

# 抗菌効果のある釉薬の配合とは

福井県立武生高等学校 秋本有里加 岩田 苺子 大西 優希 廣部 光一 松山 未羽

## Abstract.

Our title is “Antibacterial effect of glaze”. Glaze is a glass layer attached to the surface of pottery. It prevents water and dirt from seeping into the base material. Glazes add a variety of colors to potteries. We carried out 3 experiments. Materials oxide used in our experiment were  $\text{TiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NiO}, \text{CuO}, \text{CoO}, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$ . In the first experiment, we confirmed the antibacterial effect of the glaze before heating. In the second experiment, the researchers applied the glaze to a plate and tried to measure its antibacterial effect. As a result, they were able to impart antibacterial properties to the glaze by increasing the amount of metal oxide in the glaze. In the third study, we experimented with mixing metal oxides into the glaze.

The number of trials needs to be increased to take into account the season and type of bacteria.

キーワード： 釉薬、抗菌効果、酸化物、金属

## 1 はじめに

### 1.1 釉薬とは

釉薬は陶磁器の表面に付着したガラス層のことで、陶磁器を保護する役割がある。<sup>[1]</sup>私達がいつも使用している器の表面がガラスのような硬い質感になっているのは釉薬が塗られているからだ。釉薬を素焼きの後に施釉し、本焼きをすることで釉薬が高温で熔け、冷めることで、陶磁器の表面で硬くなりガラス質になる。

釉薬と配合を変化させることで、陶磁器に様々な色彩を与えることも可能だ。

### 1.2 福井と釉薬

福井県は日本六古窯のひとつである越前焼で有名である。福井県には「越前陶芸村」という施設があり、福井と陶磁器との関係性は深い。その陶磁器をより多くの人に知ってもらうため、福井にゆかりのある陶磁器に関する研究を行うことにした。陶磁器に関する先行研究<sup>[2]</sup>を通じて、陶磁器に施釉する釉薬には金属酸化物が使われていることがわかった。通常は色つけのために使われるが、金属には抗菌効果のあるものが多いこともあり、含有量を増やすことで越前焼に抗菌効果を付与し、より人気を高めることができるのではないかと考えた。よって釉薬の配合を模索し、陶磁器に抗菌効果を与えることが私達の研究の目的である。

### 1.3 先行研究

岐阜県にある釉薬と陶磁器のメーカーが、釉薬に銀化合物を加え、美濃焼に抗菌効果をもたせることに成功したという先行研究<sup>[2]</sup>がある。しかし、銀化合物は高価であるため、私達は比較的入手しやすい他の金属化合物を用いて釉薬に抗菌効果をもたせることができないかを研究した。

### 1.4 問い

抗菌効果のある釉薬の配合とは何か。

## 2 実験方法

### 2.1 実験器具

電子天秤（小数第3位まで表示されるもの）、素焼きの小皿（径126×高さ20mm、48枚）、シャーレ、LB培地、ルミテスター、福島長石、合成土灰、合成ワラ灰、各種金属酸化物粉末( $\text{TiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NiO}, \text{CuO}, \text{CoO}, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$ )、基礎釉(以下に記述)

#### 2.1.1 基礎釉の作成

基礎釉とは、金属酸化物を入れる前の釉薬である。作成方法は、福島長石80%、合成土灰10%、

合成ワラ灰10%に対し、水を全体の半分程度の体積になるように混ぜ合わせる。それに各種金属酸化物が1mol/Lになるように調整して各釉薬を作成した。



図1 7種の釉薬

### 2.2.1 実験1（焼く前の釉薬の抗菌効果を確認する大腸菌培養実験）

上記の金属酸化物を含んだ釉薬7種類と基礎釉のみも用い、合計8種類の抗菌効果を確認した。LB培地の表面に大腸菌（1/10000）を含んだ蒸留水を流し込み、培地に入れたろ紙に釉薬を浸した。その後、15分間オートクレーブ内で滅菌した。1週間後、シャーレ内の阻止円の状態を観察した（図2）。



図2 放置前の培地



図3 本焼き後の皿と寒天フィルム

### 2.2.2 実験2（釉薬を塗り焼いた皿の抗菌効果を確認する実験）手順

1. 釉薬7種類と基礎釉をそれぞれ素焼きした皿の上面に10mLずつ塗り、施釉した皿を作成した。その皿は越前陶芸村様で約1240°Cで20時間本焼きしていただいた。

2. 焼いた皿を煮沸消毒し、手で皿に触ることで始めに付着している細菌の量を均等にした。その皿に直接LB培地を流し込んだ。次に、細菌が入らないようにアルミホイルを被せ、温度を36°Cに保てるインキュベーター内で一定期間放置した。実験開始直後は一週間放置していたが、寒天フィルムが剥がれにくく、細菌を数値化する際に測定できないものがあったので、実験の過程で放置期間を一週間から3日間に変更した（図4）。



図4 インキュベーター内

最初は皿に大腸菌を付与し実験したが、先行研究<sup>[4]</sup>から、通常の金属の抗菌効果は対象となる菌によって異なることが分かっている。そのため大腸菌や乳酸菌などの特定の細菌のみ付与されるという条件を設定してしまうと、皿としての使用に想定される環境から離れてしまうと考えた。よって、多少誤差が見られるが、日常で用いられている皿の状態に近い設定にし、試行回数を増やして結果を記録するという方法を取った。より正確な結果にするべく同じ実験を4回行った。

細菌の数を測り、抗菌効果を数値化するためにルミテスターという装置を使った（図5）。ルミテスターはATP、ADP、AMPの3つの量を測り、汚れを検出する装置である。例えば飲食店や病院などで衛生管理をするために使われる。通常の皿の基準値は200~400だが、今回の実験は、実験2で用いた寒天フィルムを拭き取った後の皿なので、細菌の量が十分に多いと判断し、測定値は菌の数と比例するとみなした。ルミテスターの単位はRLU(Relative Light Unitの略)で、相対的発光量のことを意味する。



図5 ルミテスター

### 2.2.3 実験3（複数の金属酸化物を混ぜ合わせた釉薬を用いた皿の抗菌効果を確認する実験）

実験2で抗菌効果が強いと考えられる金属酸化物同士を混合した釉薬を作成し、皿に塗布して本焼きした。実験の手順は実験2と同様。

### 3 結果

#### 3.1 実験1で見られた阻止円について

阻止円が見られ、効果があると思われたものは、酸化鉄、酸化コバルト、酸化スズ、酸化ニッケル、中でも特に阻止円が大きかったものが酸化チタンと酸化クロムだった。(図6)

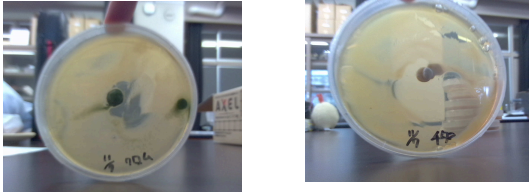
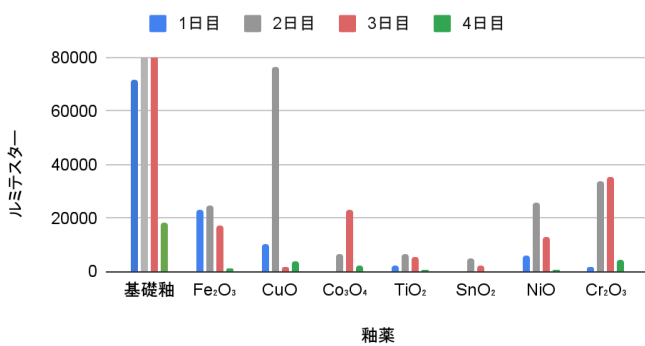


図6 ↑酸化チタンと酸化クロムの阻止円

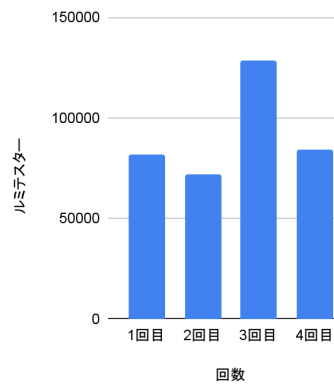
#### 3.2 実験2で計測したルミテスターの値について

グラフ1より、金属酸化物を含む釉薬はすべて基礎釉よりも平均値が小さくなったことが分かる。よって、これらの釉薬は抗菌効果があると言える。特にグラフ5、6、7、8より、酸化コバルト、酸化チタン、酸化スズ、酸化ニッケルの値が他の金属酸化物より小さくなり、配合する金属酸化物によって抗菌効果に差が見られた。そのため実験1でも効果の見られたこの4種類の値が小さい傾向にあったため、金属酸化物の抗菌効果が本焼き後の皿上でも確認できたと言える。

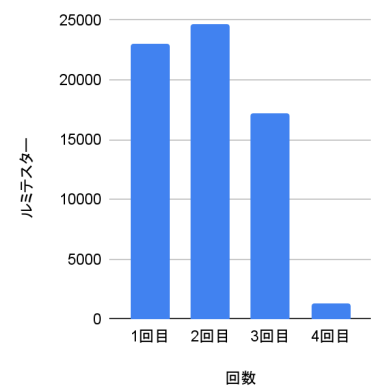
グラフ1 過去4回のルミテスター測定値



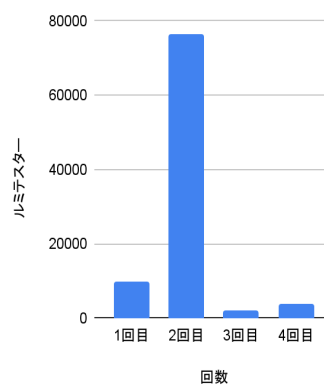
グラフ2 ルミテスターの実験結果(基礎釉)



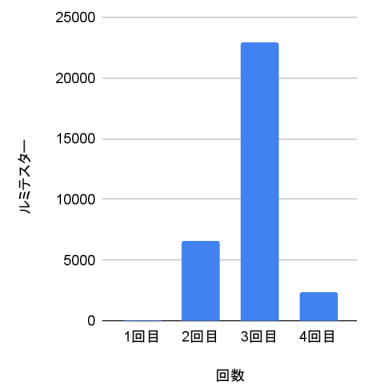
グラフ3 ルミテスターの実験結果(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



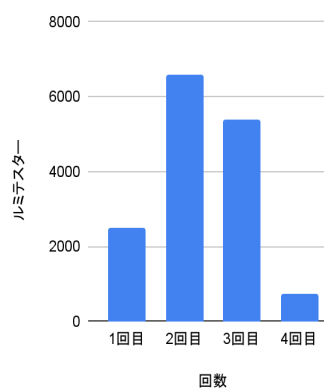
グラフ4 ルミテスターの値と実験回数(CuO)



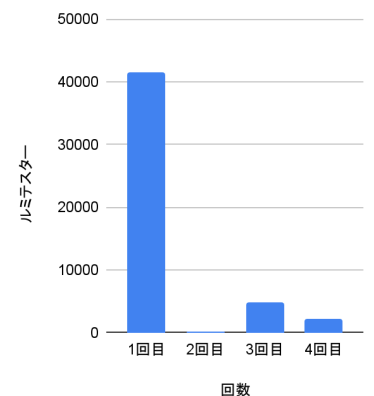
グラフ5 ルミテスターの値と実験回数(CoO)



グラフ6 ルミテスターの値と実験回数(TiO<sub>2</sub>)

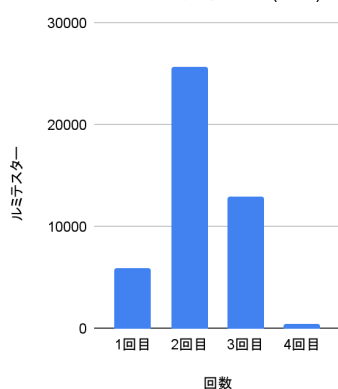


グラフ7 ルミテスターの値と実験回数(SnO<sub>2</sub>)



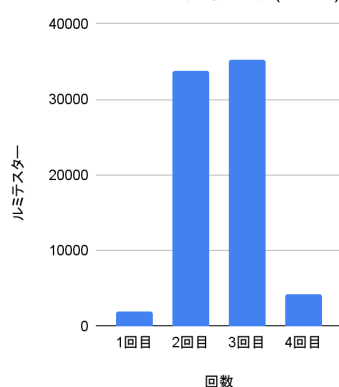
グラフ8

ルミテスターの値と実験回数(NiO)



グラフ9

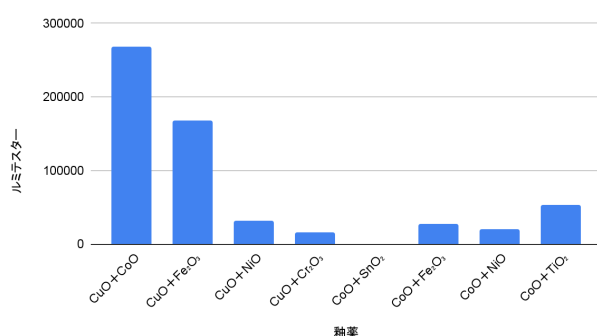
ルミテスターの値と実験回数(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



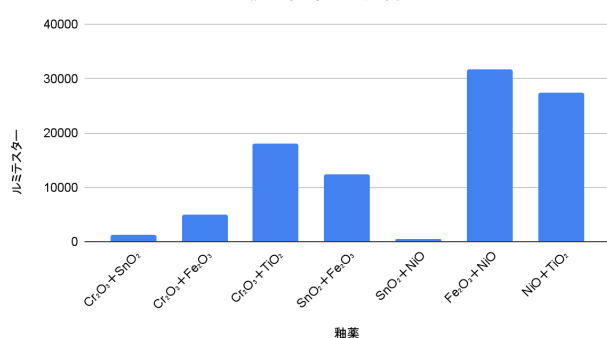
### 3.3 実験3で見られた抗菌効果の傾向

グラフ10、11より、酸化スズを含んだ混合物は比較的効果が強いと言える。また酸化チタンは混合したことで効果が弱くなったように思われ、抗菌効果の高い金属酸化物を混合しても効果が高まるとは限らないことが分かった。

グラフ10 ルミテスターの値と釉薬(混合物)



グラフ11 ルミテスターの値と釉薬(混合物)



## 4 考察

コバルト、チタン、ニッケルは、単体でも抗菌効果があるとされていたが<sup>[4]</sup>、酸化した状態でも効果があり、今回の結果につながったのではないかと考えられる。また、先行研究では単体のスズ

は大腸菌に対しては抗菌効果がないとされていたが<sup>[4]</sup>、今回の実験では効果が見られた。金属酸化物が、酸素や、基礎釉内の長石に含まれるアルミナなどと結合し、新たな構造が生まれ、先行研究とは異なる結果になったのではないかと考えられる。

## 5 課題

参考資料<sup>[5]</sup>に、1月、2月は気温が低いいため、皿に付着する細菌の量が減少するという記載があった。今回の実験は、1月、2月に行ったものが多く、また、雪が降った日もあったため、細菌の量は日によって差があったと考えられる。また、春、夏には実験を行うことができなかったため、実験時の気温の測定、気温の変化による細菌の量の変化を調べるなど、長期的な試行が必要であると考えられる。

今回の実験では、釉薬を作成する際、使用する金属酸化物全体の物質量を揃えたが、その場合、釉薬に含まれる金属イオンの物質量は異なってしまいうため、金属酸化物ではなく、金属イオンの物質量を揃えるべきだと考えられる。

また、高温で焼成しているため、焼成後の釉薬内の構造は明確になっていない。金属の抗菌効果メカニズムの可能性として2つの可能性を考察する。一つ目は、膜電位という、細菌の細胞内外の電位差が釉薬に含まれる金属イオンによって変化し、抗菌効果につながっているというものである。膜電位は、あらゆる細胞の内外に存在する。先行研究<sup>[6]</sup>から、「銅が電気を通すことで、抗菌効果を得ている」あるいは「銅イオンが細胞の中に入り、電位差を消失させる」という解釈が考えられる。どちらにせよ銅が電位差を消失させる役割を果たすなら、他の金属も同様の働きをする可能性がある。

二つ目は、釉薬に含まれる酸素やカリウム、アルミニウムなどと金属酸化物が反応するという先行研究<sup>[1]</sup>から、その反応によって抗菌効果につながる特定の構造が生じたのではないかとこのものである。結晶構造の詳細を得るためには、他の研究機関との連携が必要となる。

## 6 今後の展望

釉薬を塗った皿の焼成方法<sup>[7]</sup>として、今回の皿は酸素の供給量がよい状態で焼く「酸化焼成」が

用いられているため、釉薬中の金属イオンは酸化される。しかし、酸素の供給量が少ない状態で焼く「還元焼成」の場合では、釉薬中の金属イオンは還元されるため、抗菌効果にも違いが出る可能性もある。今後は還元焼成でも実験を行いたい。

## 7 参考文献

[1]:矢田光徳、一ノ瀬弘道 ”陶磁器の科学”

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/71/6/71\\_240/\\_pdf/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/71/6/71_240/_pdf/-char/ja)

[2]:中日新聞 “新釉薬、美濃焼に抗菌効果 岐阜の業界連携し食器販売” 中日新聞Web 2021-07-21

<https://www.chunichi.co.jp/article/294881>

[3]:井須 紀文 ”住宅用セラミックス表面の防汚・抗菌技術”

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/73/10/73\\_476/\\_article/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/73/10/73_476/_article/-char/ja/)

[4]:佐藤嘉洋 ”金属材料の抗菌性”

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jhts/35/3/35\\_121/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jhts/35/3/35_121/_pdf)

[5]<https://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/foodpoisoning/statistics.html>

[6]日本銅センター ”銅の超抗菌パワーのメカニズムとその効果”

<https://www.jcda.or.jp/speciality/koukin/contents02/index.html>

[7]:酸化焼成と還元焼成

[https://www.zowhow.com/pottery\\_index\\_qa/difference-of-oxidationfiring-and-reductionfiring/](https://www.zowhow.com/pottery_index_qa/difference-of-oxidationfiring-and-reductionfiring/)