総説

色材, 70 [4], 265-275 (1997)

銀錯体系抗菌剤について

富岡 敏一*

はじめに

最近の消費者トレンドとして、「清潔」・「健康」がキーワードとして定着している。その一端として、不特定多数の人々が共用する物に始まり、日常生活の中の身の回りの物を清潔に扱いたいという要望が高まり、図-1に示すように抗菌製品が市場に多く提供されている。それらは、繊維製品に始まり、家電製品、日用雑貨、文具から建築資材へと多岐にわたっている。

抗菌処理には、物理的手段（払拭、加熱、紫外線など）と、薬剤による方法があり、前者は副作用は少ないが、持続性に欠ける。一方、薬剤は、表-1に示すような有機系の抗菌剤と無機系の抗菌剤に分けられる。

抗菌剤は、その用いられる用途により適材適所で利用しなければならない。抗菌剤を生活関連製品に応用する場合、表-2に示すような特性が要求される。

一般的に有機系抗菌剤は沸点あるいは融点が低く揮散しやすく、数年にわたる持続性が難しい。その反面、少し離れた場所にも効果を及ぼせる特徴がある。一方、無機系の材料の中で抗菌性能を有するとされている金属は、水銀を筆頭に砒素、錫、銀、銅、亜鉛等が知られているが、安全性の高い金属は銀、銅、亜鉛の順である。銀は、古くから食器などに使用され、また仁丹などの漢方薬で被覆材料として多用され、その安全性には定評を得ている。しかし、写真フィルムの感光剤（塩化銀）としても用いられるようにその反応性が高く、抗菌成分と

図-1 抗菌製品の市場調査結果

して使用する目的で多くの改良がなされてきた。

1. 構成

我々の生活環境中には塩素イオンが、味噌・醤油を始め塩素系漂白剤、水道水の滅菌用としても多く存在し、銀は容易くこれらと反応し、不溶性の塩化銀を析出し、変色する。これは、銀が Ag^+ と $\oplus$ イオンを形成するのに対し、塩素が Cl^- と $\ominus$ イオンであるため（式1）のように反応しやすいことに起因する。

〔氏名〕 とみおか としかず

〔現職〕 松下電器産業㈱研究本部, 生活環境研究所, 生活デバイスチームリーダー

〔趣味〕 アマチュア無線

〔経歴〕 大阪府大工学部卒, 工学博士（大阪府大）受賞歴：日本電機工業会功労賞, 科学技術庁注目発明選定, 大阪工研協会工業技術賞

平成 9.2.12 受理

Study of Antimicrobial Material Composed of Silver Complex

Toshikazu TOMIOKA

* 松下電器産業㈱研究本部生活環境研究所
大阪府守口市八雲中町 3-1-1 (〒570)

表-1 抗菌剤の特徴、用途と安全性

	繊維用	皮革用	木材防腐用	塗料・接着剤用	プラスチック用	紙・バルブ用	医用光学機器用	食品工業生産設備用	食品包装材料・殺菌料	医薬品用	化粧品用	農薬用	環境用	安全性			作用機作	主な用途
														毒性 LD ₅₀ 無単位は (mg/kg)	魚 毒性	局所刺激		
(無機系) オゾン								○					○	0.04ppm		眼に刺激性あり	酵素・蛋白酶能障害	上水道、プール殺菌脱臭
塩素化合物								○	○	○	○	○	○			発ガン性無し	菌体成分の酸化破壊	殺菌・消毒・漂白
ヨウ素化合物								○	○	○	○	○	○	400		ヨード過敏症	皮膚創傷の消毒	皮膚創傷の消毒
過酸化水素								○	○	○	○	○	○	1518		眼に刺激性あり	菌体有機物の酸化	漂白剤
ホウ酸								○	○	○	○	○	○	30~500		皮膚発疹	酵素系阻害	殺菌(食品防腐は禁止)
銅		○												300	C	急性中毒に注意	SH基の酸化	藻類発生の防止
亜鉛系														2200	B		殺菌剤の協効力	農業殺菌剤、軟膏
イオウ系														1000以上	A		電子伝達系の阻害	床下乾燥防疫、肥料
カルシウム系														140	A	目粘膜をおかす		皮革用
シリコフルオリドナトリウム	○													2000以上		皮膚刺激性無し	オゾンと同じ	樹脂混練用抗菌剤
銀	○				○													抗菌剤、肉芽増殖不活
(天然抽出物系) ヒノキチオール														781				防腐殺虫剤
孟宗竹								○						600		局所刺激性強		
クレオソート油		○																
(有機系脂族化合物) 有機スズ化合物			○											148~234		炎症を起こす	ATP 活性阻害	船底塗料
シクロペンタン誘導体			○											6000以上	B			木材防腐剤
ハロゲン誘導体					○				○	○	○	○	○	200ppm	A	皮膚炎症あり	SH基阻害	農業用殺菌剤
一価アルコール									○	○	○	○	○	13.7ml/kg		刺激性少ない	蛋白凝固変性	殺菌消毒剤
二価アルコール誘導体					○									48~50		細胞膜の酸化	外用殺菌消毒剤	
飽和アルデヒド								○	○	○	○	○	○	800	A	呼吸困難	蛋白凝固	消毒剤
飽和モノカルボン酸								○	○	○	○	○	○		C	かぶれる事あり	ATP生成阻害	植物用防除剤、殺虫剤
不飽和モノカルボン酸									○	○	○	○	○	4900		脱水素酵素系作用阻害	化粧品防腐剤	
不飽和エーテル									○	○	○	○	○			核酸成分と反応	ガス殺菌剤	
ラクトン																発ガン性物質	細胞質膜機能阻害	レンズの殺菌
第1級アンモニウム塩	○													14280		眼に刺激性あり	細胞壁破壊	繊維抗菌防臭加工
第2級アミン									○					5000以上			染料用防腐剤	
アミノ酸誘導体								○	○	○	○	○	○			肌荒れに注意	両性界面活性剤	一般消毒
スルホン酸誘導体																		
ヒドロキシム酸誘導体								○		○								
シアヌス酸誘導体														5ppm以下で無し				プール水殺菌
シアノン酸誘導体								○						90	B			線虫防除、キョウリウ駆除
スルホン酸誘導体																		
チオカルバミド誘導体														6750	B	かぶれに注意	SH基代謝阻害	農業用殺菌剤
グアニジン誘導体								○	○	○	○	○	○	4000		7.5ppm	細胞膜阻害	食品工業機器の消毒
ヒタントイン																		
ジチオール								○						5100	A		菌糸伸長障害	農業用殺菌剤
アルシン誘導体															A	眼に刺激性	病原菌低抗性を高める	キュウリべと病の防除
リン酸エステル															A			

表-1 抗菌剤の特徴, 用途と安全性 (つづき)

	繊維用	皮革用	木材防腐用	塗料・接着剤用	プラスチック用	紙・パルプ用	医用光学機器用	食品工業生産設備用	食品保存料・殺菌料	医薬品用	化粧品用	農業用	環境用	安 全 性			作用機作	主な用途
														毒性 LD ₅₀ 無単位は (mg/kg)	魚 毒 性	局所刺激		
(有機系芳香族化合物)																		
カーボネート類	○																	化粧品原料
第2級アミンモニウム塩								○						350			酵素系阻害	農業用殺菌剤
モノアミン誘導体														1500~2500	A		菌糸伸長阻害	
ジアミン誘導体						○								5610				木材の防腐防蟻
ヒドロキシアルキル誘導体			○											2149	A		病原菌の呼吸阻害	農業用殺菌剤
アニリド誘導体														10000以上	C		蛋白質のSH基に作用	工業用防腐剤
アニリド誘導体														10000以上	A		蛋白質のSH基に作用	工業用防腐剤
ニトリル誘導体	○													3600	C		電子伝達系阻害	柑橘、バナナ防腐剤
ベンゾチアゾール誘導体								○									胞子形成抑制	農業用殺菌剤
イソチアゾール誘導体														2750	B			イネいもち病
チアアゾール誘導体						○								10000	A		SH基代謝阻害	農業用殺菌剤
トリアジン誘導体														7820			SH基代謝阻害	農業用殺菌剤
グアニジン誘導体														25			細胞膜障害	殺菌消毒剤
ピリジン誘導体														35			菌体細胞膜機能障害	咽頭炎治療薬
ピラゾロピリジン誘導体	○													10000以上			菌糸の菌体内侵入阻止	ナイロン靴下用殺菌剤
ベンゾフラン誘導体														1795				イネいもち病
単環炭化水素誘導体	○													160				精密機器用防腐剤
ハロゲンベンゼン誘導体									○									消毒殺菌剤
スルホン誘導体														1500以上				使用されていない
ベンゼンホルボン酸誘導体									○					2000~2700	B			医薬品 食品の防腐剤
ベンゼンカルボン酸誘導体									○									疾患の治療
メルカプトカルボン酸誘導体									○					8000			Hg ²⁺ がSH基酵素阻害	化粧品 食品の保存剤
ヒドロキシカルボン酸誘導体	○								○					530			細胞膜の破壊	消毒殺菌剤
一価フェノール誘導体									○					450			蛋白質の凝固	化粧品防腐剤
二価フェノール誘導体									○					1260				
フェノールエーテル誘導体									○					760				木材防腐剤
フェノールエステル誘導体									○					3300			眼に刺激性あり	接着剤の防腐剤
ハロゲンフェノール誘導体									○					245	C		エネルギー転移阻害	農業用殺菌剤
フェニル誘導体														3500~5000				柑橘類の腐敗防止
ジフェニル									○									
一価ナフトール	○																	木材防腐剤
ナフトリン誘導体														9000	C		SH基代謝阻害	農業用殺菌剤
ピロール誘導体									○									
キノリン誘導体														48	B		キレート化による有害作用	農業用、医療用
キノリン誘導体														214	B		胞子発芽阻止	イネいもち病
有機リン酸エステル誘導体																		

○：薬剤が良く使用されている。
 LD₅₀：(lethal dose) 特定の動物 (マウス、ラット) 個体数の50%を殺す毒物の量。
 魚毒性：水に溶解した薬剤が魚貝類などへの水棲動物に障害を与えるときのppm濃度 (水中生物が半数死ぬときのppm濃度) を主体にして判定する。
 標準試験法により コイの稚魚を用いた48時間後のTLm値 (水中生物が半数死ぬときのppm濃度) を主体にして判定する。
 A類：>10ppm B類：0.5~10ppm C類：<0.5ppm D類：魚毒性が強く水質汚濁性農業に指定された物

表-2 抗菌剤に要求される特性

要求される特性	その性質の必要性 あるいはそのレベル
抗菌性	幅広い抗菌スペクトル, 実用的な効力
安全性	毒性が低く, 皮膚刺激性, 発癌性なし
非環境汚染性	焼却しても有害物質を形成しない
耐熱性	熱可塑性樹脂に加熱混練
化学的安定性	反応硬化樹脂中でも, 硬化剤との反応抑制
非着色性 透明性 耐光変色性	抗菌処理製品は淡色のものが多く, 白系着色 が要求
耐紫外線性	UV 塗料で, 硬化のために紫外線照射
耐塩素性	PP 樹脂に重合触媒の塩化チタンが残留 食品に塩化物が含まれる塩素系洗剤が日 常よく用いられる (塩化物イオンとの共 存により, 銀イオンと反応し不溶性の塩 化銀を形成し抗菌性を低減)

図-3 銀錯体系抗菌材電子顕微鏡観察像

図-4 銀錯体系抗菌材構造概念図

図-2 銀錯体系抗菌材調製工程

そこで, 銀を $\ominus$ イオンを有する「チオスルファート銀錯体」として抗菌成分に利用することで, 耐塩素性を確保

させ, 新銀錯体系抗菌材を開発した。ここで, 抗菌材としたのは, これは薬剤でなく, 顔料と同様に広く身の回りで使用される工業材料と位置づけたことによる²⁾。

抗菌材の調製方法について, 図-2に示す。式2に示すように, 酢酸銀を純水に溶解させ飽和溶液を調製する。

これに亜硫酸ナトリウム, チオ硫酸ナトリウムを順次溶解させ銀錯体を得る。この銀錯体溶液に, 担体としてシリカゲルを分散して, 銀錯体を担持させ, さらに銀錯体溶出の持続性に対する徐放効果, 耐熱性向上をねらって, 担体表面に(式3)に示すようなゾルゲル法を用いた SiO_2 骨格からなるコーティング被膜を形成させた抗菌材を調製している。

表-3 抗菌材の塩素反応性

供試材料	食塩添加後の溶液の透明性
銀錯体系抗菌材	透明(変化なし)
純水(無添加)	透明(変化なし)
硝酸銀	白濁

表-4 各種樹脂およびシリカゲルの屈折率¹²⁾

樹脂名	屈折率
ポリプロピレン樹脂	1.49
PMMA 樹脂	1.48-1.50
ポリスチレン樹脂	1.59-1.60
AS 樹脂	1.56-1.57
シリカゲル	1.4-1.5

抗菌材の外観電子顕微鏡観察結果を図-3に、構造概念図を図-4に示す。

食品の乾燥剤あるいは食品添加物としても実用されている安全性の高いシリカゲルを担体として利用し、上記の無色透明な水溶性固体のチオスルファト銀錯体 $([\text{Ag}_x(\text{S}_2\text{O}_3)_y]^-)$ を抗菌成分としている。

2. 特 徴

まず第1の特徴は、抗菌成分として $\ominus$ イオンのチオスルファト銀錯体を用いることにより、表-3に示すように塩素イオンあるいは次亜塩素酸イオンとの反応性を抑制し、塩化銀を析出することなく、清潔製品に必要な白色演色性を満たす特徴を有することにある。

抗菌処理商品と言っても、メンテナンスフリーではなく、定期的な洗浄により抗菌効果をさらに確実なものとしている。その洗浄には、次亜塩素酸ソーダ溶液(商品名ではキッチンハイターなど)を用いることが推奨されており、ここでも耐塩素性が要求される。さらに、塩化ビニル樹脂を始め、樹脂中に残存する塩素系重合触媒などの塩素化合物が樹脂中には存在することがある。銀錯体は、それらに対しても反応性が低く、実用的な抗菌性能を発揮する。

さらに、銀錯体の反応性の低さは紫外線や、樹脂硬化剤に対しても発揮され、耐候性に優れ反応硬化性樹脂・塗料などに利用できるという特徴につながっている。

図-5 抗菌材の熱分析結果

表-5 銀化合物の溶解度⁴⁾

銀化合物	溶解度
硝酸銀	2,500g/ℓ
チオスルファト銀錯体	69g/ℓ
酢酸銀	8g/ℓ
酸化銀	25mg/ℓ
塩化銀	2mg/ℓ

第2の特徴は透明性で、抗菌材の原料として使用しているシリカゲルは、透明性があり、その屈折率は約1.4である。屈折率の比較的近似した材料を混合すると透明性が得られる。表-4に示すように、樹脂の屈折率はシリカゲルのそれと類似しているため、良好な樹脂混練を行えば、透明性を有する抗菌樹脂の成型が可能となる。

第3に、抗菌材は約230-250℃の耐熱性を有し、ほとんどの汎用樹脂に混練した実績がある。その抗菌材の熱重量減少、示差熱分析チャートを図-5に示す。

孢子を形成しない細菌類は、耐乾燥性に弱いものが多く、生育環境に水分を必要とする。表-5に示すように、抗菌成分である銀錯体が水溶性であることは、微生物への反応性からも合理的である。しかし、このことは水中、あるいは高温多湿環境で使用する場合には、その効力の持続性を低減させる。その点から、有効成分の徐放量と耐水持続性の間には反比例の関係があるといえる。

抗菌材は、製法で述べたゾルーゲル法で形成された徐放性膜の厚み、有効成分である銀錯体の量を制御し、樹脂中に混練分散する事で抗菌成分の滲出速度が調節され、持続期間が比較的長期にわたるよう設計されている。

表-6 安全性試験結果

安全性試験	結果	備考
急性毒性試験	LD ₅₀ >2000mg	マウスにおける致死量は、雌雄ともに 2000mg/kg 以上であることが認められた。
皮膚一次刺激性試験	陰性	ウサギの皮膚に塗布した試験において、刺激異常のないことが確認された。
変異原性試験	陰性	いわゆる「ガン」試験で、変異が元に戻り易い菌株を用い、変異は認められなかった。

3. 安全性

銀錯体系抗菌材について、3種の安全性試験を公的機関で実施した⁵⁾。

OECD 化学物質毒性試験指針⁶⁾に準拠し、雌雄それぞれのマウスに 1,000mg, 1,500mg, 2,000mg/kg を強制摂取させる急性毒性試験を実施した。その結果、雌雄ともに観察期間中に死亡例も異常もなく、さらに各群の平均体重の間に有意差はなかった。観察終了後の剖検でも、雌雄ともに主要臓器に異常は認められなかった。この結果から抗菌材の急性毒性は LD₅₀ > 2000mg であり、NaCl の LD₅₀ = 2500mg⁷⁾であることから安全性が高い抗菌材と云える。

上記毒性試験指針に準拠した皮膚一次刺激性試験を実施した。その結果、抗菌材を接触させたパッチ除去後の各観察時間において、試験動物 3 匹のいずれにも皮膚刺激反応は認められず、陰性と結論づけた。

労働省告示第 77 号⁸⁾に準じ変異原性試験を実施した。試験において、いずれの場合も陰性対照に比べ、復帰変異コロニー数の増加は認められず、抗菌材の突然変異誘起性は陰性であると結論した。

4. 抗菌性能

抗菌性能を評価する方法として、抗菌材の抗菌効力と、それを実際に使用する形態での抗菌効力の2種類がある。以下に抗菌材の抗菌効力を評価した結果を述べる。抗菌効力については、シリカゲル担体への抗菌有効成分の担持濃度を制御することが可能である。ここでは、コストを考慮した平均的な抗菌有効成分濃度で調製された抗菌材について、その抗菌効力を示す。

表-7 一般細菌に対する銀錯体系抗菌材の MIC
(Conc. unit = ppm)

Bacteria/Fungi	MIC Conc.
<i>Escherichia coli</i> IFO 3301	125
<i>Staphylococcus aureus</i> IFO 12732	250
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> IID P-1	125
<i>Aspergillus niger</i> IFO 6341	> 2,000
<i>Penicillium funiculosum</i> IFO 6345	> 2,000
<i>Cladosporium cladosporioides</i> IFO 6348	> 2,000

図-6 抗菌材の抗菌性能発揮速度

試験菌株として細菌3種、真菌3種を用い、最小発育阻止濃度 (MIC) を求めた結果を表-7 に示す⁵⁾。MIC とは対象とする微生物に対し、増殖を抑制する効果を示す抗菌材濃度を示し、この値が小さいほど抗菌性能が高い。細菌に対しては抗菌力が高く、多細胞の高等生物に対して効力が低下する傾向を示している。

抗菌材の抗菌性能発揮速度について図-6 に示すように、約 30 分かかることから、抗菌メカニズムとして増殖抑止が示唆される。

次に、抗菌材を添加混合した樹脂表面の抗菌性能を評価する方法は、いろいろな機関・組織で考案されているが、基本的には樹脂表面に一定濃度の菌液を接触させ、一定時間後に生き残っている菌数を測定する。抗菌処理された樹脂成型試料と、抗菌材を添加していない樹脂成型試料を用い、それぞれの生残菌数を比較し、抗菌性能を判定する。

細菌は 1 μm 前後の微生物で、生残菌数を顕微鏡で計数することは難しく、さらに生存している菌のみを計数することはさらに難しい。

そこで、生残している菌を寒天培地上に移し、培養してコロニー (群落) を形成させ、その数を計数する。

表-8 抗菌樹脂表面の抗菌性能評価方法

評価方法	接液方法
滴下法	試料表面に約0.5mlの菌液を滴下する
フィルム密着法	試料表面に少し小さめのフィルムを、菌液を挟むように密着させる(単位菌液当たりの接液積大)
シェークフラスコ法	菌液中に試料を浸漬させ、振盪する

表-9 抗菌材混練樹脂の抗 MRSA 性評価結果

(Unit : CFU/mL)

	Initial concentration of MRSA	MRSA conc. after 24hr	
		with Cl^-	without Cl^-
No treatment	1.0×10^4	4.9×10^3	7.8×10^3
Including anti-bial material		< 10	< 10

接種する菌の接液濃度状態により表-8のような評価法がある。

銀錯体系抗菌材を3 wt%混練した樹脂板を成型し、無添加の樹脂板と共に塩化物イオン存在下で MRSA (院内感染の原因とされる菌)と接触させ、24 時間後の生存菌数を測定した結果を表-9 に示す⁹⁾。塩化物イオン環境下、非塩化物イオン環境下共に、抗菌材添加試料と無添加試料との間で菌数に顕著な差がある。このことから、抗菌材には明らかに抗 MRSA 効果を有し、それは塩化物イオンの存在に影響されない。

錯体化銀も含め、銀系の抗菌剤に対して抗菌作用メカニズムについて定説はないが、次のような2つの解釈が学会でなされている。

1. 銀の触媒作用で空気中の酸素あるいは水中の溶存酸素が極表面でのみ活性酸素に変化し、菌体表面構造に損傷を与える。(オリゴダイナミック・アクションと称されている)
2. 微量の銀イオンが菌体内に取り込まれ SH-基生成酵素障害を起こす。

5. 抗ウイルス性

前述のように、銀は塩素と反応性が高く、食塩水など塩素イオン濃度の高い環境中では不溶性の塩化銀を形成し、抗菌材としての性能を著しく損なう。しかし、銀をアニオンの錯体とすることで、上記欠点を克服し、血液

など塩素イオンを含む細胞培養環境でも銀の抗菌性能を発揮できることを確認した。

生活環境中の微生物は、真菌、細菌、ウイルスの3つの集団に分類できる。ウイルスは、細菌が通過できないメンブランフィルターを通過する極微小の生物であり、動植物あるいは細菌に寄生し、増殖する。ウイルスは細胞構造を持たず DNA または RNA を遺伝子とし、これを蛋白質の殻で包んだもの、あるいはさらにエンベロープという外被で包んだ構造をとっている。このエンベロープという外被でさらに被われているものを有膜ウイルスとして分類される。有膜ウイルスには、ヘルペスウイルス、レトロウイルス、インフルエンザウイルスなどがある。

銀錯体系抗菌材を緩衝液(磷酸緩衝生理食塩液)を用い1 : 3の割合で懸濁し、37℃で30分間振盪して抗菌成分 AT-1 を抽出した。AT-1 と各種ウイルスを等量混合した後、限外濾過チューブを用いて遠心分離し、AT-1 除去ウイルス液を調製した。このウイルス液を培養液で再調製し、Vero 細胞(アフリカミドリザル腎臓細胞)、MT-4 細胞(ヒト末梢血T細胞白血病由来)を用いてウイルスの感染価(感染能力)を測定した。

AT-1 は、HIV ウイルス(エイズの原因ウイルス)を37℃処理時間30分、無処理の1/10³に不活化した。また、有膜ウイルスとして単純ヘルペスウイル

ス2型（HSV-2）、麻疹ウイルス（MV；はしかの原因ウイルス）、無膜ウイルスとしてポリオウイルス1型（PV；小児麻痺の病原ウイルス）を用いてAT-1のウイルス特異性を調べた。その結果、図-7に示すように、AT-1は、有膜ウイルスに特異的に不活化作用を示した^{10)~12)}。

銀の抗ウイルス作用メカニズムについては現在検討中であるが、予想される作用メカニズムとして次の2つが考えられる。

1. 抗ウイルス作用を認めたのが有膜ウイルスのみで

図-7 有膜ウイルス不活化評価結果

あったことから銀錯体がウイルスエンベロープに結合して細胞との膜融合を阻害する。

2. 微量の銀錯体が複製系酵素阻害を起こす。

6. 抗菌樹脂への応用

抗菌材の応用について、その応用技術と具体的応用事例について説明する。

熱可塑性樹脂に混練して使用する際には、基本的には通常の顔料と同じ操作で混練成型が可能であるが、さらにその抗菌特性を発揮させるための留意点と実際の混練操作例を示す。

留意点1 ……銀錯体系抗菌材は、その表面をマイクロカプセルで覆われている。この被覆は通常の混練作業では破損しないが、極力マイルドに取扱う。

留意点2 ……なるべく加熱設定温度を下げ、抗菌材の熱分解を抑制しながら加工することで、抗菌特性を十分に発揮させる。

●予備混合 ……ナチュラル ABS 樹脂 99 重量部に抗菌材「アメニトップ」1 重量部、必要であれば同時に顔

表-10 抗菌性試験結果

		大腸菌	黄色ブドウ球菌
初期抗菌性	初期菌数	3.6×10^4	5.2×10^4
	抗菌加工品	< 10	< 10
	未加工品	> 10^4	> 10^4
抗菌耐久性	初期菌数	5.7×10^4	4.0×10^4
	未使用品	< 10	< 10
	実用促進試験品 (6ヶ月常時使用)	< 10	< 10
	湿熱劣化加工品 (60℃90% 500H)	< 10	< 10
	耐光劣化加工品 (フェードメータ500H)	< 10	< 10

単位：C. F. U./ml

実用促進試験品：日常常時使用する書籍ファイルの表面に試験材料を貼付し、1ヵ月ごとに抗菌性の変化を測定した。

湿熱劣化加工品：60℃、90% RH の雰囲気下に試験材料を曝露し、100時間ごとに抗菌性の変化を測定した。

耐光劣化加工品：フェードメータによって光加速照射し、100時間ごとに抗菌性の変化を測定した。

図-8 樹脂成型品への応用例（電話機）

図-10 フィラメントへの応用例（空調フィルター）

図-9 シートおよびフィルムへの応用例

図-11 含浸・注型への応用例（こたつ）

料を添加し、タンブラーミキサーで約 20 分混合する。分散性を向上させるために利用するステアリン酸塩などの添加剤は、それ自身微生物の餌となり、抗菌性能を低下させやすいため、添加量については検討が必要である。

●混練……この予備混合された材料を混練機で約 200℃に加熱し混練する。この際ベント孔より十分脱気する必要がある。混練機より取り出されるストランドを水中に浸漬冷却した後十分水を切り、約 2 mm ϕ $\times$ 3 mm の着色ペレットに切断加工する。

●成型……上記着色ペレットを成型機中で 220℃に加熱し、2 cm $\times$ 3 cm $\times$ 2 mm の成型金型に射出成型し、抗菌性能評価試料とする。

●抗菌性能評価……前述の繊維製品衛生加工協議会（SEK）や銀等無機系抗菌剤研究会などの評価方法があるが、ここでは簡単で、再現性のある評価法（滴下法）で評価した代表的な製品の初期抗菌性能および、その抗菌耐久性試験結果を表-10 に示す。この結果から、消費者の清潔感を満たした使用に適することが認められる。

反応硬化型の樹脂は、樹脂主剤と硬化剤あるいは反応

促進剤からなり、ラジカル反応を利用したものが多い。銀（ $\oplus$ イオン）では、硬化剤と反応し、樹脂の硬化を抑制したり、樹脂を着色させる可能性がある。そこで、銀を錯体形成させることで、その反応を抑制し、シリコン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂などで多くの実績を得た。

銀錯体系抗菌材を用いて塗料化する場合の配慮すべき点を挙げる。

粒径……抗菌材の原料であるシリカゲルは、塗料中に艶消し剤として広く利用され、塗料中の分散は比較的容易である。

塗料中への無機物の分散は、材料の粒径が細かい場合、二次凝集を起こし、塗料中に大きな凝集物を形成させる。材料が粗い場合、塗装表面が粗くなり、光沢性、表面平滑性を損なうのみならず、抗菌性能の低下を引き起こす。塗料中の分散に用いるためには、図-12 に示すよう、数 μ m 程度の粒径の抗菌材が作業性に優れている。

樹脂と抗菌材との密着性、抗菌材と塗料樹脂の比重差、顔料などとの沈降速度差を改善し、さらなる塗装性向上のためには、抗菌材の表面処理、塗料中への分散助

図-12 抗菌材の粒度分布

剤の添加，物理的分散方法の導入などが有効である。

成分流出防止……抗菌材は前述のように抗菌材中の有効成分を水中に放出するように設計されている。極性溶媒では，塗料中に抗菌材を分散させると有効成分が塗料溶媒中に溶出する可能性があり，溶媒の選択，抗菌材の表面処理，塗料樹脂中への助剤の添加などが必要な場合もある。

塗料作業容器……金属の持つイオン化傾向で，銀は「貴」な金属で，その酸化還元電位は+0.8V程度である。ここに，「卑」な金属として鉄が水という電解質と共存すると電池を形成し，鉄が腐食される。このことは，銀を抗菌成分とする場合の宿命ともいえる問題点である。この銀を錯体化し，その酸化還元電位を±0V程度に低下させていることで，腐食の程度は低減しているが，皆無になるわけではない。そこで，塗料製造および保存時に，攪拌用治具，容器について樹脂製，樹脂ライニング，耐蝕性材料導入の検討を要する。

一方，銀錯体系抗菌材は，紫外線に対して安定であるという性質を利用してUV硬化型塗料に利用されている。この塗料は，その表面硬度が高く，樹脂表面に塗装して，表面を傷つきから保護する目的で利用されている。

7. 今後の課題および展開

昨今消費者の間に抗菌処理を要望する声が聞かれるようになってきたが，この「抗菌」を消費者に正しく受け入れられ，ブームとして終わらせないための責任は，抗菌材メーカーはもとよりそれを利用した製品メーカーにある。そのため，メーカーは，それを利用して戴く消費者への配慮を常に考えたい。

メーカーの立場として抗菌処理を応用する前に，次の

図-13 塗装・コーティング応用事例（手帳）

点をぜひ検討したい。

消費者ニーズ……市場において真にお客様が抗菌処理を要望しているか？

消費者メリット……抗菌処理を導入して，真にお客様に喜んで戴けるか？

消費者の要望を満足させるための，抗菌処理導入方法について説明する。

●常在菌調査……抗菌処理しようとする製品の周囲にどのような菌種が棲息し，それらの菌はどのようなルートで製品に付着するのかを把握する。そこで分離した菌は，その製品の抗菌性能評価の指標菌としても有用である。

●使用環境把握……抗菌処理された製品がどのような環境条件で使用されるかを十分把握した上で，耐久性も含めた抗菌処理のデザインを決定する。

抗菌材を適材適所で，その性能を十分発揮するように，抗菌材の種類，組合せ，配合量を選定する必要がある。その際の最も考慮すべき点は，人体への影響と，廃棄物となった後までの環境への配慮であることは言うまでもない。

最後に，抗菌材は添加しても外見上に識別できないことが特徴であるが，このことは，品質管理上大きな課題でもある。製品設計時に求めた有効成分量について，量産ごとにその性能を維持しなければならない。例えば製造ロットサイズに変更があった際に，予備混練する際の容器が変わることがあり，容器への抗菌材付着率などの配慮が必要なことも品質管理の基本である。

8. おわりに

抗菌剤には上述のようにそれぞれ特徴を有する多くの種類がある。抗菌処理をするメーカーは，その製品の使

用状況を的確に把握し、その性能を十分発揮するよう用途に応じた抗菌剤を選択し、消費者に受け入れられる抗菌処理を施さなければならない。このことから、消費者の抗菌材に対する信頼感が高まり、さらに新しい需要、新しい製品分野への展開へと発展するものと考えます。ぜひ読者のご支援ご協力を期待するものであります。

引用文献

- 1) 国民生活センター資料「家庭用抗菌・防カビ加工商品について」, 平成7年3月
- 2) 「アメニトップ」カタログ松下電器産業株式会社
- 3) 中谷一彦: 防菌防黴, 24, 807-812 (1996).
- 4) "The Merck Index (8th edition)", Merck & Co., Inc. (1968).
- 5) 富岡敏一, 富田勝己, 岡弘章, 宮地寿明, 西野敦, 防菌防黴, 21, 543-548 (1993).
- 6) OECD 化学専門部会 OECD 化学物質毒性試験指針 (1987).
- 7) 杉原正泰: からだの科学, 増刊 6, 109-116 (1987).
- 8) 官報 (1987) 労働省告示第77号 (昭和63年9月1日).
- 9) 北里環境科学センター報告書; 北環科第3052号
- 10) 上田重晴, 岡弘章, 富田勝己, 富岡敏一, 西野敦, 第4回抗ウイルス化学療法研究会抄録集 30 (1993)

- 11) 岡弘章, 富田勝己, 富岡敏一, 西野敦: 第41回日本ウイルス学会 188 (1993)
- 12) 岡弘章, 富田勝己, 富岡敏一, 西野敦: 第7回日本エイズ学会 108 (1993)

用語解説

錯体

中心イオンまたは中心原子に、別種のイオン、分子、多原子イオンが結合した集合体。固体状態のみならず溶液状態であっても、個別のイオンに解離せず、一段となって存在する集合体。錯形成すると、溶液の透明度が増加したり、電気伝導度の急激な変化を示す場合がある。(岩波理化学事典)

抗菌(性)

抗生物質などが細菌の発育を阻止する性質。滅菌、殺菌、消毒など薬事法に関する用語でなく、静(制)菌、防菌などの用語と同様に、菌の増殖抑止を表現する用語。生活関連製品の表面の清潔性向上を目指した工業用薬剤に対し表現される。(一部岩波広辞苑)

細菌

原核生物の一群。単細胞生物であり、菌の幅は0.2~10 μm 、普通は0.5~2 μm 。一般に細胞は外側に細胞壁があって組成はグラム染色法に反映され、グラム陰性の代表的な菌は大腸菌、陽性は黄色ブドウ球菌などがある。多くの細菌は、桿状、球状、繊維状を呈する。生育に対する酸素の影響の仕方により、好気性細菌、嫌気性細菌、通性嫌気性細菌に分類される。(岩波生物学辞典)