

REHSE「高校生による環境安全とリスクに関する自主研究活動支援事業」

2022年度 研究活動報告書

地域資源から排出される食品廃棄物を利活用した光機能性材料の開発とその物性

富山県立魚津工業高等学校 環境科学部化学班

1. 背景

魚津市では6次産業化等推進事業としてバイ貝を全国的にPRしている。近年は地域おこしとしてバイ貝を食材として利用し、「バイ飯」として全国的にも知られるようになった。一般的に、ホタテ貝は工業材料として利用されているが、バイ貝の貝殻は利活用されていない。また、魚津市は漁業が盛んである。漁業関係者へのインタビューをとおして、漁具、漁船などの海洋生物の付着問題や漁業施設へ海水を取り込む際に取水口が海洋生物で閉塞する問題が発生することが明らかとなった。この問題は、漁業関係者の活動に影響を与えるもので、解決する手法を考えることが必要である。廃棄物として処理される貝殻を利活用して環境保全に役立つ材料を提案し、SDGs12「つくる責任 つかう責任」の達成に向けた活動を行うことにした。

昨年度までは、バイ貝/酸化チタン複合微粒子は、可視光領域で光触媒能があることを確認しており、今年は、バイ貝が含まれることによる効果を詳細に検討することを目指した。

2. 目的

貝殻の成分には炭酸カルシウムが多く含まれており、これを活用して酸化チタン複合微粒子を調製し、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目的とした。また、地域課題に注目して課題解決する手法を探ることにした。

3. 活動の内容

3.1 出前講義

日時：令和4年11月5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：「私たちの健康と環境～私たちが飲んだ薬はどこへ行く？」

講師：中田 典秀（神奈川大学工学部物質生命化学科）



3.2 見学

日時：令和5年1月11日(月) 16時00分～17時00分

場所：魚津漁業協同組合

見学の目的：海洋生物による漁業への影響について調査するため。また、バイ貝の漁獲量や貝殻の利活用の現状について調査するため。



3.3 その他の活動

① 環境イベントへの出展

アースデイ新川 令和4年5月21日(土)

アースデイとやま 令和4年6月5日(土)

魚津環境フェスティバル 令和4年10月15日(土)

環境分析を楽しく体験して、アート作品に加工するものづくり教室を開催した。幼児から大人まで多くの方にペーパークロマトグラフィーを体験して、しおりやうちわを作製した。



② 環境分析「プラスチックに含まれる規制物質の分析」

海洋プラスチックや校内で排出されるプラスチックゴミを回収して、規制対象物質である可塑剤のフタル酸エステルを分析した。GC/MSを活用して、サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）にご協力いただいた研究を進めた。



74. 研究の成果

4. 1 研究計画

- ① 漁業関係者へのインタビュー
- ② 調製した貝殻と酸化チタン複合微粒子の電子顕微鏡観察
- ③ 可視光照射による光触媒能の評価
- ④ 貝殻と酸化チタン複合微粒子の固定薄膜の作製と光触媒能の評価
- ⑤ 環境教育材料の提案

4. 2 実験方法

① 貝殻/酸化チタン複合微粒子の調製

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、CaCO₃ 水溶液、バイ貝の成分を含んだ溶液または、バイ貝分散液を加えた (sol-gel 法)。24 時間攪拌し、TBOT を加水分解して貝殻/TiO₂ 複合微粒子を調製した。Ca と Ti の物質質量比は、1:300 になるように調製した。得られた複合微粒子 1:300 は、洗浄・乾燥させた後、200°C で 3 時間焼成した。

② 走査電子顕微鏡観察

調製した複合微粒子や市販品の酸化チタンの表面観察を行うため、走査型電子顕微鏡 (日本電子 JSM-IT20-SU3800) による観察を行った。調製した複合微粒子を乾燥後、直接カーボンテープに塗布して、加速電圧 20 kV で観察した。

③ 光分解実験

TiO₂ や各種複合微粒子の光触媒能を調べるために、各種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。調製した複合微粒子は乾燥後、200°C、3 時間焼成した試料を用いた。0.03 mmol/L 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 (メタルハイドランプ、180 mW) を用いて 30 mW/cm²、1 時間光照射を行った。紫外可視分光光度計 (日本分光 V-770) を用いて、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 470 nm 以下の光を遮断して可視光線を照射した。

④ 固定化薄膜の作製と物性評価

TiO₂(市販品)、調製した複合微粒子 3.0 g、ポリエチレングリコール 1.0 g、濃硝酸 7 滴、純粋 7 mL を 30 分間乳鉢で混合した。その後、所定の条件で膜圧を制御して、TiO₂ 薄膜を作製した。作製した固定化薄膜に 0.03 mmol/L MO 水溶液 1 mL を滴下し、③の光照射条件で光分解をした。赤外分光光度計 (日本分光 FT/IR-4700) を用いて、赤外吸収スペクトルの反射率から MO の分解を評価した。

4. 3 結果・考察

4. 3. 1 漁業関係者へのインタビュー

漁業関係者へのインタビューで以下のことが分かった。

①漁網に付着したフジツボなどの海洋生物は、定期的に漁網を陸に揚げ、高圧の海水で洗浄し吹き飛ばし除去している。②高圧洗浄で除去できない海洋生物は、手作業でヘラを使って削っている。③船底に付着する海洋生物の除去は定期的の実施している。④施設内で使用する海水をくみ上げるための取水口が海洋生物によって閉塞すること。以上のことが漁業関係者では問題となっている。そこで、これらの地域課題に注目して解決する手法を探ることにした。

バイ貝の漁獲量は、年間約 70 トンであり、ホタテ貝と比較すると少ない。よって、これまでは、貝殻の利活用については検討していなかったことが分かった。また、漁具などに付着する海洋生物は、除去後産業廃棄物として処分されていることが分かった。

4. 3. 2 調製した貝殻と酸化チタン複合微粒子の電子顕微鏡観察

昨年度の研究により、バイ貝と酸化チタンの複合方法により光分解実験に違いが確認できた。そこで、粒子形状やサイズによる影響がないか確認するため、走査電子顕微鏡による観察を行った。調製した各種

複合微粒子の SEM 像を Fig. 1 に示す。(a)TiO₂ や(d)TiO₂ (市販品) より(b)貝殻 (分散) /TiO₂ 複合微粒子のほうが粒子の形状が明確であった。このことから、TiO₂ は 1 次粒子が小さいため衝突合一により凝集体となっていることが考えられる。一方、(b)貝殻 (分散) /TiO₂ 複合微粒子は、約 100 nm 程度の粒子が調製できていることが確認できた。また、(c)貝殻 (溶液) /TiO₂、(d)CaCO₃/TiO₂ 複合微粒子は、結晶が析出した様子や粒子径が大きいことが分かった。貝殻/TiO₂ 複合微粒子は、(e)貝殻のような結晶は確認できなかったことから、TiO₂ 内に貝殻の成分が複合できていることが分かった。

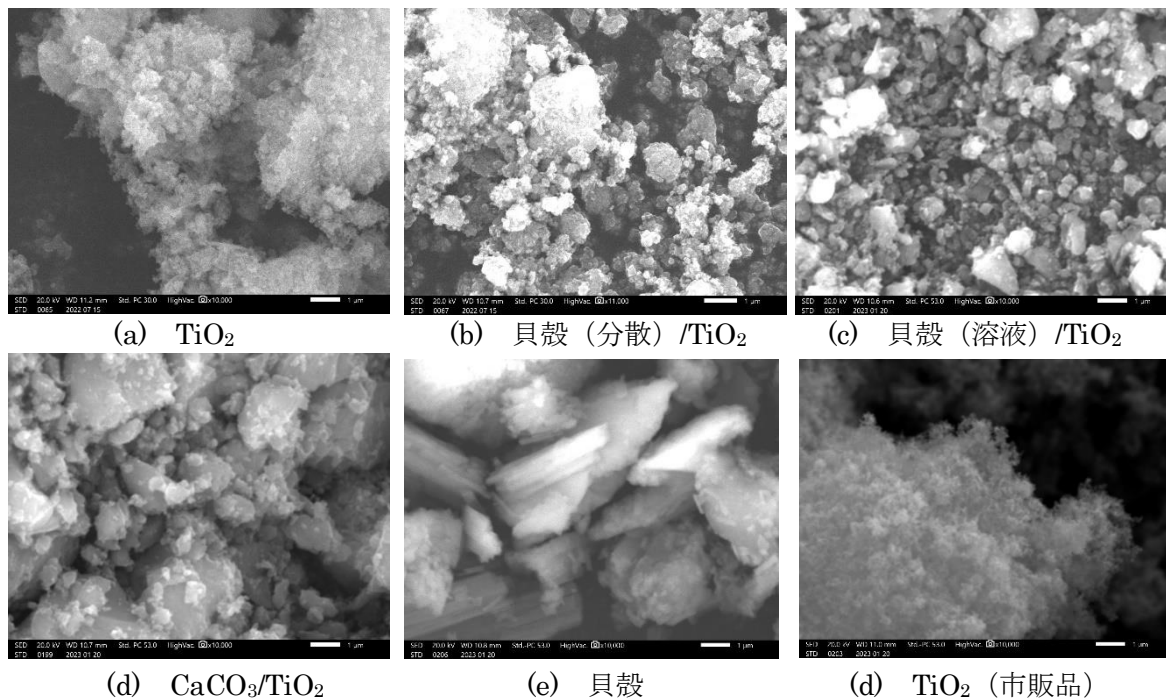


Fig. 1 各種試料の SEM 像

4. 3. 3 可視光照射による光触媒能の評価

470 nm 以上の可視光線を照射した光分解実験の結果を Fig. 2 に示す。昨年度までは、各種試料の暗所実験の確認ができていなかった。そこで、全ての暗所実験も含めて再度光分解実験を行った。中間報告まで一部の暗所実験が、MO の残存率が低い結果となった。これは、光分解されたのではなく、十分に微粒子が遠心分離によって沈降していないため、光が散乱して、吸光度のベースが高くなってしまったことから MO の残存率の算出に影響が出たと考えられる。そこで、遠心分離後の試料をシリレンジフィルター (ADVANTEC DISMIC-25AS) でろ過した後、吸光度測定を行った。その結果、Fig. 2 のようにどの試料も暗所では光分解能を示さないが、貝殻 (粉末) /TiO₂ 複合微粒子が最も光分解することが分かった。

光分解実験は、貝殻のみも検討を行っており、貝殻だけでは MO の残存率は減少しなかった。したがって、貝殻への吸着は生じないと考えられる。炭酸カルシウム溶液や貝殻 (溶液) は、TiO₂ に Ca が置換することで可視光の吸収を期待したが、これでは不十分であると考察した。一方、貝殻 (粉末) では、主成分の CaCO₃ 以外の成分も同時に TiO₂ に取り込むことが可能であるため可視光領域で TiO₂ の電子を励起できたのではないかと考えた。

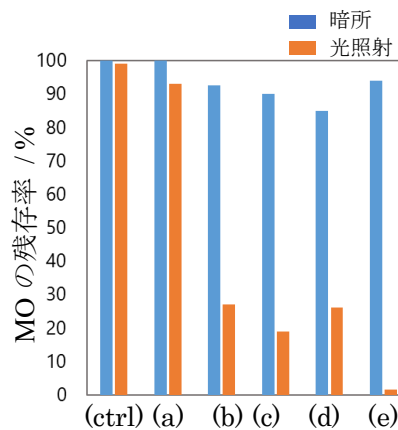


Fig.2 光分解実験
(ctrl)MO,(a)市販品,(b)TiO₂,(c)CaCO₃/TiO₂
(d)貝殻 (溶液) /TiO₂,(e)貝殻 (粉末) /TiO₂

4. 3. 4 貝殻と酸化チタン複合微粒子の固定薄膜の作製と光触媒能の評価

今年度の分解実験の目標は、ムラサキイガイの海洋生物の付着防止である。ムラサキイガイは、足糸から排出されるタンパク質を構成するアミノ酸（チロシン）が酵素（フェノールオキシターゼ）によりキノンになって固定する。タンパク質の分解実験を行うために、酸化チタンの薄膜を作製する必要がある。そこで、均一な薄膜作製の方法を検討した。

Fig. 3 は、薄膜の作成方法を示す。(a)のように4 cm×5 cmのPETフィルム（スタクリア：長岡産業）に、左右3枚のセロテープを張り、(b)のように酸化チタン溶液を塗布した。セロテープの膜厚は、0.05mm×3枚であり、約0.15 mmにコントロールして塗布した。その後、十分乾燥させた様子を(c)に示す。さらに、台紙より剥がすと(d)のようになり、酸化チタン薄膜を作製できることが分かった。フィルム1枚あたり約0.05 gの酸化チタンを塗布できた。

Fig. 3 のフィルムにMO 1mLを滴下し、所定の条件で光照射を行った。光分解能は、FT-IR（日本分光FT/IR-4700）のATR測定で行った。Fig. 4 にその結果を示す。また、Fig. 5 は、IR測定の分析箇所を示す。1600 cm⁻¹付近に吸収が確認できた。これは、MOのアゾ基の吸収でないかと考察した。TiO₂（市販品）による固定化薄膜のため、光照射前後でほとんど変化がないスペクトルとなった。今後、貝殻（分散）/TiO₂の固定化薄膜でも同様に試験を行う予定である。

4. 3. 5 環境教育材料の提案

産業廃棄物となるバイ貝の貝殻を利活用して光触媒材料にできることが示唆された。そこで、地元の方に身近な食材が工業材料として利活用できることを理解してもらうために、貝殻（粉末）/TiO₂複合微粒子の太陽電池を作製することを試みた。

今回は、モデル実験として、Fig. 6 のように市販品のTiO₂を使って色素増感太陽電池のモデルを作製し、オルゴールを鳴らしたり、プロペラを回したりすることを試みた。また、電流・電圧値をmicro bitを利用して測定することで、プログラミング体験も行えるようにした。さらに、色素には、ハイビスカスティーの抽出液を使用することで、幼児も安全に体験できる環境教育材料を提案した。鈍い音ではあったが、オルゴール音を鳴らすことができた。今後は、貝殻（分散）/TiO₂複合微粒子で太陽電池を作製し、環境イベントで活用できるようにしたい。

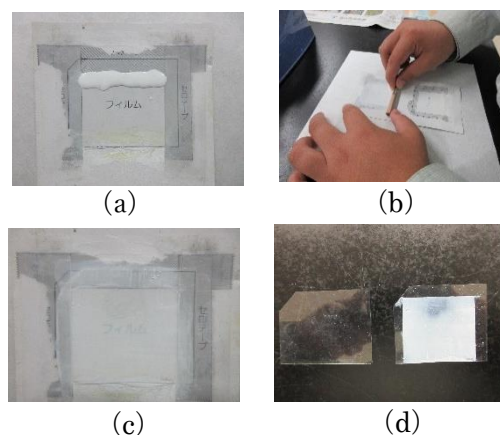


Fig. 3 酸化チタン薄膜の作製過程

(a) 塗布前のフィルム (b) 塗布中の様子
(c) 乾燥させたフィルム (d) 完成した薄膜

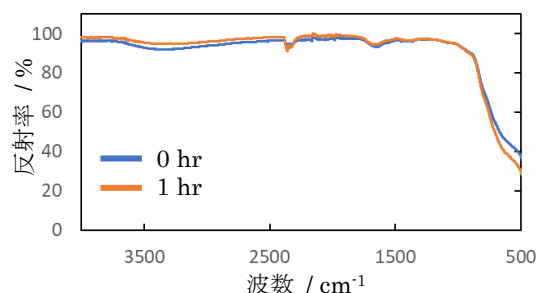
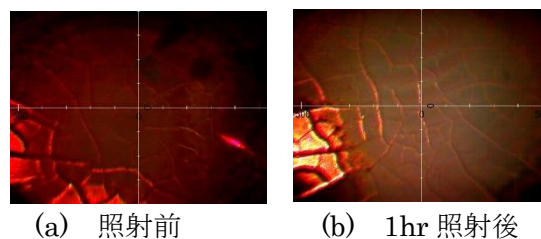
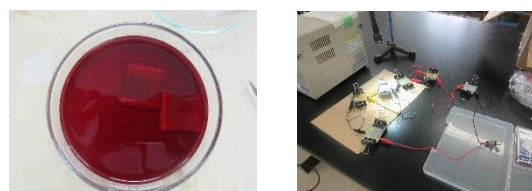


Fig. 4 固定化薄膜の光触媒実験

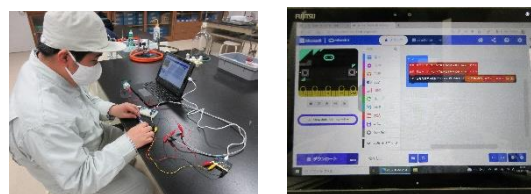


(a) 照射前 (b) 1hr 照射後

Fig. 5 IR測定試料



(a) 色素吸着させた電極 (b) 光照射の様子



(c) 測定の様子 (d) プログラミング

Fig. 6 太陽電池作製の様子

5. 研究成果の発表

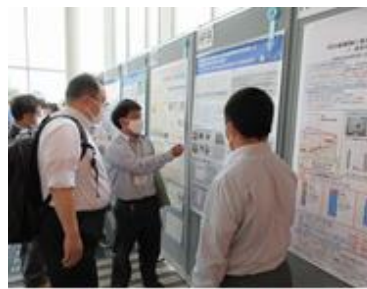
①日時：令和4年6月16日(土)10時00分～12時00分

発表の場：一般社団法人日本環境化学会 第30回環境化学討論会

発表題目：「地域資源から排出される食品廃棄物を利活用した光機能性材料に関する研究」

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 (3年)、脇坂 叶夢 (3年)



②日時：令和4年7月23日(土)10時00分～12時00分

発表の場：日本海学研究推進機構成果発表会

発表題目：「貝殻を利活用した光応答性材料の開発に関する研究」

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 (3年)、脇坂 叶夢 (3年)



③日時：令和4年10月15日(土)10時00分～16時00分

発表の場：魚津環境フェスティバル

発表題目：「地域資源から排出される食品廃棄物を利活用した光機能性材料に関する研究」

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 (3年)、脇坂 叶夢 (3年)



④日時：令和4年11月5日(土)10時00分～12時00分

発表の場：環境講演会

発表題目：「地域資源から排出される食品廃棄物を利活用した光機能性材料に関する研究」

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 (3年)、脇坂 叶夢 (3年)



6. 「環境安全とリスク」に関する意見と感想

バイ貝の漁獲量は他の貝類と比較するとわずかではありますが、地元では身近な食材です。産業廃棄物として処分するのではなく、工業材料として利活用することで、地域資源で安全な工業材料を作り出すことができます。貝殻は CO_2 の吸収も期待されています。バイ貝/ TiO_2 複合微粒子を光触媒材料に利用できれば、有害物質を分解することで、環境保全につながります。本研究をとおして地域課題の解決を目指し、地域資源の利活用に注目した研究の重要性を多くの方々に伝えたいと思います。

7. 今後の課題

今年度の目標であった、海洋生物の付着を防止する実験まで行うことができなかった。しかし、モデル物質を使った光分解実験や固定化薄膜の作製まで検討することができた。今後は、この知見をもとに、貝殻(分散)/ TiO_2 複合微粒子を使った海洋生物が排出する成分の光分解を詳細に調べたい。

8. まとめ

本研究によって、以下のことが明らかとなった。

1. 漁業関係者へのインタビューによって、地域課題が明らかとなった。
2. 走査電子顕微鏡観察によって、貝殻(分散)/ TiO_2 複合微粒子は、バイ貝の結晶が残らずに小さな微

粒子となっていることが確認できた。

3. 貝殻（分散）/ TiO_2 複合微粒子は光触媒能が高くなった。これは、粒子径が小さいことや Ca 以外のバイ貝の成分が TiO_2 内に複合されたことから可視光のエネルギーで励起できたと考えられる。

4. 固定化薄膜の作製方法を決定することができた。

5. 貝殻（分散）/ TiO_2 複合微粒子を利用し、プログラミングも取り入れた環境教育材料を提案することができた。

9. 謝辞

REHSE による研究助成をしていただき、3 年間を通して光触媒に関する研究を実施しました。バイ貝に注目した研究はあまり行われていないため、産業廃棄物となる貝殻の利活用に興味を持っていただく機会も増えました。また、問題発見から課題解決に向けた物事の考え方や進め方、人との関わり方など社会で生きていく上で重要な経験をさせていただきました。本事業で3年間ご支援いただいたことに御礼申し上げます。3年間継続した研究で得られたことを今後の生活で生かしていきたいと思えます。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。