

陸奥湾ホタテの危機を化学の力で手助けしたい！

～貝殻は胃薬に活用できるか？～

青森県立大湊高等学校 サイエンスクラブ

3年 坪 聖也 2年 山口 那乃

はじめに

青森県は全国屈指の養殖ホタテの漁獲量を誇る。しかし、近年地球温暖化の進行に伴う、海水温の上昇により、ホタテのへい死が深刻化し、漁獲量の減少が顕著となっている。

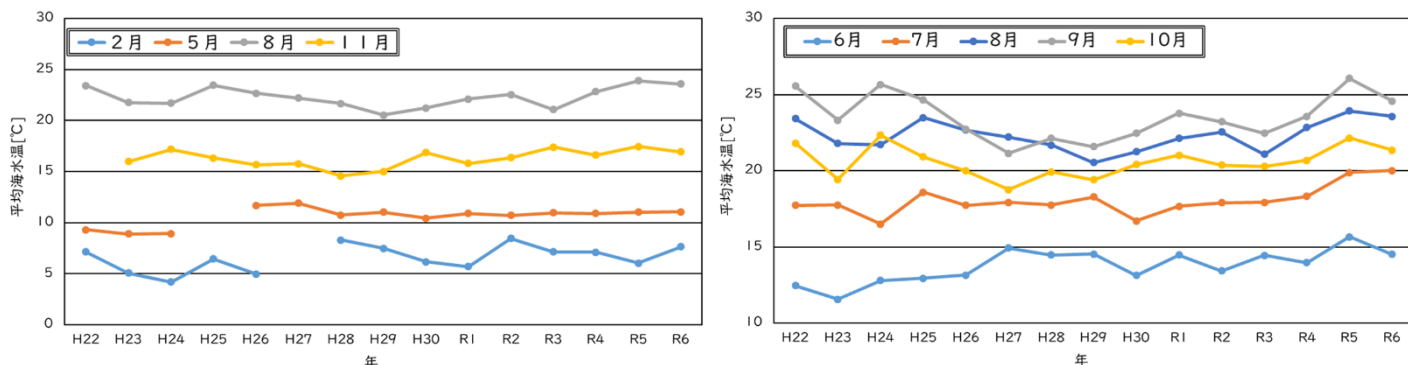


図 1 年別平均海水温（左：3か月ごとの変化、右：夏期6月～10月の変化）
青森県産業技術センターHP 陸奥湾海況情報（※空所は提供データなし）

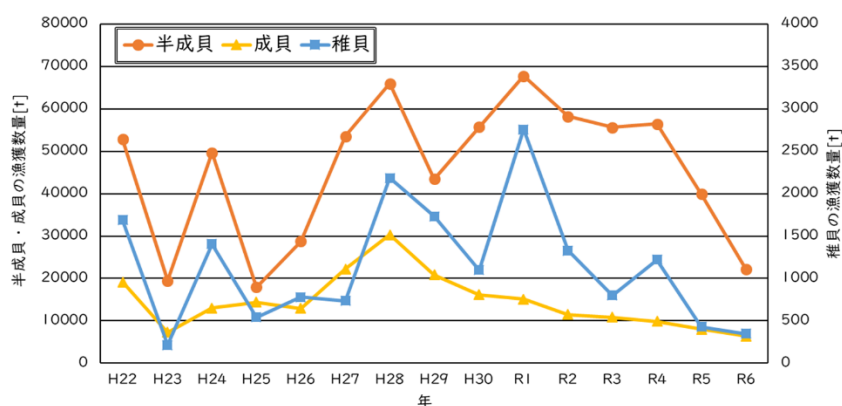


図 2 年別ホタテ漁獲量 青い森オープンデータカタログより

図 1 によれば、海水温は近年上昇傾向にあることがわかる。さらに、H22 年～25 年のようすから、海水温が高かった翌年は、ホタテの漁獲量が激減していることが分かる(H22 は海水温が高く、H23 は漁獲量が低迷、同様に H24 も海水温が高く、H25 は漁獲量が低迷)。このことから、近年の海水温の上昇が、ホタテのへい死率の急増、そしてホタテの漁獲量低迷に至っていることは明らかである。

ここで課題として現れるのが、身が入っていない殻をどうするかということである。これまでの貝殻は加工の際生じているが、むき身の販売による収入があるので、廃棄費用はそこから賄うことができていた。しかし、現在は、むき身の販売による収入も減少しているため、以前よりも収益を上げることが難しい状況にある。

貝殻の活用策について、さまざまな研究が行われているが、今回着目したのは胃薬(制酸剤)としての活用である。貝殻の主成分である炭酸カルシウムは酸性土壌を中和する土壌改良剤に用いられており、貝殻自体に目を向けると、牡蠣殻は動悸をおさえる漢方(生薬)として用いられている。

胃薬の主成分は炭酸水素ナトリウム(重曹)であり、胃薬に含まれる制酸剤のうち、約 6 割を占めている。ナトリウム成分を多く含むため、高血圧患者は、服用に注意しなければならない。食塩(主成分：塩化ナトリウム)の摂取に気を付けなければならないことと同じである。特に、青森県は塩分のとりすぎと度々言われ、さらに人口 10 万人あたりの高血圧患者数も全国一位(2022 年度)であることから、炭酸水素ナトリウムの配合比を抑えた胃薬の開発はメリットが大きいと考えている。

ただ、貝殻の主成分は炭酸カルシウムであり、800℃以上で焼いたとしても酸化カルシウムに変化するだけで、成分ごとに中和反応が起こるだけである。つまり、その成分が胃酸と中和反応しきった時点で、急激に胃内の pH が低下してしまう。

そこで、岩手大学の平原先生が研究テーマの一つとしている、粘土の一種である複層水酸化物に着目した^[1]。二種類の金属陽イオン(X^{2+} と Y^{3+})と水酸化物イオン(OH^-)で層ができ、層間に H_2O や陰イオンが取り込まれて得られる物質である。そもそも塩基性の物質であり、粘土が少しずつ溶けていくため、緩やかに胃酸と反応することができるのではないかと考えた。そこで、炭酸水素ナトリウムの配合比を抑え、なおかつ、貝殻を活用して作製した複層水酸化物を用いた胃薬(制酸剤)を作製できるかというテーマのもとで研究を行った。

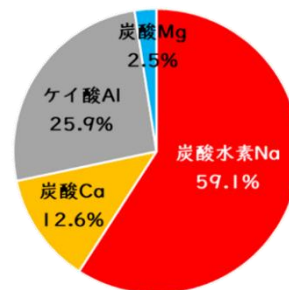


図 3 太田胃散における
主な制酸成分の配合比

フックス変法による胃薬としての評価

本研究では、一般的に行われているフックス変法^[1]で、胃薬としての制酸性の評価を行った。

【手順】

- ①恒温槽で 37℃～40℃に設定した 0.1 mol/L 塩酸 50 mL に試料 1.0 g 加え、10 分間かき混ぜた。
- ②10 分経過したら、1 分間に 2 mL の割合で 0.1 mol/L 塩酸を加えた。なお、pH の測定には Go Direct pH メーターを用いた。医薬品の胃内滞留時間が 45～70 分とされているため、測定は 60 分間を基本として行った。70 分までとしていないのは、すべての人が 70 分間滞留するとは限らないため、少なく見積もって 60 分とした。ただし、pH が 2 以下になった時点で測定を終了している。pH3.5 を下回らない場合は、下回るまで測定を延長している。

【評価基準】

胃内の環境として望ましいのは、pH3.5～5.5 である。

速効性：いかに早く pH5.5 に戻ることができるか。(pH が上がりすぎない)

持続性：pH3.5～5.5 を維持することができるか。

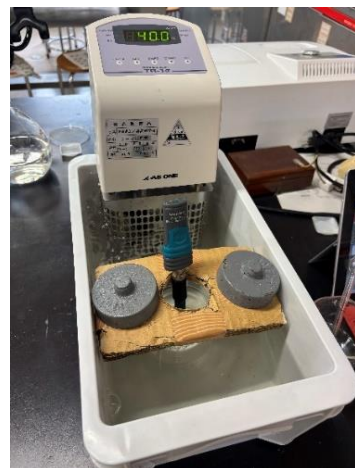


図 4 フックス変法の実験装置

実験 I Ca・Al 系複層水酸化物（人工粘土）の作製

【貝殻の前処理】

800℃に設定した電気炉で 6 時間加熱処理を行い、タンパク質や色素の除去を行った。その後、乳鉢ですり潰し、微粉末に加工した。

【作製手順】

- ①Ca : Al = 3 : 1 の物質質量比となるように、貝殻 2.5 g と塩化アルミニウム六水和物 3.6 g を用意した。
- ②貝殻を 1 mol/L 塩酸 100 mL に溶かした。その後、塩化アルミニウム六水和物を投入した。
- ③pH12 に達するまで、6 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を加えた。
- ④24 時間以上放置し、その後ドライアスピレーターを用いて吸引ろ過を行い、水を加えて、ナトリウム分の除去や水溶性物質の除去のための洗浄を行った。洗浄は 3 回行った。
- ⑤70℃に設定した乾燥機で 20 時間乾燥させ、得られたものを乳鉢で微粉末にした。



図 5 前処理の過程



図 6 作製過程

(左：貝殻、中央：加熱処理後、右：粉碎後)

(左：ろ過後の粘土、中央：乾燥後、右：粉碎後)

【作製した粘土に Al が含まれていることの確認(京都大学全学共通科目化学系実験より)】

作製した粘土に Al が含まれているかどうかをアルミニウムレーキの生成の有無で評価した。

- ①作製した粘土を少量とり、水に溶かす。
- ②3 mol/L 酢酸アンモニウム水溶液 3 滴を加える。
- ③0.5% アルミノン水溶液を 2 滴加える。
- ④6 mol/L アンモニア水を 1 滴加えて振り混ぜる。溶液が赤みを帯びるまで繰り返し、静置後、赤色沈殿が生じたら Al^{3+} の存在が確認されたこととなる。

〈確認実験の結果〉

図 7 の通り、赤色の沈殿が生じていることが確認された。実験 3 にあるが、pH12 において、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は溶けてしまうため、沈殿を回収することができない。一方、この確認実験の結果、 Ca^{2+} と Al^{3+} を共存させた状態で pH を 12 にすると、 Ca^{2+} と Al^{3+} を同時に含んだ沈殿(人工粘土)を得ることができていることが確認できた。

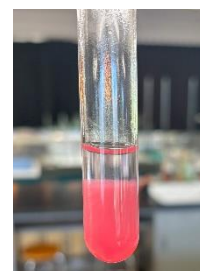


図 7 観察された
アルミニウムレーキ

実験2 制酸性の評価実験①（各物質の制酸性の評価）

実験1で作製したCa・Al系複層水酸化物(人工粘土)及び代表的かつ容易に入手できる制酸成分に対して、フックス変法で制酸性を評価した。図8が結果である。

本材料はpHが9～10を長時間保ち、投入後約40分で望ましいpH範囲である3.5～5.5に入り、それを維持している。一方で、市販試薬を用いて測定を行った炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムはpHの上昇がすぐに起こる一方、それ単独だとpH6以上を長時間維持していた。また、炭酸水素ナトリウムについては、投入した1.0g全てが塩酸と反応してしまうと急激にpHの変化が起こるpHジャンプが投入後44～46分(2700秒周辺)頃に観測された。補足として、炭酸カルシウムについても、投入後84～86分(5100秒周辺)でpHジャンプが観測されており、一種類の物質だけで胃薬を作製することは、pHジャンプによる胃内環境の急な変化が起こりうることから、体内への負担を考えると難しいことが分かった。

市販の胃薬(太田胃散)を用いて、測定を行ったところ、予想していたよりも望ましいpHの範囲をとる時間が短かった。ここまでの実験結果(各成分及び市販胃薬のpH変化)を基準として、最適配合比を検討した。

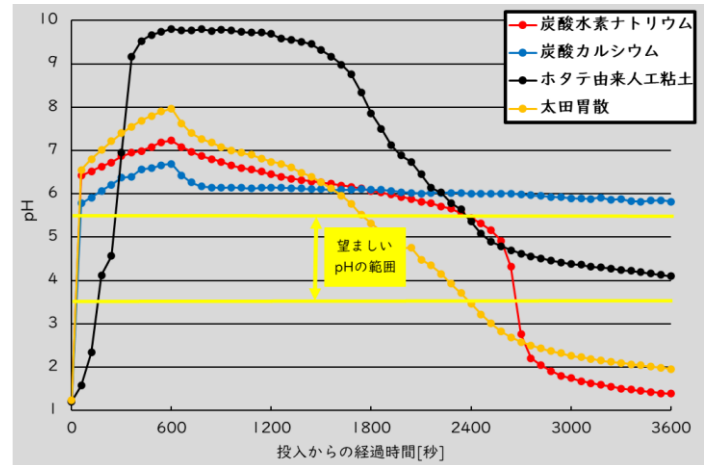


図8 単一物質でのフックス変法による測定結果

実験3 制酸剤の評価実験②（複層水酸化物と単一物質の比較）

Ca・Al系複層水酸化物(人工粘土)は、 Ca^{2+} と Al^{3+} が一つの物質の中に共存してできている。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を作製、乾燥、粉末化したものを混合したものと比較することで、複層水酸化物である必要性を検討した。

試料の作製は、貝殻2.5gを1mol/L塩酸100mLに溶かし、pH12に達するまで、6mol/L水酸化ナトリウム水溶液を加えた。以降は、実験1【作製手順】④、⑤と同じ操作を行った。

フックス変法による評価も同じように行った。結果は、投入直後から3600秒後経過するまで、pHが12程度を維持し続ける結果だった。なお、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ はpH12程度だと溶解してしまうため、沈殿として回収できない。これらのことから、単一物質ではなく、複層水酸化物とすることで、制酸剤として機能できると分かった。

実験4 制酸性の評価実験③（胃薬を目指した最適比率の検討）

実験2の結果及び、市販胃薬の配合比を参考にし、炭酸水素ナトリウムの配合量を減らす視点で、2種類(炭酸水素ナトリウムと人工粘土)、3種類(炭酸水素ナトリウムと炭酸カルシウム、人工粘土)の最適配合比を検討した。目標としたのは、市販薬では炭酸水素ナトリウムが約6割を占めているため、5割を目標とした。

図9は2種類での結果である。人工粘土0.6g、炭酸水素ナトリウム0.4gが最適比率となった(pH3.5～5.5:37分間)。人工粘土0.7g、炭酸水素ナトリウム0.3gの場合(pH3.5～5.5:33分間)は、グラフの形状からも人工粘土による制酸性が効いている。一方、人工粘土0.5g、炭酸水素ナトリウム0.5gの場合(pH3.5～5.5:33分間)は、1800秒～3000秒でこれまでのpH低下率よりも急激な低下率に変化している。炭酸水素ナトリウムが全て塩酸と反応したところで起こるpHジャンプが起こったためではないかと考察した。

次に、炭酸水素ナトリウムの配合量を更に減らすべく、炭酸カルシウムと置き換え、3種類における最適配合比を検討した。2種類のときの最適条件を基準として、人工粘土0.6g、炭酸水素ナトリウム・炭酸カルシウムの合計0.4gとし、後者の配合量を変えたものを用意し、その制酸作用を測定した。胃内に滞留するであろう服用後30分～60分では、良好なpHを示している。ただ、服用後0分から30分までのpHの高さに着目すると、炭酸水素ナトリウム0.2g、炭酸カルシウム0.2gが比較的低めのpHをとっている。これは、図8にあるように、炭酸水素ナトリウムよりも炭酸カルシウムの方が比較的低いpHを推移していることから、炭酸水素ナトリウム0.3g、炭酸カルシウム0.1gのときよりも炭酸カルシウムの効果が効いてきているという説明が容易につく。服用後60分を超えてもpH3.5を上回っていたので、延長して測定を行った。最後にまとめてある表1の通り、炭酸水素ナトリウム0.2g、炭酸カルシウム0.2gのほうが、3つの項目ともにより優れた結果となった。pHが上がりすぎず、持続性のある制酸剤として機能している。

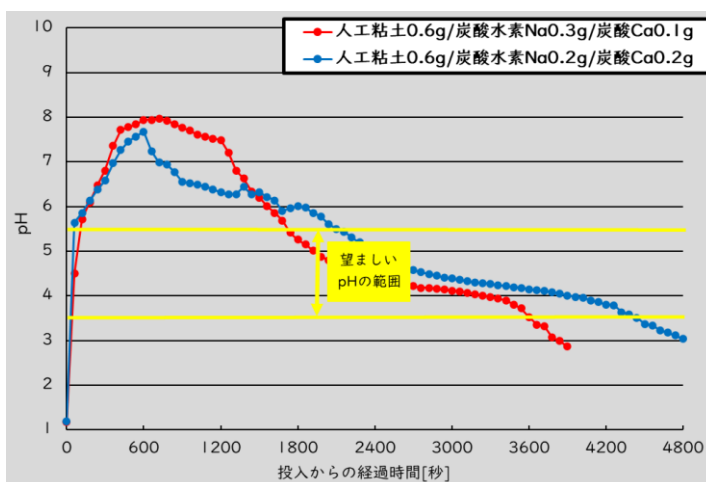
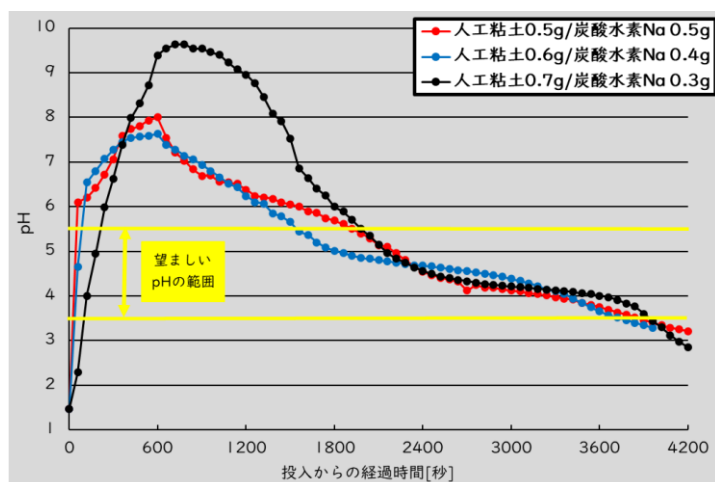


図 9 左：2 種混合、右：3 種混合によるフックス変法による測定結果

実験 5 将来の青森県の水産業を見据えて（カキ殻・シジミ殻でも作製できるか？）

海水温の上昇は今後も見込まれることから、海水温が高くても育つかきの養殖を陸奥湾で行うことができるかが試験的に行われ始めている。私たちの研究で得られた知見が、ホタテだけでなく、カキ、そして現在も青森県の二つの湖（十三湖・小川原湖）で漁獲されているシジミでも活用できれば、もし、ホタテ養殖が衰退してしまったとしても、将来に残すことができる知見になるに違いない。そういった意味から、カキやシジミでも実験 4 に近い結果が得られるかを試した。

シジミの貝殻から作製した人工粘土の制酸性の挙動が、ホタテやカキのそれとは若干異なる結果となった（図 10）。炭酸水素ナトリウムや炭酸カルシウムと混合に胃薬としてした場合の挙動は三者同程度である（図 11）ため、実際使用する場合は、大きな影響を及ぼしはしない。

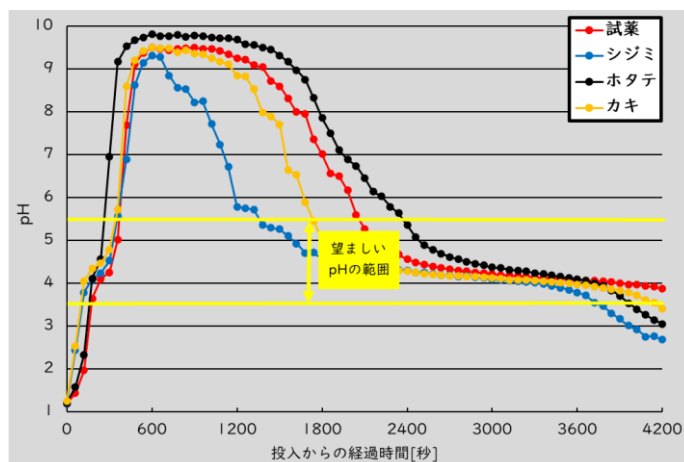


図 10 カルシウム供給源別の人工粘土のフックス変法による測定結果

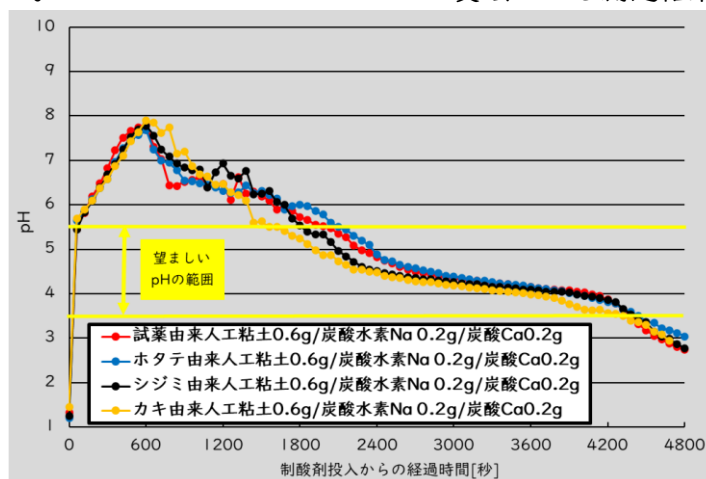
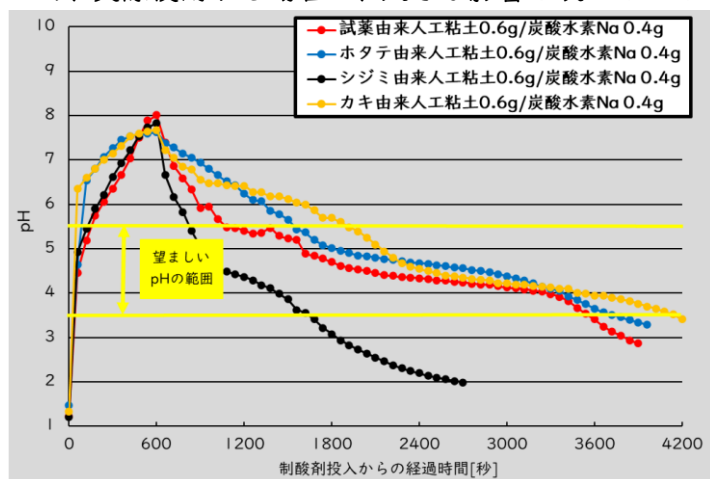


図 11 左：2 種混合、右：3 種混合によるフックス変法による測定結果

実験 6 XRD 測定による結晶構造の観察～岩手大学 會澤純雄先生の協力～

貝殻の種類で差が出た理由を結晶構造から考えることにし、岩手大学の會澤先生に測定をしてもらった。いずれの試料でも $\text{Ca} \cdot \text{Al}$ 系複層水酸化物が合成できていることが明らかになったほか、シジミ由来の試料には $2\theta = 29.4$ において、ホタテやカキ由来の試料では観察されなかったピークが観察され、さらに最大ピークの $2\theta = 11.3$ におけるピークの大きさもシジミが劣る結果だった。これらから、シジミの貝殻には、ホタテやカキよりも不純物金属が多く含まれ、それが結晶化を劣らせ、制酸性の低下に至ったと結論づけた。

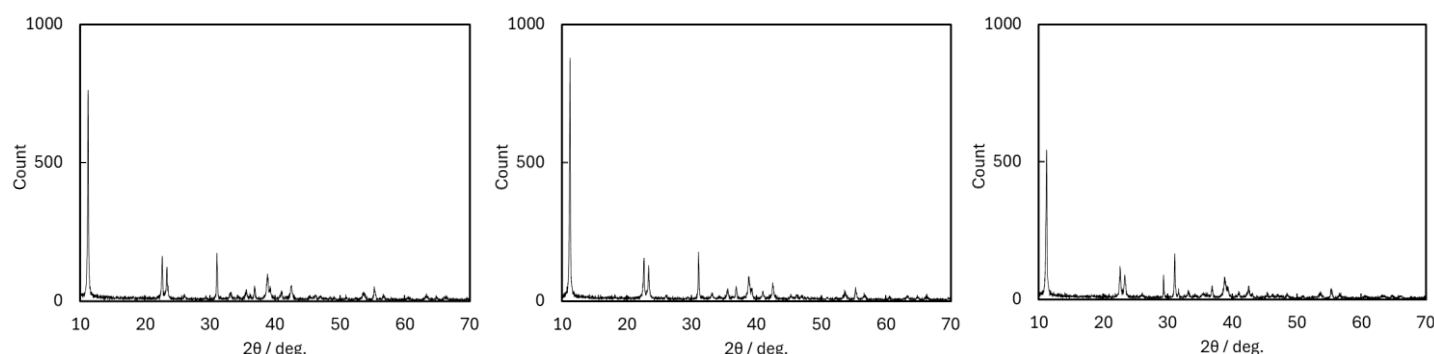


図 12 XRD 測定の結果（左：ホタテ、中央：カキ、右：シジミ）

表 1 には全ての反応系の結果をまとめている。いずれも「人工粘土 0.6 g/炭酸水素 Na0.4 g」「人工粘土 0.6 g/炭酸水素 Na0.2 g/炭酸 Ca0.2 g」が最適配合比となっている。

表 1 全反応系のまとめ（配合比は、Ca・Al 系人工粘土/炭酸水素 Na/炭酸 Ca の順）

		1g/0g/0g	0.7g/0.3g/0g	0.6g/0.4g/0g	0.5g/0.5g/0g	0.6g/0.3g/0.1g	0.6g/0.2g/0.2g
ホ タ テ	最大 pH	9.81	9.64	7.63	8.00	7.97	7.68
	pH3.5～5.5 の持続時間	28 分間 (39 分～66 分)	33 分間 (33 分～65 分)	37 分間 (26 分～62 分)	33 分間 (32 分～64 分)	33 分間 (28 分～60 分)	40 分間 (35 分～74 分)
	pH3.5 を 下回った時間	67 分後	66 分後	63 分後	65 分後	61 分後	75 分後
試 薬	最大 pH	9.50	8.65	7.68	8.04	8.20	7.54
	pH3.5～5.5 の持続時間	41 分間 (34 分～74 分)	38 分間 (16 分～53 分)	44 分間 (17 分～59 分)	27 分間 (24 分～50 分)	31 分間 (31 分～61 分)	42 分間 (31 分～72 分)
	pH3.5 を 下回った時間	75 分後	54 分後	60 分後	51 分後	62 分後	73 分後
カ キ	最大 pH	9.50	9.35	7.68	7.85	8.19	7.90
	pH3.5～5.5 の持続時間	36 分間 (28 分～63 分)	38 分間 (22 分～59 分)	39 分間 (31 分～69 分)	31 分間 (26 分～56 分)	38 分間 (33 分～70 分)	47 分間 (26 分～72 分)
	pH3.5 を 下回った時間	64 分後	60 分後	70 分後	57 分後	71 分後	73 分後
シ ジ ミ	最大 pH	9.31	9.16	7.83	7.56	8.48	7.78
	pH3.5～5.5 の持続時間	41 分間 (22 分～62 分)	19 分間 (16 分～34 分)	15 分間 (14 分～28 分)	12 分間 (20 分～32 分)	35 分間 (32 分～66 分)	44 分間 (30 分～73 分)
	pH3.5 を 下回った時間	63 分後	35 分後	29 分後	33 分後	67 分後	74 分後

まとめ

ホタテ貝殻由来の複層水酸化物を作製し、市販の胃薬を構成する炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムと混合して制酸剤を作製したところ、市販の胃薬よりも良好な制酸性を観察することができた。特に、市販の胃薬よりも炭酸水素ナトリウムの配合比を少ない状態でも同様だった。目的である廃棄ホタテ貝殻の二次的利用、そして、高血圧患者向けの胃薬の開発の可能性を見いだすことができた。

ただし、いくら焼いたといっても、そして、生薬として用いられるといっても、貝殻を摂取することを敬遠する人がいることは容易に予想される。そういった場合でも、酸性土壌を改良する土壌改良材としての可能性は秘めていると考えられる。Al は植物の生育に負の影響をあたえるので、今後は Ca・Fe 系複層水酸化物の制酸剤の可能性を検討していきたい。

参考文献

- [1] Mg-Fe 系層状複水酸化物の合成とその制酸特性（平原他，粘土化学第 42 巻第 2 号 70-76，2002）
- [2] ホタテガイ貝殻の機能性探索（下野他，北海道立工業技術センター研究報告 No.8，2004）
- [3] 貝殻の焼成により観察される蛍光特性を利用したヤマトシジミの産地評価
（宮崎他，Journal of the Ceramic Society of Japan 124[6] S4-S6，2016）
- [4] 貝殻石灰の水和特性とその生産物（笠井他，Gypsum & Lime No.35 20-25，1958）