

B-11 微小電極を用いたコンクリート表面に形成された生物膜内の硫酸塩還元反応の解析

八戸工業大学大学院 ○小山田 浩之、佐藤 久
北海道大学大学院 岡部 聡、伊藤 司

1.はじめに

下水道施設におけるコンクリート腐食現象は古くから知られており、その防止に関しては既に様々な研究がなされてきた。最も対象範囲が広く劣化速度も大きいのは硫酸の生成による腐食である¹⁾。一般に有機物質を高濃度に含んでいる下水は嫌気状態になりやすく、嫌気状態となった下水中では硫化水素($\text{T-H}_2\text{S}$)が発生する。発生した硫化水素は気相中に放散し、下水管表面の結露水中で酸化され硫酸が生じる。酸はコンクリート中の成分と反応しコンクリートは劣化する。この様にコンクリート腐食は $\text{T-H}_2\text{S}$ の生成という嫌気反応と、その酸化という好気反応が連続的に生ずる現象である。

このように硫黄化合物が関与する下水道施設のコンクリート腐食に関しては多くの知見が得られているにもかかわらず、未だ完全に防止するには至っていない。この理由として、 $\text{T-H}_2\text{S}$ の生成および酸化反応が生物膜内や結露水中という微小空間で生ずる事、 $\text{T-H}_2\text{S}$ が非常に酸化されやすい物質であるためにその挙動を把握することが非常に難しい事、等が考えられる。そのため、コンクリート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の硫酸塩還元反応および硫黄酸化反応に関しては未知の部分が多い。

そこで本研究では、コンクリート腐食現象を解明するための基礎的実験として、コンクリート腐食現象が進行している下水道施設内に形成された生物膜内の硫酸塩還元反応および硫黄酸化反応が生ずる領域を解析する事、および生物膜内の ORP 分布がこれら反応領域の分布に及ぼす影響を検討する事、を目的とした。厚さ数 mm の生物膜内で生ずる反応を解析するため各種微小電極を作製し用いた。

2.実験方法

2-1.生物膜試料・・・本研究では下水処理場内の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 下流に位置し、汚泥濃縮槽の上澄み水が流入する。マンホール内では下水管が T 字に接続されており下水は激しくかく拌される。下水の流入は間欠的であり最大水深は約 10cm である。また、マンホールの蓋には穴が空いており、マンホール内に空気が流入している。このマンホール内に高さ 16cm、幅 4cm、奥行き 4cm のコンクリート供試体を 3 本縦に並べて固定した。経日的に下水水質、気相中 $\text{T-H}_2\text{S}$ 濃度、生物膜内単体硫黄濃度を測定した。

2-2.微小電極を用いた生物膜内各種濃度分布の測定・・・コンクリート表面に生物膜が形成された後、生物膜の形状を崩さぬようにコンクリート供試体を採取し、直ちに実験室に持ち帰り各種微小電極を用いて生物膜内の基質濃度分布を測定した。使用した微小電極はクラークタイプ O_2 微小電極、クラークタイプ H_2S 微小電極、LIX 型 pH 微小電極、および ORP 微小電極である。硫酸塩還元反応を解析する場合には、微小電極測定用培地(組成(mM)) : $\text{MgCl}_2(0.45)$ 、 $\text{CaCl}_2(0.04)$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}(1.52)$ 、 $\text{MgSO}_4(1)$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4(4.6)$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4(3.7)$ 、乳酸(0.09)、酢酸 Na(0.12)、YEAST EXTRACT(20mg/L)、および微量栄養成分、 $\text{pH}=7.0$ を約 4L の容器に満たし、 O_2 濃度を約 $0\mu\text{M}$ に調整した後、採取したコンクリート供試体を容器内に設置した。生物膜を約 2 時間馴養した後、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、各種基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に約 5cm/s の流速を与えた。硫黄酸化反応を解析する場合には、微小電極測定用培地(組成(mM)) : $\text{MgCl}_2(0.45)$ 、 $\text{CaCl}_2(0.04)$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}(1)$ 、 $\text{NaCl}(1)$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4(0.1)$ 、 $\text{NaHCO}_3(0.1)$ 、EDTA(0.27)、および微量栄養成分、 $\text{pH}=7.0$ を約 4L の容器に満たし、 O_2 濃度を約 $60\mu\text{M}$ 、 $\text{T-H}_2\text{S}$ 濃度を約 $20\mu\text{M}$ に調整した後、生物膜内の各種基質濃度分布を測定した。

3.結果と考察

3-1.生物膜試料・・・解析に用いた生物膜を採取した期間(4月～8月)におけるマンホール内の下水水質(平均濃度±標準偏差)は、 $O_2=2.3\pm0.7\text{mg/L}$ 、 $\text{pH}=6.9\pm0.1$ 、水温 $=19.6\pm1.5^\circ\text{C}$ 、 $\text{NH}_4^+=48.2\pm16.4\text{mg-N/L}$ 、 $\text{NO}_3^-=0.1\pm0.1\text{mg-N/L}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}=5.8\pm4.3\text{mg-S/L}$ 、 $\text{T-H}_2\text{S}=6.9\pm2.7\text{mg/L}$ 、 $\text{COD}=217.0\pm47.8\text{mg/L}$ 、 $\text{DOC}=144.3\pm60.7\text{mg/L}$ 、 $\text{ORP}=9.0\pm25.5\text{mV}$ であった。気相部の H_2S 濃度は0ppmから62ppm以上まで周期的に変動した。マンホールの底から高さ18cmの間のコンクリート供試体表面に形成された生物膜は黒緑色を呈しゲル状であった。高さ18cm～30cmの間に形成された生物膜は深層がゲル状で表層は白く糸状であった。糸状の生物膜の長さは3cm～4cmであった。これら生物膜が付着していた部分のコンクリート表面は黒色を呈していた。これに対し、マンホールの底から高さ30cm～48cmの領域のコンクリート表面には生物膜は観察されず、コンクリート表面は白い付着物で覆われていた。この付着物は触れると剥離した。以上に記したコンクリート表面の観察結果から、マンホール内のコンクリート表面には生物膜が形成される事、生物膜の形状は主にゲル状および白色糸状の二種類に分類できる事、上部には生物膜は形成されない事、が明らかとなった。白色糸状性生物膜から単体硫黄が検出されたことから、この部分に生息する微生物が硫黄の酸化に関与している事が示唆された。また、見た目には生物膜が付着していない高さ約30cm以上のコンクリートにおいてのみ腐食が進行していることが分かった。

3-2.生物膜内の硫酸塩還元反応・・・図-1にマンホールの底から高さ22cmの地点に形成された生物膜内の $\text{T-H}_2\text{S}$ 濃度、ORP、およびpH分布を示した。生物膜の表面から600 μm の領域は白色糸状、深さ600 μm ～900 μm の領域はゲル状であった。 $\text{T-H}_2\text{S}$ 濃度は表面から約600 μm の領域では約5 μM 以下であり、深さ約600 μm の地点から増大した。ORPは培地中から深さ約600 μm の地点まではさほど変化しなかったものの、 $\text{T-H}_2\text{S}$ 濃度が増大した深さ約600 μm の地点から低下した。

以上のことから、生物膜内において硫酸塩還元反応は主に深層のゲル状の領域において生じ、表層の白色糸状の領域では生じない事が明らかとなった。下水中に含まれている $\text{T-H}_2\text{S}$ に加えてこれら生物膜内で発生した $\text{T-H}_2\text{S}$ もコンクリートの腐食に関与していると考えられる。また、硫酸塩還元反応が生ずる領域はORPが低い領域と一致した。この結果と同様に、生物膜内の硫酸塩還元反応がORP=約-100mV以下の条件で生じた事が報告されている²⁾。これらの結果は生物膜内のORPを高める事により生物膜内の硫酸塩還元反応を抑制できる事を示唆している。

3-3.生物膜内の硫黄酸化反応・・・図-2にマンホールの底から高さ13cmの地点に形成された生物膜内の O_2 濃度、 $\text{T-H}_2\text{S}$ 濃度、ORP、およびpH分布を示した。生物膜の表面から約2000 μm の領域は白色糸状であった。 $\text{T-H}_2\text{S}$ 酸化反応を解析するため培地中に $\text{T-H}_2\text{S}$ を添加した。 O_2 は白色糸状の領域全体に浸入した。 $\text{T-H}_2\text{S}$ は深さ約500 μm の地点において枯渇しそれ以後には検出されなかった。pHは培地中で約7であり深さ約1700 μm の地点では約6.5に低下した。ORPは培地中において約120mVであり生物膜内でも同程度であった。

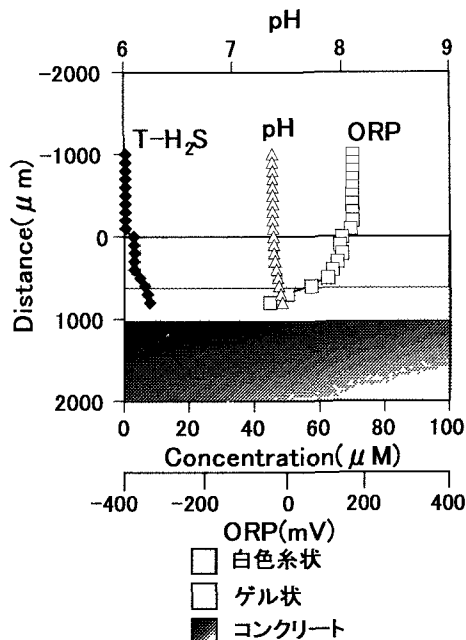


図-1.マンホールの底から高さ22cmの地点に形成された生物膜内の $\text{T-H}_2\text{S}$ 濃度、ORP、およびpH分布

図-3にマンホールの底から高さ約1cmの地点に形成された生物膜内の O_2 濃度、 $T-H_2S$ 濃度、ORP、およびpH分布を示した。生物膜の厚さは約2000 μm 程度で全体的にゲル状であり白色糸状の領域は観察されなかった。 O_2 濃度は培地中において約60 μM であり深さ約400 μm の地点で枯渇した。 $T-H_2S$ 濃度は培地中で約25 μM であり、生物膜表面付近から減少し、深さ約100 μm の地点で約5 μM まで減少したものの、それ以深では増大した。

以上のことから、生物膜内のゲル状の領域に比べ白色糸状の領域は O_2 浸入深さが大きい事、このため、生物膜内において $T-H_2S$ 酸化反応は主に白色糸状の領域において生じる事が明らかとなった。白色糸状の領域においてpHが低下したことから、 $T-H_2S$ が酸化され酸が生成されていると考えられる。一方、表層に白色糸状の領域が観察されなかった生物膜においては、表面付近でのみ $T-H_2S$ 酸化反応が生じ、表面直下の領域においては硫酸塩還元反応が生じた。本研究においてはコンクリート腐食が顕著であった領域の $T-H_2S$ 酸化反応およびpH低下現象は解析できなかったため今後の課題である。

4.まとめ

本研究では下水道施設におけるコンクリート腐食現象を解明するため、各種微小電極を用いて下水道施設内に設置したコンクリートの表面に形成された生物膜内の硫酸塩還元反応、および硫化水素酸化反応を解析した。コンクリート設置地点の下水中および気相中に硫化水素が検出された。マンホール内に設置した高さ48cmのコンクリート供試体表面には生物膜が形成された。生物膜の形状はゲル状および白色糸状の二種類に分類できた。高さ約30cm以上の領域には生物膜は形成されず、白い付着物で覆われており、コンクリート腐食が進行している様子が観察できた。コンクリートの表面に形成された生物膜内において、硫酸塩還元反応は主に深層のゲル状の領域において生じ、表層の白色糸状の領域では生じない事が明らかとなった。硫酸塩還元反応が生ずる領域はORPが低い領域と一致した。硫酸酸化反応は主に表層の白色糸状の領域において生じ、ゲル状の領域では O_2 が浸入しないためにさほど生じない事が明らかとなった。

参考文献

- 1) 日本下水道事業団 (2001) 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—硫酸によるコンクリート腐食の機構と総合的対策の方針—月刊水、32-40.
- 2) Bishop P. L. and Yu Y. (1999) A microelectrode study of redox potential change in biofilms. *Wat. Sci. tech.*, 39(7), 179-185.

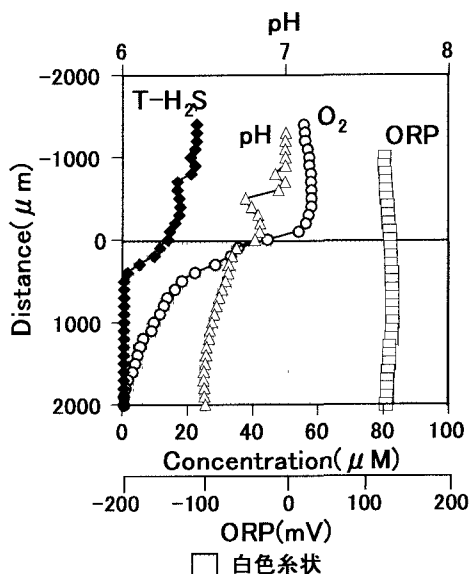


図-2.マンホールの底から高さ13cmの地点に形成された生物膜内の O_2 濃度、 $T-H_2S$ 濃度、ORP、およびpH分布

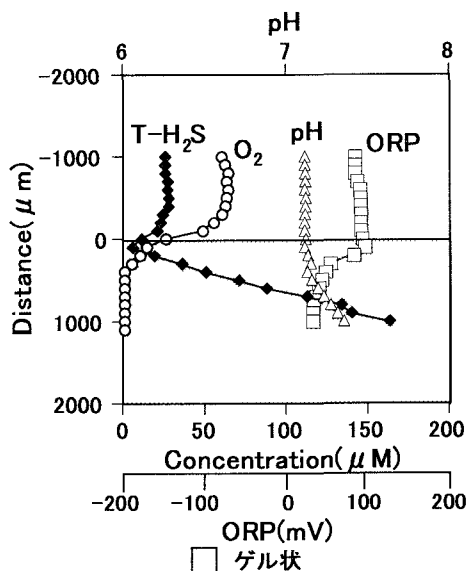


図-3.マンホールの底から高さ1cmの地点に形成された生物膜内の O_2 濃度、 $T-H_2S$ 濃度、ORP、およびpH分布