

抗菌・抗黴粉末ガラス

石塚硝子株式会社 山本 幸一

Powder glass with bacteriostatic and fungistatic functions

Koichi Yamamoto
Ishizuka Glass Co., Ltd.

1. はじめに

一般にガラスは化学的耐久性の優れた材料だが、更に耐久性を向上すべく、組成改良や表面処理の研究がなされている。抗菌抗黴ガラスは逆に化学的耐久性を弱くし、溶媒に溶け易くしたものであり、その溶解速度は水中で瞬時に溶けきるものから、曇や板ガラスのように半永久的に溶けないものまで、その組成を選択することによって自由にコントロールできる¹⁾。

ガラスの特徴の一つに金属イオン状態で担持する性質がある。この特性の代表例が金属イオンによる着色である。ガラス着色に用いる遷移金属は一般に複数の価数を持ち、異なった色を呈する。ガラス着色技術はこの金属イオンの価数コントロール技術とも言える。抗菌抗黴機能を有する銀・銅はガラス中で各々 Ag^+ 、 $\text{Ag}^{(0)}$ と Cu^{2+} 、 Cu^+ 、 $\text{Cu}^{(0)}$ となる²⁾。抗菌抗黴ガラスは Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Cu^+ で担持し、ガラスの溶解と共にこれらの金属イオンを溶出し、その機能を発現する材料である。

銀・銅イオンの抗菌作用は経験的によく知られた事実であり、そのメカニズムは細胞膜障害・酵素伝達系障害・原形質のSH化合物に作用しての生理機能障害と言われている³⁾。

2. 製造方法

硼酸塩、リン酸塩、銀塩、銅塩、酸化還元剤等を十分に混合したものを原料として以下のような

プロセスで製造する。



ガラス中の銀含有量は通常最大3~5 wt% (Ag_2O として)、銅は30~50 wt% (CuO として)であり、これ以上になると全てをイオンとして存在させることが難しくなる。

粉砕・分級は、乾式粉砕法を用いる。そして、用途別に粒径分布を調整する。例えば、プラスチックに練り込んで成型品を得るには最大40 μm以下、繊維に練り込んで紡糸するには最大5 μm以下にする必要がある。

3. 金属イオンの溶出特性

抗菌抗黴ガラスの最大の特徴は金属イオンの溶出速度がコントロール出来ることにある。溶出速度を支配する要因はガラスの組成・粒径、溶媒の種類・温度・流れの状態等である。

Fig. 1~4 にガラス組成・粒径の影響・海水と純水の差、水温の影響を求めた実験例を示す。溶出速度は粒径420~600 μmのガラスを20℃の水中に浸漬し、ガラス1g当たり、1時間当たり溶出する銀・銅のmg数にて評価する。また、溶解速度は1時間当たりの重量減率をもって評価する。

銀含有抗菌抗黴ガラスはその組成を選択することによって0.0001~10 mg/ガラス1g/Hrの

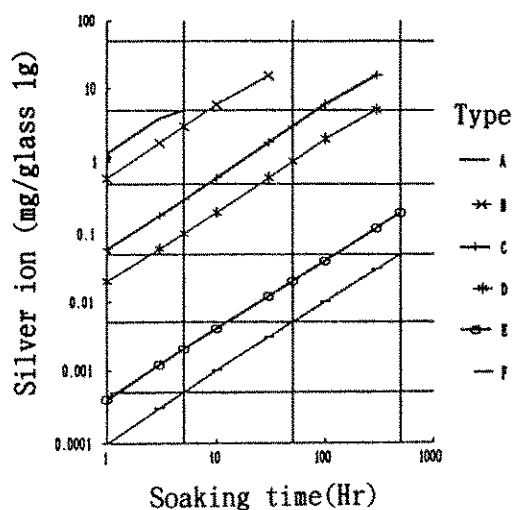


Fig. 1 The relation between glass composition and dissolution

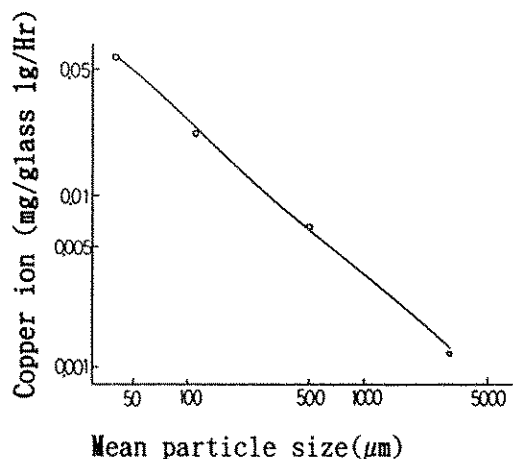


Fig. 2 The relation between particle size and dissolution speed

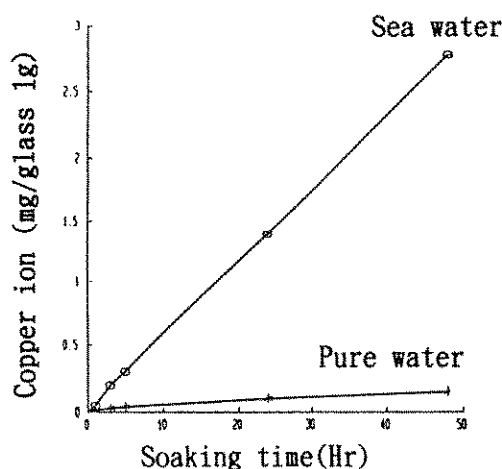


Fig. 3 Copper ion dissolution in the pure and the sea water

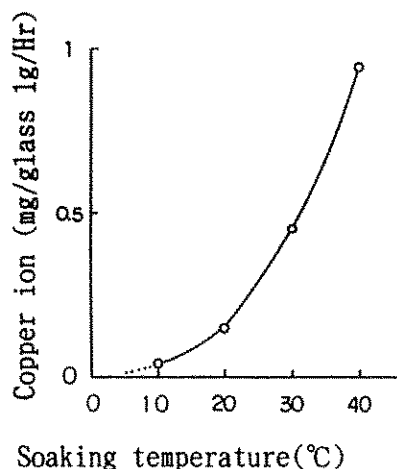


Fig. 4 The relation between solution temperature and dissolution speed

Ag^+ 溶出速度が得られ、他の銀系抗菌剤に比べて広範囲に変化させる。

実際の使用場面では様々な要因が抗菌抗霉ガラスの溶解速度に影響を与えるが、組成選択幅の広さが使用場面の条件に応じた適切な設計を可能にしている。

4. 効果

最小殺菌殺霉濃度 (MBC) は、磷酸緩衝液に菌液、及びガラス粉末を所定量添加後、25°C で振と

うし経時的に生菌数を測定する。また、最小発育阻止濃度 (MIC) は日本化学療法学会法に準拠して測定する。結果を Table 1, 2 に示す。MBC は銀イオン溶出速度にほぼ対応し、大腸菌：黄色ブドウ球菌は 0.2 ppm 以上、黒コウジカビ：青カビについては 50 ppm 以上である。又、MIC は溶出速度の比較的速いものでは菌・黴ともほぼ同程度で 150 ppm である。通常の場合は黴の方が菌よりもより多くの銀イオンが必要であるが、その値は培養条件によって異なる。

5. 安全性

①急性経口毒性はマウスにおいて 5000 mg/kg を単回投与したところ異常や死亡例は認められない。②皮膚一次刺激性は、OECD 化学物質毒性試験指針 (1981) の方法でウサギに何ら刺激反応は認められない。③変異原性は労働省告示 77 号 (昭和 63 年 9 月 1 日) の方法で復帰変異コロニー数の増加は認められず、突然変異誘起性は陰性である。④眼刺激性は、Federal Register (1972) に準拠し、刺激性は認められない。その安全性は十分に証明されている。また樹脂フィルムと複合した場合の食品衛生法による食品包装器具容器の規格試験結果も適合している。

6. 応用例

抗菌抗霉ガラスの応用分野別を Fig. 5 に示す。複合した材料の効果例を以下に示す。

- ①プラスチックへ練り込んだフィルムの抗菌効果
プラスチックの抗菌試験は公的手法がなく、当

社にて実用的でしかも正確な効果を引き出せる方法をとった。菌液 (1/50 普通ブイオン) をプラスチック表面に一樣に接種して、35℃で 24 Hr 培養後、生菌数を測定した結果を Table 3 に示した。十分な効果である。そして、フィルム膜厚に対応したガラス粉末粒径を用いることと、分散性を良くすることにより、ピンホール等欠点は生じない。②プラスチックへ練り込んだボトルの内容液の抗菌効果

プラスチックボトルに種々試験液を満ちし、菌液を入れ、30℃で保存し生菌数の経時変化を実験した結果を Table 4 に示した。十分な効果である。

- ③繊維に練り込んだ不織布の抗菌効果

衣料用繊維に関しては、繊維製品衛生加工協議会の防菌防臭加工製品認定基準があり、この中の一手法 (菌数測定法) により抗菌効果を評価した。結果を Table 5 に示した。布 0.2 g に黄色ブドウ球菌を含む普通ブイオン培養液 0.2 ml を浸し、35℃で 18 Hr 培養後、生菌数を計算し、対照との

Table 1 Example of MBC (24Hr, ppm)

Silver ion dissolution speed	middle
Escherichia coli	0.5
Staphylococcus aureus	0.5
Aspergillus niger	100
Penicillium citrinum	100

Table 2 Example of MIC (ppm)

Silver ion dissolution speed	fast
Escherichia coli	150
Staphylococcus aureus	300
Aspergillus niger	150
Penicillium citrinum	150

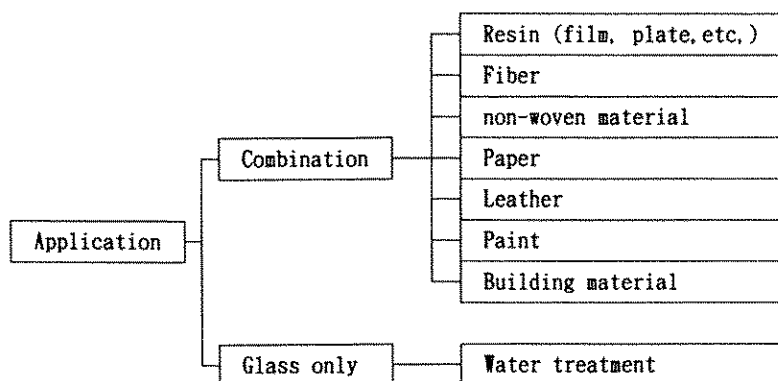


Fig. 5 Application Fields

指数差が1.6以下であり、認定基準をパスしている。

また、繊維径に対応したガラス粉末粒径を用いることと、分散性を良くすることにより、糸切れ等の欠点は生じない。

④布への接着加工品の抗菌効果

ウレタン系接着剤を用いて、綿の布に加工後、繊維製品衛生加工協議会の菌数測定法により評価

した、更に、洗濯10回後も同様に評価した結果をTable 6に示した。認定基準を満足する結果が得られている。

⑤プラスチック練り込み品の抗菌効果

プラスチックの抗菌に関する公的試験法はASTM-G 21があるが、実用的且つ、効果を明確にするため、無機塩培地と1/50ポテトデキストロース培養液に5種混合菌を添加した培地を表面に

Table 3 Change of bacterium attacked on PP film

Samples	S. aureus (cfu/10cm ²)			
	0Hr	6Hrs	24Hrs	48Hrs
Containing 1.0% of glass	2.2×10 ⁵	under10	under10	under10
Comparison	2.2×10 ⁵	9.0×10 ⁴	1.3×10 ⁵	3.6×10 ⁵

(0 Hr: Theoretical number of added bacterium)

Samples	E. Coli (cfu/10cm ²)			
	0Hr	6Hrs	24Hrs	48Hrs
Containing 1.0% of glass	5.2×10 ⁴	under10	under10	under10
Comparison	5.2×10 ⁴	6.4×10 ⁷	1.8×10 ⁷	1.0×10 ⁷

Table 4 Change of Pseudomonas aeruginosa attacked in the bottle

Aqueous solutions	Sample	(cfu/ml)		
		0day	1day	9days
0.9% Sodium chloride	Containig 3% of glass	7.5×10 ³	0	0
	35ml bottle	8.1×10 ³	0	0
	Comparison	8.2×10 ³	1.5×10 ³	0
1/100 Trypticsoy broth	Containig 3% of glass	7.3×10 ³	0	0
	35ml bottle	5.1×10 ³	1	0
	Comparison	8.9×10 ³	upper10 ³	upper10 ³

Table 5 Change of S. aurens attacked on PP non-woven cloth

Samples	0Hr	18Hrs	Difference between index of cfu
Containig 1.5% of glass	3.3×10 ⁴	2.0×10 ²	-5.6
Comparison	3.3×10 ⁴	8.3×10 ⁷	0

Table 6 Change of *S. aureus* attacked on adhesion-treated cloth to time

Samples	Washing	0Hr	18Hrs	Difference between index of cfu
Adhered 0.2mg/cm ² of glass	non	3.3×10^4	under 10	-6.5
Adhered 0.2mg/cm ² of glass	10times	3.3×10^4	8.4×10^2	-4.5
Comparison		3.3×10^4	2.9×10^7	0

Table 7 Growing state of mold on PP resin plate

Samples	7 days	14days	21days
Containing 1% of glass	0	0	0
Comparison	0	2	4

class	Criteria
0	No mold is observed
1	Little mold is observed (under 10% of surface of the sample)
2	A Little mold is observed (under 10-30% of surface of the sample)
3	Some mold is observed (30-60% of surface of the sample)
4	Heavy mold is observed (upper 60% of surface of the sample)

塗布する方法で培養した結果を Table 7 に示した。十分な効果を示した。

7. まとめ

抗菌抗霉ガラスはガラスのもつ特性を生かした新しいタイプの材料であり、その用途は広いものと思われる。

参考文献

- 1) P. B. ADAMS and D. LEVANS: Materials in Science and Research 12 525-537 (1978)
- 2) 成瀬 省 「ガラス工学」 331-334
- 3) エリ・ア・クリスキー 「銀処理水」 1987 第 1 章 銀の抗菌性とその作用機構

〔筆者紹介〕



山本 幸一 (やまもと こういち)
昭和46年 名古屋市立工業高等学校工業化学科卒業
同年 石塚硝子(株)入社
現在 同社 研究所 係長

Abstract

=Feature of powder glass with Anti-microbial activity=

1. Dissolution of metal ions can be controlled by changing glass composition.
2. Dissolution control can adjust the extent and the period of the effect.
3. Dissolved metal ions prevent bacteria and mold from propagating.
4. The glass is material of high safety.
5. Combination with other materials (resin, fiber, etc.) is feasible.