

微小電極を用いた下水道構造物の腐食機構の検討

八戸工業大学 正 佐藤 久
 エヌエス環境 小山田 浩之
 北海道大学大学院 正 岡部 聡

1. はじめに

下水道構造物におけるコンクリート腐食が問題となって久しい。コンクリート腐食に関してはこれまでに多数の研究がなされ、様々な腐食対策が考案されてきた。しかしながら、コンクリート腐食環境は多様であり、必ずしも所期の効果を発揮できない場合があることが明らかとなってきた。このため、対処療法ではない、総合的なコンクリート腐食対策の確立が急務となっている¹⁾。下水道構造物における様々な腐食反応のうち、硫酸塩還元細菌と硫黄酸化細菌が関与する硫酸による腐食は著しく進行が速い腐食反応として知られている。このような生物学的腐食の機構解明は下水道構造物の防食を考える上で極めて重要である。しかしながら、硫酸塩還元反応および硫黄酸化反応はコンクリート表面に形成された生物膜や結露水中といった微小領域で生ずるため、機構解明には高い空間的解像度を有する解析手法が必要である。以上の背景から、本研究では各種微小電極を用いて腐食が進行している下水道施設内に形成された生物膜内および石膏内の硫酸塩還元反応および硫黄酸化反応を解析し、下水道構造物の腐食機構を検討した。

2. 実験装置と実験方法

本研究では青森県八戸市東部終末処理場の汚泥濃縮槽からの返流水が流入するマンホール内に形成された生物膜を用いて実験を行った。このマンホールは汚泥濃縮槽より約10m下流に位置する。マンホールの底から高さ約5cmまでの部分は常時返流水が満たされており、返流水は間欠的に流入するため、水深は約5cmから約20cmまで周期的に変動する。このマンホール内にモルタル供試体(早強ポルトランドセメントおよびセメント強さ試験用標準砂を用いて作製、高さ48cm×4cm×4cm)を固定した。設置後、週に一度供試体の状況を観察した。マンホール内を流れる返流水の水質を2002年5月から12月の間測定した。測定項目は NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 O_2 、pH、 H_2S 、COD、DOC、水温、ORP、および気相中の H_2S ガスとした。

設置から6ヶ月後、供試体表面に形成された生物膜内および石膏内の O_2 濃度、 H_2S 濃度、pH分布を各種微小電極を用いて以下の手順により測定した。供試体を実験室に持ち帰り、微小電極測定用培地(4L)が満たされた容器内に、測定する面を上にして固定した。測定用培地の組成(mM)は、 $\text{MgCl}_2(0.45)$ 、 $\text{CaCl}_2(0.04)$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}(1.0)$ 、 $\text{NaCl}(1.0)$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4(0.1)$ 、 $\text{NaHCO}_3(0.1)$ 、 $\text{EDTA}(0.27)$ とし、pHを約7.0に、 O_2 濃度を約 $60\mu\text{M}$ ～約 $130\mu\text{M}$ に、 H_2S 濃度を約 $10\mu\text{M}$ ～約 $40\mu\text{M}$ に調整した。供試体を容器内に固定した後、約2時間程度生物膜を培地内で馴致した。微小電極を生物膜表面から $100\mu\text{m}$ 間隔で生物膜内に挿入し、物質濃度分布を測定した。測定中は培地をスターラーで攪拌し生物膜表面に約 5cm/s の流速を与えた。

3. 実験結果と考察

3-1. 返流水水質

マンホール内を流れる返流水中には $6.2 \pm 2.2\text{mg-S/L}$ (平均濃度±標準偏差)の H_2S が存在していた。返流水中の O_2 濃度は $2.4 \pm 0.6\text{mg/L}$ 、ORPは $-4 \pm 24\text{mV}$ であったことから、 H_2S はマンホール内で生成されたものではないと考えられた。返流水中のCODは $190 \pm 60\text{mg/L}$ 、DOCは $100 \pm 40\text{mg/L}$ 、 SO_4^{2-} は $6.5 \pm 6.5\text{mg-S/L}$ であったことから、 H_2S はマンホールの約10m上流に存在する汚泥濃縮槽において硫酸塩還元反応により生成されたと推察された。マンホール内の気相中には $30 \pm 20\text{ppm}$ の H_2S ガスが存在していた。以上の結果から、マンホール内には H_2S と O_2 が共存していることが明らかとなった。

3-2. モルタル供試体の状況

マンホール内に供試体を設置したところ、約1週間後にはマンホールの底から高さ約20cmまでの返流水に直接接する部分がゲル状の生物膜で覆われた。生物膜は薄い灰色であり、底部に向かうほど厚かった。設置から約4週

キーワード：下水道構造物、腐食、生物膜、硫黄酸化反応、硫酸塩還元反応、微小電極
 連絡先：青森県八戸市妙字大開88-1 八戸工業大学 佐藤 久 E-mail: qsatoh@hi-tech.ac.jp Tel.: 0178-25-8067

間が経過すると、底から約5cm～約20cmの周期的に返流水と接触する部分にのみゲル状生物膜の表面に白色糸状の生物膜が形成された。底から約5cmまでの常時返流水に浸漬している部分には白色糸状生物膜は付着していなかった。返流水と接触しない底から約30cm以上の部分には白色の固形物が付着していた。この付着物は触れると剥離し、この水溶液中には SO_4^{2-} が検出されたことから、二水石膏であると推察された。以上の結果から、供試体表面の状況は大きく3種類に分類可能であること、底から約30cm以上の供試体のみが腐食したことが明らかとなった。

3-3. 生物膜内の硫黄酸化反応

微小電極を用いて生物膜内および石膏内の O_2 濃度、 H_2S 濃度、pHの分布を測定した。Fig.1Aはマンホール底から約33cmの部分に形成された二水石膏内、Fig.1Bはマンホール底から約16cmの部分に形成されたゲル状・白色糸状生物膜内、Fig.1Cはマンホール底から約1cmの部分に形成されたゲル状生物膜内の濃度分布を示している。 H_2S 酸化反応を解析するため、測定用培地中には O_2 および H_2S を共存させた。 H_2S は生物膜内および石膏内の好気領域で酸化され深さ方向に濃度が減少した。 H_2S 酸化速度は石膏、ゲル状・白色糸状生物膜、ゲル状生物膜においてそれぞれ0.15、0.06、0.23 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{h}$ であった。石膏内では H_2S の酸化に伴い、測定用培地中において約6.7であったpHが深さ約400 μm の地点では約3.2にまで低下した。これに対し、ゲル状・白色糸状生物膜内およびゲル状生物膜内ではpHはさほど低下しなかった。以上の結果から、生物膜が付着していない底から約30cm以上の供試体においてのみ表面のpHが低下したため、この部分のみが腐食したことが明らかとなった。

3-4. 生物膜内の硫酸塩還元反応

Fig.1の H_2S 濃度分布から硫酸塩還元反応を解析した。石膏内では O_2 が枯渇した深さ約100 μm の地点以深においても H_2S は生成されなかった(Fig.1A)。これに対し、ゲル状・白色糸状生物膜内およびゲル状生物膜内では O_2 が低濃度となった深さ約300 μm および約100 μm の地点から深さ方向に H_2S 濃度は増大した(Fig.1BおよびFig.1C)。 H_2S 濃度はゲル状生物膜内においてより高かった。 H_2S 生成速度は石膏、ゲル状・白色糸状生物膜、ゲル状生物膜においてそれぞれ0、0.05、0.18 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{h}$ であった。以上の結果から、 H_2S 生成速度は供試体底部に向かうほど高いことが明らかとなった。

4. まとめ

本研究では腐食が生じているマンホール内に形成された生物膜および石膏の形状、これらの内部で生ずる硫黄酸化反応および硫酸塩還元反応を解析した。マンホール内のコンクリート表面の状況は大きく3種類に分類可能であり、腐食は底から約30cm以上の部分においてのみ進行した。 H_2S 生成速度は供試体底部に向かうほど高いことが明らかとなった。

[参考文献] 1) 日本下水道事業団・技術評価委員会・防食専門委員会 (2002) 下水道構造物に対するコンクリート腐食抑制技術及び防食技術の評価に関する報告書、水、44(1)、32-40。

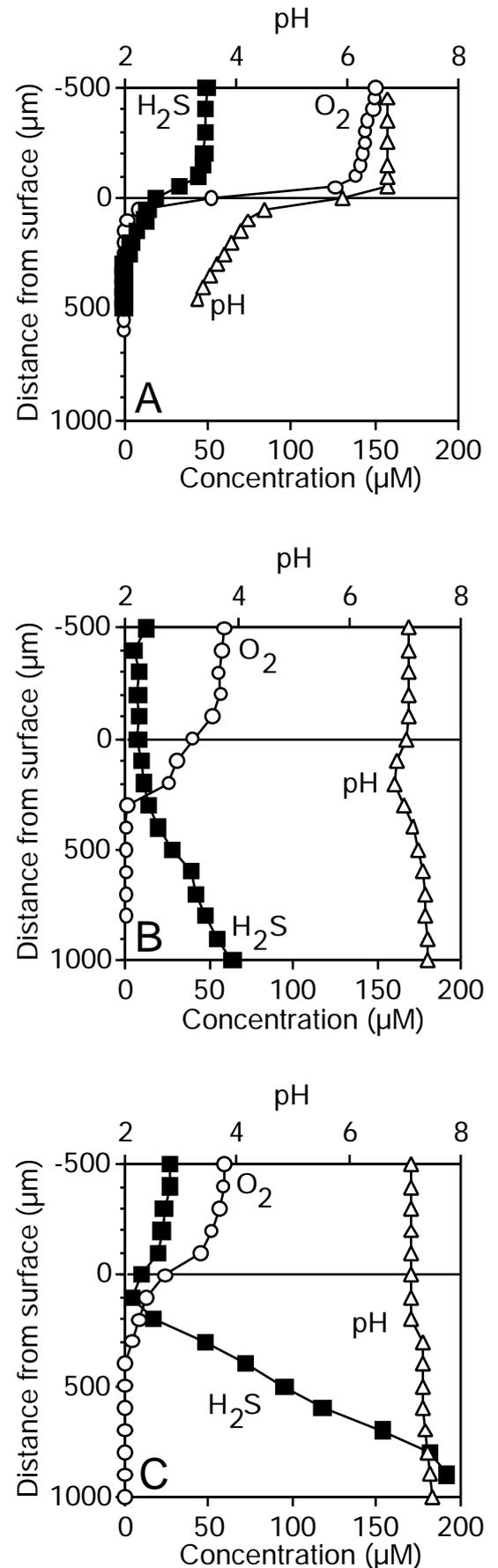


Fig. 1 Concentration profiles in the biofilms and gypsum