

## コーヒー出し殻に残存している有用有機物質

小林貴司 斉藤勝美

廃棄物であるコーヒー出し殻の有効利用を目指して、コーヒー出し殻に残存する有機物質の中に有用薬剤原料となる成分の存在可能性を模索した。有用有機物質の検討は、コーヒー出し殻と焙煎コーヒー豆から有機成分をアセトン、酢酸エチル、ヘキサンで抽出し、抽出液に含まれる有機化合物をイオントラップ型 GC/MS で測定することで行なった。その結果、ビタミン E として最も活性の強い  $\alpha$ -トコフェロールがコーヒー出し殻に 0.20 mg/g 含有していることが明らかとなった。市販ビタミン E サプリメントの原材料である小麦胚芽に含まれている  $\alpha$ -トコフェロールは約 0.22 mg/g であることから、コーヒー出し殻は有用薬剤原料に成り得ると考えられた。

### 1. はじめに

我が国のコーヒー豆の輸入量は、アメリカ、ドイツに次いで世界第3位となっており、平成18年には約46万トンが輸入された。これらコーヒー豆は、飲料製造工場やコーヒーショップ、ホテルなど比較的同一箇所で大いに消費され、コーヒー出し殻の大半は廃棄物として処理されている。コーヒーの出し殻は、エキスを温水で抽出しただけの残渣であり、コーヒー豆の豊富な糖質や脂質は抽出されずにほぼそのまま残存していることから、まさに膨大な有用資源の消失となっている。

このコーヒー出し殻を有効活用する方法としては、肥料や消臭剤、土壌改良剤とする利用方法が広く知られている。また、最近になり、出し殻をバイオ燃料として利用するための研究が多く行なわれるようになった<sup>1-6)</sup>。一部では実用化されている事例<sup>5,6)</sup>もあり、循環型社会形成へと少しずつ着実に進んでいる段階であると言える。しかしながら、エネルギー収率や採算面では依然として難しい状況であり、より効率良くまたはより高度に出し殻を利用する手法の開発が望まれている。

そこで我々は、廃棄物であるコーヒー出し殻をより有効に活用する手法を開発するために、出し殻に残存する有機成分に着目した。コーヒー豆には本来、いくつかの有用な有機物質が含まれることが知られている<sup>7-11)</sup>が、コーヒー出し殻についての報告例はみあたらない。前述のようにコーヒー出し殻は焙煎コーヒー豆を温水

で抽出した後の残渣であるため、水溶性の低い成分はコーヒー出し殻中にそのまま残存している可能性が高い。そこで、コーヒー出し殻と焙煎コーヒー豆について、有機溶媒による抽出を行い、抽出液に含まれる有機化合物の定性、定量を行い、コーヒー出し殻中に食品添加剤や栄養機能食品（サプリメント）などの有用薬剤原料が含有されているかの検討を行なった。

本研究は、平成17年度から18年度にかけて、秋田県健康環境センターと秋田県総合食品研究所が共同で行なった「植物性産業廃棄物の高度資源化に関する研究—コーヒー出し殻の有効利用の検討—」の一環である。この共同研究は、コーヒー出し殻のアルコール化によるバイオ燃料の製造、コーヒー出し殻に残存する有用薬剤原料の模索、ペレットストーブ燃料の製造という3つのテーマで構成されている。

### 2. 方法

コーヒーエキス抽出前後での有機物質量を比較するために、焙煎コーヒー豆とコーヒー出し殻について、含有する有機物質の抽出操作を行った。抽出溶媒には、アセトン、酢酸エチル、ヘキサンを用いた。

抽出操作は、100 mL の DURAN 瓶に試料 20 g と有機溶媒 50 mL を入れ、テフロン製の蓋で密閉し、超音波抽出（35℃、30分間）により行った。超音波抽出後、試料を孔径 0.5  $\mu$ m のガラス繊維ろ紙でろ過し、そのろ液を抽出1回目の測定試料とした。抽出2回目の測定用試料は、残

った残渣を DURAN 瓶へ戻し、同様の抽出操作を行なうことで作製した。この抽出操作を 4 回繰り返し行い、4 回の測定値の合計を試料に含まれる有機化合物の定量値とした。

測定には、Varian 製のイオントラップ型 GC/MS (Saturn2200) を用い、質量数 ( $m/z$ ) 100～550 の範囲で SCAN 法により有機化合物の定性、定量を行った。また、コーヒー出し殻と焙煎コーヒー豆の含水率および強熱減量の測定も行った。その結果、含水率はコーヒー出し殻で 64%、焙煎コーヒー豆で 2.6% であり、600℃での強熱減量はともに 86% であった。

### 3. 結果と考察

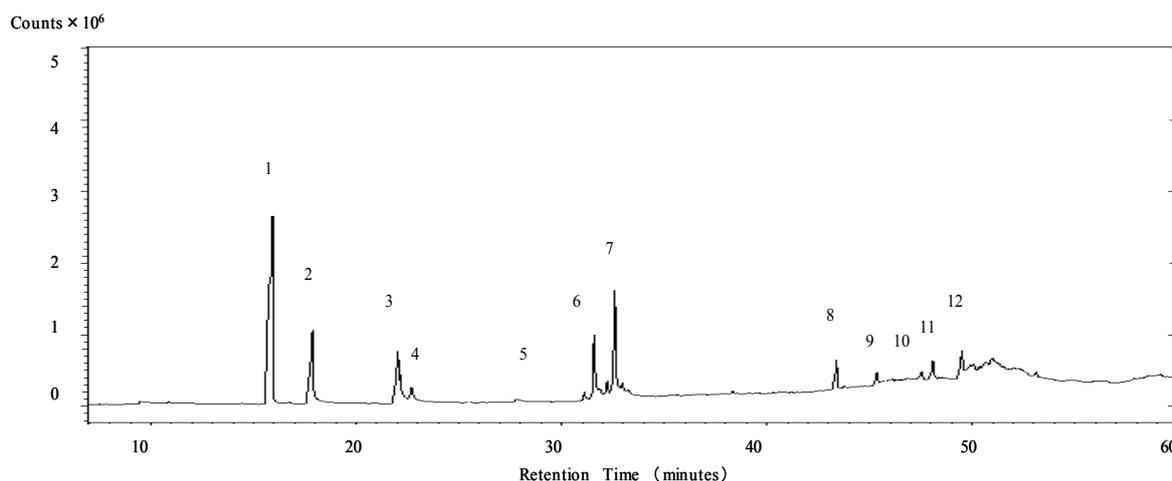
#### 3.1 検出された有機化合物の同定

図 1 に酢酸エチルによりコーヒー出し殻から抽出された有機成分のクロマトグラムを示す。アセトン、酢酸エチル、ヘキサン抽出すべてにおいて、コーヒー出し殻と焙煎コーヒー豆から抽出された有機成分クロマトグラムのピークパターンは同様であり、12 種類の有機化合物が検出された。

検出された化合物のうち、ピークナンバー 6, 7 以外の物質については、NIST による検索結果をもとに個別の標準物質溶液を調製し、保持時

間およびマスパターンの比較から同定を行なった。ピークナンバー 1 のカフェインは主にコーヒー、コーラに含まれ、脳神経系への覚醒作用があることから医薬品などに利用されている。ピークナンバー 2～5 の成分は炭素数 16～20 の飽和・不飽和脂肪酸で、動植物の油脂成分である。これらは、水溶性と脂溶性の性質を併せ持つことから、界面活性剤として化粧品や洗剤の原料として利用されている。ピークナンバー 8, 9 の成分は脂溶性ビタミンで、抗酸化剤として優れた効能を有している。ピークナンバー 10～12 の成分は植物性ステロールで、植物の細胞膜を構成する成分であるとともに、血漿中コレステロールの濃度を低下させる作用がある。

ピークナンバー 6, 7 の物質については、NIST ライブラリデータベースに登録されていない物質と考えられ、コーヒー豆含有成分の報告例<sup>12-14)</sup>から、ピークナンバー 6 は無水カーウエオール (分子量 = 296)、ピークナンバー 7 は無水カフェストール (分子量 = 298) と考えられた。これらは、血漿中コレステロールの濃度を上昇させる作用<sup>15)</sup>を持つことが知られているが、一方では発癌を抑制する作用<sup>16)</sup>も有するとされる物質である。



No.	成分名	No.	成分名
1	カフェイン	7	無水カフェストール
2	ヘキサデカノイックアシッド (パルミチン酸)	8	$\beta$ -トコフェロール (ビタミンE)
3	オクタデカジエノイックアシッド (リノール酸)	9	$\alpha$ -トコフェロール (ビタミンE)
4	オクタデカノイックアシッド (ステアリン酸)	10	カンペステロール
5	エイコサノイックアシッド (アラキジン酸)	11	スチグマステロール
6	無水カーウエオール	12	$\beta$ -シトステロール

図 1 酢酸エチルによりコーヒー出し殻から抽出された有機成分のクロマトグラム

### 3.2 超音波抽出による有機化合物の抽出効率

抽出操作4回の合計値を100%としたときの、抽出回数毎に含まれる有機化合物の割合を表1に示す。アセトンまたは酢酸エチルでの抽出では、抽出3回目に含まれる有機化合物の割合は0~9%程度であり、抽出4回目では3%以下であった。また、ヘキサンでの抽出においても、カフェインを除くとほぼ同様の結果であり、抽出4回目に含まれる有機化合物の割合は4%以下であった。したがって、抽出回数を3回以上行なうことで、抽出可能な有機化合物のほとんどはコーヒー出し殻から抽出されたと考えられる。

### 3.3 コーヒー出し殻への有機化合物の残存量

表2に、各溶媒によりコーヒー出し殻と焙煎コーヒー豆から抽出された有機化合物の定量値を示した。定量値は、コーヒー出し殻と焙煎コ

ーヒー豆との含水率を考慮して、乾燥重量当たりの含有量として算出した。

アセトンと酢酸エチルでの定量値をみると、コーヒー出し殻と焙煎コーヒー豆の定量値は検出された全ての有機化合物についてほぼ同じで、焙煎コーヒー豆からコーヒーを抽出した後もコーヒー出し殻にほとんどの有機成分が残存していることがわかる。

ヘキサンでは、ピークナンバー1~5の化合物の定量値はアセトン、酢酸エチルと比べて低い値であった。これは、無極性溶媒のヘキサンでは水溶性の強い化合物を効率良く抽出できなかったことによると考えられる。ピークナンバー6~12の疎水性の強い化合物については、アセトン、酢酸エチルと同様の値であり、有機成分のほとんどがコーヒー出し殻に残存していることを示す結果であった。

表1 コーヒー出し殻から各溶媒により抽出された有機物の抽出回数毎に含まれる割合 (%)

ピークNo.	成分名	アセトン				酢酸エチル				ヘキサン			
		1回目	2回目	3回目	4回目	1回目	2回目	3回目	4回目	1回目	2回目	3回目	4回目
1	カフェイン	87	10	2	1	64	26	9	1	33	27	24	16
2	ヘキサデカノイックアシッド	82	13	5	1	76	14	7	3	85	7	4	4
3	オクタデカジエノイックアシッド	90	8	2	0	87	10	3	1	90	7	2	2
4	オクタデカノイックアシッド	87	11	2	0	85	12	2	1	98	1	1	0
5	エイコサノイックアシッド	84	15	1	0	92	7	0	0	89	9	2	0
6	無水カーウェオール	83	14	2	1	89	9	1	1	93	3	2	2
7	無水カフェストール	81	15	2	1	90	7	1	1	90	5	3	3
8	β-トコフェロール	71	18	8	2	79	14	5	2	93	5	2	1
9	α-トコフェロール	78	13	7	3	82	13	4	2	95	2	1	2
10	カンペステロール	60	31	8	1	75	16	7	2	92	4	2	2
11	スチグマステロール	57	32	8	3	77	15	6	3	92	4	2	2
12	β-シトステロール	58	32	9	1	78	13	6	3	96	3	1	0

表2 コーヒー出し殻と焙煎コーヒー豆から各溶媒により抽出された有機化合物の定量値 (mg/g-dry)

ピークNo.	成分名	焙煎豆			出し殻		
		アセトン	酢酸エチル	ヘキサン	アセトン	酢酸エチル	ヘキサン
1	カフェイン	15	13	2.7	14	15	0.21
2	ヘキサデカノイックアシッド	7.8	8.4	4.6	8.2	8.6	4.6
3	オクタデカジエノイックアシッド	6.1	7.1	1.7	7.6	7.7	2.8
4	オクタデカノイックアシッド	1.9	1.8	0.78	1.9	2.1	0.70
5	エイコサノイックアシッド	0.63	0.70	0.14	0.92	0.88	0.11
6	無水カーウェオール	5.5	5.6	4.8	5.2	5.1	4.6
7	無水カフェストール	9.8	11	10	10	10	8.4
8	β-トコフェロール	0.60	0.56	0.55	0.57	0.58	0.55
9	α-トコフェロール	0.20	0.22	0.19	0.20	0.20	0.20
10	カンペステロール	0.28	0.26	0.33	0.32	0.31	0.26
11	スチグマステロール	0.63	0.61	0.64	0.61	0.62	0.60
12	β-シトステロール	0.75	0.73	0.78	0.78	0.81	0.74

### 3.4 有用薬剤原料の模索

検出された有機化合物の中で、最も有用薬剤としての可能性が高いのは、ピークナンバー 8, 9 のビタミン E と考えられた。ビタミン E の抗酸化剤としての効果は、最も活性の強い  $\alpha$ -トコフェロールの量に左右されるが、コーヒー出し殻の  $\alpha$ -トコフェロール含有量は 0.20 mg/g と市販ビタミン E サプリメントの原材料である小麦胚芽の約 0.22 mg/g<sup>17)</sup>に対して同等の値を示している。

ピークナンバー 6, 7 の無水カーウエオール、無水カフェストールは、血漿中コレステロールの濃度を上昇させるため<sup>15)</sup>、健康に有害な物質である。一方、発癌を抑制するという作用も確認されている<sup>16)</sup>。現在は動物実験の段階であるが、発癌抑制作用がより詳細に解明されることになれば、優れた薬剤となる可能性もある。

コーヒー出し殻を有用薬剤原料として活用するために、問題となるのは大量に共存するカフェインである。大量摂取すると健康に悪影響<sup>18)</sup>があるカフェインは取り除く必要がある。さらに、無水カーウエオール、無水カフェストールも有害な物質であるので分離しなければならない。こうしたことから、コーヒー出し殻を有用薬剤原料とするには、無水カーウエオールと無水カフェストールおよびカフェインを容易に分離除去することができる精製方法の開発が課題になると考えられる。

### 4. まとめ

廃棄物であるコーヒー出し殻から 12 種類の有機化合物を抽出した。これら全ての有機化合物の定量値は、コーヒー出し殻と焙煎コーヒー豆でほぼ同量であり、焙煎コーヒー豆からコーヒーを抽出した後もコーヒー出し殻に有機成分の殆どが残存していることがわかった。

検出された有機化合物の中で、最も有用薬剤としての可能性が高いのは、ビタミン E として最も活性の強い  $\alpha$ -トコフェロールと考えられた。

### 参考文献

1) 木田建次：バイオマスのメタン醗酵によるサーマルリサイクル, *Bio. Ind.*, **18(3)**, 2001,

14-31.

- 2) Takahiro M. et al.: Some process fundamentals of biomass gasification in dual fluidized bed Fuel, **86**, 2007, 244-255.
- 3) Becidan M. et al.: Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples, *J. Anal. Appl. Pyro.*, **78**, 2007, 207-213.
- 4) 笹内謙一：熱分解ガス化によるバイオマス発電 現状と将来の展望, *環境浄化技術*, **6(2)**, 2007, 9-16.
- 5) 佐藤茂夫：清涼飲料製造工場の有機性残渣のメタン醗酵処理, *環境施設*, **96**, 2004, 26-28.
- 6) 木田建次：バイオによる廃棄物のグリーン化バイオマスのメタン醗酵によるサーマルリサイクルプロセスの開発, *分離技術*, **36(2)**, 2006, 96-104.
- 7) Nishina A. et al.: Antimicrobial substance, 3',4'-Dihydroxyacetophenone, in coffee residue, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **58(2)**, 1994, 293-296.
- 8) Casal S., Oliveira M. B., Ferreira M. A.: Development of an HPLC/Diode-array detector method for simultaneous determination of trigonelline, nicotinic Acid, and caffeine in coffee, *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, **21(20)**, 1998, 3187-3195.
- 9) González A.G. et al.: HPLC analysis of tocopherols and triglycerides in coffee and their use as authentication parameters, *Food Chemistry*, **73**, 2001, 93-101.
- 10) 堂ヶ崎知格, 新藤哲也, 古畑勝則, 福山正文: *Legionella pneumophila* に抗菌活性を示すコーヒー成分の化学構造について, *YAKUGAKU ZASSHI*, **122**, 2002, 487-494.
- 11) Yanagimoto K. et al.: Antioxidative activities of fractions obtained from brewed coffee, *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 2004, 592-596.
- 12) Köelling-Speer I., Strohschneider S., Speer K.: Determination of free diterpenes in green and roasted coffees, *J. High Resol. Chromatogr.*, **22**, 1999, 43-46.
- 13) Speer K., Hruschka A., Kurzrock T., Köelling-Speer I.: Diterpenes in coffee, *ACS*

- Symposium Series (American Chemical Society), **754**, 2000, 241-251.
- 14) Frega N., Bocci F., Lercker G.: High resolution gas chromatographic method for determination of robusta coffee in commercial blends, *Journal of High Resolution Chromatography*, **17**, March 1994, 303-307.
- 15) D. R. Baukje et al.: The coffee diterpene cafestol increases plasma triacylglycerol by increasing the production rate of large VLDL apolipoprotein B in healthy normolipidemic subjects, *Am. J. Clin. Nutr.*, **73**, 2001, 45-52.
- 16) Kim J. Y., Jung K. S., Jeong H. G.: Suppressive effects of the kahweol and cafestol on cyclooxygenase-2 expression in macrophages, *FEBS Lett.*, **569**, 2004, 321-326.
- 17) Piironen V. et al.: Tocopherols and tocotrienols in cereal products from finland, *Cereal Chemistry*, **63(2)**, 1986, 78-81.
- 18) Higdon J. V., Frei B.: Coffee and health: A review of recent human research, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **46**, 2006, 101-123.