

新しい抗菌消臭剤 酸化チタン光触媒と KIRARU

株式会社 京 絨

水 沢 広 平

1 抗菌 消臭 が必要な対称物質の近況

- 1-1、感染症関連； エボラ出血熱(1977)、大腸菌O-157(1982,1996)、エイズ(1983)、SARS(2002)、鳥インフルエンザ等、世界規模で新しく危険な感染症の出現。サルモネラ菌や腸炎ビブリオ等による食中毒。公共施設や病院内での「院内感染」で問題のMRSA(メチシリン耐性黄色ブドウ球菌)が怖い存在に。その他「薬剤 耐性菌」の続出。
- 1-2、環境破壊関連；工場廃水(六価クロム、トリハロメタン、等)、洗剤(ノルフェノール、オクチルフェノール)、環境ホルモン(有機スズ、エストロゲン等)による水汚染。排気ガス(Nox 等)の大気汚染。土壌汚染(ダイオキシン、トリクロエチレン等)。先進国の鉍毒、有機水銀問題など一部は解決に向かうも、環境破壊は地球的規模ではいっそう深刻な社会問題化。さらには食品、飲料水に対する消費者の不信不安も高まる一方である。
- 1-3、都市化等による住宅の高気密、高断熱化による問題、家具建材に含まれる揮発性有機化学物質等による室内汚染(VOC、シックハウス症候群、アトピー性皮膚炎流行等)の新たな問題。生活空間の中に快適さを求める声が大きくなり、健康や清潔に対する関心、が高まっている。清潔好きの国民性に加えて、若年層には潔癖症気味の傾向も。
- 1-4、社会が高齢化、新しい老人介護施設などが出現。生活臭(たばこ、トイレ、ゴミ箱、ペット、台所)、体臭(足や靴下、口臭、汗臭)、腐敗臭が、ますます問題となってゆく。
- 1-5、モノ余り時代、また中国等 後進諸国との大競争時代、日本企業には高付加価値等の新たな企業戦略が必要。たとえばアメニティ(快適)戦略のごとく感覚に訴え物売る；「通勤快速」(1987年レナウン)、「朝シャン」大ヒット等。

2 最近の抗菌 消臭剤の一般的動向

2-1抗菌グッズ、屋内や環境浄化の「抗菌」剤 関連(ここで抗菌＝細菌の増殖・生育・発生を抑制する事)

- (1)、1973年、「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」が制定された。1955年代の有機金属化合物抗菌剤を使った繊維の「サニタイズ」加工、病院で使う殺菌剤をそのまま衣料品に使用した「衛生加工」が出現し、「衣料公害」が起きていた。そのため現在まで17種の化学物質が規制されるようになった。しかしながらホルムアルデヒド処理は今でも行われており、又その後も安全が確認されずに新しい化学物質が使われつづけている。
- (2)、「建築物における衛生的環境の確保に関する法律」(いわゆるビル管理法) 関連省令の一部改正で、延べ面積3000㎡以上建築物におけるホルムアルデヒド濃度基準が0.08ppm以下と定められた。2003年4月1日施行。厚生労働省シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書(13年7月5日) 指針値等策定される。
- (3)、一般的な室内物品の殺菌、消毒(感染しないレベルまで細菌類を死滅させる)には、アルコール(エチル、イソプロピール)、次亜塩素酸、四級アンモニウム塩(塩化ベンゼトニウム、塩化ベンザルコニウム)、グルコン酸クロルヘキシジン、塩酸アルキルジアミエチルグリシン、が使われているが、長期の効果残留は望めない。
益々増大する薬剤による直接的被害；①発ガン性、②催奇形性、③皮膚アレルギー、④化学物質過敏症の増加、
- (4)、O-157等新しい感染症に有効な対処法が確立されているとはいえない。
- (5)、抗生物質の耐性菌は従来からの大問題、耐性菌と新しい薬剤開発とのイタチゴッコ、に出口が見つからない。
- (6)、現存の抗菌シート、抗菌カーテンなどでは、院内感染に有効性実証されていない。
- (7)、環境浄化対策用途の「抗菌剤」で基本的な問題は、微生物の栄養源が存在している時は効果がなく、汚染度がひどい時にも効果が無い事がある。ここで言う「抗菌剤」は、汚染度が低く栄養源のないきれいな所での抗菌を対象と

している。ですから医学用語としての「抗菌剤」と混同してはならない。つまり、抗菌ブーム等で云う「抗菌」なる言い方自体が曖昧なので、たとえば繊維では「SEKマーク」(制菌加工繊維製品認証基準)1989年制定、また「抗菌製品技術協議会」の自主基準制定(1998年)「SIAA」マーク、これらの普及活動を見たとき、重大な問題点は、①法的義務がない。②薬剤の表示義務がない。つまりは、SEKもSIAAも消費者の清潔志向を満足させる事が目的にすぎず、せいぜい衛生管理や環境整備という位置づけで、「薬事法」の対象外なのである。

(8)、「抗菌グッズ」の本質的問題点は、効果がある位だと危ないし、安全であれば効果がないという矛盾にある。その上、菌に弱く抗菌が必要とされる病人や高齢者子供は、化学物質にも弱い。

その中でも銀イオンが殺菌力の割には比較的人体に安全なので、消去法からして抗菌剤として永く大きい人気を博している。ところで銀イオンは、光、熱、塩素に弱い。この弱点を克服するべく、担体(たとえばシリカゲル)との組み合わせで開発が進み、只今では、抗菌スプレー、抗菌プラスチック等 数十種類が流通しヒット商品も出現。しかし薬害がないわけではない。

(9)、この分野で特筆すべきはキチン・キトサンである。キチンは手術用縫糸や人口皮膚として定着。抗ガン作用 整腸作用でサプリメントしても普及を始め、その優れた抗菌性能に加え、繊維に担持しても耐久性能があり、多様で急速な抗菌商品化が進んでいる。

(10)、安全性を売り物にして、笹、孟宗竹、山葵(ワサビ)カラシ、茶(カテキン)、ヒノキ精油等の自然抽出成分を紙や繊維に浸含したものが最近の流行。カテキンには抗ウイルス性、ヒノキ製油には催奇形性。それぞれに特徴がある。総じて安全だが有効期間が短く、耐熱性に欠ける。

(11)、従来の「抗菌ブーム、清潔ブーム」がもたらした弊害のまとめ。①薬害、②耐性菌、③免疫力の低下、④有害菌の増殖、⑤化学物質過敏症の増大、⑥化学物質による環境負荷環境汚染の増大。

2-2 家庭用消臭剤(またはそのメカニズム)。

(1)、1967年公害対策基本法、悪臭も公害と1971年悪臭防止法。しかしながら、「悪臭」の直接的な定義は規定されず、又、臭いと化学構造の関係一般則は見つかっていない。

(2)、感覚的消臭法;①**マスキング法**;臭いを消すのではなく臭気を隠蔽する。(強度の大きい匂いで小さな匂いを抑える)。②**中和法**(ジャスミン、ラベンダー精油やレモン精油等の香料は古来臭いの中和剤として機能)。いずれも悪臭に芳香を混合して芳香転換(変調)させるもの。この香に好嫌あり、人工的な香りは総じて好かれない。

(3)、でんぷん、コンスターチ類には、天然のナノチューブ構造(サイクロデキストリン)のものがあ、臭い成分をその中に吸着する。最近の消臭剤はこれが多い。欠点としてはアミンなどの高級脂肪酸には効果がない、それ自体細菌の餌なので、抗菌剤を混ぜる必要があること、使いすぎるとべとつく。効果が一時的限定的。

(4)、活性炭は種類も効果も多様であるが概していえば、臭いの吸着剤として強力な脱臭力を有する。ゼオライトも同様。活性炭では一度吸着された物質が脱着する事が問題。さらに一部のガス 例えばエチレンやアンモニアに対して保持力が小さいのも問題。ゼオライトは水が優先的に吸着する。

(5)、化学的消臭はそれぞれの悪臭物質の化学的特性を利用し、化学物質を使って、中和、酸化、還元、付加、縮合反応で化学反応させて無臭化する。①無機酸、無機塩基消臭剤は、効果が確実かつ安価ではあるが、取扱いに難あり、装置が腐食したりする。②酸化鉄、ルテニウム酸化物、が目されるが、一般家庭用には難がある。

(6)、電気的に酸素イオンを発生させる「酸素クラスター」消臭等が最近出現。酸化分解作用による。過剰なオゾンの危険があり、目や鼻を刺激する。

(7)界面活性剤を用いる消臭。本来は消毒薬(逆性石鹼など)。微生物による腐敗を防止し臭気の発生を根本的に抑制する。最近のヒット商品;資生堂のワキガ防止抗菌スプレー(Ag+)等で見られるように、消臭は抗菌へ移行する。

(8)天然植物抽出物を用いる法。木酢液、ツバキ科植物の緑茶成分など 200種類もある。反応型か、相殺作用か、マスキング作用なのか、これらの作用機序はかならずしもはっきりしない。

3 酸化チタン光触媒

3-1 消臭抗菌剤としての酸化チタン 光触媒方式の特長(長所)

- (1)、酸化チタンはそれ自体不活性で食品添加物として認められ安全性が高い。その表面で発生する活性種の酸素はそこから離脱しないので人間が吸収する事がなく安全である。この活性種の酸素が汚染有機物質を分解除去、抗菌抗ウイルス作用をもたらす。効果は緩やかだが長く持続する。
- (2)、酸化チタンは皮膚常在菌への影響が極めて少ないと考える根拠がある。又、酸化分解力による菌細胞の破壊なので、MRSA等の耐性菌が出来ないと考えられる。(硬い殻をかぶった枯草菌にはあまり効かない。)
- (3)、他の抗菌剤と違って、酸化チタン光触媒の突出した長所は、それを担持する基材を「汚染物質分解反応器」に変えてしまう点にある。したがって、それ自体が清潔になるばかりでなく、その周りの空間をも清潔にする事ができる。(院内感染抑止商品の可能性)
- (4)、他の化学薬品類と異なり、酸化チタンは廃棄するときにも環境微生物等の生態系の破壊を伴ない難いので、環境中への影響がほとんど無いと考えられる。(廃棄処理方法が簡便である。)

3-2 酸化チタン光触媒を使った商品として考えられる例や既存例

- (1)、高温高速の酸化チタンを直接基材に「溶射」して反応膜を作る方法。超親水防汚タイル等。
- (2)、シリコン等の無機バインダーを使って、タイルなどの表面に焼付ける方法。塗料にも。
- (3)、微粉末酸化チタンをポリエステルやレーヨンなどの樹脂ポリマーに練りこむ方法。微粉末をマスクメロン構造にしたものなどの改良型がある。繊維に使用。効果が弱くコスト高。(近江絹糸 など)
- (4)、ウレタン樹脂の小さな空包に酸化チタン粒子を鈴の様に閉込める方法。効果弱くコスト高。(三木理研)
(活性炭やゼオライト、アパタイト、銀イオン、等と組み合わせハイブリッド化して、通常光下での作用を追及が最近の傾向。)
- (5)、酸化チタンをゾルゲル水溶液にする。表面の水酸基に色素増感剤を結合すると強力。色素増感型太陽電池の研究から生まれた。(京都大)
- (6)、触媒活性剤たとえば、銀や白金、もしくはバナジウムをドーピングして、紫外線領域以外に光の吸収帯を広げる。チタン有力メーカーが拮販、しかしコスト高。(石原産業株)
- (7)、窒化チタンは、光の吸収帯が通常光領域にあり、商品化が進みつつある。不詳だが青色発光ダイオードで有名な当社製品は汎用性に富むと推測され、KIRARUのライバルになる可能性がある(豊田合成株)。
- (8)、四塩化チタンを原料とする可視光応答型光触媒。その他酸化亜鉛等。不詳。(住友チタニウム株)

3-3 新商品 KIRARUについて

- (1)、KIRARUは、酸化チタンを「イオン化」する技術に加えて、貴金属でない吸光物質を組合せ、有機酸中で安定化させてある。酸化チタン粒子が超微粒子である利点(200倍に薄めても効果)と共に、吸光物質の作用で、光の吸収帯を通常光、遠赤外線領域にまで広げる事ができるようになった。尚、安全性を実証する実験データがそろっている。(急性経口毒性試験、皮膚一次刺激性試験、眼刺激性試験、製品安全データシート、)

- (2)、その利点を従来のものと対比

従来型酸化チタン	KIRARU (キラル)
紫外線領域で機能	通常光領域 遠赤領域でも機能(暗黒下でも抗菌性能がある。)
酸化チタン粒子などを使用 (1 μ ~250nm)	イオン状酸化チタンを使用(1nm以下)
基材をいためやすい	吸着した基材との間に酸素が入らないので基材をいためない。
練りこみ焼きつけなど	スプレー吹きつけなどでシミを付けず「後付け」ができる。
コストがかかる	コストパフォーマンス実現
「吸着」より「分解」、穏やかな作用	まず強力に「吸着」、脱着することなく徐々に「分解」。
PHは中性領域	希釈80倍でPH3.9
超親水性による防汚性能	防汚性能は見込めない

4 KIRARU の用途と可能性

4-1、まず、消臭剤として

- (1)、消臭性能が大きいので、まずはじめはスプレー型消臭剤としての市販。テストセールは成功。ペットの消臭用にペットショップと共同研究中。アンモニア臭、煙草臭の除去に優れているので、福祉介護施設で生活臭の除去に使える。
- (2)、不織布にコーティング、「臭取りスーツケース」として市販。空気清浄機のエアークリフフィルター
- (3)、建築内装用 壁紙クロス、カーテンでシックハウス対策用途。ビルメンテナンス(ホルムアルデヒド対策)で事業化。
- (4)、衣料品では毛布が面白そう。老人介護医療用シーツや衣料も。リネンサプライのサイクルで、仕上剤用途が有望。
- (5)、紙(和紙)に担持して、消臭グッズ(宇野紙)。ダンボールに塗布して、食料品の鮮度保持用途。

4-2、環境浄化剤として

- (1)、珪藻土、パーライトなどとの組み合わせで、水浄化剤、土壌改良剤になる可能性がある。
- (2)、ダイオキシン等の分解性能があるかどうかを実験してみたい。
- (3)、耐性菌が出来ない特性を生かして、全く新しい環境浄化剤となる可能性に挑戦してみたい。

5 抗菌剤の総合比較 (参考)

(表 1)

品種	成分	対象菌物質	安全性	持続性	即効性	環境汚染	取扱	経済性	備考
有機系	有機合成	①②④⑤⑥⑦⑧(③)	×	×	◎	×	×	◎	消毒剤等医薬品
有機系	キトサン	⑤⑥⑧ (⑦)	○	△	△	○	○	△	人口皮膚にも
有機系	天然成分	①②⑤⑥⑦⑧ (③)	○	×	△	○	△	×	カテキン、笹、わさび、ヒノキ製油等
無機系	亜鉛系	①②⑤⑥⑦⑧	△	○	○	△	△	○	皮膚刺激性
無機系	銅系	①②④⑤⑥⑦⑧	△	○	○	△	△	○	
無機系	銀系	①②⑤⑥⑦⑧	○	○	○	○	○	×	
無機系	酸化チタン	①③⑤⑥⑦⑧ (②④)	◎	○	○	◎	○	○	紫外線下評価困難

対象菌;①MRSA、②枯草菌、③ウイルス類、④カビ類、⑤大腸菌、⑥黄色ブドウ状球菌、⑦緑膿菌、⑧肺炎桿菌、

6 消臭剤の比較 (参考)

(表 2)

種類	消臭対象	安全性	持続性	即効性	環境汚染	取扱	経済性	消臭原理	備考
中和マスキング	③④⑧ (⑩)	○	△	○	△	◎	△	芳香転換	匂いに好、嫌
活性炭	①⑥ (⑤)	◎	◎	◎	○	◎	△	吸着、脱臭	保持力が問題
化学消臭	②⑤⑥⑧ (⑩)	×	○	○	×	×	○	化学分解	取扱困難
界面活性剤	(⑩)	×	△	△	×	△	◎	腐敗防止	本来殺菌剤
植物抽出	③④⑤	◎	△	△	○	△	△	マスキング等	木酢液など
テキストリン	⑥ (④⑦⑧⑩)	△	△	△	△	△	◎	吸着	ベトベトする
酸化イオン	①②④⑤⑦	×	×	◎	△	×	△	酸化分解	オゾン発生
酸化チタン	①②⑤⑥⑦⑨⑩ (③④)	◎	○	△	◎	○	○	分解	ハイブリッド型

消臭対象; 煙草 (①アルデヒド酸、②低級脂肪酸)、トイレ (③硫化水素、④メチルメルカプタン)、糞便 (④、⑤アンモニア)、生ゴミ腐敗 (⑤、③)、靴下 (②、⑥イソ吉草酸)、猫、ウサギ (②、⑤、⑦アミン)、魚 (⑧トリメチルアミン)、老人臭 (⑨ノネール)、シックハウス症候群 (⑩ホルムアルデヒド)。