

# 特別講演1

## ゼオライト研究を振り返って

(産総研) ○水上富士夫

### 1. はじめに

大まかに言って、研究者には、特定の課題あるいは分野を深く研究する縦型と分野を跨いでいろいろな課題に取り組む横型があるように思われる。科学ならびに技術の発展には、両方が必要であり、それらが太くバランスよく絡み合っこそ、奥行きのある質の高い科学ならびに技術が生まれ発展するものと思う。私は、研究の産湯に理学部で浸かったことから、縦型研究とくに特定分野の学問の深化に憧れ、公的研究機関に職を得たつもりであったが、いつの間にか、当初の志とは裏腹に、きわめて細いのだが、まぎれもない横型研究者になっていったように思う。したがって、無機も有機もバイオも、触媒もセラミックス素材も、均一系も不均一系も、いずれも浅く少しずつではあるが扱ってきた。私のゼオライト研究も同様で、ゼオライトの合成（新規、固相、膜）、触媒への利用（ナフタレンやトルエンのアルキル化、ナフサからの低級オレフィン合成等）、分離膜への利用（アルコールと水の分離）、バイオへの応用（タンパク質の吸着・リフォールディング）などと点在しており、全く一貫したものがない。お恥ずかしい限りである。このようなわけで、筋の通った纏まったゼオライト研究の話はできないので、関連性のないゼオライト研究、具体的には、ゼオライトの合成、水分離膜への利用およびタンパク質のリフォールディングへの応用の細切れのお話になることをあらかじめお許しいただきたい。

### 2. ゼオライトの合成

私がゼオライト合成に関わり始めた当時（20余年前）、ゼオライトの大きな単結晶、透明膜およびバインダーレス成型体を作れば、それは大きなトピックスとして扱われる時代であった。そのため、私たちはこれらを狙ってみた。

大型単結晶については、合成時にマイクロ波や超音波を利用すると、従来にくらべより大きなサイズの結晶が得られることを認めたが、狙いとするミリサイズ以上のものは得られなかった。

透明膜の合成では、水銀面上で高分子微粒子の無欠陥二次元結晶が形成されることをヒントに、水銀面上でシリカライトの水熱合成を行ったところ、粒子径の揃った多結晶からなる透明膜が得られた（図1）。この膜の水銀面に接触していた表面は粒子が配向しているうえに、粒子間空隙がなく円滑であった。膜は、直鎖と分岐のパラフィンを分離する顕著な分子篩性を示した。

バインダーレス成型体については、シリカやシリカ・

アルミナ等の成型体をそのままゼオライト化できれば得られるはずであり、これは即、ゼオライトの固相合成であるということで、ゾルゲル法で調製した結晶化調整剤入りシリカ・アルミナ粉末およびそれから得られる成型体ペレットをガラスアンプル中に入れ封じ加熱したところ、容易にゼオライト化し、バインダーレス成型体、具体的にはゼオライトペレットも得られた。このゼオライト化は、オートクレーブ中スチーム雰囲気下で加速される。当然のことながら、スチーム調理器でもゼオライト化は円滑に進行し、この場合はオートクレーブに比べ空間的制約ははるかに少ないという利点がある。

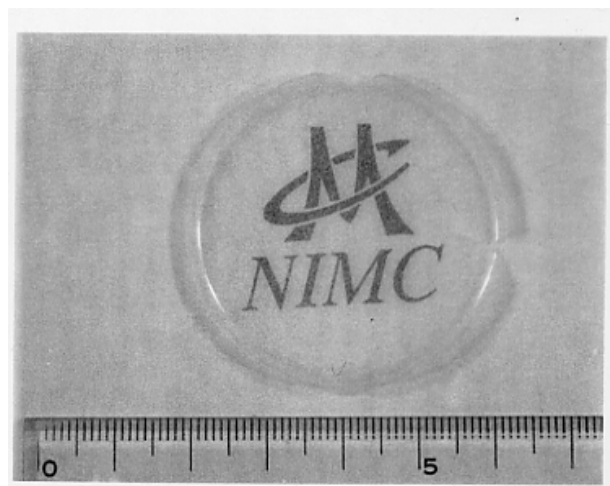


図1. 水銀面上で合成した透明シリカライト膜

固相合成で作製したZSM-5ペレットを硬質ガラス管中に融着し、メタノールによるトルエンのメチル化反応の膜触媒として用いたところ、p-キシレンが紛体の同じZSM-5触媒に比べ、高効率で生成した。このペレット中にはマクロ孔やメソ孔が多々存在するが、それらは、アルコキンドの加水分解を利用すれば、容易に塞ぐことができると考えられるので、ペレットにこの種の処理を施せば、p-キシレン選択性はさらに飛躍的に向上しよう。

### 3. 水分離膜

微小重力下でのゼオライト合成実験で、プレート状ゼオライト多結晶膜をテフロン内筒壁上に認めたことが、私たちのゼオライト分離膜研究の発端であった。研究対象は、最初は自立膜であったが、脆く壊れやすいので、早々に、支持ゼオライト膜へと移行した。多孔質のステンレススチール基板上に作製したシリカライト膜で、アルコールが水から高効率で分離濃縮できることを世界に

先駆け実証した。この実証で、世界のゼオライト分離膜研究が大いに鼓舞・加速されたものと思う。その後、支持体およびゼオライトの種類・構造など種々検討を行い、私たちのグループでは、現在、支持体としては市販の多孔質セラミックスチューブやNOKからの技術供与による自前作製の多孔質アルミナチューブを用いるようになってきている。自前の多孔質アルミナチューブの方が、市販品よりは総じて高い性能が得られる。アルミナチューブの細孔がより小さく、より揃いチューブ表面が円滑なうえに、管肉厚が薄いことが、高性能が得られる理由である。水分離用ゼオライトとして、A型ゼオライトが最もよく知られており、すでに実用化され市販されているが、A型膜は酸に弱い。私たちは、チャバサイト（CHI）膜が耐酸性に優れていることを発見した。このCHI膜は、酢酸中に一昼夜浸漬しても壊れないうえ、市販A型膜に匹敵する水分離性能を示す。

上述のように、CHI膜は、酢酸中で使用可能であるので、典型的な平衡反応であるエステル合成反応の平衡を生成系にずらし、エステル収率を高めるために使用することができる。具体的には、このCHI膜を酢酸とアルコールからなるエステル合成溶液中に浸し、一方の生成物である水を逐次除去することにより、エステルを、酢酸とアルコールの1：1反応溶液においてでさえも、高効率で得ることができる（表1、図2）。

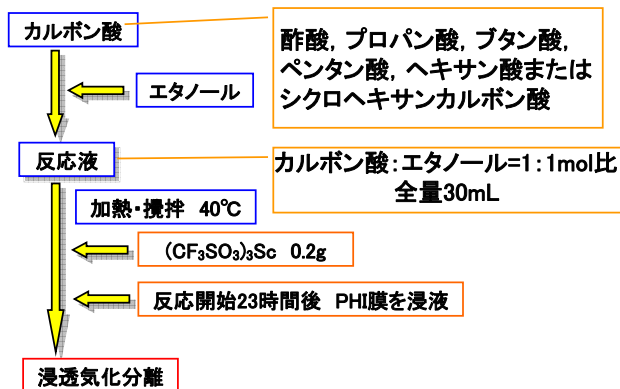


図2. 浸透気化支援エステル化反応

#### 4. タンパク質のリフォールディング

この研究は元をただせば、私の非常に親しい友人のバイオの先生から学生を預かったことから、無機化学とバイオとの境界領域の研究を行う羽目になり、タンパク質等バイオポリマーの吸着・分離用に、ゼオライト等の金属酸化物を検討したことで生まれたものである。全く異なる分野の協力、融合で生まれたものなので、私としては、オリジナリティも高く面白いものと感じている。

金属酸化物に吸着したタンパク質を脱離・回収する過程で、金属酸化物がβ-ゼオライトであるとタンパク質が巻き戻り（リフォールディング）活性となることを発見した。リフォールディングは、タンパク質の大量合成

に必須不可欠な技術と言われている。タンパク質を最も

表1. 浸透気化支援エステル化反応成績

R <sub>1</sub> COOH	Conversion (%)		Time (h)
	Without PV	With PV	
Ethanoic acid	74	91	100
Propanoic acid	73	96	95
Butanoic acid	69	90	96
Pentanoic acid	62	87	76
Hexanoic acid	88	98	94
Cyclohexane carboxylic acid	64	88	96

安価にしかも大量に合成・発現する技術は、遺伝子組み換えを行った大腸菌による発現とされているが、この方法では、インクルージョンボディと呼ばれる不活性なタンパク質が得られることが非常に多いためである。不活性なタンパク質を溶解させたのちに、β-ゼオライトに吸着せ、脱離させるという簡単な操作（図3）で、60種以上のタンパク質のリフォールディングに成功した。本技術は、近く、リフォールディングキットとして市販されることになっている。

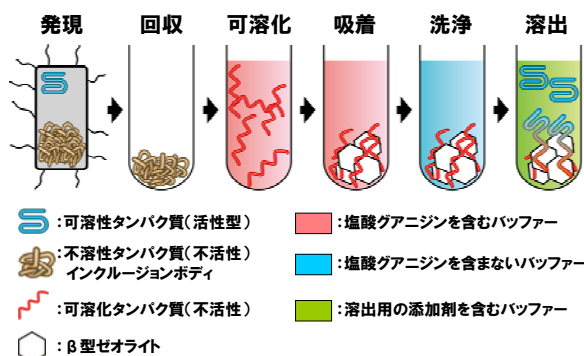


図3. β-ゼオライトによるリフォールディング

#### 5. おわりに

周知のように、ゼオライトの主たる構成元素はケイ素、アルミニウムおよび酸素であり、これらはいずれも典型元素であり軽元素であるので、d電子やf電子をもたない。しかしながら、ゼオライトは多様な物性と広範な用途を生み出しており、これはひとえにその構造に由来する。理論的に予想され得る構造からいえば、現在得られているゼオライトの種類はまだまだ少ないし、ゼオライトの構造は実に美しく分子建築の極みであると思うので、若い方々には夢と希望をもって、新規構造のゼオライト合成に挑戦していただきたい。この合成がゼオライトの学術ならびに技術を広げ深化させる元であり、さらなる広範多様な用途展開の源となるからである。

水上 富士夫 みずかみ ふじお (f-mizukami@aist.go.jp)

# 特別講演2

## 銀ゼオライトの抗菌剤への応用

(株)シナネンゼオミック) 工藤清孝\*、北村英樹、木崎樹里

### 1. はじめに

1970年代の記憶として、“通勤快足”という抗菌加工品の流行を思い出しますが、その当時の抗菌加工品向けの抗菌剤は有機物が中心でした。一方で人々は生活の知恵として、金属イオンが微生物の繁殖を抑制することも知っていました。その金属イオンの中でも、銀イオンは他の金属イオンよりも低い濃度で抗菌性能を示すことが知られています。

弊社は、この銀イオンの特異的な抗菌性能を利用した新たな抗菌剤を開発するため、銀イオンの担持体としてゼオライトに着目し、工業的に有用な抗菌剤を開発し、現在様々な抗菌加工品に利用され、材料の微生物劣化を抑制する技術にも活用されています。

### 2. 銀ゼオライト

工業的に生産されるゼオライトのひとつとして、洗剤用ビルダーなどに利用されているA型ゼオライトの価陽イオンの選択性は、 $\text{Ag} > \text{Tl} > \text{Na} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Rb} > \text{Li} > \text{Cs}$ の順であることは周知ですが、このゼオライトと銀の相性の良さは、銀系抗菌剤を効率的に生産できること、各種ポリマー材料に添加した後に銀の消費が少ないのではないかなど抗菌剤の商品開発として有用なポイントと考えました。



上記のイオン交換は、工業的な生産でもほぼ100%右側に速やかに進み、高価な銀原料を無駄なく活用することができることから、工業製品として十分に利用できます。



図1 ゼオミック原体の電子顕微鏡写真

### 3. 抗菌剤としての応用

この銀ゼオライトがどのような菌に抗菌性能を及ぼすか、最小発育阻止濃度(MIC)を測定したところ、多くの菌に対して62.5~250ppmであることがわかり、既存の抗

表1 ゼオミックの最小発育阻止濃度(MIC)：一般細菌

[試験菌株] [MIC (ppm)]

<i>Bacillus cereus</i> var <i>mycoides</i> (セリ菌) ATCC11778(芽胞)	125
<i>Bacillus subtilis</i> (枯草菌) ATCC6633(芽胞)	250
<i>Vibrio parahaemolyticus</i> (腸炎'ブ'菌) IFO 12711	62.5
<i>Salmonella gallinarum</i> gallinarum (卵形菌) IFO3163	125
<i>Enterobacter aerogenes</i> (エリ菌) IFO13534	125
<i>Escherichia coli</i> (大腸菌) IFO3301	62.5
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (緑膿菌) IIDP1	62.5
<i>Staphylococcus aureus</i> (黄色'ド'球菌) ATCC6538P	250
<i>Streptococcus faecalis</i> (腸球菌) ATCC8043	125
<i>Lactobacillus casei</i> (乳酸菌) ATCC7468	250
<i>Escherichia coli</i> O-157:H7 (腸管出血性大腸菌)	125

菌剤と比較して遜色のないものであることがわかりました(表1)。

また、プラスチックや塗料などのポリマー材料に対して、それらに広く使われている無機顔料と同じような方法で添加することが可能であり、多くのポリマー材料に対して1%前後の添加率で抗菌性能を発揮することがわかり、既存の抗菌剤と比較して商業価格的に競合できるレベルであることも実感しました。

さらには安定な材料であることから、生産後の長期の保管に問題なく、加工現場の添加剤として十分に工業的な価値があります。

### 4. 銀ゼオライト添加品の抗菌特性と評価方法

ご存知のように多くのゼオライトは、水や有機溶媒に対して難溶性であり、銀ゼオライトが添加されたポリマー材料の表面に露出する粒子も難溶性ですから、その抗菌加工製品の表面で長期に渡って抗菌性能を確保することができます。

一方で可溶性の抗菌剤やポリマー材料からブリードアウトする有機系抗菌剤とは異なり、銀ゼオライトを添加した抗菌加工品から距離がある菌に対しては、その抗菌性能を及ぼすことができず、抗菌加工品の表面で抗菌効果を発揮します。

樹脂成型品(練り込み)

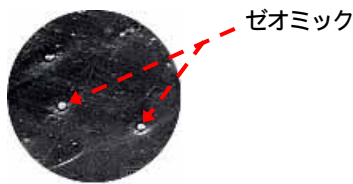


図2 ゼオミック加工品の電子顕微鏡写真

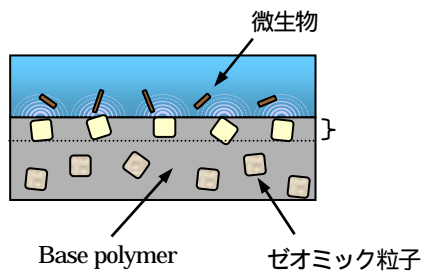


図3 表面への粒子の露出 抗菌効果

また、アルコール消毒や塩素剤消毒のような即効性はなく、ある程度の時間を必要として生菌数を減少させることもわかりました。そこで、このような遅効性の抗菌剤を使用した抗菌加工品の評価方法として、プラスチック製品などには JIS Z 2801 や繊維製品などには JIS L 1902 が制定されることに至りました。

## 5. 銀ゼオライトの安全性と各種の応用製品

身の回りの抗菌加工製品に使用される抗菌剤は、人々に害を与えずに抗菌性能を発揮することが理想的です。そこで弊社は、この銀ゼオライトについて動物実験などを実施してその安全性を確認しています。特に1996年に発生したO-157による食中毒事故をきっかけに起きた抗菌加工品ブーム以降、抗菌剤に対する安全性の確保が強く求められています。

また、生活社会の中では、抗菌加工品に関する自主規格作りを目的に、業界団体である抗菌製品技術協議会(SIAA)の設立など、各種の工業団体の中で抗菌剤や抗菌加工製品の規格化も整っており、抗菌性能の評価試験方法のJIS化も、その流れのひとつと言えます。

さらには、日本で生まれたと言っても過言ではない抗菌文化は、必然的に国際的な広がりを見せており、JIS抗菌試験法がほぼそのままISO化されました。

同時に、日本から抗菌剤の輸出も始まっており、その安全性と安定性を証明する形で海外の許認可も必要になっています。

なお、銀ゼオライトが利用されている様々な抗菌加工品の事例は、講演の中で紹介させていただきます。

## 6. 微生物劣化の抑制事例の紹介

下水道施設用のコンクリート製品が、添付図のメカニズムのように微生物が原因で腐食劣化し、所定の耐用年数よりも早く老朽化して道路陥没などの問題を引き起こしていますが、そのコンクリート用抗菌剤として、銀銅ゼオライトを応用した添加剤が使用されています。

硫化水素の発生  
硫化水素の気相中への拡散  
硫酸の生成(微生物の関与)  
硫酸カルシウムの生成  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$   
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
(二水石膏)

(硫酸とコンクリートの主成分である水酸化カルシウムが反応して、硫酸カルシウム(二水石膏)を生成)

コンクリートの劣化

$3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{z}3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 26\text{H}_2\text{O}$

(アルミン酸カルシウム/セメント中)

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

(エトリンガイト)

コンクリートの脆弱化

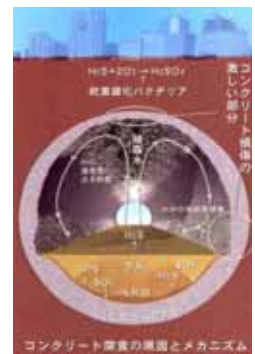


図4 微生物によるコンクリートの腐食劣化のメカニズム

ライフラインである下水道施設に対する抗菌剤を用いた長寿命化は、陥没事故を未然に防ぐだけではなく、昨今の公共事業費の縮減のためにも重要であり、公共性の面から下水道関連の公的技術審査証明や登録を頂いて、公共事業の一端として活用されています。

## 7. おわりに

上記のように抗菌剤は生活の回りで様々な製品に活用されていますが、そのひとつである銀イオンの有用な抗菌性能を発揮させる担持体としてゼオライトが利用されていることをご紹介させていただきました。弊社は抗菌剤メーカーの立場からゼオライトを捉えています。ゼオライトの様々な機能が、今後も社会に役立つことを切に望みます。

連絡先 E-mail : kudo@zeomic.co.jp

代表者氏名 工藤清孝\* くどうきよたか

北村英樹 きたむらひでき

木崎樹里 きざきじゅり