食品における焼成貝殻カルシウムを用いた微生物制御技術

誌名	農業および園芸 = Agriculture and horticulture
ISSN	03695247
著者名	澤井,淳
発行元	養賢堂
巻/号	94巻11号
巻号補足	
掲載ページ	p. 956-965
発行年月	2019年11月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council Secretariat

AgriKnowledge

食品における焼成貝殻カルシウムを用いた微生物制御技術

澤井　淳*

〔キーワード〕：焼成貝殻カルシウム，ホタテ貝殻，カキ貝殻，抗微生物活性，抗菌活性

1. はじめに

我が国における平成30年度の貝類の水揚げ量は，約70万tである（農林水産省統計）．その約7割の48万tを占めるのがホタテである．ホタテの可食部分，いわゆる“身”の重量は2割程度で，残りの“貝殻”の大部分は産業廃棄物として扱われている．国内最大の産地である北海道では，山積みになった貝殻による悪臭の発生，一部残っている内臓に含まれる重金属の溶出による土壌および地下水の汚染が環境保全上の問題になっている[1,2]．またホタテ貝殻以外の貝殻についても，その処理が問題になっているものもある．これらの貝殻は全て同様に高温で焼成することにより，主成分の炭酸カルシウム（$CaCO_3$）が酸化カルシウム（CaO）となり，このCaOが抗菌活性を発現する．ホタテ貝殻[3]，カキ貝殻[4]やホッキ貝殻[5]等について，焼成処理により抗菌活性が発現することが報告されているが，著者らの実験においては，貝殻の種類による抗菌活性の差異は殆ど認められていない．本稿では，CaO系の天然無機系抗菌材料である焼成貝殻粉末の抗菌活性，および食品分野への利用について概説する．

2. 焼成貝殻粉末の抗微生物活性

焼成貝殻粉末の抗微生物活性の特徴は，細菌，真菌，芽胞，ウィルスと幅広いスペクトルを有することである．ホタテ貝殻中のCaの存在形態をX線回折により調べたところ，未焼成のホタテ貝殻においては，Caは$CaCO_3$の形で存在していた．このホタテ貝殻を700～800 ℃以上で焼成すると，CaOのピークが認められるようになる．焼成温度が高くなるに伴い，CaOのピークが顕著になる．Ca含有量は約70.8%で，Mgが約0.16%含まれていた．そのほかの元素は微量であり，抗菌活性を有するAgおよびCuは検出限界（0.01 ppm）以下であった．使用したホタテ貝殻中の$CaCO_3$が，加熱処理により全てCaOになる仮定すると，CaOとしての含有量は99%となる[3]．

2.1. 細菌

図1に焼成ホタテ貝殻粉末の各種細菌に対する抗菌活性を示す．縦軸は任意の時間での生菌数N（CFU/mL）と初期菌数N_0(CFU/mL)の比，生存率を示している．実験温度は37℃である．焼成ホタテ貝殻粉末は各細菌（栄養細胞）に対して抗菌活性を示した．焼成ホタテ貝殻粉末はスラリー状にすると，

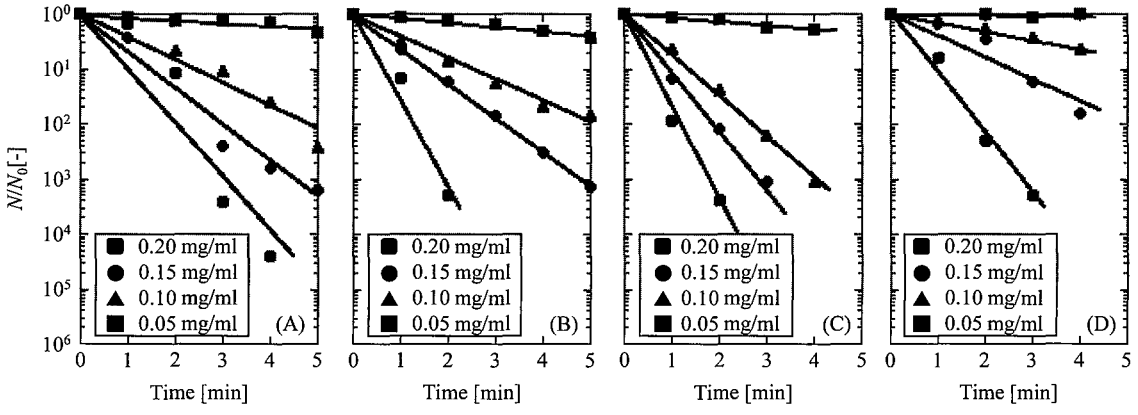


図1　焼成ホタテ貝殻粉末（1000℃，1時間処理）の各細菌に対する殺菌効果（37℃）：（A）大腸菌，（B）サルモネラ菌，（C）枯草菌，（D）黄色ブドウ球菌．

*神奈川工科大学 応用バイオ科学部（Jun Sawai）

0369-5247/19/¥500/1 論文/JCOPY

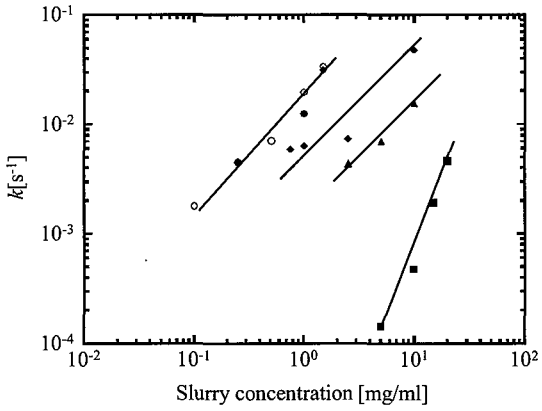


図 2　ホタテ粉末の殺菌効果に及ぼす焼成温度の影響（黄色ブドウ球菌：37℃）：● 1000℃，◆ 900℃，▲ 800℃，■ 700℃，○ CaO.

主成分の CaO が水酸化カルシウム（$Ca(OH)_2$）となり若干溶解するため，アルカリ性を示す．$Ca(OH)_2$ の溶解度は 1.4 mg/mL 程度（飽和状態における pH は 12.5 程度）であり，スラリーの pH の上昇に伴い，抗菌活性は増大した[3]．また，図 1 に見られるように，縦軸に生存率の対数，横軸に時間をとると，各細菌はほぼ直線的に減少する．したがって，焼成ホタテ貝殻粉末スラリーによる細菌（大腸菌，サルモネラ属菌，枯草菌および黄色ブドウ球菌の栄養細胞）の死滅過程は，一次反応速度式（$dN/dt = -kt$）により表わすことができる[3]．直線の傾きから見かけの死滅速度定数 k を求め，黄色ブドウ球菌に対する死滅速度定数 k に及ぼす貝殻の焼成温度の影響を求めたのが図 2 である．700℃以上の温度で焼成した粉末に，抗菌活性が認められた．また，同じ粉末スラリー濃度おいて k の値は，焼成温度の上昇に伴い増大した．1000℃で焼成した粉末については，CaO 粉末スラリーとほぼ等しくなった[3]．

一色ら[4]は，焼成カキ貝殻粉末の抗菌活性を調べ，細菌および真菌に対する最少発育阻止濃度（Minimum Inhibitory Concentration：MIC）は 0.07～0.1%（0.7～1 mg/mL）で，そのときの pH は 9.3～9.8 であった．水酸化ナトリウム（NaOH）および水酸化カリウム（KOH）の MIC における pH は 9.8～10.7 であり，カルシウム製剤よりも高い pH が必要であった．

2.2. 細菌芽胞

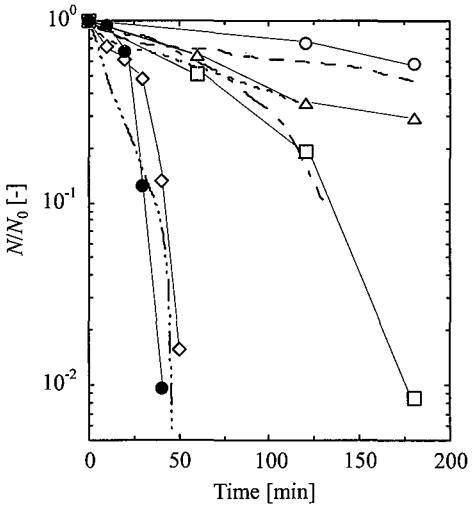


図 3　焼成ホタテ貝殻粉末（1000℃，1 時間処理）の枯草菌芽胞に対する殺菌効果（37℃）：● 100 mg/mL，◇ 10 mg/mL，□ 7.5 mg/mL，△ 5 mg/mL，○ 1.4 mg/mL.

バシラス属およびクロストリジウム属を含む幾つかの細菌は，熱や薬剤に対して高い抵抗性を示す芽胞を形成する．芽胞の殺菌は，食品加工プロセスにおいて極めて重要な課題である．図 3 に 37℃における焼成ホタテ貝殻粉末の枯草菌芽胞に対する抗菌活性を示す．37℃において，ホタテ貝殻粉末スラリーは，高い耐久性をもつ枯草菌芽胞に対しても抗菌活性を示した．低濃度においては，焼成貝殻の抗菌活性は粉末濃度の増加に伴い増大したが，10 mg/mL 以上では粉末濃度が高くなっても抗菌活性は殆ど変化せず，濃度依存性が認められなくなった[6]．また，図 1 に示すように，焼成ホタテ貝殻粉末による細菌の栄養細胞の死滅プロセスは，一次反応にほぼ従ったが，芽胞の死滅曲線は shoulder が認められた[6,7]．死滅機構については，発芽に関与する酵素を焼成ホタテ貝殻粉末が活性化させるのか，透過障壁であるコルテックス層を破壊するのか，現段階では定かではない．しかしながら，焼成ホタテ貝殻粉末処理は，枯草菌芽胞の透過障壁を失わせ，耐性を失った細胞を死滅させている可能性が示唆された．また，温度を上昇させると芽胞に対する抗菌活性は，著しく増大した[6]．

2.3. バイオフィルム

微生物の多くは，バイオフィルム（BF）を形成し

生存している．BF 状態の細菌は，浮遊状態よりもストレスに対する抵抗性が著しく増大することが数多く報告されており，殺菌や抗菌処理をくぐり抜けた BF は感染症や食中毒の原因となることもある[8-10]．

表1にガラスプレート上に形成させた各種細菌の

表1 各種細菌のバイオフィルムに対する焼成ホタテ貝殻粉末処理

Bacteria	Treatment	Concentration, pH	Treatment time (min)	Viable counts (CFU/plate)
Salmonella enterica subsp. *enterica* NBRC 105726[11]	Cont.		0	1.3×10^{8}
	HSSP	10.0 mg/mL (pH 12.5)	20	3.5×10^{3}
			40	1.3×10^{2}
			60	1.4×10^{4}
		pH 12.5	20	1.3×10^{5}
			40	1.4×10^{4}
			60	2.2×10^{2}
	Sodium hypochlorite	200 ppm (200 mg/L)	20	5.0×10^{3}
			40	7.1×10^{0}
			60	0.0×10^{0}
Escherichia coli ATCC 25922[12]	Cont.		0	7.7×10^{8}
	HSSP	0.1 mg/mL (pH 11.6)	20	4.6×10^{6}
			40	2.7×10^{6}
			60	−
		1.0 mg/mL (pH 12.4)	20	1.6×10^{6}
			40	−
			60	−
		10.0 mg/mL (pH 12.5)	20	−
			40	−
			60	−
	NaOH	pH 11.6	20	4.4×10^{7}
			40	5.5×10^{6}
			60	1.9×10^{6}
		pH 12.4	20	1.2×10^{7}
			40	3.5×10^{6}
			60	1.3×10^{6}
		pH 12.5	20	5.2×10^{7}
			40	2.5×10^{6}
			60	4.8×10^{5}
	Sodium hypochlorite	100 ppm	20	5.2×10^{7}
			40	1.2×10^{7}
			60	6.3×10^{3}
		200 ppm	20	1.4×10^{7}
			40	3.5×10^{6}
			60	−
Staphylococcus aureus NBRC 13276[13]	Cont.		0	1.8×10^{7}
	HSSP	0.1 mg/mL	20	7.6×10^{6}
			40	1.4×10^{6}
			60	3.6×10^{5}
		1.0 mg/mL	20	1.2×10^{3}
			40	1.1×10^{0}
			60	4.3×10^{1}
		10.0 mg/mL	20	0.0×10^{0}
			40	−
			60	−
	NaOH	pH 11.6	20	1.3×10^{7}
			40	6.7×10^{6}
			60	8.5×10^{5}
		pH 12.4	20	1.7×10^{5}
			40	7.2×10^{3}
			60	2.4×10^{3}
		pH 12.5	20	9.4×10^{4}
			40	4.4×10^{3}
			60	2.7×10^{2}
	Sodium hypochlorite	100 ppm	20	5.2×10^{5}
			40	2.5×10^{5}
			60	7.2×10^{3}
		200 ppm	20	5.1×10^{4}
			40	2.4×10^{3}
			60	9.1×10^{2}
Listeria innoua ATCC 33090[14]	Cont.		0	5.0×10^{7}
	HSSP	1.0 mg/mL	60	−
	NaOH	pH 12.4	60	4.0×10^{2}

−：Not detectable，HSSP：焼成ホタテ貝殻粉末；Sodium hypochlorite：次亜塩素酸ナトリウム．

BF に対する焼成ホタテ貝殻粉末処理の殺菌・除菌効果を示す．BF を形成させたガラスプレートを焼成ホタテ貝殻粉末スラリーに浸漬し，BF に対する除菌効果をコンダクタンス法によりに測定した．サルモネラ属菌（*Salmonella enterica* subsp. *enterica* NBRC 105726）は，ガラスプレート上に 1.3×10^8 CFU/プレートの BF を形成した．貝殻粉末 20 分処理により，BF 中のサルモネラ属菌の菌数は約 5 オーダー低下した．処理時間の増加に伴い，サルモネラ属菌 BF に対する作用は増大した．10 mg/mL の 60 分処理では，10^8 CFU/plate の BF の生物活性をほぼ完全に低減させ，検出限界以下となった．そして焼成ホタテ貝殻粉末処理の効果は，次亜塩素酸ナトリウム処理（200 ppm）とほぼ同等であった[11]．

大腸菌（*Escherichia coli* ATCC 25922）についても同様に調べた．*E. coli* ATCC 25922 は *E. coli* O157: H7 に近い吸着特性や耐性を有しており，サロゲート（代替）菌株として使用されている．大腸菌 BF にも焼成ホタテ貝殻粉末は有効に作用した．焼成ホタテ貝殻粉末スラリーと等しい pH の NaOH 処理よりも効果は著しく大きかった．また，大腸菌に関しては，次亜塩素酸ナトリウム処理（200 ppm）よりも効果は明らかに大きかった[12]．黄色ブドウ球菌（*S. aureus* NBRC 13276）およびリステリア菌（*Listeria innocua* ATCC 33090）の BF においても，焼成ホタテ貝殻粉末処理は有効であり，次亜塩素酸ナトリウム処理（200 ppm）と同等以上の効果を示した[13,14]．

Bodur ら[15]は，ステンレスプレート上に大腸菌 O157: H7，リステリア菌（*L. monocytogenes*），黄色ブドウ球菌の BF を形成させ，焼成ホタテ貝殻粉末処理の効果を調べている．最も感受性が高い BF は大腸菌で，私共の結果と一致しており，0.5～10%処理（1～10 分）で 3～5 オーダーの減少を引き起こし，焼成ホタテ貝殻粉末の BF 処理への有効性を報告している．

2.4. 真菌

焼成貝殻粉末は，真菌（カビ，酵母）にも有効に作用する．図 4 は白癬菌（*Trichophyton* sp.）に対する効果を示している．左がコントロールで白癬菌が寒天培地に生えている状態である．一方，右は焼成ホタテ貝殻粉末を 10 mg/mL 含んだ寒天培地であり，白癬菌は生えることができない．焼成ホタテ貝殻粉末スラリー中における白癬菌胞子の死滅速度は，粉末濃度増加の伴い増大し，細菌の栄養細胞と同じように一次反応速度式に従った[16]．Xing ら[17]は，焼成カキ貝殻粉末が，主要作物に重大な被害を引き起こすことがあるリゾクトニア（*Rhizoctonia*）属菌[18]やフィサロスポラ（*Physalospora piricola* Nose）[19]に対して抗真菌活性を示すことを報告している．

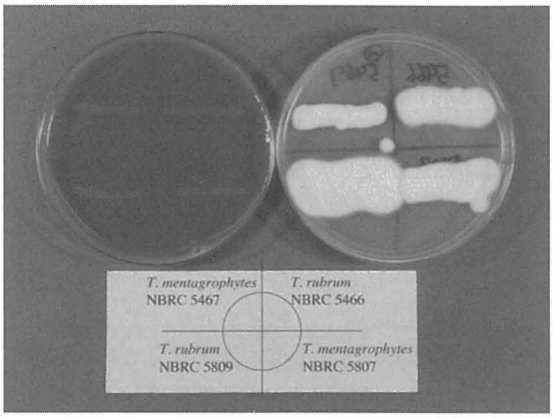


図 4　焼成ホタテ貝殻粉末による白癬菌の増殖抑制（左：焼成ホタテ貝殻粉末 10 mg/mL 添加，右：コントロール）

2.5. ウィルス

高病原性鳥インフルエンザの防疫に一役買っているのが，石灰，特に消石灰である．日本では従来から鶏舎等の生活環境改善用毒剤として消毒剤が使用されてきた[20]．焼成貝殻粉末も成分的に等しい．鳥類のウィルス性感染症を引き起こす鳥インフルエンザウィルス，ニューカッスル病ウィルス，ガチョウパルボウィルスに対する焼成ホタテ貝殻粉末の抗ウィルス活性が報告されている．500 nm の焼成ホタテ貝殻のナノ粉末では，5 秒間の接触で各ウィルス活性を 4 オーダー，あるいはそれ以上低下させている[21,22]．

2.6. 抗菌メカニズム

焼成貝殻粉末の作用機構としては，主成分の CaO が水和することによる pH の上昇，つまりアルカリの影響が主な要因である（$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$）．各温度で焼成したホタテ貝殻粉末の死滅速度定数 k は，スラリーの pH で整理することができ，pH の上昇に伴い抗菌活性も増大する．

焼成温度が異なる粉末でも，スラリーpH が同じ場合はほぼ等しい抗菌活性を有している[3]．しかしながら同じ pH 値であっても，CaO および焼成ホタテ粉末の抗菌活性は，単なるアルカリ処理（NaOH）と比較するとかなり大きい[3,23]．Sugiyama ら[24]は，CaO 表面近傍の濃厚な OH^-層の存在の可能性を指摘している．

CaO 粉末，そしてそれらを主成分とする焼成貝殻粉末の殺菌作用機構は，強アルカリが主たる要因であるが，まだよく分かっていない部分もある．著者らは，CaO 粉末スラリーから活性酸素種（特にスーパーオキシド：O^{2-}）が発生していることを確認している[25]．そして，CaO 粉末スラリー処理した大腸菌の抗生剤に対する感受性変化は，高アルカリ処理した場合とは異なっており[26]，O^{2-}処理した場合とほぼ一致した[27]．焼成貝殻粉末の抗菌活性には pH 以外にも要因が存在することは明らかであり，活性酸素種も抗菌要因の一つでもあると考えられる．Hewitt ら[28]は，フローサイトメトリーを用いて，CaO および MgO の抗菌機構について検討し，私共の考察を支持する結果を報告している．CaO から活性酸素種が発生する機構は明らかになっていないが，Hayashi ら[29]はアルミナに CaO を固溶させていくと，大量の活性酸素が発生することを ESR で測定している．

3. スケールの抑制

焼成貝殻を実際に使用する場合，$CaCO_3$ のスケールが生成するという欠点が指摘されている．セメントの凝固に関する研究において，糖類の添加により石灰類の凝固速度の制御が可能であることが報告されている[30]．糖類を焼成ホタテ貝殻粉末スラリーに添加することで，スケール生成の抑制が可能かどうかを検討した．グルコース，スクロースおよびソルビトールを添加することで，焼成ホタテ貝殻粉末スラリーのスケール抑制は可能であったが，グルコースおよびスクロースは焼成ホタテ貝殻粉末の抗菌活性を低下させた．一方，ソルビトールを添加しても焼成ホタテ貝殻粉末の抗菌活性は低下せず，また微生物の基質になりにくいため，以後の実験に使用した．そして興味深いことに，ソルビトールは，焼成ホタテ貝殻粉末の添加前に溶解させることで，効果的にスケール生成を抑制できることが分かった[31]．

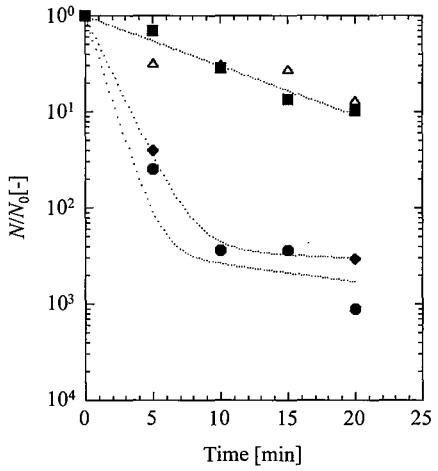


図 5　カットキャベツの一般生菌数に対する焼成ホタテ貝殻粉末（1000℃，1 時間処理）の殺菌効果（25℃）：■ 1.0 mg/mL，◆ 5.0 mg/mL，● 10 mg/mL，△ 次亜塩素酸（200 ppm）

4. 食品への応用

図 5 に 20℃において焼成ホタテ貝殻粉末スラリー処理したカットキャベツの一般生菌の生存率の変化を示す．初期生菌数は 10^4～10^5 CFU/g の範囲でほぼ一定であった．粉末濃度の増加に伴い殺菌効果は増大した．一般生菌の生存率は 1 mg/mL では 20 分間処理で約 1/10，5，10 mg/mL では処理開始 10 分で 1/100 以上減少し，その後ほぼ横這いになった．一方大腸菌群は，いずれの濃度でも 5 分後には，全く検出されなかった．処理したカットキャベツに特別な色の変化は認められなかった[32]．カット野菜の殺菌・洗浄に一般に使用されている次亜塩素酸ナトリウムと比較すると，200 ppm の次亜塩素酸ナトリウムは，1 mg/mL の焼成ホタテ貝殻粉末処理とほぼ同等の殺菌効果を示したが，大腸菌群は 20 分でも 10 から 100 CFU/g の範囲で検出された[32]．4℃にて冷蔵保存した場合，水洗いのみでは保存中に生菌数が増大し，24 時間保存後には一部褐変が認められたのに対し，貝殻粉末 5 mg/mL スラリー処理の場合，菌数の変化および褐変などの変化は観察されなかった[32]．

一色ら[4]は焼成カキ貝殻粉末を用い，キュウリでは 0.05-0.5%の 10 分間処理で菌数の低減を認めている．また，この処理後のキュウリを使用したポテト

サラダは，未処理および次亜塩素酸ナトリウムで処理したキュウリを用いて製造したポテトサラダに比べ，初期菌数が低下し，日持ちが延長した．カイワレ大根でも1%懸濁液で2-3オーダーの菌数減少が認められた．増山[33]は，各種カット野菜は0.5%の焼成カキ貝殻粉末溶液の上清に20分間浸漬することにより，明らかな効果が得られ，2点嗜好試験法による判定結果は，殆どのカット野菜の総合評価では焼成カキ貝殻粉末処理，無処理の間に優位な差が認められなかったことを報告している．吉野[34]は焼成カキ貝殻粉末とアリルイソチオシアネートを含むカラシ抽出物の併用によるカットキャベツの保存試験を試み，焼成カキ貝殻粉末を先に浸漬し（15分間），後でカラシ抽出物に浸漬した（5分間後洗浄）ものが単独添加群よりも効果があったことを報告している．これはニンジン，大根，カイワレ大根でも同様の結果であった．照屋ら[35]は，加工法の異なる未成熟カットパパイヤの一般生菌数を計測することで，加工法が製品の微生物数に与える影響について検討している．未成熟パパイヤのカット製品は，青果の剥皮前およびカット後に水洗処理を行うことによって，一般生菌数は1/100に減少した．さらに青果水洗後，2%の焼成貝殻粉末処理を行うと，一般生菌数は1/400まで減少した．次亜塩素酸ナトリウムは，焼成貝殻粉末処理より除菌効果が低かったことを報告している．

Gandhiら[36]は，アルファルファの種子およびスプラウトの殺菌において，焼成カキ貝殻粉末と次亜塩素酸ナトリウムとの併用が有効であることを報告している．Bariら[37]も，ニンジンのスプラウトを栽培する培地へ0.4%程度の焼成カキ貝殻粉末を添加することにより，*E. coli* O157の増殖を完全に抑制でき，またスプラウトの生長には影響がないことを示している．伊勢田ら[38]は，従来法に代わる種子殺菌法としてカキ殻および卵殻由来の焼成粉末を用いたところ，低濃度（0.025%）の焼成粉末溶液で長時間処理することにより，発芽・生長に殆ど影響を与えずに，高い殺菌効果が得られることを明らかにしている．

山中ら[39]は焼成カキ貝殻粉末1%スラリーに1時間浸漬した鶏腿肉で唐揚げをつくり，25℃で保存中の菌数を調べた結果，対照と比べ貝殻粉末処理による菌数の増加抑制が認められた．また官能試験では，対照に比べ食感が柔らかく，美味しく感じられることを報告している．峰ら[40]は焼成カキ貝殻粉末の畜肉および魚肉に対する効果について，保水性および物性の観点から調べている．1%スラリーへの浸漬処理では畜肉を柔らかくする効果も見られ，浸漬時間の増大は加熱処理による重量減少をより抑えることができた．ミンチへの添加（0.1-0.3%）では，肉の結着力も高まり弾力感が増すことを報告している．Bodurら[41]は，*E. coli* O157: H7や*L. monocytogenes*を接種したソーセージを焼成ホタテ貝殻粉末で処理している．その結果，0.1%の10分処理で，*E. coli* O157: H7と*L. monocytogenes*はそれぞれ，3.6と5オーダーの減少が認められた．またこの処理によるL-アスコルビン酸や官能評価における低下もないと報告している．Roら[42]は，牛肉に腸管出血性大腸菌（EHEC）を接種し冷蔵・凍結保存した際の焼成ホタテ貝殻粉末添加の影響を見ている．1%処理10℃保存でEHECは1週間完全に押さえられた．2%処理では，-18℃で菌数の低下が認められた．TEM画像から，EHECは冷凍保存に耐性であったが，CaOと接触したEHEC細胞の大部分は，乾燥し膜が壊れていた．Cagri-Mehmetoglu[42]は，*L. monocytogenes*や*Salmonella* Enteritidisを接種した手羽先を焼成ホタテ貝殻粉末で処理している．その結果，0.5%処理で，*L. monocytogenes*や*Salmonella* Enteritidisはそれぞれ，3.5と5オーダーの減少が認められた．またこの処理による臭い色の変化はないと報告している．

Choiら[44]は，キムチに焼成カキ貝殻粉末を0.5%添加することで，総菌数・乳酸菌および酸味の増加を抑制し，保存性と食感が向上すると述べている．大久ら[45]は焼成カキ貝殻粉末と加熱処理をワラビの灰汁抜き工程に併用することで，山菜中の*E. coli* O157を含む大腸菌群を抑制できることを報告している．

Ahmedら[46]の焼成ホタテ貝殻粉末の利用は興味深い．焼成ホタテ貝殻粉末を含む氷をつくり，これを魚の鮮度保持に利用している．普通の氷上（室温）では魚が11日で腐敗するのに対し，焼成ホタテ貝殻粉末入りの氷上では17日と大幅に保存期間が延長された．また，水道水が塩素などにより消毒されていない場合，氷自体が汚染源になるのに対し，焼成ホタテ貝殻粉末入りの氷では当然氷は殺菌され，

さらに氷から溶け出した水も殺菌されているので，環境にも有効であることを報告している．

Jung ら[47]は，ウズラ卵殻および卵処理施設で接する表面の殺菌を焼成ホタテ貝殻粉末で試みている．各表面に緑膿菌のBFを形成し，0.3%までの焼成ホタテ貝殻粉末で1分処理した．その結果，0.2%以上の濃度で3〜6オーダーのBF中の菌数の減少が認められ，卵処理施設での殺菌剤として期待できることを示している．

また現在は食品の浸漬処理や食品への直接添加だけでなく，プラスチック成型品，ポリエチレンフィルム，不織布，紙へ抗菌活性付与を目的にした配合も行われている[48]．焼成貝殻カルシウムを1-3%含有させた発泡ウレタンは，現在水耕栽培等ですでに利用されている[48]．また，シックハウスの原因となるホルムアルデヒドやVOCの軽減効果や消臭効果も報告されており[49]，塗料や内装剤としても近年注目されている．

5. おわりに

農業およびその周辺事業における貝殻の利用は，古くから幅広く行われている．まずは家畜へのカルシウム補給である．家畜の骨の強化や，特に養鶏における卵殻の質改善・強化などには，多くの研究が長年に渡って行われている[50,51]．多くのデータをまとめてみると，カルシウム補給源としての貝殻の効果は，石灰と同等あるいはそれ以上と報告されている[52]．また，土壌改良[53-55]としての使用も大きい割合を占めている．他にも，バイオフィルター材料として重金属の吸着剤[56-58]，池などの水環境のpH緩衝剤[52]なども利用に含まれる．

私共はこれまで，抗菌剤としての焼成貝殻の利用において，図6に示すような「循環型」の抗菌剤であることを強調してきた．要するに海で捕った貝殻の身を食し，貝殻は焼成する．焼成した貝殻を抗菌剤として食品の保存や環境衛生に利用する．使用された貝殻は河川を通って海にまた戻るのである．しかし，上述のように農業においては，昔から貝殻を再び「海に戻す」ことを既に実践しているのである．人間が合成した化学物質や抗菌剤が，近年では河川や湖沼で検出され，生態系に影響を及ぼしているとの報告が増えている[59-62]．病院からの排水に含まれる抗菌剤や造影剤，日用品や化粧品に抗菌や防腐の目的に添加されている抗菌剤などであり，耐性菌を生む可能性も指摘されている．ちなみに，米国FDAは抗菌剤（トリクロサン等19種）が添加されたハンドソープの販売を，2016年9月に禁止した．その理由は，抗菌剤を添加した石けんは効果がないばかりでなく，耐性菌を生む可能性があるとしている（一方，日本では米国FDAが禁止した薬剤以外であればOKということで薬用ハンドソープは健在である．この立ち位置の違いは非常に大きいといえ

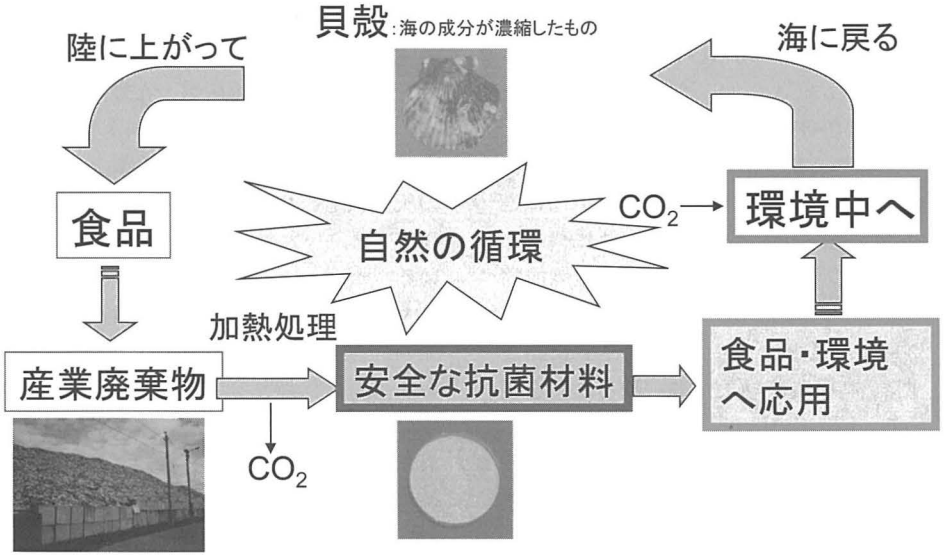


図6　環境の循環に適応した微生物制御技術

る）．これらは循環せず，環境中のどこかに蓄積するのである．昨今問題になっているプラスチックも同様である．

循環できる材料「貝殻」は「持続可能性（sustainability）」の観点から見れば，極めて模範的な材料である．しかし，幅広い利用と言っても，それはまだ「限定的な利用」であり，ホタテなどの貝殻はまだまだ利活用されておらず，その多くが「未利用資源」である．これまでの利用，そして本稿で紹介した食品の保存性・安全性を高めるための利用に加えて，更なる新たな用途の開発が必要である．

文献

1）菊地慎太郎（1998）水産廃棄物の資源化―特に廃棄組織の微生物的カドミウム除去と飼料化―．資源処理技術，45，44-48.

2）Marcus, J.M., Swearingen, G.R., Williams, A.D., and Heizer, D.D. (1988) Polynuclear aromatic hydrocarbon and heavy metal concentrations in sediments at coastal South Carolina marinas. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 17, 103-113.

3）Sawai, J., Shiga, H., and Kojima, H. (2001) Kinetic analysis of bactericidal action of heated shell powder of scallop. International Journal of Food Microbiology, 71, 211-218.

4）一色賢司，栖原浩，水内健二，徳岡敬子（1994）カルシウム製剤による微生物制御の可能性について．日本食品科学工学会誌，41，135-140.

5）Asada, T., Omichi, M., Kimura, T., and Oikawa, K. (2001) Bactericidal effect of calcium oxide and calcined shell calcium on *Legionella pneumophila*. Journal of Health Science, 47, 414-418.

6）澤井淳，大橋沙由，三好啓之，四日洋和（2007）酸化カルシウムを主成分とする焼成ホタテ貝殻粉による枯草菌芽胞の殺菌．防菌防徴，35，3-11.

7）Sawai, J., Miyoshi, H., and Kojima, H. (2003) Sporicidal kinetics of *Bacillus subtilis* spores by heated scallop shell powder. Journal of Food Protection, 66, 1482-1485.

8）Zottola, E.A. (1994) Microbial attachment and biofilms formation: a new problem for the food industry? Food Technology, 48, 107-114.

9）Morton, L.H.G., and Surman, S.B. (1994) Biofilms in biodeterioration – a review. International Biodeterioration & Biodegradation, 34, 203-221.

10）Gilbert, R., Mcbain, A.J., and Rickard, A.H. (2003) Formation of microbial biofilm in hygienic situations: a problem of control. International Biodeterioration & Biodegradation, 51, 245-248.

11）永沢幸治郎，菊地幹夫，澤井淳（2011）サルモネラ属菌バイオフィルムに対する焼成ホタテ貝殻粉末の除菌特性．防菌防黴，39，587-594.

12）Kubo, M., Ohshima, Y., Irie, F., Kikuchi, M., and Sawai, J. (2013) Disinfection treatment of heated scallop-shell powder on biofilm of *Escherichia coli* ATCC 25922 surrogated for *E. coli* O157: H7. Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 4A, 10-19.

13）Sawai,J., Nagasawa, K., and Kikuchi, M. (2013) Ability of heated scallop-shell powder to disinfect *Staphylococcus aureus* biofilm. Food Science and Technology Research, 19, 561-568.

14）Shimamura, N., Irie, F., Yamakawa, T., Kikuchi, M., and Sawai, J. (2015) Heated scallop-shell powder treatment for killing and removal of *Listeria* sp. biofilm formed at low temperature. Biocontrol Science, 20, 153-157.

15）Bodur, T., and Cagri-Mehmetoglu, A. (2012) Removal of *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* O157: H7 biofilms on stainless steel using scallop shell powder. Food Control, 25, 1-9.

16）Sawai, J., and Shiga, H. (2006) Kinetic analysis of antifungal activity of heated scallop-shell powder against *Trichophyton* and possible application to the treatment of dermatophytosis. Biocontrol Science, 11, 125-128.

17）Xing, R., Qin, Y., Guan, X., Liu, S., Yu, H., and Li, P. (2013) Comparison of antifungal activities of scallop shell, oyster shell and their pyrolyzed products. The Egyptian Journal of Aquatic Research, 39, 83-90.

18）荒川征夫，稲垣公治（2014）*Rhizoctonia* 属菌における菌糸融合群判定および集団遺伝学解析のための分子マーカー．日本植物病理学会報，80，S81-S86.

19）Liu, Z., Zhang, S., and Sun, Y. (2006) Physiological responses of pear leaves infected by *Physalospora piricola* Nose. Plant Protection, 32, 78-80.

20）武田州平（2009）石灰による高病原性鳥インフルエンザの予防と抑制．Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan：セッコウ・石灰・セメント・地球環境の科学，16，49-54.

21）Thammakarn, C., Satoh, K., Suguro, A., Hakim, H., Ruenphet, S., and Takehara, K. (2014) Inactivation of avian influenza virus, newcastle disease virus and goose parvovirus using solution of nano-sized scallop shell powder. Journal of Veterinary Medical Science, 76, 1277-1280.

22）Thammakarn, C., Tsujimura, M., Satoh, K., Hasegawa, T., Tamura, M., Kawamura, A., Ishida, Y., Suguro, A., Hakim, H., Ruenphet, S., and Takehara, K. (2015) Efficacy of scallop shell powders and slaked lime for inactivating avian influenza virus under harsh conditions. Archives of Virology, 160, 2577-2581.

23）Sawai, J., Shiga, S., and Kojima, H. (2001c) Kinetic analysis of death of bacteria in CaO powder slurry. International Biodeterioration & Biodegradation, 47, 23-26.

24）Sugiyama, K., Suzuki, T., and Satoh, T. (1995) Bactericidal activity of silicate-containing hydroxyapatite. Journal of Antibacterial and Antifungal Agents, 23, 67-71.

25）Sawai, J., Kawada, E., Kanou, F., Igarashi, H., Hashimoto, A., Kokugan, T., and Shimizu, M. (1996) Detection of active oxygen generated from ceramic powders having antibacterial activity. Journal of Chemical Engineering of Japan, 29, 627-633.

26）Sawai, J., Kojima, H., Igarashi, H., Hashimoto, A., Shoji, S., Takehara, A., Sawaki, T., Kokugan, T., and Shimizu, M. (1997) *Escherichia coli* damage by ceramic powder slurries. Journal of Chemical Engineering of Japan, 30, 1034-1039.

27) Sawai, J., Kojima, H., Igarashi, H., Hashimoto, A., and Shimizu, M. (1999) Bactericidal action of calcium oxide powder. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 24, 667-670.
28) Hewitt, C. J., Bellara, S. R., Andreani, A., Nebe-von-Caron, G., and McFarlane, C.M. (2001) An evaluation of the anti-bacterial action of ceramic powder slurry using multi-parameter flow cytometry. Biotechnology Letters, 23, 667-675.
29) Hayashi, K., Hirano, M., Matsuishi, S., and Hosono, H. (2002) Microporous crystal $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ encaging abundant O^- radicals. Journal of the American Chemical Society, 124, 738-739.
30) Peschard, A., Govin, A., Pourchez, J.A.E., Fredon, E., Bertrand, L., Maximilien, S., and Guilhot, B. (2006) Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension. Journal of the European Ceramic Society, 26, 1439-1445.
31) Nomoto, Y., Sawada, S., Abe, S., Wakazawa, J., Kikuchi, M., and Sawai, J. (2018) Sorbitol minimizes calcium carbonate scale generation while maintaining the disinfection effect of heated scallop-shell powder for fresh produce. Biocontrol Science, 23, 157-165.
32) Sawai, J., Satoh, M., Horikawa, M., Shiga, H., and Kojima, H. (2001) Heated scallop-shell powder slurry treatment of shredded cabbage. Journal of Food Protection, 64, 1579-1583.
33) 増山悦子, 森脇弘子, 石田秀樹 (2002) 生理食塩水カット野菜に及ぼすカキ殻カルシウム剤の抗菌効果, 日本家政学会第54回大会研究発表会, 54, 77.
34) 吉野功 (1996) 天然物を利用したカット野菜の保存性向上に関する研究. 群馬県工業試験場研究報告, 132-137.
35) 照屋亮, 広瀬直人 (2008) 未成熟パパイヤ (*Carica papaya* L.) のカット野菜利用における鮮度保持. 沖縄県農業研究センター研究報告, 1, 18-22.
36) Gandhi, M., and Matthews, K.R. (2003) Efficacy of chlorine and calcinated calcium treatment of alfalfa seeds and sprouts to eliminate Salmonella. International Journal of Food Microbiology, 87, 301-306.
37) Bari, M.L., Kusunoki, H., Furukawa, H., Ikeda, H., Isshiki, K., and Uemura, T. (1999) Inhibition of growth of Escherichia coli O157: H7 in fresh radish (*Raphanus sativus* L.) sprout production by calcinated calcium. Journal of Food Protection, 62, 128-132.
38) 伊勢田弘太郎, 大中真莉子, 二宮純子, 森田洋 (2012) 焼成カルシウムによる発芽・成長に配慮した種子殺菌法の構築, 防菌防黴, 40, 415-422.
39) 山中俊介, 峰裕喜, 栖原浩, 一色賢司 (1995) 食品におけるカルシウム製剤の日持ち効果について. 日本食品科学工学会誌, 42, 442-445.
40) 峰裕喜, 栖原浩, 山中俊介, 一色賢司 (1995) カルシウム製剤の肉製品への応用. 日食工誌, 42, 268-272.
41) Bodur, T., Yaldirak, G., Kola, O., and Cagri-Mehmetoglu, A. (2010) Inhibition of *Listeria monocytogenes* and *Escherichia coli* O157: H7 on frankfurters using scallop-shell powder. Journal of Food Safety, 30, 740-752.
42) Ro, E.Y., Ko, Y.M., and Yoon, K.S. (2015) Survival of pathogenic enterohemorrhagic *Escherichia coli* (EHEC) and control with calcium oxide in frozen meat products, Food Microbiology, 49, 203-210.
43) Cagri-Mehmetoglu, A. (2011) Inhibition of *Listeria monocytogenes* and *Salmonella enteritidis* on chicken wings using scallop-shell powder, Poultry Science, 90, 2600-2605.
44) Choi, T.M., Whang, J.H., Kim, J.M., and Suh, H.J. (2006) The effect of oyster shell powder on the extension of the shelf-life of Kimuchi. Food Control, 17, 695-699.
45) 大久長範, 菅原真理, 菅原久春, 一色賢司 (1999) カルシウム製剤と温度処理併用によるワラビ大腸菌群の抑制. 日本食品科学工学会誌, 46, 334-338.
46) Ahmed, S., Akand, N.R., Islam, M.T., and Bari, M.L. (2015) Effectiveness of scallop powder ice in reducing bacterial load on fresh whole fish and in the melted ice water. LWT-Food Science and Technology, 64, 270-274.
47) Jung, S.J., Park, S.Y., Kim, S.E., Kang, I., Park, J., Lee, J., Kim, C.M., Chung, M.S., and Ha, S.D. (2017) Bactericidal effect of calcium oxide (scallop-shell powder) against *Pseudomonas aeruginosa* biofilm on quail egg shell, stainless steel, plastic, and rubber, Journal of Food Science, 82, 1682-1687.
48) 大島晨甫 (1998) 抗菌性カルシウムについて, フードケミカル, 14, 61-64.
49) 吉田朋央, 小山信次, 奥田慎一, 笹谷広治, 福原長寿, 小比類巻孝幸 (2003) ホタテ貝殻セラミックスのホルムアルデヒド軽減機能について. 八戸工業大学異分野融合科学研究所紀要, 1, 113-116.
50) Scott, M.L., Hull, S.J., and Mullenhoff, P.A. (1971) The calcium requirements of laying hens and effects of dietary oyster shell upon egg shell quality. Poultry Science, 50, 1055-1063.
51) McLaughlan, C., Rose, P., and Aldridge, D.C. (2014) Making the best of a pest: the potential for using invasive zebra mussel (*Dreissena Polymorpha*) biomass as a supplement to commercial chicken feed. Environmental Management, 54, 1102-1109.
52) Morris, J.P., Backeljau, T., and Chapelle, G. (2019) Shells from aquaculture: a valuable biomaterial, not a nuisance waste product. Reviews in Aquaculture, 11, 42-57.
53) Barber, S.A. (1984) Liming materials and practices. Soil Acidity and Liming, 12, 171-209.
54) Fabian, C., Reimann, C., Fabian, K., Birke, M., Baritz, R., and Haslinger, E. (2014) GEMAS: spatial distribution of the pH of European agricultural and grazing land soil. Applied Geochemistry, 48, 207-216.
55) Lee, C.H., Lee, D.K., Ali, M.A., and Kim, P.J. (2008) Effects of oyster shell on soil chemical and biological properties and cabbage productivity as a liming materials. Waste Management, 28, 2702-2708.
56) Craggs, R., Cooke, T., Mathieson, T., and Park, J. (2010) Potential of mussel shell as a biosorbent for stormwater treatment. Auckland Regional Council Technical Report, 2010/046.
57) Du, Y., Lian, F., and Zhu, L. (2011) Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells. Environmental Pollution, 159, 1763-1768.
58) Kwon, H.B., Lee, C.W., Jun, B.S., Weon, S.Y., and Koopman, B. (2004) Recycling waste oyster shells for eutrophication control. Resources, Conservation and Recycling, 41, 75-82.
59) Daughton, C.G., and Ternes, T.A. (1999) Pharmaceuticals

and personal care products in the environment: agents of subtle change?. Environmental Health Perspectives, 107(suppl 6), 907-938.

60) Ebele, A.J., Abdallah, M.A.E., and Harrad, S. (2017) Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. Emerging Contaminants, 3, 1-16.

61) Kumar, M., Ram, B., Honda, R., Poopipattana, C., Canh, V.D., Chaminda, T., and Furumai, H. (2019) Concurrence of antibiotic resistant bacteria (ARB), viruses, pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in ambient waters of Guwahati, India: Urban vulnerability and resilience perspective. Science of The Total Environment, 693, 133640.

62) 杉原数美（2018）医薬品類による環境汚染と環境因子による毒性変動．薬学雑誌，138，277-280.