

36. ウィンドウォッシャー液中の界面活性剤の土木構造物および環境に及ぼす影響 Effects of surfactant in windshield washer fluid on civil structure and environment

森吉昭博*・田畑昌祥*・太田幸雄*・高野伸栄*・徳光克也**

Akihiro MORIYOSHI, Masaaki TABATA, Sachio Ohta,
Shin-ei TAKANO, Katsuya TOKUMITSU

ABSTRACT: This paper describes effects of surfactant in windshield washer fluid of automobiles on civil structure and environment. Surfactant in windshield washer fluid was spread by tire of automobiles and it easily dissolve asphalt in bituminous pavement under low content, whereas it caused to ion exchange between Ca^{++} ions in cement concrete and Na^{+} ions in windshield washer fluid for short time and reached to severe carbonization in cement concrete.

Surfactant was also found in air, accompanying with bitumen, diesel exhaust particulate (DEP) and tire. Then, it is considered that it also caused to local environmental change by black organic matters in air.

KEYWAORDS: surfactant, windshield washer fluid, civil structure, environmental pollution

1. はじめに

最近アスファルト舗装やセメントコンクリートで造った土木構造物の寿命が著しく低下し、かつ大気汚染も各種の対策をしているにもかかわらず一向に改善されていない。セメントコンクリートは従来から言われていた炭酸ガスによる中性化であれば20年で5mm程度の深さといわれているにもかかわらず、現在では20年で中性化深さが10cmを超えるものも現れている。一方、道路上に降った雨も泡だらけでかつ、黒っぽい色をしているし、大気汚染も、原因となる排出源毎の特定ができないためその対策に苦慮している。道路から流れ出た界面活性剤や本研究は種々の実験から、ウィンドウォッシャー液中のある種の界面活性剤がアスファルト舗装中の有機物であるアスファルトを溶解するだけでなく、セメントコンクリート中のカルシウム分と化学反応(加水分解)し、新しい中性化現象をもたらすこと、また、道路上に落ちたウィンドウォッシャー液はアスファルトを溶解したまま自動車タイヤにより空中に散布され、磨耗したタイヤとともにこれが地域の気象にも変化をもたらす可能性のあることを明らかにした¹⁾。

2. ウィンドウォッシャー液

日本では昭和30年頃から経済の高度成長が始まり、これと共に大気中の油脂性の微粒子が多くなり、自動車の前面のガラスの視野の確保が困難となり、日本で初めて導入されたのが陰イオン系の界面活性剤を主に含むウィンドウォッシャー液である。現在では主にポリオキシエチレン系のものが多用されている。これはこの材料が透明であり、かつ少量で油分溶解の効果があるためである。現在世界中で同種の材料がウィンドウォッシャー液として使わ

* 北海道大学大学院工学研究科 Hokkaido University, Graduate School of Engineering

** 日本道路技術研究所 NipponRoad Research Laboratory

れている。雨の降り始めにアスファルト道路上に溜まった水が黒くかつ泡だらけとなるが、この水分中にはこの成分が存在することが確認されている。

2. 1 ウィントウォッシャー液の規格

現在ウィントウォッシャー液の規格はJISで定められているが、ここでは自動車を構成するガラス、ゴム、塗料、プラスチック等に対する損傷の程度がある限度以下となるよう決められており、一般には0.5%程度の濃度の界面活性剤が添加されている²⁾。これは米国のウィントウォッシャー液の規格ともほぼ同一である³⁾。寒冷地ではこのウィントウォッシャー液中に凍結防止用としてメチルアルコールが30%程度混入されている。この他、防錆剤や安定剤が若干混入されている。一般にこの種の溶液成分のバクテリアによる分解性は未だ不明である。

2. 2 ウィントウォッシャー液の性能

自動車のウィンドウォッシャー液で主に使用されているポリオキシエチレン系の界面活性剤は40-50ppmのオーダーの濃度でも容易に油分を溶かすだけでなく、高温でも低温でも物性が安定しており、かつ匂いや色もなく、蒸発もしにくい物質である⁴⁾。一般に口に入ると人体に対する毒性は強いとされている。また他の種類の界面活性剤と混合しても固化し、反応することは少ないとされている。

3. アスファルトの溶解

3. 1 アスファルトの性質

アスファルトは黒い有機物であり、アスファルト舗装道路中には重量で約5-9%程度のアスファルトが骨材の接着剤として利用されている。現在のアスファルトは100年以上前のアスファルトのように天然に産出したものではなく、道路の延長の増加とともに原油から次第に軽質分を取り出して製造した人工のアスファルトである。アスファルトの特性は石油ショック以来原油のタイプや製造法が劇的に変化したため、これ以前のアスファルトの特性とは全く異なっている。また原油の違いもあり、国によりアスファルトの特性も著しく異なっている。しかし、セメントコンクリート舗装とアスファルト舗装の実績を比較すると、世界中でアスファルト舗装がほぼ90%以上の割合となり、低価格で維持や補修の容易さ、平坦性の良さ等から圧倒的にアスファルト舗装の実績が多い。

今から約10年以上前までは寒冷地の冬季ですべての車両がスパイクタイヤを使用していたため、このタイヤのピンによりアスファルト舗装中の骨材やアスファルトは1冬でひどい個所では4-5cm程度減っていた。このときは舞い上げられたアスファルトの粒子の大きさは10 μ 以上あり、人体の肺の中まではいらなかったといわれている。しかし、実験室レベルではアスファルトを界面活性剤の0.5%の濃度中に曝すとその粒子の直径は1 μ 程度となることが確認されている。

一方、アスファルト舗装の亀裂直下ではアスファルト層である上層路盤が逆Y字状になり、破壊され、かつアスファルト分が全く存在しない状態となり砂利化している。この現象は亀裂のほとんどの個所で生じており、これが舗装の平坦性や支持力不足やリフレクションクラックの発生に繋がっていると考えられる。

3. 2 アスファルトの確認

アスファルト中には多環芳香属の物質だけでなく、炭化水素類、飽和炭化水素類といった様々な成分が包含されている⁵⁾。米国ではアスファルトの煙だけでも人体に有害といわれ、この対策が舗装の施工機械や混合物製造の工場に義務づけているが、界面活性剤のようなアスファルトを溶解する素材に対する規制は全く存在しない。米国では、日本でも現在進行中であるが、アスファルトのリサイクルリングで野積みされたアスファルト混合物の残骸については蒸留水への溶出試験が行われ、アスファ

ルト分が溶出しないから安全であると結論づけている⁶⁾。なお、一般にディーゼル排ガスからは5環以上のベンゼン環を有する素材は存在しないといわれているが、日本の都市の大気中からは多環芳香属の物質が多数検出されている⁷⁾。

アスファルト舗装中のアスファルト分の確認は以下に行なっている。

アスファルト舗装で亀裂が生じている個所を開削し、亀裂を挟んで50cm 程度の幅で深さ1m 以上にわたり、粒状路盤層(下層路盤、および路床)まで掘り下げると舗装の亀裂の真下から 1. 2mの深さまで黒い筋状の線が確認できる。舗装の砂利層の内部に水道管があり、この凍上対策として幅60cm程度で厚さ3cmのスタイロフォームが埋設されていると、この上下が粒状路盤層で挟まれているのにもかかわらず、表面には真っ黒いアスファルトが数mmの厚さで全面に付着していた。アスファルトが単なる粉塵として道路表面に堆積しているだけであればこのような現象は生じないと考えられる。また、主な道路端上の土から最大1. 5%のアスファルト分が確認されている。雨水枡や道路から水を誘導した溜池では、水が黒くかつ池の底泥からはアスファルトが検出されている。

以上のアスファルトの確認は試料をメタノールで抽出したあと、再度クロロホルム抽出を行い、これを NMR(核磁気共鳴)にかけ、標準のアスファルトのスペクトルと比較して行った。

4. セメントコンクリートの新しい中性化

車両の大型化に伴い、橋の設計荷重の見直しが図られ、数年前に荷重が20トンから25トンに変更された。これに伴い、日本全国に存在する約3000橋の床版の強度不足を補強するためスラブ増し厚工法が採用され、2層で8cmのアスファルト層を剥がし、コンクリート床版の上に4cm厚さのスチールファイバーコンクリートを施工し、その上にアスファルト舗装が4cmの厚さで施工されている。このとき、セメントコンクリート床版にかなりの砂利化現象やパンチングシア(押しぬきせん断)で生じたといわれる穴が多数見出されている。この現象は日本だけでなく米国でも 13 年以上まえから確認されていたが、原因は全く不明であった⁸⁾。

従来、セメントコンクリートの中性化は空気中の炭酸ガスにより生ずるといわれ、この研究が盛んに行われている。しかし、最近アルカリ骨材反応による亀裂とは異なり、その亀裂形状が樹枝状とはならない、いわゆる亀裂幅が細くかつ亀裂間隔の狭いものが多数見受けられるようになった。このような個所ではセメントコンクリートの中性化が20年間で最大でコンクリートの内部の10cmにも達して、従来の炭酸ガスによる中性化深さより深く、かつ進行速度が速いことが分かった。我々はこれをセメントコンクリートの新しい中性化と呼ぶこととする。

4. 1 新しいセメントコンクリートの中性化の特徴

新しいセメントコンクリートの中性化による亀裂で表面に見えるものは5・10cm間隔の大きさの亀裂で、亀裂幅はmm単位以下である。従って、地震のような外力がこの構造物に作用すると、表面のセメントコンクリートの被りが全面的に剥離する。この剥離したセメントコンクリートの破断面の色が異常に白いのが特徴である。

新しい中性化現象となる損傷の程度は従来のフェノールフタリン溶液の塗布によるセメントコンクリートの中性化検査と同一方法で確認できる。

セメントコンクリートの橋では通常8cm のアスファルト舗装をしているにもかかわらず、セメントコンクリート表面から内部に向かって中性化が進行している。この現象は空気に曝されたセメントコンクリートだけでなく、タイル張りの構造物の内部でもこの現象が生じている。

4. 2 セメントコンクリートの中性化の原因

セメントコンクリートで新しい中性化が発生している個所の試料を採取して、メタノール抽出後、ク

ロロフォルム抽出を行い NMR スペクトルで有機物の特定化を行うと、いずれの個所の試料からも黒い有機物であるアスファルトとエトキシ基を有する界面活性剤が共に検出された。この現象は空中および水中を問わない。アスファルト舗装やタイルで保護されている全てのセメントコンクリートが損傷を起こしていることを全国規模で確認しているが、界面活性剤の種類は外国でもほぼ同一であるためことから世界中でも同一のセメントの中性化現象が生じていると考えられる。

室内でセメントコンクリートを作成し、エトキシ基を有する陰イオン系界面活性剤0.5%水溶液中に浸漬すると、水溶液が白く白濁し、かつセメントコンクリートの重量も短時間で減少する。この現象を解明するため、ESCA を用いてカルシウム分と界面活性剤のナトリウム分の結合状態を調べると、セメントコンクリート中のカルシウムイオンと界面活性剤中のナトリウムイオンとが化学的に反応し置き換わっていることが判明した。このことはセメントコンクリート中のカルシウム分が時間と共に次第に減少すること、すなわち人間でいう骨粗鬆症と全く同一の現象がおきていることを意味している⁹⁾。

このような脱カルシウム現象は新しいセメントコンクリートの中性化現象と結論される。しかし、最近あまり見られないがタイル張りの風呂場でのタイルがときどき剥がれることは、石鹼中のナトリウム分が先と同様な反応をし、セメントコンクリート中のカルシウム分が溶け出したため、タイルが剥離したと考えられるので、この現象は昔から存在していたと思われる。

4.3 セメントコンクリートの破損現象

セメントコンクリートが界面活性剤により中性化を起こすと、セメントコンクリートは膨張し、微細な亀裂が発生する。界面活性剤を有する水溶液は表面張力が著しく低く、蒸留水の3倍の浸透力を持つためコンクリートの深部まで浸透するため、長時間にわたって、カルシウム分を溶解する。

長期間経過したセメントコンクリートの橋で8cmの厚さのアスファルト舗装で保護された床版についてダイヤモンドカッターで直径10cmの試料を採取し、これを表面から3cm厚さごとにさらに切断する。この試料について界面活性剤の有無、圧裂強度、細粒分の表面積、有機物含有量、有機物のNMR スペクトル測定を実施したところ、床版の表面に近いほど強度が小さく、表面積は下部のものより1桁大きく、有機物含有量は多く、かつエトキシ基を有する界面活性剤がすべての試料から検出され、それと同時にアスファルトも検出された。

セメントコンクリートは空中、水中にかかわらず、同様の損傷を示している。例えば、高欄、ピア、縁石、建物の外部コンクリート等あらゆるコンクリートについて全国規模での損傷が確認されている。特に高欄では被りのコンクリートが全面的に剥がれ落ち、内部の鉄筋が剥き出しとなった状態やコンクリート床版が砂利化した現象が確認されている。

一般にコンクリートの押し抜きせん断で床版に穴があくとされているが、例えここに水が存在してもこのような砂利化現象は生じないし、この現象であれば走行軌跡上の全てで生ずることとなる。アスファルト舗装にポットホールが生じ、絶えずこの補修を繰り返している個所ではコンクリート床版の砂利化が生じている可能性が高い。アスファルト混合物の破壊時のひずみは一般に信じられているような大きさではなく、最小のひずみはコンクリートと全く同一であることから、アスファルト舗装に亀裂が存在すると床版の傷みを調べたほうが良いと思われる¹⁰⁾。舗装と橋との研究の連携があればこのような現象はもう少し早く解明できたと考えられる。

中央分離帯のコンクリートは、長期間経過すると、みかけでは健全そうに見えるがはつり工事用のピックによりコンクリートが片手で簡単に壊せるほど破壊強度が低下している。

建物の外壁のコンクリート(高さ1.5m)で20年経過したものについて調査した結果、中性化深さが3cmでかつ、この個所からセメントコンクリート1m³あたり15kg分相当の有機物(アスファルト分)が検出されている。

5. 大気汚染

現在でも大気汚染がひどいといわれているものの、その排出源毎の特定がなされていないため、大気中の有機物汚染対策は一向に進展していない。筆者等は大気中の全有機物をハイボリュームサンプラーで採取し(ここではこれを TPM と呼ぶ)、これを先と同様に分析すると中性化したコンクリート中からとりだされた NMR スペクトルと全く同一のものが得られた(図—1 参照)。この結果、なんらかの形で空気中に浮遊している有機物がコンクリート中に浸透したと考えられる。

夏タイヤ、ディーゼル排煙(DEP)、アスファルトおよび上記TPMを用い、HPLCで4種類の物質に仕分けして、そのうちのパラフィン成分についてのみ GC-MS 分析を実施し、TPM 成分を主関数とした1次関数関係がこれらにあると仮定し、各成分の寄与率を相関係数の最大となる状態で求めると、札幌の夏で北大工学部の6階建ての屋上ではそれぞれディーゼル排煙が55%、アスファルトが36%、タイヤが9%となった。

同一の手法で東北地方の高速道路の雨水枡中の泥について測定解析を行ったところ、その寄与率はディーゼル排煙が24%、アスファルトが56%、タイヤが20%であった。

これらはいずれも黒い有機物であることから、これらの粒子は太陽のエネルギーを吸収し、その高さの空気を暖めることともなるため、この地域の気象にも影響を与えと考えられる¹¹⁾。またこれらには粒子径の小さいものが多数含まれている可能性があるため人間の肺にも浸入していると考えられ、人間の健康にも影響があると思われる。

6. 水質汚染

アスファルトやタイヤは水と一緒に下水または川に流れる。下水では活性汚泥法というバクテリア処理で汚水の浄化を全国規模で実施しているが、このウインドウォッシャー液と同種の界面活性剤はバクテリアでは処理不可能であるため、処理水は泡だらけとなり放流されている。従ってこの水の中にはアスファルト、タイヤ等も処理されずに流れ出ている可能性があると考えられる。

7. まとめ

本研究はウインドウォッシャー液中のある種の界面活性剤がアスファルトやセメントコンクリート中のカルシウム分を簡単に溶出させること、またこの結果走行車両のタイヤによりアスファルトや界面活性剤およびタイヤの粉塵が 空中に散布され、下水や川に流れること、またこの界面活性剤による土木構造物の損傷も明らかにした。またアスファルト、タイヤ、ディーゼル排煙等が空中浮遊の黒色有機成分に占める排出源別割合も明らかにし、これら黒色有機成分は太陽の放射を吸収するため局地的な気象変化を引起こす可能性のあることを示唆した。

参考文献

- 1) A.MORIYOSHI, S.TAKANO, M.ONO, M. OGASAWARA, M. TABATA, N.MIYAMOTO, and S.OHTA, Analysis of contribution to SPM by organic matters using high-performance liquid chromatography (HPLC), SAE technical paper series, 2002-01-0653 (2002)
- 2) Japanese Industrial Standard, (JIS K 2398, 1989)
- 3) Federal Specification, OC-1901, PG-406D
- 4) 森田光徳、自然流せつけん読本、64-67、1996
- 5) 金崎健児、岡田富男、アスファルト、日刊工業新聞社、6、1963
- 6) Susan Parker, Asphalt: good citizen in landfills, Asphalt Contractor, 12,1991

- 7) 河合清之、石油製品と発がん、石油学会誌、第18巻、第2号、7-13、1975
- 8) Kandhal, P.S., Lubold, C. W. & Roberts, F. L. Ed., The Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol.58,40-70(1989)
- 9) A. MORIYOSHI, M. TABATA, H. KITAGAWA, K. TOKUMITSU, and N. SAEKI, Decalcification of cement concrete structures and dissolution of bitumen by windshield washer fluid, Journal of the Japan Petroleum Institute, 45, (2), 84-88 (2002)
- 10) 岡田清、今井宏典、道路橋のメンテナンス、阪神高速道路、243、1993
- 11) 太田幸雄、大気エアロゾルの増加に伴う気候変化、エアロゾル研究、第6巻、第2号、98-105、1991

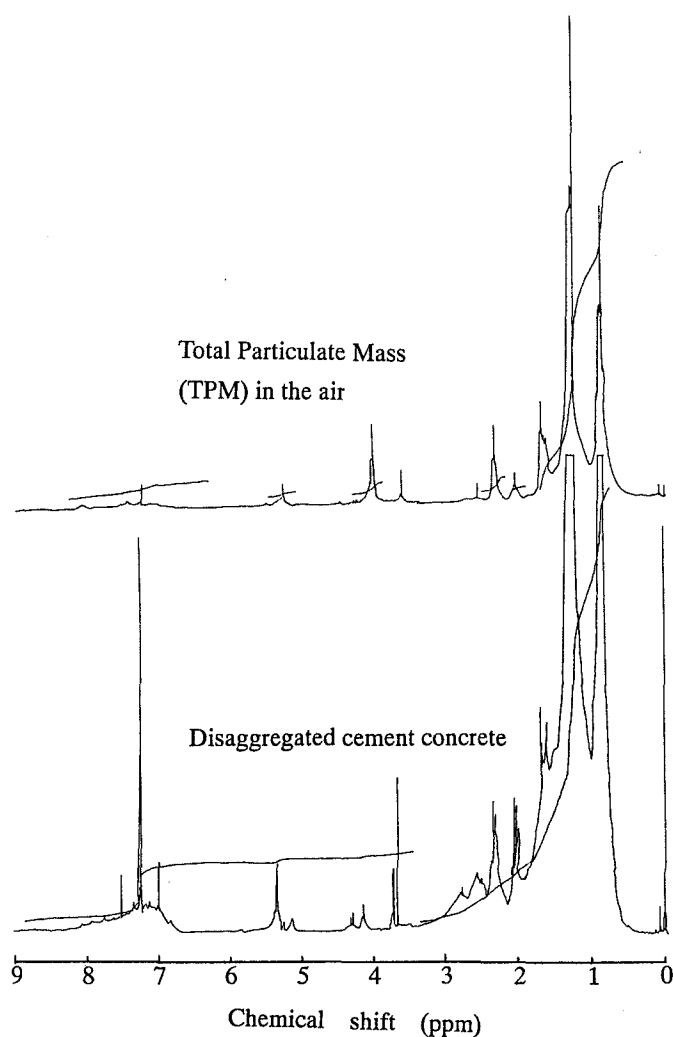


Figure 1 大気中の有機物(TPM)および砂利化したコンクリートの ^1H NMRスペクトル