

廃棄ホタテ貝殻を用いたメカノケミカル反応による高吸着容量の吸着剤を開発

～水産廃棄物利活用への貢献に期待～

ポイント

- ・ホタテの廃棄貝殻をバイオソーベントとして吸着剤を開発。
- ・鉛イオン吸着において従来の約 2-4 倍となる非常に大きい吸着容量を保有。
- ・廃棄貝殻から簡便に作成可能で、重金属イオンの効率的な吸着除去・回収への利用に期待。

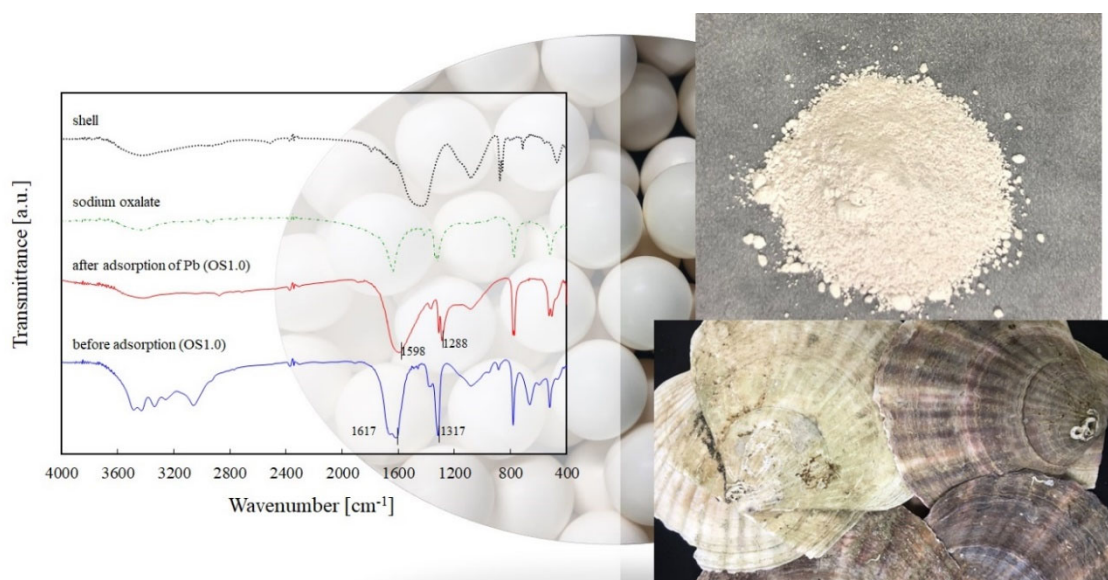
概要

北海道大学大学院水産科学研究院の丸山英男准教授は廃棄ホタテ貝殻を用いて、従来のバイオソーベント*¹と比較し約 2-4 倍もの吸着容量を有する吸着剤を開発しました。

北海道のホタテ生産量は日本の約 9 割を占める一方で、漁獲や加工時に生じる廃棄貝殻は道内の水産廃棄物の約 4 割にも上るため、廃棄貝殻を利活用する様々な取り組みが行われています。廃棄貝殻を吸着剤に利用する研究は行われていたものの、粉碎した貝殻粉末粒子や焼成貝殻粒子を用いたものがほとんどで、表面修飾を行った研究は多くありませんでした。

そこで本研究では、ボールミルを用いて廃棄ホタテ貝殻破片とシュウ酸ナトリウムを湿式粉碎し吸着剤粒子を得ました。FT-IR 測定*²の結果、粉碎貝殻表面にはカルボキシル基が修飾されたことが分かりました。鉛イオンを用いた回分式吸着実験の結果（液相平衡 pH4.5-4.7）、吸着速度と吸着平衡関係は共に Langmuir 型吸着速度式及び吸着等温式でよく説明できることが分かりました。均一な吸着サイトとの可逆反応に基づいた Langmuir 型吸着の速度式と等温式によくしたがうことは、カルボキシル基の修飾により、カルボキシル基が均一な吸着サイトとみなせるほど優先的に貝殻表面に存在していることが示唆されました。また、既報のバイオソーベントによる鉛吸着量は、焼成貝殻吸着剤で 1.33 mmol/g、オオイタドリ由来吸着剤で 1.22 mmol/g などの報告されており、本研究では 5.45-6.23 mmol/g であることから非常に高い吸着容量を持つ吸着剤であることが分かりました。

なお、本研究は 2024 年 3 月 30 日（土）に Surfaces 誌にオンライン掲載されました。



【背景】

北海道の主要な一次産業である水産業では多くの水産廃棄物が発生しています。例えば 2020 年度の水産廃棄物年間発生量は 29 万トンであり、その 43% (12.5 万トン) がホタテ貝殻です。廃棄ホタテ貝殻の利用は各方面で色々な試みが行われており、利用方法の一つが吸着剤です。

1990 年代から藻類を中心として、水産廃棄物をバイオソーベントに利用する研究が盛んに行われてきました。貝殻の吸着剤への利用もその一環として行われています。しかし、これまでは単に粉碎した貝殻粉末粒子や焼成貝殻粒子を吸着剤として用いた研究例がほとんどで、表面修飾を行って吸着剤に利用した報告は多くありませんでした。

そこで本研究では、簡単に表面改変を行えるボールミル粉碎メカノケミカル反応を利用して廃棄貝殻吸着剤の調製を行い、モデル重金属イオンとして鉛イオンを用いて回分式吸着実験を行いました。

【研究手法】

吸着剤の調製はボールミルポッド中に貝殻 10 g (Ca 含量 0.092 mol) にモル比が 0.5、1.0 及び 2.0 となるようにシュウ酸ナトリウムを加え、そこに蒸留水 100 mL も加えてボールミル粉碎を行いました (回転速度 120 rpm、粉碎時間 24 時間)。

その後、懸濁液状の粉碎粒子をビーカーに移し、500 mL の蒸留水を加えて 10 分間攪拌し、その後遠心分離 (3000 rpm、10 分) で粒子を回収し、再度 500 mL の蒸留水中に分散させ、同様の洗浄操作を 3 回行いました。そして遠心分離で回収し、60°C の恒温槽中で乾燥させて、吸着実験に用いました。吸着実験は全て回分式で行い、モデル金属イオンとして鉛イオン (硝酸鉛) を用いました。

大部分の実験では、液相体積 100 mL、吸着剤量 0.02 g、鉛イオン初期濃度 3.0×10^{-3} mol/L、初期液相 pH 4.95-5.05 の条件で実験を行いました。所定の時間経過後、固液分離を行い、液相鉛イオン濃度を原子吸光光度計で定量し、その濃度変化から吸着量を決定しました。

【研究成果】

鉛イオンを用いた回分式吸着実験の結果 (液相平衡 pH4.5-4.7)、吸着速度と吸着平衡関係は共に Langmuir 型吸着速度式及び吸着等温式でよく説明できることが分かりました。また、既報のバイオソーベントによる鉛吸着量は焼成貝殻吸着剤で 1.33 mmol/g、オオイタドリ由来吸着剤で 1.22 mmol/g などと報告されており、本研究では 5.45-6.23 mmol/g であることから非常に高い吸着容量を持つ吸着剤であることが分かりました。均一な吸着サイトとの可逆反応に基づいた Langmuir 型吸着の速度式と等温式によく従うことは、カルボキシル基の修飾により、カルボキシル基が均一な吸着サイトとみなせるほど優先的に貝殻表面に存在していることが示唆されました。

【今後への期待】

本研究で開発した吸着剤は、従来の 2-4 倍の吸着容量を有しており、少量の使用でも十分な重金属イオンの吸着除去・回収に利用できると期待されます。

なお、何種類かのジカルボン酸塩を用いて同様の調製方法で、カルボキシル基を表面に修飾可能であることは確認できています。今後は、用いたジカルボン酸塩によって吸着容量に違いが生じるかなどの詳細な実験的検討を考えています。また、吸着剤以外の用途についても検討する予定です。

【謝辞】

本研究の一部は、公益財団法人南北海道学術振興財団令和5年度研究助成の支援を受け、実施されました。

論文情報

論文名	Preparation of Adsorbent from Mechanochemical Reaction-Based Waste Seashell with Sodium Oxalate and Its Application in Pb Ion Adsorption (廃棄貝殻とシュウ酸ナトリウムのメカノケミカル反応による吸着材の調製と鉛イオン吸着への応用)
著者名	丸山英男 ¹ (¹ 北海道大学大学院水産科学研究院)
雑誌名	Surfaces (表面科学の専門誌)
D O I	10.3390/surfaces7020014
公表日	2024年3月30日(土)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院水産科学研究院 准教授 丸山英男 (まるやまひでお)

T E L 0138-40-8813 メール maruyama@fish.hokudai.ac.jp

配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【用語解説】

- *1 バイオソーベント … 藻類、菌類、植物の繊維のような自然に存在するバイオマスを材料とし、特定の物質を吸着・除去するための素材のこと。水中の重金属の除去や、大気中の有害物質の吸着、土壌中の汚染物質の吸着・固定化などに用いられる。
- *2 FT-IR 測定 … 物質の分子構造や化学結合を分析するための手法のこと。正式名称はフーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 測定という。