

## オカラ粉末によるアルラレッド色素の吸着除去

水谷 涼花<sup>1</sup>, 下古谷 博司<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> 鈴鹿工業高等専門学校・総合イノベーション工学専攻 (〒510-0294 三重県鈴鹿市白子町官有地)

<sup>2</sup> 鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科 (〒510-0294 三重県鈴鹿市白子町官有地)

\*E-mail: hshimo@mse.suzuka-ct.ac.jp

## The removal of Allura Red dye by adsorption onto okara

Ryoka MIZUTANI and Hiroshi SHIMOFURUYA

<sup>1</sup>Advanced Engineering Course of Science and Technology for Innovation, National Institute of Technology, Suzuka College.

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, National Institute of Technology, Suzuka College.  
Shiroko-cho, Suzuka-shi, Mie 5100294, Japan.

(Received August 5, 2024; Accepted September 12, 2024)

### Abstract

The purpose of this study was to remove Allura Red dye from an aqueous solution by adsorption onto okara. The effects of pH, adsorbent dosage and agitation time were studied in batch experiments. As a result, the maximum adsorption of Allura Red dye was obtained at pH 2. Moreover, the adsorption of Allura Red dye increased with increasing adsorbent dosage and constant adsorption was observed at dosages of 0.2g and higher. Furthermore, the adsorption of Allura Red dye occurred rapidly in the early period, and 78% of Allura Red dye was adsorbed in the first 10 mins of agitation time. Additionally, Langmuir adsorption and Freundlich adsorption isotherms were also investigated. From the Langmuir adsorption isotherm, it was found that the saturated adsorption capacity of okara was 38.5 mg/g. On the other hand, the Freundlich adsorption isotherm showed that the amount of Allura Red dye adsorbed was only slightly dependent on the concentration of its solution. These results suggested that okara was an effective adsorbent that could be used for the removal of Allura Red dye.

**Keywords:** Okara, Adsorption, Allura Red

### 1. 緒言

廃棄系バイオマスであるオカラは、大豆から豆腐を製造する際に生じる食品加工副産物である。オカラは、食品、肥料、動物飼料などに利用されているが、含水率が高く、腐敗しやすいことや消化の難しさ、ザラザラとした口当たりなどから、日本では年間 80 万トン以上が産業廃棄物として処理されている[1-3]。

一方、アルラレッド (AR) は、清涼飲料水やベーカリー、肉、お菓子製品に広く使用されているアゾ染料である[4]。しかし、AR を大量に摂取すると、芳香族アゾ化合物の反応によるアレルギーや発がん性、注意欠陥多動性障害などを引き起こす可能性が指摘されている[5]。そのため、アメリカ、デンマーク、ベルギーなどのいくつかの国では、食品および飲料製品での AR の使用を禁止し、厳しく管理

している [5]。この AR 色素を無処理で排出すると河川や地下水等に混合し、環境破壊や人体への影響が懸念される。そのため、吸着除去等により処理することが非常に重要である。

本研究では、廃棄系バイオマスであるオカラの有効利用法として、水中に溶存する AR 色素吸着剤への応用を考え、その最適吸着条件について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料と試薬

オカラは近隣のスーパーで購入し、12 時間、80℃で乾燥した後、ミキサーで粉碎し、ふるいで粒径を 150~300μm に揃えたものを吸着試験用の試料とした。

また、塩酸および水酸化ナトリウム並びに AR は富士フ

イルム和光純薬工業株式会社の特級を使用した。AR の構造式を Fig.1 に示す。

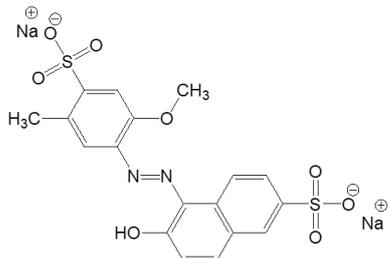


Fig.1 AR 色素の構造式

## 2.2 吸着試験

1000ml メスフラスコに AR を 0.5g 計り取り蒸留水を加え 500ppm の AR ストック溶液を調製した。100ml 三角フラスコにオカラ粉末を一定量添加し、AR ストック溶液を目的濃度 (100ppm) になるように加え、0.1M HCl 水溶液または 0.1M NaOH 水溶液で反応混合液の pH を目標値に調整した。最終溶液量が 50ml になるように蒸留水を加えた後、三角フラスコにゴム栓をし、恒温振とう機 (THOMAS T-22LAS) に移し 25°C, 100rpm で一定時間振とうした。反応混合液 1.5ml をマイクロチューブに分取し 10,000 rpm で 10 分間遠心分離 (ASONE AS165W) した。得られた上澄み液を、分光光度計 (HITACHI U-1800) を用いて、波長 504nm における吸光度を測定し、(1) 式により吸着率を求めた。

$$\text{吸着率(\%)} = ((C_0 - C) / C_0) \times 100 \quad (1)$$

C<sub>0</sub>: 吸着前の AR 溶液の濃度

C: 遠心後の上澄み液の濃度

オカラ粉末を水中に溶存する AR 色素吸着剤として利用できるかどうかを調べるため、本研究ではオカラ粉末への AR 色素吸着に対する pH, 試料添加量, 振とう時間の影響について検討した。

また、オカラ粉末の AR 色素に対する飽和吸着量等を調べるため、Langmuir 吸着等温線と Freundlich 吸着等温線についても検討した [6]。

## 3. 結果と考察

可用性色素の吸着は、その溶液の pH に影響されるため、まずオカラ粉末に対する AR 色素吸着率の pH 依存性について検討した。その結果を Fig.2 に示す。

Fig.2 より、pH4 から中性域およびアルカリ域にかけて AR 色素吸着率は低く、この領域ではオカラ粉末に AR 色素がほとんど吸着しないことが分かった。それに対して pH3 以下では AR 色素吸着率の上昇が確認され pH2 付近では AR 色素吸着率が 45% 程度を示した。従って、AR 吸

着に対する最適 pH を 2 とした。

オカラ粉末に対する AR 色素吸着率と試料添加量の関係を Fig.3 に示す。

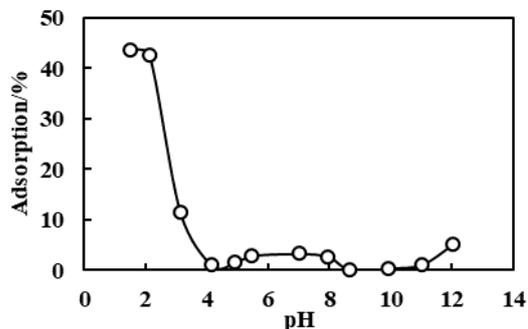


Fig.2 AR 吸着率に及ぼす pH の影響

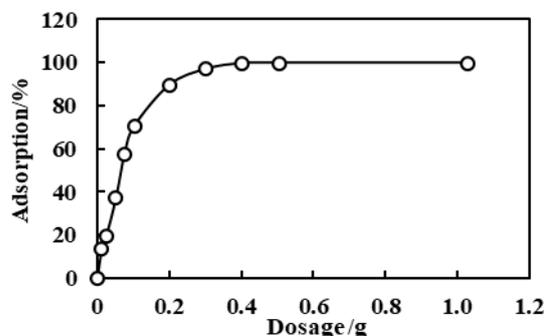


Fig.3 AR 色素吸着率に及ぼす試料添加量の影響

Fig.3 より、AR 色素吸着率は試料添加量 0.1g までは直線的に上昇し、その後、緩やかに増加し 0.3g 添加時には AR 色素吸着率 96% を示し 0.4g 以後は一定値となった。そのため、最適試料添加量として 0.4g とした。この時の AR 量 (mg) とオカラ粉末量 (mg) との比は 1 : 80 となっており、AR を吸着するにはオカラ粉末が 80 倍以上必要であることが示唆された。

次に、AR 色素吸着率に及ぼす振とう時間の影響について調べた結果を Fig.4 に示す。

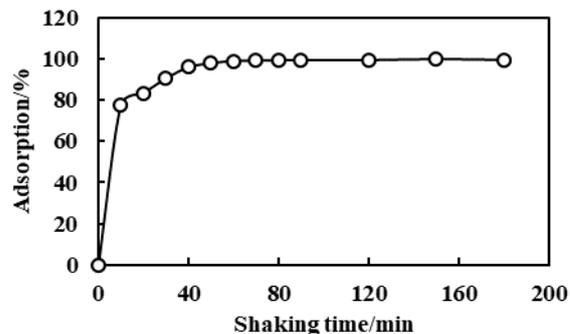


Fig.4 AR 色素吸着率に及ぼす振とう時間の影響

AR 色素吸着率は、振とう開始後は急激に上昇し 10 分後には 78%に達した。その後 AR 色素吸着率は緩やかに上昇傾向を示し 50 分後以後はほぼ一定値を示した。そのため、最適振とう時間を 50分とした。

本研究で得られたオカラ粉末に対する AR 色素最適吸着条件を Table 1 にまとめた。

Table 1 オカラ粉末に対する AR 色素最適吸着条件

pH	試料添加量	振とう時間
2	0.4g	50分

Fig.5 はこの最適条件下におけるオカラ粉末による AR 色素吸着除去試験結果を示している。



(A) (B) (C)

Fig.5 オカラ粉末による AR 色素吸着除去試験

(A) コントロール, (B) 遠心後の上澄み液

(C) オカラ粉末のみの上澄み液

Fig.5から明らかなように、最適条件下では (B) の遠心後の上澄み液は、オカラ粉末に AR 色素が吸着し除去されたため (A) のコントロールより無色透明に近づいているのが目視で確認できた。また、オカラ粉末だけで実験した結果 (C)、無色透明な溶液が得られオカラ粉末が溶解汚染物となる影響は見られなかった。従って、オカラ粉末を吸着剤として用いることにより AR 色素の吸着除去が可能であること示された。

一方、AR 色素に対するオカラ粉末の飽和吸着量は、(2) 式で示された Langmuir 吸着等温線を用いて求めることができる [6]。

$$1/Q = (1/a \cdot Q_m) \cdot (1/C) + 1/Q_m \quad (2)$$

a: Langmuir 吸着定数

$Q_m$ : 飽和吸着量 [mg/g]

また、AR 色素の吸着量  $Q$ (mg/g)は (3) 式で示される。

$$Q = (C_0 - C) \cdot V / W \quad (3)$$

$Q$ :吸着量 [mg/g]

$C_0$ :初期濃度 [mg/l]

$C$ :溶液中の残存濃度 [mg/l]

$V$ :溶液量 [l]

$W$ :試料量 [g]

(3) 式により AR 色素の吸着量  $Q$  (mg/g) を求め、 $1/C$  に対してプロットするとその切片が  $1/Q_m$  となりその逆数から飽和吸着量  $Q_m$  を計算することができる。Fig.6 に Langmuir 吸着等温線を示す。

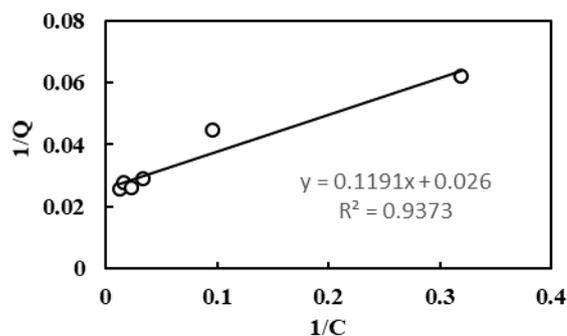


Fig.6 Langmuir 吸着等温線

Fig.6 に示した Langmuir 吸着等温線の切片の逆数から飽和吸着量  $Q_m$  を計算すると 38.5mg/g であることが分かった。従って、オカラ粉末 1g あたり 38.5mg の AR 色素を吸着できると示唆された。また、得られたオカラ粉末の飽和吸着量  $Q_m$  を他のものと比較すると、ピーナッツ殻由来活性炭 [7] や天然おがくず由来活性炭 [8] では 51.7mg/g と 52.1mg/g であり、オカラ粉末は少し低い値であったがほぼこれらと同等の飽和吸着量を有することが分かった。

また、Freundlich 吸着等温線を用いてオカラ粉末の AR 色素への吸着挙動について調べた。Freundlich 吸着等温式は (4) 式で示され、 $\log C$  に対して  $\log Q$  をプロットすると直線関係が得られる [6]。

$$\log Q = \log k + (1/n) \cdot \log C \quad (4)$$

$k$ : Freundlich 吸着定数

$1/n$ : 吸着指数

Fig.7 に得られた Freundlich 吸着等温線を示す。

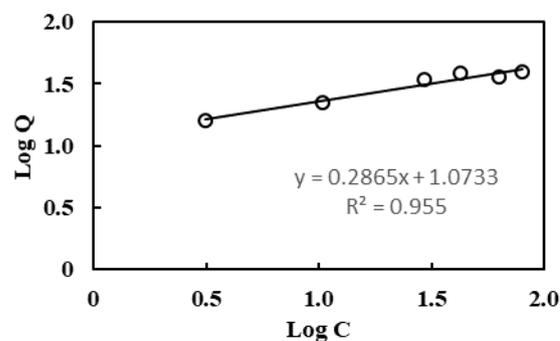


Fig.7 Freundlich 吸着等温線

Freundlich 吸着等温線の傾き ( $1/n$ ) から  $n$  を計算すると 3.49 であった。一般的に吸着等温線は、上に凸の曲線となる I 型 ( $n > 1$ )、直線関係となる II 型 ( $n = 1$ )、下に凸の曲線となる III 型 ( $n < 1$ ) に分類される [9]。オカラ粉末への AR 色素の吸着は  $n$  が 3.49 と 1 より大きいことから、通常見られる I 型に相当し傾きが小さいことからオカラ粉末への AR 色素吸着量は、その溶液濃度に対する依存性が低く、溶液濃度が変化しても比較的一定量の AR 色素を吸着できることが考えられた。

#### 4. まとめ

オカラ粉末による AR 色素の最適吸着条件は pH2、試添加量 0.4g 以上、振とう時間 50 分以上であることが分かった。また、Langmuir 吸着等温線よりオカラ粉末による AR 色素飽和吸着量は 38.5 mg/g であった。Freundlich 吸着等温線よりオカラ粉末への AR 色素の吸着は、通常よく見られる上に凸の I 型であり、AR 色素吸着量は溶液濃度に対する依存性が低く、溶液濃度が変化しても比較的一定量の AR 色素を吸着可能であると考えられた。従って、オカラ粉末は AR 色素吸着剤として応用可能であることが示唆された。今後は、AR 色素を吸着し固液・分離後に生じるオカラ粉末の処理方法が課題であり、その解決法について検討を進めたい。

#### 5. 参考文献

[1] Sharad Kharel, Archana Gautam, Manish Mahotra, Nasya Martin Theniko, Say Chye Joachim Loo, Valorizing okara waste into nutritionally rich polysaccharide/protein-extracts for co-encapsulation of  $\beta$ -carotene and ferrous sulphate as a potential approach to tackle micronutrient malnutrition, *Journal of Functional Foods*, Vol.87, Article 104749 (2021)

[2] Jing-Yu Feng, Rui Wang, Kiran Thakur, Zhi-Jing Ni, Yun-Yang Zhu, Fei Hu, Jian-Guo Zhang, Zhao-Jun Wei, Evolution of okara from waste to value added food ingredient: An account of its bio-valorization for improved nutritional and functional effects, *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 116, pp.669-680 (2021)

[3] Bo Lyu, Huan Wang, Mohammed Sharif Swallah, Hongling Fu, Yue Shen, Zengwang Guo, Xiaohong Tong, Yang Li, Hansong Yu, Lianzhou Jiang, Structure, properties and potential bioactivities of high-purity insoluble fibre from soybean dregs (Okara), *Food Chemistry*, Vol. 364, Article 130402 (2021)

[4] Neset Ereğ Sen, Zeynep Mine Senol, Effective removal of Allura red food dye from water using cross-linked chitosan-diatomite composite beads, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 253 Article 126632 (2023)

[5] Kobun Rovinal, Shafiquzzaman Siddiqueel and Sharifudin M. Shaarani, Extraction, Analytical and Advanced Methods for Detection of Allura Red AC (E129) in Food and Beverages Products, *Frontiers in Microbiology*, Vol. 7, Article 798 (2016)

[6] Xunjun Chen, Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data, *Information*, Vol. 6, pp.14-22 (2015)

[7] Jonatan Torres-Perez1, Yingjie Huang1, Alireza Bazargan, Afshin Khoshand, Gordon McKay, Two-stage optimization of Allura direct red dye removal by treated peanut hull waste, *SN Appl. Sci.* (2020), 2:475, <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2196-3>

[8] T.K.Saha, R.K.Bishwas, S.Karmaker, Z.Islam, Adsorption characteristics of allura red AC onto sawdust and hexadecylpyridinium bromide-treated sawdust in aqueous solution, *ACS Omega* 5 (2020) pp.13358–13374, <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01493>

[9] 安部郁夫, オレオサイエンス, 第 2 巻, 第 5 号, pp.275-281 (2002)