

建築仕上げ材料の抗ウイルス性能に関する研究

主査 友寄 篤*¹

委員 北村 真也*², 土崎 尚史*³

本研究では、抗ウイルス性能があるとされる光触媒や金属イオンならびに一般的な建築仕上げ材料を対象に、JIS R 1756「ファインセラミックスー可視光応答形光触媒材料の抗ウイルス性試験方法ーバクテリオファージQβを用いる方法」に準拠して基礎的な知見を得るための検討を行い、新型コロナウイルスによって報告されている文献情報などとの比較考察を行った。その結果、ファージ試験では実際のウイルスに対する性能を評価することが難しい結果が示され、ファージ溶液濃度がJISを満たさない場合には、抗ウイルス活性値の結果が良くなる可能性があることを指摘した。

キーワード：1) 新型コロナウイルス, 2) 建築仕上げ材料, 3) 抗ウイルス性能, 4) バクテリオファージ

FUNDAMENTAL RESEARCH ON ANTIVIRAL PERFORMANCE OF BUILDING FINISH MATERIALS

Ch. Atsushi Tomoyose

Mem. Shiniya Kitamura, Naofumi Tsuchizaki

In this study, photocatalysts and metal ions, which are known to have antiviral properties, as well as common building finishing materials, were examined to obtain basic findings following the JIS R 1756 "Fine ceramics - Test method for antiviral properties of visible light responsive photocatalytic materials - Bacteriophage method using bacteriophage Qβ". Furthermore, a comparative analysis was conducted with literature reported on COVID-19. The results showed that it is difficult to evaluate the performance of the phage test against actual viruses. They pointed out that the results of antiviral activity values may be better when the phage solution concentration does not meet JIS.

1. はじめに

新型コロナウイルスは飛沫感染と接触感染が主要な経路であるとされ、感染対策として3密を避けるという集団行動に関する対策や手洗いなど各個人の身体側での対策が推奨されている。さらに人が滞在する空間側での対策として窓開けによる換気や接触の多い箇所のアルコール消毒が推奨されている。国内海外問わず店舗などの公共空間のテーブルやドアノブなどを拭き取っている映像が流れており、実際の生活の中でも目にする機会は多く、飲食店利用の際には、片付けの際にアルコール消毒しているかを確認している人も多いと思われる。

感染が世界的に拡大し始めた2020年4月には、香港大学により感染力を持った新型コロナウイルスが印刷物では3時間後に検出されなくなり、木材などでは2日後、SUSやプラスチックでは7日後に検出されなかったと報告され^{*)}、その後もいくつかの研究報告がなされている。接触感染のリスクが高い材料の把握とともに、ウイルス活性残存期間が短い仕上げ材料を使うことは大きな感染

対策となる。その様な状況下で、各メーカーから抗ウイルス性能を掲げた建材が新規発表されている。珪藻土、消石灰によるアルカリなど様々な商品があるが、それらの性能評価はJIS R 1756「ファインセラミックスー可視光応答形光触媒材料の抗ウイルス性試験方法ーバクテリオファージQβを用いる方法」に準拠した結果を基にしていることが多い。しかし、小さい文字で「※ただし、この結果はコロナウイルスで実証されたものではありません」と記載されている。これらの抗ウイルス性を有する建築仕上げ材料を使うと、アルコール消毒が不要になるのかなど、その効果もはっきりしない。中には明らかに誤解を生むような、ウイルスとは関係のない「抗菌」を掲げた商品も目にする。抗菌作用がなければ抗ウイルス性がないことは感覚的に理解できるとは言え、ウイルスより10倍大きい細菌に対する効果を謳う広告は便乗商法と言える。

人体に影響のないファージを使ったJIS R 1756の試験結果はインフルエンザウイルスなどの結果と高い相関が

*¹ 東京大学大学院工学系研究科 助教 *² 日研株式会社 代表取締役 *³ 日本微生物クリニック株式会社 代表取締役

あることが示され^{文2)}、新型コロナウイルスでも効果が期待できるのは確かであると思われる。しかし、抗ウイルス性能に関する閾値は規定されておらず、試験方法を規定した JIS である。また、定量的な抗ウイルス活性値の計算方法も JIS には定義され、光触媒工業会からは抗ウイルス性能判定基準案として抗ウイルス活性値 2.0 以上、かつ照射による効果 0.3 以上と定められているが、多くの広告では抗ウイルス活性値が示されることはなく、その様な定量値の存在がそもそも認識されていない。仮に示されたとしても、それがどの程度の効果や日々の生活における安心・安全につながるかは明確ではない。そこで本研究では、JIS R 1756 の試験方法を用いて、コロナウイルスの残存時間が確認されている一般的な建築仕上材料および抗ウイルス性をもつとされる代表的な光触媒を用いた建築仕上材料について試験を実施し、抗ウイルス活性値に関する基礎的な知見を得ることを目的とする。

2. 建築仕上材料の基本的評価

本章では、COVID-19 によるパンデミック初期に報告された建築仕上材に関するウイルス残存時間や抗ウイルス効果のあるとされている材料を対象に JIS R 1756 に規定される抗ウイルス性能試験を実施した。

2.1 試験方法

JIS R 1756 に規定される抗ウイルス性能試験においては、抗ウイルス加工前の基材（無加工試験片）と、加工後の試験片を比較して、抗ウイルス性能を評価する。ただし、無加工試験片が準備できない場合には、ガラス板を使用することができると定められている。本研究では、後に示す通り抗ウイルス加工前のステンレス板など建築仕上材料が有する性能も評価するため、無加工試験片としてガラス板を共通して使用する。JIS に準拠した測定手順を以下に示す。また、試験に用いた材料を表 2-1 に示す。

表 2-1 試験に用いた材料

ファージ	E.coli phage Q β NBRC 20012
大腸菌	<i>Escherichia coli</i> NBRC 106373
光源	FL20SS・W/18 20 型 (株) 東芝
シャープカットフィルター	Type B (N169,380nm 以下の波長をカット)
密着フィルム	VF-10/コクヨ (株)
保湿ガラス	テンパックスフロートガラス (株) コダマガラス
照度計	デジタル照度計 LX-2500 (株) カスタム

試験片の大きさは 50mm 角、これをシャーレに置き、1 試験片あたり 1.0×10^6 pfu ~ 4.0×10^6 pfu のバクテリオフ

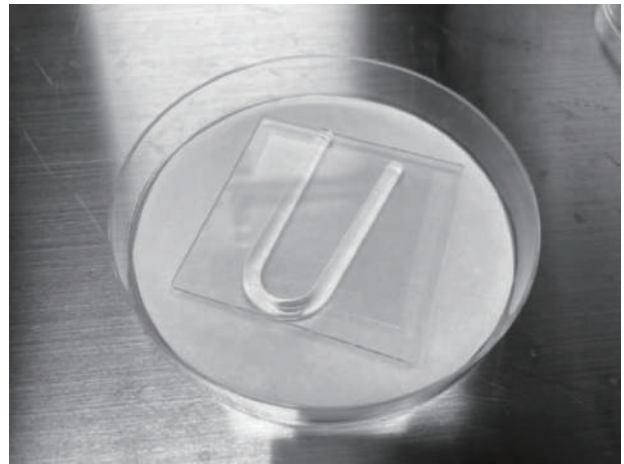


写真 2-1 密着フィルムで覆ったサンプル

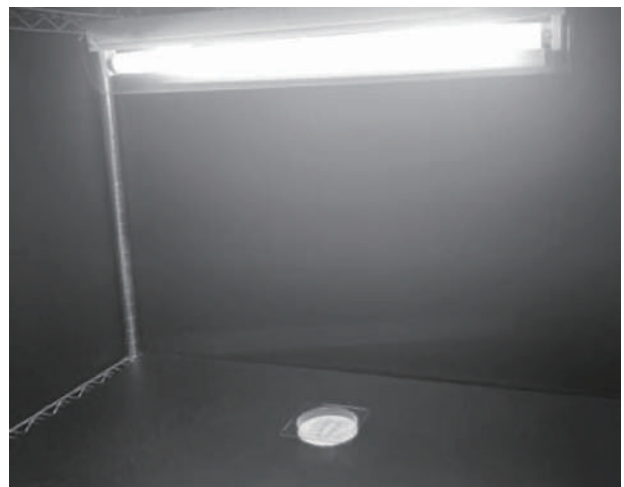


写真 2-2 照射した試験片

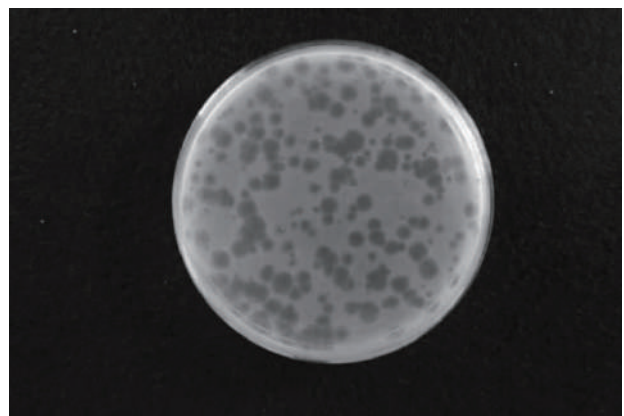


写真 2-3 大腸菌のブラーク

ファージ液を試験片に滴下する。次に、写真 2-1 に示す通り、密着フィルムでバクテリオファージ液を覆い、保湿ガラスをシャーレの上にかぶせる。

可視光を照射する試験片は、写真 2-2 に示す通り、照度を測定しながら 500lx となる様に試験片を入れたシャーレの位置を定めた。紫外線をカットするシャープカッ

トフィルタ B を使用し、試験片周囲の温度は 25°C±3°C に保った。暗所も含め試験時間は 4 時間とした。

試験片及び密着フィルムからバクテリオファージ液を洗い出す。この洗い出されたバクテリオファージの感染価をバクテリオファージに感受性をもつ大腸菌を用いたブランク形成法によって測定する。写真 2-3 に示す通り、ブランクの個数を目視でカウントした。

2.2 ウイルス活性値の算出

JIS R 1756 に準拠し、抗ウイルス活性値を式(1)~(3)によって算出した。

$$V = \log(B/A) - \log(C/A) = \log(B/C) \quad (1)$$

$$\Delta V = \log(B/C) - \log(BD/CD) \quad (2)$$

$$V_D = \log(BD/CD) \quad (3)$$

ここに、

V：光照射した加工材料による抗ウイルス活性値

ΔV：加工材料の光照射による抗ウイルス活性値

V_D：加工試験片の暗所における抗ウイルス活性値

A：無加工試験片の接種直後の 3 個の試験片の感染価の平均値 (pfu)

B：無加工試験片を光照射した後の 3 個の試験片の感染価の平均値 (pfu)

C：加工試験片を光照射した後の 3 個の試験片の感染価の平均値 (pfu)

BD：無加工試験片を暗所に保存した後の 3 個の試験片の感染価の平均値 (pfu)

CD：加工試験片を暗所に保存した後の 3 個の試験片の感染価の平均値 (pfu)

2.3 試験対象

本研究ではガラス板を無加工片として、ステンレス板、硬質塩ビ板、ガラス板に塗装処理をしたものを加工試験片として試験を行った。加工試験片に用いた材料を表 2-2 に、作成した塗料の配合を表 2-3 にそれぞれ示す。

製品 A はインフルエンザウイルスの試験結果で 99.9% 除去されたと抗ウイルス性能が謳われている光触媒コーティング剤で、インターネット上で購入し、ガラス板に塗布した。光触媒 B は、販売会社のカタログによれば、可視光応答型光触媒としてバクテリオファージ Qβ による試験結果で 4 時間照射後に 99.9% 以上の減少が謳われている製品で、スラリータイプを購入し、これをガラス片に塗布した。光触媒 B 塗料は、この光触媒 B (スラリー濃度約 20%) を重量比で 7.5% 混合して製造した塗料をガラス片に塗布した。また、塗料 B+Cu は、光触媒 B を重量比 7.5%、酸化銅を 0.5% 加えた塗料を製造し、これをガラス片に塗布した。なお、いずれの塗料も約 66% が

表 2-2 加工試験片に用いた材料

SUS 板	t=1mm, SUS304, 2B 仕上げ, 3-3035 (アズワン)
塩ビ	t=2mm, 押出プレート, 透明 ESS8800A (タキロンシーアイ)
製品 A	酸化チタン光触媒コーティング剤, 室内光用, インフルエンザウイルス 99.9% 除去効果ありと広告 (市販)
光触媒 B	光触媒酸化チタン (水分散体), ファージ試験により 99.9% 以上減少効果ありと広告 (市販)
塗料 B	光触媒 B を 7.5% 混合した塗料
塗料 B+Cu	光触媒 B を 7.5%, 酸化銅を 0.5% 混合した塗料

表 2-3 塗料の配合

	塗料 B	塗料 B+Cu
リチウムシリケート	15	15
アクリル樹脂	0.8	0.8
純水	67	66
光触媒 B スラリー (固形分濃度 20%)	7.6	7.6
スルホン酸	10	10
酸化銅	0	0.5

表 2-4 第 1 シリーズの試験結果

試料	条件	感染価平均値 (pfu/試験片)	抗ウイルス活性値		
			V	ΔV	V _D
無加工	直後	3.0×10 ⁶	-	-	-
	暗所	3.4×10 ⁶			
	明所	2.6×10 ⁶			
塩ビ	暗所	2.0×10 ⁶	0.20	-0.02	0.22
	明所	1.6×10 ⁶			
光触媒 B	暗所	2.4×10 ⁵	1.26	0.11	1.15
	明所	1.4×10 ⁵			
B+Cu 塗料	暗所	2.5×10 ⁶	0.14	0.02	0.12
	明所	1.8×10 ⁶			

表 2-5 第 2 シリーズの試験結果

試料	条件	感染価平均値 (pfu/試験片)	抗ウイルス活性値		
			V	ΔV	V _D
無加工	直後	2.5×10 ⁶	-	-	-
	暗所	2.8×10 ⁶			
	明所	3.3×10 ⁶			
SUS	暗所	2.1×10 ⁵	1.36	0.23	1.12
	明所	1.5×10 ⁵			
製品 A	暗所	3.4×10 ⁶	0.10	0.19	-0.09
	明所	2.6×10 ⁶			
光触媒 B 塗料	暗所	5.1×10 ⁶	-0.10	0.16	-0.26
	明所	4.3×10 ⁶			

水分で残りのリチウムシリケート、アクリル樹脂、スルホン酸などはバインダーである。試験は 2 回に分けて行った。ファージ溶液の濃度が異なるのでそれぞれ無加工試験片の試験も実施した。

2.4 試験結果と考察

2回に分けて実施した $n=3$ の感染価平均値とその結果から算出した抗ウイルス活性値を表 2-4 および表 2-5 にそれぞれ示す。

光触媒工業会では抗ウイルス性能の目安として抗ウイルス活性値 2.0 以上定めているが、いずれの試験結果もこれを満たさなかった。ウイルス活性値は加工試験片と無加工試験片の感染価の対数値の差であるため、イニシャルで 10^6 pfu のオーダーで滴下されたファージについて、減少の程度が何桁であったかを示す数値である。ステンレス板のウイルス活性値が 1.3 と最も高く、次いでスラリーとして販売されていた光触媒 B が 1.26 という結果であった。しかしながら、光触媒 B の試験結果は、暗所における抗ウイルス活性値 $V_D=1.15$ 、光照射による抗ウイルス活性値 $\Delta V=0.11$ という結果となっており、光によって抗ウイルス活性値が向上した訳ではなく、暗所でその性能のほとんどを發揮していることが示された。また、この光触媒 B に酸化銅を混合した塗料は光触媒 B のみの結果より抗ウイルス活性値が低かった。これは酸化銅が悪影響を与えた可能性よりは、酸化銅を混合していない光触媒 B 塗料の結果と近いことから、光触媒の濃度が下がったことによると考えられる。

今回の試験結果からは、一般的なステンレス板に製品 A やその他塗料を塗布すると抗ウイルス性能が低下するという結果が得られた。また、代表的な建築仕上材料に使われるプラスチックとして硬質塩ビ板を用いたが、2B 仕上げのステンレス板より遥かに抗ウイルス活性が低いという結果が得られ、加工前試験片のガラスも同様の結果となった。ここで、新型コロナウイルスを用いて行われた試験では、ステンレスとプラスチックでは同程度の 7 日間、ガラスで 4 日間残存すると報告されている^{文1)}。インフルエンザウイルスや一般的な動物ウイルスに対する活性と高い相関を持つことが示されているバクテリオファージ Q β は、必ずしも新型コロナウイルスに対する活性を評価できるとは限らない結果が示された。ただし、報告^{文1)}には材料の詳細に関する記述がないため、にステンレス表面の仕上げ方法やプラスチックの種類が塩ビであったか、塩ビであったとしてもコンパウンドの影響も考えられるため、今回の結果については今後の慎重に考察を進める必要がある。

また、光触媒を利用した製品 A について、広告されている結果と全く異なる結果が得られた。HP に掲載されたインフルエンザウイルスを用いた試験結果では、依頼先の試験機関も明記されている。商品の販売広告については、一般的にチャンピオンデータが掲載されていることも多いと考えられるが、掲載されているデータは、試験条件の設定が影響している可能性が考えられた。イニシャルで滴下されたオーダーが 10^5 pfu となっており、そ

こから 6 時間後に 2 桁の減少し、99.9%の除去という図でその効果を謳っている。ある大きさの試験片上で、10 万から 1000 に減少する効果では実際に約 9.9 万 pfu の減少である。一方の JIS に定める 10^6 の桁で最初に滴下した場合、100 万から 1 万に減少する同じ 2 桁の効果でも、実際の減少幅は 99.9 万の減少となる。さらに照射時間が今回の試験より 2 時間長いことも影響した可能性が考えられる。

光触媒 B については、明所で 1 桁の減少が見られるので、多少の効果が確認された。製品カタログのデータでは、JIS R 1756 に準拠してバクテリオファージ Q β を使い、可視光 500lx、紫外線をカットし、4 時間作用させた結果で 2 桁の減少となっている。しかしながら、同様にイニシャルの感染価が 10^6 pfu のオーダーに届いておらず、 10^5 pfu からの減少幅として示されている。仮に 10 万がほぼ減少する程度の性能だとすると、100 万から 1 桁減少したという今回の試験結果と矛盾しないものと考えられる。

3. 抗ウイルス性能材料の分析

3.1 試験の目的

酸化チタン光触媒だけでなく、銀イオンや銅イオンなど、様々な製品が抗ウイルス性能を掲げて販売されているが、前章の試験結果からは、単純に混合されていれば性能が担保される訳ではなく、その性能があるとされるものについても、試験条件も含めて性能評価をすることが重要である結果が示された。データの偽造とは言えないものの、販売者の提示する試験方法やその結果について、消費者は注意をする必要がある。

そこで特許データベースから関連技術の抽出を行った。抗ウイルス性を持ち、建築物の仕上材料に適用可能であるものとしては、酸化チタン光触媒に Cu 担持させるものが複数見られ^{文3), 文4), 文5)}など、担持させるための合成方法は主にタンニン酸還元法とグルコース還元法であった。合成方法だけでなく、使用材料の濃度にもそれぞれに特徴（特許性）があると考えられた。抗ウイルス性の評価については、JIS R 1756 のファージを用いた抗ウイルス性試験があるが、Cu 担持の有無を確認するために、透過型電子顕微鏡法（TEM）による観察や ICP による Cu 濃度の定量分析が有効であるとする論文^{文6)}が報告されている。光触媒-酸化銅系の抗ウイルス仕上塗料であれば、ICP による銅イオン濃度測定や TEM 観察によって簡易に評価できる可能性がある。

3.2 試験概要、方法および結果

市販の酸化チタン光触媒と酸化銅を単純に混合したもの、特許^{文7)}に記載されるタンニン酸還元法を参考として混合合成した試料を対象に、SEM 観察および ICP 分

表 3-1 合成に用いた材料

光触媒水溶液	100g (個体 1%)
硝酸銅水溶液	1.5g (個体 10%)
タンニン酸水溶液	5.1g (個体 1%)

析を行なった。使用材料および配合を表 3-1 に示す。

特許によれば、Cu 二価イオンをタンニン酸で Cu 金属に還元し、チタン粒子表面に析出させるとされている。

合成は PP 容器に入れた材料を 70℃ 温水に入れ、温度計で攪拌しながら 1 時間加熱した。容器内の温度は 65～68 で、合成前の 106.6g から 88.9 を回収した。目視では変化は観察されず白茶色の溶液であった。写真 3-1 に合成サンプルの、写真 3-2 に混合サンプルの SEM 画像 (10 万倍) をそれぞれ示す。

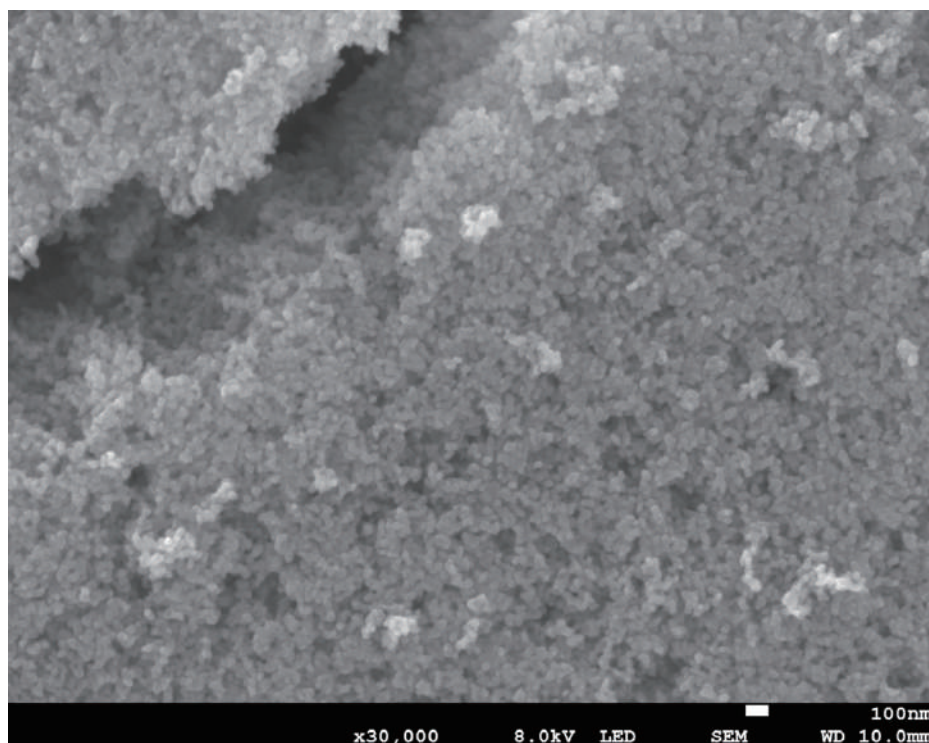


写真 3-1 合成サンプルの SEM 画像 (3 万倍)

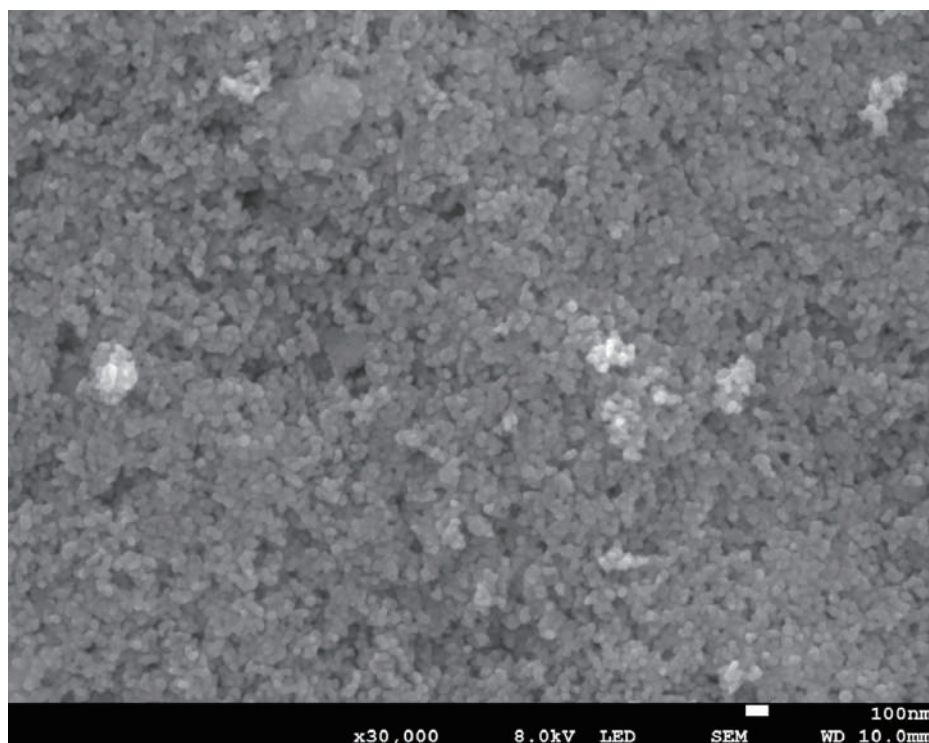


写真 3-2 混合サンプルの SEM 画像 (3 万倍)

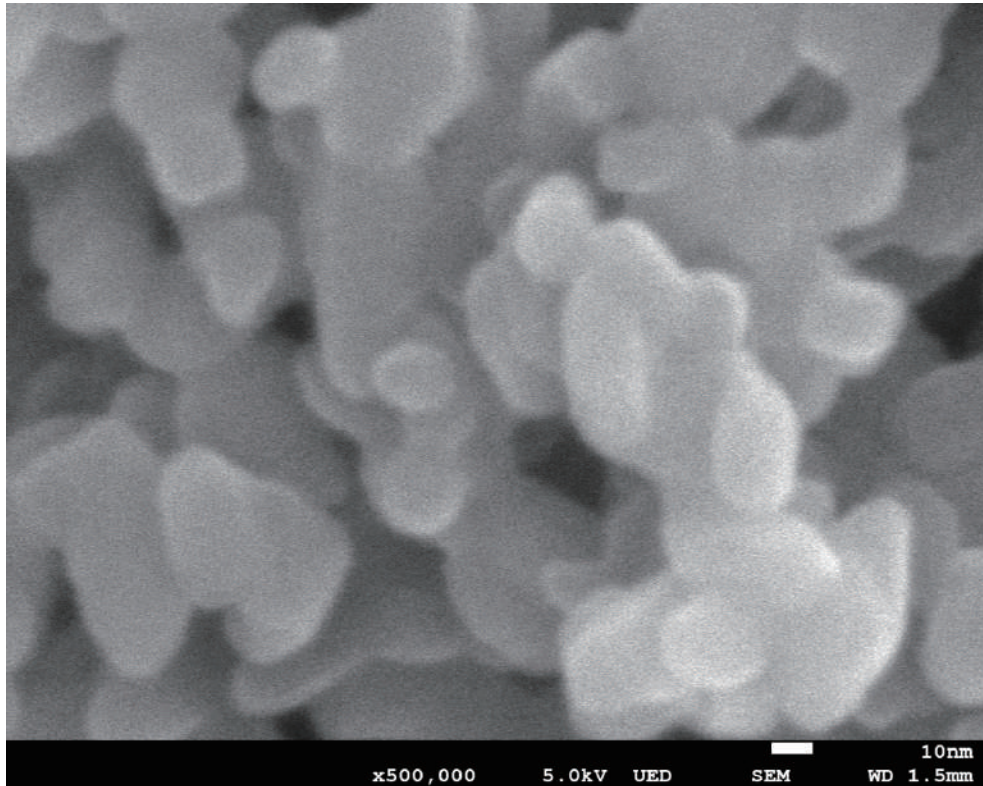


写真 3-3 担持したサンプルの SEM 画像 (50 万倍)

いずれも、酸化チタンの粒子が確認されたが明確な差は認められなかった。SEM 観察倍率は 50 万倍までとしたが、写真 3-3 に示す通り 50 万倍の観察で 70 μ m 程度の酸化チタン粒子は観察できるものの、酸化銅粒子は担持した合成方法によるサンプルでも観察ができなかった。10nm 程度の薄片に加工してから観察する TEM とは異なり、SEM による観察では銅が担持されているかを判断することは難しいと考えられる。

また、タンニン酸還元法により合成した試料の SEM EDS による元素分析の結果を写真 3-4 および図 3-1 および図 3-2 に、単純に混合しただけのサンプルの元素分析の結果を写真 3-5 および図 3-3 および図 3-4 に示す。反射電子像の明度に差がある箇所は銅元素の有無による可能性があるため、それぞれ EDS 分析の対象として選定した。いずれの試料でも酸化チタン (Ti, O) および前処理として用いたコーティング樹脂 (C) とオスmium (Os) が検出されているが、銅 (Cu) のピークはほとんど観察されなかった。ZAF 法による簡易定量分析では、4 箇所全てで Ti と O の質量が 90% を占めていた。Cu の質量比では 4 箇所の分析結果がいずれも 0.1% 程度であり、担持の有無を SEM EDS の結果から推測することは難しいと考えられる。また、反射電子像の明度があった理由として、Ti の質量%に 10% 程度の差があったことが原因であることも分かった。

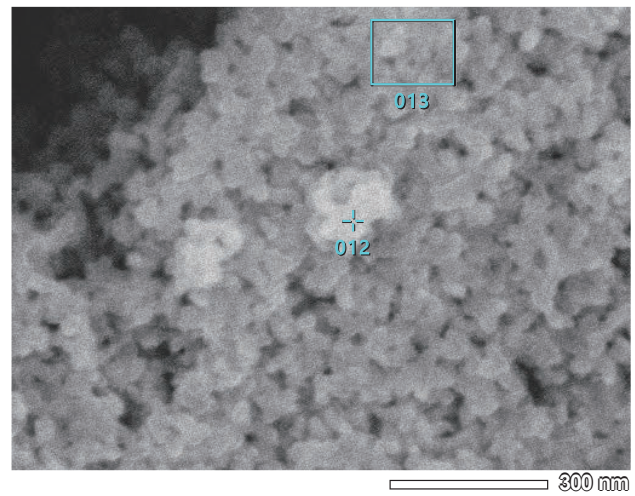


写真 3-4 EDS 分析を行った合成サンプル。12 番は点分析とし 13 番は面分析とした。

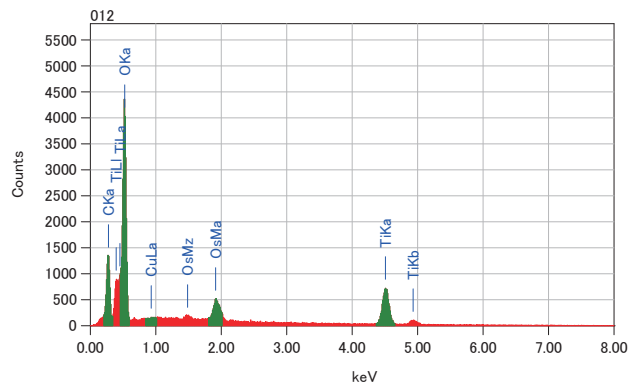


図 3-1 12 番の点分析の結果

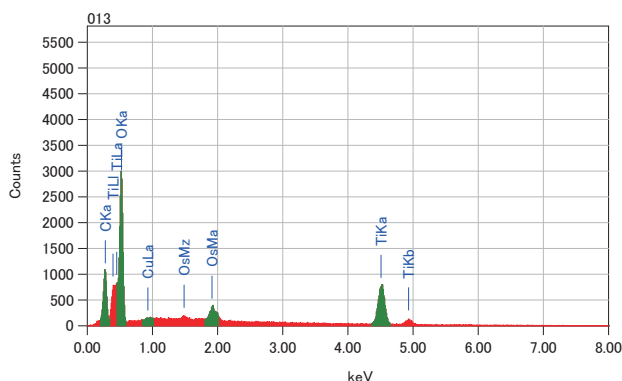


図 3-2 13 番の面分析の結果

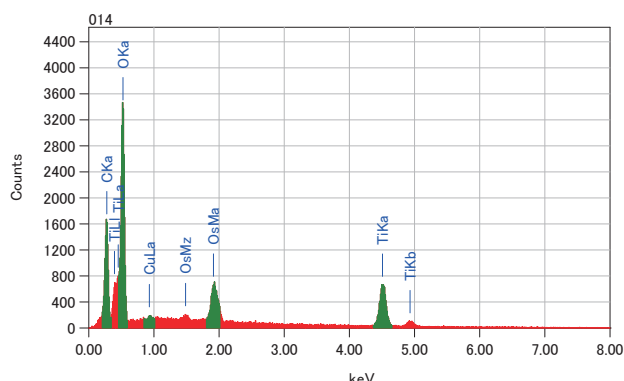


図 3-3 14 番の点分析の結果

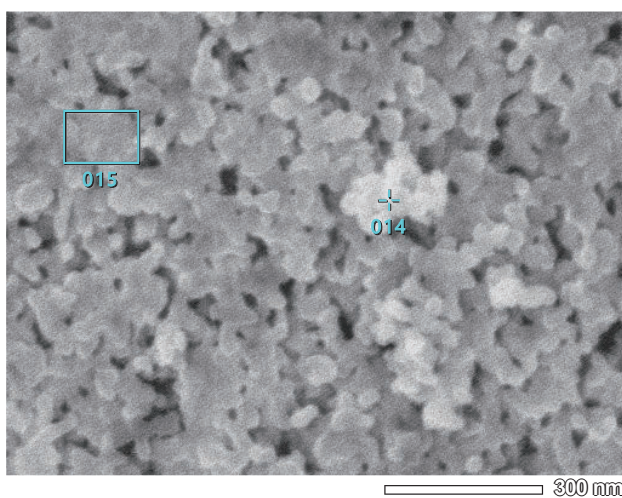


写真 3-5 EDS 分析を行った混合サンプル。14 番は点分析とし 15 番は面分析とした。

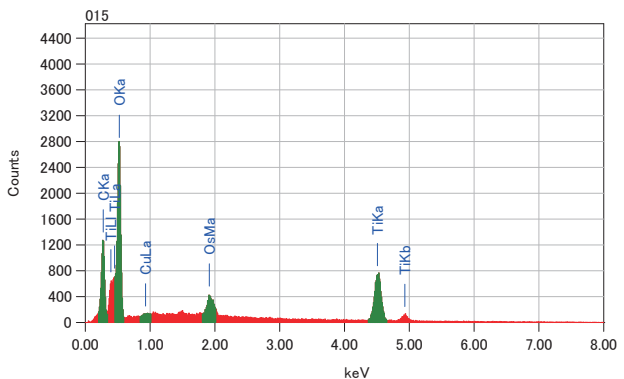


図 3-4 15 番の面分析の結果

ICP 分析は、試料約 0.1 g を 100ml のテフロンビーカーではかりとり。硝酸(1+1) 10 ml を加え、ホットプレート上で加熱した。放冷後、100 ml メスフラスコに入れ定容した。この液をよく振り混ぜ、0.45 μm メンブレンフィルターで処理し、測定に供した。ICP 発光分光分析装置（日立ハイテクサイエンス製 SPECTRO ARCOS）を用いて波長 324.754 nm で分析を行った。その結果、合成したサンプルでは 0.53% の Cu が検出され、特許による記載と同等であった。担持に失敗したのではなく担持されたい可能性が高いことが確認された。SEM EDS 分析では Cu が 0.1% 程度であったことを考慮すると同程度とも言えるが、少量混合成分であり、かつ数 nm の Cu を分析するには SEM EDS では解像度の限界であったと言える。

3.3 検証試験

市販の酸化チタン光触媒に酸化銅を担持した試料を使った塗料を想定し、ファージ試験を実施する。タンニン酸還元法で 2 水準の酸化銅の濃度、グルコース還元法で 3 水準の参加銅の濃度、酸化銅担持光触媒とカタログに表記されている製品、光触媒のみ、の合計 7 種類の試

料をそれぞれ 1g、ここに純水 98.5g、アクリル樹脂 0.5g を混合して塗料とした。これをガラス板に塗布したものを加工試験片、ガラス板を無加工試験片として、前章で記載した JIS R 1756 に規定される抗ウイルス性能試験を行った。試験結果を表 3-2 に示す

表 3-2 試験結果

試料	条件	感染価平均値 (pfu/試験片)	抗ウイルス 活性値		
			V	ΔV	V _D
無加工	直後	1.7 × 10 ⁶	-	-	-
	暗所	2.0 × 10 ⁶			
	明所	2.2 × 10 ⁶			
Cu-1	暗所	7.0 × 10 ²	5.2	1.7	3.5
	明所	1.5 × 10			
Cu-2	暗所	8.3 × 10	5.3	1.0	4.4
	明所	1.0 × 10			
Gul-1	暗所	8.6 × 10 ²	4.7	1.3	3.4
	明所	4.3 × 10			
Gul-2	暗所	1.0 × 10	5.3	0.0	5.3
	明所	1.0 × 10			
Gul-3	暗所	1.0 × 10	5.3	0.0	5.3
	明所	1.0 × 10			
製品	暗所	1.2 × 10	5.2	0.0	5.2
	明所	1.3 × 10			
光触媒	暗所	1.6 × 10 ⁴	3.0	0.8	2.1
	明所	2.4 × 10 ³			

光触媒工業会は可視光環境下において抗ウイルス機能を持つ光触媒加工製品の認証を受けるための抗ウイルス性能判定基準として、抗ウイルス活性値 $V = 2.0$ 以上、かつ光照射による効果 $\Delta V = 0.3$ 以上と定めており、さらにハイブリッド光触媒抗ウイルス加工製品として認証を受ける場合には、暗所での抗ウイルス活性値 $V_D = 2.0$ 以上と定めている。この基準に従うと、タンニン酸還元法で酸化銅を担持した試料から作成した塗料および光触媒単体はハイブリッド光触媒抗ウイルス加工製品の認証を全て受けることができるが、グルコース還元法で酸化銅を担持した試料から作成した塗料の一部と市販の銅担持型光触媒を用いた場合には、認証を受けられないという結果となった。しかしながら、判定基準を満たさない塗料はいずれも暗所で5桁の抗ウイルス活性値を示しており、光照射によらず抗ウイルス活性値の高い材料であると言える。

また、光触媒のみよりいずれの塗料でも抗ウイルス活性値は向上している。2章で実施した酸化銅を混合しただけの B+Cu 塗料の抗ウイルス活性値が低かった結果であったことを考えると、酸化銅自身が抗ウイルス活性を有する訳ではなく、酸化チタンへの担持により種類によらず抗ウイルス効果が発揮されると考えられる。これは酸化銅単独では性能を示さず酸化チタンとの併用で高い抗ウイルス性能が実現するという既報⁴⁾と同じ傾向であり、それが担持の種類によらないことを示唆する結果となった。

4. 建築仕上材料における温度依存性評価

4.1 背景と目的

既述の通り、感染力を持った新型コロナウイルスの残存時間については、2020年の4月に速報が出されたが、その後も研究が続けられている。2020年10月には、オーストラリア連邦科学産業研究機構(CSIRO)から、よく触る表面材料として研磨ステンレス、ガラス、紙、ビニール、綿などを対象とした新型コロナウイルスを使った実験で、その残存時間に温度依存性があることが最初に報告⁵⁾されている。温度は摂氏20度、30度、40度で湿度は50%一定、サンプルを最長で28日間に渡り、光の影響を排除するために暗所で養生した。表4-1に示す一部の分析結果の通り、ガラス、ステンレス、ビニールでは20度で28日以上であるのに対し、40度ではガラスとステンレスで24時間以下、ビニールでは48時間以下となっている。ここでビニールについては、机や床、公共交通における手すりなどで一般的に使われる材料という表現がされているため、硬質塩化ビニル(PVC)であると考えられ荒れる。ステンレスについてはキッチンや公共施設で使われているとされており、仕上げとして使われる研磨方法であると考えられる。

表 4-1 試験結果

40 度	
綿	16 時間以下
ガラス, ステンレス	24 時間以下
ビニール	48 時間
30 度	
綿, ビニール	3 日
ガラス, ステンレス	7 日
紙	21 日
20 度	
布	14 日以下
ガラス, ステンレス, ビニール	少なくとも 28 日

本章では、この新型コロナウイルスを用いた試験結果とバクテリオファージによる抗ウイルス性能試験を比較することで、ファージ試験の有効性を確認し、ならびにその試験結果の判断基準について考察することを目的とする。

4.2 実験方法

JIS R 1756に規定される抗ウイルス性能試験をベースとして、CSIROの実験に合わせ、暗所だけの試験とし、保管温度を20度および40度とした。保管時間は4時間とし、20度はMIR-153(SANYO製)、40度はEIP-700B(アズワン製)の各インキュベーターを用い、MIR-153では外部から光が入らないように観察窓を遮光した。回収後に残存ファージ数を計数した。計数結果から以下の式(4)の通り抗ウイルス活性値を計算した。

$$V_D = \log(B_D/C_D) \quad (4)$$

ここに、

V_D : 加工試験片の暗所における抗ウイルス活性値

B_D : 無加工試験片を暗所に保存した後の3個の感染価の平均値 (pfu)

C_D : 加工試験片を暗所に保存した後の3個の感染価の平均値 (pfu)

加工試験片に用いた材料を表4-2に示す。CSIROの報告では、ポーラスな材料ほどコロナウイルスの残存時間が長いということも報告されており、ステンレス表面の研磨の度合いが与える影響を確認するために#400と2Bの2種類の仕上げを用いた。

表 4-2 加工試験片に用いた材料

SUS板2B	t=1mm, SUS304, 2B仕上げ,
SUS板#400	t=1mm, SUS304, #400仕上げ,
塩ビ	t=2mm, 押出プレート, 透明 ESS8800A (ダキロンシーアイ)

4.3 実験結果と考察

試験結果を表 4-3 に示す。無加工試験片として扱ったガラスについて、新型コロナウイルスを使った CSIRO の実験では温度依存性が高いことが示されていたが、ファージ液接種直後から若干の減少が見られるものの、温度によって影響がほとんど見られない結果となった。これはビニールについても同様の結果が得られている。一方で SUS では 2 種類の仕上げともに温度の影響を受けている結果が得られた。

表 4-3 試験結果

試料	条件	感染価平均値 (pfu/試験片)	抗ウイルス 活性値
			V_D
無加工	直後	2.8×10^6	-
	暗所 20°C	1.7×10^6	
	暗所 40°C	1.5×10^6	
SUS 400#	暗所 20°C	2.3×10^5	0.9
	暗所 40°C	2.0×10^4	1.9
SUS 2B	暗所 20°C	1.7×10^5	1.0
	暗所 40°C	5.0×10^2	3.5
塩ビ	暗所 20°C	1.0×10^6	0.2
	暗所 40°C	2.5×10^6	0.2

ファージを使った JIS R 1756 の試験結果はインフルエンザウイルスなどの結果と高い相関があることが示され^{文2)}、同じエンベロープウイルスである新型コロナウイルスでも効果があると考えられているが、今回の試験結果はそれに反する内容であった。この点について考察していく。

大きな違いとしてウイルスの培養条件が考えられる。CSIRO の実験では滴定後のウイルスを乾燥させてから養生しており、香港大学の実験では滴定したウイルスを相対湿度 65% で養生しているのである程度の乾燥の影響を受けると考えられる。一方のファージ試験では密着フィルムでカバーし、さらに保湿ガラスを被せる。ウイルスは乾燥に弱いため、ファージ試験の方が残存時間については長く出る可能性が考えられる。また、ファージ試験においては、湿度の影響だけではなく、温度も 25°C ±3°C に定められており限定された環境下における比較試験である。しかし、一般的に実際の都市空間や建築空間における建築仕上材料の表面を考えると、フィルムで密着させた様な湿潤環境にあることは考えにくく、温度の影響もさまざまである。可視光応答型の光触媒による加工前と加工後の相対的な比較はファージ試験でできるとしても、一般的な建築材料におけるウイルス残存時間評価には適切ではない結果が得られる可能性があることに留意する必要がある。

次にファージ試験の温度依存性について、ステンレスでは差が見られたのに対して、ウイルスは一般的には熱

に弱いとされるもののガラスと塩ビでは差が見られず、コロナウイルスによる試験とは異なる結果となった。この材料による違いについては、材料の物理的性質が影響している可能性が考えられる。ステンレスの熱伝導率と比熱は 20 W/(m・k) 前後、0.5 J/(g・k) 前後である。一方で硬質塩ビは 0.2 W/(m・k) 前後、1.0 J/(g・k)、ガラスは 1.0 W/(m・k) 前後、0.8 J/(g・k) 前後である。ステンレスの方が熱を伝えやすく、温度が上がりやすい。そのため 40°C で 4 時間の養生をした時に、その表面に滴定された溶液を介してファージへ伝わる熱エネルギーが、塩ビやガラスではステンレスより少ないことが考えられる。そのため、結果的にファージ試験ではステンレスにのみ温度依存性が認められる結果になった可能性がある。

また、ポーラス材料のウイルス残存時間が長くなる結果が報告されているのに対して、ステンレスの表面仕上げが粗い方のファージが少なくなっているが、これも同じく物理的特性によって説明できる。接触面積のより大きな 2B 仕上げのステンレス板とフィルムで密着されたファージ溶液の方が、受け取る熱エネルギーが大きくなり、#400 仕上げのステンレス板よりもファージが減少した可能性が考えられる。

5. おわりに

JIS R 1756 「ファインセラミックスー可視光応答形光触媒材料の抗ウイルス性試験方法—バクテリオファージ Q β を用いる方法」に準拠して建築仕上材料に関して基礎的な検討を行った。得られた知見は以下の通り。

- ・光触媒や銅イオンが成分として入っており、試験結果とともに抗ウイルス活性があると宣伝されるとされる市販品のコーティング剤やそれらを単に混合しただけの塗料は、ファージの濃度などが正しく JIS に準拠すると、光触媒工業会が定める抗ウイルス認証基準を満たさない可能性があることが確認された。
- ・代表的な建築仕上材料として、ガラス・ステンレス・硬質塩ビを対象にファージ試験を実施したところ、わずかにステンレスが抗ウイルス性を示す結果となり、実際のコロナウイルスで実施された試験結果とは異なる傾向が得られた。
- ・抗ウイルス性能があるとされる酸化チタン光触媒や銅イオンを原材料とした塗料は、混合するだけではなく金属イオンを担持させなければファージ試験による抗ウイルス活性は認められなかった。また暗所でも抗ウイルス活性が高い場合、認証基準を満たさないケースがある結果が得られた。これらの原材料の簡易評価として SEM-EDS および ICP 分析を行った結果、SEM-EDS では担持の有無を評価することは難しく ICP が有効であると考えられる。
- ・建築仕上材料表面における新型コロナウイルス活性時

間の温度依存性は、ファージ試験とは湿度環境が異なり、材料の熱伝導率や比表面積など物理的性質の影響を受けるため、光触媒の影響を排除した暗所でのみの比較も難しいと考えられる。

以上の知見を踏まえると、可視光応答型光触媒材料の抗ウイルス性試験によって、一般的な建築仕上材料の抗新型コロナウイルス性を評価することは難しいが、ウイルスを使った試験は容易ではない。そのため各種製品・商品についてはイメージによらない定量的な試験結果、認証基準、ならびにパンデミックを引き起こしているウイルスで試験した結果ではないことを明示することが、消費者への責任であると言える。

<参考文献>

- 1) Alex W H Chin et al. : Stability of SARS-CoV-2 in different environmental conditions, The Lancet Microbe, Volume 1, Issue 1, 2020
- 2) JIS R 1756(2013)解説
- 3) 特開 2019-11418
- 4) 特開 2018-111063
- 5) 特開 2017-155368
- 6) Xiaoqing Qiu et.al: Hybrid CuxO/TiO2 Nanocomposites As Risk-Reduction Materials in Indoor Environments, ACS Nano, 2012, 6, 2, 1609-1618
- 7) 特開 2019-98297
- 8) Riddell, S., Goldie, S., Hill, A. *et al.* The effect of temperature on persistence of SARS-CoV-2 on common surfaces. *Virol J* 17, 145 (2020). <https://doi.org/10.1186/s12985-020-01418-7>