

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 25 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656470

研究課題名(和文)既存膜性能限界を打破する挑戦的異型構造中空糸膜の創製

研究課題名(英文)Development of Challenging Hollow Fiber Membranes with Unique Structures for Overcoming the Limit of Commercial Membrane Property

研究代表者

松山 秀人(Matsuyama, Hideto)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50181798

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では新規な異型構造膜(中空糸膜および平膜)を新規に作製し、その有機物ファウリングやバイオフィリングに及ぼす影響を明らかとした。凹凸構造を有する中空糸膜を作製し、アルギン酸ナトリウムを用いたファウリング実験を行ったところ、このような凹凸構造の付与はファウリングの抑制に非常に効果的であることがわかった。またPDMSの鋳型を用い、異型構造として規則的なナノパターンを有するPE S平膜の作製を行った。Pillar, Hole, Lineの3種類のパターン形成について検討を行った。Pillar構造を有する膜において最も効果的にバイオフィルムの形成が抑制できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this work, innovative hollow fiber membranes and flat membranes with unique structures were developed to prevent organic fouling and biofouling. The PVDF hollow fiber membranes with uneven structures newly prepared in this work showed low organic fouling property. Nano-patterned flat membranes (Pillar, Hole and Line) were prepared by template method. Effect of surface pattern structures on the biofilm formation of *Pseudomonas putida* (*P. putida*) was investigated. The membrane surface with pillar structure was useful to decrease the biofilm formation.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動現象・単位操作

キーワード：異型構造 水処理 膜分離 ファウリング 中空糸膜 ナノパターン

## 1. 研究開始当初の背景

世界の広範な地域での水不足(高い水ストレス)が報告されており、20世紀は「石油の時代」であったのに対し、21世紀は「水の時代」と言われている。水不足を解決する手段としては、膜技術がその根幹をなすものと言え、膜を用いた水処理は現在多くの関心を集めている。2025年には、世界における水処理分野は「100兆円」という巨大市場に発展することが予測されている。

現在膜を用いた水処理の最大の問題の1つは、膜操作中に孔の目詰まり等により膜性能が低下する現象(膜ファウリング)である。水処理の分野では膜ファウリングは、有機物ファウリングとバイオフィウリングに大別できる。タンパク質、多糖類、フミン酸等の有機物の目詰まりや堆積によるファウリングは有機物ファウリングと呼ばれ、一方バイオフィウリングは、バクテリアにより形成された膜表面でのバイオフィームにより膜性能が低下する現象である。

本研究では「異型構造膜の創製」というまったく新しい発想により、有機物ファウリングとバイオフィウリングを抑制する革新膜の創製について検討を加えた。

## 2. 研究の目的

膜技術は、グリーン・イノベーションを達成するキーテクノロジーとして注目されている。膜分離は原理的には膜を挟んで相変化が起こらないため、相界面での不可逆損失を大幅に削減可能な省エネルギー的手法である。しかし現状の膜性能は、汚れ物質やバクテリアの付着のために、その理論的最高性能には及ばない。本研究では、異型構造中空系膜やナノパターン膜を世界に先駆けて創製し、理論的最高性能への到達度を高めることを目的とする。

### (1) 異型構造中空系膜

膜ファウリングを低減させようとする従来の研究は、膜表面へのグラフト重合、あるいは親水化剤コーティングなど、既存市販膜表面の改質による手法が主であった。膜構造の面からのファウリング抑制については、あまり検討例はないが、これは研究室において中空系膜の製膜が出来ないためであった。我々の研究室では自在に中空系膜の製膜が可能であるため、本研究では膜表面への凹凸構造の導入により、膜表面の溶液の流れ状態を変化させ、顕著なファウリングの抑制を目指す。

### (2) ナノパターン膜

水処理実プロセスにおいては、処理水中に存在する微生物が膜表面に付着し、細胞外多糖(EPS)を分泌しながらバイオフィームと呼ばれる微生物集合体を形成することで透過性能が低下するバイオフィウリングが深刻な問題となっている。バイオフィームの形成には膜の親疎水性や表面構造が影響すると

考えられるが、膜材料のナノ表面構造を系統的に検討している研究はほとんどない。そこで本研究では、それぞれ0.5 μm, 1.0 μm, 2.0 μmの直径またはピッチ幅を有するPillar, Hole, Lineの9種類のナノパターン膜を作製し、バイオフィーム形成を抑制するためのナノ構造に関する設計指針を得ることを目的に検討を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 異型構造中空系膜の作製と評価

耐薬品性が高く、機械的強度も高いポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用いて、熱誘起相分離法(TIPS法)により異型構造を持つ中空系膜を作製した。図1に中空系膜作製装置の概略を示す。高分子溶液をギヤポンプで押し出して口金から凝固浴槽へ吐出する。この口金に凹凸形状を施したものを使用することで、異型構造中空系膜を作製した。また紡糸時にひねりを加えることで螺旋状に凹凸形状を有する中空系膜の作製も行った。螺旋状に凹凸を有する膜の概念図を図2に示す。



図1 中空系膜作製装置の概略図と加工口金

作製した各種の中空系膜を用いて、膜ファウリング試験を行った。中空系膜を外圧式ファウリングモジュールにセットし、0.05 MPaの差圧下でファウラント水溶液を膜の外側からクロスフローで供給した。ファウラントとしては、

多糖のモデル物質であるアルギン酸ナトリウムを用いた。ファウリング

試験中の透水性能の低下を測定し、またファウリング試験中に逆洗操作を行い、透水量の回復率も評価した。

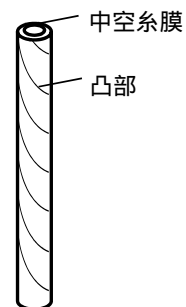


図2 螺旋状(spiral)の凹凸の概念

### (2) ナノパターン膜の作製とバイオフィウリング特性評価

高分子としてポリエーテルスルホン(PES)を選択し、PDMS鋳型を用いて0.5 μm, 1.0 μm, 2.0 μmの直径またはピッチ幅を有するPillar, Hole, Lineの9種類のナノパターン膜を作製した。

バイオフィームの形成にはフローセルを

用いた。フローセル培養装置の全体図を図3に示す。供試菌としてバイオフィリングのモデル菌である *Pseudomonas putida* (*P. putida*) を用いた。本培養後の菌懸濁液の濁度を吸光度計で測定し、O.D.450 が約0.05 (107 cfu/ml) になるように FAB 培地で希釈し、フローセルに注入する菌懸濁液を調製した。

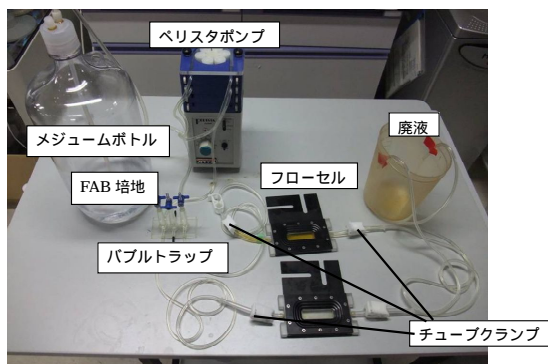


図3 バイオフィリング実験に用いたフローセル実験系

セル内に培養液を保持した状態で1 h 静置し、菌をフィルム表面に付着させた。その後セルを上下反転させた後、培養液を連続的にセルに供給し、フィルム表面に付着させた菌の培養を行った。135 h までの任意の時間培養後、観察、画像解析を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 異型構造中空系膜の作製と評価

得られた異型構造中空系膜の断面図を図4に示す。

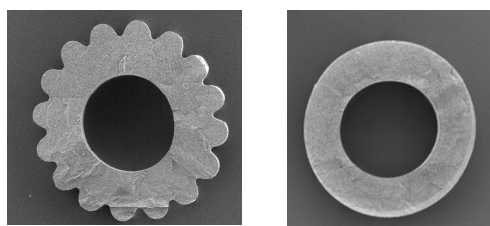


図4 中空系膜構造

左：異型構造膜、右：従来膜

従来膜は、右図に示されるように表面が滑らかであるが、左図に示された異型構造中空系膜ではミクロンオーダーの明確な凹凸が中



図5 螺旋状凹凸中空系膜

空系膜表面に形成されている。表面には16個の明確な凹凸が膜の軸方向に形成されていることが確認できた。

また螺旋状の凹凸形状中空系膜の外観を図5に示す。少し確認しにくいですが、膜表面に螺旋状の構造が形成されていることが明らかとなった。

図6にアルギン酸ナトリウムを用いたファウリング実験結果を示す。

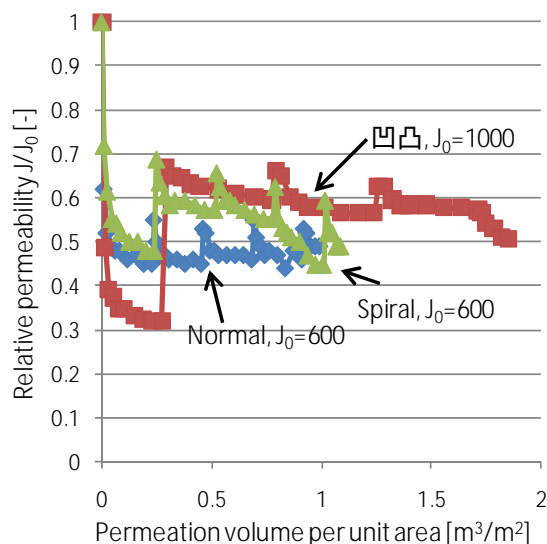


図6 ファウリング実験結果

凹凸中空系膜（赤色のデータ）や螺旋状凹凸中空系膜（緑色のデータ）では、通常の中空系膜（青色のデータ）と比較して、ファウリング後も高い透水量が得られている。

図6中の透水量のデータで急に増加しているデータは、この時点で逆洗を行ったことを示している。この逆洗の効果は、明らかに凹凸中空系膜や螺旋状凹凸中空系膜で、高い値を示した。これらの膜ではこの逆洗の効果が大きいために、ファウリング効果が抑制されていると言える。

このように、中空系膜表面に凹凸を形成させることにより、ファウリングが顕著に抑制されることが明らかとなった、特にそのファウリング抑制効果は、逆洗効率の向上に起因することもわかった。ただ今回の検討では、螺旋状の構造の優位性を確認することはできなかったが、この後さらに数多くのファウリングに関する検討を行い、この構造の影響をさらに明確にする必要がある。

##### (2) ナノパターン膜の作製とバイオフィリング特性評価

作製したナノパターンフィルムのSEM画像を図7に示す。それぞれ0.5 μm, 1.0 μm, 2.0 μmの直径またはピッチ幅を有する Pillar, Hole, Line の合計9種類のパターン膜の作製に成功した。

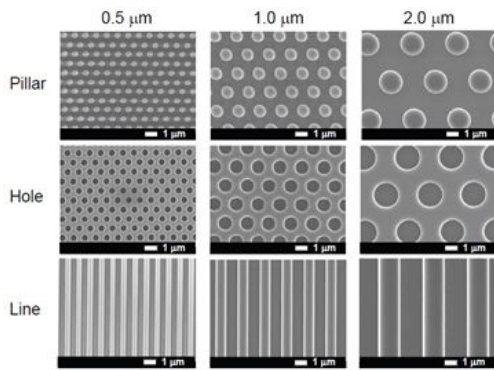


図7 種々のナノパターン膜

各ナノパターン膜表面に付着した微生物量の経時変化を図8に示す。Line型は、培地流れに対して平行に設置した結果である。また、フローセル培養後の各ナノパターン表面(0.5 μm)のSEM画像を図9に示す。直径

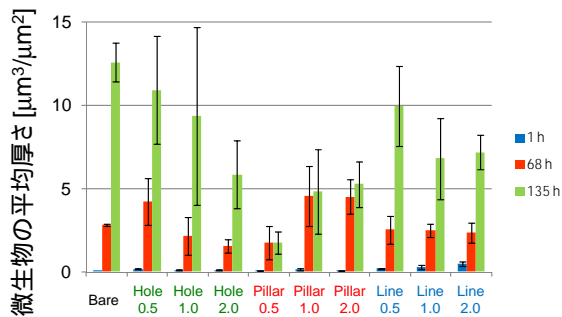


図8 各ナノパターン膜表面への微生物付着量

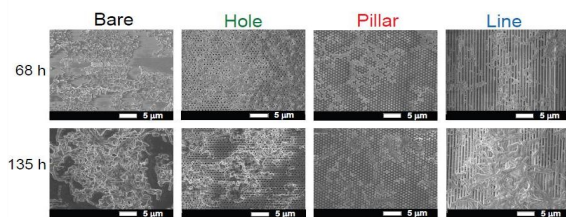


図9 フローセル培養後の各ナノパターン膜表面(0.5 μm)のSEM画像

0.5 μmのPillar表面に付着した微生物量は68h, 135h培養後もBareと比較し、非常に低い値を示した。SEM画像からも、135h培養後のBare, Hole, Line表面ではバイオフィームが形成されていたが、Pillar表面では形成されていなかった。また、Pillar表面ではP.putidaは直径0.5 μmのPillar間に侵入することができず、Pillarの上部に付着していた。これは、供試菌であるP.putida一個体の大きさが0.9 μm×1.8 μmであり、Pillarの直径よりも大きいことが原因である。したがって、Pillarの突起上部に付着し

た微生物と膜材料との接着面積が減少することで、培地流れのせん断力を受けやすくなり、微生物の脱離が促進されたと考えられる。

また、Hole型, Line型表面では、直径またはライン幅が大きいほど微生物付着量が減少した。微生物よりも大きい直径を有するHole型の穴の部分、Line型の凹みの部分に付着した微生物に培地が十分に供給されなかったことで、微生物の成長が抑制されたためだと考えられる。

培地流れに対するLineの向きと微生物量変化の関係を図10に示す。ライン幅0.5 μmのLine表面では設置方向による影響が見られなかった。一方、ライン幅1.0 μm, 2.0 μmのLine表面では、培地流れに対してラインが垂直に設置した場合の方が、小さい微生物付着量を示した。培地流れに垂直なラインの凹み部分に対する培地の流入が制限されたため、微生物の成長が抑制されたと考えられる。

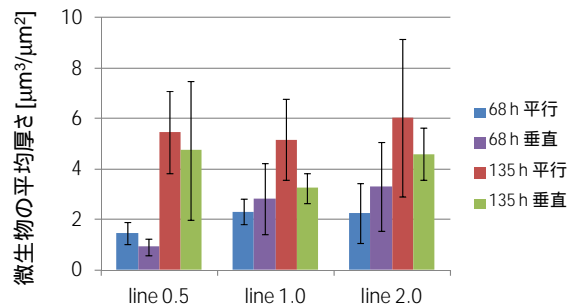


図10 培地流れに対するLineの向きと微生物量変化の関係

このように本研究では、フォトリソグラフィーを用いることで、フィルム膜表面にサブミクロンオーダーのナノパターン(Pillar, Hole, Line)を形成させることに成功した。135h培養において微生物のサイズよりも小さなPillar型の表面では、培地流れによる微生物の剥離が生じ、バイオフィーム形成が抑制されることが分かった。また、微生物のサイズよりも大きなライン幅を有するLine型の表面では、培地の流れ方向がバイオフィームの成長に影響を与えることが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表](計2件)

Daisuke SAEKI, Yasunori NAGASHIMA, Hideto MATSUYAMA, Influence of surface properties of water treatment membranes on bacterial adhesion and biofilm formation of *Pseudomonas putida*, The 10th International Congress on Membranes and Membrane Process (ICOM) 2014年7月24日、蘇州(中国)

長島誉典, 佐伯大輔, 澤田勇生, 松山秀人, 膜材料の表面物性が *Pseudomonas putida* のバイオフィーム形成に及ぼす影響, 化学工学会第78年会 2013年3月19日、大阪

[その他]

ホームページ等

<http://www2.kobe-u.ac.jp/~matuyama/cx14>

HP/index\_j.html

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松山 秀人 (MATSUYAMA HIDETO)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：5 0 1 8 1 7 9 8

### (2) 研究分担者

神尾 英治 (KAMIO EIJI)

神戸大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：3 0 3 8 2 2 3 7

大向 吉景 (OHMUKAI YOSHIKAGE)

神戸大学・大学院工学研究科・特命助教

研究者番号：2 0 5 1 3 5 4 2

石神 徹 (ISHIKAMI TORU)

神戸大学・大学院工学研究科・特命助教

研究者番号：7 0 5 9 5 8 5 0

### (3) 連携研究者

該当なし