

# 宇和海産貝殻を用いた赤潮の未然防止

2年3組 山口 莉沙 2年4組 徳岡 佑  
2年4組 二宮 咲 2年4組 松本 尚子  
指導者 重松 聖二

## 1 課題設定の理由

愛媛県南予地方にある宇和海は、リアス式海岸からなる海域で、その特徴を生かした養殖業は南予地域の主産業で全国1位を誇る。一方、宇和海では頻繁に赤潮が発生しており、その都度、養殖業は大きな影響を受けており、大きな課題となっている。この赤潮の原因の一つとして、リンや窒素の増加に伴う富栄養化による植物プランクトンの大発生が考えられているが、決定的な解決に至っていない。二宮ら(2017)は、900℃で2時間焼いたカキ殻粉末は高濃度の銅(II)イオンを少量で除去できること、焼いたカキ殻粉末とCaOの結果が異なることから、除去は化学成分以外に構造上の要因があることを報告している(図1)。私たちは、先輩の研究を引き継ぎ、宇和海で養殖されている貝の貝殻で、赤潮の原因の一つと考えられている海水中のリン酸イオンの濃度を調節することで赤潮を未然に防ぎ、「赤潮」という地域の課題を地域の「廃棄物」で解決したいと考え、本研究を行うことにした。

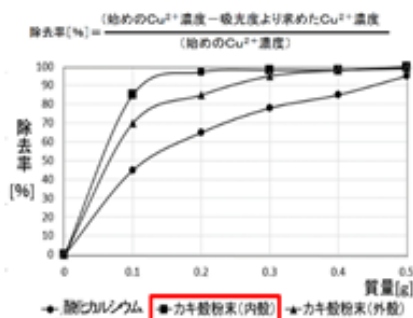


図1: カキ殻粉末等によるCu<sup>2+</sup>の除去率

## 2 仮説

宇和海で養殖される代表的な貝であるカキ、アコヤ貝ヒオウギ貝の貝殻(図2)を粉末化し、リン酸イオンが除去できれば、海水中のリン酸イオン濃度を調節でき富栄養化を防ぎ赤潮の未然防止になるのではないかと考え、本研究を行うことにした。



図2: 実験で用いた宇和海産貝殻

## 3 実験・研究の方法

### (1) 各貝殻によるリン酸イオンの除去性能の比較

各貝殻を、電気炉を用いて900℃で2時間加熱して粉末化したものでリン酸イオンの除去性能を比較する。貝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。鈴木(2014)によると、貝殻の主成分と考えられるCaCO<sub>2</sub>は825℃以上でCaOに変化し、コンキオリンは550℃以上で熱分解すると報告している。各貝殻を蒸発皿に入れて図3の電気炉を用い、900℃で加熱した際、貝殻の質量が時間とともにどのように変化するかを調べ、加熱時に起こっている化学変化を考察する。



図3: 電気炉

リン酸イオンを2 ppm含む水溶液に各貝殻粉末0.005gを入れて図4のように、5分間攪拌した後、パックテストを行い、その後ろ過する。そのろ液に各貝殻粉末0.005gを加え、5分間攪拌した後、パックテストを行い、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。

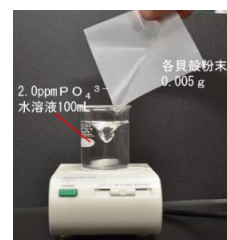


図4: 貝殻粉末によるP<sub>0</sub><sub>4</sub><sup>3-</sup>の除去

### (2) カキ殻粉末の海への効果的な散布方法

#### ア リン酸イオンの濃度測定(モリブデンブルー法)

各濃度のリン酸イオン水溶液50mLにモリブデン酸アンモニウム水溶液1mL、L-アスコルビン酸溶液0.5mLを混合し、10分後、可視紫外分光光度計で波長880nmにおける吸

光度を測定し、検量線を作成する。吸光度とリン酸イオン濃度の関係からリン酸イオン濃度を求める(図5)。吸光度=PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(ppm)×0.1842となる。

水槽に模擬海水(3.5% NaCl水溶液)を入れ、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を加えてリン酸イオン濃度を2ppmにする。図6のようにカキ殻粉末を2gずつ入れた不織布袋を模擬海水につける。60分ごとに、模擬海水の上層部と下層部の海水を駒込ピペット

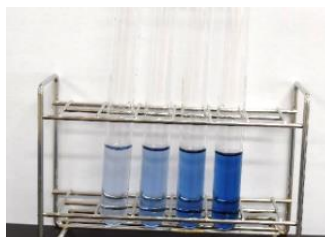


図5：モリブデンブルー法による呈色

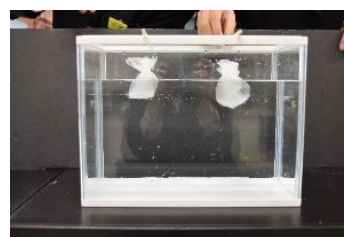


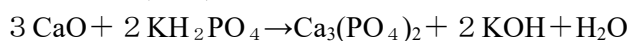
図6：不織布袋を用いたリン酸イオンの除去

で採取し、リン酸イオン濃度の変化をモリブデンブルー法で測定する。

- (3) カキ殻粉末によるイオンの除去の仕組みの解明カキ殻粉末を加えることで銅(II)イオン、リン酸イオンが除去される仕組みについて考察する。

ア 化学反応による除去

リン酸イオンが下記の化学反応によりリン酸カルシウムが生成し除去されたと考えると、理論上 CaO1.00gからCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>は1.85g生成する。



イ 吸着による除去

生成した白色物質を蒸留水に入れて攪拌し、リン酸イオンが検出された場合、カキ殻粉末の内部構造に吸着された可能性が大きい。

ウ カキ殻粉末、CaO 試薬粉末の電子顕微鏡による観察

900℃で2時間加熱して作成したカキ殻粉末、銅(II)イオンを含む水溶液にカキ殻粉末を加え、図7のように、下層に生成した濃青色沈殿、試薬の酸化カルシウムについて電子顕微鏡で構造を観察し、除去の仕組みについて考察する。



カキ殻粉末で生成した沈殿

図7：Cu<sup>2+</sup>を含む水溶液にカキ殻粉末を加えて生成した2種類の沈殿

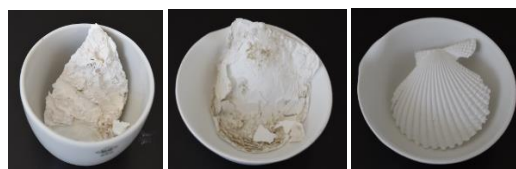


図8：900℃、2時間加熱後の各貝殻(左：カキ殻、中央：アコヤ貝、右：ヒオウギ貝)

4 結果と考察

- (1) 各貝殻によるリン酸イオンの除去性能の比較各貝殻を、電気炉を用いて900℃で2時間加熱すると、図8のようになった。特に、アコヤ貝は表面の薄片がはがれたようになっていた。何層にもなっている真珠層がこの薄片になったと考えた。

また、ヒオウギ貝は貝殻の形のまま、CaOに変化した。電気炉を用いて、900℃、2時間加熱したときの各貝殻の質量変化を測定した(図9)。貝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り、加熱の過程でコンキオリンは550℃以上で熱分解、炭酸カルシウムCaCO<sub>2</sub>は825℃以上で酸化カルシウムCaOと二酸化炭素CO<sub>2</sub>に分解するので約40%質量が減少すると考えられる。

2ppmのリン酸イオンを含む水溶液を3つ用意しそれぞれに貝殻粉末を0.05gずつ加え、マグネティックスターラーで5分間攪拌し、パックテストを行い、その後ろ過した。そのろ液に各貝殻粉末0.005gを加え、5分間攪拌した後、パックテストを行い、その後ろ過し、パックテストでリン酸イオンが検出されなくなるまで操作を繰り返した。各貝殻粉末を加えたときの質量とリン酸イオン濃度は図10のような結果となり、リン酸イオンの除去の性能は、カキ殻粉末>アコヤ貝粉末>ヒオウギ貝粉末の順になることが分かった。3種類の貝殻粉末

でリン酸イオンの除去に違いが生じた理由を考察する。3種類の貝殻とも主成分はほぼ同じと考えられる。900℃で2時間加熱した際、いずれも酸化カルシウムに変化している。しかし、このような結果に差が出たのは、各貝殻粉末の構造の違いが原因と考えた。900℃で2時間加熱した後の貝殻の様子は、明らかに3つで異なっていた。貝殻が成長する際の仕組が異なり、内部の構造の違いが出てきているのではないかと考えた。

(2) カキ殻粉末の海への効果的な散布方法

不織布袋にカキ殻粉末を入れると、穏やかに散布され、図 11 のように時間の経過とともに、リン酸イオン濃度が減少した。不織布袋による散布法では、リン酸イオン濃度をコントロールするという意味では一定の成果が得られた。不織布袋の内部にセロハンを入れると、粉末が外部に出なくなるので、上層部への効果が大きくなるか検討したい。

(3) カキ殻粉末によるイオンの除去の仕組の解明

ア 化学反応による除去

リン酸イオンが下記の化学反応によりリン酸カルシウムが生成し除去されたと考えると、理論上 CaO1.00g から  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  は 1.85g 生成する。実験では CaO1.00g から  $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$  と考えられる白色物質が 1.34g 生成したことから、計算上、約 70% 化学反応したと考えた。

イ 吸着による除去

生成した白色物質を蒸留水に入れて攪拌すると、モリブデンブルー法でリン酸イオンが検出された。リン酸カルシウムの水溶性は低いと考えられるので、吸着していたリン酸イオンの一部が脱離したと考えた。

ア、イの実験結果から、リン酸イオンはカキ殻粉末の成分と化学反応してリン酸カルシウムになることと、カキ殻粉末に吸着することの両方で除去されたと考えた。

ウ カキ殻粉末、CaO 試薬粉末の電子顕微鏡による観察

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、内部構造の違いがあるのでないかと考え、電子顕微鏡での観察を愛媛大学に依頼した。図 12 は酸化カルシウム(試薬)の 10000 倍画像である。全体的に粒子状の形状が観測されているが、粒子が大きくなめらかであるということから試料全体として表面積が少なくなっていると考えられる。図 13 はカキ殻粉末の 10000 倍画像である。化学成分は図 12 の酸化カルシウムと同じと考えられる。

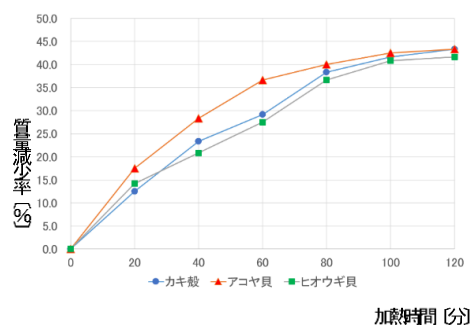


図 9 : 各貝殻の加熱に伴う質量減少率の変化

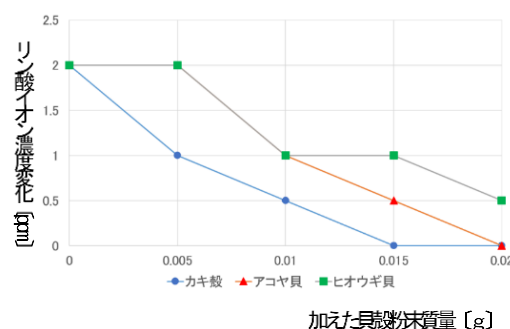


図 10 : 各貝殻によるリン酸イオンの除去

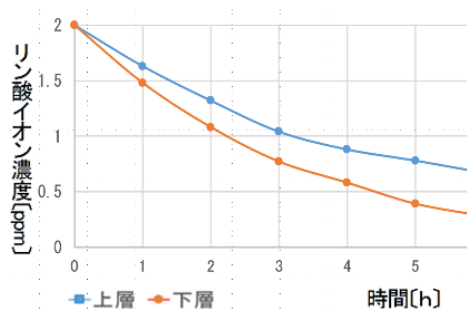


図 11 : 不織布袋を用いたリン酸イオンの除去

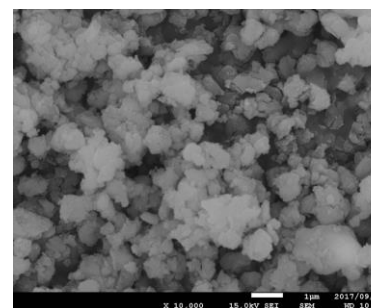


図 12 : CaO (試薬粉末) 電子顕微鏡画像

私たちが予想していた多孔質を観察することはできなかった。酸化カルシウムと比較して各粒子の大きさがとても小さいことが分かる。

この粒子の小ささが表面積の大きさにつながり、吸着力の強さに由来している可能性があると考えた。カキ殻粉末は、非常に細かい粒子であるため、表面積が大きくなり吸着力の向上が推測される。愛媛大学の先生の話では、この表面積は粒子サイズから、粉末 1 g 程度でテニスコートと同程度かそれ以上になるとのことであった。

図 14 はカキ殻粉末に銅(II)イオンが付着した物質の 10000 倍画像である。図 13 のカキ殻粉末には見られない非常に細かい粒子(10nm 程度)も認められている。この粒子がそれぞれ銅粒子であるかについては、決定できていないが、全体的にカキ殻粉末の粒子よりも細かい物も認められていることから、吸着前後の解析像を比較すると表面に銅(II)イオンが吸着している可能性があると考えた。

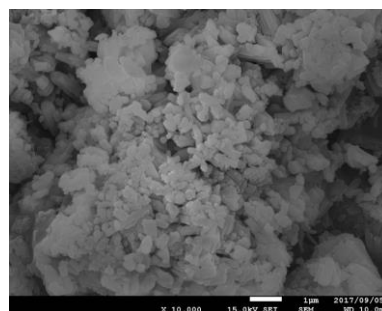


図 13 : カキ殻粉末

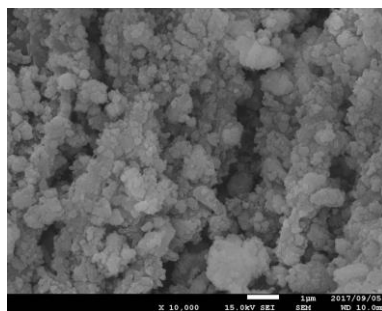


図 14 : Cu<sup>2+</sup>除去後のカキ殻粉末電子顕微鏡画像

## 5 まとめと今後の課題

宇和海産貝殻粉末でリン酸イオンを除去でき、中でもカキ殻粉末は効果が大きいことが分かった。各貝殻を加熱した際、減少した質量が約 43%であったことから、各貝殻は CaO に変化したと考えた。各貝殻粉末の化学成分は同じ CaO であるが、リン酸イオンの除去の性能に差が出たのは、貝殻が成長する際の仕組が異なり、内部構造に違いが出ていると考えた。また、不織布袋による散布法では、時間の経過とともに、リン酸イオン濃度が減少したことから、リン酸イオン濃度をコントロールするという意味では一定の成果が得られた。電子顕微鏡の解析により、CaO に比べてカキ殻粉末は表面積が大きく吸着力が向上したと考えた。リン酸イオンはカキ殻粉末の成分と化学反応してリン酸カルシウムになること、カキ殻粉末に吸着することの両方で除去されたと考えた。

今後は、カキ殻粉末を外部に出さずにリン酸イオンを除去する方法として、不織布袋の内部に、イオンだけを通すセロハンを入れることで、上層部への効果が大きくなるか検討したい。また、除去後のカキ殻を回収しやすくするために、粉末にしないでリン酸イオンを除去する効果的な方法やリン酸イオンを吸着させたカキ殻粉末を化学肥料としての付加価値を持たせる方法についても研究したい。

## 謝辞

愛媛大学大学院理工学研究科の高橋亮治先生、佐藤文哉先生、愛媛大学学術支援センターの倉本誠先生には、電子顕微鏡での観察をはじめ、丁寧にご指導していただきました。この場をお借りして感謝の意を表します。

## 参考文献

- ・山本民次, 浅岡聡, 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』, p371-378
- ・広島大学大学院生物圏科学研究科, 2010, 「カキ殻でヘドロの改善」
- ・二宮紗弥, 石山春菜, 東野乃, 2017, 『平成 28 年度 S S H 生徒課題研究論文集』, 愛媛県立宇和島東高等学校
- ・鈴木文彦, 2014, シジミ貝殻焼成品の製造方法、及びそれを有効成分とした肝臓機能障害改善用組成物
- ・久保埜公二, 比色定量法による河川水中のリン酸イオン濃度測定