

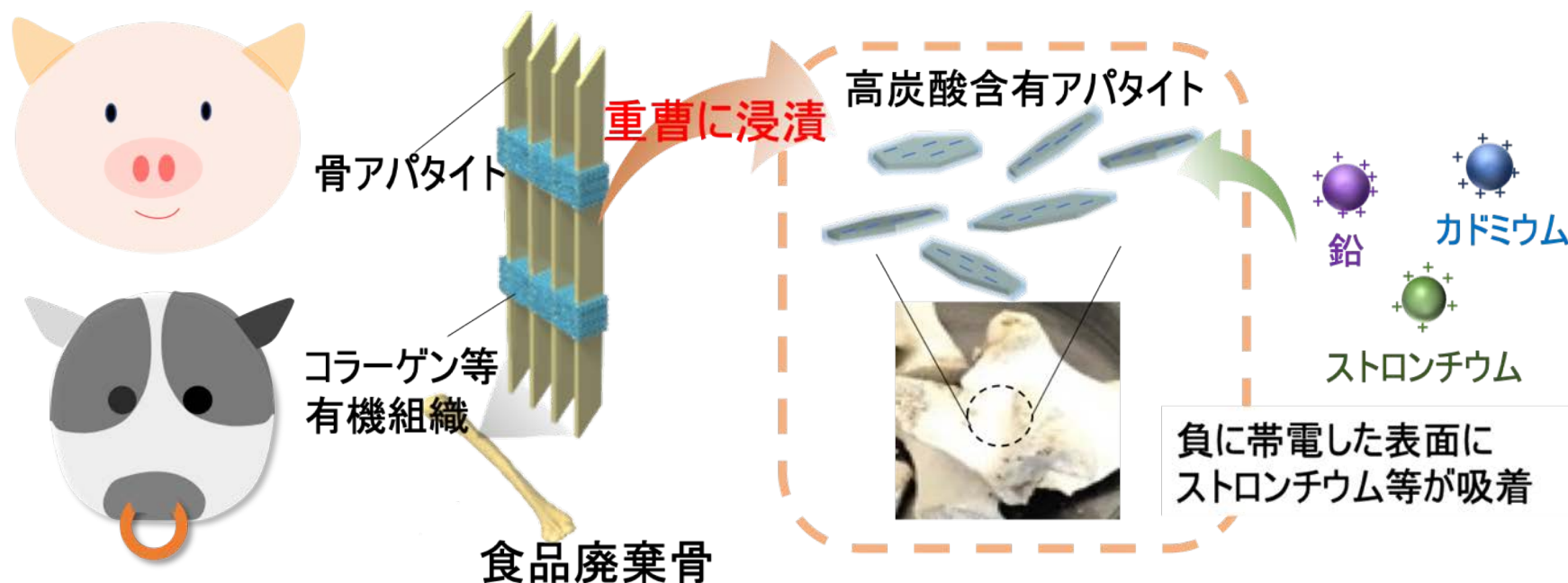


食品廃棄物を利用した 安価で高性能な 有害金属吸着剤の開発

原子力科学研究所・物質科学研究センター

関根 由莉奈

“食品廃棄豚骨”をごく簡単に処理することで、ストロンチウム、カドミウム、鉛等を高性能に吸着する材料を発見



国際学術誌「Journal of Environmental Chemical Engineering」に掲載
 【2021年2月、プレス発表】「廃棄豚骨が有害金属吸着剤に」新聞15誌以上に掲載
 NHK全国放送ニュースで放映、テレビ朝日「スーパーJチャンネル」にて紹介

既存の吸着剤に比べて高い性能

特殊な合成装置などを必要としない

廃材処理システムと組み合わせることにより、安価でエコフレンドリーな環境浄化材として展開



有害物質の環境拡散を防ぐ重要性

未来へげんき
To the Future / JAEA

原子力施設、工場、鉱山から出る廃棄物に含まれる有害物質

放射性物質

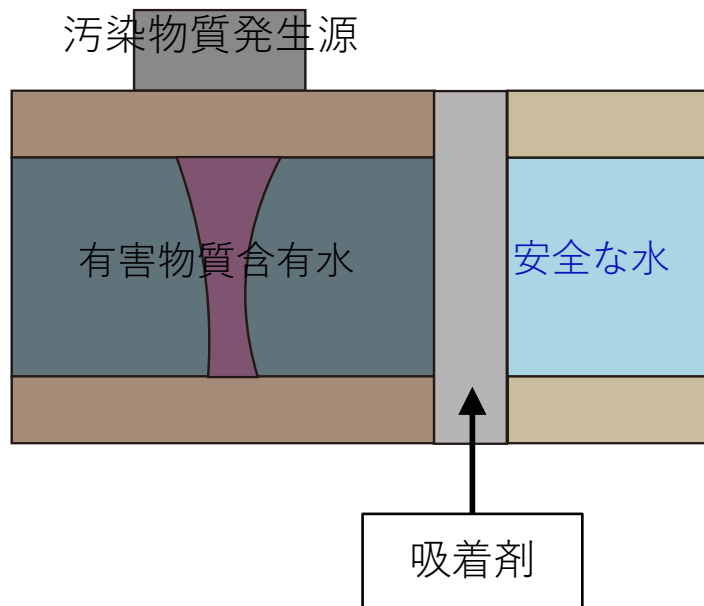
(ストロンチウム、セシウムなど)

重金属

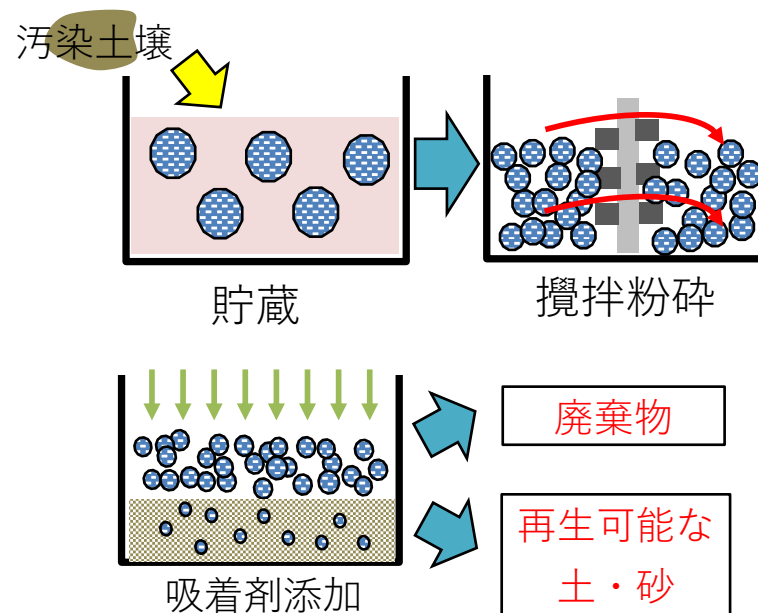
(カドミウム、鉛、水銀、ヒ素など)

**“高効率”かつ“安価”な有害物質の除去、
拡散防止技術の実現は持続可能な社会への貢献に繋がる**

透過壁工法



土壌の除染

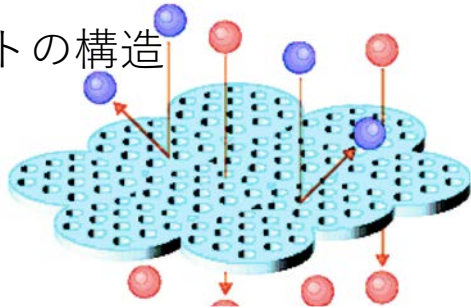


- ⊖ 広域拡散阻止、除染には莫大な量の吸着剤が必要
- ⊖ 吸着性能が低い場合、多くの吸着剤を消費するために有害物質を含む2次廃棄物が増加してしまう

課題：吸着性能、コスト、供給性、安全性

多くの吸着剤では、細孔構造を利用して金属イオン等の物質を吸着する

例：ゼオライトの構造



日本ゼオライト学会HPより抜粋

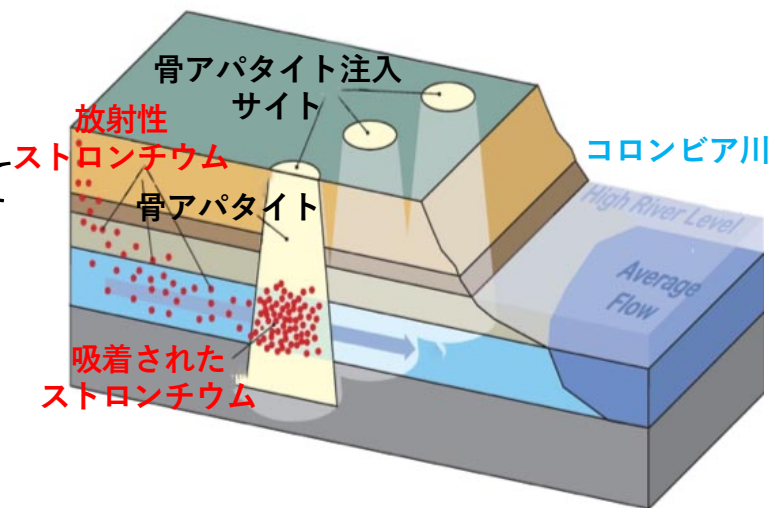
吸着剤	吸着性能	コスト	対象物質
合成ゼオライト	○	×	放射性物質、重金属、有害物質全般
天然ゼオライト	△	○	
酸化チタン	○	×	主にストロンチウム
人工合成アパタイト (人工合成HAP)	△	×	重金属、ストロンチウム、 ウラン
骨 (骨HAP)	△	○	

本研究では、“骨”に着目した

食品業界において、廃棄骨の処理に多大なコストがかかっている。飼料肥料として一部利用されてきたが需要の減少に伴い、骨処理は国内外で深刻な問題になっている



米国では廃棄牛骨を放射性物質吸着剤として利用する試みが行われてきた
しかし、低い吸着性能が課題であった



*Department of Ecology, State of WashingtonのHPより引用



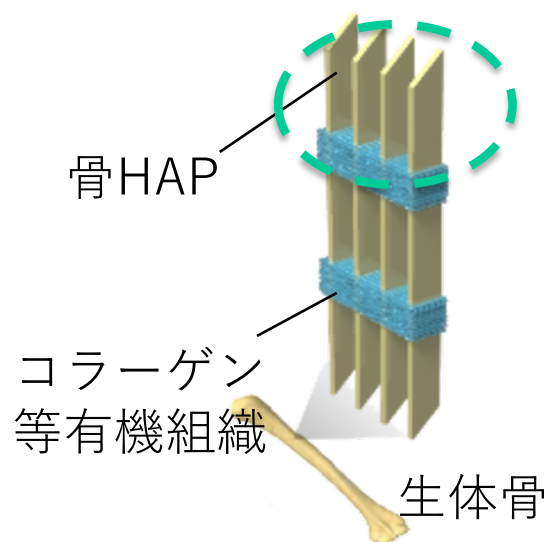
“廃棄骨”を原料に、高性能な吸着剤が出来れば、

廃棄骨問題解決と、安価な吸着材、両方を同時に実現する可能性

骨とは、骨HAP：

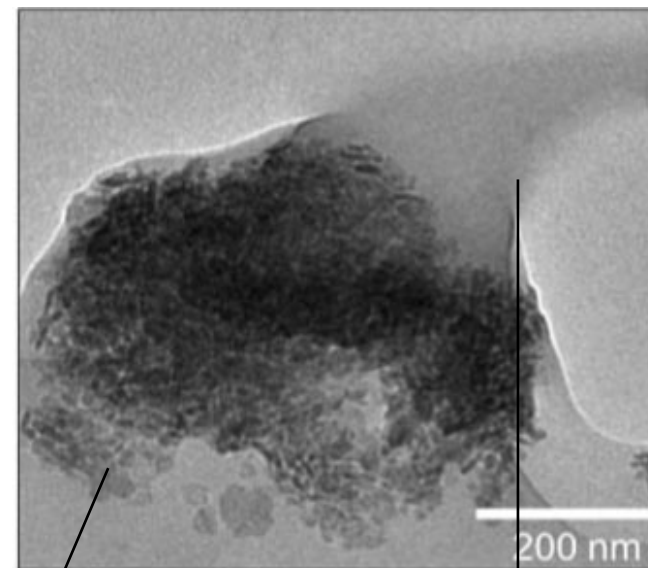


と有機物から構成される



黒いつぶつぶした
部分が骨HAP

豚骨の顕微鏡写真

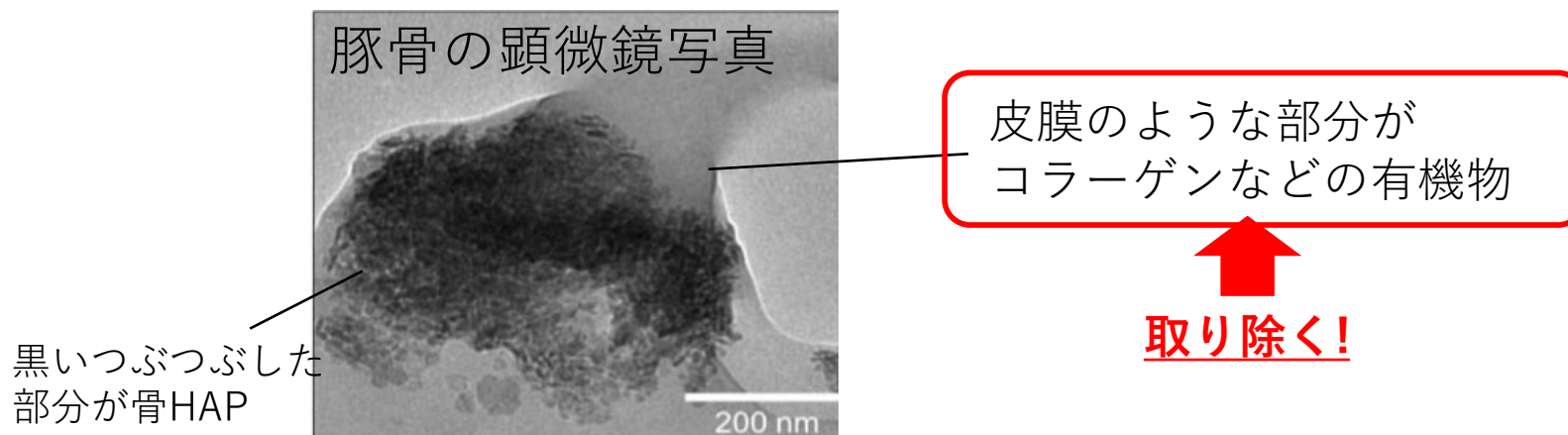


皮膜のような部分が
コラーゲンなどの有機物

骨の構成成分のうち、骨HAPが主に金属吸着の特性を持つことが知られている

戦略1.

骨から有機物を取り除き、骨HAPの表面積を増大させる



戦略2.

骨HAPの吸着性能を向上させる どのように? → “炭酸成分”に着目!

過去の研究

- HAPは人工合成も可能
- 骨HAPは人工合成HAPより吸着性能が高い (人工合成HAP < 骨 < 既存の吸着剤)
- 人工合成HAPには炭酸が含まれていない ($\text{Ca}_\alpha(\text{PO}_4)_\beta(\text{CO}_3)_\gamma(\text{OH})_\omega$)
- 骨HAPの“炭酸成分”に吸着性能を上げる要素がある可能性

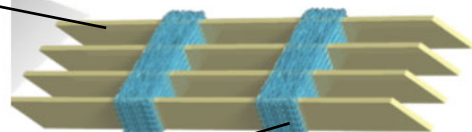
→ さらに炭酸を導入すれば吸着性能が向上するのでは?

無害かつ簡易な処理を目指して、加温加圧、および重曹
(炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3)) を利用した有機物の除去を試みた

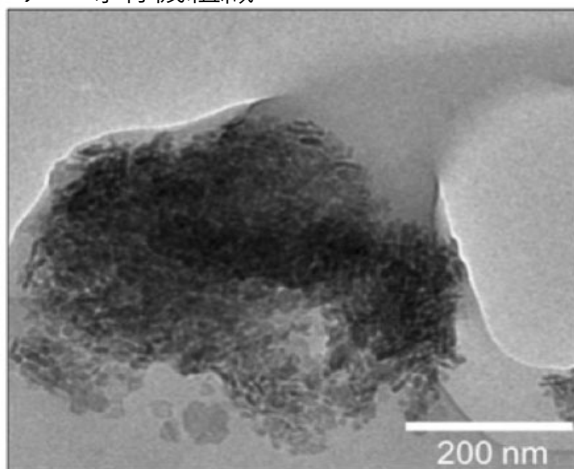
食品廃材骨



骨HAP



コラーゲン等有機組織



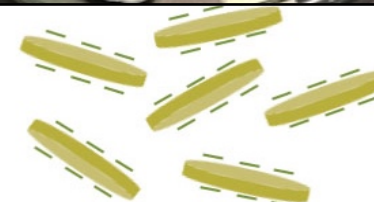
130°C,
2気圧で
加圧加熱

炭酸水素ナトリウム
(NaHCO_3)水溶液

骨についた
有機物を溶かす

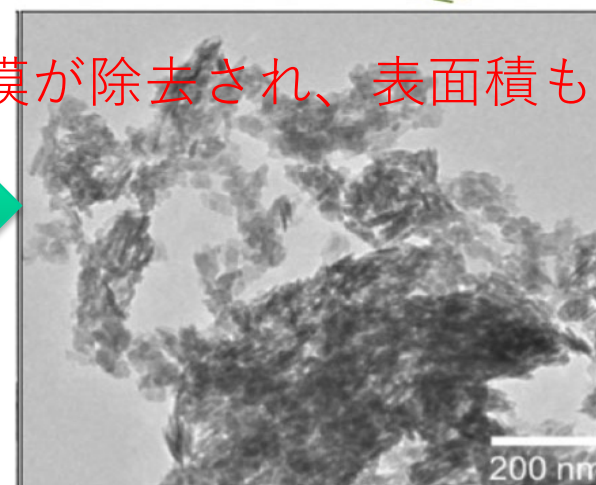
さらに有機物を溶
かす

処理後の骨



タンパク質皮膜が除去され、表面積も増大

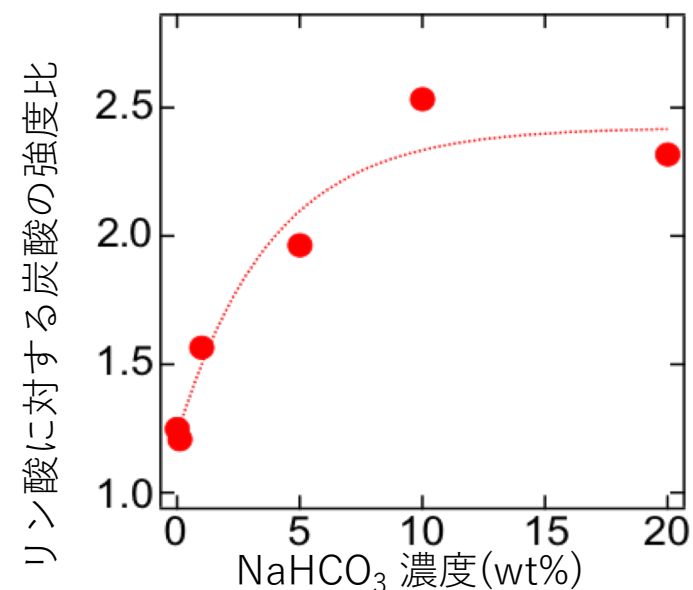
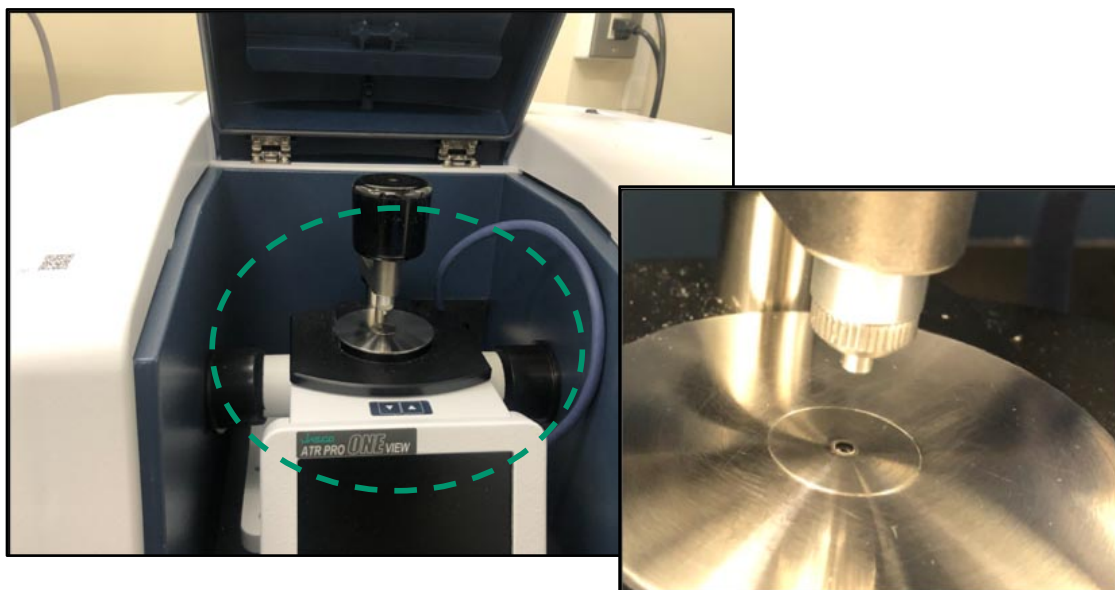
NaHCO_3 水溶液中の
 OH^- が有機物と反応
して溶解



さらに、 NaHCO_3 水溶液には“炭酸”が含まれるため、炭酸導入も期待できる

濃度の異なる NaHCO_3 水溶液（0.5～20wt%）に浸漬させて作製した、骨HAPの測定を実施した

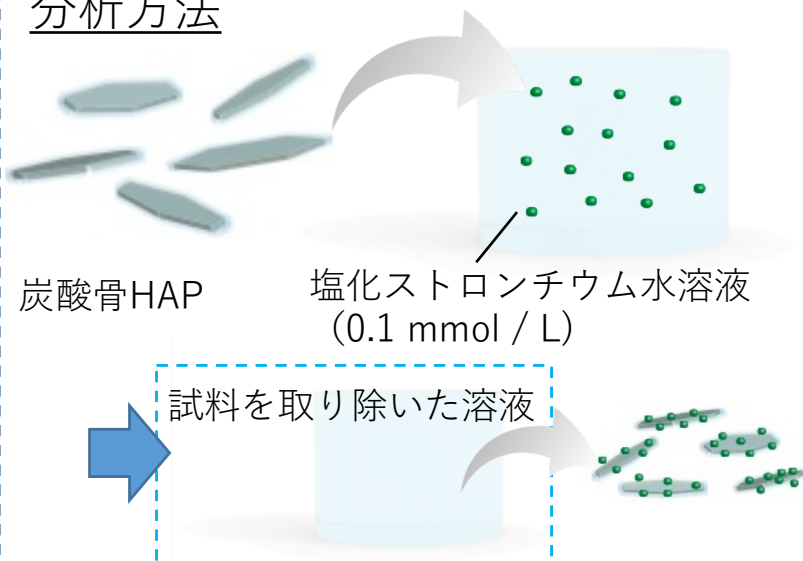
赤外分光法：
試料中の分子を見ることが出来る手法



- ・ 有機物除去だけではなく、骨HAPに炭酸が導入されることを発見した
- ・ NaHCO_3 の濃度増加に伴い、導入される炭酸量も増加した

→ Sr吸着性能の評価へ

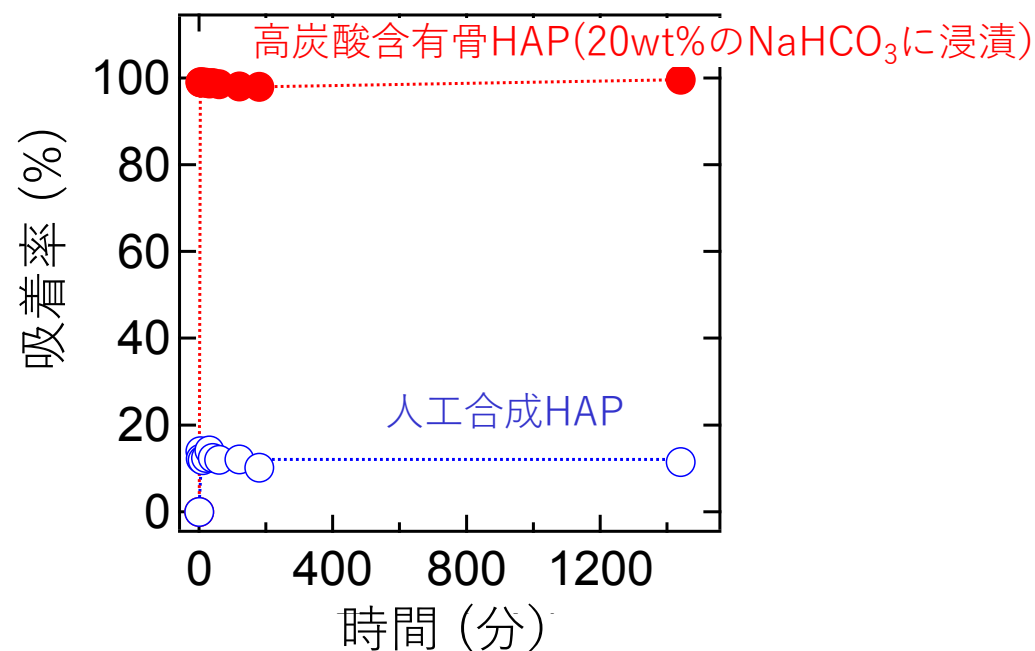
分析方法



溶液中のSr濃度をプラズマ発光分光分析 (ICP-OES) で測定

吸着性能評価の結果

3分以内に溶液中の99%以上のSrを除去



20wt%のNaHCO₃に浸漬させた高炭酸含有骨HAPが高いSr吸着性能を示した

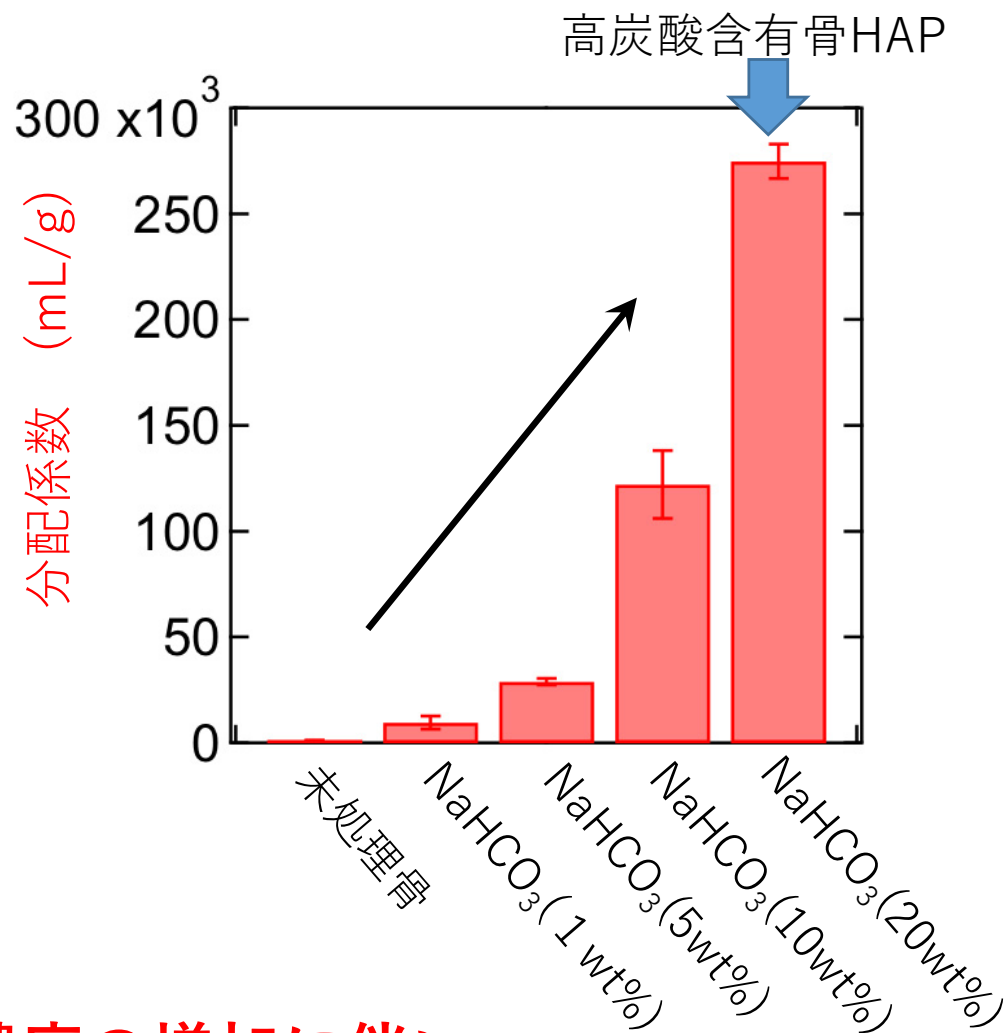
骨HAPに導入された炭酸量は、Sr吸着性能に影響するのか？

分配係数を求めた

(吸着剤への吸着を定量化した値)

→ 汚染水にいた吸着剤がどれくらい対象物質を吸着しやすいか？

Srが水と吸着材料、どちらに移行しやすいかの比率



浸漬処理時のNaHCO₃濃度の増加に伴い、Sr吸着性能が飛躍的に向上した

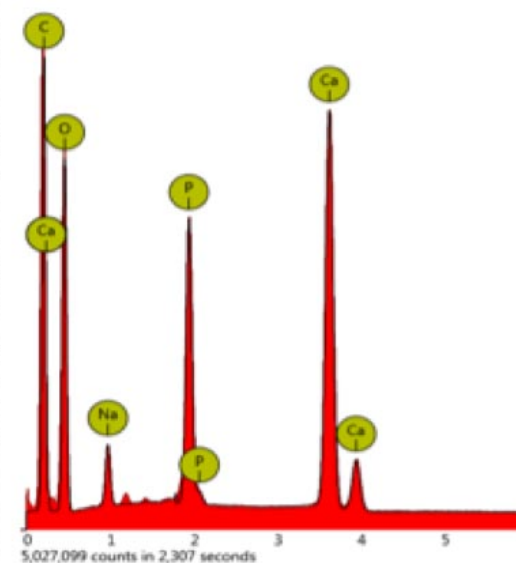
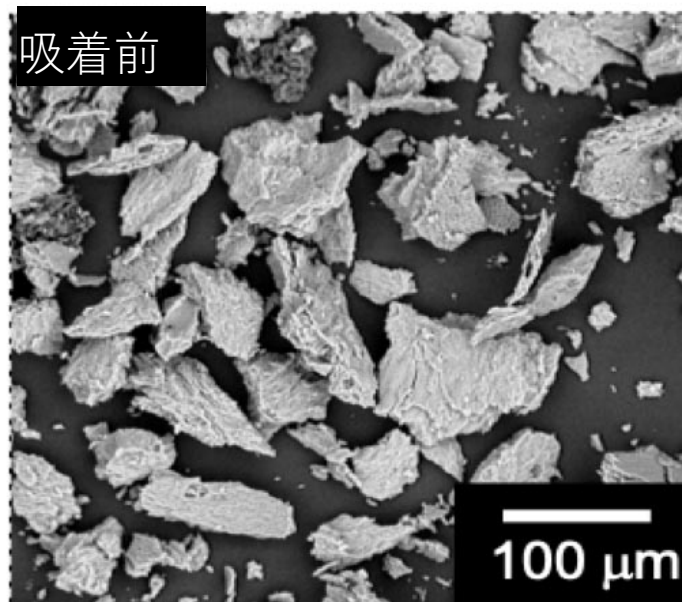
電子顕微鏡画像

エネルギー分散型X線分光法 (SEM-EDS) :

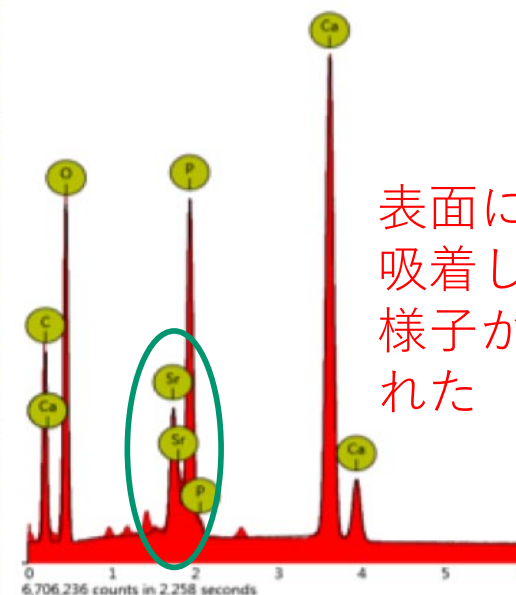
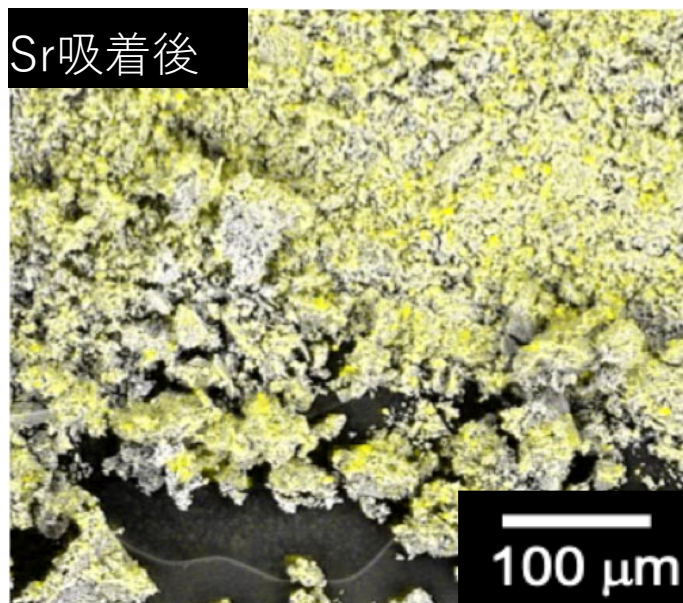
細く絞った電子線を試料表面にXY方向に二次元走査し、そこから発生する様々な信号を用いて表面構造や組成分析を行う方法

*黄色はSrの分布をイメージした顕微鏡図

吸着前



Sr吸着後

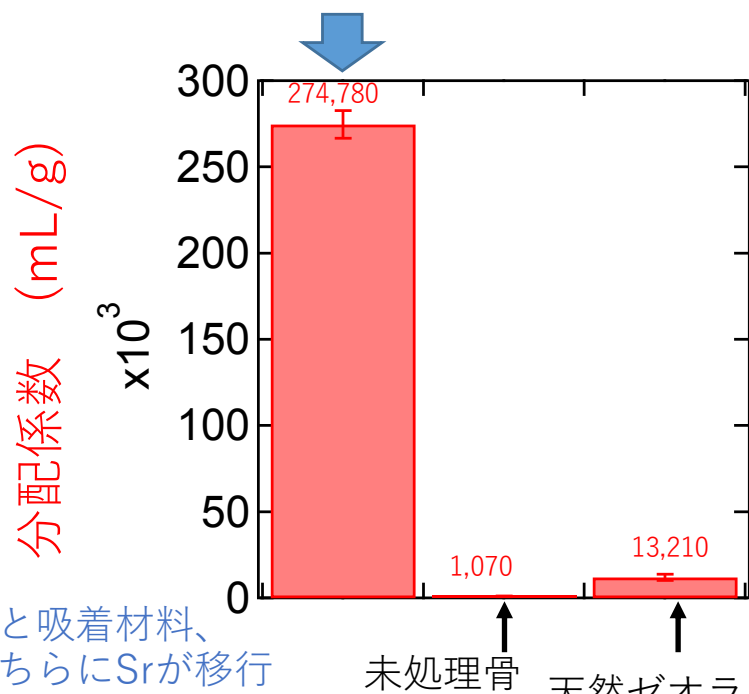


表面にSr²⁺が吸着している様子が観察された

分配係数

(吸着剤への吸着を定量化した値)
→ 汚染水にいった吸着剤がどれくらい対象物質を吸着しやすいか？

高炭酸含有骨HAP

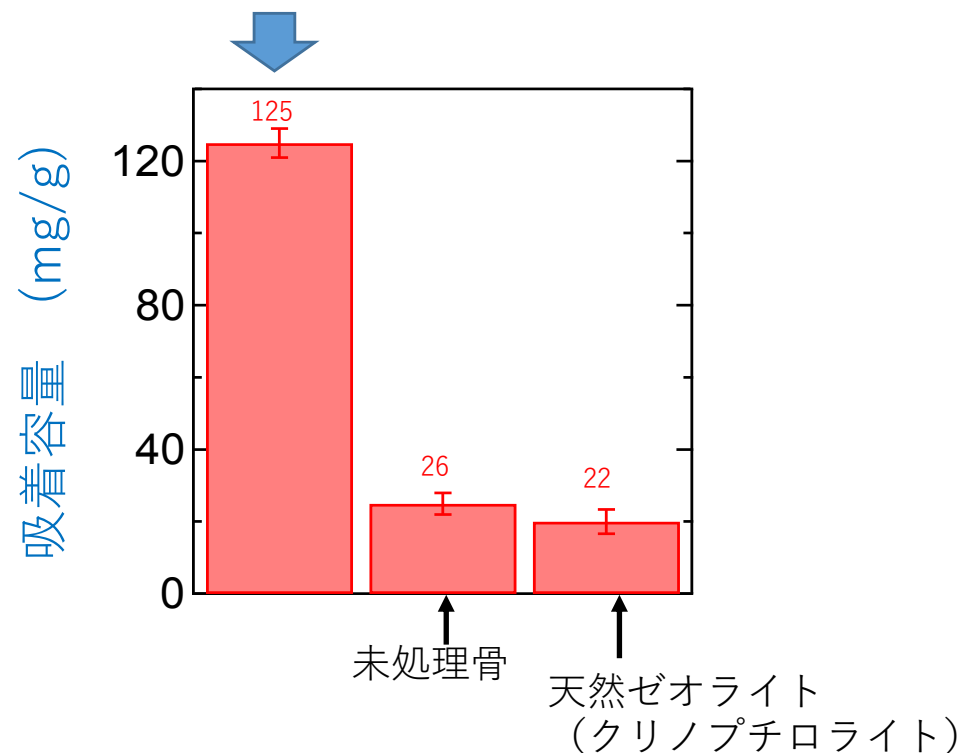


水と吸着材料、
どちらにSrが移行
しやすいかの比率

未処理骨に比べて250倍、
天然ゼオライトに比べて20倍

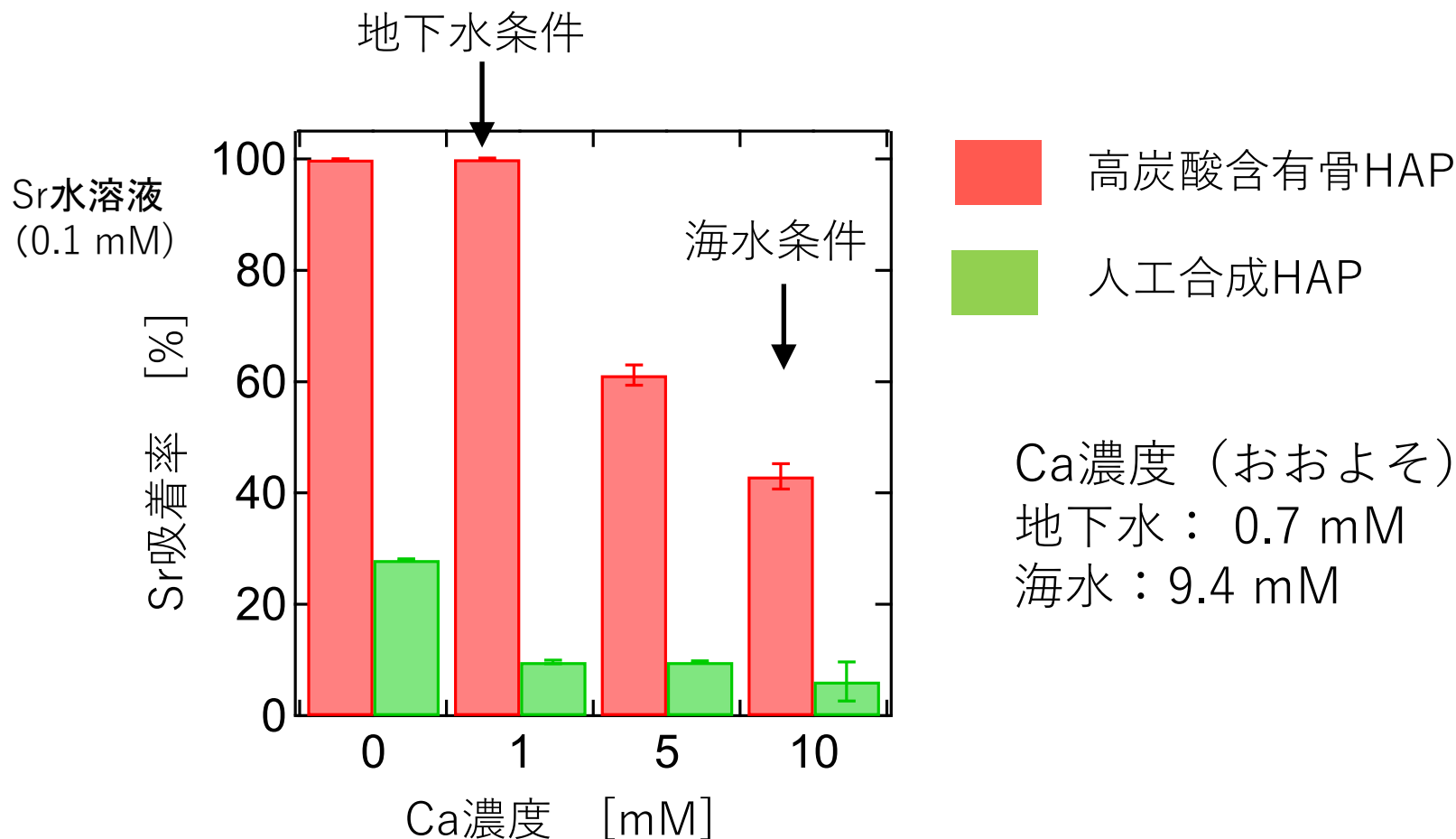
吸着容量 (吸着剤1gあたり、最大で
どれくらい取り込めるか定量化した値)
→ どれくらい少量の吸着剤で対象物質を
たくさん吸着できるか？

高炭酸含有骨HAP



未処理骨に比べて5倍、
天然ゼオライトに比べて5倍

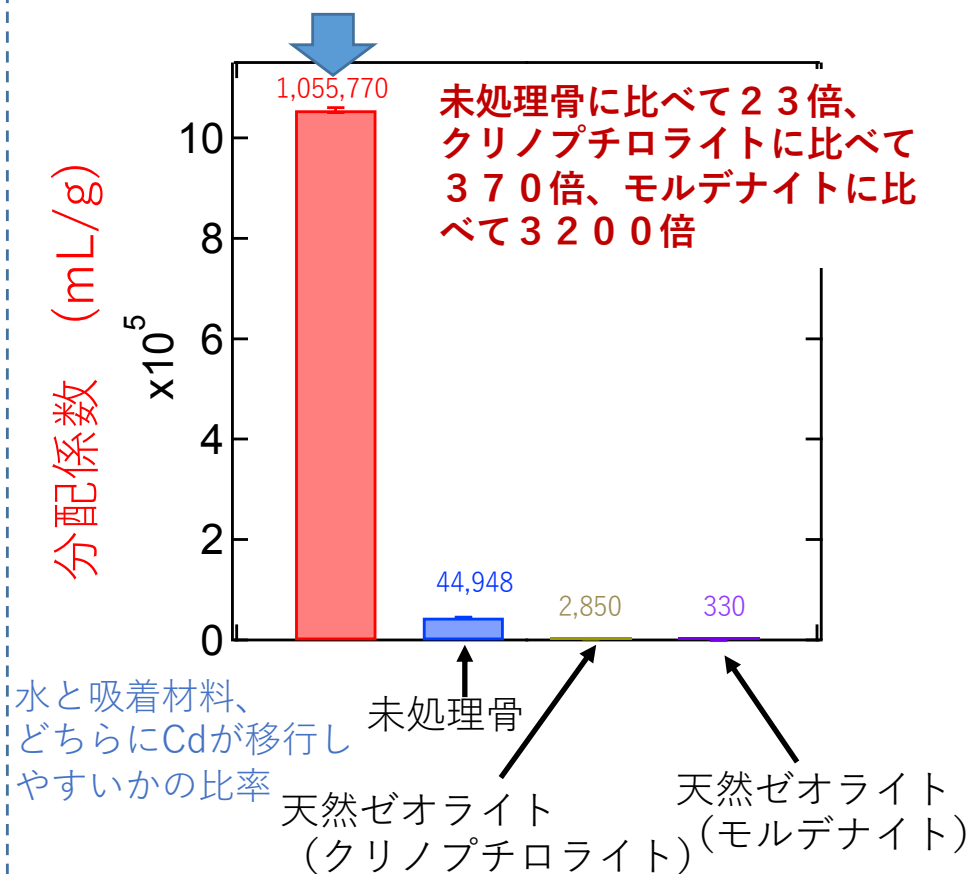
排水や汚染土壌には様々なイオン種が含まれている
カルシウム(Ca)存在下でSr吸着性能を維持出来るかを評価した



地下水や海水でも高い吸着性能を維持できる

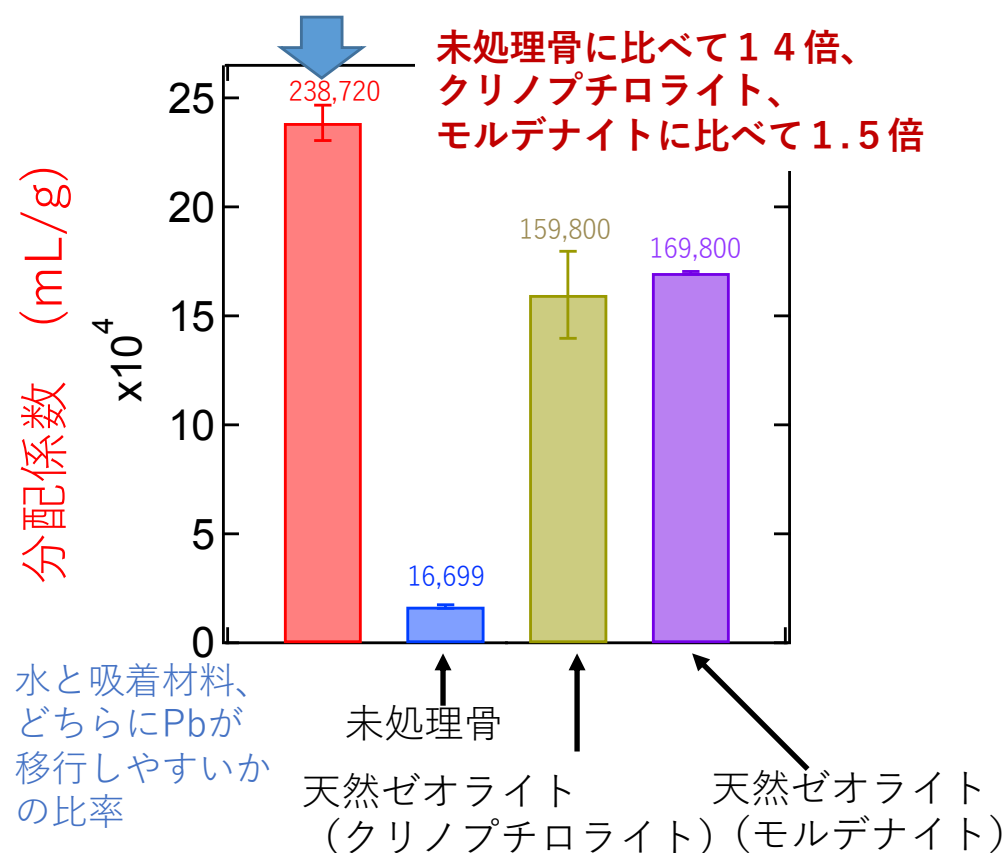
Cdに対する性能

高炭酸含有骨HAP



Pbに対する性能

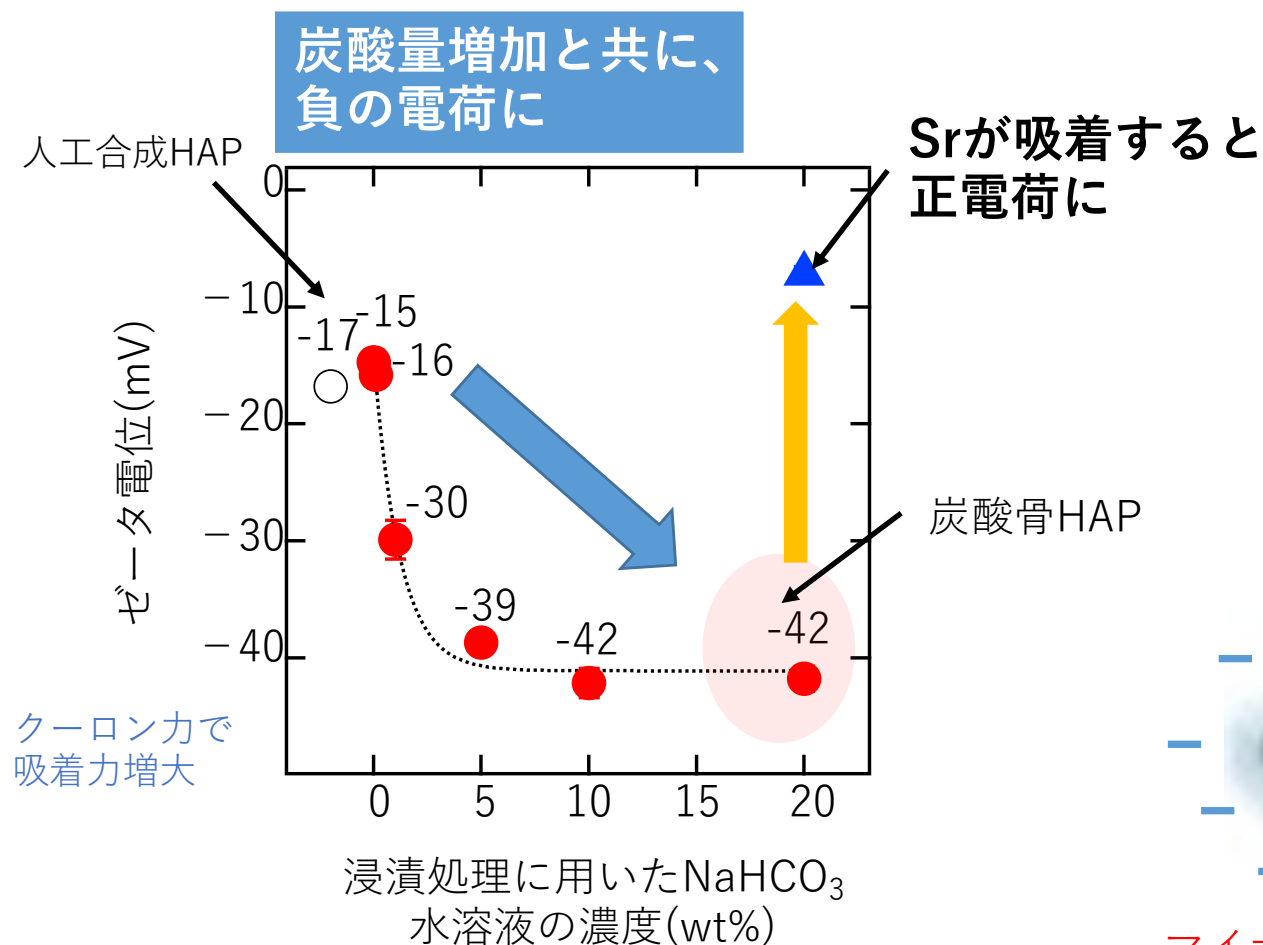
高炭酸含有骨HAP



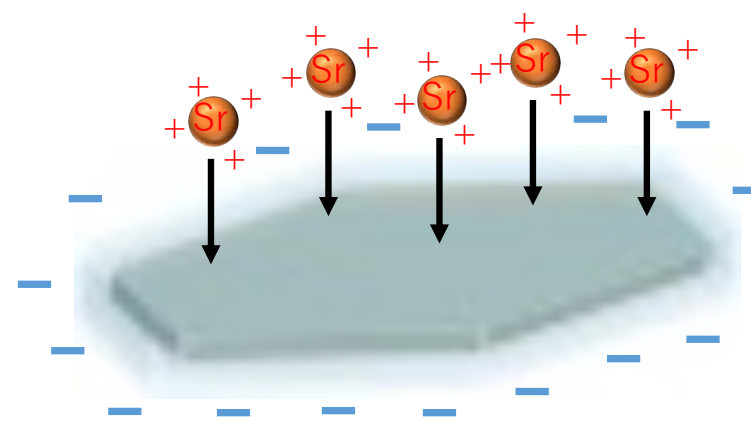
CdやPbも高効率に吸着した

1：静電引力による吸着

炭酸骨HAPでは、負の電荷の表面が形成されていることを確認



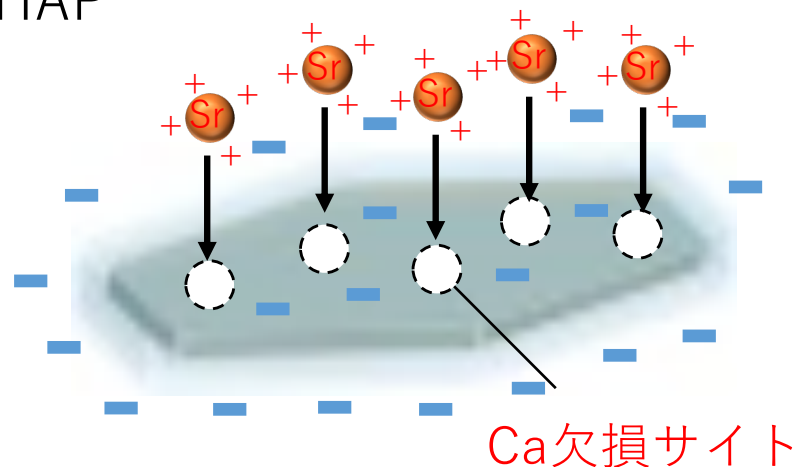
Sr、Cd、Pbはプラス電荷を持つ



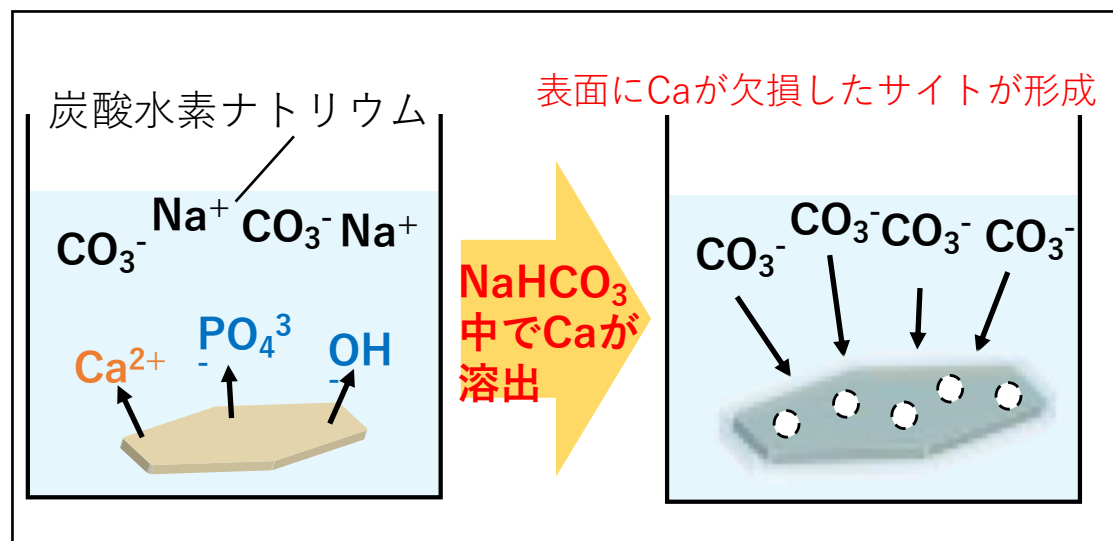
マイナス電荷の表面にプラス電荷の金属イオンが引きつけられる

2 : Ca欠損サイトの形成

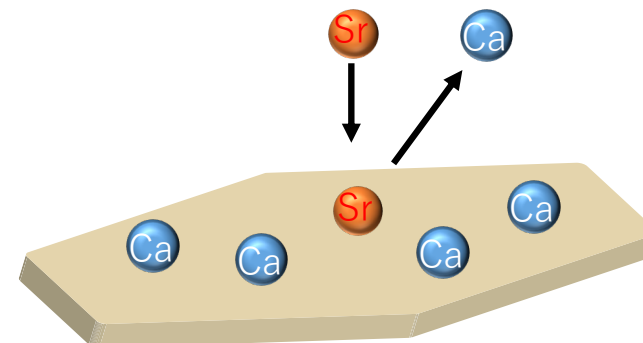
炭酸骨HAP



大型放射光施設(SPring-8)にて微細構造を評価

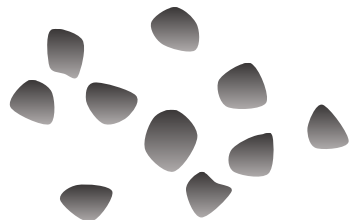


通常の人工合成HAPの吸着



通常のHAPでは、HAP中のCaとSrやCdなどがイオン交換する

イオン交換 < 欠損サイトへの吸着



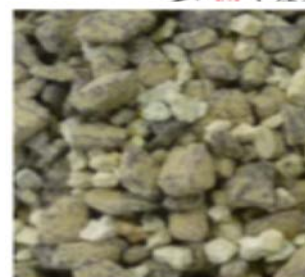
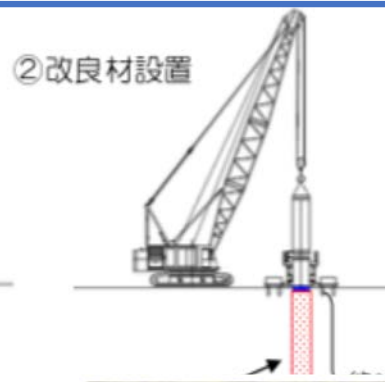
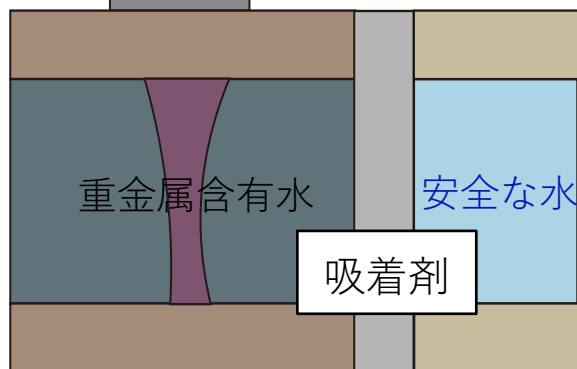
既存品の課題：
1cm以上大きくすると吸着力、強度が大幅に低下する



炭酸骨HAPは数十cm以上の加工が容易で、かつ吸着力も維持

透過壁工法

汚染物質発生源



既存品では、粒が小さいために金属製カラムなどを必要



そのまま入れるだけでOK

*TEPCO HPより抜粋

“食品廃棄豚骨”を利用して、簡易に既存の天然吸着材料よりも
高い性能を示す有害物質吸着剤を実現した

今後の展開

- ▶放射性物質や有害金属の環境拡散を防ぎ、安心安全社会をより
確実にする
- ▶実際の工業利用に適した仕様の検討
- ▶廃材サイクルシステムの構築
- ▶利用用途の拡大