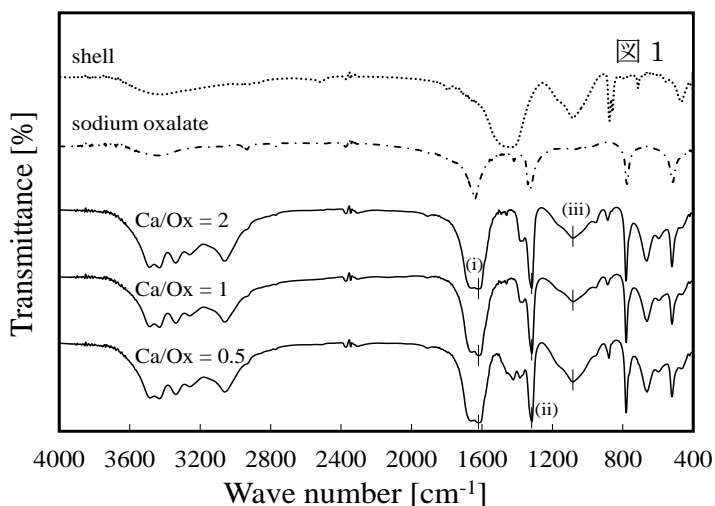


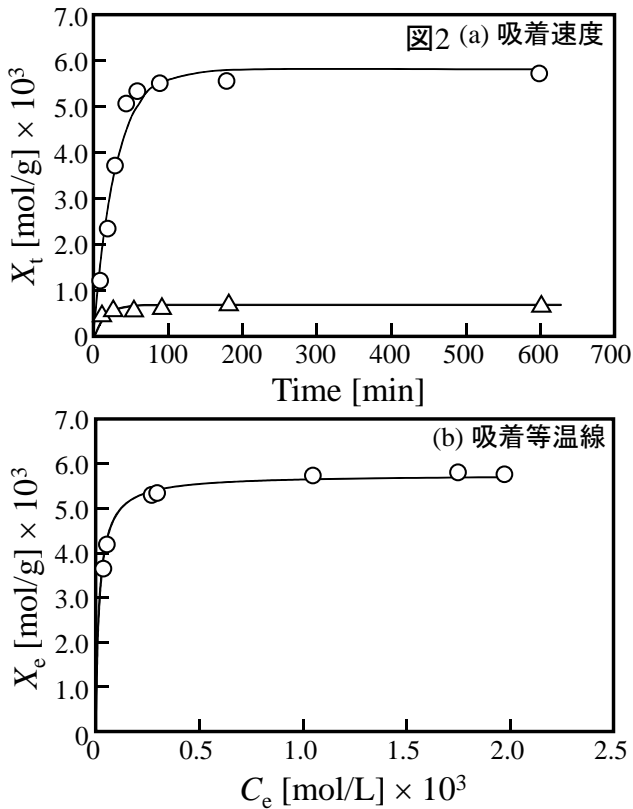
**【1. 背景と目的】** 北海道はホタテ漁獲量日本一であり、同時に廃棄貝殻も大量に発生し、その量は道内の水産廃棄物中の約40%を占めている。様々な利活用が開発されているが、分離操作に係わる利活用方法の開発事例は非常に少ない。新規の廃棄貝殻の有効利活用を目的とし、粉碎ホタテ貝殻粒子の表面改変を行い、吸着剤や凝集剤としての利用を試みた。粉碎によく用いられるボールミルを用いて貝殻を粉碎する際に、2つ以上のイオン性解離基を有する物質を含む溶液と共に粉碎を行うことにより、生じた新しい表面は反応性に富んだ表面であることから、共存する物質を化学的に安定した状態で付加できると考えられる。この手法は熱的操作を伴わず低コストで行え、また、スケールアップが容易であることから簡便な表面改変方法として期待できる。調製した表面改変貝殻粒子の吸着性能及び凝集性能を実験的に検討することを目的とした。

**【2. 実験方法】** **試料：**ホタテ貝殻は函館市内の小売店またはスーパーマーケットから入手した。水道水で洗浄後、蒸留水で共洗いし、60°C恒温器中で乾燥させた。その後ハンマーで2-3 cm程度の大きさに砕き、塩化ビニル容器中に室温で保存した。これをボールミル粉碎に用いた。**表面改変粒子の調製方法：**ボールミルポッド内に貝殻片10 gと所定量のジカルボン酸(酒石酸カリウムナトリウム、フタル酸水素カリウム、クエン酸三ナトリウム、シュウ酸ナトリウム)、または、アミノ酸(アスパラギン酸ナトリウム、アルギニン、トリプトファン、フェニルアラニン)、水100 gを入れ、そこに2 cm アルミナボールを入れて120 prmで24時間粉碎を行った。**吸着実験：**全て回分式で行った。ほとんどの実験での実験条件は、表面改変貝殻粒子0.02 g、鉛イオン(硝酸鉛)初期濃度 $3 \times 10^{-3}$  mol/L、液体積100 mL、液相初期pH 5とした。30°C恒温水層内で所定時間接触させた後に、0.45  $\mu$ mメンブランフィルタを用いて固液分離し、液相の平衡pH および鉛イオン濃度測定(原子吸光光度法)を行った。**凝集実験：**粒子懸濁液として3 g/Lカオリン(はくどう土, 和光純薬)懸濁液を用いた。所定量の表面改変貝殻粒子と蒸留水をビーカーに分取し、マグネティック・スターラで攪拌させながら超音波破碎機を用いて超音波を照射し、表面改変貝殻粒子懸濁液を調製した。100 mLガラス製メスシリンダーにカオリン懸濁液を95 mL入れ、マグネティック・スターラで攪拌し(600 rpm)、そこに0.5-1.0 mLの表面改変貝殻粒子懸濁液を加え、添加後1分で攪拌を止め、凝集状態の確認を目視で行った。

**【3. 結果および考察】** **3.1. 吸着速度および吸着平衡関係：**用いたジカルボン酸を添加した場合、その全てにおいて表面にカルボキシル基が付加されていることがFT-IR測定の結果明らかとなった。紙面の都合上、以下ではシュウ酸ナトリウムを添加した場合の結果についてその詳細を記載する。図1はホタテ貝殻粉末、シュウ酸ナトリウム(Ox)、貝殻中のCa(カルシウム)とOxとのモル比が0.5, 1.0, 2.0となるように添加して調製した貝殻粉末の測定結果である。(iii)は $1082\text{ cm}^{-1}$ であり、これは貝殻中の $\text{CO}_3$ に由来する。また、(i)の $1613\text{ cm}^{-1}$ および(ii)の $1317\text{ cm}^{-1}$ はOxの特徴的な吸収ピークと一致しており、(i)はC=Oに、また、(ii)はCOO<sup>-</sup>に由来する吸収ピークである。この事より、貝殻表面にカルボキシル基が付加された可能性を示唆しているものと考えられる。図2はCa/Ox = 1の場合の鉛イオン吸着における吸着速度(図2(a))および吸着等温線



とOxとのモル比が0.5, 1.0, 2.0となるように添加して調製した貝殻粉末の測定結果である。(iii)は $1082\text{ cm}^{-1}$ であり、これは貝殻中の $\text{CO}_3$ に由来する。また、(i)の $1613\text{ cm}^{-1}$ および(ii)の $1317\text{ cm}^{-1}$ はOxの特徴的な吸収ピークと一致しており、(i)はC=Oに、また、(ii)はCOO<sup>-</sup>に由来する吸収ピークである。この事より、貝殻表面にカルボキシル基が付加された可能性を示唆しているものと考えられる。図2はCa/Ox = 1の場合の鉛イオン吸着における吸着速度(図2(a))および吸着等温線



(図2(b))を示している. 図2(a)中のシンボル△は表面改変を行っていない貝殻粒子を用いた場合の吸着速度の結果である. 吸着速度も吸着等温線で表される吸着平衡関係は両方共に Langmuir 型にしたがうことがわかった. 図中の実線は,

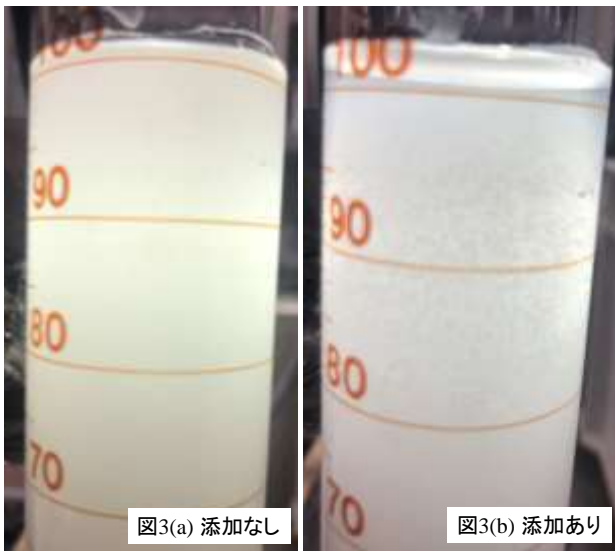
$$X_t = X_e[1 - \exp(-(k_a C_e + k_d)t)] \quad (1)$$

$$X_e = KX_s C_e / (1 + KC_e) \quad (2)$$

(1)(吸着速度式)および(2)(吸着等温線)式とデータとの最小二乗法によって吸着パラメタ(吸着速度定数  $k_a = 18.8 \text{ L}/(\text{mol min})$ , 脱着速度定数  $k_d = 3.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , 吸着平衡定数  $K = 5.39 \times 10^4 \text{ L}/\text{mol}$ , 飽和吸着量  $X_s = 5.75 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ )を決定した, その計算線である. 決定係数  $R^2$ はそれぞれ0.994 および0.961 であり, 非常に良くしたがっていることがわかる. また図 2(a)より, 表面改変をした粒子の吸着量は表面改変を行っていない貝殻粒子よりも約6倍大きくなっていることがわかる. これらの結果からカルボキシル基が付加されたことで, 付加されない場合でも鉛イオンの吸着座席となり得る官能基に加えてカルボキシル基が新たな吸着座席となり得たことを示していると考えられる. その他詳細については

Surfaces 誌 (DOI : 10.3390/surfaces7020014) に発表している.

**3. 2. 凝集性能の発現:** アミノ酸を添加してボールミリングして表面改変を試みた粒子を用いて凝集実験を行った. ボタン雪のように大きな凝集体(フロック)の生成はほとんど観測することはできなかった. しかし図 3(b)に



示すように, 凝結体が生成することは確認ができた. これは, フェニルアラニンを添加して表面改変を試みた貝殻粒子  $10 \text{ g/L}$  懸濁液を  $3 \text{ g/L}$  カオリン溶液  $95 \text{ mL}$  に  $4 \text{ mL}$  添加した場合の写真である. 同様な凝結体の確認はアスパラギン酸ナトリウム, アルギニン, トリプトファンを添加して調製した粒子を用いた場合にも目視で確認する事ができた. フロックが生じない理由としては被凝集粒子と凝集剤としての粒子の大きさがほぼ同じであること, また, 粒子同士の衝突が十分ではないことが考えられる. しかし, 凝集剤としての可能性は確認できたので今後はさらなる検討を行っていきたいと考えている.

**【4. 結論】** (1) ジカルボン酸の添加によるボールミルを用いたメカノケミカル反応によって貝殻粒子を金属イオンの吸着剤とすることができた. (2) アミノ酸を添加して表面改変を試みた粒子を用いて凝集実験を行った結果フロック生成は確認できなかったが, 凝結体の生成は確認できた.

**【謝辞】** 本研究を遂行するにあたり, ご支援を賜りました公益社団法人南北海道振興財団に御礼申し上げます.