

# 防菌コンクリートの 技術開発について

前田 照信

月刊 生コンクリート 2月号

# 防菌コンクリートの技術開発について

前田 照信

## 1. 抗菌と防菌

車、台所用品、文房具、衛生陶器など生活の環境には抗菌グッズが氾濫している。これら、抗菌製品が常在菌を減少させ、その結果、人の免疫機能が低下し、アトピーやO-157の遠因になっているのではないかと指摘も一部週刊誌等に掲載され始めた。そのような状況下、抗菌とは無差別に菌を殺すこと、防菌とは特定の菌の活動のみを阻害し、活動を休止させることと筆者は独断で定義し、ひそかに、世間への普及を計っている。すなわち、防菌とは環境にやさしい、目的外の細菌に影響を及ぼさない制菌技術である。

さて、今回紹介する防菌剤、防菌コンクリートは、菌のなかでも還元性イオウを硫酸に変えるイオウ酸化細菌にのみ作用し、コンクリートの硫酸劣化を防止するものである。

## 2. イオウ酸化細菌とは？

イオウ酸化細菌の中でもっとも代表的なチオバチルス チオオキシダンスは写真-1に示すような長さ1 $\mu$ 強の鞭毛を持つ桿菌である。菌の表面付近に硫化水素やその他の還元性イオウを酸化する酵素を持つ。体に必要な炭素は空気中の炭酸ガスや水中の炭酸から摂る。すなわち、イオウ、炭

筆者：ビックリート製品協会技術委員長

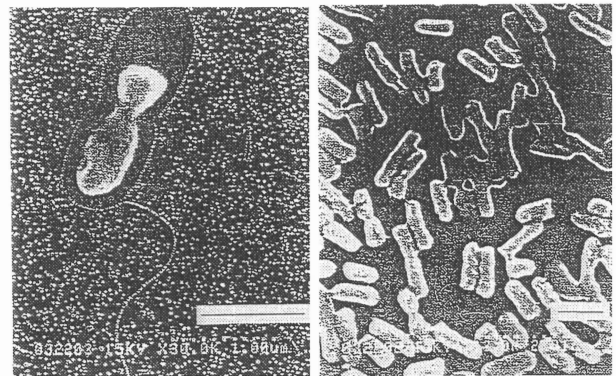


写真-1 チオバチルス チオオキシダンス NB1-3株  
——は1ミクロン

酸、酸素があれば生きていける単純明快な細菌である。イオウの酸化によって得られるエネルギーはそう多くはなく、また、自らが排泄した高濃度の硫酸によるpH2~4の強酸のなかで繁殖していく強靱な菌でもある。構造からして原始的な細菌であり、また、自然環境でも一般に生息している菌である。生育最適温度は30℃で20~40℃の範囲で生息可能である。日本の下水道は最適の生育温度と洗剤やタンパクに含まれるイオウが生物分解され発生した硫化水素が存在し、イオウ酸化細菌が生息するには最適の環境である。

## 3. イオウ酸化細菌による劣化

イオウ酸化細菌によるコンクリートの被害例として写真-2に約80ppmの硫化水素環境下で10年経過したコンクリート槽の劣化状況を示す。著し

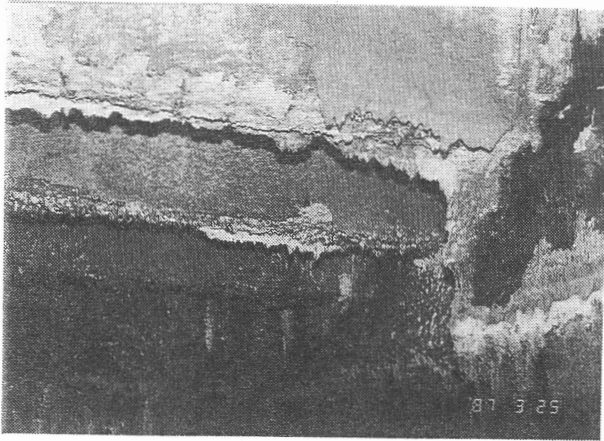
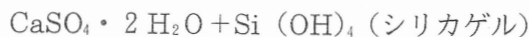
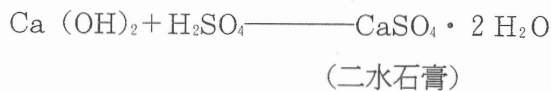


写真-2 硫化水素濃度約80ppm で10年供用した汚泥受槽の劣化状況

い場合は写真のように、10年で数 cm の劣化を示すこともある。劣化部は硫酸とコンクリートのカルシウム分が反応し、二水石膏となっている。反応式の代表的なものを次に示す。



また、石膏化した奥には、一見健全な部分が存在するが、石膏と  $\text{C}_3\text{A}$  が反応しエトリンガイトが生成、膨張破壊寸前でケミカルプレストレスが生じている強靱な層が 2 cm 程度存在する。この強靱な層は補修時に完全に除去しないと時間の経過とともに膨張し剝離の原因となる。また、この層を除去するにはウォータージェットでは多大の時間を要し、この層の除去と同時に下の健全な部分をかなり除去してしまうため経済効率が悪い。手ハツリや機械ハツリは仕上げ面の精度は得られるがその強靱さ故に作業効率が低い。

コンクリートを硫酸の被害から守るために、塗装やシートのライニングが考えられたが、キズに弱く、小口径管の継ぎ手や管の切断部の処理が困難であるなど難点があった。また、価格も普通のコンクリート二次製品の 2 倍程度となるなどコスト面の問題があった。

一方、耐薬品性を売り物にした高分子管であるが、一部の製品は pH 4 以下の環境で破断事故をおこしたり、硫酸と同じように下水環境で微生物が作る酢酸や酪酸等の有機酸に弱いものがあったりし、必ずしも十分な耐久性があるとは言えない。さらに、多くが可撓性管で設計されているため硫酸、酢酸、酪酸による管の強度低下は設計上大きな問題となる。その点コンクリートは腐蝕代を許容した設計になっており、腐蝕深さが設計深さ以下であれば問題ない。しかし、高分子管には腐蝕代は考慮されていない。また、高分子管は製作時が最高の強度であるのに対して、コンクリートは出荷後も水和が進行し強度が上がって行く特徴がある。従って、コンクリートの腐蝕代を設計値以下にする技術が確立されれば、コンクリートの優位性は確実なものとなる。

#### 4. 防菌剤技術の開発

イオウ酸化細菌は1945年にパーカー<sup>1)</sup>によって発見され、後にチオバチルス チオオキシダンスと名付けられた。1948年にはβ-ナフトールやセレン等の殺菌剤でチオバチルス チオオキシダンスの増殖を抑えられることがデッカーら<sup>2)</sup>によって報告された。国内では1955年に岸谷ら<sup>3)</sup>が硫黄コンクリート(溶融したイオウをコンクリート表面に塗布する耐蝕ライニング)がチオバチルス チオオキシダンスによる腐蝕を受けること、防蝕にペンタクロロフェノールが有効なことを紹介し1981年に発行されたコンクリート工学ハンドブック<sup>4)</sup>にも記載されている。しかし、国内の下水道に携わる技術者がはっきりイオウ酸化細菌の存在を認識したのは1985年になってからと思われる<sup>5)</sup>。前田らが1987年に汚泥濃縮槽の硫酸劣化を調査した際に、ステンレス製攪拌羽の劣化が軽微なことに着目し、ステンレスの成分粉末をモルタルに添加し、曝露試験を開始した<sup>6)</sup>。同時に、若

干の有機系殺菌剤についても検討した。なお、この時点ではペンタクロロフェノールはその毒性のため使用は禁止されていた。初期のスクリーニングではニッケルが良好な結果を示した。

当初は、ステンレスに含まれるニッケルやクロム等の重金属が硫酸によって可溶化し、重金属の毒性による殺菌性能を期待していた。しかし、実験が進み、作用機構が判明するに従って、ニッケル等に効果があるのは可溶化に伴う毒性ではないこと、さらに、ニッケルを防菌剤に選んだことは単なる偶然にしかすぎないことを思い知らされるのである。

### 5 劣化が始まるまで

チオバチルス チオオキシダンスの生育速度と pH の関係を図-1に示す。図から明らかなように pH 6 以上では生育しない。打設直後のコンク

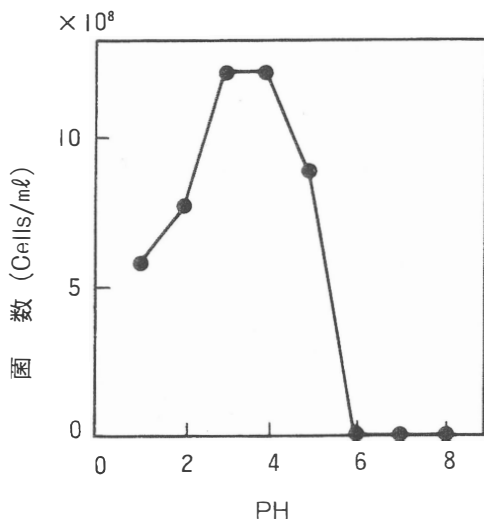


図-1 チオバチルス チオオキシダンスの菌数と pH の関係 (NB 1-3 株)

リートは pH 12~13 の高アルカリであり、空気中に含まれる炭酸ガスと反応して炭酸化 (中性化) しても pH 9 程度を示す。pH 9 から pH 5 にするのに必要な硫酸は 1 リットルの水に対して 1 滴程度であり、わずかな硫酸の飛来や生成で劣化条件が作りだされる。ただし、酸が生成あるいは飛来してもコンクリート成分と反応中和されるので劣

化条件となるには中和速度より早い酸の供給が必要となる。アルカリ雰囲気での酸の供給源は、pH 9 から活動するチオバチルス バーサダスの活動が考えられる。これら中性域で活動するイオウ細菌や飛来する酸によって過激なチオバチルス チオオキシダンスの活動環境が作られて行くと考えられる。

### 6 防菌剤の作用機構について

福山市の下水処理場から分離したチオバチルス チオオキシダンス NB 1-3 株<sup>7,8)</sup> をチオ硫酸塩無機培地で培養するときの金属ニッケルの影響を図-2に示す。無添加では硫酸が生成するため急激な pH 低下が認められるが金属ニッケルの存在下では菌の活動が阻害され、硫酸が生成しないので pH の低下は認められない。

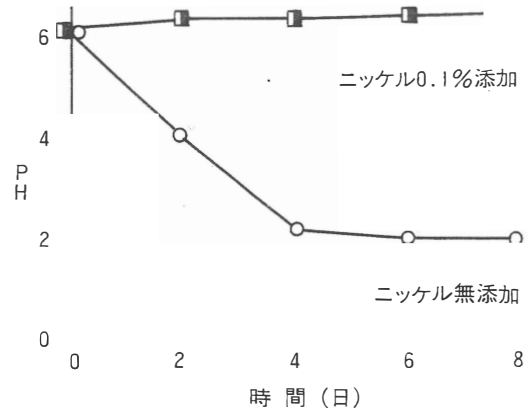
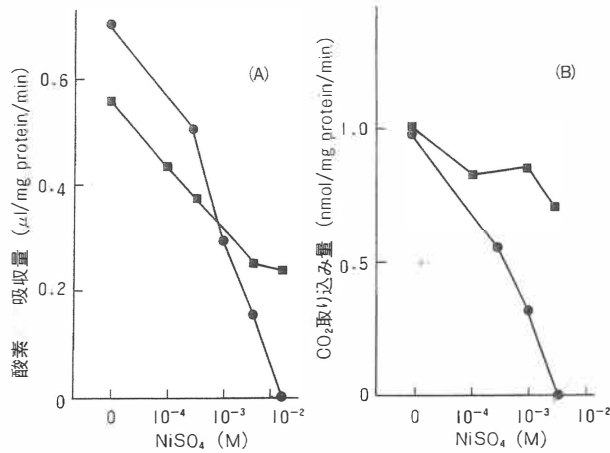


図-2 増殖におよぼすニッケルの影響 (NB 1-3 株)

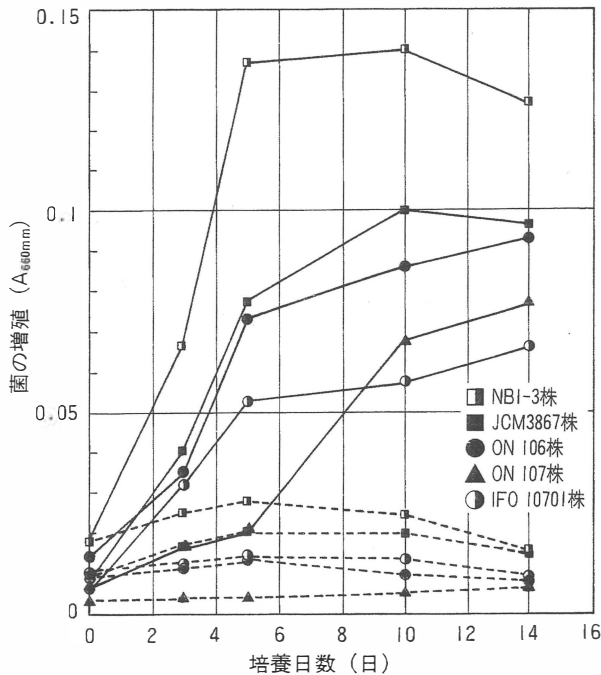
図-3に pH 3 と 7 における NB 1-3 株の洗浄細胞における酸素あるいは炭酸の吸収量と硫酸ニッケルの添加量との関係を示した。pH 7 では硫酸ニッケルの添加を増やしていくと完全に酸素呼吸も炭酸の吸収も停止することが判明した。

図-4に pH 2.5 でタングステンを 0.1% 添加したときの各種のチオバチルス チオオキシダンスの効果を示した。660nm のチトクローム吸収で菌の増殖を測定したものであるが、タングステンを添加しないものは急激な増殖が認められるが添加



注) 硫黄酸化活性 (A) は, *T. thiooxidans* NB1-3 株の洗浄細胞を用い, 硫黄酸化に基づく酸素吸収量を検圧法で測定した。炭酸ガス固定活性 (B) は, *T. thiooxidans* NB1-3 株の洗浄細胞を用い, 菌体内への炭酸ガスの取り組み量を  $\text{Na}^{14}\text{CO}_3$  を用いて測定した。両実験ともに pH3.0 (■) 並びに pH7.0 (●) における測定結果を示す

図-3 酸化活性および炭酸ガス固定活性に及ぼす硫酸ニッケルの影響



注) 実線: 無添加, 破線: 0.01 g/l 添加  
図-4 各種のチオバチルス チオオキシダンスに対するタングステンの影響

したものでは増殖が阻害されているのが判る。

現在, 市販の防菌剤の有効成分はセメントに対して金属ニッケル0.075%, 酸化タングステン0.075%となるように配合されている。そして, pH2.5以上ではイオウ酸化細菌(チオバチルスチオオキシダンスに限らず確認した範囲では)の

生育を阻害することを確認している。

最近の研究では防菌剤とイオウ酸化細菌の酵素が結合し, 酵素の活動を阻害することが明らかとなった。また, 防菌剤成分の金属の溶解度が高いpH領域では効果が少ないことが分かった。

この理由については推測の域を出ないが, 開発当初の水溶性金属の毒性による殺菌効果はとんでもない推論であったことは確かである。

## 7. 他の微生物に与える影響

1. で防菌剤と抗菌剤の差を説明したが, 図-5に防菌剤と銀ゼオライト系抗菌剤の代表的な菌に対する影響を示した。当然, 抗菌剤は菌を殺すのに対して防菌剤はほとんど影響を与えてないことが明らかである。また, 図-6に活性汚泥に与える影響を示した。防菌剤がほとんど活性汚泥に影響を

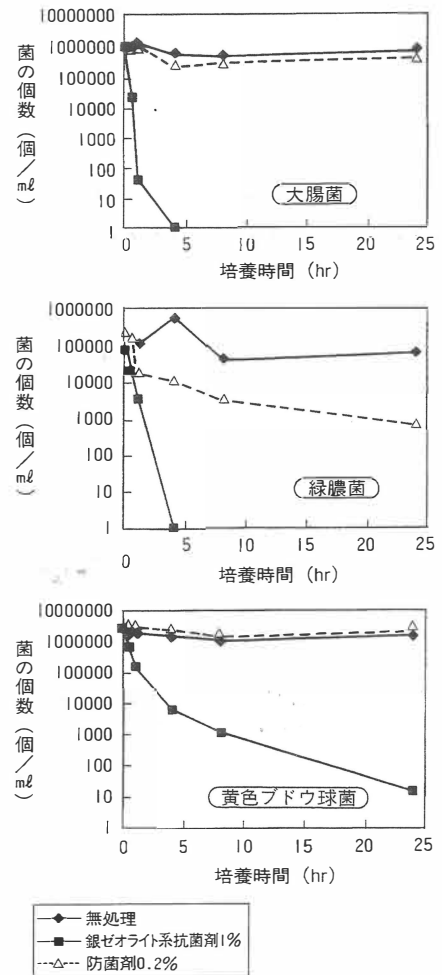
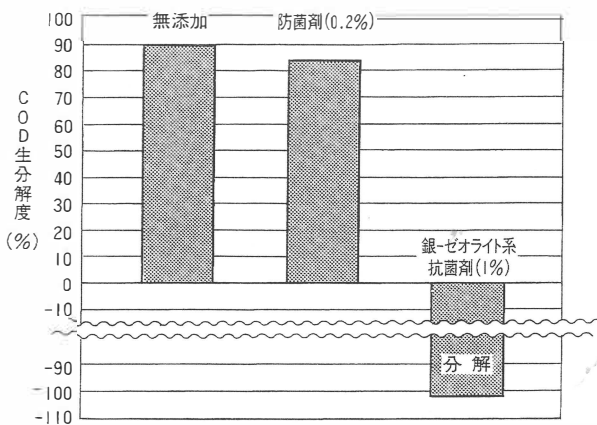


図-5 防菌剤と抗菌剤の比較



注)「下水道試験方法」日本下水道協会の COD 生分解試験による

図-6 防菌剤、抗菌剤の活性汚泥に及ぼす影響

与えないのに対して銀ゼオライト系抗菌剤は活性汚泥を死滅させ腐敗が進行していることが分かる。一般に下水は生物処理されており、他の細菌の生育に影響する薬剤を使用することは種々のリスクを負うこととなる。

## 8. 防菌剤の販売体制

防菌剤は二次製品にはビック剤としてビックリート製品協会に加入する25社に日本ヒューム管(株)から供給され二次製品に加工販売される。二次製品向けには蛍光剤が混入され、加工された後もビック剤の使用を確認できる。なお、ビック剤は分散を確実にするためにセメントに対して1%添加となるよう希釈されて供給される。現在までの販売量はコンクリートに換算して3万トンを超えている。

現場向けには国内混和剤販売最大手である(株)ポゾリス物産から、コンクリートプラント添加用の RCF-95 とプレミックス補修用モルタルのエマコ S88C-H が販売されている。

## 9. 特許

防菌剤に関して国内外に数件の特許を出願し、最初に出願したニッケル等に関する特許は海外は

出願した国すべて(英、独、仏、米、韓国、シンガポール)で成立し、国内は審査中である。その他にも成分や製法、検出方法等多くの特許を出願しており、順次成立することを期待している。

## 10. あとがき

偶然が重なって製品化してきた防菌剤であるが、さらに、偶然は重なる。一つは、BIC(ビック)剤と命名してから Bacteria Inhibitor for Concrete(コンクリート用バクテリア阻害剤)と読めることに気付いたこと。防菌剤の作用機構を解明する方法を関西大学の小幡教授に相談したところ、イオウ酸化細菌の第一人者である岡山大学の杉尾教授を紹介されたこと。ついで、杉尾教授が研究される内にたまたまタングステンが学生が入れて実験し、タングステンの効果に気付いたことなどである。

いままでの開発経過は偶然に恵まれてきたが、今後はより効果のある防菌剤をコスト面を含めて研究し、供給して行く予定である。さらに、公的な認定や評価を取得し、より多くのユーザーに使われることを望む次第である。

### <引用文献>

- 1) C. D. Parker, Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci., 23, 81 (1945)
- 2) W. W. Duecker, J. W. Estep, M. G. Mayberry, and J. W. Schwab, J. A. Waterworks Assoc., 7, 715 (1948)
- 3) 岸谷孝一: コンクリート表面の防食処理, 建築技術, 49, 50, 52 (1995)
- 4) コンクリート工学ハンドブック: 朝倉書店, 1280 (1981)
- 5) 西崎耕造, 美馬宏光, 竹村育郎: 下水管の硫化水素による浸食と管路更新事例, 第22回下水道研究発表会講演集, 46 (1985)
- 6) T. Maeda, A. Negishi, in "Fracture and Damage of Concrete and Rock-FDCR-2," ed. by H. P. Rossmanith, E & FN Spon, 1993
- 7) T. Maeda, A. Negishi, Y. Nogami, T. Sugio, Biosci. Biotech. Biochem., 60, 626 (1996)
- 8) Y. Nogami, T. Maeda, A. Negishi, T. Sugio, Biosci. Biotech. Biochem., 61, 1373 (1997)