

オゾン酸化による人工甘味料分解の基礎的検討 第三報

Basic Study on Decomposition of Artificial Sweetener by Ozone Oxidation, Part 3

濱崎竜英*、陳冰子*、陳奕辰*、谷口省吾*、水野忠雄**

*：大阪産業大学，**：摂南大学

論文要旨

本研究は、第1報、第2報に引き続き、回分式実験によるオゾンとサッカリン二水和物の反応量論について検討した。反応開始前のサッカリン二水和物の濃度を2 mmol/Lとし、それを回分式実験装置に100 mL入れた後、濃度が違うオゾン水を50 mL (0.017~0.086 mmol/L) 入れ、反応2分後のサッカリン二水和物濃度、TOC濃度、溶存オゾン濃度を測定した。オゾン1 molに対してサッカリン二水和物はおよそ1 mol分解した。なお、TOCの変化はなく無機化していないことがわかった。

キーワード：オゾン分解、人工甘味料

1. はじめに

第1報¹⁾より、回分式実験によりオゾンと人工甘味料の反応量論について検討してきており、第2報²⁾においても同様に検討してきた。第1報では、人工甘味料の内、サッカリン二水和物 ($C_7H_{14}NNaO_3S \cdot 2H_2O$) 0.1 mmol/Lを原水として、第2報では、サッカリン二水和物、スクラロース、アスパルテーム、アセスルファムカリウムの4種0.2 mmol/Lを原水として、いずれも2分間の反応時間でオゾン消費量に対する人工甘味料の分解量を算出した。その結果、サッカリン二水和物の分解量は、第1報ではオゾン1 molあたり0.5 mol、第2報では0.92 molと差異が見られた。このようなことから、本研究においては、改めてサッカリン二水和物0.2 mol/Lを試水として、同条件の実験を5回繰り返して量論の確認をおこなった。

2. 実験方法

2. 1 実験装置

実験装置は、第1報および第2報と同じである。PSA式オゾン発生器 (SGA-01A-PSA4、住友精密工業株式会社製) によって発生したオゾンを、ガス洗浄瓶に入れた超純水に連続的に送入してオゾン水を生成した。この時のオゾンガス濃度は50 mg/L、流量は0.5 L/分とした。生成したオゾン水の溶存オゾン濃度は実測値で12.4 mg/L (0.26 mmol/L) であった。一方、サッカリン二水和物は0.2 mmol/Lとして、これを試水とした。

オゾンと人工甘味料の反応は、図-1 および図-2 に示すような回分式実験装置によって実験を行った。200 mLの注射筒には、サッカリン二水和物濃度が0.2 mmol/Lの試水を100 mL入れ、また注射筒内に攪拌子を入れてマグネティックスターラーで注射筒内の試水を攪拌できるようにした。

注入するオゾン水は、ガス洗浄瓶から50 mLの注射筒で10、20、30、40および50 mL取り出し、その後、総量が50 mLになるように超純水を50 mLの注射筒内に注入して混合し、オゾン濃度が違うオゾン混合水を作成した。オゾン混合水の注入方法は、オゾン混合水50 mL全量を試水が入っている200 mLの注射筒に接続して気泡が入らないように注意して注入した。このような操作で、オゾ

ン水、超純水および試水の総量を全て 150 mL とした。筒内に気泡がないことを目視で確認した上で 2 分間攪拌し、その後、200 mL 注射筒より試水を採取して水温、pH、溶存オゾン、TOC およびサッカリン二水和物濃度を測定した。

なお、実験中の注射筒内での溶存オゾンの自己分解や微細気泡中への拡散の可能性については、第 1 報¹⁾の実験で確認しており、本実験方法では、5 分を経過しても試水が純水であれば溶存オゾン濃度は減少せず、注射筒内の溶存オゾン濃度を保持していることがわかっている。反応時間は、第 1 報¹⁾で行った実験で得られた 2 分とした。これは 2 分で分解が終了し、2 分以上経過しても人工甘味料の濃度に変化がなかったためである。また、pH はりん酸緩衝液を 1.0 mmol/L を試水に入れた上で 7.0 に調製した。

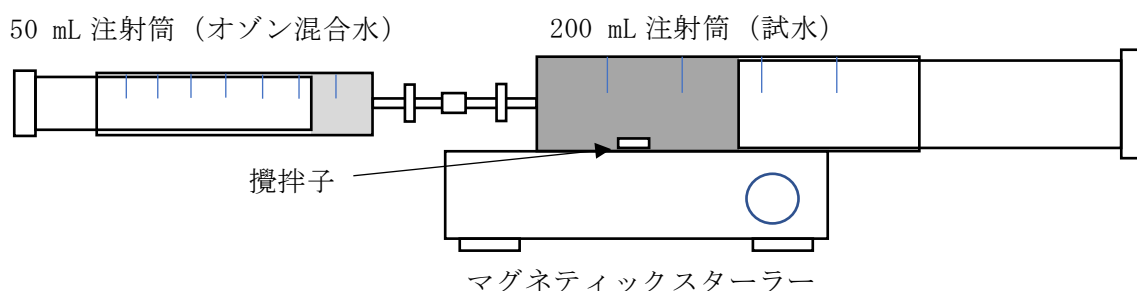


図-1 回分式実験装置の概要

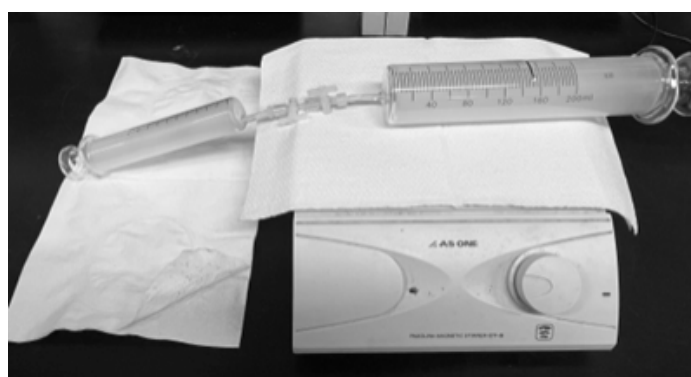


図-2 回分式実験装置

2. 2 測定方法

測定方法も第 1 報¹⁾ および第 2 報²⁾ と同様である。実験開始前に反応器で生成したオゾン水内の溶存オゾンをインジゴ吸光法³⁾で測定するとともに、実験開始前の試水の TOC を、TOC 計 (TOC-V_{CSH}、島津製作所製) を用いて NPOC 法⁴⁾によって測定し、サッカリン二水和物濃度は LC/MS/MS で測定した。LC/MS/MS の HPLC はアジレント・テクノロジー株式会社製の Agilent 1100、MS/MS は株式会社エービー・サイエックス製の 3200 QTRAP である。測定条件は表-1 および表-2 に示す。また、同じ試水の水温と pH を pH 計 (堀場製作所製) で測定した。

実験終了後、試水を採取した後、直ちに溶存オゾン、水温と pH を測定し、採取した試水を高純度窒素ガスで残留する溶存オゾンを排除した上で、TOC とサッカリン二水和物濃度を測定した。

表-1 測定条件

カラム	Porpshell 120CE-18C (2.1×150 mm, 2.7 μm) アジレント製	
移動相	A:0.1 %ぎ酸水溶液 B:メタノール	
流量	0.25 mL/min	
イオンソース	ESI Negative	
イオンソース条件	Collision Gas (CUR)	20
	Collision Gas (CAD)	4
	Ion Spray Voltage (IS)	-4000
	Temperature (TEM)	600
	Ion Source Gas (GS1)	50
	Ion Source Gas (GS2)	70

表-2 モニターイオン、検出下限値及び定量下限値

化合物名	MS1 (m/z)	MS3 (m/z)	検出下限値 (μg/L)	定量下限値 (μg/L)
サッカリン 二水和物	181.9	105.9	0.274	1.290

3. 実験結果と考察

3. 1 pH および水温

サッカリン原水と反応後の試水の pH を表-3 に示す。第1報¹⁾ではりん酸緩衝液を入れておらず、pH の低下がみられたが、反応前にりん酸緩衝液を加えた上で pH を 7 に調製していたため、反応後の pH にほとんど変化はみられなかった。なお、水温は 15.0~16.3℃の範囲内であった。

表-3 反応前後の試水の pH

回数	反応前	反応後				
		オゾン水量				
		10 mL	20 mL	30 mL	40 mL	50 mL
1	6.87	6.98	6.95	7.05	6.91	6.98
2	7.12	6.98	7.00	6.88	6.98	6.91
3	6.97	7.15	6.9	6.83	6.92	6.96
4	7.00	7.04	6.96	6.98	6.89	7.02
5	6.99	6.98	6.98	7.05	7.14	6.86

3. 2 オゾン消費量とサッカリン二水和物の関係

オゾン消費量に対するサッカリン二水和物分解量の関係を図-3 に示す。オゾン 1 mmol に対してサッカリン二水和物 1.07 mmol 分解した。

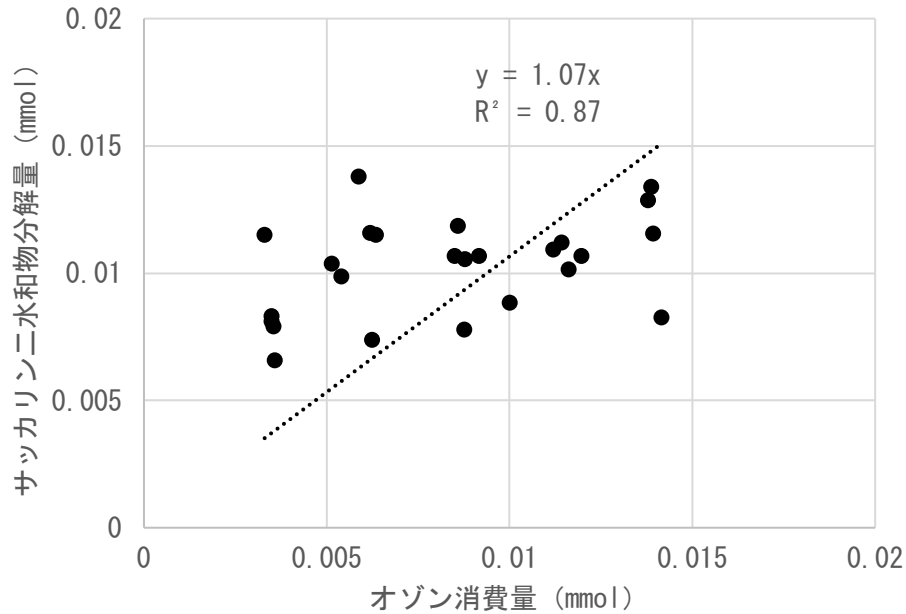


図-3 オゾン消費量とサッカリン二水和物分解量の関係

3. 3 TOCの分解量

ここで示す反応前の試水の TOC 濃度は、5 回の平均で 11.6 mgC/L (100 mL から 150 mL に希釈として換算している) で、反応後の試水は、オゾン水量が 10 mL から 50 mL で、平均して 12.2、11.5、11.3、11.4、11.6 mgC/L であり、第 1 報¹⁾ および第 2 報²⁾ と同様、オゾン水量を変えても TOC 濃度はほぼ変化がしなかった。このことから、サッカリン二水和物がオゾンによって分解したとしても、他の有機物が生成され、無機化していないことが改めて確認できた。

4. まとめ

サッカリン二水和物の分解量は、オゾン 1 mol あたり、第 1 報¹⁾ では 0.5 mol、第 2 報²⁾ では 0.92 mol であったが、今回は 1.07 mol となり、およそ 1 mol が分解することがわかった。TOC の結果から、今回もオゾンによって濃度変化がなく、副生成され無機化していないことがわかった。

参考文献

- 1) 濱崎竜英、陳冰子、谷口省吾、橋口亜由未、水野忠雄：オゾン酸化による人工甘味料分解の基礎的検討、第 29 回日本オゾン協会年次研究講演集、17～20 (2021)
- 2) 陳冰子、Nanthapong Chantaraprachoom、濱崎竜英、谷口省吾、水野忠雄：オゾン酸化による人工甘味料分解の基礎的検討 第二報、第 30 回日本オゾン協会年次研究講演集、37～40 (2021)
- 3) 特定非営利活動法人日本オゾン協会：オゾン濃度測定方法-改訂版 (2016)
- 4) 島津製作所 Web サイト「NPOC (不揮発性有機炭素) の測定」
<http://www.an.shimadzu.co.jp/enviro/water/toc/prncpl-s.htm> (2023 年 4 月閲覧)