

# 銀系無機抗菌剤「ノバロン」の特長と応用

製品研究所第六研究グループ 山本則幸・杉浦晃治

## 1 はじめに

近年、若い世代を中心に清潔指向が高まっている。またMRSAによる院内感染、病原性大腸菌O-157による食中毒、24時間風呂で問題となった肺炎を引き起こすレジオネラ属菌などの深刻な社会問題も発生し抗菌製品の需要はますます拡大している。

当社は、銀系無機抗菌剤「ノバロン」を開発し、1993年に上市した。ノバロンは均一な微細粒子であり、繊維や樹脂への加工性が良いこと、耐変色性に優れることなどの優位性が認められ、幅広い用途に使用されている。本稿では、抗菌剤の定義・分類、ノバロンの抗菌メカニズムと応用、抗菌製品に対する業界の取り組み等について説明する。

## 2 抗菌とは

殺菌、滅菌、除菌、抗菌など、抗菌分野に関する言葉はいろいろある。一般には明確に使い分けられていないが、表1のように定義されている<sup>1)</sup>。その中で、「抗菌」とは殺菌、滅菌、消毒などを含む幅広い概念と定義付けされている。

表1 抗菌作用用語の定義

用語	定義
滅菌 (Sterilization)	目的とする対象物からすべての微生物を殺滅または除去することで、広義には殺菌・除菌を含む
殺菌 (Pasteurization)	滅菌がすべての微生物の殺滅を意味するのに対して、単に微生物を殺すことをいう
消毒 (Disinfection)	人畜に対して病原性のある特定の微生物を死滅させ、感染を防止することで、すべての微生物の殺滅を意味しない
消毒 (Removal of microorganism)	一般的には、目的とする対象物から微生物の除去を意味し、d 過除菌・沈降除菌・洗浄除菌などがある。日本薬局方によると、d 過による完全除菌を滅菌の一種としている
静菌 (Microbiostasis)	微生物の増殖を阻害あるいは阻止することをいう
防腐 (Preservation)	食品をはじめ医薬品・化粧品・その他諸材料の有害微生物による劣化を防止することをいう
サニタイズ (Sanitize)	食品工場における病原性の栄養細胞を殺滅し、その他の微生物を減少させることをいう。なお「サニテーション」は、食品衛生・環境衛生と同義語と解釈してよい
防菌防黴 (Antimicrobial and Antifungal)	一般的には、細菌の増殖阻止・殺滅を防菌といい、真菌の増殖阻止・殺滅を防黴という
抗菌性 (Antimicrobial)	殺菌・滅菌・消毒・除菌・静菌・サニタイズなどすべてを意味する

## 3 抗菌剤の分類

抗菌剤は、有機系、無機系に大別できる。前者は古くから使用されており、その構造は多岐にわたる。その抗菌作用についてはここでは述べないが、持っている官能基により様々である。一方、後者は抗菌作用を示す金属、あるいは金属イオンを無機系担体に担持させたものがほとんどである。主な

表2 チフス菌 (*Salmonella typhi*) に対する各種金属イオンの最小発育阻止濃度MIC (mol/l)

金属イオン	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Au <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
MIC	2.0x10 <sup>-6</sup>	2.0x10 <sup>-6</sup>	1.5x10 <sup>-5</sup>	6.0x10 <sup>-5</sup>	1.2x10 <sup>-4</sup>	1.2x10 <sup>-4</sup>	1.2x10 <sup>-4</sup>	0.005

金属イオン	H <sup>+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
MIC	0.001	0.001	0.001	0.001	0.12	0.25	0.5	1.0

金属イオンの抗菌作用を表2に示したが<sup>2)</sup>、無機系抗菌剤は、活性が高く安全性の高い銀を用いたものが大部分である。銅や亜鉛も使用されているが、抗菌作用が銀の1/10以下であり、副次的成分としての使用が多い。無機系の抗菌剤は、銀を担持させる担体をいかに作製するか、耐変色性向上や低コスト化のために副次成分をいかにうまく利用するかが技術上のポイントと言えるであろう。表3に、これまで提案されている主な無機系抗菌剤を示した。

表3 主な無機系抗菌剤

- ・銀 - ゼオライト
- ・銀 - リン酸ジルコニウム
- ・銀 - リン酸カルシウム
- ・銀 - カルシウムアバタイト
- ・銀 - シリカゲル
- ・銀 - ケイ酸カルシウム
- ・銀 - ケイ酸アルミン酸マグネシウム
- ・銀 - 酸化チタン
- ・銀 - チタン酸カリウム
- ・銀 - シリカ、アルミナ
- ・銀 - 溶解性ガラス
- ・銀 - チオサルファイト

## 4 ノバロンの特長と種類

ノバロンは、無機イオン交換体である六方晶リン酸ジルコニウムに、イオン交換で銀イオンを担持させたものである。その結晶構造を図1に示した。ジルコニウムを中心とした酸素八面体とリンを中心とした酸素四面体が酸素共有で3次元的に連なり、その骨格中のキャビティーに銀イオンが存在する。

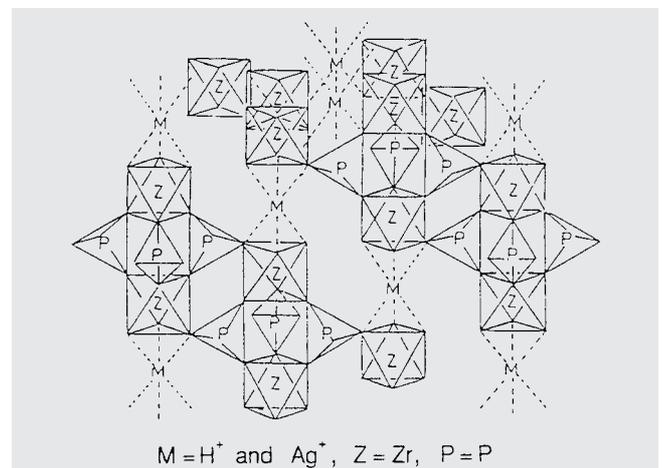


図1 ノバロンの結晶構造



図2 ノバロンAG300の走査型電子顕微鏡写真

図2にノバロンAG300の走査型電子顕微鏡写真を示した。ノバロンは、水分をほとんど含まない耐熱性が高い均一微粒子であるので、プラスチック成型品、繊維、塗料、セラミックスを始め、ほとんどの用途に対して適用できる。また、銀イオンの溶出量は極めて小さく、特定の薬剤や条件により変色するケースもあるが、多く

の場合は耐着色性、耐変色性に優れている。

現在、ノバロンには、「AG300」「AG1100」「AGZ330」「AGT330」の4種の標準グレードがある(表4) また、ポリオレフィン樹脂用マスターバッチ「MZシリーズ」も用意している(表5)

表4 ノバロンのグレード

グレード	AG300	AG1100	AGZ330	AGT330
外 観	白色粉末	白色粉末	白色粉末	白色粉末
粒子径 μm	0.9	0.9	1.3	0.5
真 比 重	3	3	4	-
見掛け比重	0.2	0.2	0.3	0.3
水分量 %	< 1	< 1	< 1	< 1
主な適用用途	繊維、フィルム、透明性樹脂	繊維、フィルム、透明性樹脂	樹脂成型品 (PVCを除く)	PVC成型品

表5 ノバロンマスターバッチ

グレード	MZE1100	MZP6100 7100 7101
樹 脂	低密度ポリエチレン	ポリプロピレン
MI <sup>*1</sup>	8	11
抗 菌 剤	AGZ330	AGZ330
含有量 %	10	10
外 観	白色ベレット	白色ベレット

\*1 : メルトインデックス

## 5 ノバロンの抗菌効果

ノバロンは、各種微生物に対し広い抗菌スペクトルが確認されている。表6に代表グレードであるAG300、AGZ330の各種微生物に対する最小発育阻止濃度 (MIC:Minimum

Inhibitory

Concentration) を示した。MICは、特定の試験条件下における菌の分裂・増殖を阻止するために必要な薬剤の最小濃度であり、値が小さいほど抗菌活性は高い。表7は、各種の抗菌剤に対して耐性をもつメチシリン耐性黄色ブドウ球菌

(MRSA:Methicillin

Resistant

*Staphylococcus aureus*)

に対するノバロンの

MICである。この値は、

通常の黄色ブドウ球菌

(MSSA:Methicillin

Sensitive

*Staphylococcus aureus*)

に対するものと同等

で、ノバロンがMRSA

にも有効であることを

示すものである。

なお、不溶性の無機

抗菌剤に対しては統一

されたMIC測定法がなく、

方法や評価条件により

値が変わりうること、

およびMICと抗菌

加工品の抗菌性とは、

樹脂の種類、加工方法、

評価方法等の違いによ

り一概に対応しないことに留意する必要がある。

図3に、ノバロンのレジオネラ属菌に対する抗菌試験の結果を示した。AG300を懸濁させた滅菌リン酸緩衝液にレジオネラ属菌液を添加し、25℃で所定時間攪拌し、菌数の経時変化を測定した。この結果から、レジオネラ属菌に対する抗菌効果は大腸菌に対する効果とほぼ同じレベルと考えられる。

表6 ノバロンの各種微生物に対する最小発育阻止濃度

試験菌株	AG300	AGZ330
大腸菌 <i>Escherichia coli</i> IFO 3301	125 ppm	125 ppm
大腸菌 O-157:H7 <i>Escherichia coli</i> ATCC 043888	200	200
緑膿菌 <i>Pseudomonas aeruginosa</i> IID P-1	125	250
サルモネラ菌 <i>Salmonella typhimurium</i> 実験室分離株	250	250
黄色ブドウ球菌 <i>Staphylococcus aureus</i> IFO 12732	250	250
M R S A 京都微生物研究所分離株 Methicillin Resistant <i>S.aureus</i>	250	250
枯草菌 <i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6633	250	250
カンディダ酵母 <i>Candida albicans</i> IFO 1594	500	250
サッカロミセス酵母 <i>Saccharomyces cerevisiae</i> IFO 1950	500	250
クラドスポリウム <i>Cladosporium cladosporioides</i> IFO 6348	500	500
黒麹菌 <i>Aspergillus niger</i> IFO 6341	1,000	500

(試験方式：寒天培地希釈法)

表7 ノバロンAG300の各種MRSAに対するMIC

MRSA菌株	MIC
NCTC 10442	125 ppm
64/4176(U.K.)	125
86/9302(U.K.)	125
85/1340(Ugoslavia)	125
85/3566(Holland)	62.5
85/5495(South Africa)	62.5
85/9580(South Africa)	125
85/1774(Italy)	62.5
85/3619(Austria)	62.5
85/4231(Canada)	125
85/4547(Israel)	125
85/2232(USA)	125
85/2235(USA)	125
87/25(Japan)	125
81/108(Japan)	125
(参考) MSSA 209p	125

(試験方法：液体培地希釈法)

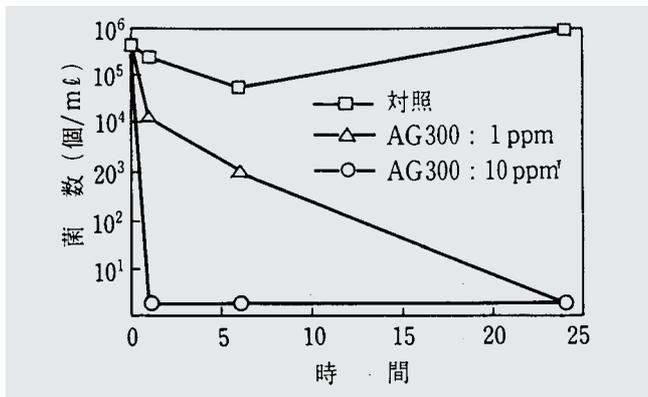


図3 ノバロンAG300のレジオネラ属菌に対する抗菌力試験

表8 ノバロンの耐性獲得試験 (MIC)

試験回数	MRSA NS455	緑膿菌 IIDP-1
1	250 ppm	125 ppm
2	250	125
3	250	125
4	250	62.5
5	250	125
6	250	125
7	250	250
8	125	125
9	250	250
10	250	250

表8は、MRSA及び緑膿菌に対し、10回繰り返し使用における耐性獲得試験の結果を示したものである。2つの菌のMICに変化は認められず、試験条件の範

囲内では耐性菌の出現は認められなかった。

## 6 ノバロンの抗菌メカニズム

ノバロンの抗菌メカニズムについては、高麗らにより詳しく検討されている<sup>3)4)</sup>。その中で、酸素及び窒素雰囲気中で光(タングステンランプ)の有無による抗菌効果の違いを調べている。その結果、ノバロンは、酸素と光のない状態でも抗菌作用を有しているが、酸素および光により抗菌作用が向上する。照度の変化による抗菌作用の影響も調べたところ、照度が高くなるにつれて抗菌作用は増加している。また空気、酸素、及び窒素雰囲気中で光の有無による活性酸素の発生を調べた結果、空気、及び酸素雰囲気中で光を照射された場合のみ活性酸素の発生が確認された。活性酸素除去酵素であるスーパーオキシドジムスターゼや、過酸化水素分解酵素であるカタラーゼを共存させると、抗菌活性が著しく弱くなることが報告されている。

ノバロンの銀イオンの溶出量は非常に小さいものの、水酸化ナトリウムや硝酸などの薬剤で溶解度が大きくなるのがわかっている。また、アミノ酸、タンパク質、核酸、アルカリ変成大腸菌などの存在下でノバロンから銀イオンが溶出することも報告されている<sup>5)</sup>。

これらのことより、ノバロンの抗菌作用は、ノバロン自身の光と水の存在下で発生する活性酸素(ヒドロキシラジカルを含む)と、ノバロンより溶出する銀イオンの両者によると推定される。

銀イオンの抗菌メカニズムについて多くの研究がなされている。詳細については十分解明されていないが、システム

の-SH基に作用し、呼吸鎖を中心とした酵素群の活動を阻害しているという説が有力である。

## 7 ノバロンの安全性

ノバロンは、表9に示したように高い安全性が確認されている。なお、ノバロンは微粒子の無機粉体であるため、目に入った場合は砂塵などと同様に異物として物理的な刺激を一次的に与えることもあり、また呼吸器系への吸入も一般粉塵同様好ましくない。このようなことから、ノバロンの使用状況に応じて、保護眼鏡や防塵マスクなどの保護具や局所排気設備等の使用が必要である。

表9 ノバロンの安全性試験結果

試験項目	AG300	AGZ330
変異原性試験	陰性	陰性
急性経口毒性ラット	LD <sub>50</sub> >5,000mg/kg	未試験
急性経口毒性マウス	LD <sub>50</sub> >5,000mg/kg	LD <sub>50</sub> >5,000mg/kg
急性経皮毒性ラット	2,000mg/kg以上	未試験
皮膚一次刺激性ウサギ	弱い刺激性 PII=0	弱い刺激性 PII=0
皮膚感受性モルモット	認められない	未試験
河合式皮膚貼付試験ヒト	準陰性(5%ワセリン希釈品)	未試験
器具及び容器包装規格試験 厚生省告示370号	100以下	1%添加PE,ABSで適
	100以上	未試験
		1%添加PE,PPで適

## 8 抗菌剤、および加工製品の評価方法と基準

### 8.1 繊維加工品

抗菌製品の発端は1980年に発売された抗菌加工を施した靴下である。抗菌製品のうち、繊維製品は比較的歴史が古いことから、抗菌力評価法や基準についての検討がかなりなされている。繊維、テキスタイル、抗菌剤メーカーなどで組織されている「繊維製品新機能評価協議会(旧称:繊維製品衛生加工協議会、略称:SEK)」では、「シェークフラスコ法」及び「菌数測定法」の2種の抗菌力評価法を作成し、抗菌力基準と安全性基準を満たした繊維製品にSEKマークの表示を許可している。シェークフラスコ法は、菌数を1~2×10<sup>4</sup>個/mlに調整した肺炎かん菌、黄色ブドウ球菌の懸濁液75mlに、試料0.75±0.05gを入れ、25±5で1時間振とう後の生菌数を測定する方法で、減菌率が26%以上であれば、効果ありとしている。菌数測定法は、30mlバイアル瓶に試料布片を入れ、その上に菌数を5~30×10<sup>5</sup>個/mlに調整した肺炎かん菌、黄色ブドウ球菌の懸濁液0.2mlを接種、35~37で18時間静置した後の生菌数を測定する方法で、未加工品との増減値差(対数)が1.6以上であれば効果ありとしている。

さらにSEKでは、病院用や一般向けなど用途ごとに抗菌性・安全性の評価法や基準を細分化し、前記の方法を改良し

た新たな抗菌力評価法の開発などを行なっている。

抗菌製品の抗菌力の評価を行なううえで、次の点に留意する必要がある。評価方法は上記方法以外にも、ドロップ法、ふりかけ法、加圧密着法など種々あり、また検定時の条件も一樣ではない（菌の初発菌数、試験培地の栄養濃度、試験温度など）。現在の試験方法では、試験機関や方法、条件などが異なる試験結果が大きくなる可能性がある。よって、異なる試験機関や方法によるデータを直接比較することはあまり意味がない。抗菌製品に適切な試験方法と条件を選択し、抗菌力の数値だけが一人歩きしないよう注意する必要がある。

## 8.2 成型加工品

プラスチック成型品の抗菌化は比較的新しく、用途や関連業界が非常に多岐にわたるため、繊維製品のような評価基準はほとんど作られていないのが現状である。

プラスチック、セラミック、塗膜等に適用できる抗菌、抗菌試験方法が、JIS規格にも定められているが、従来の有機系抗菌剤の評価に適した方法であるので無機抗菌剤に適用することは好ましくない。無機系抗菌剤により加工した製品の多くは低溶出、接触型であるため、異なった観点からの評価方法が必要である。当社も含めた銀系抗菌剤メーカー19社及び(財)日本食品分析センター等で組織する「銀等無機抗菌剤研究会」は抗菌力評価法として「フィルム密着法」を作成し、一定の試験条件下で無添加品の生菌数に対して抗菌加工品の生菌数が1%以下の場合に、抗菌力ありと判定する目安を提案している。試験条件は詳細に規定されているが、概要は次のようである。試験片の表面に菌数を $2 \sim 10 \times 10^6$ 個/mlに調整した大腸菌、または黄色ブドウ球菌の懸濁液0.5mlを接種し、その上をフィルムで覆い、相対湿度90%以上、 $35 \pm 1$  の条件で24時間保ち、生菌数を測定する方法である。

消費者にとっては、抗菌剤原体の抗菌力ではなく実際の製品における抗菌力や安全性が重要である。このため、銀等無機抗菌剤研究会は、発展的に組織拡大し、抗菌製品および関連業界なども広く参加できる組織作りを行なうこととし、'97年12月に「抗菌製品技術協議会」と改称した。この協議会は、生活の質的向上に寄与するために、より良い品質と安全を確保し、かつ環境に対して負荷が少なく、微生物と共生できる抗菌製品の正しい普及に積極的に取り組んでいく。

## 9 ノバロンの応用

ノバロンは、表10に示したように、数多くの用途で使用が検討がされている。このうち大部分の用途で既に使用実績がある。以下に主な応用例を示す。

### 9.1 繊維への応用

ノバロンは前述のように、水分をほとんど含まない微細粒子であるため、ほとんどの繊維に練り込みが可能である。ノ

表10 ノバロンの使用用途

用語	定義
家電製品	食器洗い乾燥機、冷蔵庫、洗濯機、ポット、冷風扇、テレビ電話機、パソコン、ラジカセ、カメラ、ビデオカメラ、浄水器、炊飯器、カッター、レジスター、布団乾燥機、FAX、換気扇
台所用品	食器、まな板、押し抜き、トレー、箸、給茶器、魔法瓶、包丁、おたま包丁の柄、調理機器、弁当箱、しゃもじ、ボール水切りかご、三角コーナー、たわし入れ、ゴミかご、水切り袋
繊維製品	シャワーカーテン、布団綿、エアコンフィルター、パンスト、フラスナー、白衣、タオル、ハンカチ、おしぼり、シーツ、布団側地、枕、手袋、エプロンカーテン、パジャマ、オムツ、包帯、マスク、スポーツウェア
建材住宅	化粧板、壁紙床板家具、テールクロス、窓用フィルム、取っ手、マット、カーペット、デスクマット、人工大理石、手すり、シャワーノズル、目地、ワックス
トイレタリ	便座、浴槽、タイル、おまる、汚物入れ、トイレブラシ、バスコーナー、風呂の蓋、軽石、石鹸容器、椅子、衣類かご、シャワー、チューブ、洗面台
紙製品	薬包紙、薬箱、スケッチブック、折り紙、カルテ
皮革製品	靴、靴、時計バンド、内装、内張り、椅子、グローブ、手袋、吊革、ベルト
玩具	人形、ぬいぐるみ、紙粘土、折り紙、ブロック、パズル
文房具	シャープペンシル、ボールペン、鉛筆、消しゴム、定規、下敷、インク消し、ホチキス、ファイル、マジック、クレヨン、用紙、手帳、フロッピーディスク、フロッピーケース
その他	インソール、化粧品容器、たわし、化粧用パフ、補聴器、楽器、タバコフィルター、掃除用粘着シート、吊革の握り、スポンジ、ウェットティッシュ、キッチンタオル、カード、マイク、コルク、理容院用品、自販器、剃刀、石鹸、靴、栽培容器、果実袋、入れ歯、体重計、体温計、聴診器、スリッパ、衣装ケース、歯ブラシ、サイロ、砂、食品包装フィルム、包装袋、スプレー

バロンAG300を1%添加した6-ナイロン繊維を溶融紡糸により作製した。シェークフラスコ法により抗菌力評価を行なったところ、99.9%以上の減菌率を示した。また、JIS L0127103法による洗濯を100回行なった後も、減菌率99.9%以上を保持しており、耐久性の高いことが実証された。

ノバロンAG300を、10%マスターバッチを用いて、1%添加したポリエステルフィラメント(2デニール)を溶融紡糸した。この抗菌性を菌数測定法により評価したところ、洗濯後、ドライクリーニング後も抗菌性が保持されていたことが確認された(表11)。

表11 ノバロン添加ポリエステル繊維の抗菌力評価

サンプル	菌数増減値差
AG300 1%添加品	3.7
AG300 1%添加品、洗濯10回後	2.7
AG300 1%添加品、ドライクリーニング5回後	3.9

### 9.2 プラスチック成型品への応用

AGZ300含有ポリプロピレン樹脂プレートを射出成型により作製し、フィルム密着法により抗菌力を評価した結果を表12に示した。抗菌剤の配合量を増加するほど抗菌効果が高くなるのがわかる。

ポリオレフィン樹脂用マスターバッチ「MZシリーズ」は、ノバロンを成型品の表面に出やすくするための添加剤を配合している。その添加剤の効果を調べた結果を表13に示した。ノバロンを同量樹脂に添加した場合、添加剤を併用すると、抗

表12 ノバロン添加ポリプロピレンの抗菌性試験

試験菌種	大腸菌		黄色ブドウ球菌	
	6時間	24時間	6時間	24時間
初発菌数	1.6x10 <sup>5</sup>		1.4x10 <sup>5</sup>	
対照菌数	2.4x10 <sup>5</sup>	2.6x10 <sup>5</sup>	1.3x10 <sup>5</sup>	1.0x10 <sup>5</sup>
ノバロン無添加品	2.8x10 <sup>5</sup>	4.9x10 <sup>5</sup>	1.5x10 <sup>5</sup>	2.0x10 <sup>5</sup>
ノバロンAG300 0.2%添加	3.7x10 <sup>3</sup>	4x10	4.1x10 <sup>5</sup>	7.4x10 <sup>2</sup>
ノバロンAG300 0.5%添加	1.7x10 <sup>2</sup>	<10	4.1x10 <sup>3</sup>	<10
ノバロンAG300 1.0%添加	<10	<10	1.2x10 <sup>2</sup>	<10

フィルム密着法：サンプル表面に、1/500普通ブイヨンで調製した大腸菌または黄色ブドウ球菌の菌懸濁液を0.5ml接種し、さらに45mmx45mmのフィルムで覆い、35℃で6時間または24時間保存後の生菌数を測定した。

表13 抗菌性ポリプロピレンへの添加剤の影響

ノバロンAGZ330 添加量(%)	添加剤 添加量(%)	大腸菌 生菌数
0	-	6.4x10 <sup>4</sup>
0.3	-	8.8x10 <sup>3</sup>
0.3	0.5	3.0x10 <sup>2</sup>
1.0	-	2.8x10 <sup>3</sup>
1.0	0.5	<10

抗菌力試験法：フィルム密着法

菌力試験後の生菌数が、未添加のときより1~2桁程度減少している。

この効果はポリプロピレンのみでなく、ポリエチレンやABS等でも認められている。

ノバロンAGZ330はプラスチック成型品に添加した場合、良好な抗菌力を示すが、透明性樹脂に対しては、透明性を低下させる。AG300は、透明性が高いが場合によっては抗菌力が充分発現しないこともある。そこで透明性を損なわず抗菌力が発現しやすいグレードを新たに開発した。これを透明ポリスチレンに添加した場合の試験結果を表14に示した。この他に、ポリカーボネート樹脂やAS樹脂においても同様な効果が確認されている。

表14 ノバロン添加ポリスチレン樹脂の透明性及び抗菌性試験

サンプル	透明性 HAZE	大腸菌			黄色ブドウ球菌		
		初発菌数	対照菌数	試験菌数	初発菌数	対照菌数	試験菌数
ノバロン無添加品	4	4.5x10 <sup>5</sup>	1.8x10 <sup>7</sup>	1.2x10 <sup>7</sup>	3.6x10 <sup>5</sup>	1.0x10 <sup>5</sup>	1.5x10 <sup>5</sup>
透明性グレード 0.5%添加	11			<10			3x10
ノバロンAGZ330 0.5%添加	63			<10			<10

抗菌力試験法：フィルム密着法

### 9.3 塗料への応用

ノバロンをポリエステル系塗料に1.0%分散させ、木板に塗布・乾燥させた試験片を用いた抗菌力試験の結果を表15に示した。抗菌力評価は、塗装表面に、1/10希釈した普通ブイヨン培地で調製した菌液を接種し、その上にポリエチレンフィルムで覆って、25℃で一定時間保存後の生菌数を測定することにより行なった。この結果、無添加品に比較して優れた抗菌効果が確認された。その他、アルミサッシ用電着塗料や粉体塗料といった様々な塗料においても良好な抗菌力が得られている。

表15 ノバロン添加木工塗料の抗菌力試験

試験菌種	大腸菌		黄色ブドウ球菌	
	6hrs.	12hrs.	6hrs.	12hrs.
初発菌数	1.6x10 <sup>5</sup>		1.4x10 <sup>5</sup>	
対照菌数	2.0x10 <sup>7</sup>	3.2x10 <sup>9</sup>	9.1x10 <sup>5</sup>	2.4x10 <sup>6</sup>
無添加品	2.8x10 <sup>5</sup>	1.9x10 <sup>5</sup>	4.1x10 <sup>5</sup>	6.2x10 <sup>3</sup>
AG300 1%添加	3.7x10 <sup>4</sup>	3.0x10 <sup>2</sup>	4.1x10 <sup>4</sup>	<10
AGZ330 1%添加	2.1x10 <sup>3</sup>	<10	5.2x10 <sup>3</sup>	<10

### 9.4 天然皮革への応用

アクリルエマルジョンにノバロンAG300を分散させ、ディッピングにより、天然皮革に1wt%付着させた。図4に、水虫の原因菌である白せん菌を用いた防黴試験後の写真を示した。無添加のものは、試験片表面に著しく白せん菌が増殖しているが、ノバロンを添加したものは、発育が認められなかった。なお、試験は寒天平板培地に試験片を置き、試験菌株の分生子懸濁液を噴霧し、温度28~30℃、相対湿度85%以上で21日間培養することにより行なった。

銀系の無機抗菌剤は、表6からもわかるが、一般に防黴効果はあまり高くない。しかし製品の種類、添加量、使用環境などによっては優れた防黴効果を示す。

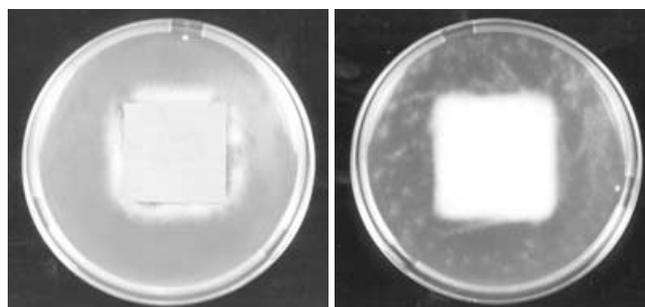


図4 天然皮革の防黴試験結果

### 9.5 砂場用抗菌砂

最近、公園や学校の砂場における犬や猫の糞からの菌による汚染が問題となっており、フェンスによる囲いや夜間シートで覆うなどの対策を行なっているところもある。抗菌砂は、

表16 AGZ330が1%付着の抗菌砂のフィールド試験結果

場所	検査項目	試験前	2月後	6月後	12月後
A	大腸菌群最確数	2.4 × 10 <sup>2</sup> ヶ/g	3.6	3.6	7.3
	黄色ブドウ球菌	3.1 × 10 <sup>5</sup> CFU/g	<10	<10	<10
B	大腸菌群最確数	1.1 × 10 <sup>3</sup>	7.3	7.3	28
	黄色ブドウ球菌	2.5 × 10 <sup>3</sup>	<10	<10	<10
C	大腸菌群最確数	2.4 × 10 <sup>2</sup>	3.6	3.6	3.6
	黄色ブドウ球菌	1.1 × 10 <sup>4</sup>	<10	<10	<10
D	大腸菌群最確数	1.1 × 10 <sup>4</sup>	6.2	未	未
	黄色ブドウ球菌	4 × 10 <sup>3</sup>	<10	未	未

試験は小中学校等の運動場で、抗菌砂を表層に2%配合した砂場で実施、評価は公的試験機関に依頼

砂の表面に抗菌剤を特殊処理によりコーティングしたものである。

AGZ330を1%付着させた抗菌砂を通常砂に2%配合し、砂場の表層に入れたフィールド試験結果を表16に示した。使用条件により違いはあるが、1年程度の効果が確認されている。

10 応用における留意点

抗菌加工品の開発において、必要な抗菌性能の付与に加えて、特に次の2点に留意する必要がある。第一は安全性の検討である。原体はもとより、抗菌加工製品での確認が必要であり、使用用途における法規制、自主基準等の有無と適合確認、それが無い場合は、製品メーカー自身で安全性に対し考え方を十分整理して実用化することが必要である。

第二は、抗菌剤使用による本来の製品機能の低下の有無の確認である。特に樹脂や繊維の着色・変色が最大の留意点である。ノバロンは銀イオンが強固に結合しており溶出が非常に少ないため、樹脂等の着色・変色は起こりにくい、銀を含む無機系抗菌剤は本質的にすべて着色・変色の危険性を有している。その機構として、遊離した銀化合物そのものによるものと、触媒的に作用し、樹脂を着色・変色させる2つが考えられる。樹脂の中に、抗菌剤から銀を遊離させたり、銀と共有結合や配位結合を起こす化合物が生成しやすい添加剤や不純物を含んでいると、その危険性は増大する。これまでの検討で、特定の界面活性剤やメルカプト化合物などが変色を助長させる化合物であることがわかっている。着色・変色を抑制する方法として、第一は適切な抗菌剤、樹脂や添加剤を選定することである。第二は変色防止効果のある薬剤の併用である。変色機構は様々であるため、それぞれの状況により薬剤を使い分ける必要がある。効果の期待できる薬剤として、熱安定剤、紫外線吸収剤、金属キレート剤、イオン交換体等がある。

また、実際の製品において、製造工程、保管工程、実使用条件を想定し、着色・変色の有無を確認しておくことが肝要である。極端な例として、梱包に用いる各種材料の影響により変色することも考えられる。

我々は、銀系無機抗菌剤による変色を防止する技術に対し多くの蓄積があるが、新たに耐変色性の高いグレードを開発

表17 耐変色グレードノバロン添加ポリプロピレンの熱変色試験ならびに抗菌性試験

サンプル	熱変色試験							抗菌力試験		
	ストレート成形品			滞留成形品(5分)			色差	初発菌数	対照菌数	試験菌数
	L <sub>s</sub>	a <sub>s</sub>	b <sub>s</sub>	L	a	b				
ノバロン無添加品	49.5	-0.9	-4.6	48.0	-0.6	-4.1	1.6	3.3 × 10 <sup>5</sup>	1.9 × 10 <sup>6</sup>	3.2 × 10 <sup>6</sup>
ノバロンAGZ330 0.5%添加	60.0	-1.0	-4.4	55.4	-4.1	9.6	15.1			<10 × 10 <sup>2</sup>
耐変色グレード 0.5%添加	55.8	-0.5	-5.4	54.5	-1.0	-2.9	2.8			2.0 × 10 <sup>2</sup>

した。表17は通常のノバロングレードでは熱変色を起こす特定のPP樹脂に対して行なった試験結果である。抗菌力は既存グレードと同等であり、しかも熱変色が抑制されていることがわかる。PP以外にもABS、ポリアミド樹脂や、さらには各種塗料においてもその効果が確認されている。

8 おわりに

最近、異常とも思えるほど抗菌ブームが高まっている。抗菌製品は、すべての人々にとって快適な生活環境を実現するためにはなくてはならないものであるが、何故こんなものまで抗菌なの？というものも正直なところ見受けられる。21世紀に向けて、本当に必要な抗菌製品の健全な市場を形成していくこと、抗菌性能の判定基準や安全性の基準を整備していくこと、そして抗菌剤に対する正しい理解と使い方を消費者にわかりやすく説明していくことが抗菌剤メーカー、加工品メーカーの責務であると認識し、抗菌製品の発展に寄与していく所存である。

引用文献

- 1) 芝崎勲,「微生物制御用語事典」, 文教出版(1985)
- 2) 松本幹治,「新殺菌工学実用ハンドブック」,p.467,サイエンスフォーラム(1991).
- 3) 高麗 寛紀,中河 貴世,山田 幸生: 結晶中に銀イオンを担持したリン酸ジルコニウムセラミックスの抗菌特性,防菌防黴誌,21(2),77(1993).
- 4) H.Korai,Y.Manabe and Y.Yamada: Mode of Bactericidal Action of Zirconium Phosphate Ceramics Containing Silver Ions in the Crystal Structure, 防菌防黴誌,22(10),595(1994).
- 5) 大谷 朝男編,「多様化する無機抗菌剤と高度利用技術」, p.61,アイピーシー(1997).