

食品工業

THE FOOD INDUSTRY

english
contents

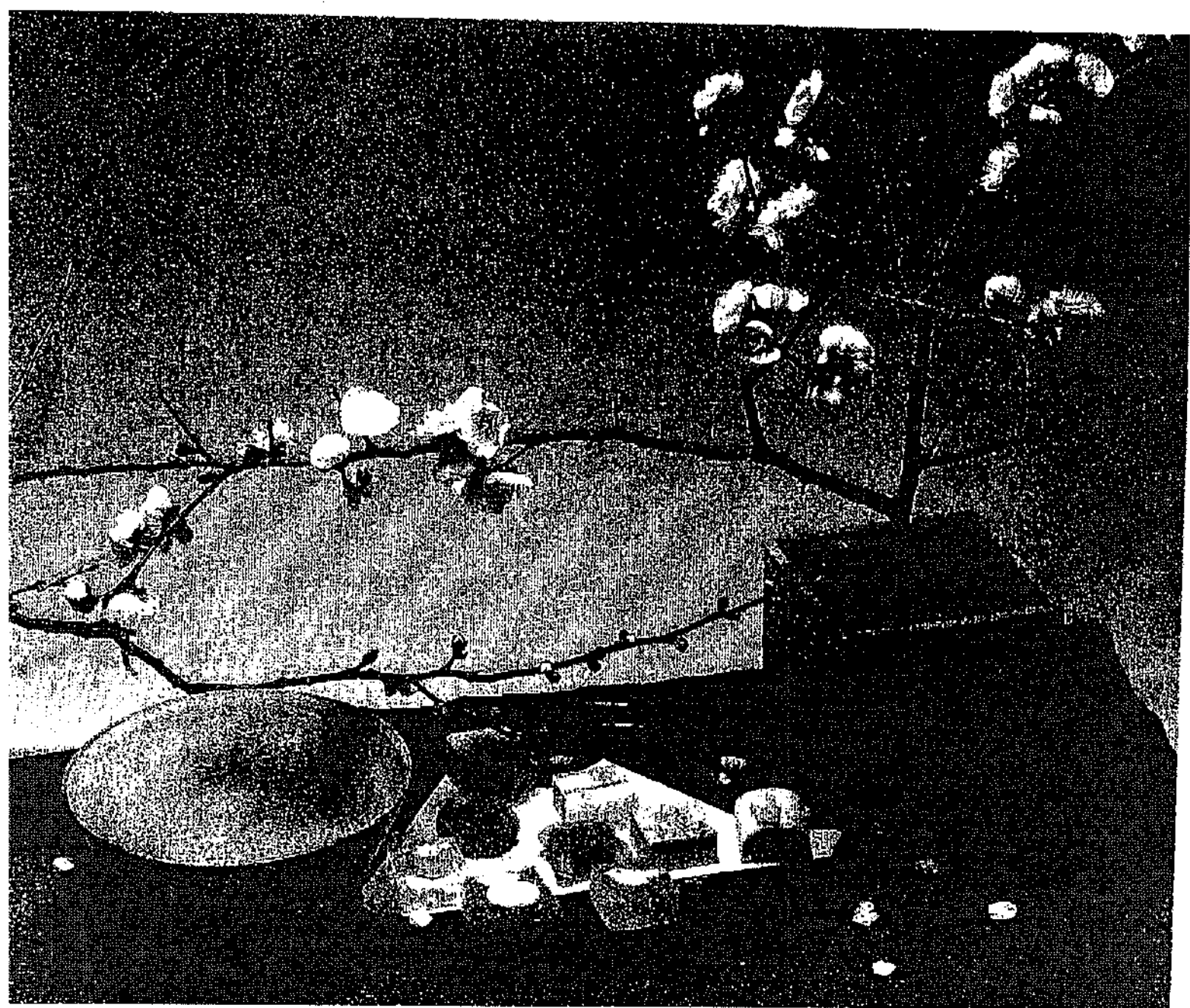
1998

2月28日号

Vol. 41 No. 4

【特集】

遺伝子組換え農作物 I



強力殺菌用の焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックスの開発

——その背景・現状・展望——

森 勝 義*

はじめに

世界各地の貝塚からカキ殻が多く発見されることから明らかなように、カキは有史以前人類が海辺に住むようになったその時から重要な食品の一つとなってきた。海岸近くの岩などに付着するカキは見つけやすく逃げることもないから、原始の人々にとって採捕しやすかったであろう。そのバランスのとれた栄養は滋養強壮に顕著な効果があるため、洋の東西を問わず、カキはもっとも伝統的なシーフードとして尊重され、水産増養殖の思想、海洋環境保全の思想等を生み出す源となってきた¹⁾⁴⁾。

カキ養殖は、海の莫大な量の一次生産者すなわち植物プランクトンを直接利用して動物性蛋白を作り出す生物生産方式（いわゆる無給餌養殖）であるから、生物経済の上から実に無駄の少ない合理的な食糧生産手段である。国連のFAOがカキ養殖を世界の人口急増に対応する食糧増産の最有力な担い手の一つと位置づけていることから、カキ養殖の重要性は今後いよいよ高まっていくものと考えられる²⁾。

しかしながら、カキ養殖が行われている海浜を歩くと、利用されずに廃棄物となり、うず高く積まれたカキ殻の山をしばしば目にする（図1）。養殖海域、養殖方法、収穫時期などによっても異なる



図1 廃棄物として山積みされたカキ殻
カキ養殖が行われている海浜でしばしば見られる光景である。これらカキ殻の資源化はカキ産業の安定化と一層の発展のために重要な課題である

が、わが国のカキ（和名マガキ、学名 *Crassostrea gigas*）の収穫量の90%近くは貝殻の重量とみなしてよい。1995年のマガキ収穫量（殻付き）は全国で227,319トン（農林水産省統計情報部の水産統計による）であったから、むき殻として約20万トンが出た計算になる。これらのカキ殻は、一部は肥料・飼料・土壌改良資材・上水道濾過資材・健康食品（カルシウム剤）・化粧品用素材等として利用されるが、かなりの部分は未利用のまま山積みされているのが実情である。そして、廃棄物となったカキ殻の処理問題が、環境保全および経営の上からカキ産業の振興を妨げる要因の一つになっている。もしもこれらの大量のカキ殻を原料とする新産業が生まれるならば、それはまさに「21世紀の先端産業」とみなしてもよいであろう³⁾。

* もり かつよし

東北大学 大学院 農学研究科 水圏生物生産科学講座 教授

表1 二枚貝殻質層の化学組成 (ppm)

試料 成分	アコヤガイ			イケチョウガイ			マガキ		
	外層	中層	内層	外層	中層	内層	外層	中層	内層
	稜柱層	真珠層	真珠層	稜柱層	真珠層	真珠層	稜柱層	葉状構造	葉状構造
	方解石	アラレ石	アラレ石	アラレ石	アラレ石	アラレ石	方解石	方解石	方解石
-H ₂ O (%)	1.01	0.50	0.54	1.01	0.79	0.53	0.36	0.50	0.52
灼熱減量 (%)	47.52	46.12	46.00	45.22	45.13	44.88	44.43	43.95	44.15
CO ₂ (%)	39.94	41.30	41.66	42.15	42.35	42.49	42.92	42.74	42.75
Ca (%)	35.37	37.54	37.86	38.30	38.51	38.60	38.82	38.71	38.76
Mg	5,800	180	200	90	40	1	1,420	1,080	820
Sr	850	840	1,040	250	260	398	825	810	750
Na	4,250	7,720	7,720	2,650	3,225	3,125	6,580	5,560	6,240
K	76	79	76	30	30	32	76	47	56
Li	1.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	1.8	1.3	1.4
Cu	3.3	0.8	0.0	1.4	0.8	0.7	1.4	0.6	0.2
Zn	24.6	5.8	9.6	0.6	0.6	2.3	5.2	0.8	4.4
Fe	39.5	4.0	7.0	12	8	1	6.0	2.0	5.0
Mn	35	10	4	788	370	845	5	20	12
Cl	78	425	475	322	130	170	164	412	378
SO ₄	8,770	947	1,970	101	47	98	2,140	2,630	2,387
P	140	98	90	36	119	142	279	646	858

和田・藤賀, 1974⁵⁾

1. カキ殻とその資源化の試み

カキ殻は他の二枚貝と同様に、大部分が炭酸カルシウム (CaCO₃) によって構成されている。さらに、水・塩類水溶液・有機溶媒・希酸やアルカリなどに不溶性の硬蛋白質であるコンキオリン (conchiolin) と微量の炭酸マグネシウム (MgCO₃)・リン酸カルシウム (Ca₃(PO₄)₂)・硫酸カルシウム (CaSO₄)・酸化鉄 (Fe₂O₃) 等を含んでいる。概して、炭酸カルシウムの貝殻全重量に占める割合は90%以上で、硬蛋白質のそれは10%以下である。カルシウムは主に生息環境水から吸収され、硬蛋白質はすべて軟体部で合成・分泌されたものである。カキの貝殻構造については、最も外側に形成される殻皮 (periostracum)、その内側の石灰化した稜柱層 (prismatic layer)、さらに内側の葉状層 (foliated layer) とチョーク層 (chalky layer) に区分される。真珠層 (nacreous layer) はカキではあまり発達していない。

表1は二枚貝の殻質層の化学組成を示す。主成

分の炭酸カルシウム以外の微量元素が貝殻の中でどのような形態をとっているのかについて、この表よりある程度の情報を得ることができる⁵⁾。まず、普通はアルカリ土類金属に入れないが、同じⅡAに属するマグネシウムの含量は、炭酸カルシウムの結晶構造がアラレ石型であるか方解石型であるかによって規定されている。すなわち、マグネシウムは炭酸カルシウムの結晶格子内でカルシウムと置換し、(Ca, Mg)CO₃のような形態で存在している。一方、アルカリ金属に属するナトリウム・カリウムの含量は炭酸カルシウムの結晶構造によって規定されていない。しかも、外套膜外液系と貝殻との間の微量元素の分配係数とイオン半径に関するダイヤグラム (図2) において、カルシウムやストロンチウムのようなアルカリ土類金属元素および前述のマグネシウムなどが規定する放物曲線とは異なる線上に並ぶ。すなわち、アルカリ金属元素は炭酸カルシウムの結晶格子内でカルシウムと置換しているのではなく、貝殻を構成する物質の表面への吸着や貝殻中の内包物として

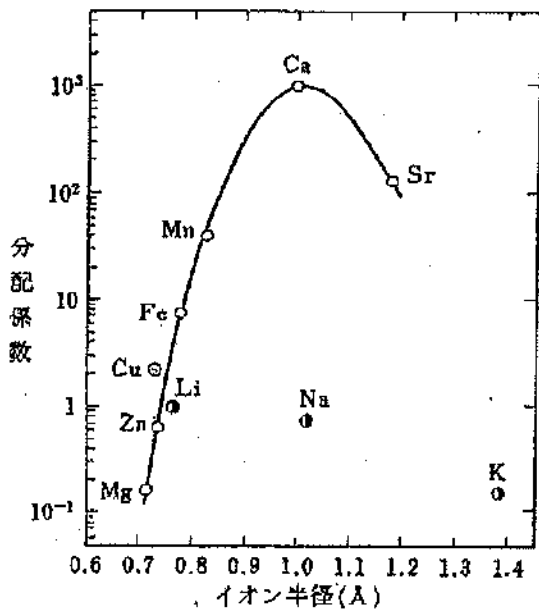


図2 アコヤガイの外殻膜外液と貝殻真珠層との間の微量成分の D'-IR ダイアグラム (Onuma, et al., 1979)⁵⁾

独立した形で存在していると考えられる⁵⁾。

以上のように、マグネシウムやストロンチウムは炭酸カルシウムの結晶構造支配を受け、アルカリ金属元素はその支配を受けていないが、いずれも本来すばらしい触媒作用をもった微量元素である。これらの微量元素に加え、銅、亜鉛、鉄、マンガンのように優れた触媒能を示す微量元素もまた、カキ殻に含有されている。われわれがカキ殻の資源化を試みるに当たって特に注目したのは、主成分の炭酸カルシウムよりもむしろこれらの微量元素の方であった。炭酸カルシウムのみを対象にするつもりならば、石灰石など他に代わるものがあり、わざわざカキ殻にこだわる理由はなかったのである。

約35年間に及ぶカキ研究の過程で、カキが偶然見せる不思議な現象に私は幾度となく驚かされてきた。たとえば、大学院在学中に生理実験用のカキを飼育するために、乾燥したカキ殻を砕いて濾過材に用いたところ、飼育水槽の海水が長期間腐らなかったのである。これは、活性炭など他の濾過材にはない静菌効果がカキ殻にあることを示唆するものであった。単に室温で乾燥させたカキ殻よりも、高熱で焼いた後に細かく砕いたカキ殻の方が強い静菌作用を示すことも経験的に知った。

大学院を出てからも、砕いたカキ殻が示したこの不思議な力のことが私の頭から離れなかった。当初、カキ殻の主成分である炭酸カルシウムがその源ではないかと疑い、石灰石や試薬の炭酸カルシウム等を使い、種々試験したが、飼育海水を腐らせずに長期間維持することはできなかった。これについては細菌学的にも検討済である。ところが、1992年になってから、幸いにも、私はカキ殻の潜在能力を顕在化し、それを産業化する方法の開発に着手する機会に恵まれた。そして、実験を重ねるうちにカキ殻に秘められた不思議な力に一層魅せられる結果となり、「カキ殻はもはや廃棄物にあらず」との心境に至った。今回、開発に成功した新製品(セラミックス)は次項で述べるように焼成カキ殻のほか天然ゼオライトを素材としている。これで処理した水は、ミネラル活性イオンが豊富なアルカリ水となり、著しい抗菌作用を示し、O-157大腸菌(より正確には *Escherichia coli* O-157:H7株)をも直ちに殺してしまう。しかし、天然ゼオライトだけではこのような効果は出ないので、焼成したカキ殻の微量化学成分あるいは微細構造に新機能を生み出す未知の要因が隠されているのかもしれない。いずれにしても、生体鉱物 (biomineral) と天然鉱物とのドッキングによって、従来なかった新機能物質を創出することができたというわけである。

2. 焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックスの開発

わが国はアルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素の含水アルミノ珪酸塩からなる天然ゼオライトの主要産出国であり、北海道・秋田県・山形県・宮城県・福島県・鳥根県等に分布するグリーンタフ(緑色凝灰石)の地域から年間に合計10万トン程度(推定)が産出される^{6),7)}。産出対象となっている岩石はモルデナイトおよびクリノプチロライトを主成分とするものに限られており、これらのゼオライトのカチオン交換容量および交換性塩基含量はきわめて高い(表2)。したがって、土壌改良資材や肥料・飼料の添加物として優れている。また、ゼオライトは、イオン交換能ばかりでなく、吸着能、さらに分子ふるい能や触媒

表2 クリノプロチロライトおよびモルデナイトを含むゼオライトの粉末試料の2、3の性質⁶⁾

番号	産地	ゼオライトの種類 ¹⁾	水浸液のpH	カチオン交換容量 ²⁾	全塩基含量 ²⁾	交換性塩基含量 ¹⁾			
						CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
1	北海道	C	5.6	97.9	931.9	7.1	11.2	21.3	66.4
2	"	C, M	7.1	99.5	279.6	43.4	8.7	13.6	36.3
3	秋田	C, M	6.5	104.4	223.9	48.8	0.5	25.7	23.0
4	"	M	6.4	176.2	278.8	92.7	0.5	45.8	13.8
5	"	M	6.4	47.7	65.0	24.6	7.9	11.6	15.4
6	"	M	5.4	132.5	259.1	23.8	tr ³⁾	8.6	91.5
7	"	C	6.2	157.4	254.4	17.8	3.4	59.1	95.9
8	"	C	7.5	150.5	235.2	23.8	3.8	49.1	52.0
9	山形	C	6.8	170.2	225.0	69.9	tr ¹⁾	63.7	53.7
10	宮城	M	6.8	125.5	177.5	60.4	17.7	33.0	21.0
11	福島	M	6.7	183.9	216.6	90.1	3.3	33.9	41.1
12	栃木	C	8.1	146.1	293.8	10.8	16.3	30.2	98.1
13	島根	C	6.4	74.2	275.8	36.8	tr ³⁾	33.0	18.8
14	"	M	6.9	130.3	258.5	39.3	1.4	6.8	84.0
15	鹿児島	C	6.6	129.6	282.9	74.0	1.7	68.2	24.2

¹⁾ C:クリノプロチロライト, M:モルデナイト

²⁾ 110℃乾燥物100g当たり meq

³⁾ こん跡

能を有し、これらの機能は乾燥処理・ガス精製・石油精製・環境浄化・排煙処理等に利用されてきた。しかも興味深いことに、可逆的にイオン交換ができるためにゼオライト結晶内の孔径・電場などを変えることができるので、吸着能や触媒能を改質することが可能である。このようなゼオライトの諸機能は言うまでもなくゼオライトの化学組成と結晶構造(表3)に関連して発現する⁶⁾。

天然ゼオライトに含まれるカチオンは、主としてナトリウムイオンとカルシウムイオンであるが、カリウム・バリウム・ストロンチウム・マグネシウムの諸イオンが含まれることもある。これらのカチオンは、陰イオンあるいは水分子とともに、アルミノ珪酸塩の網目構造の内部に存在して結晶格子を安定させている。したがって、これらのイオンが、焼成カキ殻とのドッキングによってどのような挙動をとるようになるのが新機能物質の創出の成否を左右すると言ってよい。このことを踏まえた上で、焼成カキ殻が秘めている不思議な力の一つである強い静菌作用を発現させるために有効なドッキングの条件を追求し続けたのである。そして、長期間にわたる試行錯誤の末に開

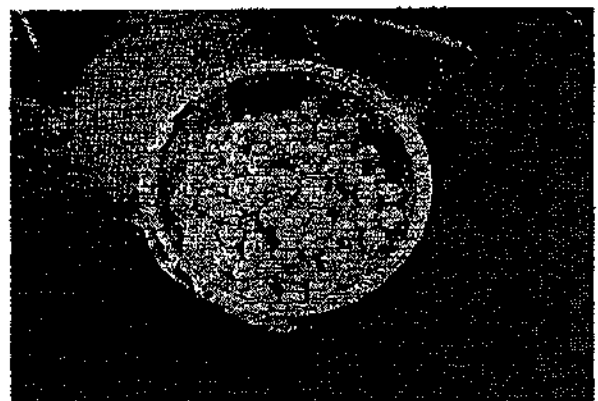


図3 焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックス
ここでは直径6~8mmのボール状のものを示しているが、形状も大きさも自在に加工できる

発できたのが写真(図3)に示すような「焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックス」である。ここでは直径6~8mmのボール状のものを示しているが、形状も大きさも自在に加工できる。現在、このセラミックスについては特許出願中であり、製法等の詳細をここで明らかにできないのは残念であるが、差しつかえない範囲で説明すると、次の通りである。

表3 ゼオライトの鉱物学的諸性質⁸⁾

		(A) ヒューランダ イト	(B) クリノブチロ ライト	(C) モルデナイト	(D) アナルサイム	(E) ワイラカイト	(F) ローモンタイ ト
(a) 光学 性	屈折率 光軸面	α	1.496	1.478	平均 1.467~1.482	1.4817	1.512
		β	1.498	1.479		1.498	1.520
		γ	1.504	1.481		1.502	1.523
		(010)に垂直 b=Z*	(010)に平行 b=Y				
(b) 構 造	格子 定数	a_0 (nm)	1.773	1.7682	1.813	1.370	1.3692
	b_0 (nm)	1.782	1.7911	2.049		1.3643	1.3135
	c_0 (nm)	0.743	0.7407	0.752		1.3560	0.7561
	β	116°20'	118.40°			90.5°	111.76°
	晶系(空間群)	単斜 (Cm)	単斜 (C2/m)	斜方 (Cmcm)	等軸 (Ia3d)	単斜 (I2/a)	単斜
(c) 化 学 組 成	SiO ₂	57.38%	68.90%	68.24%	59.70%	54.91%	49.78%
	TiO ₂			0.11	tr.	0.01	tr.
	Al ₂ O ₃	16.91	11.66	11.04	20.03	22.75	21.92
	Fe ₂ O ₃		0.02	1.74		0.64	0.07
	FeO				0.08	0.44	
	MnO				tr.	0.01	tr.
	MgO	0.01	0.36	0.23	tr.	0.23	0.02
	CaO	7.00	1.03	1.31	tr.	11.69	9.84
	SrO	1.55					
	Na ₂ O	0.10	2.47	3.19	12.06	0.60	1.22
	K ₂ O	1.38	2.93	2.45	0.05	0.31	0.67
	H ₂ O+	13.67	} 13.23**	6.59	8.35	8.23	} 16.06
	H ₂ O~	3.08		5.02	0.30	0.19	
	P ₂ O ₅						0.01
計	101.06	(100.00)	99.92	100.55	100.01	99.59	
	Si	26.82	30.17	40.3	34.4	32.59	15.87
	Al	9.31	5.83	7.7	13.6	15.38	8.24
	Mg	0.01	0.23	0.2			
	Ca	3.50	0.48	0.8		7.19	3.35
	Sr	0.42					
	Na	0.09	2.10	3.7	13.5	1.12	0.77
	K	0.83	1.64	1.8		0.01	0.27
	H ₂ O	26.1	24.0	22.9	16	16	17.10
	O	72	72	96	96	96	48

* b=Yの例も知られている

** EPMA による分析であって、水分は差の値で示されている

まず、カキ殻と天然ゼオライトを加熱焼成することによって各々の結晶水を除去する。次に、両者を粉体にして予め設定した配合比率に従って混合後、直径8mm前後の球形とし、水分8%以下まで乾燥する。これを電気炉を用いた段階的焼成処理(600~800℃)により、カキ殻の活性イオンを天然ゼオライトの三次元骨格構造のイオンと置換させたものが本セラミックスである。

なお、カキ殻粉体と天然ゼオライト粉体との配合比率や焼成温度・焼成時間などの諸条件を変えることにより、このセラミックスで処理した水の物理化学的性質(たとえばpHや酸化還元電位)をある程度変化させることができる。ちなみに、カキ殻の代わりに炭酸カルシウム含量97%の石灰石あるいは試薬の炭酸カルシウムを使用して前述と同様の方法で天然ゼオライトとの混成セラミックスを製造しても抗菌能力が低く実用にならない。

3. 焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックス処理水の安全性

わが国における浄水のほとんどは、急速濾過によって行われるために外見적으로는きれいでも、細菌を完全に除去することはできない。したがって、残存細菌を殺すために、浄水の前段において大量の塩素が使われている。多い時では10mg/lもの塩素が投入され、水道法に基づいた水道水基準によれば家庭の給水栓から出る最終段階の水で0.1mg/l以上の遊離残留塩素濃度を保持しなければならないことになっている。しかし、日常的な塩素の摂取が人体に与える影響が指摘されている。たとえば、動脈硬化による心臓病や脳の血管障害、水分の多い気管支や肺などの粘膜の破壊、ビタミンの破壊、過激な活性酸素の発生による細胞老化の促進、トリハロメタンなど発ガン性有機化合物の発生、等々である。一方、厚生省は一貫して水道水は安全であるとの姿勢を崩していない。ところが、検査手段が発達するにつれて、水道には新たな問題が出てきており、塩素消毒による副産物としては最近も米タイム誌で、トリハロメタンより毒性の強いMXという物質が取り上げられている。一般に、水中で生成されるトリハロメタンのような有機塩素化合物の濃度は塩素濃度に比例す

る。そして、塩素濃度が一定であれば、有機塩素化合物濃度は水中の有機化合物濃度に比例する。したがって、都市部やそれら周辺の人口増加地域では、水中の有機物は著増しているの、浄水のための塩素投入量が増大し、結果的に水中の有機塩素化合物も比例的に増加している。このように、日本の水道水の安全神話は残念ながら大きく揺らぎはじめていることは確実である。今後の課題としては、水源を守るとともに、まったく新しい発想により塩素を使わない高能率の浄水法の開発がまたれるが、今のところその用途は立っていない。

以上の事情を反映して、飲料水としての天然水やミネラルウォーターの販売はきわめて好調であり、家庭用浄水器の普及率は現在では全国で23.8%、都市部では40%に上り、今や生活必需品として定着したと言ってよいかもしれない。

焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックスで処理した水は、水の種類や処理時間その他の処理条件にもよるが、pH 8.5~11.8のアルカリ性である。また、その酸化還元電位(参照電極:銀/塩化銀電極)は5~200mV位(測定温度、20℃)になり、抗酸化性が強い。たとえば、精製水に本セラミックスを20%以上入れて10日間放置すると5mV、塩素を抜いた水道水に本セラミックスを20%入れて5日間放置すると100mV、塩素を抜いた水道水に本セラミックスを10%入れて3日間放置すると150mV、水道水に本セラミックスを5%入れて2日間放置すると200mVとなる。さらに、この処理水は、食品衛生法厚生省告示第393号ミネラルウォーター類規格基準に合格している(表4)。すなわち、本処理水は、「ミネラル還元水」として飲用に適する安全な水である。

以上のように安全な「ミネラル還元水」は焼成カキ殻のみ、あるいは天然ゼオライトのみを素材とするセラミックスから作ることは困難であり、両者混成のセラミックスによって初めて可能となる。ここで、そのセラミックス製造にあたって特に留意した点に若干触れておきたい。

カルシウムは、原子番号20、原子量40.078のアルカリ土類金属元素で、融点839~848℃、沸点1,487~1,494℃である(融点、沸点ともに文献により幅がある)。天然に炭酸塩(貝殻・石灰岩・

表4 焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックス処理水の水質検査の結果

原水・浄水・水質試験（検査）報告書

No. 782244

平成 9年10月20日

建築物飲料水水質検査業登録宮城県 第100号

エヌエス環境株式会社

東北大学大学院農学研究科教授 森勝義 殿

〒984 仙台市若林区大和町四丁目

☎ 022(238)4561

試験責任者 佐藤文弘



平成 9年10月 1日付の試料について検査した結果を下記の通りご報告申し上げます。

試料名	焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックス処理水				
判定	食品衛生法 厚生省告示第 393号ミネラルウォーター類規格基準の適否 (測定結果 合格)				
試験(検査期日)	9年 10月 1日 ~ 9年 10月 20日				
項目	基準	測定結果	項目	基準	測定結果
硝酸性窒素及び 亜硝酸性窒素(mg/l)	10 以下	0.17	鉛 (mg/l)	0.05以下	0.005 未満
過マンガン酸カリウム消費量 【有機物等】(mg/l)	12 以下	0.5 未満	六価クロム (mg/l)	0.06以下	0.02 未満
一般細菌(1ml中)	100 以下	不検出	カドミウム (mg/l)	0.01以下	0.0025未満
大腸菌群	検出され ないこと	推定試験 不検出	ヒ素 (mg/l)	0.05以下	0.005 未満
シアンイオン (mg/l)	0.01以下	0.01 未満	フッ素 (mg/l)	2 以下	0.15 未満
水銀 (mg/l)	0.0005 以下	0.0005未満	セレン (mg/l)	0.01以下	0.001 未満
銅 (mg/l)	1 以下	0.01 未満	バリウム (mg/l)	1 以下	0.1 未満
マンガン (mg/l)	2 以下	0.01未満	ほう酸 (mg/l)	30 以下	0.1 未満
亜鉛 (mg/l)	5 以下	0.005 未満	硫化物 (mg/l)	0.05以下	0.02未満

(備考) 試料の調整：基準水（仙台市水道水）にセラミックスを7%重量分加え（1ℓの水に対しセラミックスを70g加えた）、蓋を半開放にして1.0時間後放置したものを検液とした。

試験方法：水道法第3条第3欄に準拠した。

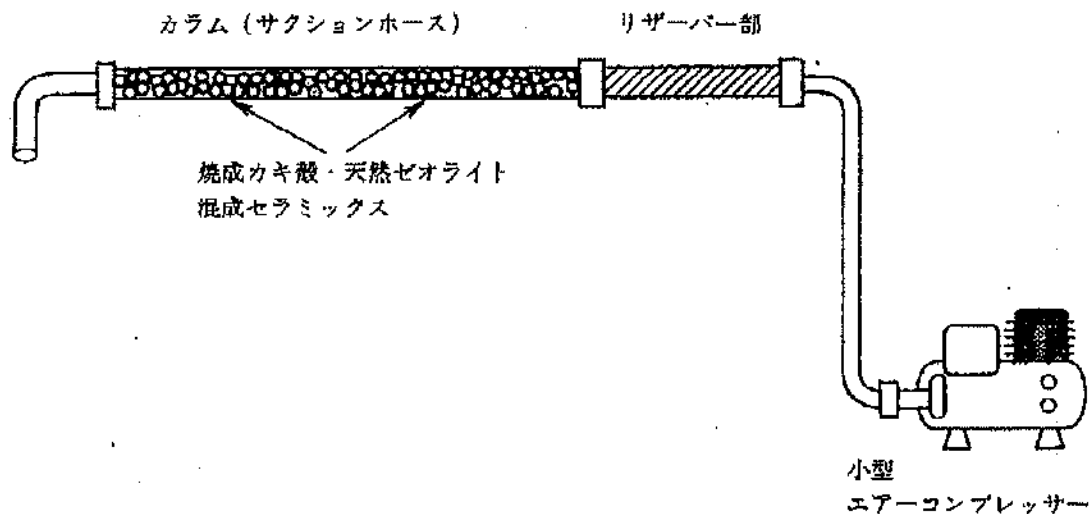


図4 焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックスを充填したホースコラム実験装置¹⁰⁾

大理石・方解石など)、硫酸塩(石こう)として広く産出する。つまり、自然界では炭酸カルシウム(CaCO_3)や硫酸カルシウム(CaSO_4)の形で存在しており、これらはセメントの材料になるほか、医薬品としても用いられる。カルシウムは、動物の骨・歯の主要成分であり、そのイオンは多くの生命現象で重要な調節機能に参与していることは周知の通りである。

炭酸カルシウムを主成分とするカキ殻を600～800℃で焼成すると、酸化カルシウムができる。自然界のカルシウムはこの酸化カルシウム状態で種々の鉱物と混在しているが、これらは水と良く反応しない。しかし、セメント製造の場合のように焼成温度がカルシウムの沸点に近い1,450℃程度では、炭酸カルシウムは二酸化炭素と酸化カルシウム(生石灰)に完全に分解する。そして、この生石灰に水を注ぐと激しく反応して多量の熱を発生し、水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)すなわち消石灰を生じる。要するに、炭酸カルシウムの分解度は加熱温度の上昇につれて大きくなるのである。カルシウムの融点を超えない800℃程度の焼成温度では、この分解度は小さく、焼成物を水に入れても発熱はほとんど起こらず、その水は弱からやや強のアルカリ性である。今回開発したセラミックスの製造に際しては、天然ゼオライト粉末との混成の前でも後でも、焼成温度はカルシウムの融点を決して超えないように特に留意した。し

たがって、本セラミックスで処理した水は消石灰ほどの強アルカリ性にはならず、この点からも安全性は確保されている。

ちなみに、本セラミックスを作るために用いた二つの材料、すなわち、貝殻焼成カルシウムおよび天然ゼオライトは、いずれも厚生省告示の食品添加物⁹⁾になっており、これらを混成して得られたセラミックスによる処理水が人体に安全なことは言うまでもない。

4. 焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックス処理水の抗菌作用

これまでの研究で、焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックスが大腸菌を殺菌することを検証してきた¹⁰⁾。その方法は、セラミックス2kgを詰めたホースコラム(図4)に細菌懸濁液(1ml当たり 10^8 から 10^9 のオーダー)を400ml加えて30分間保持した後、細菌の生残率を調べるというもので、この方法では、供試した大腸菌2株(東京大学分子・細胞生物学研究所から分与された分類番号IAM1264のK12株、および宮城県保健環境センターで保存されている臨床分離株のO-157:H7株(VT1陽性))のどちらも100%殺菌されており、完全に再現性のあるものであった(図5)。このように、殺菌効果の発現の点で本法は十分確立されたものではあるが、細菌懸濁液の量に対してセラミックスの量がかなり多いことに加

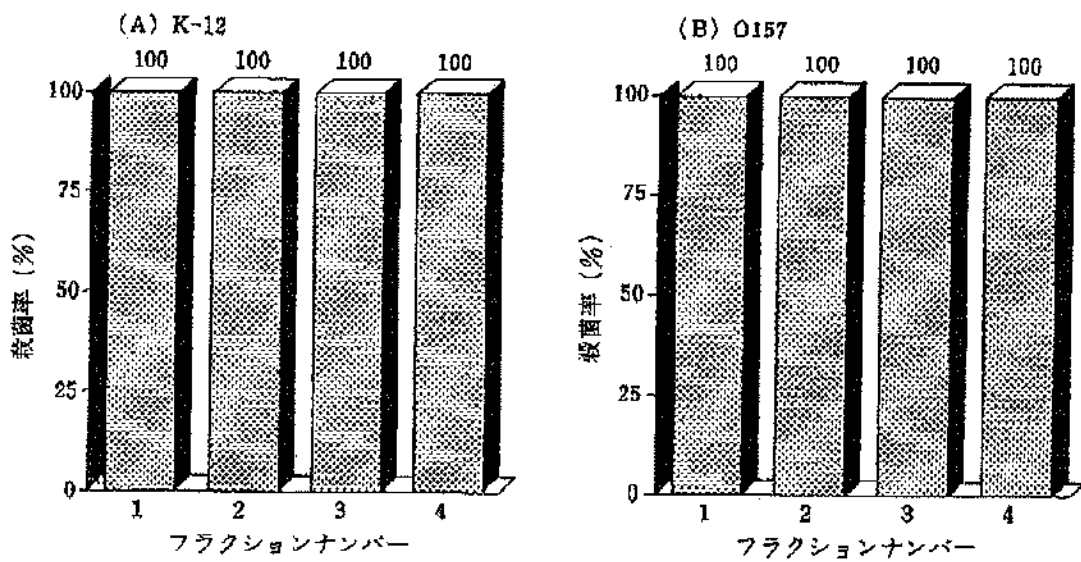


図5 ホースカラムに充填した焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックスと反応させた際のK-12 (A) とO157 (B) の殺菌率¹⁰⁾
 焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックス: 2kg
 細菌懸濁液: 400 ml、30分間反応

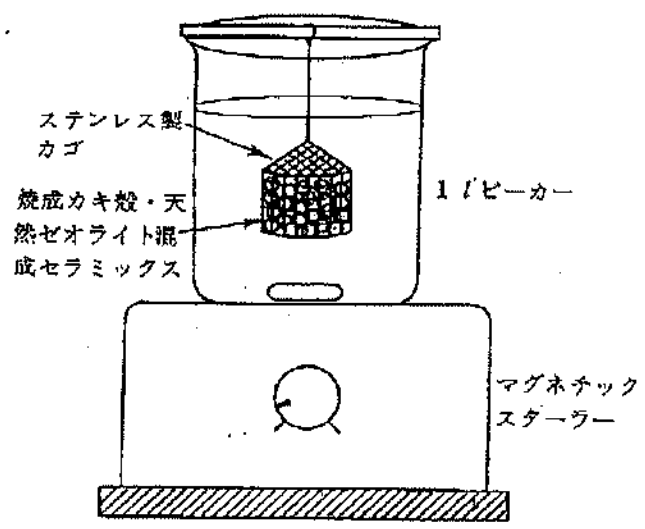


図6 焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックス垂下式の反応槽¹⁰⁾

えて、セラミックスが充填したホースの中という環境ですべての細菌がセラミックスと接触しているか、あるいは非常に近い距離にあり、そのような場合だけセラミックスの殺菌効果が発揮されるのか、など不明の点もあった。そこで、次には、細菌懸濁液に対するセラミックスの量を減らすとともに、ホースのような閉鎖系ではない容器の中の殺菌効果について検証することにした。

供試細菌は大腸菌K-12株で、栄養液体培地で30℃、12時間培養し、対数増殖期に入っているもの

を用いた。使用の際には、細菌用の生理食塩水で希釈した。今回の実験における密度は 3.4×10^4 細菌/mlであった。

細菌懸濁液800mlを1リットルのビーカーに入れたものを用意して、その中にステンレス製のかごに入れたオートクレーブ滅菌セラミックス190gをビーカーの底に付かないように、そしてセラミックスがすべて細菌懸濁液に浸るように固定した。固定終了後、テフロン製のスターラーを入れて、マグネチックスターラーで静かに攪拌した(図6)。攪拌の速度は、90~100回転/分であった。攪拌は、実験終了まで連続して行い、速度は変えなかった。一定時間経過ごとに細菌懸濁液を1ml採取して希釈列を作り、Nutrient agarで作製した寒天平板に塗布して、30℃で培養した。24~48時間後に出現したコロニーを計算するコロニーカウント法によって大腸菌の生存菌数を求め、それを基に殺菌率を計算した。採取時間は、5、10、20、30、40、50、60分とした。

大腸菌の生残率(%)は、

$$\frac{\text{各時間の生存コロニー数} \times 100}{\text{対照の生存コロニー数}}$$

殺菌率(%)は、

$$100 - \text{生残率、である。}$$

結果は、実験1として図7にまとめた。開始5

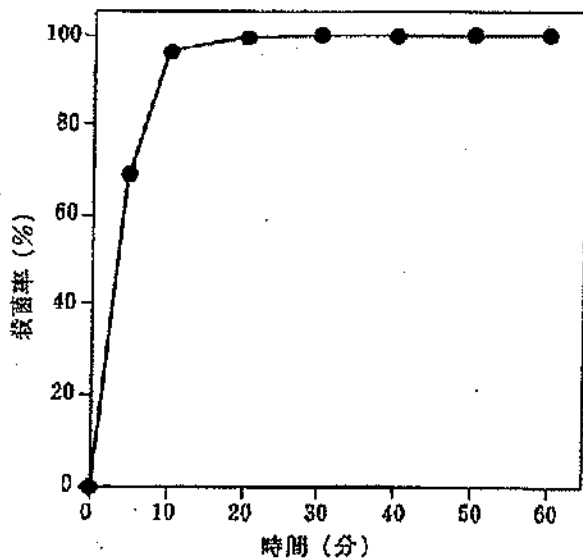


図7 焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックスを垂下した反応槽を用いてK-12と反応させた際の殺菌率の時間変化 (実験1)¹⁰⁾

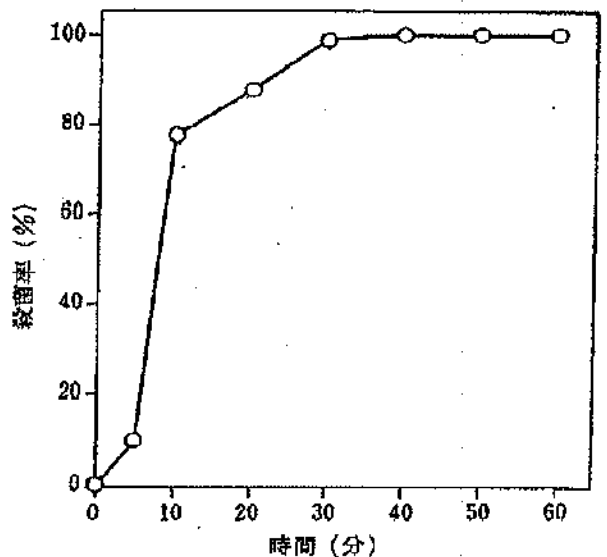


図8 焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックスと反応させた0.85% NaCl 溶液によるK-12の殺菌率の時間変化 (実験2)¹⁰⁾

分後には、70%近くが殺菌され、その後も時間経過とともに殺菌率は上昇し、開始後30分で大腸菌は完全に殺菌された。これまでのホースカラムでの実験¹⁰⁾でも細菌とセラミックスを反応させてから30分後には、100%殺菌されていたが、今回のようにセラミックスの比率を下げて、開放系（細菌懸濁液とセラミックスが密着した状態ではない）にした場合でも、30分間処理をすれば、完全な殺菌効果が得られることが明らかとなった。

今回の実験で用いた株は、同じ大腸菌ではあるが、K-12株でO-157株ではない。しかし、これまでの研究¹⁰⁾で、K-12株とO-157株との結果は完全に一致しており、今回の方法で得られた殺菌効果は、O-157株に対してもみられると考えられる。

今回の結果で、これまで認められていたセラミックスの殺菌効果¹⁰⁾が裏付けられるとともに、セラミックスの比率が低くても十分な効果があることが明らかとなった。また、細菌とセラミックスが接触することが殺菌のための必要十分な条件であるのかという疑問に対しては、今回のような開放的な系でも完全な殺菌がみられたこと、また並行して行った「生理食塩水のみをセラミックスと反応させてから、その反応水と細菌を混合して殺菌効果を検討した場合、(実験2)の結果(図8)から、セラミックスを直接細菌液と反応させ

た場合には及ばないものの強い殺菌効果が認められている。従って、セラミックスを直接細菌と反応させることが最も効果的ではあるが、水を処理するだけでもその水は殺菌力を有するものになると考えられる。

今後は、より効果的な殺菌力を引き出すための条件についての詳細な検討、またこのセラミックスによる殺菌のメカニズムを解明するための実験を行いたいと考えている。

5. 焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックスの実用化——特にO-157対策への活用

カキ産業の安定化とその一層の発展のためには、利用されずに廃棄物となっているカキ殻の資源化のための対策、および肥料・飼料・土壌改良資材などとして低レベルながらも既に利用されているカキ殻にさらに高度な付加価値を付与するための対策を早急に講じる必要がある。その一環として、筆者は1992年からベンチャー企業と共同研究を進めた結果、カキ殻という生体鉱物と天然ゼオライトという天然鉱物とのドッキングにより、従来なかった新しいセラミックスの開発にこのたび成功した。

折しも、ペロ毒素産生大腸菌あるいは腸管出血

性大腸菌と呼ばれる食中毒菌の一つであるO-157:H7株による感染が全国的に大きな問題となった。そこで、この病原菌を含む大腸菌を用いて本セラミックスの殺菌効果を検討したところ、前項で述べたように、完全に殺菌することができた。もはや殺菌というよりも滅菌というべき程の顕著な効果である。しかも、実用的レベルでも30分間という短い接触時間で、100%殺菌という驚くべき効果が得られたのである。

菌の増殖を単に抑制するのではなく、本セラミックスのように病原性大腸菌O-157を短時間に100%殺菌するものが開発された意義は大きい。近年多数の患者を出し、死亡にまで至る重篤な感染を引き起こすことで広く知られるO-157は、ペロ毒素産生性大腸菌の中でも特に病原性が強い。一般に1,000個のペロ毒素産生性大腸菌が口に入ると下痢を発症するとされるが、O-157は約50個で下痢を発症させることができる。したがって、O-157に対しては単に菌数を抑制するだけの手法では抜本的な対策とはなり得ず、100%殺菌（すなわち滅菌）もしくはそれに限りなく近いものだけが本当の意味で有効な手段となる。

O-157による食中毒の場合、その感染源としては牛肉および牛肉の加工食品が圧倒的に多いと言われている。アメリカでは感染源が特定されたO-157のうち45%が牛の挽き肉による感染、5%がローストビーフなどの加工食品からの感染であった。日本でもレバー刺しによる感染が報告されている。牛の腸内には大腸菌が多く、すべての牛がO-157に感染しているわけではないが、精肉解体時に、保菌牛の腸内のO-157に感染する機会が多いようである。しかし、牛肉を生で食べることはきわめて少ないので、調理中の加熱（75℃、1分間以上の加熱で滅菌可能）によって食中毒の恐れはなくなる。問題は、生で食べる野菜や果物類である。1996年の大阪府堺市の集団感染の事例では、感染源として「カイワレ大根」が疑わしいことが厚生省から発表され、全国各地でカイワレ大根と名が付けば、すべて販売中止や廃棄処分するスーパーが相次ぎ、一時はカイワレ大根の生産が停止した。この病原性大腸菌O-157事件は、学校給食だけでなく、一般消費者をも大きな不安に陥れた。

これを契機に安全な食品生産のための HACCP システム (hazard analysis critical control point system) がわが国でも注目され始めた¹⁾。また、1997年に発生した横浜市と愛知県蒲郡市の食中毒では残されたカイワレ大根からO-157が検出されている。水耕栽培の水や種などが原因だとの説があるが特定されていない。アメリカでも、果物類・野菜類およびこれらの加工食品による感染が全体の19%を占めている。レタス・ポテトサラダ・サラダドレッシング・サンドイッチおよび非加熱のアップルサイダーなどでの感染が特定されている。野菜や果物の感染原因としては、農作物に使う水が牛の糞便に汚染されていたり、牛の糞便を肥料として使うなどの間接的な汚染が指摘されている。

上述のように、非常に強い病原性を示すO-157も加熱処理によって死滅するが、生で食べる野菜や果物類は不安が残る。積極的対策としては、O-157に汚染させないことにつぎる。防御策としては塩素や食品洗剤での殺菌などが考えられるが、これも5分間以上浸漬してはいけなとか、その後の洗剤を除去するための十分な後洗いが必要など、手間とともに別の不安が残る。したがって、今回筆者らが開発した「焼成カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックス」で処理した水は、単に飲用可能な安全な「ミネラル還元水」(表4)にとどまらず、生で食する食品を安全にする「強力殺菌水」としてO-157対策に活用できると考えられる。ただし、他の食中毒菌たとえばサルモネラ菌の場合には100万個以上ではじめて発症させるのに、O-157ではわずか約50個で発症させることができるように、その感染力がきわめて強い。また、他の食中毒菌に比べ、潜伏期間が長く、大規模感染になりやすく、感染源の特定が困難である。それゆえ、本セラミックスをO-157対策の一つとして活用するに当たっては、これらの点を十分に考慮しなければならない。

最後に、本セラミックスの便用の可能性について、筆者が現在考えているところの一端を簡単に列記して脱稿としたい。

1) 食品関係

給食センター等の調理を行う場所での野菜等の

殺菌洗浄、および水耕栽培による野菜のパッケージング直前での殺菌に使用する。

2) プールおよび大浴場

プールは、現在のところ、水に対して塩素を0.4 ppm 以上添加しなければならない規定になっているが、この程度の処理だけでは菌が発生する恐れがあるので、水自体に殺菌性が求められている。現在はその対策としてオゾン発生装置が使われている。pH の基準は5.8~8.6となっているので、この基準内で抗菌作用が維持できるような循環方式に本セラミックスを組み入れて使用する。

大浴場についても、水自体に殺菌性を付与するために使用する。

3) 24時間風呂

レジオネラ菌等の対策のために、風呂装置内へ本セラミックスを組み入れた殺菌システムを開発する。

4) 病院関係施設

院内感染予防のために病院の給食施設や浴場、入院患者の使用する洗い場等の施設における殺菌洗浄に使用する。

5) 浄水器等

浄水器等の装置内部における雑菌の繁殖を阻止するために使用する。

参考文献

1) 森 勝義：牡蠣の食文化、第2回全国食文化交流

ブラザ参加・公開研究会および第4回東北大学農学カルチャー講座、「宮城のたべもののルーツを探る」、講演要旨、8 (1992)

2) 森 勝義：海を生きし海に生きるための課題——宮城ガキを通して考える——、半導体研究所報告、30 (2)、6 (1994)

3) 森 勝義：新生きかき研究所が目指すもの、かき研究所ニュース、1、3 (1997)

4) 森 勝義：私の先端産業開発論、かき研究所ニュース、2、3 (1997)

5) 和田浩爾：真珠、そのできる仕組みと見分け方、全国宝石学協会 (1982)

6) 大塚良平・渡辺 裕・西村陽一：天然ゼオライトの利用、原 伸宜・高橋 浩編：ゼオライト——基礎と応用、講談社サイエンティフィク、300 (1975)

7) 本多期郎：日本の天然ゼオライト資源、高永博夫編：ゼオライトの科学と応用、講談社サイエンティフィク、54 (1987)

8) 須藤俊男：鉱物学的諸性質、高永博夫編：ゼオライトの科学と応用、47 (1987)

9) 厚生省生活衛生局食品化学課編：食品衛生法改正に伴う既存添加物名簿関係法令通知集、別添1、既存添加物名簿収載品目リスト、日本食品添加物協会 (1996)

10) 森 勝義・高橋計介：カキ殻・天然ゼオライト混成セラミックス処理水による大腸菌の殺菌効果、水処理技術、39(1)、1 (1998)

11) 河端俊治：安全な食品生産のための HACCP 方式——その特徴、内外の動向及びPL対策としての HACCP、The Food Lobby、東京部会創立25周年記念号、日本食品工業倶楽部、52 (1997)

特許 自動充填機

特許 足踏式充填



3倍の高性能ロータリー充填!!
特許 ジェム・マヨネーズ・糖液・海苔・佃煮・食用油・スープの素・アイスクリーム其の他各種・練物全般をポリ袋・チューブ・瓶・罐等へ一定量正確に高速充填する!!

自動充填一貫ラインのエンジニアリング

資料贈呈

