

学位申請論文

ホタテ貝殻の水溶液中における
ストロンチウム除去に関する研究

2019年 3月

三原 史寛

目次

1 章 緒論.....	6
1 節 ホタテ貝殻の現状.....	6
1.1 ホタテ貝殻の現状と利用法.....	6
1.2 VOC 吸着.....	9
1.3 脱硫、脱リン.....	11
1.4 健康補助食品、ドラックデリバリー、歯磨き粉.....	13
1.5 抗菌、殺ウイルス.....	13
1.6 複合材料.....	15
1.7 建築用材料.....	17
1.8 蛍光.....	17
1.9 タンパク質.....	20
1.10 アラゴナイト化の研究.....	20
2 節 原子力発電所で生じた問題.....	22
2.1 原子力発電所の事故で発生した汚染水とその問題.....	22
2.2 汚染水のストロンチウムに着目した理由.....	22
3 節 本論文の流れ.....	24
参考文献.....	24
2 章 ストロンチウム高濃度におけるホタテ貝殻の微細構造とストロンチウム除去.....	27
1 節 緒言.....	27
2 節 方法.....	27

2.1	ホタテ貝殻粉末の作製.....	27
2.2	ストロンチウム除去能の評価.....	27
2.3	表面分析及び構造解析.....	28
3 節	結果および考察.....	28
3.1	ホタテ貝殻のストロンチウム除去可能性.....	28
3.2	ホタテ貝殻と微細構造の関係.....	30
3.3	ホタテ貝殻と有機物の関係.....	35
3.4	ホタテ貝殻と結晶系の関係.....	38
4 節	結言.....	44
	参考文献.....	44
3 章	ストロンチウム高濃度におけるホタテ貝殻のストロンチウム除去.....	45
1 節	緒言.....	45
2 節	方法.....	45
2.1	ホタテ貝殻粉末の作製.....	45
2.2	ストロンチウム除去能の評価.....	45
2.3	表面分析および構造解析.....	46
2.4	炭酸カルシウム飽和水溶液への塩化ストロンチウム粉末の添加実験.....	46
3 節	結果および考察.....	47
3.1	炭酸カルシウムを用いた水溶液中からのストロンチウムの除去.....	47
3.2	炭酸カルシウムのストロンチウムの除去機構の検討.....	54
3.3	水溶液からの炭酸ストロンチウムの沈殿.....	58
3.4	炭酸カルシウム上でのカルシウムとストロンチウムの置換.....	65

4 節 結言	70
参考文献	70
4 章 ストロンチウム低濃度におけるホタテ貝殻のストロンチウム除去	71
1 節 緒言	71
2 節 方法	71
2.1 ホタテ貝殻粉末の作製	71
2.2 ストロンチウム除去能の評価	71
2.3 ホタテ貝殻粉末の分析及び評価方法	72
3 節 結果および考察	72
3.1 ホタテ貝殻粉末のストロンチウム除去能	72
3.2 低濃度におけるストロンチウム濃度の経時変化	74
3.3 ホタテ貝殻に存在する細孔	82
3.4 ホタテ貝殻粉末によるストロンチウム除去	85
3.5 高濃度と低濃度の除去機構の相違	91
4 節 結言	94
参考文献	95
5 章 ホタテ貝殻の低濃度におけるストロンチウム除去機構	96
1 節 緒言	96
2 節 方法	96
2.1 ホタテ貝殻粉末の作製	96
2.2 ストロンチウム除去能の評価	97
2.3 ホタテ貝殻粉末の分析及び評価方法	97

2.4 ホタテ貝殻粉末に吸着したストロンチウムの位置特定.....	97
3節 結果および考察.....	98
3.1 ホタテ貝殻と試薬炭酸カルシウムの相違.....	98
3.2 粉碎処理が及ぼす影響とストロンチウム除去能の関係.....	100
3.3 非晶質とストロンチウム除去能の関係.....	106
3.4 ストロンチウム吸着機構.....	117
3.5 ストロンチウム吸着位置のシミュレーション.....	121
3.6 ストロンチウム吸着機構の知見.....	124
4節 結言.....	127
参考文献.....	127
6章 結論.....	128
謝辞.....	129

1章 緒論

1節 ホタテ貝殻の現状

1.1 ホタテ貝殻の現状と利用法

日本国内におけるホタテガイの漁獲高は年間約40万トンであり、北海道産の占める割合が大きい(表1.1)¹⁾。一方、貝殻の割合は重量比にして約50%であるので、年間おおよそ20万トンの貝殻が生じていることになる²⁾。しかし、現状では貝殻が有効利用されているとは言い難く、多くは廃棄されている。実際、北海道では山のようにホタテ貝殻が積まれている光景を目にする(図1.1)。これらは悪臭を放ち、また広大な土地を必要とするために、貝殻の処理が大きな問題となっている。

ホタテ貝殻を有効活用できれば、廃棄物を減らせるばかりでなく新規に産業を創成することになり、地域の活性化にも繋がる。そのため、ホタテ貝殻を資源として再利用する研究が行われてきた。たとえば、チョーク、融雪剤、土壌改良剤³⁾、道路白線用塗料⁴⁾などに貝殻を混合することが試みられている。

しかし、ホタテ貝由来の炭酸カルシウム(CaCO_3)は石灰岩由来のそれよりも高価なため、わざわざ貝殻を利用するメリットが薄く、製品が一般に浸透するところまでは至っていない。ホタテ貝殻を有効利用し普及させるためには、貝殻を単なる炭酸カルシウムの原料として用いるのではなく、新たな付加価値として貝殻特有の性質を見いだす必要がある。

次項よりホタテ貝殻特有の性質を活用する試みを紹介する。具体的には、VOC除去・脱硫・脱リン、といった有害物質の除去への活用、健康補助食品・ドラッグデリバリー・歯磨き粉・抗菌・殺ウイルス、といった生活・医療分野への応用、複合材料・貝殻礁・コンクリート、といった構造材料原料への利用、基礎研究、の項目に分けて、ホタテ貝殻活用の研究の現状を示したい。



図1.1 北海道長万部町内に山積するホタテ貝殻

表1.1 ホタテ貝生産量の推移¹⁾

	全 国			北海道**		
	漁 業	養 殖	合 計	漁 業	養 殖	合 計
2000(平成12)	304286	210703	514989	301331	103737(49)	405068(79)
2008(平成20)	310205	225607	535812	308281	118063(52)	426344(80)
2009(平成21)	319638	256695	576333	318071	128968(50)	447039(78)
2010(平成22)	327087	219649	546736	326148	110317(50)	436465(80)
2011(平成23)	302990	118425	421415	302665	84353(71)	387018(92)
2012(平成24)	315387	184287	499674	315165	103980(56)	419145(84)
平 均*	318079	221560	539639	316916	115332(52)	432248(80)

*最近5か年の平均値 ただし、東日本大震災発生時の2011年を除く。 (単位:t)

**カッコ内は全国生産量に占める北海道の割合(%) ただし、漁業はすべて99%以上である。

1.2 VOC吸着

シックハウス症候群の原因であるアルデヒド、アルコール等の揮発性有機蒸気はVolatile Organic Compounds (VOC) と呼ばれる⁵⁾。このVOCを吸着する材料をホタテ貝殻で合成し、壁材に利用する研究がなされている。これまでに、ホタテ貝殻を1050 °Cで焼成した材料(ホタテ貝殻セラミックス)がアルデヒド^{6),7)}を効率よく吸着することが報告されている。ただし、このセラミックスを合成するためには1050 °Cという高温が必要となるため、生産コストが上がるという難点がある。そこで、省エネルギー化をめざして、低温でのVOC吸着材をめざす研究もなされている。たとえば、ホタテ貝殻と水酸化アパタイトを混合し、90 °Cといった比較的低温で反応させることにより、ホルムアルデヒド除去能力の高い複合材料を開発したという報告もある⁸⁾。さらには、粉碎方法を工夫することで、貝殻を焼成せずにVOC吸着材を合成する試みもなされている⁹⁻¹¹⁾。遊星ボールミルで粉碎した貝殻を用い、n-ブタノールの除去を検討した結果を図2に示す。n-ブタノールの2950 cm^{-1} 付近の CH_3 -と CH_2 -基の赤外吸収ピークは、24時間粉碎生成物では観察されず、粉碎した貝殻には、n-ブタノールの吸収能力があることがわかった⁹⁾。このように貝殻を用いてのVOC吸着の研究はさかんである。今後、安価簡便な方法で貝殻由来のVOC吸着材が合成できるようになり、生産コストが下がれば、貝殻活用の有望な候補となると考えられる。

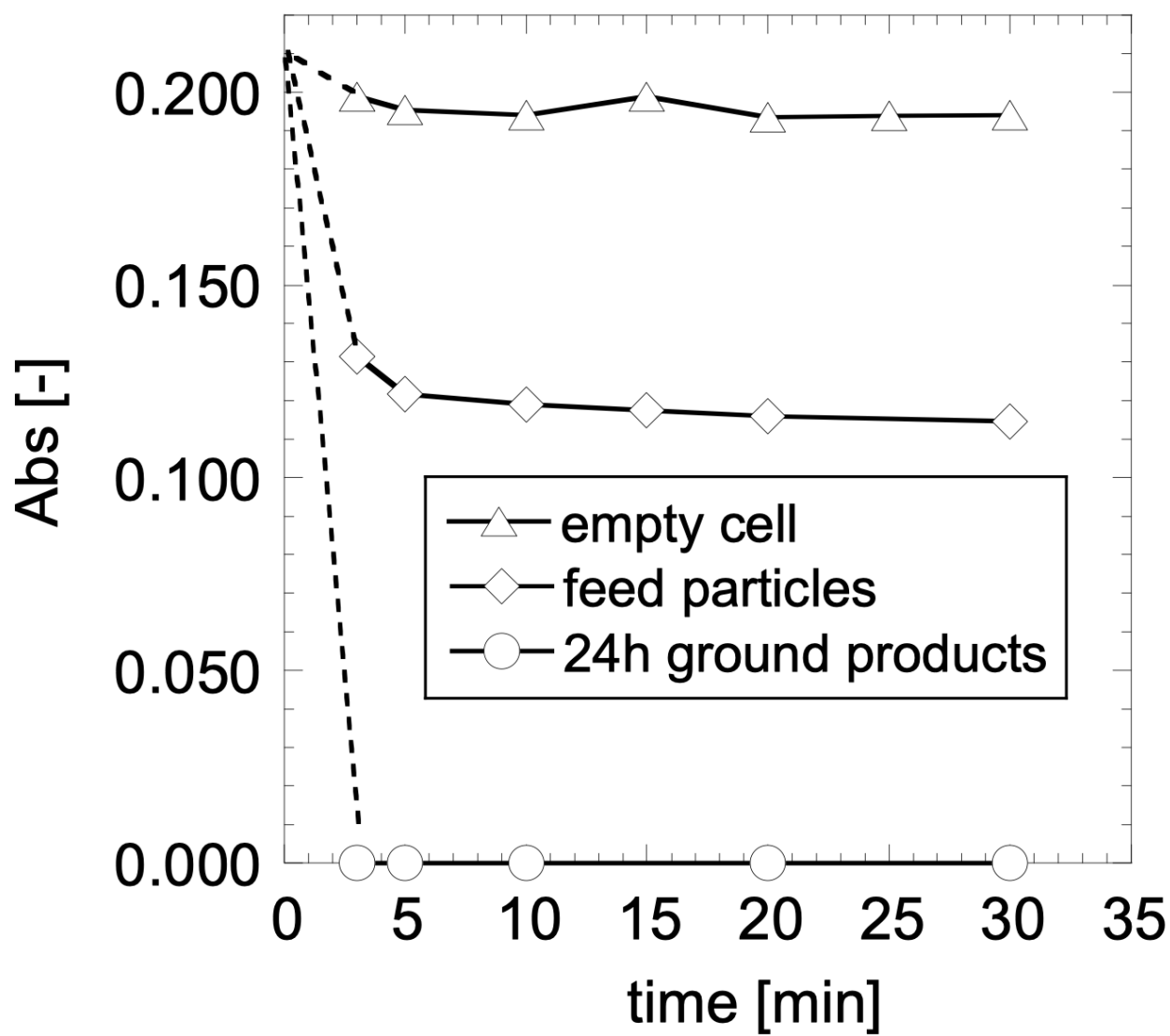


図1.2 n-ブタノール赤外吸収ピークの高さの時間変化⁹⁾

1.3 脱硫、脱リン

VOC以外の有害物質の除去にホタテ貝殻を活用しようという研究も行われている。その一例として、脱硫、脱リンへの応用研究を紹介する。酸性雨原因物質の1つとして硫黄酸化物があげられるが、その主な排出源は石炭燃焼プロセスである。石炭の燃焼ボイラには、生成するSO₂を低減させるために、脱硫剤として石灰石が投入されているが、この代わりにホタテ貝殻を利用するという試みがある。図1.3は、850 °Cで焼成した貝殻粉に対して、温度を変化させて4.5時間脱硫させた後の脱硫効率を貝殻と石灰石とで比較した結果である。これよりホタテ貝殻の脱硫効率は石灰石のその約2倍に達していることがわかる¹²⁾。この脱硫効率向上はホタテ貝殻に含まれているアルカリ金属塩に起因していると考え、アルカリ金属を石灰に添加する研究もなされている¹³⁾。さらに、アルカリ金属による脱硫効率向上のメカニズムを解析するために、塩化ナトリウム等を含んだ炭酸カルシウムの分子動力学(MD)計算も行われた¹⁴⁾。

一方、近年、生活排水や工業廃水などが、閉鎖系水域に大量に流れ込み、リンの濃度が高くなることで、微生物や藻類の繁殖が促進され、水質低下を招いている。リンの除去は急務であるが、その除去には石灰を汚染水に投入し、凝集させる方法がある。この石灰の代わりにホタテ貝殻を用いる研究も行われている¹⁵⁾。

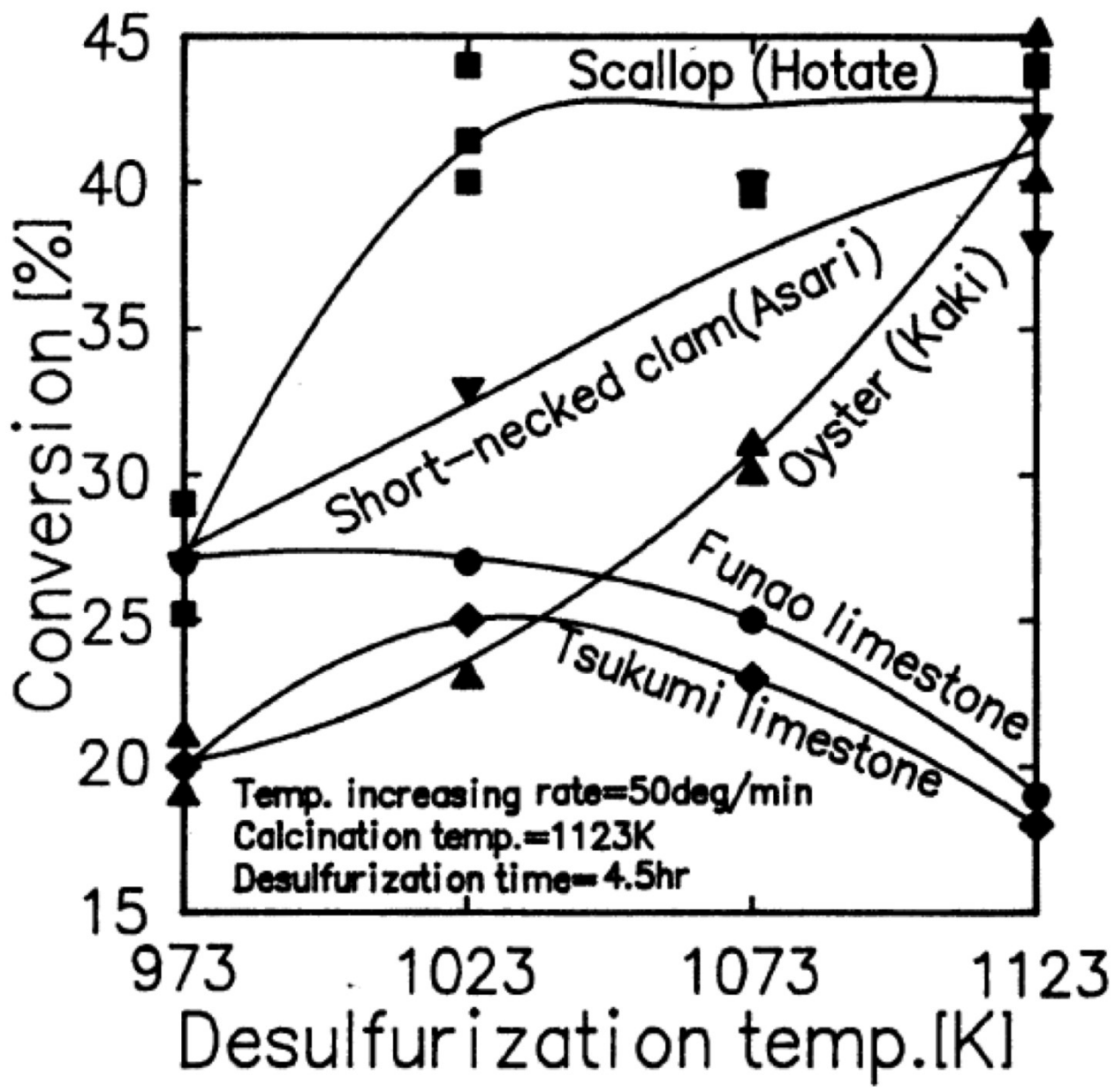


図1.3 脱硫効率の温度依存性¹²⁾

1.4 健康補助食品、ドラッグデリバリー、歯磨き粉

健康補助食品¹⁶⁾やドラッグデリバリーシステム¹⁷⁾への応用も検討されている。ホタテ貝殻を原料の一部に用いた歯磨き粉を開発し、すでに販売している例もある。北海道八雲町の企業では、北海道大学歯学部との共同研究で、ホタテ貝殻を35%配合した歯磨き粉を開発し、製品化している¹⁸⁾。この会社は、ホタテ由来の水酸化カルシウムを含んでいる入浴剤や洗剤も販売している。

1.5 抗菌、殺ウイルス

医療系で最もさかんなホタテ貝殻の研究は、貝殻のもつ抗菌性、殺ウイルス性に関するものである。1050℃で貝殻を焼成して得たホタテ貝殻セラミックスを用いて、大腸菌、黄色ブドウ球菌、サルモネラ菌、水虫菌、ミュータンス菌、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(Methicillin-Resistant Staphylococcus Aureus)に対する抗菌試験を行った結果、全ての菌に対して抗菌性が確認された¹⁹⁾。また、リステリア菌とサルモネラ菌に汚染された鶏肉をホタテ貝殻懸濁液に漬けておくことで、これらの菌の繁殖が抑制できたという報告もある²⁰⁾。さらに、200℃から1000℃と様々な温度条件で焼成した貝殻の懸濁液を用いた実験により、700℃以上の焼成温度の貝殻の懸濁液が、大腸菌、サルモネラ菌、黄色ブドウ球菌、枯草菌に対して、抗菌作用を示した(図1.4)²¹⁾。同様に焼成したホタテ貝殻粉は、0-157に対しても抗菌作用があるという発表もある²²⁾。医療とは言えないが、果物や野菜の病気の一種である輪紋病を引き起こす菌(Physalospora piricola Nose)や葉腐病を引き起こす菌(Rhizoctonia solani Kühn)に対しても、1050℃で焼成したホタテ貝殻セラミックスが、すぐれた抗菌性を示すという報告もある²³⁾。

貝殻焼成で得られる粉末(酸化カルシウム: CaO)を水に溶解すると、強アルカリ性を示す水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)が生成する。そのため、これらの抗菌作用は溶液が強アルカリ性になったために発現した可能性がある。そこで、試薬の水酸化ナトリウムや酸化カルシウムを水に溶解し、強アルカリ性にした水溶液と焼成ホタテ貝殻懸濁液で、抗菌性の相違を比較する実験も行われた。

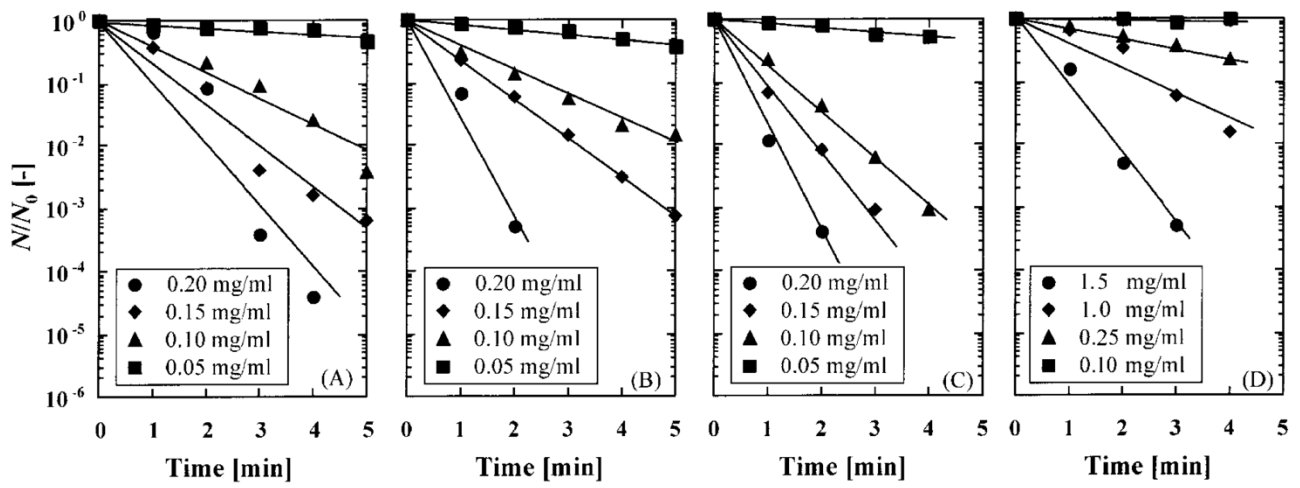


図1.4 1000 °Cで焼成したホタテ貝殻粉末懸濁液中の粉末濃度と

(A)大腸菌 (B)サルモネラ菌 (C)黄色ブドウ球菌 (D)枯草菌に対する抗菌効果²¹⁾

その結果、同じpHでの抗菌性は貝殻を用いたときのほうが高くなることが明らかになった。これは貝殻を焼成した粉末から生じる活性酸素(スーパーオキシド)に起因するという考察がなされている²⁴⁾。また、OHラジカルの生成による菌内のATP量減少とタンパク質漏出が菌類死滅の要因であるとする説もある¹⁹⁾。一方、焼成したホタテ貝殻で殺インフルエンザ効果を得ることも試みられている²⁵⁾。これは効果があることは明らかにはなったが、比較実験で用いた市販試薬の水酸化ナトリウムや酸化カルシウムの水溶液のほうが、殺インフルエンザ効果が高いことも判明した。したがって、殺インフルエンザでは、活性酸素やOHラジカルの、強アルカリ性の寄与よりも、強アルカリの寄与のほうが大きいと考察されている。

以上のように、ホタテ貝殻による抗菌や殺ウイルスの研究は、多くの報告例がある。試薬の酸化カルシウムよりも焼成ホタテ貝殻の混濁液のほうが高い抗菌性があることが、複数の研究者により報告されているのは興味深い。これらは単なる炭酸カルシウムの利用とは異なり、ホタテ貝殻特有の性能といえよう。

1.6 複合材料

ホタテ貝殻を他の物質と複合させることで、機能性を上げようという研究も多くなされている。ホタテ貝殻には短冊状の炭酸カルシウムの結晶が規則正しく配列している部分がある。これを粉砕することで、棒状の粉体が得られる。この棒状の粉体をプラスチックと複合化して、繊維強化材と同様に機械的物性を向上させることが試みられている。プラスチックにホタテ貝殻粉砕物を充填して得られた複合材料の引張弾性率は、炭酸カルシウムを充填した材料よりも高くなることが明らかとなった(図1.5)²⁶⁾。また、セルロースと複合化して、十分な強度をもったPP樹脂複合材料が開発できたという報告もある²⁷⁾。

一方で、廃ペットボトルとホタテ貝殻を複合した材料の開発も試みられており、この複合材料が、単なる炭酸カルシウムと複合したものと比較して、強度性能が高いことが報告されている²⁸⁾。

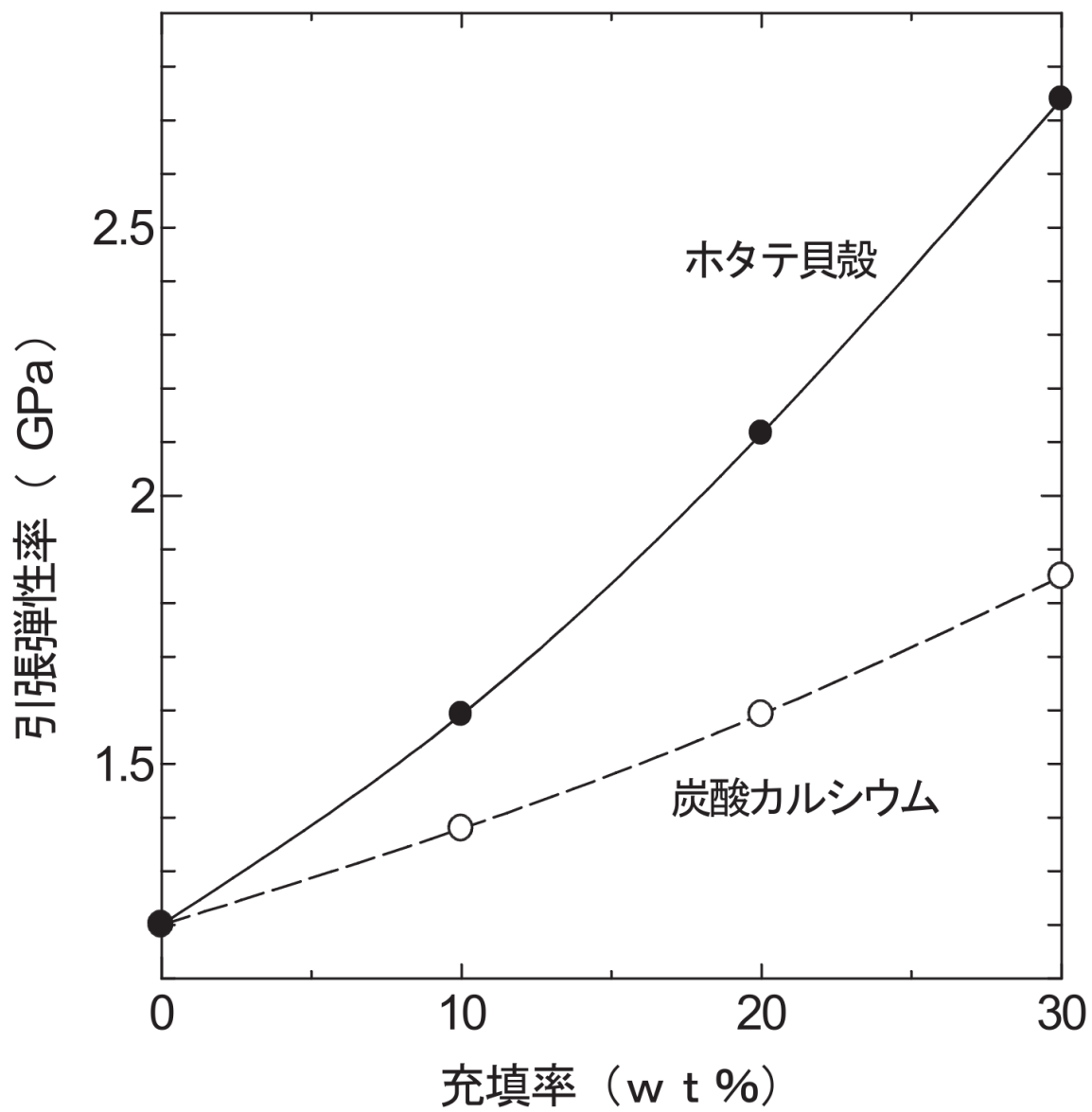


図1.5 ホタテ貝殻と市販炭酸カルシウムのプラスチックへの充填率と引張弾性率の関係²⁶⁾

1.7 建築用材料

ホタテ貝殻は、その主成分が炭酸カルシウムであることから建築資材への応用を試みた例も多い。コンクリート用細骨材への利用も研究されているが、貝殻を骨材として適切な粒度に破碎することが難しい。そこで、回転式破碎装置を利用することによって、ホタテ貝殻をコンクリート用細骨材として利用した結果、コンクリートの圧縮強度が増加し、引張強度および曲げ強度も向上したという報告がある²⁹⁾。また、ホタテ貝殻を貝殻礁の資材として応用する研究もなされている。貝殻礁とは貝殻を金網などに充填し海底に設置したものをいう。この貝殻の空隙部に集まってくる生物の摂餌などによる食物連鎖ができることで、漁業(養殖)などで排出され沈降した有機物の浄化を行う。長時間に渡る大規模な貝殻礁による実験を行った結果、設置から3年間経過しても浄化能力が安定かつ持続的に発揮していることが確認されている³⁰⁾。

1.8 蛍光

ここまでは主に応用研究の例を列挙してきたが、「有効利用」には基礎研究も重要であろう。そこで、ホタテ貝殻特有の性質に関わるいくつかの基礎研究に関して紹介する。

ホタテ貝殻の成分や結晶系が蛍光鉱物の一種である方解石と類似していることに注目し、貝殻の蛍光性を追求した結果、焼成した貝殻が蛍光することを見いだした研究がある。ホタテ貝殻が紫外線を受けて様々な色に発色する様子を図1.6³¹⁾に示す。低温(300℃以下)よりも高温(900℃~1100℃)で焼成したもののほうが、蛍光性が高いこと、焼成後生成した酸化カルシウムを室温で放置すると蛍光性が減少すること、その減少は放置することで酸化カルシウムが水酸化カルシウムに変化することに起因すること、などが報告されている。さらには、二酸化炭素雰囲気焼成することで、発光スペクトルに変化が現れることが見いだされている。焼成時の炉内を二酸化炭素雰囲気(分圧0.1 MPa)とすることにより、900℃以下の温度でCaCO₃の状態を維持したまま貝殻を高温で焼成することができ、これにより焼成した貝殻蛍光体の風化と消光を抑制することが可能となった(図1.7)³²⁾。

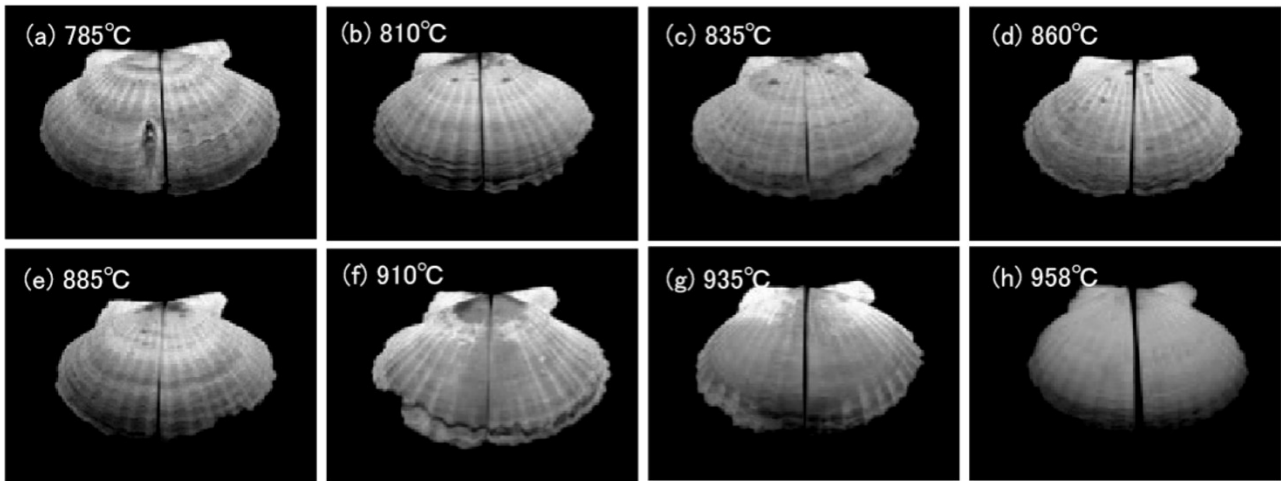


図1.6 二酸化炭素雰囲気にて様々な温度で焼成した貝殻の蛍光観察結果³¹⁾

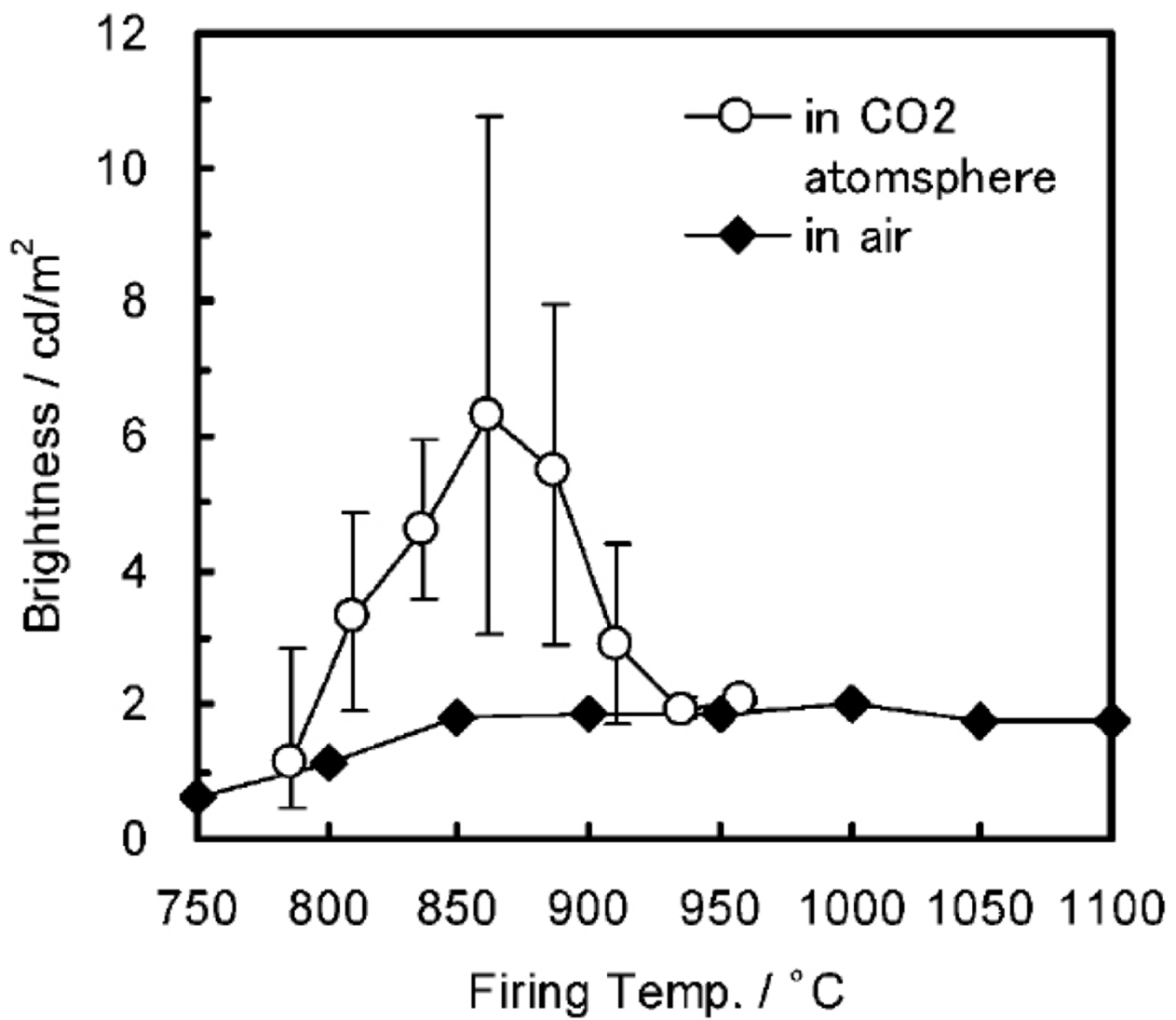


図1.7 二酸化炭素雰囲気と空气中で様々な温度で焼成した際の蛍光輝度³²⁾

1.9 タンパク質

生物が作り出すミネラルは、無機材料工学的に作り出されたものと、構造や性質が異なることが知られている。生物由来の無機材料の研究は、バイオミネラリゼーションといわれ、大きく発展してきている。ホタテ貝殻が炭酸カルシウムの貝殻を形成する過程でも、タンパク質が大きな役割を果たしている。貝殻の形成過程では、タンパク質は「製氷皿の仕切り」で、あとから炭酸カルシウムが「氷」のように、製氷皿の形に固まっていく³³⁾。そのタンパク質の構造解析の研究もなされている³⁴⁾。

1.10 アラゴナイト化の研究

ホタテ貝殻はカルサイトの結晶構造をもつが、この貝殻からアラゴナイトの結晶を合成するという試みもなされている。非晶質炭酸カルシウムを中間体として用い³⁵⁾、また種結晶としてアラゴナイトを用いる方法が報告されている。SrCO₃はアラゴナイトとの格子定数の差が小さいのでアラゴナイト型炭酸カルシウムを合成する種結晶として有用なことが報告されている³⁶⁾。さらに、水溶液中からの高純度アラゴナイトの合成や³⁷⁾、逐次反応によるアラゴナイト粒子の形態の制御なども行われている³⁸⁾。水溶液中でのアラゴナイトの合成では溶液中のマグネシウムイオンが結晶表面に吸着し、カルサイトの結晶成長を阻害することが見いだされている。同様の方法で、石灰石からもアラゴナイトは合成できるものの、ホタテ貝殻から合成したもののほうが、凝集しやすいという報告もある³⁹⁾。

ホタテ貝殻から合成したアラゴナイトを加熱しカルサイトへ相転位する過程を高解像度の放射光X線とラマン分光で明らかにしたという報告もある⁴⁰⁾。その中で、市販の炭酸カルシウムと貝殻とでは、温度変化による格子定数の変化が異なることが報告されている(図1.8)。

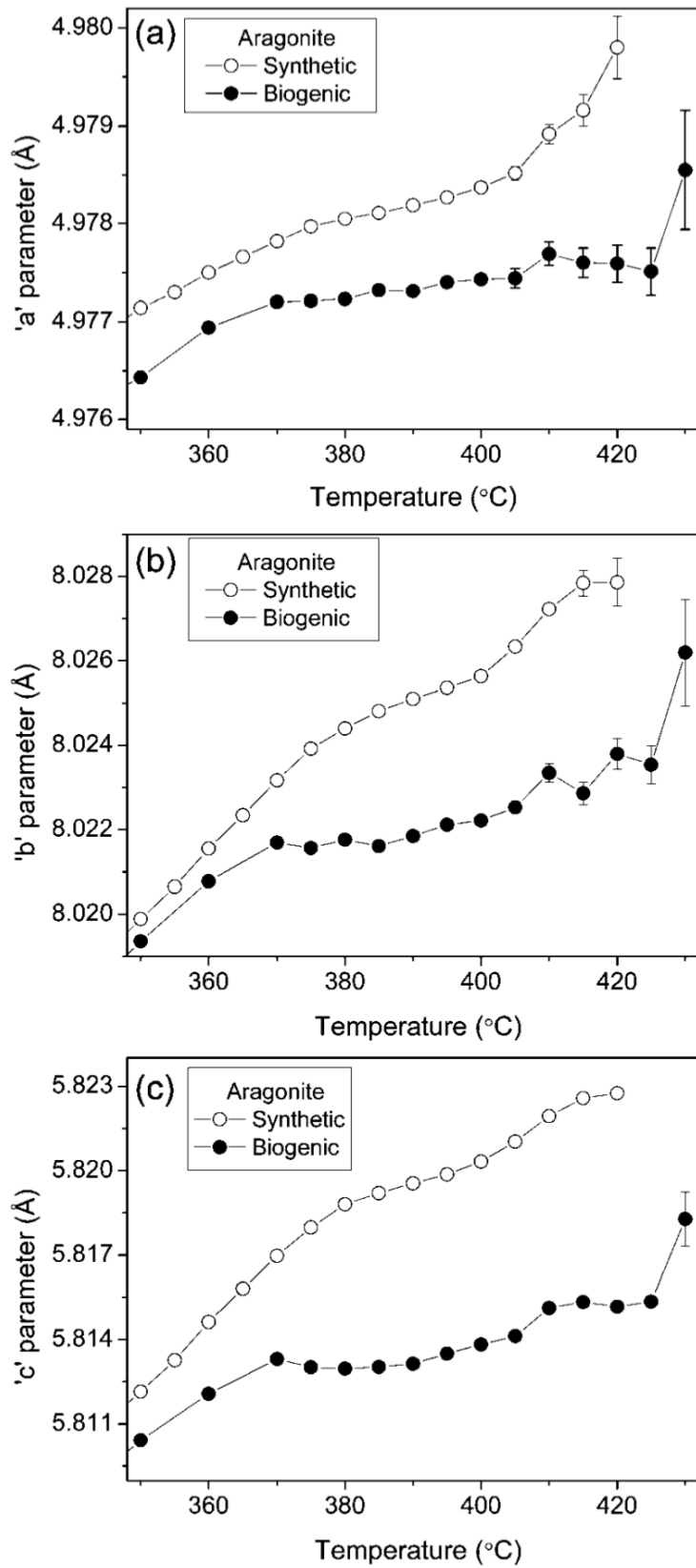


図1.8 市販炭酸カルシウムとホタテ貝殻から得たアラゴナイトの温度による格子定数の変化⁴⁰⁾

2節 原子力発電所で生じた問題

2.1 原子力発電所の事故で発生した汚染水とその問題

2011年3月11日に東日本大震災が発生し、東日本を中心に津波が襲い、福島原子力発電所にも被害が及んだ。福島第一原子力発電所では交流電源が失われ、原子炉を冷やすための冷却水の循環が行えなくなったため、外部から水や海水を投入し冷却を継続した。しかしその結果、多量の汚染水が発生し処理に莫大な費用と時間がかかることになった。この汚染水はセシウム吸着装置や多核種除去設備によって処理されており、処理済みの水は複数のタンクに保管されている。しかし、処理済みであった水に処理しきれない水があったこと⁴¹⁾、1日に300トンの汚染水が漏れ出している事実⁴²⁾が明らかとなった。

2.2 汚染水のストロンチウムに着目した理由

本論文においては汚染水中の Sr^{2+} に着目した。その理由として、Srは人間の体内の骨の成分であるCaと置換しやすいため危険であるということ⁴³⁾、アサリやカキの貝殻はSrを吸収沈着するという研究例⁴⁴⁾があること、放射性Sr吸着剤としてハイドロキシアパタイト(水酸リン石灰)がある^{45,46)}ことが挙げられる。一方、先行研究として表1.2に挙げるような研究例が存在する。それぞれ広範囲のpHで適応可能、吸着速度が速い、耐放射線性があるなどの特徴があるが、ここでホタテ貝殻のメリットは原材料の安さが挙げられる。

ホタテ貝殻を用いて Sr^{2+} を汚染水から除去するにあたって、福島第一原子力発電所で発生した汚染水の処理前の Sr_{90} の最大濃度は0.002 mg/Lであること⁵⁰⁾から、この濃度の Sr^{2+} がホタテ貝殻粉末で除去できるようにすることが目標である。性能向上のため、吸着機構の基礎的知見を得る必要がある。

表1.2 Sr²⁺除去材料の先行研究一覧

Sr ²⁺ 除去材料	吸着材料の特徴
ハイドロキシアパタイト ^{45,46)}	Sr濃度15 ng/Lで使用可
酸化アンチモン ⁴⁷⁾	pH2-12で使用可
酸化タングステン ⁴⁸⁾	20分で飽和になる (吸着量43 mg/g)
酸化チタン系 ⁴⁹⁾	耐放射線性がある

3節 本論文の流れ

本報では、2章でホタテ貝殻粉末がSr²⁺を除去可能か、可能ならばその要因について議論した。3章でSr²⁺濃度が高濃度(5.0×10² mg/L以上)におけるホタテ貝殻のSr²⁺除去能とその機構に関する知見について論じた。4章ではSr²⁺濃度が低濃度(5.0×10² mg/L未満)におけるホタテ貝殻のSr²⁺除去能とその機構に関する知見を得た。5章では、粉碎効果について非晶質化と微粒子化を検討しつつSr²⁺除去能との関係性について述べた。6章では本論文の結論と、ホタテ貝殻の将来展望について述べた。

参考文献

- 1) 農林水産省大臣官房統計部, “漁業・養殖業生産統計年報”, (2000-2012)
- 2) 文部科学省科学技術学術審議会, “日本食品標準成分表2010”, (2010) p. 172
- 3) 社団法人北海道総合研究調査会, “平成15年度調査・研究等の主要実績報告書”, (2004)p. 75
- 4) 北海道, “北海道環境白書2006”, (2007)p. 117
- 5) World Health Organization Regional Office for Europe, “Indoor air quality: organic pollutants”, (1987)p. 1
- 6) 小山信次, 浦井航, 高分子, **55**, 510 (2006)
- 7) 小山信次, 奥田慎一, 笹谷広治, 未来材料, **2**, 43-51 (2002)
- 8) 横澤幸仁, “平成16年度 青森県工業総合研究センター研究成果発表会 要旨集”, (2004)p. 10
- 9) 鈴間亮文, 近藤祐樹, 藤本敏行, 空閑良壽, “SCEJ 41st Autumn Meeting Abstract”, (2009)p. 403
- 10) S. Yamanaka, A. Suzuma, T. Fujimoto, Y. Kuga, J. Nanopart. Res., **15**, 1573 (2013)
- 11) 山中真也, 眞柄宏平, 平林靖, 藤本敏行, 空閑良壽, 粉体工学会誌, **51**, 400-406 (2014)
- 12) 成瀬一郎, 西村喜芳, 大竹一友, 川部庭資, 化学工学論文集, **21**, 904-909 (1995)
- 13) 村上高広, 齋藤克宏, 成瀬一郎, 日本エネルギー学会誌, **79**, 1070-1077 (2000)
- 14) T. Murakami, N. Kurita, I. Naruse, J. Ceram. Soc. Japan, **114**, 676-680 (2006)

- 15) 吉村晃平, 塩見治久, *J. Soc. Mater. Sci. Japan*, **62**, 373-376(2013)
- 16) Y. C. Liu, Y. Hasegawa, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **70**, 86-92(2006)
- 17) M. S. Jeong *et. al.*, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **71**, 2242-2247(2007)
- 18) 北海道新聞, 2014年1月28日
- 19) 吉田朋央, 小山信次, 奥田慎一, 笹谷広治, 福原長寿, 小比類巻孝幸, 八戸工業大学異分野融合科学研究所紀要, **1**, 117-120(2003)
- 20) A. Cagri-Mehmetoglu, *Poult. Sci.*, **90**, 2600-2605(2011)
- 21) J. Sawai, H. Shiga, H. Kojima, *Int. J. Food Microbiol.*, **71** 211-218(2001)
- 22) K. Takama, T. Suzuki, H. Kaga, T. Takamura, Y. Taya, I. Shimono, S. Watanabe, *Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.*, **50**, 149-153(1999)
- 23) R. Xing, Y. Qin, X. Guan, S. Liu, H. Yu, P. Li, *Egypt. J. Aqua. Res.*, **39**, 83-90(2013)
- 24) 澤井淳, 五十嵐英夫, 菊池幹夫, *食品微生物学会雑誌*, **20**, 1-7(2003)
- 25) 村田亜悠美, 小尾信子, 中平比沙子, 宮原龍郎, 落合宏, *富山大学看護学会誌*, **7**, 39-49(2008)
- 26) 山岸暢, *北海道立工業試験場技術情報*, **26**, 7(2004)
- 27) 岡部敏弘, *日本水産学会誌*, **76**, 961(2010)
- 28) 廣瀬孝, 菊地徹, 横澤幸仁, 内沢秀光, 櫛引正剛, 奈良岡哲志, *廃棄物学会論文誌*, **19**, 310-317(2008)
- 29) 横田季彦, 山内匡, 清宮 理, “土木学会第61回年次学術講演会要旨集”, (2006) p. 5-426
- 30) 岡本健太郎, 山本潤, 福田光男, 林田健志, 峰寛明, 大橋正臣, 田畑真一, *土木学会論文集*, **B3-67**, I388-I393(2011)
- 31) 下野功, 保坂知世子, 都木靖彰, 小林淳哉, 高村巧, “ノーステック財団研究開発助成事業研究成果報告書”, (2005)p. 65-73
- 32) 高村巧, 保坂知世子, 小林淳哉, 都木靖彰, 山元明, *J. Ceram. Soc. Japan*, **114**, 341-346(2006)

- 33)加藤 隆史 監修, “バイオミネラリゼーションとそれに倣う新機能材料の創製”, シーエムシー出版(2007), p. 118~121
- 34)I. Sarashina, K. Endo, Am. Min., **83**, 1510-1515(1998)
- 35)笹木圭子, 本郷大, 恒川昌美, 資源と素材, **113**, 1055-1058(1997)
- 36)笹木圭子, 本郷大, 恒川昌美, 資源と素材, **114**, 709-713(1998)
- 37)笹木圭子, 本郷大, 恒川昌美, 資源と素材, **114**, 715-720(1998)
- 38)笹木圭子, 小林弘幸, 恒川昌美, 資源と素材, **117**, 747-752(2001)
- 39)K. Sasaki, T. Yamashita, M. Tsumekawa, J. MMIJ, **118**, 553-558(2002)
- 40)J. E. Parker, S. P. Thompson, A. R. Lennie, J. Potter, C. C. Tang, Cryst. Eng. Comm., **12**, 1590-1599(2010)
- 41)2018年9月28日、朝日新聞による報道
- 42)ベンジャミン・グラント, OVERVIEW 宇宙から見たちっぽけな地球のすごい景色, 株式会社サンマーク出版, 東京, 2018年6月, p92, 93
- 43)日本セラミック協会 “生体材料” (環境調和型新材料シリーズ) 日刊工業新聞社 2008年、 p295
- 44)大越健嗣, 海のミネラル学-生物との関わりと利用 成山堂書店, 2007年, p63
- 45)青木秀希, “驚異の生体物質 アパタイト” 医歯薬出版株式会社 1999年、 p193
- 46)田中順三、生駒俊之、植村寿公、大森健一 “バイオセラミック” コロナ社 2009年、 p183
- 47)Lan Zhang, *et. al.*, J. Chemical Engineering, 267, pp245-252(2015)
- 48)X. Li, *et. al.*, J. Haz. Mat., 264, 15 pp386-394(2014)
- 49)O. Oleksiienko, *et. al.*, J. Colloid and Interface Sci. 438 pp159-168 (2015)
- 50)東京電力ホールディングス株式会社, 福島第一原子力発電所の汚染水の状況と対策について, 2018年2月5日

2章 ストロンチウム高濃度におけるホタテ貝殻の微細構造とストロンチウム除去

1節 緒言

北海道では水産加工会社のそばにホタテ貝殻が山積みになっている現状がよく見られるが、これが研究を発想したきっかけである。1章で述べたとおり、ホタテ貝殻を用いた利用法はまだ広まっていない現状にあり、ホタテ貝殻の特徴を生かしたうえで利用法を模索する必要がある。自身がホタテ貝殻の研究を発想した2009年は、海水の浄化を目的に行っていた。当時、再現性はまだ確認されていないものの、海水の浄化で Na^+ の濃度が減少している結果が見られたため、その原因を検討していた。

2011年に東日本大震災による津波で東日本を中心に甚大な被害が出た。様々な問題が発生したが、2019年時点でも国の問題となっている原子力発電所による事故で発生した大量の汚染水に着目した。そこで本章ではホタテ貝殻が Sr^{2+} を除去できるか、そして Sr^{2+} が除去できるならば、ホタテ貝殻がなぜ Sr^{2+} を除去できるのか、その機構をホタテ貝殻の特徴から検討していくこととする。

2節 方法

2.1 ホタテ貝殻粉末の作製

ホタテガイから身を取り出し、貝殻の汚れを取り除いた。室温にて送風乾燥させた貝殻 60 g をスタンプミル(Nitto, ANS-143)で3 h 粉碎し、得られた粉末を Sr^{2+} 除去能の評価に用いた。比較対象として用いた試薬炭酸カルシウムは、カルサイトの結晶 CaCO_3 (キシダ 特級)を用いた。

2.2 ストロンチウム除去能の評価

Sr^{2+} 濃度 1.1×10^3 mg/L の SrCl_2 水溶液にホタテ貝殻粉末や結晶試薬 CaCO_3 粉末をそれぞれ一定量入れ、攪拌し、懸濁させた。一定時間後にフィルター付きシリンジ(アドバンテック、孔径 0.20 μm)を用いて溶液を約 3 mL ずつ採取した。その溶液を100倍希釈後、原子吸光光度計(Thermo, iCE 3300)で測定し、採取した溶液の Sr^{2+} と Ca^{2+} の濃度を得た。各粉末の Sr^{2+} 除去能は Sr^{2+} 残留率で示し、(2.1)

式のように算出した。

$$\frac{\text{試料溶液中のSr}^{2+}\text{濃度}}{\text{Sr}^{2+}\text{初期濃度}} \times 100 = \text{Sr}^{2+}\text{残留率 (\%)} \quad (2.1)$$

Sr²⁺初期濃度とは粉末投入前の溶液のSr²⁺濃度である。

2.3 表面分析及び構造解析

ホタテ貝殻は部位ごと、層ごとに構造が異なると考えられる。そこで貝殻部位の観察を目視で行い、表面の見た目が異なる部分をダイヤモンドカッターで切り分けた。切り分けた貝殻を走査型電子顕微鏡(SEM)(JEOL, JSM-6360A)及びX線構造解析装置(XRD)(Rigaku, UltimaIII RINT)で観察した。XRDの測定条件は、Cu K α 線により20~50度の範囲を0.01度刻みで測定し、管電流、管電圧は40 mA, 40 kVとした。また、貝殻の層については、ヘラややすりで削り、分離した。

3節 結果および考察

3.1 ホタテ貝殻のストロンチウム除去可能性

ホタテ貝殻がSr²⁺を除去できるか調べるため、Sr²⁺の除去能を評価した(図 2.1)。ホタテ貝殻粉末3.0 gにSrCl₂水溶液50 mlを加え、15 h攪拌後のサンプルと原水を比較した。ホタテ貝殻粉末は約40%程度までSr²⁺を除去することができた。その要因を調べるため、ホタテ貝殻の特徴に着目した。ホタテ貝殻の特徴として、以下の3点が挙げられる。貝殻を構成する微細構造が存在すること、貝殻に有機物が含まれること、貝殻の部位により結晶系が異なることである。

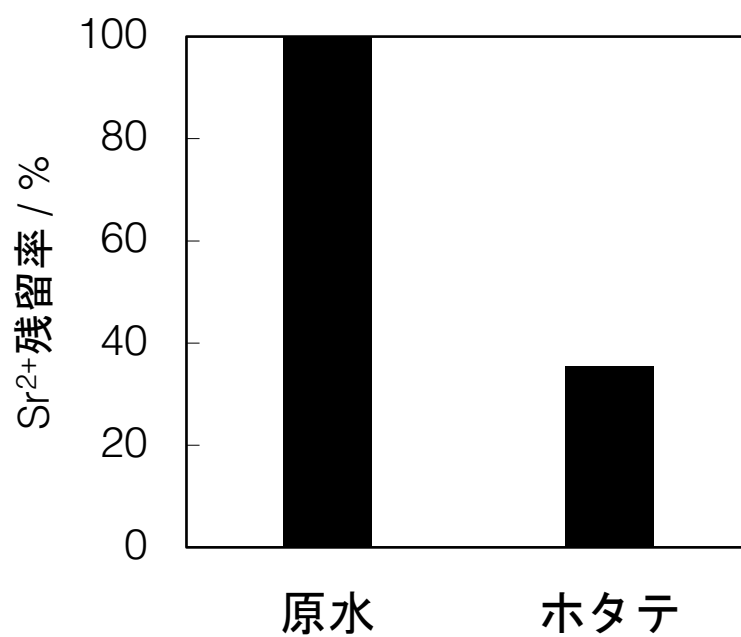


図 2.1 ホタテ貝殻粉末と原水の Sr²⁺残留率

ホタテ貝殻粉末 3.0 g に SrCl₂水溶液 50 ml (原水 Sr²⁺濃度 1.1×10^3 mg/L) を加え

15 h 攪拌

3.2 ホタテ貝殻と微細構造の関係

ホタテ貝殻断面をSEMで観察すると図2.2(a)のようになっていた。図2.2(a)を模式図にすると図2.2(b)のようになる。三層構造になっていると考えられている¹⁾。この層状構造の交差板構造や内側表面を拡大すると図2.3のようになっており、微細な柱状構造が密に詰まっている。この構造がSr²⁺除去に関わっているならば、粉砕しない状態であるバルク体でもSr²⁺を除去できるはずである。そこで、粉砕したホタテ貝殻粉末と未粉砕のホタテ貝殻のSr²⁺除去能を比較した(図2.4)。図2.4で検討したサンプルのSEM画像を図2.5に示した。その結果から、未粉砕の貝殻のSr²⁺除去能はホタテ貝殻粉末より除去能が低く、微細構造がSr²⁺除去能に関係する可能性は低いと考えられる。

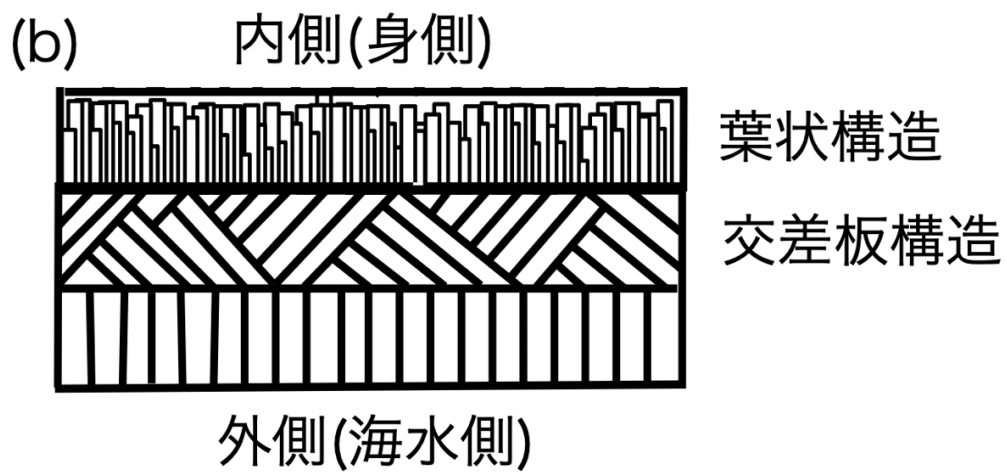
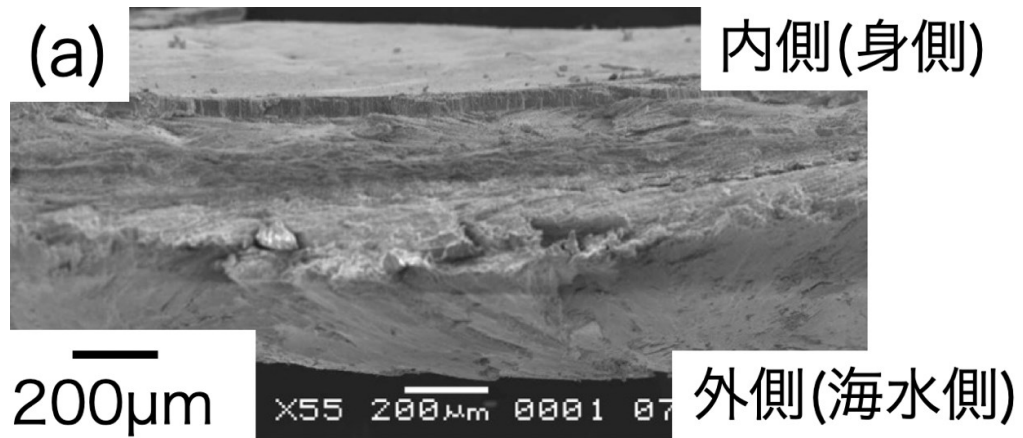


図2.2 ホタテ貝殻断面画像

(a) SEM画像 (b) 断面模式図

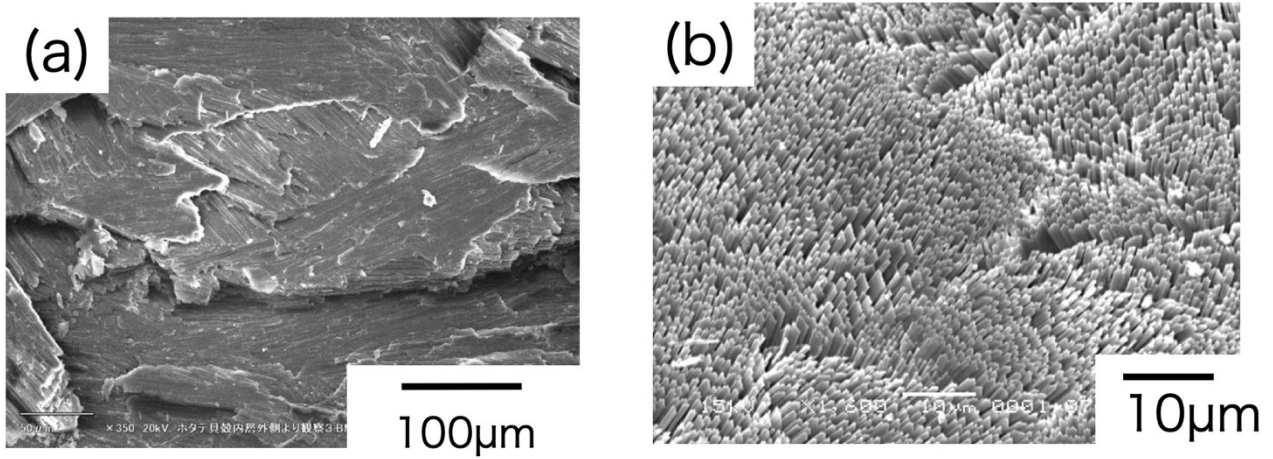


図2.3 ホタテ貝殻のSEM画像

(a) 交差板構造 (b) 内側表面柱状構造

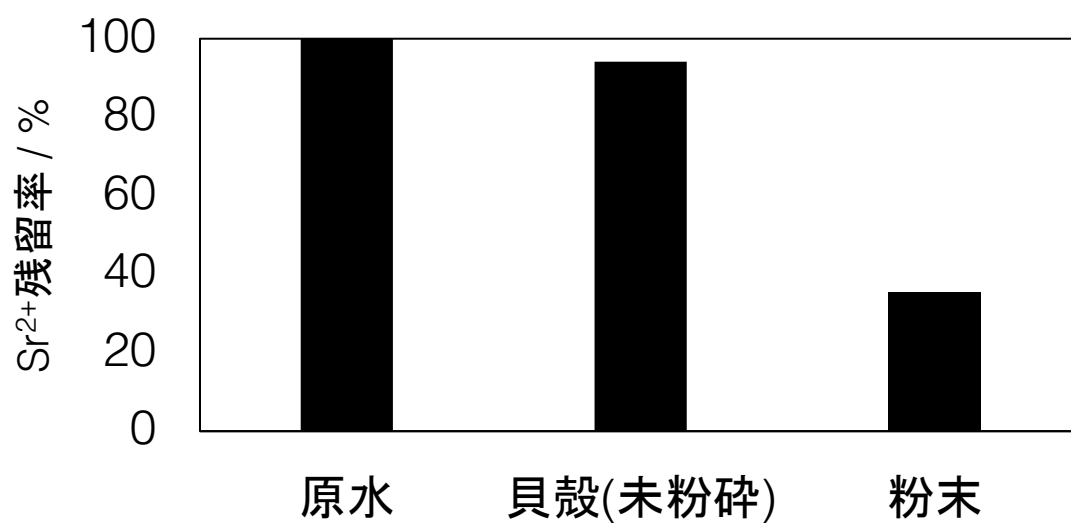


図 2.4 ホタテ貝殻粉末とホタテ貝殻の Sr²⁺除去能比較

ホタテ貝殻粉末 3.0 g または未粉碎の貝殻 23 g に SrCl₂ 水溶液 50 ml

(原水 Sr²⁺濃度 1.1×10³ mg/L) を加え 15 h 懸濁

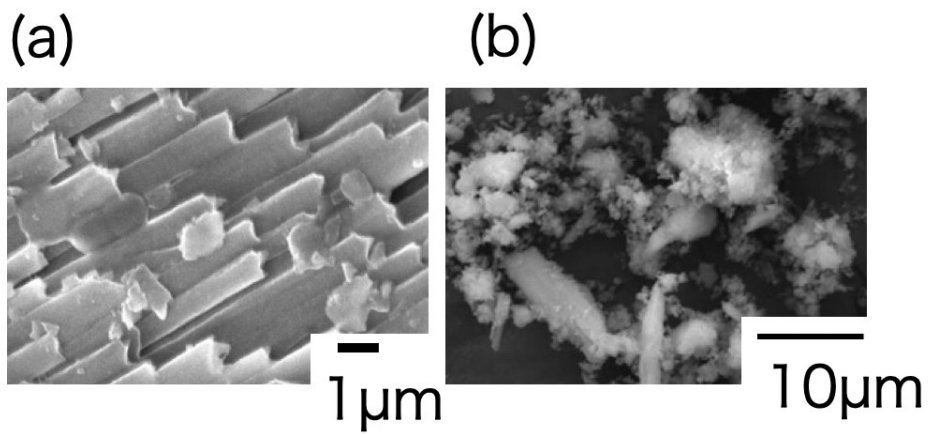


図2.5 ホタテ貝殻のSEM画像

(a) 未粉碎 (b) ホタテ貝殻を3 h粉碎後の粉末

3.3 ホタテ貝殻と有機物の関係

ホタテ貝殻の主成分は CaCO_3 であるが、有機物が数パーセント含まれる(図2.6)。よって、有機物が Sr^{2+} 除去の要因かどうかを調べるため、有機物が少ない²⁾ホタテ貝殻の化石とホタテ貝殻粉末の比較を行った(図2.7)。ホタテ貝殻の有機物が Sr^{2+} 除去の要因であれば、化石では Sr^{2+} を除去できないはずである。しかし、化石もホタテ貝殻と同等に Sr^{2+} を除去できていたため、有機物が Sr^{2+} 除去の主要因ではないと考えられる。

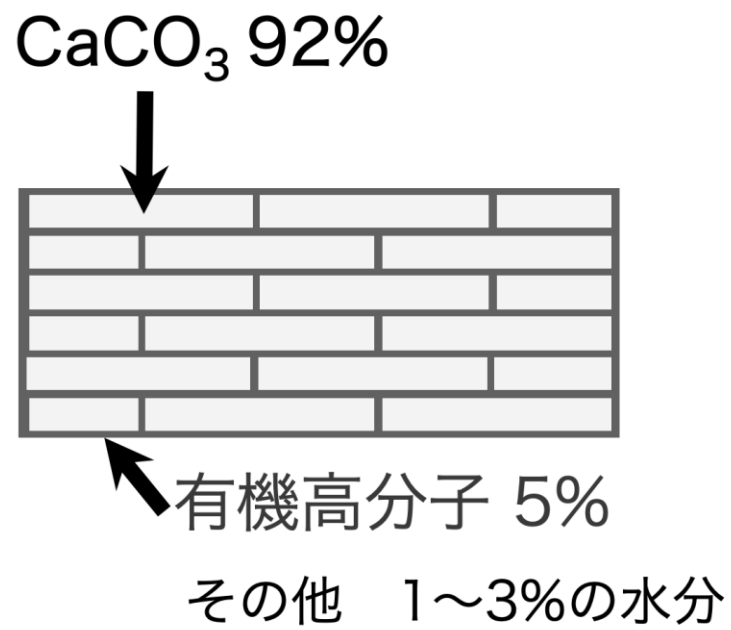


図2.6 ホタテ貝殻の構造模式図¹⁾

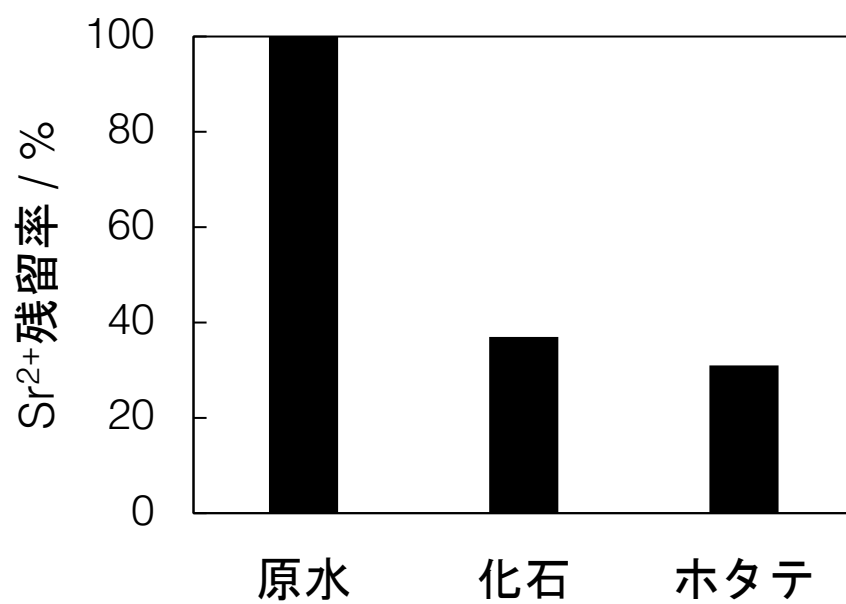


図2.7 ホタテ貝殻粉末と化石粉末のSr²⁺除去能比較

粉末3.0 gにSrCl₂水溶液50 ml (原水Sr²⁺濃度 1.1×10^3 mg/L)を加え

15 h 攪拌

3.4 ホタテ貝殻と結晶系の関係

貝殻一般において、光沢を持つ部分はアラゴナイトであることが知られている³⁾。そこでホタテ貝殻内側表面を観察したところ、表面に光沢がある部分が見られた。貝殻を図2.8のように分割し結晶構造を調べたところ、図2.9、2.10のような結果が得られた。貝柱部にはカルサイトとアラゴナイトの両方が含まれることが明らかとなった。結晶系がSr²⁺除去の要因であれば貝柱部分が他の部位よりSr²⁺除去能が異なるはずである。しかし、図2.11に示すように部位に依らずSr²⁺除去能は変わらず、結晶系とSr²⁺除去能に関係性がない可能性が示唆された。また、結晶系の違いだけでなく、結晶でない場合においても比較を行った(図2.12)。非晶質CaCO₃は、0.1M CaCl₂、0.1M Na₂CO₃、0.1M NaOHを0℃で常に冷却させながら混合させ、粉末を回収し乾燥させて作製し、結晶CaCO₃は0.1M CaCl₂、0.1M Na₂CO₃を室温で混合させて粉末を乾燥させて作製した。合成した非晶質CaCO₃と結晶CaCO₃は、ホタテ貝殻粉末と同等なSr²⁺除去能を有していたため、結晶か非晶質であるかも関係性がない可能性が示唆された。以上、微細構造や有機物、結晶系の要因もSr²⁺除去要因との関係性がない可能性が高い。そこで、ホタテ貝殻の主成分である結晶CaCO₃がSr²⁺除去要因である可能性が示唆された。

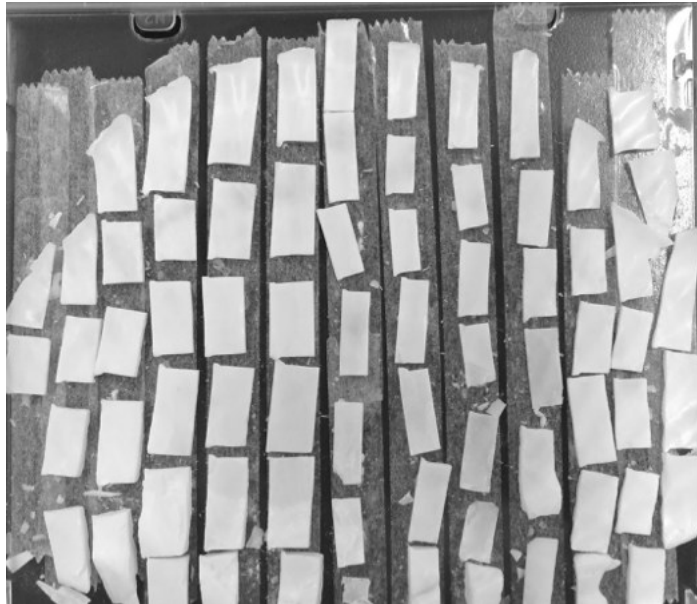


図2.8 貝殻内側の表面形態

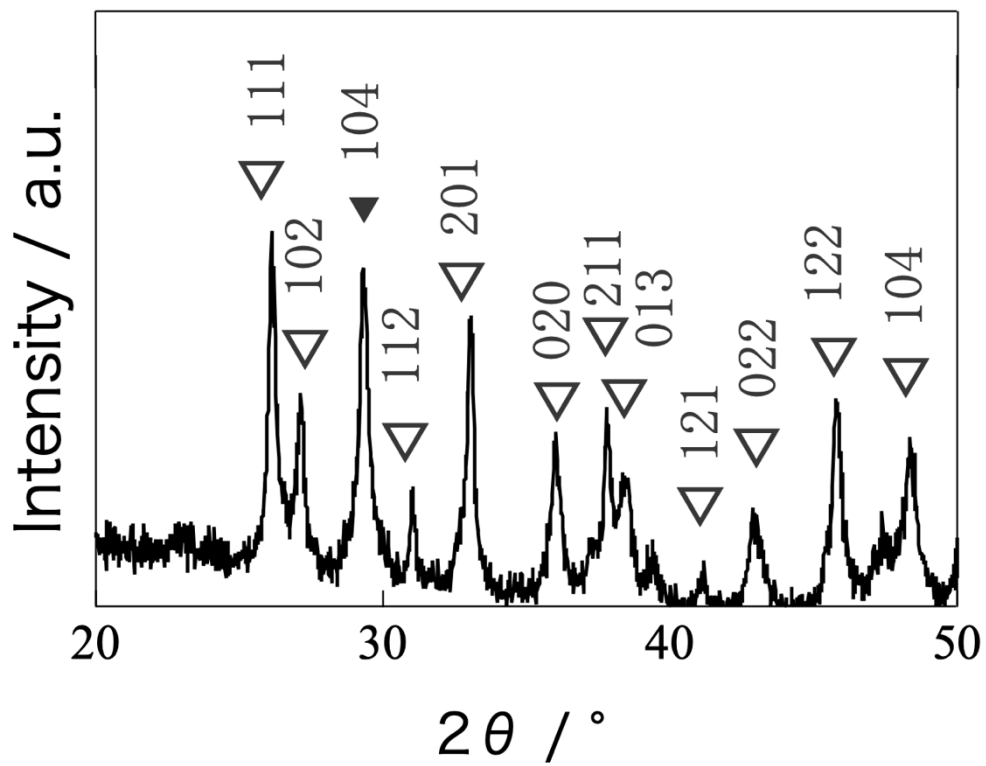


図2.9 貝柱部を削り取った粉末のXRD測定結果

▽: アラゴナイトのピーク ▼: カルサイトのピーク

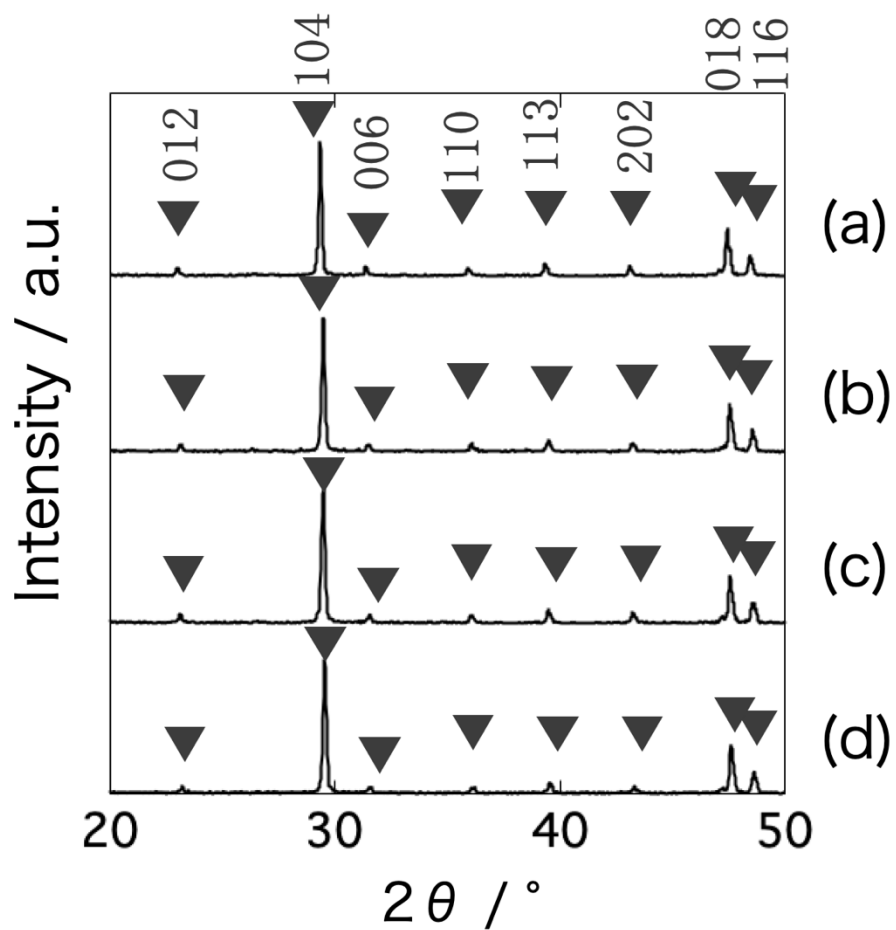


図2.10 部位別の粉末のXRD測定結果

(a)外周部 (b)内周部 (c)蝶番部 (d)耳

▼: カルサイトのピーク

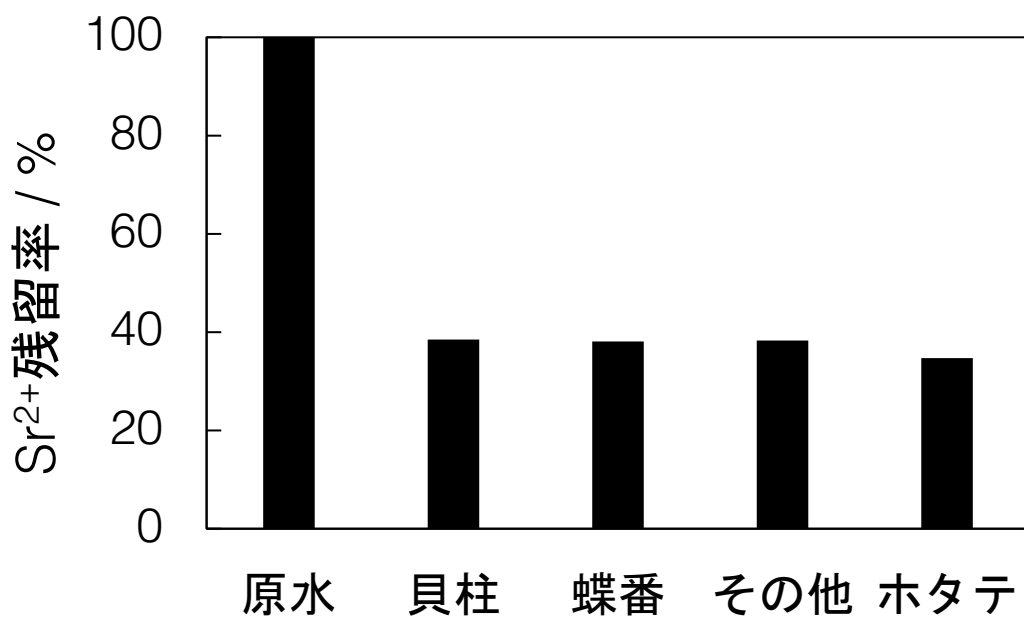


図2.11 ホタテ貝殻粉末と部位別の貝殻粉末のSr²⁺除去能比較

粉末3.0 gにSrCl₂水溶液50 ml(原水Sr²⁺濃度 1.1×10³ mg/L)を加え15 h攪拌

その他: 貝柱部と蝶番部を除いて粉碎した粉末

ホタテ: ホタテ貝殻すべてを粉碎して粉末

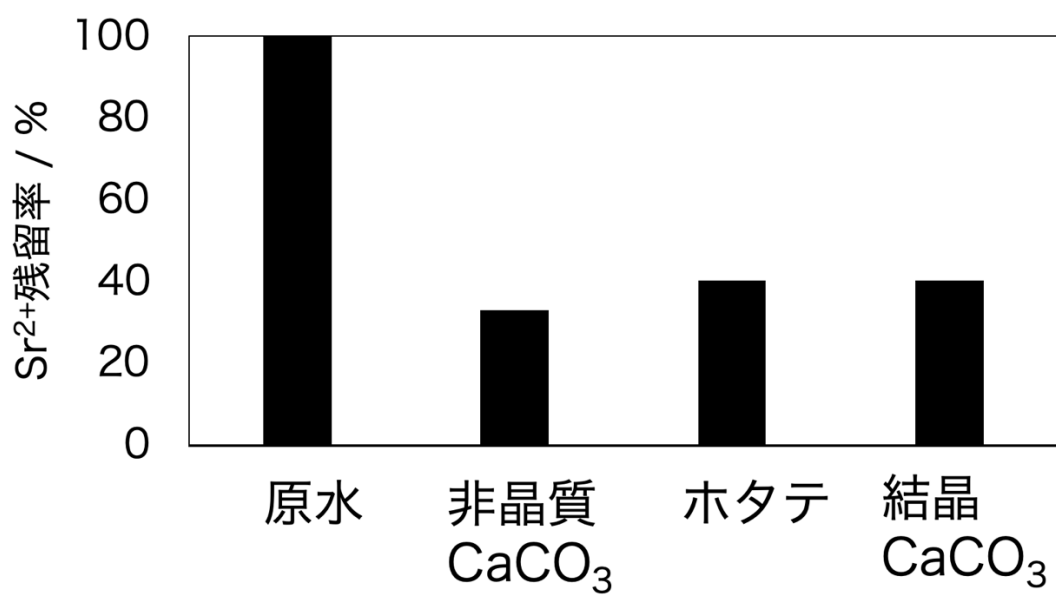


図2.12 ホタテ貝殻粉末と部位別の貝殻粉末のSr²⁺除去能比較

粉末1.0 gにSrCl₂水溶液50 ml (原水Sr²⁺濃度 1.1×10^3 mg/L)を加え15 h攪拌

4節 結言

Sr²⁺除去の要因として、貝殻の色や形に着目し、貝殻に残存する有機物や微細構造が除去能に及ぼす影響を解析した。ホタテ貝殻粉末と有機物が少ないとされるホタテ貝殻の化石では、Sr²⁺除去能に差がほとんど無かった。また、電子顕微鏡で粉碎前後の貝殻の微細構造を観察したところ、粉碎前には微細柱状構造が存在するのに対し、粉碎後の粉末にはその構造が見られなかった。両者のSr²⁺除去能を測定した結果、粉碎後の微細構造が残っていない貝殻はSr²⁺除去能を有していたのに対し、微細柱状構造が残っている粉碎前の貝殻は、Sr²⁺除去能を有していないことが分かった。さらに、貝殻の部位ごとに結晶構造に相違があることにも注目し、部位ごとでの除去能の相違を解析した。ホタテ貝殻の貝柱部分にアラゴナイトが含まれることが分かったが、そこから得た粉末とそれ以外の部位から得た粉末のSr²⁺除去能に差が無かった。これらの結果より、貝殻の有機物、微細構造、結晶構造のいずれも、除去能には影響しないことを明らかになり、Sr²⁺濃度 1.1×10^3 mg/Lにおいては、貝殻の主成分であるCaCO₃の化学的性質がSr²⁺除去の要因である可能性を見出した。

参考文献

- 1) 和田浩爾、真珠組織形成と細胞の働き、表面, **24**, p648-657 (1986)
- 2) 北川浩之、中村俊、福沢仁、水月湖湖底・年縞堆積物AMS-¹⁴C年代、p27-42
- 3) 佐藤武宏、自然科学のとびら、**14** 4 号 (2008)

3章 ストロンチウム高濃度におけるホタテ貝殻のストロンチウム除去

1節 緒言

2章より、高濃度においてホタテ貝殻の微細構造、有機物、結晶系は Sr^{2+} 除去能の要因でないことが分かった。そこでホタテ貝殻の主成分は CaCO_3 であることから、結晶 CaCO_3 の特性が Sr^{2+} 除去に寄与していると考えた。 CaCO_3 による2価重金属イオンの除去に関する既往報告¹⁾は存在するものの、アルカリ土類金属等の除去を行った報告はない。

一方で、高濃度においてホタテ貝殻粉末と結晶試薬 CaCO_3 は同様な Sr^{2+} 除去能を示し(図2.12)、低濃度ではホタテ貝殻粉末と結晶試薬 CaCO_3 の挙動が異なることが分かっている²⁾。そこで本章では、高濃度におけるホタテ貝殻の Sr^{2+} 除去機構の基礎的知見を得るために、高濃度の Sr^{2+} 溶液に対する結晶試薬 CaCO_3 の Sr^{2+} 除去能の解析を行った。

2節 方法

2.1 ホタテ貝殻粉末の作製

ホタテガイから身を取り出し、貝殻の汚れを取り除いた。室温にて送風乾燥させた貝殻60 gをスタンプミル(Nitto, ANS-143)で3 h粉碎し、得られた粉末を Sr^{2+} 除去能の評価に用いた。比較対象として用いた試薬炭酸カルシウムは、カルサイトの結晶 CaCO_3 (キシダ 特級)を用いた。

2.2 ストロンチウム除去能の評価

Sr^{2+} 濃度 1.1×10^3 mg/L(0.012 mol/L)の SrCl_2 水溶液0.50 Lにホタテ貝殻粉末や結晶試薬 CaCO_3 粉末をそれぞれ0.50 g入れ、攪拌し、懸濁させた。一定時間後にフィルター付きシリンジ(アドバンテック、孔径0.20 μm)を用いて溶液を約3 mLずつ採取した。その溶液を100倍希釈後、原子吸光光度計(Thermo, iCE 3300)で測定し、採取した溶液の Sr^{2+} と Ca^{2+} の濃度を得た。また、同様にイオン交換水0.50 Lに結晶試薬 CaCO_3 粉末を0.50 g入れ、攪拌し、懸濁させた。0.5~180分後にフィルター付きシリ

ンジを用いて溶液を約3 mLずつ採取し原子吸光光度計で測定し、採取した溶液のCa²⁺濃度を得た。各粉末のSr²⁺除去能はSr²⁺残留率で示し、(3.1)式のように算出した。

$$\frac{\text{試料溶液中のSr}^{2+}\text{濃度}}{\text{Sr}^{2+}\text{初期濃度}} \times 100 = \text{Sr}^{2+}\text{残留率 (\%)} \quad (3.1)$$

Sr²⁺初期濃度とは粉末投入前の溶液のSr²⁺濃度である。

2.3 表面分析および構造解析

懸濁液をろ過し、得られた固体を室温で約12時間乾燥させた。固体の形状観察と元素分析は走査型電子顕微鏡(SEM)(JEOL, JSM-6360A)とエネルギー分散型X線分光器(EDS)(JEOL, EX-54175JMU)を用いて行った。また、固体の同定はX線回折装置(XRD)(Rigaku, RINT-2000, CuK α)とX線光電子分光(XPS)(Perkin-Elmer, PHI5000VersaProbe)を用いた。XRDの測定条件は、Cu K α 線により20~50度の範囲を0.01度刻みで測定し、管電流、管電圧は40 mA, 40 kVとした。XPSの測定条件は、線源Al K α (1486.6 eV)スポット径は800 μ mとした。

2.4 炭酸カルシウム飽和水溶液への塩化ストロンチウム粉末の添加実験

イオン交換水5.0 Lに結晶試薬CaCO₃粉末を沈殿するまで入れ、沈殿をろ過することで、飽和CaCO₃水溶液を得た。飽和CaCO₃水溶液3.0Lに溶液中のSr²⁺濃度が0.012 mol/LになるようにSrCl₂·6H₂O(キシダ化学・特級)粉末9.1 gを入れ、溶液を観察した。その10分後に3.0 gの結晶試薬CaCO₃を加え、0.5分攪拌を行った時の変化を観察した。その後の濁度測定は紫外可視近赤外分光光度計(UV)(JASCO, V550)を用いた。

3節 結果および考察

3.1 炭酸カルシウムを用いた水溶液中からのストロンチウムの除去

ホタテ貝殻粉末と結晶試薬 CaCO_3 の Sr^{2+} 除去能を比較するため、 SrCl_2 水溶液(Sr^{2+} 濃度 1.1×10^3 mg/L)に粉末をそれぞれ懸濁させた溶液中における Sr^{2+} 濃度残留率の経時変化を測定した(図3.1)。横軸に懸濁時間、縦軸に Sr^{2+} 残留率を示す。 Sr^{2+} 初期濃度 1.1×10^3 mg/Lにおいてホタテ貝殻粉末と結晶試薬 CaCO_3 は同様の Sr^{2+} 除去挙動を示し、両者に大きな相違が無かった。よって以降の本章では、結晶試薬 CaCO_3 についての結果を説明する。結晶 CaCO_3 を用いても Sr^{2+} を除去できたことから、 CaCO_3 のCaがSrと置き換わるのではないかと仮説を立てた。その仮説検証のため、濃度 0.012 mol/L(1.1×10^3 mg/L)の SrCl_2 水溶液に結晶 CaCO_3 粉末を懸濁させ攪拌し、溶液中の Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 濃度の経時変化を得た(図3.2)。ここで、攪拌前後の溶液pHはそれぞれ6.0と6.1であり、ほとんど変化がなかった。また、図3.2の結晶 CaCO_3 の純水に対する Ca^{2+} 溶解量と SrCl_2 水溶液に対する Ca^{2+} 溶解量を比較し、結晶 CaCO_3 が水に溶解することで Ca^{2+} 濃度が上昇するのではなく、 SrCl_2 水溶液に溶解することで Ca^{2+} 濃度が上昇していると考えられる。

このように時間とともに、 Sr^{2+} 濃度が減少し、 Ca^{2+} 濃度が増加していることが分かった。この減少分の Sr^{2+} は固体内に存在すると考えられるため、180分懸濁後に得られた固体のSEM-EDSによる元素マッピングを行った。図3.3、3.4に、EDSによる元素マッピングの結果を示す。懸濁後に得られた固体からはSrとCaが検出された。そのSr化合物とCa化合物を同定するため、XRD測定を行った(図3.5)。このように懸濁後の固体には、 CaCO_3 の回折線³⁾と SrCO_3 の回折線⁴⁾が含まれていることが分かった。これらの結果から、固体 CaCO_3 のCaがSrと置換していると推測される。また、より高感度なSrの測定を行うため、XPSによる測定を行った(図3.6)。縦軸に光電子の強度、横軸に結合エネルギーを示す。ホタテ貝殻はダイヤモンドカッターで四角く切り取り重量を3.0gとし、 SrCl_2 水溶液(Sr^{2+} 濃度 1.1×10^3 mg/L)の水溶液50 mLにホタテ貝殻のバルクを投入し、2ヶ月間放置した試料をアルミ箔の光沢のない面で包み導電を確保し、測定した。 SrCl_2 水溶液投入前のホタテ貝殻にはなかったSrのピークが SrCl_2 水溶液投入後のホタテ貝殻には見られ、SrとCaの置換を支持する結果となった。

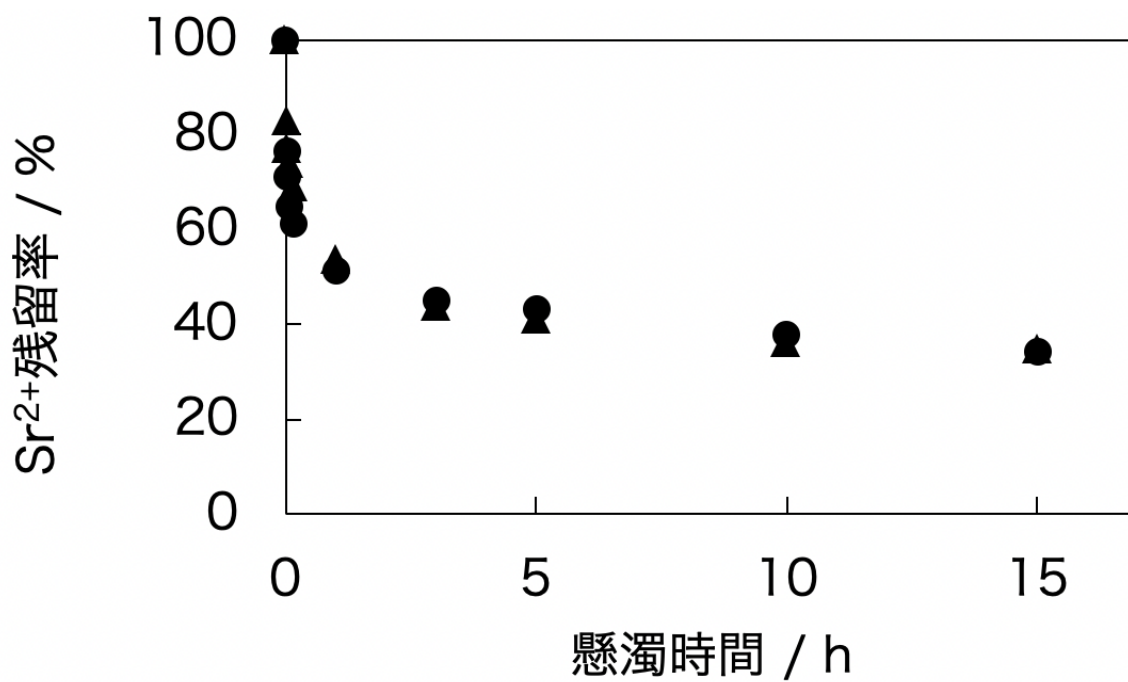


図3.1 ホタテ貝殻粉末と結晶試薬CaCO₃のSr²⁺ 除去残留率の経時変化

▲: 結晶試薬CaCO₃ ●: ホタテ貝殻

Sr²⁺初期濃度 1.1×10^3 mg/L、 25°C、粉末濃度60 g/L

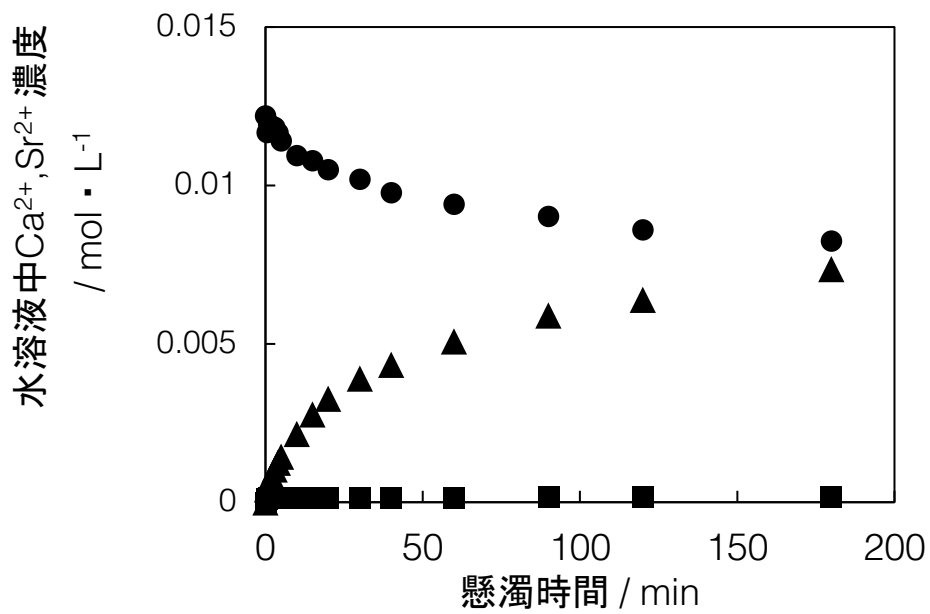


図3.2 水溶液中の金属イオン濃度の経時変化

▲: Ca²⁺ ●: Sr²⁺ ■: 水に結晶試薬CaCO₃を懸濁させた際のCa²⁺

条件: Sr²⁺初期濃度0.012 mol/L (1.1 × 10³ mg/L)、室温、粉末濃度: 0.50 gの

粉末を0.50 Lの水溶液に投入

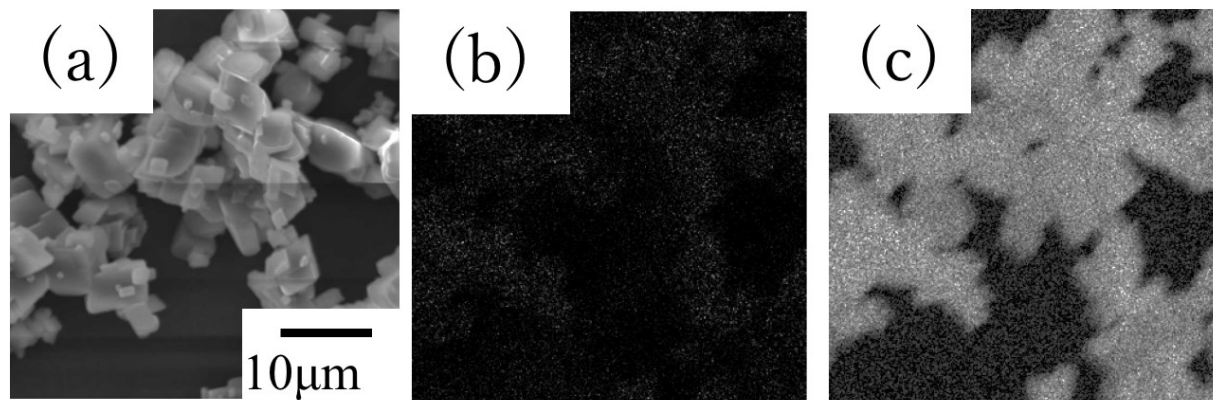


図3.3 SEM-EDSによる結晶試薬 CaCO_3 の測定結果

(a)SEM画像 (b)Srマッピング (c)Caマッピング

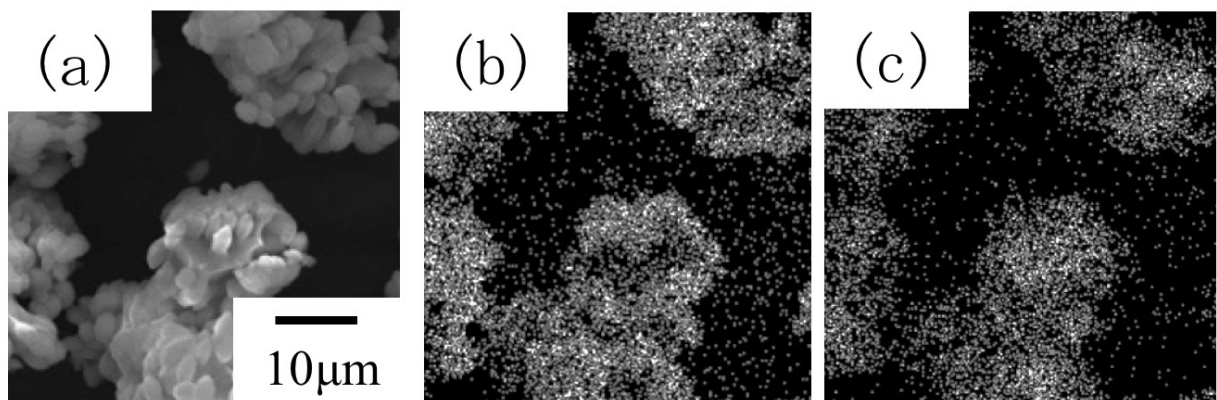


図3.4 結晶試薬 CaCO_3 と SrCl_2 水溶液懸濁後粉末のSEM-EDSによる測定結果

(a)SEM画像 (b)Srマッピング (c)Caマッピング

0.50 gの結晶試薬 CaCO_3 を0.50 Lの SrCl_2 水溶液に180分間懸濁

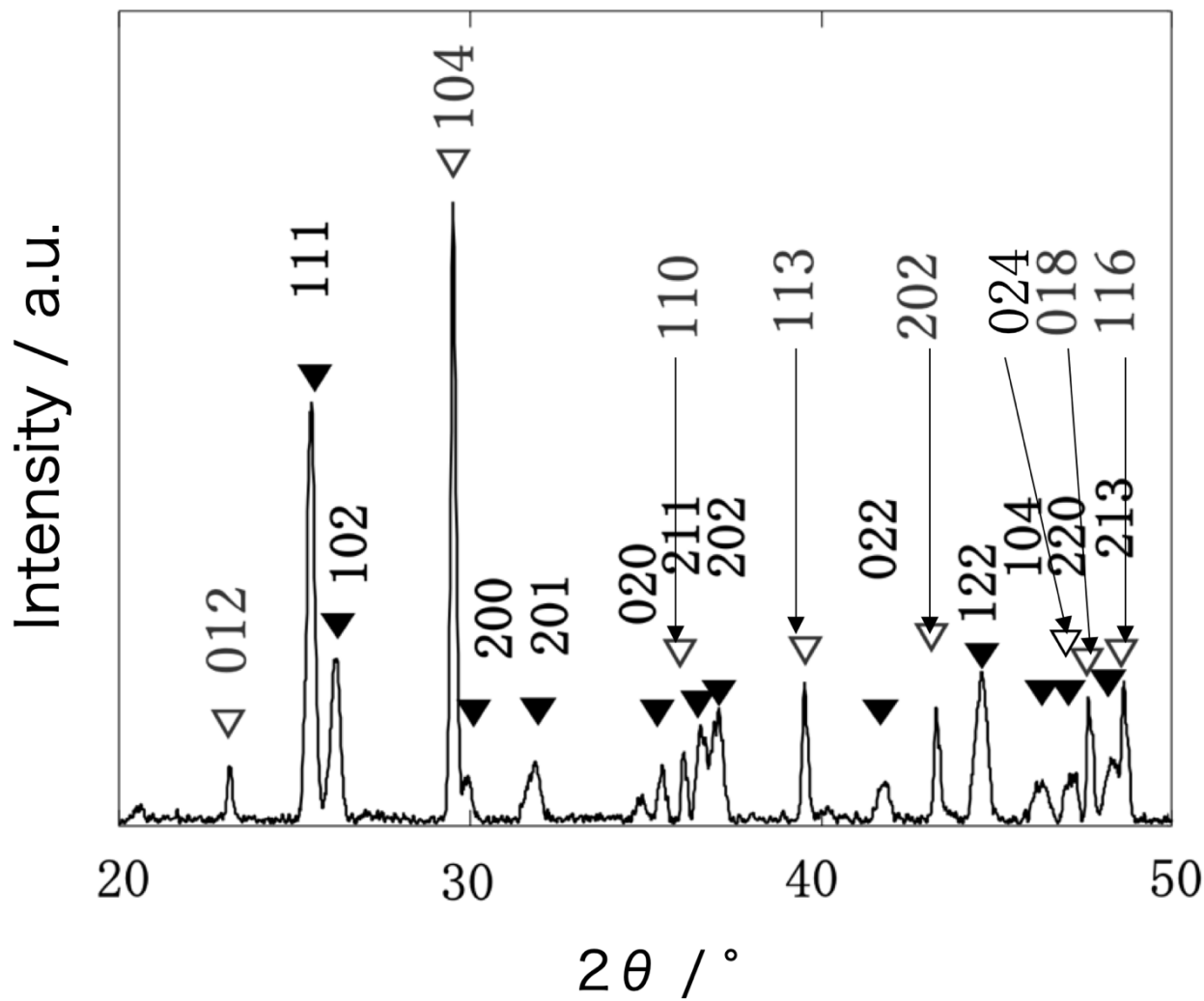


図3.5 SrCl₂水溶液に結晶試薬CaCO₃を180分間懸濁ろ過後の粉末のXRD測定結果

▽:CaCO₃のピーク ▼:SrCO₃のピーク

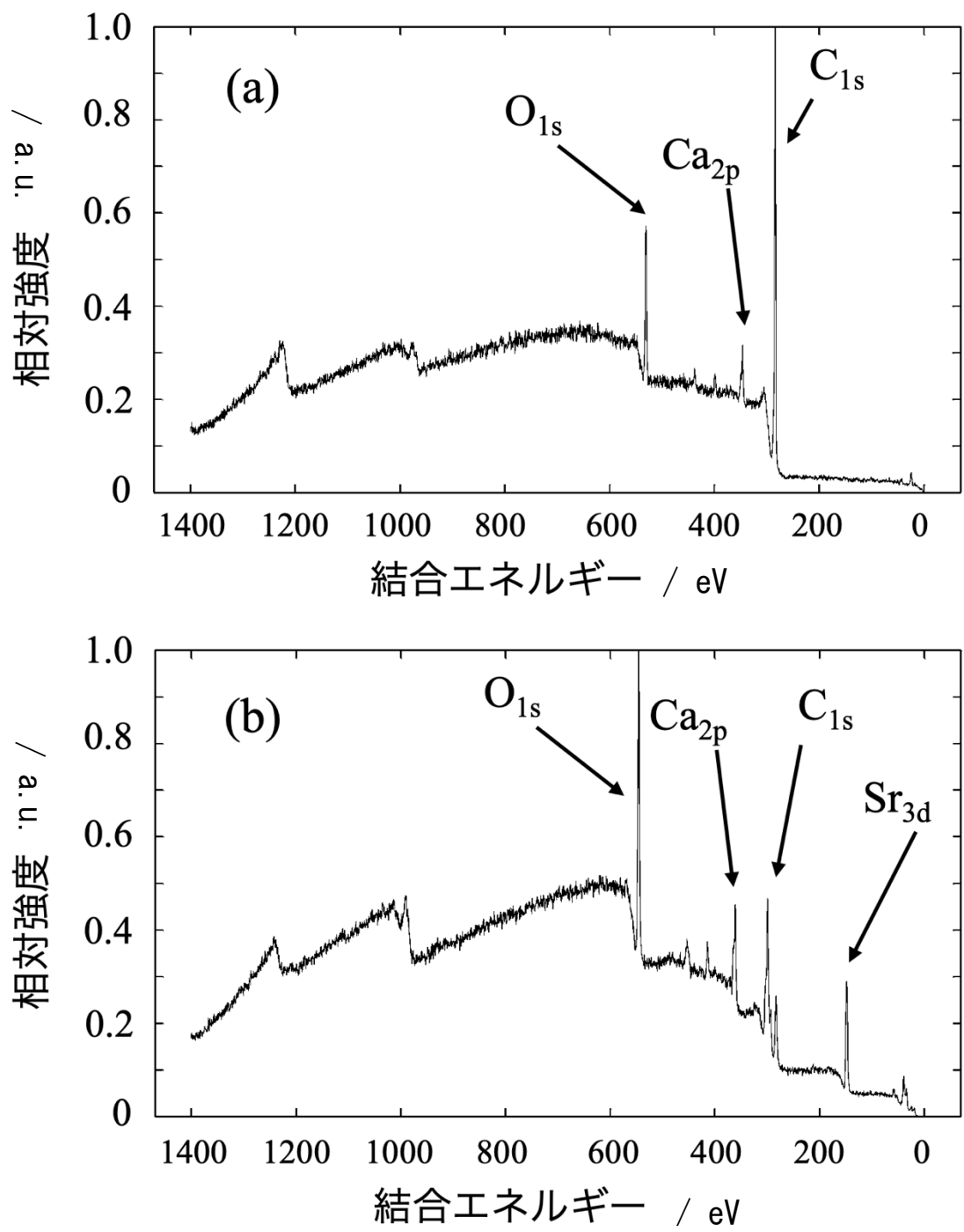


図3.6 XPSによるホタテ貝殻の測定結果

(a) ホタテ貝殻 (b) $SrCl_2$ 水溶液(Sr^{2+} 濃度 1.1×10^3 mg/L)に2ヶ月間浸後ホタテ貝殻

3.2 炭酸カルシウムの上ロンチウムの除去機構の検討

反応の検討のため、結晶試薬 CaCO_3 固体の経時変化を図 3.3、3.4、3.5 から判断したところ CaCO_3 表面が SrCO_3 を含む細かい粒で覆われていくことが分かった。固体表面を覆っていったことから吸着を疑った。吸着ならば粉末投入量つまり粉末濃度を増やせば吸着量も増えるはずであるため、横軸に粉末量、縦軸に Sr^{2+} 残留率を取り、粉末濃度依存性を調べた(図 3.7)。高濃度において Sr^{2+} の除去量は粉末投入量に依存しないため、吸着現象ではないと考えられる。また、横軸に Sr^{2+} 平衡濃度、縦軸に Sr^{2+} 平衡吸着量を取り、液相中の吸着等温線を取得した(図 3.8)。図 3.8 の等温線の形状と等温線の文献値の形状(図 3.9)⁵⁾を比較した結果、結晶 CaCO_3 は図 3.9(b)の形状に近く、高濃度において Sr^{2+} を吸着しないと考えられる。

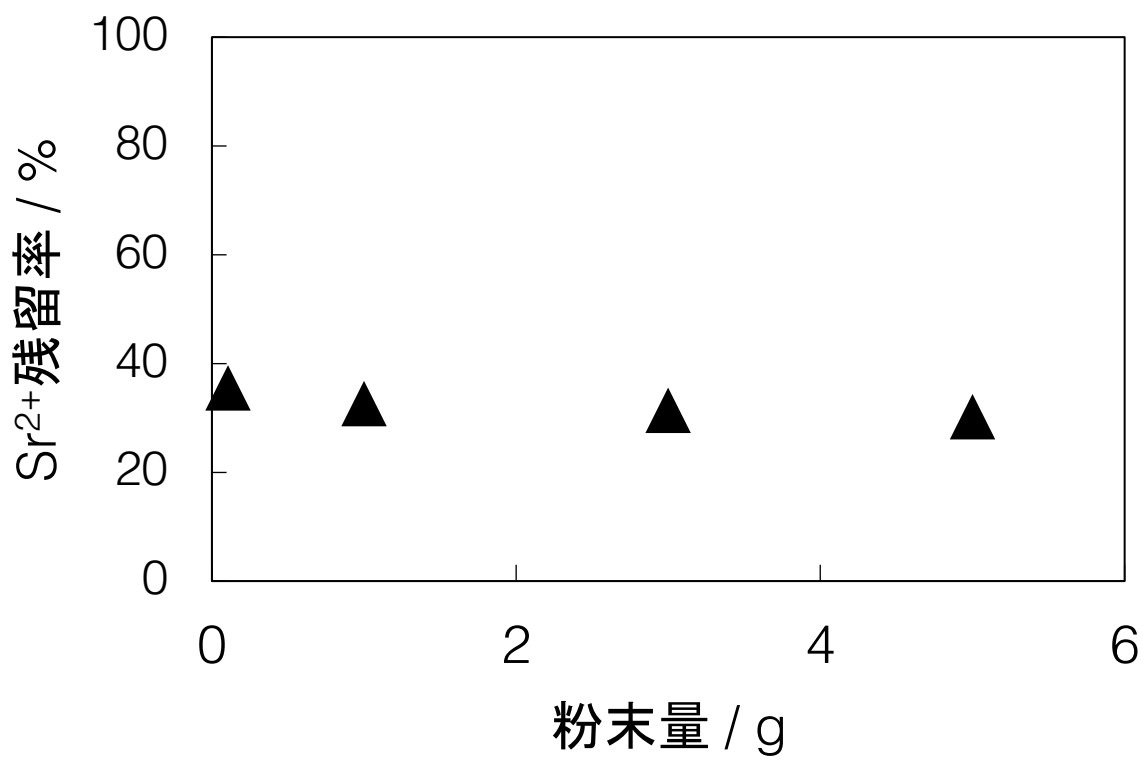


図3.7 SrCl₂水溶液に結晶試薬CaCO₃を15時間懸濁後のSr²⁺残留率と粉末量の関係

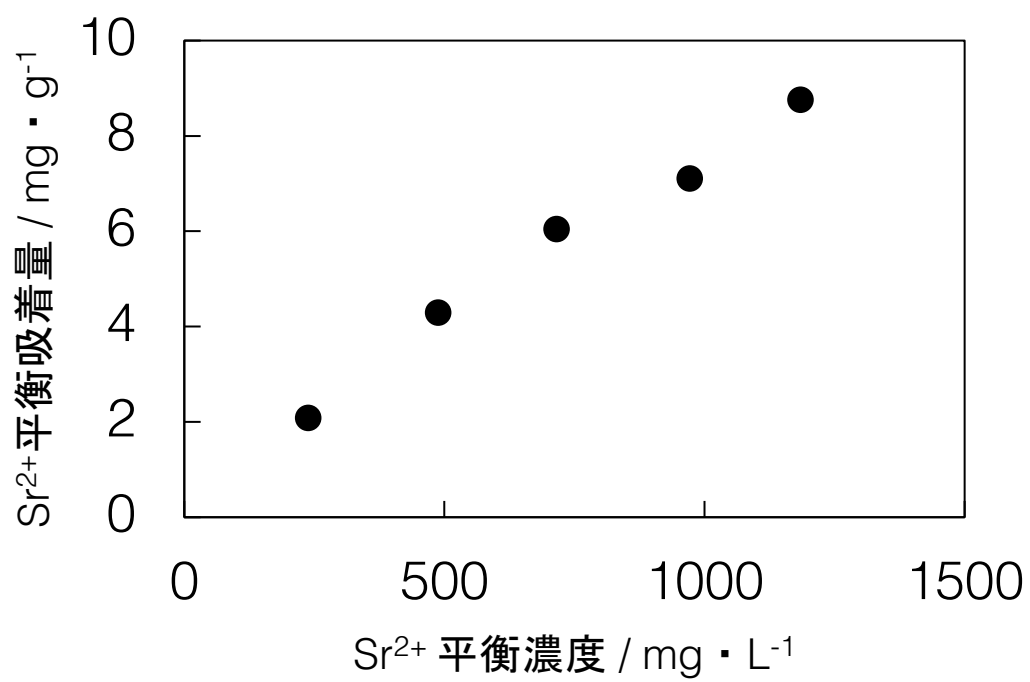


図3.8 高濃度における結晶試薬CaCO₃の液相中吸着等温線

粉末濃度60 g/L、3時間懸濁、液温24 °C

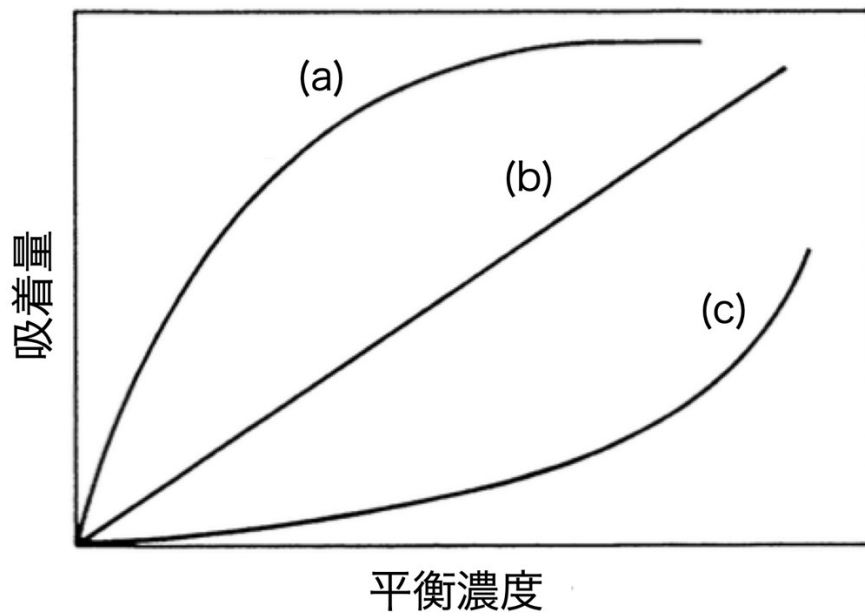


図 3.9 液相中吸着等温線の型⁵⁾

(a) 吸着を促進させる引力がある (b) 吸着ではない

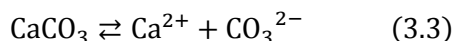
(c) 吸着を促進させる引力は非常に弱い

3.3 水溶液からの炭酸ストロンチウムの沈殿

固体CaCO₃のCaがSrと置換しているとするならば、CaCO₃から溶解したCO₃²⁻とSr²⁺が反応し、固体として沈殿しているか、もしくは固体表面近傍の反応により固体中のCaと溶液中のSr²⁺が置換していると考えられる。溶液中における反応の検証を目的に方法2.4の実験を行い、横軸に懸濁時間、縦軸に吸光度を取り、UVによる濁度測定を行った(図3.10)。その結果、懸濁時間が増えるにつれて吸光度が上昇したことから白濁し沈殿が生じたことが分かった。得られた懸濁液をろ過し、得られた沈殿物を乾燥させた後、SEM-EDSによる観察(図3.11)及びXRDによる同定(図3.12)を行ったところ、沈殿物はSrCO₃であることが分かった。そこで、Sr²⁺とCO₃²⁻が反応し、沈殿する過程を次のように考えた。SrCl₂水溶液では(3.2)式のようにSr²⁺が電離する。



このSrCl₂水溶液にCaCO₃を入れると(3.3)式のような溶解平衡となる。



(3.3)式中のCO₃²⁻とSr²⁺が反応して(3.4)式の反応によりSrCO₃が沈殿していると考えられる。



しかし懸濁液中にCaCO₃が残っているものの、図3.1では180分後にSr²⁺濃度が一定となった。そこで、(3.5)式のような平衡反応が起きていると考えた。



ここで(3.5)式の濃度平衡定数Kは(3.6)式である。

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Sr}^{2+}]} \quad (3.6)$$

Kの値がSr²⁺初期濃度によらず一定であるか調べるため、Sr²⁺初期濃度が0.0041から0.020 mol/LのSrCl₂水溶液0.50 Lを作製し、各濃度の溶液に結晶試薬CaCO₃ 0.50 gを加えた。それぞれの水溶液を180分間懸濁させた後、Sr²⁺、Ca²⁺の濃度を測定した。その結果を表3.1に示し、それらの値から計算したSr²⁺初期濃度に対する平衡定数Kの変化を図3.8に示した。横軸にSr²⁺初期濃度、縦軸に[Ca²⁺]/[Sr²⁺]を取る。図3.13より、Sr²⁺初期濃度に対するKは0.88から1.1となり、一定とならない。

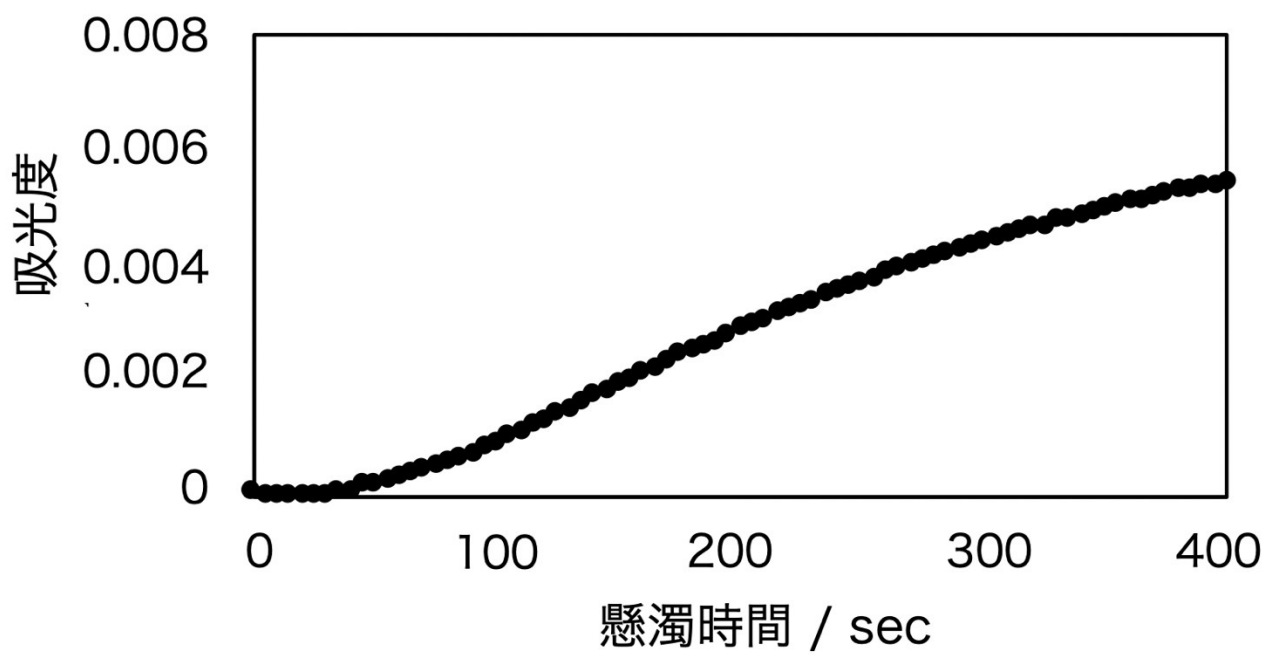


図3.10 UVによる濁度測定

試薬 SrCl_2 が完全に溶解した時間を懸濁時間0 sec、透過光の波長550 nm

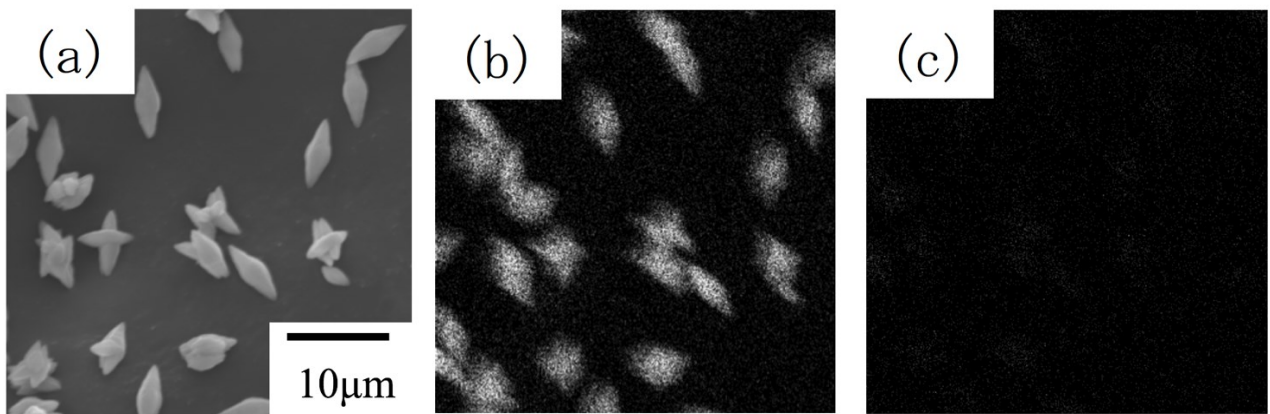


図3.11 3.0 Lの飽和 CaCO_3 水溶液に9.1 g SrCl_2 を加えた後に生成した沈殿物の

SEM-EDS測定結果

(a)SEM画像 (b)Srマッピング (c)Caマッピング

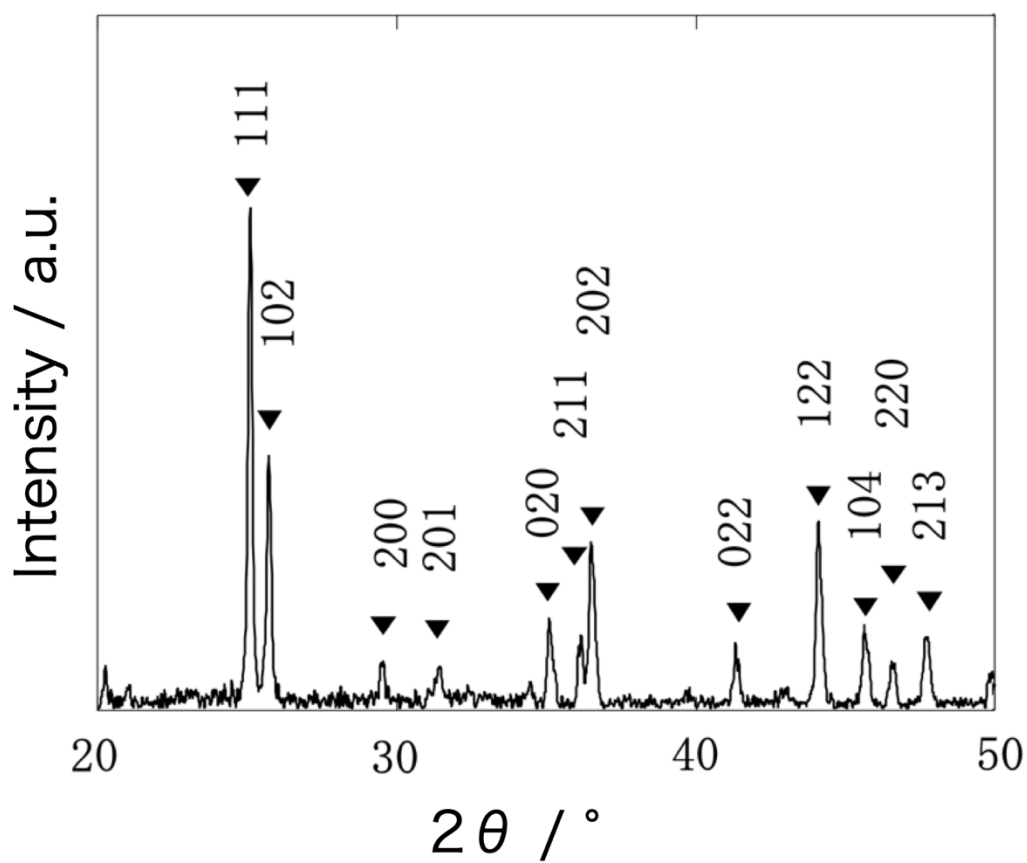


図3.12 3.0 Lの飽和 CaCO_3 水溶液に9.1 g SrCl_2 を加えた後に生成した沈殿物のXRD測定結果

▼: SrCO_3 のピーク

表3.1 結晶試薬CaCO₃を様々なSr²⁺初期濃度の溶液入れて攪拌した後のSr²⁺、Ca²⁺の懸濁液中濃度

Sr ²⁺ 初期濃度	Sr ²⁺ 残留濃度	Ca ²⁺ 濃度
mol/L	mol/L	mol/L
0.0041	0.0027	0.0030
0.0085	0.0056	0.0054
0.012	0.0082	0.0078
0.016	0.011	0.0098
0.020	0.014	0.012

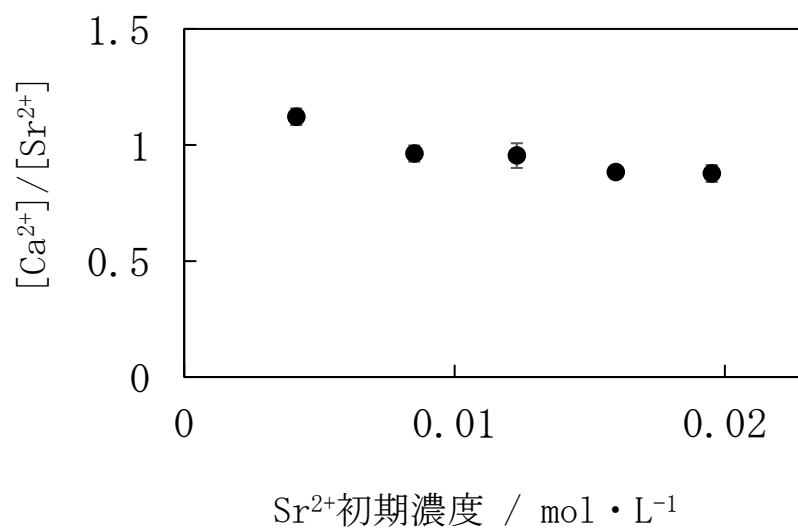


図3.13 結晶試薬CaCO₃を様々なSr²⁺初期濃度の溶液に入れて攪拌した後のSr²⁺とCa²⁺濃度の比

3.4 炭酸カルシウム上でのカルシウムとストロンチウムの置換

図3.13の結果より、溶液中の反応のみで Sr^{2+} 除去を説明することは難しい。そこで固体に注目し、固体表面近傍の反応に関しての検証を試みた。図3.1における懸濁時間0.5、30、180分の時点でろ過して得られた固体を採取し、SEM-EDS測定を行った。図3.14(a)、図3.15(a)、図3.4(a)より時間経過とともに CaCO_3 の粒子形状が変化してきていることが分かる。また、図3.14(b)(c)、図3.15(b)(c)、図3.4(b)(c)より、攪拌時間が長くなるにつれ、Srの検出を示す白い点の密度が大きくなっていき、Caの検出を示す白い点の密度が小さくなっている。これらの結果とSEMの観察結果とあわせて考えると、 CaCO_3 固体表面に SrCO_3 粒子が存在し、時間とともにその粒子密度が大きくなっていることが分かった。

SrCO_3 粒子が CaCO_3 固体表面近傍で生成されたものか、それ以外で生成した粒子がその表面に凝集したものを確かめたい。飽和 CaCO_3 水溶液に Sr^{2+} が入った際に生じる SrCO_3 粒子が後から系に加えた CaCO_3 固体に凝集するかどうかを検討するため、方法2.4の実験を行い、白濁確認後に結晶試薬 CaCO_3 を3.0g投入0.5分攪拌、ろ過後に得られた粒子をSEM-EDSで観察した(図3.16)。図3.16には、図3.11において観察された粒子と同様の形状をした斜方晶系の粒子(図3.16-矢印A)が存在する。一方でその他に図3.11とは異なる形状の粒子(図3.16-矢印B)が存在していることが分かる。このように矢印Aと矢印Bの粒子は異なる場所に存在するが、矢印Aは飽和 CaCO_3 水溶液に Sr^{2+} が入った際に生じた SrCO_3 粒子、矢印Bは CaCO_3 固体表面近傍で生成していた粒子と推測される。これらの観察結果から、 CaCO_3 粒子上の SrCO_3 はろ過の際に凝集して生じたものではないと考えられる。

これらより、 CaCO_3 固体表面近傍の反応でSrとCaの置換が起き、 SrCO_3 が生成することが分かった。この SrCO_3 が CaCO_3 固体表面を覆い、反応の進行が妨げられるため、 Sr^{2+} 初期濃度が高いほど図3.13のKの値が低くなったと考えられる。以上より、図3.17のように CaCO_3 固体表面近傍における反応で SrCO_3 が生成し、そのため溶液中から Sr^{2+} が除去されると考えた。

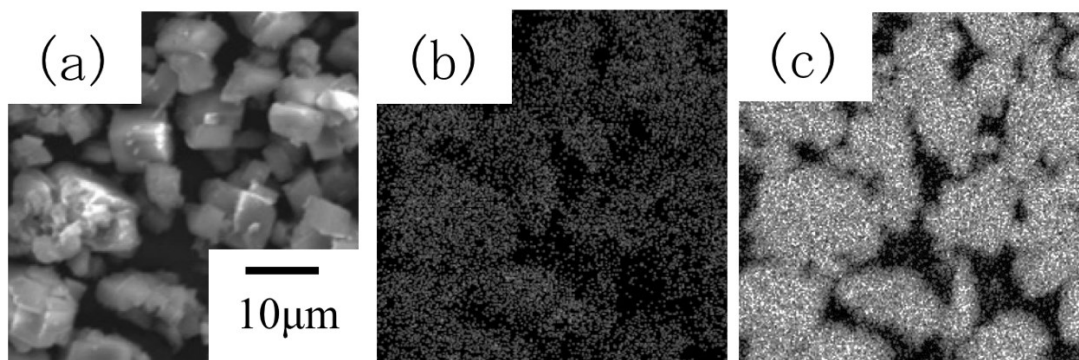


図3.14 結晶試薬 CaCO_3 を SrCl_2 水溶液に懸濁させた粉末のSEM-EDS測定結果

(a)SEM画像 (b)Srマッピング (c)Caマッピング

0.50 gの結晶試薬 CaCO_3 を0.50 Lの SrCl_2 水溶液に0.5分間懸濁

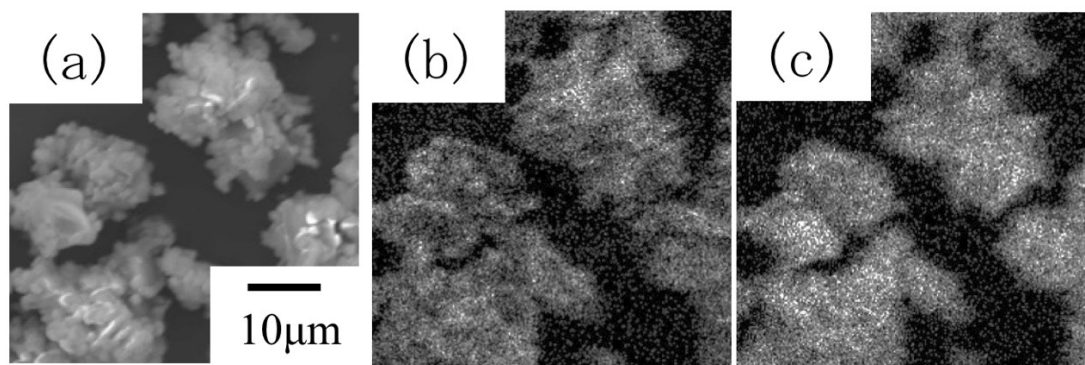


図3.15 結晶試薬 CaCO_3 を SrCl_2 水溶液に懸濁させた粉末のSEM-EDS測定結果

(a)SEM画像 (b)Srマッピング (c)Caマッピング

0.50 gの結晶試薬 CaCO_3 を0.50 Lの SrCl_2 水溶液に30分間懸濁

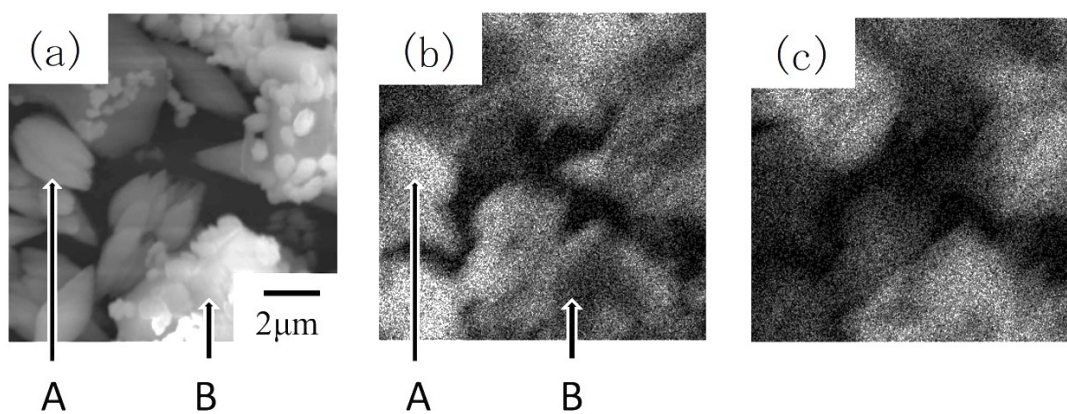


図3.16 SrCl₂を飽和CaCO₃水溶液に懸濁ろ過後に得られた粉末のSEM-EDS測定結果

(a)SEM画像 (b)Srマッピング (c)Caマッピング

9.1 gのSrCl₂を3.0 Lの飽和CaCO₃水溶液に懸濁

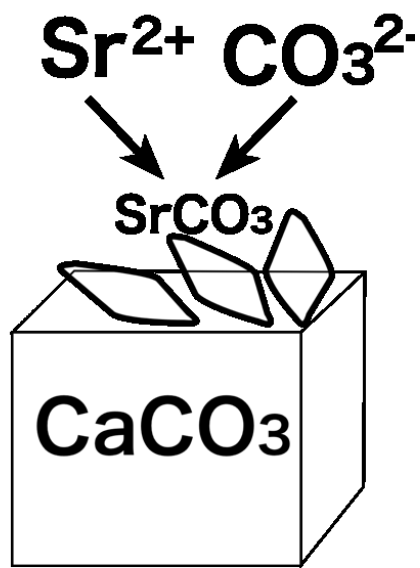


図 3.17 CaCO_3 固体表面近傍における反応で SrCO_3 が生成する模式図

4節 結言

ホタテ貝殻粉末と結晶試薬CaCO₃は同様のSr²⁺除去能を示し、15時間でSr²⁺残留率40 %までSr²⁺濃度を低下させられた。両者にSr²⁺除去能の相違がなかったため、CaCO₃の化学的性質がSr²⁺除去に寄与していると考えた。この時、Sr²⁺を含んだ水溶液中に投入する結晶試薬CaCO₃の量を変えても水溶液中のSr²⁺残留率が変化せず、一方でSr²⁺除去後に固体SrCO₃が生成することが分かった。Sr²⁺を含んだ水溶液にCaCO₃を投入すると、溶液中のSr²⁺濃度が低下しCa²⁺濃度が増加したことから、Sr²⁺除去の機構は、溶液内での固体CaCO₃(固体)およびSrCO₃(固体)とSr²⁺およびCa²⁺の平衡反応によるものであると考えられる。さらに、Sr²⁺水溶液にCaCO₃懸濁後のCaCO₃粉末表面における経時変化を観察したところ、時間とともに固体CaCO₃表面をSrCO₃粒子が覆っていくことから、この平衡反応により溶液中においてSrCO₃の沈殿皮膜を生成していることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 小林仁美, 佐藤敬一, 澤田清, “炭酸カルシウムへの2価重金属イオンの吸着挙動” The Japan Society for Analytical Chemistry. **53**, (2004) p.101-107
- 2) F. Mihara, K. Takeuchi, S. Tamura, Y. Idemoto, Y. Kogo, ECS Transactions, **66**, 9-13 (2015)
- 3) JCPDS card 05-0453
- 4) JCPDS card 05-0418
- 5) S. Kondo, T. Ishikawa and I. Abe, 吸着の科学 第2版, 丸善, 東京 (2005) pp.56-57, 97-98

4章 ストロンチウム低濃度におけるホタテ貝殻のストロンチウム除去

1節 緒言

2、3章より、高濃度においてホタテ貝殻の主成分であるCaCO₃がSr²⁺除去に寄与していると明らかになり、Sr²⁺を含んだ水溶液に結晶試薬CaCO₃を投入すると、溶液中のSr²⁺濃度が低下しCa²⁺濃度が増加したことより、CaCO₃粉末のCaがSrと置き換わる形で固体SrCO₃が生成するという機構でSr²⁺除去されることが分かった。しかし、低濃度ではホタテ貝殻粉末と結晶試薬CaCO₃の挙動が異なることが分かっている¹⁾。そこで本章では、低濃度におけるホタテ貝殻のSr²⁺除去機構の基礎的知見を得るために、ホタテ貝殻粉末と結晶試薬CaCO₃のSr²⁺除去能の解析をSr²⁺初期濃度 10 mg/Lの濃度を中心に行った。

2節 方法

2.1 ホタテ貝殻粉末の作製

ホタテガイから身を取り出し、貝殻の汚れを取り除いた。室温にて送風乾燥させた貝殻60gをスタンプミル(Nitto, ANS-143)で3h粉碎し、得られた粉末をSr²⁺除去能の評価に用いた。比較対象として用いた試薬炭酸カルシウムは、カルサイトの結晶CaCO₃(キシダ 特級)を用いた。

2.2 ストロンチウム除去能の評価

イオン交換水にSrCl₂・6H₂O水和物(キシダ 特級)を溶解させ、所定濃度のSrCl₂水溶液を作製した。そのSrCl₂水溶液をスターラーを用いて攪拌し、そこへ粉末濃度が60 g/Lになるように粉末を3.0g投入し、懸濁させた。一定時間後にフィルター付きシリンジ(アドバンテック、孔径0.20μm)を用いて溶液を採取、その溶液を適宜希釈し、原子吸光光度計(Thermo, iCE 3300)で測定しSr²⁺濃度を得た。攪拌前の溶液と採取した溶液のSr²⁺濃度を比較することでSr²⁺の除去能を評価した。各粉末のSr²⁺除去能はSr²⁺残留率で示し、(4.1)式のように算出した。

$$\frac{\text{試料溶液中のSr}^{2+}\text{濃度}}{\text{Sr}^{2+}\text{初期濃度}} \times 100 = \text{Sr}^{2+}\text{残留率 (\%)} \quad (4.1)$$

Sr²⁺初期濃度とは粉末投入前の溶液のSr²⁺濃度である。

2.3 ホタテ貝殻粉末の分析及び評価方法

固体の同定はX線回折装置(XRD) (Rigaku, RINT-2000, CuK α)を用いた。XRDの測定条件は、Cu K α 線により20~60度の範囲を0.01度刻みで測定し、管電流、管電圧は40 mA, 40 kVとした。また、懸濁前後の固体の形状観察と元素分析は走査型電子顕微鏡(SEM) (JEOL, JSM-6360A)、飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS) (ULVAC-PHI, PHI TRIFT V nanoTOF)と赤外分光光度計(FT-IR) (Agilent Technology, Cary 660)を用いて行った。TOF-SIMSのイオン源は(Au₃⁺)を用い、分析範囲は100 μm \times 100 μm とした。さらに、粉末の比表面積を求めるため、比表面積測定装置(MicrotracBEL, BELSORP mini II)を用いた。

3節 結果および考察

3.1 ホタテ貝殻粉末のストロンチウム除去能

3章ではSr²⁺初期濃度 1.1×10^3 mg/Lにおける結晶試薬CaCO₃のSr²⁺除去について述べたが²⁾、その他のSr²⁺初期濃度における結晶試薬CaCO₃とホタテ貝殻粉末のSr²⁺除去能を、縦軸にSr²⁺残留率、横軸にSr²⁺初期濃度を取り、示した(図4.1)。Sr²⁺除去能の評価はSrCl₂水溶液(Sr²⁺濃度 $10 \sim 1.1 \times 10^3$ mg/L)の水溶液50 mLに3.0g粉末を投入し、液温24 $^{\circ}\text{C}$ にて行なった。 5.0×10^2 mg/L以上のSr²⁺初期濃度では、ホタテ貝殻粉末と結晶試薬CaCO₃の両者とも同様なSr²⁺除去能を示した。しかし、 5.0×10^2 mg/L以下のSr²⁺初期濃度においては、ホタテ貝殻粉末のSr²⁺除去能が結晶試薬CaCO₃と比べて高かった。Sr²⁺初期濃度10 mg/Lにおいて結晶試薬CaCO₃はSr²⁺残留率が100 %に近い結果となったが、ホタテ貝殻粉末はSr²⁺残留濃度がAAの検出限界以下となり、ホタテ貝殻粉末の除去能に優位性が見られた。そこでSr²⁺初期濃度10 mg/LにおけるSr²⁺除去の経時変化を調べた。

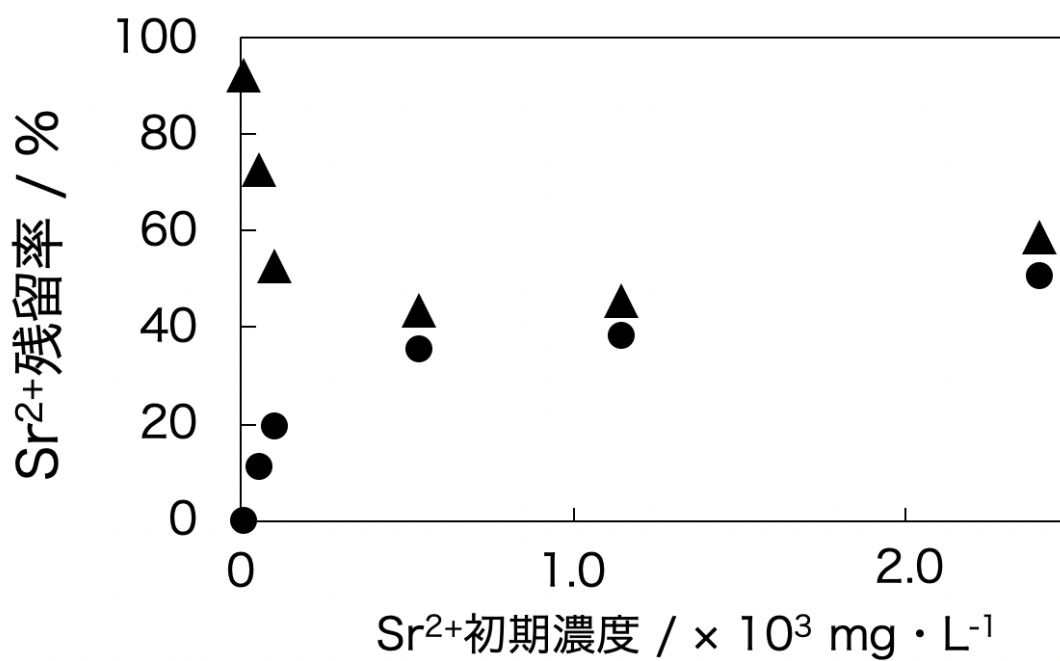


図4.1 ホタテ貝殻粉末と結晶CaCO₃のSr²⁺初期濃度に対するSr²⁺除去能の比較

▲: 結晶CaCO₃ ●: ホタテ貝殻

Sr²⁺初期濃度10~2400 mg/L、粉末濃度60 g/L、懸濁時間15時間

3.2 低濃度におけるストロンチウム濃度の経時変化

Sr^{2+} 初期濃度10 mg/L(低濃度)におけるホタテ貝殻粉末と結晶試薬 CaCO_3 の Sr^{2+} 除去の経時変化を、縦軸に Sr^{2+} 残留率、横軸に攪拌経過時間を取り、図4.2に示した。ホタテ貝殻粉末は約3分で水溶液中の Sr^{2+} を原子吸光光度計の検出限界以下の濃度まで除去できた。 Sr^{2+} 初期濃度 1.1×10^3 mg/Lにおいてホタテ貝殻粉末と結晶試薬 CaCO_3 で Sr^{2+} 除去能に相違が無かったにもかかわらず、 Sr^{2+} 初期濃度10 mg/Lにおいてホタテ貝殻粉末は、試薬と全く異なる除去能を示した。

そこで、ホタテ貝殻粉末が低濃度においても Sr^{2+} を除去している可能性が高いことから、ホタテ貝殻粉末表面に生成したSrを含む化合物の同定を試みようと考えた。 Sr^{2+} 吸着後のホタテ貝殻粉末のSrを含む化合物の同定をXRDで行った結果が図4.3である。 SrCl_2 水溶液(Sr^{2+} 濃度10 mg/L)に粉末をそれぞれ15時間懸濁させた後、ろ過し乾燥させた粉末を測定した。懸濁後のホタテ貝殻粉末は懸濁後の結晶試薬 CaCO_3 と同じ位置にピークが存在し、Srを含む化合物に起因するピークは見られなかった。しかし、ホタテ貝殻粉末には実験室X線で検出できる量以下の微量のSr化合物が存在する可能性はある。そこで、より高感度なSTEM-EDSやTOF-SIMSによる測定を行なった(図4.4、4.5)。 SrCl_2 水溶液(Sr^{2+} 濃度10 mg/L)に粉末をそれぞれ15時間懸濁させた後、ろ過し乾燥させた粉末を用いた。図4.4のTEM-EDSの結果からはSrの存在は認められなかった。

ここで、もともとのホタテ貝殻は、海洋中に自然に存在するSrをごく微量に取り込んでおり⁴⁾、 SrCl_2 水溶液と懸濁させたことによりSrがホタテ貝殻粉末に吸着しているかどうか明らかにするため、懸濁前後のホタテ貝殻粉末のスペクトルを比較した。プロファイルが図4.5(b)、(c)で似ており、もともとのホタテ貝殻粉末である図4.5(a)とは異なる。よって、懸濁後のホタテ貝殻粉末は溶液中からの試薬Srが粉末表面に存在することが明らかになった。

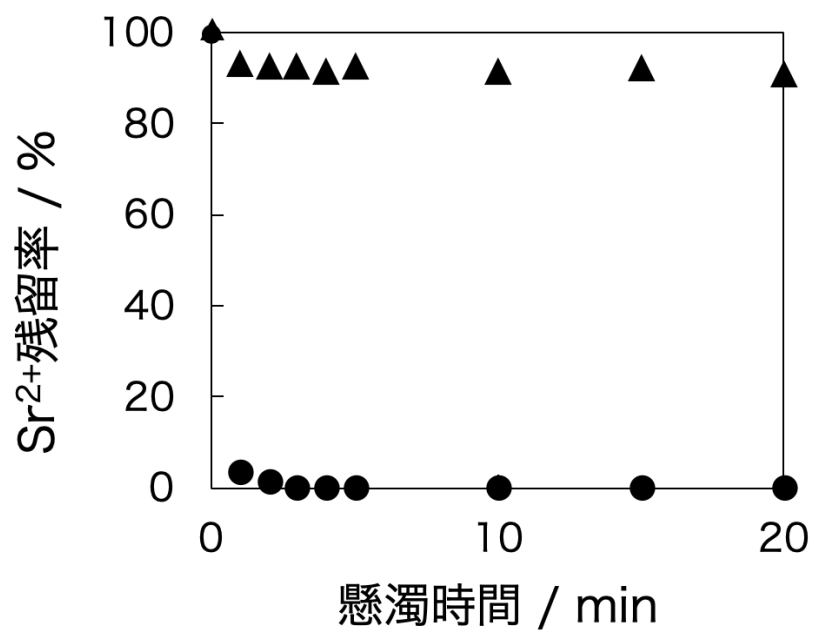


図4.2 低濃度におけるSr²⁺残留率の経時変化

▲：結晶CaCO₃ ●：ホタテ貝殻粉末

Sr²⁺初期濃度0.010 g/L、粉末濃度：60 g/L

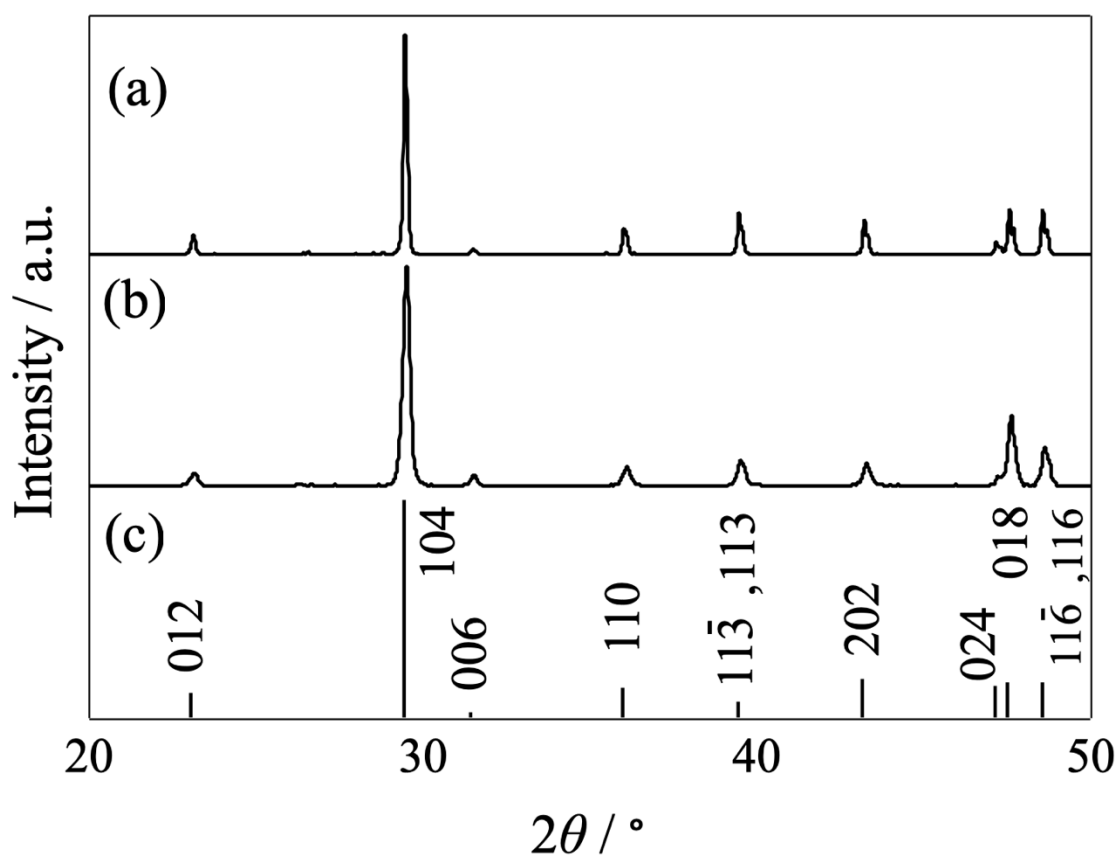


図4.3 XRDによる粉末の測定結果

(a) 結晶 CaCO_3

(b) ホタテ貝殻粉末と SrCl_2 水溶液(Sr^{2+} 濃度10 mg/L Sr^{2+})を15 h懸濁ろ過後の粉末

(c) カルサイトのピーク³⁾

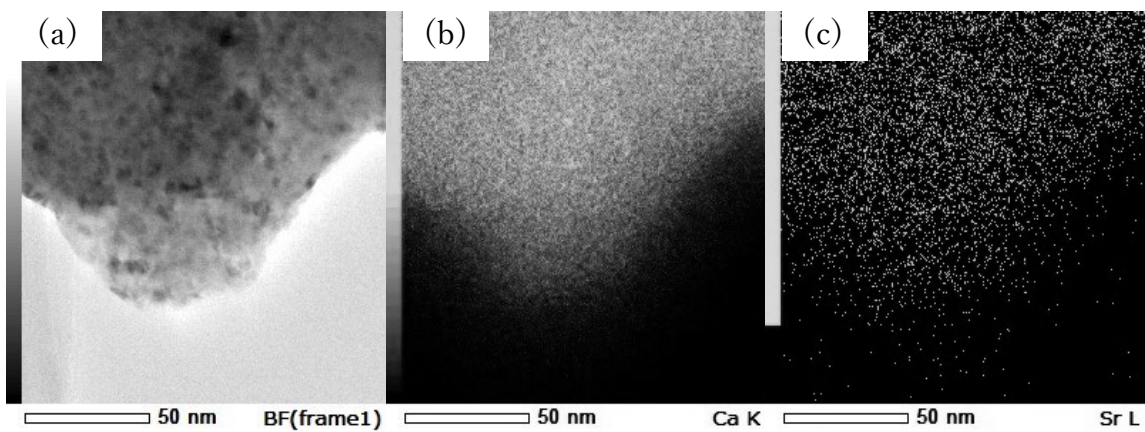


図4.4 TEM-EDSによるSr吸着後ホタテ貝殻粉末の測定結果

(a) TEM画像 (b)EDSのCaマッピング (c)EDSのSrマッピング

Sr²⁺初期濃度10 mg/Lの溶液に粉末濃度60 g/Lでホタテ貝殻粉末を加え15時間懸濁

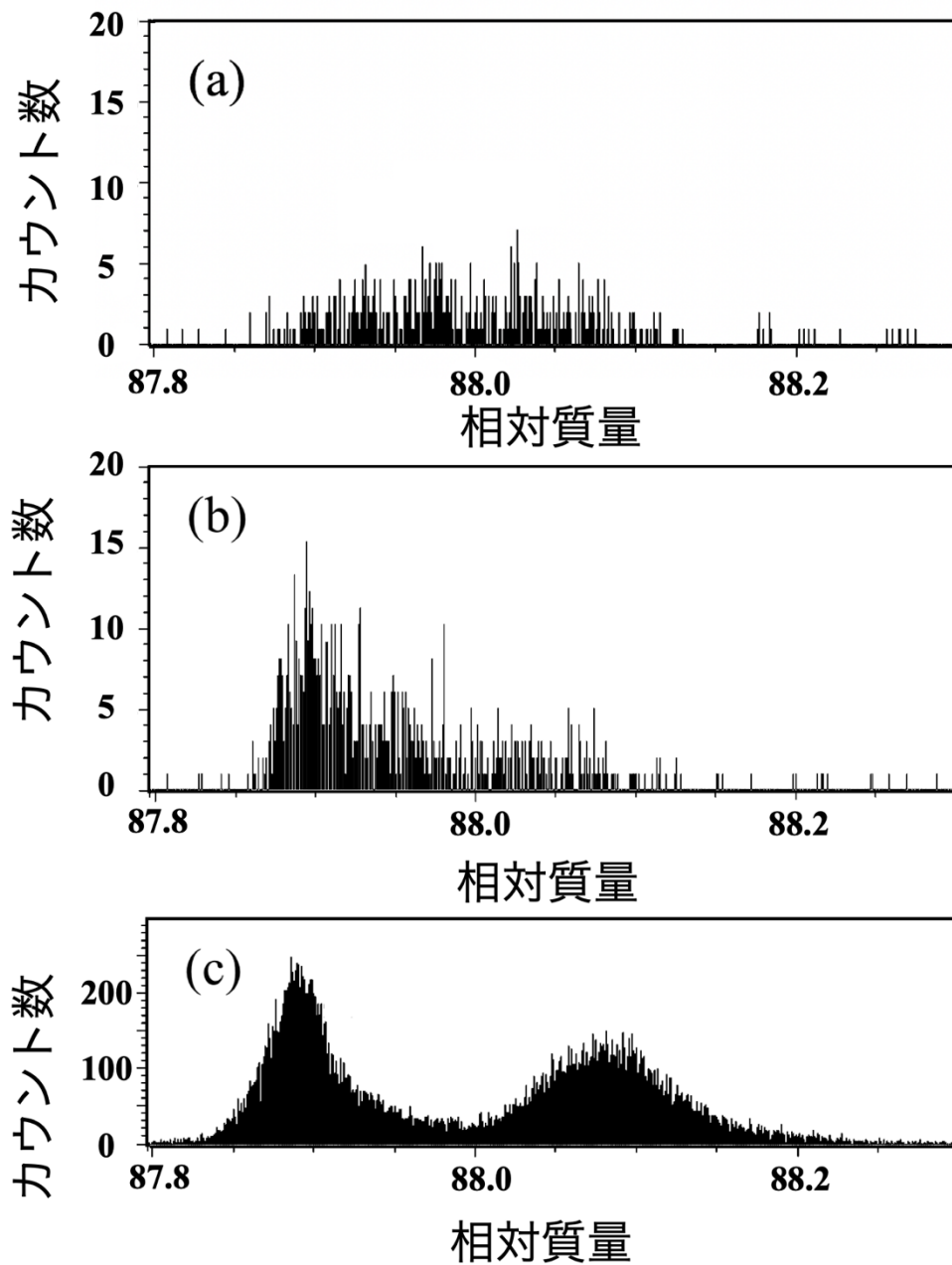


図4.5 TOF-SIMSによるスペクトル比較

(a) ホタテ貝殻粉末 (b) Sr²⁺初期濃度10 mg/Lの溶液に粉末濃度60 g/Lでホタテ貝殻粉末を加え15時間懸濁後粉末 (c) 試薬SrCl₂粉末

ホタテ貝殻粉末は約3分で水溶液中の Sr^{2+} を原子吸光光度計の検出限界以下の濃度まで吸着できた。 Sr^{2+} 初期濃度 1.1×10^3 mg/Lにおいてホタテ貝殻粉末と結晶試薬 CaCO_3 で相違が無かったにもかかわらず、 Sr^{2+} 初期濃度10 mg/Lにおいてホタテ貝殻粉末は、試薬と全く異なる吸着能を示した。そこで、ホタテ貝殻粉末と試薬 CaCO_3 には組成に相違がある可能性を考えた。ホタテ貝殻粉末と結晶試薬 CaCO_3 のXRD測定結果が図4.6である。

ホタテ貝殻粉末はカルサイトの試薬 CaCO_3 と同じ位置にピークが存在することが分かった。このようにホタテ貝殻粉末と結晶試薬 CaCO_3 の間には実験室XRDで解析する限り結晶構造は同じである。そこで両者の Sr^{2+} 除去能の相違は、粉末の微細構造に起因していると考えた。ホタテ貝殻粉末と結晶試薬 CaCO_3 の微細構造をSEMで観察した結果が図4.7である。SEMの結果より、ホタテ貝殻粉末には細長い粒子が多く存在していた。一方で結晶試薬 CaCO_3 は、ホタテ貝殻と試薬 CaCO_3 と異なる粒子形状をしていたが、それ以上に相違は見出せなかった。

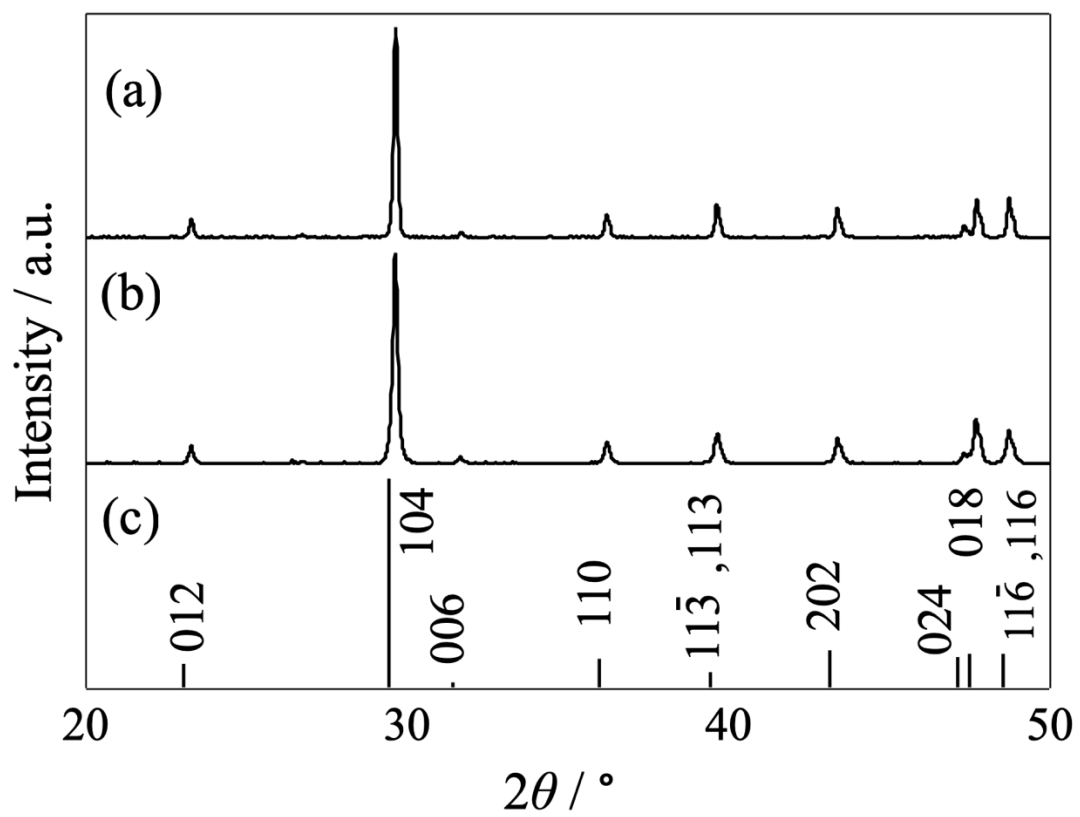


図4.6 XRDによる粉末の測定結果

(a) 結晶試薬 CaCO_3 (b) ホタテ貝殻粉末 (c) カルサイトのピーク³⁾

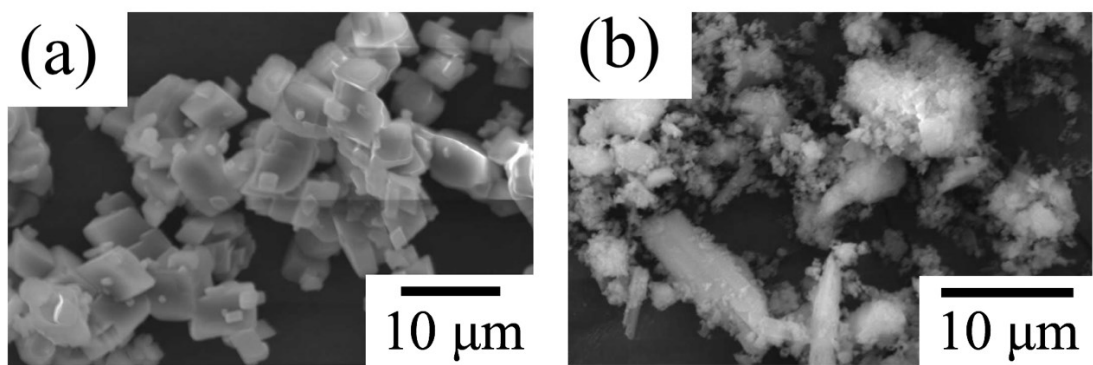


図4.7 SEMによる粉末の観察結果

(a) ホタテ貝殻粉末 (b) 結晶試薬 CaCO_3

3.3 ホタテ貝殻に存在する細孔

結晶試薬 CaCO_3 は、ホタテ貝殻と異なる粒子形状をしていたが、それ以上に相違は見出せなかったため、粒子上の細孔の有無を調べた。ホタテ貝殻粉末と結晶試薬 CaCO_3 の窒素吸脱着等温線をBET比表面積測定装置で測定した結果が図4.8である。縦軸に窒素吸着量、横軸に相対圧を示す。ホタテ貝殻粉末の作製条件は方法項に明記されている方法で作製した。前処理は $130\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 h、窒素脱着時の温度は77 Kとした。ホタテ貝殻粉末と結晶試薬 CaCO_3 で窒素吸脱着等温線を比較すると、ホタテ貝殻粉末のみヒステリシスが存在することが分かった。一般に、シリンダー型の細孔がある場合にのみ図4.9(c)に示すヒステリシスが存在する等温線の形に近い⁵⁾、ホタテ貝殻にはシリンダー型の細孔があると推測される。石灰岩や結晶試薬 CaCO_3 には粉碎前後で細孔がなく、ホタテ貝殻粉末には粉碎前と粉碎後共に細孔があることから、細孔が粉碎により生成されたわけではなく、ホタテ貝殻の特徴と言える。

また、ホタテ貝殻のほうが結晶試薬 CaCO_3 より表面積が大きい可能性があると考えた。ホタテ貝殻粉末と結晶試薬 CaCO_3 の表面積を図4.8からBET法により、比表面積を算出した結果、ホタテ貝殻粉末 $4.3\text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶試薬 CaCO_3 $0.14\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有していた。図4.8よりホタテ貝殻粉末が結晶試薬 CaCO_3 にはない細孔が存在すること、ホタテ貝殻粉末の比表面積が結晶試薬 CaCO_3 に比べて大きいことの2つから、ホタテ貝殻粉末による Sr^{2+} 除去は吸着によるものである可能性がある。

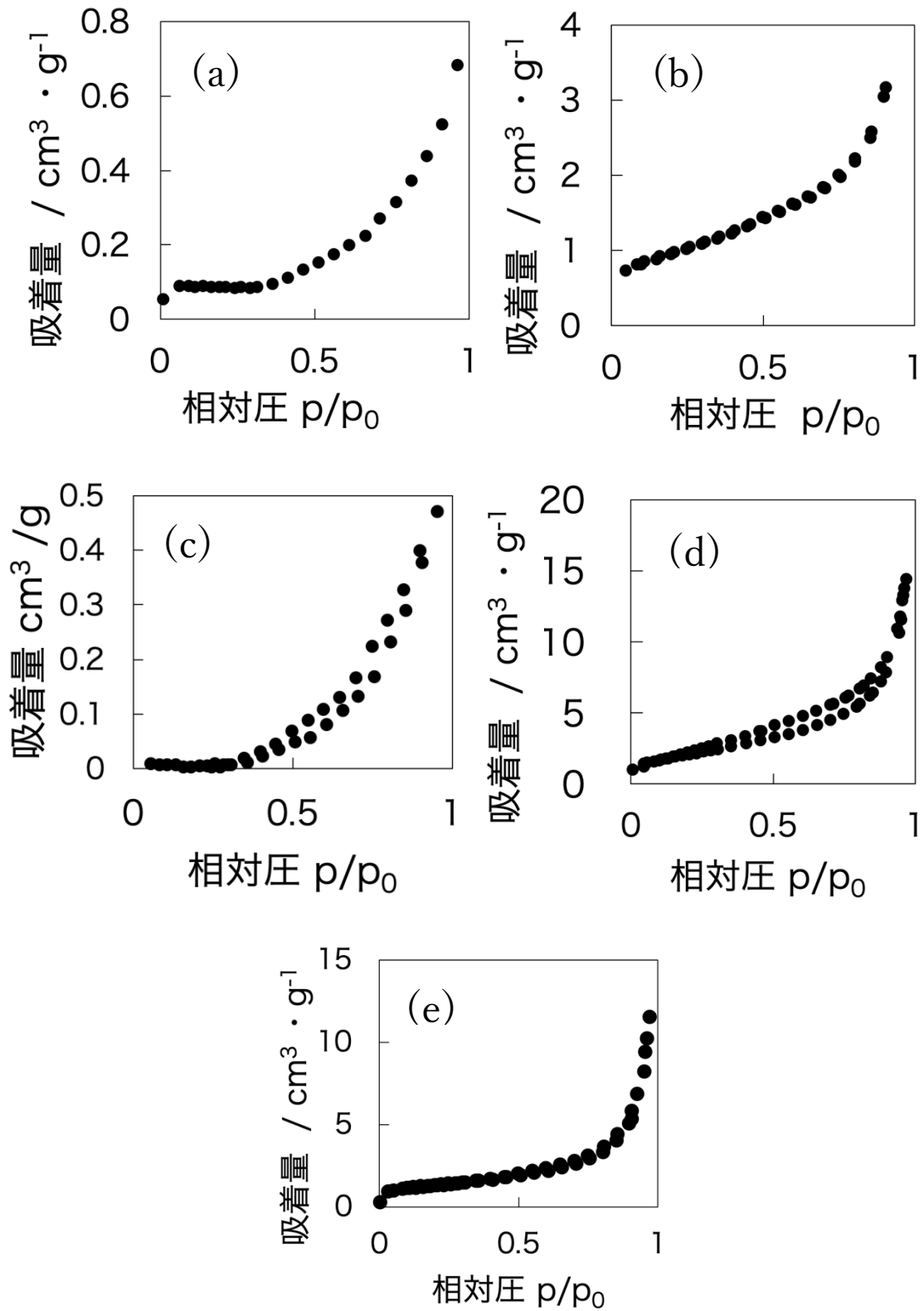


図4.8 窒素吸着脱着等温線

(a) 結晶試薬 CaCO_3 (b) 3 h粉碎結晶試薬 CaCO_3

(c) ホタテ貝殻バルク (d) 3 h粉碎ホタテ貝殻粉末 (e) 3 h粉碎石灰岩粉末

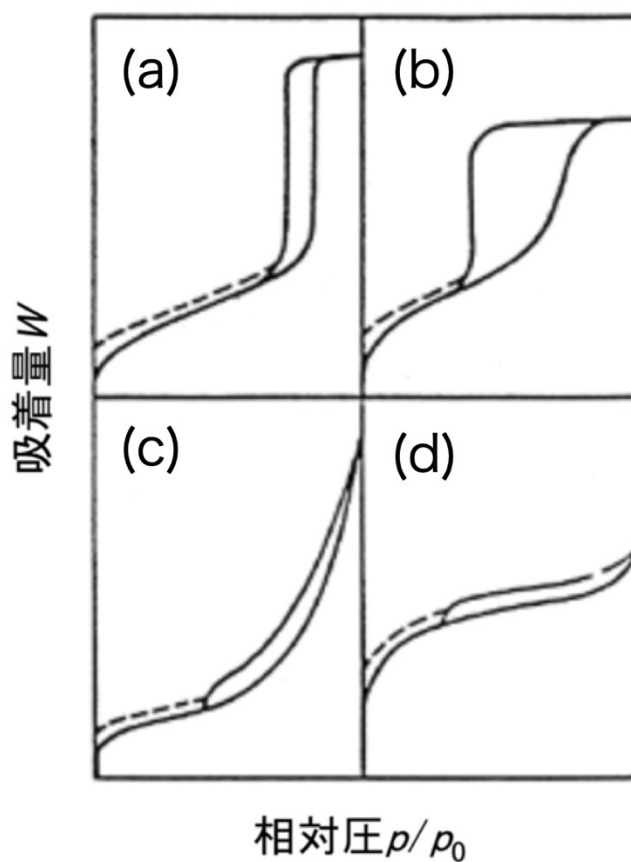


図 4.9 細孔が存在する場合の窒素級脱着等温線⁵⁾

- (a) 両端開放のシリンダー状細孔、均一な球形粒子の集合体による細孔、
インク瓶状の細孔
- (b) 端開放のシリンダー状細孔、均一な球形粒子の集合体による細孔、
インク瓶状の細孔で細孔径に分布がある
- (c) スリット状やプレート状細孔
- (d) スリット状やプレート状細孔でマイクロ孔が共存

3.4 ホタテ貝殻粉末によるストロンチウム除去

ホタテ貝殻粉末が吸着によりSr²⁺を除去しているか検討するため、3章と同様に横軸に粉末量、縦軸にSr²⁺除去率を取り、粉末濃度に対するSr²⁺除去能の変化を調べた(図4.10)。結晶試薬CaCO₃は粉末濃度に依存しなかったのに対し、ホタテ貝殻粉末は粉末濃度を高くするとSr²⁺除去量が増加することが分かった。ここからホタテ貝殻粉末はSr²⁺を吸着している可能性が高い。ホタテ貝殻粉末のSrCl₂水溶液中の吸着等温線を横軸に粉末量、縦軸にSr²⁺除去率を取り、図4.11に示した。各水溶液に粉末をそれぞれ15時間懸濁させた溶液のSr²⁺濃度を平衡濃度とし、その時点でのSr²⁺除去量を平衡吸着量とした。ホタテ貝殻粉末は、上に凸のグラフの形となったが、結晶試薬CaCO₃については下に凸のグラフの形となった。一般に、等温線の形が図3.9(a)のように上に凸のグラフ形状となると、吸着剤と吸着質間に強い相互作用があり、化学吸着の可能性が高いが、逆に図3.9(c)のように下に凸のグラフ形状となると、吸着剤と吸着質間に相互作用が働いておらず、吸着現象であると言えない⁶⁾。ホタテ貝殻粉末は上に凸のグラフの形である図3.9(a)に近いのでSr²⁺を化学吸着で除去していると推測される。

ここで、吸着に関与する物質を調べるため、反応次数の決定を行った。擬一次反応速度論、擬二次反応速度論⁷⁾である(4.2)、(4.3)式へSr²⁺濃度10 mg/Lにおける飽和吸着量 q_e と反応時間 t における吸着量 q_t を入れ直線性がどちらに近いかを検証した(図4.12)。

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_t t}{2.303} \quad (4.2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad (4.3)$$

図4.12(b)のR²値が0.9991であることから擬二次反応速度論であり、2つの物質が関与する反応であると推測できる。そこで、(4.4)式が起きていると仮説を立て、溶液中のSr²⁺濃度とCa²⁺濃度の比較を行った。

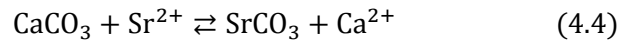


図4.13(a)に示すのが溶液中の Sr^{2+} 濃度と Ca^{2+} 濃度の経時変化である。このグラフから Sr^{2+} 濃度を Sr^{2+} 減少濃度に変換し(図4.13(b))、 Ca^{2+} 濃度から水に対する CaCO_3 の溶解度を考慮し引き算した結果を示したものが図4.13(c)である。 Sr^{2+} 濃度と Ca^{2+} 濃度のプロットが近づき、置換の可能性が高いことが示唆された。

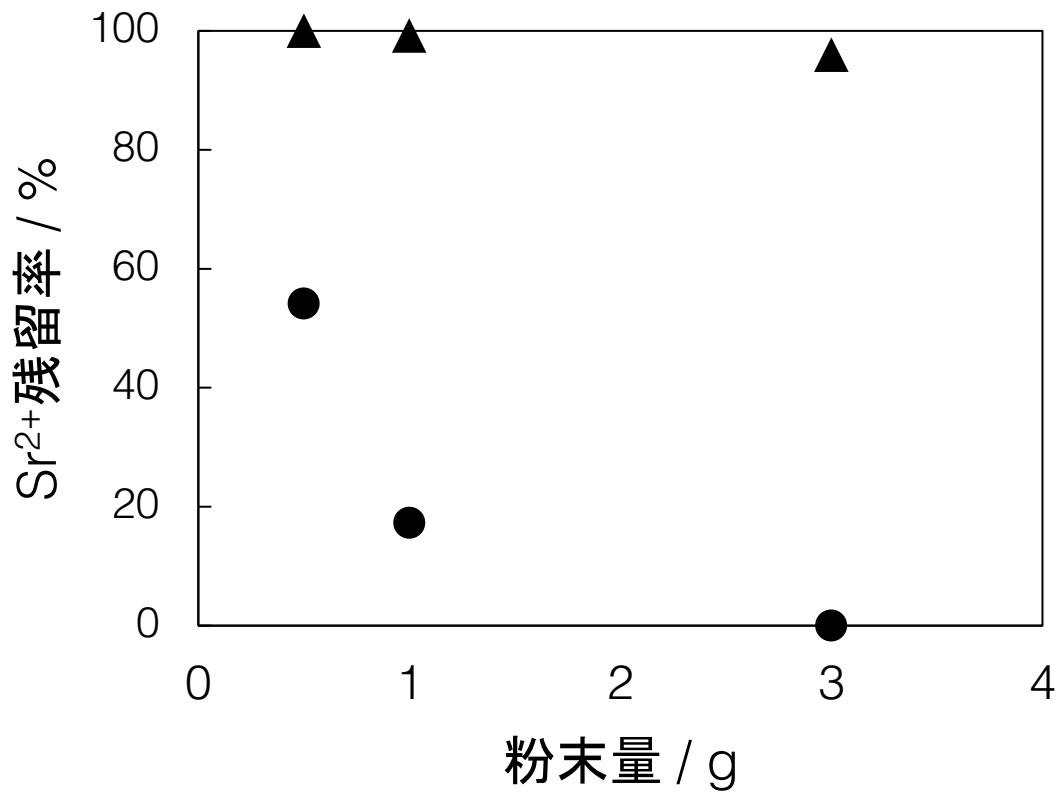


図4.10 SrCl₂水溶液 50 mLにホタテ貝殻粉末と結晶試薬CaCO₃をそれぞれ15時間懸濁させた後の

Sr²⁺残留率と粉末量の関係

▲：結晶CaCO₃ ●：ホタテ貝殻粉末

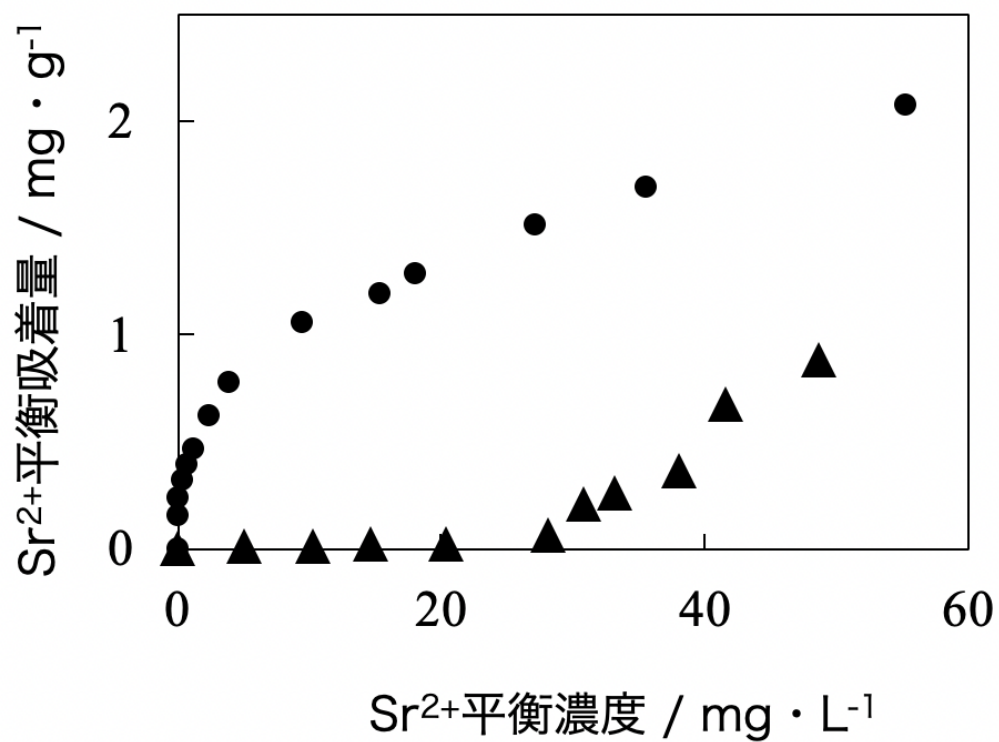


図4.11 低濃度における液相中における吸着等温線

▲: 結晶試薬CaCO₃ ●: ホタテ貝殻粉末

Sr²⁺初期濃度0.010 ~ 0.10 g/L、粉末濃度 60 g/L、液温24 °C

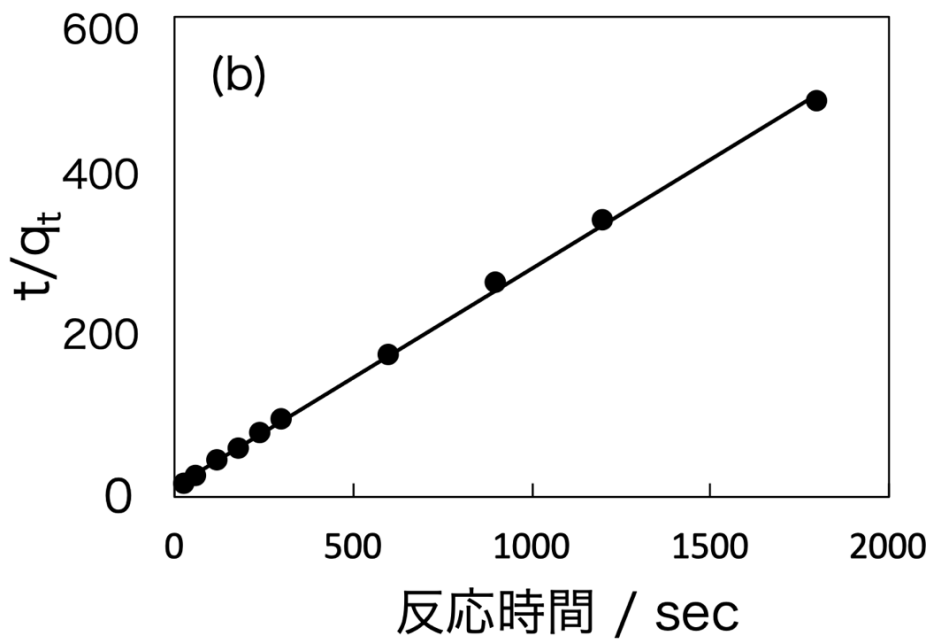
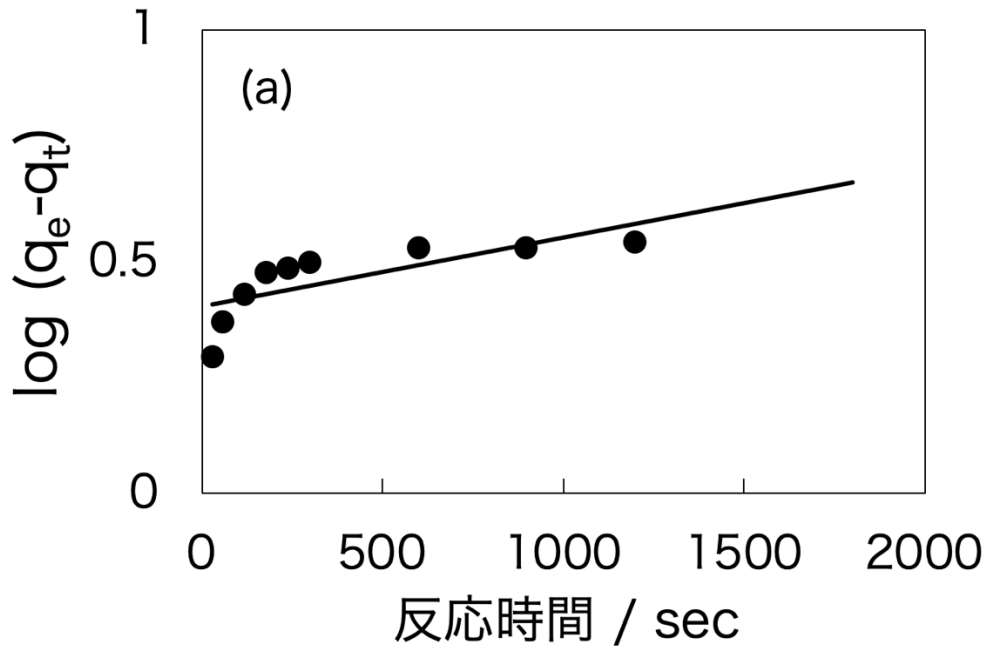


図4.12 擬一次反応速度論、擬二次反応速度論それぞれにホタテ貝殻粉末の吸着量と

反応時間を(4.2)、(4.3)式へ適応した反応速度式のグラフ

(a) 擬一次反応速度式 $R^2=0.8624$ (b) 擬二次反応速度式 $R^2=0.9991$

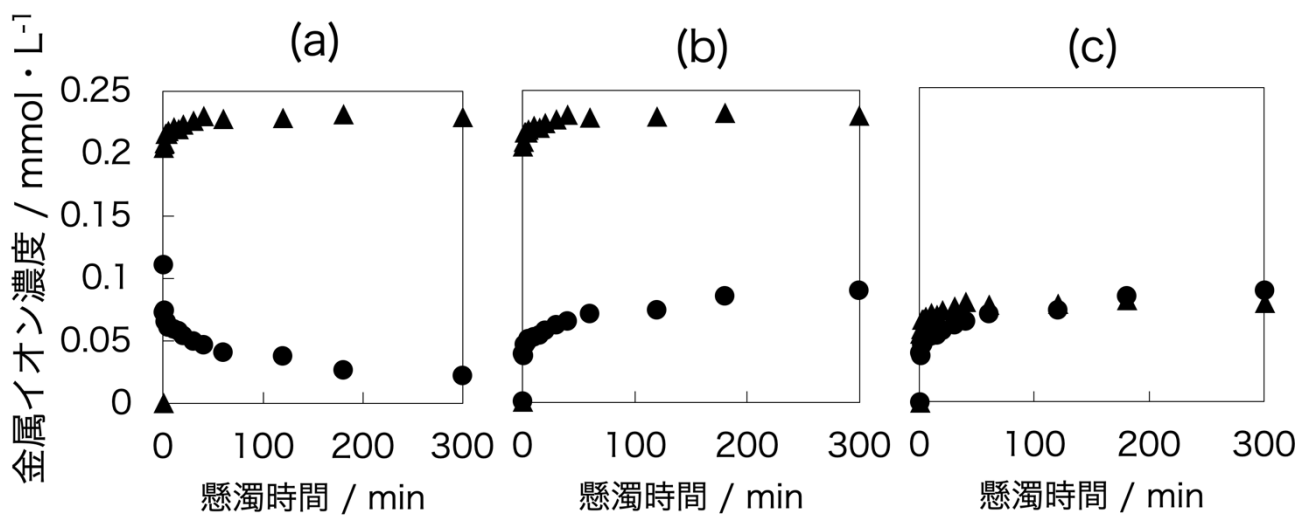


図4.13 低濃度においてホタテ貝殻粉末を SrCl_2 水溶液に入れた際の溶液中の Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 濃度変化

(a) 溶液中の Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 濃度の経時変化

(b) 溶液中の Sr^{2+} 初期濃度に対する Sr^{2+} 減少濃度と Ca^{2+} 濃度の経時変化

(c) 溶液中の Sr^{2+} 初期濃度に対する Sr^{2+} 減少濃度と Ca^{2+} 濃度の経時変化の Ca^{2+} 濃度から CaCO_3 の Ca^{2+} 溶解度を引いた経時変化

●: Sr^{2+} 濃度 ▲: Ca^{2+} 濃度

3.5 高濃度と低濃度の除去機構の相違

ここで、高濃度も低濃度も同じ(4.4)式で表すことができたが、異なるのは、 SrCO_3 の沈殿が生じるかどうかである。溶液中の $[\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ の溶解度積と SrCO_3 の溶解度積(7.0×10^{-10})⁸⁾を比較する。高濃度(Sr^{2+} 濃度 5.0×10^2 mg/L)において、 $[\text{Sr}^{2+}]$ は 5.0×10^{-3} M以上であり、 $[\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ は、 5.0×10^{-8} M²以上となる。これは SrCO_3 の溶解度積よりも大きいいため沈殿する。一方で低濃度においては、 $[\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ の溶解度積が SrCO_3 の溶解度積と同じか小さければ沈殿しないと考えられる。 SrCO_3 の溶解度積と等しくなる $[\text{Sr}^{2+}]$ は、 7.0×10^{-5} M(Sr^{2+} 濃度7.0 mg/L)であり、高濃度と低濃度の境と定義した 5.0×10^2 mg/Lより低い濃度に沈殿するか否かの境目があると推測される。なお、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ を CaCO_3 の溶解度積から算出しているため、低濃度において実際の固体表面ではすぐに置換が起こり、計算から求めた $[\text{CO}_3^{2-}]$ の値より小さくなる可能性が高い。よって低濃度において SrCO_3 の沈殿は生じないと推測される。

一方で、FT-IRにてSr吸着後のホタテ貝殻粉末と吸着前のホタテ貝殻粉末を比較したところ、図4.14のようになった。吸着前後でスペクトルに違いが見られなかったことから、差分をとって検討した(図4.15)。 SrCO_3 から CaCO_3 のスペクトルを引いた差分について形を比較したところ、スペクトル形状が似ていたことから、化学吸着を支持するデータである。

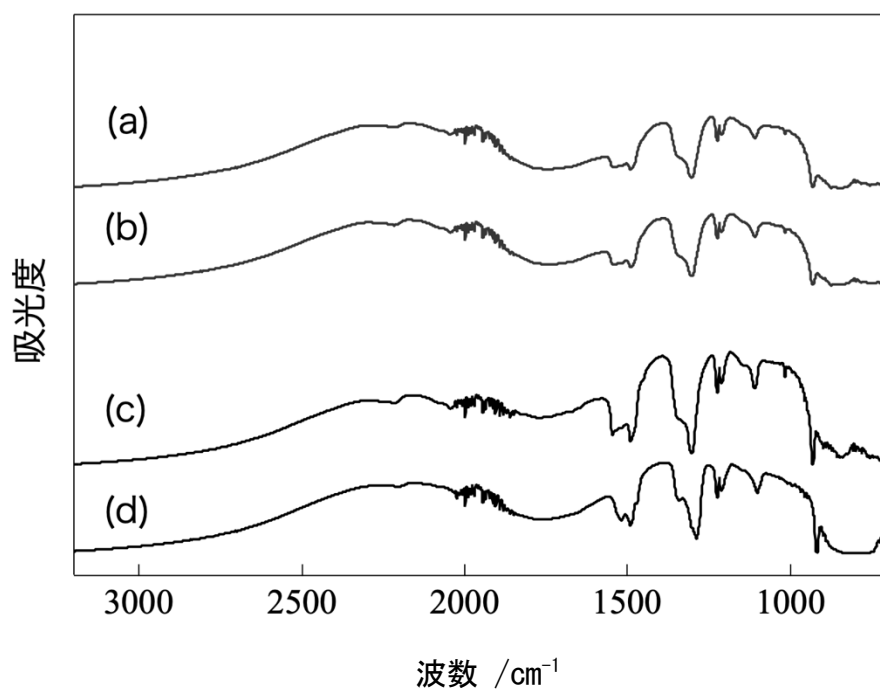


図4.14 FT-IRによる各粉末のスペクトルの比較

(a) ホタテ貝殻粉末 (b) Sr²⁺初期濃度10 mg/Lの溶液に粉末濃度60 g/Lにて
 ホタテ貝殻粉末を加え15 h懸濁後のホタテ貝殻粉末 (c) 試薬CaCO₃ (d) 試薬SrCO₃

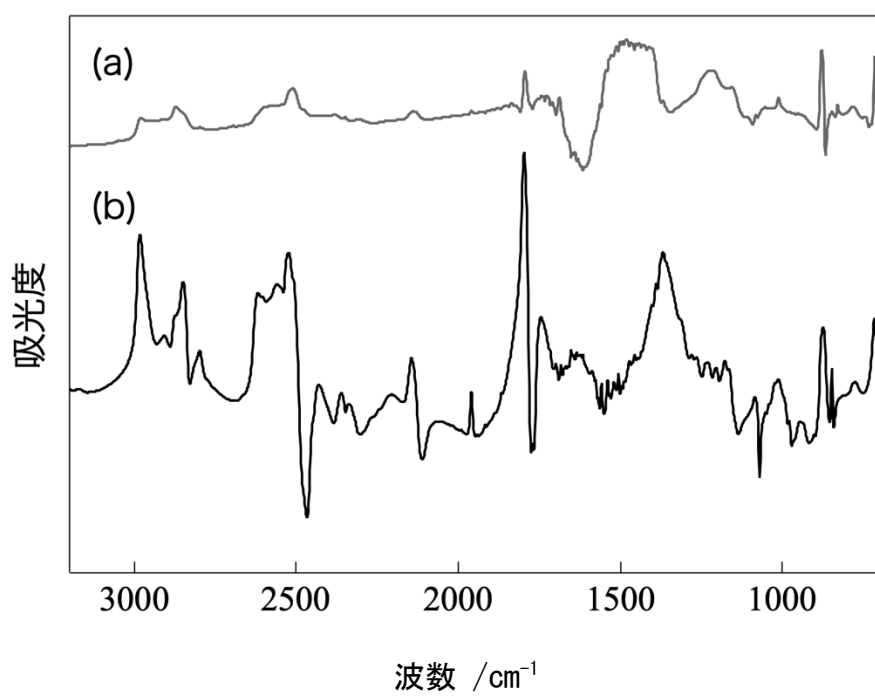


図4.15 FT-IRによる各粉末のスペクトルの差分比較

(a) Sr吸着後ホタテ貝殻粉からSr吸着前ホタテ貝殻粉末のスペクトルを引いた差分 (b) SrCO₃からCaCO₃のスペクトルを引いた差分

4節 結言

3章で述べたようにSr²⁺初期濃度1.1×10³ mg/Lにおけるホタテ貝殻粉末と結晶試薬CaCO₃粉末のSr²⁺除去能は、ほぼ同等であった。しかし、Sr²⁺初期濃度10 mg/Lにおける両者のSr²⁺除去能は大きく異なり、結晶試薬CaCO₃ではSr²⁺残留率が100 %に近い結果となったが、ホタテ貝殻粉末はSr²⁺残留濃度が原子吸光光度計の検出限界以下となった。

Sr²⁺初期濃度10 mg/Lにおいて、結晶試薬CaCO₃よりもホタテ貝殻粉末のSr²⁺除去能が高くなる要因を調べるため、ホタテ貝殻粉末と結晶試薬CaCO₃の表面形態の観察、細孔に関しての解析、表面積の測定を行った。その結果、ホタテ貝殻粉末の表面には細孔が存在し、結晶試薬CaCO₃の約7倍の比表面積を有することが明らかとなった。この細孔は、結晶CaCO₃や石灰岩にはなく、ホタテ貝殻の特徴と言える。結晶試薬CaCO₃より表面積が大きいホタテ貝殻粉末が、より高いSr²⁺除去能を有することから、ホタテ貝殻粉末は吸着によりSr²⁺を除去しているのではないかと考えた。ホタテ貝殻粉末と結晶試薬CaCO₃の液相中における吸着等温線は、ホタテ貝殻粉末では上に凸、結晶試薬CaCO₃は下に凸となった。等温線の形が上に凸であるならば、ホタテ貝殻粉末とSr²⁺間に強い相互作用がある吸着と考えられる。反応速度論的な解析より、この吸着反応は二次反応であることが明らかになった。さらに、Sr²⁺濃度10 mg/LのSrCl₂水溶液にホタテ貝殻粉末を懸濁させ、溶液中のSr²⁺、Ca²⁺濃度の経時変化を観察したところ、Sr²⁺初期濃度からのSr²⁺減少量とCa²⁺増加量が一致したため、SrとCaの置換反応が起きている可能性が高いことが分かった。以上より、Sr²⁺濃度10 mg/Lにおけるホタテ貝殻粉末のSr²⁺除去は化学吸着によるものであることが示唆された。

参考文献

- 1)F. Mihara, K. Takeuchi, S. Tamura, Y. Idemoto, Y. Kogo, *ECS Transactions*, **66**, 9-13(2015)
- 2)F. Mihara, K. Takeuchi, Y. Idemoto and Y. Kogo, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **25**, 87-91 (2018)
- 3)H. E. Swanson and R. K. Fuyat, "Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, Volume II", National Bureau of Standards, Washington, D.C. (1953) 51-54
- 4)K. Okoshi, *海のミネラル学: 生物の関わりと利用*, 成山堂書店, 東京 (2007) 62-65
- 5)K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol and T. Siemieniewska, *Pure. Appl. Chem.*, **57**, 603-619 (1985)
- 6)S. Kondo, T. Ishikawa and I. Abe, *吸着の科学 第2版*, 丸善, 東京 (2005) 56-57, 97-98
- 7)Schiewer, S., Patil, S.B., 2008. Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: equilibrium and kinetics. *Bioresour. Technol.* **99**, 1896-1903
- 8)H. Freiser, Q. Fernando, *イオン平衡-分析化学における-*, 化学同人, 東京, 250-253 (1977)

5章 ホタテ貝殻の低濃度におけるストロンチウム除去機構

1節 緒言

4章において、ホタテ貝殻粉末は Sr^{2+} を化学吸着することが明らかとなった。しかし、ホタテ貝殻粉末がどのように Sr^{2+} を吸着するかそのメカニズムは明らかとなっていない。 Sr^{2+} 機構解明をすることで Sr^{2+} 吸着能の向上を図り、より低濃度の Sr^{2+} 溶液から吸着を可能としたい。そのためにも Sr^{2+} 吸着機構解明、つまりホタテ貝殻粉末と結晶試薬 CaCO_3 の Sr^{2+} 除去に影響する要因を明らかにし、Srが原子レベルでホタテ貝殻粉末のどこにどのように吸着していくかを知ることが重要である。

ホタテ貝殻粉末の Sr^{2+} 吸着の要因が粉碎処理による可能性が考えられる¹⁾。なぜなら、ホタテ貝殻粉末は、直径10 cm程度の大きさがある貝殻から粉碎を行い μm サイズの粉末を作製(ボトムダウン法による作製)しているのに対し、結晶試薬 CaCO_3 は、 Na_2CO_3 水溶液と CaCl_2 水溶液を混合させ、溶液から μm サイズの粉末を作製(ボトムアップ法による作製)しているためである。つまりホタテ貝殻粉末は粉碎を行っており、結晶試薬 CaCO_3 は粉碎を行っていない。粉碎の有無が Sr^{2+} 除去能に与える影響を検討するため、粉碎処理条件を変えたホタテ貝殻粉末や結晶試薬 CaCO_3 、合成した CaCO_3 などを使い Sr^{2+} 除去機構の解明を試みた。

2節 方法

2.1 ホタテ貝殻粉末の作製

ホタテガイから身を取り出し、貝殻の汚れを取り除いた。室温にて送風乾燥させた貝殻60gをスタンプミル(Nitto, ANS-143)で一定時間粉碎し、得られた粉末を Sr^{2+} 除去能の評価に用いた。比較対象として用いた試薬炭酸カルシウムは、カルサイトの結晶 CaCO_3 (キシダ 特級)と市販の粒径の異なる結晶 CaCO_3 粉末(宇部マテリアルズ 超高純度炭酸カルシウム・CS・3N-A, C, D)を用いた。

2.2 ストロンチウム除去能の評価

イオン交換水に $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水和物(キシダ 特級)を溶解させ、所定濃度の SrCl_2 水溶液を作製した。その SrCl_2 水溶液をスターラーを用いて攪拌し、そこへ粉末濃度が60 g/Lになるように粉末を所定量投入し、懸濁させた。一定時間後にフィルター付きシリンジ(アドバンテック、孔径0.20 μm)を用いて溶液を採取、その溶液を適宜希釈し、原子吸光光度計(Thermo, iCE 3300)で測定し Sr^{2+} 濃度を得た。攪拌前の溶液と採取した溶液の Sr^{2+} 濃度を比較することで Sr^{2+} の除去能を評価した。各粉末の Sr^{2+} 除去能は Sr^{2+} 残留率で示し、(5.1)式のように算出した。

$$\frac{\text{試料溶液中のSr}^{2+}\text{濃度}}{\text{Sr}^{2+}\text{初期濃度}} \times 100 = \text{Sr}^{2+}\text{残留率 (\%)} \quad (5.1)$$

Sr^{2+} 初期濃度とは粉末投入前の溶液の Sr^{2+} 濃度である。

2.3 ホタテ貝殻粉末の分析及び評価方法

懸濁前後の固体の形状観察は走査型電子顕微鏡(SEM)(JEOL, JSM-6360A)、粉末の比表面積を求めるため、BET比表面積測定装置(MicrotracBEL, BELSORP mini II)を用いた。

また、固体の同定はX線回折装置(XRD)(Rigaku, RINT-2000, $\text{CuK}\alpha$)を用い、試料中に含まれている非晶質の有無を評価するために示差走査熱量計(DSC)(Rigaku, Thermo plus EV02 DSC8231)を用いた。

DSCの測定条件は、試料重量 10.0 mg、基準試料 Al_2O_3 、設定温度 30~500 $^\circ\text{C}$ 、昇温速度 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 、雰囲気 Air、サンプルパン Alとした。

2.4 ホタテ貝殻粉末に吸着したストロンチウムの位置特定

ホタテ貝殻粉末に吸着したSrの位置を特定するために、蛍光X線分析(Shimazu, $\mu\text{EDX-130}$)、透過型電子顕微鏡(TEM)(JEOL, JEM-2100F)、放射光蛍光X線分析(SPring-8, BL16XU)(エネルギー範囲: 4.5~40 keV、ビームサイズ: 1 mm \times 1 mm未満、室温)、中性子散乱分析(オークリッジ国立研究所、

Spallation Neutron Source, Nanoscale-Ordered Materials Diffractometer BL-1B) (波長: 0.1~3 Å、サンプルサイズ: 2.0 mm × 20 mm、室温)を用いた。また、Srがカルサイト中のCaと置換した際のシミュレーションを行うため、分子動力学法により第一原理計算のソフト(CP2K)を用いて、Ca原子6個、C原子6個、O原子18個、が含まれる単結晶の稜面体構造を基本格子とし、計算を行った。

3 節 結果および考察

3.1 ホタテ貝殻と試薬炭酸カルシウムの相違

Sr²⁺初期濃度10 mg/Lにおいて、ホタテ貝殻粉末はSr²⁺を吸着し、結晶試薬CaCO₃では吸着できない。その原因を調べるために、ホタテ貝殻粉末と結晶試薬CaCO₃粉末で異なる点を検討した。ホタテ貝殻粉末は貝殻から粉碎処理を行い、ボトムダウン法で作製しているのに対し、結晶試薬CaCO₃は、溶液中の反応により造粒し、ボトムアップ法で作製している点が異なる。ホタテ貝殻はバルク体のため、砕かなければ粉末にならないが、結晶試薬CaCO₃は粉末のためそのまま用いている。この工程がSr²⁺除去に影響を及ぼしているのではないかと考え、結晶試薬CaCO₃にも粉碎処理を施し、比較することとした。

粉碎処理がホタテ貝殻および結晶試薬CaCO₃のSr²⁺除去能におよぼす影響を評価するため、SrCl₂水溶液に粉碎条件の異なる粉末を懸濁させ攪拌し、横軸に懸濁時間、縦軸にその溶液中のSr²⁺残留率の経時変化を取り、経時変化を得た(図5.1)。未粉碎の結晶試薬CaCO₃ではSr²⁺除去を行えなかったが、粉碎処理した結晶試薬CaCO₃ではSr²⁺除去が可能であったことから、粉碎処理がSr²⁺除去能に大きな影響を与えていることが分かった。しかし、粉碎ホタテ貝殻粉末と粉碎CaCO₃のSr²⁺除去能には20 %程度の差があり、ホタテ貝殻粉末のほうがSr²⁺除去能が良いことを示している。これは、図4.8の結果からホタテ貝殻には細孔が存在し、未粉碎CaCO₃や粉碎CaCO₃には細孔が存在しないことが原因であると考えられる。

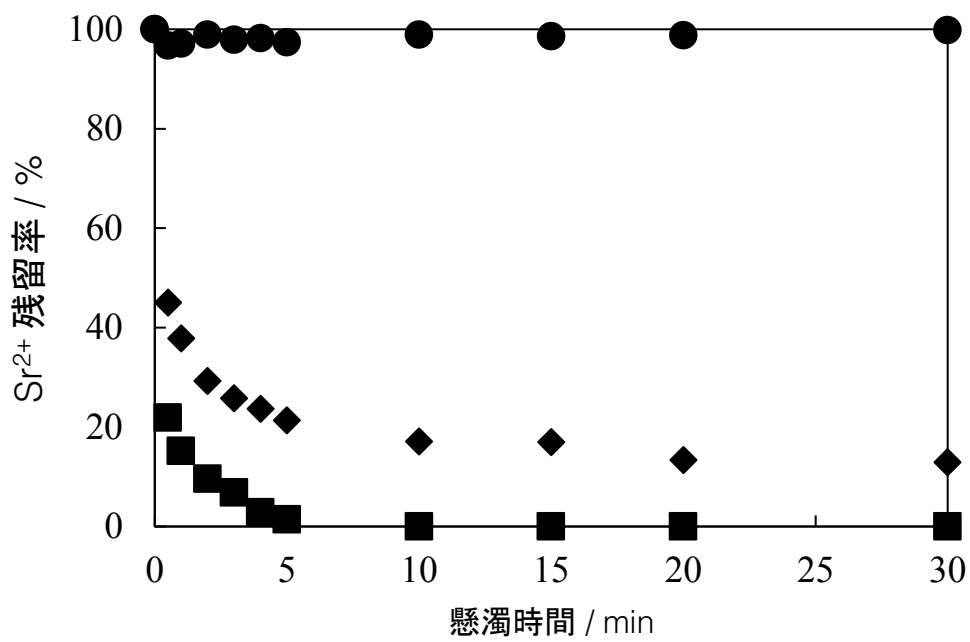


図5.1 懸濁液中のSr²⁺残留率の経時変化

■: ホタテ貝殻粉末(3 h粉碎) ◆: 結晶試薬CaCO₃(3 h粉碎)

●: 結晶試薬CaCO₃(未粉碎)

Sr²⁺初期濃度10 mg/Lの溶液に各粉末を粉末濃度60 g/Lになるように投入し攪拌

3.2 粉砕処理が及ぼす影響とストロンチウム除去能の関係

粉砕処理時間がホタテ貝殻粉末の Sr^{2+} 除去能におよぼす影響を評価するため、粉砕時間が異なるホタテ貝殻粉末を懸濁させ攪拌し、その溶液中の Sr^{2+} 残留率の経時変化を、縦軸に Sr^{2+} 残留率、横軸に粉砕時間を取り、図5.2に示した。粉砕時間が長くなるにつれて Sr^{2+} 除去能が向上することが分かった。粉砕により粉末の状態が変化していると考え、粉砕時間の異なるホタテ貝殻粉末のカルサイトの104面付近のXRD測定を行った(図5.3)。粉砕時間が増えるにつれ、半値幅が広がっていくことが明らかとなり、微粒子化が疑われた。さらに、図5.3で用いた各粉末のSEM画像(図5.4)と比較したところ、粉砕時間が増加するにつれて粒子が小さくなっていることが分かった。

そこで、微粒子化により表面積が変化していると考えられるため、横軸に粉砕時間、縦軸に比表面積を取り、粉砕時間と表面積の関係を測定した(図5.5)。粉砕時間が長いほどホタテ貝殻粉末の比表面積が増加した。粉砕時間が長くなることによって比表面積が増加し、これがホタテ貝殻粉末の Sr^{2+} 除去能向上に影響を与えていると考えられる。

しかし、同様の比表面積を持つ、市販結晶 CaCO_3 の Sr^{2+} 除去能とホタテ貝殻粉末を比較しても、ホタテ貝殻粉末のほうが Sr^{2+} 除去能が高いことが分かった(図5.6)。ここから表面積以外にも Sr^{2+} 除去能に影響を与えている要因があると推測された。

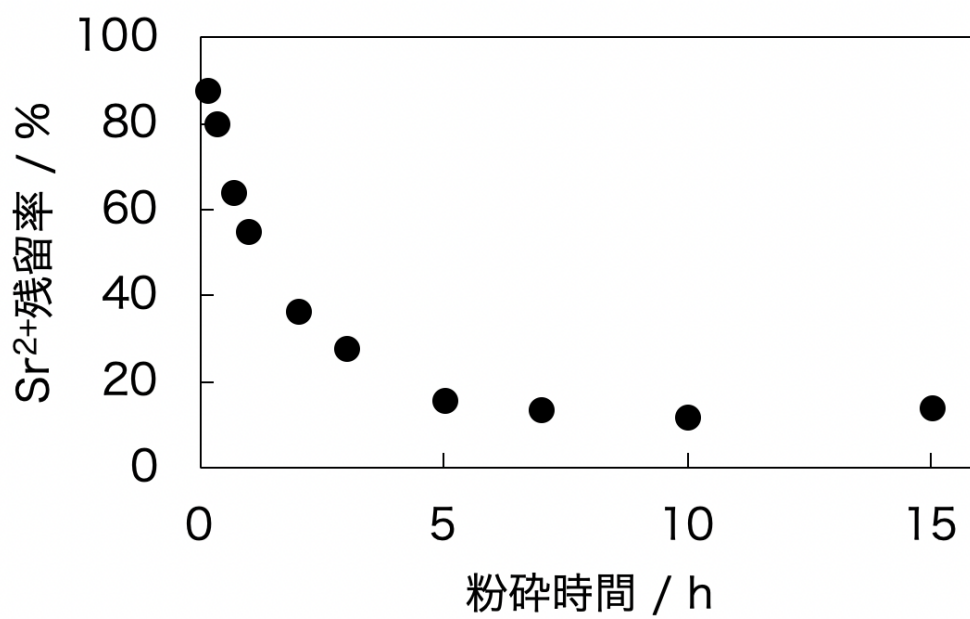


図5.2 粉砕時間とのSr²⁺残留率の関係

Sr²⁺初期濃度10 mg/Lの溶液に各粉末を粉末濃度60 g/Lになるように投入し攪拌

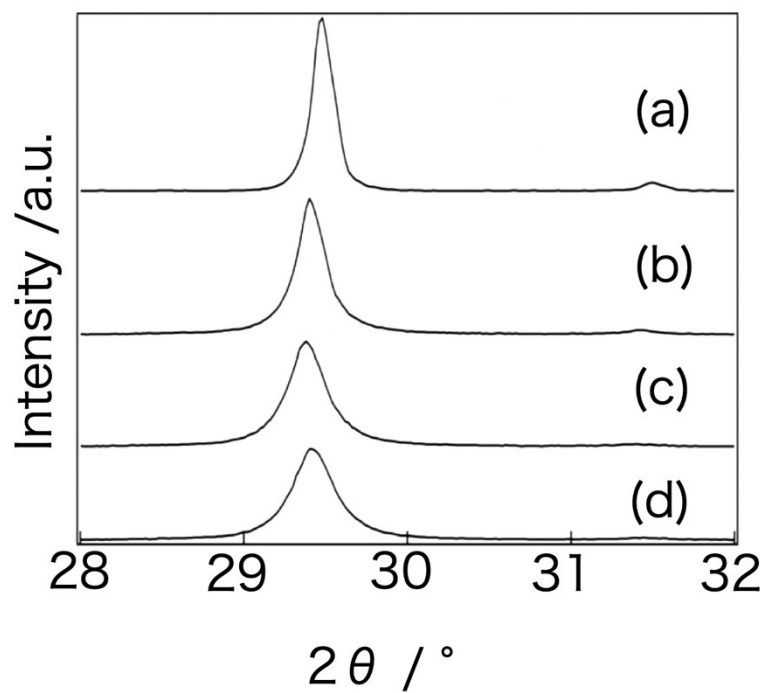


図5.3 粉碎時間の異なるホタテ貝殻粉末のXRD測定(カルサイトの104面付近)

(a) 1 h 粉碎ホタテ貝殻 (b) 5 h 粉碎ホタテ貝殻

(c) 10 h 粉碎ホタテ貝殻 (d) 15 h 粉碎ホタテ貝殻

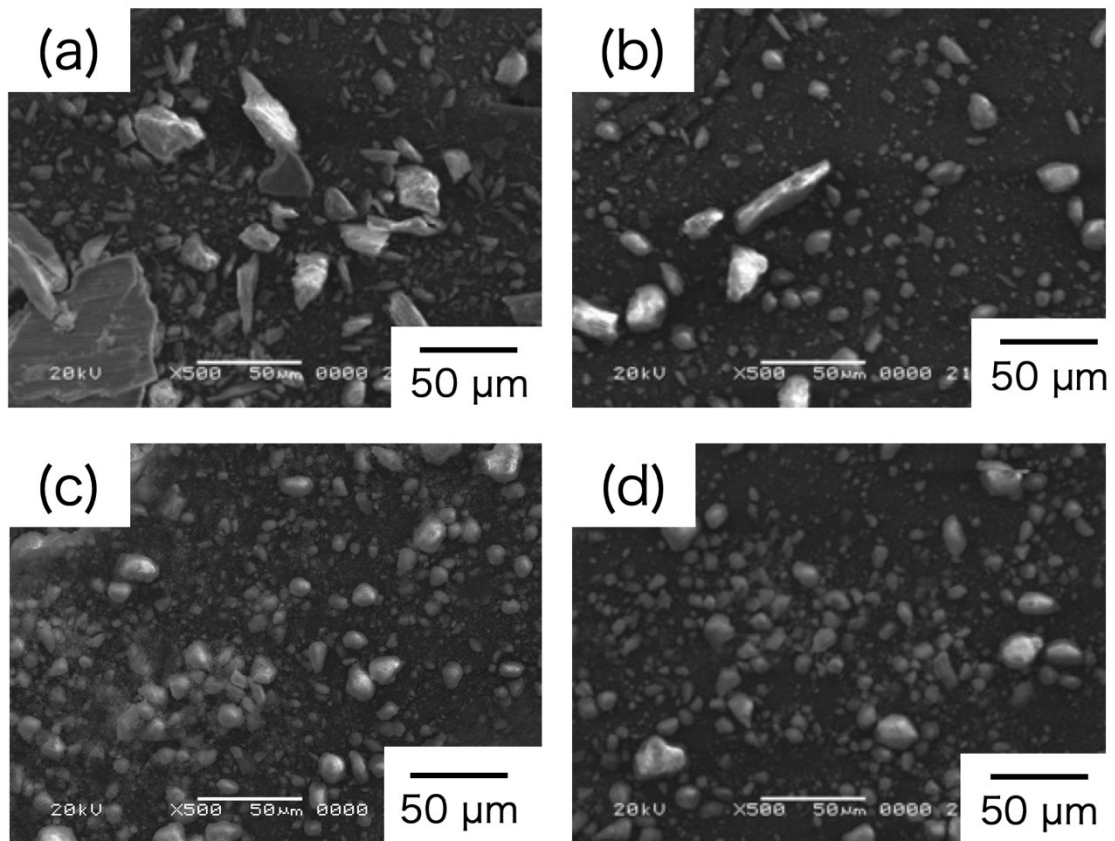


図5.4 粉碎時間の異なるホタテ貝殻粉末のSEM測定

(a) 1 h 粉碎ホタテ貝殻 (b) 5 h 粉碎ホタテ貝殻

(c) 10 h 粉碎ホタテ貝殻 (d) 15 h 粉碎ホタテ貝殻

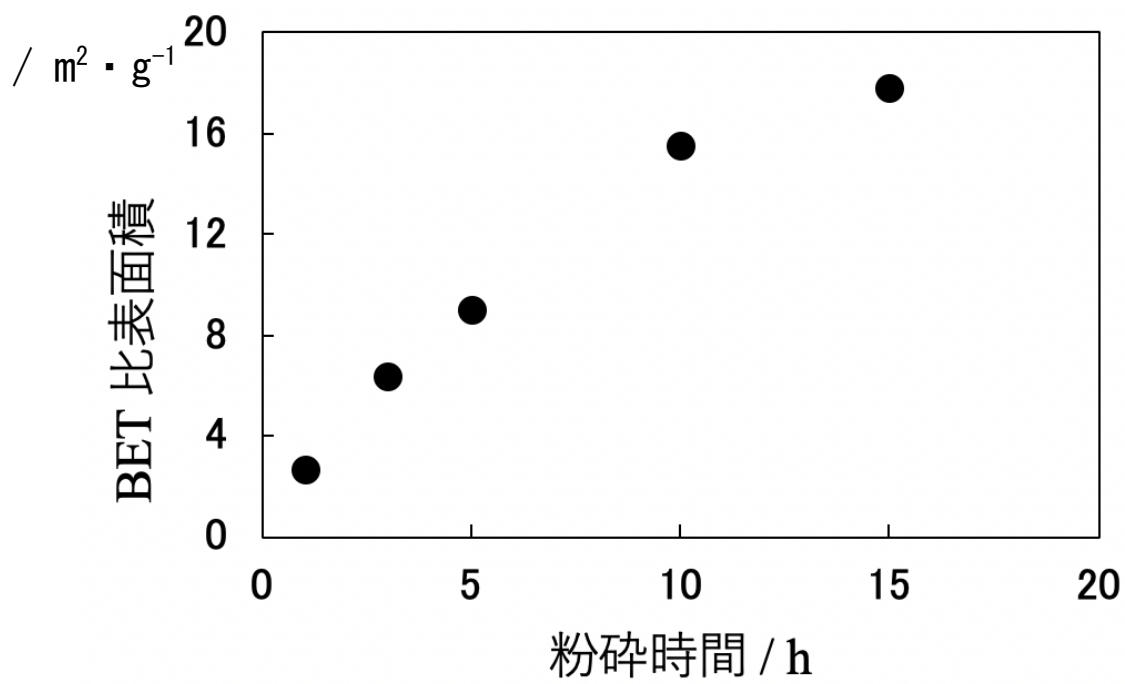


図5.5 粉砕時間の異なるホタテ貝殻粉末の比表面積

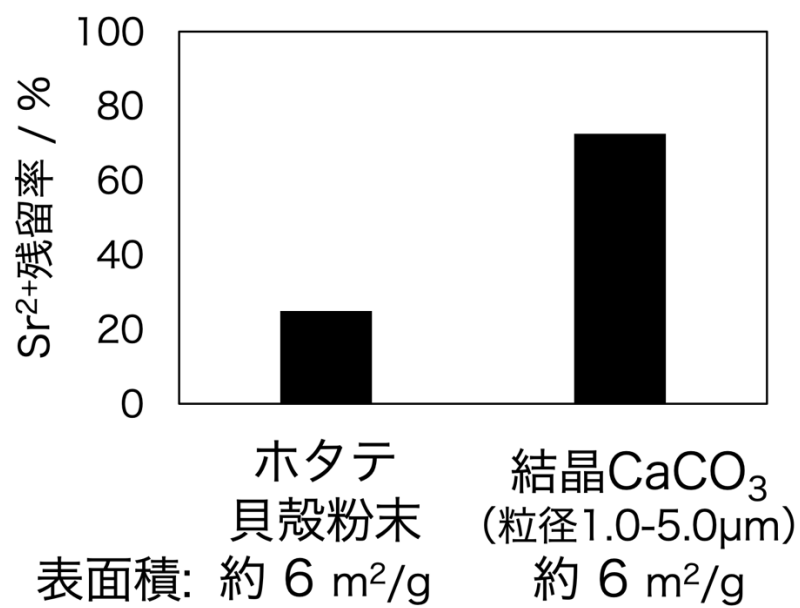


図5.6 同様の表面積を持つ3 h粉碎後のホタテ貝殻粉末と市販結晶CaCO₃のSr²⁺除去能比較

3.3 非晶質とストロンチウム除去能の関係

表面積以外の因子を考える上で、図5.7に示す粉碎時間と非晶質の存在割合の関係より、粉碎操作が結晶 CaCO_3 の非晶質の割合を上昇させている²⁾という報告があった。この事実から粉碎効果に伴い、ホタテ貝殻が非晶質化し Sr^{2+} 吸着能に影響を与えていると疑った。

そこで、粉碎したホタテ貝殻粉末に非晶質化が含まれるか調べようと考えた。非晶質 CaCO_3 は合成時の条件に依るが、図5.8に示すように約300~400 °C付近で結晶化による発熱ピークが生じること³⁾が知られているため、DSCを用いて、縦軸に熱流、横軸に温度を取り、未粉碎の結晶試薬 CaCO_3 とホタテ貝殻粉末の熱量を測定した(図5.9)。ホタテ貝殻粉末は100 °C付近に水による吸熱ピークと300 °C付近で結晶化に伴う発熱ピークが観測された。一方、結晶試薬 CaCO_3 では吸熱、発熱共にピークは見られなかった。よって、ホタテ貝殻は粉碎処理をすることで非晶質化していることが分かった。

ここで、ホタテ貝殻粉末はXRDで測定すると結晶であるように見える(図5.10)が、これはホタテ貝殻を粉碎すると図5.11のように粉末表面が非晶質化⁴⁾し、粉末全体が非晶質化するからではないと考えられる。

次に、非晶質が Sr^{2+} 除去能に影響を与えるかどうか確かめるため、非晶質 CaCO_3 が Sr^{2+} 除去能を有するかどうかを調べる。非晶質 CaCO_3 は、0.1M CaCl_2 、0.1M Na_2CO_3 、0.1M NaOH を0 °Cで常に冷却させながら混合させ、粉末を回収、乾燥させて作製し、結晶 CaCO_3 は0.1M CaCl_2 、0.1M Na_2CO_3 を室温で混合させて粉末を乾燥させて作製した。これらの作製した非晶質 CaCO_3 が非晶質であるかどうか確かめるため、DSCにて縦軸に熱流、横軸に温度を取り、熱流を測定した(図5.12)。作製した非晶質 CaCO_3 は350 °C付近に結晶化に伴う発熱ピークが見られたことから非晶質の CaCO_3 を作製できたと言える。これらの粉末の Sr^{2+} 除去能を調べたところ、非晶質 CaCO_3 は原子吸光光度計の検出限界以下まで Sr^{2+} を除去することができたが、結晶 CaCO_3 は Sr^{2+} 残留率がほぼ100 %であった(図5.13)。よって、非晶質化が Sr^{2+} 除去に大きく関わると考えられる。

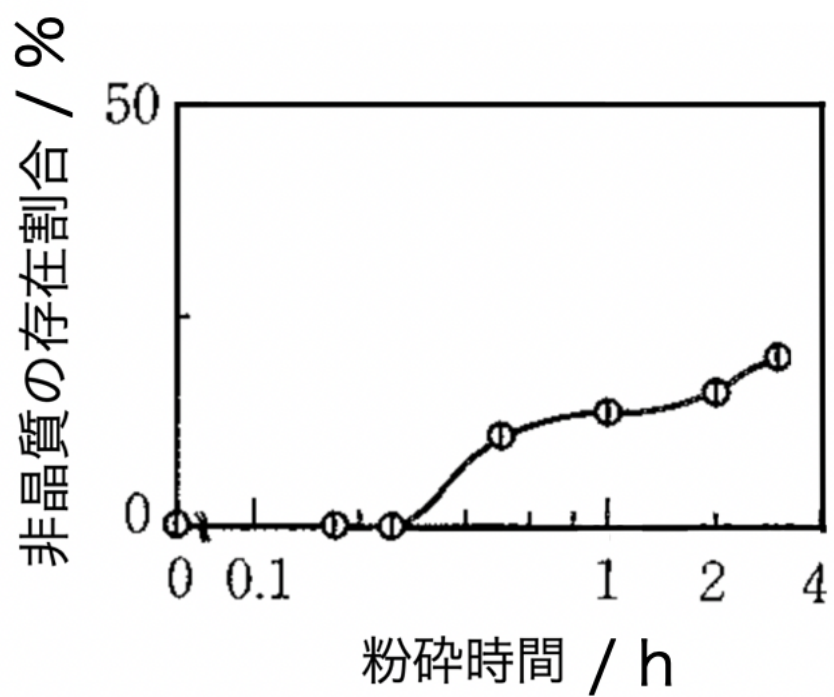


図5.7 粉砕効果による非晶質の存在割合変化²⁾

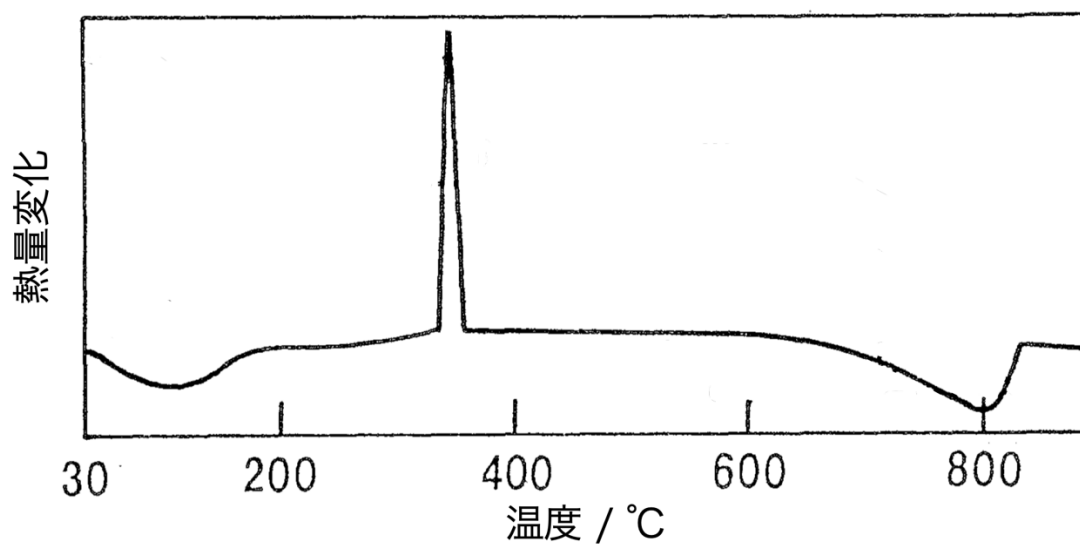


図5.8 非晶質CaCO₃の熱重量示唆熱分析曲線³⁾

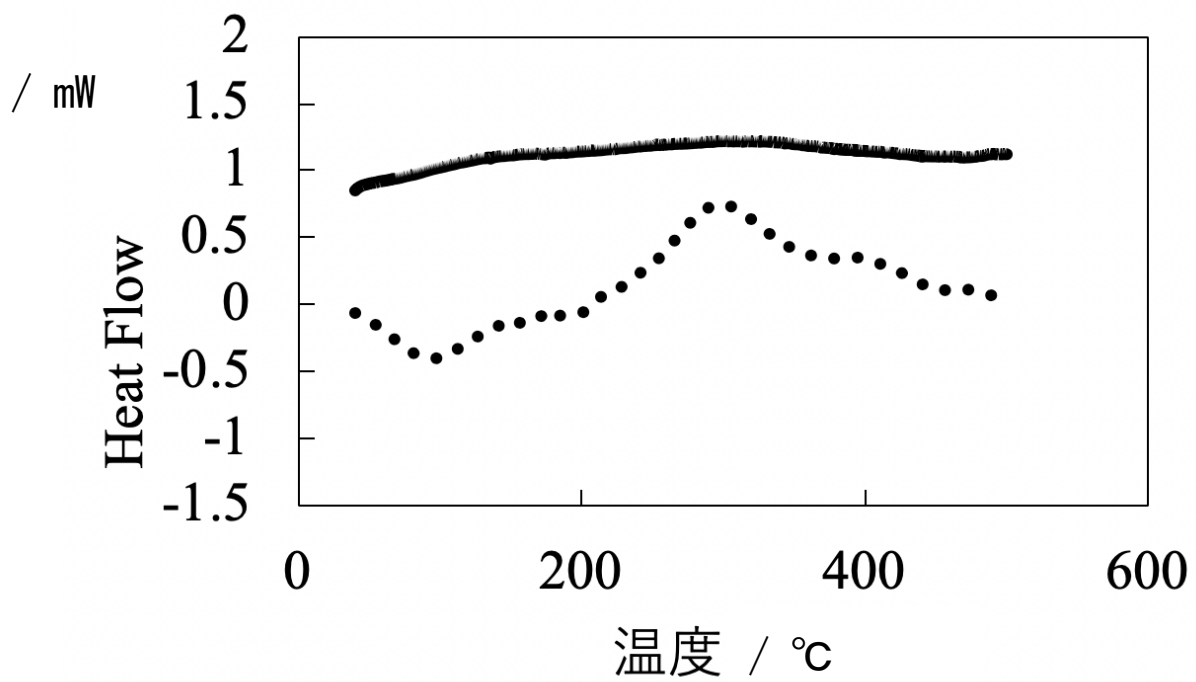


図5.9 ホタテ貝殻粉末と結晶試薬CaCO₃の熱量測定

実線：結晶試薬CaCO₃、点線：ホタテ貝殻(15 h粉碎)

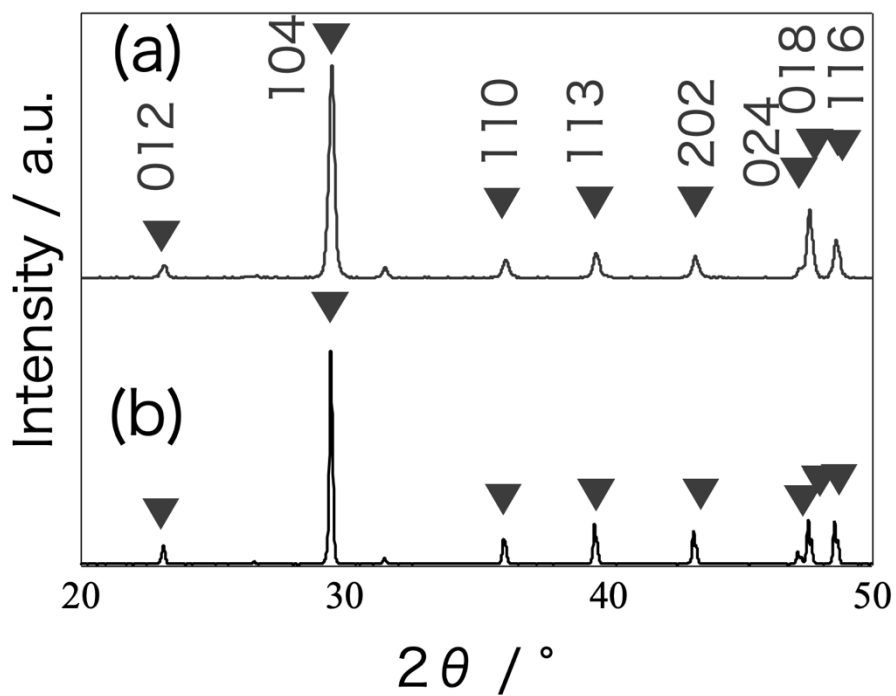


図5.10 ホタテ貝殻粉末と結晶試薬CaCO₃のXRD測定結果

(a) ホタテ貝殻粉末 (b) 結晶試薬CaCO₃

▼: カルサイト (CaCO₃) のピーク

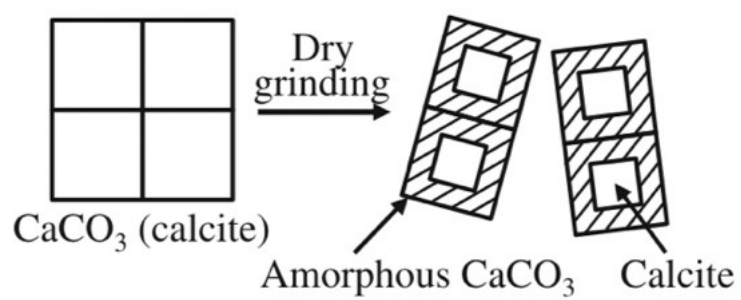


図5.11 ホタテ貝殻を粉砕した際に粉末表面が非晶質化する模式図⁴⁾

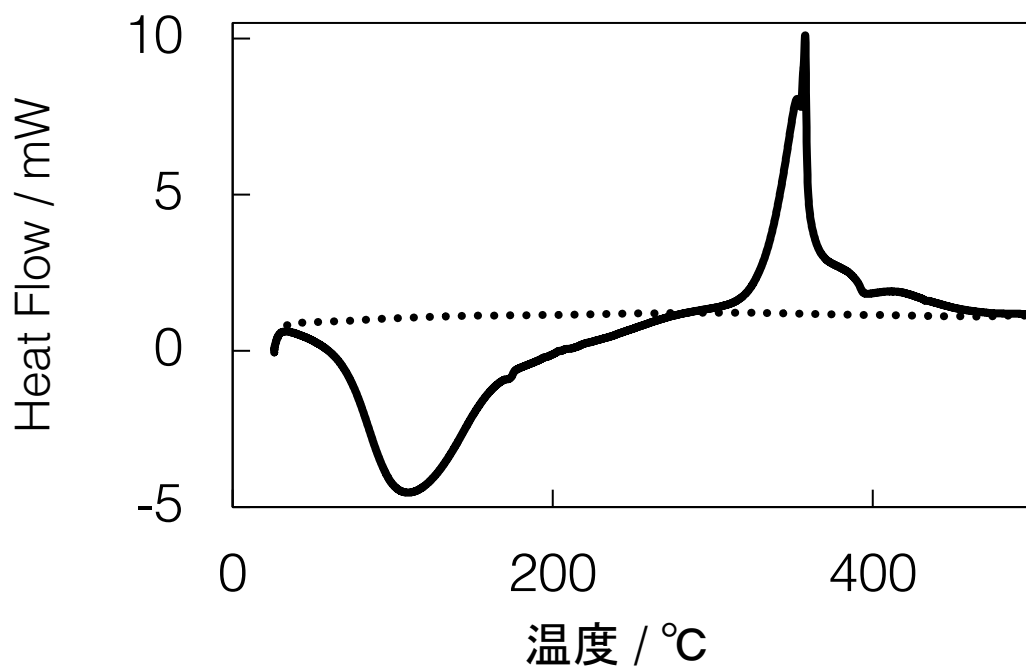


図5.12 非晶質CaCO₃と結晶CaCO₃の熱量測定

実線：非晶質CaCO₃、点線：結晶CaCO₃

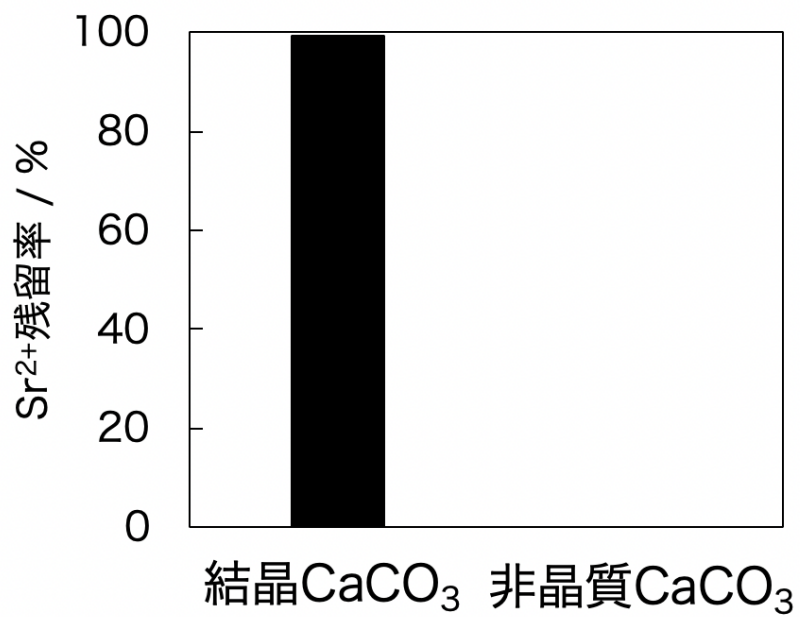


図5.13 結晶CaCO₃と非晶質CaCO₃のSr²⁺除去能比較

Sr²⁺初期濃度10 mg/L、粉末濃度20 g/L、懸濁時間1 h

ホタテ貝殻粉末に含まれる非晶質が Sr^{2+} 除去能に影響を与えているかを調べるため、非晶質が結晶化する $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ でそれぞれの粉末を加熱し、 Sr^{2+} 除去能にどのような影響を与えるか評価した(図5.14)。結晶試薬 CaCO_3 は $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ で加熱しても Sr^{2+} 除去能に変化はないが、ホタテ貝殻粉末は $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ で加熱することにより Sr^{2+} 除去能が低下することが分かった。なお、ここで結晶試薬 CaCO_3 、ホタテ貝殻粉末共に $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ の加熱による結晶構造や組成の変化は起こらなかった。この結果から、加熱により非晶質化していた CaCO_3 が再結晶化し、 Sr^{2+} 除去能が低下したと考えられる。よって、ホタテ貝殻粉末や結晶 CaCO_3 は粉砕により非晶質化と表面積の増加という現象が起こり、 Sr^{2+} 除去能に影響を与えたと考えられる。

ここで、非晶質化と表面積の増加、どちらが Sr^{2+} 除去能に与える影響が大きいかを調べるため、比表面積の異なる市販結晶 CaCO_3 と粉砕時間の異なるホタテ貝殻粉末の Sr^{2+} 除去能を測定し、横軸に比表面積、縦軸に Sr^{2+} 残留率を取り、図5.15を得た。市販結晶 CaCO_3 は表面積のみ異なるが、ホタテ貝殻粉末は表面積と粉砕条件が異なる。ホタテ貝殻粉末のほうが市販結晶 CaCO_3 より表面積に対する Sr^{2+} 残留率への影響が大きい。よって表面積の増加より非晶質化が Sr^{2+} 残留率への影響が大きいと考えられる。

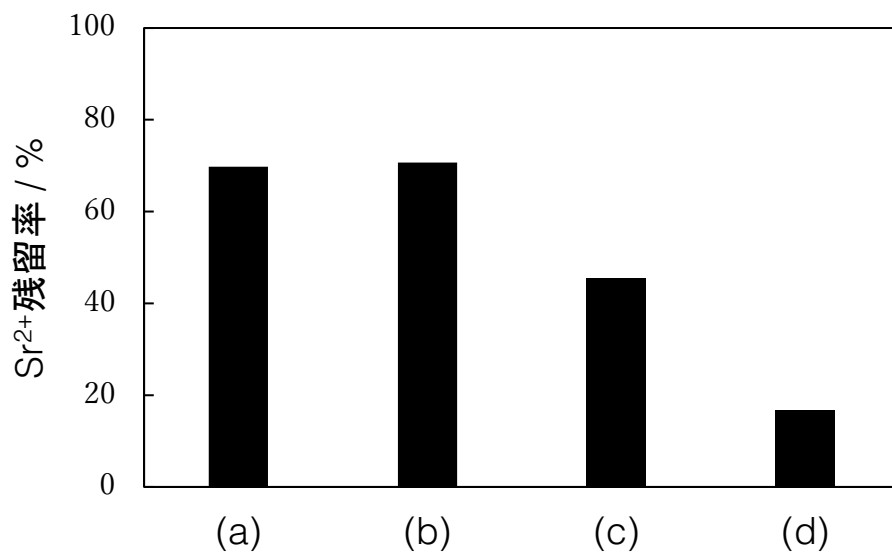


図5.14 加熱処理がホタテ貝殻粉末と結晶試薬CaCO₃のSr²⁺除去能に及ぼす影響

Sr²⁺初期濃度 10 mg/L、粉末濃度 20 g/L、粉砕時間1 h

(a)加熱した結晶試薬CaCO₃ (b) 結晶試薬CaCO₃ (c)加熱したホタテ貝殻

(d)ホタテ貝殻

Sr²⁺初期濃度 10 mg/L、粉末濃度 20 g/L、粉砕時間15 h、加熱:400°C, 30分間

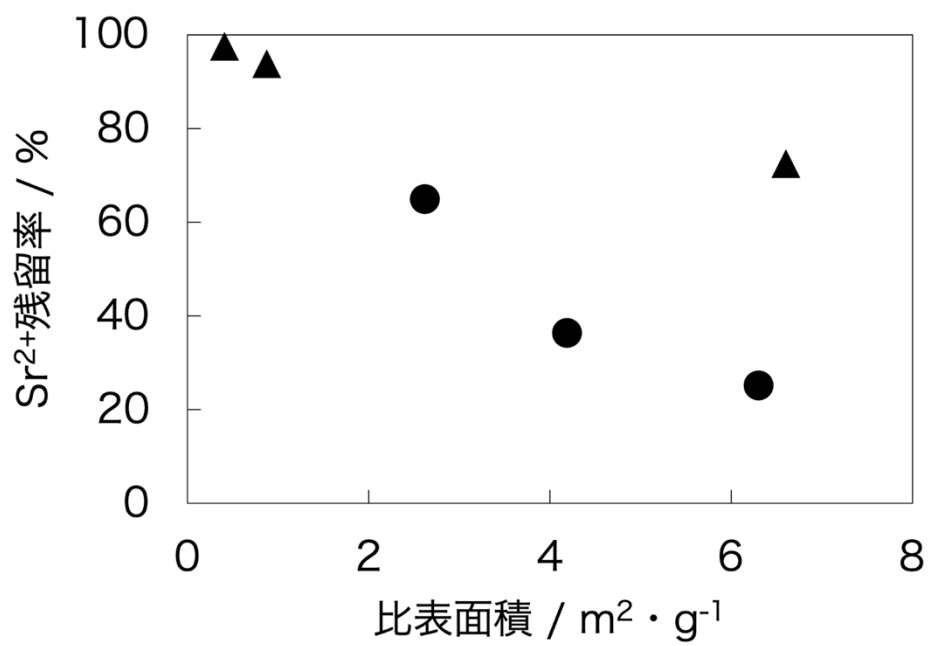


図5.15 市販結晶CaCO₃と比表面積別ホタテ貝殻粉末のSr²⁺除去能比較

▲: 粒径の異なる市販結晶CaCO₃

●: ホタテ貝殻 (粉砕時間1 h, 2 h, 3 hの粉末)

3.4 ストロンチウム吸着機構

ホタテ貝殻粉末の吸着能向上のために、 Sr^{2+} 吸着機構を知る必要がある。吸着機構解明とは、 Sr^{2+} がホタテ貝殻粉末の局所構造中のどこに入るか、どのようにして入るかを明らかにすることである。そこでまずSrがホタテ貝殻粉末のどこに入るかを調べるため、 Sr^{2+} 濃度10 mg/Lの水溶液懸濁乾燥後のホタテ貝殻粉末の蛍光X線分析を行った(図5.16)。しかし、Srの位置特定は難しい結果となった。そこで、局所構造まで見られる、中性子散乱や放射光蛍光X線による測定を Sr^{2+} 濃度10 mg/Lの水溶液懸濁乾燥後のホタテ貝殻粉末とホタテ貝殻粉末に対して行った(図5.17、5.18)。しかし、これらの測定ではホタテ貝殻粉末に Sr^{2+} を吸着前後に違いが見られず、吸着位置の特定は難しい。

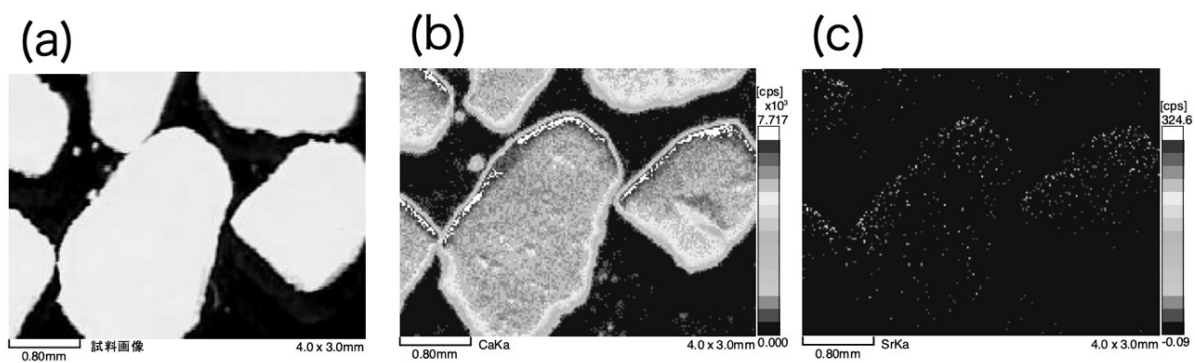


図5.16 蛍光X線による Sr^{2+} 初期濃度10 mg/Lの溶液に粉末濃度60 g/Lにてホタテ貝殻粉末を

加え15時間懸濁乾燥後ホタテ貝殻粉末の測定結果

(a) 試料画像 (b) Caマッピング (c) Srマッピング

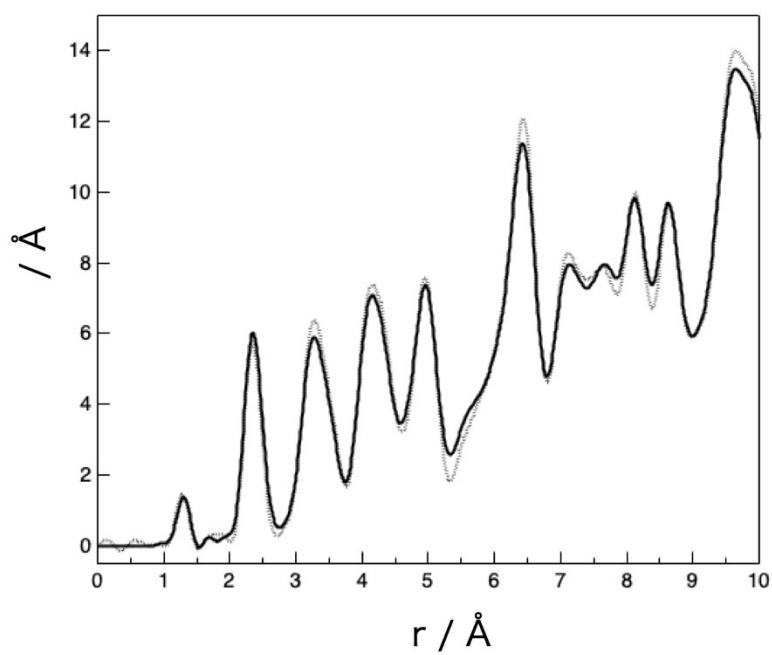


図5.17 放射光蛍光X線測定

実線: Sr^{2+} 吸着前のホタテ貝殻粉末

点線: Sr^{2+} 初期濃度10 mg/Lの溶液に粉末濃度60 g/Lにてホタテ貝殻粉末を加え

15時間懸濁乾燥後ホタテ貝殻粉末

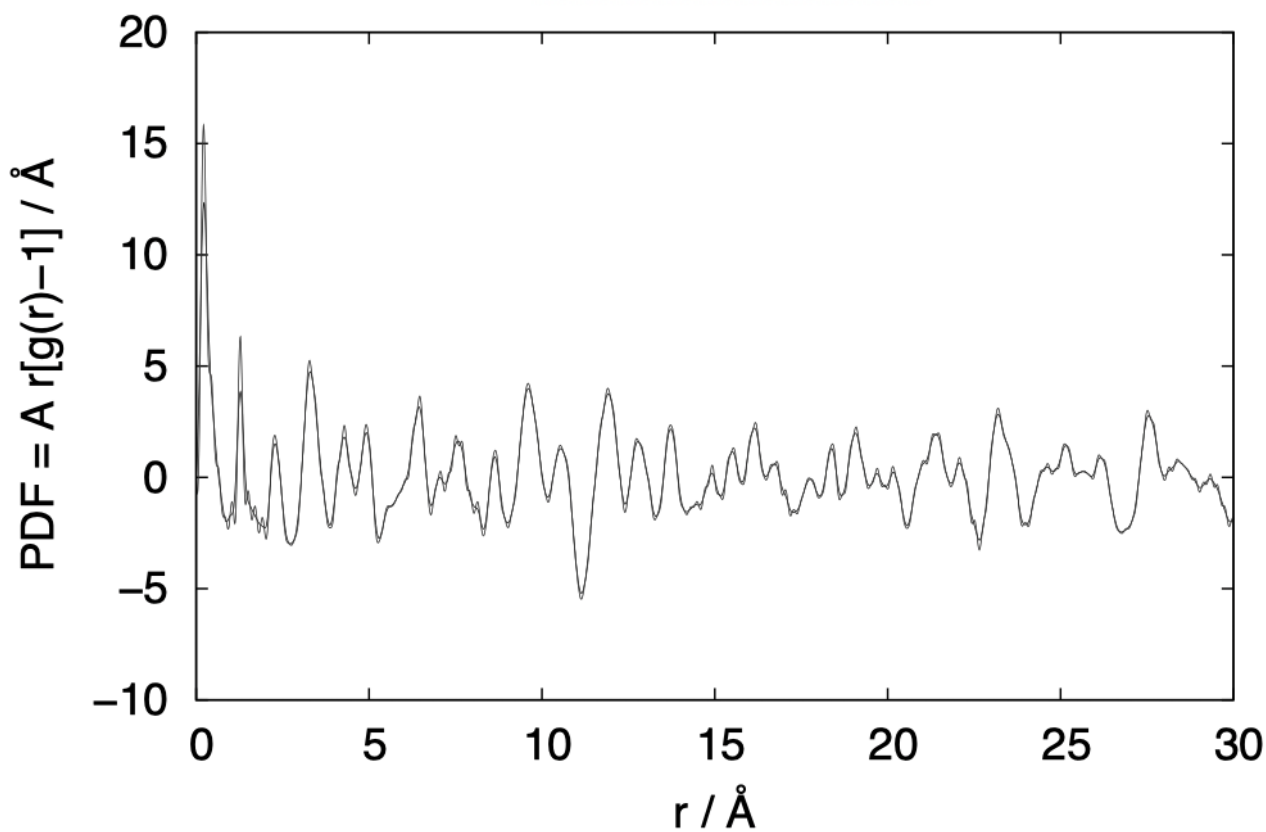


図5.18 中性子散乱測定

黒線: Sr^{2+} 吸着前のホタテ貝殻粉末、

灰色線: Sr^{2+} 初期濃度10 mg/Lの溶液に粉末濃度60 g/Lにてホタテ貝殻粉末を加え

15時間懸濁乾燥後ホタテ貝殻粉末

3.5 ストロンチウム吸着位置のシミュレーション

ホタテ貝殻粉末のどこにSrが吸着しているか、実験で測定することは難しいことが分かった。そこで、ホタテ貝殻粉末の主成分であるCaCO₃(カルサイト)のCaがSrと置き換わっていると仮定し、分子動力学法によりシミュレーションを試みた(図5.19、表5.1)。Sr置換前後でCa-O間などの原子間距離が変化し、歪が生じることが分かった。

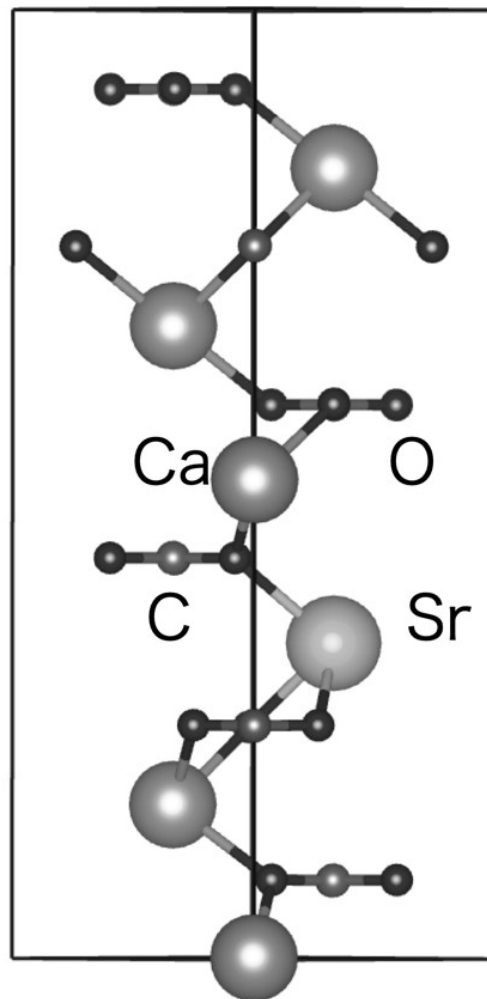


図5.19 カルサイト中のCa原子1個をSr原子で置換した分子構造シミュレーション

表5.1 カルサイト中のCa原子の1個をSr原子で置換した際の原子間の距離変化

元素	置換前距離 (Å)	置換後距離 (Å)
Sr-O		2.435
Ca-O	2.360	2.288
Sr-C		3.223
Ca-C	3.213	3.209
C-O	1.283	1.291

3.6 ストロンチウム吸着機構の知見

粉碎処理により非晶質が生成したホタテ貝殻粉末や非晶質 CaCO_3 は、 Sr^{2+} を吸着することができることが明らかとなったため、非晶質がなぜ Sr^{2+} を吸着するかの要因を粉末の変化から検討した。非晶質 CaCO_3 を水や SrCl_2 水溶液 (Sr^{2+} 濃度 10 mg/L) に入れた後にろ過乾燥させた SEM 画像を図 5.20 に示す。図 5.20(a) の細かい非晶質 CaCO_3 の粒子が、水や SrCl_2 水溶液に入れることで結晶 CaCO_3 の直方体の結晶となって観察された。これらの粒子を XRD で測定したところ図 5.21 のようになり、図 5.21(b), (c) よりカルサイトのピークが見られ、結晶化したことが分かった。以上のことと、非晶質 CaCO_3 を水に入れると結晶化することが報告⁴⁾されていることから、結晶化に伴い Sr を結晶内に取り込むと考えた。

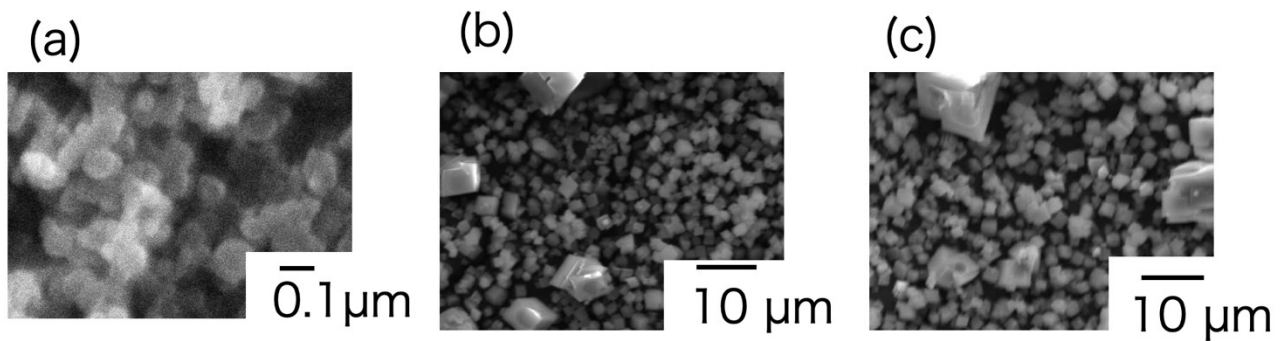


図 5.20 非晶質 CaCO_3 の SEM 画像比較

(a) 非晶質 CaCO_3 (b) 非晶質 CaCO_3 を SrCl_2 水溶液 (Sr^{2+} 濃度 10 mg/L) に入れた後
にろ過乾燥させた粉末 (c) 非晶質 CaCO_3 を水に入れた後にろ過乾燥させた粉末

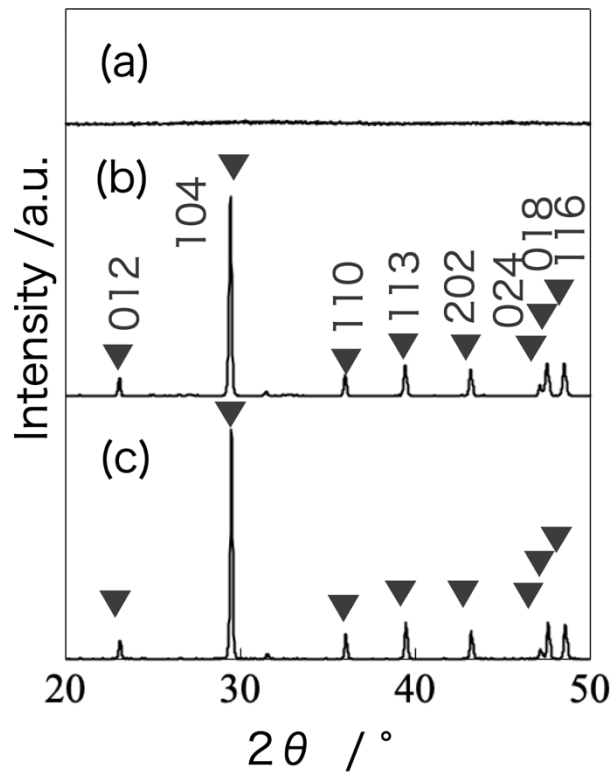


図 5.21 非晶質 CaCO_3 と非晶質 CaCO_3 を水に入れて回収した粉末の XRD 測定結果

(a) 非晶質 CaCO_3 (b) 非晶質 CaCO_3 を SrCl_2 水溶液 (Sr^{2+} 濃度 10 mg/L) に

入れた後にろ過乾燥させた粉末

(c): 非晶質 CaCO_3 を水に入れて後にろ過乾燥させた粉末

▼: カルサイト (CaCO_3) のピーク

4節 結言

Sr²⁺濃度10 mg/Lの溶液中からホタテ貝殻粉末はSr²⁺を化学吸着により除去することを見出した。そこで、本章ではホタテ貝殻粉末によるSr²⁺吸着機構を解明するための基礎的知見を得ることを試みた。ホタテ貝殻粉末がSr²⁺初期濃度10 mg/LにおいてSr²⁺を吸着し、結晶試薬CaCO₃が吸着しない原因の一つとして考えられるものに、粉碎の有無があげられる。粉碎によるメカノケミカル効果で、CaCO₃は非晶質化が進むことが報告されていることからホタテ貝殻粉末に非晶質があることを疑い、ホタテ貝殻粉末と結晶試薬CaCO₃に対して示差走査熱量測定を両者に対して行った結果、ホタテ貝殻粉末のみ発熱ピークが観察された。これは非晶質CaCO₃が結晶化する際の発熱を示すものであると考えられることから、粉碎後のホタテ貝殻粉末は非晶質CaCO₃を含む可能性がある。そこで、非晶質CaCO₃がSr²⁺吸着能を有するか知るため、結晶CaCO₃と非晶質CaCO₃を合成し、Sr²⁺濃度10 mg/LのSrCl₂水溶液にそれぞれ懸濁させたところ、非晶質CaCO₃は結晶CaCO₃より高いSr²⁺吸着能を示すことが明らかとなった。以上の結果より、Sr²⁺濃度10 mg/Lの溶液では、粉碎によりホタテ貝殻の一部が非晶質化することで、ホタテ貝殻粉末がSr²⁺を化学吸着すると考えられる。

参考文献

- 1) H. Shiomi, H. Mukai, M. Masui, Y. Hashidume and Y. Akita, J. Soc. Mater. Science, Japan., **53**, 618-622 (2004)
- 2) 山本英夫、菅澤正己、菅沼彰、生産研究、40巻4号、p188-190(1988)
- 3) 小嶋秀行、川野辺晃生、安江任、荒井康夫、 J. Ceramic Soc. Japan **101**, 10, 1145-1152 (1993)
- 4) S. Yamanaka, A. Suzuma, T. Fujimoto, Y. Kuga, J. Nanopart. Res. **15**, 1573 (2013)
- 5) Y. Kojima, A. Kawanobe, T. Yasue, Y. Ara, J. Ceramic Soc. Japan, **101**, 1145-1152 (1993)

6章 結論

Sr²⁺初期濃度に依らずホタテ貝殻粉末はSr²⁺を除去できる。Sr²⁺初期濃度が高濃度域(5.0×10² mg/L以上)において固体表面近傍の反応でCa²⁺とCO₃²⁻の反応が起きSrCO₃が生成し、溶液中からSr²⁺が除去される。Sr²⁺初期濃度が低濃度域(5.0×10² mg/L未満)においてホタテ貝殻はSr²⁺濃度10 mg/Lにおける水溶液中から約3分でSr²⁺を全量除去可能である。その除去能は結晶試薬CaCO₃と比べてホタテ貝殻のSr²⁺除去能に優位性がありその除去現象が吸着である可能性が高い。ホタテ貝殻にSr²⁺除去の優位性がある理由は、ホタテ貝殻の粉碎処理(非晶質化)が長くなるにつれSr²⁺除去能が向上することから、非晶質化がSr²⁺除去に影響していると考えられる。以上のようにホタテ貝殻のSr²⁺吸着の基礎的知見が得られたと考えられる。しかし、まだ実際の汚染水濃度の例であるSr²⁺濃度2 μg/Lの濃度の溶液からSr²⁺を除去することはできていない。Sr²⁺吸着能向上のためにはSrがホタテ貝殻粉末のどこにどのように吸着しているかを解明する必要がある。なぜなら、機構解明によりホタテ貝殻の何がSr²⁺吸着能に寄与しているか明確にすることができ、その要因を生かすような処理をできるからである。

今後、解析が進み、ホタテ貝殻粉末が原発の汚染水に適用できるようになったあかつきには、原発周辺に張り巡らされている凍土壁の代わりにホタテ壁を張り巡らせることを考えている。そうすることで、万が一事故が起きた場合の予防となる。予防のためにはトータルで低コストに抑える必要がある。ホタテ貝殻は原材料が安いことを1章で述べたが、大量輸送可能である点も強調したい。ホタテガイは海辺で水揚げされるため、その場で粉碎処理し海上輸送し、海辺の原発へ適用可能である。よってホタテ貝殻がSr²⁺流出予防の画期的な材料となることが期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、2009年から10年間にわたり終始ご指導、ご助言をいただきました東京理科大学理工学研究科先端化学専攻 竹内 謙 教授に心より深く感謝いたします。

また、種々の有益なるご助言を賜り、この論文を査読して下さいました、同 井手本 康 教授、板垣 昌幸 教授、藤本 憲次郎 准教授、同基礎工学研究科材料工学専攻 向後 保雄 教授、同理工学研究科電気電子情報工学専攻 永田 肇 教授に心から感謝いたします。

そして、様々な装置の使用にあたりご協力及びご助言頂きました、同理工学部先端化学科 石田 直哉 講師、同 北村 尚斗 講師、同基礎工学部教養 田村 早苗 准教授、同基礎工学部材料工学科 安盛 敦雄 教授、同 岩崎 謙一郎 嘱託助教、同理学部応用化学科 駒場 慎一 教授、福西 美香 様、岩手大学理工学部化学・生命工学科 宇井 幸一 准教授、三井金属鉱業株式会社 菊池 研太 様、物質・材料研究機構先端材料解析研究拠点主幹研究員 小原 真司 先生、株式会社フォワードサイエンスラボラトリ 代表取締役・技術顧問 古屋仲 秀樹 先生、ヴァーダー・サイエンティフィック株式会社 高辻 博史 様、同 松脇 崇晃 様、日立化成テクノサービス株式会社分析センタ分析部解析グループ 角場 活也 様、Oak Ridge National Laboratory, Spallation Neutron Source, Nanoscale-Ordered Materials Diffractometer, Instrument ScientistのDr. Joerg C. Neufeind、研究に際して様々ご助言いただいた、東京理科大学総合研究機構光触媒国際研究センター センター長 藤嶋 昭 名誉教授、同基礎工学部教養 秋山 好嗣 講師に感謝いたします。実験を進めるにあたって長万部キャンパスを使わせていただきました教職員の皆様、実験の手伝いや打ち合わせを行ってくれた基礎工学部長万部キャンパス25期から32期のホタテ班の皆様に感謝いたします。さらに、ホタテ貝殻を分けてくださいました、長万部漁業組合 様、北勝水産 様、田村水産 様に感謝いたします。

最後に、実験および論文作成において、様々なサポートをしてくれた東京理科大学理工学研究科先端化学専攻 手跡 雄太 様、井手本・北村研究室の皆様、向後研究室の皆様に感謝いたします。

ありがとうございました。