

## 可視光応答型光触媒の環境衛生分野への応用

Visible Light Sensitive Photocatalytic Applications to Environmental Sanitation



北九州市立大学 国際環境工学部 准教授  
工学博士 森田 洋  
Hiroshi Morita



北九州市立大学 国際環境工学部 特任講師  
工学博士 福田 翼  
Tsubasa Fukuda

## 1. はじめに

微生物災害とは、微生物の活動により物質の諸形態に対して引き起こされる有害な変化事象を意味する<sup>1)</sup>。微生物災害を引き起こす微生物汚染は、原材料が生産される時から、製造、加工、保存中に土壌菌、水生菌、空中落下菌などによって引き起こされる。日常生活で最も問題となる微生物災害は、微生物による食品の悪変である。微生物による悪変には、微生物の増殖に伴う代謝作用によって食品の成分に変化を引き起こす場合と、病原性微生物の増殖により、食品衛生上問題となりうる変化が起こる場合の二つに大別することが出来る。前者は一般に腐敗と呼ばれ、食品が微生物の栄養源となり、食品本来の形状、色、香り、味、栄養分などを損ない、時には有害物質が生産されることもある。後者は、食中毒と言われ、食品衛生上の問題となる病原微生物が食品に付着し、腐敗を引きこさない程度の微生物が存在する場合でも、食中毒を引き起こす。食品以外の物品の場合でも、商品価値を失うか、変色、変質、腐食などにより、本来の機能に障害を生じ、条件によっては火災や不測の事故を起こすこともある。したがって、微生物災害の防除は、必要不可欠な技術の一つと考えられる。

上述した食品などの微生物災害の防除には、微生物の汚染を避け、清潔に保たなければならない。しかしながら、それでも汚染された場合には、殺菌または除菌を行う必要がある。一般的な殺菌や除菌<sup>2)</sup>

には、加熱、紫外線や放射線の照射などの物理的な手法が挙げられる。また、次亜塩素酸、塩素、臭素、ヨウ素、過酸化水素などの化学的処理法も用いられる。これらの化学的処理法の多くは、活性酸素種の生成を伴い、活性酸素種のうちで、特に $\cdot\text{OH}$ （ヒドロキシラジカル）が殺菌作用分子種として知られている。したがって、微生物災害の防除には、このような活性酸素種の継続的な生成が望ましい。

このような背景のもと、近年、光触媒活性を有する二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) における抗菌効果に関する研究が盛んに行われている。これは、 $\text{TiO}_2$  に光を照射すると、 $\cdot\text{OH}$  や  $\text{O}_2^-$  (スーパーオキシドアニオンラジカル) などの活性酸素種が生じ、微生物を酸化分解することにより無害化することに起因している<sup>3)</sup>。さらに、 $\text{TiO}_2$  はペンキなどの白色顔料や紫外線吸収剤として化粧品、さらに食品添加物として広く使用されている安全な材料でもある。しかしながら、 $\text{TiO}_2$  は 380nm 以下の紫外線によってのみ光触媒活性を示すため、実用的ではない。Ohno ら<sup>4)</sup> は、これらの問題を解決するため、可視光領域でも光触媒活性を示す硫黄ドープ型酸化チタン ( $\text{S}\cdot\text{TiO}_2$ ) の開発に成功した。本稿では、可視光照射条件下における  $\text{S}\cdot\text{TiO}_2$  溶射皮膜の抗菌効果と抗菌金属との複合化による抗菌機能性の強化方法について紹介したい。

## 2. 可視光応答型光触媒 (S-TiO<sub>2</sub>) の抗菌効果

黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) は、エンテロトキシンと呼ばれる物質を産出することにより食中毒を引き起こす細菌であり、その症状は多種多様である<sup>5)</sup>。代表的な化膿菌としても知られ、手指の切り傷などに感染して化膿を引き起こす。黄色ブドウ球菌は、人を取り巻く環境中に広く分布し、また健康人の鼻腔、咽頭、腸管などにも生育しており、健康人の保菌率は約 40%程度である。したがって、本稿における抗菌性試験は、黄色ブドウ球菌を検定菌として使用した。抗菌活性は、初発菌濃度に対する残存生菌率で評価した。

ここで、用語について説明しておく<sup>3)</sup>。「静菌」とは、微生物の活動を停止または低下させ、増殖を抑制すること、「殺菌」とは微生物を死滅させること、「滅菌」とは存在する微生物を完全に滅菌することである。それに対して、「抗菌」とは、菌を不活化することであり、少なくとも細菌の影響が及ばない程度を意味する。本稿における「抗菌」とは、「静菌」、「殺菌」、「滅菌」、および「抗菌」の全てを区別することなく「抗菌」としている。

Figure 1 には、可視光照射 (1700lx) 条件下および暗室 (未照射) 条件下における TiO<sub>2</sub> と S-TiO<sub>2</sub> の抗菌効果を示した。可視光照射条件下において、S-TiO<sub>2</sub> は抗菌効果を発揮したが、TiO<sub>2</sub> はほぼ抗菌効果を示さなかった。暗室条件下では、いずれの場合においても抗菌効果を示さなかったことから、S-TiO<sub>2</sub> における抗菌効果は光触媒反応に起因するものと思われる。光触媒における抗菌効果測定は様々な論文が報告されているが、「統一された実験条件がない」、「検定菌が様々である」などを理由に抗菌効果の比較が難しい。参考までに、Wong ら<sup>6)</sup>の報告によると、大腸菌を検定菌として利用し、可視光 (30,000lx) で 25 分間照射した場合、炭素ドープ型 TiO<sub>2</sub> および窒素ドープ型 TiO<sub>2</sub> の残存生菌率は、それぞれ 70%、4%であったとしている。一概に比較することは困難であるが、これらの他のアニオンドープ型酸化チタンの結果と比べても、S-TiO<sub>2</sub> 光触媒の抗菌効果は同程度、もしくはそれ以上であると思われる。先に述べたように、食中毒を引き起こす微生物は、低濃度での生存でも問題となる場合

がある。したがって、より抗菌活性が高い光触媒材料の開発が望まれる。

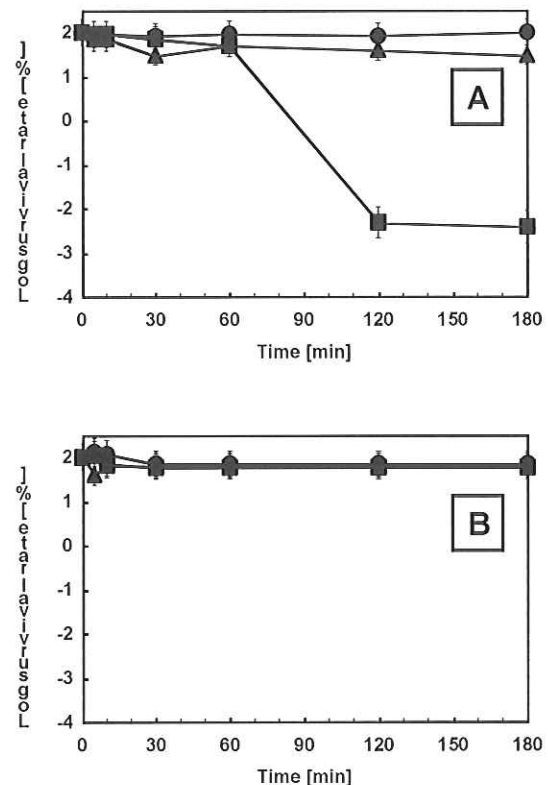


Figure 1 Changes in survival of *S. aureus* versus illumination time<sup>7)</sup>.

The bacterial suspension (10<sup>6</sup> CFU/mL) was incubated under (A) visible-light illumination (1700 lx) or (B) in the dark.

Symbols represent: ●, blank; ▲, TiO<sub>2</sub>; and ■, Sulfur doped TiO<sub>2</sub>.

## 3. 抗菌機能を強化した金属添加可視光応答型光触媒

古くから、金属イオンの抗菌性が知られており、特に、銀の抗菌性が強いことが知られている<sup>8)</sup>。その他、銅、ニッケル、亜鉛なども抗菌機能を有しており、様々な場所で利用されている。これらの無機系抗菌物質の使用には、安全性が高く、様々な細菌に対して抗菌性を有する抗菌スペクトルが広いものが選ばれる。そこで筆者らは、これらの特徴を有する銀、銅、およびニッケルに注目し、S-TiO<sub>2</sub>の抗菌機能強化について検討を行っている。

Figure 2 には、種々の金属を添加した S-TiO<sub>2</sub> の抗菌効果を示す。いずれの場合も、S-TiO<sub>2</sub> 単独の抗

菌活性 (Figure 1A 参照) よりも高い抗菌活性を有しており、銅は 10 分、銀は 120 分、ニッケルでは 180 分間の可視光照射で検出限界以下に達した。一般的に、これらの金属が有する抗菌活性は、銀、銅、ニッケルの順に高い<sup>8~10</sup>。これは金属を添加した S-TiO<sub>2</sub> の抗菌効果とは一致しない。しかしながら、暗室条件下における種々の金属を添加した S-TiO<sub>2</sub> の抗菌効果は確認されていないため、含有する金属単独の抗菌効果とは考えにくい。そこで、以後の内容では、最も抗菌効果が高かった銅を添加した S-TiO<sub>2</sub> (Cu+S-TiO<sub>2</sub>) における抗菌効果について述べる。

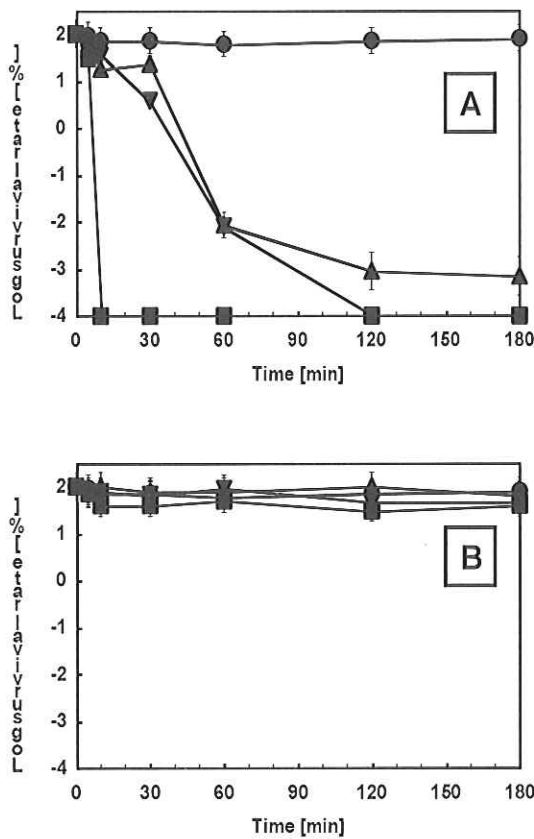


Figure 2 Bactericidal activity of metal-containing sulfur-doped TiO<sub>2</sub><sup>7)</sup>.

The bacterial suspension (10<sup>6</sup> CFU/mL) was incubated under (A) visible-light illumination (1700 lx) or (B) in the dark.

Symbols represent: ●, blank; ■, copper-containing sulfur-doped TiO<sub>2</sub>; ▼, silver-containing sulfur-doped TiO<sub>2</sub>; and ▲, nickel-containing sulfur-doped TiO<sub>2</sub>.

上述した点より、金属を添加した S-TiO<sub>2</sub> における抗菌効果は、存在する金属の割合に影響を受けるものと考えられる。そこで、1~20%(w/w)の範囲における割合で銅を添加した Cu+S-TiO<sub>2</sub> の抗菌効果を Figure 3 に示した。銅の含有率が 4~7%(w/w)であった場合、5 分間の可視光照射で残存生菌数は検出限界以下のレベルとなった。しかしながら、銅の含有率が 3%(w/w)以下または 12%(w/w)だった場合、その抗菌効果は著しく減少する。暗室条件下では、いずれの添加割合においても抗菌活性を有していないことから、添加された銅は、抗菌効果に十分な影響を及ぼしているものと思われる。

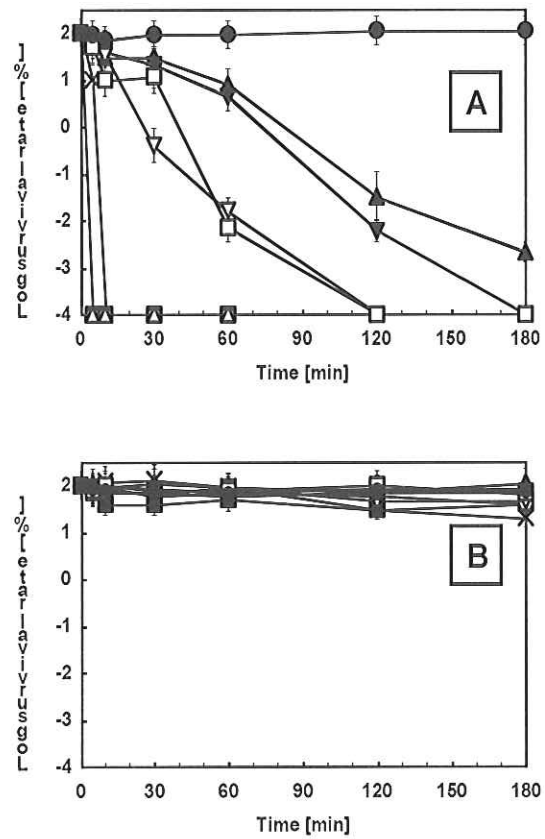


Figure 3 Influence of the amount of copper in sulfur-doped TiO<sub>2</sub> on bactericidal activity<sup>7)</sup>.

The bacterial suspension (10<sup>6</sup> CFU/mL) was incubated under (A) visible-light illumination (1700 lx) or (B) in the dark.

Symbols represent: ●, blank (Non-photocatalyst); ▲, 1%; ▼, 3%; ■, 4%; ×, 5%; ○, 7%; △, 10%; ▽, 12%; and □, 20%.

Sunada ら<sup>11)</sup>は、弱い UV 照射条件下における銅を担持した酸化チタン薄膜 (Cu+TiO<sub>2</sub>) の抗菌活性増大メカニズムの推定を行っている。Cu+TiO<sub>2</sub> は、下記の反応を誘導し、TiO<sub>2</sub> 単独よりも OH<sup>•</sup> の生成を促進させる。



その結果、薄膜上には、金属銅の状態だけでなく、銅イオンの状態としても銅が存在しており、光触媒反応による殺菌効果と銅イオンのもつ抗菌効果との両方の作用により得られるものと示唆されている。当然ながら、OH<sup>•</sup> が抗菌効果に及ぼす影響も高いものと思われる。また、熊田ら<sup>12)</sup>は、銅の抗菌機構について言及しており、銅イオン (Cu<sup>2+</sup>) の抗菌活性は弱く、銅の抗菌性は、イオンによる溶出よりも菌体と銅表面が直接接触することによって発現し、その際に活性酸素種を生成することにより殺菌する機構を提唱している。したがって、Cu+S·TiO<sub>2</sub> における銅の添加効果は、Sunada らが指摘するような銅イオンの溶出による抗菌効果の促進だけでなく、Cu+S·TiO<sub>2</sub> 中における銅の存在も大きいものと思われる。したがって、Cu+S·TiO<sub>2</sub> における抗菌活性の促進は、様々な要因に起因するものと思われる。いずれにしろ、更なる抗菌機能を強化した可視光応答型光触媒の開発には、より詳細なメカニズムの検討が必要であり、今後の研究の発展に期待したい。

#### 4. 生活環境への応用

本稿で利用している抗菌性試験の光強度は、1700 lx である。この光強度は、北向きの窓側における強さ (2000lx 程度) である<sup>13)</sup>。しかしながら、一般的な生活環境における光強度は 1700lx より低く、オフィスの机上では 750lx、製図室では 200lx 程度である<sup>13)</sup>。したがって、生活環境へ応用する為には、より低強度においても抗菌活性を発揮しなければならない。そこで、Figure 4 に様々な光強度条件下における Cu+S·TiO<sub>2</sub> の抗菌活性を示す。Cu+S·TiO<sub>2</sub> は、光照射強度に依存しているが、250lx でも十分な抗菌効果を発揮している。

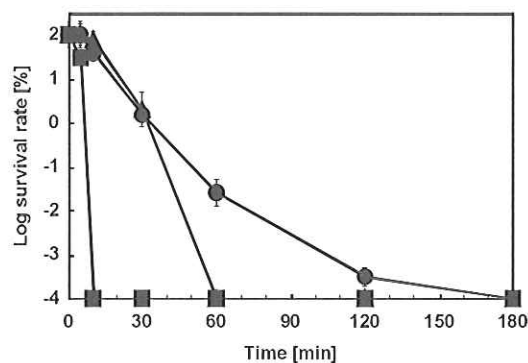


Figure 4 Influence of illumination intensity on bactericidal activity of 5% copper-containing sulfur-doped TiO<sub>2</sub> under visible-light illumination<sup>7)</sup>.

Symbols represent: ●, 250 lx; ▲, 650 lx; and ■, 1700 lx.

実際に北九州市内の養護老人ホームのトイレで Cu+S·TiO<sub>2</sub> 溶射皮膜タイルにおける抗菌効果の実証試験を行った。環境衛生評価として、一般生菌数を測定した。一般細菌数は衛生指標菌として用いられ、サンプリングされた環境全般の細菌汚染を反映しており、環境衛生の総合的な評価判断に有効である<sup>14)</sup>。サンプリングは、汚れが酷いと思われる便器付近のタイル表面 2 点にて行った。この時のトイレ内における光強度範囲は、47±15lx~267±29lx であった。試験期間中は、原則的にトイレの清掃は行わなかった。Figure 5 には、実証試験の結果について示す。Cu+S·TiO<sub>2</sub> 溶射皮膜タイル表面における一般生菌数は、試験開始 48 時間後まで検出限界以下を保ち、96 時間後においても低水準を維持した。それに対し、未溶射タイル表面における一般生菌数は、試験開始 48 時間後には高い生菌数を示した。その後、試験開始 72 時間後には洗剤を使用した清掃を行ったにも関わらず、96 時間後の一般生菌数は Cu+S·TiO<sub>2</sub> 溶射皮膜タイル表面と同程度まで確認されている。データには示していないが、未溶射タイルが施工されているトイレ内では悪臭が強く感じられたが、Cu+S·TiO<sub>2</sub> 溶射皮膜タイル施工トイレではそのような現象は確認されていない。したがって、これらの結果は、Cu+S·TiO<sub>2</sub> が生活環境条件下に有効であり、環境衛生分野への応用の可能性を示唆している。

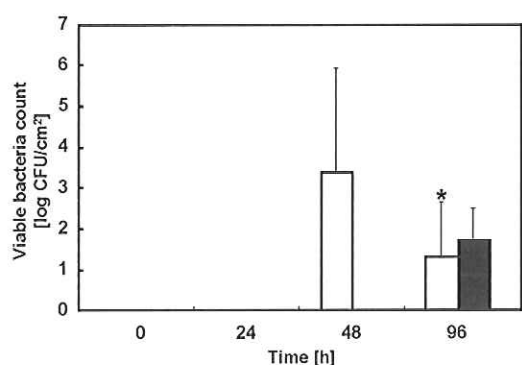


Figure 5 Utility of copper-supplemented sulfur-doped TiO<sub>2</sub> in decontaminating restroom floor<sup>15)</sup>.

The number of viable bacteria on the nursing home restroom floors, one coated with copper-supplemented sulfur-doped TiO<sub>2</sub> and the other non-coated (control), were determined. White bars, non-coated floor tiles; and Black bars, copper-containing sulfur-doped TiO<sub>2</sub> coated floor tiles. Error bars: standard deviations of two places. An asterisk indicates that the restroom was cleaned with an abluent at 72 hours.

## 5. おわりに

可視光応答型光触媒は、従来の光触媒とは異なり、人間に害を及ぼす UV 照射を必要としない理想的な光触媒である。この可視光応答型光触媒は、環境衛生分野において大きな期待をされている素材である。本稿で紹介した S-TiO<sub>2</sub> の抗菌活性は優れており、さらに抗菌機能性を有する金属、特に銅と複合化することにより実用可能なレベルまで活性を強化することが可能となった。本稿で紹介した Cu+S-TiO<sub>2</sub> の研究は、現状では抗菌分野を中心として発展している。しかしながら、従来の光触媒は、抗菌防黴といった分野だけでなく、空気浄化や水処理、防汚（セルフクリーニング）、防曇など、幅広い分野に応用されており、Cu+S-TiO<sub>2</sub> もこれからの発展が期待される。

最後に、本研究は平成 19 年度 中小企業産学官連携研究開発事業補助金（財団法人北九州産業学術推進機構）「抗菌金属担持可視光応答型 TiO<sub>2</sub> 溶射技術を用いた高性能抗菌製品の技術開発」の一部によっ

て行われました。また、本稿の執筆にあたり、九州工業大学の横野照尚教授をはじめとする多くの方々のご指導とご支援をいただきました。ここに、関係者各位様へ改めて厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 村尾澤夫、荒井基夫：応用微生物学、培風館、東京、303 (1982)
- 2) 山田善市：防菌防黴、34 (12)、811-818 (2006)
- 3) 柴田 均：防菌防黴、34 (11)、741-748 (2006)
- 4) T. Ohno, T. Mitsui, and M. Matsumura: Chem. Lett., 32、364-365 (2003)
- 5) 日本食品衛生学会 編：食品安全の事典、朝倉書店、東京、100-101 (2009)
- 6) M. S. Wong, W. C. Chu, D. S. Sun, H. S. Huang, J. H. Chen, P. J. Tsai, N. T. Lin, M. S. Yu, S. F. Hsu, S. L. Wang, and H. H. Chang: Appl. Environ. Microbiol. 72、6111-6116 (2006)
- 7) T. Fukuda, Y. Imamura, M. Maeda, T. Satou, M. Oonaka, and H. Morita: J. Environ. Biotech., 9 (1), 37-41 (2009)
- 8) 村上陽太郎：NMC ニュース、8、7(2005)
- 9) 福崎智司、平松 実：表面技術、58(12)、739-743 (2007)
- 10) 宮野 泰征、小山 訓裕、スリクマリー K. R.、佐藤 嘉洋、菊地 靖志：鉄と鋼、93、57-65 (2007)
- 11) K. Sunada, T. Watanabe, and K. Hashimoto: Environ. Sci. Technol. 37, 4785-4789 (2003)
- 12) 熊田 誠、赤田倫治、小渕茂寿、松尾尚明、轟木雄介、鳥 清子：伸銅技術研究会誌、40(1)、122-127 (2001)
- 13) 東宮洋美：光の景観 -証明の計画とデザイン-、オーム社、東京、63 (2006)
- 14) 日本食品衛生学会 編：食品安全の事典、朝倉書店、東京、393 (2009)
- 15) T. Fukuda, M. Maeda, Y. Imamura, T. Satou, M. Oonaka, and H. Morita: submitted for publication, (2009)