

光触媒コーティングの抗菌抗ウイルス実証試験

錦織広昌¹, 古畑聡志²

¹信州大学工学部, ²(株)アシスト&ソリューション

Demonstration of antibacterial and antiviral effects of photocatalyst coating

H. Nishikiori¹, & S. Furuhashi²

¹Faculty of Engineering, Shinshu University

²Assist & Solution Co., Ltd.

キーワード: 光触媒, チタニア, コーティング, 抗菌, 抗ウイルス

Keywords: Photocatalyst, Titania, Coating, Antibacterial effect, Antiviral effect

1. はじめに

現在, セルフクリーニング, 抗菌, 抗ウイルス効果などをうたった様々な光触媒製品が数多くみられる。特に現状のコロナ禍においては, 新型コロナウイルスに対しての効果が期待されている。酸化チタン(チタニア)は光触媒として代表的な物質であるが¹⁻³, 紫外光にしか応答できないため, チタン以外の元素をドーピングするなどにより可視光応答性を高める技術がある⁴⁻⁹。著者らは銅ドーピングチタニアを用いた紫外光および可視光での有機色素の分解を報告している¹⁰⁻¹²。このようなチタニア系の光触媒は, ほとんどの有機分子を酸化分解するための十分な酸化力をもっている。しかし, 光触媒への光(光子)の供給と光触媒表面への反応物質の分子レベルでの供給が十分に行われなければ, 光触媒反応は進行しない。

光触媒は有害または不要な有機物質を分解し, その機能(働き)を弱める効果をもつが, その効果は条件によって大きく左右される。反応効率を高めるには, ①光の強度(光子の供給速度), ②電荷分離・電荷移動の効率, ③反応物質の供給速度, ④生成物の脱離速度を「定常的に」適切に調整する必要がある。実用的には, 光触媒の特性や能力(上記②)を理解し, 目的(上記①③④)に応じた有効な利用法を検討する必要がある。

本稿では, 実際に可視光照射下でセルフクリーニング効果があり, 表面の汚れなどを分解する性能をもつ光触媒コーティング剤(銅・銀分散チタニアナノ粒子)について, 上記①③④の一般的な条件における抗菌, 抗ウイルス試験を行ったので報告する。抗ウイルス試験においては, 新型コロナウイルスを

用いた。

2. 試験方法

(1) 光触媒基礎性能試験

本試験で使用した光触媒コーティング剤は, 銅・銀を高分散したチタニアナノ粒子状光触媒(アシスト&ソリューション製“セラコート・ワン”, 信州大学との共同開発品)からなるものである。光触媒コーティングを施したタイルに対して, メチレンブルー色素をその水溶液(10 mmol L⁻¹)から吸着させ, 紫外光および可視光照射時間に伴う UV-Vis 拡散反射スペクトルの変化を観測した。光触媒反応では, 20 W のブラックライトを用いて紫外光(300-400 nm, 300 μW cm⁻²), 150 W のキセノンランプとフィルターを用いて可視光(>430 nm, 70 μW cm⁻²)を照射した。

(2) 抗菌試験

未処理のスライドガラスおよび光触媒コーティングを施したスライドガラスを用いて, 黄色ブドウ球菌(ATCC 25922)に対する試験を行った。試験は信州大学医学部附属病院に依頼した。

接種菌液 100 μL を各スライドガラスに 30 滴ずつ接種し(接種菌液濃度 10⁵ CFU/100 μL), ブラックライト照射(300 μW cm⁻²)を 6 時間行った。綿棒でスライドガラス表面を拭き取り, 500 μL の生理食塩水へ懸濁させた。懸濁液 100 μL を H.I 寒天培地に接種し, 35°C で 24 時間培養後に生菌数をカウントした。

(3) 抗ウイルス試験

未処理のスライドガラスおよび光触媒コーティングを施した検体検証用スライドガラスを用いて, 新型コロナウイルス(SARS-CoV-2)の不活化効果を確認した。試験は(株)食環境衛生研究所に依頼した。

試験方法はISO18184 およびISO21702 を参考とした。

試験に用いたウイルスは人由来分離株であり、人唾液より Vero 細胞（アフリカミドリザルの腎臓上皮由来株化細胞）を用いて分離培養後、リアルタイム PCR を用いて SARS-CoV-2 遺伝子の増幅の確認（厚生労働省通知法）を行ったものである。

ウイルス液の接種およびウイルス力価測定は以下のとおりである。試験実施前に、各スライドガラスを細胞維持培地 10 mL で洗い出し後、10 倍段階希釈し、各希釈液を培養細胞に接種し、37°C、5% CO₂ 下で 5 日間培養した。いずれの希釈倍率でもスライドガラス試験片による細胞毒性は確認されなかった。本試験における検出限界は、試験片当たり 10^{1.5} TCID₅₀/試験片とした。

試験片をアルコール綿で拭き、十分に乾燥させた。保湿のためガラスシャーレの底にろ紙を敷き滅菌水 (4.6 mL) を入れた。ろ紙上にガラス棒を置きその上に試験片を設置した。表面にウイルス液を 0.15 mL 滴下し、滅菌フィルムで被覆した上で密封した。暗条件および蛍光灯照射条件の室温下で 24 時間静置した。その後、試験片をストッカー袋に入れ、細胞維持培地を 10 mL 添加し、被覆フィルムを剥離しつつ内部を攪拌し、試験片に付着している残存ウイルスを洗い出した。洗い出し液について、さらに細胞維持培地で 10 倍段階希釈を行い、各希釈液を 96well マイクロプレートの培養細胞に接種し、5% CO₂ 下で 37°C、55 日間培養した。培養細胞を顕微鏡観察し、培養細胞に現れる培養細胞を顕微鏡観察し、培養細胞に現れる CPE（細胞変性）をもってウイルス増殖の有無を確認し、その濃度を算出した。

3. 結果と考察

(1) 光触媒基礎性能

図 1 は光触媒コーティングタイル上に水性赤インクを滴下し乾燥させた後とさらに 1 時間太陽光を照射した後の写真である。インクの赤色は太陽光照射によりほぼ完全に消えていることがわかる。インクの着色成分は有機物質であり、発色能をもつ官能基が光触媒反応によって分解されたためである。これは、一般的な光触媒機能を示すデモンストレーションとして行われる方法である。

有機色素の分解を定量的に示す方法としては、紫外可視吸収分光法が用いられる。図 2 は光触媒コーティングタイルにメチレンブルーを吸着させ、紫外光および可視光照射によるメチレンブルー色素の退

色試験を行った結果である。グラフでは相対濃度変化を示している。紫外光照射では 50 分間、可視光照射では 80 分間程度の照射により色素の発色団が分解され、ほぼ光吸収能が消失していることがわかる。この反応速度は光源の強度や試料との距離などの条件により変わり得るが、紫外光、可視光いずれの場合でも分解反応が進行していることは確実である。

光触媒による有機物質の分解機構としては、光触媒表面で活性酸素種（水酸ラジカル）が生成し、これが有機分子を徐々に酸化分解するという説が最も一般的である³⁾。活性酸素種にも数種あり、反応に関与しているのは水酸ラジカルのみではないが、水酸ラジカルの定量でも、分解性能を評価することができる^{13,14)}。著者らの以前の研究により、紫外光、可視光のいずれの照射下においても水酸ラジカルが生成し、有機色素の分解を促進することを確認している^{11,12)}。さらに、有機色素の発色団の分解のみでなく、二酸化炭素にまで完全に酸化分解する反応も 80%程度進行していることを明らかにしている¹⁵⁾。

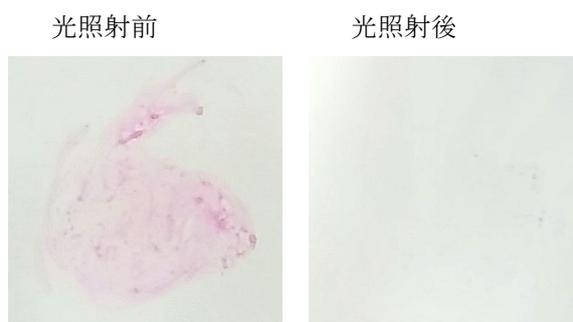


図 1 赤インクで染色した光触媒コーティングタイルの太陽光照射前後の写真

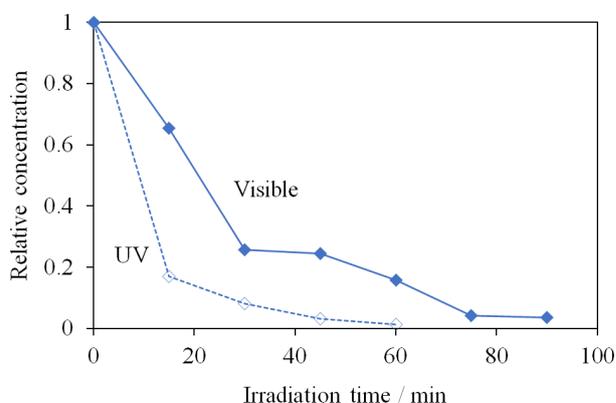


図 2 メチレンブルー色素を吸着させた光触媒コーティングタイルへの紫外光(UV)および可視光(Visible)照射時間にもともなうメチレンブルーの相対濃度変化

(2) 抗菌性能

前項のように、本光触媒コーティングは有機色素を分解する機能を有することは確かであり、菌やウイルスの膜表面に存在する吸着部位や構成タンパク質そのものを分解し不活化できる可能性は高い。しかし、実際の使用条件において、光触媒から生成する活性酸素種の量が、菌類やウイルス類に対して不活化するだけの性能を示すどうかを把握するためには、適切な方法で試験を行う必要がある。

図3に、未処理ガラスと光触媒コーティングを施したガラス表面における6時間の紫外光照射前後での黄色ブドウ球菌の生菌数を示す。縦軸は対数目盛で示している。光触媒コーティングガラスでは、未処理ガラスと比較し、光照射後に菌の増殖を著しく抑制している。光照射前に 6.6×10^5 であった生菌数は、光照射後の未処理のガラス上では 10^4 以上であったのに対して、光照射後の光触媒コーティングガラス上では190にまで減少し、減菌率は99.9%以上であった。これにより光触媒の抗菌作用を改めて確認した。光触媒表面では、有機色素の酸化分解を進行するのと同程度の紫外光照射条件($300 \mu\text{W cm}^{-2}$)において、菌を不活化するのに十分な濃度の活性酸素種を生成する能力をもつことがわかった。

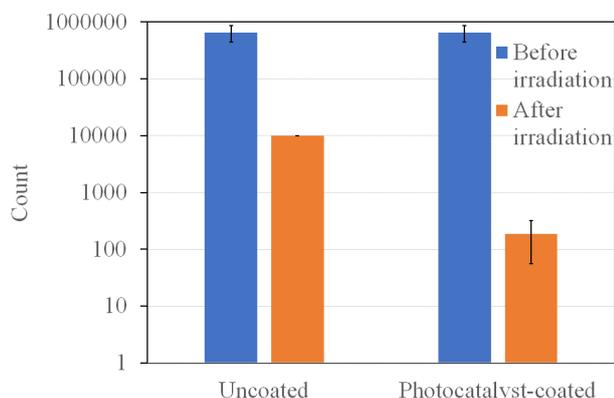


図3 未処理ガラスと光触媒コーティングを施したガラス表面における6時間の紫外光照射前後での黄色ブドウ球菌の生菌数の変化

(3) 抗ウイルス能

光触媒コーティングの抗ウイルス効果、特に新型コロナウイルスに対しての効果は著しく注目される場所である。図4は、未処理ガラスと光触媒コーティングを施したガラス表面における24時間の暗条件および蛍光灯照射条件静置前後でのウイルス感

染価を示している。試験開始時にウイルス感染価は $10^{5.9}$ であった。未処理ガラス上においては、24時間後、暗条件で $10^{4.7}$ まで、蛍光灯照射条件で $10^{3.7}$ まで減少した。光触媒コーティングガラス上においては、24時間後、暗条件および蛍光灯照射条件で $10^{1.5}$ まで減少した。暗条件で99.93%、蛍光灯照射条件で99.36%以上のウイルス感染価の減少がみられた。本試験により、光触媒の新型コロナウイルスに対する抗ウイルス作用を確認した。チタニアへの銅・銀の添加により、暗所や室内の蛍光灯のような条件においても十分な効果が得られることがわかった。

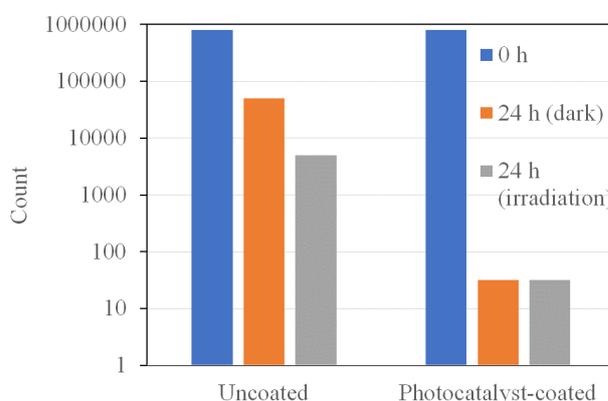


図4 未処理ガラスと光触媒コーティングを施したガラス表面における24時間の暗条件および蛍光灯照射条件静置前後でのウイルス感染価の変化

4. おわりに

本試験で用いた光触媒コーティング（セラコート・ワン）は、一般的な条件において十分な抗菌・抗ウイルス効果をもち、特に新型コロナウイルスに対しても有効であることが実証された。また、松本市内の某教育機関や交通機関において、光触媒コーティングの抗菌効果のモニタリングも行っている。床、壁、机、椅子、棚、トイレ各所、扉、車両内装などの表面のように、太陽光に含まれる紫外光が直接あたらない屋内・車内の場所においても抗菌効果が十分に認められている。

反応物が分子単位ではなく微粒子や細胞レベルであったとしても、一部のみでも分子レベルで光触媒表面に吸着されれば、電荷の移動速度が速くなり分解促進につながる¹⁶⁾。光触媒コーティングの効果をも高めるためには、汚染物質が多量に吸着し、光の遮蔽や電子アクセプターとなる酸素分子のアクセス低下をおこす前に、連続的に光照射を行い、次々と対象物質を酸化分解していく機構が有効である。より

多くの汚染物質をいち早く分解するためには、比表面積の増加などの一般的な方法も重要である。さらなる性能向上のためには、光触媒の特性や能力を理解し、用途や目的の条件に合わせた適切な表面設計に基づいて開発を進めることが重要である。

謝辞

本試験の一部は松本市の「松本市ヘルスケアサービス等実用化検証事業助成」を受けて行ったものであり、謝意を表する。

【参考文献】

- 1) A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515.
- 2) A. Antonello, G. Soliveri, D. Meroni, G. Cappelletti, S. Ardizzone, *Catal. Today* **2014**, *230*, 35.
- 3) 藤嶋 昭, 光触媒のすべて, ダイアモンド社, 東京, **2017**.
- 4) W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13669.
- 5) I. H. Tseng, J. C. S. Wu, H. Y. Chou, *J. Catal.* **2004**, *221*, 432.
- 6) J. Zhu, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *180*, 196.
- 7) G. Colón, M. Maicu, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, *Appl. Catal. B* **2006**, *67*, 41.
- 8) E. Celik, Z. Gokcen, N. F. Ak Azem, M. Tanoglu, O. F. Emrullahoglu, *Mater. Sci. Eng. B* **2006**, *132*, 258.
- 9) R. López, R. Gómez, M. E. Llanos, *Catal. Today* **2009**, *148*, 103.
- 10) H. Nishikiori, T. Sato, S. Kubota, N. Tanaka, Y. Shimizu, T. Fujii, *Res. Chem. Intermed.* **2012**, *38*, 595.
- 11) H. Nishikiori, T. Ikeda, Y. Izaki, R. Katayama, Y. Shimizu, *Res. Chem. Intermed.* **2016**, *42*, 4813.
- 12) H. Nishikiori, K. Suehara, K. Teshima, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2021**, *129*, 83.
- 13) T. Hirakawa, Y. Nosaka, *Langmuir* **2002**, *18*, 3247.
- 14) T. Hirakawa, K. Yawata, Y. Nosaka, *Appl. Catal. A* **2007**, *325*, 105.
- 15) H. Nishikiori, N. Harata, S. Yamaguchi, T. Ishikawa, H. Kondo, A. Kikuchi, T. Yamakami, K. Teshima, *Catalysts* **2019**, *9*, 383.
- 16) H. Nishikiori, S. Matsunaga, M. Iwasaki, N. Zettsu, M. Yamakawa, A. Kikuchi, T. Yamakami, K. Teshima, *Appl. Catal. B* **2019**, *241*, 299.

(原稿受付 2022.3.8)