

セメント硬化体を用いた微生物劣化のシミュレーション

広島大学 正会員 河合 研至
 広島大学 森永 力
 (株)大広エンジニアリング 正会員 寺西 修治
 広島大学 学生員 〇原田 正也

1 まえがき

広島市内の太田川デルタ地帯に位置する地下埋設コンクリート構造物において、激しい劣化を生じていることが明らかとなった。周辺土壌及び地下水並びに劣化部分のコンクリートを分析した結果、微生物の代謝産物がコンクリートに劣化を及ぼしていると考えられ、周辺土壌並びに地下水より分離した微生物を用いてモルタルの劣化シミュレーションを行い、微生物の代謝産物によりコンクリートが劣化を受けることが明らかになった。そこで本研究では、前述の微生物の代謝産物に注目し、それらの増殖時期の代謝産物を分析し、主要成分を加えた溶液を調製し、その溶液を用いてセメント硬化体の劣化試験を行い、微生物の代謝産物がコンクリートの劣化に及ぼす影響について検討した。

2 実験概要

実験で用いた微生物は、土壌中から分離した硫化水素生成細菌である。この細菌を普通液体培地（肉エキス10g、ペプトン10g、グルコース10g、蒸留水1000ml）に接種し、対数増殖期並びに減衰増殖期における主要成分濃度を分析した。この分析結果と既往の研究から微生物の代謝産物の組成を定量化し、それらの組成を有する溶液を試薬を用いて調製した（以下これを混合液と記す）。溶液の成分を表-1に示す。さらに硫化水素のみを溶かした溶液、酢酸またはプロピオン酸のみを加えた溶液を調製すると共に、それぞれの濃度を100倍、50倍、ならびに10倍とした溶液も作成し、ブランクとして水道水を浸漬溶液に用いた。この溶液にセメント硬化体を浸漬して、0、1、2、4、8、16、32日目に溶液の採取と供試体の回収を行った。溶液の分析はカルシウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、硝酸イオン濃度、pH、溶存硫化水素濃度について行い、セメント硬化体は、表層部の組成分析並びに供試体の重量測定を行った。溶液交換は8日毎に行った。また、セメント硬化体は配合をW/C=50%のセメントペーストとし、 $\phi 2 \times 5$ cmの型枠に打設し材令1日で脱型後、水中養生（20℃）を28日間行い、 $\phi 2 \times 4$ cmに成形したものを用いている。

3 実験結果及び考察

混合液の濃度別並びに100倍濃度の溶液成分別の溶液からのカルシウム溶出量の経時変化をそれぞれ図-1並びに図-2に示す。図-1より、いずれ濃度の溶液においても、溶液中へのカルシウムの溶出量は浸漬日数の経過に伴い増加した。32日目付近に注目すると、酸の濃度が高くなるほどカルシウムの溶出量が大きくなる傾向があり、高濃度のものは、濃度比と溶出量の比がほぼ等しかった。また、100倍濃度の混合液では、セメント硬化体中のカルシウム量の20%近くが溶液中に溶出していた。また、1~8日目に注目すると、溶液交換後最初の数日で、カルシウムの溶出が頭打ちになり、溶液交換後再び溶出が増加していた。これは、ペースト中のカルシウムが溶液と反応し炭酸カルシウムや酢酸カルシウムの形で細孔に沈積してゆき、供

表-1 溶液内の成分（蒸留水1ℓあたり）

成分	量
酢酸	0.652ml
プロピオン酸	0.440ml
硫酸カリウム	23.14mg
硝酸カリウム	57.37mg
炭酸水素ナトリウム	480mg
硫化水素	約0.6mg

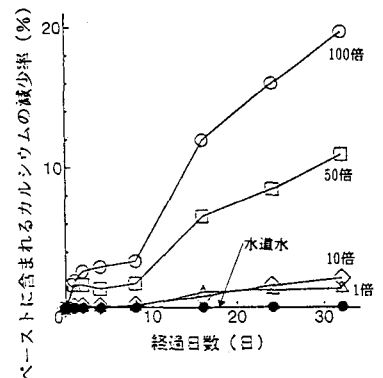


図-1 混合液のカルシウム溶出量の経時変化

試体内部への溶液の侵入が抑制され、溶液交換の際にこれらの沈積していた生成物が洗い流され再び反応が活発化したためと考えられる。また、図-2より硫化水素を含む溶液では、カルシウムの溶出がほとんど見られなかったが、酢酸並びにプロピオン酸の有機酸を含む溶液からは、多くのカルシウムの溶出が確認された。すなわち、劣化に及ぼす有機酸の寄与が非常に高いことを示している。

100倍濃度混合液に浸漬した供試体のTG-DTA結果を図-3に示す。ここで全カルシウム量とは、水酸化カルシウム量に炭酸カルシウム量を水酸化カルシウム量に換算して足し合わせたものである。カルシウムの溶出に伴い、全カルシウム量が減少すると共に、水酸化カルシウム量が減少し、炭酸カルシウム量が増加した。

酢酸100倍濃度溶液に浸漬した供試体のTG-DTA結果を図-4に、粉末X線回折の結果を図-5に示す。この溶液には炭酸塩は含まれていないにもかかわらず炭酸カルシウムが増加したが、示差熱分析の結果を見ると、350℃付近に発熱反応を示すブロードなピークが存在し、有機物の燃焼が確認されている。このことは粉末X線回折により確認された酢酸カルシウムが分析時の温度上昇過程において、アセトンと炭酸カルシウムに分解され、そこで生成されたアセトンが燃焼したためと思われる。

また、混合液各濃度の溶液に浸漬後32日間経過した供試体の粉末X線回折試験(図-6)において、二水石膏並びにエトリンガイトが確認できた。溶液が水酸化カルシウムの溶出によりアルカリ性になったため、二水石膏がエトリンガイトにまで変質したためと思われる。

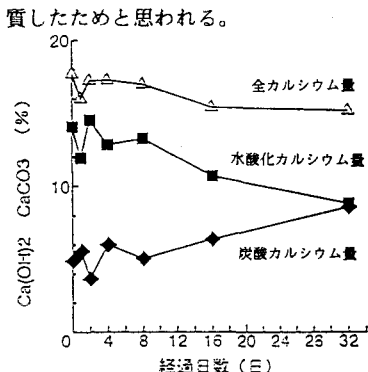


図-4 100倍濃度酢酸溶液TG-DTA結果

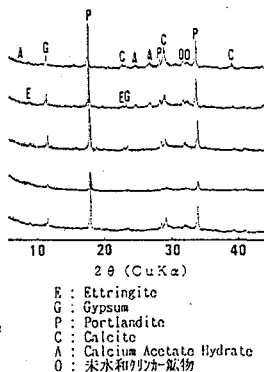


図-5 酢酸溶液の粉末X線回折の結果

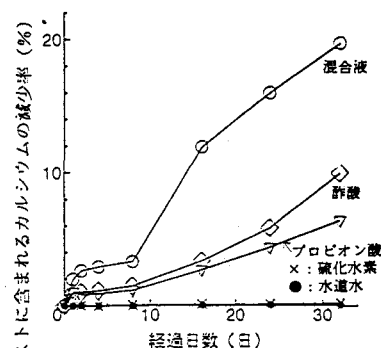


図-2 100倍濃度溶液成分別のカルシウム溶出量の経時変化

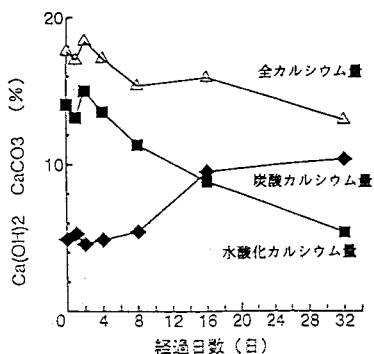


図-3 100倍濃度混合液TG-DTA結果

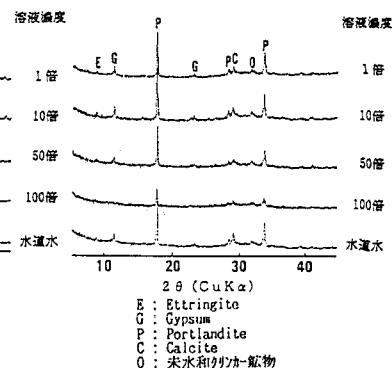


図-6 混合液の粉末X線回折の結果

4 まとめ

従来取り上げられているコンクリートの微生物腐食は偏性嫌気性細菌である硫酸塩還元細菌及び硫酸化細菌が主として問題とされているが、本実験において、好気的条件下で分離・培養を行った硫化水素生成細菌の代謝産物の主要成分を調製した溶液により、セメントペーストからカルシウムの溶出及び炭酸カルシウム、酢酸カルシウムの生成による劣化が認められた。一般の微生物の代謝産物、特に低級脂肪酸並びに呼吸作用により排出される二酸化炭素がコンクリートを劣化させる要因の一つであることを確認した。