

抗菌・抗ウイルス・消臭機能を有する銀ゼオライト「ゼオミック」の特長と応用

研究開発部 谷口明男

1. はじめに

無機系抗菌剤が世の中に登場してから 30 年以上が経過している。その間 MRSA や VRSA による院内感染問題、及び腸管出血性大腸菌 O-157 による集団食中毒の発生もあり、人々の衛生に対する関心・要求は確実に高まっており、今では身の回りの多くの製品に、抗菌加工が施されている。また、現在世界中に感染が広がっている新型コロナウイルス感染症 Covid-19 問題に伴い、抗菌加工に加えて抗ウイルス加工への需要が急速に高まっており、不特定多数の人が接触する部材に対しては、今後、抗菌・抗ウイルス加工が当たり前になることも予想される。

当社では、1984 年に銀ゼオライト系抗菌剤「ゼオミック」を製品化し、高い安全性、持続性、耐熱性を有することから、プラスチック、繊維、塗料、衛生材料等、様々な用途で使用されている。また近年では、ゼオミックの機能は抗菌だけに留まらず、消臭・抗ウイルス・水腐敗防止等の新たな機能の有効性が認められており、充実した安全性データと豊富な許認可を持つ「多機能添加剤」として、広範な市場で応用展開が図られている。

本稿では、ゼオミックの特長と、その抗菌性、抗ウイルス性、消臭性について紹介する。

2. ゼオミックの特長

2.1. 構造

銀ゼオライト「ゼオミック」は、結晶性アルミノケイ酸塩の一種であるゼオライトを担体とした抗菌剤であり、ゼオライトの特徴の一つであるイオン交換能を利用し、抗菌効果のある銀イオン、亜鉛イオン、銅イオンなどを担持させた粉末の抗菌剤である (図 1)。

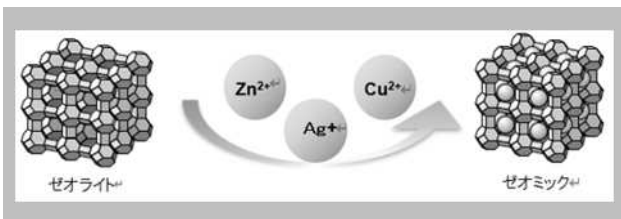


図 1 ゼオライトのイオン交換

イオン交換された抗菌性金属イオンは、ゼオライト中で安定な状態で保持されるため、一般的に使用される無機顔料と同様に、プラスチックや塗料などに混練加工することができる。

また、母体であるゼオライトは、均一な細孔を無数に有する多孔質材料であるため、ガス吸着剤としての利用が進んでいる

が¹⁾、ゼオミックは担持された金属イオンとガス成分との相互作用 (化学吸着) も加わるため、より低濃度で幅広いガス吸着効果が期待できる。

2.2. 基本物性

ゼオミックの基本物性を表 1 に示す。非常に高い耐熱温度を有することから、汎用プラスチックは勿論のこと、加工温度が 300℃以上となるスーパーエンブラ等の特殊な樹脂にも配合することができる。

表 1 ゼオミックの基本物性

構造式	$XM_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot YSiO_2 \cdot ZH_2O$ (M: 銀, 亜鉛, 銅, ナトリウムなどのイオン) (X, Y, Z: 各成分のモル比を表す)
性状	白色微粉末、又は淡青色微粉末
真比重	2.1
かさ密度	0.4~0.6g/cm ³
平均粒子径	1~3μm, 8~10μm
pH	7~9 (g-Zeo/100ml-H ₂ O)
耐熱性	800℃
耐酸性	pH3
耐アルカリ性	pH13

2.3. ゼオミックの種類

ゼオミックは様々な分野で使用されており、銀イオンに加え、亜鉛イオンや銅イオンを共存させた製品など、お客様の用途に適した製品を準備している。その一部を、表 2 に紹介する。

基本的な粒子サイズである 1~3μm 以外にも、8~10μm の大粒子タイプ (図 2)、40μm 以上の超大粒子タイプなども取り揃えている。

表 2 ゼオミックの製品群と主要用途

	Particle size D50[μm]	用途			
		樹脂	塗料	繊維	水処理
銀ゼオライト	1~3, 8~10, 40~60	—	—	✓	✓
銀・亜鉛ゼオライト	1~3, 8~10	✓	✓	✓	✓
銀・銅ゼオライト	1~3	✓	✓	✓	—

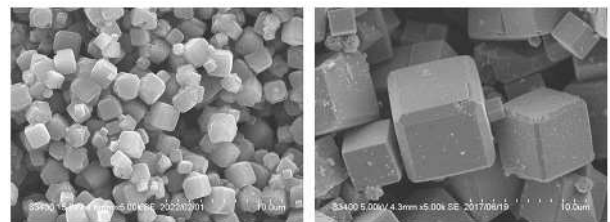


図 2 ゼオミックの走査型電子顕微鏡写真

表3 ゼオミックの安全性試験結果

試験名	供試動物	投与経路	試験結果
慢性毒性／発癌性複合試験	ラット、マウス	経口	発癌性なし(無作用量:0.011g/kg/日)
経口急性毒性試験	ラット	経口	LD50:5000mg/kg 以上
経皮急性毒性試験	ラット	経皮	LD50:2000mg/kg 以上
皮膚一次刺激性試験	ウサギ	経皮	刺激性なし
変異原性獲得試験	サルモネラ菌	—	変異原性はみとめられない
吸収排泄試験	ラット	経皮、皮下	皮膚からの銀の吸収はない
細胞毒性試験	チャイニス [®] ハムスター	—	細胞毒性は非常に弱い

3. ゼオミックの安全性

ゼオライトは、アルミナとシリカという安全な成分より構成されており、家庭用洗剤や整腸作用を目的として家畜の飼料にも混合使用されている²⁾。一方、銀は歴史的にも人間とのかかわりが深く、医薬品のほかにも食器、歯科材料、装飾品などに使用されている。また、口腔清涼剤として活用された歴史もある。このようにゼオミックは安全性の高い各成分から構成されているため、その安全性の高さはある程度推測することは可能であったが、当社ではゼオミックとしての安全性を証明することを重視し、開発の当初から、各種安全性データの取得に努めてきた。

表3は、当社が保有しているゼオミックの安全性試験結果の一部である。慢性毒性試験をはじめ数々の安全性試験結果より、ゼオミックの安全性の高さが証明されている。

近年では、これらゼオミックの高い安全性が評価され、カテーテルなどの医療用具への適用も進んでいる。

4. ゼオミックの抗菌性能

4.1. 基本性能 (MIC 値)

抗菌剤としての能力を示す指標の一つとして最小発育阻止濃度 (MIC) がある。これは、抗菌剤や抗生物質などが微生物の増殖を阻害する最小濃度を表し、この MIC 値が小さい程、抗菌効果が高いと言える。ゼオミックの MIC 値を表4に示す。一般的に有機系の抗菌剤や防かび剤の多くは、ある特定の菌種にしか効果を発揮しない傾向にあるが、ゼオミックは細菌、酵母、カビを問わず効果を発揮することが確認されている。また、抗菌剤や抗生物質を使用する上では、細菌の薬剤に対する耐性獲得がしばしば問題となるが、ゼオミックについては薬剤耐性が獲得されにくいことが試験で確認されている (表5)。

表4 ゼオミックの最小発育阻止濃度測定結果

<細菌類>

試験菌株	MIC (ppm)	和名
<i>Proteus vulgaris</i> ATCC 13315	16	プロテウス
<i>Escherichia coli</i> NBRC3301	62.5	大腸菌
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> HD P-1	62.5	緑膿菌
<i>Vibrio parahaemolyticus</i> NBRC 12711	62.5	腸炎ビブリオ
<i>Salmonella gallinarum</i> NBRC3163	125	サルモネラ菌
<i>Enterobacter aerogenes</i> NBRC13534	125	エンテロバクター
<i>Bacillus cereus var mycoides</i> ATCC11778	125	セレウス菌
<i>Streptococcus faecalis</i> ATCC8043	125	腸球菌
<i>Escherichia coli</i> O-157:H7	125	腸管出血性大腸菌 O-157
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC6538P	250	黄色ブドウ球菌
Methicillin-Resistant <i>Staphylococcus aureus</i>	250	MRSA(メチシリン耐性黄色ブドウ球菌)
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC6633	250	枯草菌
<i>Methylobacterium mesophilicum</i> NBRC15688	500	メチロバクテリウム

<酵母類>

試験菌株	MIC (ppm)	和名
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> NBRC1950	250	パン酵母
<i>Candida albicans</i> NBRC1594	250	カンディダ菌
<i>Rhodotorula glutinis</i> NBRC 1125	500	ロトトラ属

<カビ類>

試験菌株	MIC (ppm)	和名
<i>Aspergillus niger</i> NBRC 4407	500	黒コウジカビ
<i>Aureobasidium pullulans</i> NBRC6353	500	デマティウム属
<i>Chaetomium globosum</i> ATCC 6205	500	毛玉カビ
<i>Gliocladium virens</i> NBRC6355	500	グリオクラティウム属
<i>Penicillium funiculosum</i> NBRC6345	500	青カビ
<i>Micrococcus flavus</i> ATCC 10240	500	マイクロコッカス属
<i>Cladosporium herbarum</i> NBRC4495	500	クラドスポリウム属
<i>Penicillium citrinum</i> NBRC 7784	500	青カビ属
<i>Alternaria alternata</i> NBRC 31188	500	アルテナリア属
<i>Fusarium moniliforme</i> NHL F-616	500	フザリウム属
<i>Fusarium oxysporum</i> NHL F-5009	1,000	フザリウム属
<i>Aspergillus flavus</i> ATCC 10836	1,000	コウジカビ属
<i>Geotrichum candidum</i>	1,000	ジオトリウム属、実験室分離株
<i>Mucor racemosus</i> NBRC 4581	500	ケカビ属
<i>Myrothecium verrucaria</i> NBRC 6113	250	マイロテシウム属
<i>Penicillium nigricans</i> NBRC6103	1,000	青カビ属
<i>Paecilomyces varioti</i>	1,000	パエシロマイセス属、実験室分離株
<i>Rhizopus nigricans</i>	250	クモノスカビ属、実験室分離株
<i>Trichoderma viride</i> NBRC 31137	1,000	トリコデルマ属
<i>Curvularia trifolii</i> NBRC 7276	250	クラブラリア属
<i>Trichophyton mentagrophytes</i> NBRC 6202	500	白癬菌

表 5 ゼオミックの耐性獲得試験結果 MIC の測定値

試験回数	黄色ブドウ球菌	MRSA	緑膿菌
1	250	500	200
2	500	500	200
3	250	250	100
4	250	250	200
5	250	250	100
6	250	250	100
7	250	250	100
8	250	250	200
9	250	250	100
10	250	250	200

4.2. プラスチック成型品への応用

ゼオミックは無機粉末であるため、無機顔料と同じようにプラスチックや繊維、また塗料に配合することができる。但し、ゼオミックを含め無機抗菌剤は、帯電防止剤などのブリード型の添加剤ではないため、プラスチック成型品や塗装膜の内部に埋没した抗菌剤からは、その抗菌性を期待することができない。樹脂マトリックス中における抗菌剤粒子の分散性を高め、成型品や塗膜表面に抗菌剤粒子を数多く露出させることが、少ない添加量で高い抗菌性を得る鍵となる。(図3)

表6はPP樹脂にゼオミックを練り込み加工したプラスチックプレートの抗菌試験結果である。分散剤の使用有無によって、その抗菌性に大きな違いが生じることが分かる。

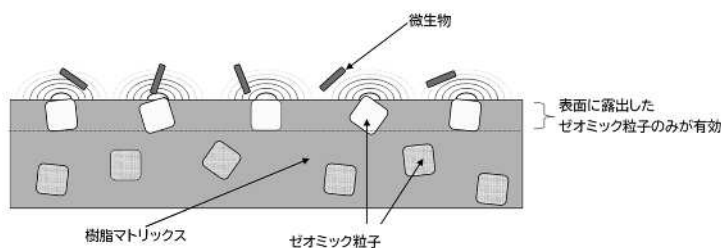


図3 ゼオミック添加プラスチック成型品の断面イメージ図

表6 ゼオミック添加PPプレートの抗菌試験結果

	[cfu/cm ²]			
	黄色ブドウ球菌		大腸菌	
	菌数	抗菌活性値	菌数	抗菌活性値
PP 未加工	1.8 × 10 ⁴	-	3.6 × 10 ⁵	-
PP 0.3%ゼオミック+分散剤無し	8.1 × 10 ¹	2.3	2.4 × 10 ¹	4.1
PP 0.3%ゼオミック+分散剤使用	<0.63	>4.4	<0.63	>5.7

試験法: JIS Z2801

4.3. 繊維製品

1960年ごろから欧米で抗生物質メチシリンが使用され始めたが、間もなくしてその抗菌性に抵抗性を有する耐性菌（メチシリン耐性黄色ブドウ球菌：MRSA）が出現した。日本でも1980年代より急激な増加がみられ、近年は、多くの医療施設においてMRSAによる院内感染防止のためのマニュアルやガイドラインなどが作成され³⁾、様々な対策が講じられている。

このような背景から、耐性獲得が得られにくいゼオミックは、医療施設で使用される様々な製品に抗菌加工剤として使用されている。ゼオミックを応用したMRSA対策製品として、繊維製品や建材等がある。繊維製品はゼオミックを紡糸時に直接合成繊維ポリマー（ポリエステル、ナイロン、アクリル）に混入加工することで抗菌性繊維を得ることができ、医療現場で使用される白衣、カーテン、カーペットなどに利用されている。ゼオミックが練り込まれた繊維のMRSAなど、医療現場で問題となる細菌、カビに対する抗菌試験結果を表7に示す。

表7 抗菌繊維の抗菌結果

		試料1枚当たりの生菌数	
		開始時	6時間後
緑膿菌	1) 対照布	1.3×10^5	1.9×10^4
	2) 抗菌布	1.3×10^5	<10
MRSA	1) 対照布	9.8×10^4	1.1×10^5
	2) 抗菌布	9.8×10^4	<10
MRSE	1) 対照布	1.8×10^4	8.7×10^3
	2) 抗菌布	1.8×10^4	<10
白癬菌	1) 対照布	3.5×10^4	4.8×10^4
	2) 抗菌布	3.5×10^4	6.0×10^2

1) 通常ポリエステル綿65%+綿35%織物 JIS L 0217 10回洗濯品
2) ゼオミック練り込み繊維 65%+綿35%織物 JIS L 0217 10回洗濯品

4.4. 塗料製品

表8はエポキシ塗料にゼオミックを配合しアルミ板に塗装した塗膜表面の抗菌試験結果である。プラスチック成型品と同様に、分散剤の使用有無によってその抗菌性に大きな違いが生じることが分かる。

表8 ゼオミック添加エポキシ塗料の抗菌試験結果

	分散剤	[cfu/cm ²]			
		黄色ブドウ球菌		大腸菌	
		菌数	抗菌活性値	菌数	抗菌活性値
エポキシ塗料(ブランク)	×	4.0×10^4	-	1.7×10^5	-
0.3%ゼオミック添加	×	1.5×10^4	0.4	2.1×10^3	1.9
1.0%ゼオミック添加	×	2.9×10^2	2.1	1.6×10^2	3.0
0.3%ゼオミック添加	○	7.0×10^1	2.8	<0.63	5.4
1.0%ゼオミック添加	○	<0.63	4.8	<0.63	5.4

試験法: JIS Z2801

5. ゼオミックの抗ウイルス性能

ゼオミックは細菌に対する抗菌性だけでなく、ウイルスに対する抗ウイルス効果も確認されている。

以下、基礎的な試験ではあるが、ゼオミックの抗ウイルス試験結果を紹介する。

表9は、2002年から2003年にかけて世界各国に感染が広まったSARSウイルスに対するゼオミック原体の抗ウイルス試験の結果である。比較的低い濃度においても、十分な抗ウイルス効果が得られることが確認されている。但し、これらはゼオミック原体の抗ウイルス効果であるため、実際の製品で抗ウイルス効果を発揮させるためには、適切な量のゼオミックを適切な加工法で処理する必要があり、最終的には実際の加工製品を用いて抗ウイルス試験を実施し、その効果を確認する必要がある。

表9 ゼオミックのSARSウイルス不活化試験結果

	不活化率(%)		
	2h	4h	6h
ゼオミック 375 μg/l	100%	100%	-
ゼオミック 188 μg/l	50%	50%	100%

加工製品の抗ウイルス試験法には、繊維製品用のISO18184、及びプラスチックや塗装製品用のISO21702がある。表10、表11は、ゼオミックを配合したPPプレート、及びアクリル塗装板の抗ウイルス試験結果である。一般的にプラスチック成型品においては抗ウイルス効果が得られにくいと言われているが、当社ゼオミックにおいては、1~3%の配合量で抗ウイルス性が得られることが確認されている。

尚、ISO18184やISO21702の抗ウイルス試験は、その加工製品表面上の抗ウイルス効力を評価する試験法である。よって、これら抗ウイルス加工製品の使用が、人体へのウイルス感染を阻止することを保証するものではなく、過度にその効果を期待することは避けるべきである。

表 10 ゼオミック添加 PP プレートの抗ウイルス試験結果

	A 型インフルエンザ:H3N2	
	ウイルス感染価 [Log (PFU/cm ²)]	抗ウイルス活性値
PP プレート 未加工	4.95	—
1.0%ゼオミック添加	2.23	2.7
3.0%ゼオミック添加	<0.80	>4.2

試験法:ISO21702

6. ゼオミックの消臭性能

前述の通り、ゼオミックは多孔質材料であるゼオライトに金属イオンをイオン交換担持させたものであるため、ゼオライト本来の物理的ガス吸着能に加え、金属イオンによる化学的ガス吸着能も有する⁴⁾。そのため、酢酸、アンモニア、硫化水素など、広範囲なガスに対して低濃度にまで吸着除去することが可能となる。

ゼオミック原体の、アンモニア、酢酸、硫化水素、メチルメルカプタンに対する消臭試験結果を図4に示す。他の消臭剤とは異なり、ゼオミックは酸性ガス、塩基性ガス、硫黄系ガスに対して高い消臭性能を発揮することが示されており、生活臭といわれる雑多な複合臭気に対しても、ゼオミック1剤で消臭効果を得ることができる。

図 4 消臭剤の臭気成分に対する除去能力

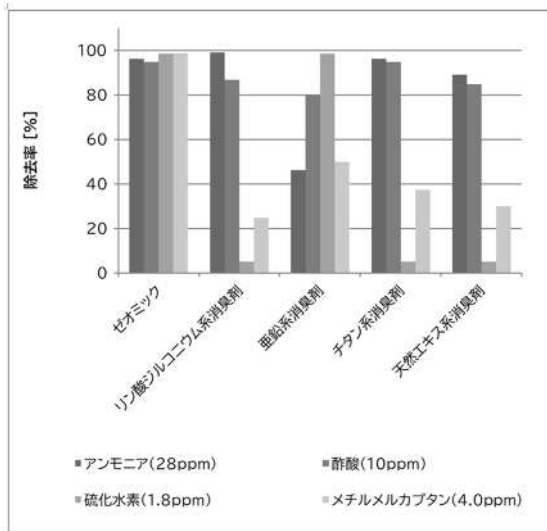


表 13 ゼオミック添着加工布抗菌試験結果(耐洗濯性)

試料	洗濯回数	黄色ブドウ球菌		肺炎桿菌	
		菌数	抗菌活性値	菌数	抗菌活性値
ゼオミック添着加工布	未加工布	4.4 × 10 ⁶	—	1.6 × 10 ⁷	—
	0	<20	5.3 以上	<20	5.9 以上
	5	<20	5.3 以上	<20	5.9 以上
	10	<20	5.3 以上	<20	5.9 以上
	50	7.1 × 10 ²	3.8	1.2 × 10 ²	5.1
初発菌数	—	2.4 × 10 ⁴	—	2.8 × 10 ⁴	—

試験方法:JIS L 1902

表 11 ゼオミック添加アクリル塗装板の抗ウイルス試験結果

	ネコカリシウイルス:VR782	
	ウイルス感染価 [Log (PFU/cm ²)]	抗ウイルス活性値
アクリル塗装 未加工	5.00	—
1.5g/m ² ゼオミック	0.80	4.2

試験法:ISO21702

現在ゼオミックは、従来の抗菌機能に加え、この高い消臭性能が評価され、抗菌・消臭のダブルファンクション剤として、アパレル製品を中心に応用が進んでいる。加えて、ゼオミックは抗ウイルス性も確認されていることから、抗菌・抗ウイルス・消臭のトリプルファンクション剤として、繊維分野を中心に更なる展開が期待されている。

表 12、表 13 は、コットン生地にてゼオミックを 2g/m² 添着加工した生地の抗菌・消臭試験結果である。官能試験ではいずれの臭気でも雰囲気、生地ともに 6 名中 5 名が臭気「弱」の判定を下し、また、機器分析の結果においても 80%以上の除去率を示したことから、(財)繊維評価技術協議会の消臭加工製品認証基準をクリアする事が確認された。また抗菌試験においても、50 回洗濯後も抗菌活性値 2.0 以上を示しており、抗菌性と消臭性のダブル機能をゼオミック 1 剤で達成できることが、実際の加工布を用いた試験でも確認されている。

表 12 ゼオミック添着加工布消臭試験結果

評価方法	ガス種	測定条件	結果
官能試験	アンモニア	雰囲気	強 1 名、弱 5 名
		生地	強 1 名、弱 5 名
	酢酸	雰囲気	強 1 名、弱 5 名
		生地	強 1 名、弱 5 名
	イソ吉草酸	雰囲気	強 1 名、弱 5 名
		生地	強 1 名、弱 5 名
機器分析	アンモニア	—	81%減少
	酢酸	—	93%減少
	イソ吉草酸	—	100%減少

試験機関:一般財団法人ポーケン品質評価機構

試験方法:社団法人繊維評価技術協議会 消臭加工繊維製品認証基準

7. 諸外国の許認可

昨今の化学物質に対する安全・安心意識の向上、及び管理体制の高まりを受け、REACH 規則をはじめとする化学物質規制が各国で広がりを見せている。特に抗菌剤や抗ウイルス剤はバイオサイドに分類され、米国や欧州においてはバイオサイド規制に則った運用が厳格に行われている。

1990 年代からゼオミックの海外販売を積極的に進めてきた当社においては、これら海外の化学品規制やバイオサイド規制に逐次対応を進めており（表 14）、幅広い地域において様々な用途・製品への利用が可能となっている。

表 14 ゼオミックの許認可状況(2022 年 4 月現在のステータス)

許認可	内容/備考
米国 FDA (米国食品医薬品局:U.S. Food and Drug Administration)	対象樹脂:全食品包装樹脂 食品区分:A~H 区分(全食品種)(CFR 176.170(C) Table 2 記載)
米国 EPA (米国環境保護庁:U.S. Environmental Protection Agency)	登録範囲:食品接触、飲料水接触分野、非食品接触への保存・抗菌剤
BPR (欧州殺生物剤及び同加工製品に関する規制法規:Biocidal Products Regulation)	申請済み。現在審査中
NSF (NSF インターナショナル認証:NSF International)	認証:ANSI/NSF Standard51
Oeko-Tex (エコテックス協会)	認可用途:繊維製品

8. まとめ

以上の通り、ゼオミックは抗菌・抗ウイルス・消臭のトリプル機能を有し、且つ安全性試験データの蓄積、および諸外国における許認可の整備が充実していることから、機能性付与による付加価値化を考えられている製品メーカー様にとって、当社ゼオミックが何らかの形でお役に立つことができれば幸いです。

出典 1) 加藤博文監修, 遠藤明:吸着剤・吸着プロセスの開発動向, シーエムシー出版, 44-56(2014)

出典 2) 和賀井文作:畜産の研究, 40(11), 1260(1986)

出典 3) 厚生省国立病院課・国立療養所課:院内感染対策の手引き MRSA に注目し, 南江堂 (1992)

出典 4) 北村英樹:におい・かおり環境学会誌, 36(2), 96(2005)