

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年3月31日現在

機関番号：32612
 研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22360332
 研究課題名（和文）マイクロバブルテクノロジーの基盤構築による高機能性材料創生と生産法の開発
 研究課題名（英文）Creation and production of functional material by fundamental research of microbubble technology
 研究代表者
 寺坂 宏一（TERASAKA KOICHI）
 慶應義塾大学・理工学部・教授
 研究者番号：00245606

研究成果の概要（和文）：

マイクロバブルを原料として新しい機能性材料を創生した。まずマイクロバブルの特異的性質である急速収縮を利用して、無機物結晶および有機物結晶を製造した。さらに食品工業で有用なマイクロバブルを内包したゲル材料の研究開発、マイクロバブル表面に金属膜をもつ中空粒子の製造、および巨大リポソームによる化学反応物運搬技術とそのプロセス応用の開発を行った。以上に共通するマイクロバブルテクノロジーに関わる現象の解明を行った。

研究成果の概要（英文）：

Novel functional products were created with microbubbles as raw material. By utilizing rapid shrinkage of microbubbles, the organic and inorganic crystals were produced. Then, gel beads including microbubbles as functional foods, hollow particles covered with metal as functional electronic material, giant liposomes as carrier of reactants for novel chemical process were developed. The phenomena related to microbubble technology were understood in this study.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2011年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2012年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：反応工学・プロセスシステム

科研費の分科・細目：反応装置

キーワード：マイクロバブル 反応装置工学 晶析 電気分解

1. 研究開始当初の背景

日本では世界に先駆けて微細な泡であるマイクロバブル（直径約60 μ m程度）に関する様々な成果が発表されている。たとえば大

成ら（混相流, 16(2), 130-137(2002))は牡蠣の養殖にマイクロバブルを適用し、その成長を促進させることに成功した。また高橋（J. Phys. Chem. B107, 2171(2003))はオゾンマ

マイクロバブルによる有害有機物分解への効果を発表し、マイクロバブルの用途の可能性を拡大した。マイクロバブルに関する技術は、主としてバブル発生器の開発とバブル利用法に大別できる。発生器の開発に関してはすでに巡回液流式、加圧溶解式、微小孔膜式などが提案され、販売されているものもある。しかしながら、マイクロバブルの発生原理については未だほとんど不明のままであり、それに起因して化学的な材料研究の進捗が遅れている。

マイクロバブル等に関する議論は、世界の中でも日本、とくに日本混相流学会で最も活発に行われている。寺坂は化学工学をベースとし、マイクロバブルに関する多数の研究を推進している。以下に代表的成果を挙げる。

(1) マイクロバブル浮上分離塔の開発

マイクロバブル表面の吸着特性を利用して、カーボンまたは酸化鉄の微粒子を懸濁水中から浮上除去することに成功した。このとき、界面活性剤の添加量を臨界ミセル濃度のわずか5%に低減しつつ、最大分離性能が得られることを実験的に明らかにした。

(2) マイクロバブル発生法の比較と最適化

すでに提案されている各種マイクロバブル発生器について、ガス吸収器の水中への酸素溶解性能および所要動力などについて実験的に比較・検討を行い、工業的な酸素富化装置への適性を示した。

(3) 蒸気直接接触凝縮を利用した新規なマイクロバブル発生システムの開発

既存のマイクロバブル発生器はそのメカニズムの都合上、液の駆動が必要なため大きなポンプ動力を要する。そのためスケールアップが困難で生産コストには必ずしも見合っていない。そこで、多くの化学工場でユーティリティとして使用され、余剰分は廃棄されている高圧スチームを有効利用した新規マイクロバブル発生装置を発明した。これは凝縮すれば液体の水となる気体のスチームに非凝縮性のガス（例えば窒素）を混合し、冷水中にノズルからバブリングする技術である。窒素含有スチームは水中でミリバブルとして分散されるが、スチーム成分は気泡界面から液化していくため、中心にマイクロサイズの窒素気泡が1つ残る。原理は極めてシンプルであり、低コストで設計、スケールアップおよびメンテナンスが容易であることが特徴である。

(4) 超音波照射によるマイクロバブルの凝集と解砕

寺坂はマイクロバブルによって乳濁させた液にある特定の周波数の超音波を照射すると、マイクロバブル群が合体することなく凝集体を形成し、超音波を遮断すると元通りに解砕される現象を観測した。これは超音波場に生じた第2 Bjerknes 力によりマイクロ

バブルが「腹」または「節」に集まってくる現象であることを見出した。この挙動を超音波照射環境の制御によってコントロールできれば、化学反応装置の動的制御を実現に導くことができる。

(5) マイクロバブルの収縮を利用した晶析

マイクロバブル表面へ吸着する溶質が液中に存在するとき、マイクロバブルの収縮とともに気液界面に固相が皮膜状に析出する現象を発見した。吸着に加えて化学反応を生じるガス成分と液成分の組み合わせにより、従来困難であった形状や条件下で晶析操作を実現できる可能性を見出した。

以上の研究成果を踏まえると、マイクロバブルが示す特異的な性質の解明が重要であるが、いくつかの仮説の実証が済んでいないため実用化の遅延を生じている。

2. 研究の目的

マイクロバブルを原料または材料として新しい機能性素材の創生を行う。まずマイクロバブルの特異的な性質を解明し理解するための基礎研究を行う。その成果に基づいて応募者が考案したマイクロバブル急速収縮法を用い、無機物結晶・有機物結晶製造法の確立およびプロセス開発を行う。さらに、食品工学分野で有用なマイクロバブル内包ゲル材料の研究開発、金属殻をもつマイクロバブルの製造法と物性の検討、さらに巨大リポソームによる化学反応物運搬技術の開発を進める。

以上の研究を推進し達成することにより安全で安心できるマイクロバブル由来の機能性材料およびその製造法を提案する。

3. 研究の方法

(1) マイクロバブルの収縮と固相析出メカニズムの解明

静止液中でのマイクロバブルを静止した塩水溶液中に置くと、マイクロバブルの急激な収縮とともに固相が析出する現象が観察される。



図1. マイクロバブルの収縮・晶析実験

そこで本研究では図1のように水平プレパラート上に置かれた無機塩(NaCl または CaCO_3 など)を含む希薄水溶液滴中に1個のマイクロバブル(内部ガスは乾燥空気、酸素または窒素)をマイクロシリンジとバイブレータを用いて注入して固定・静止させ、顕微鏡

下で観測することにより、気液界面での結晶析出状況を観測した。映像の解析により収縮速度やそれに及ぼすガスの種類、塩濃度影響を検討した。

次に、マイクロバブルの上昇運動がマイクロバブルの収縮・結晶析出挙動に及ぼす影響を調べるため、垂直に立てられた専用観測用セルを製作し、上記の実験操作と同様にマイクロバブルを1個仕込み、ゆっくりと上昇させた。このとき上昇しつつ収縮するマイクロバブルの挙動を、水平に固定された高倍率顕微鏡レンズで追尾して撮影した。マイクロバブルの上昇速度を液の粘性の調整により変化させ、マイクロバブル表面での固相の析出状態の変化を解析した。

(2) マイクロバブルの急速収縮による有機材料晶析プロセスの開発

マイクロバブルの急速収縮による固相析出法を利用した工業化可能なプロセス開発を試みた。静止した液中にマイクロバブルを多数導入することは既存のマイクロバブル発生器では困難である。そこで静止液中でもマイクロバブルを分散させるために、水の電気分解を利用した。図2に使用した実験装置を示した。

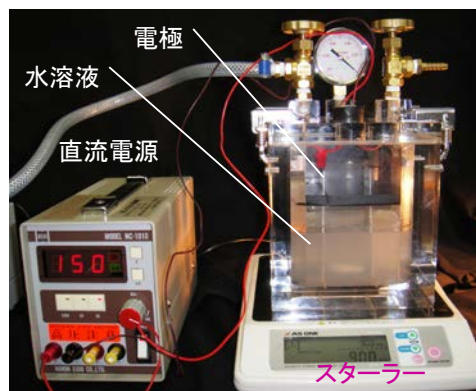


図2. 電解マイクロバブル発生装置

液相として電解質水溶液を用い、電極を挿入して電気分解によってマイクロサイズの水素および酸素気泡を生成させた。電解質水溶液中には比較的溶解度の小さい有機物（グルコース）を溶解させ、電解ガスマイクロバブルの急速収縮後に多数のグルコース固体微粒子を析出させた。このときの微粒子サイズ、粒子径分布およびその他の物性に対する諸操作パラメータの影響を検討した。

(3) マイクロバブルを含んだゲル材料の創生

アルギン酸ゲルはバイオリクターの固定化菌体カプセルや食品などに利用されている。また好気性菌体を固定化担体中に保持する場合、担体内部に酸素源を保持すれば菌体の活性が向上し、マイクロバブル内包ゲルで包むことにより輸送や保管が容易になる。さらに従来ゲルビーズの浮上・沈降は周囲の

液相の密度調整が必要であるが、マイクロバブル含有技術により容易に比重調整が可能になる。一方食品用途としては、食感の改善や、窒素気泡の封入による脱酸素・防腐効果、揮発性香料（香りを持つガス）の封入による嗅覚的価値の付加が得られる。すでに食品工業ではゲルビーズを利用した食品や菓子、飲料などがあり、風味や食感の向上にも寄与する。

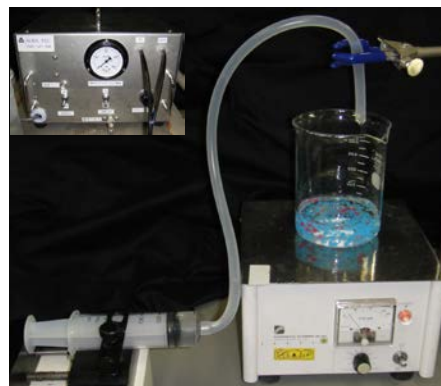


図3. マイクロバブル包括ゲル粒子製造装置

図3にマイクロバブルを封入したアルギン酸ゲルビーズ製造プロセスを示した。この装置を用いて、マイクロバブルの導入技術の確立、単位体積当たりのマイクロバブルの導入個数や体積、生成ゲルビーズの比重、サイズおよび分布に及ぼす各種製造条件の影響を明らかにし、最適工業化条件を調べ、ゲルビーズにマイクロバブルを封入した新材料の創生を試みた。

(4) 銀殻を持つマイクロバブル粒子の創生

マイクロバブルの表面に固体の被覆させた粒子としては、幕田ら（日本混相流学会年会2008講演要旨集, B214, (2008)）によるメラミンホルムアルデヒドのポリマーを用いた中空マイクロカプセルの製造例があるのみである。幕田らの製作した微粒子は数十から数百ミクロンの直径をもち、浮き子などを用途として検討している。化学工業では中空粒子の用途は多く、小さい比重をもつ機能性粒子として利用できる。しかしながら、金属膜によって被覆された中空微粒子は電気伝導性などの機能が期待できるが、マイクロバブルを利用した金属中空微粒子の製造は行われていない。

そこで、本研究ではマイクロバブルの表面に銀鏡反応を利用して銀を被覆させた中空微粒子の製造を試みた。生成した銀殻中空粒子の粒径分布や見掛けの比重などの制御方法を化学工学的に検討した。さらに生成した粒子を回収・収集し、電子顕微鏡（SEM）で粒子の表面をより詳細に観察することにより生成メカニズムの検討を行った。

(5) 化学反応物輸送用リボソームの創生

リボソームとはコレステロールなどで形

成された微細なコロイド粒子で、各種医療分野や生物化学的応用分野で注目されており、とくに最近ではドラッグデリバリー（DDS）への利用が期待されている。リポソーム内に治療薬剤とともに気泡を導入し人体内に投与すると、カプセル化されているために内容物は流出することなく体内を循環する。患部を通過するリポソームにのみマイクロバブル固有周波数の超音波を照射すると、リポソーム内のマイクロバブルの急激な膨張・収縮運動により、リポソーム膜が破壊されて封入薬剤が排出される。この技術は患者への負担が小さな治療方法として期待される。

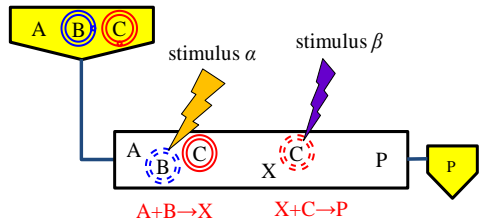


図 4. 化学プロセスへの DDS の応用プラン

一方、この DDS を化学プラントに適用すれば、図 4 のように非常にシンプルなプロセスにより反応の開始を外部刺激によって自在に制御できる可能性がある。

そこで本研究では水素添加大豆リン脂質 (HSPC) により水和法で作製したリポソームを用いて、内溶液を 23.1wt% 塩化ナトリウム水溶液、外水相をイオン交換水としてリポソーム懸濁液を調製し、超音波照射および加熱を刺激とした場合の内溶液放出状況を調べた。

4. 研究成果

(1) マイクロバブルの収縮と固相析出メカニズムの解明

図 5 に示したように、過飽和度以下の希薄な食塩水中に置かれた 1 個のマイクロバブルは収縮消滅とともに表面に食塩固相が析出し最終的には 1 個の固体粒子が生成した。顕微鏡を備えたビデオカメラで撮影された映像の解析により収縮速度やそれに及ぼすガスの種類、塩濃度影響が明らかにされた。

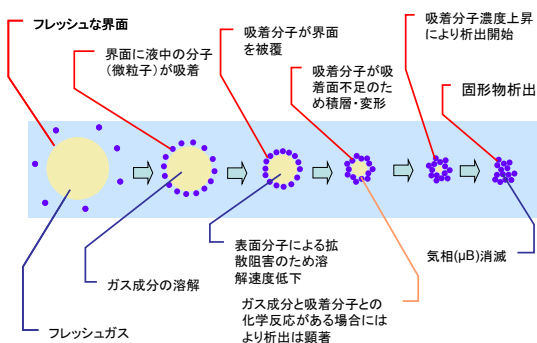


図 5. 希薄食塩水中でのマイクロバブル収縮

マイクロバブルの収縮は初期気泡径が小さいほど促進され、酸素、窒素および空気を比較すると、窒素を用いた時もっとも収縮が速かった。また塩濃度が高いと生成粒子サイズは大きくなった。

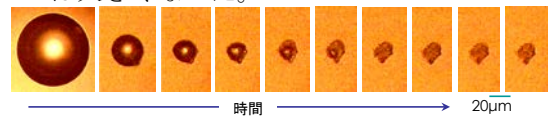


図 6. マイクロバブル収縮晶析メカニズム

この結晶析出メカニズムを図 6 のように導いた。液相中に存在する正に帯電した分子や粒子は負に帯電したマイクロバブル表面に電氣的に吸着される。マイクロバブル界面が急速に収縮するため、吸着分子が非常に狭い領域に集中し、局部的に過飽和度を超越する領域が発生する。このとき分子は固体となり液相から離脱した方が安定となると考えられる。

(2) マイクロバブルの急速収縮による有機材料晶析プロセスの開発

図 7 に水の電気分解によって大量に生成させた水素マイクロバブルの急速収縮によって、水中に溶解しているグルコースの固相析出を行った。マイクロバブルの収縮とともに最終的にはグルコースの結晶の析出が観察できた。

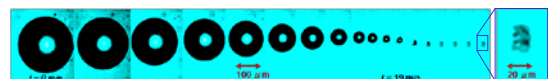
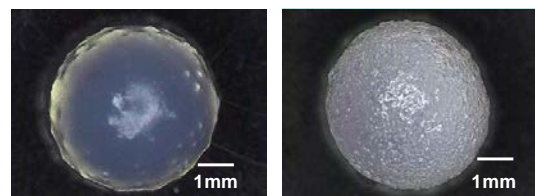


図 7. マイクロバブル収縮による蔗糖晶析

生成したグルコース結晶サイズは電流密度の増加とともに減少し、スクロース濃度の増加とともに増大し、マイクロバブルのサイズの増加とともに増大した。

(3) マイクロバブルを含んだゲル材料の創生

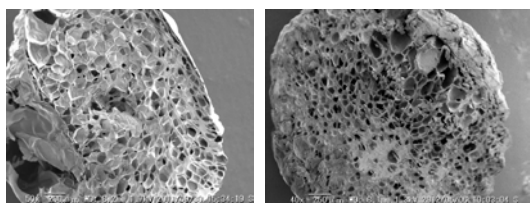
本研究で開発したマイクロバブル発生システムにより水溶液中に大量にマイクロバブルを分散でき、図 8 に示したように、水溶液中に懸濁させた化学成分や微粒子をマイクロバブルとともに封入させることに成功した。ゲルビーズ径はノズル内径および通過流量の調整により制御できた。



(a) マイクロバブル無 (b) マイクロバブル内包

図 8. マイクロバブル内包ウェットゲルビーズ

さらに図9に示したように、マイクロバブルゲルビーズを乾燥させドライゲルビーズを製造した。乾燥後もビーズ中には多数の空洞が維持されていることを確認した。本研究で開発されたマイクロバブルゲルビーズはウェットな菌体の固定化や肥料などの包括に利用でき農業や食品工業などでの応用が期待できる。



(a) 微粒子無 (b) 微粒子混在

図9. マイクロバブルゲルビーズ SEM断面写真

(4) マイクロバブルを核とした中空金属粒子の創生

マイクロバブルを利用した機能性材料として表面に金属膜を形成させた中空マイクロカプセルの製造を試みた。

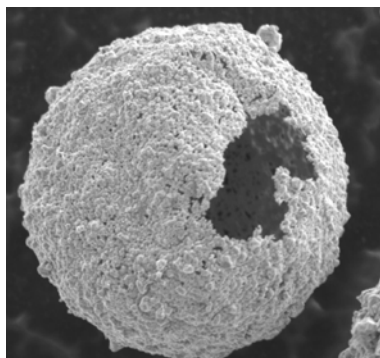


図10. 銀殻マイクロバブルのSEM写真

本研究では銀鏡反応を利用した。還元剤となるグルコース水溶液を新しく開発したマイクロバブル発生システムに仕込み、加圧によってガスを過飽和に溶解させ、減圧によってマイクロバブルを大量に発生させた。これをジアミン銀イオン水溶液中に導入し、銀ナノ粒子を生成させ、マイクロバブル表面に電気的に吸着させる方法を考案した。これにより図10に製造した銀殻マイクロバブルのSEM写真を示した。

(5) リポソームと超音波を併用した化学反応物質の輸送システムの開発

実験装置内を流通させたリポソーム懸濁液に超音波を照射した。超音波照射前後の懸濁液の電気伝導率の変化を測定することにより、内部食塩水の放出量を計測した。超音波周波数 $f = 127 \text{ kHz}$ 、 28 kHz および 20 kHz での放出率は周波数および照射方法の影響

はほとんど受けず、有効伝達エネルギーに依存した。一方 $f = 2.4 \text{ MHz}$ では、より小さな有効伝達エネルギーで内容液が放出された。

また超音波の間接照射および直接照射について投入エネルギーを比較した。直接照射の方が間接照射に比べ、小さい投入エネルギーで効率よく内容液を放出できた。

図11に内容液にでんぷん水溶液を用いヨウ素でんぷん反応による色の変化を示した。超音波照射によって時間とともに内容液の放出が進んでいることがわかる。

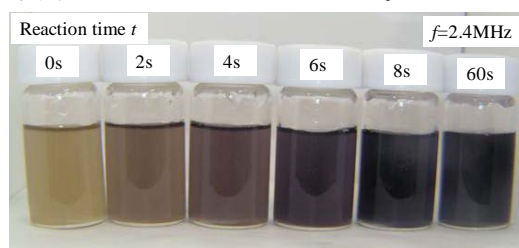


図11. 超音波による内容液の放出の可視化

また液の加熱によってリポソーム構成脂質の相転移温度である $50 \sim 56 \text{ }^\circ\text{C}$ に近づくと急激な放出が観測された。脂質は固有の相転移温度以上になると相変化が起こり、膜が流動化し、隙間ができるため、内容液が急激に放出された。また2種類のリポソームを用い、与える刺激を温度または超音波のように変化させることにより2段階の内容液放出が実現できた。

(6) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

本研究成果はマイクロバブルの工業的な発展に大きく寄与し、2012年には寺坂らが中心となり一般社団法人微細気泡産業会が設立され、2012年12月には世界初の微細気泡国際会議が東京で開催され、2013年にはファインバブル（マイクロバブル含む）の国際標準規格の成立にむけてスイス・ジュネーブのISOにおいて投票が行われる。このように日本が先導するマイクロバブル技術の基礎が本研究によって築かれた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① K. Terasaka, Development of Micro-bubble Aerator for Waste Water Treatment Using Aerobic Activated Sludge, Chemical Engineering Science, 査読有、Vol. 66, 2011, pp. 3172—3179
DOI:10.1016/i.ces.2011.02.043
- ② 寺坂宏一, マイクロバブル・ナノバブルの食品・農業分野への応用, 特集マイクロバ

ブル・ナノバブルの最新動向、月刊ファインケミカル、査読無、41巻、2号、2011、pp.5-6
ISBNコード：0913-6150

[学会発表] (計13件)

- ①寺坂宏一、ナノ・マイクロバブルの基礎と計測技術現状ならびに応用例、International Symposium on Fine Bubbles (招待講演)、2012年12月13日、慶應義塾大学三田キャンパス
- ②K. Terasaka and S. Fujioka、Recovery of Polyphenol in Water Using Microbubble Flotation、The 23rd International Symposium on Transport Phenomena、2012年11月19日～11月22日、University of Auckland (ニュージーランド)
- ③渡辺絢子、寺坂宏一、藤岡沙都子、マイクロバブル内包アルギン酸カルシウムゲルビーズの製造、日本食品工学会第12回年次大会、2012年08月09日、北海道大学農学部
- ④織笠佑未、寺坂宏一、藤岡沙都子、マイクロバブルを用いたエマルジョンからの油分回収、日本食品工学会第12回年次大会、2011年8月5日、京都テルサ
- ⑤山口貴志、寺坂宏一、藤岡沙都子、マイクロバブル浮上分離による液中からのポリフェノール回収、日本食品工学会第12回年次大会、2011年8月5日、京都テルサ
- ⑥湯田めぐみ、寺坂宏一、藤岡沙都子、スチームマイクロバブルの直接接触凝縮を利用したW/Oエマルジョンの製造、日本混相流学会年会講演会2011、2011年8月9日、京都市芸繊維大学
- ⑦ K. Terasaka, A. Hirabayashi and S. Fujioka、Development of Microbubble Aerator for Waste Water Treatment Using Aerobic Activated Sludge、The Tenth International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering、2011年7月28日、Melia Braga Hotel (ポルトガル)
- ⑧ A. Hirabayashi, K. Terasaka and S. Fujioka、Development of a novel micro-bubble aerator for waste water treatment using aerobic activated sludge、1st Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering、2011年10月5日、金沢文化ホール
- ⑨T. Murase、K. Terasaka and S. Fujioka、Sucrose Crystallization Utilizing Dissolution and Shrinkage of Micro-bubbles Generated by Electrolysis、1st Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering、2011年10月5日、金沢文化ホール
- ⑩Y. Orikasa, K. Terasaka and S. Fujioka、Recovery of oil from emulsion using microbubble flotation、The 9th International Conference on Separation Science and Technology、2011年11月4日、Jeju Grand Hotel(韓国)
- ⑪M. Ohata, K. Terasaka and S. Fujioka、Release of the intra-liposomal content using ultrasound irradiation and heating、The 20th Annual Meeting of the Japan Society of Sonochemistry & The International Workshop on Advanced Sonochemistry 2011、2011年11月2日、名古屋大学
- ⑫村瀬健晃、寺坂宏一、小林大祐、藤岡沙都子、電解ガスマイクロバブルの溶解・収縮によるスクロース結晶の生成、日本混相流学会年会講演会2010、2010年7月19日、静岡大学
- ⑬K. Terasaka, Y. Hayashida, D. Kobayashi and S. Fujioka、Dynamic control of microbubble swarm using ultrasonic irradiation、The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2010、2010年12月16日、Honolulu Convention Center (米国)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺坂宏一 (TERASAKA KOICHI)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：00245606

(2) 研究分担者

植田利久 (UEDA TOSHIHISA)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：10151797
藤岡沙都子 (FUJIOKA SATOKO)
慶應義塾大学・理工学部・助教
研究者番号：50571361

(3) 連携研究者

久保井亮一 (KUBOI RYOICHI)
大阪大学・基礎工学研究科・招聘教授
研究者番号：40029567