

2020年度 研究活動報告書

「バイ貝に含まれる成分を活用した光機能性材料の開発」

富山県立魚津工業高等学校 環境科学部

1. 背景

本校の所在地である魚津は古くからかご漁業が盛んな地域である。近年は地域おこしとしてバイ貝を食材として利用し、全国的にも知られるようになった。元々バイ貝は漁師のまかない飯として食されてきており、「魚津のバイ飯」は魚津市内の多くの飲食店で提供されている。食材として多く利用される機会が増えていることからこの食材として利用した後の貝を光機能性材料として活用したいと考えた。

2. 目的

魚津でバイ漁の対象となるバイ貝は4種ある。そのうち日本海を代表する小型の巻き貝である「ツバイ」が食材として提供されている。貝殻の成分には炭酸カルシウムが多く含まれており、これらを活用して有害物質を分解するだけでなく、漁業用の器具に海洋生物が付着しにくくすることを期待した光機能性材料を調製することを目的とした。

3. 活動内容

3.1 出前講義

①日時：令和2年11月14日（土）

10時00分～12時00分

場所：富山県立魚津工業高等学校

講義題目：「しんきろうって、どうして見えるの？～大気の不思議～」

講師：佐藤 真樹（特別天然記念物魚津埋没林博物館）



3.2 見学

①日時：令和2年8月28日（金）

場所：株式会社魚津清掃公社

見学の目的：リサイクル技術の現状について学ぶ

②日時：令和2年12月11日（金）

場所：富山県ものづくり開発センター

見学の目的：化学分析に必要な各種測定機器について学ぶ



3.3 その他の活動

①とやま環境フェア 2020 in web

令和2年12月1日（火）～令和3年1月11日（月）

今年は、web 展示を行った。研究活動について紹介した。アンケート調査も実施し、多数の方に回答していただいた。

②魚津市グリーンカーテンコンテスト出展

ヘチマの栽培を行った。カーテン以外に、実やヘチマ水の利活用を行った。

4. 研究の成果

【本研究活動で得られた成果】

金属や無機系酸化物微粒子の物性に関する研究は多くの分野で研究され、例えば、Pd、Rh、Au、Agなどの金属微粒子やSiO₂、TiO₂などの酸化物微粒子の報告がある。特に酸化物微粒子は金属アルコキシドの加水分解によって、容易に得られることが知られている。特に、酸化チタン (TiO₂) は光照射により電荷分離によって被分解物質を光分解することが知られている。可視光領域での光エネルギーで効率よく光分解させるため、TiO₂に他のイオンをドーブしたり、他の金属を接触したり工夫されている。そこで、本研究は、廃棄食材の貝に注目し、主成分であるCaを含有したTiO₂の調製と光分解について検討することにした。現在は、炭酸カルシウム水溶液を用いたモデル実験を行い、Ca/TiO₂複合微粒子の調製と物性について検討した。また、バイ貝の貝殻を粉碎し、TiO₂に複合する前のCa抽出溶液を調製した。

【実験】

①酸化チタン (TiO₂) の調製

酸化チタンの前駆体を Tetrabutyl Orthotitanate (TBOT) (東京化成) を使用し、sol-gel 法で調製した。4vol%TBOT/Cyclohexane に、所定量の水を加え加水分解させ TiO₂ を調製した。加水分解反応は2時間攪拌して行った。水とTBOTの物質質量比は、1:300となるようにした。

②炭酸カルシウム水溶液の調製

炭酸カルシウム水溶液は、炭酸カルシウム (関東化学) を正確に秤量し純水に溶解させ、40 mmol/dm³ に調製した。炭酸カルシウムを完全に溶解するため、HCl を滴下し pH3.48 の炭酸カルシウム水溶液とした。

③sol-gel 法による炭酸カルシウム/酸化チタン (CaCO₃/TiO₂) 複合微粒子の調製

4vol%TBOT/Cyclohexane に、40 mmol/dm³ 炭酸カルシウム水溶液を加えた。24時間攪拌し、TBOTを加水分解してCa/TiO₂複合微粒子を調製した。CaCO₃とTiの物質質量比は、1:1~1:1000まで変化させた。得られた複合微粒子1:300は、洗浄・乾燥させて後、200℃で3時間焼成した。

④バイ貝の成分を含んだ溶液の調製

バイ貝を300度で30分熱処理し、取り出した後、ハンマーで粉碎した。その後、粉碎機で微細に粉碎した。粉碎後のバイ貝を精製水に4.0 w/v%となるように分散した。この分液に、HClを滴下し、バイ貝を溶解した。未反応物質はろ過し取り除いた。

⑤光分解実験

TiO₂ や Ca/TiO₂ 複合微粒子の光触媒能を調べるために、Ca/TiO₂ 複合微粒子によるメチルオレンジ (MO) の光分解反応について検討した。調製した Ca/TiO₂ 複合微粒子は乾燥後、200℃、3時間焼成した試料を用いた。0.03 mmol/dm³ MO 水溶液 10 mL に対して TiO₂ 量が 150 mg となるように微粒子を分散させ、光照射装置 (メタルハライドランプ、180 mW) を用いて光照射を行った。照射時間とそれぞれの MO 水溶液の特性吸収波長における積分値の変化を調べた。このとき、VY-47 ガラスフィルターを用いて 450 nm 以下の光を遮断して可視光線のみを照射した。

⑥粒子径測定

複合比を Ca:Ti = 1:1~1:1000 まで変化させた時の粒子径測定を行った。試料は、シクロヘキサン中に分散したままの状態にて測定した。装置は、ZETASIZER (Malvern) を使用した。この装置は、富山県ものづくり開発センターで測定させていただいた。

【結果・考察】

①TiO₂とCa/TiO₂複合微粒子の調製

sol-gel 法により調製した各種複合微粒子（200℃焼成）の外観写真を図1に示す。参考として市販品のTiO₂（WAKO）アナタース型の様子も示す。

これより、3時間の200℃焼成後は、TiO₂は白色の微粒子となった。一方、Ca/TiO₂は、褐色の微粒子となることが分かった。文献値より300℃以上でアナタース型となることから、200℃では焼成温度が低いためアモルファス構造であることが考えられる。

②粒子径測定

複合比を変化させた時の粒子径測定を行った。試料は、シクロヘキサン中に分散したままの状態の試料を測定した。3回測定の平均値を算出した。

これより、Ca:Ti = 1:1~1:100まで少しずつ減少し、1:300で最も小さくなった。粒子のサイズは小さければ比表面積が大きくなることから、粒子表面での反応が高くなることが予想できる。したがって、今後の実験はCa:Tiの複合比を1:300とした。

1:300が最も粒子径が小さくなった理由として、TBOTが加水分解する際にTiに対してCa²⁺が多いと、Ti表面にCaが多く析出するために大きくなると考察した。しかし、表面分析を行っていないので、今後さらに詳細に測定し、メカニズムを検討したい。

③光分解実験

図3のような光照射装置を自作した。装置は光を遮断するように設計し、ガラスフィルターを用いて450 nm以上の光が試料に照射されるように工夫した。MOとTiO₂が反応しやすいように、低速のマグネチックスターラーで攪拌しながら分解実験を行った。

図4は、光照射1時間後の各種試料とMOの分散液の外観写真を示す。TiO₂が分散し、MOの特性吸収波長が測定できないことが分かった。そこで、遠心分離機（6000rpm、5min）で試料とMOを分離したのち、分光光度計でMOの特性吸収波長の積分値を算出した。

図4と5は光照射前後の各種試料の光分解実験の外観写真と結果を示す。これより、MOは可視光による退色がないことを確認した。また、市販品のTiO₂（アナタース型）も可視光領域ではほとんど光分解能がないことを確認できた。一方、sol-gel法で調製したTiO₂は、1時間後にMOの残存率が27%となったことから、可視光で光分解できることが示唆された。さらに、Ca/TiO₂複合微粒子は1時間後のMOの残存率が19%となり、光分解能が最も良いことが明らかとなった。

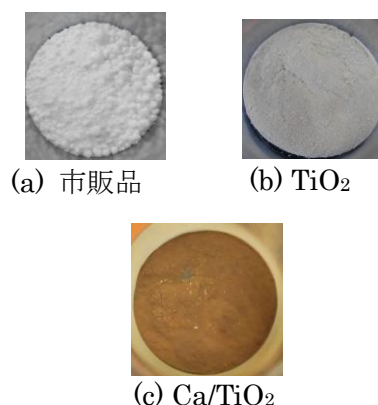


図1 TiO₂を含有した微粒子の外観写真

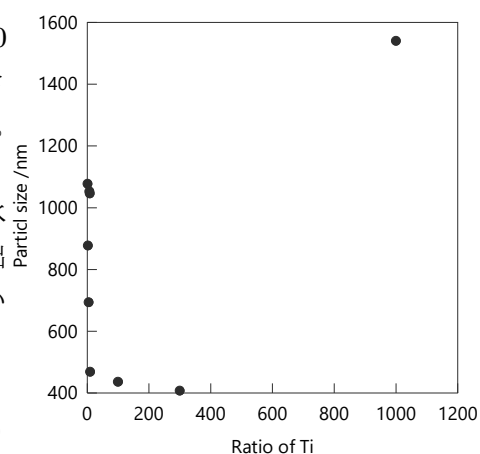


図2 CaとTiの複合比を変化させた粒子径測定



図3 光照射装置

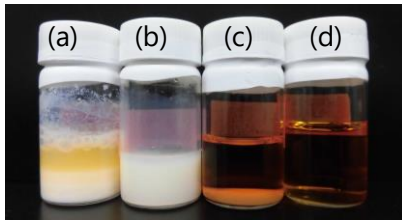


図 4 照射後の各種試料の外観写真

- (a) 市販品 (b) TiO_2
 (c) Ca/TiO_2 複合微粒子
 (d) MO 水溶液

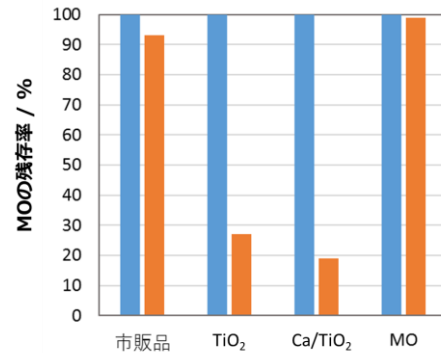


図 5 光触媒実験の結果

図 6 は、バイ貝の成分を抽出した溶液の外観写真を示す。報告書提出前までは、この溶液調製までであった。今後は、この溶液を用いて酸化チタン複合微粒子を調製し、光触媒機能を検討する予定である。



(a) バイ貝



(b) 加熱処理したバイ貝



(c) 粉碎したバイ貝



(d) HCl に溶解したバイ貝



(e)ろ過後の様子



(d) 希釈したバイ貝の成分を溶解した水溶液



図 6 バイ貝の成分を含んだ水溶液の調製過程

5 研究成果の発表

①日時：令和 2 年 11 月 7 日（土）

10 時 00 分～15 時 00 分

発表の場：魚津工業高校文化祭「魚工展」

発表題目：「バイ貝に含まれる成分を活用した光機能性材料の開発」

発表形態：□口頭発表 ■ポスター発表 □その他

発表者名：升谷 壱輝（1 年）、脇坂 叶夢（1 年）



②日時：令和2年11月14日（土）

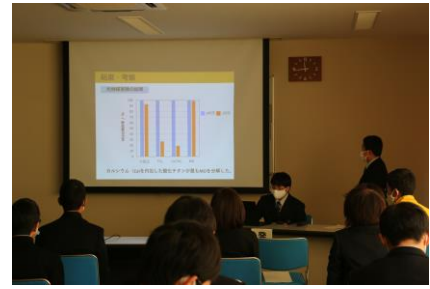
10時00分～12時00分

発表の場：環境講演会「とやまの環境を考えよう」

発表題目：「廃棄食材を活用した光触媒の開発」

発表形態：■口頭発表 □ポスター発表 ■その他（展示）

発表者名：升谷 壱輝（1年）、脇坂 叶夢（1年）



6. 「環境安全とリスク」に関する意見と感想

私たちは、この研究を通して食品廃棄物の利用が身近なところで行われていることを知りました。魚津市内では、かに殻を利用した、キトサン配合の有機肥料が製造されています。しかし、バイ貝を利用したリサイクルが行われていません。そこで、貝殻に含まれる成分を活用したいと思い、研究を進めました。貝殻はCO₂の吸収も期待されています。わずかではありますが、CO₂削減につなげたいと思いました。さらに、光触媒材料に再利用できれば、有害物質の分解につながり、環境安全につながります。これからも地域課題に注目し、資源の利活用に注目した研究を継続したいと思います。

7. 今後の課題

今年度は、貝殻を粉砕した材料を使って酸化チタンを調製することができませんでした。貝殻成分を溶解した水溶液までは調製できたので、この中に含まれる成分を定量し、正確な配合比で酸化チタン複合微粒子の調製を試みたいと思います。さらに、この光触媒能を詳細に検討したいと思います。

8. まとめ

本研究により、以下のことが明らかとなりました。

1. 炭酸カルシウムを内包した酸化チタン複合微粒子を調製できました。
2. 市販品、調製したTiO₂、調製した複合微粒子を用いて光触媒能を測定したところ、複合微粒子が最もメチルオレンジを除去できることが明らかとなりました。
3. 複合比が、Ca：Ti=1：300のものが、最も粒子径が小さくなることが明らかとなりました。
4. バイ貝を粉砕し、HClで溶解し、水溶液にすることができた。

9. 謝辞

REHSEによる研究助成をいただき、初めて光触媒に関する研究を実施しました。本校は海に近く、海洋生物は大変身近な存在でした。バイ貝に注目した研究はあまり行われていないため、今後も続けていきたいと思っています。研究活動を進める中で、たくさんの方々と関わりを持ち研究を進めることができ、協力することの大切さ、研究の難しさと楽しさを実感しました。今回の研究で得られたことを今後も多くの発表の場で報告していきたいと思っています。

助成していただきましたNPO法人 研究実験施設・環境安全教育研究会に御礼申し上げます。