

- 連携プロジェクト研究 -

生理活性機能をもつ無機有機ナノシート材料の開発と応用

分担研究課題：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

本研究は粘土鉱物のモンモリロナイトの層間に、生理活性物質を導入して作られる生理活性ナノシート材料の生産性の向上と、ポリフェノールなど天然物との複合化を目的として行った。モンモリロナイト懸濁液(2mass%)と銀錯体を攪拌操作のみで接触させると、底面間隔値及び炭素含有量が安定化するのに5時間以上を要したが、懸濁液濃度を4mass%にすると1時間余りで安定化した。さらに、超音波を照射しつつ懸濁液と銀錯体を接触させると、懸濁液濃度2mass%、4mass%いずれにおいても、底面間隔値は1時間余りで安定化し、また、炭素含有量はわずか10分間で安定化した。モンモリロナイト懸濁液とアルミニウム水酸化物カチオンを超音波を照射しつつ接触させると、攪拌操作のみでは80 -22時間を要した反応が、50 -4時間の条件で到達できることが明らかとなった。モンモリロナイトにアルミニウム水酸化物カチオン、鉄塩及び没食子酸を添加して得られる試料の炭素含有量は0.8～2.2mass%の範囲にあり、炭素及び鉄の含有量をもとにモンモリロナイト層間における鉄と没食子酸のモル比を推定すると1：2であった。一方、鉄塩、亜鉛化合物及びエピガロカテキンガレートを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1.9～4.0mass%で、鉄とエピガロカテキンガレートのモル比は1：1であったが、亜鉛とエピガロカテキンガレートでは2：1であった。

1. はじめに

人や動植物を取り巻く生態系は、相互依存によって微妙な均衡が維持されているが、その多様性や物質循環がひとたび損なわれると、容易に修復できない変化をきたす。DDTなど薬剤の乱用による環境破壊は、現代人への警鐘となって、より安全で節度ある抑制技術へと変化してきた。そうした中で、抗菌剤及びその利用技術は人や自然と共存し、清潔、安全、快適などを求める消費者の需要に応え、多機能かつ有効な技術へと発展を続けており、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レートや一部の植物生長調節剤が導入可能であることも見出している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、本研究では生理活性ナノシートの実用化に当たり、生産性の改善のために超音波照射の効果や、種々の金属塩との組合せによる天然物複合化について検討したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 生理活性ナノシート作製における超音波照射

生理活性ナノシート製造の生産性を向上させるためには、その懸濁液濃度を高くすること（バッチ処理量の増加）と、金属錯体の層間導入（インターカレーション）に要する時間の短縮が挙げられる。本研究では、その両方に対する超音波照射の効果について検討した。実験ではまず、還流冷却器を付した500mlの三角フラスコに純水200mlをとり、その中に予め130 で2時間乾燥させたモンモリロナイト（クニミネ工業製、クニピアF）を4gまたは8g加え、80 で17時間攪拌して2mass%または

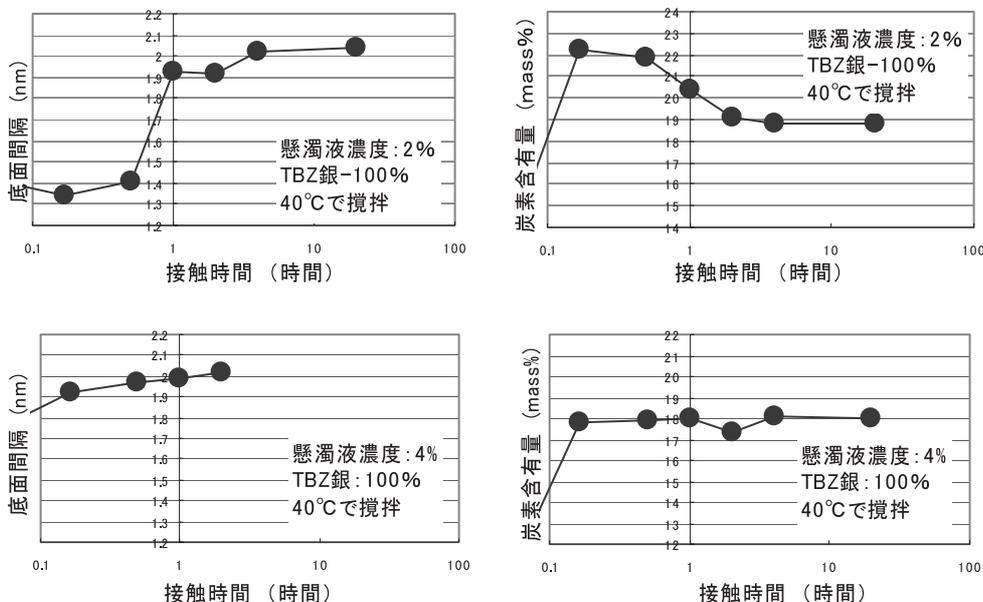


図1 モンモリロナイトへの銀錯体導入における懸濁液濃度の影響
 上段：懸濁液濃度：2mass%、下段：懸濁液濃度：4mass%

4mass%のモンモリロナイト懸濁液を調製した。このモンモリロナイト懸濁液に、その層間の陽イオン交換容量（CEC）に対応した量のチアベンダゾール銀錯体[Ag(TBZ₂)]⁺を加え、三角フラスコ全体を200W - 38kHzの超音波浴中に浸し、内容物を羽根攪拌することにより、モンモリロナイトへ銀錯体を接触させた。

モンモリロナイトとチアベンダゾール銀との接触を開始した後、所定時間毎にピペットで試料懸濁液を採取し、スライドガラス上に塗布し、これを105℃で乾燥して薄膜X線回折試料とし、接触前後のモンモリロナイトの底面間隔の変化を調べた。また、同様に採取した試料を同重量の純水で2回洗浄し、遠心沈降により固液分離した後105℃で乾燥し、CHN分析装置により試料中の炭素、窒素及び水素の含有量を求めた。

2.2 天然物の層間導入

これまでエピガロカテキンガラート(C₂₂H₁₈O₁₁, 以下EGCg)及び没食子酸(C₇H₆O₅)を鉄塩と組合せ、モンモリロナイト層間への導入を試みたが、その導入量はいずれも層間のCECを下回る結果であった⁸⁾。従って、今回、塩基性塩化アルミニウムやアスコルビン酸の添加、硫酸亜鉛との組合せなどにより、モンモリロナイト層間へのEGCg及び没食子酸の導入量増加を目指した。実験では、前記と同様

にモンモリロナイト4gを純水200mlに分散させた後、別に、FeSO₄・7H₂OまたはFeCl₃と没食子酸を1:1または1:2の割合で、またFeSO₄・7H₂O、ZnSO₄・7H₂OとEGCgを1:2の割合で純水に溶解させ、さらに0.1N-HClでpH4としたものを、それぞれモンモリロナイトの層間CECの100%に当たる量だけ加え、40℃または80℃で攪拌した。層間導入の確認は2.1記載の方法と同様に行った。また、モンモリロナイトの層間を上げ、上記配合物の層間導入を容易にする目的で、塩基性塩化アルミニウム(多木化学製、タキバイン)を予め層間CECの25%導入し、その後に層間CECの75%量の没食子酸-鉄塩水溶液またはEGCg-鉄塩水溶液を加え、前記と同様に操作した。さらに、EGCgの操作中の酸化を抑制するために還元物質であるアスコルビン酸を、EGCgに対して10mass%になるように加えた。

3. 結果及び考察

3.1 モンモリロナイト層間導入における超音波照射の効果

(1) チアベンダゾール銀錯体導入時における懸濁液濃度と超音波照射の影響

モンモリロナイトにチアベンダゾール銀錯体(以下TBZ銀錯体)を接触させ層間導入したときの試料の底面間隔値と炭素含有量の変化を図1に示す。

2mass%のモンモリロナイト懸濁液にTBZ銀を加

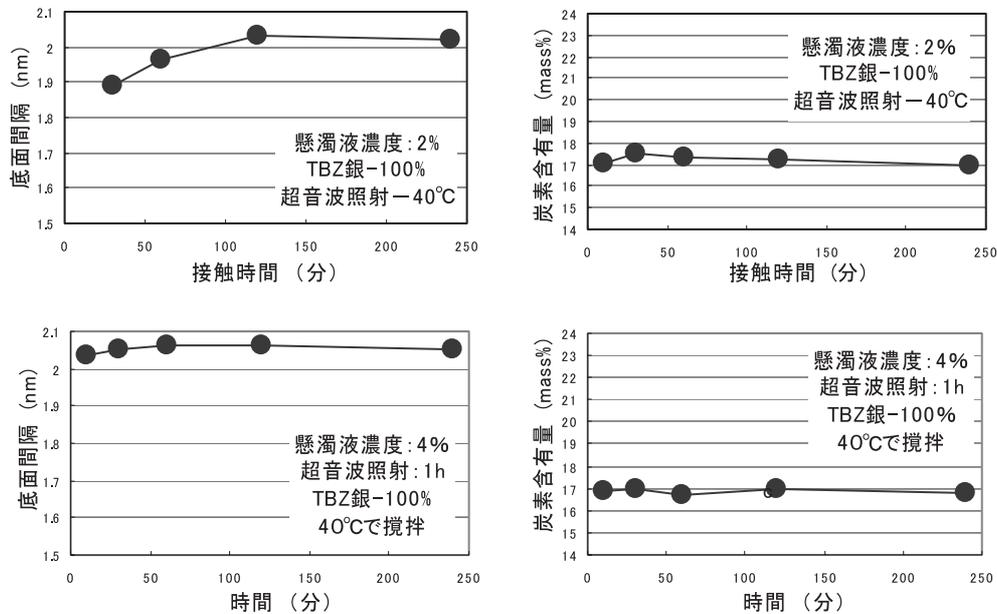


図2 モンモリロナイトへの銀錯体導入における超音波照射効果
 上段：懸濁液濃度：2mass%、下段：懸濁液濃度：4mass%

え、攪拌操作のみにより層間導入を行うと、モンモリロナイトの底面間隔は1時間後に1.9nmに、また、5時間後に2.0nm以上になった。一方、試料の炭素含有量は、接触開始10分後に既に22mass%となったが、時間の経過とともに徐々に減少し、2時間後には19mass%に落ち着いた。懸濁液濃度を4mass%にすると、底面間隔値は接触開始10分後には1.9nmになり、炭素含有量も接触開始間もなく18mass%に達しており、その後もほぼ安定している。このように、懸濁液濃度を2倍にすると、モンモリロナイトの底面間隔値の増加と、炭素含有量の安定化がともに早いことが分かった。モンモリロナイト層間への錯体導入はイオン交換反応であり、反応に参与する物質の濃度が高くなることにより、層間への銀錯体導入が加速された結果と考えられる。

次に超音波照射をしつつモンモリロナイトとTBZ銀錯体の接触を行ったときの試料の底面間隔値と炭素含有量の変化を図2に示す。懸濁液濃度が2mass%のとき、底面間隔値は接触開始10分後に1.9nmに、また、1時間後には2.03nmに達した。炭素含有量は、接触開始直後から17mass%前後で推移したが、接触30分付近ではわずかながら極大を示した。懸濁液濃度を4mass%にして同様に超音波照射しつつ攪拌を行うと、底面間隔値は接触直後から2.05nmを示し、その後の変化もほとんどな

った。また、含有炭素値も接触直後から17mass%となり、その後の変化も小さく安定化した。

以上述べたようにモンモリロナイト懸濁液の濃度が2mass%のときは、得られる試料の底面間隔値、炭素含有量がともに安定化するまでに多少の時間を必要とする。すなわち、底面間隔値が一定値まで増加するために要する時間と、一旦層間に進入した物質が層間から離れて安定した炭素含有量になるまでに要する時間（以下安定化時間）が存在する。モンモリロナイト懸濁液濃度が4mass%になると、この安定化時間は短くなっており、炭素含有量が増加した後に減少する現象は見られない。超音波照射が行われると、この傾向はさらに著しくなり、懸濁液濃度2mass%においても、上記の安定化時間は非常に短くなり、懸濁液濃度が4mass%になると、接触開始から10分程度でほぼ一定となっている。著者らは既報⁷⁾で、モンモリロナイト層間へのTBZ銀錯体導入に要する接触時間を、懸濁液濃度2mass%、40で17時間としたが、今回の結果では超音波照射を行うことにより、懸濁液濃度4mass%で10分の条件で到達することができることになり、生産性向上における効果が期待される。

ところで、上記の実験における超音波照射の効果は、モンモリロナイトとTBZ銀錯体との接触初期段階における分散効果であることがまず考えられる。その一方で、近年、超音波照射によって得られ

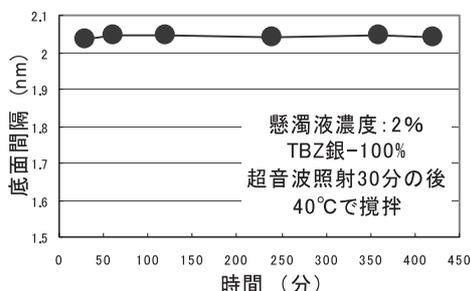


図3 モンモリロナイトと銀錯体の接触初期における超音波照射効果
(30分間超音波照射、その後は撪拌のみ)

る反応場についての報告があり⁹⁾、TBZ銀の層間導入を超音波が直接促進することも考えられる。そこで、モンモリロナイト懸濁液にTBZ銀錯体を添加した後、30分間は超音波浴中で撪拌し、その後は超音波浴から取り出し、マグネットスターラーで撪拌のみを行った。図3にこの実験で得られた試料の底面間隔値の変化を示す。試料の底面間隔値は10分後に既に2.0nmを越えており、その後の変化もほとんどない。TBZ銀錯体のモンモリロナイト層間への導入は超音波照射 - 撪拌30分で既に終わっているように見える。試料の炭素含有量は17.9mass%であることが分かったが、この値は超音波照射の連続処理を行ったときの17mass%よりも1mass%程度高いものの大きな差はない。したがって、超音波照射はモンモリロナイト懸濁液とTBZ銀錯体の接触初期にのみ行うことで充分であると考えられる。

(2) アルミニウム水酸化物カチオンの層間導入における超音波照射効果

次にTBZ銀錯体と同様に、超音波照射しつつ、モンモリロナイト懸濁液にアルミニウム水酸化物カチオン（以下AL水酸化物）を接触させたときの試料の底面間隔値の変化を図4に示す。

AL水酸化物の層間導入による底面間隔値の変化は、水温40℃ではあまり顕著ではなく、1.7nm付近にとどまっていたが、水温をわずかに10℃高めると底面間隔値は接触4時間で1.88nmまで増加した。超音波照射を行わないとき、同様の底面間隔値に到達するには、モンモリロナイトとAL水酸化物を80℃で接触させても、22時間程度を要することが分っている⁷⁾。したがって、超音波照射はAL水酸

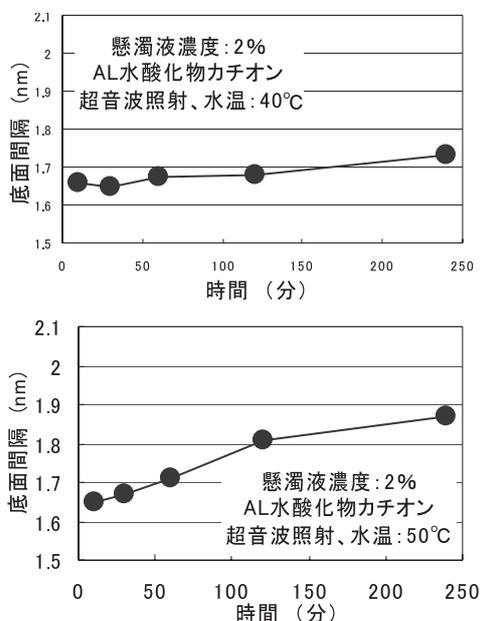


図4 アルミニウム水酸化物カチオンの導入における超音波照射の効果
(水温 上40℃、下50℃)

化物の層間導入においても効果的であると云える。

3.2 天然物導入による生理活性ナノシートの作製

(1) 没食子酸の導入による試料作製

没食子酸及びエピガロカテキンガレート導入によって作製した試料の、CHN分析及び蛍光X線分析結果を表1に併せて示す。表中の試料名は概ね作製条件に対応しており、括弧で括られた成分は混合操作が同時に行われたことを示している。ホスト化合物にはすべてモンモリロナイト（クニミネ工業、クニピアF）を用いている。

鉄塩-没食子酸を添加した試料では、含有炭素値は0.6～2.2mass%の範囲にあり、鉄に対する没食子酸の割合（配位数に対応する）を1：2とした試料で2.0mass%前後の値が得られているが、1：4とした試料では炭素は少なく鉄は最も多い結果となった。試料中の鉄はFe₂O₃として示しているが、この値は供試モンモリロナイトに元々含まれる1.9mass%の鉄分に加えて、イオン交換によって層間に移動した鉄分を含むものである。そこで、表中のFe₂O₃から1.9mass%を差し引いて層間における鉄分を推定し、この層間鉄分に対して含有炭素値をプロットした結果を図5に示す。

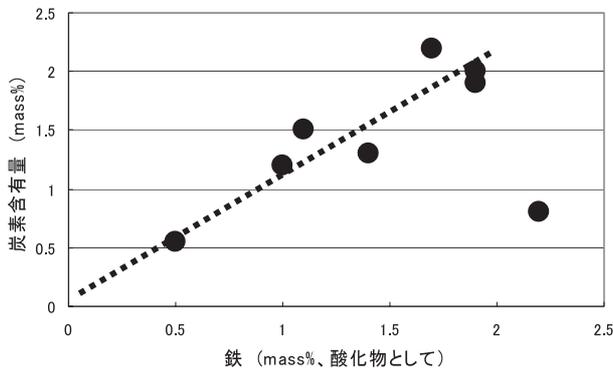


図5 鉄塩-没食子酸添加試料の鉄及び炭素の含有量

AL水酸化物を加えたほとんどの試料は、それを加えなかった試料に比べて炭素含有量が多く、AL水酸化物の添加効果があったと考えられる。AL水酸化物無添加の試料を除いて回帰直線を求めると、その勾配（炭素 / Fe₂O₃）は約1.1であった。この結果をさらに没食子酸と鉄の比に再計算すると、（没食子酸） / 鉄のモル比は2.1 / 1となる。従って、モンモリロナイト層間における没食子酸の鉄に対す

る配位数は2に近かったものと考えられる。これらの試料では陽イオンとしてのAL水酸化物が加えられており、その影響があったものと思われるが詳細は不明である。

(2) エピガロカテキンガレートの導入

次にEGCgを導入した試料の炭素含有量をみると、1.9～4.0mass%の範囲となっている。加えたEGCgの炭素分を基に導入率を求めると、18～33%と低率であった。ほとんどの試料で、EGCgの酸化を防ぐ目的でアスコルビン酸を加えているが、鉄-アスコルビン酸の組合せではモンモリロナイト層間への進入はほとんど起こらないことを予備実験で確認している。没食子酸の場合と同様に、金属成分に対して炭素含有量をプロットした結果を図6に示す。炭素量と金属酸化物量の関係を没食子酸のときと同様に勾配値で表すと1.3～2.3の範囲に広がっている。この勾配値をEGCgと鉄及び亜鉛の比に再計算すると、(EGCg) / 鉄は0.78～1.4、(EGCg) / 亜鉛は0.40～0.71となる（ともにモル比）。このように、モンモリロナイト試料における鉄に対するEGCgの比は概ね1と見なすことができるが、亜鉛

表1 金属塩と没食子酸及びエピガロカテキンガレートの添加により作製した試料の分析値

試料名 (操作順序に対応*)	温度 (°C)	炭素 (mass%)	Fe ₂ O ₃ (mass%)	ZnO (mass%)
Mont+AL _{0.25} +(FeSO ₄ +GL)-No. 1	40	1.2	2.9	
Mont+AL _{0.25} +(FeSO ₄ +GL)-No. 2	40	1.3	3.3	
Mont+AL _{0.25} +(FeSO ₄ +GL ₂)-No. 1	40	1.5	3.0	
Mont+AL _{0.25} +(FeSO ₄ +GL ₂)-No. 2	40	2.2	3.6	
Mont+AL _{0.25} +(FeCl ₃ +GL ₂)	40	2.0	3.8	
Mont+AL _{0.25} +(FeCl ₃ +GL ₄)	40	0.6	2.4	
Mont+(FeCl ₃ +GL)	40	0.8	4.1	
Mont+AL _{0.25} +(FeSO ₄ +EGCg)	80	1.9	2.8	
Mont+(FeSO ₄ +EGCg) -No. 1	40	4.0	3.6	
Mont+(FeSO ₄ +EGCg) -No. 2	40	3.5	4.4	
Mont+(ZnSO ₄ +EGCg) -No. 1	40	2.8	1.9	1.8
Mont+(ZnSO ₄ +EGCg) -No. 2	40	3.2	1.9	2.6
Mont+(ZnSO ₄ +EGCg)	80	2.8	1.9	1.9

Mont : モンモリロナイト、AL_{0.25} : アルミニウム水酸化物カチオン (Mont の CEC の 25% を添加)
 GL_{1,2} : 没食子酸 (1, 2 は Fe に対するモル比を示す)、EGCg : エピガロカテキンガレート
 FeCl₃ : FeCl₃ · 6H₂O、FeSO₄ : FeSO₄ · 7H₂O、*括弧内は予混合の後に添加したことを示す。

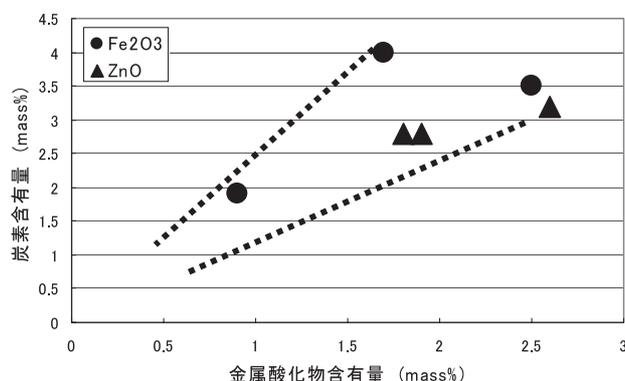


図6 金属塩-EGCg添加試料の金属酸化物と炭素の含有量

に対するEGCgの比は0.5程度と少ない。試料中の金属酸化物量とEGCg量とが正の相関を示すことは、これらが相伴ってモンモリロナイト層間に進入したことを示唆するが、EGCgの分子量は458と大きく、金属イオンと錯体を形成したとしても、モンモリロナイト層間への進入には立体障害を伴うものと考えられる。

4.まとめ

(1)生理活性ナノシート材料の生産性の向上のため、モンモリロナイト懸濁液の濃度と反応速度の両面において改善を試みた。

(2)モンモリロナイト懸濁液と銀錯体を攪拌操作のみでを接触させた場合、懸濁液濃度2mass%では底面間隔値及び炭素含有量が安定化するのに要する時間は5時間以上であったが、懸濁液濃度を4mass%にすると1時間余りで安定化することが分かった。これは反応系濃度の増加によって、イオン交換反応が促進された結果と考えられる。

(3)超音波を照射しつつモンモリロナイト懸濁液へTBZ銀錯体を接触させると、懸濁液濃度2mass%、4mass%いずれにおいても、底面間隔値は1時間余りで、また、炭素含有量はわずか10分間で安定化した。

(4)超音波を照射しつつモンモリロナイト懸濁液へアルミニウム水酸化物カチオンを接触させると、通常80-22時間で得られる底面間隔値に50-4時間で達することが分かった。

(5)モンモリロナイトに鉄塩-没食子酸を添加した試料では、炭素含有量は0.6~2.2mass%の範囲にあり、モンモリロナイト層間における鉄と没食子酸

の比は1:2であると推定される。また、アルミニウム水酸化物カチオンを予め添加すると、没食子酸の導入に有利に働く。

(6)鉄及び亜鉛 EGCgをモンモリロナイトに接触させて得られる試料のEGCg/金属(モル比)はそれぞれ、0.8~1.4(鉄)、0.4~0.7(亜鉛)であった。

文献

- 1) 例えば、繊維製品新機能評価協議会、「抗菌加工製品の概要」、JAFET通信創刊号
- 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、「陶磁器製品の抗菌処理に関する研究」、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)489-495、2001
- 6) 成田榮一、粘土科学、40(3)、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(50)、pp.1-5、2004年1月
- 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年12月
- 9) 例えば、飯田康夫、超音波利用技術集成、エヌ・ティー・エス29-39(2005)

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、長崎大学大学院、県立長崎シーボルト大学、産業技術総合研究所中部センター、及び(株)微研テクノスとの共同で行った研究の一部として行われた。