

アコヤ貝廃貝殻から誘導した制酸剤の合成

2年3組 小笠原彩乃

2年4組 濱田 亜紀

2年4組 宮本 夏胡

2年3組 林 結梨奈

2年4組 兵頭 柚

2年4組 宮本 蒼空

指導者 吉良 春英

1 課題設定の理由

愛媛県は、リアス海岸が続く南予地域の穏やかな海域を活かした真珠養殖が非常に盛んな地域である。特に宇和島市は、その質の高い真珠生産において全国的に知られており、地域の経済と文化を支える重要な基幹産業となってきた^[1]。長年にわたり日本の真珠業を牽引する立場にあった(図1)。しかし、近年の状況は極めて深刻である。近年では、真珠養殖の根幹を成すアコヤガイの大量死が相次いだ影響により、生産量が急激に減った。このような産業の危機を乗り越え、持続可能な養殖業を確立するためには、新たな方法を考える必要がある。真珠養殖においては、真珠を取り出した後のアコヤガイの活用が課題となっている。現在、貝柱の部分については食用としての利用が進んでいるものの、個体重量の大部分を占める貝殻については、その有効な活用法が十分に確立されていない。現状では、その多くが産業廃棄物として処分されており、処理コストや環境負荷の面からも改善が求められている。

宇和島東高校では、これまでもアコヤガイをはじめとする地域特有の廃棄貝殻を、単なるゴミではなく貴重な地域資源と捉え、その特性を活かした有効活用法について多角的な研究を積み重ねてきた。私たちの研究は、先行研究を参考にしながら、貝殻の主成分である炭酸カルシウムに着目した利用法の開発を目指すものである。

本研究では、廃棄される予定の貝殻から制酸薬を生成する試みとして、市販の胃薬にも配合されている「Mg-Al系LDH(層状複水酸化物、合成ヒドロタルサイト)」に注目した。LDHは、金属水酸化物で構成される基本層の間に陰イオンが挟み込まれた特殊な層状構造を持つ物質である(図2)。先行研究によれば、MgをCaに置換したCa-Fe系LDHの合成に成功し、制酸性について評価している^[2]。また、大野らは、アコヤ貝廃貝殻から共沈法を用いてCa-Al系LDHを合成し、制酸性の評価を行った。図3に示

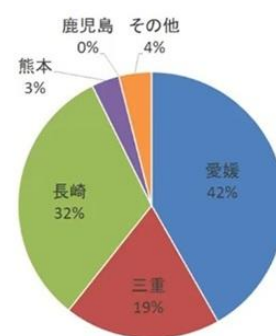


図1 産地別真珠浜上割合

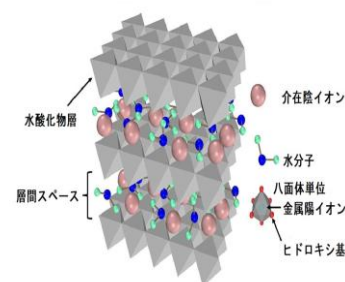


図2 LDHの模式図

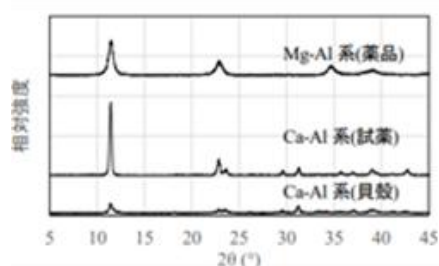


図3 粉末X線解析結果

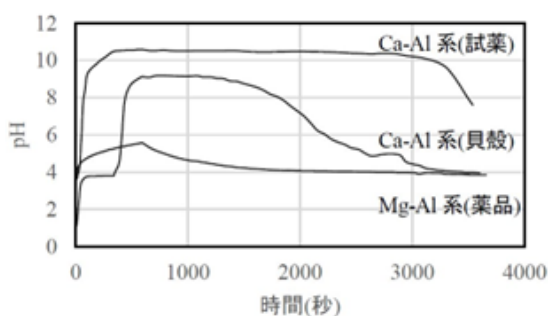


図4 フックス変法によるpHの変化

すようにこの方法で合成に成功したが、フックス変法による制酸薬の結果は、中和能力は高いが pH が上がりすぎてしまう結果となった（図 4）^[3]。

2 仮説

- (1) LDH の金属イオン含有比を変えることで制酸剤に対する要求特性である「pH3.5~5.5」に pH 調節ができる
- (2) Al を Fe に置換した Ca-Fe 系 LDH を合成し、制酸剤として安心して服用できる LDH をつくることできる。

3 研究の方法

- (1) 共沈法による Ca-Al 系 および Ca-Fe 系 LDH の合成

先行研究で確立されている共沈法で Ca-Al 系の合成をおこなった。また、Ca-Al 系 LDH に含まれる Al は種々の神経疾患の原因物質であることを示唆する報告があり^[4]、神経毒として注目されるようになった。将来的に LDH を制酸剤として実用化させたい私たちは Al の代わりとなる金属として同じ三価の陽イオンである鉄を導入することとした。

ア 貝殻を 900 °C で 10 時間加熱処理し、酸化カルシウム (CaO) を得る。この加熱処理は、貝殻中に含まれる不純物であるタンパク質コンキオリンを除去することを目的として行った。

イ 得られた酸化カルシウム 2.5 g に 0.10 mol/L の塩酸 100 mL を加えて溶解させた後、Al 源として塩化アルミニウムを、鉄源として塩化鉄 (Ⅲ) を表 1 の量論比になるよう加えた。

ウ 得られた Ca-Al または Ca-Fe 混合溶液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、1.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して pH を 12 に調整した。

エ その後、沈殿を含む溶液を 24 時間静置し、生成した沈殿物をろ過することで生成物を得た。

表 1 LDH 内のカルシウムと金属の割合

Ca-Al 系 LDH	Ca-Al (3:1)	Ca-Al (2:1)
Ca-Fe 系 LDH	Ca-Fe (5:1)	Ca-Fe (3:1)

- (2) 貝殻由来制酸薬と市販制酸薬の構造比較

ハイドロタルサイト、市販の制酸薬、ならびに私たちが作製した貝殻由来の制酸薬について、微細構造を比較するために走査型電子顕微鏡観察を行った。走査型電子顕微鏡（図 7 HITACHI TM4000Plus）は、可視光を用いる光学顕微鏡と比べて分解能が高く、光学顕微鏡では観察が困難な微小な粒子や表面構造まで詳細に観察できるという特徴を持つ。そのため、本研究では外観上の微細な違いを確認する目的で電子顕微鏡を用いた。なお、電子顕微鏡は丹原高校のものをお借りして使用した。

ア 試料を導電テープを貼った試料台に固定する。

イ チャンバーを閉じ、排気操作を行い、規定の真空度まで到達するのを待つ。

ウ まず低倍率で試料全体を確認し、フォーカス・非点収差（アスティグマ）を調整する。必要に応じて倍率を上げて詳細観察をおこなう。

各試料を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子の形状、集合状態、表面構造などに着目して比較を行った。ハイドロタルサイトは層状複水酸化物 (LDH) に分類される物質であることから、LDH 特有の構造が確認できるかどうかについても観察を試みた。



図 5 走査型電子顕微鏡

(3) 制酸性の評価

平原らの報告によれば、制酸剤には速効性を有し、胃内の好適 pH 範囲である 3.5～5.5 を長時間維持できる性能が求められる。また、制酸剤としては、1 回の服用で 0.1 mol/dm^3 の塩酸水溶液 50 cm^3 を中和でき、さらに 1 日の最大分量において 0.1 mol/dm^3 の塩酸水溶液 150 cm^3 を中和できる能力を有することが基準とされている。本研究では、表 2 に示した 6 つの試料を対象とし、先行研究に基づいてフックス変法を用い、制酸性の評価を行った。

表 2 フックス法に用いた試料

貝殻由来 Ca-Al (3:1)	貝殻由来 Ca-Fe (5:1)	市販制酸剤
貝殻由来 Ca-Al (2:1)	貝殻由来 Ca-Fe (3:1)	市販ハイドロタルサイト

フックス変法とは、人間の胃に見立てた環境での pH の変化を評価することで制酸性を評価する方法であり、以下の手順で行った。

ア 温度を $37 \pm 2^\circ\text{C}$ に保持した 0.10 mol/L の HCl 水溶液 50 mL をかき混ぜながら、試料を 1.0 g 添加する。

イ 試料の添加後、10 分間かき混ぜながら放置し、その後、 0.10 mol/L の HCl 水溶液を 1 分間に 2 mL の割合で滴下する。（本研究では装置の都合上、1 分ごとに 2 mL ずつ添加した。）

ウ pH の変化を pH メーター (APERAINSTRUMENTS 製 PH60-Z スマートペン型精密 pH 計) と連携したスマートフォンのアプリによって連続的に経過時間 60 分まで記録する。

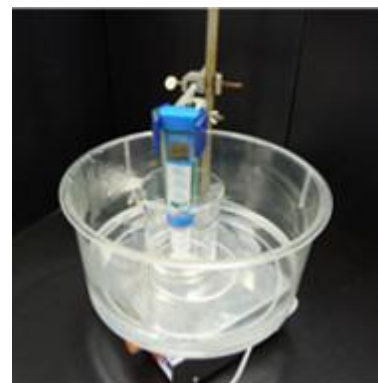


図 6 フックス変法の様子

4 結果と考察

(1) 貝殻由来制酸薬と市販制酸薬の構造比較

走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察の結果、市販の制酸薬およびハイドロタルサイトと、私たちが合成した貝殻由来の LDH との間には、外観上の大きな違いは見られなかった。いずれの試料においても、粒子が集合したような構造が確認され、粒子の形状や分布、表面の様子に顕著な差は認められなかった。また、ハイドロタルサイトに含まれる LDH の層状構造については、本実験で行った電子顕微鏡観察では明確に確認することができなかった。以上の結果から、走査型電子顕微鏡を用いて詳細に観察した場合においても、貝殻由来 LDH は、市販の制酸薬や LDH と外観的に大きな差がないことが明らかとなった。今後、X 線解析によって得られた結晶の同定をおこなう予定である。

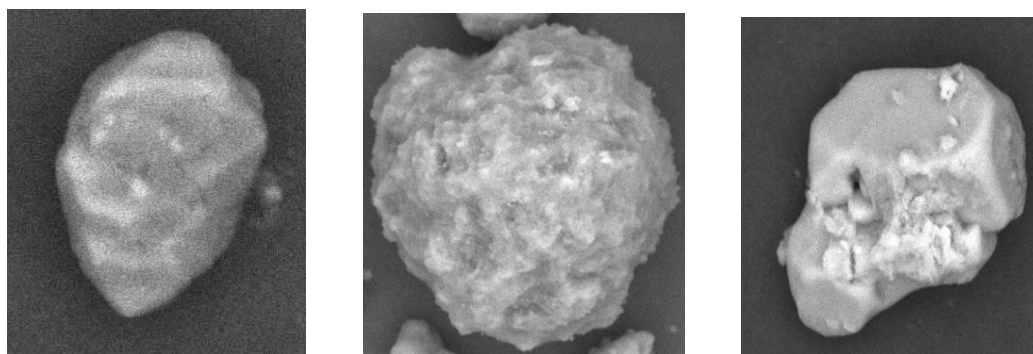


図 7 走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真 (倍率 $\times 1.0 \text{ k}$)
(左から制酸剤、市販ハイドロタルサイト、貝殻由来 Ca-Fe (3:1))

(2) 制酸性の評価

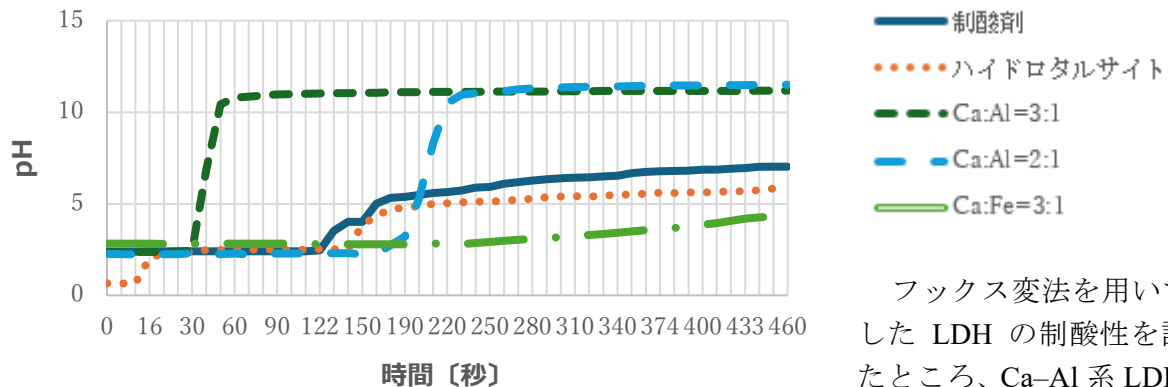


図8 フックス変法による pH の変化

能力は高いものの pH が 11 を超えてしまう結果となった。先行研究では、Ca/Al の配合物質量比を変化させると結晶性が変化するとあった^[5]が、Ca-Fe 系 LDH については、Ca-AL 系 LDH と比較して pH の変化が緩やかで最大値 pH=8.2 と市販のハイドロタルサイトや制酸剤に近い値を取ることが確認された。これは、Ca-Fe 系 LDH は Ca-Al 系 LDH と比較して水溶性が低く、中和反応が緩やかに進んでいくためと予想される。

フックス変法を用いて合成した LDH の制酸性を評価したところ、Ca-Al 系 LDH は先行研究の結果と同様に、中和

5 まとめ

(1) Ca-Al 系 LDH における Ca/Al 配合物質量比と制酸性の関係

Ca/Al 配合物質量比を変えることで LDH の結晶性が変わるという先行研究を元に制酸性にも変化があると仮説を立てたが、実際には大きな変化は見られなかった。Ca-Al 系 LDH の水溶性が高く、結晶性が上がっても水溶液中で速やかに溶けてしまうのではないかと考えている。

(2) LDH 内の三価金属の変更と制酸性

Al を Fe に置き換えて LDH を合成したところ、市販の制酸薬により近い性質の変化が見られた。この結果から、金属元素の違いが制酸薬としての性質に影響を与えている可能性が考えられる。しかし、このときに形成された LDH の構造が、従来の Ca-Al 系 LDH と同一であるのか、あるいは異なる構造を持つのかについては、現時点では十分に明らかになっていない。今後、X 線解析によって得られた結晶の同定を行いたい。

6 今後の課題

制酸薬として使用するためには、胃内の pH を適切な範囲に保つことが重要である。引き続き、pH を 3.5~5.5 の範囲に維持することを目標とし、そのために必要な Ca-Fe 系 LDH の使用量についても検討を行いたい。

7 謝辞

走査型電子顕微鏡 (HITACHI TM4000Plus) による撮影についてご指導・ご協力いただいた愛媛県立丹原高校玉井洋介先生にこの場を借りて心より感謝申し上げます。

8 参考文献

- [1] 海面漁業生産統計調査 https://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/kaimen_gyosei/index.html
- [2] 平原英俊, 澤井好幸, 曾澤純雄, 高橋諭, 梅津芳生, 成田榮一, 2002, 「Mg-Fe 系層状複水酸化物の合成とその制酸特性」、粘土化学、42 巻 2 号、p70-76
- [3] 大野 衣槻, 清水 和奏, 細川 惺菜, 藤江 栞理, 2022, 「アコヤ貝を用いた制酸薬の合成」令和 3 年度宇和島東高等学校 SSH 生徒課題研究論文集
- [4] 森 田 茂, 1990, 「アルミニウムと神経疾患」、生活衛生、34, 199-207
- [5] 木村研燦, 佐身木健, 平原英俊, 成田榮一, 2001, 「Ca-Al 系層状複水酸化物を經由する無機板状粒子の合成」第 45 回粘土科学討論会講演要旨集, p60-61