

アコヤガイ貝殻からの高純度炭酸カルシウムの抽出

日比野 剛*

Purification of Calcium Carbonate Extracted from Shell of Japanese Pearl Oyster

Tsuyoshi HIBINO

1. はじめに

真珠は、生産量こそ全国第3位に後退しているが、三重県の誇る特産品の一つである。県内では、英虞湾を中心として真珠生産のためアコヤガイの養殖が行われているが、真珠摘出後の不要物として排出されるアコヤガイ貝殻は適切な処理方法がなく問題となっている。

アコヤガイの貝殻は、外側から内側に向け殻皮層、稜柱層及び真珠層の構造となっており、稜柱層及び真珠層は約95%以上の炭酸カルシウムと約数%の主にタンパク質からなる有機質で構成されている¹⁾。貝殻に付着している塩分や有機物質を除去できれば、炭酸カルシウム原料として利用することが可能である。

三重県工業研究所では、平成14~16年度に医薬品原料への利用を目指してアコヤガイ貝殻からの炭酸カルシウムの抽出、精製方法を検討した。アコヤガイ貝殻の真珠層のみを取り出して精製することにより、精製した炭酸カルシウムは純度98.5%以上となり、日本薬局方(以下、日局とする)に記載されている「沈降炭酸カルシウム」の規格にほぼ適合する純度が得られた²⁾。沈降炭酸カルシウムの純度試験において、バリウム及びひ素の試験は行っていないが、他の項目は規格に適合し、重金属は鉛換算で20ppm以下であった。

精製した炭酸カルシウムには、蛍光X線分析による定性・半定量分析結果より、沈降炭酸カルシウムの規格に規定されない成分として、貝殻中の有機質に由来すると考えられる硫黄分(SO₃)が数100ppm~0.1%程度、ストロンチウム(SrO)が数100ppm~0.1%程度含まれていた。

また、同分析結果より、微量の亜鉛や鉄などの

* 医薬品・食品研究課

金属が検出された。これらの成分は、蛍光X線分析装置の試料ホルダーから検出された可能性があるため、詳しく調査する必要があった。バリウム及びひ素は、蛍光X線分析では検出されず、ごく微量であると推察された。

アコヤガイ貝殻から精製した炭酸カルシウムは、医薬品原料の規格にほぼ適合する純度が得られているが、さらに精製を加えることにより、より高純度のカルシウム原料が製造できれば、医薬品原料の他に、付加価値の高い製品への利用など、用途の拡大が可能と思われる。

このような目的から、アコヤガイ貝殻から精製した炭酸カルシウム中に含まれるストロンチウム、硫黄分及び重金属類を低減し、さらなる純度向上を目指して、平成16年度に確立したアコヤガイ貝殻から炭酸カルシウムを抽出・精製する方法(以下、旧方法とする)の改良を行った。本報告は、炭酸カルシウム精製工程の改良とその結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料及び試薬

実験に使用したアコヤガイ貝殻は、水酸化ナトリウム溶液(50g/L)に2~7日間浸漬後、水洗して稜柱層を除去し、真珠層のみ取り出した。真珠層を取り出した貝殻は、小型ハンマーミルを使用して粗粉碎した。抽出及び精製に使用した試薬はすべて特級試薬を使用した。図1に試料の調製方法を示す。

2.2 ストロンチウムの低減化

旧方法で精製した炭酸カルシウムについて、蛍光X線分析による定性・半定量分析を行い、不純物元素を確認した。主成分のカルシウムの他に、

ストロンチウム(SrO)0.23%, 硫黄分(SO₃)0.04%, 鉄(Fe₂O₃)0.02%及び亜鉛(ZnO)0.01%が検出された。なお、蛍光 X 線分析装置の感度が平成 16 年度当時と異なるため、ストロンチウムの分析値が大きくなった。

不純物として最も多く含まれているストロンチウムから、低減化を検討した。アコヤガイ貝殻からのカルシウムの抽出方法は、旧方法(図 2 参照)を基本としてピーカースケール(貝殻粉砕物 20g を処理)で行った。ストロンチウムを低減化する方法は、水酸化カルシウムと水酸化ストロンチウムの水への溶解度の差を利用した方法^{3~5)}を参考にした。すなわち、水酸化カルシウムの洗浄において、ストロンチウムを洗浄液に溶解させ、洗浄水を除去して低減する方法を使用した。

貝殻粉砕物 20g に蒸留水 100mL と塩酸 40mL を加えて溶解した後、不溶物をろ過して除去した。

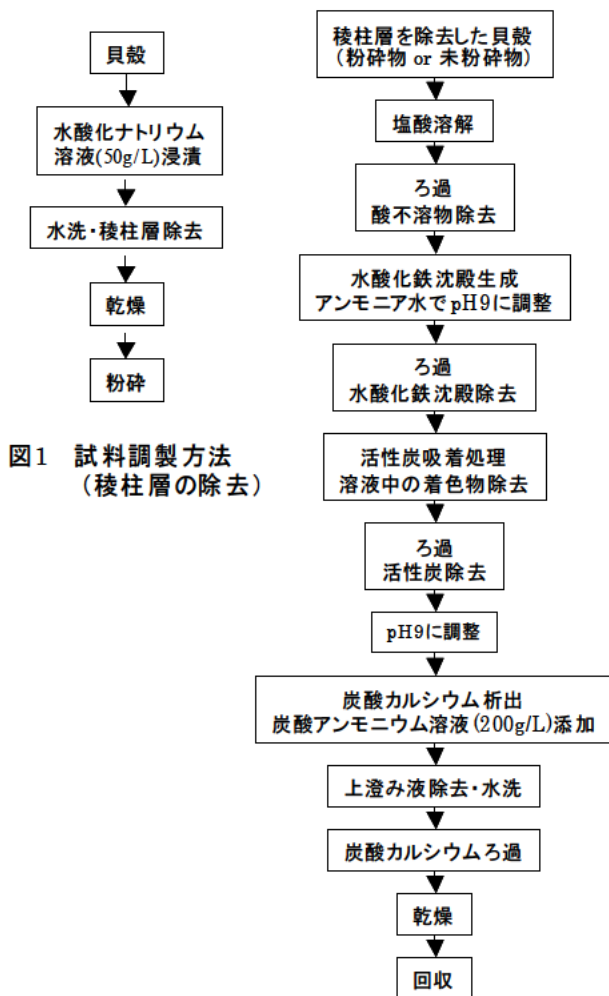


図2 炭酸カルシウム精製方法 (旧方法)

アンモニア水(2+3)で溶液を pH9 に調整した後、溶液中の鉄分を水酸化鉄として沈殿させ、ろ過して除去した。次に、水酸化カリウム溶液(200g/L)を、ろ過した溶液に少量ずつ攪拌しながら加え、溶液を pH13 以上に調整して水酸化カルシウムを析出させた。上澄み液を除去した後、沈殿している水酸化カルシウムに蒸留水を加えて約 1L として攪拌して水洗し、沈降後、上澄み液を除去する操作を 4 回繰り返した。沈殿している水酸化カルシウムは塩化アンモニウム溶液(200g/L)を加えて溶解した後、不溶物をろ過して除去した。ろ過した溶液に、炭酸アンモニウム溶液(200g/L)を少量ずつ攪拌しながら添加し、炭酸カルシウムを析出させた。析出させた炭酸カルシウムは上澄み液除去後、蒸留水で十分に水洗した後、吸引ろ過した。回収した精製炭酸カルシウムは、50℃の乾燥機内で十分に乾燥させた。

精製した炭酸カルシウムは、蛍光 X 線分析による定性・半定量分析を行い、ストロンチウムの減少を評価した。

2. 3 硫黄分の低減化

硫黄分の除去は、塩化バリウムを添加し、硫酸バリウムとして沈殿させて除去する方法を試みた。余剰のバリウムは、前項のストロンチウムと同様に、水酸化バリウムとして洗浄液に溶解させ、洗浄水を除去して低減する方法を使用した。

前項と同様に、水酸化鉄の沈殿除去後の溶液に塩酸を加え酸性(pH 約 2)に調整した後、塩化バリウム溶液(100g/L)を 2mL 又は 5mL 添加した。溶液中の硫黄分は硫酸バリウムとして沈殿させた後、ろ過により除去した。余剰分のバリウムは、前項の水酸化カリウム溶液(200g/L)を添加して溶液を pH13 以上に調整する以降の処理を行い、除去した。

精製した炭酸カルシウムは、蛍光 X 線分析による定性・半定量分析を行い、硫黄の減少を評価した。

2. 4 重金属類の低減化

旧方法では、貝殻に含まれる鉄分は水酸化鉄として沈殿させて除去した。水酸化鉄は排水処理などで凝集剤として利用されている他、溶液中から沈殿させるときに他の金属元素を同時に巻き込んで沈殿するため、微量元素の共沈剤としても利用されている。そこで、塩化鉄溶液を少量添加し、

溶液中の鉄分を増量して水酸化鉄の沈殿生成時の共沈効果を増加させ、重金属類を除去する方法を試みた。

2.2項と同様に貝殻粉砕物 20g を塩酸に溶解、ろ過した溶液に、塩化鉄溶液(100g/L)を 2mL 又は

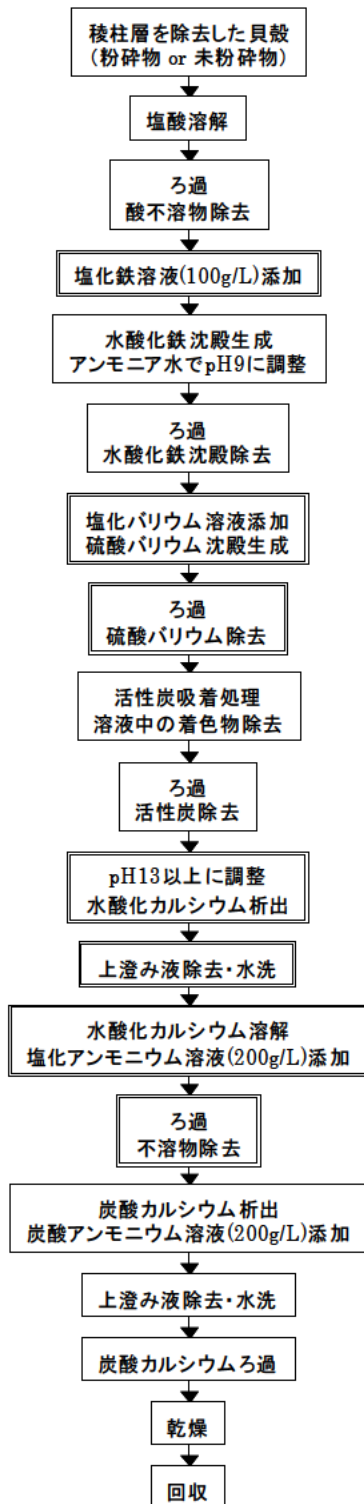


図3 炭酸カルシウム精製方法
(改良方法、二重枠の工程を追加)

5mL 添加した。アンモニア水(2+3)で溶液を pH9 に調整し、溶液中の鉄分を水酸化鉄として沈殿させた。水酸化鉄の沈殿除去後の溶液は、2.2項の処理を続けて行い、炭酸カルシウムとして回収した。

精製した炭酸カルシウムは、蛍光 X 線分析による定性・半定量分析を行い、重金属類の減少を評価した。

2.5 貝殻 1kg スケールの精製処理

1 バッチあたり貝殻 1kg の精製処理を行い、処理量のスケールアップを検討した。ピーカースケールで処理した、2.3項の硫黄分の低減化、2.4項の重金属類の低減化について、精製処理による低減効果を再確認した。図3に精製工程の概略を示す。

貝殻 1kg に、蒸留水 1.3L 及び塩酸約 1.7L を加え、約 60°C に加温して溶解した。室温まで冷却した後、酸不溶物をろ過して除去した。溶液に蒸留水を加えて約 4L とした後、塩化鉄溶液(100g/L)を 10mL 添加した。アンモニア水(2+3)を添加して溶液を pH9 に調整し、溶液中に沈殿した水酸化鉄をろ過して除去した。

次に、ろ液に蒸留水及び塩酸(1+1)を添加し、液量約 5L, pH2 に調整した。溶液に塩化バリウム溶液(100g/L)50mL を添加し、1 日間静置して硫酸バリウムを沈殿させた。硫酸バリウムの沈殿をろ過して除去した後、溶液を 2 等分し、それぞれアンモニア水(2+3)で pH9 に調整した。それぞれの溶液に活性炭粉末 10g を加えて攪拌し、20 分間静置して溶液中の着色物質を吸着させた後、吸引ろ過を行い活性炭を除去した。

活性炭を除去したそれぞれの溶液に、水酸化カリウムを少量ずつ攪拌しながら添加し、pH13 以上に調整して水酸化カルシウムを析出させた。上澄み液を除去した後、沈殿している水酸化カルシウムはさらに 2 等分し、それぞれ蒸留水を加えて約 5L として攪拌し、沈降後、上澄み液を除去する操作を 5 回繰り返した。水酸化カルシウムは塩化アンモニウム溶液(200g/L)を加えて溶解した後、不溶物をろ過して除去した。ろ過した溶液に、炭酸アンモニウム溶液(200g/L)を少量ずつ攪拌しながら添加し、炭酸カルシウムを析出させた。沈殿している炭酸カルシウムは上澄み液除去後、蒸留水を加えて約 4L として攪拌し、上澄み液を除去

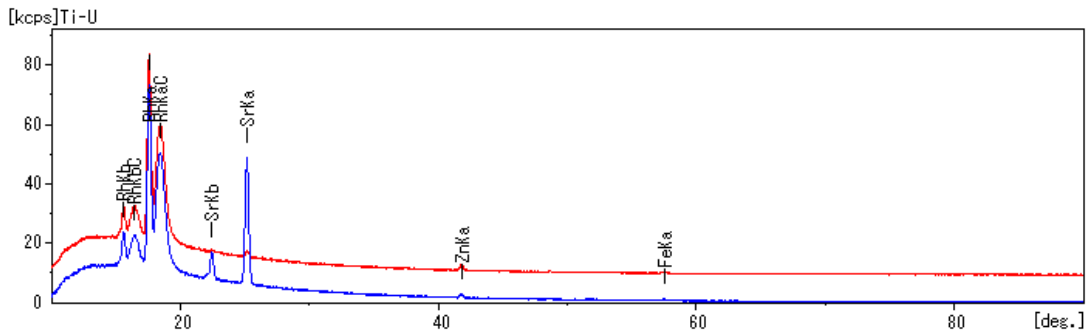


図4 蛍光X線分析装置による定性分析結果（測定対象元素Ti-U）
 下：旧方法で精製した炭酸カルシウム
 上：ストロンチウムの低減化処理を行って精製した炭酸カルシウム
 SrK α , SrK β のピークが大幅に減少する

する操作を5回繰り返した後、吸引ろ過した。回収した精製炭酸カルシウムは、80℃の乾燥機内で十分に乾燥させた。

精製は2バッチ行い、2.2～2.4項の処理を行った試料をNo.1、2.2、2.4項の処理を行った試料をNo.2とした。また、2.2項の処理において、水酸化カルシウムの析出に、試料No.1では水酸化カリウムを使用したが、試料No.2では水酸化カリウムの大部分を水酸化ナトリウムに置き換えた。

精製した炭酸カルシウムは、蛍光X線分析による定性・半定量分析の他、JIS K8617「炭酸カルシウム（試薬）」を精製品の比較基準とし、その試験項目を参考に、純度、不純物含量について定量分析、限度試験を行い評価した。また、旧方法で精製した炭酸カルシウム（試料No.3、平成16年度に精製）を比較対照として同時に分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 ストロンチウムの低減化

精製した炭酸カルシウムの蛍光X線分析による定性・半定量分析結果を図4に示す。

ストロンチウムの低減化処理と同時に、旧方法での精製を行った。それぞれ方法で精製した炭酸カルシウムを比較すると、ストロンチウム(Sr)のピークが大幅に減少することが確認された。このことから、この処理がストロンチウムの低減に有効であることが確認できた。

3.2 硫黄分の低減化

溶液中の硫黄分は硫酸バリウム(BaSO₄)として除去したが、精製品の蛍光X線分析による定性・半定量分析結果からは、旧方法による精製物と同

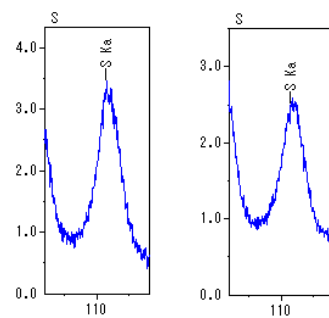


図5 蛍光X線分析装置による定性分析結果（測定対象元素S）

左：旧方法で精製した炭酸カルシウム
 右：硫黄分の低減化処理を行った炭酸カルシウム
 硫黄分を除去しても硫黄(S)のピークS K α が検出される

様に、硫黄(S)のピークが検出された（図5）。

そこで、本処理を行った精製物と旧方法による精製物について、JIS R 9011「石灰の試験方法」に従い、三酸化硫黄(SO₃)の定量分析を行った。ルツボの恒量化が十分でなかったため、定量値を求めることはできなかったが、溶液中の硫黄分を硫酸バリウムとして沈殿させた時点で観察したところ、本処理を行った精製物の溶液中には硫酸バリウムの沈殿は認められなかった。一方、旧方法による精製物では硫酸バリウムの沈殿が確認された。このことから、本処理により硫黄分は除去できるものと考えられた。

しかし、本処理を実施せず、2.2、2.4項の処理だけ行った精製物についても、同様に分析を行ったところ、硫酸バリウムの沈殿がほとんど認められなかったことから、正確な定量分析を行って低減効果を確認する必要があった。

また、硫黄分の除去に添加したバリウムの余剰分は、蛍光X線分析による定性・半定量分析を行

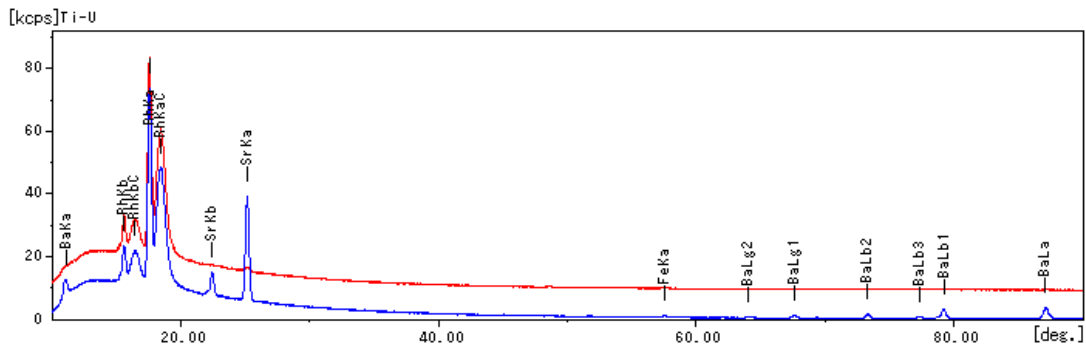


図6 蛍光X線分析装置による定性分析結果（測定対象元素Ti-U）
 下：ストロンチウムの低減化処理を行わずに精製した炭酸カルシウム
 ストロンチウム(Sr)及びバリウム(Ba)のピークが検出される
 上：ストロンチウムの低減化処理を行って精製した炭酸カルシウム
 ストロンチウムの低減化処理を行うことによりバリウム(Ba)のピークが消滅する

い、2.2項のストロンチウムの低減化処理により除去できることを確認した。その結果、2.2項の処理を実施した場合、バリウム(Ba)のピークは検出されなかった(図6)。一方、2.2項の処理を行わない旧方法と同様の処理では、塩化バリウム溶液(100g/L)の添加量 2mL においても、バリウム(Ba)のピークが検出された(図6)。

3.3 重金属類の低減化

重金属類は、旧方法で 20ppm 以下であったように、定性・半定量分析でピークが確認できるほど多く含まれていなかった。亜鉛(Zn)のわずかなピークの消滅が確認できたただけであった。また、塩化鉄溶液(100g/L)は、2mL 及び 5mL のどちらの添加量においても、同様の結果が得られた。なお、定性分析のチャートには鉄(Fe)のわずかなピークが検出されている。これは、図4においても認められるが、蛍光X線分析装置の試料ホルダーから検出されるものと思われ、定量分析により確認する必要があった。

3.4 貝殻 1kg スケールの精製処理

精製した炭酸カルシウムの回収量は、試料 No.1 が 827g、試料 No.2 が 761g であった。回収量の差は、ストロンチウムの低減化処理において、水洗に使用した蒸留水中の炭酸ガス、空気中の炭酸ガスにより炭酸化し、不溶物として析出した炭酸カルシウムの量の差によると考えられた。

蛍光X線分析による定性・半定量分析結果からは、ピーカースケールにおける精製処理とほぼ同じ結果が得られた。ただし、ストロンチウムのピークは 1kg スケール処理の方が、若干大きくなっていた。また、試料 No.1 ではカリウム(K)、試料

No.2 ではナトリウム(Na)のわずかなピークが検出された。

JIS K8617「炭酸カルシウム(試薬)」の試験項目を参考に行った定量分析、限度試験結果を表1に示す。なお、鉛(Pb)、鉄(Fe)、及び三酸化硫黄(SO₃)は、日局の重金属試験法及び JIS R 9011「石灰の試験方法」による分析を追加して行った。

定量分析の結果、炭酸カルシウムは 99.5%程度の純度の精製物が得られた。分析結果を統合すると、旧方法で精製した試料 No.3 は日局の沈降炭酸カルシウムの規格を満たしていることがわかった。試料 No.1 及び No.2 は、定量値を試料 No.3 と比較すると、日局の規格を満たしていると推察された。

不純物はアンモニウム(NH₄)を除き、比較基準とした炭酸カルシウム(試薬)のレベルまで除去することが可能と思われた。アンモニウムの量(約 0.15%)を少なくできれば、さらなる純度向上が可能と思われる。

ストロンチウムは、定量分析の結果より、旧方法では 0.07%含まれていたものを 0.007%まで低減することができた。また、水酸化カルシウムを析出させる工程において、水酸化ナトリウムよりも水酸化カリウムを使用した方が、精製物に不純物として取り込まれる量が少ないことがわかった。一方、ピーカースケールでは水酸化カリウム溶液を使用した。蛍光X線分析による定性・半定量分析結果からはカリウムは検出されなかった。このことから、ストロンチウムの低減化処理は、水酸化カリウムを使用し、希薄溶液で処理する必要があると考えられた。また、希薄溶液中で処理し、

表1 精製炭酸カルシウムの分析結果

試験方法	分析項目	分析方法	No.1	No.2	No.3(旧方法)	規格値等
JIS K8617:2007 炭酸カルシウム(試薬)	純度(CaCO ₃)	EDTA滴定法	99.50%	99.44%	99.30%	99.5%以上
	塩化物(Cl)	比濁法	比較液よりにごり少ない	比較液よりにごり少ない	比較液と同じくらいにごり	0.005%以下(少し白濁する)
	硝酸塩(NO ₃)	インジゴカルミン法	青色を保つ	青色を保つ	青色を保つ	約0.005%以下(青色を保つ)
	りん酸塩(PO ₄)	比色法	ほとんど無色	無色	比較液よりうすい青色	0.002%以下(うすい青色)
	硫酸塩(SO ₄)	比濁法	無色透明にごりなし	無色ほとんどにごりなし	比較液より濃い白濁	0.005%以下(少し白濁する)
	ナトリウム(Na)	原子吸光法	0.003%	0.036%	0.023%	0.01%以下
	カリウム(K)	原子吸光法	0.009%	0.000%	0.000%	0.005%以下
	マグネシウム(Mg)	原子吸光法	0.006%	0.006%	0.005%	0.01%以下
	ストロンチウム(Sr)	原子吸光法	0.007%	0.007%	0.073%	0.05%以下
	バリウム(Ba)	クロム酸バリウム比濁法	ほとんどにごりなし *1	ほとんどにごりなし *1	ほとんどにごりなし *1	0.005%以下(にごりを比較する)
	鉛(Pb)	原子吸光法	0.003% *2,*3	0.003% *2,*3	0.003% *2,*3	0.001%以下
	砒素(As)	AgDDTC法	赤みのない黄色 (空試験溶液と同じ色)	赤みのない黄色 (空試験溶液と同じ色)	赤みのない黄色 (空試験溶液と同じ色)	1ppm以下(少し赤みのある黄色)
	鉄(Fe)	原子吸光法	0.0011% *2,*4	0.0011% *2,*4	0.0012% *2,*4	0.001%以下
	アンモニウム(NH ₄)	インドフェノール青法	0.13% *5	0.15% *5	0.04% *5	0.05%以下
試験方法の規定なし JIS K8617:2007の鉛、鉄 の項目に準じて実施	カドミウム(Cd)	原子吸光法	0.000%	0.000%	0.000%	規格なし
	亜鉛(Zn)	原子吸光法	0.000%	0.000%	0.003%	規格なし
JIS R9011:2006 石灰の試験方法	鉄(Fe)	吸光光度法	0.000% *6	0.000% *6	0.000% *6	規格なし
	三酸化硫黄(SO ₃)	重量法	0.000%	0.003%	0.059%	規格なし
日本薬局方(JP15) 沈降炭酸カルシウム	重金属	比色法	比較液より着色うすい	比較液より着色うすい	比較液より着色うすい	20ppm以下(うす暗く着色)
		比色法 *7	比較液より着色うすい *7	比較液より着色うすい *7	比較液より着色うすい *7 少し白濁あり	(8ppm以下, うす暗く着色)

*1 クロム酸バリウム沈殿によるにごりを比較する。沈殿の量が少なすぎるので、比較液、試験液ともにほとんどにごりがない。

*2 JIS法に従ったが、原子吸光法では十分な感度が得られない。

*3 JP15 沈降炭酸カルシウムの重金属の試験では、20ppm以下(0.002%以下)となっている。

*4 JIS R9011:2006に従った方法では、0.001%以下の値が得られている。

*5 試料溶液中のアンモニウム濃度が高すぎる。溶液の発色の安定度に問題がある。

*6 試料2gを塩酸に溶解して測定。

*7 試料2.5gを使用。試験法の2.5倍の濃度で試験を実施。蒸発乾固物を少量の水に溶解して試験を実施した。

水酸化カルシウムの析出速度を抑えることにより、ナトリウム、カリウムの他に、ストロンチウム、バリウムの量も低減できると考えられた。

アンモニウムについても同様に、希薄溶液で処理する必要があると考えられた。水洗した水酸化カルシウムの溶解、炭酸カルシウムの析出には、多量のアンモニウム塩が必要であり、容器の容量に制限があるため濃厚溶液中で処理を行った。そのことが、精製物にアンモニウムが多量に取り込まれた原因と考えられた。特に、炭酸カルシウムの析出工程では、希薄溶液で処理することがアンモニウム量の低減化に必要と考えられた。

硫黄分は、ストロンチウムの低減化処理でほぼ除去できるが (No.2 SO_3 0.003%)、塩化バリウム溶液を添加し硫酸バリウムとして除去すれば、完全に除去できると考えられる (No.1 SO_3 0.000%)。処理に使用した余剰のバリウムは、ストロンチウムの低減化処理で除去できると考えられるが、精製物中のバリウム量は比濁法では判定できなかった。精密な定量方法を検討し、含有量を把握する必要がある。なお、日局の炎色反応試験を行ったところ、いずれの試料も緑色は認められなかった。

精製した炭酸カルシウム中に含まれる重金属類は、旧方法による精製でも含有量はかなり少ない (鉛換算 20ppm 以下)。蛍光 X 線分析による定性・半定量分析結果から、塩化鉄溶液添加による重金属類の低減効果は、亜鉛のピーク消滅の他は、追加効果はほとんど認められなかった。

定量分析、限度試験の結果より、重金属類の含有量は微量であることがわかった。いずれの試料も、カドミウム 0.000%、ひ素 1ppm 以下であった。亜鉛は重金属類の低減化処理により、含有量が 0.003% から 0.000% に低減された。鉛及び鉄は、JIS K8617「炭酸カルシウム (試薬)」に従って原子吸光法で分析したが、十分な感度が得られず、規格値を越える値となった。しかし、鉄は JIS R 9011「石灰の試験方法」を参考に、8 倍濃度の試料溶液で分析を行ったところ、いずれの試料も 0.000% であった。鉛を含む重金属類は、日局の重金属試験法 (限度試験) を行ったところ、いずれの試料も 20ppm 以下であった。また、参考までに 2.5 倍の試料量で試験を行ったところ、20ppm の比較液より薄い着色を示し、鉛換算で 8ppm 以下であると推察された。

4. まとめ

アコヤガイ貝殻から抽出・精製した炭酸カルシウムについて、医薬品原料の他に、付加価値の高い製品の原料としての利用など、用途の拡大を目指して、高純度な炭酸カルシウム原料が得られる方法を検討した。平成 16 年度に確立したアコヤガイ貝殻から炭酸カルシウムを抽出・精製する方法 (旧方法)²⁾に、ストロンチウムの低減化、硫黄分の低減化及び重金属類の低減化処理を追加した。貝殻 1kg スケールで抽出・精製処理を行い、JIS K8617「炭酸カルシウム (試薬)」を参照にして定量分析、限度試験を行い、精製した炭酸カルシウムを評価した。

精製した炭酸カルシウムは 99.5% 程度の純度が得られ、試薬に近いレベルの精製物が得られた。分析結果を統合すると、旧方法で精製した試料は日局の沈降炭酸カルシウムの規格を満たしていることがわかった。また、今回の実験で精製方法を追加した試料も、分析結果を比較すると、同規格を満たしていると推察された。

ストロンチウムの低減化処理を行うことにより、ストロンチウム含量は 0.07% から 0.007% に低減することができた。硫黄分は、硫酸バリウムの沈殿として除去することにより、ほぼ完全に除去することができた。重金属類の低減化処理については、旧方法による処理でも精製物中に含まれる重金属類が少ないことから、低減化処理によるさらなる除去効果はほとんど認められなかった。しかし、定量分析、限度試験の結果より、重金属類の含有量は微量であることがわかった。

不純物はアンモニウムが最も多く (約 0.15%) 含まれており、濃厚溶液で精製処理したことが、精製物へ取り込まれる原因と考えられた。希薄溶液で処理すれば、アンモニウムの他、精製に使用した試薬の取り込みを抑え、高純度な炭酸カルシウムが得られると考えられた。

謝辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構 (JST) 重点地域研究開発推進プログラム (地域ニーズ即応型) 角質層の健全化をサポートするスキンケア用機能性ナノエマルジョンの開発の下で行われました。関係各位に感謝します。

参考文献

- 1)加藤隆史監修：“バイオミネラリゼーションとそれに倣う新機能材料の創製”.シーエムシー出版 . p35-51(2007)
- 2)日比野剛：“貝殻の医薬品原料への活用”.三重県科学技術振興センターテクノカレッジ「アコヤ貝の貝殻と貝肉の新しい利用法」発表資料 . (2005)
- 3)恵藤泰：“高純度炭酸カルシウムの製造”.石膏と石灰, 219, p97-100(1989)
- 4)園田開ほか：“ストロンチウム含有量の少ない炭酸カルシウムの製造方法”.特許公開昭 62-36021(1987)
- 5)星野恭之ほか：“高純度ふっ化カルシウムおよびその中間体の製造方法”.特許公開 2003-95648(2003)