

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 11 日現在

機関番号：23401

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550148

研究課題名（和文） 第四アンモニウムイオン液体型抗菌剤

研究課題名（英文） Antimicrobial ionic liquids consisting quaternary ammonium

研究代表者

片野 肇 (KATANO HAJIME)

福井県立大学・生物資源学部・教授

研究者番号：50264685

研究成果の概要（和文）：

塩化ベンザルコニウムのような第四アンモニウム塩型抗菌剤でも、対アニオンにビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸や同リン酸などを選べば、室温でも液体の塩が得られることを見出した。本研究ではそれらの物性と機能を詳しく検討し、ポリ塩化ビニル添加剤としての応用、水系熱媒体用抗菌剤としての応用、その他赤色発光性 Eu(III)錯体の発光効率を向上させる第二配位子などとしての応用の途を示した。

研究成果の概要（英文）：

The benzalkonium cation, which is a component of a comparatively safety antimicrobial agent, forms a room temperature ionic liquid with bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate and -phosphate anions. Applicability of the ionic-liquid-type benzalkonium salts as polymer additives and antimicrobial agents for cooling water has been studied. Also it has been found that the salt with bis(2-ethylhexyl)phosphate anion can be used as an enhancer to increase the emission efficiency of a red luminescent Eu(III) complex.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
21 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
22 年度	700,000	210,000	910,000
23 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：低環境負荷物質

1. 研究開始当初の背景

室温でも液体の塩、いわゆるイオン液体が、水、有機溶媒に次ぐ第三の溶媒などとして注目される。従来見出されてきたイオン液体は対アニオンがフッ素を含むものに限られ、その応用研究も電解液など主として溶媒型応用が行われてきた。

一方、当研究室ではドデシル硫酸のような陰イオン性界面活性剤でも対カチオンを選べば室温でも液体の塩となる事を見出した (*Anal. Sci.*, **22**, 199 (2006))。次いで、塩化ベンザルコニウム(BAnCl , BAn^+ の化学構造を Fig. 1 に示す)のような陽イオン性界面活性剤、ないしは第四アンモニウム塩型抗菌剤について

ても、対アニオンをビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸(BEHS⁻, Fig. 2)およびビス(2-エチルヘキシル)リン酸(BEHP⁻, Fig. 3)などに置換することで、室温でも液体の塩となることを見出した。BA14BEHS および BA14BEHP は水と混ざり合わず、低起泡性であるなどの点でも BA14Cl とは顕著に物性が異なる。

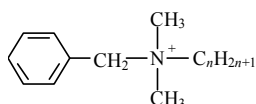


Fig. 1

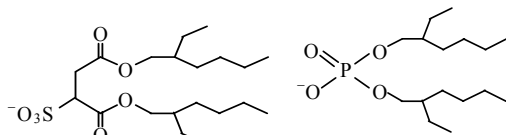


Fig. 2

Fig. 3

これらについて繊維用抗菌剤としての試験を行ったところ基準値を遥かに超える活性を示した(防菌防黴, **35**, 147 (2007))。これらのことから、イオン型ないしは塩型の機能性薬剤について、対イオンを適切に選ばば物性を変えることができ、これに伴い新規応用の途が開けると考えられる。このコンセプトに基づき本研究を提案するに至った。

2. 研究の目的

他の第四アンモニウム塩型抗菌剤のイオン液体化を試みる; それらの物性および抗菌性能について調べる; 従来の第四アンモニウム塩型抗菌剤とは顕著に異なる物性に基づき、応用の途を探ることを目的とした。具体的には、(1) BA14BEHS のポリマー添加剤としての性質、(2) BA14BEHP 乳濁液の抗菌性能、(3) その他を検討した。

3. 研究の方法

BA14BEHS および BA14BEHP は東京化成の塩化ベンザルコニウム BA14Cl と Aldrich のビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウムおよび和光純薬のリン酸ビス(2-エチルヘキシル)を用いて既報に従って合成した。類縁体も同様の方法による。

BA n BEHS および BA n BEHP の融点(ガラス転移点)は SII Nanotechnology DSC6220 による DSC 測定により求めた。熱重量測定は島津製作所 TG-50 を用いて行った。粘度は振動式粘度計(A&D, SV-10)を用い、電気伝導度は DKK-TOA CM-40V を用いて決定した。これらイオン液体中水の溶解度は平沼産業 AQP-5 を用いカールフィッシャー滴定により求めた。これらの試験は 25±1°C で行った。

ポリマー添加剤としての試験については、試験する添加材と基材をテトラヒドロフラン溶かし、溶液をシャーレ等に入れ、溶剤を

揮発させて試験片を作成した。溶剤に溶ける要件から、基材はポリ塩化ビニル(PVC)およびポリビニルブチラール(PVB)を選んだ。

PVC フィルムの抗菌試験は日本規格協会による抗菌加工製品の抗菌性試験法 JIS Z2801 に準じた。BA n BEHP の乳濁液の状態での抗菌性能は、城野らが行った BA n Cl の抗菌試験(*Chem. Pharm. Bull.*, **1986**, *34*, 4215)に準じて評価した。

4. 研究成果

(1) PVC 添加剤としての応用

BA14BEHS の物性は以前より検討しているが、本研究によりさらに詳細な情報を得た。まず BA14BEHS の DSC 曲線は固体-液体の相転移を示さず、-16°C のガラス転移点を与えた。BA14BEHS の熱重量測定の結果を Fig. 4 に示す。およそ 270°C まで減量は観察されず、BA14BEHS は広い温度範囲で液体として存在できると言える。Fig. 4 には DOP の熱重量測定の結果を合わせて記してあるが、BA14BEHS の熱安定性はこれより幾分優れると見なせる。他の物性の詳細については、紙面の都合上割愛する。

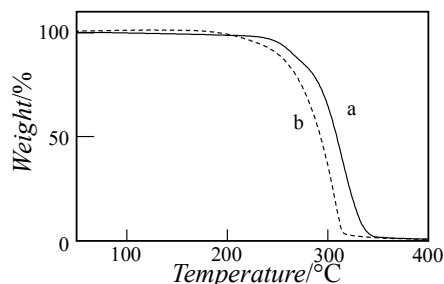


Fig. 4 TGA curves of (a) BA14BEHS and (b) DOP.

添加剤を含まない PVC の粘弾性スペクトルを Fig. 5 に破線で示す。貯蔵弾性率(E')および損失弾性率(E'')は共に 80°C 付近までは顕著な変化は見られないが、これより高温ではガラス転移に伴う顕著な減少が見られる。

E'' のピークトップを用いるとこの PVC フィルムのガラス転移点(T_g)を 82°C と決定できる。基材の重量に対し 10% の BA14BEHS を加えた PVC フィルムの粘弾性スペクトルを同図に実線で示す。比較的低温での E' および E'' は添加剤を含まない場合の値とほぼ一致する。上述したように BA14BEHS 自身は -16°C でガラス転移を行うが、 E' および E'' はこの温度で顕著な変化を示さず、BA14BEHS と PVC との相溶性が良好であると見なせる。また、この試験片の T_g は Table 1 に示すように BA14BEHS の添加量が増えるに従い低下しており、BA14BEHS は PVC に軟性を付与できると言える。

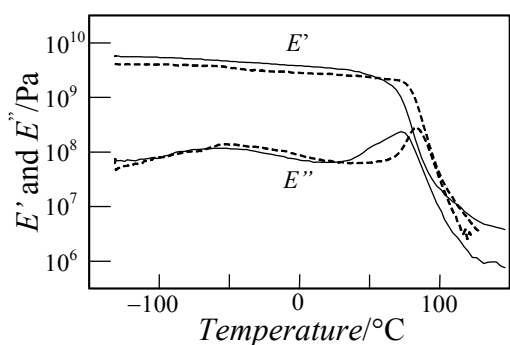


Fig. 5 Storage (E') and loss (E'') moduli of the 0% (dashed lines) and 10% (solid lines) BA14BEHS-blended PVC films.

Table 1 Glass transition temperature of the PVC film blended with BA14BEHS at different concentration.

	0%	5%	10%	20%
$T_g(E''_{\max}, 10\text{Hz})/^\circ\text{C}$	82	75	71	68

なお、BA14BEHS を40%添加した場合、フィルム表面から液体成分の溶出は認められなかったが、その粘弾性スペクトルにおいて E'' は54°Cでピークを与えるほかにBA14BEHSのガラス転移点に近い-22°Cでもピークを与え、さすがにこの添加量ではBA14BEHSの全てがPVCと結合していないと見なせる。

試験片と接触させた媒体中のBA14BEHS濃度の決定のためキャピラリー電気泳動による定量法を構築したが、その詳細は省略する。10% BA14BEHSを添加したPVCフィルムを室温で7日間水と接触させ、この試験水のキャピラリー電気泳動を行ったが、BA14BEHSは検出できなかった(Table 2)。

10% BA14BEHSを添加したPVCフィルムを90°Cの水に1時間接触させても、室温でヘプタンに24時間接触させても溶出は認められなかった。40% BA14BEHSを添加したPVCフィルムでもヘプタンに24時間接触させた以外は溶出が認められなかった。

Table 2 Leaching levels (in $\mu\text{g cm}^{-2}$) of the additives tested from the PVC film.

additives	water		heptane
	room temp. 7 days	90°C 1 hour	room temp. 1 day
10% BA14BEHS	n.d.	n.d.	n.d.
40% BA14BEHS	n.d.	n.d.	35±2
5% BA14BEHP	3±1	3±1	3±1
10% DOP	n.d.	n.d.	n.d.
10% BMImPF ₆	89±4	23±3	n.d.

n.d.: < 1ng/cm²

BMIm⁺: 1-butyl-3-methylimidazolium⁺

添加剤を含まない PVC フィルムの 20°C か

つ相対湿度 40%での表面抵抗は $>2 \times 10^{13} \Omega$ と高く、絶縁性が認められる。基材の電気伝導性に影響しないことも可塑剤の要件であり、実際、DOP を 10%添加しても $>2 \times 10^{13} \Omega$ の表面抵抗が得られている。

BA14Cl など陽イオン性界面活性剤はしばしば帯電防止剤としてポリマーに添加される。これらはポリマー表面に移動して、親水基をその表面に並べ、大気中の水分を吸着することで電気伝導性を与える。しかしながら、10% BA14BEHS を加えた PVC フィルムについて 20°C かつ相対湿度 40%で表面抵抗を測定したところ $>2 \times 10^{13} \Omega$ の値が得られた。この点でも BA14BEHS は可塑剤としての要件を満たすと言える。一方、BA14BEHP についてはポリマー表面に電気伝導性を与える期待できる結果を得ているが、紙面の都合上省略する。

本研究での抗菌試験は、試験片と接触させた菌液を培養した後の菌数 N を得るが、添加物を含まない PVC フィルムについて得られた菌数 N_{std} (= 8000~17000 CFU) を用い、 $\log[N_{\text{std}}] - \log[N]$ の値により抗菌性能を評価した(Table 3)。

10% DOP を加えた PVC フィルムの $\log[N_{\text{std}}] - \log[N]$ は 0.0 ± 0.3 であり、DOP に抗菌活性は認められない。5% BA14BEHP を加えた場合は $\log[N_{\text{std}}] - \log[N] = 1.7 \pm 1.0$ が得られた。この試験では 50 μl の菌液がフィルムに 1 cm^2 の面積で接触しているが、フィルムから 3 μg の BA14BEHP が溶出したとすれば、菌液中 BA14BEHP は 60 ppm 含まれることになる。この値は BA14BEHP 乳濁液の *E. coli* JM 109 に対する最小殺菌濃度と同程度であり、このフィルムの抗菌性能は溶出した BA14BEHP によると考えている。

Table 3 Antimicrobial activities ($\log [N_{\text{std}}] - \log [N]$) of the PVC films against *E. coli* JM 109.

additives	$\log [N_{\text{std}}] - \log [N]$
5% BA14BEHS	> 4.0
5% BA14BEHP	1.7±1.0
5% BA14BEHS + 5% BA14BEHP	1.2±1.0
5% DOP	0.0±0.3

しかしながら、興味深いことに、5% BA14BEHS を添加した PVC フィルムを試験した場合、寒天プレート上に菌の生育はほとんど認められず、 $\log [N_{\text{std}}] - \log [N] > 4.0$ が得られた。BA14BEHS の溶出レベルは BA14BEHP よりも低く、BA14BEHS 乳濁液は 1000 ppm であっても *E. coli* JM109 の生育を阻止できず、この PVC フィルムの抗菌メカニズムは BA14BEHS の溶出では説明できない。シランカップリング反応により表面に固定化した 4 級アンモニウムは高い抗菌活性を

示すことが知られる。BA14BEHS を含む PVC フィルムの抗菌活性は、上記固定化抗菌剤と同様にフィルム表面に高密度で存在する BA14⁺との接触により、生体膜の機能を乱すあるいは膜が分解することによると考えている。なお、5% BA14BEHS および 5% BA14BEHP の両方を添加した場合は $\log[N_{std}] - \log[N] = 1.2 \pm 1.0$ と、それぞれを単独で含む場合よりも活性が低下していた。

以上、BA14BEHS は可塑剤としての要件を満たすとともに、低溶出性の抗菌剤としても機能する[3]。その後、BA14BEHS を含む PVC フィルムについては *S. aureus* に対しても抗菌活性を示すとの結果を得ている。

(2) BAnBEHP 乳濁液の抗菌性能

BAnBEHP の基本物性を Table 4 にまとめてある。ガラス転移点、粘度、電気伝導度、密度、水の溶解度に関しては、試験した範囲では n による顕著な違いは認められない。なお、BAnBEHP の水への溶解度は、0.01wt% の添加でも乳濁が認められるため、これ以下の値と推定できるが、飽和溶液が得られないために厳密に決定できない。なお、発泡試験によれば、BA14BEHP 乳濁液の起泡性は顕著に低く、水系媒体の添加に向くと考えられる。

Table 4 Physicochemical properties of BAnBEHP at 25°C.

n	glass transition temp./°C	viscosity /mPa s	conductivity /mS cm ⁻¹	density /g cm ⁻³	solubility of water /wt%
10	-3	6800	0.003	0.94 ₇	25.4
12	-6	4700	0.002	0.94 ₈	19.6
14	-8	4500	0.002	0.97 ₁	18.4
16	-10	5800	0.002	0.95 ₄	12.8
18	-11	3300	0.003	0.94 ₇	12.2

Table 5 に BAnBEHP 乳濁液の *E. coli*CK111 および *S. aureus* IFO012732 に対する最小生育阻止濃度(MIC)を示す。BAnBEHP はいずれの菌に対しても $n = 14$ の場合に MIC が低い。この n 依存性は BAnCl 水溶液についても見られる。また、BAnBEHP はグラム陰性菌である *E. coli* よりもグラム陽性菌である *S. aureus* に対して高い活性を示すが、この傾向も BAnCl と同様である。なお、テトラヘキシルアンモニウムおよびテトラオクチルアンモニウムと BEHP⁻との塩を得て、これらも水に分散できることから同様の抗菌試験を行ったが、*E. coli* および *S. aureus* のいずれに対しても抗菌活性を示さなかった。以上より、BAn⁺が細胞膜に入り込むことで抗菌活性を発揮し、中でも $n = 14$ が適当なアルキル鎖であることが示唆される。

また、BAnBEHP は乳濁しているため、菌との接触効率が顕著に低いと推定される。しかしながら、BA14Cl の MIC は *E. coli*CK111

および *S. aureus* IFO012732 に対してそれぞれ 100 および 5 ppm と決定でき、式量の違いを考慮すれば BA14BEHP と BA14Cl の抗菌活性は同程度とみなせる。なお、接触時間を延ばしても BAnBEHP の MIC の低下は認められなかった。さらに、BAnBEHP と同様に水に分散できる BAnBEHS では抗菌性能は認められないなど、BEHP⁻を対イオンとすることに重要な意味があると思われるが、BAnBEHP の作用機序は明らかにできていない。

Table 5 Minimum inhibitory concentrations of BAnBEHP.

n	<i>E. coli</i> CK111	<i>S. aureus</i> IFO012732
10	>1000	200
12	200	100
14	100	20
16	>1000	100
18	>1000	500

以下、最も抗菌性能の高い BA14BEHP を取り上げ、循環式冷却系の冷却水や水溶性加工油剤といった水系熱媒体への適用を論じる。

同媒体にはポリアクリル酸ソーダ(PAAS)などカルシウムスケール抑制のためのアニオン性ポリマー、また、熱交換器を構成する銅の腐食抑制のために 1*H*-ベンゾトリアゾール(HBTA)もしくはその類縁体が添加される。そこで、まず 100 ppm HBTA および 500 ppm PAAS 共存下(濃度条件は特許を含むいくつかの文献を参考とした)で BA14BEHP の MIC を得たが、Table 5 に示す値と変わらず、これら添加剤の抗菌性能への影響は認められなかった。

BA14BEHP のスケール防止剤への影響について、250 ppm Ca(HCO₃)₂ 水溶液(濃度は CaCO₃ に換算した重量濃度)を所定の条件で加熱し、Ca(HCO₃)₂ → CaCO₃↓ + CO₂↑ + H₂O の反応にて CaCO₃ スケールを生成させた後、上澄み中の Ca²⁺イオン種の濃度(c_{Ca})を得る試験を行った。Table 6 に示すように、添加剤を加えない場合は $c_{Ca} = 170$ ppm と 80 ppm に相当する Ca²⁺イオン種がスケールを生成するが、500 ppm PAAS を加えると Ca²⁺は水溶性キレートとして安定に存在するために $c_{Ca} = 250$ ppm とスケールの生成は認められない。

Table 6 Concentration of Ca²⁺ ionic species (in ppm as CaCO₃) after the scale formation test in the presence of additives.

none	500 ppm PAAS	400 ppm BA14BEHP	both
180±30	250±10	230±10	250±10

さらに、400 ppm BA14BEHP を共存させても $c_{Ca} = 250$ ppm が得られ、BA14BEHP はスケール防止剤の効果を損ねないと言える。

BA14BEHP の銅用防止剤への影響を減量試験にて評価するとした。同試験は 1% KCl, 10 mM CH₃COOH (pH 3.6) に銅片を接触させ、60°C で 2 日放置し減量を測定するもので、結果は単位時間および単位面積あたりの腐食速度 (MDD = mg m⁻² day⁻¹) として表す。Table 7 に示すように、添加剤を加えない場合は 18.3±3.1 MDD を与えるが、HBTA 共存下では 7.1±2.9 MDD と腐食の抑制が認められる。なお、この腐食の抑制は、ポリマー錯体状 Cu^I-BTA⁻ 不動態皮膜の生成で説明されている。HBTA に BA14BEHP が共存する場合、興味深いことに 3.4±0.5 MDD と相乗効果が示唆された。

Table 7 Corrosion rate (in MDD) of copper in 1% KCl in the presence of additives.

none	100 ppm HBTA	400 ppm BA14BEHP	both
18.3±3.1	7.1±2.8	11.8±1.0	3.4±0.5

以上の結果より、BA14BEHP は水系熱媒体の抗菌剤として有望と見なせるが、銅用防錆剤に対する相乗効果に大きな興味を持たれる。その機構に関しては現在も検討を続けており、ある程度の知見が得られたところで論文を投稿する予定である。

(3)他の応用

BA14BEHP などのミセル溶媒抽出剤としての基本的性質を論じた[5]。BA14BEHP などについて赤色発光性 Eu(III) 錯体の発光効率を向上させる第二配位子としての応用の途を示した[9]。

上記の研究成果は、第四アンモニウム塩型抗菌剤を例に、生理活性物質の化学的性質を深く検討することで応用を広げた事例といえよう。よって、4級アンモニウムを含むカチオン性ポリマーについても新規応用の途を探り、いくつかの成果を得た[1,2,5,6]。さらに、微生物が生産するカチオン性ポリマーであり、抗菌剤として用いられる ε-ポリリジンを取り上げた研究[6,8]も行った。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

1) H. Katano, K. Uematsu, T. Hibi, T. Ikeda, and T. Tsukatani, "Application of Poly[oxyethylene(dimethylimino)propyl(dimethylimino)ethylene] as Enzyme Stabilizer for Bilirubin Oxidase Immobilized Electrode", *Anal. Sci.*, 査読有, **25**(9), 1077-1081 (2009).

2) T. Ikeda, K. Uematsu, H. Ma, H. Katano, and T. Hibi, "Measurements of Reversible and Irreversible Inactivation Processes of a Redox Enzyme, Bilirubin Oxidase, by Electrochemical Methods Based on Bioelectrocatalysis", *Anal. Sci.*, 査読有, **25**(11) 1283-1288 (2009).

3) H. Katano and T. Tsukatani, "Viscoelasticity, Leachability, and Antimicrobial Activity of Poly(vinyl chloride) Blended with Benzyl-dimethyltetradecylammonium Bis(2-ethylhexyl) Sulfonatosuccinate", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **83** (2), 190-194 (2010).

4) H. Katano, K. Uematsu, H. Tatsumi, and T. Tsukatani, "Decomposition of Free Chlorine with Ternary Ammonium", *Anal. Sci.*, 査読有, **26**(3), 349-353 (2010).

5) T. Osakai, Y. Yuguchi, E. Gohara, and H. Katano, "Direct Label-free Electrochemical Detection of Proteins Using the Polarized Oil/Water Interface", *Langmuir*, 査読有, **26**(13), 11530-11537 (2010).

6) H. Katano, Y. Sugimoto, K. Uematsu, and T. Hibi, "Kinetic Study of the Thermal Inactivation of Glucose Oxidase in the presence of Denaturant and Stabilizer by Means of Bioelectrocatalysis Method", *Anal. Sci.*, 査読有, **27**(10), 979-983 (2011).

7) H. Katano and T. Ueda, "Spectrophotometric Determination of Phosphate Anion Based on the Formation of Molybdophosphate in Ethylene Glycol-Water Mixed Solution", *Anal. Sci.*, 査読有, **27**(10), 1043-1047 (2011).

8) H. Katano, C. Maruyama, and Y. Hamano, "Detection of Biopolymer ε-Poly-L-lysine with molybdosilicate anion for screening of the synthetic enzymes", *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 査読有, **16**(8), 542-550 (2011).

9) H. Katano, K. Uematsu, and T. Tsukatani, "Enhancement of Luminescence Efficiency of Europium(III) Tris(β-Diketonato) Complex in Organic Media by Quaternary Ammonium Salts with Anionic Ligands", *Anal. Sci.*, 査読有, **27**(12), 1249-1252 (2011).

10) H. Katano, R. Tanaka, C. Maruyama, and Y. Hamano, "Assay of Enzymes Forming AMP+PPi by the Pyrophosphate Determination Based on the Formation of 18-Molybdopyrophosphate", *Anal. Biochem.*, 査読有, **421**, 308-312 (2012).

[学会発表] (計 20 件)

1) 片野 肇, 他 4 名, ポリアンモニウムの溶液中ビリルビンオキシダーゼ安定化効果と酵素触媒機能電極への応用, 第 55 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会, 2009 年 11 月 22 日, 徳島大学工学部.

2) 片野 肇, 他 4 名, 変成剤によるビリルビンオキシダーゼの可逆的不活性化と熱失活

への影響, 日本化学会近畿支部平成 21 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2009 年 11 月 22 日, 徳島大学工学部.

3) 片野 肇, 他 2 名, ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムビス(2-エチルヘキシル)リン酸の水系熱媒体用抗菌剤としての性質, 日本化学会近畿支部平成 21 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2009 年 11 月 28 日, 北陸先端科学技術大学院大学

4) 片野 肇, 他 4 名, 変成剤によるビリルビンオキシダーゼの可逆的不活性化と熱失活への影響, 日本化学会近畿支部平成 21 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2009 年 11 月 28 日, 北陸先端科学技術大学院大学.

5) 片野 肇, 他 4 名, ポリアンモニウムの溶液中ビリルビンオキシダーゼ安定化効果と酵素触媒機能電極への応用, 日本化学会近畿支部平成 21 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2009 年 11 月 28 日, 北陸先端科学技術大学院大学.

6) 片野 肇, 他 1 名, ポリアンモニウム電解質による紫外線吸収剤の黄変抑制効果, 日本化学会近畿支部平成 21 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2009 年 11 月 28 日, 北陸先端科学技術大学院大学.

7) 片野 肇, ポリアンモニウムの酵素触媒機能電極材料としての応用, 第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2010 年 11 月, 豊橋技術科学大学.

8) 片野 肇, 他 2 名, ベンザルコニウムとビス(2-エチルヘキシル)リン酸との塩の抗菌剤としての性質, 「分析中部・ゆめ 2 1」第 10 回高山フォーラム, 2010 年 11 月 13 日, 高山市図書館「煥章館」.

9) 片野 肇, 他 2 名, ベンゾトリアゾールを含む溶液中における銅電極の不動態皮膜破壊電位, 「分析中部・ゆめ 2 1」第 10 回高山フォーラム, 2010 年 11 月 13 日, 高山市図書館「煥章館」.

10) 片野 肇, 他 2 名, 水-エチレングリコール混合溶媒中でのポリ酸生成反応に基づくリン酸イオンの定量法, 「分析中部・ゆめ 2 1」第 10 回高山フォーラム, 2010 年 11 月 13 日, 高山市図書館「煥章館」.

11) 片野 肇, 他 2 名, アニオン性配位子の 4 級アンモニウム塩によるトリス(β -ジケトナト)ユウロピウム(III)錯体の発光強度増加, 日本化学会近畿支部平成 22 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2010 年 11 月 19 日, 富山大学.

12) 片野 肇, 他 2 名, ベンザルコニウムとビス(2-エチルヘキシル)リン酸との塩の抗菌剤としての性質, 高倉圭司, 片野 肇, 塚谷才英, 日本化学会近畿支部平成 22 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2010 年 11 月 19 日, 富山大学.

13) H. Katano and T. Tsukatani, Viscoelasticity,

Leachability, and Antimicrobial Activity of Poly(vinyl chloride) Blended with Benzyltrimethyltetradecylammonium Bis(2-ethylhexyl) Sulfonosuccinate, International Conference on Polymer Analysis and Characterization & 15th Symposium on Polymer Analysis in Japan, Dec. 2010, Nagoya.

14) 片野 肇, 他 3 名, ヘテロポリモリブデン酸生成に基づくピロリン酸の定量と酵素アッセイへの応用, 第 30 回分析化学中部夏期セミナー, 2011 年 9 月 1 日, 三重大学.

15) 片野 肇, 他 2 名, 電気化学法によるグルコースオキシダーゼの熱不活性化反応の追跡, 日本分析化学会第 60 年会, 2011 年 9 月 15 日, 名古屋大学.

16) 片野 肇, 他 2 名, モリブドケイ酸を用いる ϵ -ポリ-L-リジンの簡易迅速分析, 第 14 回高分子分析討論会, 2011 年 10 月 27 日, 工学院大学.

17) 片野 肇, 他 2 名, イオン液体型ベンザルコニウム抗菌剤の銅用防錆剤への相乗効果, 第 11 回高山フォーラム, 2010 年 11 月 12 日, 高山市図書館「煥章館」.

18) 片野 肇, 他 2 名, 電気化学法によるグルコースオキシダーゼの熱不活性化反応の追跡, 日本化学会近畿支部平成 23 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2011 年 11 月 18 日, 金沢大学.

19) 片野 肇, 他 2 名, イオン液体型ベンザルコニウム抗菌剤の銅用防錆剤への相乗効果, 日本化学会近畿支部平成 23 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2011 年 11 月 18 日, 金沢大学.

20) 片野 肇, 他 3 名, ヘテロポリ酸生成に基づくピロリン酸生成を伴う酵素のアッセイ, 日本化学会近畿支部平成 23 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2011 年 11 月 18 日, 金沢大学.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: Eu^{III} 錯塩及びそれを用いた発光素子、並びに発光増強剤

発明者: 塚谷才英, 片野肇, 植松宏平

権利者: 日華化学株式会社, 公立大学法人福井県立大学

種類: 特許

番号: 特開 2012-31091 (特願 2010-171584)

出願年月日: 2010 年 7 月 30 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

片野 肇 (KATANO HAJIME)

福井県立大学・生物資源学部・教授

研究者番号: 50264685