

コーヒー豆滓の有効利用についての基礎検討

－ 六価クロム吸着能について －

田中 孝国*¹, 田中(篠原) 葵希子*², 出川 強志*³

Basic study of coffee grounds availability

－ Adsorption ability of hexavalent chromium ion －

Takakuni TANAKA, Akiko TANAKA (SHINOHARA) and Tsuyoshi DEGAWA

Coffee grounds is used for biomass such as solid fuel or the manure, however most residue material is disposed of as waste. In this paper, we evaluated an ability for metal ion (hexavalent chromium ion) adsorption of coffee grounds. This ion is emitted by a chromate treated metal product, and it shows cytotoxic substances. As a result of experiments, the coloration ingredient from coffee grounds makes analysis difficult and grounds needed bleaching and re-boiling treatment before adsorption test. Decolored grounds adsorbed hexavalent chromium ion strongly and treated water was able to achieve a discharge standard.

KEYWORDS : coffee ground, adsorption, hexavalent chromium

1. まえがき

近年コーヒーの消費量は急増している。その消費形態は、手軽に飲用可能な既製品であるリキッドコーヒーやインスタントコーヒーのみならず、さらなる品質を求めて、抽出直前にコーヒー豆を挽き淹れる機会も増加している。そのためコーヒー挽き豆の抽出後残渣 (以下、コーヒー豆滓と記述する) は工場でもとまって大量に排出される他にも、コンビニエンスストアやファミリーレストラン、家庭など少量の単位でも排出されるよう

になっている。コンビニエンスストアやファミリーレストランにおいて排出されるコーヒー豆滓の量は1店舗1日辺り数kgと言われており、全店舗にすると膨大な量が日々排出されていることになる。その他、日本学術会議土壌・肥料・植物栄養学研究連絡委員会によれば、年間60万tを超える豆滓発生量があるとされている¹⁾。

その一方で、コーヒー豆滓は定期的に安定して得られる食品廃棄物の一つであることから、環境問題への貢献のためバイオマス等として再利用できることが望ましく、平成20年の食品リサイクル法の改正により有用な再利用法が検討され始めて

*1 物質工学科 (Dept. of Materials Chemistry and Bioengineering), E-mail: Tanakatakakuni@oyama-ct.ac.jp

*2 専攻科 複合工学専攻 (Advanced Course of Materials Chemistry and Bioengineering) 平成27年3月 修了

*3 技術室 (Technical Office)

いる。既存の研究において、コーヒー豆滓の再利用法は大きく分けて4種類ある。1つ目は、豆滓の持つ細孔径を利用した脱臭技術である。これは個人使用レベルにおいても部屋やトイレの消臭剤などに一般的に利用されている²⁾。実利用面においては、河原らが病院における排泄臭軽減に用いており、トイレに約11 [g]、病院の個室に約100 [g]それぞれ置くことで臭気低減につながると報告している³⁾。加藤らは、ゼオライトや活性炭と同様にHenryの吸着平衡式に従うこと、アンモニアの濃度が1,000 [mg/L]であっても約24時間で吸着除去することを実験データとして得ている⁴⁾。

2つ目は活性炭化して利用する手法である。中川らの活性炭作製法によれば、窒素雰囲気下650[°C]の熱処理および水蒸気賦活処理で市販の活性炭と同等以上の比表面積を持つ活性炭原料が得られたとしている⁵⁾。春田らは、活性炭化したコーヒー粕を電極(水系の電解液下)に用い、過電圧に対する長期耐久性に問題はあるものの、通常電圧下の長期充放電による劣化は生じなかったと報告している⁶⁾。このようにコーヒー豆滓は、活性炭化した場合にも他の植物と遜色のない性能が示されることが判明している。

3つ目は肥料としての利用である。竹本らは、おがくずに代わる培地として豆滓を採用したところ、ほとんどの菌種でコーヒー豆滓による栽培が可能であったと報告している⁷⁾。問題としては、菌糸定着(栽培)の時間短縮や肥料としてどの内容成分が貢献しているか不明な点がある、などを上げている。また森川は、豆滓には殺菌作用があり、植物の根圏の病原菌防除に効果があることを報告しており⁸⁾、農業分野における有用性が示唆されている。

4つ目はバイオマスとしての再資源化である。豆滓は他の資材と同様に主に発酵処理(嫌気性処理)による有用ガス回収法が検討されている。例えば渡辺らは、豆滓をKOHで可溶化し、高温メタン発酵処理を実施した⁹⁾。また、豆滓そのままをボイラーの原料とした櫻川らの報告もある。彼らによれば、含水率10%程度の豆滓を茶殻やオカラなどと混ぜてペレット化したのち(油脂分が多いため、豆滓単体ではペレット化出来ない)、固形燃料として用いた。その結果、重油コストおよび二酸化炭素排出の削減につながる結果が得られたと報告している¹⁰⁾。

これらの報告の中で我々は、豆滓の細孔径²⁾の

吸着性に着目した。緒方らは、豆滓の構造に着目し、豆滓の乾燥および焼成を行い、イオンの吸着実験を行った。その結果、吸着能には比表面積や細孔径が重要であること、Freundlich およびLangmuir 式に適合したイオン吸着機構を示すことを報告している¹¹⁾。更に清原らは、豆滓を煮沸および乾燥処理した後に、粒径を揃え、水銀の吸着実験を行った。その結果、活性炭とほぼ同等の吸着能があったこと、吸着様式はFreundlich 式に合致したことを報告している¹²⁾。一方で野地らは、抽出前のミル粉碎直後のコーヒー粉末を用い、種々の金属を含んだ水溶液と接触させて金属吸着除去実験を行い、竹炭粉末より吸着能が優れていること、理由として(おそらく実験中に粉末から滲出した)クロロゲン酸やその他の含有成分による吸着と細孔径による吸着を報告している¹³⁾。

以上の報告から、ミル破碎を経たコーヒー豆は、広い表面積と大きな細孔径容積を持ち、様々な水溶液中の物質を吸着する能力があることが示唆されている。

今回、コーヒー豆滓の吸着能を調査する際のモデル物質として、六価クロム(Cr^{6+})に着目した。六価クロムは電子部品や自動車に使用されるクロメート処理されたボルト・ナットなどの金属製品から普遍的に環境中に放出されている金属であり、有毒性が高い物質である。特に水環境への放出による有害性が指摘されている。本報では、六価クロムを含む排水の浄化にコーヒー豆滓が利用可能か基礎検討を実施したので報告する。

2. 実験手法

2.1 コーヒー豆滓の準備

吸着実験用のコーヒー豆滓は、市販されている焙煎済みの豆を業務用のミル機を用いて破碎し、80 [°C]の熱水により(ペーパードリッパ形式で)1度抽出した後の状態のもの(以後、一次抽出)である。ミル破碎時の豆滓の粒径は揃っておらず、数 [mm] 以下の範囲であった(図1)。

本実験では、一次抽出後の豆滓をそのまま使用した。

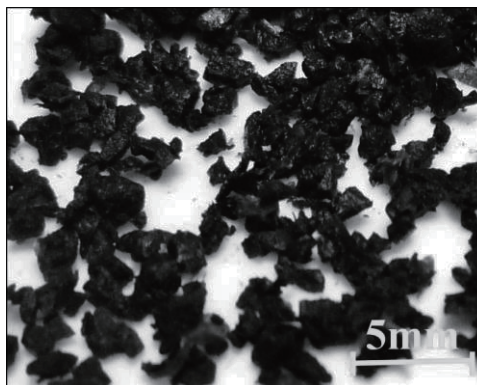


図1 一次抽出後のコーヒー豆滓

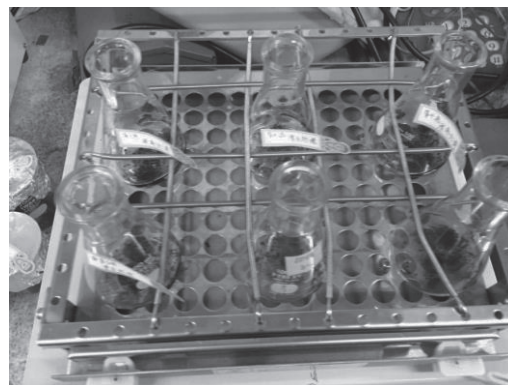


図2 コーヒー豆滓へのクロム吸着実験の様子

2. 2 コーヒー豆滓の脱色実験

コーヒー豆滓は数回の抽出操作を実施しても、茶～黒色の抽出液を示す。また、金属イオン等の定量分析実験は、呈色反応を利用した操作が多い。そのため、定量的な測定のために、豆滓の脱色が必要であると我々は考えた。具体的には、90-100 [°C]の100 [mL]の湯に一次抽出後の豆滓0.5gを入れて90 [min]の煮沸処理を行ったもの、市販の漂白剤(キッチンブリーチ、次亜塩素酸等の薬品を含有、アルカリ性)を10 [wt%]濃度で、室温(約25[°C])にて90 [min]浸漬させたもの、2例についてその脱色効果を確認した。

2. 3 クロム廃液について

学生実験における酸化還元滴定実験から排出されたクロム廃液を1 [mg/L]の濃度に調整後に使用した。クロムの分析法は、ジフェニルカルバジド比色法で簡易キットであるパックテスト(共立理化学研究所, WAK-Cr⁶⁺, JIS K 0102 65.2.1)によって実施した。

2. 4 吸着実験

未処理の豆滓、煮沸処理豆滓、漂白処理豆滓の3種類を各々2 [g]用意し、クロム廃液50 [mL]に浸漬し、30 [min]の振とう吸着実験を実施した(図2)。吸着実験後のクロム廃液の分析法もパックテストによって実施した。

3. 結果

3. 1 コーヒー豆滓の脱色の判断

まず、コーヒー豆の脱色状況を把握する簡便な分析計として ATAGO 社のポケットコーヒー濃度計 PAL-COFFEE (BX/TDS)¹⁴⁾を用いた把握も試みた。尚、本装置はBrix(糖度, ショ糖1gを溶質として含む水溶液100 [g]を測定した時のBrix値が1%とされる)とTDS(総溶解固形分, 無機物)を屈折率などにより測定する機器であり、コーヒーの抽出程度などを定量的に把握可能であるとされている(豆の種類や焙煎の度合いを比較する時に採用されているようである)。今回の脱色後の溶液について、本装置を使用した結果を図3,4に示した。両データとも同じ傾向、ほぼ同じ値を示し、約20 [min]後に最大値を示すことが判明した。その一方、見た目上では、溶液の濃さが上昇していたにも関わらず、両方の値とも(理由は不明であるが)積算値を示さなかった(今後、測定手法について再検討予定である)。従って、今回の脱色性を判断する測定には、分光光度計による手法を用いた。

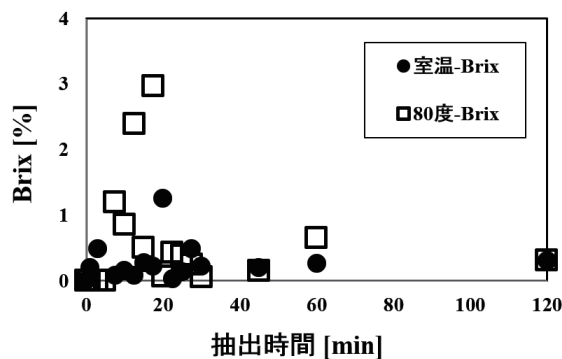


図3 コーヒー豆滓からの溶出(Brix)

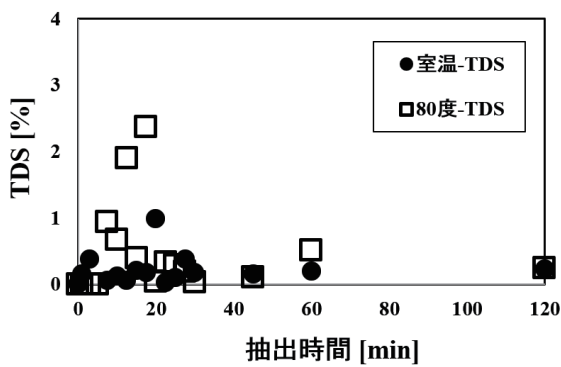


図4 コーヒー豆滓からの溶出(TDS)

コーヒー豆滓の抽出液の分光特性について検討を実施した。文献によれば、抽出液の着色成分は主にカフェイン、カフェイン酸、クロロゲン酸と言われている。それぞれ吸収波長があり、カフェインは270 [nm]、残り2つは325 [nm] とされている¹⁵⁾。我々は、改めてピーク測定を分光光度計により実施した。図5は、豆滓を煮沸した液についての実施結果である。装置の能力上測定不可であった190 [nm] 以下に高いピークが見られ、その後、約350 [nm]付近までなだらかなピークが見られることが判明した。ピーク自体の高さは低くなったものの、漂白処理においても同様のカーブが得られた。これらの結果から、本実験ではおおよそその中間の値であり、またカフェインのピーク値でもある270 [nm]の吸光度を脱色の目安とすることとした。その他のピーク値として、325 [nm] 付近のカフェイン酸やクロロゲン酸もあるが、今回は採用していない。

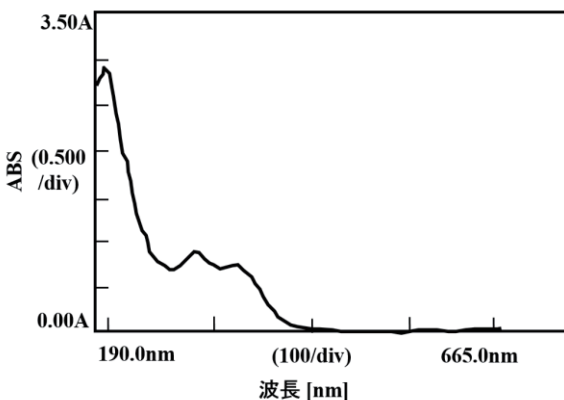


図5 コーヒー豆滓抽出液の分光特性

続いて図6は、煮沸および漂白処理を実施した際に、豆滓から懸濁させた水へ溶出した成分を

270 [nm] の吸光度で比較したグラフである。煮沸処理では、90 [min] 後も変化は見られなかったが、漂白処理は実験開始後から終了時まで反応することが判明した。今後、漂白の反応時間を長く取る、漂白剤の濃度や温度などの条件の再検討などにより漂白効果が上昇すると考えられた。煮沸処理に変化が見られなかった理由として、270 [nm]で測定された成分は既に実験前の時点で全て抽出されていたため、改めて抽出されなかったことが考えられた。

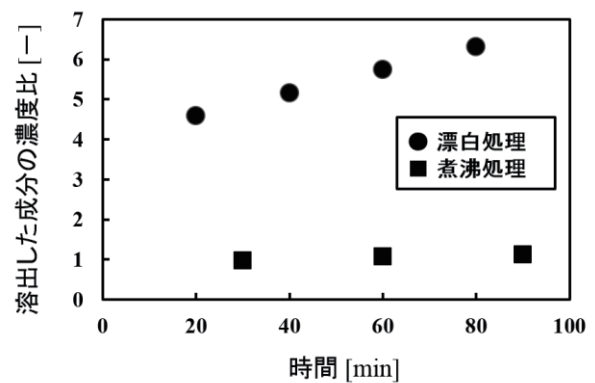


図6 成分濃度溶出の変化(270 [nm] による)
(開始時の濃度を1とした時の
変化の比率を示した)

3. 2 コーヒー豆滓のクロム吸着能について

表1は処理/未処理のコーヒー豆滓へのクロム吸着能である。表より、一次抽出のみの豆滓はクロムの吸着が見られなかったが、煮沸処理では50%の吸着、漂白処理では70%の吸着があることが判明した。煮沸・漂白処理の両方において、豆滓の細孔径や表面から成分が脱離し、その部分にクロムが吸着したことが考えられた。図6における煮沸処理において成分比に変化が見られなかったが、クロムの吸着能が見られることがわかった。従って、煮沸・漂白処理において豆滓中の成分が脱離し、その部分にクロムが吸着したと仮定するならば、270 [nm] 以外の吸収波長を持つ成分についても測定を行う必要があると考えられた。

また、煮沸処理よりも漂白処理の方が優れていた理由は、漂白剤中に含まれている次亜塩素酸の作用による酸化作用であると考えられる。市販されている生豆以外のコーヒー豆は、焙煎過程を経ているため、糖およびアミノ酸等がアミノカルボ

ニル反応を起こし、豆全体を焦がされた状態である。このコゲ成分のほとんどはおそらくメラノイジン（独特の風味を持つ褐色成分）である。豆滓の表面に多く存在するこの成分を漂白剤中の次亜塩素酸が酸化分解している可能性が考えられた。

表 1 各処理における 50 [mL] クロム廃液中のクロム濃度の変化について (豆滓 2 [g])

	吸着時間 [min]	
	0	30
未処理 1	変化なし	
未処理 2	変化なし	
未処理 3	変化なし	
煮沸処理 1	0.5 mg/L	0.5 mg/L
煮沸処理 2	0.5 mg/L	0.5 mg/L
漂白処理 1	0.3 mg/L	0.3 mg/L
漂白処理 2	0.3 mg/L	0.3 mg/L

4. あとがき

食品廃棄物として処分に困っているコーヒー豆滓の有効利用法の基礎検討を実施した。その結果、煮沸・漂白などの脱色作用を行えば、クロムの吸着能を示すことが判明した。今後、実利用を考えた場合、脱色手法や条件の再検討(例えば、脱色ならオゾンなど)や、脱色・吸着過程に関する反応工学的な解析を検討していく必要があると考えられた。

謝辞

基礎検討を手伝って頂いた、H28 年度 物質工学科 5 年生の井岡美結さん、岩永健太郎君、寺内一星君、藤崎智行君に感謝いたします。

参考文献

- 1) 藤原俊六郎：食品廃棄物・生ごみ堆肥化システムについて、食品廃棄物の再利用はどうしたらよいか シンポジウム資料 p.11 (2001.11)
- 2) 様々な HP が存在するが、例えば UCC 上島珈琲サイト：
<http://www.ucc.co.jp/company/research/residue/01.html>
- 3) 河原菜央 他：排泄臭に対するコーヒー豆粕を用いた消臭効果, KKR 札幌医療センター医学雑誌, Vol.11, No.1,

pp. 47-50 (2014)

- 4) KATO Daisuke 他：コーヒー豆残滓炭化物のアンモニア吸着性, Journal of advanced science, Vol.13, No.1, pp. 19-20 (2001)
- 5) 中川究也 他：コーヒー抽出残渣の活性炭化, 日本食品工学会誌, Vol.2, No.4, pp.141-146 (2001)
- 6) 春田篤二 他：コーヒー粕を活性炭電極に応用した電気二重層キャパシタの長期信頼性に関する検討, 宮崎大学工学部紀要, No.43, pp. 63-68 (2014)
- 7) 竹本稔 他：コーヒー粕のキノコ栽培培地としての利用と廃培地の農業利用, 神奈川県農業総合研究所研究報告, No.139, pp.13-19 (1999)
- 8) 森川クラウジオ健治：茶殻・コーヒー粕を原料とした低コスト殺菌技術, 農耕と園芸, Vol.69, No.4, pp.46-49 (2014)
- 9) 渡辺航介 他：コーヒー滓の超高温可溶化および高温メタン発酵に及ぼすアルカリ剤および破碎処理の影響に関する研究, 環境衛生工学研究, Vol.26, No.3, pp.77-80 (2012)
- 10) 櫻川智史 他：コーヒーカスバイオマスボイラーシステム, 産業機械, No.770, pp. 32-35 (2014)
- 11) 緒方文彦 他：コーヒー豆かす由来イオン交換能賦与炭素材料による硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの除去, 表面科学, Vol.32, No.7, pp.461-466 (2011)
- 12) 清原拓二 他：緑茶殻及びコーヒー豆殻への水銀吸着能, 分析化学, Vol.52, No.10, pp.887-890 (2003)
- 13) 野地美樹 他：コーヒー粉末による金属吸着, 日本健康医学会雑誌, Vol.15, No.3, pp. 32-33 (2006)
- 14) http://www.atago.net/product/?l=ja&f=pop_pal-coffee.html
- 15) 渡辺昭敬 他：コーヒーを化学する, 神戸高専研究紀要, No.49, pp.61-65 (2011)

【受理年月日 2016年 9月15日】

