

令和元年6月10日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03107

研究課題名(和文) 日光の社寺を例とした漆塗り建造物と最先端科学技術の融合研究

研究課題名(英文) Photocatalytic coating on the lacquer utilized for cultural assets such as the shrines and temples of Nikko

研究代表者

藤嶋 昭 (FUJISHIMA, Akira)

東京理科大学・研究推進機構総合研究院・荣誉教授

研究者番号：30078307

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：日光の社寺等の文化財に用いられている漆を保護するための光触媒コーティング技術の開発を行った。紫外線による劣化を防ぎつつ、防カビ効果のある保護膜として、紫外線吸収剤を含んだ積層構造の光触媒膜をコーティングし、紫外線劣化による寿命を未処理の漆に比べ18倍向上させることに成功した。また、漆等の文化財および日光周辺に発生するカビの特定を行い、文化財由来株はPenicillium属とCladosporium属に近縁な一般的な建築物に発生する真菌であることを真菌叢の網羅的解析から明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、日光の社寺を例とした文化財という伝統建造物を日本発の光触媒技術によって保護することを目的としており、人類文化の見地からだけではなく、学術的観点からも意義深く、後世へ引き継がれる技術となる。また、光触媒はこれまでにビルの外壁等へ多数適用されてきたが、文化財に適用した例はない。日光の社寺のような世界的に有名な観光名所において光触媒が適用されたとなれば、その波及効果は絶大で、光触媒の更なる発展と共に、日本発の技術のよい普及をもたらしことが期待できる。

研究成果の概要(英文)：The protection layer by photocatalyst was coated on the lacquer utilized for cultural assets such as the shrines and temples of Nikko. Lacquer has generally been damaged by UV-irradiation in sunlight, therefore our technology to coat the photocatalytic materials including UV absorber enhanced the lifetime of lacquer 18 times longer than uncoated lacquer. Furthermore, we identified the fungus grow on cultural assets and/or around Nikko area to Penicillium and Cladosporium, which were species of fungus to be grown on the common buildings and environments. Finally the kill of fungus was demonstrated by photocatalytic reaction.

研究分野：光電気化学，無機材料，機能材料

キーワード：漆 膠 光触媒 防カビ 真菌叢解析 培養 同定

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

日光二社一寺は平成 11 年にモロッコで開催された第 23 回世界遺産委員会において 国内 10 番目の世界遺産に登録され、国内外から毎年多数の観光客が訪れる世界的文化遺産である。漆は材料に美観を与える他、その機能性の高さから、これら重要文化財に多用されているが、紫外線による劣化が問題となっている。また、彩色部分に使用されている顔料には、膠や桐油等が溶剤や接着剤として使用されており、表面にカビと思われる黒い変色部分が見受けられる等の課題を抱えている。この問題に対して、東京国立文化財研究所の新井英夫は黒変部分を顕微鏡観察し、*Cladosporium* 属の菌糸および胞子の存在を確認した。また、漆塗装後の表面を経時的に観察したところ、漆塗装の種類に関係なく、塗装後の年月の経過に伴い、*Cladosporium* 属のコロニーが拡大していくことを示した。一方、漆塗膜は時間が経過すると塗膜が劣化して多数の小孔が出現し、ケヤキ材の水溶性樹脂成分がその小孔から漆塗膜表面に滲出することを明らかにした。しかし、原因となる真菌の系統学的に正確な同定はされておらず、真菌発生の予防法についての研究も進んでいないため、現時点では、大規模な修復作業以外に解決策は見出されていない。

2. 研究の目的

本研究では、紫外線照射により超親水性や酸化分解力を発揮する光触媒に注目し、漆の退色を防ぐとともに、抗カビ性に優れた表面を作る光触媒コーティング技術の開発を目的とした。さらに、真菌の種類、具体的には、糸状菌や酵母における形態の違いや色素の有無によって、光触媒殺菌の効果が異なることがわかっているため、様々な彩色文化財に発生する真菌叢の網羅的解析と、真菌防除のための試験を実施した。

3. 研究の方法

(1) 光触媒コーティング： 漆を塗布した木片（日光社寺文化財保存会より提供）に紫外線吸収剤 Tinuvin213 を含んだ SiO₂ ゾルをディップコーティングにより成膜し、次いで、水系 SiO₂ 中間層、水系 TiO₂/SiO₂ コーティング液 (TiO₂ : SiO₂ = 8 : 2) を用いて光触媒層を成膜した。硬化は 100°C、1 時間の乾燥により行った。作製したサンプルは紫外線照射を行い、水接触角測定により光触媒活性を評価した。また、二色間の色の違いを数値化する色差測定により、成膜前の漆材と比べた成膜時の白濁具合、そしてその後の紫外線照射による漆材の劣化具合を評価した。

(2) 真菌叢の網羅的解析： 図 1 に示すように、本研究では、培養法と非培養法の両方から解析を行うことで、網羅的な解析とした。サンプリングは、2016 年 11 月、2018 年 6 月および 11 月の計 3 回行い、文化財発生真菌だけでなく、日光周辺環境からもサンプルを採取して解析することで、文化財と周辺環境で発生する真菌の種類にどのような差異があるのかを検討した。滅菌した綿棒を使用して文化財変色部位から直接附着菌を採取する方法と、エアースAMPLER を使用して空気中の浮遊菌を採取する方法の 2 通りでサンプリングを行った。これらのサンプルから真菌を純粋分離した結果、計 272 株の分離株が得られたため、これらの株に対して 18S rRNA 遺伝子および ITS 領域に基づいた系統解析を行った。また、第三世代シーケンサーである MinION を用いた非培養法的真菌叢解析も行った。

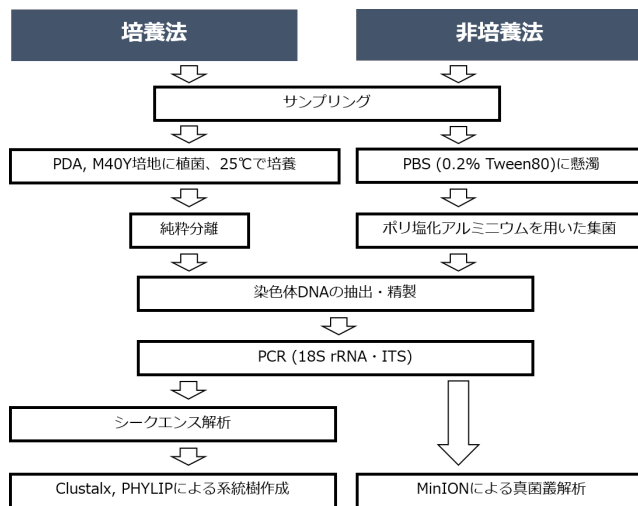


図 1. 真菌叢解析実験のフローチャート

(3) 真菌防除試験： 初めに真菌防除の事前試験として、膠彩色漆木片に文化財分離株を接種し、発生する真菌の様子を経時的に観察した。5 × 5 cm の漆木片の表面に実際の環境下で存在する有機物を模した PDB 培地を塗布し、その上に菌体懸濁液を接種し、経過を観察した。また、光触媒試験として、TiO₂ コーティングガラスを用いた照射実験および膠彩色漆木片に光触媒 TiO₂ をコーティングし、殺菌効果が得られるかどうかの検討も行った。照射実験は、JIS R-1702 に準じた評価系を構築し、図 2 に示す装置にて行った。

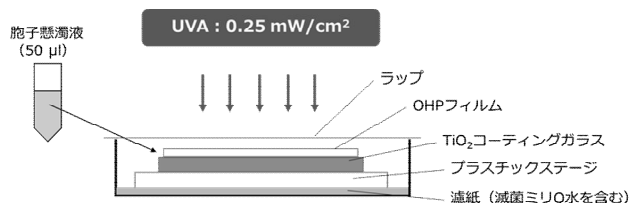


図 2. 照射実験装置

4. 研究成果

(1) 光触媒コーティング： 光触媒によるセルフクリーニング性能を図る指標として、水接触角測定による親水性評価を JIS R 1703 に準拠して行った。光触媒層の上に有機物であるオレイン酸を塗布し、紫外線（強度: 1.0 mW/cm²）照射後の水滴接触角を測定した。また、光触媒層の塗布により漆材の美観を損なうことがないように、塗布前後での色差が重要となってくる。

そこで、ディップコーティング条件を最適化し、透明度と光触媒活性の両立を試みた。図 3 は、紫外線照射後の水接触角と成膜時の色差 E の相関関係を示す。引き上げ速度 1.0 mm/sec で成膜した漆材は、隣接した際に別色と判断される色差 1.0 を超える値となり白濁していることが分かる。また、0.3, 0.1 mm/sec で成膜した漆材は白濁を抑えられているが、紫外線照射後の接触角が約 30°と超親水化していないことから光触媒活性が十分に出ていないことが分かる。以上の結果より、成膜時の白濁を抑え、かつ、光触媒活性のある光触媒層を成膜する最適な引き上げ速度を 0.6 mm/sec と決定した。高分解能 SEM 像より膜厚は約 100 nm であった。

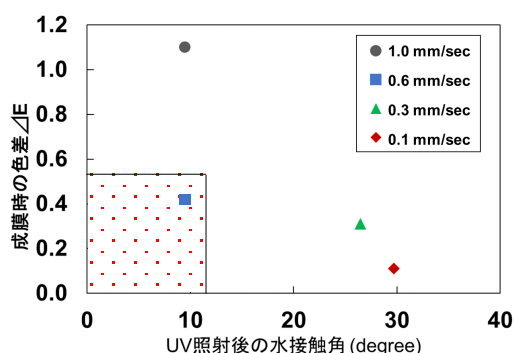


図 3. 水接触角と色差 E の相関関係

続いて、紫外線保護効果の有無を調査した。紫外線強度を 30 mW/cm² にした耐候劣化試験を行った。光触媒コーティング前の漆材の色を基準に色差を測定した。一般的に塗料業界では E が 3.2 を超えると別の色と判断されるため、本研究での E 許容限界値を E = 3.2 と定め、耐光劣化試験を行った。照射強度と時間から積算照度を見積り、実際に日光付近における紫外線照射強度が 1 mW/cm² であったことから、紫外線保護効果は約 4 年半相当であることがわかった。これは未処理の漆材では 3 カ月ほどで劣化が進行するのに対し、18 倍の長寿命化効果を付与したことになる。

(2) 真菌叢の網羅的解析： 文化財およびその周辺環境から純粹分離した株を解析したところ、2016 年 11 月に採取した分離株 34 株からは、文化財由来株は *Penicillium* 属と *Cladosporium* 属に近縁な真菌が主であった。*Penicillium* 属と *Cladosporium* 属はともに空气中に広く存在する真菌であり、従って、文化財由来真菌は一般的な建築物に発生する真菌であることが示唆された。また、日光周辺環境由来株でも同様の真菌が確認された。また、2018 年 6 月および 11 月に採取した 238 株のうち、*Aspergillus* 属と *Eurotium* 属に近縁な真菌株も確認された。

非培養法による真菌叢解析では、文化財、日光周辺環境ともに *Baudoinia* 属と *Neofusicoccum* 属に近縁な真菌が主に存在していた。しかし、大猷院では *Kochovaella* 属が真菌叢の大半を占めていることが確認された（図 4）。理由として考えられるのは、サンプリングを行った大半の場所は日が当たりにくい場所であり、変色も黒変が大半を占めていたが、大猷院のサンプリング場所は日が当たり、変色部位の大半が緑色で、このような違いから真菌叢に差異が見られたと推測される。そして、これらの差は培養法によっては得られず、非培養法は真菌叢の網羅的解析を補完するものであった。

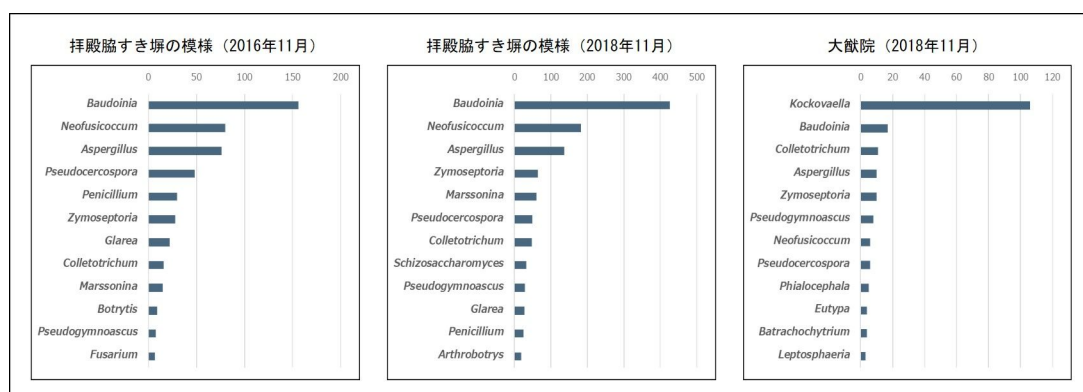


図 4. 非培養法による真菌叢解析の結果

(3) 真菌防除試験： 真菌防除のための事前試験として、形状測定レーザーマイクロスコープを使用して、彩色表面に接種した真菌の様子を観察した。その結果、彩色に用いた顔料の種類によって真菌の生育の様子および生育速度が異なることが確認された。また、塗装面に有機物が存在するとより速い生育が見られ、今後の真菌防除試験を行うにあたって有機物の塗布により評価時間の短縮が図られると思われる。膠彩色漆木片に TiO₂ をコーティングし、実環境に近い条件で殺菌効果を検討した試験を行った。結果を図 5 に示す。胡粉を用いた膠彩色漆木片

においては殺菌効果が確認されたが、緑青を用いた膠彩色漆木片においては殺菌効果が確認できなかった。そして、文化財分離株と近縁である *Aspergillus oryzae* に対しては、光触媒効果による殺菌効果を確認することができた。

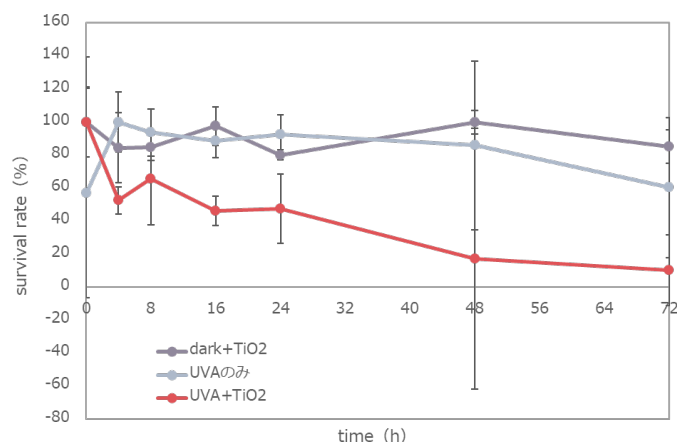


図 5. *Aspergillus oryzae* に対する殺菌試験

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

R. Magudieshwaran, Junki Ishii, Krishna Chandar Nagamuthu Raja, Chiaki Terashima*, R. Venkatachalam, Akira Fujishima, and Sudhagar Pitchaimuthu*, "Green and chemical synthesized CeO₂ nanoparticles for photocatalytic indoor air pollutant degradation", Mater. Lett., 239, 40-44 (2019) 【査読有】 DOI: 10.1016/j.matlet.2018.11.172

Sho Usuki, Kenji Yamatoya, Yuki Kawamura, Yuichi Yamaguchi, Norihiro Suzuki, Ken-ichi Katsumata, Chiaki Terashima, Akira Fujishima, Akihiko Kudo, and Kazuya Nakata*, "Denaturation of lysozyme with visible-light-responsive photocatalysts of ground rhodium-doped and ground rhodium-antimony-co-doped strontium titanate", J. Oleo Sci., 67, 1521-1533 (2018) 【査読有】 DOI: 10.5650/jos.ess18155

Norihiro Suzuki*, Akihiro Okazaki, Haruo Kuriyama, Izumi Serizawa, Aiga Hara, Yui Hirano, Yukihiro Nakabayashi, Nitish Roy, Chiaki Terashima, Kazuya Nakata, Ken-ichi Katsumata, Takeshi Kondo, Makoto Yuasa, and Akira Fujishima, "Synthesis of mesoporous TiO₂/boron-doped diamond photocatalyst and its photocatalytic activity under deep UV light ($\lambda = 222$ nm) irradiation", Molecules, 23, 3095/1-3095/9 (2018) 【査読有】 DOI: 10.3390/molecules23123095

Takahiro Adachi, Sanjay S. Latthe, Suresh W. Gosavi, Nitish Roy, Norihiro Suzuki, Hiroshi Ikari, Kazuki Kato, Ken-ichi Katsumata, Kazuya Nakata, Manabu Furudate, Tomohiro Inoue, Takeshi Kondo, Makoto Yuasa, Akira Fujishima, and Chiaki Terashima*, "Photocatalytic, superhydrophilic, self-cleaning TiO₂ coating on cheap, lightweight, flexible polycarbonate substrates", Appl. Surf. Sci., 458, 917-923 (2018) 【査読有】 DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.07.172

Ashif H. Tamboli, S. W. Gosavi, Chiaki Terashima, Akira Fujishima, Atul A. Pawar, and Hern Kim*, "Synthesis of cerium and nickel doped titanium nanofibers for hydrolysis of sodium borohydride", Chemosphere, 202, 669-676 (2018) 【査読有】 DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.151

Yuichi Yamaguchi, Sho Usuki, Kenji Yamatoya, Norihiro Suzuki, Ken-ichi Katsumata, Chiaki Terashima, Akira Fujishima, Akihiko Kudo, and Kazuya Nakata, "Efficient photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde over ground Rh–Sb co-doped SrTiO₃ under visible light irradiation", RSC Adv., 8, 5331-5337 (2018) 【査読有】 DOI: 10.1039/c7ra11337d

Sudhagar Pitchaimuthu, Kaede Honda, Shoki Suzuki, Akane Naito, Norihiro Suzuki, Ken-ichi Katsumata, Kazuya Nakata, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto, Takeshi Kondo, Makoto Yuasa, Osamu Takai, Tomonaga Ueno, Nagahiro Saito, Akira Fujishima, and Chiaki Terashima*, "Solution plasma process-derived defect-induced heterophase anatase/brookite TiO₂ nanocrystals for enhanced gaseous photocatalytic performance", ACS Omega, 3, 898-905 (2018) 【査読有】 DOI: 10.1021/acsomega.7b01698

Yuichi Yamaguchi, Sho Usuki, Yoshihiro Kanai, Kenji Yamatoya, Norihiro Suzuki, Ken-ichi Katsumata, Chiaki Terashima, Tomonori Suzuki, Akira Fujishima, Hideki Sakai, Akihiko Kudo, and Kazuya Nakata*, "Selective inactivation of bacteriophage in the presence of bacteria by use of ground Rh-doped SrTiO₃ photocatalyst and visible light", ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 31393-31400 (2017) 【査読有】 DOI: 10.1021/acsaami.7b07786

Jeongsoo Hong, Nobuhiro Matsushita, Takashi Shirai, Kazuya Nakata, Chiaki Terashima, Akira Fujishima, and Ken-ichi Katsumata*, "Influence of surface morphology and conductivity on photocatalytic performance of solution-processed zinc oxide film", Chem. Asian J., 12, 2480-2485 (2017) 【査読有】 DOI: 10.1002/asia.201700807

Dan Wang, Ying Chen, Yang Zhang, Xintong Zhang*, Norihiro Suzuki, and Chiaki Terashima, "Boosting photoelectrochemical performance of hematite photoanode with TiO₂ underlayer by extremely rapid high temperature annealing", Appl. Surf. Sci., 422, 913-920 (2017) 【査読有】 DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.05.164

Alexandru Enesca*, Yuichi Yamaguchi, Chiaki Terashima, Akira Fujishima, Kazuya Nakata, and Anca Duta, "Enhanced UV–Vis photocatalytic performance of the CuInS₂/TiO₂/SnO₂ heterostructure for air decontamination", J. Catalysis, 350, 174-181 (2017) 【査読有】 DOI: 10.1016/j.jcat.2017.02.015

Norihiro Suzuki*, Takuo Sanada, Chiaki Terashima, Tomonori Suzuki, Tadao Arai, Satoshi Saitou, Tetsufumi Kawashima, Atsushi Mizutani, Toshio Saitou, Kazuya Nakata, Ken-ichi Katsumata, Takeshi Kondo, Makoto Yuasa, and Akira Fujishima, "Systematic studies of TiO₂-based photocatalysts anti-algal effects on *Chlorella vulgaris*", J. Appl. Electrochem., 47, 197-203 (2017) 【査読有】 DOI: 10.1007/s10800-016-1031-4

〔学会発表〕(計 40 件)

小笠原 麻衣, 三浦 菜摘, 寺島 千晶, 落合 剛, 藤嶋 昭, 鈴木 智順, "日光東照宮彩色文化財に発生した真菌叢の網羅的解析および光触媒殺菌による真菌防除に向けた事前試験", 日本農芸化学会, 東京農業大学世田谷キャンパス, 2019 年 3 月 24 日 (口頭

発表（一般）

加藤華月, 安達隆尋, 寺島千晶, 鈴木孝宗, 中田一弥, 勝又健一, 近藤剛史, 湯浅真, 藤嶋昭, "重要文化財の美観保持を目指した光触媒コーティング技術の開発", 日本化学会第99春期年会, 甲南大学 岡本キャンパス, 2019年3月18日(口頭発表(一般))

小笠原 麻衣, 三浦 菜摘, 藤嶋 昭, 鈴木 智順, "日光文化財に発生する真菌を光触媒殺菌で防除するために必要な真菌叢の網羅的解析と防除のための事前試験", 日本防菌防黴学会 第45回年次大会, 2018年11月14日(ポスター)

梶原 雄太郎, 藤嶋 昭, 鈴木 智順, "光触媒反応による真菌孢子へのダメージに与える孢子色素の影響", 日本農芸化学会2018年度大会, 名城大学天白キャンパス, 2018年3月15日(ポスター)

安達隆尋, 寺島千晶, 鈴木孝宗, 中田一弥, 勝又健一, 近藤剛史, 湯浅真, 藤嶋昭, "光触媒コーティングを用いた漆表面の劣化防止", 第23回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 東京・東京理科大学葛飾キャンパス, 2016年12月2日(ポスター)

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.rs.tus.ac.jp/pirc/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：寺島 千晶

ローマ字氏名：TERASHIMA Chiaki

所属研究機関名：東京理科大学

部局名：総合研究院

職名：教授

研究者番号(8桁)：00596942

研究分担者氏名：鈴木 智順

ローマ字氏名：SUZUKI Tomonori

所属研究機関名：東京理科大学

部局名：理工学部

職名：教授

研究者番号(8桁)：50256666

(2)研究協力者

研究協力者氏名：鈴木 孝宗

ローマ字氏名：SUZUKI Norihiro

研究協力者氏名：安達 隆尋

ローマ字氏名：ADACHI Takahiro

研究協力者氏名：小笠原 麻衣

ローマ字氏名：OGASAWARA Mai

研究協力者氏名：加藤 華月

ローマ字氏名：KATO Kazuki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。