

# 植物質素材を用いた水中の重金属除去法の開発

5年C組 高井 ゆり

5年C組 小澤 二子

指導教員 松浦 紀之

## 1. 概要

環境水中に重金属イオンが含まれると水質汚染や生態系への悪影響が懸念される。そこで、植物質素材であるコーヒー殻を重金属イオンの除去剤として用いることにした。ポリフェノールに結合した銅(II)イオンを水中から除去するために、高校化学で学習するフェノール樹脂の合成を応用した。コーヒー殻のホルマリン処理の有無による水中の銅(II)イオンの見かけの除去効率は、ホルマリン処理前の方が高かった。これは水中に含まれる水溶性ポリフェノールによって安定化されている銅(II)イオンが存在していることによる。ホルマリン処理したコーヒー殻では、ポリフェノールの不溶性化により結合した銅(II)イオンは確実に除去できていることが分かった。

キーワード コーヒー殻 タンニン ポリフェノール 銅(II)イオン 吸着

## 2. はじめに

環境水中に銅(II)イオン  $\text{Cu}^{2+}$ 、水銀(II)イオン  $\text{Hg}^{2+}$ 、鉛(II)イオン  $\text{Pb}^{2+}$ などの重金属イオンが排出されると、水質汚染につながり生態系に悪影響を及ぼす<sup>1)</sup>。そのため、環境中の重金属イオンを簡易かつ迅速に分離することは、重要なことである<sup>2)</sup>。私たちは、SDGs(持続可能な開発目標)の視点から、環境中への重金属イオンの排出を抑制するため、そして資源の有効利用を意識して、金属捕集材として植物質素材であるコーヒー殻の活用に着目した<sup>3)</sup>。

コーヒーは世界中で飲用されている嗜好飲料の一つである。国際コーヒー機関の統計によると、日本におけるコーヒーの消費量は47万トン(平成30年)であり、家庭だけではなく飲料メーカーなど

から抽出残渣である大量のコーヒー殻が生じる<sup>4)</sup>。コーヒー殻の一部は農業用資材、堆肥、肥料などに再利用されているが、ほとんどが焼却処分されているのが現状である<sup>5)</sup>。2001年より「食品循環資源の再利用等の促進に関する法律」(食品リサイクル法)<sup>6)</sup>が施行され、食品廃棄物の軽減化が求められていることから、コーヒー殻においても再利用することが望まれている。コーヒー殻を水質浄化に用いることは、持続可能な社会をめざすことにつながる。

コーヒーに含まれる食物繊維であるマンナンやアラビノガラクトサンなどのヘミセルロース(焙煎豆の乾燥重量の24~35%を占める)は、様々な化学物質に対する吸着力が高いことが知られている<sup>7)</sup>。また、コーヒーに含まれるポリフェノール

は、重金属イオンと結合する性質がある。よって、コーヒーを用いると、食物繊維とポリフェノールによる重金属イオンの捕集が同時に起こり、効果的な重金属イオン除去剤ができると考えられる。しかし、低分子量の水溶性ポリフェノールが重金属イオンに結合すると錯イオンとなって水に溶けるため、回収・除去することができない。これを解決したいと思い、高校化学で学習するフェノール樹脂の合成を応用してコーヒー中のポリフェノールを高分子化・不溶性物質として重金属イオンと結合させることで、捕集除去の効果が期待できると考えた。

本研究では、水中に含まれる重金属イオンに対するコーヒー殻の捕集除去剤としての利用法およびその有用性について、実験により確認することを目的とした。

### 3. 実験

#### 3. 1 試薬, 装置

実験で用いた試薬は、市販のものをそのまま用いた。コーヒーは、コーヒー店ジャマイカから購入したペルー産「ペルー」(中挽き)を用いた。緩衝溶液は、酢酸-酢酸ナトリウム水溶液 (pH 3.2~6.2)、リン酸二水素カリウム-リン酸水素二ナトリウム水溶液 (pH 6.1~8.3) を調製して用いた<sup>8)</sup>。遠心分離は、島津理化電動遠心機 B 形懸垂式 (50 mL, 4 本掛け) を用いた。溶液の pH 測定は、pH メーター HORIBA B-711 を用いた。溶液の吸収スペクトル測定は、Shimadzu UVmini1240 (セル長 10 mm の石英セル) を用いた。

#### 3. 2 実験操作

##### (1) コーヒー殻の準備

コーヒーはハンドドリップ式で淹れた。コーヒー粉末の分量や淹れ方は、コーヒー販売会社が推奨する一般的な方法で行った<sup>9-11)</sup>。

カップ 2 杯分 280 mL あたり、中挽きコーヒー粉末を 24.0 g 用いた。電気ケトルで 90°C の水道水<sup>12-13)</sup>で淹れた。コーヒー殻は、直射日光の当たらない場所で自然乾燥させ、ポリエチレン袋に入れたあと、デシケーター (シリカゲル) 内で保存した。

##### (2) コーヒー殻のホルマリン処理

三角フラスコにコーヒー 10.0 g, 1.0 mol/L または 0.10 mol/L 硫酸 200 mL, ホルマリン (37%ホルムアルデヒド水溶液) 50 mL を入れ、ゴム栓をして 60°C で 2 時間または 5 時間攪拌した。暗褐色の沈殿物を純水で洗浄し、遠心分離 (3500 rpm) により上澄み液を捨てた。この操作は 5 回行い、最後にガラスフィルター (5G) でろ過して自然乾燥した。ホルマリンを含む溶液は、学校の実験廃液処理規定の通りに処理した。

##### (3) コーヒー殻を用いた銅(II)イオン捕集除去実験

銅(II)イオン  $\text{Cu}^{2+}$  を含む水溶液中でコーヒー殻をはじめとする捕集剤を攪拌し、それぞれの捕集剤の  $\text{Cu}^{2+}$  吸着能の程度を調べた。

100 mL ビーカーに  $8.0 \times 10^{-2}$  mol/L の硫酸銅(II)水溶液 5.0 mL, 蒸留水 45.0 mL, コーヒー殻 1.0 g を入れたものをそれぞれ 5 つ用意し、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌した。桐山ろうと (ADVANTEC No.2) を用いて吸引ろ過した。水中の  $\text{Cu}^{2+}$  の定量は、ヨウ素滴定により求めた<sup>14-16)</sup>。ろ液にヨウ化カリウム

を 0.60 g 加え、0.100 mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて滴定した。なお、デンプン指示薬は、滴定終点近くになってから加えた。他の捕集剤についても、同様の操作を行った (図 1)。

#### (4) コーヒー殻の洗浄処理

コーヒー殻 300 g と蒸留水 300 mL を 500 mL ナス型フラスコに入れ、140°C の油浴中で 6 時間還流させた。グラスフィルター (5G) でろ過して純粋で洗浄後、さらにもう 1 回、同様の還流操作を行った。グラスフィルターでろ過し、自然乾燥させた。乾燥させたものを 12.0 g はかりとって、ソックスレー抽出器を用いたジエチルエーテルによる抽出 (洗浄) を 40°C の水浴中で 6 時間行った。洗浄後のコーヒー殻は、自然乾燥させた。

#### (5) コーヒー殻中の総ポリフェノール量の測定

総ポリフェノールの定量は、Folin-Denis 法により行った<sup>17-19)</sup>。濃度の異なるタンニン酸の標準溶液を調製し、フォーリン試薬 1.0 mL、20%炭酸ナトリウム水溶液 5.0 mL を加え、20 分放置した。分光光度計により 735 nm の吸光度を測定することで検量線を作成した。

## 4. 結果と考察

### (1) コーヒー殻による水中の銅(II)イオンの捕集除去

重金属イオンを吸着する植物質素材については、炭、羊毛、わら、玉ねぎの皮など、既に報告されている<sup>20)</sup>。また、日本人に馴染み深い茶葉に含まれるタンニン成分は、鉄(III)イオンなどの重金属イオンや植物性アルカロイド類と結合して、

不溶性で生理的に不活性な化合物を形成するため、茶葉を煎じて飲むと解毒効果があることが、古くから知られている<sup>21-22)</sup>。

植物質素材の有効性は認めるものの、世界各地での入手が難しい材料もある。予備実験として、緑茶、グァバの葉、柿渋等を用いて、金属イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ag}^{+}$ ) の捕集除去 (吸着) 実験を行うと、これらの金属イオンの除去効果があることが分かった。そこで私たちは、廃棄物となるコーヒー殻に注目した。コーヒーは、世界中で飲用されている嗜好飲料のため、身近で入手しやすい。通常はコーヒー飲料後に捨てられてしまうコーヒー殻について、重金属イオンの除去材としての有効性を検討した。

$\text{Cu}^{2+}$  を含む溶液に自然乾燥させたコーヒー殻 1.0 g を加えて、水中の  $\text{Cu}^{2+}$  の捕集除去実験を行った。コーヒー殻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っている  $\text{Cu}^{2+}$  の物質量を求めた。この物質量とはじめに入っていた  $\text{Cu}^{2+}$  の物質量とを比較することで、除去剤による除去効率 [%] を求めた。除去効率 [%] は、次の式で表した。

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

$N_1$  : 除去された  $\text{Cu}^{2+}$  の物質量 [mol]

$N_2$  : はじめの水溶液中の  $\text{Cu}^{2+}$  の物質  
量 [mol]

実験の結果、コーヒー殻の除去効率は 52.8% (5 回の平均) であった。一方、比較のために、コーヒーを淹れる前の粉末についても、 $\text{Cu}^{2+}$  吸着 (除去) 実験を行った。ヨウ素滴定法の結果から求めた除去

効率は、24.8% (5回の平均) であった。

## (2) コーヒー殻に含まれるポリフェノールの重金属除去効果

コーヒー殻に含まれる何が、重金属イオンの除去に役立っているのだろうか。

私たちは、コーヒー殻による重金属イオンの除去は、殻に含まれるヘミセルロースなどの植物繊維と、クロロゲン酸などのポリフェノールによる効果が大きいと考えた<sup>23-25)</sup>。

ポリフェノールは、ベンゼン環に複数のヒドロキシ基-OH が結合した化合物の総称であり、天然物はもちろんのこと、酸化防止剤として開発された合成品も含まれる。これらはジフェニルプロパン構造をもつフラボノイド類、単純フェノール類、加水分解型(ピロガロール型)タンニン類、縮合型(カテコール系)タンニン類などに分類される。また、ポリフェノールには水溶性と不溶性の2種類が存在する<sup>26)</sup>。水溶性ポリフェノールと結合した $\text{Cu}^{2+}$ は、安定な錯イオンとなっていると考えられ、水に溶けたままの状態であるのでろ過によって水中から除去できない。

私たちは参考実験として、水溶性ポリフェノールの代表例である没食子酸とタンニン酸を用いて、これらが $\text{Cu}^{2+}$ に結合するかどうかを確認した(図2)。50 mgの没食子酸またはタンニン酸に $8.0 \times 10^{-2}$  mol/Lの硫酸銅(II)水溶液5 mLと純水45 mLを加えて30分攪拌した。このときの様子は、没食子酸では沈殿が見られずに溶液状態であったが、タンニン酸では黄白色の沈殿が生じていた(表1(2))。これは、没食子酸に比べ分子量が大きいタン

ニン酸に $\text{Cu}^{2+}$ が結合することにより高分子化が起こり、不溶性物質が生成したためと考えた。これらの反応液をろ過した後、ろ液に含まれる $\text{Cu}^{2+}$ の量をヨウ素滴定で求めたところ、驚くことにいずれも実験前の $\text{Cu}^{2+}$ 量と比べ減少していた(表1(3))。これは、 $\text{Cu}^{2+}$ に没食子酸が結合して安定化(「銅(II)-ポリフェノール錯イオン」と表す)しており、ヨウ素滴定操作でヨウ化カリウムを加えても銅(II)-ポリフェノール錯イオン中の $\text{Cu}^{2+}$ が還元されなかったことを意味する<sup>27)</sup>。水中から物理的に除去できないにもかかわらず、除去できたかのような測定結果(見かけの捕集効率)として表れていることに衝撃を受けた。一方、より高分子量であるタンニン酸の場合は、 $\text{Cu}^{2+}$ との反応により沈殿物(銅の化合物と考えられる)が生成したため、水中の $\text{Cu}^{2+}$ の捕集除去が完全ではないものの行われていることが示唆される。

ポリフェノールの分子量の違い(低分子か高分子かの違い)により、 $\text{Cu}^{2+}$ との結合力に大きな違いがあることが分かった。

## (3) ホルマリン処理後のコーヒー殻による銅(II)イオン除去効率

コーヒー中に含まれるポリフェノールを活用することで、重金属イオンを効率的に捕集する方法はないだろうか。

低分子量の水溶性ポリフェノールが $\text{Cu}^{2+}$ に結合しても、生じた化学種(錯イオン)は水に溶けやすく、水中から捕集除去することは難しいことが分かった。では、物理的に $\text{Cu}^{2+}$ を除去する何かよい方法がないかと思案していたところ、高校化学で学習するフェノールとホルマリン

との反応から、メチレン基 $-CH_2-$ により架橋されたプラスチックであるフェノール樹脂を合成する反応を思い出した<sup>28)</sup>。この反応を応用することで、水溶性ポリフェノールを重合できないかと考えた(図3)。ポリフェノールが高分子化すると水に不溶な固体となり、結合した $Cu^{2+}$ はろ過により物理的に容易に取り除くことが可能となる。

コーヒー殻とホルマリン、そして酸触媒として希硫酸を用いて、コーヒー殻に含まれるポリフェノール(その主成分はクロロゲン酸である)と反応させて、ホルマリン処理したコーヒー殻を合成した(図4)。得られたホルマリン処理のコーヒー殻は処理前と比べ、色は濃くなっていた。

ホルマリン処理したコーヒー殻の $Cu^{2+}$ の捕集効率は30.0%(5回の平均)であり、一見するとホルマリン処理前(52.8%)に比べると捕集効率は低下している(図5(bとd1))。ホルマリン処理する前のコーヒー殻1.0 gを100 mLの純水に入れて抽出した溶液をフォーリン・デニス法(コーヒー中のポリフェノール定量に用いられる一般的な方法)により調べると、タンニン酸として10.40 mg/100 mL含まれることが分かった。これより、ホルマリン処理前のコーヒー殻中のポリフェノール(その多くは水溶性)と $Cu^{2+}$ との結合によって生じる安定な錯イオンのため、実際に物理的に除去されているのではないと考えられる(見かけの捕集効率である)。一方、ホルマリン処理したコーヒー殻から抽出した溶液に含まれる水溶性ポリフェノール(低分子量のポリフェノールと

見なせる)は、ホルマリン処理前に比べて1/10以下であった。詳細については、実験中である。

#### (4) コーヒー殻のホルマリン処理の条件の検討

ホルマリン処理する際の実験条件について検討した。反応時間が2時間と5時間を比較すると、2時間の方が $Cu^{2+}$ の除去効率が高かった(図5(d))。これは長時間の反応により、さらに高分子化されて、3次元構造中の隙間が減少して $Cu^{2+}$ の結合が難しくなったのかもしれない。これをうまく利用すると、金属イオンの大きさの違いによる選択的捕集の実現が見込めるため、現在実験により検討している最中である。また、酸触媒(希硫酸)の濃度については、0.10 mol/Lと1.0 mol/Lの硫酸で比較した。結果、1.0 mol/Lの硫酸を用いた方が、 $Cu^{2+}$ を良く捕集除去することが分かった。

ところで、ホルマリンは人体に有害な物質として知られている。コーヒー殻のホルマリン処理操作では5回洗浄(遠心分離機による)しているが、この洗浄液にホルムアルデヒドが残っていないかをフェーリング液の還元反応により確認することにした<sup>30)</sup>。5回目の洗浄後の上澄み液(洗浄液)1.0 mLを試験管にとり、フェーリング液を1.0 mL加えてガスバーナーで加熱した。ホルマリンが含まれれば酸化銅(I) $Cu_2O$ の赤色沈殿が生じるが、この赤色沈殿は見られなかったため、5回の洗浄でホルムアルデヒドはほとんど無いと考えた(図6)。

#### (5) コーヒー殻中の食物繊維(ヘミセルロース)の重金属効果除去効果

コーヒー殻の重金属イオンの除去効果のうち、食物繊維による効果がどの程度だろうか。

コーヒー殻から純水により水に溶ける成分を抽出し、その後有機溶媒であるジエチルエーテルを用いたソックスレー抽出法により油分を抽出した（「洗浄コーヒー殻」と呼ぶ）。これにより、水溶性ポリフェノールと不溶性ポリフェノールの両方が失われ、食物繊維が残った状態と考えた。よって、洗浄コーヒー殻による  $\text{Cu}^{2+}$  除去効率は、繊維による吸着が主とみなせる。5回の実験の平均除去効率は21.2%であった（図5(e)）。

## 5. まとめ

コーヒー殻をはじめとする植物質の吸着材は、含まれる食物繊維とポリフェノールによって水中の  $\text{Cu}^{2+}$  を捕集除去する能力があることが分かった。ポリフェノールの一種である没食子酸およびタンニン酸を用いた予備実験の結果、低分子量の水溶性ポリフェノールに結合した  $\text{Cu}^{2+}$  は水中で安定であり、ヨウ素滴定において  $\text{Cu}^{2+}$  は還元されにくいため、除去量として高く見積もられることが分かった。

$\text{Cu}^{2+}$  をポリフェノールに結合させて水中から除去するために、高校化学で学習するフェノール樹脂の合成を応用した。ポリフェノールを高分子化することで不溶性となり、水中から  $\text{Cu}^{2+}$  を物理的に除去することができた。また、ホルマリン処理をした吸着材から水中へのホルマリンの流出は認められなかった。

私たちは、ホルマリン処理したコーヒー殻によって除去された  $\text{Cu}^{2+}$  が溶液を酸

性にすることで、 $\text{Cu}^{2+}$  を遊離、回収できる可能性があることを確かめている。コーヒー殻などを除去材として利用することは、水質を浄化し、さらに廃棄物を減らすことにもなる。この手法を、工場などで発生する工業廃水を浄化する際に利用すれば、環境に配慮した持続可能な産業の発展に貢献できる。

## 6. 今後の展開

今回実験で用いた各吸着剤の種類の違いやホルマリン処理の有無によって、食物繊維やポリフェノールなど多成分系による吸着特性について調べたい。方法としては、吸着材の表面の様子を電子顕微鏡で観察し、物理的吸着の起こりそうな孔の有無を見ること、等温吸着式を求め実験などが考えられる。また、今回行った実験を他の重金属イオンでも行い、イオン選択性を検討したい。

## 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「2020年度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」の助成により実施した。ありがとうございました。

## 参考文献および注釈

- 1) 渡邊泉, 重金属のはなし 鉄, 水銀, レアメタル, 中央公論新社, 2012.
- 2) 重金属イオンの分離法には、溶媒抽出法、共沈分離法、イオン交換分離法、固相吸着分離法などがある。
- 3) 例えば、蟹江憲史, SDGs(持続可能な開発目標), 中央公論新社, 2020.
- 4) 全日本コーヒー協会の web ページの統計資料 <http://coffee.ajca.or.jp/data> (2020-8-31)

- 5) 若澤秀幸, 高橋和彦, 望月一男, 日本土壤肥料学雑誌, 1998, 69, 7.
- 6) 食品リサイクル法は, 食品循環資源の再生利用等の促進に関する法律の略称である(平成12年法律第116号.平成13年5月施行)。
- 7) 緒方文彦, 富永壽人, 藪田仁志, 川崎直人, 表面科学, 2011, 32, 461.
- 8) 澤田清, 大森大二郎, 緩衝液その原理と選び方・作り方, 講談社, 2009.
- 9) UCC 上島コーヒーweb ページ  
<https://www.ucc.co.jp/index.html> (2020-8-31)
- 10) ペーパードリップ式コーヒーは, カリタの三つ孔ドリッパーを用いた。コーヒーフィルターは, カリタコーヒーロシ 102 ブラウンを用いた。
- 11) コーヒーはハンドドリップ式で淹れた。コーヒーの分量は, コーヒー販売会社が推奨する一般的な値で行った。すなわち, カップ2杯分 280 mL あたり, 中細挽きコーヒー粉を 24 g 用いた。電気ケトルで 90°C にしたお湯(水道水)で淹れた。
- 12) 日本分析化学会北海道支部, 水の分析第5版, 化学同人, 2005, pp.211-216.
- 13) 使用した水道水(奈良市水道局)の硬度は, 32.0 mg/L であった。水の全硬度(Ca<sup>2+</sup>とMg<sup>2+</sup>の合計量)は EDTA キレート滴定法により行った。
- 14) 松岡雅忠, 化学と教育 2014, 62, 594.
- 15) ヨウ素滴定: ヨウ化カリウム(ヨウ化物イオン I<sup>-</sup>)の還元作用を利用して, 遊離したヨウ素 I<sub>2</sub>をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し, 間接的に定量する方法である。  

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

$$2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$$
- 16) 0.100 mol/L チオ硫酸ナトリウム標準溶液: チオ硫酸ナトリウム五水和物 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O 24.8g を純水に溶かし, 1.0 L とした。標定は, 過塩素酸カリウムにより行い, 標準溶液の力価 *f* を求めた。
- 17) 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.
- 18) フォーリン・デニス法は, リンモリブデン酸とリンタングステン酸の混合物がタンニンによって還元されて生成するリンモリブデン・ブルーを比色定量することで, タンニンを定量する方法。
- 19) フォーリン試薬: 100 mL のナス型フラスコにタングステン酸ナトリウム 5.0 g, リンモリブデン酸 1.0 g, リン酸 2.5 mL に水 36 mL を加えて湯浴上で2時間還流させると, 黄色溶液となった。室温まで冷却後, メスフラスコで 200 mL とした。10%炭酸ナトリウム水溶液: 20.0 g の炭酸ナトリウムを純水 180 mL に溶かした。タンニン酸標準液: タンニン酸 20.0 mg を純水に溶かしてメスフラスコで 100 mL とした。このうち 10.0 mL をホールピペットで測り取り, メスフラスコに移し 100 mL とした。
- 20) 安田みどり, 尊田民喜, 長谷川のぶみ, 熊川景子, 日本家政学会誌, 2003, 54, 827.
- 21) 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, 2017.
- 22) 木村優, 化学と教育, 1992, 40, 296.
- 23) 旦部幸博, コーヒーの科学「おいしさ」はどこで生まれるのか, 講談社ブルーバックス, 2016.
- 24) 日本コーヒー文化学会編, コーヒーの事典, 柴田書店, 2001.
- 25) クロロゲン酸(3-カフェオイルキナ酸)は, コーヒー酸のカルボキシ基がキナ酸3位のヒドロキシ基と脱水縮合した構造を持つ化合物。コーヒー豆から初めて単離され, 多くの双子葉植物の種子や葉に含まれる。
- 26) 村松敬一郎, 茶の科学, 朝倉書店, 1991, pp.115-123.
- 27) 多くのポリフェノールはカテコールやピロガロール構造を有することから, 強い抗酸化作用を有することが知られている。しかし, Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>の酸化還元電位より, ポリフェノールが共存する銅(II)イオンを銅(I)イオン(銅(I)を持つ化学種)に還元するとは考えにくい。
- 28) 高分子学会編, 基礎高分子科学, 東京化学同人, 2006.
- 29) 木村優, 山下博美, 駒田順子, 分析化学 1985, 35, 400.
- 30) フェーリング液: フェーリング A 液(硫酸銅(II)五水和物 6.93 g を純水に溶かして 100 mL とした), フェーリング B 液(酒石酸ナトリウムカリウム四水和物 34.6 g と水酸化ナトリウム 13.0 g を水に溶かして 100

mL とした) を使用直前に同体積混合して用いた。

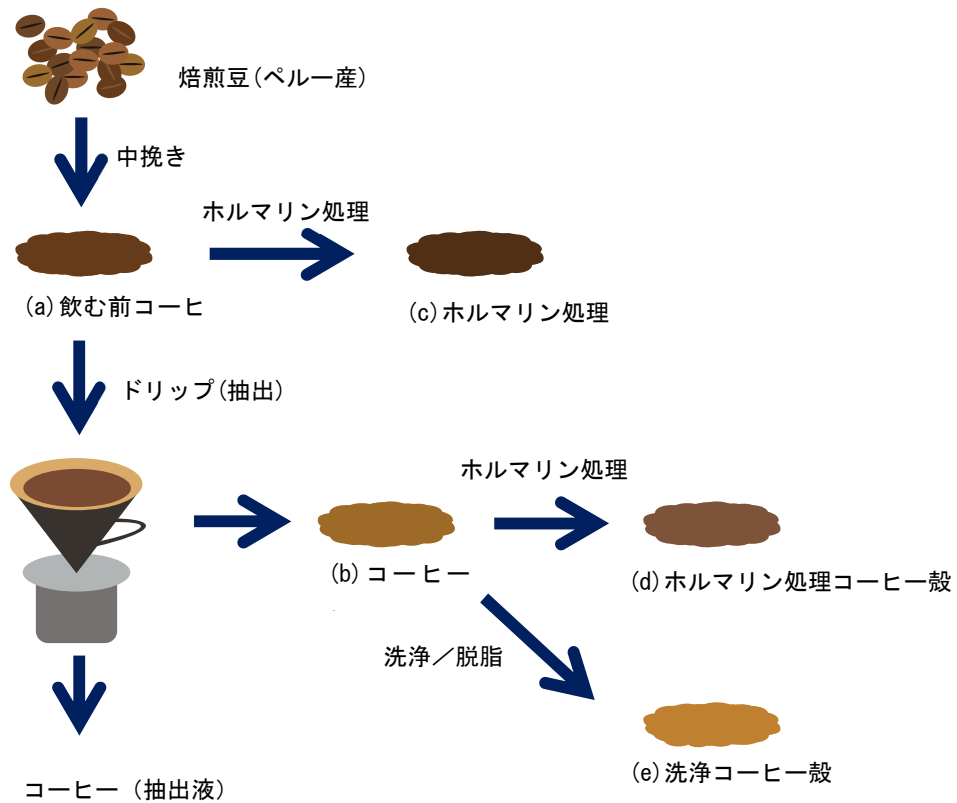
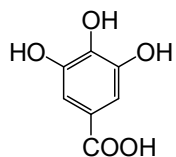
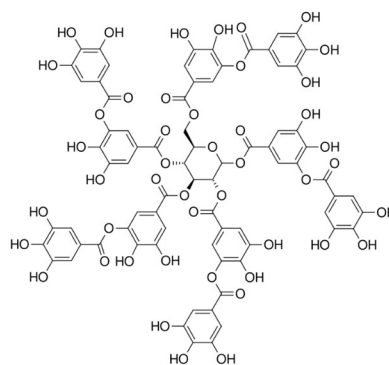


図1. 本研究で検討したコーヒー殻およびコーヒー殻のホルマリン処理  
 (a) 飲む前コーヒー粉, (b) コーヒー殻, (c) 飲む前のコーヒー粉ホルマリン処理,  
 (d) コーヒー殻のホルマリン処理, (e) 洗浄・脱脂したコーヒー殻



没食子酸 (分子式  $C_7H_6O_5$ )



タンニン酸 (分子式  $C_{76}H_{52}O_{46}$ )

図2. 没食子酸とタンニン酸の構造式 (没食子酸は低分子量, タンニン酸は高分子量であることが分かる)



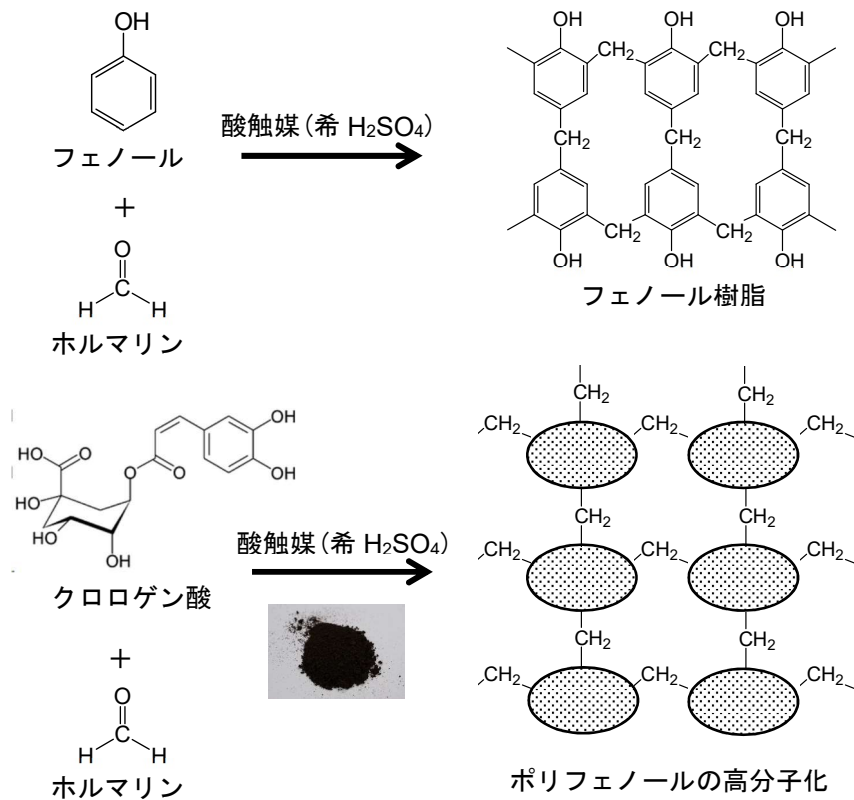



図3. フェノール樹脂の合成(上)とポリフェノールの高分子化(下)


 はコーヒーに含まれる代表的なポリフェノールであるクロロゲン酸を表す。写真は、ホルマリン処理したコーヒー殻。



コーヒー殻にホルマリンを加えて攪拌 (60°C)



洗浄 (遠心分離) 前



遠心分離機



洗浄 (遠心分離) 後

図4. コーヒー殻のホルマリン処理

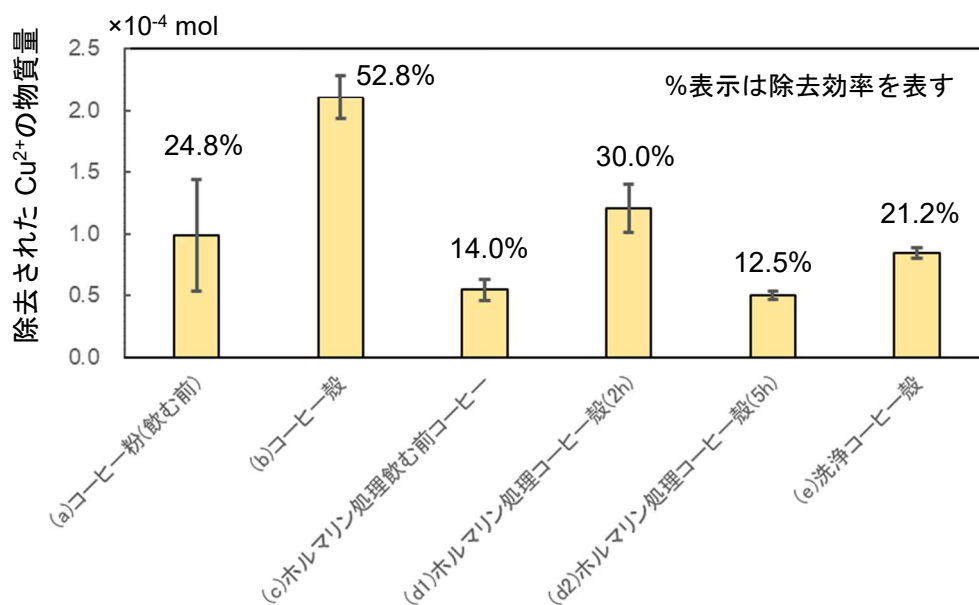


図5. 各種コーヒー殻の銅(II)イオンの除去量[mol]

$4.0 \times 10^{-4}$  mol の  $\text{Cu}^{2+}$  のうち、除去された  $\text{Cu}^{2+}$  の物質質量を表す。ホルマリン処理以外の測定ではヨウ素滴定法を用いたため、物理的に除去されずに錯イオンの形で残る  $\text{Cu}^{2+}$  も検出される。

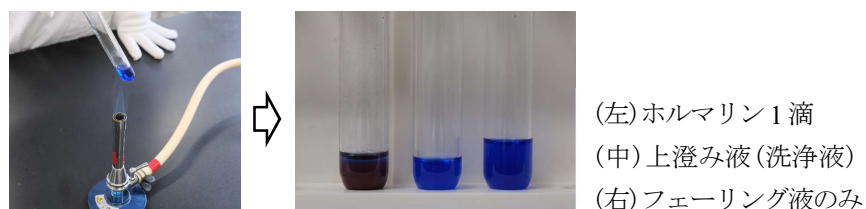


図6. ホルマリン処理して洗浄後の上澄み液のホルマリンの検出実験 (フェーリング液の還元反応が見られなかったことより、ホルマリンはほとんど含まれていないことが分かった)

表1. 没食子酸およびタンニン酸に硫酸銅(II)水溶液を加えたときの様子

ポリフェノール	操作	(1) $\text{Cu}^{2+}$ を加えたときの様子	(2) ろ過したときの様子	(3) ろ液中の $\text{Cu}^{2+}$ をヨウ素滴定により定量
没食子酸 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$		薄い青色の溶液	沈殿物なし	31.4%の $\text{Cu}^{2+}$ が減少
タンニン酸 $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$		黄白色沈殿生成(少量)	沈殿物あり	28.7%の $\text{Cu}^{2+}$ が減少

操作は(1)→(2)→(3)の順で行った。(1)の操作のあと、室温で30分撹拌した。