

一 経常研究一

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 狩野伸自, 増元秀子, 木須一正

要 約

抗菌・防カビ機能を示す（主に銀）成分と担体材料を水溶液中で混合し、固体と液体に分離する濾過工程において、銀成分等が濾液中に含まれることが分かった。高価な銀成分等の流出を抑え、高い機能性（抗菌・防カビ・活性酸素種生成能力）を発現するため、銀成分等を効率的に捕捉する材料（以下、金属捕捉剤）を探索した。県内の窯業原料製品（粉末）を担体材料とし、抗菌・防カビ成分と金属捕捉剤を含む複合物（以下、複合材料）を作製した。複合材料は、大腸菌と黒麹黴に対する最小発育阻止濃度を評価した。複合材料は、大腸菌に対して 50 ppm、黒麹黴に対して 400 ppm を示した。これらの結果は、金属捕捉剤を含まない試料と比較して、大腸菌に対する抗菌効果が 64 倍向上し、黒麹黴に対する防カビ効果が 8 倍向上した。また、複合材料は光触媒の助触媒として活用した。光触媒は、結晶質シリカの表面に酸化チタンを被覆した粉末を用いた。光触媒と複合材料およびフッ素樹脂等を含むスラリーは、セラミックス製多孔質フィルター表面に常温で固定化した。その結果、複合材料を添加したスラリーは、無添加のスラリーと比較して活性酸素種の生成能力が最大約 1.5 倍向上した。

キーワード：抗菌、防カビ、金属捕捉剤、結晶質シリカ、光触媒、フッ素樹脂

1. はじめに

食品産業において細菌等による商品等の美観損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、水と接触する部分を有した装置に、細菌の付着、増殖が元となりバイオフィームが形成し、それが原因とみられる装置の腐食（材料劣化）が起きている状況である。また、素材関連製造業からは、既存の窯業原料製品（粉末）を用いて新しい用途展開を図りたいとの要望が出ている。そこで、本研究では、県内企業の窯業原料製品を活用して、バイオフィーム形成や食品汚染等の原因となる細菌や黒カビ¹⁾の増殖を抑制する抗菌・防カビ剤の開発を検討した。さらに、複合材料は、抗菌・防カビ剤として使用する目的のみでなく、光触媒の助触媒として、応用の可能性についても検討した。

2. 実験方法

2.1 複合材料の作製と最小発育阻止濃度評価

複合材料は、図1に示す方法で作製した。金属捕捉剤は、コハク酸を選択し、担体材料の重量に対して 0.5 mass% を 90 ml の蒸留水に溶解した。担体材料は、大村セラテック株式会社製のクリストバライト（10000LW）、大村白土、株式会社五島鉱山製の五島 PC クレー、長崎陶料株式会社製の対馬陶石（SP-80）、株式会社ニッチツハイシリカ事業本部製の石英（FK-3F）をそれぞれ 22 g 用いた。硝酸銀水溶液は、10 ml の蒸留水に 0.025 mol の硝酸銀を溶解した溶液を用いた。比較のため、コハク酸を添加していない試料も図1と同様な方法で作製した。また、銀成分の流出量を確認するため、吸引ろ過を実施しない方法で調製した複合材料も作製した。得られた粉末に含まれる銀の強度を蛍光X線分析装置（PHILIPS製、MagiX PRO）により求めた。また、コハク酸を添加した複合材料と添加していない試料の最小発育阻止濃度（以下、MIC）評価（菌種：大腸菌）は、一般社団法人京都微生物研究所に依頼して行った。

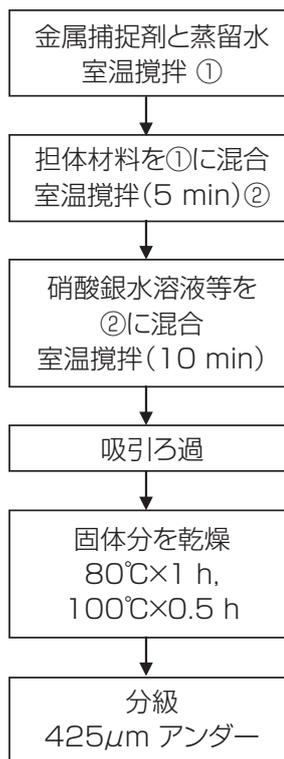


図 1. 複合材料の作製方法

2.2 金属成分の異なる複合材料の作製と特性評価

金属捕捉剤には、炭酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩、コハク酸塩、フマル酸塩、酢酸塩、チオ硫酸塩、クエン酸塩、硫酸塩の中から選定した。金属捕捉剤は、担体材料の重量に対して 0.5 ~ 10 mass% を 90 ml の蒸留水に溶解した。担体材料は、大村セラテック株式会社製のクリストバライト (10000LW) と株式会社五島鉱山製の五島 PC クレーを選択し、それぞれ 22 g 用いた。担体材料は、特別な材料ではなく県内企業で製造販売されており、比表面積の小さな窯業原料製品を使用した。銀成分として、10 ml の蒸留水に硝酸銀を 0.025 mol 溶解した溶液を用いた。亜鉛成分として、10 ml の蒸留水に硝酸亜鉛 6 水和物を 0.025 mol 溶解した溶液を用いた。銅成分として、10 ml の蒸留水に硝酸銅 3 水和物を 0.025 mol 溶解した溶液を用いた。鉄成分として、10 ml の蒸留水に 0.025 mol の硝酸鉄 9 水和物や塩化鉄又は硫酸鉄をそれぞれ溶解した溶液を用いた。

また、銀成分の初期添加量を少なくした場合の抗菌特性を確認するため、金属捕捉剤にフマル酸水素ナトリウムを選択し、担体材料の重量に対して 10 mass% を 90 ml の蒸留水に溶解した。担体材料は、株式会

社五島鉱山製の五島 PC クレーを 22 g 用いた。硝酸銀水溶液は、10 ml の蒸留水に硝酸銀を 0.025 mol, 0.0125 mol, 0.00625 mol それぞれ溶解した溶液を用いた。

また、フマル酸等の有機酸自体は、殺菌力が強いことが知られているため²⁾⁻⁴⁾、フマル酸水素ナトリウムを含まない試料と硝酸銀水溶液を添加していない試料を図 1 と同様にそれぞれ作製し、フマル酸塩の添加効果も確認した。

得られた複合材料の金属元素ピーク強度を蛍光 X 線分析装置により求め、吸引ろ過工程を経なかった複合材料中の各種金属 (銀, 亜鉛, 銅, 鉄) 強度に対する捕捉率を求めた。また、各種複合材料の MIC 評価 (菌種: 大腸菌, 黒麹黴) は、一般社団法人京都微生物研究所に依頼した。

2.3 複合材料と光触媒等を混合した水溶液の作製

銀や銅等の成分は抗菌・防カビ剤に使用するだけでなく、光触媒表面に金属成分として担持すると助触媒の効果⁵⁾も期待されるため、フッ素樹脂や光触媒 (TiO₂-SiO₂)⁶⁾等を含む水溶液を調製し、その水溶液に銀成分や銅成分あるいは鉄成分を含む複合材料 (担体材料は、クリストバライト) を光触媒に対して所定量添加した。バリアブルミックスロータ (アズワン株式会社製, VMR-5) により、100 rpm の回転速度で一昼夜混合して水溶液 (以後、加工液) を作製した。なお、活性酸素種生成量に対する複合材料の添加量の影響を調べるため、銅成分や鉄成分を含む加工液については、複合材料の添加量を変え複数作製した。

2.4 加工液を被覆した多孔質フィルターの活性酸素種生成能力評価

セラミックス製多孔質フィルター上に各種加工液を常温で固定化した試料 (縦 50 mm × 横 50 mm × 厚さ 9 mm : 以下, 光触媒フィルター) を作製した。複数の光触媒フィルター (金属成分無添加, 銀成分添加, 銅成分添加, 鉄成分添加) を用意し、ブラックライトブルー蛍光ランプ (三共電気株式会社製, 主波長: 352 nm, 20 W × 2 : 以下, 紫外線) を照射した光触媒フィルター表面から生成される活性酸素種を定量した。試験方法は、これまでに報告した内容⁷⁾と同様な方法で実施した。光触媒反応によって、ジメチルスルホキシド (以下, DMSO) からメタンスルホン酸

(以下、MSA)が活性酸素種と等モルで生成するため、10 ppm DMSO 循環水 500 ml 中に静置した光触媒フィルターへ紫外線を照射しながら5 h 後に10 ml 採水してイオンクロマトグラフ装置(サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製、Integrion RFIC)を用いてMSAを定量した。なお、MSAの定量方法は、JIS R 1704「ファインセラミックス-活性酸素生成能力による光触媒材料の水質浄化性能試験方法」に準拠した。

3. 結果および考察

3.1 複合材料の作製とMIC評価

表1に作製した複合材料の銀含有量とMIC評価結果を示す。コハク酸が未添加の試料は、初期に添加した銀の83.2～95.7%が吸引ろ過等で流出している事実を確認した。一方、コハク酸を0.5 mass%添加した複合材料は、全ての複合材料において銀含有量が増加しており、銀成分の流出を抑制していることが分かった。複合材料のMICは400～1600 ppmを示し、コハク酸が未添加の試料と比較して、MICを低下させる傾向を示した。つまり、コハク酸は金属成分との間に相互作用を示し、難溶性の有機酸銀塩等⁹⁾になったため、複合材料の銀含有量が増加し、MICの低下につながったと考えられた。

3.2 金属成分の異なる複合材料の作製と特性評価

廉価な金属捕捉剤の添加量を変えることで、高価な銀成分等を全て捕捉することを目的に、水に溶解し易く、食品添加物に指定された安全な金属捕捉剤を選択した。表2には、各種金属捕捉剤とその添加量に対す

る複合材料の銀含有量を示す。金属捕捉剤の添加量が増加するのに伴い、銀含有量も増加した。金属捕捉剤を添加していない試料と比較して、最大18.5倍以上の銀を捕捉することが分かった。一方、コハク酸やリン酸塩等の一部の金属補足剤は、10 mass%添加しても銀成分全てを捕捉することができなかった。銀成分の捕捉量の違いは、金属捕捉剤の分子構造の違いや錯体形成⁹⁾の違い、あるいはイオン化エネルギーの違い、担体材料表面との物理吸着量の違い、又は、担体材料表面のシラノール基¹⁰⁾や水素イオンとのイオン交換で安定化された量の違い等によって生じていると考えられた。

銀を全て捕捉できた複合材料が得られたため、硝酸銀の添加量を変えた場合のMICを確認した。その結果を表3に示す。硝酸銀添加量を初期の1/2にしても大腸菌に対して同じMIC(100 ppm)を示すことが分かった。これは抗菌・防カビ成分として添加する原料を50%低減でき、コスト低減につながる可能性を有することが分かった。更に、硝酸銀添加量を初期の1/4にしても増殖速度の速い大腸菌に対して、抗菌活性を示すことも分かった。

また、金属捕捉剤をフマル酸水素ナトリウムにして作製した複合材料のMIC(菌種:大腸菌,黒麹黴)評価結果を表4～6に示す。表4から、担体材料であるクリストバライト(10000LW)は、五島PCクレーと比較して比表面積が小さく、粘土鉱物を含まないにもかかわらず、大腸菌に対するMICは50 ppmを示し、黒麹黴には400 ppmを示し、最も高い抗菌・防カビ特性を示した。この結果は、表5の金属捕捉剤を添加しなかった試料と比較して、64倍以上の抗菌効果を高め、8倍以上の防カビ効果を高めたことが分かった。また、表6から、金属捕捉剤を添加し、銀成

表 1. 複合材料等の銀含有量とMIC評価結果

担体材料	コハク酸未添加 銀含有量 (mass%)	コハク酸添加 銀含有量 (mass%)	MIC※1(ppm) 大腸菌 (NBRC-3972)	MIC※2(ppm) 大腸菌 (NBRC-3972)
五島PCクレー	0.90	1.14	1600	400
対馬陶石	1.39	1.84	-	400
石英	0.40	0.83	-	1600
クリストバライト	0.51	1.25	3200	1600
大村白土	1.59	2.87	-	400

※1 コハク酸未添加試料

※2 コハク酸を0.5 mass% 添加試料

表 2 各種金属捕捉剤を使用した複合材料の特性結果

金属捕捉剤	金属捕捉剤添加量に対する銀含有量(mass%)			備考
	0.5 mass%	3.0 mass%	10 mass%	
コハク酸	1.25	-	5.86	白色
リン酸二水素 Na	2.86	4.28	7.97	黄色
リン酸二水素 Na ・2水和物	2.76	6.74	8.78	黄色
リン酸水素二 Na ・12水和物	2.01	-	8.88	黄色
リン酸二水素 K	3.17	6.03	9.33	黄色
硫酸 K	-	-	9.35	白色
コハク酸二 Na ・6水和物	2.20	-	9.48	白色
クエン酸三 Na	2.27	-	9.48	白色
チオ硫酸 Na ・5水和物	-	-	9.48	灰色
リン酸三 Na ・12水和物	1.98	-	9.48	小豆色
コハク酸一 Na	2.80	6.39	9.48	白色
酢酸 Na	1.65	-	9.48	白色
フマル酸水素 Na	2.60	6.11	9.48	白色
炭酸 Na	-	-	9.48	小豆色
コハク酸二 Na	2.38	-	9.48	白色
ポリリン酸 Na	-	-	9.48	白色
リン酸三 K	2.46	-	9.48	黄色
亜硫酸 Na	-	-	9.48	白色
炭酸 K	-	-	9.48	薄小豆色

※担体材料は、クリストバライト(10000LW)

※Kは、カリウム、Naは、ナトリウム

※備考は、複合材料の色を示す

※金属捕捉剤が未添加で、吸引ろ過した複合材料中の銀含有量は、0.51 mass%

分を含まない試料は、大腸菌に対して 3200 超過を示し、黒麹黴にも 3200 超過を示した。今回の作製方法では、フマル酸水素ナトリウムを添加したことによる抗菌・防カビ効果は発現しなかった。これらの結果から、高い比表面積（数十 m^2/g ~ 数百 m^2/g ）を有した担体材料でなくても、数 m^2/g 程度の担体材料に金属捕捉剤を活用することは、簡易に調製でき、多くの銀を捕捉し、且つ、増殖機構の異なる大腸菌と黒麹黴の両方に対して抗菌・防カビ特性を付与すること

ができた。

フマル酸水素ナトリウムを使用して、銀以外の金属成分の捕捉を試みた。その結果を表 7 に示す。銀の捕捉率と比較すると、亜鉛と銅の捕捉率は低い捕捉率を示した。そのため、別の金属捕捉剤を使用し、亜鉛と銅の捕捉率向上を目指した。その結果を表 8 と 9 に示す。炭酸ナトリウム等の金属捕捉剤に変えたところ、最も高い捕捉率では、亜鉛が 100 %、銅が 98.3 % まで向上した。

表 3 複合材料と MIC の硝酸銀添加量依存性

担体材料	硝酸銀添加量 (mol)	MIC (ppm)
		大腸菌 (NBRC-3972)
五島 PC クレー	0.025	100
	0.0125	100
	0.00625	400

※フマル酸水素ナトリウム添加量は、10 mass%

表 4 フマル酸水素ナトリウムを金属捕捉剤に使用した複合材料の特性結果

担体材料	MIC (ppm)		銀含有量 (mass%)	比表面積 (m^2/g)
	大腸菌 (NBRC-3972)	黒麹黴 (NBRC-6341)		
五島 PC クレー	100	800	9.48	8.2
クリストバライト	50	400	9.48	3.8

※フマル酸水素ナトリウム添加量は、10 mass%

※比表面積は、担体材料自体の測定値

表 5. フマル酸水素ナトリウムを含まない試料の特性結果

担体材料	MIC (ppm)		銀含有量 (mass%)	比表面積 (m^2/g)
	大腸菌 (NBRC-3972)	黒麹黴 (NBRC-6341)		
五島 PC クレー	1600	3200	0.90	8.2
クリストバライト	3200	3200	0.51	3.8

※フマル酸水素ナトリウム添加量は、0 mass%

※比表面積は、担体材料自体の測定値

表 6. 硝酸銀を含まない試料の特性結果

担体材料	MIC (ppm)		銀含有量 (mass%)	比表面積 (m^2/g)
	大腸菌 (NBRC-3972)	黒麹黴 (NBRC-6341)		
クリストバライト	>3200	>3200	0	3.8

※フマル酸水素ナトリウム添加量は、10 mass%

※比表面積は、担体材料自体の測定値

銀、亜鉛、銅以外の金属（鉄）についても捕捉することを試みた。その結果を表 10 に示す。炭酸塩を金属捕捉剤として添加すると硝酸塩や塩化物塩および硫酸塩のそれぞれの鉄は 11.2 ~ 19 % の低い捕捉率を示した。金属捕捉剤にコハク酸塩やフマル酸塩を使用すると硝酸塩の鉄成分の捕捉率が 60 % を超えることが分かった。しかし、鉄はこれまでの金属（銀、亜鉛、銅）成分に比べて、低い捕捉率を示し、吸引る過等で流出し易いことが分かった。

表 7 フマル酸水素ナトリウムを使用した複合材料の金属成分の捕捉率

金属成分	金属成分の捕捉率(%)	備考
亜鉛	24.7	薄茶色
銅	61.2	薄緑色
銀	100	薄茶色

※担体材料は、五島 PC クレー

※フマル酸水素ナトリウム添加量は、10 mass%

表 8 各種金属捕捉剤を使用した複合材料の金属成分の捕捉率

金属捕捉剤	亜鉛の捕捉率(%)	銅の捕捉率(%)
炭酸 Na	97.6	98.3
炭酸 K	80.7	79.5
リン酸三 K	80.7	73.8
コハク酸二 Na	18.1	70.7
フマル酸水素 Na	16.3	53.3
酢酸 Na	20.3	16.3

※担体材料は、クリストバライト (10000LW)

表 9 各種金属捕捉剤を使用した複合材料の金属成分の捕捉率

金属捕捉剤	亜鉛の捕捉率(%)	銅の捕捉率(%)
炭酸 Na	100	96
炭酸 K	84.6	81.3
リン酸三 K	90.1	77.3
コハク酸二 Na	29.3	79.6
フマル酸水素 Na	24.7	61.2
酢酸 Na	24.7	27.1

※担体材料は、五島PCクレー

3.3 各種加工液の作製とそれを活用した光触媒フィルターの特性評価

表11 に示すように、光触媒等と銀、銅、鉄成分をそれぞれ添加した加工液を被覆した光触媒フィルターは、金属成分無添加の加工液を被覆した光触媒フィル

表 10 各種金属捕捉剤を使用した複合材料の鉄成分の捕捉率

金属捕捉剤	硝酸塩の鉄捕捉率(%)	塩化物塩の鉄捕捉率(%)	硫酸塩の鉄捕捉率(%)
コハク酸二 Na	63.8	-	-
フマル酸水素 Na	60.3	-	-
トリポリリン酸 K	27.3	-	-
トリポリリン酸 Na	22.2	-	-
炭酸 Na	13.6	13.4	19.0
炭酸 K	11.2	12.4	16.0

※担体材料は、クリストバライト(10000LW)

ターに比べて MSA 生成量が増加した。この結果から、複合材料は光触媒の助触媒としての活用が期待された。光触媒機能を高めながら、製品価格を抑えるためには、高価な硝酸銀よりも、安価な硝酸銅（硝酸銀と比較して硝酸銅等の価格は1/20）を使用した材料設計が可能であることも分かった。更に、鉄、銅成分を保持したクリストバライト（10000LW）を含む複合材料の MSA 生成量に対する添加量依存性を表 12 と表 13 に示す。鉄を含む光触媒フィルターは最大 7.58 ppm、銅を含む光触媒フィルターは最大10 ppm の MSA 生成量を示した。複合材料の添加量が増えるにつれて活性酸素種生成量も増加しているため、各種金属成分は、光触媒表面に担持されたことにより、電子とホールとの再結合を抑制し、電荷分離を促進していると考えられた。特に、銅を含んだ加工液を使用すると、無添加の加工液と比べて MSA 生成量が約 1.5 倍増加することも分かった。更に、今回作製した光触媒フィルターは、日本工業規格で規定されている試験片サイズ（100±2 mm 角）に対して 1/4 サイズ（50 mm 角）にもかかわらず、DMSO としての構造を完全に消失できることが分かった。

表 11 光触媒フィルターの MSA 生成量に対する金属成分依存性

金属成分	MSA 生成量(ppm)	加工液の担持量(g)
無添加	6.81	0.97
鉄	7.11	1.0
銀	8.73	0.96
銅	8.82	0.97

【参考】銅成分を含む加工液 1.6 g 担持した試料の MSA 生成量:8.81 ppm

表12 光触媒フィルターのMSA生成量に対する複合材料の添加量依存性

金属成分	添加量(mass%)	MSA生成量(ppm)	加工液の担持量(g)
無添加	0	6.81	0.97
鉄	所定量	7.11	1.0
鉄	所定量	7.58	1.0

表13 光触媒フィルターのMSA生成量に対する複合材料の添加量依存性

金属成分	添加量(mass%)	MSA生成量(ppm)	加工液の担持量(g)
無添加	0	6.81	0.97
銅	所定量	8.26	0.92
銅	所定量	8.82	0.97
銅	所定量	10.0	1.0

4. まとめ

抗菌・防カビ成分を含む複合材料を作製し、MIC評価を実施した。また、その複合材料を活用して光触媒フィルターに応用しMSA生成能力評価を行い、以下のことが明らかとなった。

- (1) 金属捕捉剤を活用した複合材料は、金属成分の含有量を増加し、抗菌・防カビ機能を向上させることが分かった。
- (2) 金属捕捉剤を活用することで、抗菌・防カビ成分の初期添加量を1/2にしても同等の抗菌活性を示すことが分かった。
- (3) 複合材料は、光触媒の助触媒として活用できることが分かった。
- (4) 複合材料を光触媒等に添加した加工液は、無添加の加工液と比較して、光触媒表面から発生する活性酸素種生成量を増加することが分かった。

文 献

- 1) 山下 勝, 竹内 良和, 神谷 直方, 辻本 誠, 和久 豊, 醸造工場に発生する黒色カビ, J. Brew. Soc. Japan. Vol.99, No.11, p816-821 (2004).
- 2) 有機酸製剤, 特許第4127529号
- 3) 生野菜用アルコール製剤及び改質剤並びに生野菜の処理方法, 特開平2-5822
- 4) 有機酸製剤, 特許第4324346号
- 5) K. Maeda and K. Domen : J. Phys. Chem. Lett., 1, 2655 (2010).
- 6) 光触媒, 特許第6561411号
- 7) 狩野 伸自, 木須 一正, 増元 秀子, 馬越 啓介, 海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発, 長崎県窯業技術センター研究報告, 62, 4-10 (2014).
- 8) 川崎 正美, 有機酸銀塩の写真的性質(第1報)脂肪酸銀乳剤の感光性, 日本写真学会会誌 22巻 第4, 161-168 (1960).

- 9) G. Smith*, D. S. Sagatys, C Dahlgren, D. E. Lynch, R. C. Bott, K. A. Byriel and C. H. L. Kennard Structures of the silver (I) complexes with maleic and fumaric acids: silver (I) hydrogen maleate, silver (I) maleate and silver (I) fumarate, Zeitschrift fur Kristallographie 210, 44-48 (1995).
- 10) 武井 孝, 安宅 真和, 小西 とも子, 藤 正督, 渡辺 徹, 近沢 正敏, シリカの表面水酸基の構造評価, J. Soc. Powder Technol., Japan, 36, 179-184 (1999).