

電子放出菌と導電性下水管による 戦略的な下水道の長寿命化に関する研究

山口大学工学部循環環境工学科 教授 今井 剛

概要：

本研究の目的は、導電性コンクリートを用いた下水管内の硫化水素を抑制する技術を開発することである。本研究の結果、導電性コンクリートを用いることにより水中の硫化水素を大幅に抑制できることがわかった。そしてその抑制効果は66日間の実験期間中持続した。また、導電性コンクリートでは実験後の汚泥堆積物に元素硫黄が含まれており、硫化水素から元素硫黄への酸化反応が確認できた。つまり、導電性コンクリート壁内に電子の伝達経路が形成され、嫌気的環境にありながらも水面近傍に存在する酸素を電子受容体として利用して硫化水素を酸化・抑制できることがわかった。したがって、本研究が下水道施設の戦略的な長寿命化の一助となりえることが示されたと考えられる。今後は、硫化水素発生抑制の再現性の確認とより長期にわたる実地試験の実施、硫化水素の抑制メカニズムのさらなる解明を行う。

キーワード：電子放出菌、硫化水素、導電性下水管、下水道の長寿命化

1. はじめに

今後、耐用年数を迎える下水道施設が急速に増加するため、地方公共団体は既存の下水管路の維持管理や更新計画を策定する必要に迫られている。現在、下水管路の維持管理における問題の一つとして、下水管内で発生する硫化水素に起因するコンクリートの腐食が挙げられる。硫化水素は汚泥堆積物中に生息する硫酸塩還元菌の作用により生成するが、生成した硫化水素は管内の気相部へ放散され後に硫酸へと変換されて、コンクリート強度への悪影響を及ぼす(図1)。そのため、硫化水素の発生を抑制する技術の開発が強く望まれている。現在では、硫化水素の発生抑制手法として薬剤添加や曝気などが行われているが、継続的な維持管理コストが必要という問題点がある。本研究の目的は、維持管理コスト・耐久性の両観点からライフサイクルコストの低減に資する導電性下水管の開発を行うとともに、電子放出菌の集積方法を解明して下水管内に電子放出菌を増殖・定着させ、下水管内での硫化水素の発生抑制を可能とすることである。さらに、硫化水素の抑制について、(a)導電性炭素による硫化水素の吸着、(b)導電性炭素に吸着された硫化水素の化学的酸化、(c)電子放出菌¹⁾による硫化水素の生物学的酸化の3つの可能性を想定し、導電性コンクリートによる硫化水素の抑制メカニズムの解明を試みた(図2)。これにより、更新コストを抑え、維持管理コストが低くかつ高耐久な下水管

路施設の構築を目指す。本研究により、重要な社会資本の1つである下水管路施設の老朽化に備えた、その効率的かつ適切な更新・維持管理手法が実現でき、もって下水道施設の戦略的な長寿命化に資することが本研究の意義である。

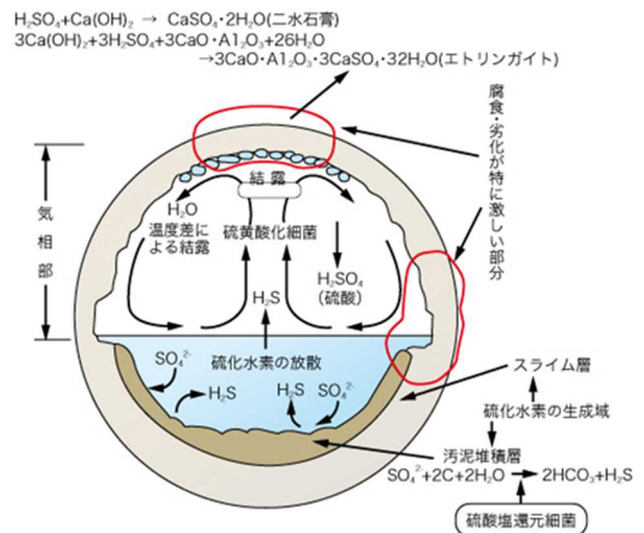


図1 下水管の腐食機構の概念図

2. 実験装置及び方法

本研究で使用したコンクリートは普通ポルトランド

セメントと無定形炭素を導電性物質として含むサンアース MC5（株）サンコーシャ製）である（以後、サンアースと略記する）。そして、これらの2種類の供試体を用いて、板状型（アノード:150×100×50 mm, カソード:100×100×50 mm）とコップ型（内幅 123×123 mm, 高さ 155 mm）の2種類の供試体を作製した。本実験では模擬生物膜として宇部市東部浄化センターから採取した余剰汚泥と消化汚泥を体積百分率1:1で混合した汚泥（表1）を使用した。以下の(2)～(4)で用いた人工排水は、アスコルビン酸を必要最小量添加することで、脱塩素処理した水道水を用いて文献²⁾で用いられている組成となるように試薬を混合して調製した。

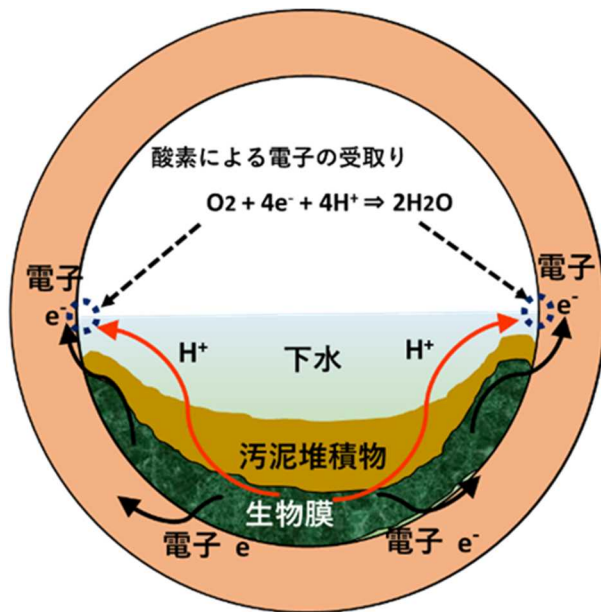


図2 導電性下水管を用いた硫化水素抑制の図

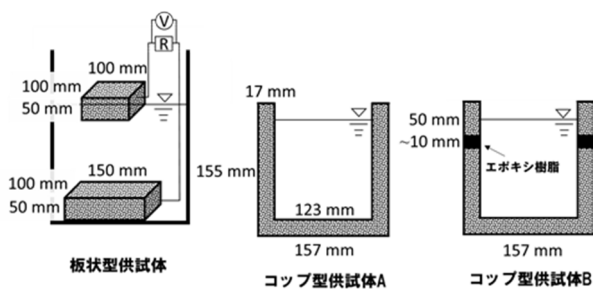


図3 使用した3種類の形状の供試体

表1 使用した汚泥のSSおよびVSSの濃度

混合汚泥	余剰汚泥		消化汚泥	
	SS [mg/L]	VSS [mg/L]	SS [mg/L]	VSS [mg/L]
#1	1560	1200	10200	8600
#2	2980	2300	31800	14200
#3	5700	4700	11800	8600

(1) コップ型供試体Aを用いた硫化水素吸着実験

図3に示すコップ型供試体Aを用いたこの実験の目的は、導電性コンクリートに含まれる導電性炭素による硫化水素の吸着性能を評価することである。窒素曝気により溶存酸素濃度を0.1 mg/L以下に調整した1.4 Lの蒸留水をコップ型供試体A（図3）へ入れ、硫化ナトリウム水溶液を少量添加し、硫化物イオン濃度をおよそ10 mgS/Lになるように調整した。そして、必要に応じて塩酸水溶液（1N）を添加することによりpHを7.0±0.1の範囲に保ちながら、硫化物濃度の経時変化を調べた。硫化水素はpHの変化により揮発するため、実験期間中はコップ型供試体Aをプラスチックフィルムで覆うことにより、水面からの硫化水素の揮発およびその酸化を防止した。

(2) 板状型供試体を用いた電圧測定実験

図3に示す板状型供試体を用いたこの実験の目的は、(b)および(c)に記述した化学的あるいは生物学的な硫化水素の酸化に必要となる水表面近傍の酸素への電子の伝達経路が導電性コンクリートにより形成されることを確認することである。ポリプロピレン製のコンテナの底部に非導電性の普通ポルトランドセメントあるいはサンアース（導電性コンクリート）で作製した供試体を置き、混合汚泥 #1（混合体積比:50 % Vol）（表1参照）を0.8 L入れることでアノード（図3:板状型供試体下層部）を完全に汚泥で覆った。その後、人工排水（表2）を3.2 L入れ、さらに約3 cmが人工排水に浸かり約2 cmが空気と接触するようにカソード（図3:板状型供試体上層部）を設置した。そして、アノードとカソードを100 Ωの外部抵抗を介して接続し、閉回路の抵抗区間の電圧をデータロガー（グラフテック（株）、midi LOGGER GL240）で測定した。

(3) コップ型供試体Aを用いた硫化水素の発生抑制実験（66日間）

コップ型供試体A（図3）を用いたこの実験の目的は、サンアース（導電性コンクリート）を用いることにより硫化水素が抑制できることを実証することである。コップ型供試体Aに混合汚泥 #2（混合体積比:50 % Vol）（表1参照）を0.14 Lおよび人工排水（表2）1.12 Lを入れて実験を開始し、pH、硫酸イオン（硫酸バリウム比濁法）、そして硫化物濃度（メチレンブルー法）の濃度を定期的に測定した。

(4) コップ型供試体A、Bを用いた電子伝達の寄与の有無における硫化水素の抑制メカニズムの検証実験（18日間）

図3に示すコップ型供試体A、Bを用いたこの実験の目的は、硫化水素の抑制に化学的あるいは生物学的な酸化反応が寄与しているか否かを検証することである。コップ型供試体Bは、水面から3 cm程度下に非導電性のエポ

キシ樹脂を挿入し、電子伝達経路を遮断し、電子受容体が存在しない環境を作ることによって硫化水素の酸化反応を妨げる条件で行った。実験は、人工排水(表2)、混合汚泥#3(混合体積比:50 % Vol) (表1 参照) を用いて、その他の条件は前項と同じとして18日間行った。

表2 模擬排水の組成

主成分	g/L
NaHCO ₃	2
K ₂ HPO ₄	2
Yeast extract	0.02
Glucose	2
A(溶液1Lに対して2 ml)	
(NH ₄) ₂ HPO ₄	350
B(溶液1Lに対して10 ml)	
KCl	75
NH ₄ Cl	85
FeCl ₃ · 6H ₂ O	42
MgCl ₂ · 6H ₂ O	81
MgSO ₄ · 7H ₂ O	25
CoCl ₂ · 6H ₂ O	1.8
C(溶液1Lに対して1 mL)	
CaCl ₂ · 2H ₂ O	1.01

3. 結果および考察

(1) 硫化水素吸着実験

図4 に普通ポルトランドセメントおよびサンアースで作製したコップ型供試体Aを用いて硫化水素の吸着を評価した結果を示す。普通ポルトランドセメントの場合もサンアースの場合も硫化ナトリウムを添加した3日後には濃度が1/10 以下 になっており、硫化水素はコンクリートに吸着されたことがわかる。また、普通ポルトランドセメントとサンアースを比較すると、サンアースの方が、減少速度が速かった。この結果は、サンアースに約50 wt. % 含まれている無定形炭素への吸着により硫化水素が水中から除去されており、(a)の無定形炭素による硫化水素の吸着が実際に進行したことを示していると考えられる。

(2) 板状型供試体を用いた電圧測定実験

板状型供試体を用いた実験で得られた電圧の経時変化を図5 に示す。また、これらの図中の上部の矢印はグルコース(100 mg/L)および硫酸マグネシウム(33 mgS/L)の添加を示す。普通ポルトランドセメントでは実験期間中は、ほぼ0 mV の電圧値を示したのに対して、サンアース

では最大で100 mV 近い電圧が得られたことがわかる。供試体の電気抵抗率の測定を行ったところ(データは非表示)、導電性炭素を含むことによりサンアースの電気抵抗率が普通ポルトランドセメントより著しく低下して電子が流れやすくなった。すなわち導電性物質の混入によりアノードおよびカソード表面にて電子の受け渡しが可能となったことが要因でこの差が生じたと考えられる。

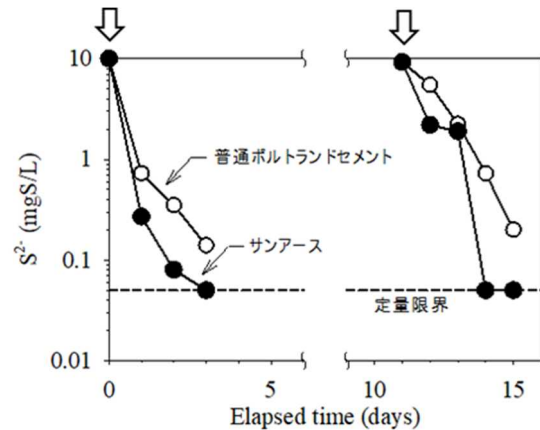


図4 硫化水素の吸着実験の結果
(矢印は硫化ナトリウムの添加を示す)

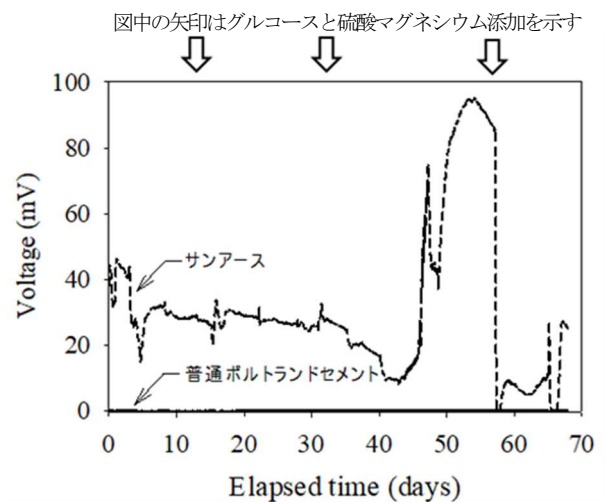


図5 電圧値の経時変化

(3) コップ型供試体Aを用いた硫化水素の発生抑制実験(66日間)

図6～図8 にコップ型供試体Aを用いた硫化水素抑制実験の結果を示す。なお、図5 と同様に、図中の矢印はグルコース(100 mg/L)と硫酸マグネシウム(33 mgS/L)の添加を示す。まず、図6より pHの経時変化に着目すると、有機酸が生成されるためにグルコースを添加した直後にpHが5.5程度にまで低下し、その後の数日間でpHが8-9にまで上昇したことがわかる。このpHの上昇は、有機酸の揮発および有機酸や含窒素有機化合物の分解に伴うアルカリ生成が要因であると考えられる。次に図7より水中

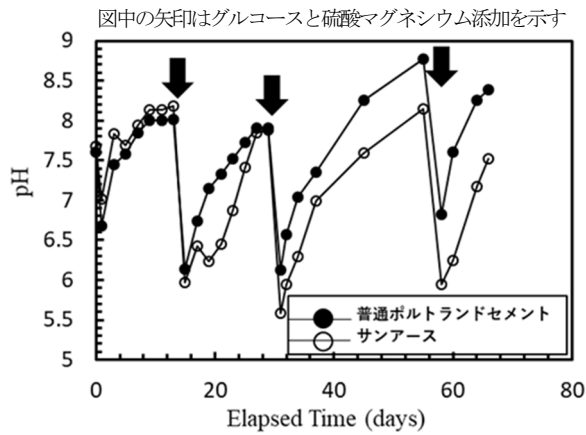


図6 pHの経時変化

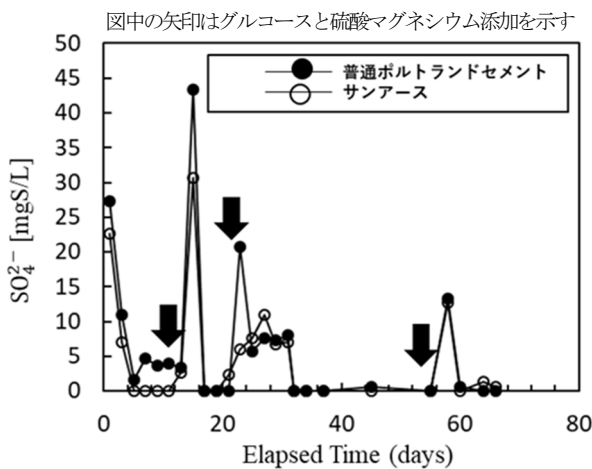


図7 硫酸イオン濃度の経時変化

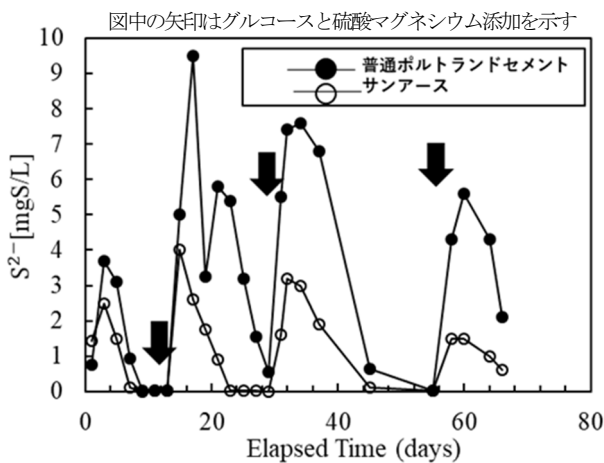


図8 硫化物イオン濃度の経時変化

の硫酸イオンの濃度に着目すると、硫酸マグネシウムを添加したいずれの場合も数日以内に硫酸イオンの濃度はほぼ0 mgS/L となっており、最大濃度では普通ポルトランドセメントがサンアースより少し高い傾向があるものの、大きくは異なる挙動を示した。図8に示す水中

の硫化物濃度に着目すると、サンアースを用いることにより硫化物濃度は大きく低下した。普通ポルトランドセメントを使用した場合には最大10 mgS/L 近くまで上昇した硫化水素濃度が、サンアースでは4 mgS/L 程度にまで抑制された。そこで、サンアースによる硫化水素の抑制メカニズムに関する知見を得るために、実験終了後にコップ型供試体Aの底部から汚泥堆積物を掻き取り、X線光電子分光法(XPS)により硫黄含有量を測定すると同時にエネルギーシフトから硫黄の酸化数に関する知見を得た。XPSの分析結果を図9に示す。普通ポルトランドセメントから採取した汚泥からは硫黄はほぼ検出されず、定量限界以下であった。一方、サンアースから採取した汚泥からは普通ポルトランドセメントより高濃度の硫黄が検出され、エネルギーシフトから生物層に含まれる硫黄は元素硫黄(S^0)あるいは硫化物イオン(S^{2-})であることがわかった。つまり、図9に示した結果は、汚泥の中で硫化水素が元素硫黄へ酸化された後に蓄積したことを示すと考えられる。次に、メカニズム(c)について評価するために、本研究で可能性の一つとして想定している電子放出菌による硫化水素の酸化が起こっているかの確認を行った。まずPCR-DGGE分析を行った。その結果、66日間実験を行った後の汚泥に含まれる微生物の群集構造は初期汚泥のそれとは異なったが、普通ポルトランドセメントとサンアースには違いはほぼ見られなかった。つまり、サンアース

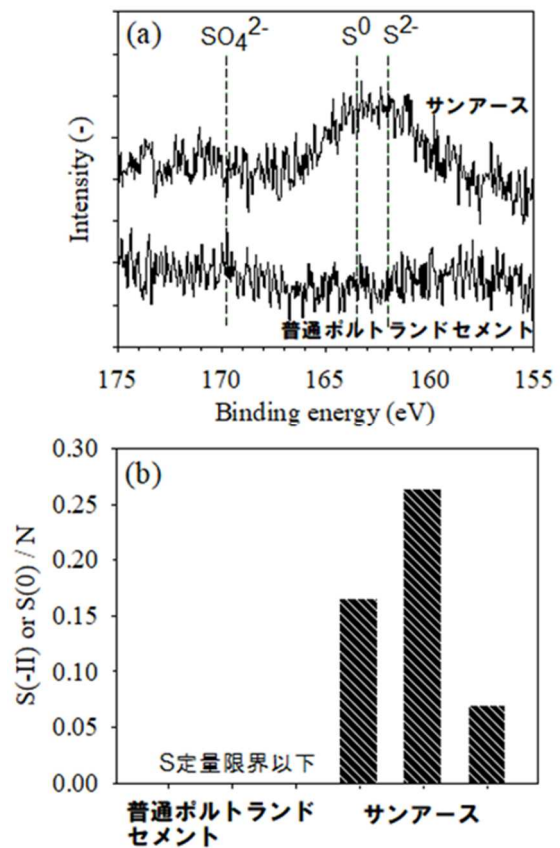


図9 (a) 通電終了後の堆積汚泥層に含まれる硫黄のスペクトル、(b) S/Nの比

を用いることによる電子放出菌の集積は今回は確認できなかった。しかしながら、この結果は、サンプリングの方法(供試体の底部に堆積した汚泥堆積物を表面から数mm掻き取る方法)に問題があったこと(数mmは微生物膜のサンプリングとしては極めて大きく、表面のごく近傍を採取することができなかったことが問題と考えられる)が否定できない。今後採取方法を詳細に検討する必要がある。

(4) コップ型供試体 A, B を用いた電子伝達の寄与の有無における硫化水素の抑制メカニズムの検証実験(18 日間)

図10～図12にコップ型供試体 A, B の硫化水素の抑制実験の結果を示す。なお、図5と同様に、図中の上部の矢印はグルコース(100 mg/L) および硫酸マグネシウム(33 mgS/L)の添加を示す。実験開始時に約 40 mgS/L あった硫酸イオンが硫酸塩還元菌により還元されてほぼ 0 mgS/L になるのに要した期間は約 9 日間であり、この期間は 10 日目に添加した硫酸イオンがほぼ 0 mgS/L になるのに要する期間(約 4 日)より長かった。これは、実験初期の pH が比較的高く、中性領域を好む硫酸塩還元菌の活性が抑制された結果と考えられる。そして硫化水素濃度については、エポキシ樹脂が挿入されたコップ型供試体 B(サンアース)では硫化水素の抑制効果が得られずに、普通ポルトランドセメントと同程度の硫化水素濃度を示した。つま

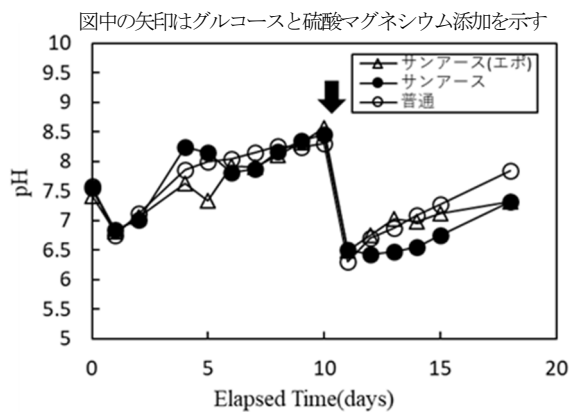


図10 pHの経時変化

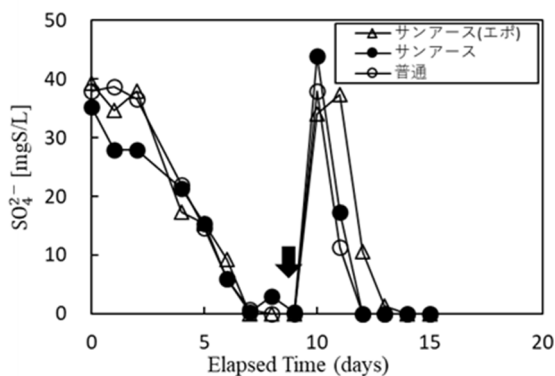


図11 硫化物イオン濃度の経時変化

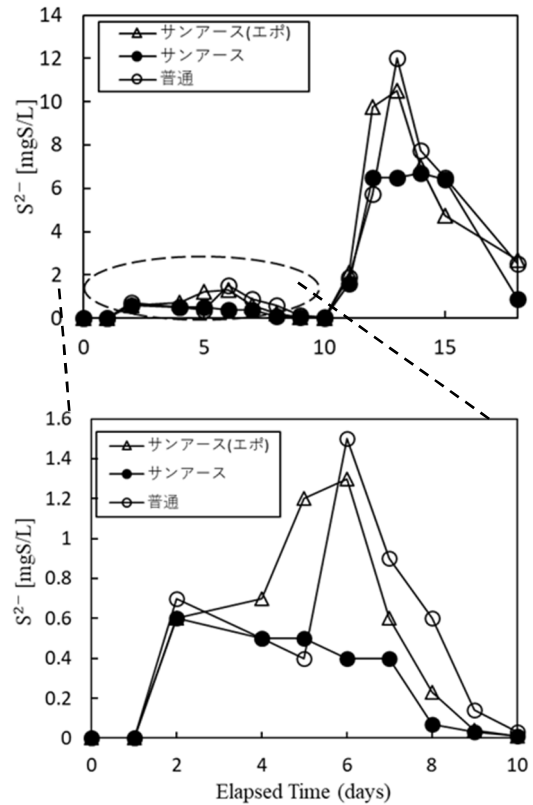


図12 硫化物イオン濃度の経時変化

り、エポキシ樹脂層を挿入することによりサンアースの硫化水素の抑制効果が失われた。

(5) 導電性コンクリートによる硫化水素の抑制メカニズムに関する考察

本研究では、導電性コンクリートを用いることにより、硫化水素の発生抑制を実証し、そのメカニズムの解明を行った。

まず、実験結果から図8及び図12に示したように、導電性コンクリートを用いることにより硫化水素の発生が抑制されることを実証した。

次に、上記の実験結果を踏まえて、導電性コンクリートによる硫化水素の抑制メカニズムについて以下で考察する。

(a) 導電性炭素による硫化水素の吸着についてであるが、図4に示した結果より、サンアースは普通ポルトランドセメントより高い吸着性能を示した。この吸着の要因は、サンアースに含まれる無定形炭素であり、無定形炭素による硫化水素の吸着が行われたと考えられる。

一方で、コップ型供試体 B(エポキシ樹脂の挿入)を用いた硫化水素の抑制実験(図12)では、硫化物濃度は普通ポルトランドセメントとほぼ同程度の結果を示した。このことから非導電性であるエポキシ樹脂層の挿入により、電子伝達が遮断されたため、硫化水素の抑制効果が失われたと考えられる。以上より硫化水素の主な抑制メカニ

ズムについて、無定形炭素への吸着作用よりも、電子伝達経路の確保による酸化作用が硫化水素の抑制に関係していると考えられる。したがって、化学的酸化(b)あるいは生物学的酸化(c)が硫化水素抑制の主なメカニズムと判断することができる。なお、(3)に記述したPCR-DGGE分析の結果(普通ポルトランドセメントとサンアースとでは微生物群集にほぼ違いがない)については、サンプリングの方法(供試体の底部に堆積した汚泥堆積物を表面から数mm掻き取る方法)に問題があったこと(数mmは微生物膜のサンプリングとしては極めて大きく、表面のごく近傍を採取することができなかったことが問題と考えられる)が否定できないことから、今後採取方法を詳細に検討して、再度実験を行い、十分な検討を行う必要がある。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- 硫化水素は、導電性コンクリートに含まれる無定形炭素への吸着により、普通ポルトランドセメントより高い吸着性能を示した。
- 導電性コンクリートと普通ポルトランドセメントの電気抵抗率を測定したところ、導電性コンクリートの方が小さく、電子伝達経路の確保に有用であることがわかった。
- 板状型供試体を用いた電圧測定実験では、導電性コンクリートの方が最大で100 mVの電圧値を得た。
- コップ型供試体を用いて、硫化水素の抑制の検証を行ったところ、導電性コンクリートを用いることにより硫化水素の発生を約50%程度抑制することが実証された。

- コップ型供試体を用いた実験終了後の汚泥中の硫黄の酸化状態をXPSで分析したところ、導電性コンクリートを用いた場合にのみ、硫化水素が元素硫黄(S⁰)又はS²⁻として汚泥堆積層中に蓄積され、硫化水素の酸化が確認された。

以上より、導電性コンクリートは硫化水素を抑制する新技術として有効であること、そして導電性コンクリートが電子伝達経路となり、嫌気的環境にありながらも水面近傍に存在する酸素を電子受容体として利用して硫化水素を化学的あるいは生物学的に酸化することがわかった。したがって、本研究が下水道施設の戦略的な長寿命化の一助となりえることが示されたと考えられる。今後は、硫化水素発生抑制の再現性の確認とより長期にわたる実証実験(実地試験)の実施、硫化水素の抑制メカニズムのさらなる解明に努める。そして、これらの研究で得られた知見を踏まえて、本研究の最終目標である硫化水素の抑制に特化した新規導電性コンクリートの開発を行う予定である。

参考文献

- 1) Pfeffer, C., Larsen, S., Song, J., Dong, M., Besenbacher, F., Meyer, R. L., Kjeldsen, K. U., Schreiber, L., Gorby, Y. A., El-Naggar, M. Y., Leung, K. M., Schramm, A., Risgaard-Petersen, N., Nielsen, L. P.: Filamentous bacteria transport electrons over centimeter distances. *Nature*, Vol.491, No.7423, pp.218-221, 2012.
- 2) Zhou, W., Imai, T., Ukita, M., Sekine, M., Higuchi, T.: Triggering force for anaerobic granulation in UASB reactors, *Process Biochemistry*, Vol.41, No.1, pp.36-43, 2006.