

—新製品・新技術共同開発事業—

「抗菌効果をもつセラミックス製保存容器の開発」

研究企画課 阿部久雄、環境・機能材料科 増元 秀子
東彼セラミックス 坪木 和也、樋口 芳次

要 旨

銀錯体をモンモリロナイトの層間に導入して得られる粘土鉱物系抗菌剤は、銀錯体がモンモリロナイトの四面体シートによって挟まれた構造のため耐熱性を有しており、陶磁器の釉（うわぐすり）や上絵具に添加すると、陶磁器製品の表面に抗菌性をもたらすことが知られている。この抗菌剤を添加した釉を多孔性陶器の食品保存容器に施した結果、釉表面のフィルム密着法による抗菌力（対数増減値差、mg/L）は、大腸菌に対して2.9、黄色ブドウ球菌に対して2.7となり、いずれも抗菌力陽性であった。食品保存容器は開気孔率が約22%で、4 μ m及び0.3 μ mの中心気孔径をもつ2元性多孔体であった。食品の鮮度維持のための水分移動は釉表面にある0.3 μ mの気孔を介して起こることから、釉表面への抗菌力付与により製品の信頼性・安心感を高めることができた。

キーワード：銀錯体、モンモリロナイト、抗菌剤、釉、食品保存容器

1. はじめに

粘土鉱物系抗菌剤（以下抗菌剤）は長崎県の研究機関、産業技術総合研究所、大学などの共同研究により開発された^{1)~3)}。この抗菌剤は粘土鉱物のモンモリロナイト（以下粘土）の層間に有機銀錯体などの抗菌活性をもつ成分を導入して作られ、水中での長期徐放性や安定した抗菌力を示し、大腸菌や黄色ブドウ球菌など一般細菌の他に、冷却塔や浴場施設など循環水中で増殖するレジオネラ属菌の抑制にも顕著な効果が確認されている⁴⁾。また、この抗菌剤は抗菌活性をもつ有機銀錯体等が、粘土の層間に規則正しく挟まれた構造であるため耐熱性を有しており、陶磁器の釉（うわぐすり）や上絵具に添加すると、陶磁器製品の表面に抗菌性をもたらすことが知られている⁵⁾。そこで、今回、ネギなどの鮮度維持に用いる多孔質陶器製の保存容器に、この抗菌剤を添加した釉を施し、製品表面への抗菌性付与を試みたので報告する。

2. 実験方法

2-1 抗菌剤の作製

硝酸銀水溶液にカフェインを加え、カフェイン銀錯体を合成した後、これをモンモリロナイト(以下粘土)の水懸濁液に加えて攪拌し、カフェイン銀錯体を粘土の層間にインターカレーションによって導入し、カフェイン銀錯体/粘土複合材料を作製した。同複合材料の水懸濁液を吸引濾過により脱水し、105℃で乾燥した後、乳鉢で解砕し、供試の抗菌剤とした。

2-2 試料の作製と評価

本研究では多孔質な陶器として、ペタライト素地（東彼セラミックス社製、商品名Toceram）を用いた。また、抗菌剤を添加する釉として、ペタライトを主成分とする基礎釉（同社製）を用いた。この基礎釉に対し2wt%の抗菌剤を添加し、ポットミルで4h混合した後、抗菌力評価用の試験片素焼（ペタライト素地。焼成後の寸法50mm×50mm×10mmH）へ施釉し、1250℃で酸化焼成したものを供試料(抗菌加工試料)

とした。抗菌剤及び試験片の、大腸菌及び黄色ブドウ球菌に対する抗菌力については、最小発育阻止濃度(MIC)及びJIS Z 2801「抗菌性試験(フィルム密着法)」によりそれぞれ評価した。

また、陶器製保存容器の組織評価として、真比重、見掛け密度、吸水率及び気孔径分布(水銀圧入法)を測定したほか、電子顕微鏡(SEM)観察を行った。

3. 結果及び考察

3-1 抗菌剤及び抗菌加工試料の抗菌力

表1に抗菌剤試料のMIC値を示す。抗菌剤試料のMIC値は大腸菌、黄色ブドウ球菌に対し、いずれも25mg/Lであった。表1には参考値として、抗菌剤と同様に評価したカフェイン、カフェイン/粘土複合試料、銀/粘土複合試料のMIC値を示したが、カフェインと粘土に抗菌活性は認められず、また、抗菌活性をもつ銀/粘土のMIC値は抗菌剤試料の16~20倍であった。このことから、カフェイン銀と粘土の複合化が、銀イオンと粘土の複合化に比べて、抗菌力をより安定化させていることが分る。

次に抗菌剤添加釉を施した抗菌加工試料の抗菌力評価の結果を図2に示す。抗菌加工試料における細菌の

表1 供試抗菌剤の抗菌力(最小発育阻止濃度: MIC)

試料名	供試菌株	大腸菌	黄色ブドウ球菌
		MIC(mg/L)	MIC(mg/L)
供試抗菌剤 カフェイン銀錯体/粘土		25	25
(以下参考値)			
カフェイン/粘土		>8000	>8000
カフェイン		4000	4000
銀/粘土		400	500

増殖は、無加工品のそれと比べると明らかに抑制されており、細菌数(対数値、cfu/cm²)は無加工品が3.0(大腸菌)、2.7(黄色ブドウ球菌)であったのに対し、抗菌加工試料ではいずれも<0.1であり、細菌数の対數位差から抗菌加工試料の抗菌力は陽性(対数増減値差が2.0以上のとき陽性)となった。

3-2 抗菌加工試料の気孔組織

抗菌加工試料の素材は、元々、土鍋などの耐熱調理器に用いられているもので、ペタライトを主原料として作られた多孔質素材である。組織評価の結果、試料の真比重は2.50、吸水率は11.3%、見掛け密度は2.44g/cm³であった。これらの結果を基に、試料の気孔率を求めると、開気孔率21.6%、閉気孔率2.4%、全気孔率24.0%となった。

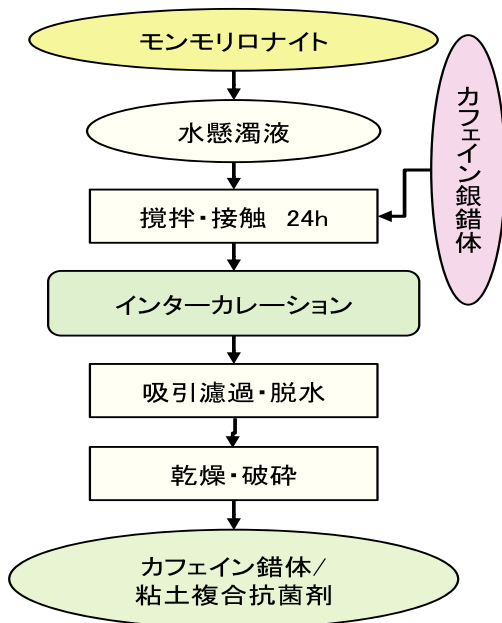
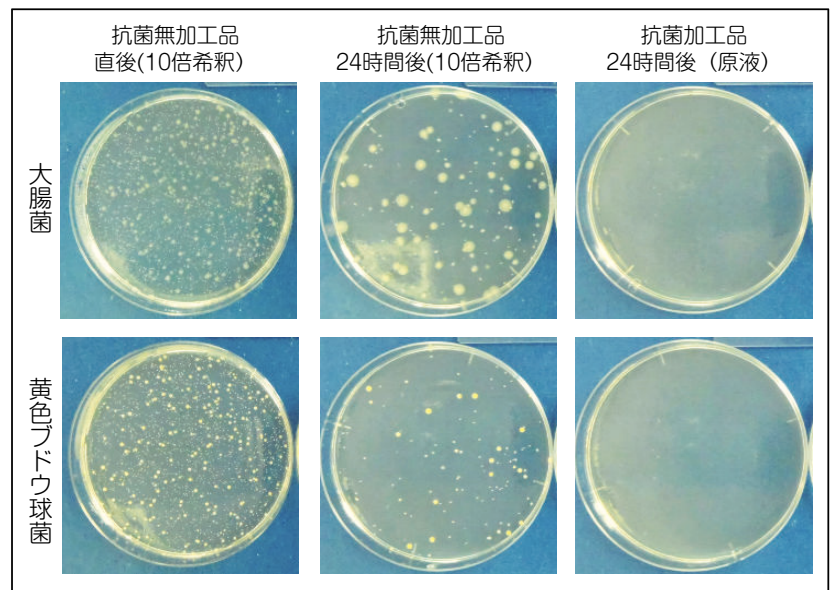


図1 銀錯体/粘土鉱物系抗菌剤の作製



(抗菌剤2wt%添加、1250℃酸化焼成)

図2 抗菌加工試料の細菌抑制(フィルム密着法)

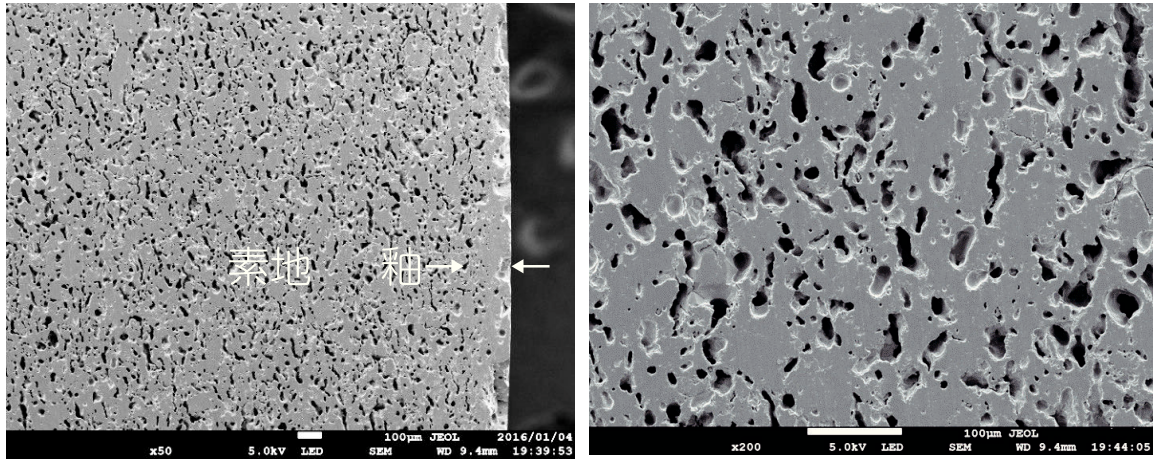


図3 抗菌加工された陶器製保存容器の組織 (a)素地と釉、(b)素地の拡大

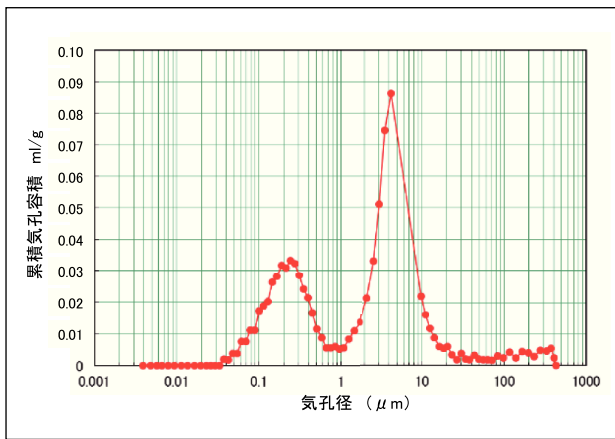


図4 抗菌加工試料の気孔径分布

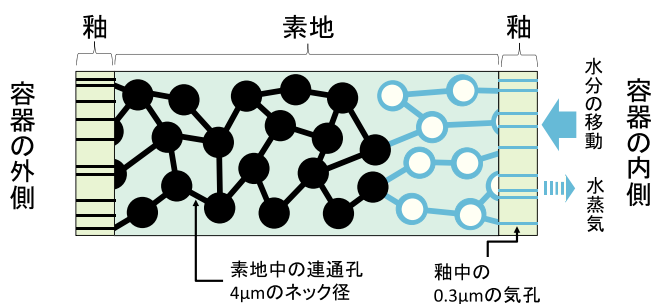


図5 抗菌保存容器の組織の模式図

試料断面の電子顕微鏡写真を図3に、気孔径分布を図4に示す。試料断面には大きさが数 μm ~数 $10\mu\text{m}$ の気孔が無数に存在するが、よく観察すると、これらの気孔が断面の手前及び奥に連結する様子が見てとれる。また、試料の気孔径分布は $4\mu\text{m}$ 付近と $0.3\mu\text{m}$ 付近に中心径をもつ、二元性の分布になっている。試料断面に見られる気孔は前者で、中心径 $4\mu\text{m}$ は気孔間

の連結部のネック(くびれ部)径と考えられる。また、後者の $0.3\mu\text{m}$ の気孔は、電子顕微鏡観察の結果、試料の釉表面に存在することが分かった。

以上の結果に基づいて作成した抗菌性保存容器の組織のモデルを図5に示す。容器内の水分は、まず $0.3\mu\text{m}$ の気孔を通して容器の釉へ吸収され、その後素地中の $4\mu\text{m}$ の気孔へと移動するものと考えられる。水分が液体として気孔に吸収されるとき吸引力は次式によって計算することができる。 $0.3\mu\text{m}$ の気孔の吸引力は水柱高さで 100m (98kPa 、 0.97atm)となる。

$$h = 2 \gamma \cos \theta / r \rho g$$

$$\left[\begin{array}{l} h: \text{吸引高さ}, r: \text{気孔半径}, \gamma: \text{水の表面張力}, \\ \theta: \text{接触角}, \rho: \text{水の密度}, g: \text{重力の加速度} \end{array} \right]$$

本研究の保存容器は野菜を対象としたものであるが、植物の細胞膜の浸透圧は 5atm 程度と言われており、この値は保存容器表面の気孔による吸引力よりも十分に大きい。従って、植物に付着した水分は容器表面の気孔によって速やかに吸収されるものの、接触した野菜の組織から水分を奪うことのない、穏やかな吸引力と考えることができる。なお、容器釉葉の気孔から容器内部への水分移動は水蒸気の状態で起こるものと考えられる。

以上のように本研究の素材はネギなど軟弱な野菜の付着水分を容器表面の気孔が吸収し、その後は容器内を適度な湿度に保つ機能を有している。容器内との水分移動は釉表面にある $0.3\mu\text{m}$ の気孔を介して起こることから、釉表面への抗菌力付与により製品の信頼性・安心感を高めることができた(図6は製品の一例)。



図6 抗菌加工を施した陶磁器製保存容器

4. まとめ

- (1) 粘土鉱物のモンモリロナイトの層間にカフェイン銀錯体を導入して得られる粘土鉱物系抗菌剤を釉薬へ添加し、多孔性陶器の食品保存容器に施すと、釉表面の抗菌力（フィルム密着法による対数増減値差、mg/L）は、2.9（大腸菌）、2.7（黄色ブドウ球菌）となり、いずれも抗菌力は陽性であった。
- (2) 食品保存容器は開気孔率が約22%で、 $4\mu\text{m}$ 及び

$0.3\mu\text{m}$ の中心気孔径をもつ2元性多孔体であった。 $0.3\mu\text{m}$ の気孔の水吸引力を計算すると 0.97atm と大きく、野菜の付着水分を直ちに吸引し、その後は容器内を適度な湿度に保つものと考えられる。

謝 辞

本研究では多孔体の気孔径分布測定を佐賀県窯業技術センター古田氏のご好意により実施しました。ここに深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 陶磁器製品用抗菌剤、特許第3579636号.
- 2) 生理活性機能をもつ粘土鉱物系複合材料の製造方法、特許第4759662号.
- 3) 粘土鉱物系抗微生物材料、特許第5299750号.
- 4) 阿部久雄、木須一正、増元秀子、田栗敏紹、平成22年度長崎県窯業技術センター報告、23-27(2011).
- 5) 阿部久雄、福永昭雄、田栗利紹、上田成一、平成11年度長崎県窯業技術センター研究報告、68-83(2000).