

アコヤガイの可能性

大加田華実 中村 理紗
梅村ひとみ 栗木 裕梨

1 課題設定の理由

真珠は、昔から宝飾品として愛用されてきた。日本の真珠養殖は世界的にも有名である。私たちの住む宇和島市は典型的なリアス海岸、温暖な気候により昔は、天然の真珠が取れていた。近年では、その立地条件を生かし真珠養殖が盛んに行われ地元産業の柱の1つとなっている。その一方で、真珠生産には貝殻廃棄の課題もある。製品化されるのはおよそ3%であり、残りの97%のアコヤガイは産業廃棄物として廃棄される。さらに、平成23年以降の生産量は最盛期と比べると低いが、増加傾向にある。つまり、その分の廃棄物も同様に増加していることが言える。私たちはこの貝殻を有効利用することで地域の課題解決および地域活性化の効果が期待できると考えている。アコヤガイの持つ水質浄化作用に注目し、応用することで工業排水に含まれる重金属の浄化ができないかと思い研究を行った。

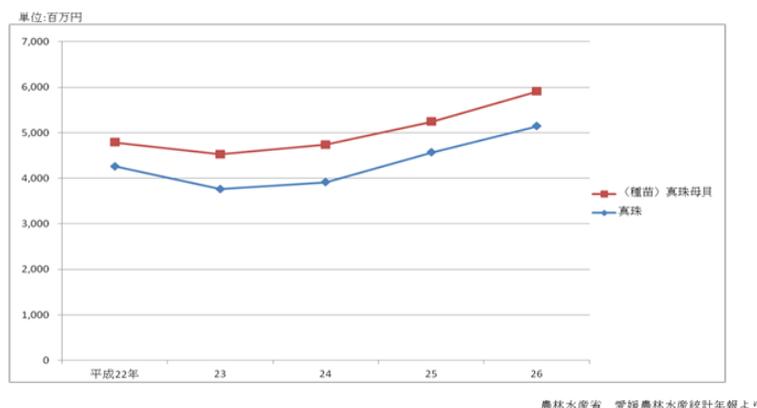


図1 真珠の生産量

2 アコヤガイについて

アコヤガイは二枚貝の一種である。真珠貝類の貝殻(主な成分は炭酸カルシウム)は外側から殻皮、稜柱層、真珠層の順に構成されており、大部分を真珠層が占めている。また、多孔性という多数の細孔を持っており、気体、液体などの分子やイオンの吸着性が高くなるという性質を持っている。つまり貝殻を粉末にすることで表面積が大きくなり、その効果はより期待できると言える。今回は、貝殻の内面にある真珠層をすり潰した粉末(以下パールパウダーP.Pと表記する)を用いて実験を行った。

3 予備実験

(1) 実験内容

吸着作用の有無を調べるため、生活に身近な溶液や化学薬品の代表として、醤油 1.0mL、赤インク 1.0mL、 CuSO_4 0.5mol/L 20mL を用意し、もとより吸着作用を持つと言われる活性炭と P.P(パールパウダー)をそれぞれ 0.5g 加え、また比較対象になにも入れてないものを用意した。

(2) 結果(必要な部分のみ抜粋)

醤油においては活性炭のみ吸着がおり、また赤インクにおいても活性炭のみ吸着が起こった CuSO_4 でも活性炭のみ吸着が見られたが、 CuSO_4 と P.P の試験管において、下方に沈んでいた P.P の中に青い物質が確認された。

(3) 考察

P.P の中に確認された青い物質が CuSO_4 であるならば、P.P には金属イオンを吸着する作用があるのではないかと考えられる。

4 仮説

予備実験を踏まえて次の3点の仮説を立てて研究を行った。

- ① 金属イオンの価数と吸着には関係性がある。
- ② P.Pの量と金属イオンの吸着には比例関係が成り立つ。
- ③ ①と同様にP.Pと金属イオンの吸着時間も比例関係にある。

5 実験・研究の方法

実験1 アコヤガイと金属イオンとの関係を調べるため0.01mol/LのCuSO₄aq、Al₂(SO₄)aq、FeCl₃aq、CuSO₄aq + Al₂(SO₄)aqにP.Pを加えて静置した。

実験2 金属イオンCu²⁺とFe³⁺に限定し、浄化に必要なP.Pの量と時間の関係性を以下の方法で調べた。

- ① 0.01mol/LのCuCl₂aq、FeCl₃aqを作り0.1g、0.5g、1.0gのP.Pを加えた。
- ② ①で作った溶液を10分、1週間、2週間、4週間と置き、分光光度計で吸光度を測定した。
- ③ 検量線を引き、吸光度から溶液の金属イオンの濃度を求めた。

実験3 吸光度にアコヤガイの影響が考えられたため、含まれるP.Pを均一にした状態で1日ごとの吸光度を分光光度計で測定した。

実験4 実験1で、Cu²⁺とAl³⁺の混合溶液において、海綿状の白色沈殿が得られた。また、わずかではあるが沈殿物に青白色沈殿もみられたためCu²⁺が反応していることがわかる。次に、溶液中に残るイオンの検証を行った。まずは、沈殿が見られたCu²⁺とAl³⁺の混合溶液をろ過した。次に、ろ液に6.0mol/Lのアンモニア水を適量加えることで、溶液にAl³⁺が含まれているのかを調べる。また、ここでもCu²⁺をFe³⁺に変え、同様の手順で比較実験を行った。その際は、0.01mol/LのFeCl₃、Al₂(SO₄)₃を5mLずつ混ぜ、10mLにしたものに、P.Pを0.1g加え、10分程静置した後にろ過した。

6 結果および考察

(1) アコヤガイと金属イオンとの関係

実験1の結果を表1に示す。P.Pを加えた直後にほとんどの試験管は濁ったが、アルミニウムを入れた溶液のみがすぐに透明になった。これはAl³⁺が水の浄化物質として使われるなど凝析により沈殿が起きたものと思われる。つまり、粉末状のP.Pがコロイドとして存在したためだと考えた。しかし、金属イオンを何も入れなかったstandardでは、数日間静置しておくとも沈殿を生じた。このためコロイド説は考えにくい。今後の課題である。

Cu²⁺とAl³⁺を混合させた溶液では、1日放置後に白色沈殿が生じた。仮にCu²⁺が沈殿しているのであれば青色になると考えられるが青色の沈殿がなかった。この検証を実験4で行った。Cu²⁺とFe³⁺は、1日後に沈殿が見られた。溶液に色がないためにほぼ沈殿したものと考えた。そこで、この2つのイオンに絞ってさらに研究を進めたのが実験2および実験3である。

実験2では、2価と3価のイオンを比較対象とし、沈殿が起きる条件を検討した。0.01mol/Lの塩化銅および塩化鉄と加えたP.P量の関係を図2・図3に示す。どちらの金属イオンも1週間を過ぎるとイオン濃度の減少率が小さくなっている。よって、金属イオンの濃度を効率よく減少させる時間は1週間以内であることがわかる。また、加えたP.Pの量との関係は、0.01mol/Lの金属イオンを含む溶液に対して0.01g/mLのP.Pが最も効率よくイオン濃度を減少させることがわかった。さらに図4からもアコヤガイにはイオン価数の大きい金属イオンを効率的に減少させる能力があることが分かる。

表 1 P.P と金属イオンとの関係

水溶液	直後の溶液	沈殿	沈殿の色	溶液の色
CuSO ₄ aq	白濁	○	青色	無色透明
Al ₂ (SO ₄) ₃ aq	ほぼ透明	○	白色	無色透明
FeCl ₃ aq	黄褐色濁	△ (海綿状)	黄褐色	無色透明
CuSO ₄ aq+Al ₂ (SO ₄) ₃ aq	白濁	△ (海綿状)	白濁	無色透明
standard	白濁	なし	—	白濁

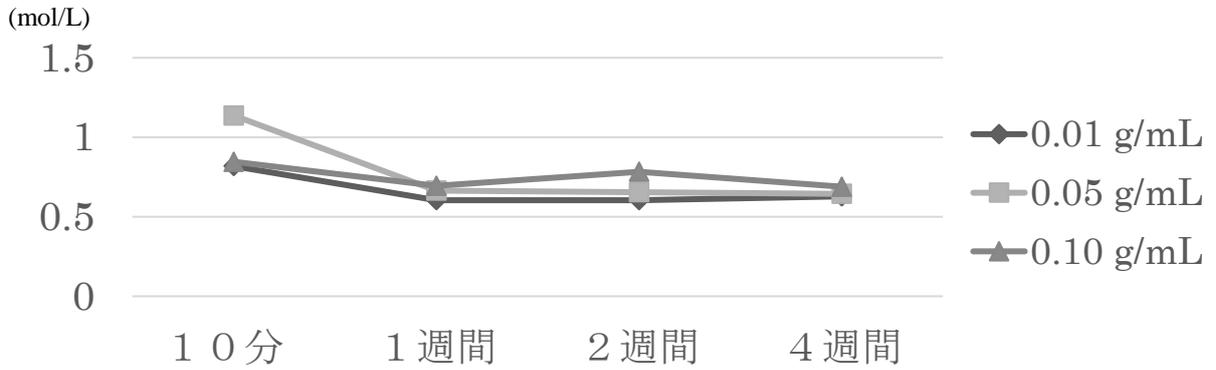


図 2 静置期間と Cu²⁺ のモル濃度の関係

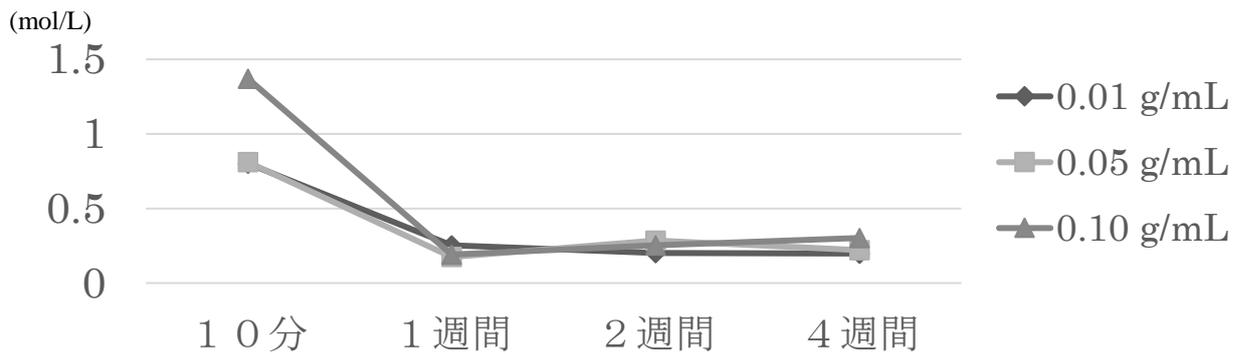


図 3 静置期間と Fe³⁺ のモル濃度の関係

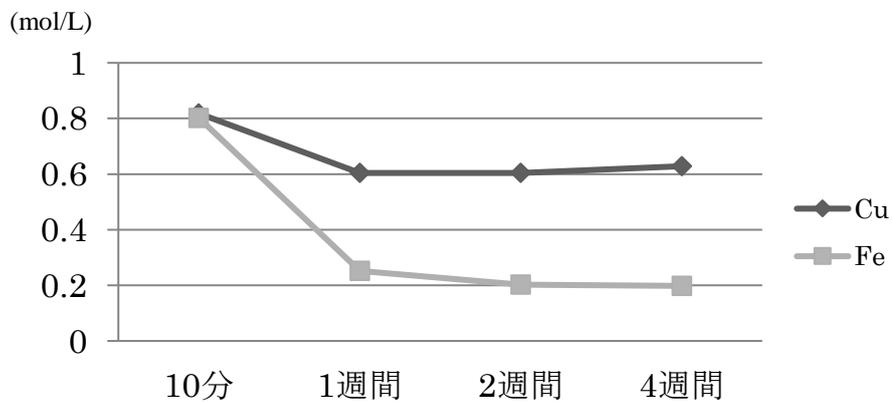


図 4 Cu²⁺ と Fe³⁺ のモル濃度の比較

(2) P.P が吸光度に与える影響

実験 3 の結果を表 2 に示す。P.P による吸光度の影響はあまりなかった。表からわかるように 5 日目以降の濃度が安定していることがわかる。浄化には 5 日以上の日数が必要だとわかった。また、10 倍の濃度では、 Fe^{3+} に大きな変化が見られた。 Fe^{3+} を含む溶液に P.P を加えると溶液の色が濃くなった。これは、P.P の主成分である炭酸カルシウムが弱塩基性であることが原因とされる。炭酸カルシウムは難溶性であるため、今回のように試験管内での実験では影響を受けるがより大きな容量で行う際には影響がないものと考えている。また、結果はそれぞれ 10 倍の数値が得られると考えたが 10 倍の数値が得られたのは Fe^{3+} のみであり、 Cu^{2+} は実験 1、実験 2 とほぼ同じイオン濃度になった。このことから、反応の即効性は Fe^{3+} にあるが反応量は Cu^{2+} の方が優れていると考えられる。

実験 4 の Cu^{2+} と Al^{3+} の混合溶液では、ろ液にアンモニア水を加えたところ白色沈殿が得られた。つまり、 Al^{3+} が存在していたことがわかる。また、溶液の色が深青色にならなかったことから Cu^{2+} が含まれていないことがわかる。 Cu^{2+} はすべて P.P と反応したと思われる。一方、比較実験として行った Fe^{3+} と Al^{3+} の混合溶液では、沈殿物に鉄と思われる赤褐色の固体が付着していた。そのため、 Fe^{3+} は P.P と反応したものと考えられる。そこで、同様にろ液にアンモニア水を加え Al^{3+} の存在を確認した。この溶液からも白色沈殿が見られたため Al^{3+} は含まれているものと考えられる。

表 2 静置期間と Cu^{2+} または Fe^{3+} のモル濃度の関係 (ろ過処理済)

日数 mol	1 日目	2 日目	3 日目	4 日目	5 日目	6 日目	7 日目
CuCl_2aq	0.634	0.947	0.621	0.936	0.637	0.637	0.637
FeCl_3aq	1.936	2.629	2.141	2.424	2.172	2.172	1.968

7 まとめと今後の課題

今回の実験から、P.P と金属イオンの反応性について検討することができた。中でも Cu^{2+} と Fe^{3+} を比べた場合、3 価の Fe^{3+} の方がより反応することわかったことは大きな成果である。しかし、この反応のメカニズムが多孔性を利用した吸着によるものなのかそれともコロイドによる凝析によるものなのかは特定することができなかった。まずは、どちらの反応が起こっているのかを明確にすることが第一の課題である。また、金属イオンを含む溶液の濃度と P.P 量の関係性をより詳細に調べることで、反応に必要な量を特定することができると考えている。今回は、 Fe^{3+} または Cu^{2+} での実験であったが、他の金属イオンについても調べる必要があると考えている。重金属を吸着させることが最終目標であり、そのための方法を今後も検討していきたい。

参考文献

- ・化学同人(1998)『第 2 版 機器分析のてびき 3』化学同人出版 p.19-32
- ・日本化学会(2004)『化学便覧 基礎編 II』丸善出版
- ・分光光度計基礎講座 第 5 回, hitachi-hightech.com
- ・農林水産省統計情報 <http://www.maff.go.jp/j/tokei/>