

特集 下水道管路資器材のレジリエンス

耐食性コンクリート製品の効率的な防食効果判定手法



根岸 敦規

(株)安藤・間



杉尾 剛

杉尾化学合成独立栄養細菌研究所



井川 秀樹

日本ヒューム(株)

1 はじめに

防菌剤（ニッケル・タンゲステン系）¹⁾・抗菌剤（銀・銅系）²⁾などの腐食抑制剤が添加されたコンクリートやモルタルは、年間平均硫化水素濃度が10ppm未満で、腐食環境分類Ⅲ類（硫酸によるコンクリート腐食が明らかに見られる腐食環境）において使用可能な防食材料^{3)、4)}として公的に認められている。これらの腐食抑制剤は、耐食性コンクリート製品として下水管路やマンホールなどに、また現場打設としてシールドの発進立坑の2次覆工コンクリートや施設改修時の断面修復モルタル材などに添加され、広く利用されている。耐食性コンクリート製品は商品化して20年以上が経過し、40万t以上の採用実績があり、全国12ヵ所で昨年実施した追跡調査⁵⁾（最大20年経過）の結果、通常の製品と比較して平均で12倍もの耐久性を有することが確認されている。

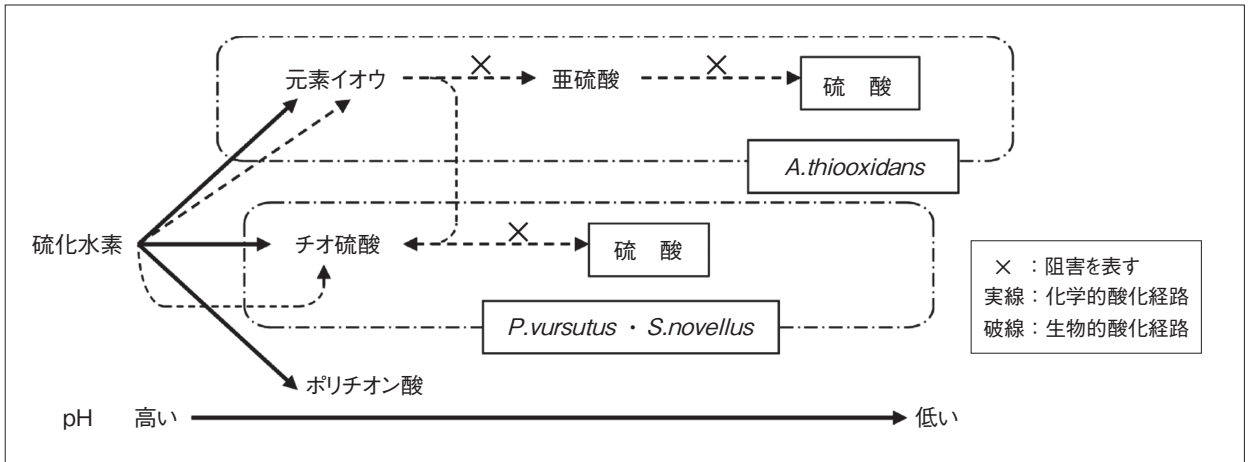
耐食性コンクリート製品の防食効果は、防菌効果を有する有効成分添加量により担保されるため、製品中の有効成分が規定値以上添加されているかどうかを定期的に計量証明機関で分析して確

認している。一方、製造工場や施工現場における日常的な防食効果の判断には、有効成分が添加されているかを、有効成分とともに添加される蛍光剤の紫外線照射による発光確認や試薬による発色反応で確認する間接的手法に頼っており、短時間で防食効果を判定できる簡易な品質管理手法の確立が望まれていた。

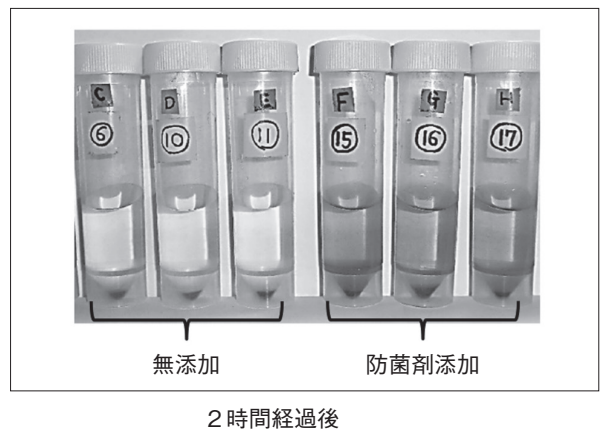
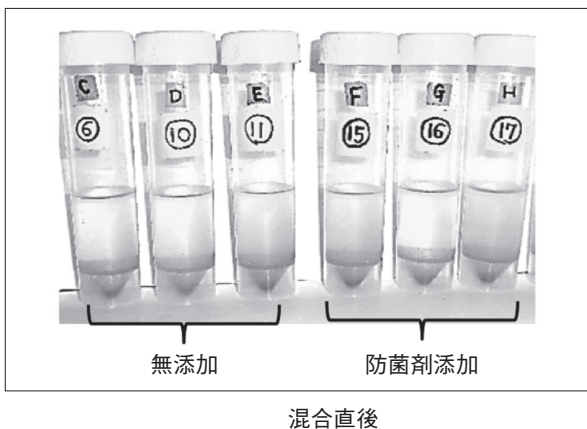
筆者らは防菌剤の添加量を迅速に測定する技術をすでに報告⁶⁾しているが、その技術を発展させて、防菌剤添加コンクリート二次製品内面から採取した切削粉を、腐食コンクリートから単離した硫黄酸化細菌、培地、pH指示薬からなる培養液に添加し、発色の変化を確認することで防食効果を判定できる手法を新たに開発した。その開発過程における不安定要素の解決方法などを含めて、以下に紹介する。

2 pH指示薬を用いた防食効果判定手法について

図-1に防菌剤の硫黄酸化細菌に対する阻害効果の概念図を示す。硫黄酸化細菌は下水から発生する硫化水素や壁面で化学的に硫化水素から変化した元素状硫黄に酸素を渡し最終的に硫酸を生成

図－１ 防菌剤のイオウ酸化細菌に対する阻害効果概念図¹⁾

写真－１ 防食効果判定



させる能力を持っている。

コンクリート表面で硫黄酸化細菌が活動すると、生成された硫酸によりコンクリート表面のpHが徐々に低下し、膨張性のエトリンガイトや脆弱物質の2水石膏が生成され、コンクリートの腐食が進行する。

通常のコンクリート表面では、硫黄酸化細菌の活動によるpHの低下が認められるが、防菌剤が添加されていると硫黄酸化細菌の活動が抑制され、コンクリート本来のpHが維持されるはずである。本判定手法は硫黄酸化細菌培養に最適な9K基本塩培地を初期pH2.5に調整し、pH5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、硫黄酸化細菌（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）、および、エネルギー源となる還元性硫黄化合物（元素硫黄（S⁰）とチオ硫酸Na）を加えた培養液（25ml）を用いている。その培養液にコンクリートから採取した切削粉（100mg）を加えて経時的に反応液の色の変化を観察する。硫黄酸化細菌が活動すると、pHは低く維持されるが、防菌剤により硫黄酸化細菌の活動が阻害されると、コンクリートからのアルカリの溶出に伴い、4～6に上昇し青色に変化するため、防食効果を確認することができる（写真－１）。

3 簡易的効果測定手法確立に向けた試験

3.1 発色阻害要因の検討

防菌剤単独で防食効果を確認する場合は、硫黄酸化細菌を含む培養液の他に何も加える必要がないので、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し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-SO₄²⁻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黄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킹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 (C、D、E)、防菌剤添加コンクリート二次製品から採取した切削粉 (F、G、H) を各々 3 試料ずつ加えて反応させ、比較検討を行った。

データは示さないが、2 時間経過後、防菌剤を加えていない切削粉 (C、D、E) 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 (F、G、H) においては pH > 5 の青色に変化し、

防食効果が確認できた。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 Cd²⁺、Cr³⁺、Hg²⁺、Pb²⁺ などの重金属イオンをマス킹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。

3.2 硫黄酸化細菌種類の影響

コンクリート腐食に関与する硫黄酸化細菌は、表 1 に示すように、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⁷⁾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供試体の腐食部分から、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 3.5 ~ 4.0、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) に対して防食効果が高く、酸性領域で生育する *Acidithiobacillus* 属に対してはタングステンの防食効果が高いことが判明している^{1)、3)、5)}。そこで、硫黄酸化細菌の種類により防食効果に違いがあるかどうかを検討す

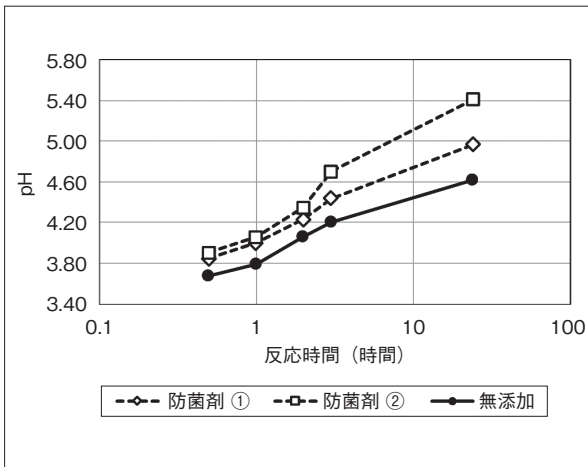
表 1 コンクリート腐食に関与する硫黄酸化細菌

※ 網掛け部分は本技術で検討した菌

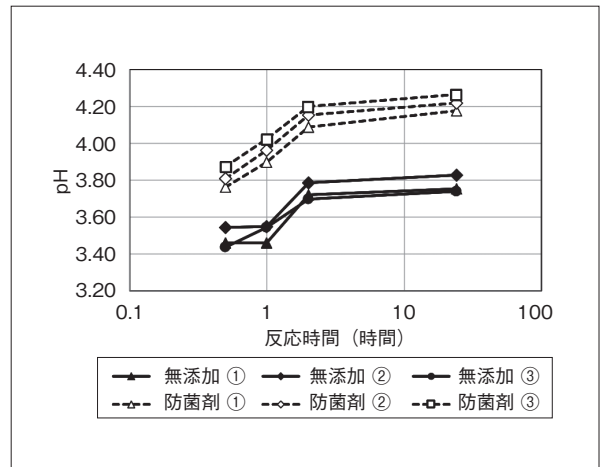
硫黄酸化細菌種類	生育 pH		防菌効果成分		備考
	生育可能 pH	最適生育 pH	ニッケル	酸化タングステン	
<i>Paracoccus versutus</i>	5.0 ~ 10.0	7.5 ~ 8.0	◎	△	
<i>Starkeya novellus</i>	5.0 ~ 9.2	7.0	◎	△	
<i>Thiomonas intermedia</i>	1.9 ~ 7.0	6.0	◎	△	
<i>Halothiobacillus neapolitanus</i>	4.5 ~ 8.5	6.5 ~ 6.9	◎	○	腐食曝露供試体から検出
<i>Acidithiobacillus albertensis</i>	2.0 ~ 4.5	3.5 ~ 4.0	○	◎	
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	0.5 ~ 5.5	2.0 ~ 3.0	○	◎	

凡例：◎効果大、○効果中、△効果小

図－2 硫黄酸化細菌株の影響 ①
(*A.thiooxidans*、*S.novellus*)



図－3 硫黄酸化細菌株の影響 ②
(*A.thiooxidans*、*T.intermedia*)



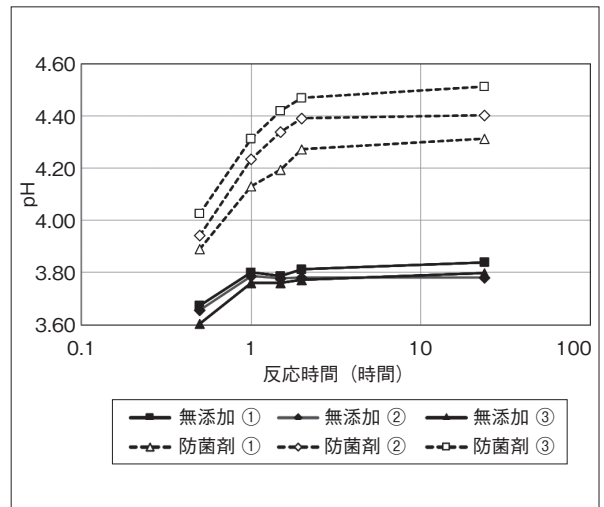
るために、*A.thiooxidans* (NB1-3 株) のほかに、*P.versutus* (NBRC 14568 株)、*S.novellus* (NBRC 14993 株)、*T.intermedia* (NBRC 14564 株) を追加添加した条件で試験を実施した。

A.thiooxidans に加え、図－2 に *S.novellus* を、図－3 に *T.intermedia* を追加添加した条件を、また、図－4 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* を追加添加した場合は防菌剤無添加でも時間とともに pH の増加が継続してしまい、明確な発色の差が確認できなかった。*T.intermedia* を追加添加した条件では、反応時間による、pH の上昇が安定しており、発色の差がより明瞭になった。4 種類の硫黄酸化細菌を加えた条件ではさらに発色の差が明瞭になったが、*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。

3.3 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 $300\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $500\text{kg}/\text{m}^3$ 各々に対し、防菌剤を 0、2、4、6、

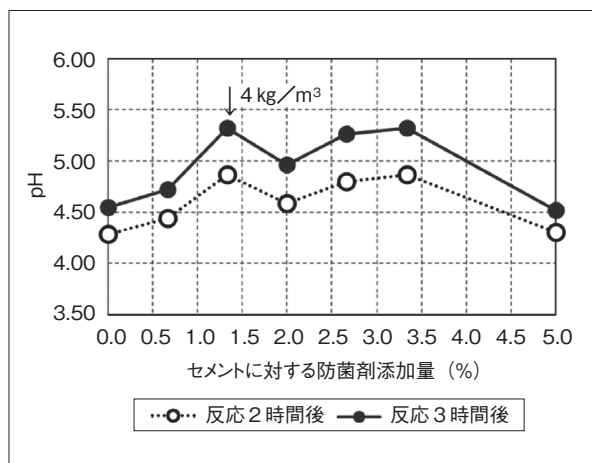
図－4 硫黄酸化細菌株の影響 ③
(*A.thiooxidans*、*P.versutus*、*S.novellus*、*T.intermedia*)



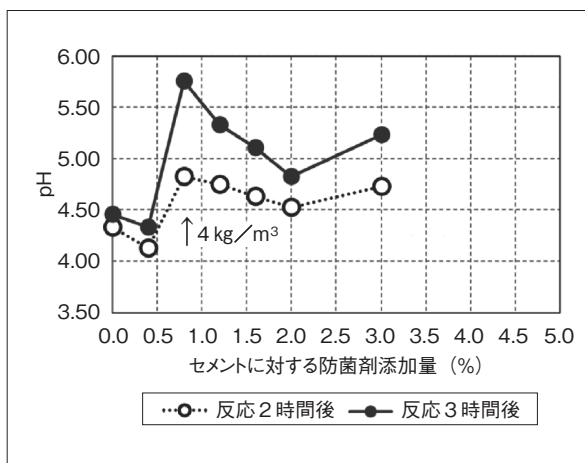
8、10、 $15\text{kg}/\text{m}^3$ 添加（標準は $4\text{kg}/\text{m}^3$ ）したコンクリート二次製品の切削粉を用いて試験を実施した。

図－5、6 に単位セメント量 $300\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $500\text{kg}/\text{m}^3$ 各々に防菌剤を 0、2、4、6、8、10、 $15\text{kg}/\text{m}^3$ 添加したときの反応 2 時間後、3 時間後のセメント重量に対する添加量 (%) と pH の関係を示す。pH は、防菌剤添加量を増加

図－5 セメント量 300kg/m³のpH変化



図－6 セメント量 500kg/m³のpH変化



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%で一度落ち込み、3%付近で再び上昇し、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反応時間による防食効果に違いが出たと考えられる。防菌剤の標準添加量（4 kg/m³）ではpHの差（発色）が明確になり、防食効果の確認が可能になった。

4 おわりに

今回報告した内容は、根岸ほか（2018）の発表⁸⁾と一部重複しているが、発表から半年以上にわたり、再現性確認試験を追加実施し、通常のコンクリートでのpHの上昇による青色への変色やpHの上昇が明確でない防菌剤添加コンクリートにおいても再現性良く防食効果が確認できる反応液の配合を見出した。現在、製品化に向けて最終調整を行っているところである。

また、この手法を応用し、実際の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

検討しており、これらの技術が、下水道施設の延命化や効率的な維持管理の一助になれば幸いである。

〈参考文献〉

- 1) 日本ヒューム(株)、(株)安藤・間：(公財)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）」、2019年3月
- 2) (株)シナネンゼオミック：(財)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) (公社)日本下水道協会：下水道管路施設ストックマネジメントの手引き－2016年版－、pp.4-25、平成28年12月
- 4) 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.3、平成29年12月
- 5) ビックリート製品協会：ビックリート（下水道用耐食性コンクリート）製品の現場追跡調査結果報告書、平成30年7月、<http://bic.gr.jp/wp/wp-content/uploads/2018/12/File53.pdf>
- 6) 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、p.246、2016年
- 7) 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講演集』、pp.661-663、2014年
- 8) 根岸敦規、杉尾剛、井川秀樹：「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」、『第55回下水道研究発表会講演集』、pp.34-36、2018年