

研究報告 2020 (KISTEC Annual Research Report,2020)

【研究開発部】

国際評価技術サービス提供事業

「抗菌・抗ウイルス研究」グループ

◆総括.....	197
グループリーダー 窪田 吉信、石黒 斉	
◆KISTEC機器の共用化とISO 17025改正に伴う試験室運営.....	200
永井 武、砂田 香矢乃、畑山 靖佳、石黒 斉	
◆防藻性能評価試験方法のJIS化に向けた取り組み.....	203
石黒 斉、永井 武、砂田 香矢乃	
◆可視光下でのモリブデン酸化物の抗ウイルス活性に関する研究.....	206
砂田 香矢乃、畑山 靖佳、永井 武、石黒 斉	
◆業績.....	209

「抗菌・抗ウイルス研究」グループ

グループリーダー 窪田 吉信、石黒 齊

【基本構想】

本プロジェクトでは、地域イノベーション戦略支援プログラム以降のテーマとして、引き続き「KISTEC 機器の共用化」により、光触媒加工品やその他抗ウイルス加工品による抗ウイルス性能評価試験を行い、様々な企業や研究機関による抗ウイルス加工品の研究開発を推進することを目的とした取り組みを行っている。また、抗ウイルス加工品に限らず、抗菌加工品に関しても性能評価試験の提供も行っている。提供している性能評価試験は JIS/ISO に基づいた抗菌・抗ウイルス性能評価が主であるが、JIS/ISO では対応できない加工品についても、それぞれの製品開発の特徴に合わせて、JIS/ISO を応用させた性能評価試験方法を提供している。また、本プロジェクトでは抗菌分野について ISO 17025 を取得しており、国際的に通用する評価機関として、日々その技術や品質の向上に努めながら、KISTEC で展開していく評価技術センター機能の構築に向けた取り組みを行っている。また、新たな試験方法の提供に向けた取り組みや共同研究を通じた新規 ISO/JIS の作成などへの取組を続けている。

1. 2019 年度の研究目的

プロジェクト 15 年目となる 2019 年度は、以下の各項目について、検討を行った。

(1) KISTEC 機器の共用化(受託試験)と ISO 17025 改訂に伴う試験室運営

ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)は、試験所及び校正機関がある試験や校正等を実施する能力があるとして認められる認定を受けるための規格である。我々は以前より、抗菌分野の中で、繊維状製品の抗菌性能評価試験方法である JIS L 1902 について、ISO/IEC 17025 の認定を取得し、抗菌試験の提供を行っている。一方、抗菌分野に関しては、平板上製品の抗菌性能評価方法である JIS Z 2801 という規格についても、ISO/IEC 17025 の認定取得が可能である。そこで、本年は JIS Z 2801 について、ISO/IEC 17025 の取得を行うと共に、2017 年の ISO/IEC 17025 の大幅な改訂を受けて、2017 年版に適合した運用を開始し、再認定の審査を受けることで、ISO/IEC 17025 を継続して取得することを目的とした活動を行った。

地域イノベーション戦略支援プログラムでは、KISTEC 機器の共用化として、KISTEC 保有の機器を用いた抗菌・抗ウイルス性能評価試験方法の確立と提供により、県内外や国内外の多くの企業や研究機関の研究開発を推進することを目的として活動を行ってきた。また、微生物を取り扱う試験の為、KISTEC 研究員が各種作業を代行して行いながら活動を行った。今年度についても、地域イノベーション戦略支援プログラム終了後も引き続いて、抗菌・抗ウイルス性能評価試験の提供を行うことを目的として活動を行った。

また、試験品の形状によっては、通常の JIS/ISO では対応できない試験品が多くあることから、オーダーメイドの性能評価試験方法を作成し、試験を行った。その他、空気

清浄機等を用いた試験のために整備したグローブボックスを用いた試験やそれを更に応用させた実環境中のウイルス含有飛沫の付着状況を想定した試験方法の提供も開始した。

(2) 防藻性能評価試験方法の JIS 化に向けた取り組み

我々は 2018 年度より、光触媒加工品を用いた防藻性能評価方法である ISO 19635 を国内規格である JIS として制定するための基礎検討を行っている。また、本テーマは、光触媒工業会との共同研究及び経済産業省「平成 31 年度戦略的国際標準化加速事業：産業基盤分野に係る国際標準開発活動 光触媒の防藻性能試験法に関する JIS 開発」として、光触媒工業会より委託を受けて推進した。具体的な内容として、防藻性能試験方法素案のブラッシュアップ、防藻剤併用の光触媒加工品による防藻性能評価試験、光触媒加工品が実際の環境下でどの程度の防藻性能を発揮するかの実証試験を行った。

(3) 新規機能性物質の探索と抗ウイルス性能

昨年度、銅化合物や銀化合物以外で、高い抗菌・抗ウイルス活性を持つ金属化合物の探索を行い、三酸化モリブデン(MoO_3)に高い抗ウイルス活性があることを見出しており、酸化モリブデン担持酸化チタン(Mo/TiO_2)を作製し、高い抗ウイルス性能を持つ可視光応答形光触媒の作製に成功している。今年度は、 MoO_3 が持つ高い抗ウイルス性の発生メカニズムの探索について、検討を行った。

2. 2019 年度の研究成果

以下に挙げるのは、2019 年度の具体的な研究成果であり、それぞれの項目について順調な成果を上げることが出来た。

(1) KISTEC 機器の共用化(受託試験)と ISO 17025 改訂に伴う試験室運営

2017 年の ISO/IEC 17025 の改訂内容として、①文章の構成、②他の関連企画との整合性、③要求事項の記載方法、④リスクと公平性及び⑤その他として不確かさやトレーサビリティの徹底、などが挙げられる。また、ISO/IEC 17025 の改訂後は速やかに、移行作業を完了する必要があるため、我々は各規程の見直し等の作業により新しい ISO/IEC 17025 に対応した運営を開始した。また、再認定審査に関しても、対応し再認定を取得していた。このように認定を維持した ISO/IEC 17025 をベースとして、以下の KISTEC 機器の共用化について、活動を進めた。

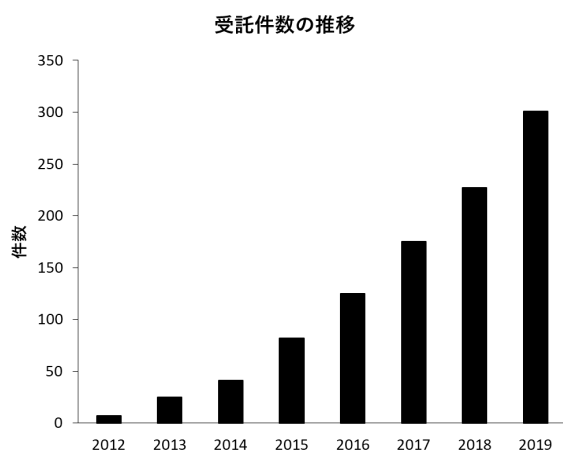


図 1. 年度毎の受託件数の推移

図 1 に示すように、KISTEC 機器の共用化として行った依頼件数(のべ試験数ではないことに注意)は 300 件を超えることとなった。これは、昨年度を大幅に超える依頼数であったが、国内外における新型コロナウイルスの流行によることも影響していると考えられる。

試験の対象となった抗菌・抗ウイルス加工品については、昨年度に引き続き、可視光応答形光触媒を用いた加工品による抗ウイルス性能評価が最も多かった。それに続いて、光触媒加工品以外の抗ウイルス加工品を用いて、抗バクテリオファージ性能評価が多い傾向であった。バクテリオファージは光触媒加工品の抗ウイルス性能評価方法でモデルウイルスとして使用されている宿主を大腸菌とするウイルスであり、簡便な方法で性能評価を行うことが可能となっている。そのため、インフルエンザウイルスやネコカリシウイルス(ノロウイルス代替)を用いる前の試験として利用されたと考えられる。また、その他、グローブボックスを用いたウイルス噴霧試験や花粉アレルギーを標的とした試験等の応用試験も行った。今後、取り扱う微生物の種類の拡充、新規評価方法の開発などにより、更に多くのニーズに合った試験を提供できるように活動を続けていく予定である。

(2) 防藻性能評価方法の JIS 化に向けた取り組み

光触媒による防藻性能評価試験として、ISO 19635 が 2016 年に制定されており、その JIS 化に向けた取り組みを

行っている。その中で、本年度は防藻剤を併用した光触媒加工品による ISO 19635 試験及び防藻性能実証試験を行った。

表 1. ISO 19635 試験による防藻活性値

(%)	防藻剤無し	防藻剤1併用	防藻剤2併用	防藻剤3併用
24 時間	光触媒加工品	光触媒加工品	光触媒加工品	光触媒加工品
0.0 mW/cm ²	-15.7	-10.8	-1.9	-9.4
1.0 mW/cm ²	100	96.6	99.1	101.6

防藻剤を併用した ISO 19635 試験の結果を表 1 に示すが、24 時間暗所の条件下では防藻剤の有無に関わらず、防藻活性は得られなかったが、1.0 mW/cm² で 24 時間の紫外光照射を行った群では、高い防藻活性が得られた。また、紫外光照射を行った群についても、防藻剤併用の効果は認められなかった。ISO 19635 では、葉緑素の吸光度から防藻活性を計算する方法であることから、防藻剤による防藻メカニズムが葉緑素の吸光度に影響を与えない場合があるため、暗所下における防藻活性が認められていない可能性が示唆された。

防藻性能実証試験では、昨年度末に設置した試験品の状況をモニタリングすることで確認を行った。設置後半年後の状況を図 2 に示す。



図 2. 防藻性能実証試験の確認

図 2 に明らかなように、一部の試験片にのみ緑色の藻類の増殖が認められている。この試験片は光触媒未加工の親水処理試験片であり、親水処理による水分の保持とそれに伴う汚れ等の付着が藻類の増殖に有意な状況を作り出したと思われる。一方で、光触媒加工試験片及び親水処理未処理試験片には藻類の付着が認められなかった。親水処理未処理加工試験片では水分等の保持が足りず、光触媒加工試験片では、親水性があったとしても光触媒による防汚効果が藻類の増殖を抑制したと考えられる。

(3) 新規機能性物質の探索と抗ウイルス性能

MoO₃ の抗ウイルス活性機構を検討するために、二酸化モリブデン(MoO₂)や酸化タングステン(WO₃)による抗ウイルス活性と比較試験を行った。抗ウイルス活性の確認はバクテリオファージ、インフルエンザウイルス、ネコカリシウイルスを用いて行った。

その結果、MoO₃ の抗ウイルス活性は、ガラスに担持し

た状態だけではなく、粉末を4時間浸して、その成分を抽出した液についても高い抗ウイルス活性が得られることが明らかとなった(図3)。そこで、その抽出液の詳細について、更に検討を行った結果、水素イオンや MoO_4^{2-} などのイオン成分が高い抗ウイルス活性を発揮する可能性があることを明らかとした。

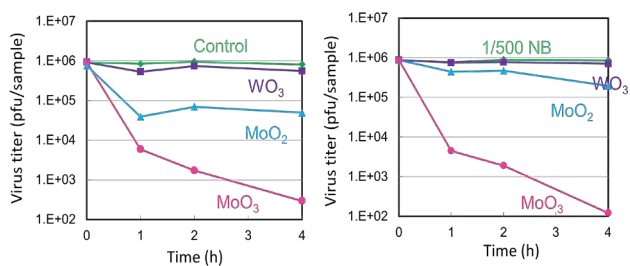


図3. バクテリオファージ Qβに対する抗ウイルス活性
 左図：ガラスに担持した材料の抗ウイルス活性、
 右図：1/500NB で粉末を抽出した液の抗ウイルス活性

KISTEC 機器の共用化と ISO 17025 改正に伴う試験室運営

永井 武、砂田 香矢乃、畑山 靖佳、石黒 斉

1. はじめに

我々は、地域イノベーション戦略支援プログラム終了後も、引き続き、「KISTEC 機器の共用化」として、KISTEC が保有する機器を用いて、数多くの抗菌・抗ウイルス研究開発支援を行っている。特に、病原性微生物を使用することから、KISTEC 研究員が評価技術サービスの提供を行っている。昨年度は、ウイルス噴霧試験の提供を開始しており、今後さらに新しい評価方法を提供するべく、活動を行っている。このような、評価技術サービスの品質や技量を維持向上させていくことが非常に重要であることから、我々は ISO/IEC 17025(JIS Q 17025)を取得し、認定試験所としての活動を行っている。

ISO/IEC 17025(JIS Q 17025)とは、「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」として、特定の試験や校正業務を行う機関がその能力、公平性及び一貫した運営を遂行するための規格である。これまで ISO/IEC 17025:2005 として、運用がされてきていた本規格であり、この規格について、製品技術基盤機構では抗菌分野の認定が行われている。我々を始め、幾つかの試験機関、企業はこの抗菌分野において試験所としての能力の認定を受けながら、抗菌試験を行っている、更に、光触媒工業会(PIAJ)や(一社)抗菌製品技術協議会(SIAA)等は、その試験所認定により試験の技量や運営の確認をすることで、各社による PIAJ マークや SIAA マークの取得に向けた試験データの提供を許可している。このように、ISO/IEC 17025 は試験所にとって、重要な規格であるが、これまでその運用規格は 2005 年に制定されたものが用いられてきた。一方で近年、国内外の状況は 2005 年から大きく変わっており、現在の状況に合わせた新しい改訂版の作成が重要となった。その結果、2017 年 11 月 30 日にその内容を大幅に変更し、近年の状況に合わせた改訂版(ISO/IEC 17025:2017)が制定された。

ISO/IEC 17025 は国際間における試験報告書や校正証明書の相互認証としても用いられており、この改訂により、速やかに 2017 年版の ISO/IEC 17025 への移行が必要となった。更に、本邦においてもその対応規格である JIS Q 17025 の改訂が進められ、JIS Q 17025:2018 として、新しい改訂版が制定、新たな規格に対応した管理体制を整えることで、改めて試験所として ISO 17025 の認定機関となる必要がある。

本報告では ISO/IEC 17025 の重要な改訂の概要を知っていただくと共に、2019 年度の KISTEC 機器の共有化の状況について報告する。

2. ISO/IEC 17025:2017 で新たに規定された項目と KISTEC 機器共用化の取り組み

2. 1 ISO/IEC 17025 の重要な改訂について

ISO/IEC 17025 の制定から 10 年後の 2005 年に、定期見直しが行われ、主に技術的要求事項に関して見直しが必要であることが提案され、そこから、全体の見直しを行うこととなった。改訂の必要性として、以下のような意見があった。

- ・ いくつかの引用規格が現存していない、もしくは最新版ではない
- ・ 用語の定義が古く、混乱を生じている。
- ・ 規範的要求が多く、パフォーマンス及びプロセスである他の最新国際規格と同調していない。
- ・ コンピュータによる電子的な管理を取り込むべき

そこで、他の関連規格と整合性を図り、より実用的になるよう、ISO/IEC 17025 の改定が行われた。主な改定点を以下に示す。

① 文書の構成

文書の構成は、旧版「4 項：品質全般、5 項：技術全般」から、新版「4 一般要求事項、5 組織構成、6 資源、7 プロセス、8 マネジメントシステム」に変更された。また、企業及び法人として、ISO 9001 / JIS Q 9001 (品質マネジメントシステム) に適合している組織は、マネジメントシステム (4 一般要求事項、5 組織構成に関する要求事項、6 資源に関する要求事項、7 プロセスに関する要求事項) の項目を ISO 9001 / JIS Q 9001 で運用することができるようになった (選択肢 B)。当試験所は、ISO 9001 / JIS Q 9001 の認定を受けていないため、選択肢 A (ISO/IEC 17025 の通り) を採用する。

② 他の関連規格との整合性

他の国際規格と整合性をはかるため、随所に要求事項が引用されている。旧 17000 シリーズ (1 公平性、2 機密保持、3 苦情 5 マネジメントシステム) は現在、ISO/CASCO 内部文書 (QS-CAS-PROC 33) に組み込まれており、ISO/IEC 17025 の新版にもそのまま盛り込まれている。また、4.1 公平性及び 4.2 機密保持は、ISO/CASCO の強制要求事項として、独立した項目が新設された。

③ 要求事項

要求事項内容は、旧版のような細かい規範的な書き下し文 (～しなければならない、～すべきである) ではなく、

各試験所及び校正機関が独自の判断で要求事項を満たせるよう、パフォーマンススペースの書き方となっている。その根底にある理念は、常に各試験所及び校正機関が自ら、「リスク」を考慮しながらマネジメントシステムを構築し、適切に PDCA サイクルを回していくことにある。

④ リスクと公平性

試験所は、常にリスクの同定及び排除を徹底すること、また、公平性や機密保持を維持していくことを、より厳密に要求されている。

⑤ その他

品質マニュアル及び試験手順書に関しては、多くの試験所で、規格の条文をそのまま引用しながら作成していたため、作成義務がなくなった。ただし、必要に応じて作成しても良い。手順書を作成しないときは、登録 JIS 規格を参照すればよい。「最高経営層」の呼称が、「ラボラトリマネジメント」となった。「品質管理者」、「技術管理者」などの呼称も使用する必要性がなくなった（同等の資格者の設置は必要である。）不確かさやトレーサビリティの徹底が、より厳密に要求されている。

我々はこれらの改訂ポイントについて、適切な対応を取ること、昨年度に行われた ISO 17025 の再認定審査に対応し、無事に認定を受けることが出来た。

2. 2 2019 年度 KISTEC 機器の共有化の状況

図 1 に各年度の受託件数の推移を示す。

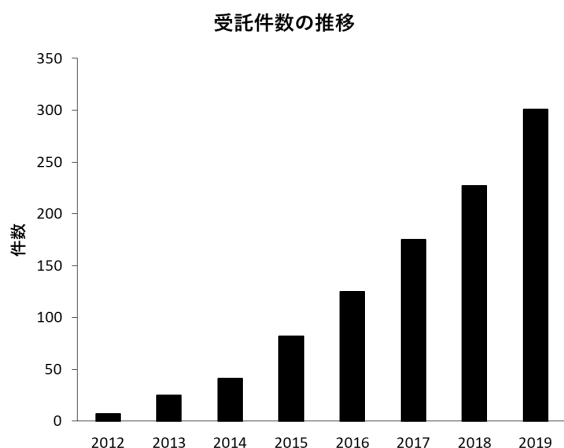


図 1. 年度毎の受託件数の推移

図 1 を見て明らかなように、試験数は毎年度増加の一步をたどっており、非常に高い関心をもって、抗菌・抗ウイルス加工製品の研究開発が強く推進されていることがわかる。2019 年度は 300 件を超える件数であった。このように、抗菌・抗ウイルス加工品の製品開発が国内外で非常に精力的に進められていると考えられる。また、2 月に急激な受託依頼、相談件数の増加が認められた。このことは、昨年より世界的な問題となっている新型コロナウイルスの流行も影響している可能性が示唆された。

光触媒加工品の中では、昨年度と同様に可視光応答形光触媒加工品が圧倒的に多く、また抗バクテリオファージ、抗ウイルスの依頼が非常に多い傾向にあった。それと同時に、PIAJ マークの相談も増えてきており、今後は、PIAJ マーク認証を受け、確実な抗菌・抗ウイルス性能を持つ加工品が市場を活性化させていくことが期待できる。

更に、PIAJ の認証取得を始め、光触媒に関する相談に関しては、以前より KISTEC 川崎技術支援部と共に光触媒総合サポートを展開している。2019 年度についても、抗菌・抗ウイルス評価と共に空気浄化に関する評価を考えた製品開発を推進している企業や研究団体からの相談に対しては、適時川崎技術支援部への連絡を行い、スムーズな試験提供に向けて取り組みを行った。

光触媒以外の加工品による抗菌加工品については、SIAA による SIAA マーク取得の相談件数が増えている。また、取得は行わないが、SIAA マーク認証取得と同様の試験を行いたいという相談も増えている。

試験項目については、通常の JIS や ISO 規格試験のみならず、応用的な性能評価試験の相談、依頼が多くなっている。その中でも、2019 年度は噴霧試験、防藻試験、花粉や花粉アレルギーを用いた試験、液体加工品を用いた試験の相談が多くなってきた。

新規試験方法に関しては、2019 年度にグローブボックスを用いた噴霧試験の提供から、その方法を応用させた飛沫等の付着を想定した平板状加工品に対する抗ウイルス試験方法や我々が主体となって進めてきた実環境を想定した抗菌試験方法(ISO 22551:2020)の提供整備を進めた。その他、相談内容によっては、依頼者と共にオーダーメイドの試験仕様を組み立てながら、工夫を施した性能評価試験を行う必要があったが、十分な打ち合わせを行うことで、応用的な性能評価を行い、好評を得ることが出来た。

3. 今後の展望

以上、ISO/IEC 17025 の認定と試験機関の関係や改訂された ISO/IEC 17025:2017 のポイントについて概要を説明すると共に、2019 年度の KISTEC 機器の共有化の状況について概要の報告を行った。

本報告を作成している時点では、いまだに新型コロナウイルスが世界中で猛威を振るっている状況が続いている国内外ではワクチン開発や診断方法の迅速化等、医学薬学的なアプローチでの研究開発が強力に推進されている。一方で、感染リスクの低減という観点から、消毒剤やマスクの安定供給といった国内外の経済的なアプローチ、ニュースでも度々取り上げられるような抗ウイルス性能を持つマスク、医薬品としてではない抗ウイルス液剤の開発等の工学的なアプローチでの研究開発も大変重要である。これらの研究開発を行うためには、抗ウイルス加工製品の確かな性能評価試験を提供することが重要と考えており、我々は今後も更に高品質で的確な抗ウイルス性能評価試験を提供していけるように整備を進めていく。

また残念ながら、我々は試験設備の関係から新型コロナウイルスを用いた性能評価試験の提供を行うことは出来

ないが、一般的に入手可能なコロナウイルスについては、我々が所有している試験設備での対応が可能である。そこで、現在一般的に入手可能なコロナウイルスを用いた性能評価試験の提供に向けて取り組みを開始している。今後、性能評価試験を提供する体制が整い次第、皆様へ提供する予定であり、是非多くのご利用を頂きながら、新しい抗ウイルス加工製品の開発につなげていただきたいと考えている。

その他、これまでの試験に関する相談から、各規格で用いられる微生物だけではなく、使用箇所や標的を想定して、個別に性能評価試験を行っていくことが重要という市場ニーズが明らかとなっている。その為、様々な微生物を対象とした相談（例えば、O-157、コクサッキーウイルス、カビ、レジオネラ等）に対応できる体制の構築についても、取り組みを開始していきたいと考えている。

【参考文献】

1. ISO/IEC 17025: 2017. M. Ohtsu, *Optoelectronics*, **10**, 147 (1995).
2. ISO/IEC 17025:2017 試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項. 要求事項の解説. ISO/IEC 17025 対応 WG 監修. 藤間一郎, 大高広明 編著. 日本規格協会, 2018.

防藻性能評価試験方法の JIS 化に向けた取り組み

石黒 齊、永井 武、砂田 香矢乃

1. はじめに

光触媒反応による強い酸化力は有機物の分解や超親水性を発揮することで、空気浄化、水浄化、防汚、防曇、抗菌、抗ウイルス、抗かび等の様々な機能を発揮することから、数多くの光触媒加工製品が市場に出てきている。更に、従来の紫外光応答形光触媒に加えて、可視光応答形光触媒や暗所下における作用も発揮できるようなハイブリッドタイプの加工製品の開発が進められてきた。それらの開発と共に、製品の性能評価を進めるための ISO や JIS 規格などの標準化も進められてきた(表 1)。

表1. 光触媒性能評価試験法のJIS/ISO規格

評価分類	紫外光応答型		可視光応答型	
	JIS	ISO	JIS	ISO
セルフクリーニング	JIS R 1703-1	ISO 27448	JIS R 1753	ISO 19810
	JIS R 1703-2	ISO 10678	-	-
	-	ISO 21066	-	-
空気浄化	JIS R 1701-1	ISO 22197-1	JIS R 1751-1	ISO 17168-1
	JIS R 1701-2	ISO 22197-2	JIS R 1751-2	ISO 17168-2
	JIS R 1701-3	ISO 22197-3	JIS R 1751-3	ISO 17168-3
	JIS R 1701-4	ISO 22197-4	JIS R 1751-4	ISO 17168-4
	JIS R 1701-5	ISO 22197-5	JIS R 1751-5	ISO 17168-5
	-	-	JIS R 1751-6	ISO 18560-1
水浄化	JIS R 1704	ISO 10676	-	-
	JIS R 1711	-	-	-
酸化反応活性	JIS R 1708	ISO 19722	-	-
	-	ISO 22601	-	-
完全分解	-	-	JIS R 1757	ISO 19652
抗菌	JIS R 1702	ISO 27447	JIS R 1752	ISO 17094
	-	-	-	ISO 22551
抗カビ	JIS R 1705	ISO 13125	-	-
防藻	-	ISO 19635	-	-
抗ウイルス	JIS R 1706	ISO 18061	JIS R 1756	ISO 18071
	JIS R 1709	ISO 10677	JIS R 1750	ISO 14605
標準光源	-	-	-	AWI 24448

これらの性能評価試験の利用により、さらに研究開発が盛んにおこなわれている。更に、2020 年には実環境を想定した抗菌試験方法として、ISO 22551 が制定され、全世界で急速に普及が進んでいる LED を用いるための標準光源の規格の作成が始まるなど、より実環境に近い条件下での性能評価が重要である。

藻類による住環境の景観の悪化は、現在非常に大きな問題となっている。藻類に対する光触媒性能評価については、ISO 19635 が制定されているが、国内規格である JIS については、いまだ制定されていない。そのため、国内状況も加味した JIS の制定が非常に重要である。

本報告では、昨年度より開始されている光触媒工業会との共同研究及び光触媒工業会が平成 30 年度より経済産業

省から委託事業として受けている「戦略的国際標準化加速事業：産業基盤分野に係る国際標準開発活動 光触媒の防藻性能試験法に関する JIS 開発」として、取り組んだ成果の報告を行う。

2. 実験と結果

2. 1 2018 年度 of 取組概要

2. 1. 1 ISO 19635 試験

2018 年度は ISO 19635 の JIS 化に向けて、ISO 19635 の試験手順を実際に行うことで、JIS 化に向けて注意すべきことや国内の状況に合わせる方法の検討を行った。試験としては、ISO 19635 の制定時に仕様したものと同等の紫外光応答形加工光触媒ガラス板を用いて試験を行った。試験水準としては、表 2 に示すとおりである。

表2. 試験水準表

	0時間	24時間	
		0.0 mW/cm ²	1.0 mW/cm ²
未加工品	#1	#4	#10
	#2	#5	#11
	#3	#6	#12
光触媒加工品	-	#7	#13
	-	#8	#14
	-	#9	#15

この試験を行った結果、紫外光を照射した光触媒加工品に接種した藻類(クロレラ)に対する防藻活性を認めることが出来た。また、試験を行った結果、明らかとなった課題として、①培地組成が国内で容易に入手できるものと若干異なる、②試験液測定等の藻類の定量方法、その他幾つかの課題が明らかとなった。

2. 1. 2 防藻性能実証試験

光触媒による防藻性能実証試験として、海老名本部にある池周辺及び溝の口支所光触媒ミュージアム中庭に光触媒加工品及びその対照として未加工品を設置し、防藻性能を確認する試験を開始した。図 1 は昨年度に報告した実際の試験例である。このように設置した試験品の藻類付着状況を月に 1 度程度観測するとともに、温湿度、紫外光及び可視光量を測定し、藻類の付着状況について確認を開始している。



図 1. 防藻性能実証試験の実際

2. 2 2019 年度の取組概要

2. 2. 1 ISO 19635 試験

2019 年度については、光触媒と防藻剤の併用による性能評価の違いについて検討を行った。その結果、用いたものと同等の試験品を用いて、ISO 19635 試験を試みた。光照射条件としては 0 時間、24 時間で 1.0 mW/cm^2 の紫外光照射及び暗所下とした。その結果を表 3 に示す。24 時間

表3. ISO 19635試験による防藻活性値

(%)	防藻剤無し	防藻剤1併用	防藻剤2併用	防藻剤3併用
24 時間	光触媒加工品	光触媒加工品	光触媒加工品	光触媒加工品
0.0 mW/cm^2	-15.7	-10.8	-1.9	-9.4
1.0 mW/cm^2	100	96.6	99.1	101.6

暗所の群においては、防藻剤の併用の有無に関わらず、大きな防藻活性は見られなかった。一方で、紫外光照射を 24 時間行った群では、防藻剤の併用の有無に関わらず、大きな防藻活性が確認された。このことから、光触媒反応による防藻活性は防藻剤の有無に関わらず、十分に確認可能であることが明らかとなった。また、多くの防藻剤はそのメカニズムとして、藻類の増殖や生存に関わる伝達系を止めることにより発揮されることが知られている。そのため、その活性が現れるまでには時間が必要だった可能性が認められる。その他、ISO 19635 による防藻性能の評価方法はクロレラが持つ葉緑素を光触媒反応がどれだけ分解するかに依存することが挙げられる。仮に、暗所において、藻類の増殖が抑制されていたとしても、光触媒反応が進まないため、葉緑素が残存した状態を維持している可能性がある。その場合、防藻性能が発揮されていたとしても、ISO 19635 の検出方法では正確に、防藻性能を確認できていなかった可能性がある。本検討は ISO 19635 の JIS 制定に向けた取り組みであることから、防藻剤の併用効果を含めた規格化は現状では不要と考えられるが、留意しておく必要があると考えられる。

2. 2. 2 防藻性能実証試験

昨年度、開始した防藻性能試験の定期的な観測を行った。その結果、観測当初は、明確な汚れの確認は出来なかった

が、月を追うごとに汚れの付着が認められた。図 2 及び図 3 は 10 月末の時点での状況を示す。

図 2 及び 3 に示すように左より 3 番目、4 番目の親水性の

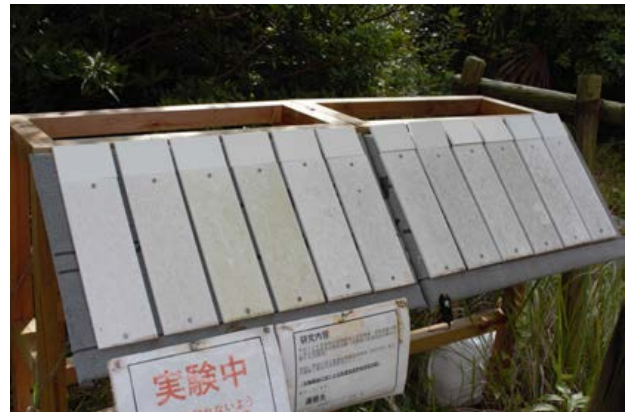


図 2. 開始から半年後の防藻性能実証試験の状況



図 3. 防藻性能実証試験の確認拡大図

処理を行った試験品に緑色が付着していることがわかる。一方で、左側 5 番目以降には光触媒を塗布しているが、明らかな緑色は認められない。このことから、光触媒加工品では藻類の付着が抑制された可能性がある。しかしながら、左寄り 1 番目、2 番目の親水処理及び光触媒加工を行わなかった試験品についても、強い緑色の変色はなかった。このため、親水性が高い場合、水分が保水され、また汚れ成分等の栄養分が保持されることで、藻類の増殖が活発に行われたと考えられる。光触媒加工品についても、親水性が高くなることは知られているが、超親水性の発揮により、基材表面の藻類の胞子、汚れや栄養分が洗い流される作用により、藻類の増殖が認められなかったと推測される。このことから、光触媒加工による防藻性能が発揮されていると考えられる。今後は、さらに実証試験を行い、その差を確認していくことが重要と考えられる。

3. 今後の展望

以上、ISO 19635 を基にした、JIS 化への取り組みについて報告を行った。現在、既に JIS 原案の作成が進められており、ISO 19635 では規定されていないような内容を含めた、試験従事者、試験機関が使用しやすい JIS の制定に向

けて取り組みをつつけていく予定である。また、我々は ISO 19635 を参考にした防藻性能評価試験の提供を開始しているが、上記に記載したように、JIS が制定されることにより、JIS 準拠として防藻性能評価試験の提供も可能になると考えている。また、国内の多くの他試験機関においても、JIS が普及していくことで、より国内における防藻加工品の研究開発が進むことを期待する。

【謝辞】

本研究は、光触媒工業会との共同研究及び光触媒工業会が経済産業省委託事業「度戦略的国際標準化加速事業：産業基盤分野に係る国際標準開発活動 光触媒の防藻性能試験法に関する JIS 開発」として、一般財団法人日本規格協会から再委託を受け、取り組んだ一環として行った。

可視光下でのモリブデン酸化物の抗ウイルス活性に関する研究

砂田 香矢乃、畑山 靖佳、永井 武、石黒 斉

1. はじめに

昨年度においては、銅化合物や銀化合物以外の金属化合物の中に、抗菌・抗ウイルス活性が高い化合物が見出せないかについて検討するために、金属酸化物を対象に、抗ウイルス活性評価を行った。すなわち、水に溶解しない固体の金属酸化物である Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CeO_2 、 MoO_3 、 SnO_2 、 NiO 、 ZnO の7種の酸化物の抗ウイルス活性について、バクテリオファージを対象に調べたところ、三酸化モリブデン(MoO_3)に高い抗ウイルス活性があることを見出した(図1)。

また、その知見をもとに、酸化チタンに酸化モリブデンを担持し、高い抗ウイルス活性をもつ新規の可視光応答型光触媒材料(以下、 Mo/TiO_2 と記載する)を作製した(図2)。

本報告では、高い抗ウイルス活性をもつことを見出した

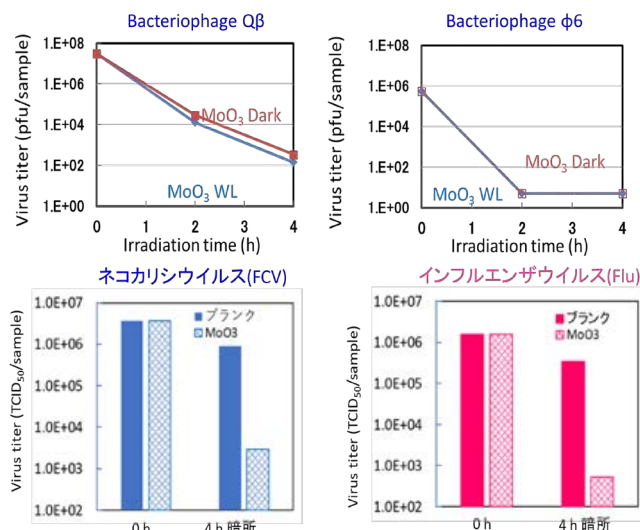


図1. MoO_3 の抗ウイルス活性(左上: バクテリオファージ Qβ に対して、右上: バクテリオファージ φ6 に対して、左下: ネコカリシウイルスに対して、下: インフルエンザウイルスに対して)

MoO_3 が、どのようにその抗ウイルス活性を発揮するかを明らかにするために、二酸化モリブデン(MoO_2)や酸化タングステン(WO_3)の抗ウイルス活性と比較しながら検討を行った。また、酸化チタンに酸化モリブデンを担持して作製した新規の可視光応答型光触媒材料(Mo/TiO_2)の物性とその抗ウイルス活性との関係性についても報告する。

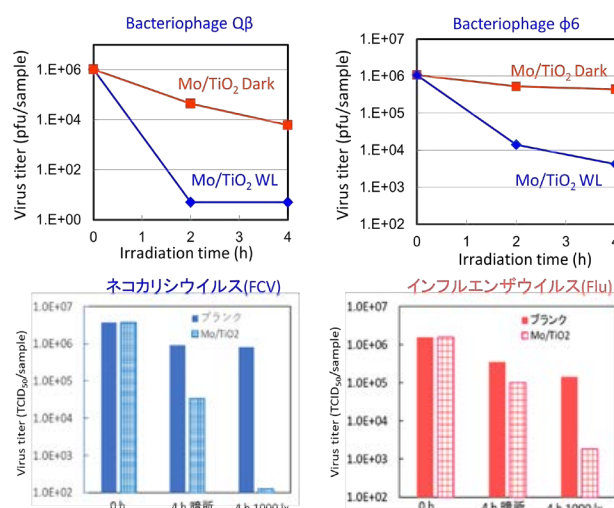


図2. Mo/TiO_2 の抗ウイルス活性(左上: バクテリオファージ Qβ に対して、右上: バクテリオファージ φ6 に対して、左下: ネコカリシウイルスに対して、下: インフルエンザウイルスに対して)

2. 実験と結果

2. 1. 金属酸化物の抗ウイルス活性評価方法

抗ウイルス活性評価は、 MoO_3 、 MoO_2 、 WO_3 など、それぞれの粉末を 25 mm×25 mm のガラスに 6 μmol の量を担持し、抗ウイルス活性評価を行った。活性評価は、基本的には JIS R 1756 にそって行い、バクテリオファージ Qβ (NBRC20012、宿主大腸菌(NBRC106373))とバクテリオファージ φ6 (NBRC105899、宿主菌(NBRC14084))、並びにネコカリシウイルス F-9 株(ATCC VR-782、宿主:CRFK 細胞(ATCC CCL-94))、インフルエンザウイルス (H1N1) A/PR/8/34 株(ATCC VR-1469、宿主:MDCK 細胞(ATCC CCL-34))を対象に行った。ネコカリシウイルスやインフルエンザウイルスを対象にした試験では、その感染価は、TCID₅₀ として求めた。

Mo/TiO_2 の抗ウイルス活性は、暗所と光照射下で行い、光照射は、白色蛍光灯を用いて、Type B (N169:380nm 以下の波長をカット)のフィルター下、1000 lx の照度で行った。

MoO_3 の高い抗ウイルス活性のメカニズムを明らかにするために、粉末を 1/500NB に 4 時間、浸漬し、その後、粉末を除去し、その抽出液の抗ウイルス活性についても評価した。

2. 2. MoO₃の抗ウイルス活性

図1に示したように、MoO₃は、エンベロープがあるウイルスに対しても、エンベロープがないウイルスに対しても、高い抗ウイルス活性を示す。特に、インフルエンザウイルスのようなエンベロープを持つウイルスに対して、より高い抗ウイルス活性を示す特徴をもっている。

このようなMoO₃の高い抗ウイルス活性は、どのようにもたらされるのかを調べるために、まず、MoO₂やWO₃の抗ウイルス活性と比較を行い、バクテリオファージQβを対象とした場合の結果を図3に示した。

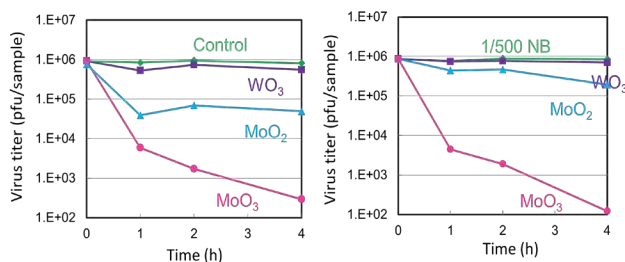


図3. バクテリオファージQβに対する抗ウイルス活性
左図：ガラスに担持した材料の抗ウイルス活性、
右図：1/500NBで粉末を抽出した液の抗ウイルス活性

図3の左図は、粉末をガラスに担持したサンプルの抗ウイルス活性を示しており、MoO₃は、WO₃やMoO₂に比較しても高い抗ウイルス活性をもち、また、モリブデン酸化物と比較した場合、酸化数が高いMoO₃の方が、MoO₂より高い抗ウイルス活性を示すことが明らかとなった。一方で、右図は、それぞれの粉末を1/500NBで4時間浸漬後の抽出液にバクテリオファージQβを添加した場合の抗ウイルス活性を示している。MoO₃に関しては、ガラスに担持した場合と抽出液の場合が、同様の抗ウイルス活性を示していることから、MoO₃の抗ウイルス活性は、粉体から抽出される成分によって、もたらされていることが示唆された。この抽出液のpHは、約3.0であったことと、抽出液のICPによる分析で、MoO₂より20倍高いMo成分が観察されたことから、水素イオンとMoO₄²⁻などのイオン成分が、高い抗ウイルス活性をもたらすのではないかと、という可能性が考えられた。

2. 3. 可視光応答型光触媒の抗ウイルス活性

高い抗ウイルス活性をもつMoO₃を利用して、可視光応答型光触媒が作製できないかと、酸化チタンとモリブデン酸化物を組み合わせた材料(Mo/TiO₂)を調製したところ、図2に示した通り、暗所下よりも可視光照射下で抗ウイルス活性が増加し、抗ウイルス活性をもつ新規の可視光応答型光触媒が作製できた。

このMo/TiO₂の材料について、紫外光・可視光の吸収測定や、SEM観察を行った結果を図4に示した。

紫外光・可視光吸収の測定結果から、400 nm～500 nmにかけてベースの酸化チタンより大きな吸収がみられ、確かに可視光を吸収できていることが明らかとなり、可視光に

応答することができる材料であることが示された。また、SEM観察からは、モリブデンを担持した酸化チタンは、50 nm～200 nm くらいの粒径をもつ粉末であることもわかった。

さらに、Mo/TiO₂材料において、酸化チタンにモリブデンはどのような形で担持されているかを明らかにするために、XPS分析を行った(図4右)。酸化チタンに担持されたモリブデンは、モリブデン金属やモリブデンイオンの形ではなく、酸化物の形で担持されており、MoO₂よりは、MoO₃の形で担持されていることが明らかとなった。

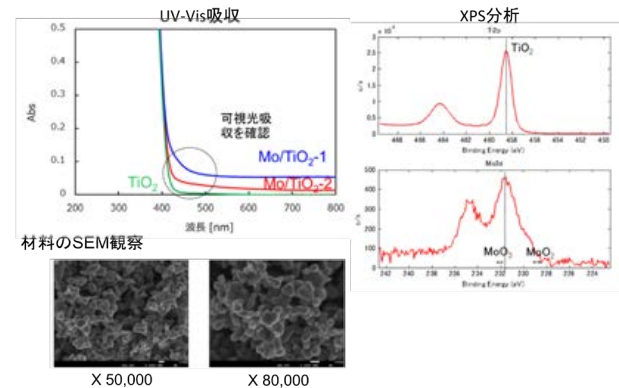


図4. 可視光応答型光触媒 Mo/TiO₂の物性評価
左上図：紫外光・可視光吸収、左下図：SEM観察写真
右図：XPSによる材料表面分析

3. 考察及び今後の展望

以上、高い抗ウイルス活性があることを見出した酸化モリブデン(MoO₃)について、その活性のメカニズムの一端を示した。今後も、MoO₃のタンパク変性の性能を評価するなど、種々の側面からMoO₃の抗ウイルス活性について明らかにしていきたいと考えている。

次に、モリブデン酸化物と酸化チタンを組み合わせた可視光応答型光触媒材料(Mo/TiO₂)の材料物性について調べたところ、確かに可視光吸収が観察され、抗ウイルス活性をもつ新規の可視光応答型光触媒であることが示せたと考えている。今後は、これらのデータを元に、モリブデン酸化物と酸化チタンの量比を変化させるなど、種々のMo/TiO₂材料を作製し、より可視光応答性の高い材料を探していきたいと考えている。

さらに、現在、新型コロナウイルスによるパンデミックから、日常空間で感染リスクを低減できる材料が求められている。そのためには、JISやISOの規格に準じた評価方法だけでなく、日常空間すなわち実環境で真に抗ウイルス活性をもつことを示すことが重要であると考えている。ウイルス噴霧空間でモリブデン酸化物がもつ抗ウイルス活性を評価するなど、真に高い抗ウイルス活性をもつ材料の創製を目指していければと思っている。

本研究は、科研費(JSPS JP17K00633)のサポートによって行った。ここに、感謝申し上げます。

【参考文献】

1. M. Minoshima, H. Ishiguro, K. Hashimoto, K. Sunada, *et al.*, *J. Haz. Mat.*, **2016**, 312, 1-7.
2. T. Matsumoto, K. Sunada, T. Nagai, H. Ishiguro, A. Nakajima *et al.*, *J. Haz. Mat.*, **2019**, 378, 120610.

業 績

【原著論文】

1. Yasui M, Kawahara T, Izumi K, Yao M, Ishiguro Y, Ishiguro H, Uemura H, Miyoshi Y. Androgen receptor mRNA expression is a predictor for recurrence-free survival in non-muscle invasive bladder cancer. BMC cancer. 19:331, 2019.
2. Kato C, Shiohara M, Sunada K, Isobe T, Yamaguchi A, Matsushita S, Ishiguro H, Miyauchi M, Nakajima A. Decomposition of 2-naphthol in water and antibacterial property by NiO and CeOx modified TiO₂ in the dark or under visible light. J. Ceram. Soc. Jpn. 127:688-695, 2019.
3. Matsumoto T, Sunada K, Isobe T, Matsushita S, Ishiguro H, Nagai T, Nakajima A. Preparation of hydrophobic La₂Mo₂O₉ ceramics with antibacterial and antiviral properties. J. Hazardous Mater. 378:120610, 2019.
4. Motomura H, Ozaki A, Tamori S, Nozaki Y, Takasawa R, Sasaki K, Ishiguro H, Miyagi Y, Nagasihima Y, Tanuma S, Ohno S, Akimoto K. Correlation between GLO 1 and PKCλ contributes to prediction for poor clinical outcome at late stage of breast cancer. 第78回日本癌学会学術総会. 2019.9.28. 京都.
5. Ishiguro H. Mutual recognition accreditation. The Committee of Asian Standardization for Photocatalytic Materials and Products. (CASP2019). 2019.11.23. 仁川 (韓国).
6. Sunada K, Hatayama Y, Nagai T, Nakajima A, Ishiguro H. Antiviral activity of molybdenum oxide grafted on TiO₂ under visible light irradiation. The 3rd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis. 2019.11.29. 東京.

【総説】

1. 落合 剛, 石黒 斉, 砂田 香矢乃, 永井 武, 青木 大輔, 阿久津 康久. 最先端の研究現場から～(地独)神奈川県立産業技術総合研究所(KISTEC)における材料から製品までの光触媒評価総合サポート～. 電気化学. 87(Winter):356-357, 2019.
7. 畑山 靖佳, 西 真由子, 立石 健祐, 永井 武, 石黒 斉, 山本 哲哉, 梁 明秀. ニューカッスル病ウイルス感染によるグリオーマ幹細胞の細胞障害性の検討. 第42回日本分子生物学会年会. 2019.12.3. 福岡.

【書籍】

1. 砂田 香矢乃. 光触媒による制御. 「最新の抗菌・防臭・空気室制御技術」第1章 第2節テクノシステム, 57-64, 2019.

【口頭発表】

1. Ishiguro H. Standardized tests for antimicrobial materials. 韓国セラミックス学会春季学術大会. 2019.4.12. 済州 (韓国).
2. Kato C, Shiohara M, Sunada K, Isobe T, Yamaguchi A, Matsushita S, Ishiguro H, Miyauchi M, Nakajima A. Decomposition of 2-naphthol in water and antibacterial property by NiO and CeOx modified TiO₂ in the dark or under visible light. The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13). 2019.10.29. 沖縄.
3. Matsumoto T, Nagai T, Sunada K, Isobe T, Matsushita S, Ishiguro H, Nakajima A. Preparation of hydrophobic La₂Mo₂O₉ ceramics with antibacterial and antiviral properties. The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13). 2019.10.31. 沖縄.
4. Motomura H, Ozaki A, Tamori S, Nozaki Y, Takasawa R, Sasaki K, Ishiguro H, Miyagi Y, Nagasihima Y, Tanuma S, Ohno S, Akimoto K. Correlation between GLO 1 and PKCλ contributes to prediction for poor clinical outcome at late stage of breast cancer. 第78回日本癌学会学術総会. 2019.9.28. 京都.
5. Ishiguro H. Mutual recognition accreditation. The Committee of Asian Standardization for Photocatalytic Materials and Products. (CASP2019). 2019.11.23. 仁川 (韓国).
6. Sunada K, Hatayama Y, Nagai T, Nakajima A, Ishiguro H. Antiviral activity of molybdenum oxide grafted on TiO₂ under visible light irradiation. The 3rd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis. 2019.11.29. 東京.
7. 畑山 靖佳, 西 真由子, 立石 健祐, 永井 武, 石黒 斉, 山本 哲哉, 梁 明秀. ニューカッスル病ウイルス感染によるグリオーマ幹細胞の細胞障害性の検討. 第42回日本分子生物学会年会. 2019.12.3. 福岡.
8. 石黒 斉. 光触媒の環境浄化機能の評価方法と KISTEC の支援体制. 光触媒工業会 2019 年度技術研究会. 2019.7.18. 東京.
9. 砂田 香矢乃, 畑山 靖佳, 永井 武, 中島 章, 石黒 斉. 可視光下でのモリブデン酸化物の抗ウイルス活性について. 防菌防黴学会 第46回年次大会. 2019.9.26. 大阪.
10. 石黒 斉. KISTEC における抗菌・抗ウイルス性能評価技術. KISTEC Innovation Hub 2019 in Ebina. 2019.10.31. 海老名.
11. 石黒 斉. 光触媒性能評価に関する JIS/ISO の状況と KISTEC における評価. KISTEC Innovation Hub 2019 in Mizonokuchi. 2019.11.7. 川崎.

【特許】

- (1) 国内特許出願 1 件

