

マイクロ・ナノバブル水の洗浄に関わる基本性能

山口庸子, 中村弥生

Fundamental properties involved in the washing for the micro/nano-bubble water

Yoko YAMAGUCHI and Yayoi NAKAMURA

In recent years, there is growing interest in the cleaning industry in the commercial viability of micro-bubble technologies, which exploit the characteristics of micro-bubbles or nano-bubbles. As part of an exploration of the commercial applications of micro-bubble technology, this study examines conditions for micro/nano-bubble generation using dissolved oxygen (DO) as an indicator. We evaluated as detergency indicators the surface tension of micro/nano-bubble water and evaluated the detergency of a mixture of micro/nano-bubble water and surfactant using artificially-soiled cloths.

The results indicated that micro/nano-bubble water with longer bubble generation times tended to exhibit lower and longer-lasting surface tension, thus enabling us to explain the quantitative nature of micro/nano-bubble generation. We confirmed that the combination of micro/nano-bubble water with surfactant (LAS) exhibits lower surface tension than tap water and surfactant. However, we were unable to confirm a significant increase in detergency for the former; this may point to a need to improve our test methods.

We conclude that vapor present in water as minute bubbles reduces apparent surface tension when used in combination with surfactants, an encouraging result for the potential feasibility of applying micro/nano-bubble water technology to water-based washing systems.

キーワード: microbubble マイクロバブル, nanobubble ナノバブル, washing 洗浄,
dissolved oxygen 溶存酸素量(DO), surface tension 表面張力

I. はじめに

超高齢化社会にあつて、介護施設や病院等で利用されるレンタル衣類等の洗濯は、清潔・安全・安心を担保する上で重要な役割を担っている^{1),2)}。しかし、衛生管理上の問題から高温洗浄や漂白剤等の使用を余儀なくされ、家庭洗濯に比べて環境負荷の高い洗濯が行われている^{3),4)}。

一方、近年マイクロバブルやナノバブルなどの微小な気泡が示す得意な性質を利用して、微

小気泡の実用化を目指す試みが盛んに行われている⁵⁻⁷⁾。マイクロバブルとは発生時の気泡の直径が $50\mu\text{m}$ 以下の気泡であり、水中で縮小して消滅時にフリーラジカルの発生とナノバブルとして残存する。フリーラジカルは化学物質の分解性に優れており、洗浄処理への応用が期待されている。また、ナノバブルは気泡直径 $1\mu\text{m}$ 以下の極微小気泡であり、直径が 100nm よりも小さい気泡として長期安定化した「酵素ナノバブル」や「オゾンナノバブル」も開発されている。酵素ナノバブル水には生物に対する

活性効果が、オゾンナノバブル水には強力な殺菌効果が報告されている⁸⁾。マイクロ・ナノバブルの洗浄処理への導入は、細菌の死滅を必要とするリネンサプライの洗浄工程において、洗剤や漂白剤の使用量の削減或いは使用水量や消費電力の削減が期待できる。

マイクロ・ナノバブルは、既にウエットクリーニングで利用が開始されているが、水系洗浄に関わる基本的な性能は不明瞭のままである。本報告では、マイクロ・ナノバブルの導入に向けて、溶存酸素量 (DO) を指標として、マイクロ・ナノバブル水の生成に関する諸条件を検討した。さらに、マイクロ・ナノバブル水の表面張力等、洗浄力に関わる基本性能を系統的に評価した。

II. 実験方法

1. マイクロ・ナノバブルの発生

図1に示す微細気泡発生装置 (ASK3型, (株)アスプ製) を用いて, 9ℓ (ガラスビーカー) の水道水に酸素 (流量1ℓ/min) を加えてマイクロ・ナノバブルを発生 (曝気) させた。比較気体として窒素を用いてマイクロ・ナノバブル水の生成を確認した。本装置の発生方式は加圧溶解, 気液せん断, キャビテーション式等を組み合わせたハイブリット方式であり, ポンプ流量7~10ℓ/minでマイクロ・ナノバブル水の生成を行う。装置停止後のマイクロバブルが消失するまでの時間, 溶存酸素量 (DO) の経時変化を測定することで発生を間接的に測定した。DOの測定には, DOメーター (マルチ水質チェッカー溶存酸素計 DO-17SD) を使用した。尚, 超音波振動子 (本多電子株式会社製・投込型超音波霧化ユニット HM303N・周波数2.4MHz) を水道水中に投入して, 超音波の使用がマイクロ・ナノバブル水の生成に及ぼす影響の有無を確認してから, マイクロ・ナノバブル水の安定的な生成条件を検討した。

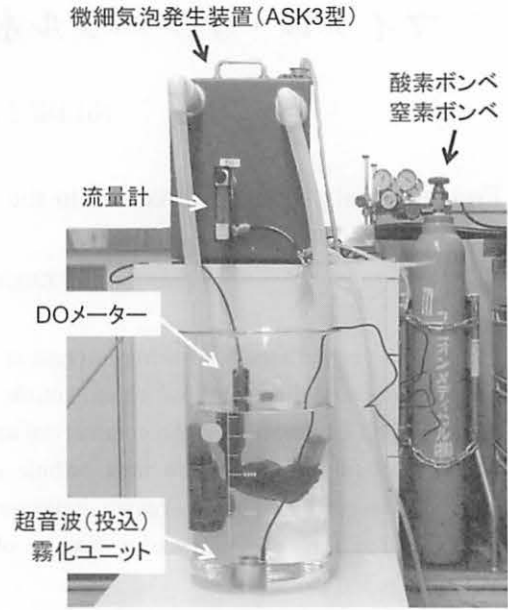


図1 マイクロ・ナノバブルの発生装置

2. 表面張力の測定

図2に示すようにニードル状のプロープ (直径0.5mm) をサンプルに浸して表面張力の測定を行う高速表面張力計 (キブロン社製・AquaPi) を用いて, マイクロ・ナノバブル水の表面張力を測定した。従来の円環 (外半径7.75mm, 内半径7.70mm) を使用するリング法 (du Noüy 法) に対して, ニードル状の超小型プロープを使用する du Noüy Maximum Pull Force 法では, 少量のサンプルで, 高速測定を可能としたことから表面張力の測定精度を大きく向上させ, マイクロ・ナノバブル水の表面張力の経時変化を測定することができた。

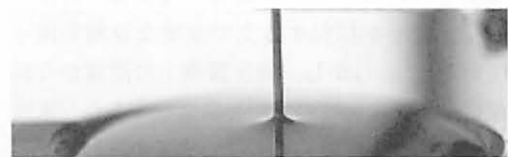


図2 表面張力の測定 (ニードル状のプロープ) キーストンサイエンティフィック (株)HP より

3. 洗浄力の評価

マイクロ・ナノバブル水の洗浄力は、湿式人工汚染布（(財)洗濯科学協会頒布、JISC9606）各10枚を用いて、Targ-O-Tomerter（大栄科学精器製）により評価した。衣料用市販洗剤に加えてイオン性の異なる界面活性剤を用いて、マイクロ・ナノバブル水との併用効果を評価した。衣料用の市販洗剤は、酵素配合コンパクト粉末洗剤①、漂白剤配合コンパクト粉末洗剤②の2種を使用し、比較としてJIS指標洗剤（JIS K 3362準拠）を使用した。界面活性剤には、アニオン系の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩（LAS）、脂肪酸ナトリウム（市販粉末洗剤、純石けん分98%を使用）、非イオン系のポリオキシエチレンアルキルエーテル（AE）、カチオン系の塩化ベンゼトニウム（BC）を使用した。AEは、エチレンオキサイド（EO）鎖長（C6～C15）の異なる4種類を使用した。使用したAEは、アルキル鎖が同一の天然アルコール（C12、14など）であり、EO鎖長が大きいものほど親水性が増す。

Targ-O-Tomerter（回転数120rpm±5rpm）の洗浄条件を洗剤別に以下に示す。

〈市販洗剤、JIS指標洗剤の場合〉

使用量：市販粉末洗剤①0.667g/ℓ，市販粉末洗剤②0.833g/ℓ，JIS指標洗剤1.33g/ℓ

温度：40℃±1℃

時間：洗い（10min），すすぎ（3min）2回

浴比：湿式人工汚染布10枚のみ

洗浄液量：洗い1ℓ，すすぎ1ℓ

マイクロ・ナノバブルの発生時間：30min

〈LAS、脂肪酸ナトリウム、AE（4種）、BCの場合〉

使用量：臨界ミセル濃度（c. m. c.）

温度：25℃±1℃

時間：洗い10min，手すすぎ3min（1回）

浴比：湿式人工汚染布10枚のみ

洗浄液量：洗い1ℓ，手すすぎ1ℓ

マイクロ・ナノバブルの発生時間：5～6min

洗浄率の算定は、分光色差計 Macbeth CE-

7000、測定波長550nmを用いて、洗浄前後の湿式人工汚染布の反射率を測定、Kubeluka-Munk式(1)を用いて洗浄率を算出した。

$$K/S = (1 - R/100)^2 / (2R/100) \quad \dots(1)$$

R：表面反射率，K：光吸係数，S：散乱係数

$$\text{洗浄率}(\%) = \frac{|(K/S)_s - (K/S)_w|}{|(K/S)_s - (K/S)_o|} \times 100 \quad \dots(2)$$

ここで、(K/S)_s：洗浄前の汚染布のK/S

(K/S)_w：洗浄後の汚染布のK/S

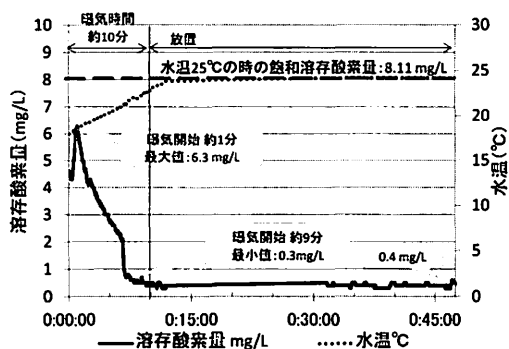
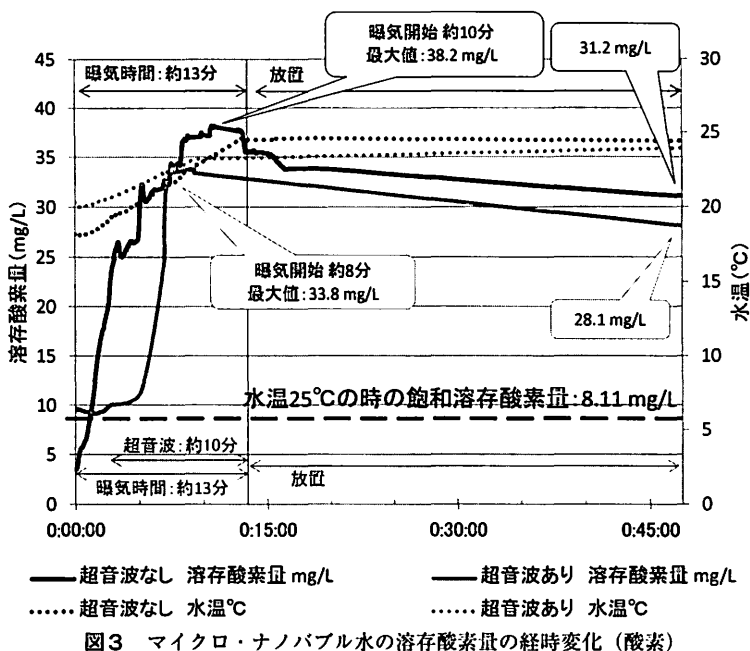
(K/S)_o：原布白布のK/S

III. 結果及び考察

1. マイクロ・ナノバブルの水中発生条件

曝気気体として酸素（流量1ℓ/min）を用いて、水道水中の溶存酸素量（DO）および水温の変化を測定することからマイクロ・ナノバブルの生成を間接的に測定した（図3）。併せて超音波振動子を使用した場合のDOおよび水温の変化を示した。なお、図中のDOの経時変化はスムージングしたものである。酸素のDOは急激に増加し、過飽和（25℃，8.11mg/ℓ）を大きく上まわり、約10分後には最大溶存酸素量（37.1ml/ℓ）に達した。装置停止後のDOは、緩やかに減少することを確認した。次に、超音波振動子を使用した場合、直ちにマイクロバブルが消失し透明な水溶液となった。視覚的には超音波の使用がナノバブルの生成を助長しているように見えたが、DOの経時変化では、超音波の使用による明らかなDO値の増加は見られない。しかし、超音波を使用した場合、最大溶存酸素量に達する時間が短縮され、水温の上昇を抑える結果となった。超音波使用による攪拌効果であり、ナノバブルの発生を助長するものではないと判断し、以後のマイクロ・ナノバブルの発生では、超音波は使用しないものとした。

比較に窒素（流量1ℓ/min）を用いた場合の、水道水のDOおよび水温変化を図4に示した。窒素の使用により、約9分で最小溶存酸素量（0.3mg/ℓ）に達し、最小値を維持することを確認した。曝気気体として酸素および窒素を使



用したことから、本装置による水道水中のDOは短時間(10分前後)で最大となり、間接的にはあるがDOを指標としてマイクロ・ナノバブルの発生を確認することができた。

次に、酸素(流量1L/min)を用いて曝気時間を約5分、10分、15分と段階的に変えて、装置停止後の水道水の表面張力(25℃)を測定した経時変化を図5に示した。なお、曝気終了後の水温は、いずれの場合も25℃になるようにコントロールを行った。さらに、比較として曝気前の水道水(25℃)の表面張力の実測値73.0mN/mを図中に示した。曝気停止直後の表面張力が最も低い値を示し、曝気時間約5分では58.5mN/m、約10分では54.2mN/m、約15分では48.6mN/mを示した。また、水道水の表面張力に恒常的に近似するまでに要した時間(回復時間)は、約5分の曝気では約40分、約10分の曝気では約55分、約15分の曝気では約80分を要した。曝気時間の長いものほど表面張力は低下する傾向にあり、回復に時間がかかったことからバブル発生の量的影響を明らかにする

マイクロ・ナノバブル水の洗浄に関わる基本性能

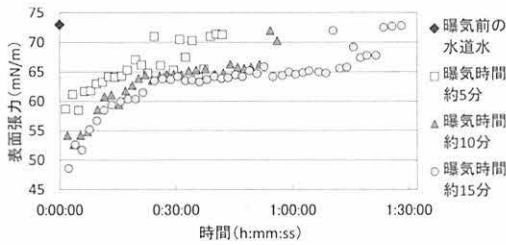


図5 マイクロ・ナノバブル水の表面張力 (曝気時間の影響)

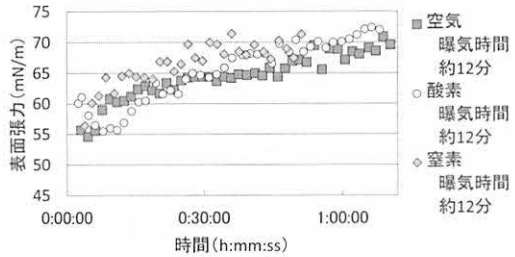


図6 マイクロ・ナノバブル水の表面張力 (気体の比較)

ことができた。

曝気気体として空気、酸素、窒素を使用した場合の表面張力を図6に示した。曝気時間はいずれも約12分、水温は約25℃である。曝気停止後の表面張力の最低値は、空気では54.6mN/m、酸素では55.5mN/m、窒素では56.4mN/mを示し、回復時間はいずれも50~60分前後であった。曝気気体に関わらず同一レベルでの表面張力の低下を生じ、経時変化も同様の傾向を示した。表面張力の低下は、水中で微細気泡(マイクロ・ナノバブル)となった気体が見かけ上の表面張力を低下させたものと考えられる。今後、マイクロ・ナノバブル水の洗浄への実用化に向けて、界面活性剤併用系における表面張力およびヌレ易さを評価していくことが重要である。

2. 洗浄力の評価

衣類用の市販洗剤の酵素配合コンパクト粉末洗剤①、漂白剤配合コンパクト粉末洗剤②、比較としてJIS指標洗剤を用いて、マイクロ・ナノバブル水との併用が洗浄力に及ぼす影響を評価した。水道水と比較をして図7に洗浄率を示した。いずれの洗剤を使用した場合も、マイクロ・ナノバブル水と水道水の間に明らかな洗浄力の違いは見られなかった。

次に、洗剤の主要成分である界面活性剤に着目して、イオン性の異なる界面活性剤として、アニオン系のLASおよび脂肪酸ナトリウム、非イオン系のAE(4種)、カチオン系のBCを用いて、マイクロ・ナノバブル水を併用した場合の洗浄力を測定した。界面活性剤の使用量

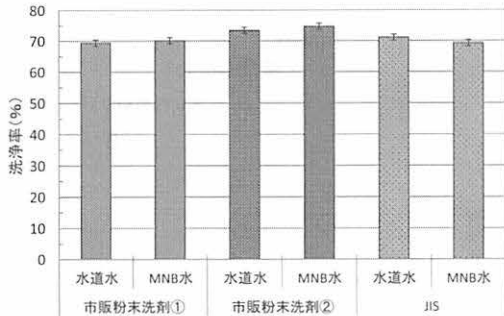
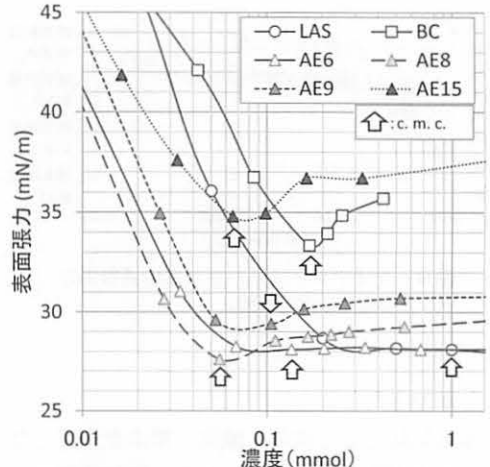
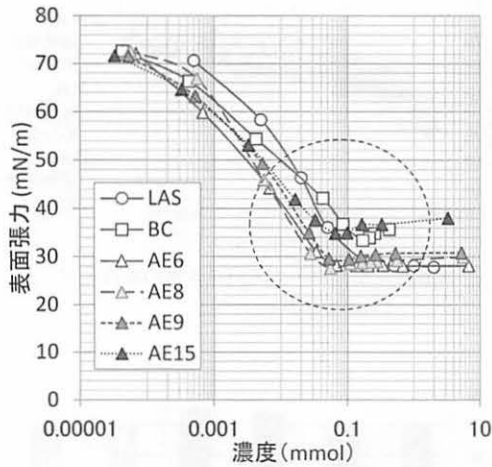


図7 市販洗剤およびJIS指標洗剤の洗浄率 (水温40℃, すずぎ3分2回)

は、市販洗剤の界面活性剤配合量よりやや低い臨界ミセル濃度(c. m. c)とした。図8に各界面活性剤の表面量力と濃度の関係を示す。得られた界面活性剤のc.m.cとその表面張力を示す。

- LAS : 1mmol, 28.1mN/m
- AE6 : 0.1359mmol, 28.1mN/m
- AE8 : 0.0555mmol, 27.6mN/m
- AE9 : 0.1055mmol, 29.4mN/m
- AE15 : 0.0654mmol, 34.8mN/m
- BC : 0.1696mmol, 33.4mN/m

なお、脂肪酸ナトリウムは市販洗剤の指示濃度(1.0mg/ℓ)とした。比較として水道水のみ、マイクロ・ナノバブル水のみ、水道水に界面活性剤を併用した場合の洗浄率を加えて図9、図10に示した。イオン性の異なる界面活性剤、EO鎖長(C6~C15)の異なる界面活性剤いずれも、マイクロ・ナノバブル水/界面活性剤混合液と水道水/界面活性剤混合液の間に明らかな洗浄力の違いは見られなかった。



※AE○の数字はEO鎖の数

※AE○の数字はEO鎖の数

図8 各界面活性剤の c. m. c. 濃度

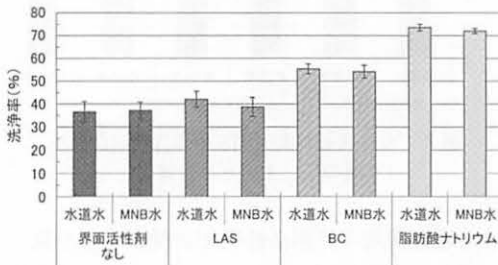


図9 洗浄率の比較 (水温25℃, 手すすぎ3分1回)

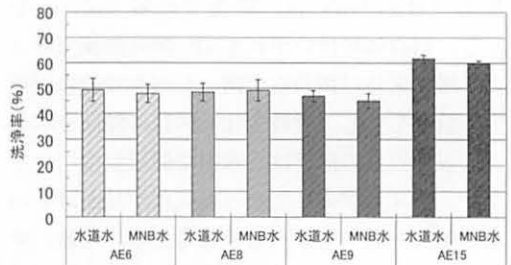


図10 AEの洗浄率 (水温25℃, 手すすぎ3分1回)

先行研究^{9), 10)}では、湿式人工汚染布を使用した洗浄力評価からマイクロ・ナノバブル/界面活性剤混合液の洗浄率の向上を報告している。Targ-O-Tomerterを使用した本実験では、発生から洗浄までの所要時間が長いなどの問題が挙げられる。洗浄力の評価試験法の見直しが必要であり、適合する界面活性剤の割出しや使用濃度等の見直しも今後の検討課題である。

IV. まとめ

マイクロ・ナノバブルの水系洗浄への導入に向けて、溶存酸素量 (DO) を指標としてマイクロ・ナノバブルの発生条件を検討した。さらに、マイクロ・ナノバブル水と界面活性剤の併用が洗浄力に及ぼす影響を評価した。

その結果、曝気時間の長いものほど表面張力は低下する傾向にあり、回復に時間を要したことから、マイクロ・ナノバブル水のバブル発生の量的特性を明らかにすることができた。しかし、市販の衣類用洗剤や各種界面活性剤とマイクロ・ナノバブル水との併用では、明らかな洗浄力の向上を確認することはできなかった。先行研究^{9), 10)}に準じて、実用試験については試験方法の見直しが必要である。以上のことから、水中で微細気泡となった気体が見かけの表面張力を低下させたことに加えて、界面活性剤との併用によりさらにヌレ易くなることが期待できるなど、水系洗浄への応用の可能性を確認した。

謝 辞

本研究の実施に当たり使用した界面活性剤(AE)は、ライオン株式会社の提供によるものである。また、本研究は科学研究費基盤(B)(24300249 代表者山口脩子)の助成を受けたものである。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 一般社団法人日本リネンサプライ協会, リネンサプライ業に係わる洗濯施設及び設備に関する衛生基準, 一般社団法人日本リネンサプライ協会ホームページ, 入手先: <http://www.jlsa.or.jp/nintei/index.html> (参照2013.12.10)
- 2) 貸おむつの衛生的処理等に関するガイドライン, 社団法人日本ダイアパー事業振興会ホームページ, 入手先 (<http://www.jdp.or.jp/law/>), (参照2013.12.10)
- 3) 山口脩子, 田原聖隆, 小関康雄, 永山升三: 日本LCA学会誌, 9(4), 306-314 (2013)
- 4) 山口脩子: 月刊せんい, 繊維機械学会誌 (印刷中)
- 5) 桜井直美: 第43回洗浄に関するシンポジウム要旨集, タワーホール船堀, p. 73-75 (2012)
- 6) 牛田晃臣, 長谷川富市, 天木桂子, 中島俊之, 高橋尚幸, 鳴海敬倫: 日本機械学会論文集, 77, 1219-1228 (2011)
- 7) 榎本一郎: 第44回繊維学会夏季セミナー要旨集招待講演, p. 59 (2013)
- 8) 中村宣貴, 椎名武夫: マイクロバブル・ナノバブルの最新技術, p. 207-213, シーエムシー出版 (2007)
- 9) 氷室昭三: 微細気泡の最新技術, p. 217-228, エヌ・ティー・エス (2006)
- 10) Akiomi Ushida, Tomiichi Hasegawa, Keiko Amaki and Takatsune Narumi, Tenside Surf. Det., 50(2), 332-38 (2013)