



Title	コンクリート構造物およびアスファルト舗装等の極微量有機物による損傷（前編）
Author(s)	森吉, 昭博
Citation	月刊建築仕上技術, 47(563), 22-26
Issue Date	2022-06-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/86106
Type	journal article
File Information	moriyoshi_June.pdf



コンクリート構造物および アスファルト舗装等の 極微量有機物による損傷（前編）

北海道大学名誉教授 森吉 昭博

目次

（前編）

1. コンクリート構造物の砂利化現象との出会い
2. 車両のウインドシールドウォッシュ液 (SPNES)
3. 黒い汚染物質

（中編）

4. アスファルト舗装とウインドウォッシュ液 (SPNES) との関係
5. アスファルト舗装の高温時の亀裂
6. フタル酸エステル化合物
7. コンクリート中のリン酸化合物

（後編）

8. 樹木の有機物汚染
9. コンクリートの砂利化現象
10. 砂利化の原因
11. コンクリートのミキサー車およびバイブレータと砂利化
12. 砂層の液状化防止（泡の制御方法）
13. 今後の展望
14. まとめ

※中編は7月号、後編は8月号に掲載予定

1. コンクリート構造物の砂利化現象との出会い

30年以上前に大阪の東大阪の13号線の高架道路のコンクリートスラブに直径30cm程度の穴が多数開いた。この原因を調べるため、関西の主な大学を含めたコンクリートの研究者が集まった大きな委員会まで組織が総動員して、長期間かけてその原因を追究した。しかし、その原因は全く不明であった。ここでは量1枚の大きさのコンクリートスラブの試料が損傷した橋の現場から20枚ぐらい切り出し、様々な試験を行った。図1は切り出したコンクリートスラブの上のアスファルト舗装を剥がしたとき、初めて見られたコンクリートスラブの砂利化でできた穴である。当時砂利化という言葉も知らない門外漢の私だったが、大変興味を持ち早速知り合いからこの劣化したコンクリートから直径5cmのコンクリートのコアの試料（図1の中断の画像の2つの円形の穴）を頂いた。

当時、私の研究対象はアスファルト舗装だったので、このことについて化学の核磁気共鳴装置 (Proton nuclear magnetic resonance : ^1H NMR) がご専門の北大工学科の化学科の田畑先生 (自室にNMR試験機を保有) に相談した。先生からコンクリートを細かく0.074mm以下まで



図1 コンクリートスラブの砂利化現象で穴の開いたコンクリート床板 (図面の上部)

砕いて、この試料からソックスレー抽出機とクロロフォルム溶液で有機物を抽出して、 ^1H NMRの試験機に掛けてみよう」と提案された。クロロフォルムの抽出液は薄い茶色だったので田畑先生は勝算があったと思う。この結果、当時は全く分からなかったのだが、この ^1H NMRのスペクトルからウインドウオシヤ液中の界面活性剤(Sodium Polyoxyethylene Nonyl Phenyl Ether Sulfate : SPNES)やフタル酸エステル化合物(Di-Ethyl-Hexyl Phthalate : DEHP, Di-Butyl phthalate : DBP)およびアスファルトの主な化学成分がすべて検出され(Moriyoshi A., J. of the Japan Petroleum Institute, 45(2), 84-88, (2002))た。

たまたま我々が北海道の田舎のアスファルト舗装道路を解体し、横断亀裂の現地調査をしていた時、急に雨が降り始めた。そのとき、アスファルト舗装、粒状路盤、路床土を次々と開削して舗装体の内部の調査をしていたので、アスファルト舗装の表面の雨水がこの掘削した大きな穴(幅：2 m、長さ：1 m、深さ1.5m)をめぐって一斉に流れ込んできた。そのとき、私は不思議な現象と思ったのは、その流れ込んだ水は少し黒く、かつ細かい泡が多量にみられる水である。田畑先生の有機物に対する数々の助言があったので、これは何かあると直感し、学生にジュースをごちそうするのでそれを飲んだら、その容器をきれいに洗って戻って来るように頼み、その流れ込んだ泡だらけの水を大量に採取した。その水の化学分析は東京の会社で化学分析できる方をお願いし、成分を特定してもらった。驚くことにこの水の中の化学成分は車の洗剤中の界面活性剤(濃度50ppm)であった。そのアスファルト舗装の開削場所は都市の中心部からかなり離れた郊外であったため、当時どうしてそのような物質がこの郊外のアスファルト舗装の表面にあるのかという素朴な疑問であった。後でこの物質は走行車両が排出したウインドウオシヤ液であることが分かった。

さらに、九州の八代大橋のコンクリート橋(長さ：800m、上下2車線：合計4車線)の橋の最大容量が国の指針の変更で、たまたま20トンの容量から25トンの容量に切り替えのため、コンクリートスラブ(床板)を厚くして、補強するという工事情報を頂いた。担当者に理由を話して、現場を見せて頂くよう交渉し、了解を頂いた。私が現地に到着する前に、その担当者から「先生、コンクリート床板は全く異常がありません。見に来てても無駄ですよ」と釘を刺された。しかし、私はどうしても見たいからと言って現地入りした。担当者が話していた

通り、コンクリートの橋の上にあったアスファルト舗装が「はぎ取られた」コンクリートスラブの表面には異常は全く見られなかった。仕方なく、私はハンマーをお借りして車両走行方向のスラブの表面を連続して叩いていった。すると、なんと直径1 m程度の範囲で、走行車両のタイヤが設置する部分で、打診の音は空洞があるかのように不連続に変わって、この現象はこの橋(長さ：800 m)の全体にみられる現象を見つけた。当時、コンクリートスラブに穴が開く現象(砂利化現象)は知られていた。しかし、北大のコンクリートの研究者からはこのコンクリートスラブに穴が開くコンクリートの破壊現象(砂利化現象)の原因は走行車両の局部せん断と聞かされていた。しかし、私はこれが車両の局部せん断なら、走行方向にコンクリートの橋で連続してすべてのスラブに連続して穴が開くはずと思っていた。

その後、このハンマーを打ち続ける作業を続けると、橋の下の川で船を移動していた船頭からクレームが突然飛び込んできた。それはこの橋のある個所でハンマーを打ち続けていたら、コンクリートスラブに急に直径30 cmの穴が開いてコンクリートの破片が船のすぐ近くの川に落下したためだった。もちろん私はこの「砂利化したコンクリート」の破片を頂き、先と同じようにソックスレー抽出器とクロロフォルム溶液で有機物を抽出したら、これからは東大阪の13号線のコンクリートと同じ有機物の化学成分が検出された。

当時はこの有機物がどのような化学成分で、コンクリートにどのような影響を及ぼしているかは全く不明だった。私の研究分野はアスファルト舗装なので、まさかコンクリートの研究をするとは思っていませんでした。しかし、多数の有機物(あるコンクリート試料のクロロフォルム抽出液は墨汁のように黒い)がコンクリートの中から検出されたため、急遽研究範囲を広げ、空気、水、土、樹木、貝殻等の様々な物質まで研究の手を広げた。学生からもこの黒い物質は何ですかと尋ねられたが当時私は答えられなかった。阪神淡路大震災時に国道43号線付近で採取した倒壊したコンクリート等から以下のような大量の有機物が検出された。国道43号線の道路に面したコンクリート製のビルの外壁(高さ：1.5m)のコンクリートから有機物が0.4%(12.5kg/m³)、歩道と車道の間分離帯の土から1.3%、アスファルト舗装から5%、高架道路の中央分離帯のコンクリートから0.2%が検出された。参考までにコンクリート中のAE減水剤の有機物量は0.3%(7.5kg/m³)である。しかし、硬化し

たコンクリート中のAE減水剤はソックスレー抽出機とクロロフォルムを使って抽出しても、このAE減水剤はクロロフォルムに溶解しないため、検出できなかった。このため、この抽出方法では劣化したコンクリート中にあると思われるAE減水剤の量は有機物量として測定できなかった。

この研究に伴って、樹木も同じように汚染されていると感じ、樹木の研究を行った。北大農学部の森林化学分野講座で同期の寺沢実教授に黒松の年輪からフタル酸エステル化合物が検出されたと話した。すると、彼からその物質はすでに50年以上前に検出されていたが我々の木材学会ではこれは測定時の汚染物として処理し、これはすべて無視していると言われた。しかし、彼は我々がフタル酸エステルの分析の専門家の助言と分析手法に従って厳密に分析を行っていたことを聞いて、これで今まで行っていた樹木の化学分析は最初からやり直しだと嘆いていた。

2. 車両のウインドシールドウオッシュ液 (SPNES)

車両の前面の窓ガラスは当時、単なる水だけでは窓ガラスに粘性のある有機物が付着していたため、ガラスがきれいにならなかった。車の窓ガラスは汚ければ運転者の視界が悪くなり、これが交通事故に繋がる恐れがあると思われた。このため、1985年に車両の窓ガラスに付着した有機物の汚れを除去するため、世界各国が話し合ってこのウインドシールドウオッシュ液(ウインドウオッシュャー) (SPNES, Sodium Poly-oxyethylene Nonyl-phenyl Ether Sulphate : SPNES)の規格を設定した。この主な化学成分(SPNES)は陰イオン系の界面活性剤で、硫酸塩系のベンゼン環(芳香族)を有する物質で、これは環境ホルモンの1種である。このためロシアの市販のウインドウオッシュ液の容器の裏側にはロシア語でこの物質は空中に散布してはいけないと書かれていた。この化学物質は難分解性でかつ、極微量でもウインドウオッシュャーとして窓ガラスに付着した有機物を短期間に溶解する。私はこの化学物質は窓ガラス表面の有機物だけでなく、車両の窓ガラス、車両の塗料、ビーカーのパイレックルガラスをも若干溶解すること、グラスウール断熱材はガラスでできているため、セメントの化学成分と似た成分でできているため、ウインドウオッシュャー液でグラスウールが若干溶解することも見つけた。

しかし、この物質は難分解性のため、長期間分解されない。この物質(界面活性剤)は台所洗剤や洗濯洗剤とほぼ同一の化学構造である。このため、下水道のコンクリート管や下水道処理場のコンクリート施設もこれらの構造物の内部がこれらが含まれた水に接触すると、コンクリート構造物は簡単に劣化し、コンクリート中のカルシウム成分がカルシウム塩(脱カルシウム)に変化する。今までの研究では下水道のコンクリート管は水の上のコンクリートの空中に晒される部分が硫化水素で劣化すると言われていた。しかし、札幌や京都の下水道管では水中のコンクリート管(下水管)もかなり劣化(脱カルシウム化)していた。日本では雨水と家庭の処理水は分離して処理されており、家庭から出る汚水は下水道の処理場でバクテリアを使って処理している。このとき雨水も処理されるが、下水処理場は排水処理のために使用しているバクテリアはこれらの界面活性剤を含む有機物を分解できない。このため、下水処理場から排出される排水液は常に多量の白い泡だらけの界面活性剤が含まれた排水となって、川や海に流れている。従って、この水が川や海の植物および動物等に著しい影響を及ぼしている(森吉昭博, Ships and Ocean, 第66号, 2003.05.05)。

私は長期的にはこの界面活性剤は何年経っても分解しない可能性があるため、山から浸み出してきた世界中の伏流水の汚染を大変心配している。レイチェル・カールソンが「沈黙の春」で指摘した動物の性の異状変化はこれが原因と私は個人的に思っている。路面上のウインドウオッシュャー液の濃度は走行車の量に比例する。北海道で極めて交通量が少ない箇所でも雨後の直後に発生した白い泡を含む水の中の濃度は50ppm(50mg/L)であった。これより道路表面に散布されたウインドウオッシュャー液の量は極めて高濃度で、かつ大量と思われた。この液は乾湿を問わず走行車両のタイヤにより空中に放散されている。

ウインドウオッシュャー液の界面活性剤の濃度は0.5%だが、市販の釘はこの水溶液中に浸すと、ほぼ1週間で釘は錆びて全体が赤くなる。また台所用の洗剤はアスファルト舗装の上に一滴垂らすと、アスファルト舗装は瞬時に表面の黒いアスファルトが溶解し、その黒い液は舗装の内部に瞬時に浸透する。コンクリートはこの水溶液中に浸漬すると、白い物質がコンクリートから瞬時に溶出する。この白く変色した水溶液を化学分析すると水溶性および難溶性のカルシウム成分(カルシウムの塩)が検出された(Tomoto T., Construction and Building

Materials, 25, 267-281, (2011))。これより、最近よく見られるコンクリートの「石匂」やコンクリートの「つらら」(コンクリートのしずくが落下する箇所でコンクリートの塊(石匂やつらら)が生成される)は僅か1-2年の短期間でこれらが生成すること(石匂:直径20-30cm、高さ5cm)からこの現象は従来言われていた鍾乳洞生成のように炭酸水素カルシウムが生成の原因物質ではなく、以下のカルシウム塩が発生の原因と思われた。またコンクリートの表面で見られる白い晶質物質(白華:エフロレッセンス)はコンクリート中のAE減水剤等の界面活性剤やSPNESがコンクリート中のカルシウム成分を溶解して発生した現象と思われた。鍾乳洞の「つらら」は石灰岩内部を浸透した水が徐々に石灰岩を溶解しこれが「つらら」を形成するのに対して、コンクリートの「つらら」や「石匂」は大気の変動に伴うコンクリートの呼吸作用で大気中から内部に浸透したフタル酸化合物がコンクリート中のカルシウム成分と化学反応して水溶性のフタル酸カルシウム(コンクリート構造物が大気中のフタル酸エステル化合物を吸収し、これがコンクリート中のカルシウムと化学反応して発生する)がコンクリート構造物の外部に流出し、これが強酸のフタル酸に変化して、この1部が昇華し、空中に放散するため、炭酸ガスと反応し、白い炭酸カルシウムに変化したと考えられた。

アスファルト舗装の上で良く見られる、降雨直後の黒い水と白い大量の細かい泡はこのウインドウオッシャ液の界面活性剤とそれによって溶解したアスファルト舗装中のアスファルトである。私はアスファルト舗装がこの界面活性剤を使って走行車両のタイヤがまるでアスファルト舗装を揉み洗いしているように感じている。これらの溶解したアスファルト成分と界面活性剤が走行車両のタイヤで空中に巻き上げられると、これらの物質を含んだ細かい粒子は空中で1 μ m以下となり、空中に飛散し、空中に多数浮遊している。この大きさになると、これらの物質は空中で1cm沈下するのに約1時間かかると言われている。このため、アスファルト舗装中のアスファルトはこの界面活性剤で溶解し、これが空中に常時浮遊し、また細かく擦り減ったタイヤおよびディーゼル排煙の黒い物質も空中で日光を遮り、上空で局所的な黒い空気に変化するため、これらがその地域の局部気象に影響を与えていると思われた。

世界でも最大規模と言われる南アフリカの国立公園(クルーガーランド)の中には幅2m程度のアスファルト

舗装が1本作られている。降雨直後にこの舗装の上の水は車両が1台通行すると黒く、かつ白い泡だらけの水となっていることを私は偶然見つけた。この付近には全く工場がないことや、ウインドウオッシャ液の規格が世界規模であること、また降雨直後にアスファルト舗装の上でこの白い泡が見られるのは日本だけでなく、ベルギー、フランス、ドイツ、イタリア、米国、カナダ等でも多数見られた。このため、この舗装上で見られる降雨直後の白い泡が多量に発生する現象は世界的な現象(地球規模)と考えられた。しかし、当時、これは走行車両のタイヤが空気を巻き込んだから発生したと言われたが、この泡はすぐ消えないため、単なる空気でないことは明らかである。

3. 黒い汚染物質

寒冷地の建物には断熱材としてグラスウールが良く使用される。このグラスウールは水分を吸収しないと言われているが、私はグラスウール断熱材が大気中の湿気を「吸着」や「吸収」することも見つけた。このため、長期間経過したグラスウールは自身の呼吸作用で空中の細かい黒い物質が吸着および吸収のため、湿気と一緒にこれらがグラスウール断熱材の深部にこれらが溜まる。このため、グラスウール断熱材は経年と共に、グラスウール断熱材は黒く変色し、次第に水分が多くなり、断熱効果が著しく低下していると思われた。この原因は以下に示す。

SPNESは陰イオン系界面活性剤であり、フタル酸エステル化合物はカルシウムと反応しやすいため、建物のグラスウール断熱材の化学成分のCaO、Na₂O₃の1部がこの物質で溶解して、湿気と極微量の有機物を吸収する。従ってグラスウールの断熱性能は時間と共に悪くなっている。従って、私は住宅を建設した直後のグラスウールの断熱効果がいつまで持続するかは住宅の断熱性や住宅の寿命に対する大変重要な問題と思っている。

現在の住宅の各種の断熱材の断熱性は連続した湿気(相対湿度)が異なり、両者の箱の温度が同じとなる2つの箱の中間に断熱材をセットし、どの程度断熱材が湿気を抑えているかを測定(透湿度)しているため、この試験法は現実の建物の呼吸作用(吸湿作用)を再現していない。従って、グラスウール断熱材もコンクリートと同じように何回もの呼吸作用による空気中の様々な極微量の有機物を含む湿気による損傷の調査(非定常1次元の透湿試験)することは極めて重要である。(Sasaki I, J. of

the Japan Petroleum Institute, 49(6), 315-320 (2006))。断熱材の夏季の呼吸作用は1日(24時間)で午前中は湿気を排出し、午後には大気汚染物を吸収し、このサイクルが毎日繰り返され、次第に内部に湿気が水として溜まる。

高速道等の舗装表面に降雨時の降り注いだ舗装表面の雨水は雨水枡を経由して下水場に流されるか、または道路の外側に直接流している。後者の場合、その水が溜まった箇所は水が乾燥すると、その箇所では黒い物質が土の表面に溜まっている。この黒い物質の出所は今までは不明とされていた。この原因物質は排水された水中にウインドウオシヤとアスファルトが溶かされた「アスファルト乳剤：比重：1.02」が流れ出た物質である。この水の底に黒い物質が溜まる現象は水を静置すると、水より比重が若干重いアスファルトが水の底に溜まった現象である。

雪国では雪対策の一環として除排雪、および融雪をしている。雪を室内で溶かす「大規模なプールのような地下の融雪槽」はいつも「水が黒くなり」、除雪し、堆積された「雪の堆積場所」では春先、大量の雪が解けたとき、

雪の下の地面の上に敷いてあったブルーシートの表面は多量の黒い物質で覆われる。これらの黒い物質はフタル酸エステル化合物、SPNES、アスファルト、タイヤ屑、ディーゼル排煙、ウインドウオシヤ液が排出源である。札幌近郊の空気中および雨水枡中の泥の中の黒い物質の排出割合を調べると、大気中のディーゼル排煙：アスファルト：タイヤの比率は分子量200-600の間で56%、38%、6%だった。

しかし、道路脇にある雨水枡中のヘドロ中には上と同じ解析でディーゼル排煙、アスファルト、およびタイヤ屑の割合は24%、56%、20%であった。(Moriyoshi A., SAE technical paper series, 2002-01-0653,1-6 (2002))。

これより黒い物質が道路近辺の雨水枡で占めるのはディーゼル排煙の割合がもっとも多かった。大気中と雨水枡中のこれら3種の割合が異なるのは、雨水枡ではアスファルトは乳剤化して水と一緒に溶け出すこと、タイヤ屑は比重が小さいため水と一緒に流れ出たと考えられた。