

—受託研究—

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2）

長崎県窯業技術センター 武内浩一、永石雅基、増元秀子
長崎県立大学シーボルト校 上田成一、久保由紀子

要 約

ダニに対する顕著な忌避効果が認められているヒキフォルと粘土鉱物の複合材料について、複合材料の製造条件と結晶構造との関係、複合材料からのヒキフォルの徐放期間と耐水性、また蒸散されたヒキフォルの濃度測定方法について検討した。粉末X線回折の結果から、ヒキフォルは粘土鉱物の層間に導入されていると考えられる。赤外吸収分光分析の結果からは、層間に導入されたヒキフォルは分子構造を大きく変えることなく存在していると考えられる。これらの結果、ヒキフォルは分子構造の7員環面を粘土鉱物の層状構造と平行にして分布していると推定される。複合材料からのヒキフォルの徐放効果と耐水性を確認するため、トリメチルモノクロロシラン（TMS）の添加量を変えた長期間の徐放試験を行った結果、TMSの添加量は徐放効果に関係しないことが明らかとなった。さらに流動パラフィンを導入した試料を用いた水中での耐水試験とその後の暴露試験の結果からは、耐水性の確保はTMS処理のみで十分であることが示された。ヒキフォルの蒸散挙動のデータを得るため、密閉容器中での蒸散濃度をガスクロマトグラフ質量分析計で測定した。その結果、空気中のヒキフォル蒸気は個体分と指数関数的な関係にあること、またヒキフォル蒸気の比重が空気より重く、徐放されたヒキフォル蒸気が空間の下部に留まる性質が明らかとなった。

キーワード：ヒキフォル、粘土鉱物、層間、徐放効果、耐水性、蒸散濃度

1. はじめに

地球温暖化、ペットの飼育及び住宅の気密化などの影響から、家庭におけるダニや蚤などの衛生害虫の発生が増加しており、その対策として安全で効果がある駆除剤が求められている。そして、当所ではこれまでに他の県研究機関、県立大学および企業などと共同して昆虫忌避や野菜鮮度保持などの機能を有する天然物精油と粘土鉱物を複合化した材料の研究開発を行ってきた。特に、新開発のドライプロセス（特願 2007-096947）では数種類の精油成分を粘土鉱物（モンテリオン）と複合化し、防ダニ活性やイチゴ灰色カビ抑制を確認した。また、粘土鉱物の表面をシリル化して疎水性を付与することにより、徐放期間の延長を可能とした（特願 2008-089409）。本研究ではダニに対する顕著な忌避効果が認められているヒキフォルと粘土鉱物の複合材料について、複合材料の製造条件と結晶構造との関係、複合材料からのヒキフォルの徐放期間と耐水性、また蒸散されたヒキフォルの濃度測定方法について検討した。

2. 実験と結果

2.1 複合材料の構造の推定

天然モンテリオン（ケピアF）にヒキフォル（HT）を複合化した複合材料を作製し、粉末X線回折装置（XRD）と赤外分光光度計（FT-IR）を用いて構造を推定した。合成方法はドライプロセスである。遊星ボールミル容器に所定量のHTとトリメチルモノクロロシラン（TMS）を加え、これに230℃で熱処理を施し粘土の層間に存在する水を予め完全に脱水したケピアFを加え、回転数500rpmで15分間混合し、モンテリオン／ヒキフォル複合材料（[MONT/HT]）を作製した。

脱水したケピアFと、作製した[MONT/HT]のXRDパターンの一例を図1に示す。脱水したケピアFでは底面間隔を示すピークが1.2nm付近に存在するが、ヒキフォルが導入されたことによりピークが1.2nmと1.9nmのふたつに分離している。図1ではヒキフォルに同定される回折線は認められないので、遊離したヒキフォルは存在しないと考えられる。この試料のIRパターンを図2に示す。図2からはモンテリオンのパターンに加えて、波数1400 cm⁻¹付近にHTの吸収線が認められる。これにより、ヒキフォルが

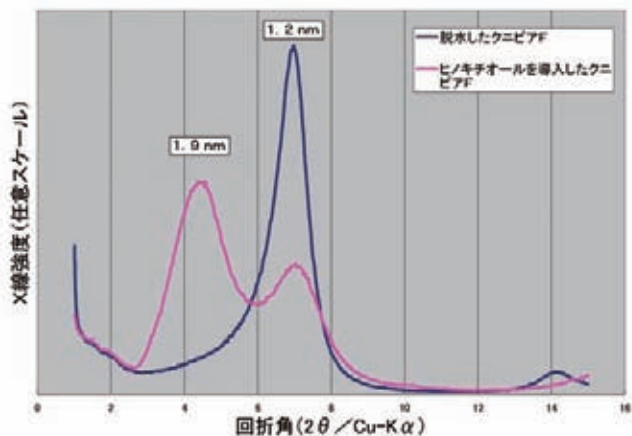


図1 モンモリロナイト／ヒノキチオール複合材料の粉末X線回折パターン

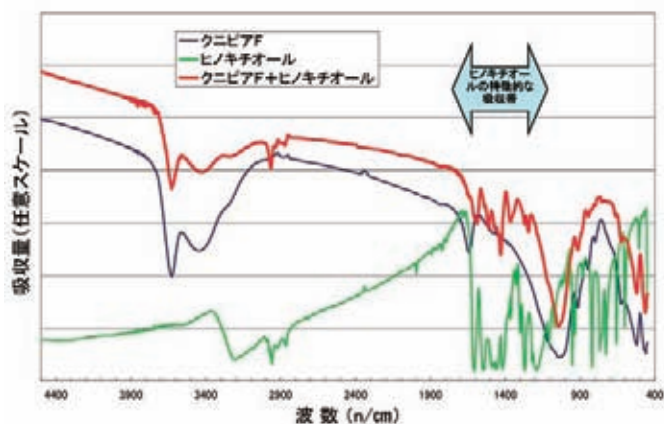


図2 モンモリロナイト／ヒノキチオール複合材料の赤外吸収スペクトル

モンモリロナイトの構造に入り込み複合材料を構成していると考えられる。

さらに、ヒノキチオールの分子構造（図3）から推定した分子の大きさは、1.0×0.6nm程度の鎖状をしていると考えられる。図1のピークのうち、1.2nmがモンモリロナイトの層間隔に相当するので、1.9nmとの差分である0.7nmがヒノキチオールが分布する空間の大きさと考えられる。この大きさはヒノキチオール分子の厚み方向のサイズ（0.6nm）に対応している。これらの考察から、複合材料中ではヒノキチオールは7員環面をモンモリロナイトの層状構造と平行にして分布（インターカレート）していることが推定できる。有機無機複合材料には「ピラードクレイ」といわれるような、層状構造に直交する形態で有機物が強く結合する種類もあるが、本材料はそのような構造ではなく、弱い結合になっていると考えられる。

次に、合成マカ（ソマシフME-100）にヒノキチオールを複合化した複合材料を作製し、構造の推定を行った。合成方法と測定方法は天然モンモリロナイトと同じである。得られた試料のXRDパターンを一例を図4に示す。ヒノキチオールが導入さ

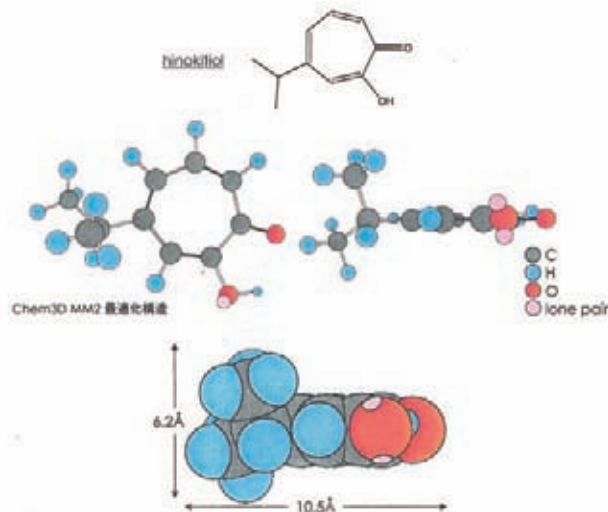


図3 ヒノキチオールの分子構造

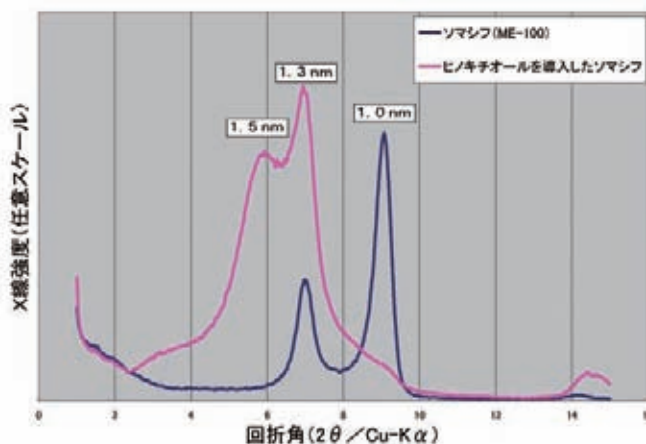


図4 合成マカ／ヒノキチオール複合材料の粉末X線回折パターン

れたことにより、底面間隔を示すピークが1.5nmと1.3nm、1.0nmに認められる。この試料のIRパターンを図5に示す。XRDのデータから遊離したヒノキチオールは存在しないと考えられ、またIRでは波数1400cm⁻¹付近のヒノキチオールの吸収線が認められることにより、合成マカについてもヒノキチオールが構造に入り込んだ複合材料を構成していると考えられる。図4のなかで1.3nmと1.0nmとが合成マカに、1.5nmが層間に存在するヒノキチオールに帰属するピークである。マカ構造では1.0nmが基本層間隔に相当するので、1.5nmとの差分である0.5nmがヒノキチオールの分布する範囲と考えられる。この大きさはヒノキチオール分子の厚み方向のサイズ（0.6nm）に対応していると考えられ、天然モンモリロナイトの場合と同様にヒノキチオールは7員環面を合成マカの層状構造と平行に分布していると推定できる。

2.2 複合材料の耐水性の改善

複合材料を多様な形態に加工するためには、加工プ

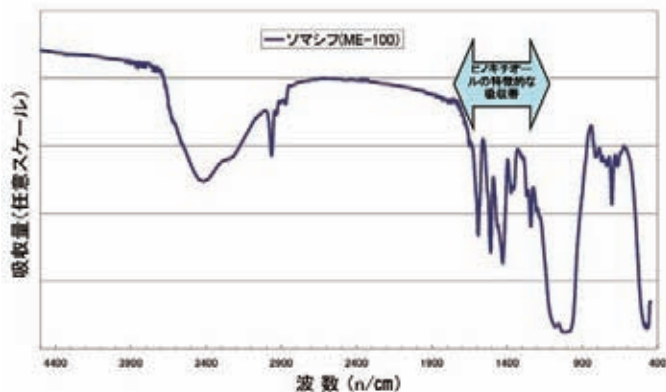


図5 合成マイカ/ヒキセル複合材料の赤外吸収スペクトル

ロセスで水を使う環境も考えられるので、耐水性の確保は実用化のためには重要な項目である。

2.2.1 粘土鉱物のシリル化密度の効果

これまでの研究で、各種のテルペン類を使って有機無機複合材料を作製する時に、トリメチルシリルチタン(TMS)を添加することにより、徐放期間の延長が可能であることを明らかにしている(特願2008-089409)。今回の試験では、モンテリヤイト/ヒキセル複合材料中のTMSの含有量による除放性および耐水性に対する効果を調べた。MONTに対して重量で1.5%、0.75%、0.375%のTMSを添加し、196日間の徐放特性の結果を図6に示した。ここで徐放特性は、元素分析計で測定した炭素含有量の変化で評価した。細かな変動はあるが、TMS添加量の変化に相当するほど大きな違いは認められず、また、徐放特性の順序も添加量とは一致していない。以上の結果から、TMS添加量の違いが複合材料に与える影響は大きくないと考えられ、これ以後の実験については、TMS添加量を0.75%に固定した。

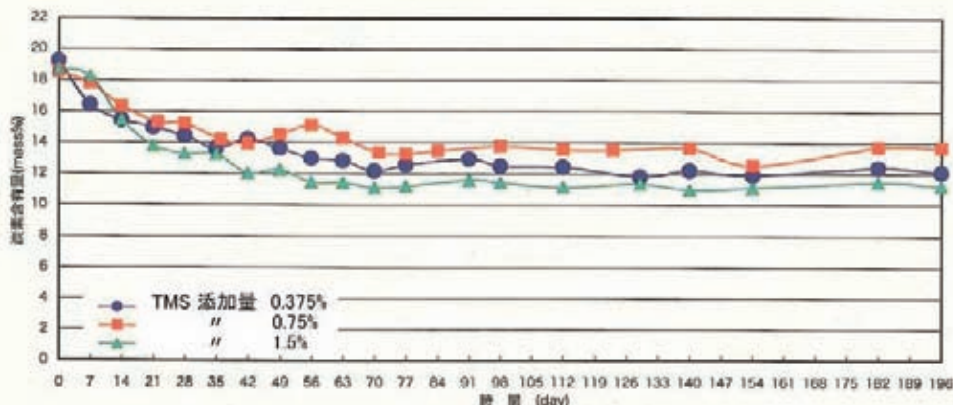


図6 モンテリヤイト/ヒキセル複合材料中のTMSの含有量が除放性に与える効果

2.2.2 層間へのパラフィン導入による複合材料の耐水性の改善

撥水性の物質を添加して粘土鉱物の表面に疎水膜をコーティングし、耐水性が確保できるか検討した。MONTに対して重量で10%の流動パラフィンを添加して[MONT/HT]を作製した。耐水性の評価は、以下の手順で行った。

- ビーカーに純水と試料を適量入れ、マグネチックスターラーで連続攪拌を行った。
- 所定の時間毎に懸濁液を所定量分取し、遠心分離器で試料を沈殿させた。
- 上澄み液は廃棄し、取り出した試料をドラフト内で風乾した。
- 一晩乾燥後元素分析計で測定した。

20日間の連続試験の結果を図7に示す。図7には比較のため、流動パラフィンを添加していないMONT/HTと、粘土鉱物に合成マイカ(マシフME-100)を使用したヒキセル複合材料[MICA/HT]も示した。図7ではパラフィンを添加した試料で炭素含有量が多くなっているが、パラフィン添加の有無に関係なく炭素含有量は20日間減少せず、ほぼ一定値を示している。比較のため同時に試験を行った[MICA/HT]も同様の傾向を示している。さらに、20日間の連続試験を行った後の試料を回収し、ドラフト中で風乾曝露した状態で46日間放置し、所定時間毎に炭素含有量を測定した結果を図8に示す。耐水試験の開始後66日間を経過しているが、炭素含有量は変化していない。

以上より、[MONT/HT]と[MICA/HT]のどちらも、TMS処理を行った試料は長期の耐水性を有していることが明らかとなった。流動パラフィンの添加効果は、無添加の試料と比べて顕著な改善が認められず、耐水性の確保についてはTMS処理のみで十分であると考えられる。

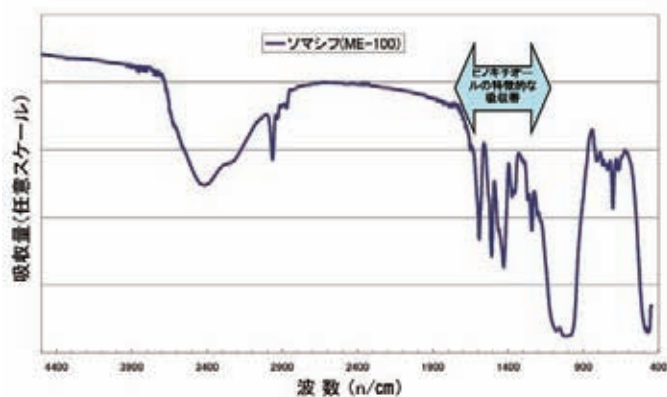


図5 合成マイカ/エポキシ樹脂複合材料の赤外吸収スペクトル

ロセスで水を使う環境も考えられるので、耐水性の確保は実用化のためには重要な項目である。

2.2.1 粘土鉱物のシリル化密度の効果

これまでの研究で、各種のテルペン類を使って有機無機複合材料を作製する時に、トリメチルシリルチン(TMS)を添加することにより、徐放期間の延長が可能であることを明らかにしている(特願2008-089409)。今回の試験では、合成マイカ/エポキシ樹脂複合材料中のTMSの含有量による除放性および耐水性に対する効果を調べた。MONTに対して重量で1.5%、0.75%、0.375%のTMSを添加し、196日間の徐放特性の結果を図6に示した。ここで徐放特性は、元素分析計で測定した炭素含有量の変化で評価した。細かな変動はあるが、TMS添加量の変化に相当するほど大きな違いは認められず、また、徐放特性の順序も添加量とは一致していない。以上の結果から、TMS添加量の違いが複合材料に与える影響は大きくないと考えられ、これ以後の実験については、TMS添加量を0.75%に固定した。

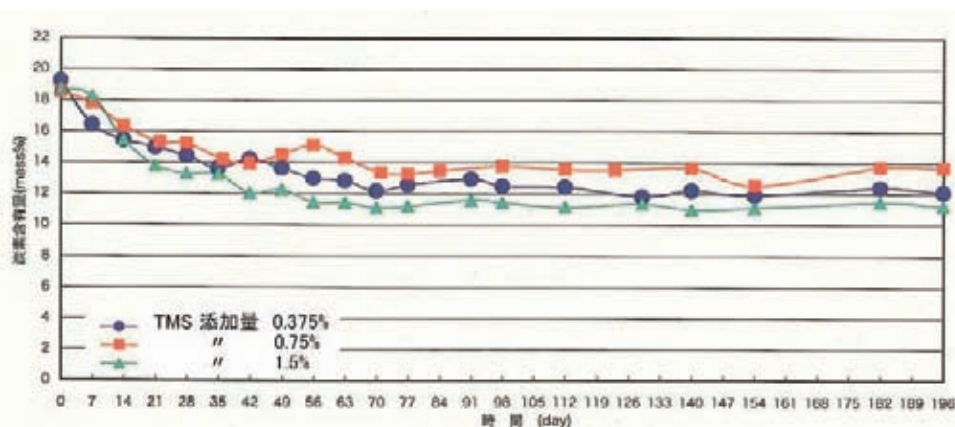


図6 合成マイカ/エポキシ樹脂複合材料中のTMSの含有量が除放性に与える効果

2.2.2 層間へのパラフィン導入による複合材料の耐水性の改善

撥水性の物質を添加して粘土鉱物の表面に疎水膜をコーティングし、耐水性が確保できるか検討した。MONTに対して重量で10%の流動パラフィンを添加して[MONT/HT]を作製した。耐水性の評価は、以下の手順で行った。

- ビーカーに純水と試料を適量入れ、マグネチックスターラーで連続攪拌を行った。
- 所定の時間毎に懸濁液を所定量分取し、遠心分離器で試料を沈殿させた。
- 上澄み液は廃棄し、取り出した試料をドラフト内で風乾した。
- 一晩乾燥後元素分析計で測定した。

20日間の連続試験の結果を図7に示す。図7には比較のため、流動パラフィンを添加していないMONT/HTと、粘土鉱物に合成マイカ(ソマシME-100)を使用したエポキシ樹脂複合材料[MICA/HT]も示した。図7ではパラフィンを添加した試料で炭素含有量が多くなっているが、パラフィン添加の有無に関係なく炭素含有量は20日間減少せず、ほぼ一定値を示している。比較のため同時に試験を行った[MICA/HT]も同様の傾向を示している。さらに、20日間の連続試験を行った後の試料を回収し、ドラフト中で風乾曝露した状態で46日間放置し、所定時間毎に炭素含有量を測定した結果を図8に示す。耐水試験の開始後66日間を経過しているが、炭素含有量は変化していない。

以上より、[MONT/HT]と[MICA/HT]のどちらも、TMS処理を行った試料は長期の耐水性を有していることが明らかとなった。流動パラフィンの添加効果は、無添加の試料と比べて顕著な改善が認められず、耐水性の確保についてはTMS処理のみで十分であると考えられる。

13)で定量測定を行った。

具体的には、ヒノキチオールをエタノールで10 mg/mlとなるよう調整したヒノキチオールのエタノール溶液①を基に、公比1.2希釈（①を1として、エタノールを0.2追加して希釈する方法、その後は希釈した液をまた1として逐次エタノールを0.2追加して希釈）して、図14の各希釈液（②8.3mg/ml, ③7.0mg/ml, ④5.8mg/ml, ⑤4.8 mg/ml, ⑥4.0 mg/ml, ⑦3.4 mg/ml, ⑧2.8 mg/ml, ⑨2.3 mg/ml, ⑩1.9 mg/ml）を作製した。

次に、蒸散試験の試験方法では、各希釈液を含浸させた後、蒸散する濃度を測るための試験容器を図15に示す。この蒸散試験容器は内容積が約530mlで、容器内部に臭化カリウム(KBr)の飽和水溶液(湿度を80%に保持するため)を配置しており、横に注射器でガス採取するためのゴム栓を上部と下部に付けている。

また、ヒノキチオールの検量線は、1.7mgのヒノキチオールを10ccのアセトンに溶解した溶液を0.02 μ l, 0.05 μ l, 0.1 μ l, 0.2 μ lづつ注射器で打ち込んで、得られたピーク面積の平均値から検量線を作成した。

GCMSの測定条件は、キャピラリーカラムに弱極性

のDB-5ms(0.25mm ϕ ×30M)を用い、キャリアーガス(He)を19ml/minの流速で流し、カラム槽温度80 $^{\circ}$ C、気化室温度250 $^{\circ}$ C、検出器温度230 $^{\circ}$ Cの条件で、サンプルを注射器で注入後、2分間はカラム槽の温度を80 $^{\circ}$ Cに保持し、その後300 $^{\circ}$ Cまで6分間で昇温し、300 $^{\circ}$ Cで20分間保持後、80 $^{\circ}$ Cに冷却するという温度条件で測定を行った。ヒノキチオール蒸散試験は、まずペーパーディスクに各ヒノキチオール希釈液50 μ lをしみこませ、室温で1時間風乾した。次に、このペーパーディスクを図15の蒸散試験容器中央に2枚設置し、密封させた。ヒノキチオールガス濃度の測定は、蒸散試験容器を密封して24時間後のガスを注射器で各2 ml抜き取り、そのガスGCMSに注入して測定した。また、①のサンプルについては設置後のヒノキチオール蒸散濃度の経時変化についても測定を実施した。

3.2 結果及び考察

ヒノキチオールを各々異なる量しみこませたペーパーディスクを設置した容器における蒸散したヒノキチオールのガス濃度を測定した結果を図16に示す。

この結果から、設置するヒノキチオールの使用量が少なくなると容器内に蒸散するヒノキチオールの濃度が指数関数的に減少することが分かった。

特に、長崎県立大学シーボルト校による防ダニ試験での効果の境界であった2.8mg/mlの試料量の場合には、0.140ppm程度のヒノキチオールガスが蒸散していることが分かった。

また、ヒノキチオール10mg/mlの溶液を100 μ lしみこませたペーパーディスクを設置した容器におけるヒノ

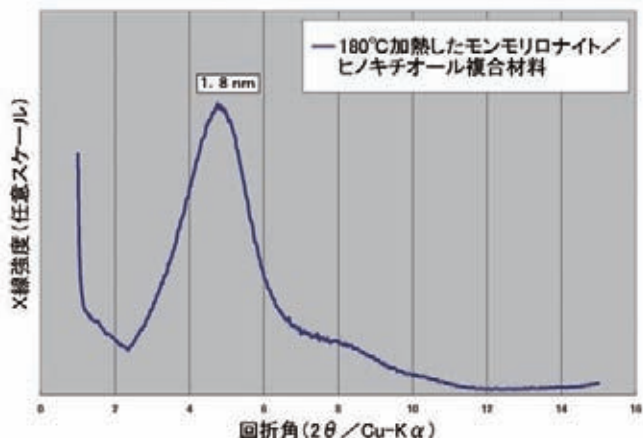


図9 モンモリロナイト/ヒノキチオール複合材料を180 $^{\circ}$ C加熱した後の粉末X線回折パターン



図13 GCMSの外観

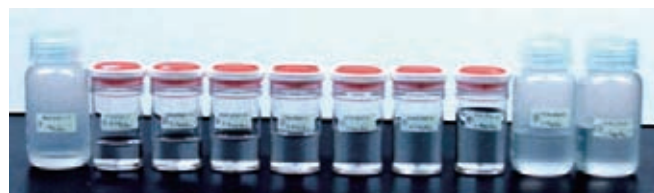


図14 ヒノキチオール希釈液

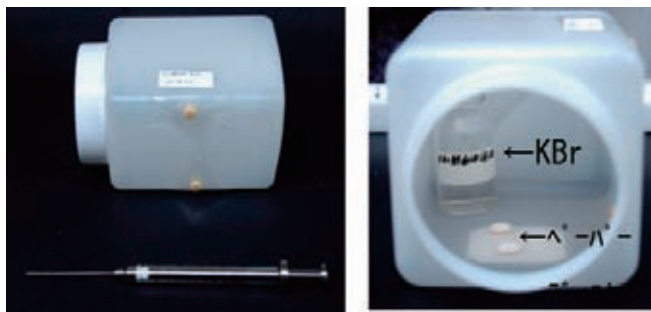


図15 蒸散試験容器(内容積約530ml)

キチオールガス濃度の経時変化を測定した結果を図17に示す。

この結果から、ヒノキチオールは初期の1時間で約60%、3時間で約80%が蒸散し、その後は徐々にしかヒノキチオールガスの濃度が増加していないことが分かった。

また、図17の試験条件での容器上部と下部におけるヒノキチオールガス濃度の違いを測定したところ、上部では約0.52ppmで、下部では約1.27ppmと高さによってガス濃度が異なることも確認できた。

これはヒノキチオールガスの比重が空気より重いことから下部に溜まり易くなったものと考えられる。

4. まとめ

ダニに対する顕著な忌避効果が認められているヒノキチオールと粘土鉱物の複合材料について、複合材料の製造条件と結晶構造との関係、複合材料からのヒノキチオールの徐放期間と耐水性、また蒸散されたヒノキチオールの濃度測定方法について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

1. 粉末X線回折の結果から、ヒノキチオールは粘土鉱物（珪酸イソフタル酸、合成マイカ）の層間に導入されていると考えられ、また、赤外吸収分光分析の結果から、層間に導入されたヒノキチオールは分子構造を大きく変えることなく存在していると考えられる。これらの結果から、ヒノキチオールは分子構造の7員環面を珪酸イソフタル酸の層状構造と平行にして分布（インターカレート）していると推定される。

2. ヒノキチオール/粘土鉱物複合材料からのヒノキチオールの徐放効果と耐水性を確認するため、シリル化処理および流動パラフィンの導入効果について検討した。トリメチルモノクロロシラン（TMS）の添加量を変えた196日間の徐放試験の結果、TMSの添加量は徐放効果に関係しないことが明らかとなった。TMS処理した複合材料に流動パラフィンを導入した試料を20日間水中で攪拌し、その後空气中に46日間暴露した試験の結果から、TMS処理を行った試料は長期間の耐水性を有していることが明らかとなった。流動パラフィンの添加による耐水性の向上は認められず、耐水性の確保はTMS処理のみで十分であると考えられる。

3. これまでヒノキチオールの揮発特性に関する知見は少なく、ダニに対する効果的な空気中の濃度の特定が困難であった。本研究ではヒノキチオールの蒸散挙動のデータを得るため、密閉容器中での蒸散濃度をガスクロマトグラフ質量分析計で測定した。その結果、固体のヒノキチ

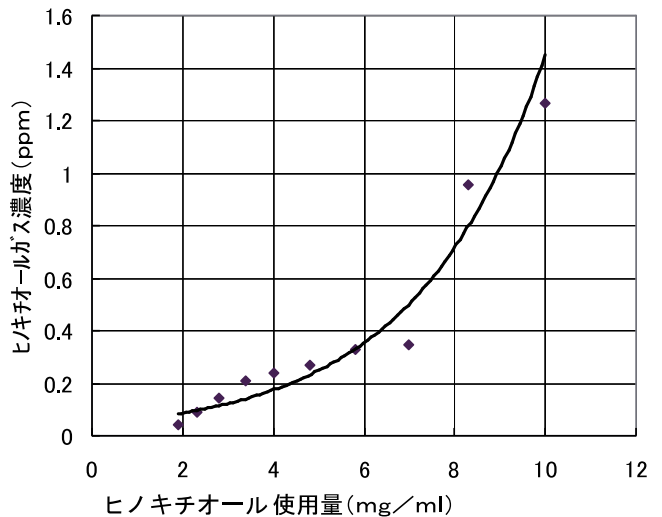


図16 ヒノキチオール蒸散濃度の使用量依存性

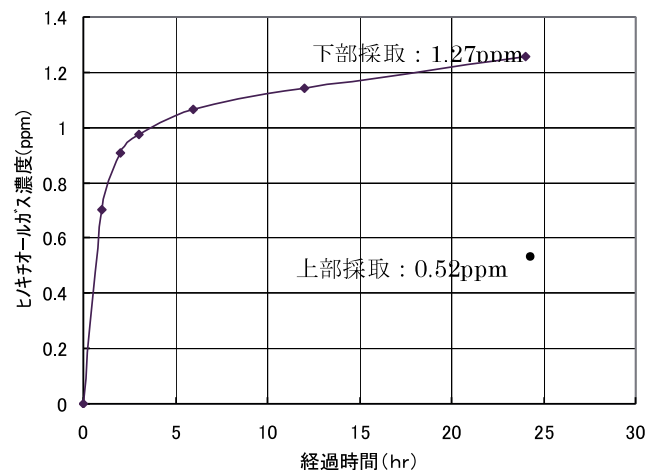


図17 ヒノキチオール蒸散濃度の経時変化

ルと共存した空気中のヒノキチオール蒸気は、個体分とは指数関数的な関係にあることが明らかとなった。また、ヒノキチオール蒸気の比重が空気より重く、徐放されたヒノキチオール蒸気が空間の下部に溜まる性質が明らかとなり、忌避剤として設置するときの注意事項が示された。

※本研究は（独）科学技術振興機構の平成20年度シーズ発掘試験B(発展型)の研究の一部として行われたものであり、ご支援いただいた関係各機関に感謝いたします。

※長崎県立大学上田成一教授、シモダアメニティーサービス下田智博社長、産総研九州センター今井主任研究員には、本研究を遂行するにあたりさまざまなご助言やご議論をしていただいた。これらの皆様方にあつく御礼申し上げます。

文 献

(特願2008-089409)