

卵殻粉末を用いた効率的な水質浄化の提案

—食品廃棄物の有効利用—

広島県立広島高等学校 3年

代表者：佐々木 百香

辻川 春夏

1. 研究の背景・目的

卵は身近な食品であり生産量は全国で年間 250 万トンと多く、そのうち卵殻は総重量の約 10%を占めるため、国内で毎年約 26 万トンが食品廃棄物として廃棄されている。近年は環境保護の観点から卵殻の再資源化が進んでいるがその割合はまだ低く、本研究では卵殻の新たな利用方法として、卵殻の多孔質性を活かした、水中の汚染物質の吸着による水質の浄化を実現できないかと考えた。工業排水や廃鉱山の排水には重金属イオンが含まれているため排水処理の必要性は高く、本研究では重金属イオンの中でも特に水性生物に対して強い毒性を示す銅(Ⅱ)イオンに着目した。そこで、卵殻を粉碎・加熱することにより、銅(Ⅱ)イオンの吸着効率(判断指標は吸着量と吸着速度の2つ)がどのように変化するかを明らかにすることを目的として研究を行った。

2. 卵殻の加熱・粉碎処理と表面の観察

〈手順〉

- ① 表1の通りに5種類の加熱温度でそれぞれマッフル炉で卵殻を加熱した。
- ② 乳鉢と乳棒を用いて卵殻を粉碎した。
- ③ 走査型電子顕微鏡を用い、倍率500倍で卵殻の外側と内側の表面を観察した。

表1 卵殻の処理方法

サンプル名	加熱温度[°C]
A	加熱なし
B	105
C	300
D	600
E	800

〈結果〉

図1に加熱・粉碎処理後の卵殻の画像を示した。卵殻の加熱温度が高くなるにつれて色に変化したことが分かり、性質が変化したと考えられる。また図2に卵殻の電子顕微鏡画像を示した。ただし、DとEは加熱後に粉末状になったので、外側と内側の区別はない。画像より、AとBとCは、外側は多少のヒビを含む滑らかな構造、内側は卵殻膜の有機的な網目構造を形成していることが分かる。この構造が表面積の増加に寄与していると考えられる。DとEは明らかに表面の構造が大きく変化しており、物理的性質の変化があったことが分かる。

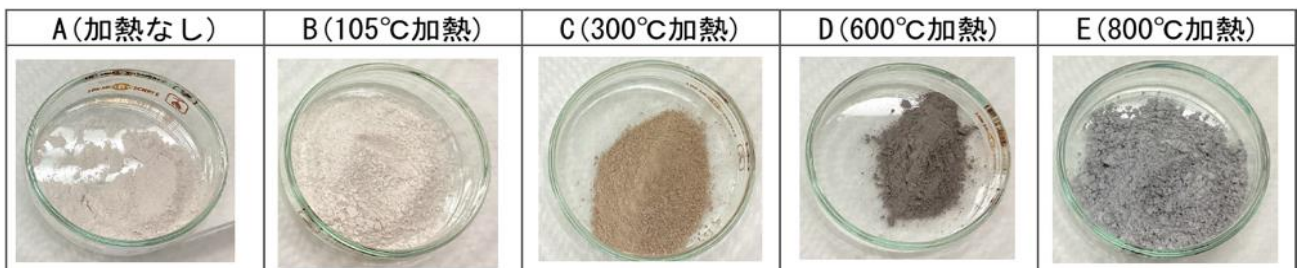


図1 加熱・粉碎処理後の卵殻の画像

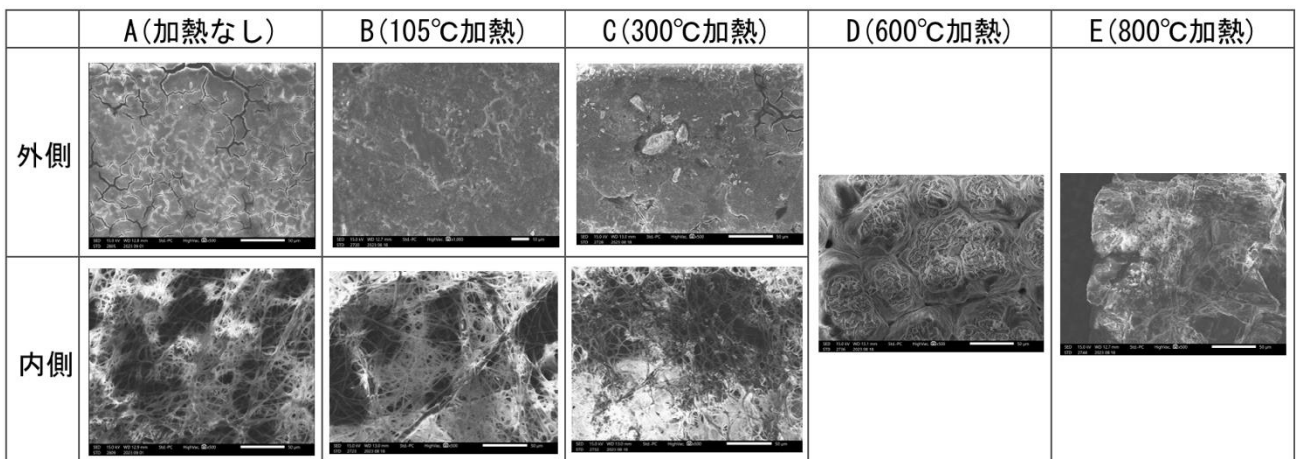


図2 卵殻の電子顕微鏡画像

3. 実験方法

〈実験 1 (卵殻の銅(II)イオンの吸着量の比較)〉

- ① 表1のA~Eのサンプル0.01 gをそれぞれ200 mg/Lの硫酸銅(II)水溶液100 mLに加えた。
- ② 2週間放置後、デジタルパックテストを用いて水溶液中の硫酸銅(II)水溶液中の銅(II)イオン濃度を測定した。

〈実験 2 (卵殻の銅(II)イオンの吸着速度の比較)〉

- ① 表1のA~Eのサンプル0.1 gをそれぞれ200 mg/Lの硫酸銅(II)水溶液100 mLに加えた。
- ② マグネチックスターラーで攪拌した。
- ③ サンプルを加えてから0、10、30、60、120分後において、デジタルパックテストを用いて硫酸銅(II)水溶液中の銅(II)イオンの濃度を測定した。
- ④ A~Eの銅(II)イオンの吸着の経時変化を吸着速度式に当てはめ、吸着速度定数を求めた。

吸着速度式：吸着速度式は式(1)で表される。

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q)^n \quad (1)$$

q : 吸着量 (mg/g)
 q_e : 平衡吸着量 (mg) ※実験 1 で求めた値を利用
 t : 経過時間 (h)
 k : 吸着速度定数
 n : 反応次数 (1 または 2)

[1] 1次反応のとき

式(1)に n=1 を代入し、積分することにより式(2)が得られる。

$$\ln(q_e - q) = -kt + \ln q_e \quad (2)$$

[2] 2次反応のとき

式(1)に n=2 を代入し、積分することにより式(3)が得られる。

$$\frac{t}{q} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{kq_e^2} \quad (3)$$

4. 結果

〈実験 1〉

実験 1 の結果を図 3 に示した。加熱なしの卵殻(A)を除き、卵殻を高い温度で加熱すればするほど銅(II)イオンを多く吸着できたことが分かった。また、105°Cと 300°Cで加熱した卵殻(B, C)は加熱をしなかった卵殻よりも銅(II)イオンの吸着量が少なかったことが分かった。

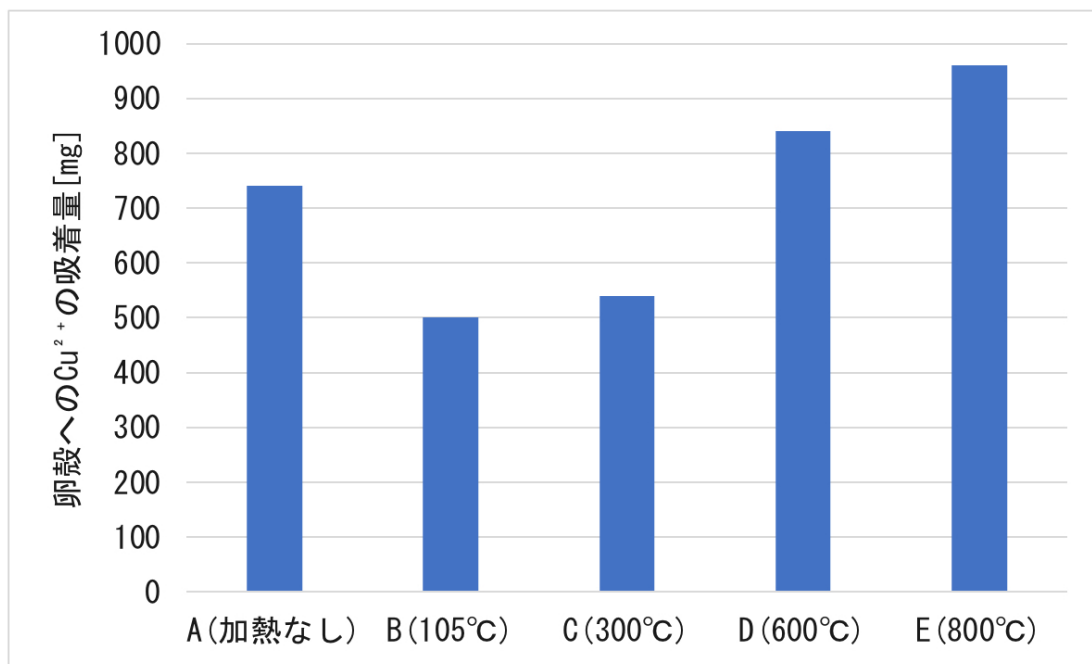


図3 卵殻1.0 gが吸着した銅(II)イオンの質量[mg]

〈実験 2〉

実験 2 の結果を図 4 に示した。グラフより、A、B、C は似たような吸着量の経時変化であった。また、600°C で加熱した卵殻(D) は吸着速度が速く、800°C で加熱した卵殻(E) はさらに吸着速度が速いことが分かった。

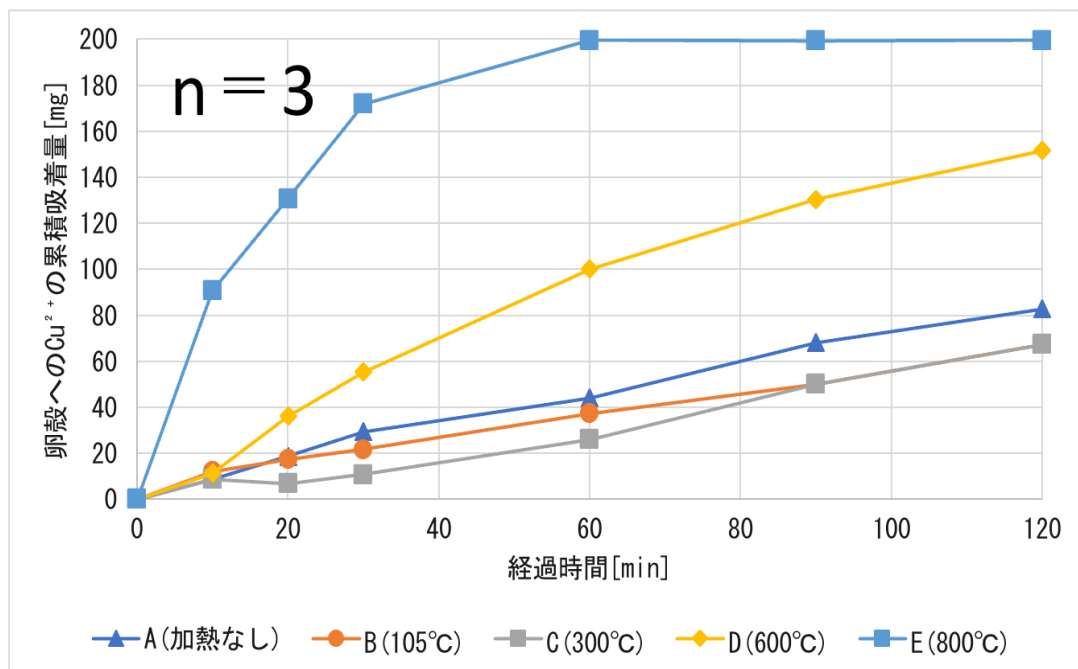


図4 加熱温度別の卵殻の銅(II)イオンの吸着量の経時変化

また、この実験データを吸着速度式に当てはめ、式(2)と式(3)のうち、より直線近似性が得られた方を反応次数とし、吸着速度定数 k を求めた。吸着速度定数は吸着速度を表す指標であり、値が大きいほど吸着速度が速いことを示す。これによって、吸着速度を定量的に比較することができた。表 2 に各サンプルの反応次数と吸着速度定数を示した。表 2 より、A~D が 1 次反応で、E が 2 次反応であることが分かった。1 次反応の中では D が突出して吸着速度定数が大きかった。

表2 サンプルの吸着速度定数

	反応次数n	吸着速度定数k
A	1次反応	0.0589
B	1次反応	0.0675
C	1次反応	0.0664
D	1次反応	0.1029
E	2次反応	0.01829

5. 考察

実験 1 について、加熱なしの卵殻(A)を除き、卵殻を高い温度で加熱すればするほど銅(II)イオンを多く吸着できたことから、卵殻の加熱温度が高くなるにつれて卵殻の表面積が増え、銅(II)イオンを吸着できる面積が増えたと考えられる。また、105°Cと300°Cで加熱した卵殻(B、C)は加熱をしなかった卵殻よりも銅(II)イオンの吸着量が少なかったことについては、卵殻の表面のクチクラ層が加熱によって失われ表面積が一時的に減少したためと考えられる。

実験 2 について、600°Cや800°Cで加熱した卵殻(D、E)は銅(II)イオンの吸着速度が速いことが分かるが、これは実験 1 と同じように、卵殻の表面積の増加が 1 つの要因として考えられる。また、A. R. Toibah らは

TG/DTA 分析から、卵殻は 800°C前後で主成分の炭酸カルシウム (CaCO₃) が酸化カルシウム (CaO) に変化すると述べていることから A~D と E は化学的性質が大きく異なるといえるため、800°C で加熱した卵殻 (E) は吸着の仕方が他のサンプルと異なり、E のみ 2 次反応の吸着を示したと考えられる。1 次反応を示したサンプルについて D が突出して吸着速度が速いのは、同様に卵殻の表面積が大きいためと考えられる。

このように卵殻の表面積の増加という物理的性質の変化や、卵殻の主成分の分解という化学的性質の変化によって吸着量や吸着速度の違いが生まれたと考えられる。

6. まとめと今後の展望

本研究では、卵殻を加熱すると色や表面の形質が大きく変化し、化学的性質や物理的性質が変化するということや、卵殻の加熱温度によって吸着速度できる銅 (II) イオンの質量や吸着速度が違い、特に 800°C で加熱した卵殻は銅 (II) イオンの吸着効率が特に良いことが明らかになった。よって吸着量、吸着速度を鑑みて、800°C で加熱した卵殻が銅 (II) イオンの吸着に有効であるといえる。

今後は、亜鉛イオンや鉄 (II) イオンなどの他の重金属イオンでも同様の実験を行い、様々な重金属に対する吸着特性を実験したり、卵殻をさらに高い温度で加熱すると吸着効率はどのように変化するかを明らかにしていきたい。そうすることで、卵殻の、水質浄化に対する有用性をさらに評価し、食品廃棄物の新たな利用方法を考案できるとともに、効率的な水質の浄化の方法の実用化を実現し、社会課題の解決に貢献できると考えている。

7. 謝辞

本研究は、広島大学 大学院先進理工系科学研究科 助教 末永俊和 先生にご指導・ご助言いただきました。また、広島大学 環境安全センター 教授 西島渉 先生に卵殻を加熱するためマッフル炉を貸していただき、広島大学 大学院先進理工系科学研究科 准教授 木原伸一 先生に電子顕微鏡を貸していただきました。広島大学 大学院先進理工系科学研究科 助教 後藤健彦 先生に吸着速度論解析のご助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

8. 参考文献

- [1] 分光光度計を用いた卵殻膜による水溶液中溶質の吸着解析
- [2] 自然物質を吸着剤としたバッチ試験によるリンの吸着実験. 大川内順也, オサマエルジャマル, 平松和昭, 原田昌佳. 九州大学大学院農学研究院学芸雑誌. 67 (2). pp. 59-68. 2012-09-20.
- [3] 架橋キトサンビーズによるクロム (VI) イオンの吸着除去と動力的解析. 高木美穂, 朝本紘充, 木村悠二, 南澤宏明, 山田和典. キチン・キトサン研究=Chitin and chitosan research 25 (1). pp. 4-15. 2019.
- [4] Effect of pH condition during hydrothermal synthesis on the properties of hydroxyapatite from eggshell waste. A. R. Toibah, F. Misran, A. Shaaban, Z. Mustafa. JOURNAL OF MECHANICAL ENGINEERING AND SCIENCES (JMES) VOL. 13 NO. 2 (2019). JUNE 2019.
- [5] エア・ウォーター, LP ガスボンベのキャップシール LP ガス業界初、「卵殻プラスチック」製への切り替えにより、CO₂ 排出量を 36%削減, 最終アクセス日 2024, 03, 17
https://www.awi.co.jp/ja/business/news/news/2179117398531768923/main/0/teaserItems1/05/link/221205_AW_NEWSRELEASE.pdf