



# 銀ナノ粒子担持繊維における 銀化学状態の解析

清野智史、中川 貴、城ノ内政行  
Satoshi Seino, Takashi Nakagawa, Masayuki Jounouchi

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

## 1. 測定実施日

2015 年 7 月 31 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL6N1  
2015 年 9 月 29 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL6N1  
2015 年 9 月 30 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微生物性能に関する研究を行っている。その発現機構を考える上で、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、抗微生物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

我々の研究グループでは、放射線還元法という独自手法により、金属ナノ粒子を種々の担体表面に担持析出させる技術を開発している [1]。近年、同技術を用いて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[2-3]。昨年度までの検討により、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確認されている[4]。

銀ナノ粒子が高い抗微生物性能を発現することはよく知られており、実際数多くの報告されているものの、その発現機構については不明な点が多い。本研究の目的は、抗微生物試験環境における銀ナノ粒子の化学状態を評価し、その

発現機構の解明に資する情報を得ることである。

近年新たに、繊維表面の銀ナノ粒子が抗ウイルス性をも発現することが明らかとなったが、その性能は使用されるバッファー液濃度に強く依存することも同時に判明した [5]。その要因として、抗ウイルス試験に用いるバッファー液中に含まれる含硫アミノ酸(システイン)が、銀を失活させているのではと推測した。この推測を、システイン溶液中における銀ナノ粒子の化学状態の観点から調査する。さらに、銀ナノ粒子が菌体の表面もしくは内部においてどのような化学状態をとるかについての評価も試みる。

#### 4. 実験内容

金属銀ナノ粒子の担体材料として、標準綿布を使用した。濃度 1.0 mM の硝酸銀水溶液に綿布を含浸させ、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。システイン溶液中での銀ナノ粒子の化学状態を評価する為、得られた銀ナノ粒子担持繊維をシステイン溶液(濃度: 1  $\mu$ M ~ 100mM)に含浸させ、湿潤状態を保持したままポリエチレンフィルムで密封し測定試料とした。

また、菌液中での銀ナノ粒子の化学状態を評価する為、放射線還元法で合成した銀ナノ粒子コロイドを濃縮した大腸菌液に投入後、遠心分離により大腸菌スラリーを回収し、湿潤状態を保持したままポリエチレンフィルムで密封し測定試料とした。

これらの試料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。

#### 5. 結果および考察

銀ナノ粒子担持繊維を異なるシステイン溶液に含浸させ、湿潤状態のまま測定した XANES スペクトルを Fig. 1 に示す。純水中もしくはシステイン濃度が十分に低い場合(10  $\mu$ M)、銀は金属状態に近いスペクトルを示していることが分かる。しかし、システイン濃度が高くなると(100  $\mu$ M 以上)スペクトルが変化し、金属状態とは異なる化学状態をとることが分かった。高濃度のバッファー液中で抗ウイルス性が失活する要因の一つは、この銀の化学状態変化

であると推測される。

高濃度の大腸菌と共存させた銀ナノ粒子の XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。大腸菌と接触する前には金属標準試料に近いスペクトルを示しているのに対し、高濃度の大腸菌液と接触した銀ナノ粒子は、金属状態とは異なる化学状態をとることが分かる。得られたスペクトルは、準備した標準試料（金属、酸化物、塩化物、硝酸銀）とは異なっていた。昨年度までの検討では、抗菌試験用のバッファー液中では銀ナノ粒子の化学状態変化は確認されなかった。今回の化学状態の変化は、銀ナノ粒子が大腸菌表面もしくは内部に存在する硫黄系分子と結合したことによるものと推測している。

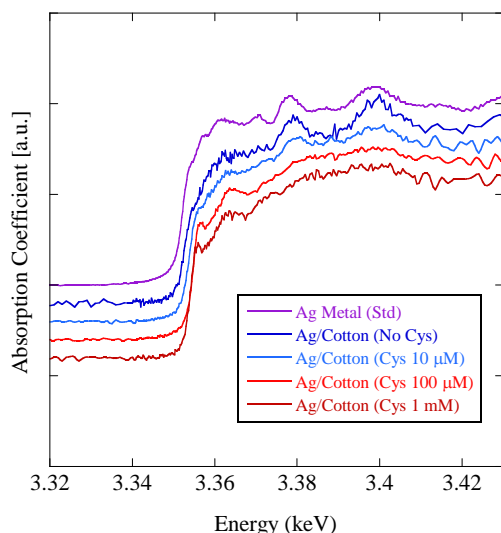


Fig.1 システイン溶液に含浸した Ag ナノ粒子の Ag - L<sub>III</sub> 端 XANES スペクトル

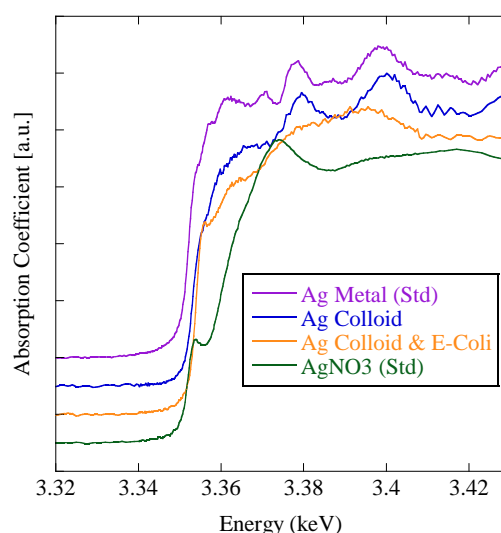


Fig.2 高濃度の大腸菌液中の Ag ナノ粒子の Ag - L<sub>III</sub> 端 XANES スペクトル

## 6. 今後の課題

繊維表面に固定化された銀ナノ粒子の化学状態と抗微生物機構との相関の一端が見え始めた段階である。繊維表面に担持した銀ナノ粒子は、極微量（数 μg/g-Fiber 程度）であっても高い抗微生物性能を発現する。応用面からは好ましいが、材料学的解析の対象としては難易度が高い。銀ナノ粒子担持繊維を測定サンプルとした場合、良好なスペクトルを得るには長時間の測定時間が必要となってしまう。比較的スペクトルの得やすい銀ナノ粒子コロイドといった一般的な試料を用いて予備検討を十分に行った後、銀担持繊維での検討を進めるといった工夫が必要であろう。

## 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. 清野他、特許第4854097号 (大阪大学、2008)
3. S. Seino, Y. Imoto, D. Kitagawa, Y. Kubo, T. Kosaka, T. ojima, H.Nitani, T.Nakagawa, T.A. Yamamoto, *Journal of Nuclear Science and Technology* (2015) DOI:10.1080/00223131.2015.1087890.
4. 中川貴、清野智史、甲坂朋也、あいちシンクロトロン 2014 年度前期 成果公開無償利用事業 成果報告書
5. S. Seino, Y. Imoto, T. Kosaka, T. Nishida, T. Nakagawa and Takao A. Yamamoto, *MRS Advances* (2016) DOI: 10.1557/adv.2016.43