

骨 灰 の 鑑 別

水 城 勝 美*, 鈴 木 正 男**, 片 岡 憲 治*

Identification of Bone Ashes

Katsumi MIZUKI*, Masao SUZUKI** and Kenji KATAOKA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo-Shi, Chiba-ken, 271 Japan

**Yokohama Customs Laboratory, 1-1, Kaigandori

Naka-Ku, Yokohama-Shi, Kanagawa-Ken, 231 Japan

For the discrimination of bone ashes, thermal characteristics of animal bones and its ashes calcined at 800-1200°C, and the dependence on calcining temperature of anionic constituents remained in these ashes were examined by differential thermal analysis, X-ray diffraction and ion chromatography.

In the process of the calcination from room temperature to 1200°C, bones showed a endothermic deflection at about 100°C (dehydration), and a strong exothermic deflection arising from the burning of organic substances was observed at 350-450°C. After that it changed to bone ashes accompanying weak exothermic deflection effect originated from the formation of crystallized hydroxyapatite. Furthermore, swine bone ash calcined to 1000°C or above showed the formation of tricalcium phosphate together with hydroxyapatite. This was considered to be the difference in a thermostability of bone ashes between them.

On the other hand, several anions such as Cl^- , PCl_3^- , F^- and SO_4^{2-} were extracted from bone ashes with water. It was observed a significant decrease in the amount of extract with respect to an increase in calcining temperature. But, the $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratios in the extract from bone ash calcined at these temperatures were nearly similar. In case of purified bone ashes washed with water or dilute hydrochloric acid, the amount of extract and the $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratios was decreased significantly.

These results could be applied to the discrimination of several imported bone ashes.

—Received June 20, 1985—

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

**横浜税関輸入部分析室 〒231 横浜市中区海岸通り1の1

1 緒 言

牛骨を中心とする骨灰は陶磁器、肥料、食品工業等に広く利用されており、その品質も多様化している。特に、最近はニュセラミックの原料として、骨灰の主成分であるヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, 水酸アパタイト) が注目をあびてきている。ヒドロキシアパタイトは、アパタイト (鉱物)、動物の骨を空気中で焼いて有機物を除去した骨灰、骨灰中の不純物を除去してヒドロキシアパタイトの純度を高めたもの、化学的にヒドロキシアパタイトを合成したものなどがあり、これらはその種類によって関税率表上の分類の取扱いが異なってくることから、鑑別が必要となる。

骨灰の分析に関する報告は少く、また、動物の種類や年齢、焼成温度により成分組成が変動することから、骨の主成分であるヒドロキシアパタイトを基準に分析することは問題がある。

ここでは、通常取り扱われている牛及び豚の骨灰の鑑別に熱分析、X線回折試験及びイオンクロマトグラフィーを用いて、基礎的な検討を行ったので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

- (1) アパタイト：鉱物
- (2) 生骨：生牛骨及び生豚骨を湯浴上で煮沸後、乾燥したもの。
- (3) 骨灰：生骨をマッフル中で 800°C 、 1000°C 及び 1200°C で焼成後、粉砕機で粉砕したもの。
- (4) 骨灰を水洗したもの。
- (5) 骨灰を 0.01N 塩酸で処理後、水洗したもの。
- (6) 輸入品の骨灰

2.2 装 置

熱分析装置：TG-DTA 高温型，理学電機。

X線回折装置：RAD2A，理学電機。

イオンクロマトグラフィー：IC-100，横河北辰電機

3 結果及び考察

3.1 熱分析

生牛骨及び生豚骨を室温から 1200°C 付近まで熱分析した結果を Fig.1 に示した。生骨は、 100°C 付近に吸着水や水分の脱水による吸熱ピークと 350°C 及び 450°C 付近に、ゼラチン、コラーゲン、油脂等の有機物の燃焼による強い発熱ピークがみられる。この示差熱曲線は牛骨と豚骨とほぼ同一の熱的特性を示す。

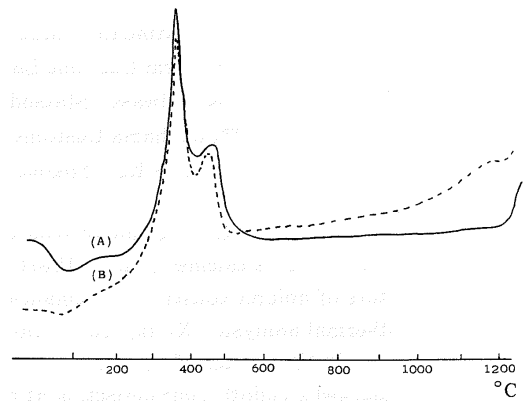


Fig.1 Differential thermal analysis curves of bone

(A)Bovine bone (B)Swine bone

3.2 X線回折試験

3.2.1 ヒドロキシアパタイトのX線回折図形

ヒドロキシアパタイトを主成分としている生牛骨、牛骨灰及びアパタイト (鉱物) の X 線回折図形を Fig.2 に示した。生牛骨はヒドロキシアパタイトの結晶性が悪くブロードな回折線を示すが、 800°C で焼成した牛骨灰は結晶化が進み、結晶性の良い回折線を示す。これは生牛骨を加熱するとゼラチン、コラーゲン、油脂などの有機物が燃焼した後、ヒドロキシアパタイトの結晶化が進んだものと考えられる。一方、アパタイト (鉱物) はヒドロキシアパタイトの回折線のほかに、石英 (α -quartz) による強い回折線が認められる。この石英は天然鉱物に由

報 文 骨 灰 の 鑑 別

来するもので、通常、天然アパタイトには約 10% 含有しており、結晶性が良いために X 線回折で容易に検出される。

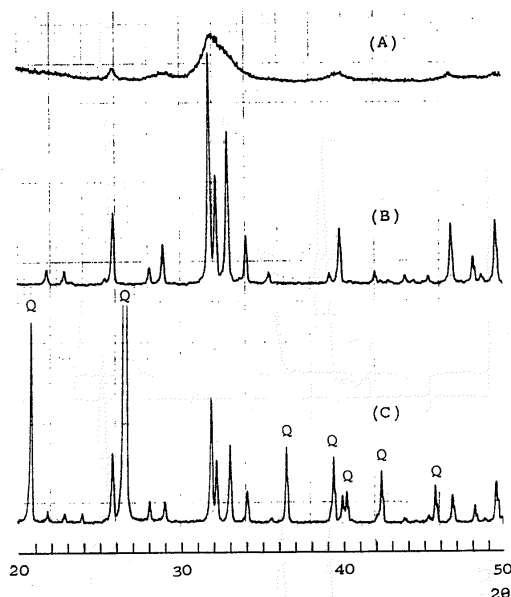


Fig.2 X-ray diffraction patterns of Hydroxyapatites

(A) dry bone (bovine)

(B) calcined bone (bovine)

(C) apatite (mineral)

Q: a-quartz

X 線回折試験の結果から、ヒドロキシアパタイトの結晶性や共存する不純物の種類によって生骨、骨灰及びアパタイト（鉱物）の鑑別は容易である。しかし、骨灰の加工処理の有無は判別が困難である。

3. 2. 2 骨灰の X 線回折図形

骨灰は通常 800℃～1200℃付近で焼成されるために、本実験では生骨を 800℃、1000℃及び 1200℃で焼成し、焼成温度によるヒドロキシアパタイトの結晶構造が変化するか否かを検討した。各温度で焼成した牛骨灰の X 線回折図形を Fig.3 に示した。いずれもヒドロキシアパタイトのシャープな回折線を示し、回折線の強度もほとんど変化がみられないことから、牛骨灰中のヒドロキシアパタイトは、800

℃～1200℃付近で焼成しても結晶構造は変化しないことが判明した。また、各温度の焼成時間を 4 時間、8 時間及び 12 時間保持したものについて X 線回折図形を比較したが、結晶構造の変化は認められなかった。

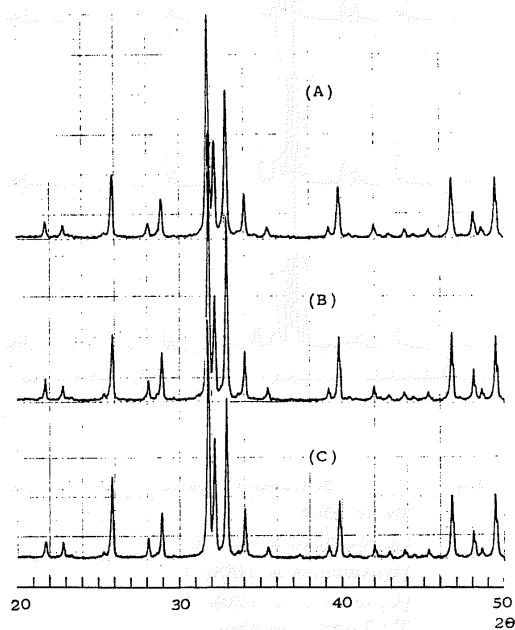


Fig.3 X-ray diffraction patterns of calcined bovine bone

(A) calcined at 800℃

(B) calcined at 1000℃

(C) calcined at 1200℃

各温度で焼成した豚骨灰の X 線回折図形を Fig.4 に示した。いずれもヒドロキシアパタイトのシャープな回折線を示しているが、1000℃付近からリン酸三カルシウム (α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Whitlockite) が生成してくる。

これらの結果から、牛骨は豚骨よりもヒドロキシアパタイトの結晶構造が熱に強いことがわかった。

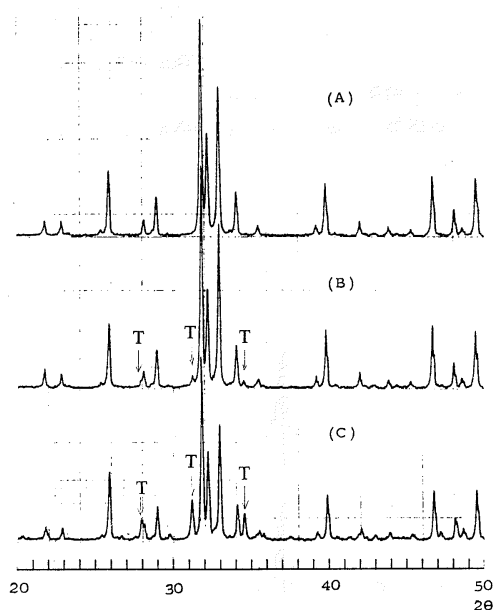


Fig.4 X-ray diffraction patterns of calcined swine bone

(A)calcined at 800°C

(B)calcined at 1000°C

(C)calcined at 1200°C

T : Tricalcium phosphate

3. 2. 3 骨灰の陰イオンクロマトグラフィー

800°Cで焼成した牛骨灰を純水及びイオンクロマトグラフィーの溶離液 (0.004M Na_2CO_3 + 0.0047 M NaHCO_3) で 20 時間浸漬抽出後, 3.0 μ のメンブランフィルターでろ過したものを検体とした。その陰イオンクロマトグラムを Fig.5 に示した。水抽出したものはふっ素イオン, 塩素イオン, リン酸イオン及び硫酸イオンによるピークが検出される。一方, 溶離液で抽出したもののふっ素イオン, 塩素イオン及び硫酸イオンは水抽出したものと同様なピークパターンを示すが, リン酸イオンは多量に抽出される。

牛骨と同一条件で処理した豚骨灰の陰イオンのイオンクロマトグラムを Fig.6 に示した。豚骨灰中の陰イオンは牛骨の陰イオンと類似した挙動を示す

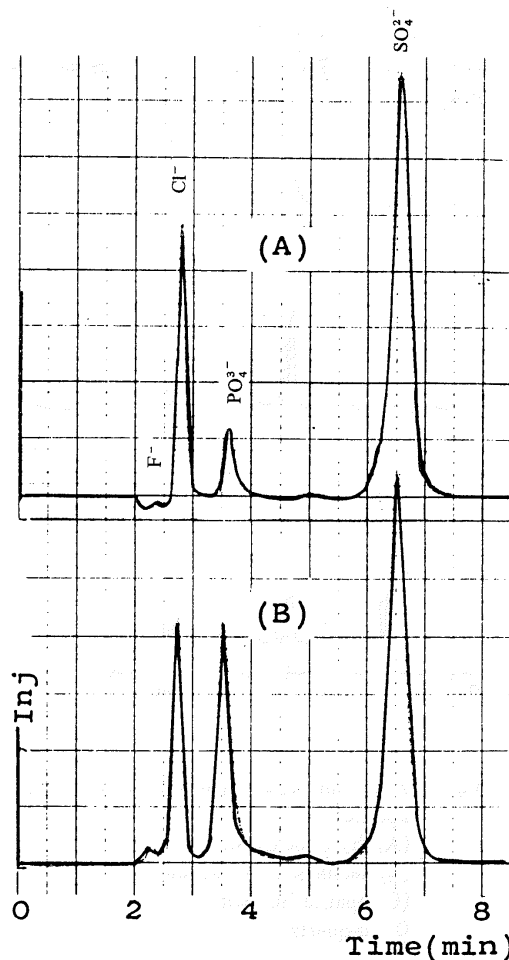


Fig.5 Ion chromatograms of inorganic anions in calcined bovine bone (calcined at 800°C)

(A)extract with water

(B)extract with 0.004 M Na_2CO_3 +
0.004 M NaHCO_3

が, 塩素イオンは牛骨灰に比べてわずかに少ない。溶離液で抽出したものは水抽出したものよりも塩素イオンが少なく, リン酸イオンが多くなっている。したがって, 骨灰陰イオン抽出は溶離液よりも水で抽出したほうが良好な結果が得られたので, 以後の陰イオン抽出は水を用いた。また, 陰イオンの抽出時間と抽出量について抽出条件を検討した結果, 抽

報 文 骨 灰 の 鑑 別

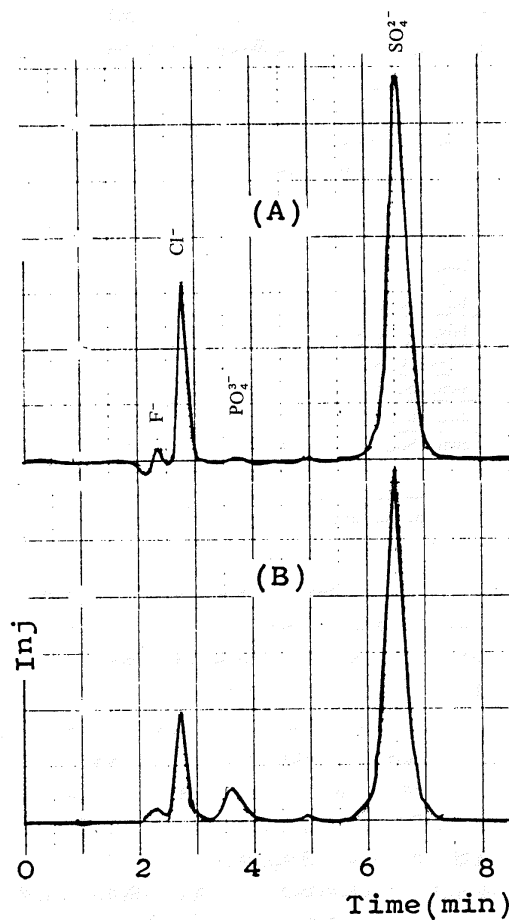


Fig.6 Ion chromatograms of inorganic anions in calcined swine bone (calcined at 800°C)

(A) extract with water

(B) extract with 0.004 M Na_2CO_3 + 0.004 M NaHCO_3

出時間が短いと抽出量にバラツキがみられることから、抽出時間を一昼夜とした。

3. 2. 4 骨灰の焼成温度と陰イオンの変化

牛骨及び豚骨を 800°C, 1000°C 及び 1200°C で焼成したものの陰イオンクロマトグラムを Fig.7 及び 8 に示した。800°C で焼成したものは陰イオンが

比較的多く抽出されるが、1000°C 及び 1200°C で焼成したものは、陰イオンの抽出量が少なくなってくる。特に塩素イオンは急激に減少する。この挙動は牛骨灰及び豚骨灰とも同じ傾向を示す。これらの結果から、骨灰は焼成温度が高くなると、塩化物や硫化物が徐々に分解しヒドロキシアパタイトの結晶化が進むに伴い陰イオンが少なくなってくるものと考えられる。

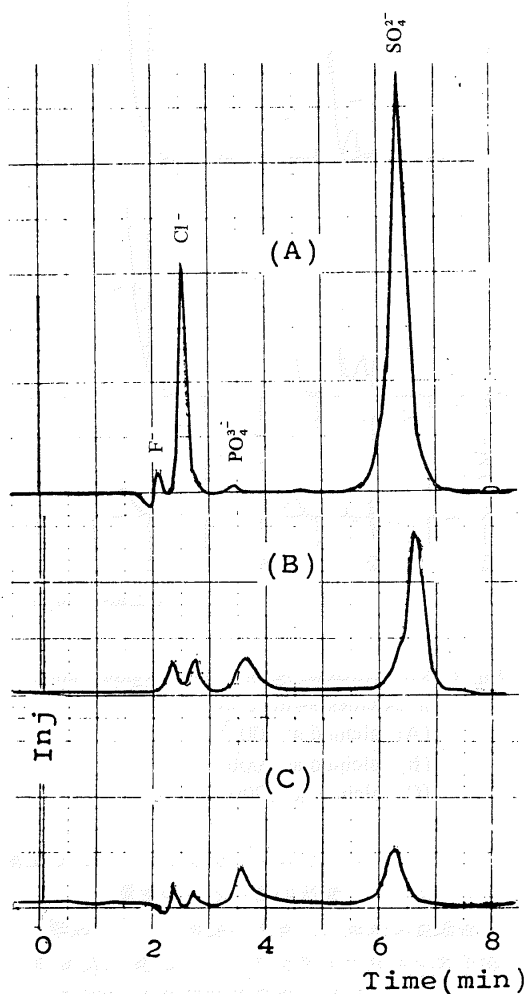


Fig.7 Ion chromatograms of inorganic anions in calcined bovine bone

(A) calcined at 800°C

(B) calcined at 1000°C

(C) calcined at 1200°C

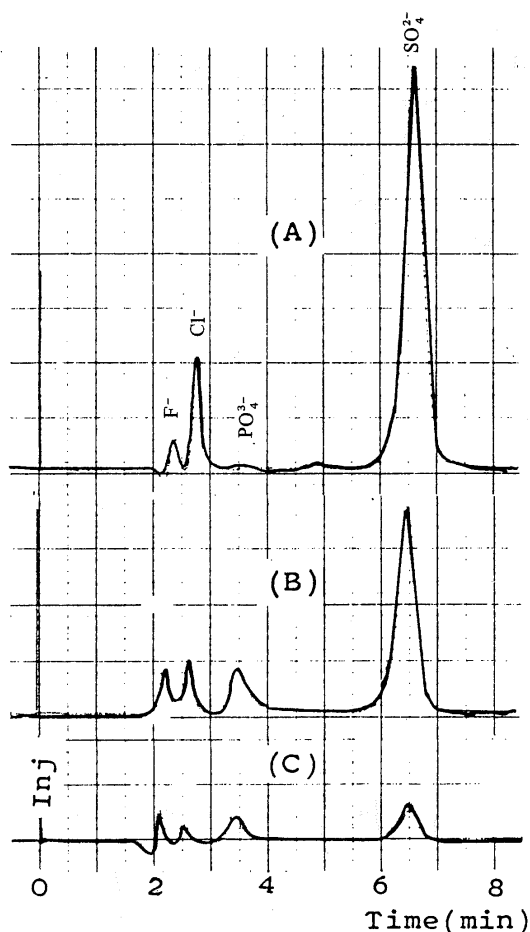


Fig.8 Ion chromatograms of inorganic anions in calcined swine bone
(A)calcined at 800°C
(B)calcined at 1000°C
(C)calcined at 1200°C

3. 3 イオンクロマトグラフィーによる定量

3. 3. 1 骨灰の陰イオンの定量

各温度で焼成した骨灰の塩素イオンと硫酸イオンをイオンクロマトグラフィーで定量した結果を、Table1 に示した。牛骨及び豚骨を 1200°C で焼成したものの塩素イオン及び硫酸イオンの値は、800°C で焼成した値に比べて 10 分の 1 程度に減少するが、この陰イオンの値は、牛骨灰と豚骨灰も同じ傾向を示す。また、塩素イオンと硫酸イオンの比は、

焼成温度が変化してもその比はあまり変動しなかった。このことから、未処理骨灰は焼成温度が高くなると、陰イオンの含有量は減少するが陰イオンの比はほとんど変化しなかった。

Table 1 Analytical results of inorganic anions in bone ashes

Content of inorganic anions			
sample	Cl (ppm)	SO ₄ (ppm)	SO ₄ /Cl
bovine bone A	1.6	9.9	6.1
bovine bone B	0.3	4.0	13.3
bovine bone C	0.1	1.4	14.0
swine bone A	0.9	9.9	11.0
swine bone B	0.3	4.5	15.0
swine bone C	0.1	1.0	10.0

A : calcined at 800°C B : calcined at 1000°C

C : calcined at 1200°C

3. 3. 2 精製した骨灰の陰イオンの定量

800°C で焼成した骨灰を水及び塩酸で処理したもののについて、陰イオンの定量値及び塩素イオンと硫酸イオンの比を Table2 に示した。この値は、Table1 に示した 800°C で焼成した未処理骨灰の値と比較して、塩素イオンは約 10 分の 1 に、硫酸イオンは約 20 分の 1 に減少する。この陰イオンの値は牛骨灰と豚骨灰も同じ挙動を示す。また、塩素イオンと硫酸イオンの比は未処理骨灰に比べて半分以下の値を示す。これらの結果から、骨灰の鑑別には骨灰中の塩素イオンと硫酸イオンの含有量及び塩素イオンと硫酸イオンの比を比較することは、骨灰の加工処理の有無を判別するのに有効な手段であると思われる。

3. 3. 3 輸入品の骨灰の陰イオンの定量

輸入品の骨灰の陰イオンの定量値を Table3 に示した。

輸入品 A B C の陰イオンの定量値はいずれも水及び塩酸で精製したものの陰イオンの値よりも相当高い値を示す。また、輸入品の塩素イオンと硫酸イオンの比も、水や塩酸で精製したものの陰イオンの比よりも相当高い値を示す。これらの値を総合的に判断すると、輸入品 A の骨灰は 800°C で焼成した未処

理の骨灰の陰イオンの含有量に比べて、陰イオンの抽出量が相当多いことから、800℃以下で焼成されたもので、精製していないものと認められる。輸入品 B の骨灰は、1000℃で焼成した未処理の骨灰の陰イオンの含有量及びその比も類似することから、1000℃程度で焼成したもので、精製していないものと認められる。輸入品 C の骨灰は、800℃よりもわずかに低い値を示すことから、800℃よりもわずかに高い温度で焼成されたもので、精製していないものと認められる。このように、骨灰中の陰イオンの含有量及び塩素イオンと硫酸イオンの比を比較する方法は、骨灰の鑑別に有効な方法であることが判明した。

Table 2 Analytical results of inorganic anions
in treated bone ashes

Content of inorganic anions

sample	Cl (ppm)	SO ₄ (ppm)	SO ₄ /Cl
bovine bone (1)	0.1	0.5	5.0
bovine bone (2)	0.1	0.6	6.0
swine bone (1)	0.1	0.5	5.0
swine bone (2)	0.1	0.5	5.0

(1) : treated with 0.01 N HCl

(2) : washed with water
calcined at 800℃

Table 3 Analytical results of inorganic anions
in Imported bone ashes

Content of inorganic anion

sample	Cl (ppm)	SO ₄ (ppm)	SO ₄ /Cl
imported good A	2.3	32.0	13.9
imported good B	0.2	4.3	21.5
imported good C	0.3	8.7	29.0

4 要 約

骨灰の鑑別を行うために、熱分析、X 線回折試験及びイオンクロマトグラフィーを用いて、骨の熱的特性や骨灰中の陰イオン等について検討した。

生骨を加熱すると、100℃付近で吸着水や水分が脱水し、350℃及び 450℃付近でゼラチンやコラーゲン等が燃焼して骨灰となる。骨を形成しているヒドロキシアパタイトは、生骨では結晶性が極めて悪いが焼成すると、水分や有機物が燃焼し結晶化が進み明確な X 線回折を示す。牛骨灰は 800℃～1200℃付近まで熱に安定であるが、豚骨灰は 1000℃付近でリン酸三カルシウムが生成してくる。

骨灰の水抽出物の陰イオンは主に塩素イオン、硫酸イオン、りん酸イオン、ふっ素イオン等が検出され、これらの抽出量は焼成温度が高くなると陰イオンが分解して減少する。

しかし、塩素イオンと硫酸イオンの比は焼成温度が変化してもほぼ同じ挙動を示した。一方、骨灰を水又は塩酸で処理して精製したものである、陰イオンの抽出量が極めて少くなり、また、塩素イオンと硫酸イオンの比が小さくなることが判明した。これらの方法を輸入品の骨灰の鑑別に応用し、良好な結果が得られた。