

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：27301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05507

研究課題名(和文)食品科学応用を目指したファインバブル活性酸素の基礎化学研究

研究課題名(英文)Basic Chemical Research on Active Oxygen in Fine Bubbles for Food Science

研究代表者

倉橋 拓也(Kurahashi, Takuya)

長崎県立大学・看護栄養学部・教授

研究者番号：90353432

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：酸素ガスファインバブル水溶液中で反応活性にとむヒドロキシルラジカル種が実験的に観測されたとの報告があり、それを利用した酸化反応の検討を行った。ヒドロキシルラジカル種と反応すると想定される2-butanolを使って反応を行ったところ、2-butanolの減少が観測された。しかし酸化生成物が確認されないことから、ファインバブル気液界面を通じた気化であると結論づけた。酸素ガスの代わりにオゾンガスを用いる方法や光照射の可能性についても検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸素ガスファインバブルの溶液にヒドロキシルラジカル種が分光的に観測されたとの報告例から酸化反応の可能性を検証した。実験結果はネガティブであったが、確実な実験結果を持って立証できたと考えている。酸素ガスの代わりにオゾンガスを用いた比較実験を行ったが、良好な反応性が確認されて今後の発展が期待される。一方、酸素ガスファインバブルに光照射を行うことを目的に、簡便に生成させることのできる有機分子の光化学特性の検討も行った。

研究成果の概要(英文)：According to the previous spectroscopic study, an oxygen fine bubble solution contains highly reactive hydroxyl radical. In this study we investigated oxidation reactions in oxygen fine bubble solution. The 2-butanol substrate, which is expected to react with hydroxyl radical, is utilized. 2-Butanol is decreased in oxygen fine bubble solution, but no oxidized product is observed. Then, the decrease of 2-butanol is ascribed to vaporization through gas-liquid interface of fine bubbles. We also investigated the reactivity of ozone fine bubbles and the possibility of visible-light irradiation to enhance the reactivity of oxygen fine bubbles.

研究分野：無機化学

キーワード：ファインバブル 酸素ガス オゾン シフ塩基 光化学特性

1. 研究開始当初の背景

ファインバブルは、マイクロからナノオーダーのサイズを持つ気泡で、社会的にも学術的にも大きな注目を集めている。ファインバブルの特徴の一つは、気泡を微細化することで浮力が低下し、水溶液中の滞留時間が長くなることである。その結果、水溶液にガス成分をより効果的に溶解させることが可能になる。

よく知られているファインバブルのもう一つの特徴は、水溶液中に形成される大きな気液界面である。この特徴も、単位時間あたりのガス成分溶解性を大きく促進する。さらにファインバブルの気相部分が「疎水部」として機能することで、気液界面を通じて脂溶性成分を取り込む効果も界面活性化効果も発現する。ファインバブルの界面活性化効果は、洗剤成分を使用せずに洗浄効果を得られることから、近年、シャワーヘッド等への応用も進められている。

一方、ファインバブル水溶液中でラジカル種の生成が分光学的に確認されたとの報告もあり注目を集めていた。ファインバブルの加圧圧壊によって、水分子からヒドロキシルラジカルが生成した可能性が指摘されていた。ヒドロキシルラジカルは高い反応活性を持つ化学種であり、化学反応への応用が期待されている状況であった。

2. 研究の目的

ファインバブル水溶液中で生成するとされているヒドロキシルラジカル種を酸化反応に応用するための基礎的研究を実施する。これまでの他グループの報告では、ヒドロキシルラジカル生成はファインバブルが自己圧縮することが大きな要因とされていたが、十分な化学反応性が得られていないように見受けられた。これは、十分量のヒドロキシルラジカルが生成していないためだと考えて、酸素ガスファインバブル水溶液を外部から加圧圧縮することを考えた。

またファインバブル水溶液に外部から光照射を行って、ヒドロキシルラジカル生成を促進することも考えた。その際、効率的に光吸収をすることのできる有機分子の構築も検討した。

3. 研究の方法

流水中で連続的に酸素ガスファインバブル水溶液を生成させながら、流路中にオリフィスを設置することで加圧した(図1)。最大圧力は0.2MPaである。ファインバブル水溶液には水溶性の2級アルコールを溶解させておいて、原料の消失と酸化生成物の生成をガスクロマトグラフィーで追跡した。

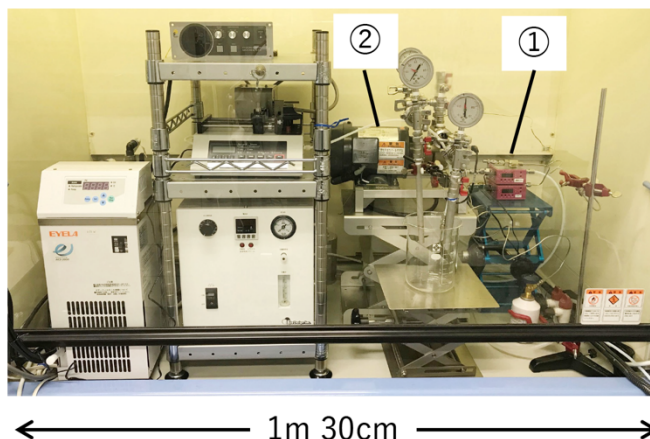
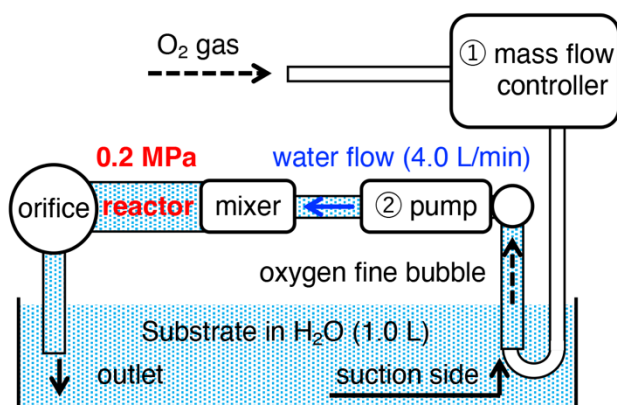


図1 加圧ファインバブル反応装置の概要

もう一つの方法は、酸素ガスファインバブル水溶液を図1の装置で調製して、その後、水溶性2級アルコール基質を加えた。そのようにして調製した反応溶液をアルミ袋に封入した(図2)。続いて速やかに静水圧加圧装置で100 MPaまで加圧した。室温で24時間放置した後、加圧を解除してアルミ袋を取り出して、アルミ袋内の水溶液をガスクロマトグラフィーで分析を行った。



酸素ガス
ファインバブル溶液調製

シーラーでアルミパウチに封入

図2 高加圧のためのサンプル調製

4. 研究成果

化学的観点からは、ヒドロキシルラジカルは非常に高い反応活性を持ち、ほぼ全ての有機化合物と非選択的に反応すると考えられている。しかしながらファインバブル水溶液でヒドロキシルラジカルが検出されたとの報告はあるものの、ヒドロキシルラジカルに期待されるような化学反応性を実証した研究報告はこれまでにない。唯一の例として、工場排水中の有機フッ素化合物がファインバブルによって分解除去されたとの新聞報道があったが、学術論文としての報告がいまだにないため、具体的な内容は不明のままである。

本研究では、水溶性の2-butanolを基質として、図1のファインバブル反応装置を使って酸素ファインバブルとの反応を検討した。2-butanolの α 位C-Hの結合エネルギーは91 kcal/molであるのに対してHO-Hの結合エネルギーは119 kcal/molであるので(図3)、ヒドロキシルラジカルの生成があれば容易に2-butanolの α 位C-H結合を切断できると予想される。

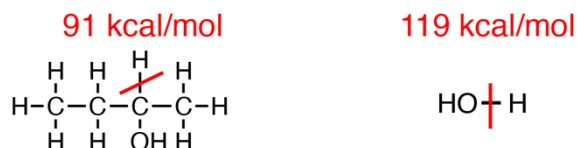
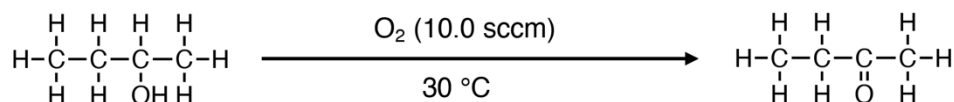


図3 結合切断エネルギーの比較

2-butanolを水に溶解して、酸素ファインバブルを連続的に生成させて酸化反応を試みた(図4)。具体的には、2.0 mL(22 mmol)の2-butanolを蒸留水1.0 Lに溶解して反応溶液とした。この反応溶液に、酸素ガスを流速10.0 sccm(standard cc/min)で導入してファインバブルとした。反応溶液は温度制御を実施して、反応時間中30度を保持した。



2.0 mL (22 mmol) in H₂O (1.0L)

図4 2-butanolと酸素ファインバブルの反応

2-butanolと酸素ファインバブルを接触させながら反応させ、30分ごとに反応溶液をサンプリングしてGC分析を行った。当初濃度が22 mM(22 mmol 2-butanol/1.0 L 水)の2-butanolが、240分(4時間)には17 mMまで減少することがわかった(図5)。この実験結果から、ファインバブルが水に溶解した有機化合物を消失させることがわかった。

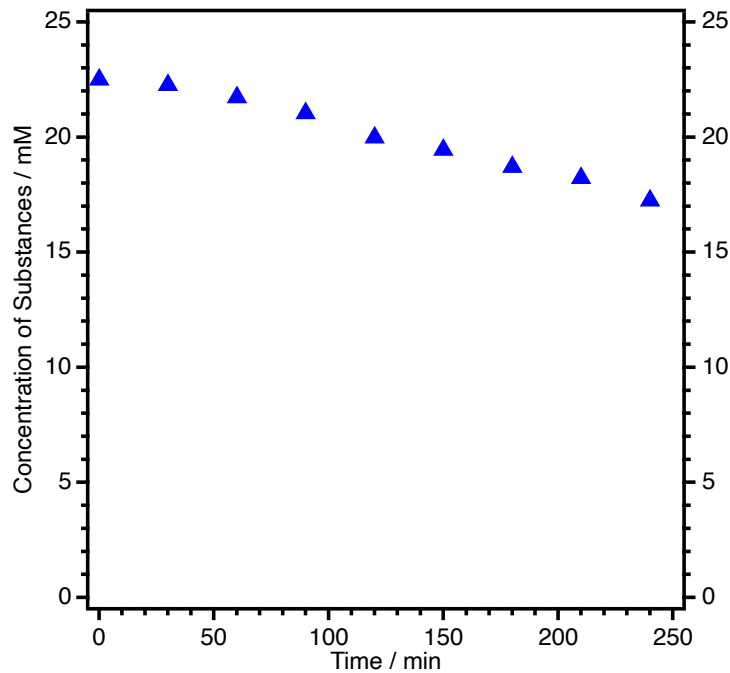


図5 酸素ガスファインバブル条件における 2-butanol 濃度の時間変化

酸素ガス流量と 2-butanol 濃度減少の関係を調査した(図6)。図7のデータと同様に、30分ごとの定量データであるが、グラフを見やすくするためにデータを直線で繋いだ。酸素流量を 10.0 sccm から 50.0 sccm まで変化させたところ、倍量の 20.0 sccm で 2-butanol の減少がやや促進されたが、さらに 2.5 倍量の 50.0 sccm としても大きな変化はなかった。

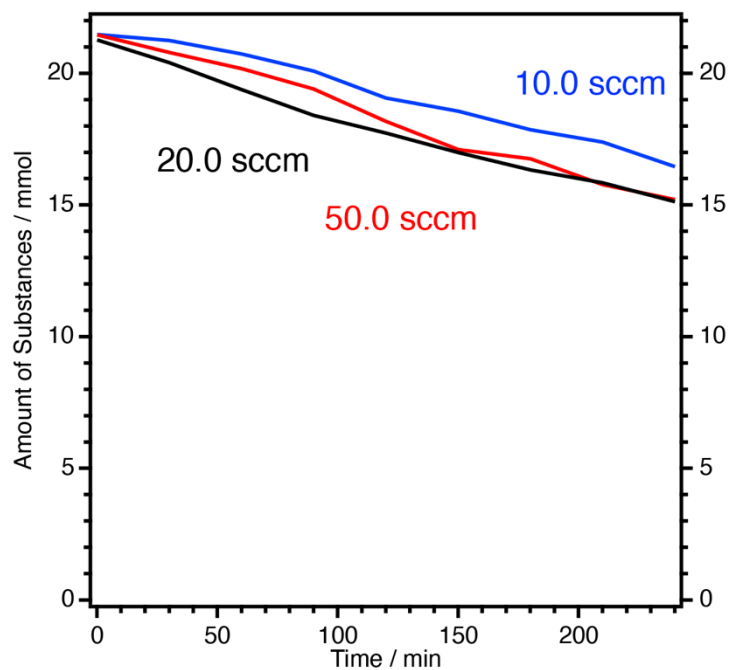


図6 酸素ガス流量と 2-butanol 減少量

ここまでの実験結果から、一見すると酸素ガスファインバブル水溶液中で 2-butanol が酸化分解して減少しているように思われた。しかしながら 2-butanol が酸化された結果生成すると予想される 2-butanone が全く検出されなかった。解釈としては、ファインバブル中で生成したヒドロキシルラジカルが極めて高い反応性を持つので、2-butanol を跡形もなく完全分解されたと考えることもできる。

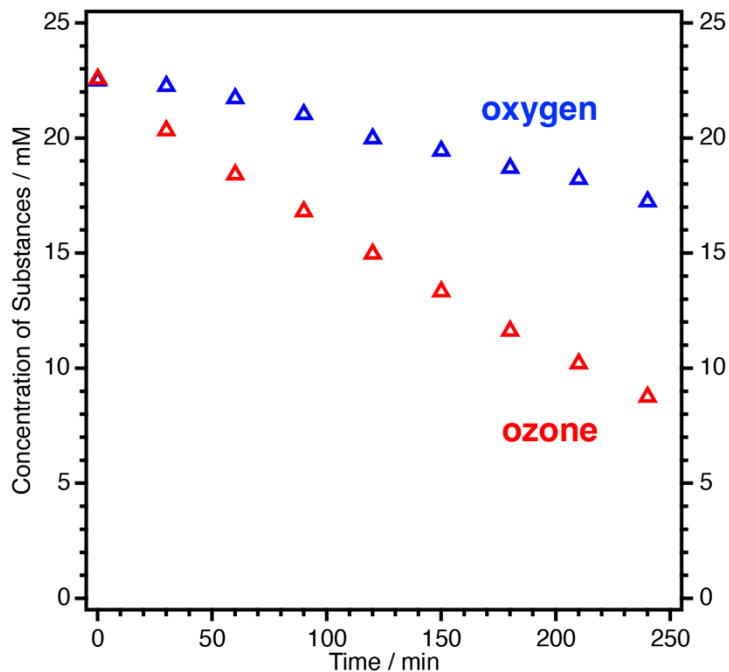


図7 オゾンファインバブルと 2-butanol の反応

酸化生成物が全く検出されなかった点についてより詳しく検討するために、酸素ガスの代わりにオゾンでファインバブル水溶液を調製して、その他の点では全く同じ反応条件で 2-butanol と反応を行った。酸素ガスをオゾンに変更するだけで、2-butanol の減少が大きく促進された(図 7)。この実験結果は、オゾンと 2-butanol が反応していることを示している。さらに重要なことに、オゾンとの反応では 2-butanol の減少と同期して 2-butanone の生成が確認された。

オゾンとの反応で酸化生成物が確認されたこと鑑みると、酸素ガスファインバブル水溶液中でヒドロキシルラジカルが生成して 2-butanone を酸化生成物が全く確認できないほどに完全分解したとは言い難い。酸素ガスファインバブルによる 2-butanol 減少は通気による気化ではないかと思われる。ただし 2-butanol の沸点は 99 度で決して気化しやすい有機化合物というわけではない。ファインバブル生成で気液界面が劇的に増加したことによる効果だと考えている。

なお方法論の図 2 で説明した方法で 2-butanol を含む酸素ガスファインバブル水溶液をさらに加圧しても 2-butanol は全く減少しなかった。以上の結果を合わせて考慮すると、ヒドロキシルラジカル生成が実験的に確認されているとは言っても、実際上はファインバブル水溶液中が有機化合物の酸化分解を促進することはないと結論づけた。

本研究で得られた知見から、酸素ガスファインバブルと光照射の併用を目的に、様々な電子特性を持つ亜鉛錯体を構築して、その蛍光特性を比較検討する研究も行った。この研究については、すでに学術論文としての報告がある。一方、酸素ガスの代わりにオゾンファインバブルを使った酸化反応の研究も行い、国際学会にて招待講演を行った。学術論文の執筆にも取り組んでおり、近々に国際誌に投稿する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kurahashi Takuya	4. 巻 7
2. 論文標題 Variation of the Emission Efficiency and Wavelength from Fluorescent Zinc Salen Complexes upon Systematic Structural Modifications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 30642 ~ 30654
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c04714	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Roy Pijush Kanti, Amanai Keisuke, Shimizu Ryosuke, Kodera Masahito, Kurahashi Takuya, Kitayama Kenji, Hitomi Yutaka	4. 巻 28
2. 論文標題 Electrochemical Epoxidation Catalyzed by Manganese Salen Complex and Carbonate with Boron-Doped Diamond Electrode	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 1797 ~ 1797
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules28041797	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 倉橋拓也、中尾友香
2. 発表標題 オゾンファインバブルを用いるアルコール類の無触媒酸化
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takuya Kurahashi
2. 発表標題 Oxidation Reactions under Organic/Aqueous Biphasic Conditions with Bubbles
3. 学会等名 分子研コロキウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takuya Kurahashi
2. 発表標題 Dioxygen Activation by Mn(III) Complexes under Organic/Aqueous Biphasic Conditions
3. 学会等名 TUM Catalysis Research Center-Japan Science and Technology Agency Joint Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takuya Kurahashi
2. 発表標題 Mechanistic Studies on Dioxygen Activation by a Manganese(III) Complex in Alkaline Solution
3. 学会等名 15th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関