

綿粉末の銀コロイド処理と抗菌性

*Cotton Powder Adsorbed Colloidal Silver
and Antibacterial Activity*

近藤 敬* 高塚 正* 上甲恭平**
Takashi Kondo Tadashi Takatsuka Kyohei Joko

(1998年10月7日 受理)

We examined the method which changed cotton powder into the functional material by making it adsorb silver colloid. Cotton powder was found to adsorb silver to a great extent by being dipped in silver colloidal solution in the presence of cationic surfactant. It was found that the cotton powder adsorbed silver showed fungus resistance to aspergillus niger, penicillium citrinum and antibacterial activity of staphylococcus aureus, klebsiella pneumoniae, escherichia coli.

キーワード：綿粉末, 銀, コロイド溶液, 界面活性剤, かび抵抗性, 抗菌性, 菌生育阻止円
最小増殖阻止濃度

1. はじめに

われわれの身の回りにはたくさんの菌があり、細菌やかびに囲まれて生活しているといっても過言ではない。そのため生活環境をクリーンにする目的で抗菌、防かびおよび防臭が脚光を浴びている。抗菌剤には大別して第4級アンモニウム塩などの有機系と銀・銅・亜鉛等の重金属系とがある。重金属の抗菌性は、金属本来の毒性や殺菌性によるものではなく、金属イオンが直接に、あるいは金属の触媒作用でできた活性酸素が菌の細胞膜のたんぱく質に吸着して細胞の構造破壊をおこしたり、菌のエネルギー代謝を不能にすると考えられている。なかでも銀はイオン化傾向も小さく、安定であり、食器等に使用されている。一方、日常生活において天然繊維素材の生活用品が多量に使用されて、とくに綿素材は大阪府下の繊維産業において織物原料として用いられている。しかし、織物製造時などにおいて大量の綿繊維屑が排出され問題になっている。綿繊維屑の主成分であるセルロースは全有機物の中で、その存在量は最も多く、省資源の時代において見逃すことのできない大切な化合物である。われわれは綿繊維屑から作製した綿粉末をより付加価値

の高い機能化素材とするため、銀を吸着させた抗菌性粉末を作製する方法について検討した。さらにその粉末のかび抵抗性、抗菌性について基礎的な評価が得られたので報告する。

2. 実験方法

(1) 綿粉末

綿粉末は、メリヤス生地 of 縫製時にできる繊維屑を約0.5mm程度の綿繊維粉末にし、さらに遊星型ボールミルで粉砕することにより作製した。綿粉末の特性を表1、形状を図1に示す。なお、見掛密度はJIS K 5101 (顔料試験法) に規定された静置法による見掛密度測定法に準じ、また平均粒径は日機装 (株) のマイクロトラック粒度分析計 Model FRA の粒度分布測定から得られた体積平均径で求めた。色は目視により判断した。分子量は30°Cで9%LiCl/DMAc 溶液について極限粘度を求めて算出した。

表1 綿粉末の特性

Characteristic of cotton powder	
見掛密度 (g/ml)	0.25
平均粒径 (μ m)	31
色	白色
分子量	448000

* 生産技術部 繊維加工グループ

** 京都女子大学

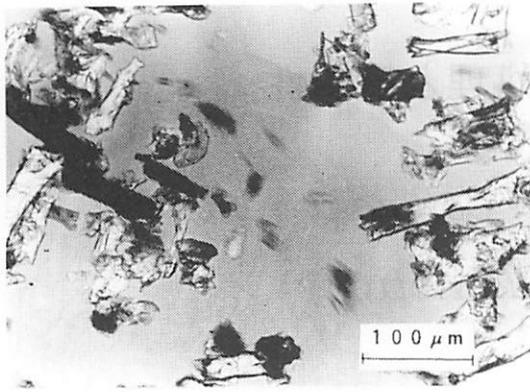


図1 綿粉末の顕微鏡写真

Micrograph of cotton powder

(2) 銀吸着綿粉末の作製

抗菌性を有する金属を繊維粉末に吸着させるには、金属をコロイド微粒子とし繊維粉末に吸着させる方法がある。今回はこの方法を利用し、さらに抗菌性を有する金属として銀を用いた。銀コロイド溶液を長時間保存しても凝集・沈殿を起こさないよう安定化させるため、中尾ら¹⁾の方法に従い界面活性剤を用いて、銀コロイド溶液を調整した。この銀コロイド溶液に綿粉末を浸せし、銀コロイド微粒子を粉体表面に吸着させ抗菌性粉末を作製した。

(A) 銀コロイド溶液の調整

銀塩に AgNO_3 を用い、 0.05mmol を含む水溶液 94ml に陰イオン性の界面活性剤 sodium dodecylbenzenesulfonate (SD) または陽イオン性の界面活性 stearyltrimethylammonium chloride (SC) 10mg を含んだ水溶液 1ml を加えた後、激しく攪拌しながら NaBH_4 0.2mmol の水溶液 5ml を滴下して銀コロイド溶液を調整した。今後、それぞれの界面活性剤で調整したコロイド溶液を A g - S D および A g - S C コロイド溶液とする。

(B) 銀コロイドの吸着

綿粉末を銀コロイド溶液に所定時間、浴比 1:250 にて攪拌しながら室温で浸せしめた。そして粉末を濾別し水洗した後、乾燥した。A g - S D および A g - S C コロイド溶液の pH は 9.2, 9.3 であった。

(3) 銀の定量

綿粉末に吸着させた銀は Volhard 法によって定量した。すなわち、正確に定量した銀吸着綿粉末を 4N HNO_3 $5\text{-}7\text{ml}$ で酸化した後、 20ml の蒸留水を加え、攪拌しながら $1\text{-}2\text{ml}$ の飽和鉄ミョウバン溶液、さらに HNO_3 1ml を加えた後、 $0.01\text{N NH}_4\text{SCN}$ 溶液で滴定して求めた。

(4) 銀吸着粉末の写真撮影

銀吸着綿粉末の写真は、これらの粉末を $150\mu\text{m}$ のふるいを通して、スプレー糊を吹き付けた $60\text{mm}\phi$ のろ紙上に受けさせたあと、刷毛で軽く掃き均一に付着させた。この操作を 2 回繰り返して写真撮影用試料とした。

(5) かび抵抗性試験

抗菌性粉体のかび抵抗性は JIS Z 2911 に規定されている皮および皮革製品のかび抵抗性試験に従い試験を行った。

(A) 試料

A g - S C コロイド溶液に 24 時間浸漬して銀コロイドを吸着させた綿粉末 0.2g を蒸留水に拡散させた後、吸引ろ過により直径 25mm の乾熱滅菌したガラス繊維ろ紙上に捕集した円盤状の固まりを試験試料とした。

(B) 試験に用いるかび

試験には黒こうじかび (*aspergillus niger* FERM S-1)、青かび (*penicillium citrinum* FERM S-5) の 2 種のかびを用いた。

(C) 試験方法

ばれいしょーぶどう糖-寒天で作った培地 25ml を滅菌シャーレに平板状に入れ、培地と接着するようにシャーレの中心部には円盤状の粉末試料、その横にはガラス繊維ろ紙を置いて、かび孢子懸濁液 1ml を試験試料および培地の表面に均等にまきかけ、シャーレのふたをして温度 $28\pm 2^\circ\text{C}$ に保った場所において 7 日間培養した。

(6) 抗菌性試験

抗菌性試験はハロー (菌生育阻止円) と M I C (minimum inhibitory concentration, 富栄養下での最小増殖阻止濃度) を測定することによって判定した。

(A) ハロー (菌生育阻止円)

試験菌をスプレッダーで塗布した標準寒天平板の中央付近に、薬剤を 10mg 程度載せ、 37°C で 24 時間培養した。培養後の薬剤周辺のハローの有無より抗菌剤の効果を判定した。

(B) M I C (minimum inhibitory concentration, 富栄養下での最小増殖阻止濃度)

試料を適当な濃度になるようブイヨン培地に分散または溶解し、試験菌 (黄色ぶどう球菌または肺炎かん菌) を 10^4Cell/ml 程度になるように加え、 37°C 24 時間振とうし培養を行った。そして試験菌培養液 0.05ml を 1ml の生理的食塩水に希釈後、その 0.05ml を標準寒天培地 15ml に混合し、 37°C で 24 時間培養した。培養後の生菌数がブランクの培地より減少している最小濃度を M I C の値とした。

(C) 試験に用いる細菌

試験には黄色ぶどう球菌 (*staphylococcus aureus*) 肺炎かん菌 (*klebsiella pneumoniae*) および大腸菌 (*escherichia coli*) の 3 種類の細菌を用いた。

(D) 抗菌性の劣化

銀系抗菌剤は使用環境中に塩素などが存在する場合、抗菌性の劣化が起こり得る。水道水の殺菌用塩素などはそのひとつである。銀吸着綿粉末の抗菌性の劣化につい

て、水道水中に 30 分間浸せきすることを 5 回繰り返して検討した。

3. 結果と考察

(1) 銀吸着綿粉末

(A) 界面活性剤の影響

図 2 に Ag-S D および Ag-S C コロイド溶液に 24 時間浸せきした後の綿粉末の写真を示す。比較のため未処理の綿粉末の写真も示す。

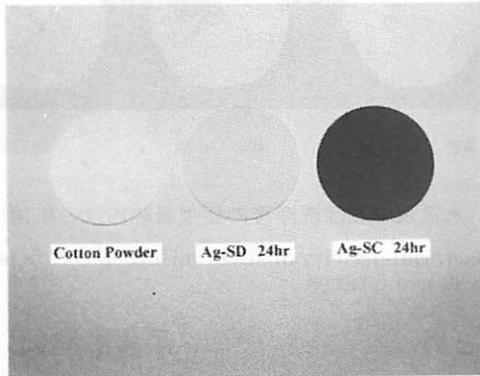


図 2 界面活性剤の影響
Effect of surfactant

Ag-S D コロイド溶液に浸せきした綿粉末と比較して Ag-S C コロイド溶液の方が濃く発色している。これは銀コロイド溶液の ζ 電位が S D では負コロイド、S C では正コロイド³⁾であり、綿粉末は水中では負に帯電している^{4,5)}ため、正コロイドである Ag-S C コロイド溶液の方が銀コロイドを多く吸着したためである。また、綿粉末の銀含量は Ag-S C コロイド溶液では 1.17%、Ag-S D コロイド溶液では 0.06%であった。この結果より、綿粉末に銀コロイドをより多く吸着させるためには陽イオン性の界面活性剤を用いればよいことがわかる。以後、銀吸着綿粉末は陽イオン性の界面活性剤 S C を用いて調整したコロイド溶液に 24 時間浸せきしたものとす。

(B) 浸漬時間の影響

図 3 に綿粉末を Ag-S C コロイド溶液に浸せきしたときの浸せき時間と銀吸着量との関係を示す。銀の吸着量は浸せき時間の増加とともに増大するが、およそ 8 時間で飽和に達している。

(2) かび抵抗性

図 4 にばれいしょーぶどう糖-寒天培地の上に綿粉末、銀吸着綿粉末を接触させて、黒こうじおよび青かびを 7 日間培養したときの写真を示す。綿粉末上では黒こうじおよび青かびともにかびが発生し、綿粉末のかび抵抗性がないことがわかる。銀を吸着させた綿粉末ではかびの発生は見られず、かびに対する抵抗性があることがわかる。

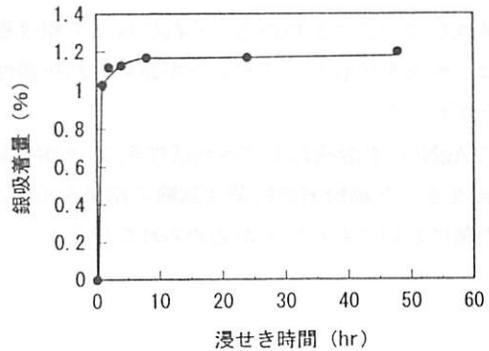


図 3 Ag-S C 溶液での浸せき時間と銀吸着量との関係
Relation between the amounts of silver on cotton powder and dipping time in Ag-S C

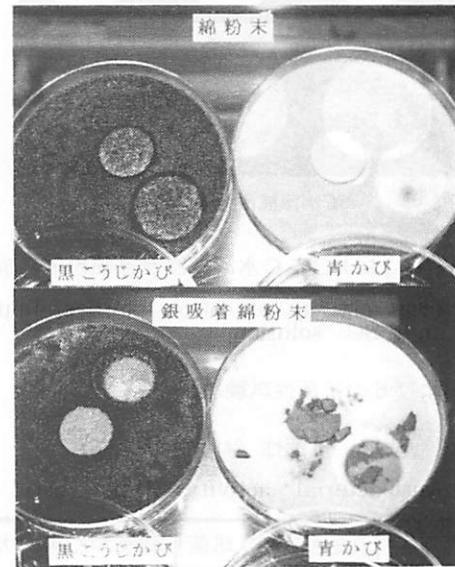


図 4 綿粉末および銀吸着綿粉末のかび抵抗性
Fungus resistance of cotton powder and silver adsorbed cotton powder

(3) 抗菌性

図 5 には綿粉末および銀吸着綿粉末の黄色ぶどう球菌、肺炎かん菌および大腸菌に対する抗菌性試験の結果を示す。

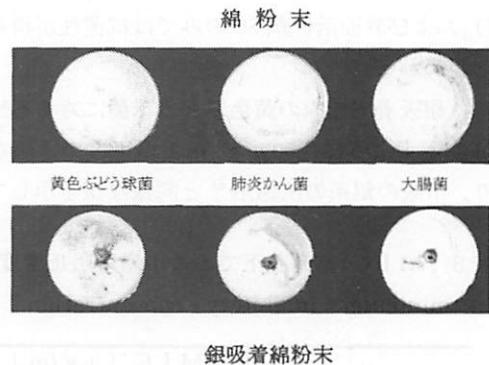


図 5 綿粉末および銀吸着綿粉末の抗菌性
Antibacterial activity of cotton powder and silver adsorbed cotton powder

綿粉末では、いずれの菌においてもハローは認められず、抗菌性がないことがわかる。それに反して銀吸着綿粉末では、粉末を中心としてハローが認められ抗菌性があることがわかる。

図6にAgNO₃水溶液および界面活性剤SC水溶液に24時間浸せきした綿粉末の抗菌性試験の結果を示す。いずれの菌においてもハローが認められない。

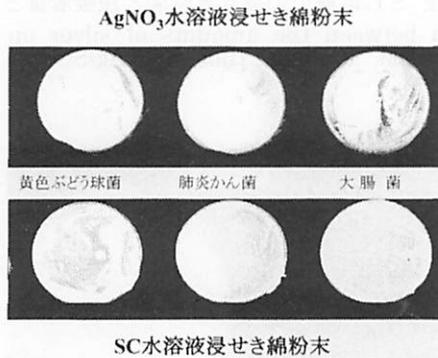


図6 AgNO₃およびSC水溶液浸せき綿粉末の抗菌性
Antibacterial activity of cotton powder dipped in AgNO₃ and SC solution

図5および6の抗菌性試験結果を表2に示す。

表2 抗菌性 (ハローテスト)
Antibacterial activity (Halo test)

	黄色ぶどう球菌	肺炎かん菌	大腸菌
銀吸着綿粉末	+	+	+
AgNO ₃ 水溶液浸せき綿粉末	-	-	-
SC水溶液浸せき綿粉末	-	-	-

抗菌性 ; + : あり, - : なし

銀がコロイドで吸着された綿粉末は抗菌性があるが、AgNO₃および界面活性剤SCのみでは抗菌性が得られないことがわかる。

また、銀吸着綿粉末の黄色ぶどう球菌に対するMICは表3に示すように250 μg/ml以下という値を示しており、市販の銀系の抗菌剤⁶⁾と同様な値を示している。

表3 MIC (富栄養下での最小増殖阻止濃度)
minimum inhibitory concentration

	MIC (μg/ml)
銀吸着綿粉末	<250

試験菌 : 黄色ぶどう球菌

(4) 抗菌性の劣化

銀吸着綿粉末の抗菌性の劣化について、水道水中に30分間浸せきすることを5回繰り返した後の抗菌性試験の結果を図7に示す。ハローが認められることより、いずれの菌に対しても抗菌性の劣化はないことがわかる。



図7 水道水で5回洗浄後の銀吸着綿粉末の抗菌性

Antibacterial activity of silver adsorbed cotton powder after washed 5 times

4. まとめ

綿繊維屑から作製した綿粉末を抗菌防かび性を持った機能化素材とするためのひとつの方法として、銀をコロイド微粒子として綿粉末に吸着させるとき微粒子を安定化させるため、界面活性剤に陽イオン性のものを用いると、銀が多く吸着されることがわかった。その銀吸着綿粉末は、黒こうじおよび青かびに対してかび抵抗性を有し、さらに黄色ぶどう球菌、肺炎かん菌および大腸菌に対して抗菌性を示すことがわかった。今後は、綿繊維の主成分であるセルロースに金属あるいは抗菌防かび剤を化学的に反応させた機能化素材についても検討する予定である。

参考文献

- 1) Nakao, Y. and Kaeriyama, K., J. Colloid Interface Sci., 110, 82 (1986)
- 2) Pasteka, M., Acta Polymer., 43, 107, 227 (1992)
- 3) 中尾、表面、24, 413 (1986)
- 4) 中垣、福田、コロイド化学の基礎、P74 (1976) 大日本図書
- 5) 右田、近藤、米沢、木材化学 上、P165 (1987) 共立出版
- 6) 弓削、抗菌防臭、P101 (1990) 繊維社