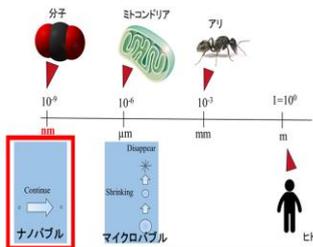


【分野】工業・医療・農業・水産業

【キーワード】マイクロ・ナノバブル、超音波照射、ナノズル、個数濃度、二酸化炭素、微粒子

マイクロ・ナノバブルとは



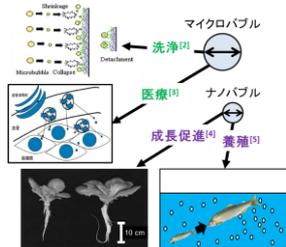
マイクロバブル: 直径数100 nm ~ 10 μm
ナノバブル: 直径数100 nm 以下

○マイクロ・ナノバブルの特徴^[1]

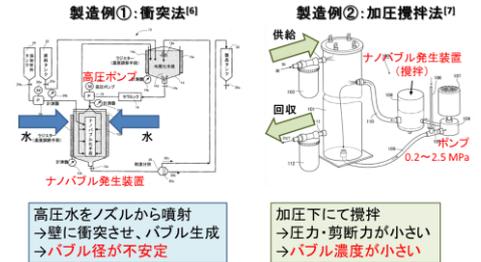
- ・気泡径が小さい
- ・上昇速度が遅い
- ・摩擦抵抗を低減する
- ・気泡内圧力が高い
- ・気液界面積が大きい
- ・ガス溶解量が大きい
- ・生理活性効果を有する

[1] 稲穂秀樹, Bull. Soc. Water Sci., 64, 4-10 (2010)
[2] A. Agarwal et al., J. Mater. Chem., 22, 2203-2207 (2012)
[3] 立花克郎, 生体医学工, 43(2), 211-215 (2005)
[4] J. S. Park and K. Kurata, Preliminary and Regional Reports, 19(1), 212-215 (2009)
[5] K. Ebita et al., Nanobubble Water Promotes the Growth of Lives, 8(6), 1-7 (2013)

マイクロ・ナノバブルの利用



従来の製造技術



高圧水をノズルから噴射
→壁に衝突させ、バブル生成
→バブル径が不安定

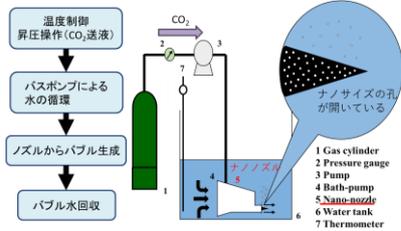
加圧下に攪拌
→圧力・剪断力が小さい
→バブル濃度が小さい

[6] 特開2009-114059号
[7] 特開2018-008230号

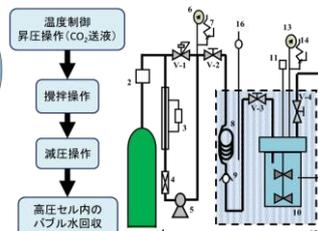
本研究におけるマイクロ・ナノバブル水の調製法

①ナノズル方式 ②加圧溶解+攪拌方式 ③加圧溶解+超音波照射方式

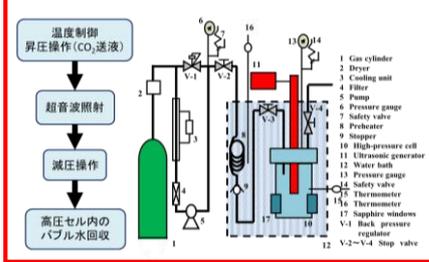
①ナノズル方式



②加圧溶解+攪拌方式



③加圧溶解+超音波照射方式



新規法

利点
有害な有機溶媒を使用しない
高圧条件 (6.8 MPa) での生成が可能
超音波照射による大きな剪断力

マイクロ・ナノバブルの分析法(従来法と新規法の比較)

従来法	新規法
<p>粒度分布、個数濃度の測定が可能</p> <p>・欠点 100 nm以下の粒子の測定が困難</p>	<p>動的光散乱法(DLS)</p> <p>粒度分布の測定が可能</p> <p>・利点 ナノオーダーの粒子の測定が可能</p>
<p>粒度分布、個数濃度の測定が可能</p> <p>・欠点 非常に高価 所有機関が少ない</p>	<p>全有機炭素(TOC)測定</p> <p>二酸化炭素濃度の測定が可能</p> <p>・利点 測定が簡便 所有機関が多い</p>

新規分析法によるマイクロ・ナノバブル個数濃度算出法

※液中の炭素は全てCO₂で、気体で存在しているとする。

・DLSとTOCによるバブルの個数濃度推算

$$V_i = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_i}{2}\right)^3 \quad (\text{粒径} d_i \text{に対するバブル体積 (cc/個)})$$

$$V_{\text{total}} = \sum_{i=1}^n V_i X_i \quad (\text{液中の全バブル体積 (cc)})$$

$$M_{\text{total}} = \rho_{\text{CO}_2} V_{\text{total}} \quad (\text{液中の全バブル重量 (g)})$$

$$M_{\text{total}} = C V_{\text{total}} \quad (\text{液中の全バブル重量 (g)})$$

これらより、

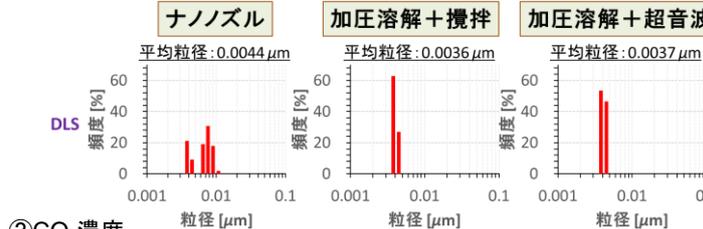
$$X = \frac{C V_{\text{total}}}{\rho_{\text{CO}_2} \sum_{i=1}^n V_i d_i} \quad (\text{液中の全バブル個数 (個)})$$

d_i : 粒径 d_i に対する粒径 [m]
 X : 個数濃度 [個/cc]
 ρ_{CO_2} : CO₂の密度 [g/cc]
 C : TOCで測定したCO₂濃度 [mg/cc]

製造方式毎の測定結果

①粒度分布 ②CO₂濃度 ③マイクロ・ナノバブル個数濃度

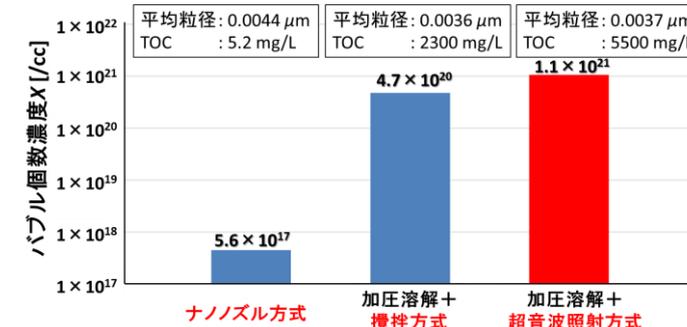
①粒度分布



②CO₂濃度

	ナノズル	加圧溶解+攪拌	加圧溶解+超音波
TC	: 9.3 mg/L	: 2600 mg/L	: 6000 mg/L
IC	: 4.1 mg/L	: 300 mg/L	: 500 mg/L
TOC	: 5.2 mg/L	: 2300 mg/L	: 5500 mg/L

③マイクロ・ナノバブル個数濃度



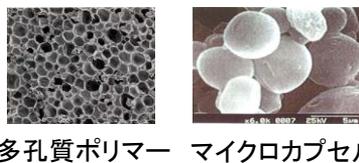
粒径に関しては、大きな差異は得られなかった。
バブル濃度に関しては、**ナノズル<攪拌<超音波**の順で濃度が大きくなった。

加圧溶解+超音波照射方式であれば、従来法(ナノズル方式)の約**2000倍高濃度**のマイクロ・ナノバブル水が調製可能である。

環境に優しい二酸化炭素利用による食品加工・製造応用



二酸化炭素に関連した技術



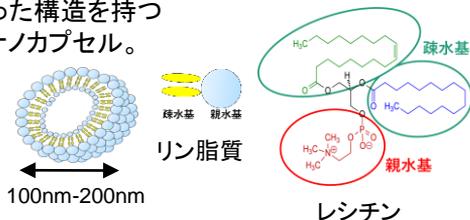
CO₂の利点

- ・安全性
- ・不燃性
- ・副産物入手容易

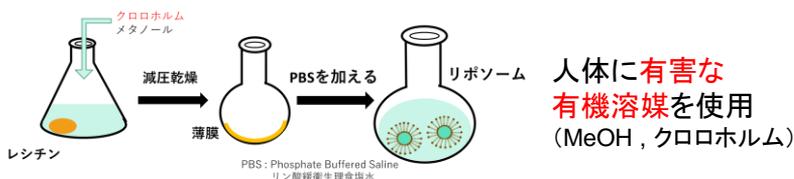
リポソームの新規調製法(超臨界二酸化炭素+超音波)

【1】リポソームとは・・・

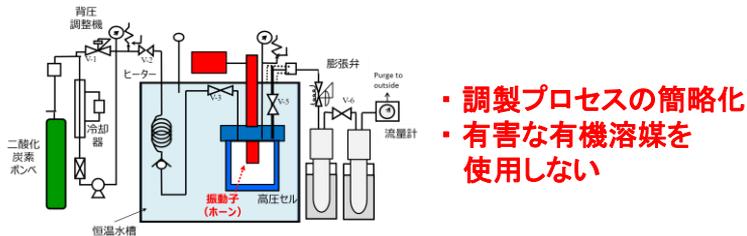
- ・リン脂質分子が二重になった構造を持つ直径0.1-2μmのマイクロナノカプセル。
- ・高い生体適応性。
- ・親水疎水いずれの薬剤も内包可能。



【2】従来におけるリポソーム調製の問題点

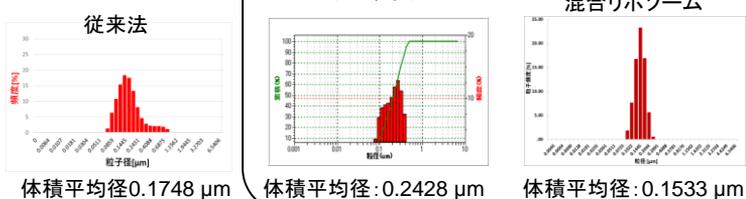


【3】新規調整法(装置図)



【4】実験結果

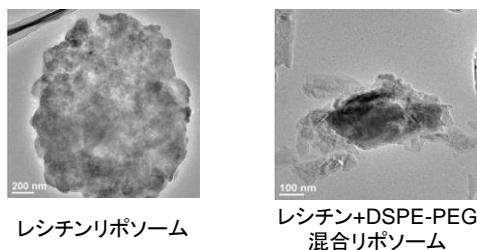
①粒径測定結果



従来法と変わらないリポソームが調製可能である。

②TEM測定結果

九州大学先端物質化学研究所の電界放出透過電子顕微鏡 (JEM-2100F) を用いて観察した



③超音波照射の有無比較

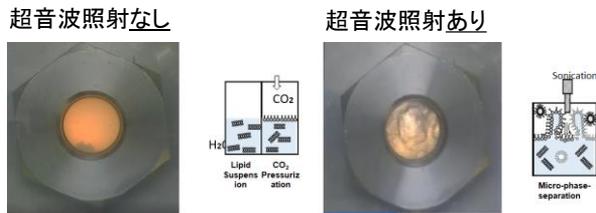


Fig. 1. Visual observation of high pressure reaction vessel used for production of liposome in liquid CO₂ non-solvent method at 25°C, 6.8 MPa. (a) No irradiation, (b) irradiation Conditions: 25% amplitude, 33.33 % pulse rate at 20 kHz frequency.

④超音波照射時間の影響

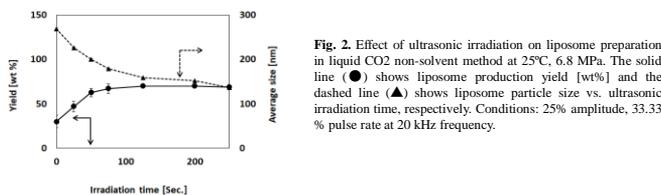


Fig. 2. Effect of ultrasonic irradiation on liposome preparation in liquid CO₂ non-solvent method at 25°C, 6.8 MPa. The solid line (●) shows liposome production yield [wt%] and the dashed line (▲) shows liposome particle size vs. ultrasonic irradiation time, respectively. Conditions: 25% amplitude, 33.33 % pulse rate at 20 kHz frequency.

⑤リポソーム仕込み濃度の影響

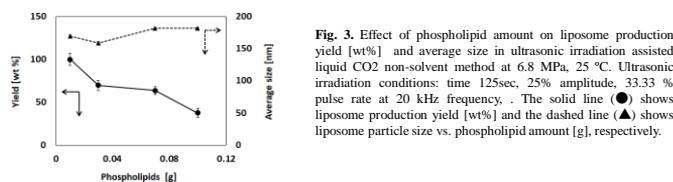


Fig. 3. Effect of phospholipid amount on liposome production yield [wt%] and average size in ultrasonic irradiation assisted liquid CO₂ non-solvent method at 6.8 MPa, 25 °C. Ultrasonic irradiation conditions: time 125sec, 25% amplitude, 33.33 % pulse rate at 20 kHz frequency. The solid line (●) shows liposome production yield [wt%] and the dashed line (▲) shows liposome particle size vs. phospholipid amount [g], respectively.

⑥温度、圧力の影響

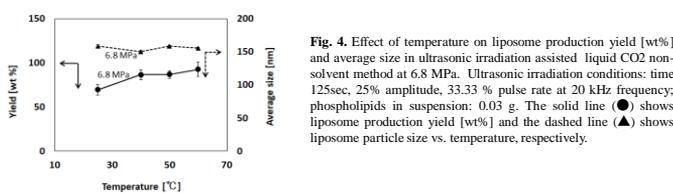


Fig. 4. Effect of temperature on liposome production yield [wt%] and average size in ultrasonic irradiation assisted liquid CO₂ non-solvent method at 6.8 MPa. Ultrasonic irradiation conditions: time 125sec, 25% amplitude, 33.33 % pulse rate at 20 kHz frequency; phospholipids in suspension: 0.03 g. The solid line (●) shows liposome production yield [wt%] and the dashed line (▲) shows liposome particle size vs. temperature, respectively.

【5】考察

リポソームの生成メカニズム(→マイクロ相分離)

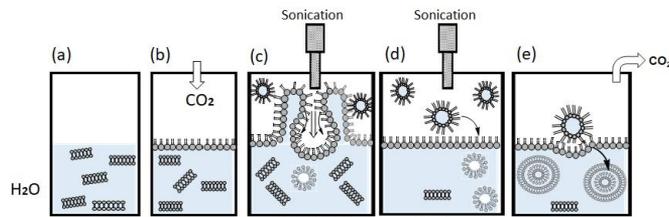


Fig. 5. Schematic diagram of phospholipid dispersion mechanism in liquid CO₂ non-solvent method. at 6.8 MPa, 25 °C. In CO₂/water system, dispersed phospholipids moves to the interface regions keeping polar head in water and non-polar tail on CO₂. Addition of ultrasound causes interfacial disruption and micro-mixing resulting innumerable tiny W/C reverse micelles in CO₂ phase and C/W micelles in water instantly, giving unlimited surface area. As these droplets fall on the interface, they self-assembled as unilamellar or multilamellar liposomes due to hydrophobic interaction.