

6 . ホタテ貝殻の有効利用に関する研究開発

- 融雪材¹⁾および蛍光体²⁾への応用 -

材料技術科	下野 功 ^{1),2)} 、高橋志郎 ¹⁾
株式会社北海道スカラップ	河野一長 ¹⁾ 、大江芳正 ¹⁾
有限会社道南グリーン研究所	高橋昱彦 ¹⁾
函館工業高等専門学校	田中 孝 ¹⁾ 、小林淳哉 ²⁾
北海道大学大学院水産科学研究院	都木靖彰 ²⁾

1 . はじめに

北海道のホタテ貝水揚げ量は年間約 40 万トンで、ホタテ貝を食した後の貝殻は毎年約 20 万トンにも上る。ホタテ貝の多くは水揚げされた地域の水産加工会社で剥き身にされ、不要となった貝殻は水揚げされた地域に毎年大量に発生し続けるという問題がある。ホタテ貝殻の有効利用を促すためには、安価で大量消費の見込める製品への利用と、少量でも付加価値の高い製品への利用の両方の存在が理想である。前者の例として融雪材の製品化について、後者の例として蛍光体開発の進捗状況について報告する。

2 . 融雪材の製品化

貝殻の主成分である炭酸カルシウムは、酸と反応して中和する働きを持つことから、酸性雨等が原因で酸性化した土壤に散布する土壤改良材として利用されている。このような利用は貝殻の大量消費に繋がるものの、その利用は春～夏季に限られ、雪の多い北海道では冬季間の利用を目的とした製品開発が求められている。土壤改良材を参考に、貝殻を雪上に散布する利用として融雪材が挙げられる。一般に、融雪方法には雪の融点を下げる方法と、太陽光の吸収を利用して雪を融かす方法が知られており、両者にはそれぞれ長所と短所が存在する。ここでは、環境への影響や製造コスト等から判断し、後者の方法を採用することにした。はじめに、粉碎した貝殻と市販の粉炭系融雪材の太陽光による温度上昇を比較したところ、予想に違わず貝殻の温度上昇は市販の融雪材と比べて劣ることを確認した。そこで、太陽光の吸収率を上げるために貝殻の黒色化を行った。黒色化の方法として、黒い液体を用いて貝殻を染色する方法と、粉末状の黒い物質で貝殻周囲を覆う方法とが考えられる。我々は、約 2mm の大きさに粉碎したホタテ貝殻の周囲に、少量の結合材（食品用増粘材）と水を加えて微粉炭を複合化させ、図 1 に示すような融雪材を試作した。試作した貝殻製融雪材と、市販の粉炭系融雪材を用い、太陽光による温度上昇を比較したところ、図 2 に示すように両者の結果はほぼ一致し、同等の効果が得られた。次に、実験室規模で得られた試作条件に基づき、工場規模での量産試作を行ったところ、ほぼ同じ品質の融雪材を試作することに成功した。貝殻製融雪材は、太陽光の吸収による融雪効果に加えて、融雪後も雪融け水で酸性化した土壤を中和させる働きを持つと考えられる。今後は、より科学的な評価試験を実施し、その特徴を証証明した上で、市販品との差別化を図りたいと考えている。

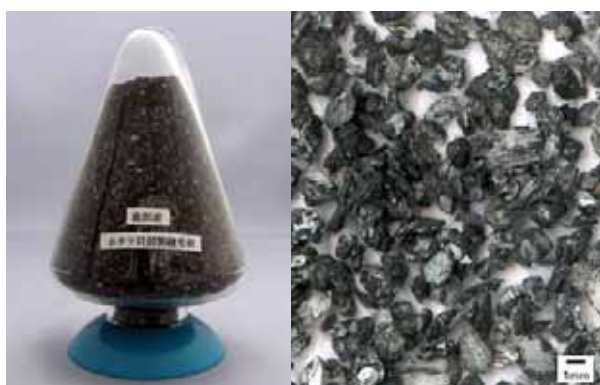


図 1 貝殻製融雪材の試作品

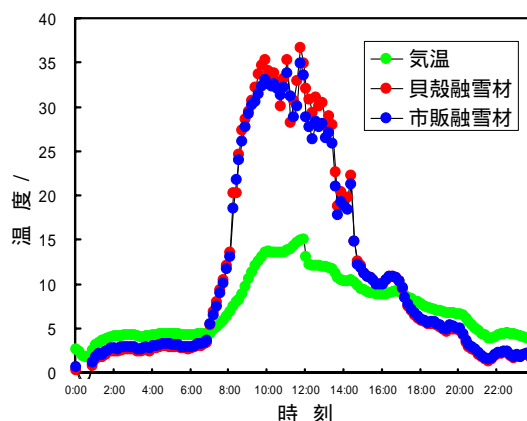


図 2 屋外における貝殻融雪材と市販融雪材の温度変化

3. 蛍光体開発の進捗状況

貝殻を付加価値の高い製品へと利用するためには、我が国で豊富に採れる石灰石と競合しないことが重要である。貝殻と同じ主成分・結晶構造の方解石は、紫外線を照射すると光を放つ蛍光鉱物として知られており、貝殻も蛍光物質となる可能性を有している。そこで、ホタテ貝殻を種々の条件で熱処理し、貝殻に紫外線を照射したところ、方解石と同様に蛍光物質であることを発見した。これまでの研究成果は、貝殻が蛍光を放つことの発見と、特殊な熱処理による耐水性の向上であった。蛍光体は、母体と呼ばれる結晶に発光中心（付活剤）と呼ばれる少量の不純物が固溶した構造からなり、母体と発光中心の化学式をコロンでつないで表記するのが慣例となっている。ホタテ貝殻の発光スペクトルは420nm、480nm、580nmにピークを持つ3つの発光帯からなる。既存の硫化亜鉛系蛍光体を調査すると、ZnS:Cu²⁺の蛍光波長は450nmと480nm、ZnS:Cu²⁺,Mn²⁺の蛍光波長は450nmと480nmと580nmであり、貝殻製蛍光体の3つの蛍光波長と近い値を示す。このことをヒントに、図3に示す10枚の貝殻の蛍光強度の違いを調査したところ、Cu含有量の多い貝殻ほど480nmの蛍光強度が強く、Mn含有量の多い貝殻ほど580nmの蛍光強度が強い（図4）ことが分かった。このような基礎研究の結果は、蛍光色の多色化へと繋がっている。3つの発光帯強度をコントロールすることにより、図5及び図6に示すように紫色、青色、橙色、黄色の蛍光色を作り出すことに成功した。

次に、貝殻製蛍光体の応用分野について述べる。例えば、近年開発された電球型蛍光ランプは、ほぼ同じ明るさの白熱電球と比較して消費電力が約1/5と低く、この普及はCO₂排出量の削減に繋がると考えられている。貝殻製蛍光体の最適励起波長は蛍光ランプ用として好都合なことから、蛍光ランプへの応用が期待される。しかし、その輝度は市販のものと比較して約1/3と低く、この課題を改善する必要がある。現在、この技術開発に取り組んでいる。果たして、貝殻を使った蛍光ランプは誕生するのか、今後の研究成果に期待がかかる。

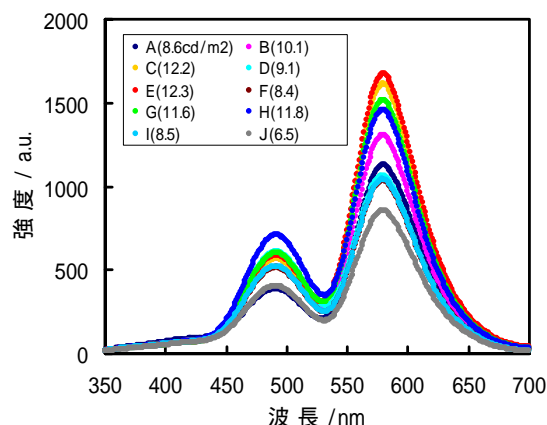


図3 貝殻製蛍光体の蛍光スペクトル

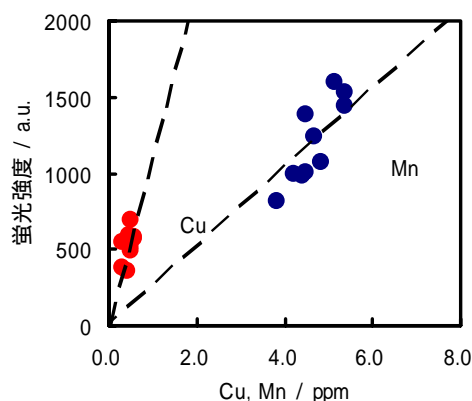


図4 Cu, Mn含有量と蛍光強度との関係

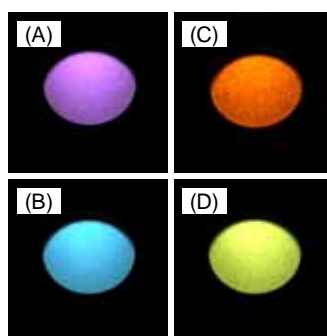


図5 貝殻製蛍光体の蛍光色

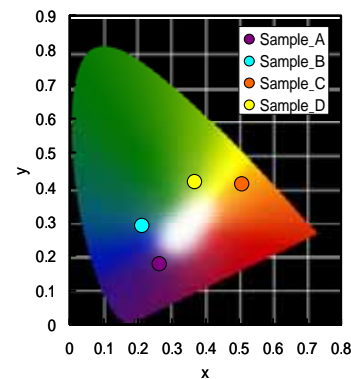


図6 蛍光色（図5）の色度図

4. まとめ

融雪材の製品化： 貝殻と微粉炭を用いた複合粒子型融雪材の製造条件を確立した。

この製造条件に基づき、工場規模の量産試作に成功した。

フィールドテストの結果、開発品は市販の融雪材と同等の効果を得た。

蛍光体開発の進捗： 貝殻製蛍光体の発光中心は、Cu²⁺とMn²⁺であることが強く示唆された。

3つの発光帯の強度をコントロールし、紫色、青色、橙色、黄色の蛍光色を作り出すことに成功した。

貝殻製蛍光体は、蛍光ランプへの応用が期待され、現在その技術開発に取り組んでいる。

【謝辞】 本研究のスペクトル測定は、平成18年度日本自転車振興会補助事業で設置した近赤外分光蛍光光度を使用し実施しました。関係各位に感謝申し上げます。