

光触媒皮膜による抗菌作用とその効果

—酸化チタン皮膜と酸化亜鉛皮膜—

山口 靖 英*

Bactericidal Effect of Photocatalysis Films —TiO₂ Film and ZnO Film—

Yasuhide YAMAGUCHI*

Key Words : Photocatalyst, Bacteria, Titanium Oxide, Zinc Oxide

酸化チタン膜および酸化亜鉛膜に滴下した細菌の光触媒による抗菌特性について解説する。筆者が陽極酸化法により成膜した酸化亜鉛皮膜の抗菌特性とともに、他者が報告している酸化チタン皮膜の抗菌特性についても紹介する。

1. はじめに

この数年来、日本人の清潔指向が抗菌製品ブームを引き起こし、衣類、事務用品、住宅内装品、家電から食器に至るまであらゆる方面で「抗菌」の文字が見られる。しかし抗菌の意味は極めて曖昧で、学会や業界で定義付けされたものではない。対象物に存在する微生物を死滅・除去させる用語として「滅菌」「殺菌」「消毒」「静菌」「除菌」などがあり、それぞれ意味が異なる¹⁾が、「抗菌」とはそのすべてを意味しておりその製品を作る人と使う人で理解が異なってもどちらが正しいとも言えないのが現状である。

「抗菌」の指標作りとしては、繊維業界が昭和57年より繊維製品衛生加工協議会(SEK)を発足し、抗菌防臭加工製品の評価基準・表示方法等の統一を検討してきた。その結果、試験方法・条件などを厳しく統一化した上で標準布と比較して一定以上の生菌数減少が認められたものに対して認

定マーク(SEK マーク)が与えられることになっている。一方、無機系抗菌剤メーカーを中心に銀等無機抗菌剤研究会が発足し自主規格を制定している。しかし抗菌剤自身が高い効果を有しているも樹脂への添加量、混練方法等加工技術によって効果に差がでる。

近年、耐性を有した細菌が次々と確認され、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA)やバンコマイシン耐性腸球菌(VRE)などによる院内感染、また病原性大腸菌などによる大規模集団食中毒が増加している。これらに対して抗菌効果の実質的な有効性が問われる一方、抗菌剤による弊害も指摘され始めている。これからの抗菌剤の方向として、安全かつ効果的という矛盾した材料が求められている。

2. 抗菌剤の作用

現在用いられている抗菌剤には有機系・無機系の薬剤を用いて細菌を死滅(具体的には代謝阻害或いは成長阻害)させる化学的殺菌法と、高エネルギーを印加して殺菌を死滅・分解させる物理的殺菌方法に大別できる。化学的殺菌はさらに有機系薬剤と無機系薬剤に分けられる。有機系にはア

*三井金属鉱業(株) ケミカル事業部 (〒750-0093 山口県下関市彦島西山町 1-1-1)
Chemicals Div., Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd. (1-1-1, Hikoshima-Nishiyama-cho, Shimonoseki-shi, Yamaguchi 750-0093)

ルコールから殺虫剤に至るまで様々な材料がある。一方無機系には古くは水銀、鉛、ヒ素などの毒物が用いられた時代もあったが、人体に対する毒性が強いことから、最近では銀、銅、亜鉛が広く用いられている。これらの金属イオンは硫黄と反応しやすい金属である。微生物の殺菌力と硫黄との反応性の強さには相関があることから、微生物のSH基と反応して生殖を阻害すると言われている。

これに対し光触媒は従来の抗菌剤の分類方法では分けることができない。化学反応を物理的(光)作用によって制御している、と言えよう。

3. 光触媒による抗菌作用とは

酸化チタンに代表される半導体はそのバンドギャップが3eV程度であるため、3eV以上のエネルギーを持つ光、即ち太陽光に含まれる400nm以下の微弱な紫外線でも励起させることができる。励起され生成した電子は還元反応に寄与する一方、生成した空孔は粉体表面の吸着水等と反応しOH⁻や、OHラジカルなどの活性酸素種を生成する。これら活性酸素は細菌を死滅させるのに十分な酸化力を有している。

なお光触媒と類似の殺菌方法として、水銀灯などが発する高エネルギーの紫外線(254nm)を用いて有機物の化学結合を切断して死滅させる「紫外線殺菌」や、電気を印加して直接細胞を損傷させたり電気分解によって塩素や過酸化水素を発生させる「電解殺菌」が挙げられる。

酸化チタン光触媒皮膜は脱臭や防汚を目的として作製される皮膜と何ぞ変わるものではなく、それらの皮膜をそのまま利用できる。その製膜方法としてはディップコート、パイロゾルなどチタン化合物を熱分解して固定させる方法や無機バインダーで酸化チタンを固定する方法、あるいはチタン板を陽極酸化し、これを熱処理して結晶化膜を成膜する方法などが報告されている。

4. 光触媒による抗菌作用の実際

酸化チタンを用いた光触媒膜による抗菌作用とそのメカニズムについては神奈川県科学技術アカデミーと東京大学が積極的に研究を行っている。ここではその成果のいくつかを紹介したい。また光

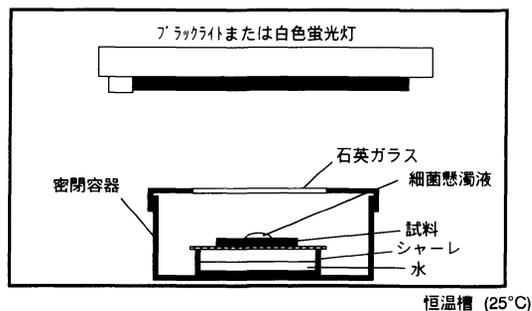


図1 抗菌力測定装置の概略図

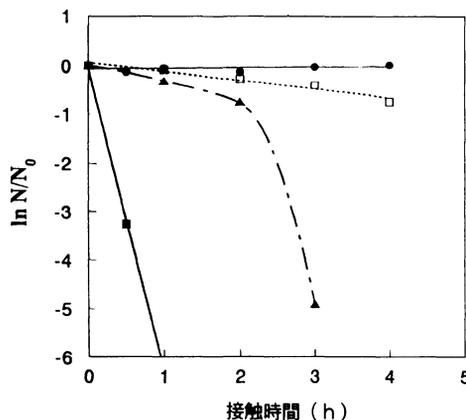


図2 酸化チタン薄膜光触媒による大腸菌生存率のLog plot

N: 光照射後の細菌濃度, N₀: 光照射前の初発菌濃度

(2 × 10⁶個/mL)

■酸化チタン+ブラックライト, ▲酸化チタン+白色蛍光灯

●酸化チタン(光照射なし), □光照射のみ

触媒の抗菌力評価方法については文献³⁾に詳細に記載されているので、ここでは概略のみを述べる。

前培養した一定濃度の細菌を含む水溶液を滅菌した光触媒膜に滴下し、これに紫外線を照射する。光源には、太陽光とほぼ等しい紫外線量を放つブラックライト蛍光灯(中心波長360nm)や、白色蛍光灯が広く用いられている。なお、光の照射中に菌液が乾燥して死滅することを避けるため、図1に示すように飽和水蒸気の密閉容器中でガラスなどを通じて紫外線を照射して反応させている。

試験結果の一例を図2に示す⁴⁾。酸化チタン皮膜を施したガラス板に大腸菌を滴下しブラックライトを照射した場合、菌は1時間後にほぼ完全に

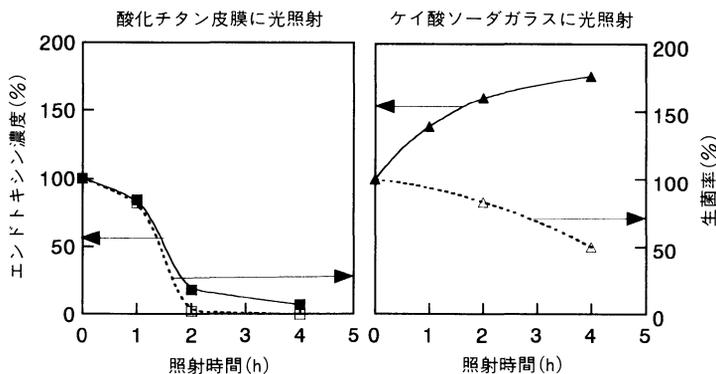


図3 酸化チタン薄膜またはガラスに滴下し光照射した市販エンドトキシンの濃度(■, ▲)および生存率の変化(□, △)
初期エンドトキシン濃度; 約 74 EU/mL

死滅する。一方通常のガラス板に滴下した大腸菌に同様の光を照射した場合、4 時間後でも約 50% の菌は生存しており、さらに酸化チタン皮膜に滴下しただけでは大腸菌は全く死滅しないことから、細菌の死滅は酸化チタン皮膜に光を照射した光触媒作用によるものと判断される。

また酸化チタン皮膜に滴下した大腸菌の生存率と同時に、大腸菌細胞壁の構成成分であるエンドトキシンの定量分析を行っている。その結果⁵⁾、図 3 に示すようにガラス板上で行った場合には大腸菌の死滅によりエンドトキシン量が増加した。一方酸化チタン皮膜上に光照射をした場合のみ大腸菌の死滅とともにエンドトキシン量も減少している。即ち、光触媒は殺菌と同時に細菌の一部を分解していることがわかった。同様にエンドトキシンより細胞内部にあるペプチドグリカンも分解していることが確認されている⁶⁾。このように有機系薬剤や金属イオンなど一般的な抗菌剤には見られない有機物の分解作用を有することが光触媒の大きな特徴である。

さらに OH ラジカルの捕捉剤であるマンニトールを大腸菌菌液に加えて光照射した場合には大腸菌の死滅速度が低下し、また過酸化水素を消費する酵素カタラーゼを添加した場合にも死滅速度が低下⁴⁾したことから、OH ラジカルや H₂O₂ あるいはこれらを経由して生成される活性酸素種が殺菌作用に影響を与えていることを示唆している。

5. 金属イオンとの併用による抗菌作用の向上

酸化チタンを用いた光触媒は高い殺菌能力を示しているが、光を照射しないと作用が発揮できないことに欠点がある。細菌や黴は湿度と温度が高く光が照射されにくい暗所で繁殖しやすい。そこで我々は酸化チタンと同等の半導体特性を持つ酸化亜鉛に注目して光触媒膜を作製した。亜鉛イオンは先に述べたように銀・銅と同様の抗菌性を有するイオンとして知られている一方で、バンドギャップ 3.2 eV (380 nm) の n 型半導体である。この酸化亜鉛皮膜の成膜方法として陽極酸化法を採用し、亜鉛板表面に数 μm の酸化亜鉛皮膜を施した⁷⁾。亜鉛板をアルカリ溶液中で陽極酸化することにより容易に酸化皮膜を得ることができる。この方法で作製された皮膜は成膜後に熱処理を施さなくても結晶子径約 20 nm の超微粒子酸化亜鉛からなる皮膜が得られ、電解条件によっては脱臭⁸⁾や殺菌⁹⁾に高い効果を発揮する。

図 4 はこの皮膜に大腸菌を滴下し一定時間接触後の菌の生存率を示したものである。ガラス板に大腸菌を滴下して長時間放置しても菌数の減少は全く見られないが、ブラックライトや白色蛍光灯下では時間経過とともに指数関数的減少が見られ、3 時間後には検出下限以下(死滅率 > 99.99%)に達した。一方、光を照射しない場合でも 3 時間後に 99.9% 以上の菌が死滅しており、また亜鉛板に滴下した場合には酸化亜鉛皮膜ほどの殺菌効果はないが光照射の有無に関わらず効果を示してい

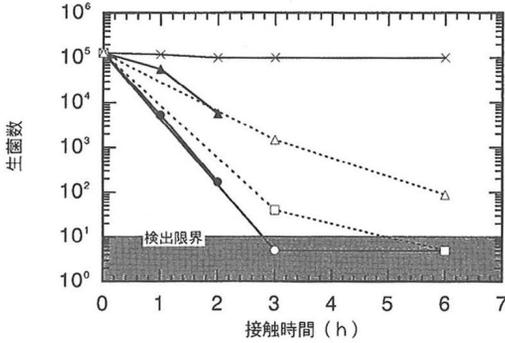


図4 酸化亜鉛膜および亜鉛板上に滴下した大腸菌の接触時間と生菌数

酸化亜鉛膜：●；ブラックライト照射，○；白色蛍光灯照射，□；暗所
亜鉛板：▲；ブラックライト照射，△；暗所
ブランク：×；ブラックライト照射

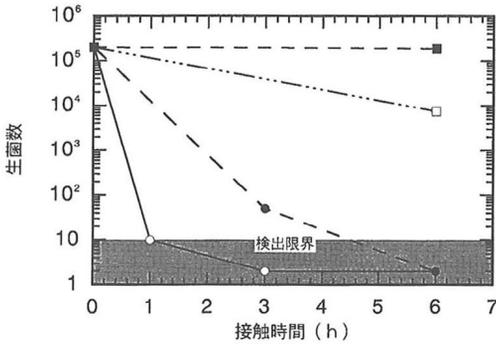


図5 酸化亜鉛膜および亜鉛板上に滴下したメチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA)の接触時間と生菌数

酸化亜鉛膜：○；ブラックライト照射，●；暗所
ブランク：□；ブラックライト照射，■；暗所

る。以上の結果から、亜鉛による殺菌効果は酸化亜鉛を微粒子化して表面積を大きくすることによって効果が高まり、これに光を照射することによってさらに効果を高めることができた。

一方、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA)を用いて同様の試験を行った結果、図5に示すように光照射しない場合は大腸菌と同様の殺菌効果を示し、また光照射した場合には1時

間で99.99%以上の殺菌率を示した。

細菌の分類として大腸菌はグラム陰性菌であり、また黄色ブドウ球菌はグラム陽性菌に属する。これらは細胞壁の構造が異なるので殺菌効果に違いがあることが考えられる。これまでの試験結果から、酸化亜鉛皮膜の殺菌効果はグラム陽性菌に対して効果が高い傾向がある。

このように、光触媒の有する高い殺菌作用と金属の有する殺菌作用を組み合わせることによって、常時光照射がされない場合でも細菌の増殖抑制効果が発揮され、これと光照射を組み合わせることにより完全な殺菌が期待できる。この効果は病原性大腸菌(O-157)や黴に対しても確認されている。

また、本方法で用いた陽極酸化法は亜鉛板のみならず、溶融亜鉛めっき鋼板(トタン板)や亜鉛ダイキャストにも適応できるので、これらを用いている多くの部材に対し抗菌効果を付与させることができる利点がある。

(199812-21 受理)

文 献

- 1) 高麗寛紀；防菌防黴，26，586 (1998)
- 2) 松永 是；化学と生物，22，754 (1984)
- 3) 橋本和仁，藤嶋 昭編；酸化チタン光触媒のすべて，p.178 (シーエムシー出版，1998)
- 4) Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima ; *J. Photochem. and Photobiology A*, 106, 51 (1997)
- 5) K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto and A. Fujishima ; *Environ. Sci. Technol.*, 32, 726 (1998)
- 6) 砂田香矢乃，橋本和仁，藤嶋 昭；電気化学秋期大会予稿集，p.228 (1997)
- 7) 山口靖英，山崎正敏，吉原佐知雄，白樫高史；電気化学，64，373 (1996)
- 8) Y. Yamaguchi, et. al ; *J. Electroanal. Chem.*, 64, 373 (1996)
- 9) 山口靖英，山崎正敏，吉原佐知雄，白樫高史；表面技術，48，364 (1997)