

銀含有釉薬面を持つセラミックスの抗尿石汚れ性能

守山嘉人・山本剛之*・今井茂雄・石田秀輝

(株)INAX 基礎研究所, 479-8588 愛知県常滑市港町 3-77

*(株)INAX 建材技術研究所窯業技術研究室, 479-0002 愛知県常滑市久米鎗場 36

Reduction for the Formation of Urinal's Scales by Ceramics Having Ag-Doped Glaze

Yoshihito MORIYAMA, Takeyuki YAMAMOTO*, Shigeo IMAI and Hideki ISHIDA

Basic Research Center, INAX Corporation, 3-77, Minato-cho, Tokoname-shi 479-8588

*Technical Research Laboratory, Building Material Headquarters, INAX Corporation, 36, Yariba, Kume, Tokoname-shi 479-0002

The resistance of Ag-doped antibacterial ceramics for the scales sticking to urinals was investigated. The scales sampled from actual urinal mainly consisted of hydroxyapatite. Similar hydroxyapatite was formed experimentally by using the urease medium containing Ca. The hydroxyapatite was precipitated from the medium with an increasing in pH. The urease medium containing Ca having microorganisms, which were sampled from an actual urinal, was dropped on an Ag-doped antibacterial ceramic, an ordinary ceramic, and a polystyrene petri dish, and then cultured at room temperature. Although viable count in the medium on the ordinary ceramic and polystyrene petri dish increased after cultivating for 23d, viable count in the medium on the antibacterial ceramic decreased. The pH of the medium on the ordinary ceramic and the polystyrene petri dish increased and precipitation of hydroxyapatite was observed. In the case of the antibacterial ceramic, the pH did not change and precipitation was not observed. In addition the antibacterial ceramic suppressed the generation of NH_3 gas as compared with the others. The result give a possibility that antibacterial ceramics can reduced the scales of actual urinals.

[Received July 23, 1997; Accepted November 14, 1997]

Key-words : Ceramics having Ag-doped glaze, Urinal's scales, Hydroxyapatite, Urease medium containing Ca ions, pH, Viable count, Microorganism

1. 緒言

1983年をはじめとして上市された無機系抗菌剤は世の中の清潔志向、快適志向によって1992年以来拡大の一途をたどっている^{1),2)}。この背景には銀等無機抗菌剤研究会による自主規格の制定³⁾や、病院による臨床試験⁴⁾によってその効果が明確化されてきたことがある。

そうした中、銀を抗菌成分として含んだ釉薬層を持つタイルや衛生陶器（以下、抗菌セラミックスとする）が1994年に初めて発表された⁵⁾。それまで銀を抗菌成分として含んだセラミックスはゼオライト系、リン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、非晶質酸化ケイ素、溶解性ガラス、チタニア系等の抗菌剤として開発されていたが、それらは主に樹脂や繊維に練り込み等の処理によって抗菌力を付与するものであり⁶⁾、陶磁器を処理の対象とはしていなかった。抗菌セラミックスは抗菌剤を利用した抗菌樹脂に対して、セラミックスが元来それ自体の硬さ、化学的安定性から使用されてきた水まわりに利用できるというメリットを持っている。

セラミックスが多用される浴室やトイレなどの水まわりには微生物が原因となる汚れが多く存在する。浴室のピンク色のぬめり汚れや、タイル目地の黒ずみがその例である。また、トイレでは便器やその配管に尿石と呼ばれる乳白色や黄色の汚れが固着する。この尿石はそれ自体が非常に硬く、通常の洗浄では容易に取り除くことができない。この尿石の生成プロセスに関しては以下の報告がある⁷⁾。尿中の尿素が微生物によって分解され、 NH_4^+ の生成とともにpHが上昇することによって尿や水道水、大気中から供給された成分を基に難溶性のカルシウム塩（リン酸カルシウムや炭酸カルシウム）が尿石として析出する。この尿石が更に尿や落下菌をトラップしこのプロセスを進めていくというものである。

抗菌樹脂や抗菌セラミックスに関してはこれまでに細菌の増

殖を抑制する効果がしばしば報告されている^{8),9)}が、水まわりでのぬめりをはじめとする汚れの防御効果が報告された例は少なく、抗菌樹脂の浴室ぬめりに対する効果を報告したものなどが一部有るだけである¹⁰⁾。尿石汚れに関してもその生成に関して上記の報告があるものの、抗菌材料との関係は明らかにされていない。そこで本研究では、便器として使用される抗菌セラミックスの尿石汚れに対する防御効果を、実際のオフィストイレの尿石を分析し、その尿石の生成を実験室的に再現し、再現された尿石生成と抗菌力との関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 抗菌セラミックス

本研究では抗菌セラミックスとして以下のように作製した抗菌内装タイルを用いた。

あらかじめ1080°Cで焼成した100 mm×100 mm×4 mmの素地上に銀を含むセラミックス抗菌剤を添加した釉薬泥しょうを施釉し、1130°Cで焼成した。なお、釉薬は石灰-亜鉛系低耐火度釉を用いた。

この抗菌セラミックスの焼成後の釉薬中の銀の分布や含有量を、電子線マイクロアナリシス（EPMA; 日本電子製, JXA-8800）で調べ、抗菌剤無添加のものと比較した。また抗菌力をフィルム密着法³⁾で調べた。フィルム密着法は試料の抗菌力を評価するため試料表面に菌液を滴下し、菌液の上にポリエチレンフィルムを被せて菌液と密着させ、35°C, 24h 保存後に試料の菌数を測定し、菌数の増減を調べるものである。抗菌力の表現は(1)式によって算出した増減値差を用いた。

$$\begin{aligned} (\text{増減値差}) &= \log(\text{非抗菌試料の培養後の平均生菌数}) \\ &\quad - \log(\text{抗菌試料の培養後の平均生菌数}) \end{aligned} \quad (1)$$

2.2 尿石の分析

新宿某オフィスビルの男子トイレ水洗小便器銅配管に固着した尿石を採取し、蛍光X線分析(XRF, リガク製, SYSTEM 3270) 定量分析と粉末X線回折(XRD, リガク製, RINT 1000) による結晶相の同定を行った。また、愛知県の某オフィスビルにて水洗小便器中の溜水の化学的酸素要求量(COD)を測定し、微生物の栄養源となる有機分を調べた。

2.3 尿石生成プロセスに基づく実験室的再現

尿石生成プロセスに基づき尿石発生と同様の反応でカルシウム塩が生成する培地を以下のように調整した。

基本組成は細菌の尿素分解活性を測定するときに一般に用いられる尿素培地を参考にし、Ca濃度については成人尿程度となるように調整した。この培地(以下Ca添加尿素培地とする)、尿素培地¹¹⁾、成人尿¹²⁾の組成を表1に示す。調合手順は蒸留水にKH₂PO₄(和光純薬工業製, 試薬特級) 9.0 g/l, Na₂HPO₄(和光純薬工業製, 試薬特級)を3.0 g/l溶解し、栄養としてペプトン(Difco製, Bacto Peptone) 2.0 g/lを加えた。30% HNO₃(和光純薬工業製, 試薬特級)を用いてpHを約5に調整後、Ca(NO₃)₂·4H₂O(和光純薬工業製, 試薬特級) 1.2 g/lと尿素30 g/lを添加した。この培地のCODは実測の結果810 mg/lであった。

このCa添加尿素培地100 mlに実際の小便器から採取した尿石を適量懸濁した。このときの培地の生菌数は2×10² CFU (Colony Forming Unit)/mlであった。この尿石懸濁培地を室温で35 d培養し、培地のpH変化を追跡した(新電元工業製, 半導体センサー式pH計)。また、35 d後の培地の生菌数を普通寒天培地(日水製薬製)による混釈寒天培地法で測定し、培地のNH₄⁺イオン濃度をイオンクロマト法(日本ダイオネクス製, DX-AQ)で測定した。更に析出物の観察及びXRDによる結晶相の同定を行った。

2.4 再現された尿石汚れ生成とセラミックスの抗菌力の関係

Ca添加尿素培地で再現される尿石汚れの生成に及ぼすセラミックスの抗菌力の影響を調べた。この際使用したCa添加尿素培地のペプトン量は0.2 g/lとした。この培地に小便器から採取した尿石をCa添加尿素培地に直接接種し、10 d室温で培養したものを細菌数5.9×10⁵ CFU/mlとなるように懸濁したものを菌懸濁培地とした。この菌懸濁培地を100 mm×100 mm×5 mmの抗菌セラミックスと非抗菌セラミックス釉薬面、プラスチックシャーレ(栄研器材製, 材質: ポリスチレン)底面に3 mlずつ滴下し、室温下、所定日数プラスチックシャーレ中に密閉保持した。2.3節と同様に培養中の生菌数、

Table 1. Composition and pH of Urine of Adults, the Urease Medium and Our Medium (Urease Medium Containing Ca Ions)

	Urine of adult (mL or g /24h)	Urease medium(g/L)	Urease medium containing Ca ions (g/L)
amount of urine	600~1600 mL	—	—
CO(NH ₂) ₂	15~30 g	30	30
NH ₄ ⁺	0.3~1.2 g	—	—
NaCl	10~15 g	5	—
K	2~2.5 g	2.6	2.6
Na	4~8 g	1.0	1.0
Ca	0.1~0.3 g	—	0.3
Mg	0.05~0.2 g	—	—
P	0.5~2.0 g	2.7	2.7
peptone	—	2	0.2
pH	4.8~7.5	6.2	4.8

pHを測定し、23 d後の析出物の観察及びXRDによる結晶相の同定を行った。また23 d後のプラスチックシャーレ中の気体を室温下で25 ml シリンジにサンプリングし、アンモニア濃度を検知管法(ガステック製, アンモニア3 L)で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 抗菌セラミックスの構造と抗菌力

抗菌セラミックスでは非抗菌セラミックスよりも高濃度に、かつ均一に釉薬中にAgが分散しており(図1), Ag濃度はAg₂O換算で0.09%であった。また、フィルム密着法による抗菌試験では増減値差が2以上の結果となり、十分な抗菌性を持つことが確認された。

3.2 尿石の分析

今回採取された尿石は、XRFで定量分析した結果、主成分はCaOとP₂O₅であった(表2)。Ca/Pモル比は1.9であり、水酸アパタイトの化学量論値より高いものの、XRDでは水酸アパタイトしか認められなかった(図2)。また灼熱減量は12%であり、尿石の多くは水酸アパタイトであると考えられる。

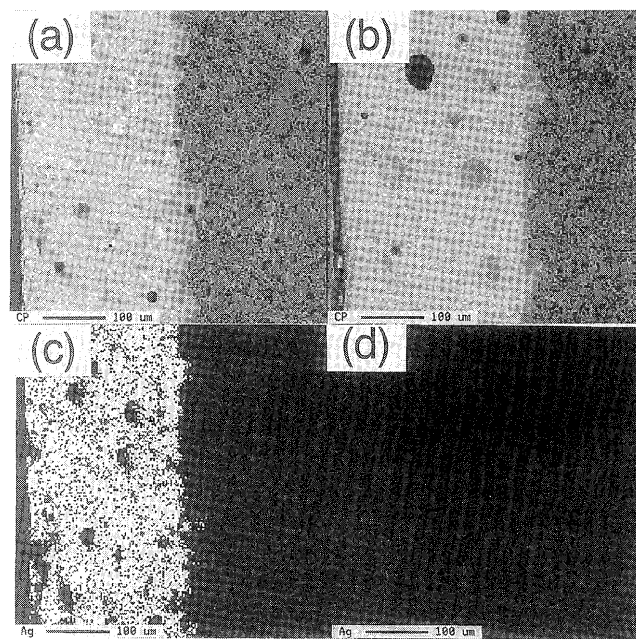


Fig. 1. ((a),(b)) SEM and ((c),(d)) EPMA photographs of cross section of the ((a),(c)) Ag-doped and ((b),(d)) conventional ceramics having glazed surface.

Table 2. Composition of the Scales from the Pipe of the Urinal

CaO	MgO	CuO	P ₂ O ₅	SO ₂	L.O.I
46	1	8	30	3	12

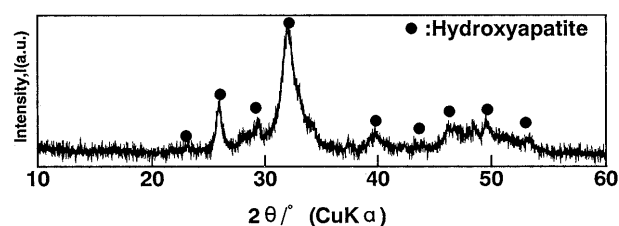


Fig. 2. XRD pattern of the scales from the pipe of the urinal.

水溶液から生成する難溶性リン酸カルシウム化合物には brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 非化学量論的水酸アパタイト, 又は非晶質リン酸カルシウムがあり, これらの析出は, 溶液の pH や温度に依存することが報告されている¹³⁾. 小便器の溜水部分の pH については, 汚れの付着がほとんどない場合には, 約7の水道水と pH 4.8~7.5の尿の混合した状態となっている. このような環境では初期に生成する尿石は pH 4~6 で安定な brushite, pH 6~7 で安定な $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pH 7 以上で安定な水酸アパタイトであると考えられる. しかし, 汚れの付着が進行すると, 尿から供給される尿素の分解が進行し, 生成した NH_4^+ によって pH はアルカリ側に上昇する. 生成物の内 brushite や $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ はアルカリ条件下では水酸アパタイトに加水分解するため, 今回の尿石はこの経路で水酸アパタイトが生成した可能性もある.

便器に固着する尿石についてはこれ以外にも分析例があり, calcite (CaCO_3) や struvite ($(\text{NH}_4)_5\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) が検出されている¹⁴⁾. このように便器にはその環境によってさまざまな尿石が付着する.

なお, 定量分析により酸化物換算で8%が検出された Cu 成分 (表2) は銅配管から混入したものと考えられる.

また, 尿石生成のメカニズムでは, 微生物の代謝によるウレアーゼ生産が必要である. そのため微生物の活動が尿石生成の因子の一つであるといえる. 微生物の活動には, 栄養, 水, 温度の三要素が不可欠であると言われている. 小便器の溜水部では水は常時存在し, 温度もさほど顕著な変化はしない. そのため, 有機分の指標として今回溜水部の4個所の COD を測定した結果, 2.1~4.1 mg/l 程度であり, その平均値は2.8 mg/l であった (表3).

3.3 尿石生成プロセスに基づく実験室的再現

今回使用した培地には Ca イオンが添加され, リン酸カルシウム化合物を尿石として沈殿させることを目的としている. 培地の COD 値は810 mg/l であり, フィールドの測定結果と比較して, 微生物に対して十分な栄養を添加してある.

この培地に尿石を加え, 培養することにより, 培地中の生菌数が 3×10^5 CFU/ml まで増殖し (表4), この Ca 添加尿素培地中でも微生物の増殖が可能であることが示された. 培養後の NH_4^+ 濃度も2900 mg/l まで上昇し (表4), 尿素が微生物によって分解されたと考えられる. これは培養前の尿素の17 mol%が分解されたことを示している. 濃度経過日数とともに徐々に pH は上昇し35 d 後には9.0に達した (図3). このとき培養容器の壁面にはバイオフィルムが生成し, また, 白色の析出物の汚れが生成した. XRD により, この沈殿の結晶相は水

Table 3. Chemical Oxygen Demand (COD) of the Water in the Urinals (mg/l)

Measurement No.			
1	2	3	4
2.1	2.1	4.1	2.8

Table 4. Change in the Viable Count and Concentration of NH_4^+ in the Urease Medium Containing Ca Ions Having Microorganisms in the Scales from the Urinal during Cultivation for 35 d

	Culture time (day)	
	0	35
Viable count (CFU/mL)	2×10^2	3×10^5
NH_4^+ (mg/L)	68	2,900

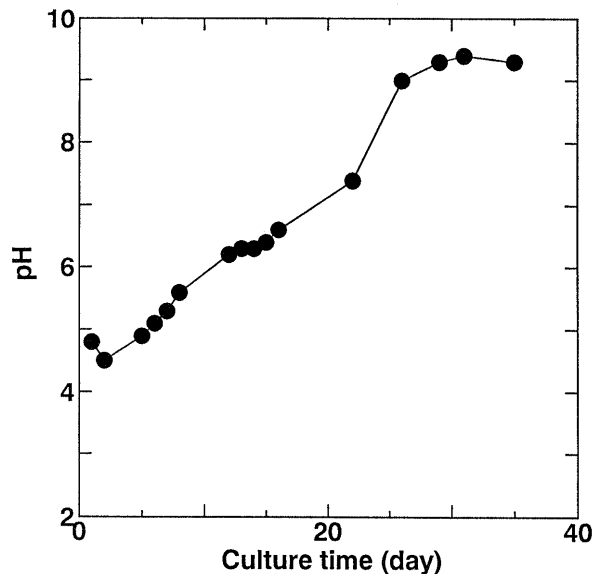


Fig. 3. Change in pH of the urease medium containing Ca ions having the microorganisms in the scales from the urinal as a function of culture time.

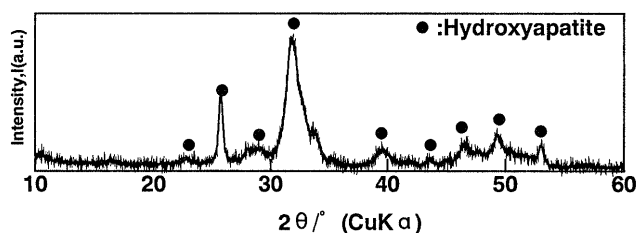


Fig. 4. XRD pattern of the precipitates in the urease medium containing Ca ions after cultivating for 35 d at room temperature.

酸アパタイトであった (図4). 沈殿生成の初期には, 薄片状の結晶が生成する場合もあり, これをXRDで調べると brushite であった. 培地の pH も考慮して, この培地で初期に生成する結晶は主に brushite であり, pH の上昇とともに水酸アパタイトに加水分解したと考えられる. この水酸アパタイトの沈殿生成は微生物の代謝 (ウレアーゼ) を利用した均一沈殿法と考えられる. 尿素の加熱分解による場合が木下らによって報告されており¹⁵⁾, この場合にも今回と同様な反応経路をたどっている.

このように微生物増殖環境下で日数オーダーで徐々に pH が上昇し, 実際の尿石と同じ水酸アパタイトを生成する. この水酸アパタイトは先に示した実際のフィールドで析出する尿石の一種であり, この Ca 添加尿素培地の使用によって, 水酸アパタイトを小便器の尿石汚れとして再現できたと考えられる.

3.4 再現された尿石汚れ生成とセラミックスの抗菌力の関係

プラスチックシャーレ底面及び非抗菌セラミックス上に滴下された菌懸濁培地の生菌数が, 経過日数とともに徐々に増加して行く様子が観察された. これに対して抗菌セラミックス上の菌懸濁培地の生菌数は徐々に減少している (図5). 本試験で使用された釉薬に銀を含有する抗菌セラミックスは, 抗菌試料と非抗菌試料上での24h 培養後の菌数を比較するフィルム密着法での増減値差が2以上であることが確認されたものである. したがって, 抗菌セラミックスは手指の消毒に使われる薬剤の

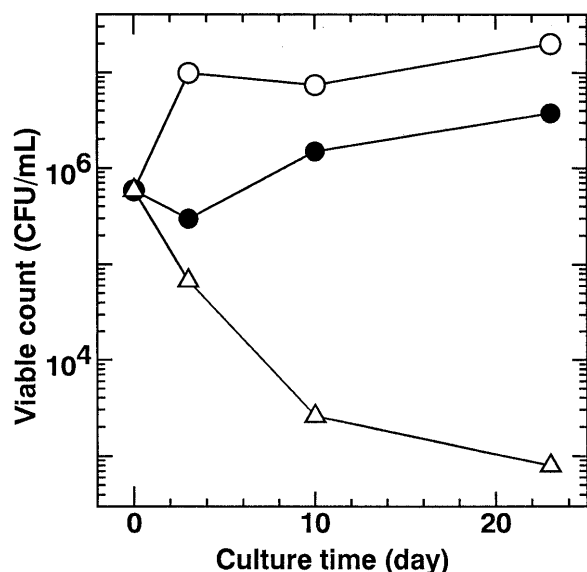


Fig. 5. Change in viable count in the urease medium containing Ca ions having the microorganisms as a function of culture time. The microorganisms used sampled from the urinal and then cultured for 10 d in the urease medium containing Ca ions at room temperature. Symbols: ○ Petri dish, ● Ceramic with conventional glaze, △ Ceramic with Ag-doped glaze.

ように瞬間的に強烈な殺菌力を持つものではない。釉薬層に Ag が固定されていることから釉薬表面で長時間にわたり、絶え間なく微生物に作用し続けるものである。図 5 のように日数オーダーで細菌が緩やかに増殖する室温下の Ca 添加尿素培地中では、釉薬表面でのこの作用によって細菌の増殖が抑制されたものと考えられる。Ag の抗菌作用メカニズムについては Ag⁺ が取り込まれて微生物細胞の呼吸系、電子伝達系などを阻害したり、酵素阻害を起こすという説と触媒作用によって活性酸素を生じこの活性酸素が抗菌性を示すという説の 2 説が知られている⁹⁾が、どちらかは明確ではない。

細菌の増殖の抑制の結果として、抗菌セラミックス上の菌懸濁培地ではほかのものよりも尿素の分解が進まず、プラスチックシャーレ底面や非抗菌セラミックス上の菌懸濁培地の pH が上昇しているのに対して、pH の上昇も抑制されている(図 6)。尿素の分解抑制に対する Ag の作用は直接には、ウレアーゼを生産する微生物の増殖を抑制したことのほかに、尿素分解酵素ウレアーゼの尿素分解活性を低下させたこと¹⁰⁾なども考えられる。

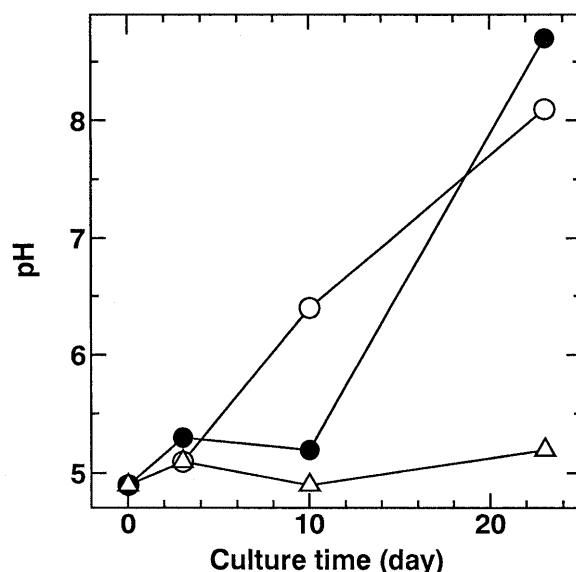


Fig. 6. Change in pH of the urease medium containing Ca ions having the microorganisms as a function of culture time. The microorganisms used sampled from the urinal and then cultured for 10 d in the urease medium containing Ca ions at room temperature. Symbols: ○ Petri dish, ● Ceramic with conventional glaze, △ Ceramic with Ag-doped glaze.

試料表面の析出物にも図 7 のような差が出た。(a)のプラスチックシャーレ底面、(b)の非抗菌セラミックスには白い析出物が生じたのに対して、(c)の抗菌セラミックスでは析出物は生じなかった。析出物は XRD によって水酸アパタイトであることが確認された。更に、実場面の悪臭に対応する密閉容器中の気体アンモニア濃度は、23 日経過時の抗菌セラミックスのものだけが検出限界 (2 vol ppm) 以下であり、ほかは 300 vol ppm 以上であった。

以上のように、Ca 添加尿素培地中で再現できた尿石を抗菌セラミックス (内装タイル) 上でも再現することができた。更に、抗菌セラミックスは細菌に長期間に絶え間なく作用することにより、徐々に生菌数を減少させ、再現された尿石汚れと気体アンモニアの生成を抑制することが確認された。

なお、本試験において非抗菌セラミックスの生菌数はプラスチックシャーレ底面の生菌数よりも常に低い値を示した(図 5)。これは今回使用した非抗菌セラミックスが釉薬中に Zn 元素を ZnO 換算で 6% 程度含み、弱い抗菌性を持っていたことが原因であると考えられる。この Zn はイオンとしてチフス菌に対する MIC (最小発育阻止濃度) が Ag⁺ の 2000 倍との報告

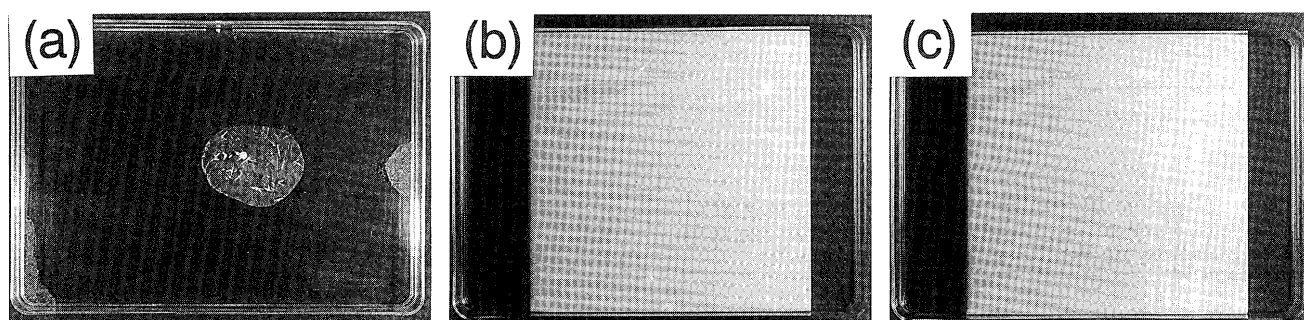


Fig. 7. The surfaces of (a) petri dish, (b) ceramic with conventional glaze, (c) ceramic with Ag-doped glaze after cultivating for 23 d at room temperature.

ように瞬間的に強烈な殺菌力を持つものではない。釉薬層に Ag が固定されていることから釉薬表面で長時間にわたり、絶え間なく微生物に作用し続けるものである。図 5 のように日数オーダーで細菌が緩やかに増殖する室温下の Ca 添加尿素培地中では、釉薬表面でのこの作用によって細菌の増殖が抑制されたものと考えられる。Ag の抗菌作用メカニズムについては Ag⁺ が取り込まれて微生物細胞の呼吸系、電子伝達系などを阻害したり、酵素阻害を起こすという説と触媒作用によって活性酸素を生じこの活性酸素が抗菌性を示すという説の 2 説が知られている⁶⁾が、どちらかは明確ではない。

細菌の増殖の抑制の結果として、抗菌セラミックス上の菌懸濁培地ではほかのものよりも尿素的分解が進まず、プラスチックシャーレ底面や非抗菌セラミックス上の菌懸濁培地の pH が上昇しているのに対して、pH の上昇も抑制されている (図 6)。尿素的分解抑制に対する Ag の作用は直接には、ウレアーゼを生産する微生物の増殖を抑制したことほかに、尿素的分解酵素ウレアーゼの尿素的分解活性を低下させたこと¹⁶⁾なども考えられる。

試料表面の析出物にも図 7 のような差が出た。(a)のプラスチックシャーレ底面、(b)の非抗菌セラミックスには白い析出物が生じたのに対して、(c)の抗菌セラミックスでは析出物は生じなかった。析出物は XRD によって水酸アパタイトであることが確認された。更に、実場面の悪臭に対応する密閉容器中の気体アンモニア濃度は、23 d 経過時の抗菌セラミックスのものだけが検出限界 (2 vol ppm) 以下であり、ほかは 300 vol ppm 以上であった。

以上のように、Ca 添加尿素培地中で再現できた尿石を抗菌セラミックス (内装タイル) 上でも再現することができた。更に、抗菌セラミックスは細菌に長期間に絶え間なく作用することにより、徐々に生菌数を減少させ、再現された尿石汚れと気体アンモニアの生成を抑制することが確認された。

なお、本試験において非抗菌セラミックスの生菌数はプラスチックシャーレ底面の生菌数よりも常に低い値を示した (図 5)。これは今回使用した非抗菌セラミックスが釉薬中に Zn 元素を ZnO 換算で 6%程度含み、弱い抗菌性を持っていたことが原因であると考えられる。この Zn はイオンとしてチフス菌に対する MIC (最小発育阻止濃度) が Ag⁺ の 2000 倍との報告がある¹⁷⁾。これは液中で Ag⁺ の 2000 倍の濃度があれば Ag⁺ と同等の静菌作用を持つことを表している。

4. 結 論

(1) 小便器配管に付着した尿石汚れを分析した結果、水酸アパタイトが主成分として検出された。

(2) 微生物増殖環境下で pH が上昇し水酸アパタイトを生成する Ca 添加尿素培地の使用によって、水酸アパタイトを小便器の尿石汚れとして再現できた。

(3) 抗菌セラミックスの抗菌力が再現された尿石汚れと気体アンモニアの生成を抑制することが確認された。このことから、同様の反応が起きている実場面でも抗菌セラミックスの抗菌力が尿石汚れやアンモニア臭を抑制することが予想される。

謝 辞 本研究をまとめるに当たり、適切なお助言を頂いた株式会社 INAX 基礎研究所・進 博人室長に感謝申し上げます。

(1997年3月セラミックス協会年会発表)

文 献

- 1) “抗菌・防菌市場の展望と戦略”, 1994年版, 矢野経済研究所 (1994) p. 5.
- 2) “抗菌・防菌市場の展望と戦略”, 1996年版, 矢野経済研究所 (1996) p. 8.
- 3) 鈴木昌二, セラミックス, 31, 590-93 (1996).
- 4) 渡辺好文, 名和 肇, 小池直人, 第10回日本環境感染学会総会抄録 (1995) p. 108.
- 5) 神谷嘉夫, 新開誠司, 建築と社会, No. 867, 55 (1994).
- 6) 吉成 彪, 内田真志, セラミックス, 28, 651-57 (1993).
- 7) 日本トイレ協会, トイレメンテナンス研究会, 研究報告, No. 1 (1992, 11).
- 8) 檜山圭一郎, 森安信彦, 大森輝二, 宮川 修, 情野芳夫, 後藤義昭, 防菌防黴, 23, 197-203 (1995).
- 9) “殺菌・抗菌技術の新展開”, 東レリサーチセンター (1994) pp. 66-80.
- 10) 天野良三, 古林和典, 菊池恵子, 安藤秀幸, 強化プラスチック, 42, 130-33 (1996).
- 11) 谷村和八郎, “生活微生物基礎実験”, 地人書館 (1988) p. 159.
- 12) 坂岸良克, 保崎清人, “臨床化学”, 医歯薬出版 (1987) pp. 397-98.
- 13) 金澤孝文, “無機リン化学”, 講談社 (1985) p. 165.
- 14) 守山嘉人, 未発表社内データ.
- 15) 木下真喜雄, 岸岡 昭, 林 英子, 板谷清司, 石膏と石灰, 219, 79-87 (1989).
- 16) 西野 敦, 富岡敏一, 富田勝巳, 小林 晋, “抗菌剤の科学”, 工業調査会 (1996) pp. 130-31.
- 17) 田中邦夫, 衛生学・伝染病学雑誌, 25, 913 (1929).