

論文 不凍材料を用いた塩害低減型凍結防止剤の開発に関する基礎的検討

鶴田 浩章^{*1}・河原 秀久^{*2}・平野 義明^{*3}

要旨：路面凍結の対策としてスパイクタイヤが広く用いられていたが、粉じんの防止を理由に法律で禁止されたことにより安価で扱いやすい NaCl 等の凍結防止剤の散布が増加した。しかし、NaCl のような塩化物系凍結防止剤は、道路橋床版内の鋼材の腐食を誘発し RC 部材の塩害の原因となることが問題視されている。そこで、著者らは鋼材腐食を最小限に抑えられる凍結防止剤の開発を目指し、不凍材料に着目し、不凍材料と NaCl の最適な組合せや割合を検討し、凍結防止剤水溶液の凝固試験、凍結試験、金属腐食試験を行い、不凍材料と NaCl を組み合わせることで凍結防止剤の効果が高まることを確認した。

キーワード：凍結防止剤、不凍材料、過冷却促進物質、凝固試験、凍結試験、金属腐食試験

1. はじめに

道路の路面凍結の対策としてスパイクタイヤが広く用いられていたが、1991 年 4 月 1 日より粉じん発生の防止を理由に法律でスパイクタイヤの使用が禁止された¹⁾。それにより安価で扱いやすい凍結防止剤の散布が増加してきた²⁾。凍結防止剤をコンクリート舗装やアスファルト舗装材の上に散布すると水の凝固点を下げることができ(凝固点降下)、元々の凝固点以下の低温度でも凍結しない過冷却現象が生じることになる。最も多く使用されている凍結防止剤の種類は塩化ナトリウム (NaCl) であるが、NaCl のような塩化物系凍結防止剤は、凍結防止性能は高いが、塩害を誘発しコンクリートの内部鋼材や床版などの鋼材腐食の原因となることが問題視されている。以上のことから塩害を抑制し構造物の寿命を長く確保するためには、金属腐食を最小限に抑えられる凍結防止剤が求められている。

そのような中で、塩害を誘発しない凍結防止剤の開発検討も行われており、CMA (カルシウム・マグネシウム・アセテート) や尿素系凍結防止剤では金属腐食量がかなり小さくなることが示されている³⁾。しかし、尿素は臭いが問題となる点、CMA は凍結防止性能も高いが、高価であることが問題となっている。

そこで、著者らは天然素材の「不凍材料」を活用して、実際の高速道路等で使用することができ、鋼材腐食を抑制でき塩害を低減できる凍結防止剤を開発することを目指して検討をおこなっている。しかし、これまでの著者らの検討では不凍材料はそれら単体では凍結防止効果はあまり期待できず、一般的な凍結防止剤と混合することで効果が高まるという結果が得られた。そこで、本研究では不凍材料と現在主流で使用されている NaCl との有効な組合せやその割合を明確にすることを目的に、不凍材料 : NaCl = 80 : 20, 90 : 10, 97 : 3, 100 : 0 の質量割合

(塩分濃度 20%, 10%, 3%, 0%) で混合し、性状の確認を行うこととした。また、現在、塩分系の代替として考えられている非塩化物系凍結防止剤の尿素と比較検討を行い、優位性や優位になる条件を明確にし、可能な限り金属腐食を抑制するために塩化ナトリウム量を最小限にし、他の凍結防止剤と組み合わせることも想定して検討を行った。なお、塩分濃度 20% は、液体で NaCl を散布する際の初期濃度、10% は散布後に降雨降雪などで濃度が低下していくのを想定したもの、3% はコンクリート部材中の鋼材を最も腐食させる濃度⁴⁾ということで設定した。

2. 試験概要

2.1 使用した不凍材料

本研究で検討する不凍材料は、コラーゲンペプチドと過冷却促進物質を質量割合 10 : 1 で混合したもの、過冷却促進物質単体の 2 種類とし、この 2 種類を不凍材料と称する。

コラーゲンペプチドは、凍結時の氷結晶の成長を抑える機能と凍結温度下における氷結晶の成長を抑える機能を有するものである。これは、寒冷環境下でも凍結耐性を有する生物が体内に保持するキシロマンナン多糖と呼ばれる物質が主成分であり、著者の河原が量産化に成功したエノキタケ由来の不凍多糖と呼ばれる物質と同様のものになっている⁵⁾。このキシロマンナン多糖はキノコの中で最も凍結耐性が高いエノキタケの細胞壁の構成成分で、キシロース : マンノースの構成比が 1 : 2 であり、分子量 24 万~31 万である。著者らは不凍多糖を使用してコンクリートの凍害抑制手法の検討を行ってきた⁶⁾が、検討の過程において不凍多糖の生産コストが高いため、生産コストが低く、同様の機能を有するコラーゲンペプチドを代替材料として使用するようになった。現在使用

*1 関西大学 環境都市工学部都市システム工学科 教授 博士 (工学) (正会員)

*2 (株) KUREi 研究開発部 CEO 博士 (学術)

*3 関西大学 化学生命工学部化学・物質工学科 教授 博士 (工学)

しているコラーゲンペプチドは、牛や豚の皮膚をアルカリ熱処理してゼラチン化させ、酵素分解して分子量を5,000程度に低分子化したタンパク質である。その機能は不凍多糖と同様のものであることが確認されている。

次に、過冷却促進物質は、0℃以下での水の氷核形成を抑制し、水が0℃以下でも凍らないようにする物質である。ここでは、過冷却促進物質としてメラノイジン、コーヒー粕エキス、味噌エキス、脱塩醤油エキス、リグニンメラノイジンを使用した。メラノイジンは、食品中の糖化産物の総称で、食品科学の分野で用いられる用語であり、食品の加熱や醸造の過程で起こり、アミノ酸などのアミノ化合物とブドウ糖や果糖などの還元糖が起こす化学反応である、「メイラード反応」によって生成される過冷却促進物質である。味噌エキスは、味噌の発酵・熟成中にできる、味噌から分離した液体のことであり味噌を生産する際に発生する副産物から、脱塩醤油エキスは、脱塩醤油を生産する際に発生する副産物から抽出した過冷却促進物質である。リグニンも過冷却促進物質であり、植物の細胞壁を構成する高分子化合物で、木材に多く含まれる成分である。なお、リグニンメラノイジンは、リグニンとメラノイジンを質量比1:1で混合したものである。

本研究では、コラーゲンペプチド+コーヒー粕エキス、コラーゲンペプチド+メラノイジン、コラーゲンペプチド+脱塩醤油エキス、コラーゲンペプチド+味噌エキス、メラノイジン単独、リグニンメラノイジンの全6種類の不凍材料で検討を行った。6種類の不凍材料については表-1にそれぞれの原液濃度、過冷却温度、呼称を整理して示した。過冷却温度についてはコラーゲンペプチド500μg/ml、過冷却促進物質50μg/mlの濃度で混合して-20℃に低下させる条件で試験をした値であり、値が低い不凍材料ほど凍りにくいということを示すものである。今回の試験における原液濃度は表-1に示す通りである。これらを水道水で所定の濃度に調整して実験に使用した。なお、所定の濃度は大部を占めるコラーゲンペプチド、メラノイジン単独、リグニンメラノイジンの濃度で示す

表-1 不凍材料の原液濃度、過冷却特性等

不凍材料		過冷却温度	呼称
コラーゲンペプチド (10,000 μg/ml)	コーヒー粕エキス (1,000 μg/ml)	-7.66±1.66℃	コーヒー
	メラノイジン (1,000 μg/ml)	-9.66±1.49℃	メラ
	脱塩醤油エキス (1,000 μg/ml)	-7.50±2.61℃	醤油
	味噌エキス (1,000 μg/ml)	-7.95±2.04℃	味噌
メラノイジン (1,000 μg/ml)		-9.16±1.75℃	メラ単
リグニンメラノイジン (1,000 μg/ml)		-8.89±1.26℃	リグメラ

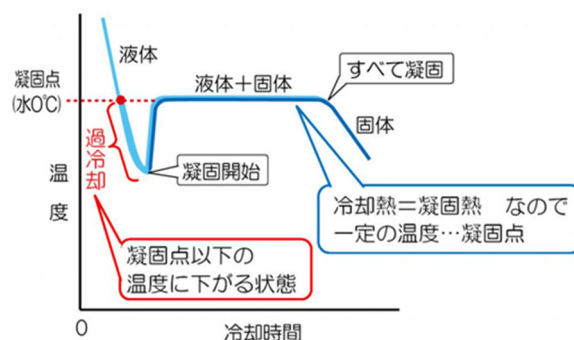


図-1 凝固点測定の一例（水の場合）⁷⁾



写真-1 熱電対の設置状況

ものとした。

以降、不凍材料は組み合わせる過冷却促進物質の名称を用いた略称（コーヒー、メラ、醤油、味噌、メラ単、リグメラ）と、濃度、割合は略式（濃度(μg/ml)は単位を省略）で示す。例えば、コラーゲンペプチド+味噌エキス10,000 μg/mlは味噌10000、割合は不凍材料：NaCl=90：10は不凍材料：NaCl=を省略し90:10と表すこととする。

2.2 試験方法

凍結防止剤としての性能を明らかにするため、「凝固点降下」、「凍結防止性能」、「金属腐食防止性能」の3項目に着目し、凝固試験、凍結試験、金属腐食試験を行った。ただし、これらの試験方法はJIS等に規定されているものがないため、既往の研究等を参考に試験方法を検討しながら行った。

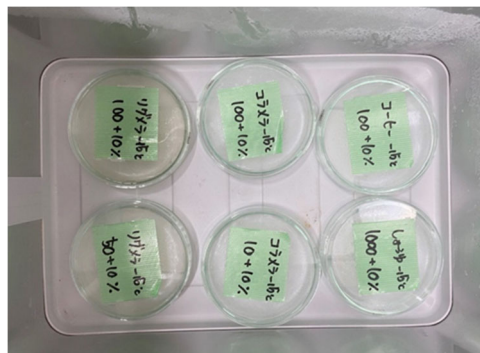
(1) 凝固試験

図-1は、凝固点測定結果の一例である。水溶液の凝固点測定を行うと、図-1のように冷却する際に本来の凝固点以下に温度が下がっても凝固しない過冷却という現象が生じる。ここでは、参考文献8)を参考に測定を行った。コップに不凍材料を多めに作製し、マグネチックスターラで不凍材料を1分以上混ぜた後、スポイトを利用してさらに混ぜた。そして作製した不凍材料を10gずつ試験管内に分け入れ、1条件につき7サンプル

ずつで測定した。熱電対を写真－1 のように試験薬剤が入った試験管の底面からおおよそ 1cm の高さに挿入し、養生テープでしっかりと固定し、試験管は試験管立てに立てて冷凍庫 (-15℃あるいは-10℃) 内に入れ、間隔 5 分のインターバルで 200 回の温度測定を開始した。試験条件としては、不凍材料と NaCl の割合を質量比で 100 : 0, 97 : 3, 90 : 10, 80 : 20 とし、試験薬剤の濃度を 10,000, 1,000, 100, 50, 10μg/ml としたので、NaCl の濃度は、0, 3, 10, 20% となる。本試験では凝固開始温度や凍結開始、完全凍結までの時間等の過冷却特性を明らかにし、不凍材料の適正濃度や凝固点降下性状を把握することを目指した。なお、冷凍庫の温度を 2 種類設定したのは凍結が起りやすい地域の条件として-10℃、凍結の程度が激しい限定的な地域の条件として-15℃を考えたためである。

(2) 凍結試験

凝固試験において不凍材料ごとに結果の良かった 2～3 種類の濃度を選定して実施した。不凍材料 20g を入れたシャーレを 1 不凍材料につき 2 個用意し、冷凍庫 (-15℃あるいは-10℃) 内に写真－2 のように配置し、所定時間経過後(1 時間毎に計 8 回および 24 時間後)に氷の生成状態を目視で観察し爪楊枝での触診も行った。このとき冷凍庫からは迅速にシャーレを取り出し冷凍庫の開放時間を最小限にし、観察時間も可能な限り最短で行い、シャーレには試験途中の水分蒸発防止のために蓋を



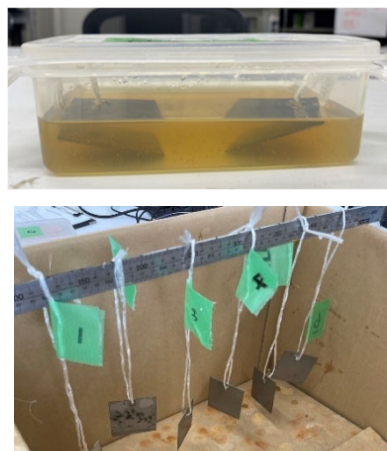
写真－2 凍結試験中の冷凍庫内の様子

表－2 凍結試験の評価方法

目視観察	評価値	爪楊枝触診
凍結はみられない	0	—
氷の結晶が現れ、氷の膜が張る	1	—
シャーベット状になる	2	さすとシャリっとした感覚あり
5 割程度シャーベット状になる	2.5	—
ほぼ凍結 (8 割程度)	3	—
ほぼ凍結 (9 割程度)	3.5	爪楊枝をさせる部分がわずかにある
完全凍結	4	爪楊枝をさせない

表－3 凍結試験における評価値と実際の状態の例

評価値 0	評価値 1	評価値 2	評価値 2.5
評価値 3	評価値 3.5	評価値 4	



写真－3 試験の状況 (上：浸漬，下：乾燥)

した。そして、凍結開始から完全凍結までの時間や所定時間経過後の状態変化を把握し、表－2 に従って評価を行った。表－3 は、表－2 の評価値と実際の状態を示す一例である。

(3) 金属腐食試験

凝固試験で結果の良かった条件に絞って参考文献 9) および 10) を参考に金属腐食試験を実施した。室温約 21～23℃程度、相対湿度 25% 程度の部屋で鉄小片 (50×50×0.8 mm の冷間圧延鋼板) を写真－3 のようにして「凍結防止剤に浸す (1 日)」「乾燥 (1 日)」を 4 サイクル・計 8 日間行った。9 日目に 20% クエン酸二アンモニウム水溶液に 30 分間漬けこんで鉄小片の腐食部分を析出させ、腐食部を取り除いた鉄小片の質量を測定し、腐食量を把握した。

そして、NaCl 単体、不凍材料単体、NaCl に不凍材料を組み合わせたもの、非塩化物系凍結防止剤の尿素の金属腐食量を比較し、不凍材料の有効性や金属腐食防止性能の高い組合せを明らかにすることを目指した。本試験では、コーヒー (1,000, 100, 50 μg/ml)、メラノイジン単独およびコラ+メラ (100, 10 μg/ml)、リグニン+メラ (100, 50 μg/ml)、脱塩醤油およびみそエキス (1,000,

100 μg/ml) に対して、不凍材料のみ、NaCl 3%、10%、20%を組み合わせる試験を実施した。金属腐食量は1日当たりの 1dm² の面積にどれほどの金属腐食が起きたかを示す腐食量指標 mdd で表すことにし式(1)で求めた。

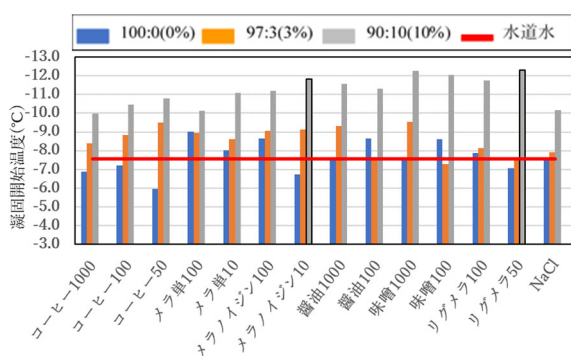
$$mdd = \frac{\text{質量の変化量(mg)}}{\text{試験片の面積(dm}^2\text{)}} \div \text{試験日数(day)} \quad (1)$$

3. 試験結果および考察

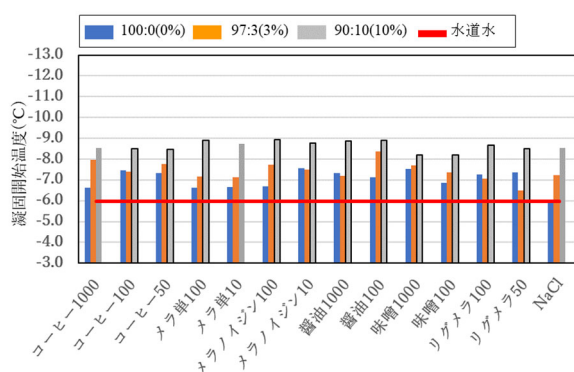
3.1 凝固試験

−15℃および−10℃で行った凝固試験の結果を図−2 および図−3 に示す。グラフ内の黒線枠付き棒は凍結しなかったサンプルを含むものを示す。右端の NaCl は、NaCl 単独のものを示しており、3本の棒の内訳は 100 : 0 が水道水のみ、97 : 3 が NaCl 濃度 3%水溶液、90 : 10 が NaCl 濃度 10%水溶液の場合を示している。なお、今回の試験においては凝固開始温度や凍結開始、完全凍結までの時間の測定を行ったが、いずれもかなりばらつきの大きい結果であり、最もばらつきの少ない、明確で把握しやすい凝固開始温度に着目した結果を示す。また、本検討は基礎検討段階であり、今後、室内だけでなく屋外も想定した検討を行う場合には他の指標についても検討を行う必要があると考えている。

−15℃の厳しい条件では、薬剤単独では水道水より優



図−2 −15℃凝固試験結果（凝固開始温度）



図−3 −10℃凝固試験結果（凝固開始温度）

表−4 −15℃での凍結試験結果（塩分濃度 10%）

経過時間(h)	水道水のみ*	NaCl 10%	コーヒー 1000	コーヒー 100	メラ単 100	メラ 10	メラ 100	メラ 10	メラ 100	リグメ 50	醤油 1000	NaCl 20%*	尿素 20%*	尿素 40%*
1h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2h	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3h	3	1	1	1	0	1	1	0	0	0	0	0	1	0
4h	4	1	2	1	1	0	1	0	0	0	0	0	1.5	0
5h	4	2	2	0	1	0	1	1	1	1	0	0	2	0
6h	4	2	2	0	1	1	1	1	1	1	1	0	2	1
7h	4	2.25	2	1	1.5	1	2	1	1	1	1	0	2.25	2
8h	4	2.25	2	1	1.5	1	2	1	1	1	1	0	2.25	2
24h	4	2.5	3.5	2.5	2.5	2	2.5	2	2.5	2	2.5	0	2.25	2.5

表−5 −10℃での凍結試験結果（塩分濃度 10%）

経過時間(h)	水道水のみ	NaCl 10%	コーヒー 1000	コーヒー 100	メラ単 100	メラ 10	メラ 100	メラ 10	メラ 100	リグメ 100
24h	4	1	0	1	0	0	1	1	1	1
経過時間(h)	リグメ 50	醤油 1000	醤油 100	味噌 1000	味噌 100	NaCl 20%	尿素 20%	尿素 40%		
24h	1	2	1	1	1	0	0	1		

表−6 凍結試験全体のまとめ

不凍材料 : NaCl (塩分濃度)	−15℃	−10℃
100 : 0 (0%)	完全凍結	完全凍結
97 : 3 (3%)	完全凍結	完全凍結しない
90 : 10 (10%)	完全凍結しない	凍結 or 未凍結
80 : 20 (20%)	未凍結	未凍結

れた過冷却性状を示すことができないケースが見られるが、NaCl と混ぜることで水道水の場合よりはるかに優れた過冷却性状を示していることがわかる。さらに、NaCl 3%や 10%よりも優れた過冷却性状を示す薬剤も多く、凍結しなかったもの（図中、黒線枠付き棒）を含む薬剤もあり、メラノイジンや味噌、リグニン+メラノイジンはかなり優れた過冷却性状を示したことがわかる。一方、−10℃の条件では、薬剤単独でも水道水より優れた過冷却性状を示すことができるものが多く、薬剤の有効性が発揮されていることがわかる。また、NaCl と混ぜることでより効果が高まる場合が多く NaCl 10%ではほとんどが凍結しなかったケースが発生しており、−15℃と比較しても高い効果を発揮していることがわかる。なお、80 : 20, NaCl 濃度 20%水溶液では、すべての条件で凍結しなかったことから、図中には示していないが、20%程度以上の濃度では−15℃より高い温度では凍結が発生しないことがわかった。

3.2 凍結試験

表−4 は、−15℃での凍結試験で不凍材料 : NaCl=90 : 10 の場合の結果を表−1 の評価値で示したものである。また、表−5 は、同様に−10℃での結果を示したものである。なお、各条件で2個の試験を行っているので、評価値が異なった場合は平均値で示している。また、NaCl 20%, 尿素 20%, 40%は比較のために加えたものであり、塩分濃度 10%とは異なる条件である。さらに表−6 に凍結試験全体のまとめを示した。

表−4 および 5 から明らかなように、水道水は凍結し

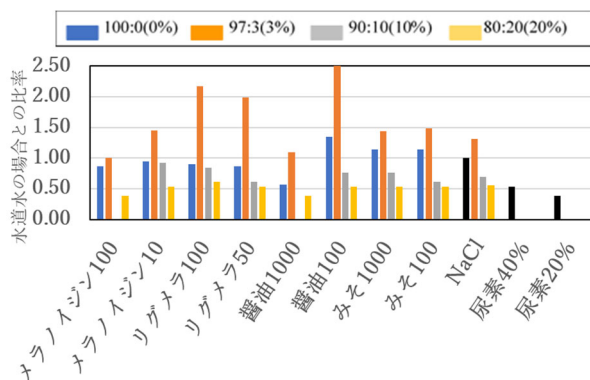


図-4 金属腐食試験結果 (NaCl 濃度別比較)

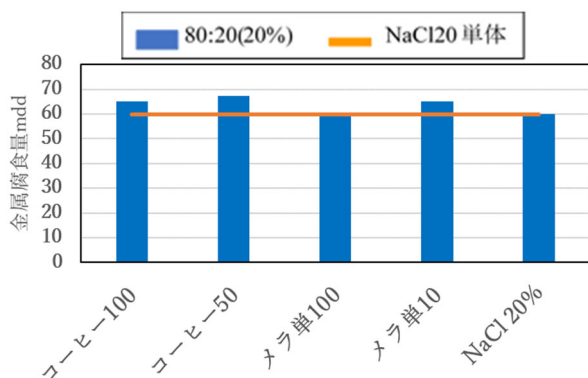


図-5 金属腐食試験結果 (不凍材料: NaCl = 80:20)

表-7 金属腐食試験結果の一例

メラノイジン単独 100 (上から NaCl 0,3,10,20%)	尿素 (上: 20%, 下: 40%)

ているのに、薬剤を加えたものは凍結が妨げられている。特に、 -10°C の場合においては 24 時間以降でも凍結しておらず、ほとんどが氷の膜が張る (評価値 1) 以上の高い凍結防止性状を示していることがわかる。ここでは示していないが、不凍材料単独の場合には、 -15°C ではほとんどが評価値 4、 -10°C ではほとんどが評価値 3 となった。このことや表-6 から、不凍材料と NaCl を組み合わせることで、凍結防止能力を高めることができることがわかる。

3.3 金属腐食試験

図-4 には各薬剤の塩分濃度別の試験結果を、図-5 に

表-8 水溶液の電気伝導率と溶存酸素量の測定結果

試験薬剤	電気伝導率 (mS/cm)	溶存酸素量 (mg/l)
水道水	0.22	8.11
NaCl 3%水溶液	47.6	7.66
メラノイジン	10 $\mu\text{g/ml}$	0.22
	100 $\mu\text{g/ml}$	8.52

は最も腐食量を抑制することができた割合である不凍材料: NaCl=80:20 の試験結果を示す。図-4 は塩分を含まない水道水の場合との比率で金属腐食量を示している。なお、図-4 の NaCl の黒棒は塩分を含まない水道水の場合を示し、尿素 40%と 20%の黒棒はその条件での腐食量の比率を示している。ここで、比較のために示した尿素と同等レベルに腐食量の比率が下がっている条件として不凍材料単独では醤油 1000、塩分濃度 10%ではリグメラ 50 やみそ 100 が挙げられる。不凍材料には塩分は含まれていないことから、このような結果になっていると考えられるが、一部の不凍材料においては水道水よりも腐食量が多くなっている。塩分濃度 20%では全体的に腐食量の低減が大きいこともわかる。また、塩分濃度 3%の条件が最も腐食量大きいことも明らかである。

図-5 より不凍材料: NaCl=80:20 の条件で最も優れた効果を示したのがメラ単 100 であることがわかる。表-7 は、金属腐食試験 4 サイクル終了後の状態の一例として、メラノイジン単独と尿素の結果を示したものであるが、今後は腐食生成物の種類等も含めた検討が必要であると考えられる。このように、金属腐食試験においても不凍材料を NaCl と組み合わせて用いることで、腐食量を低減することができることがわかった。しかし、塩分濃度 20%より 3%の方が腐食量大きいことから、図-5 の結果より今回の試験結果においても金属腐食抑制は十分でないことがわかる。これは NaCl 水溶液中での鉄の腐食速度が、飽和に至る中間的な濃度である塩分濃度 3% においてピークとなる¹⁾ことから裏付けられる。さらに、水溶液中の金属の腐食速度は、①溶存酸素濃度、②電導率 (電気伝導率)、③水分を含んでいるか、に依存する¹⁰⁾とも言われており、前述の不凍材料単独でも腐食が発生してしまうことの要因と考えられる。本試験では乾湿を繰り返し十分な酸素が供給される。そのため水溶液中と全く同じ結果にならない可能性が高いが、腐食を抑制できなかった要因として電解質が多く含まれており電導率が高いことなどが考えられる。

そこで、一部の条件において水溶液の電気伝導率と溶存酸素量を調べた結果を表-8 に示す。電気伝導率は防水導電率計で、溶存酸素量は防水溶存酸素計を使用し、所定の濃度の水溶液で測定したものである。表からわか

るように、電気伝導率に大きな差があるが、溶存酸素量にはあまり差がないことがわかる。このような点も金属腐食量に影響を及ぼしている恐れがあり、図-4 中でメラノイジンが関連しているメラノイジン 100 および 10 とリグメラ 100 および 50 単独での腐食量が水道水の場合より少ないことも関係があると考えられ、今後さらに詳細に調べていく必要があると考えている。

4. まとめ

本検討の結果として、得られた知見を以下にまとめて示す。

- (1) 凝固試験の結果から、メラノイジン系、醤油、味噌の不凍材料の場合に単独でも凝固開始温度を低減できることが明らかとなった。さらに、塩分と組み合わせることで、さらに凝固開始温度を低減できることがわかった。
- (2) 凍結試験の結果から、 -15°C の厳しい条件では塩分を 10%超加えないと完全凍結を妨げることができないことがわかった。一方、 -10°C の条件では塩分を 3%超加えることで十分に完全凍結を妨げることができるとわかった。特に、不凍材料と塩分を組み合わせることで、塩分単独の場合よりも凍結を遅延させる効果が高まることが明らかとなった。
- (3) 金属腐食試験の結果から、塩分単独の場合と同程度に腐食を抑制できる場合もあるが、尿素と比較すると抑制度は低いことが明らかとなった。また、凍結防止剤水溶液の電気伝導度や溶存酸素濃度も腐食に影響を及ぼすため、今後はそれらに注目した検討も必要になると考えている。

総合的に考えると、メラノイジン系の不凍材料を活用し、他の材料との組合せ等も考慮することで、塩分の量を低減でき、凍結を抑制できる凍結防止剤の開発が可能になることが期待できる方向性が示されたと考えている。

このことは、凍結防止剤中の塩分と RC 部材等の内部鋼材の腐食との関係が大いにあることから、コンクリート構造物の塩害対策とも大いに関係の深いことと考えている。今回は、塩害低減型凍結防止剤の開発のための基礎検討として本研究を行ったが、今後はコンクリート舗装を模擬したコンクリート版に凍結防止剤を散布した状態での凍結状況を試験室や実際の環境で確認することやコンクリート部材中の鋼材の腐食に与える影響などについての検討を展開していくことも考えている。

謝辞

本研究は、関西大学 2022 年度教育研究高度化促進費（代表：鶴田浩章、課題名：不凍材料や過冷却促進物質を活用した自然に優しい道路用凍結防止剤の創生）の助成を受けて実施したものである。また、実験に際しては関西大学卒論生の楠本琉晟君に多大な協力をいただきました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 環境庁大気保全局長：スパイクタイヤ粉じんの発生の防止に関する法律施行令及びスパイクタイヤ粉じんの発生の防止に関する法律施行規則の施行について、環大自 34 号，1991.3
- 2) 木村恵子，曾根真理，並河良治，桑原正明，角湯克典：凍結防止剤散布と沿道環境，国土技術政策総合研究所資料，No.412，p.10，2007.7
- 3) 宮本修司，小長井宣生：凍結防止剤 CMA の室内試験について，土木学会第 47 回年次学術講演会講演概要集，IV部門，IV - 165，1992.9
- 4) 材料研究室：なぜ、塩化物水溶液はコンクリートの凍害劣化を促進させるのか？，北海道開発土木研究所月報，No.582，pp.31-34，2001.11
- 5) 河原秀久：一不凍タンパク質に次ぐ新製品を開発ーエノキタケ由来不凍多糖の量産化に世界で初めて成功，関西大学プレスリリース，No.23，2014.10
- 6) 鶴田浩章，河原秀久：氷結晶の品質を制御する多糖によるコンクリートの耐凍害性改善に関する基礎検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.42，No.1，pp.707-712，2020.7
- 7) 受験化学 14.凝固点降下，<http://tabimikami.jugem.jp/?eid=24>（閲覧日：2025 年 1 月 9 日）
- 8) 酒井秀樹：凝固点降下の実験，化学と教育，57 巻 12 号，pp.560-651，2009.12
- 9) 宮本修司，高木秀貴，大沼秀次：凍結防止剤の金属腐食について，北海道開発局平成 5 年度技術研究発表会，pp.65-68，1994.2
- 10) 佐藤賢治，藤本明宏，切石 亮ら：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，第 753 号，pp.34-38，2016.2
- 11) 井上博之：海水・塩水・さびー塩分があると金属はどうしてさびやすいのか？，公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団 WEB そるえんす，No.4，pp.2-7，2013