

# 银与光所产生的协同效应的微生物灭活机理及其家电产品中的应用

何金山<sup>1</sup>, 守屋好文<sup>1</sup>, 桶田岳见<sup>1</sup>, 笹部茂<sup>1</sup>, 西田博史<sup>1</sup>, 陈乐生<sup>2</sup>, 朱申敏<sup>2</sup>, 张荻<sup>2</sup>,  
大森英树<sup>1</sup>, 曹广益<sup>2</sup>

1 松下电器产业株式会社电化住宅设备机器社技术本部, 日本南草津市 525-8555

2 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240

**摘要:** 研究发现在使用紫外线(UV-A, 395 nm)进行照射时, 银溶液对微生物的灭活作用得到增强, 特别是对真核微生物的灭活作用得到显著增强。为解明这种银与光所产生的协同效应的微生物灭活机理, 使用电子自旋共振仪(Electron spin resonance, ESR)对溶液进行检测, 并采用扫描电子显微镜(SEM)以及测定线粒体酶活性等方法, 从微生物形态学及生理学特性方面对真核微生物细胞进行分析, 推测出了其作用机理。分析认为, 在光照下氧化银(Ag<sub>2</sub>O)被激活并与水分子发生反应产生羟基自由基( $\cdot$ OH)。羟基自由基破坏真核微生物的细胞壁, 失活其细胞内线粒体酶活性, 从而引起真核微生物细胞死灭。在实验中, 作为原核微生物的代表使用金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*), 作为真核微生物的代表使用了白色念珠菌(*Candida albicans*)和须癣毛癣菌(*Trichophyton Mentagrophytes*), 并对各种类进行了检测对比。本文还阐述了把这项微生物增殖抑制技术具体应用于洗衣机的具体结果, 并进行了讨论。

**关键词:** 氧化银, 紫外线, 协同效应, 羟基自由基, 真核微生物, 洗衣机

## Inactivation Mechanism of Microorganisms by the Synergy of Silver and Light Irradiation, and the Application in Household Electrical Appliances

Jinshan He<sup>1</sup>, Yoshifumi Moriya<sup>1</sup>, Takemi Oketa<sup>1</sup>, Shigeru Sasabe<sup>1</sup>, Hirofumi Nishida<sup>1</sup>,  
Lesheng Chen<sup>2</sup>, Shenmin Zhu<sup>2</sup>, Di Zhang<sup>2</sup>, Hideki Omori<sup>1</sup>, and Guangyi Cao<sup>2</sup>

1 Corporate Engineering Division, Matsushita Home Appliances Company, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kusatsu City, Shiga 525-8555, Japan

2 State Key Laboratory for Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

**Abstract:** The inactivation efficiencies of microorganisms were found to be enhanced by using silver solution together with ultraviolet light (UV-A, 395 nm) irradiation. The inactivation efficiencies were improved remarkably especially in eukaryotic microorganism. To make clear the inactivation mechanism of microorganisms by the combination effect of silver and ultraviolet light irradiation, the resultant solution was characterized by ESR (Electron spin resonance, ESR). Scanning electron microscopy (SEM) and the method for measuring enzyme activity of mitochondria for eukaryotic cells were used to conjecture the mechanism, by

Received: March 18, 2008; Accepted: April 10, 2008

Corresponding author: Jinshan He. Tel: +81-77-561-5854; Fax: +81-77-561-9359; E-mail: ka.kinzan@national.jp;

Yoshifumi Moriya. E-mail: moriya.yoshifumi@national.jp

analysis of the morphological and physiologic changes in eukaryotic cells. It is proposed that silver oxide ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) can be activated by ultraviolet light irradiation and react with water molecules to produce hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ). Hydroxyl radical could damage cell wall of eukaryotic microorganisms, and inactivate the enzyme activity of mitochondria of eukaryotic microorganism cells. Accordingly, eukaryotic microorganism cells would die. In the experiment, *Staphylococcus aureus* was employed as the representative of prokaryotic microorganisms, and *Candida albicans* and *Trichophyton mentagrophytes* as the representative of eukaryotic microorganisms, respectively. Moreover, the results of the technology applied to washing machine were presented and discussed.

**Keywords:** silver oxide, ultraviolet light, synergistic effect, hydroxyl radical, eukaryotic microorganisms, washing machine

近年来,随着人们的健康意识的不断增强,家电产品中的抗菌,除菌需求不断地提高。在空调,冰箱,洗衣机等白色家电产品中也使用起了众多的除菌或抗菌技术。无机抗菌剂具有耐热,耐光等优点,所以银,铜,锌等作为抗菌金属得到广泛应用。其中银有高杀菌力并且杀菌范围广,安全性高以及对人体危害少等优点。因为银有这些优良性能,所以银及其化合物在家电产品,纤维制品,卫生用品,陶瓷制品上使用得到更多。有关银对微生物的灭活机理有很多报道。现在大体上主要有两种观点。其中之一就是认为银的直接作用引起的。银作用于微生物细胞膜上的呼吸系统酶的事是一直以来被提倡的观点<sup>[1]</sup>。最近还有银侵入细菌细胞中,失活细胞内器官核糖体,从而阻碍细胞的蛋白质代谢和 ATP 生产的报道<sup>[2]</sup>。其中之二就是认为由活性氧杀菌引起的。关于添加银的陶瓷等的杀菌性能认为实际上不是银离子引起的而是由光催化而产生的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )使细胞内物质失活造成的<sup>[3,4]</sup>。对于后者,利用银的这种被光激活的性能的技术制品中有含银丙烯酸纤维等<sup>[5]</sup>。关于这种纤维制品的报道说,银作为光受体,从紫外线到可见光的广泛领域的光所激活,与二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )一样产生羟基自由基和超氧离子( $\cdot\text{O}_2^-$ ),有非常强的抗菌性能<sup>[6]</sup>。关于光引起银以及银化合物产生活性氧基的研究,从九十年代开始高丽等人进行了大量的报道<sup>[7-11]</sup>。而关于银离子与光的协同效应的报道,最早能追到 1973 年。R.O.Rahn 等人的报道,在银离子存在下能增强紫外线对 DNA 的诱导损伤从而引起流感病毒转化活性降低<sup>[12]</sup>。之后,有 Michael A. Butkus 等人报道,利用紫外线进行消毒时,存在银离子能增强对 MS-2 噬菌体的灭活作用<sup>[13]</sup>。他们还报道这个技术可利用于温水设备及游泳池,温泉等水净化设施的水处理<sup>[14]</sup>。还有,一些研究报道说,紫外线及可见光能提高银离子灭活

大肠杆菌(*E. coli*)和 MS-2 噬菌体的效率。研究还提倡一种机理即:这种银与光的协同效应,主要起因于银离子与半胱氨酸形成复合体,光照引起光化学反应失去其可逆性造成微生物细胞蛋白质变形而增强了杀菌作用<sup>[15]</sup>。

着眼于以上银与光的协同效应,本研究将检测银化物在进行紫外线照射时所产生的对微生物增长的抑制作用。其次,比较银光协同效应对原核微生物以及真核微生物的增长的抑制作用的不同之处。其三,检测在光照射下银溶液是否产生 $\cdot\text{OH}$ ,并对光照下的银溶液的微生物灭活机理,从微生物形态学以及生理学特性方面进行了分析,讨论。最后,就这项技术的具体应用于洗衣机的情况加以说明。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂

实验室水平的实验中使用  $\text{AgNO}_3$  作为银的提供体。 $\text{AgNO}_3$  是从 KANTO CHEMICAL CO.,INC(日本)购入的。纯度为 99.8% 以上。在实验中,使用灭菌过的超纯水(Milli-Q 水),配制浓度为 100 ppm 的  $\text{AgNO}_3$  溶液,作为  $\text{AgNO}_3$  母液(pH7.0)。之后的在一系列的实验中把  $\text{AgNO}_3$  母液进行加以稀释使用。Tween80 是从 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (日本)购入的。Tween80 也使用超纯水进行配制成浓度为 0.4% 的溶液,并分装后进行灭菌。线粒体提取试剂盒(Mitochondria Isolation Kit for Tissue and Cultured Cells, KC010100)以及线粒体活性测定用试剂盒(Mitochondria Activity Assay Kit, KC310100)使用了 Bio Chain Institute, Inc.(USA) 所制造的。实验布片使用日本规格协会研制的 3 号实验布片,布片大小为 6 cm×6 cm。在实际洗衣机的试验中使用了 10 cm×10 cm 的实验布片。紫外线(UV-A)光源使用了 LED,其功率为 28 mW,波长为 395 nm。

## 1.2 微生物菌种及其培养

使用的菌种, 在整个实验包括实际洗衣机的试验过程中, 作为原核微生物代表使用了金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus* ATCC6538P)(细菌, 脓感染中常见的病原菌), 作为真核微生物的代表使用了白色念珠菌(*Candida albicans* ATCC10231, 酵母, 皮肤病病菌)以及须癣毛癣菌(*Trichophyton mentagrophytes* sp, 霉菌, 皮肤病病菌)。实验中使用的试药及微生物溶液等根据需要, 使用自动高压灭菌器进行了 121°C, 15 min 灭菌。关于细菌培养, 使用恒温培养器进行 37°C, 48 h 培养。关于真菌(酵母及霉菌)培养, 使用恒温培养器进行 28°C, 72 h 培养。细菌培养基使用标准琼脂培养基, 培养基成分含有(每 1000 mL, pH7.0): 蛋白胨 10 g, 牛肉膏 5 g, 氯化钠 5 g, 琼脂 15 g。真菌培养基使用马铃薯葡萄糖琼脂培养基(PDA), 其培养基成分含有(每 1000 mL, pH5.8): 马铃薯浸出液粉末 4 g, 葡萄糖 20 g, 氯霉素 0.1 g, 琼脂 15 g。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 水溶液实验

使用纯水进行配制浓度各为 0.25 ppm、0.5 ppm、1 ppm、2 ppm 的 4 mL, AgNO<sub>3</sub> 溶液(pH7.0)。把培养好的菌用 10 mL Tween80, 0.4% 溶液进行分散调配。点滴 1 mL 菌液到 AgNO<sub>3</sub> 溶液当中进行振荡, 并使用 LED 进行紫外线(395 nm)照射, 对照组保存在暗处, 处理 30 min。使用琼脂平板法测定菌数。

### 1.3.2 布片实验

使用纯水进行配制浓度各为 1 ppm 的 4 mL, AgNO<sub>3</sub> 溶液(pH7.0)。把培养好的菌用 10 mL, Tween80 0.4% 溶液进行分散调配。点滴 1 mL 菌液到试验布上(6 cm×6 cm)放入到 4 mL, AgNO<sub>3</sub> 溶液中进行振荡, 使用 LED 进行紫外线(395 nm)照射, 对照组保存在暗处, 处理 30 min。使用自动抽出仪用 40 mL 抽出液(Tween80 0.4% 溶液)把菌从试验布抽出。使用琼脂平板法测定菌数。

### 1.3.3 洗衣机试验

把灭菌过的 3 块试验布片(10 cm×10 cm)用别针附着在试验用衣服上。试验布上点滴 1 mL 菌液, 把附着试验布的衣服和配洗物(满额量)一起投入到洗衣机槽内。在各种条件下(只漂洗, 漂洗加银处理, 漂洗加银光处理)运行洗衣机程序。洗涤形成结束之后,

把试验布取出, 使用抽出液抽出菌。使用琼脂平板法测定菌数。洗衣机中使用的光源 LED 的波长为 395 nm, 水温为 23°C。

## 1.4 电子自旋共振(ESR)

把 100 ppm, AgNO<sub>3</sub> 溶液 20 mL 放入到容器中, 加入 20 μL 捕获剂 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide, DMPO), 并搅拌后放入试验布。放入到遮光容器当中进行 30 min 紫外线(LED)照射。进行 ESR 测定。此时条件基本上与布片实验条件一样。光源波长为 395 nm, 强度为 600 μW/cm<sup>2</sup> 照射距离为 45 mm。

## 1.5 扫描电子显微镜(SEM)

培养好的金黄色葡萄球菌以及白色念珠菌用上述(见方法 1.31)方法分别进行非光照以及光照下使用 1 ppm, AgNO<sub>3</sub> 溶液处理配成悬浮菌液。将干净的显微镜玻片, 切成 4 mm×4 mm 的小块, 将使用各条件进行处理过的菌悬浮液滴加其上, 自然干燥后置光学显微镜镜检, 以检查菌体密集程度。使用 2% 的戊二醛(Glutaraldehyde)磷酸缓冲液(pH7.4)进行固定过夜。次日用 40%, 70%, 90% 和 100% 的乙醇依次脱水, 每次 20 min。脱水之后用醋酸戊脂置换乙醇。经干燥处理之后, 进行喷镀。将样品放到真空镀膜机内, 把金喷镀到样品表面。最后, 在扫描电子显微镜下进行观察。

## 1.6 线粒体酶活性的检测

把培养好的白色念珠菌用上述(见方法 1.3.1)方法分别进行, 非光照以及光照下使用 1 ppm, AgNO<sub>3</sub> 溶液处理之后, 3000 r/min, 离心 10 min, 回收细胞, 测其湿重。使用 PBS 缓冲液(pH7.2)进行悬浮洗涤, 用线粒体提取试剂盒(Mitochondria Isolation Kit)进行纯化, 提取线粒体。之后, 使用线粒体活性测定试剂盒(Mitochondria Activity Assay Kit)进行, 测定线粒体中的细胞色素 C 氧化酶(Cytochrome C oxidase)的活性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外线照射下银溶液对真核微生物的灭活作用得到显著增强

在实验室水平的实验中, 我们首先检测硝酸银水溶液在紫外线照射下的抑制微生物增长情况。图 1 和图 2 表示不使用布片, 在水溶液中直接放入菌液

时, 观察到的实验结果。红色三角形表示硝酸银的浓度, 蓝色表示在紫外线照射下使用硝酸银进行处理的结果。随着硝酸银浓度的增加可观察到金黄色葡萄球菌以及白色念珠菌的残存生菌数逐渐减少。在硝酸银溶液处理的同时, 进行紫外线照射时, 可观察到残存生菌数进一步减少。而且, 相对于金黄色葡萄球菌, 白色念珠菌的减少率较大。在实验中我们还观察到只进行紫外线处理对残存菌数没有影响。

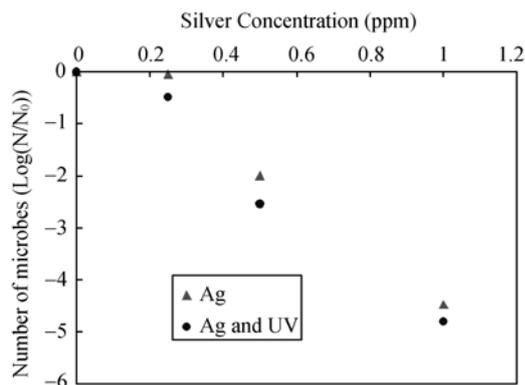


图1 紫外线照射效应对各浓度硝酸银溶液灭活金黄色葡萄球菌的影响

Fig. 1 Effect of UV irradiation on the inactivation of *S. aureus* by various concentrations of silver nitrate solution

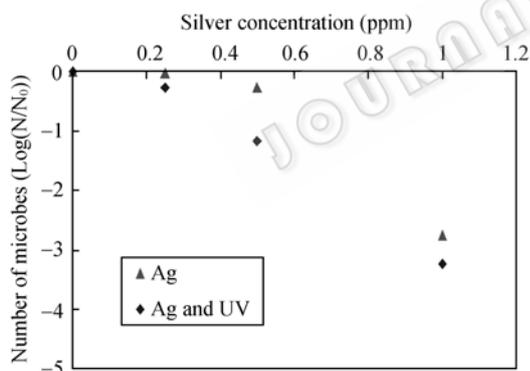


图2 紫外线照射效应对各浓度硝酸银溶液灭活白色念珠菌的影响。

Fig. 2 Effect of UV irradiation on the inactivation of *C. albicans* by various concentrations of silver nitrate solution

考虑到应用方面, 使用布片进行了实验。图3表示使用布片进行实验时, 观察到的结果。在实验中, 作为原核微生物的代表使用金黄色葡萄球菌(*S. aureus*), 作为真核微生物的代表使用了白色念珠菌(*C. albicans*)和须癣毛癣菌(*T. mentagrophytes*), 并对各实验条件以及使用各种微生物的情况, 进行了检测对比。

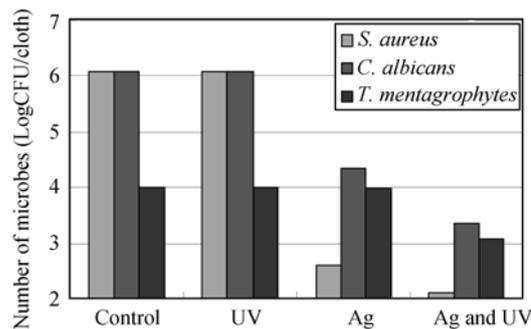


图3 各实验条件下对三种微生物的灭活作用的比较  
Fig. 3 Comparison of the three microbial inactivation under each experimental condition

实验条件为以下四种: I, 处理(对照组); II, 只用紫外线处理(UV); III, 只使用 1 ppm, AgNO<sub>3</sub> 溶液处理(Ag); IV, 在紫外线照射下使用 1 ppm, AgNO<sub>3</sub> 溶液处理(Ag and UV)。从图3可观察到, 只用紫外线照射处理, 各种微生物的生菌数不发生变化。当使用 AgNO<sub>3</sub> 溶液处理后, 能确认到菌数减少。而在紫外线照射下, 使用 AgNO<sub>3</sub> 溶液处理, 则其菌数减少值增大。在用同样的 1 ppm AgNO<sub>3</sub> 溶液处理的条件下, 其残存菌数减少值为, 相对于非照射时分别减少到金黄色葡萄球菌为 1/3, 白色念珠菌为 1/10, 须癣毛癣菌为 1/8。

## 2.2 检测到紫外线照射下的银溶液产生羟基自由基

紫外线照射下的硝酸银溶液显示出强大的微生物抑制作用。为解明其因, 我们使用电子自旋共振仪(ESR)对溶液中是否产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )进行了检测。实验使用布片, 进行与上述布片实验同样的方法进行处理, 并使用 DMPO 为捕获剂, 主要检测对比了以下情况: a) 把 DMPO 添加到纯水; b) 把 DMPO 添加到纯水进行紫外线照射; c) 把 DMPO 添加到硝酸银溶液进行光照。其测定结果如图4表示, 只有使用光照下的硝酸银溶液的情况, 才能确认到图中用红色方框表示的那样 1:2:2:1 的分裂形式, 表明溶液产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )。关于不进行光照, 只使用硝酸银的情况也进行了检测, 但是没能确认到羟基自由基的产生。从以上分析, 可推测羟基自由基与使用光照下银溶液进行处理时的菌数减少有关。

## 2.3 经过光照下的银溶液处理后, 真核微生物细胞形态发生变化。

从以上实验结果, 我们了解到无论是使用布片



在进行光照之后,其破裂程度不仅加剧,并且在细胞破裂数量增多。这个情况与光照下的银溶液对真核微生物的灭活作用相对大于原核微生物的实验结果相吻合。

基于以上观察以及 ESR 分析结果,推测紫外线照射引起硝酸银溶液产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),羟基自由基与细胞壁或细胞膜上的蛋白质,脂肪发生反应,使其变形,凹陷,使微生物细胞形态发生变化。

#### 2.4 经过光照下的银溶液处理,真核微生物细胞线粒体的活性降低

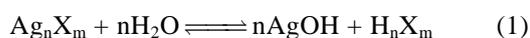
以上实验结果表明,紫外线照射下硝酸银溶液对真核微生物的抑制作用相对显著。为解明其因,我们针对真核微生物进行了分析。因为线粒体是存在于真核生物细胞的细胞器官。其主要功能是生产能量,并为细胞提供能量。所以,我们集中分析了线粒体活性。具体采用细胞色素 C 氧化酶(Cytochrome C oxidase)作为线粒体活性指标进行其酶活性的检测对比。

细胞色素 C 氧化酶存在于线粒体。在利用电子移动生产能量时起到重要作用。本研究从一定量的白色念珠菌细胞提取线粒体进行了酶活性检测。其结果如图 6 所表示。只使用银处理时线粒体酶活性几乎没有变化。但是,银光处理即存在羟基自由基时线粒体酶活性急剧下降。从以上结果可以推测,羟基自由基传到细胞内对真核微生物细胞的线粒体电子传递连进行破坏,使线粒体失去活性,紊乱其细胞的能量生产。

#### 2.5 关于银光协同效应的微生物灭活机理的推想

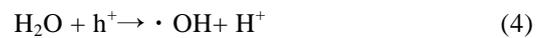
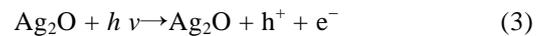
如同引言中所述,关于紫外线照射能增强银化合物杀菌作用的研究有大量的报道。关于其作用机理,目前有:银离子与半胱氨酸形成复合体的假说<sup>[15]</sup>以及高丽等人提倡的活性氧假说<sup>[4-6]</sup>。

以上实验我们发现,紫外线不仅增强银化合物的微生物抑制作用,而且针对真核微生物的灭活效果特别大。并且 ESR 检测表明溶液中产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )。那么,这个羟基自由基是怎么产生的呢?我们认为在银化合物( $\text{Ag}_n\text{X}_m$ )水溶液中存在以下的可逆平衡。



根据二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )光催化机制<sup>[16]</sup>,因为氧化

银( $\text{Ag}_2\text{O}$ )具有催化作用<sup>[17]</sup>。我们推测溶液中的氧化银( $\text{Ag}_2\text{O}$ )受到紫外线的激活,与水分子发生如下类似  $\text{TiO}_2$  的光催化反应<sup>[16]</sup>,产生羟基自由基等。



上式(3)中, $h\nu$ 表示光能, $h^+$ , $e^-$ 分别表示空穴和电子。

羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )具有极高的氧化电位(2.8 V),仅低于氟等,其氧化能力极强。

因此,结合以上形态学观察以及生理学分析结果,我们推测紫外线照射下的硝酸银溶液的微生物灭活机理如图 7 所示,认为:溶液中银和羟基自由基分别对微生物细胞进行破坏。没被银的直接作用所杀伤的病原性真核微生物,在羟基自由基的作用下其细胞壁上的蛋白质,脂肪,糖等被氧化,以至使其细胞壁被破坏。还有,通过电子传递,传入到细胞内的羟基自由基也失活其细胞线粒体,紊乱其细胞能量代谢。以上的综合作用使紫外线照射下的硝酸银溶液显示出强大的杀菌效果。

#### 2.6 这项微生物抑制技术在实际洗衣机中的应用结果

以上是实验室水平的结果。下面就使用实际洗衣机进行的测试结果加以说明。测试依据日本电机工业会(JEMA)的测试方法对使用进行除菌漂洗时产生的微生物抑制效果进行了评价。实际测试在中国科学院理化技术研究所抗菌材料检测中心进行的。

图 8 是洗衣机的结构略图。关于洗衣机除菌测试的方法详细在材料与方法 1.33 进行了叙述。如图 9 所示,测试进行三种条件即:1)只进行漂洗(Only rinse);2)进行银处理(Ag);3)进行银光处理(Ag and UV)。测试使用了金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)以及白色念珠菌(*C. albicans*)。从图可看出,相对于只进行漂洗,银处理显示出了一定程度的杀菌效果,但是使用银光处理时,确认到其微生物灭活效果显著提高。

从以上的分析知道,在对接近于实际情况的衣物进行测试,能够得到与上述实验室效果相一致的结果。也就是,使用银与光进行处理,能更好地灭活微生物。值得关注的是,对只使用银进行处理没有好效果的白色念珠菌,使用银与光的协同处理,也

确认得到了充分的灭活效果。

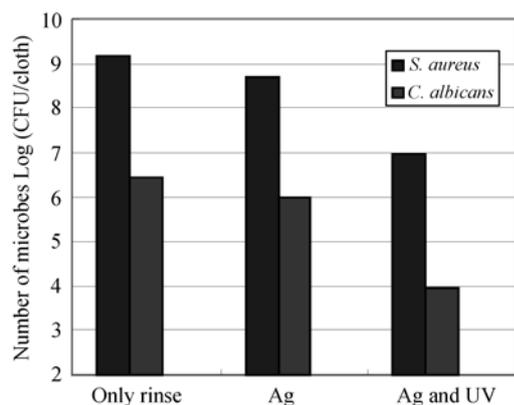


图 9 在洗衣机中的杀菌效果比较

Fig. 9 Comparison of the sterilization effect in the washing machine

## REFERENCES

- [1] Bragg PD, Rainnie DJ. The effect of silver ions on the respiratory chains of *Escherichia coli*, *Can J Microbiol*, 1974, **20**: 883.
- [2] Yamanaka M, Hara K, Kudo J. Bactericidal actions of a silver ion solution on *Escherichia coli*, studied by energy-filtering transmission electron microscopy and proteomic analysis. *Appl Environ Microbiol*, 2005, **71**: 7589–7593.
- [3] Imai S, Kuno H, Yamada T, Maeda T, Kourai H. Mode of antimicrobial action of silver-doped ceramics. *Inorganic materials* (in Japanese), 1999, **6**: 451–456.
- [4] Kourai H, Manabe Y, Yamada Y. Mode of bactericidal action of zirconium phosphate ceramics containing silver ions in the crystal structure. *J Antibact Antifung Agents*, 1994, **22**(10): 595–601.
- [5] Shiota H. Functional fibers by chemical modification. *Sen'I Gakkaiishi* (in Japanese), 2004, **60**(12).
- [6] Kourai H. Fundamental and applied research of biocide using quantitative structure-activity relationship. *Bokin Bobai* (in Japanese), 2005, **33**(6): 273–285.
- [7] Kourai H, Nakagawa K, Yamada Y. Antimicrobial characteristics of zirconium phosphate ceramics containing silver ion in the crystal structure. *J Antibact Antifung Agents* (in Japanese), 1993, **21**(2): 77–84.
- [8] Kourai H. Development of sanitary mask using photoactive function paper containing silver-supported acrylic fiber. *Kinoushi-Kenkyukaishi* (in Japanese), 2003, **42**: 71–77.
- [9] Japan Patent Office Patent No.11-267928: Japan Exlan Co., Ltd., 2001.
- [10] Takeda S. the fresh water sterilizer which used photo-catalyst with the silver. *Building Facilities and Plumbing* (in Japanese), 2003, **7**: 14–15
- [11] Hirokazu M, Masamitsu I, Tomio Y, Kourai H. Photo-chemical property and surface characterization of silver-loaded zirconium phosphate, *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1998, **112**(2-3): 239–244.
- [12] Rahn RO, Landry LC. Ultraviolet irradiation of nucleic acids complexed with heavy atoms. III. Influence of Ag<sup>-</sup> and Hg<sup>2-</sup> on the sensitivity of phage and of transforming DNA to ultraviolet radiation. *Photochem Photobiol*, 1973, **18**: 39–41.
- [13] Butkus MA, Labare MP, Starke JA, Moon K, Talbot MI. Use of aqueous silver to enhance inactivation of oliphage MS-2 by UV disinfection. *Appl Environ Microbiol*, 2004, **70**: 2848–2853.
- [14] Butkus MA, Talbot M, Labare MP. Feasibility of the silver-UV process for drinking water disinfection. *Water Res*, 2005, **39**: 4925–4932.
- [15] Kim J, Lee CH, Cho M, Yoon J. Enhanced inactivation of *E. coli* and MS-2 phage by silver ions combined with UV-A and visible light irradiation. *Proceedings of Waste Water Reclamation & Reuse for Sustainability*, 2005, Nov. 8–11.
- [16] Shibata H, Ogura Y, Sawa Y, Kono Y. Hydroxyl radical generation on O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O by a photocatalyzed reaction in an aqueous suspension of titanium dioxide. *Biosci Biotechnol biochem*, 1998, **62**(12): 2306–2311.
- [17] Matsuura I. Structure of the metal oxide, and its catalyst function. *Catalysts & Catalysis* (in Japanese), 1988, 30(1).