

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 (第2年度)

山口大学工学部循環環境工学科 教授 今井 剛

概要:

本研究の最終目標は、下水管内の汚泥堆積層の中で生成した硫化物(硫化物イオン S^{2-} 、硫化水素イオン HS^- 、および硫化水素 H_2S)の酸化を可能とし、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コンクリート系管材の開発を行うことである。昨年度実施した研究にて、我々は無定形炭素を導電性物質とした市販の導電性コンクリートを用いた実験を行い、導電性コンクリートにより水中の硫化物を低減できることを示した。しかし、その詳細なメカニズムの解明には至らず、その結果、より高い効果を示す導電性コンクリートの開発には至っていない。そこで本研究は、1)市販の導電性コンクリートが硫化物を低減するメカニズムについて理解を深めること、そして2)先の1)で得られた知見を踏まえてより高い効果を示す新規導電性コンクリートを開発すること、の2つを目的として行った。

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

嫌気的環境となっている汚泥堆積層の中で硫酸塩還元菌により生成される硫化水素は、下水管の腐食、短寿命化、そして道路陥没の原因となっている。そのため、薬剤添加や曝気により硫酸塩還元菌の活動を抑える方法が提案されているが、継続的な維持管理コストが必要という問題がある。また、近年では、硫酸に高い耐性を示すコンクリートの開発やエポキシ樹脂のライニングなどの下水管の耐硫酸性を高めるアプローチも検討されているが、普通ポルトランドセメントに比べて製造コストが高いなどのデメリットが存在するために普及には至っていないのが現状である。本研究の最終目標は、下水管内の汚泥堆積層の中で生成した硫化物(硫化物イオン S^{2-} 、硫化水素イオン HS^- 、および硫化水素 H_2S)の酸化を可能とし、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コンクリート系管材の開発を行うことである。昨年度実施した研究にて、我々は無定形炭素を導電性物質とした市販の導電性コンクリートを用いた実験を行い、導電性コンクリートにより水中の硫化物を低減できることを示した。しかし、その詳細なメカニズムの解明には至らず、その結果、より高い効果を示す導電性コンクリートの開発には至っていない。そこで本研究は、1)市販の導電性コンクリートが硫化物を低減するメカニズムについて理解を深めること、そして2)先の1)で得られた知見を踏まえてより高

い効果を示す新規導電性コンクリートを開発すること、の2つを目的として行った。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。

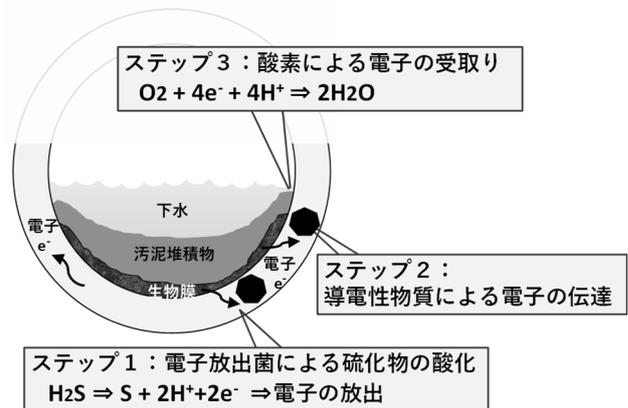


図1 電子放出菌による硫化物の酸化メカニズム

導電性コンクリートが水中の硫化物を低減するメカニズムは、導電性物質による吸着や生物学的な酸化などが可能性として挙げられる。しかし、昨年度実施した研究にて電子伝達経路を遮断した実験では硫化物の低減効果が得

られなかったことから、導電性コンクリートが硫化物を低減する主なメカニズムは導電性コンクリートを電子伝達経路として用いた生物学的な酸化と考えられる。そこで本研究では、図1に示す「電子放出菌による硫化物の酸化」を想定して実験を計画した。電子放出菌とは有機物や硫化物を酸化した際に生じる電子を体外に放出する能力を有する菌であり、下水汚泥の中にもその存在が報告されている。つまり、導電性物質を含む導電性コンクリートを下水管材として用いれば、嫌気的环境下であっても電子放出菌が硫化物を酸化した際に発生した電子は導電性コンクリートの中に含まれる導電性物質に受け渡され、下水管内を伝達し、最終的には水面近傍に存在する酸素に受け渡されるユニークな電子伝達経路を下水管内に構築でき、水中の硫化物を低減することができると考えられる。

2. 実験装置及び方法

実験は室温(24±1℃)で行い、特に明記しない限り水溶液の調整には蒸留水(SA-2100A・An型、東京理化学機(株))を用いた。試薬はキシダ化学(株)、ナカライテスク(株)、あるいは富士フィルム和光純薬工業(株)の特級試薬を使用した。

本研究で使用した市販の導電性コンクリートは、昨年度実施した研究で水中の硫化物を低減できることが明らかになっている(株)サンコーシャが製造するサンアースM5C(以後サンアースと略記)である。サンアースは石油精製から生じる無定形炭素(大きさは最大で0.3mm程度で比表面積が1.9m²/g:図2(a))を導電性物質として含んでおり、その配合量は約50wt.%である。本研究では、サンアースよりも高い硫化物低減効果を示す新規導電性コンクリートの開発を目指して、炭素系と鉄系の2種類の導電性物質を選定した(図2(b),(c))。一つ目は(株)デンカが製造するアセチレンブラック(商品名:デンカブラック)であり、比表面積は49.6m²/gである。二つ目は森下弁柄工業(株)が製造するマグネタイト(商品名:MTB-30)であり、比表面積は13.3m²/gである。粉体全体(新規導電性コンクリートの場合は普通ポルトランドセメントと導電性物質)における導電性物質の配合量はハンドリングの容易さを考慮して、アセチレンブラックの場合は5wt.%あるいは10wt.%、そしてマグネタイトの場合は25wt.%あるいは50wt.%とした。また、ハンドリングの容易さを同等に保つために、水粉体比は導電性物質の種類および配合量によって変え、普通ポルトランドセメントは36%、サンアースは42%、アセチレンブラック(5wt.%)は50%、アセチレンブラック(10wt.%)は62%、マグネタイト(25wt.%)は38%、そしてマグネタイト(50wt.%)は40%とした。その後、大気養生後にミョウバンを主成分としたアク抜き剤による処理を行った。

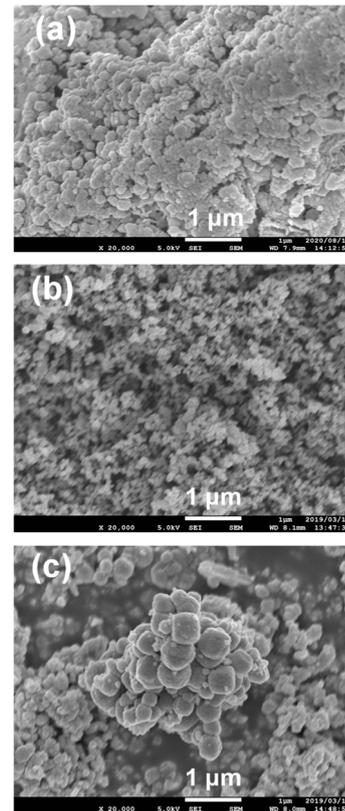


図2 本研究で用いた導電性物質の走査電子顕微鏡画像 (a) サンアース (b) アセチレンブラック (c) マグネタイト

宇部市東部浄化センターより採取した余剰汚泥と消化汚泥を、30℃の還元雰囲気下で Miller の LB (Luria-Bertani) 培地を用いて分離培養した。そして、極東製薬工業(株)のMORA-EXTRACTキットを用いたDNAの抽出と16SrRNA約200bp増幅用のGC-341fと518rをプライマーとしたTouch Down法によるPCR操作を経て、DNAシーケンサー Ion S5 (Thermo Fisher(株))およびWindows用フリーソフトウェアBioEdit (SDバイオシステム(株))を用いた細菌種の解析を行った。その結果、99.7%以上の相同性で余剰汚泥からは *Morganella morganii* と *Proteus alimentorum* の2種を、消化汚泥からは *Proteus mirabilis* と *Shigella sonnei* の2種を同定した。なお、これらは代表的な腸内細菌であり、*Proteus alimentorum* 以外の細菌については電子放出菌であることが微生物燃料電池に関する分野で知られている。また、*Proteus alimentorum* については、本研究で同定した *Proteus mirabilis* を含め、同じ *Proteus* 属に分類される細菌が電子放出菌であることが知られている。

普通ポルトランドセメントおよびサンアースの供試体をそれぞれ二つ作製し、一つの供試体には宇部市東部浄化センターから採取した消化汚泥(SS濃度17,160mg/L、VSS濃度12,800mg/L)と人工排水(表-1にその組成を示す)をそれぞれ0.14Lと1.12L混合した。また、もう一つの供試体には上述の消化汚泥と人工排水に加え、上記で分離培養

した4種類の電子放出菌をそれぞれがおおよそ 108CFU/mL となるように添加して、混合した後に静置した状態で実験を開始した。その後、水相の pH, 硫酸イオン, そして硫化物の濃度をモニタリングした。水中に含まれる硫酸イオンは、0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過したのちに USEPA 法 375.4 に準拠した硫酸バリウム比濁法により測定し、硫化物は USEPA 法 376.2 に準拠したメチレンブルー法により定量した。また、5, 10, 15 日目に硫酸マグネシウムとグルコースを添加した。

表1 本研究で用いた人工排水の組成 (1L あたり)

| | |
|--|---------|
| NaHCO ₃ | 2 g |
| K ₂ HPO ₄ | 2 g |
| Yeast extract | 0.02 g |
| Glucose | 2 g |
| (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 0.7 g |
| KCl | 0.75 g |
| NH ₄ Cl | 0.85 g |
| FeCl ₃ · 6H ₂ O | 0.42 g |
| MgCl ₂ · 6H ₂ O | 0.81 g |
| MgSO ₄ · 7H ₂ O | 0.25 g |
| CoCl ₂ · 6H ₂ O | 0.018 g |
| CaCl ₂ · 6H ₂ O | 0.15 g |

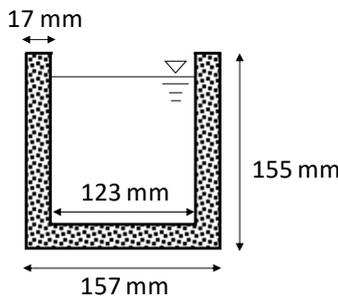


図3 本研究で作製したコップ型供試体の形状

さらに、導電性が異なる種々の新規導電性コンクリートを用いて、導電性が硫化物の低減効果に及ぼす影響を評価した。宇部市東部浄化センターから採取した余剰汚泥 (SS 濃度 6,080mg/L, VSS 濃度 5,210mg/L) と消化汚泥 (SS 濃度 12,820mg/L, VSS 濃度 9,820mg/L) を体積比 1:1 で混合した汚泥 0.14L と 1.12L の人工排水 (表1) を供試体に入れ、静置した状態で実験を開始した。そして、水相の pH, 硫酸イオン, そして硫化物の濃度をモニタリングした。また、硫酸イオンが硫酸塩還元菌により硫化水素へと還元されてほぼ 0mgS/L となったことを確認したのちに、グルコースおよび硫酸マグネシウムを添加した。

3. 実験結果および考察

コップ型供試体を用いて電子放出菌の植菌が硫化物の低減に及ぼす影響を評価した結果を図4に示す。まず pH

のデータに着目すると、pH はグルコースの添加に伴い 4.5 程度にまで低下した後に 9 程度にまで上昇した。これは昨年度に実施した研究においても観察された挙動であり、pH の低下は有機酸の生成が、そして pH の上昇は有機酸の揮発、有機酸や含窒素有機化合物の分解に伴うアルカリ生成、およびコンクリートに含まれる水酸化カルシウムの溶出が要因である。次に水中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大幅に低下し、その推移はコンクリートの種類や植菌の有無に依存しなかった。そして最後に水中の硫化物濃度に着目すると、昨年度に実施した研究と同様にサンアースは普通ポルトランドセメントに比べて低い硫化物濃度を示した。以下に考察するように、これはサンアースが普通ポルトランドより高い導電性を有することが要因である。そして、サンアースに電子放出菌を植菌すると、硫化物濃度はさらに低下した。これらの結果は、①導電性コンクリートの使用、そして (あるいは) ②電子放出菌の植菌により硫化物の低減が可能であることを意味している。そこで、この効果を定量的に評価するために 20 日間の実験期間における硫化物濃度の平均を計算し、植菌を行わなかった普通ポルトランドセメントに対する硫化物の低減率を算出した。その結果を図5に示す。

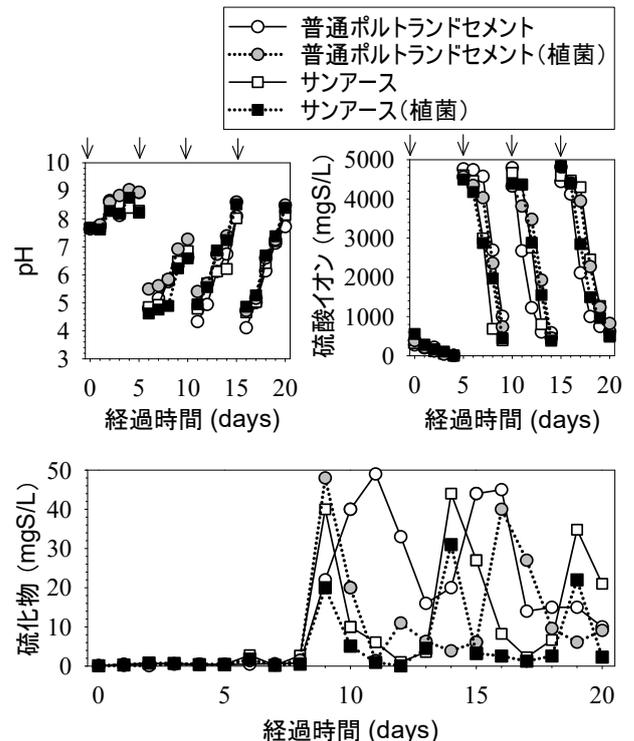


図4 植菌が硫化物濃度を与える影響を評価するための実験の結果。図中の矢印はグルコースおよび硫酸マグネシウムの添加を示す。実験開始時には 1,000mg/L のグルコースと 500mgS/L の硫酸イオンを添加し、5, 10, 15 日目は 10,000mg/L のグルコースと 5,000mgS/L の硫酸イオンを添加した。

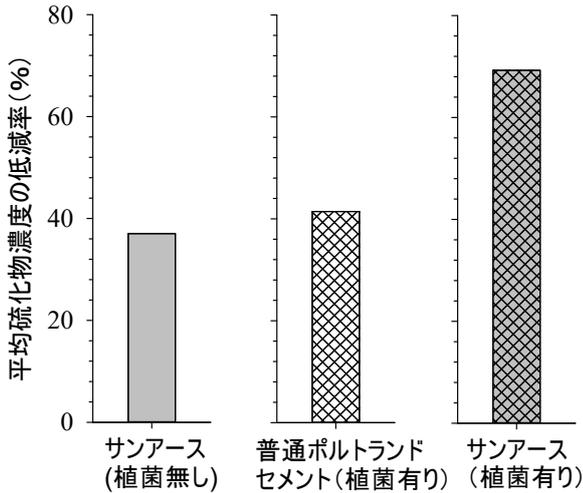


図5 電子放出菌の植菌，市販の導電性コンクリート（サンアース）の使用，及びその両方により得られた普通ポルトランドセメントに対する硫化物の低減率

サンアース（植菌無し）では硫化物の低減効果は37%に留まっていたのに対して，普通ポルトランドセメント（植菌有り）では41%，そしてサンアースと電子放出菌の植菌を組み合わせたサンアース（植菌有り）の場合では69%の硫化物を低減できたことが分かる．これらの結果は，生物学的な硫化物の酸化が進行し，それによる硫化物の低減が起こることを実証する好ましい結果であると同時に，より導電性が高いコンクリートを開発することで電子放出菌による硫化物の酸化・低減を促進することが可能であることを意味するものである．さらに，導電性が低い普通ポルトランドセメントでも植菌により硫化物の低減効果が得られたこの結果は，電子放出菌が集積さえすれば，電子放出菌同士が電子を直接受け渡したり電子伝達物質（エレクトロシヤトル）を介することで電子を硫化物から酸素へと受け渡すことが可能であることを示唆している．しかし，普通ポルトランドセメントを用いた下水道管渠内では電子放出菌の集積は自然には進行しないため，これらのメカニズムを発現させるためには導電性コンクリートを用いて電子放出菌が安定して集積できる環境を提供する必要がある．そこで次に，導電性物質の種類（アセチレンブラックあるいはマグネタイト）および配合量が異なる種々の導電性コンクリートを用いた硫化物の抑制実験を行った．

普通ポルトランドセメント，サンアース，そして新規導電性コンクリートのpH，硫酸イオン，そして硫化物濃度を134日間モニタリングした結果を図6に示す．なお，新規導電性コンクリートについては，その代表例として最も硫化物の低減効果が高かったアセチレンブラック（10wt.%）を示す．また，前節と同様に，134日間の硫化物濃度の平均から算出した普通ポルトランドセメントに対する硫化物の低減率を図7に示す．図7から，どちらの導電性物質についても5wt.%の配合量では低減効果は示さなかった

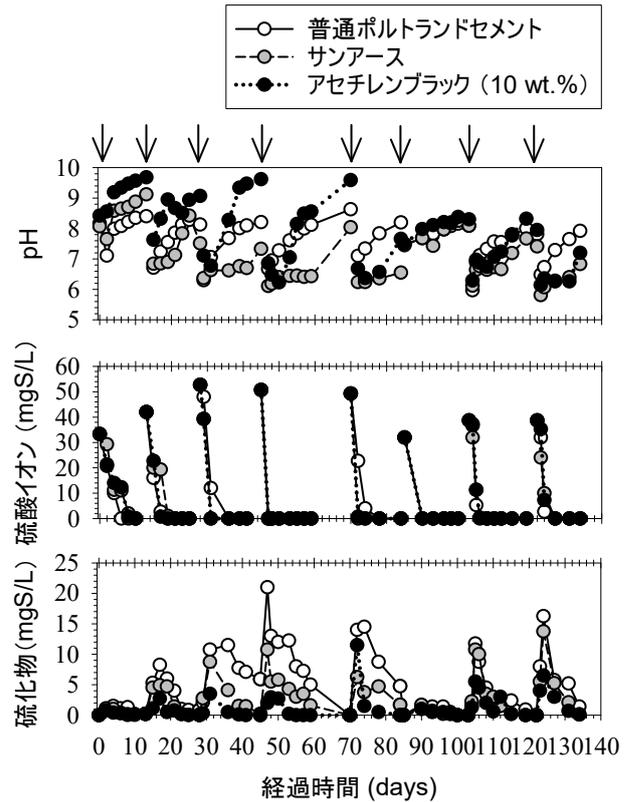


図6 普通ポルトランドセメント，サンアース，そしてアセチレンブラックを10wt.%配合した導電性コンクリートを用いた硫化物低減実験の結果．図中の矢印はグルコースおよび硫酸マグネシウムの添加を示す．グルコースの添加量はすべて100mg/Lで，硫酸イオンはその半分の濃度を添加した．

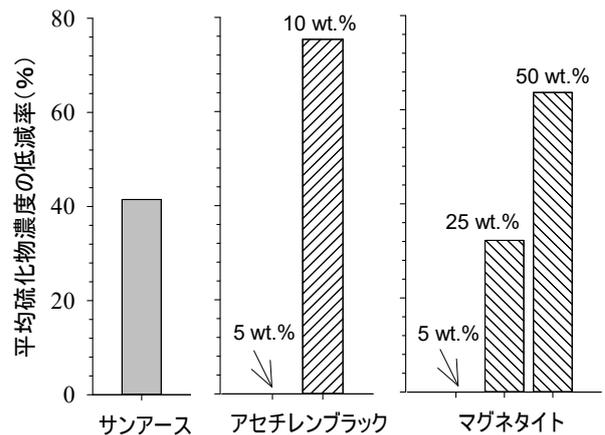


図7 サンアースおよび新規導電性コンクリートの使用により得られた普通ポルトランドセメントに対する硫化物の低減率

が，配合量を増やすことで硫化物の低減効果は高まり，アセチレンブラックでは10wt.%を配合することにより，そしてマグネタイトでは50wt.%を配合することにより，市販の導電性コンクリートであるサンアースより硫化物の低減

効果が高まった. なお, 図7に示した硫化物の低減効果の順番(サンアース<マグネタイト(50wt.%)<アセチレンブラック(10wt.%)は別途実施した硫化物の吸着実験結果の順番(アセチレンブラック(10mg/100mL)<サンアース(50mg/100mL)<マグネタイト(50mg/100mL))と一致しなかった. この結果は, サンアースと同様にアセチレンブラックとマグネタイトについても, 吸着は硫化物の低減に多かれ少なかれ寄与しているものの主なメカニズムではないことを意味している. 次に, 硫化物の低減効果を表現する二つ目の指標として, 硫化物濃度を0.5mgS/L以下に抑えることができた測定日数の割合を計算した. 一般に, 管路材の腐食速度は水中の硫化物濃度が0.5mgS/L以下の場合に比較的小さいとされているため, この指標は図7にその結果を示した指標に比べて管路材の腐食速度をより強く反映していると捉えることができる. 計算結果から, 0.5mgS/L以下となった測定日数の割合は普通ポルトランドセメントが15%であったのに対して, サンアースでは34%, マグネタイト(50wt.%)では38%, そしてアセチレンブラック(10wt.%)では普通ポルトランドセメントの4倍に近い58%に増加した. つまり, 管路材の腐食速度をより強く反映しているこの指標を用いても, 市販の導電性コンクリートであるサンアースに対する新規導電性コンクリートの優位性が示されたといえる.

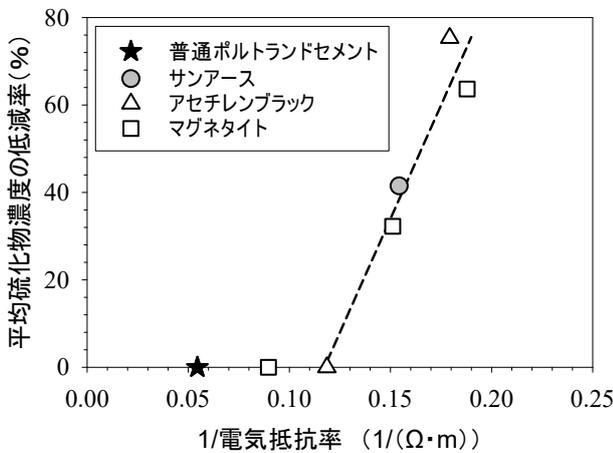


図8 コンクリートの導電性と普通ポルトランドセメントに対する硫化物の低減率の関係

最後に, 別途実施した50Hzで測定した電気抵抗率の逆数を導電性の指標として, コンクリートの導電性と普通ポルトランドセメントに対する硫化物の低減効果の関係をプロットした結果を図8に示す. 導電性を示すX軸(電気抵抗率の逆数)の値が0.12(1/(Ω·m))以下では導電性コンクリートは硫化物の低減効果を示さなかったが, 予想した通り導電性が高くなるにつれて低減効果を示し, 0.12(1/(Ω·m))以上ではこれらの二つには直線的な相関が得られた. そのため, 上述したように市販の導電性コンクリ

ートであるサンアースより高い導電性を示すマグネタイト(50wt.%)とアセチレンブラック(10wt.%)は, サンアースより高い硫化物の低減効果を示すことが再度確認できた. しかしながら, 本研究で指標とした導電性以外にも, 水面近傍で電子を受け取る役割を果たす酸素を吸着する能力の違いや導電性物質の種類により異なる表面の凹凸性の違いなども硫化物の低減効果に影響する因子と考えられるため, より安価でより高い硫化物低減効果を示す導電性物質の選定に向けてさらなる検討を進めたい.

4. まとめ

本研究では下水管内で発生した硫化物を導電性コンクリートが低減するメカニズムについて理解を深め, 市販の導電性コンクリートより高い硫化物の低減効果を示す導電性コンクリートの開発を目的とした. 実験の結果, 電子放出菌の植菌により硫化物は低減され, 硫化物が電子放出菌により生物学的に酸化されていることが確認できた. また, アセチレンブラックを10wt.%, あるいはマグネタイトを50wt.%配合した新規導電性コンクリートは, 市販の導電性コンクリートであるサンアースよりも高い導電性および高い硫化物の低減効果を示すことが分かった.

以上より, 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, 本研究で開発した新規導電性コンクリートの強度の測定, 製造コストの試算, 本研究で明らかになった低減メカニズムに基づいたより安価でより高い硫化物の低減効果を示す導電性物質の探索, そして実際の下水を用いた長期間の実証実験(実地試験)などに取り組む予定である.

以上