日本混相流学会におけるマイクロバブル技術の進展*

Development of Microbubble Technology in JSMF

氷 室 昭 三**
HIMURO Shozo

Abstract Microbubbles are the bubbles of one to several hundred micrometers in diameter. Depending on the work field, their sizes are less than 100 μm for bioactivity. The microbubble technology has become more and more popular in many fields of science and engineering since its birth in “The Japan Kosen Association for College of Technology” in 1997. Recently, a considerable number of studies have been conducted on the effect of microbubbles on the environmental, industrial, food and medical fields. However, the basic characteristics and efficient application methods of microbubbles remain unclear. In this paper, the basic knowledge for the use of microbubbles in a variety of practical applications is indicated.

Keywords: Microbubble, JSMF, Surface tension, Free radical, Swelling-shrinking behavior

1. 結 言

マイクロバブルについて、日本高専学会の中に組織した水環境技術研究会でグループによる研究を開始し、その技術を展開していった。そもそも 1995 年に我々は日本高専学会を設立したが、「高専は各地域で他の高等教育機関もなし得なかった独自の役割を果たしてきている。それはどのようなものか。また地域とどう結びつき、今後どのように関係を強化していくべきか。」「高専における教科指導、生活指導、教育寮における指導などは他の諸教育機関と異なる側面が多いため、さまざまな工夫が行われてきており、その実績も豊富である。各高専での取り組みをいかに高専共有の財産にしていくか。」「企業あるいは高専卒業生は高専の教育と研究をどのように評価し、また何を高専に期待しているか。高専教育の発展にどう寄与してもらうか。」「文部省・国専協の高専振興方策では、中堅技術者の育成を出発点として、実践的技術者、さらにノウハウ型技術者の育成へと技術者像を変化させてきている。果たして、高専において目標とすべき技術者像はどのよう

あるか。」「高専が目的としてきた“中卒後の 5 年間の完成教育”制度は時代とともに大きく変質してきている。そこで、これまでの高専制度を検証して、その変化について客観的、科学的に分析し、将来の展望と行方を探れないか。」といった課題を解決していくことを目的とした。

1990 年代までの高専の技術者教育は、工学教育の名のもとに、数学・物理をベースとする科学教育を工学基礎の中心として位置付け、解析力を教育し、その応用力を育てることが大切だと言われながら、実技科目や専門教科を修得することにより、どのように総合力や応用力を育てるかは具体的に明らかにされないままにきていた。また、高専では工学基礎の解析力をしっかり学ばせればよく、具体的技術力（創造性・総合力）は企業に就職してからでよいといった考え方があったように思われる。学問的志向性が強く、システム全体よりも単位操作および単位過程の解析に重点がおかれている解析型の技術者教育といってよい。

つまり、それまでの高専教育は「ものづくり」

* 2017.10.31 受付

** 米子工業高等専門学校 〒683-8502 鳥取県米子市彦名町 4448

TEL: (0859)24-5000 FAX: (0859)24-5009 E-mail: himuro@yonago-k.ac.jp

がしっかりと位置づけられておらず、技術学ではなく科学工学になっていたからだと思う。本来の技術はものづくりであり、技術の基礎は科学的解析力の修得や単なる実技の経験の修得が中心ではなく、ものづくりの意欲や関心を育てることを中心に据えた基礎教育から出発すべきで、それが創造性ある技術者の育成につながるということで高専の中に「創造教育」を展開していくようにした。高専の中に創造教育をすすめてきた日本高専学会から日本で最初の「創造教育」という雑誌を1999年に発刊した。

高専では、技術に視点を合わせた工学の応用で、開発・システム・生産技術の教育を行い、ものづくりのできる開発型の技術者教育を行っていき、ということによって日本高専学会の中でマイクロバブル技術に関する開発型の研究を始めた。この技術を発展させるために、徳山高専、宇部高専、神戸市立高専、有明高専の4つの高専で日本高専学会の中に水環境技術研究会を立ち上げた。第1回水環境技術研究会の講演会を1997年12月に開催したが、これが筆者の知る限り、組織として、日本でいや世界で初めてのマイクロバブル技術に関する研究会と考えている。研究会発足当初は、年に3回の研究発表会を行っていた。同じ時期に、ほぼ同じメンバーで日本高専学会の中に技術者教育研究所も立ち上げ、高専における技術者教育の在り方についても研究していくことにした。ちなみに4名とも日本高専学会の会長を経験しているが、高専における教育と研究、それに学会・研究会活動と凄まじい毎日を送ることになった。面白いことに4名ともマイクロバブル発生方法が異なる装置を開発し、それぞれに展開していった。

2. 日本混相流学会とマイクロバブル

学会誌“混相流”に「混相流におけるマイクロバブル技術の役割」が2002年に掲載され[1]、マイクロバブル技術が全国的に注目を集めることになった。

その翌年、混相流レクチャーシリーズ第28回のテーマを「マイクロバブルの魅力とその利用技術」として、大阪市立大学文化交流センターで講演会を開催したが、参加をお断りするほどの申し込みが殺到した。講演者の題目は「マイクロバブルの魅力と技術的可能性を探る」「非常識のマイ

クロバブル収縮・圧壊現象」「新機能物質としてのマイクロバブル」「湖沼や河川の水質浄化と溶存酸素濃度増加」「ダム貯水池の水質浄化」「船舶航行における摩擦抵抗低減」であった。マイクロバブル技術は閉鎖系水質の浄化や洗浄などから研究を始めていたが、このころではナノバブルやマイクロ・ナノバブルという言葉も出てきて、新たな分野への適用が試みられてきた時期でもあった。

筆者は、そのころマイクロバブルによる有明海再生プロジェクトを立ち上げた。産官民学が一緒になって取り組んだもので、養殖は無理だと言われたタイラギの養殖に成功し、タイラギの貝柱が対照と比べると4倍程度大きくなった。さらに、マイクロバブルによる荒尾地域再生プロジェクトを産官民学で立ち上げ、ノリの胞子のカキの貝殻への定着率を60%から85%に増加させることに成功し、エビの養殖でも稚エビの生存率を70%から99.7%まで上げた。また、野菜や果物でもその収穫増を実現することができた[2]。

その後、日本混相流学会年会講演会2004においてマイクロバブルのオーガナイズドセッションを設けたが、大盛況であった。このとき水環境技術研究会を立ち上げた中の3名が日本混相流学会から技術賞を受賞した。

2005年には、マイクロバブルの最前線と今後の独創的展開の在り方を講義および討議するための混相流レクチャーシリーズ第30回を東京都立航空高専で開催した。主催は日本混相流学会であるが、日本高専学会と東京都立航空高専が共催した。講演題目は、「マイクロバブルの発生装置と利用技術」「マイクロバブルによる無機態窒素の酸化と難分解物質の除去」「マイクロバブルの機能性と化学的性質」「化学工学におけるマイクロバブルの利用技術」「マイクロバブル科学の領域と生理活性技術」であった。特別講演の「21世紀に通用する商品開発とブランドづくり」では、ものづくりの重要性に加えて、ソフトによる付加価値付けやブランド化の視点が差別化のポイントであることを学び、ブランドの始まりは牛の焼印ということを知った。

レクチャーシリーズ第28回では大学の講演が1件であったが、第30回では3件に増加し、大学での研究が広がり始めてきた時期であった。

同じ2005年には日本混相流学会と日本高専学

会が共催で「建設コンサルタントのためのマイクロ・ナノバブル技術フォーラム」をメルパルク広島で開催した。2 日間にわたり 7 つの講演を行った。マイクロバブル技術が切り拓く 21 世紀の人間、生活、環境の基盤づくりということで、建設、環境分野における新しい産業や開発の創成の可能性を探るフォーラムであった。

2006 年には日本混相流学会と日本高専学会が共催で「第 1 回マイクロ・ナノバブル技術シンポジウム」を神戸市の大学共同利用施設「ユニティ」で開始し、2007 年に「第 2 回マイクロ・ナノバブル技術シンポジウム」を工学院大学アーバンテックホールで開催した。このときは医学分野からの講演もあり、たいへん興味深い領域にマイクロバブル技術が突入していった。マイクロバブルがインスリン様成長因子-1(IGF-1)の産生を促進し、このことがマイクロバブルの生理活性作用のメカニズムになっている可能性があるという講演が印象に残った。

また、このとき特別講演の中で北朝鮮に触れた部分があり、戦争が始まった場合、ミサイルの打ち合いで始まり、それで終わるという講演であった。日本を防衛するためには飛んでくるミサイルを途中で撃ち落とさなければならないが、迎撃ミサイル開発用の防衛予算が少なすぎるという講演であり、まるで今を予測していたかのようであった。

2009 年には日本混相流学会主催、化学工学会関東支部共催で「第 1 回ナノバブル・マイクロバブル技術講習会」を慶応義塾大学日吉キャンパスで開催した。「ナノバブル・マイクロバブルを実際に利用したい」あるいは「測定、実験、研究をしたい」と考えている企業ならびに大学の研究者・技術者むけに、基礎、応用および最新の話題に関する専門家による講演と、各種ナノバブル・マイクロバブル発生装置メーカーによる実演展示、分析測定装置メーカーによる気泡径分布測定などの実演測定により、ナノバブル・マイクロバブルの研究分析手法の実演を行った。講演の中に必ず企業からの講演者も入れるようにした。

第 1 回技術講習会ではマイクロカプセルが印象に残った。マイクロバブルから作られるマイクロカプセルは、気泡に近い音響特性と固体の殻の耐久性を併せ持ち、任意の気体を封入できるため、新しい生体材料として超音波造影効果を薬品輸

送性能の大幅改善をもたらすという新たな展開が紹介された。

2010 年、日本混相流学会と近畿化学協会が主催で「第 2 回ナノバブル・マイクロバブル技術講習会」を大阪科学技術センターで開催した。このとき講演者に対し水中の気泡の挙動について質問があったが、それがなぜか筆者が回答することになり、「マイクロバブルは水中で収縮するだけでなく、膨張することもある。」といったら「そんなことはありえない。」と強く反発された。我々は実験で膨張するのを確認していたが、それを理論的な考えをもとに反対されたもので、まだマイクロバブルの挙動でも明らかにされていないときで、机上の理論式から算出したものをもとに議論されていることが多かった。マイクロバブルの収縮については次の節で述べる。

その後、ナノバブル・マイクロバブル技術講習会は、東京と大阪で毎年交互に開催することにした。ただし、第 5 回は例外的に九州の福岡大学で開催した。このときからマイクロバブルやナノバブルをファインバブルと呼ぶことにし、「ファインバブル技術講習会」と名称を変更した。

これまでにこの技術講習会を通して、さまざまなことについて学ぶことができたが、特に第 4 回は印象に残っている。これまでマイクロバブルによる船舶の抵抗低減への効果は厳しいとされてきたが、マイクロバブルの実粘度は微増するだけで抵抗低減に効かないが、複素粘度は局所的な乱流渦の急な発達に対してボイド率の何十倍ものインパクトで制動をかけるという講演があった。また、超音波を用いた非侵襲治療を取り上げ、マイクロバブルを援用した超音波診断・治療総合システムの講演にはたいへん興味をもった。

次回は、2018 年 1 月 16 日に大阪科学技術センターで「第 9 回ファインバブル技術講習会」を開催予定である。

レクチャーシリーズであるが、2009 年に第 35 回「マイクロ・ナノバブルの特性とその応用」を企画させていただき、関西大学工学部で開催した。レクチャーシリーズ第 39 回「マイクロバブルの最新応用技術—洗浄・生体・材料—」は筑波大学東京キャンパスで開催されたが、筆者は講演だけをさせていただいた。ただ、このときある講演者は、「マイクロバブルが収縮していくとマイクロバブルの中の圧力は無限大になる。」と当たり前前

のように話された。これに関し、最近の文献でも「気泡が消滅する直前には、気泡径が非常に小さくなるため、気泡内部の圧力は計算上無限大になる。また、マイクロバブルが消滅する際には、発光現象を起こすことが確認されている。この現象は、マイクロバブルの収縮で気泡内部が非常に高温高压になることが原因とされている。」と書かれている。

これまでこのように分子の大きさや物質の状態変化がほとんど考慮されていなかったのに、次に筆者が気になっているマイクロバブルに関するいくつかの基本的な性質について述べる。

3. マイクロバブルの収縮挙動

マイクロバブルの定義であるが、基本的には $1\mu\text{m}$ 以上で 1mm 未満の気泡はマイクロバブルであり、直径がナノメートルサイズの気泡はナノバブルである。ただ、これまで $100\mu\text{m}$ 以下の気泡をマイクロバブルと定義されている場合が多い[3]。これは、直径 $100\mu\text{m}$ 程度以下の気泡では、通常気泡で見られるような気泡衝突時の気液界面の変形・合体がほとんど観察されない。気泡は剛体球と同様な挙動を示し、このことから気泡同士には近距離で斥力が働いていると考えられる。このような挙動が顕著になるのが $100\mu\text{m}$ 程度以下であるという理由で、このような小さい気泡をマイクロバブルと定義したようである。ただ、温度や圧力によってその大きさは変化する。

第2回ナノバブル・マイクロバブル技術講習会における筆者のマイクロバブル膨張説に関して、「気体の温度に対して水の温度が高ければマイクロバブルは収縮し、逆に水の温度が低ければマイクロバブルは膨張する。これは Young-Laplace の式を用いても説明できる。」と説明したところ、「気泡の熱容量は周囲の水のそれと比較して桁違いに小さいので、やがて気泡は水の温度と等しくなり（熱平衡）、気泡は収縮すると思われる。」という意見や「実験を行った際に、マイクロバブルが膨張する可能性は、“マイクロバブルを液中で急速上昇させ、水圧（外圧）が急激に低下した場合”、“マイクロバブルを含む液を加温し、マイクロバブル内のガスが理想気体法則に従って膨張した場合”、“マイクロバブル内のガス中の水蒸気圧が極めて低く、周りの水が蒸発して泡内に揮発する場合”であり、マイクロバブルは膨張しな

Fig. 1 Time dependence of the microbubble diameter in distilled water at 15°C(◇), 20°C(◆), 25°C(△), 30°C(●), and 35°C(○).

い。」と反論された。

Fig. 1 に、温度が異なる蒸留水 2dm^3 を H6 型マイクロバブル発生装置[4]を用いて 30 分間バブリング処理を行い、採取したマイクロバブルの水中における挙動を示す。気体の温度 25°C、直径 $90\mu\text{m}$ のマイクロバブルは、水温が 30°C および 35°C と気体の温度より高い場合には気泡は収縮挙動を示し、水温が高いほど収縮速度が大きくなっている。一方、水温が 15°C および 20°C と気体の温度より低い場合には気泡は膨張挙動を示し、水温が低いほどマイクロバブルは大きく膨張することがわかる。また、気体の温度と水温がともに 25°C で等しい場合には、測定時間内では気泡は収縮も膨張もせず、一定の大きさの状態を保っていた。気泡の収縮あるいは膨張といった挙動は、水温と気体温度間の温度差が大きくなるほど顕著になっており、このことから、温度が水中におけるマイクロバブルの挙動に大きな影響を及ぼしていることがわかる。

4. 塩化ナトリウム水溶液中のマイクロバブル

蒸留水中のマイクロバブルの収縮挙動を顕微鏡で観察したが、収縮し圧壊する現象は、気泡がナノサイズまで小さくなるので、顕微鏡で追跡することが難しい。そこで、水の表面張力を低下させ、圧壊しやすくするために塩化ナトリウムを蒸留水中に溶解させ、顕微鏡で圧壊する現象を観察した。

Fig. 2 Reversible swelling-shrinking behavior of a microbubble in 0.9% NaCl solution.

Fig. 2 に 0.9wt%塩化ナトリウム水溶液中のマイクロバブルが収縮する挙動を示す。水溶液も気体も温度はともに 25℃に調節している。0.9wt%塩化ナトリウム水溶液中のマイクロバブルは、時間とともに次第に収縮して圧壊すると思われたが、気泡は幾度かの収縮と膨張を繰り返しながら収縮する現象が見られた。Fig. 2 に示すように、わずか 250 秒の間に、気泡は 3 回もの収縮と膨張を繰り返し、220 秒後に大きく膨張した気泡が圧壊し、気泡内の空気が水溶液の中へ溶解する現象をとらえることができた。

一般には、マイクロバブルは、水の圧力と表面張力による仕事が気泡内の圧力による仕事より大きいと、単調に小さくなっていくと思われがちであるが、気体の分子運動はそう簡単ではない。この図からわかるように、気泡が膨張することは気泡の周りの水分子の水素結合を切断していると思われる。したがって、気泡内の空気が水に溶解やすくなると思われるが、気泡の周りの水は空気が飽和状態に溶けているため、気泡内の空気は周りの水には溶けきれず、収縮する。しかし、圧力が高まるため再度膨張し、高い圧力分、気体は溶解することになる。このことを繰り返しながら収縮し、最後には気泡は圧壊して、中の空気がすべて溶解すると考えられる。

なお、250 秒後の図は、気泡が圧壊した後の塩

化ナトリウムの塊である。希薄な水溶液においても、このようにマイクロバブルの圧壊によって、塩化ナトリウムの結晶が生成することがわかった。

これは気泡の周りに塩化ナトリウム濃度が高くなっていることを示すもので、マイクロバブルが負の電荷を有することに起因していると考えられる。

5. マイクロバブルと水の表面張力

マイクロバブルは、気泡内の圧力と表面張力を変化させながら収縮と膨張を繰り返して圧壊すると考えたので、マイクロバブルのバブリングによる水の表面張力変化を調べた。Fig. 3 に蒸留水のバブリング時間ごとの表面張力測定結果を示す。

H6 型マイクロバブル発生装置でバブリングしたものでは、バブリング時間とともに大きく低下しており、90 分間のバブリングで 57.8mN/m まで低下した。このとき水温は 25℃であったにもかかわらず、マイクロバブル処理した水の表面張力は約 100℃の温水に相当する値となった。水の表面張力は水温上昇に伴って水分子の熱による分子運動によって水素結合が切断されるが、マイクロバブル処理による表面張力低下は、気泡が収縮し圧壊するときの物理的変化によって水分子間

Fig. 3 Time dependence of surface tension in distilled water treated with microbubbles.

の水素結合が切断されたと考えられる。

6. マイクロバブルの特性

混相流シンポジウムやファインバブル技術講習会でときどき直径 20nm や 50nm の気泡の存在が示されることがある。2017 年の 3 月に開催した第 8 回ファインバブル技術講習会でも 50nm の気泡の存在を示された。

窒素分子を理想気体と考え、臨界圧力と気体の温度を 25°C とすると、その臨界点で 1 分子が占める体積は $1.21 \times 10^{-27} \text{m}^3$ となる。Young-Laplace の式が成立するとして 90nm の気泡の圧力から気泡内の 1 分子の占める体積を計算すると $1.24 \times 10^{-27} \text{m}^3$ となり、これより小さい気泡は、気泡内が臨界状態になるために、気泡が水中で安定に存在することは難しいと思われる。

また、50 μm 以下のマイクロバブルでも高濃度の場合には収縮中に、数分後に OH ラジカルが生成しているという報告がある。これは収縮中にゼータ電位の増加が認められることから、気泡周りのイオンの濃度が増加して過剰なイオン場が形成されて、フリーラジカルの発生につながるといわれている。

これも考えにくいと思われる。負に帯電したものが集まると必ずそこにはプラスに帯電したものが集まるので、分子の集合体は安定化するとと思われる。前述したように、希薄な塩化ナトリウム水溶液でもナトリウムイオンに塩化物イオンが集まり、希薄な溶液においてもマイクロバブルの圧壊で塩が析出するという現象が起きている。

もしラジカル分子が生成するとすれば、気泡内

の圧力が高くなることで気泡内分子の衝突しか考えられない。マイクロバブル内の圧力は高まっているので、水分子は気体として存在することはできない。したがって、OH ラジカルが発生する可能性はないと思われる。あるとすれば、酸素のラジカルか窒素酸化物のラジカルである。

半透膜内にタンパク質である牛血清アルブミン (BSA) を入れ、半透膜の外からマイクロバブルでバブリングした結果がある[5]。これは、マイクロバブルによる微生物への生理活性作用のメカニズムを明らかにするため、BSA を用いマイクロバブルとの相互作用について調べたもので、半透膜内の BSA 溶液へ半透膜の外からマイクロバブルを発生させ、BSA 溶液の蛍光スペクトルを測定した。

その結果、バブリング時間とともに BSA の蛍光強度が減少した。比較のため、エアストーンを用いて半透膜の外からバブリングを行った。エアストーンから発生するバブルについてもバブリング時間とともに蛍光強度はわずかに減少したが、マイクロバブルほど顕著には減少しなかった。マイクロバブルも半透膜を通過することはできないが、マイクロバブルが収縮して消滅するときに窒素酸化物のラジカルが発生し、それが半透膜を通過し、BSA に作用したと思われる。エアストーンからも一部、収縮するマイクロバブルが発生しているため、蛍光強度の減少が見られたものと思われる。

7. 結 言

マイクロバブルは発生方法によらず、気泡の性質は同じであるといわれたこともあるが、気泡の性質は発生方法で大きく異なるし、その周囲の温度や圧力、成分などの環境によってもその性質は大きく異なってくる。したがって、用途に応じたマイクロバブル発生装置の選択をしなければならないし、その機能を最大限に発揮するための環境をつくってやらなければならない。

ただ、マイクロバブルの製造技術及び応用技術は日本発の革新技術であり、今世紀のイノベーション技術の一つであると思われる。これまで洗浄分野、水処理分野、農業分野、水産業分野、化学分野、医療分野などでの応用が展開されており、多分野に生きる技術という特徴を有している。マイクロバブル技術を一刻も早く、日本産業の基盤

的技術にしなければならない。

参考文献

- [1] Ohnari, H., Takahashi, M., Himuro, S. and Shakutsui, H., Roles of Micro Bubble Technique in Multiphase Flow, Japanese Journal of Multiphase Flow, Vol. 16(2), 130-137 (2002).
 - [2] Himuro, S., Practice of Regional Regeneration for Arao City, Journal of the Japan Association for College of Technology, Vol. 14(3), 107-112 (2009).
 - [3] The Union of Fine Bubble Scientists and Engineers ed., Introduction to Fine Bubble Science and Technology, 17-38, Nikkan Kougyo Shinbunsha Publishing, Tokyo (2016).
 - [4] Himuro, S., A New Washing Method Using Microbubbles, Progress in Multiphase Flow Research, Vol. 2, 39-45 (2007).
 - [5] Himuro, S., Effects of Microbubbles on Bacteria, Progress in Multiphase Flow Research, Vol. 4, 95-102 (2009).
-