

コロイド溶液に対するオゾンファインバブルの反応研究

研究年度 令和 5年度

研究期間 5年度～ 5年度

研究代表者名 倉橋 拓也

共同研究者名

はじめに

オゾンは最も高い反応性を持つ酸化剤としてよく知られている。しかも空気中の酸素ガスを原料に低コストで製造され、使用後は速やかに自己分解して元の酸素分子に戻る。殺菌消毒に幅広く用いられている次亜塩素酸塩（塩素系漂白剤）も同じ酸化剤であるが、オゾンは次亜塩素酸塩では全く酸化できない有機化合物とも容易に反応する酸化力を持つ。さらには次亜塩素酸塩の反応ではアルカリや塩類が必ず副生するが、オゾン反応では副生成物は発生しない。

オゾン以外の一般的な酸化剤では低反応性を補うために触媒等の添加物が必要になることも多く、試薬由来の副生成物に加えて添加物も反応系中に残存する。オゾン反応ではこのような残留物が一切ないので、食品・衛生分野など、反応生成物をそのまま使用する用途での応用が期待できる。実際に、浄水製造や排水処理などの水処理では広く活用されている。

しかしオゾンには一般的な酸化剤とは異なる困難も存在する。1つ目はオゾンが常温でガス状である点で、化学当量を厳密に制御する必要のある精密化学反応での活用は難しい。また塩素ガスがアルカリ水溶液に最大で30%程度溶解して数ヶ月は安定に保存可能な次亜塩素酸塩を生成するのとは異なり、オゾンガスの水への溶解度は0.1%程度とほとんど溶解しない。さらにオゾンは水溶液中では分単位で自己分解して酸化活性を失ってしまうため、有効濃度の定まったオゾン水として利用することもできない。これらの困難から、従来、オゾンの活用は大過剰投入して有機化合物等を完全分解する用途に専ら限られていた。

本研究では、食材成分の選択的変換など食品分野への応用を目指して、オゾン酸化剤を活用する精密化学反応の検討を行った。従来にはない本研究の最も大きな特色は、反応水溶液中でオゾンガス気泡を微細化して、ファインバブルとして反応させた点にある。水には溶解しにくいオゾンを微細なファインバブルとして反応系中で保持することで、化学当量の厳密な制御が可能になった。その結果、これまでの研究で、反応性は高いが反応制御が不可能な酸化剤と考えられてきたオゾンも、反応対象の化学構造に応じた反応選択性を示すことが明らかになっている。

今回、親油性の有機化合物を水溶液に分散させて、オゾンファインバブルとの反応を検討した。その結果、親油性の度合いに応じてオゾン酸化剤との反応性が異なることがわかった。酸化剤と有機化合物の両方を溶液に溶かして実施する均一系反応ではこのような反応選択性が見られないことから、ファイ

ンバブル反応場に特有の現象であると考えられる。ここではその要因についても検討したので報告する。

研究内容と研究成果

当方で独自に開発したファインバブル反応装置を使って、酸素ガスを流速 10 sccm (standard cc/min、一分間に流れる標準状態ガス量)で導入した時に得られるファインバブル水溶液の状態を図1に示した。写真からも分かる通り、ファインバブルで白濁した水溶液が得られる。高速カメラで撮影した画像を見ると、100 μm 以下のサイズの気泡が数多く浮遊していることがわかる (図1)

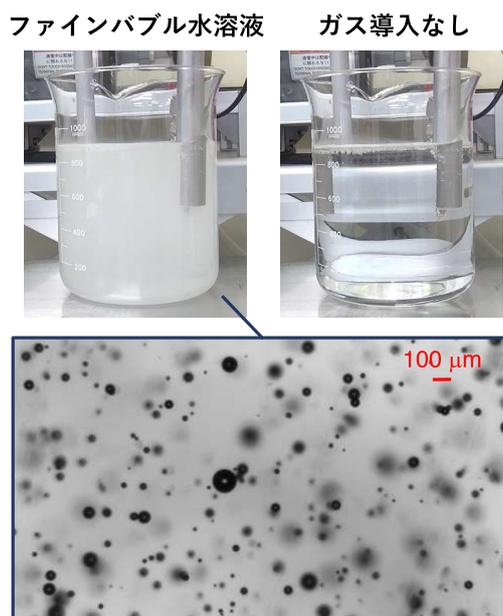


図1 本研究で使用したファインバブル水溶液

ファインバブル反応装置を停止してから、どの程度の時間、ファインバブルが水溶液中に保持されるかを検証した (図2)。その結果、20秒から30秒は水溶液中に滞留することがわかった。

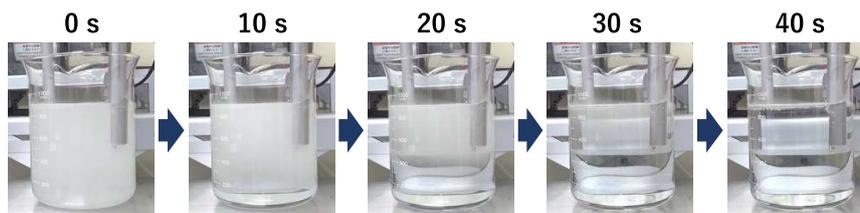


図2 ファインバブルの寿命

今回、親油性の度合いが異なる4つのアルコール基質とオゾンの反応を検討した。最も親油性の低い基質が炭素1のメタノール (CH_3OH) で、炭素2のエタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、炭素3の1-プロパノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) と続き、炭素4の1-ブタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) は最も親油性が高い。炭素数をこれ以上増加させると低濃度でも相分離するので、比較する基質はここまでとした。

これらのアルコールを水溶液に溶解してファインバブル反応装置に通したところ、目視でもファインバブルの様子が異なることがわかった。メタノールやエタノールでは蒸留水の場合と大きな違いはなかったが、プロパノールやブタノールでは白濁が激しい。

粒度分布測定を行って、目視による白濁の違いを定量的に評価した (図3)。蒸留水の場合 (黒線) と

比べて、メタノール（青点線）やエタノール（青線）を含む溶液では大きな違いは観測されていない。一方、1-プロパノール（赤点線）や1-ブタノール（赤線）を含む溶液では、バブルサイズが顕著に小さくなっていることがわかる。この解析結果から、炭素数が3以上になるとアルコール基質がバブルに取り込まれて、界面活性化効果を示すことがわかった。後述するが、本質的に気液界面が関わるオゾン反応においては、基質のバブルへの取り込みが反応選択性にも大きく関わる。

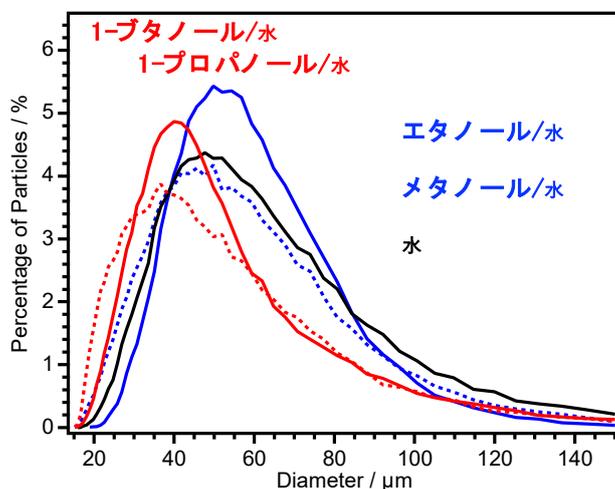


図3 アルコール水溶液の粒度分布測定

図4には、オゾンファインバブル反応の実施方法を模式的に示した。単一のアルコール（22 mmol）を蒸留水 1.0 L に溶解して反応溶液とした。そこに 210 g/m³ の濃度のオゾン流速 10 sccm でファインバブルとして4時間継続して導入した。物質質量で考えると、オゾンは 0.044 mmol/min の流速で4時間導入しているので、全体として 10.6 mmol となる。この量は水溶液に含まれているアルコール量の半分である。

粒度分布測定で得られたパラメーターから計算すると、水 1.0 L 中にファインバブルとして滞留しているオゾンガスはわずか 0.49 mL に過ぎない（図4）。しかしながらオゾンガスと反応溶液の接する気液界面は 360 cm² に達する。つまり 0.49 mL というごく微量のオゾンガスに対して、A4 紙半分程度の面積で反応溶液と接しているということになる。オゾンガスは 10 sccm の流速にて連続的に反応系に導入され、一時的に反応溶液と高効率に接触した後、同じ流速で排出されていく。

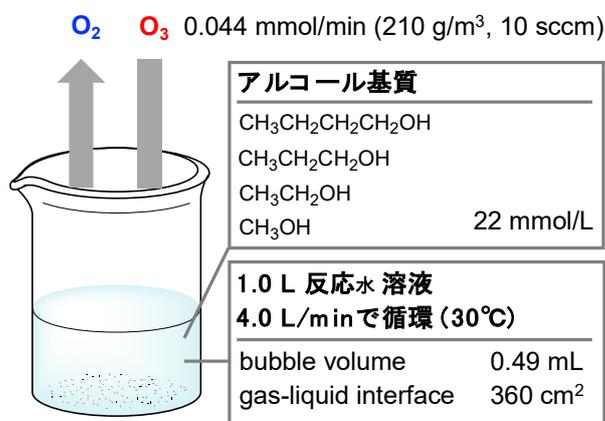


図4 オゾンファインバブル反応の実験パラメーター

図4に示したアルコール基質4種類をそれぞれ別個にオゾンと反応させて、反応進行の違いを検討し

た。今回のファインバブル反応装置を用いると、オゾンではなく酸素を導入した場合でもアルコール濃度の低下が観測される。ただし酸素導入の場合には酸化生成物が観測されないことから、揮発であると判断してオゾン導入に伴うアルコール濃度低下より差し引いた。このような実験手順で得た結果を、図5にまとめて表示した。

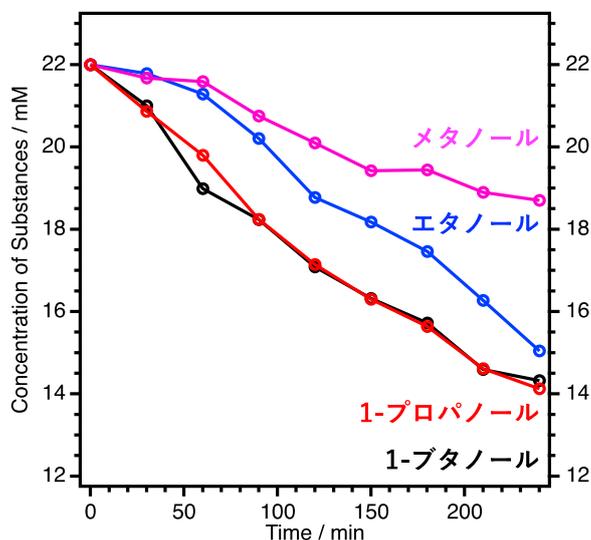


図5 オゾンファインバブルとアルコール類の反応

図5からわかる通り、炭素数4の1-ブタノールと炭素数3の1-プロパノールは、ほぼ同じようにオゾンと反応して消失している。反応時間4時間で導入したオゾン量 10.6 mmol に対して、1-ブタノールあるいは1-プロパノールの消失量は 8 mmol であり、ガス状オゾンの反応としては驚異的に高い効率で反応が進行していることがわかった。これこそがオゾン気泡をファインバブル化した効果だと考えられる。

一方、反応効率は炭素数2のエタノール、炭素数1のメタノールの順に低下する(図5)。これまでの研究で、構造化学的に反応性の違いがある1級の1-ブタノールと2級の2-ブタノールの反応を検討したところ、オゾンファインバブルとの反応に違いは全く見られなかった。今回の1-ブタノール、1-プロパノール、エタノール、メタノールはいずれも1級アルコールであり、このような大きな反応性が見られたことはアルコール構造に起因するものではないと考えられる。

ここで図3の結果を思い起こすと、1-プロパノールと1-ブタノールを含む水溶液中ではバブルサイズが顕著に小さくなる。炭素1のメタノールや炭素2のエタノールと比べて、炭素3の1-プロパノールと炭素4の1-ブタノールはバブル中に取り込まれることで界面活性化効果を示している。つまり図5で観測された反応性の違いは、オゾンバブルへの取り込みに起因していると考えられる。

ここまではアルコール基質の消失で比較を行ってきたが、酸化生成物についても検証を行った。一般的に、1級アルコールを酸化するとアルデヒドを生成するが、アルデヒドは酸化条件下で不安定であるので多くの場合さらに酸化を受けて最終的にカルボン酸を生成する。図6で取りまとめたデータを見ると、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノールではアルデヒドの生成が確認されているが、反応時間の経過とともに生成量は頭打ちする。一方、アルデヒド酸化の結果生成するカルボン酸は、原料アルコール 22 mmol のうち 8 mmol がオゾン酸化される4時間の反応の間、直線的に増加することがわかった。

炭素数2から4の3つのアルコールとは異なり、炭素数1のメタノールをオゾンファインバブルと反

応させたところ、ホルムアルデヒドの生成は確認されたが、最終酸化生成物のギ酸は検出されなかった。この結果については注意が必要で現時点では暫定的なものとした。1つには、ギ酸の検出・定量が汎用的な分析装置では技術的に困難である点で、使用装置の検出限界を別途見積もったところ 0.5 mM であった。今後、実験条件を工夫することで、ギ酸生成の有無を精査したいと考えている。

図6のデータについて、アルデヒドやカルボン酸の生成量も詳しく議論したいところではあるが、今回の個別の反応実験では実験ごとの誤差も含まれるので難しい。この点についても、今後、競争反応実験を行うなどして詳細を詰めていきたいと考えている。

生成物に関して特筆すべき点として、オゾンという強力な酸化剤にさらされているにも関わらず、酸化的には不安定なアルデヒドが反応系中に相当量存在している。これもファインバブル反応場の特徴の一つではないかと考えられる。図5で示した結果から明らかになったように、オゾンファインバブル反応はオゾンと水の気液界面で進行している。反応溶液は全体が白濁してオゾンガスで満たされているようには見えても、オゾンが占めるのは反応溶液量 1.0L のうちわずか 0.49 mL に過ぎない。オゾン以外の 999.5 mL は水であり、酸化的に不安定なアルデヒドはオゾン酸化活性のない水部分に存在したものと考えられる。

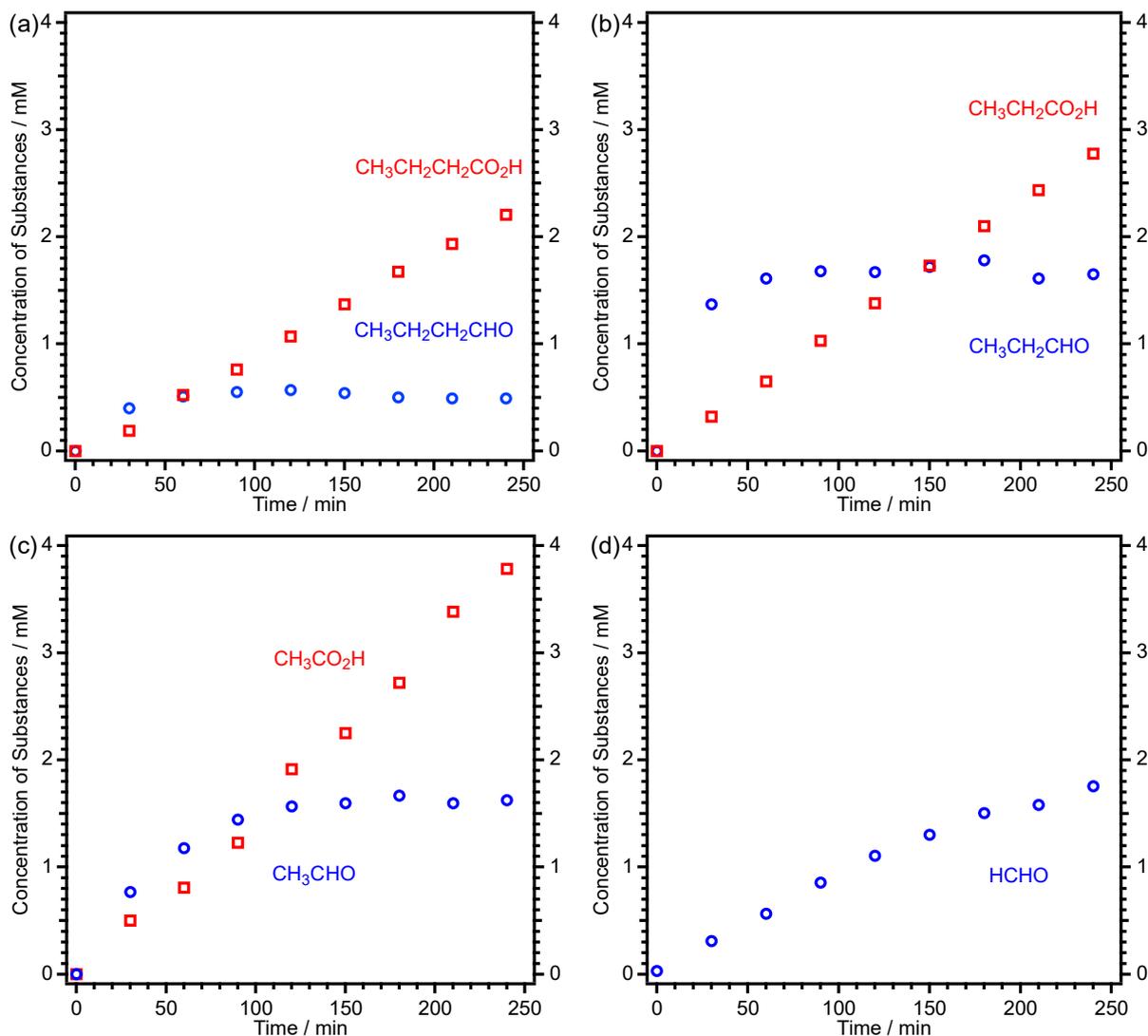


図6 オゾンファインバブル酸化物

おわりに

本研究では、オゾンファインバブルの反応特性を明らかにするための実験研究を行った。オゾン気泡を微細化してファインバブルにすることで、高い反応効率で基質と反応することがわかった。その中でも、バブルに取り込まれやすい炭素数の多い疎水基質と反応しやすいことがわかった。この反応特性は、複雑な混合物である食品成分との反応を検討する際の重要な基準となると考えている。

本研究では基質としてアルコールを使ってアルデヒドやカルボン酸の生成を検討したが、アルコール官能基を持つ有機化合物は自然界に多く存在する。将来的には、本研究で得られた知見を天然由来の原料からより付加価値の高い生成物を得る精密有機合成へ展開していきたい。