

## 特集/マイクロ・ナノバブルの食品工業への応用

### ■ マイクロ・ナノバブル技術研究組合について

(株)前川製作所 常務取締役 川村 邦明

### ■ マイクロ・ナノバブル技術の現状

東京大学大学院 農学生命科学研究科 大下 誠一

### ■ マイクロ・ナノバブルの食品産業へ応用

(独)農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所 食品工学研究領域 中村 宣貴、椎名 武夫

### ■ ナノピコバブル封入技術の特性と食品産業における殺菌利用・排水処理効率化の現状

ネイチャーズ(株) 代表取締役 松村 栄治

### ■ マイクロ・ナノバブルを利用した排水処理技術および汚泥中リンの挙動

(株)前川製作所 技術研究所 副島 孝一

市場動向

美容・アンチエイジング食品素材の市場動向

編集部

抗メタボ・ダイエット素材の市場動向

編集部

# ナノピコバブル封入技術の特性と食品産業における殺菌利用・排水処理効率化の現状

ネイチャーズ(株) 代表取締役 松村 栄治

## はじめに

ミリバブルからマイクロバブル、マイクロ・ナノバブルからナノバブルへと、「泡」をより微細な状態にすることで新たな機能が顕著に現れることが次第に解明され、利用分野が広がりつつある。目視で捉えることのできる「泡」「白濁した状態の泡」から、最先端の測定器を用いても捉えることの困難なほど細かい「泡」までの状態を、気泡粒径分布により区分けしている。従来最小とされたナノバブル即ち数百ナノメートルサイズの気泡から、さらに細かな10ナノメートル未満、数百ピコメートルサイズの気泡まで超微細な「分子サイズに近い程の泡」を多量に溶存発生させる技術が開発され、新しい特性を示すことが判った。ナノメートルからピコメートルまでに気泡を分布のピークとして包含する水及び液状態を表し「ナノピコバブル」とここでは称する。本稿では、筆者らが開発した、このナノピコバブルの生成技術及び性状と、その特異な性能ゆえに実用化可能な利用例について一部を紹介する。ナノピコバブルという分子サイズに近い粒度分布の究極とさえいえる極微細気泡の基礎物性が今後さらに解明され、国内外を問わずに食の安全と生産性向上への応用範囲が広がることを望むものである。

## 1. 微細気泡の生成技術の現状

微細な気泡の定義づけは容易ではないが、ミリバブル、マイクロバブル、マイクロ・ナノバブル、ナノバブルと等と呼ばれている。それぞれは「泡」の平均気泡径分布の範囲を基に表現されており、目的に応じてバブルを発生させるメカニズムには違いがある。ミリバブルは、散気管による散気法などでも容易に生

成できる。

マイクロバブル及びマイクロ・ナノバブルは、エジェクタ式、スタティックミキサー式、ベンチュリー式、カスケードポンプなどインペラー部にせん断流を発生させやすい構造のポンプ式など、水及び水に含まれる気泡に対しての乱流を発生させるか、機械的なせん断力を直接加えて低い発生頻度とはいえキャビテーションを起こすことにより発生させるものが主流である。これに圧力を加えることでさらに気泡の微細化をはかる方法もある。あるいは、加圧条件で水中に気泡を溶存させ、その後常圧条件下に放出することで微細な気泡を発生させる方法もある。より微細な気泡を多量に生成する方法として、気孔径が1 $\mu$ 以下の散気膜や多孔質板にガスを通させ水中に放出する方法もあるが、膜の気孔が小さいために夾雑物により目詰まることから純水などを対象にした場合に限り有効となる。これらの方法によれば、概ね500nm径以上ではあるが微細な気泡を水中に溶存させることができることが判っており、特性として食品原材料等の表面の遺物除去などに効果を発現するといわれている。

浮力の影響を受けないといわれる500nm径未満の微細なナノバブルを生成する為の方法としては、微細気泡を水中溶存させた上で超音波を照射する方法がある。Wu.Robertsは1993年に気泡収縮時に気泡内部に球殻状の衝撃波が発生し、この衝撃波が気泡中心に収束するとしたとき、その温度が数万度に達するという説を提案した。M.Takahashiらは、こ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、気泡内の圧力が気泡径に反比例して増加し、急激な縮小(圧壊:

Collapse)は気泡内部圧力の急上昇につながる。その速度が十分に早いと断熱圧縮的な作用により気泡内の温度も急激に高くなり、消滅時には数千度で数千気圧の極限反応場(ホットスポット)を形成するという。この圧壊現象により気泡はさらに縮小していき、ついには水中で消滅(完全溶解)するという説(ように見える、ともしている)を提案し支持を得ている。

また同時にホットスポットでは、OHなどのフリーラジカルが発生し水中の有機物などの化学物質を分解するとしている。この圧壊で消滅する以前に一定時間「泡」として存在する状態をナノバブルとし、その間に保持されている気泡径が50~500nmの範囲であるとしている例もある。

## 2. 微細気泡技術の信頼性を阻んでいる2つの課題

食品製造現場で利用され始めている微細気泡技術について、本格的にプロセス技術としての確立がなされるべきであるが、不確かなデータや曖昧な効果で技術の信頼性を阻んでいる2つの課題があると思われる。その1つは気泡密度について表記されているものが極めて少ないということである。微細気泡、特にナノバブルといった気泡は目視では観察できない無色透明な外観であるが、生成時に気泡粒が見えるミリバブルであったり、乳化した外観となるマイクロバブルが、生成後長時間静置されて浮上してしまった後の、底部透明水の中に、動的光散乱法やレーザー回折分光法により極めて僅かであるが気泡が確認されたといったものが大半である。しかし、脱気後の計測時点での溶存ガス濃度を併記して正確に表示するものはごく一部に過ぎない。気泡はそ

の大小にかかわらず、どれほどの数が発生して、処理に供されているかが効果の有無を左右する訳で、気泡密度が低いものにナノバブルの効果が顕著に発現するはずはない。主な気泡レンジとしてナノバブルが発生するはずのない発生装置でありながら、恰もナノバブル生成ができる技術として商品名などで表現されているケースが多くあることは微細気泡技術の信頼性を阻む問題といえる。

もう1つの課題は、ガス気泡生成に伴い発生する副生成物について言及されないケースである。あるナノバブルはその生成過程において電気分解を必要とするが、通電のために塩分やマンガンの電解質を含ませる必要があり、紫紅色を帯びたオゾン水がテレビ等で紹介されている。この紫紅色のオゾン水は魚肉等の練物を少量の添加で完全滅菌したり、水産物を無菌化すると発表されている。さらにはガン細胞を減少させる等、医療研究機関から発表されているデータと、同時に解説者が紫紅色のオゾン水を飲水する映像まで放映され話題となった。結果、当該容器詰めされたナノバブル水をガン患者が反復して飲水する使用例までがネット上で記録されている。添加物を含まないオゾン水は濃度に関わらず無色透明であり、このナノバブルオゾン水の紫紅色は過マンガン酸カリウム(危険物第一類/特化則第二类表示物質:過酸化物質)等が発生し、その強酸化性による酸化効果をオゾン由来と誤って表現しているものであることは一部の科学者の知るところである。

溶存オゾン濃度を計測するモニターの殆どが紫外線吸収法を用いており、水中の紫紅色の色素に吸収される紫外線量をオゾン分子のそれと類似の反応で濃度数値化されてしまうという光学反応によるものであり、毒性の高いこのような技術の食品業界での利用が広がることは、微細気泡技術の信頼性のもとより使用企業の信頼性も将来損なう結果になりかねない。

### 3. ナノピコガス封入水とは

ナノピコ技術では、オゾン、酸素、水素、窒素、炭酸ガスなどガス種は選ばない。特殊ガス混合部に毎秒30m以

図1 ナノピコオゾン水のH5N1インフルエンザウィルスの消毒効果

反応条件*	反応溶液中のウィルス価 (EID <sub>50</sub> /ml)
蒸留水 100ml+(ウィルス液 **0.5ml)	10 <sup>6.0</sup>
オゾン水 100ml+(ウィルス液 0.5ml)	<10 <sup>0.5</sup> (検出限界以下)
オゾン水 100ml+(ウィルス液 0.5ml+牛血清 0.5ml)	10 <sup>5.5</sup>

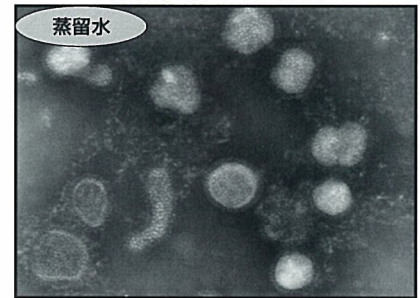
\*オゾン水は 8ppm、水温 13℃。蒸留水も同温度で試験した。ウィルス液と混和後の反応時間は 10 秒。  
\*\*北海道大学で、高病原性鳥インフルエンザウィルスに対して、瞬間で、RNA まで破壊する完全なウィルスの不活化ができることが実証された。

上の高速で水(液)を流して強力な圧力衝撃波を与え、同時にガスを真空導入しながら混合して高密度のキャビテーションを発生させる構造を用いている。ガスと水が激しく混和されている場に、適正な磁気を照射するという手段を複合しており、このプロセスを繰り返すことで、結果ナノメートル未満の微細気泡が大量に発生するという特許技術である。

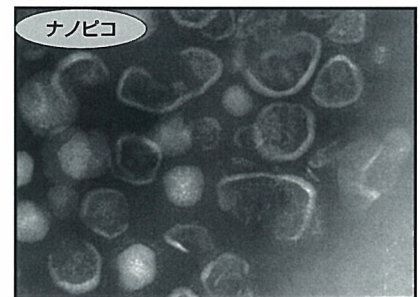
### 4. ナノピコオゾン水による殺菌処理例

ナノピコオゾン水技術は、ナノメートル域からピコメートルに近い分子サイズの気泡だけが計測結果として検出されるオゾン水である。マイクロバブルよりも粗い気泡は殆ど検出されない状態で、溶存オゾン濃度は、大気圧条件下で最大60ppm(理論上の大気圧オゾンガスの溶存飽和濃度を超える)以上で大量生成が可能という驚くべき高濃度化を可能とした技術である。オゾンは難溶解性のガスであり本来水と水和し難い。通常のオゾン水では、濃度維持薬剤を使わない水を対象とすると、その半減期(50%迄濃度の下がる時間)は1分以内とされている。配管にオゾン水を送水すると10~20m地点で半減するのが通例で、ユースポイントでは濃度は低く、逆に危険なオゾンガスが大量に脱気するものであった。ナノピコオゾン水は浮力の影響をほぼ全く受けない平均気泡径10ナノメートル未満であることから、半減期は常圧下で数時間以上であり、配管を300m/2.5分間で送水した出口で90%以上の溶存オゾン濃度を保持する安定性を有している。さらに、脱気するオゾンガス量は、従来技術の1%未満であることも様々な利用場面にて実証されてきた。一方密度に関しては液体パーティクルカウンター等で計測できるサイズより極微であり、カウントできる

写真1 高病原性鳥インフルエンザウィルスに対するナノピコ効果



蒸留水中の鳥インフルエンザウィルス

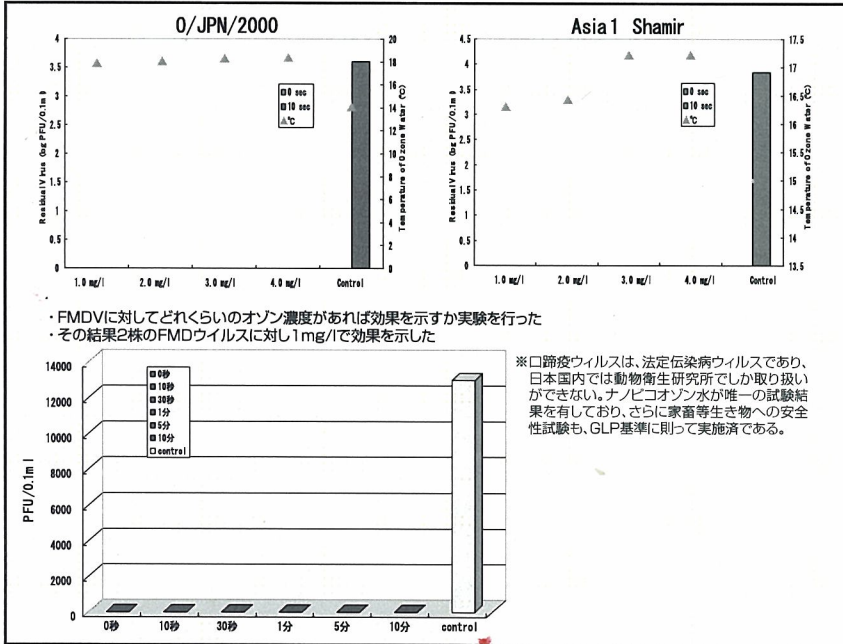


ナノピコオゾン水10ppmとの接触1秒以内のウィルス

数をはるかに超えているが、半導体分野の最先端研究機関での光学的な実証によればナノピコ気泡封入水(18MΩの超純水で生成)の気泡密度は1mlあたり数十兆個以上であるという結果データも得られている。

分子サイズで無尽蔵と言え程に高密度のオゾンガスが水分子と共に対象物に接触するナノピコオゾン水技術によれば、僅か10ppmのナノピコオゾン水100mlで、43億個のサルモネラ菌を1秒以内に完全無菌化できる結果が出ている。また図1、写真1のように、高病原性鳥インフルエンザウィルスは1秒以内に完全不活化してウィルスの表皮蛋白膜も破壊されRNAが溶出して死滅する事が判明している。2010年に拡大発生している口蹄疫ウィルスも、1ppm以上のナノピコオゾン水であれば瞬間に完全不活化されるという顕著なデータも得られている(図2)。一方で、オゾンガス脱気が極めて少ない事と関係するが動物薬事法GLPに適合する安全性試験

図2 FMDV(口蹄疫ウイルス)に対するナノピコ効果



※農林水産高度化事業ナノピコオゾン水による疫病防除技術研究

で、豚や牛にこのオゾン水だけを飲水させて飼育しても健康に全く悪影響がないというデータも取得されている。

食品業界では、例えばCIPやSIPといった飲料製造ラインの配管内部洗浄で有効利用でき、100～200mもの配管を洗浄して末端でも濃度維持ができることから、薬剤不使用の洗浄工程が構築できる。通常の強酸・強アルカリ剤で4～5時間の処理時間を必要とするような殺菌洗浄の過程が、30分以内で完了するといった生産性向上の効果も期待できる。尚、このナノピコオゾン水は水に対してオゾンガスを封入しただけの生成であり副生成物は含まないものである。

### 5. ナノピコ酸素封入処理による効果例

10nmで、1ml中に数十兆個という溶存をさせるガス種を、酸素において実施した例を報告する(写真2)。

写真2 ナノピコ酸素排水処理システムの実例



食品業界のほぼ全ての工場では、好気性バクテリアを用いた活性汚泥法により排水処理がされているはずである。従来の排水技術ではエアレーションにより活性汚泥含有処理水中で上昇させ得るDO値(溶存酸素濃度)は数ppmでありバクテリアが呼吸により消費する大量の酸素量を供給しつづ数十ppmにDO値濃度を維持することは不可能であった。また、学術的には好気性であるからといって1～2ppm以上にDO値を上昇させたとしても、好気性バクテリア自体の微生物活性が高まることは無いというのが常識であった。筆者らは、曝気槽の排水を連続的に汲み上げてナノピコバブルで酸素封入し、曝気槽に戻すという方法で、排水及び活性汚泥に直接10nm未満の酸素気泡を大量に供給するシステムを導入して効果検証を行った。この検討によれば、PSA (Pressure Swing Adsorption) により酸素濃縮した90%濃度の酸素ガスをを用いたが、排水中のDO値を25ppm以上に保持し、微生物活性を2.5～3倍以上に高めることに成功した。処理能力の検討結果では、排水処理量は従来の1日600トンから2,500トンという4倍にまで高めることができた。さらに、BODが低下後もバクテリアの生存率が高く維持され、顕著な共食現象が起こることから、当該実証前には曝気槽流入原水が5,000ppm、曝

気槽排出時に2,500ppm程度であったMLSSが、970ppm未満という1/5以下にまで少なくなるという劇的な汚泥減容効果が確認され、余剰汚泥を全く排出しない長期間運転ができることも確認された。この結果によれば、センチバブル、マイクロバブルなどの気泡と違い、バクテリアなどの微小生物が呼吸するに適した酸素豊富な環境をつくることができれば、旧来の常識を覆す特異な増殖効果が維持できるといえる。培養、発酵の技術分野においても、ガスと溶存濃度の制御を適正にすることで増殖や、反応停止といった生産制御法として応用が可能であると思われる。

当該ナノピコガス封入技術によれば、過飽和で気泡を発生させない炭酸水の生成や、河川や貧酸素水塊といった規模の大きな環境の底部に対する高DO値水域維持による大規模浄化といった酸素効果にまで、用途が広がっていく。

### おわり

2010年2月に農林水産大臣の認可により発足した農林水産・食品産業マイクロ・ナノバブル技術研究組合では、さまざまな気泡含有水の分類と性能について、アカデミックな検討と解明が基礎分野の目的とされている。気泡は小さいだけでよい訳ではなく、利用場面により生成方法は選択されるべきものである。信頼性の高い実証検証がなされながら、安全性や危険性の裏付けが取得され、その情報を提供することで、食品産業への普及に重要なはたらきをするものと期待している。

#### 〈著者略歴〉

- 松村 栄治(まつむら えいじ)  
 85年 日立機械エンジニアリング(株) 半導体用製造装置 圧延機等の技術開発  
 95年 君津化学工業(株)(現:キミカ) 生産性本部ゼネラルマネージャーとしてマリンバイオポリマー/海藻原料の増粘多糖類食品添加剤の製造に関する技術開発に従事  
 04年 ネイチャーズ(株)創業  
 現在に至る  
 農林水産・食品産業マイクロ・ナノバブル技術研究組合 理事  
 農林水産・食品産業マイクロ・ナノバブル技術研究組合 知的財産部担当