

## 住宅用セラミックスの防汚・抗菌技術とウイルス共生社会への課題

井須紀文\*,\*\*

\* 名古屋工業大学先進セラミックス研究センター客員教授  
〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

\*\* 株式会社 LIXIL Technology Innovation 本部  
〒 136-8535 東京都江東区大島 2-1-1

## Antifouling and Antibacterial Technologies for Housing Ceamics and Issues for the Symbiotic Society with Viruses

Norifumi Isu\*,\*\*

\*Guest Professor of Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology  
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

\*\*Technology Innovation Division, LIXIL Corp.  
2-1-1 Ojima, Koto-ku, Tokyo 136-8535, JAPAN

The antibacterial treatment is necessary to keep hygiene environment around wet area. Ag is applied to the sanitary ware glaze as an antibacterial agent. The glaze is amorphous aluminosilicate with 0.08 wt% Ag. The XAFS spectrum of Ag-glaze were quite similar to that of AgNO<sub>3</sub> aqueous solution. This indicates that silver exist as monovalent cation in the glaze without forming crystal structure.

**Keywords:** Ceramics, Sanitary ware, Antifouling, Antibacterial, Ag, XAFS, First-principle calculation

### 1. はじめに

人類の産業革命以降の暮らしは、1～3億年前に活動した生物の遺骸を起源とする限りある化石燃料に依存している。現在、一部の先進国では一人一日あたり 20 万 kcal 以上、すなわち生命維持に必要な 100 倍以上のエネルギーを使用している。国連の世界人口予測によると、1900 年に 20 億人であった総人口は現在 70 億人を超え、2050 年に 93 億人を上回る見通しとなっている。地球を持続可能にするには、化石燃料に依存するエネルギー消費構造の大幅な変革が必要となる。筆者らは地球環境への負荷低減のために、CO<sub>2</sub> 排出量 80%削減を目指した研究開発を進めている。難易度の高い目標ではあるが、「つくる」、「つかう」、「もどす」、の各段階で環境負荷を下げるとともに、同時に人にとって新しい価値を生み出す「人と地球を考えたものづくり」を目指す必要があると考えている<sup>1)</sup>。住宅に使用される部材はライフサイクルが長い事から、「つかう」段階で、いかにエネルギーを使わずに快適な生活を実現するかが重要な課題である。トイレ、タイル、浴室、キッチンなど水まわりに使用される材料は汚れ易い環境におかれている。これら材料自体に防汚・抗菌性能を付与することが、「つかう」場面での洗浄水量の低減と同時に、清潔で衛生的な生活

環境の維持を容易にするというユーザーメリットを実現することができる。本稿では防汚・抗菌技術により、「つかう」段階での環境負荷を低減する住宅用セラミックストイレについて紹介するとともに、ウイルス感染症によるパンデミックにどのように対応すべきか今後必要となる課題について述べる。

### 2. 水使用量と防汚技術による環境負荷低減

家庭で使用される水（家庭用水）と、飲食店やデパート等で使用される水（都市活動用水）をあわせて生活用水と呼ぶ。生活用水の使用量は約 129.8 億 m<sup>3</sup>/年で、1 人当たり換算すると 2017 年度は約 286 L の水が毎日使われており、近年緩やかな減少傾向にある<sup>2)</sup>。東京都水道局によれば、家庭用水の内訳は、2006 年度調査ではトイレ約 28%、風呂約 24%、炊事約 23%、洗濯約 17%とトイレでの使用量が多かったが、2015 年度調査では風呂約 40%、トイレ約 22%、炊事約 17%、洗濯約 15%と風呂の使用量が多くなっている<sup>3)</sup>。これは節水型トイレの普及により、トイレでの使用量が減少した結果と考えられる。旧来の水洗トイレには約 16 L の洗浄水が使われていたが、2000 年以降に水流制御、便鉢形状設計、表面処理技術の組み合わせにより洗浄水量を

4～5 L まで低減しており、「つかう」段階での節水技術の有効性が表れていると理解される。

造水および下水処理にはエネルギーが必要であり、それらも加えた洋式トイレにおける LCE 試算 (Life Cycle Energy) によると、製造時 (原料調達から廃棄まで) のエネルギー使用量は、4 人家族が 1 年間にトイレで使用するエネルギー量にほぼ等しいと推定されている<sup>4)</sup>。耐久性が高いセラミックトイレでは、材料表面の防汚機能の向上によって、洗浄回数と洗剤使用量を削減し、「つかう」段階での環境負荷を低減させる事が可能であり、「つくる」「もどす」段階での環境負荷低減よりも相対的に効果が高い。また、この技術は水源の確保や浄水処理などの社会基盤整備に関する負担を軽減させるだけでなく、清潔で衛生的な生活環境を維持するための負担を軽減させるユーザーメリットを同時に実現する。

トイレ、キッチンシンク、外壁、セラミックタイルなどの住宅材料は、使用環境によって汚れの原因物質やメンテナンス方法が異なり、適材適所の表面処理技術が必要となる (Table 1)。水回り空間では基本的に水を用いた洗浄が可能であり、水で汚れを落としやすくするため、材料表面に親水性の防汚処理が施される場合が多く、また水没部位に対しては細菌汚れに対して抗菌処理が施される場合が多い。

Table 1 Stains in houses and antifouling treatment.

Area	Stain	Surface Treatments
Kitchen	Oil	Hydrophilic treatment
Bath	Soap scum, Sebum	Hydrophilic treatment
Toilet, Lavatory	Water stain	Si-capping
Outer Wall	Dust, Smoke, Soot, Particulates	Hydrophilic treatment

### 3. トイレの防汚・抗菌技術

#### 3.1 トイレの防汚技術

水洗式トイレの汚れは大きく 2 種類に分けられる。一つは乾湿が繰り返される部位での水アカ汚れであり、もう一つは水没部位での細菌汚れ (尿石、ヌメリ) である。それぞれ汚れの原因が異なり、対応する技術も異なる。水アカ汚れについては、水道水中に約 10 ppm 含まれる可溶性ケイ酸分が乾湿を繰り返すことによってトイレの釉薬層表面の水酸基と脱水縮合して徐々に固着していくことが原因と考えられている。水アカの堆積が進むと、糞尿などの汚れが物理的に引っかかり黒ずみなどの汚れへと変化していく。これを防ぐために、釉薬表面に存在する水酸基をキャッピングし、水道水中のケイ酸の脱水縮合を抑制する技術が開発されている。この表面処理に

よって、未処理の場合に見られるケイ酸 (シリカ) を主成分とする水アカの付着を防止することができる。この防汚処理によって、約 46% の洗浄水と約 72% の洗剤使用量を削減する環境負荷低減効果が確認されている<sup>4)</sup>。

#### 3.2 抗菌性能と抗菌剤

トイレの水没部位での細菌汚れを防ぐためには細菌の増殖を抑制することが重要であり、抗菌技術が使われている。抗菌の概念図を Fig. 1 に示す。抗菌は殺菌や滅菌とは区別されており、細菌のみを対象とし、細菌の発生・成育・増殖を抑制し、生菌数を時間の経過とともに減少させることを言う。抗菌処理・抗菌加工は殺菌・滅菌と比べて弱い作用ではあるが、長期にわたり生活環境の微生物学的衛生性を保つことである。抗菌処理・抗菌加工は、耐性菌の選択的な増殖を誘発するリスクは低いと考えられ、微生物の多様性を維持しながらも、生活環境を保全するという意味合いは今後ますます重要になると考えている。

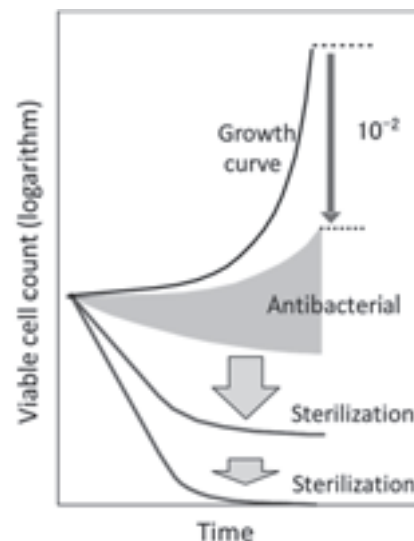


Fig. 1 Schematics of anti-bacterial.

抗菌性能の評価方法としては、日本工業規格にフィルム密着法による評価方法が 2000 年に規定された (JIS Z 2801)。サンプルに細菌を 24 時間接触させて、生菌数を測定し、抗菌加工品と無加工品の生菌数を対数値に換算して抗菌活性値を求める。JIS では抗菌活性値 2.0 以上で抗菌効果ありと定義されている。試験に用いる菌は、グラム陰性菌の大腸菌 (*Escherichia coli*)、およびグラム陽性菌の黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) の 2 種で、菌株も指定されている。抗菌製品技術協議会 (SIAA) の提案で、抗菌 ISO 規格が 2007 年に ISO 22196 として発行され、日本発の ISO として認知されている。これらの評価方法をもとに、SIAA は製品規格として SIAA 抗菌 ISO マークの運用を開始した。SIAA 会員数は 1998 年設立当初は 100 社であったが、2020 年

には新型コロナウイルスの影響もあり会員数が急増し700社を越え、マークを添付した抗菌 ISO 適合商品の展開が進められている。

抗菌剤としては一般的に銀が広く利用されている。これは、微量で抗菌効果が発現する、抗菌スペクトルが広い、耐久性が高い、人体への安全性が高いなどの理由による。ただし、銀の抗菌メカニズムは完全には解明されておらず、2つの仮説が提唱されている。一つは溶解した金属イオンが菌に取り込まれて代謝機能を阻害とする説であり<sup>5)</sup>、もう一つは金属によって活性酸素が発生し、これが菌の代謝機能を阻害とする活性酸素説であり<sup>6)</sup>、銀を担持したアルミナにおいて活性酸素種が抗菌活性種であるとの報告<sup>6)</sup>がなされている。

大腸菌と黄色ブドウ球菌では、細胞構造の違いなどから増殖速度や抗菌効果に違いが表れる。増殖速度については、試験初期の生菌数を  $10^4$  CFU/mL とすると、24時間後には大腸菌は  $10^6$  CFU/mL 以上と2桁以上増殖するケースが多いのに対し、黄色ブドウ球菌は  $10^5$  CFU/mL 以下と1桁程度の増殖に留まり、大腸菌と黄色ブドウ球菌では増殖速度に1桁以上違いが見られる。また、金属イオン単独での抗菌評価試験では<sup>7)</sup>、銀イオンの殺菌力(MBC)は大腸菌に対しては0.24 ppb、黄色ブドウ球菌には7.8 ppbであり、静菌活性(MIC)は大腸菌に対しては1.0 ppm、黄色ブドウ球菌には2.0 ppmと報告されており、同じ抗菌活性を得るためには大腸菌に比べて黄色ブドウ球菌は2倍以上の銀イオンが必要である。

### 3.3 銀を用いたトイレの抗菌技術

表面の釉薬層に銀を含有させた抗菌性トイレが開発されている。その製造工程を Fig. 2 に示す。粘土を主と

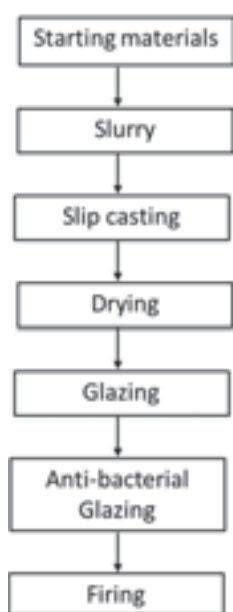


Fig. 2 The manufacturing process of anti-bacterial sanitary ware.

する原料を湿式粉碎したスラリーを鋳込み成形した後に乾燥し、通常の釉薬を施釉した後に、さらに銀を含んだ釉薬を塗布し、約  $1200^{\circ}\text{C}$  で焼成する。焼成によって二層に塗布した釉薬は熔融し、厚さ  $0.5\text{ mm}$  程度の一層の抗菌釉薬層となる (Fig. 3)。X線回折では出発原料の石英とジルコン以外には結晶相が検出できなかったことから非晶質であり (Fig. 4)、また、EPMA による分析の結果、銀は抗菌釉薬層に  $\text{Ag}_2\text{O}$  換算で  $0.08\text{ mass\%}$  の濃度ではほぼ均一に分布していることが判った (Table 2)。また、黄色ブドウ球菌を用いた JIS 抗菌試験で、抗菌性能活性値は  $3.08$  で抗菌性を持つと判断できた。

抗菌セラミックスは細菌が繁殖することから起こる細菌汚れも防止する効果がある。例えば常時水掛りする浴室、手洗い内で発生するヌメリの防止、公共トイレなどで床に飛散した尿が細菌により分解される過程で生成する尿石の付着、また同時に発生するアンモニア臭の抑制、更には藻が発生するような栄養過多な環境下においても、その発生を抑える効果があることが確認されている<sup>8)</sup>。

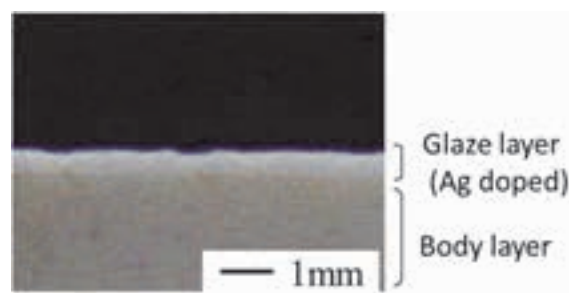


Fig. 3 The optical microscopic photo of cross section of anti-bacterial sanitary ware.

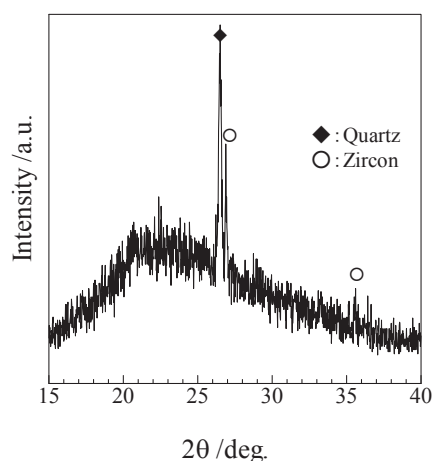


Fig. 4 XRD pattern of anti-bacterial glaze.

Table 2 EPMA results of Anti-bacterial ceramic glaze (mass%).

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	ZnO	ZrO	$\text{Ag}_2\text{O}$
66	9.1	12	1.1	2.6	1.5	2.3	5.1	0.08

### 3.4 抗菌釉薬中の銀の存在状態

抗菌釉薬中の銀は含有量が微量である事と、マトリックスとなる釉薬の元素構成の複雑さから、銀の状態分析は難しく、原子価、配位数などについて従来報告されていない。そこで放射光を用いて抗菌釉薬中の銀の化学状態を知るため X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure, XAFS) 測定を行い、局所構造の解析を進めている。Ag-L<sub>III</sub> 端の蛍光 XAFS 測定結果を Fig. 5 に示す。釉薬中の銀の XAFS スペクトルは硝酸銀水溶液と類似しており、プレエッジピークの強度が弱い。プレエッジピーク強度は Ag-O の共有結合性が強くなるほど強くなると報告されており<sup>9)</sup>、抗菌釉薬中の銀はイオン結合性が強くなっていると考えられる。従って、釉薬中で銀は 1 価のイオン状態でガラスに溶解している状態であると考えられる。また、XAFS の解析から抗菌釉薬中では Ag-O の結合は 2.22 Å と Ag<sub>2</sub>O の 2.04 Å よりも長くなっており、Ag に対する O の配位数は 1.7 であることがわかった。これらの結果から、釉薬中の主成分であるアルミノケイ酸ネットワーク構造を構成する (Al,Si)-O 配位多面体のうち、共有されない頂点位置にある O 原子と Ag イオンとがイオン結合を形成する構造と推定される。

XAFS 測定結果の妥当性を検証するためには、モデルとして銀を含むケイ酸塩鉱物を参照する必要があるが、容易に入手・合成が可能な銀ケイ酸塩化合物はない。そこで、第一原理分子動力学計算を用いて Ag 周辺の構造解析を行った。計算にあたっては、計算を単純化するため構成元素を Si, Al, Na, Ca, K, O, Ag の 7 元素とし、セルの原子数を 500 個 (Ag は 20 個) とし、第一原理計算コードに OpenMX (ver.3.8)、交換相関汎関数に GGA-PBE を用い、quench-annealing 法を用い、ガラス

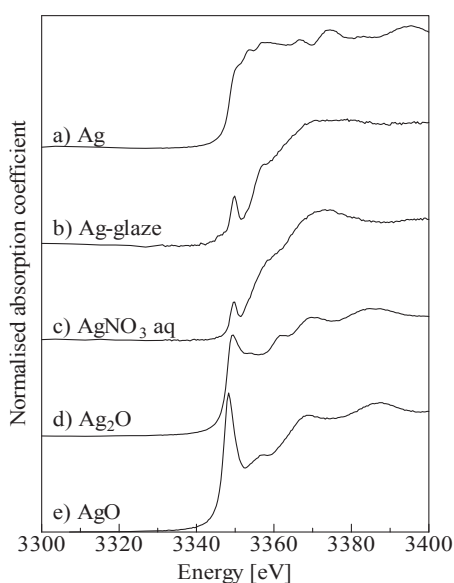


Fig. 5 The results of fluorescent XAFS measurement of Ag-L<sub>III</sub> edge. a) Ag, b) anti-bacterial glaze, c) AgNO<sub>3</sub> aqueous solution, d) Ag<sub>2</sub>O, and e) AgO.

構造シミュレーションを行った。収束した構造で、多くの Ag 原子は、ガラスネットワーク中 (-Si-O-Si(Al)-) の O、および、ガラスネットワーク端の (-Si-O) の O の 2 種の酸素に配位していることがわかった。計算で得られた Ag の周辺構造から、散乱理論に基づく計算手法コード FDMNES を用いて、Ag-K および L<sub>III</sub> 吸収端の XANES スペクトルを計算した結果を Fig. 6 に示す。計算結果は、測定結果に近いスペクトルを示し、計算された構造は実際の抗菌釉薬中の Ag の周辺構造を良く反映しているものと考えられる。

一方、銀による抗菌メカニズムのうちの溶出説を検証するため、抗菌試験に用いた菌液を放射光を用いて蛍光 X 線分析を行った結果、菌液中の Ag 濃度は検出限界 (5 ppm) を下回っていた (Fig. 7)。Ag の黄色ブドウ球菌に対する最小発育阻止濃度は 6.3 ppm という報告があり<sup>10)</sup>、釉薬から溶出した Ag が抗菌作用の主因であるとは考えづらく、イオン結合により表面に固定された銀を活性点とする触媒反応で活性酸素種が生成され、抗菌作用が発現する可能性が示唆された。抗菌作用発現のメカニズム解明には、今後も検証を積み重ねていく必要がある。

## 4. ウイルスとの共生社会にむけての課題

現在世界は新型コロナウイルス SARS-CoV-2 によるパンデミックの状況にある。一般にウイルスは、単独では自己増殖が出来ないため生物とは呼べず、増殖するためには微生物や細胞を宿主とする共生が必要で、逆にウイルスとの共生が生物の進化に重要な役割を果たしたとも考えられている。ウイルスと人類の共生は、人類が定住生活を始め野生動物を家畜化した時から本格化したと考えられている。例えば、麻疹はイヌ、天然痘はウシ、

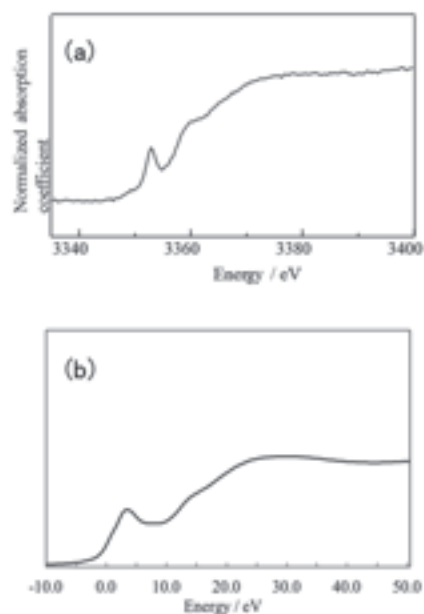
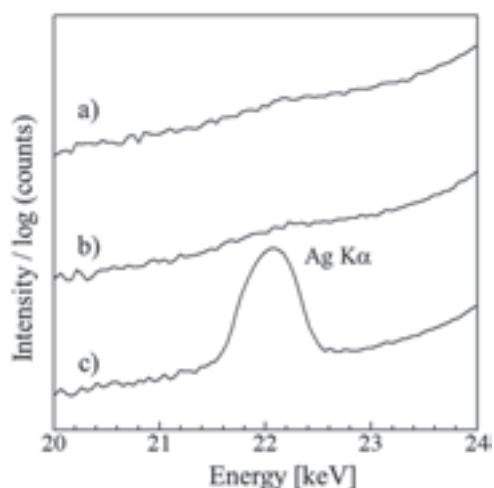


Fig. 6 The Ag-L<sub>III</sub> XAFS measurement result (a) and calculation result (b) of anti-bacterial glaze.



**Fig. 7** The results of the Fluorescent X-ray analysis of the bacterial solution used in the anti-bacterial test. a) bacterial solution after anti-bacterial test, b) bacterial solution before anti-bacterial test, c) 0.1N AgNO<sub>3</sub> aqueous solution.

インフルエンザはアヒルに起源を持つとされ、定住化により人口が増加することでウイルスは変異をしながら人と共生する生態的地位（ニッチ）を得た。

これまでに人類が根絶できたウイルスは人から人にしか感染できず有効なワクチンが開発された天然痘ウイルスだけである。動物を宿主とする多くのウイルスは、動物から動物への感染を抑える事が事実上は困難であり、どのように共生できるかを考える必要がある。

ウイルスとの共生には、爆発的な感染症の拡大、重症患者の急激な増大、それによる医療崩壊（アウトブレイク）を防止するための知識、技術、社会基盤を持つ必要がある。ウイルスは生物とは見なされず、直径数十 nm～数百 nm のナノ粒子と見なすことができる。ウイルスの構造は、内部は DNA または RNA がタンパクの殻（カプシド）で包まれた構造を持ち、さらにインフルエンザやコロナなど多くのウイルスはカプシドの周りに脂質を含む被膜（エンベロップ）を持つ複合ナノ粒子構造をとっており、環境におけるウイルスナノ粒子の存在状態を明らかにする事も重要となる。

ウイルスの感染ルートには、感染者との直接的接触によるルートと、感染者からの飛沫が付着した環境表面を触った手指を経由する間接的接触によるルートがある。飛沫はくしゃみや咳などの形態で感染者から外部に放出されており、液体状の飛沫または飛沫が乾燥して形成されるウイルスナノ粒子の凝集物が材料表面にどのように付着し、どのように脱着するかが、その後の拡散に大きく影響をするものと考えられる。また、材料表面に付着したウイルスは室温では数日から 1 週間程度は感染力が保持され、金属、セラミックス、樹脂、木材など材質によって保持期間が異なるとの報告はあるものの、そのメカニズムについては明らかにされていない。抗ウイル

ス処理技術の開発は進められてはいるが、今後、パンデミックウイルスが出現した場合に備えた物質科学的なアプローチが必要である。

## 5. おわりに

約 46 億年の地球史で生命が誕生したのは約 38 億年前と考えられており、地球と生物は共進化を続けている。生物は地球上のある環境の中で、住み家、食、天敵というニッチを得ており、様々な空間的なスケールで、ニッチ同士が絶妙なバランスをとって共生しており、環境が変化すればそのバランスは脆くも崩れる。現在地球が直面している人口爆発、大気中の二酸化炭素濃度の上昇、気候変動、森林破壊などの急激な環境変化は、産業革命以降の極めて短期間での人為的な活動が大きな影響を及ぼしていることは明白である。この急激な環境変化に対しても、動物を宿主とするウイルスは適応していく事が予測され、今回に留まらずパンデミック現象は繰り返し発生する事が予想される。急速な感染拡大による医療崩壊・強制的な行動制限・大規模な経済損失などを回避する方法を見出す事が今後の課題である。

本稿では銀を用いた抗菌セラミックスを紹介したが、抗菌作用の発現メカニズムはまだ不明な点が多く、材料表面に付着した細菌の不活化メカニズム解明に向けた物質科学的なアプローチが課題である。ウイルスと細菌とは、生物 / 非生物、大きさなども異なる点が多いが、銀の抗菌作用解明への物質科学的アプローチがパンデミック回避に貢献できればと考えている。

## REFERENCES

- 1) 井須紀文・石田秀輝, セラミックス, **37**, 925-930 (2002)
- 2) 国土交通省「令和 2 年版日本の水資源の現況」[https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/mizsei/mizukokudo\\_mizsei\\_tk2\\_000028.html](https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/mizsei/mizukokudo_mizsei_tk2_000028.html)
- 3) 東京都水道局「くらしと水道」<http://www.waterworks.metro.tokyo.jp/kurashi/shiyou/jouzu.html>
- 4) 三浦正嗣・水野治幸, セラミックデータブック 2000, 工業製品技術協会, 68-71 (2000)
- 5) P. D. Bragg, D. J. Rainnie, *Can. J. Microbiol.*, **20**, 883-889 (1974)
- 6) Q. Chang, L. Yan, M. Chen, H. He, J. Qu, *Langmuir*, **23**, 11197-11199 (2007)
- 7) 高麗寛紀・中河貴世・山田幸生, 防菌防黴, **21**, 77-84 (1993)
- 8) 守山嘉人・山本剛之・井井茂雄・石田秀輝, 日本セラミックス協会誌, **106**, 303-307 (1998)
- 9) T. Miyamoto, H. Niimi, Y. Kitajima, T. Naito, K. Asakura, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 4093-4098 (2010)
- 10) 高山正彦, 防菌防黴, **25**, 163-169 (1997)