

9503 各種イオン交換膜による無機および有機イオンの能動的輸送機構の解明

助成研究者：浦上 忠 (関西大学 工学部)

共同研究者：宮田 隆志 (関西大学)

陽イオン交換膜によるアルカリ金属イオンの濃度勾配に逆らった能動的輸送特性と能動的輸送の機構は昨年度報告した。本報では、イオン交換膜によるイオンの能動的輸送をさらに詳細に検討することを目的として、陰イオン交換膜によるハロゲン化物イオンの能動的輸送特性や選択的能動輸送、また陽イオン交換膜によるアミノ酸、核酸塩基の能動的輸送特性を種々の輸送条件下で検討した。また、これらのイオンの能動的輸送の機構に考察を加えたので報告する。

陰イオン交換膜はキトサンとポリビニルアルコール(PVA)から調製したキトサン/PVA膜、陽イオン交換膜はイソブチレン-無水マレイン酸共重合体(ISBN)とPVAからのISBN/PVA膜、ポリスチレンスルホン酸(PSA)とPVAからのPSA/PVA膜を用いた。

キトサン/PVA膜を用いダイヤフラム型セルの一方をHX水溶液で酸性に、他方をNaXとNaOHの水溶液で塩基性にする、ハロゲン化物イオン(X⁻)は酸性側から塩基性側に濃度勾配に逆らって輸送された。このX⁻の能動輸送率は塩基性側のOH⁻イオンの濃度とNa⁺イオンの塩基性側から酸性側への拡散透過率に著しく関係することが明らかとなった。また、X⁻イオンの能動的輸送における選択性は、イオン交換容量が低く、膨潤が小さい膜ではX⁻イオンの水和イオン半径に依存していた。しかし、膨潤が大きいイオン交換容量の高い膜では水和イオン半径の影響は小さくなり選択性は低下した。

ISBN/PVA膜を隔てて、一方を酸性、他方を塩基性とする、アミノ酸(グリシン、L-フェニルアラニン)は能動的に輸送されたが、酸性側のpHによってアミノ酸の能動的輸送の方向が異なった。すなわち、酸性側がpH1以上ではアミノ酸は酸性側から塩基性側に、pH1以下ではその能動的輸送は反対方向となった。

また、PSA/PVA膜を用いて、アミノ酸の場合と同様に膜の一方を酸性に、他方を塩基性にする、核酸塩基の一つであるアデニンは能動的に輸送され、アミノ酸の場合と同じように酸性側のpHによって輸送の方向が異なった。この場合は酸性側のpHがより低いときには塩基性側から酸性側に、pHが1.3以上ではその能動的輸送は反対向きとなった。一方、ウラシルの場合には酸性側のpHに関係なく、常に酸性側から塩基性側に能動的に輸送された。これらの輸送条件の相違による能動的輸送の機構を輸送種と膜との静電化学的相互作用に基づいて考察が加えられた。

9503 各種イオン交換膜による無機および有機イオンの能動的輸送機構の解明

助成研究者：浦上 忠（関西大学 工学部）

共同研究者：宮田 隆志（関西大学）

1. 研究目的

スルホン酸基を固定キャリアーとした陽イオン交換膜によるアルカリ金属イオンの濃度勾配に逆らった能動的輸送，またその輸送機構や選択的な輸送が昨年度の報告書で詳細に議論されたり。本年度は，このような能動的な輸送の機構をさらに詳細に明らかにすることを目的として，固定キャリアーとしてアミノ基を有する陰イオン交換膜を用いてハロゲン化物イオンの能動的輸送とその選択性について検討し，さらに陽イオン交換膜による有機イオンの能動的な輸送について検討したので報告する。

2. 研究方法

2.1 イオン交換膜の調製

ポリスチレンスルホン酸(PSA)の5wt%水溶液とポリビニルアルコール(PVA)の5wt%水溶液の所定量を混合し，この混合液をガラス上板に流延し，25℃で3時間静置，乾燥することにより陽イオン交換膜としてPSA/PVA膜が調製された。また，イソブチレンー無水マレイン酸(ISBN)とPVAからの陽イオン交換膜の場合には，ISBNをNaOH水溶液に溶解し，PVA水溶液と混合し， H_2SO_4 水溶液の所定量を添加後，80℃の乾燥器中のシリコンゴム板上に流延，成膜し，HCl水溶液に浸漬した後，純水で洗浄し，ISBN/PVA膜を得た。

陰イオン交換膜のキトサン膜は，酢酸水溶液(2.5vol%)にキトサン（アミノ基含量92%）を2.5wt%濃度に溶解させ，これに5wt%のPVA水溶液と5wt%のグルタルアルデヒド水溶液を混合し，この混合液をガラス板上に流延し，40℃，5h静置した後，得られた膜を1M NaOH中に浸漬し，純水で十分に洗浄して調製した。

2.2 輸送実験とイオン濃度の測定

輸送実験は，攪拌機付きのダイヤフラム型のセル（有効膜面積4.0cm²）を用いて25

℃で行った。

膜を隔てたセル内のアルカリ金属イオンの濃度は、原子吸光光度計で測定した。また、左右両セル内のハロゲン化物イオンの濃度は、次のようにして測定した。すなわち、試料溶液に所定濃度の AgNO_3 水溶液の一定量を加え、試料溶液中のハロゲン化物イオンを AgX として完全に沈殿させ、この溶液を濾別し、濾液中の Ag^+ イオン濃度を原子吸光光度計で定量することにより求めた。

グリシン、L-フェニルアラニン、アデニン、ウラシルの濃度は、それぞれ紫外吸光光度計により次の波長下で定量した。すなわち、540nm (グリシン水溶液)、258nm (0.1M HCl L-フェニルアラニン)、261.5nm (1M HCl アデニン)、258nm (1M HCl ウラシル) である。

左右両液間の電位差は、電位差測定装置を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 ハロゲン化物イオンの能動的輸送

Fig.1にはキトサン/PVA膜を用い、ダイヤフラム型セルの塩基性(B)側に0.1M NaBrと0.1M NaOHを、酸性(A)側に0.1M HBrを仕込んだ時の左右両側の Br^- イオン、 Na^+ イオン濃度、pHの経時変化を示した。B側の Br^- イオン濃度は増加し、A側のそれは減少した。これらの濃度変化は、B側とA側の Br^- イオンの初期濃度が同じであることからA側からB側に Br^- イオンが濃度勾配に逆らって能動的に輸送されていることを示す。これらの結果は、陽イオン交換膜によるアルカリ金属イオンの能動的輸送と類似している。

Fig.2には、式(1),(2),(3)から求めた Br^- イオンの輸送率、輸送速度および Na^+ イオンの透過率に及ぼすB側のpHの影響を示した。

$$\text{輸送率 (\%)} = ([X^-]_{\text{max}} - [X^-]_0) \times 100 / [X^-]_0 \quad (1)$$

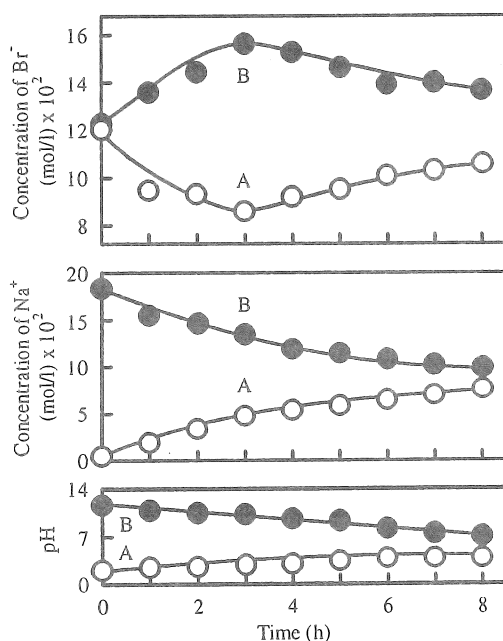


Fig.1 Changes of the Br^- and Na^+ ion concentrations and pH with time in both sides through the membrane from the chitosan/PVA ratio of 40/60. B side: 0.1M NaBr and 0.1M NaOH; A side: 0.1M HBr.

$$\text{輸送速度 (mol/L}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^2) = ([X^-]_{\text{max}} - [X^-]_0) / At_{\text{max}} \quad (2)$$

$$\text{透過率 (\%)} = ([\text{Na}^+]_{\text{A,t}} / [\text{Na}^+]_{\text{B,t}}) \times 100 \quad (3)$$

ここで、 $[X^-]_0$ 、 $[X^-]_{\text{max}}$ はそれぞれB側のハロゲン化物イオンの初期および最大濃度、Aは膜面積、 t_{max} は $[X^-]_{\text{max}}$ に対する輸送時間、 $[\text{Na}^+]_{\text{B,0}}$ はB側の Na^+ イオンの初濃度、 $[\text{Na}^+]_{\text{A,t}}$ はB側のハロゲン化物イオン濃度が最大になるt時間後のA側の Na^+ イオン濃度である。

輸送率および輸送速度はB側の初期pH13で最大となっている。これらの結果は、この条件下ではB側とA側のpHがそれぞれ塩基性と酸性を長時間保持できているからである。一方、B側の初期pHが13より低いか高い時には、左右両液の

pHが酸性あるいは塩基性になる。そして、 Na^+ イオンのB側からA側への透過率は、B側の Na^+ イオン濃度の増加と共に大きくなる。そこで、Table1にB側の初期pHに対する膜を通しての各イオンの輸送量をまとめた。初期pH13の時には、 H^+ と OH^- イオンの輸送量は等しい。これは膜内でこれらのイオンの中和が完全におこるためである。こ

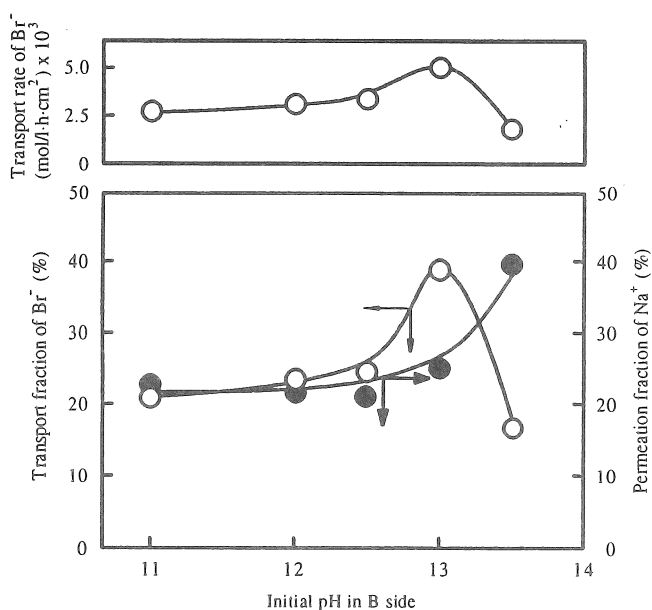


Fig.2 Effect of the initial pH in the B side on the transport fraction and transport rate of Br^- ion through the membrane from the chitosan/PVA ratio of 40/60. B side: 0.1M NaBr, NaOH aq. soln.; A side: 0.1M HBr.

Table 1 Transported amount of each ion through the membrane.

Initial pH ^a		13.5	13.0	11.0
$\overleftarrow{\text{Br}}^-^{\text{b}}$	$[(\text{mol/L}) \times 10^4]$	3.5	7.6	3.9
$\overrightarrow{\text{Na}}^+^{\text{b}}$	$[(\text{mol/L}) \times 10^4]$	16.6	10.0	4.5
$\overleftarrow{\text{H}}^+^{\text{b}}$	$[(\text{mol/L}) \times 10^4]$	—	14.3	9.8
$\overrightarrow{\text{OH}}^-^{\text{b}}$	$[(\text{mol/L}) \times 10^4]$	23.3	14.3	—

^a in the B side.

^b $\overleftarrow{\quad}$ = transport from the A side to the B side;

$\overrightarrow{\quad}$ = transport from the B side to the A side.

の条件下でのB側からA側への OH^- イオンの輸送量は、 Na^+ イオンに比べて多い。これは OH^- イオンは拡散機構により容易に移動できるが、 Na^+ イオンは膜の固定電荷との反発のため透過し難いことに起因する。一方、A側からB側への H^+ イオンの輸送量は Br^- イオンに比べてはるかに多い。これは H^+ イオンがプロトンジャンプ機構²⁾で容易に輸送されることに基づく。初期pH13.5では OH^- イオンが、pH11では H^+ イオンが最も多く輸送されている。

固定電荷をもつ膜は溶液との間にドナン平衡が生じ、これと各イオンの輸送量との間に差があるので、左右両液間に電位差が生起する。B側の初期pHによりこの電位差が異なり、電位差の大きい条件下で Br^- イオンの能動的輸送が高くなった。

3.2 ハロゲン化物イオンの能動的輸送機構

上記の結果から、アミノ基を有する陰イオン交換膜によるハロゲン化物イオンの濃度勾配に逆らった能動的な輸送はFig.3のような機構によると考えられる。すなわち、ハロゲン化物イオンは酸性側でアミノ基と $-\text{NH}_3^+\text{X}^-$ なる塩を形成することにより膜内に取り込まれる。その後、ハロゲン化物イオンは固定キャリアーであるアミノ基上を輸送する。一方、塩基性側ではアミノ基はイオン化されないため、膜表面は緻密になっている。それ故に、塩基性側の Na^+ イオンは膜内に入り込み難い。しかし、 OH^- イオンは容易に塩基性側から酸性側に転送される。この OH^- イオンが膜内で $-\text{NH}_3^+\text{X}^-$ を形成しているところに達すると、ハロゲン化物イオン X^- はイオン交換反応により放出される。この放出されたハロゲン化物イオンは膜内で生起する電気化学的ポテンシャル勾配により塩基性側に転送され、最終的には塩基性側界面でのハロゲン化物イオン X^- と OH^- イオンとのイオン交換反応に基づきハロゲン化物イオンが塩基性側に放出される結果、ハロゲン化物イオンが酸性側から塩基性側に能動的に輸送される。

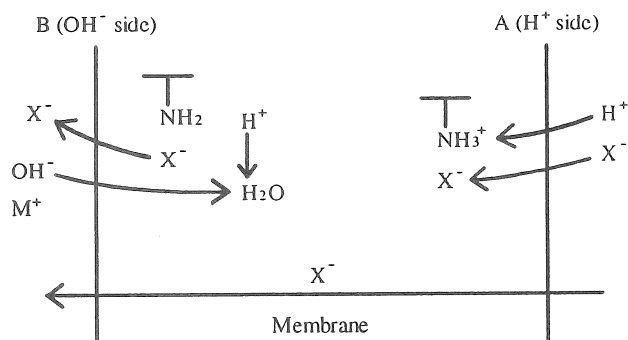


Fig.3 Tentative mechanism of the transport of halogen ions through the chitosan-PVA membrane. (X^-) halogen ion; (M^+) metal ion.

3.3 ハロゲン化物イオンの能動輸送の選択性

Fig.4はハロゲン化物イオンの輸送率に及ぼすキトサン/PVA比、すなわちイオン交

換容量の影響を示す。輸送率はイオン交換容量の増加と共に大きくなっており、ハロゲン化物イオンの輸送の程度は膜中のアミノ基含量に依存していることがわかる。

イオン交換容量の低い膜の Cl^- イオン輸送率は、 Br^- や I^- イオンのそれらよりかなり低い。しかし、 Cl^- イオンと Br^- や I^- イオン間の輸送率の差は、イオン交換容量が高くなるにしたがって小さくなる。これらの結果は、ハロゲン化物イオンの水和サイズに起因する。すなわち、イオン交換容量の低い膜では、水和イオン半径の小さい Br^- や I^- イオンは、水和イ

オン半径の大きい Cl^- イオンに比べてアミノ基とのより強い相互作用性のために優先的に輸送されるであろう。一方、イオン交換容量の高い膜では、膜の膨潤が大きくなるためにハロゲン化物イオンの輸送において水和イオン半径の影響が小さくなり、その選択性は低下する。

3.4 アミノ酸の能動的輸送

Fig.5には、B側に0.1M グリシンと0.1M NaOHを、A側に0.1M NaClのHCl水溶液を仕込んだときのISBN/PVA膜を通しての左右両側のグリシンと Na^+ イオンの濃度変化を示した。Fig.5でのいずれの条件下でも Na^+ イオンはすでに報告したようにB側からA側に能動的に輸送されている。一方、グリシンはFig.5(a)の条件では、A側からB側に能動的に輸送されている。この条件ではB側は塩基性を、A側は酸性を長時間保持されているため、B側ではISBN/PVA膜もグリシンも負に荷電され、静電反発のため膜内にグリシンを取り込めないが、A側では正荷電のグリシンは負荷電の膜により取り込まれる。そして、B側の OH^- イオンが駆動力となり、グリシンがA側からB側に輸送される。Fig.5(c)の条件では、グリシンはB側からA側に Na^+ イオンと同方向に能動的に輸送されている。この場合にはB側は輸送初期において酸性に変わっていく。それ故に、両側においてグリシンは正に荷電する。しかし、グリシンはB側からA側に能動的に輸送されている。これは左右両液間のわずかなpH差に基づく膜の膨潤、収縮による

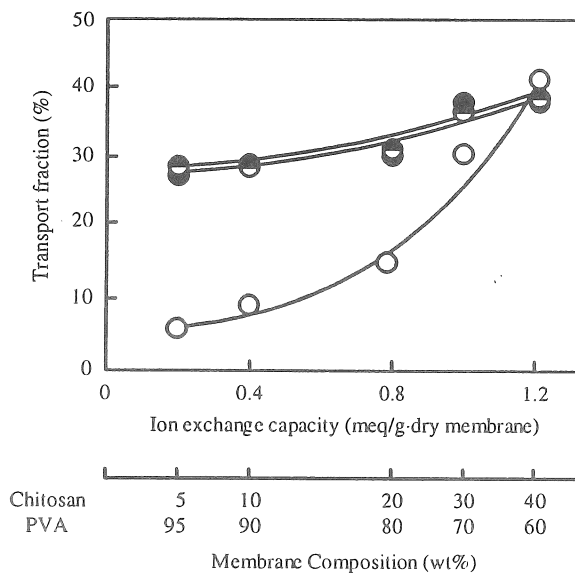


Fig.4 Effect of the chitosan/PVA ratio on the transport fraction of halogen ions: (○) Cl^- ; (◐) Br^- ; (●) I^- . B side: 0.1M NaX, 0.1M NaOH; A side: 0.1M HX.

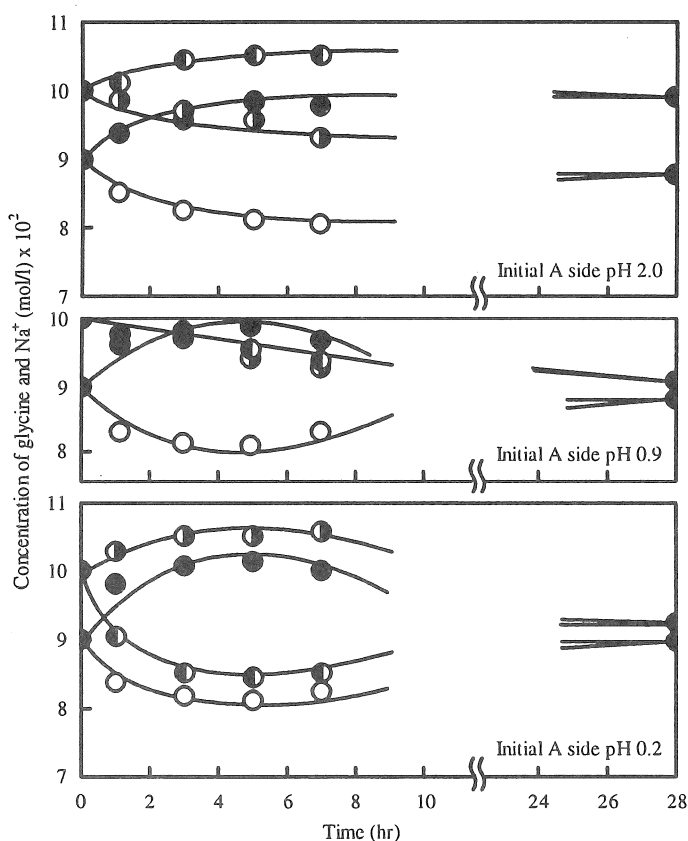


Fig.5 Changes in the concentrations of glycine and Na^+ ion through the membrane from ISBN-PVA (ISBN/PVA=1/9): (●) glycine on the B side; (○) glycine on the A side; (●) Na^+ ion on the B side; (○) Na^+ ion on the A side.

と考えられる。Fig.5(b)の条件では、グリシンが正に荷電されないで輸送は起こらない。

Fig.6には、A側の初期pHとグリシンおよびL-フェニルアラニンの輸送率との関係を示した。ここで、正の輸送率は酸性側から塩基性側への輸送を、負の輸送率は塩基性側から酸性側への輸送を示す。A側の初期pHが高い時には、グリシン、L-フェニルアラニンは輸送されない。これは、両側の溶液が直ちに塩基性となり、アミノ酸が負に荷電されるためである。A側のpHが2-4では、B側とA側がそれぞれ塩基性と酸性を保つのでグリシンはA側からB側に能動的に輸送される。一方、A側の初期pHが1より低いときには左右両液が直ちに酸性となり、アミノ酸は正に荷電され、B側からA側に能動的に輸送される。A側の初期pH0.5以下での負の輸送率の減少は、ISBN/PVA膜のカルボキシル基の解離が抑制されることによる。これらのアミノ酸の輸送率は、左右両液間の電位差に著しく依存しており、電位差の高さが輸送率を高めている。

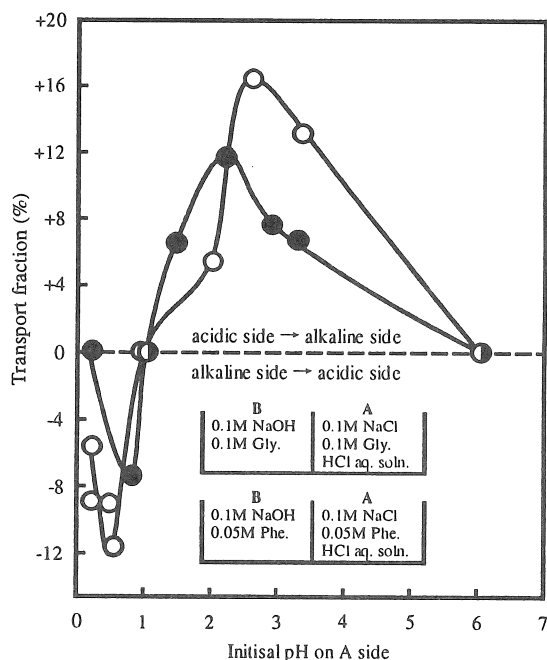


Fig.6 Effect of initial pH on the acidic side on the transport fraction of amino acid through the membrane from ISBN-PVA (ISBN/PVA=1/9): (○) glycine; (●) L-phenylalanine.

3.5 核酸塩基類の能動的輸送

Fig.7にはPSA/PVA膜によるアデニンの能動的輸送に及ぼすA側の初期pHの影響を示した。図から明らかのようにFig.6のアミノ酸の能動的輸送の場合と同じく、酸性側のpHによって能動輸送の方向が異なる。K⁺イオンの能動的な輸送は、A側の初期pHに関係なく常に塩基性側から酸性側となっており、既報¹⁾や上述のアミノ酸の系と同じ結果である。アデニンの能動的輸送は、初期pH約1.3付近で不連続となり、pH1.3以下ではB側からA側、pH1.3以上ではA側からB側となった。したがってpH1.3以下ではK⁺イオンとアデニンは並進能動輸送となり、pH1.3以上では向流能動輸送となる。

Fig.8には、B側からA側へのK⁺イオンとアデニンの並進能動輸送の機構を示した。A側の初期pHが1.3以下では、A側のH⁺イオンはB側のOH⁻イオンに比べて過剰に存在している。この過剰のH⁺イオンはプロトンジャンプ機構²⁾により容易に膜内を拡散し、膜内およびB側の膜界面でOH⁻イオンと中和する。しかし、さらに過剰に存在するH⁺イオンはB側の膜界面付近を弱い酸性にする。したがって、B側の膜界面上でのアデニン分子は正に荷電され、B側の膜界面のスルホン酸アニオンと静電的相互作用し、膜内に取り込まれる。ここで、B側のスルホン酸基が解離し、アデニンが正に荷

電するのは奇妙のように思えるが、実際にはアデニンのpKaが4.15であり、PSA/PVA膜がこのpHでは膨潤するので、上述の状態はありうる。このようにして、B側に取り込まれたアデニンはH⁺イオンとイオン交換反応され膜内を転移される。一方、A側のCl⁻イオンはH⁺イオンに比べ膜内を拡散され難い状態にあるので、左右両液間に電気的不均衡が生じ、電位差が発生する。イオン交換反応で放出される正荷電のアデニンはこの電位勾配に従ってA側に転移され、A側のH⁺イオンにより放出される結果、B側からA側にアデニンが能動的に輸送される。

Fig.9には、K⁺イオンとアデニンの向流能動輸送の機構を示した。A側およびB側の初期pHが、それぞれ1.3および13.0より高いときには、A側のH⁺イオンに比べてB側のOH⁻イオンが過剰に存在する。したがっ

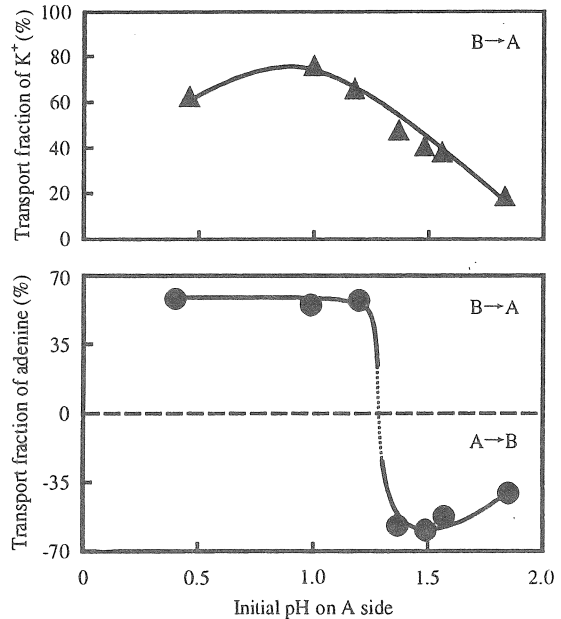


Fig.7 Effect of initial pH on the acidic A side on the transport fraction of adenine through the PSA-PVA membrane.

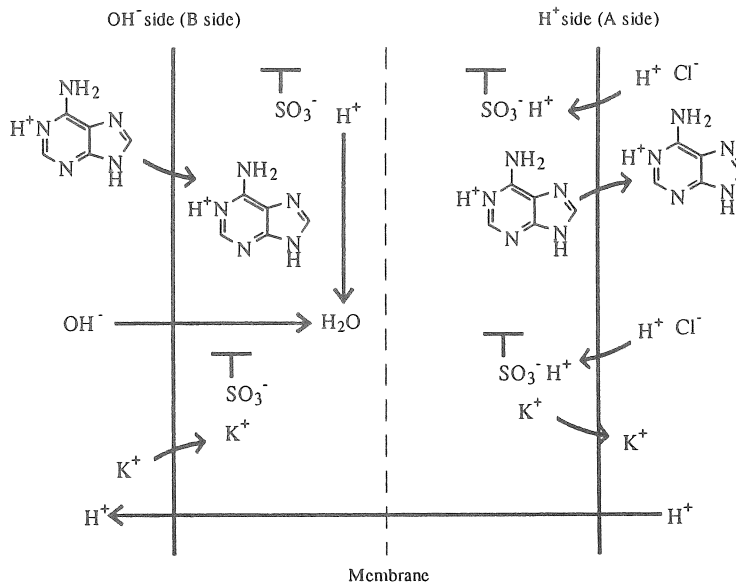


Fig.8 Tentative mechanism of the symport of K⁺ ion and adenine from the basic B side to the acidic A side through the PSA-PVA membrane.

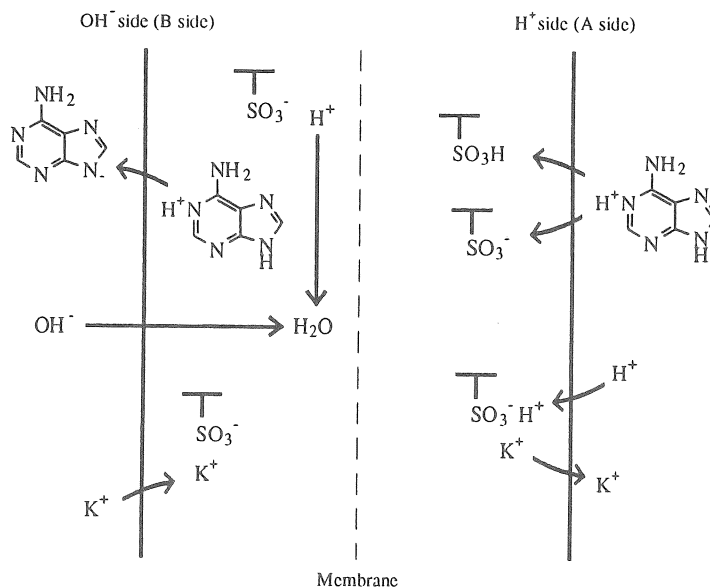


Fig.9 Tentative mechanism for antiport of adenine from the acidic side to the basic side, and K^+ ion vice versa, through the PSA-PVA membrane.

て、アデニンは負に荷電され、PSA/PVA膜のスルホン酸基はスルホン酸アニオンとなり、静電的反発によりアデニンはB側からは取り込まれない。一方、輸送の初期にはA側でのスルホン酸基の解離が抑えられ、A側のアデニンは正に荷電されている。このようなスルホン酸基と正荷電のアデニンとの静電的相互作用は弱いかも知れないが、反発は起こらない。そして、輸送初期から時間が経過すると、 OH^- イオンはA側に拡散してゆき、A側のスルホン酸基を負に荷電させ、A側界面のアデニンを中性にする。この場合にもスルホン酸アニオンと中性アデニンとの静電的相互作用は強くない。これら弱く相互作用したアデニンが電氣的ポテンシャル勾配の作用により転送され、B側の OH^- イオンによって放出される結果、アデニンがA側からB側に能動的に輸送され、 K^+ イオンの輸送と反対方向となる。

核酸塩基のウラシルの場合には、酸性側の初期pHに関係なく酸性側から塩基性側に能動的に輸送された。Fig.10にはウラシルの能動的輸送の機構を示した。B側ではウラシルは負に荷電され、スルホン酸基は解離し、スルホン酸アニオンとなっているので静電反発のためウラシルは膜内に取り込まれない。一方、A側ではウラシルのpKaが9.45であることを考慮すると、中性の状態にある。したがって、中性のウラシルとスルホン酸基あるいは中性ウラシルとスルホン酸アニオンとの弱い相互作用によってA側で取り込まれ、B側の OH^- イオンにより放出され、A側からB側に輸送される。ウラシルの能動的輸送率はアデニンに比べて低かった。これはウラシルと固定キャリアー

との相互作用が弱いことに起因する。

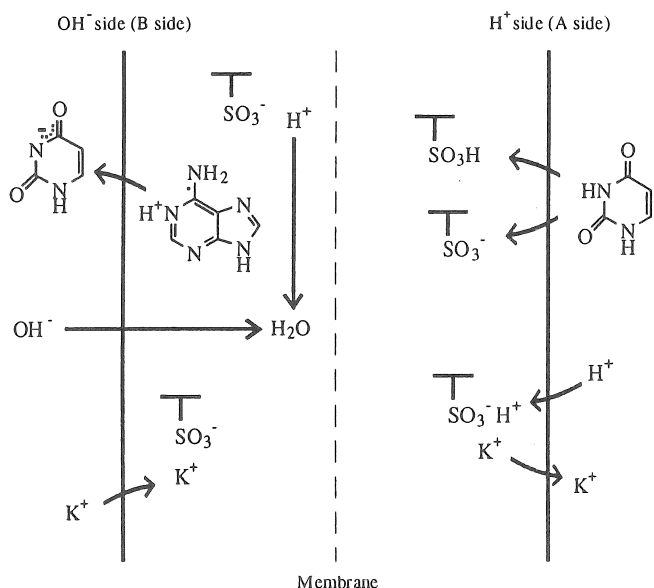


Fig.10 Tentative mechanism for the antiport of uracil from the acidic A side to the basic B side, and K⁺ ion vice versa, through the PSA-PVA membrane.

4. 今後の課題

陽イオン交換膜や陰イオン交換膜を隔てて左右両液間にpH差を付与すると、それぞれの膜はアルカリ金属イオンやハロゲン化物イオンを濃度勾配に逆らって能動的に輸送した。また、アミノ酸や核酸塩基も能動的に輸送された。しかし、これらの能動的輸送率は必ずしも高くなく、長時間にわたって能動的に輸送されない。したがって、今後は能動輸送率の向上、能動輸送時間の延長、さらには能動輸送における選択性の向上などを目指した輸送条件の設定が重要な課題である。

5. 文献

1)浦上 忠, 平成6年度助成研究報告集, I 理工学・生物学編, p.87, ソルト・サイエンス財団(1996)

2)J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1, 515 (1933)

9503

Mechanisms of Active Transport for Inorganic and Organic Ions through Various Ion Exchange Membranes

Tadashi Uragami and Takashi Miyata
Faculty of Engineering, Kansai University

Summary

Characteristics and mechanism of active transport for alkaline metal ions through cation exchange membranes have been reported in an earlier paper. In this study, in order to reveal details of the active transport of ions, characteristics and selectivity in the active transport of halogen ions through anion exchange membranes, and those of amino acids and nuclear acid bases through cation exchange membranes were studied under various transport conditions. Also, mechanisms of the active transport for these ions are discussed in detail.

Anion exchange membranes were prepared from chitosan and poly(vinyl alcohol) (Chitosan / PVA). Cation exchange membranes were prepared from poly(isobutylene-alternative co-maleic anhydride) (ISBN) and PVA (ISBN/PVA) and poly(styrene sulfonic acid) (PSA) and PVA (PSA/PVA).

When one side of the Chitosan/PVA membrane was acidic and the other basic, halogen ions were actively transported against their concentration gradients across the Chitosan/PVA membrane from the acidic side to the basic side. This transport of halogen ions was significantly influenced by an initial OH^- ion concentration on the basic side and a permeation fraction of diffusion of Na^+ ion from the basic side to the acidic side. Selectivity in the active transport of halogen ions through the Chitosan/PVA membranes with lower ion exchange capacity and smaller swelling strongly depended on hydrated ionic radius of halogen ion but that with higher ion exchange capacity and larger swelling was lowered.

As one side was acidic and the other side basic in the ISBN membrane, amino acids such as glycine and *L*-phenylalanine were actively transported against their concentration gradients. A transport direction of amino acids in this active transport was significantly dependent on an initial pH on the acidic side. Namely, when an initial pH on the acidic side was lower than unity, amino acids could be actively transported from the acidic side to the basic side and when that was higher than unity, vice versa.

When nuclear acid bases such as adenine and uracil were applied to such similar transport experiments through the PSA/PVA membranes, adenine and uracil could be actively transported. A transport direction of adenine was strongly governed by the initial pH on the acidic side as well as amino acids. However, uracil was always transported against its concentration gradient from the acidic side to the basic side regardless of the initial pH on the acidic side.

Mechanisms of the active transport for the above ions under different transport conditions are discussed from the viewpoint of an electrostatic interaction between the transporting species and the membrane.