

論文

Ag⁺（銀）イオンによる抗菌防臭コート技術

Antibacterial and Deodorant Coating Technology Using Silver Ions

吉川 浩史* 平本 理恵* 池水 麦平*
Hirofumi Yoshikawa Rie Hiramoto Mugihei Ikemizu

要 旨

銀を水中で電気分解することにより銀イオンを生成し、その銀イオン水をすすぎ水に投入することにより、衣類に銀イオンをコーティングする。コーティングされた銀イオンが、衣類の細菌繁殖を防ぎ衣類の防臭に効果を発揮することが確認できた。この銀イオンによる菌不活化作用を、世界で初めて洗濯機に応用し、洗濯衣類を「除菌防臭コート」する技術開発を行った。ここでは開発した技術を用いた洗濯衣類の抗菌防臭メカニズムとその効果検証の実験結果について説明する。

Silver ions are generated by electrolysis of silver in water. Clothes are coated with silver ions by putting them into the rinsing water containing silver ions. It is confirmed that this process is effective in preventing the propagation of bacteria attached to the clothes and deodorizing them.

We have applied this antibacterial function of silver ions to a washing machine for the time first in the world, and developed the technology to overlay laundries with antibacterial and deodorizing coating.

In this paper, we discuss the mechanism and corroborative experimental results regarding antibacterial and deodorizing effects of the developed technology on laundries.

まえがき

日常生活環境において、清潔性や快適性、安全性を追求する志向が年々高まっており、白物家電商品でも除菌ニーズに対応した商品が開発されている。

洗濯は従来から衣類の汚れを落とし清潔にする行為として行われてきた。しかし、近年、住宅環境の変化やライフスタイルの変化から部屋干しする機会が増えてきており、その際の生乾きの臭いや、衣類やタオルが使用中に汗や皮脂汚れの付着により臭くなってくるという不満がある。それに対応し、抗菌加工を施した繊維製品や部屋干しに対応した洗剤、各種デオドラント商品が開発され消費者に受け入れられている。

一方、洗濯機で洗濯後の衣類のアフターケアができないか検討した結果、洗濯直後の清潔な状態を長時間保持する技術として、銀イオンによる抗菌効果を利用し、洗濯衣類に抗菌防臭加工同等の抗菌効果を付与する事ができた。

銀イオンは、過去飲料水の殺菌に利用された実績が

あり、現在でも宇宙飛行士の飲料水の殺菌、風呂水の殺菌、浄水器活性炭の殺菌、樹脂などの抗菌、消臭殺菌剤など様々な分野で実績があり、安全性も確認されている。

今回、この技術と効果の検証方法、検証結果について報告する。

1. 菌不活化メカニズムと防臭メカニズム

1・1 銀イオンによる菌不活化メカニズム

図1は銀イオンによる菌不活化のメカニズムを示す。

細菌表面の細胞膜と細胞壁の間には呼吸をつかさどる呼吸鎖酵素というものが存在し、様々な役割をもつ呼吸鎖酵素から成り立っている。これらの呼吸鎖酵素の内-SH基を有する酵素は、酵素のタンパク質構造の維持、酵素活性など大変重要な役割を果たしている。ここに銀イオンが存在すると、この-SH基のHと銀イオンが置換反応し、-SAgという形に変質す

* 電化システム事業本部 電化商品開発センター 第2開発室

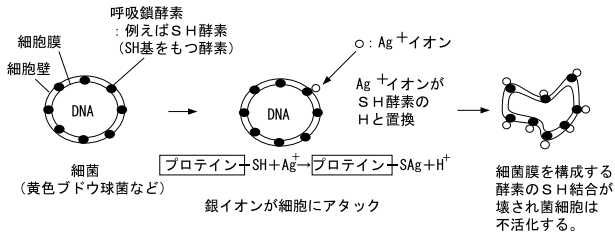


図1 銀イオンによる菌不活化のメカニズム
Fig. 1 Antibacterial mechanism by silver ions.

る。これにより、これらの酵素の活性が失われ細菌は不活化する。-SH基の他に-S-S- (システイン結合) を持つものも存在するが、同様の効果を発揮する¹⁾。

1・2 臭いの発生するメカニズムと防臭メカニズム

1・2・1 体臭

体臭の原因としては、汗くさいニオイと腋や足の独特のニオイがあり、汗のニオイは黄色ブドウ球菌が汗や皮脂の成分を分解する時に発生する脂肪酸によるもので、酸っぱいニオイがする。腋や足のニオイはアポクリン腺などの分泌物がジフテロイドにより分解され3-メチル-2-ヘキセン酸などの発生によるもので、強い刺激臭がする²⁾。

1・2・2 生乾き臭

生乾き臭の原因は、洗濯衣類中に僅かに堆積した皮脂やタンパク質の汚れが、好気性一般細菌により分解され脂肪酸が発生することにより発生するもので、生くさい雑巾臭がする。部屋干しした場合もこの様なニオイがする。

1・2・3 衣類の防臭メカニズム

図2は衣類の防臭メカニズムを示す。

イオンコートなしの状態では、汗・皮脂・汚れと細菌が衣類に付着すると細菌は増殖するとともに、汗、皮脂成分を分解し臭気物質である脂肪酸を発生させる。一方、イオンコートありの状態では洗濯後、銀イオンが衣類の表面に残り、衣類着用中は汗・皮脂・汚れと細菌が付着するが、細菌の細胞膜の酵素が銀イオンにより不活化されるため汗、皮脂主成分の分解を抑え、臭気物質の発生を抑制する。

2. 銀イオン発生機構と布への付着状態

2・1 銀イオン溶出電解槽と洗濯機

図3は銀イオンを発生する電解槽と、洗濯機に搭載

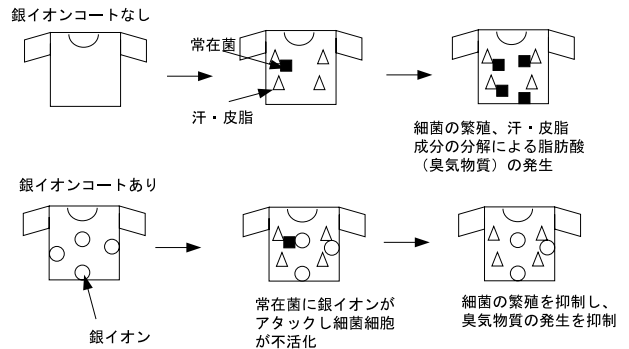


図2 衣類の防臭メカニズム
Fig. 2 Deodorant mechanism of clothes.

した概念図を示す。銀イオン電解槽は2枚の銀板からなり、水道水が通過する際に電流を流し電気分解を行い銀イオンを溶出させる。この銀イオンを含んだ水をすすぎ水として洗濯槽に注水することにより、洗濯衣類に銀イオンをコーティングする。

写真1は実際に使用している銀イオン溶出電解槽を示す。この電解槽は、給水経路中に設置され2枚の銀プレートに電流を流すことにより、銀イオンを溶出させ、銀イオンを含んだ水が洗濯槽に流れていく。20L/分の水量で90ppbの銀イオンが溶出される。

2・2 布への銀付着状態の分析

布への銀付着状態の分析を行うため、銀イオン水を付着乾燥したものについて、光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)で化学結合状態を測定した結果、酸化銀と金属銀の状態が検出された。布上には酸化銀や金属銀が非常に微細なナノレベルの粒子で存在しており、これに水が作用するとイオンとして溶け出すものと考えられる。

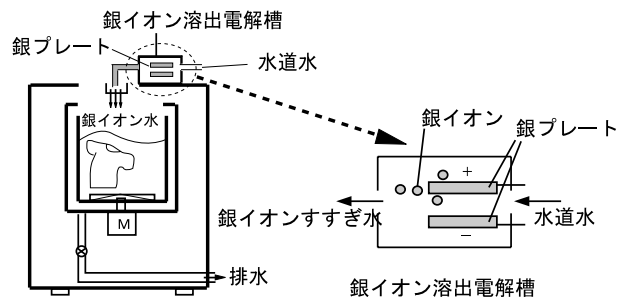


図3 銀イオン溶出電解槽と、洗濯機に搭載した概念図
Fig. 3 Model of the silver ion generation bath and washing machine using this device.

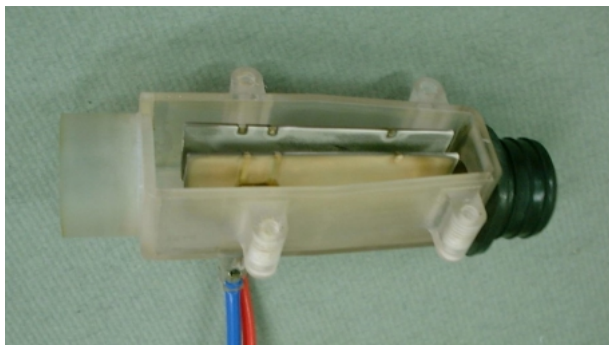


写真1 銀イオン溶出電解槽の写真
Photo 1 Photograph of the silver ion generation bath.

3. 抗菌試験方法

3.1 洗濯乾燥後の衣類の抗菌試験方法

図4は洗濯乾燥後の衣類の抗菌性能試験方法を示す。

これはJISのL1902「繊維製品の抗菌性試験方法・抗菌効果」に準じて評価した。

試験方法は、銀イオン濃度90ppbのすすぎ水を使用し洗濯乾燥した後の衣類と銀イオンすすぎを行っていない標準布を一定量切り出し滅菌する。そこに1mlあたり 10^5 個の菌を含んだ菌液を0.2ml接種する。この状態で初期値を得るため、まず菌数を測定する。密閉容器に入れ菌液を接種した試験布を37℃のフラン器で18時間保存する。その後、試験布に付着している細菌を洗い出しイオンコートありなしの菌数測定を行った。

3.2 生乾きの衣類の抗菌試験方法

図5は生乾きの衣類の抗菌試験方法を示す。

イオンコートあり、なしで洗濯脱水を行った直後の湿った衣類をポリ袋に入れ密封する。これを37℃の恒温槽に入れ、一定時間毎に取り出し、好気性の一般細菌（バチルス、シュードモナス属など）菌数を測定した。

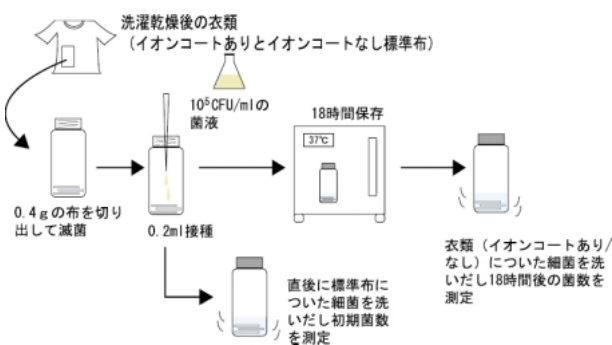


図4 洗濯乾燥後の衣類の抗菌試験方法
Fig. 4 Testing for antibacterial activity on the dried laundry.

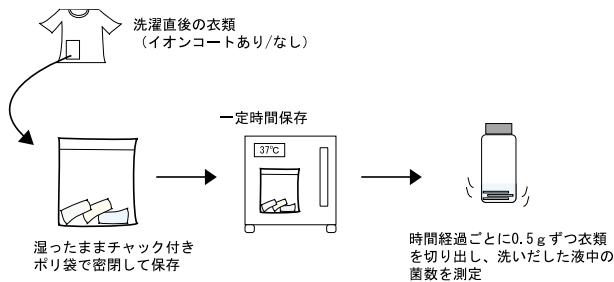


図5 生乾きの衣類の抗菌試験方法
Fig. 5 Testing for antibacterial activity on the wet laundry.

4. 抗菌試験結果

4.1 洗濯乾燥後衣類の抗菌試験結果

4.1.1 黄色ブドウ球菌 (JIS 対象細菌) の抗菌試験結果

図6は布上の黄色ブドウ球菌数の経時変化を示す。初期菌数11万個/mlの黄色ブドウ球菌が、イオンコートなしの標準布では、1,400万個/mlになり、イオンコートありでは16,000個/mlになった。

JIS L 1902では、抗菌性の効果として、抗菌防臭加工製品の抗菌効果は「静菌活性値2.0以上」(対数値で2以上)と規定している。

$$S = M_b - M_c$$

S：静菌活性値

M_b：標準布の18時間培養後の3検体の生菌数の常用対数値の平均値

M_c：抗菌加工試料の18時間培養後の3検体の生菌数の常用対数値の平均値

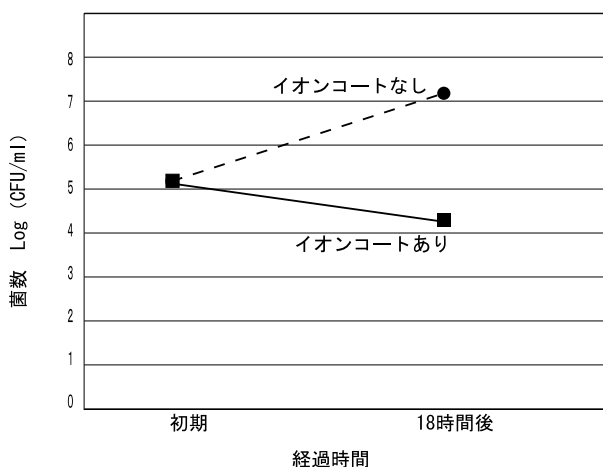


図6 布上の黄色ブドウ球菌数の経時変化
Fig. 6 Change of numbers of Staphylococcus aureus on clothes.

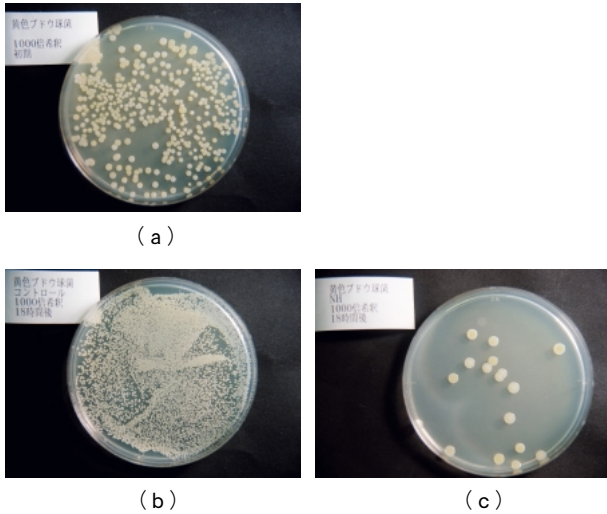


写真2 布から洗い出した黄色ブドウ球菌の培養した培地の写真(1000倍希釈したもの)(a)初期状態、(b)イオンコートなし18時間後、(c)イオンコートあり18時間後

Photo 2 Photographs of the incubated Staphylococcus aureus that were washed out from clothes. (diluted 1000 times) (a) initial condition, (b) 18 hours after (w/o ion coating), (c) 18 hours after (with ion coating)

この結果では静菌活性値2.9と、明らかに2.0以上になっており、抗菌効果が十分ある。写真2は布から洗い出した黄色ブドウ球菌の培養した培地の写真で、イオンコートありのものは細菌の繁殖を完全に抑えていることが分った。

以上の結果から、黄色ブドウ球菌の繁殖を抑制していることより、着用中の汗くさいニオイの発生を抑える効果がある。

4・1・2 ジフテロイドの抗菌試験結果

図7は布上のジフテロイド菌数の経時変化を示す。ジフテロイドの抗菌試験はジフテロイドの一種であるコリネバクテリウムキセロシスを用いて、JIS法を参考にして測定した。初期菌数5万個/mlのコリネバクテリウムキセロシス菌が、イオンコートなしの標準布では、127万個/mlになり、イオンコートありでは1万1千個/mlになった。抗菌性の効果として、99%以下と規定があり、この結果では99.1%と、99%以上の差になっていることより、抗菌性能が十分ある。

ジフテロイドの繁殖を抑制していることより、腋や足のニオイの発生を抑える効果がある。

4・2 生乾きの衣類の抗菌試験結果

図8は布上の好気性一般細菌数の経時変化を示す。イオンコートなしでは、洗濯直後に1mlあたり100

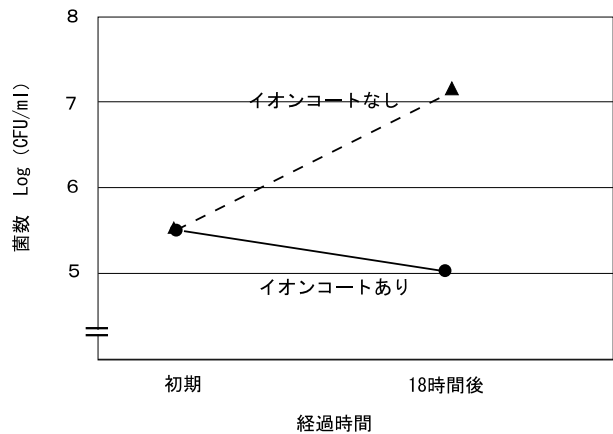


図7 布上のジフテロイド菌数の経時変化
Fig. 7 Change of numbers of diphtheroids on clothes.

個以下のものが、24時間後に39,000個、48時間後に180万個に増殖した。一方、イオンコートありでは、24時間後でも100個以下、48時間後で2,000個の増殖状態で明らかに差がみられた。

好気性一般細菌の繁殖を抑制していることより、菌による残留した有機物などの成分分解による悪臭発生プロセスを抑制する効果があり、部屋干しした時の生乾き臭などの発生を抑える効果がある。

写真3は銀イオンによる菌不活化の状態を、透過電子顕微鏡で観察した結果を示す。

サンプルは生乾き臭の試験に用いた布に付着している細菌を洗い出し、細菌を輪切り状態にして観察した。大きさ約2μmの桿菌で、銀イオンなしでは活性状態であるが、銀イオンありの状態では細菌が不活化し、内部に空洞部分が観察された。

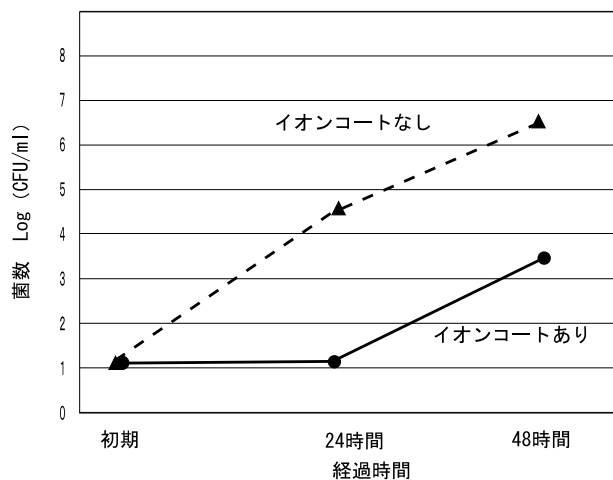


図8 布上の好気性一般細菌数の経時変化
Fig. 8 Change of numbers of aerobic bacteria on clothes.

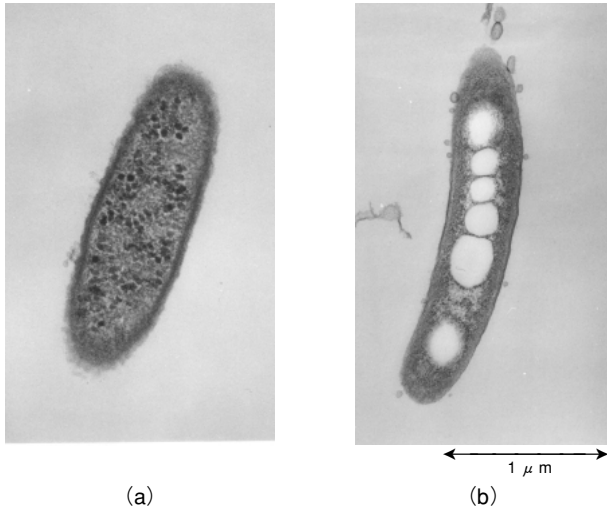


写真3 透過電子顕微鏡写真 (a) イオンコートなし, (b) イオンコートあり

Photo 3 TEM photographs of *Pseudomonas*. (a) w/o silver ion coating, (b) with silver ion coating.

むすび

開発した銀イオン電解槽より発生した銀イオンを衣類に付着させることにより、次の点が明らかになった。

(1) 洗濯乾燥後も付着された銀イオンが衣類に銀又は酸化銀の形で残り、抗菌防臭加工の抗菌効果同等

の性能が確認でき、着用後も菌の増殖を抑え汗くさいニオイの発生を防ぐことが分った。

(2) 腋や足のニオイの原因であるジフテロイドに対しても抗菌効果があることが分った。

(3) 衣類を部屋干ししても、銀イオンにより好気性一般細菌の増殖を抑え、生乾きの不快なニオイを抑制することが分った。

今回、この技術を洗濯機に搭載し実用化した。今後、銀イオンによる抗菌技術は、安全性とさまざまな細菌に効果があることから、他の家電商品や他業種への幅広い応用展開が期待できる。

謝辞

JISの抗菌試験については、社団法人京都微生物研究所の松浦課長様、吉村主任様にご協力頂きました。また、菌の不活化状態の電子顕微鏡観察では株式会社花市電子顕微鏡技術研究所の花市社長様にご協力頂きました。銀イオン濃度の測定においては、環境安全本部グリーンファクトリー天理、銀の状態分析ではA1228プロジェクトチームにご協力頂きましたので、ここに感謝致します。

参考文献

- 1) 大谷朝男:多様化する無機系抗菌剤と高度利用技術,アイピーシー, pp.31-32(1997).
- 2) 日本味と匂学会誌, Vol.7, No.1, pp.3-10(2000).

(2003年5月27日受理)