

魚骨ヒドロキシアパタイトの重金属に対する吸着特性に関する研究

香川大学大学院 学生会員 ○柴田慶一郎 香川大学 フェロー 吉田秀典
正会員 松本直通, 末永慶寛

1. 研究背景・目的

わが国は、高度経済成長期以降、産業の発展により著しい文化的成長を遂げた。人々の生活をより良くするために、企業や研究機関は日々新たな技術の獲得を目指し、事業および研究活動に取り組んでいる。このような活動からは、新規的な技術のようなプラスの因子だけでなく、産業廃棄物と呼ばれるマイナスの因子が発生している。産業廃棄物とは、企業や研究施設での事業活動から発生する廃棄物を指し、産業廃棄物の処分方法は、家庭から発生するような一般廃棄物とは異なり、国によって厳しく定められている。企業が産業廃棄物を処分するには業者にお金を支払う必要があるため、企業にとって産業廃棄物は不必要で無価値なものである。しかしながら、産業廃棄物の中には、例えばコンクリートの建設材料に用いられるフライアッシュのような価値あるものが含まれている可能性がある。マイナス因子である廃棄物をプラス因子に転換することは、捨てることによる価値の損失を防ぐことであり、それは企業のリスクマネジメントに繋がる。このような発想の下、本研究では、用途が無ければ廃棄物になってしまうようなものを資源化することを主眼に、資源化可能な材料の選定および材料の特性を把握するための検証実験を行った。現在、有効利用されておらず、産業廃棄物となっている材料は数多くあるが、本研究ではその中でも漁港で廃棄される魚の骨に注目した。骨の主成分は高い吸着特性を持つことから、環境中の有害物質、中でも人体にとって非常に有害な重金属類を吸着する吸着材料になり得るか否かを基礎的な実験により検証した。

2. 魚骨

廃棄される魚骨は、腐敗した身が付着しているためそのままでは利用できない。そのため、最低限の加工として、洗浄・焼成を行った。これにより出来上がった吸着材を魚骨由来のヒドロキシアパタイト、FbA (Fishbone Absorber, 写真1参照) とし、実験に用いた。ヒドロキシアパタイトは塩基性リン酸カルシウムを主成分としており、動物の歯や骨の主要な構成成分であることから生態親和性に優れている他、吸着性、イオン交換性、触媒特性、イオン伝導特性など多くの機能を持つことが知られている¹⁾²⁾。本研究では、それらの中でも吸着性、イオン交換性に着目し、重金属に対する吸着材に用いた。自然由来の材料であるため重さや大きさに多少のばらつきはあるが、1個あたりおよそ1cm角の大きさで、0.6gの重さを持つ。



写真1 FbA

環境・人体に有害な重金属類は多数ある中で、本研究で対象としたのは Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 As^{3+} 、 Se^{4+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} の9種類である。選定は環境省の定める一律排水基準で指定される有害物質、およびその他の項目を中心に行った。Seのみ非金属元素であるが、溶液中で陽イオンの形をとり、さらに有害物質に指定されている点が他の重金属に似ていることから対象とした。また、Crについては価数により排水基準が異なるため3価および6価の試料を用意した。

3. 重金属類

環境・人体に有害な重金属類は多数ある中で、本研究で対象としたのは Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 As^{3+} 、 Se^{4+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} の9種類である。選定は環境省の定める一律排水基準で指定される有害物質、およびその他の項目を中心に行った。Seのみ非金属元素であるが、溶液中で陽イオンの形をとり、さらに有害物質に指定されている点が他の重金属に似ていることから対象とした。また、Crについては価数により排水基準が異なるため3価および6価の試料を用意した。

4. 実験手法

FbAの重金属類に対する基本的な吸着性能を把握するために、複雑でない実験条件を設定し、各重金属類に対する吸着実験を行った。まず、円筒容器に蒸留水300mLを投入し、各重金属類の標準液(1000mg/Lに調整された分析用試薬)を添加する。次に、実験終了後の回収を考慮して、市販で売られている水切りネットに吸着材を入れて、溶液に浸漬させる。25°Cに設定した恒温槽内で168時間浸漬した後に、吸着材を取り出し溶液

中の各重金属類イオンの濃度について ICPS 発光分析装置を用いて分析を行う。吸着剤の吸着性能は、添加時の初期濃度に対する溶液中の各イオンの残存濃度から残存率を算出することで評価した。また、実験では投入する吸着材の数量と試料の添加量を変えて比較することによりそれぞれの重金属類に対する吸着性能を検証した。

5. 実験結果・総括

実験では、1個のFbAに対して試料を1mLまたは5mL添加した試験体と、10個のFbAに対して5mLまたは10mL添加した試験体の計4種類を用意した。それぞれの実験結果を図1に示す。グラフの縦軸は各重金属イオンの残存率を、横軸は添加した試料名を表している。

Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} の3種類を用いた場合は、FbA1個では1mLの添加量に対して20–30%程度しか吸着できないが、吸着材の数量を増やすことでほとんどを吸着できた。また、 Cr^{3+} も3種類の試料と同様の傾向を示したが、溶液中に濁った沈殿物が析出していたため、FbAが吸着したことによってではなく、凝集沈殿のような作用が働いたことで溶液中のイオン濃度が低下したことが推察される。

Hg^{2+} を用いた場合では、FbA1個に対して1mL添加するとほとんどを吸着することが明らかになった。しかしながら、FbAの数量と試料の添加量が増加するにつれて残存率が高くなり、残存率は最大で50%となった。 Hg^{2+} は比重が大きいため、吸着効果を向上させるためには今回の実験のような静水状態ではなく攪拌などで溶液中に流れを与える必要があることが示唆された。

As^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Se^{4+} を用いた場合では、実験条件を変えても残存率は50%以上で、特に As^{3+} 、 Cr^{6+} はほとんど吸着されないことが確認されたため、FbA10個に対して添加量5mLの試験は実施しなかった。これらのイオンが吸着されなかった要因として、イオンの価数の違いが挙げられる。二価の陽イオンに対しては比較的高い吸着性能を示したが、その他の価数のイオンに対して吸着性能は著しく低かった。FbAに多量に含まれるCaが溶液中では2価の陽イオンとして存在し、それがイオン交換されていることが主たる要因であろう。また、他にもイオン半径や密度、溶液中のpH値、温度などの要因が吸着性能に影響することが考えられる。今後はそれらの実験条件を変化させてFbAの吸着性能についてさらに検証し、吸着材としての性能を評価する必要がある。

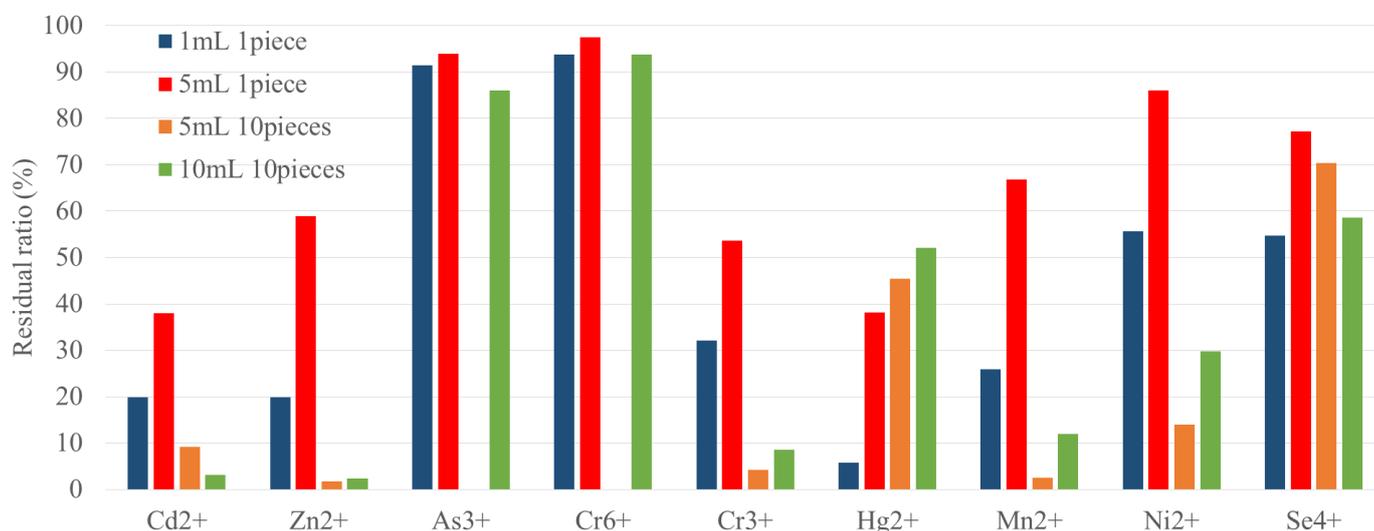


図1 各イオンの残存率

参考文献

- 1). 浜田盛承, 永井毅: 魚の骨の無機成分およびその高度有効利用, *The Journal of Shimonoseki University of Fishers*, Vol. 43, No. 4, pp. 185–194, 1995.
- 2). 青木秀希, 矢嶋龍彦, 小山利幸: 驚異の生体物質アパタイトと表面技術, *表面技術*, Vol. 58, No. 12, pp. 744–750, 2007.