

アコヤ貝を用いた制酸薬の合成

2年3組 大野 衣槻 清水 和奏 細川 惺菜 2年4組 藤江 栞理
指導者 高橋 寛

1 課題設定の理由

令和4年5月31日付の日本経済新聞によると、真珠養殖に使用するアコヤガイの大量死の影響により、愛媛県の真珠生産量が全国一位の座から陥落してしまった^[1]。しかし、愛媛県庁の発表している「えひめの水産統計」によると、真珠の生産量は令和2年まで12年連続で全国一位（図1）であり、愛媛県の主要な産業である^[2]。中でも宇和島市は、南予地域の海岸線に見られるリアス海岸の影響で海面が穏やかなため、真珠養殖に適していることから質の良い真珠生産で全国に知られている^[3]。

真珠養殖では、アコヤガイから真珠を取り出したあと、貝柱を食用にするなどの利用は進んでいるが、重量の大部分を占める貝殻（図2）の利用は進んでおらず、主に廃棄処分にされることが多い。宇和島東高校では、これまでにアコヤガイに限らず地域の廃棄物として排出されるさまざまな貝殻の有効活用法を研究してきた^{[4][5][6]}。

本研究では、市販の胃薬にも含まれている物質である Mg-Al 系 LDH（合成ヒドロタルサイト）に着目した。LDH とは層状複水酸化物の略称で、金属水酸化物でできた基本層の間に陰イオンが挟み込まれた構造をした物質である。平原らは、Mg-Al 系 LDH の Al を Fe に置換した Mg-Fe 系 LDH の制酸性について評価している^[7]。貝殻に含まれるカルシウムは、マグネシウムと同じ2族元素であり、比較的性質が似ている。また、木村らの論文では、薬品から Ca-Al 系 LDH を合成できることが明らかになっている^[8]。従って、貝殻の主成分である炭酸カルシウムを再資源化することで Ca-Al 系 LDH を合成し、胃薬として活用できないかと考えた。

2 仮説

- (1) 貝殻を用いて Ca-Al 系 LDH を合成できる。
- (2) 貝殻を用いて合成した Ca-Al 系 LDH も、胃薬として利用されている Mg-Fe 系 LDH と同等の制酸効果を持つ。

3 研究の方法

(1) Ca-Al 系 LDH の合成

LDH の合成には、共沈法を用いた。まず、貝殻を用いた Ca-Al 系 LDH を合成するために、貝殻を 900°C で 10 時間加熱処理し、酸化カルシウム CaO に変化させた。これは、貝殻に含まれる不純物であるタンパク質コンキオリンを取り除くためである。この酸化カルシウム 2.5g に 0.10mol/L の塩酸 100ml を加え溶解させた。続いて、Al 源として塩化アルミニウム（米山薬品工業株式会社、米山一級）を量論比で Ca: Al = 3: 1 となるように加えた。得られた Ca と Al の混合

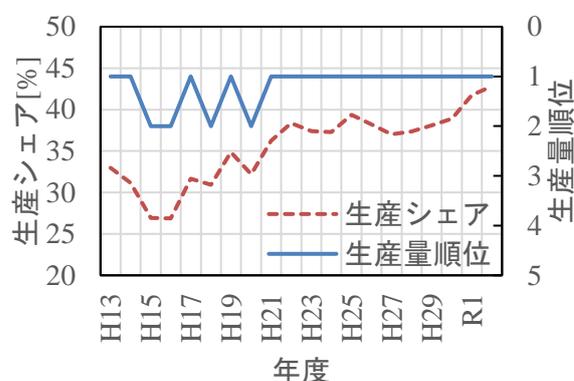


図1 愛媛県の真珠生産シェアと全国順位（えひめの水産統計より作成）

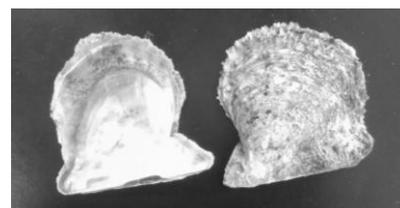


図2 アコヤガイの貝殻

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加えて pH を 12 に調整した。得られた沈殿を含む水溶液を 24 時間静置した後、沈殿物をろ過、洗浄し、生成物を得た。

Mg-Fe 系 LDH の制酸性を調べた平原らの論文では、水酸化ナトリウム水溶液を加える前に炭酸ナトリウムを加えていて、層間に炭酸イオンを含む LDH (炭酸型 LDH) を合成していた。しかし、カルシウムイオンは炭酸イオンと結合し、炭酸カルシウムの沈殿を生成してしまうため、本研究では炭酸ナトリウムを使用せず合成した。従って、層間には塩化物イオンが含まれていることになる。

続いて、比較試料として試薬から Ca-Al 系 LDH の合成を行った。塩化カルシウム (片山化学工業株式会社、KC 一級) と塩化アルミニウムを量論比で Ca: Al= 3: 1 となるように混合し、純水で溶解させた。続いて、攪拌しながら 1.0mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH を 12 に調整した。得られた沈殿を含む水溶液を 24 時間静置した後、沈殿物をろ過、洗浄し、生成物を得た。

得られた生成物は、岡山大学に協力を得て、粉末 X 線回折法により評価した。粉末 X 線回折法は、規則正しく並んでいる原子の配列によって散乱される X 線の強め合った回折線が異なるという特徴を利用するもので、その物質を同定することができる⁹⁾。

(2) 制酸性の評価

平原らの論文によると、制酸剤に対する要求特性は「速効性があり胃内の好適 pH 範囲である 3.5~5.5 を長時間維持することである。また、制酸剤としての基準は、1 回の服用で 0.1mol/dm³ の HCl 水溶液 50cm³ を中和できる能力をもち、1 日の最大分量で 0.1mol/dm³ の HCl 水 150cm³ を中和できる能力をもつことである。」と記述されている。本研究では、表 1 に示す試料について、先行文献に従い、以下のフックス変法を用いて制酸性を評価した。

表 1 フックス変法で制酸性を評価した試料

	詳細	略称
試料 1	貝殻から合成した CaAl 系 LDH	Ca-Al 系 (貝殻)
試料 2	試薬から合成した Ca-Al 系 LDH	Ca-Al 系 (試薬)
試料 3	市販の Mg-Al 系 LDH (富士フィルム和光純薬)	Mg-Al 系 (薬品)

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、図 3 のような装置を用いて、以下の手順で行った。

- ① 温度を 37±2°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。
- ② 試料の添加後、10 分間かき混ぜながら放置し、その後、0.1 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。)
- ③ pH の変化を pH メーター (APERA INSTRUMENTS 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 3 フックス変法の様子

4 結果と考察

(1) Ca-Al 系 LDH の合成

図 4 に各試料の粉末 X 線回折の結果を示す。どの試料も、12°、23° など多くのピークが Ca-Al 系 LDH と一致したことから、試薬からも貝殻からも Ca-Al 系 LDH の合成に成功したと言える。し

かし、40°付近に小さなピークが多いため、不純物も含まれている（不純物： $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）ことが分かった。

さらに、試薬から合成したものは結晶性が高く、貝殻から合成したものは結晶性が低いことから、この結晶性の違いが制酸性に影響を及ぼす可能性がある。

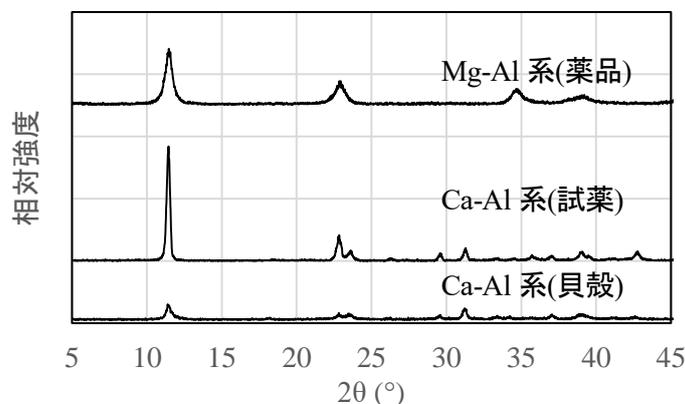


図4 粉末X線回折結果

(2) 制酸性の評価

図5に、各試料のフックス変法によるpHの変化を示す。既存の制酸剤であるMg-Al系LDHは600秒の時点で一瞬だけpH 5.5を超えたが、その他の時間は安定してpH 3.5~5.5の間を保っているため、実用化されているのも当然であるが、制酸剤としての性能は十分であった。

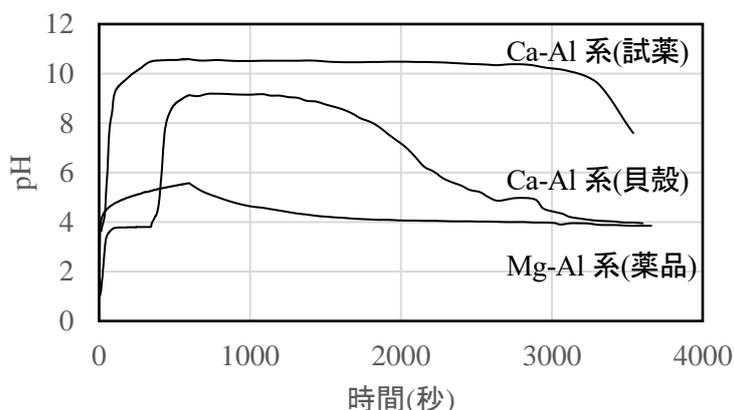


図6 フックス変法によるpHの変化

それに対して貝殻から合成したCa-Al系LDHは、投入初期は溶解しにくく、その後pHが上昇して以降、2500秒までpH 5.5以上となったことから、中和する能力は十分である。しかし、最大pHが9程度と高くなりすぎていることから、このままでは制酸剤としての利用は難しいと言える。例えば、使用量を調節することで、pHの上昇を抑えながらpHを3.5~5.5に保つことができるかどうか検討したい。

また、試薬から合成したCa-Al系LDHは、投入初期からpHが9以上を保ち続けていて、中和する能力は貝殻から合成したCa-Al系LDHよりも高くなることが分かった。この理由は、粉末X線回折の結果で違いのあった結晶性が影響しているのではないだろうか。LDHの結晶性を向上させる方法として、沈殿させた後の溶液を高温・高圧で熟成させる水熱法があることから、貝殻から合成したLDHでも同様の結果を得ることができる可能性がある。また、中和する能力が高いということは、使用量を減らすことができるともいえる。使用量を最適化することで、pHを3.5~5.5の間に保つことができないか検討する必要がある。

また、今回の実験はLDHの層間に塩化物イオンを取り込んだ塩化物イオン型Ca-Al系LDHで

行ったものである。比較試料として用いた Mg-Al 系 LDH (合成ヒドロタルサイト) は層間に炭酸イオンを含む炭酸イオン型であるため、今後の実験では貝殻から炭酸型 Ca-Al 系 LDH を合成し、その制酸特性を調べたい。その手法としては、塩化物イオン型 LDH を炭酸ナトリウム水溶液など、炭酸イオンを含む水溶液と混合し、層間の陰イオンをイオン交換する手法を検討している。

今回、貝殻から Ca-Al 系 LDH を合成できることを見出したが、LDH はイオン交換体や触媒としても研究が進められていることから、得られた LDH の他の用途についても検討を進めたい。

5 今後の課題とまとめ

貝殻から共沈法を用いて Ca-Al 系 LDH を合成できることを見出した。フックス変法により制酸性を評価したところ、中和する能力は高いが、pH が上がりすぎており、制酸薬として求められる pH を 3.5~5.5 に保つ性能のためには使用量などをさらに検討する必要がある。

今後は、使用量の調整を行うとともに、市販の合成ヒドロタルサイトと同様、層間の塩化物イオンを炭酸イオンに置き換えた炭酸イオン型 Ca-Al 系 LDH を合成して、制酸性を評価したい。また、平原らの論文では、神経毒を示すことが知られる Al を Fe に置き換えた Mg-Fe 系 LDH を評価している。私たちも、Ca-Al 系 LDH の Al を Fe に置き換えた Ca-Fe 系 LDH を合成し、評価してみたい。

この他にも、LDH はイオン交換体や触媒としての利用も研究されていることから、多用途への展開ができないか検討を進めたい。

謝辞

今回の研究を進めるにあたり、ご助言いただきました岡山大学環境理工学部の特命教授三宅通博様、粉末 X 線回折法による生成物の分析にご協力いただいた同大無機機能材料化学研究室の教授亀島欣一様、准教授西本俊介様、研究室の方々にこの場を借りて心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 「愛媛の真珠、21年産で首位陥落 大量死響く」、日本経済新聞、令和4年5月31日
- [2] えひめの水産統計、愛媛県庁、<https://www.pref.ehime.jp/h37100/toukei/index.html>
- [3] ふるさと宇和島 newsletter★vol.14、宇和島市、令和2年3月18日配信
- [4] 石山春菜・二宮紗弥・東野乃、「カキ殻粉末を用いた水質浄化-赤潮の未然防止に向けて-」、平成28年度宇和島東高等学校 SSH 生徒課題研究論文集、p83-86
- [5] 佐竹陸真・前田喬祐・岩本拓哉・細田佑樹、「カキ殻タイルへの耐水性の付与と遮熱性向上」、平成30年度宇和島東高等学校 SSH 生徒課題研究論文集、p103-106
- [6] 竹内愛花、「貝殻焼成カルシウムの消臭効果に関する研究」、令和元年度宇和島東高等学校 SSH 生徒課題研究論文集、p190-191
- [7] 平原英俊・澤井好幸・曾澤純雄・高橋諭・梅津芳生・成田榮一「Mg-Fe 系層状複水酸化物の合成とその制酸特性」、粘土化学、2002年42巻2号、p70-76
- [8] 木村研也・佐々木健・平原英俊・成田榮一、「Ca-Al 系層状複水酸化物を經由する無機板状粒子の合成」、Clay Science Society of Japan、p60-61
- [9] 加藤誠軌著、セラミックス基礎講座3 X線回折分析、内田老鶴圃(1990)