

酸素ナノバブルの存在

(粒子径、滞留時間と NMR プロトン緩和時間からの検討)

Existence of oxygen nano-bubble

(Examination through particle diameter, residence time and NMR proton relaxation time)

大下誠一, Fernanda Y. Ushikubo, 牧野義雄, 川越義則 (東大院), 椎名武夫 ((独)農研機構 食総研)

Seiichi OSHITA, Fernanda Y. USHIKUBO, Yoshio MAKINO, Yoshinori, KAWAGOE, Takeo SHIINA

Abstract Nano-bubbles are not visible through optical microscope. Thus, dynamic light scattering was used to obtain particle size distribution of pure water containing oxygen bubbles. As a result, about 200 nm diameter particles were detected over approximately 2 weeks. Also, proton-NMR relaxation time, T_1 , increased from 11.64ms of Mn^{2+} solution itself to 12.45 ms of that containing oxygen bubbles. From different perspectives, the detection of particles in water and the change in T_1 with oxygen bubble introduction, the existence of oxygen nano-bubbles is strongly suggested.

Keywords: nano bubble, particle size, residence time, proton relaxation time, manganese ion

1. はじめに

マイクロ・ナノバブルは、水処理、殺菌、食品工業などでの応用[1, 2, 3]や生理活性の促進効果などが報告されている[4, 5, 6]。このうち、マイクロバブルは光学顕微鏡を通して水中で収縮する様子が観察できるが、収縮後にバブルが消滅するのかナノバブルとして存在するのかは明瞭でない。そこで、イオンや微粒子を極力排除した超純水にバブルを発生させ、動的光散乱法による粒子径測定と滞留時間、並びに、NMR¹H 緩和時間 T_1 の測定により、ナノバブルの存在について検討した。

2. 実験装置および方法

2.1 マイクロ・ナノバブル (MNB) 及びマクロバブル

日本ミリポア(株)の超純水製造システム(Direct-Q)から採取し、脱気した水を基準水とした。これを三角フラスコ内に注入して、マイクロバブル発生装置 (㈱オーラック: OM4-MDG-020(OG)) を介して酸素バブルを発生させた。装置稼働中の水温は 20°C に保った。一方、散気管を通して水中に酸素を溶解させ、MNB を含まないが溶存酸素濃度 (DO) を高めた水 (Macro) を調製した。DO および pH の測定には、溶存酸素計 (SG6, マテ・トド(株)および) pH 計 (D-55, ㈱堀場製作所) を用いた。

2.2 粒子径および ¹H 緩和時間 T_1 の測定

水中の粒子径測定には動的光散乱法を原理としたゼータサイザーナノ (Nano-ZS, シスメックス(株)) を用い、測定温度は 20°C とした。一方、粒子が存在すれば水の動特性が変わると想定されるので、20°C で ¹H 緩和時間 T_1 を測定した。観測周波数は 25MHz である (JNM-MU25A, 日本電子(株))。

3. 結果および考察

3.1 水中の粒子径と滞留時間

散乱光強度から求めた粒子径分布を Fig. 1 に示した。A は基準水で、信号が不安定で再現性がなかったことから、粒子は存在しないと判断された。B, C および D は、MNB 発生後 1 日 (DO=35.5 mg/L)、15 日及び 18 日 (DO=9.1 mg/L) の分布である。発生後 1 日から 15 日まででは 160nm を中心にした分布を示したが、18 日後には 5 回の測定において再現性に問題が生じた。粒子が不安定になったと考えられる。

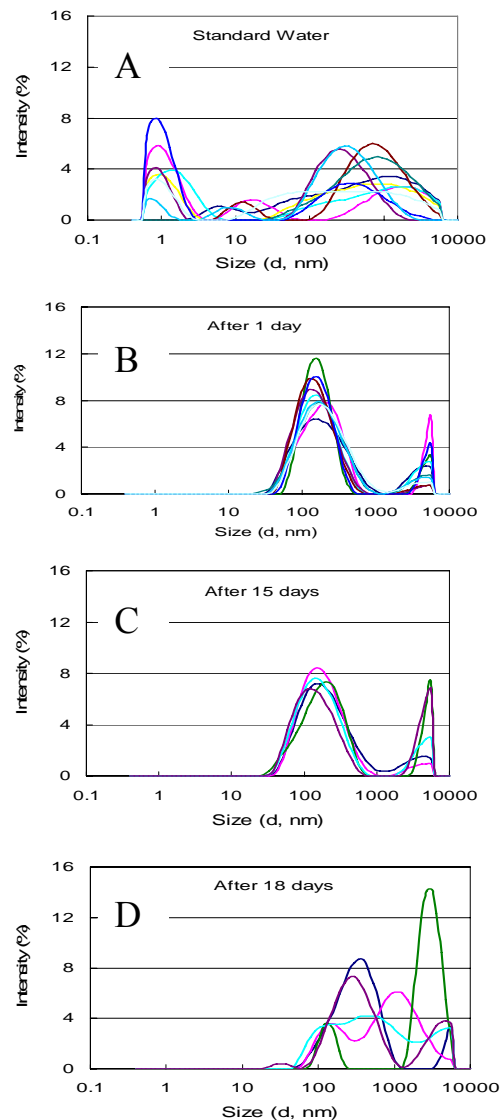


Fig. 1 Size distribution of particles in standard water (A) and in the water with micro/nano bubbles (B to D).

3.2 NMR ^1H 緩和時間 T_1

基準水に酸素 MNB を発生させた水と散気管で DO を高めた水の NMR ^1H 緩和時間 T_1 を DO に対してプロットした (Fig. 2)。この結果、MNB の有無に関係なく T_1 は DO 濃度の上昇と共に減少し、MNB の影響は検出できなかった。この原因は酸素の常磁性による。そこで同じく常磁性を有する Mn^{2+} を基準水に添加し、5~40mM の範囲で酸素 MNB を発生させた。Fig. 3 に Mn^{2+} 溶液とそれに酸素 MNB を発生させた後の T_1 を示した。 Mn^{2+} 濃度 5mM の場合は、酸素 MNB の発生により T_1 が低下した。この濃度の Mn^{2+} では、溶存酸素の常磁性をマスクできなかったと考えられる。一方、7mM では両者に有意差はなく、9~40mM では酸素 MNB の発生により T_1 が有意に増大した ($p < 0.05$)。

そこで、10mM の Mn^{2+} 溶液 ((1):DO=8.6 mg/L, pH=5.6, (2):DO=9.4 mg/L, pH=5.7)、これに酸素 MNB を発生させた溶液 (O_2 MNB: DO=38.8 mg/L, pH=5.7) および散気管で DO を高めた溶液 (O_2 Macro: DO=37.1 mg/L, pH=6.1) の T_1 を測定し、Fig. 4 に示した。ナノ粒子は存在しないと想定される O_2 Macro の T_1 には、DO 値が高いにも関わらず、 Mn^{2+} 溶液との有意差が認められなかった。これに対して、 O_2 Macro と同程度の DO 値を有する O_2 MNB の T_1 は有意に高い値を示した。

この結果を理解するための、一つの仮説を記す。まず、気体の酸素分子 (の常磁性) は NMR 緩和時間に影響しないことを前提とする。その上で、水に溶けた溶存酸素の常磁性が 9~40mM の Mn^{2+} によってマスクされており、そこに酸素バブルが存在すると水分子との相互作用の結果、水分子間のネットワーク構造が影響を受けて緩和時間が増大するという考えである。ただし、液体では、ある物質の常磁性が他の物質の常磁性をマスクすることは考えにくいとの指摘がある。そこで二つめの仮説として、酸素バブル表面に Mn^{2+} が吸着されて溶液中の実効的な磁性イオン (Mn^{2+}) 濃度が低下し、これが原因で T_1 が増大した可能性を挙げる事が出来る。しかし、この考え方では、 Mn^{2+} 濃度 5mM において、酸素 MNB を発生させたときに T_1 が低下する理由が説明しにくい。いずれにしても常磁性を示す物質に関する更なる理解の上で、検討が必要である。

一方、ナノバブルが長期間滞留するという点に関しては、未だ議論が分かれている。例えば、コロイドサイズの水中の空気バブルは滞留時間が非常に短く、半径 10~100nm のバブルでは 1~100 μs にすぎないという計算結果が報告されている [7]。また、レナードジョーンズ流体に関するシミュレーションで、ナノバブルが存在できるのは非常に大きな引張り応力を示す液体中か、負の圧力下でしかありえ

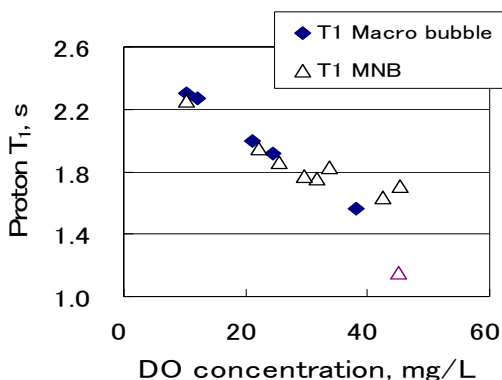


Fig. 2 Proton T_1 of water with oxygen micro/nano bubbles (MNB) and high DO concentration without MNB.

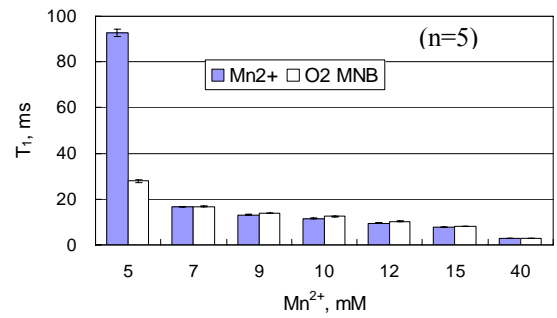


Fig. 3 Proton T_1 of Mn^{2+} solution and that with oxygen Micro/nano bubbles (MNB).

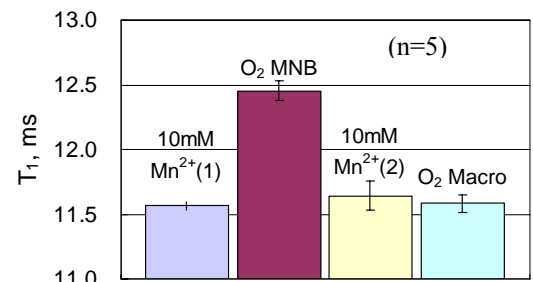


Fig. 4 Proton T_1 of Mn^{2+} solution at 10mM and that with oxygen Micro/nano bubbles (MNB)

ず、大気圧で観察されるナノバブルは、収縮過程にあるバブルか、または、混入した異物であろうとする報告もある [8]。実験結果との整合性について、検討の要がある。

4. 結論

水中の粒子径分布と T_1 の測定結果により、酸素バブルを発生させた水中にナノサイズの酸素バブルが存在し、条件によっては 2 週間程度滞留することが示唆された。この観察結果と計算やシミュレーション結果との不一致の理由が、今後、解明されるべき課題である。

参考文献

- [1] BURNS, S. E. et al., Separation and Purification Technology, 11 (3), 221-232 (1997).
- [2] LI, P. and TSUGE, H., J. of Chem. Engng of Japan, 39 (11), 1213-1220 (2006)
- [3] Xu, Q. et al., J. of Colloid and Interface Science, 332 (1), 208-214 (2009).
- [4] ONARI, H., J. of Heat Transfer Society of Japan, 40(160), 2-7 (2001)
- [5] TAKAHASHI, M., Food Technology Forum (JSAM 2006 symposium), 24-31 (2006)
- [6] PARK, J. and KURATA, K., Hortitechnology, 19(1), 212-215 (2009).
- [7] LJUNGGREN, S.; ERIKSSON, J. C., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 129-130, 151-155 (1997).
- [8] MATSUMOTO, M.; TANAKA, K., Fluid Dynamics Research, 40(7-8), 546-553 (2008).

謝辞 本研究の一部は「農水省食品ナノテクノロジープロジェクト」により行われた。また、粒子径の測定ではシスメックス(株)による装置の貸与および中嶋一博氏による技術的な指導を賜った。記して謝意を表す。