

# 防かび効果を有する充填材の開発

野 坂 肇・村 井 織 羽\*

## Development of Antibacterial Caulking Compound

Hajime NOZAKA and Oriha MURAI\*

(平成22年11月26日受理)

Molds in a house generally spoil the beauty of the room, and sometimes cause allergy and diseases. It has been pointed out that temperature at 20–30°C and humidity over 80 % would encourage growth of molds; bathrooms have been one of the most “suitable” places for proliferation of the bacteria, which seems to spread out spontaneously via caulking compounds such as synthetic resin or cement.

In this research, focusing on the molds growing in a bath, we would like to investigate the growth inhibition effects of an antibacterial inorganic material and develop some organic/inorganic caulking compounds. Molds collected in the bath have been cultured and found to be two separated species, and then some metal compounds were tested whether they inhibit the growth of the molds or not.

The result showed that Cu, Ag, and Ni compounds had the antibacterial property, especially in Ni compound. Although silicone resin and plaster include Ni compounds were also tested, we could not obtain distinct evidence for them.

### 1. 緒言

住居に発生するかびは美観を損ねるだけでなく、飛散する胞子がアレルギーや病気の原因となることもある。かびの増殖しやすい条件は温度20～30℃、湿度80%以上といわれ、浴室は住居の中でも特にかびが発生しやすい場所の一つである。

FRPの一体成形によるユニットバスにおいては、表面が平滑で清掃が容易であるためか、かびの発生はかなり抑制されるようであるが、隙間を埋めるために充填材が使用されている場合には、充填材にかびの発生が見られることがある。タイル張りのような場合には目地部分からかびが広がる傾向がみられ、その除去はなかなか困難である。高分子充填材やタイルの目地にかびが発生しやすいのは、FRPやタイルに比べて表面が粗く、かびの栄養源となる汚れやカビ自体が付着しやすいためであると思われる。したがって、高分子充填材やタイルの目地材に防かび性を付与することができれば、浴室でのカビの発生を大幅に抑制できるのではないかと思われ

る。

タイルの目地材には一般にセメントが用いられるが、下水道用コンクリート管や下水道施設などにおけるコンクリートの腐食、劣化について研究が行われ、その原因は硫酸塩還元細菌および硫黄酸化細菌によって生成される硫酸であることが明らかになっている<sup>1)</sup>。また、硫酸塩還元細菌および硫黄酸化細菌に対しては銅、銀、タングステン、ニッケルが高い生育阻害効果を示すことも見いだされ<sup>1)</sup>、無機抗菌剤あるいは防菌コンクリートと呼ばれるものが既に製品化されている。しかし、硫酸塩還元細菌や硫黄酸化細菌は一般に汚水や汚泥中に生育するといわれ、浴室のような好気性条件下で生育する菌とは異なるものと思われる。

そこで、本研究では、浴室に生育するかびを採取し、それらに対して金属化合物が生育阻害効果を示すかどうか調べ、さらに、充填材に金属化合物を混合することによって防かび効果を持たせることができるかどうか検討してみたので、その結果について報告する。

\* 秋田高専学生（現：秋田高専専攻科学生）

## 2. 実験方法

### 2.1 使用したかびについて

浴室から採取したかびを寒天培地に殖菌して培養したところ、2種類に分離することができた。顕微鏡で観察した菌糸ならびに胞子の形態から（写真1(a), (c)）、それぞれ *Cladosporium cladosporioides* および *Stachabotrys chartarum* であると思われる（以後それぞれカビC、カビSと記す）。比較、参考にした写真<sup>2)</sup>を写真1(b), (d)に示す。

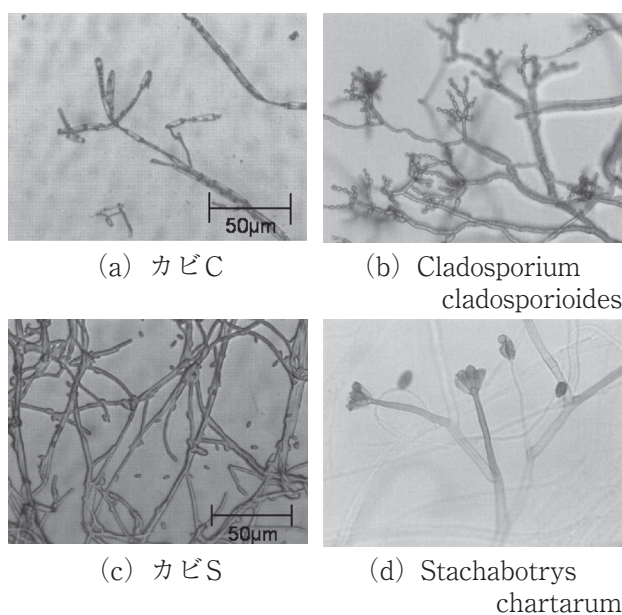


写真1 かびの顕微鏡写真

### 2.2 パッチテスト

生育阻害効果の高い金属化合物をみつけるために、パッチテストを行った。市販のサブロー寒天培地粉末を蒸留水に溶かし、オートクレーブで滅菌処理を行った後、直径5cmの滅菌シャーレに流し込んで培地とした。金属塩水溶液をしみこませたペーパーディスクを培地の中心に置き、その周囲3点にかびを接種した。そして、室温28℃の培養室に静置し、ペーパーディスク周囲へのかびの成長の様子から阻害効果を調べた。

### 2.3 抗かび試験<sup>2), 3)</sup>

抗かび試験では胞子液を用いるのが一般的であり、あらかじめ胞子液の作成を行う必要がある。胞子液作成用界面活性剤溶液として0.05%スルホコハク酸ジオクチルナトリウム生理食塩液を用い、オートクレーブで滅菌処理を施した後、常温まで冷却した。

サブロー寒天培地で1~2週間培養（28℃）しておいたカビの上に0.5mlの胞子液作成用界面活性剤溶液を滴下し、静かに、ゆっくり揺り動かし、得られた菌液を試験管にとった。この操作を数回繰り返して、集めた菌液の一部をヘモサイトメーターに滴下し、顕微鏡観察して胞子数を数えた。その結果を基に、 $1\sim 2 \times 10^6$ 個/mlとなるように胞子液作成用界面活性剤溶液を加えて調整した。

胞子液をサブロー寒天培地の上に塗布し、その上に金属塩水溶液をしみこませたペーパーディスクを置いた。室温28℃の培養室に静置し、かびが生育していない阻止帯の大きさから阻害効果を判定した。

### 2.4 金属化合物を混合した充填材の抗かび試験

高分子充填材としてシリコン樹脂（TSE389-C、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社）を用いた。金属化合物を乳鉢で粉碎し、微粉末状にしてシリコン樹脂と練り混ぜた。硬化した厚さ約2mmのシリコン樹脂シートから直径1cmの試験用ディスクを切り出した。

また、無機系充填材としては石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）を用いた。タイルの目地材として用いられるセメントは石灰（CaO）、粘土（シリカ  $\text{SiO}_2$ 、アルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）のほかに酸化鉄など、多くの物質の混合物であるため効果の判定が困難になる恐れがある。そこで、セメントと同様に水和硬化する石膏を用いることにした。石膏はカルシウムおよび硫黄が栄養素として働くため、菌類の発育を促進するといわれている。金属化合物と半水石膏を乳鉢で粉碎混合し、水を加えてから直径1cm、厚さ約3mmのディスク状に成形し、硬化させた。

実験方法は「2.3 抗かび試験」と同様であるが、充填材の防かび効果は、抗かび試験の「試験片から薬剤が溶出しにくい場合<sup>2)</sup>」の評価法をもとに、材料の端からかびが侵入するかしないかで判定することにした。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 パッチテスト

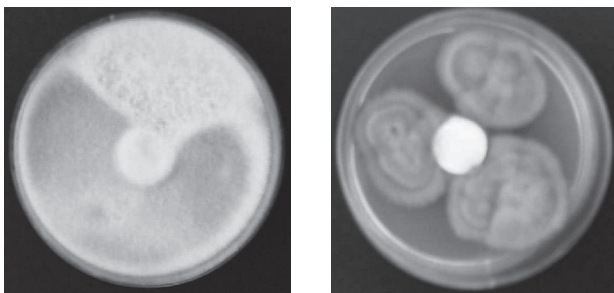
金属化合物として  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{MnSO}_4$  に加え、防かび効果があるといわれる  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  についても試験を行った。かびが生育してきた頃に、ペーパーディスクの周りにかびが生えてこなければ阻害効果があるとみなした。水溶液の濃度はいずれも5wt%とした。

28℃で1週間培養した後のかびの生育状態を写真

2-1~2-4に示す。SnCl<sub>2</sub> (写真2-1), ZnSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>では阻害効果が見られなかった。CuSO<sub>4</sub>(写真2-2), AgNO<sub>3</sub> (写真2-3) ではわずかに阻害効果が見られ, NiCl<sub>2</sub> (写真2-4(a), (b)) ではかびの生育が全く認められなかった。また, カビCとカビSではコロニーの成長速度に差がみられたが, 各金属化合物の阻害効果は同様であった。ここで, NiCl<sub>2</sub>の強い生育阻害効果は, 塩化物イオンを含むSnCl<sub>2</sub>に効果が見られなかったことから, Niイオンによるものであると考えられる。同様にCuSO<sub>4</sub>の効果もZnSO<sub>4</sub>に阻害効果が見られなかったことからCuイオンによるものである。AgNO<sub>3</sub>の効果について, 硝酸イオンの影響を確認するためにNaNO<sub>3</sub>で同様の試験を行った結果, 阻害効果が見られなかったことから, Agイオンによるものである。

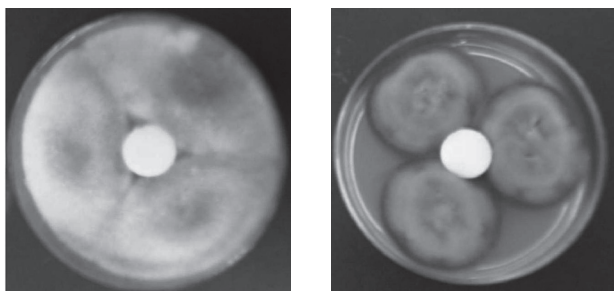
さらに, CuSO<sub>4</sub>について濃度を10wt%にして試験を行ったところ, かびの生育が遅くなる傾向がみられたが, 阻害効果が飛躍的に増大することにはなかった。NiCl<sub>2</sub>については濃度を1wt%および0.1wt%に下げて試験を行ったが(写真2-4(c), (d)), 1wt%以下では阻害効果が非常に弱まることがわかった。

これらの結果から, 金属化合物の生育阻害効果はカビCとカビSとで差が見られず, Ni化合物が高い抗かび効果を示すことがわかった。



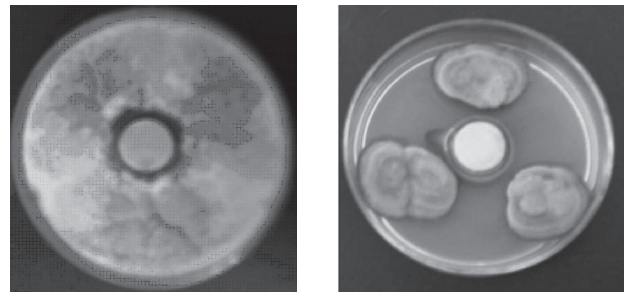
(a) カビC (b) カビS

写真 2-1 SnCl<sub>2</sub>の抗かび効果



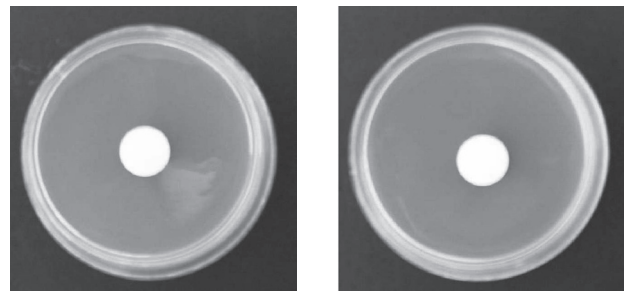
(a) カビC (b) カビS

写真 2-2 CuSO<sub>4</sub>の抗かび効果

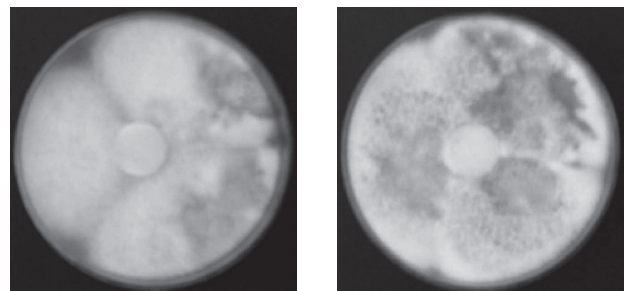


(a) カビC (b) カビS

写真 2-3 AgNO<sub>3</sub>の抗かび効果



(a) カビC(5wt%NiCl<sub>2</sub>) (b) カビS(5wt%NiCl<sub>2</sub>)



(c) カビC(1wt%NiCl<sub>2</sub>) (d) カビC(0.1wt%NiCl<sub>2</sub>)

写真 2-4 NiCl<sub>2</sub>の抗かび効果

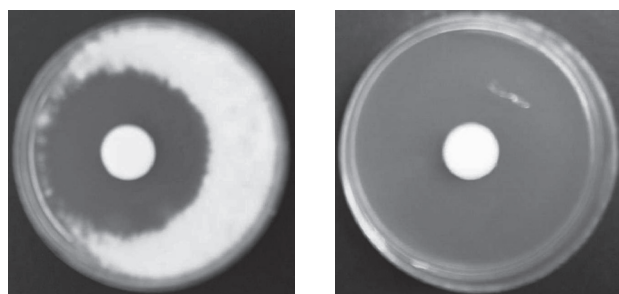
### 3.2 NiCl<sub>2</sub>の抗かび試験

パッチテストにおいて強い生育阻害効果を示したNiCl<sub>2</sub>について, 効果の確認と有効濃度を調べるため抗かび試験を行った。28℃で1週間培養した後のカビの生育状態を写真3に示す。

5wt%ではパッチテストと同様にかびの生育が全く認められず, 2.5wt%ではペーパーディスクの周囲に同心円状の阻止帯が形成された。パッチテストの結果と合わせると, NiCl<sub>2</sub>は1wt%より高い濃度で明瞭な生育阻害効果を示すことがわかった。

### 3.3 Ni化合物を混合した充填材の抗かび試験

実用的な充填材を開発する上で基礎となるデータを得るために, Ni化合物を混合したシリコン樹脂および石膏について抗かび試験を行ってみた。混

(a) 2.5wt%NiCl<sub>2</sub>(カビC) (b) 5 wt%NiCl<sub>2</sub>(カビC)写真3 NiCl<sub>2</sub>の抗かび効果

合したNi化合物は水溶性のNiCl<sub>2</sub>および難溶性のNiCO<sub>3</sub>で、混合量は5wt%とした。

NiCl<sub>2</sub>を混合したシリコン樹脂では2~3日すると樹脂からNiCl<sub>2</sub>が染み出してしまい(写真4-1(b)),水溶性の化合物は添加剤として適切でないことが分かった。また、NiCO<sub>3</sub>を混合した樹脂では、2週間経過しても樹脂の端からかびが乗り上げてくることはなかったものの、何も添加していない樹脂でも同様の結果(写真4-1(a))となったため、効果の有無が確認できなかった。

石膏では難溶性のNiCO<sub>3</sub>を混合したものについて試験を行った。何も添加していない石膏では2週間ほど経過すると石膏の上にカビが乗り上げてくることがわかった(写真4-2(a))。それに対し、NiCO<sub>3</sub>を混合した石膏ではディスクの周囲に阻止帯が見られた(写真4-2(b))ことから、NiCO<sub>3</sub>は難溶性にも関わらず溶出しているように思われる。

充填材からの溶出は、長期的には防かび効果の低下につながり、また、人体への影響も懸念される。Ni塩の毒性は低いといわれるが、発赤、痛みなどの皮膚疾患を生じる場合があり、可溶性Ni塩の場合は、多量摂取により、めまい、嘔吐、急性胃腸炎などを生じる。<sup>4)</sup>

#### 4. まとめ

浴室から採取した*Cladosporium cladosporioides*および*Stachybotrys chartarum*であると思われるかびに対して、金属化合物が生育阻害効果を示すかどうか調べてみた。その結果Ni化合物が強い生育阻害効果を示すことがわかった。しかし、水溶性の塩は充填材に混合しても溶出してしまうことが明らかとなった。さらに、石膏のような水和硬化する充填材では、難溶性の塩でも溶出する恐れがある。今後、

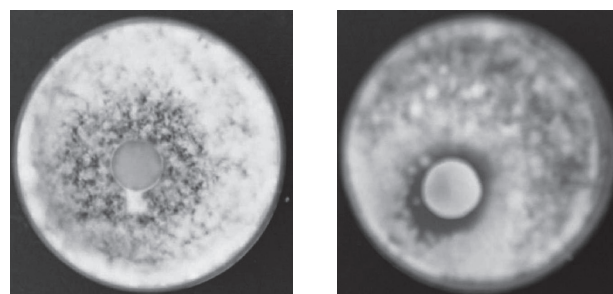
(a) 無添加 (カビC) (b) NiCl<sub>2</sub>添加 (カビC)

写真4-1 シリコン樹脂の抗かび試験

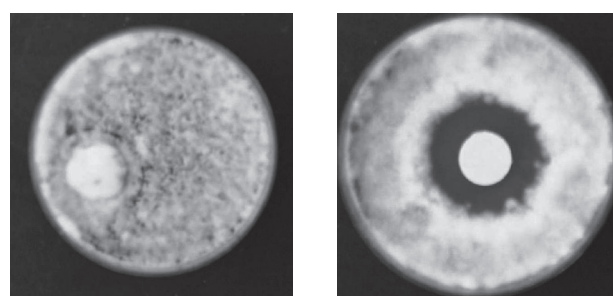
(a) 無添加 (カビC) (b) NiCO<sub>3</sub>添加 (カビC)

写真4-2 石膏の抗かび試験

実用材の開発に向けて、充填材からの溶出について詳しく調べ、溶出を抑える工夫が必要となる。

また、Ni化合物がディスクから溶出しない場合には効果を判定することが困難であったので、評価法の検討も必要である。

#### 5. 参考文献

- 1) 河合, 坂村, 井川, 畑, 下水道協会誌 論文集, No.507 Vol.42 (2005).
- 2) かび検査マニュアルカラー図鑑, 高鳥浩介監修, (株)テクノシステム (2002).
- 3) シンプル微生物学, 東匡伸, 小熊恵二, 南江堂 (2006).
- 4) 14102の化学商品 化学工業日報社 (2002).

#### 6. 謝辞

本研究を行うに当たり、本校物質工学科上松仁教授、伊藤浩之教授にご助言いただき、また実験設備の使用についてもご配慮いただきました。ここに厚く御礼申し上げます。