室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

粉砕貝殻の粒子特性がカドミウムイオンの吸着能に及ぼす影響

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 日本海水学会 公開日: 2019-06-12 キーワード (Ja): ホタテ貝殻, アコヤ貝殻, ナノ粉砕, カドミウムイオン, イオン交換 キーワード (En): Scallop shell, Pearl shell, Nano-grinding, Cadmium ion, Ion-exchange 作成者: 山中, 真也, 森本, 夏未, 神田, 康晴 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00009891

Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn., 71, 328 − 332（2017）

Bulletin of the Society of
Sea Water Science, Japan

（報文）

粉砕貝殻の粒子特性がカドミウムイオンの吸着能に及ぼす影響

山中　真也[1]*，森本　夏未[2]，神田　康晴[1]

Effect of Ground Shell Properties on Adsorption Characteristics for Cadmium Ions

Shinya YAMANAKA[1]*, Natsumi MORIMOTO[2] and Yasuharu KANDA[1]

Because seashells, which are a waste product in the seafood industry, are not recycled, several studies have investigated effective uses for discarded shells. Herein we report the Cd^{2+} ion adsorption performances of ground scallop and pearl shells. The effects of the specific surface area and the crystallite size on the adsorption capacities of Cd^{2+} ions were estimated. We found that ground seashells have potential to adsorb Cd^{2+} ions.

We measured the removal ratio of Cd^{2+} ions using ground shell particles with close to the same specific surface area. The removal ratio of the pearl shells（aragonite form, 9.0 m^2/g）and the scallop shells（calcite form, 12.3 m^2/g）was 84 % and 23 %, respectively. The pearl shells with low crystallite size exhibited excellent adsorption performance compared to the scallop shells and reagent calcium carbonate. When the aragonite particles were immersed in aqueous solutions including Cd^{2+} ions, the ions were easily fixed as cadmium carbonate. On the other hand, the adsorbed amount was positively correlated with the specific surface area of the calcite particles. The adsorbed amount of Cd^{2+} ions for aragonite and calcite shell particles depended strongly on the crystallinity and the specific surface area of shells, respectively.

Key Words : Scallop shell, Pearl shell, Nano-grinding, Cadmium ion, Ion-exchange

1. 緒　　言

粉砕操作によりバルクからナノ粒子を製造すること自体不可能と言われ，「3 ミクロンの壁」など，時代により異なる限界粒子径の存在が指摘されてきた[1-3]．莫大な比表面積を持つナノ粒子を粉砕法で製造することが未だ達成されていない原因は，粉砕により生ずる“活性表面”にあり，活性表面が凝集を生み，粒子の破壊に必要な粉砕エネルギーを粒子一つ一つに与えられないことが限界粒子径の存在につながっている．結果，粉砕を利用してサブミクロンからナノサイズ領域の粉体を得るには，分散剤を含む水などの溶媒中で粉砕を行う湿式粉砕や，粉砕助剤（アルコール･アミン等の液体助剤，カーボンブラック等の固体助剤）を添加した助剤添加粉砕の 2 つの手法しかないと考えられている[4]．分散剤や助剤の添加の主目的は，「粒子の破壊に必要な粉砕エネルギーを粒子一つ一つに与えること」であり，分散剤や助剤を添加することで，粉砕機内で粒子の良好な分散性・流動性を保つことができる．反面，粉砕物そのものが最終製品となる場合も含め，後のプロセスにおいて分散剤や助剤が不純物として混入することは避けられない．また，適切な助剤や分散剤の選定がこれら粉砕法のポイントであり，粉砕対象物により千差万別の組み合わせとなる．

我々は，貝殻の有効活用を模索する中[5-10]で，上述の粉砕方法とは異なる原理に基づくナノ粉砕法を提案した．ナノ粉砕法を利用するとホタテ貝殻のナノ粒子化（比表面積：～ 50 m^2/g, 相当径：～ 50 nm）を達成できる．具体的には，遊星ボールミルを用いて粉砕したホタテ貝殻粉砕物に，後から水を添加して乾燥･回収するシンプルな方法である[5]．さらに，ナノ粉砕法で得たホタテ貝殻粉体を用いて，その粒子特性（結晶性や比表面積）と揮発性有機化合物（例えば，ホルムアルデヒド）の吸着特性との関係について調べてきた[5]．

北海道･東北地方では年間約 20 万トンのホタテ貝殻（主成分：炭酸カルシウム）が産業廃棄物として発生しており，産業上の有効活用が求められている[11]．そのため，生物由来の特性を利用した健康補助食品[12]やドラッグデリバリーシステム[13]への応用など，貝殻の有効活用に関する研究は多方面にわたって進められている．また，ホタテ貝殻には揮発性有機化合物（VOC）や重金属を吸着する性質があるとして，環境浄化剤としての可能性が検討されている[5-10, 14, 15]．

1 室蘭工業大学大学院工学研究科くらし環境系領域（〒 050-8585　室蘭市水元町 27-1）
College of Environmental Technology, Muroran Institute of Technology, Mizumoto-cho 27-1, Muroran 050-8585, Japan
2 室蘭工業大学工学部応用理化学系学科（〒 050-8585　室蘭市水元町 27-1）
Department of Applied Sciences, Muroran Institute of Technology, Mizumoto-cho 27-1, Muroran 050-8585, Japan
* Corresponding author E-mail：syama@mmm.muroran-it.ac.jp　Tel：0143-46-5747

貝殻の主成分である炭酸カルシウムには，カルサイト，アラゴナイト，バテライトの3つの結晶多形が存在する．多形によって粒子形態や溶解性などの物理的・化学的特性は異なるため，多形制御は学術面，応用面の両方で重要な研究対象となっている．三宅らは炭酸カルシウムを用いた水溶液中の有害イオン除去に関する一連の研究を行い，炭酸カルシウム中のCa^{2+}イオンがSr^{2+}，Ba^{2+}，Pb^{2+}，Mn^{2+}やCd^{2+}イオンとイオン交換可能であることを見出した[16-19]．Cd^{2+}イオンについて，Ca^{2+}イオンとのイオン交換反応速度は，バテライト > アラゴナイト >> カルサイトとなり，カルサイトはCd^{2+}イオンに対してほとんど不活性であると報告している[19]．すなわち，バテライトとアラゴナイトではイオン交換により，カルサイトでは物理吸着によりCd^{2+}イオンを除去可能であることを示しているが，三宅らが述べているように，比表面積や結晶性に代表される粒子特性が及ぼす陽イオンとの反応性・吸着能への影響は考慮されていない．そこで本研究では，アラゴナイト構造のアコヤ貝殻，カルサイト構造のホタテ貝殻を粉砕して，貝殻の比表面積や結晶性がCd^{2+}イオンの吸着に及ぼす影響について検討した．

2. 実験方法

2.1 試料粉体の作製法

アラゴナイト構造のアコヤ貝殻はハンマーで砕き，ボールミル（日陶科学，ANZ-50S）で1時間粗粉砕した．さらにステンレス製のすり鉢で解砕した後，目開き300 μmの篩を通過した粉体を原料粉とした．ホタテ貝殻原料粉（常呂町産業振興公社，比表面積1.5 m^2/g），アコヤ貝殻原料粉（比表面積2.0 m^2/g），炭酸カルシウム試薬（ナカライテスク，比表面積0.6 m^2/g），ジルコニアボール（直径3 mm）は，予め60 ℃で一晩以上乾燥した．粉砕は，遊星ボールミル（Fritsch，P-6型，およびP-7型）を用いて行った．原料によっては，粉砕装置や粉砕時間が異なるが，これは種々の比表面積を有する粉砕試料を作製するためである．乾燥後の原料粉体（P-6型では92 g，P-7型では5 g）とジルコニアボール（P-6では668 g，P-7型では60 g）をステンレス製のミルポットに充填し，回転数400 rpmで粉砕した．なお，いずれの粉砕装置においても，ポット容積に対するジルコニアボールの充填率は0.37とし[5]，この充填率での粉砕は効率がよいとされている[20]．

粉砕物の回収は次の2通りで行った．1つ目は，薬匙を用いてミル壁に固着した粉砕生成物を削り取り，乾燥状態のまま回収する方法である（以下，Dry回収と表記する）．2つ目は，固着した粉砕物に蒸留水を添加した後，遠心分離して上澄みを捨て，乾燥する方法である（以下，水回収と表記する）．回収した試料は乳鉢で解砕し，測定前に60 ℃で一晩以上乾燥した．ただし，アコヤ貝殻については後述の理由（3.1参照）によりDry回収した試料のみをCd^{2+}イオンの吸着実験に使用した．

得られた試料の比表面積は，窒素吸着量測定装置（日機装，Adsotrac -DN-04）を用いて測定した．結晶構造は，X線回折装置（Rigaku, MultiFlex -120NP）を用いて測定した．測定範囲はスキャン角度20 ～ 50°の範囲で，スキャン速度は0.02°/sに設定した．

2.2 Cd^{2+}イオンの吸着実験

カドミウム標準液（関東化学，1000 mg/L），蒸留水，pH 9.18の標準液を用いて，検量線用検液（0 ～ 15 mg/L）と重金属溶液（100 mg/L，pH = 8 ～ 9）を調製した．重金属溶液20 mLに原料，あるいは粉砕試料を5.0 ± 0.1 mg入れ，20 ℃の恒温器内で0 ～ 30 min振とうした．3500 rpmで10 min遠心分離した後，孔径0.1 μmのメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過した．採取したろ液を0.1N-硝酸（関東化学）で10倍希釈して，これを試料溶液とした．

検量線用検液，試料溶液およびブランク溶液を誘導プラズマ発光分析装置（セイコーインスツル，SPS7700）で測定し，Cd^{2+}濃度を定量した．除去率は以下の式より算出した．

$$(C_0 - C)/C_0 \times 100 \quad [\%]$$

C_0：初期濃度［mg/L］　C：試料溶液中の濃度［mg/L］

3. 結果および考察

3.1 試料粉体の粒子特性

ホタテ貝殻のナノ粒子化を達成するナノ粉砕法の操作はシンプルで，粉砕した試料粉体に蒸留水を添加して乾燥するだけである．この方法を利用すると，粉砕により非晶質化したホタテ貝殻（炭酸カルシウム）表面の溶解性を利用して，一次粒子サイズに相当する比表面積の粒子を得ることができる[5, 7]．また通常，遊星ボールミルを利用した粉砕では，粉砕物はポット壁に固着するため，回収率は低い（5 ～ 6割程度）．一方本法では，粉砕後に水を添加する工程があるため，回収率が約9割まで向上するメリットもある[7]．

アコヤ貝殻はホタテ貝殻と異なる結晶構造を有しており，溶解性を利用するナノ粉砕法が適用できるかどうかを検証する必要がある．そこで，はじめに，粉砕したアコヤ貝殻粉砕物に水を添加して乾燥した試料の比表面積と結晶構造を調べた．その結果，図には示さないが，比表面積の増加は見られたものの，カルサイトのピークが検出された．水を添加することによる炭酸カルシウムの溶解，および乾燥時の再結晶の過程で，再安定なカルサイト晶へと相転移したと考えられる．緒言で述べたように，結晶構造によってCd^{2+}イオンの吸着形態が異なることが知られており[19]，結晶多形が混在する試料を用いると複雑な吸着様式となると予想される．そこで本研究では，結晶構造が同一の試料を用いて，比表面積や結晶性がCd^{2+}イオンの吸着特性に及ぼす影響を明らかにする目的で，アコヤ貝殻については

Dry 回収した試料のみを Cd^{2+} イオンの吸着実験に供した．

各原料粉とそれらを粉砕した試料について，比表面積や結晶構造を **Table 1** にまとめて示す．Dry 回収したアコヤ貝殻粉砕物（P-1，P-2）は，水回収した試料と比較して比表面積が小さい．同じ粉砕時間（2 h）の試料で比較しても，水回収したホタテ貝殻粉砕物（S-3）は Dry 回収したアコヤ貝殻粉砕物（P-1）の約 3 倍の比表面積を持つ．また 6 h 粉砕した試料は 2 h 粉砕物よりも比表面積が小さく，長時間の粉砕により強く凝集する，いわゆる逆粉砕[4]が起きたと考えられる挙動を示した．

3.2　Cd^{2+} イオンの吸着特性

Cd^{2+} イオンが吸着平衡に達する時間を検討するため，振とう時間（0 ～ 30 min）の影響を調べた．使用した試料は，比表面積がほぼ同じホタテ貝殻粉砕物（S-1，比表面積 12.3 m^2/g）とアコヤ貝殻粉砕物（P-1，比表面積 9.0 m^2/g）である．**Fig. 1** に振とう時間と Cd^{2+} イオンの除去率との関係を示す．なお，試料投入後，振とうせずに即座に遠心分離（10 min）により固液分離した試料を振とう時間 0 min と表記した．そのため，振とう時間 0 min においても Cd^{2+} イオンは吸着し，S-1 では 18 %，P-1 では 15 % の除去率を示している．除去率は，試料 S-1，P-1 ともに，10 min 以降でほぼ一定となっている．以降の実験は，S-1，P-1 どちらも吸着平衡に達していると考えられる振とう時間 20 min で吸着実験を行った．

Fig. 2 に原料粉，および粉砕物の比表面積と Cd^{2+} イオン除去率の関係を示す．ホタテ貝殻および試薬炭酸カルシウムは比表面積が大きいほど除去率が高くなっている．一方，アコヤ貝殻は比表面積と除去率の間に相関関係があるとはいえない．アコヤ貝殻は粉砕時間の長い試料の方が除去率は高くなっている．この時の粉砕時間と結晶子サイズ（XRD 測定で得られた（111）面の回折ピークからシェラーの式により算出）はそれぞれ 2 h 粉砕物が 36.6 nm，6 h 粉

Table 1　Grinding time and particle properties of shell particles

No.	Raw material	Grinding time [h]	Collection method	SSA[1] [m^2/g]	Polymorphs
S-0[2]	Scallop shell	0	–	1.5	Calcite
S-1[3]		0.5	Water	12.3	
S-2[2]		1.5	Water	19.8	
S-3[2]		2	Water	31.3	
P-0[2]	Pearl shell	0	–	2.0	Aragonite
P-1[2]		2	Dry	9.0	
P-2[2]		6	Dry	5.3	
R-0[2]	Reagent	0	–	0.6	Calcite
R-1[2]		1	Water	8.3	
R-2[2]		18	Water	26.3	

1) SSA: Specific surface area
2) Grindings were carried out in P-7 type planetary ball mill (Fritch, Germany).
3) Grinding was carried out in P-6 type planetary ball mill (Fritch, Germany).

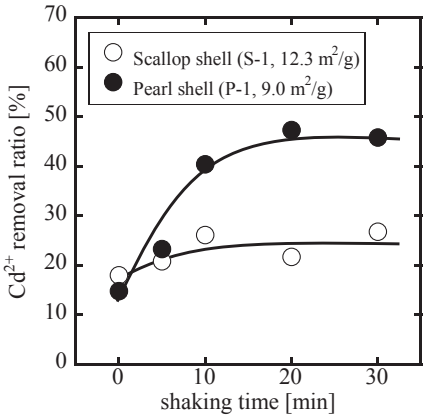

Fig. 1　Time dependence of Cd^{2+} removal ratio using ground scallop and pearl shell particles. The measurements were carried out after predetermined time of shaking and 10 min centrifugation

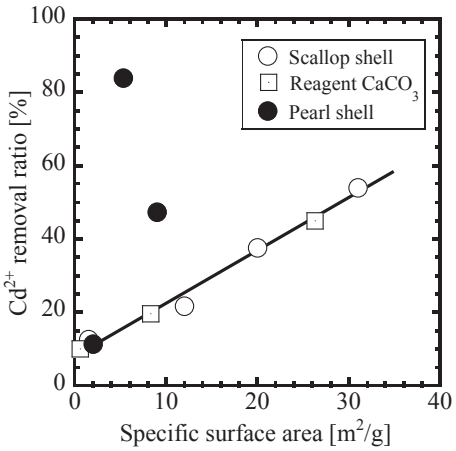

Fig. 2　Relation between specific surface area of the particles and removal ratio of Cd^{2+} ion

砕物が 19.0 nm であり，結晶子サイズの小さい試料ほど除去率が高くなっている．このことから，アコヤ貝殻による Cd^{2+} イオンの除去率には結晶性が関係していると考えられる．

S-1 および P-1 の Cd^{2+} イオン吸着前後の XRD 測定結果を **Fig. 3** に示す．ホタテ貝殻粉砕物において，吸着実験前後で結晶構造に変化は見られず，カルサイト構造を維持していた．対して，アコヤ貝殻粉砕物の吸着後試料には，一部，アラゴナイト型からカルサイト型への構造の転移が見られ，炭酸カドミウムのピークが検出された．

このような炭酸カルシウムの結晶多形と Cd^{2+} イオンの吸着形態に関して三宅ら[19]は，アラゴナイトではイオン交換により反応が進行し，カルサイトでは不活性であったと報告しており，本研究の結果とおおむね一致する．カルサイトの場合，物理吸着により Cd^{2+} イオンが除去されるとすると，その表面積に応じて吸着量は増加するため，Fig. 3 で示した比表面積に除去率が比例する結果は妥当である．三宅らの結果では Cd^{2+} イオンをほとんど除去できなかった[19]とされているが，これは比表面積が小さい試料（2.5 m^2/g）を使用していたためと推察される．本研究では，ナノ粉砕法を利用して作製した高い比表面積を有するカルサイト粒子が，アラゴナイト粒子に匹敵する吸着能を持つことを明らかにした．

一方アラゴナイトの場合，イオン交換反応が起こる原因は，Ca^{2+} イオンよりもイオン半径の小さい Cd^{2+} イオンの結晶内部への進入がアラゴナイトでは可能なためと考えられている[19]．Cd^{2+} イオンのイオン半径は 0.92 Å（4 配位），1.09 Å（6 配位）であり，Ca^{2+} イオンの 1.14 Å（6 配位），1.26 Å（8 配位）よりも小さい[21]．アラゴナイトの結晶子サイズが低下すると除去率が大きくなった上述の結果は，粉砕により非晶質化することでイオン交換の反応性が高まったと推察される．この反応性は，結晶構造や結晶性の他にも貝殻の粒子径，粒子径分布，あるいは粒子の液中における分散状態にも影響を受けると考えられる．さらには，物理吸着を主とするカルサイトにおいても結晶性が極端に低下することでイオン交換反応が起こる可能性もある．今後，重金属種や，それらと Ca^{2+} イオンとのイオン交換反応の速度論，平衡論的観点からの実験，SEM，TEM 観察によるミクロな観点から議論を進めることで，各種貝殻粉体が溶液中の重金属除去に有効であり，未利用資源である廃棄貝殻を環境浄化剤として有効活用できると期待される．

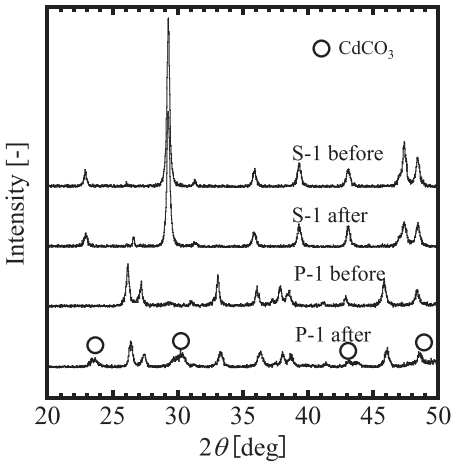

Fig. 3　XRD patterns of before and after treatment for calcite (S-1) and aragonite (P-1) particles

4. 結　　言

廃棄貝殻を有効利用するため，結晶構造の異なる貝殻を用いて，その粒子特性（比表面積，結晶子サイズ）と Cd^{2+} イオンの吸着特性との関係を調べ，以下のことを明らかにした．

(1) 我々の提案するナノ粉砕法を利用して，さまざまな比表面積を有するカルサイト粒子を作製した．Cd^{2+} イオンの吸着量は比表面積に比例した．

(2) アラゴナイト構造のアコヤ貝殻については，粉砕の進行とともに，すなわち結晶サイズの低下にともない，Cd^{2+} イオンの吸着量が増大した．これは，結晶性の低下に伴う溶解性の向上がイオン交換反応の速度やその交換量に影響したと推察された．

謝　　辞

本研究の一部は，JSPS 科研費 16K13634，物質・デバイス領域共同研究拠点における共同研究による支援を受けた．また本研究で使用したアコヤ貝殻は愛媛県産業技術研究所に提供いただいた．ここに記して謝意を表する．

References

1) C. Knieke, M. Sommer and W. Peukert, Identifying the apparent and true grinding limit, *Powder Technol.*, **195**, 25-30 (2009)
2) 内藤牧男 編著，究極の粉をつくる，日刊工業新聞社，東京 (2008)
3) 春田正毅，ナノ粒子，共立出版，東京 (2013)
4) 日本粉体工業技術協会 編，粉砕技術とエコ・リサイクル，エヌジーティー，東京 (2010)
5) S. Yamanaka, A. Suzuma, T. Fujimoto and Y. Kuga, Production of scallop shell nanoparticles by mechanical grinding as a formaldehyde adsorbent, *J. Nanoparticle Res.*, **15**, 1573.1-8 (2013)
6) 山中真也，空閑良壽，ホタテ貝殻の有効利用，化学工学，**77**, 852-854 (2013)
7) 山中真也，眞柄宏平，平林靖，藤本敏行，空閑良壽，ホタテ貝殻の微粉化と合板用接着剤からのホルムアルデヒド放散量低減効果，粉体工学会誌，**51**, 400-406 (2014)
8) 山中真也，空閑良壽，藤本敏行，藤井秀司，中村吉伸，ホタテ貝殻ナノ粒子を乳化剤に用いたエマルションの応用展開，月刊機能材料，**34**, 17-22 (2014)
9) S. Yamanaka, K. Magara, Y. Hirabayashi, T. Fujimoto and Y. Kuga, Reduction of formaldehyde emission from plywood using composite resin composed of resorcinol-formaldehyde and urea-modified scallop shell nanoparticles, *Wood Sci.*

Technol., **51**, 297-308（2017）
10）F. R. Panjaitan, S. Yamanaka and Y. Kuga, Soybean oil methanolysis over scallop shell-derived CaO prepared via methanol-assisted dry nano-grinding, *Adv. Powder Technol.*, **28**, 1627-1635（2017）
11）坂口守彦，高橋是太郎，農・水産資源の有効利用とゼロエミッション，恒星社厚生閣，東京（2011）
12）Y. C. Liu and Y. Hasegawa, Reducing effect of feeding powdered scallop shell on the body fat mass of rats, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **70**, 86-92（2006）
13）M. S. Jeong, J. S. Park, S. H. Song and S. B. Jang, Characterization of antibacterial nanoparticles from the scallop, ptinopecten yessoensis, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **71**, 2242-2247（2007）
14）T. Yoshida, N. Koyama, S. Okuda, K. Sasaya, C. Fukuhara and T. Kohiruimaki, Reducing Effect of Scallop Shell Ceramics on the Concentration of Formaldehyde in Atmosphere, *The bulletin of Reseach Institute for Interdisciplinary Science, Hachinohe Institute of Technology*, **1**, 113-116（2003）
15）E. A. M. Abdallah and G. A. Gagnon, Arsenic removal from groundwater through iron oxyhydroxide coated waste products, *Can. J. Civil Eng.*, **36**, 881-888（2009）
16）M. Miyake, S. Komarneni and R. Roy, Immobilization of Pb^{2+}, Cd^{2+}, Sr^{2+} and Ba^{2+} ions using calcite and aragonite, *Cem. Concr. Res.*, **18**, 485-490（1988）
17）H. Nagasawa, M. Miyake and T. Suzuki, Reaction Characteristics of Calcium Carbonates with Lead Ions : Influence of Counter-Anions, *Gypsum & Lime*, **215**, 197-202（1988）
18）M. Miyake, S. Imagawa, H. Nagasawa, H. Tanaka and T. Suzuki, Reaction Characteristics of Calcium Carbonates with Manganese Ions, *Gypsum & Lime*, **223**, 363-367（1989）
19）H. Nagasawa, M. Morita, M. Miyake, H. Tanaka and T. Suzuki, Ion-Exchange Characteristics of Calcium Carbonates with Cadmium Ion, *Gypsum & Lime*, **229**, 408-412（1990）
20）Y. Fukumori, H. Tamura, K. Jono, M. Miyamoto, H. Tokumitsu, H. Ichikawa and L. Block, Dry grinding of chitosan powder by a planetary ball mill, *Adv. Powder Technol.*, **9**, 281-292（1998）
21）日本化学会編，化学便覧基礎編　改訂3版，丸善，東京（1984）

（平成29年1月5日受付，平成29年3月24日採用決定
Received January 5, 2017, Accepted March 24, 2016）

要　旨

貝殻の大部分は産業廃棄物として処理されており，産業上の有効活用が求められている．本研究では，アラゴナイト型のアコヤ貝殻，カルサイト型のホタテ貝殻を粉砕して，貝殻の比表面積や結晶性が Cd^{2+} イオンの吸着量に及ぼす影響について検討した．

粉砕により作製した，比表面積が同程度の貝殻粉体（アコヤ貝殻は 9.0 m^2/g，ホタテ貝殻は 12.3 m^2/g）で比較すると，Cd^{2+} イオンの除去率はアコヤ貝殻で 84 %，ホタテ貝殻で 23 %であり，アコヤ貝殻（アラゴナイト）の方が高かった．また，カルサイト型のホタテ貝殻，および試薬炭酸カルシウムでは比表面積の増加に伴って高くなった．カドミウムイオン吸着前後の結晶構造を比較したところ，ホタテ貝殻では吸着の前後で結晶構造は変わらなかった．一方，アコヤ貝殻では，吸着後の試料においてアラゴナイト型炭酸カルシウムの他に，炭酸カドミウムのピークも検出された．以上のことから，Cd^{2+} イオンの吸着量が，物理吸着の場合には貝殻の比表面積に，イオン交換反応の場合には粒子の結晶性に大きく影響することを明らかにした．

キーワード：ホタテ貝殻，アコヤ貝殻，ナノ粉砕，カドミウムイオン，イオン交換