

微生物代謝により固化する 新しいグラウトに関する基礎的検討

FUNDAMENTAL INVESTIGATION OF NOVEL GROUT CEMENTING DUE TO MICROBIAL METABOLISM

村尾彰了*・川崎 了**・広吉直樹***・恒川昌美****・金子勝比古*****

Akira MURAO, Satoru KAWASAKI, Naoki HIROYOSHI, Masami TSUNEKAWA and Katsuhiko KANEKO

The purpose of this study is to develop novel grout that conforms to the natural environment. As a part of the fundamental studies, the necessary conditions that maximize the separation of calcium carbonate in test tubes were investigated, and the test results obtained were described in this paper. Furthermore, permeability tests were carried out in order to evaluate the effect of the grout before and after grouting. As a result, it was found that calcium carbonate was separated from the grout solution and made the permeability of sand samples small, and moreover, it was clear that there was a bright prospect in the development of the novel grout.

Key Words: grout, microbial metabolism, calcium carbonate, tris buffer, coefficient of permeability

1. はじめに

筆者らは、地球上に広く生息する多種多様な微生物の代謝活動を利用して、土や岩の諸特性（例えば、強度特性、変形特性、透水特性など）を目的や対象物に応じて自由に制御するための基本的な技術の開発を新たに進めている。土や岩を対象とする工学の分野において微生物の代謝活動を利用する技術としては、例えば環境地盤工学の分野において汚染土壤の浄化・修復技術の1つであるバイオレメディエーションなどがあるが、岩盤力学を始めとする力学分野では見当たらない。そこで、土や岩の力学分野においても自然界に存在する微生物の代謝活動を利用ることができれば、環境に配慮した地球に優しい新たな技術が開発されることが期待される。

以上のような研究の一環として、土や岩の代表的なセメント物質の1つであるシリカおよび炭酸カルシウムを主成分とし、土や岩に注入された後に、微生物の代謝活動によって土や岩の間隙や岩の割れ目を自然に閉塞する新たなグラウトを開発するための基礎的な室内試験が行われた。本論文では2つのセメント物質の中から炭酸カルシウムを対象とした試験内容に限定し、(1)グラウト中の炭酸カルシウムを析出させるための必要条件¹⁾、(2)グラウトの注入前後における砂の透水係数の変化、に着目した室内試験を実施したので、今までに得られている試験結果について報告する。

* 北海道大学工学部資源開発工学科

** 正会員 博士（工学） 北海道大学大学院工学研究科環境資源工学専攻

*** 博士（工学） 北海道大学大学院工学研究科環境資源工学専攻

**** 工学博士 北海道大学大学院工学研究科環境資源工学専攻

***** 正会員 工学博士 北海道大学大学院工学研究科環境資源工学専攻

2. バイオグラウトの特徴

試験の説明に先立ち、ここでは筆者らが考へている微生物の代謝活動を利用したグラウト（以下、バイオグラウトと呼ぶ）の特徴について述べる。炭酸カルシウムを対象としたバイオグラウトとは、有機栄養源（例えは、グルコース）を含んだカルシウム溶液を使用し、微生物の呼吸代謝活動 ($C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$) によって生じる二酸化炭素によって溶液中から炭酸カルシウムを土や岩の間隙や岩の割れ目に析出・沈殿 ($Ca^{2+} + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2H^+$) させるものである。その特徴を列挙すると、以下に示す通りである。

- (1) 有機栄養源や酸素の注入により地盤中の微生物を活性化させる技術に関しては、既にバイオレメディエーション（地盤中に存在する有害な汚染物質の微生物分解・除去）の分野で研究開発が進んでおり、本グラウトによる注入工法の実施に当たっては、この既存技術が利用できる。
- (2) 地盤（土、岩）に注入した本グラウトは、最終的に二酸化炭素、水、炭酸カルシウムとなり、有害成分が発生しないため環境に優しい。また、現在では主流の水ガラス系グラウトの多くで施工後に注入効果が低下するのに対し、本グラウトには耐久性があり、より恒久的である。
- (3) 炭酸カルシウムは粉碎した石灰石（我が国で数少ない完全自給資源）を懸濁して調製することができ、有機栄養源は適切な食品廃棄物（生ごみ）などを有効利用することが可能であるため安価である。
- (4) 本グラウトは従来のセメント系や水ガラス系などのグラウトに比べて粘性が低いため、低い注入圧で広範囲に施工できる。さらに、粘性が比較的の自由、かつ、容易に制御できる。
- (5) 本グラウトの調製には特殊設備が不用であるため、施工現場において簡単に調製できる。
- (6) 炭酸カルシウムには3つの異なった結晶形（カルサイト、アラゴナイト、バテライト）があり、常温、常圧の水溶液からは、通常はカルサイトが析出するが、 Mg^{2+} やある種の有機成分を溶液中に少量添加するとアラゴナイトやバテライトが析出する。アラゴナイトやバテライトは結晶が成長する際に顕著な方向性を有しているため、炭酸カルシウムの結晶形態を制御することができれば地盤の力学特性や水理学特性の異方性を比較的の自由に制御できる可能性がある。
- (7) 本グラウトに添加する有機栄養源の種類と量を変えると、微生物代謝による炭酸ガス生成の速度が変化し、これに応じて炭酸カルシウムの析出速度も変化する。このように、バイオグラウトによる施工法では炭酸カルシウムの析出速度および結晶形態を制御することができ、さらには施工後の地盤の透水特性や強度・変形特性に関しても、比較的の自由に制御できるものと期待される。

3. 炭酸カルシウムの析出試験

3-1 25°CでpH8.0の緩衝溶液を用いて時間変化を調べる試験

硝酸カルシウム、グルコース、イースト菌を加えたpH8.0のトリス緩衝溶液を用いて温度を25°Cに保ち、時間が1時間、6時間、12時間、18時間、24時間経過した時のそれぞれの溶液中のCa濃度を調べる。なお、ここでトリス緩衝溶液を用いることによって、溶液のpHを7~8付近で一定にすることができるため、析出した炭酸カルシウムがpHの低下に伴い Ca^{2+} として溶液中へ溶出する問題を考えなくてよい（イースト菌による溶液のpH低下の防止）。

3-1-1 試験方法

試験は、以下の手順（1）～（7）で実施した。

- (1) 0.59gの硝酸カルシウム、0.75gのグルコースを加えたpH8.0のトリス緩衝溶液25mlを用意する（硝酸カルシウム濃度0.1mol/l）。
- (2) 上記（1）で用意した溶液を4本の試験管に4mlずつ入れる。
- (3) 4本中2本の試験管にイースト菌（日清フーズ株式会社製、日清スーパーカメリヤ）を0.5gずつ加え、

残りの 2 本の試験管にはイースト菌を入れない。ここで、イースト菌を入れた 2 本の試験管を A, B, イースト菌を入れない 2 本の試験管を C, D とし、確認の意味で同じ試験条件の試験管を 2 本ずつ用意した。

- (4) すべての試験管の蓋を閉め、温度 25°C に設定した恒温槽内に 1 時間入れる。
- (5) 1 時間経過した後、すべての試験管の溶液をメンブランフィルター（孔径 0.2 μm）でろ過し、ろ液の pH を測る。
- (6) ろ液を 1000 倍に希釈して定量分析する。すなわち、50ml のメスフラスコにろ液を 50 μl 入れ、蒸留水で 50ml に希釈した後に ICP 発光分光分析装置（セイコーインスツルメンツ株式会社製、SPS7800）を用いて定量分析を実施する。
- (7) 以上の (1) ~ (6) の手順を、経過時間が 6 時間、12 時間、18 時間、24 時間の試験に対しても同様に行う。

3-1-2 試験結果

試験結果は、以下に示す通りである。

写真-1, 2 はイースト菌を入れた直後と 24 時間後の試験管 A, B の様子である。また、図-1 はイースト菌を入れてから一定時間経過後の Ca 濃度の減少量をグラフに表したものであり、図-2 はイースト菌を入れてから一定時間経過後の Ca 濃度の割合をグラフに表したものである。

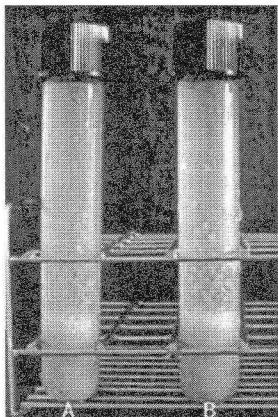


写真-1 イースト菌を入れた直後の様子

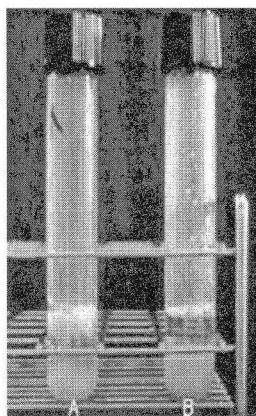


写真-2 イースト菌を入れてから 24 時間後の様子

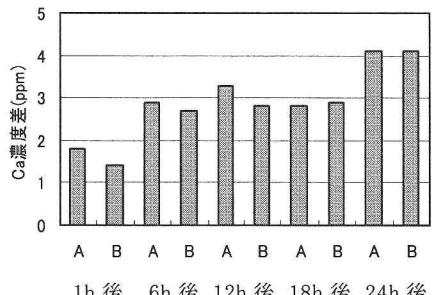


図-1 イースト菌を入れてから一定時間経過後の Ca 濃度の減少量

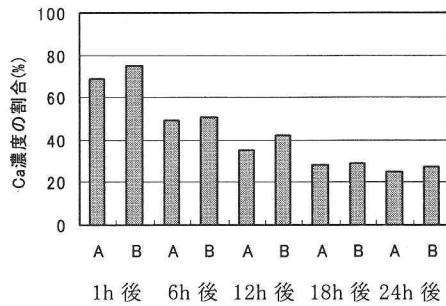


図-2 イースト菌を入れてから一定時間経過後の Ca 濃度の割合

この試験結果をまとめると、以下に示す通りである。

(1) イースト菌を入れてから 1 時間後の Ca 濃度は 1.4~1.8 ppm 低下し、試験開始時の濃度の約 25~30% 減少した。

(2) 6 時間後の Ca 濃度は 2.7~2.9 ppm 低下し、初期の濃度の約 50% に減少した。

(3) 18 時間および 24 時間後については、Ca 濃度の割合が約 25~30% にまで減少したことから、18~24 時間後には反応がほぼ終了したと考えられる。

なお、試験管の底部に溜まった沈殿物の成分を調べるために、X 線回折分析を実施した。その結果、析出したものが炭酸カルシウムであることを確認している。

3-2 炭酸カルシウムの析出条件を確認するための試験

以上の試験結果から、pH8.0 のトリス緩衝溶液に対して硝酸カルシウム、イースト菌、グルコースを加え、温度 25°C で 24 時間後の Ca 濃度を計測すると、濃度が約 25% に減少することがわかった。そこで、Ca 濃度がこれらの組み合わせによる試験条件でのみ減少するということを確認するため、pH8.0 のトリス緩衝溶液、硝酸カルシウム、イースト菌、グルコースの 4 種類の中から 1 種類ずつ減らした条件で試験を実施した。

3-2-1 試験方法

試験は、次の手順 (1) ~ (4) で実施した。

(1) 以下に示す試験条件 A~E に対する試験管を各 2 本ずつ用意する。なお、以下では 2 本の試験管を、例えば試験管 A の場合は A1, A2 のように表記する。また、pH8.0 のトリス緩衝溶液、硝酸カルシウム、グルコース、イースト菌の各添加量は、すべて前節の試験と同じである。

[試験条件]

A: トリス緩衝溶液 + 硝酸カルシウム + グルコース + イースト菌

B: 蒸留水 + 硝酸カルシウム + グルコース + イースト菌

C: トリス緩衝溶液 + 硝酸カルシウム + グルコース

D: トリス緩衝溶液 + 硝酸カルシウム + イースト菌

E: トリス緩衝溶液 + グルコース + イースト菌

(2) すべての試験管の蓋を閉め、温度 25°C に設定した恒温槽内に 24 時間入れる。

(3) 24 時間経過後、試験管の溶液をメンブランフィルター（孔径 0.2 μm）でろ過し、ろ液の pH を測る。

(4) ろ液を 1000 倍に希釈して定量分析する。すなわち、50 ml のメスフラスコにろ液を 50 μl 入れ、蒸留水で 50 ml に希釈した後に ICP 発光分光分析装置を用いて定量分析を実施する。

3-2-2 試験結果

試験結果は、以下に示す通りである。

写真-3, 4 はイースト菌を入れた直後と 24 時間後の試験管 A, B, C, D, E の様子である。また、図-3 はイースト菌を入れてから 24 時間後の Ca 濃度の減少量をグラフに表したものであり、図-4 はイースト菌を入れてから 24 時間後の Ca 濃度の割合をグラフに表したものである。

この試験結果をまとめると、以下に示す通りである。

(1) pH8.0 のトリス緩衝溶液、硝酸カルシウム、グルコース、イースト菌のすべてを加えた試験管 A1, A2 の Ca 濃度が最も低下し、約 20% に減少した。

(2) 次に濃度が低下したのは、グルコースを加えていない試験管 D1, D2 で、濃度が約 60% に減少した。

(3) pH8.0 のトリス緩衝溶液を加えていない試験管 B1, B2 では、Ca 濃度が約 10% 減少した。

(4) イースト菌を加えていない試験管 C1, C2 についても、Ca 濃度が約 5~10% 減少した。

(5) 硝酸カルシウムを加えていない試験管 E1, E2 では、Ca 濃度の減少量が 0% であった。

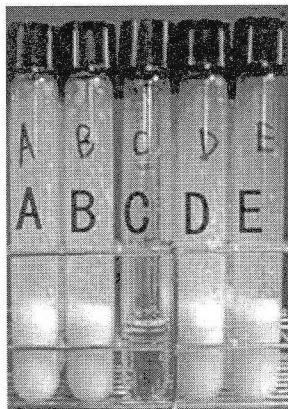


写真-3 イースト菌を入れた直後の様子

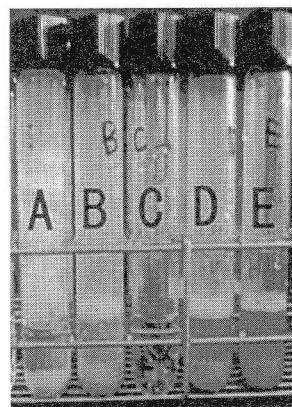


写真-4 イースト菌を入れてから24時間後の様子

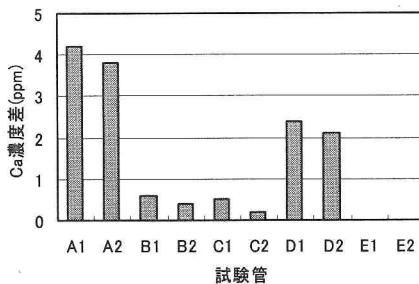


図-3 イースト菌を入れてから24時間後のCa濃度の減少量

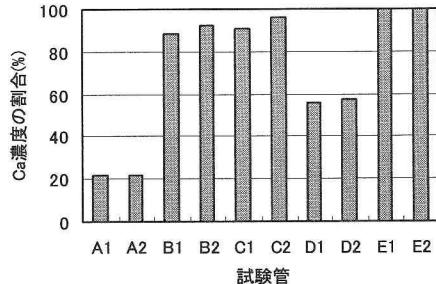


図-4 イースト菌を入れてから24時間後のCa濃度の割合

4. 室内透水試験

前章の析出試験から、炭酸カルシウムを析出させるための必要条件が明らかとなった。以上は試験管内における試験結果であるため、実際に析出した炭酸カルシウムが地盤中の間隙を充填するかどうかを調べる目的で簡易な室内透水試験を行い、バイオグラウトの注入前後における透水係数の変化について調べた。

4-1 試験方法

砂質地盤を想定し、豊浦標準砂を用いた室内透水試験を実施した。なお、試験器には土壤透水性測定器（大起理化工業株式会社製、DIK-400）を使用した。試料円筒（直径：5cm、高さ：5.1cm）に入った絶乾状態の豊浦標準砂（質量：約150g）の供試体をバイオグラウトが入った平底の容器（内径：約10cm、高さ：約2cm）の中に入れ、試料円筒の下端から毛管作用によるバイオグラウトの吸い上げにより供試体の飽和度を高めた。試験結果の再現性を確認する意味で、透水試験は1つの供試体で複数回行った。

試験条件としては、バイオグラウトの効果を確認する目的で、①蒸留水、②蒸留水+イースト菌、③トリス緩衝溶液+イースト菌+硝酸カルシウム、そして、バイオグラウトである④トリス緩衝溶液+イースト菌+硝酸カルシウム+グルコースの4種類で実施した。また、バイオグラウトを混合した後に透水試験を実施するまでの放置時間は、いずれも24時間とした。

4-2 試験結果

試験結果は、以下に示す通りである。図-5は、各試験条件の透水係数をグラフに表したものである。

この試験結果をまとめると、以下に示す通りである。

- (1) 透水係数の値は、大きい方から条件①、②、③、④の順番となった。
- (2) バイオグラウトの注入後に相当する条件④において、試験回数が5回目以降の透水係数として約 1.6×10^{-3} cm/sの一定値が得られた。これに対し、注入前に相当する条件①の透水係数は約 3.0×10^{-2} cm/sであり、バイオグラウトの注入効果による透水係数の低下が確認された。
- (3) 条件③と④の透水係数の値は比較的近いが、条件④の5回目以降の値がほぼ一定で安定しているのに対し、条件③は試験回数に比例して値が単調に大きくなる傾向が見られた。

5.まとめ

以上の結果から、本論文で得られた主な結果をまとめると、以下に示す通りである。

- (1) Ca濃度は、pH8.0のトリス緩衝溶液に硝酸カルシウム、グルコース、イースト菌を加え、温度25°Cで18~24時間反応させた時に最も大きく減少した。
- (2) X線回折分析により、析出した沈殿物の成分が炭酸カルシウムであることが確認された。
- (3) 上記(1)のグラウトを豊浦標準砂に注入した試験条件において、透水係数が最も低下した。
- (4) 以上のことから、硝酸カルシウム、グルコース、イースト菌を加えたpH8.0のトリス緩衝溶液を用いることによって、微生物の代謝活動を利用したバイオグラウトの開発への見通しが得られた。

6.おわりに

今後は、本論文と同様のグラウト処理により作製された種々の土（砂、粘土）および岩を供試体とした各種の強度・変形・透水試験を行い、供試体の物性改良効果に関する詳細な検討を行う予定である。また、イースト菌をその他の微生物（各地の土中に生息）に替え、実際の土を使用したグラウト処理および各種試験を実施する。さらに、既存の代表的なグラウト処理を施した供試体を別途作製し、機能性、施工性、安全性、経済性などの各方面からグラウト間の性能の比較・検討を行う予定である。

謝辞

本論文の析出試験は、元北海道大学工学部資源開発工学科の田口直子氏により実施されたものである。末筆ながらここに記して、深甚なる謝意を表する次第である。

参考文献

- 1) 田口直子：バイオグラウトに関する基礎的研究、北海道大学工学部資源開発工学科平成15年度卒業論文、61p、2004.

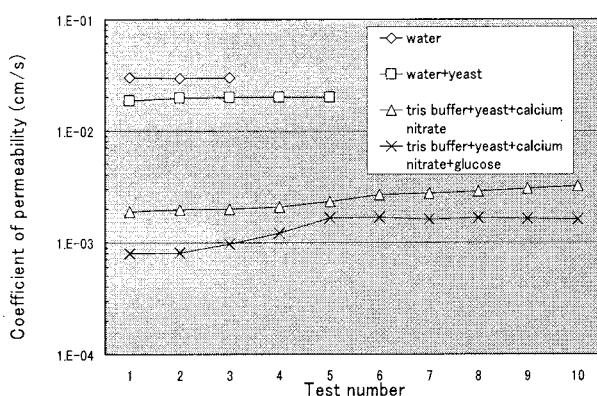


図-5 透水係数と試験回数の関係