

論文 炭酸カルシウムの析出速度及び析出量に及ぼす諸要因に関する研究

山本 沙也^{*1}・久保 郁貴^{*2}・河合 慶有^{*3}・氏家 勲^{*4}

要旨：本研究は、微生物代謝による炭酸カルシウムの析出速度及び析出量に及ぼすグラウト材の材料設計、配合条件及び pH 環境について検討を行った。その結果、バイオグラウトに使用する有機栄養源、初期 pH 及び構成材料の濃度の組み合わせによりグラウト作製後 24 時間で炭酸カルシウムの析出率が著しく増大する条件及び配合を示した。得られた試験結果に基づき、炭酸カルシウムの析出時間を考慮したグラウト材の漏水箇所への適用方法を提案し、補修効果の高い流し込み方法を示した。

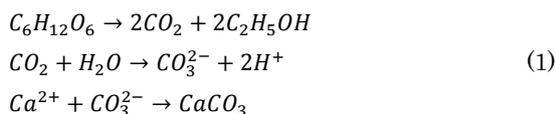
キーワード：バイオグラウト、炭酸カルシウム、アルカリ緩衝作用、析出時間

1. はじめに

我が国の社会基盤施設には主として鉄筋コンクリート構造が用いられている。その中には、施工不良や初期欠陥等により、かぶりコンクリートに粗大な空隙を持つものも少なくない。また、入念な施工計画に基づき施工が行われた場合においても、**図-1** に示すような橋梁の高欄と床版の接合部には微細な間隙が生じている。そのため、降雨時には排水溝から排水されない雨水が間隙部を通じて上部工から直接流出するといった問題が生じている。このような漏水箇所の課題として以下のような点が挙げられる。

- 漏水箇所が広範囲であり欠陥部が特定されていない
 - 補修対象箇所の深部まで補修材を充填する必要がある
 - 補修材料が外部へ流出した際の自然環境への影響
- これらの補修対象箇所の特異性を考慮して、本研究では新たな補修材料の開発及びその適用性について検討を行った。

近年、微生物や酵素の代謝活動を利用した新たな補修材料(以下、バイオグラウト)の開発に関する研究が活発化している。川崎ら¹⁾は、バイオグラウトの地盤改良への適応を試みている。バイオグラウトには、イースト菌、有機栄養源及びカルシウム源が含まれており、次式(1)に従う微生物代謝によって生成された炭酸カルシウムにより地盤を固化させることを期待している。著者ら²⁾は、上記の研究を参考にして、バイオグラウトを利用したコンクリート構造物の漏水箇所の補修工法について研究してきた。



バイオグラウトによる補修材の主な生成物は炭酸カ

ルシウムであり、セメント硬化体にも含まれる化合物と相違ないためコンクリート構造物に適用した際の化学的影響は小さいと考えられる。さらに、同材料は低粘度であるため広範囲かつ深部における効果的・効率的な補修が可能であると考えられる。

著者らが行った過去の研究²⁾により、漏水箇所を模擬したコンクリート供試体にバイオグラウトを散布することにより、閉塞効果が確認されている。しかしながら、炭酸カルシウムの析出量及び析出速度は、グラウトを構成するイースト菌、有機栄養源、カルシウム源の濃度や配合、またグラウト中の pH 環境によって異なることが報告されている。特に、pH 環境を適切に制御した高濃度バイオグラウトにおいては炭酸カルシウムの析出量の著しい増大が確認されているが、高い析出率に到達するまでの時間が遅延することが問題点として指摘されている。そこで、本研究では、本材料の実用性を向上させるために炭酸カルシウムの析出量及び析出時間に及ぼす諸要因について把握し、それらを考慮したバイオグラウトの適用方法を提案することを目的とした。

2. 実験概要

2.1 構成材料の選定及び配合条件

バイオグラウトにより炭酸カルシウムが析出するためには**図-2** に示すように、炭酸イオン及びカルシウムイ

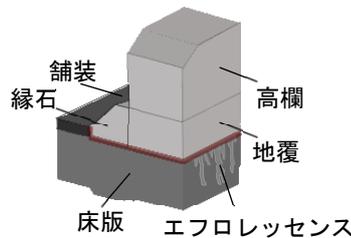


図-1 漏水箇所の模式図

*1 愛媛大学 工学部環境建設工学科 (学生会員)
 *2 愛媛大学 大学院理工学研究科
 *3 愛媛大学 大学院理工学研究科 助教 Ph.D. (正会員)
 *4 愛媛大学 大学院理工学研究科 教授 博(工) (正会員)

オンが必要である。またグラウト中の pH 環境を調整するためにアルカリ緩衝溶液を用いている。各構成材料の詳細を以下に記す。

1)炭酸イオン源

炭酸イオン源には、微生物の代謝活性によって生じる二酸化炭素を利用する。微生物には市販のドライイーストを用いた。有機栄養源には二糖類のスクロース(C₁₂H₂₂O₁₁)及び単糖類のグルコース(C₆H₁₂O₆)の2種類を用いた。

2)カルシウムイオン源

実験で用いるカルシウム源として必要な条件には、溶解度が高いこと、取り扱いや入手が容易であること、コンクリートに影響を及ぼさないこと、また安価であることなどが挙げられる。そこで本研究では、それらの条件を満たす酢酸カルシウム(CH₃COO)₂Caをカルシウム源として用いた。

3)アルカリ緩衝溶液

イースト菌は、高 pH 環境下での生息は厳しいといわれている。また、既往の研究²⁾よりグラウト中の pH が 7.5 以下となると炭酸カルシウムの析出が持続されないことが報告されている。そのため、本研究で使用するバイオグラウトの pH を 7.5 以上に制御するためにアルカリ緩衝機能を有する溶液を使用した。溶液には、生化学分野で一般的に用いられている Tris 緩衝溶液を用いた。Tris 緩衝溶液の初期 pH は、9.0 及び 8.0 の 2 水準とした。

表-1 に本研究で用いたバイオグラウトの配合条件を

示す。有機栄養源にスクロースを使用した A1、またグルコースを使用した A2 のケースでは、他の条件は同一とした。A3 及び A4 のケースは、A2 のケースを基準にドライイーストの濃度のみを変化させた配合としている。A5~A7 のケースにおいては、A2~A4 のケースと同一の条件で初期 pH を 8.0 としたものを選定した。また、A3 及び A7 のケースを基準に各構成材料を 2~4 倍した B1~B3, C1~C3 を作製した。なお、本実験で使用した Tris 緩衝溶液の濃度については、グラウトに混入する各構成材料の濃度によって pH の変化が異なるため、A1 は初期 pH(9.0)0.10mol/L, A2~A4 においては初期 pH(9.0)0.10, 0.25, 0.50mol/L の 3 水準, A5~A7 においては、初期 pH(8.0)0.10, 0.25, 0.50mol/L の 3 水準, B1~B3 においては、初期 pH(9.0)0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0mol/L の 5 水準, C1~C3 においては初期 pH(8.0)0.50, 0.75, 1.0, 1.25mol/L の 4 水準を用いた。配合ケースは、計 13 ケースである。

2.2 遠沈管析出試験概要

バイオグラウトの作製手順を以下に記す。蒸発皿に配

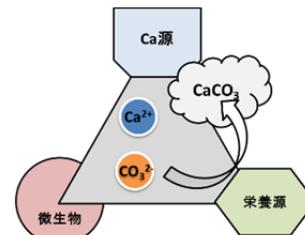


図-2 バイオグラウトの構成材料

表-1 バイオグラウトの配合ケース

配合ケース	ドライイースト (g/L)	有機栄養源	有機栄養源の混入量 (mol/L)	酢酸カルシウム (mol/L)	Tris緩衝溶液	
					(pH)	(mol/L)
A1	3.0	スクロース	0.10	0.05	9.0	0.10
A2	3.0	グルコース			9.0	0.10
A3	6.0				9.0	0.25
A4	9.0				9.0	0.50
A5	3.0				8.0	0.10
A6	6.0				8.0	0.25
A7	9.0	8.0			0.50	
B1	12.0	グルコース	0.20	0.10	9.0	0.10 0.25
B2	18.0		0.30	0.15		0.50 0.75
B3	24.0		0.40	0.20		1.0
C1	18.0	グルコース	0.20	0.10	8.0	0.50 0.75
C2	27.0		0.30	0.15		1.0 1.25
C3	36.0		0.40	0.20		

合に必要なドライイースト、糖質及び酢酸カルシウムの試料を取り分けた後、ビーカーにそれぞれの試料を入れ、Tris 緩衝溶液を少しずつ加えながら攪拌機で溶解させる。その後、40ml の溶液になるように Tris 緩衝溶液を加え、さらに攪拌する。作製した溶液は遠沈管に移した後、20°C の恒温室に静置する。予め設定された測定時間まで静置後、濾過を行い、濾液を用いてグラウト中のカルシウムイオン濃度と pH の測定を行った。カルシウムイオン濃度の測定には、東亜 DKK 製ポータブルイオン計を使用した。また、pH 測定には佐藤計量器製作所製ハンディ型 pH 計を使用した。析出量については以下の式(2)に基づいて算出した。

$$CaCO_3 = Q(\text{mol/L}) \times m(\text{L}) \times M(\text{g/mol}) \times \frac{C_0 - Ca}{C_0} \quad (2)$$

ここで、 $CaCO_3$:析出量(g), Q:酢酸カルシウムの濃度(mol/L), m:溶液量(L), M:炭酸カルシウムの分子量(100.09), C_0 :初期のカルシウムイオン (g/L), Ca:カルシウムイオンの測定値(g/L)である。

2.3 粉末 X 線回折試験

目視により結晶として炭酸カルシウムの析出が確認されたケースについては、析出物の結晶構造を把握するため析出物を遠沈管より 1.0g 採取し、粉末 X 線回折試験を実施した。使用機器は、リガク製粉末 X 線回折装置 RINT2200 である。

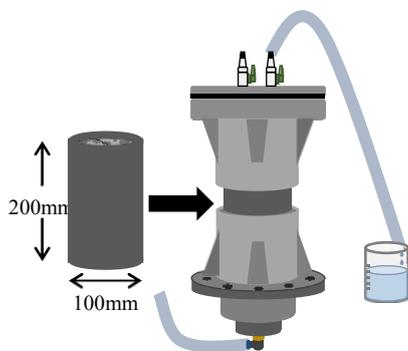


図-3 透水試験概要

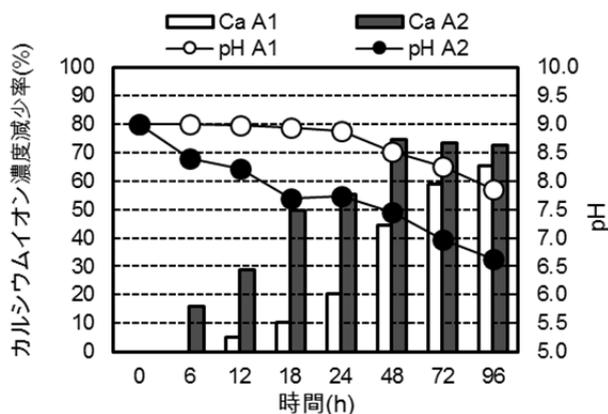


図-4 カルシウムイオンと pH の経時変化

2.4 透水試験概要

バイオグラウトを適用前後の供試体を用いて実施した透水試験概要を図-3に示す。水セメント比 50% で作製したφ100mm×200mm の円柱供試体を一軸圧縮試験機によって割裂し、亀裂面同士を向かい合わせて供試体とした。側面に導入された亀裂からのグラウトの流出を防ぐために供試体側面には防水テープによりシールを施した。なお、亀裂幅は 0.5mm 程度の微細なひび割れを模擬した。作製した供試体を図-3に示すような装置に設置し、透水試験を実施した。透水圧は 15kPa とし、1 分間毎の透水量を 5 分間計測した。グラウト適用前後の透水量の変化及び亀裂部の閉塞状況からバイオグラウトの補修効果を評価した。なお、本実験は 20°C に設定した恒温室で実施した。

3. 実験結果及び考察

3.1 有機栄養源が析出時間に及ぼす影響

バイオグラウトに用いる有機栄養源の違いが炭酸カルシウムの析出時間に及ぼす影響を検討した。配合条件は表-1に示す A1 及び A2 である。図-4に遠沈管析出試験により測定したカルシウムイオン濃度の減少率と pH 変化を示す。有機栄養源にスクロースを用いた A1 におけるカルシウムイオン濃度は、反応開始後 24 時間で 20% 程度減少し、時間の経過とともに徐々に減少してグラウト作製後 96 時間で約 65% の減少率に達した。一方、グルコースを用いた A2 では、反応開始後 6 時間でカルシウムイオンの減少が認められ、グラウト作製後 48 時間で 70% を超える減少が確認された。また、それぞれの配合ケースにおける pH 変化に着目すると、A2 ではグラウト作製後から pH が大きく低下していることが認められる。有機栄養源としてスクロースを使用した場合、一般的に単糖類に分解された後に解糖系に入るといわれている。一方、単糖類のグルコースを有機栄養源に使用することでイースト菌の代謝によって生成される二酸化炭素の生成速度が速まると考えられる。以上より、有機栄養

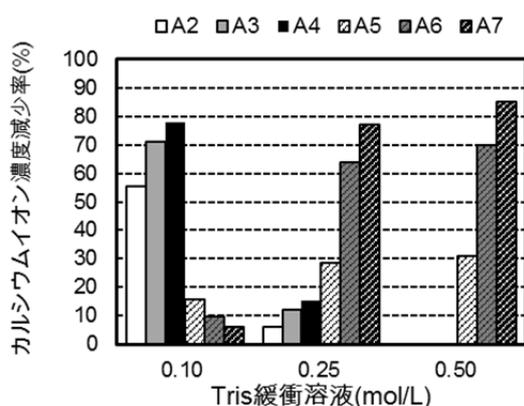


図-5 24 時間後のカルシウムイオン濃度減少率(%)

源にスクロースを用いた A1 よりもグルコースを用いた A2 の方がグラウト中のイースト菌による代謝活性が早く、短時間により多くの二酸化炭素が生成されることにより炭酸カルシウムが早く析出したと考えられる。

3.2 アルカリ緩衝溶液の初期 pH 及び濃度の調整

A2 のケースを基準にドライイーストの濃度のみを変化させた配合におけるグラウト作製から 24 時間後のカルシウムイオン濃度を図-5 に示す。配合条件は表-1 に示す A2~A7(pH8.0, 9.0 : 0.10, 0.25, 0.50mol/L)である。初期 pH9.0 のグラウト中に混入するドライイーストの濃度が高い A3 及び A4 のケースでは、Tris 緩衝溶液 0.10mol/L の際に、カルシウムイオン濃度の減少率は 70% を越えており A2 と比較して減少率が高くなっている。24 時間後の pH 値に着目すると、A3 (pH6.97) 及び A4(pH6.91)は A2(pH7.69)よりも大きく低下していることが確認されている。以上の結果より、初期 pH9.0 のグラウト中に混入するドライイーストの濃度を高めたことで、炭酸カルシウムの析出に必要な二酸化炭素の生成が早まり、炭酸カルシウムの析出が促進されたと考えられる。炭酸イオンの生成速度については、3.3 節で詳述する。また、A2~A4 のグラウトに使用する Tris 緩衝溶液の濃度を変化させた配合でのカルシウムイオン濃度の減少率を見ると、A2~A4 のいずれのケースにおいても、使用する Tris 緩衝溶液の濃度が高くなるに従い、カルシウムイオン濃度減少率は低下している。なお、Tris 緩衝溶液 0.50mol/L を使用したグラウトにおける pH はいずれのケースにおいても初期 pH9.0 と同程度であることが確認された。このことより、A2~A4 のグラウト (初期 pH9.0) に使用した構成材料の濃度の範囲においては、Tris 緩衝溶液の濃度は 0.1mol/L 程度が適切であると考えられる。

図-5 に A5~A7 のグラウト作製から 24 時間後の遠沈管析出試験におけるカルシウムイオン濃度の減少率を示す。初期 pH(9.0) の A2~A4 のケースにおいて炭酸カルシ

ウムの析出量の増大が確認された Tris 緩衝溶液 0.10mol/L を使用した配合においては、A5~A7 のケースでは同様の傾向を示さなかった。また、より緩衝作用の強い Tris 緩衝溶液 0.50mol/L の配合においてはカルシウムイオンの著しい減少が確認されている。検討した配合のなかで、カルシウムイオン濃度の減少率が最も高い A7 のケースにおいて測定された pH は、Tris 緩衝溶液 0.10mol/L では pH6.26 と弱酸性領域まで低下していた一方で、Tris 緩衝溶液 0.50mol/L では pH7.58 と弱アルカリ性領域が維持されていたことが確認されている。従って、炭酸カルシウムの析出が持続可能な pH 環境が維持されることでカルシウムイオン濃度の著しい減少が見られたと考えられる。以上より、初期 pH8.0 の配合で炭酸カルシウムを持続的に析出させるためには、初期 pH9.0 のケースと比較して pH7.5 に近いため、より強い緩衝作用を有する溶液濃度の調節が必要であると考えられる。

3.3 高濃度バイオグラウトの作製

前節で示したように、遠沈管析出試験の結果より A1 の配合条件と比較して、混入する有機栄養源を単糖類に変更した配合及び初期 pH8.0 に変更した配合条件のいずれにおいても 24 時間で炭酸カルシウムの析出が確認された。そこで本検討では、炭酸カルシウムの析出量を増加させるために 24 時間で炭酸カルシウムの顕著な析出が確認された A3, A7 のそれぞれの配合条件を基準とし、3 種類の構成材料について全ての濃度を増加させた配合のグラウトについて検討した。図-6 及び図-7 に A3, B1~B3 (初期 pH9.0) 及び A7, C1~C3 (初期 pH8.0) におけるグラウト作製から 24 時間後のカルシウムイオン濃度減少率と pH 変化の関係を示す。検討した配合のなかで Tris 緩衝溶液の濃度が最も高い B シリーズ (1.0mol/L) 及び C シリーズ (0.25mol/L) の結果を見ると、24 時間後の pH の変化が小さいことが認められる。一方、Tris 緩衝溶液による緩衝作用が不十分なケースにおいて

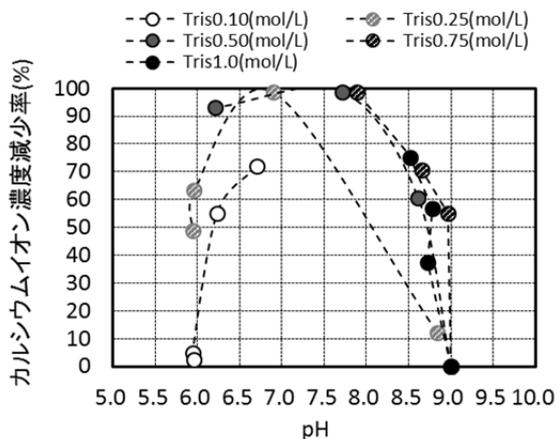


図-6 カルシウムイオン濃度減少率と pH の関係 (A3, B1~B3)

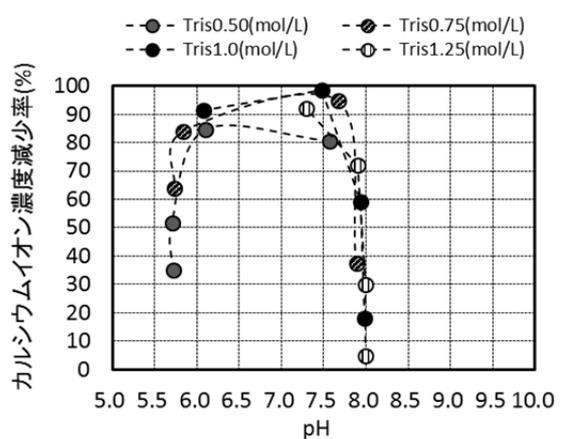


図-7 カルシウムイオン濃度減少率と pH の関係 (A7, C1~C3)

は、グラウト中の 24 時間後の pH が 7.5 より低下し、炭酸カルシウムの析出が持続されなかったことでカルシウムイオン濃度の大幅な減少は確認されなかった。また、カルシウムイオンの減少率が 100% 近くに達したグラウトにおいては作製から 24 時間後の pH が 7.5 程度となることが認められる。これらの配合においては、微生物による代謝活性とアルカリ緩衝作用が均衡し混入したカルシウム源の大部分が 24 時間以内に炭酸カルシウムとして析出したと推察された。以上の検討により、初期 pH9.0 では Tris 溶液濃度は 0.5~0.75mol/L, 初期 pH8.0 では 0.75~1.0mol/L の範囲が適切であることがわかった。

3.4 アルカリ緩衝作用と炭酸カルシウム析出速度

本節では、グラウト作製から 24 時間後の pH が 7.5 程度であり、かつカルシウムイオン濃度の著しい減少が確認された B2(pH9.0, 0.50mol/L)及び C1(pH8.0, 0.75mol/L)の配合ケースを用いて初期 pH 及び Tris 緩衝溶液濃度の違いが炭酸カルシウムの析出速度に及ぼす影響について検討する。グラウト中のカルシウムイオン濃度及び pH の測定値のそれぞれから算出した炭酸イオン濃度の 3 時間毎の経時変化を図-8, また遠沈管析出試験後の析出状況を写真-1 に示す。この写真より遠沈管析出試験では目視で確認できる程度の析出物が付着している様子が確認されている。それぞれの炭酸イオン濃度の算出方法を以下の式(3)~(5)に示す。

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[B] - [H^+]}{[BH^+] + [H^+]} \quad (3)$$

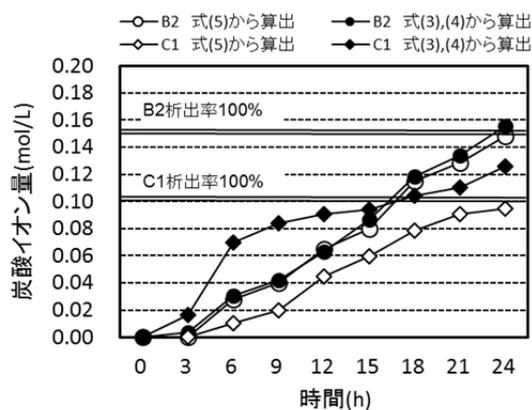


図-8 炭酸イオン量の経時変化

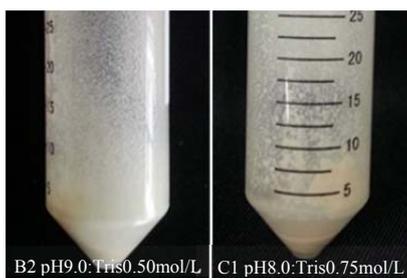


写真-1 B2 及び C1 の析出状況

$$[CO_3^{2-}] = 1/2[H^+] \quad (4)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{[C_0] - [Ca^{2+}]}{M} \quad (5)$$

ここで、 pK_a :酸解離定数(Tris 緩衝溶液: 8.2, 20°C), $[B]$:塩の濃度(mol/L), $[BH^+]$:酸の濃度(mol/L), $[H^+]$:水素イオン濃度(mol/L), $[CO_3^{2-}]$:炭酸イオン濃度(mol/L), $[C_0]$:溶液中の初期カルシウムイオン濃度(g/L), $[Ca^{2+}]$:カルシウムイオン濃度の測定値(g/L), M:カルシウムイオンの原子量(40.08)である。

この図より B2(pH9.0, 0.50mol/L)のケースにおいては、それぞれの算出された炭酸イオン濃度が同程度であることから、pH の低下に伴いグラウト中に存在する炭酸イオンがカルシウムイオンと即時に結合し炭酸カルシウムが生成されていると推察される。一方、C1(pH8.0, 0.75mol/L)のケースでは、グラウト作製から 6 時間以降に測定された pH 及びカルシウムイオン濃度より算出した炭酸イオン濃度に最大で 0.06mol/L 程度の差が見られた。このことは、初期 pH8.0 のケースにおいては、微生物代謝によって生成されたグラウト中に存在する炭酸イオンが必ずしもカルシウムイオンと反応していないためと考えられる。従って、初期 pH を低く設定することで微生物の代謝活性は高まるものの、反応初期の炭酸カルシウムの析出速度は必ずしも速くならないことがわかった。しかしながら、析出率が 100% 程度に達する時間は、pH を 8.0 とした C1 の方が B2 よりわずかに早いようであった。

4. ひび割れ補修への適用性の検討

4.1 バイオグラウトの選定

本章では、3 章で検討したバイオグラウトによる亀裂部の閉塞効果についてコンクリート供試体を使用して検討を行った。本検討で使用する配合は、初期の炭酸カルシウムの析出速度が速く、かつ析出量が多い配合を用いることが望ましいと考えた。そこで、3 章で検討した配合ケースの中で最も多くの析出が確認された B3(pH9.0 : 0.75mol/L)のグラウトを用いて検討を行った。B3(pH9.0 : 0.75mol/L)の式 (2) より算出した炭酸カルシウム析出量

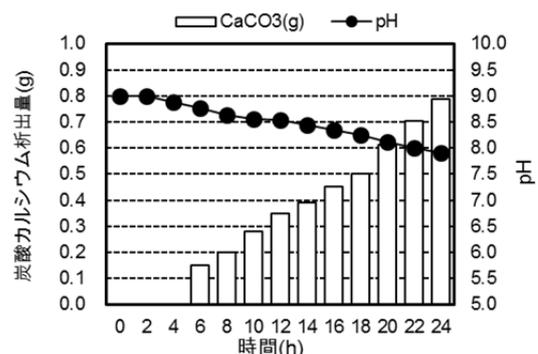


図-9 炭酸カルシウム析出量及び pH の経時変化

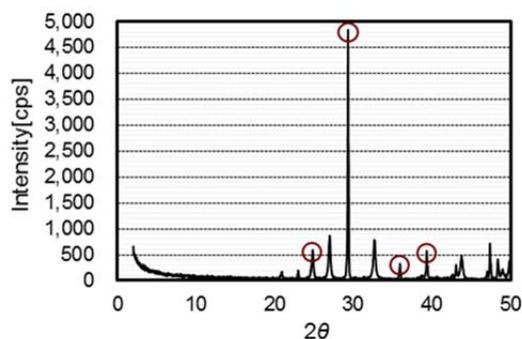


図-10 粉末 X 線回折試験結果

の 2 時間毎の経時変化を図-9 に示す。この図よりグラウト作製から 6 時間後に炭酸カルシウムの析出が明確に確認され、時間の経過とともに増加していることが認められる。また、遠沈管析出試験後に試験管に付着した析出物を採取し、粉末 X 線回折試験を実施した。粉末 X 線回折試験の結果を図-10 に示す。粉末 X 線回折試験結果より 23°、29°、36°、39° にピークが確認されたことから、析出物は炭酸カルシウムの結晶である Calcite であると同定された。

4.2 バイオグラウトの適用方法

グラウトの流し込み方法については、φ100mm×200mm の供試体に塩ビ管をエポキシ樹脂により設置し、グラウトを上から適用した。グラウトの投入量は 1 日 1 回 500ml を 3 日間とし、計 1500ml とした。また、4.1 節の検討結果に基づいてバイオグラウトを流し込む時間を表-2 に示す 3 ケースとした。

表-2 グラウトの適用時間

配合ケース	適用時間	析出量 g(推定)
B3 pH9.0: 0.75mol/L	作製直後	0
	6時間後	1.9
	12時間後	4.4

いずれのケースにおいてもコンクリート供試体底部にシールを施すことなくグラウトを流し込み、3 回目のグラウト投入後 24 時間経過時に、亀裂面に閉塞効果が見られるか目視及び顕微鏡を用いて確認した。また、2.4 節に記載した方法によりグラウト投入前及び投入後 1 日経過した供試体における透水量を測定し、透水量の変化から閉塞効果を評価した。

4.3 亀裂部の閉塞効果及び透水試験結果

図-11 にグラウト投入前後の透水量の経時変化を示す。この図より、グラウト作製から 6 時間後のグラウトを投入したケースにおいて、グラウト投入前の約 30% の透水量となることが認められる。透水量の減少により閉塞効果が明確に確認された供試体におけるグラウト投入

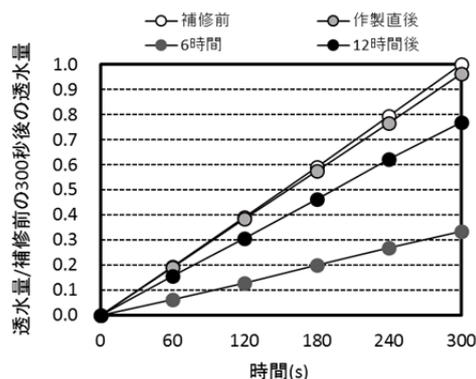


図-11 透水試験結果

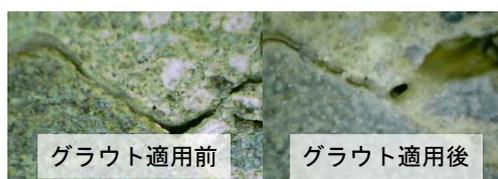


写真-2 炭酸カルシウムの析出状況

前、透水試験後の亀裂面の様子を写真-2 に示す。この写真より、透水試験実施後においても亀裂面に確認された析出物の付着を確認することができ、亀裂部が析出物によって閉塞されている様子が確認された。なお、析出物は亀裂部のみならず表面全体に拡大し付着していたことからバイオグラウトによりコンクリート表面を被覆する効果も同様に期待されると考えられる。

5. 結論

本研究は、微生物代謝による炭酸カルシウムの析出速度及び析出量に及ぼす諸要因について検討を行った。その結果、バイオグラウトに使用する有機栄養源、初期 pH 及び構成材料の濃度の組み合わせによりグラウト作製後 24 時間で炭酸カルシウムの析出率が著しく増大する条件及び配合を示した。特に、構成材料の濃度によってアルカリ緩衝作用を適切に調節することでグラウト作製後 24 時間経過した後の pH が 7.5 を下回らないことが炭酸カルシウムの析出が持続され高い析出率が得られる条件であることがわかった。得られた結果に基づき、炭酸カルシウムの析出が開始した後、グラウトを漏水箇所へ流し込むことで高い補修効果が得られる可能性を示した。

参考文献

- 川崎了ほか：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，vol.47, No.1, pp.2-12, 2006, 4
- 久保郁貴，矢野元智也，氏家 勲，河合慶有：微生物を利用した補修工法における多析出可能な配合の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.36, No.1, pp.1948-1953, 2014