

## 解説

特集 無機系抗菌剤

## 硫黄酸化細菌だけを阻害する抗菌剤\*

前田 照信・石井 義章\*\*

## 1 はじめに

元素記号 S であらわされる硫黄は形態を変化させながら地球環境を循環する元素である。同じような元素を代表するものに炭素がある。炭素は二酸化炭素ガス、サンゴ、石灰岩、植物、動物の主要構成元素であり、食物連鎖や炭酸同化作用などによって地球環境を循環することはよく知られている。硫黄も元素硫黄、硫化水素、硫酸、硫酸塩鉱物や硫化鉱物(黄鉄鋼、黄銅鉱)などとなって循環する。この循環の一部には細菌が関与することが知られている。

硫黄を酸化する細菌は硫黄酸化細菌と呼ばれる。この硫黄酸化細菌は、どこにでもいる構造が原始的な細菌で、旧金銀鉱山では採掘によってゆるんだ山に酸素が雨水とともに侵入、硫黄を含む鉱物を硫酸に変え、多量の酸性水を発生させている例が多数ある。足尾銅山の鉱害で廃村となった旧谷中村の事例はこの一例である。工業的には採掘した黄銅鉱に硫黄酸化細菌を含む溶液を散布、硫酸銅溶液を回収し、さらにくず鉄を投入し金属銅を採取するバクテリアリーチングがある。また、セッコウの鉱脈から硫黄酸化細菌を分離することがあり、硫化鉱から生物酸化された形跡を認めることもある。

本解説ではこの硫黄酸化細菌について性質とその制御(コンクリートの劣化防止)について解説する。

## 2 コンクリート製下水構造物の微生物腐食

下水に流入する洗剤やタンパク質に含まれる硫黄の一部は硫黄還元細菌によって硫化水素に還元される。硫化水素は腐卵臭のするガスで下水がかくはんされると空気中に放出される。はげしくかくはんされる落差のある部分、圧送直後あるいは汚泥や尿尿貯留槽では

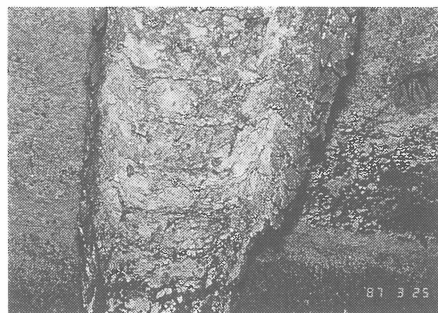


図1 セッコウ化した汚泥受槽の梁  
(硫化水素濃度約80 ppm 使用後10年)

100 ppm を超える硫化水素濃度を示すことがある。この硫化水素を硫黄酸化細菌が酸化すると硫酸が生成する。硫酸はコンクリート中のセメント鉱物と反応し最終的にはセッコウとなる。いちじるしい例では10年間で数 cm セッコウ化した例がある(図1)。

セメント水和物がセッコウ化することが最初に報告されたのが1917年<sup>1)</sup>、微生物が関与していることが報告されたのが1945年<sup>2)</sup>、国内の土木関係の文献にあらわれるのが1955年<sup>3)</sup>である。また、国内で深刻な被害が報告されたのは下水が普及してしばらく供用された1980年代後半である<sup>4)</sup>。

代表的な硫黄酸化細菌を表1<sup>5)</sup>に示す。新しいコンクリートは使用したセメントの約1/3が水酸化カルシウムであることからpH 12以上を示す。表1から明らかなようにこのpHで生育できる硫黄酸化細菌は確認されていない。しかし、時間の経過とともに、コンクリート表面から大気中の二酸化炭素ガスが水酸化カルシウムと反応し炭酸カルシウムになる。pHは9程度に低下している。このとき、高pHで活動可能な硫黄酸化細菌が活動を開始し、順次低pHで活動可能な細菌に移行していくと考えられている(図2、文献<sup>6)</sup>に筆者らの実験結果を加えた)。最終的には *Thiobacillus thiooxidans* が支配的な激しい劣化環境が作り

\* Specific Inhibitor against Thiobacillus Species

\*\* Terunobu MAEDA and Yoshiaki ISHII

表1 *Thiobacillus* 属細菌のエネルギー源, 独立栄養性, 生育 pH

<i>Thiobacillus</i> 属細菌の種	エネルギー源			独立栄養性	生育 pH
	還元型無機硫黄化合物	Fe <sup>2+</sup>	有機物		
<i>Thiobacillus thioparus</i>	+	-	-	絶対独立栄養	6~8
<i>Thiobacillus neapolitanus</i>	+	-	-	絶対独立栄養	6~8
<i>Thiobacillus capsulatus</i>	+	-	-	絶対独立栄養	5~7
<i>Thiobacillus tepidarius</i>	+	-	-	絶対独立栄養	6~8
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	+	-	-	絶対独立栄養	6~8
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	+	+	-	絶対独立栄養	2~4
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	+	-	-	絶対独立栄養	2~4
<i>Thiobacillus novellus</i>	+	-	+	通性独立栄養	6~8
<i>Thiobacillus versutus</i>	+	-	+	通性独立栄養	6~8
<i>Thiobacillus intermedius</i>	+	-	+	通性独立栄養	5~7
<i>Thiobacillus delicatus</i>	+	-	+	通性独立栄養	5~7
<i>Thiobacillus acidophilus</i>	+	-	+	通性独立栄養	2~4

+ : 利用可能, - : 利用不可能

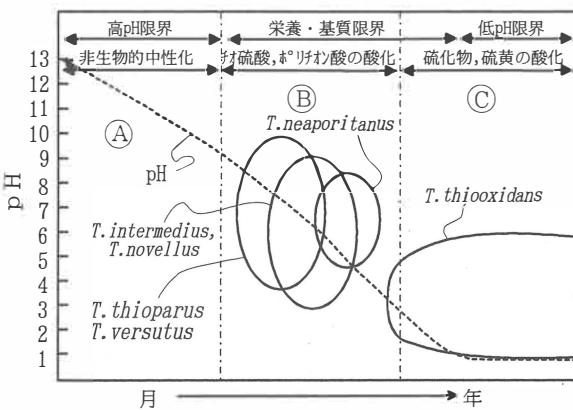


図2 硫化水素に曝露されるコンクリートにおける硫黄酸化細菌(*Thiobacillus* 属)の生態変遷仮説

だされる。*Thiobacillus thiooxidans* NB1-3 株の電子顕微鏡写真を図3に示したが、同株は長さ1 μm 強のべん毛をもった早菌である。

### 3 防菌剤の開発

硫黄酸化細菌からコンクリート構造物を守るには塗装などで被覆することが行われたが熱膨張係数やヤング率の異なる材料を付着する被覆は耐用年数が10年間以下と短い、キズによわく切断面の処理が必要などの問題があった。コンクリート中に菌の生育を阻害する材料を分散すれば耐久性のあるキズや切断につよい材料が得られるはずである。殺菌剤を用いて硫黄酸化細菌の活動を停止させる発想はかなり早くあったよう

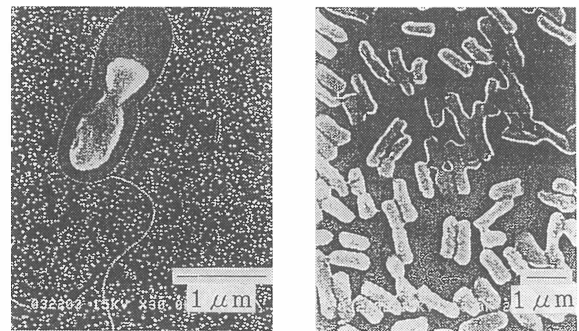


図3 *T. Thiooxidans* NB1-3 株の電顕写真

で、コンクリートハンドブックにも熔融硫黄セメントにペンタクロロフェノールを添加することが紹介されている<sup>7)</sup>。しかし現在では、ペンタクロロフェノールなど生分解性がなく環境を汚染する殺菌剤の使用は禁止されている。また、有機系殺菌剤は耐用年数が一般に数年程度でありコンクリートに要求される50年の耐久性にくらべていちじるしく低く使用方法が限定される。

筆者らが劣化調査したなかで、コンクリートがはげしく劣化しているにもかかわらずステンレスの劣化が軽微な事例があり、ステンレスを構成する金属が微生物の生育を阻害する可能性を感じ、モルタルにいくつかの金属を混入し曝露試験を実施した。結果を図4<sup>8)</sup>に示す。ニッケル、銅とその酸化物、イミド系、チオシアネート系、イソフタロ系の薬剤に阻害効果があることが認められた。図5に曝露5.5年後のニッケルを

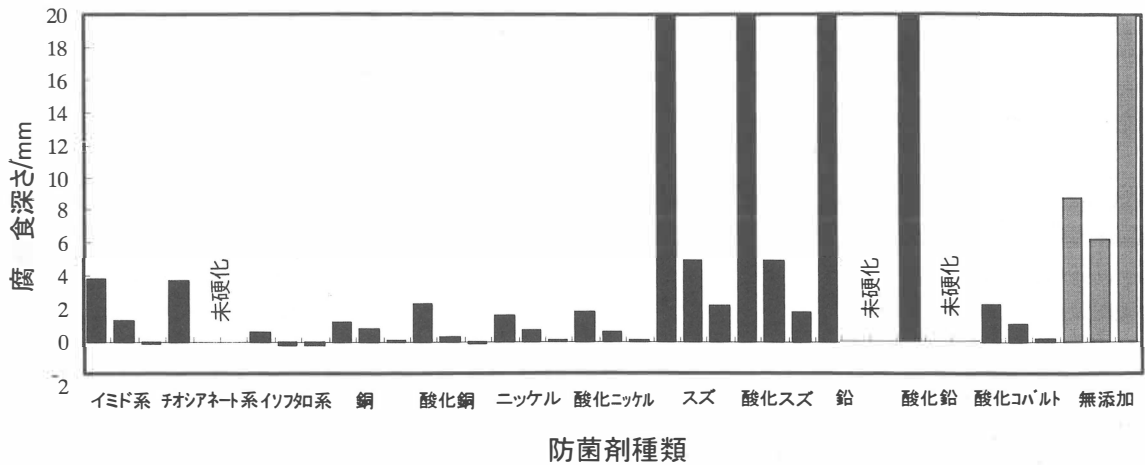


図4 腐食深さ  
それぞれの添加剤の3本のグラフは、左からセメントに対して2, 10, 20 mass%添加

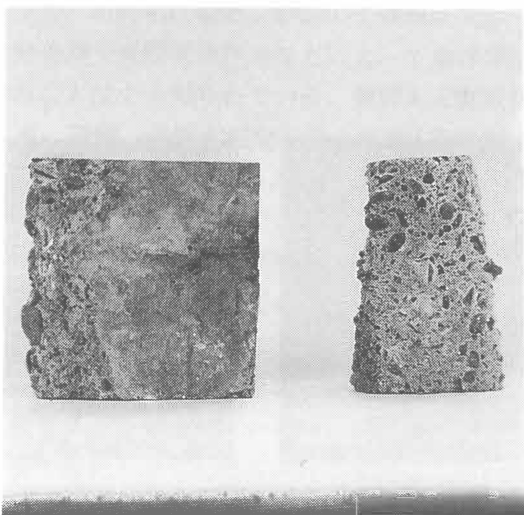


図5 (図4)の供試体  
(左: 防菌剤入り, 右: 無添加)

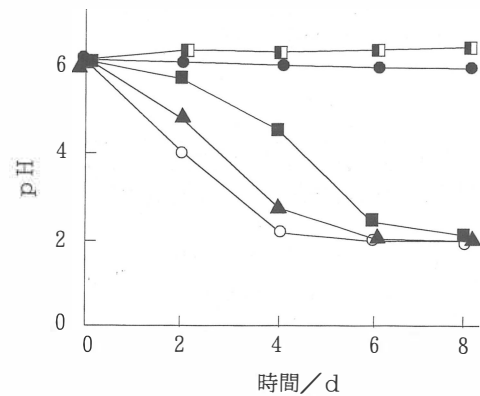


図6 *Thiobacillus thiooxidans* NB1-3 株の増殖に及ぼす金属ニッケルおよび硫酸ニッケルの影響  
*T. thiooxidans* NB1-3 株を, 0.5 mM(▲), 1.0 mM(■), 0.5 mM(●)の硫酸ニッケル, あるいは0.1%の金属ニッケル(□)を含むチオ硫酸無機塩培地で増殖させた. (○)は, 硫酸ニッケルあるいは金属ニッケル無添加のチオ硫酸無機塩培地での菌の増殖を示す. 菌の増殖は, 硫酸の生成による pH の低下で見た.

混入したものとブランク供試体の劣化状況を示す. その後の研究の結果, 硫黄を酸化する酵素と結合し酵素の活動を阻害していることが明らかとなった<sup>9)</sup>. また, ニッケルは中性以上のアルカリ側で強力な阻害を示す(図6)が酸性側での阻害はつよくないことが判明した. ニッケルはアルカリでは腐食しないが硫酸酸性側では硫酸ニッケルとなって溶解する. 当初の発想では硫酸塩となって溶解する金属の毒性に期待したのであるが相反する結果となったのである. その後の研究でニッケルとは逆の, アルカリ可溶, 酸不溶の性質をもつタングステンを用いると pH 2.5でも硫黄酸化細菌の生育を阻害することが明らかとなった(図7). タングstenは, ニッケルと逆に中性以上での阻害効果

がよわく, つまり両金属ともに溶解性のない pH でよく阻害するという興味深い結果となった. 同じような傾向を銅についても認められた. 最初のスクリーニングで2年間の曝露試験では良好な結果を示したが, 図4の5.5年後では部分的な腐食が認められた. 硫化鉱のバクテリオリーチングに使用されているわけであるから酸性領域で効果がないのは当然の結果である.

10年ちかい研究からわかったのは, 阻害効果が pH によって大きく変わること, 阻害効果のある pH では阻害剤の溶解性がほとんどないことであり, その理由

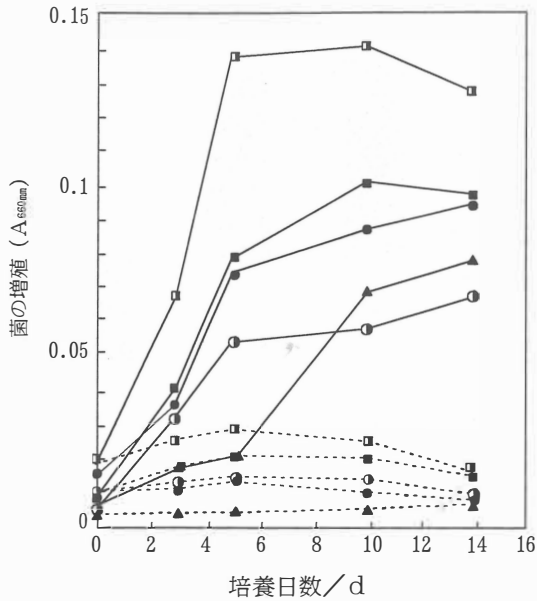


図7 pH 2.5でのタングステン系防菌剤の効果(硫黄無機塩培地)  
 ----- : タングステン系防菌剤  
 — : 無添加  
 □ : NB1-3株, ■ : JCM3867, ● : ON 106株, ▲ : ON 107株, ○ : IFO 10701株

については今後の研究課題である。

#### 4 防菌剤と抗菌剤

銀をはじめとする抗菌剤はほとんどの菌に有効である。図8にニッケル-タングステン系防菌剤の代表的な細菌に対する影響を示した。結果からほとんど影響がないことがわかる。筆者らはほとんどの菌を殺す薬剤を抗菌剤、特定の細菌の生育を阻害する薬剤を防菌剤と違ってに区別し、ひそかに一般への普及を画策している。

#### 5 防菌剤の効果

全国6か所の稼働中施設で2年間曝露試験したときの供試体への腐食速度と硫化水素濃度の関係を図9に、硫黄侵入速度と硫化速度の濃度の関係を図10に示す<sup>10),11)</sup>。硫黄侵入速度はX線マイクロアナライザー分析によって測定した<sup>12)</sup>。回帰式の相関係数は非常に低いものであるが、これは曝露試験地の温度、湿度、運転状況などの環境が大きく異なること、また、硫化水素濃度も変動がはげしいことに基因する。さらに、曝露試験では4×4×16cmの供試体を使用した。周辺は硫黄酸化細菌が活発に活動している場所を選定しているから、硫酸雰囲気ですら硫酸ミスト

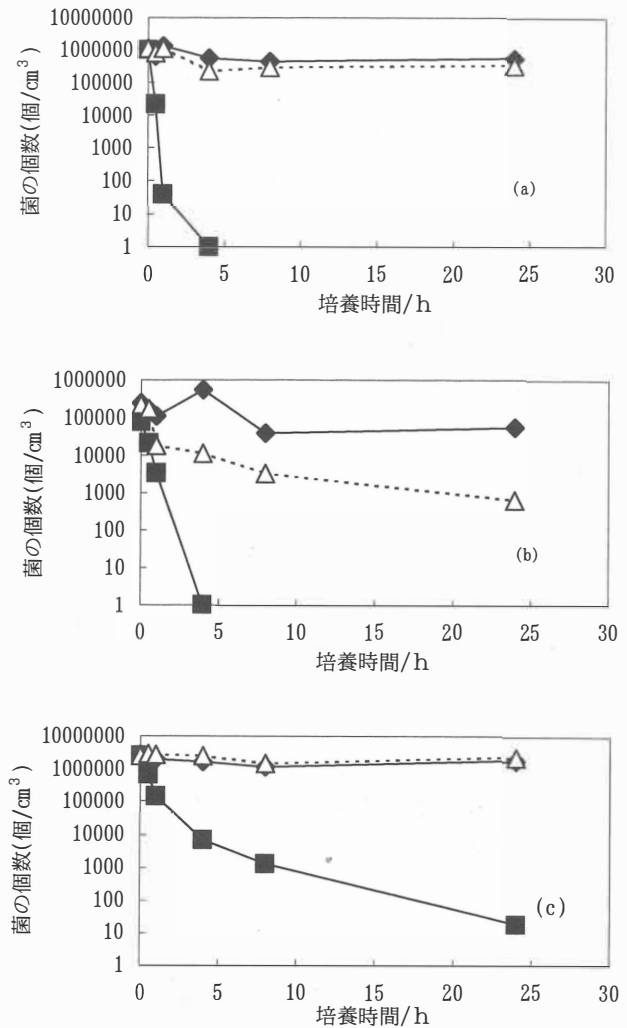


図8 防菌剤と抗菌剤の比較  
 (a): 大腸菌, (b): 緑膿菌, (c): 黄色ブドウ球菌  
 ◆ : 無処理, ■ : 銀ゼオライト系抗菌剤1%, △ : 防菌剤0.2%

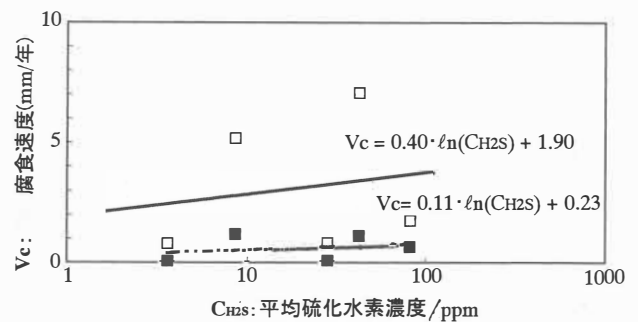


図9 腐食速度  
 □ : 標準供試体, ■ : 防菌剤混和供試体  
 — : 回帰式(□), - - : 回帰式(■)

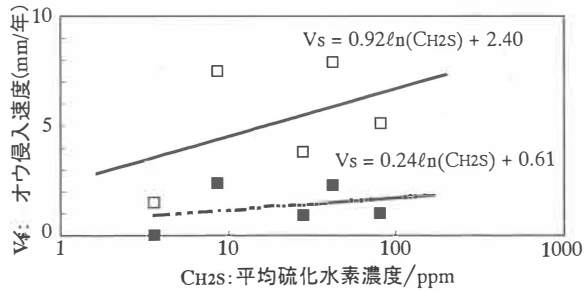


図10 硫黄侵入速度  
 □ : 標準供試体,      ■ : 防菌剤混和供試体  
 — : 回帰式(□),      - - : 回帰式(■)

の飛来も無視できない。したがって、曝露試験では全体に防菌剤を使用した場合に比べてかなりきびしい条件になっていると考えている。そのような環境下でも平均硫化水素濃度 5 ppm での防菌剤混和供試体の腐食速度は 0.4 mm/年、硫黄侵入速度は 1 mm/年であり、防菌剤を混和しない標準供試体では腐食速度は 2.5 mm/年、硫黄侵入速度は 3.9 mm/年であった。このことから硫化水素濃度 5 ppm 以下では防菌剤の使用により標準的なコンクリート構造物の耐用年数を確保できると考えられる。また、50 ppm 以下では腐食速度を 1/4 にすることができる。

## 6 活性汚泥に与える影響

下水は生物処理されるのが普通であるから、下水構造物に添加される防菌剤は活性汚泥などに悪影響を与えてはならない。殺菌剤や銀、水銀、有機スズは抗菌スペクトルが広く、微生物、汚泥、付着生物の生育を阻害することが知られている。図11に防菌剤が活性汚泥に与える影響について示した。銀系の抗菌剤が活性汚泥を死滅させるのに対して防菌剤がほとんど影響を与えないことがわかる<sup>10)~12)</sup>。

防菌剤の大腸菌に対する突然変異試験を実施したが突然変異性は認められなかった。また、溶出試験を実施したが規制される金属元素について規制値以下であった<sup>11)</sup>。

## 7 防菌剤使用の留意点

防菌剤は菌の生育を阻害しコンクリートの硫酸劣化を防止する薬剤である。つまり硫酸の生成をおさえて硫酸劣化を止めているのであり、耐酸コンクリートではない。初期には強酸性の水に接する部分での劣化クレームがあり、すれちがう説明に苦慮したものである。このような酸性雰囲気では被覆による防食が望ま

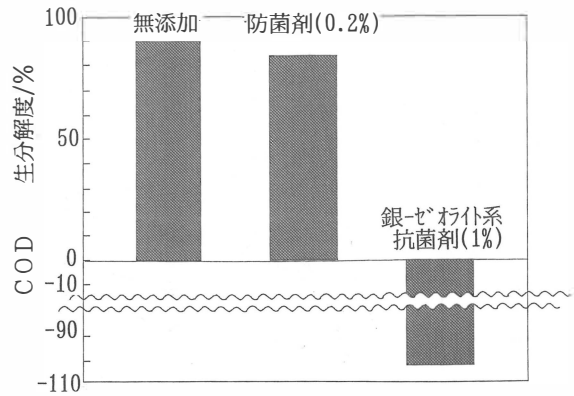


図11 防菌剤、抗菌剤の活性汚泥に及ぼす影響  
 注)「下水道試験方法」日本下水道協会のCOD生分解試験による

しい。しかし、高分子系の被覆には以外な一面がある。高分子材料は、液体はほぼ完全に遮断するのだが気体は透過するのである。レトルト食品やお茶の袋に金属アルミニウムがラミネートされているのは水蒸気や酸素の透過を防ぐためであり、高分子材だけではそれらを透過してしまうからである。標準濃度のガスを発生する装置で JIS に規定されているパーミカル・パーミエータと呼ばれる装置がある。この装置は高分子のチューブを透過するガスの濃度が一定であることを応用した装置であり高分子材の良好なガス透過性がある装置である。たとえば、厚さ 1 mm のフッ素樹脂の硫化水素透過性は濃度 100 ppm のとき  $24.4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$  である(実測値)。このため、硫化水素環境下では透過した硫化水素が硫酸に酸化され被覆下部からはく離したり、FRPM 管の内部のガラス繊維が硫酸酸性下破断する(FRPM 管に使用する E クラスのガラス繊維は pH 4 以下で破断する)現象が確認される。このような状況でははく離、破断面は強度の酸性を示し、高分子材を透過した硫化水素が硫酸酸化細菌によって酸化硫酸が生成したことを示している。したがって、被覆防食を行う場合も内部がコンクリートや E クラスのガラス繊維であるときは防菌剤を使用すべきである。

## 文 献

- 1) C. C. James Bombay, "Drainage Problems of the East", Bennett Coleman & Company, Limited (1917).
- 2) C. D. Parker, *Aust. J. EXP. BIOL. Med. Sci.*, **23**, 81 (1945).

- 3) 岸谷孝一, 建築技術, No. 47, 20 (1955).
- 4) 西崎耕造, 美馬宏光, 竹村育郎, “第22回下水道研究発表会講演集”, (1985) p. 46.
- 5) 杉尾 剛, 前田照信, *BIO INDUSTRY*, **13**, 13 (1996).
- 6) Robert L. Islander, Joseph S. Devinnny, Florian Mansfeld, Adam Postyn, Hong Shin, *J. Environ. Eng.*, **117**, 751 (1991).
- 7) 近藤泰夫, 坂 静夫, “コンクリート工学ハンドブック”, 朝倉書店, (1981) p. 1280.
- 8) T. Maeda, A. Negishi, “Fracture and Damage of Concrete and Rock-FDCR-2”, Ed. by H. P. Rossmannith, E & FN Spon (1993).
- 9) T. Maeda, A. Negishi, Y. Nogami, T. Sugio, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **60**, 626 (1996).  
Y. Nogami, T. Maeda, A. Negishi, T. Sugio, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **61**, 1373 (1997).
- 10) 日本下水道事業団・(株)間組・日本ヒューム管(株), 共同研究 “硫黄酸化細菌による劣化に対するコンクリートの補修, 防食工法に関する技術開発報告書”, (1998).
- 11) 下水道技術・技術審査証明報告書 “ビツクリート (防菌コンクリート)” (1999).
- 12) 建設省土木研究所・(株)間組, “下水道施設における経済的な硫化水素対策技術の開発に関する共同研究報告書” (1998).

筆者紹介

前田照信 ハザマ技術研究所主任研究員 技術士(応用理学)

1974年関西大学大学院工学研究科応用化学科卒, 同年(株)ナード研究所入社, 1981年ハザマ入社, 現在に至る.

連絡先 〒305-0822 茨城県つくば市荻間西向515-1(勤務先)

石井義章 日本ヒューム管(株)技術研究所所長

1964年明治大学工学部機械工学科卒, 同年日本ヒューム管(株)入社, 現在に至る.

連絡先 〒105-0004 東京都港区新橋 5-33-11(勤務先)  
(1999. 6. 2受付)  
(1999. 6. 22受理)