ポリアミノ酸膜による溶質の透過制御

箕 浦 憲 彦

工業技術院 製品科学研究所 〒305 茨城県つくば市東 1-1-4

Control of Solute Permeability by Poly(α -amino acid) Membranes

Norihiko MINOURA

Industrial Products Research Institute, 1-1-4, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305

Permeability of poly(α -amino acid) membranes to small molecules (gases, water vapor, and water-soluble solutes) was found to be influenced by the primary structure (side chain structure) and the secondary structure (α -helix, β -sheet, etc.) of the poly(α -amino acid) chain and the orientation of helix rods in the membranes. Poly(α -amino acid) membranes, the permeability of which can be controlled by the change of the secondary structure induced by denaturing agents and pH, were developed. In a crosslinked poly [N⁵-(3-hydroxypropyl)-L-glutamine] membrane the permeation rate of vitamin B₁₂ was slowed down by adding guanidinium chloride or calcium chloride into the external medium. A block copolymer membrane composed of L-glutamic acid and L-leucine exhibited a microheterophase structure, and the reversible conformational change of the poly(L-glutamic acid) segments was induced by changing the pH of the external medium. The permeability of the membrane to salts was higher than that to glucose in an acidic medium, but this order was reversed in higher pHs.

Key words : Poly(α -amino acid) membrane, Conformational transition,
Permeability, Diffusion

透過に及ぼす一次構造の影響

透過に及ぼす二次構造の影響

透過に及ぼすヘリックス分子鎖の配向の影響

透過制御機能をもつポリアミノ酸膜

ご紹介いただきました箕浦です。近年、膜はいろいろな分野で使われるようになり、さらに高度な機能をもつ膜が望まれています。本日の内容であります透過制御機能をもつ膜を開発していく場合に、生体膜が手本になります。皆様よくご存知のように、生体膜の構造は脂質の二分子膜からなっており、そこに膜タンパク質が埋め込まれていると考えられておりまして、物質透過の制御は主に二分子膜を貫通して存在する膜タンパク質の働きに

よると考えられています。その制御機構は、外界からホルモンなり、環境の変化等の刺激が加わりますと、膜タンパク質の高次構造が変わり、それが変わったことによって物質が透過できるようになるか、あるいは、透過できなくなると考えられています。この膜タンパク質は各種のアミノ酸がペプチド結合でつながった高分子物質であり、その分子鎖が部分的に α -ヘリックス構造、 β -シート構造、あるいは無秩序なコンホメーションを形成して折りたたまれ、全体として一つのまとまった形態をとっています。その α -ヘリックス構造というのは、Fig. 1 左図のようにペプチド結合の CO と NH が互いに分子内で水素結合をして全体にらせん状の構造を形成したもので、一方、 β -シート構造とは、Fig. 1 右図のように高分子鎖が伸びて、隣接分子鎖同士が水素結合で結

ばれ、全体にシート状の形態を形成したものでありまして、このような二つの規則的構造は二次構造と呼ばれております。この他に全く規則的な構造をとらないランダムコイルの場合もあります。

そこで、私共はタンパク質のモデル物質として、ポリアミノ酸を選びまして、生体膜の透過制御機能を模倣した膜を作ることを考えました。比較的単純な構造のポリアミノ酸を用いて、しかも、安定性の良い膜を作ることを目的としました。以下、ポリアミノ酸膜の構造と透過性の関係について、つまりまず透過に及ぼす一次構造の影響、二次構造の影響、さらに α -ヘリックス分子鎖の配向の影響について、まず最初にお話して、これらの構造の違いが透過に著しい影響を与えることを御理解いただいた後、透過制御機能をもつポリアミノ酸膜についてお話いたします。

Fig. 1 タンパク質の二次構造

透過に及ぼす一次構造の影響^{1), 2)}

まず最初に一次構造の影響についてお話いたします。Table. 1 に種々のポリアミノ酸膜の気体の透過係数を示しました。これらの膜はすべて α -ヘリックス構造をもっています。この表中にアミノ酸の側鎖の化学構造が示してありますが、側鎖構造が違えばつまりアミノ酸の種類が違えば透過係数が異なるということがお分かりいただけるかと思ひます。このような α -ヘリックス構造をもつ膜では、ヘリックス間の側鎖領域が気体の透過領域であると考えております。

透過に及ぼす二次構造の影響^{3), 4)}

次に、透過に及ぼす二次構造の影響についてお話いたします。ポリアミノ酸の膜を調製するにはポリアミノ酸を有機溶媒に溶かし、ガラス板上にキャストするのですが、ポリグルタミン酸メチル（側鎖は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ）の場合、用いる溶媒の種類によりまして二次構造の違った膜が得られます。すなわち、ジクロロエタンから作りますと α -ヘリックス構造の膜（PMLG-DCE）が得られますし、また、トリフルオロ酢酸を溶媒に用いますと、これは溶けている状態では高分子鎖はランダムコイル形態をとっているのですが、膜になる段階で α -ヘリックス構造が主体になり、部分的にランダムコイル形態が存在するような膜（PMLG-TFA）ができます。また、ギ酸から作りますと、 β -シート構造をもつ膜（PMLG-FA）ができることが赤外吸収スペクトルから明らかになりました。

そこで、これら三種類の膜につきましてまず水蒸気の収着量を Fig. 2 に示します。この図の縦軸は乾燥ポリマー1 g 当りに収着した水の重量を、横軸は相対湿度を

Table. 1 ポリアミノ酸の側鎖構造と気体の透過係数¹⁾

Polymer		$P \times 10^{10}, \text{cm}^3(\text{S.T.P.}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}(20^\circ\text{C})$					
		H ₂	He	O ₂	Ar	N ₂	CO ₂
PLL	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	54.1	39.0	8.61	7.54	1.92	38.3
PMLG	$-(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$	6.10	6.45	0.81	0.58	0.23	10.6
PBLG	$-(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	2.42	2.52	0.28	0.15	0.06	1.67
PLGA	$-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	0.12	0.44	0.0006	0.0004	0.0001	0.006
PLM	$-(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_3$	3.04	2.20	0.41	0.25	0.09	4.31
PCLL	$-(\text{CH}_2)_4\text{NHCOOCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	0.43	0.59	0.02	0.01	0.003	0.10

Fig. 2 二次構造の異なるポリ-L-グルタミン酸メチル膜の水蒸気の収着等温曲線³⁾
○: 20°C, ×: 30°C, ●: 40°C.

Fig. 3 二次構造の異なるポリ-L-グルタミン酸メチル膜の水の微分収着熱³⁾

表わしています。α-ヘリックス構造をもつ PMLG-DCE 膜は収着量が非常に少ないのですが、部分的にランダムコイルが存在します PMLG-TFA 膜では、収着量が増大いたします。また β-シート構造をもつ PMLG-FA 膜では著しく水を吸うようになります。このような収着量の増大は、恐らくその主鎖のペプチド結合の部分が水の収着座席として機能するのではと想像されます。

そこで、この収着曲線から水の微分収着熱を求めてみました。Fig. 3 の縦軸は収着熱、横軸が膜中の水の濃度であります。α-ヘリックス構造の PMLG-DCE 膜の場合には、収着熱はゼロでありました。ところが、ランダムコイルが存在します PMLG-TFA 膜では、収着熱が生じ、膜中の水の濃度をゼロに外そうしますとほぼ水素結合生成程度の値になります。また、β-シート構造をも

Fig. 4 二次構造の異なるポリ-L-グルタミン酸メチル膜中の水の拡散係数 D の濃度依存性 (20°C)³⁾

つ PMLG-FA 膜でも同程度の収着熱が発生します。つまり、α-ヘリックス構造をもつ場合には側鎖が周りに突き出ているために、その側鎖が主鎖のペプチド結合の部分を保護しているような型になりまして、水分子はその部分に近づくことができないのですが、ヘリックス構造が壊れているときには、そのペプチド結合の部分が収着座席になり、水の収着量が多くなると想像されます。また、β-シート構造の場合には、ナイロンなどでもみられるように、分子間水素結合のところに水分子が入り込み、結局、この水素結合を弱め、水が多量に収着するようになると考えられます。

Fig. 4 は、そのような三種類の膜についての水分子の拡散係数に対する膜中の水の濃度依存性です。α-ヘリックス構造をもつ PMLG-DCE 膜では、濃度と共に拡散係数は一旦増加しますけれども、それから減少する傾向がみられます。この減少傾向は疎水性の雰囲気下では水分子同志が会合して拡散性を低下させるというクラスタリングの効果で説明できます。一方、ランダムコイル構造が存在する PMLG-TFA 膜、それから、特に β-シート構造をもつ PMLG-FA 膜につきましては、膜中の水の濃度が多くなればなる程、拡散が容易になるという、つまり収着した水分子が膜中で可塑剤の役目を果たしているというように考えられます。

Fig. 5 は水蒸気の透過係数の相対湿度依存性を示し

Fig. 5 二次構造の異なるポリ-L-グルタミン酸メチル膜の水蒸気の透過係数と相対湿度との関係³⁾
○: 20°C, ×: 30°C, ●: 40°C.

Table. 2 二次構造の異なるポリ-L-グルタミン酸メチル膜の気体の透過係数および透過係数比⁴⁾

	$P \times 10^{11}$ $\text{cm}^3(\text{S.T.P.}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} (30^\circ\text{U})$				
	He	Ne	O ₂	N ₂	CO ₂
PMLG-DCE	134	25.1	17.4	5.00	173
PMLG-TFA		3.10	0.777	0.120	2.87
PMLG-FA	4.50	0.218	0.026	0.004	0.048

	He/N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /O ₂
PMLG-DCE	27	3.5	10
PMLG-TFA		6.5	3.7
PMLG-FA	1100	6.2	1.8

た図です。α-ヘリックス構造をもつ PMLG-DCE 膜では相対湿度の影響をほとんど受けず、大きな透過係数をもっています。ランダムコイル構造が存在する PMLG-TFA 膜では透過係数が小さくなり、わずかに湿度の影響が見られるようになります。β-シート構造をもつ

Fig. 6 二次構造の異なるポリ-L-グルタミン酸メチル膜の気体の拡散のみかけの活性化エネルギー E_0 と気体の分子径 d および d^2 との関係⁴⁾

PMLG-FA 膜では、低相対湿度下でさらに透過係数が低下しますが、湿度の増加とともに著しく増大するといことがお分かりいただけると思います。

このような三種類の膜につきまして、ガスの透過・分離性がどの程度異なるかを Table. 2 に示します。同じポリマーでも、二次構造が異なるだけで何桁も透過係数が違うという結果が得られています。特に、β-シート構造をもつ膜の透過係数は著しく小さくなります。この表の下段には透過係数の比、いわゆる気体分離を考えます際の実験の目安となる値を示しましたが、膜の二次構造が異なることによってこの値も大きく変わること注目いただきたいと思います。

この三種類の膜につきまして、拡散の見掛けの活性化エネルギーを透過分子の分子径あるいは分子径の二乗に対して Fig. 6 に図示してみますと、α-ヘリックス構造をもつ膜では分子径に比例する関係が得られ、一方、β-シート構造をもつ膜の場合にはむしろ分子径の二乗に比例するような関係が得られました。Brandt は拡散の見掛けの活性化エネルギーは高分子鎖の凝集エネルギーに関する分子間の寄与からなる成分と、高分子鎖のかたさ、動きやすさに関する分子内の寄与からなる成分との和からなり、前者が透過分子の直径に、後者が直径の二乗に比例するという関係を導いています。この考えにしたがって種々の高分子の透過データが整理されたところ、ゴム状高分子では分子径に、ガラス状高分子では分子径の二乗に比例することが明らかにされました。本研究の場合、ポリマーが同じでも膜の二次構造が異なるために拡散の機構が全く異なることを示しています。つまり、

Fig. 7 二次構造の異なるポリ-L-グルタミン酸メチル膜の KCl の透過係数 P_s および拡散係数 D_s (25°C)

Fig. 8 β -シート構造をもつポリ-L-グルタミン酸メチル膜の KCl の分配係数の濃度依存性 (25°C)

α -ヘリックス構造の場合にはヘリックス間の側鎖領域が、一方 β -シート構造の場合には分子間水素結合による分子運動の低下した領域が、低分子の拡散領域であると想像できます。

Fig. 7 は KCl の透過におよぼす二次構造の影響を示したもので、縦軸が KCl の透過係数及び拡散係数、横軸が外部溶液の塩の濃度であります。 α -ヘリックス構造をもつ PMLG 膜では、透過係数および拡散係数共に外部塩溶液の濃度には依存しないという結果が得られたのですが、 β -シート構造をもつ PMLG-FA 膜では外部塩溶液の濃度とともに増大する結果が得られました。また、その二次構造の違いによって透過係数、拡散係数いずれもその値自身がそれぞれ何桁も異なっております。

KCl の膜への分配係数は、つまり、外部溶液の塩の濃度に対する膜中の塩の濃度であります。 α -ヘリックス

構造をもつ膜では 0.02 という小さな値であり、外部溶液の濃度に依存しないのですが、 β -シート構造をもつ膜では、Fig. 8 に示すように外部塩濃度が低くなるに従って分配係数が異常に大きくなります。例えば 10^{-3} M の外部塩溶液では約 10 倍、膜中に KCl が濃縮されるということを意味しています。

分配係数が大きくなる理由を考えてみますと、ペプチド結合というのは平面構造をしていてその C と N の結合は二重結合に近く、カルボニルの酸素は負の性質を帯びて金属イオンと相互作用しやすくなっています。このような相互作用はオリゴペプチドでよく研究されています。 α -ヘリックス構造をもつ膜の場合、前に述べましたように、ペプチド結合の部分へ水分子自身が近づく難く、それ故このような相互作用は起こりにくいのですが、 β -シート構造の場合にはペプチド結合の部分へ水が近づきやすく、したがって、塩も近づきやすく、このような相互作用が発現され、その結果分配係数が異常に大きくなると考えられます。

これまでの、二次構造が異なる場合透過に著しい影響を及ぼすという話をしましたが、次にさらに高次な構造が異なる場合、つまり、 α -ヘリックス分子鎖が配向した場合にどのような影響が見られるかという話をいたします。

透過に及ぼすヘリックス分子鎖の配向の影響⁵⁾

ポリグルタミン酸のベンジルエステルは液晶構造をとることが知られております。そこで磁場の存在下でその膜を調製しますとヘリックスロッドが磁場方向に配向したネマティック液晶構造が保持された膜ができます。磁場をかけない場合、コレステリックな液晶構造をもつ膜ができますが、膜全体としてみればヘリックスロッドが配向していない膜になります。このようなヘリックスロッドの配向性が気体の溶解・拡散に及ぼす影響を、He, Ar, O₂, N₂, CO₂, CH₄ についてみますと、いずれの気体においてもヘリックスロッドが配向した方が拡散係数は大きく、溶解度係数は小さいことがわかりました。しかし、この差はわずかで、結局ヘリックスロッドの配向という気体分子から見れば大きなオーダーの違いは気体のような小さな分子の透過挙動にあまり影響を与えないと結論されます。

以上、構造と透過性について、一次構造の影響、二次構造の影響、それから、ヘリックス分子鎖の配向の影響についてお話してきましたが、これから透過制御機能をもつポリアミノ酸膜についてお話いたします。

Fig. 9 ポリ $[N^5(3\text{-ヒドロキシプロピル})\text{-L-グルタミン}]$ 膜の調製法⁶⁾

Fig. 10 膜の長さの変化率と変性剤濃度との関係⁶⁾
 ●: ドデシル硫酸ナトリウム, ○: ゲアニジン塩酸塩, ▲: CaCl_2 .

透過制御機能をもつポリアミノ酸膜^{6, 7)}

外部環境，例えば温度や pH の変化，あるいは化学物質の添加により膜の高次構造が変わる，例えばヘリックス含有量が変わるとか，ヘリックスロッドの配向状態が変わるというようなことが起きれば，今迄述べましたように，恐らく低分子の膜透過性は大きく変わるだろうということが，想像できるわけであります。

そこで、まず最初に化学物質による透過制御についてお話いたします。ポリグルタミン酸ベンジルエステルのアミノリシス反応によって Fig. 9 に示すようなハイドロゲル膜を得ました。この膜の高次構造の変化の程度を膜の大きさの変化としてとらえるために、短冊状の膜を種々の濃度のドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、グアニジ

Fig. 11 膜の長さの変化速度⁶⁾
(A) 0.1 M (○), 0.2 M (●) ゲアニジン塩酸塩溶液中での変化, (B) 0.1 M (○), 0.2 M (●), 0.5 M (△) ゲアニジン塩酸塩溶液中に浸せきした後の膜の純水中での変化

ン (Gua), あるいは塩化カルシウムの溶液の中に入れて、膜の伸縮を観察しました。その変化率を Fig. 10 に示します。界面活性剤の中に入れますと、低濃度でも高度に伸びます。ところが、グアニジンや塩化カルシウムの溶液の中に入れますとわずかに縮み、 10^{-4} M 以上の高濃度でさらに縮むような結果が得られました。膜の赤外吸収スペクトルの結果から判断しますと、膜を構成する分子鎖は純水中では α -ヘリックス構造とランダムコイルとが共存しているのですが、0.1M グアニジンあるいは 0.1M 塩化カルシウムの溶液中では純水中に比べヘリックス含量が増加し、0.1 MSDS 溶液中では減少することがわかりました。したがって、ヘリックス含量の増加は膜の収縮として、またヘリックス含量の減少は膜の伸張として観察されたものと思われます。

Fig. 11 (A) は各種濃度のゲアニジン溶液中に膜を浸せきした際の膜の長さの変化率を浸せき時間に対してプロットしたものです。収縮は1分以内で完了する程に速く、濃い溶液に浸せきした方がより速く収縮しました。その後この収縮した膜を純水中に浸せきして回復をみたのが Fig. 11 (B) です。回復時の方が長時間必要であり、

低濃度の溶液に浸せきした膜の方が回復が速いことがわかりました。塩化カルシウムの場合にもほとんど同じ傾向がみられました。グアニジンや塩化カルシウムのような化学物質による膜の伸縮挙動では、化学物質の膜内外への拡散による膜中の化学物質の濃度変化が伸縮速度を決定するため、高濃度の溶液に膜を浸せきした方が収縮速度が大きく、回復速度が小さいということになると思います。

この膜を用いて、ビタミン B_{12} の透過量を制御することを試みました。Fig. 12 は、ビタミン B_{12} の透過量 Q_t を時間に対してプロットした透過曲線であり、まず最初ビタミン B_{12} の膜透過速度が一定になった後、透過液側に塩化カルシウムを加えますと、ビタミン B_{12} の膜透過速度が低下します。その後、その実験系から塩化カルシウムを除きますとまた元の透過速度に戻ります。

Fig. 12 ビタミン B_{12} の膜透過速度の $CaCl_2$ による制御⁶⁾

ビタミン B_{12} の透過を塩化カルシウムで制御できたことになります。Fig. 12 は塩化カルシウムの場合の例ですが、グアニジンを用いた場合も同じように透過を制御することができました。

ビタミン B_{12} の透過係数がグアニジンや塩化カルシウムの共存によって減少することがわかったのですが、この減少はコンホメーション変化によるビタミン B_{12} の膜への溶解性の減少によるものではなく、拡散性の減少によるものであることが明らかになりました。

次に、pH の変化によって透過性を制御する試みについて述べます。

Fig. 13 に示すようなグルタミン酸とロイシンとからなるブロック共重合体膜を調製いたしました。一般にブロック共重合体は固体状態においてその共重合組成、あるいはキャスト溶媒の種類によりまして層状、球状、シリンダー状などのマイクロ相分離構造が形成されることが知られております。そこでポリアミノ酸ブロック共重合体を用いて Fig. 13 下図に模式的に示すような膜を調製することを考えました。つまり、親水性のブロック鎖からなるドメインが疎水性のブロック鎖からなるマトリクス中に埋め込まれていて、そのドメインがちょうどその膜の表面から裏面まで貫通した形態をもつ膜です。親水性のブロック鎖として、ポリグルタミン酸を、疎水性ブロック鎖としてポリロイシンを選びました。ポリグルタミン酸は酸性では α -ヘリックス構造をとり、アルカリ性ではランダムコイルになり、コンホメーション変化を起こすことが知られています。Fig. 13 の親水性ドメイン中でポリグルタミン酸ブロック鎖がコンホメーション

Fig. 13 L-グルタミン酸とL-ロイシンとのブロック共重合体及びその膜の形態の模式図

Fig. 14 膜断面の透過型電子顕微鏡写真.

Fig. 15 有効固定電荷密度の pH 依存性⁷⁾

ン変化を起こすならば水溶性溶質の透過が pH で制御できると考えました。

まず最初に、調製した膜が期待したようなドメイン構造をとっていることを確かめました。Fig. 14 は膜表面に対して垂直な断面の透過型電子顕微鏡写真で、膜をオスmium酸で染色してあります。この黒く染色されている部分がポリグルタミン酸ブロック鎖からなる親水性のドメインでありまして、白い部分がポリロイシンブロック鎖からなる疎水性のマトリックスの部分です。ドメインが膜を真直ぐに貫通しているとは考えられませんが、膜の中に先程の模式図で示しましたようなドメインができていたと想像しました。

膜の親水性ドメイン中に存在するポリグルタミン酸ブロック鎖が酸性、アルカリ性でコンホメーション変化を起

Fig. 16 拡散係数の pH 依存性⁷⁾ Fig. 17 透過係数の pH 依存性⁷⁾

こすことを膜の赤外吸収スペクトルにより確認しました。

Fig. 15 はその膜の膜電位の実験から求めた膜中の荷電密度を pH に対してプロットしたものです。pH の増大にともない膜中の有効固定電荷密度は、グルタミン酸の解離により、pH=3~4 付近から増加していきます。

この膜の KCl, NaCl, LiCl の拡散係数の pH 依存性を Fig. 16 に示します。まず KCl, NaCl, LiCl の順に拡散係数が小さくなること、それから、いずれも pH=3~4 付近で拡散係数が鋭く低下することがわかります。この鋭い低下は膜中のグルタミン酸の解離とそれに伴うコンホメーション変化によるためであると考えられ、コンホメーション変化によって拡散係数が影響を受けたこととなります。

KCl, NaCl, LiCl の透過係数は、Fig. 17 に示すように、pH の増大と共に減少する傾向を示したのに対して、グルコースのように非荷電性の溶質では、透過係数が増大するという結果が得られました。ちょうど pH が中性付近でイオン性溶質とグルコースの透過係数値の大小が逆になります。つまり、酸性の環境下では、NaCl のようなイオン性溶質の方がグルコースよりも膜をよく透過しますが、アルカリ性では、グルコースの方が膜を

よく透過するようになるという結果が得られました。結局、pH を変えることによって透過を制御できることが分りました。

これまで、透過制御機能をもつ膜の例を二つ述べましたが、いずれもまだ制御の可能性を示唆するにすぎない段階です。今後、特定の刺激のみに応答し、その応答感度が高く、ON-OFF のような激的制御が可能になるなどの要求が満足される必要があります。このような透過制御機能をもつ膜は、将来種々の産業分野で応用が期待されますが、特にバイオ分野において、リアクターの化学バルブ、応答型の人工臓器、例えば血糖値に応じてインシュリンを放出する人工すい臓とか、新しい投薬法として、症状に応じて薬物を放出するカプセルなどに応用されるのでは、と思っております。

ご静聴ありがとうございました。

引用文献

- 1) T. Nakagawa, Y. Fujiwara, N. Minoura : *J. Memb. Sci.*, **18**, 111 (1984)
- 2) N. Minoura, T. Nakagawa : *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 815 (1979)
- 3) N. Minoura, T. Nakagawa : *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2729 (1979)
- 4) N. Minoura : *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1007 (1982)
- 5) N. Minoura, Y. Fujiwara : *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 739 (1982)
- 6) 箕浦憲彦, 相羽誠一, 富士原行彦, 高分子論文集, **43**, 803 (1986)
- 7) N. Minoura, S. Aiba, Y. Fujiwara : *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1935 (1986)

膜編集委員会から

あけましておめでとうございます。

日本膜学会機関誌『膜』も発刊以来13巻を数えるに至りました。いままで膜学会会長として、また編集委員長として会誌『膜』をここまで育んで下さった中垣正幸先生に、会員一同に変わって感謝致します。創刊以来、宮内先生、中垣先生と大先輩達によって発展してきた『膜』も、安定した一つのスタイルが出来てまいりました。膜に関連した研究領域も、内容も、十年前と比較して圧倒的な豊富さが目立ちます。この膜研究の発展に、学会ならびに『膜』が重要な一翼を担ってきたことに対し関係者の一人として誇りに感ずると共に、中垣先生のご努力に心から敬意を表したいと思います。

13巻初頭から『膜』の編集委員長をお仰せつかることになりましたが、浅学の私、我ながら心許ないと感じております。世界をリードするハイテクの一つとしての膜研究に携わる皆様の研究交流や意見交換の場として、『膜』をますます発展させたいと願っております。会員ならびに編集委員の皆様の一層のご協力とご鞭達をお願い致します。(小島)