

# 機能性金属ナノ粒子の抗菌・防カビ効果の検討

松 延 剛\*<sup>1</sup>  
服 部 悟\*<sup>1</sup>

## 【要 旨】

マイクロバブル法で作製した金属ナノ粒子（Ag, Au, Cu, Al, Fe, Pd, Zn, Ni, Ti, Ta 等）、従来のバブル法で作製した Ag ナノ粒子、バブルなし法で作製した Ag ナノ粒子、そして昨年度作製した古い金属ナノ粒子数種類について、抗菌効果の検討を行った。Ag ナノ粒子で抗菌効果が確認され、粒子サイズによりその効果も変化し、粒子サイズが小さ過ぎても、また、大き過ぎても抗菌効果が低下してしまい、抗菌効果を高める最適な粒子サイズが存在する可能性があることがわかった。

## 1 はじめに

液中パルスプラズマ法（パルスグロー放電）<sup>1)</sup>、<sup>2)</sup>、<sup>3)</sup> は、ナノ粒子を作製できる簡便な技術であり、その技術を利用して作製したナノ粒子の基礎特性の検討<sup>4)</sup>、ナノ粒子を活用した技術の検討<sup>5)</sup> やナノ粒子含有導電性高分子膜の検討<sup>6)</sup>、バブル法による粒子作製<sup>7)</sup> などを行い、ナノ粒子の適用で高性能化が可能であることを確認してきた。昨年度研究<sup>8)</sup> では、粒子性能を向上させる方法として、数十  $\mu\text{m}$  径～数百 nm 径のマイクロバブルを用いた金属ナノ粒子の作製を行い、数 nm 程度の大きさで透明性も高い金属ナノ粒子を作製することができた。本研究では、液中パルスプラズマ法で作製した粒径の異なる金属ナノ粒子（Ag ナノ粒子を中心として10種類）の特性評価の一つとして抗菌効果についての検討を行った。液体状態での効果や基材に担持した状態での効果等について研究を行った。

## 2 実験方法

### 2. 1 実験に使用したナノ粒子について

液中プラズマ法では、電極近辺でジュール熱により暖められた水が気化し、発生した気泡中でプ

ラズマを作り出すことで使用した電極金属のナノ粒子が製造される。バブルを利用した方法では、電極近辺に外部からバブルを導入した状態でプラズマを作り出し、従来よりも小さなナノ粒子が作製される<sup>7)</sup>。使用した金属は、Ag、Au、Cu、Al、Fe、Pd、Zn、Ni、Ti、Ta であり、主にバブル法やマイクロバブル法で作製した粒径が小さいナノ粒子での実験を中心に行った。なお、昨年度に作製した一部のナノ粒子や濃縮<sup>6)</sup> を行った粒子、そして今回作製した粒子にクエン酸処理を施して、粒径サイズを大きくした粒子についても実験を行った。また、数 mm 径のバブルを利用した場合をバブル法、数十  $\mu\text{m}$  径～数百 nm 径のマイクロバブルを利用した場合をマイクロ（ $\mu$ ）バブル法と標記した。

条件を変えて作製した Ag ナノ粒子を表 1 にま

表 1 作製した Ag ナノ粒子の比較

| Agナノ粒子<br>作製法       | 従来法A                                                                                 | 従来法B<br>(アンモニア水)                                                                      | バブル法                                                                                  | マイクロ<br>バブル法                                                                          |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 粒子形状<br>イメージ        |  |  |  |  |
| 粒径                  | ～100nm程度                                                                             | ～50nm程度                                                                               | 数nm～20nm程度                                                                            | 数nm程度                                                                                 |
| 液の色                 | 暗黄色                                                                                  | 黄色                                                                                    | 透明<br>(薄い黄色)                                                                          | 透明                                                                                    |
| 比表面積(1/nm)<br>〔相対値〕 | 0.06<br>〔1〕                                                                          | 0.12<br>〔2〕                                                                           | 0.3<br>〔5〕                                                                            | 3<br>〔50〕                                                                             |
| 外部との相互作用            | 小                                                                                    | ⇒                                                                                     |                                                                                       | 大                                                                                     |
| 予想される抗菌効果           | 小                                                                                    | ⇒                                                                                     |                                                                                       | 大                                                                                     |

とめた。作製条件により、100nm 程度の大きな粒子から数 nm 程度の小さな粒子まで作製すること

\*1 基盤技術課 主任研究員

ができる。粒子の比表面積を比べると、100nm 粒子を1として、粒径の小さなマイクロバブル法では、50 倍の比表面積効果があることがわかる。比表面積が大きいため外部との相互作用も 粒径が小さくなるほど大きくなり、予想される Ag ナノ粒子の抗菌効果は、マイクロバブル法で作製した粒子が一番高いと推測される。

## 2. 2 液体状態での確認方法について

図1に液体状態での菌繁殖の確認方法について示した。手に付着した菌を採取し、培養液で菌を繁殖させる。繁殖した菌数は、約  $4 \times 10^8$  個/1mL であった。後述する JIS 法 (JIS Z 2801) で使用する菌数の 1000 倍程度の高濃度液である。培養した菌 ( $1 \mu\text{L}$ ) を採取し、ナノ粒子液 ( $50 \mu\text{L}$ )

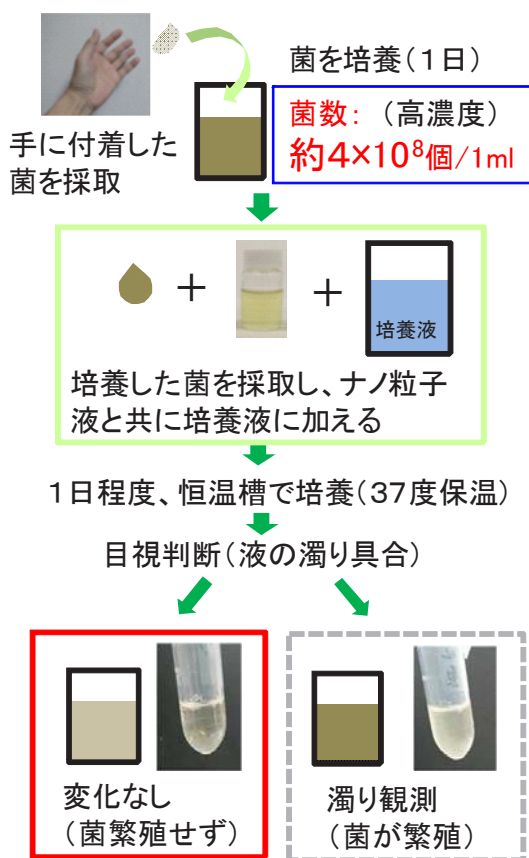


図1 液体状態での菌繁殖の確認方法

と共に培養液 ( $450 \mu\text{L}$ ) に加え、1 日程度、恒温槽 (37 度保温) で菌の繁殖を行った。菌の繁殖の有無は、目視にて行った。液に濁りが観測されない場合は、菌の繁殖が「無」とし、濁りが観測されれば、菌の繁殖が「有」とした。なお、一部のナノ粒子では、風呂場で採取したカビ菌での効果についても実験を行った。

## 2. 3 基材に担持した状態での確認方法について

図2に、基材に担持した状態での菌繁殖の確認方法について示した。菌は、液体状態で使用した手に付着した菌を培養したもののである (高濃度液、



図2 担持状態での菌繁殖の確認方法

菌数：約  $4 \times 10^8$  個/1ml)。セルロースナノファイバーでシートを作製し、ナノ粒子 ( $50 \mu\text{l}$ )、をシートに付着させ、乾燥させる。培地に菌を滴下し、ナノ粒子を付着させたシートを配置し 1 日程度、恒温槽 (37 度保温) で菌の繁殖を行った。菌の繁殖の有無は、液体試料と同様に目視にて行った。シートの周りにハローが出現すれば、菌の繁殖が「無」とし、ハローが出現しなければ菌の繁殖が「有」とした。なお、液体試料と同様に、一部のナノ粒子では、風呂場で採取したカビ菌での効果についても実験を行った。

## 2. 4 JIS 法での確認方法について

JIS 法では、抗菌加工品と無加工品の 24 時間培養後の細菌の数を比較し、抗菌加工品の細菌の増殖割合が無加工品の 100 分の 1 以下 (抗菌活性値 2 以上) である場合、その製品に抗菌効果があると規定している (JIS Z 2801)。JIS 法に準拠した方法での Ag ナノ粒子液の抗菌効果については、外部機関で実験を行った。試験液 1ml に  $10^6$  の菌液 0.1ml を接種し、25℃で作用させ経時的に生菌数を測定した。初期菌数は、リン酸緩衝液 (1/15M pH7.2) 1ml に菌液 0.1ml 接種しこれより生菌数を測定した。なお、使用した菌は、大腸菌と黄色ブドウ球菌 の 2 種類である。

## 3 結果及び考察

### 3. 1 Ag ナノ粒子の抗菌メカニズムについて

様々な実験で Ag ナノ粒子の抗菌効果は、確認されているが、抗菌メカニズムに関する確定した定説は、まだ確立されていない。現在までに考えられている Ag ナノ粒子の抗菌メカニズムとしては、以下のようなものがある。

#### ①溶出した Ag イオンの効果

- ・水中の溶存酸素が銀イオンの触媒作用で活性

酸素 ( $-\text{OH}$ ) に変わり、活性酸素が細菌の外皮 (細胞膜) に穴を開けることで、細菌の細胞質が流出し、菌を死滅させる。

- ・細菌の内部に浸入し、栄養を取り入れる酵素の働きを停止させ、細菌の生命活動に障害を起こし、菌を死滅させる。

- ・浸入した銀イオンが、タンパク質等に結合し、細胞分裂 (増殖) の機能が停止し、菌を死滅させる。

#### ②表面電位の効果

負電荷を帯びている細菌の表面に、正電荷を帯びている Ag ナノ粒子が吸着し細胞膜を破壊して菌を死滅させる。

#### ③細胞内への浸入効果

細胞内に Ag ナノ粒子が入り込み、タンパク質等に結合し、細胞の機能を停止させ、菌を死滅させる。

一般的に考えられている①、②、③の説では、粒子サイズが小さいほど、その抗菌作用も効果的に働くと推測される。今回、実験に使用したナノ粒子は、数 nm と小さな粒子も含まれているため、大きな粒子よりも抗菌効果が期待される。

## 3. 2 液体状態での菌繁殖について

表 2 に液体状態での菌繁殖の結果を示した。菌の繁殖が見られなかった場合を「無」、菌の繁殖が見られた場合を「有」と標記した。なお「少」標記は、若干の菌の繁殖が見とめられた場合を示している。表中の試料名称は、電極金属、試料番号、製造法、処理法 (濃度、クエン酸処理や濃縮処理、時間、使用ガス、吸着法 など) を記載している。例えば、「Ag2バブル法1/3」では、電極金属が Ag で、2 番目の試料、バブル法で作製、濃度が 1/3 に調整した試料を意味している。電極が 9 種とは、Ag, Au, Cu, Ni, Zn, Pd, Fe, Ti, Al を混合させた試料である。また、SiO<sub>2</sub>吸着や PS 吸着は、シ

リカ粒子やポリスチレン粒子にAgを吸着させた試料である。液体状態での菌繁殖についてまとめる  
と以下の通りである。

- Agナノ粒子 では、バブル法で菌の繁殖は見られなかったが、他の3製法では繁殖が見られた。
- Agナノ粒子以外では、菌の繁殖が見られた。
- 濃縮試料では、バブル法、マイクロバブル法ともに菌の繁殖は見られなかった。
- マイクロバブル法では、Ag量を倍に増やしても菌の繁殖が観測された。
- クエン酸処理で粒子を凝集させると、バブル法、

マイクロバブル法共ともに、菌の繁殖は見られなかった。

●昨年度作製した古いAgナノ粒子 では、バブル法、マイクロバブル法ともに菌の繁殖は見られなかった。

●昨年度作製した古いCuナノ粒子 (バブル法) では、若干、菌の繁殖が見られた。

●風呂場のカビ菌 では、バブル法で作製したAgナノ粒子で菌の繁殖は見られなかったが、他の3つの製法(従来法A、従来法B(アンモニア水)、マイクロバブル法)では菌の繁殖が見られた。

表2 液体状態での菌繁殖の結果

|               | 試料                  |                      |                         |
|---------------|---------------------|----------------------|-------------------------|
|               | Ag2 バブル法            | Ag2 バブル法 1/2         | Ag2 バブル法 1/3            |
| 繁殖「無」         | Ag2 バブル法 1/4        | Ag2 バブル法 1/5         | Ag5 μバブル法 (古60分)        |
|               | Ag6 バブル法 (古60分)     | Ag8 バブル法 アンモニア水      | Ag2 バブル法 TiO2吸着         |
|               | Ag2 バブル法 SiO2吸着     | Ag1 μバブル法 クエン酸0.1%添加 | Ag1 μバブル法 クエン酸1%添加      |
|               | Ag1 μバブル法 クエン酸10%添加 | Ag1 μバブル法 石けん水添加     | Ag2 バブル法 クエン酸0.1%添加     |
|               | Ag2 バブル法 エン酸1%添加    | Ag2 バブル法 クエン酸10%添加   | Ag2 バブル法 石けん水添加         |
|               | Ag2 バブル法 塩水添加       | Ag1 μバブル法 クエン酸1%、1mL | Ag14 μバブル法 古 濃縮1回目      |
|               | Ag14 μバブル法 古 濃縮2回目  | Ag15 バブル法 古 濃縮1回目    | Ag15 バブル法 古 濃縮2回目       |
|               | Ag1 μバブル法 TiO2吸着    | Ag1 μバブル法 炭酸水        | Ag1 μバブル法 クエン酸1%、3mL    |
|               | Au μバブル法 古 濃縮1回目    | Cu1 バブル法 古           |                         |
|               | Ag1 μバブル法           | Ag3 従来法A             | Ag4 従来法B                |
| 液体状態(手に付着した菌) | Ag2 バブル法 1/6        | Ag2 バブル法 1/7         | Ag2 バブル法 1/8            |
|               | Ag2 バブル法 1/9        | Ag2 バブル法 1/10        | Ag2 バブル法 1/20           |
|               | Ag2 バブル法 1/40       | Ag2 バブル法 1/50        | Ag2 バブル法 1/60           |
|               | Ag2 バブル法 1/80       | Ag2 バブル法 1/100       | Ag7 μバブル法60分            |
|               | Ag9 μバブル法           | Al μバブル法 Ar 60分      | Fe μバブル法 Ar 60分         |
|               | Ag10 μバブル法 Ar 60分   | Cu μバブル法 Ar 60分      | Au μバブル法 Ar 60分         |
|               | Ti μバブル法 Ar 60分     | Zn バブル法 古            | Pt バブル法 古               |
|               | Ta バブル法 古           | Ti バブル法 古            | Fe バブル法 古               |
|               | Au バブル法 古           | Al バブル法 古            | Fe-Zn μバブル法 Ar 60分      |
|               | Au-Ti μバブル法 Ar 60分  | Al-Cu μバブル法 Ar 60分   | Pd-Zn μバブル法 Ar 60分      |
| 繁殖「有」         | Ni-Ti μバブル法 Ar 60分  | Cu-Ti μバブル法 Ar 60分   | Ag-Ti μバブル法 Ar 60分      |
|               | Ag-Fe μバブル法 Ar 60分  | Ag-Al μバブル法 Ar 60分   | AgTiFe μバブル法 Ar 60分     |
|               | AgCuNi μバブル法 Ar 60分 | CuNiPd μバブル法 Ar 60分  | 9種 μバブル法 Ar 60分         |
|               | Pd μバブル法            | Fe μバブル法             | Ti μバブル法                |
|               | Au μバブル法            | Zn μバブル法             | Cu μバブル法                |
|               | Al μバブル法            | Ta μバブル法             | Cu2バブル法 古               |
|               | Ni μバブル法            | Ag11 μバブル法           | Ag10 μバブル法 Ar 60 SiO2吸着 |
|               | Ag12 μバブル法 古SiO2吸着  | Ag1 μバブル法 SiO2吸着     | Ag1 μバブル法 PS吸着          |
|               | Ag棒                 | Ag1 μバブル法 塩水添加       | Ag13 μバブル法 アンモニア水       |
|               | Ag1 μバブル法 クエン酸多量    | Ag1 μバブル法 クエン酸1%、5mL | Au μバブル法 古 濃縮2回目        |
| 風呂菌           | Ag2 バブル法            |                      |                         |
|               | Ag1 μバブル法           | Ag3 従来法A             | Ag4 従来法B                |
|               | Ti μバブル法            | Ta μバブル法             | Ni μバブル法                |

### 3. 3 基材に担持した状態での菌繁殖について

表3に基材に担持した状態での菌繁殖の結果を示した。液体の場合と同様に、菌の繁殖が見られなかった場合を「無」、菌の繁殖が見られた場合を「有」と標記した。基材に担持した状態での菌の繁殖についてまとめると以下の通りである。

●Agナノ粒子 では、従来法A、従来法B(アンモニア水)、バブル法、マイクロバブル法で菌の繁殖は見られなかった。

●Agナノ粒子以外では、菌の繁殖が見られた。

●濃縮試料では、バブル法、マイクロバブル法ともに菌の繁殖は見られなかった。

●クエン酸処理で粒子を凝集させると、バブル

法では、菌の繁殖は見られなかったが、マイクロバブル法では、菌の繁殖が見られた。

●昨年度作製した古いAgナノ粒子 では、バブル法、マイクロバブル法ともに菌の繁殖は見られなかった。

●昨年度作製した古いCuナノ粒子 (バブル法) では、菌の繁殖が見られた。

●風呂場のカビ菌 では、従来法A、従来法B(アンモニア水)、バブル法、マイクロバブル法で菌の繁殖は見られなかった。

表3 基材に担持した状態での菌繁殖の結果

|       | 試料                   |                      |                      |
|-------|----------------------|----------------------|----------------------|
|       | Ag1 μバブル法            | Ag2 バブル法             | Ag3 従来法A             |
| 繁殖「無」 | Ag4 従来法B             | Ag2 バブル法 1/2         | Ag4 従来法B 1/2         |
|       | Ag5 μバブル法(古60分)      | Ag6 バブル法(古60分)       | Ag2 バブル法 TiO2吸着      |
|       | Ag2 バブル法 TiO2吸着2     | Ag2 バブル法 SiO2吸着      | Ag2 バブル法 クエン酸0.1%添加  |
|       | Ag2 バブル法 クエン酸1%添加    | Ag2 バブル法 クエン酸10%添加   | Ag2 バブル法 石けん水添加      |
|       | Ag14 μバブル法 古 濃縮1回目   | Ag14 μバブル法 古 濃縮2回目   | Ag14 μバブル法 古 濃縮3回目   |
|       | Ag15 バブル法 古 濃縮1回目    | Ag15 バブル法 古 濃縮2回目    | Ag15 バブル法 古 濃縮3回目    |
|       | Pd μバブル法             | Ti μバブル法             | Zn μバブル法             |
|       | Al μバブル法             | Fe μバブル法             | Au μバブル法             |
|       | Cu μバブル法             | Ta μバブル法             | Ni μバブル法             |
|       | Fe μバブル法 Ar 60分      | Au μバブル法 Ar 60分      | Ti μバブル法 Ar 60分      |
|       | Al μバブル法 Ar 60分      | Cu μバブル法 Ar 60分      | 9種 μバブル法 Ar 60分      |
|       | Ag1 μバブル法 1/2        | Ag1 μバブル法 1/10       | Ag2 バブル法 1/10        |
|       | Ag3 従来法A 1/2         | Ag3 従来法A 1/10        | Ag4 従来法B 1/10        |
|       | Ti バブル法 古            | Ta バブル法 古            | Cu バブル法 古            |
|       | Zn バブル法 古            | Fe バブル法 古            | Au バブル法 古            |
| 繁殖「有」 | Pt バブル法 古            | Al バブル法 古            | Ag1 μバブル法 TiO2吸着     |
|       | Ag1 μバブル法 PS吸着       | Ag2 バブル法 シランSiO2吸着   | Ag1 μバブル法 シランSiO2吸着  |
|       | Ag1 μバブル法 TiO2吸着2    | Ag2 バブル法 シランSiO2吸着2  | Ag1 μバブル法 シランSiO2吸着2 |
|       | Ag1 μバブル法 SiO2吸着     | Ag1 μバブル法 クエン酸0.1%添加 | Ag1 μバブル法 クエン酸1%添加   |
|       | Ag1 μバブル法 クエン酸10%添加  | Ag1 μバブル法 石けん水添加     | Ag1 μバブル法 クエン酸0.5%添加 |
|       | Ag1 μバブル法 クエン酸1.5%添加 | Ag1 μバブル法 炭酸水        | Ag13 μバブル法 アンモニア水    |
|       | Ag1 μバブル法 クエン酸多量     | Ag1 μバブル法 クエン酸1%1mL  | Ag1 μバブル法 クエン酸1%3mL  |
|       | Ag1 μバブル法 クエン酸1%5mL  | クエン酸0.1%             | クエン酸1%               |
|       | クエン酸10%              | Au μバブル法 古 濃縮1回目     | Au μバブル法 古 濃縮2回目     |
|       | Au μバブル法 古 濃縮3回目     |                      |                      |
|       | Ag1 μバブル法            | Ag2 バブル法             | Ag3 従来法A             |
|       | Ag4 従来法B             |                      |                      |
|       | Al μバブル法             | Fe μバブル法             | Cu μバブル法             |
|       | Pd μバブル法             | Au μバブル法             |                      |

### 3. 4 Agナノ粒子の結果について

Ag ナノ粒子での液体状態、基材に担持した状態での結果を表4にまとめた。粒子が小さくなるほど、外部との相互作用が大きくなるため、マイクロバブル法で作製した Ag ナノ粒子の抗菌作用が一番大きいと考えていたが、実験では、少し大きめのバブル法で作製した粒子のほうが効果が高い結果が得られた。また、作製時期の古い Ag ナノ粒子では、菌の繁殖が見られなかったが、新しくマイクロバブル法で作製した粒子では菌の繁殖が見られていた。古い粒子では、凝集などが起きていると考えられ、粒子単体よりも粒子が集合したことで何らかの表面効果が

表4 Ag ナノ粒子の菌繁殖の結果

| Agナノ粒子<br>作製法       | 従来法A        | 従来法B<br>(アンモニア水) | バブル法       | マイクロ<br>バブル法 |
|---------------------|-------------|------------------|------------|--------------|
| 粒子形状<br>イメージ        |             |                  |            |              |
| 粒径                  | ～100nm程度    | ～50nm程度          | 数nm～20nm程度 | 数nm程度        |
| 比表面積(1/nm)<br>〔相対値〕 | 0.06<br>〔1〕 | 0.12<br>〔2〕      | 0.3<br>〔5〕 | 3<br>〔50〕    |
| 外部との相互作用            | 小 → 大       |                  |            |              |
| 液体状態<br>(高濃度)       | 新しい粒子       | 菌の繁殖: 有          | 菌の繁殖: 有    | 菌の繁殖: 無      |
|                     | 古い粒子        | 菌の繁殖: 無          | 菌の繁殖: 無    | 菌の繁殖: 有      |
|                     | 濃縮粒子        | 菌の繁殖: 無          | 菌の繁殖: 無    | 菌の繁殖: 無      |
|                     | 古い粒子        | 菌の繁殖: 無          | 菌の繁殖: 無    | 菌の繁殖: 有      |
| 担持状態<br>(高濃度)       | 新しい粒子       | 菌の繁殖: 無          | 菌の繁殖: 無    | 菌の繁殖: 無      |
|                     | 古い粒子        | 菌の繁殖: 無          | 菌の繁殖: 無    | 菌の繁殖: 有      |
|                     | 濃縮粒子        | 菌の繁殖: 無          | 菌の繁殖: 無    | 菌の繁殖: 無      |
|                     | 古い粒子        | 菌の繁殖: 無          | 菌の繁殖: 無    | 菌の繁殖: 有      |

現れている可能性が考えられる。同じ Ag ナノ粒子でも液体状態と基材に担持した状態とでは、菌の繁殖に違いが見られていた。液体状態で菌の繁殖が見られていた従来法 A、従来法 B (アンモニア水)、マイクロバブル法が、基材に担持すると菌の繁殖が見られなくなっていた。液体状態では、小さな粒子として作用するが、基材に担持すると粒子が凝集して大きな塊となると予想され、粒子の凝集状態によって抗菌作用に差が現れる可能性があることがわかった。

### 3. 5 JIS法での菌繁殖結果について

表5に JIS 法 (JIS Z 2801) 準拠で実験した Ag ナノ粒子の菌繁殖の結果を示した。上段が原液での結果であり、下段が 1/100～1/10 に薄め

表5 JIS法での菌繁殖の結果

|                    | ブランク<br>(個/mL)      | Ag1<br>μバブル法          | Ag2<br>バブル法          | Ag4<br>従来法B          | Ag9<br>バブル法          | 菌数: (低濃度)<br>約1～2X10 <sup>5</sup> 個/1ml |                                    |                                  |
|--------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| 大腸菌<br>(24時間後)     | 1.4X10 <sup>5</sup> | <10                   | <10                  | <10                  | <10                  | <10:検出せず                                |                                    |                                  |
| 黄色ブドウ球菌<br>(24時間後) | 1.3X10 <sup>5</sup> | <10                   | <10                  | <10                  | <10                  |                                         |                                    |                                  |
|                    | ブランク<br>(個/mL)      | Ag1<br>μバブル法<br>1/100 | Ag2<br>バブル法<br>1/100 | Ag3<br>従来法A<br>1/100 | Ag4<br>従来法B<br>1/100 | Ag2<br>バブル法<br>1/10                     | Ag1<br>μバブル法<br>クエン酸1%5mL<br>1/100 | Ag13<br>μバブル法<br>アンモニア水<br>1/100 |
| 大腸菌<br>(24時間後)     | 1.0X10 <sup>5</sup> | <10                   | <10                  | <10                  | 2.0X10 <sup>3</sup>  | <10                                     | 5.0X10 <sup>4</sup>                | <10                              |
| 黄色ブドウ球菌<br>(24時間後) | 1.1X10 <sup>5</sup> | <10                   | <10                  | <10                  | <10                  | <10                                     | <10                                | <10                              |

た場合の結果である。JIS 法で確認した菌繁殖についてまとめると以下の通りである。

● 4つの作製法（従来法A、従来法B（アンモニア水）、バブル法、マイクロバブル法）で製造したAgナノ粒子で菌の繁殖が確認されなかった。

● 濃度を薄くした従来法Bやクエン酸処理の試料で、菌の繁殖に差が見られ、作製法の違いで菌の繁殖能力に差が見られる可能性があることがわかった。

● 菌種により、効果が異なる可能性があることがわかった。

JIS 法で使用した菌数は、液体状態、基板に担持した状態の実験で使用した液よりも低濃度（約  $1 \sim 2 \times 10^5$  個/1ml）のため、高濃度実験で観測されなかった Ag ナノ粒子としての抗菌効果が、全ての製法で作製した Ag ナノ粒子で存在することを確認することができた。濃度を更に低くして、粒子サイズでの抗菌効果の変化については、今後の課題とする。

#### 4 まとめ

液中パルスプラズマ法で作製した粒径の異なる金属ナノ粒子（主に Ag ナノ粒子）の抗菌効果について検討した結果、以下の知見が得られた。

1) 粒子単体では、粒径サイズが小さいほど抗菌効果が高いわけではなく、抗菌効果を高める最適な粒子サイズが存在する可能性があることがわかった。

2) 粒子が凝集すると、抗菌効果が向上する可能性があり、複合化により、形状やサイズ等が変化することで効果が変わる可能性があることがわかった。

今後、Ag ナノ粒子の形状やサイズを凝集や合金化等により変化させ、粒子状態が複合化した時の抗菌効果について検討していきたいと考えている。

#### （謝 辞）

本研究を行うにあたり、様々なご助言を頂いた(株)栗田製作所の杉原氏、ファイテン(株)の赤野氏に深く感謝いたします。

#### （参考文献）

- 1) 高井治: ソリューションプラズマによるナノ微粒子合成と界面制御, 粉碎, No. 51, P30 (2008)
- 2) O. Takai et. al. , Plasma Fusion Res, Vol. 84, No. 10 , 674 (2008)
- 3) 成島隆, 吉岡隆幸, 宮崎英機, 菅育正, 佐藤進, 米澤徹: マイクロ波液中プラズマ法による銅微粒子の合成, 日本金属学会誌第 76 巻第 4 号, P229 (2012)
- 4) 松延剛他, 京都府中小企業技術センター技報, No. 41, 32-37 (2013)
- 5) 松延剛他, 京都府中小企業技術センター技報, No. 42, 39-43 (2014)
- 6) 松延剛他, 京都府中小企業技術センター技報, No. 43, 32-37 (2015)
- 7) 松延剛他, 京都府中小企業技術センター技報, No. 44, 7-13 (2016)
- 8) 松延剛他, 京都府中小企業技術センター技報, No. 45, 1-8 (2017)
- 9) 春田正毅: ナノ粒子, 共立出版株式会社 (2013)