小特集 I. 抗菌性表面処理技術の最新動向

抗菌性金属表面処理

小林 道雄*

Antibacterial Metal Surface Treatment

Michio KOBAYASHI*

Key Words : Antibacterial, Composite Plating, Nickel Plating

最近、話題となっている抗菌性について、複合めっき技術を用いた抗菌性めっきを中心に説明する。
また、金属自身の持つ抗菌性の効果を説明し、なぜ今の抗菌性金属が選定されているか解説する。

1. はじめに

最近、MRSA（メチシリン耐性黄色ブドウ球菌）による院内感染、O-157（ベロ毒素産出腸菌）による食中毒、レジオネラ菌による肺炎（シックビル症候群）などが大流行し、大きな社会問題になっている。これにともなって、抗菌処理のニーズが急速な高まりを見せるとともに、各種抗菌処理法の研究開発が精力的に進められている。

本稿では、抗菌処理の有効な手法として検討されているめっきについて、当社における研究開発の事例を含めて解説する。

2. 抗菌って何ですか？¹⁾

数年前から、雑誌やTVなどのメディアを使って抗菌グッズなるものが、ブームを呼んでいる。また、2～3年前には浄水器を一段とレベルアップしたアルカリイオン生成器なるものも登場し、各家庭に広まってきている。目に見えない細菌に対しても日常における制御が望まれるようになっている。ちなみに抗菌グッズは、バス、トイレ、

キッチンまわりから、衣類、家電製品、携帯電子ツールまで数え切れないほど登場している。

これらのことは、生活習慣や環境の変化に伴って「衛生・清潔」に対する要求が高まってきていると考えられる。

2. 1 抗菌の定義²⁾

抗菌という言葉は、最近の快適志向、清潔志向の高まりから生まれた新しい言葉である。抗菌性物質＝抗生物質とされ、カビや細菌などの微生物が産出した化学物質である。

よく聞く言葉では、ペニシリン・ストレプトマイシンなどがある。従って、最近の抗菌という言葉の使われ方から考えると、

- ・生活環境に生息する細菌を対象として
 - ・一時的でなく、数週間から数年間継続する効果を持ち
 - ・殺菌レベルは、静菌以上で、殺菌以下であり
 - ・長期間にわたり生活環境の微生物学的衛生さを保つこと
- と定義される。

2. 2 殺菌剤と抗菌剤³⁾

殺菌剤による殺菌とは、菌そのものの体内の物質（タンパク質、核酸、脂質）を変質させたり、とにかく正常な機能ができないようにしてしまう。酸・アルカリも加水分解させることで、殺菌効果を示す。代表的な殺菌剤を表1に示す。

* (株)ヒキフネ (〒124-0014 東京都葛飾区東四ツ木2-4-12)
Hikifune Co., Ltd. (2-4-12, Higashi-Yotsugi, Katsushika-ku, Tokyo 124-0014)

表 1 代表的な殺菌剤

① アルコール系（エチルアルコール、イソプロピルアルコールなど）
② ケトン、アルデヒド系（ホルムアルデヒドなど）
③ フェノール系（クレゾール、クロロヘキシジンなど）
④ 塩素化合物（次亜塩素酸ナトリウムなど）
⑤ ヨウ素化合物（ヨードカリ水溶液＝いわゆるルゴール液など）
⑥ 四級アンモニウム塩（塩化ベンザルコニウム、塩化ベンザルトニウムなど）
⑦ 過酸化物（過酸化水素、過マンガン酸カリウムなど）
⑧ 重金属化合物（硝酸銀、マーキュクロムなど）
⑨ 抗生物質（ペニシリン、ストレプトマイシン）

抗菌剤の場合には長期間にわたり効果を持続できなければ、意味をなさない。つまり、耐久性が必要になる。また、使用状況によっては、耐熱性、耐薬品性、耐水性などの物性が必要となる。微弱な殺菌効果でも物を常に清潔に保てる意味では、目的を達成できる。

これらのことを考えると、重金属が挙げられる。ただ、問題なのは安全性である。めっき業界では、昔からクロム、銅、銀めっきが殺菌・抗菌作用があるとされてきている。神社の境内によくある水飲み場に置いてある銅製のヒシャクは、多くの人が口をつけるが、驚くほど雑菌が少なく、清潔な状態に保たれている。銅の錆びである緑青は、猛毒と見られることもあったが「根拠がまったくなく、人体にはほとんど害がないことが実証されている」（社団法人・日本銅センター）。また、銀にも同様な効果があり銀製のフォークやナイフは表面がいつも清潔な状態になっている⁴⁾。

ただ、銅や銀に関しては、酸化などによって、変色することが知られている。つまり、イオンの働きによって、殺菌・抗菌効果があるように考えられている。

2. 3 重金属の抗菌性？

重金属の毒性にも、次のような順列がある。

人	$As^{2+}, Sb^{2+}, Cd^{2+}, Se^{2+} \gg$ $Hg^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ag^{+}$
細菌	$As^{2+}, Sb^{2+}, Cd^{2+}, Se^{2+} \gg$ $Hg^{2+} > Ag^{+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$

序列から見ると、特に銀（ Ag^{+} ）は殺菌力のわりには、比較的人体には無害であることが分か

表 2 無機系抗菌剤と有機系防カビ剤の違い²⁾

比較項目	無機系抗菌剤	有機系防カビ剤
主な効果の対象	細菌	カビ
化学的性状	不揮発性	昇華性
構造	抗菌成分をセラミックスが保持	薬剤成分の結晶
寿命	半永久的	1～2年で消失
安全性	極めて高い	高い
耐熱性	200～800℃	高くても250℃
その他	効果はあまり強くないが、半面安全性が高い	安全性に問題を指摘されているものもある

る。近年ブームとなっている抗菌商品群は、ほとんど銀系無機抗菌剤が用いられている。

2. 4 抗菌剤と防カビ剤の違いは？（この辺りを間違えると効果を見間違える）

ここで抗菌剤と防カビ剤について、説明しておく（より詳しい内容は他紙に委ねる）。第5章で述べるが、当社ではキッチンのシンクのゴミ網にヌルヌルしたもの（カビの一種と考えている）が出てこないようにするために抗菌処理を始めた。ところが、現在の知見からすると、抗菌剤では押さえられない。

細菌とカビ、抗菌と防カビというテリトリーがあり、抗菌剤と防カビ剤についても区別する必要がある（表2）。その相違点とは？

① 効果に選択性がある。つまり、抗菌剤は細菌に対しては、特異的に効果を発揮するが、カビに対してはほとんど効果が無い。

② 抗菌剤は「無機系」が中心であるが、防カビ剤は「有機系」である。

③ 抗菌剤「無機系」は金属、セラミック、岩石成分で構成されている。これに対し、防カビ剤「有機系」は、炭素原子を主骨格とした有機化合物を主体としている。

ワサビ、孟宗竹（モウソウチク）や各種ハーブなどから抽出した「天然抽出物」も含まれる。

④ 無機系抗菌剤は細菌をターゲットに研究開発されてきた。

3. 銀系抗菌剤

無機系抗菌剤の抗菌成分は、銀（ Ag ）、銅（ Cu ）、亜鉛（ Zn ）などの重金属3種類である。また、

後ほど述べる二酸化チタン (TiO₂) を代表とする光触媒反応を用いた抗菌処理剤などがある。

抗菌成分である銀は、イオン状態の時、大腸菌に対して5～10ppb (10億分の5～10) といった極微量濃度で死滅させる効果がある。1 ppb は銀 1 g が1,000 トンの水槽に溶けた溶液のことを言う。また、銀は極めて安全性が高い。抗菌効果が高く、かつ安全性の高い金属である銀は、抗菌剤として申し分ない。ただ、光に弱い。これは銀が塩素などのハロゲン化物のとき図 1 のように変化するのである。

身近にある銀の抗菌性について、特徴を表 3 に示す。

銀系抗菌剤は、無機酸化物の担体 (シリカゲル、ゼオライト、リン酸カルシウム、水溶性ガラスなど) の孔や結晶格子中に、抗菌成分としての銀を主体に銅、亜鉛のイオンや化合物を埋め込むことで製造される。

4. TiO₂ による抗菌作用^{5)～7)}。

二酸化チタン (TiO₂) 光触媒は、紫外線を受けて、強力な酸化力を発揮して有機物を分解する。

図 1 塩化銀の光による黒色への色変化²⁾

強い殺菌力もある。抗菌や汚れ防止、空気浄化などの目的で使われ始めている。

1971年当時大学院生だった藤島教授が、酸化チタンを使った光触媒技術の原理を発見した。水中の酸化チタンの結晶に光を当て、酸素ガスと水素ガスを発生させた。その際、発生した活性酸素は、汚れやにおいの元になる物質や細菌、ウイルスなどの有機物を分解する。

- ① 二酸化チタンは人体に対して無害で安全性が高い。歯ミガキ粉や化粧パウダーに使われている。
- ② 光触媒反応というのは、二酸化チタンなどの半導体を触媒にして、光エネルギーを化学エネルギーに変換させるメカニズムを言う。このメカニズムについて図 2 並びに図 3 に示す。
- ③ 二酸化チタン光触媒の特徴について

- (1) 強い酸化力：+3.0V (VS. NHE) という高い酸化電位を持つ。水処理などに用いられる塩素 (1.36V) やオゾン (2.07V) の持つ酸化電位と比べても高いことが分かる。
- (2) 半永久的：強い酸にもアルカリにも溶けないし、いろいろの有機溶剤にも不溶である。他の半導体による光触媒材料に比べて長所になっ

表 3 銀系抗菌剤の特徴²⁾

長 所	細菌に対する抗菌効果が高い。 抗菌効果を発揮する対象となる細菌の種類が多い。 安全性が高い。 効果の持続性に富み、半永久的に効果が継続する。 比較的高温である樹脂成形に利用できる。
短 所	光に弱く、変色・抗菌効果の低下が起こる。 塩素に弱く、変色・抗菌効果の低下が起こる。 熱に弱く、変色・抗菌効果の低下が起こる。

図 2 2 酸化チタン光触媒ガラスイメージ⁶⁾

— 11 —

図3 2酸化チタン光触媒による有機物分解模式図⁸⁾

ている。

(3) 350nmの光が有効：410nm以下の波長光で励起される。太陽光のスペクトルのうち約3%がこれに相当する。人工光源においては、蛍光灯にも365nm、407nmの波長光が含まれている。

④ 問題は強い酸化力を有するため、塗装材料やプラスチック樹脂に混合した場合、酸化のために素材そのものが、ボロボロになるチョーキング現象を起こすことが知られている。

5. めっき法

当社では、17年前頃から電気ニッケルめっき浴にPTFE（四フッ化エチレン樹脂）の粒子を混ぜ合わせた、複合（分散）めっきを製品化してきた。PTFEは、滑り性、はっ水性並びに耐薬品性など物性的に優れた有機化合物である。これらの特性に反して、傷が付きやすくまた、耐久性に劣るという欠点を持っている。

このPTFEの特性とニッケルという金属の持つ硬さ、電導性などの特性を複合化しためっきをニッケル-PTFE複合めっきと称している。最近では、電気ニッケルめっきをマトリックスとして用いずに、無電解ニッケルめっきを基体としてPTFE粒

子を複合化するめっきに変わってきている。

このニッケル-PTFE複合めっきは、はっ水性を重視し商品化を進めているが、この中でキッチンのシンクつまりゴミの網にこのニッケル-PTFE複合めっきを用いると水洗いが非常に容易であることが分かった。

このニッケル-PTFE複合めっきに、更に抗菌性化合物を複合化できれば、はっ水性を有するシンクのゴミ網に、ヌルヌルしたものが付かなくなるのでは、と考えて検討を始めた。

5. 1 複合めっきについて^{9)~12)}

複合めっきとは、

- ① 微粒子を分散相とし、めっき液中に懸濁させる最も一般的な方法。
- ② 粒子が大きかったり重い場合、めっきされる表面に粒子を沈降させておき（置いておく）析出金属によって、粒子を埋め込んでゆく沈降共析法。
- ③ 長繊維をめっき中に埋め込んだり、巻きつけたりしてめっき皮膜中に取り込む方法などがある。

5. 1. 1 めっき液

電気めっきと無電解めっきについて、最も多く用いられるニッケルを例に示した。

電気めっき法は、ニッケル濃度と複合材濃度が高く、浴温が低い。液組成管理が容易であり、薬品コストも安価である。

これに対し、無電解めっき法ではニッケルと複合材の濃度が低く、浴温が高い条件で行われる。薬品コストは高価になるが、析出膜厚の均一性、加工の容易さ、熱処理による皮膜の硬化などに優れる。

5. 1. 2 析出機構

複合剤である微粒子が、分散しながら析出金属とともに共析して、複合めっき皮膜を形成する過程は、①めっき浴のかく拌による金属－溶液界面への粒子の移動、②めっき表面への粒子の吸着、衝突、③析出金属による粒子の固着、④固着された粒子のめっき皮膜中への埋め込みと考えられる（図4）。また、分散粒子の共析反応は、①化学吸着による共析、②静電的引力による共析、③機械的なめっき皮膜への共析、が考えられている。

5. 1. 3 めっき設備

① 設備

通常の銅やニッケルめっきに使用する材質のもの（PVC、FRP、耐熱塩化ビニルなど）を用いる。無電解めっき浴の場合は、SUS 304またはSUS 316を用いる。めっき槽としては図5のようなものがあり、いずれも電気めっきおよび無電解めっきの両方に適している。ただし、無電解め

っきの場合は設備を定期的に硝酸洗し不導体化処理を行う必要がある。

② かく拌

複合めっきを行う上で、最も重要な要因である。通常プロペラやポンプによる機械かく拌が用いられる。設備の形状、めっき処理物の位置などを考慮し、かく拌の強度と方向性を決定する。分散助剤などの発泡性のものを使用しないときは空気かく拌も使用される。

③ ろ過

作業中のろ過は、液中に複合材微粒子を分散させているため、不可能である。一般的には、建て

表 4 めっき方法の比較

	電気めっき	無電解めっき
浴種類	スルファミン酸ニッケル浴	次亜リン酸塩還元浴
ニッケル濃度	約 100g/L	5 g/L
添加成分	光 沢 剤 分散助剤 複 合 材	錯 化 剤 安 定 剤 外観調整剤 分 散 助 剤 複 合 材
浴 温	40 ～ 50℃	88 ～ 92℃
陰極電流密度	1 ～ 6A/dm ²	
pH	4.0 ～ 4.4	4.9 ～ 5.2
液かく拌	強 め	緩やか

図 4 金属マトリックスと微粒子の析出機構図

図 5 代表的な複合めっき槽

替えを行う。

④ 浴管理

主成分（金属マトリックス）の分析は、通常のめっき液の分析と同様である。複合材の分析は重量分析が最も正確であるが、分散微粒子の平均粒径より小さいメンブレンフィルターを用いる。

5. 2 二酸化チタンを複合化しためっき

スルファミン酸ニッケルめっき液に、共析分散粒子として二酸化チタン（ TiO_2 ）を添加した。この分散粒子は市販の銀系抗菌剤を分散させることも可能である。

ただし、材料によってはめっき液中の塩素（Cl）によって塩素化され、効果が著しく低下することが考えられる。また、当社の実験では無電解Ni-Pめっき液に二酸化チタン（ TiO_2 ）を分散させると強い酸化力のために有機物が酸化分解され、めっきが正常に析出しないこともあることが確認されている。よって、共析分散粒子の材料は十分検討する必要がある。めっき液のpHで分解されない安定したものを選択する必要がある。また、めっき皮膜そのものの物性が著しく阻害されないことも大切である。

① 複合めっきの一例

スルファミン酸Ni	300g/L
二酸化チタン	5～15g/L (0.3～0.5 μm)
塩化Ni	30g/L
ホウ酸	45g/L
温 度	50℃
ピット防止剤	適量
Dk	2～5 A/dm ²
界面活性剤	適量
かく拌	ポンプかく拌

5. 3 その他^{13), 14)}

その他としては、抗菌作用を有する重金属のめっきを応用した抗菌めっきの特許が数多く公開されている。例えば、

① コバルトの持つ抗菌効果に着目し、クロム-コバルト合金による抗菌めっきの特許が出されている。

② 銀または銅を含有する物質の粉末を分散させ

めっきする内容について、特許が出されている。

6. おわりに

当社のような中小企業が、今後どのように技術開発して行くか、大変な転換期を迎えている現在、新規市場の開拓、参入を考えなくてはならない。今回のテーマは、既存技術の延長上で考えられる新商品市場である。

今後、公的機関での試験を通してより効果の大きい抗菌めっきを開発して行く予定である。まだまだ新しい分野であり、今後大きく発展・展開するものと考えられる。

ただ、金属の表面処理の新しい分野である抗菌めっきを紹介させていただき、皆様に何らかのお役に立てれば幸いです。（1998-3-31 受理）

文 献

- 1) 「最新抗菌商品総力カタログ」DIME 10/17 (1996)
- 2) 西野 敦, 富岡敏一, 富田勝巳, 小林 晋; 抗菌剤の科学 (工業調査会, 1996)
- 3) 加藤康道; 抗菌剤の選び方と用い方 (憐新興医学出版社, 1986)
- 4) 「O-157で大増殖する抗菌素材」WEDGE 6 (1997)
- 5) 光触媒から超親水性機能; 日経ビジネス, 12 (1996)
- 6) 藤島 昭; 表面技術第93回講演大会要旨集, p.341 (千葉工大, 1996)
- 7) 加藤薫一; 「このガラス容器に入れるだけでどんな水道水でも美味しく安全に飲めます」DIME 6/1 (1995)
- 8) 峠田博史; 東海化学工業会会報, Vol. 196, p. 1 (1994)
- 9) 葉山厚彦, 渡辺秀人, 本間英夫; 表面技術第93回講演大会要旨集, p. 2 (千葉工大, 1996)
- 10) 榎本英彦, 古川直治, 松村宗順; 複合めっき (日刊工業社, 1989)
- 11) 松村宗順; 金属表面技術, 36, 442 (1985)
- 12) 「21世紀に向けてのめっき技術」全国鍍金工業組合連合会 (1994)
- 13) 憐サトーセン; 特願平6-258045 (1994)
- 14) 住友大阪セメント憐; 特願平6-19408 (1994)
- 15) 表面技術総覧, p. 378 (1983)