

ホタテガイ貝殻の機能性探索

下野 功, 高橋志郎, 菅原智明,
高村 巧, 宮原則行

Research on Functional Properties of Scallop Shell

Isao Shiono, Shiro Takahashi,
Tomoaki Sugawara, Takumi Takamura and
Noriyuki Miyahara

要 旨

北海道で毎年約20万トンも発生するホタテガイ貝殻から機能性材料を作り出すことを目的とし、その成分や結晶型及び光物性について系統的に研究を行った。600℃以下で焼成した貝殻に紫外線を照射すると青白色の発光が見られ、特に400℃で焼成した貝殻が強い発光を示した。一方、800℃以上で焼成した貝殻では赤色の発光が見られ、特に1000℃で焼成した貝殻が強い発光を示した。粉末X線回析測定の結果、前者の焼成物はCaCO₃であり、後者の焼成物はCaOであることが確認された。

1. 緒 言

北海道のホタテガイ水揚げ量は年間約40万トンであり、ホタテガイを食した後の貝殻の量は毎年約20万トンにも上る。ホタテガイの多くは水産加工会社で剥き身の状態とされ、不要となった貝殻は水揚げされた地域に毎年のように排出され続ける。貝殻の一部は土壌改良材や暗渠資材等として再生利用されているが、その再生利用率は全体の約40%と推定され、残りは産業廃棄物として保管又は処分される。この様な背景から、北海道にとってホタテガイ貝殻の再生利用率の向上は、重要な課題と言える。

ホタテガイ貝殻の有効利用に関しては既に多くの考案があり、一部実施もされている。その多くは、貝殻の主成分が炭酸カルシウムであることを利用したものが多い。ところで、貝殻同様に炭酸カルシウムを主成分とする鉱物として石灰石が知られている。我が国は石灰石の宝庫であり、工業用として毎年約1000万トンもの生石灰や消石灰が生産されている。貝殻を単に炭酸カルシウムの原料として捉えた場合、その供給は石灰石によって

ほぼ満たされているのが現状である。貝殻再生利用の問題を解決するためには、貝殻から付加価値の高い製品を生み出す必要があり、貝殻の持つ新たな機能を探ることが重要となる。

本研究では、ホタテガイ貝殻を付加価値の高い機能性材料として有効利用することを目的とし、ホタテガイ貝殻の成分、結晶型、結晶粒の形状について系統的に調査し、貝殻の持つ新しい機能の探索を行ったので報告する。

2. 実 験

2.1 試料の作製

ホタテガイ貝殻を純水中で約10分間超音波洗浄した後、室温に放置して乾燥させた。その後、貝殻をアルミナ製焼成容器に入れて蓋をし、電気炉を用いて100~1200℃の範囲で100℃ずつ変化させた計12点の温度で1時間保持し、焼成を行った。この時、容器の蓋は完全に密閉せず少し隙間を開けた。また、昇温速度と冷却速度は5℃/minとした。焼成後の貝殻は電動式粉碎机とメノウ乳鉢を用いて粉碎した。

2.2 分析及び光特性評価

主元素の分析は蛍光X線分析法 (XRF, 島津製作所 (株) 製XRF-1700) で行った。粉碎した貝殻をディスク状に成形し, Rh管球を用いて, 40kV, 70 mAの条件でBeからUまでの元素について分析した。微量元素の分析はICP質量分析法 (ICP-MS, セイコーインスツルメンツ (株) SPQ9000) で行った。0.1mass%硝酸水溶液10Lに貝殻粉末を0.1g溶解し, LiからUまでの元素について分析した。熱分解挙動は熱分析法 (TG-DTA, セイコーインスツルメンツ (株) 製TG/DTA300) で測定した。貝殻粉末の質量を正確に秤量し, 10°C・min⁻¹の昇温速度で測定した。結晶構造はX線回折法 (XRD, 日本電子 (株) 製JDX-8020) で同定した。貝殻粉末を試料ホルダーに充填し, CuK α 線 (40kV, 25mA) を用い, 2 θ を10~70°まで0.04°×3secの条件で測定した。結晶粒の形態は電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, 日本電子 (株) 製JSM-6320F) を用いて観察した。加速電圧10kV, 作動距離6mmの条件で, 焼成前と後の貝殻表面の二次電子像観察を行った。発光特性の確認は, 焼成した貝殻とそれらを粉碎した粉末試料に対して暗室内にて紫外線 (波長254nm) を照射し, 写真撮影を行った。

3. 結果及び考察

3.1 ホタテガイ貝殻の成分と結晶型

本研究では, 北海道南部で水揚げされたホタテガイ貝殻 (大きさ約6~8cm) を用いた。ホタテガイ貝殻の概観写真を図1に示す。ホタテガイ貝殻は

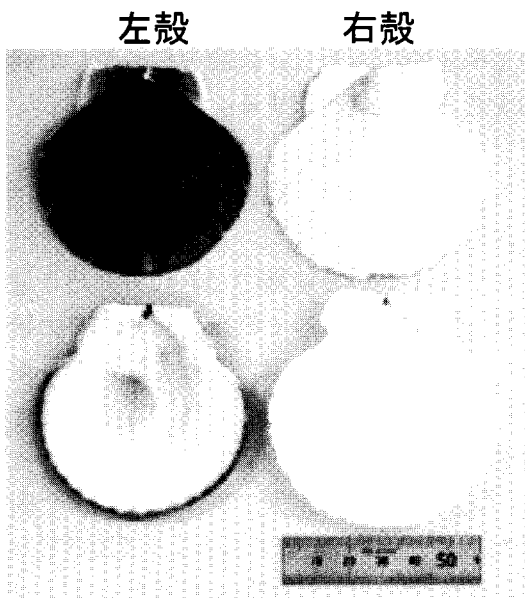


図1 ホタテガイ貝殻の概観写真

表1 ホタテガイ貝殻の蛍光X線分析結果

サンプル	成分 / mass%										
	CO ₂	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	CaO	Fe ₂ O ₃	SrO	計
右殻	38.22	0.81	0.39	0.04	0.10	0.20	0.01	60.10	0.01	0.12	100.00
左殻	40.34	0.73	0.36	0.03	0.10	0.20	0.02	58.09	0.01	0.12	100.00

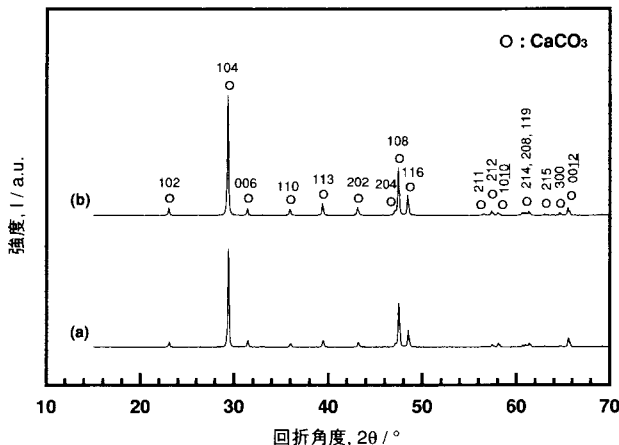


図2 ホタテガイ貝殻の粉末X線回折パターン (a)右殻、(b)左殻

一對の右殻 (白色貝殻) と左殻 (茶色貝殻) から成ることから, 右殻と左殻を区別して成分分析と結晶相の同定を行った。

粉碎したホタテガイ貝殻の蛍光X線分析結果を表1に示す。ここで定量値はClを除き酸化物換算とし, 合計が100mass%となるように示した。貝殻の主成分はCaOとCO₂であり, 両者を足すと98mass%以上となることが分かる。

次に, 粉碎したホタテガイ貝殻のXRD測定結果を図2に示す。CaCO₃はカルサイト (JCPDS 5-586), アラゴナイト (JCPDS 5-453), バテライト (JCPDS 33-268) の3つの多形が知られている。図2より, 全てのピークはカルサイト型CaCO₃に帰属し, その他のピークは見られない。XRF分析の結果とも併せて, ホタテガイ貝殻の無機成分は98mass%以上がカルサイト型CaCO₃で占められていることが確認された。なお, ホタテガイ貝殻の右殻及び左殻の成分と結晶型に顕著な違いは見られなかった。そこで, 以後では両者の結果に差が見られない場合には, 右殻の結果についてのみ示すこととした。

次に, ホタテガイ貝殻の内側表面(a)と外側表面(b)の二次電子像を図3に示す。貝殻の内側表面には葉状構造と呼ばれる幅約1 μ mの針葉樹の葉に似た形状の結晶粒が観察される。一方, 貝殻の外側表面は形状の揃った結晶粒は見られず, 有機物が混在した殻皮と呼ばれる構造が見られる。こ



図3 ホタテガイ貝殻の二次電子像
(a)内側表面、(b)外側表面

のように貝殻の内側表面と外側表面の微細構造は異なるが、破断面を観察したところ、殻皮構造は外側表面のみで見られ、大部分は葉状構造であることが確認された。

3.2 ホタテガイ貝殻の熱分解挙動

粉碎したホタテガイ貝殻の熱分析 (TG-DTA) 結果を図4に示す。700°C付近に大きな吸熱ピークが見られ、反応開始温度は約600°C、反応終了温度は約780°Cである。加熱前の質量を100mass%とすると、吸熱反応に伴って質量は約57mass%まで減少している。この反応は既に知られているようにCaCO₃がCaOとCO₂に分解する熱分解反応である¹⁾。TGより求めた質量減少は、CO₂解離後のCaOの質量(56mass%)と良い一致を示す。なお、電気炉中で焼成したホタテガイ貝殻の質量変化においても、600~900°Cの間で急激に質量減少が見られた。質量減少後の相対質量は約56mass%であったことから、熱分析結果と良い一致を示すことが確認された。

600~900°Cで焼成したホタテガイ貝殻のXRD測定結果を図5に示す。600°Cで焼成した試料の全ピークはCaCO₃に帰属し、900°Cで焼成した試料の全ピークはCaO (JCPDS 4-777) に帰属する。700°Cと800

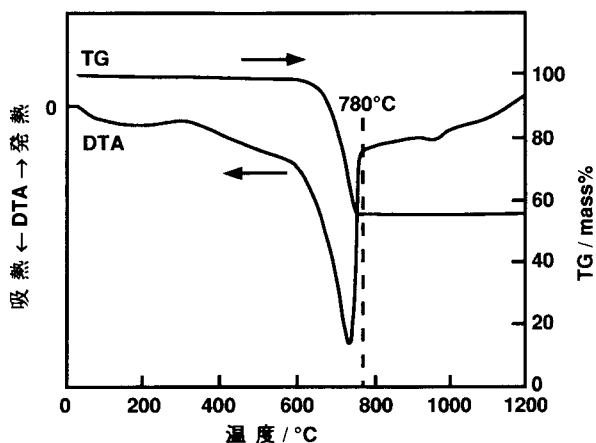


図4 ホタテガイ貝殻の熱分析結果

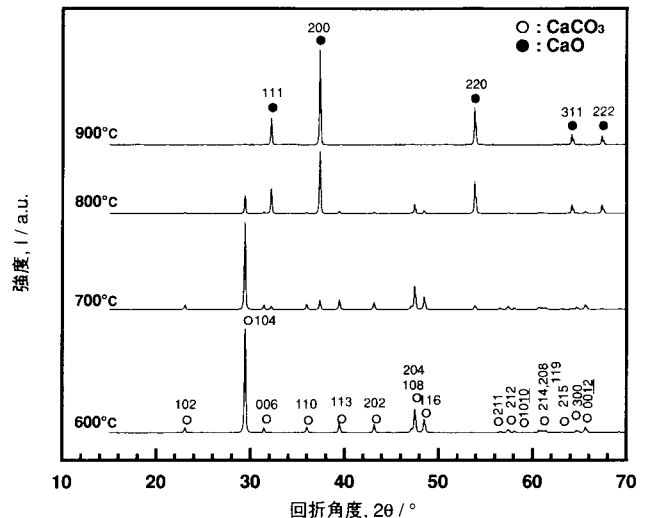


図5 ホタテガイ貝殻焼成物の粉末X線回折パターン

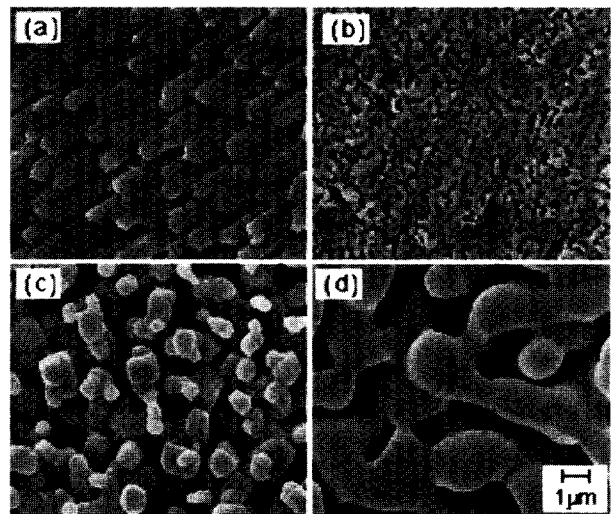


図6 ホタテガイ貝殻焼成物の二次電子像
(a)600°C、(b)700°C、(c)800°C、(d)900°C

°Cの試料はCaCO₃とCaOが混在している。ここで、600~900°Cで焼成したホタテガイ貝殻の内側表面のSEM観察結果を図6に示す。600°Cの試料(a)からは葉状結晶粒が見られるものの、粒子間の焼結が開始している様子が観察される。700°Cの試料(b)には葉状結晶粒が見られなくなり、新たに大きさ約200nmの粒状の結晶粒が観察される。800°C(c)、900°C(d)と温度が高くなるに従い、結晶粒の成長が見られる。電気炉を用いた焼成によるホタテガイ貝殻の質量減少、XRDパターンの変化及びSEM観察の結果から、600~900°Cの温度範囲でCaCO₃の熱分解反応が起きていることが確認された。

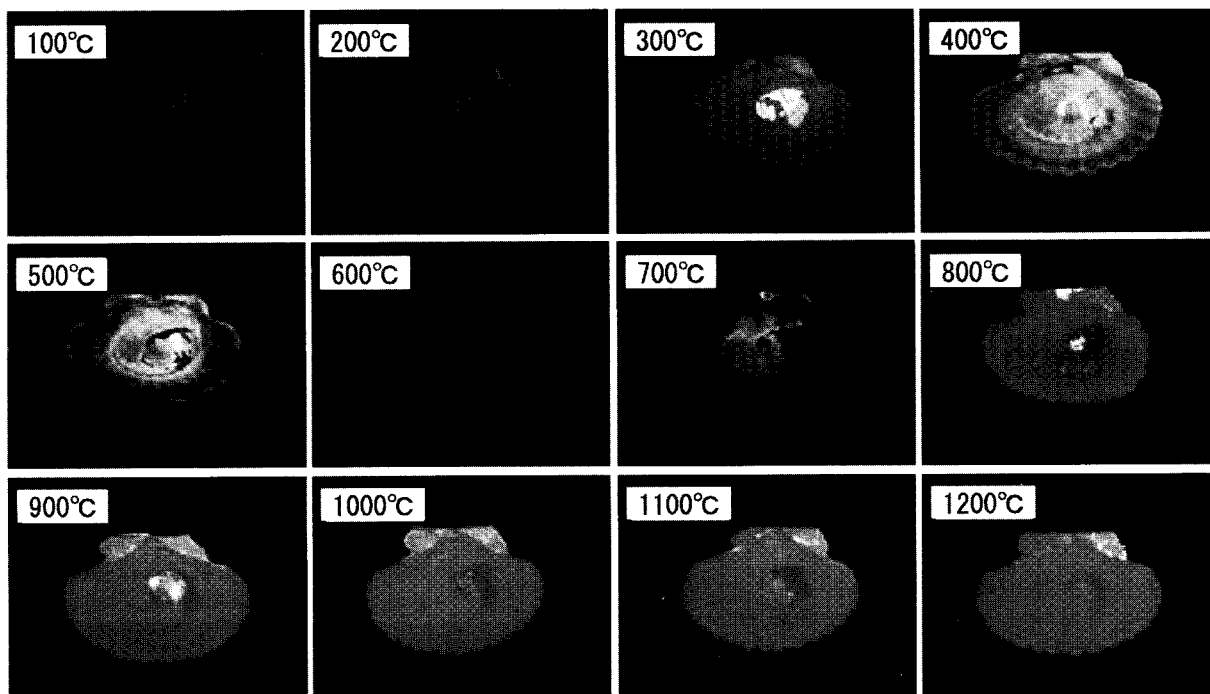


図7 ホタテガイ貝殻焼成物の発光現象

3.3 ホタテガイ貝殻の発光特性

天然に産出する方解石（カルサイト）の中には紫外線やX線や陰極線等を照射することで発光するものも存在することが知られている^{2) - 6)}。ところで、ホタテガイ貝殻と方解石は両者とも主成分はカルサイト構造型CaCO₃から成り、外見は異なるものの、ほぼ同じ物質と見なすことができる。そこで、本研究ではホタテガイ貝殻のもつ機能として光物性に着目した。

暗室内にて100～1200℃で焼成したホタテガイ貝殻に波長254nmの紫外線を照射した際の発光状態を図7に示す。600℃以下の温度で焼成した貝殻を見ると青白色の発光が見られ、特に400℃で焼成した貝殻が強く発光している。一方、800℃以上の温度で焼成した貝殻を見ると赤色の発光が見られ、特に1000℃で焼成した貝殻が強く発光している。本研究の結果、ホタテガイ貝殻の焼成物に紫外線を照射すると発光することが新たに発見された。

1000℃で焼成したホタテガイ貝殻をメノウ乳鉢で粉碎し、粉碎粉をディスク状に成形した試料を作製し、同様に紫外線を照射した様子を図8に示す。図7に示した貝殻の発光色とは異なり、この試料は青白色の発光を示している。焼成後の貝殻の破断面に紫外線を照射したところ、内側表面と外側表面のみが赤色の発光を示し、貝殻内部は青

白色の発光を示すことが分かった。

本研究において600℃以下で焼成したホタテガイ貝殻はCaCO₃が蛍光体の母体となり、貝殻に含まれる微量成分等が発光中心となって蛍光を示したものと考えられる。一方、800℃以上で焼成したホタテガイ貝殻はCaOが蛍光体の母体となり、貝殻に含まれる微量成分が発光中心となって蛍光を示したと推察される。事実、Euを含むCaOは赤色のエレクトロルミネッセンスを示すことが報告されている⁷⁾。

ホタテガイ貝殻に含まれる微量元素を特定する一つの試みとして、ICP質量分析を実施したが、Eu等の希土類元素は検出されなかった。ところで、蛍光表示管用の蛍光体材料として実用化されているZnO：Znの発光中心は何らかの格子欠陥と考え

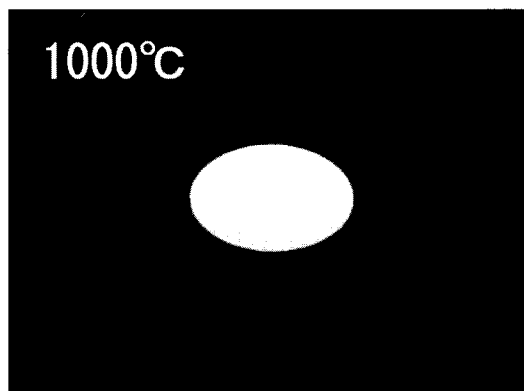


図8 ホタテガイ貝殻焼成粉末の発光現象

ている⁸⁾ことから、格子欠陥が発光に作用していることも考えられる。しかしながら、本研究結果から発光中心及び発光のメカニズムを結論付けるには実験と解析が不十分であり、さらなる研究が必要と考えている。

4. 結 論

本研究では、ホタテガイ貝殻を付加価値の高い機能性材料として有効利用することを目的とし、ホタテガイ貝殻の成分、結晶型、結晶粒の形状、及び光物性について系統的に調査し、以下のことを見出した。

(1) ホタテガイ貝殻の主成分はカルサイト型 CaCO_3 であり、無機質分の約98mass%以上を占める。ホタテガイ貝殻の結晶粒の形状は、外側表面を除き、大部分は葉状構造から成る。

(2) ホタテガイ貝殻を焼成すると、約700°CからCaOが生成しはじめ、900°C以上でCaO単相へと相変化した。

(3) 焼成したホタテガイ貝殻に紫外線を照射すると、貝殻が発光することを見出した。600°C以下で焼成した貝殻では青白色の発光が見られ、特に400°Cで焼成した貝殻が強い発光を示した。一方、800°C以上で焼成した貝殻では赤色の発光が見られ、特に1000°Cで焼成した貝殻が強い発光を示した。XRD測定の結果、前者の焼成物は CaCO_3 であり、後者の焼成物はCaOであることが確認さ

れた。

謝 辞

本研究の推進にあたり色々議論していただいた北海道大学大学院の都木靖彰先生、函館工業高等専門学校清水崇先生及び小林淳哉先生、室蘭工業大学の長谷川靖先生、北海道職業能力開発大学の西野元一先生に衷心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 向井楠宏著：化学熱力学の使い方（共立出版），（1997），p. 4-18
- 2) F. Hassan: Am. Mineral, Vol. 63, (1978), p. 732-736
- 3) T. Ceva, C. Marti and D. Lapraz: J. Lumin., Vol. 10, (1975), p. 205-209
- 4) G. Blasse and M. Aguilar: J. Lumin., Vol. 29, (1984), p. 239-241
- 5) T. Calderon, M. Aguilar, F. Jaque and R. Coy-yll: J. Phys. C, Vol. 17, (1984), p. 2027-2038
- 6) N. R. Pacey: Modern Geology, Vo. 10, (1986), p. 29-38
- 7) Abe, Y., Onisawa, K., Ono, Y. and Hanazono, M.: Jpa. J. Appl. Phys., Vol. 26, (1990), p. 305-307
- 8) 蛍光体同学会編：蛍光体ハンドブック（オーム社），（1987），p. 157