

# カカオハスクの室内空気汚染物質除去効果とそのメカニズム

ユニバーサルデザイン工芸科 工芸スタッフ 菊地 寛\* 山下里恵

## Removal Effect of Indoor Air Pollutants by Cacao Bean Husk and its Mechanism

Hiroshi Kikuchi and Rie Yamashita

Cacao bean husk, which is a waste from the chocolate industry, was shown to adsorb formaldehyde in our previous study and expected to provide a good room-air purifier. In this study, cacao bean husk extracts were examined their property of adsorbing formaldehyde and its relationship between the polyphenol contents. The polyphenols in cacao husk seemed to be responsible in the formaldehyde adsorption, but only particular polyphenols seemed to exhibit strong adsorption.

### 1. 研究の目的

建材等から放散するホルムアルデヒド等の化学物質は、室内空気環境を汚染し、シックハウス症候群等の健康影響を引き起こす一因とされている。当研究所で実施した研究において、チョコレートやココアなどの原料となるカカオマスの製造時に廃棄されるカカオ豆の皮（カカオハスク）（写真1）に、ホルムアルデヒドの除去効果があることを発見した<sup>1)</sup>。室内空気環境の改善に有効利用できることを期待し、カカオハスクのホルムアルデヒド除去特性の把握と、その除去メカニズムについて研究を実施した。



写真1 カカオハスク

### 2. 研究方法

#### 2.1 カカオハスク試料の調製

カカオハスクは、大東カカオ株式会社より提供されたものを使用した。抽出試験には、石臼式摩滅機（増幸産業製）で粉碎して粉末状にしたカカオハスクを使用した。また、アンモニア、アセトアルデヒド

ド除去試験には、得られた粉末を120メッシュ以下にふるい分けしたものを使用した。

#### 2.2 カカオハスクの室内空気汚染物質の除去試験

除去試験に使用する室内空気汚染物質（ホルムアルデヒド、アンモニア、アセトアルデヒド）を含む空気は、パーミエーター（GASTEC製、PD-1B-2）を用いて所定の濃度に調製した。なお、本研究を通じて除去試験においては、洗気ビンを通じた空気を混合して湿度を75%に調製したものを使用した。

除去試験では、試料をガラスシャーレに載せて蓋をしたものを、20L容量のテドラーバッグに入れて封をし、これに上記各ガスを19.5L注入した。その後、テドラーバッグ内の実験ガスの濃度を経時的に測定した。試験は20°Cに設定した恒温室内で実施した。アンモニア濃度は検知管（GASTEC製、3L、3La）で測定した。また、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド濃度は、テドラーバッグ内の空気500mlをDNPHカラム（和光純薬工業製、Presep-C DNPH short）に捕集し、カラムからアセトニトリルで抽出したDNPH-ホルムアルデヒド及びDNPH-アセトアルデヒドを高速液体クロマトグラフィーで測定した。

#### 2.3 カカオハスクの成分抽出

カカオハスクからの成分抽出は、カカオハスク粉末10gを、300mlのn-ヘキサンで2回脱脂抽出し、各溶媒（蒸留水、30%アセトン水溶液、50%アセトン水溶液、70%アセトン水溶液、アセトン）300mlで、3時間、加熱還流抽出を各2回行った。抽出液を濾過し、減圧濃縮後、凍結乾燥して抽出物を得た。

\*) 現 企画調整部

後述のカラムクロマトグラフィーに供する抽出物については、カカオハスク粉末約 140g を 400ml の n-ヘキサンで2回脱脂抽出し、400ml の 50%アセトンで2回加熱還流抽出した後、抽出液の濾過、減圧濃縮等を行って抽出物を得た。

抽出物中のポリフェノール含量は、クロロゲン酸を標準物質としてフォーリンチオカルト法<sup>2)</sup>により定量した。

## 2.4 カカオハスク抽出物のポリフェノールの部分的除去処理

カカオハスクの 70%アセトン水溶液による抽出物を同溶媒で溶解し、これに抽出物の2倍量のポリクラーラルVT (和光純薬工業製) を添加して1時間攪拌した後、沈殿を減圧濾過した。濾液を減圧濃縮後、凍結乾燥してポリフェノール除去処理物を得た。

## 2.5 カラムクロマトグラフィーによるカカオハスクの抽出物の分画

カカオハスクの 50%アセトン水溶液による抽出物 2.00 g を、Diaion HP-20 (三菱化学製) を用いたカラム (内径 41.4mm、長さ 350mm) に吸着させ、蒸留水、50%アセトン水溶液、アセトンの順に各 1.0L の溶出溶媒により溶出させた。各溶出溶媒ごとの溶出液を画分とした。各画分は、減圧濃縮後、凍結乾燥した。各画分のポリフェノール含有量は、フォーリンチオカルト法により定量した。

## 2.6 カカオハスク抽出物のホルムアルデヒド除去効果

2.4 で得たカカオハスク抽出物のポリフェノール除去処理物をグラスファーバー濾紙に (ADVANTEC 製、GC-90) 20mg しみ込ませ、乾燥させたものを試料とし、2.2の方法でホルムアルデヒド除去試験を実施した。

また、2.5のカカオハスク抽出物のカラムクロマトグラフィー画分についても同様にホルムアルデヒド除去試験を実施した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 カカオハスクのアンモニア、アセトアルデヒド除去効果

カカオハスク粉末 1.0g を用いた試験では、約 35ppm のアンモニアを、試験開始3時間で 1/20 以下の濃度に減少させ、6時間で 99%以上の除去効果が認められた (図1)。しかし、アセトアルデヒドの除去効果は認められなかった (図2)。この顕著な物質選択的な除去特性から、カカオハスクのホルムアルデヒド等の除去効果は、物理的吸着ではなく、化学反応によるものと考えられ、除去可能か否かは、対象物質の官能基や立体構造等によるものと推察される。また、カカオポリフェノールには、メチルメルカプタンの除去効果があると報告されていることから<sup>3)</sup>、カカオハスクにはメチルメルカプタン等の悪臭物質の除去効果も期待できる。

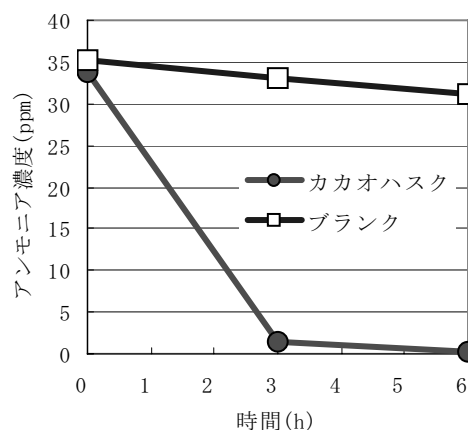


図1 カカオハスクのアンモニア除去効果

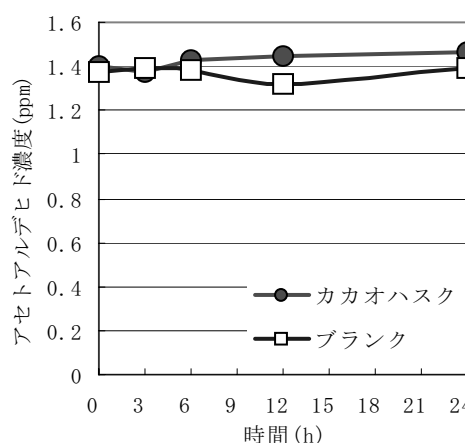


図2 カカオハスクのアセトアルデヒド除去効果

### 3.2 カカオハスク成分の抽出

水/アセトン系の溶媒で、組成を変化させたときの、抽出物の収率と、抽出物中のポリフェノール含有率を表1に示す。収率はアセトンの組成が低いほど増

加したが、逆に抽出物中のポリフェノール含有率は、アセトンの組成が高いほど大きかった。

表1 各抽出条件の抽出物収率及びポリフェノール含有率

抽出溶媒	抽出物収率(%)	ポリフェノール含有率(%)
アセトン	5.9	30.8
70%アセトン	15.4	30.3
50%アセトン	22.0	26.3
30%アセトン	24.5	26.0
蒸留水	34.2	14.2

### 3.3 カカオハスク抽出物中のポリフェノール除去処理

カカオハスク抽出物中のポリフェノールのホルムアルデヒド除去効果を検証した。表1の各抽出物のうち、ポリフェノール含有率30%の70%アセトン水溶液による抽出物から、抽出物の2倍量のポリクラールVTを用いてポリフェノールの除去処理を行った結果、ポリフェノール含有率20%の抽出物が得られた。また、除去処理後の抽出物に同様の処理を繰り返し行ったところ、4回の処理でポリフェノール含有率10%の抽出物が得られた。

#### 3.4 ポリフェノールのホルムアルデヒド除去効果

3.3で調製したポリフェノール含有率が10%、20%の抽出物、及び除去処理を施す前の抽出物（ポリフェノール含有率30%）を、各20mg、ガラスファイバー濾紙にしみ込ませたものを試料として、ホルムアルデヒド除去試験を実施した。

ポリフェノール含有率とホルムアルデヒド除去効果に相関性が見られたことから（図3）、カカオハスク抽出物が持つホルムアルデヒド除去効果は、ポリフェノールによるものと考えられた。

#### 3.5 カカオハスク抽出物のカラムクロマトグラフィーによる分画

カカオハスク抽出成分中のホルムアルデヒド等の除去効果を有する物質を特定するために、カラムクロマトグラフィーで抽出物を分画し、各画分のホルムアルデヒド除去効果を確認した。

50%アセトン水溶液による抽出物について、蒸留

水で溶出した画分（水画分）、50%アセトン水溶液で溶出した画分（50%アセトン画分）、アセトンで溶出した画分（アセトン画分）は、それぞれ1.4g（収率67.5%）、0.56g（28.0%）、0.064g（3.2%）であり、それぞれのポリフェノール含有率は、12.3%、80.8%、24.7%であった。

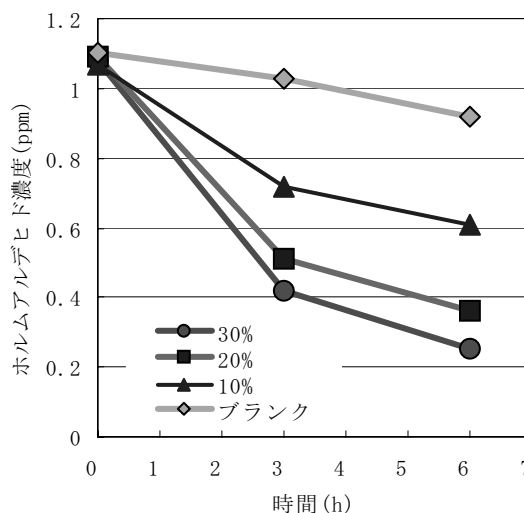


図3 ポリフェノール含有量とホルムアルデヒド除去効果

#### 3.6 各画分によるホルムアルデヒド除去試験

各画分を用いたホルムアルデヒド除去試験の結果を図4に示す。ポリフェノール含有率が高い50%アセトン画分よりも、水画分がホルムアルデヒド除去効果が高かった。

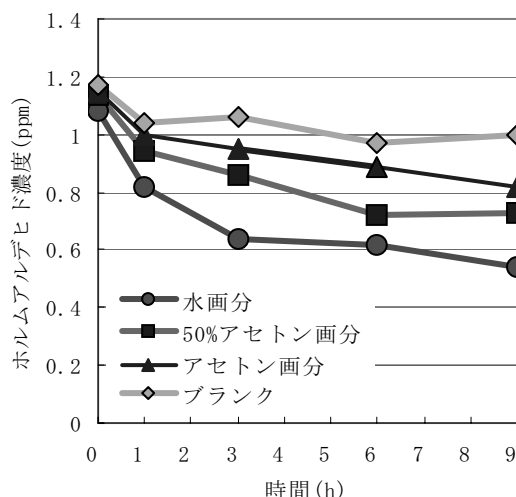


図4 各カラムクロマトグラフィー画分のホルムアルデヒド除去効果

水画分に含まれるポリフェノール含有量は、50%アセトン画分に比べ少ないが、水画分に含まれる特定の物質が、高いホルムアルデヒド除去効果を持つ可能性がある。

#### 4. まとめ

カカオハスクは、空気中のホルムアルデヒドを除去する効果を持ち、また高濃度のアンモニアも99%以上除去した。カカオハスクの抽出物中のポリフェノール含有量と、ホルムアルデヒド除去効果には正の相関があり、除去効果はポリフェノールによるものと考えられた。カカオハスクに含まれるポリフェノールの有効成分の特定が、今後の課題である。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、御指導・御助言を頂いた(独)森林総合研究所 樹木化学研究領域 樹木抽出成分研究室長 大平辰朗博士、研究素材としてカカオハスクを御提供いただいた大東カカオ㈱様に厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 菊地寛、山下里恵：ホルムアルデヒド除去効果を持つ天然未利用資源の探索(第2報)、静岡県静岡工業技術センター研究報告第52号、39-43(2007)
- 2) Andrew Waterhouse et al: Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu Reagent, Methods in Enzymology, 299, 152-178(1999)
- 3) 清水和正他：カカオポリフェノールのメチルメルカプタンに対する消臭効果、日本食品化学工学会誌第48巻第4号、238-245(2001)