

## 光触媒型セラミックによる微生物増殖の抑制

青山 好男, 中西 律子, 村井 恵子

### Inhibition of Growth of Microorganisms by Titanium Dioxide Photocatalyst

Yoshio Aoyama, Ritsuko Nakanisi and Keiko Murai

Titanium dioxide is known to bring out electrolysis of water to generate active oxygen by light. Inhibition effects of photocatalyst on the growth of mold, yeast and bacteria were examined. The photocatalyst had the inhibition effect on the growth of some kinds of microorganisms, mold in particular. However, the growth of flat sour bacteria was not inhibited. The cause of this result was not clear whether the characteristics of the bacteria or higher culture temperature. Influence of light strength, temperature and initial population of microorganisms on the inhibition effect were examined. At lower temperature the inhibition effect was weak. However the photocatalyst is effective to maintain the clean condition of food manufacturing circumstance, it is difficult to utilise it to control microorganism in food and equipment.

**Key words :** titanium dioxide, microorganism, growth, photocatalyst, light

一般に半導体微粒子は光が当たると、光励起により価電子帯の電子が伝導帯に励起され、価電子帯に正孔ができる。伝導帯に励起された電子は価電子帯の電子によりエネルギーギャップ（電子、正孔を生成するのに要する最小エネルギー）分だけエネルギーが高いため還元力が強く、価電子帯の正孔は伝導帯の空準位よりエネルギーギャップ分だけ電子親和力が大きく、酸化力が強い。正孔の酸化力が強い半導体粒子ほど分子を分解しラジカル種を生成しやすい。酸化チタンは強い酸化力をもつ光触媒であり、その強い酸化力により各種有機物質を酸化分解するため、大気汚染物質の除去など環境浄化をはじめ防臭や抗菌など多方面の機能をもっている。食品加工分野においても作業環境のクリーン化や食品原料の変敗の防止などに利用できる可能性が高い<sup>1, 2)</sup>。

この研究では、酸化チタンを利用した光触媒の抗菌性について、その効果と限界について検討した。現在光半導体として最もよく利用されている酸化チタンについてポリアクリルの不織布サンプル<sup>3)</sup>を入手し、その抗菌力を各種微生物を対象として調べた。また抗菌作用に対して温度や初期微生物数などの種々の条件が与える影響について調べた。

## 実 験 方 法

### 1. 材 料

光触媒酸化チタンとして信州セラミックス株のハイパーフォトセラシート（商標名：酸化チタン微粒子をアクリル不織布に低温溶射した材料）<sup>4)</sup>を用いた。サンプルそのもの、および実体顕微鏡による拡大写真を Fig. 1 に示す。微細な球状粒子が繊維の上に多数付着している。

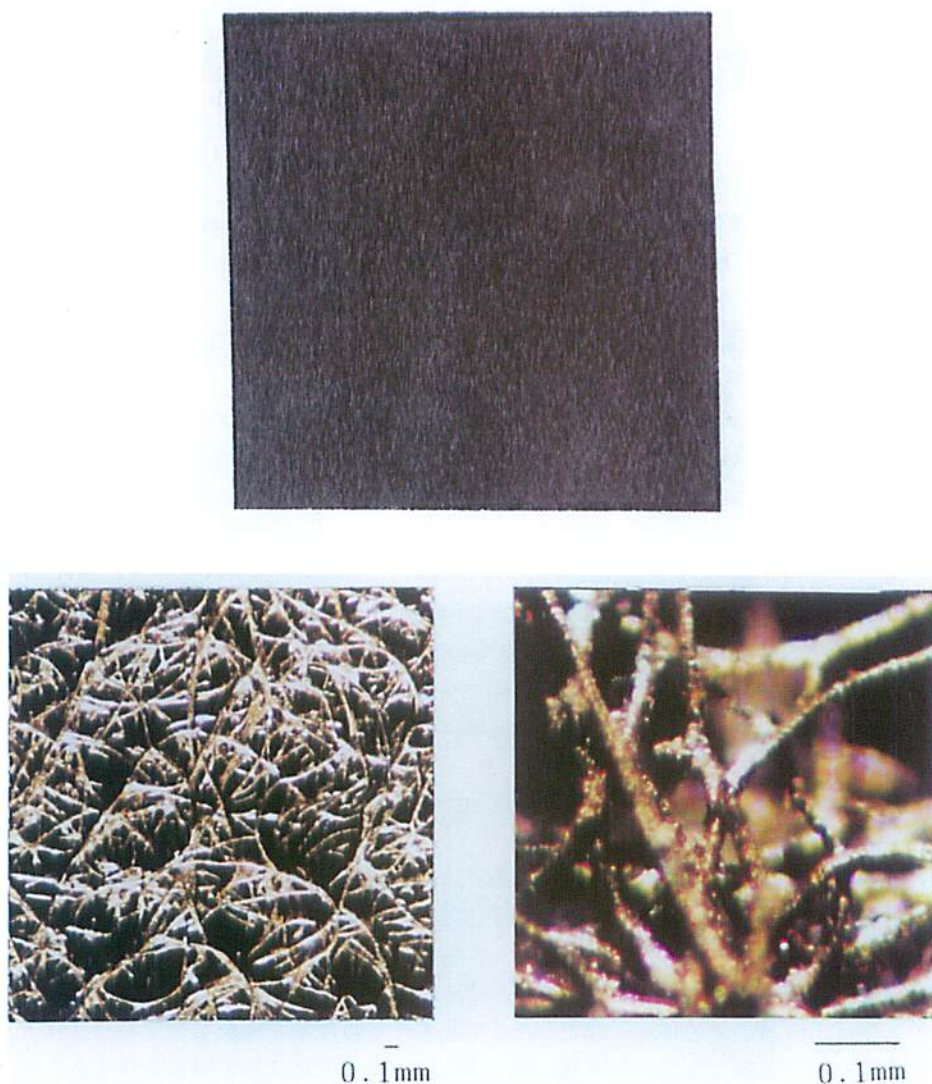


Fig.1 Acryl fiber cloth coated by titanium dioxide photocatalyst, Hyperphotocerasheet (Shinsyu ceramics Co.).

## 2. 試験に用いた微生物

酵母：*Saccharomyces cerevisiae* (JCM1499)

*Candida tropicalis* (JCM1541) は理化学研究所より分譲された。

セバレートシート分離カビ

製罐工場のセバレートシートより分離されたもので、検鏡により *Penicillium* 属、*Aspergillus* 属と推定された。

細菌：*Bacillus subtilis*, *Bacillus stearothermophilus* (当所微生物学研究室で変敗缶詰より分離されたもの)

### 3. 抗菌力評価方法

内径90mmのシャーレの底面の中央部にサンプルの滅菌済みのフォトセラシート（直径24mmの円板状にコンパス型カッターで切り抜いたもの）を置き、溶融寒天培地を流し込み平板培地を作製した。平板培地の表面に各種微生物の懸濁液0.5mlを塗布した。そのサンプルを恒温室内で蛍光灯を中断なく連続照射（照度はフォトセラシート面で3400Lux）しながら培養した。培地、培養条件は細菌が標準寒天培地で、35℃ 2日、フラットサワー菌（*Bacillus stearothermophilus*）はBCP添加プレートカウントアガー培地で55℃ 2日、カビ・酵母はポテトデキストロース寒天培地で25℃ 3日培養であった。

所定期間培養した後、フォトセラシートの上の培地に増殖阻止帯がどのくらいの大きさになるかノギスで大きさを測定した。

照度は東芝光電池照度計SPI-5形で測定した。

### 4. 光触媒の増殖阻止作用に対する種々の要因

光触媒の抗菌作用には光の照度や平板培地の厚さ、初期微生物数（密度）などさまざまな要因が影響を与えると考えられる。そこで特定の微生物（*B. subtilis*, *S. cerevisiae*, セパレートシート分離カビ）を選び抗菌作用に与える次の要因について調べた。

照射光の照度 … 蛍光灯と培地表面の距離を変えて調節した。

照度：小：50～60Lux 大：3000～3500Lux

初期微生物数（1枚の平板に塗布した数）

*B. subtilis* 少： $9.9 \times 10^3$  多： $9.9 \times 10^5$

*S. cerevisiae* 少： $2.5 \times 10^3$  多： $2.5 \times 10^5$

カビ 少： $4.0 \times 10^2$  多： $4.0 \times 10^4$

微生物数はすべて所定培養条件でのC.F.U.

試験に用いたシャーレ1枚あたりの生菌数

培養温度 低：25℃ 高：35℃

照度が大の場合、培地表面の温度を測定したところ、2～3℃高かった。

培地の厚さ 小：3.5mm 大：6mm

これらの影響の評価は阻止帯の大きさで行った。

## 結 果

### 1. 微生物に対する増殖抑制効果

光触媒を敷いた平板寒天培地に微生物懸濁液を塗布し、蛍光灯照射下で培養した結果、試験したほとんどの微生物は材料を敷いた平板寒天培地のちょうど上の部分には微生物が増殖せず、さらにその周辺も微生物が増殖しない部分が帯としてできた。抗生物質評価での増殖阻止円と同様なものが見られた。阻止帯や阻止円の大きさは微生物によって異なっていた。酵母やセパレートシートから分離したカビ、缶詰食品から分離された腐敗菌である *Bacillus subtilis* などで明確な阻止帯、阻止円が認められ、程度の差はあるが、いずれの微生物にも増殖抑制作用を示していた。特にカビについては阻止帯が最も大きく、増殖阻止効果が大きかった（Fig. 2, 3, 4）。

しかし高温性細菌 *B. stearothermophilus* の場合には増殖阻止円がみられなかった。これは高温性細菌には光触媒そのものの抗菌作用が弱いのか、培養温度が55℃と高温であり、高温では光触媒の作用が不十分で活性酸素の生成量が少なかったり、生成した活性酸素などの分解が速やかであるためなのか明らかではない。

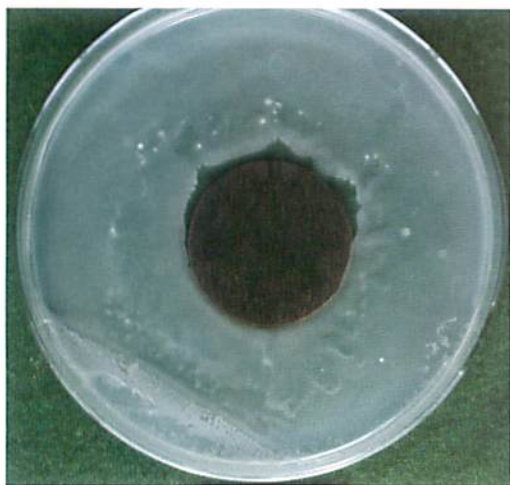


Fig.2 Inhibition of growth of bacteria by photocatalyst bacteria : *Bacillus subtilis*.

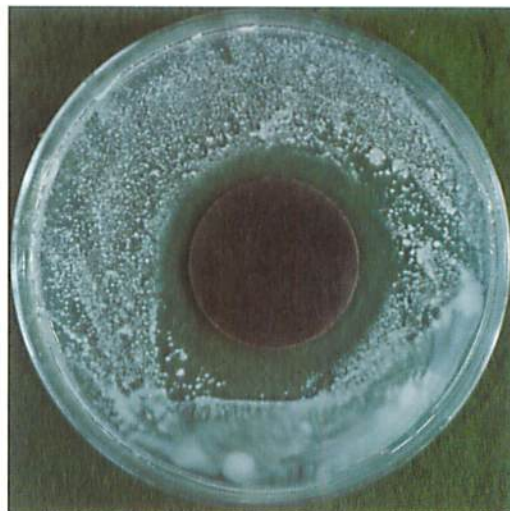


Fig.3 Inhibition of growth of yeast by photocatalyst yeast : *Saccharomyces cerevisiae*.

数日間培養した後、室温に数日間放置し（昼間は自然光が照射しているが、夜間は照明がない状態）でおく、3～5日程度は変化がないが、その後徐々に阻止帯の部分に微生物が増殖してくる。したがって、この抗菌作用は光が必要であるが、光がなくてもしばらくは増殖阻止作用をもつと考えられる。

## 2. 抗菌作用に及ぼす要因

### 1) *Bacillus subtilis* (Fig. 5)

微生物数 微生物数（密度）の多少は阻止帯の大きさに顕著な影響を与えなかった。

培地の厚さ 培地が厚い場合、増殖阻止円がみられなかった。

照度 照度が大きいほど増殖阻止円は大きくなった。

温度 温度が低い方が増殖阻止円は大きかった。

### 2) *Saccharomyces cerevisiae* (Fig. 6)

微生物数 微生物数（密度）が少ない場合、阻止円直径が5～10mm大きくなった（効力が強くなった）。照度が強い場合、培地厚さが小さい場合のいずれも同様に増殖阻止効果が大きくなった。

培地の厚さ 培地が厚いと5～10mm増殖阻止円が小さくなった。

照度 微生物数2条件、培地厚さ2条件の範囲では照度の影響は小さかった。

温度 微生物が多い場合には35℃より25℃の方が増殖阻止円が大きかったが、微生物数が少な



Fig.4 Inhibition of growth of mold by photocatalyst mold : mold isolated from separate sheet used in can maker.

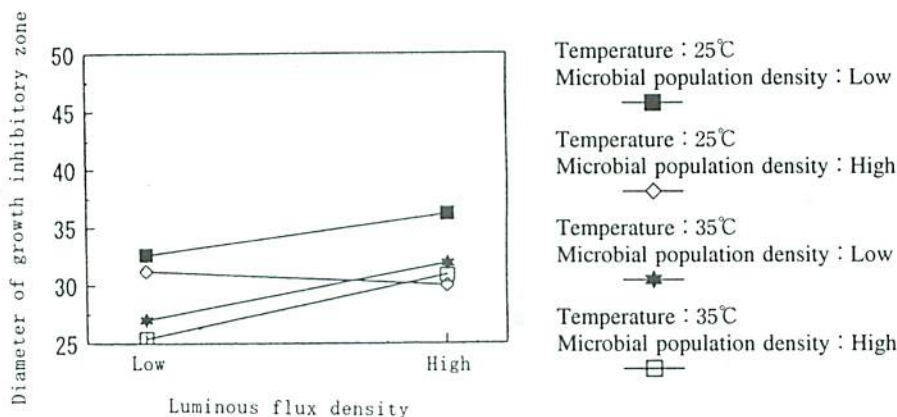


Fig. 5 Influence of different conditions on inhibitory effect of photocatalyst.  
microorganism : *Bacillus subtilis* thickness of plate medium : 3mm

いところではほとんど差がなかった。

### 3) セパレートシートセパレートシート分離カビ (Fig. 7)

微生物数 微生物数（密度）が多い場合には少ない場合に比べて阻止円直径が5~10mm小さくなった（効力が弱くなった）。これが照度大もしくは培地厚さが3~6.5mmの範囲で同様であった。

培地の厚さ 培地の厚さが大きいと増殖阻止円が小さくなった。

照度 試験した微生物数、培地厚さの範囲では照度の影響は小さかった。

温度 微生物数が多い場合も少ない場合も35℃より25℃の方が増殖阻止円が大きく、その差は *S. cerevisiae* の場合より大きかった。

## 考 察

光触媒がどのような作用で抗菌性を発揮しているか、そのメカニズムは明確ではないが、各種微生物に抗菌性があることは確認された。特にカビに対して最も抗菌性が高いようであった。カビの場合にはディスクの大きさや温度の影響も最も顕著に表れている。酵母にもある程度効果があった。細菌、試験した菌は芽胞形成菌であるが、効果が小さかった。特に高温性芽胞菌では増殖抑制作用はみられなかった。この理由は高温性芽胞菌の性質のためか、培養温度が高いためなのか明らかではない。カビや酵母では低温の方が増殖阻止円は大きくなっている。したがって高温では光触媒作用が不十分で活性酸素の生成が少なかったり、生成した活性酸素の分解が速いのかかもしれない。

光触媒の抗菌性のメカニズムは明らかではないが、2つのことが考えられている。電極による直接的な微生物への作用と光半導体上の水が作用を発生した物質の作用によるものである<sup>4, 5)</sup>。

細胞と電極との電子移動反応が考えられ、細胞内ではその生命活動の維持のために電子の受け渡し、酸化還元反応を利用しているが、酸化還元反応の重要な役割を担っているCoAの現象が起こっていることが報告されている。細胞内においてはその生命活動に電子的な反応が不可欠であるので、強い電極作用は微生物の増殖に大きな影響を与えることは当然と考えられる<sup>6)</sup>。

光触媒の作用により接触している水の酸化還元電位の変化や活性酸素の生成、pHの変化など化学的な変化による作用が抗菌性の主因と考える研究者もある。その中でも特に活性酸素の菌への作用が重視されている。また電気分解水の殺菌作用も報告されており、光触媒に接している水

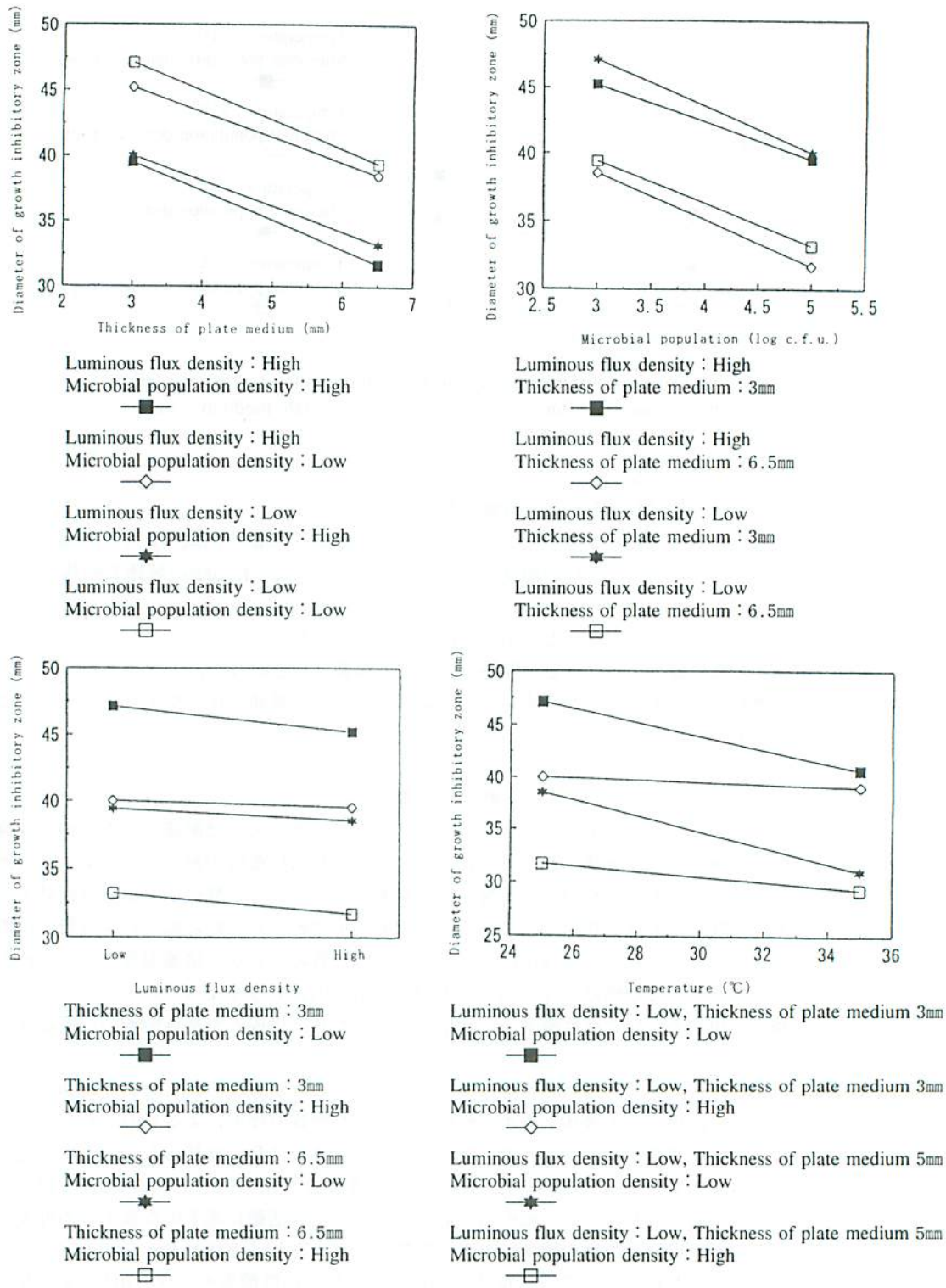
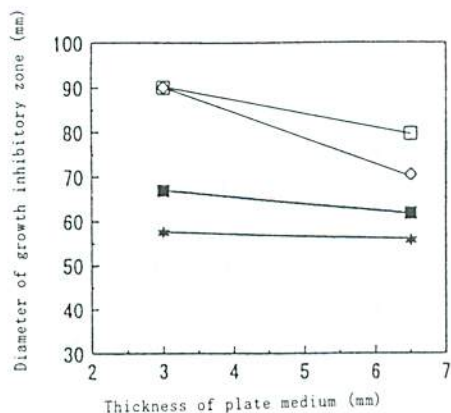


Fig. 6 Infufluence of different conditions on inhibitory effect of photocatalyst microorganism : *Saccharomyces cerevisiae*.

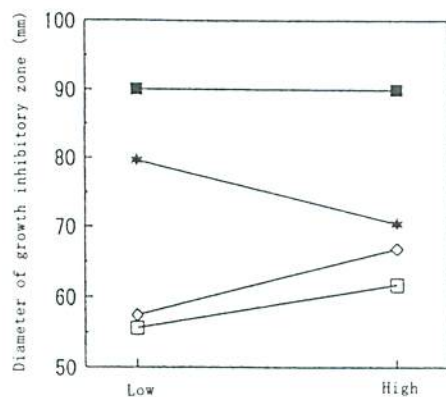


Luminous flux density : High  
Microbial population density : High

Luminous flux density : High  
Microbial population density : Low

Luminous flux density : Low  
Microbial population density : High

Luminous flux density : Low  
Microbial population density : Low

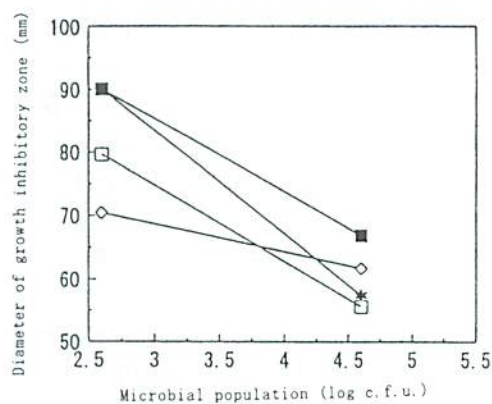


Thickness of plate medium : 3mm  
Microbial population density : Low

Thickness of plate medium : 3mm  
Microbial population density : High

Thickness of plate medium : 6.5mm  
Microbial population density : Low

Thickness of plate medium : 6.5mm  
Microbial population density : High

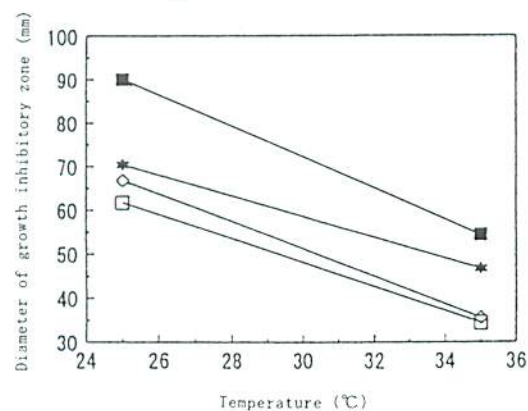


Luminous flux density : High  
Thickness of plate medium : 3mm

Luminous flux density : High  
Thickness of plate medium : 6.5mm

Luminous flux density : Low  
Thickness of plate medium : 3mm

Luminous flux density : Low  
Thickness of plate medium : 6.5mm



Luminous flux density : Low, Thickness of plate medium 3mm  
Microbial population density : Low

Luminous flux density : Low, Thickness of plate medium 3mm  
Microbial population density : High

Luminous flux density : Low, Thickness of plate medium 5mm  
Microbial population density : Low

Luminous flux density : Low, Thickness of plate medium 5mm  
Microbial population density : High

Fig. 7 Influence of different conditions on inhibitory effect of photocatalyst.  
microorganism : Mold isolated from separate sheet

も同様な現象が起こっていると考えられる<sup>7)</sup>。

### 要 約

1. 光触媒には抗菌活性が認められた。特にカビの増殖には抑制的に作用していた。酵母や芽胞形成菌 (*B. subtilis*) に対しても抗菌作用を有していた。しかし高温性フラットサワー菌には効果がなかった。
2. 種々の要因が光触媒の抗菌力に影響を与えていた。特に光の強さや初期微生物数の影響が大きかった。またカビについては、より低温で阻止効果が大きかった。
3. 光触媒は食品加工環境のように比較的微生物汚染が少なく、蛍光灯などの照射光のあるところの清浄化を保持することに利用すべきであると考えられる。

### 参 考 文 献

- 1) 松永是：防菌防黴，13, 211-220 (1985)。
- 2) 尾上順，武内一夫：化学工学，654-655 (1987)。
- 3) 桜田司：セラミック低温溶射表面とその応用 丸井智敬，村田逞詮，井上雅雄，桜田司編著，表面と界面の不思議，工業調査会，257, (1995)。
- 4) 信州セラミックス技術資料，セラミックス複合機能材料，(1995)。
- 5) 桜田司：光半導体布による微生物の殺菌，表面技術，1008-1011 (1990)。
- 6) 千葉勝一：酸化チタン抗菌剤 — 抗菌機構と実用化特性 —，日本防菌防黴学会要旨集。
- 7) 砂田香矢乃，橋本和仁，藤島 昭：防菌防黴，26, 611-620 (1998)。