

ホタテガイ貝殻から創製した蛍光体の応用に関する提案 (第二報)

下野 功、高橋志郎、森千太郎*、
佐藤克行*、小林淳哉**、都木靖彰***

Proposal for the application method utilizing the phosphor prepared by a scallop shell (Ⅱ)

Isao Shimono、Shiro Takahashi、Sentaro Mori*、Katsuyuki Sato*、Junya Kobayashi**
and Yasuaki Takagi***

要 旨

ホタテガイ貝殻の利活用は、大量使用の見込める製品（土壌改良材等）の低コスト化と、少量でも付加価値の高い製品の創製というように、目的別に取り組むことが望ましい。本研究では、ホタテガイ貝殻から高機能材料を創製することを目的とし、ホタテガイ貝殻が持つ蛍光機能を活かした応用研究を行った。本研究の結果、貝殻製蛍光体の4つの発光帯の強度比は、食品の灰化処理を目的として行なった熱処理に対し、高い安定性を示した。この結果に基づき、ホタテガイ貝殻から創製した貝殻製蛍光体の、発光帯の強度比を識別番号と見なし、これを食品やサプリメントのロット番号や製造年月日等の情報と対応させることで、包装容器と中身との同一性を証明するための目印となる食品用標識剤を提案した。

1. 緒 言

北海道のホタテガイ水揚げ量は全国一位で、その量は年間約40万トンにも上る。一方、副産物として、水揚げ量全体の約半分に相当する、毎年約20万トンもの貝殻が出る。ホタテガイの多くは水産加工会社で剥き身の状態とされ、不要となった貝殻が水揚げされた地域に毎年出続けるため、この貝殻の有効活用が求められている。貝殻の一部は、土壌改良材等に利用されているが、粉碎して牧草地等に散布するという利用のため、現在でも安価な製品であるにも係わらず、石灰石から作られた土壌改良剤と競合することから、更なる低価格化が求められている。貝殻利活用の開発

戦略は、大量使用の見込める製品（土壌改良材等）の低コスト化と、少量でも付加価値の高い製品の創製というように、目的別に取り組むことが望ましい。ここで、貝殻の主成分は、石灰石と同じ炭酸カルシウムであり、資源に乏しい我が国においても、石灰石は豊富に採れるため、貝殻を用いた製品が石灰製品と競合してしまうと、価格競争に陥り、高付加価値製品とはなり得ない。高付加価値製品の開発戦略は、石灰製品と競合しない、オンリーワン製品を開発できるかが鍵となる。

このような開発戦略を実践するためには、石灰にはない、新たな機能の探索が肝要である。新たな機能として、我々が注目しているのが、ホタテ

* 株式会社浅井ゲルマニウム研究所

** 函館工業高等専門学校

*** 北海道大学大学院水産科学研究院

ガイ貝殻の蛍光である。これまでの研究成果をまとめると、①熱処理したホタテガイ貝殻が蛍光(フォトルミネッセンス)を放つことを発見¹⁾、②熱処理技術の改善による耐水性の向上²⁾、③賦活した貝殻の発光中心に関する考察と確認³⁾であった。③の研究成果は、蛍光色をコントロールする製造技術の開発に繋がっている。貝殻の成分は、地球上に豊富に存在するユビキタな元素からなり、その貝殻から蛍光体を創製する研究開発は、資源に乏しい我が国にとって、魅力ある研究開発テーマと思われる。

蛍光体の応用であるが、現在、蛍光体は、短い波長の光(紫外線や青色光)を当てて、長い波長の光(白色光や黄色光)を発生させる、フォトルミネッセンスという性質を利用し、蛍光灯や白色LEDなどの材料として使用されている。このような製品への応用は、付加価値が高く、石灰製品とも競合しないが、一方、蛍光灯や白色LED用として開発され、優れた特性を持った、既存の蛍光体材料と競合する。ホタテガイ貝殻製蛍光体は、既にある蛍光体の代替材料ではなく、顧客の新しい満足を生み出すための、イノベーションに繋がるような材料の開発に注力すべきであると考えられる。本報では、これまで取り組んできたホタテガイ貝殻の蛍光機能に関する基礎的知見をベースに、これまでに見られない、新たな応用を目指す取り組みについて報告する。

2. 実験

2.1 試料の作製

本研究では、北海道噴火湾で水揚げされた大きさ約10～12cmのホタテガイ貝殻(以下、貝殻とする)を用いた。貝殻は、表面の付着物を取り除き、水で洗浄した後、自然乾燥させ、その後二回の熱処理を行った。一次熱処理は、有機基質の炭化・灰化を目的とするもので、マッフル炉を用い、加熱・冷却速度は5℃/minとし、大気中500℃で1時間保持した。二次熱処理は、賦活を目的とするもので、雰囲気制御式管状炉を用い、加熱・冷却速度を5℃/minとし、炭酸ガス雰囲気中835℃で1時間保持した。ここで、管状炉内部の雰囲気は、一旦炉内圧力を10Pa以下まで下げ、そこにCO₂ガス(純度99.5%以上)を導入して炭酸ガス雰囲気とした。二次熱処理後の試料

は、メノウ乳鉢を用いて粉碎し、粉末状の試料(以下、貝殻製蛍光体とする)を作製した。

2.2 試料の熱処理

2.1の方法で作製した貝殻製蛍光体の、空気中熱処理による安定性を調査するために、次のような熱処理を行った。

①加熱処理:貝殻製蛍光体(100mg)を磁製容器に入れ、電気炉を用いて空気中で550℃、5時間の加熱処理を行なった。

②灰化处理:本研究では、市販の粉末状食品(米粉と小麦粉)と粉末状サプリメント(タブレット状野菜とタブレット状ビタミンB群を、メノウ乳鉢を用いて粉碎した粉末)を用いた。粉末状食品と粉末状サプリメント(4,900mg)には、食品添加物の使用基準(Caとして1.0wt%以下)⁴⁾を参考に、貝殻製蛍光体を2wt%(100mg、Caとして0.8wt%)添加した。これを磁製容器に入れ、ホットプレート(表面温度約400℃)による予備灰化後、電気炉を用いて空気中で550℃の加熱処理を数回行なった。このような熱処理操作により、粉末状食品及び粉末状サプリメントから、高い濃度の貝殻製蛍光体を含む灰分を作製した。

2.3 粉体および光学特性の評価

2.1で作製した貝殻製蛍光体の平均粒子径を知るために、レーザー回折式粒度分布計(マイクロトラック社製HR-A)を用いた粒度分布測定を行った。粉末分散用溶液には、ヘキサメタリン酸Na水溶液を用いた。この粒度分布測定により求めた平均粒子径(累積50%の粒子径)を確認するために、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM、日本電子製JSM-6320F)を用いて観察を行った。貝殻製蛍光体の粉体は導電性を持たないので、一次電子のチャージアップを防ぐために、試料表面に金をコートし、加速電圧10kV、作動距離15mmで、試料の任意の部分の二次電子像観察を行った。

貝殻製蛍光体の結晶相の同定と格子定数の精密測定は、粉末X線回折法(XRD、日本電子製JDX-8020)を用いて行った。粉末状の試料を試料ホルダーに充填し、CuK α 線(40kV、25mA)を用い、15～90°までの2 θ 範囲を0.02°×5secの条件で測定した。ここで、格子定数の精密化

には RIETAN-2002 を用い、リートベルト解析を行った。

貝殻製蛍光体の光学特性として、拡散反射率、励起スペクトル、発光スペクトル、吸収率、内部・外部量子効率の測定を行った。拡散反射率は、分光光度計（島津製作所製 UV-3600）に大型積分球付属装置（島津製作所製 LISR-3100）を取り付け、220～600nm の波長範囲を、データ取込幅 1nm、走査速度 600nm/min で測定した。標準試料に硫酸バリウム（和光純薬製）を用い、ベースライン補正を行なった。励起・発光スペクトルの測定には、分光蛍光光度計（日本分光製 FP6600）を用いた。ここで、励起スペクトルを測定する際には受光側の光学系を発光スペクトルのピーク波長に固定し、220～400nm の波長範囲を、一方、発光スペクトルを測定する際には照射光側の光学系を励起スペクトルのピーク波長に固定し、300～800nm の波長範囲をデータ取込幅 1nm、走査速度 100nm/min で測定した。発光スペクトルは、データ解析ソフト（HULINKS 社製 PeakFit）を用いて、4つの重なった発光帯（365nm、415nm、490nm、580nm）を、ピーク関数を用いて非線形最小二乗法により分離し、ピークの位置や面積等を求めた。吸収率、内部・外部量子効率は、分光蛍光光度計（日本分光製 FP6600）に蛍光積分球ユニット（日本分光製 ISF-513）を取り付け、220～750nm の波長範囲を、データ取込幅 1nm、走査速度 200nm/min で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 貝殻製蛍光体の粉体特性

貝殻製蛍光体の粒度分布測定結果を図1に、二

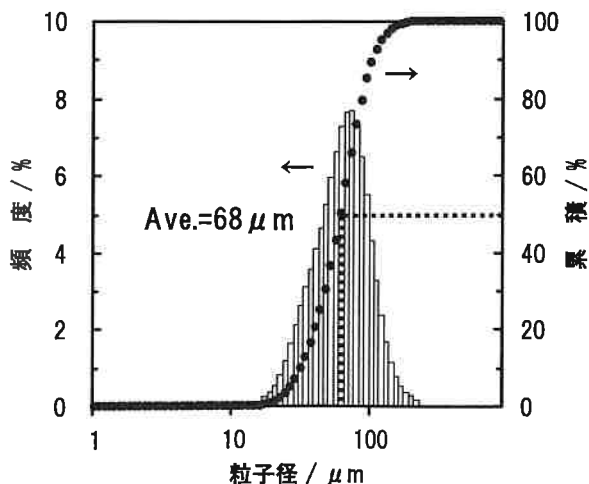


図1 ホタテガイ貝殻製蛍光体の粒度分布

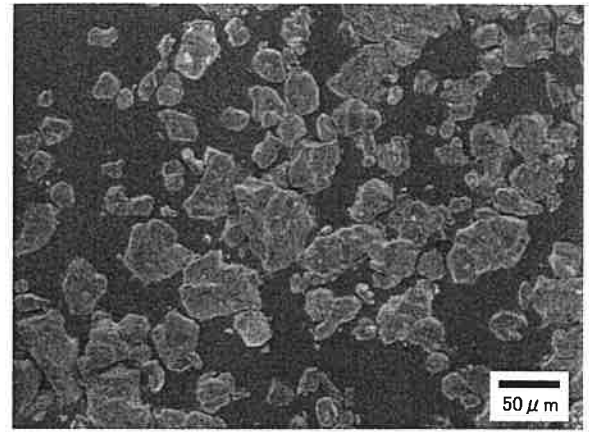


図2 ホタテガイ貝殻製蛍光体の二次電子像

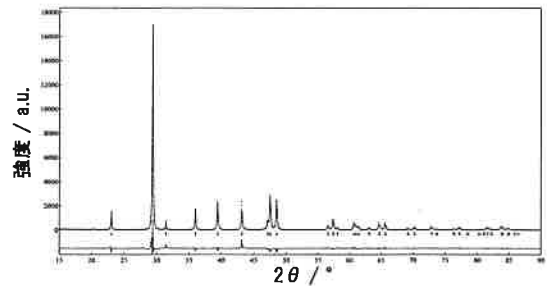


図3 ホタテガイ貝殻製蛍光体のリートベルト解析

次電子像の観察結果を図2に示す。粒度分布の測定結果から、粒子サイズは 20 μm から 200 μm の範囲にあり、その平均粒径は 68 μm であった。この粒度分布の測定結果は、試料の二次電子像の観察結果と良い一致を示した。

次に、貝殻製蛍光体の粉末 X 線回折測定を行い、リートベルト解析により、格子定数の精密化を行った。結果を図3に示す。この回折パターンは、カルサイト型 CaCO_3 に帰属した。比較のために、熱処理前の貝殻粉末と CaCO_3 試薬についても粉末 X 線回折測定を行い、格子定数の精密化を行った。その結果、貝殻製蛍光体 ($a = 0.4961\text{nm}$, $c = 1.6965\text{nm}$)、貝殻 ($a = 0.4957\text{nm}$, $c = 1.6963\text{nm}$)、 CaCO_3 試薬 ($a = 0.4997\text{nm}$, $c = 1.7088\text{nm}$) と求められ、未焼成貝殻と貝殻製蛍光体の格子定数は、 CaCO_3 試薬の格子定数と比較して短いことが分かった。その理由として、貝殻には Ca の他にも、II A 族の Mg (Ca よりもイオン半径小) と Sr (Ca よりもイオン半径大) が含まれているが²⁾、両者の含有率は酸化物換算で $\text{MgO} \cong 0.4\%$ 、及び $\text{SrO} \cong 0.1\%$ であり、Ca よりもイオン半径の小さい Mg を多く含むことが原因と考えられる。さらに、貝殻製蛍光体の格子定数は、未焼成貝殻

の格子定数よりも僅かに増加していることが分かった。これは、二次熱処理により、貝殻の有機基質中に含まれる微量のミネラルが、貝殻の主成分であるカルサイト型 CaCO_3 に置換型または侵入型固溶したためと考えられ、これにより貝殻が賦活したと推察される。

3.2 貝殻製蛍光体の光学特性

貝殻製蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトルの測定結果を図4に示す。発光スペクトルは、4つの発光帯(①365nm、②415nm、③490nm、④580nm)からなる。4つの発光帯の蛍光のメカニズムについて、硫化亜鉛系蛍光体の蛍光メカニズムを参考に考察すると、①、②、③の発光帯は、ドナー、アクセプター対によるもので、発光中心は Cu^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} の空孔、④の発光帯は、 Mn^{2+} の d-d 遷移による発光と推察される。また、励起スペクトル測定の結果、②415nm、③490nm、④580nm の最適な励起波長は、約 250 nm であることが知られた。ここで、①365nm は、蛍光強度が弱いことから、励起スペクトルがブロードとなり、最適な励起波長は不明瞭であった。最適な励起波長が 250nm となる理由を知るために、貝殻製蛍光体の拡散反射率を測定した。比較のために、熱処理前の貝殻粉末と CaCO_3 試薬の拡散反射率も測定した。結果を図5に示す。220nm と 250nm における試料の反射率は、貝殻製蛍光体(36%、59%)、熱処理前の貝殻(64%、81%)、 CaCO_3 試薬(61%、95%)であった。ここで、反射率+透過率+吸収率=100%であるが、測定には、粉末状試料を、厚さ約5mmの試料となる

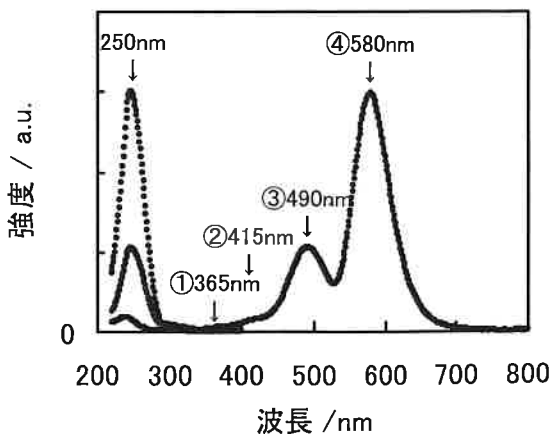


図4 ホタテガイ貝殻製蛍光体の励起スペクトル及び発光スペクトル

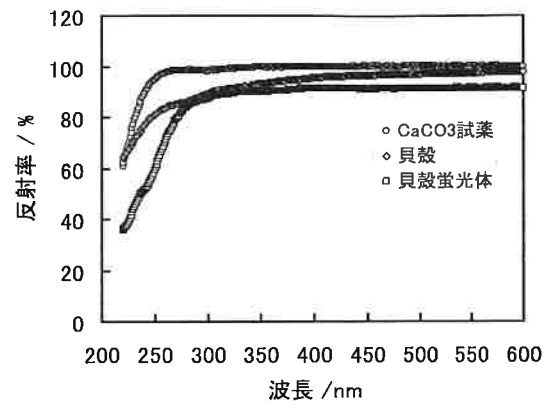


図5 ホタテガイ貝殻、ホタテガイ貝殻製蛍光体、 CaCO_3 試薬の反射率

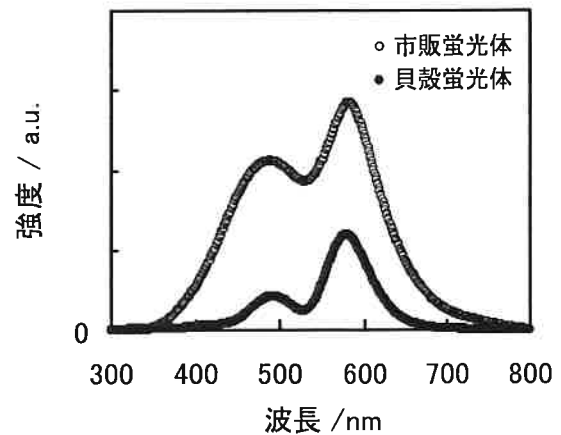


図6 ホタテガイ貝殻製蛍光体とハロリン酸カルシウム系蛍光体(市販品)の発光スペクトルの比較

ようにプレス成形したものをを用いたことから、透過率 ≈ 0 とし、反射率+吸収率 $\approx 100\%$ と近似することができる。これより、貝殻製蛍光体は、 CaCO_3 試薬、及び熱処理前の貝殻と比較し、紫外線の吸収率が高いことが示された。この吸収は、マトリックス(母体)によるものと考えられるが、その詳しいメカニズムは分かっていない。

次に、市販のハロリン酸カルシウム系蛍光体の発光スペクトルを測定し、貝殻製蛍光体との比較を行なった。結果を図6に示す。貝殻製蛍光体の蛍光強度は、市販のハロリン酸Ca系蛍光体と比較し、低いことが分かる。蛍光強度を定量的に比較するため、各発光帯を、ピーク関数を用いて非線形最小二乗法により分離し、ピークの位置や面積等を求めた。さらに、両者の吸収率、内部量子効率、外部量子効率の測定を行なった。結果を表1に示す。両者の蛍光強度を比較すると、ハロリン酸Ca系蛍光体100に対し、貝殻製蛍光体は22

表1 ホタテガイ貝殻製蛍光体とハロリン酸カルシウム系蛍光体(市販品)の蛍光特性の比較

	ホタテガイ貝殻製蛍光体	ハロリン酸カルシウム系蛍光体
積分強度比	22	100
吸収率	61%	86%
内部量子効率	35%	82%
外部量子効率	21%	70%

であった。また、両者の吸収率、内部量子効率、外部量子効率を比較すると、ハロリン酸Ca系蛍光体が86%、82%、70%であるのに対し、貝殻製蛍光体は61%、35%、21%であり、貝殻製蛍光体の蛍光特性は劣ることが分かった。以上より、貝殻製蛍光体を、照明用などの高い蛍光強度を必要とする産業製品に応用するためには、蛍光特性の向上が必要であり、そのためには、貝殻製蛍光体に添加物を加える等、さらなる開発が必要となる。しかし、このような材料開発は、出発原料に貝殻を用いる必然性が薄れ、本研究の目的から逸脱する。

ここで、ホタテガイ貝殻を用いた蛍光体の優位性を示した、いくつかの実験結果を紹介する。石灰石を用いて、上記2.1に記した条件で二次熱処理し、紫外線を当てたところ、蛍光は見られなかった。また、純度99.99%のCaCO₃試薬を用い、固相反応法による賦活を試みたが、これも蛍光は見られなかった。その理由として、貝殻には、コンキオリンと呼ばれるタンパクや糖からなる有機質が含まれており、水酸化ナトリウム水溶液を用いて、このコンキオリンを取り除いた貝殻を用いると、蛍光が急激に弱まることが分かっている³⁾。二次熱処理によりホタテガイ貝殻が賦活した理由は、この有機質が重要な役割を担っていると考えられる。一方、ハマグリ、シジミ、アサリ、カキ、アワビなど、他の貝殻を用いて試料の作製を試みたが、ホタテガイほど強く光る貝殻は見られなかった。その理由として、ホタテガイ貝殻には適当な濃度の賦活剤・融剤が含まれている、または、他の貝殻には発光のカラーが含まれている等が考えられるが、その詳しい理由は分かっていない。以上より、貝殻製蛍光体は、工業的に作られた市販の無機系蛍光体よりも蛍光強度は劣るが、石灰石や他の貝殻と比較すると、蛍光特性に優位性が

見られることから、その産業応用が期待される。そのためには、貝殻が天然物であるという強みを活かした産業応用を見出すことが鍵となる。

3.3 貝殻製蛍光体による食品用標識剤の提案

ここで、図4の発光スペクトルの4つの発光帯を、ピーク関数を用いて非線形最小二乗法により分離し、ピーク的位置や面積等を求めた。その結果、4つの発光帯の強度比は、①365nm : ②415nm : ③490nm : ④580nm = 0 : 2 : 28 : 70と求められた。ところで、食品やサプリメントの包装容器には、ロットナンバーや有効期限が記されている。しかし、この表示方法では、中身との同一性まで証明することができないという問題点を有している。その解決策は、今のところ良い方法は見当たらず、新たな技術開発が望まれている。ホタテガイ貝殻は、カルシウムを補うための食品添加物として利用されている。上述した4つの発光帯の強度比は、この貝殻製蛍光体の識別番号とみなすことができ、この識別番号を包装容器に記すことで、中身との同一性を証明する目印になると考えられる。そこで、貝殻製蛍光体を食品に加え、その後、識別番号を読み取ることを試みた。

本研究では、貝殻製蛍光体を添加するための食品に、市販の粉末状食品(米粉と小麦粉)と粉末状サプリメント(タブレット状野菜とタブレット状ビタミンB群を、メノウ乳鉢を用いて粉碎した粉末)を用いた。これらの食品やサプリメントは、粉末状のため、貝殻製蛍光体を容易に混合できるという理由で用いた。予備試験として、これらの食品やサプリメントの発光スペクトルを測定した。結果を図7に示す。米粉と小麦粉は、330nmにピークを持ち、長波長側にテールを引いた発光帯が見られる。野菜粉は、明瞭なピークこそ見られないものの、弱いながら550nmを中心にブロードな発光帯が見られる。ビタミンB粉は、330nmと565nmにピークを持つ発光帯が見られる。以上より、いずれの食品及びサプリメントにおいても、蛍光を示すことが知られた。食品及びサプリメントへの貝殻製蛍光体の添加割合は、食品添加物の使用基準(Caとして1.0wt%以下)⁴⁾を参考に2wt%としたので、このまま蛍光スペクトル測定を行っても、貝殻製蛍光体の蛍光を検出することは困難である。

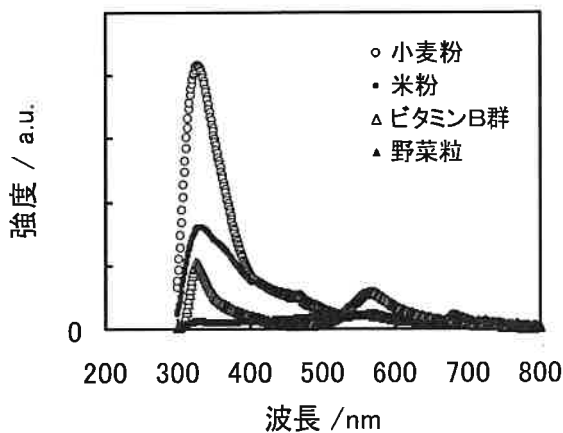


図7 食品（米粉、小麦粉）及びサプリメント（野菜粉、ビタミンB粉）の発光スペクトル

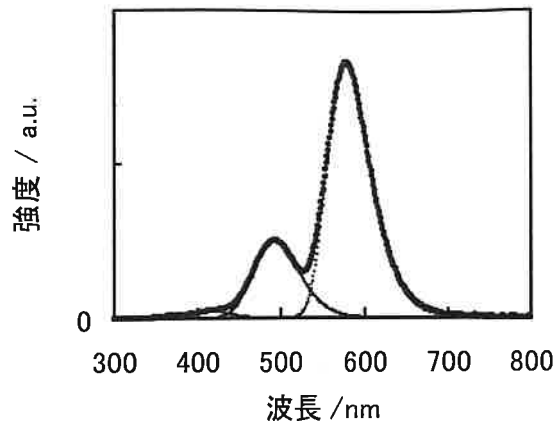


図9 米粉（貝殻製蛍光体添加）から得られた灰分の発光スペクトル

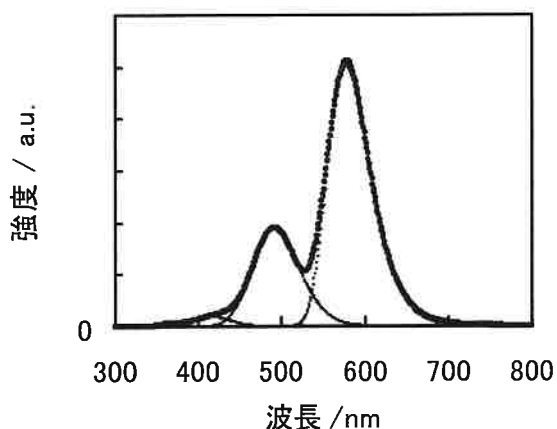


図8 灰化熱処理後のホタテガイ貝殻蛍光体の発光スペクトル

ところで、図7に示したこれらの食品やサプリメントの蛍光は、有機物によるものと推察され、灰化することで蛍光は消失すると考えられる。そこで、食品の灰化処理（500～600℃で5～6時間）を参考に、貝殻製蛍光体の熱的安定性を評価した。大気中550℃で5時間保持した後の、貝殻製蛍光体の発光スペクトルを図8に示す。これより、4つの発光帯の強度比は、①365nm：②415nm：③490nm：④580nm = 0：2：28：70と求められ、熱処理前と変化が見られず、その熱的安定性が示された。

上述の予備試験の結果を踏まえ、貝殻製蛍光体を加えた米粉、小麦粉、野菜粉、ビタミンB粉を作製し、予備灰化後、電気炉を用いて空気中で550℃の加熱処理を数回行い、各食品及びサプリメントの灰分を作製した。貝殻製蛍光体を添加した米粉の灰分の発光スペクトルを図9に、同じく貝殻製蛍光体を添加した小麦粉、野菜粉、ビタミンB粉の灰分の発光スペクトルを図10、図11、

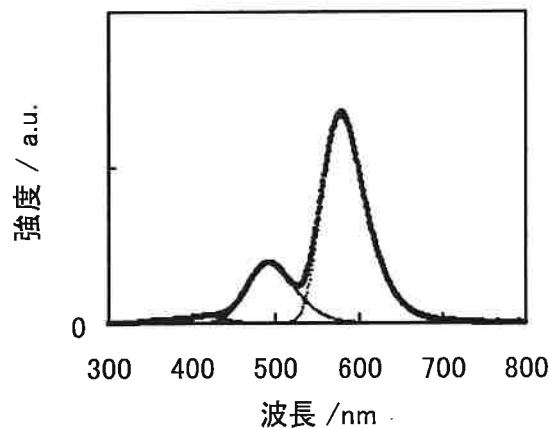


図10 小麦粉（貝殻製蛍光体添加）から得られた灰分の発光スペクトル

図12に示す。図4及び図8と比較すると、各試料ともに蛍光強度の低下が見られる。これは、食品及びサプリメントから生成した灰分が原因と考えられる。図9～12から求めた4つの発光帯（①365nm：②415nm：③490nm：④580nm）の強度比は、米粉、小麦粉、野菜粉、ビタミンB粉の灰分共に、0：2：24：74であった。ここで、いずれの試料においても、③490nmと④580nmの強度比に僅かな変化が見られた。しかし、その違いは僅かで、各発光帯の強度比を1/10にし、小数点第一位を切り捨てることで、添加前の識別番号と、食品の灰分から求め識別番号は、共に0027と表される。以上の結果から、食品やサプリメントの中身に識別番号0027の貝殻製蛍光体を含むことを包装容器に記載し、上記のような方法により、中身の灰分から識別番号0027を検出することで、包装容器と中身の同一性を証明することが可能と考えられる。

最後に、本研究に類似する技術の先行技術調査

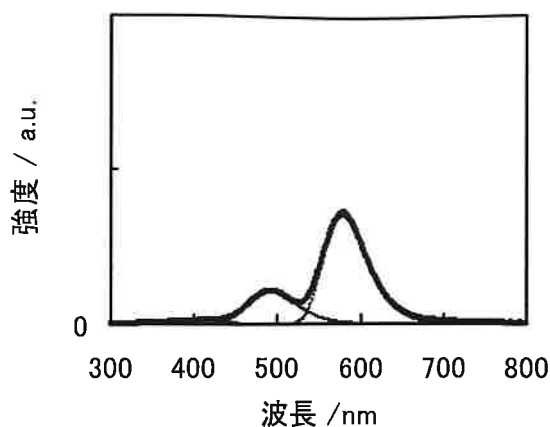


図11 野菜粉（貝殻製蛍光体添加）から得られた灰分の発光スペクトル

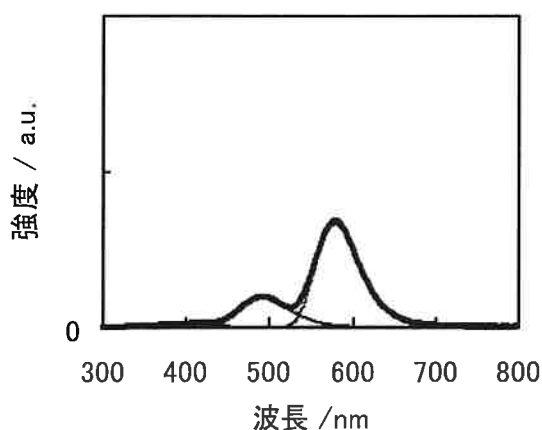


図12 ビタミンB粉（貝殻製蛍光体添加）から得られた灰分の発光スペクトル

を行なった。調査の結果、日本国内に、そのような技術は見られなかったが、海外では、ドイツの研究グループが、安定同位体によって標識化された添加剤を用いて、医薬品や食品等を識別する方法を、特許出願していることが知られた⁵⁾。ここで、彼らの方法は、我々の方法とは標識の仕組みが異なる。さらに、安定同位体はたいへん高価であるが、我々が用いた貝殻は、安価で、価格の面でも優位性があると思われる。貝殻製蛍光体の食品用標識剤への応用は、石灰製品と競合しない、オンリーワン戦略に沿った取り組みであり、実用化に向けた更なる進展が必要と考えている。

4. 結 論

本研究では、ホタテガイ貝殻から高機能材料を創製することを目的とし、ホタテガイ貝殻が持つ蛍光機能を活かした応用研究を行った。本研究で得られた新たな知見を以下に示す。

(1) 貝殻製蛍光体の粒子サイズは、20 μm から

200 μm の範囲にあり、その平均粒径は68 μm であった。この結果は、二次電子像の観察結果からも確認された。

(2) 貝殻製蛍光体は、カルサイト型 CaCO_3 に帰属し、その格子定数は、熱処理前の貝殻の格子定数よりも僅かに大きいことが分かった。ホタテガイ貝殻の主成分は、 CaCO_3 であるが、他のカチオンやアニオンがカルサイト型 CaCO_3 に置換型または侵入型固溶したと考えられ、熱処理によって貝殻が賦活した間接的証拠と推察された。

(3) 貝殻製蛍光体の4つの発光帯の強度比は、0:2:28:70であった。これを大気中550℃で5時間保持した後、その強度比を求めると、0:2:28:70であった。これより、食品を灰化するための熱処理（550℃で5～6時間）に対する安定性が示された。

(4) 貝殻製蛍光体を2wt%添加した粉末状食品およびサプリメントから、熱処理操作により、貝殻製蛍光体を高濃度を含む灰分を作製し、発光スペクトルを測定した。4つの発光帯の強度比から求めた、貝殻製蛍光体の識別番号と、灰分から求めた識別番号は、共に0027と表された。

謝 辞

本研究を推進するにあたり、北海道立工業技術センターの澤田麻矢専門員には、試料の作製と粒度分布測定で協力をいただいた。また、本研究は、文部科学省「地域イノベーション戦略支援プログラム（グローバル型）」にて実施された。関係各位に、衷心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 下野功、高橋志郎、菅原智明、高村巧、宮原則行：北海道立工業技術センター研究報告、第8号(2004)、p.1-5
- 2) 下野功、高村巧、保坂知世子、小林淳哉、都木靖彰、山元明：北海道立工業技術センター研究報告、第9号(2006)、p.29-34
- 3) 下野功、高橋志郎、清水健志、高村巧、小林淳哉、都木靖彰：北海道立工業技術センター研究報告、第10号(2008)、p.26-32
- 4) (社)日本衛生食品協会：新訂版食品添加物の使用基準便覧(第40版)、(2009)、p.52
- 5) 特表501220号公報