発泡ポリスチレン製容器を原料とした吸着剤の創製と 食品廃水処理への利用

野中敬正*・野中崇弘*・栗原清二*・木田建次*

Preparation of Adsorbents from Used Trays or Cups made of Foam Polystyrene and their Application for Removal of Dyes or Surfactants from Food Industry Wastes

Takamasa NONAKA*, Takahiro NONAKA*, Seiji KURIHARA* and Kenji KIDA*

** Department of Applied Chemistry and Biochemistry, Faculty of Engineering,
Kumamoto University, Kurokami 2-39-1, Kumamoto-shi 860-8555*

Insoluble resins containing quaternary ammonium groups were prepared by chloromethylation and following amination of used trays or cups made of foam polystyrene with tertiary amines. Triethylamine (TEA), N, N-dimethyl-n-octylamine (DMOA), N, N-dimethyl-n-dodecylamine (DMDA), N, N-dimethyl-n-hexadecylamine (DMHDA), were used as tertiary amines. The resins obtained by the reaction with each amine were represented as PCS-TEA, PCS-DMOA, PCS-DMDA, and PCS-DMHDA, respectively. The adsorption ability of the resins for food dyes and anionic organic compounds was investigated by a batch method. Red-102 and Yellow-4 were used as food dyes and sodium benzenesulfonate (SBS) and sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) were used as anionic organic compounds. PCS-TEA and PCS-DMOA had high adsorption ability for food dyes and anionic organic compounds in water, while PCS-DMDA and PCS-DMHDA had low adsorption ability. The adsorption ability of PCS-TAE for Red-102 was not affected by addition of sodium chloride up to about 10%, while the adsorption ability of PCS-DMOA for Red-102 decreased remarkably by addition of a small amount of sodium chloride (about 1%). The adsorption ability of PCS-TEA for SDBS increased with increasing concentration of sodium chloride up to about 1%, while the adsorption ability for SBS was reduced significantly by addition of sodium chloride. PCS-TEA and PCS-DMOA also exhibited high adsorption ability for SDBS in the solution containing saccharides such as glucose, dextrin, or starch. These results indicate that the resins, PCS-TEA and PCS-DMOA, can remove dyes or surfactants in the food industry wastes.

(Received Feb. 18, 1998 ; Accepted Jun. 23, 1998)

現在、ポリエステル (PET) やポリスチレンなどのプラスチック製品が、食品包装容器として利用されており、特に発泡ポリスチレンは食品用トレイやインスタント麺などの容器として多量使用されている。これらのプラスチックは、耐水性、耐久性などを有する反面、土壌や海水中で容易に分解されない。このため不法投棄されたプラスチックの環境破壊が問題になっている。発泡ポ

リスチレンのリサイクルとしては、使用後、再融解して別のプラスチック製品として利用するか、またはモノマーまで熱分解して再利用する方法などがあるが、我々は発泡ポリスチレン製包装容器のリサイクル法の1つとして、使用済みの容器を原料にして食品廃水処理工程における汚染物質の吸着剤の創製を試みた。本研究では発泡ポリスチレン製容器を洗浄後、有機溶媒中でクロロメ

* 熊本大学工学部 (〒860-8555 熊本市黒髪 2-39-1)

チル化, さらに第三級アミンを反応させて第四アンモニウム基を導入した水不溶性の樹脂を作り, 食用色素や界面活性剤への吸着能を検討した.

実 験 方 法

1. 発泡ポリスチレンの精製

食品包装容器として使用された発泡ポリスチレンの表面を水で十分洗浄し風乾させた後, テトラヒドロフランに溶解し, エタノール中に再沈させ, 粉末状のポリスチレン (PS) を得た.

2. クロロメチル基を有する樹脂 (PCS) の合成¹⁾

湿気を除いた共栓付き三角フラスコ中に, 精製して減圧乾燥した発泡ポリスチレン (PS) 2.5 g とテトラクロロエタンを 75 cm³ 加え, 十分溶解させた. これにクロロメチルエーテルを 20 cm³ 加え, 氷浴中で使用直前に粉碎した無水塩化アルミニウム 7.5 g を 30 分間要して加え, 0-5℃ に保ちながらマグネチックスターラーで 2 時間攪拌し, 反応させた. 水-1, 4-ジオキサンを加え反応を停止させた後, ポリマーをメタノールに沈殿させた. それを 1, 4-ジオキサンに膨潤させ, 再びメタノールに沈殿させた. この 1, 4-ジオキサン-メタノール系による精製を 2-3 回繰り返した後, メタノールによるソックスレー抽出を 8 時間以上行い, 風乾, 減圧乾燥させ目的の樹脂 (PCS) を得た. 合成した樹脂は, 塩素定量, 赤外吸収スペクトル測定により確認した. なお, 樹脂の塩素定量は, フラスコ燃焼法²⁾により測定した.

3. 第四アンモニウム基を有する樹脂の合成³⁾

耐圧試験管に絶乾した PCS を 1 g 入れ, 1,4-ジオキサン 40 cm³ を加えて樹脂を十分膨潤させた後, トリエチルアミン (TEA), N,N-ジメチル-n-オクチルアミン (DMOA), N,N-ジメチル-n-ドデシルアミン (DMDA), N,N-ジメチル-n-ヘキサデシルアミン (DMHDA) を, PCS のクロロメチル基に対して 5 倍モル加えて密栓し, 100℃ で 12 時間反応させた. 反応後放冷して上澄み液を捨てイオン交換水, メタノールで洗浄した. 得られた樹脂を一晚 1 mol dm⁻³ 塩酸に浸した後, イオン交換水で中性になるまで洗浄した. その後メタノールによるソックスレー抽出を 10 時間以上行い, 風乾, 減圧乾燥して第四アンモニウム基を有する樹脂 (PCS-TEA, -DMOA, -DMDA, -DMHDA) を得た. 樹脂は乾燥後, 粉碎し 60 mesh 以下の不定形樹脂とした. 樹脂の合成図を Fig.1 に示す. 合成した樹脂は, 元素分析, 赤外吸収スペクトル測定により確認した.

4. 吸着実験

(1) n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS), ベンゼンスルホン酸ナトリウム (SBS) の吸着
所定濃度の SDBS, SBS 溶液 50 cm³ に対して樹脂 0.1 g を入れ, 30℃ で 24 時間振とうさせ, 吸着実験を行った. 上澄み液を採取し, 260 nm の吸光度を分光光度計 (SIMADZU 製 UV-160 A) で測定した. 空実験も同様にして行った. 溶液中の SDBS, SBS 残存濃度から樹脂への吸着量を算出した.

Fig. 1 Synthesis of PS containing ammonium groups

(2) 食用色素 (赤色 102 号, 黄色 4 号) の吸着

食用色素溶液 50 cm³ に対して樹脂 0.1 g を入れ, 30℃ で 24 時間振とうさせ, 吸着実験を行った. 上澄み液を採取し, 赤色 102 号は 506 nm, 黄色 4 号は 426 nm の吸光度を分光光度計 (SIMADZU 製 UV-160 A) で測定した. 空実験も同様にして行った. 溶液中の食用色素残存濃度から樹脂への吸着量を算出した.

実験結果および考察

1. 発泡ポリスチレンの特性

食品包装容器として使用されている発泡ポリスチレンの特性を走査型電子顕微鏡写真 (SEM) (JEOL JSM-T 200), 示差走査型熱量計 (DSC) (セイコー電子工業社製 DSC 5020) およびゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) (JASCO 830-RI) などによって調べた. 発泡ポリスチレンは, 大きな蜂の巣状の孔を持ち (Fig. 2), 数平均分子量 120 000-180 000, 分散度 (Mw/Mn) 1.7-2.2, 軟化温度 102-103℃ を持つ薄いポリスチレン膜からできていることが分かった.

2. クロロメチル基を持つ樹脂および第四アンモニウム基を持つ樹脂の製造

ポリスチレンをクロロメチル化する際に 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンを溶媒として用いると, クロロメチル化が促進され, さらにゲル化が起こり, 有機溶媒に不溶なクロロメチル化ポリスチレン (PCS) が得られた. 得られた PCS のクロル含量は, 6.4 mmol/g-樹脂であった. 含量から計算すると反応率はモノ置換体として計算した理論値のほぼ 100% であった. なお, クロロメチル化時の溶媒としてテトラヒドロフランを用いた場合, ク

Fig. 2 Scanning electron micrograph of form polystyrene

ロメチル化はほとんど進行しなかった.

まず PCS に TEA を 5 倍モル加えて 100℃ で時間を変えて反応させたときの結果を Fig. 3 に示した. 12 時間で反応はほぼ平衡に達することが分かった. そこで種々の第 3 級アミンと 100℃ で 12 時間反応させた. 第四アンモニウム基を持つ樹脂の窒素導入量を元素分析により求めた結果を Table 1 に示す. 4 種の第四アンモニウム基を持つ樹脂の窒素導入量は, 2.0-2.5 mmol/g であり, TEA および DMOA を反応させて得られた PCS-TEA および PCS-DMOA の窒素導入量が最も高く, 第四アンモニウム基中のアルキル鎖が長くなるにつれて導入量がわずかに低下することが認められた. Fig. 4 に PS, PCS および PCS-TEA の赤外吸収スペクトルを示す. PCS の赤外スペクトルにおける 1 250cm⁻¹ の吸収の発現によりスチレンへの -CH₂Cl の導入が, また第四アンモニウム基による特性吸収はほとんど確認できないが, 先に述べた窒素導入量と PCS-TEA の赤外スペクトルにおける -CH₂Cl 基に基づく 1 250cm⁻¹ の吸収の減少

Fig. 3 Time dependence of content of ammonium group in PCS-TEA

TEA : 5 mol/-CH₂Cl Temp. : 100℃

Table 1 Content of ammonium groups introduced

Resin	N (mmol/g)
PCS-TEA	2.5
PCS-DMOA	2.5
PCS-DMDA	2.3
PCS-DMHDA	2.0

Temp. : 100℃ Amine : 5 mol ratio (/ -CH₂Cl)
Solvent : 1,4-dioxane 50 ml Time : 12 h

Fig. 4 IR spectra of PS tray (a), PCS (b) and PCS-TEA (c)

による第四アンモニウム基の導入が確認できる。このようにクロロメチル化時に三次元化したことにより、アミノ化後も水に不溶になり吸着剤として使用可能であることが分かった。これらの第四アンモニウム基をもつ樹脂は、親水性樹脂であり、25℃で24時間浸漬後のPCS-TEAおよびPCS-DMOAの膨潤度(湿潤重量/乾燥重量)はそれぞれ5.6および26.1であった。

3. SDBS, SBSおよび食用色素(赤色102号, 黄色4号)の吸着能

食用色素である赤色102号または黄色4号は、梅干しやたくあんなどの漬け物の製造などに使われており、一方食品工業の器具の洗浄に種々の界面活性剤が使用されている。これらの物質が廃水中に残存すると河川の汚染などの環境汚染を起こすため、厳しく規制されている。そこで、それらの吸着剤として、得られた樹脂の性能を検討した。

(1) 第四アンモニウム基を持つ樹脂と、持たない樹脂による吸着能の比較

第四アンモニウム基を持つ樹脂と持たない樹脂についてSDBSおよび食用色素(赤色102号, 黄色4号)(Fig. 5)に対する吸着能の違いについて検討した。Fig. 5から分かるように赤色102号は、2個のナフタレン環に3個のスルホナート基が結合しており、黄色4号は、ベンゼン環に結合した2個のスルホナート基と分子内に1個の

Fig. 5 Structures of food dyes, SDBS and SBS

カルボキシラート基を持っている。吸着の結果をTable 2に示す。第四アンモニウム基を持たないPSおよびPCSには、それらは全く吸着せず、第四アンモニウム基を持つ樹脂への吸着量は、PCS-TEA > PCS-DMOA > PCS-DMDA > PCS-DMHDAの順となり窒素導入量の大きさにほぼ対応している。またPCS-TEAおよびPCS-DMOAのSDBS吸着量がそれぞれ3.18 mmol/gおよび2.56 mmol/gであるのに対して赤色102号の吸着量が1.03 mmol/gおよび0.89 mmol/gであり、前者の1/3であるのは1つのSDBS分子の吸着には、1つのアンモニウム基が必要であるのに対して、赤色102号の吸着には、3つのアンモニウム基が必要であることを示唆する。これは第四アンモニウム基は水溶液中では正電荷を有しており、一方食用色素やSDBSは、スルホナート基やカルボキシラート基のため負電荷を持っており、このため主に静電的相互作用により吸着したものと考えられる。なお、PCS-DMDAおよびPCS-DMHDAの赤

Table 2 Adsorption of dyes (Red-102, Yellow-4) or sodium n-dodecylbenzenesulfonate (SDBS)

Resin	Red-102 (mmol/g)	Yellow-4 (mmol/g)	SDBS (mmol/g)
PS	0	0	0
PCS	0	0	0
PCS-TEA	1.03	0.98	3.18
PCS-DMOA	0.89	0.84	2.56
PCS-DMDA	0.26	0.27	2.00
PCS-DMHDA	0.14	0.15	2.08

Adsorption was carried out at 30°C for 24 h under shaking.

色 102 号および黄色 4 号の吸着量は、PCS-TEA および PCS-DMOA に比べて大きく減少することが認められた。これは第四アンモニウム基中のアルキル鎖が長くなって疎水性が強まり、またその立体障害により静電的相互作用が弱められたためと考えられる。

(2) 食用色素（赤色 102 号，黄色 4 号）吸着の時間依存性および平衡吸着量

第四アンモニウム基導入量の最も多い PCS-TEA (2.5 mmol/g) を用いて、食用色素（赤色 102 号，黄色 4 号）の吸着の時間依存性について検討したところ、1-3 時間ほどの比較的早い時間に飽和吸着に達することが分かった (Fig. 6)。また初期濃度を変えて平衡吸着量を測定した結果を Fig. 7 に示す。希薄溶液においては、樹脂により食用色素は完全に吸着され溶液中には残存しないことが分かった。

(3) 食用色素（赤色 102 号，黄色 4 号）吸着の塩濃度依存性

赤色 102 号および黄色 4 号などを含む漬け物廃液には、食塩 (NaCl) を含むことが考えられる。そこで PCS-TEA, PCS-DMOA, PCS-DMDA および PCS-DMHDA を用いて食用色素（赤色 102 号，黄色 4 号）の吸着量に及ぼす塩濃度の影響について検討した。塩として NaCl を用いた。PCS-TEA および PCS-DMOA を用いた場合の結果を Fig. 8 に示す。PCS-TEA では赤色 102 号の吸着において塩濃度 10% まで吸着量の低下はほとんど見られなかったが、黄色 4 号の吸着においては塩濃度の増加とともにわずかに低下する傾向が見られた。このように PCS-TEA が食塩濃度の高いところでも吸着するのは、この吸着には静電的相互作用と同時に疎水性相互作用も大きく寄与しているためと考えられる。このこと

Fig. 6 Time dependence of adsorption of dyes

Weight of resin (PCS-TEA) : 0.100 g.

Shaking at 30°C.

Initial concentration : 4×10^{-3} mol/l

Dye : ○, Red-102 ; △, Yellow-4

Fig. 7 Adsorption isotherms of dyes on PCS-TEA in aqueous solution

Weight of resin (PCS-TEA) : 0.100 g.

Shaking at 30°C.

Time : 24 h.

Dye : ○, Red-102 ; △, Yellow-4

は、2つのナフタレン環を持つ赤色 102 号の吸着が大きいことからもうなずける。一方、PCS-DMOA ではないずれの色素に対しても塩濃度の増加とともに急激に吸着量が低下した。PCS-DMDA および PCS-DMHDA の場合にも、PCS-DMOA の場合とほとんど同じ傾向を示した。このように長いアルキル鎖を含む第四アンモニウ

ム基を有する樹脂の場合は、食塩濃度の増加にともなって塩析効果によりアルキル鎖同士が会合し、第四アンモニウム基の荷電を遮蔽するとともに、吸着サイトの廻りが疎水性になったため吸着が抑制されたものと考えられる。

(4) SBS および SDBS 吸着の塩濃度依存性

PCS-TEA および PCS-DMOA を用いて SBS および

SDBS 吸着の塩濃度依存性を検討した。SDBS は塩濃度が高いと析出してくるため 1% まで、SBS は 10% 食塩溶液まで測定した。結果を Fig. 9 に示す。SBS の吸着は食塩濃度の増加とともに急激に低下した。これは SBS の吸着は主に静電的相互作用のみに基づくためだと考えられる。一方、SDBS の場合は食塩が存在しない場合に比べて、1% 食塩溶液中において吸着量が増大すること

Fig. 8 Adsorption of Red-102 (a) and Yellow-4 (b) with PCS-TEA and PCS-DMOA in NaCl solution of various concentrations

Weight of resin : 0.100 g.

Shaking at 30°C.

Time : 24 h.

Initial concentration : 4×10^{-3} mol/l

Resin : ○, PCS-TEA ; △, PCS-DMOA

Fig. 9 Adsorption of SBS and SDBS with PCS-TEA (a) and PCS-DMOA (b) in NaCl solution of various concentrations

Weight of resin : 0.100 g.

Shaking at 30°C.

Time : 24 h.

Initial concentration : 1.25×10^{-2} mol/l

Anionic compound : ○, SBS ; △, SDBS

が認められた。そこでこのことを詳しく検討するために、PCS-TEA による SDBS の吸着を食塩濃度 0-1% において検討した。結果を Fig. 10 に示す。その結果 SDBS の吸着はこの濃度範囲の食塩溶液中において、濃度の増加とともに吸着量が増加することが分かった。このことは PCS-TEA による SDBS の吸着においては、静電的相互作用のみならず疎水性相互作用が大きく寄与していることを示唆する。SDBS の吸着を活性炭を使って検討した報告が見られるが⁽⁴⁾、24 時間後の吸着量しか測定されていないので、吸着速度の比較は必ずしもできないが、活性炭による吸着は物理的吸着であり、本樹脂の SDBS 吸着は主に静電的相互作用に基づくので、吸着速度は本樹脂が大きいと考えられる。また吸着条件が異なるので吸着量の大きさの比較もできなかった。

(5) グルコース、デキストリンまたはデンプン溶液からの SDBS の吸着

グルコース、デキストリンまたはデンプンなどの糖類を含む溶液からの SDBS の吸着を PCS-TEA および PCS-DMOA を用いて検討した。結果を Fig. 11 に示す。PCS-TEA および PCS-DMOA いずれの樹脂においても、それらの糖の濃度に関係なく SDBS を吸着することが分かった。これは、これらの糖類は荷電をもたないため、これらの樹脂に吸着されなかったためと考えられる。この結果はこれらの樹脂が糖類を含む溶液中から SDBS を選択的に吸着することを示す。活性炭による SDBS の吸着は物理的吸着であり糖類中から SDBS のみを吸着することは考えられない。

要 約

食品包装容器として使用された発泡ポリスチレンをテトラクロロエタン中でクロロメチル化を行った場合、有機溶媒に不溶のクロロメチル化ポリスチレンが得られた。さらにそれを引き続いて第三級アミンでアミノ化することにより第四アンモニウム基を持つ水に不溶な樹脂を合成することができた。

これらの樹脂は、界面活性剤である SDBS および食用

Fig. 10 Adsorption of SDBS with PCS-TEA in NaCl solution of various concentrations

Weight of resin : 0.100 g.

Shaking at 30°C.

Time : 24 h.

Initial concentration : 1.25×10^{-2} mol/l

Fig. 11 Adsorption of SDBS with PCS-TEA and PCS-DMOA in D-(+)-Glucose (a), Dextrin (b) and Starch (c) solution of various concentrations

Weight of resin : 0.100 g.

Shaking at 30°C.

Time : 24 h.

Initial concentration : 1.25×10^{-2} mol/l

Resin : ○, PCS-TEA ; △, PCS-DMOA

色素（食用赤色 102 号，食用黄色 4 号）を吸着することが分かった。PCS-TEA は高濃度食塩溶液中でもそれらの食用色素を吸着することが分かった。しかし，その吸着量は樹脂中のアンモニウム基のアルキル鎖の種類に大きく影響を受けることが分かった。

PCS-TEA および PCS-DMOA は，食塩溶液中および糖溶液中からも SDBS を選択的に吸着できることが分かった。

これらの結果は，これらの樹脂が塩や糖などを含む食品処理液中から食用色素や界面活性剤を選択的に除去できる可能性があることを示唆する。

本研究は，農水省の食品包装リサイクル開発事業に基

づく援助によってなされたものである。記して謝辞を表す。

文 献

- 1) 大津隆行・木下雅悦：高分子合成の実験法，化学同人，P. 373 (1972)。
- 2) 有機微量分析研究懇談会編集，有機微量定量分析，南江堂，P. 383 (1969)。
- 3) 大津隆行・木下雅悦：高分子合成の実験法，化学同人，P. 375 (1972)。
- 4) 阿部郁夫・林 勝巳・北川睦夫：日本化学会誌，1905 (1977)。

(平成 10 年 2 月 18 日受付，平成 10 年 6 月 23 日受理)