

II-34 環境水および下水処理に及ぼす路面凍結防止剤の影響

函館工業高等専門学校土木工学科 正員 芹立 徳厚
木田 清美

1 はじめに

いわゆる「車粉」公害を解消するために、自治体・市民がそれぞれの立場から「脱スパイク」を呼びかけた結果、スタッドレスタイヤの装着率は着実に増加してきている。しかし、アイスバーン上での制動性能や坂道での発進性能においてスパイクタイヤに劣る当タイヤを普及させるためには、必要な道路に凍結防止剤を散布することが望ましいとされている。

この路面凍結防止剤については、これまで薬剤別の性能比較や最適散布量を求める研究が行われてきたが、凍結防止剤の環境に与える影響については問題点の指摘に留まっているのが現状である。

本研究は、融雪や降雨によって路面から流出する凍結防止剤が環境水や下水処理に与える影響を検討し、最も望ましい「車粉」対策をたてる際の参考資料の一つをつくろうとしたものである。

2 凍結防止剤について

積雪寒冷期における安全路面の確保には、電熱あるいは温水によって路面を露出、乾燥させる方法や、砂等の防滑剤を散布して摩擦係数を増大させる方法がある。しかし前者は高価な設備費ならびに維持管理費を要し、後者は費用はかからないものの効果の確実性に乏しく側溝をつまらせる欠点もあっていずれも実施箇所は限定されてくる。

これに対し凍結防止剤は費用も比較的安く、確実性も高いので、今後その使用範囲は拡大し使用量も増大していくものと考えられる。現在用いられている凍結防止剤とその特性を表-1に、その標準散布量を表-2に示した。いずれもありふれた薬剤であり毒物的な働きをすることは考えられないが、これまで指摘されてきた副作用としては、①車両の金属部分の腐食②コンクリートの劣化③草木の被害④地下水の塩分の増加などがある²⁾。

上記の問題点についても十分解明されたとは言えないが、これに加えて降雨・融雪等によって路面から流出する凍結防止剤が河川、湖沼など淡水環境に流入した場合の生態系に与える影響、及び合流式下水道を通じて下水処理に与える影響についてはわが国では手つかずというのが現状である。

3 実験方法

酸素吸収速度の測定によって凍結防止剤の環境水や活性汚泥に与える影響を検討した。用いた実験装置は電解酸素供給方式の記録呼吸計（大倉電気Ⅸ、クーロメーターOM-2001）である。本装置は培養瓶中

表-1 凍結防止剤の種類と特性 ¹⁾

薬 剤 名	実用上の適用温度	溶解熱 稀釈熱	速効性	持続性	吸湿性	価格
塩化カルシウム ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0°C ~ -30°C (-54°C)	発熱反応	速い	普通	強い	高い
塩化マグネシウム ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0°C ~ -20°C (-30°C)	"	速い	普通	強い	高い
塩化ナトリウム (塩) (NaCl) 工業用塩、原塩、並塩	0°C ~ -8°C (-22°C)	吸熱反応	遅い	長い	弱い	安い
尿素 ($\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{NH}_2$)	0°C ~ -6°C (-11°C)	"	遅い	短い	弱い	高い

表-2 薬剤標準散布量 (1回当り) ¹⁾

場 所	条件	現時点より4時間程度先の気温が 0°C ~ -7°C 程度の場合	気温が左欄より低い場合
普 通 箇 所		20~30 g/m ²	25~50 g/m ²
厳 寒 多 雪 箇 所		50 g/m ²	60~70 g/m ²

の微生物の呼吸作用により低下した上部空間の酸素分圧を電極式マノメータによって検出し、リレー回路の動作、硫酸銅の定電流電解、電解酸素の供給を通じて元の状態に戻る動作を繰り返して記録するもので、記録から吸収された酸素の積算値、酸素吸収速度などを求めることができる。

検討した凍結防止剤は、表-1にあげた、食塩 (NaCl)、塩化カルシウム ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、塩化マグネシウム ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) に、最近用いられはじめた無塩塩と有機物の合成融雪剤を2種 (NaCl系…NSMと以下略す、KCl系…KSMと以下略す) 加えた。表-1にある尿素は実用上ほとんど用いられていないので検討対象から除外した。

実験は環境水を想定した低有機物濃度・低微生物密度の系に与える凍結防止剤の影響を調べるAシリーズと、活性汚泥に与える凍結防止剤の影響を調べるBシリーズに分けて行った。

Aシリーズは、培養ビンにグルコース・グルタミン酸ソーダ各50ppm混合溶液 295mlと、活性汚泥上澄液 5mlをとり各種凍結防止剤を0.1, 0.5, 1, 3, 5%それぞれ添加してクーロメーターにセットし実験を開始した。Bシリーズは培養ビンに濃縮活性汚泥 (人工下水*で馴養した活性汚泥をBOD補強希釈水で洗浄・濃縮したもの。MLSS濃度 約12,000ppm) を50mlとグルコース・グルタミン酸ソーダ各300ppm溶液 200mlをとり各種凍結防止剤を0.1, 1, 5, 10%添加した。凍結防止剤無添加の試料を加えていずれの培養ビンも内容量を300mlに合せクーロメーターの運転を開始した。なお、 CaCl_2 、 MgCl_2 については試料への添加に当たって結晶水の補正を行った。

4 実験結果と考察

まず、凍結防止剤の環境水に与える影響を想定して行ったAシリーズの実験結果を図-1～図-3に示した。

NaCl の結果 (図-1) からみると、当初の微生物量が少ないため NaCl 無添加のものでも15時間の誘導期 (lag phase—厳密には異なるがここでは酸素吸収を開始するまでの時間を取った) が観察される。誘導期に関しては 0.1%添加の場合無添加と同様であったが、以下の濃度はその延長をもたらす。すなわち、0.5%以上の NaCl 添加は水中微生物増殖の遅延をもたらす、濃度の増大とともにその割合が大きくなることを示している。しかしひとたび増殖を開始すると、酸素吸収速度は NaCl 添加濃度の影響をほとんど受けずほぼ同一である。その結果、いずれも20時間前後で添加基質の分解を完了している。次に CaCl_2 については (図-2)、0.1%添加でも誘導期の延長が観察された点と 5%添加試料が 150時間を過ぎても増殖を開始しなかった点を除けば NaCl と傾向は同様である。酸素吸収速度については、1%までは同様であるが 3%については大幅な低下が認められる。 MgCl_2 の結果 (図-3) からは0.1%からの大幅な誘導期の延長、添加濃度の増大とともに低下する酸素吸収速度、190時間を過ぎても増殖を開

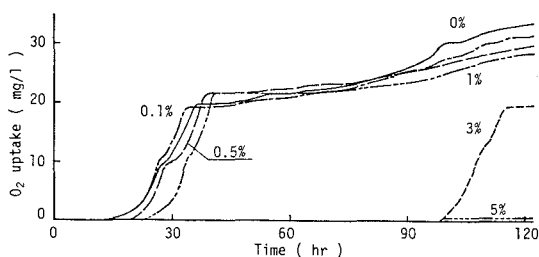


図-1 環境水に与える凍結防止剤の影響 (NaCl)

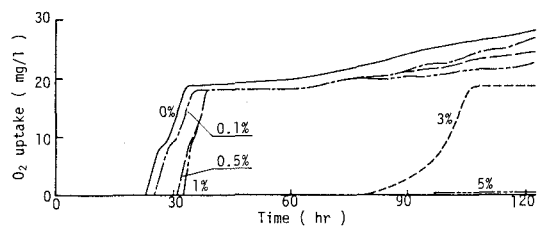


図-2 環境水に与える凍結防止剤の影響 (CaCl_2)

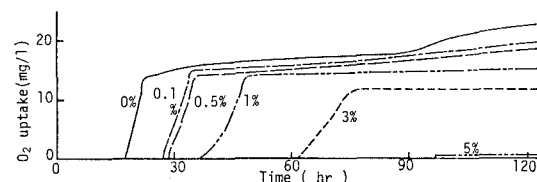


図-3 環境水に与える凍結防止剤の影響 (MgCl_2)

* グルコース、グルタミン酸ソーダ、酢酸アンモニウムに栄養塩類を加えたもの³⁾。

始しない 5% 添加試料などの特徴が観察される。

以上 3 種の凍結防止剤について添加濃度と誘導期の長さ（同時に実験している無添加の値を差し引いたもの）との関係をプロットしたのが図-4 である。図から、1% までは $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$ の順で水中の微生物活動に悪影響を与えるが、3% の時その関係は逆転し 5% でまた最初の関係に戻るように読みとれる。

NSM、KSM の合成融雪剤は上記 3 種の凍結防止剤とは全く異なる様相を示した。図-5 に KSM の例を示したが、無添加より 0.1、0.5% 添加のものの方が誘導期が短く、ここでは KSM はむしろ増殖促進的に働くということが出来る。1% をこえてからは前記凍結防止剤と同様の傾向となるが、対数増殖期を過ぎてからまた様相が異なったものとなる。すなわち、対数増殖後も酸素吸収活動が停止しないことである。前述の事項と併せ考えると、合成融雪剤中の有機物は水中微生物にとって易分解性のもので添加量が少ないと水中微生物の増殖を促進する方向に働くが、添加量が増大すると共存する無機塩濃度の上昇によって増殖阻害の面が現れる。しかし、一旦その濃度に馴化して増殖を開始すると大量に含まれる有機物の分解のためにとめどない酸素消費が続くという説明が妥当であろう。NSM もほぼ同様な結果であった。

B シリーズの実験結果のうち、 NaCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 の結果を図-6～図-8 に示した。A シリー

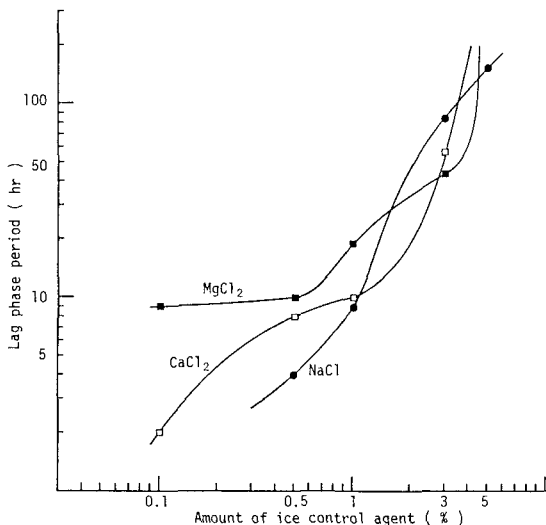


図-4 凍結防止剤添加量と lag phase 時間の関係

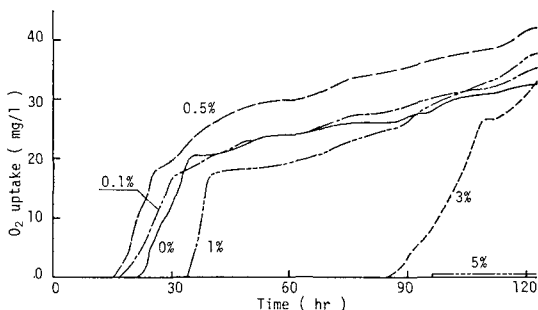


図-5 環境水に与える KSM の影響

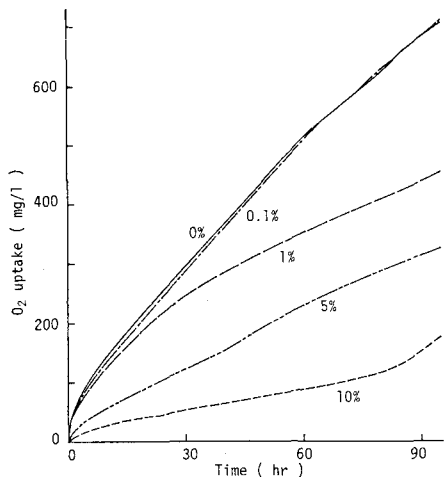


図-6 活性汚泥に与える凍結防止剤の影響 (NaCl)

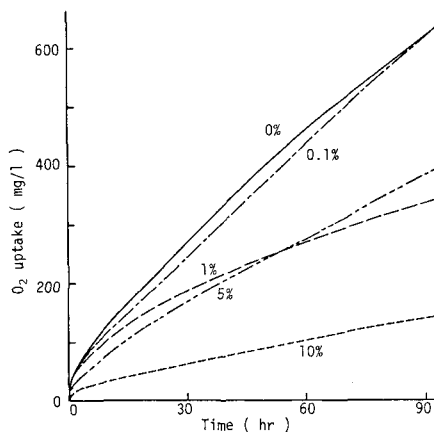


図-7 活性汚泥に与える凍結防止剤の影響 (CaCl_2)

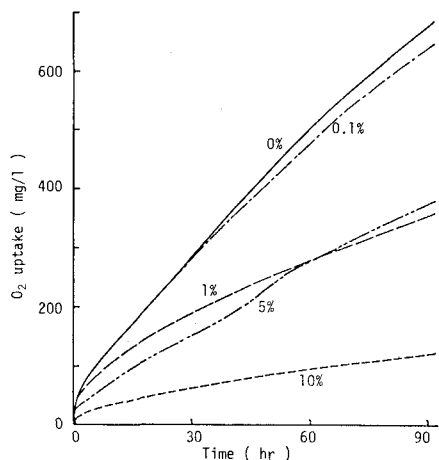


図-8 活性汚泥に与える凍結防止剤の影響
(MgCl_2)

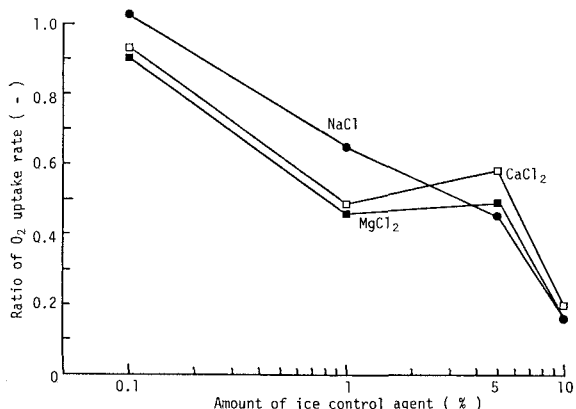


図-9 凍結防止剤添加量と酸素吸収速度比の関係
(活性汚泥)

ズのような誘導期は全く見られないが上記凍結防止剤の添加は確実に酸素吸収速度の低下をもたらす。しかも凍結防止剤の添加濃度が高くなるほど酸素吸収速度の低下は著しいものとなる。これら3種の薬剤について、初期の直線部分(15~45時間)から酸素吸収速度($\text{O}_2 \text{mg/l/hr}$)を求め、薬剤無添加の場合の値で除したもの(酸素吸収速度比)と添加濃度の関係を示したが図-9である。Aシリーズと同様に1%までは $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$ の順に酸素吸収速度の低下をきたすが、5%で関係が逆転し10%ではほぼ同一の阻害度となる。おおまかに全体的な傾向をみると酸素吸収速度比と添加濃度の対数値に直線的な関係が認められる。

下水処理が正常に行われるためにきわめて重要な活性汚泥の活性維持という面から見るとどうであろうか。酸素吸収速度を活性汚泥の活性すなわち有機物分解速度の指標とみなせるとすると、許容される速度低下はせいぜい2、3割と考えられる。 NaCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 それぞれ1%添加の酸素吸収速度比が0.65、0.49、0.46であるので1%の凍結防止剤混入でそのレベルを軽く超えることになる。曝気槽滞流時間内に何とか溶液部の有機物分解を終了したとしても、内生呼吸期の不足で返送汚泥の活性が低下することになる。従ってさきにあげたレベルで凍結防止剤が流入した場合、MLSS濃度を上げるなどのなんらかの対策が必要になるであろう。

NSM、KSMの活性汚泥に与える影響を図-10、11に示した。当実験に用いた活性汚泥はグルコース・グルタミン酸ソーダを主成分とする人工下水によるバッチ培養を経たものでないの以上記3種の凍結防止剤の結果と完全な対比は出来ないが、

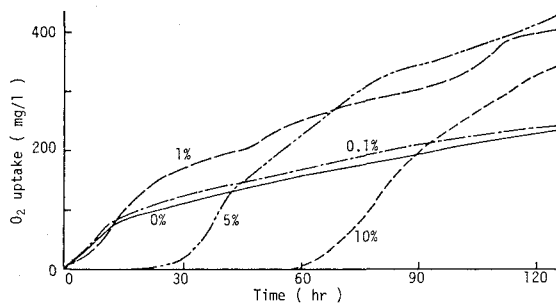


図-10 活性汚泥に与える NSMの影響

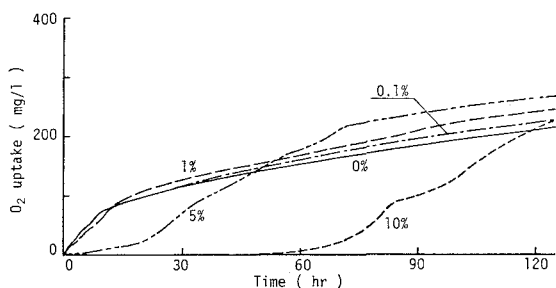


図-11 活性汚泥に与える KSMの影響

Aシリーズと同様に合成融雪剤の特徴が活性汚泥に対しても現れることは明白である。すなわち 1%添加までは当初から増殖促進的に働き、5%、10%についても一定の誘導期の後、無添加を上回る酸素吸収を示している。特に NSM の場合、その傾向が顕著である。このことは、無機塩の凍結防止剤の代替品としてこれら合成融雪剤が広く用いられると、処理阻害と併せて有機物負荷の増大という新たな問題が加わることを意味している。

さて、以上に述べた結果と微生物学分野で明らかになっていることを対比して考察を進める。

環境水であれ活性汚泥であれそこに存在する微生物集団がある種のストレスに遭遇すると、ストレスの強さによって増殖速度の低下をもたらすか、最悪の場合死の経過をたどることになる。ストレスは大別して、化学的、物理的、生物的なものに分けることができる。化学的ストレスには、殺菌剤や化学療法剤があり、物理的ストレスには、放射線、熱（光熱、低温）、圧力、浸透圧、せん断力などがある。生物的なものとしては、高等動物にみられる生体防御機構の外、ウイルス、バクテリオシンによる攻撃や他の微生物による捕食などが上げられる。NaCl、CaCl₂、MgCl₂ の凍結防止剤の場合、環境水と同程度の濃度で存在する限りストレスどころかいずれも微生物増殖に必須な物質であるので化学的ストレス物質には当たらない。上記分類の中でもっとも考えられるのが物理的ストレス中の浸透圧である。

微生物集団の中核を担う細菌の大部分はかなり高い内部浸透圧に耐える強固な細胞壁で包まれているので希薄溶液中での増殖維持は容易である。しかし、溶液の塩濃度が上昇して外部浸透圧が細胞の内部浸透圧を上回ると細胞から水が流失し、細胞質容量は減少し、それに伴い膜障害が起こる。グラム陰性菌（本研究に關与する細菌の大部分はこれに属すると考えられる）は細胞内溶質濃度が低いため、グラム陽性菌や酵母のように細胞内溶質濃度の高いものに比べると高張溶液に対する感受性が高いといわれている。

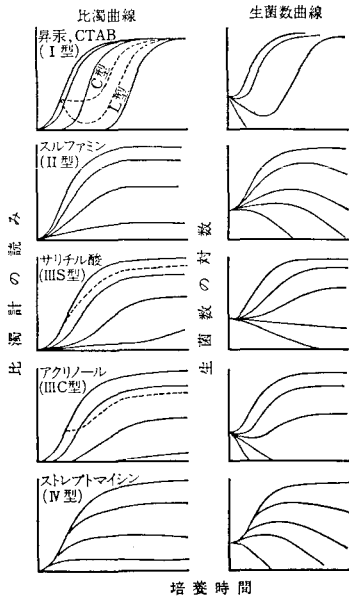
細菌の浸透圧耐性は著しく多様であるが表-3のように大別される。本実験に關与した細菌の大部分は非好塩菌に属すると考えられるので、増殖に耐えられるNaCl濃度の限界は表から 1～4%程度と考えられる。ところが本研究では、誘導期の大幅な延長や酸素吸収速度の低下はあるものの増殖を停止してしまっしたのはAシリーズの一部の 5%試料のみである。この誘導期後の増殖開始や低いレベルながらも増殖を停止しない理由は何であろうか。

図-12は柳田（1949）が *Staphylococcus aureus* に対する種々の薬物の作用を増殖阻害曲線にまとめたものである。左列は比濁法により培養の濁度を追跡した場合、右列は生菌数を追跡した場合である。また点線は対数期に薬物を添加した場合の濁度の変化を示している。当図と本研究では、純菌株と混合培養、増殖の追跡手法が濁度と酸素吸収量という具合に異なっている。従って、これらの相違を考慮に入れて比較を試みると以下ようになる。

Aシリーズの大部分は図の I 型に類似している。すなわち誘導期 図-1 2 種々の薬物の増殖阻害曲線⁵⁾

表-3 各種細菌の浸透圧耐性 ⁴⁾

生理学的分類群	代 表 菌	増殖に耐えられるおよその NaCl 濃度範囲 (%, g/100 ml)
非好塩菌	<i>Spirillum serpens</i>	0.0～1
	<i>Escherichia coli</i> (大腸菌)	0.0～4
海水菌	<i>Alteromonas haloplanktes</i>	0.2～5
	<i>Pseudomonas marina</i>	0.1～5
中等度好塩菌	<i>Micrococcus halodenitrificans</i>	2.3～20.5
	<i>Vibrio costicolus</i>	2.3～20.5
	<i>Pediococcus halophilus</i>	0.0～20
高度好塩菌	<i>Halobacterium salinarium</i>	12～36(飽和)
	<i>Sarcina morrhuae</i>	5～36(飽和)



を延長するのみで、対数期の増殖速度や定常期の高さに影響を与えない場合である。*S. aureus*に HgCl_2 、フクシン、ピロガロールなどを加えた時に示す型で、生菌数観察の結果、誘導期の延長期間の間にはじめ細胞の死滅が起こり後に回復するという経過が観察されている。Bシリーズのうち3種の無機塩凍結防止剤の結果は、各図の誘導期と定常期を除いて対数増殖期の部分だけを対比するとⅡ型に類似している。*S. aureus*の場合、スルファミンなどサルファ剤の多くが示す型で、誘導期にあまり影響を及ぼさず、対数期の増殖速度と定常期の高さに影響を及ぼすものである。ここでさきの疑問、すなわち阻害からの回復現象については、現在までのところ以下のような説明がされている。①薬物が培地成分あるいは死菌と結合して、抗菌的に不活性な複合体を形成し、薬物の有効濃度が実質的に減少する②薬物が培養経過に伴って自動的にあるいは細胞の作用によって不活性な形に変化するため有効濃度が減少する③培養の進展に伴って培地のpHが変化し、それによって薬物の解離状態が変化し活性が低下する④用いた微生物集団の中に薬剤耐性変異株が存在し、あるいは培養の進展に伴って突然変異によりその様な株が出現し、それが培養の後期に多数増殖してくるために、見かけ上の回復が起こる。

本研究の場合最も近いと考えられるのは④で、その中の前半がBシリーズ、後半がAシリーズに当てはまるように思われる。ただ、上記の考察は抗菌的な薬物に関するものであるため、浸透圧が問題になると考えられる本研究の解釈として妥当なものかどうか分からない。すなわち、浸透圧耐性や浸透圧阻害からの回復が全く異なったメカニズムのもとに行われている可能性もある。

5 おわりに

融雪や降雨によって路面から流出する凍結防止剤が環境水や活性汚泥に与える影響について種々の実験を行い、薬剤の種類別、濃度別の阻害の程度と形態を明らかにした。また合成融雪剤については、増殖阻害と同時に有機物汚染や有機物負荷の増大の側面があることを見いだした。

今後の課題としては、着目する都市毎に凍結防止剤の散布量とそれによる環境水水質の変化や下水処理場への流入濃度を試算し、それが許容し得るか否か、下水処理の場合それに対応した処理シフトが可能か等々の検討がまず挙げられる。これに、さきにあげた副作用を加えると、凍結防止剤使用のデメリットの総合的評価が可能となろう。最終的には、安全な路面の確保とこれらデメリットを対置させたアセスメントが実施されることを望みたい。

最後に、実験の多くを担当してくれた土木工学科卒業研究学生 佐々木洋介君、活性汚泥の採取に際して協力いただいた函館市下水道部ならびに湯川団地処理場の皆さん、路面凍結防止剤についてご教示下さった本校藤井教授、川村助教授に厚く謝意を表するものである。

6 参考文献

- 1) 日本道路協会：道路維持修繕要綱、p307 (1981) (丸善)
- 2) 高橋 毅、佐藤馨一他：薬剤散布による融雪の基礎的実験について、土木学会北海道支部昭和45年度研究発表会論文集、第27号、p275 (1971)
- 3) 土木学会：衛生工学実験指導書（プロセス編）、p52 (1986)、(土木学会)
- 4) R. Y. スタニエ他著、高橋 甫他訳：微生物学（上）、p331 (1978)、(培風館)
- 5) 柳田友道：微生物科学2。成長・増殖・増殖阻害、p412 (1981)、(学会出版センター)