

2020年度 研究活動報告書

「植物質素材を用いた水中の重金属除去法の開発」

国立大学法人 奈良女子大学附属中等教育学校 サイエンス研究会化学班

1. 研究背景と目的

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、水質汚染につながり生態系に悪影響を及ぼす。そのため、環境中の重金属イオンを簡易かつ迅速に分離することは、重要なことである。私たちは、SDGs（持続可能な開発目標）の視点から、環境中への重金属イオンの排出を抑制するため、そして資源の有効利用を意識して、金属捕集材として植物質素材であるコーヒ殻の活用に着目した。本研究では、コーヒ殻を吸着材として用いた、水中の重金属イオンの捕集除去法を確立することを目的とする。類似の効果が期待できる地域の特産物「柿渋」についても検証し、地域活性化にもつなげたい。

2. 活動の内容

(1) 出前講義

日時：令和2年7月1日(水) 16時30分～18時00分

場所：奈良女子大学理学部

講義題目：「赤外吸収スペクトルからわかること」（測定実習）

講師：三方裕司先生（奈良女子大学大学院自然科学系教授）



(2) 見学

2～3学期に予定していた企業や大学の訪問研修は、新型コロナウイルス感染症対策のため中止になった。代わりに図書館やWebで、地域の特産物である柿渋についての情報収集を行った。

(3) その他の活動

1学期は、新型コロナウイルス感染症拡大防止のための緊急事態宣言による学校の休校、その後の分散登校、放課後のクラブ活動の制限があり、活動時間の確保が課題だった。そこで、限られた活動時間の中で、効率よく研究ができるように心がけた。化学実験室での実験中は、お互い向かい合わないよう立ち位置を注意した。2学期より化学班のみならず、オンラインによる交流に積極的に取り組み、全国の人たちと研究を通じた交流ができたことは嬉しかった。

<オンラインによる研究交流の実施>

昨年度のREHSE研究実施校である仁川学院中学高等学校（11月6日（金）16:00～）や今年度の実施校の東京都立多摩科学技術高等学校（11月9日（月）16:00～）とのオンライン交流を行った。他の高校とも交流を行っている。

<オンライン学習システムやオンライン会議システムの活用>

休校期間中やクラブ活動自粛期間中でも活動できるように、google classroomによる文献や資料の共有やMeetやZoomによる研究打ち合わせを行った。



3. 研究の成果

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、植物質素材であるコーヒー殻を銅(II)イオン Cu^{2+} 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ため、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。

<実験操作>

(1) コーヒー殻の準備

コーヒー粉の分量や淹れ方は、コーヒー販売会社が推奨する一般的な方法で行った。コーヒー殻は、直射日光の当たらない場所で自然乾燥させた。

(2) コーヒー殻のホルマリン処理²⁾

三角フラスコにコーヒー殻 10.0 g, 0.10 mol/L 硫酸 200 mL, ホルマリン (37%ホルムアルデヒド水溶液) 50 mL を入れ、栓をして 60°C で 2 時間または 5 時間攪拌した。暗褐色の沈殿物を純水で洗浄し、遠心分離により上澄み液を捨てた。この操作は 5 回行い、最後にガラスフィルターでろ過して自然乾燥した。ホルマリンを含む溶液は、学校の実験廃液処理規定の通りに処理した。

(3) 植物質の吸着剤を用いた銅(II)イオン吸着実験

銅(II)イオンを含む水溶液中で吸着材を攪拌し、それぞれの吸着剤の Cu^{2+} の吸着能の程度を調べた。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 つ用意し、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌し、ろ過した。ろ液中の Cu^{2+} の物質量は、ヨウ素滴定により求めた。

<結果と考察>

(1) コーヒー殻による水中の銅(II)イオンの除去効率

文献を調べると、重金属イオンを吸着する植物質素材については、炭、羊毛、わら、玉ねぎの皮などが報告されている³⁾。実際に実験してみると、緑茶、グアバの葉、柿渋に金属イオン (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ag^{+}) の捕集除去効果があることが分かった。ここで私たちは、廃棄物となるコーヒー殻に注目した。コーヒーは、世界中で飲用されている嗜好飲料のため、身近で入手しやすい。通常はコーヒー飲料後に捨てられてしまうコーヒー殻について、重金属イオンの除去材としての有効性を検討した。

コーヒー殻を用いた水中の Cu^{2+} の捕集除去実験を行った。除去剤による除去効率[%]は、次の式から求めた。

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

N_1 : 除去された Cu^{2+} の物質質量[mol]

N_2 : はじめの水溶液中の Cu^{2+} の物質質量[mol]

(2) コーヒー殻に含まれるポリフェノールの銅(II)イオンの除去効果

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。私たちは、コーヒー殻による重金属イオンの除去では、殻に含まれるヘミセルロースなど植物繊維とクロロゲン酸などのポリフェノールによる効果が大きいと考えた。

ポリフェノールには水溶性と不溶性の 2 種類が存在する。水溶性ポリフェノールと結合した Cu^{2+} は、安定な錯イオンとなっていると考えられ、これは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。そこで私たちは参考実験として、水溶性ポリフェノールの代表例であるタンニン酸および没食子酸が Cu^{2+} に結合するかどうかを確認した。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 mL と純水 45 mL を加えて 30 分攪拌した。このとき、没食子酸では沈殿が見られずに溶液状態であったが、タンニン酸では黄白色の沈殿が生じた。これは、より分子量が大きいタンニン

酸では Cu^{2+} が結合することにより高分子化が起こり、不溶性物質が生成したためと考えた。これらの反応液をろ過した後に、ろ液に含まれる Cu^{2+} の量をヨウ素滴定で求めたところ、いずれも実験前の Cu^{2+} 量と比べ減少していた。これは、 Cu^{2+} に没食子酸が結合して安定化（銅(II)–ポリフェノール錯イオン）しており、ヨウ素滴定操作でヨウ化カリウムを加えても銅(II)–ポリフェノール錯イオン中の Cu^{2+} が還元されなかったことを意味する。水中から物理的に除去できていないにもかかわらず、除去できたかのような測定結果（見かけの捕集効率）として表れていると考えた。一方、分子量がより大きいタンニン酸の場合は、 Cu^{2+} との反応により沈殿物（銅の化合物と考えられる）が生成したため、水中の Cu^{2+} の捕集除去が行われていることが示唆される。ポリフェノールの分子量の違いにより、 Cu^{2+} との結合力に大きな違いがあることが分かった。

(3)ホルマリン処理後のコーヒー殻による銅(II)イオンの除去効率

コーヒー中のポリフェノールを利用することで、重金属イオンを効率的に捕集する方法はないだろうか。低分子量の水溶性ポリフェノールが Cu^{2+} に結合しても、生じた化学種（錯イオン）は水に溶けやすく、水中から捕集除去することは難しいことが分かった。では、物理的に Cu^{2+} を除去する何かよい方法がないかと思案していたところ、高校化学で学習するフェノールとホルマリンとの反応から、メチレン基 CH_2 により架橋されたプラスチックであるフェノール樹脂を合成する反応を思い出した。この反応を応用することで、水溶性ポリフェノールを重合させようと考えた(図1)。ポリフェノールが高分子化すると水に不溶な固体となり、結合した Cu^{2+} はろ過により物理的に容易に取り除くことが可能となる。

コーヒー殻中に含まれるポリフェノールをホルマリンと反応させることで、ホルマリン処理したコーヒー殻を合成した(図2)。ホルマリン処理したコーヒー殻の Cu^{2+} の捕集効率は30.0% (5回の平均)であり、一見するとホルマリン処理前(52.8%)に比べると捕集効率は低下していた(図3(c)および(d1))。これは、ホルマリン処理前のコーヒー殻中の水溶性ポリフェノールと Cu^{2+} との結合によって生じる安定な錯イオンのため、ヨウ素滴定では Cu^{2+} が還元されず、除去量として高く見積もられたと考えられる。一方、ホルマリン処理したコーヒー殻を用いると、不溶性化したポリフェノールに Cu^{2+} が結合するため、 Cu^{2+} が

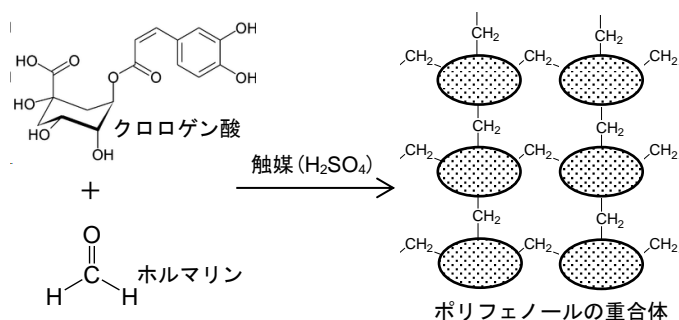


図1. ポリフェノールの高分子化

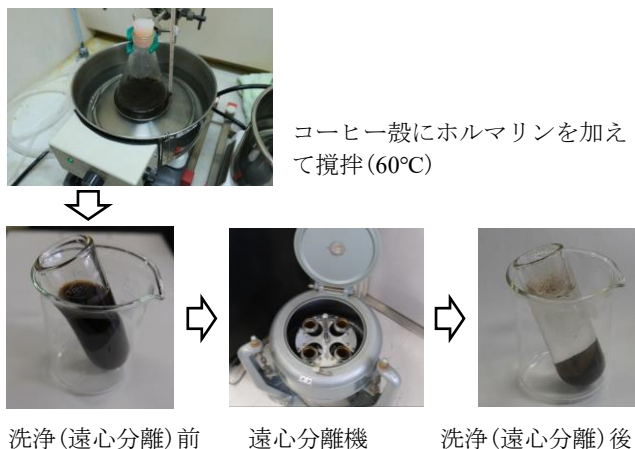


図2. コーヒー殻のホルマリン処理

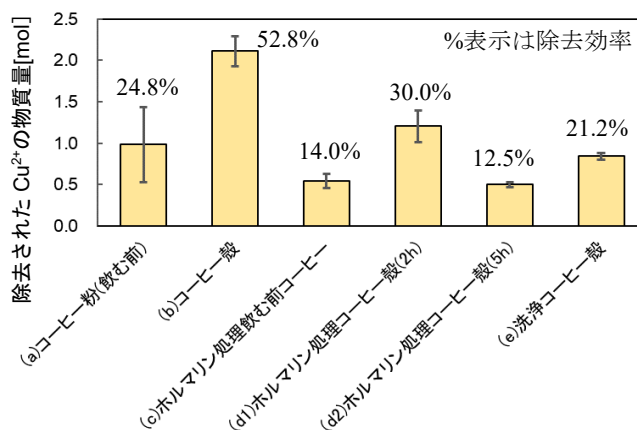


図3. 各種コーヒー殻の銅(II)イオンの除去量[mol/g]

水中から高い割合で捕集除去できていると言える。

ホルマリンは人体に有害な物質である。コーヒー殻のホルマリン処理操作では5回洗浄している。この洗浄液についてフェーリング液の還元反応により調べ、ホルムアルデヒドはほとんど無いことを確かめた。

(4) 柿渋による銅(Ⅱ)イオン吸着実験

奈良県の特産物である柿渋は、 Cu^{2+} の捕集除去はできるだろうか。柿渋に含まれるカキタンニンの分子量は、タンニン酸やコーヒーに含まれるクロロゲン酸に比べ非常に大きい。分子量が大きいならば Cu^{2+} と結合できる官能基の数も多く、不溶性となり効率の良い捕集除去ができるかもしれないと考えた。

市販の染料用の柿渋を希釈した溶液を用いて Cu^{2+} の吸着実験を行った。吸着された Cu^{2+} は柿渋の濃度に比例していた。ここから柿渋の吸着材としての能力が認められる。今後、柿渋に含まれるポリフェノール濃度を定量して、コーヒーとの比較を行いたい。

(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, 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. 研究成果の発表

①日時：令和2年7月26日(土)13時00分～17時30分

発表の場：奈良県立青翔高等学校サイエンスギャラリー（招待発表）

発表題目：「Copper Adsorption by Guava Leave Powder and Coffee Grounds」

発表形態：口頭発表(オンライン参加, 英語による発表)

②日時：令和2年9月30日(水)16時00分～18時15分

発表の場：日本経済新聞「日経ウーマノミクス プレゼンテーションコンテスト決勝大会」

発表題目：「まだまだ現役コーヒー殻～水中の重金属イオン除去法の開発～」

発表形態：大阪・ハービスホールでの口頭発表(オンライン配信)【ファイナリスト賞】



③日時：令和2年10月3日(土)13時00分～16時00分

発表の場：奈良女子大学附属中等教育学校「校内発表会」

発表題目：「コーヒー殻を利用した重金属イオン吸着実験」「クローブから芳香成分を取り出す」他

発表形態：口頭発表(対面およびオンライン配信) 全国15校の視聴があった。



④日時：令和2年10月5日(月)

発表の場：第64回日本学生科学賞奈良県審査

発表題目：「ホルマリン処理したコーヒー殻による重金属イオンの捕集除去」

発表形態：論文審査【最優秀賞・県教育委員会賞】

⑤日時：令和2年11月28日(土)9:00～15:00

発表の場：奈良女子大学附属中等教育学校「第76回学園祭」

発表題目：「サイエンス研究会活動報告」

発表形態：ポスター展示



⑥日時：令和3年2月20日(土) 予定

発表の場：奈良女子大学附属中等教育学校「公開研究会」（全国の教育関係者が参加）

発表題目：「植物質素材を用いた水中の重金属除去法の開発」他

発表形式：事前収録の発表動画を YouTube で限定公開及びオンライン座談会

5. 「環境安全とリスク」に関する意見と感想

- ・廃棄されるものを再利用し、無駄なく使うことで環境に配慮した持続可能な社会の発展に貢献できる。
- ・授業で習った知識を活用して、実際の環境問題解決を図るという経験ができた。
- ・酸の溶媒に入れることで、吸着済みのコーヒー殻から銅のみを取り出し何度も資源を再利用できることを学び、資源を最大限使うということが限りある資源を大切にすることだと思った。
- ・実験で扱ったホルマリンなどの危険な薬品が、どのような影響を自然に与えるのか、またそれを防止するための処理方法を学ぶことができた。それに付随して重金属などの廃棄物処理の方法も学ぶことができた。
- ・環境を改善するために浄化作業を行うメリットと、それによって生まれてしまう副産物を処理するデメリットのバランスが難しいと感じた。できるだけ環境に悪い副産物を生まない方法を研究したいと思った。

6. まとめ・今後の課題

今回実験で用いた各吸着剤の種類の違いやホルマリン処理の有無によって、食物繊維やポリフェノールなど多成分系による吸着特性について調べたい。方法としては、吸着材の表面の様子を電子顕微鏡で観察し、物理的吸着の起こりそうな孔の有無を見ること、等温吸着式を求める実験などが考えられる。また、今回行った実験を他の重金属イオンでも行い、イオン選択性を検討したい。