

論文 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

川崎 順風*1・手林 慎一*2・岡本 道孝*3・佐藤 周之*4

要旨: セメントを用いて軟弱な地盤を硬化させる場合, たとえば泥炭など, 土性によっては十分硬化しないことがある。本研究では, セメントの強度発現特性を阻害する泥炭中の硬化阻害物質がメタノールで抽出される有機物質であることを確認し, その活性限界と化学特性の把握を試みた。まず, 抽出に利用するメタノールがセメントの強度発現に影響を及ぼさないことを予め確認をした。続いて, 硬化阻害物質は脂溶性有機化合物の成分で, 比較的極性の低い特性を持つ化学成分であることがわかった。さらに, 活性限界は, セメントと泥炭の乾燥重量比 18~75 の間に存在することがわかった。

キーワード: 泥炭, セメント系固化材, 腐植物質, セメント硬化体, 地盤改良

1. はじめに

軟弱な地盤の強度を上げるための改良工法にセメント改良がある。本工法は, 現場の土とセメント系の固化材を混合し, 土自体の強度を上げるものである。地盤の強度を上げる他の工法, たとえば鋼管杭工法などと比較して, 騒音や側方地盤への影響が小さいため, 住宅地での工事に向いているとされる¹⁾。さらに, 現場の土を利用するため, 土の運搬コストが大きく低減できる工法である²⁾。

主な固化材の種類を図-1 に記す。固化材にはセメント系固化材と石灰系の固化材などがある。さらに両方を混合した複合系固化材や, 水ガラスを主成分とした固化材なども開発されている。建設現場などでは, 構造物の利用性を考慮し, 長期に亘って安定した強度を得やすいセメント系の固化材が主に利用される³⁾。しかし, セメント改良を行う際, 対象とする土の性質によっては, セメントの強度発現が阻害され, 当初想定していたセメント改良で得られるはずの地盤の強度が得られない事例が報告されている²⁾。

セメント改良を行うにあたって, 硬化不良が起きる土としては, 泥炭, 黒ボク土, 関東ロームなどが挙げられる。泥炭および黒ボク土は, 動植物の遺骸が完全に分解される前に繰り返し堆積して形成される。堆積後の分解の過程で形成される腐植物質がセメントの強度発現に影響を与えている, という報告がある⁴⁾。この問題に対して, 泥炭の腐植物質による硬化不良を抑制できる専用の固化材が開発されてきた。しかし, 腐植物質中の化学成分は, 生成要因の違いなどから多様な化学構造が存在し, その構造によって特性も様々である⁵⁾。そのため, 土性

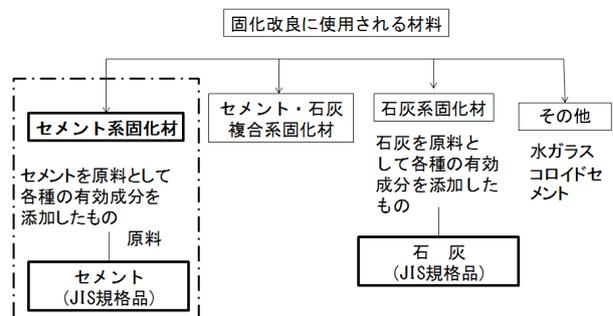


図-1 固化材の種類³⁾

によっては既存の固化材の改良効果が十分に発揮されないことが報告されている⁶⁾。将来的な固化材の配合の効率化やセメント改良土の経済的かつ安定した品質確保を考えると, セメントの硬化不良を引き起こす化学物質を特定し, それを抑制することが可能な固化材の配合条件を選定することが必要といえる。

そこで本研究では, 泥炭を対象土とし, 泥炭に含まれるセメントの硬化不良を引き起こす化学物質の特性の解明を目的とした。著者らはこれまでに, 泥炭から抽出した化学成分がモルタル供試体の強度低下を引き起こすことを明らかにしており⁷⁾, 本研究では, 硬化阻害の要因となる化学物質をより詳細に検証した。さらに, 泥炭由来の硬化阻害物質が, セメントの硬化不良を引き起こすために必要な最小量, すなわち活性限界を評価した。

2. 実験の概要

2.1 対象とした泥炭の概要

本研究を含む一連の実験で使用した試料は, 北海道 H 市の工事現場より採取されたものである。試料の基本的

*1 高知大学大学院 総合人間自然科学研究科 農学専攻 (学生会員)

*2 高知大学 農学部農学科 准教授 博士 (農学) (非会員)

*3 鹿島建設株式会社 技術研究所 (正会員)

*4 高知大学 農学部農学科 准教授 博士 (農学) (正会員)

な物性値を表-1に記す。一般に、泥炭は植物などの遺骸が、完全に分解される前に堆積することによって形成されるため、含水比が高く有機分を多量に含むという特徴を有する¹⁾。含水比および強熱減量の結果から、含水比が200%を超えていること、強熱減量が30%近いことから、本実験で使用した試料においても、一般的な泥炭と同様の傾向を確認することができた。

2.2 セメントの硬化に影響を及ぼす化学成分の評価

泥炭 500g に水およびメタノール（以下、MeOH とする）1L を加えよく均一化した後に約1時間超音波で処理し、冷暗所にて2日間以上静置した。（泥炭と水もしくは MeOH の懸濁液から）桐山ル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（次節以降、粗水抽出物とする）、泥炭粗 MeOH 抽出物（次節以降、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 の水に懸濁しセメント硬化試験に使用した。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、有機物を分解除去した。得られた灰分を、泥炭粗 MeOH 抽出物由来無機物質（次節以降、無機物質とする）として水 50mL に溶解・懸濁し、セメント硬化試験に使用した。

さらに、泥炭 1.3kg から前述と同様の操作で泥炭粗 MeOH 抽出物（泥炭乾燥重量 455g 相当量）を調整し、限界活性の測定、活性物質の特性検討に用いた。

2.3 MeOH がセメントの強度発現に及ぼす影響の評価

粗 MeOH 抽出物の抽出時に使用した MeOH は抽出後に除去を行っているが、微量に残留物として残っている可能性がある。そこで、MeOH がセメントの強度発現に及ぼす影響の有無を実験で確認した。練混ぜ水に 0.8, 1.6, 3.2, 6.4g の MeOH を混合し、練混ぜ水の総量が規定の 225g となるように調整し、モルタル供試体を作製した。

2.4 泥炭中の化学物質の活性限界の評価

硬化阻害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特定を試みた。具体的には、100, 50, 25, 12.5, 6.3, 3.1, 1.6g の乾燥泥炭相当重量の粗 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練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（以下、乾重比とする）を評価項目として設定した。乾重比の式を以下に示す。

表-1 泥炭の物性値

土粒子密度 (g/cm ³)	含水比(%)	強熱減量(%)
2.37	202.8	29.2

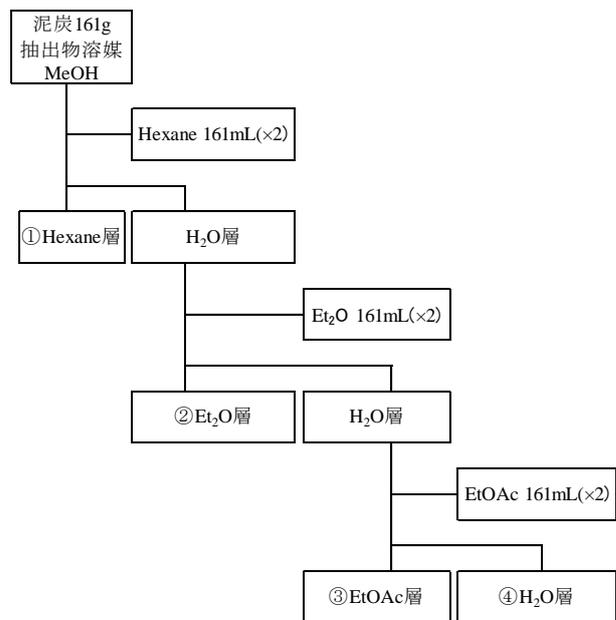


図-2 液-液分配分画法による分画過程

$$R_d = \frac{m_c}{m_p} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 R_d ：乾燥重量比、 m_c ：セメントの乾燥重量(g)、 m_p ：泥炭の乾燥重量(g)である。

2.5 土壌成分の抽出方法

粗 MeOH 抽出物（泥炭乾燥重量 161g 相当量）を水 161mL 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。分画過程を図-2に示す。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、モルタル強度試験に使用した。

2.6 抽出液を用いたモルタル供試体の作製と評価項目

各種条件にて抽出・分画した溶液を練混ぜ水として用いて、「セメントの物理試験方法」(JIS R 5201-1997) に準拠し、セメント 450g, 練混ぜ水 225g, 標準砂 1350g を使用してモルタル供試体を作製した。

モルタル供試体の強度発現特性を評価するために、密度と超音波伝播速度を材齢 3, 7, 14, 28 日に測定した。強度特性の評価として、材齢 28 日に圧縮および曲げ強度

を測定した。超音波伝播速度は振動子周波数 50kHz のコンクリート用超音波非破壊試験機を、強度試験（圧縮・曲げ）は最大秤量 2000kN の全自動圧縮試験機を使用した。強度試験の概況を図-3 に示す。供試体数は同一試料につき三体とし、圧縮強度の測定では、曲げ試験後の二切片を使用し、同一試料につき計六つのデータを取得した。

3. 結果と考察

3.1 圧縮強度の比較による成分の分類

粗水抽出物、粗 MeOH 抽出物、無機物質それぞれの抽出物を用いたモルタル供試体の密度の経時変化を図-4 に、曲げおよび圧縮強度の比較を図-5、6 に示す。図-5、6 中のエラーバーは標準偏差を示す。密度は、粗水抽出物および無機物質を用いた供試体においては、標準モルタル (Con) と同程度の数値となったが、粗 MeOH 抽出物を用いた供試体では、初期材齢 3 日から標準モルタル (Con) よりも値が小さくなる傾向を示した。

曲げおよび圧縮試験においても同様に、標準モルタル (Con) と比較すると、粗水抽出物および無機物質を使用したモルタル供試体では標準モルタル (Con) とほぼ同様の傾向を示したが、粗 MeOH 抽出物のものは小さい曲げ・圧縮強度となった。なお、今回の試験に使用した硬化阻害物質は、曲げおよび圧縮強度において、ほぼ同様の傾向を示したことから、以降の試験結果では圧縮強度のみを表示する。

有意水準 5% で検定を行った結果、粗 MeOH 抽出物を含むモルタル供試体において有意差が確認できた。さらに、無機物質を使用した供試体において強度に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。次節以降は、粗 MeOH 抽出物を対象として評価を進める。

3.2 メタノール含有供試体の強度発現特性の評価

粗 MeOH 抽出物の抽出には、すべて MeOH を使用した。以降の実験結果の検討の際、MeOH 残渣の影響、すなわち MeOH そのものがモルタルの強度発現に及ぼす影響を評価しておく必要がある。そこで、各種量の MeOH を練混ぜ水に混合した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を図-7、8 に示す。各供試体名称は、メタノールの含有量に対応している。図-7 より、超音波伝播速度では、MeOH を含んだ供試体と標準供試体の間に有意な差が見られなかった。このことから、MeOH はセメントの強度発現特性に影響を及ぼさないことがわかった。同様に、図-8 における圧縮強度におい



図-3 強度試験の概況

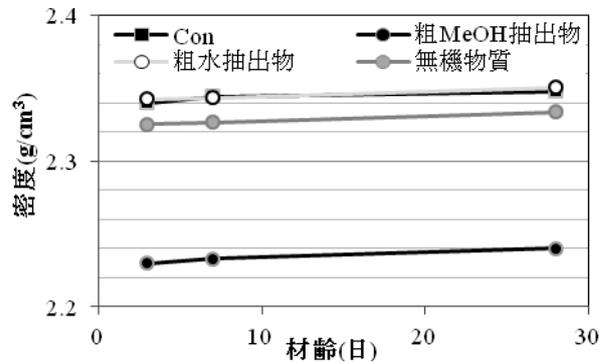


図-4 抽出物質を用いた供試体の密度の経時変化

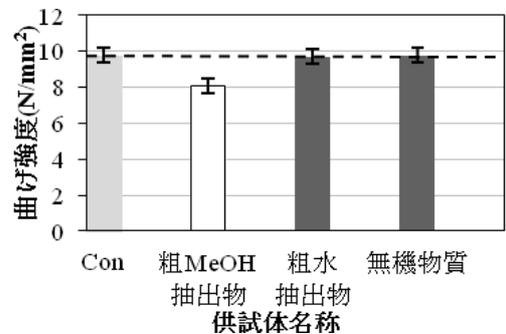


図-5 各種抽出物質を含有する供試体の曲げ強度の比較

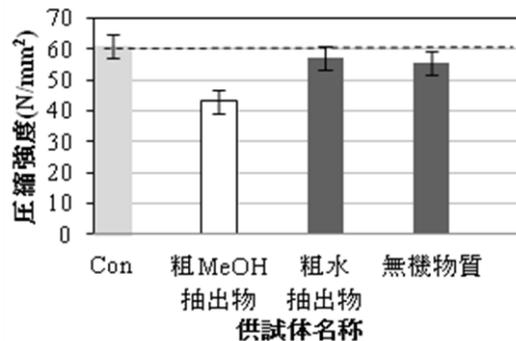


図-6 各種抽出物質を含有する供試体の圧縮強度の比較

て、最も多く MeOH を含んだ供試体 (6.4) の圧縮強度であっても、標準供試体と同程度となった。

したがって、仮に MeOH がモルタル供試体中に混入したとしても、力学的特性に影響を及ぼさないことが分かった。同時に、前節の粗 MeOH 抽出物内の化学成分がセメントの強度発現に影響を及ぼしていることが確認できた。

3.3 泥炭中の化学物質における活性限界の推定

セメントの硬化阻害要因となる泥炭中の硬化阻害物質における活性限界を評価した。粗 MeOH 抽出物の混入量を変えた各種モルタル供試体の超音波伝播速度の経時変化を図-9 に示す。各供試体名称は、粗 MeOH 抽出物の混入量に対応している。すべての供試体の超音波伝播速度は、経時的に増加していることが確認できた。しかし、初期値となる材齢 3 日から、粗 MeOH 抽出物の混入量によって超音波伝播速度の差が生じており、材齢が進行してもその差が解消されなかった。また、供試体 (12) を除くと、混入量が多いほど超音波伝播速度が小さくなる傾向を示した。初期材齢時の超音波伝播速度はセメント硬化体の強度発現特性と密な関係性を持つことから⁸⁾、泥炭由来の粗 MeOH 抽出物がモルタル供試体の強度発現特性に影響を及ぼしていることが推測できた。

各種モルタル供試体の圧縮強度の比較結果を図-10 に示す。上に示した超音波伝播速度の比較結果と同様に、供試体 (12) の圧縮強度だけは異なる傾向を示したが、全体として基準とする標準モルタル (Con) の圧縮強度と比較すると、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、(100, 50, 25) の圧縮強度は標準モルタル (Con) よりも小さいこと、供試体 (12, 6, 3, 1.5) の圧縮強度の平均値は標準モルタル (Con) 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物質の量が一定以上になると、セメントの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 (6) の範囲内に存在すると考えられた。この (25) および (6) に対応する泥炭の乾燥重量を考えると、それぞれ 25g から 6g 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 18~75 となり、少量の泥炭重量であっても、セメント硬化体に硬化不良を引き起こす可能性があることとなる。そこで、次節以降では、硬化阻害物質の化学的な特性を特定するための検討に移ることとする。

3.4 液-液分配分画法による抽出物の影響評価

(1)モルタル供試体の強度発現特性による評価

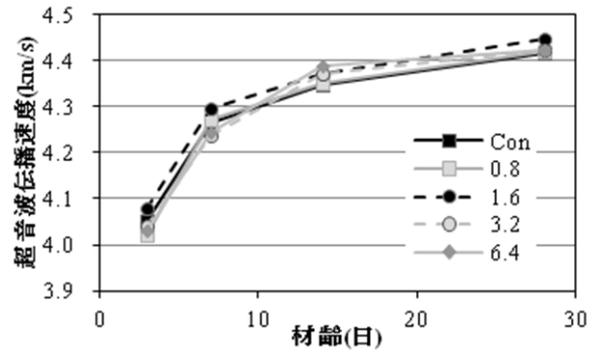


図-7 メタノール含有供試体の超音波伝播速度の経時変化

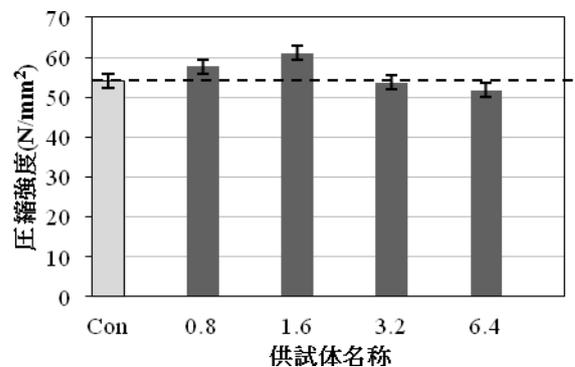


図-8 メタノール含有供試体の圧縮強度の比較

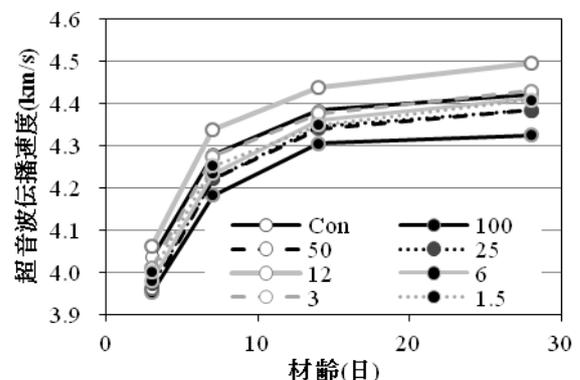


図-9 粗 MeOH 抽出物を含む供試体の超音波伝播速度の経時変化

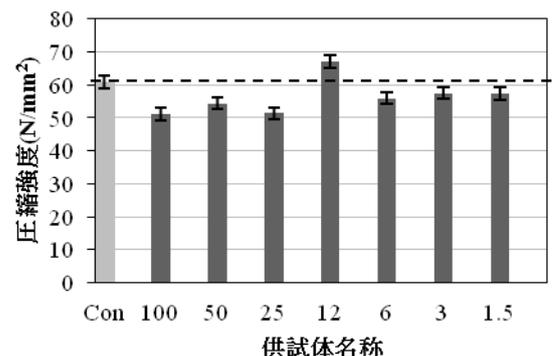


図-10 粗 MeOH 抽出物を含む供試体の圧縮強度の比較

液-液分配分画法の分画成分によるモルタル供試体の密度および超音波伝播速度の経時変化を図-11, 12に示す。図-11, 12より、全体的傾向として、分画成分を混入したモルタル供試体の密度および超音波伝播速度は、標準モルタル (Con) のものよりも小さくなる傾向を示した。とくに、Hexane層およびDiethyl Ether層を混入したモルタル供試体では、標準モルタル (Con) よりも密度、超音波伝播速度どちらも小さくなった。このことから、Hexane層およびDiethyl Ether層に含まれる硬化阻害物質を含むモルタル供試体では、水和反応が十分に進行するのに遅れが生じており、その結果として密度および強度発現特性の両者に差が生じた、と考えられた。

(2)モルタル供試体の圧縮強度による評価

液-液分配分画法の分画成分によるモルタル供試体の圧縮試験の結果を図-13に記す。圧縮試験においては、前節までと同様に有意水準 5%で平均値の差の検定を行った。結果として、標準モルタル (Con) と比較すると、Diethyl Ether層の供試体に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、圧縮試験では検定から差なしと判断された Hexane 画分成分であるが、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から、他の画分と比較して、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。

今回の溶媒に溶けだす化学成分における極性の高さは、図-13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に溶出した成分は比較的極性が低い化学成分といえる。

今後、泥炭内におけるDiethyl Ether層に含まれる画分成分の内、どの物質が硬化阻害の支配要因となっているのか、詳細に検討を進める予定である。

4. まとめ

本研究では、泥炭由来の化学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。とくに脂溶性の抽出物に着目し、セメントの硬化不良を誘発するための必要最低量、すなわち活性限界の特定を試みた。そして、泥炭から抽出した粗 MeOH 抽出物から、さらに分画を行って取り出した溶液を、モルタル供試体作製の際に練混ぜ水として使用し、供試体の強度発現特性を評価することで、セメントの硬化阻害を引き起こす成分の絞り込みを行った。本研究で得られた結果を以下に整理する。

(1) 粗水抽出物、粗 MeOH 抽出物、無機物質のうち、粗 MeOH 抽出物がセメントの強度発現特性に影響を及ぼすことが確認できた。

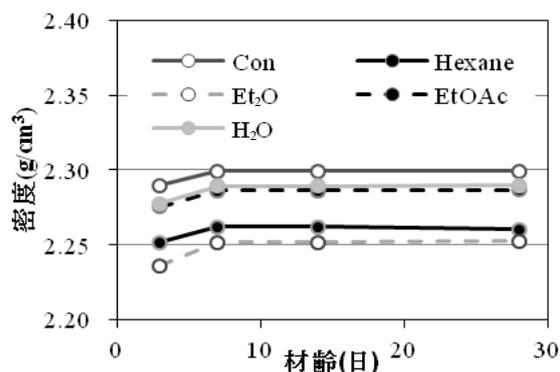


図-11 分画成分を用いたモルタル供試体の密度の経時変化

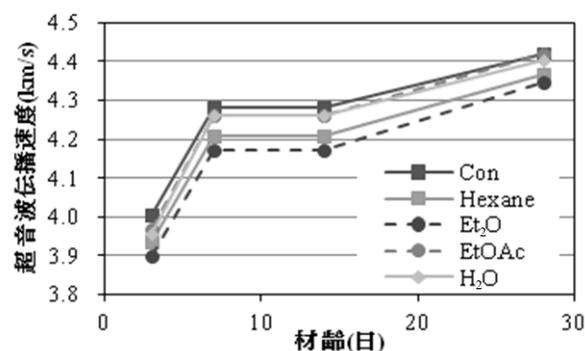


図-12 分画成分を含有したモルタル供試体の超音波伝播速度の経時変化

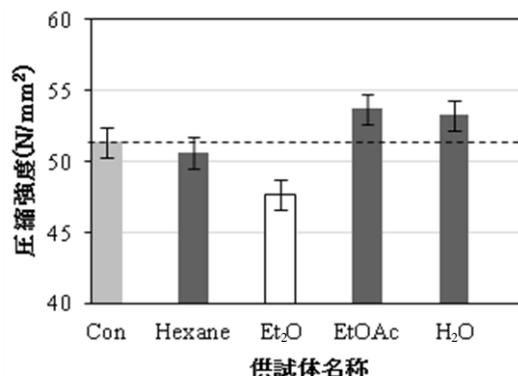


図-13 分画成分を含有した供試体の圧縮強度の比較

- (2) 抽出の際に溶媒として使用した MeOH は、残留物として微量に残っていても、モルタルの強度発現にほとんど影響を及ぼさないことが確認できた。
- (3) 泥炭内の硬化阻害物質が強度発現に影響を及ぼすための活性限界は、セメントと泥炭の乾燥重量比 18 ~ 75 の間に存在した。
- (4) 液-液分配法による分画では、Diethyl Ether層に溶出した比較的極性の低い化学成分が、最もセメントの強度発現特性に影響を及ぼすことがわかった。

5. 今後の展望

今後は、セメントの強度発現を阻害している成分の化学構造や特性の詳細な評価を進めていく予定である。とくに Diethyl Ether 層に含まれる硬化阻害成分から、さらに極性の度合いを調整した分画法を用いて、セメントの強度発現を阻害する化学成分の特性を把握する必要がある。そして、活性限界の結果においても、問題となる化学物質をどの程度抑制すれば良いかを詳細に評価する必要がある。現在、セメントの硬化阻害要因となっている化学成分の単離構造解析を進めている。最終的には、問題となる化学成分の除去および抑制法を検討していく予定である。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 24582356 の助成を受けたものです。本論文作成にあたって、日本学術振興会特別研究員 (DC) であり、愛媛大学大学院連合農学研究科 (高知大学配属) の長谷川雄基氏には、多大なる御協力および御助言をいただきました。モルタル供試体の物理試験に当たっては、高知大学農学部農学科流域水工学研究室に所属する小嶋啓太氏、世一雄大氏、伍上知秀氏らにご協力をいただきました。最後に記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 反町容, 濱晶志, 三浦敏弘, 藤木明, 勝山修: 高有機地盤に対するセメント安定処理効果, こうえいフォーラム第 10 号, pp.105-110, 2002
- 2) 深谷抄, 榊原隆: 下水道管路施設埋戻し部へのセメント系改良土の適用に関する検討報告書, 国土技術政策総合研究所資料第 531 号, pp.9-33, 2009
- 3) 米田修: 固化処理土を用いた帯鋼補強土壁工法における施工プロセス上の要因が補強材の土中引抜き抵抗に与える影響, 地盤工学会ジャーナル, Vol.6, No.2, pp.285-295, 2011.7.1
- 4) 渡邊正一, 近藤栄一, 江川千洋, 小川尚之: セメントの固化作用を阻害する火山地域の特殊土, 平成 25 年度砂防学会研究発表概要集, Vol.4, pp.B-148-149, 2013
- 5) 石渡良志, 米林甲陽, 宮島徹: 環境中の腐植物質, 日本腐植物質学会, pp.4-5, 2008.11
- 6) 城戸優一郎, 西本聡, 林宏親, 橋本聖: セメントによる泥炭の地盤改良強度に与える養生温度の影響, 第 43 回地盤工学会研究発表会, No.354, pp.707-708, 2008
- 7) 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, 農業農村工学会大会講演会講演要旨集, 7-42, pp.756-757, 2015
- 8) 佐藤周之, 服部九二雄, 緒方英彦, 高田龍一: 各種コンクリート供試体の強度発現と養生・締固め硬化非破壊試験方法によるコンクリート強度の推定(III), 農業土木学会論文集, No.199, pp.83-88, 1992.2
- 9) 伊与田正彦, 横山泰, 西長亨: マテリアルサイエンス有機化学, 東京化学同人, pp.36, 2007.1