

非塩化物系凍結防止剤の開発に関する研究 —コハク酸二ナトリウム六水和物の利用可能性の検討—

高橋尚人*1、佐藤賢治*1、徳永ロベルト*1、中島範行*2

1 はじめに

凍結防止剤散布は、冬期の凍結路面对策として広く行われている。凍結防止剤には、塩化ナトリウムなどの塩化物が主に使用されているが、道路構造物等への影響¹⁾が懸念される。当研究所と富山県立大学は共同で、非塩化物の化学物質を抽出し、凍結防止剤としての利用可能性を検証している。本稿では、コハク酸二ナトリウム六水和物の凍結防止剤としての利用可能性を屋内試験で検証した結果を報告する。

2 研究の手法

2.1 候補物質の抽出

非塩化物の凍結防止剤には、主に有機物が使用されている。有機物系の凍結防止剤としては、酢酸カルシウム・マグネシウム (CMA)、ギ酸カリウムなど有機酸の化合物が主に使われており、塩化ナトリウム (以下、「塩ナト」と略す) に比べて金属腐食が少ないことが知られている²⁾。

本研究では、有機酸化合物の水溶液の凝固点と臭気、剤の価格を調査して検討対象物質を抽出し、凍結防止剤としての利用可能性を検証してきた³⁾。本稿では、食品添加物として利用されているコハク酸二ナトリウム六水和物 (Disodium Succinate Hexahydrate : DSH) (図1) を検討対象として選定した。コハク酸は植物や動物の体内

に存在し、代謝過程において重要な役割を果たす。DSHの剤単価は330円/kgである。

2.2 屋内試験

凍結防止剤としての性能を確認するため、以下の屋内試験を実施した。

(1) 凝固点測定

試験対象物質 (塩ナト、DSH、塩ナトとDSHの混合物 (以下、「塩ナト・DSH混合物」) の水溶液を作製し、凝固点を計測する。

(2) 金属腐食試験

試験対象物質の金属腐食性を調べるため、(地独)北海道立総合研究機構工業試験場が定める凍結防止剤の腐食試験を実施した。試験手順は以下の通り。

- ① 約3%濃度の試験対象物質の水溶液を作製する。
- ② 水溶液に、試験用金属片を1日浸し、1日乾かす工程を7日間繰り返す。
- ③ 試験用金属片から錆を除去し、試験開始前後の重量の差から、金属腐食量を求める。

(3) 融氷試験

試験手順を以下に記す。また、試験条件は表1のとおり。

- ① バットに水道水200mlを入れ、室温-5℃で凍結させる
- ② 凍結後、室温を試験温度に設定し、室温および氷面温度が安定するまで養生する
- ③ 試験対象物質を5g散布し、一定時間経過ごとに融氷量を計測する

表1 融氷試験の試験条件

試験対象物質	塩ナト DSH 塩ナト・DSH混合物(重量比8:2)
試験温度(℃)	-2, -5, -8, -15
計測時間(分)	5, 10, 20, 30, 60, 120, 180

(4) 有害物質試験

DSHの安全性を確認するため、道路用凍結防止剤として使用する塩ナトの品質規程⁴⁾に従い、有害物質試験を実施した。対象物質には、水質汚濁防止法の排水基準⁵⁾の対象物質のうち揮発性物質を除く16物質が指定されている(表2)。散布した凍結防止剤が排水柵に集約され濃度が高まる可能性があることから、飽和濃度水溶液中の対象物質含有量が基準値に適合するか確認する。

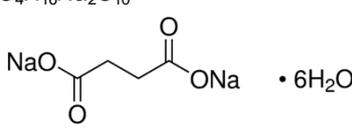
外観	
分子式	$C_4H_{16}Na_2O_{10}$ 
質量	270.142 g/mol
溶解度	349 kg/m ³ (35℃)
水素イオン指数(pH)	7 - 9

図1 コハク酸二ナトリウム六水和物 (DSH)

表2 有害物質の種類及び基準値

有害物質の種類	単位	基準値(許容限度)
カドミウム	mg/L	0.03
全シアン	mg/L	1
有機リン	mg/L	1
鉛	mg/L	0.1
六価クロム	mg/L	0.5
ヒ素	mg/L	0.1
総水銀	mg/L	0.005
アルキル水銀	mg/L	検出されないこと
PCB	mg/L	0.003
チウラム	mg/L	0.06
シマジン	mg/L	0.03
チオベンカルブ	mg/L	0.2
セレン	mg/L	0.1
ホウ素	mg/L	10(海域以外) 230(海域)
フッ素	mg/L	8(海域以外) 15(海域)
アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物	mg/L	100

(5) 植害試験

土壤に混入した凍結防止剤が植物の生育への影響を調べるため、「植物に対する害に関する栽培試験の方法(抄)」⁶⁾に準拠した試験を実施した。試験では、土壤に規定量のDSH、DSH混合物および塩ナトを混入し、こまつなの生育状況を調べる。試験の手順は以下のとおり。

- ① 供試土壤500mlに対し、所定の量の試験対象物質をよく混和し、土壤水分を調節する
 - ② 供試植物を1鉢あたり20粒播種する
 - ③ 所定の管理方法で栽培し、播種後21日目に収穫する
- 試験条件を表3に、試験の状況を図2に示す。試験対象物質を加えない鉢は、生育状況の比較用に用意した。

表3 植害試験の試験条件

試験対象物質	塩ナト DSH 塩ナト・DSH混合物(重量比8:2)
混入量(g)	0(無散布)、1.0、2.0、4.0、8.0
供試植物	こまつな
計測項目	供試植物の 発芽率(%)、葉長(mm)、 体重(g)、生育状況(変色等) 土壤の 水素イオン指数(pH)、 塩素イオン(Cl ⁻)濃度

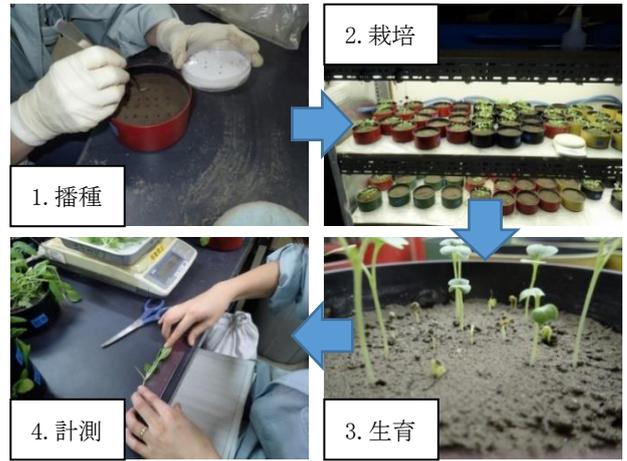


図2 植害試験の状況

2.3 野外試験

DSHの融水および凍結防止効果を確認するため、野外で散布試験を行った。試験は、寒地土木研究所所有の苫小牧寒地試験道路の直線区間で実施した。試験対象剤の散布区間の間には、剤の引きずりを考慮して50mの乾燥区間を設けた。コースレイアウトと散布方法を図3に示す。

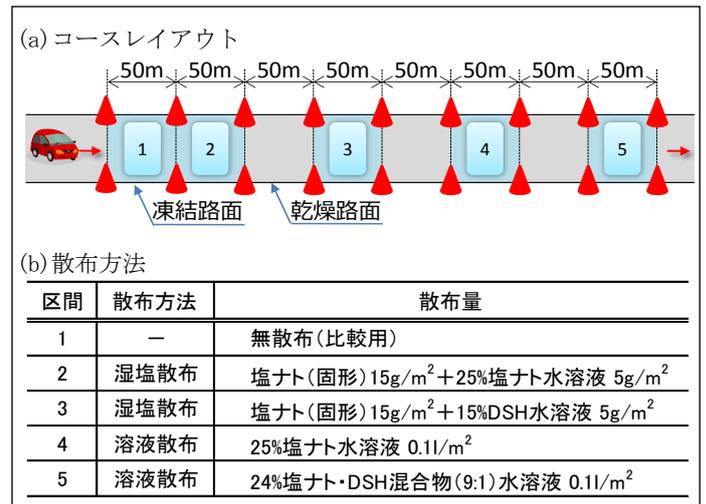


図3 野外試験のコースレイアウト(a)、散布方法(b)

野外試験では、試験対象剤の融水効果を確認するため、路面凍結後に剤を散布する事後散布と、試験対象剤の凍結防止効果を確認するため、路面凍結前に剤を散布する事前散布の試験を行った。事後散布の試験手順は以下のとおり。

- ① 路面温度が0℃以下に低下した後、散水車で散水する
- ② 路面凍結後に、路面のすべり抵抗値を計測する
- ③ 区間2から区間5に、試験対象剤を散布する
- ④ 散布直後にすべり抵抗値を計測する
- ⑤ 一般交通を模して車両を走行させ、50台通過ごとにすべり抵抗値を計測する。

事前散布試験では、路面温度が0℃に近づいた時点で散水し、路面凍結前に剤を散布する。すべり抵抗値の計測には連続路面すべり抵抗値測定装置⁶⁾を用いた(図4)。



図4 連続路面すべり抵抗値測定装置

3 試験の結果

3.1 屋内試験結果

(1) 凝固点測定

試験結果を表4に示す。DSHの凝固点は -5.9°C で塩ナトに比べて高いが、塩ナトにDSHを混合した場合、塩ナトの比率を高くすることで凝固点が塩ナトに近づく。

表4 試験対象物質の20%水溶液の凝固点

試験対象物質	凝固点($^{\circ}\text{C}$)	
塩ナト	-19.8	
DSH	-5.9	
塩ナト・DSH混合物	80:20	-15.5
	90:10	-17.3
	95:5	-17.8

(2) 金属腐食試験

試験結果を図5に示す。縦軸は、試験開始前後の金属片の重量の減少量を示し、数値が大きいほど金属腐食が大きいことを意味する。試験では、比較のために蒸留水、塩ナトおよび塩化カルシウム（塩カル）の金属腐食量も計測し、それぞれ、6.6、23.3、31.2となった。

DSHの腐食減少量は0.3で、金属をほとんど腐食しない結果となった。塩ナト・DSH混合物（混合比8:2）は蒸留水より35%、塩ナトより81%金属腐食が少なく、塩ナトとDSHの混合比を19:1としても塩ナトより31%金属腐食が少なく、DSHには、塩ナトに少量混合しても金属腐食を抑制する効果があることがわかった。

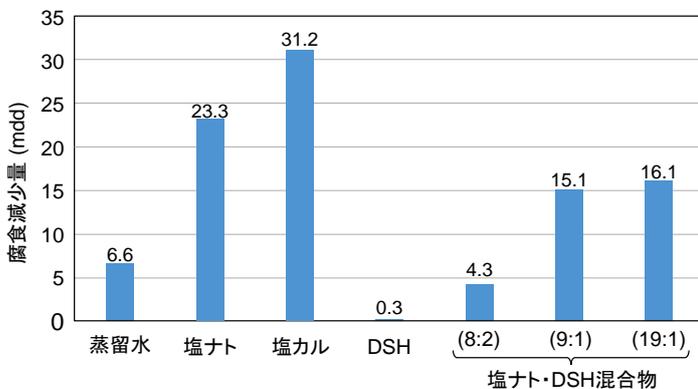
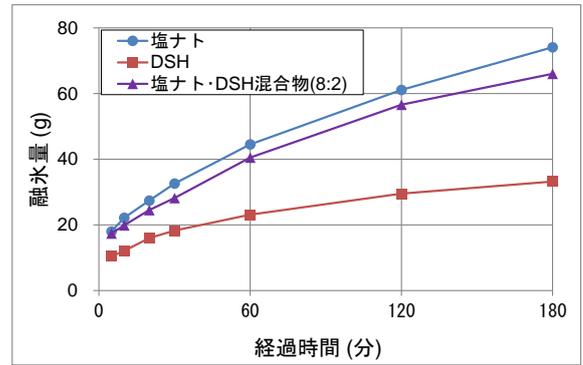


図5 金属腐食試験結果

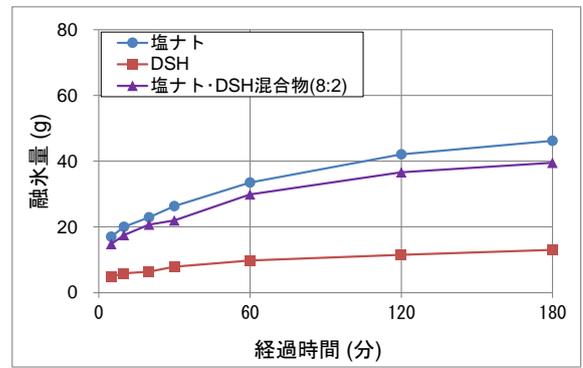
(3) 融氷試験

試験結果を図6に示す。全試験温度、経過時間で塩ナトの融氷量が最も大きかった。

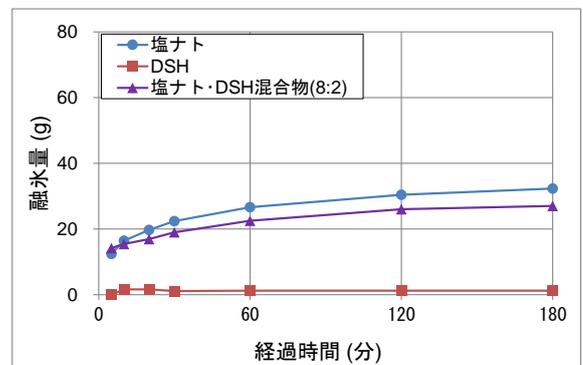
(a) 試験温度 -2°C



(b) 試験温度 -5°C



(c) 試験温度 -8°C



(d) 試験温度 -15°C

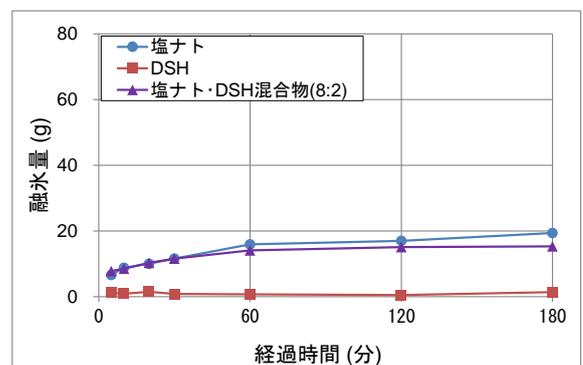


図6 融氷試験結果

試験温度が-2℃の場合、DSHの180分経過後の融氷量は塩ナトの半分以下で、試験温度-8℃以下ではほとんど融氷しなかった。これは、DSHの凝固点が塩ナトに比べて高いことが原因と考えられる。

一方、塩ナト・DSH混合物（8:2）は、塩ナトに近い融氷性能を示した。180分経過後の融氷量は、試験温度-2℃では塩ナトの約90%、試験温度-15℃でも塩ナトの約80%の融氷量だった。

(4) 有害物質試験

対象となる有害物質は検出されない、または基準値以下の含有量であった。排水基準では、条例でさらに厳しい基準値（上乗せ基準）を設定することが可能である。北海道が条例で定める上乗せ基準に照らしたところ、当該基準にも適合することを確認した。

(5) 植害試験

試験結果を図7に示す。塩ナトを2.0g混入した場合、ほ

ぼ全ての種が発芽したが、生育不良と葉の黄化が見られた。塩ナトを4.0g以上混入した場合、すべての種が発芽しなかった。

DSHを1.0g土壌に混入した場合、何も混入しなかった場合より生育が良かった。DSHの混入量が増えるに伴い生育不良が見られたが、4.0gのDSHを混入した場合でも全ての種が発芽した。なお、DSHは塩素を含まないので塩素イオン濃度はほとんど変化せず、DSH混入量が増えるにつれてpH値は上昇した（弱アルカリ性となった）。

塩ナト・DSH混合物（8:2）を土壌に混入した場合、塩ナトを混入した場合より生育が良かった。塩ナト・DSH混合物4.0gを混入した場合でも発芽率は65%だった。土壌条件と植生は多様なので一概に結論付けることはできないが、塩ナト・DSH混合物は塩化物イオン濃度の上昇を防ぎ、塩ナトがこまつなの生育に及ぼす影響を緩和することを確認した。

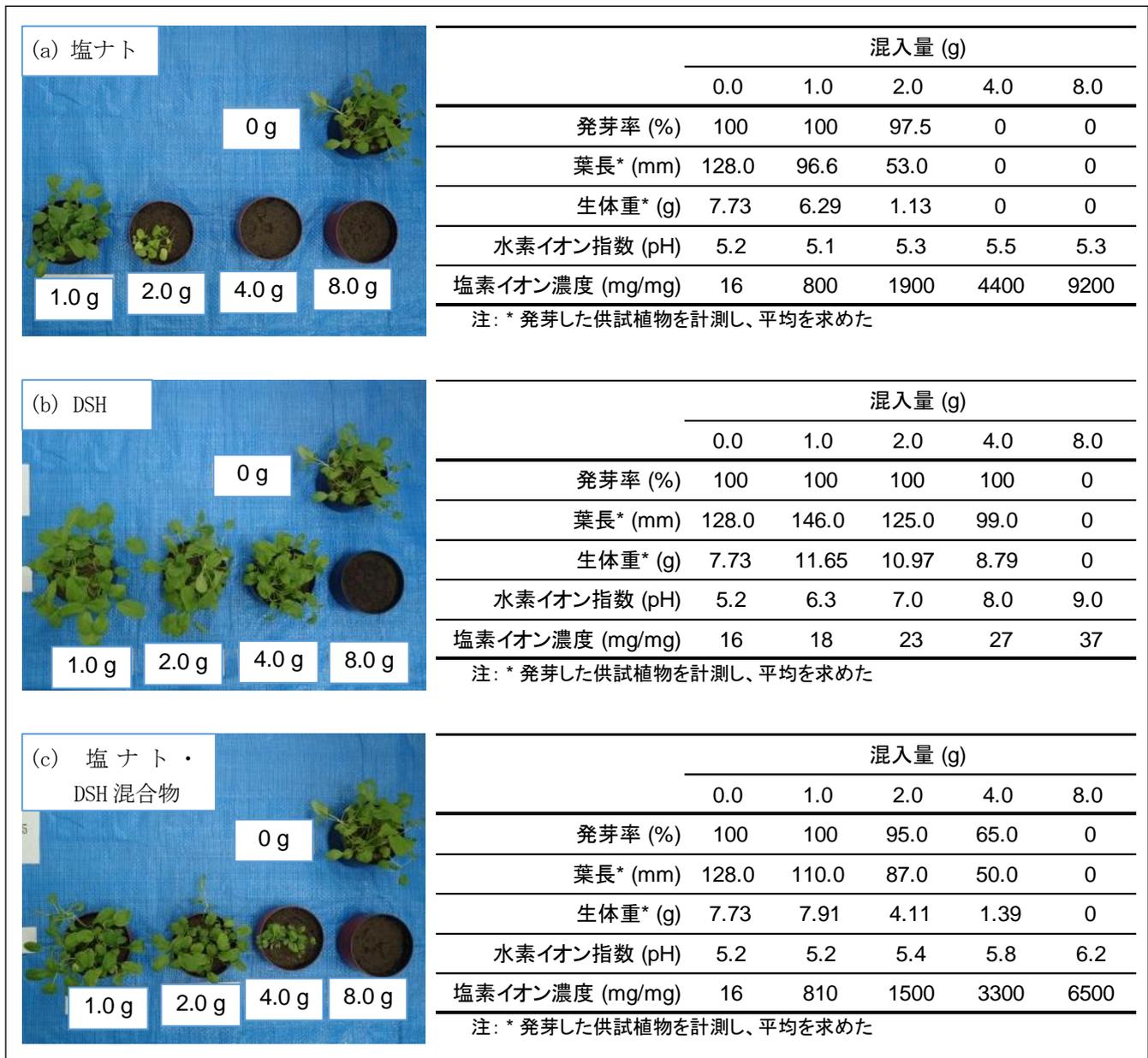


図7 植害試験結果

3.2 野外試験結果

(1) 事後散布試験

図8(a)に試験結果を示す。区間1（無散布）のすべり摩擦係数（ μ ）は、約0.25を推移した。区間2（塩ナト固形剤と塩ナト水溶液の湿塩散布）の μ は、50台通過時に少し上昇したが、その後は約0.3のまま推移した。区間3（塩ナト固形剤とDSH水溶液の湿塩散布）の μ は区間2の μ より高く、300台通過時に約0.4となった。 μ の推移は試験時の気象条件等で異なる結果となることがあるが、塩ナトとDSHの混合散布は、従来の散布方法と同等の散布効果があることを確認した。

溶液散布した区間（区間4と区間5）では、散布後から μ が上昇し続けた。区間4（塩ナトの水溶液散布）と区間5（DSHの水溶液散布）では、 μ は最終的に0.55と0.47になった。散布方法の違いでは、水溶液散布区間の μ は湿塩散布区間の μ を上回った。水溶液散布区間では、散布直後から μ が上昇したが、湿塩散布区間では散布直後に

一時的な μ の低下が見られた。溶液状の凍結防止剤は、湿塩散布した凍結防止剤より速効性があることが知られており⁶⁾、溶液散布の特徴を裏付ける結果となった。

(2) 事前散布試験

図8(b)に試験結果を示す。区間1（無散布）のすべり摩擦係数（ μ ）は徐々に低下して最終的に約0.3になった。気温低下とともに散布した水が凍結したためと考えられる。凍結防止剤を散布した区間（区間2から区間5）では、散布剤や散布方法によらず μ は高い値を維持した。湿塩散布区間（区間2と区間3）の μ は散布後に一時的に約0.5に低下した。固形剤が溶解して作用するまでに時間を要したことが原因と考えられる。

(3) 散布方法に関する考察

事前散布を行った場合、 μ の低下（＝路面凍結）を防ぐことができた。さらに散布量を減らすことができた可能性もあり、道路交通の安全確保、散布量削減の観点からも事前散布が望ましいといえる。

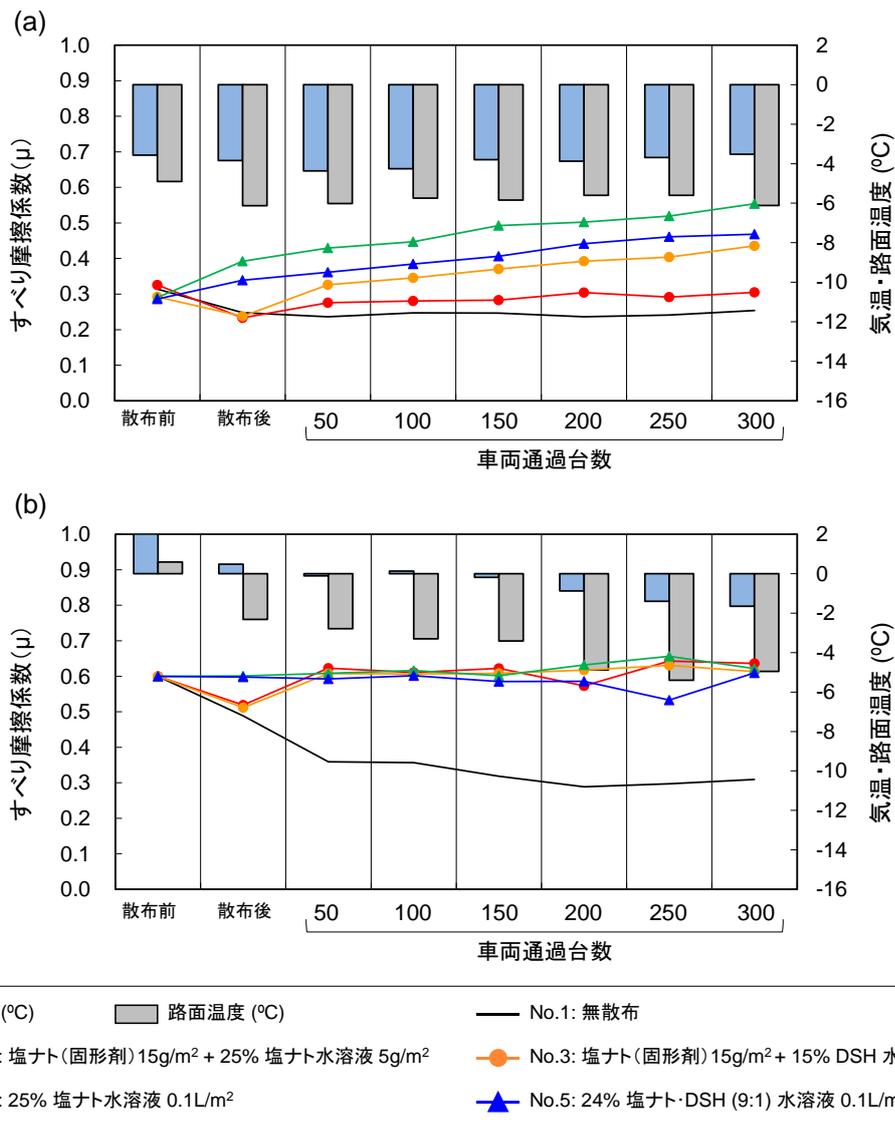


図6 野外試験結果 ((a)事後散布、(b)事前散布)

同様に、野外試験の結果は溶液散布の優位性を示した。溶液散布は、事後散布・事前散布ともに散布直後から効果を発揮した。溶液散布は、凍結防止剤が流出して効果の持続性が弱く、湿塩散布の方が持続性があることが知られている⁷⁾。今回の試験条件では、持続性の問題点は観測されなかったが、散布方法の多様化のため、このような野外試験を積み重ねる必要がある。

4 まとめ

DSHは、金属腐食をほとんど起こさず、少量を土壤に点がした場合、植物（こまつな）の生育を促進する結果となった。塩ナトと比べて剤単価が高く、凝固点も高いことから、塩ナトに一定量のDSHを混合して散布するのが有効と考えられる。塩ナトとDSHを混合した場合でも金属腐食量は塩ナトより少なく、野外試験で塩ナトと同等の性能を示した。今後、さらに試験を重ねてDSHの凍結防止剤としての性能や適切な散布方法について検討を進めたい。

野外試験結果は、事前散布と溶液散布の優位性も示す結果となった。事前散布は、散布量削減と交通事故削減の観点から導入が進んでおり⁸⁾、その効果も報告されている⁹⁾。散布方法の多様化のための検討にも継続して取り組んでいきたい。

参考文献

- 1) 高速道路資産の長期保全及び更新のあり方に関する技術検討委員会報告書、2014
- 2) たとえば、Fortin, C., Tjaden, L. and Mulhem, N. Chloride Free Snow and Ice Control Material, Transportation Research Synthesis (TRS) No. 1411, Minnesota Department of Transportation, 2014.
- 3) 佐藤賢治、高橋尚人、中島範行：新たな非塩化物系凍結防止剤の利用可能性に関する研究、第31回日本道路会議、2015
- 4) 凍結防止剤性能及び品質規程検討委員会：凍結防止剤(塩化ナトリウム)の品質に関する調査報告書、2004
- 5) 排水基準排水基準を定める省令（昭和46年6月21日総理府令第35号）
- 6) 植物に対する害に関する栽培試験の方法（抄）、昭和59年4月18日付け59農蚕第1943号農林水産省農蚕園芸局長通知、1984
- 7) Sooklall, R., Fu, L. and Perchanok, M.S. Effectiveness of Pre-wetting Strategy for Snow and Ice Control on Highways, Annual Conference & Exhibition of the Transportation Association of Canada, 2006.
- 8) Cui, N. and Shi, X. Improved User Experience and

- Scientific Understanding of Anti-icing and Pre-wetting for Winter Maintenance in North America, TRB 94th Annual Meeting Paper #15-5823, TRB, 2015.
- 9) Mahoney, J., Larsen, D.A. and Jackson, E. Reduction in Nonfatal Injury Crashes After Implementation of Anti-Icing Technology, Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, Issue No. 2613, pp. 79-86, 2017