

県内の無機材料を活用した抗菌・防カビ剤の開発

環境・機能材料科 山口 典男、木須 一正、増元 秀子
研究企画課 狩野 伸自

要 約

抗菌成分である銀を効率的に基材上に担持するために、各種金属捕捉剤と反応させ、抗菌・防カビ剤の開発を行った。既報では金属捕捉剤を添加することで抗菌成分である銀の担持量が増えることが明らかとなった。本研究では、効率的に銀を担持できる金属捕捉剤を用いた場合について詳細に分析を行った。金属捕捉剤として、炭酸カリウムやリン酸カリウム等を用い、その際に生成する抗菌剤の結晶相の同定やその物性を評価した。銀イオンは、捕捉剤の陰イオン成分である炭酸イオンおよびリン酸イオン等と析出反応をおこし、それぞれ炭酸銀、リン酸銀等を生成した。また、炭酸銀においては、室温相と高温相の両相が生成し、合成条件によりその比率が異なった。合成温度や攪拌速度を変えることで、抗菌特性の高いβ相が生成しやすくなることが明らかとなり、抗菌剤の使用量を抑えられる可能性が示唆された。また、リン酸銀に対し、徐放性を付与するために、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウムを析出物とするコーティング処理を行った結果、銀の溶出を抑える傾向が確認され、特にケイ酸アルミニウムでその傾向は顕著となった。

キーワード：抗菌、防カビ、銀、クリストバライト、β-炭酸銀、コーティング、ケイ酸イオン、溶出

1. はじめに

食品産業において細菌等による商品の美観喪失や工場周辺に対する衛生管理の重要性が高まっている。また、電気機械器具製造業では、装置内の水と接触する部分において、細菌の付着、増殖が原因となりバイオフィームが形成し、装置の腐食（材料劣化）が引き起こされている。一方、素材関連製造業から、既存の窯業原料製品（粉末）を用いた製品開発ならびに用途展開を図りたいとの要望がある。そこで、窯業原料に抗菌成分となる銀や銅などを効率的に担持し、コストを下げた抗菌・防カビ剤の開発を目的とした。

昨年度、金属捕捉剤を添加することで、基材上に効率的に銀を担持でき、抗菌特性も改善することを確認した¹⁾が、生成物等の詳細について分析が十分に

できていない。そこで、銀含有量やコストなどを考慮し金属捕捉剤4種を選択し生成物等の評価を行った。また、銀よりもコストを下げることでできる銅や亜鉛を抗菌成分とした抗菌剤についても生成物や抗菌特性について評価を行ない銅や亜鉛の有効性を検討した。

2. 実験方法

2.1 抗菌剤を構成する成分の同定

既報¹⁾での抗菌剤の合成において、抗菌成分となる銀の担持量、最小発育阻止濃度（以下、MIC）、捕捉剤のコストなどを考慮し、有力であると判断した炭酸カリウム、リン酸カリウム、フマル酸水素ナトリウム、コハク酸を捕捉剤として抗菌剤を合成した。

なお、基材にはクリストバライト粉末(大村セラテック製、10000LW)を、抗菌成分(銀)の供給源として硝酸銀を用いた。なお、基材にクリストバライトを用いた系で MIC 値が最も低くなったことから基材として選択した。

合成した抗菌剤の生成相を同定するために、粉末 X 線回折測定(スペクトリス社製、EMPYREAN)を行った。また、銀の含有量を評価するために、蛍光 X 線分析(スペクトリス社製、Zetium)により定量した。抗菌剤の基材への担持の様子を確認するために、走査型電子顕微鏡(日本電子製、JSM-7100F)により観察および元素分析(EDX)を行った。捕捉剤がフマル酸水素ナトリウムおよびコハク酸に関しては XRD で同定できなかったため、重量減少量から生成物の組成を推定するために熱分析(リガク製、TG-DTA8121)測定を行った。

また、MIC は、大腸菌および黒麹黴を菌種として実施した。なお、評価は一般社団法人京都微生物研究所に依頼した。

2.2 銅、亜鉛を抗菌成分とする抗菌剤の評価

銀以外の金属成分の抗菌特性等々を評価するために、銅(硝酸銅三水和物)および亜鉛(硝酸亜鉛六水和物)を用いた。また捕捉剤は炭酸ナトリウムを、基材にはクリストバライト粉末を用い、合成方法は既報¹⁾に従った。各生成物相の同定ならびに金属イオン(抗菌成分)の定量を行うため、粉末 X 線回折および蛍光 X 線分析を行った。また、MIC は、大腸菌および黒麹黴を菌種として実施した。

2.3 炭酸銀の結晶相と抗菌特性

炭酸カリウムを捕捉剤とした銀系抗菌剤の合成において、通常合成量の 5 倍のスケールアップ試験を行った際に、炭酸銀の室温相およびβ相の生成割合が著しく異なり、5 倍量の合成を行ったものにβ相が多く生成した。そこで、β相の生成条件を明らかにするために、表 1 に示す通常条件を基本とし、各因子をそれぞれ変更し図 1 に示す合成方法に従い合成した。各生成物相の同定ならびに金属イオン(抗菌成分)の定量を行うため、粉末 X 線回折および蛍光 X 線分析を行った。炭酸銀(室温相とβ相)の定量値は、リートベルト解析により求めた。また、MIC 試験は、β-炭酸銀の生成割合の異なる試料を合成し、大腸菌および黒麹黴を菌種として実施した。

表 1 炭酸銀含有抗菌剤の基本合成条件と変更条件

	因子	通常条件	変更因子の設定値
a)	攪拌速度	約450 rpm	約1300 rpm
b)	攪拌翼	傾斜タービン(3枚羽根)	平タービン(6枚羽根)
c)	混合方法	全量同時	滴下(380 s)
d)	攪拌時間	10 min	60 min
e)	反応温度	室温	60 °C
f)	捕捉剤量	4.4 g	20 g
g)	基材量	44 g	10 g
h)	基材の種類	クリストバライト	石英, PCクレイ

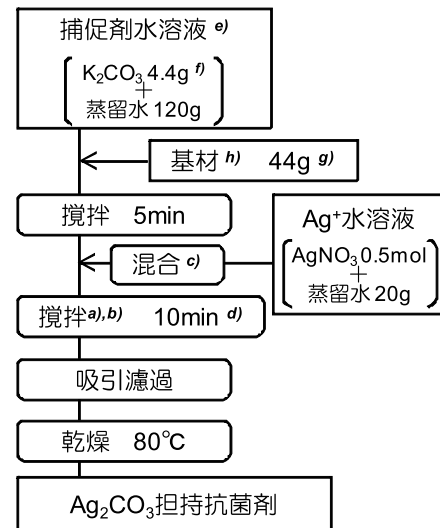


図 1 炭酸銀含有抗菌剤の合成フロー (図中の記号は、表 1 の記号に対応)

2.4 各捕捉剤で合成した生成物の結晶相と抗菌特性

金属捕捉剤として用いた炭酸カリウムやリン酸カリウム等は、厚生労働省の食品添加物(指定添加物)として登録されている。炭酸カリウムやリン酸カリウム以外の食品添加物の中から、より安価で、水に対する溶解度が高く且つ銀イオンと効率良く反応する捕捉剤の検討を行った。捕捉剤には、オルトケイ酸ナトリウムと亜硫酸ナトリウムを新たに選択した。抗菌剤の合成は、既報¹⁾と同じ条件で実施した。各生成物相の同定ならびに金属イオン(抗菌成分)の定量は、粉末 X 線回折および蛍光 X 線分析を行った。また、MIC は、大腸菌と黒麹黴を菌種として実施した。

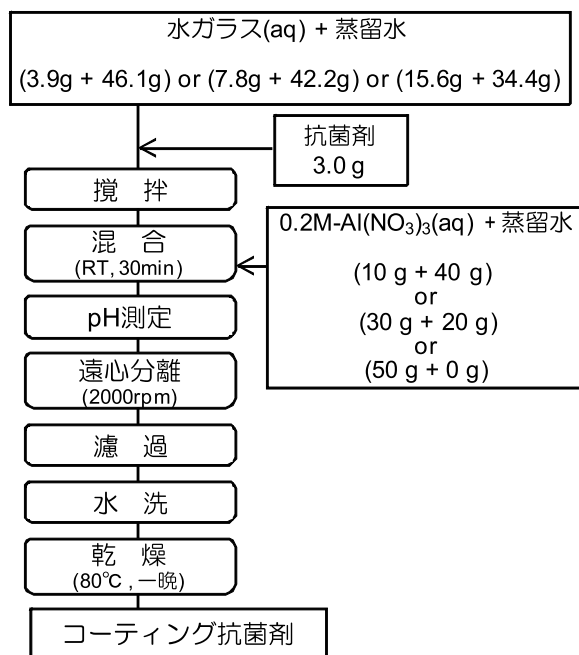


図2 コーティング抗菌剤の合成フロー

2.5 抗菌剤へのコーティング処理

抗菌剤の長寿命化を目的に、抗菌剤への無機物のコーティングについて検討した。抗菌剤として、大腸菌および黒麹黴のMIC値がよいリン酸銀および炭酸銀が生成相となっている抗菌剤を対象とし、本報告ではまずリン酸銀に対する試験を行った。また、コーティングの手順を図2に示す。1号水ガラスと蒸留水を重量比で1:1で混合した溶液(水ガラス(aq.))を調整した。また、0.2M-硝酸アルミニウム水溶液および0.2M-硝酸カルシウム水溶液を調製した。

種々のケイ酸イオン濃度の水溶液とするために、水ガラス(aq.)を3.9、7.8、15.6gを蒸留水で希釈した。このとき、水ガラス(aq.)と蒸留水の混合液の合計量は50gとなるようにした。また、アルミニウムイオン、カルシウムイオンも同様に種々の濃度の水溶液を調製するため、0.2M-硝酸アルミニウム水溶液(または、硝酸カルシウム水溶液)10、30、50gをそれぞれ蒸留水と混合し、合計量が50gとなるようにした。

コーティング抗菌剤の結晶相の同定ならびに金属イオン(抗菌成分)の定量を行うため、粉末X線回折および蛍光X線分析を行った。また、コーティング量を推定するために、回収量を測定し回収率を算

定した。

コーティング条件が最適と判断したサンプルに対して、銀イオンの溶解試験、電子顕微鏡観察、MIC試験(大腸菌、黒麹黴)を行った。溶解試験は、蒸留水100gに対して、コーティング抗菌剤0.1gを加え、25°Cで振盪した。所定時間経過後にメンブレンフィルター(0.2 μ m)で濾過し、銀イオン濃度を原子吸光度計(サーモフィッシャーサイエンティフィック、ICE3500Z)にて測定した。

3. 結果と考察

3.1 抗菌剤を構成する成分の同定

各種抗菌剤の分析結果を表2に示す。粉末X線回折パターンを図3に示す。捕捉剤に炭酸カリウムを用いた場合、炭酸銀(Ag_2CO_3)の生成が確認されたが、室温安定相(以下、RT相)と高温安定相である β 相が共存していることが確認された。結晶相の生成条件については、3.3にて詳述する。リン酸カリウムを用いた場合にはリン酸銀(Ag_3PO_4)の生成が確認された。 Ag_2CO_3 および Ag_3PO_4 の溶解度はそれぞれ $3.0 \times 10^{-3} \text{g}/100\text{g-水}^2$ 、 $6.5 \times 10^{-4} \text{g}/100\text{g-水}^2$ であり溶解度が非常に低く、捕捉剤として反応系に加えた炭酸イオンまたはリン酸イオンが銀イオンと析出反応を起こしたと考えられた。一方、捕捉剤にフマル酸水素ナトリウム、コハク酸を用いた場合に、XRDに新たなピークが確認されたが帰属出来なかった。そこで、それぞれの加熱時の重量変化から生成物を推定した。熱分析の結果を図4に示す。両捕捉剤ともに約300°C付近に急激な重量減少が確認された。フマル酸水素ナトリウムおよびコハク酸の分子構造から、銀の配位は1個または2個と考えられる。フマル酸水素ナトリウムに銀が1個または2個配位したと仮定した場合の重量減少率は、それぞれ約52%、約35%である。測定結果での重量減少率は約34%であり、銀原子が2個配位している場合と一致した。この結果から、フマル酸水素ナトリウムを捕捉剤に用いた場合の析出物は、 $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ であると判断した。また、同様にコハク酸も重量変化から銀の配位数は2であり、 $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ であると判断した。

各種抗菌剤のSEM写真を図5に示す。捕捉剤が炭酸カリウムとリン酸カリウムでは、基材となるクリ

表 2 各種捕促剤により合成した抗菌剤の特性

捕促剤	炭酸カリウム	リン酸カリウム	フマル酸水素ナトリウム	コハク酸
色	淡い小豆色	淡黄色	白色	白色
主生成物	Ag ₂ CO ₃ β-Ag ₂ CO ₃	Ag ₃ PO ₄	Ag ₂ C ₄ H ₂ O ₄	Ag ₂ C ₄ H ₄ O ₄
Ag含有率(wt%) (酸化物換算)	15.5	14.5	15.0	4.0
MIC (μg/ml)	大腸菌 50 黒麹黴 200	100 200	50 400	400 800

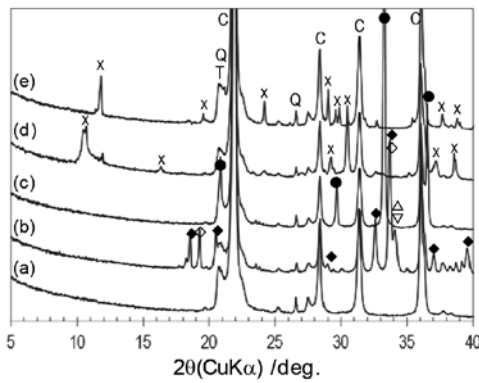


図 3 各種捕促剤により合成した抗菌剤の粉末 X 線回折パターン
(a) 基材 (クリストパライト)、(b) K₂CO₃、(c) K₃PO₄、
(d) フマル酸水素ナトリウム、(e) コハク酸。
C: クリストパライト、Q: 石英、T: トリジマイト、
◆: Ag₂CO₃、◇: β-Ag₂CO₃、
●: Ag₃PO₄、△: KHCO₃、▽: K₂CO₃、X: 帰属不明

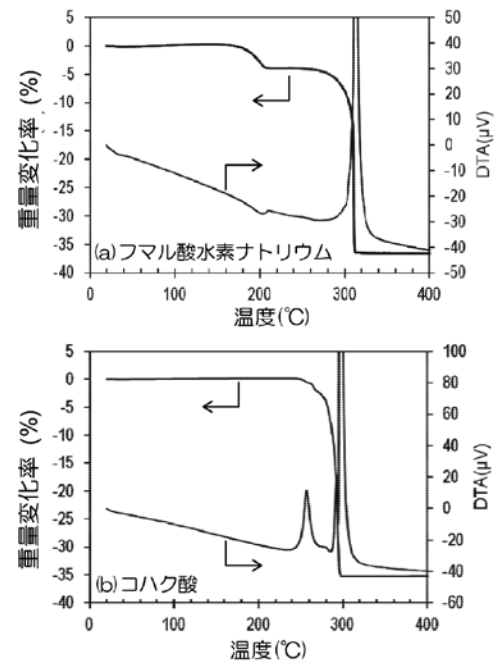


図 4 各種捕促剤により合成した抗菌剤の TG-DTA 曲線

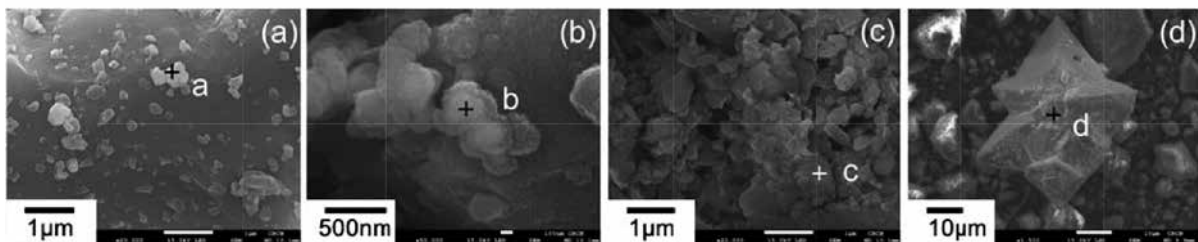


図 5 各種捕促剤により合成した抗菌剤の SEM 写真
(a) K₂CO₃、(b) K₃PO₄、(c) フマル酸水素ナトリウム、(d) コハク酸。

ストパライトの表面にある数百 nm の小さな粒において銀を高濃度に含むこと (表 3) が確認され、それぞれ炭酸銀およびリン酸銀であると考えられた。コハク酸では数十 μm の星形の粒子が確認され、銀

が約 88% と高濃度に含まれていることが分かった。MIC 試験の結果は、炭酸カリウムを捕促剤とした抗菌剤で、大腸菌が 50 μg/ml、黒麹黴が 200 μg/ml となり、菌類、カビ類ともに良い結果となった。

3.2 銅、亜鉛を抗菌成分とする抗菌剤の評価

銅および亜鉛を含む抗菌剤の分析結果を表4に示す。また、粉末X線回折を図6に示す。銅および亜鉛ともに、炭酸イオンを含む捕捉剤を用いたにもかかわらず、銀の場合とは異なり炭酸塩は確認されず、水酸イオンと硝酸イオンを含む生成物が確認された。

大腸菌および黒麹黴に対するMIC値は3200またはそれ以上であり、銀と比べ抗菌作用が非常に低いことが確認された。捕捉剤を用いる本系において、銅や亜鉛は有効ではなく、銀を用いる必要があることが明らかとなった。

表3 各種捕捉剤により合成した抗菌剤のEDX分析

wt%	Ag	P	Si	O
a	23.8	-	28.4	47.8
b	28.3	2.9	23.7	45.1
c	28.2	-	27.0	44.2
d	88.0	-	1.9	10.2

※分析点は、図5のa~d点。

表4 抗菌成分として銅および亜鉛を使用した抗菌剤の特性

金属イオン	Cu	Zn
色	水色	白色
主生成物	$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ NaNO_3	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ NaNO_3
金属イオン含有率(wt%) (酸化物換算)	9.54	8.84
MIC (μg/ml)	大腸菌 >3200 黒麹黴 >3200	3200 >3200

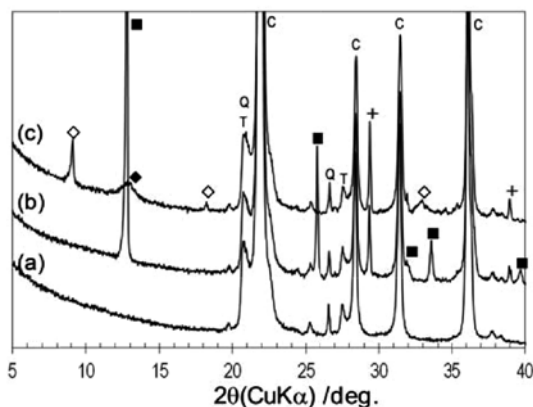


図6 銅および亜鉛を使用した抗菌剤の粉末X線回折パターン

(a) 基材(クリストバライト)、(b) Cu、(c) Zn。
C: クリストバライト、Q: 石英、T: トリジマイト、
◇: $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 、◆: $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ 、
■: $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、+: NaNO_3

3.3 炭酸銀の結晶相と抗菌特性

抗菌成分を銀(硝酸銀)、捕捉剤を炭酸カリウム、基材をクリストバライトとした系において、合成条件を変更した場合のXRDパターンを図7に示す。(b)の基準条件に比べ、基材量を減らすと室温相の Ag_2CO_3 (以下、RT相)のピーク(例えば、 18.5° 付近)が高くなり、 $\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$ (以下、 β 相)のピーク(例えば 19.2° 付近)は低くなる。一方、反応温度(湯煎温度)を 60°C に上げることで、RT相のピークはほとんど確認されなくなる。そこで、基材に含まれる結晶相(クリストバライトなど)とRT相、 β 相を対象として、リートベルト解析を行い各相の定量を行い、RT相と β 相の生成比率を求めた(図8)。図8から分かるように、条件の違いによりRT相と β 相の生成状況が著しく異なることが分かった。基材

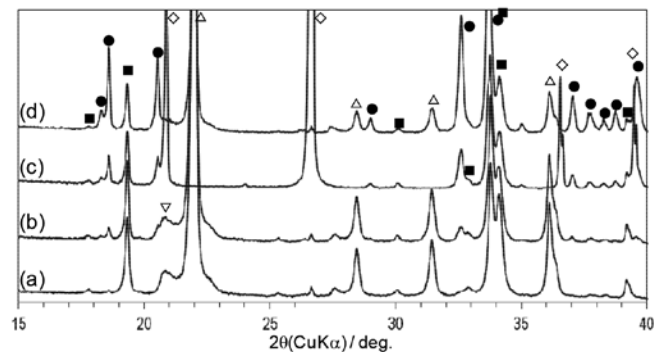


図7 各種条件で合成した炭酸銀系抗菌剤のXRDパターン
(a) 湯煎温度= 60°C 、(b) 基準条件、(c) 基材=石英、
(d) 基材=10g。●: Ag_2CO_3 、■: $\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$ 、
△: クリストバライト、◇: 石英、▽: トリジマイト

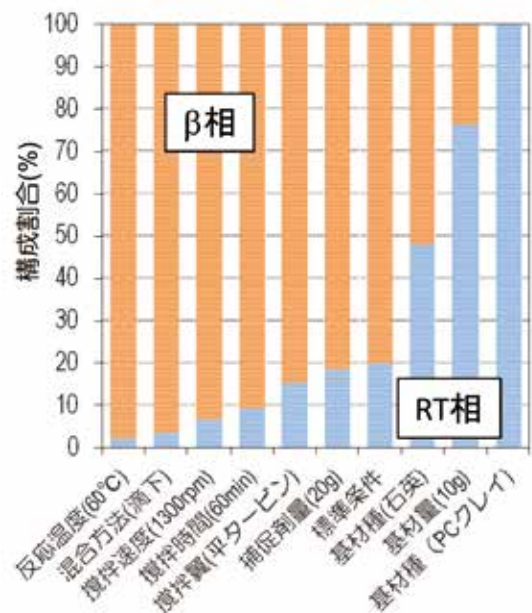


図8 合成条件の違いによるRT相と β 相の生成比率

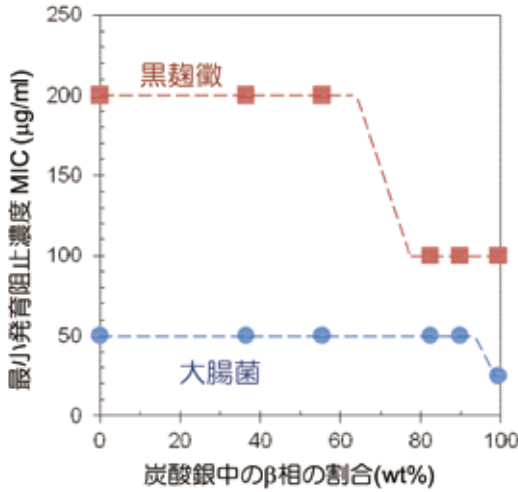


図9 炭酸銀中のβ相の割合と最小発育阻止濃度の関係

の種類が石英やPCクレイの場合や、クリストバライト量が1/4以下の場合にβ相の生成が少なかった。一方、1) 反応温度が60°C、2) 捕捉剤水溶液への硝酸銀の滴下時間380s、3) 攪拌速度が1300rpmでβ相が優位に生成した。

RT相とβ相のMICの結果を図9に示す。黒麹黴はβ相が70%以上で、100µg/mlとRT相が多い場合に比べ半分の値となった。また、大腸菌はβ相が90%以上で25µg/mlとなった。このように、Ag₂CO₃のβ相は、RT相よりも抗菌作用が高まること明らかとなった。β相の抗菌作用の向上効果については、高温相による不安定さ(溶解性の向上)などが考えられたが、明確な要因は不明である。

3.4 各捕捉剤で合成した生成物の結晶相と抗菌特性

抗菌成分を銀(硝酸銀)、捕捉剤をオルトケイ酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、基材をクリストバライトとした系において、それぞれ作製した場合のXRDパターンを図10と図11に示す。捕捉剤をオルトケイ酸ナトリウムにした場合の生成物は、酸化銀と確認され、ブロードなピークを示した。一方、亜硫酸ナトリウムを捕捉剤にした場合の生成物は、亜硫酸銀と確認され、シャープなピークを示した。また、どちらの試料も蛍光X線分析の結果、銀の回収率は100%を示した。

酸化銀を含む抗菌剤と亜硫酸銀を含む抗菌剤のMIC評価結果を表5に示す。両抗菌剤の黒麹黴に対するMICは100µg/mlであったが、亜硫酸銀を含む抗菌剤の大腸菌に対するMICは12.5µg/mlを示した。

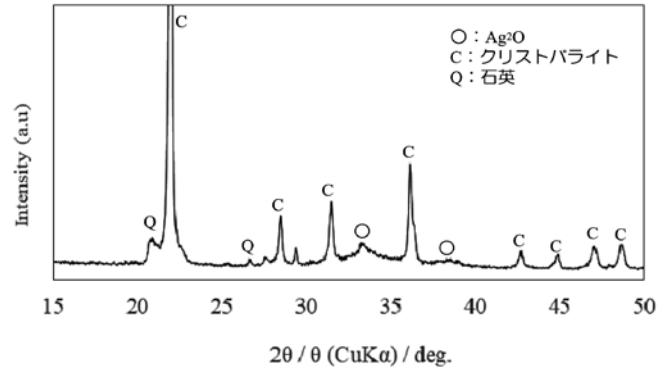


図10 オルトケイ酸ナトリウムで作製した試料のXRDパターン

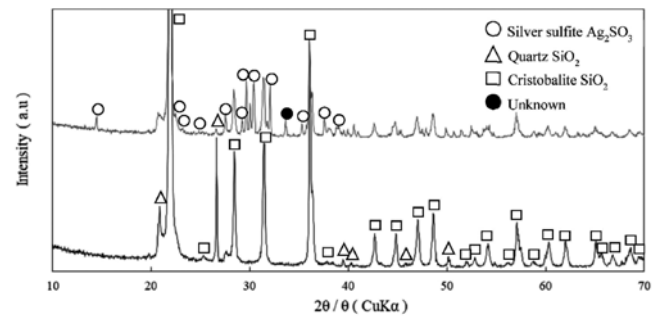


図11 亜硫酸ナトリウムで作製した試料のXRDパターン
(上段)作製後の粉末、(下段)基材=クリストバライト粉末

表5 各捕捉剤で合成した抗菌剤の最小発育阻止濃度

捕捉剤	オルトケイ酸ナトリウム	亜硫酸ナトリウム
色	小豆色	薄灰色
主生成物	Ag ₂ O	Ag ₂ SO ₃
MIC (µg/ml)	大腸菌	12.5
	黒麹黴	100

—: 試験未実施

亜硫酸銀の結晶相を含む抗菌剤は、大腸菌に対して最も抗菌作用を高めることが分かった。

黒麹黴に対するMICは、捕捉剤や合成条件を変えても100µg/ml未満に低下しなかった。一方、大腸菌に対しては、捕捉剤を変えることでMICを更に低下させることができた。これらの傾向は、黒麹黴と大腸菌では増殖機構が異なるため、銀イオンに対する耐性(反応性)の違いがMICに差が出ているものと推察された。清野等³⁾は、大腸菌(O-157)に接触させた銀ナノ粒子の化学状態を評価(XANES解析)している。銀ナノ粒子は、大腸菌と接触すると金属状態とは異なる化学状態をとり、標準試料(金属、酸化物、塩化物、硝酸銀)とも異なるスペクトルを示した。この化学状態変化は、大腸菌表面もしくは内部に存在する硫黄系分子と結合したことによるも

のと推測している。これまで合成した銀化合物の中で、硫黄元素を含んだ試料は、亜硫酸銀のみであった。硫黄元素を含む銀化合物となることで大腸菌に対する抗菌効果が向上した。大腸菌に対する抗菌効果は、銀イオンの作用だけでなく、水溶液中における銀化合物の化学状態にも影響を受けている可能性があると考えられた。

3.5 抗菌剤へのコーティング処理

基材上に Ag_3PO_4 を担持した抗菌剤に対し、 SiO_4 イオンと Al イオンを反応させコーティングしたサン

プルの組成等を表 6 に示す。また、Ca イオンを用いた場合の結果を表 7 に示す。

Al 系を用いたサンプルでは、 Ag_2O の組成比が極端に減少する配合がいくつか確認された。また、 Ag_3PO_4 のピーク強度比（未コーティングに対する）も減少している。この原因は、アルミニウム溶液（以下、Al (aq.)) が酸性溶液であり、水ガラス (aq.) と混合した際に pH が酸性になる条件において、 Ag_3PO_4 が溶けたためであると考えられた。また、Al (aq.) が 10g の場合、回収率が 100% をわずかに下回り、コーティング相の生成がほとんどないと判断

表 6 ケイ酸-Al 系コーティング抗菌剤の化学組成および合成状況

水ガラス Al(aq)	化学組成(wt%)					pH	回収率 (%)	Ag_3PO_4 の ピーク強度比*
	SiO ₂	Ag ₂ O	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Al ₂ O ₃			
未処理	84.7	11.5	2.81	0	0.51	—	—	1.00
3.9/10	86.8	9.00	2.63	0.31	1.12	12	97.0	0.92
7.8/10	86.8	8.96	2.61	0.41	1.11	13	99.3	0.95
15.6/10	87.3	8.86	2.58	0.31	0.89	13	97.7	0.92
3.9/30	89.9	0.33	2.09	0.14	7.49	5	121.0	0
7.8/30	82.0	8.98	1.80	2.07	4.88	9	143.7	0.60
15.6/30	81.7	6.99	2.00	3.68	5.38	12	135.3	0.76
3.9/50	90.1	0.29	1.98	0.16	7.37	5	124.0	0
7.8/50	86.7	1.31	1.54	1.20	9.14	5	171.0	0
15.6/50	77.1	4.19	1.14	8.76	8.45	11	253.0	0.40

※(012)面 (2θ=33.3°, d=2.688Å) のピーク強度

表 7 ケイ酸-Ca 系コーティング抗菌剤の化学組成および合成状況

水ガラス Ca(aq)	化学組成(wt%)						pH	回収率 (%)	Ag_3PO_4 の ピーク強度比*
	SiO ₂	Ag ₂ O	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO			
未処理	84.7	11.5	2.81	0	0.51	—	—	—	1.00
3.9/10	87.8	8.51	2.85	0.00	0.53	0.27	14	92.3	1.07
7.8/10	90.0	6.50	2.86	0.00	0.52	0.06	14	93.7	1.04
15.6/10	89.5	7.12	2.78	0.00	0.54	0.06	14	93.7	1.03
3.9/30	80.2	6.80	2.15	0.15	0.37	10.15	11	134.7	0.78
7.8/30	83.2	6.57	2.10	0.75	0.42	6.78	13	130.0	0.77
15.6/30	85.1	7.02	2.17	0.95	0.42	4.22	14	119.7	0.79
3.9/50	80.8	6.44	2.11	0.12	0.35	10.09	10	135.7	0.71
7.8/50	77.2	5.09	1.61	1.68	0.28	13.93	11	175.0	0.55
15.6/50	77.9	4.17	1.43	5.04	0.29	10.91	13	197.0	0.44

※(012)面 (2θ=33.3°, d=2.688Å) のピーク強度比

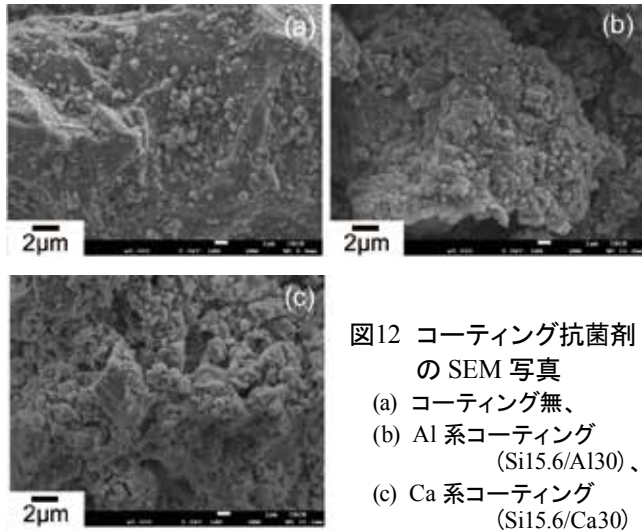


図12 コーティング抗菌剤のSEM写真
 (a) コーティング無、
 (b) Al系コーティング (Si15.6/Al30)、
 (c) Ca系コーティング (Si15.6/Ca30)

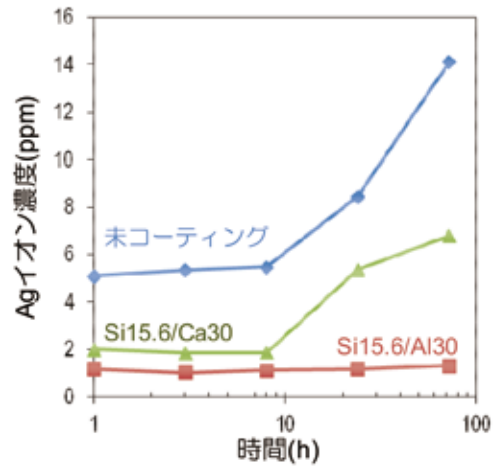


図13 蒸留水中への銀イオンの溶出挙動

された。以上のことから、水ガラス (aq.) / Al (aq.) が 15.6g/30g が最適であると判断した。コーティングされたサンプルのSEM写真を図12に示す。未コーティング (a) と比べ基材表面を析出物が覆っていることが確認された。

一方、Ca系を用いたサンプルにおいては、全配合において混合液のpHがアルカリ性であり、 Ag_3PO_4 の消失はほとんどなかった。また、Al系と同じように、カルシウム溶液 (以下、Ca (aq.)) が10gでは回収率が100%を下回っており、コーティングがほとんど行われていないと考えられた。銀の化学組成および Ag_3PO_4 の残存等を考慮し、水ガラス (aq.) / Ca (aq.) が 15.6g/30g が最適であると判断した。SEM写真 (図12(c)) から、生成物が基材を覆っていることが確認された。

未コーティング、各コーティング剤の銀イオンの溶出挙動を図13に示す。コーティングすることで、溶液中の銀濃度が減少し、ゆっくりと溶解していることが分かった。また、アルミニウム系の方がさらに10時間以降も濃度の上昇がなく、徐放効果がより高いことが分かった。

各サンプルのMICを表8に示す。Ca系は、大腸菌、黒麹黴ともに未コーティングと同じ値となった。一方、Al系では大腸菌でMICが減少し50 μ g/mlとなったが、黒麹黴で4倍の800 μ g/mlとなり抗菌特性が低下した。MIC試験は、抗菌剤添加後24時間振盪し評価する。24時間後の銀イオン溶出濃度 (図13) は、未コーティング、Ca系において、それぞれ8.5、5.4ppmであるのに対し、Al系は1.2ppmとなった。Al系でMICが高くなった理由としては、銀の濃度

表8 コーティング抗菌剤の最小発育阻止濃度値 (μ g/ml)

サンプル	大腸菌	黒麹黴
未コーティング	100	200
Si15.6/Al30	50	800
Si15.6/Ca30	100	200

※抗菌剤は、 Ag_3PO_4 。

に依存しているものと推察された。一方、大腸菌に対して、Al系でMICが低下した理由は不明であるが、アルミニウムイオンも抗菌性が認められるとの報告⁴⁾もあることから、コーティング材に含まれるAl、抗菌成分Agの両方が作用した結果、MICが低下した可能性が推測された。

4. まとめ

銀イオンを抗菌成分とし、基材上に効率的に担持するための金属捕捉剤を利用する抗菌剤において、各種測定・評価を行い、以下のことが明らかとなった。

- 1) 金属捕捉剤に炭酸カリウム、リン酸カリウムを用いた場合の生成物 (抗菌剤) は、それぞれ炭酸銀、リン酸銀であり、銀イオンと各陰イオンの析出反応により生成していた。
- 2) 炭酸銀においては、合成条件の違いにより、室温相と高温相の生成比率が著しく異なり、反応温度の高い条件や攪拌速度が速い条件で β 相の生成が優位となった。

- 3) β -炭酸銀の方が室温相よりも、大腸菌、黒麹黴ともに MIC が半減し、抗菌特性が高まった。
- 4) 亜硫酸銀の結晶相を含む抗菌剤は、大腸菌に対して最も MIC を減少させて、抗菌作用を高めた。
- 5) 銅、亜鉛を抗菌成分とし、炭酸ナトリウムを捕促剤としたものは、両金属イオンともに硝酸イオン、水酸イオンを含む生成物が析出したが、MIC は $3200\mu\text{g/ml}$ 以上と高い値を示し、抗菌作用が低かった。
- 6) ケイ酸イオンとアルミニウムイオンの反応生成物をコーティングした抗菌剤において、水に対する銀イオンの溶解は減少した。また、黒麹黴に対しては MIC の増加が確認され抗菌特性が低下した。

文 献

- 1) 狩野伸自、増元秀子、木須一正、県内の無機材料を活用した抗菌・防カビ剤の開発、長崎県窯業技術センター研究報告、No.66, 21-27 (2019).
- 2) 無機化学ハンドブック、同編集委員会編、(1990) p.77、技報堂出版
- 3) 清野智史、中川貴、城ノ内正行、あいちシンクロトロン 2015 年度後期成果公開無償利用事業成果報告書 実験番号：2015PA011
- 4) 佐藤嘉洋、金属材料の抗菌性およびバイオフィルム生成挙動評価、科学研究費補助金研究成果報告書 (2011).
(<https://kaken.nii.ac.jp/file/KAKENHI-PROJECT-20560656/20560656seika.pdf>)