

無機ナノ粒子の抗菌スペクトル解明と製品への応用研究

加工技術課 岩坪 聡、材料技術課 住岡淳司*、農林水産総合技術センター 栗崎 宏、長谷川益夫
富山大学 中村優子、ラヴァストーリー 松崎 元

1. はじめに

近年、環境・健康問題から生活用品に対して高い抗菌性や防黴性が求められている。金属コア-シェル型ナノ構造体は、安価なコア材に抗菌性や防黴性が高い金属をコーティングすることにより、金属の質量あたりの表面積を増大させることができる。その結果、効率的なイオン化が可能で、細胞の化学反応過程を変化させることができる。例えば、黄色ブドウ球菌に対して著しい抗菌活性の向上が認められ、完全な殺菌効果、ならびに長期期間にわたる脱臭・防臭効果が確認できた^[1]。一般にナノ構造体は、数十 nm の一次粒子で表現することが多いが、実際にはその表面エネルギーから凝集し易く、大きな二次粒子を形成する傾向がある。この二次粒子径の大小も、ナノ構造体の金属部分の実効的表面積に影響を及ぼし、その値も抗菌性や防黴性にとって重要なパラメータであると考えられる。特にその径が 100 nm 以下のナノ粒子は細胞膜を貫通できるとされており、細胞活動への影響は大きく異なってくる。また、その材料を生活用品に応用する場合には、その径は抗菌性や防黴性ととも、色やつやなどの商品価値に関係してくる。例えば繊維や木材など基材の孔内に含浸させることが求められる基材にそれを応用するとき、径の大きさは材料への含浸効率に大きく影響を及ぼす。木材の場合は最低でも 1 μ m 完全に浸透させるには数百 nm の径が必要とされている。そこで本研究では、金属コア-シェル型ナノ構造体の二次粒子径を制御する手法を確立し、それらが各種微生物に対する基本的な最小発育阻止濃度(MIC)などの抗菌活性値にどのような影響を与えるかを検討した。

2. 実験及び結果

(a) コア-シェル型ナノ構造体の作製と二次粒子径制御技術

銀、銅、Ni 系コア-シェル型ナノ構造体を CSD(Chemical Solution Deposition)法で作製した。参考にそれらの元素のみからなるナノ粒子の合成を行い、コア-シェル型の構造との比較を行った。粒度分布は、堀場社のレーザー回折散乱式粒度分布計 LA-910 と日機装社のレーザードップラー方式の UPA-UZ152 を用いた。

図 1 に、作製した銀系ナノ粒子の TEM 像を示す。銀の 1 次粒子は 3nm 以下であるが、コア材となる粒子が強く凝集していることが分かった。

図 2 に、その粒子を水に分散させた粒度分布を示す。凝集が激しく 1 週間放置した状態で、作製した溶液の粒度分布は、1~100 μ m の範囲で広い分布を示すことが分かった。

作製したナノ粒子の粉碎法として、湿式ビーズミル法

と高圧湿式ジェットミル法の 2 種類を検討した。湿式ビーズミル法では、ZrO₂ 容器と 0.1 のビーズを用いてコア材のセラミックスの分散できる条件にて粉碎実験を行った。処理後のビーズには多くの銀が付着し、溶液の銀の減少が見られた。その残りの溶液の粒度分布を測定した。

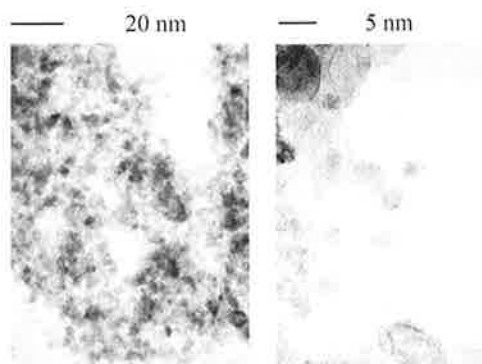


Fig.1 TEM Images of Ag core-shell particles.

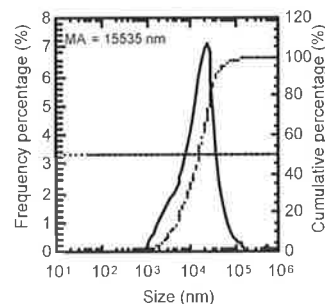


Fig.2 Particle size distribution of Ag core-shell.

図 3 に、湿式ビーズミル法で粉碎した銀系ナノ粒子の粒度分布を示す。作製した粒子の分布は、35nm から 2000nm と非常に広範囲に分かることが分かった。中でも 200nm と 2000nm のところに大きなピークが観察された。これは、コア-シェル構造が崩れ 200nm のコア粒子と 2000nm の銀粒子になっている状態であると考えられる。

次に、高圧湿式ジェットミル法を用いて、粒子の粉碎を行った。湿式ビーズミル法の場合は、処理時間がパラメータとなるが、この場合では粉碎回数がパラメータとなる。圧力は 245MPa で行った。その処理を行わない場合 0 と 1、5、10 回の実験を行った。また、超音波を加えた直後 US の分布も測定した。

図 4 に、それらの処理を行った場合の粒度分布を示す。最初は面積平均径 MA で、15535nm の粒径を示すが、超音波をかけると、そのピークは 2000nm になった。その後、1 回の処理を行うと 111nm に、さらに 5 と 10 回

の処理で 80nm にまで、減少することが分かった。5 と 10 回では、同じ粒度分布を示したことから、それ以上の処理が必要ないことが分かった。銅系ナノ粒子に対しても、同じ傾向を示し、その分布が非常に狭いことが分かった。

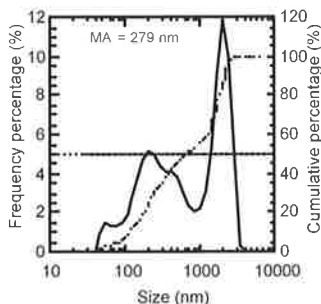


Fig.3 Particle size distribution after bead mill process.

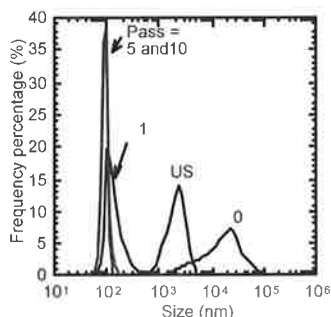


Fig.4 Particle size distributions after ultrasonic process and high-pressure wet-type jet mill process.

(b) ナノ構造体の抗菌スペクトル

作製した抗菌剤の最小発育阻止濃度(MIC 値: Minimum Inhibitory Concentration) を寒天平板希釈法を用いて測定した。人体に生息し、食中毒や肺炎を起こす黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus*)に関する MIC 値は 0.033ppm、その粉碎処理によって 0.017 ppm と 2 倍に改善した。この値は従来のナノ構造の製品の 8 倍以上、更に銀イオンのみの数 ppm の値に対して、200 倍以上の性能を持つことが確認できた^[2]。粒径の大きな変化に比べて、MIC の値が大きく変化しなかったのは、シェル部

分の銀の大きさが最初から 2-3nm であるためである。この MIC の改善はうまくコア-シェル構造になっていない部分の粉碎・微細化が進んだためと考えることができる。

次に、木材の強制不朽試験で用いられるオオウズラタケ *Fomitopsis palustris* (銅耐性菌)、カワラタケ *Trametes versicolor* などの MIC を PDA (Potato Dextrose Agar) 寒天培地で調べた。Ag イオンの放出に対するリファレンスとして硝酸銀を比較として用いた。その結果を表 1 に示す。測定された MIC 値は硝酸銀に近い値を示した。このことは、作製した銀粒子は固体でありながら液体に近い Ag イオン放出能力があることを示している。しかしながら、金属に耐性のある菌に対しては効果が少ない結果になった。そのため、幅広いスペクトラムを得るためには他の材料との複合化する必要があると考えられる。

Table 1 MIC values

	AgNO ₃	Ag particles
<i>Fomitopsis palustris</i>	500	>500
<i>Trametes versicolor</i>	500	500

3. まとめ

銀系コア-シェル型ナノ構造体は、高圧湿式ジェットミル法を用いることで 80nm までの微細化が可能であることが分かった。作製した材料は人体に関する細菌には有効であるが、木材の不朽菌の一部である金属に耐性のある菌には弱いことが分かった。

謝辞

高圧湿式ジェットミル処理に協力いただきましたスギノマシンの関係者に感謝いたします。

「参考文献」

- [1] 岩坪 聡、綿引 正則、“銀複合ナノ粒子の抗菌特性と岩盤浴への応用”，日本防菌防黴学会第 35 回年次大会, 12pa-55 (2008)
- [2] 内田真志、古橋秀喜 (シナネンゼオミック)、山本達雄 (中国パール化成)、中田真一、中川善兵衛 (秋田大 工学資源)、“最小発育阻止濃度環境における銀イオンの抗菌作用”，防菌防黴 Vol. 32, No. 3, Page. 115-122 (2004)

キーワード: 抗菌、処理、スペクトル、ナノ粒子、細菌

Antibacterial spectrum of nanoparticles with core-shell structure of precious metal and application of the particles

IWATSUBO Satoshi, SUMIOKA Junji, KURISAKI Hiroshi, HASEGAWA Masuo, NAKAMURA Yuuko, MATSUZAKI Hazime

Nanoparticles with structure of Ag and Cu core-shell type were prepared by chemical solution deposition (CSD). The secondary particle size was controlled by bead mill process and high-pressure wet-type jet mill process. The particles with the mean area diameter MA of 80 nm were prepared by the jet mill process. The antibacterial properties of the particles for human such as *Staphylococcus aureus* were very excellent. But the antibacterial properties for *Fomitopsis palustris* of Cu-resistant bacteria were small.