

## 学位論文要旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目 (Dissertation Title)	導電性下水管を用いた硫化水素の生物学的酸化の促進によるその発生抑制に関する研究
氏名(Name)	福島 聖人

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。硫化水素は下水管内の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される。そして、気相部へ放散して硫酸へと変換され、コンクリートの強度に悪影響を及ぼす。対策として薬品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である。そこで、本研究では、下水管内での硫化水素の抑制手法として導電性コンクリートに着目し、その効果の実証およびメカニズムの解明を目的とした。

まず、第3章では市販の導電性コンクリート(サンアース:導電性物質としての無定形炭素を含む)が硫化水素の抑制に有効であること、生物膜中という嫌気的環境にありながらも導電性コンクリートを用いることで硫化水素が酸化されていることの検証を行った。結果として、導電性コンクリート(サンアース)を用いると普通ポルトランドセメントよりも水中の硫化物(硫化物イオン $S^{2-}$ 、硫化水素イオン $HS^-$ 、硫化水素 $H_2S$ )を抑制可能であることが分かった。そして、その抑制効果は66日間の実験期間中持続し、水中の硫化物の低減率は66%であった。また、導電性コンクリート(サンアース)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( $H_2S$ )から元素硫黄( $S^0$ )への酸化が確認された。また、人工排水中における導電性コンクリートの電圧測定の結果では最大で100mVを得た。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、生物膜中という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物を酸化・抑制できることが分かった。これらの結果から、導電性コンクリートによる硫化物の酸化・抑制メカニズムとして考えられる要因は、(1)常在菌であり下水中に生息する硫化物を硫黄へ酸化する「電子放出菌」の作用、導電性コンクリート(サンアース)中の(2)導電性物質(無定形炭素)への物理化学的な吸着作用が考えられた。

そこで、これらの抑制メカニズムの検証を行った。導電性コンクリート中の電子伝達経路を遮断するために絶縁体であるエポキシ樹脂層を数mm挿入した導電性コンクリートを用いた硫化水素の抑制メカニズムの検証実験を行った。実験結果より水中の硫化物濃度はエポキシ樹脂層を挿入することにより、普通ポルトランドセメントと同程度の硫化物濃度を示した。この結果は、絶縁体であるエポキシ樹脂層を挿入することにより電子伝達経路が遮断され電子が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物の酸化・抑制する機能を失った結果である。そして、この場合に電子伝達経路を遮断した状態で硫化物を抑制する機能として考えられる要因は導電性物質への吸着作用のみと考えられた。つまり、電子伝達経路の遮断により、硫化水素の抑制効果が失われ水中の硫化物濃度が高くなった結果から、硫化物の抑制における導電性物質への吸着作用の寄与は小さく、硫化水素の酸化・抑制のメカニズムは、主に電子放出菌による生物学的酸化であると考えられた。

次に、第4章では電子放出菌による硫化物の生物学的酸化・抑制の検証、及び生物学的酸化を促進

させる高導電性コンクリートの開発を行った。まず、はじめに下水汚泥(余剰汚泥,消化汚泥)から電子放出菌の分離培養を行った。細菌種の解析結果から余剰汚泥からは *Morganella morganii* と *Proteus alimenterum* の2種,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 alimenterum* 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文献に示されている。そして,電子放出菌による硫化物の生物学的酸化・抑制の検証のため,分離培養した電子放出菌を導電性コンクリートへ植菌をした。実験結果より,電子放出菌の植菌が水中の硫化物濃度を低減することが確認され,下水汚泥(余剰汚泥+消化汚泥)から分離培養した電子放出菌を導電性コンクリートへ植菌した場合にその抑制効果の向上が確認された。次に,本研究で想定した導電性下水管による電子伝達経路の提供により生物学的に硫化水素の抑制に関与する電子放出菌の増殖を確認するため,以下の検証を行った。この実験では硫化水素の生物学的酸化に着目するために,経日的な電子放出菌の増殖,生育状況の確認を行った。実験結果より,硫化物の低減に関与する電子放出菌の菌叢解析から, *Geobacter uraniireducens*, *Pelobacter carbinolicus* の2種が同定され,電子放出菌の働きが生物学的酸化の効果に関与していることが示唆された。これらの結果より,硫化物が電子放出菌により生物学的酸化・抑制されていること,導電性コンクリートへの電子放出菌による電子の放出が水中の硫化物の低減に効果があることが考えられた。

第3章で市販の導電性コンクリートを用いることにより硫化水素の抑制に有効であることが分かったことから,市販の導電性コンクリートよりも安価で硫化水素の低減効果を促進する新規導電性コンクリートの開発を行った。この実験では生物学的酸化を促進させる高導電性コンクリートの開発のため,新たな導電性物質としてアセチレンブラック,マグネタイト選定し,普通ポルトランドセメントへ配合及び配合量の最適化を行い,新規高導電性コンクリートの導電性の向上,硫化物の低減効果を評価した。実験の結果,配合量を最適化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(サンアース)より高い硫化物低減効果を示した。特にアセチレンブラック 10wt. %を配合量した導電性コンクリートでは普通ポルトランドセメントに対する硫化物の低減率は約 80%を示した。

最後に第5章では本研究の結論を述べた。

(様式9号)

## 学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏名	福島 聖人
審査委員	主査： 今井 剛
	副査： 関根 雅彦
	副査： 新苗 正和
	副査： 樋口 隆哉
	副査： 鈴木 祐麻
論文題目	導電性下水管を用いた硫化水素の生物学的酸化の促進によるその発生抑制に関する研究 (Study on Mitigation of Hydrogen Sulfide Generation by Enhancement of Biological Oxidation using Conductive Sewer Pipe)
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>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. この硫化水素は下水管内の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される. そして気相部へ放散して硫酸へと変換され, コンクリートの強度に悪影響を及ぼす. 対策として薬品添加や曝気等が行われているが, 継続的な維持管理コストが必要である. そこで, 本研究では, 下水管内での硫化水素の抑制手法として導電性コンクリートに着目し, その効果の実証およびメカニズムの解明を目的とした.</p> <p>まず, 市販の導電性コンクリート(導電性物質としての無定形炭素を含む)が硫化水素の抑制に有効であること, 生物膜中という嫌気的環境にありながらも導電性コンクリートを用いることで硫化水素が酸化されていることを実験的に確認した. この硫化水素の抑制効果は66日間の実験期間中持続し, 水中の硫化物(硫化物イオン <math>S^{2-}</math>, 硫化水素イオン <math>HS^-</math>, 硫化水素 <math>H_2S</math>)の低減率は66%であった. また, 導電性コンクリートを用いた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(<math>H_2S</math>)から元素硫黄(<math>S^0</math>)への酸化が確認された. この結果から導電性コンクリート壁内に電子の伝達経路が形成され, 生物膜中という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物を酸化・抑制できることを明らかにした.</p> <p>次に, これらの抑制メカニズムの検証実験を行った. 実験結果から, 硫化物の抑制における導電性物質への吸着作用の寄与は小さく, 硫化水素の酸化・抑制のメカニズムは, 主に電子放出菌による生物学的酸化であることを明らかにした.</p> <p>さらに, 電子放出菌による硫化物の生物学的酸化・抑制の検証, 及び生物学的酸化を促進させる高導電性コンクリートの開発を行った. はじめに下水汚泥(余剰汚泥, 消化汚泥)から4種類の電子放出菌の分離培養を行った. そして, 電子放出菌による硫化物の生物学的酸化・抑制の検証のため, 分離培養した電子放出菌を導電性コンクリートへ植菌し, 硫化物の</p>	



(様式 9 号)

抑制実験を行った。実験結果よりその抑制効果の向上が確認された。次に、本研究で想定した導電性下水管による電子伝達経路の提供により電子放出菌が増殖するかを確認するため、その検証実験を行った。実験結果より、*Geobacter urantireducens*, *Pelobacter carbinolicus* の 2 種の電子放出菌が同定され、またその増殖が確認された。これらの結果から、電子放出菌の働きが硫化物の生物学的酸化の効果に関与していることが示された。次に、市販の導電性コンクリートよりも安価で硫化物の低減効果を促進する新規導電性コンクリートの開発を行った。生物学的酸化を促進させる高導電性コンクリートの開発のため、新たな導電性物質としてアセチレンブラック、マグネタイトを選定した。その配合量を最適化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より高い硫化物低減効果を示した。

以上より本研究の有効性ならびに実用性が明らかとなった。

公聴会には、学内外から 38 名の参加があり、活発な質疑応答がなされた。公聴会での主な質問内容は、①電子放出菌を分離培養して植菌した実験では普通コンクリートの場合でも硫化物の抑制効果が出ているがそれはなぜか、②新たな導電性物質としてアセチレンブラックやマグネタイトを混入したコンクリートはどの程度強度が低下したのか、またこれらの材料はコンクリートのアルカリ性を阻害しないのか、③導電性コンクリートにより硫化物の抑制を行う場合に電食は問題とならないのか、④導電性コンクリートを用いた実験では電子放出菌の増殖が確認されたとのことだが、この電子放出菌が放出する電子は硫化水素の酸化からのみか、有機物の酸化からは考えられないか、⑤導電性コンクリートの中を伝達して電子が最終的に酸素に受け渡されるとのことだが、この酸素はどの酸素か、⑥硫化水素が酸化されて硫黄になるとのことだが、この硫黄は生物膜内で蓄積し続けるのか、⑦この技術を実用化する際に何をキーポイントとして装置化せねばならないか、⑧この技術では何が最も支配的な要因と考えるか、⑨生物膜や堆積物層が厚くなり導電性の下水管より遠くで硫化水素が発生した場合にどの程度の距離まで効果があると考えているか、など多数であった。

以上のいずれの質問に対しても発表者からの確で具体的な回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに非常に優れ、博士（工学）の学位論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質疑に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記の通りである（関連論文：3 編）。

- 1) 福島聖人, 竹内彩結実, 鈴木祐麻, 今井剛, 佐久間啓, 人見隆, 導電性コンクリートを用いた下水管内における硫化水素の抑制技術の開発, 土木学会論文集 G (環境), 75(7), III\_1- III\_10, 2019.
- 2) 福島聖人, Kanathip PROMUNUAN, 安井美智, 鈴木祐麻, 今井剛, 佐久間啓, 人見隆, 下水管内における硫化水素の生物学的酸化を促進する高導電性コンクリートの開発, 土木学会論文集 G (環境), 75(7), III\_85- III\_92, 2020.
- 3) M. Fukushima, K. Promunuan, S. O-Thong, T. Suzuki, T. Imai, Hydrogen sulfide reduction by conductive concrete with MFCs strain, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 965, 012003, 2020. (web 掲載)