

図1 各種試料による吸収能の比較

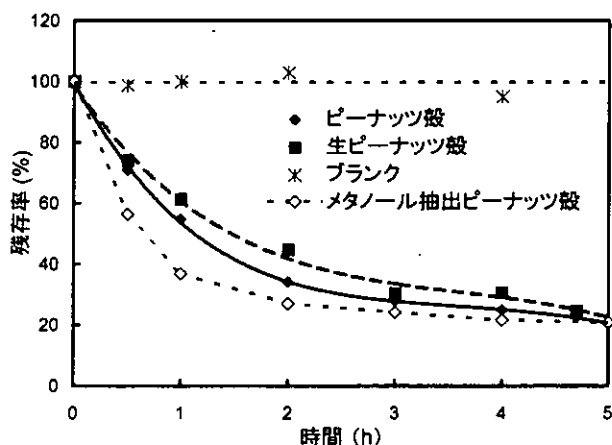


図2 処理の異なるピーナッツ殻の吸収能

## 2. 含有成分の分析

ピーナッツ殻のアルデヒド吸収に対する有効成分はポリフェノールであろうと予想して、殻の抽出液に対し塩化第二鉄反応を行った。明らかな発色（緑色）が認められ、フェノール陽性と判断した。抽出物のセファデックス LH20 クロマトグラフィーでは多数のピークが観察され、多種の成分を含むことが分かった。GC/MS による分析で確認された成分には、バニリン、高級脂肪酸、ミリスチンなどがある。

## 3. 繰返し吸収実験

同一条件（殻 2 g, 10 ppm ホルムアルデヒド 10 L, 4 時間）で繰返し吸収させる際の吸収能の変化は図 3 に示した。回を重ねるごとに吸収能は徐々に低下することが分かった。粉殻の場合

は吸収能の低下はさらに軽微であった。

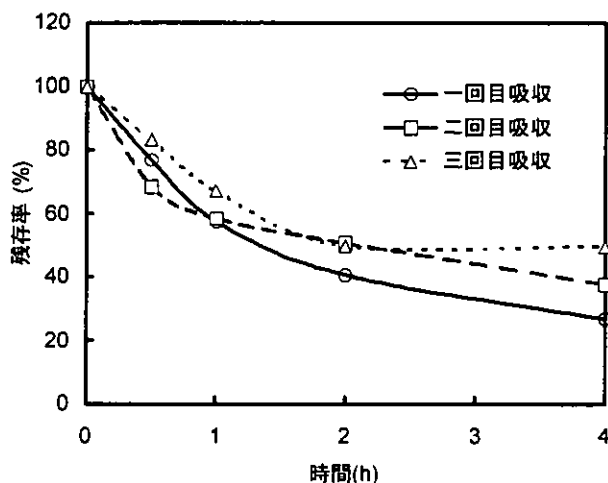


図3 繰返し吸着によるピーナッツ殻の吸収能低下

## 4. ピーナッツ殻によるホルムアルデヒド吸収の破過

結果は図 4 に見られるように異常な変化を示した。粉殻の場合も本質的に同様な結果であった。光音響効果による連続測定結果と、試料気体抜き取り HPLC 分析による間欠測定結果は良好な一致を示している。

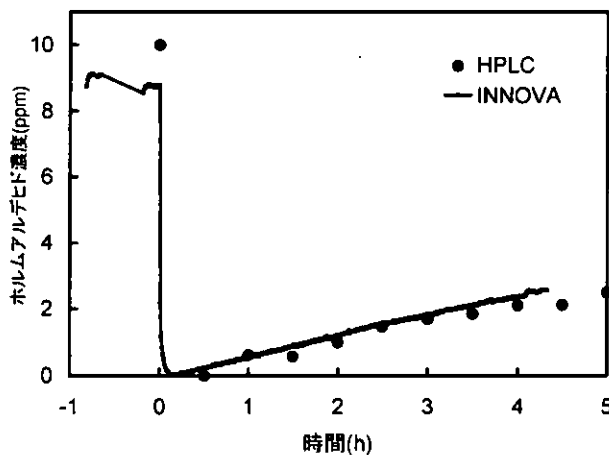


図4 ピーナッツ殻によるホルムアルデヒド破過曲線 HPLC 分析と、自動測定機 (INNOVA) の比較

## 5. 吸収させた殻からのホルムアルデヒドの放散

結果は図 5 に示した。吸収終了直後 (a) ページにより著しいホルムアルデヒドの放散が観測されるが、吸収後密封して 1 週間放置後のパー

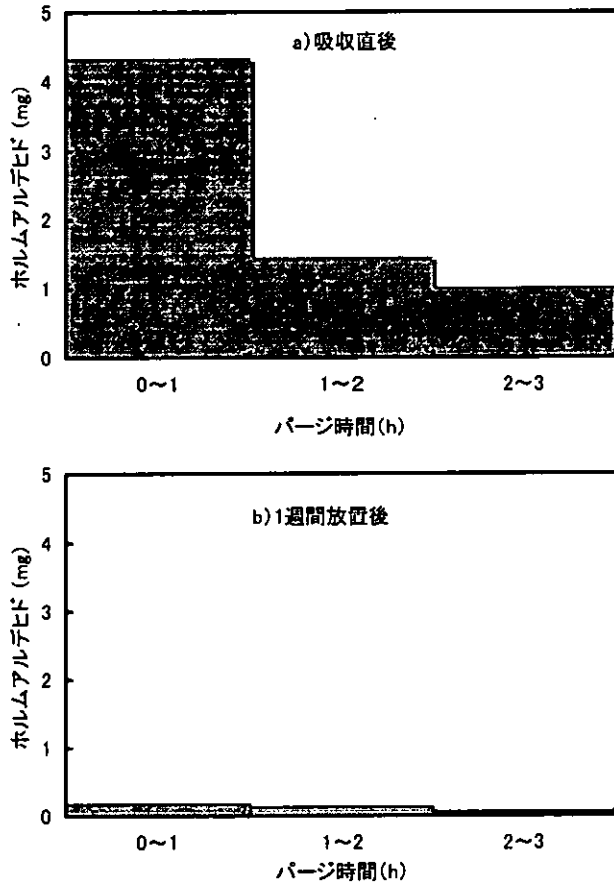


図5. 吸収させた殻からのホルムアルデヒドの放散

ジでは放散は僅か(b)である。

#### D. 考察

##### 1. 材料について

茶殻によるホルムアルデヒド吸収の有効成分は一種のポリフェノール、カテキンであると云われる<sup>4)</sup>。コーヒー豆のポリフェノール含量が高いことは良く知られており、これらの知見からコーヒー滓に注目した。初殻については極めて多量に入手できることが主な理由である。図1に見られるように、コーヒー滓の吸収能は期待した程でなかった。他方、初殻は良好な吸収能を示し、有望な材料と思われる。

ピーナッツ殻で最も入手しやすいのは炒ったものであるが、生の殻はより効果が大きいものと期待した。図2に見られるように、結果は炒ったものに及ばなかった。ピーナッツ殻についてもホルムアルデヒド吸収に対する有効成

分をポリフェノールと予想したので実証するためにメタノール抽出を行った(次項)。抽出後の殻は当然吸収効果が低減するものと期待した。図に見られるように結果は逆で、僅かながら吸収速度の上昇を示した。

茶葉によるホルムアルデヒドの吸収についても、未使用のものより茶殻の方が効果が大きいことが知られている<sup>4)</sup>。同様に二酸化窒素の吸収についても、茶殻の方が効果的であった(第2部)。以上の事実を総合すると、アルデヒド(あるいは二酸化窒素)の吸収に対し、植物の特定の含有成分が有効、特に吸収の主役であるという見方には疑問が生じた。

##### 2. ピーナッツ殻の含有成分について

上記のように、成分分析については「有効成分」の同定を目指して始めた。定性分析では予想通りフェノール陽性が示された。また、GC/MSによる分析でも種々の脂肪酸や油脂の他、フェノール成分・バニリンが検出された。

上述のように、これらの成分がホルムアルデヒドの吸収に有効に作用していることは疑問である。むしろ、注目すべきは空隙率の高い殻が意外にも多量、多種のメタノール可溶成分を含んでいることである。

##### 3. 殻のホルムアルデヒド吸収機構

効果的なアルデヒド吸収材を構成するには、材料のアルデヒド吸収機構に関する十分な知見を得ることが重要である。このため、まずピーナッツ殻による吸収の特徴や性格について検討した。

吸収能の測定に用いた標準ホルムアルデヒドガスの濃度は、前報では1 ppm、今回は10 ppmである。殻の吸収容量が小さければ今回のほうが吸収率が低くなるはずである。実際にはいずれも初期濃度の20%以下になるまで吸収している。したがって実験条件下における十分な容量を有することが分かった。また、時間

が充分経過した後のホルムアルデヒド残存率が両条件とも、ほぼ等しいことから、気相中の濃度と殻表面上の濃度との間には一種の平衡関係が存在する可能性がうかがえる。

繰返し吸収実験（図3）によれば、回数を重ねる度に吸収能が少しずつ低下しているのが、容量が徐々に飽和されていることが推定される。飽和吸着量は破過曲線から求められるが、異常な破過を示す（図4）ので、飽和吸収量の計算は出来なかった。この場合、通常の吸収能測定条件に比べ約3倍の殻を用いているので、残存率は少なくとも20%以下になるはずである。実際には残存率が0を示すのは一瞬であり、時間と共に増大し、20%を超えるので、気流のある条件では吸収が阻害され、一部放散が起こっている可能性が考えられる。放散を確かめる実験によれば、ホルムアルデヒドを充分吸収させた殻は純空気によるページで著しい放散を起こすことが分かった（図5a）。吸収後一週間放置した際のページでは、放散は非常に減少している（図5b）。従って、殻によるホルムアルデヒドの吸収は速やかに弱い物理吸着と、遅くて強い化学的固定が関与していると思われる。「吸収」には前者の寄与が大きく、実用上もこれが重要と思われる。物理吸着には材料の多孔構造が重要な役割を演じ、抽出により潜在的有効成分が失われても、多孔構造がより適した形に変化することにより、吸収能が増加する

のではないかと考えられる。

## E. 結論

1. ホルムアルデヒド（おそらく他のアルデヒドに対しても）を吸収除去するための身近な材料として、ピーナッツ殻、籾殻が有望と思われる。
2. ピーナッツ殻は意外にも、多種多様のメタノール可溶成分を含む。これにはフェノール成分も含まれるが、アルデヒド吸収能に対する重要性は疑問である。
3. 殻のアルデヒド吸収能には、速やかに弱い物理吸着と、遅くて強い化学的固定が関与していると思われる。実用上の重要性は前者のほうが大きい。
4. 茶葉のホルムアルデヒド吸収に対し提案されている有効成分、カテキンの重要性は疑問である。ピーナッツ殻のホルムアルデヒド吸収能や茶殻の二酸化窒素吸収能についても、「有効成分」が抽出除去されることにより観察される吸収能の増加は、より適切な多孔構造がもたらされるためと思われる。
5. 実用的吸収材は、強制送風タイプより静置タイプが適していると思われる。

## 第二部 緑茶による二酸化窒素の吸収

### A. 研究目的

二酸化窒素は、代表的な空気汚染物質の一つであり、大気中の濃度が 15 ppb 増加すると呼吸器疾患のリスクが 20 %増加すると指摘されている。そのためわが国の二酸化窒素の環境基準値は、屋外において「1 時間値の 1 日における平均値が 40 ppb から 60 ppb までのゾーン内又はそれ以下」と定められている。しかし日常生活の場である屋内にも、調理のためのガス器具など二酸化窒素発生源が存在する。昨年の調査では、冬から初春の時期、屋外の二酸化窒素濃度が高い日に、屋内でガスコンロを使用した場合、台所の二酸化窒素濃度が 100 ppb を超えた。居住空間は、人々の休養の場であるとともに乳幼児や主婦、高齢者が長時間過ごす空間であるため、少しでも有害物質を減らすことは重要である。

本研究では身近な材料の中から、効果的に二酸化窒素を吸収するものを見出すことを目的とした。家庭での使用には安全性を考慮することが大切である。緑茶は一般家庭で日常使用されている食品であり、かつ二酸化窒素の吸収で試料中特に高い効果が認められたので、その能力について測定を行った。

### B. 研究方法

材料：試験材料には、緑茶、竹炭（800 °C から 1200 °C で焼いたもの、板形）、備長炭（約 1000 °C で焼いたもの、破碎形）の他、身近にあったもの（セロリの葉等）を用いた。緑茶は、未使用茶葉、使用後乾燥茶葉（茶葉の大きさ等で時間が異なったが 80 °C、180 ml の湯に 1 分間つけた後、水分を切り 6 分 30 秒から 11 分間電子レンジで乾燥させたもの）、緑茶煎液（80 °C、180 ml の湯で 1 分間抽出した液 50 ml をキッチンタオル 6 枚に吸収させたもの）を用いた。

#### 方法 1（パッシブ法）

45 L のポリエチレン袋に部屋の空気を取入れ、

パッシブサンプラーを設置した。パッシブサンプラーのみの袋と、試験材料を加えた袋を同時に作り、測定比較した。この方法は数種の試料を一度に測定することができる。二酸化窒素濃度は、パッシブサンプラーを 24 時間曝露した後ザルツマン法で発色させ分析した。

#### 方法 2（アクティブ法）

パッシブサンプラーによる測定で、試験材料中特に高い二酸化窒素の吸収が認められた緑茶葉については、より定量性の高いアクティブ法による測定を行った。2 流路のサンプリングポンプにトリエタノールアミン含浸シリカゲルを充填した二酸化窒素捕集管(DSD-TEA<sup>6)</sup>)およびリザーバーを取り付け、一方のリザーバーに試験材料を入れた。両方とも同じ流速(70 ml/min)に設定し、24 時間室内空気を通気した。捕集後ザルツマン法で発色させ二酸化窒素濃度を比較した。図 1 に測定装置の概要を示す。

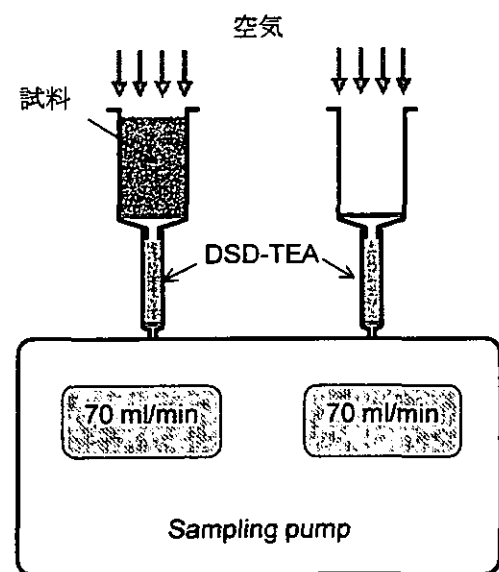


図1 アクティブ法による測定

### C. 結果および考察

図 2 に示したように、測定した試料の中では使用後乾燥茶葉(8 g)は二酸化窒素の平均吸収率が 92 %と最も高かった。

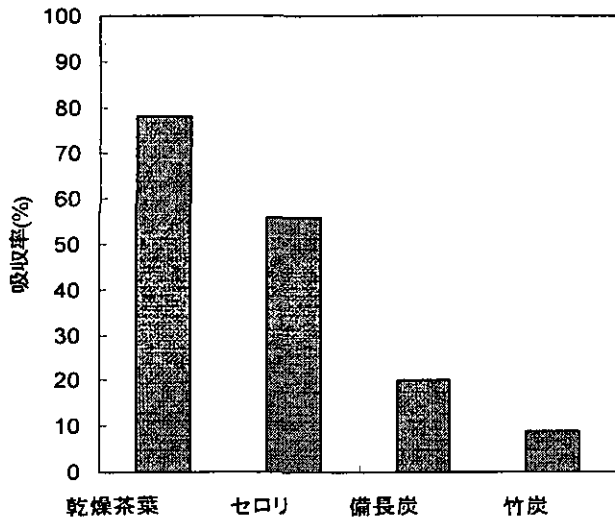


図2 各種試料のNO<sub>2</sub>吸収率 (パッシブ法)

測定日より部屋の二酸化窒素濃度が異なるためY軸に吸収率をとり比較した。植物による吸収を期待したセロリ(20 g)は吸収率56%であった。多孔質性の備長炭(25 g)と竹炭(60 g)の吸収率はそれぞれ20, 10%であり、いずれも緑茶ほどの効果は認められなかった。使用後乾燥茶葉の平均吸収率は、パッシブ法よりアクティブ法の方が高かった。

緑茶煎液測定はポンプによる通気が困難なため、パッシブ法によった。二酸化窒素が水に溶ける効果を検討するため、水との比較を行った。その結果、緑茶(50 ml) 72%, 水(50 ml) 65%の吸収率を示し、両者の差は7%であった。また、4回の測定全てにおいて、緑茶成分の入っている方が高い二酸化窒素吸収性を示した。しかし、わずか7%の差は緑茶成分以外の水分による吸収を考慮する必要がある。

アクティブ法により未使用茶葉(8 g)と使用後乾燥茶葉(8 g)とを比較した場合、図3に示すように吸収率は使用後乾燥茶葉の方が高かった。使用後乾燥茶葉の二酸化窒素の吸収性については、水と緑茶煎液の比較結果を考え合わせた場合、茶葉に残存する水分の効果を検討する必要がある。また同時に、二酸化窒素の吸収は、抽出時茶葉表面に付着した緑茶成分による可

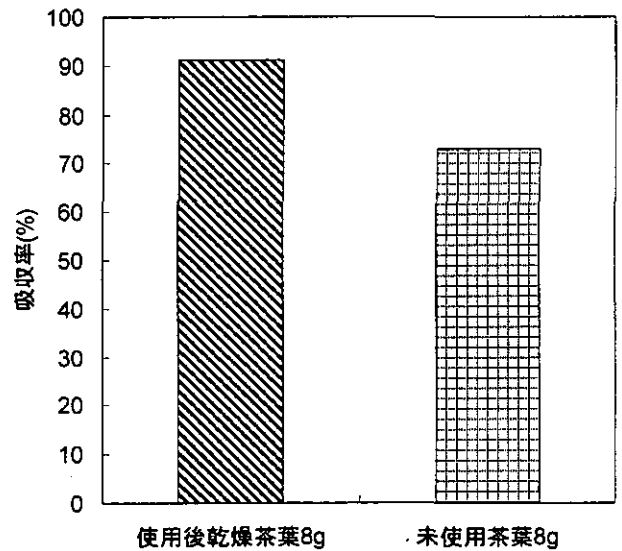


図3 使用後乾燥茶葉と未使用茶のNO<sub>2</sub>吸収率 (アクティブ法)

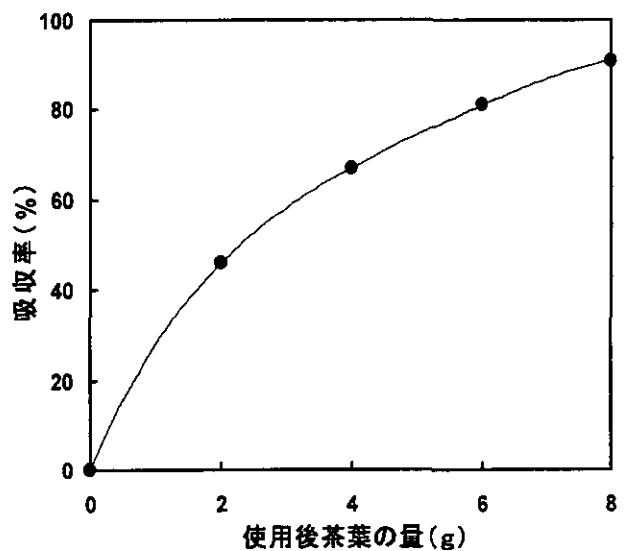


図4 使用後乾燥茶葉の量とNO<sub>2</sub>吸収率の関係 (アクティブ法)

能性も考えられる。

使用後乾燥茶葉の量を変え、二酸化窒素濃度を測定した結果を図4に示す(アクティブ法)。茶葉の量が多い方が二酸化窒素吸収効果は高かった。二酸化窒素の吸収量は茶葉の量に依存することから、使用後乾燥茶葉の効果が確認された。

#### D. 結論

身近な材料の中から二酸化窒素を効果的に吸

収するものを採した結果、使用後乾燥茶葉に明確な効果が認められた。しかし、未使用茶葉および緑茶煎液は使用後乾燥茶葉ほどの効果が認められなかった。

#### E. 参考文献

- 1) 北尾奈穂子; 奥平純子; 田中恒雄; 青柳象平; 内山茂久; 安藤正典 ピーナッツ殻によるホルムアルデヒドの吸収 第43回大気環境学会年会講演要旨集 p.543.
- 2) 化学物質過敏症等室内空气中化学物質に係わる疾病と総化学物質の存在量の検討と要因解明に関する研究報告書(平成13年度) p.747.
- 3) 内山茂久; 金子敏郎; 田辺新一; 長谷川修司 分子拡散型サンプラーDSD-DNPHによる大気中カルボニル化合物の測定 千葉市環境保健研究所年報 6, 106-113, 1999.
- 4) Takagaki, A.; Fukai, K.; Nanjo, F.; Hara Y. Reactivity of green tea catechins with formaldehyde *Journal of Wood Science* 46, 334-338, 2000.
- 5) 奥平純子; 内山茂久; 青柳象平; 安藤正典 拡散サンプラーDSD-TEAによる空气中二酸化窒素の測定 第43回大気環境学会年会講演要旨集, p483, 2002.

#### G. 研究発表

##### 論文発表

1) Uchiyama, S.; Ando, M.; Aoyagi, S. Isomerization of aldehyde-2,4-dinitrophenyl-hydrazone derivatives and validation of high-performance liquid chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A* 2003. In press.

##### 学会発表

- 1) 奥平純子; 内山茂久; 田中恒雄; 青柳象平; 安藤正典 緑茶による二酸化窒素の吸収, 平成14年度室内環境学会 2002年12月
- 2) 北尾奈穂子; 奥平純子; 田中恒雄; 青柳象平; 内山茂久; 安藤正典 ピーナッツ殻によるホルムアルデヒドの吸収 第43回大気環境学会年会 2002年9月
- 3) 奥平純子; 内山茂久; 青柳象平; 安藤正典 拡散サンプラーDSD-TEAによる空气中二酸化窒素の測定 第43回大気環境学会年会講演要旨集 2002年9月
- 4) Aoyagi, S.; Yamamoto, J.; Satoh, T. Increased Importance of Electrophoresis in Characterization of Photographic Gelatin. International Congress of Imaging Science 2002, Tokyo, (May, 2002), Proceedings of ICIS'02, Tokyo, p.171-172.
- 5) 佐藤剛; 金森大悟; 青柳象平 異なる脱塩法とその効果 日本写真学会 2002年度秋季大会, 2002年11月(京都), 講演要旨 p86-87.