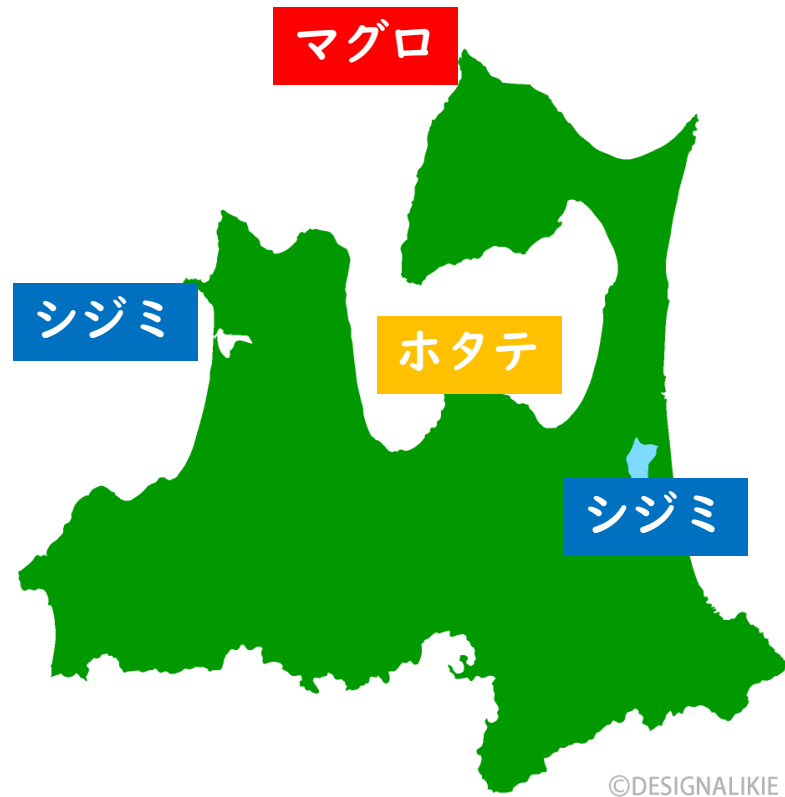


炭酸カルシウム系水産加工廃棄物を用いた金属イオンの吸着

～持続可能な社会活動に向けて～

青森県立弘前中央高等学校 自然科学部
3年 中居 佑太 1年 内山 大雅

青森県の水産業について



【主力海産物】

- ・ 大間をはじめとする津軽海峡のマグロ
- ・ 陸奥湾の養殖ホタテ（全国2位）
- ・ 十三湖、小川原湖のヤマトシジミ（全国2位）

ホタテやシジミは加工の際、大量の貝殻が発生



貝殻は生ゴミなので、焼却処分が衛生的
しかし、廃棄には輸送・焼却・埋設コストが膨大



主成分 CaCO_3 の特性を利用した活用法を検討！

CaCO_3 の特性

- ① 多孔質性で吸着能がある。
- ② 金属イオンと反応し、難溶性の炭酸塩を形成する。

研究概要

本県主力海産物であるシジミやホタテの貝殻を二次的利用法を検討するために、

- ①吸着特性を利用して、金属イオンを吸着できるかを検討した。
- ②電子顕微鏡による撮影と組み合わせて、吸着機構を検討し、最適加工法を検討した。

弘前中央高校自然科学部が考える本研究のSDGs

6 安全な水とトイレ
を世界中に



内陸国では安価な井戸水の浄化技術が確立されておらず、吸着材としての価値は高い。ネパールでは、石灰岩を用いた金属イオンの吸着を検討。

12 つくる責任
つかう責任



廃棄物をそのまま処分すると、運搬等のコストを要する。同じコストが生じるなら、二次的な利用で実質的コストの低減を！

14 海の豊かさを
守ろう



吸着特性を利用して、海中から有害物質を吸着・回収できると、海洋劣化が抑えられ、生物の枯渇を抑制できるのでは？

試料の作製

- ①貝殻の洗浄、風乾
- ②小型電気炉で温度、時間を変えて、貝殻を焼成。
- ③乳鉢で粉碎し、試料が完成

※貝殻は(株)しじみちゃん本舗より、加工食品を製造する際に生じた

陸奥湾産ホタテと十三湖産シジミの貝殻を無償で譲り受け、使用した。



実験 I Cu^{2+} をモデルとした金属イオンの吸着

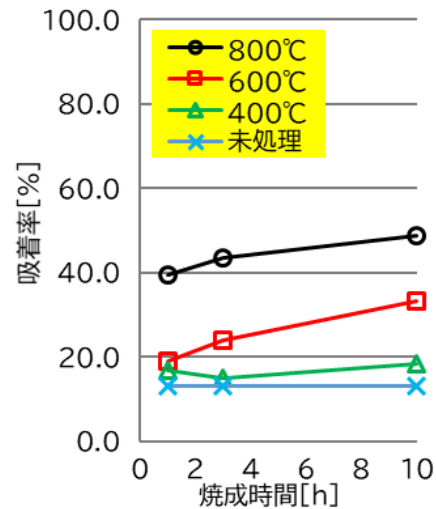
【実験手順】

- ① 1.0 mol/L CuSO_4 水溶液 50 mL に各試料を添加
- ② マグネチックスターラーで 1 時間攪拌
- ③ 吸引ろ過後、ろ液の 800 nm での吸光度を測定し、ランベルトベール則の直線回帰式より濃度を算出

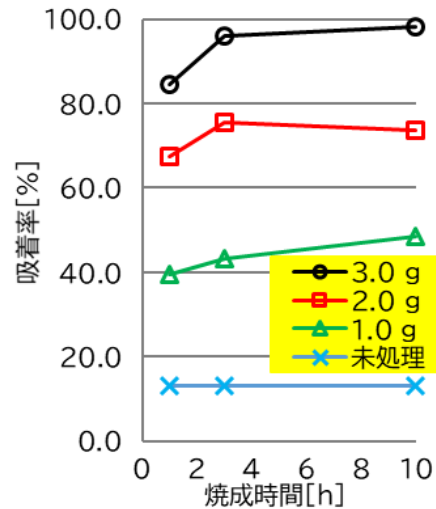
$$\text{吸着率}[\%] = \frac{1.0 \text{ mol/L} - \text{ろ液の} [\text{Cu}^{2+}] \text{ mol/L}}{1.0 \text{ mol/L}} \times 100$$

【実験結果】

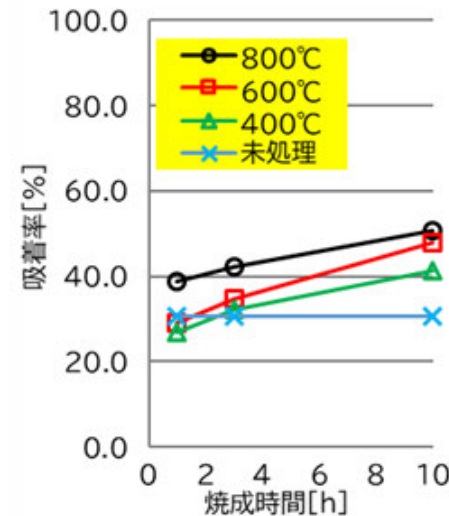
・ホタテ 焼成温度別



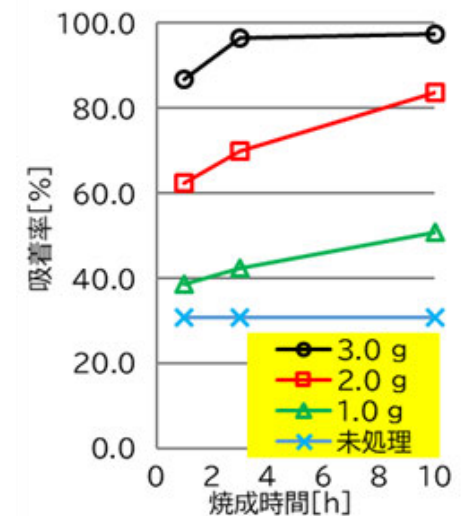
800°Cでの吸着材の質量別



・シジミ 焼成温度別



800°Cでの吸着材の質量別



- ・ 800°C で焼成処理をすることで、吸着率が格段に向上。
- ・ 3 時間の焼成処理が、焼成コスト・吸着率の観点からコストパフォーマンスが最適。

実験2 焼成による形状変化

【ホタテ】 焼成時間3h

【シジミ】 焼成時間3h



600°C

800°C



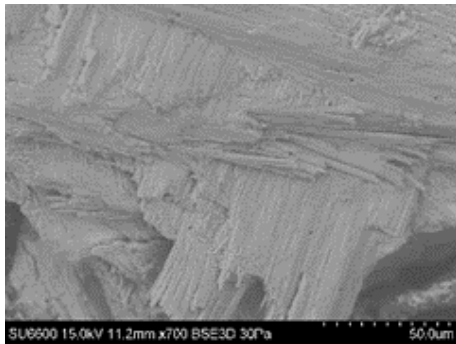
600°C

800°C

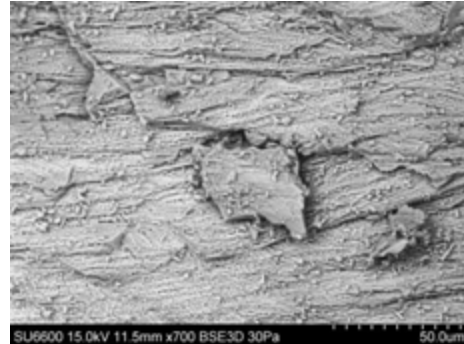
実験3 SEM像の観察

青森県産業技術センター工業総合研究所にて実施

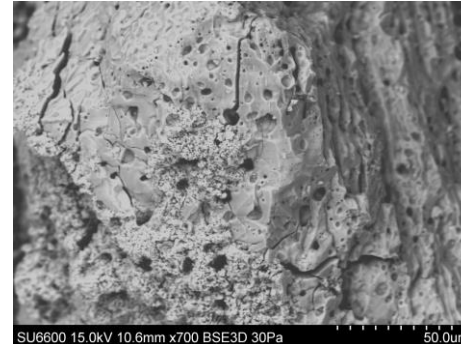
【ホタテ】



未焼成



600°C 3h 焼成



800°C 3h 焼成

(考察)

800°Cで焼成すると、いずれの貝殻の色素も揮発し、白色に変化した。
⇒シジミの貝殻が黒色のため、二次利用の引き取り手がなく、ほぼ全量を廃棄している現状を課題とする企業に対し、解決策の提案ができる結果に！

SEM像を観察すると、800°C焼成で、細孔が観察されるようになった。
⇒吸着実験の結果と合わせて考えると、細孔などの発生による表面積の拡大が、効率の向上に繋がっているとみられる。
⇒色の変化も踏まえて考えると、細孔の部分にあったのは、有色の天然有機化合物と推定。

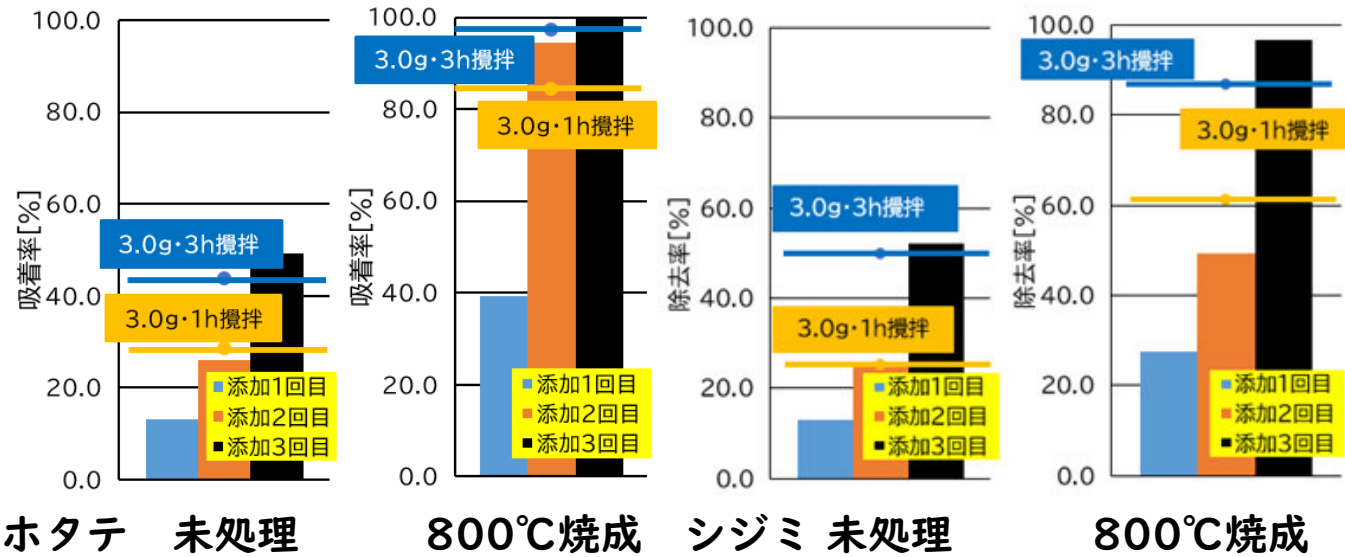
実験4 吸着機構の検討

1.物理吸着

細孔が増加したことで吸着率が向上したのは、
物理吸着したためではないか？

(検証) 吸着材が増加した際に、
攪拌時に試料同士が衝突することで、
Cu²⁺が脱離し、吸着率が下がるのでは？

1.0g×3回添加と3.0g×1回添加の比較



(結果) 3回に分けた方が、高い吸着率となった。

⇒吸着試料の増加による脱離が認められ、
物理吸着が起こったと推定

2.化学吸着

800°C焼成で吸着率が向上したのは、



と変化し、CuCO₃だけでなく、

Cu(OH)₂も生成したためではないか？

(検証) 標準試薬で吸着実験を行い、

吸着率を比較。

標準試薬	吸着率 [%]
CaCO ₃	25.7
CaO	35.0
Ca(OH) ₂	49.1

※標準試薬の添加量1.0g、攪拌時間1時間

(結果) 標準試薬でもCu²⁺の吸着が確認。

⇒CuCO₃(溶解度 1.4×10^{-3} g/100g水)

Cu(OH)₂(溶解度 1.7×10^{-6} g/100g水)

の難溶性物質が生じる形で、

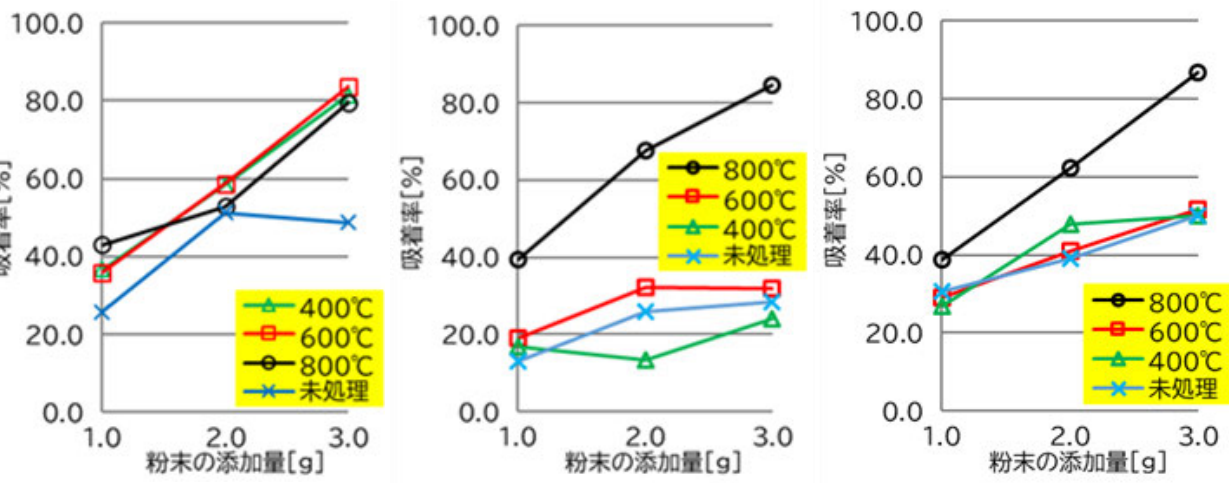
化学吸着が起こったと推定

～参考：炭酸カルシウム系人工廃棄物との比較～

炭酸カルシウムを主成分とする人工物として、学校で使われるチョークがある。

①Cu²⁺の吸着率の比較

1h焼成、添加量1.0gで吸着率を測定

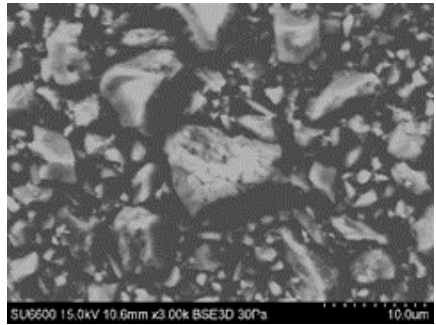


チョーク粉末

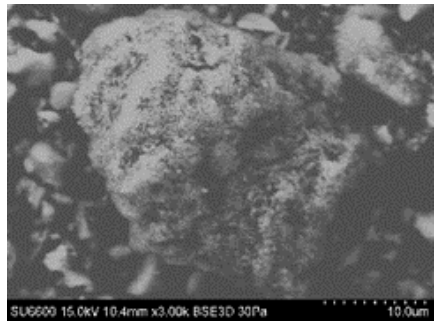
ホタテ貝殻

シジミ貝殻

②SEM像の比較



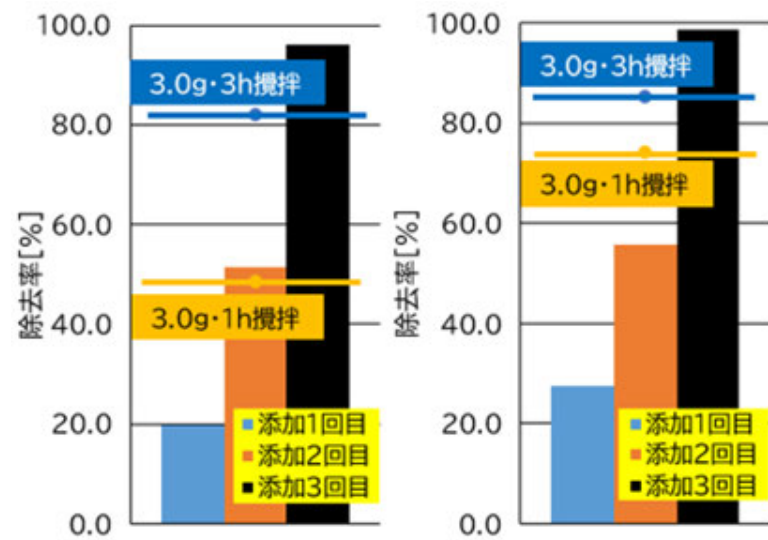
チョーク未焼成



800°C3h焼成

③物理吸着・脱離の検討

【チョーク】



チョークの方が、貝殻よりも物理的な脱離が顕著

800°Cで焼成することで、チョーク(人工物)よりも貝殻(天然物)の吸着率が上回るようになる。

⇒チョーク粉末は、粒子内部で接着剤や色素の揮発やCO₂の発生により粒子が膨らんだり、粗くなる。

貝殻粉末は、貝殻に点在する天然有機化合物が揮発することで細孔が生じる。

⇒天然物だと、孔の奥に吸着対象が入り込み、物理的脱離が起こりにくくなり、吸着率が向上する。

総括

- ・炭酸カルシウムを主成分とするホタテ及びシジミの貝殻の微粉末を用いて、金属イオンを吸着でき、その機構は、生じた細孔に取り込まれる物理吸着、炭酸イオンなどとイオン結合して難溶性沈殿が生じる化学吸着の二つだった。
- ・焼成処理によって、酸化物イオンや水酸化物イオンに変化し、溶解度がより低い沈殿を生じさせることができ、吸着率の向上に繋がった。
- ・シジミ加工をしている企業が挙げている、「シジミの貝殻の黒さ故に二次的利用の需要が低く、殆どが廃棄処分である」という課題に対し、800℃で焼成処理するアプローチを行ったところ、白色粉末にすることができ、地域企業がSDGsのもとで経済活動を行うにあたっての提案ができた。

参考文献

炭酸カルシウムへの2価重金属イオンの吸着挙動(H.Kobayashi,分析化学53(2),101-107,2004)
ホタテガイ貝殻の機能性探索(I.Shimono他,北海道立工業技術センター研究報告No.8,2004)

謝辞

研究資金の助成 中谷医工計測技術振興財団 科学教育振興助成(2021.4~2022.3)
SEM撮影の指導 青森県産業技術センター工業総合研究所 宮川 大志様
研究への助言/海外での研究動向についての情報提供 明治大学 吉川 裕泰先生
水産廃棄物についての情報提供 しじみちゃん本舗(株) 白川 和浩様