

グリーンナノ企画特集<第6回>

未知の可能性を秘める ナノバブル

産業技術総合研究所 高橋正好 主任研究員に聞く



1. はじめに

泡（あわ）は身の回りにありふれたなじみ深い存在であり、水産養殖（カキ、ホタテ、真珠等）、水質浄化（ダム、貯水池等）、漁業水域海底の酸素欠乏の改善等に活用されている。さらに近年、小さな泡には我々の生活に大きな影響を与える新たな可能性のあることが解ってきた。水を綺麗にしたり、魚や動物そして植物を元気にしたり、また将来的にはバイオ、医療や食料問題の解決にも貢献できるという。10年来小さな泡を科学的に追求し、極めて小さいナノサイズの泡（ナノバブル）の発生方法を開発しその諸特性を明らかにし有用な情報を発信しておられる産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 環境流体工学グループ 高橋正好主任研究員を訪問し、技術内容や応用および今後の展開等について伺った。

新聞やインターネット上で、『直径1万分の1ミリの以下の“魔法”，海水魚の鯛と淡水魚の鯉が同じ水槽で泳ぐ。2005年の愛・地球博（愛知万博）で展示された水槽の「魔法の現実」は、多くの来場者を驚かせた。直径1万分の1ミリの満たないほどの超微小気泡（ナノバブル）が持つ不思議な性質の一端だ』などと紹介されているが、産業技術総合研究所（以下産総研）の高橋主任研究員はその魔法のような効果が生じるメカニズムを科学的に究明し、世の中の役に立つ真の技術に仕上げるべく数々の努力をしておられる。ナノバブルを理解するためには、マイクロバブルの諸性質を知らなければならないということでもまずマイクロバブルの話から説明頂いた。

2. バブルの全体像

表1は、高橋主任研究員の定義に従って分類した微小気泡の纏めである[1]。バブルの全体像を知ることが出来る。通常の気泡は、図1に示すように水中を急速に上昇し、水面で破裂消滅する。水中の溶存酸素を増やすいわゆるエアレーションとして用いられる。これに対しマイクロ

バブルは、上昇速度が遅く大きな比表面積を持っているため、内部の気体が水中に溶解しながら縮小しつつには消滅（完全溶解）する。このマイクロバブルの消滅のプロセス中に極めて重要な現象が2つある。1つはバブル内部の気体圧力の上昇であり、2つ目はバブル表面電荷（イオン類）の濃縮である。用途は、環境改善、洗浄、農水産業、化学工学等多岐にわたる。

ナノバブルは、このマイクロバブルの消滅過程末期の短時間のみ存在するものと考えられていた。ところが、適度な電解質が存在する水中でマイクロバブルが縮小・消滅する途中において、バブル表面にイオンが集積することによって縮小が一時的に中休みして、気泡が安定して存在することが分かってきた。この現象をヒントに産総研と株式会社REO研究所（以下REO研究所）は、Na, Mg, Fe, Mn等の電解質を含む水中でマイクロバブル発生させ次いでこれに物理的的刺激を与え圧壊することによって、世界で初めて長時間安定なナノバブルを生成することに成功した[2][3][4]。これを含む水は機能水として、動植物を活性化する作用がある。その特性・効果があまにも大きいのに高橋氏自身驚いているとのことである。

3. マイクロバブル生成とその諸性質

① マイクロバブルの生成方法

マイクロバブルは加圧溶解した気体を再気泡化したり（加圧溶解－減圧法：図2(a)）、気体と液体の2相を旋回させながら分散させたり（気液2相流旋回法：図2(b))して発生できる。このようにして発生させたマイクロバブルの粒径分布は、気液2相旋回法（低濃度タイプ）の場合図3(b)のとおりであり、加圧溶解－減圧法による場合は図3(a)に示すとおりである（10 μm 近傍と50 μm 付近の二つのピークに何故か分かれる）。

表1 微小気泡の分類とその製造方法ならびに諸性質・用途

名称	定義	気泡径	製法	注目すべき性質および用途
1 通常気泡	水中を急速に上昇し、表面で弾けて消える気泡	50 μ m<	—	【用途】 ①エアレーションによる溶存酸素増大:水質改善.
2 マイクロバブル	水中で縮小し、ついには消滅(完全溶解:圧壊)する気泡	<50 μ m	①加圧溶解法 ②気液2相流旋回法	【特性】 ①高分散性: 表面がマイナスに帯電しているため泡同士が会合することはない(マイクロバブルの表面電位特性:図7). ②溶存ガス増大: 気泡ガス成分を水によく溶解する(マイクロバブルの遅い上昇速度:図5, 自己加圧効果:図6, ヘンリーの法則). ③大きい酸化力・殺菌力: マイクロバブルの圧壊で極めて酸化力の強いフリーラジカル“ \cdot OH”を発生する(マイクロバブル表面の濃縮イオン電荷の解放に伴うエネルギー放出:図11, 12). ④比較的短寿命(図6): 半減期短い. 【用途】 ①環境改善 ②洗浄, 化学工学 ③農水産業.
3 ナノバブル	一時的もしくは長期に安定した気泡	<1 μ m	マイクロバブルを自然放置すると一部がナノバブルとして残存する. Na, Mg, Fe, Mn等の電解質存在下で強制的に物理的刺激を与えた場合には長寿命化する.	【特性】 ①イオンの殻の形成に応じて長寿命(図12, 13)→薬液としての利用が可能. ②強い酸化力・殺菌力: オゾンナノバブルは強い酸化力を持ち, 殺菌剤として利用できる. ③生理活性効果: 酸素ナノバブルには生物の活性を促進する効果がある. ④浸透性大: 超微粒子であるので動植物の表面だけではなく細胞レベルでの作用あり(図14, 15, 16). 【用途】①機能水 ②バイオ, 医療 ③食品.

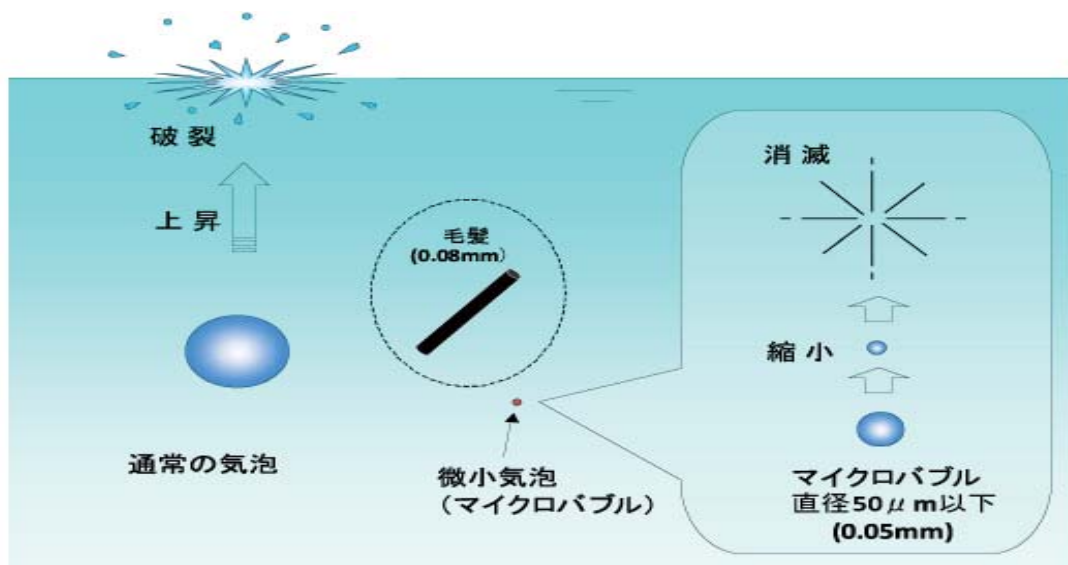


図1 マイクロバブルの特徴

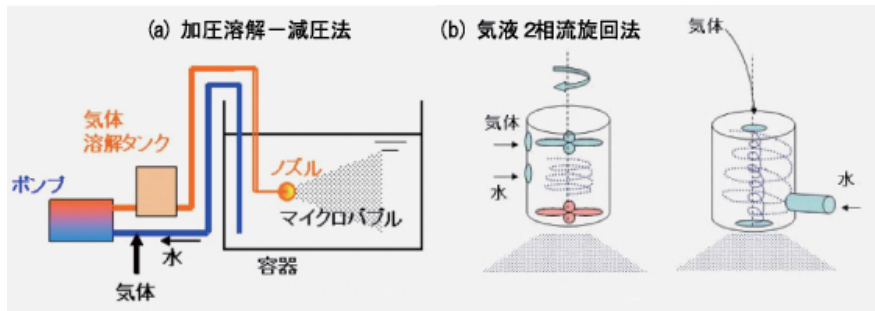


図2 マイクロバブルの発生法

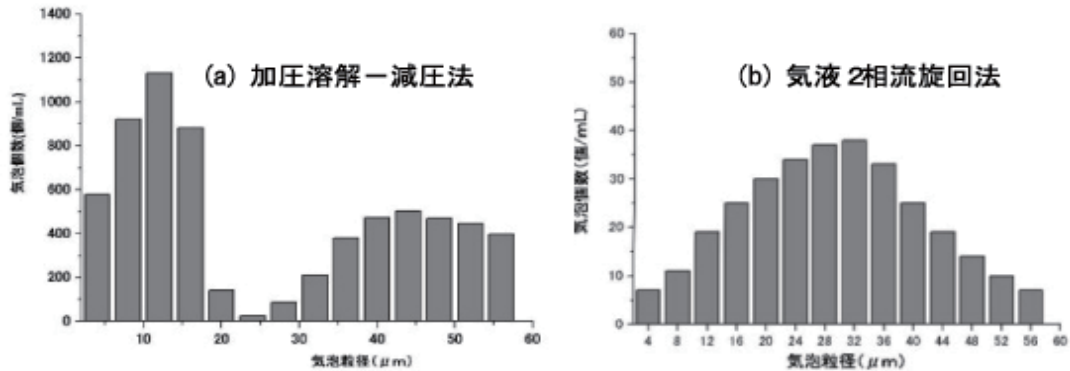


図3 マイクロバブルの粒径

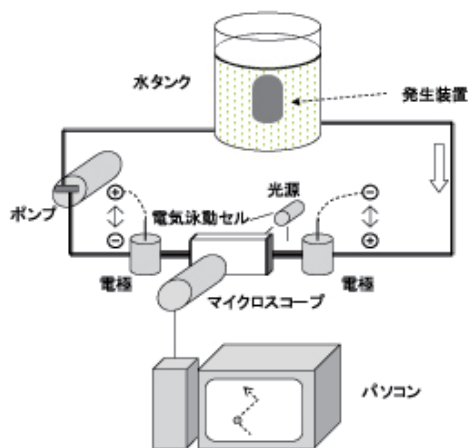


図4 気泡の上昇速度および電位測定法

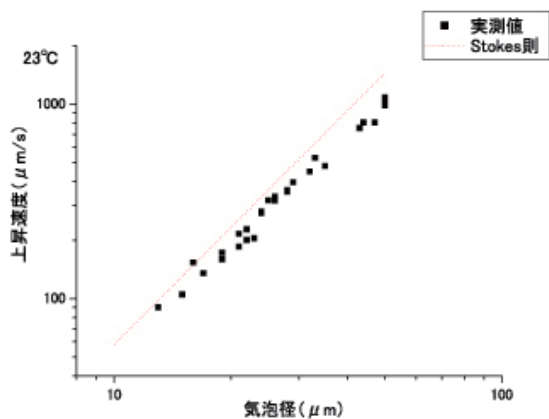


図5 気泡の上昇速度

② マイクロバブルの上昇速度

透明な微小セルにマイクロバブルを導き、内部対流がない状態で顕微鏡で観測することにより上昇速度を求めることが出来る(図4)。室温、大気圧下で、蒸留水中におけるマイクロバブルの上昇速度を図5に示す。ストークスの沈降則(この場合は浮上であるが)に良く一致している。

③ マイクロバブルの自己加圧効果

マイクロバブルは気液界面で取り囲まれているため縮まろうとする水の表面張力の影響を受けて内部は自己加

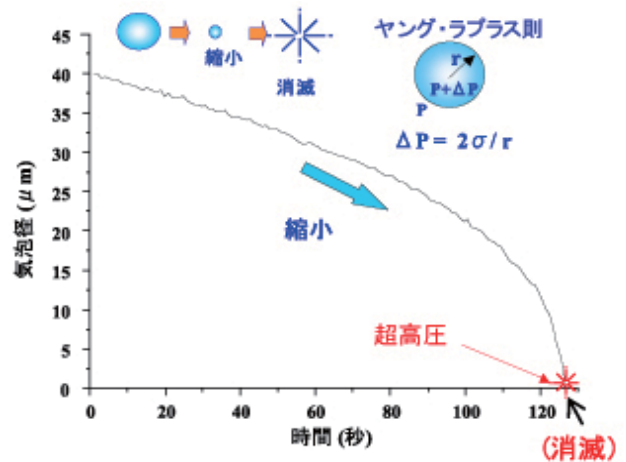


図6 マイクロバブルの自己加圧と寿命

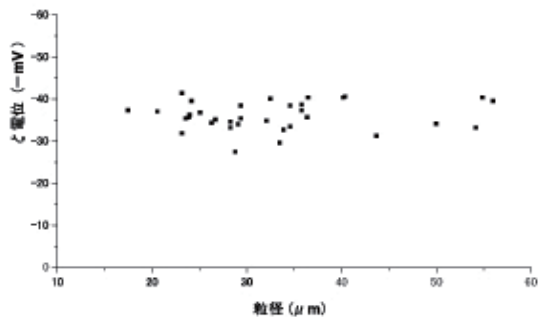


図7 マイクロバブルの粒径と表面電位

圧される (Yong-Laplace の式): $\Delta P = 4\sigma / D$ --- ΔP : 上昇圧力, σ : 表面張力, D : 気泡の直径. D が $10 \mu\text{m}$ のとき ΔP は 0.3 atm , D が $1 \mu\text{m}$ のとき ΔP は 3 atm . 消滅時は無限大 (?) (図6)

自己加圧されたマイクロバブル内部の気体は Henry の法則 (気体の水への溶解量は, 気体の圧力に比例する) に従って, 水に良く溶解する. このため, 気泡径が徐々に縮小していく. 気泡径の縮小に伴って, また内圧が増加するため気泡の縮小速度は加速される. その結果, 直径が $1 \mu\text{m}$ 以下の気泡はほぼ瞬時に完全溶解・消滅する.

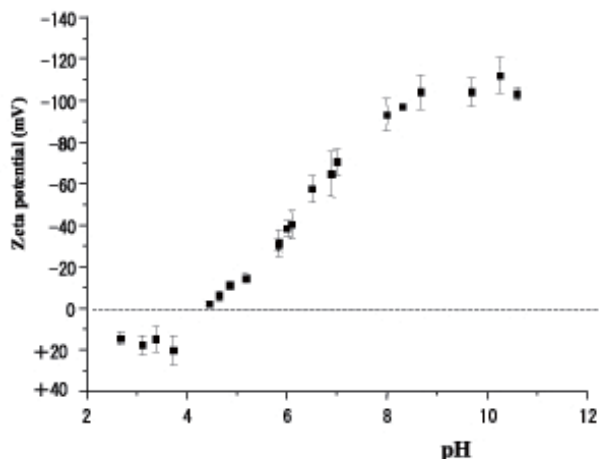


図8 pHとマイクロバブルの表面電位 (ζ電位)

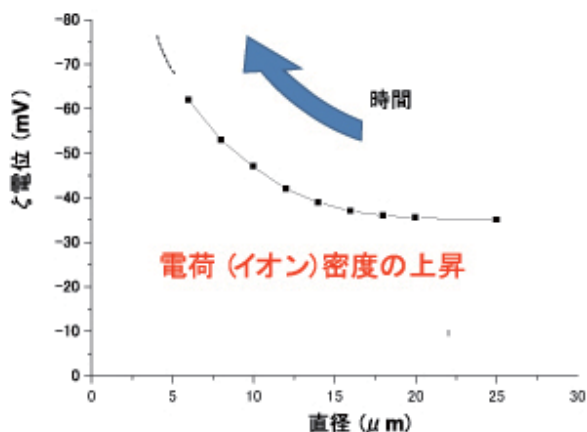


図9 マイクロバブルの縮小に伴う表面電位変化 (ζ電位)

④ マイクロバブルの表面電位 (ζ電位) 特性 [5]

ζ電位の測定法を図4に示す. 図7に示すようにζ電位は, 気泡径に関係なく一定である (界面の単位面積あたりの電荷量は気泡のサイズに関係なく一定). またζ電位は水質によって大きく変化する. 特に pH の影響は大きい (図8). 気泡がどうして帯電しているのか. 水のクラスター (水素結合ネットワーク) は水分子 (H_2O) と, これが電離して生じたわずかな量の H^+ と OH^- から構成されている. 界面の構造中に H^+ や OH^- が収まりやすい特徴があり, バルク (水本体) に比べこれ等のイオン密度が高くなるため結果的に界面を帯電させることになる. この傾向は OH^- の方が強いため, 通常の pH 条件下では界面をマイナスに帯電させている. そして周りにプラスイオンが引き付けられ電氣的に安定化している.

⑤ マイクロバブルの自然圧壊:フリーラジカルの発生 [6][7]

圧壊とは超音波工学で使われる言葉である. 水の中に超音波を照射すると, その音圧変動の過程で, 陰圧時に発生したキャビテーション気泡が次の高い圧力波により急激に縮小される. 気泡内の圧力は, 気泡径に反比例して増大するため, 急激な縮小が起こり気泡は消滅する (圧壊). 気泡の縮小の際には圧力の急上昇が起り, その速度が十分に速いと, 断熱圧縮となり気泡内の温度も急激に高くなる. その結果, 消滅時には数千度で数千気圧の領域が形成される. この極限反応場 (ホットスポット) は極めて微小な範囲であるものの, 内部のガス分子を強制的に分解できるほど強力で, 結果的に " $\cdot\text{OH}$ " などの酸化力の強いフリーラジカルを発生する. マイクロバブルの流体力学的な作用の中での圧壊 (自然圧壊) でも, メカニズムは異なるがフリーラジカルが発生する [2][3][4].

バブルの縮小過程における粒径とζ電位の経時変化を図9に示す. 気泡が小さくなるほどζ電位が上昇する傾向を示している. また先述の図6は気泡が小さくなるほど縮小速度が増加することを示している. この2つのデータから, ゆっくり縮小している段階ではζ電位は殆ど変化しないが, $15 \mu\text{m}$ より小さくなる辺りからζ電位の上昇が認められるようになり, 気泡が縮小するほど変化が急激になっている. 重要なことは, ζ電位の上昇はマイクロバブルの縮小過程において気液界面で電荷 (イオン) が濃縮していることを示している. 即ちバブルの縮小速度が増加するとイオンが溶液中へ逃げ切れなくなるということである.

「気泡が消滅する瞬間には電荷は超高密度になっており, エネルギーが溜っている. この状態で圧壊 (界面が消滅) した瞬間に, 濃縮されたイオン群が解き放たれ, エネルギーの解放となり周りの水を強制的に分解して " $\cdot\text{OH}$ フリーラジカル" を発生させる. ただし, 濃縮したイオンとラジカルとの関係は不明であり, 理論的には

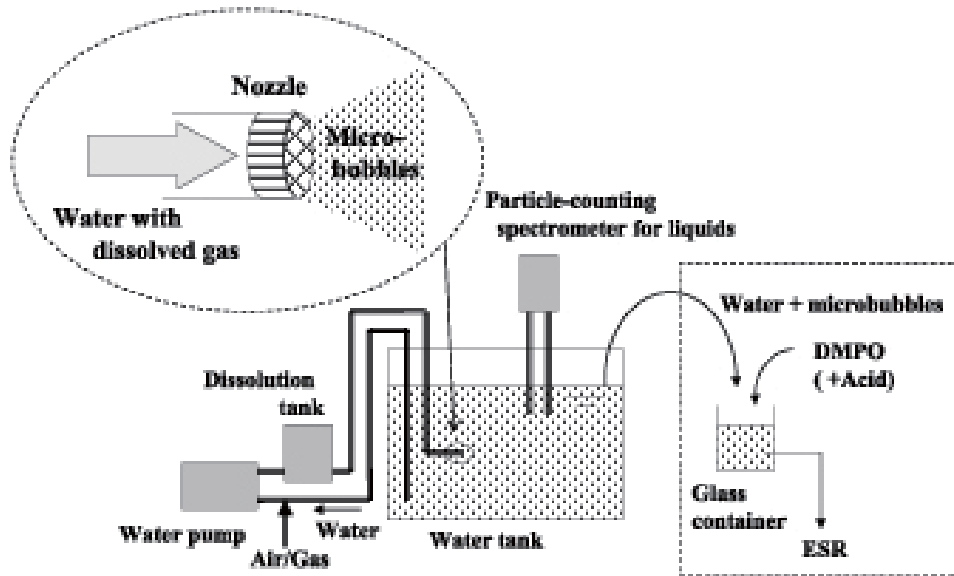


図 10 マイクロバブルの発生・圧壊とフリーラジカルの測定

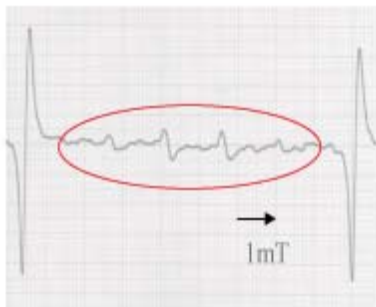


図 11 “・OH ラジカル” 発生の確認

まだ充分とはいえません」と高橋氏。しかし、図 10 に示すようにマイクロバブルを発生させ、その一部をビーカーに採取した後、スピントラップ剤を用いた電子スピン共鳴法 (ESR) により、・OH フリーラジカルの発生を確認している (図 11)。

4. ナノバブル

産総研と REO 研究所が世界で初めて長時間安定なナノバブルを発生させた方法 [2][3][4] は次の通りである。

① 電気伝導度が 3 mS/cm 以上となるように Na, Mg, Fe, Mn イオン等を含む電解質を混入した水溶液中で 10 ~ 50 μ m 径のマイクロバブル発生させる。そうすると、これ等イオンはマイナスに帯電しているマイクロバブルの表面近傍に引き寄せられる (図 12 (1))。

② このマイクロバブルを含む水に水中放電による衝撃波またはパンチング板の狭い穴部分を勢い良く強制的に通過させるなどで物理的刺激を与えてマイクロバブルを急速に縮小させると、バブル表面の電荷 (イオン) は溶液中へ拡散する暇がなく電荷密度は急激に増大する (図 12 (2))。これら表面に存在する同符号のイオン間には静電的反発力が働き、気泡の縮小を阻害し始める。

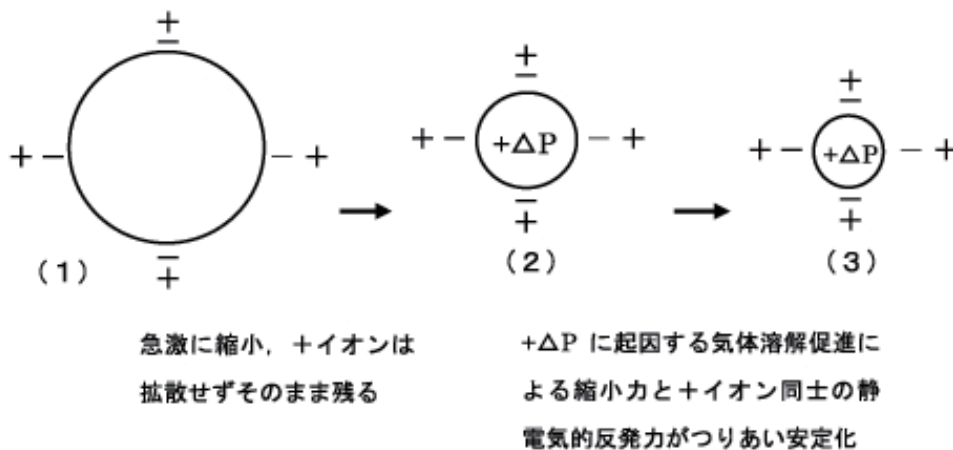


図 12 ナノバブルの生成・安定化

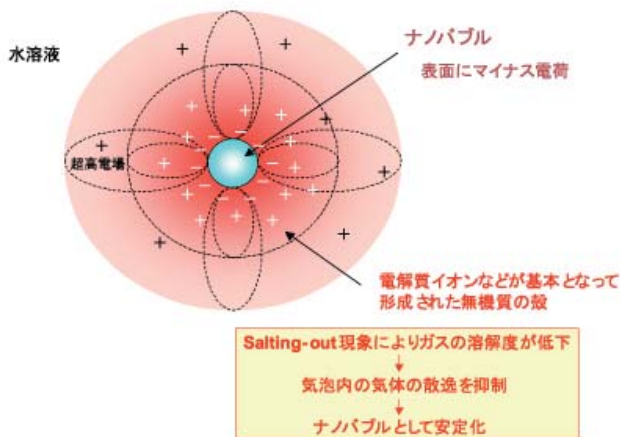


図13 ナノバブルの安定化メカニズム (イメージ)



図14 淡水魚と海水魚の同居水槽

③ 縮小するマイクロバブルは表面張力により加圧されるため、縮小すればするほどより縮小しようとする傾向が強まる。気泡径が500nmよりも小さくなると、前述の静電的な反発力が顕在化してきて、この静電的な反発力が十分に強く働き、気泡は縮小しようとする力と反発力のバランスをとって安定化する(図12(3))。この安定化するナノバブルの径は電解質の種類やイオン濃度により異なるが、おおよそ50～500nmである。

④ また、上記に加え、濃縮した高電場の作用により例えば鉄等の電解質イオンを主体とした無機質の殻を気泡周囲に形成し、これが内部の気体の散逸を防止している(Salting-out現象)。これもナノバブルの安定化に大きく寄与している(図13)。

ナノバブルの上記無機質の殻は、界面活性剤や有機物の殻とは異なるため、細菌などの他の物質と接触したときに生じる気泡周辺の電荷の逸脱により、殻自体が簡単に崩壊する。殻が崩壊したときには、内部に含まれる気体は簡単に水溶液中に放出される。このときの環境条件によっては“OH”などのフリーラジカルが発生し強い酸化力を示す場合もある。

「マイクロバブルの圧壊は電荷の変化を観測したときに予測した現象であり、上述のようにラジカルの実測により確認し、定義づけも行うことが出来ました。ところがこの発見より以前に、この現象を利用して廃水処理やさらにここに述べたナノバブルの製造を確定した人物がいました。REO研究所(宮城県東松島市)の千葉金夫氏です。理屈を飛び越えて経験の中からこれ等の技術を確認したこの人の洞察には畏敬の念をおぼえます。それ以来、REO研究所と産総研は共同研究契約を結び、理論と実践の両面から様々な分野での応用開発を進めています」と高橋氏。それらの例を以下に示す。

5. 各種ナノバブルとその持つポテンシャルと応用

5.1 酸素ナノバブル

酸素ナノバブルは、約1%のNaClを含む水中で酸素マイクロバブルを発生させ、それをパンチング板の小孔を勢い良く通過させることによって生成できる[8]。「酸素ナノバブルは生物を活性化するなど不思議な存在です。その実態は徐々に明らかになってきていますが、生物との間に生じる現象のメカニズムが解明されるには長い時間が必要と思われる」と高橋氏は言う。以下不思議と思える実験事実を挙げる。

① 淡水魚と海水魚の同居水槽

塩分濃度が約1%の酸素ナノバブルを含む水槽に鯉や鯛を数ヶ月にわたって同時飼育ができる(図14)。1%の塩分濃度は体液の電解質濃度にほぼ等しいレベルであるが、ナノバブルが存在していないと飼育は困難である。特に真鯛などは塩分の変化に弱く、鯉も1%近くになるとかなり厳しい。なお、金魚は塩分濃度の変化に非常に強い。

「ただ、この水槽でも通常の空気バブリングを止めてしまうと魚は酸欠で死んでしまいます。このことは酸素ナノバブルが呼吸器系や代謝系に直接的に働くのではなく別の作用メカニズムを持っていることを示唆しているのではないかと考えました。そこで、バイオ、医療関係の方々の協力を得てメカニズムを解明しさらに応用展開を図れないかと思いナノバブルとこの水槽実験のことをREO研究所と共同プレス発表しました[8]。医療分野他から多くの問合せがありました。それに答えるために『どうぞ自由にお使い下さい』とってサンプル水をお配りしました。大半の方はその活用に失敗しましたが、中にはその場その場での使い方を工夫された方々が非常に素晴らしい成果をあげています」と高橋氏は言われ以下のような例を紹介してくれた：

(i) 栃木県自治医科大学 北條行弘先生：血管内皮系への作用(血管内の皮炎症を劇的に抑えることが出来る。



図 15 水中で胡蝶蘭の育成



(処理前)

(処理後)

図 16 オゾンナノバブルによるカキの殺菌

動脈硬化や心筋梗塞対策として期待されている)

(ii) 東京医科歯科大学名誉教授 眞野喜洋先生：扁平上皮癌の増殖抑制 [9][10] (細胞レベルでの実験で酸素ナノバブルは活性化したマクロファージの内皮細胞への接着を抑制する)

(iii) 東北大学 後藤昌史先生：鱒島保存への応用 (この研究は“酸素ナノバブル中で2昼夜蓄養したカキを冷蔵庫で -20℃において凍結した。24 時間後に室温解凍したところ総てが蘇生した。しかし 48 時間後には全滅した”

という実験事実にて端を発している。臓器保存機能への期待が大きい。)

② 水中胡蝶蘭

蘭是水遣りが非常に難しい植物であるが、酸素ナノバブル中では鉢ごと水に入れ水漬けにしても数週間にわたってきれいな花を咲かせ続けることが出来た (図 15)。

5.2 オゾンナノバブル

オゾンナノバブルは例えば海に近い地下水 (NaCl 他の電解質が約 1% 程度含まれている) の中でオゾンマイクロバブル発生させ、次いでこれを圧壊して生成する [4]。通常のオゾン水は数時間程度しか殺菌効果を維持しないのに対して、オゾンナノバブル水の場合は、紫外線カットの条件で保存することにより、数ヶ月でも同じ効果を保つ。その優れた殺菌力をカキを例に説明する。通常のオゾン水や次亜塩素酸では表面は殺菌できても、体内の菌まで殺菌することは出来なかった。ところがオゾンナノバブル水中にカキを 8 時間入れておくと、カキは生きのままの状態でも体内のノロウイルスなどの菌を消滅できる (図 16)。この技術はすでに数箇所の水産業者に導入されており、商品に対してのクレーム数が激減する成果をあげている。

5.3 その他の実用化事例：防腐剤無添加蒲鉾 (株式会社白謙蒲鉾店)

蒲鉾の製造プロセスを図 17 に示す。魚のスリ身、この中には雑菌特に耐熱性の菌がいる。これが生き残るために熱処理だけでは不十分。そこで防腐剤としてソルビン酸などの薬品を使うとエグミが出てきて風味上も好ましくない。逆浸透膜で NaCl を除去した酸素ナノバブルを“らいかい”工程で添加したところ筋源繊維が太くなり栄養価の高い防腐剤無添加の美味な蒲鉾ができた。

酸素ナノバブルは生体を活性化する。従ってらいかい (播り潰す) 工程では雑菌も増殖する。しかし続く成形・過熱工程で酸素ナノバブルは刺激を受けて圧壊し・OH などのフリーラジカルを発生させこれによって菌類は死滅してしまうものと考えられる。薬品を使用しなくて安全な食味の良い蒲鉾ということで大いに繁盛しているとのことである。このように述べるとすこぶる簡単に出来たように思えるかもしれないが、実際は殺菌力の強いオゾンナノバブルを使い菌はいなくなったが風味を駄目に



図 17 ナノバブルを利用した薬剤無添加蒲鉾の製造

してしまうなどの問題が発生したり、開発の過程において逆浸透膜でNaClを除去した酸素ナノバブルに変えるなど、現場における様々な問題解決のために創意工夫を重ね2年以上の時間を要したとのことである。

6. おわりに

この取材で、マイクロバブルからナノバブルに至るまでの気泡の縮小に伴う興味ある振る舞いや特性について、科学的視点からの話を伺った。気泡はクリーンで特別の材料も不要であり、その活用が環境浄化の他に食料、医療、健康などの多岐にわたる分野に向かいつつあることに期待したい。ナノ寸法領域の気泡の例えば生体に対する振る舞いなど、なお未知の多くの可能性に対する魅力が強く感じられた。

最後に高橋主任研究員は『ナノバブルはあくまでも「素材」です。これをどう料理するかが重要です。一方、作用メカニズムが解っていないと応用開発が出来ないし、また何かあったときにも対処できない、つまり真の技術とは言えません。産総研という公的立場から気泡に関する基礎的情報を提供しますので、ナノバブルの本質を理解した上でその場その場での応用のためのノウハウを確立していただければ幸いです。医療やバイオ分野で新開地が開けることを願っています』と結ばれた。

参考文献

- [1] <http://staff.aist.go.jp/m.taka/> (高橋主任研究員のホームページ)
- [2] 千葉金夫, 高橋正好:“酸素ナノバブル水およびその製造方法”, 特許第 4080440 号.

- 補正 平成 17 年 (2005 年) 10 月 27 日.
- 補正 平成 17 年 (2005 年) 11 月 4 日.
- 補正 平成 18 年 (2006 年) 3 月 9 日.
- 補正 平成 18 年 (2006 年) 3 月 16 日.

- [3] 千葉金夫, 高橋正好:“ナノバブルの製造方法”, 特許第 4144669 号.
- [4] 千葉金夫, 高橋正好:“オゾン水およびその製造方法”, 特許第 4059506 号.
- [5] Masatoshi Takahashi:“The ζ Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions --Electrical property of the gas-water interface--”, J.Phys.Chem. B, 109-, pp.21858-21864, 2005/11.
- [6] Masatoshi Takahashi, Kaneo Chiba and Pan Li:“Formation of Hydroxyl Radicals by Collapsing Ozone Microbubbles under Strongly Acidic Conditions”, J.Phys.Chem. B, 111-39, pp.11443-11446, 2007/10.
- [7] Masatoshi Takahashi, Kaneo Chiba and Pan Li:“Free-Radical Generation from Collapsing Microbubbles in the Absence of a Dynamic Stimulus”, J.Phys.Chem.B, 111-6, pp.1343-1347, 2007/02.
- [8] http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2004/pr20040315/pr20040315.html. (プレス発表“世界で初めてナノバブルの製造・安定化技術を確立”).
- [9] 東京医科歯科大学・株式会社 REO 研究所:“組織の修復又は再生用製剤”, 国際公開番号: WO2008/072370A1.
- [10] 東京医科歯科大学・株式会社 REO 研究所:“組織の殺菌又は消毒用製剤”, 国際公開番号: WO2008/072371A1.

(真辺俊勝)