

新たな非塩化物系凍結防止剤の環境性能および すべり改善効果に関する研究

国立研究開発法人 土木研究所 寒地土木研究所 寒地交通チーム ○佐藤 賢治
高橋 尚人
富山県立大学 工学部 中島 範行

本研究では、沿道環境負荷の少ない新たな凍結防止剤を開発するため、プロピオン酸ナトリウム（プロナト）に着目し、金属腐食性試験および試験道路での散布試験を行った。その結果、プロナトは塩化ナトリウム（塩ナト）と比べて金属腐食の進行が小さいことを確認した。また、塩ナトにプロナトを粒状もしくは湿式剤として混合散布した場合、塩ナト単体、塩ナト+塩化カルシウム水溶液と同等のすべり改善効果があることを確認した。

キーワード：凍結防止剤、非塩化物、金属腐食性、路面すべり抵抗値

1. はじめに

北海道などの積雪寒冷地において、凍結防止剤散布は、安全・円滑な冬期交通の確保を図る上で重要な施策である¹⁾。凍結防止剤には、価格、入手し易さ、融氷性能および取り扱い易さなどの点から総合的に優れている塩化ナトリウム（以下、塩ナト）が主に使用されている。一方、塩ナトをはじめとした塩化物系凍結防止剤は、土壌、植物、道路構造物および走行車両など、沿道環境への負荷が懸念されている。

既往の研究では、宮本ら²⁾、明嵐ら³⁾は市販の非塩化物系凍結防止剤について、価格、環境性および融氷性能等を調べた。しかしながら、市販の非塩化物系凍結防止剤は、塩化物系凍結防止剤と比較して価格が高いため、道路維持管理コストの削減が進む昨今において、全国的な普及には至っていない。

筆者らは、沿道環境への負荷が少ない、新しい非塩化物系凍結防止剤を開発するため、様々な非塩化物系化合物の凝固点、臭いおよび価格などについて調査し、凍結防止剤として優れた性質をもつ物質を探索した。本稿では、その中で総合的に優れていた、プロピオン酸ナトリウム（以下、プロナト）に着目し、冬期道路管理における実用化や普及へ向けた検討の一環として、室内での有害物質試験、金属腐食性試験および苫小牧寒地試験道路での散布試験を実施し、プロナトの有害性、金属腐食性および路面すべり改善効果を調べたのでここに報告する。

プロナトは、細菌や真菌の増殖を抑制する効果があるため、食品保存料として使用されている。食品以外にも化粧品、飼料、塗料、接着剤としての用途もあり、日本国内での年間使用量は、約36tと見積られている。外観は白色であり、形状は一般的に粉状であるが、粒状への加工が可能である（写真-1）。価格は、粉状で1,200円/kg（取引数量10tの場合250円/kg）、粒状で1,800円/kgであり、塩ナト（30円/kg程度）と比較すると高価である。価格は、流通量と関係するため、道路の凍結防止剤として多量に使用されることによって下がることが期待される。

2. プロピオン酸ナトリウムについて

表-1に凝固点の測定結果を示す。凝固点の測定には、純度99.5%の特級試薬塩ナトおよび純度99.0%のプロナ



写真-1 プロピオン酸ナトリウム（左：粉状、中央：粒状、右：粒状接写）

トを使用し、いずれも20%水溶液で測定した。また、本試験では、各薬剤単体のみならず、後述する金属腐食性試験において金属腐食を抑えられることが確認された、塩ナトにプロナトを重量比8:2で混合した薬剤についても併せて測定した。塩ナトの凝固点-19.7℃に対し、プロナトの凝固点は-16.4℃であり、差は僅かである。また、塩ナト+プロナト（重量比8:2）混合物の凝固点は-18.9℃であった。

表-1 凝固点の測定結果

試験対象試料	凝固点 (20%水溶液)
特級試薬塩ナト	-19.7℃
プロナト	-16.4℃
塩ナト+プロナト（重量比8:2）	-18.9℃

3. 有害物質試験

プロナト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化ナトリウムの品質規程⁴⁾に準じ、有害物質試験を実施した。本試験では、プロナト飽和水溶液（濃度50%）中の含有成分が水質汚濁防止法の排水基準⁵⁾のうち16種類の有害物質の基準値に適合するか確認した。

表-2に本試験の結果を示す。全ての有害物質が定量

下限値を下回っていた。この結果から、プロナトは16種類全ての有害物質の基準値に適合していることがわかった。

4. 金属腐食性試験

(1) 試験の概要

プロナトの金属腐食性を確認するため、地方独立行政法人北海道立総合研究機構工業試験場に依頼し、同試験場が定める方法⁶⁾で試験を実施した。

本試験では、純度99.5%の特級試薬塩ナトおよび純度95.0%の無水特級試薬塩化カルシウムを比較試料とし、プロナト単体を試験試料とした。また、プロナト単体のみでは高コストになるため、塩ナトにプロナトを重量比8:2で混合した薬剤も試験試料とした。プロナトは純度99.0%を使用した。

(2) 試験の方法

試験方法を述べる。i)各試験対象試料を蒸留水100ccに対し3.0gの割合で溶解し水溶液を作る、ii)蒸留水およびそれぞれの水溶液に亜鉛メッキを除去した鉄片を1枚入れ、24時間浸漬した後、取り出し、24時間放置する、iii)ii)を7日間行い、8日目に取り出す、iv)鉄片の錆を完全に取り、試験前と後で鉄片の重量の変化をみる。

表-2 有害物質試験の結果

有害物質の種類	単位	基準値（許容限度）		定量下限	試験結果	適/不適
		一律排水基準 ※1	上乗せ排水基準 ※2			
カドミウム	mg/L	0.03	0.01	0.001	0.001未満	適
全シアン	mg/L	1	検出されないこと※3	0.1	0.1未満	適
有機リン	mg/L	1	検出されないこと※3	0.1	0.02未満	適
鉛	mg/L	0.1		0.005	0.005未満	適
六価クロム	mg/L	0.5	0.05	0.005	0.05未満	適
ヒ素	mg/L	0.1	0.05	0.005	0.002未満	適
総水銀	mg/L	0.005	0.0005	0.0005	0.0005未満	適
アルキル水銀	mg/L	検出されないこと※3		0.0005	0.0005未満	適
PCB	mg/L	0.003		0.0005	0.0005未満	適
チウラム	mg/L	0.06		0.0006	0.001未満	適
シマジン	mg/L	0.03		0.0003	0.001未満	適
チオベンカルブ	mg/L	0.2		0.002	0.002未満	適
セレン	mg/L	0.1		0.002	0.002未満	適
ホウ素	mg/L	10（海域以外） 230（海域）		0.02	0.22	適
フッ素	mg/L	8（海域以外） 15（海域）		0.1	0.5	適
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		0.22	0.18	適
備考	※1 「排水基準を定める省令」に定める排水基準許容限度 ※2 北海道が条例で定める排水基準許容限度 ※3 「検出されないこと」とは、環境大臣が定める方法により水溶液を検定した場合において、その結果が当該検定方法の定量下限を下回することをいう。					

(3) 試験の結果

表-3に本試験の結果を示す。金属腐食性は、腐食減少量 (mdd) という値で評価され、この値が大きいほど腐食量が多いことを表す。腐食減少量は、蒸留水で 8.6 mdd、特級試薬塩ナトで 22.5 mdd、無水特級試薬塩化カルシウムで 27.5 mdd であった。これらに対して、プロナト単体、塩ナト+プロナト (重量比 8:2) 混合物は、それぞれ 0.3、4.4 であり、特級試薬塩ナトおよび無水特級試薬塩化カルシウムと比較して明らかに小さくかつ蒸留水よりも下回ることが分かった。本結果より、プロナトを凍結防止剤に使用することで、道路沿道構造物の金属腐食の進行を大幅に抑えられる可能性が示唆された。

表-3 金属腐食性試験の結果

試験対象試料	腐食減少量 (mg/dm ² *day)
蒸留水	8.6 mdd
特級試薬塩ナト	22.5 mdd
無水特級試薬塩化カルシウム	27.5 mdd
プロナト	0.3 mdd
塩ナト+プロナト (重量比8:2)	4.4 mdd

5. 散布試験

(1) 試験薬剤の選定

本試験に用いる薬剤の選定にあたり、プロナトの形状とコストについて検討した。平成 26 年 1 月の散布試験において、粉状プロナト単体の乾式散布を実施した結果、自然風や車両走行風によるプロナトの飛散損失が多かったことや、粒径が小さいことで溶液化が速く進み、路面すべり改善の持続性に欠けた。また、前述のとおり、現状において、プロナトは塩ナトと比較すると非常に高価である。このため、前述の凝固点測定結果および金属腐食性試験結果で共に優れていた、塩ナトにプロナトを重量比 8 : 2 で混合した薬剤を粒状で乾式散布することとした。また、プロナトの湿式剤としての利用可能性を考慮し、粒状塩ナトにプロナト水溶液 (濃度 30%) を重量比 9 : 1 で付加した薬剤の湿式散布を併せて実施することとした。湿式剤とは、粒状塩ナトなどの固形剤に対して、路面への付着性を良くし、凍結防止剤の速効性や持続性を高めるために付加する水溶液であり、一般的には塩化カルシウム (以下、塩カル) 水溶液が使用されている。塩ナトを 30 円/kg、プロナトを 1,800 円/kg としてコストを試算すると、前者は 384 円/kg、後者は 81 円/kg となり、プロナト単体より大幅にコストを抑えることができる。

(2) 試験の概要

プロナトの散布効果を確認するために散布試験を実施

した。試験は、平成 27 年 1 月 21 日に苫小牧寒地試験道路で実施した。試験道路は全長 2,700 m の水平な周回道路であり、本試験は、密粒度アスファルト舗装区間の直線部で実施した。試験条件は表-4 のとおりである。

本試験では、前述のとおり、粒状塩ナトに粒状プロナトを重量比 8 : 2 で混合した乾式散布 (以下、塩ナト+プロ乾式混合散布)、粒状塩ナトにプロナト水溶液 (濃度 30%) を重量比 9 : 1 で付加した湿式散布 (以下、塩ナト+プロ湿式混合散布) を実施した。また、これらとの比較のため、従来実施されている乾式散布の、粒状塩ナト単体の乾式散布 (以下、塩ナト乾式散布)、同湿式散布の、粒状塩ナトに塩カル水溶液 (濃度 30%) を重量比 9 : 1 で付加した湿式散布 (以下、塩ナト+塩カル湿式混合散布) を実施した。無散布区間も同様に比較のため設置した。

表-4 散布試験の条件

試験日	2015年1月21日
天候	晴れ
外気温 (°C)	-6.0 ~ -3.8
路面温度 (°C)	-3.3 ~ -2.0
散布時期	路面凍結後 (事後散布)
散布に用いた薬剤	無散布
	粒状塩ナト
	粒状塩ナト+粒状プロナト (重量比 8:2)
	粒状塩ナト+プロナト水溶液 (濃度30%) (重量比 9:1)
	粒状塩ナト+塩カル水溶液 (濃度30%) (重量比 9:1)
散布量	20 g/m ²

(3) 試験の方法

散布試験のレイアウトは図-1 のとおりである。試験の手順を述べる。i) 試験道路の直線区間に散水を行い、日没後の気温の低下を利用して、氷膜路面を形成する、ii) すべり抵抗値を測定する、iii) 氷膜路面に凍結防止剤を散布する、iv) すべり抵抗値を測定する、v) 車両の走行による路面状態の変化を計測するため、交通模擬車両を 50 台通過させる、vi) 手順 iv)~v) を通過台数が 300 台 (50 台×6 セット) に達するまで繰り返す。凍結防止剤の散布量は 20 g/m² に設定した。各凍結防止剤の散布区間は いずれも 50 m である。散布区間同士の干渉を避けるために、各区間の間には 50 m の無散布区間を設けた。すべり抵抗値の測定には、連続路面すべり抵抗値測定

装置⁷⁾ (写真-2)を使用した。すべり抵抗値は、当該装置の開発者が独自に設定した HFN (Halliday Friction Number) と呼ばれる値で、すべり難い路面ほど高い値を示し、すべり易い路面ほど低い値を示す。なお、試験車両および交通模擬車両の走行速度は 40 km/h とした。交通模擬車両は普通乗用車を使用した。

(4) 試験の結果

図-2 に交通模擬車両通過台数の増加に伴う HFN の変化を示す。また、同図に HFN 測定時の外気温および路面温度も併せて示す。外気温は、散布後から試験終了時まで $-6.0 \sim -3.8^{\circ}\text{C}$ で推移した。路面温度は、 $-3.3 \sim -2.0^{\circ}\text{C}$ で推移した。

HFN について述べる。無散布区間の HFN は 45 程度で推移した。乾式散布の 2 区間について述べる。塩ナト乾式散布区間の HFN は、散布前の約 37 から、50 台走行後以降徐々に上昇し、300 台走行後には約 100 に達した。塩ナト+プロ乾式混合散布区間の HFN は、散布前の約 46 から 150 台走行後には 80~100 程度まで上昇した。次に湿式散布の 2 区間について述べる。塩ナト+プロ湿式混合散布区間の HFN は、散布前の約 44 から 50 台走行後以降徐々に上昇し、300 台走行後には約 100 に達した。塩ナト+塩カル湿式混合散布区間の HFN は、散布前の約 42 から、50 台走行後以降徐々に上昇し、300 台走行後には約 82 に達した。

以上より、HFN にバラつきが観られるものの、プロナトを使用した塩ナト+プロ乾式混合散布および塩ナト+プロ湿式混合散布は、従来の塩ナト乾式散布および塩ナト+塩カル湿式混合散布と比較して遜色なく HFN を改善できることが分かった。

6. まとめと今後について

本研究では、プロナトの冬期道路管理における実用化や普及へ向けた検討の一環として、有害物質試験、金属腐食性試験および散布試験を実施した。その結果、以下の知見が得られた。

- (i) プロナトは、有害物質に関する品質規定をクリアした。



写真-2 連続路面すべり抵抗値測定装置

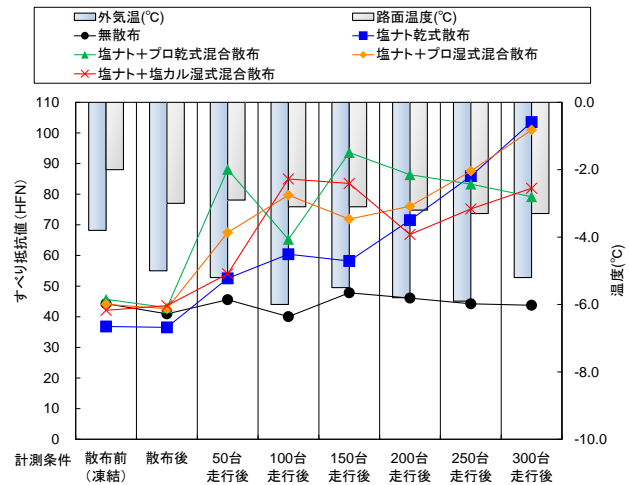


図-2 交通模擬車両通過に伴う HFN の変化

- (ii) プロナトは、金属腐食の進行が小さく、塩ナトと混合した場合にも腐食の進行を大幅に抑えられる。
- (iii) 塩ナトとプロナトの乾式散布および塩ナトにプロナト水溶液を付加した湿式散布は、塩ナトの乾式散布および塩ナトに塩カル水溶液を付加した湿式散布と比べて同等の路面すべり改善効果がある。

今後、プロナトの融氷性能および効果的・効率的な使用方法について更に検討するとともに、土壌、植物等の沿道環境への影響などを調査する予定である。

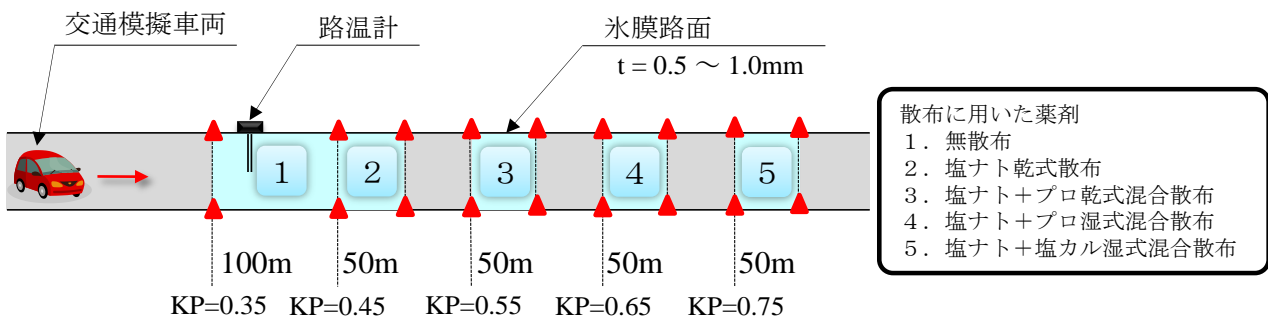


図-1 散布試験のレイアウト

参考文献

- 1) 北海道開発局：冬期路面管理マニュアル（案）、pp.1、1997.
- 2) 宮本ら：北海道における凍結防止剤による冬期路面管理について、開発土木研究所月報、No.487、pp.9-26、1993.
- 3) 明嵐ら：非塩化物型凍結防止剤の開発等に関する共同研究報告書、2003.
- 4) 凍結防止剤性能及び品質規定検討委員会：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) 排水基準を定める省令（昭和46年6月21日総理府令第35号）
- 6) 片山直樹：（地独）北海道立総合研究機構の分析依頼試験、表面技術、64(9)、474-476、2013.
- 7) 舟橋ら：連続路面すべり抵抗値測定装置（RT3）の導入について、寒地土木研究所月報、No.651、40-47、2007.