

天然物精油／粘土鉱物複合材料を用いた 衛生害虫忌避製品の開発（その1）

長崎県窯業技術センター 阿部久雄・木須一正
長崎県立大学シーボルト校 上田成一
株式会社シモダアメニティーサービス 下田智博

要 約

天然物精油を蒸気として徐放する、天然物精油／粘土鉱物複合試料のうち、ダニ忌避活性をもつ素材の製品化を目的として、(1)市場調査、(2)素材の改良、(3)造粒品・塗工紙の試作、及び(4)ダニ忌避試験を実施した。ヒノキチオールとパラフィンを種々の割合で粘土鉱物へ接触させると、いずれも粘土鉱物（モンモリロナイト）の層間に進入し、空気中でのヒノキチオールの徐放が確認されたが、防ダニ試験（致死評価；コナヒョウダニ）では、ヒノキチオールを23mass%添加した試料のみが防ダニ活性が陽性であった。試料42.5mass%に珪石粉とロジンを配合して作製した造粒試料は、試料単独に比べて防ダニ試験での活性は弱められたが、フィールド試験（和室）では5ヶ月間に亘りダニ忌避効果を維持することができた。また、コナヒョウダニに限らず、ツメダニに対する忌避効果が確認されたことにより、ダニの種類によらない忌避材開発の可能性が示唆された。天然物由来の本研究の試料は、環境への配慮、安全性の観点において、業務用化学薬剤と比較して有利であり、今後、「総合的な害虫管理（IPM）」の中で、物理的防除等との併用による活用が期待される。

キーワード：モンモリロナイト、ヒノキチオール、複合材料、精油、徐放、ダニ忌避、フィールド試験

1. はじめに

地球の温暖化や家屋の気密化に伴って、ダニなど衛生害虫への対策は需要が増している。従来、有力な手段であった化学薬剤を用いる害虫駆除は人にとっても有害なため、近年、その使用量は減少の一途を辿っており、これに代わる手段が求められている¹⁾。

著者らは、昆虫忌避や野菜鮮度維持機能をもつ天然物精油と粘土鉱物を、製造プロセス時間の大幅な短縮、原価の低減につながるドライプロセスによって複合化する方法を見出した²⁾。この複合材料は数ヶ月にも亘り生理活性物質の蒸気を放出する性質をもっているが、そのなかのいくつかはダニを忌避する性質、すなわち防ダニ活性をもつことがこれまでの研究で確認されている²⁻³⁾。この複合材料は、使用後は土に還るなど、人や環境にやさしく、衛生害虫忌避材料として有望である。

本研究では、この蒸気徐放性の材料を用いた防ダニ製品の開発を進めるため、防ダニ製品市場の調査、複合材料の改良と形態付与、及びフィールドでの能力評価を実施した。

2. 市場調査・開発の方向性

2.1 市場全体規模について

殺虫剤、防虫剤の2006年度における市場規模は1,050億円であり、2001年度から5年連続で減少している。その中で、家庭用のダニ・不快害虫用殺虫剤は1980年以降に形成された比較的新しい市場であり、その規模は約80億円である。2003年頃に減少傾向にあったが、この数年は横ばいもしくは暫増傾向にある。また、ゴキブリ用殺虫剤の市場規模は約100億円であり、この10年間は横ばい傾向にある¹⁾。このように、ダニ・不快害虫用殺虫剤の市場は安定傾向にあり、殺虫剤、防虫剤全体の市場傾向と異なる。また、こうした国内における家庭用殺虫剤のメーカーは大手4社が95%のシェアを有しており、トップブランドの占める割合は50%以上となっている⁴⁾。さらに家庭用殺虫剤の販売チャンネルは、薬局・ドラッグストアが主流で、その他にスーパーマーケット、コンビニエンスストア、ホームセンターなどがあるが、そのシェアは既に固まったものとなっており、市場への新規の参入を難しくしている。

2.2 セグメント予測（参入可能な市場）

上記の家庭用殺虫剤・防虫剤と階層の異なる市場として害虫駆除サービスがある。業務用の害虫駆除サービス業はターマイトコントロール(TC)とペストコントロール(PCO)に分類されている。TCは主に一般住宅向け、PCOは食品、厨房、ビルメンテナンス等が対象である。業界の市場規模は、2004年度現在で2,800億円であるが、年々、暫減傾向にある⁵⁾。

こうした市場規模の減少は、衛生害虫駆除サービスの需要減に基づくものではなく、薬剤散布による過敏症など健康被害が懸念されることや環境負荷への一般の関心が高まり、徐々に進行してきたと考えられている。こうしたことから、シロアリ業者などではIPM(Integrated Pest Management)という手法に取り組み始めている⁵⁾。IPMとは、薬剤による防除のみに依存するのではなく、物理的防除、サニテーション、進入防止策などの様々な防除対策を組み合わせ、総合的に害虫の管理を行う手法である。調査に重点を置き、そのデータを基に施工管理を行うため、人の生活や健康面に配慮したものとなっている。現在、シロアリ、ゴキブリ駆除ではIPMによるビジネスが既に始まっているが、ダニ・不快害虫防除へのIPMの適用は未開発であり、これからの分野である。

2.3 製品開発の動向

一般用のダニ・不快害虫用殺虫剤の市場傾向は前記のとおりであるが、業務用の不快害虫殺虫剤には、エトフェンプロックス(ピレスロイド系)、フェノトリン、ペルメトリン、ジクルボスなどの化学薬剤が用いられている⁶⁾。

防ダニ、防虫に関する特許出願を特許庁編集の特許マップ(1978~2000)⁷⁾で見ると、これらは害虫防除のなかに分類され、農薬分野の全特許出願件数31,211件のなかで、防ダニ剤3,158件、誘引・忌避剤1,321件と、合計で約15%を占めている。害虫防除分野の出願は1982年頃から増加している。また、害虫防除分野において特筆すべきは、天然生理活性物質に関する出願が1984年頃から急増し、400件余りに達していることである。その多くは日本国内から出願されたもので、日本国内における安全性、環境への配慮を反映したものであると同時に、有機合成農薬の開発が減少し、天然物由来の物質への可能性を探る傾向が現れたためであるとされている。

2.4 市場に適合する製品の想定

既述のように天然物を用いる害虫防除が求められているが、著者らは過去数年間の研究において、天然物もしくはその抽出物の中から、防ダニ・昆虫忌避効果をもたらす揮発性物質を見出し、これらを粘土鉱物と複合一体化することにより、揮発性物質を徐々に放出する材料(以下ガスタイプナノシート)の開発を行っている^{2,8)}。今後の製品形態として、原末の造粒、小袋化、シート化などが想定される。

3. 実験方法

3.1 有効成分

ガスタイプナノシート試料の防ダニ効果は、これまでにシンナムアルデヒド、オイゲノール、ヒノキチオール及びベンジルイソチオシアネート(BITC)を複合化した各ナノシート試料において確認されている^{2,3)}。いずれもスクリーニング試験(暴露法)により防ダニ活性陽性(コナヒョウダニ)と判定された。上記試料はいずれも固有の芳香をもつが、ヒノキチオールのナノシート試料は穏やかな木材芳香であり、家屋との一体化が期待できることから、以後の素材評価はヒノキチオールナノシート試料に絞って行った。

3.2 試料の作製、評価および形態付与

本研究では素材の原料原価を抑える観点から、ヒノキチオールの必要十分な配合量を見出すため、モンモリロナイト(クニミネ工業製、クニピアF、以下「粘土」と表記)に、ヒノキチオールを、23、12、8、4、2mass%と、その添加量を段階的に減少させ、いずれも遊星ボールミルによって500rpm、15min攪拌・混合し、ヒノキチオール粘土接触試料を作製した。

また、上記とは別にヒノキチオールに加えてパラフィンの複合化を試みた。粘土に対しパラフィン(和光純薬製、融点55℃)を23、21、19、15、0mass%と加え、これらをそれぞれ遊星ボールミルにとり、攪拌・混合し、粘土との接触試料を作製した。次に、これらの試料にヒノキチオールを0、2、4、8、23mass%と段階的に添加し、それぞれ攪拌・混合を行って、パラフィンヒノキチオール粘土接触試料を作製した。

得られた試料をスライドガラス上に展開し、薄膜X線回折により粘土の底面間隔の拡がり測定することにより、ヒノキチオールの粘土への複合化を確認した。また、試料をシャーレにとり25℃に保ち、試料の蒸気徐放に伴う有機物減少をCHNコーダーにより測定した。

に試料の加熱による変化を示差熱分析により調べた。

上記 ナノシート試料42.5mass%に、珪石粉42.5mass%、ロジン15mass%を配合し、遊星ボールミルにて200rpm・10min混合攪拌し、ナノシート試料を配合した造粒体を作製した。

また、上記ナノシート試料の2%エチルアルコール懸濁液を調製し、これに0.5%のロジンを加え、2粒体ノズル型のスプレーガンにより、濾紙上に噴霧し、ナノシート塗工紙を作製した。

3.3 防ダニ活性評価

ナノシート試料の防ダニ活性を評価するために、小型シャーレと腰高シャーレを用いた、暴露法および防ダニ効果の持続性試験の2試験を実施した。供試料として、ナノシート試料（以下、粉末状試料とする）およびナノシート造粒体（以下、造粒体試料とする）を用い、以下に示す方法で評価した。

①暴露法：小型シャーレ（φ45mm、約21cm³）を用いた。シャーレに臭化カリウム飽和水溶液を入れて湿度を80%に保ち、供試料100、200mgとダニ10匹を入れたメッシュ袋を1袋入れてパラフィルムで封をした後（図2）、25℃で24時間暴露後、実体顕微鏡を用いてダニの生死を観察し死亡率を求めた。

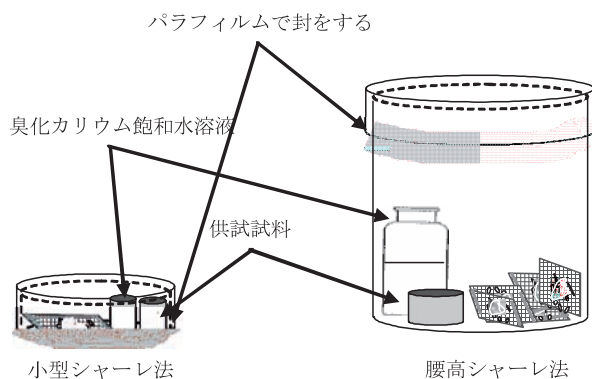


図2 防ダニ試験方法（暴露法）

②持続性試験：暴露法終了後、シャーレの蓋を開放し、供試料を1～80日間室内環境に暴露させ、その間8～11回、暴露法と同様に試験を実施し、防ダニ効果がみられなくなった時点で終了した。

3.4 フィールドにおける防ダニ活性評価

①フィールド：防ダニ活性評価に当たり、4人家族が居住する集合住宅の畳6畳間2室をフィールドとして使用した（図3参照）。図中A室には、ヒノキチオール

ナノシート造粒体（以下試料と記載）90gを各30gずつに分けて、不織布の袋に収納し、各室の入口を除くコーナーに設置した。不織布の袋からはナノシート造粒体試料からの揮発成分が徐々に放出される。B室はコントロールとして、ナノシート造粒体を設置せずに、測定の対象とした。測定期間中*は掃除機の使用を週1回とし、殺虫剤、アルコールの使用など、ダニ発生の抑制につながる行為を規制した。（※測定期間は第1回目：平成19年1月5日～6月13日、第2回目：平成20年1月8日～3月25日）

②計測方法：生ダニ数の計測に当たっては、各室の畳の半畳の面積の表面を、ダニ捕獲用のフィルターを付した掃除機で吸引し、フィルターに捕獲された生ダニを実体顕微鏡で観察しつつ計測した。また、畳の水分、粉塵量、真菌数（カビ）の測定を必要に応じて実施した。計測は概ね2週間に1回行った。

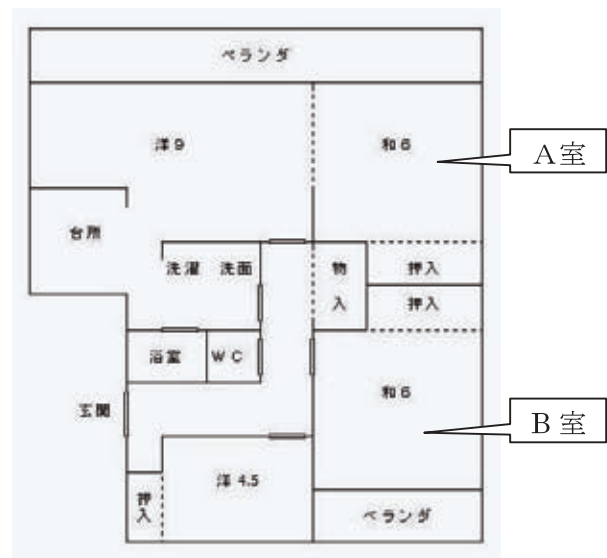


図3 防ダニフィールド試験を実施した住宅間取り図

4. 結果及び考察

4.1 素材の改良

図4にヒノキチオール原体（以下原体）とその粘土複合試料（以下粘土複合試料）の示差熱分析結果を示す。原体は50℃付近に融解による吸熱を示すが、複合試料においても同温度で吸熱を示すことから、粘土複合試料表面には層間進入していない原体が存在するものと考えられる。また、温度上昇に伴い、原体は気化による緩やかな吸熱を経て、250℃で一気に消失している。一方、粘土複合試料は緩やかな発熱の後、270℃付近から燃焼による発熱が生じており、ヒノキチオール

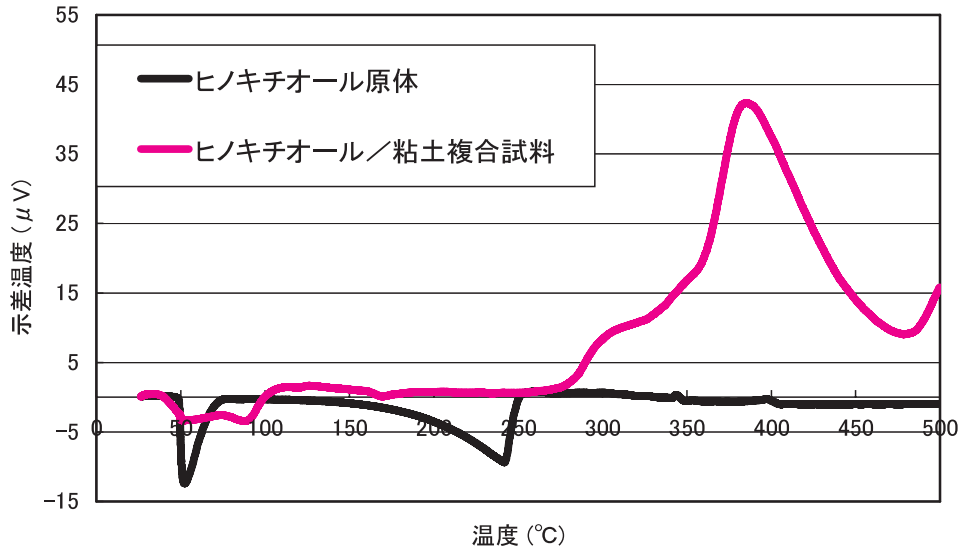


図4 ヒノキチオールとその粘土複合試料の示差熱分析結果

は粘土複合化により熱に対して著しく安定となっていることが分かる。

粘土に対するヒノキチオール添加量を23、12、8、4、2mass%と段階的に減少させて作製した試料の底面間隔を、薄膜X線回折により測定すると、23mass%配合試料のみ底面間隔が広がっており、これより添加量が少ない試料では、粘土試料の底面間隔の広がりが確認できなかった。

このことから、ヒノキチオールを粘土層間へ進入させるためには、ヒノキチオール添加量が一定量以上になる必要があると考えられる。一定量に満たないヒノ

キチオールは粘土粒子の表面や粒子間に存在し、粘土層間への進入に与らないものと考えられる。したがって、粘土試料へのパラフィンの添加は、パラフィンを粘土粒子の表面及び層間へ予め導入することにより、次に添加するヒノキチオールを粘土層間へ優先的に導入することを目的として行った。

粘土へのパラフィン添加量を23、21、19、15、0mass%と段階的に減らし、ヒノキチオールを0、2、4、8、23mass%と段階的に増加させた試料の薄膜X線回折図を図5に示す。パラフィンのみ添加した試料では底面間隔は約1.22nmであり、一方、ヒノキチオールの

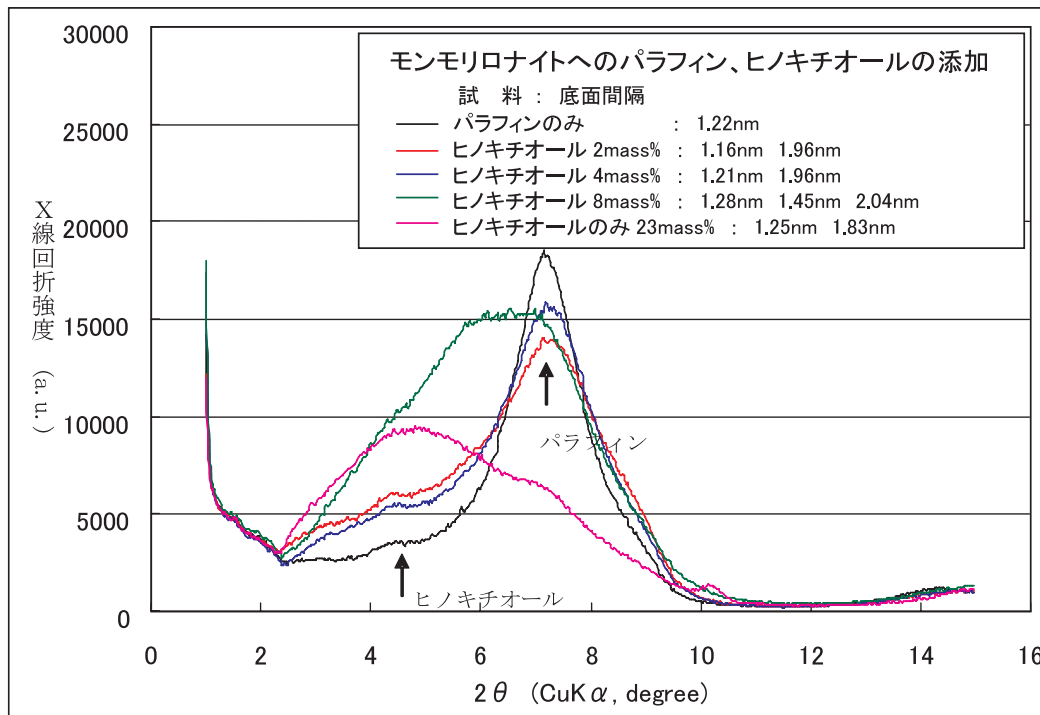


図5 パラフィン-ヒノキチオール-粘土接触試料の薄膜X線回折図

み添加した試料の底面間隔は約1.83nmである。パラフィンとヒノキチオールを相補的に添加した試料では、ヒノキチオール添加量の増加に伴って、ヒノキチオールの層間進入による1.83nmのピークが新たに加わっている（パラフィンによるピークは減少）。このことから、パラフィンとヒノキチオールはいずれもモンモリロナイトの層間に進入しており、しかもその進入は補完的であるものと考えられる。

パラフィン21mass%、ヒノキチオール2mass%を粘土と接触させて得た試料を、ドラフトチャンバー内、25℃にて空気流と接触させたところ、実験開始直後の炭素含有量は18.3mass%であったが、25日後には17.9mass%へと微量ながら減少を確認したことから、パラフィンとヒノキチオールを相補的に導入した試料においても、ヒノキチオールの徐放が起こるものと考えられる。

4.2 各試料の防ダニ活性

ヒノキチオール添加量を段階的に増やして作製した試料の防ダニ活性を暴露法で評価したところ、ヒノキチオールを23mass%添加した試料のみが防ダニ活性陽性であった。この結果は、ヒノキチオール添加量が23mass%のときのみ、粘土の底面間隔の拡がり認められたことと対応している。したがって、ヒノキチオール/粘土複合試料の防ダニ活性は、前節のX線回折に

よる底面間隔の結果と併せ、粘土層間内に進入したヒノキチオールによってもたらされていることは明らかである。表1にヒノキチオール-粘土複合試料（以下粘土複合試料）に同量の珪石粉を加え、ロジン配合量を変化させて作製した造粒試料の防ダニ活性を示す。ヒノキチオール添加量23mass%の粘土複合試料を用いたとき、ロジン配合量が15、10mass%のとき、ダニの死亡率は10%に満たなかったが、ロジン配合量を5%に減少させると、暴露直後におけるダニ死亡率は概ね100%になったが、暴露日数10日が経過するとその死亡率は約20%に低下した。なお、ヒノキチオール配合量が12mass%の粘土複合試料を用い、ロジン配合量5mass%で作製した試料は、暴露直後にダニ死亡率10%であったが、10日後には0%となり防ダニ活性が消失した。

4.3 フィールドにおける効果

ヒノキチオールナノシートの造粒体（ヒノキチオール23mass%を42.5mass%配合）の造粒体を使用し、6カ月間に亘り生ダニ数の変化を計測した結果を図6に示す。試料を設置したA室においては、室温が15℃程度の1月から3月にかけて生ダニの発生は見られなかったが、試料を設置しないB室においては2週間後に既に生ダニが観察されている。また、一般にダニの活動が活発になるとされる18℃以上となる3~4月以降も、試

表1 ヒノキチオールナノシート造粒体の防ダニ活性

供試試料 (1g)	ヒノキチオール添加量 (mass%)	ロジン配合量 (mass%)	暴露日数	暴露日数
			0日	10日
			ダニ死亡率	ダニ死亡率
造粒体 1	23	15	0	—
			0	
			0	
			0	
			10	
造粒体 2	23	10	10	—
			0	
			10	
			0	
			0	
造粒体 3	23	5	100	20
			90	30
			100	20
			100	10
			100	0
造粒体 4	12	5	10	0
			10	0
			10	0
			10	0
			10	0

(※ヒノキチオール粘土複合試料、珪石粉を同量配合しロジンを加え作製)

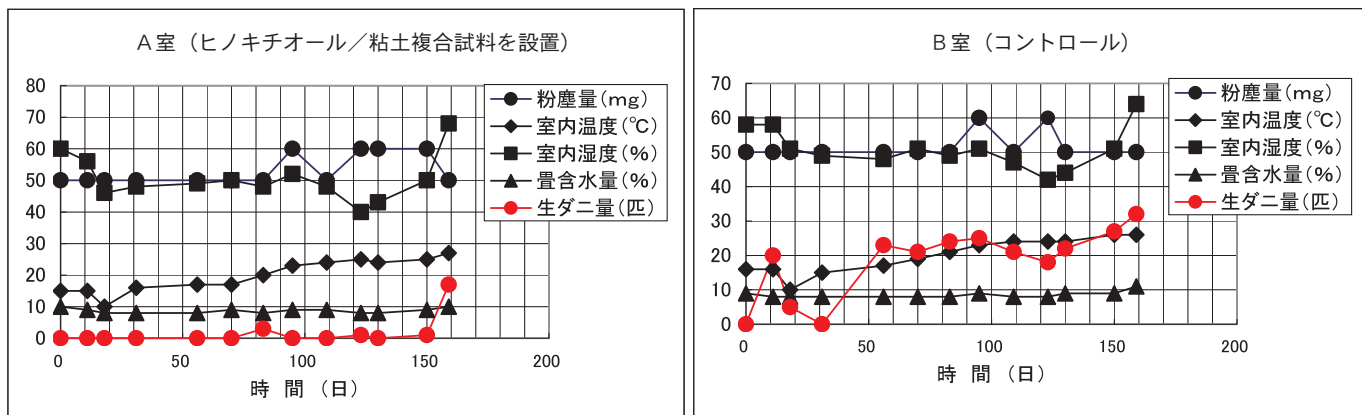


図6 和室における生ダニの計測結果
 (A室：ヒノキチオールナノシート造粒体を設置、B室：コントロール（設置せず）)

料を設置したA室においては、設置後概ね6カ月に亘り生ダニが観察されなかったが、B室においては半畳当たり20～30匹の生ダニがコンスタントに計測された。このように、試料設置以外はほぼ同条件にあるA室、B室において、生ダニ数の差異が明らかに認められたことは、供試料による著しいダニ抑制効果を示すものである。

次に、ヒノキチオール配合量12mass%のナノシートを用いて作製した造粒体を、上記と同様にA室に設置し、生ダニの発生を観察した結果を図7に示す。試料を設置したA室においては、設置2週間後に一度計測された以外は、生ダニ数は概ね1匹／半畳に抑制されているが、試料を設置していないB室においては最高で6匹／半畳の生ダニが観察された。

以上のように、防ダニ試験（室内検定）において充

分な活性を示さなかった試料においても、フィールド試験（和室）では5カ月間にも亘るダニ抑制効果が示された。これは、防ダニ試験では死亡したダニ数を計測しているのに対し、フィールド試験では生ダニ数を計測していることにも起因していると考えられる。なお、上記のフィールド試験において観察されたダニはツメダニであり、防ダニ試験に用いられたコナヒョウダニではなかった。ダニの種類が変わっても試料の抑制効果が有効であることを示すものである。

4.4 試作品

ヒノキチオール粘土複合試料42.5mass%、珪石粉42.5mass%、ロジン5mass%を配合して作製した造粒体、同造粒体のフィールド供試料（500g入り）、粘土複合試料の噴霧により作製した塗工紙を図8に示す。

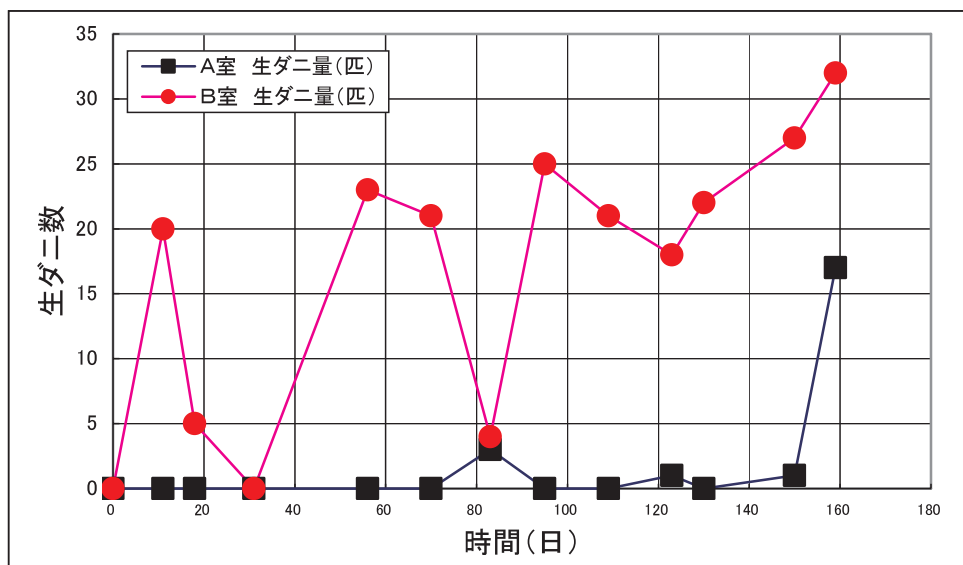


図7 ヒノキチオールを少なく配合したナノシートの造粒体*によるダニ抑制
 (* 造粒体4：ヒノキチオール配合量12mass%の粘土複合試料を42.5%含有)



図8 ヒノキチオール-粘土複合試料を配合して作製した造粒品（左）と同フィールド供試料（中），噴霧塗工紙（右）

4. まとめ

本研究において得られた知見をまとめると次のとおりである。

- (1) 防ダニに関わる市場について調査・分析し、今後の開発の方向性を示した。
- (2) 薄膜X線回折により、ヒノキチオールを23mass%添加して作製した粘土複合試料は、粘土層間にヒノキチオールが導入されていることが確認されたが、ヒノキチオール添加量12mass%以下の試料では層間導入が確認できなかった。
- (3) ダニ死亡率で評価する防ダニ試験（室内検定）では、ヒノキチオールを23mass%添加して作製した粘土複合試料のみが防ダニ活性陽性を示し、ヒノキチオール添加量12mass%以下の試料では陰性となった。これは上記の底面間隔の結果と対応している。
- (4) 粘土にパラフィンを接触させた後、ヒノキチオールを接触させる方法により、ヒノキチオール添加量が12mass%以下でも、粘土試料の底面間隔の拡がり、すなわち粘土層間へのヒノキチオールの導入を確認した。
- (5) ダニ死亡率により評価する防ダニ試験において防ダニ活性陰性の試料を、珪石粉とロジン配合した造粒試料（粘土複合試料の含有量42.5mass%）を、フィールド試験（和室）に供したところ、生ダニ抑制効果を5カ月に亘り示した。また、コナヒョウダニに限らず、ツメダニに対する忌避効果を確認できたことにより、ダニの種類によらない忌避材としての可能性が示唆される。
- (6) 造粒試料の他に粘土複合試料の噴霧による塗工紙を作製した。今後のフィールド試験等への利用が考えられる。

付 記

本研究は、平成19年度長崎県科学技術振興局課題公募型共同研究「天然物を活用した衛生害虫防除製品の開発」、及び平成19年度科学技術振興機構の可能性試験「天然物精油／粘土鉱物複合材料を用いた衛生害

虫忌避製品の開発」によりなされたことを付記する。また、第2節「市場調査・開発の方向性」は、著者らによる文献調査の他に、平成18年度長崎県ビジネス化支援センター事業成果を参照したことを申し添える。

文 献

- 1) 矢野経済研究所、「PCO・TCO・薫蒸サービスの市場実態と中期展望」、pp.31-33、2006
- 2) 阿部久雄、高松宏行、木須一正、他9名、「粘土鉱物系複合材料とその製造方法、」特開2007-291097
- 3) 長崎県科学技術振興課、連携プロジェクト研究事業報告書「生理活性機能をもつ無機有機複合材料の開発と応用」、pp.9-11、2007
- 4) みずほ情報総研株式会社、平成19年度長崎県産学官ビジネス化支援事業報告書、第3章、p.20、2008
- 5) 矢野経済研究所、PCO・TCO・薫蒸サービスの市場実態と中期展望、pp.46-55、2006
- 6) 赤松清、藤井昭治、林陽、動物忌避材の開発、シーエムシー出版、pp.205-215(2004)
- 7) 特許庁、特許マップ「農薬」、pp.12-16(2000)
- 8) 阿部久雄、高松宏行、木須一正、「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」、平成18年度長崎県窯業技術センター研究報告、1-5(2006)
- 9) 阿部久雄、「生理活性機能をもつ粘土鉱物系複合材料の研究」、平成19年度産学官連携広域分野型技術交流会第2部予稿集、熊本市、平成19年8月10日、pp.7-8
- 10) 阿部久雄、高松宏行、木須一正、「生理活性機能をもつ粘土鉱物系複合材料の開発」、平成19年度九州・沖縄地域公設試&産総研合同成果発表会講演予稿集、福岡市、平成19年10月24日、pp.17-20