

# pH 指示薬を用いた耐食性コンクリート製品の 腐食抑制効果判定手法の検討

安藤ハザマ ○ 根岸 敦規  
杉尾化学合成独立栄養細菌研究所 杉尾 剛  
日本ヒューム 井川 秀樹

## 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酸化細菌の活動を阻害するコンクリートに予め添加される防菌剤<sup>1)</sup>・抗菌剤<sup>2)</sup>などの腐食抑制剤は、コンクリート二次製品の下水管路やマンホールなどに広く利用されている。その腐食抑制能は、長期の曝露試験や追跡調査により明らかになっており<sup>3)4)</sup>、コンクリート中の阻害物質が規定値以上添加されているかを計量証明機関で分析して確認することにより担保している。今回、製造工場や施工現場における短時間で腐食抑制効果を判定できる簡易な品質管理手法を確立するために、ニッケル-タングステン系防菌剤（以下、防菌剤と称す）添加コンクリート二次製品内面から採取した切削粉を、腐食コンクリートから単離した硫酸化細菌、培地、pH 指示薬からなる培養液に添加した反応液を作成した。そしてその反応液について、発色阻害の要因、添加する硫酸化細菌種類の効果や二次製品コンクリート中のセメント量、腐食抑制剤添加量の影響を検討したので報告するものである。

## 2. 試験方法

簡易な判定手法では、pH=5 付近に変色域（黄色→緑→青）を持つプロモクレゾールグリーン（BCG）pH 指示薬を添加した 9K 基本塩培地を初期 pH2.5 に調整し、硫酸化細菌、および、エネルギー源となる還元性硫黄化合物（元素硫黄（S<sup>0</sup>）とチオ硫酸 Na）を加えた培養液（25ml）を用いる。その培養液にコンクリートから採取した切削粉（100mg）を加えて反応液とした。経時的に反応液の色の変化を観察すると同時に pH 変化を pH メーターで測定して腐食抑制効果を評価した。硫酸化細菌が活動すると、pH は初期値から若干高くなるが、防菌剤により硫酸化細菌の活動が阻害されると、4~6 に上昇するため、腐食抑制効果が確認できる。硫酸化細菌として、稼働中の下水処理場のコンクリート槽の腐食部分から採取し単離した *Acidithiobacillus thiooxidans* NB1-3 株を主に用いて、以下の試験を実施した。

### (1) 発色阻害要因の検討

防菌剤単独で腐食抑制効果を確認する場合は、培養液の他に何も加える必要が無いので、再現性のある結果が得られるが、防菌剤を添加したコンクリートから採取された切削粉にはセメント成分、セメント硬化物、骨材など防菌剤以外の成分が多く含まれおり、再現性のある結果が得られ難かった。そのため、切削粉からのアルカリ溶出の影響を除くため、0.1 M β-alanine-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>緩衝溶液（pH=2.0）を、さらに、切削粉からのセメント成分由来で硫酸化細菌の生育を阻害する可能性のあるイオンの影響を除外するため、重金属イオンのマスキング剤として EDTA-2Na を培養液に添加した。この培養液に防菌剤を添加していないコンクリート二次製品から採取した切削粉（A、B、C）、防菌剤添加コンクリート二次製品から採取した切削粉（D、E、F）を各々3 試料ずつ加え反応させ、比較検討を行った。

### (2) 硫酸化細菌種類の影響

コンクリート腐食に関与する硫酸化細菌は、コンクリートの中性化に伴って数種類が関与することが知られている。筆者らの最近の調査<sup>5)</sup>では、年間平均硫化水素濃度が約 50ppm の分配槽気中部に曝露したモルタルの腐食部分から、菌の活動最適生育 pH が 6.5~6.9 と中性域にある *Halothiobacillus neapolitanus*、菌の活動最適生育 pH が、それぞれ 2.0~4.5、2.0~3.0 と酸性域にある *Acidithiobacillus*

*albertensis*、*Acidithiobacillus thiooxidans* の存在が確認されている。防菌剤に添加されているニッケルはアルカリ領域から生育できる *Paracoccus versutus* (生育 pH=5.0~10.0)、*Starkeya novellus* (生育 pH=5.0~9.2)、中性域から生育できる *Thiomonas intermedia* (生育 pH=1.9~7.0) に対して腐食抑制効果が高く、酸性領域で生育する *Acidithiobacillus* 属に対してはタングステン(Ⅱ)の腐食抑制効果が高いことが判明している<sup>1),3),5)</sup>。そこで、硫黄酸化細菌の種類により腐食抑制効果に違いがあるかどうかを検討するために、*A. thiooxidans* (NB1-3 株) のほかに、*P. versutus* (NBRC 14568 株)、*S. novellus* (NBRC 14993 株)、*T. intermedia* (NBRC 14564 株) を追加添加した条件で試験を実施した。

(3) セメント量、防菌剤添加量の影響

二次製品中のセメント量、防菌剤の添加量による発色状況の差を検討するために、コンクリート二次製品の代表的な単位セメント量 300、500kg/m<sup>3</sup> 各々に対し、防菌剤を 0、2、4、6、8、10、15kg/m<sup>3</sup> 添加 (標準は 4kg/m<sup>3</sup>) したコンクリート二次製品の切削粉を用いて試験を実施した。

3. 試験結果及び考察

(1) 発色阻害要因の検討

結果を写真-1 に示す。2 時間経過後、防菌剤を加えていない切削粉 (A、B、C) では pH が 4 前後で緑色を呈し、一方、防菌剤を加えた切削粉 (D、E、F) においては pH>5 の青色に変化し、腐食抑制効果が確認できた。EDTA-2Na は pH=4~6 の範囲では、微生物にとって有害なセメント中に含まれる Cd<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>などの重金属イオンをマスクングできるため、それらが発色阻害の一因になっていたと考えられる。



写真-1 発色阻害要因の検討結果 (上: 混合直後、下: 2 時間経過後)

(2) 硫黄酸化細菌種類の効果

*A. thiooxidans* に加え、図-1 に *S. novellus* を、図-2 に *T. intermedia* を追加添加した条件を、また、図-3 に *P. versutus* も含め、4 種類の硫黄酸化細菌を同時に添加した条件での pH の経時変化を示す。*S. novellus* を追加添加した条件では、防菌剤添加、無添加で逆転現象が起きるなど、差が明確にならなかった。*T. intermedia* を追加添加した条件では、防菌剤 2 において、若干 pH が低い傾向にあったが、無添加と比較して、pH の上昇が認められた。

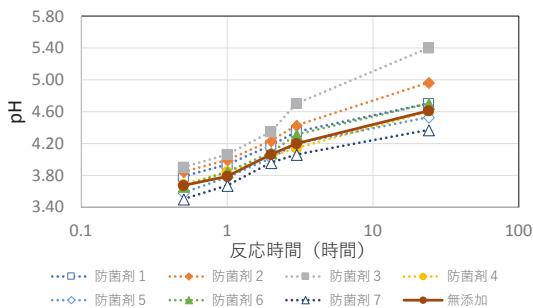


図-1 硫黄酸化細菌株の影響① (*A. thiooxidans*、*S. novellus*)

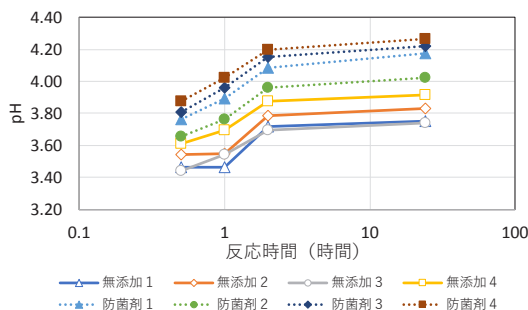


図-2 硫黄酸化細菌株の影響② (*A. thiooxidans*、*T. intermedia*)

全ての硫黄酸化細菌を加えた条件では、*T. intermedia* を追加添加した条件での結果と同様に、防菌剤2において、若干pHが低い傾向にあったが、無添加と比較して、pHの上昇の差が明確に認められた。硫黄酸化細菌種類の影響試験結果から、4種類の硫黄酸化細菌を加えた条件で発色の再現性が良好だったが、*P. versutus* のみを追加添加した条件（データは示していない）において発色が不安定だったため、*S. novellus*、*T. intermedia*、*A. thiooxidans* の3種類を用いてその後の試験を実施した。

(3) セメント量、防菌剤添加量の影響

図-4、5に単位セメント量300、500 kg/m<sup>3</sup>各々に防菌剤を0、2、4、6、8、10、15kg/m<sup>3</sup>添加したときの添加量(%)に対する反応2時間後、3時間後のpHを示す。pHは、防菌剤添加量を増加させていくとセメント量に対して1%添加前後で最大値を示し、セメント量の2倍で一度落ち込み、3倍付近で上昇し、それ以上は減少していた。一般的に微生物に対する生育阻害作用は、最小影響濃度(MIC)以上であれば変化しないが、コンクリートは複合材料でポーラスな構造をしているため、徐々に溶出してくる物質により腐食抑制効果に違いが出たと考えられる。防菌剤の標準添加量(4kg/m<sup>3</sup>)では差が明確になり、腐食抑制効果の確認が可能になった。

4. まとめと今後の課題

今回実施した試験から、防菌剤を標準量添加した二次製品の品質管理手法を硫黄酸化細菌(3種類)、緩衝液(pH=2.5)、マスキング剤(EDTA-2Na)を用いることにより、2~3時間で確認することが可能になった。また、防菌剤が添加されていてもpHの上昇が明確でない切削粉も存在することから、更なる安定化を図るために、鋭敏な発色試薬やクロム酸に対するマスキング剤の検討も実施している。また、この手法を応用し、腐食コンクリート中の硫黄酸化細菌濃度を簡易に判定する方法も検討している。

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「ビックリート(防菌コンクリート)」2014年3月
- 2) (株)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) 河合糺、坂村 博、井川秀樹、畑 実/防菌コンクリートの防食効果に関する実験研究、下水道協会誌論文集、pp.163-173、Vol.42、No.507、2005
- 4) 3P-1a112硫黄酸化細菌を利用したタングステン含有コンクリート中のタングステンの迅速分析、日本生物工学会大会講演要旨集 68、pp.246、2016
- 5) 根岸敦規、栗原靖夫、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、第51回下水道研究発表会、pp. 661-663、2014

【問い合わせ先】安藤ハザマ 技術本部 技術研究所 先端・環境研究部 〒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

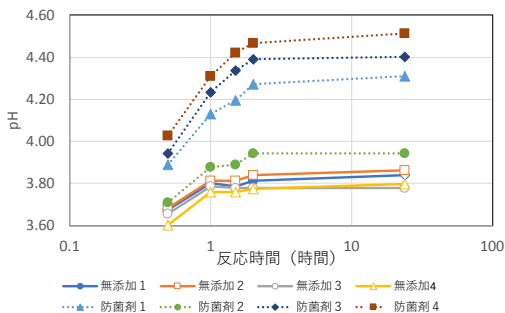


図-3 硫黄酸化細菌株の影響③ (*A. thiooxidans*、*P. versutus*、*S. novellus*、*T. intermedia*)

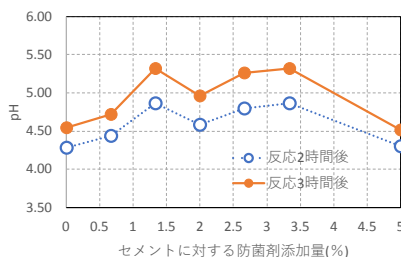


図-4 セメント量 300 kg/m<sup>3</sup> の pH 変化

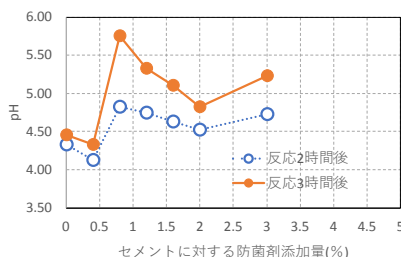


図-5 セメント量 500 kg/m<sup>3</sup> の pH 変化