

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月10日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21300326

研究課題名（和文） 微生物機能を利用した環境保全型保存材料の提案

研究課題名（英文） Proposal of environment-friendly preservation material using microbial function

研究代表者

川崎 了（KAWASAKI SATORU）

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：00304022

研究成果の概要（和文）：土や岩の代表的なセメント物質の1つであるシリカを主成分とし、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、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）：An environment-friendly novel preservation material for remains, relics, stone cultural heritages, etc. was produced by using the function of microorganisms living in nature. The preservation material was primarily composed of silica which was one of the typical cement substances. In addition, mechanical properties of soils using the preservation material made and the numbers of microorganisms were investigated during the testing periods, and the validity of the newly developed preservation material was evaluated. As a result, a possibility that it was effective as an environment-friendly preservation material was obtained approximately.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
2010年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	13,400,000	4,020,000	17,420,000

研究分野：地盤工学

科研費の分科・細目：文化財科学・文化財科学

キーワード：微生物、保存材料、シリカ、環境保全

## 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、岩石の基質そのものの強化材料としては、

エポキシ系、アクリル系、イソシアネート系などの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。しかしながら、以上で述べた保存材料は人間が造った人工的な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。地球環境問題に対する社会的な関心が高まっている今日において、文化財の保存科学の領域だけが聖域であるとは考えられない。

(2) ヨーロッパの石造建築物や石造モニュメントなどは石灰岩で造られている場合が多く、石灰岩は炭酸カルシウムから構成されているため保存材料としては炭酸カルシウムが適していると考えられる。しかし、カンボジアのアンコール遺跡などは砂岩が母岩であり、砂岩は石英(シリカ)から構成され、砂岩で造られた石造文化財や石造建築物に生息する微生物を活性化させ、シリカを新しい保存材料として利用することができれば、人類が人工的に造り出した合成樹脂などの保存材料とは異なる新しい環境保全型の保存材料の1つになる可能性がある。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、自然の地盤(土)や岩盤(岩、岩石)の中に生息する微生物の機能を積極的に活用することによって、安価で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、作製した保存材料を使用した土や岩石の力学特性について検討を実施し、新たに開発した保存材料の有効性について評価を行い、環境保全性に優れた保存材料の提案を行うことである。

(2) 具体的には、以下の4項目について研究を実施する。

- ①シリカのゲル化試験
- ②保存材料を使用した供試体の作製
- ③保存材料を使用した供試体の力学特性の評価
- ④新しい保存材料の有効性に関する評価

## 3. 研究の方法

(1) 本研究で新たに提案するシリカ( $\text{SiO}_2$ )を保存材料とする強化、接着、補填のメカニズムの概要は、次に述べるとおりである。すなわち、土や岩石からなる遺構、遺物、石造文化財などに用いる保存材料として、グルコースなどの有機栄養源と砂岩などの堆積岩の代表的なセメント物質であるシリカの飽和溶液(または懸濁液)を使用し、日本各地の遺構、遺物、石造文化財などの中に生息する微生物の代謝活動あるいはゲル化する前の保存材料の中に混入させる微生物の代謝

活動によって、シリカを土の間隙や岩石の間隙または岩石の亀裂の中にゲル化させる方法である。なお、本研究では、地盤(土)のみを保存材料の対象とした。また、微生物としては、環境負荷のない酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)を主に使用した。

(2) 最初に、「①シリカのゲル化試験」に関する方法の概要について述べる。使用したシリカ溶液は、濃度が異なるコロイダルシリカ溶液とメタケイ酸ナトリウム溶液である。試験管に入れたシリカ溶液に対し、微生物および有機栄養源であるグルコースの量を変化させて加えた後によく攪拌し、25°Cに設定した恒温槽の中に24時間静置した。24時間後に試験管の上下を反転させ、シリカのゲル化の有無を確認した。一方、シリカのゲル化は、グルコースなどの有機栄養源の添加量に影響されるため、粒度分布測定装置、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)、核磁気共鳴装置(NMR)を用いて、有機栄養源および攪拌時間がシリカの粒度分布およびゲル化時間に及ぼす影響について検討した。また、微生物は嫌気性条件下でエタノールを生成するため、エタノールがシリカのゲル化に与える影響について検討を行った。さらに、シリカのホモゲルの基本的な物性について調査するため、回転粘度計によるホモゲルの粘性変化試験を実施した。

(3) 次に、「②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、粘土質地盤、有機質地盤の3種類を想定し、土粒子間の間隙にシリカをゲル化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、微視的な観点からシリカのゲル化状況について検討を行うため、デジタルマイクロスコプおよび走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた観察を行うと同時に、エネルギー分散型X線分析(EDX)による元素分析を実施した。

(4) さらに、「③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地盤材料の種類を考慮し、砂質地盤では一軸圧縮強さ、粘土質地盤ではフォールコーン貫入量、有機質地盤では一軸圧縮強さとフォールコーン貫入量とした。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。フォールコーン試験は、直径50mm×高さ50mmの円柱形容器内の供試体に対し、コーン(先端角度60°、直径24mm、質量60g)の拘束を解除して自重により貫入させ、約5秒後のコーン貫入量を読み取った。

(5) 最後に、「④新しい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 90 日間にわたる長期的な有効性について実験的に検討するために、メスフラスコ法によるシリカホモゲルの体積変化試験およびシリカの溶脱試験を実施した。また、砂質地盤に対しては、保存材料を適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。さらに、有機質地盤に関しては、保存材料を用いた供試体のフォールコン試験および菌数測定を行い、貫入量および生菌数の経時変化を調べた。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) シリカ溶液のゲル化試験に先立ち、蒸留水に対して酵母およびグルコースを加えてよく攪拌し、25℃の一定温度条件下において pH の経時変化について調査した。その結果、溶液中の pH は初期値の 7 付近から 60 分後の 4 付近までゆっくりと低下し、微生物機能により緩やかに pH が低下することによって、ゲル化時間が長く、長期的な化学反応が可能であることが確認された。

(2) 酵母およびグルコースの種々の配合を用いたシリカ溶液のゲル化試験を実施した。その結果、シリカ溶液の全体がゲル化するためには、シリカ、微生物、有機栄養源の 3 つが必須であること、また、微生物の長期的な代謝活動によりゲルの強度が発現、増加すること、などが確認された。

(3) エタノールによるシリカ溶液のゲル化試験を実施した結果、濃度 100%のエタノールを加えた時に、シリカ溶液の全体がゲル化が確認された。濃度 80~60%のエタノールの場合には、シリカ溶液は部分的にゲル化し、濃度 40%の場合には白濁した。

(4) ホモゲルの粘性変化試験を実施した結果、シリカ溶液は混合直後より低い粘度を保持し、ゲル化直前に粘度が大きく上昇することがわかった。すなわち、シリカ溶液がゲル化するまでは低い粘性を保ち、高い浸透性を維持することが確認された。

(5) シリカホモゲルをハンドホモジナイザーにより攪拌したゾルを 2 つ用意し、グルコースの添加の有無がそれらのゲル化に与える影響について検討した。その結果、グルコースを添加した方はゲル化が進まないことが確認された。すなわち、グルコースにはシリカのゲル化を抑制する働きがあることがわかった。

(6) 前記(5)に関して、シリカの粒度分布に着目して検討を実施した結果、グルコースの添加量が多いほどシリカの平均粒径が小さくなる、すなわち、シリカ溶液のゲル化が抑制されることが確認された。

(7) FT-IR で得られたスペクトルより、添加したグルコースの分子構造の C-O-H 部分にシリカが結合していることがわかった。すなわち、グルコースの添加によってシリカのゲル化が抑制されることが確認された。

(8) 前期(7)と同様に、NMR の測定結果においても添加したグルコースの分子構造にシリカが結合していることが示され、グルコースがシリカのゲル化を抑制していることがわかった。

(9) 砂質地盤、粘土質地盤、有機質地盤の 3 種類の土を対象とし、新たに開発された保存材料を使用した結果、種々の供試体を作製することができることが確認された。また、含水比が大きい自然の粘土質地盤および有機質地盤を対象とした場合には、シリカのゲル化（供試体の固化）の程度が小さくなることがわかった。

(10) シリカ濃度 6%の保存材料を適用した砂質地盤の一軸圧縮強さは、24 時間後で約 0.2MPa となることが確認された。また、シリカ濃度 30%の場合には、24 時間後の一軸圧縮強さが約 0.4MPa となり、シリカ濃度に比例して一軸圧縮強さが大きくなることがわかった。

(11) 供試体として自立しない高含水比の有機質地盤に対し、シリカ濃度 30%の保存材料を適用した。その結果、24 時間後の一軸圧縮強さとして約 2kPa が得られた。

(12) 自然の有機質地盤を対象として、保存材料の適用前後においてフォールコン試験を実施した。その結果、適用してから 24 時間後のコーン貫入量が適用前のそれよりも小さくなっており、保存材料を適用した効果が確認された。

(13) 自然の粘土質地盤に対し、保存材料の適用前後においてフォールコン試験を実施した。その結果、適用してから 24 時間後のコーン貫入量が適用前のそれよりも小さくなっており、保存材料を適用した効果が確認された。

(14) 微生物の添加の有無に着目したシリカホモゲルの体積変化試験を実施した。その結果、微生物を添加しないシリカ溶液のゲル

は 30 日後に崩壊したのに対し、微生物を添加したシリカ溶液は 90 日後もゲルの形態を保ち、体積の膨張量も 5%未満であることがわかった。すなわち、微生物を添加して作製したホモゲルでは、膨張や収縮などの体積変化が長期にわたって小さいことから、ホモゲルの長期間にわたる安定性が大きいことが確認された。

(15) 前期(14)のホモゲルの体積変化試験で使用した養生水を用いて、その中に溶脱したシリカの溶脱量を調査した。その結果、90 日後の養生水におけるシリカは 0.2ppm 以下であり、シリカの溶脱は非常に小さく、シリカのほとんどが重合し、ゲル化していることが確認された。

(16) 砂質地盤に対し、保存材料を適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。その結果、シリカ濃度 30%の保存材料を適用した供試体の一軸圧縮強さは 24 時間後に約 0.4MPa となり、7 日後には一軸圧縮強さの増加が収束し、90 日後には 0.5MPa となることが確認された。また、シリカ濃度 6%の場合には、90 日後の一軸圧縮強さが約 0.3MPa となることがわかった。

(17) 前記(16)の供試体で測定された pH の経時変化については、24 時間後の pH が 6.9、90 日後の pH が 7.2 となり、測定期間中を通して pH7 付近の中性を維持していることが確認された。

(18) 有機質地盤に対し、保存材料の適用の前後における供試体のフォールコン貫入量の経時変化について調べた。その結果、適用後のコン貫入量が適用前よりも小さくなること、また、時間の経過に伴い、適用後のコン貫入量が緩やかに小さくなることが確認された。

(19) 保存材料を適用した有機質地盤の供試体に対し、生菌数の経時変化について調査を実施した。その結果、全菌数は酵母の添加により一時的に  $10^8 \sim 10^9$ cfu/g まで大きく増加するが、7 日以降に減少し始め、約 40 日後には初期状態の全菌数である  $10^4 \sim 10^5$ cfu/g に近くなることが確認された。すなわち、酵母の添加が有機質地盤の微生物相に与える影響は一時的であり、比較的小さいことがわかった。

(20) 以上の結果から、本研究で新たに開発された保存材料は、対象となる砂質地盤、粘土質地盤、有機質地盤を固化させ、保存処理後の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、微生物機能を利用した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 15 件)

- ① 梶 俊郎, 佐藤厚子, 川崎 了, 阿部廣史: 高有機質土(泥炭)由来の土壤微生物による炭酸カルシウム析出技術に関する実験的検討, 土木学会論文集 C (地圏工学), 査読有, 第 68 巻, 第 1 号, 2012, pp. 31-40
- ② 秋山 克, 川崎 了: リン酸カルシウム化合物を用いた新しい地盤注入材に関する基礎的研究—結晶析出試験と砂供試体の一軸圧縮試験—, 地盤工学ジャーナル, 査読有, 第 6 巻, 第 2 号, 2011, pp. 341-350
- ③ 川崎 了, 小湯 暁, 広吉直樹, 恒川昌美, 金子勝比古, 寺島 麗: 土壤微生物による炭酸カルシウム析出に及ぼす温度の影響, 応用地質, 査読有, 第 51 巻, 第 1 号, 2010, pp. 10-18

[学会発表] (計 23 件)

- ① S. Aoi, S. Kawasaki and M. Akiyama: Relation between crystal features of calcium phosphate compounds in chemical grout and unconfined compression strength of grouted sand, International conference EngeoPro-2011-Environmental Geosciences and Engineering Survey for Territory Protection and Population Safety-, September 8, 2011, Hotel Alfa (Moscow, Russia)
- ② 檀上 堯, 川崎 了, 寺島 麗, 金子勝比古: バイオグラウト改良土の力学特性, 資源・素材 2010 (福岡) —平成 22 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会—, 2010 年 9 月 13 日, 九州大学伊都キャンパス総合学習プラザ (福岡)
- ③ S. Ogata, S. Kawasaki, N. Hiroyoshi, M. Tsunekawa, K. Kaneko and R. Terajima: Temperature dependence of calcium carbonate precipitation for biogrout, ISRM Regional Symposium EUROCK 2009, October 30, 2009, Hotel Croatia (Cavtat, Croatia)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: グラウトおよび地盤を固結する方法

発明者：川崎 了，秋山 克  
権利者：北海道大学，地層科学研究所  
種類：特許  
番号：特願2011-035415  
出願年月日：2011年2月22日  
国内外の別：国内

准教授  
研究者番号：30435424

○取得状況（計3件）

名称：微生物を用いたカルシウムを含む地盤  
の固結方法

発明者：川崎 了，広吉直樹，島田俊介，小  
山忠雄，寺島 麗

権利者：北海道大学，強化土エンジニアリン  
グ

種類：特許

番号：特許第4621634号

取得年月日：2010年11月5日

国内外の別：国内

名称：微生物を用いたカルシウムを含む地盤  
改良方法

発明者：川崎 了，広吉直樹，島田俊介，小  
山忠雄，寺島 麗

権利者：北海道大学，強化土エンジニアリン  
グ

種類：特許

番号：特許第4608669号

取得年月日：2010年10月22日

国内外の別：国内

名称：地盤改良工法およびその工法に用いる  
グラウト

発明者：川崎 了，広吉直樹

権利者：北海道大学，強化土エンジニアリン  
グ

種類：特許

番号：特許第4599611号

取得年月日：2010年10月8日

国内外の別：国内

〔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・准教授

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

(3) 連携研究者

畠 俊郎 (HATA TOSHIRO)

長野工業高等専門学校・環境都市工学科・