

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 9 日現在

機関番号：16401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14823

研究課題名(和文)高有機質土壌を対象とした性能照査型セメント改良工法の開発

研究課題名(英文)Development of cement improvement method for high organic soils based on performance verification

研究代表者

佐藤 周之(SATO, SHUSHI)

高知大学・教育研究部自然科学系農学部門・准教授

研究者番号：90403873

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文):本研究課題では、セメント改良工法で効果を発揮しない高有機質土壌(泥炭)を対象とし、その原因解明と対策工法の策定を目指した。本研究の結果から、泥対中の硬化阻害誘引物質は複数存在し、これらは比較的極性の低い物質であることがわかった。活性限界の実験結果から、硬化不良の生じる泥炭に対してセメントで所定の強度を得るには、泥炭質量の10倍以上のセメント質量が必要であることが明らかとなった。以上の結果から、性能照査的に高有機質土壌のセメント改良を効果的に行うためには、予め原因物質の抽出・分析を行った上で、その物質の構造を破壊する薬剤の投入が効果的であることが分かった。

研究成果の概要(英文):When improve the high organic soils such as peat with cement, sometimes prescribed amount of cement can't work well sometimes. In this research, we focused to this phenomenon and try to elucidate the cause as well as to suggest the effective countermeasure method. As a result from experiments, there are at least two hardening inhibiting matters in peat, and these matters, and their polarity were comparatively low. From the result of activity limit test, more than 10 times mass of cement amount against peat amount is necessary to get prescribed strength of improved soil. It is effective to inject chemical matters which can collapse the chemical structure of these matters in advance to extract and analyze these inhibiting matters in peat in order to achieve cement improve against high organic soil considering the "performance verification" model.

研究分野：農業土木学

キーワード：セメント改良 高有機質土壌 泥炭 力学的特性 耐久性能 性能照査型設計

1. 研究開始当初の背景

セメント改良は、軟弱地盤の改良などで適用される基礎処理工法の一つである。一般に普通ポルトランドセメントを利用するが、高有機質土を含めた様々な土質に応じたセメント系改良材が各種メーカーより開発されている。ところが、専用の特種改良材を使用しても十分固化しない場合がある。セメント改良土は土とコンクリートの間に属する各種特性を有し、両材料と比較すると十分な研究が為されていない。たとえば土木学会では、セメント改良土の長期耐久性や、周辺地盤環境との相互作用に関する小委員会が立ちあげられ、既往の研究の要点ならびに課題が整理されている(土木学会, セメント系構築物と周辺地盤の化学的相互作用研究小委員会報告書およびシンポジウム講演概要集, 2014)。また、土木構造において重要なライフサイクルコスト等の検証には、性能照査手法や長期性能予測が不可欠であるが、普遍的な体系化には至っていない。

2. 研究の目的

本研究課題では、とくにセメント改良土に悪影響を与えるとされる高有機質土壌を対象とする。セメント改良効果を阻害する高有機質土壌に含まれる有機化合物に焦点を当て、セメント改良による物理的・力学的性能との関連の明確化を進めるとともに、効果的な対策工法開発を含めた実験的検討を、以下に示すステップを踏まえて行う。

Stage I : 泥炭中の有機化合物の抽出・同定とセメント系固化材の硬化阻害への影響評価

Stage II : 硬化阻害要因となる有機化合物がセメント系固化材の力学的特性ならびに耐久性へ及ぼす影響の評価

Stage III : 高有機質土壌に対する新規セメント改良工法の開発・提案と性能規定化

このように、本研究では、セメント改良工法の適用対象土壌を高有機質土壌に限定し、硬化阻害の原因物質を最新の有機化合物分析技術を利用して詳細に解明・検証を進めるとともに、要求性能を強度ならびにコンクリートの各種耐久性能と設定し、特定した原因物質の化学的な対策工法の開発を進めることで、性能照査型の効率的かつ経済的な土壌改良工法の提案を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 実験に供した高有機質土壌

本課題では、高有機質土壌として泥炭を対象とした。泥炭とは、枯死した植物の遺骸が低温多湿の条件のもとで多年にわたり分解不十分のまま堆積してできたものであり、世界的に分布している土壌である。泥炭の実質部分は植物遺骸の水平層を主体とし、これを植物の根の部分がつづり合わせて海綿状の組織を形成している。したがって、一般に縦横の方向にかなり違った性状を示し、高含水状

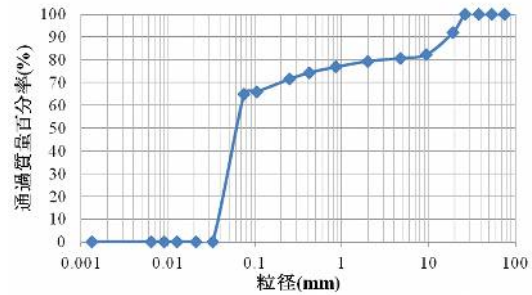


図-1 本実験で使用した泥炭の粒度分布

態の軟弱な地盤を形成している。

本研究では、北海道の施工現場で実際にセメント改良が上手くいかなかった土壌を入手し、実験に供した。泥炭の物理的特性値は、土粒子密度は $2.37(\text{g}/\text{cm}^3)$ 、含水比が $202.77(\%)$ 、強熱減量は 29.2% である。含水比および強熱減量の値から、有機分を多量に含むことから、一般的な泥炭と同様の傾向を示すことを事前に確認した。粒度分布は図-1に示すとおりである。

(2) セメント硬化体の強度発現の評価方法

泥炭内の化学物質がセメントの強度発現に与える影響を評価するために、各種条件で抽出および分画した物質を水に溶解し、練混ぜ水として作製したモルタル供試体の各特性を評価した。なお、全実験条件にて作製したモルタル供試体の作製方法およびセメントと細骨材は、「セメントの強さ試験」(JIS 5201)に統一した。

モルタル供試体の作製に使用した材料は、普通ポルトランドセメント(密度: $3.14\text{g}/\text{cm}^3$)、上水道水、JIS規格(JIS R 5201-1997)を満たした天然珪砂(以下、標準砂)である。モルタル供試体の形状は、断面 $40\text{mm} \times 40\text{mm}$ 、長さ 160mm の角柱供試体である。加えて、相対比較の基準となるモルタルとして、標準砂のみを使用した control を毎回同時に打設した。モルタル供試体の本数は、配合条件ごとに3本ずつとした。配合は全て普通ポルトランドセメント 450g 、標準砂 1350g および練混ぜ水 225g である。

すべての供試体は、打設後24時間は乾燥を防ぎながら室温 20°C の室内に静置し、材齢1日で脱型した。脱型後は、水温 20°C 一定の恒温水槽内で標準水中養生を行った。その後、所定の材齢で各種試験を実施した。

モルタル供試体の力学的特性を評価するため、供試体内部の超音波伝播速度を測定する非破壊試験と、圧縮強度および曲げ強度を実測する破壊試験を実施した。

(3) 泥炭からの化学成分の抽出方法

3-1 泥炭からの粗抽出物の作成方法

泥炭内に含まれる物質を解明するために第一段階として、脂溶性、水溶性の分類および有機物、無機物の分類を行った。泥炭由来の粗抽出物を混入したモルタル供試体を作製し、硬化後の諸特性について評価した。混入した物質は泥炭 500g に水およびメタノー

ル 1L を加えよく均一化した後に約 1 時間半超音波で処理し、冷暗所にて 2 日以上静置した。(泥炭と水もしくは MeOH の懸濁液から) 桐山ロートを用いて泥炭を濾別し、再度水もしくは MeOH をそれぞれ 1L 加え同様の処理を行った。得られた抽出液は合一した後にエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を溜去した。この作業で得られた抽出物を粗抽出物と定義する。水および MeOH を用いた粗抽出物をそれぞれ泥炭粗水抽出物、泥炭粗 MeOH 抽出物とした。各粗抽出物は泥炭 200g に相当する量を 50mL の水に懸濁しモルタル供試体に使用した。また、200g 相当量の泥炭粗 MeOH 抽出物を、ろつぼとバーナーを用いて強熱減量し、有機分を分解除去した。得られた灰分を、泥炭粗 MeOH 抽出物由来無機物質として水 50mL に溶解し・懸濁し、モルタル供試体作製に使用した。

3-2 泥炭由来化学物質の活性限界推定方法

硬化阻害の要因物質がセメントの硬化不良を引き起こすために必要な最低限の量、すなわち活性限界の推定を試みた。具体的には、100, 50, 25, 12.5, 6.3g の乾燥泥炭相当量の粗 MeOH 抽出物を水 50mL に溶解・懸濁し、モルタル供試体作製の際に競り混ぜ水として使用した。ここで、泥炭の乾燥重量 1g 相当量とは、乾燥重量 1g の泥炭から与えられた抽出物量を示す。定量評価として、活性限界におけるセメントと泥炭の乾燥重量比を評価項目として設定した。

3-3 液-液分配分画法による硬化阻害要因物質の抽出方法

さらに詳細な物質の特性を評価することを目的として、液-液分配分画法による成分抽出を行った。具体的には、泥炭の乾燥重量 161g に相当する粗 MeOH 抽出物を水 16mL に溶解・懸濁させ、161(×2 回)mL の Hexane, Diethyl Ether (Et₂O), Ethyl Acetate (EtOAc) を用いて順次液-液分配分画を行い、Hexane 層, Et₂O 層, EtOAc 層, 水層を得た。乾燥重量 100g 相当量の各画分は減圧下で溶媒を溜去し、2mL の MeOH に転溶した後、98mL の水を加えて懸濁させ、モルタル供試体の作製に使用した。

3-4 HPLC 分析法による硬化阻害要因物質の分析方法

泥炭内の Diethyl Ether 層に溶出した物質からセメントの硬化阻害の支配要因となる物質を特定するため、高速液体クロマトグラフィー法、通称 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)分析法を用いて分画を行った。HPLC 分析法はカラムクロマトグラフィーと呼ばれる分離法の一つであり、試料を溶かした溶液を移動相の流れにのせて固定相(カラム)を通過させ、通過する速度の違いを利用して物質を分離する操作である。各物質と固定相との相互作用の強さが異なると強く相互作用する物質はゆっくりと移動し、弱く相互作用する物質は速く移動を行う。物質ごとに充填剤との相互作用の強さが異

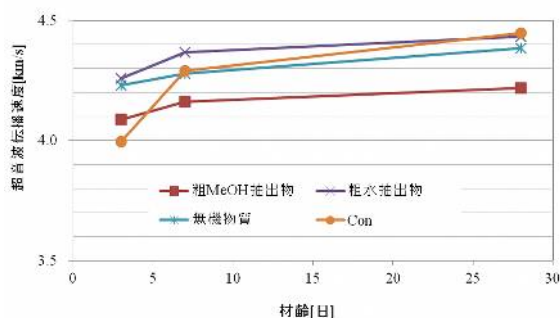


図-2 粗抽出物モルタルの強度発現特性

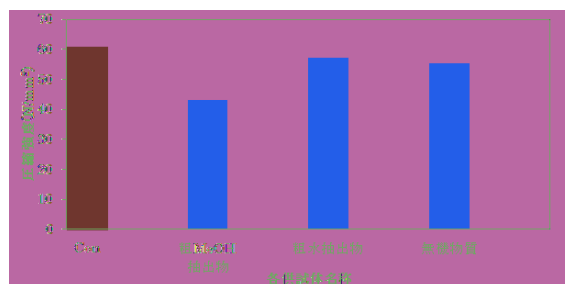


図-3 粗抽出物モルタルの圧縮強度

なるため、カラム内の進行速度が異なることを利用して物質を分画していく。また、HPLC 分析法にて分画された物質は、吸光度検出器および質量分析計で検出される。HPLC の分析において、泥炭 300g から以下に示すカラムおよび溶媒系を用いて分析を行った。また、これまでと同様に分析後に分画した物質をおよそ 20mL 水に溶解させ、モルタル供試体を作製した後に各特性値を評価し、分析した物質がセメントの強度発現特性に及ぼす影響を評価した。

ODS カラムは、シリカゲル担体に、オクタデシルシリル基 (OctaDecylSilyl=ODS 基) を化学結合した充填剤が詰められた逆相クロマトグラフィーで用いられるカラムである。ODS カラムは、高い理論段数と平衡化の速さによって応用範囲が広いとされる。そのため、HPLC 分析法において最も使用されているカラムである。

上記の条件でカラム内を通過した物質を 5 段階に分け、20mL の水に融解した。各試料名を 20%M/H, 40%M/H, 60%M/H, 80%M/H, (100% は以降名称省略) MeOH とした。

4. 研究成果

(1) 粗抽出物混入モルタルの強度発現特性

各モルタル供試体の超音波伝播速度の経時変化および圧縮強度の比較結果をそれぞれ図-2, 図-3 に示す。

超音波伝播速度の全体的な比較をしてみると、粗 MeOH 抽出物含有供試体については、材齢 3 日では標準供試体より速いにも関わらず、材齢 3 日から 7 日にかけて伝播速度の増加量に大きな差が見られ、材齢 28 日の段階では、粗 MeOH 抽出物含有供試体のみ他の供試体と比較して伝播速度に大きな差が見ら

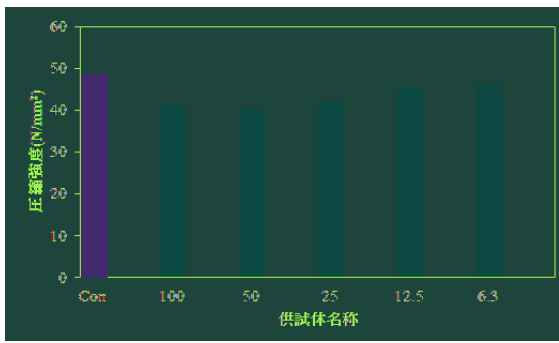


図-4 モルタルの圧縮強度の比較による活性限界の推定

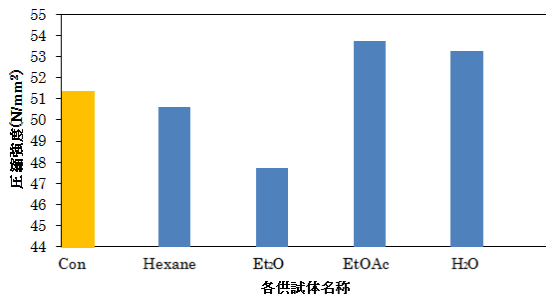


図-5 液-液分配分画法由来物質ごとの圧縮強度の比較

れた。この結果より、粗 MeOH 含有供試体において、初期材齢においては強度発現が得られるものの、材齢の進行に伴い、強度発現が小さくなることが示唆された。

圧縮試験の結果より、粗水抽出物および無機物質を使用したモルタル供試体において標準モルタル(Con)と同程度の数値となった。しかし、粗 MeOH 抽出物を使用したモルタル供試体において曲げ・圧縮強度共に標準供試体と比べて小さい値となった。また、圧縮試験において有意水準 5%で検定を行った結果、粗 MeOH 抽出物を使用したモルタル供試体において有意差を確認した。さらに、無機物質含有供試体において強度への影響が見られなかったことから、粗 MeOH 抽出物内の無機物質が強度に影響を及ぼさないことがわかった。このことから、泥炭内における粗 MeOH 抽出物内の有機成分がセメントの強度発現特性に影響を及ぼしていることが確認できた。

(2) 強度特性の評価による活性限界の推定

各種モルタル供試体の圧縮強度の比較結果を図-4 に示す。基準とする標準モルタル(Con)の圧縮強度と比較すると、全体的に粗 MeOH 抽出物の混入量が多いほど圧縮強度が小さくなった。有意水準 5%で各々の平均値と標準モルタル(Con)の平均値の差の検定を行った結果、供試体名(100, 50, 25)の圧縮強度は標準モルタル(Con)のものよりも小さいこと、供試体(12.5, 6.3)の圧縮強度の平均値は標準モルタルの圧縮強度の平均値と有意差がないことが確認できた。

以上の結果から、泥炭に含まれる硬化阻害

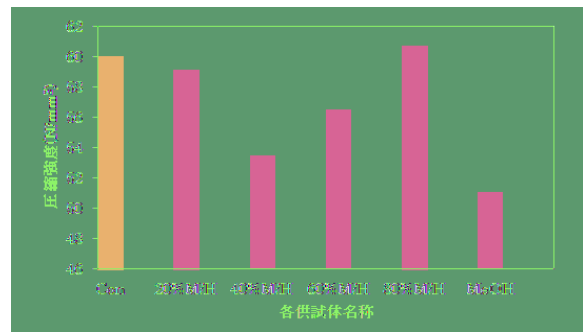


図-6 画分物質含有モルタルの圧縮強度の比較

物質の量が一定以上になると、セメント水和反応に影響を及ぼす可能性が明らかとなった。また、この硬化阻害物質の活性限界としては、供試体(25)から(12.5)の範囲内に存在すると考えられた。この(25)および(12.5)に対応する泥炭乾燥重量を考えると、それぞれ 25g から 12.5g となる。本実験におけるセメント量(450g)と泥炭の乾燥重量の比で考えると、これらの比 R_d は 18~37.5 となり、少量の泥炭重量であっても、セメント硬化体の硬化不良を引き起こす可能性があると考えられた。

(3) 液-液分配分画法の由来物質が圧縮強度に及ぼす影響

液-液分配分画法の分画物質によるモルタル供試体の曲げ・圧縮強度の試験結果を図-5 に示す。結果として、標準モルタル(Con)と比較すると、Diethyl Ether 層の供試体のみ有意な差があることが明らかとなった。したがって、Diethyl Ether 層に含まれる硬化阻害物質がセメント硬化体の強度発現に影響を及ぼしたことが考えられた。

一方、圧縮試験結果の検定では有意差が認められなかった Hexane 層画分物質であるが、前項における超音波伝播速度の結果を含めた全体の傾向と比較してみると、Diethyl Ether 層に次いでセメント硬化体に影響を及ぼしていると推察された。

ここで、本実験での溶媒選定条件として化学物質の極性に着目した。極性とはその物質の分子が持つ電子的な偏りのことであり、一般的に極性を持つ物質は同程度の極性を持つ溶媒に溶けやすい傾向を持つ。今回の溶媒に溶けだす化学物質における極性の高さは、図-5 の横軸では Hexane が最も低く、左から順に極性が高くなるようにしている。このことから、Diethyl Ether 層に含まれる画分物質のうち、どの物質が硬化阻害の支配要因となっているのかを検討した。

(4) 液-液分配分画法の由来物質が圧縮強度に及ぼす影響

各試料を用いて作製したモルタル供試体の圧縮強度の比較結果を図-6 に示す。圧縮強度は、40%MeOH、100%MeOH 供試体において差ありと判断された。また、前項の結果を踏まえて泥炭内で主にセメントの強度発現に影

響を与える物質は40%MeOH, 100%MeOHに溶出していることが推察された。

MS クロマトグラムによる各画分層の分析結果から、40%MeOHおよび100%MeOHの分画層に溶出した物質に着目した。他の層に溶出した物質以外で検出されたピークが存在した。それぞれのピークの定量分析を行った結果、硬化阻害要因の可能性のある化学物質の分子量は、171 または 179, 261, 471 とみることができた。さらに本実験で使用した泥炭において、硬化阻害の支配要因と見られる物質は分子量の違う最低でも2種類以上の物質であることが推察された。しかし、該当した分子量と一致する物質は重合した物質も含めると大多数存在する。そのため、今後セメントの硬化阻害要因となっている物質の特性を検証し、該当した条件と一致した化学構造を特定する必要がある。

以上の成果を整理する。セメントの硬化阻害要因となる泥炭由来の化学物質は複数存在し、その分子量は概ね500未満と考えられた。このことは、従来から言われているフミン酸やフルボ酸が原因という説とは、分子量の大きさからも合致しないことになる。したがって、泥炭に代表される高有機質土壌に対するセメント改良の効果を十分に発揮させるためには、予め含有物質の分画抽出を行い、その物質を分解する必要がある。言い換えると、高有機質土壌の性能に応じた対策を講じなければ、効果的な改良効果を得ることができないことを意味しており、事前に性能照査という形で化学分析と材料試験を併用する必要があることを意味している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1件)

- ①川崎順風, 手林慎一, 岡本道孝, 佐藤周之, 泥炭由来の化学成分がセメントの強度発現特性に及ぼす影響に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, 査読有, 38(1), 33-38, 2016.

[学会発表] (計 4件)

- ①川崎順風, 手林慎一, 岡本道孝, 佐藤周之, 泥炭のセメント改良において強度発現を阻害する化学物質に関する研究と今後の展開, 第71回農業農村工学会中国四国支部講演会, 平成28年10月27日, 松山市総合コミュニティセンター(愛媛県松山市)
- ②川崎順風, 手林慎一, 岡本道孝, 佐藤周之, 泥炭由来の液-液分配法による化学物質がセメントの強度発現に及ぼす影響, 平成28年度農業農村工学会大会講演会, 平成28年8月30日~9月1日, 江陽グランドホテル(宮城県仙台市)
- ③川崎順風, 長谷川雄基, 手林慎一, 佐藤周之, 岡本道孝, 泥炭のセメント改良において強度発現を阻害する脂溶性有機化合物

の活性限界の推定, 第70回農業農村工学会中国四国支部講演会, 平成27年10月7日, 広島YMCA国際文化センター(広島県広島市)

- ④川崎順風, 手林慎一, 長谷川雄基, 佐藤周之, 泥炭およびロームの化学成分がセメント硬化体の強度発現特性に及ぼす影響, 平成27年度農業農村工学会大会講演会, 平成27年9月1~3日, 岡山大学(岡山県岡山市)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者
佐藤 周之 (SATO, Shushi)
高知大学・教育研究部自然科学系・准教授
研究者番号: 90403873

(2)研究分担者
手林 慎一 (TEBAYSHI Shinichi)
高知大学・教育研究部自然科学系・准教授
研究者番号: 70325405

(3)連携研究者
()

研究者番号:

(4)研究協力者
川崎 順風 (KAWASAKI Junpu)
岡本 道孝 (OKAMOTO Michitaka)