

コンクリート腐食に対する防菌剤 の開発に関する研究

一部抜粋をして掲載しております。
全文が必要な方はお手数ですが協会まで
お問い合わせください。

1999年8月

前 田 照 信

コンクリート腐食に対する防菌剤
の開発に関する研究

1999年8月

前 田 照 信

目 次

第1章 緒論	1
第2章 増殖最適pHを酸性側に持つ硫黄酸化細菌の腐食コンクリートからの単離	
第1節 序論	5
第2節 材料及び方法	5
(1) 使用株菌、培地組成、培養条件、及び単離方法	5
(2) 生育速度	6
(3) 硫黄、チオ硫酸塩、亜硫酸塩、テトラチオン酸、及びサルファイド に対する酸化活性	6
(4) 洗浄細胞への $^{14}\text{CO}_2$ の取り込み活性	6
(5) ニッケルの定量	7
(6) DNAの塩基組成分析	7
(7) 亜硫酸酸化活性、ユビキノールオキシダーゼ活性、及びTMPD酸化 活性の分析	7
(8) 細胞膜へのニッケルの結合	8
第3節 単離硫黄細菌の同定	9
(1) 無機硫黄培地におけるNB1-3株の増殖	9
(2) 炭酸ガス固定活性	11
第4節 ニッケルによる単離硫黄酸化細菌の生育阻害	14
(1) NB1-3株の生育及び硫黄酸化活性に及ぼすニッケルの影響	14
(2) NB1-3株細胞へのニッケルの結合	17
第5節 単離硫黄酸化細菌の硫黄酸化酵素系	18
(1) 序論	18
(2) Sulfur dioxygenaseとsulfite oxidase活性に及ぼす Ni^{2+} の影響	19
(3) 亜硫酸によるチトクローム <i>b</i> の還元に関与する Ni^{2+} の影響	24
(4) NB1-3株の細胞膜へのニッケルの結合	24
第6節 タングステンによる硫黄酸化細菌の生育阻害	29

(1) 生育に及ぼすタンゲステンの影響	-----	29
(2) 洗浄細胞の硫黄酸化活性に及ぼすタンゲステンの影響	-----	33
(3) Sulfur dioxygenaseとsulfite oxidase活性に及ぼすタンゲステンの影響	-----	34
(4) NB1-3株細胞膜へのタンゲステンの結合	-----	36
第7節 考察	-----	37
第3章 増殖最適 pHを微アルカリ側に持つ硫黄酸化細菌の腐食コンクリートからの単離		
第1節 序論	-----	39
第2節 材料及び方法	-----	39
(1) 使用細菌、培地組成、培養条件、及び単離方法	-----	39
(2) 増殖速度	-----	40
(3) 無機硫黄化合物に対する酸化活性	-----	40
(4) RO-1株の未処理洗浄細胞への $^{14}\text{CO}_2$ の取り込み活性	-----	41
(5) コンクリートブロックから溶出した Ca^{2+} の分析	-----	41
第3節 単離硫黄酸化細菌の同定	-----	42
(1) 無機硫黄培地における硫黄酸化細菌RO-1株の増殖	-----	42
(2) 炭素ガス固定化活性	-----	46
(3) 増殖の最適 pH及び温度	-----	47
(4) RO-1株の性質のまとめ	-----	48
第4節 ニッケルによる単離硫黄酸化細菌の増殖阻害	-----	50
(1) 序論	-----	50
(2) <i>T. versutus</i> RO-1株の生育に及ぼすニッケルの影響	-----	50
(3) <i>T. versutus</i> RO-1株による中性化処理コンクリートブロックからの Ca^{2+} の溶出	-----	52
第5節 考察	-----	54
第4章 下水処理施設腐食コンクリートからの鉄酸化細菌の単離		
第1節 序論	-----	56
第2節 材料及び方法	-----	56

(1) 使用細菌、培地組成、培養条件、及び鉄酸化細菌の単離方法	56
(2) 生育速度	57
(3) 鉄酸化活性	57
(4) 腐食コンクリートに対する Fe^{2+} 依存性の酸素吸収活性	58
(5) 硫化水素： Fe^{3+} オキシドレダクターゼ (SFORase) 活性	58
(6) 洗浄細胞への $^{14}CO_2$ の取り込み活性	58
第3節 結果と考察	59
(1) 腐食コンクリートからの鉄酸化細菌の分離と同定	59
(2) 炭酸ガス固定活性	66
(3) 腐食コンクリート中の鉄酸化細菌数の推定	67
(4) 考察	72

第5章 防菌剤混入コンクリートに対する腐食試験

その1. 有機系及び無機系防菌剤のコンクリート腐食速度に及ぼす影響

第1節 序論	73
第2節 材料及び方法	73
(1) 使用防菌剤	73
(2) 防菌剤混和コンクリートの調製方法	75
(3) 曝露試験法	76
(4) 研究室内腐食試験法 (人工的なコンクリート劣化促進試験法)	77
第3節 防菌剤添加コンクリートの曝露試験	79
(1) 汚泥処理槽内曝露試験	79
(2) 研究室内コンクリート腐食試験	81
第4節 考察	84

第6章 防菌剤混入コンクリートに対する腐食試験

その2. ニッケル及びタングステンのコンクリート腐食速度に及ぼす影響

序論	85
第1節 材料及び方法	85
(1) 材料	85

(2) 曝露試験	87
(3) 供試コンクリートの表面腐食測定法	89
(4) イオウ侵入の深さ	90
第2節 結果	92
(1) 無添加供試体	92
(2) 酸化ニッケル防菌剤を添加したコンクリートによる曝露試験	99
(3) 金属ニッケル防菌剤を添加したコンクリートによる曝露試験	113
(4) 酸化タングステン防菌剤を添加したコンクリートによる1年間の 曝露試験	121
(5) 劣化速度と下水処理槽気相中の硫化水素濃度の関係	126
(6) 硫黄侵入速度と下水処理槽気相中の硫化水素濃度との関係	127
(7) 硫黄侵入速度と下水処理槽気相の温度との関係	128
(8) 下水処理槽内気相中の硫化水素濃度と腐食速度の関係	129
(9) 下水処理槽内気相中の硫化水素濃度と硫黄侵入速度の関係	130
第3節 遠心成形コンクリート（ヒューム管）に対する曝露試験	132
(1) 遠心成形コンクリートの作成方法	132
(2) 一般的な管渠の腐食環境	134
(3) 遠心力鉄筋コンクリート管（ビックリート）の耐用年数の考え方	136
第4節 考察	139
第7章 総合考察	143

謝辞

引用文献

参考論文

第1章 緒論

都市住民の生活を支えている下水道、下水処理施設などコンクリート建造物の腐食劣化が現在日本各地で急速に進んでいる。下水管の腐食が原因の道路の陥没例も報道され市民生活に大きな危険性が伴う可能性がある。コンクリート構造物は半永久的なものであると従来思われていたが、実際には寿命があり、特に環境中に、硫黄化合物が多量に存在する場合にはその寿命が驚く程短くなることが知られている¹⁻⁷⁾。微生物が原因のコンクリート腐食に関しての最初の報告例は、1900年のロサンゼルスLos Angelesの下水管腐食である¹⁻⁴⁾。

コンクリートの腐食には2種類のバクテリア、即ち硫酸還元菌及び硫黄酸化細菌が主として関与していることが知られている²⁻⁵⁾。即ちコンクリート腐食の過程においては、硫酸還元菌が下水中の硫酸イオンと有機物から硫化水素を発生させ、このようにしてできた硫化水素が下水管の表面で硫黄酸化細菌により酸化され硫酸となる (Fig. 1-1)。硫酸還元菌による硫化水素の発生に加え、従属栄養細菌も嫌気条件下で硫黄を含む有機物から硫化水素を発生させることができる。コンクリートの腐食において硫化水素が重要な働きをすることが報告されている^{4, 8)}。打設直後のコンクリートは、使用したセメント量の約1/3の水酸化カルシウムを含んでいるため、コンクリートのpHはこの水酸化カルシウムによって支配され12~13である。大気中に0.04%含まれる炭酸ガスは、コンクリート構造物を中性化 (炭酸化) してコンクリートの劣化を促進させることが知られているが、硫黄酸化細菌によって生成される硫酸はコンクリートの中性化を更に促進し、コンクリート構造物を急速に劣化させる。

Parkerは、腐食したコンクリートから硫黄酸化細菌を最初に分離し、*Thiobacillus concretivorus*と命名したが、これは後に *Thiobacillus thiooxidans*と同定しなおされた^{1, 2)}。*T. thiooxidans*以外の *Thiobacillus* 属細菌が、その後下水処理設備の腐食コンクリートから分離され、*Thiobacillus neapolitanus*, *Thiobacillus intermedius*, *Thiobacillus novellus*と同定された^{5, 9)}。しかし、今日まで、コンクリートを腐食から防ぐための実際的な方法に関しては殆ど報告がなされていない。Dueckerらは、β-ナフトールとセレンを含んだ硫黄セメントが硫黄酸化細菌の生育を抑制したと報告している¹⁰⁾。また、Emmelらは殺菌剤のあるものが、下水管

中の微生物による硫酸の生成に対する抑制効果があると報じている¹¹⁾。前田は、1987年に激しい硫酸劣化を受けている下水処理場を調査している際、コンクリートは激しい劣化を受けているにも拘わらず、汚水処理槽内に設置されているステンレスの攪拌翼 (Fig. 1-2) がほとんど劣化を受けていないことに注目し、ステンレス中に含まれているある金属元素によって硫黄酸化細菌の生育が阻害されるのではないかと推定した。

この推測を確かめるために、イミドあるいはチオシアネートなどの有機物、あるいはニッケル、スズ、銅などの金属を混入したコンクリートを調製し、下水処理槽内での曝露試験を下記のように行った。即ち、有機または無機の各種化合物を含むポルトランドセメントモルタルの角棒 (4×4×16 cm) を作り、これを汚水タンクのマンホールの蓋から吊り下げ (Fig. 5-2)、5-10 ppmの硫化水素の空気に曝した^{b)}。2年間の曝露試験の後、ニッケルを混入させたポルトランドセメントの表面が特に滑らかなままであり、その他のものはざらざらした状態に変化していることを観察した。この様に、ニッケルはコンクリート腐食を防止させる効果があるように思われたが、ニッケルを混入させるとどうしてコンクリートの腐食が防げるのか、そのメカニズムについては不明であった。本研究は、腐食コンクリートより分離した硫黄酸化細菌を用いて増殖阻害を示す物質を検索し、本阻害物質の硫黄酸化細菌に対する阻害機構を明らかにするとともに、本阻害剤を混和させたコンクリートブロックを調製し、実際に浄化処理槽内で長期間曝露試験を行いコンクリート腐食に対する防菌剤添加の効果を検討することによって、コンクリート腐食に強いコンクリートを新たに開発することを目指した。