

パルス放電及びオゾン処理による油水混合系中の オリーブ油ならびに各種脂肪酸の分解特性

谷野 孝徳, 河合 大輝, 大嶋 孝之^{*,1}

(2015年9月24日受付; 2015年11月17日受理)

Decomposition Characteristic of Olive oil and Various Fatty Acids in Oil-water Mixture by Pulsed Discharge Plasma and Ozone Treatments

Takanori TANINO, Daiki KAWAI and Takayuki OHSHIMA^{*,1}

(Received September 24, 2015; Accepted November 17, 2015)

Decomposition characteristic of olive oil in oil-water mixture by pulsed discharge plasma and ozone treatment was investigated. The decomposition profile of olive oil showed liner decrease of TOC for the initial 10 min treatment and became slower after that in the pulsed discharge plasma treatment. In ozone treatment, rapid decrease of TOC was observed for initial 5 min treatment. Solid substance was produced by both pulsed discharge plasma and ozone treatment. Decomposition characteristics of several fatty acids by both treatments were also investigated. As short and middle chain fatty acids, butyric and caprylic acids were used, respectively. These short and middle chain fatty acids were successfully decomposed by the pulsed discharge plasma treatment. On the other hand, ozone treatment could not decompose these fatty acids.

1. はじめに

大気圧下で各種放電を発生させることに伴い生成する紫外線・活性種・電子衝突などを利用した化合物の分解, 微生物やウイルスの殺菌技術は, 出力の on-off 制御が容易であること, 対象の非選択的な分解・殺菌が可能であること, 発生する活性種などは短期間に分解・消失するため薬剤などとは異なり残留による二次汚染や耐性菌の発生の心配がないことなどが注目され, 様々な用途への利用が研究されている. その中でも水処理技術への利用においては, 活性汚泥法による生物処理で除去できなかった COD (Chemical oxygen demand) 成分の除去や脱臭・脱色を目的とした高度水処理技術として無声放電で生じさせたオゾンの利用がすでに実用化されている. また各種放電を直接処理水と接触させることで活性汚泥法での生物処理が困難な色素や界面活性剤などの難分解性化合物が分解可能であることが報告されている¹⁻⁴⁾. このような背景から放電技術の水処理への利用には高い関心が寄せられており, より広範な対象に対して分解特性を解明し知見を集積することは放電技術の水処理技術

への利用を検討し実用化を考慮する上で重要である. そこで我々は食品系排水の活性汚泥処理においてしばしば活性汚泥の機能障害や悪臭の発生を引き起こす難分解性の有機化合物である食用油に着目した.

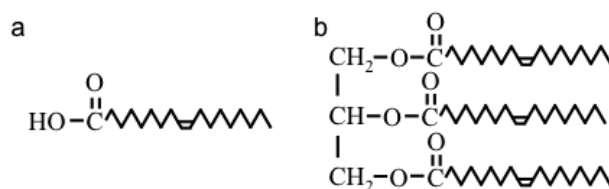


図1 化学構造式; オレイン酸 (a), オリーブ油 (b).
Fig. 1 Chemical structural formula; Oleic acid (a) and olive oil (b).

一般的に食用油とはグリセロール骨格の各炭素に脂肪酸がエステル結合した構造を有する動植物由来のトリグリセリドを指し示す. 本研究では食用油のモデルとして近年消費者の健康志向へ答えるため食品生産への使用量が増加しており, 分子内に不飽和結合を有するオレイン酸 (図 1a) を主要構成脂肪酸とするオリーブ油 (図 1b) を選択し, 導電率を調整した水溶液との油水混合系におけるパルス放電ならびにオゾン処理による分解特性の調査を行った. またトリグリセリドと脂肪酸の分解特性を比較するためオリーブ油の主脂肪酸であるオレイン酸をはじめ鎖長の異なる各種脂肪酸に対しパルス放電ならびにオゾン処理による分解特性の調査と比較を行った.

キーワード: パルス放電, オゾン, オリーブ油, 脂肪酸, 分解

^{*} 群馬大学大学院理工学府環境創生部門
(〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)

Division of Environmental Engineering Science, Graduated
School of Science and Technology, Gunma University, 1-5-
1, Tenjin-cho, Kiryu city, Gunma, 376-8515, Japan

¹ tohshima@gunma-u.ac.jp

2. 実験方法・手順

2.1 パルス放電装置およびオゾナイザー

本研究ではパルス電源ならびに電極ユニットとして前報⁵⁾と同じものを用いた。電源の仕様はスパークギャップ方式、コンデンサー容量 2 nF, 周波数 100 Hz, 印加電圧 20 kV である。電極ユニットは内径 7 mmφ のアクリル円筒管の中心に 4 mmφ のステンレス棒を配置したもので、円筒管内にガスを流通しつつ先端部を処理液中に液面と垂直に浸漬した状態で電圧を印加することで、電極先端の一点から処理液にパルス放電を印加する方式を用いた。

オゾナイザーは株式会社増田研究所製オゾナイザー (OZS-HC-70WJ) を用いた。

2.2 油水混合液の調整

油水混合液は硫酸アンモニウムを用い導電率を 10 mS/cm に調整した水溶液 300 mL, 界面活性剤として 1% Tween80 0.6 mL, 分解処理対象としてオリーブオイル, 各種脂肪酸またはグリセロール 300 mg を混合しパルス放電ならびにオゾン処理を実施した。脂肪酸としてオリーブ油の主要構成脂肪酸であるオレイン酸 (C18:1) に加え、短鎖脂肪酸である酪酸 (C4:0), 中鎖脂肪酸であるカプリル酸 (C8:0), 長鎖脂肪酸でありながらオレイン酸と同様に分子構造中に二重結合を有するため常温で液体であるリノール酸 (C18:2), リノレン酸 (C18:3) を用いた。

2.3 分解処理と分析

アクリルで作成した高さ 120 mm 内径 36 mmφ の処理槽に調整した油水混合液 50 mL を充填し、電極ユニットを処理槽底面から 25 mm 上部になるよう油水混合液中に浸漬した。放電処理では電極ユニットに空気を 2 L/min で流通させつつ電圧を印加することで放電を発生させた。この時の電圧、電流波形をそれぞれ図 2a, b に示す。消費電力は 19.7 W であった。オゾン処理では酸素をオゾナイザーに 2 L/min で供給することでオゾン濃度 101 g/m³ のガス生成し、電圧を印加せず放電が発生しない状態の電極ユニットを介して油水混合液に暴露させた。この時の電圧、電流波形を図 2c, d に示す。消費電力は 11.4 W であった。

各処理はバッチ処理で実施し所定の時間パルス放電またはオゾン処理を行った後、油水混合液を処理槽から全量取り出した。固形物を除く液層の一部を 0.002% Tween80 で 10 倍に希釈した後、全有機炭素 (TOC: Total Organic Carbon) 濃度を TOC 計 (島津製作所製 TOC-VCPH) にて測定した。つまり TOC の測定値には固形物に含まれる TOC は入っていない。残りの溶液を遠心分離により油層と水層に分離後、水層中の TOC 濃度を測定した。液量を乗ずることで TOC を求め油水混合液中の TOC から差し引くことで油層中の TOC 減少量を求めた。

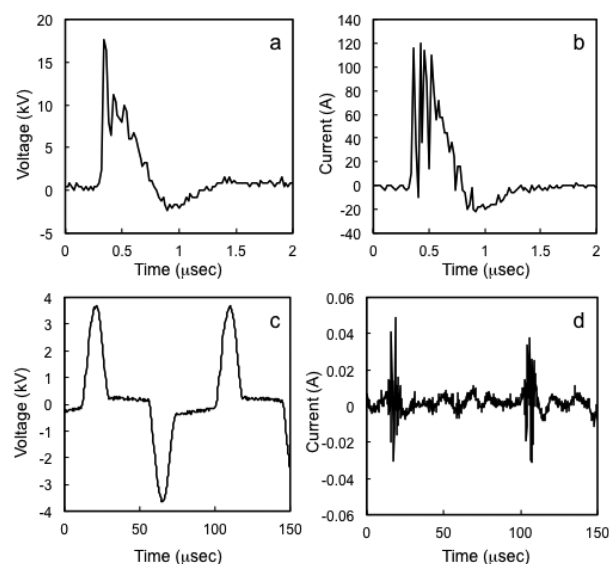


図2 放電発生時の電圧電流波形; (a) パルス放電電圧, (b) パルス放電電流, (c) オゾナイザー電圧, (d) オゾナイザー電流。

Fig. 2 Voltage and current waveforms; Voltage (a) and current (b) waveforms at pulsed discharge plasma generation, Voltage (c) and current (d) waveforms at ozone generation.

3. 実験結果および考察

3.1 オリーブ油およびその構成成分 (オレイン酸, グリセロール) へのパルス放電処理

オリーブ油ならびにその主要構成脂肪酸であるオレイン酸を含む油水混合液にパルス放電処理を行い、系中の TOC 量を指標としてオリーブ油ならびにオレイン酸の分解挙動を調査した。また水溶性であるグリセロールについても同様の調査を実施した。オリーブ油の油水混合液にパルス放電処理を行うと、処理液中に固形物の生成が確認された (図 3)。固形物はやや粘着性のあるやわらかいゴム状であり、図に示すように静置しておく混合液上部に凝集していた。固形物はオレイン酸の油水混合液に対してパルス放電処理を行った場合にも同様に生成が確認されたが、グリセロールの水溶液に放電処理を行った場合には生成が確認されなかった。酸素プラズマ⁶⁾ やアルゴンガスマイクロ波プラズマ⁷⁾ などにより発生する活性種を用い不飽和脂肪酸を繊維表面にグラフト可能であることが報告されており、本実験系では放電処理により生じる活性種などによりオリーブ油を構成する脂肪酸オレイン酸の一部が活性点を生じる⁸⁾ ことで重合反応を起こし高分子化したものではないかと推測される。

オリーブ油またはオレイン酸を含む油水混合層中の TOC はパルス放電処理により時間とともに減少した。処理時間 20 分以降の減少量はわずかであったものの 30 分の処理による TOC の減少量 (減少率) はそれぞれ

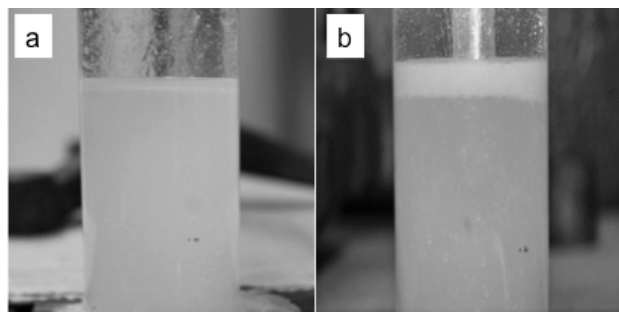


図3 パルス放電処理前後のオリーブ油を含む油水混合液の状態；(a) パルス放電処理前、(b) パルス放電処理後。
Fig. 3 Picture of olive oil-water mixture; before (a) and after (b) pulsed discharge plasma treatment.

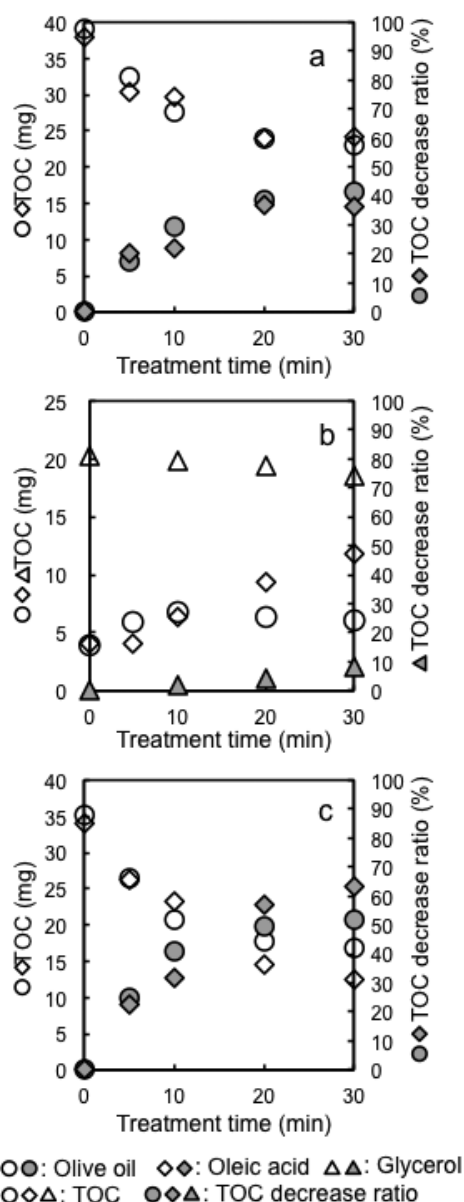


図4 パルス放電処理による油水混合液のTOCならびにTOC分解率の変化；油水混合層 (a)，水層 (b)，油層 (c)。
Fig. 4 Time courses of TOC and TOC decrease ratio of each liquid phase at pulsed discharge plasma treatment: oil-water mixture phase (a), water phase (b) and oil phase (c).

16.1 mg (41%), 13.6 mg (36%) であり (図 4a), この際生じた固形物に含まれる TOC 量は共におよそ 3 mg 程度であった。また直線的な TOC 減少が見られた処理 5 分間での TOC 減少におけるエネルギー効率はオリーブ油, オレイン酸に対しそれぞれ 1.2 mg/kJ, 1.3 mg/kJ であった。水層中に着目するとオリーブ油を含む系では処理時間 10 分以降 TOC に大きな変化が確認されないのに対し, オレイン酸を含む系では時間の経過とともに TOC の増加が確認され (図 4b), オレイン酸の一部が親水化していることが確認された。油水混合層中の TOC から水層の TOC を差し引き油層中の TOC 変化を求めた (図 4c)。30 分のパルス放電処理によりオリーブ油, オレイン酸をそれぞれ 18.3 mg (52%), 21.5 mg (63%) 系中から減少させることが可能であった。オリーブオイルを含む系では処理時間 20 分以降は油層の TOC 変化はわずかである。一方でオレイン酸を含む系では油層 TOC は処理時間 20 分以降も減少している。オリーブ油とオレイン酸との間でこの様なパルス放電処理に対する挙動の差が生じた原因として, オリーブオイルがパルス放電による分解作用を受けにくいグリセロール (図 4b) を含む構造を有していることが考えられる。トリグリセリドであるオリーブ油がパルス放電で生産される・OH などとの反応によりエステル結合部位で切断されグリセロール骨格に水酸基が付加したジグリセリド, モノグリセリドとなり, パルス放電により分解を受けにくいグリセロール骨格がミセルの油水界面に集まることでパルス放電から脂肪酸を保護してしまう効果が生じているのではないかと推測される。

3.2 オリーブ油およびその構成成分へのオゾン処理

オリーブ油ならびにオレイン酸を含む油水混合液中へのオゾン処理においても, パルス放電処理の場合と同様に固形物の生成が確認されたが, 30 分の処理後でも固形物に含まれる TOC 量は 1 mg 以下の極微量であった。オゾン処理ではオリーブ油を含む油水混合層中の TOC は処理 5 分後には 22.8 mg (73%) の減少と処理開始直後に迅速に減少し, その後も穏やかに分解が進行し 30 分の処理後には 25.4 mg (81%) の TOC が減少した (図 5a)。オレイン酸を含む油水混合層では TOC は処理時間 20 分まで直線的に減少し以降はわずかな減少となった。処理 5 分間での TOC 減少におけるエネルギー効率はオリーブ油, オレイン酸に対しそれぞれ 6.7 mg/kJ, 2.3 mg/kJ とであり, パルス放電処理よりも高いエネルギー効率を示した。水層ではオリーブ油を含む系では TOC の大きな変化は確認されず, オレイン酸を含む系においては 5 分間の処理で TOC が増加し, 以降はほぼ一定量

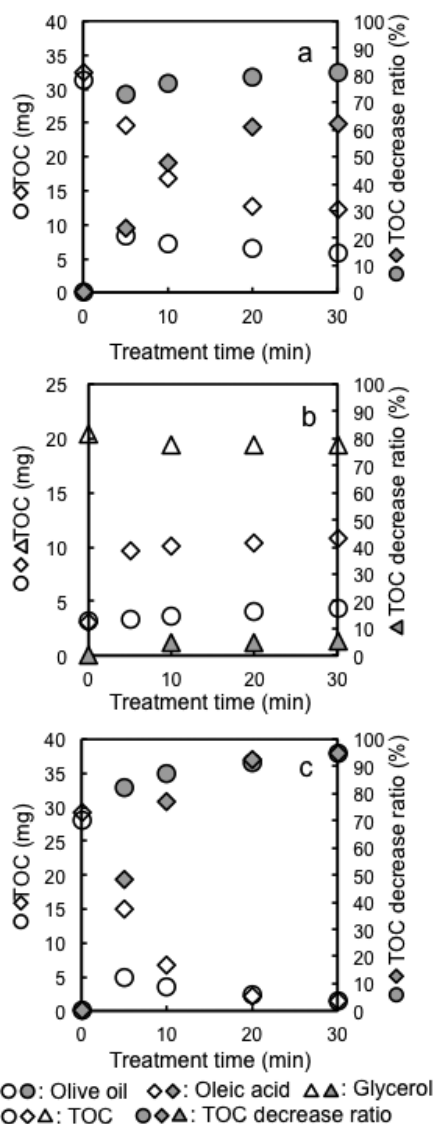


図5 オゾン処理による油水混合液の TOC ならびに TOC 分解率の変化; 油水混合層 (a), 水層 (b), 油層 (c).
Fig. 5 Time courses of TOC and TOC decrease ratio of each liquid phase at ozone treatment: oil-water mixture phase (a), water phase (b) and oil phase (c).

の TOC の存在が確認された (図 5b). オレイン酸はオゾンにより分解される過程でオリーブ油よりも多量の水溶性物質を生成することが示された. 次に油水混合層中の TOC から水層の TOC を差し引き油層中の TOC 変化を求めた (図 5c). 油層のみに着目するとオリーブ油ならびにオレイン酸共に処理 30 分後にはほぼ分解・除去されている. このことから系中に残存している TOC の多くは水層に存在する TOC であることが示される. オゾン処理においてもグリセロールはほぼ分解作用を受けないことから, 水層に残存している TOC にはグリセロールも含まれると考えられる.

3.3 短・中鎖脂肪酸へのパルス放電およびオゾン処理

短鎖脂肪酸として炭素鎖長 4 の酪酸, 中鎖脂肪酸とし

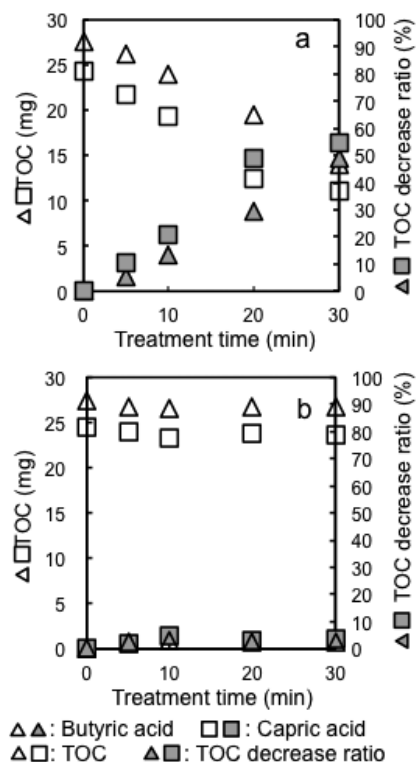


図6 放電処理による短・中鎖脂肪酸を含む油水混合層の TOC ならびに TOC 分解率の変化; パルス放電 (a) ならびにオゾン (b) 処理.

Fig. 6 Time courses of TOC and TOC decrease ratio of oil-water phase containing short- or middle-chain fatty acid; at pulsed discharge plasma (a) and ozone (b) treatment.

て炭素鎖長 8 のカプリル酸を用いて油水混合液を調整した. これらの脂肪酸は界面活性剤により水中へ安定に分散し遠心分離による油水分離が不可能であったので, パルス放電処理ならびにオゾン処理による油水混合層の TOC 減少のみを調査した.

オリーブ油やオレイン酸を含む系とは異なり短・中鎖脂肪酸を含む系においてはパルス放電処理に伴う固形物の生成は確認されなかった. 酪酸, カプリル酸を含む油水混合層の TOC は処理時間とともに減少し, 30 分の処理後にはそれぞれ 13.5 mg (49%), 13.3 mg (54%) の TOC が減少した (図 6a). 処理 5 分間での TOC 減少におけるエネルギー効率は酪酸, カプリル酸に対しそれぞれ 0.2 mg/kJ, 0.4 mg/kJ であり, オリーブ油やオレイン酸に比べ分解効率が悪いものの, 分解速度が大きく低下すること無く分解が進むため, 30 分の処理後には高い分解率が得られたものと考えられる. また固形物の生成が確認されなかったことから減少した TOC は全て CO_2 まで分解され系中から取り除かれたものと考えられる. 一方オゾン処理では酪酸, カプリル酸を含む系ともに TOC の減少はほぼ確認されず (図 6b), オゾンによるこれら短・中鎖脂肪酸の分解は困難であることが確認された.

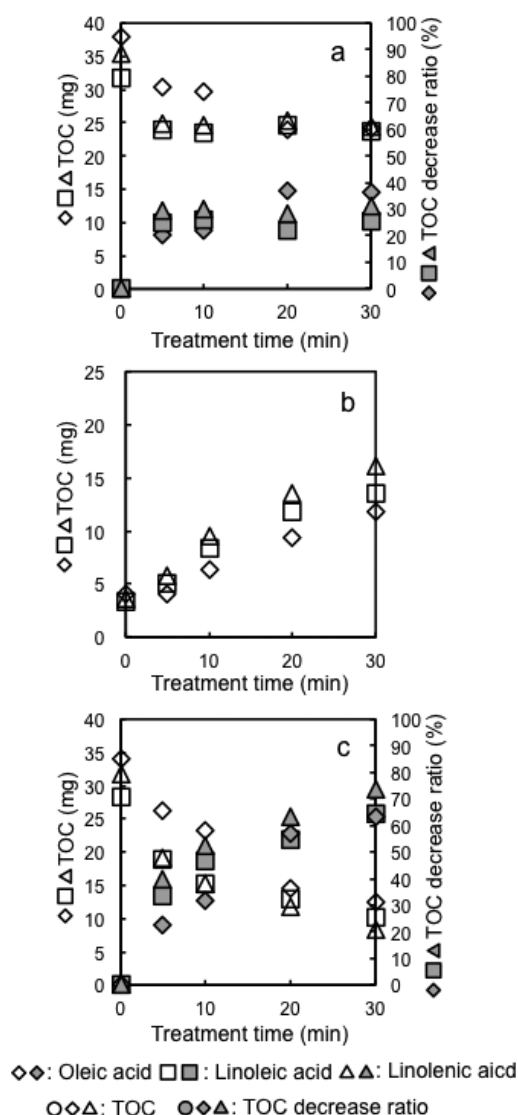


図7 パルス放電処理による長鎖不飽和脂肪酸を含む油水混合液のTOCならびにTOC分解率の変化; 油水混合層 (a), 水層 (b), 油層 (c).

Fig. 7 Time courses of TOC and TOC decrease ratio of oil-water mixture containing long chain unsaturated fatty acids at pulsed discharge plasma treatment: oil-water mixture phase (a), water phase (b) and oil phase (c).

3.4 長鎖不飽和脂肪酸へのパルス放電およびオゾン処理

炭素鎖長はオレイン酸と同じ18であり分子中に二重結合を2つ有するリノール酸および二重結合を3つ有するリノレン酸を含む油水混合液に対しパルス放電ならびにオゾン処理を実施した。オリーブ油およびオレイン酸の場合と同様にパルス放電処理ならびにオゾン処理により固形物の生成が確認された。

パルス放電処理ではリノール酸、リノレン酸ともに処理5分以降は油水混合層中のTOCはほぼ変化が確認されなかった(図7a)。処理5分間でのTOC減少におけるエネルギー効率(リノール酸、リノレン酸に対しそれぞれ1.3 mg/kJ, 1.8 mg/kJ)であり分解効率はオレイン酸

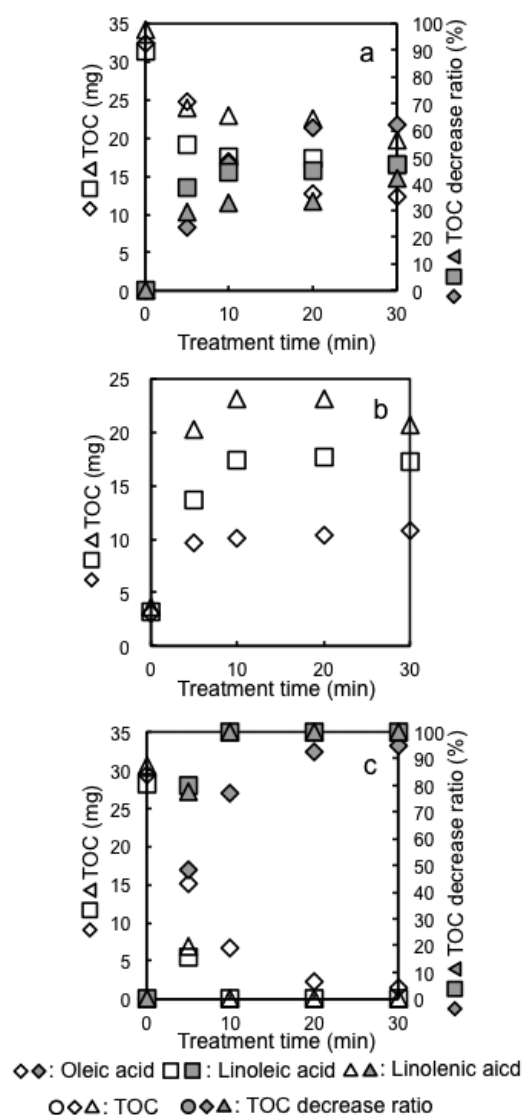


図8 オゾン処理による長鎖不飽和脂肪酸を含む油水混合液のTOCならびにTOC分解率の変化; 油水混合層 (a), 水層 (b), 油層 (c).

Fig. 8 Time courses of TOC and TOC decrease ratio of oil-water mixture containing long chain unsaturated fatty acids at ozone treatment: oil-water mixture phase (a), water phase (b) and oil phase (c).

における分解効率と同等かそれより高いものの、以降の分解が進まず処理30分後のTOC減少量はリノール酸、リノレン酸を含む系においてそれぞれ8.1 mg (25%), 10.9 mg (31%)でありオレイン酸を含む系における13.6 mg (36%)に比べTOCの減少量は少なかった。水層のみに着目すると処理時間とともに系中のTOC量の増加が確認されることから(図7b)、リノール酸、リノレン酸はオレイン酸と同様にパルス放電処理により水溶性の低分子に分解されやすいものの、それ以降の分解は進みにくい。分子内の二重結合数が多くなるにつれ水層のTOC増加量が多くなっていることから、パルス放電により分子内の二重結合部位で分解が起こりやすく分解

物は水溶性の物質になりやすいと考えられる。また本実験ではパルス放電に用いるガス種として空気を用いていることから、分解産物は放電により生じた・NO が前駆体となって生成されるペルオキシ亜硝酸と反応しニトロ化されていることが考えられる^{9,10)}。油層の TOC 変化に着目するとリノール酸、リノレン酸共に処理時間の経過とともに TOC は減少し、短時間の処理ではオレイン酸に比べリノール酸、リノレン酸の減少量 (率) が多い (図 7c)。脂肪酸の分解にともなって生成されるパルス放電により分解作用を受けにくい水溶性分解産物の蓄積により脂肪酸の分解が妨げられていることが示唆される。

オゾン処理においてはリノール酸、リノレン酸ともに処理 10 分以降は油水混合層中の TOC はほぼ変化が確認されず (図 8a)、処理 30 分後の TOC 減少量はリノール酸、リノレン酸を含む系においてそれぞれ 14.8 mg (47%)、14.4 mg (42%) でありオレイン酸を含む系における 20.1 mg (62%) に比べ TOC の減少量は少なかったものの、パルス放電処理に比べ高い TOC 減少量が確認された。処理 5 分間での TOC 減少におけるエネルギー効率においてもリノール酸、リノレン酸に対しそれぞれ 3.5 mg/kJ、2.9 mg/kJ でありパルス放電処理に比べ高いエネルギー効率を示した。水層にはパルス放電処理に比べ高い TOC 量が存在し (図 8b)、油層の TOC は処理 10 分後にはほぼ全てが分解されていた (図 8c)。一般的にオゾンは二重結合と優先的に反応し炭素鎖の分解が起こることが知られており、オレイン酸に比べ分子内に二重結合を多く持つリノール酸、リノレン酸を分解しやすい反面、生じる短鎖の炭化水素は分解しにくいため水中への TOC の蓄積が生じるものと考えられる。

4. 結言

オリーブ油ならび鎖長の異なる各種脂肪酸に対しパルス放電ならびにオゾン処理による分解特性の調査と比較を行い、以下の結果を得た。

- (1) オリーブ油はパルス放電ならびにオゾン両処理によって処理初期に顕著な分解がおり、以降はゆるやかな分解となった。
- (2) 短・中鎖脂肪酸はパルス放電では処理時間の経過に伴い分解されたが、オゾンでは分解することはできなかった。
- (3) 長鎖不飽和脂肪酸はパルス放電ならびにオゾン両処理によって時間の経過とともに分解され、分解に伴う水溶性の分解生成物の蓄積が確認された。
- (4) オリーブ油、長鎖不飽和脂肪酸ともに 30 分のオゾン処理によりほぼ完全に分解された。

- (5) オリーブ油、長鎖不飽和脂肪酸では処理に伴い系中に固形物の生成が確認された。

本研究では固形物生成や水溶性分解物の蓄積など、今後それらの化学組成、生分解性といったさらなる調査が必要となる知見が得られ、放電処理の水処理への利用に関し有益な知見が得られたものと考えられる。

参考文献

- 1) 谷野孝徳, 中村ふみ, 大嶋孝之, 佐藤正之: マイクロバブルを用いた水中放電プラズマによる界面活性剤の分解. 静電気学会誌, **34** (2010) 31
- 2) B.P. Dojčinović, G. M. Roglić, B. M. Obradović, M. M. Kuraica, M. M. Kostić, J. Nešić, D. D. Manojlović: Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge. *J. Hazard Mater.*, **192** (2011) 763
- 3) M. Magureanu, D. Piroi, N. B. Mandache, V. David, A. Medvedovici, C. Bradu, V. I. Parvulescu: Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment. *Water Res.*, **45** (2011) 3407
- 4) 和田啓太, 川野修太, 高橋克幸, 高木浩一, 颯田尚哉: 水中気泡内放電による混合したジクロロメタンとギ酸ナトリウムの分解. 静電気学会誌, **38** (2014) 9
- 5) T. Tanino, Y. Tamura, T. Ohshima: Investigation of organic decomposition and microbial inactivation by a cylinder style pulsed discharge system in high conductivity solution. *Seidenkigakkaishi*, **38** (2014) 34
- 6) C. Peroval, F. Debeaufort, A. M. Seuvre, B. Chevet, D. Despre, A. Voilley: Modified Arabinoxylan-Based Films. Part B. Grafting of Omega-3 Fatty Acids by Oxygen Plasma and Electron Beam Irradiation. *J. Agr. Food Chem.*, **51** (2003) 3120
- 7) L. Cabrales and N. Abidi: Modified Arabinoxylan-Based Films. Part B. Grafting of Omega-3 Fatty Acids by Oxygen Plasma and Electron Beam Irradiation. *Appl. Surf. Sci.*, **258** (2012) 4636
- 8) M. repetto, J. Semprine, A. Boveris: Lipid peroxidation, ISBN 978-953-51-0716-3 (2012) chapter 1
- 9) J.-L. Brisset and E. Hnatuic: Peroxynitrite: A Re-examination of the Chemical Properties of Non-thermal Discharges Burning in Air Over Aqueous Solutions. *Plasma Chem. Plasma P.*, **32** (2012) 655
- 10) H. Rubbo, A. Trostchansky, V. B. O'Donnell: Peroxynitrite-mediated lipid oxidation and nitration: Mechanisms and consequences. *Arch. Biochem. Biophys.*, **484** (2009) 167