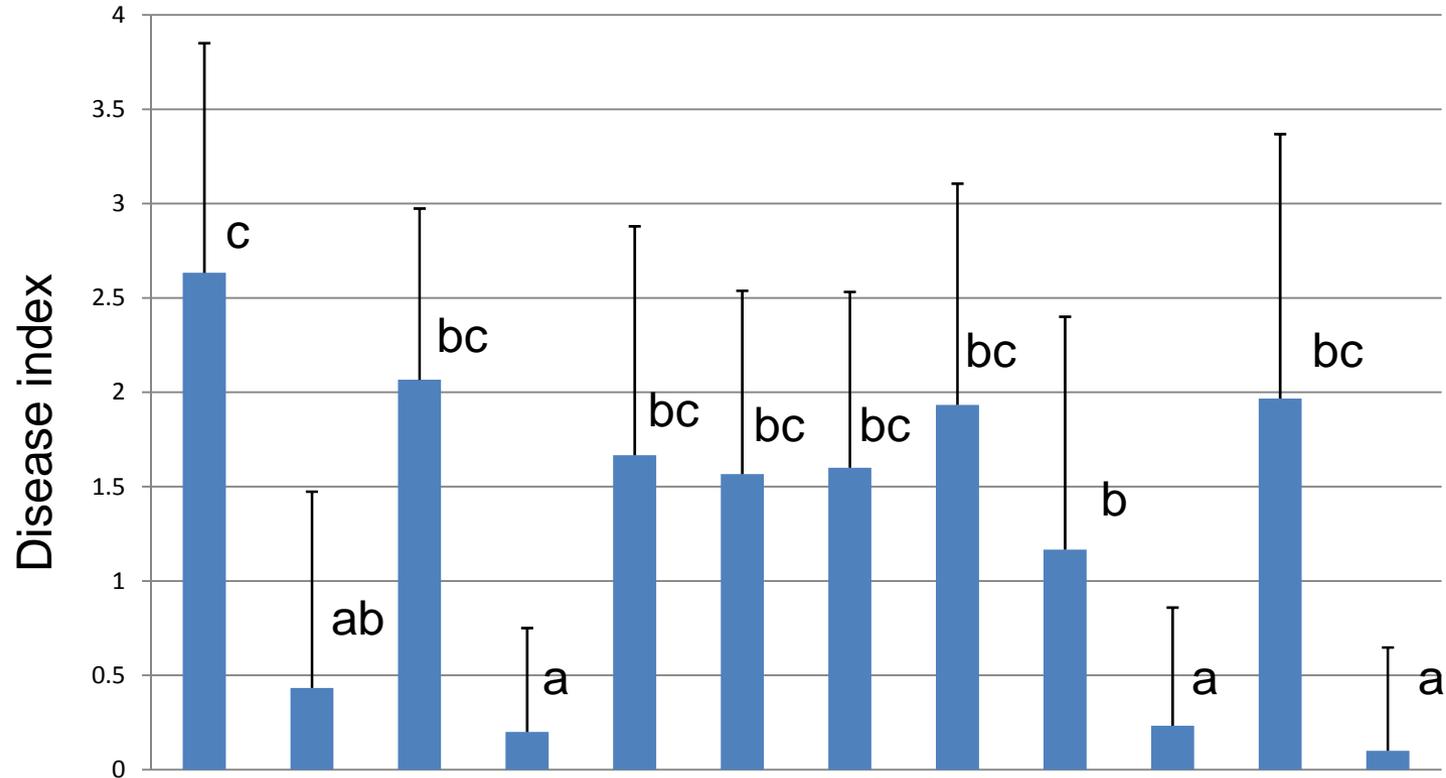


(接種4日後)



(前処理/同時処理)

チタン -/- -/- -/+ -/+ +/- -/- -/+ +/- +/+ +/- +/+ +/+

BLB -/- -/+ -/- -/+ -/- +/- +/- +/- -/- +/+ +/- +/+

図6、BLBランプ照射条件におけるウリ類炭疽病菌の防除効果



チタン-/-, 蛍光灯 -/-



チタン+/, 蛍光灯 +/+



チタン-/, 蛍光灯 -/+



チタン-/, 蛍光灯 -/+



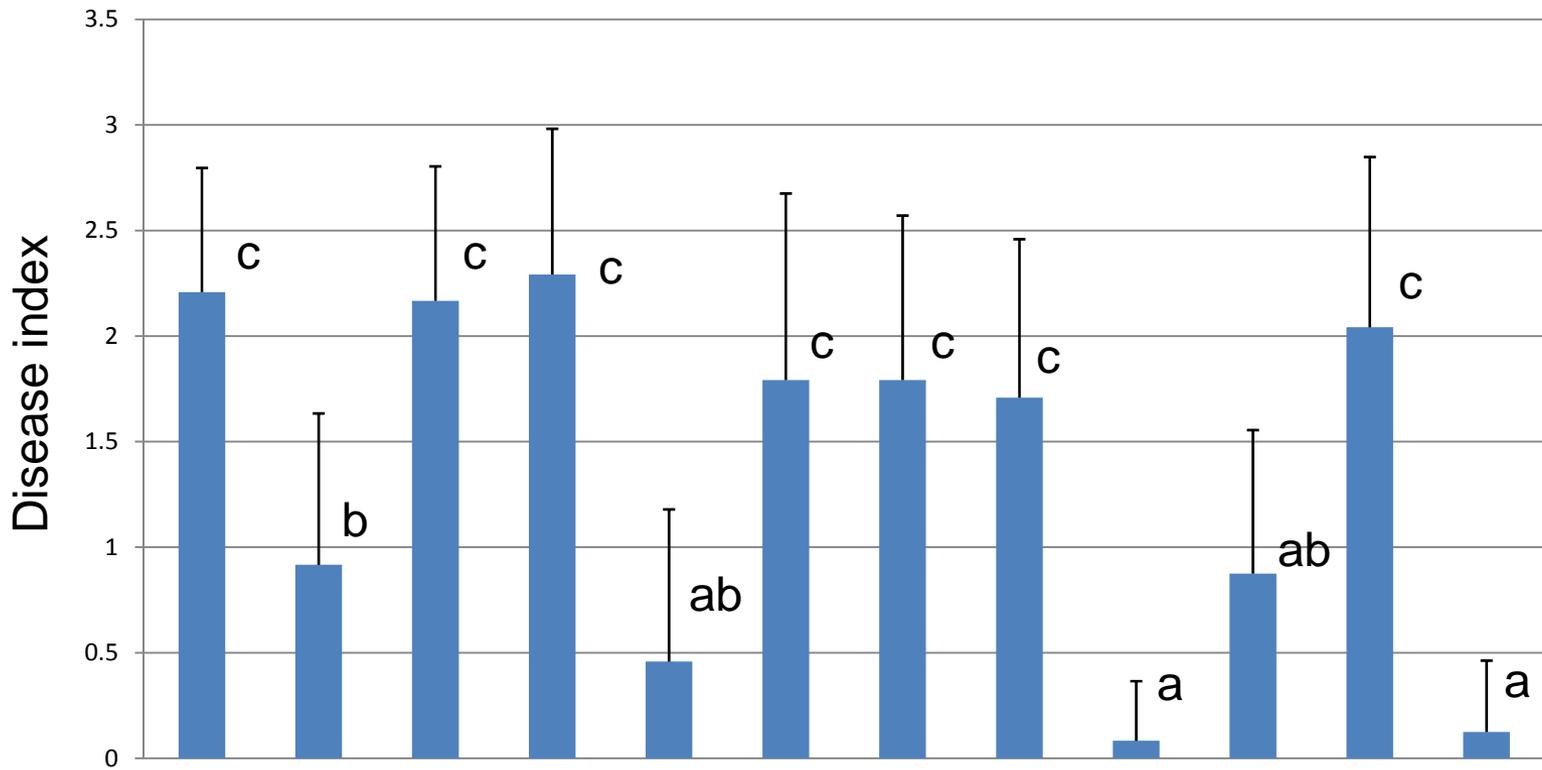
チタン-/, 蛍光灯 -/-



チタン+/-, 蛍光灯 +/-

図7、蛍光灯強光照射条件におけるウリ類炭疽病菌の防除効果

(接種3日後)



(前処理/同時処理)

チタン	-/-	-/-	-/+	-/-	-/+	-/+	+/-	+/+	+/-	+/-	+/+	+/+
蛍光灯	-/-	-/+	-/-	+/-	-/+	+/-	+/-	-/-	+/+	-/-	+/-	+/+
付着器	50			72			57	51		45	60	42
パピラ	23 (46%)			21 (29.2)			22 (38.6)	35 (68.6)		27 (60)	27 (45)	28 (66.7)
過敏反応	7 (14%)			4 (5.6)			2 (3.5)	15 (29.4)		5 (11.1)	2 (3.3)	5 (11.9)

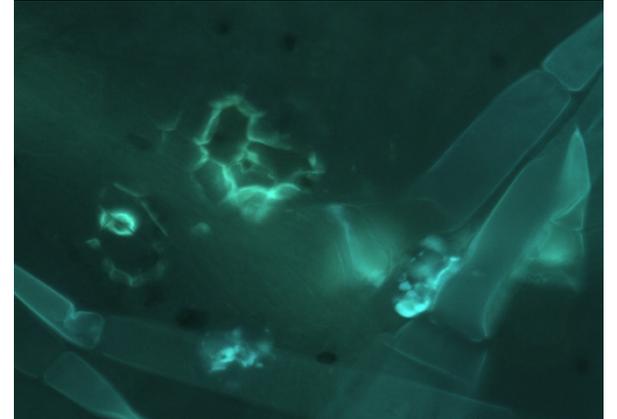
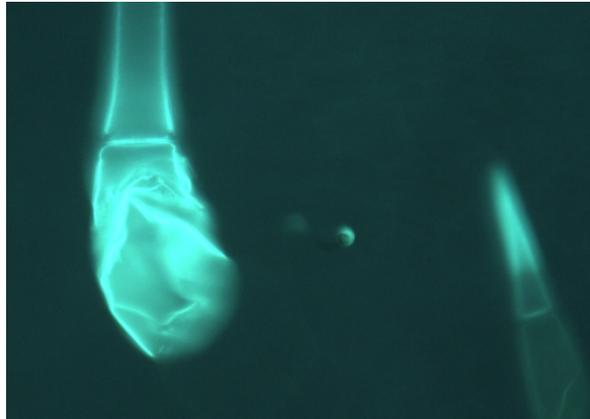
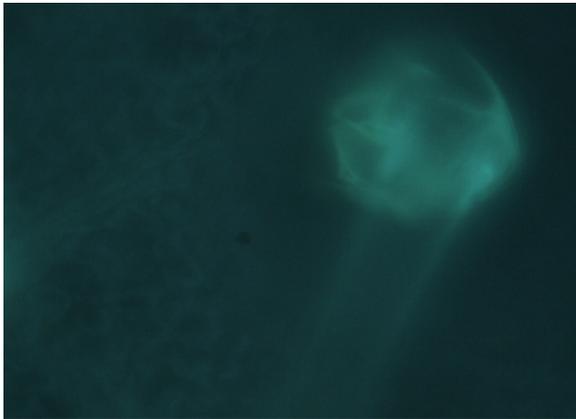
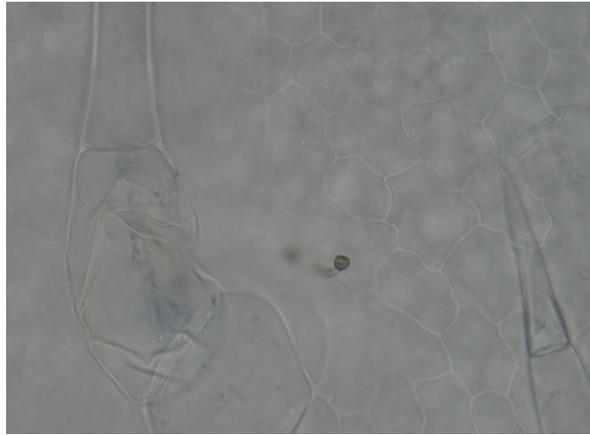
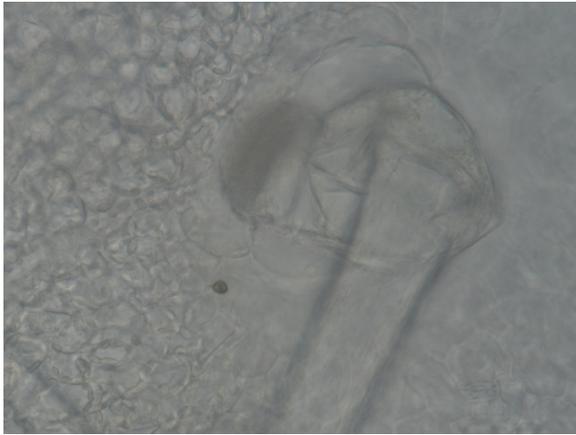
図8、蛍光灯強光照射条件におけるウリ類炭疽病菌の防除効果

(接種3日後)



➡ 二酸化チタンの集積が認められる(特に孢子周辺に集中)

図9、二酸化チタン処理におけるウリ類炭疽病菌の形態形成



無反応型

パピラ型

パピラ+HR型

図10、ウリ類炭疽病菌接種におけるキュウリの細胞反応

# 二酸化チタンの光触媒活性による メチレンブルー水溶液分解試験報告書

試験場所 佐賀県神埼郡吉野ヶ里町大曲 2 5 5 - 1 1 猿田志岐農産(有)敷地内  
試験日時 平成 21 年 6 月 ~ 8 月  
目的 作物の病害、虫害に対する高い防除効果を有する二酸化チタン剤の開発を目的に、二酸化チタン剤の光触媒活性を測定し処理方法の異なる剤間での比較を行った

## 1) 経緯

本試験は、圃場に於いて高い防除効果を有する剤の開発を目的に、二酸化チタン剤の光触媒活性及び有機物の吸着性を検証したものである。

吸着量測定試験を行った目的は、今回の試験研究開始後に、神戸大学農学部の土佐幸雄教授より「チタンはコムギ葉全面に分布しているが、いもち病菌孢子発芽体・付着器等に特異的に吸着している事が顕微鏡観察により確認された。」との報告と、佐賀大学工学部の中島謙一教授に、「吸着量が増すことで、有機物をより多く吸着し、光触媒活性が高まっている可能性がある」とお聞きしたことから試験にて確認を行った。

当初は、シアノバクテリアを利用した光触媒材料の、抗菌性能評価方法という試験を行う予定であった。試験内容は、一般環境中における光触媒材料の抗菌性能を評価するというもので、シアノバクテリアを病菌に見立て、圃場の環境に近い条件で試験が可能ではないかと推測されたが、現段階ではシアノバクテリアの入手が困難で試験することは適わなかった。そのため、比較的に入手が容易であるメチレンブルー試薬を使用して、試験を行ったものである。

## 2) 試験方法

### ・吸着量測定試験法および、光照射試験法

- ① 調製したメチレンブルー0.01mmol/L (以降 **mM** と表記) 水溶液 500ml の入ったビーカーをスターラーに載せ、攪拌子を入れ 10 分間攪拌し、ピペットで 5 ml 程度サンプリングする (評価の基準溶液)。得たサンプル液は遠沈管に入れて光を遮断し保管 (以下同じ)。
- ② 暗所下で二酸化チタン剤を加える (粉末タイプなら 200mg・懸濁液なら組成分の割合による)。作業中は、懐中電灯を用い、かつ直接光が当たらないように行う。十分懸濁したら、ピペットで 5 ml 程度サンプリングする。
- ③ 吸着試験は、そのまま暗所下で時間経過とともにサンプリングする。光照射試験は、紫外線ランプにて 20cm ほどの高さから光照射することにより、**330 $\mu$ W/cm<sup>2</sup>**ほどの紫外線量を得る。光照射開始後、時間経過とともにサンプリング行う。

- ④ 試験にて得られたサンプルは佐賀県工業技術センターにて吸光度を分析する。
- ⑤ サンプルを遠心分離機にかける。4000rpm 20 分間遠心分離し、懸濁した二酸化チタンを分離させる。
- ⑥ 分離後、遠沈管内の上澄み液をパスツールピペットで吸光用セルに移し、紫外可視分光光度計UV-3600（島津製作所）にて吸光度を測定する。
- ⑦ 測定データより、メチレンブルーの波長 664 nm の吸光度を抜き出し、大気圧放電処理前後の二酸化チタン剤にて比較を行った。
- ⑧ 農作物の栽培条件では、天候に左右されることが非常に多い、その中でも雨天時のビニールハウス内が太陽光・紫外線量も低く、湿度は高く病気の発生し易い環境と言われている。  
光触媒機能を利用した資材では、このような環境下での効果の確認が必要であると考えられる事から、圃場ビニールハウス内でも光照射試験を実施した。

### 3) 試験結果

吸着量測定試験では、二酸化チタンの大気圧放電処理の有無にて処理前、処理後とし、剤間にて比較を行った。メチレンブルー色素の波長 664 nm の吸光度の測定結果をみると、処理前、処理後共に二酸化チタン投入時点で瞬間的に吸着するが、処理前に対して処理後においては吸着量が増している事が分かった。（図 1）。

光照射試験においても、処理前と処理後にて二酸化チタンを投入した時点で基準溶液から処理後では大幅に減少していることが分かる。その後の光照射を行ってからの吸光度測定値も大幅に減少していくことが分かる。同じように他の二酸化チタン剤にても試験し比較を行った（図 3(2)）。処理前に比較して、色素の脱色効果が高まっていた。

なお、上記の本試験結果では触れていないが、当社剤と、他社剤の混合による光触媒活性の検証は、他社剤がゾルタイプ（光触媒用）のため遠心分離によるチタンの分離が出来ず測定が不可能であった。

### 4) 考察

本試験は、二酸化チタンの光触媒活性を検証する光照射試験および、吸着量を検証する試験である。試験におけるメチレンブルーの吸光度測定は、佐賀県工業技術センターにて、紫外可視分光光度計を使用し行った。

予備試験の目的は、メチレンブルーの極大吸収波長のピークの確認および、メチレンブルーの各濃度別の吸光度を測定することにより、濃度調製が正確か、また、濃度別に測定することで、酸化チタンの光触媒活性による色素の脱色が、吸光度から確認可能なのか検証を行った。測定後、吸光度スペクトログラフから、波長のピークが 664 nm と確認できた。その後、メチレンブルー水溶液濃度別に波長 664 nm の吸光度を測定することで、濃度調整に誤りが無いことの確認および、それぞれの値の減少幅を確認することで、酸化チタンの光触媒活性による、メチレンブルー色素の脱色を、吸光度を測定することで確認できることが分かった。

本試験に入る前に、空気に触れることによるメチレンブルー色素の脱色の有無等の検証は、暗所下にて 3 時間、一定時間を置きサンプルを採取し吸光度測定を行う。測定結果を見ると、値に少々のはらつきはあるが、時間経過によるメチレンブルー自身の色素の脱色は見受けられなかった。

その後の試験は、吸着量を測定したものである。

一般的には二酸化チタンそのものの有機物に対する吸着能力は低いとされており、吸着量測定の検証に用いた二酸化チタン剤は、当社の大気圧放電処理の有無にてサンプルを用意し比較を行った。測定結果より処理後のサンプルで吸着量の増していることが分かった。

このことにより、処理後の二酸化チタン剤では、有機物をより多く吸着することで、光触媒活性が高まっている可能性があると思われる。このことは、薬理効果の向上にも繋がっているのではないかとと思われる。

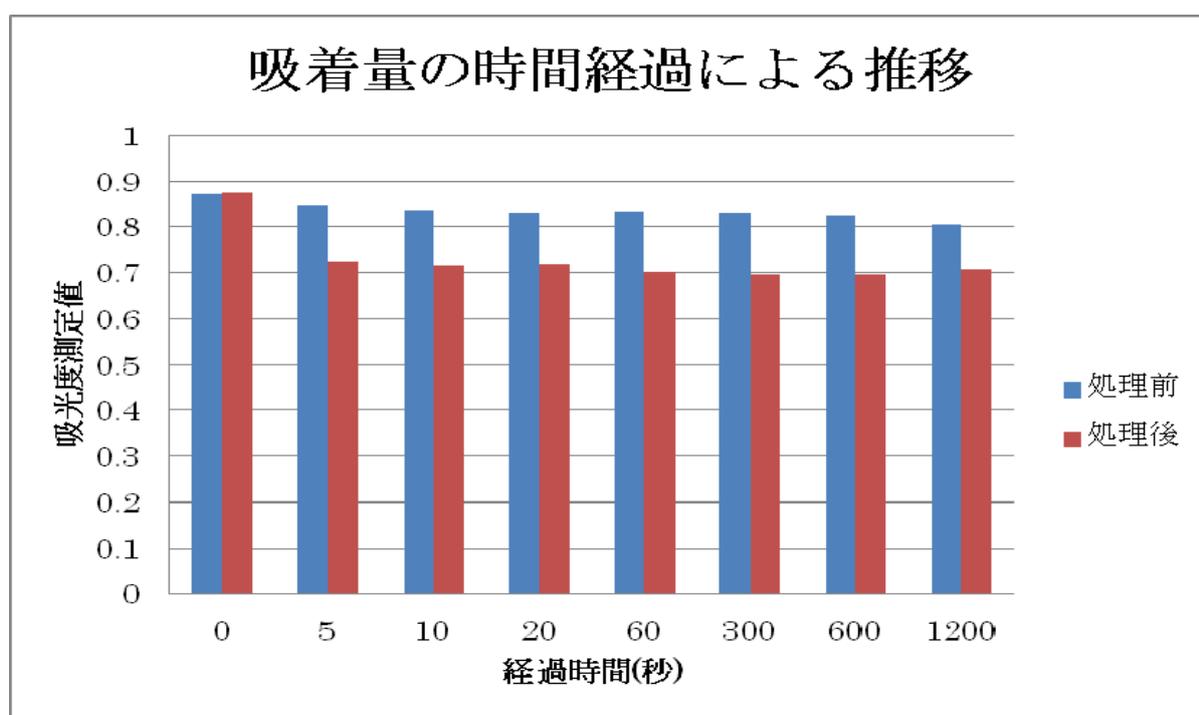
光照射試験では、暗所下でブラックライトを使用し紫外線照射量はおよそ  $300 \mu \text{w}/\text{cm}^2$  に設定しての試験区では、大気圧放電処理酸化チタン剤と、他社酸化チタン剤との比較を行ったが、上記試験結果で述べた通り、他社剤のゾルタイプとは比較が出来なかったが、大気圧放電処理前後では比較が可能で、また、粉末タイプ他剤に比べ処理後は、光触媒活性が高まっていると考えられる。

圃場ビニールハウス内試験でも、当初紫外線量の低さから試験結果に不安があったが、結果を見てみると大気圧放電処理前は分解速度にさほど差が無いが、大気圧放電処理後では分解速度が紫外線量の変化に比例してではいる事が確認できた。

今回の試験結果から、大気圧放電処理二酸化チタンには有機物の吸着量の増加及び有機物（色素）の分解速度の増加と紫外線量の変化に比例して分解速度が増す事が確認された。

この事が、農作物の病気への防除効果につながっているのではないかとと思われる

図1 大気圧放電処理前後の吸着量の比較



試験日

処理前 平成 21 年 8 月 19 日 処理後 平成 21 年 7 月 14 日

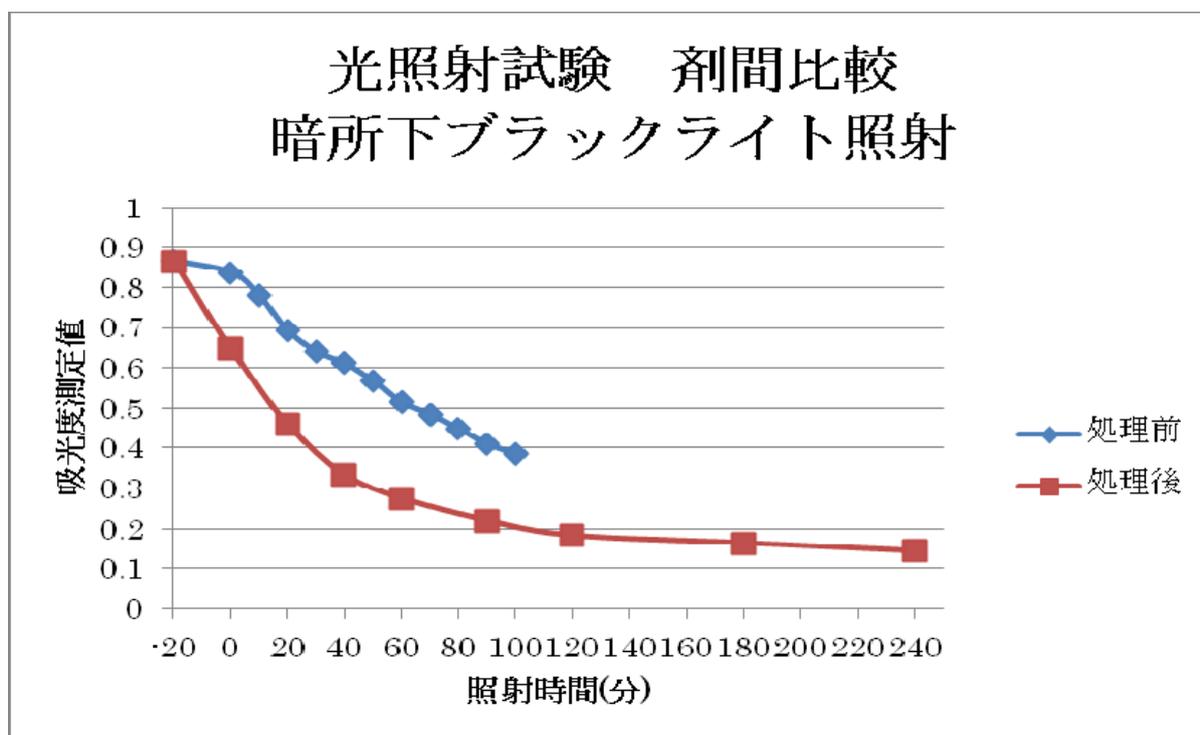
吸光度測定日

処理前 平成 21 年 8 月 19 日 処理後 平成 21 年 7 月 14 日

備考

暗所下にて試験実施 メチレンブルー0.01mM 水溶液 500ml に 二酸化チタン 200m g (粉末)を投入

図2 大気圧放電処理前後の光照射試験 剤間比較



試験日

処理前 平成 21 年 6 月 10 日 処理後 平成 21 年 6 月 3 日

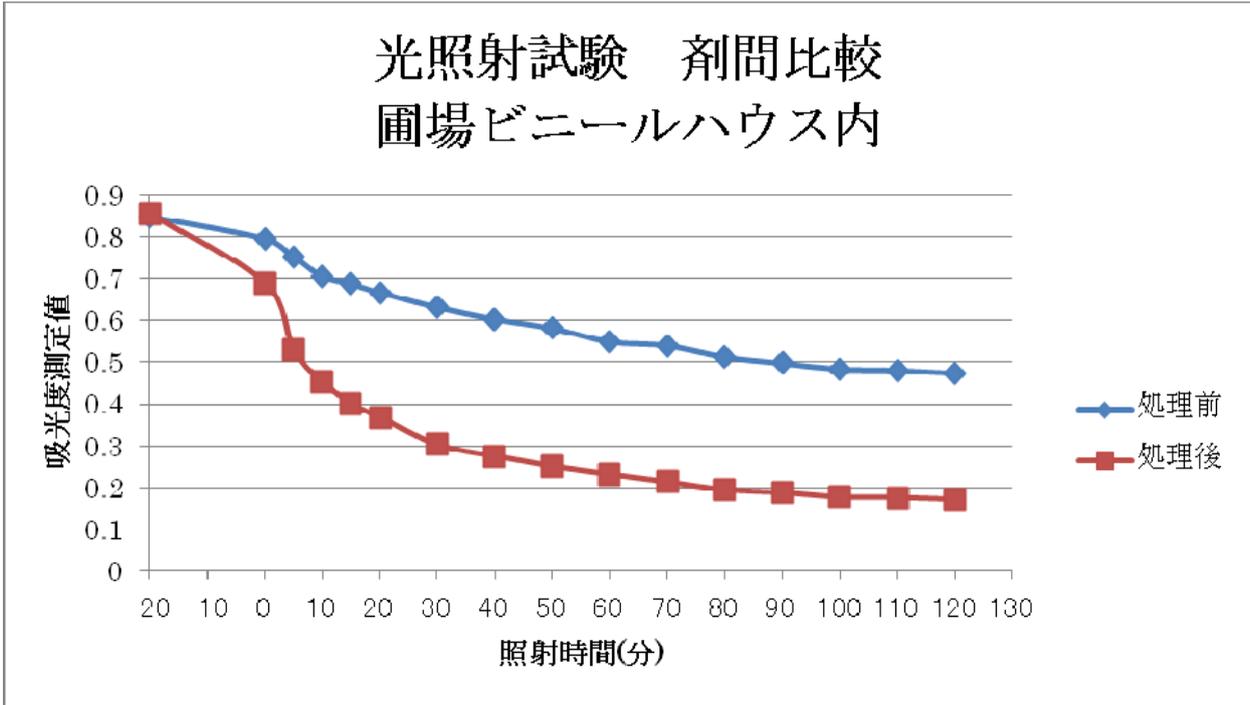
吸光度測定日

処理前 平成 21 年 6 月 10 日 処理後 平成 21 年 6 月 4 日

備考

ブラックライト 20w×2 下 30cm にビーカーの液面を設置し試験を開始  
紫外線照射量は、およそ 330  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  に設定

図3 大気圧放電処理前後の光照射試験 剤間比較



試験日

処理前 平成 21 年 7 月 7 日 処理後 平成 21 年 7 月 7 日

吸光度測定日

処理前 平成 21 年 7 月 9 日 処理後 平成 21 年 7 月 9 日

備考

経過時間で - 20 分時に二酸化チタンを 200 mg 投入し 20 分間暗所下にて攪拌  
 その後、0 分からビニールハウス内に場所を移し PM4 : 00 光照射を開始する  
 LUX 値 PM4 : 00 時点で 12000 LUX ~ PM6 : 00 時点で 3000 LUX  
 UV 値 PM4 : 00 時点で 450  $\mu w/cm^2$  ~ PM6 : 00 時点で 114  $\mu w/cm^2$