輸送と膜荷電密度の関係について検討した。またこれまでに検討した系以外で



同様の輸送が見られるかどうかを知るために多価イオン系をモデル系として計算及び実験を行った。

図7に示すごとくKCl-CaCl<sub>2</sub>混合溶液のような1価と2価のイオンが混在した系を考える。Side IおよびSide IIにおけるKCl、CaCl<sub>2</sub>の濃度をそれぞれC<sub>d</sub>及びC<sub>0</sub> (C<sub>d</sub>>C<sub>0</sub>)とする。

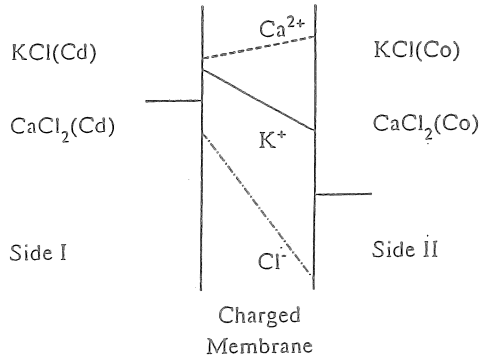


図7 1-2価イオン系

図8にそれぞれのイオンの透過係数比(P, C, R.)を膜荷電密度の関数として示す。特に注目したいのはCa<sup>2+</sup>イオンが負荷電膜側で負の値をとっていることである。このことはイオンが低濃度側から高濃度側へUP-HILL輸送されたことを示している。図7からも明かなごとくカルシウムイオンの濃度勾配が外部溶液とは逆になっていることによるといえる。

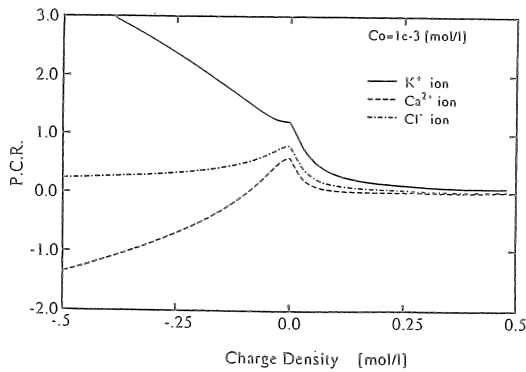


図8 KCl-CaCl<sub>2</sub>混合溶液系におけるイオン透過係数比と荷電密度の関係

さらに図9に実験結果を示す。

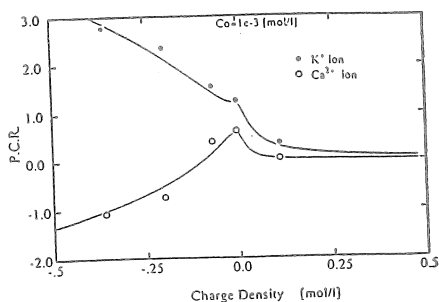


図9 KCl-CaCl<sub>2</sub>混合溶液系におけるイオン透過係数比の実験結果

この結果から明かなごとく理論と実験とはよく一致している。またここで重要なのは荷電密度によりUP-HILL輸送の輸送量を制御できる点である。図10にKCl-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の系を示す。上と同様に実験及び計算結果を図11に示す。実験結果と理論とは必ずしも良い一致を示さないが、図8とは逆に2価のアニオンがUP-HILL輸送される。

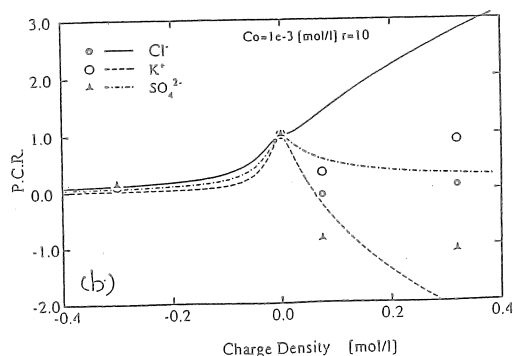
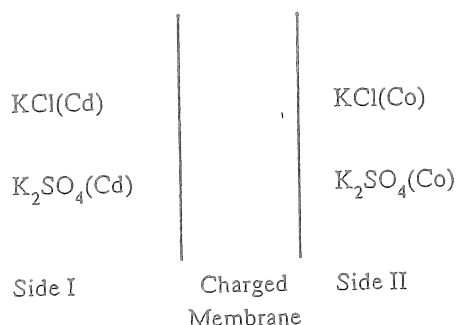


図10 KCl-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系 図11 透過係数比と荷電密度の関係

以上のことから膜荷電密度をコントロールすることにより特定のイオンの流れる方向を制御でき、その結果UP-HILL輸送を実現できることが明らかとなった。正の荷電密度を持つときは2価のアニオンが、負の荷電密度を持つときは2価のカチオンがUP-HILL輸送される。荷電密度が高くなればなるほど輸送効率は向上するといえる。このことからUP-HILL輸送は特別なメカニズムの支配する輸送ではなく、荷電膜-電解質溶液系ではごく一般的に観察される現象であることを示している。

#### 4. 4. 人工透析膜への応用

最後にこれらの取扱いを人工透析膜系に適用して考える。現在人工透析にはアセテート透析またはバイカーボネート透析が行われている。表1に血液及び透析溶液の各種のイオン濃度を示す。これらのうち2価のアニオンである磷酸イオン濃度が血液中で上昇すると患者に悪影響を及ぼすといわれている。現在これらを除去するためにアルミニウム塩を与えられている。しかしながらアルミニウムの蓄積により新たな疾患が生じるという問題がある。もしこれが透析膜により除去できれば現在の人工透析に対して大きな貢献ができるものといえる。そこでこの系にUP-HILL輸送の解析理論を適用して[16]磷酸イオンが血液側に新たな物質を加えなくても膜の性質を変えるだけで除去できるかどうか検討した。

イオン種	患者血液成分	Acetate 透析液	Bicarbonate 透析液	Polyelectrolyte 透析液
Na <sup>+</sup>	140	130	140	50
K <sup>+</sup>	5	2	2	2
Ca <sup>2+</sup>	2.5	3	3	1
Mg <sup>2+</sup>	2	1	1	1
Cl <sup>-</sup>	105	101	110	400
HCO <sub>3</sub>	20	0	30	50
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10	0	0	0
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0	35	8	0
Polycation		-	-	400

表1 血液及び人工透析液の電解質の成分

図12及び図13にアセテート透析及びバイカーボネート透析における各種アニオンの透過係数比(P.C.R.)を膜の荷電密度の関数として示す。

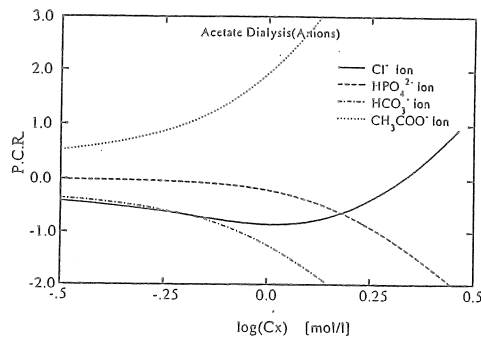


図12 アセテート透析における各種アニオンの透過係数比と膜荷電密度の関係

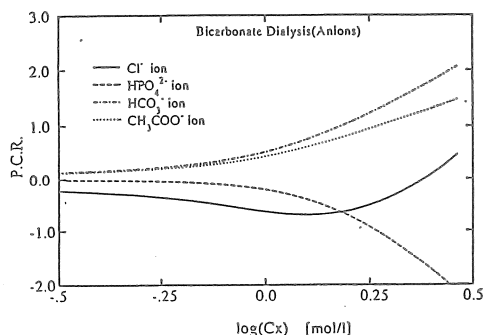


図 1.3 バイカーボネート透析における各種アニオンの透過係数比と膜荷電密度の関係

これらの結果から膜の荷電が正の方になると燐酸イオンの除去が効率よく行われることが明かとなった。しかし正荷電膜は血栓を作るので膜の界面に血栓を作らない工夫をする必要がある。図 1.4 に透析液側にポリカチオンを入れた時の透析液側の燐酸イオンの濃度変化を示す。明らかにポリカチオンの存在によりより多くの燐酸イオンが除去できることを示している。しかしこのとき表 1 にも示すごとく透析溶液の各イオン種の成分を従来とは著しく変えなければならない。

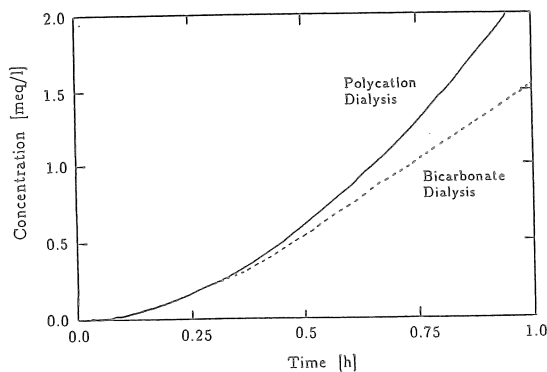


図 1.4 透析液にポリカチオンを混合した系における燐酸イオンの濃度変化

## 5、今後の課題

以上のようにして UP-HILL 輸送のメカニズムや支配するパラメータについて明らかにすることができた。しかしながら UP-HILL 輸送を利用したイオンの濃縮を実用化するためには次のような問題が残されている。まず基礎的な問題として膜中のイオンの状態と膜の構造との関係について明確にする必要がある。特に荷電基の分布や膜中のイオ

ンの活量係数や易動度を明確にしなければならない。このためには膜の誘電率の測定やイオンの自己拡散係数の測定等が必要と考えられる。次に重金属の回収、廃液の処理、人工透析への応用等各々の目的にあった膜を開発しなければならない。理論的予測からは膜の荷電密度が高ければ高い程UP-HILL輸送の効率は高いが、他の物質の吸着や水による膨潤等解決しなければならない問題は多い。

## 6、文献

- [1] A.Katchalsky and P.F.Curran: Non-equilibrium Thermodynamics in Biophysics, Harvard Univ. Press, 1967
- [2] 清水剛夫、斎藤省吾、仲川勤: 「新しい機能膜」講談社サイエンティフィック、1984
- [3] P.Shwahn and Woermann, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 90, 773(1986)
- [4] T.Teorell, Proc.Soc.Exptl.Biol.,33,282(1935), Prog.Biophys.Biophys.Chem.,3, 305(1953)
- [5] K.H.Meyer and J.F.Sievers, Helv.Chim.Acta,19,649,665,987(1936)
- [6] R.Schloegl, Stofftransport durch Membranen, Steinkopff, 1964
- [7] 花井哲也「膜とイオン」、化学同人、1978
- [8] W.Nernst, Z.Phys.Chem.,2,154(1889), 4,154(1889)
- [9] M.Planck, Ann.Phys.Chem.,39,161(1890), 40,561(1890)
- [10]F.G.Donnan,Z.Electrochem.,17,572(1911), Z.Physik.Chem..A168,369(1934)
- [11]M.Higa, A.Tanioka and K.Miyasaka, J.Membrane Sci., 37, 251(1988)
- [12]M.Higa, A.Tanioka and K.Miyasaka, J.Membrane Sci., 49, 145(1990)
- [13]M.Higa, A.Tanioka and K.Miyasaka, J.Membrane Sci., in press
- [14]P.Henderson,Z.Physik.Chem.,59,118(1907)
- [15]G.E.Goldman,J.Gen.Physiol.,26,37(1943)
- [16]比嘉充、東京工業大学学位論文、1991

## Uphill Transport across a Charged Membrane in Multi-component Ion System

Akihiko Tanioka

Tokyo Institute of Technology, Department of Organic Materials

### Summary

The transport of ions against their concentration gradient, which is called uphill transport, has been studied by many authors. It is very important for industrial application, such as the recovery of heavy metals from industrial waste water and sea water, and for artificial kidney. This phenomenon was simulated by the theory based on the Donnan equilibrium and Nernst-Planck's equation of ion flux. The theory shows that ion flux is functions of the ion concentration of external solution, membrane charge density, ion mobility and the valence of ions.

This phenomenon was examined by negatively charged membranes, which were Selemion CMV, mixtures of poly(vinyl alcohol)(PVA) and poly(styrene sulfonic acid)(PSSA), and positively charged one, which was a mixture of PVA and poly(allyl amine)(PAAm) in the 1-1 and 2-1-electrolyte systems. The theoretical prediction agreed well with experimental results.

Although ion transport across ion-exchange membranes has formerly been explained as active transport by proton jump mechanism and across lactonized polymer membranes by ring opening/closing reactions, we will describe such transport in terms of coupled transport across a strong and weak acid ion exchange membrane. This theory can predict ion transport phenomena in the systems incorporating polycations and polyanions on one side. In these systems, uphill transport of multivalent ion occur more easily than in the ion system without these polyions. These predictions are applicable for medical fields such as artificial kidney. The extraction of phosphoric acid from the blood was discussed using polycation-negatively charged membrane system.