

環境に対応した抗菌性食器の開発

- 陶磁器製造技術を活用した機能性食器・照明具の開発 -
(地域資源活用型研究開発事業：経済産業省)

堤 靖幸・寺崎 信

共同研究機関：(財)佐賀県地域産業支援センター(管理法人)
長崎県窯業技術センター、熊本県産業技術センター
(同)文八工房、(株)中善、上田陶石(資)

陶磁器の原料供給から製造において深いつながりのある熊本県、長崎県および佐賀県の三県の企業と公設試らが連携して良質の天草陶石の安定供給のため低火度陶石の活用と陶磁器産地振興のため新商品の開発による販路拡大を目的として共同研究を行う。当センターは分担課題として「環境に対応した抗菌性食器の開発」を行う。天草低火度陶石を使った低温焼成素地を用いて抗菌性試験を行い、これまでに1160酸化焼成の釉薬、800焼成の上絵具でそれぞれ抗菌効果が認められた。

1. はじめに

陶磁器産業は1990年代以降売上高の減少が続いており、これまでにない高付加価値を持った商品作りが求められている。現在はO-157騒動や安全性に疑問のある食材などの問題から衛生面の管理強化が求められている。¹⁾そこで食器に付加する機能として抗菌性を採り上げ安全性が確認されている銀を使った抗菌剤を用いることにした。²⁾また低温焼成には製造工程における二酸化炭素排出量削減という環境面への配慮と燃料費節約という利点がある。熊本県が行う均質化技術により供給される安定した品質の低火度陶石を利用することで低温焼成に適した陶土の調製が可能となる。開発の具体的な目標として低温焼成では焼成における二酸化炭素排出量を従来より6%以上削減すること、抗菌性食器ではJIS Z 2801で規定する抗菌効果を有すること、の二点を挙げる。前者は京都議定書で決められた日本の削減義務がマイナス6%であることから、後者は抗菌製品技術協議会が抗菌製品と認めるSIAAマークの抗菌性試験がこれであることから、これらを目指とした。なおJIS Z 2801は昨年ISOにおいて国際規格(ISO 22196)として承認された。³⁾

2. 実験方法

2.1 抗菌剤の作成

A型ゼオライトを硝酸銀水溶液中に懸濁させ、ゼオライト中のナトリウムを銀と置換した。遠心分離により銀を担持したゼオライトを沈殿させ回収した。回収物を速やかに乾燥器中で乾燥後、電気炉で焼成温度800で焼した。このか焼物を抗菌剤として用いた。

2.2 釉薬の調製

基礎釉として熔融温度、熱膨張等の物性から勘案して過去に低温焼成用釉薬として開発した276釉⁴⁾を選択した。基礎釉の組成を表1に示す。これに抗菌剤を加えて湿式混合して抗菌釉薬とした。

表1 基礎釉の原料組成

原料名	調合割合(%)
珪石	20
NZカオリン	1
石灰石	8
インドソーダ長石	20
益田長石	30
炭酸バリウム	18
亜鉛華	3
合計	100

2.3 抗菌加工技術の検討

抗菌釉薬は酸化焼成でのみ抗菌性を発現している。一般に磁器は還元焼成の方が酸化焼成より白く焼き上がる。そこでより白い製品を作るため還元焼成の素地に抗菌性を発現させる方法を検討した。抗菌剤を添加した無鉛上絵具で抗菌性を得られることは確認している。⁵⁾このときは上絵転写による試験であった。転写技法は平らな面にしかできないため、平皿なら全面に転写が可能であるが深皿や茶碗など曲面が大きいものには部分的にしか転写できない。そこでスプレーによる吹付け技法で全面の抗菌加工を試みた。

2.4 試験体素地の作成

本事業での低温焼成用陶土ができるまでの期間は既開発品のA40陶土を試験体素地とした。A40陶土⁶⁾を水分率25%、解膠剤として水ガラス0.2%で泥漿とし圧力鋳込成形により50×50×8mmの形状に成形した。これを乾燥後900で素焼きし、一部を抗菌釉薬試験用とした。残りの素焼き素地に276釉を施釉し、乾燥仕上げ後ガス窯で1160還元焼成した太白を抗菌上絵具試験用テストピースとした。

2.5 抗菌釉薬試験用テストピースの作成

素焼き素地に抗菌釉薬を施釉し、乾燥仕上げ後電気炉で1160から1200で酸化焼成した。これを各試料6枚用意して抗菌性試験に供した。

2.6 抗菌上絵具試験用テストピースの作成

太白素地に抗菌剤を添加した無鉛フリットを吹付け、乾燥後電気炉で800で酸化焼成した。用いた無鉛フリットは市販のフリットを試験して低温で熔けやすいものを選択した。800焼成品の表面の光沢が鈍かったため、光沢を得るために900焼成の試験体も作成した。これを各試料6枚用意して抗菌性試験に供した。

2.7 抗菌性試験

抗菌性試験はJNL A（試験所認定機関連絡会）認定試験機関の石塚硝子株式会社研究開発センター抗菌試験所に依頼した。試験方法はJIS Z 2801 抗菌加工製品-抗菌性試験方法・抗菌効果 5.2項によ

るもので試験に用いる細菌は大腸菌と黄色ぶどう球菌で菌株の保存機関はNBRC（独立行政法人 製品評価技術基盤機構）である。試験片上に試験菌液を接種しフィルムで被覆する。これを温度 35 ± 1 、相対湿度90%以上で 24 ± 1 時間培養する。試験菌液を洗い出し寒天培地で温度 35 ± 1 で40～48時間培養する。菌の集落数を測定し、それから生菌数を算出する。抗菌加工品3個と無加工品3個で同様の試験を行い3個の試験片の生菌数対数値の平均値から無加工品と比較した抗菌加工品の抗菌活性値を算出し、抗菌活性値が2.0以上で抗菌効果が認められる。これは無加工品と比べて抗菌加工品では99%以上の菌数の減少が見られるということである。

3. 結果と考察

3.1 釉薬の抗菌性試験

276釉に抗菌剤を5%添加し1200焼成した試験体の抗菌性試験の結果を表2に示す。大腸菌に対しては抗菌活性値が5.87と抗菌効果が認められた。しかし、黄色ぶどう球菌に対しては抗菌活性値が1.62と若干有効値を下回った。そこで抗菌活性値を上げるために抗菌剤の添加量を5%のものとは10%に増やしたものの2つで焼成温度を1160に下げて焼成した試験体の抗菌性試験の結果を表3に示す。抗菌剤の添加量が5%、10%の試料どちらも大腸菌、黄色ぶどう球菌ともに抗菌活性値が2.0を超えて抗菌効果が認められた。わずか40の焼成温度を下げるだけで抗菌性は格段に向上した。

3.2 上絵具の抗菌性試験

無鉛フリットの中で2M5-1フリットと4235フリットを選択してそれぞれ抗菌剤を3%添加して太白にスプレー掛けして電気炉で上絵焼成した試験体の抗菌性試験の結果を表4に示す。2種類の無鉛フリットどちらも800焼成品では大腸菌、黄色ぶどう球菌ともに抗菌効果が認められた。900焼成品ではどちらのフリットも大腸菌、黄色ぶどう球菌ともに抗菌効果は認められなかった。

表2 糲薬の抗菌性試験結果(1)

菌種：黄色ぶどう球菌	No.	生菌数	平均生菌数	生菌数対数値	抗菌活性値
無加工試験片の 24時間後の生菌数	1	1.6×10^5	2.0×10^5	5.29	基準
	2	3.4×10^4			
	3	3.9×10^5			
抗菌剤5%添加 1200 焼成品の 24時間後の生菌数	1	1.2×10^4	4.6×10^3	3.67	1.62
	2	1.7×10^3			
	3	1.8×10^2			
菌種：大腸菌	No.	生菌数	平均生菌数	生菌数対数値	抗菌活性値
無加工試験片の 24時間後の生菌数	1	6.0×10^6	7.3×10^6	6.87	基準
	2	8.2×10^6			
	3	7.8×10^6			
抗菌剤5%添加 1200 焼成品の 24時間後の生菌数	1	10	10	1.00	5.87
	2	10			
	3	<10			

表3 糲薬の抗菌性試験結果(2)

菌種：黄色ぶどう球菌	No.	生菌数	平均生菌数	生菌数対数値	抗菌活性値
無加工試験片の 24時間後の生菌数	1	3.9×10^5	1.9×10^5	5.28	基準
	2	1.0×10^4			
	3	1.7×10^5			
抗菌剤5%添加 1160 焼成品の 24時間後の生菌数	1	4.1×10^3	1.6×10^3	3.21	2.07
	2	80			
	3	7.2×10^2			
抗菌剤10%添加 1160 焼成品の 24時間後の生菌数	1	60	27	1.43	3.85
	2	10			
	3	<10			
菌種：大腸菌	No.	生菌数	平均生菌数	生菌数対数値	抗菌活性値
無加工試験片の 24時間後の生菌数	1	8.8×10^5	1.4×10^7	7.13	基準
	2	2.2×10^7			
	3	1.8×10^7			
抗菌剤5%添加 1160 焼成品の 24時間後の生菌数	1	<10	10	1.00	6.13
	2	<10			
	3	<10			
抗菌剤10%添加 1160 焼成品の 24時間後の生菌数	1	1.0×10^2	40	1.60	5.53
	2	<10			
	3	<10			

表4 上絵具の抗菌性試験結果

菌種：黄色ぶどう球菌	No.	生菌数	平均生菌数	生菌数対数値	抗菌活性値
無加工試験片の 24時間後の生菌数	1	1.6×10^5	2.0×10^5	5.29	基準
	2	3.4×10^4			
	3	3.9×10^5			
2M5-1フリット 800 焼成品の 24時間後の生菌数	1	1.2×10^2	47	1.67	3.62
	2	<10			
	3	<10			
4235フリット 800 焼成品の 24時間後の生菌数	1	<10	1.0×10^2	2.01	3.28
	2	40			
	3	2.6×10^2			
2M5-1フリット 900 焼成品の 24時間後の生菌数	1	5.9×10^4	1.5×10^5	5.19	0.10
	2	7.1×10^4			
	3	3.8×10^5			
4235フリット 900 焼成品の 24時間後の生菌数	1	8.8×10^4	1.3×10^5	5.11	0.18
	2	6.6×10^4			
	3	2.3×10^5			
菌種：大腸菌	No.	生菌数	平均生菌数	生菌数対数値	抗菌活性値
無加工試験片の 24時間後の生菌数	1	6.0×10^6	7.3×10^6	6.87	基準
	2	8.2×10^6			
	3	7.8×10^6			
2M5-1フリット 800 焼成品の 24時間後の生菌数	1	5.1×10^2	1.9×10^2	2.27	4.60
	2	40			
	3	<10			
4235フリット 800 焼成品の 24時間後の生菌数	1	3.3×10^2	8.8×10^2	2.58	4.29
	2	5.6×10^2			
	3	2.6×10^2			
2M5-1フリット 900 焼成品の 24時間後の生菌数	1	1.2×10^7	9.7×10^6	6.99	-0.12
	2	7.8×10^6			
	3	9.4×10^6			
4235フリット 900 焼成品の 24時間後の生菌数	1	1.1×10^7	1.6×10^7	7.20	-0.33
	2	8.0×10^6			
	3	2.9×10^7			

4. まとめ

抗菌釉薬については 1160 酸化焼成において抗菌効果が認められた。釉薬以外の抗菌加工技術として抗菌剤を添加した無鉛フリットをスプレー掛けした抗菌上絵具試験体は 800 焼成で抗菌効果が認められた。しかし上絵具試験体は表面光沢が十分でなかったため吹付け方法やフリットの選択等を工夫する必要がある。

参考文献

1) 堤 靖幸 佐賀県窯業技術センター 平成 17

年度 研究報告書 5-9

- 2) 菊池靖志 抗菌性金属材料の現状と課題 まてりあ 第39巻(2000)第2号
- 3) 朝日新聞 2007年10月18日版
- 4) 寺崎 信 佐賀県窯業技術センター 平成 14年度 業務報告書 33-37
- 5) 堤 靖幸、寺崎 信 佐賀県窯業技術センター 平成 18年度 研究報告書 6-9
- 6) 寺崎 信 佐賀県窯業技術センター 平成 13年度 業務報告書 44-48