

《解説》

無機系抗菌剤の最近の動向

岩田 泰夫

エヌ・イー ケムキャット株式会社

銀等の抗菌金属を無機系の担体に担持した無機抗菌材料の応用例、メカニズム、抗菌特性、安全性、及び今後の開発動向について紹介する。

無機系抗菌剤は1980年代に抗菌防臭加工繊維製品として開発された。プラスチック業界においては成型時に消失し易い有機系の抗菌剤に代わるものとして期待が高まっており、特に水周り製品への使用が増大している。

銀イオン等の抗菌メカニズムとしては金属イオンによる説と触媒作用によって生成した活性酸素による説が有力である。無機系抗菌剤の抗菌特性はMIC等によって評価され、その抗菌スペクトルの広さが特徴と言われる。また有機系抗菌剤に比べて持続性に優れ、また安全性も保証している。

今後の動向として抗菌効果に加えて新たな機能が要求され、繊維は防臭、プラスチックは防カビ、フィルムは鮮度保持を求めた展開が進むと考えられる。

1. はじめに

近年、快適な生活環境に対する要求が高まり、中でも若者を中心とした極端とも言える清潔志向がブームとなっている。これを受けて様々な抗菌製品が開発されさらに急増の様相を呈している。抗菌成分として従来は有機系の殺菌剤等が多用されてきたがその毒性の強さから対象物に直接塗布したりあるいは水の中に添加したり出来ず、さらには熱加工の工程において揮発あるいは変質することによってその抗菌特性を失う事が多いため、使用目的に限られていたのが実状であった。

一方銀、銅、亜鉛等の金属イオンが抗菌性を有す

る事は既に周知であり、歯科医療用等にも検討されてきた¹⁾。また殺菌剤、消毒剤、防カビ剤等に使用される例もあったが、金属塩そのままの状態では光、熱などに対して極めて安定性が悪く、使用目的がごく限られたものであった。1980年頃になってから上記抗菌性金属をゼオライト^{2~4)}、セラミックス^{5,6)}、シリカゲル^{7~9)}、ガラス^{10~12)}、炭素繊維¹³⁾、粘土鉱物^{14~16)}等の無機系の担体に担持する事によって抗菌性金属成分の安定化及び徐放性付与の検討が進められ商品化が計られた(表1参照)。無機系抗菌剤は有機系のもとは異なり人体に対する毒性が極めて少ない事から最近ではかなりの脚光を浴びている。

表1 主な無機抗菌剤¹⁷⁾

担持物質	抗菌成分	保持機構	備考
ゼオライト	銀、亜鉛イオン等	イオン交換	毒性試験データ揃う。抗菌力は強いが樹脂添加時着色する事がある。
リン酸カルシウム	金属銀	吸着	樹脂に添加した時の変色が少ない。添加量を多くする必要あり。
リン酸ジルコニウム	銀イオン	イオン交換	繊維用。粒子径が0.4~0.8ミクロンと微細。
リン酸アルミニウム	金属銀	吸着	樹脂に添加した時の変色が著しい。
非晶質酸化ケイ素	銀錯塩	錯体の吸蔵	樹脂に添加した時の変色度合が大きい。
溶解性ガラス	酸化銀	ガラス成分	銀と共にホウ素も溶出する。
チタニア系	銀イオン	吸着	粒子径が0.4~1.0ミクロンと微細。抗菌力弱い。

その中でもイオン交換能及び吸着能に優れたゼオライトを担体とした無機系抗菌剤を用いた応用研究は数多くなされて来た^{18~23)}。

本報においては上記無機系抗菌剤の中からゼオライトを担体として用いた抗菌剤を中心としてその応用例, メカニズム, 最近の開発動向等について述べる。

2. 応用例

2.1 繊維

抗菌防臭加工の歴史において繊維製品は草分けとして位置付けられる。昭和30年代に米国からサニタイズ加工が導入されたのをきっかけとして抗菌効果をうたった商品が市場に出回り始めたが、当時の抗菌加工は耐久性に乏しくブームにはならなかった。その後抗菌剤の安全性が重要視されるとともに有機水銀や有機スズを用いたものが使用できなくなり、繊維製品への抗菌剤の使用をあきらめた時期もあった。当時繊維製品における細菌類の繁殖については多くの研究が行われて来ており、靴下を例にとってその材質と使用環境での比較検討がなされた例もあるが、抗菌加工よりもむしろ繊維製品の洗浄方法についての検討が進められていた^{24,25)}。結局昭和50年代に入ってからようやく現在の基準に近い安全で耐久性のある商品が出はじめた²⁶⁾。

繊維製品の抗菌加工は後処理加工と練り込み加工に大別される。後処理加工には主として第四級アンモニウム塩、有機系化合物等が用いられており、安価に製造できるが洗濯を繰り返す事によって抗菌性を失い易いという問題を残している。練り込み加工には主として無機系抗菌剤が使用されていて有機系のはほとんど用いられない。ポリエステル素材に多く使用され、耐洗濯性にも優れているが、天然繊維に使用できず、またコストも高い。抗菌性ゼオライトを用いた抗菌繊維の一例として天然ゼオライト含有PET繊維の断面モデルを図1に示す。

繊維製品に対する抗菌剤の用途は多岐に渡るが肌着, 靴下, シーツ, カーテン, カーペット等が主体となっており、中でも肌着等においては抗菌作用による防臭効果をねらったものが出されている²⁸⁾。また家庭用浄水器に発生する菌を防ぐ目的で銀を担持した抗菌性活性炭素繊維が使用されている例もある¹⁸⁾。

繊維業界では抗菌防臭加工製品の品質と安全性を保証するために繊維製品衛生加工協議会 (SEK) を

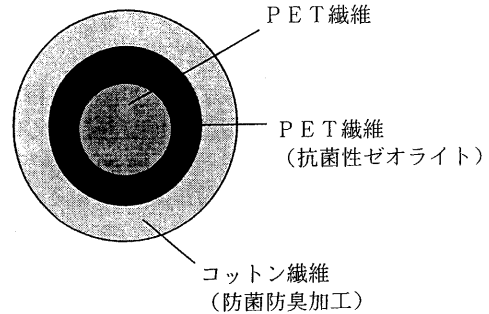


図1 天然ゼオライト含有PET繊維の断面モデル²⁷⁾

設立して効果基準に達した製品に SEK マークを許諾している。ここでは規定の菌数法及びシェークフラスコ法を用いて、効果基準としてそれぞれ1.6以上及び26%以上の減菌効果を有する事に設定されている^{28,29)}。現在 SEK に加盟しているのは150社にもなると言われており、繊維製品に関してはその抗菌性及び安全性は SEK マークによって一般消費者でも容易に判断できるようになっている。

2.2 プラスチック

有機系抗菌剤を用いてプラスチックを抗菌化する場合には長年常温で配合する方法が取られて来た。しかし押し出し成型法や射出成型法を用いて抗菌プラスチックを作ろうとすると、プラスチック成型加工時に加わる熱によってその抗菌性能を維持する事は難しかった。またプラスチックの応用分野が極めて多岐に渡っていることからその使用環境によって繁殖する細菌やカビの種類も異なっている。このような理由から有機系抗菌剤を用いた抗菌プラスチックを生産することは薬剤の選定や成型工程の改良が大きな課題となっており、なかには抗菌剤の使用をあきらめた例もあった³⁰⁾。一方銀ゼオライトに代表される無機系抗菌剤は耐熱性に優れており、200~300℃の成型過程を経てもその抗菌力を失わないという利点を持っていることから広く応用が検討されている。

私たちの生活はあらゆるプラスチックに囲まれており、家電製品, 家具, 玩具, 食器, 文房具など多くの製品に用いられている。この中で抗菌製品として脚光を浴びたのは抗菌ボールペンであったが³¹⁾、本来抗菌機能の要求が強いのは食品関連あるいは水周りと言われている。一般的にプラスチック材料は比較的カビ等の影響を受けにくいとも言われているが、最近ではプラスチック材料にもカビによる劣化

が認められる事が報告されている³²⁾。食品関連では食器、台所用品等食品に接触するものに対して抗菌化が進められており、中でもまな板に使用された例は良く知られている。特に必要性が検討されているのが水周りに用いられるプラスチックの抗菌化であり、家電製品³³⁾、インバス用品、トイレタリー用品等に多く使用されている。家電製品では冷蔵庫、洗濯機、加湿器、食器乾燥機等をはじめとして最近では電話機にまで抗菌化が進められている。インバス用品、トイレタリー用品においてはプラスチックを用いたものすべてに抗菌化が進められていると言っても過言ではない。

プラスチックにおいてはカビの発生が大きな問題となっており繁殖状態に関する研究も進められている。太田らの報告によれば発生開始から1~2週間で最大となりその後その進行は停滞する。またPUが最もカビが繁殖し易く、次いでPVC及びPAであり、PE及びPSは繁殖しにくいと報告している³²⁾。

従来より用いられてきた有機系の抗菌剤の場合には薬剤の抗菌スペクトル及び薬剤分子の拡散率と樹脂のガラス転移点の関係等によって薬剤を選定する必要があったが³⁴⁾、銀系抗菌剤においては抗菌スペクトルが広く、またプラスチック中に拡散しにくい固形分である事からそのような必要性はなくなった。

抗菌剤をプラスチックに使用する目的は直接的には細菌あるいはカビの繁殖を抑え清潔に保つ事であるが、中には菌の代謝物に関して発生する悪臭を防ぐ目的での使用も考えられている³⁵⁾。

2.3 フィルム

レトルト食品に代表される食品パック用に多くのフィルムが使用されている。これらフィルムへの抗菌剤の使用に関しても様々な検討が進められているが^{17, 36)}、加熱殺菌された食品に対してはほとんど必要性がなく、また逆に加熱殺菌出来ないハム、ソーセージ等の半生製品に関しては栄養豊富な食品に対して接触面の小さい状態で包装されるため抗菌剤のみでは不十分ともいわれる³⁷⁾。従って抗菌性能を有する材料の提供はできたものの比較的用用されにくいのが現状と言えよう。但し1995年にPL法が施行されたため、更なる安全性を求めて抗菌剤が使用される可能性はある。

2.4 塗料

塗料に対しては有機系抗菌剤を使用するのが一般であるが、最近では低毒性無機系抗菌剤として銀系

抗菌剤が脚光を浴びており、MRSA対応の院内感染防止塗料としても市販されている。銀系抗菌剤に関しては銀の抗菌メカニズムから耐性菌の形成はないものと言われていたが、銀ゼオライトに関しては耐性を獲得し易いと言われる緑膿菌を使用してその耐性菌形成の有無が調べられ、耐性の獲得は認められなかった³⁸⁾。

上述したプラスチック等への抗菌剤の添加は素材そのものに混合するため、実際に必要とされる部分とその表面だけであるにもかかわらずかなり多量に使用しなければならない欠点がある。抗菌剤を塗料に混合して使用する事によって目的物の表面のみに抗菌効果を持たせられるばかりでなくプラスチック等の成型時の過酷な工程を経なくても良いという利点がある。但し塗料は基本的に液体であるため混合する抗菌剤の粒子が粗いと沈殿分離し易いため粒子の細かいものが要求される。また使用される抗菌剤の種類はもとの塗料の種類に合わせて選定する必要があり、従って溶剤及び樹脂の種類によって塗布後の抗菌性能が左右されるとも言われている。

2.5 その他

抗菌加工を必要とする分野は上述した物のほかに建材、便器、木材、あるいは医療関係と多岐に渡っている。陶器、タイル等に関してはチタニアによる光触媒効果を応用した衛生陶器あるいは抗菌タイルが既に商品化されている^{39, 40)}。光触媒効果による抗菌効果は銀系抗菌剤によるものよりもはるかに強力であると言われるが光のないところでは作用せず、これを補う目的で銀、銅等が用いられている。

また従来より紙・パルプ関連、木材及び皮革関連商品には多量の抗菌防カビ剤が用いられて来ているが有機系のものが主体であり、無機系のものが使用されている例は少ない。

3. 無機系抗菌剤の抗菌メカニズム

抗菌金属を担持した無機系抗菌剤の抗菌メカニズムに関しては様々な説が唱えられているが以下の二説が有力である。

抗菌金属イオンに基づく抗菌や殺菌作用が第一に考えられる。ゼオライト等にイオン交換されている抗菌金属は容易に解離して抗菌性金属イオンを放出する。抗菌金属イオンは拡散して細胞膜に到達し、細胞膜等の蛋白質に吸着され、同時に構成成分のSH基のHを置換してエネルギー代謝を不能にすると言われている^{41, 42)}。特に銀イオンは極微量でも細

胞の活動を奪うことから極微量作用（オリゴダイナミックアクション）と呼ばれる⁴³⁾。

もう一つのメカニズムとして活性酸素に基づく抗菌や殺菌作用について提唱されている。ゼオライト中の酸素は担持された抗菌金属の触媒作用によって部分的に活性酸素となる。この活性酸素が細胞内に拡散して細胞膜等の蛋白質に吸着され、構成成分のSH ラジカル等を破壊してエネルギー代謝を不能にするという^{7, 36, 41)}。

4. 抗菌特性及び安全性

4.1 抗菌特性

抗菌特性の評価方法には一般に発育阻止帯（ハロー）、最小発育阻止濃度（MIC値）、菌減少速度（死滅率）、シェークフラスコ法等が使用されている。またカビや細菌の種類を変えて評価し、その効力の

広さを示すものを抗菌スペクトルと呼んでいる。

銀イオンの抗菌性能はその抗菌スペクトルの広さに特徴を持っており、銀ゼオライトの抗菌特性を通じて多くのデータが取られ報告されている。無機銀系抗菌剤の代表として銀ゼオライトを用いて得られたMIC値による抗菌性を表2に示す。

従来より用いられて来た有機系の抗菌剤は長期間の保存安定性あるいは抗菌性繊維等に加工した場合の抗菌力の持続性に問題があった。銀ゼオライトに代表される無機系抗菌剤は保存安定性及び持続性に優れている。銀の溶出はせいぜい数十ppbと言われており、抗菌剤中に含まれている銀がすべて溶出するまでの時間を考えるとその効力は半永久的に持続すると考えて良い³⁸⁾。

4.2 安全性

安全性の評価方法としては急性毒性試験、変異原

表2 最小発育阻止濃度測定結果 (MIC: ppm)¹⁷⁾

	2.5wt% 銀ゼオライト	10wt% 亜鉛ゼオライト	10wt% 銅ゼオライト	銀、亜鉛 複合ゼオライト
<i>Bacillus cereus var mycoides</i> ATCC 11778(芽胞)	125	>2000	>2000	125
<i>Escherichia coli</i> IFO 3301	62.5	>2000	>2000	125
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> IIDP-1	62.5	>2000	>2000	125
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538P	125	2000	>2000	250
<i>Streptococcus faecalis</i> R ATCC 8043	125	>2000	>2000	250
<i>Aspergillus niger</i> IFO 4407	500	>2000	>2000	500
<i>Aureobasidium pullulans</i> IFO 6353	500	>2000	>2000	500
<i>Chaetomium globosum</i> ATCC 6205	500	>2000	>2000	500
<i>Gliocladium virens</i> IFO 6355	500	>2000	>2000	-
<i>Penicillium funiculosum</i> IFO 6345	500	>2000	>2000	-
<i>Candida albicans</i> IFO 1594	250	>2000	>2000	250
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> IFO 1950	250	>2000	>2000	250

〔注〕銀・亜鉛ゼオライト：Ag 2.1%, Zn 10.2%

性試験，皮膚一次刺激試験等があり，これらを通じて銀系抗菌剤の安全性の評価が進められて来た。銀ゼオライトにおいては急性毒性試験でLD₅₀値が投与最大量である5g/kg以上であり，変異原性は陰性であり，さらに皮膚一次刺激試験では弱い刺激物との結果となり，安全性が確認されている^{4,17)}。ま

た別のタイプの銀系抗菌剤に関しては銀錯塩担持シリカゲルでの評価も行われており，これも安全性を示唆する結果となっている⁸⁾。

抗菌剤は本質的には生物の活動を抑制するものであるため毒性を有していると考えられる。しかし極端に強い毒性のものは使用されておらず，また安全

表3 代表的な院内感染起因菌の特徴⁴⁹⁾

菌種	グラム染色	特徴
<i>Staphylococcus aureus</i> (黄色ブドウ球菌：MRSAを含む)	陽性球菌	代表的な感染症菌である。術後感染や呼吸器感染等で問題になっている。化膿疾患としてフルンケル，カルブケル，蜂巣炎，ひょう疽，膿病診などの皮膚面や，局所リンパ節の限局性化膿症の原因となる。また，中耳炎，乳腺炎のほかリンパ流，血流を介して全身症状を起こすことがある。
<i>Staphylococcus epidermidis</i> (表皮ブドウ球菌)	陽性球菌	<i>S.aureus</i> と同様の症状の原因菌となるが，病原性はやや弱い。しかし，コアグラゼ陰性ブドウ球菌(CNS)の代表的な菌として注目されている。
<i>Streptococcus pneumoniae</i> (肺炎球菌)	陽性球菌	<i>S.aureus</i> と並んで種々の化膿性炎症の原因となり，類似した化膿性疾患を引き起こす原因菌である。特に，一次感染のみでなく，混合感染又は二次感染を起こす傾向が強く，続発症を起こす事が知られている。
<i>Enterococcus faecalis</i> (腸球菌)	陽性球菌	ヒトの常在菌の一種であるが，尿路感染や心臓血管系感染症，髄膜炎の原因になる。
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (緑膿菌)	陰性桿菌	創傷，火傷，膿瘍に本菌が感染して混合感染を起こし，重篤な症状を呈することがある。院内感染の原因とされることがある。消毒剤の塩化ベンザルコニウムやグルコン酸クロルヘキシジンに耐性を持つ。
<i>Burkholderia cepacia</i> (セバシア)	陰性桿菌	創傷，火傷等の粘膜に本菌が感染して敗血症等の症状を起こす事が知られている。消毒剤の塩化ベンザルコニウムやグルコン酸クロルヘキシジンに耐性を持つ。
<i>Serratia marcescens</i> (セラチア)	陰性桿菌	創傷感染を引き起こす。基礎疾患を有する患者に菌抗体として発現する可能性がある。消毒剤のグルコン酸クロルヘキシジンに耐性を持つ。院内感染で問題視されている。
<i>Escherichia coli</i> (大腸菌)	陰性桿菌	ヒトの常在菌の一種であるが，腸管疾患以外に創傷感染が原因で膀胱炎，腎臓炎，髄膜炎，腹膜炎となる可能性がある。
<i>Alcaligenes faecalis</i> (アルカリゲネス フェカリス)	陰性桿菌	ブドウ糖非発酵グラム陰性桿菌で消毒剤の塩化ベンザルコニウムやグルコン酸クロルヘキシジンに耐性を持つ。慢性中耳炎膿瘍から希に分離される。
<i>Alkaligenes xylosoxidans</i> (旧， <i>Achromobacter</i> 属)	陰性桿菌	消毒剤のグルコン酸クロルヘキシジンに耐性を持つ非発酵菌で，院内感染で問題視されている。
<i>Flavobacterium meningosepticum</i> (フラボバクテリウムメンンゴセプティカム)	陰性桿菌	消毒剤のグルコン酸クロルヘキシジンに耐性を持つ非発酵菌で，院内感染で問題視されている。
<i>Klebsiella pneumoniae</i> (クレブシエラ)	陰性桿菌	日和見感染の原因の一つであり，正常人の気道，糞便中等に認められ，肺炎(出血性肺炎)，尿路感染症及び乳児下痢症の原因菌である。
<i>Proteus vulgaris</i> (プロテウス)	陰性桿菌 (変形菌)	創傷感染により二次的に諸症状を惹起する。院内感染で注目されている。

性が實際上問題になったという報告もない。「現在プラスチック用抗菌・防カビ剤は、工業用途のため薬事法および農薬取締法の範ちゅうには入らない。従って化審法において既存化学物質、あるいは新規化学物質として登録されていれば、基本的安全性は確認されたことになり使用できる。」とも報告されている⁸⁴⁾。

5. 最近の開発動向

銀ゼオライト系抗菌剤の抗菌性能に関しては十分に検討が進められて来たが、プラスチック等へ混合して成型する場合に高抗菌性を求めると変色が生じてしまうため、抗菌性能を維持したまま変色を防止する事が課題として進められている。当初はアンモニウムイオンをイオン交換する事によって変色防止を狙っていたが^{44~46)}、最近ではプラスチックに残留する塩素化合物が変色の原因といわれ、プラスチック成型時の酸化防止剤等の混合が検討されている^{47, 48)}。

繊維業界では医療用の抗菌素材に既に着手しており、白衣、シーツ、カーテン、マスク、その他に多く応用されて来ている。最近の医療業界では院内感染(表3参照)の予防が大きな問題となって来ているが、その三分の一は感染予防が可能な外因性のものといわれ、内視鏡、ネプライザー、手洗いブラシ、尿器などの器具の汚染等が原因と考えられている⁴⁹⁾。中でも毒性の強い化膿菌あるいは食中毒菌として知られる黄色ブドウ球菌は、近年になって汎用抗生物質に耐性を示すものが出現しメチシリン耐性ぶどう球菌(MRSA)と呼ばれているが、このMRSAに対する無機系抗菌剤の応用が検討され、繊維業界と日本化学繊維協会が中心となってMRSA対応製品連絡会が設立されている²⁸⁾。

最近の繊維業界の一般消費者向けの動向としては抗菌加工製品の開発に一段着いた状態であり、抗菌効果に加えてさらに防臭、防汚に目を向けている⁵⁰⁾。中でもタバコ臭対策の要求が高まっており、最近開発されたタバコ消臭繊維は特に注目されている^{51, 52)}。タバコ消臭機能の需要は喫煙人口の減少と共に更に高まっていくとも言われている。

プラスチック業界では家電製品を中心として安定して使用できる抗菌剤の要求が高まっている。無機系抗菌剤は防カビ効果が不充分であり、強い防カビ効果を持たせる事ができれば用途が更に拡大すると言われる。またプラスチックに無機系抗菌剤を練り

込む際の問題点は主として外観異常であり、これを解決する事によってさらに需要が増すものと考えられる。

フィルムにおいては鮮度保持を目的とした加工が検討され、銀系抗菌剤を含むフィルムによって鮮度保持ができるとも言われている¹⁷⁾。一方青果物から発生するエチレンによる生理作用が有名であり、これを接触酸化によって除去するといった鮮度保持技術も確立されてきた⁵³⁾。

ゼオライトという物質はその優れたイオン交換能、吸着能等に注目され、上述した抗菌剤以外にも数多くの研究がなされて来た。無機系抗菌剤に類似したところではCu⁺/ゼオライトを用いた光触媒反応によるNO_x分解反応が報告されており⁵⁴⁾、またゼオライトに貴金属を担持する事によって生活環境浄化触媒を形成する事も報告されている⁵⁵⁾。ゼオライトの応用分野は今後その触媒的な特性を中心として更に拡大する事が予想される。

ここでETSを用いた無機系抗菌剤を紹介したい。ETSは米国エンゲルハード社が開発したチタノシリケートである^{56, 57)}。ゼオライトが四面体構造からなるのに対して四面体と八面体の両方の結晶構造を合わせ持つところに特徴を持っており⁵⁸⁾、さらに優れたイオン交換能及び吸着能に関してはゼオライトに劣らない。筆者等はこの新しい材料を用いた開発を手掛けており、その一つとして抗菌剤への検討を行なっている。抗菌特性に関しては銀イオンを徐放するという基本的特性を有し、現在市販されている

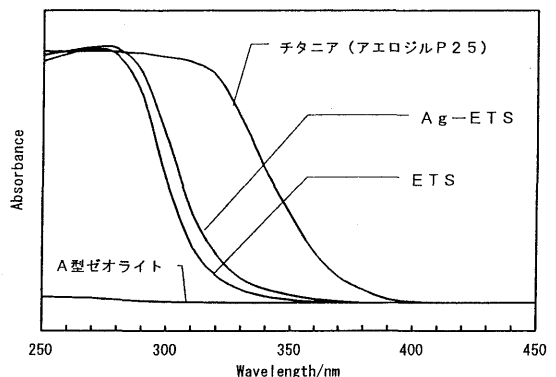


図2 ゼオライト、チタニア、及びETSの紫外可視吸収スペクトル

A型ゼオライトでは紫外領域での吸収はほとんど見られないが、ETSには吸収帯が存在する。チタニアと比較すると短波長側にシフトしているが銀を担持する事によってやや可視領域に近づいている事が判る。

他の無機系抗菌剤と同様にハロー、MIC、シェークフラスコ等の方法にて抗菌性能が確認されている。なおチタニアに近い材質である事から光触媒効果が期待され、その吸収スペクトルにおいてゼオライト以上にその可能性が高い事が判っている(図2参照)。

6. おわりに

いままで述べて来たようにゼオライトを用いた抗菌剤はその徐放性、安定性等において優れた性能を有している。ただし一方ではプラスチック等へ混合して成型する時の変色及び抗菌性能が一部疑問視されており、また粘土鉱物に比べて担持できる試剤のサイズが空隙の大きさによって厳密に規程されているなどの指摘もある^{14,15)}。現在市場に出されている抗菌製品は多少イメージ商品的な部分もあるが、近い将来には真の特性を持ったものが残っていくものと考えられる。さらに今後の抗菌市場は抗菌性のみでは既に当たり前と考えられており、抗菌性に加えて防カビ、防臭、あるいは防汚等の特徴を持たせる事が要求されている。

今後の抗菌市場についての見方としては、「海外からの安い輸入品に対抗するためにも、きれい好きな日本人に合った高付加価値として“抗菌”は今後も人気を集める」というのが一般的と言われている²⁶⁾。

引用文献

- 1) R. V. Oppermann, *Tooth Surf. Interact. Prev. Dent.*, p. 3-16 (1981), London.
- 2) 特開昭 60-181002.
- 3) 特開平 5-105609.
- 4) 奥 章祐, 繊維学会誌, **49**, 405-410 (1993).
- 5) H. Kourai, Y. Manabe, Y. Yamada, *J. Antibact. Antifung. Agents*, **22**, 595 (1994).
- 6) 高麗寛紀, 中河貴世, 山田幸生, 防菌防黴, **21**, 77-84 (1993).
- 7) 富岡敏一, 富田勝己, 岡 弘章, 星野賢二, 西野 敦, *National Technical Report*, **40**(1), 39 (1994).
- 8) 富岡敏一, 富田勝己, 岡 弘章, 宮地寿明, 西野 敦, 防菌防黴, **21**, 543-548 (1993).
- 9) 富岡敏一, 富田勝己, 岡 弘章, 西野 敦, 表面技術, **47**, 43-44 (1996).
- 10) 特公平 5-65457.
- 11) 特公平 4-40469.
- 12) 特公平 5-61311.
- 13) 大谷朝男, ベトロテック, **19**, 33-37 (1996).
- 14) 大谷朝男, 防菌防黴, **19**, 42 (1991).
- 15) 大谷朝男, 防菌防黴, **20**, 413 (1992).
- 16) F. Ohashi, A. Oya, *J. Antibact. Antifung. Agents*, **20**, 525-530 (1992).
- 17) 内田眞志, 防菌防黴, **22**, 163-169 (1994).
- 18) 特公昭 61-22977.
- 19) 特公昭 63-54013.
- 20) 特公平 5-24125.
- 21) 特公平 5-41759.
- 22) 特公平 7-42207.
- 23) 特公平 4-14992.
- 24) 皆川 基, 織消誌, **17**, 256-263 (1976).
- 25) 皆川 基, 小沢 敦, 森 忠敬, 織消誌, **13**, 103-110 (1972).
- 26) 日経トレンドィ, **1995**(3), 74-77.
- 27) 井手文雄, プラスチックス エージ, **39**, 160-165 (1993).
- 28) 奥 章祐, 表面技術, **46**, 988-992 (1995).
- 29) 奥 章祐, 繊維学会誌, **50**, 386-387 (1994).
- 30) 黒川 卓, 日経マテリアルズ&テクノロジー, **1993**(4), No.128, 52-58.
- 31) 大沢幸子, *Trigger*, **14**(5), 6 (1995).
- 32) 太田雅春, 久保次雄, 松本 正, 防菌防黴, **17**, 465-471 (1989).
- 33) 井手文雄, プラスチックス エージ, **41**(Feb), 153-158 (1995).
- 34) 野村生次, プラスチックス, **43**, 92 (1992).
- 35) 野村生次, 防菌防黴, **23**, 311-316 (1995).
- 36) 松山圭一郎, 森安借彦, 大森輝二, 宮川 修, 情野芳夫, 後藤義昭, 防菌防黴, **23**, 197-203 (1995).
- 37) 石谷孝佑, 高分子, **39**, 744 (1990).
- 38) 山本達雄, 内田眞志, 栗原靖夫, 防菌防黴, **19**, 425-431 (1991).
- 39) 渡辺俊也, 木村太門, 小島栄一, 佐伯義光, 第2回シンポジウム「光触媒の最近の展開」要旨集, p. 9 (1995).
- 40) セラミックス, **31**, 168 (1996).
- 41) 萩原善次, 抗菌防臭(弓削 治編), p.101-121, 繊維社, 大阪 (1989).
- 42) W. J. A. Schreurs, H. Rosenberg, *J. Bacteriol.*, **152**, 7-13 (1982).
- 43) N. Simonetti, G. Simonetti, F. Bougnol, M. Scalzo, *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**, 3834-3836 (1992).
- 44) 特公平 5-80954.
- 45) 特公平 5-86983.
- 46) 特公平 4-28646.
- 47) 特公平 7-21091.
- 48) 特公平 6-23274.
- 49) 坂上吉一, 繊維学会誌, **51**, 256-261 (1995).
- 50) 白井汪芳, 表面技術, **46**, 977-982 (1995).
- 51) 世喜克彦, 加工技術, **30**, 677-679 (1995).
- 52) 「たばこ消臭」, 朝日新聞, 1996年1月31日.
- 53) 田中栄治, 触媒利用技術集成, p.277-286, 信山社サイテック (1995).
- 54) 松岡雅也, 山下弘巳, 安保正一, 表面, **33**, 773-781 (1995).
- 55) 木村邦夫, ゼオライト, **12**, 83-90 (1995).
- 56) United States Patent 4853202.
- 57) United States Patent 5011591.
- 58) M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Nature*, **367**, 347-351 (1994).

Recent Trend of Inorganic Antibacterial Materials

YASUO IWATA
N.E. Chemcat Corporation

Inorganic antibacterial materials, which contain silver ion supported on inorganic carriers, are booming in Japan. The present review describes its typical application, mechanism, characteristics, safety, and recent development trend.

Inorganic antibacterial materials were developed for fiber to make "the antibacterial and deodorant cloths" since 1980. They are expected to be applied to plastics, especially for the use in kitchen and bathroom, instead of organic agents which easily decay through the molding process.

There are two influential theories for the antibacterial mechanism of silver-zeolite: one is silver ion exchanged at the site of zeolite and the other is active oxygen released with catalytic effect. Antibacterial materials have been evaluated with MIC and other methods, also they were found to have wide antibacterial spectra. Additionally their antibacterial effect has a long life and is safe for human beings compared with organic agents.

Recently antibacterial goods are required to have additive characteristics: for example, deodorant for fiber, antifungi for plastics, and keeping food fresh with wrapping film.

Key words: Inorganic, Antibacterial, Zeolite, Silver, Fiber, Plastics, Film.