

報 文

精密ろ過膜を用いた微粒子分級挙動の可視化

岩本悟志・早田伸洋*・小林 功・菊池佑二・中嶋光敏

Microscopic Visualization of Classification Behavior of Microparticles Using Microfiltration Membrane

Satoshi IWAMOTO, Nobuhiro SODA*, Isao KOBAYASHI, Yuji KIKUCHI and Mitsutoshi NAKAJIMA

National Food Research Institute

*Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

Abstract

The microfiltration of polymethyl methacrylate (PMMA) beads was monitored on both sides of a membrane using a new type microscope video system of two thousand magnifications totally. It was observed that PMMA beads passed through the membrane, were trapped and then flocculated with a disordered structure around a pore. The new type microscope video system can be a promising tool to monitor and it leads to control the classification of microparticles.

(Received Oct.5,2001; Accepted Jan. 9, 2002)

精密ろ過膜は細孔径範囲が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度で、現在、食品・医薬品・化成品などの分野で微粒子や菌体の分離を目的として幅広く利用されている¹⁾。この精密ろ過工程は、透過流速の経時変化や膜処理前後の圧力差等により制御されているが、設計どおりの性能の発現が行われていないのが現状である。これは、膜処理中の膜表面での微粒子の捕捉・透過挙動や微粒子の凝集体形成やファウリング(膜の目詰まり)に由来すると考えられているが、それらの機構²⁾に関する知見はいまだ十分とは言い難い。

川勝ら³⁾は、シリコン単結晶基板上にマイクロメートルオーダーの微細な流路を加工したマイクロチャネル(MC)を利用し、エマルションの大きさや粒子径分布を制御できる乳化法を提案した。また菊池ら^{4, 5)}が開発し

た顕微ビデオシステムを利用してMC乳化におけるエマルション生成挙動をリアルタイムで観察することに成功している^{3, 6)}。細孔径範囲が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の精密ろ過膜を利用した微粒子の分離観察に顕微ビデオシステムが有効であると考えられたので、膜両面の直接観察が可能な膜モジュールおよび顕微ビデオシステムを新たに開発した。本報では微粒子懸濁液の精密ろ過膜による分級操作の顕微鏡観察を試みた結果を報告する。

試料および実験方法

分級には、平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ あるいは $10 \mu\text{m}$ の polymethyl methacrylate (PMMA)微粒子(綜研化学(株))

*筑波大学 生命環境科学研究科

2001年10月5日受付, 2002年1月9日受理

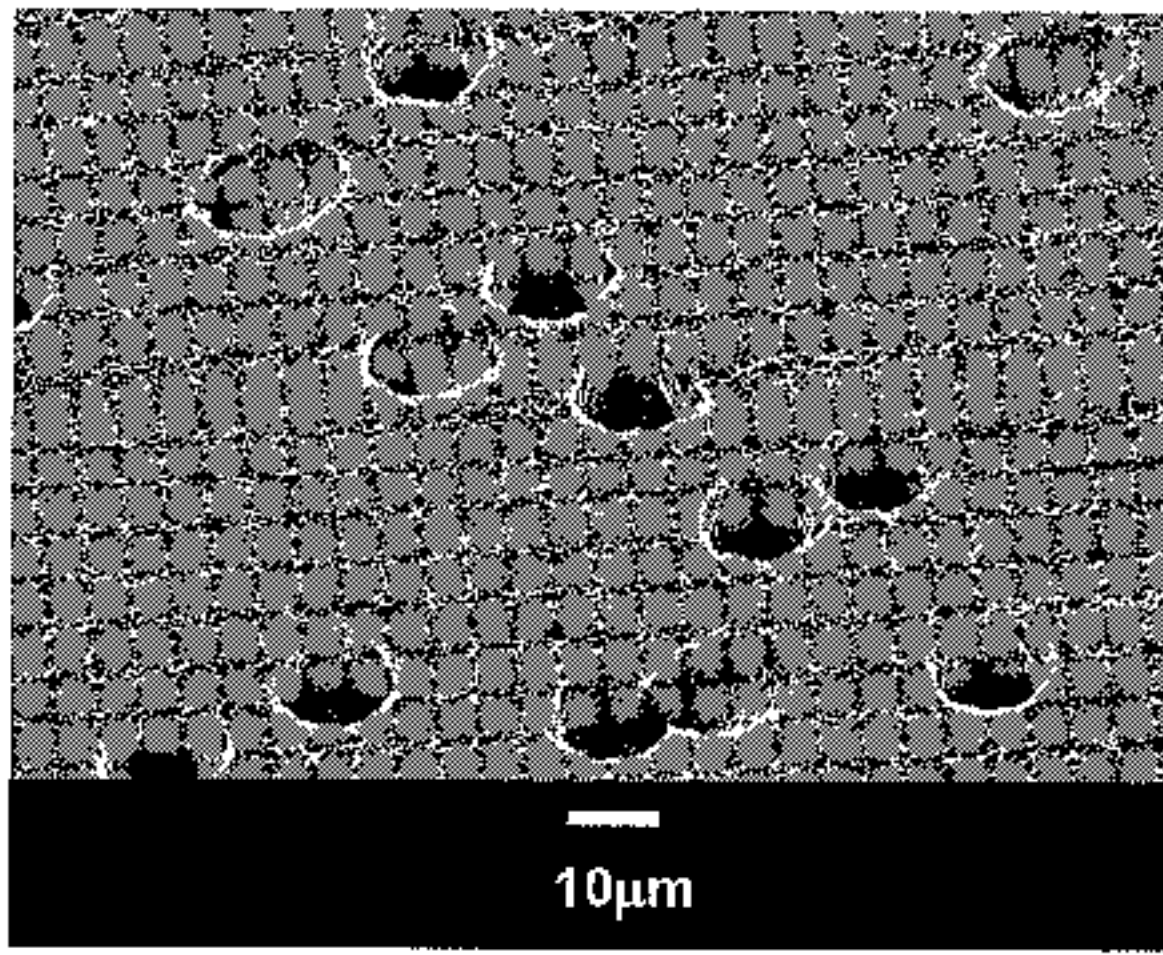


図1 ポリカーボネート平膜の電子顕微鏡写真

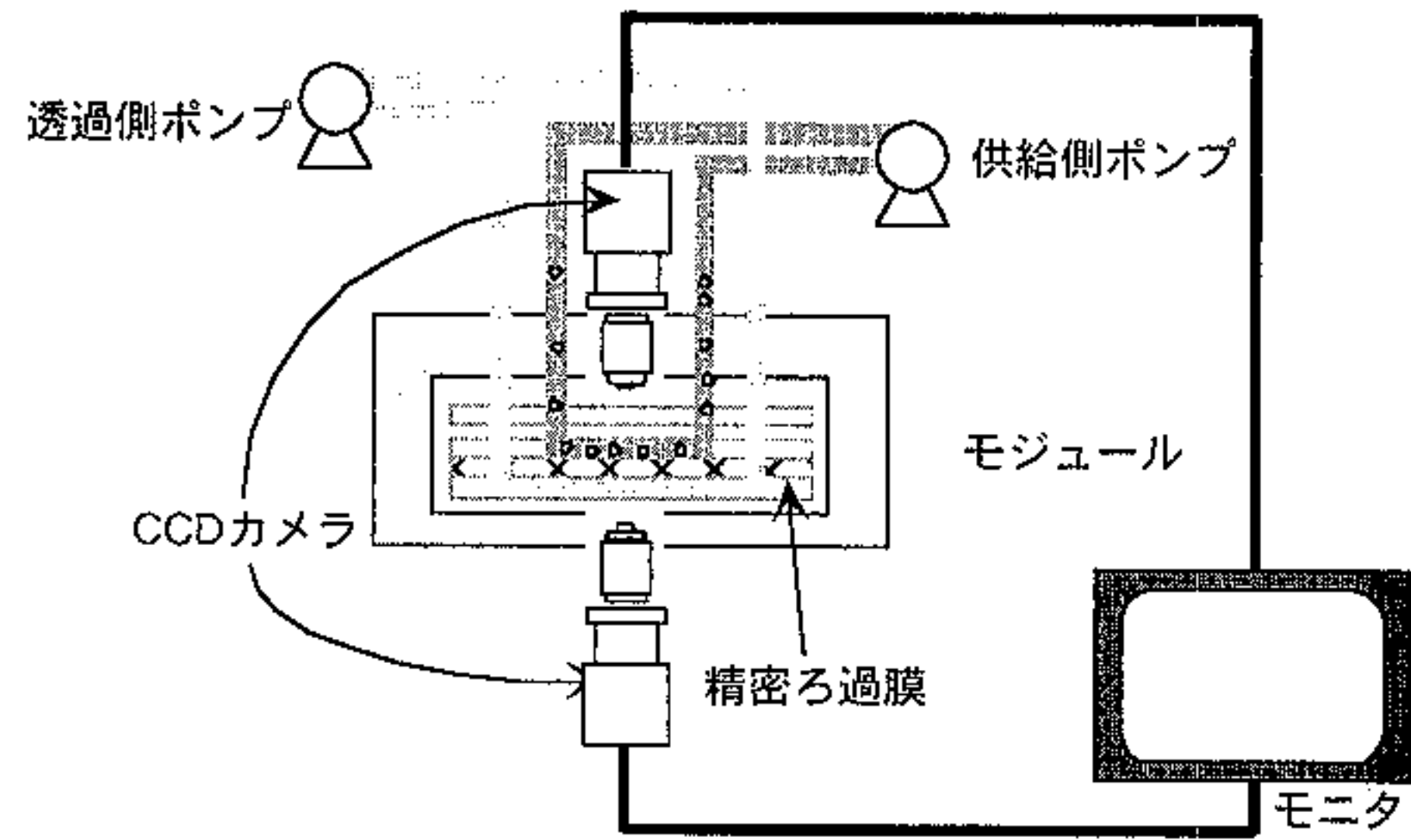


図2 顕微ビデオシステム

を用いた。精密ろ過膜として親水性ポリカーボネート平膜（日本ミリポア（株））を用いた。図1に膜の電子顕微鏡写真を示すが、本実験で用いた膜は厚さ $10\mu\text{m}$ で、平均細孔径 $10\mu\text{m}$ の円筒状の細孔を有している。また膜の分級特性を評価するためにコールターカウンター（ZM型，コールター（株））により分級前後の粒度分布を測定した。コールターカウンターの校正には、粒径が $5.06\mu\text{m}$ のポリスチレンラテックス標準粒子（ZM型，コールター（株））を用いた。図2に本研究で用いた観察システムの概要を示す。顕微ビデオシステムの中央にあるモジュール内にろ過膜を固定し、その上下から顕微鏡を接続したCCDカメラで観察する。このシステムにより膜面近傍における微粒子の挙動を最大約2000倍の倍率で観測できる。膜の両側は、独立の循環システムで、供給側は $0.1\text{wt}\%$ PMMAを、透過側は純水をそれぞれ

100ml/hr で膜面に沿って循環させた。

結果及び考察

本実験で用いた膜の特性を調べるためにまず、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ および $10\mu\text{m}$ のPMMA微粒子を同重量混合し、懸濁液をポリカーボネート平膜で分級を行った。図3に供給側および透過側の懸濁液の粒径分布図を示す。供給側の懸濁液に関しては、粒子径 $5\mu\text{m}$ および $10\mu\text{m}$ の位置に分布のピークが見られた。一方、膜透過側の懸濁液に関しては、粒子径 $5\mu\text{m}$ の位置にのみ分布のピークが見られた。このことから本実験で用いたポリカーボネート平膜は、粒子径 $5\mu\text{m}$ のPMMA微粒子は透過させるのに対し、粒子径 $10\mu\text{m}$ のPMMA微粒子は透過させないことが確認された。

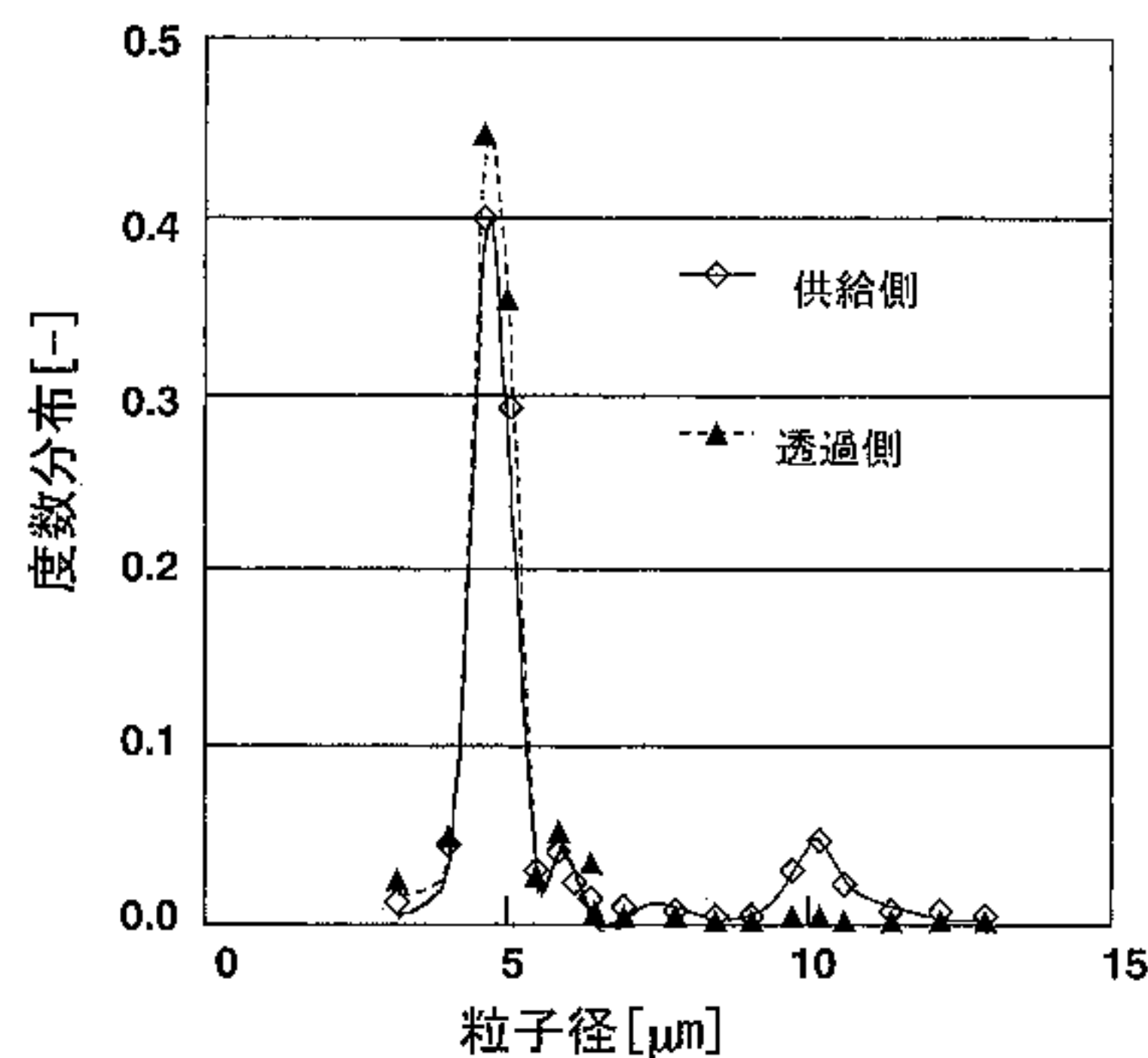


図3 ポリカーボネート平膜によるPMMA微粒子混合懸濁液の分級

図4(a)に平均粒子径 $10\mu\text{m}$ のPMMA微粒子の懸濁液を膜表面に流した3分後の供給液側からの観察結果を示す。図4(a)中の矢印で示したものがPMMA微粒子である。PMMA微粒子は膜の細孔に捕捉され、さらには捕捉された粒子に別の粒子が次々と凝集する様子が観察された。その結果20分後には、図4(b)に示すように粒子が膜表面全体を覆い尽くす様子が観測された。

図5(a)には平均粒子径 $5\mu\text{m}$ のPMMA微粒子の懸濁液を膜表面に流して3分後の供給液側からの観察結果を示す。図5(a)中の矢印で示したものがPMMA微粒子である。ここに図は示さないが、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の

PMMA微粒子は、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ のPMMA微粒子と比較すると膜を透過するものが多いことが透過側の膜面からも観察された。また数個のPMMA微粒子が集まった凝集体が膜細孔に捕捉される様子も観察された。図5(b)に平均粒子径 $5\mu\text{m}$ のPMMA微粒子懸濁液を供給して20分後の観察結果を示す。画面上にあるほぼ全ての細孔にPMMA微粒子が捕獲されている様子が観察された。図4(b)と図5(b)を比較すると平均粒子径 $10\mu\text{m}$ のPMMA微粒子の凝集体は $5\mu\text{m}$ のPMMA微粒子の凝集体よりも大きいことが確認された。

最後に分級に用いた平均粒子径 $10\mu\text{m}$ および $5\mu\text{m}$ の

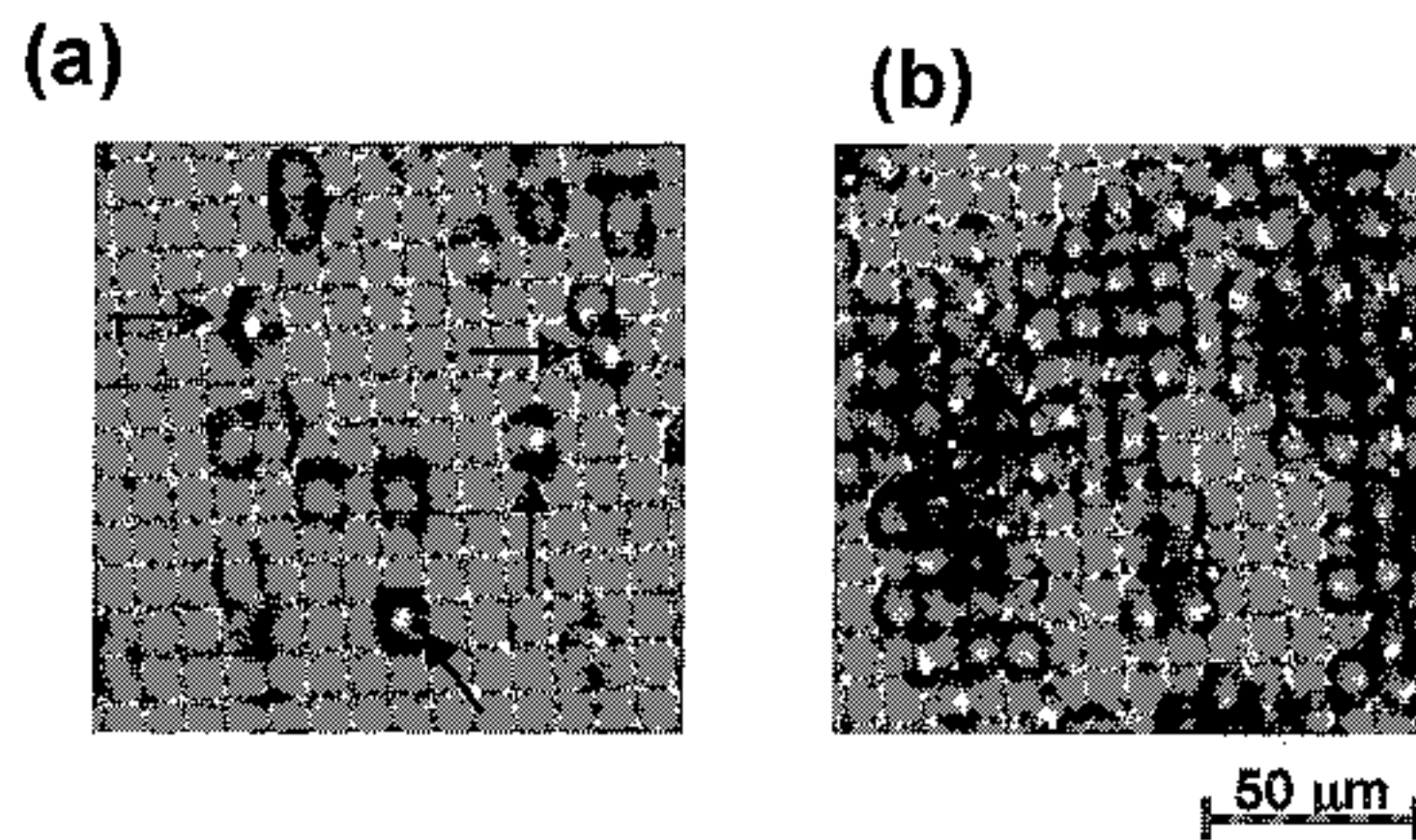


図4 膜表面でのPMMA微粒子(平均粒子径 $10\mu\text{m}$)の挙動
(a) 3分後(矢印はPMMA微粒子, 他の円形は細孔)
(b) 20分後

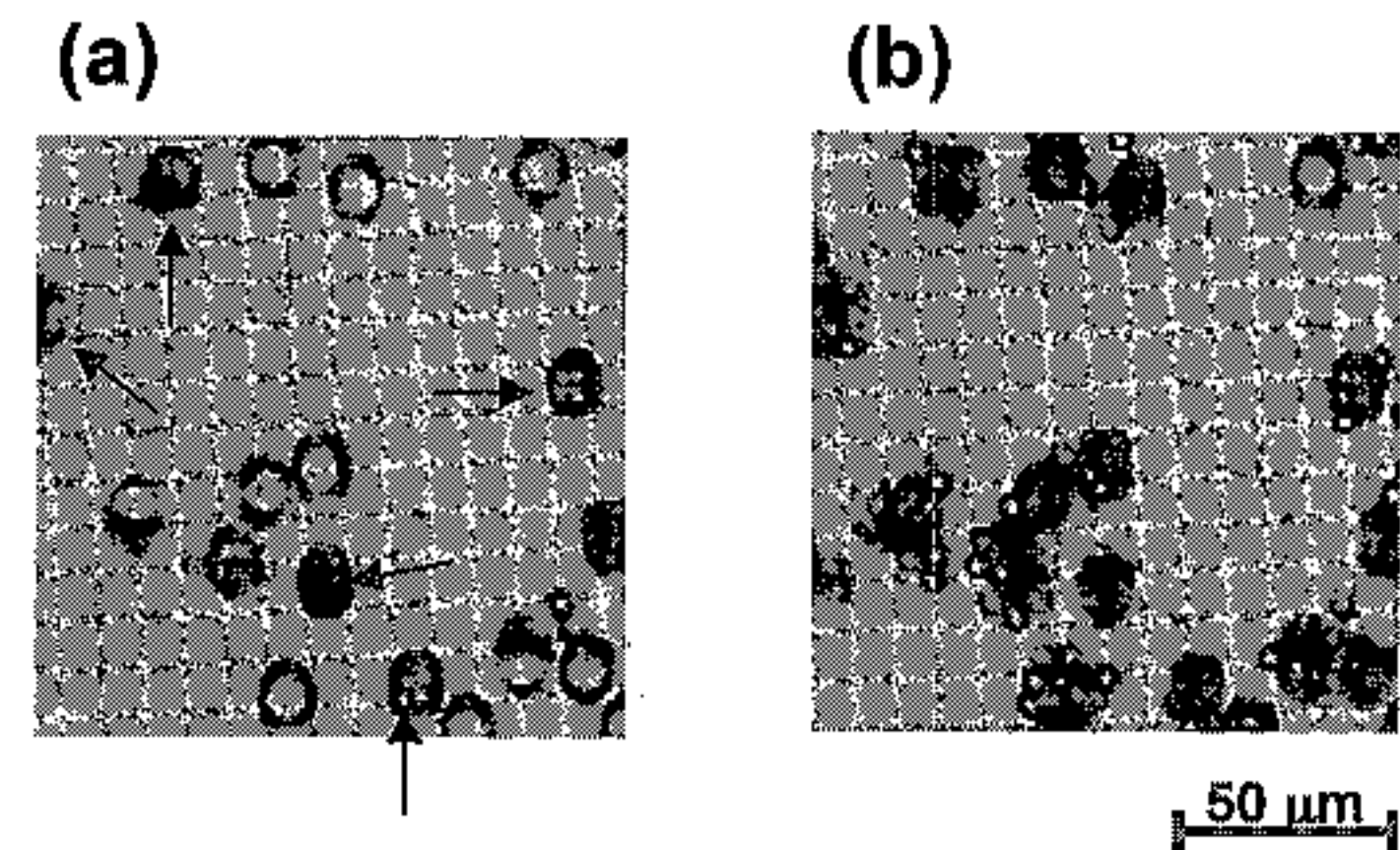


図5 膜表面でのPMMA微粒子(平均粒子径 $5\mu\text{m}$)の挙動
(a) 3分後(矢印はPMMA微粒子, 他の円形は細孔)
(b) 20分後

PMMA微粒子の混合懸濁液の透過挙動を図6に示す。混合懸濁液を膜表面に流して3分後の観察結果(図6(a))を示す。平均粒子径 $10\mu\text{m}$ のPMMA微粒子が細孔に詰まり、一方で平均粒子径 $5\mu\text{m}$ のPMMA微粒子は細孔を透過するものや細孔に詰まった平均粒子径 $10\mu\text{m}$ のPMMA微粒子の周りに凝集するものが観察された。図6(b)に懸濁液を膜表面に流して20分後の観察結果を示すが、膜細孔に捕獲された平均粒子径 $10\mu\text{m}$ のPMMA微粒子の周りに平均粒子径 $5\mu\text{m}$ のPMMA微粒子が集まった凝集体が認められた。図2, 図3および図4から本顕微ビデオシステムで得られた画像を解析すれば、膜表面での微粒子の凝集体の形や大きさを定量的に評価できる可能性が示された。

以上の結果から精密ろ過膜を用いた分級処理中の膜表面での微粒子の捕捉・透過挙動が本顕微ビデオシステムにより観察可能であることが示された。精密ろ過過程で

分離される微粒子や菌体の懸濁液はいわゆる‘コロイド分散系’に属するが、コロイド分散系においては、分散質と分散媒との間に非常に大きな界面が存在するので、界面特性(界面張力, 吸着, 界面電荷など)が系の物性に大きな影響を与える。一般に、コロイド分散系においては、単に構成成分の官能基レベルでの化学構造やその平衡論的議論のみでは、系全体の物性挙動は理解できず、分散粒子の協同的運動や分子集合体(凝集体)の挙動を動力学的に把握することが、不可欠であることが知られている^{7~16)}。本実験で示された膜表面での微粒子凝集体の直接観察は、微粒子凝集体の形や大きさといった情報をリアルタイムで提供する。膜表面での微粒の分級挙動の詳細な観察および解析は、コロイド分散系に属する微粒子や菌体の懸濁液が引き起こす膜のファウリングの機構の解明に関する重要な情報を与えると考えられる。(本研究は、生研機構基礎推進事業の助成を受けて行われた。)

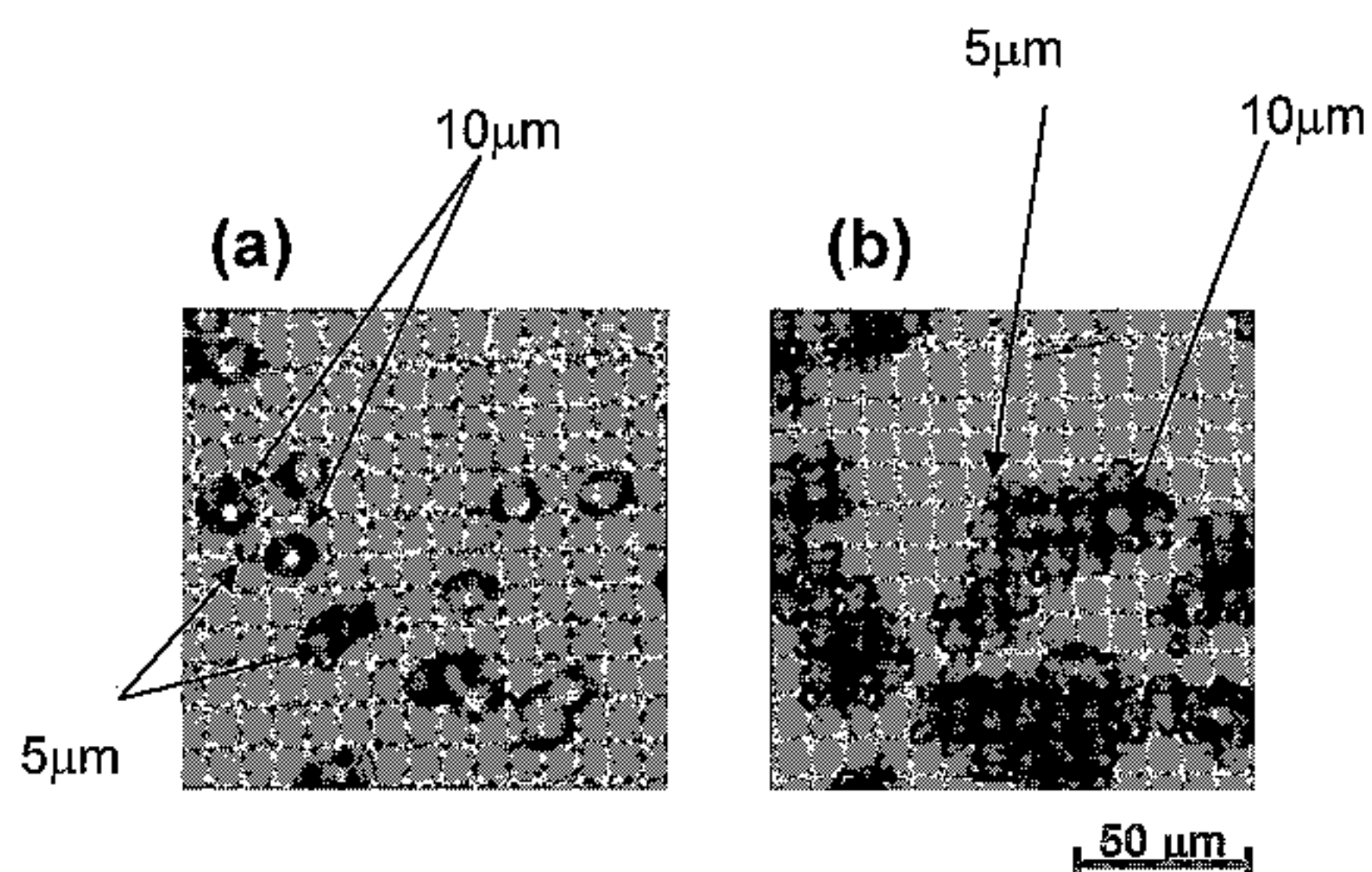


図6 膜表面でのPMMA微粒子混合懸濁液の挙動
 (a) 3分後 (矢印はPMMA微粒子, 他の円形は細孔)
 (b) 20分後

文 献

- 1) 大矢晴彦, 「膜利用技術ハンドブック」, (幸書房) (1976)。
- 2) Maruyama, T., Kato, S., Nakajima, M., Nabetani, H., *Biotech. Bioeng.*, **75**, 233 (2001).
- 3) Kawakatsu, T., Kikuchi, Y., and Nakajima, M.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 317 (1997).
- 4) Kikuchi, Y., Sano, K., and Mizuguchi, Y.: *Microvascular Res.*, **44**, 226 (1992).
- 5) Kikuchi, Y., Sano, K., and Mizuguchi, Y.: *Microvascular Res.*, **47**, 126 (1994).
- 6) Kobayashi, I., Nakajima, M., Tong, J., Kawakatsu, T., Nabetani, H., Kikuchi, Y., Shohno, A., Satoh, K.: *Food Sci. Technol. Res.*, **5**, 350 (1999).
- 7) Kirkwood, J. G.: *J. Chem. Phys.*, **14**, 51 (1946).
- 8) Kirkwood, J. G.: *J. Polymer Sci.*, **12**, 1 (1954).
- 9) Kirkwood, J. G.; Fuoss, R. M.: *J. Chem. Phys.*, **9**, 329 (1941).
- 10) Kirkwood, J. G.; Monroe, E.: *J. Chem. Phys.*, **9**, 514 (1941).
- 11) Kirkwood, J. G.; Riseman, J.: *J. Chem. Phys.*, **16**, 565 (1948).
- 12) Zimm, B. H.: *J. Chem. Phys.*, **24**, 269 (1956).
- 13) de Gennes, P. E.: *Macromolecules*, **9**, 587 (1976).
- 14) de Gennes, P. E.: *Macromolecules*, **9**, 594 (1976).
- 15) de Gennes, P. E.: *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1972).
- 16) de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*: Cornell University Press, Ithaca and London (1979).