

カキ殻粉末を用いた水質浄化 —赤潮の未然防止に向けて—

石山春菜 二宮紗弥 東野乃

愛媛県立宇和島東高等学校

課題設定の理由

愛媛県愛南町 カキの養殖600t

カキ殻＝産業廃棄物

有効利用



山積みされたカキ殻 (愛媛県愛南町)

【先行研究】

熱風乾燥させ、大きく砕いたカキ殻を干潟などに投入して硫化水素を中和し、ヘドロの無害化(広島大 山本民雄氏ら)

仮説

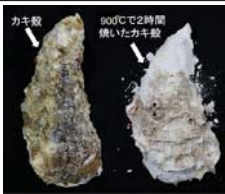
- ①カキ殻の粉末化・・・大きく砕いた場合と比べて表面積が大きくなり、除去の性能が向上
- ②カキ殻の強熱・・・表面のタンパク質がなくなり、内部構造が表面に現れ除去の性能が向上

産業廃棄物であるカキ殻粉末を用いた水質浄化に関する研究 → 赤潮の原因とされるリン酸イオンの除去に向けて

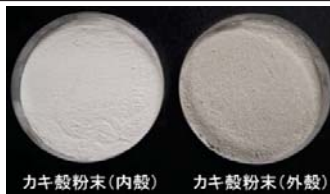
実験方法 結果と考察

(1)カキ殻の粉末化(900℃で加熱)

電気炉を用いて、カキ殻を900℃で2時間加熱し、その後、外殻と内殻に分けて粉末化



電気炉で焼いたカキ殻



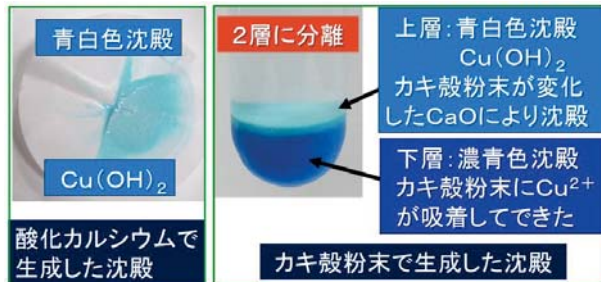
得られたカキ殻粉末

PO₄³⁻濃度2ppm水溶液の作成

- ① PO₄³⁻濃度2ppm水溶液の作成 (リン酸二水素カリウム1.0g+蒸留水1000mL)
 - ② ①の水溶液+カキ殻粉末0.1g⇒5分間攪拌⇒ろ過
 - ③ ②のろ液+カキ殻粉末0.1g⇒5分間攪拌⇒ろ過
- ※この操作をパックテストで検出されなくなるまで繰り返す。



透明になったろ液



青白色沈殿
Cu(OH)₂
酸化カルシウムで生成した沈殿

2層に分離

上層: 青白色沈殿
Cu(OH)₂
カキ殻粉末が変化したCaOにより沈殿

下層: 濃青色沈殿
カキ殻粉末にCu²⁺が吸着してきた

カキ殻粉末で生成した沈殿

沈殿を除去した後のろ液に含まれるCu²⁺の量を測定

各濃度のCu²⁺の吸光度を紫外可視分光光度計で測定

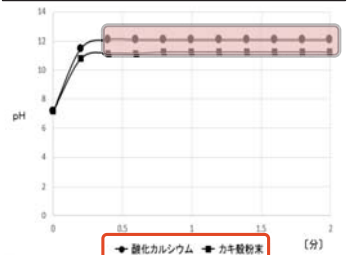
ろ液に含まれる銅(II)イオンの量を算出

$$\text{除去率}[\%] = \frac{(\text{始めのCu}^{2+}\text{濃度} - \text{吸光度より求めたCu}^{2+}\text{濃度})}{(\text{始めのCu}^{2+}\text{濃度})} \times 100$$

(2)カキ殻粉末等が水に溶解したときのpH変化の測定



マグネティックスターラーで攪拌しながら、データロガーSPARKでpH変化を測定



カキ殻の主成分 CaCO₃

カキ殻の強熱による変化
CaCO₃ → CaO + CO₂

CaO + H₂O → Ca(OH)₂
の変化でOH⁻が生成

各粉末添加で水溶液が塩基性に変化し、カキ殻粉末添加の場合、pH=11.3まで上昇

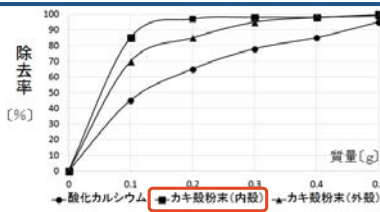
(3)カキ殻粉末等によるCu²⁺及びPO₄³⁻の除去

カキ殻粉末(内殻、外殻)及び酸化カルシウムを用いて銅(II)イオンの及びリン酸イオンの除去を行い、各粉末の性能を比較

Cu²⁺濃度(高濃度)水溶液の作成

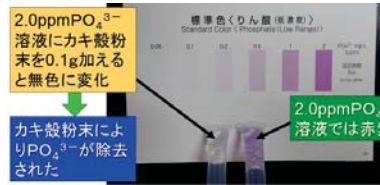
Cu²⁺は定量しやすいので使用

- ① 硫酸銅(II)五水和物1.0g+蒸留水100mL
 - ② ①の水溶液+カキ殻粉末0.1g⇒5分間攪拌⇒ろ過
 - ③ ②のろ液+カキ殻粉末0.1g⇒5分間攪拌⇒ろ過
- ※この操作をろ液が透明になるまで繰り返す。
- ④ 各ろ液に含まれる銅(II)イオンの量の測定
⇒紫外可視分光光度計を使用



カキ殻粉末(内殻)の除去率が最も高く、わずか0.3gで高濃度のCu²⁺のほとんどを除去できる

ろ液に含まれるPO₄³⁻の量をパックテストで測定



2.0ppmPO₄³⁻溶液にカキ殻粉末を0.1g加えると無色に変化

カキ殻粉末によりPO₄³⁻が除去された

標準色(りん酸(無色))
Standard Color (Phosphate (No. 100))

2.0ppmPO₄³⁻溶液では赤紫色

低濃度ではあるがカキ殻粉末がPO₄³⁻を除去することを確認

カキ殻粉末で赤潮を未然に防ぐ可能性が出た

仮説

- ①コロイド説・・・陽イオンであるCu²⁺と陰イオンであるPO₄³⁻を両方とも除去できたことから、コロイドによる凝析ではない。
- ②吸着説・・・陽イオンであるCu²⁺と陰イオンであるPO₄³⁻の両方とも内部構造の多孔質の部分に吸着されたと考えた。

カキ殻は他の貝類と異なり、特殊な構造(多孔質)である

岡山県農林水産部水産課(2006)

まとめと今後の課題

- ①900℃で2時間焼いたカキ殻粉末(内殻)は、高濃度の銅(II)イオン、低濃度のリン酸イオンを少量で除去できた
- ②低濃度ではあるが、カキ殻粉末でリン酸イオンを除去できたことから、カキ殻粉末で赤潮を未然に防ぐ可能性が出てきた

○パックテストで測定できなかった高濃度のリン酸イオンの除去をリン酸定量法(モリブデンブルー法)で調べ、粉末の性能を確認
○アコヤガイなど他の貝の粉末を作成して性能比較

参考文献

「熱風乾燥牡蠣殻片による閉鎖性水域の環境改善」, 山本民次, 浅岡聡, 増山悦子, 『用水と廃水』, 53(5) 371-378, 2011