

コーヒー殻を用いた水中の重金属イオン除去剤の開発

6年B組 高井 ゆり

指導教員 松浦 紀之

1. 概要

環境水中に重金属イオンが流れ込むと水質汚染につながり、生態系に悪影響が及ぼされる。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の有用性を調べた。ホルマリン処理したコーヒー殻を用いて、水中の銅(II)イオンの吸着除去する実験を行った。また、除去剤のコーヒー殻の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で測定した。SEM画像から、挽いたコーヒー豆は熱水による飲料成分の抽出により、コーヒー殻の繊維が破壊されて表面積が大きくなっており、さらに、ホルマリン処理によって表面が滑らかになったと考えた。

キーワード コーヒー殻 ポリフェノール ホルマリン 吸着 走査型電子顕微鏡

2. はじめに

環境水中に銅(II)イオン Cu^{2+} 、水銀(II)イオン Hg^{2+} 、鉛(II)イオン Pb^{2+} などの重金属イオンが排出されると、水質汚染につながるため、生態系に悪影響を及ぼす¹⁾。そこで環境水中の重金属イオンの除去剤として、世界中で飲用され大量の廃棄物が生じているコーヒーに着目した²⁾。コーヒー殻に含まれる食物繊維とポリフェノールには、どちらも重金属イオンに対して高い吸着能力があることが知られている³⁾。そこで、コーヒー殻の高い吸着能力を期待して本研究を行った。

3. 実験

(1) 銅(II)イオンの捕集除去実験

100 mL ビーカーに 8.0×10^{-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 個準備し、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。除去(吸着)されずに残った水中の Cu^{2+} の定量は、ヨウ素滴定により求めた^{4,6)}。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(ヨウ素滴定法)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。得られた結果は、5 回の平均をとって用いた。除去効率^{7,8)}: 52.8%。

(2) 水溶性ポリフェノールと銅(II)イオンとの反応

50 mg の没食子酸またはタンニン酸に 8.0×10^{-2} mol/L の硫酸銅(II)水溶液 5.0 mL と純水 45.0 mL を加えて 30 分攪拌した。没食子酸やタンニン酸と結合せずに残った水中の Cu^{2+} の定量方法は方法(1)と同様に行った。

(3) コーヒー殻の脱脂洗浄

コーヒー殻 300 g と蒸留水 300 mL をナス型フラスコに入れ、140°C の湯浴中で 6 時間

還流させた。ガラスフィルター（5G）でろ過して純水で洗浄後、さらにもう1回、同様の還流操作を行った。ガ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 はかり取って、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。

4. 結果と考察

4. 1. 捕集除去剤の合成と除去能力

(1) 見かけの除去効果

昨年度の研究では、分子量が小さい没食子酸では、沈殿物が生じていないにもかかわらず銅(II)イオンの物質量が減少したため、見かけの除去効果が現れていることを明らかにした⁹⁾。ここで、見かけの除去効果とは、実際には水中から除去できていないにもかかわらず、実験結果では銅(II)イオンの物質量が除去されたかのように低く見積もられることを言う。

銅(II)イオンは水溶性ポリフェノールと錯イオンを形成して安定となり、銅(I)イオンに還元されなかったと考えられる。つまり、コーヒー殻中の水溶性ポリフェノールに結合した銅(II)イオンは、ろ過後も水中に残留していると考えた。

(2) 水溶性ポリフェノールの高分子化による不溶性化

水溶性ポリフェノールによる見かけの除去効果を防止するため、高校化学で学習するフェノール樹脂の合成を応用してポリフェノールの高分子化を行った（これを、ホルマリン処理とよぶ）。ホルマリン処理後のコーヒー殻を用いると、確実に水中から銅(II)イオンを除去できると考えられる。

(3) 除去剤の種類と除去能力

コーヒー殻の処理方法により、吸着能力にどのような違いがあるのかを考察する。実験に用いた除去剤は、(a) 飲む前のコーヒー殻、(b) 抽出後のコーヒー殻、(c) ホルマリン処理前のコーヒー殻、(d) ホルマリン処理後の飲む前のコーヒー殻、(e) ホルマリン処理後の抽出後のコーヒー殻、(f) 洗浄後のコーヒー殻

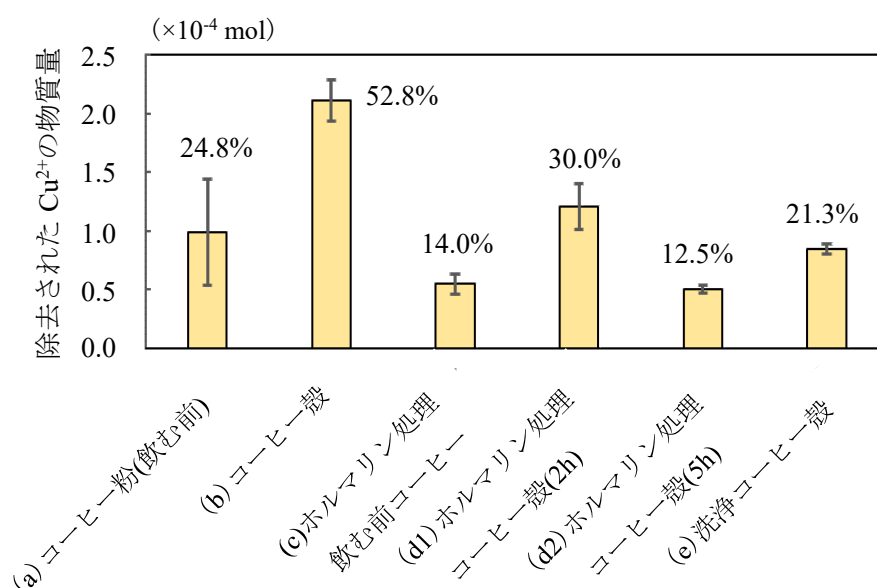


図1. 各種コーヒー殻を用いて除去された銅(II)イオンの物質量[mol]

リン処理後の抽出後のコーヒー殻、(e)洗浄コーヒー殻の5種類である。(e)洗浄コーヒー殻とは、熱水を用いた抽出と有機溶媒を用いた脱脂を行い、食物繊維のみの効果を期待できるコーヒー殻である。図1にこれらの除去効果を示す。

(4)ホルマリン処理の有無による違い

ホルマリン処理前後で比較すると、(b)処理前の方が(d)処理後よりも除去効果が高かった。実験方法(2)により、水溶性ポリフェノールに結合した銅(II)イオンは安定化され水中に残留している。ホルマリン処理前の除去効果が高いのは、この見かけの除去効果が現れているためと考えられる。

(5)熱水を用いた抽出の有無による違い

熱水による抽出前の(a)飲む前のコーヒー殻には、水溶性ポリフェノールが豊富に含まれているため、見かけの除去効果が大きいと考えるのが自然だ。しかし実験結果は(b)コーヒー殻より低かった。これは水溶性ポリフェノールの見かけの除去効果や、不溶性ポリフェノールの化学的吸着の効果よりも、食物繊維による物理的吸着の効果が大きく表れたからだと考えられる。

(6)ホルマリン処理の時間による違い

ホルマリン処理を(d1)2時間と(d2)5時間の異なる条件で行った。除去効果は(d1)2時間の方が高かった。ホルマリンとポリフェノールが付加縮合し高分子化する際、ポリフェノール分子内のヒドロキシ基が消費される。銅(II)イオンはヒドロキシ基などの極性を持つ基と結合し吸着される。従ってホルマリン処理を5時間行った(d2)コーヒー殻では、残っているヒドロキシ基の数が少なく、銅(II)イオンの吸着が(d1)2時間のコーヒー殻に比べ起こりにくかったと考

えられる。

(7)コーヒー殻の繊維の除去効果

(e)洗浄コーヒー殻の除去効果は、(c)ホルマリン処理後の飲む前のコーヒー殻や、(d2)ホルマリン処理5時間のコーヒー殻よりも高かった。洗浄操作によって、ポリフェノールや油脂成分が洗い流され、コーヒー殻表面の孔が拡大したことが予想される。表面積が拡大すると食物繊維による物理的吸着能力が上がるため、ホルマリン処理によってむしろ孔径が縮小したであろう(c)や(d2)よりも除去効果が高かったと考えられる。

4. 2. コーヒー殻の表面の様子

以下に走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL JSM-5300LV, スパッタリング装置 JEOL JFE-1500))で観察した除去剤の表面の様子を示す¹⁰⁾。

(1)コーヒー殻表面の特徴

SEM画像より、いずれのコーヒー粉やコーヒー殻の表面にも数十 μm の孔が多数存在し、これは多孔質の吸着剤として知られる活性炭の構造に類似していた(図2)¹¹⁾。

(a)飲む前コーヒー粉と(b)コーヒー殻を比較すると、コーヒー殻では表面の繊維が破壊され、より細かくなって露出していることが読み取れる。また孔径が小さくなり孔の数がやや増加しているため、表面積が増加している。これらの違いは、熱水で抽出することでコーヒーの表面が破壊されたことが原因だろう。これは前述のように、抽出後のコーヒー殻は抽出前に比べ、食物繊維による吸着効果が大きくなっているということ裏付けるものである。

(2)ホルマリン処理による表面の変化

(a) 飲む前コーヒー粉と (b) コーヒー殻の 2つのホルマリン処理前の除去剤と、(d1)ホルマリン処理 2 時間と (d2)ホルマリン処理 5 時間の 2 つの処理後の除去剤を比較すると、ホルマリン処理をすることで除去剤の表面が滑らかになっている。これはポリフェノールの高分子化による変化だと考えられる。

ホルマリン処理前の除去剤には見かけの除去効果が現れているため、除去率が高く見積もられていると述べた。さらに SEM 画像からは、ホルマリン処理をすることで表面積が減少し、ホルマリン処理後の除去剤の除去効果が減少していることも予想できる。従ってホルマリン処理前後では、見かけの除去効果に加え表面積も減少したために、除去効果に大きな差が出ていると言える。しかし除去効果が減少しても、水中に重金属イオンが残留する危険性を排除できるならばホルマリン処理はした方がよいだろう。

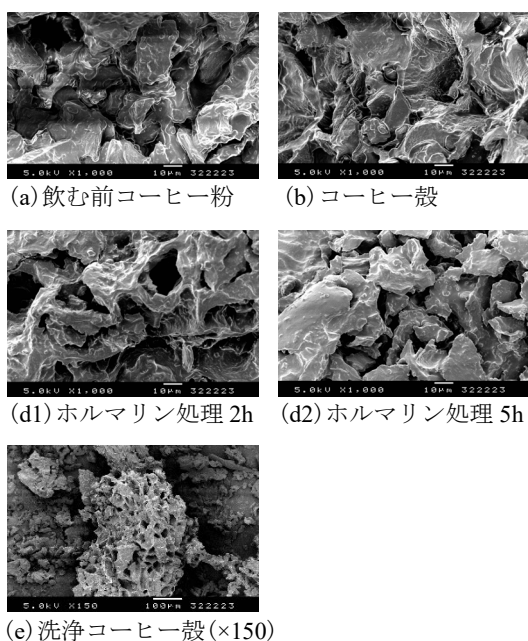


図 2. コーヒー殻の SEM 画像 ((e)のみ 150

倍, 他は 1000 倍で撮影した)

5. まとめ

コーヒー殻などの多孔質の植物質素材には、含まれる食物繊維とポリフェノールによって水中の銅(II)イオンを捕集除去する能力があることが分かった。水溶性ポリフェノールを用いた実験から、銅(II)イオンと結合した水溶性ポリフェノールは水中で安定に存在し、除去によって除去できないことが分かった。この効果を防止するためホルマリンを用いて水溶性ポリフェノールの高分子化を行った。SEM を用いて各種コーヒー殻の表面の撮影を行った。観察結果から、ホルマリン処理後のコーヒー殻の除去効率が処理前に比べ低下しているのは、表面積の低下によるものであることが推察できた。

6. 今後の展開

各除去剤で実際に除去された銅(II)イオンの定量を行い、滴定結果と比較することで、見かけの除去効果を裏付けることができる。方法としては、吸着後の除去剤から、酸性条件下で銅(II)イオンを遊離・回収し、再度滴定を行うなどが考えられる。また等温吸着式を求める実験を行って実用化モデルを構築したい。

謝辞

東京工業大学附属科学技術高等学校の成田彰先生には SEM 測定をしていただきました。ありがとうございました。

参考文献・注釈

- 1) 渡邊泉, 重金属のはなし 鉄, 水銀, レアメタル, 中央公論社, 2012.

- 2) 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)
- 3) 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.
- 4) 松岡雅忠, 化学と教育 2014, 62, 594.
- 5) ヨウ素滴定: ヨウ化カリウム (ヨウ化物イオン I^-) の還元作用を利用して, 遊離したヨウ素 I_2 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。
- 6) 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 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 24.8 g 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。
- 7) 除去効率[%]は次の式で表した。
除去効率[%] = $(N_1/N_2) \times 100$,
 N_1 : 除去された Cu^{2+} の物質質量, N_2 : 初めの水溶液中の Cu^{2+} の物質質量 [mol]
- 8) 木村優, ぶんせき 1981, 5, 297.
- 9) 高井ゆり, 小澤二子, 2000 年度奈良女子大学附属中等教育学校サイエンス研究会論文集, 2021.
- 10) 直径 10 mm の円筒形の試料台に 7 mm 角の導電性の両面テープを貼り付け, 接着面を試料の中に入れ試料を試料台に採取。試料台に振動を与えて大きな粉体を除去し, Au スパッタリングした。
- 11) 緒方文彦, 富岡壽人, 藪田仁志, 川崎直人, 表面科学, 2011, 32, 461.