

<平成19年度>

オゾンマイクロナノバブルを用いた青果物の 残留農薬除去技術の開発

中村嘉利

(徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部)

1. 緒言

近年、食品の残留農薬汚染に関する多数の報道に接するにつれ、農薬の使用に対する消費者の関心が急速に高まり、安全な食材を求める要望が日々大きくなっている^{1~3)}。残留農薬については農家が最も頭を悩ませている問題の一つであり、青果物の収穫を上げるために農薬を使用しながら害虫や病原菌等を駆逐し、出荷前には農薬を除去できる方法の開発が待望されている。また、我国ではポストハーベスト農薬の使用は認められていないが、諸外国では農産物の長期保管や輸送中の害虫やカビ等の発生による品質低下を防ぐために広く使用が認められており、輸入レモンやオレンジ等の残留農薬の健康へ与える悪影響が度々指摘されてきた。それゆえ、農薬フリーで安全な青果物を提供するための残留農薬除去技術は、生産者および消費者の両方から早急な開発が求められている。著者ら^{4~6)}は水中のフェノール性化合物のオゾン分解に関して研究し、短時間のオゾン処理でもフェノール性化合物が完全分解され、処理水も安全であることを金魚鱗の破骨細胞による環境ホルモン活性の有無やミジンコを用いた毒性試験から明らかにした。オゾンは自己分解して酸素と水になるために穀類の風味などを損なうことはなく、殺菌作用も持つので、青果物表面の残留農薬の分解除去に最適と思われる。

本研究ではオゾンのマイクロ(直径 10^{-6} – 10^{-4} m)またはナノ(直径 10^{-9} – 10^{-7} m)バブル

水を用いて青果物表面の微小孔内に付着した残留農薬を迅速かつ高効率で分解除去し、農薬フリーで安全な青果物を得るための最適な環境保全型洗浄技術を開発することを目的としている。ここでは、農薬フリーで安全な青果物を得るための効果的な洗浄方法を開発するための第一段階として、オゾンマイクロバブル水を用いて青果物表面の微小孔内に付着した残留農薬を迅速かつ高効率で分解除去し、オゾンマイクロバブル処理の有効性について検討した。

2. 実験方法

2, 4-D (2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸) と 2, 4, 5-T (2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸) を農薬のモデル物質として用いた。オゾンマイクロバブル発生装置の概略を図1に示す。反応槽として $250 \times 250 \times 400$ mm (working volume 15 L) のアクリル製容器を使用した。この反応槽の中に10mg/Lの濃度に調整した2, 4-D水溶液を15L入れ、オゾン発生器(OZSD-3000A, Ebara Jitsugyo Co. Ltd., Japan)によって製造したオゾンガスを15mg/Lの濃度で供給した。オゾンミリバブルとマイクロバブルでは発生させ方が異なるので、供給量は自ずと変ってくる。一般的に、マイクロバブルを発生させるためには気体の供給速度はある程度小さい値にしなければならない。本研究で使用した装置でマイクロバブルを発生させる場合、流速は約370mL/minに設定する必要がある。したがって、今回は流入速度も両方の処

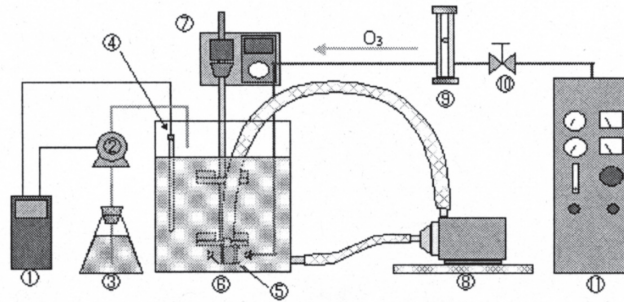


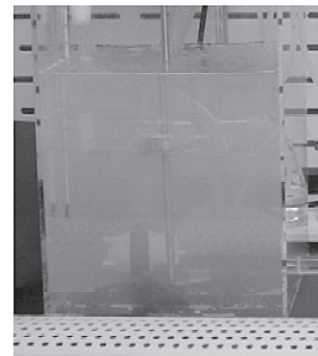
図1 オゾン分解装置：① pH コントローラ、②マイクロチューブポンプ、③NaOH 水溶液、④ pH センサ、⑤マイクロバブル発生器、⑥反応槽、⑦攪拌器、⑧ポンプ、⑨フローメータ、⑩バルブ、⑪オゾン発生装置

理で統一するために、ミリバブルのオゾン供給量も 370mL/min に設定した。処理水 pH は 0.5 M-NaOH 水溶液、及びデジタル pH コントローラ (MD-2C, Mituwa Co. Ltd., Japan) により一定値に調整した。マイクロバブルを発生させるために、ケミカルポンプ (SL-20S, Elepon E.C.A.P. Co. Ltd., Japan) を用いて約 60L/min の流速で溶液を循環させた。また、同時に攪拌装置 (BL3000, HEIDON, Japan) により攪拌速度 200 rpm で攪拌した。処理時の温度は 30℃ に設定した。

本研究ではマイクロバブルとミリバブルを使用しているので、それぞれの方法で蒸留水中の溶存オゾン濃度がどの程度変化するかを調べた。具体的な測定方法は、日本オゾン協会が定めているインジゴカルミン法を使用した。オゾン濃度測定中の溶液の pH は 5, 7, 9 の 3 種類を選択した。サンプリングは任意の時間に行い、採取した試料は Wakosil-Agri9 カラム (Wako Pure Chemical Co. Ltd., Japan) 及び SPD-10AV UV 検出器 (Shimadzu Co. Ltd., Japan) を備えた HPLC を用いて濃度測定を行った。また、TOC 測定装置 (TOC-VCSN, Shimadzu Co. Ltd., Japan) を用いて、全有機体炭素量 (TOC) の測定も行った。

3. 結果と考察

図2 は反応槽に蒸留水を入れてオゾンマイクロバブルとオゾンミリバブルを発生させた時のバブ



(a)



(b)

図2 オゾンマイクロバブル (a) とオゾンミリバブル (b) を発生させた時の反応槽内の挙動

ルの挙動を示す。オゾンマイクロバブルではオゾンミリバブルと比べて反応槽全体にバブルが行き渡っていることが観察された。本実験結果より残留農薬の付着した青果物表面の孔にも十分オゾンマイクロバブルが入り込み、農薬を分解・除去できるのではないかと予想される。

図3 は種々の pH でオゾンマイクロバブルとオ

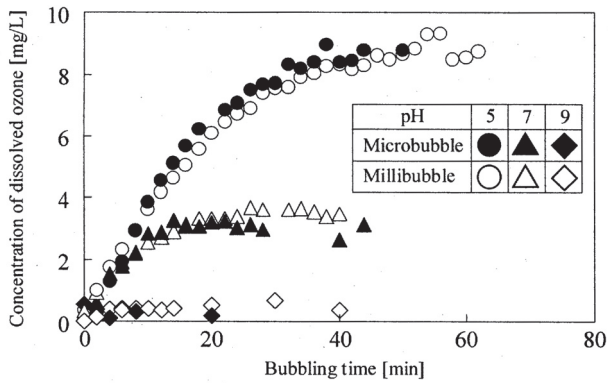


図3 オゾンマイクロバブルとオゾンミリバブルを発生させた時の溶存オゾン濃度の比較

ゾンミリバブルを蒸留水に供給した場合の溶存オゾン濃度の経時変化を示す。溶存オゾン濃度はpHが低いほど大きくなった。オゾンは酸性溶液では比較的長い時間安定に存在できるが、アルカリ性では自己分解が進み $\cdot\text{OH}$ などの活性酸素種に変化してしまうためにpH9では溶存オゾン濃度が低くなったと思われる。また、データは示さなかったが、溶存オゾン濃度がpH5以下ではほとんど同様な経時変化を示した。このことから、オゾンの自己分解はpH5以上で促進されると推測される。オゾンマイクロバブルとオゾンミリバブルを見比べてみると、最終的な溶存オゾン濃度だけでなく、濃度の上昇の仕方まで酷似していることがわかる。これは、溶存オゾン濃度がガスの供給の仕方に影響されないことを示している。この結果は当初の予想（マイクロバブルでは溶存濃度が増加する）と違っていたので、実際にオゾンをマイクロバブル化する意味が有るか無いかを2,4-Dおよび2,4,5-T水溶液の分解を行うことにより検証した。

図4, 5はそれぞれ2,4-Dと2,4,5-T水溶液をオゾンマイクロバブルとオゾンミリバブルを用いて処理した時のオゾン分解の経時変化を示す。農薬濃度およびTOC値ともオゾンマイクロバブル処理の方が速く減少しており、オゾンマイクロバブルを用いた方が明らかに農薬の処理効率が良く

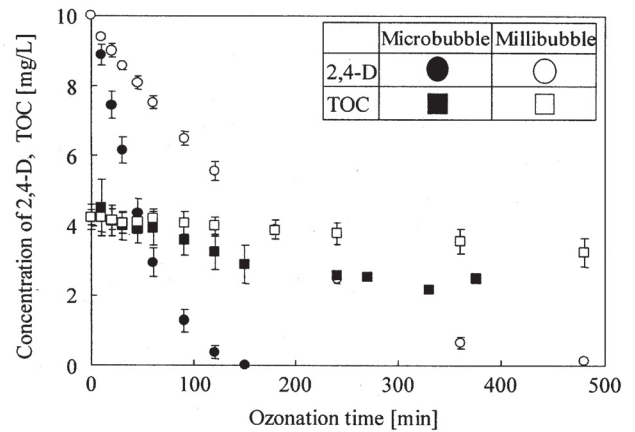


図4 オゾンマイクロバブルとオゾンミリバブルによって2,4-D水溶液を分解した時の比較

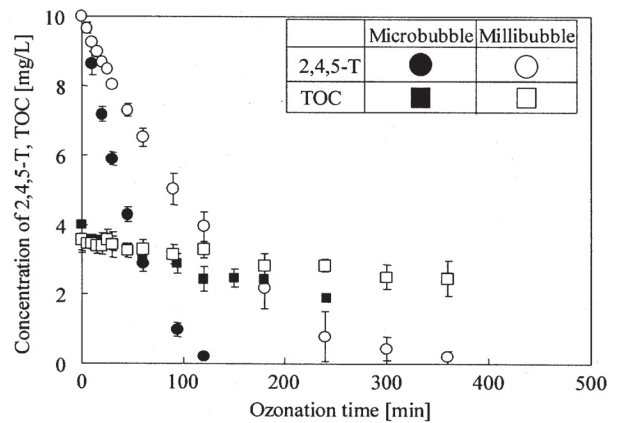


図5 オゾンマイクロバブルとオゾンミリバブルによって2,4,5-T水溶液を分解した時の比較

なることがわかった。この理由は、溶存オゾン濃度に関しては両者に差は無かった（図3）ので、もし他の要因があるとすればマイクロバブルの圧壊か、あるいはポンプによる高速循環流が関係していると考えられる。そこで、オゾンを供給せずに装置だけで2,4-Dが分解されないか確認を行った。その結果を図6に示す。オゾンが供給されない場合には2,4-Dは分解されないことが確認できた。したがって、オゾンをマイクロバブル化することによって初めて処理効率が上がることがわかった。この理由の詳細は不明であるが、オゾンマイクロバブルの圧壊による多量の $\cdot\text{OH}$ の瞬時的生成か、あるいはバブル表面での物理的な作用などが考えられる⁷⁾。特に、圧壊の際にはバブ

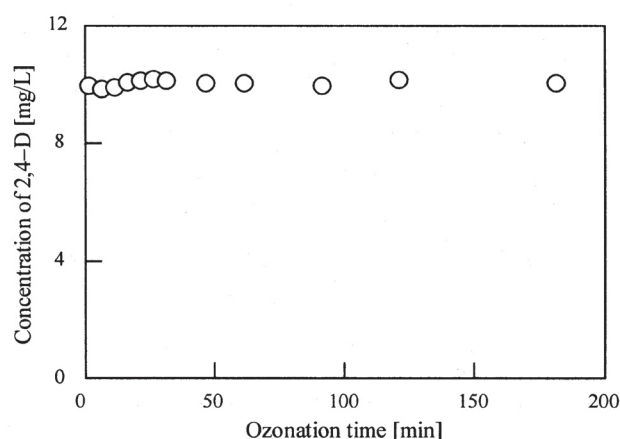


図6 空気マイクロバブルによる2,4-D水溶液の分解

ル内部の温度，圧力が非常に高くなるので，その影響を受けて発生した高濃度の $\cdot\text{OH}$ によって2,4-Dや2,4,5-T分子が迅速分解したと推測される。この点に関しては今後の研究課題である。次に，白菜表面に2,4-Dを塗布してオゾンマイクロバブルとオゾンミリバブルを用いて処理した実験を行い，水溶液中に漏出した2,4-Dの濃度変化を測定したところ，図4とほぼ同様な結果が得られた（データは示していない）。本研究結果は，オゾンマイクロバブルを用いればオゾンミリバブルと比較して青果物表面の微小孔内に付着した残留農薬をより迅速かつ高効率で分解できる可能性があることを示唆するといえる。

4. 結 言

モデル農薬2,4-Dや2,4,5-Tを含む水溶液のオゾン分解実験を行い，オゾンマイクロバブルの有効性の検討を行った。オゾンマイクロバブルとオゾンミリバブルでは溶存オゾン濃度にはほとんど差は見られなかったが，オゾンマイクロバブルによる農薬濃度やTOCの減少速度はオゾンミリバブルと比較して著しく大きく，オゾンマイクロバブルは農薬の迅速かつ高効率分解を促進するこ

とがわかった。白菜表面に2,4-Dを塗布してオゾンマイクロバブルとオゾンミリバブルを用いて処理した実験結果より，残留農薬分解に及ぼすオゾンマイクロバブルの有効性が立証された。

謝 辞

本研究の遂行にあたり，大変貴重な研究助成を賜りました財団法人浦上食品・食文化振興財団及び関係者各位に心から感謝申し上げます。

文 献

- 1) 松村文夫，農薬の安全性に関する最近の諸問題，日本農薬学会誌，29，299-303，2004.
- 2) 小林麻紀，高野伊知郎，田村康宏，富澤早苗，立石恭也，酒井奈穂子，上條恭子，井部明広，永山敏廣，ベビーフード中の残留農薬実態（1999年4月～2005年6月），食品衛生学雑誌，48，186-193，2007.
- 3) 小林麻紀，高野伊知郎，田村康宏，富澤早苗，立石恭也，酒井奈穂子，上條恭子，井部明広，米中の農薬残留実態（1995年4月～2005年3月），食品衛生学雑誌，48，35-40，2007.
- 4) Nakamura, Y., Daidai, M. and Kobayashi, F., Ozonolysis mechanism of lignin model compounds and microbial treatment of organic acids produced, *Water Science and Technology*, 50, 167-172, 2004.
- 5) Nakamura, Y., Daidai, M. and Kobayashi, F., Bioremediation of phenolic compounds having endocrine-disrupting activity using ozone oxidation and activated sludge treatment, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 9, 151-155, 2004.
- 6) Daidai, M., Kobayashi, F., Mtui, G. and Nakamura, Y., Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by ozonation and TiO_2/UV treatment, *Jornal of Chemical Engineering of Japan*, 40, 378-384, 2007.
- 7) Chu, L-B., Xing, X-H., Feng, Y., Zhou, Y-N., Sun, X-L. and Jurcik, B., Enhanced ozonation of simulated dyestuff waste water by microbubbles, *Chemosphere*, 68, 1854-1860, 2007.

Development of technology for removing pesticide residue of greengrocery using ozone micro- and nano-bubble

Yoshitoshi Nakamura

(Graduate School of Advance Technology and Science, The University of Tokushima)

The aim of this study is to develop the technology for removing pesticide residue of greengrocery using ozone micro- and nano-bubble. In this work, the effectiveness of ozone microbubble treatment was examined using 2,4-D and 2,4,5-T as model pesticides. Though almost no differences in the concentration of dissolved ozone between ozone microbubble and ozone millibubble treatments was observed, the decrease rates of model pesticides and their TOC values in the ozone microbubble treatment were significantly larger than those in the ozone millibubble treatment. As a result, it was found that the ozone microbubble treatment can promote the rapid and high-efficient degradation of pesticides in the water solution. Furthermore, from the results of degradation experiments of Chinese cabbage by which 2,4-D was applied to the surface using ozone microbubble and ozone millibubble, it was confirmed that the ozone microbubble treatment was effective for the rapid degradation and the efficient removal of pesticide residue in the greengrocery.