

《解説》

抗菌性ゼオライト

—バクテキラーの概説—

萩原 技 研 萩原 善 次
鐘紡(株)エステル綿技術部 安藤 藤 聡

1. まえがき

生活環境をとりまく周辺をクリーンにする意味において、抗菌、防カビならびに防臭は静かなブームを迎えている。最近では抗菌衣料、抗菌プラスチック等の製品が市場に出現するようになった。純粋な塩化ビニール樹脂及び共重合体は細菌、カビ類等の微生物に対して抵抗性は大きいとされている。しかしながら個々の用途に適した最終製品を製造するためには、種々の配合剤や添加剤が加えられ、コンパウンドの形になると、微生物被害が発生することは公知の事実である。プラスチック類は細菌やカビに対して抵抗性が大きい材料と一般に考えられていたが、これは伝説にすぎず、カビによる被害例は多数報告されている。これがため、プラスチックの用途によっては防カビ処理が仕様で要求される現状である。ポリウレタン、軟質塩化ビニール製品のカビ等の微生物に起因する劣化は公知であるが、近年に到りエポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ナイロン、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリビニールアルコール系樹脂、ポリエチレンおよびポリプロピレン樹脂、酢酸セルロース、ポリ酢酸ビニール、メラミン樹脂等についても微生物による劣化現象が確認されている。周知のように、各種プラスチック類の成形加工の段階では、酸化防止剤、展延剤、離型剤、滑剤、可塑剤等の助剤や添加剤が使用されているために、プラスチック類は微生物により攻撃を受けて構造劣化しやすい傾向になることは事実である。

上述のような微生物による攻撃により高分子体の構造劣化を防ぐために、また環境の無菌化の目的で、抗菌剤や防カビ剤が市販されている。これらの薬剤は細菌やカビの攻撃を緩和したり、または微生物を破壊乃至死滅させる目的で使用されているが、多くは有機系化合物である。例えばプラスチック関係の防カビ剤としては有機系塩素化合物(PCP^{a)}、

PCMX^{b)}、Prevental A-3^{c)}又はA-4^{d)}、有機銅又は錫化合物(Copper-8-quinolinolate, Tributyltin chloride)。有機砒素化合物(Vinyzene, OBPA^{e)})やTBZ等が挙げられる。

好ましい抗菌・防カビ剤としては、a) 抗菌・防カビ効果が長期間に亘り保持されるが、b) 経時変化が僅少である、c) 無臭である、d) 不揮発性で低蒸気圧である、e) 腐蝕性が少ない、f) 耐熱性が高い、g) 耐候性が優れている、h) 殆ど溶出し、i) 人畜に対し無害である、j) 少量の使用で効果が挙げられる、k) 安価である、l) 対象とする物質の物性に影響を与えない、m) 難燃性である、さらにn) 構造的に安定で有害ガス等を発生しない等の諸条件を満たすことが必要である。ところで、市販の抗菌剤・防カビ剤の大部分は有機系化合物が使用されているが、一方我々の開発した抗菌・防カビ剤は無機系のゼオライトを母体として、これに抗菌又は殺菌性の金属イオンの単独又は複数以上をイオン交換吸着させて上記の所定量を安定にゼオライト母体に保持させたものである。所謂抗菌性ゼオライト¹⁾〔商品名：バクテキラー(Bactekiller)；結晶質〕は前述した抗菌・防カビ剤に必要な条件を具備しているものであり、併せて防臭、脱臭等の効果も有するものである。以下に抗菌性ゼオライトについて、その概要を説明する。

2. 抗菌性ゼオライト(バクテキラー)の構成

筆者の開発した抗菌ゼオライト²⁾は天然もしくは合成ゼオライトを担体とし、該ゼオライト($xM_2O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$)のイオン交換可能な金属(M)の一部又は実質上全部が、殺菌性を有する銀、銅、

a) Pentachloro phenol; b) P-chloro-m-xylenol; c) N-(trichloromethylthio) phthalimide; d) N,N-dimethyl-N'-phenyl-(N'-fluorodichloro-methylthio)-sulfamide; e) 10,10'-oxybisphenoxarsine

亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム及びクロムからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属イオンにより置換されてなるものである。前記の抗菌性の金属イオンは単独又は2種以上の複合型が使用され、これら金属イオンのゼオライト母体への所定量の吸着はイオン交換法により実施される。抗菌金属の選択や組合せ、またその担体への保持量は抗菌ゼオライトの使用目的、用途等により支配される。

本開発の抗菌・防カビ剤の調製に際して、抗菌～殺菌作用を有する金属イオンの担体としてゼオライトを使用する理由は下記にもとづくものである。周知のように、分子篩作用を有するゼオライトは多孔質で比表面積も発達して極めて大である。ゼオライトはその種類により異なった大きさの細孔と空洞を保有しており、三次元の骨格構造を有するアルミノ珪酸塩より構成されている。このような構造をもつゼオライトに抗菌金属イオンをイオン交換により、所定量保持させた際には、後者は比表面積の大きなゼオライトの交換基に安定に結合されて統計的分布をとり、母体の活性点付近に位置している抗菌金属イオンは活性度の高い状態で、且つ接触表面積の大きい状態で一般細菌やカビ類に対して抗菌乃至殺菌作用を発揮する利点がある。バクテキラーの抗菌スペクトルは広汎であり、その抗菌・防カビ効果は長期間に亘って安定に保持される。

抗菌性ゼオライトの構成素材に使用されるゼオライトとしては、天然品として、例えばチャバサイト (Chabazite; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.2\sim6$; $\sim 5\text{meq/g}$)、モルデナイト (Mordenite; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8\sim 10$; $\sim 2.6\text{meq/g}$)、エリオナイト (Erionite; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6\sim 7$; $\sim 3.8\text{meq/g}$)、クリノプチロライト (Clinoptilolite; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8.5\sim 10.5$; $\sim 2.6\text{meq/g}$)等が挙げられる。一方、合成ゼオライトとしては、A型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.4\sim 2.4$; $\sim 7\text{meq/g}$)、X型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2\sim 3$; $\sim 6.4\text{meq/g}$)、Y型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3\sim 6$; $\sim 5\text{meq/g}$)、ハイシリカゼオライト等が好適な素材として例示される。上記の括弧内の数値は陽イオン交換容量の概略値である。ゼオライト素材としては、多孔質で比表面積が大で、イオン交換容量も大きく、且つ速度論的に見てイオン交換速度の大きなものが望まれる。例示したゼオライト中における抗菌金属イオンの拡散速度は無機質交換体の立場より見れば、ほぼ満足すべきものである。通常の場合、

前述のゼオライト素材(無抗菌性)は粉末～粒状として、これと抗菌金属イオンを含有する塩類溶液のイオン交換を、常温～高温で実施して必要量の抗菌金属イオンの単独又は複数以上をゼオライト母体に保持させてバクテキラーは調製される。

ゼオライトのイオン交換の現象の解明³⁾は有機質のイオン交換体のそれに比較して遅れている。ゼオライトのイオン交換に際しては、ゼオライト結晶の損傷や劣化ならびにゼオライト固相における加水分解を極力防止するために、厳密に調節された条件下で、イオン交換を実施する必要がある。ゼオライトと抗菌性金属イオンのイオン交換に際しても、上述した現象は、しばしば認められる。例えば銅(II)や錫(II)の交換に際して、イオン交換の条件を誤ると、イオン交換吸着の外に、ゼオライト相における金属イオンの加水分解により難溶性の塩基性塩素が固相に析出して抗菌性ゼオライト本来の抗菌性能を低下させる。

3. 抗菌性ゼオライト(バクテキラー)の特性

バクテキラーの主な特性について述べる。

(i) 安全性: バクテキラーの母体に使用されているゼオライトは食品添加物として認められており、また家畜用の飼料添加物として使用されている。またA型ゼオライトを中心に洗剤用ビルダーとしてゼオライトは水中のMgやCa捕捉の目的で今日多量に消費されている。これの安全性や毒性試験については、多くのデーターの集積が行われ、無害であることが判明している。バクテキラー自体抗菌性の金属イオンをゼオライト骨格に保持させたものであるため、安全性は極めて高い。筆者等は、典型的なバクテキラーであるNaAgCuZ (Z=A型ゼオライトの母体)やNaAgCuY (Y=Y型ゼオライトの母体)等を用いて急性毒性試験(マウスの経口投与)を実施し、急性毒性が極めて低いことを確認した(LD₅₀=5000mg/kg超)。また前記の抗菌剤を用いて一次刺激性試験(ウサギ皮膚一次刺激性)を実施し、一次刺激性が極めて低いものと判定された。変異原性試験も、CuZおよびAgZ型のバクテキラーについて実施され、変異原性を有しないものと判定された。これらの試験より、バクテキラーの安全性は高いものと結論される。

(ii) 耐熱性: バクテキラーの耐熱性は有機系の抗菌剤に比較して優れている。耐熱性はバクテキラーの種類や試験雰囲気により異なるが、少なくとも

350℃付近までは空気雰囲気中で安定である。従って、通常の抗菌フィルターとして高分子体への添加目的に対しては全く支障はない。抗菌金属として Ag を含有するバクテキラーは、350℃付近までは構造的に安定であるが、さらに昇温にともない構造変化が認められ、酸化物のピークが X線回折で認められる。抗菌金属として銅を主体とするバクテキラーは、少なくとも 450~500℃付近まで安定であるが、一方亜鉛を主体とするものは、前記のバクテキラーより耐熱性は高く、構成素材のゼオライトの耐熱温度付近まで安定である。2種以上の抗菌金属を複合させた抗菌性ゼオライト、例えば NaAgCuZ, NaAgCuZnY 等を使用することにより耐熱性はより増大し、Ag にもとづく色調の変化、褪色は防止される方向に作用する。

(iii) 多孔性：バクテキラーはゼオライトを担体に行っているため、一般に、多孔性は極めて大きい。多孔度はゼオライトの種類により異なるが、例えばモルデナイト、A、X および Y 型ゼオライトを使用するバクテキラーでは、比表面積は 320~650 m²/g に達する。

(iv) 分散性：バクテキラーは粉末 (0.3~10 μm) で使用する際には、それらの分散性は良好である。対象とする高分子体の種類やその特性により使用する抗菌剤の粉末の粒度分布、処理温度 (活性化温度) 等は調整される。粉末の分散性が優れているため、高分子体へバクテキラーを 5% 以下均一に分散させる目的で特定の分散剤、例えば金属石けん等を添加する場合は稀である。

(v) 安定性：バクテキラーは無機系化合物より構成されるために構造的に安定である。またその蒸気圧も僅少で、保存中の損失は全くない。一般のゼオライトと同様に吸湿性があるので湿気をさけて保存した方がよい。バクテキラーを加熱活性化すれば水分は容易に除去される。銀を主体とする抗菌剤は、紫外線の影響も若干受ける傾向にあるので、日光をさけて保存した方がよい。次に抗菌金属イオンは、単なる物理的吸着と異なり、ゼオライトの交換基にイオン交換により安定に固定されるので、抗菌金属の母体よりの離脱は殆ど見られない。例えばバクテキラー含有水溶液中に於ける抗菌金属の水溶液相の量は数 ppb~数十 ppb 程度に過ぎない。かかる状態で依然強力な抗菌・防カビ作用が発揮される。

(vi) 経時変化：本抗菌剤は無機系化合物より構成されるため、有機系のそれに比較して、経時変化は

殆ど見られない。その抗菌・防カビ効果は長期間に亘って安定に保持される利点がある。

(vii) 臭：本抗菌剤は、何れの種類も無臭であり抗菌・防カビ剤として好適である。さらにバクテキラーを加熱活性化すればゼオライト母体の空洞により臭成分の吸着も併せて行われる利点がある。悪臭等も吸着されると同時に抗菌性金属による触媒作用により分解される現象も筆者は経験している。

(viii) 腐蝕性：バクテキラー粉末は通常その水懸濁液の pH が 6~9 になるように調製されるので腐蝕現象は余り認められない。

(ix) 耐酸・耐アルカリ性：バクテキラーの粉末または粒状品、成型品 (球状、ペレット) 等を溶液系の殺菌に使用する場合は pH は 3~9 が好ましい。耐酸性は母体のゼオライトの骨格構造に支配されるが、SiO₂/Al₂O₃ モル比の増大とともに耐酸性は増大する。例えば、A、X、または Y 型ゼオライトを担体とするバクテキラーは、強酸性領域では、抗菌金属イオンが H⁺ とのイオン交換で溶出したり、また結晶構造が破壊されたり、さらに酸性度の増大とともに抗菌剤自身が溶解する。SiO₂/Al₂O₃ ≒ 10 のモルデナイトを母体とする抗菌剤の耐酸性は大であり、3N 強酸溶液中でも母体の損傷は僅少である。しかしながら、酸性度に応じて固相の Ag⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Sn²⁺ 等の抗菌金属イオンは水溶液相に溶出してくる。溶出量は金属イオンの水和状態やゼオライト母体の構造により左右される。本抗菌剤使用時には pH 3~9 が好ましい領域と既述したが、上限値を越えるアルカリ域では、ゼオライトの構造は安定であるが、アルカリ度の増大に伴い、抗菌金属イオンとアルカリの反応で、難溶性塩が固相に析出して、バクテキラーの抗菌能を低下させる。筆者は抗菌剤と高分子体の相互作用を防止したり、抗菌剤の耐酸・耐アルカリ度を増大させたり、またはその疎水化を実施する目的でシリコン系や弗素系コーティング剤を用いて抗菌剤に数ミクロンの皮膜形成や濡れを与えることにより可成りの効果があることを見出した。かかる抗菌剤のコーティングを実施しても、その抗菌機能は殆ど低下しないことを確認している。

(x) 抗菌フィルター：本抗菌剤を抗菌・防カビを目的とした抗菌フィルターとして高分子体へ添加する場合は、通常 0.3~3%、多くても 5% 以下で十分に効果が見られる。高分子体全体に亘り均一に練り込んだり、または高分子体の表面層に抗菌剤の分布を多

くしたりする方法がある。上記の抗菌剤の使用範囲では、高分子体の物性や特性に殆ど影響を与えない。高分子体にバクテリアを含有させることにより、高分子体自身が抗菌・防カビ化されるのみならず、高分子体と接触している気相や液相に対しても殺菌作用が発揮される利点がある。

(XI) 使用量：本抗菌剤の使用量は、その種類や用途により異なるが、通常の場合、少量の添加で済む利点がある。抗菌剤は粉末、成型体、またはマスターバッチの形態で供給される。

(XII) 抗菌スペクトル：バクテリアの種類や使用量により、抗菌・防カビ効果の程度は異なるが、一般細菌やカビ類の真菌に対しても本剤は効果を発揮し、これの抗菌スペクトルは広汎といえる。筆者は約100種の細菌やカビ等の微生物を用い本剤の効果を試験した。その結果多くの微生物に対する顕著な効果を確認した。一般細菌中 *Pseudomonas aeruginosa* に対しては、他の抗菌剤に見られない殺菌効果を示し、一方 *Aspergillus niger* や *Aspergillus flavus* 等に対しても優れた抗菌効果をバクテリアは発揮している。通常細菌の増殖を抑制したり、または死滅させる目的では、本剤の使用量は少量で済むが、反面真菌に対して顕著な殺菌効果を挙げるためには、その使用量は、前者の場合より多量を必要とする傾向にある。

4. 抗菌力の評価

本抗菌剤、本抗菌剤を含有する高分子体および本抗菌剤含有の懸濁液又はスラリー等の抗菌力の評価試験の方法として、a) MIC 値の測定、b) 発育阻止帯(ハロー)の形成、c) 菌数の経時変化(死滅率)、d) 繊維製品衛生加工協議会のシェークフラスコ法による死滅率の測定、また e) カビ抵抗性試験としては、主として JIS Z 2911 および ASTM G-21 にもとづく試験が、副的に MILE-5272 に準ずる試験も実施して来た。

(i) MIC：典型的な複合型バクテリア粉末の菌株(約30種)に対するMIC(発育阻止最低濃度；Minimum Inhibitory Concentration)値を表1に示した。表記した本剤 KS-1-4 は A 型ゼオライト(NaZ)のイオン交換可能な Na^+ の一部を Ag^+ および Cu^{2+} で置換して調製されたものであって、NaAgCuZ 微粉末(平均粒子径 $D_{av}=1.3\mu\text{m}$)中の $\text{Ag}=3.69\%$ 、 $\text{Cu}=6.01\%$ (無水基準)である。85-K-18 は Y 型ゼオライト(NaY)のイオン交換可能な Na^+

の一部を Ag^+ および Cu^{2+} で置換して調製されたものであって、NaAgCuY 微粉末($D_{av}=0.65\mu\text{m}$)中の $\text{Ag}=2.70\%$ 、 $\text{Cu}=10.06\%$ (無水基準)である。さらに R-2-C₃ は NaAgZnZ 微粉末($D_{av}=1.5\mu\text{m}$)であって $\text{Ag}=2.62\%$ 、 $\text{Zn}=12.11\%$ (無水基準)を含有している。*Escherichia coli*(大腸菌)、*Staphylococcus aureus*(黄色ブドウ球菌)及び *Pseudomonas aeruginosa*(緑膿菌)等の一般細菌に対しては MIC 値は小さく、一方 *Aspergillus niger* や *Aspergillus flavus* 等のカビ類に対してはそれは前者より大きい傾向を示す。

表1 抗菌性ゼオライト(バクテリア)の MIC 値

Bacteria	unit : ppm		
	Biocidal Composition*		
	KS-1-4	85-K-18	R-2-C ₃
<i>Bacillus cereus</i>	125	250	125
<i>Escherichia coli</i>	250	250	125
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	125	125	125
<i>Staphylococcus aureus</i>	250	250	250
<i>Streptococcus faecalis</i>	250	250	250
<i>Bacillus Subtilis</i>	250	250	250
<i>Hicrococcus flavus</i>	250	250	125
<i>Enterobacter aerogenes</i>	125	250	125
<i>Lactobacillus casei</i>	250	250	250
<i>Aspergillus niger</i>	1000	1000	500
<i>Aureobasidium pullulans</i>	500	2000	500
<i>Chaetomium globosum</i>	1000	1000	500
<i>Candida albicans</i>	500	250	250
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	250	500	250
<i>Cladosporium herbarum</i>	500	1000	500
<i>Penicillium citrinum</i>	500	500	250
<i>Alternaria alternata</i>	500	500	250
<i>Fusarium moniliforme</i>	500	1000	500
<i>Fusarium oxysporum</i>	1000	>2000	500
<i>Rhodotorula glutinis</i>	500	1000	500
<i>Aspergillus flavus</i>	1000	>2000	1000
<i>Geotricum candidum</i>	1000	1000	500
<i>Hucor racemosus</i>	500	500	500
<i>Hyrothecium verrucaria</i>	250	125	125
<i>Penicillium nigricans</i>	1000	500	500
<i>Paecilomvces variotii</i>	1000	1000	500
<i>Rhizopus nigricans</i>	250	250	250
<i>Trichoderma viride</i>	1000	2000	500
<i>Curvularia trifolii</i>	250	2000	125

*Bacteciller:

KS-1-4 (NaAgCuZ) : 88-K-18 (NaAgCuY) :
R-2-C₃ (NaAgZnZ) :

表2 抗菌剤のMIC値の比較

菌 株	抗 菌 剤			
	バイナジン	TBZ	プレベントール	バクテキラー
<i>Escherichia coli</i> (大腸菌)	1000	>2000	500	125
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (緑膿菌)	2000	>2000	1000	125
<i>Staphylococcus aureus</i> (黄色ブドウ球菌)	15.6	>2000	62.5	250
<i>Candida albicans</i> (カンジダ菌)	15.6	>2000	3.9	250
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (パン酵母)	15.6	125	3.9	250
<i>Gliocladium virens</i> (カビの1種)	12.5	3.13	>100	250

(註) バイナジン(ベントロン社); TBZ(メルク社); プレベントール(バイエル社);
バクテキラー(R-2-C₉: NaAgZnZ型抗菌剤)

次に有機系の抗菌剤とバクテキラーのMIC値の比較を表2に示した。表記した4種の抗菌剤のMICの測定は、全く同一条件で実施されたものである。市販のバイナジン(ベントロン社)、TBZ(メルク社)およびプレベントール(バイエル社)は、防カビ剤として著名であるが、これらの抗菌剤に比較して本抗菌剤は、一般細菌類に対するMIC値はより低く、一方カビ類に対しては後者は前者より高い傾向を示している。

(ii) バクテキラー単体の抗菌力: 筆者は各種のバクテキラーの粉末や成型体を用いて、前述した方法で抗菌力の試験を実施して細菌やカビ類に対する評価データを蓄積して来た。抗菌金属はAg, Zn又は銅および前記の複合体よりなるバクテキラーの乾燥粉末ならびに焼成粉末の抗菌力の評価結果を表3に例示した。表中の抗菌剤の主な構成を下記に記載する。

- B-1: Ag-clinoptilolite [$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 9.5$;
Ag=2.28% (無水基準)]
B-2: Ag-mordenite [$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$;
Ag=2.26% (無水基準)]
B-3: AgZ [A型ゼオライト(NaAgZ); $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.9$; Ag=3.78% (無水基準)]
B-4: AgY [Y型ゼオライト(NaAgY); $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$; Ag=2.64% (無水基準)]
B-5: AgX [X型ゼオライト(NaAgX); $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.33$; Ag=3.32% (無水基準)]
B-6: ZnZ [A型ゼオライト(NaZnZ); $\text{SiO}_2/$

- $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.9$; Zn=11.14% (乾燥基準)]
B-7: CuZ [A型ゼオライト(NaCuZ); $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.9$; Cu=6.36% (乾燥基準)]
B-8: AgCuZ [A型ゼオライト(NaAgCuZ);
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.9$; Ag=1.42%;
Zn=6.82% (乾燥基準)]
B-9: AgZn-chabazite [$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 4$;
Ag=0.91%; Zn=2.85% (無水基準)]
B-10: AgCuZnZ [A型ゼオライト
(NaAgCuZnZ); $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$;
Ag=1.29%; Zn=6.36%; Cu=7.84%
(無水基準)]

表示したように、B-1~B-10の何れの抗菌剤粉末も、*Staphylococcus aureus* や *Escherichia coli* に対しては抗菌力が明らかに認められた。一方 *Pseudomonas aeruginosa* に対しては、B-6を除く他の抗菌性組成物は抗菌効果を示している。*Candida albicans* に対してはB-1~B-5およびB-8~B-10は抗菌力を示すが、B-6およびB-7は抗菌力が認められない。さらに表3に記載したと同じバクテキラーを用いて、真菌 *Aspergillus flavus* に対する死滅率を測定した結果、B-1~B-5およびB-8~B-10の抗菌剤では死滅率は100% (30℃で24時間作用)に達しており、B-6およびB-7抗菌剤使用時は、30℃、24時間の作用時点で *Aspergillus flavus* の死滅率は、表記のように、それぞれ88%および95%である(表4参照)。比較例-AおよびBは、それぞれ塩基性炭酸亜鉛(5ZnO

表3 バクテキラー単体粉末の抗菌力の評価

バクテキラーの種類	使用時の形態と D_{av} *	Staphylococcus aureus	Escherichia coli	Pseudomonas aeruginosa	Candida albicans
B-1	乾燥粉末 ($D_{av} = 1.1 \mu\text{m}$)	○	○	○	○
B-2	乾燥粉末 ($D_{av} = 0.9 \mu\text{m}$)	○	○	○	○
	焼成粉末 ($D_{av} = 0.9 \mu\text{m}$)	○	○	○	○
B-3	乾燥粉末 ($D_{av} = 0.9 \mu\text{m}$)	○	○	○	○
B-4	乾燥粉末 ($D_{av} = 0.6 \mu\text{m}$)	○	○	○	○
B-5	焼成粉末 ($D_{av} = 1.2 \mu\text{m}$)	○	○	○	○
B-6	乾燥粉末 ($D_{av} = 1.0 \mu\text{m}$)	○	○	×	×
B-7	乾燥粉末 ($D_{av} = 0.9 \mu\text{m}$)	○	○	○	×
B-8	乾燥粉末 ($D_{av} = 1.1 \mu\text{m}$)	○	○	○	○
	焼成粉末 ($D_{av} = 1.1 \mu\text{m}$)	○	○	○	○
B-9	乾燥粉末 ($D_{av} = 1.3 \mu\text{m}$)	○	○	○	○
B-10	乾燥粉末 ($D_{av} = 1.1 \mu\text{m}$)	○	○	○	○

○：抗菌力あり；×：抗菌力なし；* D_{av} ＝平均粒子径

表4 バクテキラーを用いて真菌に対する死滅率の測定

バクテキラーの種類	使用時の形態と D_{av} *	死滅率(%)
B-1	乾燥粉末 ($D_{av} = 1.1 \mu\text{m}$)	100
B-2	乾燥粉末 ($D_{av} = 0.9 \mu\text{m}$)	100
	乾燥粉末 ($D_{av} = 0.9 \mu\text{m}$)	100
B-3	乾燥粉末 ($D_{av} = 0.9 \mu\text{m}$)	100
B-4	乾燥粉末 ($D_{av} = 0.6 \mu\text{m}$)	100
B-5	乾燥粉末 ($D_{av} = 1.2 \mu\text{m}$)	100
B-6	乾燥粉末 ($D_{av} = 1.0 \mu\text{m}$)	88
B-7	乾燥粉末 ($D_{av} = 0.9 \mu\text{m}$)	95
B-8	乾燥粉末 ($D_{av} = 1.1 \mu\text{m}$)	100
	焼成粉末 ($D_{av} = 1.1 \mu\text{m}$)	100
B-9	乾燥粉末 ($D_{av} = 1.3 \mu\text{m}$)	100
B-10	乾燥粉末 ($D_{av} = 1.1 \mu\text{m}$)	100
比較例-A	微粉末	0
比較例-B	微粉末	0

* D_{av} ＝平均粒子径；使用菌株(表3参照)

・ $2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) および塩基性炭酸銅〔 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 〕の微粉末を用いて、Aspergillus flavusの死滅率を測定したものであるが、何れの塩基性塩も30℃、24時間経過時点で死滅率は0%で効果が全くないことが分る。この結果と、B-6およびB-7の結果を比較すれば、バクテキラーの抗菌効果は明白である。

次に本抗菌剤の成型体の抗菌力評価例を表5に示した。この場合は、P-11 (NaAgX; Ag=1.62%), P-12 (NaAgZ; Ag=0.078%), P-13 (NaAgZnZ; Ag=0.91%; Zn=5.87%), P-14 (NaCuY; Cu=6.92%), P-15 (NaAgY; Ag=2.06%)およびP-17 (NaCuZ; Cu=2.96%)のペレット状またはビーズ状の成型体が使用された。前記の抗菌金属の分析値は無水基準で表示されている。死滅率の測定例を表6に示したが、Aspergillus flavusに対して、ペレット、ビーズ等の形状の如何を問わず本抗菌剤は好ましい殺菌効果を有することが分る。

抗菌性ゼオライト成型体を用いた通水試験について

表5 バクテキラー成型体の抗菌力の評価例

バクテキラーの記号	成型体の形状	Staphylococcus aureus	Escherichia coli	Pseudomonas aeruginosa	Candida albicans
P-12	1/16" ペレット	○	○	○	○
	同上粉砕品	○	○	○	○
P-13	1/16" ペレット	○	○	○	○
	同上粉砕品	○	○	○	○
P-14	1/8" ペレット	○	○	○	×
P-17	1/8" ペレット	×	○	○	×

○：抗菌力あり；×：抗菌力なし

表6 バクテキラー成型体を用いて真菌に対する死滅率の測定

バクテキラーの記号	成型体の形状	死滅率(%)*
P-11	1~2mm ビーズ	96
	3~5mm ビーズ	96
	1~2mm ビーズの粉砕品	100
P-13	1/16" ペレット	100
	同上粉砕品	100
P-15	1/16" ペレット	98
	1/8" ペレット	97
	1/16" ペレットの粉砕品	100
P-17	1/8" ペレット	83

(註) 使用菌株：Aspergillus flavus

* 30℃-24 hrs 作用

表7-A 通水試験(脱塩水)

溶出液量 (l)	溶出液中の銀濃度 (ppb)
10	5
248	7
115	6

表7-B 通水試験(水道水)

溶出液量 (l)	溶出液中の銀濃度 (ppb)
20	6
51	6
154	5

表7-C 真菌の死滅率の測定

被検体	死滅率(%)
3~5mm ビーズ(P-11)	100
同上品の水道水による通水試験終了品	91

て言及する。表6記載のP-11〔3~5mm ビーズ；NaAgX； \bar{C} =3.76 kg/ビーズ(圧縮強度)；Ag=1.62%〕成型体をカーラムに充填して25~30mm/minの流速で通水試験を行なった。水としてはイオン交換法により得られた脱塩水と水道水の両方を使用した。カーラムよりの流出液中のAgは表7-A & Bに記載したように、数ppbに過ぎない。また154l通水後の抗菌ペレットのAspergillus flavusに対する抗菌力の劣化は僅少である(表7-C)。

次に、0.1%以上のAgを含む一連の抗菌ゼオライトはTrichophyton mentagrophytes(ハクセン菌)の発育を阻止する。また、これはVibrio parahaemolyticus, Salmonella typhimurium等の食中毒関連菌に対しても阻止帯の形成が見られ、且つこれらの細菌の死滅率は高い値を示している。上記の抗菌剤のVibrio parahaemolyticusに対するMIC値は、62.5ppm、またSalmonella gallinarumに対するそれは12.5ppm(培地：寒天)である。前記の何れのMIC値も、寒天培地の代りにブイヨン培地を使用することにより、さらに1/2以下に低下する。錫、錫-銅および錫-亜鉛を主体とする抗菌剤は防カビ効果を発揮することを付記したい。

(iii) バクテキラーの抗菌機構：抗菌性ゼオライトは多くの細菌やカビ類等の微生物に対して、強力な抗菌~殺菌作用を持っているが、その作用機構は複雑であり、その解明は今後の研究にまつ所が多い。多孔質のゼオライト母体に保持されている抗菌金属の触媒作用にもとづく活性酸素(O)の殺菌作用即ち活性酸素説も考えられる。これを立証するためには、酸素トレーサー等を使用する基礎研究の積み重ねが必要である。多孔性で、比表面積の発達したゼオライト母体に保持されている抗菌金属は容易に解離して金属イオンを放出する($M'Z \rightleftharpoons M' + Z$ 但し $M'Z$ は抗菌性ゼオライトを表わし、 Z はゼオライ

ト母体を、また M'^* は抗菌金属イオンを表わしている)。 M' イオンは三次元構造を持ったゼオライトの活性点付近に位置して励起状態にあり、イオン密度が高い状態で、また接触面積も大きい状態で細菌類と接触されるので抗菌～殺菌作用が強力に長期間に亘って行われると考えられる。金属状の銀や銅、またはこれらの化合物（例えば銅塩基性塩、ハロゲン化銀、酸化銀等）の細菌やカビ等の微生物に対する抗菌作用は、前記と同種の銀や銅を含む抗菌性ゼオライトのそれに比較すれば、問題にならぬ程小さいことが筆者により確認されている。

5. バクテキラーの利用分野

抗菌性ゼオライトの応用は、液系の殺菌のみならず、抗菌フィルターとして高分子体への添加等が大いに期待される。高分子体へ我々の開発した抗菌剤バクテキラーを添加する際は、活性化粉末か、マスターバッチ(高濃度のバクテキラー含有の高分子体)の形式で供給するのが使用上便利である。

筆者は抗菌・防臭の合成繊維の開発を始めとして各種高分子体の抗菌化の開発研究を実施して可成りの成果⁴⁾を挙げつつある。前記の高分子体とは、合成あるいは半合成の有機高分子である。例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリアセタール、ABS樹脂、アクリル樹脂、ふっ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマーなどの熱可塑性合成高分子、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性合成高分子、レーヨン、キュプラ、アセテート、トリアセテート等の再生又は半合成高分子等が挙げられる。バクテキラーを使用して高度の殺菌～抗菌効果を必要とする場合は、成形体の表面積をより大きくする方向に保持することが好ましい。かかる方法の一つとして、繊維状に成形することが考えられる。このような観点から、好ましい高分子体は繊維形成性の高分子であって、例えばナイロン6、ナイロン66、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアクリルニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびこれらの共重合体等の合成高分子、レーヨン、キュプラ、アセテ-

ト、トリアセテート等の再生又は半合成高分子が挙げられる。さらに成形体の表面積をより大きくする他の方法として、高分子発泡体や焼結体等に成形することが考えられる。発泡体試作の見地より、好ましい高分子素材としては、例えばポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、ポリ塩化ビニル、アクリルニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂(ABS)、アクリル樹脂、ポリウレタン、ユリア樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ナイロン、ポリビニルアルコール、ビスコースまたはゴムが例示される。これらの発泡用素材中には可塑剤、安定剤、充填剤、酸化防止剤、着色剤、改質剤等が添加されていても支障はない。

さらにバクテキラーを抗菌・防カビの目的で各種の紙へ添加(表面コート又は抄紙段階で添加)したり、塗料、顔料、コーティング剤、ラテックス、結露防止タイル等に添加して優れた効果が挙げられることも確認している。本抗菌剤を抗菌フィルターとして高分子体へ分散させた場合は、高分子体自身を抗菌化させることは勿論であるが、高分子体と接触する外層の殺菌効果もあることは既述した通りである。筆者は40~50 μm のポリエチレン、ポリプロピレン等の抗菌フィルムを試作し、優れた抗菌・防カビ効果を有することを確認している。

写真1は抗菌性ゼオライト(NaAgZnZ)を約0.3%含むウレタン発泡体の電顕写真である。写真には抗菌剤の分布がよく見える。次に抗菌性ポリエチレンフィルム(LDPE)のStaphylococcus aureusおよびAspergillus nigerに対する死滅率の測定例を表8に示した(シェークフラスコ法)。F-BLは空

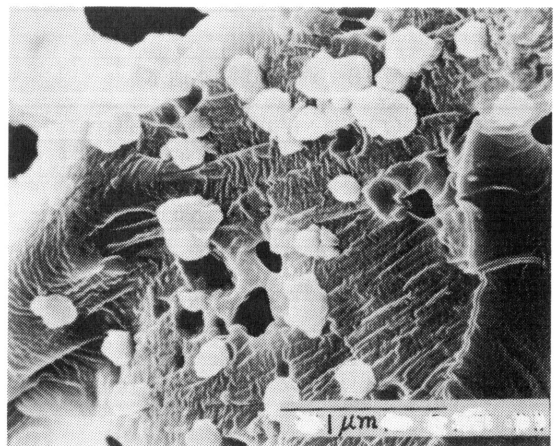


写真1 抗菌ウレタン発泡体

* M' → 拡散 → 細胞膜 → 構造破壊

表8 抗菌ポリエチレンフィルムの評価

LDPE フィルムの 記号	菌 株	死滅率 (%)		
		5	10	24 (hrs)
F-Blank	<i>Staphylococcus aureus</i>	0	0	0
F- 1	"	92.2	100	100
F- 2	"	0	7.4	66.1
F- 3	"	0	16.8	67.6
F-Blank	<i>Aspergillus niger</i>	0	0	0
F- 1	"	25.2	97.6	100
F- 2	"	0	0	0
F- 3	"	0	0	0

F-Blank (F-BL) : 空試験用 LDPE フィルム ;
 F-1 : バクテキラー含有 LDPE フィルム ;
 F-2 & F-3 : 市販の抗菌剤含有フィルム

試験用の LDPE フィルムで抗菌剤は無添加である。F-1 は NaAgCuZ 型を含有する LDPE フィルム [Ag=0.064% ; Cu=0.14% (無水基準)] であり, F-2 および F-3 は市販の抗菌剤を含む LDPE フィルムである。本表の比較よりも, バクテキラーを含有のフィルムは優れた抗菌力を発揮している。さらにバクテキラー-エポキシ樹脂成型体の抗菌力の評価例を表9に表示した。この場合, 抗菌剤としては *Escherichia coli* や *Aspergillus niger* の死滅率は極めて高い。

表9 バクテキラー含有エポキシ樹脂成型体の抗菌力の評価

エポキシ樹脂 成型体の記号	バクテキラー 含有量 (%)	菌 株	死滅率 (%)		
			5	10	24 (hrs)
E-BL (Blank)	無添加	<i>Escherichia coli</i>	0	0	0
E- 3	NaAgZnZ (0.5)	"	85.3	100	100
E-13	NaAgCuZ (0.5)	"	95.7	100	100
E-15	NaAgCuZ (3)	"	100	100	100
E-BL (Blank)	無添加	<i>Aspergillus niger</i>	0	0	0
E- 5	NaAgZnZ (3)	"	0	78.4	99.5
E-13	NaAgCuZ (0.5)	"	0	59.3	93.2
E-BL (Blank)	無添加	<i>Aspergillus flavus</i>	0	0	0
E-23	NaAgCuZ (0.5)	"	0	58.1	100
E-25	NaAgCuZ (3)	"	0	63.5	100

6. 抗菌性繊維

鐘紡では特殊紡糸技術と組み合わせてナイロン・フィラメントとポリエステル綿に練込んだ製品の生産をしている。バクテキラー綿の概要は以下の通り。

(i) バクテキラー綿(ポリエステル綿)の特長

(イ) 優れた抗菌効果

菌, バクテリアの広い種類に効果を示し, 混綿, 混紡が可能である。

(ロ) 耐久性

耐洗濯性良好である。

(ハ) 紡績性及び後次加工性

レグラー綿と同程度の紡績性, 染色性を有している。

(ii) バクテキラー綿の用途例

分野	内 容
ふ と ん	ふとん綿, かた綿, ベットパット
寝 装 品	ふとん側地, シーツ, タオルケット
衣 料	肌着, 靴下, スポーツウェア, 食品・医療関係のワーキング・ウェア
水まわり品	タオル・バスローブ, バスマット
家庭資材	成人用衛材品, 壁布, モップ, 靴用部材
工芸資材	フィルター, フェルト

(iii) ニット品での加工剤 (30番手単糸)

(原料綿) バクテキラー綿 2 デニール×51mm
コットン

(試験法) シェイク・フラスコ法(1時間)

(結果)

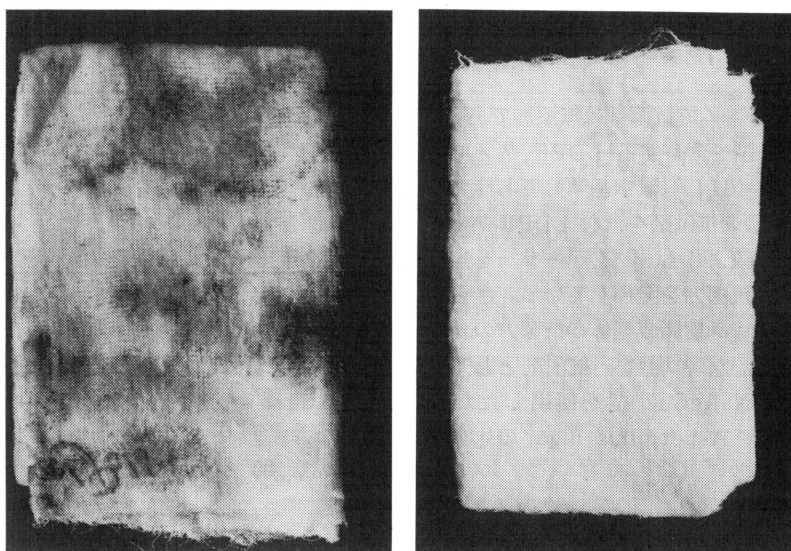
試料		菌名		大腸菌			黄色ぶどう状球菌		
		項目		シェイク前	シェイク後	菌減少率	シェイク前	シェイク後	菌減少率
				コロニー数	—	%	コロニー数	—	%
バクテリア綿 65%	未加工品		8.2×10^4		45.3		2.5×10^5	16.7	
	精練後	1.5×10^5	6.3×10^3		95.8	3.0×10^5	7.2×10^4	76.0	
コットン 35% 混紡品	染色後		3.0×10^2		99.8		1.9×10^5	36.7	
	洗濯30回後		1.1×10^4		92.8		1.9×10^5	36.7	
レギラーエステル 100%	未加工品	2.1×10^5	2.2×10^5		減少せず	1.2×10^5	1.4×10^5	減少せず	

(iv) タオルの湿潤後の状態

A 純綿タオル

B バクテリア綿を緯糸に使用。比率 35wt%。

水道水でぬらし、3ヶ月間ポリエチレン袋に入れて保管したもの。



(A)

(B)

写真 2

抗菌ナイロンフィラメントーリブフレッシュ N[®] の概要は次の通りである。

(i) 菌類に対する抗菌効果

試料 1 リブフレッシュ N[®] 100%

区分	対象菌類	試験液	シェイク直後	シェイク1Hr後		
		コロニー数 (個/ml)	コロニー数 (個/ml)	コロニー数 (個/ml)	菌減少率 (%)	
細菌	グラム陽性菌	黄色ぶどう状球菌(IFO12732)	8.6×10^3	8.6×10^3	2.4×10^3	72.1
		枯草菌(IAM1029)	3.6×10^3	3.6×10^3	1.3×10^3	63.9
	グラム陰性菌	大腸菌(IFO3301)	8.8×10^3	8.8×10^3	3.5×10^2	96.0
		肺炎かん菌(IFO3512)	9.3×10^3	9.3×10^3	10以下	99.9

()内菌株保存機関

対象真菌類	抵抗性
繊維分解菌(IFO6347)	3

判定 3: 試料に菌類の発育が認められない。
 2: " " が全面積の1/3以下。
 1: " " が " の1/3を越える。

試料2 リブフレッシュN[®]混用比率35%
綿65%
前処理 洗濯3回 (JIS L0217, 103)

対象菌類	試験液	シェイク1Hr後	
	コロニー数 (個/ml)	コロニー数 (個/ml)	菌減少率 (%)
大腸菌 (IFO 3301)	1.4×10^4	4.2×10^3	69.3
黄色ぶどう状球菌 (IFO 12732)	1.2×10^4	3.1×10^3	74.2
肺炎かん菌 (IFO 3512)	1.4×10^4	2.6×10^3	81.4

()内菌株保存機関

1. 具体的展開例……試験販売実施中

商品名	組織	素材構成
浴用タオル	織物	(経糸) 綿 40S/2 (緯糸) ×抗菌Ny 70 d/24f/3 >合燃糸 綿 40S/1
キッチン フキン	"	(経糸) レーヨン 20S/1 (緯糸) ×① (抗菌Ny 70 d/24f >合燃糸 綿 40S ②レーヨン 20S ①:②=1:1
カジュアル ソックス	編物	(表) 綿アクリル 40S/2 (裏) × (抗菌Ny 70 d/24f/1 ポリウレタン 40d/1

2. その他商品分野

レッグ分野……パンティーストッキング
インナー分野……肌着, ショーツ
寝装インテリア分野
……シーツ, フトンカバー, ホスπιタル
カーテン, カーペット
水廻り分野……おしぼり, バスマット
ワーキングウェア分野
……食品, 薬品工業, 医療関係でのワーキ
ングウェア
一般資材分野……衛生性を要求される濾布な
ど一般資材

結 び

我々の開発した抗菌性ゼオライト(商品名:バクテキラー)は開発途上にあるが,基礎研究の進展につれて,繊維を始めとして広汎な分野に亘って,その応用が期待されつつある。バクテキラーの概要紹介に際して,一部のデータは,(株)シナネンニューセラミックで測定されたものが引用されている。ここに深く謝意を表わず次第である。

引用文献

- 1) ゼオライトの最新応用技術
ファインシリーズ(CMC), P-245 (第22章 執筆
者:竹林氏), 1986.
- 2) 特願昭59-36142 (特開昭60-81002).
特願昭58-208718 (特開昭60-100504).
- 3) Rodney P. Townsend, *Pure & Appl. Chem.*, **58**,
No. 10, 1359-1366 (1986).
- 4) USP 4,525,410
EP 0116865 B1 (Publication number); Date of
publication of Patent specification: 12.11, 1986 (ヨ
ーロッパ主要国に特許確立) 其の他数十件の特許出願
中.