

真珠貝殻を原料とした高機能性製品の開発（第1報）

— 球状バテライトの合成 —

浦元 明*¹ 福垣内 暁

Development of a high functional product from pearl shell (Part1)

URAMOTO Akira and FUKUGAICHI Satoru

アコヤ貝殻の有効利用を行うために、アコヤ貝殻を原料に、インクジェット用紙用填料として利用が可能な球状バテライトの合成について研究した。アコヤ貝殻を酸処理するには塩酸、酢酸、硝酸が効果的であること、アコヤ貝殻を酸処理した溶液にエタノールを添加することで球状バテライトが合成可能であること、ホモジナイザーによる処理、超音波照射を行うことで、エタノールなしでも球状バテライトが合成可能であること、アコヤ貝殻の酸溶液を固相抽出カラムに通し、着色成分を取り除いた溶液でも球状バテライトを合成可能であることが分かった。

キーワード：真珠貝殻、炭酸カルシウム、バテライト、球状

はじめに

愛媛県において、真珠生産は全国第2位であり、主要産業のひとつである。真珠生産はアコヤ貝を養殖して行われるが、真珠採取後には、大量の廃貝殻が発生し、その量は、年間約 1,000 トンである。それらの一部は再利用されているが、大部分はコストをかけて廃棄処分しているのが現状である。環境問題の観点と真珠養殖業界の厳しい現状から、廃貝殻の有効利用が強く望まれている。

アコヤ貝殻の有効利用を考える上で、アコヤ貝殻の特性を把握することが重要である。アコヤ貝殻は主に炭酸カルシウムで構成されているが、真珠層と稜柱層という2層に分かれている¹⁾。この2層の違いは炭酸カルシウムの結晶構造に由来し、真珠層はアラゴナイト、稜柱層はカルサイトという結晶構造を持った物質であり、真珠層は板状、稜柱層は六角柱状である。炭酸カルシウムの結晶構造は、カルサイト、アラゴナイト、バテライトの3種類が存在するが、球状のバテライトは親水性が高いことから、未利用炭酸カルシウムを改質し、インクジェット用紙の填料として活用する試みが行われている²⁾。

球状の炭酸カルシウム製造法は中原ら³⁾が開発したエマルションの界面での反応を利用する方法などがあるが、本報では、界面反応法を参考にし、エタノールを添加する方法、ホモジナイザーでの攪拌、さらに超音波を照射することにより、反応界面に影響を与え合成する方法を試みた。また、アコヤ貝殻の稜柱層には赤色に発色する蛍光物質が含まれ、機能性材料として利用の可能性があることから⁴⁾、固相抽出により蛍光物質を取り除いたアコヤ貝の酸溶液からも球状バテ

ライトの合成を試みた。

実験方法

1. 炭酸カルシウムの酸処理

試験は、各種酸の濃度を 2mol/L に調製した水溶液 10ml に対して、炭酸カルシウム試薬とアコヤ貝殻粉末を各々 1g 添加して行った。

2. 球状バテライトの合成

(1) エタノール添加による合成

炭酸カルシウム試薬とアコヤ貝殻粉末を塩酸、酢酸、硝酸などの酸で溶解した水溶液に、エタノールを添加した。十分攪拌した後、炭酸塩水溶液を添加して球状バテライトの合成を試みた。試験は、炭酸カルシウム試薬又はアコヤ貝殻粉末 1g を 10ml の酸で溶解させた。その溶液に対して、エタノールを 10ml 添加し、マグネチックスターラーで十分攪拌した。得られた溶液に、炭酸塩 1g 溶解した水溶液 10ml を攪拌しながら加えた。

(2) ホモジナイザー処理

アコヤ貝殻粉末を塩酸で溶解した水溶液 100ml に対してエタノールを 0ml、25ml、50ml、100ml と添加し、ホモジナイザーを用いて 50rpm で攪拌しながら、50% 炭酸塩水溶液を 3ml または 10ml 添加し、球状バテライトの合成を行った。

(3) 超音波処理

エスエヌディ製超音波洗浄機US-1型にアコヤ貝殻粉末を塩酸で溶解させた水溶液を入れ、超音波を照射させた状態で炭酸塩水溶液を添加し、球状バテライトの合成を試みた。炭酸塩水溶液の滴下量、滴下スピード、エタノールの添加、界面活性剤としてソルビタンモノオレート⁵⁾の添加についても検討した。合成条件は表1のとおり

*1 (現) 窯業技術センター

この研究は、「戦略的試験研究」の予算で実施した。

愛媛県産業技術研究所業績第 20 号

りとした。

表 1 10%炭酸塩水溶液滴下条件

	1回の 滴下 量	滴下 間隔 (sec)	滴下量 (ml)	超音波 照射時間 (sec)	無水 エタノール (ml)	添加剤 (g)
①	1	5	10	50	0	
②	0.1	5	10	500	0	
③	1	5	10	500	0	
④	1	5	10	50	10	
⑤	1	5	10	50	10	0.1
⑥	1	5	10	500	10	

(4) 固相抽出後の溶液での合成

アコヤ貝を酸に溶解させた水溶液から赤色に着色した蛍光着色成分を取り除くために、固相抽出カラム(シグマアルドリッチジャパン株式会社製 Discovery DSC-18)を用いて着色成分との分離を行った。カルシウム成分は固相抽出後の水溶液中に含まれると想定されるため、固相抽出後の水溶液に対して、超音波を照射しながら炭酸塩水溶液を加えて球状バテライトの合成を行った。

3. 球状バテライトの評価

合成した炭酸カルシウムは、日本電子製電解放射型走査電子顕微鏡 JSM-6335FS 型 (FE-SEM) で形態を観察した。また、Philips 製 X 線回折装置 X'Pert-MPD を用いて結晶構造を確認した。

結果と考察

1. 炭酸カルシウムの酸処理

アコヤ貝殻粉末を酸処理した結果、塩酸、酢酸、硝酸の3種類では炭酸カルシウムが気泡を発生させながら溶解し、透明な溶液になった。また、乳酸とクエン酸ではアコヤ貝殻粉末を処理する際に、溶液の固化が起こり処理できなかった。

炭酸カルシウム試薬とアコヤ貝殻粉末は処理可能な酸が同じであったことから、アコヤ貝殻粉末を酸処理する際は、アコヤ貝殻粉末中に存在するコンキオリンなどの影響は特に考慮せずに、通常炭酸カルシウムが溶解可能な酸を用いて、同条件でアコヤ貝が溶解可能であることが確認できた。

2. 球状バテライトの合成

炭酸カルシウム試薬とアコヤ貝殻粉末を酸で溶解させた水溶液と、炭酸塩水溶液を混合することで球状バテライトの合成を試みた。

(1) エタノール添加による合成

塩酸、酢酸、硝酸で溶解した水溶液にエタノールを添加して合成したところ、どの溶液でも白色の沈殿物が生じた。また、白色沈殿物は、原料に炭酸カルシウ

ム試薬、アコヤ貝殻粉末のどちらを用いた場合でも生じた。

白色沈殿を濾紙で濾過することで採取し、乾燥した。乾燥後に FE-SEM で観察した結果を図 1,2 に示す。

図 1,2 の FE-SEM 画像から、炭酸カルシウム試薬、アコヤ貝殻粉末を用いて塩酸、酢酸、硝酸で溶解させたすべての場合で球状の物質が確認できた。

炭酸カルシウム試薬を用いた場合でも、アコヤ貝殻粉末を用いた場合でも、同様な結果を得られたことから、酸溶液にした場合には、アコヤ貝殻粉末中のコンキオリン等の炭酸カルシウム以外の影響を無視して球状の物質が確認できた。

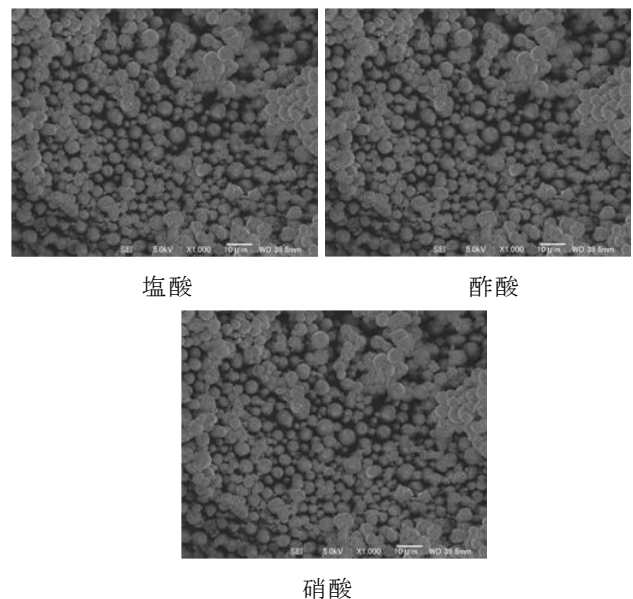


図 1 炭酸カルシウム試薬の酸溶液にエタノールを添加して合成した沈殿物の FE-SEM 画像(1000 倍)

(2) ホモジナイザー処理の影響

ホモジナイザーによる処理を行いながら球状バテライトの合成を試みたところ、どの条件でも白色沈殿物が生じた。白色沈殿物は、遠心分離を行い、上澄み液を捨て、沈殿物を回収し、乾燥した。乾燥後に FE-SEM で観察した結果を図 3,4、X 線回折測定結果とピークパターンによる検索結果を図 5,6 に示す。

図 3,4 の FE-SEM 画像から、どの条件でも球状の物質が確認できた。炭酸塩水溶液の添加量の差で比べると、3ml 添加した場合に比べ、10ml 添加した場合の方が比較的均一な球状物質が得られた。また、エタノールは添加なしでも球状の物質が確認できたが、25ml 以上添加した場合には粒径や形状がより均一な球状物質が合成可能であった。25ml 以上添加した場合には、50ml、100ml と添加した方が、粒径の均一性などが若干改善しているように見えるが、大幅な変化は確認できなかった。また、炭酸塩水溶液の添加量が 3ml の場合に比べ、10ml の場合では球状物質の生成量も多く、より効率的な合成方法であると言える。

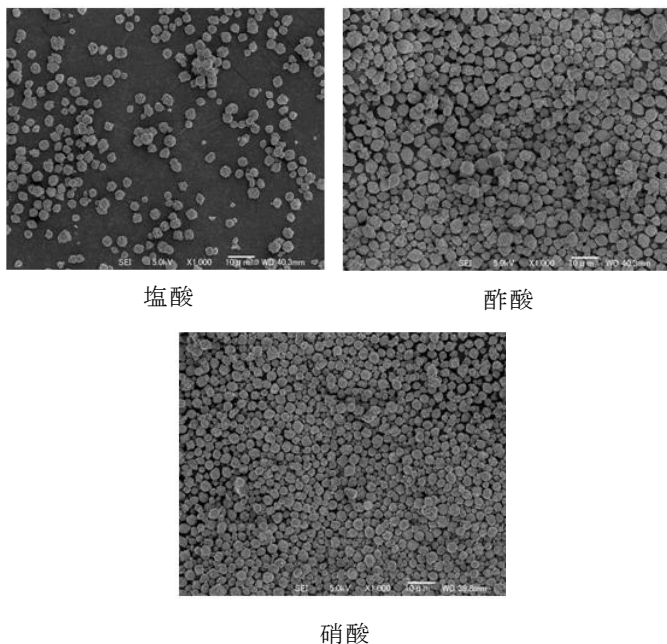


図 2 アコヤ貝殻粉末の酸溶液にエタノールを添加して合成した沈殿物の FE-SEM 画像(1000 倍)

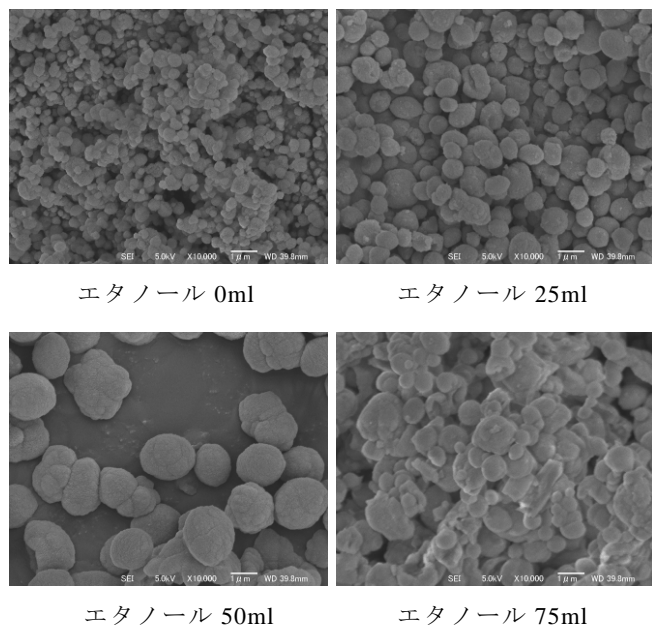


図 3 炭酸塩水溶液 3ml 添加して合成した沈殿物の FE-SEM 画像(10000 倍)

X線回折装置で測定したところ、炭酸塩水溶液の添加量 3ml、10ml で合成した場合の両方でバテライトの生成が確認できた。図 5,6 はエタノールが 0ml の合成条件での生成物であるが、炭酸塩水溶液の添加量が 3ml、10ml の両方でエタノールを 25ml、50ml、75ml 添加した場合でも X線回折結果は同様であり、ピークパターンでバテライト生成が確認できた。

(3) 超音波処理の影響

超音波洗浄機を用いて球状バテライトの合成を検討した結果、どの条件でも白色沈殿物が生じた。白色沈殿物を濾紙で濾過することで採取し、乾燥した。乾

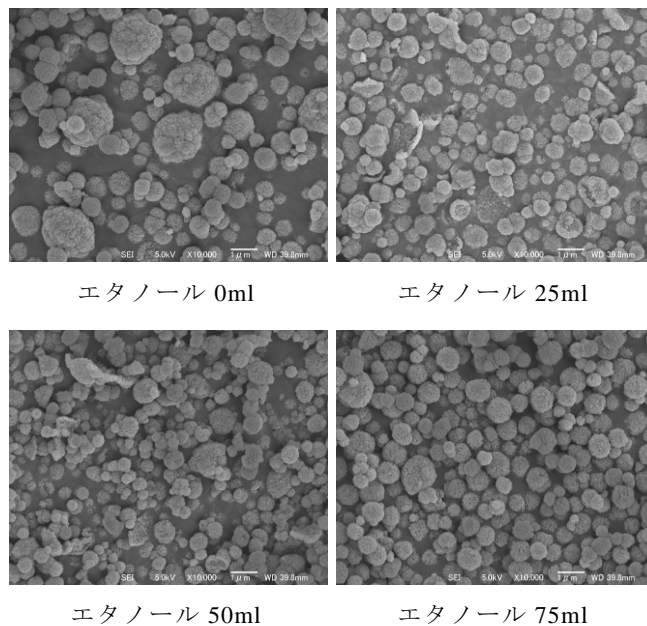


図 4 炭酸塩水溶液 10ml 添加して合成した沈殿物の FE-SEM 画像(10000 倍)

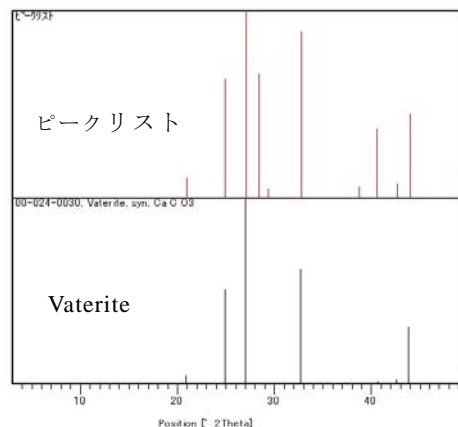
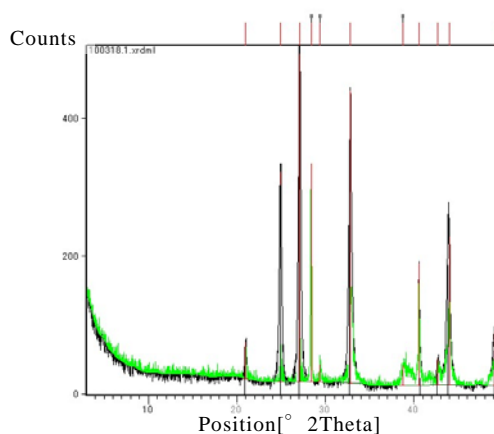


図 5 炭酸塩水溶液 3ml 添加して合成した沈殿物の X線回折測定結果とピークパターン検索結果
乾燥後に FE-SEM で観察した結果を図 7 に示す。

図 7 の FE-SEM 画像から、超音波洗浄機を用いて超

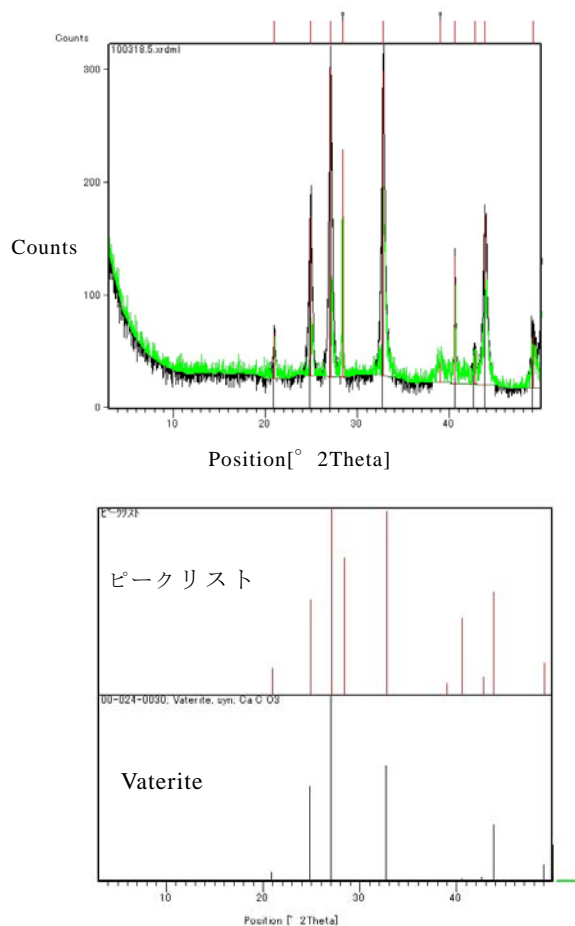


図6 炭酸塩水溶液 10ml 添加して合成した沈殿物の X線回折測定結果とピークパターン検索結果

超音波を照射した状態での球状物質の合成は条件②が最適であることが分かった。

条件①では、球状物質が合成されないわけではなかったが、その割合は低く、大部分が図7に示すように角状であった。また、条件③では球状物質が合成されるものの、その粒径は条件②に比べて大きくなる傾向であった。条件④では球状物質が確認できず、条件①のような角状の物質も確認できず、塊になった形状から均一な形状は確認できなかった。条件⑤でも条件④と同様の結果となった。条件⑥では、針状の物質が確認できた。

形状が球状でないものが合成されたため、X線回折装置で結晶構造を確認した。図8～図13に条件①～⑥のX線回折測定結果と、ピークパターンによる検索結果を示す。X線回折測定結果から、条件①、③、④、⑤ではカルサイトが主体、条件②ではバテライトが主体、条件⑥ではアラゴナイトが主体であることが確認できた。

以上のことから、超音波洗浄機を用いて球状バテライトを合成するには、できるだけ温和な条件で時間を掛けて合成するのが望ましかった。また、添加剤については、加えることで明確な改善は望めず、超音波洗

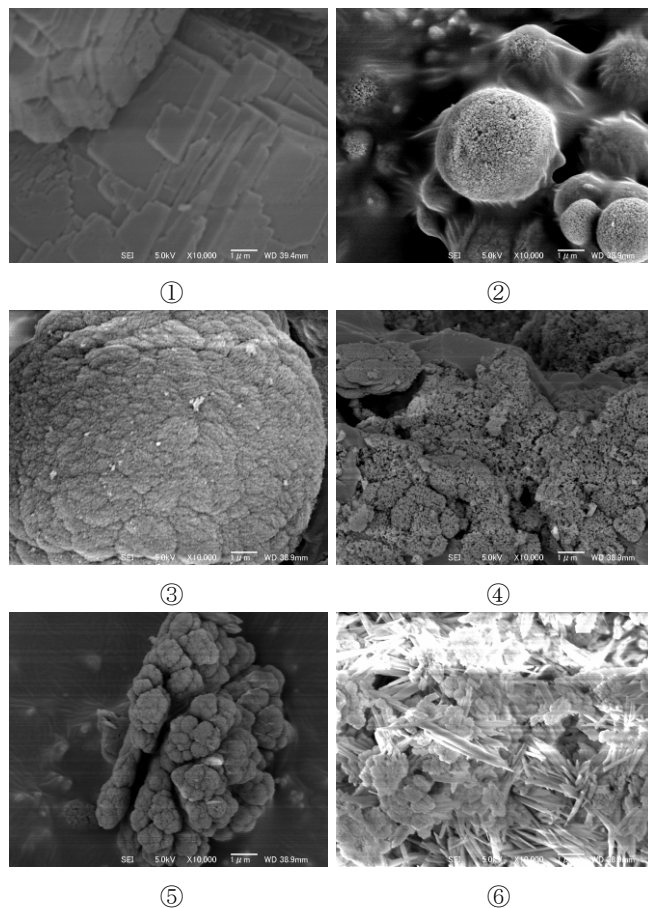


図7 超音波洗浄機を用いて合成した沈殿物の FE-SEM 画像(10000 倍)

浄機で合成する際には必要なかった。球状バテライトの合成は、エマルジョンのような反応界面での条件が重要であると考えられるため、超音波洗浄機の微弱なエネルギーでは、炭酸塩水溶液が分散されず、反応界面が少なくなるため少量ずつ合成するのが最適な条件となったのではないかと推測できる。

(4) 固相抽出後の溶液での合成

固相抽出カラムを通すことで、アコヤ貝の酸溶液中に存在した着色成分が分離可能であった。固相抽出後の透明な溶液に対して超音波を利用した合成を行ったところ、白色沈殿物が生じた。白色沈殿物を濾紙で濾過することで採取し、乾燥した。乾燥後に FE-SEM で観察した結果を図14に示す。

図14の FE-SEM 画像から、固相抽出カラムを通した後の溶液で合成を行っても、球状物質が合成できることが確認できた。

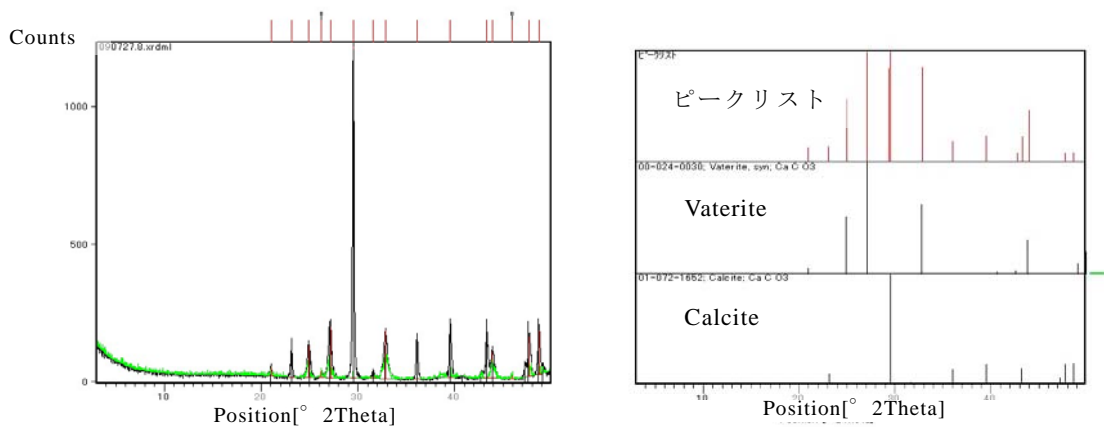


図 8 超音波洗浄機を用いて条件①で合成した沈殿物の X 線回折測定結果とピークパターン検索結果

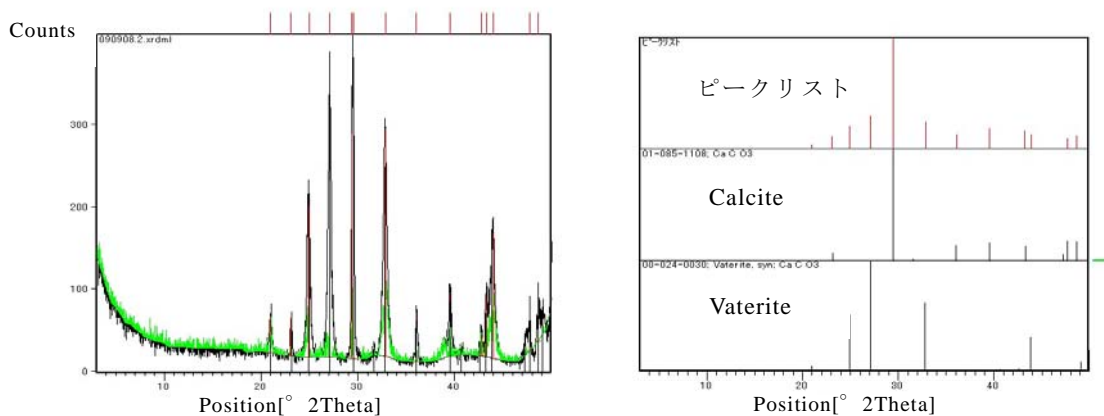


図 9 超音波洗浄機を用いて条件②で合成した沈殿物の X 線回折測定結果とピークパターン検索結果

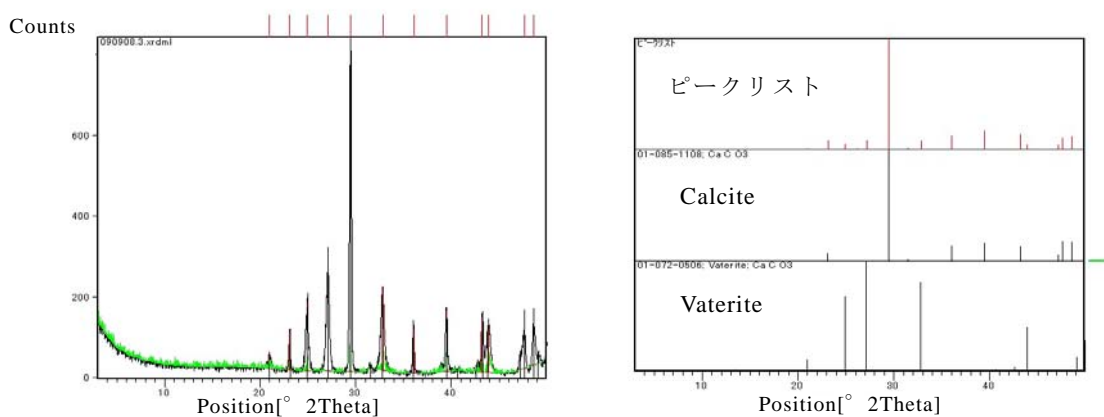


図 10 超音波洗浄機を用いて条件③で合成した沈殿物の X 線回折測定結果とピークパターン検索結果

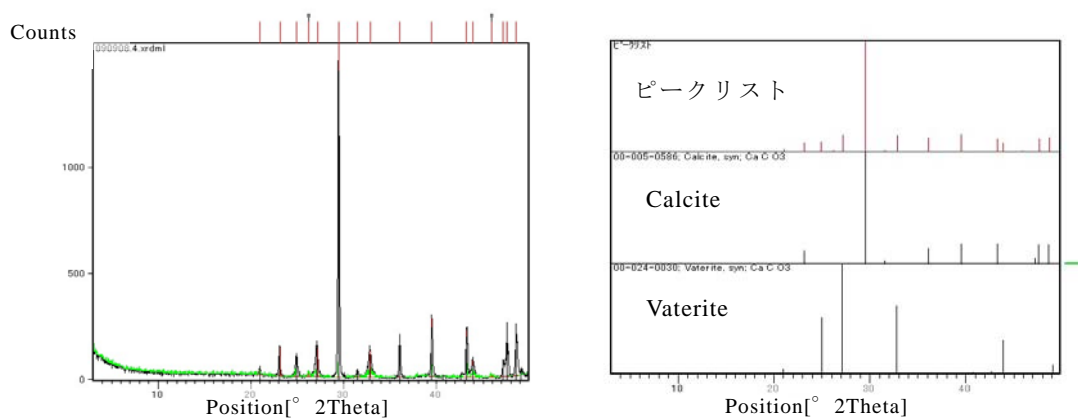


図 11 超音波洗浄機を用いて条件④で合成した沈殿物の X 線回折測定結果とピークパターン検索結果

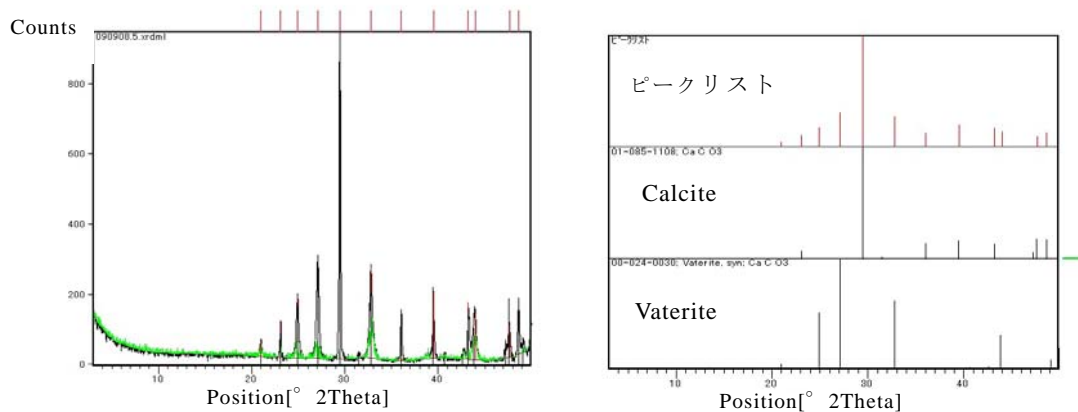


図 12 超音波洗浄機を用いて条件⑤で合成した沈殿物の X 線回折測定結果とピークパターン検索結果

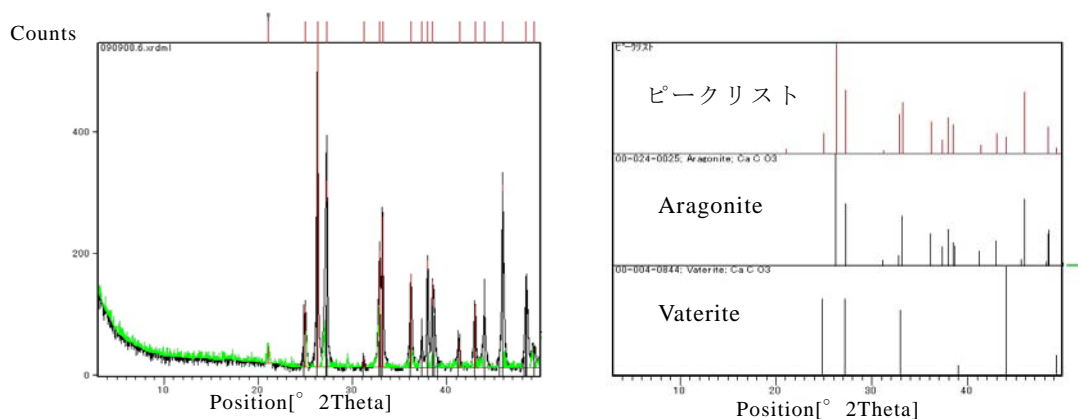


図 13 超音波洗浄機を用いて条件⑥で合成した沈殿物の X 線回折測定結果とピークパターン検索結果

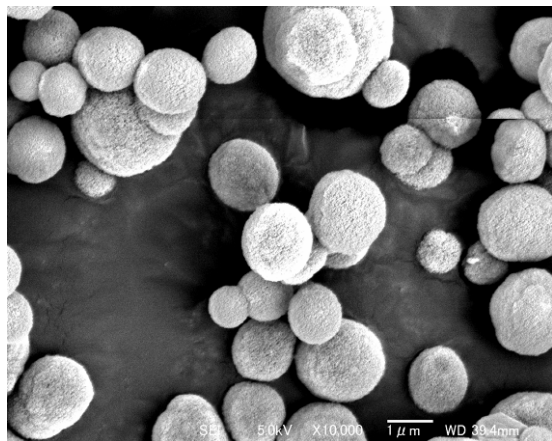


図 14 固相抽出カラムを用いて合成した沈殿物の FE-SEM 画像(10000 倍)

よるインクジェット紙の創製, 日本木材学会大会研究発表要旨集(完全版)(CD-ROM)58th, ROMBUNNO.PK016 (2008).

- 3) 中原佳子, 多沢敏夫, 宮田謙一: 界面反応法により調整された炭酸カルシウムの性質, 日本化学会誌, 1976, 732-736 (1976).
- 4) 首藤喬一: 真珠貝殻を原料とした高機能性製品の開発(第 1 報), 愛媛県産業技術研究所研究報告, 47, 56-58 (2009).

まとめ

アコヤ貝殻の有効利用を行うために、球状バテライトの合成方法を検討したところ、以下の結果を得た。

1. アコヤ貝を酸処理する際には、塩酸、酢酸、硝酸で処理することが有効であり、乳酸、クエン酸は処理に向かないことが分かった。
2. アコヤ貝殻の酸溶液では塩酸、酢酸、硝酸などの酸の種類に関係なく、エタノールを添加して充分攪拌した後に炭酸塩を添加することにより、球状炭酸カルシウムを合成可能であることが確認できた。
3. アコヤ貝殻の酸溶液をホモジナイザーで処理しながら炭酸塩を添加して合成を行った場合、エタノールなしでも球状バテライトが合成できた。しかし、エタノールを添加することで粒径がより細かく、均一な球状バテライトが合成できた。
4. 超音波洗浄機によりアコヤ貝殻の酸溶液に超音波を照射しながら炭酸塩を添加して合成を行った場合、球状バテライトが合成するには、できるだけ温和な条件で時間を掛けて合成することが望ましかった。
5. 固相抽出カラムを通した後の溶液で合成を行っても、球状バテライトが合成できることが確認できた。

謝 辞

本研究を行うにあたり、アコヤ貝殻を提供して頂いた愛媛県真珠養殖漁業協同組合の関係各位に感謝致します。

文 献

- 1) 和田浩爾: 真珠, そのできる仕組みと見分け方, 第 1 版(全国宝石学協会), P.15-25(1982).
- 2) 青嶋駿, 江前敏晴, 磯貝明: 卵殻カルシウム活用に