

抗菌機能を有す光触媒活用製品の開発

柿本雅史, 濱岡直裕, 渡邊 治, 斎藤隆之*, 田中大之*

Development of a photocatalyst utilization product with antimicrobial function

Masashi Kakimoto, Naohiro Hamaoka, Osamu Watanabe, Takayuki Saitou* and Hiroyuki Tanaka*

The product of a photocatalyst with antimicrobial function was examined to develop of new photocatalyst utilization products on a plastic resin surface. The samples with poly propylene to be used as backing utilized 2 kinds of marketed photocatalyst coating material. Both had antimicrobial effects against *Escherichia coli* NBRC3972 and *Staphylococcus aureus* NBRC12732. However, antifungal effect against *Aspergillus niger* NBRC6341 and *Penicillium funiculosum* NBRC6345 was absent.

Melamine resin tableware with a photocatalyst had an antimicrobial effect in an irradiation test of UV (300-380nm) intensity 0.1mW/cm² regulated at JIS R 1702, as well as in an irradiation test with solar light through a window. Developed product had photocatalyst antimicrobe function suitable for the practical use, in geriatric nursing facilities and in hospitals.

酸化チタン光触媒の抗菌機能は、酸化チタンに光が照射されることにより生じた・OH（ヒドロキシラジカル）などの活性酸素種が細菌を酸化分解することで発揮される。

光触媒の抗菌機能を利用した抗菌フィルター付きの空気清浄機や掃除機などの家電製品、光触媒を表面加工した浴槽抗菌タイルや内装材など多数の光触媒抗菌加工製品が市販されている。これらは、塗布、含浸、練り込みなど種々の方法により製品に光触媒を担持させているが、光触媒の抗菌効果の有無は、目で見てその場で判断できるものではなく、効果の疑わしい製品が出現しても、それを見分けることは難しい。そこで、光触媒の抗菌・抗かび効果を適切に評価し判定する試験方法として、JIS R 1702「ファインセラミックス-光照射下での光触媒抗菌加工製品の抗菌性能試験方法・抗菌効果」¹⁾が平成18年9月に、JIS R 1705「ファインセラミックス-光照射下での光触媒抗かび加工製品の抗かび性能試験方法」²⁾が平成20年3月に制定された。JIS R 1702は、光触

媒加工製品の実使用環境を模擬した光照射下における抗菌効果の試験方法などを、JIS R 1705は十分な紫外線放射照度のある環境を模擬した光照射下における試験方法などについて規定したもので、照射する光は300～380nmの紫外線領域で効果を示す光触媒を対象にしている。

北海道立食品加工研究センターと北海道立工業試験場は、これまでにステンレス等の金属表面に形成した酸化チタン光触媒の溶射皮膜の抗菌機能に関する検討を行ってきており、企業への技術移転を図ってきた^{3,4)}。そこで本研究は、北海道発の新たな光触媒活用製品の開発を目的として、プラスチックなどの樹脂表面に光触媒皮膜を形成した製品におけるJISに準拠した抗菌、防かび機能の評価技術の習得を行うとともに、メラミン樹脂を基材とする光触媒抗菌機能を有する製品開発について検討した。

なお抗菌という言葉は消費者にも広く認知されてきたが、法令や学術的には共通の定義・認識がされていないのが実状である。本報においては、製品表面で細菌の増

*北海道立工業試験場

事業名：重点領域特別研究

課題名：光触媒機能評価システムの構築および活用製品の開発

殖を抑制（静菌）、または細菌の生菌数を時間とともに減少させる（殺菌）効果を抗菌とする。従って、製品表面には細菌が生存していることもあり、必ずしも全ての細菌が無くなる（滅菌）ということではない⁵⁾。

実験方法

1 光触媒コーティング試料の作製

光触媒のコーティング材料メーカー A、B 社より市販されている 2 種類の光触媒各々を、 50 ± 2 mm 角のポリプロピレン (PP) およびガラスにディップコーティング法 (引き上げ速度 300 mm/min) にて成膜し作製した。対照 (無加工試験片) には、光触媒加工を行わない同寸法のポリプロピレンおよびガラスを用いた。

2 抗菌効果の評価方法

光触媒試料 (以下試験片) の抗菌効果の評価は、JIS R 1702 に準拠して行った。

1) 試験菌と試験菌液の調製

試験菌には、*Escherichia coli* NBRC3972, *Staphylococcus aureus* NBRC12732 を用い、ニュートリエント寒天培地にて 37 ± 1 °C、16 ~ 24 時間培養後、再度同寒天培地にて 37 ± 1 °C、16 ~ 24 時間培養する条件で前培養した。前培養した試験菌体 1 白金耳を少量の 1/500 濃度普通ブイオン培地 (以下 1/500NB) に均一分散させた後、適宜希釈し菌数が $6.7 \times 10^5 \sim 2.6 \times 10^6$ CFU/ml になるように調製し試験菌液とした。

2) 菌液の接種と光照射条件

滅菌シャーレに入れた試験片上に菌液を接種し、 40 ± 2 mm のフィルムで覆って菌液を試験片に均一に接触させた。これに紫外線ランプ (松下電器産業株式会社 F20S BL-B) を試料面の照度が 0.25 mW/cm^2 (昼間窓際、補助光源を想定)、 0.1 mW/cm^2 (昼間室内の窓から 3 m までを想定) となるよう所定時間照射後 (照射区)、菌液を回収しニュートリエント寒天培地にて生菌数を測定することで抗菌機能を比較した。

なお、得られた結果が光照射による効果であることを確認するため、必ず紫外線を照射しない遮光条件 (遮光区) を設け、照射の有無による抗菌効果も評価した。

3) 抗菌活性値の計算

無加工試験片の生菌数 (BL) と光触媒抗菌加工試験片の生菌数 (CL) の対数の差を抗菌活性値 ($R = \log (BL) - \log (CL)$) と呼び、JIS R 1702 では抗菌効果の基準は抗菌活性値 2.0 と規定されている。従って、光触媒抗菌加工製品として開発した製品の抗菌活性値は、2.0 以上である必要がある。

3 光触媒メラミン樹脂素材の作製と抗菌評価

メラミン樹脂食器と同様な製造工程で成形したメラミン樹脂表面に $100 \mu\text{m}$ 程度の酸化チタン光触媒膜を形成し、光触媒の抗菌機能を有すメラミン樹脂素材 (以下光触媒メラミン) を作製した⁶⁾。抗菌評価試験の試料には、50 mm の正方形角の光触媒メラミンを、対照には光触媒加工を行わないメラミン樹脂を用いた。なお、試験菌には *E. coli*, *S. aureus* を用い、照度は 0.01 mW/cm^2 で 8 時間照射し、抗菌効果の評価を行った。

実験結果および考察

1 光触媒コーティング試料の抗菌評価試験

1) 光触媒コーティング試料の抗菌効果

試験菌に *E. coli* を用い、 0.25 mW/cm^2 の照度で照射した時の場合、B 社 / PP、B 社 / ガラスは時間経過とともに殺菌効果を示し、大きく菌数が減少した (図 1)。A 社 / PP は静菌的な効果により菌数の増減はなく、A 社 / ガラスはやや菌数が増加した。遮光した B 社試料では菌数の増加が認められたことから、B 社試料は遮光状態 (暗所) では効果を発揮せず、光照射による効果であることが確認できた。なお遮光した A 社試料においても同様の結果を得た。

一方、対照である PP、ガラスの無加工試料は、約 10^5 CFU/ml であった初発菌数が 10 倍以上増加し、8 時間後には 10^6 CFU/ml に達した。これは、BLB ランプの放射熱により試料表面の温度が上昇し増殖環境が整い、PP、ガラスには抗菌機能がないことから菌液中の 1/500NB の栄養成分を用い *E. coli* が増殖したと考えられた。

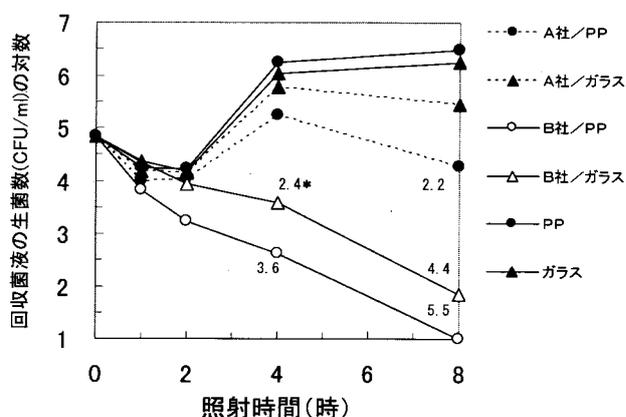


図 1 *E. coli* に対する光触媒コーティング試料の抗菌効果 (紫外線放射照度 0.25 mW/cm^2)
* 数値は抗菌活性値

B社/PPの抗菌活性値は、3.6 (4h: 4時間照射の略以下同様), 5.5 (8h), B社/ガラスでは2.4 (4h), 4.4 (8h) となり, B社の2試料では4時間の照射で抗菌効果が認められた。しかしA社/PPは2.2 (8h) となり抗菌効果が認められたが, A社/ガラスは2.0以下であり抗菌効果はなかった。

0.1 mW/cm²の照度で照射した場合, 0.25 mW/cm²と同様の傾向を示し, B社/PPでは4時間の照射で抗菌効果が認められた(図2)。しかし, B社/ガラスは, 4時間まで対照であるPPとの差が小さく, 8時間まで照射すると抗菌効果が得られるまで菌数が減少した(抗菌活性値2.6)。また, A社/PPは, JISの規定である8時間照射では抗菌効果は認められなかったが, 照射時間を12時間まで延長すると, 対照との差が大きくなり抗菌活性値が2.0以上になった。

A社/PPとB社/PPを用い, 0.25 mW/cm²の照度で照射した時の*S.aureus*に対する抗菌効果を評価した。その結果, B社/PPの抗菌活性値は, 2.0 (4h), 3.0 (8h) となり, 4時間の照射で抗菌効果が認められた(図3)。しかし, A社/PPの抗菌活性値は, 0.9 (4h), 1.2 (8h) であり抗菌効果がなかった。また, 照射条件を0.1 mW/cm²の照度に変えた場合のB社/PPの抗菌活性値は, 1.3 (8h) と小さく, 抗菌効果は認められなかった。

これらの評価試験から, 同一の光触媒抗菌試料における抗菌効果は, 菌種により効果に違いがあることと, 十分な抗菌効果を発揮させるためには, できるだけ紫外線照度を大きくし, 照射時間を長くとの必要性のあることが確認できた。

光触媒のセルフクリーニング機能の有無を評価する試

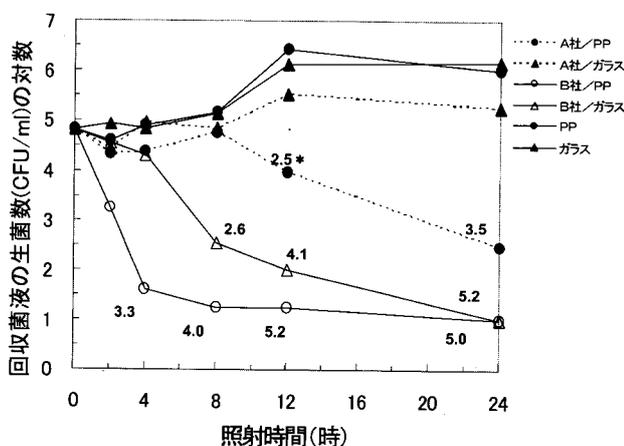


図2 *E.coli* に対する光触媒コーティング試料の抗菌効果 (紫外線放射照度 0.1mW/cm²) *数値は抗菌活性値

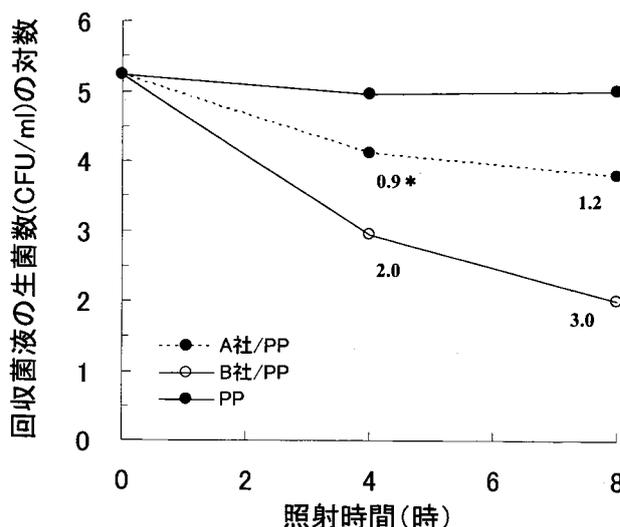


図3 *S.aureus* に対する光触媒コーティング試料の抗菌効果 (紫外線放射照度 0.25mW/cm²) *数値は抗菌活性値

験である, 親水性試験, メチレンブルー分解試験(データ未掲載)においても, 抗菌効果と同様にA社よりB社が, ガラスよりPPが良好な結果となった。これらの差は, 光触媒素材そのものの能力の差や光触媒を担持させる基材との相性, コーティング剤と用いた成膜方法の適否など種々の要件が関与していると考えられ, 製品開発の際は, 用いる基材に適した光触媒やそのコーティング剤の選択と成膜方法などについて十分な検討が必要である。

2) 光触媒コーティング試料の抗かび効果

本研究期間中には防かびの評価試験方法は, JIS化されなかったため, JIS化に向けた素案⁷⁾に基づき試験を行った。光触媒コーティング試料は, 抗菌効果が最も大きかったB社/PPを, 試験菌は *Aspergillus niger* NBRC6341, *Penicillium funiculosum* NBRC6345 の2種を用い, 0.8 mW/cm²の照度で24時間照射し評価した。

B社/PPは *A.niger*, *P.funiculosum* とともに, 対照(PP)、遮光試料(B社/PP)とに生菌数の差はなく, 抗かび効果は認められなかった(図4)。かび胞子の大きさは細菌に比べ10倍近く大きいことから, 菌液中の菌体同士が重なり合い, 試料に対し垂直に照射した紫外線が試料表面に到達することをささげる遮蔽効果が発生し, 光触媒による活性酸素種の発生を妨げ抗菌効果が認められないことが想定された。そこで, *E.coli* とかびの混合菌液を用いて, 抗菌・抗かび効果を評価したところ, 大腸菌は検出限界以下まで菌数が減少したのに対し, 2種類のかびには大きな菌数減少は認められなかった(図5)。



図4 光触媒コーティング試料の抗かび効果

(紫外線照射条件 $0.8\text{mW}/\text{cm}^2$, 24時間)
上: *A.niger* 下: *P.funiculosum*

左: B社/PP (照射区) 中: PP (照射区) 右: B社/PP (遮光区)

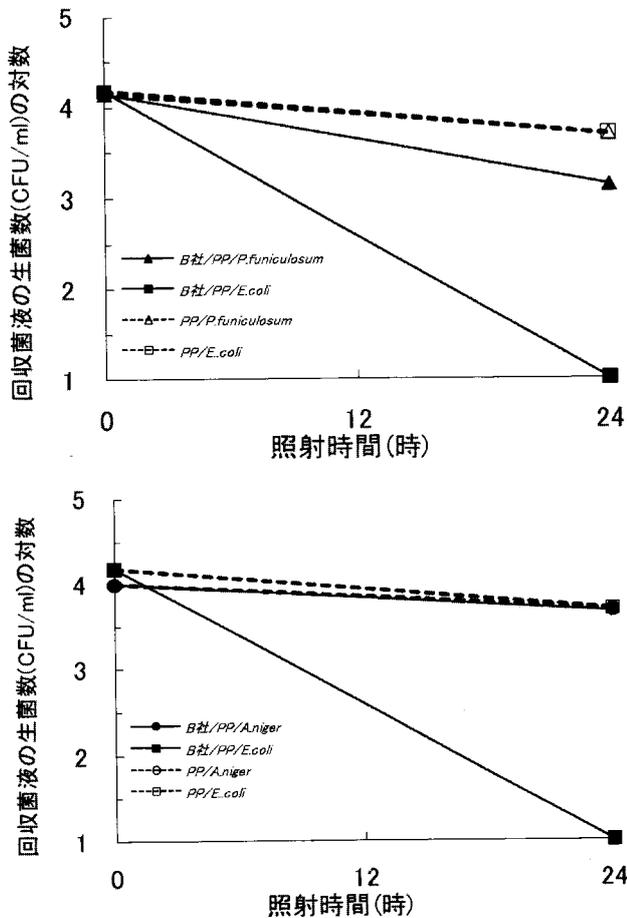


図5 *E.coli* と *A.niger* または *P.funiculosum* との混合液に対する光触媒コーティング試料の抗菌・抗カビ効果

(上: *A.niger*, 下: *P.funiculosum*)

紫外線照射条件 $0.8\text{mW}/\text{cm}^2$, 24時間)

さらに、できるだけ遮蔽効果の発生を抑えるため、紫外光を試料に対し直下ではなく、約 45° 斜め上方から照射した試験でも、*A.niger* に対する効果はなかった(データ未掲載)。これらのことから、想定したかび孢子による遮蔽効果はなく、光触媒試料表面に紫外光は到達しており、大腸菌を殺菌する程度には十分機能していることが確認できた。

本試験にて作製した光触媒コーティング試料には、2種類のかびに対する抗かび効果は認められなかった。また、本試験の他にも光触媒のかびに対する抗かび機能が認められなかったという報告もあり^{4,8)}、かびに対してより効果的に機能する光触媒材料の製品開発、成膜技術の選定、他の抗菌・抗かび剤との併用によるハイブリット製品の検討も必要であると考えられた。

2 光触媒メラミンの抗菌評価試験

(1) 光触媒メラミンの抗菌効果

対照である光触媒無加工メラミン試料(以下メラミン)の *E.coli*, *S.aureus* の菌数は、8時間の照射で大きな変化がなかった。一方、光触媒メラミンの菌数は、*E.coli*, *S.aureus* 共に8時間後には初発菌数に比べ $1/100$ 以下に減少し、抗菌活性値は *E.coli* で 2.4, *S.aureus* で 3.1 となり双方の菌種に対して抗菌効果が認められた(表1)。

さらに、当センター3階実験室の北向きの窓から約 70cm の室内に光触媒メラミンを設置し、窓ガラス越しの太陽光照射下における *E.coli* に対する抗菌効果を確認した。実験は平成 19 年 8 月の 3 日間で行い、3 日間ともに天候は晴れであった。窓からの光が真横から室内に入り込む様にブラインドの開口を調節し、この時の試料表面の紫外線照度は $0.012 \sim 0.030 \text{mW}/\text{cm}^2$ であった。この条件で6時間後の *E.coli* 菌数は、初発菌数に比べ $1/100$ 以下(抗菌活性値は 2.1)となり(図6)、光触媒メラミンは、窓際の太陽光を利用するだけでも *E.coli* への抗菌効果を発揮することが確認できた。

開発した光触媒メラミンは、JIS R 1702 で規定されている $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ の照射条件や窓際の太陽光による照射

表1 *E.coli*, *S.aureus* に対する光触媒メラミンの抗菌効果
(紫外線照射条件 $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$, 8時間)

菌種	抗菌活性値
<i>E.coli</i>	2.4
<i>S.aureus</i>	3.1

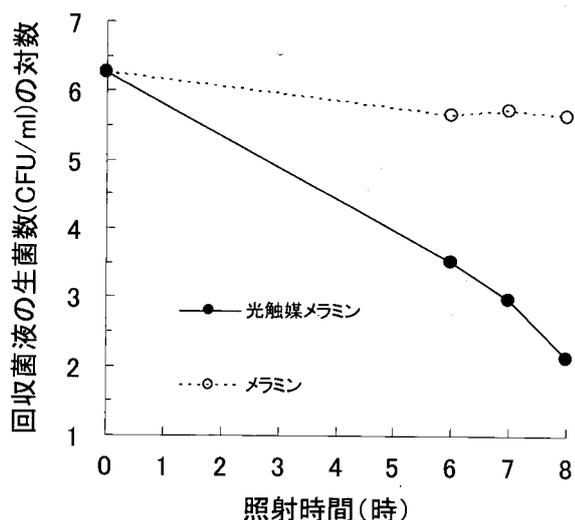


図6 太陽光照射下での *E.coli* に対する光触媒メラミンの抗菌効果

試験においても抗菌効果が得られ、実用に適した光触媒抗菌機能を有することが明らかになった。

(2) 光触媒メラミン樹脂食器の開発

メラミン樹脂は、機械強度、表面硬度が大きく、表面が滑らかで、耐水・耐熱性を有し、成形後の収縮膨張が少ないなど優れた熱硬化性樹脂で、食器の成形剤、化粧板、電気・機械部品など工業的に広く使用されている素材である。

そこで、これまでの試験で実用に適した抗菌機能を有することが明らかになった光触媒メラミンを活用し、抗菌機能を発揮するメラミン樹脂食器の開発を北海道立工業試験場、民間企業と共同で行った。

老人介護施設・公共施設等の食堂では、給仕形態や食器の取り扱われ方から、陶器製食器ではなくプラスチック製食器が使用されており、その主流はメラミン樹脂食器である。メラミン樹脂食器は、通常3年程度で新しい食器に更新されているため安定した需要があり、近年の清潔志向や安全対策意識の高まりから、抗菌性は製品の付加価値の向上に寄与するとともに、高齢化社会を向かえ老人介護施設や病院における当該開発製品の需要は十分見込まれる。

要 約

北海道発の新たな光触媒活用製品の開発を目的として、プラスチックなどの樹脂表面に抗菌機能を有す光触媒皮膜を活用した製品開発について検討した。市販されている2種類の光触媒コーティング材料を用い、ポリプロピレンを基材とした試料では、*E.coli* や *S.aureus* に対する抗菌効果は認められたが、2種類のかびに対する抗かび効果は認められなかった。

開発した光触媒メラミン樹脂食器は、JIS R 1702 で規定されている 0.1 mW/cm^2 の照射条件や窓際の太陽光による照射試験においても抗菌効果が得られ、実用に適した光触媒抗菌機能を有することから、老人介護施設や病院における利用が期待できた。

文 献

- 1) JIS R 1702 ファインセラミックス-照射下での光触媒抗菌加工製品の抗菌性能試験方法・抗菌効果 (2006)。
- 2) JIS R 1705 ファインセラミックス-照射下での光触媒抗かび加工製品の抗かび性能試験方法 (2008)。
- 3) 赤沼正信, 田中大之, 片山直樹, 柿本雅史, 田村吉史, 富永一哉: 北海道立工業試験場報告, No299, 31-38, (2000)。
- 4) 柿本雅史, 富永一哉, 田村吉史, 赤沼正信, 田中大之, 片山直樹: 北海道立食品加工研究センター研究報告, 5, 13-18, (2002)。
- 5) JIR Z 2801 抗菌加工製品-抗菌性試験方法・抗菌効果 解説 (2000)。
- 6) 柿本雅史, 斎藤隆之, 光触媒機能性樹脂基材とその製造方法, 特願 2008-77901。
- 7) 日本工業規格 (素案) ファインセラミックス-照射下での光触媒抗かび加工製品の抗かび性能試験方法 (2006)。
- 8) 高山正彦: 防菌防黴, 34, 653-660, (2006)。