

植物質素材による水中の重金属イオンの捕集除去

Collecting and Removing Heavy Metal Ions in Water with Vegetable Matters

高井 ゆり 小澤 二子 (指導教員 松浦 紀之)

The aim of this study is to assess the capacity of the use of coffee grounds in collecting and removing heavy metal ions. The treatment of coffee grounds with formalin makes water-soluble polyphenols in coffee grounds insoluble so that all the ions adsorbed by not only insoluble polyphenols but also water-soluble ones could be removed from water.

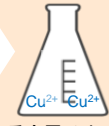


植物質素材を用いた重金属の吸着

世界中で飲用されているコーヒーに注目

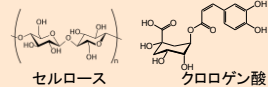
先行研究¹⁻⁴⁾ 茶葉(緑茶・紅茶)、抹茶、樹皮、藁、タマネギの皮、木の実 など

茶葉に含まれるタンニンは、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として知られていた⁵⁾。



コーヒー殻に重金属イオンを吸着 (Cr, Mn, Hg, Pb, Cu...)
ろ過して水中から除去

☕ コーヒー殻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ナンなどのヘミセルロース(焙煎豆の乾燥重量の25~39%)は、様々な化学物質を吸着する力が大きいことが知られている⁶⁾。さらに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^{7,8)}。注1)。そこで、コーヒー殻を用いると、食物繊維とポリフェノールによる重金属イオンの吸着・結合が同時に起こるので、効果的な重金属イオン捕集剤となるのではないかと考えられる。



Cu²⁺の捕集除去実験

コーヒー殻が重金属イオンをどの程度、捕集するのか調べる。

予備実験: 緑茶, グアバの葉, 柿渋で実施

8.0 × 10⁻² mol/L 硫酸銅(II)水溶液 5.0 mL

- ← 純水 45 mL
- ← コーヒー殻 1.0 g
- 30分攪拌
- ろ過
- コーヒー殻
- ろ液 → **ヨウ素滴定(残ったCu²⁺定量)**

<分析の手法>

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Cu²⁺の物質量を求めた。はじめのCu²⁺の物質量と比較することで、コーヒー殻による**除去効率[%]**を求めた。

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

N₁: 除去されたCu²⁺の物質量[μmol]
N₂: 水溶液中のはじめのCu²⁺の物質量[μmol]

比較として、食物繊維でもCu²⁺吸着実験を行った。

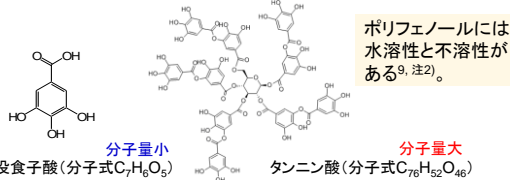
<結果>

コーヒー殻のCu²⁺除去効率は52.8%だった。(5回の平均)

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？

検証: ポリフェノールとCu²⁺の反応

コーヒーに含まれる水溶性ポリフェノールの性質を調べる。



Cu²⁺を含む水溶液に没食子酸やタンニン酸を加えて、変化の様子を観察した。

種類	操作	Cu ²⁺ 溶液中の沈殿物	ヨウ素滴定結果
没食子酸		無	31.4%のCu ²⁺ が減少
タンニン酸		黄白色沈殿	28.7%のCu ²⁺ が減少

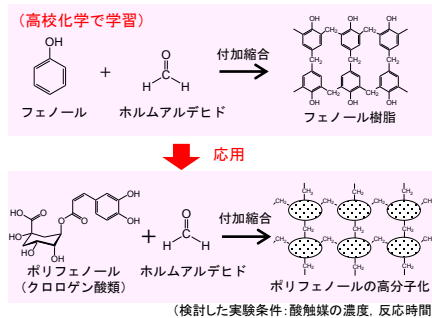
分子量の小さい没食子酸は、沈殿が生成していないにもかかわらずCu²⁺の物質量は減少していた。これは、Cu²⁺と没食子酸が結合して錯イオンを形成し、水中で安定化しているため、ヨウ素滴定でCu²⁺が還元されなかったと考えた。つまり、没食子酸では「見かけの除去効果」が現れている。

水溶性ポリフェノールと結合したCu²⁺は、安定な錯イオンとなり、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。

ポリフェノールの不溶性化

水溶性ポリフェノールを不溶性化する。

高校化学で学習するフェノール樹脂の合成を応用し、コーヒー殻中のポリフェノールとホルマリンを反応させて高分子化した^{10,11)}。



コーヒー殻(10 g) ※殻はデシケーターで乾燥

- ← 1.0 mol/L H₂SO₄ 200 mL
- ← ホルマリン(37% HCHO) 50 mL
- 2時間攪拌 (60°C水浴)
- ろ過・洗浄(遠心分離5回以上) 繰り返す

ホルマリン処理コーヒー殻

→ **Cu²⁺の捕集実験**

コーヒー殻、ホルマリン、希硫酸(触媒)を反応させることで、ホルマリン処理コーヒー殻を合成した。得られたホルマリン処理後のコーヒー殻は未処理と比べ、色は濃くなっていた。これを用いて、Cu²⁺の吸着実験を行った。

ホルマリン処理後のコーヒー殻を用いると、溶液中からのCu²⁺の「見かけの除去効果」を防ぐことができる。

重金属やホルマリンを含む廃液は、奈良女子大学安全管理センター規定に従って処理した。

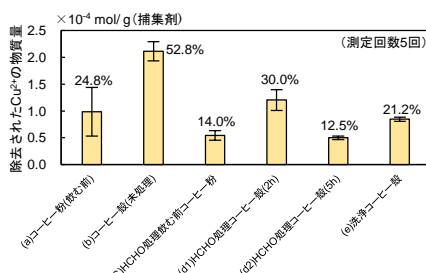
ホルマリン処理コーヒー殻の吸着能力

(環境水中に近い、中性溶液で実験)

ホルマリン処理したコーヒー殻のCu²⁺の除去効率(30.0%)は、一見するとホルマリン未処理(52.8%)に比べ小さい(右図d1とb)。

◇ホルマリン未処理のコーヒー殻中のポリフェノール(その多くは水溶性)とCu²⁺との結合によって安定な錯イオンを形成(「見かけの除去効果」)。

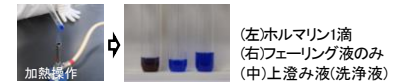
◇ホルマリン処理後のコーヒー殻では、Cu²⁺は不溶性ポリフェノールに結合し、水中から除去。



<ホルマリン処理後のコーヒー殻の特徴>

- ・6ヶ月経っても、カビが生えない(HCHOの防腐効果)
- ・ホルマリン処理後のコーヒー殻は再利用可能。
- ・水中にホルマリンが流出しない。
- ・酸性条件下で、Cu²⁺を遊離・回収できる。

◇フェーリング液の還元反応によるホルマリンの検出実験



ホルマリン処理後のコーヒー殻からのホルマリン流出は認められなかった。

まとめ、今後の展望

- ・コーヒー殻に含まれるポリフェノールと食物繊維の両方に、水中の重金属イオンの捕集除去能力がある。
- ・コーヒー殻中に含まれる水溶性ポリフェノールを高分子化することで不溶性にした。これにより、水中からCu²⁺を効率よく除去することができた。
- ・他の植物質素材を用いた重金属イオン除去剤について、その重金属除去能力を比較したい。また、植物質素材の違いによる、重金属イオンの選択的除去の評価をしたい。

私たちの願い

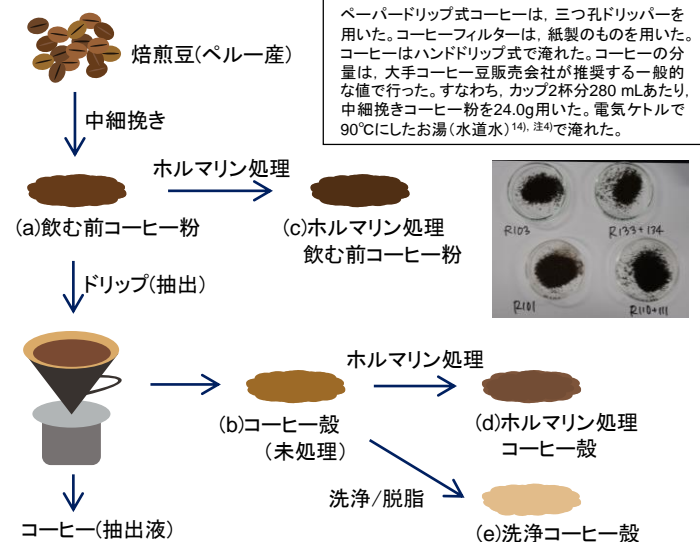
☕ 世界中で飲用されているコーヒーを利用して、新しい水の浄化方法の実現！
世界中の人たちに安全な水を！

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(2018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¹²⁾。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¹³⁾。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)^{注3)}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。

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、SDGs(持続可能な開発目標)の視点から、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。コーヒーは世界中で飲用されており、抽出後の殻は大量に廃棄されていることから、これを再利用することで持続可能な社会の実現をめざすことができる。

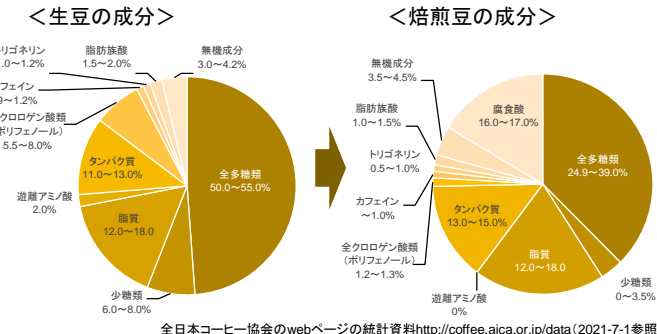
- 6 安全な水とトイレを世界中に 6.3 2030年までに、汚染の減少、投棄の廃絶と有害な化学物質の放出の最小化、未処理の排水の割合半減及び再生利用と安全な再利用を世界的規模で大幅に増加させることにより、水質を改善する。
- 12 つくば地球の循環型経済 12.4 2020年までに、合意された国際的な枠組みに従い、製品ライフサイクルを通じ、環境上適正な化学物質や全ての廃棄物の管理を実現し、人の健康や環境への悪影響を最小化するため、化学物質や廃棄物の大気、水、土壌への放出を大幅に削減する。
- 14 海の豊かさを守ろう 14.1 2025年までに、海洋ごみや富栄養化を含む、特に陸上活動による汚染など、あらゆる種類の海洋汚染を防止し、大幅に削減する。

実験で用いたコーヒー殻

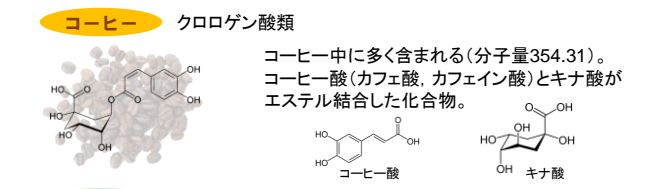


ペーパードリッパースタイルのハンドドリッパーを用いた。コーヒーフィルターは、紙製のものを用いた。コーヒーはハンドドリッパースタイルで淹れた。コーヒーの分量は、大手コーヒー豆販売会社が推奨する一般的な値で行った。すなわち、カップ2杯分280 mLあたり、中細挽きコーヒー粉を24.0g用いた。電気ケトルで90°Cにしたお湯(水道水)¹⁴⁾、注4)で淹れた。

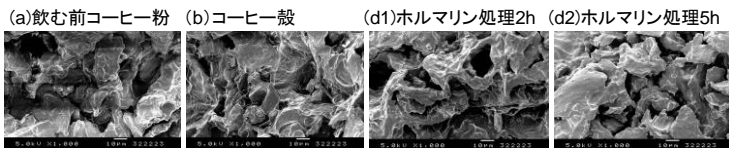
コーヒー中に含まれる成分



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(2021-7-1参照)



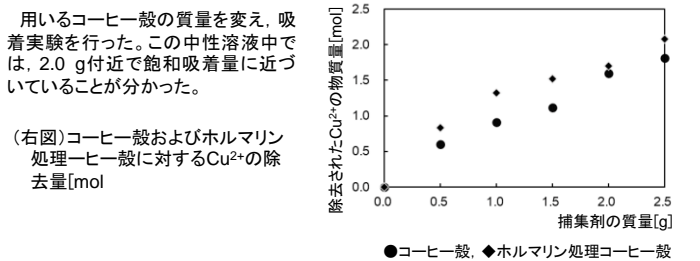
走査型電子顕微鏡(SEM)測定



(a)飲む前コーヒー粉と(b)未処理コーヒー殻では表面が荒く、(d)ホルマリン処理(反応時間2h, 5h)では滑らかであった。ホルマリン処理2hより5hの方が、孔は減少していた。

SEM測定：東京工業大学附属科学技術高等学校 (走査型電子顕微鏡JEOL JSM-5300LV, スーパーリング装置JEOL JFE-1500) 直径10mmの円筒形の試料台に7mm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て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。

コーヒー殻のCu²⁺飽和吸着量



用いるコーヒー殻の質量を変え、吸着実験を行った。この中性溶液中では、2.0 g付近で飽和吸着量に近づいていることが分かった。

(右図) コーヒー殻およびホルマリン処理コーヒー殻に対するCu²⁺の除去量[mol]

化学成分の分析法

- ◇ヨウ素滴定^{注5)}、注6) ヨウ化カリウム(ヨウ化物イオン)の還元作用を利用して、遊離したヨウ素I₂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。
 $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$
 $2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$
- ◇フォーリン・デニス法^{注6)}、注6) 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。
- ◇重金属イオンの分離 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



【注釈】
 注1) 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。
 注2) 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、Cu²⁺/Cu⁺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)を含む化学種)に還元するとは考えにくい。
 注3) 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)。食品の売れ残りや食べ残しにより、または食品の製造過程において大量に発生している食品廃棄物について、発生抑制と減量化により最終的に処分される量を減少させるとともに、飼料や肥料等の原材料として再生利用するため、食品関連事業者による食品循環資源の再生利用等を促進することを趣旨としている。
 注4) 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(Ca²⁺とMg²⁺の合計量)は、EDTAキレート滴定法により測定した。
 注5) 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Na₂S₂O₃・5H₂O 24.8gを純水に溶かし、1.0 Lとした。標定は塩素酸カリウムにより行い、標準溶液の力価を求めた。
 注6) 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をホールビッドで測り取り、メスフラスコに移し100 mLとした。

【参考文献】
 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) 木村優, 山下博美, 駒田順子, 分析化学, 1985, 35, 400. 3) 安田みどり, 藤田民喜, 長谷川のみづみ, 熊川景子, 日本家政学会誌, 2003, 54, 827. 4) Y. Orhan, H. Buyukgungor, Wat. Sci. Tech., 1993, 28, 247. 5) 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. 6) 緒方文彦, 富永壽人, 数田仁志, 川崎直人, 表面科学, 2011, 32, 461. 7) 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. 8) 日本コーヒー豆化学会編, コーヒーの事典, 柴田書店, 2001. 9) 村松敬一郎, 茶の科学, 朝倉書店, 1991, pp.115-123. 10) 高分子学会編, 基礎高分子科学, 東京化学同人, 2006. 11) 木村優, 化学と教育, 1992, 40, 296. 12) 全日本コーヒー協会統計資料 http://coffee.ajca.or.jp/data(2021-7-1参照) 13) 若澤秀幸, 高橋和彦, 望月一男, 日本土壤肥料学雑誌, 1998, 69, 7. 14) 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. 15) 松岡雅忠, 化学と教育 2014, 62, 594. 16) 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.