

抗菌・抗黴剤の陶磁器食器への活用研究

日比野 剛*, 青島 忠義**, 佐波 平三郎***, 北川 幸治*, 小林 康夫*,
榎谷 幹雄***, 水野 加奈子***

Application of Anti-microbial Ceramics to the Glaze of Pottery Tableware

by Tsuyoshi HIBINO, Tadayoshi AOSHIMA, Heizaburou SABA, Kouji KITAGAWA,
Yasuo KOBAYASHI, Mikio SAKAKIYA and Kanako MIZUNO

〔要旨〕

市販の無機系抗菌剤を、萬古焼、伊賀焼の食器等で使用されている釉薬に添加、焼成し、釉薬性状への影響、抗菌力、抗菌成分である銀の溶出量を調査した。使用した抗菌剤はリン酸塩系、チタン酸カリウム系であり、焼成後の釉薬は乳濁を起こしていた。また、結晶析出、熔け不足、縮れ等の欠点が発生した。抗菌性は半磁器釉薬において認められたが、伊賀焼釉薬においては認められなかった。ペタライト耐熱釉薬は吸水性があるため、抗菌性有無の判定はできなかった。溶出試験により、伊賀焼釉薬では抗菌成分である銀がほとんど揮発していることが分かった。

1. はじめに

この数年の間に起きた「抗菌ブーム」により、抗菌加工を施した製品がいたる所に見られるようになった。しかし、陶磁器製品においては、衛生陶器やタイル等の一部の製品に応用されているものの、抗菌加工を施した製品はそれほど多くない。

陶磁器製品へ抗菌性を付与する方法の一つとして、無機系抗菌剤を釉薬に添加し、施釉、焼成する方法があるが、焼成温度、雰囲気、抗菌剤の種類、抗菌剤の釉薬中への溶解等の影響が考えられるので、それぞれの状況に応じて適用可能かどうか確認する必要がある。

そこで、市販の無機系抗菌剤について適合性を調査するために、萬古焼、伊賀焼の食器等で使用されている釉薬に添加、焼成し、釉薬性状への影響、抗菌力の有無を調査した。また、抗菌成分である銀の溶出量を測定したのでその結果を報告する。

-
- * 窯業センター伊賀分場
 - ** 窯業センター材料開発グループ
 - *** 窯業センター応用技術グループ

2. 実験方法

2. 1 テストピースの作製

釉薬は、萬古焼の半磁器製品を代表するものとして3種類、土鍋等の耐熱食器を代表するものとして2種類、伊賀焼を代表するものとして3種類を使用した。無機系抗菌剤は銀を抗菌成分とする耐熱性の高いもの4種類を使用した。素地にはタタラ成形機で厚さ約8mmに圧延した後、55×55mmに切断し、800℃で素焼したものを使用した。

それぞれの釉薬は調合物をポットミルで6時間湿式細磨を行った後、一度乾燥させた。これに抗菌剤を3%又は5%添加し、らいかい機で30分間湿式細磨した後、素地に筆塗りした。それぞれのテストピースは10枚ずつ作製した。

表1に使用した釉薬の調合、素地の種類、表2に抗菌剤の種類、表3に釉薬と抗菌剤の組合わせを示す。

2. 2 焼成と釉薬性状

施釉したテストピースはガス炉で半磁器釉薬、耐熱釉薬、伊賀焼釉薬に分け、それぞれの系列ごとに抗菌剤無添加の試料も含めてまとめて焼成した。それぞれの焼成条件は次の通りである。

半磁器釉薬 SK7,酸化雰囲気,13時間 焼成したテストピースは、肉眼により表面の
 ペタライト 耐熱釉薬 SK7,酸化雰囲気,12時間 様子を観察し、抗菌剤無添加の試料と比較した。
 伊賀焼釉薬 SK9,還元雰囲気,12時間

表1 釉薬の調合

種類	釉薬名	記号	素地	釜戸	鼠石灰	亜鉛華	炭酸	カオリン	水酸化	珪目	福島	フリット				
				長石			バリウム		アルミニウム	粘土	珪石	#3127				
半磁器	石灰亜鉛透明釉	C	半磁器特白	55	13	6	4			5	10	7				
	カオリンマット釉	K		40	14	6		8	8	5	10	9				
	バリウムマット釉	Ba		36	12	1	13	10	6	5	8	9				
種類	釉薬名	記号	素地	釜戸	ペタライト	鼠石灰	亜鉛華	炭酸	珪目	ジルコン						
耐熱食器	ペタライト耐熱釉1	P1	ペタライト	5	70	2	10	3	5	5						
	ペタライト耐熱釉2	P2	耐熱素地	30	50	6	6	4	4							
種類	釉薬名	記号	素地	釜戸	平津	鼠石灰	合成	天然	亜鉛華	炭酸	カオリン	珪目	福島	鳥屋根	フリット	フリット
伊賀焼	ビードロ釉	B	なべ土		50		27	5		8		2	8		8	
	土灰透明釉	A	並こし土	55			20	5		7		5		5		3
	石灰亜鉛透明釉	C2		57		15				5		5	3	15		

表2 無機系抗菌剤の種類

記号	担体種類	銀含有量
PO	リン酸カルシウム灰長石系	9.6%
AG	リン酸ジルコニウム系	9.0%
AS	リン酸カルシウム系	1.5%
BK	チタン酸カリウム系	12.6%

表3 抗菌剤と釉薬の組み合わせ

	半磁器釉薬			ペタライト耐熱釉		伊賀焼釉薬		
	C	K	Ba	P1	P2	B	A	C2
抗菌剤なし	○	○	○	○	○	○	○	○
抗菌剤PO	○	○	○	○	○	○	○	○
抗菌剤AG	○	○	○	○	○	○	○	○
抗菌剤AS	○	○	○	○	○	○	○	○
抗菌剤BK	○	○	○	○	○	△	△	△

抗菌剤の釉薬への添加量は3%及び5%

2. 3 抗菌力試験

焼成したテストピースの中から、抗菌剤無添加の試料を含めて40種類を選択し、抗菌力試験法Iフィルム密着法⁽¹⁾(抗菌製品技術協議会試験法1998年度改訂版)により、大腸菌について抗菌力試験を行った。

2. 4 溶出試験

焼成したテストピース全種類について、蒸留水及び4%酢酸溶液に浸漬し、溶液中に溶出した銀を原子吸光分析により定量した。

溶出試験はテストピースを5枚ずつ使用し、まずポリエチレン製ピーカー内の蒸留水200mlに室温で24時間浸漬して試料溶液を得た。続いて、同じテストピースを蒸留水でよくすすぎ、十分乾燥させた後、4%酢酸溶液200mlに24時間浸漬して試料溶液を得た。蒸留水に浸漬して得た試料溶液は、100mlを分取し硝酸5mlを加えて水浴上で約50mlに濃縮した後、蒸留水で100mlに定容しフレイムレス法により溶液中の銀の定量を行った。4%酢酸溶液に浸漬して得た試料溶液は、処理を加えることなく、フレイム法により定量を行った。

3. 結果と考察

3. 1 釉薬性状への影響

焼成後のテストピースの釉薬面を肉眼で観察し、抗菌剤無添加のテストピースと比較した結果を釉薬の系列ごとに示す。使用した抗菌剤はリン酸カルシウム系、リン酸ジルコニウム系、チタン酸カリウム系であるので、ほとんどの釉薬が乳濁していた。

半磁器釉薬・・抗菌剤PO,AG,ASの添加は半磁器釉薬3種類に同じ影響を及ぼした。抗菌剤POは釉薬の性状をほとんど変化させなかったが、5%添加すると乳濁が少し認められた。抗菌剤AGとASは、3%添加により釉薬を白く乳濁させた。5%添加では乳濁がさらに濃くなるとともに、熔け不足、縮れ等の欠点が生じた。乳濁作用はAG>AS>POの順に強く現れていた。

抗菌剤BKは石灰亜鉛透明釉(C)において表面の光沢にはほとんど影響を及ぼさなかったが、釉薬中には白い結晶が析出していた。カオリンマット(K)、バリウムマット釉(Ba)では、釉薬表面に結晶粒がはっきり認められるほどに白い結晶が析出し、釉薬表面のつや消し性状を損なっていた。

ペタライト耐熱釉薬・・ペタライト耐熱釉薬1(P1)は乳濁剤としてジルコンが添加されているので、抗菌剤PO,AG,ASの添加による乳濁は予想できるが確認はできなかった。抗菌剤PO,AS

の添加により釉表面には細かい結晶が析出し、表面が荒れた様子になった。

ペタライト耐熱釉薬(P2)では、抗菌剤AG,ASの添加により乳濁、縮れの欠点が発生した。抗菌剤POの添加では5%添加した時に薄い乳濁が認められた。

抗菌剤BKの添加は白色(P1)及び無色(P2)の釉薬をクリーム色と灰色の混在する色に変化させた。抗菌剤添加量の多い方が灰色が濃く現れ、灰色の部分は釉薬と素地との境界部分に認められた。

伊賀焼釉薬・ビードロ釉(B)と土灰透明釉(A)は抗菌剤の添加によりほぼ同等の影響を受けた。抗菌剤POの添加では5%添加時に釉薬が少し乳濁し、透明性が少し鈍くなった。抗菌剤AG,ASの添加は釉薬を乳濁させ不透明になるとともに、釉薬及び素地中の鉄分、還元焼成により水色に変色している。さらにビードロ釉では5%添加時に釉薬表面に多数の結晶が析出し、表面の光沢が損なわれた。

石灰亜鉛透明釉(C2)では、抗菌剤POの添加により釉薬が薄い灰色に変化し、釉中に結晶が析出していた。抗菌剤AG,ASの添加では、釉薬が乳濁して不透明になり、白色から薄い灰色に変化した。また、AGの添加において、還元焼成によりジルコニウムの一部が褐色に変化していた。

3. 2 抗菌力試験

抗菌力試験を行った結果を表4に示す。表中の試料名は釉薬の記号、抗菌剤の記号及び添加量により表す。例えば、試料Bはビードロ釉(B)の抗菌剤無添加の試料を表し、B-P03はビードロ釉(B)に抗菌剤POを3%添加した試料を表す。

半磁器釉薬では石灰亜鉛透明釉(C)とカオリンマット釉(K)について抗菌力試験を行った。試験開始から24時間後の生菌数の測定結果から、抗菌剤を添加した試料に検出せず(<10)とした結果が多く現れ、抗菌性が得られたことを示している。また、釉薬表面がつや消し状のカオリンマット釉の方に良く抗菌性が現れている。

ペタライト耐熱釉薬の系では、抗菌剤無添加の試料及び一部の試料を除き、検出せず(<10)とした結果が得られた。しかし、試験開始から24時間後において、接種菌液が完全あるいはほぼ完全に乾燥してしまったために抗菌性の有無を判定することはできなかった。このことはテストピース自体に吸水性が有るために(吸水率約8.6%)、釉薬表面から菌液の水分が吸収されたために生菌数を減少させたものと思われる。水分

の吸収は乾燥したテストピース上に水滴を滴下し、その上にフィルムを被せて観察することによりその様子を確認した。

伊賀焼釉薬はビードロ釉(B)と土灰透明釉(A)について試験を行った。これらのテストピースも釉薬に貫入が有るために接種菌液の水分が吸収されている。試験後の生菌数が多く、抗菌剤を添加した試料と無添加の試料を比較しても生菌数にほとんど差がない結果から、SK9還元焼成では抗菌性が付与できないことがわかった。

表4 抗菌力試験結果(フィルム密着法)

(財)日本食品分析センター 第300030072号

測定	釉薬	試料	試料1個当たりの生菌数		
			測定-1	測定-2	測定-3
接種直後		対照	2.8×10^5	3.6×10^5	3.3×10^5
35℃ 24時間後	石 灰 垂 鉛 透 明 釉	C	2.3×10^7	2.4×10^7	2.7×10^7
		C-P03	<10	<10	<10
		C-P05	<10	<10	<10
		C-AG3	1.5×10^4	<10	1.6×10^3
		C-AG5	<10	<10	<10
		C-AS3	1.4×10^4	<10	8.2×10^4
		C-AS5	<10	<10	<10
		C-BK3	<10	<10	<10
		C-BK5	<10	<10	8.0×10^2
	カ オ リ ン マ ット 釉	K	3.8×10^2	3.3×10^3	4.7×10^2
		K-P03	<10	<10	<10
		K-P05	<10	<10	<10
		K-AG3	<10	<10	<10
		K-AG5	<10	<10	<10
		K-AS3	30	<10	<10
		K-AS5	<10	60	<10
		K-BK3	<10	<10	<10
		K-BK5	<10	<10	<10
	ペ タ ラ イ ト 耐 熱 釉	P1	$3.1 \times 10^{4 \cdot 11}$	$2.2 \times 10^{2 \cdot 11}$	$3.4 \times 10^{4 \cdot 12}$
		P1-P03	10^{11}	<10 ¹¹	<10 ¹¹
		P1-P05	10^{11}	<10 ¹¹	<10 ¹²
		P1-AG3	<10 ¹¹	<10 ¹¹	<10 ¹¹
		P1-AG5	<10 ¹¹	<10 ¹¹	<10 ¹²
		P1-AS3	<10 ¹¹	<10 ¹¹	<10 ¹¹
		P1-AS5	<10 ¹¹	<10 ¹¹	<10 ¹²
		P2	$3.8 \times 10^{3 \cdot 11}$	<10 ¹¹	<10 ¹¹
		P2-AG3	<10 ¹¹	<10 ¹¹	<10 ¹¹
P2-AG5		<10 ¹¹	<10 ¹¹	<10 ¹¹	
ビ ー ド ロ 釉	B	$1.5 \times 10^{4 \cdot 12}$	$4.7 \times 10^{4 \cdot 12}$	$3.1 \times 10^{3 \cdot 12}$	
	B-P03	40^{12}	$5.1 \times 10^{2 \cdot 12}$	$1.7 \times 10^{2 \cdot 12}$	
	B-P05	$3.0 \times 10^{4 \cdot 12}$	$3.8 \times 10^{2 \cdot 12}$	10^{12}	
	B-AG3	60^{12}	<10 ¹²	$6.3 \times 10^{2 \cdot 12}$	
	B-AG5	$6.7 \times 10^{4 \cdot 12}$	$7.9 \times 10^{3 \cdot 12}$	$4.4 \times 10^{3 \cdot 12}$	
土 灰 透 明 釉	A	$2.4 \times 10^{5 \cdot 12}$	$8.0 \times 10^{4 \cdot 12}$	$8.6 \times 10^{4 \cdot 12}$	
	A-P03	$2.8 \times 10^{5 \cdot 12}$	$1.2 \times 10^{5 \cdot 12}$	$1.1 \times 10^{5 \cdot 12}$	
	A-P05	$8.2 \times 10^{4 \cdot 12}$	$3.9 \times 10^{3 \cdot 12}$	$1.5 \times 10^{5 \cdot 12}$	
	A-AG3	$2.2 \times 10^{4 \cdot 12}$	$3.0 \times 10^{4 \cdot 12}$	$4.0 \times 10^{5 \cdot 12}$	
	A-AS3	$6.1 \times 10^{4 \cdot 12}$	$2.8 \times 10^{4 \cdot 12}$	$1.1 \times 10^{4 \cdot 12}$	
	対照	3.7×10^7	2.5×10^7	3.3×10^7	

<10: 検出せず 対照: ポリエチレンフィルム

試験菌株: 大腸菌 (*Escherichia coli* IFO 3972)

*1: 試験上の接種菌液が保存24時間後に完全に乾燥していた。

*2: 試験上の接種菌液が保存24時間後にほぼ乾燥していた。

3. 3 溶出試験

図1～3に溶出試験による試料溶液中の銀の定量分析結果を示す。各図の上段が4%酢酸溶液、下段が蒸留水による溶出を行った結果を示す。

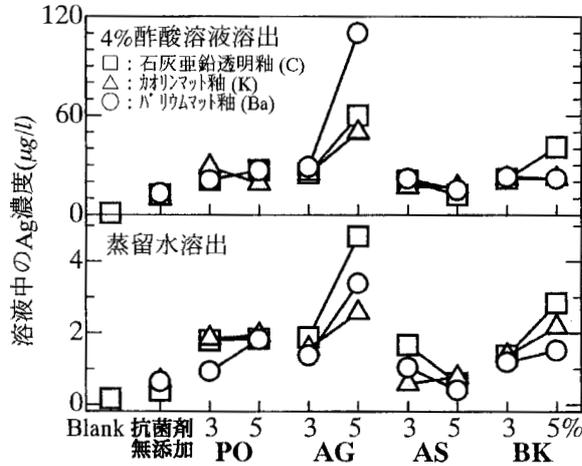


図1 半磁器釉薬の溶出試験結果

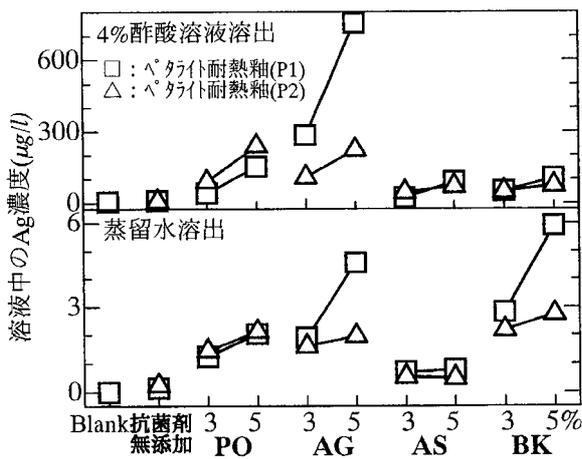


図2 ペタライト耐熱釉薬の溶出試験結果

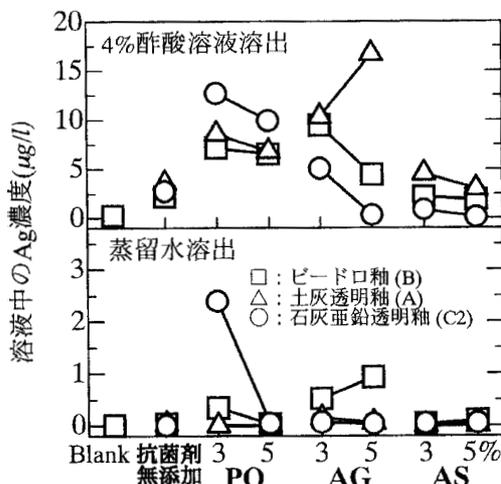


図3 伊賀焼釉薬の溶出試験結果

また、伊賀焼釉薬は4%酢酸溶液による銀の溶出量が極めて少なかったのでフレームレス法により定量した。いずれの場合も、抗菌剤を添加した試料と無添加の試料を同時に焼成したので、抗菌剤無添加の試料からも銀が溶出している。

半磁器釉薬における銀の溶出量は、蒸留水による溶出において数μg/lオーダー、4%酢酸溶液による溶出において数10μg/lオーダーであった。銀含有量の多い抗菌剤AG,BKにおいて銀の溶出量が多く、銀含有量の少ないASにおいて溶出量が少なくなっている。

ペタライト耐熱釉薬における蒸留水による溶出試験では、銀の溶出量は半磁器釉薬の場合と同様に数μg/lオーダーであるが、4%酢酸溶液による溶出では数100μg/lオーダーとかなり多くなっている。ペタライト耐熱釉薬においても抗菌剤AGを添加したときに銀の溶出量が最も多く、ASを添加したときに溶出量が少なくなっている。

ペタライト耐熱釉薬に銀の溶出量が多い原因としては、半磁器のマット釉が比較的滑らかなつや消し状の表面であることに対して、ペタライト耐熱釉薬は抗菌剤の添加により結晶の析出した釉表面であり、釉薬表面からの吸水性があることから、溶出液に対する接触面積が大きく、溶出液の4%酢酸溶液に溶解し易かったことが考えられる。

伊賀焼釉薬では半磁器釉薬、ペタライト耐熱釉薬に比較して銀の溶出量が少なく、蒸留水による溶出試験では抗菌剤無添加の試料と同じ程度に少なく、ほとんど溶出していないといえる。銀の溶出量が極めて少ないことは抗菌性試験において、その効果が確認できなかった結果と一致している。

伊賀焼釉薬において銀の溶出量が少ないことの原因として、半磁器釉薬やペタライト耐熱釉薬に比較して焼成温度が高く、また還元雰囲気であることから、抗菌成分である銀が揮発したことが考えられる。

そこで、焼成後のテストピースを蛍光X線分析装置により定性分析を行い、釉薬中の銀の残留量を調査した。その結果、伊賀焼釉薬では、半磁器釉薬、ペタライト耐熱釉薬に比較して銀の残留量が極めて少ないことが分かり、高温、還元雰囲気焼成により銀が揮発したことが確認

された。図4に釉薬中に銀が多く残っている試料として石灰亜鉛透明釉(C-PO5)、揮発した試料としてビードロ釉(B-PO5)の銀についての定性分析結果を示す。

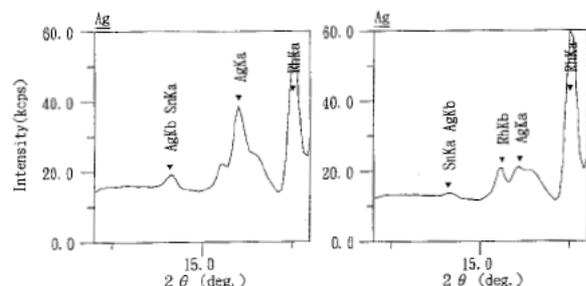


図4 釉薬中の銀の定性分析結果(蛍光X線分析)
左: C-PO5 右: B-PO5

抗菌成分である銀の溶出量と抗菌性試験の結果との間に相関性が有ることを期待した。伊賀焼釉薬においては銀の溶出量が少ないことが抗菌性の認められなかった結果と関連していることは類推できる。しかし、半磁器釉薬において抗菌性が認められることは確認できたが、銀の溶出量が多い試料が必ずしも抗菌性が認められるとは限らず、溶出量と抗菌性との間に相関性を見出すことはできなかった。

銀の溶出量と抗菌性の関係に関連して、溶出試験に使用したテストピースと抗菌力試験で使用したものは同じ条件で焼成しているが、炉内の部分的な温度、雰囲気の違いがあるために釉薬表面の状態が同一でないことが挙げられる。今回の調査では、溶出試験と抗菌力試験を行ったテストピースの釉薬表面が同じ状況であることを確認していないので、相関性を見いだせなかった可能性も有り得る。

無機系抗菌剤の抗菌メカニズムとして金属イオン説と活性酸素説の2説が考えられており²³⁾、いずれの場合も抗菌加工製品の表面付近に存在する金属が作用している。このメカニズムが解明されれば銀の溶出量と抗菌性の関係が明らかになるのではないかとと思われる。

4. まとめ

萬古焼を代表とする半磁器製品、ペタライト耐熱製品、および伊賀焼製品で使用されている

代表的な釉薬に銀を抗菌成分とする無機抗菌剤を添加、焼成し、釉薬性状への影響、抗菌力、釉薬からの銀の溶出量を調査した。その結果をまとめると次の通りであった。

- (1) 耐熱性のある抗菌剤として使用したリン酸カルシウム系、リン酸ジルコニウム系抗菌剤は、釉薬に乳濁を引き起こし、結晶析出、熔け不足等の欠点も発生させた。また、チタン酸カリウム系抗菌剤は半磁器釉薬の表面及び内部に白い結晶の析出させ、ペタライト耐熱釉薬において白色又は無色の釉薬をクリーム色及び灰色に変化させた。
- (2) 抗菌力試験の結果、半磁器釉薬において、抗菌剤の添加により抗菌性の得られることが確認された。ペタライト耐熱釉薬は、テストピースに吸水性があるために抗菌力の有無を判定することはできなかった。伊賀焼釉薬は、接種菌の減少が認められず、抗菌性は認められなかった。
- (3) 蒸留水及び4%酢酸溶液による溶出試験を行い、銀の溶出量を定量した。その結果、蒸留水による溶出において、半磁器釉薬及びペタライト耐熱釉薬からの銀の溶出量は数 $\mu\text{g/l}$ のオーダーであった。4%酢酸溶液による溶出において、半磁器釉薬では数10 $\mu\text{g/l}$ のオーダー、ペタライト耐熱釉薬では数10～数100 $\mu\text{g/l}$ のオーダーの溶出量があった。伊賀焼釉薬では銀の溶出量が他の2種の釉薬に比較して少なく、蒸留水による溶出ではほとんど溶出していないレベルにあった。伊賀焼釉薬では、高温で還元焼成されることにより、抗菌成分である銀が揮発し、溶出量が少なくなったことが確認された。

参考文献

- 1) 通商産業省生活産業局編:「抗菌加工製品ガイドライン生活関連新機能加工製品懇談会第一次報告」(1999)
- 2) 技術情報協会:「防菌・防黴剤の使用技術と抗菌力試験・評価」(1996)
- 3) 中日新聞99年6月27日サンデー版:「世界と日本 大図解シリーズ No.381」