

特別賞

卵殻のリサイクルによるPM2.5吸着材料の開発

米子工業高等専門学校物質工学科

壺内 健太郎 塚口 湧太 野田 悠成

1. 緒言(序論)

我々はこれまでに食品廃棄物である卵殻に着目した応用研究を継続的に進めてきた。本研究では、卵殻が示す空気中の化学物質を吸着する機能を発展させて、大気中の有害物質であるPM2.5にも適用できるのではないかという疑問を持ち、その検証を行うことにした。まず、県内研究機関の有する空きマシンを拝借して行ったPM10の吸着機能評価試験を実施することで、卵殻がPM2.5を吸着する見込みを確認した。その上で、専用の評価装置を導入・使用することによって目的とする吸着機能を証明した。吸着材料を作製する際には、卵殻が容易に破片が飛散しやすい問題があることに気を付けて、石膏と構造した試料板を作製することで、卵殻破片が町散らないPM2.5吸着試験を実施できるようにした。この評価試験は、コロナ感染拡大による休校期間等に、各メンバーの滞在する自宅の所在地である鳥取県と熊本県において定点測定を行い、外気のPM2.5量の性質を踏まえた卵殻による吸着現象に関する性能評価を行い、各種分析結果についての考察を行うことにより、石膏と卵殻膜を混合するだけで作製できるPM2.5吸着材料を開発した。

2. 研究背景・目的

近年、中国やインドを中心に世界中で問題視されている大気汚染物質のひとつにPM2.5がある。PM2.5とは粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以下の大きさの粒子で主な成分は元素状炭素、有機炭素、硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオン[1]であり、市販のマスク等では防ぐことが困難な非常に厄介な物質である。PM2.5は大きく2つに分けられる。風で舞い上がった土壌粒子、工場や工事現場で生じる粉じん、燃焼による排気ガスや石油からの揮発性有機化合物といった直接大気中に放出される一次粒子と、火山活動によって生じた硫黄化合物を含む火山ガスや一次粒子が強い日射で化学反応を起こし生成する二次粒子である[2]。これらの粒子を吸収すると、心血管系疾患に関する入院率や死亡率などが上昇することが確認されており[3]、血管系疾患の発症に関与する[4]など、人体に多大な影響を与えることが分かっている。平成21年9月に制定された環境基本法第16条第1項では1日のPM2.5濃度は $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1年のPM2.5の平均濃度は $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ と定められている[5]が九州地方や都市圏を中心に基準値を超える地域もありPM2.5に対する人々の不安は高まっている。この問題を解決すべく我々は卵殻を吸着材とする研究を進めることにした。我々はこれまでに食品廃棄物である鶏卵卵殻に注目した応用研究[6,7]を進めており、先行研究ではホルムアルデヒドや煙を吸着することを見出した。一般的に卵殻が水中の物質を吸着することは論文[8]で明らかになっているが、この機能が空気に対して作用をして、PM2.5、PM10を吸着する現象を示すと、電気などのエネルギーを使用しない安価な素材でPM2.5を吸着する材料が開発できると着想するに至った。我々が調べた限りでは、この考えによって同様の材料が開発された報告や特許は、現在まで存在しない。

3. 研究方法

3-1. 実験に用いた試料、器具、装置

【試験用試料板作製】

高級工作石膏(家庭化学工業株式会社製)、卵殻(市販品の廃棄物を使用)、定温乾燥機(HTO-300S、アズワン株式会社製)、フードプロセッサー(SFK-G100、TIGER製)、アクリル板、スプーン(ダイソー製)、水切りフィルター(ダイソー製)、メスシリンダー(朝日硝子株式会社製)、デジタルクッキングスケール(タニタ製)、アルミアングルAL19×19、プラスチックたらい(コーナン商事株式会社製)、ビニール手袋(コーナン商事株式会社製)、箆(コーナン商事株式会社製)、三角コーナー(コーナン商事株式会社製)、水切りフィルター(ダイソー製)、天かすあげ(コーナン商事株式会社製)、次亜塩素酸ソーダ(関東電化工業株式会社製)、食品包装用ラップフィルム(旭化成ホームプロダクツ株式会社製)

【PM10吸着評価試験】

ハイボリウムエアサンプラーHV-1000F(柴田科学株式会社製)、ハイボリウムエアサンプラーHV-1000R(柴田科学株式会社製)、PM10分流装置HV-RW/-1000F/1000R型用(柴田科学株式会社製)、洗濯ネット(ダイソー製)流量：1000L/min、設置場所：鳥取県東伯郡湯梨浜町南谷526-1

【PM2.5吸着評価試験】

デジタル粉じん計(LD-5R型、柴田科学株式会社製)流量：1.7L/min、Glassterior CUBE 300(ジェックス株式会社製)、やしがら活性炭(ジェックス株式会社製)、100mlビーカー、500mlビーカー(朝日硝子株式会社製)、ガラス容器パイレックス(三洋商事株式会社製)、デスクヒーター(FYLINA製)、うちわ、ROX740-3L(TENMA天馬株式会社製)、デジタル温湿度計(株式会社オーム電機製)、デジタル温湿度計(株式会社MAG製)、サザエ貝殻(鳥取県大山町とやま旅館から出た廃棄物を提供頂いた)

3-2. 卵殻を導入した試料板の機能性評価

3-2-1：PM10の除去評価試験(鳥取県東伯郡湯梨浜町、2019年7月26、30日に測定)

- 1) 鳥取県の環境衛生研究所所有のPM10用の捕集装置(図-1(左))を用いて、測定用気流の流路に卵殻の1kg入れた洗濯ネットを固定した(図-1(右))。
- 2) 一日静置した後に1000m³による空気中の粒子状物質をサイクロン方式でフィルターに回収した際の、PM10の量を測定し、ブランクのフィルターとの値を比較した。



図-1 PM10捕集装置を用いた卵殻のPM吸着機能の確認試験
(左：外観、右：捕集装置の空気流路に卵殻を添加した様子)

3-2-2：各種試料板の作製

- 1) 卵殻2kgを水4L、次亜塩素酸ソーダ200ml混合した溶液で一晩静置した後に、定温乾燥機を用いて150℃で1日乾燥させて、廃棄卵殻の腐敗臭等を取り除く前処理を行った。
- 2) アクリル板の張り合わせにより、試料板のスラリーを導入するための鋳型を組み立てた(図-2(左))。
- 3) アクリル製の型にラップを敷き、石膏39.4gに水を33.5ml加えて精製したスラリーに卵殻92.0gを加えて30秒スプーンで攪拌したものを作製した型に素早く流し込み、30分間静置して固化させることにより卵殻含有率70%試料板(70×200×9.51mm)を作製した(図-2(右))。
- 4) 作製した試料板を定温乾燥機において50℃条件で4日間乾燥処理させることで余分な水分を除いた試料板として、以下のPM2.5の吸着試験に使用した。
- 5) 比較対象として、同様の操作によって、純粋な石膏板、活性炭の含有率の試料板を作製した。



図-2 卵殻 / 石膏混合型の試料板作製の様子(左：板の作製用型、右：卵殻70%混合試料板)

3-2-3 : PM2.5吸着試験

3-2-3-1 : ガラス製容器によるPM2.5吸着試験

- 1) 30cm 角のガラス製水槽の容器内に実験1で作製した卵殻含有率70% 試料板と、比較対象として、純粋な石膏板、活性炭含有率70% 試料板をそれぞれ4枚ずつ入れた。
- 2) 10分間程うちわで容器内を換気した後に、速やかにガラス製の上蓋で閉じて12時間静置した(図-3(左、中))。
- 3) 静置後の水槽内について、PM2.5用のデジタル粉じん計と温度計(図-3(右))を用いて容器内のPM2.5濃度と外気の温度を測定した(熊本県嘉島町、2020年6月18-25日)。
- 4) 鳥取県米子市でも1)から3)と同様の試験を行った(2020年6月30日-7月7日)。

3-2-3-2 : 塩化ビニル製容器によるPM2.5吸着試験

- 1) ガラス製容器と同じサイズの容器を30cm 角の硬質塩化ビニル板6枚で作製した(図-4)。
- 2) 石膏を用いてホタテ含有率70% 石膏板を作製した。
- 3) 実験3-1の1)の試料板及び3)で作製した試料板で実験3-1の2)、3)と同様の試験を行った。(鳥取県米子市、8月4-9日)
- 4) 卵殻含有率30% 及び50% 試料板を作製して、卵殻含有率70% 試料板との比較試験を行った。

3-2-3-3 : ポリプロピレン製容器によるPM2.5吸着試験

- 1) ポリプロピレン製容器(440×740×430mm)内に3-2-3-1で作製した卵殻含有率70% 試料板、比較対象として、活性炭含有率70% 試料板、純粋な石膏板をそれぞれ10枚ずつ入れた(図-5)。
- 2) 実験3-2-3-1の1)、2)と同様の手順で評価試験を行った(鳥取県米子市、2020年8月4-13日)。



図-3 PM2.5吸着試験用ガラス製容器(左からblank、活性炭含有率70% 試料板、純粋な石膏板、卵殻含有率70% 試料板)とPM2.5用デジタル粉じん計、温湿度計

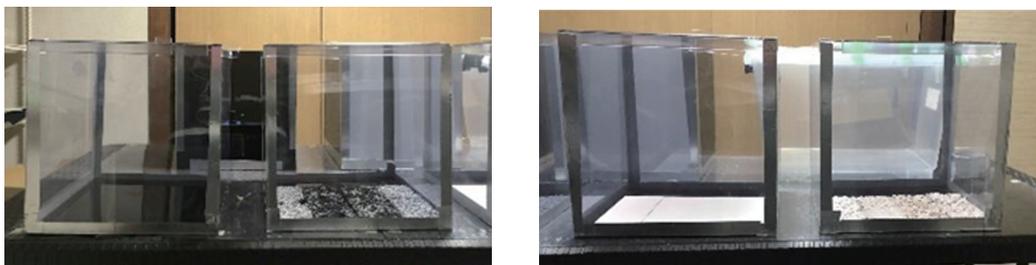


図-4 PM2.5吸着試験用塩化ビニル製容器とそれを用いた吸着実験の様子(左からblank、活性炭含有率70% 試料板、純粋な石膏板、卵殻含有率70% 試料板)



図-5 PM2.5吸着試験用のポリプロピレン製容器と測定の様子
(左からblank、活性炭含有率70% 試料板、純粋な石膏板、卵殻含有率70% 試料板)

4. 実験結果

3-2-1では、卵殻が外気中の粒子状物質の量を変化させる因子になるかを確認するための予備試験として、卵殻をPM10専用の吸気捕集装置の流路に設置した装置と、設置しないblankの装置との比較を行った。この装置では内部にPM2.5吸着専用の吸着フィルターが設置されており、吸気捕集後のPM10の重量をフィルターの変化量で求める仕組みとなっている。このフィルター重量の測定結果では、卵殻を補修装置内の流路に導入した装置ではPM10を約5-10%吸着することが確認できた(表-1)。これにより、卵殻は粒子状物質を吸着する可能性が示唆されたため、本研究の目標であるPM2.5吸着についても検証を行うことにした。

表-1 PM10観測装置を用いた卵殻のPM10吸着試験

	1回目			積算流量 (m ³)	質量濃度 (μg/m ³)	2回目			積算流量 (m ³)	質量濃度 (μg/m ³)	
	フィルタ重量(g) 捕集前	フィルタ重量(g) 捕集後	捕集量			フィルタ重量(g) 捕集前	フィルタ重量(g) 捕集後	捕集量			
卵殻あり	0.8774	0.8395	0.0379	1439.9	26.3	卵殻あり	0.8865	0.8395	0.047	1439.9	32.6
卵殻なし	0.8784	0.8366	0.0418	1439.9	29.0	卵殻なし	0.886	0.8366	0.0494	1439.9	34.3

3-2-2では、卵殻をより多い比率で導入した試料板を作製する目的として、石膏を導入した卵殻含有率70%を作製したところ、形状の保持は可能であった(図-6(左))。しかし、比較対象用の活性炭含有率70% 試料板では固化した成形物が割れやすく、板としての形状を保つのは難しくなった。さらに、卵殻、活性炭をそれぞれ含有率80%まで上げた試料板の作製も試みたところ、とくに、活性炭含有試料板では形状保持が不可能になった(図-6(右))。



図-6 石膏をベースに作製した試料板(左:卵殻含有率70% 試料板、右:活性炭含有率70% 試料板)

3-2-3-1で熊本県、鳥取県の二点で測定したPM2.5濃度の結果をまとめたところ、熊本県での計測では、石膏試料板全てにおいてPM2.5の数値の低下が確認され、その変化量は卵殻試料板>純粋な石膏下>活性炭試料板になることが分かった。熊本県での測定では、ブランク値と比べると卵殻が平均で元の濃度の約24%のPM2.5を吸着していることも分かった(図-8)。鳥取県での測定時には、ブランク値自体が熊本県に比べると低い値になったものの、卵殻の吸着現象は確認された。

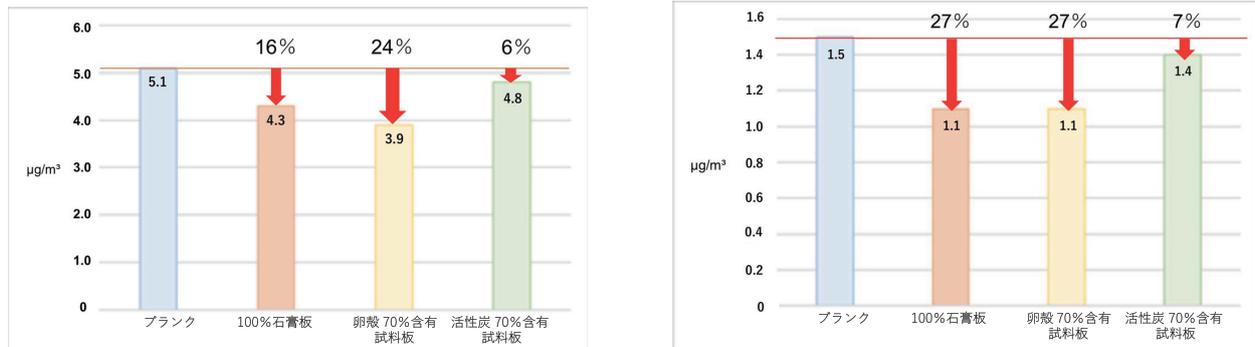


図-7 PM2.5測定結果(左：熊本県嘉島町、2020年6月18-25日測定、右：鳥取県米子市、2020年6月30日-7月7日測定)

3-2-3-2では、6月ごろからのブランク値低下に対応するために測定容器の素材を変更した。先行試験の頃から使用していたガラス容器の成分であるケイ酸は、梅雨の時期の湿気を吸着する作用がPM2.5濃度変化を評価する試験に影響を与えると予想したためであり、PM等に含まれる水分との親和性がガラスよりは弱いと予想される塩化ビニル樹脂を選択した。この変更によってブランク値は改善して高い値になったほか、吸着性脳の差は、卵殻>純粋な石膏>活性炭>ホタテ貝殻の順で吸着の変化量で差を確認することができた(図-8)。また、含有率別の試料板での吸着試験では卵殻を含有した試料板すべてに吸着反応がみられ、含有率が高くなるほど吸着量も増加した(図-9)。

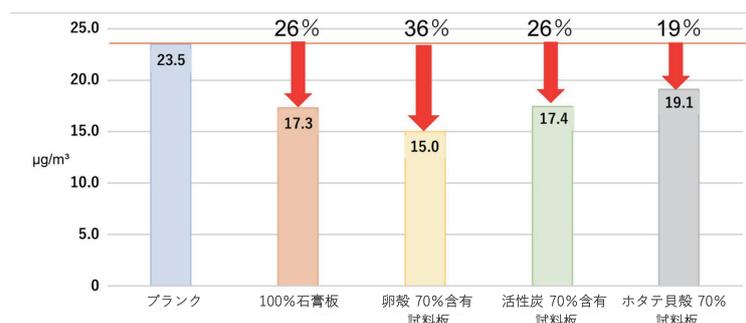


図-8 各種添加物を含む試料板におけるPM2.5測定結果(左：鳥取県米子市、2020年8月4-9日)

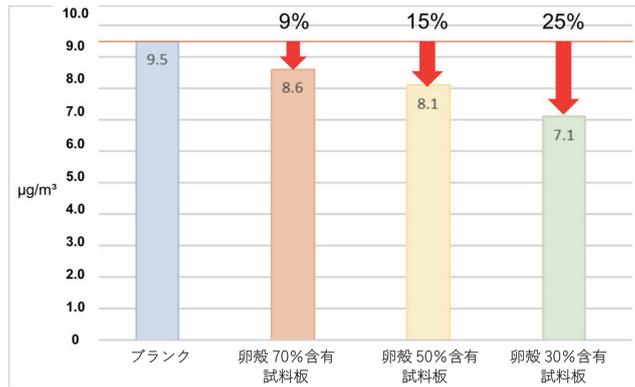


図-9 卵殻含有率別試料板のPM2.5測定結果(鳥取県米子市、2020年8月20-23日)

3-2-3-3では、容器の素材として、水分との親和性が塩化ビニルと同様に極性が低いポリプロピレン製の衣装ケースを測定容器に用いることで、測定容器の容積を従来の測定容器の約5倍に増やした。さらに、試料板の枚数も4枚から10枚に増やして、PM2.5測定値のブランク値の安定化と吸着現象の変化量の差を大きくする試みを行った結果、卵殻試料板の吸着量の差は、他の2種類の天然素材を導入した試料板と比べて大きくなることを再確認できた(図-10)。

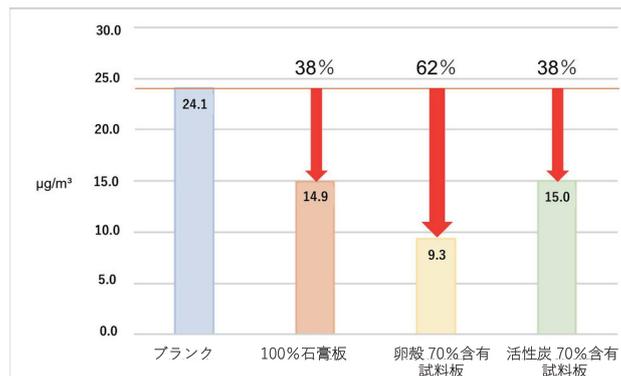


図-10 PM2.5測定結果(鳥取県米子市、2020年8月4-13日、ポリプロピレン容器・試料板10枚を使用)

5. 考 察

3-2-1では、わずかながらにPM10の吸着特性が確認された。PM10および2.5成分は硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオン、重金属イオン、水等であり[9]、今回の実験では、それらの成分を含んだ粒子が卵殻と親和性を示したことが考えられる。しかし、当時吸着試験に使用できるPM2.5測定装置は鳥取県内には無く、PM10観測装置を用いた予備試験で吸着現象の確認を行うことになった。しかし、この試験の結果により、吸着現象がわずかに観測されて、そこから、粒子径が違うだけでほぼ同じの化学成分のPM2.5についての吸着現象も予想することができた。

3-2-2では、卵殻を添加した試料板では、高い含有率(70%まで)でも形状が維持できた。その理由としては、卵殻の炭酸カルシウムはイオン化合物でかつ多孔質構造[10]である上に、卵殻の主成分の炭酸カルシウムと殻の内側に付着する卵殻膜のタンパク質成分等へ石膏のス

ラリーと良くなじむことで強度保持につながったと考えられる。一方で、活性炭を多く含む石膏板を作製することは困難であった。その理由としては、活性炭の表面は非極性の炭素である[11]ため、スラリーを作る際の水分とは結びつきにくかったことが考えられる。実験の際に活性炭とスラリーを攪拌した際に活性炭が水を弾くような音も確認できたことから、活性炭と石膏の親和性は良くないと予想される。

3-2-3では、3-2-2と同様に卵殻の有する化学成分と多孔質的な構造が関与した現象が生じたと考えている。卵殻の主成分は炭酸カルシウム、卵殻膜の主成分はたんぱく質であるが、これらもPM2.5との親和性は良好であったと考えられる。さらに、走査型電子顕微鏡を用いて卵殻表面を観測したところ、卵殻の外側の気と面する側の表面には約3 μ m径の孔を確認できた(図-11左)。さらに、卵殻膜では直径10 μ m前後もタンパク質繊維からなる網目構造が観測されて、その網目構造の隙間にも1-10 μ m径程度の隙間が生じていることが確認できた(図-11中)、PM2.5の捕捉はこれらの部分で起きた毛細管現象で生じていると予想される。

3-2-3-1では、試料板の卵殻含有率が増加するにつれて吸着量も増えていることが確認できたことから、PM2.5吸着が卵殻の存在で起きていることが明らかとなった。一般的な吸着材で知られる活性炭を添加した試料板の吸着性能については、何も添加をしていない石膏試料板よりも劣る結果になった。これは、測定した時期が梅雨から夏の時期であったことが理由と考えられる。純粋な石膏板の役割は、建材として石膏の内部に水分を蓄え、放出をする機能によって部屋の湿度を保つこと[13]である。夏は季節風の影響で湿った空気が日本海側から飛来しており、その過程でイオン性化学物質を多く含むPM2.5中の水分含有率が周囲の湿った空気の水分を取り込み、その水分含量の高いPM2.5と石膏の親和性が良好であることから、石膏との吸着作用が強まったと予想している。その一方で、活性炭は表面が疎水性であり、水分含有率の高いPM2.5に対する親和性は低く、それがPM2.5には良好な吸着性能を示さなかったと考えている。

3-2-3-2以降は疎水性の素材であるポリ塩化ビニル板を張り合わせて、3-2-3-1と同規格の水槽(300 \times 300 \times 300mm)を作製することで、同様の吸着試験を行い、ブランク値の低下を抑制して、吸着試験の結果を明確化することができた。さらに、卵殻と同様に炭酸カルシウムが主成分であるホタテ貝殻を添加した試料板との比較試験では、卵殻よりも吸着性能が劣る結果になった。走査型電子顕微鏡では、炭酸カルシウムの結晶構造が針状結晶(図-11右)でPMの吸着は期待できるが、卵殻膜ほどの吸着が見られなかった。貝殻は一般的に炭酸カルシウムの結晶がそれぞれコンキリオンというたんぱく質でコーティングされており[13]、今回の試験ではPM2.5と直接作用したのは、そのたんぱく質成分であったことが、ほぼ純粋な炭酸カルシウムが露出している卵殻との性能差を生じたと考えている。

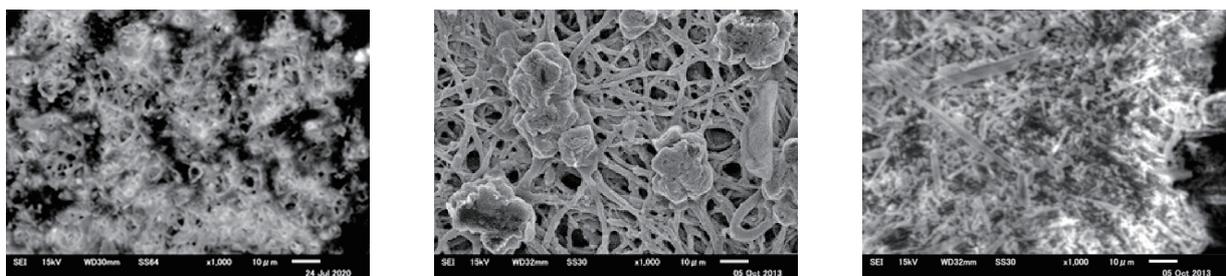


図-11 走査型電子顕微鏡による1000倍の拡大画像(左:鶏卵卵殻、中:鶏卵卵殻膜、右:ホタテ貝殻)

例年の夏季は小笠原気団の影響でPM2.5値低い時期が続くとされていたが、2020年の8月初旬は異常低気圧により西ノ島の噴火により発生した火山ガスと火山灰由来の二次生成粒子のPM2.5が発生して[14]、それが中国地方に到来する時期が一週間ほど続いた。そのため、3-2-3-2では高いPM2.5測定値をもとに各試料板の吸着量の差を明確に示す結果を得ることができた。

3-2-3-3では、ブランク値の低下を抑制するために、3-2-3-2の塩化ビニルと同様に疎水性の高分子素材であるポリプロピレン製の容器へ変更し、容器のサイズを大型化することで吸着効果のデータの差がより明確に得られるようになった。PM2.5計測装置以外のすべての材料が身の回りで手に入るもので、PM2.5を吸着する現象を数値で得られるようになり、その中でも食品廃棄物で得られる卵殻が効果的にPM2.5を吸着し空気中の濃度を低減する現象を再現性良く示すことができるようになった。

6. まとめ

卵殻の機能としてPM2.5の吸着性能について検討した結果、一般的な吸着性の多孔質である活性炭よりも空気中のPM2.5を低減させる素材になることを明らかにした。この現象は、卵殻の表面構造と卵殻膜双方の物理構造及び化学構造に関連していることを明らかにした。

本研究で開発した材料は、屋内環境におけるPM濃度を低減させるための装置として開発を進めると、普段の生活での健康被害を低減させる用途として、国内外で空気清浄機の部品として組み込まれる等の需要が生まれることが期待できる。一次粒子のPM2.5に関しては、工場の煙突等に直接設置することを想定しているが、この場合は発生源から多量に生成するPMを速やかに吸着できる性能改善を進めるために、素材の検討だけでなく流体科学的な装置設計についても検討を進めていく必要が有る。

7. 謝 辞

本研究を進めるにあたって、新型コロナウイルス感染拡大期間にも関わらずご指導・ご支援していただいた米子高専物質工学科谷藤尚貴准教授に深く感謝申し上げます。また、石膏の型であるアルミ板の加工など技術的な面でご協力いただいた米子高専技術教育支援センター技術職員山脇貴志様、PM10測定装置においては、装置の使用の際にご尽力いただいた鳥取県環境衛生研究所の皆さまには深く感謝申し上げます。

8. 参考文献

- [1] 環境省, 微小粒子状物質に関する取り組みについて - <https://www.env.go.jp/council/former2013/07air/y070-25/mat01.pdf> (参照 2023/3/24)
- [2] 佐賀県環境センター, PM2.5情報, <http://saga-taiki.jp/pm25/> (参照2023/3/24)
- [3] C. Arden Pope, III, Joseph B. Muhlestein, Heidi T. May, Dale G. Renlund, Jeffrey L. Anderson, and Benjamin D. Horne, MPH, *Circulation*, 114(23), 2443-2448(2006)

- [4] Qinghua Sun, Xinru Hong, Loren E Wold, *Circulation*, 121(25), 2755-2765(2010)
- [5] 環境省, 環境基準法について, www.env.go.jp/air/osen/pm/info.html#STANDARD (参照 2023/3/24)
- [6] 谷藤尚貴, 小西那奈, 可知佳晃, 小林周平, *機能材料*, 34(7), 10-16(2014)
- [7] 田中美樹, 第31回独創性を拓く先端技術大賞受賞論文(2017)
- [8] W.T. Tsai, J.M. Yang, C.W. Lai, Y.H. Cheng, C.C. Lin, C.W. Yeh, *Bioresource Technology*, 97, 488-493(2006)
- [9] 環境省, 大気環境中のPM2.5の状況, <https://www.env.go.jp/council/07air-noise/y078-07/mat801.pdf> (参照 2023/3/24)
- [10] PM2.5navi, PM2.5の成分, <https://pm2.5navi.com/what/seibun/> (参照 2023/3/24)
- [11] Jie Zhou, Shutao Wang, Fuqiang Nie, Lin Feng, Guangshan Zhu, Lei Jiang, *Nano Research*, 4(2), 171-179(2011)
- [12] 株式会社トーケミ, 活性炭とは, <https://www.tohkemy.co.jp/technology/kasseitan/> (参照 2023/3/24)
- [13] sanpainenet381.com, 石膏ボードの有効活用する方法, <https://sanpainenet381.com/article/551/> (参照 2023/3/24)
- [14] 和田浩爾, *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 32(3), 253-259(1966)
- [15] 中山智喜, 長崎および沖縄における火山起源の高濃度PM2.5の観測, 長崎大学 HP <http://www.nagasaki-u.ac.jp/ja/about/info/science/science209.html> (参照 2023/3/24)