

合成・精製ナノクレイの粒子サイズに関する研究

研究代表者 小川久美子 国立医薬品食品衛生研究所 病理部長

研究協力者 上原誠一郎 九州大学大学院理学研究院地球惑星科学部門 助教

研究要旨

本研究では、2種の合成および精製ナノクレイであるスメクトンおよびクニピアについて、粒子サイズ、形状および組成について電子顕微鏡を用いて検討した。走査電子顕微鏡および透過電子顕微鏡による解析から、クニピアおよびスメクトンの凝集は見られず、粒径は、最小値は共に $10\mu\text{m}$ であったが、最大値と平均値は、飼料との混合により原体と比較して低下しており、挫滅により粉碎されたと考えられた。全体にクニピアよりもスメクトンの方が、小さい傾向にあったが、試料によっても巾があると考えられた。また、クニピアは層状に重なった板状構造を示し、スメクトンはスポンジ状の構造をした小型球状構造を示しており、その壁構造の厚さは、数 $\text{nm}\sim 10\text{nm}$ であった。さらに、クニピアは縁がめくれあがる構造が観察された。今回実施した化学組成の検討では、クニピアはケイ素についてアルミニウムが多く、スメクトンはケイ素についてマクネシウムが多く含まれており、組成が異なっていた。

A. 研究目的

ナノ関連物質の毒性は、粒子サイズによって異なる可能性がある。本研究では、被験物質の粒子サイズ、形状および組成を検討することを目的としている。本年度は2種の合成および精製ナノクレイである、スメクトンおよびクニピアについて電子顕微鏡による観察を行った。

B. 研究方法

ナノクレイはラットへの経口投与試験に用いている、スメクトンとクニピアの2種類の粉末を使用した。飼料にそれぞれ0%, 0.2%, 1.0%, 5.0%の割合で混合したペレット飼料も試料とした。

走査電子顕微鏡（SEM）観察試料は、スライドガラスに銅製のテープを張り付けた後、それぞれの試料をカーボンテープによって張り付けた。ナノクレイ粒子のチャージアップが激しいため、炭素蒸着は厚め（30 nm 以上）にした。観察は、九州大学のエネルギー分散型X線分析装置（Oxford

製）を装着した日本電子製 電界放出型走査型電子顕微鏡JSM7001Fを使用し、加速電圧：15 kV 、照射電流：5 nA $\text{WD} = 10\text{mm}$ とした。2次電子像（SE像）、反射電子像（BSE像）、X線像について検討した。

透過電子顕微鏡（TEM）観察試料は、粉末の原体をガラス管いれイソプロピルアルコールを加え超音波分散させ、マイクログリッドを張ったCuメッシュに滴下し乾燥させて作成した。今回はTEM像とその制限視野電子回折パターン（SAED）とEDSスペクトルの収集を行い、化学組成の定量値も示した。またクニピアとスメクトンの1粒子についてSTEMモードでも観察しX線マッピングをとった。観察は、ショットキー電子銃（SE電子銃）Schottky-emission electron gun, SE electron gun電子銃をもつ日本電子製 JEM-3200FSK300kVを使用し、加速電圧：300 kV とした（分解能は0.15 nm ）。 Ω フィルタ（電子線のエネルギー分光を行う）とEDS（試料から発生する特性X線を検出

: 元素分析に利用) を装着し, 像は通常の蛍光板あるいはGatan製のCCDカメラで検討した。

C. 研究結果

試料を混合させた飼料中のモンモリロナイト粒子を特定するために, まず, 低倍率で特性 X 線を用いたマッピング像を取得した。これにより Si を含む粒子を探した。この結果を BSE 像と SiKaX 線像の重ね合わせを各混合飼料について作成した。

(1) 試料1 クニピアールF 原体

クニピアールFの粒径は, 最大 600 μm 、最小 10 μm 、平均 300 μm であり, 化学組成は $\text{Si} > \text{Al} > \text{Mg}$ であった (Fig. 1)。(0.2、1、5%混合飼料も同様) 平べったく板状のものと穴が多数空いているものの二種類が見られた。板状のものは表面にあまり起伏がなくのっぺりとしており, 縁が大きくめくれあがっているものが多かった (Fig. 2)。そうした部位では, 約 1nm を単位として数枚重なった構造が観察された (Fig. 3)。穴の開いているものは表面に樹皮上の筋が見られた。穴の周囲には Ca と S の濃集が見られた。これは石膏 (gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) あるいは硬石膏 (anhydrite, CaSO_4) と考えられた。制限視野電子回折パターンでは, 層状のモンモリロナイトが不規則に重なっていることを示すリング状のパターンが観察された (Fig. 4)。

(2) 試料2 クニピアールF 0.2%配合飼料

クニピアールFの粒径は 10 μm (1 サンプルのみ) 30 倍でマッピングを行ったがクニピアールFは見られなかった。より高倍の 150 倍でマッピングを行ったところ一か所のみクニピアールFを確認した。他とは混ざっておらず, 単体で存在していた。

(3) 試料3 クニピアールF 1%配合飼料

クニピアールFの粒径は最大 100 μm 、最小 30 μm 30 倍でマッピングを行ったところ, 5,6 か所にクニピアールFが観察された。そのうち二ヶ所にてより高倍でマッピングを行った。サイズの大小にかかわらず, ほぼ単体で存在していた。

(4) 試料4 クニピアールF 5%配合飼料

クニピアールFの粒径 最大 150 μm 最小 50 μm 平均 100 μm 30 倍でマッピングを行ったところ, 多くのクニピアールFが観察された。そのうちの二ヶ所にてより高倍でマッピングを行った。サイズにかかわらずほぼ単体で存在しており (Fig. 5)、すきまに飼料を内包しているものも見られた。

(5) 試料5 スメクトンST 原体

スメクトンSTの粒径は, 最大 200 μm 、最小 10 μm 、平均 100 μm 程度であり, 化学組成は, $\text{Si} > \text{Mg} > \text{Al}$ であった (Fig. 6)。(0.2、1、5%混合飼料も同様) ほとんどが球状で, 表面に微細な起伏が見られた。拡大するとスポンジ状~しわ状の構造を取っていることが分かり (Fig. 7, 8)、しわの厚さは, 10 nm 程度の部位もみられた。制限視野電子回折パターンでは, 折りたたまれたしわ状のサポーナイトよりなっていることを示すリング状のパターンが観察された (Fig. 9)。

(6) 試料6 スメクトンST 0.2%配合飼料

スメクトンSTの粒径は, 最大 15 μm 、最小 15 μm 、平均 15 μm 30 および 60 倍でマッピングを行ったところ, 二か所のみスメクトンSTが確認でき, どちらもほぼ単体で存在していた。

(7) 試料7 スメクトンST 1%配合飼料

スメクトンSTの粒径は, 最大 80 μm 、最小 10 μm 、平均 50 μm 30 倍でマッピングを行った。数か所にてスメクトンSTが確認され, そのうち一ヶ所にてより高倍でマッピングを行った。サイズの大小にかかわらず, ほぼ単体で存在していた。

(8) 試料8 スメクトンST 5%配合飼料

スメクトンST粒径は, 最大 80 μm 、最小 10 μm 、平均 50 μm 30 倍でマッピングを行った。大量のスメクトンSTが確認され, そのうち一ヶ所にてより高倍でマッピングを

行った。サイズの大小にかかわらず、ほぼ単体で存在していた (Fig. 10)。

該当なし

D. 考察

クニピアおよびスメクトンの凝集は見られず、粒径は、最小値は共に $10\mu\text{m}$ であった。最大値と平均値は、飼料との混合により原体に比較して低下しており、挫滅により粉砕されたと考えられた。全体にクニピアよりもスメクトンの方が、小さい傾向にあったが、試料によっても巾があると考えられた。また、クニピアは層状に重なった板状構造を示し、スメクトンはスポンジ状の構造をした小型球状構造を示しており、その壁構造の厚さは、数 $\text{nm}\sim 10\text{nm}$ であった。さらに、クニピアは縁がめくれあがる構造が観察されており、薄い破片も含まれると考えられた。

今回実施した化学組成の検討では、クニピアはケイ素についてアルミニウムが多く、スメクトンはケイ素についてマクネシウムが多く含まれており、組成が異なっていた。

E. 結論

クニピアおよびスメクトンの最小粒子の粒径は $10\mu\text{m}$ 程度であるが、それぞれが、数 $\text{nm}\sim 10\text{nm}$ の層状～壁状の構造物であることが確認された。また、この二つのナノクレイに含まれる化学組成には相違がみられた。

F. 研究発表

1. 論文発表

該当なし。

2. 学会発表

該当なし。

G. 知的財産権の出願・登録状況

(予定を含む。)

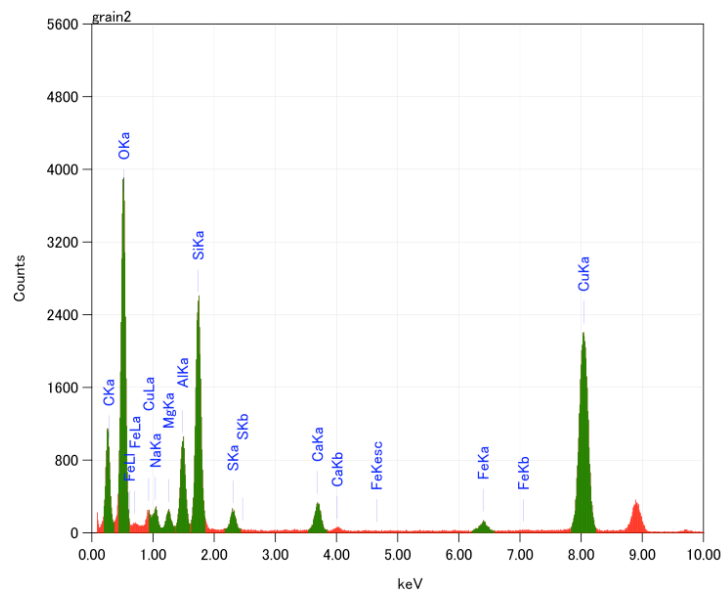
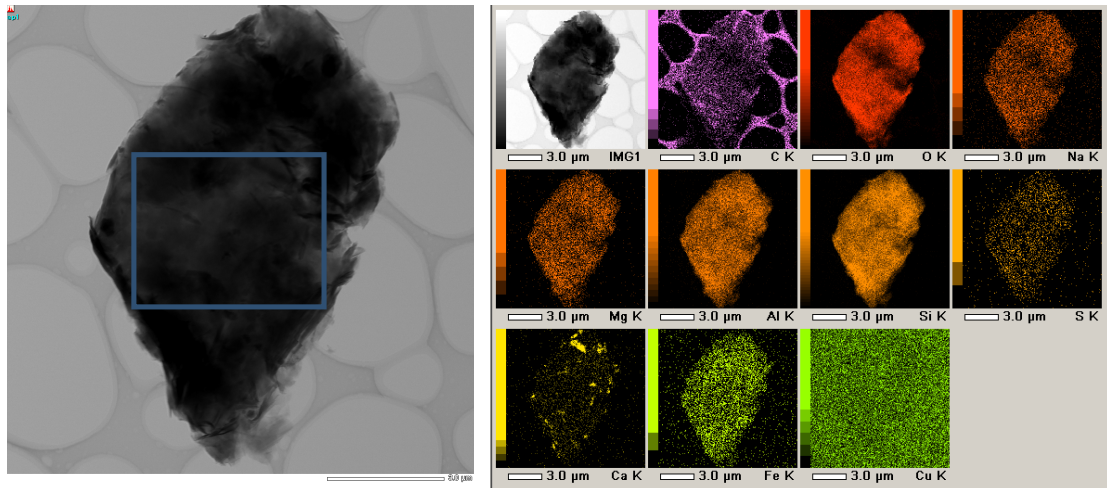
1. 特許取得

該当なし。

2. 実用新案登録

該当なし。

3. その他



元素	(keV)	カウント	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O			48.51						
Na K	1.041	2233.41	2.80	0.60	3.99	Na2O	3.77	0.44	1.1785
Mg K	1.253	1892.55	2.15	0.69	5.79	MgO	3.56	0.32	1.0660
Al K	1.486	9469.51	10.53	0.86	12.79	Al2O3	19.89	1.42	1.0452
Si K	1.739	24735.38	26.31	1.01	61.43	SiO2	56.28	3.40	1.0000
S K	2.307	2412.50	2.89	1.02	5.90	SO3	7.21	0.33	1.1251
Ca K	3.690	3763.11	4.52	0.78	7.39	CaO	6.32	0.41	1.1288
Fe K	6.398	1453.04	2.30	0.91	2.70	FeO	2.96	0.15	1.4900
合計			100.00		100.00		100.00	6.46	

Fig. 1 クニピア原体の透過電顕 STEM モードによる観察
化学組成はSi>Al>>Mgであった。

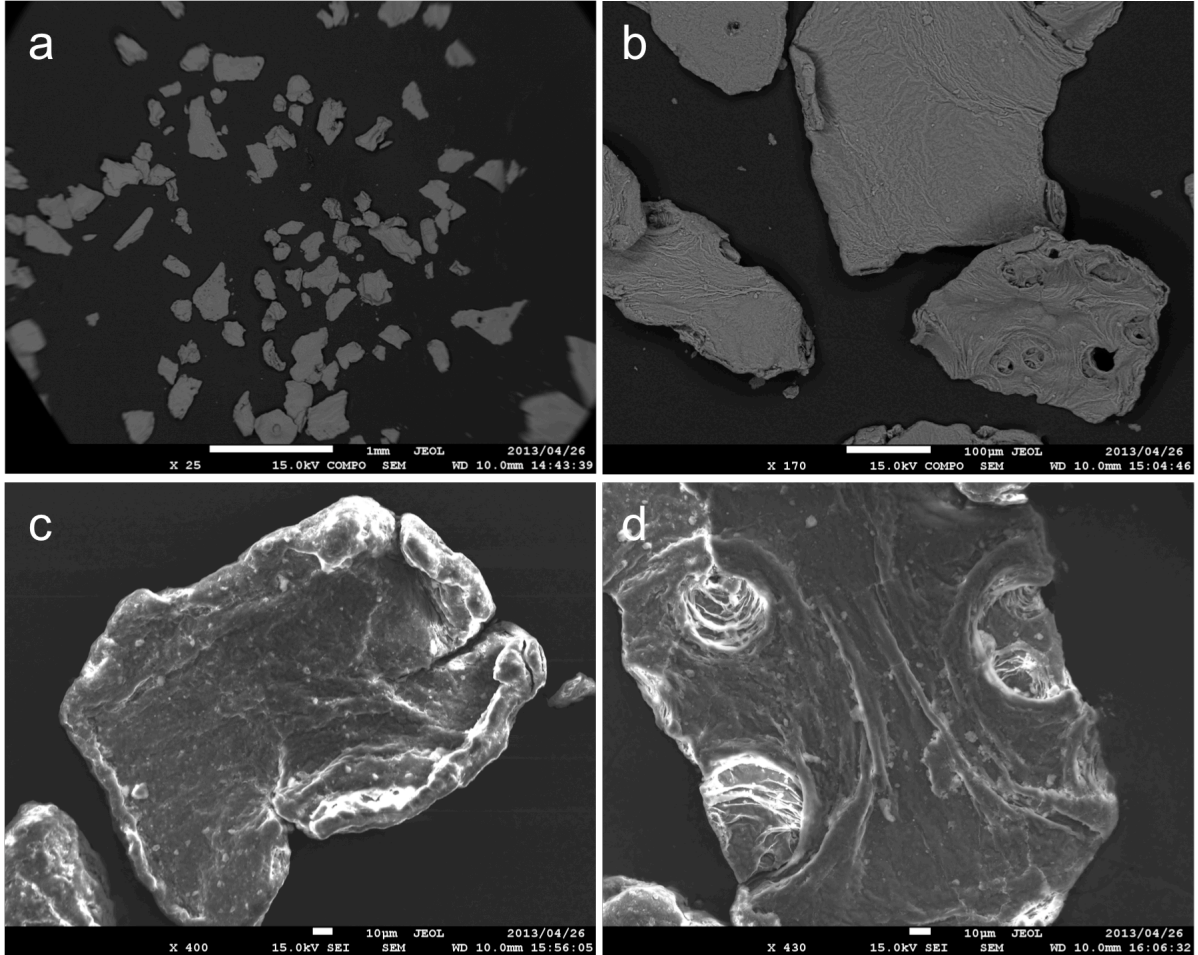


Fig. 2 クニア原体の走査電顕像

a,b: 反射電子 (BSE) 像、c,d: 2次電子 (SE) 像

平べったく板状のものと穴が多数空いているものの二種類が見られる。板状のものは表面にあまり起伏がなくのっぺりとしており、縁が大きくめくれあがっているものが多く、穴の開いているものは表面に樹皮上の筋が見られる。穴の周囲にはCaとSの濃集が見られる。

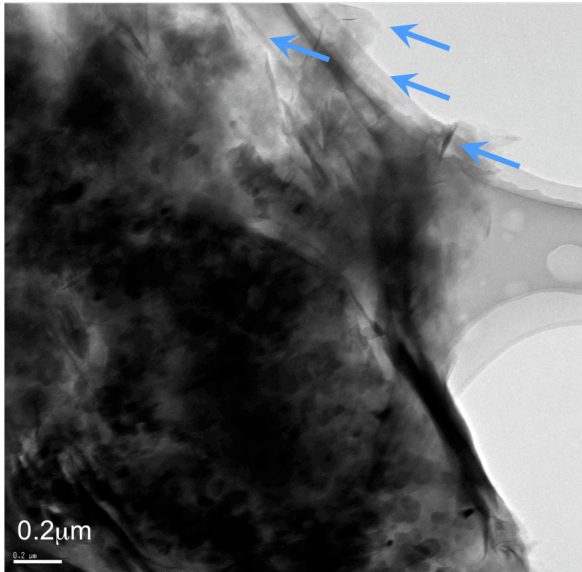


Fig. 3 クニピア原体の透過電顕 SA イメージ
 粒子の端は、薄い結晶がめくれ、筋状にみえ(矢印)、約 1nm を単位とし数層重なっている。

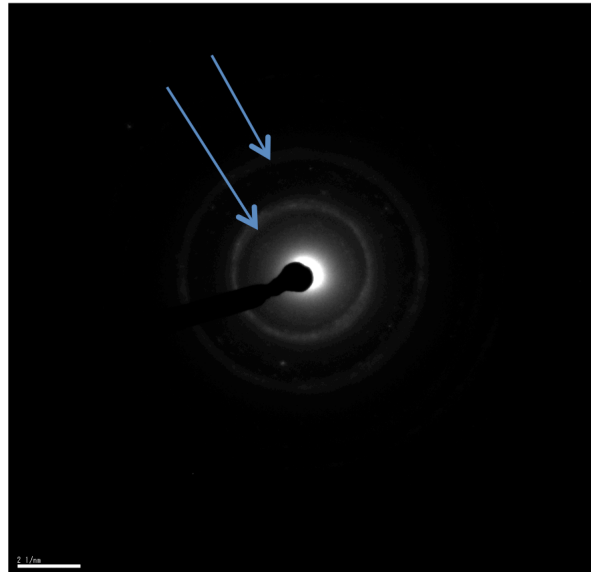


Fig. 4 クニピア原体の制限視野電子回折パターン
 層状のモンモリロナイトが不規則に重なることにより、リング状(矢印)に見える。

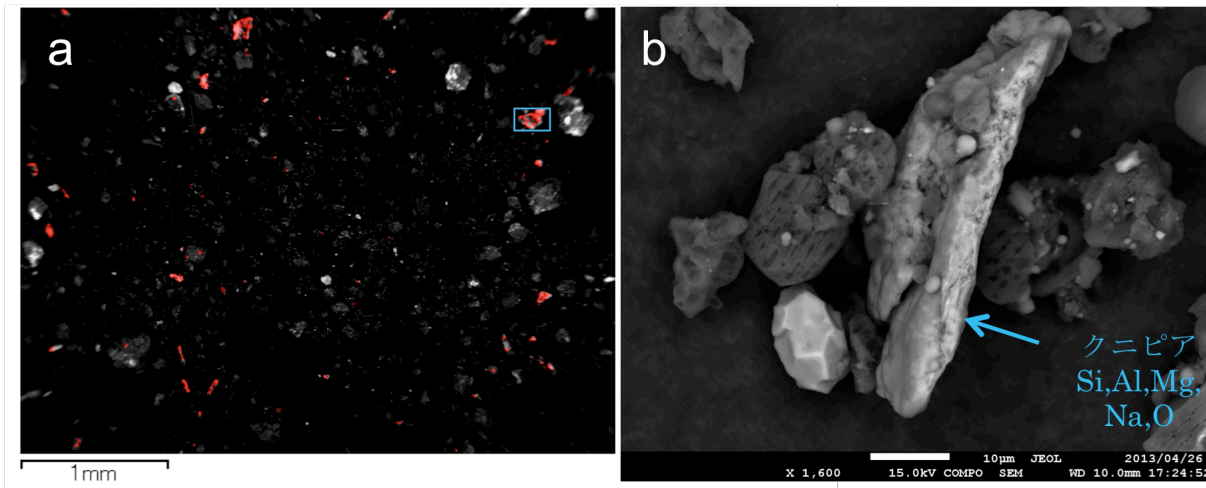


Fig. 5 クニピア 5% 飼料の走査電顕像
 a : 反射電子 (BSE) 像 + SiK α X線像 (赤色)、b : 反射電子 (BSE) 像
 赤色の粒子のほとんどがクニピアと考えられ、ほぼ単体で存在している。