

タテボシガイ貝殻を用いた鉛吸着剤の開発

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者名	道川, 慧太 渡邊, 哲弘 豊原, 容子 佐藤, 敦政 豊原, 治彦
発行元	日本水産學會
巻/号	80巻4号
掲載ページ	p. 589-593
発行年月	2014年7月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



タテボシガイ貝殻を用いた鉛吸着剤の開発

道川 慧太,¹ 渡邊 哲弘,¹ 豊原 容子,² 佐藤 敦政,³ 豊原 治彦^{1*}

(2014年2月18日受付, 2014年4月23日受理)

¹京都大学農学研究科, ²京都華頂大学現代家政学部, ³アース株式会社Development of lead adsorbent using the shell of *Unio douglasiae biwae* KobeltKEITA MICHIKAWA,¹ TETSUHIRO WATANABE,¹ MASAKO TOYOHARA,²
ATUMASA SATO³ AND HARUHIKO TOYOHARA^{1*}

¹Division of Applied Biosciences, Graduate School of Agriculture, Kyoto University, Sakyo, Kyoto 606-8502,
²Kyoto Kacho University, Faculty of Contemporary Home Economics, Higashiyama, Kyoto 606-0062, ³EARTH
Corporation, Sendai, Miyagi 981-3180, Japan

With the aim of utilizing the shell of *Unio douglasiae biwae* Kobelt which is usually discarded, we attempted to develop an efficient metal adsorbent endowed with precipitation ability using the shell. On measuring the adsorption capacity of the shell powder for Pb(II), Cr(VI) and As(III), it showed significantly high adsorption capacity for Pb(II). The adsorption capacity of the shells of *Pinctada fucata martensii*, *Crassostrea gigas*, and *Mizuhopecten yessoensis* for Pb(II) was also measured, and all shells showed adsorption capacity for Pb(II). After baking the shell of *Unio douglasiae biwae* Kobelt at temperatures of over 400°C, the surface of the shell became porous and the crystalline structure of CaCO₃ changed from aragonite to calcite, thereby increasing the adsorption capacity for Pb(II). By adding a small amount of acrylamide polymer, we succeeded in giving precipitation ability to the shell powder adsorbent.

キーワード：貝殻, 吸着剤, 凝集剤, タテボシガイ, 鉛

平成24年の日本の貝類養殖の生産量は349,700 tであり, 副産物である貝殻の発生量は毎年200,000 t近くに達する。¹⁾ 貝殻の一部は土壌改良剤,²⁾ 食品添加剤,³⁾ カキ養殖用種苗器⁴⁾等に利用されているが, その多くが廃棄されており, 新たな再利用法が求められている。琵琶湖に生息するイシガイ科の一種のタテボシガイ *Unio douglasiae biwae* Kobelt も, 他の貝類と同様にその貝殻の再利用法の開発が重要な課題となっている。タテボシガイは琵琶湖における最も現存量の多い貝類で, 琵琶湖の貝類現存量全体の約40%を占めている。⁵⁾ この二枚貝は琵琶湖周辺の地域で食用とされているが, その貝殻には利用法がないために廃棄されているのが現状である。

貝殻成分の約90%は炭酸カルシウムであり, その他の成分として二酸化ケイ素, タンパク質, 多糖類等が含まれる。⁶⁾ 貝殻の主成分である炭酸カルシウムには, 三方晶系のカルサイト, 斜方晶系のアラゴナイト, および

六方晶系のバテライトという3種の結晶構造の異なる多形が存在し, 貝殻中にはカルサイトとアラゴナイトの2種が含まれている。⁷⁾ バテライトは不安定であるため自然界にはほとんど存在しない。常圧下ではカルサイトが最も安定しており, アラゴナイトを加熱するとカルサイトに転移することが知られている。⁸⁾

鉱物由来の炭酸カルシウムを用いた研究において, 炭酸カルシウムは水溶液中の金属に対する吸着能を持つことが示されている。⁹⁾ また炭酸カルシウムは水中の微細粒子を凝集し, 固液分離を容易にする凝集能を持つことが知られている。¹⁰⁾ このように炭酸カルシウムは金属に対する吸着能と凝集能の両者を合わせ持つことから, 貝殻は有害金属吸着凝集剤の原料として適していると考えられる。

近年, 環境中の有害金属汚染に対する関心はますます高まっている。汚染物質となる有害金属の流出源としてはメッキ産業, 金属加工産業, 鉱業等の様々な産業があ

げられ、有害金属の種類もカドミウム、鉛、六価クロム、水銀、ヒ素及びセレンなど多岐に渡る。^{11,12)} その中でも鉛汚染は1980年代に小児に対する慢性毒性が明らかになってから、大きな注目を集めてきた。¹³⁾ その後の研究から、低濃度の鉛を摂取し続けることによる症状には、食欲・体重の減少、鬱病、筋力低下、関節硬直、下痢、知能低下、聴覚消失、成長遅滞等があることが分かっている。¹⁴⁾

廃液中の有害金属の除去法には主に沈殿法、イオン交換法、及び吸着法等の方法が存在する。¹⁵⁾ 沈殿法は廃液に硫酸カルシウムなどを加えることにより不溶性金属塩を生成し沈殿させる除去法であり最も安価であるが、大量の沈殿物が発生するという問題がある。¹⁶⁾ イオン交換法はイオン交換樹脂に廃液を通水することでイオン交換の原理により廃液中の金属を取り除く方法であるが、イオン交換樹脂が高価であるため処理コストが高いという短所を持つ。¹⁷⁾ 吸着法は活性炭などに廃液中の金属を吸着させて取り除く方法であるが、活性炭が高価であるためこの方法もまた処理コストが高いという短所を持つ。¹⁶⁾ このように従来の処理法はいずれも問題点を抱えており、高効率かつ低コストである新規処理技術の開発が求められている。

そこで近年、安価かつ豊富に存在する生物由来の原料を用いた汚染物質除去法であるバイオソープションが注目されている。これは生物由来の原料を加工したものに汚染物質を吸着させる吸着法の一つであり、原料が安価であることに加えて環境負荷が低いという長所をもっている。¹⁷⁾ バイオソープションの原料としては海藻、甲殻類の甲殻、真菌類、細菌類等が使われているが、貝殻を原料として用いた研究例は数が少ない。また、従来のバイオソープションにおける吸着剤は凝集能を持たないものがほとんどであったが、汚染水処理現場での使用を考慮すると凝集沈殿効果を合わせ持つことが好ましい。この点において、貝殻の主成分である炭酸カルシウムは元来ある程度の凝集能を持つために、¹⁰⁾ その他の原料よりも優れていると言える。そこで、本研究ではタテボシガイ貝殻の有効利用を目的として、低環境負荷型の凝集能を併せ持つ金属吸着剤の開発を試みた。

材料と方法

材料 タテボシガイ貝殻 (2013年4月に滋賀県で採取)、アコヤガイ貝殻 (2012年4月に長崎県で採取)、マガキ貝殻 (2012年2月に宮崎県で採取)、ホタテガイ貝殻 (2012年3月に北海道で採取) を洗浄後自然乾燥させ、ワンダーブレンダー (大阪ケミカル株式会社, WB-1) を用いて粉碎した。その後貝殻粉末を125 μm の篩を通過させ、通過したものを実験に用いた。タテボシガイ貝殻の粉末のみ電気炉 (小糸工業, KCA-10A)

を用いて、200, 400, 600 及び 800°C において 60 分間焼成し、それを焼成貝殻粉末として用いた。またタテボシガイ未焼成貝殻粉末 97% とアクリルアミドポリマー (SNF 社) 3% を混合し凝集剤を調製した。

金属の吸着実験 容量 50 mL のコニカルチューブに、鉛、六価クロム及びヒ素の各種水溶液 (2 mg/L) を 40 mL 入れ、そこに貝殻粉末を鉛の水溶液には 4 mg、その他の水溶液には 40 mg 添加し、振盪器 (TAITEC, XR-36) を用いて 100 rpm で 5 分間振盪した。その後 4,000 $\times g$ で 5 分間遠心分離を行い、上清の各種金属濃度をデジタルパックテスト・マルチ (共立理化学研究所) を用いて測定した。なお、本キットを用いるにあたり、各重金属の標準溶液を用いた精度管理を行った。吸着能は、以下の式を用いて算出した。

吸着能 (mg/g)

$$= \frac{\text{初期濃度} - \text{処理後濃度} \text{ (mg)} \times 0.04}{\text{貝殻粉末添加量} \text{ (g)}}$$

カオリン懸濁水の凝集沈殿実験 寺井ら¹⁰⁾の方法を参考にして行った。容量 15 mL のコニカルチューブに 1 g/L の濃度のカオリン (ナカライテスク) 懸濁水を 10 mL 入れ、そこに上記の凝集剤を 10 mg 加え、攪拌機 (THERMONICS, M-100) を用いて 30 秒間攪拌した。その後 5 分間静置し、上澄みの 660 nm における吸光度を分光光度計 (SHIMADZU, UV1240 mini) を用いて測定した。

カオリンの凝集活性は以下の式により計算した。

$$\text{凝集活性} \text{ (\%)} = \frac{\text{処理前の値} - \text{処理後の値}}{\text{処理前の値}} \times 100$$

貝殻の概観観察および結晶構造の分析 走査型電子顕微鏡 (HITACHI, TM3000 Miniscope) を用いてタテボシガイ貝殻の観察を行い、焼成温度が貝殻の表面構造に与える影響を比較した。また、X線回析装置 (Rigaku, MiniFlex600) を用いて各貝殻粉末を X 線回析に供し、貝殻の結晶構造を分析した。

統計処理 全ての実験における試料数は 3 検体で、統計処理は *t* 検定によって行った ($p < 0.05$)。

結果

焼成条件が各種金属の吸着能に与える影響 焼成温度がタテボシガイ貝殻の鉛、六価クロム及びヒ素吸着能に及ぼす影響を Table 1 に示す。鉛に対しては焼成の有無に関わらず高い吸着能を示したが、六価クロム及びヒ素に対する吸着能は低かった。鉛に対する吸着能は、未焼成貝殻粉末と比較して、600°C において 1.45 倍、800°C において 1.50 倍有意に増加した ($p < 0.05$)。

各種貝殻の鉛吸着効果 各種貝殻の鉛に対する吸着能を Table 2 に示す。全ての貝殻において高い鉛吸着効果が認められたが、タテボシガイの吸着能はホタテガイ及

Table 1 Effect of baking temperature on adsorption capacities (mg/g) for different metals

Metal ions	Baking temperature (°C)				
	Unbaked	200	400	600	800
Pb(II)	14.54 ± 0.81	15.95 ± 0.81	16.66 ± 1.34	21.09 ± 0.92*	21.8 ± 0.81*
Cr(VI)	0.93 ± 0.41	0.93 ± 0.42	0.8 ± 0.25	1.07 ± 0.17	1.53 ± 0.32
As(III)	0.6 ± 0.3	1.06 ± 0.38	1.5 ± 0.25	1.07 ± 0.31	0.87 ± 0.57

* Statistical difference with unbaked shell was tested using Student's *t*-test. Adsorption capacities significantly differ from the value of unbaked ($p < 0.05$).

Table 2 Pb(II) adsorption capacities of shells from different species

Species (Scientific name)	Absorption capacity (mg/g)
Tateboshigai (<i>Unio douglasiae biwae</i> Kobelt)	14.53 ± 0.81
Pearl oyster (<i>Pinctada fucata martensii</i>)	16.84 ± 0.92
Japanese oyster (<i>Crassostrea gigas</i>)	20.38 ± 0.81*
Scallop (<i>Mizuhopecten yessoensis</i>)	21.98 ± 0.61*

* Statistical difference with the value of *U. d. biwae* was tested using Student's *t*-test. Adsorption capacities significantly differ from the value of *U. d. biwae* ($p < 0.05$).

Table 3 Effect of baking temperature on flocculation efficiency (%)

Temperature (°C)	Flocculation efficiency (%)
Unbaked	96.7 ± 0.6
200	96.3 ± 2.1
400	96.3 ± 0.8
600	92.8 ± 2.5
800	95.8 ± 2.2

びアコヤガイよりも有意に低い値を示した ($p < 0.05$).

焼成条件が凝集沈殿効果に与える影響 タテボシガイ貝殻の焼成温度とカオリンに対する凝集能を Table 3 に示す。どの焼成温度においても 90% 以上の高い凝集能が得られたが、焼成温度による顕著な影響は見られなかった。

外観観察 各焼成温度のタテボシガイ貝殻粉末の走査型電子顕微鏡による外観観察を行ったところ、焼成処理による貝殻粉末の多孔質化が認められた (Fig. 1)。未焼成貝殻表面は滑らかであったが (Fig. 1a), 600°C 以上の焼成に伴い多孔化が認められた (Fig. 1d, e)。

X線回析による分析 タテボシガイ貝殻粉末について X線回析による分析を行ったところ、未焼成、200°C 及び 400°C 焼成貝殻はアラゴナイトのみ (Fig. 2a-c), 600°C 焼成貝殻はアラゴナイトとカルサイトの混合物 (Fig. 2d), 800°C 焼成貝殻はカルサイトのみからなること (Fig. 2e) が認められた。タテボシガイ以外の 3 種の貝の未焼成貝殻粉末を分析したところ、アコヤガイはアラゴナイトとカルサイトの混合物 (Fig. 2f), マガ

キ及びホタテガイはカルサイトのみからなること (Fig. 2g, e) が認められた。

考 察

タテボシガイ貝殻粉末は焼成処理の有無に関わらず六価クロムやヒ素に比べ、鉛に対して高い吸着能を示したが、焼成処理を施すことによってその吸着能は増加し、600°C と 800°C において未焼成と比較して有意な差が見られた (Table 1)。また、アコヤガイ、マガキ、ホタテガイの貝殻も鉛吸着能を示したことから (Table 2)、鉛に対する高い吸着能は貝殻に共通した性質であると考えられた。本研究で用いた鉛 2 mg/L は、環境省の「水質汚濁に関わる環境基準」で定められた値と比較すると 200 倍の濃度であるが、現場廃液の鉛濃度は通常は環境基準の数十倍程度であることから、これらの貝殻は十分な鉛除去能をもつことが示唆される。貝殻の成分の約 90% は炭酸カルシウムであり、また炭酸カルシウムは高い鉛吸着能を示すことが知られているため、⁹⁾ 貝殻による鉛吸着能の大部分は炭酸カルシウムに依るものであると考えられた。鉱物由来の炭酸カルシウムを用いた鉛吸着の研究から、吸着メカニズムは、(1)結晶表面の CO_3^{2-} に水溶液中の Pb^{2+} がイオンの吸着する「静電吸着作用」、(2)結晶の表面構造中に Pb^{2+} が取り込まれ固溶体を形成する「吸収作用」、及び(3)結晶表面において Pb^{2+} のイオン交換が起こり PbCO_3 の結晶が析出する「表面沈殿形成作用」の 3 つの作用からなると考えられている。⁹⁾ これらの 3 つの作用のうち「静電吸着作用」と「吸収作用」は比較的短時間で起こり、「表面沈殿形成作用」はより長時間を要すると考えられている。

走査型電子顕微鏡による貝殻の観察において焼成による表面の多孔化が認められ、特に 600°C と 800°C で焼成した貝殻において顕著であった (Fig. 1)。このことから、多孔化によって貝殻の表面積が増加し、「静電吸着作用」が増加した結果、鉛吸着能が増加した可能性が示唆された。また X線回析による結晶構造の分析から、焼成処理によって貝殻中の炭酸カルシウムの結晶構造がアラゴナイトからカルサイトに転移していることが認められた (Fig. 2)。異なる 4 種の貝殻の炭酸カルシウムの結晶構造を比較したところ、淡水種であるタテボ

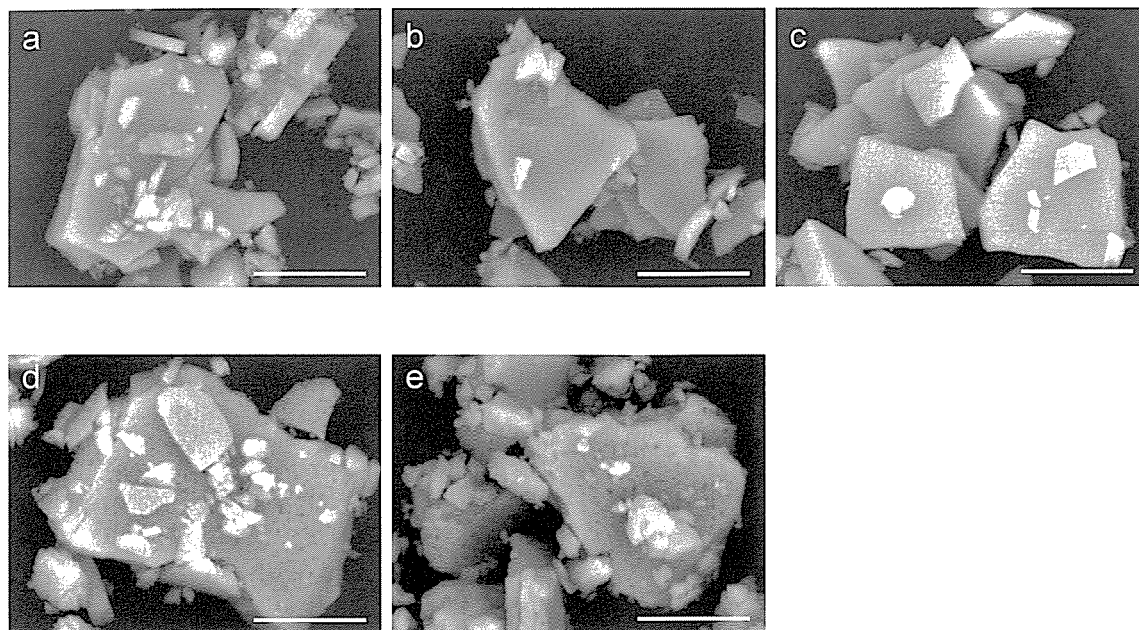


Fig. 1 Scanning electron microscopic observation of the baked shell powder: a, unbaked; b, baked at 200°C; c, baked at 400°C; d, baked at 600°C; e, baked at 800°C. The bars indicate 50 μm.

シガイはアラゴナイトのみから成るのに対し、アコヤガイはアラゴナイトとカルサイトの両者、マガキとホタテガイはカルサイトのみから成ることが明らかとなった (Fig. 2)。これは淡水産種の貝殻が主にアラゴナイトから成り、海産種がカルサイトのみもしくはアラゴナイトとの混合から成るという知見と一致するものであった。⁷⁾ 鉱物由来の炭酸カルシウムを用いた研究においては、粉末にした場合にはアラゴナイトに比べてカルサイトの方が高い鉛吸着能をもつことが知られており、これは炭酸カルシウムの結晶構造が炭酸鉛塩の結晶化に影響を与えるためであると考えられている。⁹⁾ 本研究においてもカルサイトの割合の増加と共に鉛吸着能の増加が見られたことから (Fig. 2)、貝殻による鉛吸着においても炭酸カルシウムの結晶構造の変化が炭酸鉛塩の結晶化を促進している可能性が示唆された。

各温度で焼成したタテボシガイ貝殻粉末に微量のアクリルアミドポリマーを添加しカオリンを凝集媒体として用いて凝集活性を測定したところ、いずれの焼成温度においても90%以上の高い凝集活性を示したが、焼成による凝集活性の有意な変化は見られなかった (Table 3)。一般的な凝集剤による水中の微細粒子の凝集沈殿過程においては、まず粒子表面のゼータ電位が凝集剤中の陽電荷によって低下して凝集が起こりやすくなり、次にそれらの粒子同士が高分子ポリマーによって架橋されることでフロックが形成され沈殿にいたる。¹⁵⁾ カオリンを凝集媒体として用い、貝殻粉末とアクリルアミドポリマーを用いた今回の実験においては、カオリン粒子表面

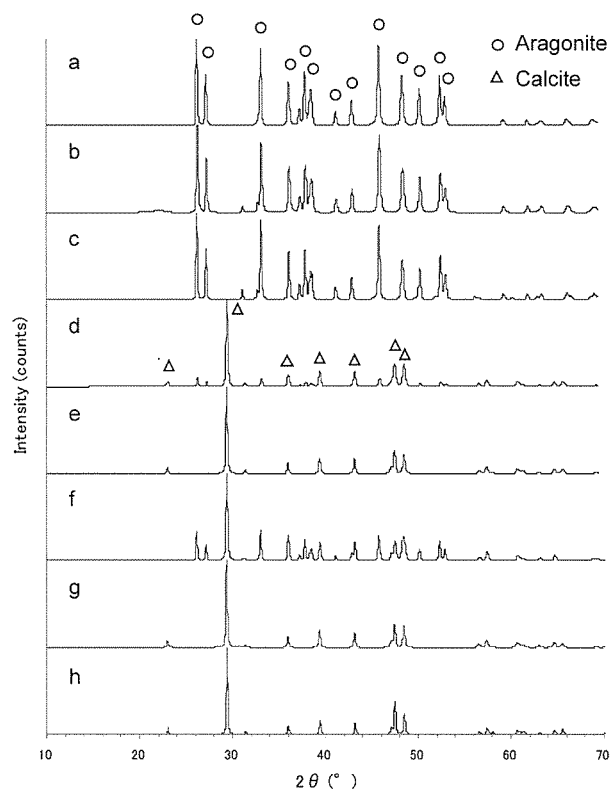


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the baked shell powder: a, unbaked; b, baked at 200°C; c, baked at 400°C; d, baked at 600°C; e, baked at 800°C; f, *Pinctada fucata martensii*; g, *Crassostrea gigas*; h, *Mizuhopecten yessoensis*. Aragonite peaks in b, c, d, f and calcite peaks in e, f, g, h are omitted.

のゼータ電子が凝集沈殿剤中の Ca^{2+} によって低下し、さらにそれらの粒子がアクリルアミドポリマーによって架橋されることによってフロック形成および沈殿が起こったと考えられる。

本研究の結果から、タテボシガイ貝殻を用いて鉛吸着剤を製造すること、並びに 600°C から 800°C の温度で焼成することによって鉛吸着剤を高めることが可能であることが示された。さらに少量のポリアクリルアミドポリマーを添加することによって、高い凝集能を付加することが可能であることが示された。その結果、凝集能を備えた低環境負荷型の鉛吸着剤の原料としてのタテボシガイの有効利用法が見出された。アコヤガイ、ホタテガイ、及びマガキの貝殻粉末が優れた鉛吸着剤であることが明らかとなったことから、これらの貝殻の有効利用についても新たな可能性を示すことができた。本研究の結果から、アコヤガイ、ホタテガイ、及びマガキの貝殻粉末が優れた鉛吸着剤であり、その吸着能は貝殻に含まれるカルサイトに依存することが明らかとなったことから、本研究は、淡水産、海産を問わず貝殻の重金属汚染の処理剤としての有効利用に道を開くものである。

謝 辞

本研究において、サンプルの採取にご協力を頂いた滋賀県水産試験場の亀甲武志博士に厚くお礼を申し上げます。本研究の一部は、文部科学省（科学研究費補助金 25292113）の支援を受けて実施された。

文 献

- 1) 平成 24 年漁業・養殖業生産統計。農林水産省大臣官房統計部生産流通消費統計課，東京。2013; 4.
- 2) 吉田 寛，古田智昭，福永健司。貝殻廃棄物を利用した酸性雨・強酸性土壌地の緑化。日本緑化工学会誌 2003; 28: 512-519.
- 3) 山口藤兵衛，山本誠一，森 正治，食用品ホタテ貝殻微粉末カルシウムの製造方法。特開 2002-272421, 2002.
- 4) 平田 靖。マガキの人口採苗技術開発に関する研究。日本水産学会誌 2005; 71: 725-728.
- 5) 平成 14~15 年度琵琶湖沿岸帯調査報告書。滋賀県水産試験場，彦根市。2005.
- 6) Addadi L, Joester D, Nudelman F, Weiner S. Mollusk shell formation: a source of new concepts for understanding biomineralization processes. *Chem. Eur. J.* 2006; 12: 980-987.
- 7) 大越健嗣。「海のミネラル学」成山堂書店，東京。2007.
- 8) Burrage BJ, Pitkethly DR, Aragonite transformation observed in the electron microscope. *Phys. Stat. Sol.* 1969; 32: 399-405.
- 9) Godelitsas A, Astilleros JM, Hallam K, Harissopoulos S, Putnis A. Interaction of calcium carbonates with lead in aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.* 2003; 37: 3351-3360.
- 10) 寺井章人，山本房市，大橋友孝，豊原治彦。焼成貝殻を用いた凝集沈殿剤の開発。日本水産学会誌 2011; 77: 871-875.
- 11) 平成 23 年度水質汚濁物質排出量総合調査（調査結果概要）。環境省，東京。2012.
- 12) Jarup L. Hazards of heavy metal contamination. *Brit. Med. J.* 2003; 68: 167-182.
- 13) Needleman HL, Schell A, Bellinger D, Leviton A, Allred EN. The long-term effects of exposure to low doses of lead in childhood. *N. Engl. J. Med.* 1990; 322: 83-88.
- 14) Tong S, Schirnding YE, Prapamontol T. Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions. *Bull. World. Health. Organ.* 2000; 78: 1068-1077.
- 15) Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 2011; 92: 407-418.
- 16) 和田洋六。「水処理技術」東京電気大学出版局，東京。2011.
- 17) 平田健正，前川統一朗。「土壌・地下水汚染：原位置浄化技術の開発と実用化」シーエムシー出版，東京。2004.

日本水産学会誌掲載報文要旨

タテボシガイ貝殻を用いた鉛吸着剤の開発

道川慧太（京大院農），渡邊哲弘（京大院農），
豊原容子（京都華頂大），佐藤敦政（アース株式会社），
豊原治彦（京大院農）

琵琶湖周辺で食用とされているイシガイ科の二枚貝であるタテボシガイの貝殻の有効利用を目的として，金属吸着凝集材の開発を試みた。貝殻粉末の鉛，六価クロム，ヒ素に対する吸着能を調べたところ，鉛に対して特に高い吸着能を示した。鉛に対する吸着能は，ホタテガイ，マガキ及びアコヤガイの貝殻粉末でも認められた。タテボシガイ貝殻を焼成することによって表面の多孔質化とカルサイト化が認められ，鉛に対する吸着能の向上が確認された。貝殻粉末に少量のポリマーを添加することで，吸着能に加え凝集能を付与することに成功した。

日水誌，80(4)，589-593 (2014)