

光触媒を用いた「抗菌・防臭砂」の開発

飯村 修志*

1. 緒言

近年、台所用品から文具、建築資材に至るまで日常身近にある様々なものに抗菌性を付与する傾向が見られ、まさに抗菌ブームといった感がある。このような状況において、比較的低年齢の子供達が直に接することの多い「砂場」に着目した抗菌製品がいくつか開発されている。砂場は、ペットなどの糞尿等によって比較的菌による汚染が起こりやすく、また子供達が直に手にとってふれるため、常に清潔な状態で保持されていることが望まれており、今後大きく需要が伸びることが期待される。

従来製品化されていた抗菌砂は、シリカ、アルミナ等の酸化物で砂を完全にコートしたもやそれらに銀・銅などの殺菌性のある物質を担持させて作られていた。それに対しこの度開発した酸化チタン光触媒を抗菌性物質担持型の抗菌性皮膜としたものは、従来品の抱えていた以下のような問題点を改善することができる¹⁾。

- ・担持させた抗菌性物質の溶出等による効果の低減
- ・有機物質等の堆積による効果の低減
- ・糞尿等の臭気の残留等

ここでは、これらの効果についての評価試験の結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 抗菌性試験²⁾

試料1g、滅菌水30mL、に菌液30 μ Lを加えて37、65rpmで3時間培養後の菌体数をX-GAL寒天培地(日水製薬株)を使用して測定した。

光触媒による抗菌性は、光の当たる表層付近に着目していること、さらには菌体を特定した試験であり他の雑菌の混入を防ぐため容器中で隔離して行うため、砂を使用する試験では適度な条件を付与できない等の理由から、100mm \times 100mmの石英板に加工砂と同じコーティングを施し、菌液1mLを滴下して、試験後滅菌水で洗浄したときの洗液中の菌体数を評価した。

光源として、太陽光、ブラックライト(16W)、蛍光灯(27W)を使用した。

2.2 有機物分解性試験

対象となる有機物にはアセトアルデヒドガスを用いて、ブラックライト照射時の濃度変化をガスクロマトグラフにより評価した。試験には石英性のセルを使用し、マイクロシリンジを用いて初期濃度が100ppmになるようにアセトアルデヒドガスを注入し、一定時間ごとにセル内のガスをサンプリングしてその濃度を測定した。

2.3 酸性条件下の銀溶出にともなう抗菌性評価

試験は酸性雨(一般にpH5.6以下)等による酸性条件下を想定しているが、より短時間での加速試験であるため通常の条件よりも強力な酸性条件にて行った。使用した酸は4N硝酸又は濃硝酸で、試料をそれらの酸に48時間浸漬させた後、2.1の抗菌性試験を行った。

2.4 悪臭分解特性の評価

一辺が100mmの立方体ガラスセルに光照射面として上方に石英板を装着させた光透過性の密閉容器中に試料を入れて、29%アンモニア水溶液を10mL滴下しブラックライトを24時間照射後、残留する臭気の程度を嗅覚にて判定した。

3. 結果及び考察

3.1 銀の添加量による抗菌性能の評価

銀や銅、亜鉛などは、イオンとして徐々に溶出することで微生物の細胞膜を損傷するとともに電子伝達系を阻害し、さらにDNAと反応し機能障害を起こさせることで殺菌作用を示す物質として知られている³⁾。銀の殺菌効果は、その濃度に依存することが予想されるため、銀の添加量を変化させて抗菌性試験をした結果を表1に示す。試験では銀単独での殺菌性を評価するため、光触媒の活性波長領域の光透過の少ないガラスフラスコを使用し、水中で試験を行った。

銀添加量が2wt%のときには菌が完全に死滅しておらず、抗菌補助剤としての銀の効果が十分得られていないことがわかる。さらに銀の添加量を多くして3wt%にすると銀の殺菌効果単独での抗菌作用が得られた。このことから、当該試験における銀担持皮膜において銀単独による十分な抗菌性を得るためには、酸化チタンコーティングに対して3wt%以上の銀の添加が必要であることがわかった。

表1 銀添加濃度による抗菌性能の評価

TiO ₂ コーティング ^{a)}	銀添加濃度 (wt%)	試験後の大腸菌数 (個/mL)
×	×	4 × 10 ⁶
○	×	2 × 10 ⁶
○	2	2 × 10 ²
○	3	検出されず
○	5	〃
○	10	〃

3.2 加工砂の有機物分解性試験

アセトアルデヒドガスを対象とした有機物分解試験の結果を図1に示す。未処理の砂ではガス濃度に変化が見られなかった。一方、酸化チタンコーティングで抗菌加工した砂では、酸化チタンの持つ光触媒の効果によって時間の経過とともにアセトアルデヒドガス濃度が低下しており、有機物質の分解活性を有することがわかった。

また抗菌補助剤である銀の添加によって、酸化チタンの光触媒活性が若干低下している。このことから銀の添加量については、十分な抗菌作用を得ることができ、かつできるだけ少ない量に設定する必要があることがわかった。

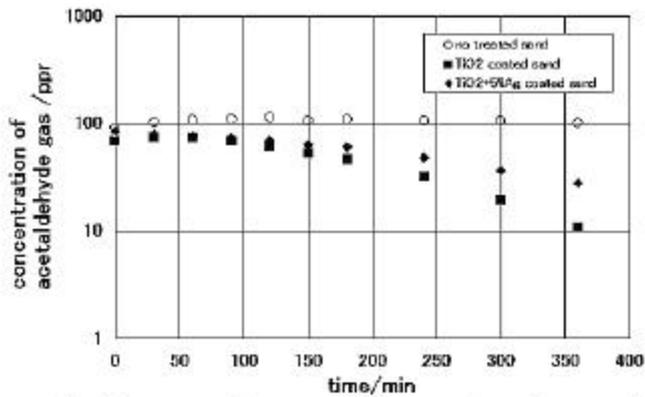


Fig.1 Decomposition test with processed sand to organic materials.

3.3 光触媒機能による抗菌性の評価⁴⁾

抗菌補助剤である銀を添加しないで、酸化チタンの光触媒機能単独での抗菌性を、光源を変えて評価した結果を表2に示す。ブラックライト(16W)及び太陽光では、3時間の光照射で十分な抗菌作用を示すことがわかった。一方で、蛍光灯(27W)を光源としたときには、3時間の光照射で十分な抗菌性が得られないものの、照射時間を長くすることで徐々に菌数が減少してくるのが確認できた。この結果から、当試験で作製された加工砂は、室内環境で使用するためには活性が弱く、活性を高めるために特殊な光源を必要とするため、屋外環境での使用に適していることがわかった。

表2 光源の種類を変えた場合の抗菌性能の評価

光源	TiO ₂ コーティング ^g	試験後の大腸菌数 (個/mL)
初発菌数		4×10^6
太陽光(3時間)	×	1×10^4
	○	検出されず
ブラックライト(3時間)	×	2×10^6
	○	検出されず
蛍光灯(3時間)	×	4×10^6
	○	7×10^3
蛍光灯(6時間)	×	3×10^4
	○	1×10^2

3.4 酸性環境下における抗菌性試験

銀等を使用した抗菌性材料では、酸性雨等の影響によって抗菌補助剤である銀の溶出が起るため抗菌効果が低下することが問題とされている。そこで、硝酸酸性下に一定時間さらした後の抗菌性について評価した結果を表3に示す。4N硝酸に48時間浸漬した試料では、ブラックライトの照射がなくても菌が死滅しており、銀の効果による抗菌性が確認できた。それに対し濃硝酸を使用した場合には、ブラックライトを照射しない時には菌が残留しており銀による抗菌作用の効果は確認できなくなった。一方ブラックライトによる光照射下では酸化チタン皮膜の光触媒効果による抗菌作用により完全に菌が死滅しているのが確認できた。

これらの結果から、強酸性条件下においては銀が溶出してしまうため、銀を抗菌剤としたものは十分な活性を得ることができなくなることがわかる。それに対し酸化チタンの皮膜は酸性条件下に対して比較的耐性があるということがわかり、酸性環境下で銀が溶出した後も酸化チタンによる抗菌性が維持できることがわかった。

表3 酸性環境下における抗菌性態の評価

5wt%銀添加 TiO ₂ コーティング ^g	ブラックライト照射 (3時間)	酸処理	試験後の大腸菌数 (個/mL)
×	×		4×10^6
×	○		2×10^6
○	×	濃硝酸	2×10^3
○	○	〃	検出されず
○	×	4N硝酸	〃
○	○	〃	〃

3.5 臭気分解特性試験

従来の抗菌砂では、微生物の繁殖を抑制するとともにそれらに由来して発生する臭気を押さえる働きがあったが、一方で糞尿等の既存の臭気に対しては全く効果がなく、それらの臭気による汚染が問題となっていた。当加工砂では、酸化チタンの光触媒機能によるそれらの臭気の分解性を評価するため、アンモニアの臭気を嗅覚にて判定するという方法によりその効果を確認した。

その結果、酸化チタンをコーティングした砂は、ブラックライトの照射によって未処理の砂に対してアンモニアの臭気が著しく低下することがわかり、従来品にはない新規な機能を付与することができた。

4. 結 言

酸化チタン光触媒を抗菌性皮膜として使用することで、従来品にはない有機物・臭気の分解特性を付与することができた。また、抗菌補助物質である銀の添加によって光触媒活性が低下するものの、適度な条件において銀を加えることで光触媒抗菌皮膜が使用可能であること、さらに酸化チタン皮膜が比較的酸性条件に強く、酸性条件下で抗菌性を必要とする際に適した抗菌性材料である等の知見を得ることができた。

5. 成 果

この研究の結果は、「抗菌・防臭砂」として特許出願(出願番号 平10 -)に至っており、C.テクノ(有)において製造・販売が開始される予定である。

[引用文献]

- 1) 藤嶋昭、橋本和仁、渡部俊也、光クリーン革命 (CMC, 1997)
- 2) 鈴木昌二、セラミックス、31、590、(1996)
- 3) 高麗寛紀、セラミックス、31、576、(1996)
- 4) 埜田博史、セラミックス、31、587、(1996)