

防菌コンクリート

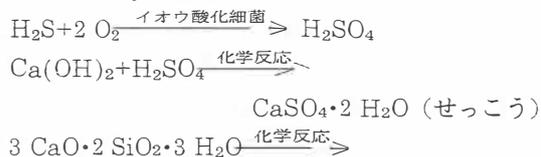
前田 照信

防菌コンクリート

前田 照信*

1. まえがき

下水や温泉など硫化水素に曝されるコンクリートが短期間にせっこう（硫酸カルシウム）化することがあり、ときには道路陥没等を引き起こし社会問題となっている。そこで、コンクリートと硫化水素の化学反応を疑ってみるが、反応式上は水硫化カルシウムが生成するだけで、硫酸カルシウムは生成しない。硫化水素が化学的に酸化されたとしても通常的环境では亜硫酸までで、硫酸まで酸化するには随分過激な反応条件（特殊な触媒を使って400℃以上）が必要である。このような反応条件を見い出すまで先人が苦勞したことは高校の化学で習われたことと思う。ところが、自然界にはイオウを食べて硫酸を作るイオウ酸化細菌が存在し、これがコンクリートをせっこう化させていたのである。この反応式は次のように表わされる。



このイオウ酸化細菌は1945年にパーカー¹⁾によって発見され、後にチオバチルス チオオキシダンスと命名された。筆者ら²⁾はチオバチルス チオオキシダンスの生育を阻害する防菌剤を開発し、コンクリートの劣化を抑制することに成功したので以下に報告する。

2. イオウの循環

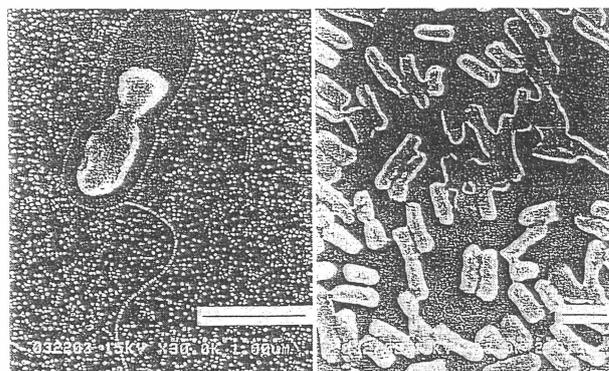
炭素が炭酸ガス、植物、動物、サンゴなど形態を変える循環は良く知られている。イオウも炭素と同様に生態系の中で循環する。イオウは洗剤にスルホン酸や硫酸ナトリウムとして、また、タンパク質の一構成元素として下水に流入する。これらの含イオウ化合物は生物分解を受け、イオウ還元細菌によって硫化水素が生成する。硫化水素はイオウ酸化細菌によって硫酸となり、カルシウム化合物等と反応し硫酸塩となる。硫化水素濃度が高い時にはイオウ酸化細菌は硫酸まで酸化させずに元素イオウで停めることもある。

鉄と硫化水素の反応物である黄鉄鉱や白鉄鉱の内堆積岩中に含まれる鉱物は、金属塩と生物起源の硫化水素の反応によることが多い。これらの含硫鉱物はイオウ酸化細菌によって酸化されると硫酸を生成する。この反応は旧金属鉱山でよく観察され、旧鉱山からの酸性水を中和するために毎日数10tの石灰岩を使用しているところもある。谷中村を渡良瀬遊水池にせざるを得なかった足尾銅山の鉱毒はこの反応によるところが多い。また、伊豆半島のあるトンネル現場のズリはせっこうが主成分であったが、このズリから高温型のイオウ酸化細菌が単離されたことがある。これは、このせっこうの成因が生物起源であることを示唆するもので、イオウの循環を感じさせるものであった。

3. チオバチルス チオオキシダンス

コンクリートの劣化に関与する代表的なイオウ酸化細菌はチオバチルス チオオキシダンスである。チオバチルス チオオキシダンスは写真-1に示すように1μm強の鞭毛を持つ桿菌で、20~40℃、pH 1~5の環境で生育する。栄養源は還元型無機イオウ化合物で、生体に必要な炭素は炭酸や炭酸ガスから取り込む。すなわち、イオウと炭酸と酸素があれば生きていける単純明快な原始的細菌である。

打設直後のコンクリートはpH 12~13の強アルカリであり、炭酸化（中性化）してもpHは9程度であることからチオバチルス チオオキシダンスは活動できない



Bar=1μm

写真-1 チオバチルス チオオキシダンス NB 1-3 株の電子顕微鏡写真

* まえだ・てるのぶ／榊組技術研究所 主任研究員（正会員）

い。この隙間を埋めるのは pH 6~9 で活動可能なチオバチルス パーサタスで劣化の初期に分離同定される。

チオバチルス チオオキシダンスは工業的には銅の精錬（バクテリオリーチング）に使われる。硫化鉱として採鉱された銅はチオバチルス チオオキシダンスを含む溶液をかけられる。硫化銅は酸化され硫酸銅となって溶出する。集められた硫酸銅に屑鉄を添加し、鉄と銅が置き換わり、金属銅が析出する。

4. 防菌剤

防菌剤の開発はステンレスがコンクリートに比べて劣化しないことに着目し、ステンレスの成分元素をモルタルに添加して曝露試験したことに始まる。最初の試験からニッケルが有効なことが見いだされた。

福山の下水処理場から単離されたチオバチルス チオオキシダンス NB 1-3 株を培地に植え、blank とニッケル系防菌剤を添加した時の pH 変化を図-1 に示す。菌が活動している blank では硫酸が生成するため pH の低下が認められるが、防菌剤を添加したものは菌の生育が阻害されるため pH の変化が認められない。研究の結果ニッケル系防菌剤は pH 7 では完全に生育を阻害するが、pH 3 では不完全であることが判明した。そこで種々の薬剤をスクリーニングしたところ、タングステン系の薬剤を添加すると pH 2.5 でも菌の生育を完全に阻害することが判明した。図-2 に株の異なる 5 種のチオバチルス チオオキシダンスを pH 2.5 で培養したときの増殖度を 660 nm のチトクロームの吸光度で測定した結果を示す。現在の防菌剤はニッケルとタングステンを混合使用している。また、二次製品用の防菌剤には添加の確認を容易にするため特注の蛍光染料を添加している。

防菌剤の添加量は有効成分でセメントに対して 0.15% であるが分散を容易にするため希釈し、セメントに対して 1% 添加となるように加工して供給される。また、微粉碎してあるため遠心成形時にも均一に分布する。

写真-2 に約 60 ppm の硫化水素雰囲気の下処理場空气中部に二年間曝露した供試体の EPMA によるイオウ

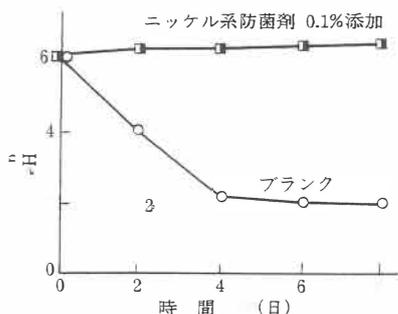


図-1 チオバチルス チオオキシダンス NB 1-3 株の増殖に及ぼす金属ニッケルの影響 (チオ硫酸無機塩培地)

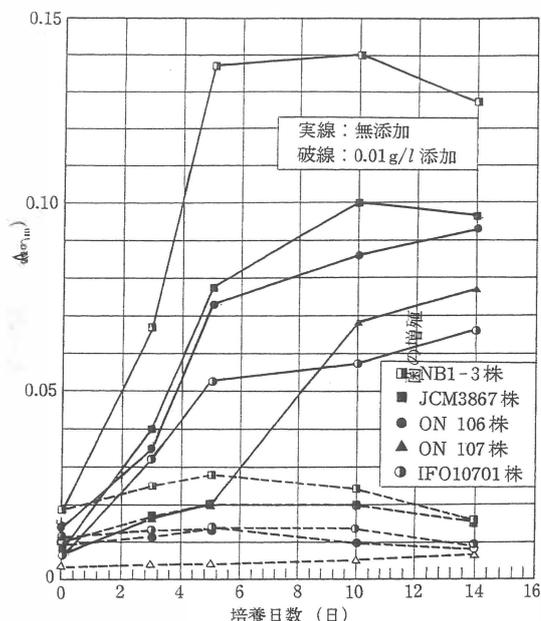


図-2 pH 2.5 での第三成分の効果 (硫黄無機塩培地)

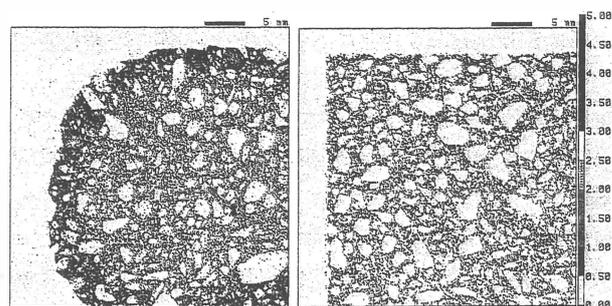


写真-2 曝露供試体 (4×4×16 cm) の EPMA によるイオウ分布 (右の数字はイオウ濃度 (wt%) とそれに対応する色)

の分布状況観察結果を示す。blank では腐蝕による欠落とイオウの浸入が認められるが防菌剤添加では欠落もイオウの浸入もほとんど認められない。

なお、チオバチルス チオオキシダンス以外のイオウ酸化細菌に対する防菌剤の効果も調べているが、現在までの試験ではチオバチルス チオオキシダンスより少量の添加で効果が確認されている。

5. 防菌剤と抗菌剤

最近、抗菌グッズがブームであり、ボールペン、車のステアリング、衛生陶器、壁紙等種々の製品が市販されている。これらの抗菌剤は殺菌を目的に作られているものが多い。一方、防菌剤は当初さした理由もなく「防菌剤」と呼称した。その後の研究で防菌剤はイオウ酸化細菌の菌の生育を阻害するだけで、他の細菌を殺さないことが明らかとなった。図-3 に活性後汚泥に与える影響を示した。銀系の抗菌剤が活性汚泥の汚泥を死滅させ分解し、COD が増加しているのに対して、防菌剤は

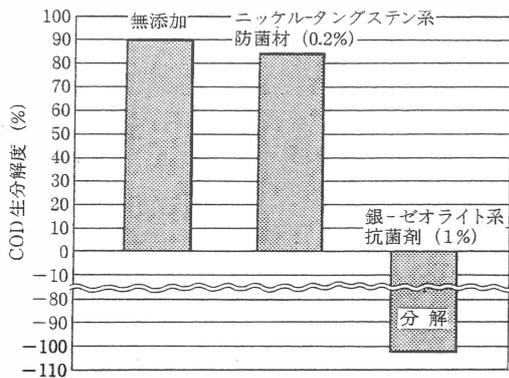


図-3 防菌剤、抗菌剤の活性汚泥に及ぼす影響（「下水道試験方法」、日本下水道協会のCOD生分解試験による）

まったく影響を与えていないことが解る。

今では、殺菌するものを抗菌剤、特定の細菌の生育を阻害するもの防菌剤と勝手に区別し、一般への普及を画策している。

6. 防菌剤の摘要範囲

防菌剤はpH 2.5以上でイオウ酸化細菌の活動を阻害することが可能であるが、ベースとしてのコンクリートは耐酸性がない。したがって、腐食性の物質には無力である。例えば、下水施設のうち汚物を水と炭酸に分解する曝気槽では、炭酸がコンクリート中のカルシウムを重炭酸カルシウムの形で溶脱する（鍾乳洞ができるメカニズム）。このような純粋に化学的な浸食に対して防菌剤は無力である。

しかし、防蝕を必要とする下水構造物ではイオウ酸化細菌による劣化が大多数であり、特に管路やマンホールには非常に有効な方法である。

7. 従来の防蝕工法との差異

従来のイオウ酸化細菌に対する防蝕は、塗装やライニングが行われていた。これらの工法はキズに弱い、小口径の管の継ぎ手の処理が困難などの問題点があった。また、塗装では寿命が短く、10年弱で再塗装する必要があった。防菌剤はコンクリートに均一に分散しているのでキズに強く、二次製品等の切断面の処理も不要である。

寿命についても、硫酸による劣化は硫酸が洗い流されず濃縮される部分で発生するので当然防菌剤の流出もなく半永久的と推定される。また、使用する場所が硫化水素環境下であるのでコンクリートの表面付近の防菌剤は水不溶性の硫化物となることからお溶出しにくくなる。さらに、最近の研究で防菌剤は菌の酵素と結合し、酵素の活動を阻害していることが明らかとなってきた。このように直接硫酸の製造プロセスに関わった作用機構を持つので耐性菌の出現は困難と考えている。

8. 防菌剤のコスト

防菌剤は二次製品としてヒューム管メーカー25社が参加するビクリート製品協会が供給するものと、混和剤メーカーがコンクリート添加用あるいはプレミックスモルタルで供給するものがある。

コストは二次製品で10～15%アップであり、従来の防蝕工法が100%アップであったのに対して非常に経済的である。また、生コンでは15,000円/m³程度のアップとなり、壁圧33cmでは5,000円/m³となる。現場打ちの重防蝕は18,000円/m³程度であるからこれも非常にリーズナブルである。

9. あとがき

防菌剤を上市してから4年経過し二次製品の販売量も3万tを越え、急激に使用量を伸ばしてきている。今後はイオウ酸化細菌による劣化が支配的な部分の防蝕は防菌剤が主流になるものと予想している。また強い腐食環境下ではアンカー付きシートがその確実性から最近多用されてきているが、アンカー付きシートの下地モルタルに防菌剤が用いられることが多くなった。いずれにしても、今後下水道構造物の防蝕は防菌剤とアンカー付きシートが主流となるであろう。

参考文献

- 1) C.D. Parker : Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci., 23, pp. 81-90, 1945
- 2) T. Maeda et al., : Biosci. Biotech. Biochem., 60, pp. 626-629, 1996
Y. Nogami et al., : Biosci. Biotech. Biochem., 61, pp. 1373-1375, 1997