

氏名	松山 秀人
所属機関	神戸大学大学院工学研究科 教授
研究題目	省エネルギー海水淡水化システムに適用のための低ファウリング分離膜の開発

1. 研究の目的

世界的な水不足が大きな問題となっており、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。このように、世界の水資源の97.5%を占める海水を淡水化することが今後ますます重要になり、海水淡水化設備・施設の市場規模は、2015年には1兆円、2020年には1兆5千億円を超えるものと推定されている。ほとんどが海外に存在する淡水化設備・施設市場で、日本はRO膜（逆浸透膜）やUF膜（限外ろ過膜）では高いシェアを保っているが、市場に占める地位は年々低下傾向にある。引き続き日本が世界の淡水化技術をリードするためには、さらなる膜の高性能化を追求する必要がある。

海水淡水化システムに用いる膜の課題点は、膜のファウリングによる性能劣化が問題である。この課題克服のため、高い分離性能のため最も広く用いられているポリアミド系RO膜について、1) 処理水中に含まれる有機物によるファウリングを抑制可能な膜表面設計を行う。ポリアミドRO膜の表面改質は、高分子電解質の交互積層法（Layer-by-layer法）により実施する。2) としてRO膜のファウリングについては有機物による汚染の他に、微生物によるバイオフィーム形成（バイオフィウリング）が深刻である。バイオフィウリングの抑制のために、膜表面への銀ナノ粒子、4級アンモニウム塩および抗菌性酵素等の導入を行う。以上の成果で得られた膜を作製し、3) バクテリアや多糖類を含むモデル処理水を用いて各種RO膜の連続流通式のファウリング試験を行い、耐ファウリング性について評価を行う。結果として、低ファウリング膜の開発結果を、海水淡水化システムに適用して、省エネルギーな淡水化システムの構築に寄与する。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

1) 低有機物ファウリングポリアミド逆浸透膜の開発

ポリアミドRO膜の表面改質を、高分子電解質の交互積層法（Layer-by-Layer法、LbL法）により検討した。LbL法を概念図を図1に示す。LbL法により表面改質された膜では、高分子電解質は親水性のため有機物によるファウリングが抑制されることが期待できる。また、LbL法は様々なRO膜を浸漬操作という簡便な方法で表面改質することができ、高い汎用性を有する。図1に示すように、一般的なポリアミドRO膜は負の表面電荷を有しているため、ポリカチオン（PAH）のようなポリカチオンを吸着させることができる。ポリカチオンが吸着した膜表面に対し、更にポリスチレンスルホン酸（PSS）のようなポリアニオンを吸着させる。この吸着操作を繰り返すことで、膜表面に高分子電解質層が形成され、親水性の向上や、表面の平滑化が期待できる。また、吸着操作の回数により高分子電解質層の厚さを制御することができる。よって、まず、吸着操作の回数が膜の表面電位、親水性、粗さといった膜の表面物性に与える影響を評価した。得られたRO膜に対し、タンパク質やフミン酸、界面活性剤といった、実際に処理水中に含まれる有機物に対する耐ファウリング性の評価を行った。

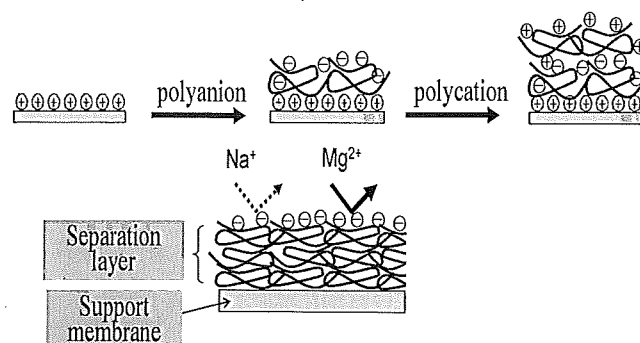


図1. LbL法による表面改質方法

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

2) 低バイオフィウリングポリアミド逆浸透膜の開発

RO 膜のファウリングについては有機物による汚染の他に、微生物によるバイオフィウリングが深刻である。処理水中に含まれる微生物は、微量でも RO 膜表面に吸着、増殖し、バイオフィームを形成する。バイオフィームは RO 膜の透水性能を劇的に低下させ、大きな問題となっている。バイオフィウリングの抑制のために、膜表面への銀ナノ粒子、4 級アンモニウム塩および抗菌性酵素等の抗菌性物質の導入を行う。膜表面へ抗菌性物質を導入することで、膜表面に吸着した微生物を死滅させ、微生物の増殖、及びバイオフィームの形成を抑制することができる。抗菌性物質の導入は、ポリアミド RO 膜の一般的な作製方法である、界面重合法を改良して行う。一例として、抗菌性酵素(リゾチーム)の RO 膜表面への導入手法を図2に示す。共有結合的に抗菌性酵素を導入することで、長期的な耐ファウリング効果が期待できる。これらの抗菌性を付与した膜について、微生物の付着、バイオフィームの形成過程を生物学的視点と分析化学的手法で明らかにする。バクテリアとしてはグラム陰性菌等を用いて、寒天培地による抗菌特性評価(ハローゾーンテスト)を行う。また、さらなる抑制を目指し、RO 膜処理の前処理に用いられる MF 膜に対する抗菌性物質の導入についても検討する。

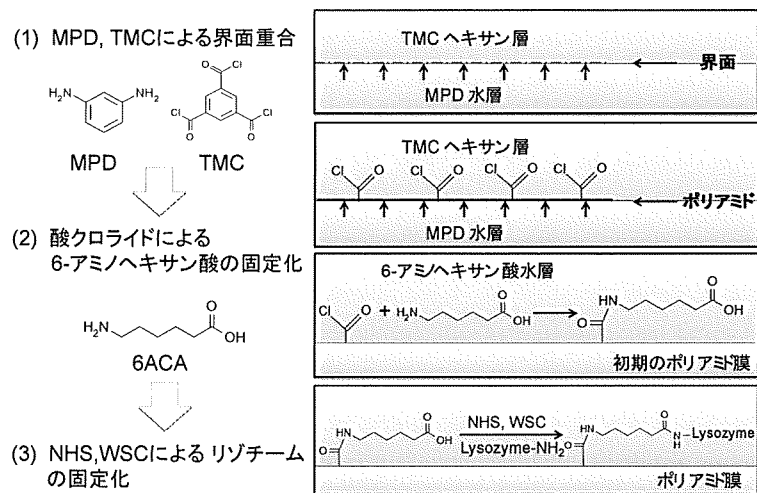


図2. 抗菌性酵素の導入方法

3) モデル処理水によるファウリング試験

得られた各種 RO 膜について、図3に示すバクテリアや多糖類を含むモデル処理水を用いた連続流通式のファウリング試験を行い、分離性能の変化、バイオフィームの形成量などの観点から、耐ファウリング性について評価を行う。試験後の膜表面について、蛍光染色及び共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)を用いてバイオフィームを可視化、定量し、各種表面改質手法の有効性を評価する。

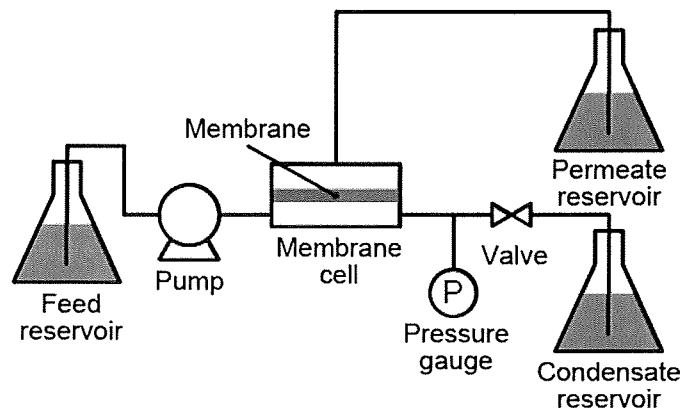


図3. ファウリング試験装置の概略図

3. 研究の結論、今後の課題

1) 低有機物ファウリングポリアミド逆浸透膜の開発

市販のポリアミド RO 膜表面に対して、PSS と PAH を用いて LbL 法により高分子電解質層の形成を行った。LbL 法により改質したポリアミド RO 膜表面を走査型電子顕微鏡(SEM)、原子力間顕微鏡により観察したところ、表面粗さの低下が確認された。また、接触角測定結果から、吸着量が増えるほど、親水的になることがわかった。そこで、吸着量を変化させて、ファウラントとしてタンパク質(BSA)やフミン酸、界面活性剤(DTAB)を含むモデル処理水により耐ファウリング試験を行ったところ、PAH/PSS を 6 層吸着させた場合において、ファウラントによる透水量の低下を抑制できることがわかった。水晶共振子マイクロバランス法による吸着量の評価結果からも、高分子電解質を吸着させたポリアミド RO 膜では、吸着を抑制できることが確認できた。以上より、高分子電解質によるポリアミド RO 膜の表面改質が有機物に対するファウリングの抑制に有効であることが示された。

2) 低バイオフィウリングポリアミド逆浸透膜の開発

抗菌性物質としてリゾチームを図2に示す方法で導入したポリアミド RO 膜を作製した。膜面に吸着した微生物を死滅させることでバイオフィウム形成を効果的に抑制できることがわかった(図4)。また、リゾチームの導入による大きな分離性能の低下は見られなかった。

次に、抗菌性物質として銅ナノ粒子をコーティングにより導入したポリアミド RO 膜を作製した。分離性能の低下は認められず、微生物の付着も抑制することができた。また、本手法はコーティングという簡便な手法により導入できるため、市販されている RO 膜に広く適応できる。

また、RO 膜の前処理に用いられる MF 膜に対する耐ファウリング性の付与も試みた。高い抗菌性が知られている4級アンモニウム塩のポリマーや銀ナノ粒子を光重合によりポリエーテルスルホン製 MF 中空糸膜へ導入したところ、微生物の増殖抑制効果が確認できた(図5)。

3) モデル処理水によるファウリング試験

得られたポリアミド RO 膜について、微生物などを含むモデル処理水を用いたファウリング試験を行った。未処理膜と比べ、抗菌性物質導入膜では、透水性能の低下が有意に抑制できることがわかった(図6)。また、試験後の膜表面を観察したところ、抗菌性物質導入膜ではバイオフィウムの形成はほとんど見られなかった。

以上の結果より、高分子電解質や抗菌性物質によるポリアミド RO 膜の表面改質が、有機物や微生物に対するファウリングに非常に有効であることが示された。得られた成果は、次世代の製膜技術や、プロセス設計において有用な指針となりうる成果であり、淡水化システムの省エネルギー化に寄与すると考えられる。

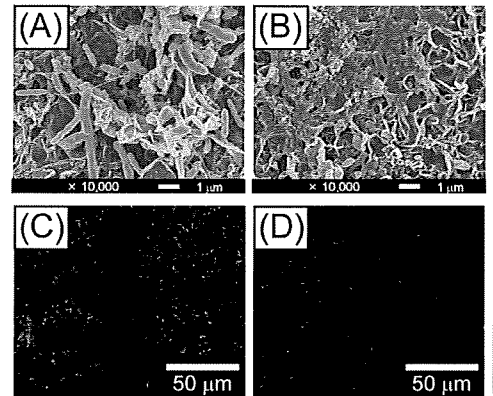


図4. RO 膜表面に形成されたバイオフィウム。(A, C) 未処理膜。(B, D) 抗菌性酵素導入膜。A, B は SEM 画像、C, D は CLSM 画像。

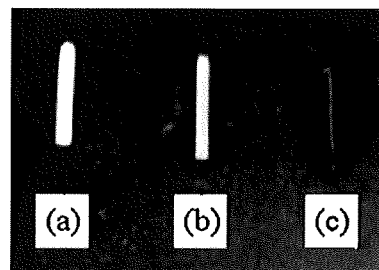


図5. ハローゾーンテストによる微生物の増殖抑制評価。オフィウム。(A)未処理膜。(B) 4級アンモニウム塩ポリマー導入膜。(C)銀ナノ粒子導入膜。

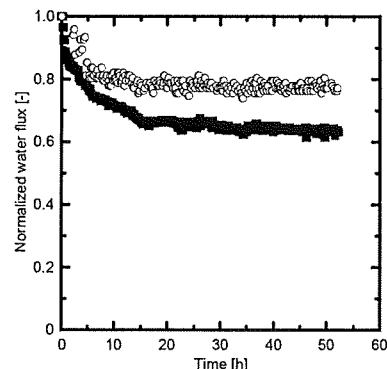


図6. 連続流通式バイオフィウリング試験における透水性能の変化。黒点は未処理膜、白点は抗菌性物質導入膜における実験結果。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

本申請研究では実プロセスにおける長期の運用に耐えうる新規な RO 膜を開発することを目指した。開発された革新膜は国際競争力を持ち、海水淡水化装置市場における日本のシェア拡大に貢献すると期待される。たとえば 10%シェアが上がれば年間 1000~1500 億円に達し、大きな経済発展効果が見込まれる。本研究で開発された革新膜は、地下水の飲料化、工場排水処理にも応用できる。水処理に関する新たな市場の開拓と、日本の国際競争力の強化に大きく寄与すると言える。

水問題の解決は、人類にとって最優先の検討課題の一つである。本研究で目指している膜を用いた有効な水処理法の確立は早急になされるべき課題であり、その成果の社会への貢献は極めて大きく、水環境問題の解決に向けて大きなインパクトを与えるものと確信する。

4. 2. 学術的価値

RO 膜を用いた海水淡水化プロセスにおいて、ファウリング抑制、及び RO 膜における処理エネルギー低減のための前処理関連のコストは全体の 20-40%を占めるにもかかわらず、これまでは単純な砂ろ過や、既存の MF 膜あるいは UF 膜による処理法が用いられてきたに過ぎない。本申請研究では、前処理関連のコストの低減を目指し、新たに耐ファウリング性を有する RO 膜を設計・開発する点が独創的であり、新規性が高い。

また、多面的なアプローチからファウリングの抑制を検討し、その結果、ファウリングの抑制に有効な手法を見出すことができた。これらの研究成果は、次世代の RO 膜作製、プロセス設計、ひいては淡水化システムの省エネルギー化の指針となりうる成果であり、高い学術的価値を有すると考えられる。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

1. F. Razi, I. Sawada, Y. Ohmukai, T. Maruyama, H. Matsuyama, Surface functionalization by grafting of (2-dimethylamino)ethyl methacrylate methyl chloride quaternary salt (DMAEMAq) onto hollow fiber polyethersulfone (PES) membranes for improvement of antibiofouling properties, *Solvent Extr. Res. Dev.*, 19, 101-115 (2012).
2. F. Razi, I. Sawada, Y. Ohmukai, T. Maruyama, H. Matsuyama, The improvement of antibiofouling efficiency of polyethersulfone membrane by functionalization with zwitterionic monomers, *J. Membr. Sci.*, 401-402, 292-299 (2012).
3. A. Kumano, H. Matsuyama, Analysis of Hollow Fiber Reverse Osmosis Membrane Module of Axial Flow Type, *J. Appl. Polym. Sci.*, 123, 463-471 (2012).
4. I. Sawada, R. Fachrul, T. Ito, Y. Ohmukai, T. Maruyama, H. Matsuyama, Development of a hydrophilic polymer membrane containing silver nanoparticles with both organic antifouling and antibacterial properties, *J. Membr. Sci.*, 387, 1-6 (2012).
5. T. Ishigami, K. Amano, A. Fujii, Y. Ohmukai, E. Kamio, T. Maruyama, H. Matsuyama, Fouling reduction of reverse osmosis membrane by surface modification via layer-by-layer assembly, *Sep. Purif. Technol.*, 99, 1-7 (2012).
6. D. Saeki, S. Nagao, I. Sawada, Y. Ohmukai, T. Maruyama, H. Matsuyama, Development of antibacterial polyamide reverse osmosis membrane modified with a covalently immobilized enzyme. *J. Membr. Sci.*, 428, 403-409 (2013).
7. H. Karkhanechi, R. Takagi, Y. Ohmukai, H. Matsuyama, Enhancing the antibiofouling performance of RO membranes using Cu(OH)₂ as an antibacterial agent. *Desalination*, 325, 40-47 (2013).
8. H. Karkhanechi, R. Takagi, H. Matsuyama, Biofouling resistance of reverse osmosis membrane modified with polydopamine. *Desalination*, 336, 87-96 (2014)
9. T. Ishigami, H. Matsuyama, Numerical Modeling of Concentration Polarization in Spacer-filled Channel with Permeation Across Reverse Osmosis Membrane, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (5), 1665-1674 (2015).