

－ 連携プロジェクト研究 －

生理活性機能をもつ無機有機複合ナノシート材料の開発と応用

－ 生理活性ナノシート材料の開発及びその応用加工技術の研究 －

研究開発科 阿部久雄・高松宏行・木須一正

要 約

モンモリロナイトを230℃で熱処理し、層間水を完全に排除した後に、ポリフェノール、天然物精油、合成農薬など生理活性有機化合物を接触させると（熱処理・接触法）、これらをそれぞれ複合化することが出来た。エピガロカテキンガラート接触試料は炭素を12.3mass%含み、嵩高い状態で層間に進入していることが示唆された。一方、ミリシトリン接触試料の炭素含有量は23～33mass%と大きかったが、ミリシトリンを含むヤマモモ粗抽出物の接触試料では炭素含有量は8～13mass%であった。また、合成農薬のシアゾファミド水和剤接触試料は炭素を9.3mass%、窒素を2.8mass%含み、底面間隔は1.28nmであった。一方、メタラキシル水和剤は炭素2.7mass%、窒素0.3mass%と前者より少なかったが、底面間隔は1.54nmと広がっていた。さらに、天然物精油を熱処理・接触法でモンモリロナイトに接触させて得られる試料の炭素含有量は、ケイヒ油接触試料は42.1mass%、オリガヌム油接触試料は11.0mass%と高い値を示したが、その他の試料では炭素含有量は3～6mass%であった。精油接触試料の底面間隔は、それぞれユーカリ油：2.45nm、オリガヌム：1.44nm、ローズ：1.77nm、レモン：1.76nm、ケイヒ油：2.70nmと、いずれも一様に広がっていた。熱処理直後のモンモリロナイトを有機物と接触させる本研究の方法は、金属錯体を予め形成することなく、比較的速やかに層間化合物を形成できる方法であると考えられる。

1. はじめに

抗菌剤及びその応用製品は人や自然と共存し、清潔、安全、快適などを求める社会の需要に応えつつ発展を続けており、その市場は8,600億円余りに達している¹⁾。無機系抗菌剤はガラス、ゼオライト、リン酸塩などの耐熱性の担体に、銀イオンなど金属イオンを分散させたものが主流である。著者らは粘土鉱物であるモンモリロナイトの層間に銀錯体や、Al、Zrなどの水酸化物カチオンを同時に導入することで、耐熱性を高めた抗菌剤を開発した²⁾⁵⁾。また、親水性、抗菌力の改善に加えて、抗菌成分としてポリフェノールのエピガロカテキンガラートや一部の植物生長調節剤が導入可能であることや、その導入に当たっては超音波照射が有効であることも見出した⁶⁾⁷⁾。著者らは、こうした粘土鉱物との複合化により作製される機能材料を生理活性ナノシートと呼称しているが、今回、粘土鉱物の層間水を熱処理によって完全に排除した直後に有機化合物を接触させると、両者による複合化が促進されることを見

出したので報告する。

2. 実験方法**2.1 モンモリロナイトの熱処理直後の接触による生理活性ナノシートの作製**

モンモリロナイトは15Å（1.5nm）粘土鉱物と呼ばれ、層間に水分子層が3枚まで入ることが知られている。層間に含まれる水分子層の数によって対応する底面間隔はそれぞれ、1.0nm（0枚）、1.2～1.3nm（1枚）、1.4～1.6nm（2枚）、1.8～1.9nm（3枚）となっている。水分子層は層間の金属イオンに水和する形で層間に取り込まれており、金属錯体カチオンがインターカレーションによってモンモリロナイト層間に入るとき、層間の水分子と錯形成分子は結果的に置換することになる。これまでモンモリロナイトの懸濁液に金属錯体イオン溶液を添加し、分散媒である水を介して金属錯体イオンを層間に導入していたが、今回、その導入時間を短縮する目的で、熱処理直後のモンモリロナイトを錯形成分

子に接触させることにより、粘土鉱物層間への導入時間を短縮する方法（以下、熱処理・接触法）を検討した。

モンモリロナイト（クニピアF、クニミネ工業製）4gを230℃で3h加熱し、この熱処理モンモリロナイト試料を、いずれもモンモリロナイト層間の陽イオン交換容量（CEC）相当量（1グラム等量を1モルに対応させた量）に当たるエピガロカテキンガレート(EGCg)及びミリシトリン、ヤマモモ粗抽出物を、また、農薬のランマンフロアブル4g、リドミル2gを、酸化防止剤として0.4gのアスコルビン酸を含む水溶液100mlに、炉から取り出して直ちに投入した。なお、ヤマモモ粗抽出物は主成分としてミリシトリンを含む。いずれの試料も、その後超音波を30min間照射し、純水を加えて全量を200mlとした後、マグネットスターラーで攪拌し、24h及び48h後に試料を採取して固液分離後、その成分を蛍光X線分析及びCHN分析により求めた。

また、天然物精油のユーカリ油、オリガヌム油、ローズ油、レモン油及びケイヒ油についても、そのいずれも4mlをエタノール50mlに溶かし、さらに純水を加えて全量を200mlとした。これら超音波浴中にて乳化させ、以下、上記と同様に操作して試料を得た。

3. 結果及び考察

3.1 EGCg、ミリシトリン、ヤマモモ粗抽出物の複合化

熱処理・接触法によって作製した、EGCg、ミリシトリン、ヤマモモ粗抽出物の各導入試料の作製条件と分析値を表1に示す。これによると、EGCgは接触24h後に炭素を12.3mass%含んでいたが、48h後にはそれが5.9mass%に減少している。一方、同様に実施した2回目の実験では、炭素含有量は7.6mass%(24h)、8.7mass%(48h)と接触時間が長くなると逆に増加した。従来法（層間水を排除せずに接触させる方法）で作製した際の炭素含有量は、5.3mass%（20日後）、4.0mass%（40℃-24h）が最多の結果であったことを考えると、上記の炭素12.3mass%は比較的大きな値であり、加えたEGCg量の80%余りが複合化されたことになる。

EGCg接触試料におけるEGCgの層間進入を確認するために、試料を80～180℃の温度で熱処理し、薄膜X線回折により底面間隔の変化を調べた結果を

表1 熱処理・接触法によって作製したポリフェノール接触試料の分析値

タイプ-試料名	温度 (°C)	C (mass%)	N (mass%)	SO ₃ (mass%)	Fe ₂ O ₃ (mass%)
(Mont+EGCG+ASCO)HC-24h	RT	12.3	0.0	—	—
(Mont+EGCG+ASCO)HC-48h	RT	5.9	0	0.1	2.0
(Mont+EGCG+ASCO)HC-24h	RT	7.6	0.2	—	—
(Mont+EGCG+ASCO)HC-48h	RT	8.7	0.2	—	—
(Mont+MYRI+ASCO)HC-24h	RT	23.4	0.0	—	—
(Mont+MYRI+ASCO)HC-48h	RT	32.7	0.0	0.0	1.1
(Mont+YAMA+ASCO)HC-24h	RT	7.8	0.1	—	—
(Mont+YAMA+ASCO)HC-48h	RT	12.7	0.1	—	—

Mont: モンモリロナイト、EGCG: エピガロカテキンガレート、MYRI: ミリシトリン
ASCO: アスコルビン酸、YAMA: ヤマモモ抽出物、HC: 熱処理・接触法により作製
試料名は添加・混合の順序に対応し、() 内は同時機に操作が行われたことを示す。

図1に示す。これによると、加熱温度が80～120℃では、層間水1枚の存在を示す7° 付近のピーク（層面間隔は約1.25nm）と2.5～4.5° 付近のブロードなピークが認められるが、試料を140～180℃で加熱すると、7° 付近のピークは消失し、代わって層間水が存在しないことを示す8° 付近のピークが認められる。一方、2.5～4.5° 付近のブロードなピーク（底面間隔3.5～2.0nmに対応）は加熱後も残っていることから、現段階で詳しい構造は不明であるが、前記のCHN分析の結果と併せて考えると、試料の層間にEGCgが嵩高く不規則な状態で進入していることが示唆される。

ミリシトリンを熱処理・接触法で導入した場合、その炭素含有量は23.4mass%(24h)、32.7mass%(48h)であり、攪拌によって減少することはなかつ

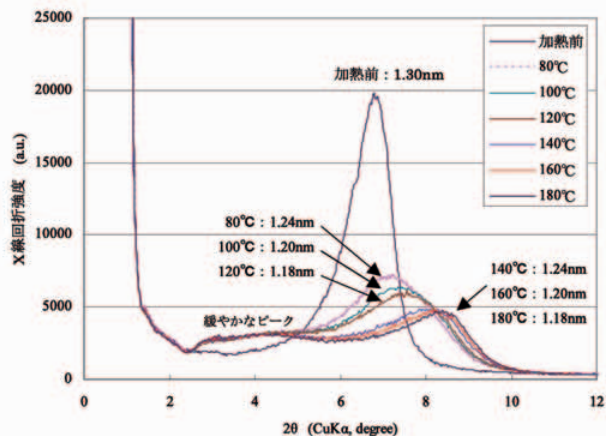


図1 熱処理・接触法により作製したエピガロカテキンガレート接触試料の加熱による底面間隔の変化（薄膜X線回折）

た。ミリシトリンのみによる炭素含有量の計算値は約17mass%であるため、上記の分析値にはミリシトリンのみならず、酸化防止剤として加えたアスコルビン酸の層間導用量が含まれているものと考えられる。ヤマモモ粗抽出物を熱処理・接触法で導入すると、その炭素量は7.8mass%(24h)、12.7mass%(48h)であったが、これはヤマモモ粗抽出物中のミリシトリン含有量を反映したのと考えられる。

3.2 農薬系試料の熱処理・接触法による複合化

合成農薬のシアゾファミド水和剤（商品名：ランマンフロアブル）及びメタラキシル水和剤（商品名：リドミル水和剤）を接触させたときの試料の分析結果を表2に示す。シアゾファミド水和剤接触試料では、炭素が9.3mass%、窒素が2.8mass%含まれていた。シアゾファミドの化学式 $C_{13}H_{13}ClN_4O_2S$ からN/C比を計算すると0.36であるが、分析値から求めたN/C比は概ね0.3であり、これに近い。ランマンフロアブル4gはシアゾファミドを0.38g(9.4mass%)含むが、この値を基に炭素導入量を算出すると100%を超えるため、試料中にはランマンフロアブルに含まれる乳化剤等が混入しているものと思われる。底面間隔は1.28nmと水分子の場合と大差はなかった（図2）。また、メタラキシル水和物から得られた試料は炭素2.7mass%、窒素0.3mass%と前者より少なかったが、面間隔は1.54nmと広がっている（図6）。リドミル2gは同

表2 熱処理・接触法によって作製した農薬系有機物接触試料の分析値

タイプ-試料名	温度 (°C)	C (mass%)	N (mass%)
(Mont+CAFH)-24h	40	8.1	2.3
(Mont+CAFH)-48h	40	9.3	2.8
(Mont+CAFH)-48h-FD	40	9.0	2.5
(Mont+MXH)-24h	40	2.3	0.3
(Mont+MXH)-48h	40	2.1	0.3
(Mont+MXH)-48h-FD	40	2.7	0.3

CAFH：シアゾファミド水和剤（ $C_{13}H_{13}ClN_4O_2S$ 、ランマンフロアブル）

MXH：メタラキシル水和剤（ $C_{15}H_{21}NO_4$ 、リドミル水和物）。

-FD：凍結乾燥したことを示す。

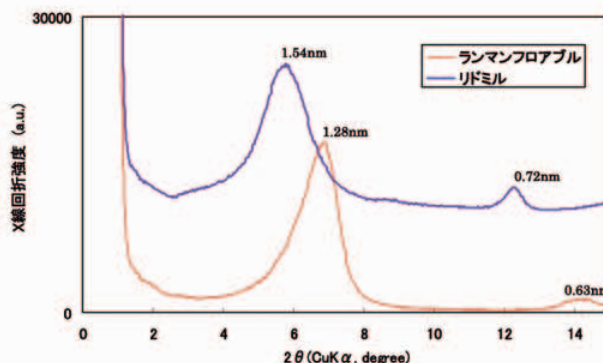


図2 ランマン（シアゾファミド水和剤）及びリドミル（メタラキシル水和剤）を導入した試料の底面間隔（薄膜X線回折）

様にメタラキシル0.5g(25mass%)、1.8mmolを含み、分析値から導入率を計算すると33.5%となる。

3.3 天然物精油の熱処理・接触法による導入

次に天然物精油を熱処理・接触法で導入した試料の炭素、窒素含有量を表3に示す。天然物精油接触試料の炭素含有量は、ケイヒ油接触試料において42.1mass%、オリガヌム油接触試料において11.0mass%といずれも比較的高い値を示した。そ

表3 熱処理・接触法によって作製した天然物精油接触試料の分析値

タイプ-試料名	温度 (°C)	C (mass%)	N (mass%)
(Mont+ECL)HC-4h	40	0.7	0.2
(Mont+ECL)HC-24h	40	4.0	0.2
(Mont+ECL)HC-24h-FD	40	3.2	0.1
(Mont+CNMN)HC-4h	40	15.0	0.1
(Mont+CNMN)HC-24h	40	19.5	0.1
(Mont+CNMN)HC-24h-FD	40	42.1	0.1
(Mont+ROSE)HC-2h	40	1.4	0.3
(Mont+ROSE)HC-24h	40	1.9	0.1
(Mont+ROSE)HC-24h-FD	40	5.6	0.1
(Mont+LEMN)HC-4h	40	2.0	0.3
(Mont+LEMN)HC-24h	40	3.0	0.3
(Mont+LEMN)HC-24h-FD	40	4.7	0.1
(Mont+ORGM)HC-4h	40	3.7	0.3
(Mont+ORGM)HC-24h	40	3.6	0.1
(Mont+ORGM)HC-24h-FD	40	11.0	0.1

ECL：ユーカリ油、CNMN：シナモン油、ROSE：ローズ油
LEMN：レモン油、ORGM：オリガヌム油

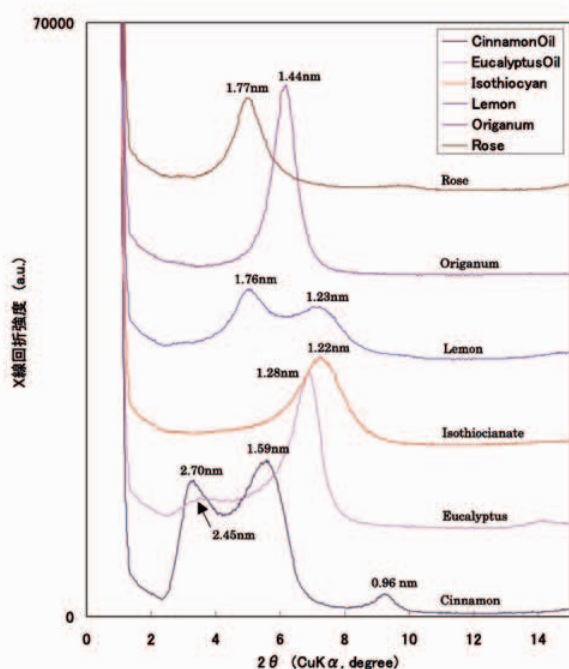


図3 天然物抽出油を導入した試料の底面反射（薄膜X線回折）

他の試料では炭素は3～6mass%の値を示した。天然物精油はいずれも揮発性であり、操作中に損失のあったことが考えられる。図3に薄膜X線回折による各試料の底面反射を示す。図から求めた各試料の層間距離は、ユーカリ油：2.45nm（弱）、オリガヌム：1.44nm、ローズ：1.77、レモン：1.76nm、ケイヒ油：2.70nmであった。いずれの試料の層間距離も一様に広がっており、上記分析値と併せ、モンモリロナイトと複合化されたことが示唆される。

4. まとめ

(1)熱処理・接触法によってエピガロカテキンガラート、ミリシトリン、ヤマモモ粗抽出物をモンモリロナイトに接触させると、これらを複合化することが出来た。EGCg接触試料ではモンモリロナイト層間が3.5～2.0nmに広がっており、嵩高く不規則な状態での層間導入が示唆された。一方、ミリシトリン接触試料の炭素含有量は23～33mass%と大きかったが、ミリシトリンを含むヤマモモ粗抽出物の接触試料では炭素含有量は8～13mass%であった。

(2)合成農薬のシアゾファミド水和剤（商品名：ランマンフロアブル）接触試料は炭素を9.3mass%、窒素を2.8mass%含み、底面間隔は1.28nmであった。一方、メタラキシル水和剤（商品名：リドミル

水和剤）は炭素2.7mass%、窒素0.3mass%と前者より少なかったが、底面間隔は1.54nmと広がっていた。

(3)天然物精油を熱処理・接触法でモンモリロナイトに接触させて得られる試料の炭素含有量は、ケイヒ油接触試料は42.1mass%、オリガヌム油接触試料は11.0mass%と高い値を示したが、その他の試料では炭素含有量は3～6mass%であった。一方、薄膜X線回折による各精油接触試料の底面間隔は、ユーカリ油：2.45nm、オリガヌム油：1.44nm、ローズ油：1.77nm、レモン油：1.76nm、ケイヒ油：2.70nmと、いずれも一様に広がっており、層間導入が裏付けられる。

(4)本研究では熱処理直後のモンモリロナイトを有機物と接触させることにより、予め金属との錯体イオンを形成することなく、速やかに層間に導入できることが分かった。この方法は、例えば重金属を含むことが望ましくない用途などで、有効な製造方法になり得るのではないかと考えられる。

文 献

- 1) 上田重晴、西野敦監修、抗菌・抗カビの最新技術とDDSの実際、エヌ・ティー・エス(2005) p.141.
- 2) 大橋文彦、阿部久雄、田栗利紹、「陶磁器製品用抗菌剤の製造方法」、特開2002-20158.
- 3) 阿部久雄、福永昭夫、田栗利紹、上田成一、平成11年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 68-83 (2000).
- 4) 阿部久雄、福永昭夫、田栗利紹、「粘土-銀錯体複合材料の陶磁器製品における抗菌力」、日本セラミックス協会第13回秋季シンポジウム講演予稿集、p.52 (2000).
- 5) 田栗利紹、阿部久雄、右田雄二、上田成一、「銀系抗菌加工陶磁器製品のATP法による迅速抗菌力試験」、防菌防黴誌、29(8)、pp. 489-495 (2001).
- 6) 成田榮一、粘土科学 40(3)、pp. 173-178 (2001).
- 7) 阿部久雄、木須一正、田栗利紹、平成14年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 1-5 (2004).
- 8) 阿部久雄、木須一正、平成15年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 31-38 (2004).

- 9) 飯田康夫、超音波利用技術集成、エヌ・ティ
ー・エス（2005） pp.29-39.

付記：本研究は長崎県連携プロジェクト研究「生理活性機能をもつ無機有機複合ナノシート材料の開発と応用」の中で、長崎県衛生公害研究所、長崎県総合農林試験場、国立大学法人長崎大学大学院、長崎県公立大学法人県立長崎シーボルト大学、独立行政法人産業技術総合研究所、及び株式会社微研テクノスが共同で行った研究の一部として行われた。