

論文 氷結晶の品質を制御する多糖によるコンクリートの耐凍害性改善に関する基礎検討

鶴田 浩章*1・河原 秀久*2

要旨：コンクリート構造物の凍害による劣化を抑制するために、天然素材であり氷結晶の品質を制御する効果のある不凍多糖をコンクリートに混入して、その効果を明確にすることを試みた。この不凍多糖には水が凍結する際の膨張圧を低減することが期待されており、その効果をコンクリートやモルタルのフレッシュ性状や強度性状、凍結融解試験や小片凍結融解試験で確認した。その結果、練混ぜ水に混入した不凍多糖の濃度を適正な範囲に設定して適用すると、凍結融解試験や小片凍結融解において優れた耐凍害性改善効果を確認することができ、コンクリート構造物の耐凍害性改善に不凍多糖が有効であることが明確となった。

キーワード：不凍多糖, 凍害, 氷結晶, 凍結融解試験, 小片凍結融解試験

1. はじめに

日本は国土の 50.8%が豪雪地帯に指定されており、そのうち 19.8%は特別豪雪地帯に指定されている¹⁾。これらの地域で供用されているコンクリート構造物は冬季の厳しい寒冷気象にさらされるため、古くから凍害による劣化被害が大きな問題となっている。凍害とは、コンクリートの空隙内の水分が凍結・融解を繰り返す際に生じる約 9%の体積膨張によって、表層に近い組織から徐々に崩壊していく現象である^{2),3)}。凍害による劣化被害としては、大きく分けてひび割れとスケーリングが挙げられる。前者については、1950 年の我が国における AE 剤の生産開始³⁾以降、微細な空気泡をコンクリート内に連行することで水圧を緩和させる効果がある AE 剤を頻繁に利用するようになったことで、その発生割合が低くなった。その一方で、後者については、1991 年の「スパイクタイヤ粉じんの発生の防止に関する法律」施行以来、安価で環境負荷の少ない凍結防止剤の散布量が大幅に増加し、その中に含まれる塩化物によって著しく促進されたソルトスケーリングが道路付帯コンクリートなどに相次いで発生するようになった⁴⁾。従来の凍害対策としては、AE 剤の他に表面含浸材を使用する方法や、表層部を緻密化する方法が挙げられるが、現在においても凍害による劣化被害は跡を絶たず、より根本的に解決する方法が求められている。

そこで本研究では、冷凍食品分野において氷結晶の成長を抑制する物質として成果が報告されている不凍多糖（図-1 参照）に着目した。その糖濃度と適用量に着目し、コンクリート用混和剤として使用した。そして、耐凍害性改善の検討および耐凍害性改善に必要な添加量を明らかにすることを目的とした。そのアプローチとして、(1)凍結融解試験（内部組織の弛緩に着目）、(2)小片凍結

融解試験（スケーリングに着目）の試験を実施した。



図-1 使用した不凍多糖
(冷凍保存状態, 左: タイプⅡ, 右: タイプⅢ)

2. 試験概要

2.1 不凍多糖とは

不凍多糖とは、生物が 5℃以下の低温環境下を生き抜くために細胞壁で精製する多糖のことである⁵⁾。エノキタケから抽出された不凍多糖は、キシロマンナンという非タンパク質性高分子化合物を主成分としており、1969 年に南極海に棲息するイトセニア科コオリウオ属の魚の血液内から発見された不凍タンパク質 (AFP) よりも pH 変化や高温環境に強い性質がある^{6),7)}。現在、冷凍食品分野で実用化が進められている不凍多糖は、2014 年に関西大学化学生命工学部の河原秀久教授らの研究グループが発見し世界で初めて工業化に成功したもので、医療分野や工業分野、建設分野など幅広い分野での応用が期待されている^{7),8)}。不凍多糖 (不凍タンパク質) が有する性質としては、氷結晶成長抑制効果と氷再結晶化抑制効果の 2 つがある⁸⁾。前者は凍結時の氷結晶の成長を抑える効果、後者は凍結温度下における氷結晶の成長を抑える効果で、4℃付近で不凍多糖の親水性構造が氷結晶と結合することで、反対側の疎水性構造により、氷結晶同士が結合して大きな氷結晶になることが妨げられるためであ

*1 関西大学 環境都市工学部都市システム工学科教授 博士 (工学) (正会員)

*2 関西大学 化学生命工学部生命・生物工学科教授 博士 (学術)

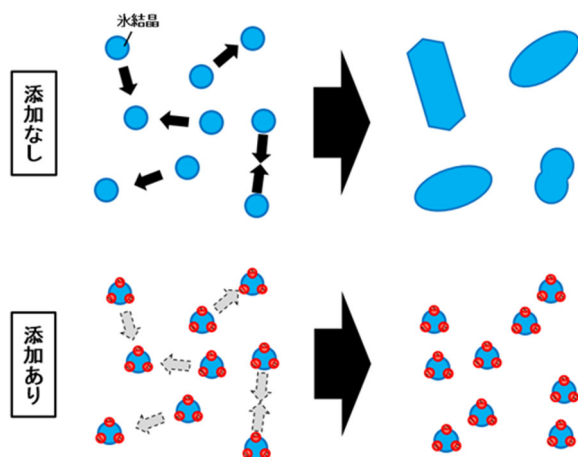


図-2 不凍多糖の効果発現メカニズムの模式図

る(図-2 参照)⁶⁾。この性質を活かして、コンクリート構造物中の水分が低温環境下において凍結膨張する際の膨張圧を低減でき凍害の被害を軽減できるのではないかと考えた。

本報で使用した不凍多糖は、いずれもエノキタケから不凍多糖を熱水抽出した後で低分子のものを除去したものであり⁹⁾、茶褐色で、粘性は水程度、pH は 12~13 程度の無臭の液体である。ただし、タイプⅢは、タイプⅡと同様に低分子のものを除去しているが、その前にキシロマンナン以外の多糖を分解しており、タイプⅡより活性が高くなっている。

2.2 使用材料および配合本文

使用した材料を表-1 に、配合を表-2 に示す。空気泡の影響を極力少なくするため、いずれの配合においても AE 剤を用いないものとした。また、各不凍多糖は、打設前日に常温で解凍しておくものとした。不凍多糖の表記方法および添加方法については、糖濃度を考慮した方法を提案し採用した。ただし、食品分野で一般的に用いられる食品表示(原液を 1000 倍希釈したものを全体積に対しての割合で表示)と併記する。糖濃度を考慮した表記方法とは、コンクリートもしくはモルタル作製時に使用する練混ぜ水 1ml に対して不凍多糖が何マイクログラム入っているかを示している。例えば、不凍多糖を

表-1 使用材料

材料	記号	摘 要
水	W	水道水
セメント	OPC	普通ポルトランドセメント、密度：3.15g/cm ³
細骨材	S1	川砂、淀川産、表乾密度：2.59g/cm ³ 、吸水率：0.67%
	S2	川砂、淀川産、S1 を 2.5 mm 以下に分級したもの
粗骨材	G	碎石、高槻産、表乾密度：2.68g/cm ³ 、吸水率：0.55%
不凍多糖	II	原液濃度：2014 μg/ml
	III	原液濃度：1500 μg/ml

表-2 コンクリート、モルタルの配合

No.	G.max (mm)	W/C (%)	s/a (%)	S/C	単位量 (kg/m ³)				
					W	OPC	S1	S2	G
1	20	50	48.5	—	200	400	820	—	901
2	—		—	2.5	275	550	—	1374	—

PC (Polysaccharide Concentration) として表記すると II-PC59 ならば、タイプⅡの不凍多糖で、練混ぜ水で置換後の糖濃度が 59μg/ml であることを指す。以上の表記方法に基づいて、不凍多糖をコンクリート用混和剤として練混ぜ水に添加して使用した。コンクリートとモルタルの配合は表-2 の内容として、スランプ 10 cm、モルタルフロー (15 打) 140 mm、空気量はいずれも 2.0% を目標値とした。

2.3 実験方法

(1) 凍結融解試験法(A 法)

凍結融解試験は、表-2 の No.1 の配合を使用し、JISA 1148 A 法に基づいて実施した。実験に供した試験体を一覧にして表-3 に示す。なお、原液量と食品表示、糖濃度はいずれもコンクリート 1m³ の場合の不凍多糖について示したものである。評価方法に関しては、JISA 1127 に基づいた共鳴振動によるコンクリートの動弾性係数および質量減少率で行うものとした。300 サイクル完了もしくは、相対動弾性係数が 60% 未満で、試験終了とされているが、表面劣化の考察に伴い、本研究の質量減少率については、300 サイクル完了まで測定することとした。

表-3 凍結融解試験試験体一覧

試験体種類	原液量 (L)	食品表示 (%)	糖濃度 (μg/ml)
N	0	0	0
II-PC6	0.6	60	6
II-PC59	5.86	586	59

(2) 小片凍結融解試験法

小片凍結融解試験は、羽原ら⁴⁾の文献に基づいて実施した。試験に用いた凍結防止剤は、国内での使用頻度が高い塩化ナトリウム溶液と塩化カルシウム溶液とし、劣化が最も著しいと報告されている⁴⁾ 3mass% に調整した。表-2 に示した No.2 の配合を用いて、4×4×16cm のモルタル角柱供試体を作製し、材齢 28 日まで水中養生を施した。コンクリートカッター及びダイヤモンドカッターで 1 辺が約 0.8cm になるように切断し、これを試験供試体として用いた。試験片 1 組 3 粒(約 4~5g)を容量 100ml のポリプロピレン容器に投入し、溶液と試料の質量比を 10 : 1 として、フタをして実施した。-20℃の冷凍庫で 12 時間、20℃の恒温恒湿室で 12 時間を 1 サイクルとし、

1, 3, 5, 7, 10 回の凍結融解繰返しを与えた。所定のサイクルの後、ろ紙上で試料を精製水で洗浄しながら分離した。分離した試料は 55℃の炉乾燥機にて、約 24 時間乾燥させた後、2.5mm のふるいで分級した。スケーリング抑制効果の評価方法としては、試験前質量より得られるふるい上に残った試料の質量の残存率により評価した。また、質量残存率より得られたスケーリング耐久性指標 (SDI) を求め、定量的な評価を行った。文献 4)によると、SDI が 40 以上を示せば、スケーリング抑制効果を有するとされている。

実験に供した試験体を一覧にして表-4 に示す。なお、原液量と食品表示、糖濃度はいずれもモルタル 1m³ の場合の不凍多糖について示したものである。

表-4 小片凍結融解試験試験体一覧

供試体種類	原液量 (L)	食品表示 (%)	糖濃度 (μg/ml)	凍結防止剤溶液
N	0.00	0	0	塩化ナトリウム 及び 塩化カルシウム 3mass%
II-PC11	1.50	150	11	
II-PC20	2.73	273	20	
II-PC49	6.69	669	49	
II-PC59	8.06	806	59	
II-PC99	13.5	1352	99	
II-PC201	27.4	2744	201	
II-PC501	68.4	6841	501	
III-PC11	2.02	202	11	
III-PC20	3.67	367	20	
III-PC60	11.0	1100	60	

3. 試験結果および考察

3.1 コンクリートやモルタルの諸性状

実験に先立って行ったコンクリートの凝結試験やフレッシュ性状、コンクリート及びモルタルの強度試験の結果を示す。

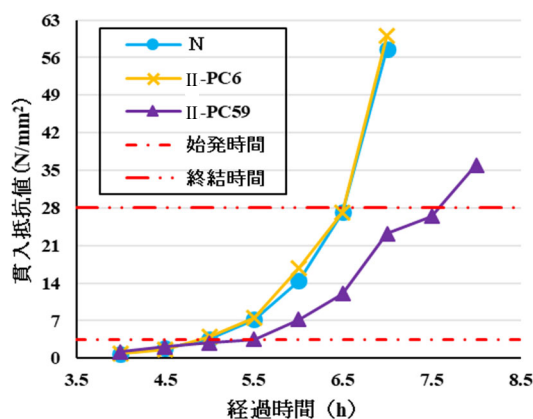


図-3 凝結試験結果

(1) コンクリートの凝結試験

不凍多糖の混入によりセメントの凝結に悪影響が及ぼされないかどうかを確認するために JIS A 1147 に基づいて凝結試験を行った。その結果を図-3 に示す。

不凍多糖タイプIIのみの結果であるが、N とII-PC6 の凝結時間は、ほぼ同等である。しかし、II-PC59 では、終結時間に約 1 時間の遅れが確認された。このことから不凍多糖の混入濃度が大きくなると凝結を遅延させる影響が生じることがわかる。

(2) フレッシュ性状への影響

表-5 にコンクリートのフレッシュ性状を、表-6 にモルタルのフレッシュ性状の試験結果を示す。コンクリートのフレッシュ性状については、II-PC59 においては空気量が他の場合と比較して大きく増加し、スランプも大きくなった。これは不凍多糖が界面活性効果を有すると言われていることから、不凍多糖が AE 剤に近い挙動をして糖濃度が大きくなった場合に影響がやや大きく出たものと考えているが、詳細については明確に把握できていない。次に、モルタルのフレッシュ性状については、目標空気量より実際の空気量が大きくなったが、その中でもコンクリートと同様に糖濃度が大きくなるにつれて、やや空気量が大きくなりフローも増加する傾向にあり、これも前述のことと同様と考えられる。

表-5 コンクリートのフレッシュ性状

試験体種類	スランプ(cm)	空気量(%)
N	10.5	1.6
II-PC6	10.5	1.7
II-PC59	12.0	4.0

表-6 モルタルのフレッシュ性状

試験体種類	モルタルフロー(mm)		空気量(%)
	0 打	15 打	
N	90	137	4.6
II-PC11	85	130	4.8
II-PC20	88	142	5.1
II-PC49	90	140	5.6
II-PC59	90	140	5.5
II-PC99	90	140	5.5
II-PC201	96	146	6.0
II-PC501	98	150	6.0
III-PC11	80	126	4.6
III-PC20	83	129	4.9
III-PC60	95	142	4.6

(3) 強度

コンクリートの強度試験および静弾性係数試験の結果を図-4 および 5 に示す。ただし、凍結融解試験等には使用しなかったが、II-PC0.5 についても試験を行ったので、結果については同様に示しておく。圧縮強度については、不凍多糖の混入により若干の低下傾向であり、材齢 28 日～91 日において、II-PC6 では N に対して 89～94%，II-PC59 では同じく 94～87% となっており、1 割程度の低下が見られ、混入率が大きくなると強度の低下に

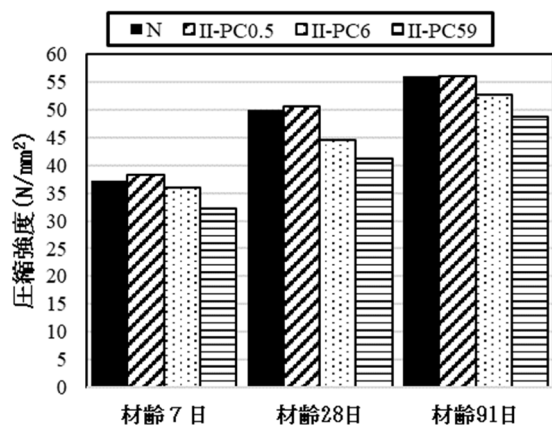


図-4 コンクリートの強度試験結果

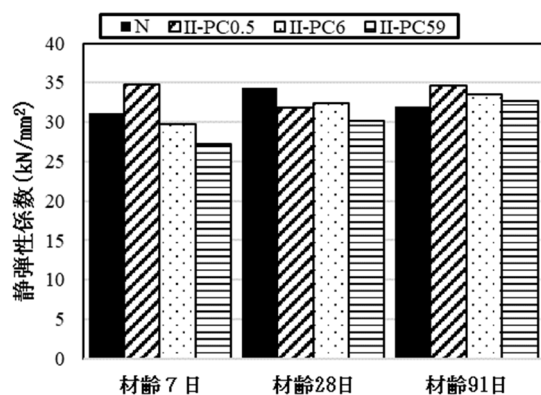


図-5 コンクリートの静弾性係数

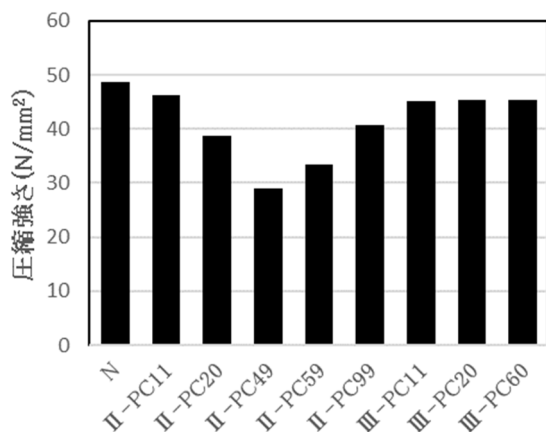


図-6 モルタルの圧縮強さ試験結果

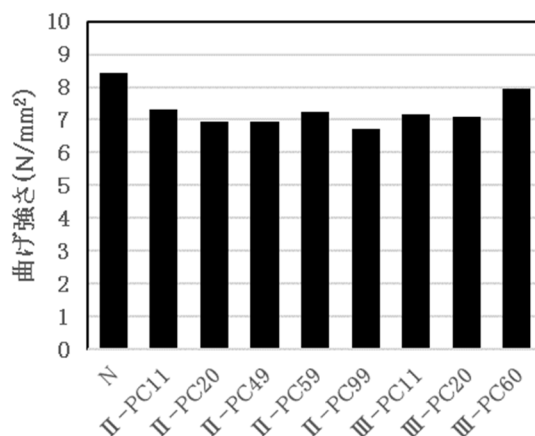


図-7 モルタルの曲げ強さ試験結果

注意が必要であることがわかる。一方、静弾性係数については、材齢 28 日で 1 割程度の低下が見られるが、材齢 91 日では N とほぼ同等となっている。これは、材齢の進行による強度の増加と N との強度差の縮小によるものではないかと考えているが、明確にはなっていない。

図-6 および 7 には、モルタルの圧縮強さ試験および曲げ強さ試験の結果を示す。ただし、II-PC201 と 501 については強度試験を行っていない。タイプ II については、不凍多糖の濃度が増加すると圧縮強さが減少し、II-PC59 以降増加するという低下のピークが生じる傾向であった。空気量の差異の影響も考えられるが、空気量が 1% 増加すると圧縮強度が 4～6% 減少するという一般的な知見から、空気量が 1% 増加すると圧縮強度が 6% 減少すると仮定して圧縮強さを補正した結果、若干強度低下の程度は小さくなったが、II-PC49 では強度低下が生じており、空気量による強度低下割合が大きいこと、あるいは空気以外の要因による低下が生じていると考えられる。それらの理由は明確ではなく、その解明が今後の課題である。一方、タイプ III については糖濃度の増加に伴う圧縮強さの低下は見られず、不凍多糖の活性の違いによる影響の

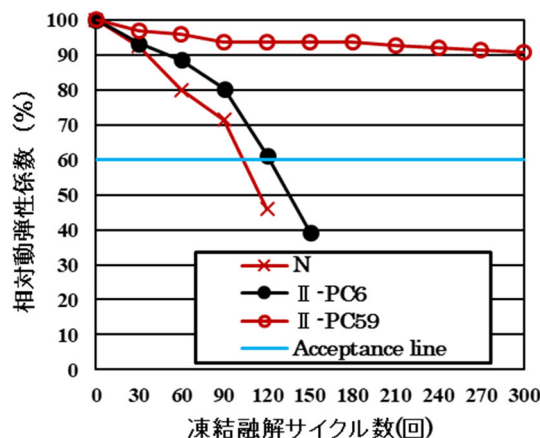
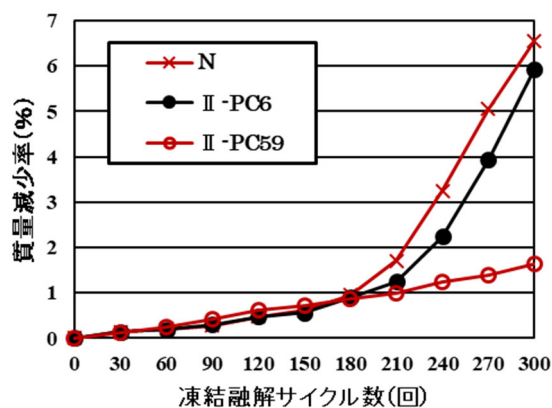


図-8 凍結融解試験の結果



図－9 質量減少率の変化

違いがみられる。また、曲げ強さについてはいずれのタイプにおいても糖濃度の増加に伴う曲げ強さの低下傾向は顕著でない。

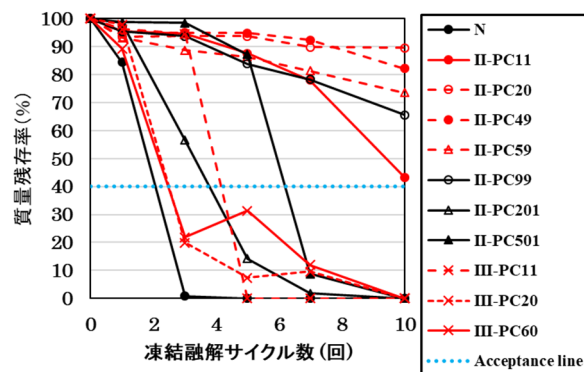
3.2 凍結融解試験結果

図－8 および 9 に凍結融解試験の結果として、相対動弾性係数の変化と質量減少率を示す。図－8 より N と II-PC6 が 300 サイクルに達する前に 60%未満になったのに対して、II-PC59 は 300 サイクルで 90%を維持した。このことから、不凍多糖を適正な濃度でコンクリートに混入することで、凍結融解作用下でのコンクリートの内部損傷に対する抵抗性は改善されることが明確となった。

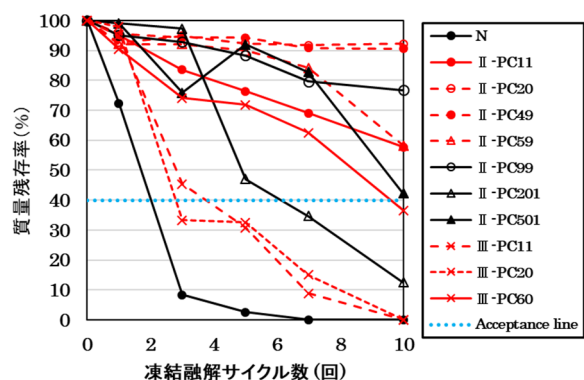
また、図－9 に示す質量減少率の変化においても II-PC59 の優位性が確認できる。さらに、凍結融解試験前後の試験体の外観の変化について、0 サイクルと 300 サイクルの写真を表－7 に示す。写真から見ても、II-PC59 の外観に変化が少なく、凍害抵抗性が改善されていることが分かる。N と II-PC6 の試験体の中には、試験途中でひび割れが発生し破壊したものもあった。

3.3 小片凍結融解試験結果

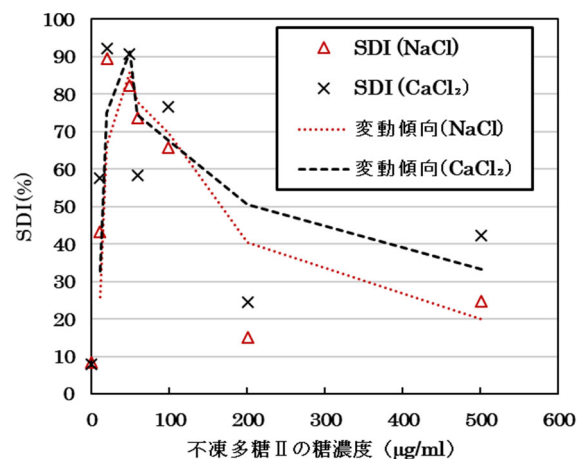
小片凍結融解試験の結果を図－10～11 に示す。タイプ II の不凍多糖を混入した全ての試験体が N (無添加) より高いスケール抵抗性を示した。しかし、タイプ III の不凍多糖を混入した場合には、すべての条件で質量残存率が 40%を下回り、スケール抵抗性が認められなかった。



図－10 小片凍結融解試験結果 (NaCl)



図－11 小片凍結融解試験結果 (CaCl₂)



図－12 不凍多糖の糖濃度と SDI の関係

表－7 凍結融解試験前後の試験体の外観の変化

サイクル数	N	II-PC6	II-PC59
0			
300			

また、各凍結防止剤において、糖濃度を段階的に増加させたことによる糖濃度とSDIの関係を図-12に示す。その結果、本研究で試験に供した硬化体の中では、II-PC20のSDI最大値をピークにして、II-PC20、49が優れたスケーリング抵抗性を示した。また、糖濃度増加に伴うSDIの変動傾向を把握するために、2区間の移動平均による近似曲線を示すと、塩化ナトリウム溶液と塩化カルシウム溶液の変動パターンが類似した形であることが分かった。しかし、糖濃度によりSDI値にピークが生じて、それより糖濃度が大きくなるとSDI値が減少していく現象の原因については解明できておらず、今後の課題となる。また、タイプIIIの硬化体では、質量残存率の挙動が示すように、劣化が著しく、スケーリング抵抗性を確認することができなかった。これについては、2.1に示したように不凍多糖IIとIIIでは多糖の活性が異なることが影響していると考えられるが、どのような影響なのか明確なことはまだ分かっていない。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 凍結融解試験にて、内部損傷抵抗性を示すタイプIIの糖濃度を明らかにした。糖濃度の増加に伴い、凍結融解抵抗性を示す傾向で、糖濃度 59 μ g/ml で 90.5%の優れた耐久性指数値を示した。加えて、質量減少率の結果から表面劣化に対する抵抗性も期待できることが明らかとなった。
- (2) 小片凍結融解試験では、タイプIIにてスケーリング抵抗性を有する糖濃度の適正範囲が存在することが示唆された。本研究では、糖濃度が 11 μ g/ml~99 μ g/ml (食品表示:150~1352%) で抵抗性を確認し、20 μ g/ml (食品表示: 273%) で最も優れた効果発現を得た。加えて、糖濃度の増加に伴うSDIの増加・減少傾向は、塩化ナトリウム溶液および塩化カルシウム溶液で類似した傾向にあった。しかし、タイプIIIを使用した硬化体では、スケーリング抵抗性を確認できなかった。
- (3) タイプII糖濃度 59 μ g/ml は、内部組織の弛緩およびスケーリングを総合した凍害に対して優れた抵抗性を示すことがわかった。

以上より、不凍多糖タイプIIを適正な糖濃度範囲でコンクリートに混入することにより、コンクリートの耐凍害性改善を期待できる可能性が高いことがわかった。

謝辞

本研究の一部は、日本コンクリート工学会 2017 年度研究助成の援助を受けて実施したものである。ここに記して謝意を表する。また、本研究の実施およびとりまとめに当たっては、関西大学の稲塚 仁氏、水野 健氏の多大な協力を得た。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 地方振興 活力と魅力のある地域づくり (国土交通省ホームページ) : <http://www.mlit.go.jp/crd/chisei/yuki/PDF5.pdf>, (閲覧日: 2020 年 1 月 5 日)
- 2) 長谷川寿夫ら: コンクリート構造物の耐久性シリーズ 凍害, pp.23-31, pp.81-91, 1988
- 3) 庄谷征美ら: 東北地方のコンクリート構造物の凍害について, コンクリート工学, Vol.42, No.12, pp.3-8, 2004
- 4) 小山田哲也ら: コンクリートのスケーリング劣化に及ぼす凍結防止剤の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, pp.95-101, 2013
- 5) 河原秀久ら: エノキタケ由来の不凍多糖の抽出とその諸性質, 雪氷研究大会講演要旨集, Vol.2014, p.230, 2014
- 6) 不凍タンパク質・不凍多糖とは (関西大学 天然素材工学研究室ホームページ), <http://natural-mater.life-bio.kandai-u.jp/research/about-protein> (閲覧日: 2019 年 2 月 12 日)
- 7) 関西大学 プレスリリース: エノキタケ由来不凍多糖の量産化に世界で初めて成功, No.23, pp.1-4, 2014
- 8) ニチレイの不凍タンパク質 (ニチレイ ホームページ), <https://www.nichirei.co.jp/lab/antifreeze-protein/> (閲覧日: 2019 年 2 月 12 日)
- 9) Kawahara, H. et al.: Antifreeze Activity of Xylomannan from the Mycelium and Fruit Body of *Flammulina velutipes*., *Biocontrol Sci.*, 21(3), 153-9, 2016