抗菌性に優れる Ag 微細分散型ステンレス鋼 (リバーライト AB シリーズ)の開発

横田 毅¹⁾ 栃原美佐子¹⁾ 高尾 研 治¹⁾
佐藤 進²⁾ 山下 英明³⁾

1. は じ め に

1996年に発生した病原性大腸菌 O-157 による集団感染以来、消費者の間で食品に対する安全衛生への意識が急速に高まった。さらに2000年に入って黄色ブドウ球菌による食中毒の発生や MRSA (メチリシン耐性黄色ブドウ球菌) による院内感染が頻発し、企業や病院の衛生管理体制に対しても人々の関心が注がれている。こうした社会的情勢を受け、衛生陶器、プラスチックさらには衣料品に至るまで様々な分野で抗菌製品⁽¹⁾⁻⁽³⁾が開発されている(ここで抗菌とは細菌の増殖を抑制することと定義され、殺菌とは区別されている)。一方、ステンレス鋼は良好な耐食性と表面の清潔感などから厨房や食品工場など衛生管理を必要とする場所で積極的に利用されているが、一般のステンレス鋼に抗菌性は認められない⁽⁴⁾。ステンレス鋼の場合、他の抗菌製品のように抗菌剤を含有する皮膜をコーティングする方法⁽²⁾では、研磨加工やプレス加工さらには日常の清掃等で表面の抗菌化層が剥離し抗菌性が低下するうえ、ステンレス本来の金属光沢が失われる危険性がある。また、大量の抗菌元素を添加して抗菌性を確保しようとする、耐食性が低下する。そこで、著者らは抗菌性を付与したうえで、人体に安全かつ従来の耐食性、金属光沢を維持したステンレス鋼の開発に取り組んだ。そして、世界で初めて銀添加に着目し抗菌性と耐食性をあわせもつステンレス鋼(リバーライト AB シリーズ/AB: Anti Bacteria)の開発に成功した。

2. 開 発 経 緯

抗菌ステンレス鋼の要求特性として、以下の3つの項目があげられる。

- (1) 抗菌性：JIS で定められた抗菌試験方法⁽⁵⁾において、次式で定義される減菌率が99%以上あること。

$$\text{減菌率}(\%) = 100 \times (\text{比較鋼の生菌数} - \text{開発鋼の生菌数}) / \text{比較鋼の生菌数}$$

なお、抗菌効果は抗菌製品上の24時間後の生菌数が比較製品上の生菌数の1%以下と定義されているため、減菌率99%以上を抗菌効果発現の基準値として採用した。

- (2) 耐食性：Ag を添加していない同種のステンレス鋼と同等の耐食性を有すること
- (3) その他：金属光沢など従来と同等の表面性状を有すること

抗菌ステンレス鋼の開発に当たってもっとも重要となったのは、抗菌性を発現させるために添加する元素の選定である。抗菌性は材料の表面から溶出した金属イオンが、細菌中の呼吸をつかさどる酵素の SH 基と反応し、細菌の代謝を阻害することにより発現すると考えられている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。したがって、ステンレス鋼の場合にも抗菌作用のある金属元素を添加し抗菌性を発現させるためには、鋼板表面から金属イオンが溶出することが必要となる。一方で金属イオンの溶出部分では不動態皮膜の破壊または劣化が生じるため、耐食性が低下する可能性がある。したがって、抗菌性と耐食性を両立させるためには、抗菌力の強いしかも安全性の高い元素を微量に添加し、かつ鋼板中に微細・均一に分散させる必要がある。

(1) 各種金属イオンの抗菌力

抗菌性に有効とされる Ag, Cu および Ni の3種類の金属イオンの抗菌力をシェークフラスコ法⁽⁸⁾により比較した。実験は、1/500 普通ブイヨン倍地(精製水 1000 mL に肉エキス 5.0 g, 塩化ナトリウム 5.0 g, ペプトン 10.0 g を溶かし、

* 川崎製鉄株式会社
技術研究所ステンレス鋼研究部門：1)主任研究員
技術研究所分析物性研究部門：2)部門長
千葉製鉄所商品技術部ステンレス管理室：3)室長
Development of Silver Bearing Stainless Steels with Anti-bacteria Activity.; Takeshi Yokota, Misako Tochiwara, Kenji Takao, Susumu Satoh, Hideaki Yamashita (Kawasaki Steel Corporation)
2000年10月30日受理

図1 振盪培養後の大腸菌の生菌数におよぼす金属イオン濃度の影響。

図2 SUS304 鋼の抗菌性および耐食性におよぼす Ag 添加量の影響。
(a) Ag=0.041 mass%, (b) Ag=0.080 mass%,
(c) 比較鋼(SUS304)。

pH を7.0~7.2に調整した溶液)で大腸菌濃度が約 10^7 cfu/mL (cfu: colony forming unit) となるように調整した試験菌液 (15 mL) に各種金属イオンを添加し24時間振盪培養する方法で行われた。24時間後の大腸菌の生菌数と添加した金属イオン濃度の関係を図1に示す。JIS の抗菌試験方法と同様の基準で評価すると、24時間後の生菌数が 10^4 cfu/mL 以下となれば抗菌効果発現と判定される。抗菌効果が発現する金属イオン濃度は Ag イオンが 1×10^{-8} mass% であるのに対して、Cu イオン 1×10^{-6} mass%, Ni イオン 8×10^{-6} mass% である。すなわち mass% で比較すると Ag イオンは Cu イオンの約100倍、Ni イオンの約800倍の抗菌力を有すると結論できる。

(2) 抗菌性および耐食性におよぼす Ag 添加量の影響

SUS304 相当成分鋼に Ag を添加し、抗菌性および耐食性への影響を調べた。なお、耐食性は、塩乾湿複合サイクル試験 (20サイクル) により評価した。実験の結果を図2に示す。Ag 添加鋼はともに減菌率99.9%以上の抗菌性を有する。一方、耐食性に関しては、0.041 mass% Ag 添加鋼は比較鋼 (SUS304) と同等の耐食性を示すが、0.080 mass% Ag 添加鋼は、比較鋼 (SUS304) に比べて耐食性が低下する。

(3) Ag の微細分散状態

Ag 添加 SUS304 (表面仕上げ: 2B) の表層および $2 \mu\text{m}$ 研

図3 Ag 添加ステンレス鋼中の Ag の分布。
(a) 表層, (b) 表層を $2 \mu\text{m}$ 研磨。

表1 開発鋼の化学組成の代表例 (mass%)。

開発鋼	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Ag
Ag 添加 SUS304 (R304-AB)	0.05	0.30	1.00	0.03	18.2	8.1	0.042
Ag 添加 SUS430 (R430-AB)	0.06	0.25	0.65	0.03	16.2	—	0.039
Ag 添加 SUS430LX (R430LN-AB)	0.01	0.25	0.45	0.03	17.7	—	0.040

磨後の Ag の分布状態を電子線マイクロアナライザーにより調査した結果を図3に示す。表層および内部ともに Ag が微細かつ均一に分散していることが分かる。研磨後も抗菌性を発現させるためには、このように内部まで Ag を均一に分散させる技術が必要不可欠となる。

以上の結果に加え、Ag の人体への安全性⁽⁷⁾、製造コスト、製造性を考慮してステンレス鋼の Ag 添加量を決定した。

3. 開発鋼の特性

現在、当社で製造・販売している開発鋼の化学組成を表1に示す。また、開発鋼の特性を R304-AB (Ag 添加 SUS304, 表面仕上げ: 2B) を例にとって以下に紹介する。

(1) 抗菌性

(a) 公的機関での抗菌試験結果

開発鋼 (R304-AB) の公的機関 (社団法人日本食品衛生協会) での抗菌試験結果を図4に、抗菌試験後の生菌数の観察例を図5に示す。開発鋼は大腸菌や黄色ブドウ球菌に対してだけでなく病原性大腸菌 O-157 や院内感染の原因となる MRSA に対しても抗菌効果を発揮する。すなわち、24時間後の生菌数は、いずれの細菌に対しても 10 cfu/枚以下となる。さらに、開発鋼の表面をエメリー研磨紙で $2 \mu\text{m}$ 研磨後、大腸菌に対する抗菌性を調べた結果、抗菌性は全く低下しないことがわかった。

(b) 抗菌効果におよぼす試験時間の影響

抗菌効果におよぼす試験時間 (菌液接種後の培養時間) の影響を図6に示す。大腸菌を例にとった場合、菌液接種後1時間で生菌数の減少が確認され、3時間後には減菌率は99%

図4 開発鋼(R304-AB)および比較鋼(SUS304)の各種の細菌に対する抗菌性^{*1)}.

^{*1)} 試験依頼先：社団法人日本食品衛生協会.
試験報告書発行日：1999年12月2日,
2000年5月9日.
試験検査成績書番号：第91-5155号,
第01-2172号.

^{*2)} $n=3$ の平均値.

図5 24時間後の生菌数確認結果(O-157 での試験例).
(a) 開発鋼(R304-AB), (b) 比較鋼(SUS304).

以上となる.

(2) 耐食性

耐食性を評価するために塩乾湿複合サイクル試験を10サイクル行った. 試験後の鋼板の外観を図7に示す. 開発鋼(R304-AB)は比較鋼(SUS304)と同等の耐食性を示すことが明らかとなった.

4. 開発鋼の適用例と工業所有権

開発鋼は, 1998年に世界で初めてAgを添加した抗菌ステンレス鋼として発売され, 洗濯槽, 洋食器および厨房用品

図6 開発鋼(R304-AB)の抗菌効果発現におよぼす試験時間の影響.

図7 塩乾湿複合サイクル腐食試験の外観(10サイクル).
(a) 開発鋼(R304-AB), (b) 比較鋼(SUS304).
1 サイクル: 3.5 mass% NaCl (35°C, 0.5 h) → 乾燥
(60°C, 1 h) → 湿潤(湿度 $\geq 95\%$, 1 h)

などに適用されている. 今後も社会的なニーズを受け, 衛生管理を必要とする分野での使用拡大が期待される.

開発鋼に関わる特許は国内13件, 国外3件の特許が出願済みである.

文 献

- (1) ダイヤモンド経営開発情報 R & D トピックス抗菌塗料: ダイヤモンド社, (1998), 1-16.
- (2) 西村民男: 抗菌の基礎知識, 株式会社テクノシステム, (1999), pp. 197-252.
- (3) 西村民男: 防菌防黴ハンドブック, 技報堂出版, (1986).
- (4) 中村定幸, 大久保直人, 宮楠克久, 長谷川守弘, 棟居義雄: 日新鋼技報, **76**(1997), pp. 48-56.
- (5) 日本規格協会: 抗菌加工製品—抗菌性試験方法・抗菌効果 JIS Z 2801 (2000).
- (6) Kul'skii, L. A.: 銀イオン水, 日ソ通信社, (1987).
- (7) 大谷朝男: 多様化する無機系抗菌剤と高度利用技術, 株式会社アイピーシー, (1997).
- (8) 中島照夫: 防菌防黴, **16**(1988), 249-260.