

# マイクロ波照射によるコーヒー豆かす表面の炭化と 亜硝酸性窒素の吸着挙動<sup>†</sup>

川崎直人・時本敏光・中村武夫・佐藤紀代美

樺山峰明\*・棚田成紀

近畿大学薬学部 ☎ 577 8502 大阪府東大阪市小若江 3 4 1  
\*富田製薬株式会社 ☎ 771 0360 徳島県鳴門市瀬戸町丸山 85 1

(2004年1月15日受理; 2004年3月12日掲載決定)

## Carbonization of Coffee Grounds Surface by Microwave and Adsorption Behavior of Nitrite Nitrogen

Naohito KAWASAKI, Toshimitsu TOKIMOTO, Takeo NAKAMURA,  
Kiyomi SATOH, Mineaki KABAYAMA\* and Seiki TANADA

School of Pharmaceutical Sciences, Kinki University, 3 4 1 Kowakae, Higashi-Osaka, Osaka 577 8502

\*Tomita Pharmaceutical Co., Ltd., 85 1, Maruyama, Seto-cho, Naruto, Tokushima 771 0360

(Received January 15, 2004; Accepted March 12, 2004)

Recently, some harmful compounds and bacteria have been detected from tap water. Particularly, the nitrite nitrogen causes methemoglobinemia and cyanosis for infants. In this study, the surfaces of coffee grounds were carbonized by microwave and carbonaceous materials were produced. The specific surface area of the coffee grounds did not change by carbonization, while the base consumption decreased. Moreover, we estimated the extent of the adsorption of nitrite nitrogen onto the coffee grounds in terms of its removal from tap water. The adsorption mechanism of nitrite nitrogen onto coffee grounds would be monolayer adsorption, because the adsorption isotherms fitted to Freundlich or Langmuir equations. It is suggested that the adsorption of nitrite nitrogen onto coffee grounds is related to the phenolic hydroxyl and carboxyl groups. The coffee grounds thus can be utilized for the removal nitrite nitrogen from tap water.

### 1. 緒 言

有機性廃棄物を有用資源とみなし、再資源化する方法として、炭化による吸着剤の創製をあげることができる。これまでに、コーヒー豆かす<sup>1)</sup>、さとうきびかす<sup>2)</sup>、ブラム種子<sup>3)</sup>、もみ殻<sup>4)</sup>などを原料とした吸着剤の創製について報告されている。特に日本におけるコーヒー豆の使用量は年間約40万トンであり、また、世界中におけるその使用量は年間約600万トンである。植物バイオマスとしてのコーヒー豆かすはその一部が飼料や肥料など

の農業用資材として活用されているが、大部分は焼却処分されている。

一般に活性炭をはじめとする炭素材料の製造過程は、乾燥、炭化、賦活の三工程から成っているが、製造時のエネルギー効率を高めるためには、その工程数を減らす必要がある。これまでに、マイクロ波照射による炭化で得られた炭素材料による染料の吸着について<sup>5)</sup>報告されているが、他の環境浄化に適用された報告は皆無である。したがって、省エネルギー的に炭素材料を製造するため、マイクロ波照射によるコーヒー豆かす表面の炭化処理について検討した。

一方、近年、飲料水基準に定められていない種々の化学物質や細菌類が、水道水中から検出されている。また、

<sup>†</sup> 第23回表面科学講演大会(2003年11月26日~11月28日)にて発表

E-mail: kawasaki@phar.kindai.ac.jp

水道水中の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素、およびアンモニア性窒素は上昇傾向にある。特に亜硝酸性窒素は乳幼児にメトヘモグロビン血症を引き起こし、さらに、体内でニトロソアミンという発癌物質へ変化することで問題となっている。近年、大量のアンモニア性窒素が土壤中に供給されることで、土壤中の窒素循環バランスが崩れ、アンモニア性窒素の地下水への移行が増大し、一部の地域においてアンモニア性窒素による地下水汚染も発生している。

本論文では、コーヒー豆かすを再利用し、飲料水中における亜硝酸性窒素の除去を目的として、マイクロ波照射によりコーヒー豆かすの表面を炭化し、得られた炭素材料による亜硝酸性窒素の除去能について評価・検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

吸着質として亜硝酸ナトリウム(和光純薬工業社製)、吸着剤として市販のヤシ殻由来水蒸気賦活活性炭(AC)および市販のコーヒーを使用後、その豆かす(CG0)を使用した。約65~70gのCG0を周波数2450MHz、出力500W、15分または20分間表面処理し、20~32meshに揃え実験に共した。CG0の表面を15分または20分間マイクロ波照射した炭素材料をCG15およびCG20とした。

### 2.2 コーヒー豆かすへの亜硝酸性窒素吸着

濃度5, 2.5, 1.25, 0.625 mg/Lの亜硝酸ナトリウム水溶液50 mL中にACまたはCG0, CG15, CG20を約0.1 g精秤し添加した。その後25の恒温槽中で約90 rpmの速度で72時間振とうし、ろ液中の亜硝酸性窒素をジアゾ化法により定量し、平衡濃度を算出した<sup>6)</sup>。つまり、5 mLの試料に、1 mol/L HClを1 mL、スルファニルアミド溶液を0.5 mL加え、15分間放置後、さらにナフチルエチレンジアミンを0.5 mL加えて混和し、20分後波長540 nmにおける吸光度を測定した。Blankは蒸留水10 mLについて、同様に操作したものをを用いた。別に、亜硝酸性窒素標準溶液を段階的にとり、同様の操作を行い、検量線を作製し、これより試料中の亜硝酸性窒素濃度を算出した。

炭素材料への単位重量当りの亜硝酸性窒素の吸着量は、式(1)により算出した。

$$V = (C_0 - C_{eq}) \cdot (50/1000) / W \quad (1)$$

ここで、 $V$ は吸着量(mg/g)、 $C_0$ は初濃度(mg/L)、 $C_{eq}$ は平衡濃度(mg/L)、 $W$ はACまたはCGの量(g)である。

### 2.3 炭素材料の比表面積および表面極性

炭素材料の比表面積は、FlowSorb II 2300 (micromeritics社製)により測定した。ACまたはコーヒー豆かすは、190で3時間真空脱気したものをを用いた。ACまたはコーヒー豆かすの酸・塩基消費量はBoehmおよびVollの方法<sup>7,8)</sup>に準じて測定した。すなわち、酸消費量は0.1 mol/L塩酸水溶液50 mLに精秤した約0.1 gの炭素材料を添加し、25で48時間振とう後、ACまたはコーヒー豆かすをろ別し、ろ液を0.1 mol/L水酸化ナトリウム水溶液で逆滴定することにより求めた。指示薬としてはフェノールフタレインを用いた。一方、塩基消費量は0.1 mol/L水酸化ナトリウム水溶液50 mLに約0.1 g精秤したACまたはコーヒー豆かすを添加し、25で48時間振とう後、ACまたはコーヒー豆かすをろ別し、ろ液を0.1 mol/L塩酸水溶液で逆滴定することにより求めた。指示薬としてはメチルレッドを用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 ACまたはコーヒー豆かすの諸物性

ACまたはコーヒー豆かすの表面化学的性質である酸・塩基消費量および炭化収率をTable 1に示す。酸・塩基消費量はACまたはコーヒー豆かすの表面に存在する官能基量の指標となり、塩基消費量はフェノール性水酸基およびカルボキシル基数に、酸消費量はアミノ基数に相当する<sup>9)</sup>。CG0, CG15, CG20の塩基消費量は、ACに比べ高値を示し、CG0において最も高値を示した。したがって、CG0表面のカルボキシル基およびフェノール性水酸基数がCG15, CG20, ACに比べ多く、つまり、マイクロ波照射によりコーヒー豆かす表面の官能基が消失することがわかった。一方、コーヒー豆かすの酸消費量は、マイクロ波照射時間により若干増加したものの塩基消費量の変化に比べ大きな差が認められなかった。また、ACおよびコーヒー豆かすの酸消費量は0.04~0.06 mol/gとなり大差がなかった。したがって、コーヒー豆かすのアミノ基数は、マイクロ波照射により変化しないことがわかった。また、一方、表面をマイクロ波照射したコーヒー豆かすの収率は、CG15で6.9%

Table 1. Chemical properties and yield of coffee grounds and AC.

| Samples | Consumptions (mmol/g) |       | Yield (%) |
|---------|-----------------------|-------|-----------|
|         | Base                  | Acid  |           |
| AC      | 1.4                   | 0.048 |           |
| CG 0    | 11.7                  | 0.040 |           |
| CG 15   | 7.8                   | 0.049 | 6.9       |
| CG 20   | 8.2                   | 0.058 | 5.3       |

CG 20 で 5.3% となり、照射時間の増大に伴い、コーヒー豆かすの炭化が進むため、収率は低下するものと考えられる。

次に、AC およびコーヒー豆かすの物理的性質である比表面積と元素分析の測定結果を Table 2 に示す。AC の N/C 値はゼロ、H/C 値は 1.8% であった。したがって、AC はアミノ基を含有しないことがわかった。つまり、AC の N/C 値はゼロとなり窒素原子を含まないにもかかわらず、酸消費量が 0.048 mmol/g となった原因としては、酸消費量の測定時に塩酸が AC へ吸着するためと考えられる。CG 0, CG 15, CG 20 の N/C 値は 4.1~4.5% とマイクロ波照射により大きな差が認められず、窒素原子をほぼ同程度含有していた。この結果は、CG 0, CG 15, CG 20 の酸消費量の結果と一致した。一方、H/C 値は CG 0 > CG 15 > CG 20 となり、マイクロ波照射により CG 表面が炭化されたため、表面に存在するカルボキシル基およびフェノール性水酸基が減少したものと推察できる。また、AC の比表面積は最も高値を、CG 0 および CG 15 の比表面積は 1 m<sup>2</sup>/g 以下、CG 20 は 5 m<sup>2</sup>/g となった。一般に比表面積と細孔容積は比例すること

**Table 2.** Percentage of nitrogen or hydrogen and physical property of coffee grounds and AC.

| Samples | N/C (%) | H/C (%) | Specific surface area (m <sup>2</sup> /g) |
|---------|---------|---------|---|
| AC      | 0       | 1.8     | 1119                                      |
| CG 0    | 4.3     | 12.6    | < 1                                       |
| CG 15   | 4.5     | 4.5     | < 1                                       |
| CG 20   | 4.1     | 2.6     | 5   |

が知られている<sup>10)</sup>。したがって、CG の構造は、マイクロ波照射により大きな変化を受けないといえる。したがって、マイクロ波照射は、コーヒー豆かすの構造に影響を与えず主としてコーヒー豆かす表面の塩基消費量に関係する官能基を破壊するものと考えられる。

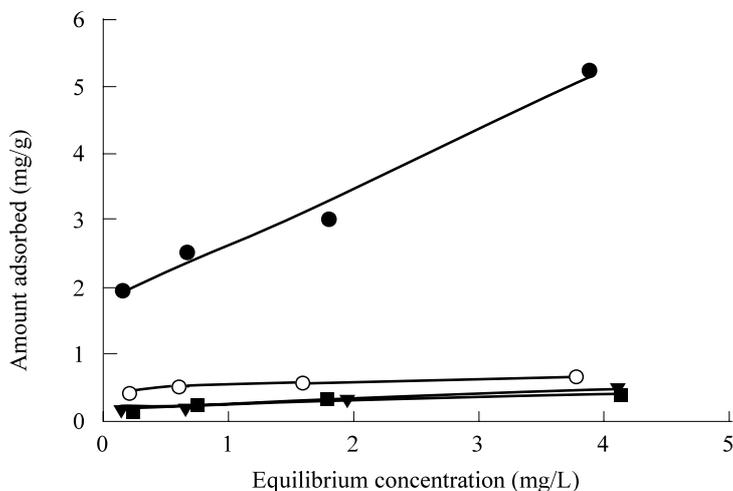
### 3.2 亜硝酸性窒素の吸着等温線

25 における AC またはコーヒー豆かすへの亜硝酸性窒素の吸着等温線を Fig. 1 に示す。全平衡濃度領域において CG 0 への亜硝酸性窒素の吸着量が最も高値を示した。一方、AC および CG 15 または CG 20 への亜硝酸性窒素の吸着量に大きな差は認められなかった。コーヒー豆かす由来炭素材料の水分吸着能は、活性炭のものに比べ低いことが報告されており<sup>11)</sup>、表面の疎水性は CG 0 < AC < CG 15 < CG 20 の順であることから、水中へ溶解している亜硝酸性窒素が、炭素材料表面へ到達しにくくなるため、吸着量が低値を示したものと考えられる。

一般に液相での炭素材料に対する種々の化合物の吸着等温線は、Freundlich 式 (2) により適合することが多く、その定数  $k$ 、 $1/n$  値により吸着能を評価できる。

$$\text{Log } V = 1/n \text{ Log } C + \text{Log } k \quad (2)$$

ここで、 $V$  は吸着量 (mg/g)、 $C$  は平衡濃度 (mg/L)、 $n$  および  $k$  は定数である。定数  $1/n$  は Freundlich 直線式の傾きを示し、吸着剤と被吸着質との親和力を、一方、縦軸との切片である定数  $k$  は、吸着剤と被吸着質との親和力に被吸着質の容量を加味したものの関係を数値化したものである<sup>12)</sup>。また、定数  $1/n$  が、0.1~0.5 の範囲にある場合、被吸着質が吸着されやすく、 $1/n > 2$  であれば困難であると報告されている<sup>13)</sup>。したがって、Fig. 1 の吸着等温線を Freundlich 式に適合し、そのプロット



**Fig. 1.** Adsorption isotherms of nitrite nitrogen onto coffee grounds and AC.

○ : CG 0, ○ : CG 15, ■ : CG 20, □ : AC

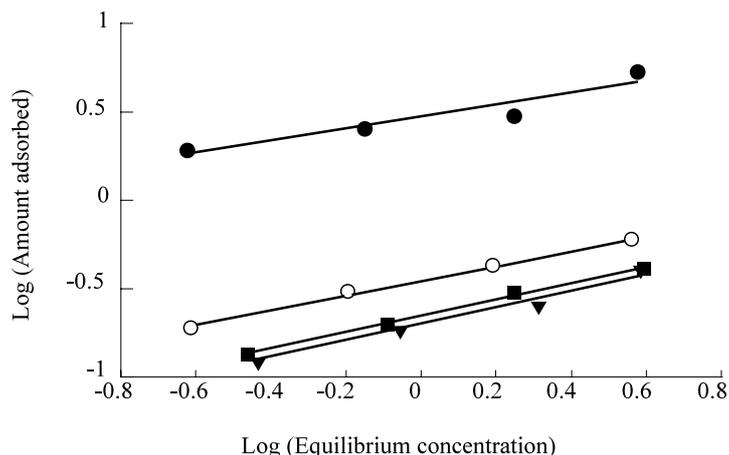


Fig. 2. Freundlich plots of nitrite nitrogen onto coffee grounds and AC.  
 : CG 0, : CG 15, : CG 20, : AC

Table 3. Freundlich constants of nitrite nitrogen adsorption onto coffee grounds and AC.

| Samples | Freundlich constants |      | $r$   |
|---------|----------------------|------|-------|
|         | $1/n$                | $k$  |       |
| AC      | 0.34                 | 0.33 | 0.999 |
| CG 0    | 0.36                 | 2.78 | 0.947 |
| CG 15   | 0.46                 | 0.20 | 0.997 |
| CG 20   | 0.42                 | 0.18 | 0.987 |

を Fig. 2 に、また、Freundlich 定数を算出し、その結果を Table 3 に示す。その結果、Freundlich プロットは相関係数 0.947~0.999 の直線となり、亜硝酸性窒素の CG 0, CG 15, CG 20, AC への吸着は不均一表面への単分子吸着であることが示唆された。さらに、炭素材料への亜硝酸性窒素の吸着において、定数  $1/n$  は至適範囲である 0.1~0.5 の範囲内となり、好ましい吸着能を示した。また、定数  $k$  は CG 0 において高値を示し、CG 0 と亜硝酸性窒素との相互作用が最も大きく、CG 0 による吸着能が最も大きいと考えられる。

固体表面には、分子または原子が吸着するサイトが存在し、このサイトは必ずしも均一に存在するとは限らず、表面の一部分に不均一にしか存在しないこともある。この場合には、表面全体に吸着するのではなく、表面の一部に存在する特定な部位にのみ吸着するため、Langmuir 式 (3) に適用することで、特異吸着に関する知見を得ることができる<sup>14)</sup>。

$$W = aW_s C \quad (3)$$

$$a = k \exp(-Ed/RT)$$

ここで、 $W$  は吸着量 (mg/g),  $C$  は平衡濃度 (mg/L),  $a$  は吸着平衡定数,  $W_s$  は飽和吸着量 (mg/g),  $k$  は定数,  $Ed$  は脱着の活性化エネルギー,  $R$  は気体定数,  $T$  は絶

対温度である。 $Ed$  は吸着の活性化エネルギーと吸着エネルギーの和であり、吸着の活性化エネルギーが吸着エネルギーに比べて小さいときには、定数  $a$  は吸着エネルギーを反映するので、吸着剤表面と吸着質との間の相互作用の指標となる<sup>15)</sup>。Langmuir 式では、表面吸着点がすべて同等なものとして仮定しているのに対して、Freundlich 式では、表面吸着点が同等ではなく、吸着分子を強く引きつける吸着点まで分布すると仮定している。亜硝酸性窒素の AC またはコーヒー豆かすへの吸着等温線 (Fig. 1) の結果を Langmuir 式に適用し、そのプロットを Fig. 3 に、また、Langmuir 定数を算出し、その結果を Table 4 に示す。その結果、Langmuir プロットは相関係数 0.893~0.988 の直線となり、Freundlich プロットの相関係数に比べ若干低値を示した。Freundlich 式および Langmuir 式に適合した結果より、亜硝酸性窒素の CG 0, CG 15, CG 20, AC への吸着機構としては単分子吸着であると考えられる。CG 15 ならびに CG 20 の定数  $W_s$  は AC のものと同程度になり、CG 0 の定数  $W_s$  は最も高値を、定数  $a$  についても CG 0 が最も高値を示し、CG 15 < CG 20 < AC の順に増大した。したがって、定数  $a$  は吸着剤表面と吸着質との間の相互作用の指標となることから、亜硝酸性窒素と CG 0 表面との親和性が、CG 15, CG 20, AC との親和性に比べ高いため、飽和吸着量が最も高値を示すことが明らかになった。マイクロ波照射により亜硝酸性窒素の吸着量は減少し、その吸着能は比表面積に依存せず、表面上のカルボキシル基およびフェノール性水酸基と関係すると考えられる。

#### 4. 結 論

コーヒー豆かすの表面をマイクロ波照射することにより、表面のカルボキシル基およびフェノール性水酸基が

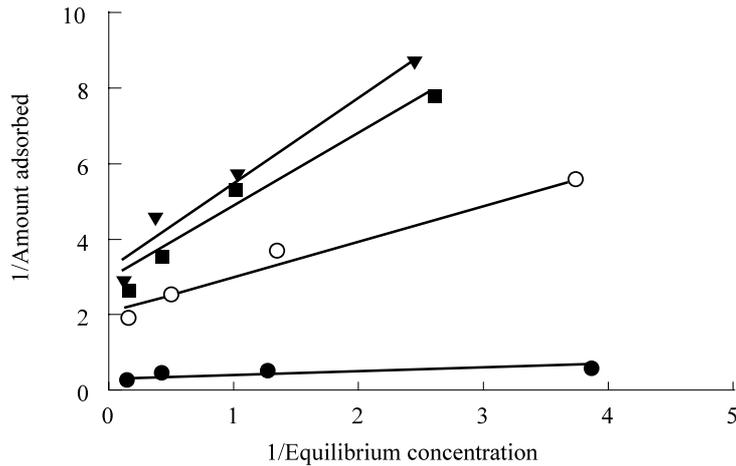


Fig. 3. Langmuir plots of nitrite nitrogen onto coffee grounds and AC.  
 : CG 0, : CG 15, : CG 20, : AC

Table 4. Langmuir constants of nitrite nitrogen adsorption onto coffee grounds and AC.

| Samples | Langmuir constants |                             | <i>r</i> |
|---------|--------------------|-----------------------------|----------|
|         | <i>a</i>           | <i>W<sub>s</sub></i> (mg/g) |          |
| AC      | 1.78               | 0.56                        | 0.972    |
| CG 0    | 3.47               | 3.87                        | 0.893    |
| CG 15   | 0.50               | 0.40                        | 0.986    |
| CG 20   | 1.20               | 0.36                        | 0.988    |

減少すること、一方、コーヒー豆かすの構造に影響を与えないことが明らかになった。また、亜硝酸性窒素のコーヒー豆かすに対する吸着挙動としては、塩基消費量が多い場合、吸着能が増大することがわかった。

## 文 献

- 1) M. Hirata, N. Kawasaki, T. Nakamura, K. Matsumoto, M. Kabayama, T. Tamura and S. Tanada: *J. Colloid Interface Sci.* **254**, 17 (2002).
- 2) W.T. Tsai, C.Y. Chang, M.C. Lin, S.F. Chien, H.F. Sunand and M.F. Hsieh: *J. Environ. Sci. Health* **B 36**, 365 (2001).
- 3) F.C. Wu, R.L. Tseng and R.S. Juang: *J. Hazard Mater.* **B 69**, 287 (1999).
- 4) K. Kadirvelu, K. Thamaraiselvi and C. Namasivayam: *Bioresource Tech.* **76**, 63 (2001).
- 5) M. Hirata, N. Kawasaki, T. Nakamura, K. Matsumoto, M. Kabayama, T. Tamura and S. Tanada: *J. Colloid Interface Sci.* **254**, 17 (2002).
- 6) 日本薬学会編：“衛生試験法・注解”（金原出版，東京，1990）p. 1070.
- 7) H.P. Boehm and M. Voll: *Carbon* **8**, 227 (1970).
- 8) H.P. Boehm: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 533 (1966).
- 9) K. Ogino: *Adsorpt. New* **4**, 4 (1990).
- 10) 石崎信夫：“活性炭読本 第2版（柳井 弘編著）”（日刊工業新聞社，東京，1996）p. 50.
- 11) A. Nakanishi, M. Tamai, N. Kawasaki, T. Nakamura, M. Araki and S. Tanada: *J. Colloid Interface Sci.* **255**, 59 (2002).
- 12) 近藤精一，石川達雄，安部郁夫：“吸着の科学”（丸善，東京，1991）p. 104.
- 13) 安部郁夫，林 勝巳，北川睦夫：*油化学* **25**, 145 (1976).
- 14) I. Langmuir: *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361 (1918).
- 15) 近藤精一，石川達雄，安部郁夫：“吸着の科学”（丸善，東京，1991）p. 36.