

カキ殻粉末を用いた水質浄化 ―赤潮の未然防止に向けて―

2年4組 石山 春菜 2年4組 二宮 紗弥 2年4組 東 野乃
指導者 重松 聖二

1 課題設定の理由

愛媛県愛南町ではカキの養殖が盛んで約 600 t が出荷されている。産業廃棄物として残ったカキ殻は、図 1 のように山積みされており、地域では課題となっている。浅岡ら(2011)は、熱風乾燥させて大きく砕いたカキ殻を干潟などに投入し、硫化水素を中和しヘドロの無毒化に成功しており、環境改善や生態系の修復に役立つことが確認されている。

そこで、産業廃棄物であるカキ殻を用いた水質浄化に関する研究を行い、赤潮における植物プランクトンの発生原因と考えられるアンモニウムイオンやリン酸イオン等を除去し、富栄養化を未然に防ぎたいと考え、本研究を行った。



図 1 山積みされたカキ殻

2 仮説

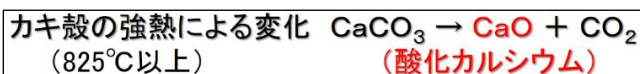
岡山県農林水産部水産課(2006)では、カキ殻の主成分は炭酸カルシウムとタンパク質のコンキオリンであると報告されている。そこで、私たちは2つの仮説を立てた。一つはカキ殻の粉末化により、大きく砕いた場合と比べて表面積が大きくなり、除去の性能が向上するのではないか。もう一つは、カキ殻の強熱で表面のタンパク質がなくなり、内部構造が表面に現れ除去の性能が向上するのではないかということである。その結果、不要物を除去する性質が強くなり、水質浄化に役立つのではないかと考えた。

3 実験・研究の方法

(1) カキ殻の粉末化

カキ殻を図 2 のような外殻(ゴツゴツした外側)と内殻(つるつるした内側)に分けて粉末化を試みた。

カキ殻の主成分と考えられる炭酸カルシウム CaCO_3 は 825°C 以上で下記の反応が起こり、酸化カルシウム CaO に変化する。



そこで、図 3 に示した電気炉(ヤマト科学 F O 300)を用いてカキ殻を 900°C で 2 時間加熱した後、外殻と内殻に分けて粉末にすることにした。

(2) カキ殻粉末等が水に溶解したときの pH 変化の測定

カキ殻粉末による水質浄化が、化学成分としての結果か、構造上の結果かを知るため、実験はカキ殻粉末と酸化カルシウムで比較することにした。

浅岡ら(2011)は、熱風乾燥させて大きく砕いたカキ殻で中和を試みていたことより、カキ殻粉末等が水に溶解したときの pH 変化を測定することにした。

ア (1) で作成したカキ殻粉末 0.1 g を蒸留水 100 mL に入れ、図 4 のように攪拌しながら、データロガーを用いて pH 変化を測定する。

イ 焼いたカキ殻の主成分と考えられる酸化カルシウム 0.1 g を蒸留水 100 mL に入れ、攪拌しながら pH 変化を測定する。



図2 カキ殻の外殻と内殻



図3 電気炉(ヤマト科学 F O 300)



図4 pH 変化の測定

(3) カキ殻粉末等による銅(II)イオンの除去

カキ殻粉末によるイオンの除去を調べることにした。銅(II)イオンは青色のイオンであり、除去によるイオンの減少量を肉眼で確認しやすく、また、紫外可視分光光度計を使用すると定量しやすいと考えた。

ア 硫酸銅(II)五水和物 1.0 g を蒸留水 100mL に溶かす。

イ アの水溶液に(1)で作成したカキ殻粉末 0.1 g を加え、5 分間攪拌した後、ビーカーの底に沈殿したものをろ過する。

ウ イのろ液にカキ殻粉末 0.1 g を加え、5 分間攪拌した後、ビーカーの底に沈殿したものをろ過し、ろ液が透明になるまでこの操作を繰り返す。

エ 各ろ液に含まれる銅(II)イオンの量は紫外可視分光光度計を用いて測定する。

(4) カキ殻粉末等によるリン酸イオンの除去

ア リン酸二水素カリウム 0.1 g を蒸留水 100mL に溶かす。

イ アの水溶液に(1)で作成したカキ殻粉末 0.1 g を加え 5 分間攪拌した後、ビーカーの底に沈殿したものをろ過する。

ウ イのろ液にカキ殻粉末 0.1 g を加え、5 分間攪拌した後、ビーカーの底に沈殿したものをろ過する。この操作をパックテストでリン酸イオンが検出されなくなるまで繰り返す。

(5) カキ殻粉末等によるアンモニウムイオンの除去

ア 塩化アンモニウム 0.1 g を蒸留水 100mL に溶かす。

イ アの水溶液に(1)で作成したカキ殻粉末 0.1 g を加え 5 分間攪拌した後、ビーカーの底に沈殿したものをろ過する。

ウ イのろ液にカキ殻粉末 0.1 g を加え、5 分間攪拌した後、ビーカーの底に沈殿したものをろ過する。この操作をパックテストでアンモニウムイオンが検出されなくなるまで繰り返す。

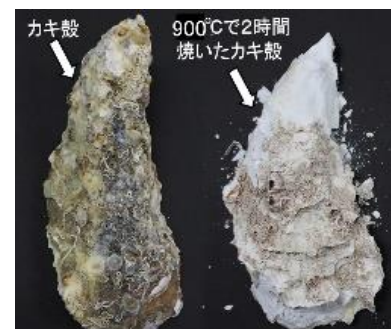


図5 カキ殻の強熱による変化

4 結果と考察

(1) カキ殻の粉末化

電気炉を用いて、900°Cで2時間加熱すると図5のように表面が白くなった。その後、内殻と外殻に分けて表面を削り取り、内殻と外殻のカキ殻粉末を得ることができた(図6)。



図6 得られたカキ殻粉末

(2) カキ殻粉末等が水に溶解したときの pH 変化の測定

カキ殻粉末、酸化カルシウムが水に溶解したときの pH 変化の測定結果は図7のようになった。

各粉末添加で水溶液が塩基性に変化し、カキ殻粉末を添加した場合、pHが11.3まで上昇した。カキ殻の主成分の炭酸カルシウムが強熱で酸化カルシウムになり、その酸化カルシウムが水と反応して水酸化カルシウムになり、水酸化物イオンを出し、金属イオンと沈殿をつくると考えた。

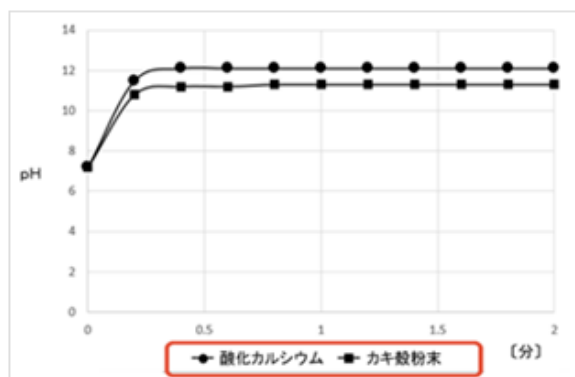


図7 粉末添加によるpH変化

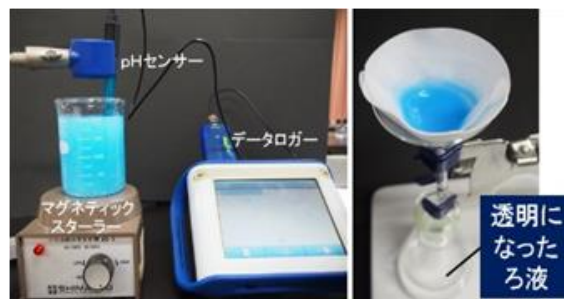


図8 Cu²⁺の除去

(3) カキ殻粉末等による銅(II)イオンの除去

図8のような方法で、カキ殻粉末、酸化カルシウムによる銅(II)イオンの除去を行い、次の計算で除去率を求めた。

$$\text{除去率}[\%] = \frac{(\text{初めのCu}^{2+}\text{濃度} - \text{吸光度より求めたCu}^{2+}\text{濃度})}{(\text{初めのCu}^{2+}\text{濃度})} \times 100$$

図9のように、カキ殻粉末内殻の除去率が最も高く、わずか0.3gで高濃度の銅(II)イオンを除去できることが分かった。

酸化カルシウムと結果が異なったことから、金属イオンの除去については化学成分以外に内部構造の違いが関係しているのではないかと考えた。

図10のように、銅(II)イオンに酸化カルシウムを加えたときは青白色の沈殿が生成した。これは酸化カルシウムが水と反応して生成した水酸化物イオンによってできた水酸化銅(II)と考えた。一方、カキ殻粉末を加えたときは、沈殿が2層に分離した。上層は、青白色沈殿なので水酸化銅(II)であり、カキ殻粉末が変化したCaOによって沈殿したと考えた。下層の濃青色沈殿はカキ殻粉末に銅(II)イオンが吸着してできたと考えた。

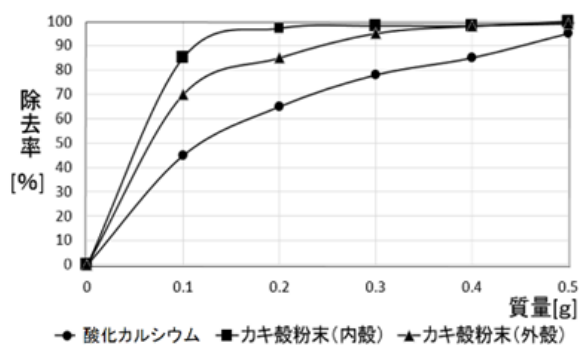


図9 Cu²⁺の除去率

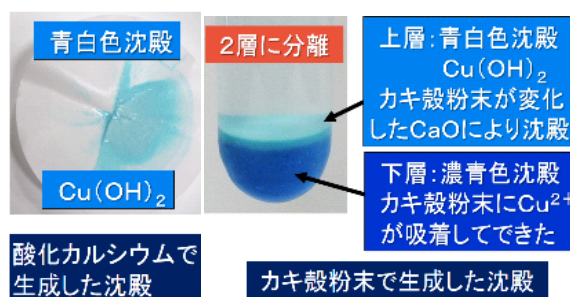


図10 生成した沈殿

(4) カキ殻粉末等によるリン酸イオンの除去

リン酸イオンが2.0ppm含まれる水溶液にカキ殻粉末を0.1g加え、ろ液に含まれるリン酸イオンの量をパックテストで測定した。2.0ppmリン酸水溶液では赤紫色であったものが、カキ殻粉末を0.1g加えると無色に変化した(図11)。

このことより、カキ殻粉末によりリン酸イオンが除去されることが分かった。

(5) カキ殻粉末等によるアンモニウムイオンの除去

アンモニウムイオンが 2.0ppm 含まれる水溶液にカキ殻粉末を 0.1 g 加え、ろ液に含まれるアンモニウムイオンの量をパックテストで測定した。2.0ppm 塩化アンモニウム水溶液では水色であったものが、カキ殻粉末を 0.1 g 加えると淡青色に変化した(図 12)。

このことより、カキ殻粉末でアンモニウムイオンの一部が除去されることが分かった。

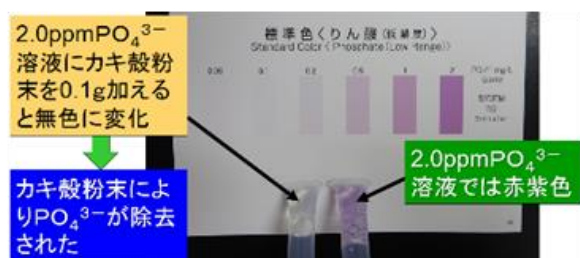


図 11 リン酸イオンの除去

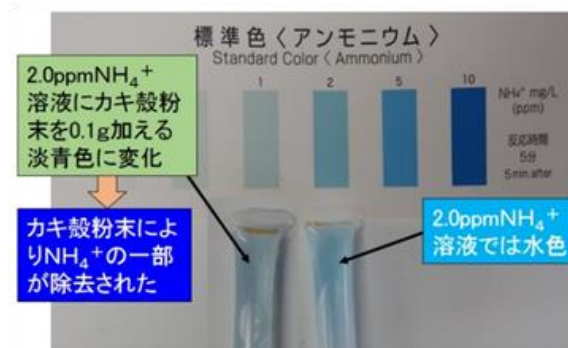


図 12 アンモニウムイオンの除去

(6) カキ殻粉末で、 Cu^{2+} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} を除去できた理由

カキ殻粉末で、 Cu^{2+} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} が除去できた理由について考察した。

まず、電氣的に電荷が中和された、コロイド説を考えた。強熱して生成したカキ殻粉末溶液がコロイド溶液であり、凝析が起こったのではないかと考えた。しかし、陽イオンである Cu^{2+} 、 NH_4^+ と陰イオンである PO_4^{3-} を両方とも除去できたことから、コロイドによる凝析ではないと判断した。

次にカキ殻の内部構造に吸着された吸着説を考えた。強熱して生成したカキ殻粉末と酸化カルシウムで実験結果が異なったことから、化学成分以外でカキ殻粉末の内部構造の違いがあるのでないかと考えた。岡山県農林水産部水産課(2006)の報告では、カキ殻は他の貝類と異なり特殊な構造(多孔質)であることから、陽イオンである Cu^{2+} 、 NH_4^+ と陰イオンである PO_4^{3-} の両方とも内部構造の多孔質の部分に吸着されたと考えた。

5 まとめと今後の課題

900°Cで2時間焼いたカキ殻粉末(内殻)は、高濃度の銅(II)イオン、低濃度のアンモニウムイオン、リン酸イオンを少量で除去できることが分かった。また、低濃度であるが、カキ殻粉末でアンモニウムイオンやリン酸イオンを除去できたことから、カキ殻粉末で富栄養化を未然に防ぎ、結果的に植物プランクトンの大発生による赤潮を未然に防ぐ可能性が出てきた。

今後は、パックテストで測定できなかった高濃度のリン酸イオンの除去についてリン酸定量法(モリブデンブルー法)で調べてカキ殻粉末の性能を確認すること、アコヤガイなど他の貝の粉末を作成し性能比較すること、実際の汚れた海水を用いて水質浄化を確認することなどの課題をそれぞれ検証し、カキ殻粉末の有効活用についてさらに検討していきたい。

参考文献

- ・浅岡聡・山本民次・増山悦子(2011)「熱風乾燥牡蠣殻片による閉鎖性水域の環境改善」『用水と廃水』産業用水調査会 53(5):371-378
- ・岡山県農林水産部水産課(2006)「カキ殻の有効利用に係るガイドライン」岡山県 p.1-16
- ・カキ殻でヘドロの改善 https://www.hiroshima-u.ac.jp/koho_press/press/2009/2009_082