

高分子材料の微生物劣化に関する研究 (その1)

——各種防水材における微生物培養結果——

喜 田 大 三
住 野 正 博

Studies on Microbiological Deterioration of Polymer Materials (Part 1) —Microbial Culture Results with Various Waterproofing Materials—

Daizo Kita
Masahiro Sumino

Abstract

It is necessary for waterproofing materials used in underground construction to have an enduring property to withstand microbiological deterioration in order to exhibit superior effects over periods of many years, but this property has scarcely been studied up to the present. Therefore, microbial breeding tests under oxidative and reductive conditions, and oxygen consumption tests were carried out on eight kinds of waterproofing materials to investigate the influence of material quality.

The results showed that the degree of microbial breeding differs according to type of material, and hardly any microbes breed in the cases of vulcanized butyl rubber and fifteen percent S.B.R.-mixed asphalt. Oxygen consumption also differed depending on the material, and the quantity was smallest for the two materials mentioned above. It was thus concluded that these two had the highest resistance to microbiological deterioration.

概 要

地下構造物の防水材には長年月の耐久性が要求されるので防水性、機械的強度のほかに耐微生物性が必要である。しかし、この耐微生物性に関する研究はほとんど行われていないのが現状である。そこで、防水材として、(A)ブロンアスファルト、(B)ゴム化アスファルト (1: S. B. R. 15%, 2: S. B. R. 5% 混合)、(C)特殊アスファルト、(D)加硫ブチルゴム、(E)再生ブチルゴム、(F)非加硫ブチルゴム、(G)塩化ビニル、(H)非加硫ポリイソブチレンを供試し、酸化・還元系における微生物繁殖試験、防水材一土系における酸素消費試験を行い、耐微生物性を検討した。その結果、次のことが判明した。

微生物の繁殖は防水材の材質で異なり、酸化系でA, E, F, Hの微生物繁殖が著しく大きく、B-1, C, Dのそれは小さい。還元系でも微生物は繁殖するが、酸化系の場合よりも減少する傾向にあり、Dの繁殖が最も小さい。消費酸素量は防水材の材質で異なり、B-1, Dのそれが小さい。これらのことからB-1, Dが微生物に最も侵されにくいと判定した。

1. まえがき

わが国において微生物は食生活と深いかわりを持ち、古くから清酒やミソの製造に活用されている。また、近年では微生物によるアミノ酸の合成・生産、石油タンパクの製造、鉱石からの金属の抽出が行われ、産業各方面で微生物の有用な役割が注目されている。

一方、微生物による日常的な被害例として食品の腐敗・変質があげられる。また、特殊な例として鉄やアルミニウムの腐食があり、特にジェット燃料中の微生

物がアルミ製の燃料タンクに孔をあけた例は有名である。さらに、微生物に安定であると考えられていた高分子材料の被害として、絶縁材料のポリエステル、ポリウレタン、塩化ビニルなどの絶縁性がカビの作用で低下し、通信機、電子機器などの機能が低下した例がある。

さて、建設分野でも高分子材料は床、壁ならびに天井材として広く使われ、その材質も多種類にわたる。そして、微生物による被害として住宅内、特に浴室、台所、トイレ、洗面所などの壁や塗装面、ビニルクロ

ス表面に発生したカビの例があげられる。このような被害は美観上、好ましくない状態であるが、建物の機能に重大な影響もなく、また容易に修復できるためにほとんど顧みられず、その対策も研究されていない。さらに修復が不可能な場合の多い用途、例えば土中埋設物の防水材においてすら、従来は施工性、防水性、機械的強度の見地から選択されており耐微生物性は全く考慮されていなかった。しかし、このような用途に使用される防水材には長年月の耐久性が要求されるので材料選択の際には耐微生物性についても検討する必要がある。この見地から防水材を選定した唯一の例に首都高速湾岸線の沈埋トンネルの場合があげられる¹⁾。このように建設分野における高分子材料の耐微生物性は未知の分野であり、今後、建設会社、材料メーカーが共同して研究をすすめる必要があろう。

本報では、海岸埋立地の某現場で鉄筋コンクリート造の地下共同溝を建設するにあたり、各種防水材の耐微生物性を微生物繁殖試験、防水材—土系における酸素消費試験から検討したので報告する。

2. 供試材料

現在、市販されている各種防水材のうちブロンアスファルト系（3種類）、ゴム化アスファルト系（3種類）、特殊アスファルト系（1種類）、加硫ブチルゴム系（3種類）、再生ブチルゴム系（1種類）、非加硫ブチルゴム系（2種類）、塩化ビニル系（1種類）、非加硫ポリイソブチレン系（1種類）を供試した。

3. 試験方法

3.1. 微生物繁殖試験

JIS Z-2911に準じて試験片（50×50mm）の洗浄、培地への固定、菌の接種後、酸化あるいは還元系で培養する。その際の培養温度ならびに湿度は、それぞれ28℃、95%である。なお、接種した菌は所定の手順で某現場の土から抽出したものである²⁾。また、培地は井上培地を用いた³⁾。結果は菌糸占有率（%）（試験片面積に占める微生物繁殖面積の割合）で表示する。

3.2. 防水材—土系における酸素消費試験

10 lのガラスビンに某現場の土2.5kgと試料300gを交互に積層する。次いで酸素濃度計を組み込んだゴム栓で密閉し、ビン内空気中の酸素濃度変化を自記する。結果は消費酸素量（cm³）で表示する。

4. 試験結果と検討

4.1. 微生物繁殖試験

高分子材料の微生物繁殖性の難易は当然のことなが

ら耐微生物性の大小を示し、繁殖し易い材料のそれは小さいと判断される。そして、この繁殖性の難易は、いうまでもなく材質に影響され、また、その際の微生物活性は存在する酸素量によっても影響される。一般に土中に存在する酸素量は土質、深度、地下水位および水質の違いなどで異なり、土中に埋設された構造物周辺の酸素量は十分に存在する場合（酸化系）から全く存在しない場合（還元系）まで想定できる。そこで、微生物の繁殖に及ぼす防水材の材質ならびに酸素の影響を検討するために本試験を実施した。

酸化系（酸素濃度21%）および還元系（酸素濃度0%）の微生物繁殖結果を表一に示し、その繁殖状況を写真1～2に例示する。以下、表および写真を参考にしながら説明する。

材 質		銘 柄	菌 糸 占 有 率 (%)	
			酸 化 系	還 元 系
ア ス フ ア ル ト 系	ブ ロ ン ア ス フ ア ル ト	A-1	80	52
		A-2	84	36
		A-3	92	—
ゴ ム 化 ア ス フ ア ル ト 系	S.B.R.15%	B-1	7	—
		B-2.1	88	84
	S.B.R.5%	B-2.2	84	—
		特殊アスファルト	C	12
ブ チ ル ゴ ム 系	加 硫	D-1	8	0
		D-2	0	—
		D-3	8	—
	再 生	E	47	60
		非 加 硫	F-1	40
	F-2		52	—
塩化ビニル系		G	12	10
非加硫ポリイソブチレン系		H	100	64

表一 微生物繁殖試験結果

4.1.1. 酸化系の場合 表一において微生物の繁殖は防水材の材質によって大きく異なる。その際、同じ材質において微生物の繁殖程度はほぼ同じ傾向が認められる。以下にそれぞれの材質ごとに検討する。

(1) アスファルト系 ブロンアスファルト系Aグループの微生物繁殖面積が試験片面積に占める割合（以下、菌糸占有率という）は、いずれも80%以上であり、しかもグループ内にほとんど差が認められない。ブロンアスファルトにStyrene Butadiene Rubber（以下、S. B. R.と略）を混合したゴム化アスファルト系のB-1とB-2.1、B-2.2との間で著しい差が認められる。すなわち S. B. R. 5%混合のB-2グループの菌糸占有率は84%以上を示し、前述のAグループのそれとほぼ同じである。一方、15%混合の、B-1のそれ

は8%であり、著しく小さい。これは、ゴム化アスファルト系の微生物繁殖は混合する S. B. R. 量に影響され、その混合量が多いほど微生物繁殖は小さいことを示唆する。特殊アスファルト系Cはブロンアスファルトの樹脂成分を化学的に変成したものであり、菌糸占有率は12%とB-1に次いで小さい。

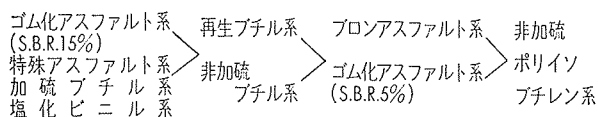
(2) **ブチルゴム系** ゴム系材料のうち天然ゴムは微生物に著しく劣化・分解されるといわれている⁴⁾が、合成ブチルゴムに関する報告はまだ見あたらない。さて、加硫系、再生系、非加硫系のあいだで菌糸占有率に著しい差が認められる。すなわち、加硫系D-1～D-3の菌糸占有率はごくわずかである。再生系と非加硫系のそれは大きく、しかもほぼ同じ程度である。

一般にブチルゴムは化学構造から微生物に侵されにくいと考えられる。しかし、前述のように加硫系と再生系、非加硫系とのあいだで微生物繁殖が大きく異なるのは、いうまでもなく微生物の活性が材質によって異なることを示し、それは製造時の混合物の種類や量の違いなどによって、もたらされると推察される。

(3) **塩化ビニル系** 試料は1種類しか供試しなかったが、菌糸占有率は12%と小さい。塩化ビニルは分子構造中に塩素を有するので樹脂自体が殺菌効果を有している。しかし、わずかながら微生物の繁殖が認められたことは、いうまでもなく材料中に微生物で代謝される物質が含まれていることを示す。この物質として可塑剤が考えられ、可塑剤の種類によっては、塩化ビニル樹脂が著しく侵され、機械的強度も低下するといわれている⁵⁾。

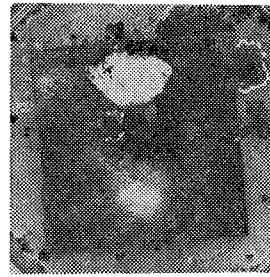
(4) **非加硫ポリイソブチレン系** 試料は1種類しか供試しなかったが、菌糸占有率は供試材料中で最も大きく、100%である。この樹脂はその化学構造からブチルゴム系よりも微生物に侵されにくいと判断される。しかし、結果は逆を示しており、この原因として製造時の混合物の影響が推察される。

以上のことより酸化系における耐微生物性を材質間で判定すれば次のようである。

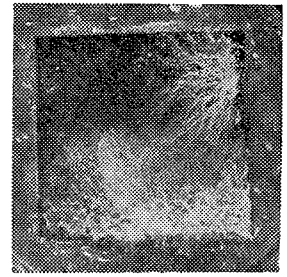


大 ← 耐微生物性 → 小

4.1.2. **還元系の場合** 酸化系に供試した材料のいくつかについて試験した。表一において還元系でも微生物の繁殖は認められ、その繁殖程度は防水材の材質で異なる。以下、それぞれの材質ごとに検討をすす

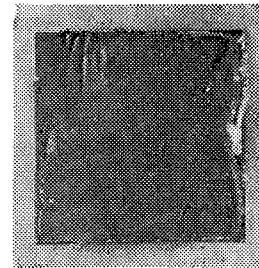


微生物の色：白，ピンク，緑

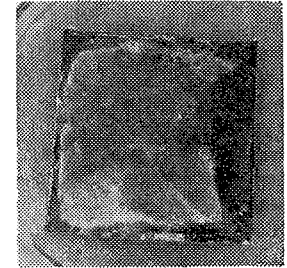


白

B-2.1

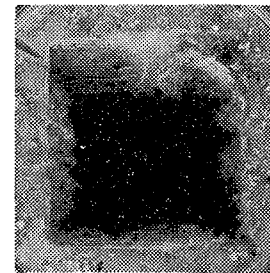


微生物の色：白

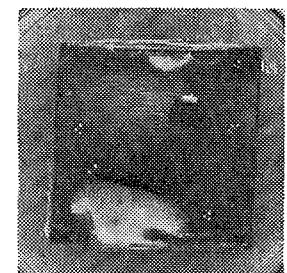


白，ピンク，黄，緑

E

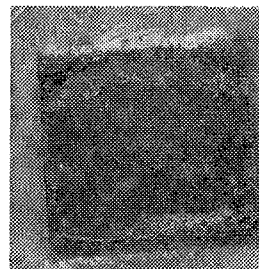


微生物の色：白，ピンク

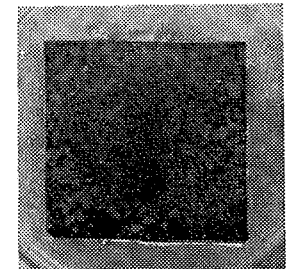


白

F-1



微生物の色：白，ピンク



白

H

写真一 酸化系

写真二 還元系

める。

(1) **アスファルト系** ブロンアスファルト系A-1, A-2には菌糸占有率に16%の差が認められる。そして、両者の菌糸占有率は酸化系のそれに比べて著しく小さく、それぞれ28%, 48%減少している。ゴム化アスファルト系B-2.1 (S. B. R. 5%) の菌糸占有率は84%を示し、酸化系のそれと同程度である。

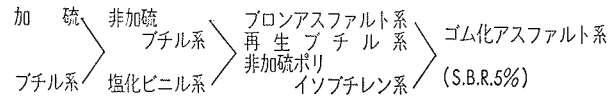
(2) **ブチルゴム系** 加硫系D-1の菌糸占有率は0を示した。しかし、D-1にはカビ臭が感じられたので

微生物は繁殖していると判断される。再生系Eの菌糸占有率は60%を示し、酸化系のそれよりもやや大きい。非加硫系F-1の菌糸占有率は20%を示し、酸化系のその50%減である。

(3) 塩化ビニル系 Gの微生物繁殖はわずかであり、しかも酸化系の場合とほぼ同じである。

(4) 非加硫ポリイソブチレン系 Hの菌糸占有率は64%と大きい。しかし、酸化系の場合よりも著しく小さく、36%減である。

以上のことより還元系における微生物繁殖は、酸化系の場合よりも減少傾向にあり、繁殖が大きい場合でも酸化系の場合と同程度であると判断される。また、還元系における耐微生物性は次のようであり、酸化系の場合と若干、異なる。



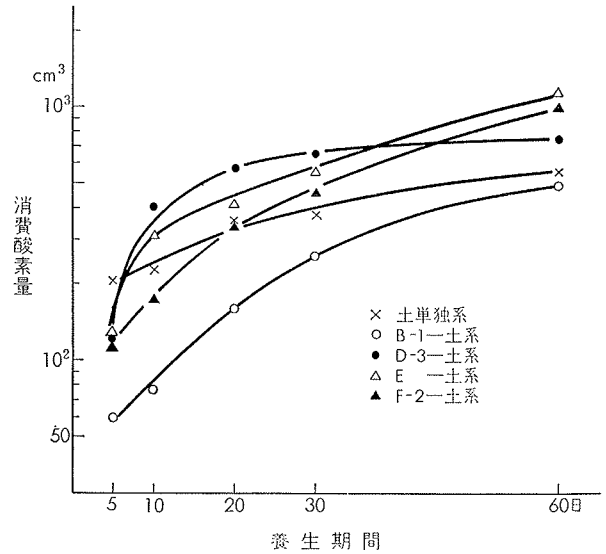
大 ← 耐微生物性 → 小

ところで、写真一1～2は微生物繁殖状況を例示したものであるが、同写真において繁殖している微生物の色が酸化系と還元系とで著しく異なっている。この現象は例示しなかったものにも認められ、両系で活動する微生物の種類が異なることを示している。また、前述のように還元系の耐微生物性が酸化系のそれと若干、異なることも活動する微生物の種類の違いを示唆する。したがって、いずれの系の微生物が防水材料により有害であるかを検討する必要がある。

4.2 防水材料—土系における酸素消費試験

一般にアスファルトなどは紫外線と空気中の酸素との相乗効果で化学的酸化反応を受け、劣化・分解される。微生物は、この酸化反応を生化学的に行い有機化合物(炭化水素)を劣化・分解する。その際、この劣化・分解現象は、微生物の持つ酵素によって化学反応が促進され、発生する化学反応エネルギーから自己の生活エネルギーを摂取する代謝作用の過程でおこる⁶⁾。そして、炭化水素は最終的に有機酸、炭酸を経て炭酸ガスと水とを生成する。この反応過程で生成する炭酸ガス量と消費される酸素量とは同量であり、生成炭酸ガス量あるいは消費酸素量を測定することによって、炭化水素の微生物による分解の難易が判定できる。例えば、J. O. HARRIS⁷⁾あるいは R. BURGESS⁸⁾らは、それぞれアスファルト、塩化ビニルの消費酸素量を測定し、この量が時間の経過とともに増加する傾向を認めている。そこで、ここでは試料のいくつかについて

消費酸素量を測定し、その結果を図一1に例示した。



図一1 酸素消費試験結果

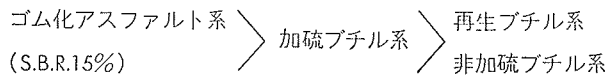
同図において、消費酸素量は時間の経過とともに増大する傾向にある。その際、土単独系では20日以後消費酸素量の大幅な増大は認められず、ほぼ平衡状態にある。これは、微生物の炭素栄養源である土中の有機物量が0.05%と微量であったため、微生物がこれを消費した後に活動が抑制されたことを示している。

さて、当然のことながら消費酸素量は防水材料の材質によって異なる。その際、土単独系(以下、基準系という)を基準にすれば、酸素消費傾向は次の3通りに大別できる。すなわち、i) 消費酸素量が基準系よりも当初から大きく、しかも時間の経過とともに増大する場合。これには再生ブチル系のE、非加硫ブチル系のF-2が該当する。ii) 消費酸素量は当初から基準系よりも大きい、20日以後、大幅な増大はなく、ほぼ平衡状態にある場合。これには加硫ブチル系のD-3が該当する。iii) 消費酸素量は当初から基準系よりも小さく、しかも時間の経過とともに増大する場合。これにはゴム化アスファルト系のB-1が該当する。

ところで、このB-1の酸素消費傾向は微生物活動を阻害していることを示しており、一般には考えられない現象である。しかし、これと同じ現象はLLOYD. R. SNOKEが海底質土を混合した海水を基準培養基にして行った実験でも認められている⁹⁾。そして、その原因として樹脂の違い、高分子化の程度、抗酸化剤をあげている。B-1には抗酸化剤や殺菌剤を添加しておらず、また化学分析から微生物活動を阻害する重金属も含まれていないことが判明したので、樹脂の種類、高分子化の程度が何らかの形で関与していると推察される。なお、B-1の消費酸素量は引き続き増大している

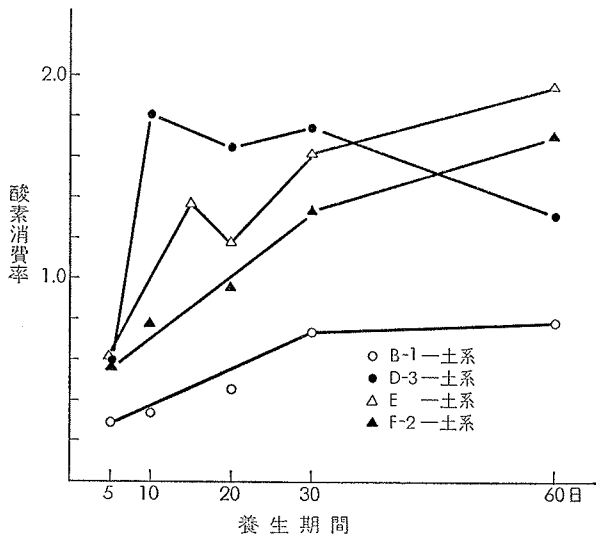
ので遠からず基準系のそれを越えると判断される。

以上に述べた消費酸素量は土中の微生物活動の指標であり、この値が大きい場合、その防水材は微生物に分解されやすいと判断される。そこで、養生60日後の結果から防水材の耐微生物性を材質間で比較すれば次のようである。



大 ← 耐微生物性 → 小

また、防水材の微生物分解の難易を相対的な酸素消費量から明らかにするため(防水材—土系/土単独系)の比(以下、酸素消費率という)を求め、養生期間との関係でプロットし、図—2に示す。



図—2 酸素消費率

同図において、ゴム化アスファルト系B-1の酸素消費率は30日まで比較的大幅に上昇するが、それ以後は比較的ゆるやかに上昇する。加硫ブチル系D-3の10日までのそれは著しく大きい、それ以後、減少していく傾向にある。再生ブチル系E、非加硫ブチル系F-2のそれは30日まで急激に上昇し、それ以後も大幅に上昇する。

これらのことより、防水材が土中に埋設された場合、当然のことながら微生物による分解速度は材質によって異なると判断される。したがって、今後、土中における防水材の変質を系統的に検討する必要がある。

5. まとめ

市販防水材のうち(A)ブロンアスファルト系、(B)ゴム化アスファルト系 (1: S. B. R. 15%, 2: S. B. R.

5%混合)、(C)特殊アスファルト系、(D)加硫ブチルゴム系、(E)再生ブチルゴム系、(F)非加硫ブチルゴム系、(G)塩化ビニル系、(H)非加硫ポリイソブチレン系を供試して酸化・還元系における微生物繁殖試験、防水材—土系における酸素消費試験を実施し、防水材の耐微生物性を検討した。その結果を以下に要約する。

(1) 微生物繁殖試験 微生物の繁殖は防水材の材質で異なり、酸化系でA、B-2、E、F、Hの微生物繁殖が大きく、B-1、C、D、Gのそれは小さい。還元系でも微生物は繁殖するが、酸化系の場合よりも減少する傾向にあり、Dの繁殖が最も少ない。また、繁殖する微生物の種類が酸化系と還元系とは異なるため、いずれの系の微生物が防水材により有害であるかを検討する必要がある。

(2) 防水材—土系における酸素消費試験 消費酸素量は、いずれも時間の経過とともに増大する。また、消費酸素量は防水材の種類で異なり、B-1、Dのそれが小さい。

以上のことから、アスファルト系ではS. B. R.が多く混合されているゴム化アスファルト、ゴム系では加硫ブチルゴムが微生物に侵されにくいと判断される。

なお、予備実験から微生物活動は防水材の物理的強度に影響を及ぼすことが判明している。それゆえ、防水材の耐微生物性を微生物の繁殖性と物理的強度の変化とから総合的に検討するための実験をすすめるとともに防水材の微生物劣化機構についても検討している。この結果については後日、報告する所存である。

参考文献

- 岡田, 入山: 施工技術, 第5巻, 第5号 30 (1970)
- 日本薬学会: 衛生試験法注解, 652 (1973) 金原出版
- 井上: 続応用微生物の方向, 198 (1972) 槇書店
- JOHN T. BLAKE: Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 41, No. 8, 1633 (1949)
- G. H. BOOTH: J. Appl. Chem., Vol. 18, 194 (1968)
- 下平: 日本金属学会誌, 第9巻, 第3号 135 (1970)
- J. O. HARRIS: Corrosion, Vol. 20, No. 11, 335 (1964)
- R. BURGESS: British Plastics, 32 (1964)
- LLOYD R. SNOKE: The Bell System Technical Journal, 1095 (1957)