

抗菌ニーズに応える鉄鋼材料

高温多湿の我が国において夏は細菌性の食中毒が多発する季節である。特に猛威をふるった病原性大腸菌O-157の集団感染事故は記憶に鮮明だ。食品や医療分野における衛生管理は厳しくなっており、また消費者も製品の安全性に敏感になっている。このようなニーズに対応し、抗菌性を有する金属を利用した無機系抗菌材が開発され、従来の有機系抗菌材に比べ安全性が高いと関心が集まっている。



重要視される安全と衛生

1996年7月、大阪府堺市で学校給食による学童のO-157集団感染が発生し(患者数約8,000名、死者3名)、さらに同年、各地でO-157集団感染が多発したことから大きな社会問題となった。この集団感染事故が契機となり注目を集めたのがHACCP(Hazard Analysis and Critical Control Point、危害分析重要管理点)である。これは1960年代に米国で宇宙食の安全性を確保するために開発された食品衛生管理の方式で、食品原料の入荷から製造・出荷まで全工程において事前に危害を予測し、それを防止するための重要管理ポイントを継続的に監視し、異常があれば即対策を取り解決する。従来の最終製品を抜取検査する方法に比べ安全性が高い。我が国でもHACCPを導入する食品メーカーが増加しており、食品の信頼性向上のため製造工程における衛生管理の徹底が進められている。

医療の分野においても、近年、MRSA(メチシリン耐性黄色ブドウ球菌)やVRE(バンコマイシン耐性腸球菌)による院内感染が問題となっている。これらの細菌は抗生物質に対して強い耐性

を示し、特に感染抵抗力の低下した患者に感染しやすいことから透析室や手術室などの厳重な衛生管理が必要とされている。

また一般消費者においても1990年代に起こった抗菌ブームは落ち着きを見せたが、安全性や品質を重視する傾向は強くなっている。また住宅の気密化が進み、通風が妨げられた室内で、微生物がもたらす悪臭や汚れを気にする人も多く、抗菌に関する意識は高い。このようなニーズを反映し、台所や風呂、トイレなどの水回り用の抗菌グッズが種々開発されている。

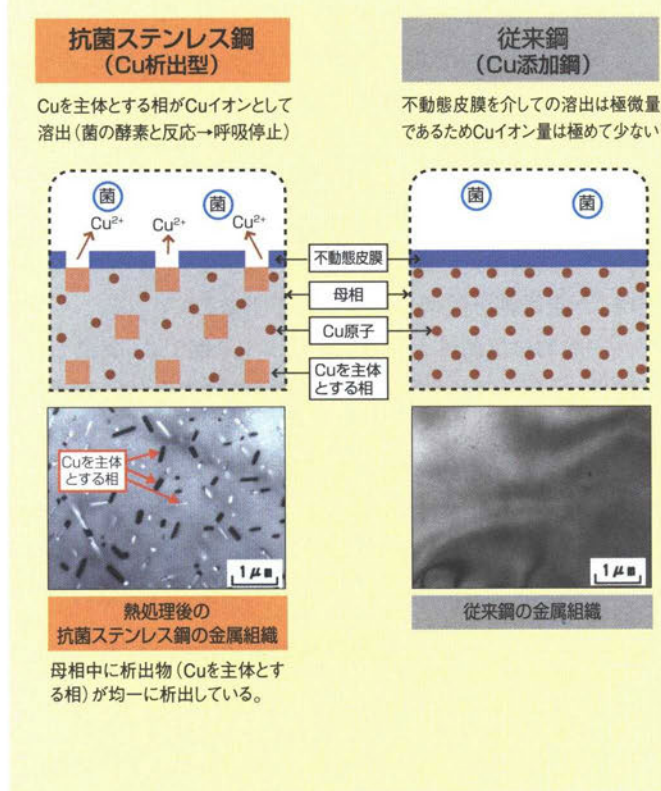
厳しい衛生管理が求められる食品や医療分野をはじめとして、さらには一般消費者まで、抗菌に関するニーズは高まりを見せており、各種抗菌製品の用途は拡大している。

安全性の高い無機系抗菌材

抗菌製品が対象としている微生物は主に細菌と真菌(カビ)で、抗菌材はこれらの菌類の細胞構造の一点を破壊、変性あるいは機能阻害することにより増殖阻害や殺菌効果を発揮する。

抗菌材は、大別すると化学薬品などを使用した有機系と、金属お

■銅含有抗菌ステンレス鋼の抗菌性発現機構



(資料提供:日新製鋼(株))

よびその化合物を使用した無機系に分かれる。有機系抗菌材は抗菌効果が高く即効性があるが、皮膚への刺激や発がん性誘起などの危険性が指摘されるものもあり、安全に細心の注意が必要となる。

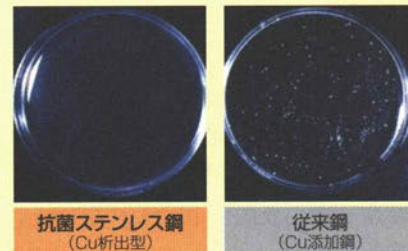
一方、無機系抗菌材は抗菌効果を持つ銅や銀、亜鉛、ニッケル等を利用し、有機系に比べ即効性に劣るものの耐熱性や安全性、持続性が高い。とくに安全性は、経口マウス急性毒性や変異原性および皮膚刺激性等の各種安全性試験において低い値が出ており、低毒性である。また銅は人体において必要な栄養素で、血液をつくったり、骨や血管を正常に保つ働きをする。ただ金属元素も一定量を超えると害になる場合があり適量の使用が肝要となる。

「銅壺の水は腐らない」という言い伝えがあるように、古くから抗菌効果を持つ金属の存在は経験的に知られ、抗菌性を要するものに利用されてきた。例えば、多数の人の手が触れる硬貨には、国内外を問わずほとんど銅や銅合金が使用されている。この他にも食器や歯科材料、装飾品などに古くから銅や銀が使用されている。

銅や銀はイオン化することで高い抗菌効果を発揮する。これは、銅イオンや銀イオンが微生物の細胞中のSH基(システイン、グルタチオンなどのアミノ酸)と反応し、代謝を阻害することにより抗菌効果を発現するものと考えられている。これらの金属元素を利用した材料の抗菌性発現機構は、大気中に含まれる水の分

●保存24時間後の生菌数を測定した培養平板の一例
(焼鈍材での黄色ブドウ球菌観察状況)

黄色ブドウ球菌の他にも、大腸菌、MRSA、O-157、サルモネラ菌、緑膿菌に対しても同様の効果が認められている。



試験法:

(財)日本食品分析センターにおいて、JIS Z 2801に規定の「フィルム密着法」により実施。約10万~100万個/mlの生菌を含む菌液を試験片上に滴下。24h放置後、生菌数を測定。その増減数から抗菌性能を評価。写真は試験後の生菌数を比較したもので、一つの集落(コロニー)が24h後の生菌一つに対応。

●用途例

▼全自動洗濯機バスケット
(写真提供:日立アプライアンス(株))▲培養器 (CO₂インキュベータ)

高い湿度と温度のもとで菌が培養される培養器に、雑菌の繁殖を防ぐため、内装には銅含有抗菌ステンレス鋼が使用されている。(写真提供:三洋電機(株))

子が材料表面に吸着して水膜をつくり、この吸着水膜中で金属イオンが溶出し、この水膜に細菌が接触することで増殖阻害や殺菌効果が発揮される。最近ではSARSコロナウイルス等に効果を発揮するなど、ウイルスに対する効力も明らかにされている。

金属元素が持つ抗菌性は、様々な方法で材料に付与されている。例えば金属元素を他の物質に担持させた抗菌剤を材料に塗装する方法で、銀担持多孔質粉末を使用した塗料を材料にコーティングする方法が広く行われている。その他、金属元素を材料中に含有させる方法(抗菌ステンレス鋼など)、めっき処理する方法(抗菌ニッケルめっきなど)等がある。ここでは無機系抗菌材料の要素技術の数例を紹介する。

抗菌性と耐食性の両立を図った
抗菌ステンレス鋼

食品工場や医療施設など、厳しい衛生管理が求められる環境で使用される代表的な材料はステンレス鋼である。ステンレス鋼は良好な耐食性を持つが、一般的に抗菌性は認められない。そのため、銅や銀を利用して抗菌性を付与したステンレス鋼が開発されている。

銅含有抗菌ステンレス鋼は、銅をステンレス鋼中に析出させて抗菌性を付与したステンレス鋼で、鋼中から銅イオンが溶出し、菌と接触することで抗菌効果を発現する。一般的にステンレス鋼は表面に不動態皮膜を形成し、これにより優れた耐食性を発揮するが、この不動態皮膜に遮られて銅イオンの溶出が抑制される傾向にある。そのためこのステンレス鋼は銅を1.5～4.0mass%添加し、特殊な熱処理を施して銅を主体とする相を析出させている。これにより銅を主体とする相が直接外面に接し、銅イオンを多く溶出するため優れた抗菌効果を発揮する。この開発鋼（オーステナイト系抗菌ステンレス鋼）を用いた抗菌試験では、黄色ブドウ球菌、大腸菌、MRSA、O-157、サルモネラ菌、緑膿菌に対していずれも減菌率は99%以上となっている。

この銅含有抗菌ステンレス鋼は、従来よりステンレス鋼の添加元素として用いられてきた銅に着目し、その抗菌性発現を試みた例で、実用化時期がO-157事件と重なったために当時大きな話題を呼んだ。現在では用途に合わせて、一般耐食加工用途向けにフェライト系、高耐食加工など高級部材向けにオーステナイト系、包丁など刃物向けにマルテンサイト系の抗菌ステンレス鋼が開発されている。最近では厨房機器などの深絞り比の高

いプレス成形性を要求される加工用途向けに、高加工用オーステナイト系抗菌ステンレス鋼も開発されている。

銅の他にも抗菌効果を有する元素として銀、亜鉛、ニッケルなどがあるが、これらのうち最も高い抗菌効果を発揮するのが銀である。しかし銀は鋼中にほとんど溶解しないという性質があるため、従来、銀添加型ステンレス鋼の研究は行われていなかったが、その後微量の銀を微細かつ均一に分散させることにより、ステンレス鋼が持つ耐食性を維持しながら、抗菌性の付与を実現した銀微細分散型ステンレス鋼が開発されている。

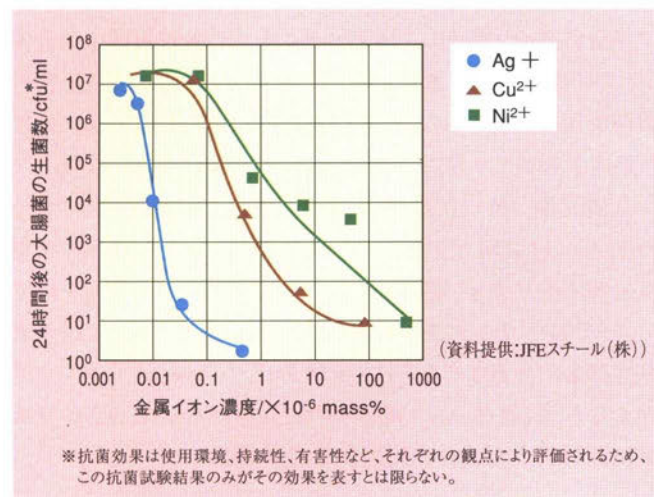
一般的に抗菌性を付与したステンレス鋼では、金属イオンが溶出した部分で不動態皮膜の破壊または劣化が起こる場合がある。そのためこの抗菌ステンレス鋼は微量でも優れた抗菌効果を発揮する銀に着目し、これを極微量(0.04mass%程度)添加し、さらに鋼中に銀を微細、均一に分散させることで、銀無添加鋼と同等の耐食性をもたせている。塩乾湿複合サイクル腐

■銀微細分散型ステンレス鋼および比較鋼(SUS304)の各種細菌に対する抗菌性

開発鋼は、大腸菌、黄色ブドウ球菌、O-157、MRSA、サルモネラ菌に対して、高い抗菌効果を発揮する。

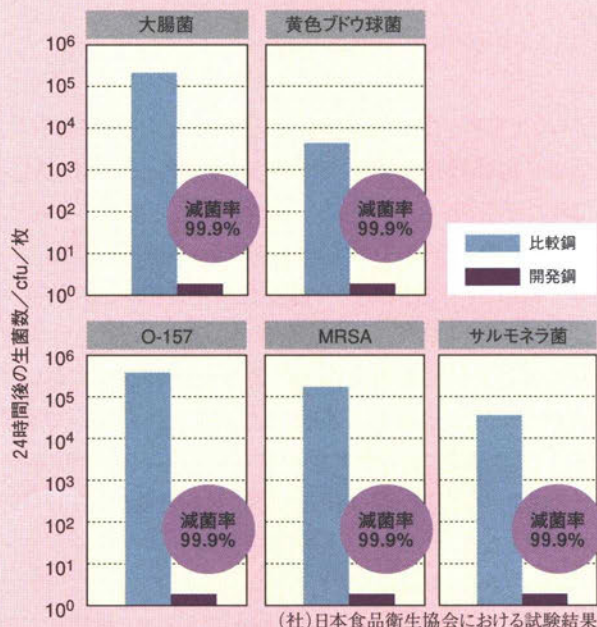
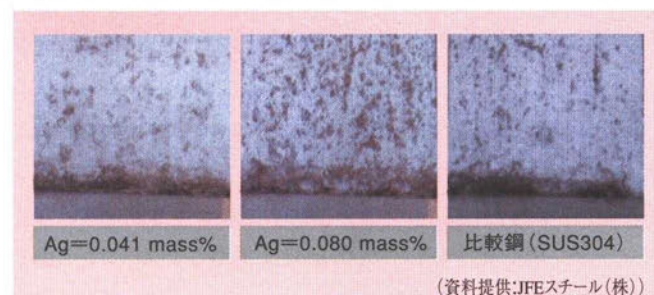
■大腸菌の生菌数におよぼす金属イオン濃度の影響

AgイオンはCuイオン、Niイオンに比べて高い抗菌効果を発揮する。

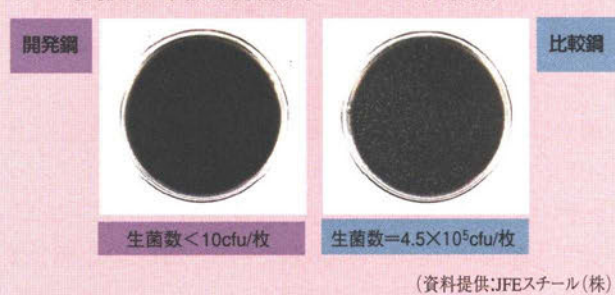


■SUS304鋼の耐食性におよぼすAg添加量の影響 (塩乾湿複合サイクル試験後の外観 サイクル数:20)

0.041/mass%銀を添加した場合には比較鋼と同等の耐食性を示している。



●24時間後の生菌数確認結果(O-157での試験例)



*cfu: colony forming unit (集落形成単位) の略。1mlまたは1gの試料から50個の集落が検出された場合、50cfu/mlまたは50cfu/gと表示する。

食試験では、銀を0.080mass%添加した場合、比較鋼(SUS304)に比べ耐食性が低下したが、0.041mass%添加した場合では比較鋼と同等の耐食性を示している。この抗菌ステンレス鋼は、大腸菌や黄色ブドウ球菌をはじめO-157、MRSAに対しても優れた抗菌効果を発現することが認められている。

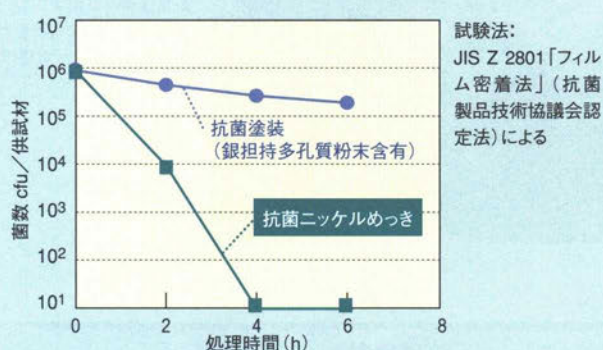
持続性、即効性を高めた 抗菌ニッケルめっき技術

現在、材料への抗菌性付与は、抗菌剤を材料に塗装する方法が汎用的に用いられているが、このような抗菌塗装は、実際の使用において傷が付き、そこに有機物がたまり菌の温床となる場合がある。そこで硬質ニッケルめっきに着目し、傷が付きにくく、長期間にわたり抗菌効果を発揮するめっき技術が開発されている。

この抗菌めっき技術は電気めっきにより硬質ニッケル合金皮

■抗菌ニッケルめっきの抗菌効果

他の無機系抗菌材（銀担持多孔質粉末含有塗装）に比べ抗菌性の出現が早い



●用途例

抗菌ニッケルめっきは、鋼材をはじめとしてアルミニウムや樹脂など、様々な材料に施すことができ、幅広い製品へ適用できる。最近では粉末も開発され、塗装用途への展開も可能となっている。



神戸空港ターミナルのドアハンドル



食器棚・取っ手



給食かご

(資料提供: (株) 神戸製鋼所)

膜を強固に成膜するため、高硬度 (HV500以上) で傷が付きにくく、傷部分における細菌やカビの増殖が少ない。しかしニッケルの抗菌性は銀の1/2000の程度と低いため、低い抗菌性の向上が課題であった。これを解決するため微量添加元素の調整により優れた抗菌性を実現させている。非金属元素を添加することで抗菌性を向上させ (従来比100倍以上)、さらに還元性元素を添加することで酸化皮膜の形成を制御し、溶出イオン量を長期間確保し持続性を高めている。

この抗菌めっきは、特にこれまで無機系抗菌材の課題となっていた即効性に優れる。例えば銀担持多孔質粉末を含有させた塗装材に比べ10倍以上の速度で効果を発揮する。また一般的に無機系抗菌材はカビに対する抗菌性が低く防カビや防藻材料の多くは有機系が使用されているが、カビや藻の生育の抑制効果を発揮することが実証されている。

このような特性を利用して、先ごろ、サケ科魚類の受精卵のふ化率を低下させるミズカビに対して、この抗菌ニッケルめっきを施したステンレス鋼製網を使用し受精卵の収容・管理をしたところ、ほぼ半数のミズカビ寄生率にとどまったという試験結果が出ている。養殖場では、ミズカビの発生を防止するため薬剤を用いていたが、この薬剤の発がん性が懸念され養殖場、ふ化場での使用が原則禁止となっている。安全な代替品の開発が早急に求められるなか、実用化が期待されている。

■抗菌ニッケルめっきの防カビ性

顕著なカビの繁殖防止効果を示す



抗菌ニッケルめっき処理



市販抗菌塗装
(銀担持多孔質粉末含有)

試験法：培地に黒麹カビを生育させ、胞子を培地に掻き取って培養液とし、試験片に培養液を摂取し、28℃で保存した。写真は48時間後の様子

●サケ科魚類のミズカビ抑制効果

静岡県水産試験場において、3週間程度の受精卵の収容・管理試験を4回実施したところ、ミズカビ寄生率は従来網53.3%に対し、抗菌めっきを施した網においては26.3%となり、ほぼ半数の寄生率にとどまった。

検卵後の網に付着したミズカビ



(資料提供: (株) 神戸製鋼所)

光のエネルギーを利用し抗菌効果を発揮

近年、応用が活発に進められ、多分野から注目を集めているのが酸化チタンの光触媒機能を利用した抗菌技術である。光触媒技術は酸化チタンを触媒にして光のエネルギーを化学エネルギーに変換し、接触してくる有機物を簡単に水とCO₂にまで分解する。その抗菌機構は、二酸化チタンを使用した光触媒に光が照射することで、電荷分離を起こし、電子と正孔を生ずる。これらは大気中の水蒸気や酸素と反応して活性酸素を発生し、活性酸素の強力な酸化力により微生物を死滅させる。

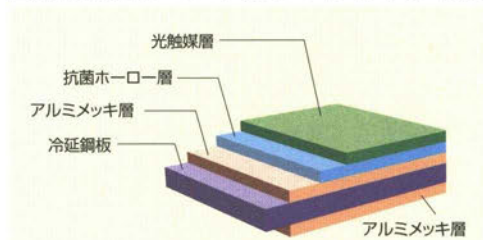
光触媒の抗菌効果は半永久的に持続する。特に病原性大腸菌O-157が死滅した際に出すペロ毒素を分解することから注目されている。また二酸化チタンは生体への安全性が高く、適用範囲の広い触媒と言える。さらに悪臭の原因であるアンモニア、硫化水素、アセトアルデヒドなどを分解し脱臭・消臭効果があること、NO_xの酸化除去など環境浄化に有効であること、超親水性を示し、水をかけるだけで汚れが簡単に落ちる防汚機能があることなど、様々な利点がある。

光の照射だけで様々な効果を発揮する光触媒であるが、可視光など、微弱な光環境下での効果が非常に小さいという課題がある。そのため室内での使用を考慮した製品開発が積極的に行われている。例えば光触媒をコーティングしたホーロー建材は、銀系抗菌剤も同時に併用することで光のない夜間でも抗菌性

が持続される。病院内の手術室や診察室の内装などに採用されており、厳しい衛生管理が求められる施設内で活躍している。

現在、活発な応用展開が進められている光触媒技術は、使用される二酸化チタンが食品添加物としても認可されている安全な物質であるため、安全性の高い抗菌技術として期待が集まっている。従来、主流であった有機系に比べ、無機系抗菌材は安全性や持続性が高い。今号では無機系抗菌材の要素技術の数例を紹介したが、今後、安全・安心を求めるニーズの高まりとともに、これらの材料技術がその活躍の場を広げていくことが期待される。

■光触媒抗菌ホーロー建材のコーティング層の構成



光触媒抗菌ホーロー建材が使用された手術室。銀系抗菌剤を併用することで、光のない夜間でも抗菌性が持続される。(写真提供：JFE建材(株))

国際的に重要なテーマとなる微生物腐食

台所の排水口などに付着するぬめりのある薄膜はバイオフィーム (biofilm) と呼ばれるものである。人工物、自然環境を問わず固体表面にはほとんどの場合微生物が付着しているが、付着した微生物は粘液を分泌し、増殖する。その後、他の微生物もこの粘液の中で生息するようになり、様々な微生物の共同体ができる。このような微生物共同体はバイオフィームと呼ばれている。バイオフィームが形成されると、抗生物質を投与しても表面の微生物しか殺菌できない場合がある。微生物は水とわずかな栄養があればバイオフィームを形成することができるため、特に水と固体表面が接するところに多く存在する。

バイオフィームは配管などの金属表面にも形成され、管の閉塞あるいは伝熱効率の低下をひきおこす。さらにバイオフィームの形成が進行すると、金属の腐食が促進されることがわかっていく。これまでも微生物の関与による各種工業材料や製品の材質、

性能が劣化する問題は経験的に知られてきたが、特に石油化学やガス工業などのプラントにおける配管で微生物の影響により腐食が速い速度で進行することが問題となっている。

現在では微生物腐食対策が確立される段階までには至っていない。そこで防止のために殺菌剤が大量に使用されているのが現状であり、生態系への影響が懸念されている。最近では過剰な殺菌剤の使用が制限されつつあり、殺菌剤に依存しない方法として配管内面の清掃、配管材料の交換などの対処法が行われており、金属材料表面でバイオフィーム形成を抑制する材料の開発が求められている。

微生物腐食については、近年、欧米を中心に国際会議やワークショップで大きく取り上げられ、研究の重要性が認められてきている。当協会においても菊地靖志氏 (大阪大学名誉教授) を中心に「材料の組織と特性部会」でこのテーマを取り上げ、鉄鋼材料表面に形成されるバイオフィームの作用とその影響についての研究を進めている。