

# 好気性微生物が関与したコンクリート劣化 における有機酸及び炭酸の影響

河合研至<sup>1</sup>・河野克哉<sup>2</sup>・森永力<sup>3</sup>・田澤栄一<sup>4</sup>

<sup>1</sup>正会員 工博 広島大学助教授 工学部第四類 (〒739 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号)

<sup>2</sup>正会員 工修 日本セメント株式会社 中央研究所 (〒135 東京都江東区清澄一丁目2番23号)

<sup>3</sup>工博 広島大学助教授 工学部第三類 (〒739 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号)

<sup>4</sup>正会員 工博 広島大学教授 工学部第四類 (〒739 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号)

本研究は、従来コンクリートの微生物劣化として取り上げられている硫黄関連細菌に限らず、好気性の一般細菌ならびに糸状菌を対象として、その代謝産物がコンクリート劣化に及ぼす影響について検討を行なったものである。その結果、一般細菌や糸状菌の代謝産物である有機酸ならびに呼吸作用によって排出される炭酸により、好気性の硫黄関連細菌の代謝産物による劣化に匹敵する劣化を生じ、その中で、有機酸はカルシウム化合物の分解、溶解、溶出の全ての面に関与し、炭酸はカルシウム化合物の分解に大きく関与して劣化を促進させていることを明らかとした。

**Key Words :** concrete, deterioration, aerobic microorganisms, bacteria, metabolites, weak acid, organic acid, carbonic acid

## 1. はじめに

著者らはこれまでに下水道とは異なるある地下埋設コンクリート構造物における劣化調査の結果から、この構造物の劣化に微生物が大きく関与していることを明らかとした<sup>1),2)</sup>。またさらに、この微生物劣化を生じているコンクリート構造物周辺から分離・培養した微生物の中で、コンクリートの劣化に関与していると思われる微生物（硫化水素生成細菌 *Xanthomonas* 属及び硫黄酸化細菌 *Thiobacillus intermedius*）を用いてモルタルの劣化シミュレーション実験を行うとともに微生物の代謝産物を明らかとし、微生物がコンクリートの劣化に及ぼす影響について検討を行った結果、劣化の主要因は微生物より代謝される有機酸ならびに呼吸作用によって排出される炭酸であることが明らかとなった<sup>3)~5)</sup>。

従来、コンクリートの微生物劣化は下水道関連施設を中心として報告されており、嫌気性の硫酸塩還元菌や好気性の硫黄酸化細菌など、硫黄関連細菌の関与のみが着目されている<sup>6)~9)</sup>。しかし、上述の結果は、呼吸作用を行ない有機酸を排出する細菌が生息可能な、好気的な環境下では、活性が高い状態に置かれるとコンクリートの劣化が引き起こされるこ

とを示している。好気的環境は、土壌の掘削や埋め戻しなど人為的な操作によっても作り出されるものであり、地下構造物などに劣化の潜在性が秘められていると言える。

本論文は、微生物の対象を硫黄関連細菌に限らず、各種の好気性微生物について取り上げ、これらの代謝産物がコンクリート劣化に及ぼす影響を明らかとするとともに、代謝産物における有機酸及び炭酸が劣化に寄与する程度について検討を行なったものである。

## 2. 実験概要

実験は、各種の好気性微生物を用いた場合のセメントペースト供試体の劣化状況を把握する実験（劣化シミュレーション実験）と、主に有機酸に伴うセメントペーストの劣化状況を把握する実験（合成溶液による劣化促進実験）から構成されている。

前者は、本研究で着目している劣化が硫黄関連細菌などのある特定の微生物の存在下のみで発生するものであるか否かに主眼を置いたモデル実験である。

また後者は、本研究で着眼している劣化の主要因である有機酸と炭酸のそれぞれが、劣化に対してど

の程度の寄与を果たしているかを明らかとするための実験である。劣化シミュレーション実験における溶液中の炭酸濃度の測定が非常に困難であるため、劣化シミュレーション実験で得られた結果と同程度の濃度を有する合成有機酸による劣化の程度を把握することにより間接的に炭酸の影響を推察することとした。

#### (1) 劣化シミュレーション実験

##### a) 使用菌種

本実験では、好気性微生物として一般細菌ならびに糸状菌（カビ）を使用した。

細菌には一般細菌である *Bacillus subtilis* HUT 8049（以下、*B.subtilis*）ならびに *Escherichia coli* N 17（以下、*E.coli*）を使用した。

*B.subtilis*（枯草菌）は、偏性好気性（分子状酸素なしでは増殖できない性質）の Gram 陽性桿菌で周毛を有し、内性胞子を形成する。土壌、枯れ草等に普遍的に分布する。*E.coli*（大腸菌）は、通性嫌気性（分子状酸素を利用できる場合にはそれを利用するが、分子状酸素なしでも増殖できる性質）の Gram 陰性桿菌で周毛を有し、哺乳動物の腸管内に生息し便とともに排出されるため、下水中などに多く存在する。

糸状菌には *Penicillium expansum* HUT 4122（以下、*P.expansum*）ならびに *Aureobasidium pullulans* HUT 5041（以下、*A.pullulans*）を使用した。

*P.expansum* は青カビの一種で、緑色を呈し、食品等に繁殖するが、*Penicillium* 属はコンクリート表面での検出率も高い<sup>10)</sup>。*A.pullulans* は黒カビの一種で、黒色を呈し、コンクリート表面や浴室等に繁殖して汚れの原因となっている。また、通性嫌気性であるため、嫌気性環境下においても生息する。

##### b) 使用培地

培地として、細菌には普通液体培地（蒸留水 1000ml 中に、グルコース 10g、ペプトン 10g、肉エキス 10g）、糸状菌にはポテトデキストロース培地（じゃがいも抽出液 1000ml 中に、デキストロース 10g）を使用した。なお、じゃがいも抽出液は、皮を剥いだメクティーン約 400g ならびに蒸留水約 2000ml を三角フラスコに入れオートクレーブした後の上澄液を取り出したものである。

##### c) 使用供試体

供試体は W/C=30%または 40%のセメントペーストとし、セメントには普通ポルトランドセメントを使用した。供試体寸法は 4×4×4cm の立方体とし、材齢 28 日まで水中養生を行なった後、実験に供した。

#### d) 実験方法

細菌ならびに糸状菌の増殖曲線からそれぞれの微生物の対数増殖期（最も増殖が盛んな時期）を求め、その対数増殖期を微生物の採取時期として劣化シミュレーション実験に供した。増殖曲線は、細菌に関しては培養液の吸光度（波長：660nm）、糸状菌に関しては乾菌体重量より作成した。その結果、それぞれの微生物の採取時期は、*B.subtilis* 及び *E.coli* が培養開始後 5 時間、*P.expansum* が培養開始後 3 日、*A.pullulans* が培養開始後 10 日であった<sup>11)</sup>。

培養器内に培地 300ml を入れ、4×4×4cm のセメントペースト供試体を浸漬した後、高温高圧滅菌（120℃、1.5 気圧、20 分間）を行い、対数増殖期にあるそれぞれの菌を接種して実験を開始した。ただし、*B.subtilis* では W/C=30%及び W/C=40%のセメントペースト供試体、*E.coli*、*P.expansum* ならびに *A.pullulans* では W/C=40%のセメントペースト供試体を使用している。なお、ブランクとして、培養液中に菌を接種せず供試体のみを浸漬したもの（ブランク A）、及び培養液中に菌を接種し供試体を浸漬しないもの（ブランク B）を用意した。また、実験はそれぞれの微生物における最適生育温度、すなわち細菌に関しては 37℃、糸状菌に関しては 28℃の環境下で行った。

培養液ならびに供試体は、所定の培養期間を経た後回収し、分析に供した。なお、各培養期間ごとに 2 つの試料について分析を行い、その平均値を測定値とした。培養液に関しては、Ca<sup>2+</sup>濃度をフレイム光度法、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>濃度を原子吸光光度法、無機陰イオン濃度をイオンクロマトグラフィー、有機酸濃度をガスクロマトグラフィーにて分析を行い、供試体に関しては、表層部約 2mm を採取し微粉碎した後、示差熱・熱重量分析による Ca(OH)<sub>2</sub> 量及び CaCO<sub>3</sub> 量の定量ならびに粉末 X 線回折試験による鉱物組成の定性分析を行った。

#### (2) 合成溶液による劣化促進実験

既往の研究<sup>12)</sup>を基に、細菌の代謝産物の組成を有する合成溶液を作成した。対象としたのは硫化水素生成細菌である *Xanthomonas* 属の代謝産物であり、培養開始から対数増殖期（*Xanthomonas* 属では培養開始後約 3 時間）に達するまでの培養液中の組成変化から、対数増殖期が 1 日間継続した場合の組成を有する溶液を作成した。なお、この組成を基準として濃度が 10 倍、50 倍、100 倍の溶液についても作成し、さらに酢酸、プロピオン酸、硫化水素に関しては、それぞれの成分のみを有する溶液を作成した。

Table 1 Types and compositions of synthesized solutions

Mark	Compositions (in 1 liter of distilled water)					
	CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KNO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S
MIX-1	0.652ml	0.440ml	23.14mg	57.37mg	480mg	ca. 0.6mg
MIX-2	6.52ml	4.40ml	231.4mg	573.7mg	4800mg	ca. 6mg
MIX-3	32.6ml	22.0ml	1157mg	2869mg	24000mg	ca. 30mg
MIX-4	65.2ml	44.0ml	2314mg	5737mg	48000mg	ca. 60mg
ACE-1	0.652ml	—	—	—	—	—
ACE-2	6.52ml	—	—	—	—	—
ACE-3	32.6ml	—	—	—	—	—
ACE-4	65.2ml	—	—	—	—	—
PRO-1	—	0.440ml	—	—	—	—
PRO-2	—	4.40ml	—	—	—	—
PRO-3	—	22.0ml	—	—	—	—
PRO-4	—	44.0ml	—	—	—	—
H <sub>2</sub> S-1	—	—	—	—	—	ca. 0.6mg
H <sub>2</sub> S-2	—	—	—	—	—	ca. 6mg
H <sub>2</sub> S-3	—	—	—	—	—	ca. 30mg
H <sub>2</sub> S-4	—	—	—	—	—	ca. 60mg

ブランクには水道水を用いた。作成した溶液の種類ならびに組成の一覧を Table 1 に示す。ただし、硫化水素に関しては、硫化水素ガスを濃度に応じて所定の時間溶液中に曝気することにより添加し、炭酸は炭酸水素イオンとして添加した。

φ 3×12cm の培養チューブ内に φ 2×4cm, W/C=50%のセメントペースト供試体を入れ、合成溶液で満たした後、シリコン栓で密封し実験を開始した。供試体は浸漬期間 1 日、2 日、4 日、8 日、16 日、32 日のものを用意し、浸漬期間が 8 日を越える供試体では、8 日ごとに合成溶液を交換した。

合成溶液ならびに供試体は、所定の浸漬期間を経た後回収し、分析に供した。合成溶液に関しては、Ca<sup>2+</sup>濃度をフレイム光度法、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>濃度を原子吸光光度法、無機陰イオン濃度をイオンクロマトグラフィー、有機酸濃度をガスクロマトグラフィー、溶存硫化水素濃度をメチレンブルー法<sup>13)</sup>、pHを pHメーターにより測定した。また、供試体に関しては、表層部約 3mm を採取し微粉碎した後、示差熱・熱重量分析による Ca(OH)<sub>2</sub> 量及び CaCO<sub>3</sub> 量の定量ならびに粉末 X線回折試験による鉱物組成の定性分析を行った。

### 3. 劣化シミュレーション実験結果

#### (1) 培養液の分析結果

それぞれの微生物を用いたシミュレーション実験における培養液中の Ca<sup>2+</sup>溶出量、Na<sup>+</sup>濃度、K<sup>+</sup>濃度及び SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の経時変化をそれぞれ Fig.1, Fig.2, Fig.3 及び Fig.4 に、有機酸濃度の経時変化を Fig.5 に示す。ただし、ここに示した値はブランク A (培養液中に菌を接種せず供試体のみを浸漬したもの)

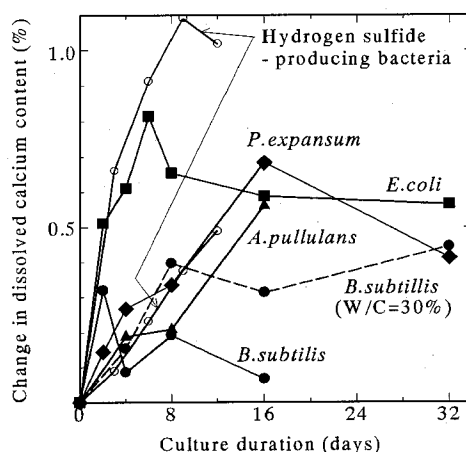


Fig.1 Change in calcium ion concentration in culture medium

の値を差し引いた値として示しており、またブランク B の測定結果から、無機イオンに関しては接種した菌体から排出されたものではないことを確認している。なお、各培養期間において分析を行った 2 つの試料間の測定値にばらつきは見られなかった。ここで、Ca<sup>2+</sup>に関しては、培養液中に浸漬したセメントペーストに含まれる全カルシウム量に対する溶出カルシウム量の百分率として表しており、既往の研究<sup>2)</sup>より硫化水素生成細菌を用いた劣化シミュレーション実験結果に関しても図中に併記した。無機陰イオンに関しては、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>以外に検出できるだけの濃度を有する陰イオンは、OH<sup>-</sup>ならびに CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を除いて存在しなかった。また、培養液中の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>に関しては、有機態炭素計ならびにガスクロマトグラフを用いて測定を試みたが、培養液中の有機酸濃度が非常に高いこと、及び揮発性の有機酸が含まれていることな

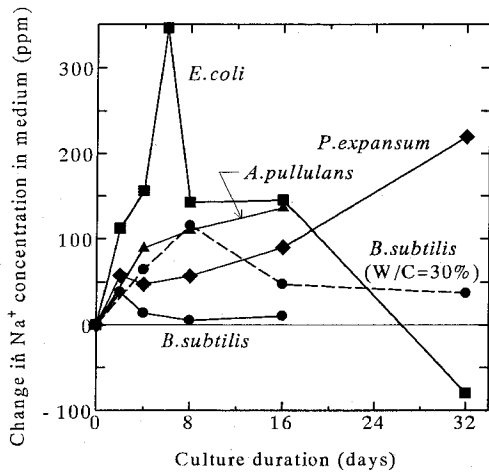


Fig.2 Change in sodium ion concentration in culture medium

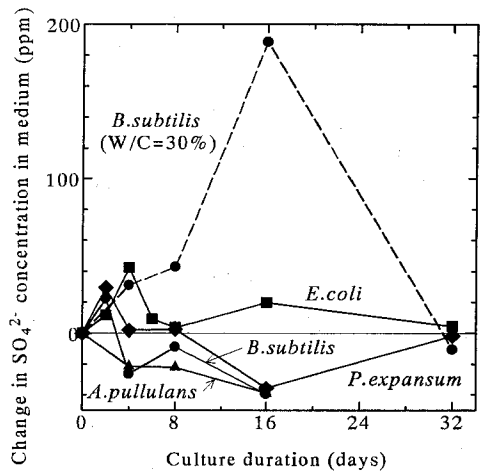


Fig.4 Change in sulfate ion concentration in culture medium

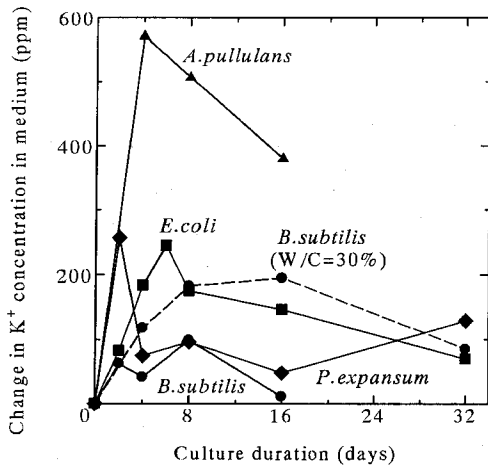


Fig.3 Change in potassium ion concentration in culture medium

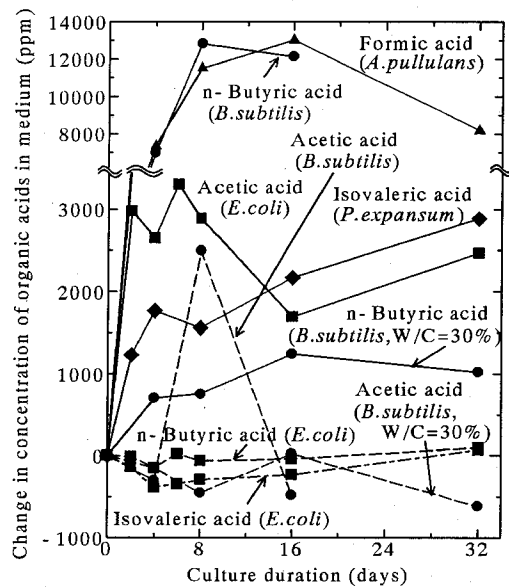


Fig.5 Change in concentration of organic acids in culture medium

どが妨害し、信頼できる値を得ることができなかった<sup>14)</sup>。

いずれの微生物を用いた劣化シミュレーション実験においても、高濃度の有機酸が微生物から排出されており、これに伴って高濃度の  $\text{Ca}^{2+}$  がセメントペースト供試体から溶出している。また、 $\text{Ca}^{2+}$  の溶出量は、一般細菌や糸状菌の代謝産物によるコンクリート劣化が、硫黄関連細菌によって生ずるコンクリート劣化とほぼ同等の劣化であることを示している。培養開始から2日ないしは16日にかけて  $\text{Ca}^{2+}$  溶出量の増加の後、停滞あるいは減少する結果となっているが、これは培養容器内の微生物の増殖に伴い培地内の栄養分が不足し、微生物の増殖が対数増殖期から静止期（増殖が停止する時期）、さらには死滅期（増殖菌体数よりも死滅菌体数が卓越する時期）に

入り、不足した栄養分を補うために  $\text{Ca}^{2+}$  を摂取したことによるもの、ならびに微生物の呼吸作用によって継続的に排出される  $\text{CO}_2$  と反応して  $\text{CaCO}_3$  を生成し沈殿したことによるものと思われる。ただし、培養容器内に白色の沈殿物は認められたものの、沈殿物の中で死滅した菌体との分離が不可能であったため、沈殿した  $\text{CaCO}_3$  量については定量していない。有機酸濃度の経時変化において認められる減少に関しても、栄養分が不足した際に、代謝産物として排出した有機酸を再び摂取していることによるものと思われる。

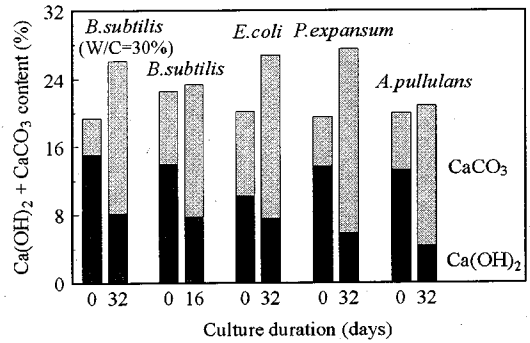
*B. subtilis* を用いた劣化シミュレーション実験にお

**Table 2** Types of organic acid metabolized by microorganisms

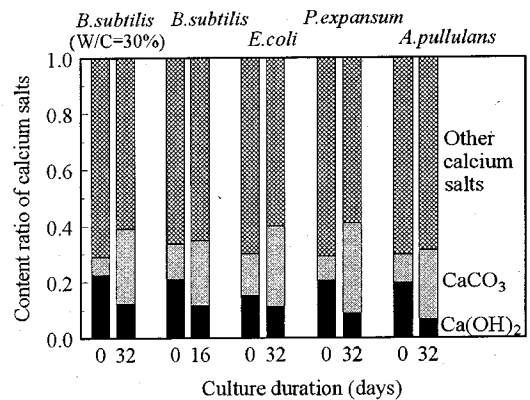
	Formic acid	Acetic acid	n-Butyric acid	Isovaleric acid
<i>B.subtilis</i>	—	Little Detected	Much Detected	—
<i>E.coli</i>	—	Much Detected	Little Detected	Little Detected
<i>P.expansum</i>	—	—	—	Much Detected
<i>A.pullulans</i>	Much Detected	—	—	—

いて、供試体の水セメント比の相違による劣化程度の差に関しては、初期には W/C=40%の供試体からの  $\text{Ca}^{2+}$  の溶出量が W/C=30%の供試体に比べて高くなっており、セメント硬化体の緻密性が劣化に影響することを示唆する結果が得られたものの、培養日数の経過とともに  $\text{Ca}^{2+}$  溶出量の変化は逆転しており、明確な傾向を認めることができなかった。これは、**Fig.5** に見られるように W/C=40%の供試体を浸漬した培養液中の有機酸濃度は初期から極めて高く、その後は停滞していることから、W/C=30%の供試体を浸漬した培養液中の *B.subtilis* よりも早期に静止期を迎えたと考えられ、両者の微生物活性が異なることによるものと思われる。

一方、各々の微生物から排出された有機酸の種類を **Table 2** に示す。代謝される有機酸の種類は微生物の種類によって異なり、また複数の有機酸を代謝している微生物も多い。なお、本実験で使用したガスクロマトグラフにおける試料の気化温度は 175℃としているため、検出されている有機酸は低級有機酸に限られており、代謝産物として炭素数の多い有機酸が排出されていたとしても、この結果には含まれていない。しかし、炭素数の多い有機酸は水溶液中でほとんど解離しないため、酸としての作用は低級の有機酸と比較して極めて低いため、ここでは考慮しないこととした。また、 $\text{Na}^+$  ならびに  $\text{K}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  に関しては、ほとんどの場合にブランクとの差が小さく、変化が認められなかった。なお、 $\text{SO}_4^{2-}$  において減少が見られるものは、溶出した  $\text{Ca}^{2+}$  と反応し  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を生成して沈殿したためと思われる。また、*A.pullulans* を用いた劣化シミュレーション実験では  $\text{K}^+$  の溶出量が高くなった。これは、**Fig.5** に見られるように *A.pullulans* によるギ酸の代謝量が極めて高く、またギ酸カリウムの溶解度が極めて大きい (18℃において 331g/100g<sup>15)</sup>) ことから、セメントペーストからの  $\text{K}^+$  の溶解が選択的に進行したためと思われる。



**Fig.6** Calcium hydroxide and calcium carbonate contents of specimen immersed in culture medium



**Fig.7** Changes in types of calcium salts before and after simulation test

## (2) 供試体の分析結果

それぞれの微生物を用いたシミュレーション実験において、培養液中に浸漬した供試体表層部の  $\text{Ca(OH)}_2$  量ならびに  $\text{CaCO}_3$  量を **Fig.6** に示す。ただし、ここで  $\text{CaCO}_3$  量は等価な  $\text{Ca(OH)}_2$  量に換算した値として示している。

いずれの微生物を用いたシミュレーション実験においても、 $\text{Ca(OH)}_2$  量と  $\text{CaCO}_3$  量との和が増加している。**Fig.1** に見られるように、供試体から  $\text{Ca}^{2+}$  が溶出しているにもかかわらず  $\text{Ca(OH)}_2$  量と  $\text{CaCO}_3$  量との和が増加していることは、セメントの水和によって生成された  $\text{Ca(OH)}_2$  以外のカルシウム水和物もまた炭酸化によって  $\text{CaCO}_3$  に分解していることを示している。 $\text{CaCO}_3$  量の増加分のうち、 $\text{Ca(OH)}_2$  量の減少分を差し引いた残りが、 $\text{Ca(OH)}_2$  以外のカルシウム化合物の炭酸化によるものとして、セメント硬化体に含まれるカルシウム化合物の組成変化について計算した結果が **Fig.7** である。ただし、 $\text{Ca(OH)}_2$  及び  $\text{CaCO}_3$  以外のカルシウム化合物の中には、未水和セ

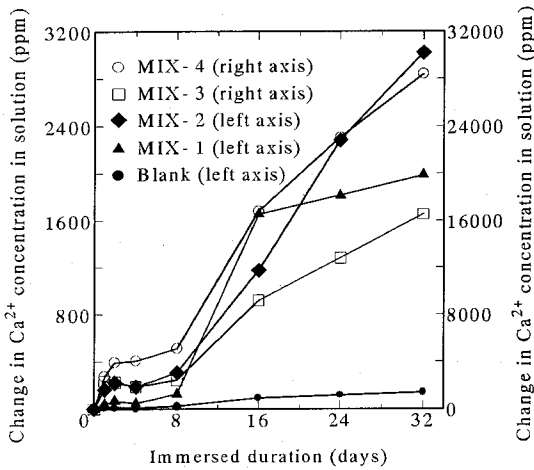


Fig.8 Change in calcium ion concentration in synthesized solutions (MIX-1, MIX-2, MIX-3 and MIX-4)

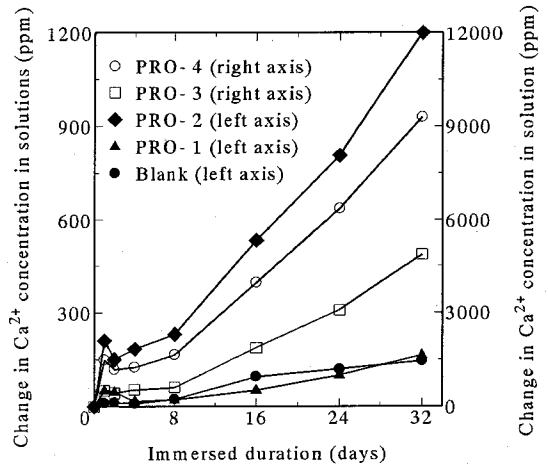


Fig.10 Change in calcium ion concentration in synthesized solution (PRO-1, PRO-2, PRO-3 and PRO-4)

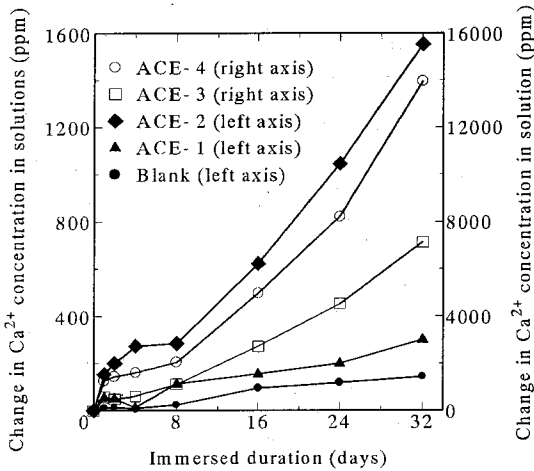


Fig.9 Change in calcium ion concentration in synthesized solution (ACE-1, ACE-2, ACE-3 and ACE-4)

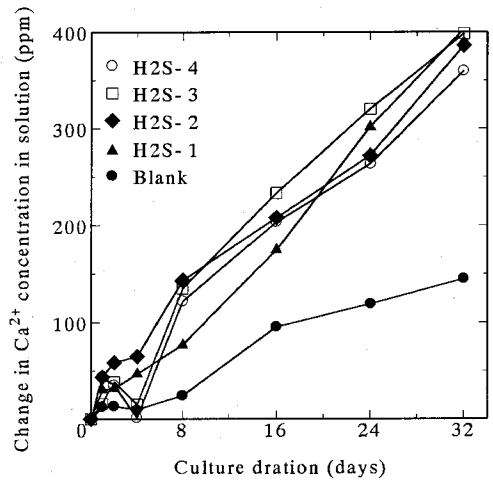


Fig.11 Change in calcium ion concentration in synthesized solution (H<sub>2</sub>S-1, H<sub>2</sub>S-2, H<sub>2</sub>S-3 and H<sub>2</sub>S-4)

メント分を含んでおり、培養液中に溶出した  $\text{Ca}^{2+}$  はセメントの全カルシウムから除外している。この図から、シミュレーション実験前後において、セメントに含まれるカルシウム化合物の組織が炭酸化により大きく変化していることがわかる。

なお、粉末 X 線回折試験により同定された鉱物は、いずれの劣化シミュレーション実験による供試体においても、未水和セメント、portlandite、calcite ならびに ettringite のみであった。

#### 4. 合成溶液による劣化促進実験結果

MIX-1~MIX-4, ACE-1~ACE-4, PRO-1~PRO-4 及び H<sub>2</sub>S-1~H<sub>2</sub>S-4 のそれぞれに供試体浸漬後の、溶

液中の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度の経時変化をそれぞれ Fig.8, Fig.9, Fig.10 及び Fig.11 に示す。MIX, ACE 及び PRO のシリーズにおいては、いずれも  $\text{Ca}^{2+}$  の溶出量はほぼ溶液の濃度に比例している。また、H<sub>2</sub>S のシリーズでは、いずれの濃度における  $\text{Ca}^{2+}$  濃度の経時変化もほぼ等しくなった。硫化水素の解離定数<sup>16)</sup>

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 0.9 \times 10^{-7} \quad (1a)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 0.12 \times 10^{-14} \quad (1b)$$

より、水溶液の pH による H<sub>2</sub>S の存在比率を計算し示したのが、Fig.12 である。いずれの濃度を用いた合成溶液においても、浸漬 1 日後には pH が 11.5 以上に達しており、溶液中の H<sub>2</sub>S はすべて H<sup>+</sup>ならびに

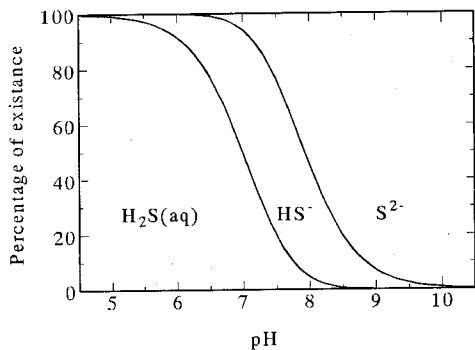


Fig.12 Percentage of existence of H<sub>2</sub>S in water having various pH

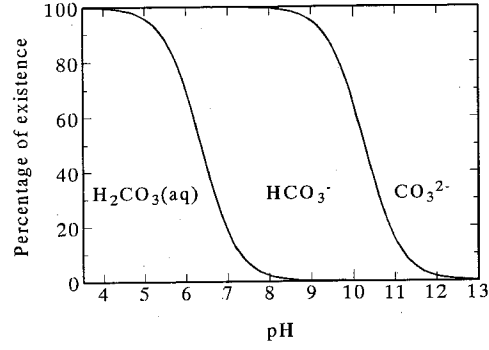


Fig.14 Percentage of existence of H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in water having various pH

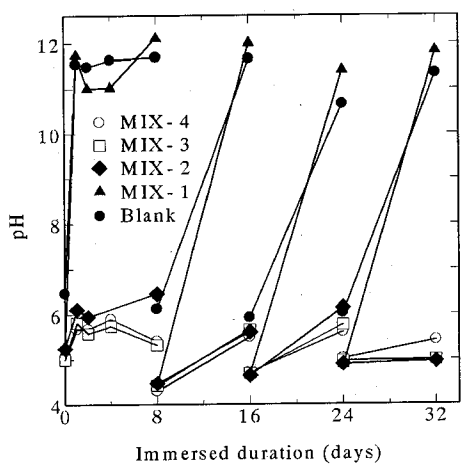


Fig.13 Value of pH in synthesized solution (MIX-1, MIX-2, MIX-3 and MIX-4)

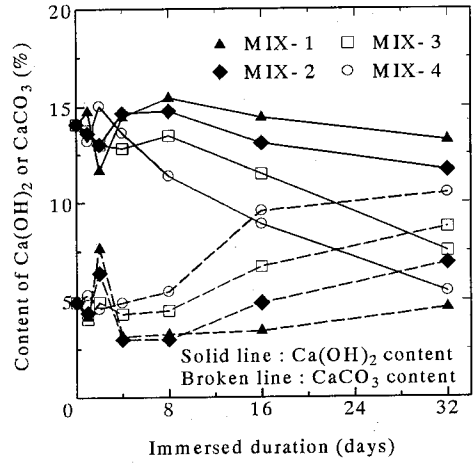


Fig.15 Change in calcium content in immersed specimen (MIX-1, MIX-2, MIX-3 and MIX-4)

S<sup>2-</sup>になっているものと考えられ、CaSが難溶であるためCa<sup>2+</sup>の溶出が進行しなかったものと思われる。

Fig.9とFig.10に示された結果の和は、Fig.8に示された結果よりも若干小さくなっているが、上記のことから、この差は硫化水素によってもたらされたものではなく、またさらに粉末X線回折試験の結果から供試体表層部に gypsum 等の硫酸塩は認められなかったことから、炭酸によってもたらされたものと思われる。MIX-1~MIX-4に供試体浸漬後の、溶液中のpHの経時変化を示したのがFig.13であるが、MIX-1では浸漬1日後よりpHが11前後にまで上昇しており、MIX-2~MIX-4ではpHが5~6の弱酸性の状態となっている。前述した硫化水素と同様にして、炭酸の解離定数<sup>17)</sup>

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.4 \times 10^{-7} \quad (2a)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5.62 \times 10^{-11} \quad (2b)$$

を用いて、水溶液のpHによるH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の存在比率を

計算し示したのがFig.14である。この図よりpHが5から6にかけての範囲では、10~30%が可溶性のカルシウム塩を生成するHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の状態にあり、MIX-2~MIX-4ではこれによってCa<sup>2+</sup>の溶出が進行したのと考えられる。一方、MIX-1では、浸漬1日における急激なpHの変化により供試体からのCa<sup>2+</sup>の溶出とともにCaCO<sub>3</sub>の沈積が生じ、またその後若干のpH低下によりHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>が増加したために供試体からCa<sup>2+</sup>の溶出が進行したのと思われる。

一方、MIX-1~MIX-4、ACE-1~ACE-4及びPRO-1~PRO-4に浸漬した供試体表層部のCa(OH)<sub>2</sub>量ならびにCaCO<sub>3</sub>量の経時変化について示したのが、それぞれFig.15、Fig.16及びFig.17である。高濃度の有機酸が含まれている場合にCa(OH)<sub>2</sub>量の減少は著しく、特にその傾向はMIX-3ならびにMIX-4において顕著となっている。なお、CaCO<sub>3</sub>量の上昇は、供試体内部においてCaCO<sub>3</sub>が生成されていることを示すものではなく、示差熱・熱重量分析における温度上昇過程において試料に含まれているカルボン酸の

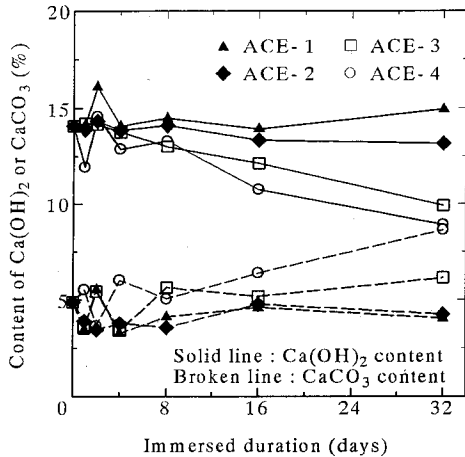


Fig.16 Change in calcium content in immersed specimen (ACE-1, ACE-2, ACE-3 and ACE-4)

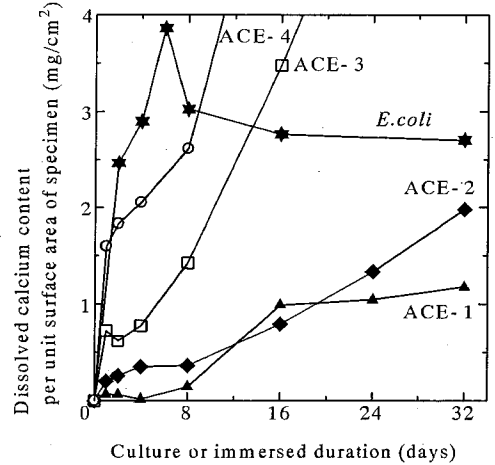


Fig.18 Comparison of dissolved calcium content between simulation tests and acceleration tests

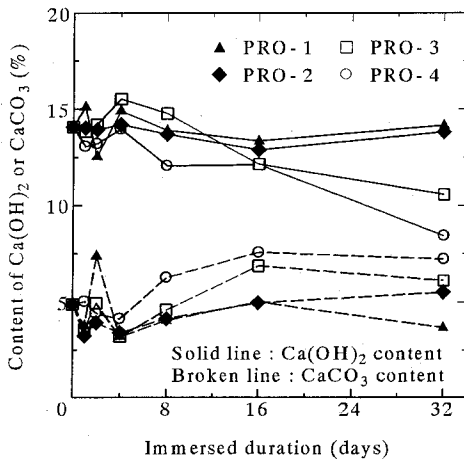


Fig.17 Change in calcium content in immersed specimen (PRO-1, PRO-2, PRO-3 and PRO-4)

熱分解が生じ、 $\text{CaCO}_3$ が生成されたためと思われる。この点に関しては、ACE-4に浸漬した供試体表層部の粉末 X 線回折試験結果において、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の存在を確認している。

### 5. 劣化過程における有機酸及び炭酸の役割

*E.coli*では有機酸として酢酸が代謝されているため、*E.coli*を用いたシミュレーション実験結果ならびに酢酸溶液を用いた劣化促進実験結果について比較検討を行う。劣化シミュレーション実験ならびに合成溶液による劣化促進実験では、使用した供試体の配合及び寸法、実験に使用した容器のサイズが異なるため、Fig.1及びFig.9に示される $\text{Ca}^{2+}$ 溶出量を直接比較することはできない。 $\text{Ca}^{2+}$ の溶出は供試体

表面から生じるため、それぞれの実験において、供試体の単位表面積当たりから溶出した $\text{Ca}^{2+}$ 量として表し直したのがFig.18である。前述のように、*E.coli*を用いた劣化シミュレーション実験における $\text{Ca}^{2+}$ 溶出量の減少している部分は、*E.coli*がすでに対数増殖期ではなく静止期あるいは死滅期に入っているものと考えられるため、*E.coli*が対数増殖期にある時期、すなわち培養日数が6日までの部分に着目して考察を行う。*E.coli*を用いた培養液における $\text{Ca}^{2+}$ 溶出量は極めて高く、ACE-4に浸漬した供試体からの $\text{Ca}^{2+}$ 溶出量を上回っている。さらに、ACE-4に浸漬した供試体の水セメント比は50%であり、*E.coli*を用いた劣化シミュレーション実験で使用した供試体の水セメント比よりも10%大きいことから、同一水セメント比において考えるとさらに $\text{Ca}^{2+}$ の溶出量は高くなると思われる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応によって水溶性の塩を生成する有機酸についてはコンクリートの浸食が激しいことは以前より知られており<sup>18)~21)</sup>、酢酸は「非常に激しい浸食」に次ぐ「かなり激しい浸食」に分類されている<sup>22)</sup>。合成溶液における有機酸濃度は極めて高いものとなっており、浸食の激しさは本実験においても確認されたが、劣化シミュレーション実験においてはそれらをさらに上回る $\text{Ca}^{2+}$ 溶出量となっていることから、両者の差を生じさせている部分が呼吸作用によって排出された $\text{CO}_3^{2-}$ の複合効果であると考えられる。

Fig.19は、*E.coli*を用いた劣化シミュレーション実験における培養液中の酢酸濃度の経時変化と酢酸溶液を用いた劣化促進実験における溶液中の酢酸濃度の経時変化を示したものである。なお、酢酸溶液を用いた劣化促進実験では浸漬後8日目に溶液の交換



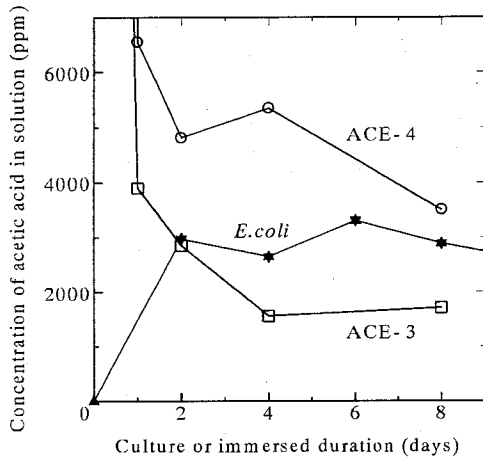


Fig. 19 Change in concentration of acetic acid in simulation test and acceleration test

を行っているため、グラフは8日目までの変化を示している。また、ここでは溶液中に存在する酢酸の総量が重要ではなく、供試体と接している部分の酢酸濃度が重要となるため、縦軸には濃度を取った。この結果から、*E. coli* を用いた劣化シミュレーション実験における培養液中では、ACE-3とACE-4の中間程度の酢酸濃度を有する状態、すなわちおよそ800~1000mmol/lの酢酸溶液に供試体を浸漬した状態が形成されていると考えられる。したがって、Fig. 18に示されたCa<sup>2+</sup>溶出量に関しては*E. coli*を用いた劣化シミュレーション実験ではACE-4の倍近い溶出量となっていることから、酢酸以外に起因する要因によってCa<sup>2+</sup>溶出量がほぼ倍程度となっていることとなる。この要因が、好気性微生物の呼吸作用によって排出される炭酸であると考えられる。炭酸が、徐々にではあるが、セメント硬化体中のほとんど全てのカルシウム化合物を分解することは、これまでも知られており<sup>23)</sup>、炭酸によって分解され生成したCaCO<sub>3</sub>が、カルシウム塩の溶解度の高い有機酸によって、細孔を通じて供試体の外部まで溶出していると考えられる。一方、*E. coli*を用いたシミュレーション実験における培養液中のpHの変化を示したのがFig. 20である。Fig. 20ならびにFig. 1より、*E. coli*の培養を開始した当初はpH=5.5の酸性側に向かうものの、供試体からのCa<sup>2+</sup>の溶出に伴って中性側に移行し、その後の対数増殖期においては、ほぼ中性の状態になっていることがわかる。中性付近の領域においては、Fig. 14から炭酸の存在状態としてHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>が卓越しており、カルシウム塩としては可溶性のCa(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>が生成されることになる。高濃度の炭酸の存在下における可溶性のCa(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の生成に

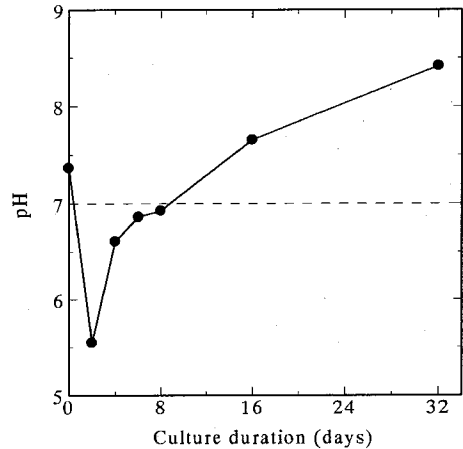


Fig. 20 Value of pH in culture medium in which *E. coli* was inoculated

伴うコンクリートの浸食は激しく<sup>24)</sup>、したがって、微生物の呼吸作用によって排出された炭酸は、セメント硬化体の分解の役割を果たしているのみならず、有機酸とともにセメント硬化体からのCa<sup>2+</sup>の溶出にも大きく寄与していることになる。

以上のことから、好気性微生物の代謝産物である有機酸ならびに呼吸作用によって排出される炭酸によって引き起こされるコンクリート劣化において、有機酸及び炭酸は劣化過程においてそれぞれ次のような作用を及ぼしていると考えられる。

- 1) セメント硬化体中のカルシウム塩に関して、有機酸がCa(OH)<sub>2</sub>の分解、炭酸がCa(OH)<sub>2</sub>を含む全てのカルシウム化合物の分解を行っている。
- 2) カルシウム塩の炭酸化に伴い細孔に沈積したCaCO<sub>3</sub>は、有機酸が溶解しているが、細孔溶液のpHの低下に伴って炭酸の寄与が大きくなっていく。
- 3) セメント硬化体からのカルシウムの溶出は、その大半を有機酸が担っており、細孔内のpHによって、炭酸が寄与してくる。

したがって、有機酸は劣化過程における分解、溶解、溶出の全ての面において大きく関与し、炭酸は分解過程における寄与が大きく、劣化を促進する役割を果たしていると考えられる。

本研究では、好気性微生物として一般細菌ならびに糸状菌を取り上げ、これらの微生物が代謝する有機酸ならびに呼吸作用によって排出する炭酸によって引き起こされる劣化において、それぞれの弱酸が劣化に及ぼす影響について考察を行った。本研究は

劣化機構を明らかとすることに主眼をおいているため、微生物培養時の培養液の濃度を非常に高くし、また合成溶液を用いた実験においても非常に高濃度の有機酸溶液を使用している。したがって、本研究の結果を実環境にそのまま反映させることは困難であると思われる。ただし、微生物の種類は無限といっても過言でないほどに存在し、地域や場所によって生息する種類が異なること、また同一の場所であってもその場所の酸素や栄養分の供給状態ならびに栄養分の種類が異なれば生息する微生物の種類や活性が異なることなどを考え合わせると、実験室レベルにおける評価を実環境に対応づけることそのものが非常に困難であると言わざるを得ない。

これらのことから、多種の微生物が混在する場合に生じるコンクリート劣化より、それぞれの微生物が同程度に劣化を引き起こしているのか、あるいは劣化を主に引き起こす優勢種が存在するのかを明らかとし、コンクリート劣化に関与する微生物の種類の間からの特定を行っていくとともに、コンクリートを取り巻く環境の酸素や栄養分の供給状態と微生物活性すなわち微生物の代謝量との関係を明らかとしていくことが今後必要になっていくものと考えられる。

## 6. 結 論

本研究では、好気性微生物の代謝産物である有機酸ならびに呼吸作用によって排出される炭酸によって引き起こされるコンクリート劣化において、好気性微生物を用いた劣化シミュレーション実験ならびに有機酸の合成溶液を用いた劣化促進実験を通じて、劣化における有機酸ならびに炭酸の果たす役割について検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 好気性微生物の代謝産物である有機酸は、セメント硬化体のカルシウム化合物の分解、細孔中の炭酸カルシウムの溶解ならびにセメント硬化体からのカルシウムの溶出における全ての劣化過程において大きく関与している。
- (2) 好気性微生物の呼吸作用によって排出される炭酸は、セメント硬化体のカルシウム化合物の分解に大きく関与しており、溶解・溶出過程では、細孔溶液のpHによって寄与している。
- (3) 好気性微生物から代謝される有機酸濃度によって引き起こされる劣化は、呼吸作用によって排出される炭酸の効果が複合された劣化の半分程度であり、炭酸が劣化を促進する役割

を果たしている。

謝辞：本研究の一部は、平成5年度セメント協会研究奨励金、平成6年度文部省科学研究費補助金（奨励研究（A）課題番号06750497）及び平成6年度前田記念工学振興財団研究助成金により行ったものである。また、本研究を実施するにあたり、合成溶液による劣化促進実験では、当時広島大学学部生（現在、鹿島建設㈱）原田正也氏に協力をいただき、フレイム光度法、原子吸光光度法ならびにイオンクロマトアナライザーによる分析において、東京大学生産技術研究所第5部魚本研究室の御協力をいただきました。ここに記して深謝いたします。

## 参考文献

- 1) 寺西修治, 河合研至, 森永力, 田澤栄一: 微生物が関与した地下コンクリート構造物の劣化事例, 土木学会第46回年次学術講演会講演概要集, 第V部門, pp.302~303, 1991.
- 2) 寺西修治, 河合研至, 森永力, 学園昭人: コンクリートの劣化に及ぼす微生物の影響, セメント・コンクリート論文集, No.46, pp.534~539, 1991.
- 3) 河合研至, 寺西修治, 森永力, 田澤栄一: 好気性細菌によって引き起こされるコンクリートの劣化, 土木学会論文集, No.478/V-21, pp.125~131, 1993.
- 4) Tazawa,E., Morinaga,T. and Kawai,K.: Deterioration of Concrete Derived from Metabolites of Microorganisms, *Proceedings of 3rd CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete*, ACI SP-145, pp.1087~1097, 1994.
- 5) Kawai,K., Teranishi,S., Morinaga,T. and Tazawa,E.: Concrete Deterioration Caused by Aerobic Bacteria, *Concrete Library of JSCE*, No.24, pp.127~139, 1994.
- 6) 野中資博, 森忠洋, 服部九二郎: モルタルの微生物腐食について, 農業土木学会論文集, 146, pp.79~84, 1990.
- 7) 中本至, 谷戸善彦: 下水処理場におけるコンクリートの劣化に関する調査研究, 土木学会論文集, No.403/VI-10, pp.111~120, 1989.
- 8) 森忠洋: コンクリート構造物の微生物腐食, 用水と排水, Vol.31, No.5, pp.3~8, 1989.
- 9) Noriega,R., Matsuo,T. and Kanaki,K.: Corrosion on Concrete Sewer Pipes - The Effect of H<sub>2</sub>S Concentration, Temperature and Inoculation, 土木学会第47回年次学術講演会講演概要集, 第II部門, pp.944~945, 1992.
- 10) 仕入豊和, 地濃茂雄, 橘高義典: コンクリート壁面の汚れ, セメント・コンクリート, No.461, pp.22~33, 1985.
- 11) 田澤栄一, 森永力, 河合研至: 好気性微生物の代謝する弱酸によるコンクリート劣化, セメント・コン

- クリート論文集, No.48, pp.642~647, 1994.
- 12) 田澤栄一, 森永力, 河合研至: 微生物の代謝産物がコンクリートに及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.522~527, 1993.
- 13) JIS K 0102 工場排水試験方法, pp.136~137, 日本規格協会, 1993.
- 14) 河合研至, 河野克哉, 森永力, 田澤栄一: 好気性微生物によるコンクリート劣化における有機酸の寄与, 第22回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集, pp.23~28, 1995.
- 15) 化学大辞典編集委員会編: 化学大辞典 2, p.706, 共立出版, 1981.
- 16) 化学大辞典編集委員会編: 化学大辞典 9, p.658, 共立出版, 1981.
- 17) 化学大辞典編集委員会編: 化学大辞典 5, p.718, 共立出版, 1981.
- 18) 笠井順一: セメント化学概論(その6), コンクリート工学, Vol.22, No.5, pp.60~66, 1984.
- 19) 東京大学工学部建築学科岸谷研究室: コンクリートの耐化学薬品性, セメント・コンクリート, No.308, pp.31~38, 1972.
- 20) 大浜嘉彦, 中茎義和: 小野田 CX モルタルの耐薬品性-小野田 CX-A, CX-Cl, CX-H モルタルについて-, 小野田研究報告, 第14巻, 第4冊, 第54号, pp.234~249, 1962.
- 21) 大浜嘉彦, 会沢貞夫, 伊部博: 小野田 CX-B モルタルの強さ特性, 耐薬品性, 温度変化に対する抵抗性について, 小野田研究報告, 第15巻, 第4冊, 第58号, pp.206~216, 1962.
- 22) 岡田清, 六車熙編: 改訂新版コンクリート工学ハンドブック, pp.578~582, 朝倉書店, 1981.
- 23) 例えば,  
Babushkin, V.I., Matveyev, G.M. and Mchedlov-Petrosyan, O.P.: *Thermodynamics of Silicates*, Springer-Verlag, 1985.  
Suzuki, K., Nishikawa, T. and Ito, S.: Formation and Carbonation of C-S-H in Water, *Cement and Concrete Research*, Vol.15, No.2, pp.213-224, 1985.  
Rock, R. and Lukas, W.: Phasenänderung durch die nachträglich Einwirkung von Chlorid auf Hydrate des Systems  $C_3A-CaSO_4-Ca(OH)_2$ , *Zement-Kalk-Gips*, Nr.6, S.328-332, 1982.
- 24) 田澤栄一, 金子誠二, 坂本全布, 安伸二: 酸素活性汚泥法施設に用いたコンクリートの表面劣化, セメント技術年報, 37, pp.374~377, 1983.

(1995. 12. 4 受付)

## EFFECTS OF ORGANIC AND CARBONIC ACIDS ON CONCRETE DETERIORATION CAUSED BY AEROBIC MICROORGANISMS

Kenji KAWAI, Katsuya KOHNO, Tsutomu MORINAGA and Ei-ichi TAZAWA

Biological degradation of concrete has been reported since before. Most of degradations were caused mainly by sulfur bacteria, and many researches regarding the anaerobic and aerobic sulfur bacteria have been carried out. But it was clarified that concrete deterioration was also caused by aerobic bacteria alone in the primary study. In this study, effects of metabolites of microorganisms on concrete deterioration were investigated with regard to aerobic universal bacteria and fungi, and it was found that organic and carbonic acids metabolized by these microorganisms caused concrete deterioration in the same degree as by aerobic sulfur bacteria. In this deterioration, organic acids decomposed and dissolved out calcium salts, while carbonic acid mainly decomposed cement hydration.