



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	セメントコンクリートの砂利化の現状とその原因の有害有機物
Author(s)	森吉, 昭博
Citation	月刊建築仕上技術, 41(481), 48-56
Issue Date	2015-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/59687
Type	journal article
File Information	kobunsha_2_2015.pdf



セメントコンクリートの砂利化の現状とその原因の有害有機物

北海道大学名誉教授・工博 森吉 昭博

1. まえがき

セメントは発明されてほぼ100年経過するが、耐久性の良いコンクリートが出来たという話は全く聞こえてこないどころか、最近のコンクリートは大変壊れやすく、また壊れやすく、昔のコンクリートとはまるで違っているという気になる話が現場を携わっている人から聞こえてくる。これと関係していると思われるが、30-40年前からコンクリート関係で1つの大きな課題となっているもので、日本だけでなく外国でも以下に示す単なる劣化だけでなく、劣化を伴う砂利化現象がある。最近これが大気汚染中の有機物とも関係していることが分かってきた。

本論文は月刊建築仕上技術(32(383): 50-55, 2007)に掲載された「セメントコンクリートの諸問題」の内容を改めて、コンクリートの空気中の有害有機物による砂利化の観点から書き直したものである。

この現象は特に道路用のコンクリート橋(日本ではアスファルト舗装がこの上に通常2層で8cm程度の厚さでカバーされている)のコンクリート床版やアスファルト舗装の下部でかなり多発していて原因が特定できないため、道路管理者の大変頭の痛い問題となっているが、これらの現象の原因の解明は進んでいない。しかし、一旦地震が起きるとこのような現象が生じているコンクリートは以下に詳しく述べるが、阪神淡路大震災で倒壊した阪神道路の高速3号線の橋脚のようにコンクリートがこぶし大の大きさでバラバラになり、鉄筋の深部の内部まで破壊し、鉄筋の周りには全くコンクリートが付着していない空洞状態となり、破壊した箇所は非常に細かい粉末状の粉が白く剥き出しとなって露出している。これがコンクリートの劣化を伴う砂利化現象の大きな特徴である。このような構造物では鉄筋コンクリート構造物とは呼ばず、当初の設計とは異なる鉄骨構造と言わざるを得ないため、構造物は大変危険な状態にあると思われる。

コンクリートの損傷は今までは炭酸ガス、凍結融解、

アルカリ骨材反応の3つの現象のみで生じると思われていたが、大気汚染の有機物による劣化はこれより早く、かつ深部まで進行している。例えば、炭酸ガスによる劣化は20年間で5mm程度と言われているが、上記の原因による劣化(損傷)は30年で20cm程度まで達していることが現場で確認されているため、大気汚染による劣化の速度はこれより1桁早いことが知られている。特にコンクリート製の建物のコンクリートは以下に述べるように人が内部に住んでいるため、屋外のコンクリートとは異なり、呼吸しやすいため、劣化が早いと想像される。

すなわち、このような大気汚染が原因で劣化を伴う砂利化がコンクリート構造物で生じると、コンクリート構造物は特に地震時には大変危険であると思われるが、現在このような現象に対するコンクリート構造物に対する検査方法が確立されていないため、この原因の解明と検査方法が世界中で急がれている。

2. コンクリートの有機物による劣化に関する研究経過について

2.1 ウインドウオッシャー液

筆者の専門はアスファルト舗装ですが、30年近く前からアスファルト舗装の溶解(砂利化)、セメントコンクリートの劣化がウインドウオッシャー液中の有機物である界面活性剤(濃度: 0.5%)により簡単に生じることを見つけた。(石油学会誌、45,(2), 84-88(2002))

コンクリート構造物ではこれが原因で短期間に劣化(脱カルシウム化)することを見つけ、コンクリートがこのような有機物により劣化することに大変興味を持ち、その後この研究を続けていた。これはアスファルト舗装の横断方向の亀裂と称する横亀裂の調査を北海道だけでなく、日本全国で実施していたとき、現場でこの亀裂周辺部を砕石路盤や路床まで掘り返し、この亀裂の原因を探っていた。このとき、アスファルト舗装の横断亀裂部や縦亀裂部のアスファルト層の底部ではアスファル

トが全く付着していない、砂利だけが残っている、いわゆる砂利化現象が起っており、亀裂の下の方の路床の1mに亘る深さまで黒い線状の筋が付いていたこと、またこの亀裂部の砕石路盤層に、たまたま水道管の凍結を予防するために挿入されていた断熱材の厚さ5cmのスタイロフォーム上に5mm程度の黒いアスファルトが全面に沈着していた。この横断亀裂は走行車両により走行方向に若干亀裂部が局部変形し、舗装が局部的に沈下し、このため、ここは舗装表面の水が集中して流れ込む状態となっていた。両者の現象は共にアスファルトが液体でなければ生じない現象と思われるため、これはウインドウオッシャー液の界面活性剤でアスファルトが液体となって溶出したものと断定した。雨の降り始めにはこの亀裂部に舗装表面から白い泡の付いた黒い水が流れ込んでいることも確認している。従って、このウインドウオッシャー液の界面活性剤でこのようなアスファルト舗装の砂利化現象が生じたと思われる。この箇所と亀裂の無い箇所の粒状路盤層の砂利を採取し、これに水を加えてこの砂利と一緒に掻き混ぜると、亀裂部では黒い泡だらけの水となったが、他方では全く泡が出ない状態であったため、洗剤がアスファルト舗装の亀裂部の深部まで浸透していることは間違いないと思われる。

たまたま、阪神淡路大震災で膨大なコンクリート構造物が破壊したため、ここで30-40ヵ所以上の壊れたコンクリートの各種の破片の1部を手に入れ、このコンクリートの劣化の研究を始めた。まず、コンクリートを細かく0.074mm以下まで砕石を除いて砕いたところ、これらの箇所のコンクリートの微細粉末の色が全く違って、濃いねずみ色から白いねずみ色まで幅の広い色の粉末試料が得られた。このためこれらの中には有機物が含まれていると思い、これをソックスレー抽出器とクロロホルムで抽出すると、粉末試料から真っ黒な液から茶色に近いものまでさまざまな色の液体が得られ、学生からは先生これは何ですかと言われた。当時アスファルトはこれがアスファルトですという化学的な証拠を提示することが出来なかった。このため、すぐ北海道大学の工学部合成化学工学科の核磁気共鳴装置(NMR)を所有していた田畑先生にお願いして、すべての試料について¹H NMRのスペクトルを取って頂いた。その結果、どのスペクトルにも共通の波形が見られ、これがウインドウオッシャー液中の界面活性剤の1種であるポリオキシエチレン・ノニルフェニルエーテル・硫酸ナトリウムであることが確認できた。この素材は硫酸塩となる陰イオン系の

界面活性剤(洗剤)の1種で、家庭でも使用している台所用洗剤(界面活性剤)とほぼ同じ種類の洗剤で、特に油性物質を簡単に溶解する洗剤である。

その後北海道の果ての稚内から九州沖縄に至るまで、またベルギー、フランス等の欧州の壊れたコンクリートの破片や石灰岩で作られた様々な構造物の破片や試料等を入手し、同じような解析をしたところ、これらの¹H NMRのスペクトルの波形は外国のものも日本のそれと全く同じであった。これについて田畑先生が言われるにはこのようなことはたまたま偶然に同じとなったことではなく、最初から同じものであると考えていいというコメントを頂いた。それはこのNMR測定が微量有機物の局所的なスペクトルを非常に正確に捉えることができるためである。例えば¹H NMRで言われている通常のスペクトルでは水素と炭素の結びつきであるCH、CH₂、CH₃の化学成分のピークが対象の物質の中に含まれているかを正確に把握できるだけでなく、標準試料があればこれと化学式が不明の物質のスペクトルとを比較することで同じ物質であることは明瞭に特定できる。

その後、ウインドウオッシャー液は日本だけでなく、ベルギー、フランス、ロシア、米國等の様々な国のものを集め、この化学成分を分析した。この結果は上記の成分と全く同じ物質で同じ化学物質であり、ロシアのそれにはこれは空中に噴霧してはいけないという但し書きが容器の裏に付いていた。その後、調べていくと、1985年に日本を始め、欧州、米國等がウインドウオッシャー液の世界共通の標準仕様書を作っていて、その後このような化学成分の入ったウインドウオッシャー液(濃度:0.5%)が世界中の車で使われていたことが判明した。ベルギーではこの年を境にコンクリート橋のコンクリート床版の砂利化が急激に増えており、砂利化したコンクリート橋の化学分析を担当した研究者の解析ではこれは融雪剤が原因でコンクリート床版が砂利化したとして報告している。しかし、劣化したコンクリートの内部から検出されている多量のSO₄²⁻は全く考慮されていないし、融雪剤の化学成分にはこのSO₄²⁻成分が含まれていない。(Bulletin Des Laboratoires Des Ponts ET Chaussées, 232, Ref. 4368, 75-85(2001))砂利化したコンクリート床版の亀裂の入った裏側では黒いアスファルトの溶出が広い範囲で見られている。このような黒いアスファルトがコンクリート床版の亀裂の底部から溶出し、またアスファルト舗装の表面ではアスファルト舗装中の白い石灰石粉が観察されるが、融雪剤ではこれらは生じえない

現象である。このような現象が生じたコンクリート橋ではすでにアスファルト舗装とコンクリート床版との両者が共に砂利化し、ウインドウオッシャーの界面活性剤で溶出したアスファルトがコンクリート床版の底部の亀裂部から浸みだしたと考えられた。これはウインドウオッシャー液の強力な陰イオン系界面活性剤だからこそ生じた証拠と言える。

当時車のフロントガラスに大気中の油性物質が付着し、通常の水ではこれが除去できないため、これが車の前方の視界の妨げになり、視界不良となり運転中危険とされ、効率よく除去できるこの物質がウインドウオッシャーの界面活性剤としての世界共通の仕様書に盛り込まれた。この物質はウインドウオッシャー液の界面活性剤として利用されると、車から排出された後、これらが、舗装上に落下し、これが走行車両のタイヤで上空に巻き上げられる。この化学成分の生分解は良くないため長期間舗装の表面に溜まっており、これに雨が降ると再度水中に溶解し、車両のタイヤにより空中に巻き上げられる。当初これが直接構造物にタイヤの飛沫が降り懸かっていると信じていたが、これが間違いであることが以下で判明した。

それは阪神淡路大震災では地上より8 m上にあった、ボートライナーのコンクリート製の壁がタイルで全面覆われていたが、内部のコンクリートからこの洗剤とフタル酸エステルが検出され、このような空中の高い位置からこれらがタイルの目地を通してコンクリートの内部深くまで浸透したことがこれを裏付けていた。

阪神淡路大震災で倒壊した高速3号線の橋脚(30年経過)は通常の破壊形状とは著しく異なって、橋脚の首付近から橋脚のすべての表面でコンクリートがこぶし大の大きさで壊れ、7 cmある鉄筋の被り厚さ以上の深部(20 cm)まで破壊していた。ここではこの破壊が鉄筋の段落とし(縦鉄筋が下から途中までしか入っていないこと)とか砂として海砂が使われているとか、海岸に近い為塩害のためとされているが、私の化学分析では塩素濃度は表面から3-4 cm深さまでしか検出されておらず、フェノルフタレン塗布での中性化深さは3-4 cmであるにもかかわらず、コンクリートの内部の20 cm程度まで破壊していること、化学分析ではこの深さの位置もコンクリートからも洗剤のウインドウオッシャー液の界面活性剤およびフタル酸エステルがいずれも検出されていた。この倒壊した高速道路のコンクリート構造物の表面はすべて真っ黒となっており、空気中の黒色有機物がこの倒壊に

関係していることは明白であった。

また、破壊面では50 μ m程度の細かく、かつ白いコンクリートの粉末が多量に見られている。また道路に面したコンクリート製の建物で倒壊した高さ1.5 m付近のコンクリート製の壁から有機物がコンクリート1 m²当たり12.5 kgの黒い有機物として検出され、この量は通常使用しているAE減水剤の量より異常に多く、ここでも洗剤とフタル酸エステルが多量に検出されている。

また、フランスのリオン駅近くにある古代ローマの遺跡が刑務所の壁(ぼろぼろになって崩れる寸前の石灰岩)となっている石灰岩で作られた2箇所(石灰岩の壁からもこの2つの有機物が明確に検出されている。(Canadian J of Civil Engineering, Vol.35, No.7, 744-750(2008)))

南アフリカの野生動物が放し飼いとなっているヨハネスブルグ近くの広大なクルーガーランド国立公園では園内に幅2 m程度のアスファルト舗装が1本存在する。ここでも雨の降り始めに白い泡が混じった黒い液体がこの舗装の表面で観察されている。従って、このような現象は日本だけでなく、欧州のどこでも観察されている。

2.2 種々の界面活性剤によるセメントペーストの溶解

ウインドウオッシャー用の洗剤は以下に述べる「陰イオン系」界面活性剤を使っているため、水溶液としてこれと、非イオン系の界面活性剤で1番カルシウムの溶出の少ないものおよび蒸留水の3つを使用し、各種のセメントペーストを硬化後0.074 mm以下に粉碎し、この試料をこれらの水溶液に1週間浸漬し、試料中のカルシウムの溶脱状況を調べた。

図1は硬化した、粉末状のセメントペースト(水セメント比:50%)を種々の溶液中(10%水溶液)に浸し、溶解する水溶性および難溶性のカルシウム量を求めた結果を示す。(Construction and Building Materials, Vol.25, issue 1, January, 267-281(2011))

これより、セメントの質や水溶液のタイプにより、脱カルシウム量は異なるものの、AE減水剤の入ったもので陰イオン系界面活性剤の水溶液では脱カルシウム量が多く、難溶性カルシウム量が水溶性カルシウム量より相対的に多かった。ここで難溶性のカルシウムは水酸化カルシウムと思われ、一方水溶性カルシウムはこれらの界面活性剤のカルシウム塩と思われる。ここでカルシウムの溶脱量の最大値は1週間で44%に達していた。

これより、セメントコンクリートでは溶出するカルシ

表1 セメントペーストの元のカルシウム量と脱カルシウムの量

	早強セメント			早強セメント+AE減水剤			高炉セメント	
	蒸留水	非イオン系	陰イオン系	蒸留水	非イオン系	陰イオン系	蒸留水	陰イオン系
脱カルシウム(mg)	74.2	48.5	94.2	56.1	60.2	120.3	52.1	66.2
比(%)	66.3	43.3	84.1	50.1	53.8	107.4	52.9	67.3

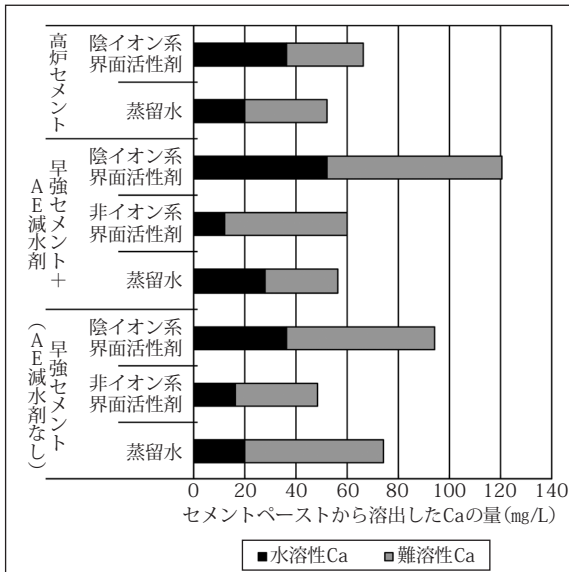


図1 種々の水溶液中のセメントペーストの水溶性および難溶性(Refractory)カルシウムの量

ウムは一般にすべて難溶性と言われていたが、このように水溶性カルシウムも存在するため、これがコンクリート中の劣化や空隙に関係しているものと思われる。これを比較しやすく整理したのが表1である。ここでは脱カルシウム量とその比率をセメント毎に比較した結果である。ここではAE減水剤の入ったセメントペーストでは脱カルシウム量が異常に大きいことが分かる。表1参照

以上の結果より、ウインドウオッシャー液の界面活性剤としてどのような種類の界面活性剤を使ってもセメントコンクリートの脱カルシウム化(劣化)は防げないことを示している。

これより、このウインドウオッシャー液中の界面活性剤の有機物はコンクリートの劣化および砂利化に関係していると考えられる。

これらの洗剤(物質)はいずれも生分解性が良くないため、空中に放散されると、長期間空中や土中に留まっている。従って、今はこのウインドウオッシャー液中の界面活性剤の物質は地球規模での空気の汚染源の1つであり、またこれはコンクリートの有害物質の1つにもなっている。

2.3 空中、土中、水中の黒い成分

一方、このウインドウオッシャー液中の界面活性剤(洗剤)の1部をアスファルト舗装の表面に振り掛けると、有機物であるアスファルトはすぐ溶解し、黒い液体(有機物のアスファルト)が溶出することが確認された。一般に大気汚染物質は黒く、かつ、なかなかこれが分解しないため、人間の健康だけでなく、建物や車の汚れ等にも関係していることが知られている。

これを機会に空中、土中(雨水槽)、水中の有機物の化学成分を分析した。これは雨の降り始めのアスファルト舗装表面では白い泡(洗剤濃度: 50ppm)の付いた黒い液体が車両通行と日本だけでなく外国でも各地で見られたため、この化学分析をすると上記の物質と同じ洗剤であることが分かった。この研究をしているとき、高速道路では路面上の雨水を道路外に流して、排出していることが分かっていたのですが、ある日、この水が溜まる道路の外の地面では真っ黒となった水が溜まっているというクレームが住民から寄せられ、アスファルトが溶けているのではと住民から指摘されたが、道路管理者はアスファルトが溶け出すということは聞いたことがないと言っていた。このような状況を踏まえ、劣化したコンクリート、空中の有機物成分をGC-MSで調べたところ、スペクトルのピーク波形が似ていて、化学成分もほぼ同じものが検出された。

すなわち、ウインドウオッシャー液は走行車両のタイヤにより、タイヤ屑と同時に空中及び土中に噴霧され、これらの中に存在している。従って、大気汚染の黒色有機物の分析は大変重要と思われた。

黒色有機物が存在するとみられる、空中の浮遊有機物(Total Suspended Matters: TSM)、アスファルト、および夏タイヤ(これらが空中に存在する)の3種類の黒色有機物について物質の排出源の特定をするため、これを採取し、これと並行してこれらの単体の成分も手に入れた。解析ではマス・バランス法ではなくHPLCと線形解析を用いて行ったところ、空中(TSM)の有機物ではディーゼル排煙: アスファルト: 夏タイヤの黒色有機物で分子量200-600の範囲ではそれぞれ、寄与率が

55%、36%、9%の割合で得られ、3種類の各成分中からコンクリートに有害なフタル酸エステル、アミン系エステル型炭化水素が検出された。(SAE technical paper series, 2002-01-0653(2002))

現在道路の雨水は下水道処理場で全く処理されないで、そのまま河川に流されているため、河川や海の汚染に繋がっていると考えられる。これは北海道のきれいな河川の1つとされ、鮭を現在も捕獲している十勝川の千代田堰堤の傍の旧十勝川大橋の水中および空中のコンクリートの橋脚からもこれらのコンクリートに有害な有機物が検出されていることからこのような河川の汚染が広範囲に広がっていることがわかる。また、この旧十勝大橋は工場もない田園地帯にあった。このコンクリート床版(昭和11年竣工)は47年経過した構造物であったが、コンクリートの専門家の判定では健全な床版とされて報告書が書かれている。(土木学会論文報告集、No.684, VI-52,41-54,2001)

それは直径15cmの床版(30cm)から採取したコアで圧縮試験を行い、3個の平均値が55.2N/mm²あった^なと考えられる。このコンクリート床版の表面には2層合計で厚さ8cmのアスファルト舗装が施工されていた。しかし、我々の調査では直径10cmのコアを床版から上の試料とは別に採取し、これを厚さ3cm毎に切り分け、これから合計7層の試料を得、この各試料について圧裂試験を行い、その後破壊した各試料を粉砕して、碎石等を除いた粉末試料について、深さ毎の有機物の量、カルシウムの量、粉末試料の表面積を求め、この床版の劣化について検討した。その結果、フェノルフタレン塗布による中性化深さは床版の表面から平均値で14.4mmであったが、圧裂強度の最小値は2層目(6cm)の試料が1番小さく、これより深さが深くなるに伴い次第に圧裂強度が大きくなっていた。有機物の量は3-4層目(9-12cm)の試料の有機物量が1番少なく、1番下の7層目の試料が1番多かった。粉末試料の表面積(セメントペースト中のカルシウムがどの程度洗剤で浸食されているかが分かる。これが大きければ浸食量が大きい)は表面の第1層目が1番大きく、これより4層目(12cm)に至るまで次第に減少し、その後一定値になっている。このため、粉末試料のカルシウムの量(Bone Mineral Content: BMC、人間の骨粗鬆症の程度をカルシウムの量で測定する装置)は第1層(3cm)が1番少なく、深さが深くなるに伴い次第にこの値が多くなっている。

これらのすべての試料の¹H NMRのスペクトルから

ウインドウワッシャー用の洗剤とフタル酸エステルらしき波形が得られている。以上から46年間供用されていたコンクリート床版は深さ方向に劣化の程度が異なるものの、全層に亘り、有害有機物により劣化していることは明らかであり、この床版が2つのコンクリートに有害な有機物で脱カルシウム化が進行していたことが確認された。(Canadian Journal of Civil Engineering, Vol. 35, No.7,744-750, 2008)ここでは、後で述べる呼吸作用でコンクリート床版の上部では劣化が激しいことが裏付けられ、有機物の量もこれと比例していることが確認できた。

2.4 コンクリートの呼吸作用と有機物

また、空気中の有機物で2.5μm以下の有機物を採取してGC-MSにも掛けたが、これも劣化したコンクリートから抽出して得られた有機物成分と全く同じGC-MSのスペクトル(ピーク値)が得られた。

30年以上経過した神戸の高速道路の中央分離帯で採取した劣化したコンクリートから得られたスペクトルのピークと札幌の北大工学部の屋上で採取したTSM(フィルターに付着したすべての有機物)の有機物質のそれが全く同一でピークの大きさも似ていた。図2参照。(Construction and Building Materials, 第25巻、1号、267-281,(2011)).

お互いに1,000km以上離れており、神戸のそれは中央分離体の劣化コンクリート、一方の工場が少ない札幌の屋上の大気では全く関係がないように思われるが、大気汚染がどこでも同じような状態であること、またコンクリートが呼吸作用で空気中の有害有機物を取り込み、劣化していることは間違いないようである。このことから、空気汚染は場所を問わないで同じ有機物がコンクリート中に存在していることが分かった。

これより、コンクリートは空中の有害有機物が呼吸作用により、内部に浸透し、コンクリート中のカルシウム分と化学反応していると思われたので、早速この実験を開始した。丁度、この頃に名古屋空港の滑走路で突然夏の暑い日にアスファルト舗装の表層の4cmが幅3m、長さ3m程度の範囲で、ばらばらになって剥がれた。このような事故はここでは2回目である。このため、早速滑走路を閉鎖し、この原因を究明するため委員会まで設置された。ここでは水が舗装の表面から浸透し、これが夏の高温で表層と第2層目の基層との間に水が浸透し「水膨れ：プリスタリング現象」が生じ、これが航空機の走

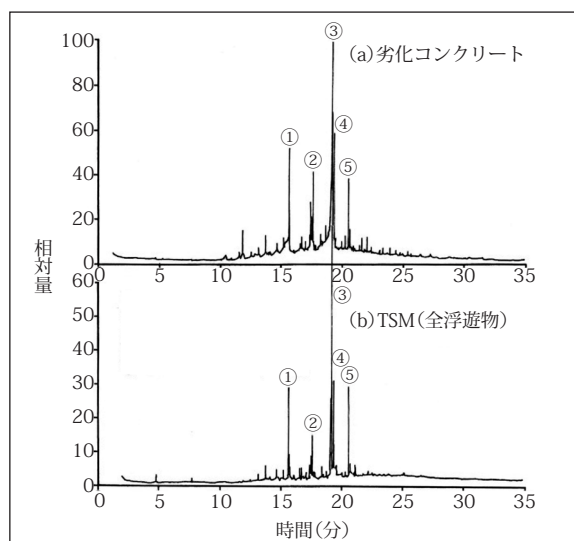


図2 劣化コンクリートと空中有機物(TSM)に含まれる有機物のGC-MSのスペクトル

行荷重で剥がれる現象が起こったと委員会では結論された。このとき、様々な場所でのアスファルトコアを採取したところ、アスファルト層が合計60cm程度ある滑走路の内部の表面から15cm深い箇所ではアスファルト混合物が全面的に砂利化していた。また、この試料を深さ方向に切り分け、各々細かく粉砕し、有機物を特定するため、 ^1H NMRのスペクトルを取ったところ、すべての層からウインドウオッシャーの界面活性剤が検出された。このように砂利化した箇所が15cmの深さに留まっているのは、以下に述べる呼吸作用と結露の深さ、およびアスファルト層が深さ毎に配合や厚さが異なるための透気係数も之に伴い異なるためこれらに関係していると考えられる。この委員会では、このような結論を出したものの、アスファルト舗装の表層の透気係数は 10^{-7}cm/sec と大変小さな値であることから、水がアスファルト舗装を浸透すると仮定すると、常時舗装の表面に水が満たされていても厚さ4cmのアスファルト舗装の表層を浸透するのに数年かかることが計算上で分かっていたため、これは物理的に不可能と考えた。このため、私はこれには納得できず、早速滑走路のアスファルト舗装の採取コアの試料を高温の45℃の部屋に入れ、その重量変化を調べたが全く重量は変化しなかった。そこで、学生に同じコア試料を渡し、この重量を1週間0.1g単位で測って欲しいと頼みました。

1週間後に学生が来て先生今日は雨が降っているから試料は重いですよとデータを見せてくれ、毎日重量が変

化していることが明確に記されていました。これはアスファルト舗装が呼吸していると証拠でしたので、これを参考にして、名古屋空港の滑走路のアスファルト舗装のコア試料(直径10cm)と舗装体内部、外気温の温度変化および相対湿度変化のデータを頂き、この事故発生と同じ状況が再現できる装置(外気温と相対湿度が変化する装置で、かつ、試料の表面温度と底部温度の3～5時間の位相差を付けたもの：非定常透湿装置)を考え、これを実施すると、直径10cmのコア試料(厚さ13cm)では1日(24時間)に10g以上の湿気が試料表面から試料内部に浸透し、試料の温度の低い下部で結露して水として溜まることがわかった。(石油学会誌、49巻、第1号、33～37(2006))

これは、通常外気が温度変化すると試料の内部に湿気が吸収されるとの考えが一般的であったが、この結果は試料の表面温度と底部の温度の時間的な位相差があると(これが吸引力となる)、極めて短時間にナノオーダーの大きさの粒子の湿気が浸透することを示している。先の報告で述べた室内汚染物質の2E1H(フタル酸エステル)が加水分解してできた特殊なアルコールで2-ethyl-1-hexanol)の放散量は夏季に多いのはブリストリング現象の発生と同じように、この実験装置から秋季や春季と比較して、夏季はどの試料でも湿気を吸収するため、このとき大気中の有害物質である、フタル酸エステルも湿気と一緒にコンクリートの内部に取り込みやすいため、このような2E1Hが発生(フタル酸エステルのコンクリート中での加水分解)が生じていると思われる。

実験室で新設のコンクリート橋から採取した試料(アスファルト層が2層、8cmでこの下がコンクリートの5cm厚さ：コンクリート床版は厚いためこのように薄く切断)について上記の試験装置を使って、表面にウインドウオッシャー液中の界面活性剤(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム)を1.6g乗せ、これを夏季の条件で40回(24時間相当で40回)繰り返すと床版のコンクリートはフェノルフタレン塗布で内部はすべて中性化していることが確認されている。(石油学会誌、第49巻、第6号、313～320、(2006))

この結果は1夏の条件でもアスファルト舗装ではこのブリストリング現象が生じること、またコンクリート床版も短期間で有機物により劣化することを意味している。

一方、フタル酸エステルの加水分解反応はアミン系エステル型炭化水素化合物でも同じような化学反応(加水分解反応)をしてアンモニアガスが発生していると考え

表2 劣化コンクリート、空中の有機物(TSM)、タイヤ、アスファルト中の有機化合物の主な有機物

試料	フタル酸エステル	R ₁ ⁵⁾ CONH ₂ (アミド系)	炭化水素
劣化した セメントコンクリート	DBP ¹⁾ , DEHP ²⁾ , DOP ³⁾ , TMPDIB ⁴⁾	C ₁₅ H ₂₉ , C ₁₅ H ₃₁ , C ₁₇ H ₃₃ , C ₁₇ H ₃₅	C ₁₈ H ₃₈ C ₁₈ H ₃₈
全浮遊物	DBP ¹⁾ , DEHP ²⁾ ,	C ₁₅ H ₃₁ , C ₁₇ H ₃₃ ,	C ₁₈ H ₃₈
ディーゼル排煙	DOP ³⁾	C ₁₇ H ₃₅	C ₁₈ H ₃₈
タイヤ	DBP ¹⁾ , DEHP ²⁾ ,	C ₁₅ H ₃₁ , C ₁₇ H ₃₃ ,	C ₁₆ H ₃₄ , C ₁₇ H ₃₆ ,
アスファルト	DBP ¹⁾ , DEHP ²⁾ , DOP ³⁾	C ₁₇ H ₃₅ C ₁₅ H ₃₁ , C ₁₇ H ₃₃ , C ₁₇ H ₃₅ C ₁₇ H ₃₃ , C ₁₇ H ₃₅	C ₂₂ H ₄₆ , C ₄₂ H ₈₆

1)DBP: ジ・ブチル・フタレート, 2)DEHP: ジ・2(エチルヘキシル)フタレート,

3)DOP: ジ・オクチルフタレート, 4)~~TMPDIB: 2,2,4-Trimethyl-1,3-Pentanediol Diisobutylate,~~5)R₁: アルキル基 ~~TMPDIB: 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール ジ・イソブチレート~~

られる。表2参照。このような例として、上野の国立美術館で新設時にアンモニアガスが発生したことで油絵の油がコンクリートの硬化後に溶け出したこと、また札幌のNTTビルではコンクリートの冬季施工のためアミン系の凍結抑制剤をコンクリートに添加したため、アンモニアガスが発生したことが例として挙げられ、これを裏付けている。(Building and Environment, 44(2009), 2000- 2005)

フタル酸エステルはエステル結合しており、これが強アルカリ(pH=12)となるセメントコンクリート中では簡単に加水分解をし、フタル酸カルシウムと2E1Hの物質が生じている。この加水分解を通して、セメントコンクリート中のカルシウム成分がこの化合物に奪われて(脱カルシウム化)、カルシウム分が少なくなるとともに、セメントコンクリート中の空隙が増えている(砂利化)と考えられる。一般にセメントコンクリートに有害と言われている他のエステル系有機物によるセメントコンクリートの損傷も同じようなメカニズムと思われる。

このようなメカニズムのため、この現象は通常の炭酸ガスや塩分浸透試験で行われているある濃度の中に試料をいれて、この濃度による浸透の程度を測定する方法よりも一段と浸透性がよく、深部まで浸透し、この化学反応が急激に進むと思われる。このような現象から、現在の実験方式では実験結果が実際の現象と合わないのはこれが原因の1つとなっていると思われる。

また、建物の透湿試験では2つの部屋の湿度の異なる状態での透湿係数の結果から透湿効果等を検討しているが、本方法の方が合理的と思われる。例えば建物で通常グラスウールの断熱材を使用しているが、この装置を使うとグラスウールのビニールシートの被覆材を通して

1日の24時間でどの程度湿気を吸収するかと、どの場所にどのような環境条件で湿気が集まるかが明確に把握できるし、透湿係数だけでは建物の断熱や透湿量を推定することも不可能であるが、これを使うと夏の気象条件でグラスウール中に貯留する水分量が正確に把握できる。しかし、実際のグラスウールの内部の水分の貯留では考え方はこれと違っていることが分かった。すなわち、現在行われているグラスウールのビニール製のカバー材および建物の壁の水分を防ぐ各種の素材も5μmの厚さのアルミフィルムもこの装置を使うと、全く用をなしていないことがわかり、このようなナノオーダーの湿気の恐ろしさを痛感した。これより、透湿係数だけではグラスウール断熱材の内部に貯留される湿気(水分量)の量は把握できないことを意味している。

様々な環境条件での呼吸作用の過渡現象を再現することができる実験結果から、アスファルト舗装のプリスタリング現象は夏季にアスファルト舗装が呼吸作用で空中の湿気を有機物と一緒に吸収し、これが深部の低い温度で結露して水分となり、これが夏季の高温で膨張して水膨れ(プリスタリング)が発生し、かつアスファルト舗装の内部で有害有機物により砂利化したと推定され、この現象はコンクリート構造物も同じと考えられる。ここでは表面の素材に透水係数が10⁻⁶cm/sec以下の素材と使うとこのようなプリスタリング現象が生じ、これより大きくした素材では現地もこれが生じないことも確認した。また、この結果は、夏の暑い時期では試料が大気中から浸透するが、別の季節ではこの逆の現象(湿気の放出現象)が見られた。このことはコンクリートの補修工事や樹脂の接着工事では夏場の施工が大変危険で、かつこの時期に施工すると補修材が剥がれやすいことを意

味している。日本では一般的ではないが、ドイツでは石造等の表面の塗料として呼吸できる素材が使われ、この塗料のプリスタリング現象が起きないように配慮されている。塗料で細かいプリスタリングが壁でよくみられるがこれもペンキの透水係数が小さすぎるため、ペンキが呼吸できていないため生じている。

その後、空中の $2.5\mu\text{m}$ 以下の空中の浮遊有機物について調べたところ、1週間で装置のフィルターが北大工学部の屋上でも真っ黒となっており、専門家に伺うと、 $1\mu\text{m}$ の空中の微小粒子は 1cm 沈降するのに1時間かかるので、沈降速度が遅いことから大気中に長時間滞留していることを教えて頂いた。なお、アスファルトは以上のウインドウワッシャー液の洗剤で $1\mu\text{m}$ 以下オーダーの大きさの粒となることも確認した。自動車タイヤは日本だけで年間1億本使われているが、このタイヤの中には可塑剤(フタル酸エステル)が入っていて、これが毎年細かいタイヤ屑と一緒に空中にも浮遊している。この膨大な量のすり減り量から推定すると、細かいタイヤ屑は空中で可塑剤(フタル酸エステル)と共に浮遊していると思われる。

これより、主な黒色有機物である空中有機物(TSM: Total Suspended Particles, 大きさを仕訳せずフィルターに付着したすべての有機成分)、夏タイヤ、ディーゼル排煙、アスファルトについてGC-MSを実施し、化学成分の特定をしたところ、これらからフタル酸エステル、アミン系のエステル型の有機物が検出された。これらはすべてコンクリートに有害な物質で、劣化を促進していることも確認できた。表2参照。

ここに示すアミン系のエステル物質もフタル酸エステル同様にコンクリートの劣化に影響する有害物質の1種である。

以上より、屋外及び室内のコンクリートの劣化は呼吸作用で空中の有害物質を吸い込み、これが内部でセメント中のカルシウムと化学反応(劣化)して、脱カルシウム化や砂利化が生じていることが予想され、これが地球規模で起きていると思われる。

2.5 フタル酸エステルのコンクリートへの影響

丁度この頃、現在名古屋市大の上島先生の研究グループが名古屋のコンクリート製の建物の内部の部屋で2E1H(2-ethyl-1-hexanol)というある1種のアルコールの物質による室内汚染があり、これが人間に咳や目、鼻、

咽喉の刺激感、悪心などの症状をもたらしていることを研究されていることをお聞きし、先生と連絡を取り、お話しをお聞きすることが出来た。先生のお話しによると、建物のコンクリートの床に絨毯を敷き詰めたある部屋でこれが完成後この2E1Hの室内汚染がひどくなり、2-3年経過してもこの現象が治まらないので、ここには人間が住めないので困っているとのことを伺った。(日本公衆衛生雑誌、第57巻、9号825-834,2010)これは私達が実施していたフタル酸エステルが分解した成分と同じであったため、調べてみると、絨毯をコンクリートの床に接着するときの接着剤にフタル酸エステルが使われ、これがコンクリート中のカルシウム分と化学反応して、フタル酸エステルが加水分解してフタル酸カルシウムと2E1Hが発生していることが分かった。このカルシウム塩は水溶性(極めて水和性が良い)であるため、コンクリート中のカルシウム分をこれで簡単に溶出して(脱カルシウム化)、コンクリート中の空隙の増加(砂利化)に寄与していると思われる。

このような2E1Hの放散状況を調べるため、室内実験で2重管式チャンバー法という装置と6種の硬化したセメントペースト(10g)の粉末試料を使って2E1Hの放散量を求めた。図3、図4参照。(Building and Environment, 44(2009), pp. 2000-2005)

図4のチャンバー内に粉末の硬化した各種のセメントペースト10gを入れ、その上に油性のフタル酸エステルを0.4g乗せ、相対湿度50%の空気を $450\text{ml}/\text{min}$ 、で送り込み、この時得られる空気を活性炭で吸収させ、活性炭に入った2E1Hの量を測定する。この方法はフタル酸エステル(これは油性物質)を乗せるだけで短時間にこの2E1Hが図3のように発生した。これから、これがセメントの品質やAE減水剤の存在とも関係していること、また長期間に亘り、2E1Hの放散が続く(化学反応が長期にわたる)ことが分かった。

ここではセメントの質やAE剤の添加(ポゾリスNo. 70:セメント $\times 0.25\%$)によりこの2E1Hの放散量が初期に際立って多くなっているため、このセメントペースト内部で脱カルシウム化および砂利化が早く進行していると考えられる。

通常フタル酸エステルは油性物質のため、この物質が簡単にこのようにセメントペーストと化学反応するとは誰も予想しなかったが、極微量の空気中の湿気が油性のフタル酸エステルを溶かし、短時間にセメント中のカルシウム分と化学反応していることが分かった。これは、

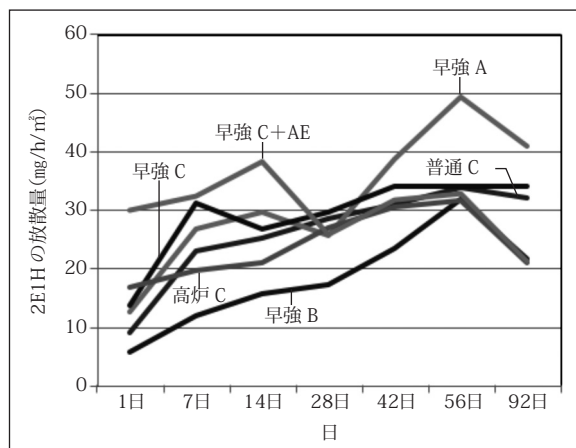


図3 6種の硬化したセメントペースト試料に0.4gのフタル酸エステルを乗せたとき、2E1Hの放散量と時間との関係(含水量:5%)

極微量のフタル酸エステルでも簡単にコンクリートを劣化させることができることを示している。特にAE減水剤を添加したセメントペーストを使用すると、この放散量が初期に大きいことから、セメント中のAE減水剤はフタル酸エステルの分解に寄与していることを示し、このことはコンクリートにこれを添加すると劣化が早いことを意味している。

本研究ではコンクリートが硬化した後、セメントコンクリートが自身の呼吸作用により空中のエステル系有害物質等を内部に取り込み、セメント中のカルシウム分と化学反応することを示しているが、セメントペーストを作成し、これが硬化した後細かく粉碎した試料についてソックスレー抽出器とクロロフォルムで有機物を抽出すると、様々な有機物が得られ、フタル酸エステルも入っていることが確認されている。

このため、通常販売されているセメントの内部に存在する有害有機物についても検討する必要がある。(Construction and Building Materials, 25(2011), 267-281)

セメントコンクリートはpHが12以上ある強アルカリ物質であるが、ケイカル板、漆喰や石膏ボードもコンクリートと同じようにpHが大きく、コンクリートと同じような呼吸作用をするため、室内にビニール等のフタル酸エステル系の可塑剤が存在すると、これが吸収され、ここから2E1Hの特殊なアルコールを発生していると思われる。このため室内汚染ではあまり問題にされていない、室内のVOC(揮発性物質)を測定するとき、このようなフタル酸エステルの濃度もチェックして、コンク

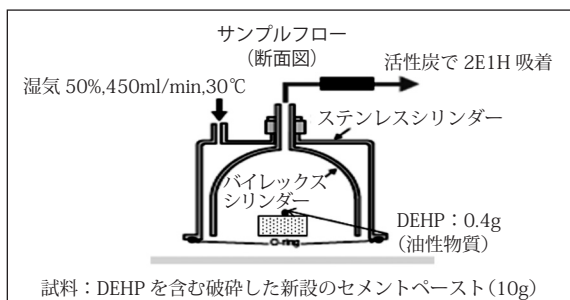


図4 2重管式チャンバーの模式図

リートだけでなく、これらから発生する2E1H(アルコール)対策を講じる必要があると思われる。

フタル酸エステル類は特に欧州では3才以下の乳幼児がおしゃぶりする玩具のプラスチックへの使用を禁止し、使用量を制限し、また安全のためにこれらの玩具を回収している。これは胎児や乳幼児では特にこれらの内分泌攪乱物質(環境ホルモン)が生殖系に影響があることから行われている措置である。しかし、大気中に放散しているとみられる、ビニール床材、壁紙、プラスチック、タイヤ等のフタル酸エステルの規制はほとんど存在しない。また上記ウインドウウォッシャー液中の界面活性剤であるポリオキシ・エチレン・ノニルフェニル・エーテル硫酸ナトリウムも環境ホルモンの1種である。

以上でコンクリートが大気中の外部から浸透する各種のエステル系の有機化合物で短時間に劣化することを示したが、本研究以外にもこのようなコンクリートの劣化に関係している有害物質が確認されている。

このため、本研究では室内、室外を問わず、フタル酸エステルやウインドウウォッシャー中の界面活性剤が大気中に存在し、これが低濃度であってもコンクリートの劣化(損傷)に深刻な影響を及ぼすことを改めて示し、関係者に注意を呼びかけるものである。

森吉 昭博 (もりよし・あきひろ)

北大工学部土木工学科を昭和41年に卒業し、その後、修士、博士課程終了。
同 講師、助教授、教授を経て平成8年退官。
現在マテリアルサイエンスラボラトリー代表
北海道大学名誉教授



主な仕事

1. アスファルト混合物の破壊の規則性の発見。
2. アスファルトのMBP, FBP試験の開発、北大式トラッキング試験の開発。
3. 物質の呼吸装置の開発。
4. 種々の載荷条件の2次元の過渡現象の粘弾性解析プログラムの開発。
5. 常温の水中で固まるアスファルト乳剤の開発(アクアアスファルト)。
6. アスファルト舗装のわだち掘れ、低温亀裂、劣化等の現象の解明。
7. セメントコンクリートの有機物による劣化や亀裂の発見。など