

大阪産業大学大学院工学研究科 学生員 ○藁島 麗来
大阪産業大学 正会員 木元 小百合

1. はじめに

近年, 植物由来のウレアーゼを用いた炭酸カルシウム析出法 EICP(Enzyme Induced Calcite Precipitation)が注目されている¹⁾。植物種子に含まれるウレアーゼを触媒として尿素を分解させ, カルサイト結晶を砂粒間に析出して固化する方法である。微生物代謝を用いた炭酸カルシウム析出法 MICP²⁾ が微生物の酵素活性を利用するのに対し, EICP では植物種子から抽出したウレアーゼを用いるため, 微生物代謝の制御の必要がなく, 反応速度等の抑制が容易となる可能性がある。

本研究では, 市販のウレアーゼ粉末に加えて, 食用の黒豆粉からウレアーゼを抽出し, 尿素と CaCl_2 を用いて浸透固化試料を作製して, 一軸圧縮強度を比較した。また, 微視構造の観察により強度特性について考察する。

2. 実験手順

砂試料は豊浦珪砂($\rho_s=2.63\text{g/cm}^3$, $e_{max}=0.970$, $e_{min}=0.599$, $D_{50}=0.22\text{ mm}$, $m_s=376\text{g}$, $Dr=50\%$)を用いた。固化溶液には, ウレアーゼ酵素として市販の精製ウレアーゼ粉末(ナタマメ由来, キシダ化学, ウレアーゼ活性 $2,340\text{u/g}$)と黒豆粉(日本クラシア・フードサプライ), また尿素, CaCl_2 を用いた。

以下は, 固化溶液と供試体の作製手順³⁾である。固化溶液は表1の実験ケースに基づき作製した。注入回数1回に対し固化溶液の全量は間隙体積の1.5倍の170mLとし, 半量の85 mLをウレアーゼ溶液, 残り85 mLは尿素- CaCl_2 溶液とした。ウレアーゼ溶液の作製方法は, 蒸留水にウレアーゼ酵素を170mLに対する質量を入れ, 攪拌した。その後, 遠心分離機にかけ, 上澄み液をろ過して全量が85 mLになるように蒸留水を加えた。次に, 尿素- CaCl_2 溶液を作製する。尿素と CaCl_2 はすべてのケースで 1.0 mol/L とし, 蒸留水に170mLに対する質量の尿素と塩化カルシウムを加えて溶解した。以上の作製した溶液を $4\text{ }^\circ\text{C}$ になるように冷やし, 注入直前に二つの溶液を混ぜ合わせることで固化溶液とした。

表1 実験ケースと結果

Case	Enzymes	Enzyme concentration (g/L)	Number of injections	Cc (%)	UCS (kPa)
C0	-----	-----	5	0.51	2.7
C1-1	黒豆粉	10	1	3.4	23
C1-2		10	3	3.6	59
C1-3		10	5	6.8	342
C2-1		25	3	6.2	364
C2-2		25	4	7.9	635
C3-1		50	3	6.9	----
C4-1	市販ウレアーゼ	3	5	7.5	19
C5-1		5	1	2.7	13
C5-2		5	3	6.0	111
C5-3		5	5	5.9	1017

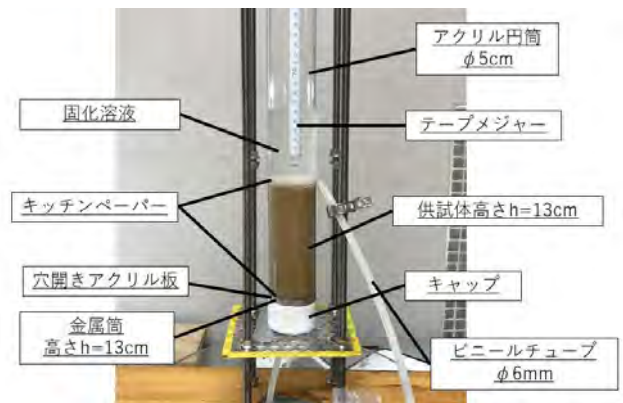


図1 実験装置

供試体作製は図1の実験装置を用い室温 $20\text{ }^\circ\text{C}$ で行った。豊浦珪砂は空中落下法で高さ13cmの供試体を作製した。その後, 水位差により供試体下部から蒸留水を注入し飽和させた。飽和後, 固化溶液を上から注入して24時間静置し, 所定の注入回数に達するまで繰り返した。その後, 供試体の不純物を取り除くため, 蒸留水を上から注入し洗浄する。その後, アクリル円筒から抜き出し, 高さ $100\text{ mm} \times$ 直径 50 mm になるように成形する。一軸圧縮試験を行った。一軸圧縮試験終了後, 供試体の上中下部に分け, 析出物の含有率を求めた。乾燥炉に入れ乾燥させた供試体の質量 m_a を計測し, 塩酸に溶かして析出物を洗い流した後, 炉乾燥させて質量 m_b を計測した。これらより炭酸カルシウムの析出量 m_c を求め, (1),(2)式により炭酸カルシウムの含有率 Cc(%)を算定した。

$$m_c = m_a - m_b \quad (1)$$

$$Cc = m_c / m_a \times 100 \quad (\%) \quad (2)$$

また, 一軸圧縮試験終了後の供試体の一部を別に SEM 画像にて微視構造を観察した。

Rena MINOSHIMA, Sayuri KIMOTO

E-mail:s24mk03@ge.osaka-sandai.ac.jp

3. 実験結果

黒豆粉で改良した試料の一軸圧縮強度と析出物含有率関係を図2に示す。含有率が3%を超えると、強度が上がる傾向を示した。表1より、含有率6%程度で市販ウレアーゼと黒豆粉を比較した際、黒豆粉で固化した試料は350 kPa程度に対し、市販ウレアーゼでは1MPa程度となり、黒豆粉で固化した試料は市販ウレアーゼの1/3程度の強度であった。C5-3以外の市販ウレアーゼでは、十分な強度が得られなかった。図3に示すように下側が脆かったため、大きな強度が得られなかった。次に、供試体の析出場所による析出物含有率を図4に示す。黒豆粉では、下部に析出物が集中していることがわかる。また、酵素量が増加すると上部にも析出が多くなった。市販ウレアーゼの場合、上部に含有率が高くなることがわかった。これらの結果より、市販ウレアーゼの場合、析出物の不均一により強度が小さくなったと考えられる。また、開封から3か月程経っており、ウレアーゼ活性が低下している可能性が考えられる。

SEM(JSM-6010P/LA 型)による微視構造の観察も行った。図5はCase C2-2, C5-2の供試体の様子である。どちらも砂粒間の固化が確認されたが、析出物の形状が黒豆粉では球状⁴⁾なのに対し、市販ウレアーゼでは立方状⁴⁾であった。固化溶液注入時の浸出液のpHはいずれも6.8~7.5程度となっており、中性に近い値となった。

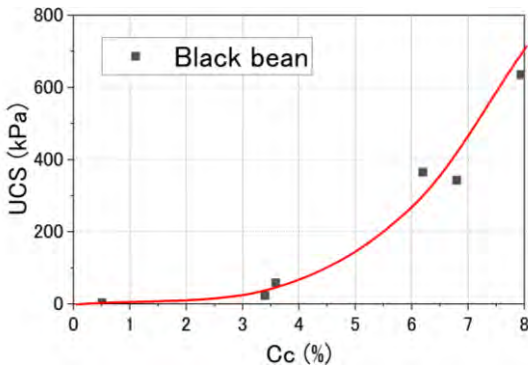


図2 一軸圧縮強度-析出物含有率関係 (黒豆)



図3 一軸圧縮試験終了後の供試体 (C5-2)

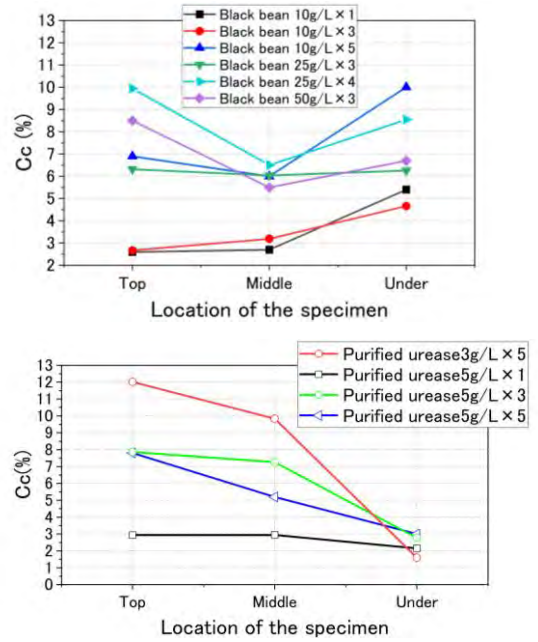


図4 析出場所ごとの析出物含有率(上:黒豆粉, 下:市販ウレアーゼ)

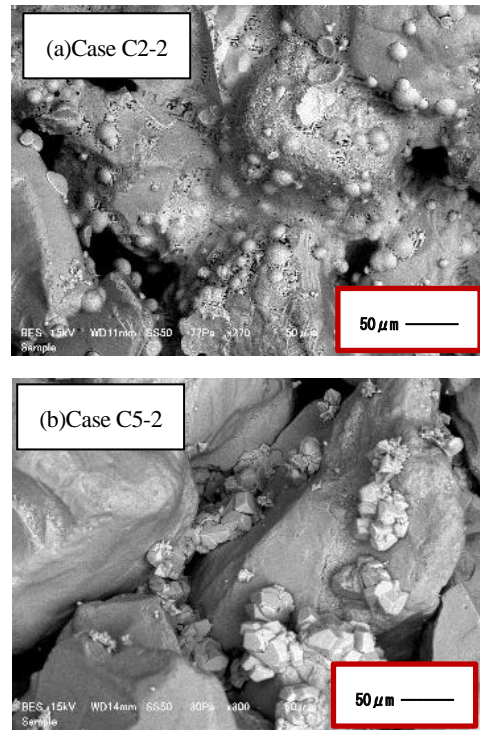


図5 SEM画像 (a:黒豆粉, b:市販ウレアーゼ)

4. おわりに

本稿では、EICP法による浸透固化砂試料の強度特性と微視構造について検討した。黒豆粉での固化試料は析出物含有率が3%以上で強度が得られることが分かった。

参考文献

- 1) H. Yasuhara et al., Experiments and predictions of physical properties of sand cemented by enzymatically-induced carbonate precipitation, *Soils and Foundations*, 52(3), 539-549 (2012).
- 2) 川崎了ら, 微生物の代謝活動により固化する新しいグラウトに関する基礎的研究, *応用地質*, 第47巻, 第1号, 2-12頁(2006).
- 3) 蓑島, 清水, 八嶋, 木元 植物由来のウレアーゼを用いたEICPによる浸透固化改良砂の強度・透水特性, 第60回地盤工学研究発表会, 2025.
- 4) 杉原久夫, 炭酸カルシウムの形態制御, *日本接着学会誌*, Vol.39, No.4, 157-162(2003).