



貝殻焼成物を練り込んだ樹脂プレートにおける カルシウムの化学構造の変化

田中陽一¹ 鳥居貴佳² 近藤温子²

1) (株)J-STYLE, 2) あいち産業科学技術総合センター食品工業技術センター

1. 測定実施日

2015年10月23日	10:00~14:00	BL6N1
2015年11月20日	10:00~14:00	BL5S1
2015年12月9日	14:30~18:30	BL8S3
2015年12月15日	14:30~18:30	BL5S2
2015年12月22日	10:00~14:00	BL6N1
2016年1月14日	14:30~18:30	BL5S2
2016年1月19日	10:00~14:00	BL8S1
2016年1月26日	10:00~14:00	BL6N1

2. 概要

ホタテの貝殻焼成物は抗菌性を有することが知られており¹⁾、その抗菌性は貝殻の主成分であるカルシウムの化学構造が大きく寄与すると考えられる。我々は、抗菌性を有する食品容器を開発するために、焼成したホタテ貝殻の化学状態、粉末サイズ分布およびホタテの貝殻焼成物を練り込んだ樹脂プレートの組織、化学状態評価した。特に本試験では重点的に、貝殻焼成物を練り込んだ樹脂プレートをモデルとして調製し、水と接触することによって生じるカルシウムの化学構造の変化を薄膜X線回折法を用いて解析した。

3. 背景と研究目的

健康志向の高い商品が市場に増加し、抗菌機能を有する商品が求められている中、ホタテ貝殻を高温焼成することにより抗菌性のある粉末になることが知られている。この貝殻抗菌粉末を利用すれば、銀などの無機系抗菌剤は価格が高価であることが課題とされているため、これらに比べ安価に販売できる抗菌製品の製造が可能となる。

青森県だけでも年間5万トンものホタテの貝殻が廃棄され、70万トンものホタテの貝殻が累積していると推定される。現在ホタテの貝殻のうち1%程度しか

リサイクルされず、それも殆どが道路の埋め立て用が目的となっている。

4. 実験内容

焼成したホタテ貝の貝殻粉末の化学状態を XAFS 法により BL6N1 で評価した。大気圧ヘリウム中での測定を行い、蛍光 XAFS と電子収量の同時測定を行った。結晶構造解析は粉末 X 線回折法により BL5S2 を用いて評価した。シンクロトロン光の波長を 1 とし、検出器は二次元半導体検出器ピラタス 100K を用いた。また、焼成したホタテ粉末を水溶液とした場合、沈殿物、上澄み粉末、未焼成粉末、古くなった粉末の形態がどのように変化するかを小角散乱法により BL8S3 を用いて評価した。シンクロトロン光の波長は 0.92 、カメラ長を 2m とした。ホタテの貝殻焼成物を練り込んだ樹脂プレート内での貝殻成分の結晶構造を薄膜 X 線回折法により BL8S1 で評価した。シンクロトロン光の波長は 1.353 とし、シンクロトロン光の入射角度を 0.5°、5°、10°、20° とした。

5. 結果および考察

5.1 XAFS 法による化学状態評価および粉末 X 線回折法による結晶構造評価

焼成した貝殻粉末、古くなった貝殻粉末、未焼成粉末と比較のためにカルシウム化合物の XAFS スペクトル測定および粉末 X 線回折による結晶構造解析を行った。表面状態と内部状態を同時に評価するために蛍光収量法と電子収量法を用いて同時測定を行った。その結果、貝殻粉末の表面の化学状態および結晶構造に変化が見られることが解った。

5.2 X 線小角散乱法による粉末の形態評価

焼成した貝殻粉末、古くなった貝殻粉末、未焼成貝殻粉末、水溶液に沈殿後乾燥させた粉末、上澄み液から取出し乾燥した粉末の小角散乱法による形態評価を行った。小角散乱スペクトル測定の結果、未焼成粉や焼成粉の散乱スペクトルには $Q=0.05^{-1}$ 付近に小さなピークが観察され、このことから 125 程度の粒子が多くあることが推測される。これに対し、古い粉末や沈殿粉では特徴的なサイズの粒子分布が見られなかった。一方、上澄み液を乾燥させた粉末では $Q=0.15^{-1}$ 付近に小さなピークが観察され、このことより 42 ほどの粒子が多くあることが推測される。

5.3 樹脂プレート内での貝殻成分の結晶構造評価

ポリエチレン樹脂 (PE) にホタテの貝殻焼成物を練りこんだ“樹脂プレート”を調製した。これを水に 1 時間及び 1 週間浸漬させ、プレート表面から内部におけるカルシウムの結晶構造を薄膜 X 線回折により分析した。

実験配置図を図 1 に示す。中止付近に取り付けた試料に左側よりシンクロトン光を照射し、右側のシンチレーションカウンターにより回折スペクトル測定を行った。なお、水に浸漬しない樹脂プレート（未処理）を比較とした。入射角度 20° （表面から $450\ \mu\text{m}$ 深さの領域）におけるカルシウムの化学構造を図 2 に示す。

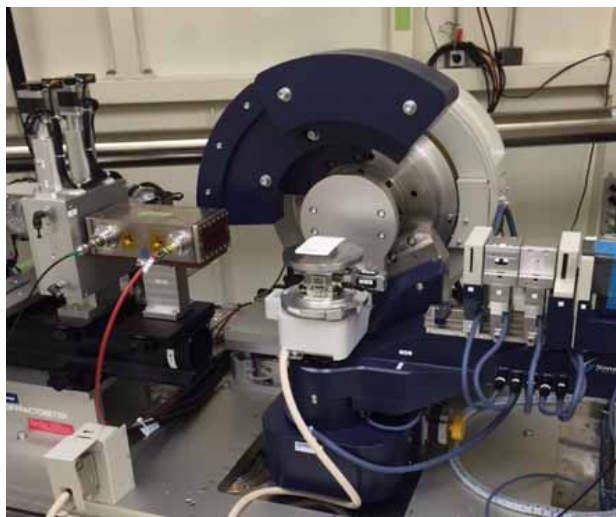


図 1 樹脂プレート測定の実験配置図

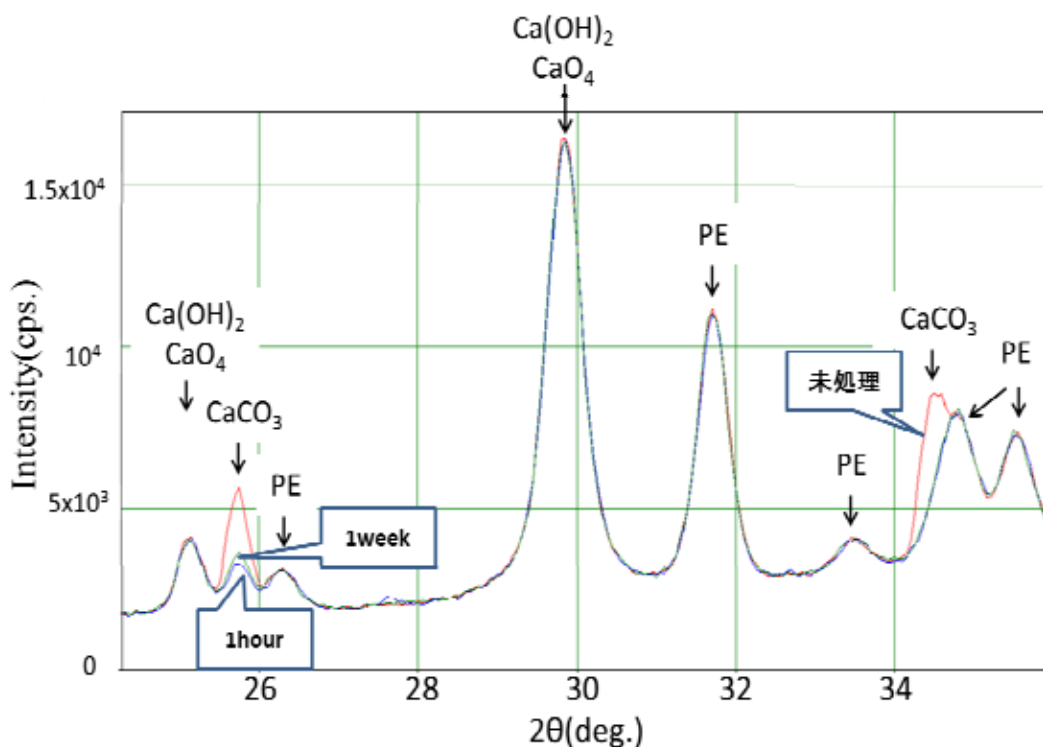


図 2 水浸漬によるカルシウム化合物の変化

カルシウム化合物の回折ピークと同様に基板のポリエチレン(PE)のピークが確認された。このことから、プレート中では複数のカルシウム化合物が存在していることが明らかになった。また、炭酸カルシウムと考えられる回折ピーク ($2\theta = 25.8^\circ$ および 34.5°) の強度が未処理で高く、水に浸漬した試料では低くなった。このことから、プレートと水が接触することにより、プレート内部

のカルシウムの構造が変化することが明らかになった。

水に1週間浸漬したプレートに含まれるカルシウム化合物の深さ方向の分布を分析した。その結果を図3に示す。入射角 5° 、 10° は表面から $115\mu\text{m}$ 、 $230\mu\text{m}$ を深さの領域構造を反映している。入射角度による回折強度の変化を考慮してPEと検出された回折ピークの強度比率を比較すると、入射角 5° は水酸化カルシウムが多く、入射角 10° では炭酸カルシウムの比率が多くなっていることがわかった。このことから、水の接触により水酸化カルシウムがプレート表面から徐々に減少していくと考えられた。

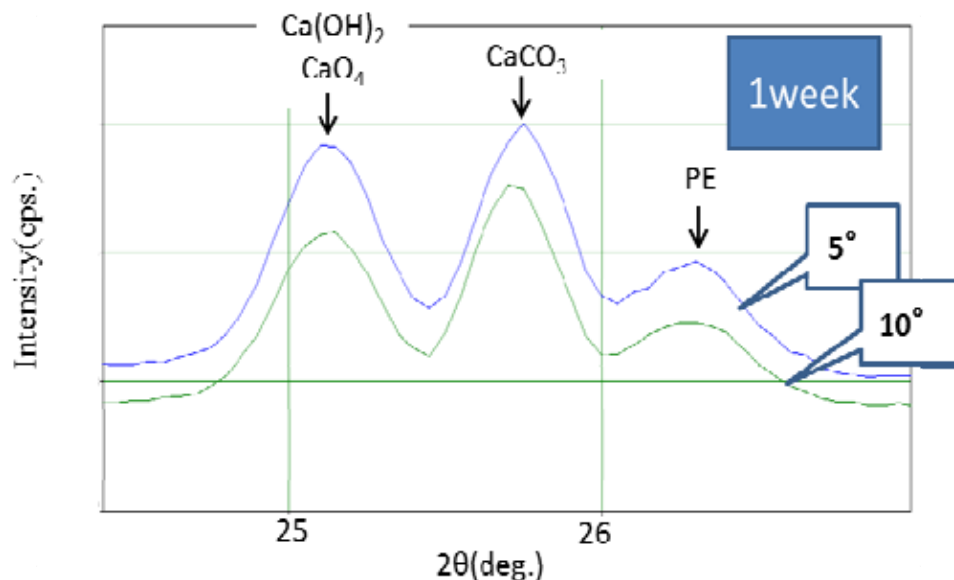


図3 カルシウム化合物の深さ方向の変化

6. 今後の課題

広くプラスチックの抗菌剤として使用されている無機系抗菌剤は、価格が高価であるために、食品用のパッケージに用いるにはコストメリットが合わない。一方、ホタテの貝殻焼成物は安価に製造できると考えられ、コストメリットを見出すことが可能であると考えている。今後は、今回得られた実験結果を基に貝殻焼成物の抗菌特性と抗菌効果について研究を進め、安価で安全性の高い抗菌加工製品の開発を行っていく。

7. 参考文献

- 1) Sawai.J, Igarashi.H, Hashimoto.A, Kokugn.T and Shimizu.M;
J.Chem.Eng.Jpn.28 556-561