

ホタテ貝殻から製造した副産石灰肥料の調査研究

下野功、吉康郎***、高橋昱彦**、鈴木昌志**、
盛田昌彦**、松田辰彦**

An Examination of a By-product Lime Fertilizer prepared by Scallop Shells

Isao Shimono、Yasuo Yoshi***、Akihiko Takahashi**、Masashi Suzuki**、
Akihiko Morita** and Tatumiko Matuda**

要 旨

北海道南部の渡島地方ではホタテの養殖が盛んで、長年に渡り漁獲量・漁獲高共に魚種別1位を維持し続けており、地域の経済を支えている。一方、副産物である貝殻は、厄介者と呼ばれてきたが、近年では環境への意識の高揚からその有効活用が進められている。本研究は、ホタテ貝殻を砕いた資材の農業への有効性を示すために、ラボスケールの各種試験を行った。その結果、ホタテ貝殻には、①土壌のpH緩衝作用の改善に有効、②石灰石にはない有機成分が含まれている、という特徴があることを確認した。また、プランタースケールによる野菜栽培の検証試験でも、この副産石灰肥料を使用することで良い結果を示した。

北海道南部の渡島地方では水産業が盛んで、特にホタテの養殖が盛んである。北海道の漁獲統計¹⁾によると、2005年から2014年までの過去10年間の、渡島地方のホタテの平均漁獲量は8.2万トン、漁獲高は141億円で、何れも魚種別第1位である。水揚げされたホタテは、地元の水産加工会社でボイルホタテなどに加工され、日本国内はもとより海外にも輸出され、地域の経済を支えている。一方、副産物であるホタテ貝殻（以後、貝殻と記す）は、長い間有効な活用方法が見出せず、厄介者と呼ばれてきた。しかし、近年では環境への意識の高揚から、その有効活用が進められており、例えば鹿部町では、平成19年から貝殻を砕いた資材の製造販売を行ってきた。この資材は、主に牧草地の土壌改良剤として使用され、北海道の広大な牧草地に毎年散布されることで、その大量消費を助けている。加えてこの資材は、その製造過程で余分な

廃棄物を出さないという利点がある。しかし、その価格は、製造元で1トン当たり約1万円少々と安価なため、産業的に採算が合わないという課題を抱えている。この課題を克服するためには、製造コストを上げずに、製品の価値を少しでも向上させるための取り組みが重要と考える。我々は、これまでに貝殻を用いた融雪材を試作し、その評価結果を報告²⁾したが、その中で以下のことについても言及した。ゴルフ場の芝生は、人やカートが移動することで葉が切れたり、根から抜けてしまうという現象がみられる。ところがゴルフ場内の歩道に別の目的で貝殻を敷き詰めたところ、歩道沿いの芝生に限り上記現象に対して明らかな改善が見られた。植物にとってカルシウムは必須ミネラルであることから、貝殻がその供給源となり、上記現象の改善に寄与したものと推察される。これをヒントに、この資材を酪農分野の土壌改良剤

* 北海道スカラップ株式会社

** 鹿部町製品開発研究会

責任著者連絡先 (Isao Shimono) : shimono@techakodate.or.jp

としてのみ活用するのではなく、農業分野の副産石灰肥料として活用することで、製品価値の向上が期待される。そのためには、この資材の農業への有効性を示す検証実験の積み重ねが必要である。本研究は、貝殻を砕いた資材が副産石灰肥料として農業分野にも役立つことを示すことを目的に、ラボスケールの各種試験を行ったので、その結果について報告する。

はじめに、貝殻の主成分である無機物について調査した。調査には、貝殻表面の異物除去と洗浄を十分に行った後、回転刃式粉碎機で粉碎したものをを用いた。調査方法は、はじめに蛍光X線分析法で定性分析を行い、次にこの分析結果を参考に原子吸光光度法やICP発光分析法等の定量分析を行った。ここで、これらの定量分析は、外部機関(一般財団法人日本食品分析センター)にて行った。結果を表1に示す。貝殻の主成分は、方解石と同じ結晶構造の炭酸カルシウムであることは良く知られている。本研究では、その他の成分として、少量のNa、Mg、P、S、Sr、微量のMn、Fe、Cu、Znを確認した。次に、野外にて野積み状態で保管された貝殻を用い、これを砕いて製造した市販の資材(以後、副産石灰肥料と記す)の無機物についても同様の調査を行った。結果を表1に併記して示す。副産石灰肥料からは、貝殻には検出されなかった少量のAl、Si、Clが検出された。これらの成分が検出された原因は、両者の洗浄方法が異なり、貝殻表面に付着した異物の影響によるものと考えられる。ここで、副産石灰肥料からは、Naと共にClが検出されたため、水中に溶出する塩分濃度を測定した。その方法であるが、ビーカーに適量の純水を入れ、そこに純水

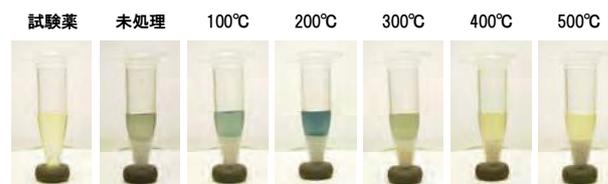


図1 ニンヒドリン反応法による呈色試験結果

の1/10の質量の副産石灰肥料を入れ、ホットスタラーで約80℃に保ちながら10分間攪拌した後、温水が冷めるまで放置した。塩分濃度は、イオン電極法による塩分計(HORIBA製B-721)で測定した。その結果、水の塩分濃度は、水質計の検出限界(0.01%)以下であることを確認した。

続いて、貝殻に含まれる有機物について調査した。本研究では、ニンヒドリン反応法による貝殻粉末呈色試験を行った。この試験薬は、タンパク質と反応することで色が変わり、これをタンパク質検出の指標とした。結果を図1に示す。未処理から300℃で焼成した貝殻において、試験薬の色に変化が見られた。特に、100~200℃で焼成した貝殻において、著しい色の変化が見られた。貝殻は、主成分である炭酸カルシウムの結晶粒と結晶粒の間にコンキオリンと呼ばれるタンパク質が存在し、接着層の役割を果たしていると考えられている。100~200℃で試験薬に著しい色の変化が見られた理由は、この温度域で無機物と有機物の接着が熱的に破壊され、有機物が水に溶出しやすくなったと考えられる。一方、400℃以上で焼成した貝殻で、試験薬の色に変化が見られなくなった理由は、タンパク質が熱分解したためと考えられる。副産石灰肥料メーカーでは、殺菌等の目的で、粉碎前の貝殻を約150℃で焼成している。この焼成により、貝殻に含まれるタンパク質が雨水に溶出し易くなり、土壤中の微生物の活動を活性化することが期待される。

次に、この副産石灰肥料の農業への有効性を示すことを目的に、土壤に及ぼす機能性について調査した。試験には、市販の培養土を用いた。この培養土を70℃の恒温乾燥器内に入れ、毎日重量を測定したところ、およそ10日目で重量減少が見られなくなり、乾燥前のものと比較し、約47%の重量減少を示した。続いて、この乾燥土を、電気炉を用いて200℃から1000℃で各1時間焼成したところ、およそ500℃以上で重量減少が一定値を示

表1 ホタテ貝殻及び副産石灰肥料の成分分析結果

元素	ホタテ貝殻	副産石灰肥料	下限値	分析方法
Na	0.308%	0.312%		原子吸光光度法
Mg	0.080%	0.149%		ICP発光分析法
Al	検出せず	164ppm	10ppm	ICP発光分析法
Si	検出せず	0.18%	0.05%	ICP発光分析法
P	0.038%	0.053%		ICP発光分析法
S	0.017%	0.15%		硫酸バリウム重量法
Cl	検出せず	200ppm	50ppm	電位差滴定法
K	検出せず	検出せず	50ppm	原子吸光光度法
Ca	39.0%	38.0%		ICP発光分析法
Mn	10.3ppm	19.7ppm		原子吸光光度法
Fe	10.9ppm	308ppm		ICP発光分析法
Cu	0.30ppm	0.69ppm		原子吸光光度法
Zn	1.9ppm	7.2ppm		原子吸光光度法
Sr	0.109%	0.116%		ICP発光分析法

し、その値は、乾燥前のものと比較し、約17%であった。以上より、この培養土は、47%の水分と、36%の無機物と、17%の有機物から成ることが分かった。

次に、この培養土の化学的特性として、培養土のpHについて調査した。測定方法は、ビーカーに適量の純水を入れ、そこに純水の1/10の質量の乾燥土を加え、スターラーで10分間攪拌した後、上澄液が澄むまで放置した。上澄液のpHは、pHメータ (HORIBA 製 D-71AC) を用いて測定した。その結果、上澄液のpHは、5.4と弱酸性を示した。ここで、酸性化した土壌が植物に及ぼす影響を、専門書^{3) 4)}を参考に考察する。まず、本試験に用いた培養土の無機物 (70℃で10日間乾燥させた土壌を、電気炉を用いて600℃で1時間焼成したもの) について、蛍光X線分析法による半定量分析を行った。その結果、培養土の無機物は、長石、石英、かくせん石からなる火成岩であると仮定すると、検出元素をほぼ過不足なく割り当てることができる。火成岩は、酸に溶けることが知られており、酸性化した雨が降ると、その成分は雨水中に徐々に溶けだすと考えられる。雨水に溶けた火成岩は、肥料3要素の一つであるリンと化合物を形成し、植物によるリンの摂取を妨げると考えられる。また、植物がこれらの成分を過剰に摂取すると、拮抗作用によって他の必須ミネラルが欠乏し、発育や健康に影響を及ぼすと考えられる。

ところで、土壌に酸性やアルカリ性の水が注がれると、できるだけpHの変化を抑えようとする働きがあり、これを土壌のpH緩衝作用と言う。ところが、本試験に用いた培養土は、上述したように注がれた水が純水であっても5.4と弱酸性を示し、緩衝作用は見られなかった。その原因として、酸性化した雨による影響が考えられる。そこで、後述する、2014年に実施した検証試験の期間中、試験現場に降った雨水を採取し、そのpHを測定した。結果を図2に示す。降水量を考慮した雨水のpHの平均値は、5.4となり、土壌のpHと良い一致を示した。以上より、この培養土が弱酸性を示した原因は、酸性雨による影響が大きいと結論付けられる。

石灰 (CaCO₃) は、酸性化した土壌のpHを中和する働きがあることが知られており、土壌のpH緩衝作用の改善に有効である。土壌及び作

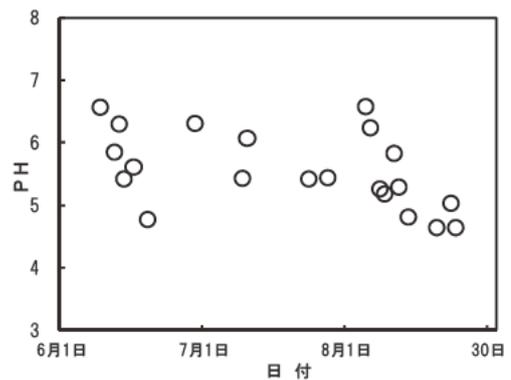


図2 雨水のpH (2014年)

物栄養の診断基準 (北海道中央農試)⁵⁾を参考に、40gの乾燥土に20mgから400mgまでの副産石灰肥料を加え、上述した培養土のpH測定と同様の方法でpHを測定した。結果を図3に示す。副産石灰肥料の添加量の対数とpHとの間には、良い比例関係が成立する。本試験によって求めた近似式から、それぞれの野菜の栽培に適したpH (枝豆の場合はpH6.0~6.5) とするために必要な副産石灰肥料の量を求めることができる。ここで、培養土に加えた副産石灰肥料は、酸性雨が降ると徐々に溶け出し、雨水のpHを上げ、火成岩の溶出を抑制すると考えられる。さらに、雨水に溶けたCaイオンは、植物の必須ミネラルとしてその生育に良い作用を及ぼすことが期待される。

以上の予備試験結果及び考察を踏まえ、副産石灰肥料を加えてpH緩衝作用を改善した土壌と、未使用の土壌との差を検証するために、プランター (容積27L) を用いた枝豆の栽培試験を行った。試験に用いた土壌は、培養土20Lに有機肥料15g、石灰肥料30gを加え、良く混合したものをを用いた。ここで、有機肥料の施肥量は、北海道施肥ガイド (北海道農政部)⁶⁾を参考に、N、P、K

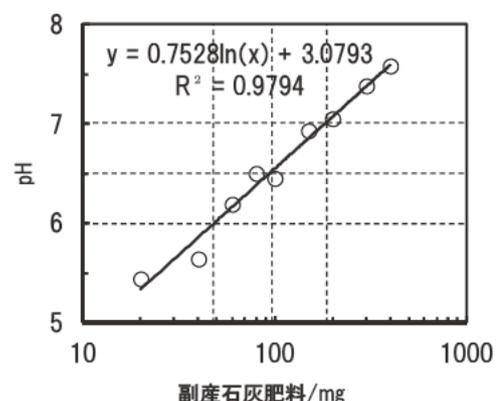


図3 副産石灰肥料による土壌のpH変化

が適切な値となるように求めた。また、副産石灰肥料の施肥量は、前述の予備実験の結果（図3）から求めた。種まきは、6月上旬に行い、9月上旬に収穫した枝豆の質量、数量、糖度を測定した。試験期間中、雨の日以外は、容器に溜めた雨水を毎日与えた。このような検証試験を、2014年から2016年の3年間継続して行った。検証試験を行った3年間の6月から8月の気象データ⁷⁾を表2に、各年に収穫した枝豆の質量、数、糖度を表3に示す。全ての年において、副産石灰肥料を使用したものは、未使用のものに比べ、僅かではあるが質量、数量、糖度共に高い値を示した。中でも、2016年の副産石灰肥料を使用したものは、重量、数量、糖度共に最も高い値を示した。これは、副産石灰肥料を使用したことに加え、2016年8月の平均気温、日照時間共に高い値を示したことが影響しているものと考えられる。2016年に収穫した枝豆を塩茹でし、食べた感想は、副産石灰肥料を使用したものは、未使用のものに比べ、旨みが強いように感じた。

表2 検証試験期間中の気象データ

平均気温/°C	平年(1981~2010年)	2014年	2015年	2016年
6月	15.8	+1.6	+0.8	+0.2
7月	19.7	+2.1	+1.3	+0.6
8月	22.0	+0.3	+0.2	+1.7
Ave.		+1.3	+0.8	+0.8

降水量/mm	平年(1981~2010年)	2014年	2015年	2016年
6月	72.9	+32.1	+20.1	+76.6
7月	130.3	-76.8	-40.3	+17.2
8月	153.8	+97.2	-81.3	+14.7
Ave.		+17.5	-33.8	+36.2

日照時間/h	平年(1981~2010年)	2014年	2015年	2016年
6月	173.3	+15.9	-3.4	-27.9
7月	135.6	+58.7	+33.8	+3.0
8月	149.5	-23.7	-21.2	+55.2
Ave.		+17.0	+3.1	+10.1

表3 収穫した枝豆の質量、数量、糖度

石灰肥料あり	2014年	2015年	2016年	Ave.
質量/g	145	148	164	152
数量/莢	66	69	73	69
糖度/Brix%	10.5	10.5	12.3	11.1

石灰肥料なし	2014年	2015年	2016年	Ave.
質量/g	131	124	138	131
数量/莢	66	59	64	63
糖度/Brix%	10.3	10.1	10.2	10.2

ところで、ヒトのからだは、O、C、H、Nの4つの元素で約96%を占め、残りの4%をCaやMgなどのミネラルが占める。ヒトが健康に生きるためには、これらの元素が不可欠であり、食べ物から摂取する必要がある。現代の日本では、普通の食生活をしていれば主成分が不足することはないが、ミネラルが不足しているという話は良く耳にする。そこで、2014年と2015年に収穫した枝豆の5成分及びミネラル成分について調査した。ここで、これらの分析は、外部機関（一般財団法人日本食品分析センター）にて行った。表4に分析結果を示す。参考値として、日本食品標準成分表2010の値⁸⁾も併記した。分析の結果、副産石灰肥料を使用したものは、未使用のものに比べ、顕著な差は見られなかった。この検証試験は、ミネラル成分を豊富に含む美味しい野菜の栽培には、副産石灰肥料による土壌の改善が有効という結果を期待して行った。しかし、その有効性について、明確な違いを示すまでには至らなかった。尚、この検証試験の結果は、副産石灰肥料の農業分野への有効性を否定するものではなく、今後も検証試験の方法を検討し、結果を蓄積していくことが重

表4 枝豆の5成分及びミネラル成分の分析結果

石灰肥料あり	2014年	2015年	Ave.	参考値
水分/g	69.2	67.5	68.4	71.7
たんぱく質/g	8.8	10.9	9.9	11.7
脂質/g	6.1	6.0	6.1	6.2
炭水化物/g	14.1	13.9	14.0	8.8
灰分/g	1.8	1.7	1.8	1.6
Na/mg	1.9	3.2	2.6	1.0
Mg/mg	75	71	73	62
P/mg	215	211	213	170
K/mg	682	601	642	590
Ca/mg	77	71	74	58
Mn/mg	0.57	0.86	0.72	0.71
Fe/mg	2.30	2.65	2.48	2.70
Cu/mg	0.20	0.19	0.20	0.41
Zn/mg	1.33	1.43	1.38	1.40

(100g当たり)

石灰肥料なし	2014年	2015年	Ave.	参考値
水分/g	69.5	66.4	68.0	71.7
たんぱく質/g	8.9	11.4	10.2	11.7
脂質/g	6.0	6.2	6.1	6.2
炭水化物/g	13.8	14.2	14.0	8.8
灰分/g	1.8	1.8	1.8	1.6
Na/mg	1.6	3.2	2.4	1.0
Mg/mg	73	72	73	62
P/mg	205	228	217	170
K/mg	684	619	652	590
Ca/mg	72	65	69	58
Mn/mg	0.70	1.05	0.88	0.71
Fe/mg	2.18	3.14	2.66	2.70
Cu/mg	0.17	0.23	0.20	0.41
Zn/mg	1.28	1.64	1.46	1.40

(100g当たり)

要と考えている。

以上、ホタテ貝殻には、

- ①土壌のpH緩衝作用の改善に有効
 - ②石灰石にはない有機成分が含まれている
- という特徴があることを確認した。また、プランタースケールによる野菜栽培の検証試験でも、僅かな差ではあるが良い結果を示した。このような特徴を強みとし、貝殻を砕いた資材が副産石灰肥料として農業分野にも活用されるように技術支援を継続していきたいと考えている。

謝 辞

本研究は、北海道の補助事業である「地域のものづくり・産業力強化対策事業」により実施されました。また、ニンヒドリン反応法による呈色試験では、当センター食産業技術支援グループの協力を得ました。衷心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 北海道庁水産林務部総務課：マリンネット北海道データベース検索、<http://www.fishexp.hro.or.jp/marineinfo/internetdb/>
- 2) 下野功、高橋志郎、五十嵐一長、高橋昱彦、

田中孝：北海道立工業技術センター研究報告、第11号（2010）、p.42-47

- 3) 松中照夫：土は土である（一般社団法人農山漁村文化協会）、（2013）、p.54-68
- 4) 藤原俊六郎：新版図解土壌の基礎知識（一般社団法人農山漁村文化協会）、（2013）、p.65-67
- 5) 北海道立中央農業試験場：土壌及び作物栄養の診断基準－分析法（改訂版）－、（1992）、p.52-55
- 6) 北海道農政部：北海道施肥ガイド（施肥標準・診断基準・施肥対応）、（平成14年9月）、p.84
- 7) 国土交通省気象庁：過去の気象データ検索、<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>
- 8) 新食品成分表編集委員会：真食品成分表FOODS（東京法令出版株式会社）、（2013）、p.56-57