



先端研究施設共用イノベーション創出事業【産業戦略利用】 フォトンファクトリーの戦略的産業利用

課題番号： 2007I001
研究責任者： 山寄 悟、株式会社 I N A X
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-4A、9A、AR-NW10A
利用期間： 平成 20 年 1 月～12 月

水まわり陶器商品に用いられる抗菌釉薬最表面の Ag 及び Zn の状態分析 Chemical states of silver and zinc in the surface of anti-bacterial ceramic glazes of sanitary wares and tiles

山寄 悟¹、井須 紀文¹、加藤 嘉洋¹、沼子 千弥²
Satoru Yamazaki¹, Norihumi Isu¹, Yoshihiro Kato¹, Chiya Numako²

¹株式会社 I N A X、²徳島大学
¹INAX Corp., ²The Univ. of Tokushima

アブストラクト：

銀および亜鉛を含む抗菌釉薬の抗菌メカニズムを明らかにするため、菌液の蛍光 X 線測定および釉薬の XAFS 測定を放射光実験施設(PF)にて行った。抗菌釉薬を用いた抗菌試験の菌液中には銀および亜鉛の溶出はなく、釉薬の抗菌効果は抗菌元素の溶出で生じたものではないことが明らかになった。一方、同量の銀を含み抗菌活性値の異なる釉薬の Ag K 端、LIII 端の XANES を比較したが、銀の化学状態に差はなかった。溶出ではなく表面での活性酸素種が抗菌効果発現に寄与しているとする、さらなる最表面の化学状態の解明が必要となる。

The anti-bacterial mechanism of silver and zinc in anti-bacterial glazes was investigated by using the fluorescent X-ray analysis of the fungus liquid of anti-bacterial test, and the XAFS analysis of anti-bacterial glazes at the Photon Factory. The silver and zinc were not solved out in the fungus liquid. The elution of the anti-bacterial elements from anti-bacterial glazes is not caused by antibacterial effect. The three anti-bacterial glazes having anti-bacterial activity of different values, which contains the same amount of silver, were given the same shapes of XANES spectrum at Ag K-edge, LIII-edge and those glazes are not the difference in chemical states of silver. Furthermore, the investigation of relation between reactive oxygen species on the surface and anti-bacterial mechanism is required the elucidation of the chemical state of the top surface.

キーワード： 抗菌釉薬、水まわり陶器商品、銀、亜鉛、抗菌メカニズム

1. はじめに： [研究の背景] 抗菌加工は衛生志向の向上からセラミックス、繊維、樹脂などさまざまな材料に施されるようになってきた。セラミックスは高温で焼成して製造されるため有機系の抗菌剤の使用は難しく、耐熱性の高い無機系抗菌剤が用いられる¹⁾。無機系抗菌剤の中でも、銀は微量で抗菌効果が発現する、抗菌スペクトルが広い、耐久性が高い、人体への安全性が高いなどの理由で広く利用されている。トイレや洗面などに利用されている衛生陶器やタイルに銀抗菌処理を施すことで、生物由来の汚れである尿石やアンモニア臭の発生を抑制できることが明らかにされ²⁾、当社でも 1997 年から銀抗菌釉薬を使った衛生陶器、タイルなどの製品を標準品(カタログ品)として上市した。抗菌製品はプラスチック製品にまで範囲を広げ

る一方、他の表面処理とハイブリッド化することで、より汚れない商品も開発されている。抗菌製品の普及が国内外で進むと想定される一方、抗菌剤に使用されている銀は、資源枯渇・価格高騰・供給不安などの問題もあり、亜鉛など他の抗菌性を持つ物質の利用も進んでいる。

[研究の目的] 銀の抗菌作用に関して様々な報告があるものの、その抗菌機構の詳細はよく解明されていない。報告されている抗菌機構は、銀イオン溶出^{3,4)}と活性酸素によるものに大別され、銀を担持したセラミックスに限定すれば、活性酸素種が抗菌活性種であるとの報告がなされている⁵⁻⁸⁾。

そこで我々は抗菌釉薬の抗菌メカニズムを明らかにすることで、より効果的で省資源化を目指した研究・商品開発ができると考え、溶出、活

性酸素種を発生させる触媒作用の両面から検討を開始している。すでに SPring-8 で収集した蛍光 XAFS データから複雑なマトリックスに含まれる銀抗菌釉薬中の 0.1wt%以下の Ag の原子価 (1 価)、配位数 (1.7 配位) を得られている。また PF との共同利用研究 (課題番号 2006G321) では亜鉛抗菌釉薬中の非晶質状態の Zn が Zn_2SiO_4 に近似した構造であることも明らかにしてきた。さらに銀抗菌釉薬でも焼成雰囲気等を変更することで組成を変えずに抗菌活性値が変化することも明らかになったことから、定性的には Ag の添加量ではなく Ag の化学状態が抗菌性に影響を与えていると考えてきており、さらなる化学状態の解明が必要となっている。一方、溶出に関しては抗菌釉薬が非常に複雑なマトリックスとなっていることや抗菌試験で用いる培地には多量の無機塩類に加えタンパクなどの有機物が加わり、Ag や Zn の微量分析が一般の実験室系装置では困難だった。ここでもっとも望まれる試験方法は抗菌試験で用いた菌液をそのままの状態測定し、抗菌効果と菌液中の抗菌元素の関係を直接解明することであり、抗菌元素の菌液中の濃度と最小生育阻止濃度を比較することで抗菌元素の役割が解明できると考えている。

【研究の目標】 本研究では、菌液をそのまま測定でき検出下限値も低い放射光蛍光 X 線分析法を用いて抗菌試験で抗菌効果が確認された菌液を測定し、最小生育阻止濃度と比較することで抗菌元素の溶出が抗菌効果に及ぼす影響を明らかにする。また、抗菌活性値の異なる銀抗菌釉薬中の Ag の化学状態を XAFS を用いて検討し、化学状態が抗菌効果に与える影響を明らかにする。この 2 点が明らかにすることで、省資源で高効率の良い抗菌処理方法の開発が進むものと考えている。

2. 実験: [試料作製] 銀抗菌の釉薬層を持つ試料は製品の衛生陶器を参考に調合して焼成し、抗菌活性値の異なる銀抗菌釉薬は焼成条件等を変更した。また亜鉛(ZnO)で抗菌性を発現させる試料も製品のタイルを参考に作製した。銀抗菌釉薬中のAg量は Ag_2O 換算で0.08wt%、亜鉛抗菌釉薬中のZnO量は11.0wt%だった。また銀抗菌釉薬のEPMAの分析の結果、銀は釉薬内にほぼ均一に分散し¹⁾、抗菌活性値の違いによるAg量や分布の違いはなかった。

【蛍光X線分析】 抗菌活性の測定は日本工業規格 (JIS) に規定されているフィルム密着法に準拠した⁹⁻¹¹⁾。

試験菌には黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus* NBRC 12732) を用い、1/500 NB (普通ブ

イオン培地)に $2.5 \sim 10 \times 10^5$ 個 / mlになるように調製して接種菌液とした。あらかじめエタノール滅菌した各試料 (50mm×50mm) 上に菌液を 0.4 ml 滴下し、40 mm×40 mmの大きさの滅菌済みポリエチレンフィルムを被せた。これらを 35 ± 1 °C、相対湿度90 %以上で23~25時間培養した。培養後、試験片にSCDLP培地(栄研化学製)を10 mlを注ぎ、菌液を洗い出した。この菌液から抗菌活性値を求めると共に、分取した菌液をそのまま紙上に滴下し、乾いたろ紙中に含まれるAgおよびZnをBL-4Aにて蛍光X線分析した。また、比較として未使用の各培地およびろ紙、AgNO₃の100ppm水溶液も測定した。

[XAFS] AR-NW10Aで抗菌性の異なる3種類の銀抗菌試料を蛍光XAFSにて測定した。次により表面付近のAgの状態を分析するため、BL-12Aでは軟X線モードを用い、転換電子収量法の測定も試みた。

3. 結果および考察: [菌液の蛍光 X 線分析] 菌液の蛍光 X 線分析の結果を図 1 および図 2 に示す。菌液中の Ag の存在量を Ag の L 線から推定しようとしたが、菌液中の塩分を起源とする Cl および K の影響で分析精度が悪く、解析できなかった。しかしながら高エネルギー領域の Ag の K 線を使い、100ppm の Ag 標準溶液や未使用の菌液との比較することで、抗菌試験後の菌液中に存在する Ag が検出下限(5ppm)以下であることが分かった。一方、Zn は洗い出し用の培地 (SCDLP 培地) 中に Zn が含まれていたため、菌液とコントロールとの間でピーク強度に優位差があるかどうかで Zn の溶出の有無を検討したが、両者の間には差異が確認できなかったことから、菌液への Zn の溶出もほとんど無いと判断した。

高山¹⁰⁾によれば Ag の黄色ブドウ球菌に対する最小生育阻止濃度 6.3ppm とされており、抗菌試験後の菌液中に含まれる Ag の濃度が検出下限以下であることから、銀抗菌釉薬の抗菌性が銀の溶出に依存しないことが明らかになった。また Zn については、高山によれば Ag の 1/100 程度の抗菌性を持つとされているため、今回の分析結果から亜鉛抗菌釉薬についても溶出が抗菌性発現の主因とはならない。

本分析結果は、銀および亜鉛抗菌釉薬の抗菌効果発現のしくみが溶出ではなく、表面での触媒作用 (活性酸素) による可能性の高いことをはじめて明らかにできた。

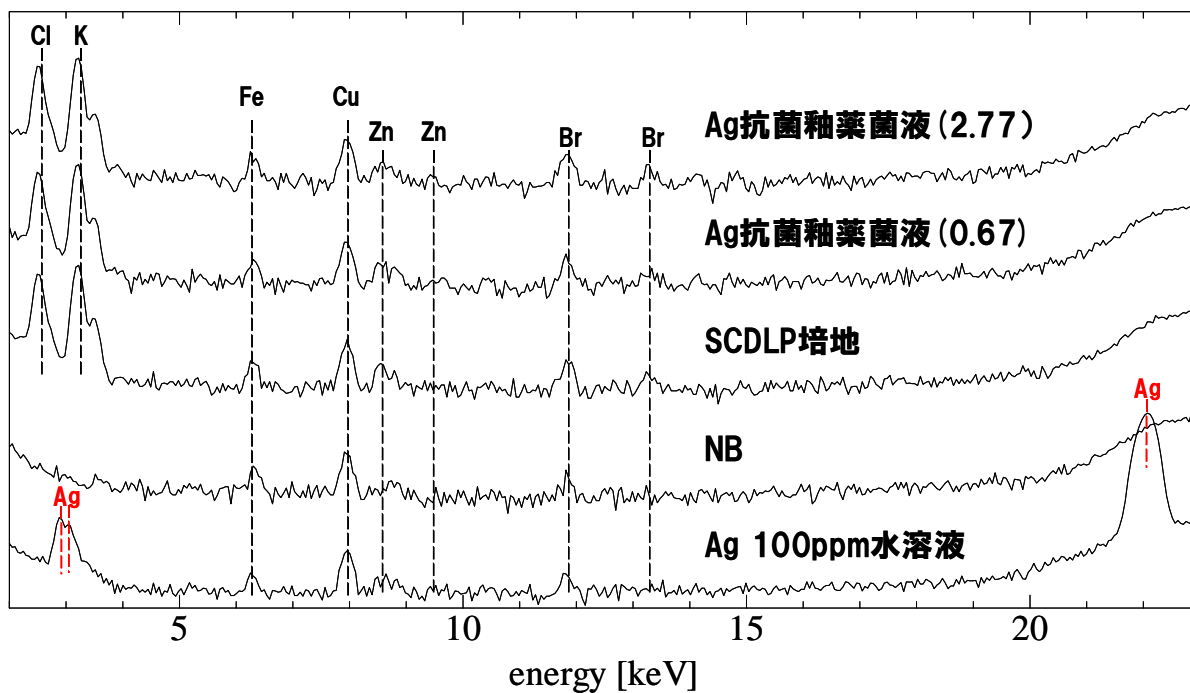


図1. 銀抗菌糊薬の JIS 抗菌試験後の洗い出し菌液と比較試料（各培地および AgNO₃ 水溶液）の蛍光 X 線プロファイル

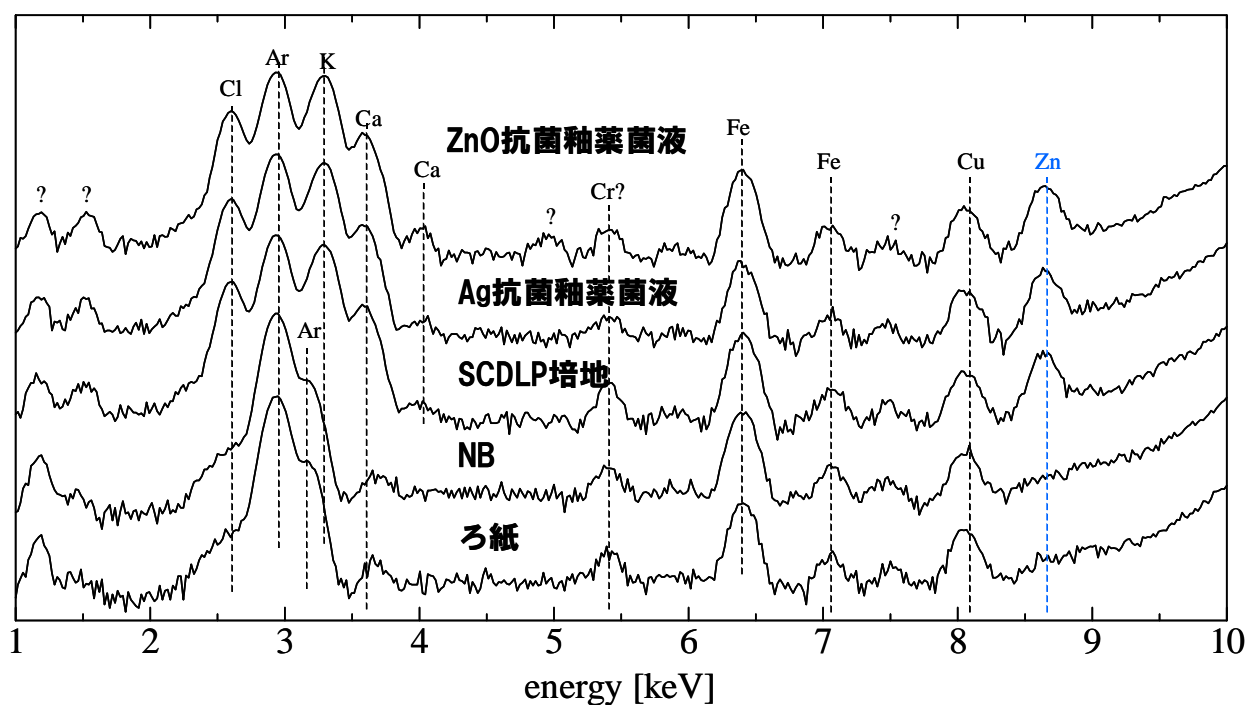


図2. 亜鉛抗菌糊薬および銀抗菌糊薬の JIS 抗菌試験後の洗い出し菌液と比較試料（各培地およびろ紙）の蛍光 X 線プロファイル

[抗菌釉薬中の Ag および Zn の化学状態] 図 3 および 4 に Ag の K 端および LIII 端の XANES を示す。抗菌活性値の違いにかかわらず XANES のプロファイルはほぼ一致した。LIII で比較するとプロファイルは抗菌釉薬中の Ag は AgNO₃ 水溶液 (Ag が 1 価で存在) 中の Ag に極めて似ており、釉薬中でガラス構造をとっていると推定される。Ag-K 端と Ag-LIII 端での測定を比較すると X 線の進入深さは 1/100 以下となるが、Ag の化学状態にはほとんど違いがなく、少なくとも表面から 10 μm 以内の Ag の化学状態の違いが抗菌活性に寄与しているものと推定している。そこで最表面の化学状態を検討する目的で、転換電子収量法でのデータ収集も行ったが、釉薬そのものに導電性がないことから良好なデータは得られなかった。

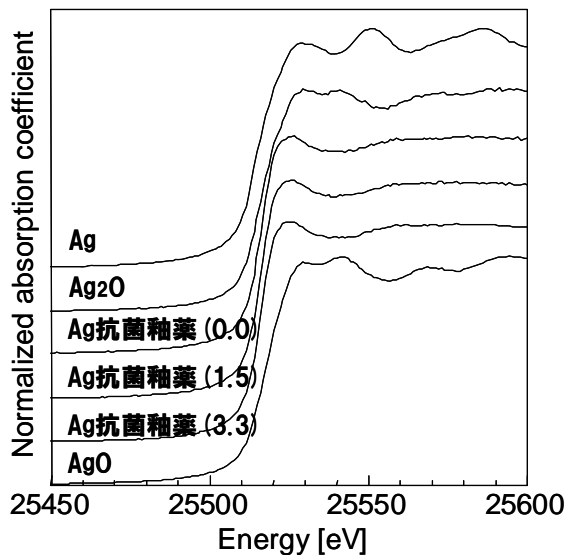


図 3. Ag K 端の XANES スペクトル

4. まとめ: 菌液抗菌試験に用いた菌液をそのまま蛍光 X 線分析し、Ag および Zn の濃度が最小発育阻止濃度以下であったことから、抗菌釉薬中の抗菌剤が溶出によるものではなく、ある種の触媒作用 (活性酸素) によって効果を発現している可能性の高いことが証明できた。Ag や Zn が表面からの溶出ではないことから、製品寿命レベルで永続的に性能が発現することが証明された。Ag だけでなく Zn も溶出がなかったことから、さらに最適な抗菌剤添加量の削減や最表面のみに配置するなど効率的な Ag の使用方法などの検討できる可能性が広がった。一方、抗菌活性の異なる銀抗菌試料の XAFS 分析で Ag の存在状態に明瞭な差が出なかった。Ag の効果が触媒作用と考えられるため、表面から 20 μm 程度の状態では差が見えなかったとも考えられる。今後はさらに最表面の情報が得ら

れる分析手段を考えていき、釉薬表面での抗菌効果発現機構を明確にして省資源化・コスト低減に結び付けていきたい。

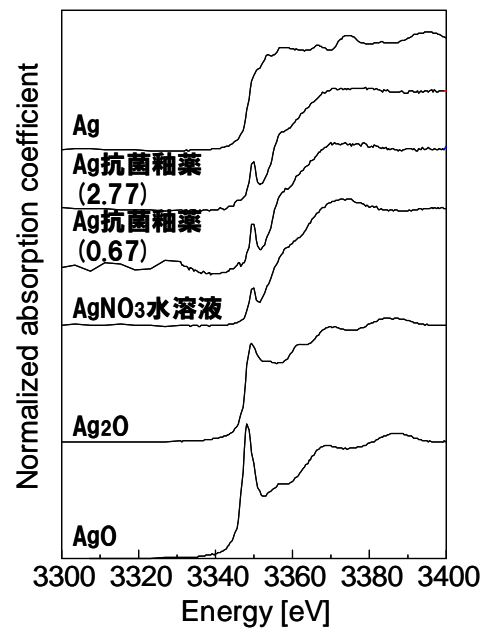


図 4. Ag LIII 端の XANES スペクトル

参考文献

- [1] 今井茂雄, 花井友美, 守山嘉人, 進博人, 石田秀輝, 防菌防黴, 26, (1998) 115~119
- [2] 守山嘉人, 山本剛之, 今井茂雄, 石田秀輝, 日本セラミックス協会学術論文誌, 106, (1998) 303~307
- [3] Mikihiro Yamanaka, Keita Hara, Jun Kudo, Appl. Environ. Microbiol., 71, (2005) 7589-7593
- [4] P. D. Bragg, D. J. Rainnie, Can. J. Microbiol., 20, (1974) 883-889
- [5] Yoshinobu Matsumura, Kuniaki Yoshikata, Shin-ichi Kunisaki, Tetsuaki Tsuchido, Environ. Microbiol., 69, (2003) 4278~4281
- [6] Hiroaki Kourai, Yuki Manabe, Yukio Yamada, J. Antibact. Antifung. Agents, 22, (1994) 595~601
- [7] 今井茂雄, 久野裕明, 山田剛, 前田拓也, 高麗寛紀, 無機マテリアル, 6, (1999) 451~456
- [8] Qingyum Chang, Lizhu Yan, Meixue Chen, Hong He, Jiahui Qu, Langmuir, 23, (2007) 11197~11199
- [9] 鈴木昌二, セラミックス, 31, (1996) 590~593
- [10] 高山正彦, 防菌防黴, 25, (1997) 163~169
- [11] 抗菌加工製品 抗菌性試験方法・抗菌効果 JIS Z2801, 日本規格協会

成果発表状況:

学会発表

- (1) ○沼子 千弥・井須 紀文・山寄 悟・加藤 嘉洋、衛生陶器における抗菌釉薬に対する

- XAFS 分析、第 69 回分析化学討論会(2008)
- (2) ○加藤嘉洋、山嵯悟、井須紀文、沼子千弥、中平敦、齋藤永宏、高井治、抗菌衛生陶器中に含まれる銀の状態分析、防菌防黴学会年会(2008)
 - (3) ○Y.Kato, N.Isu, S.Yamazaki, C.Numako, A.Nakahira, N.Saito and Takai, Anti-bacterial Ceramics Containing Ag Ion in the Glaze, IUMRS-ICA(2008)
 - (4) ○Y.Kato, N.Isu, S.Yamazaki, C.Numako, A.Nakahira, N.Saito and Takai, Anti-bacterial Glaze of Sanitary Ware Containing Silver Ion, BMMP-9(2009)

新聞発表

- (1) トイレ抗菌セラの作用探る、銀河ガラス様の非晶質状態、科学新聞(5 面)、2008 年 6 月 6 日