

ホタテガイ貝殻を用いた複合粒子型融雪材の試作と評価 (第二報)

下野 功、高橋志郎、五十嵐一長*、高橋昱彦**、田中孝***

Trial Production and Evaluation of Composite-type Snow Melting Material by Utilizing Scallop Shell (II)

Isao Shiono, Shiro Takahashi, Kazunaga Igarashi*, Akihiko Takahashi** and Takashi Tanaka***

要 旨

北海道の水産系副産物・廃棄物第1位であるホタテガイ貝殻は、安価でも大量使用の見込める製品と、少量でも付加価値の高い製品の両方の素材として、目的別に利用することが望ましい。前者として、ホタテガイ貝殻を利用した融雪材の開発を行い、その試作と評価の一部については前報にて既に報告した。本報では、試作した融雪材の評価試験の結果について報告する。本研究の結果、貝殻融雪材は市販の比較用融雪材と同等、もしくはそれ以上の融雪性能を持つことが示された。さらに、雪を融かした後、土の上に残った貝殻は、酸性雪や酸性雨による土壌の酸性化を抑制する働きがあり、加えて、土壌中に溶けたカルシウムは、植物の生育に必要なミネラルとして作用するという、3つの効果が期待できる。

1.はじめに

北海道のホタテガイの水揚げ量は年間約40万トンと全国第一位を誇る。一方、その多くは水揚げされた地域で剥き身に加工され、不用となった貝殻は北海道の水産系副産物・廃棄物の種別第一位という問題も併せ持つ。貝殻利用のための開発コンセプトは、安価でも大量使用の見込める製品と、少量でも付加価値の高い製品の両方の素材として、目的別に利用することが望ましい。このようなコンセプトに基づき、前者の例として、既に牧草地等に散布する土壌改良材として利用されており、貝殻を大量に使用する製品のひとつを担っている。しかし、その利用は春から夏に限られ、雪国北海道における冬期間の利用を目的とした製品開発が求められている。牧草地等に散布する土壌改良材のように、雪の上に散布する物として融雪材があ

り、冬期間に大量使用する製品として期待される。前報¹⁾において、芯材を貝殻とし、その周囲に微粉炭を固着させた貝殻融雪材を試作し、その評価としてフィールドテストを行った。本報では、貝殻融雪材の開発と製品化の第二報として、性能評価試験の結果に基づく貝殻融雪材の特徴について報告する。

2.実験方法

融雪材の作製方法については、前報¹⁾で報告した。貝殻を芯材として用い、その周囲に付着させる微粉炭の量を2%から16%まで2%幅で変化させ、複合粒子型融雪材（以後、貝殻融雪材）を作製した。

微粉炭量を変えて作製した試料の白色度を知るために、測色色差計（日本電色工業（株）製Z-Σ

* 株式会社北海道スカラップ、
** 有限会社道南グリーン研究所、
*** 函館工業高等専門学校

80) を用いた白色度測定を行った。ハンターLab 表色系でL (明度)、a(色度)、b (色度) を測定し、以下の (1) 式より白色度を求めた。

$$W(\text{Lab})=100-[(100-L)^2+a^2+b^2] \dots (1)$$

尚、比較のため、市販の炭系融雪材についても、その白色度を測定した。続いて、積分球を取付けた蛍光分光光度計 (日本分光(株)製FP6600) を用い、貝殻融雪材と比較用融雪材の光吸収率 (= 100 - 光反射率) を測定した。

太陽光の吸収による試料温度の上昇を測定するため、オリジナルの試験装置を作製した。ポリスチレン製シャーレの底に温度センサの付いたアルミ板を置き、その上に融雪材を敷き詰め、アルミ板の温度を測定することで、融雪材の雪を融かす性能を評価した。また、測定日による日射量の違いを校正するために、前述の装置に光が当たると電圧が発生する日射量センサを取り付け、試料温度と日射量を同時に測定できるようにした。

貝殻融雪材と比較用融雪材の緻密性を比べるため、光学顕微鏡 (島津製STZ-40TBa) と電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM、日本電子 (株) 製JSM-6320F) を用いた断面観察を行った。走査電子顕微鏡は、試料表面に金をコートし、加速電圧10kVで、融雪材断面の二次電子像観察を行った。

冬期間、当センター敷地内に降った雪を採取し、

その雪融け水の水素イオン濃度指数 (pH) 測定を行った。また、雪融け水をろ過し、ろ紙に残った不純物の元素分析を、蛍光X線分析法 (XRF、島津製作所 (株) 製XRF-1700) で行った。Rh管球を用いて、40kV、70mAの条件でBeからUまでの元素について、ろ紙と共に分析した。

土壌カラムを装備したオリジナルの試験装置を作製し、土壌に0.2%の貝殻および石灰を混合し、そこにpH=3の人工酸性雨を一定速度 (流速30mL/h) で滴下させ、土壌を中和する性能評価試験を行った。

3.結果及び考察

3.1融雪材の性能評価

本研究で作製した代表的な貝殻融雪材を図1に示す。ここで、貝殻融雪材の断面構造の模式図を示すが、貝殻の光吸収性能を上げるために、貝殻を芯材とし、その周囲に微粉炭を付着させている。この構造からして、太陽の光を効率よく吸収するためには、添加した微粉炭量がキーポイントとなる。そこで、適切な微粉炭量を求めるために、貝殻に対する微粉炭の添加量を2%から16%まで変化させた貝殻融雪材を作製し、色彩色差計を用いてその白色度を測定した。結果を図2に示す。微粉炭量の増加に伴い白色度は低下し (黒色化が増

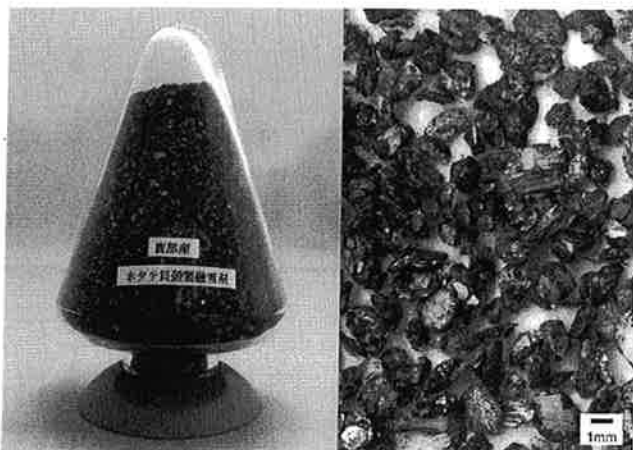


図1 複合粒子型貝殻融雪材の断面模式図と写真

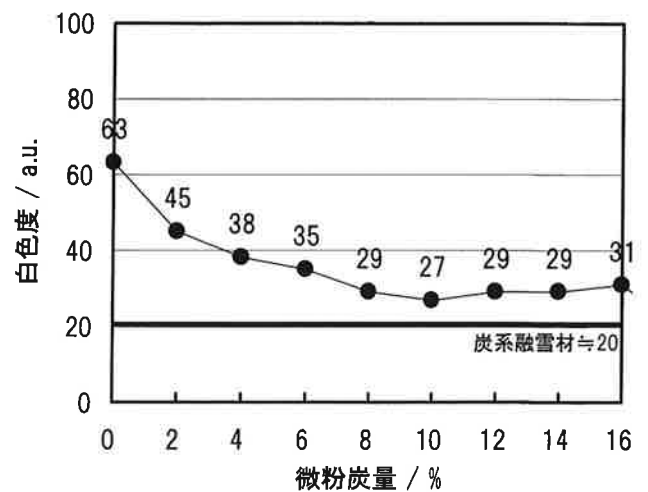


図2 貝殻融雪材の微粉炭量による白色度の変化

し)、8%の微粉炭量で白色度は約30に達し、その後はほぼ一定の値を示した。尚、比較用融雪材の白色度は約20であった。ところで、融雪材にとって重要なのは、光を良く吸収する性質を有することである。そこで次に、積分球を取付けた蛍光分光光度計を用いて、貝殻融雪材と比較用融雪材の光吸収率(=100-光反射率)を測定した。結果を図3に示す。微粉炭量の増加に伴い光吸収率は増大し、8%で約90%に達し、その後はほぼ一定の値を示した。尚、比較用融雪材の平均吸収率は93%であった。以上の結果から、適切な微粉炭量は最低8%、余裕を見て約10%と判断した。しかし、この微粉炭量においても、太陽光を吸収する性能は比較用融雪材よりもわずかに劣ることが知られた。

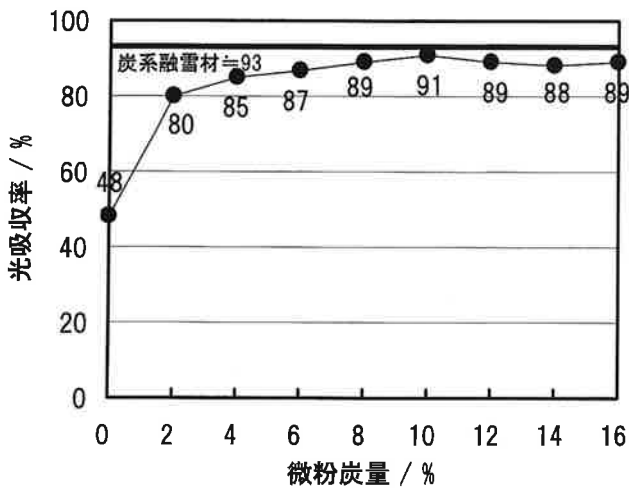


図3 貝殻融雪材の微粉炭量による光吸収率の変化

次に、太陽光の吸収による試料温度の上昇結果を図4に示す。ここで、図4の縦軸は、試料温度から気温を引いた値を示し、この値をもって、試料に太陽光が当たって上昇した温度分とした。なお、日の出前と日の入り後において、試料温度が気温よりも低い値(縦軸がマイナスの値)を示したが、これは放射冷却現象によるものと考えられる。各試料を同一重量で測定したところ、貝殻融雪材の温度は比較用試料のそれを上回る結果を示した。ここで、測定日の異なる3日間の測定結果を表1に示す。これより、測定日の日射量の違いにより試料温度が異なり、定量的な比較が困難という問題が生じた。そこで、日射量センサを取り付け、試料温度と共に日射量も測定できるよう、装置を改良した。図5は、一日における日射量計の出力電圧変化

表1 貝殻、貝殻融雪材、および比較用融雪材の太陽光により上昇した温度の平均値(8~16時)

日付 (2009年)	貝殻 (°C)	貝殻 融雪材 (°C)	炭系 融雪材 (°C)
3/21	+6	+15	+10
4/11	+8	+26	+20
4/12	+8	+24	+18

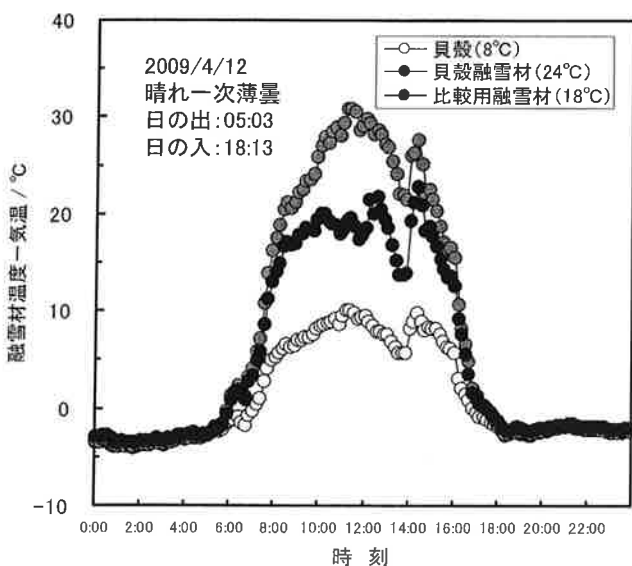


図4 屋外にて測定した貝殻、貝殻融雪材、および比較用融雪材の試料温度変化

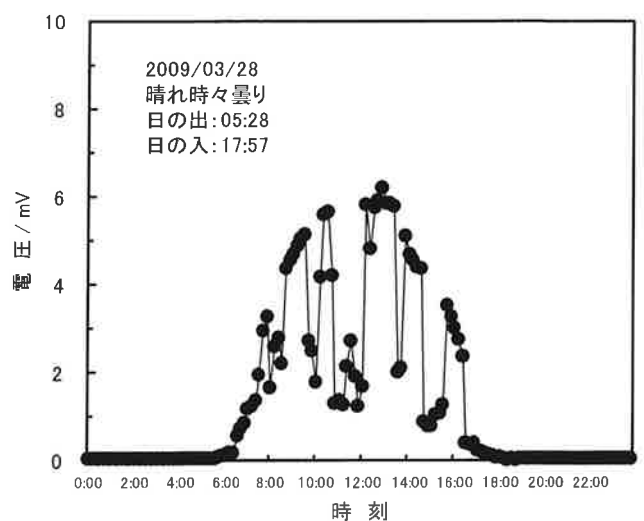


図5 屋外にて測定した日射量計の出力電圧変化

圧の変化を示したもので、太陽が雲に隠れると、電圧が降下することを示している。表2は全天・日射量を示したもので、気象台の発表と、我々の測定値は、概ね一致していることが分かる。この改良した装置を用い、融雪材の温度から求めたエネルギーと、日射量から求めたエネルギーを用いて、見掛けの光-熱エネルギー変換効率（以下、エネルギー効率）を求めた。結果を図6に示す。

表2 全天日射量（気象台発表値および実測値）

日付 (2009年)	気象台発表値 (MJ/m ²)	実測値 (MJ/m ²)
3/21	18.5	19.4
3/28	18.0	16.4
3/29	19.5	20.3

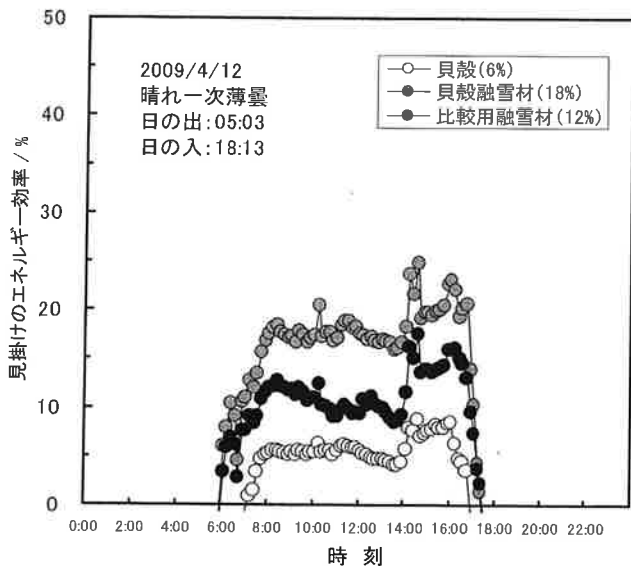


図6 屋外にて測定した貝殻、貝殻融雪材、および比較用融雪材の見掛けのエネルギー効率変化

エネルギー効率は、比較用融雪材が約12%であるのに対し、貝殻融雪材は約18%と高い値を示し、貝殻融雪材が比較用融雪材を上回る結果を示した。表3に3回の測定結果を示すが、各試料のエネルギー効率は、測定を行った日の日射量に因らず、ほぼ同じエネルギー効率を示し、比較試験として改善が見られた。

ここで、貝殻融雪材と比較用融雪材のエネルギー

表3 貝殻、貝殻融雪材、および比較用融雪材の見掛けのエネルギー効率の平均値（8~16時）

日付 (2009年)	貝殻 (%)	貝殻 融雪材 (%)	炭系 融雪材 (%)	全 天 日射量 (MJ/m ²)
3/21	7	19	11	19
4/11	5	17	11	27
4/12	6	18	12	20
平均	6	18	11	

効率は、白色度や光吸収率の結果から予測されるものとは逆の結果を示した。その原因を調査するために、両者の断面を光学顕微鏡と走査電子顕微鏡で観察した。結果を図7と図8に示す。貝殻融雪材は比較的緻密であるのに対し、比較用融雪材には多くの空隙（空気層）が存在することが知られた。空気は、炭系融雪材の主成分である炭素や、貝殻融雪材の主成分である炭酸カルシウムと比較し、熱を伝え難いことが知られている。これより、比較用融雪材のエネルギー効率が低い値を示したのは、太陽光の照射により発生した熱を伝え難い構造になっていることが原因と推察される。

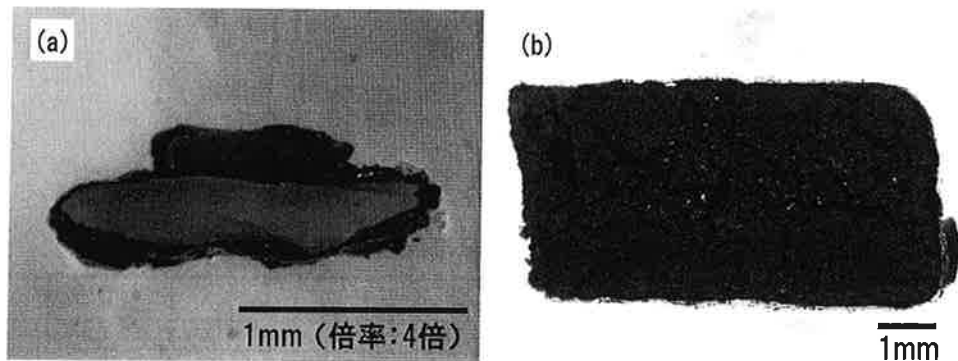


図7 光学顕微鏡による断面観察結果
(a)貝殻融雪材、(b)比較用融雪材

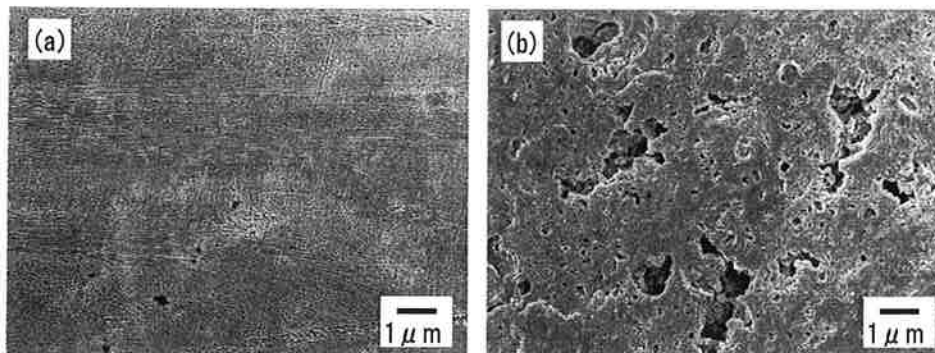


図8 走査電子顕微鏡による断面観察結果
(a)貝殻融雪材、(b)比較用融雪材

3.2 土壌改良の性能評価

近年、化石燃料の燃焼により生成した硫黄酸化物や窒素酸化物が原因で、酸性雨や酸性雪の問題²⁾が深刻化している。2009年1月から3月にかけて当センター敷地内に降った雪を採取し、その雪融け水のpH測定を行った。その結果を図9に示す。約60%の割合で5.6以下の値を示した。ここで、雪融け水に二酸化炭素(CO₂)が溶解すると弱酸性を示し、CO₂の溶解が原因となるpHの下限値が5.6であることから、このCO₂の影響によるものを除くために、5.6以下のものだけをカウントした。酸性雪による土壌の酸性化は、次のような機構で生じる。化石燃料の燃焼により、工場や車から排出される窒素酸化物や硫黄酸化物は、太陽光

からエネルギーを受け、上空で硝酸や硫酸へと変化し、これらが雲の中で雪に溶け込み、地上へと舞い降り、土壌を酸性化させると考えられている。我々は、物を燃やしてしまうと、消えて無くなってしまいうように思いがちであるが、実はそれは無くなっているのではなく、姿・形を変えてこの地球に存在しているということを、改めて認識させられる現象である。前述のセンター敷地内に降った雪融け水の酸性化の原因を調査するために、容器内で雪を融かしたところ、黒い粒子のようなものが見られた。この黒い粒子をろ過し、蛍光X線分析を行った結果を表4に示す。これより、硫黄酸化物の存在が示唆された。この結果は、前述の酸性雪発生のしくみと、良い一致を示す。

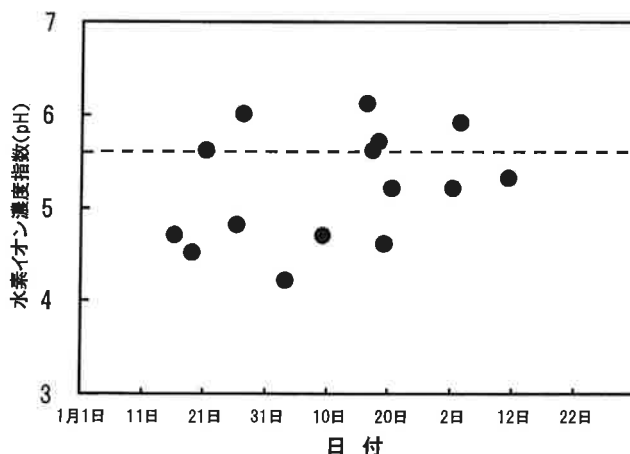


図9 雪融け水の水素イオン濃度指数 (2009年に北海道立工業技術センター敷地内に降り積もった雪)

表4 雪融け水に含まれていた黒色粒子の蛍光X線分析結果 (FP法による半定量値)

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	Total
60	9	9	8	5	4	3	2	100

ところで、雪融け後、周囲に付着していた微粉炭が剥がれ落ちた貝殻は、土の上や芝生の上に堆積する。この貝殻が土壌を改良する性能について評価した。土壌カラムを装備したオリジナルの試験装置を作製し、土壌に0.2%の貝殻および石灰を混合し、そこにpH=3の人工酸性雨を一定速度(流速30mL/h)で滴下させ、土壌を中和する性能評価試験を行った。その結果を図10に示す。貝殻は石灰と同等の、土壌を中和する性能を持つことが確認され、例えば、1平米に60gの貝殻融雪材を散布すると、約1,000リットルの酸性雨に対して緩衝能力を持つことが示唆された。これより、雪上に散布した貝殻融雪材は、雪融け後も、酸性雨や酸性雪の中和剤として作用することが期待される。

次に、貝殻融雪材が土壌を改良した後、植物を育てる作用について考察する。貝殻の主成分は炭酸カルシウムなので、酸性雪中の硝酸や硫酸と反応して、カルシウムイオンが生成する。このカルシウムイオンは、植物の成長に必要なミネラルとして作用すると考えられる。そのひとつの証拠として、ゴルフ場内の歩道沿いの芝生は、人やカートが移動する影響で、葉が切れてしまったり、根から抜けてしまったりすることが多いが、貝殻を敷き詰めた歩道沿いに生育する芝生は強いことが分かった。この理由を知るために、文献調査したところ、次のようなことが示唆された。植物の細胞には細胞壁があり、その間にペクチンと呼ばれる多糖類が存在する。このペクチンは、細胞と細胞をくっつける役割を担っており、カルシウムは、

このペクチンに多く存在することが知られている。カルシウムが欠乏すると、細胞間の接着が弱まり、病気にも掛かり易くなることが知られている。これより、貝殻融雪材は、土壌を中和した後、植物の成長に必要なミネラルの供給源として作用することが期待される。

4.まとめ

以上の研究開発を経て、北海道認定リサイクル製品の認定を受け、共同研究を行った企業にて貝殻融雪材を製品化³⁾した。本研究のまとめを以下に示す。

- (1) 貝殻融雪材は、比較用融雪材と同等、もしくはそれ以上の融雪性能を持つことが示された。
- (2) 雪融け後、土の上に残った貝殻は、酸性雪・雨による土壌の酸性化に対し、石灰と同等の土壌中和性能を持つことが示された。
- (3) 酸性雪・雨により溶けた後の貝殻は、植物の生育に必要なミネラルの供給源として作用することが期待される。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、産学官連携のコーディネーター的役割を担っていただいた盛田昌彦氏(鹿部町役場)に衷心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1)下野 功、高橋志郎、河野一長、大江芳正、高橋昱彦、田中孝：北海道立工業技術センター研究報告、第10号(2008)、p.74~77
- 2)畠山史郎：酸性雨(日本評論社、ISBN4-535-04823-1)
- 3)<http://www8.ocn.ne.jp/~ooe/scallop/product/use3.html>

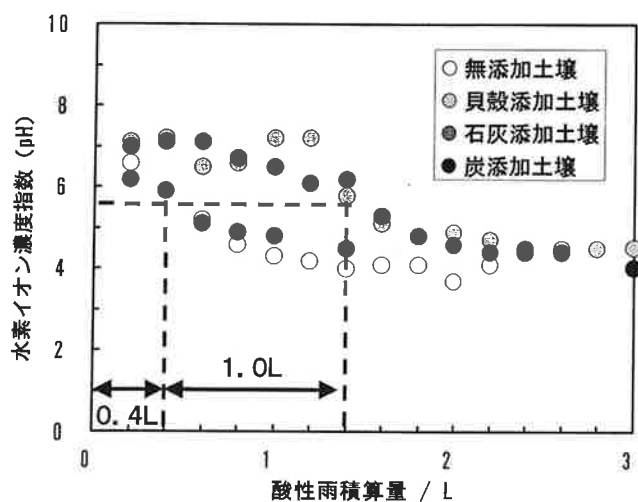


図10 カラム内土壌を通過した人工酸性雨 (pH=3) の水素イオン濃度指数変化