

# 硫黄酸化細菌の活動を阻害する防菌剤・抗菌剤の 追跡調査による腐食抑制効果の確認

安藤ハザマ ○ 根岸 敦規  
株シナネンゼオミック 栗原 靖夫

## 1. はじめに

下水道施設における硫酸劣化の原因となる硫黄酸化細菌の活動を抑制する防菌剤<sup>1)</sup>・抗菌剤<sup>2)</sup>はコンクリート二次製品製の下水管路などに使用され、すでに15年以上が経過している。腐食抑制技術としての防菌剤・抗菌剤の使用は、硫化水素ガス濃度が低い条件では、単独使用で施設の耐久性を伸ばすことが可能であるが、具体的な年間平均H<sub>2</sub>S濃度や対象施設について、適用範囲が明確になっている図書は見当たらない。防菌剤・抗菌剤の使用に関しては、下水管路や人孔などの二次製品以外の現場施工の下水道施設への適用実績が少ないのが現状である。今回、建設技術審査証明（下水道技術）を取得している、ニッケル-タングステン系防菌剤、銀-銅系抗菌剤の腐食抑制効果を曝露試験、微生物種調査、追跡調査の結果を踏まえ、適用範囲の明確化に一つの考察を加えたので、報告するものである。

## 2. 調査方法

腐食抑制効果を確認するため、供試体を用いた下水処理施設への曝露試験、曝露試験供試体表面の微生物種の同定、腐食抑制剤を適用した下水道施設構造物から採取したコアの分析を実施した。

### (1) 下水処理施設への曝露試験

腐食抑制効果を確認するために、某下水道施設内分配槽気相部にニッケル-タングステン系防菌剤添加モルタル供試体を曝露した。比較のために腐食抑制剤無添加のモルタル供試体を曝露した。モルタルはW/C=45%、S/C=200%の配合で作成し、腐食抑制剤はセメント重量の1%、外割で添加した。曝露開始（2013年3月）時のスポット的なH<sub>2</sub>S濃度は43ppmであった。曝露開始から約4ヶ月後に供試体を採取し表面状況を観察した。平均H<sub>2</sub>S濃度は、H<sub>2</sub>Sガス連続測定器（GHS-7A）を用いて測定した。2013年7月12日～29日の調査時において、H<sub>2</sub>S濃度は最小値28.3ppm、最大値536ppm、平均156ppmで、日本下水道事業団の防食マニュアル<sup>3)</sup>（以下、JSマニュアル）における腐食環境のI類（年間平均H<sub>2</sub>S濃度が50ppm以上で硫酸によるコンクリート腐食が極度に見られる腐食環境）に分類された。

### (2) 供試体表面の微生物種の同定

腐食抑制効果を確認するために、4ヶ月後の曝露供試体表面（9 cm<sup>2</sup>）から腐食生成物を腐食抑制剤添加、無添加供試体、各々3個から分取して分析試料とし、微生物種の同定を実施した。以下の手順でクローンライブラリー法による微生物群集解析を行った。分析試料0.5gからSoil DNA Isolatin kitを用いてDNAを抽出、真正細菌の16S rRNA遺伝子を増幅、得られたPCR産物を大腸菌（DH5α株）に導入し形質転換した。クローン化した大腸菌が形成するコロニーを無作為に選定し、クローンライブラリー（48クローン/検体）を作成し、ダイターミネーター法により塩基配列の解読を行った。得られた塩基配列について、相同性検索ソフトを利用して相同性検索を行い、塩基配列をアライメントした。アライメントした配列を用いて、それぞれの配列間の距離行列を作成し、塩基配列が97%以上の相同なものを同一種類の細菌とした。試料中の構成細菌種の多様性、試料間の有意差については、塩基配列解析プログラムの統合ソフトを用いて解析した。得られた結果をもとに、相同性検索を行い、微生物種（相同性が最も高かったもの）を推定した。

### (3)採取コア分析(追跡試験)

腐食抑制効果を確認するため、10年以上経過している下水道施設から腐食抑制剤添加、無添加それぞれのコアを採取し、腐食深さ、硫黄侵入深さを測定し、腐食速度、硫黄侵入速度を算定した。腐食深さは、供試体表面の脆弱な部分をワイヤブラシで除去し、3箇所ノギスで測定して平均した。また、硫黄侵入深さの測定には電子線マイクロアナライザ( Electron Probe Microanalyses , EPMA)を用い、硫黄の分布図を作成して求めた。分析はコア供試体を切断研磨し、カーボン蒸着を施して装置に入れ、電子線照射によって生じる元素に特有な X 線を計数し、重量濃度分布を測定する方法にて行った。電子線の加速電圧は 15keV、試料電流は  $1.5 \times 10^{-7} \text{A}$  で実施した。

## 3. 調査結果及び考察

### (1)下水処理施設への曝露試験

採取した供試体の表面状況を写真-1に示す。4ヶ月間という短い曝露期間であったが、腐食環境Ⅰ類という激しい腐食環境であったため、腐食抑制剤添加供試体でも若干腐食が進んでいた。腐食抑制剤は腐食環境Ⅲ類(年間平均  $\text{H}_2\text{S}$  濃度が 10ppm 未満ではあるが、硫酸によるコンクリート腐食があきらかに見られる腐食環境)のコンクリート構造物での使用を目的とされるため、本曝露試験箇所の腐食環境では、単独使用はできないが、腐食抑制効果を短期間で判断するためには好都合である。この写真から腐食抑制剤添加供試体は表面に硫黄が若干沈着しているものの、ほとんど劣化せず、重量減少量は-1.3%であった。一方、無添加供試体は、全体に白く、石膏化が進行しており、重量減少量は-13.7%であった。両供試体とも、下部が若干侵食されているように見えるが、これは供試体を設置してあるカゴの底部に滞留していた硫酸によるものである。



添加(-1.3%) 無添加(-13.7%)  
写真-1 曝露試験供試体状況  
(劣化部除去後)

### (2)供試体表面の微生物種の同定

曝露試験供試体表面における微生物種の支配率を図-1に示す。腐食抑制剤無添加供試体では48クローンの内、腐食に関与する硫黄酸化細菌である、*Acidithiobacillus albertensis* 44クローン、*Acidithiobacillus thiooxidans* 4クローンを検出した。菌の活動最適生育  $\text{pH}^4$ は、前者で2.0~4.5、後者で2.0~3.0であり、腐食が進行する劣化期になっていると考えられる。一方、腐食抑制剤添加供試体では腐食に関与する硫黄酸化細菌は、*Acidithiobacillus thiooxidans* 21クローン、*Halothiobacillus neapolitanus* 5クローンであり、無添加供試体と比較して55%程度しか存在していなかった。後者の硫黄酸化細菌は、かつて *Thiobacillus neapolitanus* と呼ばれており、菌の活動最適生育  $\text{pH}^4$ は、6.5~6.9と中性域にあるため、腐食が加速期に差し掛かった段階と考えられる。その他、2クローン以上同定された微生物は、*Brevundimonas* 属、*Ochrobactrum* 属の一般的な土壌微生物であり、菌の活動最適生育  $\text{pH}$ は中性域である。また、その他のクローンにおいて、硫酸塩還元細菌は検出されなかったことから、供試体表面の微生物層は嫌気状態が存在しないことが示唆された。同様な現象が文献<sup>5)</sup>にも述べられている。腐食抑制剤を添加した供試体では腐食に関与する微生物が、無添加供試体と比較して明らかに少なく、腐食抑制効果があることが確認された。

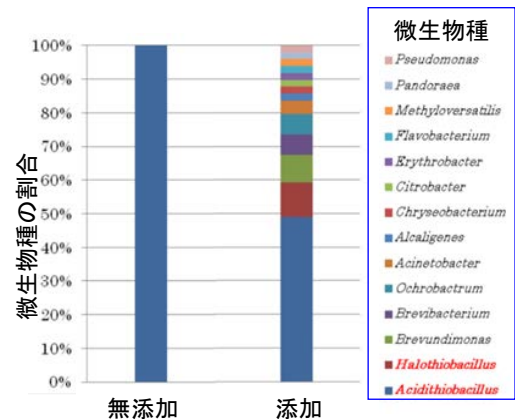


図-1 供試体表面の微生物種の割合

### (3)採取コア分析(追跡試験)

腐食抑制剤の添加、無添加の下水道施設から採取したコアの腐食深さと平均 H<sub>2</sub>S 濃度の関係を図-2に示す。平均 H<sub>2</sub>S 濃度が大きくなるに従い、腐食深さも大きくなる傾向にあった。EPMA で得られた硫黄侵入速度は腐食速度の2倍弱の値であったが、データ数が少ないため、腐食抑制効果の確認は、腐食速度での検討を実施した。平均 H<sub>2</sub>S 濃度が10ppm未満の場合、腐食抑制剤を使用した施設では、ほとんど腐食が進行していないが、使用しない施設では、年間1mm以上の腐食が生じていた。無添加サンプル(図中○)では、平均 H<sub>2</sub>S 濃度が10ppmを超えると腐食速度が高い施設も見受けられるが、覆蓋からの硫酸の滴下や、人孔などで汚水が直接当たる場合に生じることが多いことが判明している<sup>6)</sup>。腐食抑制剤の使用は、平均 H<sub>2</sub>S 濃度が10ppm以上では、回帰式から求めると、腐食速度を20%程度に抑える効果があることがわかる。平均 H<sub>2</sub>S 濃度が10ppm未満のⅢ類の腐食環境では、単独での使用が可能であり、防食被覆材料のB種相当の防食性を有すると認められる。H<sub>2</sub>S 濃度が10~50ppm(腐食環境Ⅱ類)の場合は、今回の調査でも明らかになったように、施設での開口部などのコンクリート表面以外で硫酸が生成され滴下してくる場合には、腐食抑制剤本来の効果は発揮できないが、開口部が少ない施設、例えば特殊人孔や最初沈殿池の溢流部以外などでは、単独での使用が可能と考えられる。

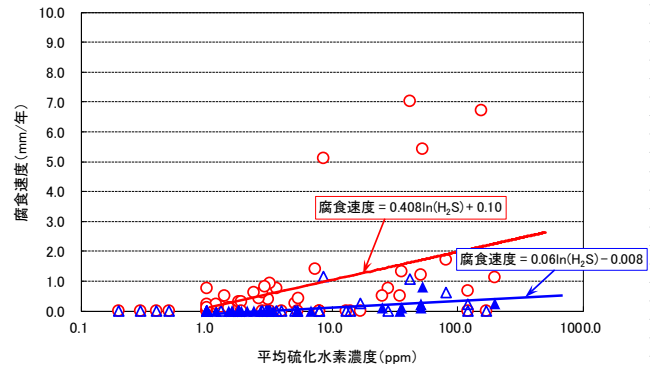


図-2 硫化水素濃度と腐食速度の関係  
(○:無添加、▲:腐食抑制剤 A、△腐食抑制剤 B)

## 4. おわりに

下水道管路施設コンクリートの腐食抑制剤として使用されている防菌剤・抗菌剤について、下水処理施設への曝露試験、曝露供試体表面の微生物種の同定、採取コアの分析(追跡調査)を実施した。その結果、腐食環境Ⅲ類ではほとんど腐食が進行せず、防食被覆工法の工法規格B種に相当する抑制効果が確認された。腐食環境Ⅱ類の環境下においても、腐食抑制効果が確認され、施設の構造による影響(硫酸の滴下や汚水の衝撃など)がない場合も、単独での使用が可能であることが示唆された。また、腐食箇所における微生物種は、硫酸化細菌のみ存在し、硫酸還元菌が存在しないことから、コンクリート表面のバイオフィームにおける硫化水素は発生せず、腐食は気中へ放出された H<sub>2</sub>S ガスが関与することが確認できた。今後は、二次覆工省略型セグメントや耐硫酸モルタル防食工法などへの適用も考えられ、経済的な施設の維持に貢献できるように、展開を図って行きたい。

謝辞：曝露試験を実施するに当たり、島根大学生物資源科学部地域環境科学科 野中資博教授、島根県宍道湖流域下水道事務所の方々には、大変お世話になりました。ここに謝意を表します。

## 5. 参考文献

- 1) 日本ヒューム㈱、(株)安藤・間：公益財団法人 日本下水道新技術機構、建設技術審査証明(下水道技術)報告書「ビクリート(防菌コンクリート)」2014年3月
- 2) ㈱シナネンゼオミック：公益財団法人 下水道新技術推進機構、建設技術審査証明(下水道技術)報告書「ゼオマイティ」2010年3月
- 3) 地方共同法人 日本下水道事業団 「下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル」、p.4-5、平成24年4月
- 4) Donovan P. Kelly and Ann P. Wood Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. Int. J. of Systematic and Evolutionary Microbiology (2000), 50, 511-516
- 5) 岡部 聡他、コンクリート腐食に関与する微生物群集の構造解析、土木学会第58回年次学術講演集VII-189 p.375-376(平成15年9月)
- 6) 須藤 賢 「ビルピット排水による管きよの劣化に関する調査」、東京都下水道局技術調査年報2006

【問い合わせ先】安藤ハザマ 技術本部 技術研究所 先端技術研究部 〒305-0822 茨城県つくば市荻間 515-1

TEL: 029-858-8815 E-mail: negishi.atsunori@ad-hzm.co.jp