

微弱光下での酸化チタン光触媒抗菌効果

砂田 香矢乃

1. はじめに

酸化チタンが種々の材料に担持できるようになって、光触媒反応による防臭や防汚・抗菌といった機能を発揮する空気清浄機やテント、タイルなどが製品化されてきた。また、酸化チタン表面での光誘起超親水化現象を使った製品も上市されている。このように、酸化チタン薄膜表面での光触媒反応が種々の製品に利用され、世間で注目を集めている。

1.1 酸化チタン光触媒抗菌効果

酸化チタン光触媒により発揮される種々の効果のうち、その抗菌効果について検討を行ってきた。材料に透明な酸化チタン薄膜コートガラスを用いて、大腸菌を対象として定量的な抗菌評価を行い、光触媒反応による高い殺菌効果をこれまでに確認してきた。また酸化チタン光触媒によって、抗菌効果だけでなく大腸菌細胞壁の構成成分であり内毒素であるエンドトキシンやペプチドグリカンをも同時に分解できる効果も得られることを示してきた。すなわち、光触媒は殺菌作用だけでなく解毒作用も合わせ持っているという他の抗菌剤にはない特徴を明らかにしてきた。しかし、これらの実験は、屋外の太陽光に相当する紫外線強度 ($1\text{mW}/\text{cm}^2$) のもとでであった。一方、実際には、暗所や室内などの微弱な紫外線強度 ($1\mu\text{W}/\text{cm}^2$) のもとでも抗菌効果が発揮されるように、銅や銀などの抗菌金属を担持した光触媒薄膜材料が開発され、製品化されてきた。抗菌金属を担持しているために、暗所下でも抗菌効果が得られるが、そのために暗所下と照射下での効果に違いが現れないことから、このような材料での光触媒の効果が明らかにされてこなかった。また、このような材料による抗菌効果のメカニズムは、まだわかっていない。そこで、このような材料の安全性の確立やさらによりよい抗菌性を発揮する酸化チタン光触媒材料を設計する指針にするためにも、この抗菌効果のメカニズムについて明らかにしようと試みた。

2. 実験と結果

2.1 実験方法

抗菌金属として銅を用いて、銅担持酸化チタン薄膜を作製し、その抗菌効果を銅耐性菌を用いることにより評価した。銅耐性菌を用いることにより、暗所下では、抗菌効果が発揮されないため、光触媒による効果が明らかになると考えた。

2.1.1 銅担持酸化チタン薄膜の作製

まず、あらかじめ SiO_2 コートしたソーダライムガラス (SLG) に酸化チタン薄膜 ($0.4\mu\text{m}$) をディップ法により成膜した。この薄膜にブラックライトによる紫外光を照射し、表面を超親水化させた。銅担持酸化チタン薄膜は、その親水化した薄膜上に酢酸銅(II)水溶液を滴下し、紫外光を照射して銅を酸化チタン表面上に光析出させることにより作製した。また、抗菌メカニズムを明らかにするために、パラジウムを同様の光析出により担持した酸化チタン薄膜も作製した。

2.1.2 抗菌評価法

作製した材料の抗菌評価は、大腸菌 (IFO 3301 株) と銅耐性大腸菌* (53TNE007 株) の各菌を対象にして行った。光照射は、通常の蛍光灯 (ホワイトライト) を用いて行った。殺菌能は、光照射後の菌液を回収し、コロニー形成を行って算出した生存率により評価した。(*大腸菌 53TNE007 株は、東海大・医・中江太治先生のご好意により分譲して頂いた。)

2.1.3 電荷分離効率の評価

作製した材料の電荷分離効率の比較のために、 $\cdot\text{OH}$ の初期生成速度を測定した。その方法は、Coumarin を蛍光プローブとして用いて、それが $\cdot\text{OH}$ と反応して生成する 7-Hydroxycoumarin の蛍光強度を測定することによった。

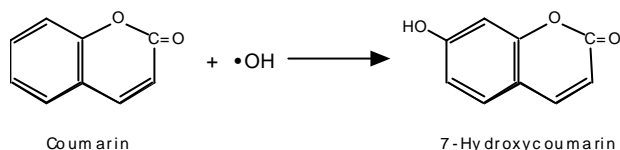


図1. $\cdot\text{OH}$ 生成速度の測定とそのプローブ

2.2 実験結果

2.2.1 抗菌評価結果

作製した銅担持酸化チタン薄膜を、通常抗菌評価に用いられている大腸菌 (IFO 3301 株) を使って評価を行ったところ、暗所下においても抗菌効果が得られた (図 2)。紫外線強度 $40\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の照射下においては、暗所との抗菌効果との差が見られ、光触媒による促進効果が現れたが、室内空間の紫外光レベルである $1\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の照射下においては、光の効果が見えにくくなっている。そこで、銅耐性菌による評価を次に試みた。

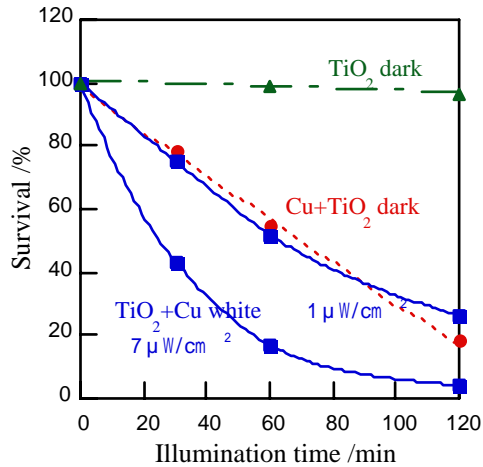


図2 銅担持酸化チタン薄膜の抗菌評価結果

2.2.2 銅耐性菌による抗菌評価

銅担持酸化チタン薄膜の抗菌効果を銅耐性菌(53TNE007株)を用いて評価したところ、暗所下での生存率低下がほとんどみられなくなった。そこに、紫外光強度 $1\mu\text{w}/\text{cm}^2$ 並びに $7\mu\text{w}/\text{cm}^2$ の光を照射すると、生存率低下が見られた(図3)。この結果から、室内光レベルの微弱光下においても、光触媒反応による抗菌効果が得られることが明らかとなった。

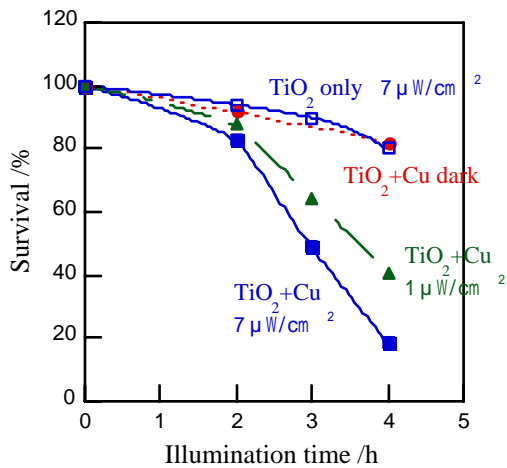


図3 銅耐性菌を用いた抗菌評価結果

この銅担持酸化チタン薄膜による抗菌効果のメカニズムを明らかにしようと、パラジウムを担持した酸化チタン薄膜の抗菌性と比較した。

2.2.3 電荷分離効率の評価

酸化チタンと金属を接合したときには、電荷分離効率が高くなることが知られている。銅との接合より電荷分離効率が高くなることが言われているパラジウムを酸化チタン薄膜に担持した。この材料の抗菌活性を評価したところ、銅を担持した場合のような顕著な抗菌活性は得られなかった(図4)。これらの材料の抗菌活性の違いを明らかに

しようと、 $\cdot\text{OH}$ の初期生成速度を求めてみた。電荷分離効

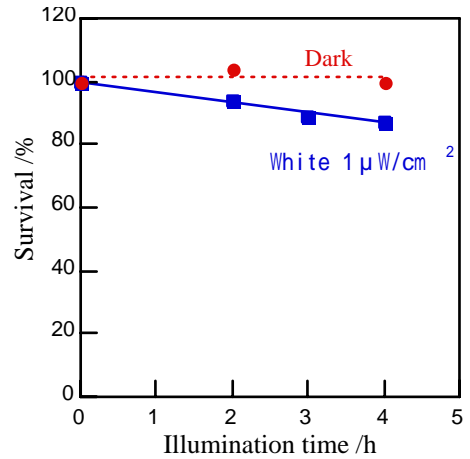


図4 パラジウム担持酸化チタン薄膜の抗菌効果

率の向上による反応活性種の増加(活性種のうちこの場合は $\cdot\text{OH}$ の増加をみている)あるいは銅を担持した材料では、Photo-Fenton反応による $\cdot\text{OH}$ の増加が考えられるからである。その結果は表1に示すように、パラジウムを担持したものと、銅を担持したものでは、ほとんど同じ生成

| 薄膜種類 | $\cdot\text{OH}$ 初期生成速度 (Flu/cm ²) | H ₂ O ₂ 添加時 $\cdot\text{OH}$ 生成速度 (Flu/cm ²) |
|------------------------|--|--|
| TiO ₂ 薄膜 | 12.4 | 14.4 |
| Pd+TiO ₂ 薄膜 | 19.5 | 21.3 |
| Cu+TiO ₂ 薄膜 | 18.9 | 30.3 |

表1 各種薄膜による $\cdot\text{OH}$ 生成速度

速度であった。このことから、電荷分離効率の向上だけで銅担持酸化チタン薄膜の抗菌効果が得られるのではないことがわかった。一方、 $\cdot\text{OH}$ の生成量を求める際に過酸化水素を添加すると、その生成速度は、銅を担持した薄膜で大きな増加を示した。これは、Photo-Fenton反応が起こって $\cdot\text{OH}$ が生成したことを示している。すなわち、銅を担持した酸化チタン薄膜表面には、金属銅だけでなく銅イオンも存在していることがわかった。イオンそれ自体のもつ抗菌活性は、 $\text{Cu}^{2+} < \text{Pd}^{2+}$ であるが、薄膜表面に存在しているイオンの量は $\text{Cu}^{2+} > \text{Pd}^{2+}$ であると考えられる。この表面に存在している銅イオンが抗菌活性に寄与していることが示唆された。

3. 考察及び今後の展望

以上の実験結果と評価に用いた大腸菌 IF03301 株と銅耐性大腸菌 53TNE007 株(大腸菌外膜の透過性が悪いことから銅耐性を獲得している)の細胞外膜における構造の違いから、銅担持酸化チタン薄膜材料の光触媒による抗菌

効果のメカニズムを考察した。まず、光照射の初期においては光触媒反応により生成する活性種が大腸菌細胞の外膜をおもに攻撃して、反応活性種の透過性を促進する。次に、バリアーを失った外膜を透過できた銅イオンや光触媒反応により生成する活性種が細胞内膜にまで達し、生命活動を担う内膜に損傷を与え、抗菌効果をもたらすと考えられた。このように、銅担持酸化チタン薄膜の微弱光下での抗菌性は2段階的に得られると示唆された。すなわち、光触媒反応により生成した活性酸素が外膜をアタックし損傷を与える段階と、損傷した外膜から薄膜表面にある少量の銅イオンが細胞内部にまで浸入し、抗菌性をもたらす段階である。これは、酸化チタン薄膜のみの際の抗菌性のメカニズムと統一的に説明できるメカニズムであった。以上のことから、銅を担持した酸化チタン薄膜の抗菌効果は、光触媒反応による殺菌効果と抗菌金属である銅のもつ抗

菌効果との両方の作用により得られるものと考えられた。

今後の展望としては、微弱光下において酸化チタン光誘起超親水化が発現する材料に抗菌活性をもたせる材料の開発と、そのメカニズムの解明が考えられる。また、酸化チタン光触媒を用いたより高い抗微生物性(防カビ性、防藻性)をもつ材料開発が望まれる。

【参考文献】

1. K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, Environ. Sci. Technol., 32, 726 (1998).
2. Y. Kikuchi, K. Sunada, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 106, 51 (1997).
3. D.M. Blake, P.C. Maness, Z. Huang, E. J. Wolfrum and W. A. Jacoby, Sep. Purif. Methods, 28, 1 (1999).