

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：50101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561017

研究課題名(和文) 貝殻を有機物資源として捉えた抽出物の高度有効利用

研究課題名(英文) Highly effective utilization of shell as organic resources

研究代表者

小林 淳哉 (Junya, Kobayashi)

函館工業高等専門学校・物質環境工学科・教授

研究者番号：30205463

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ホタテ貝殻からの抽出物を有機物資源としてとらえ、蛍光体、抗酸化剤、抗菌剤などの高機能材料への利用について検討した。その結果、以下のことを明らかにできた。

貝殻抽出物はそれ自身が蛍光体として機能する。さらに燐光を示すことを発見した。水熱抽出物は、ローズマリーの約70%相当の抗酸化性を有し、実用可能なレベルである。貝殻の水熱抽出物には抗菌作用があるが、抽出物そのものが大腸菌の栄養源にもなり実用化は現状では困難である。褐色および白色の貝殻の水熱抽出物および貝殻粉末に対してその色の組合せを変えて含浸した試料は蛍光を示し、貝殻の色の組合せと抽出液濃度で青白色からオレンジ色まで連続的にコントロールできた。

研究成果の概要(英文)：The thermal extract from scallop shell was applied as fluorescence, anti-oxidizing agent and anti-bacterial agent. It had an ability of anti-oxidizing was 70% of that of Rosemary. It reached the level that I can use it practically. The thermal extract also exhibited an anti-bacterial property, but it was not at a practical level. The wavelength as the fluorescence color from white to orange can be controlled by impregnating scallop shell powder with the thermal extract. In addition, the thermal extract was to exhibit phosphorescence.

研究分野：無機材料

キーワード：未利用資源 貝殻 蛍光体 抗酸化剤 燐光

### 1. 研究開始当初の背景

ホタテ貝殻は北海道だけでも年間 20 万 t 廃棄される産業廃棄物である。全体の約 10% が土壌改良剤、チョーク、コンクリート用骨材などとしてリサイクルされているが、このリサイクリシステムは、貝殻の処分場（保管場）の不足を根拠とした貝殻の大量処分方法としての意義はあるが、経済的には成立していない。

### 2. 研究の目的

高付加価値製品としてのリサイクルを進めるための技術について研究し、この製品による利益が、経済的には成立しない大量消費可能な土質改良剤等のリサイクルコストを相殺（あるいはそれ以上の利益を生ませる）させることが重要と考えている。

そこで貝殻中の有機物の機能性について明らかにし、その材料としての活用について検討する。このため貝殻から有機物を抽出し、その蛍光(燐光)特性、抗酸化性、抗菌性など機能性を明らかにするとともに、ハイドロキシアパタイトに対する自己組織化テンプレートとしての可能性さらには、調製したハイドロキシアパタイトの吸着剤としての利用の可能性を検討する。

### 3. 研究の方法

#### 3-1 ホタテ貝殻からの有機物の抽出方法

本研究では、水熱抽出および炭酸ガスによる超臨界抽出の 2 種類の方法を用いたが、ここでは水熱抽出法について記述する。超音波洗浄したホタテ貝殻 36g を粗粉碎し、純水 90mL と共にステンレス製オートクレーブに入れ、120℃または、150℃で 2 時間水熱抽出して抽出液を得た。その後、凍結乾燥により粉末化した。一方、洗浄した貝殻を 300℃で 1 時間仮焼成したのと同じ様に水熱抽出して、抽出液および凍結乾燥物を得た。

#### 3-2 蛍光スペクトル・燐光スペクトル分析

抽出物粉末および抽出物粉末を水に溶解させた水溶液について、励起光 365nm における蛍光スペクトルを測定した。さらに、液体窒素温度に冷却した試料に関して励起光 350nm として燐光スペクトルを測定した。

#### 3-3 抗酸化試験

ロダン鉄法により抗酸化性を測定した。この際、抗酸化剤として食品等に添加されているローズマリーをコントロールとして用いた。

#### 3-4 抗菌性評価

抗菌性評価には、大腸菌に対する生菌数カウント法を用いた。仮焼した白と褐色の貝殻からの水熱抽出物粉末を 10、50、100ppm の濃度の水溶液とした。

#### 3-5 水熱抽出液を賦活剤成分とした蛍光体合成

電気炉でホタテ貝殻(白色、褐色)を 500℃で 1 時間焼成した。焼成した貝殻を粗粉碎し、120℃での水熱抽出液（ホタテ貝殻 36g に対し純水 90mL）を含ました。水熱抽出液量は

貝殻 1g に対して 10、20、30mL である。含浸後、試料は蒸発乾燥させ、二酸化炭素を流通させながら 900℃で 1 時間焼成した。結果として、貝殻の色および含浸液量から、表 1 に示した組合せを調製した。作成した蛍光体は 254nm の励起光で蛍光スペクトルを測定した。

### 4. 研究成果

#### 4-1 抽出物の蛍光・燐光特性

##### 4-1-1 水熱抽出物の蛍光スペクトル

300℃で仮焼した 150℃での水熱抽出物粉末の 365nm の励起光での蛍光を図 1 に、その粉末を 50mg/L の水溶液にしたときの蛍光を図 2 に示した。図中の温度表示は、水熱抽出温度である。目視では抽出物粉末は緑色であり、これを水に溶解すると青色になった。

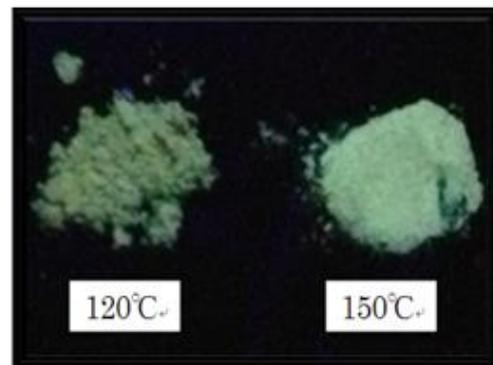


図 1 365nm を励起光とした水熱抽出物の蛍光

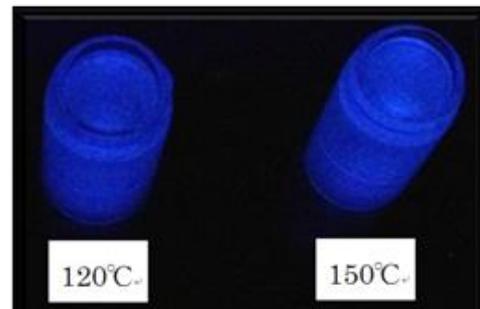


図 2 365nm を励起光とした水熱抽出物を水に溶解させた水溶液の蛍光

この蛍光スペクトルは、図 3 と 4 にそれぞれ示した。

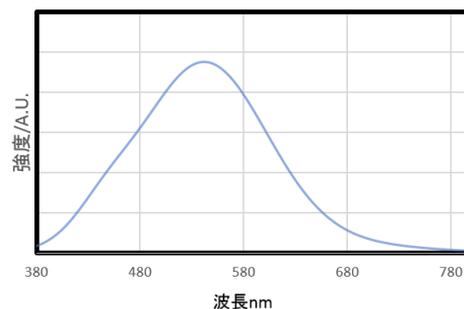


図 3 365nm を励起光とした水熱抽出物の蛍光スペクトル

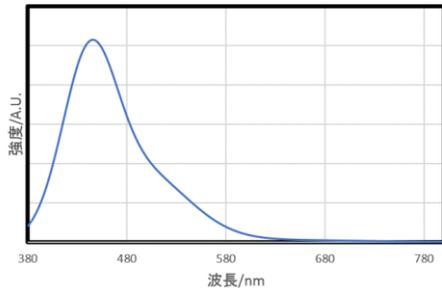


図4 365nm を励起光とした水熱抽出物の水溶液の蛍光スペクトル

固体の水熱抽出物の蛍光は約 550nm にメインピークがあり、さらに 460nm 付近にもピークが観察されている。一方、その水溶液は、長波長側のピークは消失し、460nm のピークがメインピークになる。このため、目視での蛍光色は青色になることがわかる。

#### 4-2 抽水熱抽出物の賦活剤としての活用

水熱抽出物は ICP-MS 分析から、賦活剤として作用するマンガンイオンや銅イオンを含んでいた。そこで、この抽出物水溶液を 500°C で焼成した貝殻に所定量含浸し、CO<sub>2</sub> 雰囲気にて 900°C で焼成したそれぞれの試料の 254nm を励起光とする蛍光スペクトルは、480nm と 580nm に主要な蛍光スペクトルを持ち、それぞれは銅およびマンガンを賦活剤とすると考えている。目視による蛍光色はこの 2 つのピークの強度比が抽出液量の増加とともに連続的に変化していることによる。抽出液量が増えると、全体にその強度が増すのではなく、480nm のピークは逆に低下し、一方で 580nm のピークが増加している。表 1 に 480nm と 580nm のピーク強度比を計算した結果を示す。目視では、抽出量が増えると 580nm/480nm の強度比が増加し、結果として目視ではオレンジ色として観察された。

表 1 蛍光スペクトルのピーク強度比

貝殻色の 組み合わせ (母体-抽出液)	ピーク強度比 580nm/480nm		
	抽出液 10mL	抽出液 20mL	抽出液 30mL
白色-白色	0.79	0.82	1.32
白色-褐色	1.15	1.72	1.78
褐色-白色	1.13	1.36	1.93
褐色-褐色	1.31	1.41	1.53

#### 4-3 水熱抽出物の燐光スペクトル

抽出物と抽出物を水に溶解した時の励起光 365nm での燐光スペクトルを図 5 と 6 に示した。抽出物固体の残光時間は 2.4msec、燐光寿命は 1.0msec、水溶液の残光時間は 3.1msec、燐光寿命は 1.2msec となった。燐光としては短寿命であったので、抽出成分を分画して、より詳しく燐光減少と分画物質と

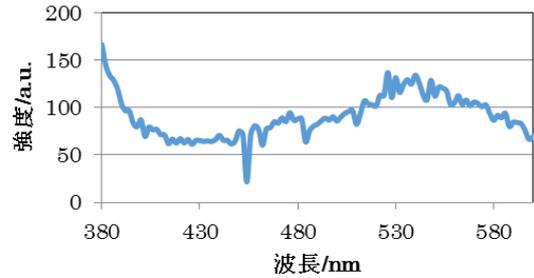


図 5 150°C での水熱抽出物粉末の水溶液のスペクトル

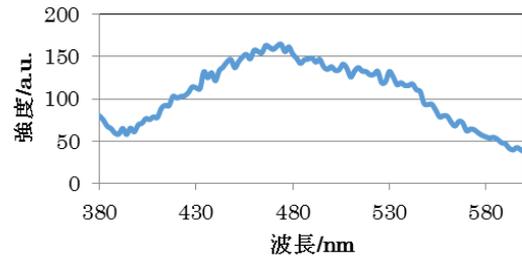


図 6 水熱抽出物の燐光スペクトル

の関連を対応させていく必要があるが、貝殻抽出物に蛍光物質よりもさらにその用途が広がる燐光現象が確認できたのは大きな成果である。

#### 4-4 貝殻抽出物の抗酸化性、抗菌性材料としての評価

仮焼した貝殻から、120°C または 150°C で水熱抽出した抽出物のロダン鉄法による抗酸化率をローズマリーの抗酸化率と比較して表 2 に示した。100mg/L の濃度で、抗酸化性物質として利用されているローズマリーの約 70% の活性であった。

表 2 水熱抽出物に対するロダン鉄法による抗酸化性

	濃度 mg/L		
	10	50	100
120°C 抽出物	0%	0%	0%
150°C 抽出物	0%	22.1%	31.6%
ローズマリー	14.4%	33.0%	45.0%

抽出物は、5 日目での抗菌性が確認できた。しかしながら、2 日目で菌数が増え、その増加傾向は抽出物濃度とともに増加した。この原因は、抽出物に含まれる有機物が大腸菌に対する栄養源として作用し、その後、抽出物の抗菌性が作用し出して菌数が減少したと考えている。

#### 4-5 HApの結晶化に対する抽出物の添加効果

図7に300°Cで仮焼した貝殻抽出物をHApの沈殿生成・結晶化のプロセスに共存させたときの結晶のXRDパターンを示す。回折ピークはHAp構造に同定され、抽出物の有無によらず、焼成によってHApが生成していることが確認できた。

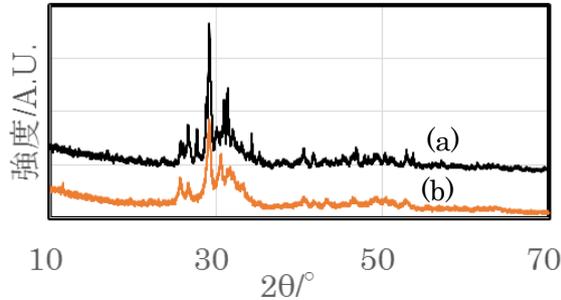


図7 抽出物の有無により調製した試料のXRDパターン  
(a)抽出物未添加 (b)抽出物添加

図8に合成したHApのFE-SEM像を示す。結晶の形状は、抽出物による自己組織化能が現れたことによる結晶成長が起こっている可能性を示している。

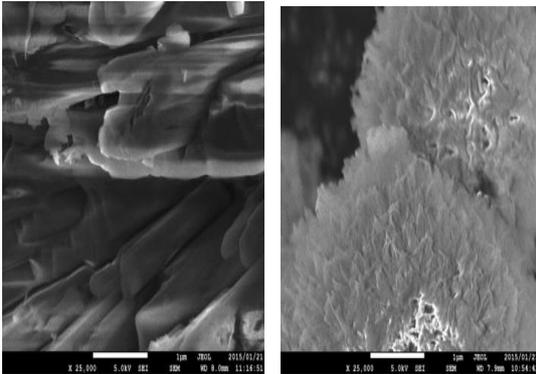


図8 HApのFE-SEM像  
(左：水熱抽出物添加, 右：未添加)

これらの試料に対するアルブミンの吸着率は、抽出物を添加した場合は、24.2%であり、未添加の21.0%、市販のHApの20.3%よりもわずかに向上していた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計4件)

①安藤智之、小林淳哉、ホタテ貝殻を原料として作成した蛍光体の蛍光色の制御、日本高専学会第20回年会、2014年8月

②山内亮二、小林淳哉、可食性マーカーとしての活用を目指した蛍光体の蛍光色の制御、日本高専学会第20回年会、2014年8月、

③安藤智之、小林淳哉、下野功、ホタテ貝殻蛍光体の蛍光色の制御に関する研究、第20回高専シンポジウム、2015年1月

④山内亮二、小林淳哉、下野功、可食性マーカーを目指したホタテ貝殻蛍光体に関する研究、第20回高専シンポジウム、2015年1月

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

小林 淳哉 (KOBAYASHI Junya)  
函館工業高等専門学校・物質環境工学科・教授  
研究者番号：30205463

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：