



銀ナノ粒子担持抗菌繊維における銀化学状態の解析

Analysis on Chemical State of Silver Nanoparticles
Supported on Textile Fabrics

中川 貴、清野智史、甲坂朋也
Takashi Nakagawa, Satoshi Seino, Tomoya Kosaka

大阪大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Osaka University

1. 測定実施日

2014年7月8日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL6N1

2014年9月5日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL6N1

2. 概要

銀ナノ粒子が担持した繊維の抗菌性能に関する研究を行っている。その抗菌機構を考える上で、試験菌液との接触前後において、銀ナノ粒子がどのような化学状態をとるかを調べることは極めて重要である。あいちシンクロトロン光センターを利用した Ag-L_{III} 端の XANES 解析により、銀の化学状態の変化を追跡し、抗菌機構の解明に資することを目的とする。

3. 背景と研究目的

我々は、放射線還元法という独自手法によるナノ粒子合成技術の開発を行ってきた。放射線照射により誘起される化学反応を利用し貴金属イオンを還元させ、金属ナノ粒子として種々の担体表面に担持析出させることができる[1]。これまでに、磁性酸化鉄ナノ粒子表面に金ナノ粒子が固定化された複合ナノ粒子を合成しバイオ分野への応用を狙う研究や、複数の貴金属が合金化したナノ粒子を担体表面に固定化した触媒材料の研究を行ってきた[2,3]。近年、放射線還元法により銀ナノ粒子を繊維表面に固定化することで、非常に高い抗菌性が発現すること、また非常に高い洗濯耐久性を示すことが確認された[4-6]。

これまでに、電子顕微鏡観察等により繊維表面にナノサイズの金属銀粒子が担持していることは確認できている[6]。しかし、その化学状態は同定できて

おらず、未還元銀イオンが残存している可能性や、一部が塩化銀となっている可能性は否定できていなかった。繊維表面の銀がどのような機構で抗菌性を発現しているかの考察を進めるには、その化学状態の評価が必須である。本研究では、あいちシンクロトロン光センターの BL6N1 での XANES 解析により銀化学状態を評価し、銀ナノ粒子の抗菌機構解明に必要な情報を得ることを目的とした。

4. 実験内容

金属銀ナノ粒子の担体材料として、ろ紙（セルロース繊維、ADVANTEC®）を使用した。濃度 2.0 mM の硝酸銀もしくは銀アンミン錯体水溶液にろ紙を含浸させ、過剰な水分を除去した後、ビニール袋に密封した。日本電子照射サービス株式会社にて加速器電子線照射（4.8 MeV, 40 kGy）を行い、銀ナノ粒子担持処理を行った。照射後、金属銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴により黄色に着色したろ紙を、60°C の乾燥機で乾燥させ、測定サンプルとした。得られた銀ナノ粒子担持繊維を用いて、ISO 規格（ISO20743）に準拠した抗菌試験を実施した。

繊維表面の銀化学状態を解析する為に、あいちシンクロトロン光センターの BL6N1 において、Ag- L_{III} 端の XANES 測定を蛍光法で実施した。電子線照射による金属銀析出を確認するために、乾燥状態の銀ナノ粒子担持繊維をそのまま測定に供した。抗微生物試験環境における銀化学状態の変化を追跡するため、銀ナノ粒子担持繊維を超純水、及び抗微生物試験で用いるバッファー液に含浸させたサンプルも測定に供した。湿潤状態のまま測定するため、試験片をポリエチレンフィルムでコーティングしたものを測定サンプルとした。

5. 結果および考察

【抗菌試験及び抗ウイルス試験結果】

表 1 に、銀ナノ粒子担持ろ紙の抗菌試験結果を示す。試験菌種として用いた大腸菌および黄色ブドウ球菌が完全に殺菌されるという結果が得られた。他の担体繊維を用いた場合と同様の結果が得られており、これまでと同様の銀化学状態が得られていると考えた。

表 1 銀ナノ粒子担持繊維の抗菌試験結果

菌種	生菌数		静菌活性値 【S】	殺菌活性値 【L】
	大腸菌	接種直後	$10^{4.1}$	
2 時間培養後		$< 10^{1.3}$	≥ 3.4	≥ 3.0
18 時間培養後		$< 10^{1.3}$	≥ 5.7	≥ 3.0
黄色 ブドウ球菌	接種直後	$10^{4.3}$		
	2 時間培養後	$< 10^{1.3}$	≥ 3.5	≥ 3.0
	18 時間培養後	$< 10^{1.3}$	≥ 6.0	≥ 3.0

【XANES スペクトル解析結果】

ろ紙表面に担持した銀ナノ粒子の $Ag-L_{III}$ 端 XANES スペクトルを Fig. 1 に示す。比較対象として測定した金属銀標準サンプルのスペクトルに近い事が分かる。出発原料によらず、担体繊維表面において銀のほとんどは金属状態で存在することが分かった。現在の照射条件下において、出発原料である金属イオンはほぼ全て金属状態まで還元されていることが確認された。

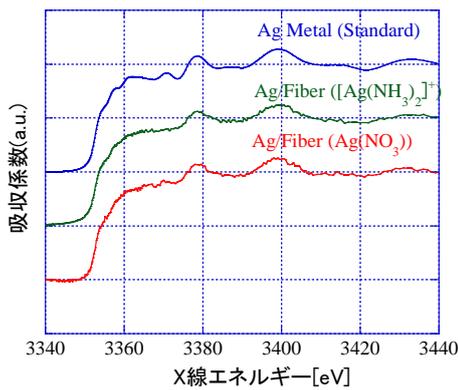


Fig.1 繊維表面に担持した Ag ナノ粒子の $Ag-L_{III}$ 端 XANES スペクトル

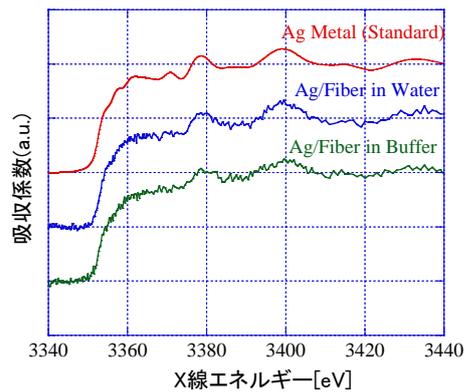


Fig.2 Ag ナノ粒子担持繊維の抗菌試験環境下における $Ag-L_{III}$ 端 XANES スペクトル

抗菌試験環境下での銀化学状態の変化を追跡することを目的として測定した純水及びバッファー液により湿潤状態にある銀ナノ粒子の Ag-L_{III} 端 XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。純水中でもバッファー液中でも、金属銀標準試料に近いスペクトルが得られた。抗微生物試験環境において銀は金属状態のまま作用している可能性が高いと考えられる。

今回の測定より、放射線還元法による銀ナノ粒子担持繊維の抗微生物性能は、残存する銀イオン等によるものではなく、金属銀ナノ粒子によるものであることが示唆された。

6. 今後の課題

上記の結果を基に、金属銀ナノ粒子の抗微生物機構の検討を現在進めている。最近、銀ナノ粒子の一部が微生物の表面あるいは内部に取り込まれている可能性を示す結果が得られている。微生物に取り込まれた銀の化学状態を解析することで、銀の抗菌機構の一端が明らかとなると期待される。今後の課題として検討したい。

7. 参考文献

1. S. Seino, T. Kinoshita, Y. Otome, K. Okitsu, T. Nakagawa and T. A. Yamamoto, *Chemistry Letters* **32** (2003) 690-691.
2. T. Kinoshita, S. Seino, Y. Mizukoshi, T. Nakagawa, T. A. Yamamoto, *J. Magn. Magn. Mater.* **311** (2007) 255-258.
3. T. A. Yamamoto, S. Kageyama, S. Seino, H. Nitani, T. Nakagawa, R. Horioka, Y. Honda, K. Ueno, H. Daimon, *Applied Catalysis A: General* **396** (2011) 68-75.
4. 清野他、特許第4854097号（大阪大学、2008）
5. 清野他、日本防菌防黴学会第39回年次大会（2012）12Pa-17
6. 清野他、日本防菌防黴学会第40回年次大会（2013）11Ap-02