

魚骨由来ヒドロキシアパタイトのフッ素吸着特性に関する研究

香川大学 賛助会員 ○池田奈穂 学生会員 谷中彩寧 正会員 末永慶寛 フェロー会員 吉田秀典

1. はじめに

自然由来重金属のうちの1つであるフッ素は地殻中のほとんどの岩石に含まれており、アジア諸国では、フッ素による地下水汚染が確認されている。当該諸国では、地下水を飲料水として摂取している地域もあり、とりわけ、インドでは、フッ素症などの健康被害が多発している。この地域では、将来的な人口増加が予測されることから、安全な飲料水の確保が急務である。既存のフッ素吸着除去技術としては、アルミニウム塩やカルシウム塩を用いた水酸化物共沈法ならびに凝集沈殿法などが挙げられる。しかしながら、これらの技術には大型の装置が必要であり、発展途上国では装置の建設費用が負担となる。また、凝集沈殿法は、処理の段階で汚泥が発生する可能性があり、その処分に対して費用や手間がかかる。そのため、安価で簡易的なフッ素除去技術が求められている。これを受けて、本研究では、安価な除去技術として、食品関連廃棄物である魚骨に着目した。我が国は、世界的に見ても魚類の消費量が多く、魚骨などの魚類残渣が大量に廃棄されているが、その再利用・再資源化率は約3割にとどまっていることから、大量に廃棄される魚骨の新たな再利用として、魚骨由来ヒドロキシアパタイトが開発された（特許番号 6351008）。既往の研究より、ヒドロキシアパタイトは、鉛などの陽イオンについてはカルシウムイオンと、また、ハロゲンなどの陰イオンについては水酸化物イオンとイオン交換することが知られている¹⁾。魚骨由来ヒドロキシアパタイトについては、ストロンチウム、亜鉛、カドミウムなどの陽イオンの吸着に関して検証してきた^{2),3)}が、陰イオンのイオン交換ならびに吸着に関する検証に至っていない。そこで、本研究では、魚骨由来ヒドロキシアパタイトのフッ素吸着性能について検証することを目的とする。

2. 試験方法

魚骨由来ヒドロキシアパタイトのフッ素に対する吸着性能を検証するため、浸漬試験には固体状魚骨由来ヒドロキシアパタイト（Fishbone Absorber, 以降 FbA）を、振とう試験には粉末状魚骨由来ヒドロキシアパタイト（Fishbone Powder, 以降 FbP）を用いた。FbP を基盤材料に、陰イオンと親和性の高い水酸化鉄を合成させた改良型魚骨由来ヒドロキシアパタイト（Functional Fishbone Powder, 以降 FFP）を比較対象として用意した。表1に、浸漬ならびに振とう試験の試験条件を示す。Medellinら⁴⁾によれば、フッ素の吸着では、酸性条件、とりわけ、pHが3の場合にフッ素の吸着容量が最大になることが報告されているため、本試験では初期pHを3に設定した。

3. 試験結果

浸漬試験結果を図1に、振とう試験結果を図2に示す。グラフ上部の数値は、試験終了時に測定したpH値である。図1より、浸漬時間の経過にしたがってフッ素の吸着率が上昇しており、168時間経過時点では、初期濃度3mg/Lの場合は約50%、初期濃度10mg/Lの

表1 浸漬・振とう試験条件

	浸漬試験	振とう試験
pH	3	
初期濃度	3, 10 mg/L	2, 3, 10 mg/L
溶質	フッ素	
溶液量	30 mL	10 mL
吸着材	Fishbone Absorber (FbA)	Fishbone Powder (FbP) Functional Fishbone Powder (FFP)
吸着材添加量	1 個	20, 50 mg
浸漬時間	24, 72, 120, 168 時間	
温度	20 °C	
振とう速度		200 rpm
振とう時間		24 時間

場合は約 30%のフッ素吸着率を示した。また、いずれの浸漬時間においても、pH がアルカリ性を示した。これは、溶液量に対して FbA の添加量が多かったため、pH が上昇したと考えられる。宮崎ら⁵⁾の研究では、鳥骨炭をフッ素の吸着材として用いたフッ素の吸着試験を実施した際に、初期 pH を酸性にした場合、吸着率が高いという結果が報告されている。そのため、一定時間ごとに pH 調整を行い、pH の値を酸性に保つことができれば、吸着率もより高くなると考えられる。図 2 より、いずれの初期濃度においても FbP50mg 添加した場合の吸着率が最も高く、初期濃度 2mg/L の場合は約 70%、初期濃度 3mg/L の場合は約 60%、初期濃度 10mg/L の場合は約 40%の吸着率をそれぞれ示した。他方で、試験終了時に分析したフッ素の残留濃度を用いて吸着材単位質量あたりのフッ素の吸着量を評価した結果、吸着材の種類・添加量に関わらず、初期濃度 10mg/L の場合における吸着量が最も高い値を示した。初期濃度が高くなるにしたがって、みかけ吸着率は下がるが、吸着量自体は増加している。

4. まとめ

以上より、FbA（個体状魚骨由来ヒドロキシアパタイト）による浸漬試験結果よりも、FbP（粉末状魚骨由来ヒドロキシアパタイト）による振とう試験結果の方が高いフッ素吸着率を示した。このことから、単なる浸漬でもある程度はフッ素を吸着するが、攪拌等を与えることで吸着量が多くなることが伺える。また、FbA による浸漬試験結果と FbP による振とう試験結果を比較すると、FbP の方が試験終了時に計測した pH 値が低く、弱酸性～中性あたりを示していることが分かる。これより、フッ素の吸着には pH が関係していることが考えられるため、今後は溶液の pH を調整し、同一条件で試験を実施する必要がある。

参考文献

- 1) 鈴木喬：陽・陰両イオン交換体としての水酸アパタイト，Gypsum&Lime, No. 195, pp.87-94, 1995
- 2) Keiichiro Shibata, Hidenori Yoshida, Naomichi Matsumoto, Yoshihiro Suenaga: Study on adsorption ability of hydroxyapatite for strontium in solutions, Japanese Geotechnical Society Special Publication, Vol. 4, Issue 7, pp. 163-167, 2016
- 3) Keiichiro Shibata, Hidenori Yoshida, Tsumugi Inoue, Matsumoto Naomichi, Yoshihiro Suenaga: Study on adsorption performance of food wastes for various heavy metals, International Journal of GEOMATE, Vol. 16, Issue 55, pp. 46-52, 2019
- 4) N.A. Medellin-Castillo, R. Leyva-Ramos, E. Padilla-Ortega, R. Ocampo Perez, J.V. Flores-Cano, M.S. Berber Mendoza: Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 20, No. 6, pp. 4014-4021, 2014
- 5) 宮崎光, 長澤詩織, 山本亜友里, 川上智規：鳥骨炭による溶液中のフッ素メカニズム, 土木学会論文集 G (環境), Vol.70, No.7, pp.527-532, 2014

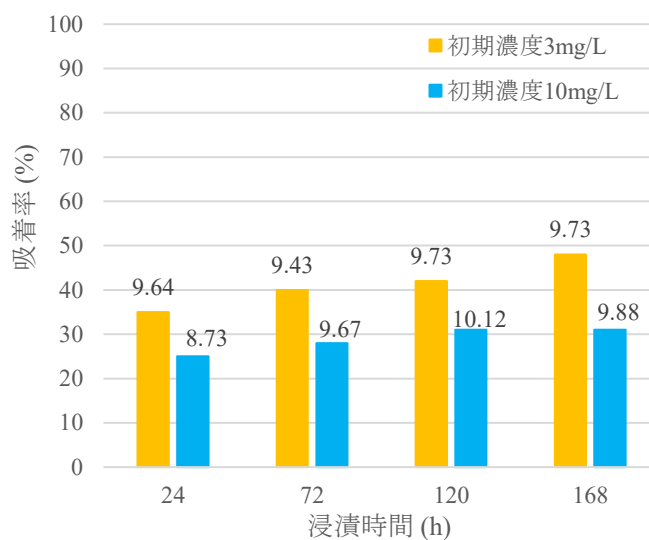


図 1 浸漬試験結果

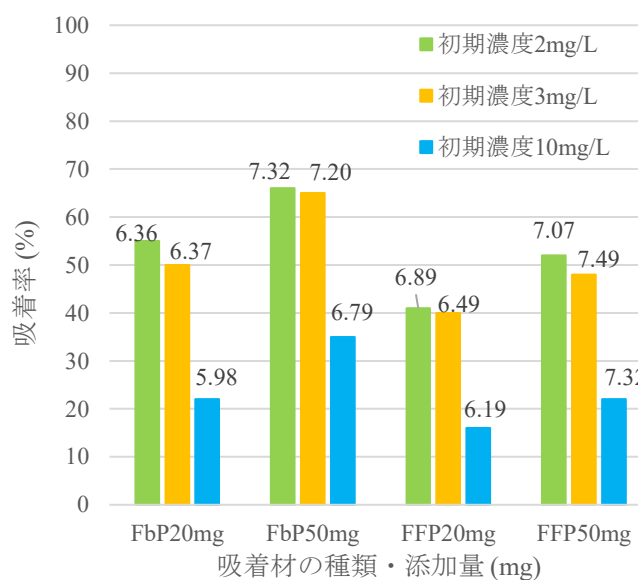


図 2 振とう試験結果