

膜電位

Membrane potential

仲西 正

Tadashi NAKANISHI

【緒言】

種類や濃度の異なる電解質溶液を膜で隔てると電位差が生じることがある。これを膜電位と呼んでいる。生体膜では、膜の内外の溶液はそれぞれ異なった電解質組成を持ち、膜電位が発生している。神経細胞では、興奮により膜の選択透過性が変化し、それにともない膜電位が変化して信号伝達が行われる。イオン選択電極やpHメータに使われるガラス電極では発生した膜電位によってイオンの活量が測定されている。

膜電位は、数ある膜現象の中でも最も基本的なものの一つであり、生体膜輸送の解明や分離膜の選択性の検討などのために測定されるとともに、高分子と低分子イオンとの相互作用を検討するためにも用いられる。以下に膜電位の理論的な取り扱いについて簡単に述べる。

【拡散電位】

膜電位がなぜ生じるのかを考える前に、膜を横切って電解質が透過する様子をまず考えよう。今、単純化のため、1種類の塩のみからなり濃度が異なる溶液が膜によって隔てられているとする。塩は高塩濃度側の溶液相から膜相へ2相の界面を横切って溶解する、そして塩は膜相内を拡散し、膜と低濃度側の溶液との界面を横切って溶液相へ溶解して膜から出ていく。これらが膜の塩透過の主要な3つの段階、つまり、塩の膜への溶解、膜中の拡散、塩の溶液相への溶解である。膜の中には多孔性の膜もあるが、このような場合は「溶解」というのは適当ではない。ここでの議論では、孔のない膜に限って考察することにする。膜電位は、溶解-拡散-溶解の3つの段階に対応して3つに分けて考えることができる。

つまり、膜内で発生する電位差と、膜-溶液界面で発生する2つの電位差である。

膜内部で発生する電位差は、塩が解離してできたイオンが、膜内を拡散するときに生じる。このことからこの電位を、拡散電位 (diffusion potential) と呼んでいる。拡散電位は、一言でいえば、複数のイオン種が含まれる溶液に濃度勾配や濃度差がありイオンの拡散が起きているときに、イオン種により移動度が異なるために、それぞれのイオン種間で移動速度に差が現れようとすることにより生じる電位である。拡散電位を定量的に取り扱うには、それぞれのイオン種の流束が電気化学ポテンシャル勾配に比例するとした、ネルンスト-プランク式 (Nernst-Planck's equation) を適当な条件の下で解くことが行われる。電気化学ポテンシャル勾配は、濃度勾配と電位勾配から構成され、イオンに加わる力は拡散力と電気力であることがわかる。移動度が大きく拡散力によって速く動こうとするイオンを減速し、遅く動く移動度が小さなイオンを加速する役割をしているのが電気力、つまり、拡散電位の効果である。

生体膜輸送を考える場合には、外部溶液の塩濃度が高いため、膜へのイオンの分配係数が濃度に依存しないという条件が満たされることが多いので、膜の界面で発生する電位は小さく、拡散電位が膜電位において支配的な状態となる。そこで、生体膜輸送の研究分野においては、ネルンスト-プランク式を様々の仮定下で解いて得られた拡散電位に基づく膜電位式が用いられる。一定濃度勾配条件で解いた Henderson の式 (1907, 1908) や電気的中性条件の下で解いた Planck の式、定電場仮説の下で解いた Goldman-Hodgkin-Katz の式

(1943, 1949)などが知られ、実測値の解析などに用いられている。

【ドナン平衡】

拡散電位が支配的な状況とは逆に、界面に発生する電位が支配的な場合もある。荷電膜において膜の固定電荷密度が外部塩濃度よりも大きい場合や、分配においてイオン選択性がある場合などである。イギリスの物理化学者ドナン (Frederick George Donnan 1870-1956) は膜平衡に関して以下のような理論を考えた。この結果は、コロイド化学、染色化学、生体膜輸送や荷電した膜に関する物理化学においてきわめて重要である。

ここでは具体的に単純な系について考えてみよう。2つの溶液相 I と II が半透膜で仕切られており、両相に同濃度の NaCl が溶解し平衡となっているところに、I 相だけに半透膜を透過できない高分子アニオンを溶解する。高分子アニオンのみを添加することは電気的中性の要請からできないので、高分子アニオンの電荷と当量の Na 副イオンも同時に I 相に加えられたとする。すると、溶液相 I の Na カチオンが II 相に拡散しようとするが、各相の電気的中性を維持するために発生した電位差により引き戻される。つまり濃度差による拡散力と電位差による電気力がバランスした濃度分布でイオンが I 相と II 相に分布することになる。これをドナン分布という。I 相と II 相の界面でのイオンの平衡の条件は電気化学ポテンシャルの等置と溶液相 I と II で標準電気化学ポテンシャルが等しいする仮定から以下のようになる。

$$RT \ln C_{\text{Na}}^{\text{II}} = RT \ln C_{\text{Na}}^{\text{I}} + F \Delta\phi$$

$$RT \ln C_{\text{Cl}}^{\text{II}} = RT \ln C_{\text{Cl}}^{\text{I}} - F \Delta\phi$$

ここで、 C_i は i イオンの濃度、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 $\Delta\phi$ は両相間の電位差でドナン電位である。

上式から $\Delta\phi$ を消去すると

$$C_{\text{Na}}^{\text{I}} C_{\text{Cl}}^{\text{I}} = C_{\text{Na}}^{\text{II}} C_{\text{Cl}}^{\text{II}}$$

となる。各相の電気的中性条件は、 X を高分子アニオンの電荷濃度、 C^{II} を II 相の塩濃度として

$$\text{溶液相 I で } C_{\text{Na}}^{\text{I}} = C_{\text{Cl}}^{\text{I}} + X$$

$$\text{溶液相 II で } C_{\text{Na}}^{\text{II}} = C_{\text{Cl}}^{\text{II}} \equiv C^{\text{II}}$$

となり、最終的に

$$C_{\text{Cl}}^{\text{I}} = \left(\sqrt{4C^{\text{II}^2} + X^2} - X \right) / 2$$

$$C_{\text{Na}}^{\text{I}} = \left(\sqrt{4C^{\text{II}^2} + X^2} + X \right) / 2$$

となる。 $C^{\text{II}} \ll X$ の場合、

$$(C_{\text{Cl}}^{\text{I}} / X) \approx (C^{\text{II}} / X)^2$$

となり、副イオンである塩素イオンは I 相からほとんど排除される。これをドナン排除という。膜系では、高分子に固定された電荷を持つ膜が I 相に、そして、外部溶液相が II 相に相当する。荷電膜を用いた脱塩などのプロセスに対する理解の基本となっているのはドナン排除である。

幅広い外部塩濃度範囲において成立する一般的な膜電位式を得るには、2つの界面電位と膜中の拡散電位の和として膜電位を記述する必要がある。界面電位としてドナン電位を用い、電流ゼロ条件を用いて得られた拡散電位と組み合わせたものが、固定電荷膜理論 (TMS 理論) の膜電位式である。この理論は荷電膜の基本的な性質をうまく説明できる反面、膜内での固定電荷基と対イオンの相互作用による活量係数の低下などは無視されているため、実測のデータを解析する際には注意が必要である。

【文献】

- 膜現象に関する教科書。たとえば、
- 1) 花井哲也, 膜とイオン, 化学同人, 1978.
 - 2) Stanley G. Schultz, Basic principles of membrane transport, Cambridge University Press, Cambridge, 1980.