

セラミック釉薬中に存在する Ag の抗菌機構の解明 Mechanism of anti-bacterial activity of silver in ceramic glaze

山崎 悟^a, 井須 紀文^a, 加藤 嘉洋^a, 阿潟浜 篤志^a, 沼子 千弥^b,

中平 敦^c, 小野木 隆正^c

Satoru Yamazaki^a, Norifumi Isu^a, Yoshihiro Kato^a, Atsushi Agatahama^a, Chiya Numako^b,

Atsushi Nakahira^c, Takamasa Onoki^c

^a (株) INAX, ^b 徳島大学, ^c 大阪府立大学

^aINAX CORP., ^bTOKUSHIMA UNIV., ^cOSAKA PREF. UNIV.

抗菌機能を持つ衛生陶器の釉薬層に添加された Ag の化学状態と抗菌活性値の影響を XAFS 測定で検討した。抗菌活性値を 0.0~3.3 まで変化させた試料 3 種類の XAFS 測定を行い、その吸収端エネルギーの比較から試料中の Ag は Ag₂O と同じく一価で存在し、活性値と化学状態に関連性はなかった。また XANES スペクトルの形状を詳細に比較すると各試料のプロファイルは Ag₂O と比較して振動が少ないことから、釉薬層中の Ag は結晶性の Ag₂O を形成していないことが示唆された。一方、釉薬層表面と菌の相互作用を検討するため、より表面近傍の化学状態情報を得る目的で転換電子収量法での測定も実施したが、試料表面の帯電によりデータは得られなかった。

キーワード： 抗菌、希少金属、衛生陶器

【背景と研究目的】

抗菌加工されたタイルや衛生陶器の釉薬層には、抗菌剤として Ag が添加されている。Ag は希少金属であり、近年の原料高騰で価格の上昇も大きく Ag を有効利用した抗菌製品の製造は大きな課題となっている。過去の SPring-8 での測定（戦略活用プログラム 2005B0798, 2006B0149）の結果から、抗菌衛生陶器の釉薬層に存在する Ag は一価であることがわかってきた。釉薬への Ag の添加により、衛生陶器の釉薬表面では抗菌作用が発現するが、その発現メカニズムは未だ明確ではなく、同量添加しても抗菌活性値の異なる釉薬層ができる。一方、添加された Ag の化学状態が抗菌活性値に影響していれば、化学状態を制御することで、より低コストでの抗菌衛生陶器の製造が可能になる。そこで本研究では異なる抗菌活性値を示す試料を用意し、Ag-K 端の XAFS 測定により釉薬層に添加された Ag の化学状態を調査した。さらに、抗菌効果が釉薬表面と細菌との相互作用により発現すると考え、より最表面の化学状態を分析するため、表面敏感な転換電子収量法による XAFS 測定も試みた。

【実験】

測定試料 (50mm×50mm×10mm) は衛生陶器製品と同じ方法で作製した。試料表面には厚さ 500 μ m の釉薬層があり Ag が Ag₂O 換算で 0.08wt%含まれている。各試料の抗菌性の評価は JIS Z2801⁽¹⁾ に規定されているフィルム密着法で実施した。JIS では抗菌活性値 2 以上 (24 時間後の生菌数が無加工品と比較して 99%以下) で「抗菌性があり」と規定されている。

衛生陶器の釉薬層に含まれる Ag の XAFS 測定は SPring-8 の BL14B2 で実施した。XAFS 測定には抗菌活性値測定に用いた試料を 10mm×10mm×10mm に切断して用いた。測定は斜入射蛍光 XAFS 測定法で、検出器に多素子 SSD を用いて行った。衛生陶器の釉薬層はアルミノシリケートを中心としたガラスとなっており、その主成分として SiO₂、Al₂O₃、CaO、ZrO₂ などが 2~50%のオーダーで含まれている。Ag-K 端の XAFS 測定でのバックグラウンドを低減するため、50 μ m の Pd フィルターとソーラースリットおよびアルミ箔を設置した。また、標準試料として、Ag(I₂O) 粉末、Ag(I+III)O 粉末および金属銀 Ag(0)を用いて同様の方法で測定した。

一方、転換電子収量法での測定は、He 雰囲気下、印加電圧 500V で行った。試料は 10mm×10mm×2mm のバルク体を用い、カーボンテープで電極と試料表面を導通させて測定した。

【結果および考察】

抗菌活性値を 0.0~3.3 まで変化させた試料 3 種類の XAFS 測定結果 (XANES スペクトル) を標準試料である Ag(I₂O)、Ag(I+III)O および Ag(0)と比較して図 1 に示す。

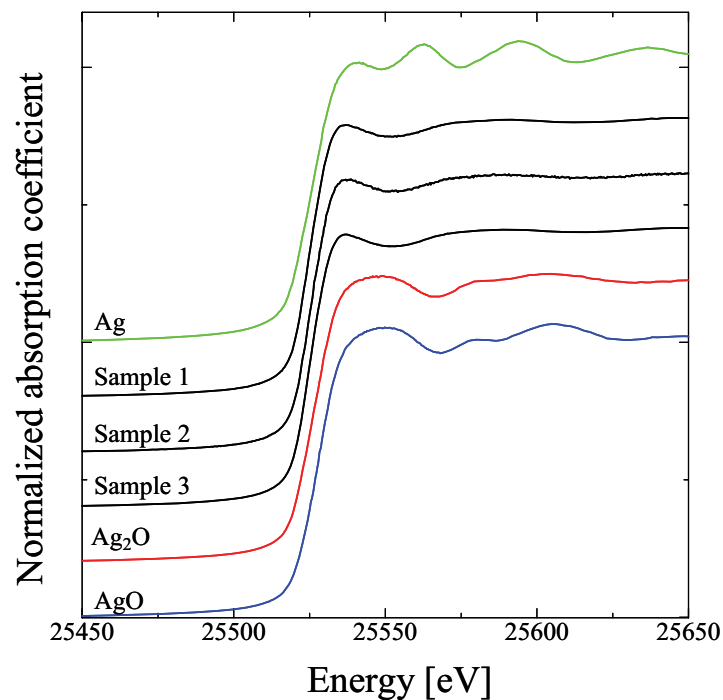


図 1 Ag-K 吸収端の XANES スペクトル

抗菌活性値が異なる試料を測定した結果、XANES スペクトルは一致していた。また、表 1 に試料 1～3 および標準試料の吸収端エネルギーを抗菌活性値と共に示す。抗菌活性値が異なる 3 試料の吸収端は 25519.5～25519.8eV であり、Ag(I)₂O の吸収端エネルギー25519.4eV とほぼ一致した。一方で Ag の吸収端は 25518.2eV、Ag(I+III)O は 25521.0eV であり、試料中の Ag は Ag(I)₂O と同じく一価で存在していると考えられる。しかしながら XANES スペクトルの形状を詳細に比較すると各試料のプロファイルは Ag(I)₂O と比較して振動が少ないことから、結晶性の Ag(I)₂O は形成していないことが示唆された。

表 1 測定試料の抗菌活性値および吸収端エネルギー

サンプル	抗菌活性値	吸収端エネルギー(eV)
Sample 1	0.0	25519.8
Sample 2	1.7	25519.6
Sample 3	3.3	25519.5
Ag(0)	-	25518.2
Ag(I) ₂ O	-	25519.4
Ag(I+III)O	-	25521.0

以上の結果から、抗菌活性に関わらず試料中の Ag は一価で存在していることがわかり、その状態は抗菌活性値に影響していないと考えられる。

次に、転換電子収量法で測定した XANES スペクトルを示す (図 2)。

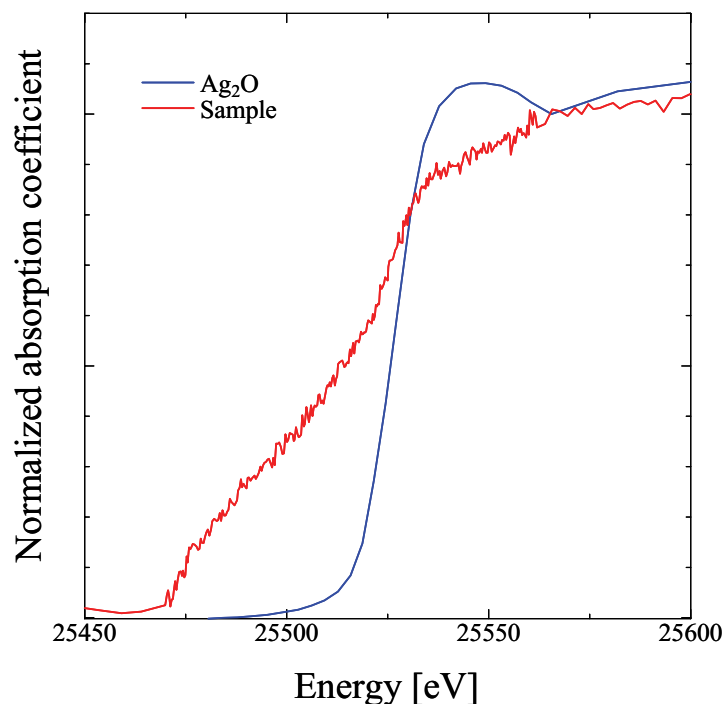


図 2 転換電子収量法により測定した Ag K 吸収端の XANES スペクトル

Ag₂O は蛍光法と一致したスペクトルが得られたが、試料では吸収端におけるジャンプがなだらかになってしまい、蛍光法とは大きく異なるスペクトルが得られた。試料に用いた衛生陶器の釉薬層はほとんど電気を通さないため、試料表面に帯電してしまい正常な測定ができなかったものと考えられる。

【今後の課題】

省資源化や貴金属からの代替を考える上でも、釉薬に添加された Ag の抗菌メカニズム解明は進めていきたい。そのためにも釉薬層最表面の Ag の化学状態の解明を進めるとともに、抗菌試験に使った菌液に注目して、Ag の有無やその状態を明らかにしていきたい。

【参考文献】

1. JISZ2801 抗菌加工製品－抗菌性試験方法・抗菌効果