

## かき殻を原料に用いた硬化体の作成とその特性

芦田 利文<sup>†1</sup>, 望戸 泰佑<sup>†1</sup>, 岡本 沙也<sup>†1</sup>, 笹村 寛人<sup>†2</sup>

## Briquette made from oyster shell powder and the properties

Toshifumi ASHIDA<sup>†1</sup>, Taisuke MOUKO<sup>†1</sup>, Saya OKAMOTO<sup>†1</sup> and  
Kanto SASAMURA<sup>†2</sup>

### Abstract

Briquettes were made from oyster shell powder. Two procedures were examined; the powder was molded with heating around 120°C (hot press method), and 1 % chitosan of acetic acid solution was added in molding at room temperature (chitosan method). The briquette made by chitosan method showed the compressive strength over 17 MPa. After water durability test, its compressive strength remained same value as before, while briquette made from reagent calcite showed remarkable deterioration. The briquette made from oyster shell powder was presumed to be hardened by combination of chitosan and protein, conchiolin, in the oyster shell.

**Keywords** : oyster shell, briquette, water durability, mechanical properties

### 1. 緒言

日本国内のかき(殻付き)の年間生産量は、20万トンとされており、一個あたりの平均重量を60g、可食部を15gとすると廃棄物となるかき殻の排出量は、15万トンに達する。そこで、廃棄物であるかき殻の有効利用が、精力的に試みられている。例えば、かき殻をそのままの形状やコンクリート等に埋め込んで水中に投入し、水質浄化材として利用することが検討されている。この場合、かき殻に微生物が担持することにより、水質浄化作用が発現していると考えられる。また、かき殻を粉末状、あるいは水溶液の形で、カルシウムイオンの供給源として、土壌の改良や、壁土や路盤材への混合による強度の向上を計ることが検討されている。しかしながら、地域により利用状況に差があり、野積みにされ廃棄されているものも多い。

かき殻の粉体を様々な形状の成形体として硬化させることで利用方法は広がると考えられるが、樹脂などと混

合して硬化させた場合、かき殻の持つ化学的および生物学的な特性を活かすことが難しい。かき殻粉末を簡便な方法、さらにかき殻の化学的な特性を活かす方法で硬化させることができれば、これまで以上に広い分野でかき殻を有効利用できると思われる。

かき殻の主成分は炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )であるが、 $\text{CaCO}_3$ は700°C以上で分解してしまうため、高温の熱処理などの方法で硬化させることは難しいとされている<sup>1)</sup>。一方、かき殻などの貝類の殻は $\text{CaCO}_3$ の微粒子をコンキオリンと呼ばれる蛋白質が層状に包み込むことにより硬化していることが知られている。この組織は、コンキオリンに捕捉された $\text{CO}_2$ と水中の $\text{Ca}^{2+}$ イオンとの反応により形成されると考えられており、貝類の殻に特徴的な組織である<sup>2),3)</sup>。さらに、かき殻のコンキオリンの主成分は、グリシンおよびアスパラギン酸とされている<sup>4)</sup>。

合成した $\text{CaCO}_3$ 粉末から成形体を得る方法として、熱分解しない温度で水を含む粉末に圧力をかけホットプレ

†1 近畿大学工学部化学生命工学科

Department of Biotechnology and Chemistry,  
Faculty of Engineering, Kindai University

†2 近畿大学大学院システム工学研究科

Graduate School of Systems Engineering, Kindai University

ス法で硬化させることが試みられている<sup>5)</sup>。また、大気圧下で硬化剤を用いて硬化させる方法として、炭酸カルシウム粉末にアミノ酸を添加した上で、キトサンの酢酸水溶液をバインダーとして添加し、成形後乾燥することにより硬化させることができると報告されている<sup>6)</sup>。

私達を実施した予備実験において、合成した  $\text{CaCO}_3$  の3つの多形、カルサイト、アラゴナイト、およびバテライト、それぞれに対して、添加剤としてグリシンやリン酸3ナトリウム12水和物を用いることで、 $100^\circ\text{C}$ – $200^\circ\text{C}$ の熱加圧成形法により、コンクリート程度の強度を示す硬化体が作成できることが分った。一方、かき殻粉末はすでにコンキオリンというタンパク質を含んでおり、さらにそれは微細な  $\text{CaCO}_3$  粒子と密着しているため、より簡便な方法で硬化させることができるのではないかと考えた。この研究では、加圧下で添加剤を加え加熱する熱加圧成形法と、キトサン酢酸溶液を用いてかき殻粉末を成形後乾燥により硬化させるキトサン硬化法を検討した。また、得られた硬化体の強度ならびに耐水性、溶解性を検討した。

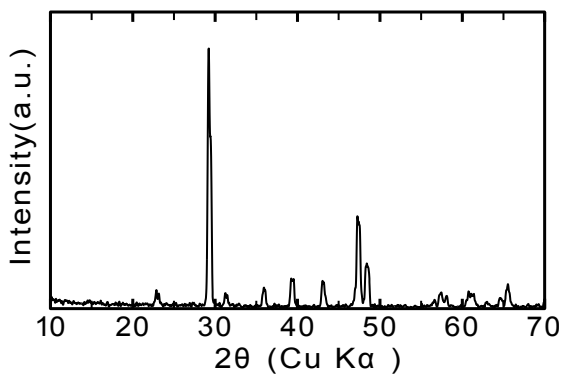


Fig.1. XRD profile of oyster shell.  
All peaks are attributed to calcite.

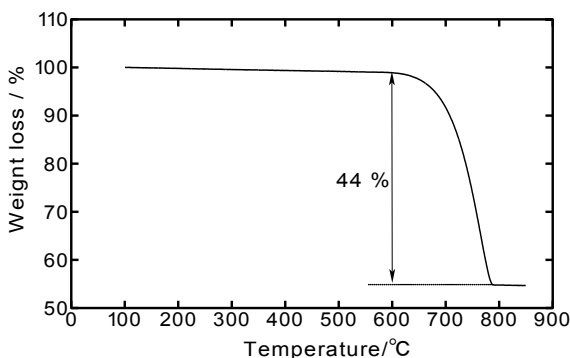


Fig.2. TG curve of oyster shell from  $100^\circ\text{C}$  to  $850^\circ\text{C}$ .  
Weight loss around  $600^\circ\text{C}$  is almost equal to decarboxylation of calcite.

## 2.実験方法

かき殻は市場に流通している広島県産殻付き生がきから入手した。入手したかき殻を天日にて3日間乾燥した後、ハンマーで1cm角程度のチップに砕いた後、ボールミルで3時間粉碎した。得られた粉末を、蒸留水で1時間攪拌し、ろ過によりかき殻に含まれる塩分等を取り除いた。洗浄後の試料を $60^\circ\text{C}$ – $90^\circ\text{C}$ で24時間乾燥した。乾燥後の試料は自動乳鉢で粉碎し、 $45\mu\text{m}$ 以下のふるいにかけて選別した。得られた粉体を原料とした。

かき殻表面には、様々な物質が付着していたが、Fig.1の原料の粉末X線回折結果から、結晶性成分はカルサイトであることを確認した。かき殻表面に付着した小さな岩石状の物質の大半は、ふるいによる分級の際に取り除かれた、あるいは非晶質物質と考えられる。またFig.2の熱重量分析により、 $100^\circ\text{C}$ から $600^\circ\text{C}$ では約1%、 $600^\circ\text{C}$ から $800^\circ\text{C}$ では44%の重量減少を示した。低温側の重量減少は、蛋白質等の有機成分、高温側のそれは $\text{CaCO}_3$ の分解による重量減少と考えられる。高温側の重量減少が $\text{CaCO}_3$ 中の $\text{CO}_2$ の割合とほぼ等しいことから、この粉体の組成はカルサイト98%以上、蛋白質等の有機成分2%以下であると考えた。

熱加圧成形法の場合、かき殻粉末に0.15 wt%のリン酸3ナトリウム12水和物水溶液を10 wt%添加した後、乳鉢で良く混合し、油圧プレスで3 ton重の加重をかけ $13\phi \times 5\text{mm}$ の円板状に成形した。さらに、成形治具にヒータを巻き付け、成形時の内部温度が約 $120^\circ\text{C}$ になるように24時間加熱した。温度は、成形中に外部のヒータの温度を測定し手動で調整した。内部温度との差は、あらかじめ別の試料の内部に熱変色シールを入れ試料内部の温度を確認し更正した。

キトサン硬化法の場合、硬化剤として、濃度1 vol%の酢酸水溶液にキトサン1 wt%を溶解した。このキトサン酢酸水溶液を、かき殻粉末に対して26 wt%となるように混合した。混合後の試料0.5gを油圧プレスで $6.0\phi \times 6.8\text{mm}$ に1.5トンの油圧で成形した。成形後の試料を $200^\circ\text{C}$ で24時間乾燥し硬化体を作成した。また、かき殻粉末との比較のために、試薬のカルサイトを原料として同様の条件で成形しその特性を測定した。

熱加圧成形法、キトサン硬化法どちらの硬化体についても、耐水性を調べるため、水中に試料を1日保持し、ふくれ、割れ、ひびなどを目視より確認した。

熱加圧成形法で作成した試料は、油圧プレスで圧縮し全体圧縮試験により破壊されるまでの強度を測定した。なお、この値は、試料径に対して試料高さが不足しているため、圧縮強度としての信頼性は低く過剰評価していると考えられる。したがって強度に対しては参考データと考えた。

キトサン硬化法で硬化させた試料は、小型卓上試験器(島津小型卓上試験器 EZTestEZ-S)を用いて、圧縮強度、ならびに弾性係数を測定した。圧縮強度は、最大圧

縮強さを断面積で割って算出した。また、肥料として使用することを想定し、15φ×5mm 1.5gのペレットを作成し300mLの蒸留水中に投入した際のCaイオン濃度の変化を測定した。Caイオン濃度は0.01M EDTA標準液とNN指示薬(株式会社 同仁化学研究所)を用いた湿式分析により測定した。

### 3.結果と考察

熱加圧成形法により作成した試料をFig.3に示す。この試料は水中に数日保持しても割れ等は発生しなかった。また、油圧プレスによる全体圧縮試験の結果、20MPaの強度を示した。この値は、試薬のカルサイトをを用いて同じプロセスで作成した硬化体の強度とほぼ等しく、大理石の強度～25MPaに比べて低いが、コンクリートの圧縮強度～17MPaほぼ同等の強度となった。かき殻粉末を用いても、リン酸3ナトリウムを添加剤として加熱成形することにより、試薬カルサイトを原料に用いた場合と同程度の硬化体を作成できることが分かった。

キトサン硬化法で作成した硬化体の強度試験結果をtableに示す。また、典型的な硬化体の応力-ひずみ曲線をFig.4およびFig.5にそれぞれ示す。装置の最高荷重までに破壊された試料は、試薬を原料として用いたもので4試料中1試料(No.1)、カキ殻を用いたものでは5試料中2試料(No.5,6)であった。試験した試料が少なく、どちらの原料でも半数以上の試料が最大荷重以上の強度を示したことより、この結果から強度を比較することはできない。破壊された原因は、硬化体中のクラックや異物によるものと考えられ、試薬を用いた場合もかき殻を用いた場合も圧縮強度は装置の最大荷重に対応する強度17MPa以上と考えられる。また、破壊された試料を含めて弾性係数は、試薬を用いた場合もかき殻を用いた場合もそれぞれ193±14MPa、195±6MPaとほぼ一致した。以上のことから、かき殻から作られた硬化体も試薬から作られた硬化体も成形後乾燥した段階では、ほぼ同じ機械的特性を持つと考えられる。

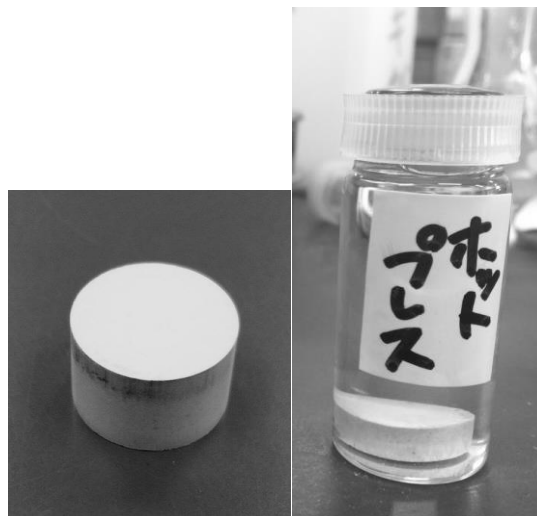


Fig.3. Briquette made by hot-press method. Briquette has durability capacity in water for a few weeks (right picture).

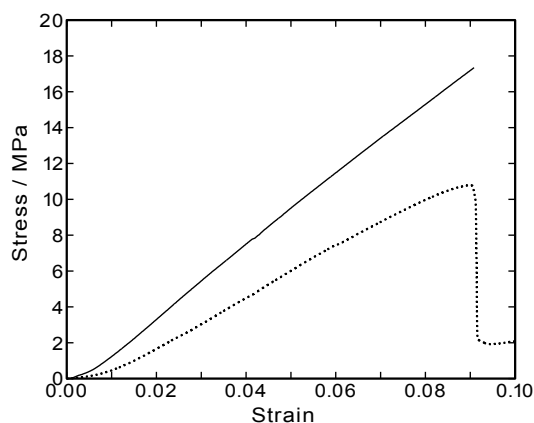


Fig.4. Typical stress-strain curve of a briquette made from calcite reagent powder. The sample number is 3 in table below. Solid line and dotted line indicate before and after water durability test, respectively.

Table. Compressive strength and elastic modulus of briquettes before and after water durability test.

Starting material	Calcite reagent powder				Oyster shell powder				
Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Compressive strength / MPa	4.48	>17	>17	>17	4.84	13.1	>17	>17	>17
Elastic modulus / MPa	172	199	200	202	187	205	192	193	196
After water resistant test									
Compressive strength / MPa	---	5.75	10.8	9.13	---	---	8.10	>17	>17
Elastic modulus / MPa	---	112	144	156	---	---	200	194	198

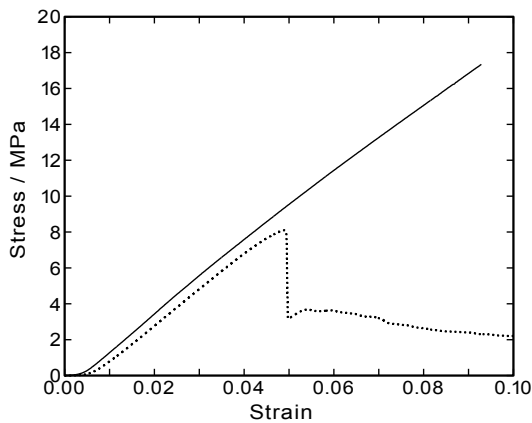


Fig. 5. Typical stress-strain curve of a briquette made from oyster shell powder.

The sample number is 7 in table. Solid line and dotted line indicate before and after water durability test, respectively.

耐水性試験後には、試薬を原料に用いた場合とカキ殻を原料に用いた場合とに差が見られた。試薬を原料に用いた場合は、耐水性試験前には最大荷重に耐えた3試料(No.2, 3, 4)はすべて破壊された。一方、カキ殻を原料に用いた場合、2試料(No.8, 9)は破壊されなかった。すなわち、水中にさらした場合、原料に試薬を用いると強度が低下するのに対し、カキ殻を原料に用いた場合には、水中でも強度劣化が見られにくいと考えられる。

上記した傾向は弾性率に顕著に認められた。原料を試薬カルサイトにした場合、すべての試料で明確に弾性率の低下が認められ、さらに値は大きくばらついた。一方、カキ殻を原料に用いた場合は、耐水性試験後も、破壊された試料を含め、弾性率が低下する傾向は見られず、耐水性試験前の試料と同様にほぼ一定値となった(Fig.5)。

以上の点から考えて、原料にカキ殻を用いた場合には、キトサンの酢酸溶液により粒子間に耐水性のある結合、接着ができていと推察される。これは、カキ殻を原料に用いた場合、炭酸カルシウム粒子にはコンキオリンが強く密着しており、キトサンの酢酸溶液によりコンキオリンとキトサンとが結合することにより、強度が発現しているのではないかと考えられる。文献6)では、グリシンなどのアミノ酸を炭酸カルシウム粉末に添加することにより、強度を発現させている。一方、原料にカキ殻粉末を用いれば、カキ殻粉末に含まれるコンキオリンがアミノ酸と同様な働きをし、さらにかき殻のコンキオリンと炭酸カルシウム粒子は強く接着しているため、キトサンの酢酸水溶液を添加するだけで強固な硬化体ができたと考えられる。

得られた硬化体を肥料などに用いるための基礎データとして、水に投入した場合のCaイオン濃度の時間変化をFig.6に示す。炭酸カルシウムの水への溶解度は15ppm程度であるが、溶解度の高いかき殻粉末を用いた場合にも30日後に飽和までには至っていない。

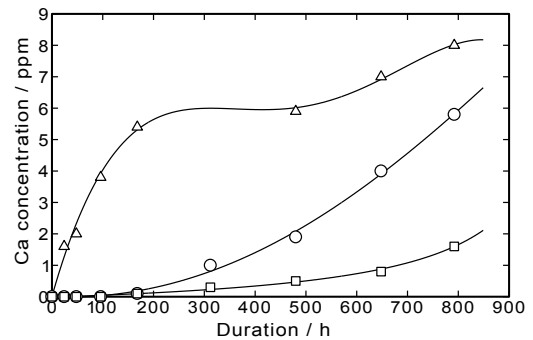


Fig. 6. Concentration of Ca by dissolution of three types of oyster shell.

Circle symbols indicate the concentration using the briquettes of oyster shell; triangle symbols indicate the concentration using the powder of oyster shell; square symbols indicate the concentration using raw oyster shell.

かき殻粉末は、投入後1週間程度で急激にCaイオン濃度が上昇するが、その後濃度の上昇は穏やかになり、複雑な溶出挙動を示している。一方、硬化体の溶解度は、かき殻粉末よりは低いですが、1ヶ月に渡って穏やかに上昇した。また、かき殻そのものの溶解度は硬化体よりも低く30日を経過しても1ppm程度であった。土壌に適用した場合、雨水のpHは7よりもやや低いため、より溶解が進むと考えられるが、溶解特性の傾向は保たれると思われる。以上のように、今回作成したかき殻粉末硬化体は、一定の割合で穏やかに溶解していくため、土壌に適用可能と考えられる。

かき殻と同様に肥料として使用されている廃棄物に米ぬかがある。米ぬかにもタンパク質が含まれているため、キトサン法で硬化させることができるのではないかと

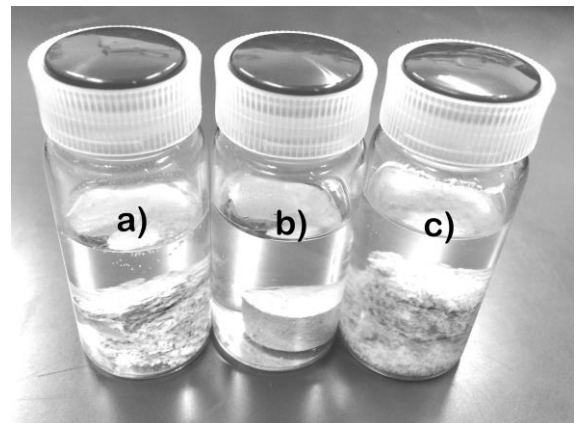


Fig. 7. Briquettes after water durability test for 3 days. Figures in the picture indicate a):made from oyster shell powder, b):made from oyster shell powder and rice bran, and c):made from rice bran, respectively..

と考え、かき殻米ぬか混合硬化体（かき殻:米ぬか=2:1）を作成した（Fig.7）. 水耐性試験の結果、かき殻のみ（a）、米ぬかのみ（c）の硬化体は、水中で崩れる様子が観察されたが、かき殻と米ぬかとの混合硬化体は、3日間水中にさらしても破壊されなかった。かき殻と同様にキトサンとタンパク質の接着が実現され、さらに米ぬか中の繊維物質により、強固な硬化体を作成できたのではないかと推察される、今後、かき殻-米ぬか硬化体は、環境に優しい肥料として利用できるのではないかと考えられる。

#### 謝辞

機械強度の測定には、近畿大学工学部化学生命工学科 渡邊 義之 教授に協力していただいた。ここに感謝します。

#### 参考文献

- 1) 今泉 晴貴, 炭酸カルシウムを出発原料とした材料開発に関する基礎研究, 東北大学大学院環境科学研究科学位論文, 2011
- 2) 今井 壮一, 貝殻結晶の成長に関する合成的研究 第3報 貝殻溶液を用いた実験, 長崎大学学芸学部自然科学研究報告, 16, pp. 39-48, 1965
- 3) Hiroshi NAKAHARA, Mitsuo KAKEI, and Gerrit BEVELANDER, Fine Structure and Amino Acid Composition of the Organic "Envelope" in the Prismatic Layer of Some Bivalve Shells, 貝類学雑誌 Venus, 39(3), pp.167-177, 1980
- 4) 川原 鳳策, 米田 義昭, 貝殻柱に含まれる不溶性タンパク質のアミノ酸組成について, 北海道大学水産学部研究彙報, 19(1), pp.52-61, 1968
- 5) 高橋 秀明, 山崎 仲道, 橋田 俊之, 湯 衛平, 侯 雷, 伊永 孝, 細井 和幸, 炭酸カルシウム固化体の製造方法並びに製造用原料粉末及び原料粉末の製造方法, 特開平8-290949, 1996年4月
- 6) 荒井 康夫, 安江 任, 中澤 壯三, 岡村 義宏, 炭酸カルシウム-カルボン酸-キトサン系硬化体とその製造方法, 特開 2000-226402, 2000年8月