

平成 21 年度食品産業グリーンプロジェクト技術実証モデル事業

食品加工残渣としてのホタテ貝殻を用いる新素材開発技術の実証

(ホタテ貝殻を用いた高機能性プラスチック)

協議会 ホタテ貝殻粉末充填新素材有効化技術実証協議会
実証企業 ヤマホン佐藤商店

▶ 実証課題の必要性と目的

近年化石燃料使用の削減や循環型社会の推進、国内資源の有効利用が大きな関心事となっている。北海道の主要な水産物の一つであるホタテ生産では、毎年約 20 万トンの貝殻が廃棄されている。特に噴火湾地域では加工用 2 年貝が生産の殆どを占め、水産加工場で分離された貝殻は、有償で処理業者に引き取られて処分される場合が多い。これまでも様々な再生利用法が検討されてきたが、その利用は一部にとどまっているため、さらに有効な利用法が求められている。

一方、高品質で定評のあるわが国産生鮮食品には海外輸出を含めた広域流通に耐える新規包装資材へのニーズも高く、これをバイオマス未利用資源から製造する技術は今後のわが国農林水産業の発展に大きく寄与できる。

このような背景のもと、ホタテ貝殻を粉砕した粉末をバイオマス由来の生分解性プラスチック（ポリ乳酸）に充填し、抗菌性等の機能を付与した食品包装資材として用いれば、微生物の繁殖による品質の低下を抑えて流通できる可能性がある。その実用化によって、石油由来のプラスチック廃棄物を減らすことができるとともに、未利用のホタテ貝殻の有効な再生利用法となる。そこで本課題では、ホタテ貝殻粉末製造技術の確立とそれを充填したプラスチック包装資材を試作し、その抗菌性等を検証して新規の包装資材開発とその技術実証を目的とした。

▶ 実施体制

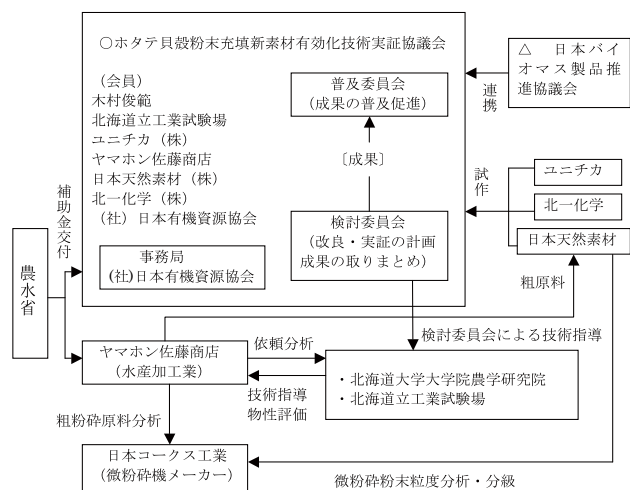


Fig.1 事業実施体制の概要

Fig.1 に事業実施体制の概要を示す。実証協議会、および技術開発・改良・実証活動には産学官が有機的に協力・連携して事業を推進する体制とし、役割を分担した。

<貝殻粉砕>

- ・原料貝殻の確保・前処理・粗粉砕：ヤマホン佐藤商店
- ・粗粉砕原料の焼成・微粉砕：日本天然素材
- ・微粉砕試料の粒度分布計測・分級：日本コークス工業

<プラスチック資材試作>

- ・マスターバッチ（MB）提供とフィルム資材の試作：北一化学
- ・プレス成型によるシート・板状資材試作とその基礎性能計測：ユニチカ

<技術開発指導・製品評価>

- ・試作物の性能評価と粉砕技術の適正化：北海道大学大学院
- ・MB および成型条件検討・製品物性評価：北海道立工業試験場

▶ 実証活動の取り組み

理想的にはホタテ貝殻を排出する食品加工場にて付加価値のある最終製品にまで仕上げるのが望まれる。本課題では、食品加工場における粉砕装置の設置に対して法的規制を始めとする障害が存在したため、技術開発の内容には大きな変更はないが、主な粉砕操作に関連する部分を課題参加企業に委託する下記のような方式を採用した。

ホタテ貝 → ヤマホン佐藤商店：粗粉砕機（20～30 mm径）
→（輸送）→ 日本天然素材（株）：焼成 → 微粉砕 → 日本コークス工業にて分級 → 最適化検討

バイオマス樹脂 → 北一化学、ユニチカにてホタテ貝微粉末を混練してプラスチック製品試作 → 試作物品を北海道立工業試験場、および北海道大学にて各種物性と機能性評価

ホタテの生産、および貝殻処理プロセスの概要を Fig.2、Fig.3 に示す。本課題では、水産加工場での分離貝殻を対象とした。既述のように、本事業での実証技術は2つに大別され、ホタテ貝殻の粉碎微粒子化技術による付加価値向上、バイオマスプラスチックとの組合せによる食品包装資材開発とからなる。Fig.2 から、水産加工場搬入以前の環境負荷も小さくないが、最近増加傾向にある貝殻付着物は工場持ち込み以前に除去処分されるので、貝殻の利用という視点では問題が小さい。

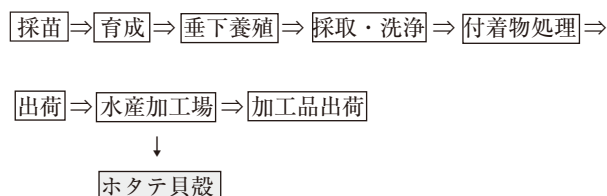


Fig.2 加工用ホタテ貝の生産プロセス

Fig.3 のフローのうちで、粉碎条件、焼成条件、用途に見合う粒径粉碎物取得、さらに原料の適正混練のためのマスターバッチ製造、製品試作を技術開発のねらいとした。

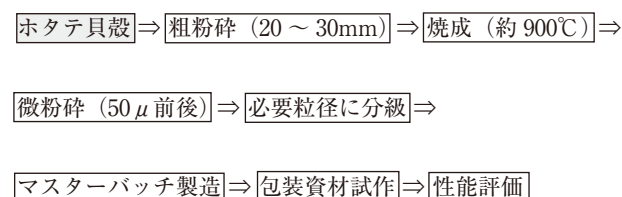


Fig.3 本課題における貝殻粉碎、製品試作プロセス

▶ 実証の成果と現状の課題

1) 粉碎工程における焼成の効果



Fig.4 約 900℃焼成後の粉碎物
焼成によって有機成分の分解・離脱がおきて純度の高い CaO となる

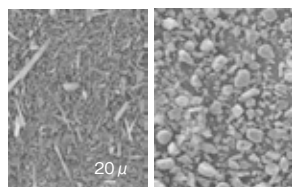


Fig.5 焼成の有無による粉碎粒子の比較 (SEM 写真)

左：未焼成物粉末、右：焼成物粉末

Fig.3 に示したように、本課題ではホタテ貝殻の粗粉碎後に焼成工程を挿入したことで、主成分である CaCO_3 を脱炭酸して CaO にした。これにより、Fig.4 のように、純白色の粉末化ができた。また、Fig.5 のように粒子形状の改善が図られ、取り扱いが容易になった。加えて、貝殻強度が低下したこともあって、粉碎操作が容易になった。

2) 粉碎工程の適正化

計画当初は平均粒径が $15 \sim 25 \mu$ 程度になるまでの連続粉碎を想定したが、協議会メンバーらによる既往知見から、いったん $25 \sim 100 \mu$ に粉碎後、分級操作によって 50μ 以下の必要微粉末を得るように変更した。これによって、粉碎機の負荷を低減でき、装置のライナー部の磨耗もかなり抑制できるようになった。

3) 製品試作

ホタテ貝殻粉末をフィラーとするマスターバッチを作成した。主要樹脂としてポリ乳酸 (PLA) を想定したが、その基本特性に由来する障害から、軟質樹脂 PBS (商品名:ビオノーレ) をベースとした。成型製品としてインフレーションによるフィルム (厚さ $25 \sim 35 \mu$)、およびプレス成型品としてシート、板状物 (厚さ $0.5 \sim 3\text{mm}$) を試作した。PLA、および貝殻粉末の混合比には制約ができたが、その範囲内での成型は可能であった。試作品の 1 例を Fig.6 に示す。



Fig.6 インフレーションフィルムの試作例
右の純粋 PLA フィルムに比べて左の貝殻混合試作フィルムは半透明になった

4) 試作品の性能評価

物性試験 (J I S 規格の温度帯に加え、低温流通を想定した $+5^\circ\text{C}$ 、 -20°C 設定)、水蒸気透過性試験 (J I S 規格)、抗菌性試験を行った。結果として、物性には硬質樹脂としての PLA および貝殻粉末の影響が大きく出、強度はあるが伸びの小さいフィルムとなった。シート等では、その問題はなかった。また、水蒸気透過性が従来プラスチックに比べて大きく、蒸発散を伴う生鮮品用包装材としての適性が認められた。焼成によって CaO としたことにより、粉末自体の抗菌性は非常に強くなったが、樹脂に混ぜた場合はその効果が減じる傾向にあった。PLA と貝殻の混入によって、水と接触できる環境下で効果が発現すること、また材料が薄い場合に有利なことも判明した。

▶ まとめと今後の展望

ある程度の制約はあるものの、貝殻粉末の生産、およびそれを用いたのバイオマス由来食品包装資材の試作ができた。また実験室レベルでの評価ではあるが、試作品の物性、機能性等も許容の範囲内で具備しており、新規素材開発技術の実証ができたと判断された。

本技術はホタテに限らず、 CaCO_3 を主成分とする他の貝類にも適用可能であり、また製品が機能性を有する流通資材としての利用が見込めよう。一方、本技術の商業的運用に伴うコスト、装置の耐久性、また包装資材の現実環境下における性能、機能性および耐久性等については更なる検証が必要である。

【お問い合わせ】

名称：(社) 日本有機資源協会内 ホタテ協議会 (略称)

担当者名：(社) 日本有機資源協会主幹 加藤俊明

TEL 03 -3297 -5618 e-mail: kato1773@jora.jp