

コハク酸二ナトリウムの 凍結防止剤としての利用可能性に関する研究 Feasibility Study of Disodium Succinate as a Deicer

佐藤賢治, 中島知幸, 徳永ロベルト,
高橋尚人, 石田樹 (土木研究所 寒地土木研究所),
中島範行 (富山県立大学)
Kenji Sato, Tomoyuki Nakajima, Roberto Tokunaga,
Naoto Takahashi, Tateki Ishida, Noriyuki Nakajima

1. はじめに

積雪寒冷地域では、凍結路面对策として凍結防止剤散布が行われている。凍結防止剤には、塩化ナトリウム（以下、塩ナト）が主に使用されているが、道路構造物などの沿道環境への負荷が懸念されている。筆者らは、沿道環境への負荷が小さい、塩ナトに代わる凍結防止剤を開発するため、様々な化合物を調査した結果、主に食品添加物として使用されるプロピオン酸ナトリウム、コハク酸二ナトリウムおよびコハク酸二ナトリウム六水和物に着目し、これまでプロピオン酸ナトリウムの凍結防止剤としての実用化や普及へ向けた研究を実施してきた。¹⁾²⁾

本稿では、プロピオン酸ナトリウム同様に金属腐食抑制効果が高いことが確認されたコハク酸二ナトリウムおよび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検討するための試験を行った。

2. コハク酸二ナトリウム

コハク酸二ナトリウム (Disodium Succinate, 以下DS) は、国内で主に食品添加物として流通する。DSは、六水和物で化学的に安定し、国内では、コハク酸二ナトリウム六水和物 (Disodium Succinate Hexahydrate, 以下DSH) として製造される (図1)。価格は、DSの試薬が10,000円/kg程度、DSHの試薬が3,200円/kg程度。中国品の1フルコンテナ (18t) 取引の場合、DSが620円/kg程度、DSHが320円/kg程度であり、いずれも塩ナト (20円/kg程度) と比べると高価である。



図1 コハク酸二ナトリウム六水和物

3. 凝固点測定

DSおよびDSHの凝固点測定結果を表1に示す。また、DSおよびDSHの剤単価を考慮して、塩ナトとDSおよび塩ナトとDSHの重量比8:2、9:1および19:1混合物も対象とした。本測定結果より、DSおよびDSHは、凍結防止剤として使用するには凝固点が高いことがわかった。一方、塩ナトにDSまたはDSHを混合した場合、塩ナト単体に近い凝固点を得られるため、主に塩ナトを散布している積雪寒冷地域全域で使用できる可能性がある。

表1 凝固点測定結果

濃度20% 水溶液	試料		凝固点
	重量比		
塩ナト	-		-19.7 °C
DS	-		-6.3 °C
DSH	-		-5.9 °C
塩ナト・DS 混合物	8:2		-17.4 °C
	9:1		-18.5 °C
	19:1		-19.5 °C
塩ナト・DSH 混合物	8:2		-15.5 °C
	9:1		-17.3 °C
	19:1		-17.8 °C

4. 金属腐食性試験

DS および DSH 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が定める、凍結防止剤の腐食試験（乾湿繰り返し）を実施した。試験対象剤は、凝固点測定と同様に、DS、DSH、塩ナト・DS 混合物および塩ナト・DSH 混合物とした。また、塩ナト、塩化カルシウム（以下、塩カル）および蒸留水を比較用とした。

金属腐食性試験の結果を図2に示す。結果は、塩ナトの腐食減少量を基準（1.00）とした腐食減少量比率で表し、本値が大きいくほど金属が錆び易いと捉えてよい。本試験結果より、DS および DSH は、単体または、塩ナトと混合して使用することで、塩化物系凍結防止剤と比べて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。

塩ナトと混合した場合、DS の方が金属腐食抑制効果が高いが、その差は小さく、剤単価も考慮して、以降の試験は、DSH を対象として実施した。

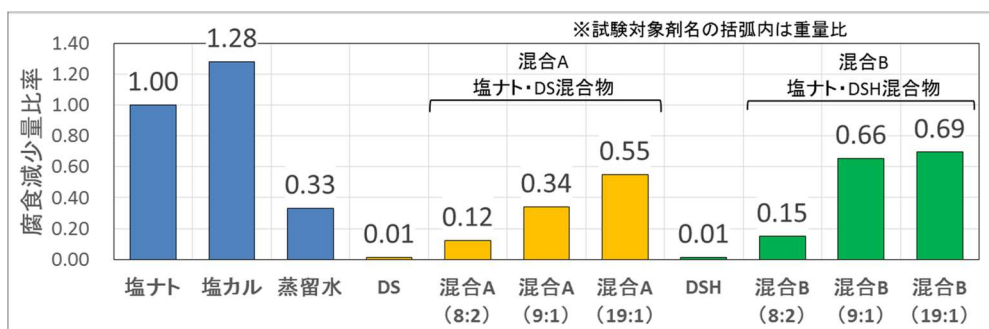


図2 金属腐食性試験結果

5. 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³⁾に準じ、DSH飽和水溶液（濃度約26%）の含有成分が水質汚濁防止法の排水基準⁴⁾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。DSH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（表2）。

表2 有害物質試験結果

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（海城以外），230（海城）		0.02	0.01	適
フッ素	mg/L	8（海城以外），15（海城）		0.1	0.1未満	適
アモニア、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	0.05未満	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ることをいう。

6. 融氷特性に関する試験

DSHの融氷特性を確認するため、低温恒温室で融氷量試験を実施した。

試験条件を表3に示す。試験対象剤は、塩ナトおよびDSHとし、金属腐食性試験の結果から、塩ナトとDSHの重量比8:2混合物（以下、混合物8:2）も加えた。

試験実施手順を以下に示す。i) 試験容器に水道水 200 ml を入れて凍らせた後、室内を試験温度に設定する、ii) 試験対象剤を氷表面に散布し、各経過時間後の融出水の質量（以下、融氷量）を計測する。

融氷量は、吸水性の高い紙で融出水を吸い取り、紙を重量計で計測した。融氷量は、同一条件に付き3 サンプル測定し、平均値を結果とした。

各試験温度での融氷量の経時変化を図3に示す。DSHは、-5℃以上では、塩ナトと比べて3割程度の融氷性能だが、-8℃以下では、ほぼ融氷に作用しないことがわかった。しかし、混合物8:2は、温度にかかわらず塩ナトと比べて7~8割程度の融氷性能があり、塩ナトとの混合が融氷性能の面からも有効であることを確認した。

表 3 融氷量試験条件

試験容器	ステンレスバット L*W*H=185*140*27mm (氷面積:0.02m ²)
試験対象剤	塩ナト(純度99.0%以上) DSH(純度95.0%以上) 混合物8:2
剤の粒径	0.3~1.0 mm(ふるいがけ)
散布量	5 g(250 g/m ²)
試験温度	-2、-5、-8、-15℃
経過時間	5、10、20、30、60、120、180、360分

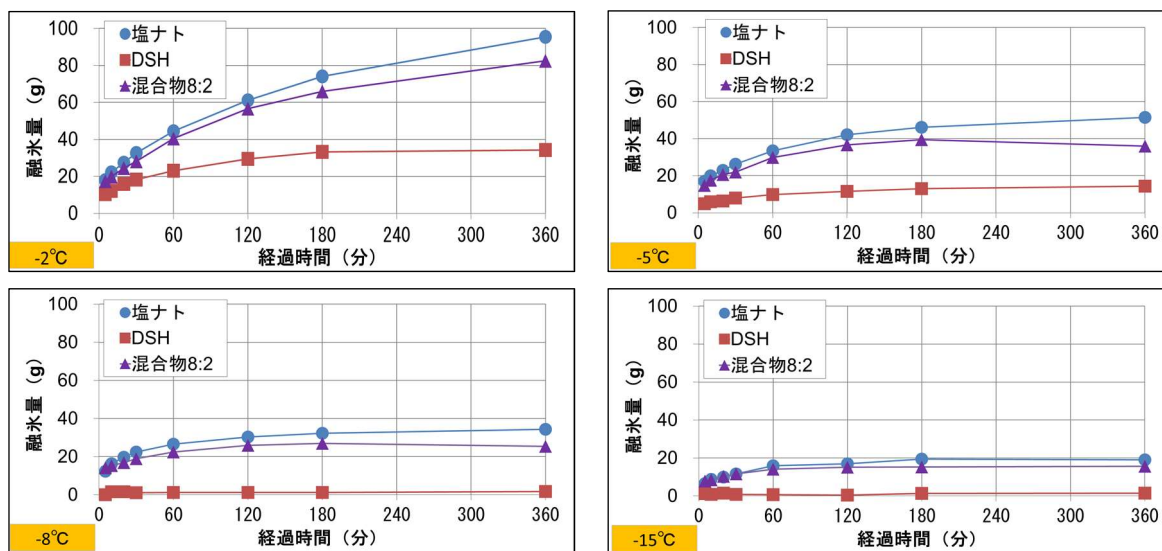


図 3 融氷量の経時変化

7. 植物の生育に与える影響に関する栽培試験

DSHが植物の生育へ与える影響を確認するため、植物に対する害に関する栽培試験の方法⁵⁾に準拠し、こまつなを供試植物とした栽培試験を実施した。

試験条件を表4に示す。試験対象剤は、融氷量試験同様、塩ナト、DSHおよび混合物8:2とし、土壤に添加する量を変え、生育状況を調べた。

試験実施手順を以下に示す。i) 供試土壤 500 ml に対して所定の肥料を施肥する、ii) 試験対象剤を 1 mm のふるいを通して均質化し、施肥後の供試土壤に添加してよく混和した後、試験容器に詰める、iii) 土壤水分を調節し、こまつなの種子を試験容器あたり 20 粒播種する、iv) 所定の管理方法で栽培し、播種後 21 日目に収穫する。

土壤に添加する試験対象剤の量は、1.0 g、2.0 g、4.0 g および 8.0 g とし、比較用に試験対象剤を添加しない土壤（以下、無添加）を用意した。また、各添加量につき 2 鉢ずつ用意した。調査項目は、こまつなの種子の発芽数（本）、葉長（mm）および生体重（g/鉢）とし、調査結果

表 4 栽培試験条件

試験容器	ノイバウエルポット d*H=113*65mm (表面積0.01m ²)
試験対象剤	塩ナト(純度95.0%以上) DSH(純度95.0%以上) 混合物8:2
剤の粒径	1.0 mm未満(ふるいがけ)
土壤添加量	1.0、2.0、4.0、8.0 g (比較 0.0 g)
室内温度	15~25℃

は、2鉢の平均値とした。この他、土壌中の水素イオン指数 (pH) および塩化物イオン (Cl⁻) 濃度を調査した。

21日目 (収穫前) の生育状況の写真および試験結果を表5に示す。塩ナトおよび混合物 8:2 は、土壌添加量の増加に伴い発芽・生育が落ちている。これは、いずれも塩ナトが影響を与えていると考えられる。ただし、混合物 8:2 は、塩ナト単体と比べて塩ナトの土壌添加量が少ないため、塩ナト単体よりも生育への影響が小さくなっている。一方、DSH の 1.0 g と 2.0 g で無添加と同等以上の生育がみられたのは、塩ナトによる発芽・生育阻害がなかったことと併せ、DSH にこまつなの生育を促進する作用があったためと考えられる。

今回、こまつなを対象に試験を行ったが、実道への適用を検討する場合には、土壌条件や植生の多様性を考慮して、試験条件を設定することが望ましい。

8. まとめと今後の予定

本研究では、以下の知見が得られた。

- (i) 塩ナトと DSH の重量比 8:2, 9:1 および 19:1 混合物は、塩ナトの約 1~7 割程度まで金属腐食を抑えることが出来る
 - (ii) DSH は、有害物質に関する道路用凍結防止剤の品質規定をクリアした
 - (iii) 塩ナトと DSH の重量比 8:2 混合物は、融氷性能が塩ナトに近い
 - (iv) DSH は、土壌への混入量によっては、こまつなの生育に好影響を与える場合がある
 - (v) 塩ナトと DSH の重量比 8:2 混合物は、塩ナトと比べてこまつなの生育への影響が小さい
- 以上の結果から、今後は、DSH および塩ナト・DSH 混合物を対象にコンクリート凍害劣化への影響、試験道路での散布試験および現場での施工性検証を実施し、適切な混合割合および散布方法を決定する予定である。

【参考文献】

- 1) 佐藤賢治, 藤本明宏, 切石亮, 徳永ロベルト, 高橋尚人, 中島範行, 2015: 新しい非塩化物系凍結防止剤の環境性能と路面すべり抵抗改善効果について, 寒地土木研究所月報, **753**, 34-38.
- 2) 佐藤賢治, 藤本明宏, 中島知幸, 徳永ロベルト, 高橋尚人, 石田樹, 中島範行, 2016: 新しい非塩化物系凍結防止剤の融氷特性と植害に関する研究, 寒地技術論文・報告集, **32**, 141-145.
- 3) 凍結防止剤性能及び品質規定検討委員会, 2004: 凍結防止剤 (塩化ナトリウム) の品質に関する調査報告書.
- 4) 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).
- 5) 昭和 59 年 4 月 18 日農蚕第 1943 号農林水産省農蚕園芸局長通知.

表 5 21 日目 (収穫前) の生育状況と試験結果

調査項目	無添加	塩ナト			
		1.0 g	2.0 g	4.0 g	8.0 g
発芽数 (本)	20.0	20.0	19.5	0.0	0.0
葉長 (mm)	128.0	97.0	53.0	0.0	0.0
生体重 (g/鉢)	7.73	6.29	1.13	0.00	0.00
pH	5.2	5.1	5.3	5.5	5.3
Cl-濃度 (mg/mg)	16	800	1900	4400	9200

調査内容	無添加	DSH			
		1.0 g	2.0 g	4.0 g	8.0 g
発芽数 (本)	20.0	20.0	20.0	20.0	0.0
葉長 (mm)	128.0	146.0	125.0	99.0	0.0
生体重 (g/鉢)	7.73	11.65	10.97	8.79	0.00
pH	5.2	6.3	7.0	8.0	9.0
Cl-濃度 (mg/mg)	16	18	23	27	37

調査内容	無添加	混合物 8:2			
		1.0 g	2.0 g	4.0 g	8.0 g
発芽数 (本)	20.0	20.0	18.5	13.0	0.0
葉長 (mm)	128.0	110.0	87.0	50.0	0.0
生体重 (g/鉢)	7.73	7.91	4.11	1.39	0.00
pH	5.2	5.2	5.4	5.8	6.2
Cl-濃度 (mg/mg)	16	810	1500	3300	6500