

身近な植物に含まれるタンニンを用いた水中の重金属イオンの回収

5年A組 矢部 夏代

5年C組 扇田 莉奈

5年C組 早川 将貴

指導教員 松浦 紀之

1. 概要

タンニンの分子構造中のフェノール性ヒドロキシ基は、重金属イオンに配位することができる。この性質を利用して、タンニンの種類による水中の重金属イオンの捕集除去の程度の違いを確かめる実験を行った。緑茶と紅茶を比べると、水中の銅(II)イオンの捕集除去率に大きな違いがなかった。一方、カキの果実から得られた抽出液では、銅(II)イオンがほとんど捕集できていないことが分かった。市販の柿渋液を用いて実験を行うと、20%の捕集除去効果が見られた。

キーワード タンニン 紅茶 抹茶 カキ 柿渋 重金属イオン 回収

2. はじめに

タンニンはベンゼン環に多数のヒドロキシ基が結合した化合物の総称で、植物中に含まれるポリフェノール的一种である。これらタンニンは、古くから食品、染色剤、塗料、樹脂などに利用されてきた¹⁻⁴⁾。タンニンの分子構造中のフェノール性ヒドロキシ基-OHは、重金属イオンに配位することができる。この性質を利用すると、タンニンは重金属イオンの捕集材として期待できる⁵⁾。

化学班の先輩方は、コーヒー殻に含まれるタンニン（主成分はクロロゲン酸）の重金属イオン捕集能の検討を行った^{6,7)}。コーヒー殻をホルマリン（ホルムアルデヒド HCHO の水溶液）と反応させると、コーヒー殻中のクロロゲン酸とホルムアルデヒドとの付加縮合により重合体が生成し、ホルマリン処理前と比べて重金属イオンの捕集能が向上することを明らかにした。そこで、本研究ではコーヒーの代わりに抹茶と紅茶に含まれるタンニンに注目した。これらの

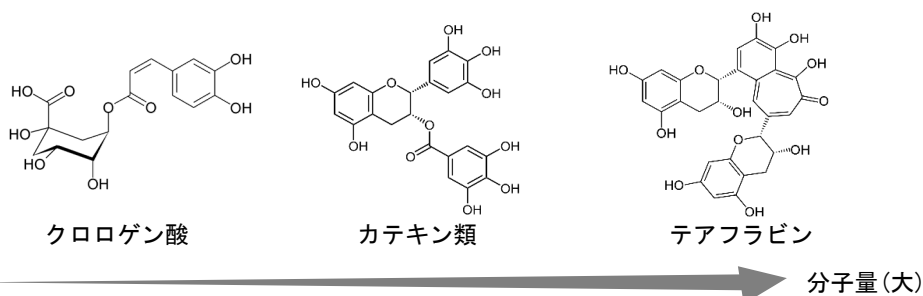


図1. コーヒー(左), 抹茶(中), 紅茶(右)に含まれるタンニン類

茶に含まれるタンニンは種類が異なる(図1)⁸⁾。私たちは、様々なタンニンの中で分子量が大きい方が、水中の重金属イオンと結合して疎水性の効果により不溶性となり、ろ過により取り除くことができるため、重金属の捕集効果が向上すると考えた。

3. 実験方法

(1) 抹茶と紅茶を用いた重金属イオンの捕集実験

抹茶および紅茶は市販のものを用いた。これらの茶は、ミルサー(イワタニ IFM-CR22G)を用いて粉末にしてから実験に用いた。試薬は購入したものをそのまま用いた。

水溶性の総ポリフェノールの定量は、フォーリン・デニス法⁹⁾により行った。試料の粉末の茶 1.0 g と蒸留水 50 mL を 200 mL 三角フラスコに入れ、水浴中(80°C)で60分間加熱することで、水溶性タンニンを抽出した。室温に冷却後、蒸留水を加えて体積を 100 mL とした。ろ紙(アドバンテック No.5A)でろ過後、100 倍に希釈し、このうち 5.0 mL を遠沈管に入れた。また、検量線作成のために調製した濃度の異なるタンニン酸水溶液も 5.0 mL ずつ測り取り遠沈管に入れた。これらの遠沈管に、フォーリン試薬 5.0 mL を加え 3 分放置後、10%炭酸ナトリウム水溶液 5.0 mL を加え 60 分放置した。遠心分離後、上澄み液を分光光度計を用いて 700 nm の吸光度を測定した。異なる濃度のタンニン酸の測定結果から作成した検量線を用いて、茶から抽出した溶液中のタンニン量を求めた(図2)。

粉末の茶 0.10 g, 8.0×10^{-2} mol/L 硫酸銅(II)水溶液 5.0 mL, 蒸留水 45.0 mL を 100

mL ビーカーに入れ、室温で 30 分攪拌した(図3)。セライトを通じて吸引ろ過をして、ろ液にヨウ化カリウムを 0.60 g を加え、1 分間攪拌した。この溶液中の Cu^{2+} の定量は、ヨウ素滴定法¹⁰⁾により行った。

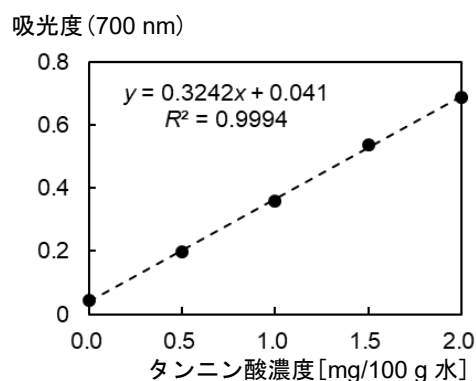


図2. タンニンの定量のための検量線(フォーリン・デニス法による)

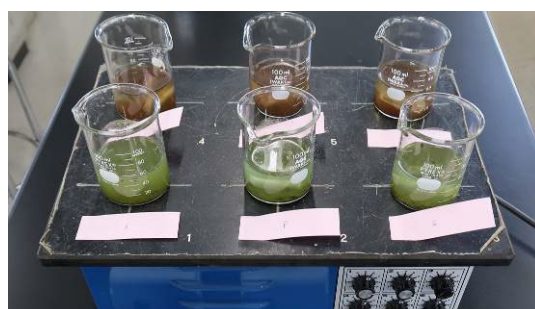


図3. Cu^{2+} 水溶液に抹茶(または粉末紅茶)を加えて攪拌している様子

(2) カキ抽出液を用いた水中の Cu^{2+} の捕集除去

カキは、奈良県橿原市の八百屋(近鉄百貨店)で購入した奈良県産の富有(完全甘柿)、甲州百目(近畿では「江戸柿」と呼ぶ。不完全渋柿)を用いた(図4)。柿渋は、染色用の「柿渋液」(田中直染料店)を用いた。

カキ 100 g (乾燥させていない、新鮮なまま)と蒸留水 100 g をミキサーに入れ、粉

砕した。この混合物を水浴中（80°C）で20分攪拌した。ガーゼで固形物をろ過し、溶液を遠心分離することでカキ抽出液を得た。カキ抽出液 10.0 mL, 8.0×10^{-2} mol/L 硫酸銅（II）水溶液 5.0 mL, 蒸留水 45.0 mL を 100 mL ビーカーに入れ、室温で30分攪拌した。水溶液中の Cu^{2+} の定量はヨウ素滴定で行った。

4. 結果と考察



図4. 実験で用いた柿（完全甘柿・富有（左），不完全渋柿・甲州百目（右））

(1) 抹茶と紅茶を用いた重金属イオンの捕集実験

抹茶と紅茶から抽出した水溶性タンニンの量をフォーリン・デニス法より求めた結果、それぞれ 1.35 mg/100 g 水, 1.09 mg/100 g 水（タンニン酸として）となり、これらの値は同程度であった。食品分析表によると「茶葉の可食部 100 g あたり, 抹茶 10.0 g, 紅茶 11.0 g」, また、「浸出液 100 mL（標準的な淹れ方のとき）あたり, 紅茶 0.10 g」とある（抹茶浸出液のデータはない¹¹⁾。茶類に含まれるタンニン量は、品種や抽出条件によって変わると思われるが、用いた茶のタンニン量は大きく異なることはない。

Cu^{2+} を含む水溶液に粉末の茶（抹茶, 紅茶）0.10 g を加えて、水中の Cu^{2+} の捕集除去実験を行った。粉末の茶をろ過した後のろ液について、ヨウ素滴定法により水中に残存している Cu^{2+} の物質質量 (N_1 [mol]) を

求めた。この物質質量とはじめの水溶液中の Cu^{2+} の物質質量 (N_2 [mol]) とを比較することで、粉末の茶による Cu^{2+} の除去効率 [%] を求めた。除去効率 [%] は、次式で表した¹²⁾。

$$\text{除去効率}[\%] = (N_2 - N_1) / N_2 \times 100$$

N_1 : 残存している Cu^{2+} の物質質量 [mol],

N_2 : はじめの水溶液中の Cu^{2+} の物質質量 [mol]

実験の結果、抹茶と紅茶を用いたときの除去率は、それぞれ 28.0%, 31.0% であり、抹茶と紅茶の Cu^{2+} の捕集効果に大きな違いが無いことが分かった（図5）。

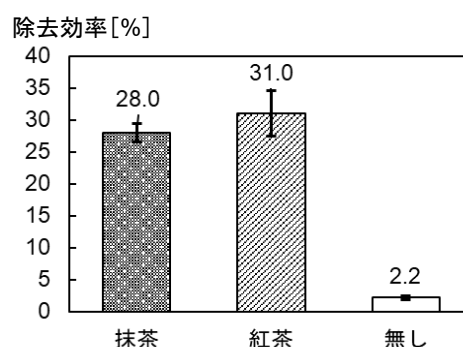


図5. 抹茶と紅茶の水中の Cu^{2+} 捕集除去効率の比較（3回測定の平均）

(2) カキ抽出液を用いた水中の Cu^{2+} の捕集除去

予備実験として、カキの実をカットした断面に金属塩の水溶液を浸すと、表面が変色した (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} で黒褐色) (図6)。金属塩を含まないときは変色しなかったことから、カキ中に含まれる成分と金属イオンとの反応が起こっていることが分かる。しかし2種類のカキ抽出液を用いた水中の Cu^{2+} 捕集実験では、ほとんど捕集できていないことが分かった (5%以下)。一方、市販の柿渋液（染色用）を用いて実験を行う

と、20%（柿渋液 0.1 mL 使用）の捕集除去効果が認められた。柿渋液の詳細な成分は不明ではあるが、タンニンが重合した物質が含まれると考えられる。今後、分子量が大きい重合したタンニンの重金属イオンの捕集能の定量的な評価について実験を進めていきたい。



図 6. カキの実の断面に金属塩の水溶液を浸す実験の様子

4. まとめ・今後の予定

渋柿の渋が抜ける仕組みは、渋抜き過程で用いたアルコールがアルデヒドになり、これらと水溶性タンニンとの重合によって不溶性タンニンに変化することによる。これは合成高分子のフェノール樹脂の合成（ホルムアルデヒドを用いる）の仕組みと似ている。有毒な薬品であるホルムアルデヒドを利用せずに、カキの脱渋過程のような仕組みを利用することで、タンニンの重合化や天然由来の重金属捕集材の開発を行っていきたい。

本研究は、日本化学会近畿支部第 39 回高等学校・中学校化学研究発表会（2022 年 12 月 26 日、大阪大学）で発表した（奨励賞）。

謝辞

本研究は、特定非営利活動法人研究実験施設・環境安全教育研究会「高校生による環境安全とリスクに関する自主研究活動支援事業」の支援を受けています。ありがとうございました。

参考文献

- 1) 大森正司, 茶の科学「色・香り・味」を生み出す茶葉のひみつ, 講談社ブルーバックス, 2017.
- 2) 青木正明, 天然染料の科学, 日刊工業新聞社, 2019.
- 3) 島本整, 化学と教育, 2016, 64, 348.
- 4) 矢崎義和, 日本接着学会誌, 2001, 37, 494.
- 5) 木村優, 山下博美, 駒田順子, 分析化学, 1986, 35, 400.
- 6) 高井ゆり, 小澤二子, 奈良女子大学サイエンス研究会論文集, 2021, p.93.
- 7) 高井ゆり, 小澤二子, 令和 3 年度スーパーサイエンスハイスクール生徒研究発表会要旨集, 2021, p.239.
- 8) 村松敬一郎, 茶の科学, 朝倉書店, 1991.
- 9) 藤田修三, 山田和彦, 食品学実験書第 3 版, 医歯薬出版, 2017, pp.115-116.
- 10) 松岡雅忠, 化学と教育 2014, 62, 594.
- 11) 日本食品標準成分表 2020 年版八訂, 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会報告, 2020.
- 12) 木村優, 化学と教育, 1992, 40, 296.