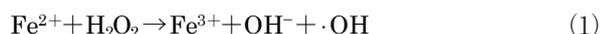


## 茶殻・コーヒー滓が触媒に？ 繰り返し使用が可能なフェントン反応

ふだん私たちが口にするお茶やコーヒー。その香りや味を楽しむあとに残る茶殻やコーヒー滓はもちろん人体に無害なものである。この茶殻やコーヒー滓には、そもそも触媒としての機能はない。しかし、それらにある元素を加えると、強力な酸化反応の触媒になる。その元素は、鉄である。フェントン反応（式(1)<sup>(1)</sup>）は、鉄に過酸化水素が作用してヒドロキシルラジカルと呼ばれる強力な活性酸素が発生する反応である。ヒドロキシルラジカルは極めて反応性が高く、殺菌や有害物質の分解に利用される。



しかし、この反応の実用化には大きな課題があった。鉄がフェントン反応触媒として機能するのは二価鉄イオン（ $\text{Fe}^{2+}$ ）の状態のときである。しかし $\text{Fe}^{2+}$ は非常に不安定であり、容易に酸化されて三価鉄（ $\text{Fe}^{3+}$ ）になり、触媒能を失ってしまう。反応を起し続けるには二価鉄（硫酸第一鉄 $\text{FeSO}_4$ や塩化第一鉄 $\text{FeCl}_2$ ）を連続して添加する必要がある。このため従来の方法では、反応の持続が難しく、酸化鉄の汚泥（スラッジ）が大量に発生するなどの問題があった<sup>(2)</sup>。筆者は、茶殻やコーヒー滓を一定量の二価鉄や三価鉄と反応させることにより、鉄を二価の状態で安定させることに成功した。この資料を用いて、酸化鉄スラッジの発生量を抑え、安価で繰り返し利用ができる新しいフェントン処理技術を開発した。

以下、茶殻およびコーヒー滓を用いて製造した鉄資材をそれぞれ、茶鉄とコーヒー鉄と呼ぶ。

鉄を、茶殻やコーヒー滓と反応させて作った資材（茶鉄、コーヒー鉄）は、従来のフェントン反応で使われる二価鉄塩より、フェントン反応の触媒効果が大きくなった（図1）。

ポリフェノールが三価鉄を二価鉄に還元することは以前から知られていた<sup>(3)</sup>。しかしフェントン反応に利用した例は、これまで見当たらない。ポリフェノールは抗酸化物質であり<sup>(4,5)</sup>、フェントン反応により発生するヒドロキシルラジカルを消去することが知られていたためである<sup>(6-8)</sup>。筆者は、ポリフェノールを二価鉄で飽和させ

ることにより、フェントン反応によるラジカル発生量がポリフェノールのラジカル消去能を凌駕すれば、殺菌や分解に利用できるのではないかと考えた。

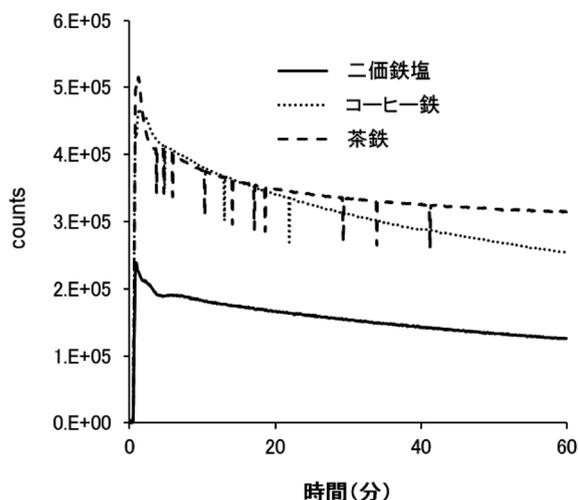


図1 ■異なる鉄触媒のフェントン反応によるヒドロキシルラジカル発生（0.1mM Fe（塩化第一鉄または茶鉄）：1mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ ）

ルミノール反応を利用してヒドロキシルラジカルの発生量を計測（発光を定量）すると、茶鉄は従来のフェントン反応で使用されている二価鉄塩 $\text{FeCl}_2$ より多くのラジカルを発生した。

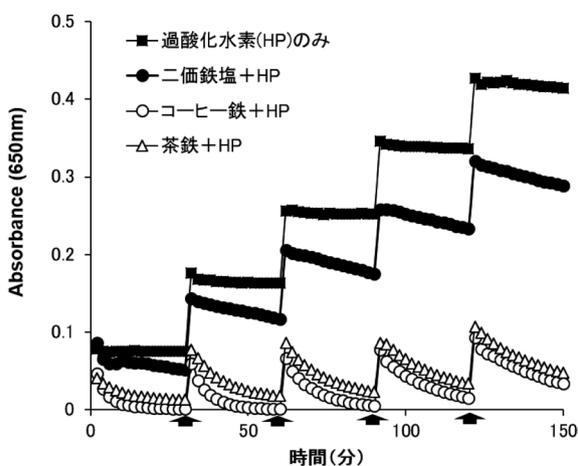


図2 ■フェントン反応の繰り返しによるメチレンブルーの分解  
従来の二価鉄塩（塩化第一鉄）とコーヒー鉄（または茶鉄）のフェントン反応の比較。従来のフェントン反応（二価鉄塩）では過酸化水素（HP）を複数回加えてもメチレンブルーが蓄積していく。矢印はメチレンブルーと過酸化水素を追加した時間を示す。（反応開始時、0.1mM Fe（塩化第一鉄またはコーヒー鉄）：10mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ ）



図3 ■ フェントン処理による大腸菌の殺菌

(A) 無処理, (B) 過酸化水素処理, (C) コーヒー鉄によるフェントン処理. コーヒー鉄に過酸化水素を作用させフェントン反応で殺菌した実験結果. 過酸化水素のみでは大腸菌は大量に生残した. コーヒー鉄資材と過酸化水素によるフェントン処理によって大腸菌が10分で死滅した. (0.1mM Fe (コーヒー鉄): 10mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

図2は有害物質分解の指標として用いられる, メチレンブルーの分解を従来の二価鉄塩によるフェントン処理と比較した実験結果を示している. 従来のフェントン処理では, 二価鉄イオンがすぐに酸化して触媒能を失い, 新たに過酸化水素を加えてもフェントン反応が起きなくなり, 追加したメチレンブルーの濃度がどんどん高まっていく. これに対し茶鉄やコーヒー鉄は, フェントン反応を繰り返しても過酸化水素を補給すれば反応を触媒し続け, メチレンブルーを分解し続けることができる.

図3は, コーヒー鉄によるフェントン処理を大腸菌の殺菌に応用した実験結果である. 大腸菌の培養液 (10<sup>6</sup> cfu/mL) 1mLにコーヒー鉄水溶液20g/L (注: 粉末のコーヒー鉄20gを1Lの水に懸濁し, ろ過して得られた上清)を0.05mL, 10mM過酸化水素水を0.1mL加えると, 10分後には大腸菌が完全に死滅した. これに対しコーヒー鉄を加えなかったものは, 10mM過酸化水素水を加えても大量の大腸菌が生残した. 過酸化水素だけでは十分な殺菌力を示さないが, コーヒー鉄を加えることで強力に殺菌することができる<sup>(9,10)</sup>.

また, 植物病原菌の殺菌への応用を試みた. 植物病原菌は, 作物生産において常に注意が必要であり, 対処の遅れなどでたちまち蔓延し, 農作物の著しい収量減など, 大きな経済的損害を生じさせる. 茶鉄によるフェントン処理で植物病原菌を殺菌できるかをリーフディスク法<sup>(11)</sup>によって検討したのが次の実験である (図4). 病原菌 (べと病菌) をキュウリの葉裏面に接種し, その後茶鉄水溶液と過酸化水素水を散布すると, 強力な殺菌効果が認められた. 同様の処理でトマトの青枯病, キュウリのうどん粉病, 斑点細菌などへの殺菌効果が認められた<sup>(12,13)</sup>.



図4 ■ フェントン処理によるキュウリべと病菌殺菌実験

(A) 無処理, (B) 茶鉄によるフェントン処理. 茶鉄と過酸化水素を用いたフェントン反応によるべと病菌殺菌実験の結果. (A) 無処理ではキュウリべと病の病斑が発生した. (B) 茶鉄と過酸化水素を散布すると, 病斑は全く現れなかった.

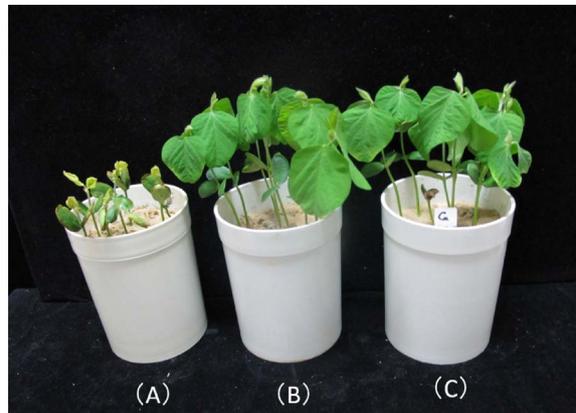


図5 ■ アルカリ土壌における茶鉄およびコーヒー鉄の施用によるダイズ鉄欠乏の改善

pH 9.2のアルカリ土壌でダイズを栽培すると, (A) 二価鉄塩を加えても鉄が不溶化し, 鉄欠乏を示す生長点の黄化が見られたが, (B) 茶鉄または (C) コーヒー鉄を施用することでダイズ鉄欠乏は改善した.

茶鉄やコーヒー鉄は触媒として利用できるだけではなく, 植物に鉄を供給する資材としても優れた性能を発揮する. 本資材を畑や水田に施用することで野菜やお米の生育が改善し, 鉄含有量が高くなった<sup>(13,14)</sup>. 図5はアルカリ土壌に茶鉄やコーヒー鉄を施用した場合の効果を見たものである. pH 9.2の石灰土壌でダイズを育てると, 通常は鉄欠乏で生長点が黄化し極めて生育が悪くなる. これは土壌のアルカリで鉄が不溶化し, 植物が吸収できなくなるためである. しかしこれに茶鉄あるいはコーヒー鉄を施用すると, 水溶性の高い二価鉄の形で吸収できるようになるため, ダイズは健全に生育する.

現時点ではまだ, 茶殻やコーヒー滓と鉄を反応させるとなぜ二価鉄イオンの状態で安定化するのか, 繰り返しフェントン反応を起こしても触媒能を失わないのはなぜ

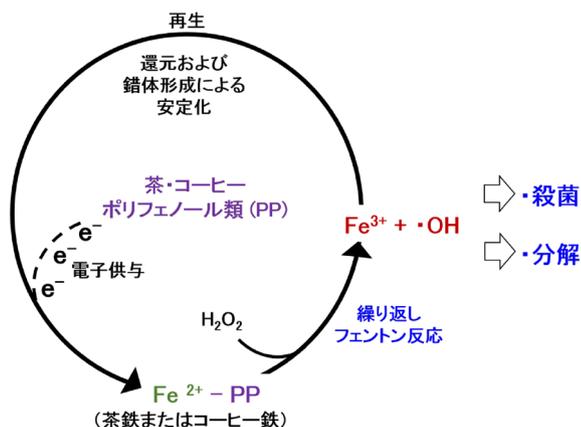


図6 ■鉄とポリフェノールによるフェントン反応の繰り返し反応のメカニズム (推定)

コーヒー鉄や茶鉄などに含まれる鉄はフェントン反応後、三価鉄( $Fe^{3+}$ )に酸化されるが、ポリフェノールから電子供与を受けて $Fe^{2+}$ に戻り、繰り返しフェントン反応が触媒できるものと推定される。

か、そのメカニズムは十分にはわかっていない。予想される反応メカニズムを図6に示した。鉄が二価の状態では安定的に維持されるのは、ポリフェノールからの電子供与を受け、フェントン反応の後に三価鉄 $Fe^{3+}$ になったものが還元されて二価鉄 $Fe^{2+}$ に戻るためと考えられる。ポリフェノールは二価鉄で飽和した状態であり、その触媒能によって発生したヒドロキシルラジカルの発生量は消去能をはるかに上回り、ポリフェノールは鉄原子に電子を供給し続け二価鉄イオンの状態を安定的に維持しフェントン反応を触媒し続けるものと考えられる。

本技術は、これまでフェントン反応を適用することが難しかった農業、環境、食品、医療などさまざまな分野での殺菌や分解に期待がもてる。また、鉄サプリというちょっと面白い利用方法も考えられる。「二価鉄」という、安定して再現することが難しかった身近にあるこの物質を、利用しやすい形にすることによって新たな技術が発展することを期待する。

- 1) H. J. H. Fenton: *J. Chem. Soc.*, **65**, 899 (1894).
- 2) N. Kishimoto, T. Kitamura, M. Kato & H. Otsu: *Water Res.*, **47**, 1919 (2013).
- 3) M. Yoshino & K. Murakami: *An. Bioch.*, **257**, 40 (1998).

- 4) H. Chimi, J. Cillard, P. Cillard & M. Rahmani: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**, 307 (1991).
- 5) C. Rice-Evans: *Biochem. Soc. Symp.*, **61**, 103 (1995).
- 6) B. Frei & J. V. Higdon: *J. Nutr.*, **133**, 32755 (2003).
- 7) J. A. Vignoli, D. G. Bassolia & M. T. Benassi: *Food Chem.*, **124**, 863 (2011).
- 8) M. D. Del Castillo, M. H. Gordon & J. M. Ames: *Eur. Food Res. Technol.*, **221**, 471 (2005).
- 9) C. K. Morikawa: *Green Processing and Synthesis*, **3**, 117 (2014).
- 10) 森川クラウドジオ健治: 農耕と園芸, **46** (2014).
- 11) 農研機構: キュウリのべと病接種検定法 (リーフディスク法), [https://ml-wiki.sys.affrc.go.jp/engei\\_marker/cucumber\\_dm](https://ml-wiki.sys.affrc.go.jp/engei_marker/cucumber_dm). (2011).
- 12) 森川クラウドジオ健治, 篠原 信: “食品分野における微生物制御技術の最前線”, シーエムシー出版, 2014, p. 244.
- 13) C. K. Morikawa & M. Saigusa: *J. Sci. Food Agric.*, **91**, 2108 (2011).
- 14) C. K. Morikawa & M. Saigusa: *Plant Soil*, **304**, 249 (2008).

(森川クラウドジオ健治, 農業・食品産業技術総合研究機構)

プロフィール



森川 クラウドジオ健治 (Cláudio Kendi MORIKAWA)

<略歴>1991年ブラジル・サンパウロ州立総合大学 (UNESP) 工学部農学科卒業/1993年ブラジル・ラプラス連邦総合大学修士課程修了/2003年東北大学大学院農学研究科環境修復科学講座・博士課程修了/2006年東京大学大学院農学生命科学研究科研究員/2007年東北大学大学院農学研究科複合生態フィールド教育研究センター研究員/2008年農業・食品産業技術総合研究機構野菜茶業研究所野菜病害虫・品質研究領域主任研究員, 現在に至る<研究テーマと抱負>研究テーマ: 鉄錯体を用いた殺菌技術の開発. 抱負: 世界中では、不衛生な水の利用で毎年たくさん子どもたちが病気になり、命を落としている。また、鉄分の欠乏により引き起こされる鉄欠乏性貧血は、世界の最も共通した栄養障害であり、鉄錯体を用いて低コストな殺菌技術を開発し、「水の不衛生」と「鉄欠乏」問題の同時解決を目指している<趣味>釣り, サッカー

Copyright © 2016 公益社団法人日本農芸化学会  
DOI: 10.1271/kagakutoseibutsu.54.312