

コーヒー及びコーヒー殻を用いた重金属の除去

安田みどり, 尊田民喜, 長谷川のぶみ, 熊川景子

(西九州大学健康福祉学部)

原稿受付平成 14 年 9 月 9 日; 原稿受理平成 15 年 7 月 25 日

Removal of Heavy Metals with Fresh and Used Coffee Grounds

Midori YASUDA, Tamiyoshi SONDA, Nobumi HASEGAWA and Keiko KUMAGAWA

*Faculty of Health and Social Welfare Science, Nishikyushu University,
Kanzaki-machi, Saga 842-8585*

The removal of heavy metals in water was investigated by using fresh and used coffee grounds. The most effective removal was performed by using 1 g of coffee stirred for 30 min in solution of pH 6 at 25°C. Nine heavy metals were removed by both fresh and used coffee grounds, of which the removal of lead and cadmium was more than 90% by the used coffee grounds. A determination of the polyphenol content in the aqueous solution and a scanning electron microscope analysis of the grounds were carried out in order to clarify the mechanism for the removal of the heavy metals. This removal mechanism may be based on binding with insoluble polyphenols and adsorption to the surface of the grounds. The higher removal ability of the used coffee grounds would have been due to the lower content of water-soluble polyphenols and the greater surface area of the grounds.

(Received September 9, 2002; Accepted in revised form July 25, 2003)

Keywords: fresh coffee grounds コーヒー, used coffee grounds コーヒー殻, heavy metals 重金属, polyphenol ポリフェノール, removal 除去.

1. 緒 言

財務省関税局が明らかにした 2002 年度の通関統計によると, 日本におけるコーヒーの輸入量は年間約 44 万トンとされており, 飲料メーカーなどから大量のコーヒー殻(抽出済みコーヒー)が廃棄されている。今日では, 食品リサイクル法の施行により食品廃棄物の軽減化が求められていることから, コーヒー殻についても再利用することが望まれている。

生物質試料を用いて環境水の浄化に役立てるための基礎研究はすでにはじめられており¹⁾, 例えば, 樹皮²⁾, わら³⁾, 玉ねぎの皮⁴⁾, 緑茶⁵⁾などを用いて溶液中に含まれる重金属類を捕集除去する試みがなされている。また, 最近, コーヒー殻による水中の銅及びカドミウムの捕集除去を試みた論文が発表された⁶⁾が, コーヒー豆の焙煎条件や産地の違いについては詳細に調べられていたものの, pH などの実験条件や他の金属についての検討はなされていない。

そこで, 我々はコーヒー及びコーヒー殻による 9 種類の重金属の捕集除去効果を調べた。また, 最適な条

件を確立するために重金属除去に対する pH, 温度等の影響についても調べた。さらに, コーヒー及びコーヒー殻による重金属除去のメカニズムについても考察を行った。

2. 実験方法

(1) 試 料

コーヒー(モカブレンド, 中挽き, 味の素ゼネラルフーズ)は, 市販のものをそのまま用いた。なお, 用いたコーヒー中の水分量は, 4.56 g/100 g であった。

コーヒー殻の作製は, 通常我々が飲用する際の操作に準じて実験的に次のように行った。コーヒー 10 g をビーカーに採取し, 90℃の熱水 150 ml を添加し, ガラス棒にて 30 秒間攪拌を行った。冷却後, ろ過を行い, ろ紙上のコーヒーを 110℃にて 12 時間乾燥させた。得られたコーヒー(以下コーヒー殻とする)はデシケーター内にて遮光保存した。

(2) 金属の分析

50 ml 容のメスフラスコに pH 6 の緩衝液 (0.1 M

MES-水酸化ナトリウム緩衝液) 5 ml, 50 ppm の銅標準溶液 0, 1, 5, 10 ml (最終濃度 0, 1, 5, 10 ppm) をそれぞれ入れ, 水にて定容を行った. この溶液を 50 ml 容のポリ容器に移し, 1 g の試料 (コーヒー又はコーヒー殻) を加え, マグネチックスターラー (回転速度: 約 700 rpm) にて 30 分間攪拌した. その後, ろ過を行い, ろ液中の銅の濃度を原子吸光光度計にて測定した. その他の重金属については, Cd 及び Zn は 0.2~1 ppm, Co, Fe, Mn, Ni は 1~5 ppm, Cr 及び Pb は 1~10 ppm において直線性が認められたため, これらの濃度範囲になるように試料を調製し, 銅と同様に原子吸光法にて測定を行った. また, 試料を添加しない場合 (無添加系) についても同様の実験を行った. なお, 金属標準溶液及び塩酸は, すべて和光純薬工業株式会社製の原子吸光分析用試薬を用いた. 金属の濃度の測定は, 日立 Z-5000 型偏光ゼーマン原子吸光光度計を使用して行った. pH は, S-8515 型 pH メーター (東亜電波工業株式会社) を用いて調整した.

(3) 重金属の除去率の計算方法

試料による重金属の除去率は, 木村らの方法⁵⁾を用いて算出した. すなわち, 試料を添加した系と無添加系についてそれぞれ検量線を作成し, それらの直線の傾きをそれぞれ Solpe (S) 及び Slope (C) とする. これらを用いて, 重金属の除去率 (Removal, %) を次のように定義した.

$$\text{Removal}(\%) = (1 - \text{Slope}(S) / \text{Slope}(C)) \times 100 \quad (1)$$

実験はそれぞれ 3 回ずつ行い, 定量値の平均値を用いて検量線を作成し, その傾きを (1) 式に代入することで除去率を決定した.

(4) ポリフェノールの分析

コーヒー及びコーヒー殻の水溶液中の全ポリフェノール量は, 以下に示す Folin-Denis 改良法⁷⁾により定量を行った. すなわち, 試料溶液 0.2 ml に 2% 炭酸ナトリウム (w/v) 4 ml を添加し, 2 分放置後, 2 倍 (v/v) に希釈したフェノール溶液 (フォーリン-チオカルト試薬) を 0.2 ml 添加した. 30 分間放置後, 750 nm における吸光度を分光光度計 (島津 UV-2200 A) により測定した. 既知濃度のクロロゲン酸を同様に処理し, これを検量線として全ポリフェノール量をクロロゲン酸量として算出した. なお, 用いた試薬は, すべて和光純薬工業株式会社から購入した.

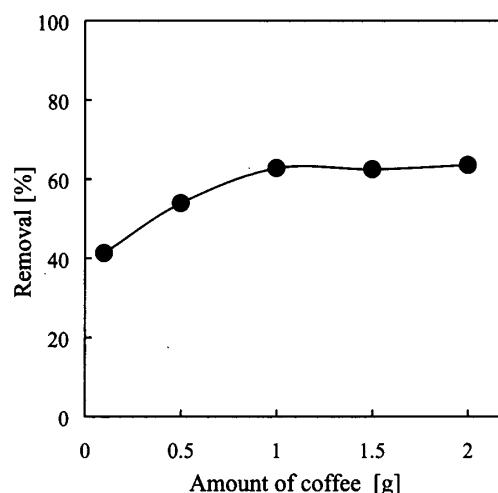


Fig. 1. Effect of the amount of coffee on the removal of copper

(5) 走査型電子顕微鏡でのコーヒー及びコーヒー殻の観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) に供する試料は次のように作製した. コーヒー又はコーヒー殻粉末に τ -ブタノールを加えた懸濁液を注射器に装着した SEM pore (孔径: 0.6 μm , 膜厚: 10 μm , 日本電子) の上に数滴落とし, 注射器で溶媒を吸い取った. さらに, SEM pore 上の試料を液体窒素にて凍らせ, 低真空の状態で凍結乾燥し, 白金蒸着を行った. SEM は, 日本電子製の低真空走査型電子顕微鏡 JSM 5500 LV を用いた.

3. 実験結果及び考察

(1) 銅の除去に及ぼすコーヒーの量の影響

コーヒーの量が銅の除去に与える影響を検討し, その結果を Fig. 1 に示した. コーヒーの量が 0.1 g から 1 g までは銅の除去率が增大したが, それ以上では除去率が約 60% と一定となった.

除去機構が単なる吸着であれば, コーヒーの量に依存して除去率も増大することが予想されるが, 1 g 以上で除去率が一定となったことから, 次のようなことが考えられる. コーヒーにはクロロゲン酸をはじめとする種々のポリフェノールやそれらが酸化・重合したタンニン, 褐色色素 (メラノイジン) などが含まれている. これらのポリフェノールは金属と結合しやすいことがわかっている. 例えば, コーヒー中の成分と亜鉛⁸⁾や鉄⁹⁾¹⁰⁾との結合についての報告がある. コーヒー中には水溶性の低分子ポリフェノールと水に不溶な高分子ポリフェノールが含まれ, これらは水溶液 (ろ液)

コーヒー及びコーヒー殻を用いた重金属の除去

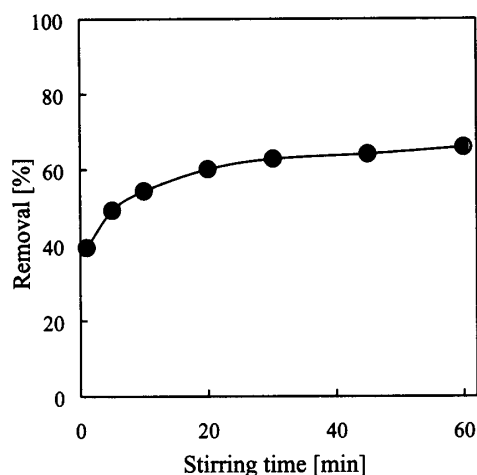


Fig. 2. Effect of stirring time on the removal of copper by coffee

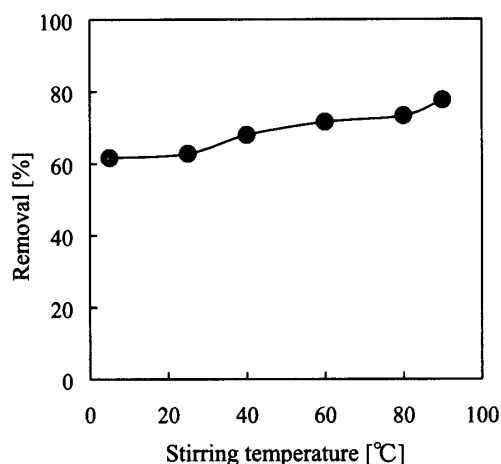


Fig. 3. Effect of stirring temperature on the removal of copper by coffee

とコーヒー粒子内にそれぞれ存在していると思われる。銅は水溶性の低分子ポリフェノールと錯体を形成して水溶液中に存在していたり、水に不溶性のポリフェノールと結合してコーヒー内に残存したりしていると思われる。コーヒー 1 g 以上では、この割合（水溶性ポリフェノールと銅の結合に対する不溶性ポリフェノールと銅との結合の割合）が一定となるため、除去率も約 60% とほぼ一定となったと考えられる。

以上のことから、今後の実験では 1 g のコーヒーを用いることとした。

(2) コーヒーによる銅の除去に及ぼす攪拌時間の影響

コーヒーを用いた銅の除去に及ぼすマグネチックスターラーによる攪拌時間の影響を検討し、Fig. 2 にそ

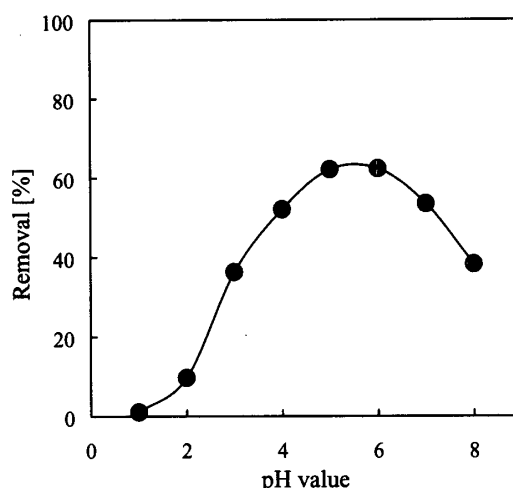


Fig. 4. Effect of pH on the removal of copper by coffee

の結果を示した。除去率は、攪拌時間 20 分までは徐々に増加したが、それ以上ではほとんど変化はみられなかった。したがって、攪拌時間は 30 分で十分であると考えられ、以後の実験は 30 分にて行うこととした。

(3) コーヒーによる銅の除去に及ぼす攪拌温度の影響

攪拌中の温度についても同様の検討を行った。その結果、Fig. 3 のように温度の上昇に伴って除去率が徐々に増大する傾向が認められたが、その影響は少なかった。また、高温ではコーヒー中の成分が多量に溶出し、金属の分析を妨害することも考えられるため、室温 (25°C) にて実験を行うこととした。

(4) コーヒーによる銅の除去に及ぼす pH の影響

銅の除去率に及ぼす水溶液の pH の影響を検討し、その結果を Fig. 4 に示した。強酸性の条件下では銅はほとんど除去されなかったが、pH の増加とともに除去率が増大し、pH 6 付近で最大となった。それ以上の pH では除去率の低下がみられた。

強酸性では、コーヒー中のポリフェノール類の水酸基にプロトンが強く結合しているため金属との結合が妨げられるが、pH 6 付近では、プロトンが解離しやすくなり、金属が結合しやすくなったと考えられる。

以上のことから、本実験で最大の除去率を示した pH 6 が最適の pH であることがわかった。

(5) コーヒー及びコーヒー殻による各種重金属の除去率

銅以外の 8 種類の重金属についても、コーヒー及びコーヒー殻による除去能を調べた。実験条件は、コーヒー又はコーヒー殻 1 g、攪拌時間 30 分、攪拌温度

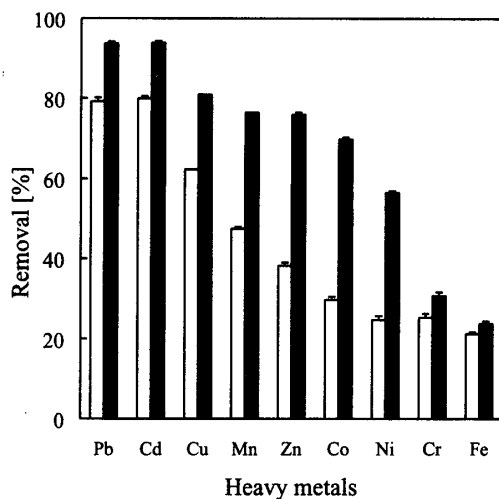


Fig. 5. Removal of heavy metals by fresh and used coffee grounds

□: fresh; ■: used.

室温 (25℃), pH 6 にて行った。その結果を Fig. 5 に示した。なお, 9 種類の重金属の検量線は, $R^2 > 0.999$ の良好な直線であり, 除去率の誤差はすべて 3 % 以内であった。コーヒー及びコーヒー殻により 9 種類の重金属すべてに除去効果が認められた。その中で除去率が高かったものは, 鉛, カドミウムであり, 一方, 除去率が低かったものは, 鉄, クロムであった。

高い除去率を示した金属は, コーヒーの粒子内のポリフェノールと比較的結合しやすいものであると考えられる。鉄はポリフェノールと強く結合すること⁹⁾¹⁰⁾が知られ, 高い除去率を示すことが予想されたが, 今回の実験では最も低い値を示した。

また, コーヒーに比べ, コーヒー殻を用いた場合がすべての重金属において高い除去率を示した。この結果は, 南澤らによる報告⁶⁾と一致している。つまり, 水溶性のポリフェノールを取り除いたコーヒー殻の方が金属をよく捕集除去するということが推察される。

鉛, カドミウムの除去率はコーヒーでも高いため, コーヒー殻による除去率向上の程度が少なかったが, マンガン, 亜鉛, コバルト, ニッケルに対する除去率の大幅な増大が認められた。一方, 鉄とクロムについてはコーヒーとコーヒー殻との金属除去率に差がほとんどみられなかったことから, これらは遊離のポリフェノールに影響されないことを示唆している。

このように, コーヒー殻を用いることでほとんどの重金属で除去率が向上したこと, 特に, 人体に有害な鉛とカドミウムの除去率が 90% を超えたことは非常に興味深い結果であり, コーヒー殻を排水中の重金属

の除去などへ有効利用できる可能性を示唆している。

(6) コーヒー及びコーヒー殻の水溶液中のポリフェノール含量

コーヒー殻による金属の捕集除去がコーヒーよりも高まった要因を明らかにするために, コーヒー及びコーヒー殻の水溶液中の全ポリフェノールの含量を調べた。コーヒー中のポリフェノールの主成分はクロロゲン酸であるので, 溶液に含まれるすべてのポリフェノールをクロロゲン酸量として算出した。コーヒー及びコーヒー殻の量などの実験条件は, 前述の (5) に述べたとおりである。その結果, コーヒー及びコーヒー殻の水溶液中の全ポリフェノール含量は, それぞれ 48.2, 5.2 mg/1 g となり, コーヒー殻の水溶液中のポリフェノールはコーヒーの約 10 分の 1 に減少していることが明らかになった。コーヒー殻が金属に対して高い除去率を示したのは, 水溶性の低分子のポリフェノールが熱水により除去されたためであると考えられる。つまり, 金属の捕集除去作用は, コーヒー殻に含まれる水に不溶性のポリフェノールによるもので, 低分子のポリフェノールは金属の捕集除去率を低下させることが示唆された。

(7) 走査型電子顕微鏡によるコーヒー及びコーヒー殻の観察

SEM によって観察したコーヒー及びコーヒー殻の写真を Fig. 6 に示した。写真中の A 及び C はコーヒー, B 及び D はコーヒー殻の粒子であり, A 及び B は 100 倍, C 及び D は 1,000 倍の倍率にて観察したものである。コーヒーやコーヒー殻の粒子には, 10~30 μm 程度のはっきりとした球状の孔が認められたが, これは, 多孔質の吸着剤として知られる活性炭の微細構造に類似している¹¹⁾。しかし, コーヒーの粒子は深い孔は少なく, ほとんどが浅い孔であった (A) のに対し, コーヒー殻の方はほとんどが深いはっきりとした孔 (B) であった。また, 1,000 倍の倍率の写真 (C 及び D) から, コーヒー殻の粒子は, コーヒーに比べて孔と孔の間の仕切り部分が薄く, 一部壊されているものもあり, 多くの粒子の断片が認められた。コーヒー殻の粒子における深い孔の数の増加や仕切り部分の破壊は熱水の影響であると考えられる。熱水に可溶性ポリフェノールやその他の有機物がろ液に抽出され, コーヒー粒子からそれらの成分が除かれることによって深い孔や断片の数が増え, 表面積が広がり, 金属の吸着活性部位が増大したことが推察される。それ故, コーヒー殻はコーヒーよりも多くの重金属を物理的に

コーヒー及びコーヒー殻を用いた重金属の除去

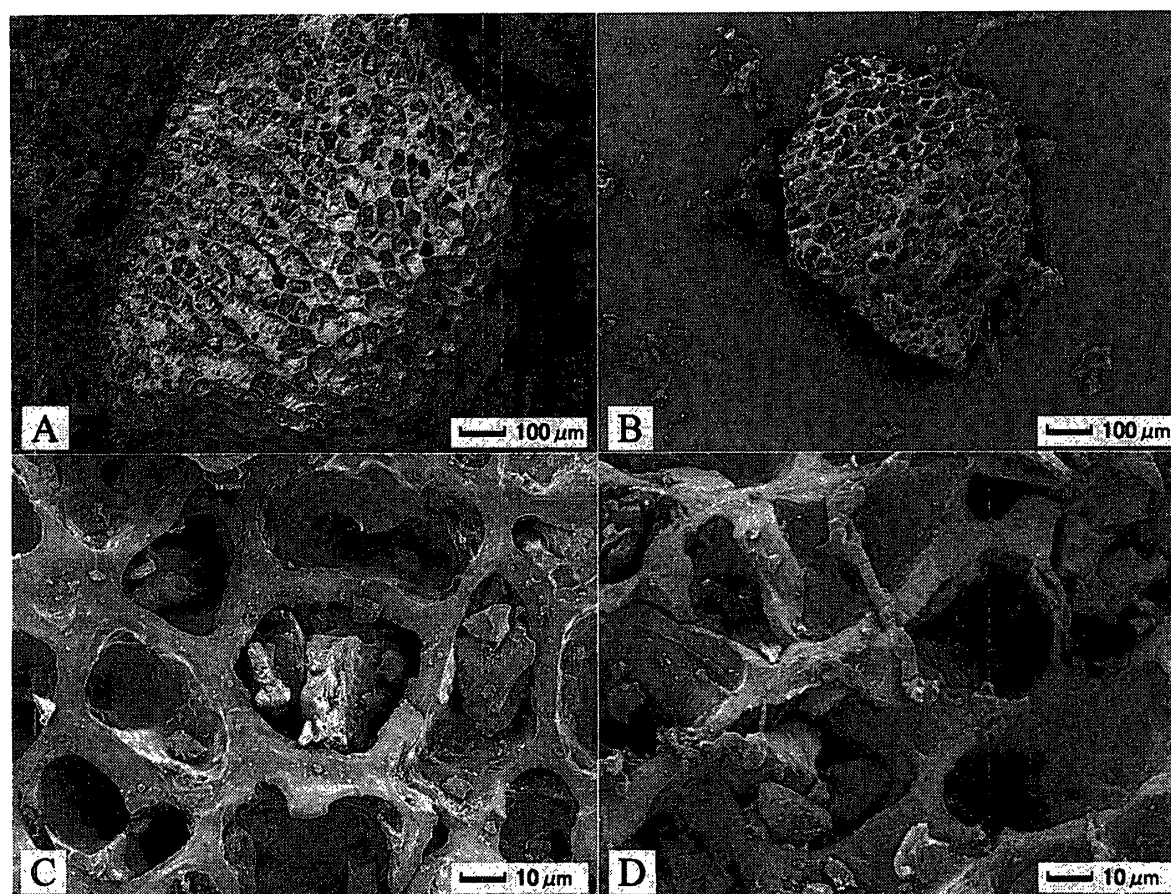


Fig. 6. Photographs of the grounds of fresh and used coffee with a scanning electron microscope
A) fresh (100 times), B) used (100 times), C) fresh (1,000 times), D) used (1,000 times).

吸着させることができ、除去率が高くなったと考えられる。

したがって、コーヒーによる重金属の除去のメカニズムとしては、水に不溶性のポリフェノールと金属との結合と物理的吸着とが挙げられる。つまり、コーヒー粒子表面に重合体を含んだ不溶性ポリフェノール及びメラノイジンの側鎖がついており、これが金属と錯体を形成することで金属を捕まえる。さらに、コーヒーの粒子の表面及び内部では物理的吸着現象も起こっていると推察される。つまり、コーヒーやコーヒー殻がいわばイオン交換カラムと吸着カラムの両方の役割を演じていると考えられる。

本法は、本来なら捨てられるコーヒー殻（食品廃棄物）を環境保全へ再利用するという非常に有用な手法であるといえる。本実験ではバッチ法を用いて行ったが、カラム法にて行うなど重金属の除去方法を検討することで更なる除去効果が見込まれ、実用化へも期待できる。

4. 要 約

コーヒーを用いて、銅の除去に対して最適な条件（コーヒー 1 g、攪拌時間 30 分、攪拌温度 25℃、pH 6）を確立し、銅を含めた 9 種類の重金属について除去率を決定した。また、コーヒー殻についても同様の実験を行った結果、コーヒー殻の方がコーヒーよりも高い除去率を示し、特に鉛とカドミウムについては除去率が 90% を超えることがわかった。

コーヒー及びコーヒー殻の水溶液中のポリフェノールの分析から、コーヒー殻中の水溶性ポリフェノールはコーヒーに比べてかなり減少していることがわかった。また、SEM による粒子の観察結果により、コーヒー及びコーヒー殻のいずれにも多孔質の微細構造がみられたが、コーヒー殻の方がコーヒーよりも多くの組織の断片が認められ、表面積の増大が確認された。すなわち、コーヒー殻は水溶性ポリフェノールの減少と粒子中の金属吸着活性部位の表面積の増大によって、コーヒーを用いた場合より金属の除去率が高まったことが示唆された。

以上の結果から、本法は食品廃棄物を環境保全へ有効利用した優れた手法であるといえる。

SEM の操作に関して、ご協力いただいた西九州大学の高橋忠夫教授に深く感謝いたします。

引用文献

- 1) 木村 優：生物質材料による水中の重金属類の捕集除去，公害と対策，**19** (4)，341-346 (1983)
- 2) Randall, J. M., Bermann, R. L., Garrett, V., and Waiss, Jr. A. C.: Use of Bark to Remove Heavy Metal Ions from Waste Solutions, *Forest Prod. J.*, **24** (9), 80-84 (1974)
- 3) Larsen, V. J., and Schierup, H.-H.: The Use of Straw for Removal of Heavy Metals from Waste Water, *J. Environ. Qual.*, **10** (2), 188-193 (1981)
- 4) Kumar, P., and Dara, S. S.: Binding Heavy Metal Ions with Polymerized Onion Skin, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **19**, 397-402 (1981)
- 5) 木村 優，山下博美，駒田順子：緑茶を吸着剤として用いる水中の各種重金属類の捕集除去法，分析化学，**35**, 400-405 (1986)
- 6) 南澤磨優寛，中嶋すぎ子，満江友紀，宮澤和江，上野慶子，羽鳥 愛，宮島冴子，星野真希枝，吉田章一郎，高井信治：コーヒー殻による水中の銅 (Ⅱ) およびカドミウム (Ⅱ) の捕集除去，日本化学会誌，No. 3, 459-461 (2002)
- 7) Hammerschmidt, P. A., and Pratt, D. E.: Phenolic Antioxidants of Dried Soybeans, *J. Food Sci.*, **43**, 556-559 (1978)
- 8) Asakura, T., Nakamura, Y., Inoue, N., Murata, M., and Homma, S.: Characterization of Zinc Chelating Compounds in Instant Coffee, *Agric. Biol. Chem.*, **54** (4), 855-862 (1990)
- 9) 関口伸子，藤村理佳，村田容常，本間清一：インスタントコーヒー中の鉄結合性物質の検索，農化，**66** (4), 689-698 (1992)
- 10) 関口伸子，矢田真弓，村田容常，本間清一：インスタントコーヒー中の鉄結合性物質の検索 (2)，農化，**68** (4), 821-827 (1994)
- 11) 木村 優：活性炭による微量金属元素の分離濃縮法，ぶんせき，No. 5, 297-304 (1981)