

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24300299

研究課題名(和文)自己修復機能を持つ環境保全型保存材料の開発

研究課題名(英文)Development of environment-friendly preservation material with self-healing function

研究代表者

川崎 了(KAWASAKI, SATORU)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00304022

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円

研究成果の概要(和文)：自己修復機能を持つ環境保全型のカルシウム系保存材料を新たに開発するために、自然界に生息する微生物の機能を利用した環境に優しく新しい遺構、遺物、石造文化財などの保存材料(強化材料、接着剤、補填材料など)を作製した。また、作製した保存材料を使用した土の力学特性およびその使用期間中における微生物の菌数変化について調査し、新たに開発した保存材料の有効性について評価を実施した。その結果、自己修復機能を持つ環境保全型の保存材料として有効であるとの見通しが大略得られた。

研究成果の概要(英文)：Self-healing and environment-friendly novel preservation materials for remains, relics, stone cultural heritages and others were developed by using the function of microorganisms living in nature. The preservation materials were primarily composed of calcium carbonate or calcium phosphate compounds which were typical cement substances in nature. In addition, mechanical properties of soils using the preservation materials and the population of microorganisms were investigated during the testing periods, and the validity of the newly developed preservation materials were evaluated. As a result, a possibility that they were effective as self-healing and environment-friendly preservation materials was obtained approximately.

研究分野：地盤環境工学

キーワード：自己修復 保存材料 環境保全 微生物

1. 研究開始当初の背景

(1) わが国では、国立文化財機構の東京文化財研究所や奈良文化財研究所を中心に、遺構、遺物、石造文化財などの保存材料(強化材料、接着剤、補填材料など)に関する研究開発および保存修復が数多く実施されている。例えば、岩の基質そのものの強化材料としては、各種のエポキシ系、アクリル系、イソシアネート系、シリコン系などの化学合成樹脂が使用され、これまでに多くの実績をあげてきた。最近では、オルガノシリケート系の低分子オリゴマーがよく使用されている。また、補填材料としては、エポキシ系樹脂のエマルジョンタイプが新たに開発され、透水性のある擬岩や擬土が造られるようになった。しかし、以上で述べた保存材料は、人間が造った人工的な化学合成樹脂が主流であり、施工後において環境に対する有害成分を少なからず含んでいるだけでなく、保存材料を施工する際において人体や周辺環境への安全性に関して十分に配慮する必要がある。国内外を問わず、地球環境問題に対する社会的な関心が高まっている昨今において、文化財の保存科学の領域だけが聖域ではなく、環境に配慮した新しい保存材料の開発が必要であると考えられる。

(2) 一方、海浜の砂や小石(礫)が炭酸カルシウムなどのセメント物質によって自然に固化するビーチロックが、国内外で数多く確認されている。このビーチロック形成に海域の微生物が関与している可能性について検証するため、沖縄県内の海岸で単離した尿素分解菌を用いた予備試験を実施した。その結果、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察からは砂粒子の表面に析出物が確認され、エネルギー分散型X線分析(EDX)より calcite が検出された。先行研究では、海外で単離された尿素分解菌を他地域で使用することによる微生物汚染の問題が指摘されている。しかし、保存材料の適用現場に生息する尿素分解菌を用いれば、微生物汚染の問題は生じない。また、塩類風化を引き起こす陸域の土、岩、水に含まれる塩類成分を逆に積極的に利用し、ビーチロック形成のように尿素分解菌を利用することができれば、石造文化財の保存修復を実施した後も保存材料の自己修復機能による長寿命化や耐久性の向上が期待できる。さらに、自然界には炭酸カルシウム以外にも安全で無害なバイオミネラルであり、かつ、自己硬化性を有するリン酸カルシウムが存在する。このことから、炭酸カルシウムに加えてリン酸カルシウムを保存材料として利用することが可能となれば、これまで研究代表者らが開発してきた微生物機能により固化する環境保全型の保存材料の大幅な適用性の拡大に繋がる。

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、これまでに研究代表者

らが開発してきた微生物機能により固化する保存材料の高度化を行い、自己修復機能を持つ環境保全型のカルシウム系保存材料を新たに開発することである。すなわち、炭酸カルシウムまたはリン酸カルシウム化合物を保存材料とし、1) 自然の土や岩の中に生息する微生物を活用することにより安価で環境に優しく自己修復機能と耐久性に優れた保存材料を作製し、2) 保存材料の固化のメカニズムを明らかにし、3) 保存材料を使用した土の力学特性について評価を行い、4) 保存材料の有効性について評価を実施することにより、自己修復機能を持つ環境保全型の新しいカルシウム系保存材料を開発することを目的とする。

(2) 具体的には、以下の4項目について研究を実施する。

保存材料の室内析出・固化試験

保存材料を使用した供試体の作製

保存材料を使用した供試体の力学特性の評価

保存材料の有効性に関する評価

3. 研究の方法

(1) 最初に、「保存材料の室内析出・固化試験」に関する方法の概要について述べる。試験管を用いて、微生物機能により固化後に炭酸カルシウムまたはリン酸カルシウム化合物となる保存材料の室内析出・固化試験を行う。これらのカルシウム系化合物の析出・固化に関する原理の概要は、次のとおりである。すなわち、炭酸カルシウムについては、微生物の尿素分解活性による尿素分解反応($(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$)と、これに伴って生成されるアンモニアによるpH上昇反応($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$)と炭酸カルシウム析出反応($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$)によるものである。一方、リン酸カルシウム化合物に関しては、その溶解度のpH依存性および析出物が結晶形態をゲル状の化合物から最も強度が大きいハイドロキシアパタイトに向かって変化する自己硬化性を利用し、酸性の溶液状態にあるリン酸カルシウム化合物を微生物の尿素分解活性による尿素分解反応($(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$)と、これに伴って生成されるアンモニアによるpH上昇反応($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$)を利用してゲル化させ、さらに結晶化させる。なお、カルシウム源としては、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、塩化カルシウムを、また、リン酸源としては、リン酸アンモニウム、リン酸カリウム、リン酸ナトリウムを、それぞれ市販の試薬として購入して使用した。また、比較対照のため、尿素以外のアンモニア供給源として、3種類のアミノ酸であるアスパラギン、グルタミン、グリシンを用いた試験を実施した。

(2) 次に、「保存材料を使用した供試体の作製」に関する方法の概要について述べる。

対象とする地盤材料としては砂質地盤を想定し、沖縄県内のサンゴ砂および山口県産の豊浦珪砂を使用し、砂土粒子間の空隙中にカルシウム系化合物を析出させる保存材料を使用した種々の供試体を作製した。また、微視的な観点からカルシウム系化合物の析出状況について検討を行うため、デジタルマイクロスコープおよびSEMを用いた観察を行うと同時に、EDXによる元素マッピングを実施した。

(3) さらに、「保存材料を使用した供試体の力学特性の評価」に関する方法の概要について述べる。着目した力学特性は、一軸圧縮試験から得られる一軸圧縮強さと、針貫入試験から得られる針貫入勾配である。一軸圧縮試験は、直径50mm×高さ100mmの円柱形供試体を用いて、軸ひずみ速度1%/minで実施した。針貫入試験は、一軸圧縮試験の実施が困難である供試体サイズが小さい場合に実施し、得られた針貫入勾配から一軸圧縮強さを推定した。

(4) 最後に、「保存材料の有効性に関する評価」に関する方法の概要について述べる。本研究によって新たに開発された保存材料の長期的な有効性について実験的に検討するために、保存材料を使用した供試体の一軸圧縮強さとpHの経時変化について調査した。また、保存材料を用いた供試体の菌数測定を行い、生菌数の経時変化について調査した。なお、生菌数の測定方法としては、希釈平板法を採用した。

4. 研究成果

(1) リン酸溶液およびカルシウム溶液を用いたリン酸カルシウム化合物の析出試験を実施した結果、pHが弱酸性から中性付近に向けて上昇するのに伴い、白色のリン酸カルシウム化合物の析出体積が増加する傾向が認められた。リン酸カルシウム化合物の溶解度は、中性および弱アルカリ性付近で小さくなることから、溶液中で生成したリン酸カルシウム化合物の析出量がpHの増加に伴って増えたものと考えられる。

(2) 種々のリン酸源およびカルシウム源と、それらの異なる濃度の組合せによるリン酸カルシウム化合物により作製した砂供試体の一軸圧縮強さの経時変化について調査を実施した。その結果、リン酸二アンモニウムと酢酸カルシウムを1.5 mol/L : 0.75 mol/Lで配合した試験ケースにおいて、24時間後に40 MPa程度であった一軸圧縮強さが84日後に90 MPa程度まで上昇すること、その他の試験ケースでは一軸圧縮強さが20 MPa程度と小さく、その顕著な増加傾向が認められないことがわかった。

(3) 前記(2)の砂供試体に対して、SEMによる

観察を実施した。その結果、リン酸二アンモニウムと酢酸カルシウムを1.5 mol/L : 0.75 mol/Lで配合した試験ケースに、ウイスキー状の結晶が認められた。しかし、その他の試験ケースにおいては、板状の結晶が確認された。この結果は、十分な一軸圧縮強さを発現させるためには、適切な反応液の選択と配合によってリン酸カルシウム化合物をウイスキー状に析出させることが必要条件の1つであることを示唆している。

(4) 北海道大学附属農場の土壌中の微生物による4種類のアンモニア供給源を用いたpH上昇試験を実施した結果、いずれの試験ケースにおいてもアンモニア供給源の添加によって溶液中にアンモニアが生成され、その結果として土壌を含む水溶液のpHが上昇した。特に尿素は、一番濃度が小さい0.01 mol/Lの場合を除くと、他のアンモニア供給源よりもpHの上昇機能が大きいことがわかった。これに関しては、1 molの尿素が分解されるのに伴って2 molのアンモニアが生成されることが、pHの上昇機能に見られる他のアンモニア供給源との明確な差をもたらした理由として考えられる。また、以上の結果から、使用した土壌中には各アンモニア供給源を利用・分解し、アンモニアを生成する微生物の活性が存在することが確認された。

(5) 微生物を含む土壌抽出水と4種類のアンモニア供給源およびリン酸カルシウム化合物を用いて豊浦珪砂の供試体を作製し、養生28日後の一軸圧縮試験を実施した。その結果、アンモニア供給源が無添加の場合と比較すると、添加した場合には作製した供試体の一軸圧縮強さが概ね増加し、その中でもカルシウム源として酢酸カルシウムを、そして尿素以外のアミノ酸としてグリシンを添加した場合において、最大の一軸圧縮強さが得られることがわかった。また、グリシン以外のアスパラギンやグルタミンを添加した試験ケースにおいても、一軸圧縮強さの向上が見られた。

(6) 前記(4)および(5)より、4種類のアンモニア供給源およびリン酸カルシウム化合物を保存材料として地盤材料に適用する場合には、外来の微生物を使用することなく、適用先の地盤中に生息してアンモニアを生成する土壌微生物を利用できる可能性が高いことがわかった。また、この保存材料を適用すれば、外来種による微生物汚染の問題が生じないことから、新しい環境保全型の保存材料としての利用が期待できるとの見通しが得られた。

(7) リン酸カルシウム化合物を用いた保存材料の強度を向上させることを目的として、4種類の粉末を種結晶として添加することにより作製した豊浦珪砂供試体の一軸圧縮試

験を養生 28 日後に実施した。その結果、リン酸三カルシウム粉末あるいは炭酸カルシウム粉末を添加した場合には、供試体の一軸圧縮強さが顕著に増加し、それぞれ最大で 261.4 kPa, 209.7 kPa に達することがわかった。また、SEM 観察からは、多孔状あるいは網状の三次元的な構造が砂粒子表面上および粒子間において確認された。

(8) 前記(7)に関連して、リン酸三カルシウム粉末あるいは炭酸カルシウム粉末を添加して作製した供試体の養生 168 日後における一軸圧縮試験を実施した結果、200 kPa 以上となる一軸圧縮強さが得られた。このことから、保存材料を使用して一軸圧縮強さを飛躍的に向上させるためには、リン酸三カルシウムあるいは炭酸カルシウムの添加が有効であること、また、添加した供試体において、長期間にわたる一軸圧縮強さの増加傾向と安定性が見られることが確認された。

(9) 沖縄県内の海岸で単離した尿素分解菌 *Pararhodobacter* sp. を用いて、炭酸カルシウムの析出によってサンゴ砂を固化させて人工岩を作製するための試験を実施した。その結果、試験開始から 14, 28 日後において、一軸圧縮強さがそれぞれ 1 MPa, 7 MPa となる供試体を作製することに成功した。また、リンゴ酸ナトリウムの添加が析出する鉱物の種類に与える影響に関して調べた結果、添加しない場合に析出する鉱物が aragonite であるのに対し、添加した場合には high Mg-calcite が析出することがわかった。

(10) 前記(9)に関連して、炭酸カルシウムの保存材料を適用したサンゴ砂の供試体に対し、生菌数の経時変化について調査を実施した。その結果、培養液の添加時において $10^7 \sim 10^8$ CFU/mL であった菌数は、14 日後には $10^6 \sim 10^7$ CFU/mL に、そして 28 日後には $10^5 \sim 10^6$ CFU/mL に、それぞれ減少していることが確認された。すなわち、尿素分解菌の添加が砂質地盤の微生物相に与える影響は、培養液の添加時における一時的なものであること、炭酸カルシウムの経時的な析出に伴って菌数が減少していくことなどから、比較的小さいことが確認された。

(11) 以上の結果から、本研究で新たに開発されたカルシウム系保存材料は、対象とする砂質地盤が固化した後も持続的かつ長期的に一軸圧縮強さを増加させることから自己硬化性(すなわち自己修復機能)を有しており、さらに保存処理後は力学特性のみならず、pH や微生物相などの環境保全性についても満足させることができると期待される。すなわち、自己修復機能を持つ環境保全型の新しい保存材料として有効であるとの見通しが、大略得られたものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 20 件)

S. Kawasaki and M. Akiyama: Enhancement of unconfined compressive strength of sand test pieces cemented with calcium phosphate compound by addition of various powders, *Soils and Foundations*, Vol. 53, No. 6, pp. 966-976, 2013, 査読有,
DOI: 10.1016/j.sandf.2013.10.013

S. Kawasaki and M. Akiyama: Effect of addition of phosphate powder on unconfined compressive strength of sand cemented with calcium phosphate compound, *Materials Transactions*, Vol. 54, No. 11, pp. 2079-2084, 2013, 査読有,
DOI: 10.2320/matertrans.M-M2013827

M. Akiyama and S. Kawasaki: Improvement in the unconfined compressive strength of sand test pieces cemented with calcium phosphate compound by addition of calcium carbonate, *Ecological Engineering*, Vol. 47, pp. 264-267, 2012, 査読有,
DOI: 10.1016/j.ecoleng.2012.07.008

M. Akiyama and S. Kawasaki: Microbially mediated sand solidification using calcium phosphate compounds, *Engineering Geology*, Vol. 137-138, pp. 29-39, 2012, 査読有,
DOI: 10.1016/j.enggeo.2012.03.016

M. Akiyama and S. Kawasaki: Novel grout material comprised of calcium phosphate compounds: In vitro evaluation of crystal precipitation and strength reinforcement, *Engineering Geology*, Vol. 125, pp. 119-128, 2012, 査読有,
DOI: 10.1016/j.enggeo.2011.11.011

[学会発表](計 37 件)

G. G. N. N. Amarakoon, T. Koreeda and S. Kawasaki: Effect on unconfined compressive strength of sand test pieces cemented with calcium phosphate compound by addition of scallop shell powder, Fourth International Conference on Geotechnique, Construction Materials and Environment, GEOMATE 2012, November 19, 2014, University of Southern Queensland (Brisbane, Australia)

T. Danjo, S. Kawasaki, S. Shimazaki and

K. Koizuka: Coral sand solidification test using ureolytic bacteria, International Symposium on Geomechanics from Micro to Macro (IS-Cambridge 2014), 3 September, 2014, 2014, University of Cambridge (Cambridge, UK)

S. Kawasaki and M. Akiyama: Soil reinforcement using calcium phosphate compounds, International Conference on Geological Engineering, December 11, 2013, Royal Ambarukmo Hotel (Yogyakarta, Indonesia)

T. Danjo and S. Kawasaki: A study of the formation mechanism of beachrock in Okinawa, Japan: Toward making artificial rock, Third International Conference on Geotechnique, Construction Materials and Environment, GEOMATE 2012, November 14, 2013, Meitetsu New Grand Hotel (Nagoya, Japan)

S. Kawasaki and M. Akiyama: Unique grouting materials composed of calcium phosphate compounds, Second International Conference on Geotechnique, Construction Materials and Environment, GEOMATE 2012, November 16, 2012, Istana Hotel (Kuala Lumpur, Malaysia)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.geo-er.eng.hokudai.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川崎 了 (KAWASAKI, Satoru)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：00304022

(2) 研究分担者

広吉 直樹 (HIROYOSHI, Naoki)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：50250486

畠 俊郎 (HATA, Toshiro)
富山県立大学・工学部・准教授
研究者番号：30435424