T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	微生物機能を活用したセメント改良土の劣化抑制技術に関する検討
Title(English)	A STUDY OF REDUCING FOR CEMENT TREATED SOIL'S DETERIORATION BY MICROBIAL FUNCTION
著者(和文)	三原 一輝, 末次 大輔, 笠間 清伸, 畠 俊郎
Authors(English)	Kazuki Mihara, Daisuke Suetsugu, Kiyonobu Kasama, Toshiro Hata
出典(和文)	土木学会論文集B3（海洋開発）, Vol. 72, No. 2, pp. I_414-I_419
Citation(English)	Journal of Japan Society of Civil Engineers, Ser. B3 (Ocean Engineering), Vol. 72, No. 2, pp. I_414-I_419
発行日 / Pub. date	2016, 8
権利情報 / Copyright	本著作物の著作権は土木学会に帰属します。 Copyright (c) 2016 Japan Society of Civil Engineers.

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

土木学会論文集B3(海洋開発), Vol. 72, No. 2, I_414-I_419, 2016.

微生物機能を活用したセメント改良土の劣化抑制技術に関する検討

三原　一輝[1]・末次　大輔[2]・笠間　清伸[3]・畠　俊郎[4]

[1] 学生会員　富山県立大学大学院工学研究科環境工学科専攻（〒939-0398 富山県射水市 黒河 5180）
E-mail: t557011@st.pu-toyama.ac.jp
[2] 正会員　佐賀大学准教授　低平地沿岸海域研究センター（〒840-8502 佐賀県佐賀市本庄町 1）
E-mail: suetsud@cc.saga-u.ac.jp
[3] 正会員　九州大学准教授　工学研究院社会基盤部門地盤学
（〒819-0395 福岡市西区元 744 番地）
E-mail: kasama@civil.kyushu-u.ac.jp
[4] 正会員　富山県立大学准教授　工学部環境工学科（〒939-0398 富山県射水市 黒河 5180）
E-mail: t-hata@pu-toyama.ac.jp

近年，セメントを用いた固化処理工法が盛んに利用されているが，セメント改良土は海水に接触すると，固化成分であるカルシウム（Ca）が海水中に溶出し劣化することが既往の研究から明らかになっている．そこで，本研究では，海水曝露条件下における劣化と温度の関連を明らかにするとともに，微生物由来の尿素加水分解酵素を利用し，セメント改良土から溶出する Ca 分を $CaCO_3$ としてセメント改良土中に再固定する新しい劣化抑制技術について検討した．試験の結果から，セメント改良土は海水曝露される温度条件が高いとより劣化が促進されること，微生物機能を利用すると温度条件に関わらず Ca の溶出を抑制することが明らかとなった．以上より，セメント改良土の海水環境下での劣化抑制技術として微生物機能の併用が有効であると考えられる．

Key Words : *cement treated soil, reducing deterioration, seawater exposure test, micro carbonate precipitation, calcium leaching*

1. はじめに

わが国では，沿岸域を中心に軟弱地盤が形成されているため構造物の建設においては地盤改良が必要であり，軟弱地盤対策としてセメント改良土を用いた固化処理工法が盛んに利用されている[1)]．しかし，セメント改良土は海水環境下において，海水中のマグネシウムが処理土中のカルシウムと反応し水酸化マグネシウム($Mg(OH)_2$)を生成すると同時に，水酸化カルシウムは溶解度の高い形態に変化して海水中に溶出し，セメンテーション物質の崩壊を引き起こし，力学的に劣化すると報告されており，長期的な安定性について検討する必要がある[2)]．つまり，海水環境下でセメント改良土のカルシウムの溶出を抑制することで劣化の抑制につながると推察した．佐藤ら[3)]は，セメント改良土の強度発現と養生温度には関係性があると報告しているが，セメント改良土の海水による劣化と温度の関係は報告されていない．

そこで，本研究では海水環境下におけるセメント改良土の劣化を抑制する新たな地盤改良技術として，微生物の加水分解酵素（ウレアーゼ）を用いてカルシウムをセメント改良土中に再固定する劣化抑制技術について検討すると同時に微生物の生育に適した温度条件で海水に曝露することでセメント改良土の海水暴露時の温度条件と劣化速度の関係についても検討を行った．

2. 実験材料

(1) 微生物機能を用いた劣化抑制メカニズム

本研究では，ウレアーゼ活性を持つ微生物を用いてセメント改良土の劣化抑制を図るために 2 種類のウレアーゼ活性陽性微生物を用いて海水曝露による劣化試験を行った．ウレアーゼ活性とは，微生物が持つ酵素（ウレアーゼ）を産出する能力のことである．このウレアーゼを利用し，セメント改良土に添加した尿素を加水分解することで生成される炭酸イオン(CO_3^{2-})とセメント改良土が海水に接触することで溶出するカルシウムイオン(Ca^{+})を反応させることでセメント改良土中に炭酸カルシウムとして再結晶化し劣化を抑制する．ウレアーゼによる尿素の加水分解を式(1)，炭酸カルシウムが再結晶化する

メカニズムを式(2)に示す.

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2^{2-} + 2H^+ \quad (1)$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \downarrow \quad (2)$$

(2) 使用した微生物種について

本研究では，沿岸域における劣化抑制を想定しているため沿岸域由来のウレアーゼ産出微生物として，韓国近海の海水由来でウレアーゼ活性を持ち，炭酸カルシウムの析出効果を期待できる *Sporosarcina aquimarina*（以下 *S.aquimarina* と表記）を用いた[4]．また，比較対象として陸域由来の微生物であり砂地盤を対象とした固化実験から強度増進効果や炭酸カルシウムの析出効果が明らかになっている *Bacillus pasteurii*（以下 *B.pasteurii* と表記）を用いた[5]．2 種類の微生物の特性を**表-1** に示す.

(3) 実験に用いた各種材料

海水に含まれる成分と濃度は，天候や季節によって変動してしまうため本研究における試験では，人工海水を用いた．人工海水については市販されている海水の組成を模して調整された粉末を純水に融解させたものを用いた．人工海水の含有元素やカルシウムイオン濃度などを**表-2** に示す.

(4) セメント改良土供試体の作成

セメント改良土供試体の作成において，砂分として飯豊珪砂，細留分として蛙目粘土を混合した材料を用いることとした．蛙目粘土，飯豊硅砂の物性を**表-3,4** 示す．固化材は高炉セメント B 種 JIS R 5211 を用いた. 配合表を**表-5** に示す．試料の作成については，ソイルミキサーを用いて純水とセメントを 2 分間混合し，そこへ蛙目粘土と飯豊珪砂を追加してさらに 3 分間混合した．ソイルミキサーを一度停止させ，ヘラで均等に混ぜてからケースに応じて尿素及び 5 倍希釈した菌体培養液（ケース A 及び B については純水）を添加し 2 分間混合した．菌体培養液については，ケース C に *B.pasteurii*，ケース D に *S.aquimarina* を含む培養液を用いた．混合し終えた混合材料を ϕ=35 (mm), H=80 (mm)のプラスチックモールドに空気が入らないようにタッピングを行いながら充填し，余盛りを行った後乾燥を防ぐために上面をパラフィルムで覆い，室温を 20℃に保った恒温室内で 28 日間気中養生を行った. 養生終了後, 脱型し, 余盛り部分を成形し, 海水曝露試験に使用した.

3. 異なる温度条件下での海水曝露試験

(1) 海水曝露試験の方法と手順

表-1 微生物の特性

	B.pasteurii	*S.aquimarina*
単離源	陸域	海域
耐塩性(NaCl %)	10	13
最適培養温度 (℃)	30	25
最適 pH	9	6.5～7
嫌気生育	+	+
登録番号	ATCC11859	JCM10887

表-2 人工海水について

含有多量元素	Cl, N, C, Na, Ca, Sr, Mg, K,B, S, Br
Ca^+濃度 (ppm)	125
Mg^{2+}濃度 (ppm)	830
pH 安定基準値	8.32

表-3 蛙目粘土の物性[5]

土粒子密度 ρ_s (g/cm^3)	2.469
液性限界 W_L (%)	43.2
塑性限界 W_P (%)	12.1
塑性指数 I_P	31.1

表-4 飯豊珪砂の物性

化学品位	SiO_2 (%)	93.3
	Fe_2O_3 (%)	0.3
	Al_2O_3 (%)	3.7
	L.O.I (%)	0.4
粒度分布	粒径 (μm)	(%)
	53	0.1
	75	0.5
	106	2.3
	450	9
	212	40
	300	46.9
	425	1.2

表-5 供試体の配合表

ケース	A	B	C	D
純水 (%)	21.05	20.99	14.43	
セメント (%)	6.58	6.56		
蛙目粘土 (%)	6.58	6.56		
飯豊珪砂 (%)	65.79	65.57		
尿素 (%)	0.00	0.33		
菌体培養液 (%)	0.00	0	6.56	6.56

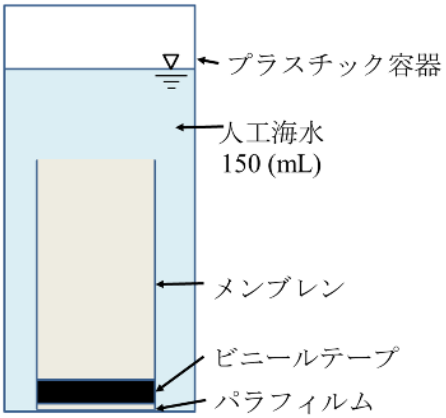

図-1　供試体の海水曝露の様子

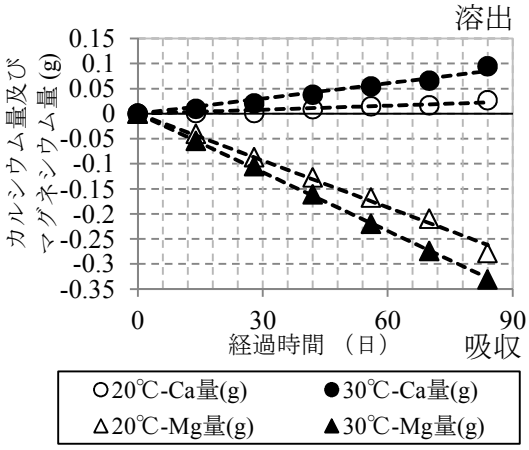

図-2　ケースAにおけるカルシウム量およびマグネシウム量の経時変化

気中養生を終えた材齢28日の**表-5**のケースAに示す配合の供試体の底面をパラフィルムで覆い，側面をメンブレンで覆い，パラフィルムとメンブレンの継ぎ目にビニールテープを巻いて密閉し上面のみが解放された供試体を作成し，上面のみから海水の浸透がある状態で海水曝露試験を行った. 海水曝露についてはϕ=50(mm),H=160(mm)のプラスチック製のカラムに供試体を入れて人工海水150 (mL)を注ぎ，2種類の温度条件下で84日間の曝露試験を行った．曝露の様子を模式的に表した図を**図-1**に示す．温度条件については，セメント改良土の気中養生に通常用いられる20℃と，*B.pasteurii*の最適培養温度であり，*S.aquimarina*の最適培養温度に近いことから，今回使用する2種の生育に適した温度として30℃の2種類のケースで試験を行った．温度条件30℃では，30℃に設定されたインキュベーター内で曝露試験を行った．

人工海水は，14日毎に採水を行い，28日毎に海水交換と採水を行った．いずれもプラスチック製のカラムからビーカーへ人工海水を移した後，撹拌し均一な状態にしてから採水し，孔径0.20 (μm)のメンブレンフィルターでろ過をした．そして，ろ過後の人工海水に含まれるカルシウムイオン濃度，マグネシウムイオン濃度を測定した．測定には原子吸光光度計（contrAA300(Analytic jena 製)）を用いて測定を行った．また，海水による鉛直方向の力学的劣化の程度を推定するために28日毎に針貫入試験を行った．曝露面及び密閉面に針貫入試験を行い，荷重計の容量の10 %に当たる5Nの荷重がかかるまで針貫入を行い，その時の曝露面と密閉面の貫入量に差分が生じた深さを劣化促進量として評価した．また，針貫入試験は砂粒子に針が当たってしまうと荷重が大きくなってしまい，ばらつきが大きくなる．そのため，本試験においては，曝露面及び密閉面をそれぞれ3回ずつ針貫入を行い，なるべくばらつきが小さくなるようにした．

(2)　カルシウム溶出量，マグネシウム吸収量の分析結果

セメント改良土供試体から溶出及び吸収されたイオンを推定するために，採水した人工海水を解析して得られた値から人工海水にもともと含有されている値（カルシウムイオン濃度：125 ppm，マグネシウムイオン濃度：830 ppm）を差し引き，カルシウム溶出量及びマグネシウム吸収量として評価した．2種類の温度条件におけるケースAのカルシウム量及びマグネシウム量の経時変化を**図-2**に示す．このグラフは，正の方向へ向かうほど溶出していて，負の方向へ向かうほど吸収されていることがわかる．**図-2**より，温度条件が20℃及び30℃のいずれの条件においてもカルシウムの溶出及びマグネシウムの吸収がみられた．また，曝露期間中は経過時間に関わらずほぼ一定に溶出, 吸収をしていることがわかる. また，温度条件が30℃のケースでは，20℃のケースと比較してカルシウム溶出量及びマグネシウム吸収量が大きいことがわかった．このことから，曝露する温度条件が高くなるとより劣化の進行が早くなると考えられる．

(3)　劣化促進量

2種類の温度条件におけるケースAの劣化促進量を**図-3**に示す．**図-3**より，時間が経過するほど劣化促進量が大きくなることがわかる．　30℃のケースの海水曝露56日目の劣化促進量に大きなばらつきがある．これは，**図-4**のように一部のサンプルのみ暴露面の上面が劣化の影響で剥離が起こり，劣化促進量が著しく大きくなってしまったためだと考えられる．また，84日目には全ての供試体においても剥離が起こったためばらつきが小さくなった．また，温度条件が30℃のケースでは，20℃のケースと比較して劣化促進量が大きくなることがわかった．このことから，劣化促進量においても温度条件が高くなることでより劣化の進行が早くなると考えられる．

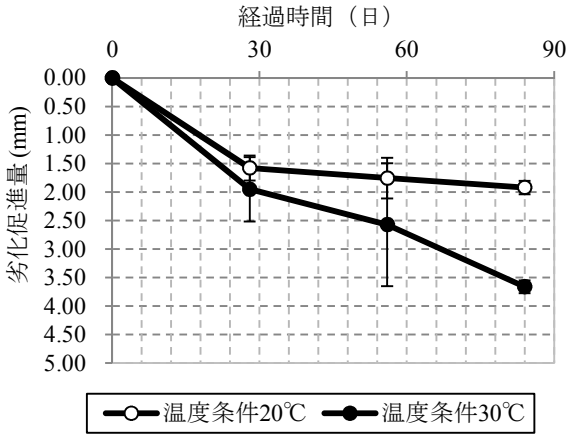

図-3　ケース A における 2 種類の温度条件下での劣化促進量 (mm)

図-4　ケース A の海水曝露 56 日目に見られた供試体の剥離

4.　微生物機能を添加したセメント改良土の海水曝露試験

(1)　微生物機能を添加した供試体の海水曝露試験の方法と手順

微生物機能を利用したセメント改良土供試体の劣化抑制効果の検討を目的とし，**表-3** に示すケース B～D の 3 種類のケースを用いて海水曝露試験を行った．曝露方法及び曝露期間，カルシウム溶出量及び劣化促進量の評価は異なる温度条件での海水曝露試験と同様の方法で行った．

(2)　カルシウム溶出量，マグネシウム吸収量の分析結果

ケース C~D のカルシウム溶出量及びマグネシウム吸収量と 3 章で行ったケース A を合わせて**図-5** に示す. 図より, 微生物機能を利用したケース C,ケース D は 20℃, 30℃のどちらの温度条件下においてもカルシウム溶出量及びマグネシウム吸収量が減少することがわかった．これは，微生物機能によって供試体の劣化部分で炭酸カルシウムが再結晶化したことが原因であると考えられる．また，ケース C は特に 30℃の条件下と 20℃の条件下の 84 日目のカルシウム溶出量はほぼ同程度になるまでに抑制が可能であることがわかった．それに対し，ケース D についてはケース C ほどの劣化抑制は見られなかったが，20℃及び 30℃の温度条件下においてカルシウム溶出

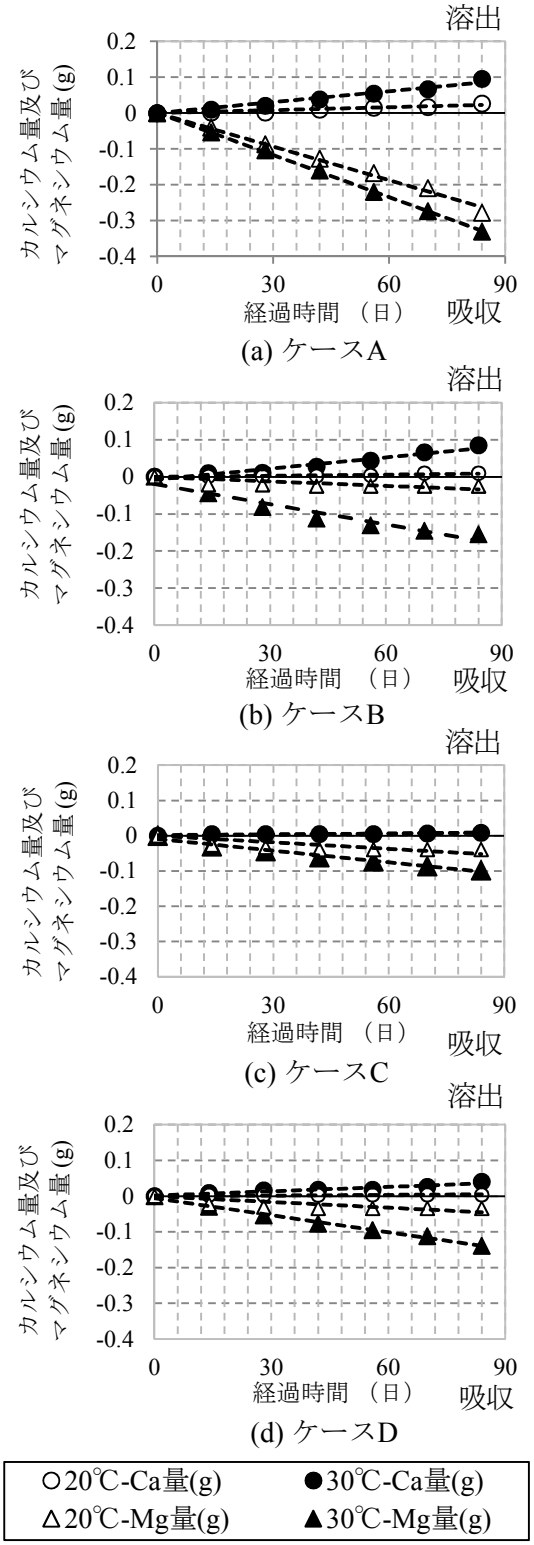

図-5　ケース A～D におけるカルシウム量及びマグネシウム量の経時変化

量を抑制することが可能であるとわかった．また，尿素を添加したケースBについては，ケースAと比較すると特に20℃での条件においてカルシウム溶出量及びマグネシウム吸収量が減少していた．これは，尿素を添加することで見かけの含水率が下がり強度が上がっていることや，原ら[7]が示すように暴露面の表層に水酸化マグネシウムが生成され，劣化を抑制したことなどが考えられる．

(3) 劣化促進量

ケースA~Dの劣化促進量の経時変化を**図-6**に示す．微生物機能を利用したケースC及びケースDとケースAを比較すると，20℃，30℃のどちらの温度条件においても劣化促進量が抑制されていることがわかった．特に，サンプルCでは，20℃と30℃がほぼ同程度にまで劣化促進量を抑制することができた．劣化がより促進する温度条件においても大幅な劣化抑制効果が期待できると考えられる．ケースDについても，ケースCほどの劣化抑制は見られなかったが，ケースAと比較すると劣化抑制の効果があると言える．微生物機能を利用したケースについて，劣化部分に微生物機能によって生成された炭酸カルシウムが暴露面の密度を上昇させたことで劣化促進量が減少したと推察される．また，温度条件20℃におけるサンプルBについては，カルシウム溶出量及びマグネシウム溶出量と同様に劣化促進量が著しく低くなった．これは，前述したように水酸化マグネシウム層が生成されたことが原因であると考えられる．以上の結果より，陸域由来の*B.pasteurii*を添加したサンプルCは最も劣化抑制効果を有すると言える．

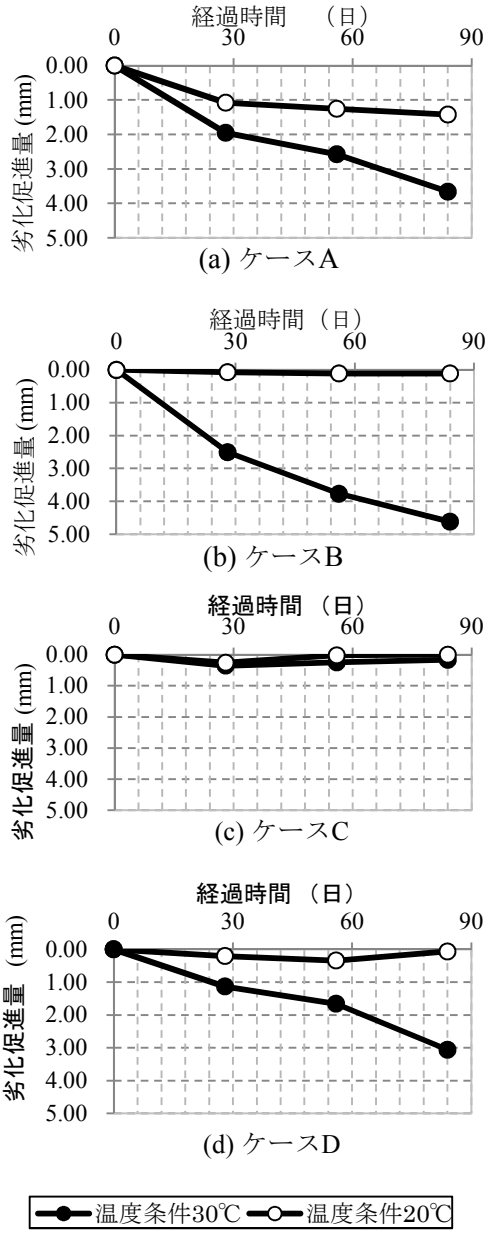

図-6 ケースA~Dの劣化促進量

5. カルシウム溶出量と劣化促進量の関係

本論文では，セメント改良土の海水に接触することによる劣化についてカルシウム溶出量及びマグネシウム吸収量，劣化促進量の2種類の方法で評価した．針貫入量と一軸圧縮強さとの間に関係性があることは報告されているように[8]，カルシウム溶出量や針貫入試験より得られる劣化促進量の評価方法の間に関係性があるのかを検討することで，カルシウム溶出量を調べることで同時に劣化促進量についても考察することが出来ると考えた．カルシウム溶出量と劣化促進量の関係を**図-7**に示す．図より，供試体間のばらつきは認められるものの，カルシウム溶出量の増加と共に劣化促進量も増加する傾向が明らかとなった．供試体間にばらつきが起きた原因については，間隙中に再結晶化される炭酸カルシウムの析出場所や結晶サイズにばらつきがあることや，供試体内での微生物の生長にばらつきがあることなどが考えられる．この傾向より，セメント改良土からカルシウムが溶出する事でセメント中のセメンテーション物質が崩壊し，土粒子間の結びつきが弱くなる事で劣化促進量が増加すると推察される．そのため，セメント改良土中からのカルシウム溶出量を測定することで劣化促進量が推定可能であ

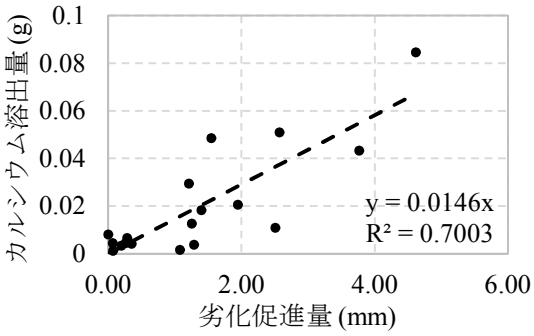

図-7 カルシウム溶出量と劣化促進量の関係

ると考えられる．このことから，実際の港湾構造物の劣化が見られない部分の周辺の海水と劣化が認められる部分の周辺の海水を採水し，カルシウムイオン濃度を計測し，そのカルシウムイオン濃度の差から劣化促進量を推定するといった形で活用できると考えられる．

6. 結論

本論文では,海水曝露されたセメント改良土の微生物機能を用いた劣化抑制技術を検討するために，2 種類の室内試験を実施した．まず，セメント改良土の劣化速度と温度条件との関係を把握するために 20℃と 30℃の温度条件におけるセメント改良土供試体の海水曝露試験を行い，カルシウムイオン濃度とマグネシウムイオン濃度の測定によって推察されるカルシウム溶出量及びマグネシウム吸収量と針貫入試験によって推定される劣化促進量を評価した．そして，陸域由来の *B.pasteurii*，海域由来の *S.aquimarina* を用いて微生物機能を用いた劣化抑制技術の検討を行う海水曝露試験を行った．これらの試験から得られた結果より，劣化抑制のメカニズムについて考察した．次に，本研究で用いた 2 つの劣化抑制の評価方法の関係性について考察し，得られた知見は以下の通りである．

(1) 曝露温度上昇に伴いセメント改良土からのカルシウム溶出量，劣化促進量ともに大きくなり，劣化速度が速まる．
(2) 微生物機能を利用したセメント改良土供試体は，微生物種によって効果は異なるものの海水曝露環境下においてカルシウム溶出量，劣化促進量共に抑制する効果が期待できる．
(3) 微生物の生育に適している温度条件においては，セメント改良土の劣化速度も早くなるが，微生物種によっては，20℃で海水曝露した時と同程度まで劣化抑制の効果が期待できる．
(4) カルシウム溶出量と劣化促進量には正の相関がみられ，カルシウム溶出量から劣化促進量が推定できる．

謝辞：本研究の実施にあたり，富山県立大学卒業生寺西健太氏と永井拓史氏，富山県立大学大学院伊藤留寿都氏及び実験補助の高松友見氏には多大な協力を得た．記して謝辞を表す．また，本研究の一部は科学研究費補助金基盤(B)　課題番号 26289154 の補助を受けて実施された．

参考文献

1) 佐藤恒夫：海上空港用地造成への管中混合固化処理工法の適用に関する研究，pp.17-19,港湾空港技術研究所資料 No.1076，2004.
2) 原弘行，末次大輔，林重徳，松田博：海水に曝露したセメント処理土の劣化機構に関する基礎的研究，pp.473-478，土木学会論文集 C（地圏工学） Vol.69，2013.
3) 佐藤厚子，鈴木輝之，西本聡：セメントおよび石灰改良土の発現強度に及ぼす養生温度の影響，地盤工学ジャーナル　Vol.3，pp.331-342，2008.
4) 畠俊郎：尿素加水分解速度に基づく微生物固化技術の沿岸域への適用性評価，地盤工学ジャーナル Vol.8，pp.505-514，2013
5) Qabany, A.A., Soga, K., and Santamarina, J.C.: Factors Affecting Efficiency of Microbially Induced Calcite Precipitation, Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol.138, No.8, p992-1001,2012
6) 中浜悠史，山田雄一，安達俊夫：粘性改良土の強度・変形特性　―粘土の種類の影響―，平成 27 年度　日本大学理工学部　学術講演会予稿集，2015.
7) 原弘行，末次大輔，松田博：海水環境下における石灰処理土の表面変質とその劣化抑制効果，第 11 回地盤改良シンポジウム論文集，pp.145-150，2014
8) 中村健，北詰昌樹：セメント安定処理土の耐久性に関する室内試験，港湾空港技術研究所資料 No.1128，pp.5-12，2006.

(2016.2.4 受付)

A STUDY OF REDUCING FOR CEMENT TREATED SOIL'S DETERIORATION BY MICROBIAL FUNCTION

Kazuki MIHARA, Daisuke SUETSUGU, Kiyonobu KASAMA and Toshiro HATA

Cement treated soil is used as a countermeasure for poor ground. But, cement treated soil deteriorate by calcium leaching because of exposing seawater. This study considered a technology of reducing deterioration of cement treated soil by using microbial function. This microbial function is urease. The urease is a function to hydrolyze urea. Authors tested seawater exposure tests using 2 types of the urease-producing bacteriums of *Sporosarcina aquimarina* and *Bacillius pasteurii*. The purpose of this tests are checking effect of reducing deterioration of cement treated soil by the urease-producing bacteriums.

In addition, We tested seawater exposure tests 2 types of conditions of temperature 20℃ is used for exposure tests, and 30℃ is a temperature that is suitable for the growth of bacteriums, the purpose of this tests are checking relation temperature and deterioration speed. The main outcomes are as follows: 1) 2 types of the urease-producing bacteriums have an effect of reducing deterioration 2) 2 types of condition of temperature have relation to deterioration speed.