

東アジアにおける酸性大気汚染の材料影響に関する研究

辻野喜夫¹、藁科宗博²、佐藤幸弘³、北瀬 勝⁴、畠山史郎⁵、前田泰昭⁶

1. はじめに

材料の腐食研究の意義は、第1は経済面であり、材料腐食による経済損失を軽減することにある。第2は資源及びエネルギーの保全の面である。材料や化石燃料などのストック資源は有限であり、その浪費は環境への負荷を大きくする。第3は文化財への影響の面であり、再生産の不可能な文化財を保存することにある。文化財の保存は今日の大量生産による工業製品の部品のように、壊れたら取り替え、さびたら塗り替えればよいというものではなく、慎重に対処されなければならない。

材料の暴露試験については、アメリカでは1980年に議会がNAPAP(The National Acid Precipitation Assessment Program)を創設し、酸性雨影響研究の一環として調査研究が行われた。¹⁾ヨーロッパでは、ノルウェーのNorwegian Institute for Researchが中心となって、14カ国39地点で大気汚染の文化財材料への影響調査を実施している。²⁾ISO/TC156/WG4では、世界13カ国49地点で鋼等の共同暴露試験を実施しているが、これには中国が参加しておらず、中国は材料腐食の空白地域となっている。³⁾

本研究では、東アジアの中国、韓国、および日本において材料暴露試験を実施し、地域環境特性、汚染物質環境特性、長期の時間特性を考慮した環境評価手法を確立する。

2. 調査方法

2. 1 調査地点

調査地点を図1に示す。中国、韓国、日本の日本海沿岸地域、太平洋側の地域に展開する調査地点に材料を設置した。中国では華北の北京、太原、東北の瀋陽、長江流域の上海、武漢、重慶、南部の香港を選定した。このうち、重慶、太原は中国の重汚染地域にある。北京、上海、武漢は中国の都市型汚染地域に属する。中国の大気汚染は石炭の燃焼に伴う硫黄酸化物と粉塵が中心である。韓国では、黄海側に大田、日本海側に大邱を選定した。

一方、日本では、日本海沿岸地域に福岡、石川、富山を選定し、太平洋側の関西に大阪、京都、奈良、中部に名古屋、関東に東京、茨城、千葉を選定した。寒

冷地として札幌を選定した。調査地点の分類、調査期間を図1の脚注に示す。

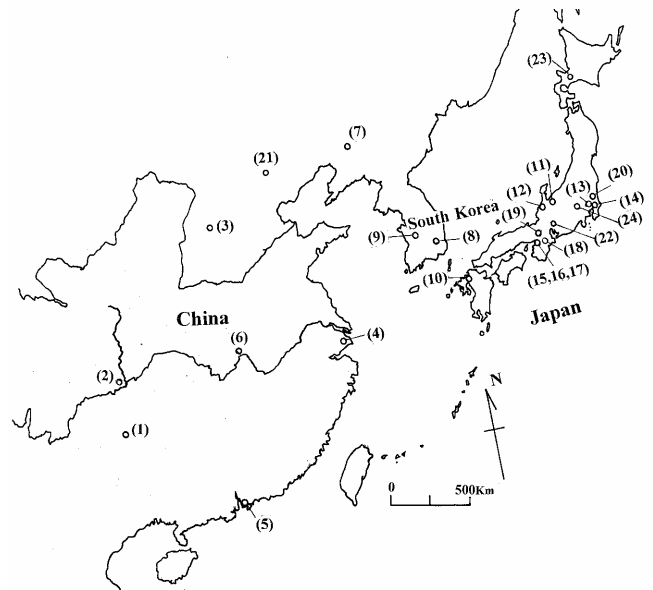


図1 調査地点

The heavily polluted sites in China: (1) Guiyang(1994-1997), (2) Chongqing(1993-2004), (3) Taiyuan(1994-2001); the urban sites in China: (4) Shanghai(1993-2004), (5) Hong Kong(1996-2004), (6) Wuhan(1996-2001), (21) Beijing(1993-2003); the South Korea sites: (8) Taegu(1993-2003), (9) Taejon(1995-2004); the Japan Sea coastal sites: (10) Fukuoka(1995-2002), (11) Toyama(1995-2004), (12) Ishikawa(1993-1999); the industrial sites in Japan: (13) Tokyo(1993-1999), (14) Chiba(1993-1999), (15) Osaka (Konohana)(1994-1999), (22) Nagoya(1997-2002); the urban sites in Japan: (16) Osaka (Sakai)(1993-1995), (17) Osaka (Higashinari)(1993-2004); the suburban sites in Japan: (18) Nara(1993-2000), (19) Kyoto(1993-2001), (20) Ibaragi(1994-1999); the sites in cold regions: (7) Shenyang(1995-2000), (23) Sapporo(1996-2002); the blank site: (24) Ichinose(1995-1999).

2. 2 試料

2. 2. 1 試料の調製

試料には、表1に示す銅、炭素鋼を調製した。

本調査研究では、文化財の腐食劣化を評価するため、

¹大阪府環境情報センター環境科学室調査課

²大阪市立環境科学研究所

³八尾市中小企業サポートセンター(元大阪府立産業技術総合研究所)

⁴名古屋市立環境科学研究所

⁵(独)国立環境研究所

⁶大阪府立大学 特認教授(JICAベトナム事務所)

実際に使用された材質に近いものを用い、試料を調製した。金属の前処理は、アセトン溶液中で超音波洗浄した。暴露開始前に暴露を0.1mg以下まで秤量し、初期重量とした。

表1 暴露材料

	規格	寸法	研磨
銅	JIS C1220P-1/2 2×30×40mm Cu>99.9%	0.4×30×40mm 6.5mmφ穴1個	#400
炭素鋼	JIS-G-3141 SPPC	1.2×30×40mm 6.5mmφ穴1個	#400

2.2.2 暴露方法

大気に曝される文化財は、屋外に設置されているものと、屋内で保存されているものがあるため、雨にも曝された屋外暴露と、雨を遮断した屋内暴露との2種類の暴露方法を採用した。

屋外暴露試験では、ISOの屋外暴露方法^{4,5)}により、暴露台を南面45°に設置し、絶縁用ポリカーボネイトのボルト、ナットを用い、固定穴が下方向に、且つ、試料片の底辺が地表面と水平になるように固定した。

屋内暴露試験では、百葉箱等の中にポリエチレン細紐により試料を懸垂した。

2.2.3 腐食生成物

カラー写真により暴露回収後の試料を撮影した。

2.2.4 腐食生成物の除去処理

銅類では、腐食生成物を80°Cの10%チオグリコール酸アンモニウム水溶液に10数分間浸して除去し、蒸留水で水洗後、アセトンで脱水、低温風乾燥し、化学天秤で秤量した。

炭素鋼では、沸騰した10%クエン酸第二アンモニウム水溶液中に繰り返し浸し、残りのさびをブラシで除去した。除去後、蒸留水で洗い、アセトンで脱水、低温風乾燥して秤量した。

腐食増量とは、材料の母材が大気中の酸素、水分、大気汚染物質と反応し、表面に生成された腐食生成物の増加重量のことであり、腐食減量とは、腐食生成物により侵食された母材の減少重量のことであり、侵食度とは、母材の侵食部分の平均厚みのことであり、下記の式によって定められる。⁶⁾

$$W_{\text{loss}} = 10 \times (W_{\text{int}} - W_{\text{exp}}) / (S_a \times S_g)$$

ここで、 W_{loss} : 侵食度(μm)、 W_{int} : 初期重量(mg)、 W_{exp} : 暴露除錆後重量(mg)、 S_a : 暴露材料の表面積(cm^2)、 S_g : 暴露材料の比重(g/cm^3)

2.3 環境要因

材料の腐食や劣化に影響を及ぼす環境要因には、気象要素と大気汚染物質があり、大気汚染物質には乾性降下物と湿性降下物とがある。

(1) 気象要素

気象要素には、気温、湿度、ぬれ時間(Time of

Wetness)、風向、風速がある。ぬれ時間は金属腐食における重要な環境要因の一つであり、湿度80%以上、且つ、気温0°C以上のときの時間数を示す⁷⁾。

(2) 大気汚染物質

a. 乾性降下物には、ガス状物質と粒子状物質とがある。ガス状物質では、 SO_2 、 NO_2 、オキシダント(O_x)を測定し、粒子状物質では、浮遊粒子状物質(SPM)、海塩粒子を測定した。

乾性降下物については、各環境・公害研究所の常時監視データを使用した。また、海外の常時監視データが不十分な地域では、1カ月暴露用パッシブサンプラー⁷⁾を用い、 SO_2 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 ガスを測定した。

中国、韓国では、SPMの代わりに総浮遊微粒子(TSP)を測定した。

海塩粒子は乾式ガーゼ法⁸⁾より捕集し、ClイオンおよびNaイオン量の測定はイオンクロマトグラフ法によった。

b. 湿性降下物とは、酸性雨や酸性霧、酸性雪の総称のことである。採取方法は、日本ではろ過式採取法によった。採取装置(捕集ポート直径:20cm)を用い、毎月曜日に採取する1週間降雨を基本とした。なお、冬期においては、多降雪地域ではヒーター付き採取装置を用いた。

分析項目は降水量、pH、導電率(以下、E.C.と略)、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の測定を行った。

分析方法は、原則的に環境庁酸性雨等調査マニュアル⁹⁾に基づいて行った。pHはpH計、E.C.はE.C.計、陰イオンおよび陽イオン成分はイオンクロマトグラフ法で行った。また、分析の精度管理は分析結果のイオンバランスおよび導電率の測定値と、測定イオン成分からの計算値との比を用いて行った。

2.4 重慶における電力鉄塔からの亜鉛溶出量と経済損失

屋外における溶融亜鉛メッキの腐食速度については、JISH8641の溶融亜鉛メッキの解説で引用されている(社)日本溶融亜鉛鍍金協会の長期曝露のデータを用いた。¹⁰⁾のデータは、硫酸化物濃度と対比して溶出速度が記載されており、調査期間中の重慶の亜硫酸ガス濃度から重慶における亜鉛の溶出速度を推定した。中国の送電鉄塔の構造がわが国と同様の四角鉄塔であることから、送電用鉄塔設計仕様書((社)日本鉄塔協会編)¹¹⁾付図から高さ25mの鉄塔1基当たりの山形鋼の表面積を求め、この表面積と亜鉛の溶出速度から、鉄塔1基から溶出する亜鉛の量を推定した。重慶市電力公司から入手した送電用鉄塔の数から電力公司¹²⁾轄するすべての鉄塔から溶出する亜鉛の総量を推定した。この総量と市場における亜鉛価格から損失額を求め、それを経済損失とした。なお、メッキ処理や工事費等の費用は勘案していない。

3. 結果および考察

3.1 重慶の環境因子の経年変化

中国の大気汚染地域の重慶における 1994 年以降の二酸化硫黄(SO₂)、二酸化窒素(NO₂)、オキシダント(Ox)、1993 年以降の湿性降下物中の pH、電気伝導度(E. C.)、硫酸イオン(SO₄²⁻)、硝酸イオン(NO₃⁻)、塩素イオン(Cl⁻)、アンモニウムイオン(NH₃⁺)およびカルシウムイオン(Ca²⁺)の経年変化を図 2~4 に示す。重慶市内では、図 2 に示すように、1997 年以降、石炭から天然ガスへの燃料転換が進み、SO₂ 濃度は年々減少してきた。一方、湿性降下物では、図 3~4 に示すように、E. C.、SO₄²⁻ は 1997 年以降は目立った変化がなく、重慶市周辺の中国南西部では、SO₂ の排出量は 1997 年以降も変化していないと考えられる。

3. 2 環境因子と腐食速度

暴露材料の腐食の状態(写真)を図 5~10 に示す。雨に曝された屋外暴露および雨を遮断した屋内暴露の腐食速度を図 11、12 に示す。屋外暴露では、炭素鋼および銅とも重慶が最も大きな腐食速度を示した。しかし、屋内暴露では、香港が最も大きかった。北京、上海、香港および韓国の大田、大邱では、屋外、屋内暴露とも 1997 年以降、腐食速度は減少傾向にあった。一方、日本海沿岸の富山では、SO₂ 濃度には変化がなかったが、降水中の SO₄²⁻ は増加傾向にあり、腐食速度も増加した。大阪、名古屋、札幌、福岡では、SO₂ 濃度、降水中の SO₄²⁻ ともに変化はなく、腐食速度にも変化はなかった。中国の鞍山では、SO₂ 濃度は冬期に 100ppb を超えるが、同時期の瀋陽の 160ppb よりは低い。一方、降水中の SO₄²⁻ は高濃度(1,400~1,600 μmol/L)で、同時期の瀋陽と同じレベルにあった。

重慶での炭素鋼および銅の腐食速度の経年変化を図 13、14 に示す。重慶では、1998 年以降、屋外暴露の炭素鋼および銅の腐食速度は減少する傾向にあったが 2001 年には増加に転じた。一方、屋内暴露では、銅の腐食速度は SO₂ 濃度の低下とともに減少した。炭素鋼については、腐食速度の減少は認められず、他の環境因子の影響が大きいと考えられる。重慶市内では、1997 年以降、燃料を天然ガスへ転換し、汚染源の工場を市外に移動させることによって、市内の大気中の SO₂ 濃度は減少したが、一方、中国南西部全体では、依然として、燃料の主役は石炭であり、降水中の SO₄²⁻ には変化がなく、SO₂ の排出量は変化していないことが分かった。

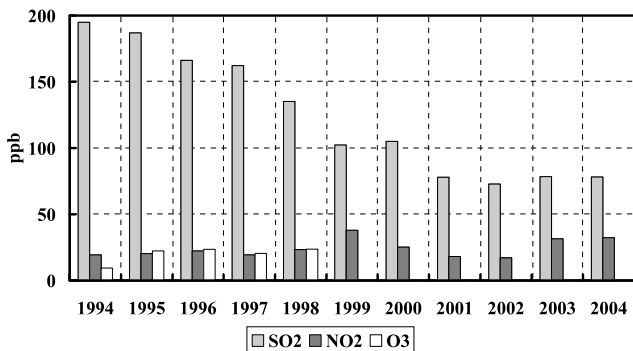


図 2. SO₂、NO₂、Ox の 1994 年以降の経年変化

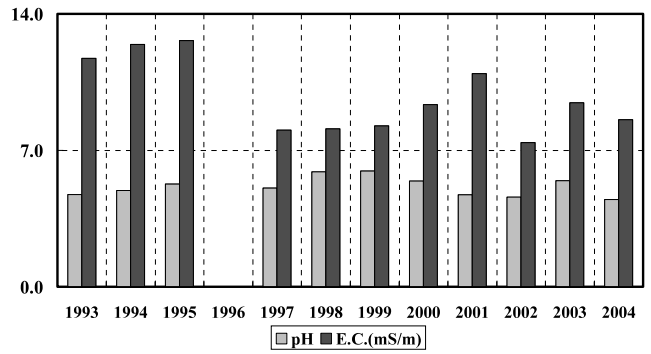


図 3. 降水中の pH、E. C. の 1993 年以降の経年変化

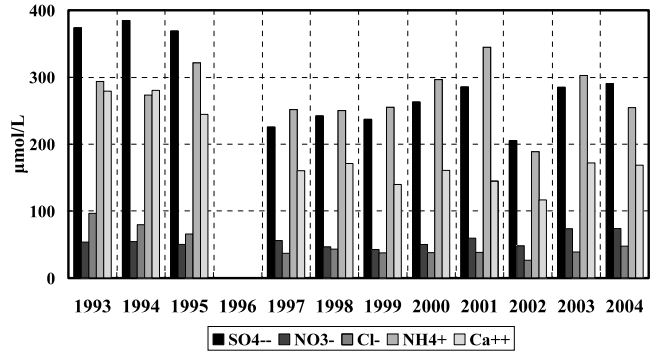


図 4. 降水中の SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₃⁺、Ca²⁺ の 1993 年以降の経年変化

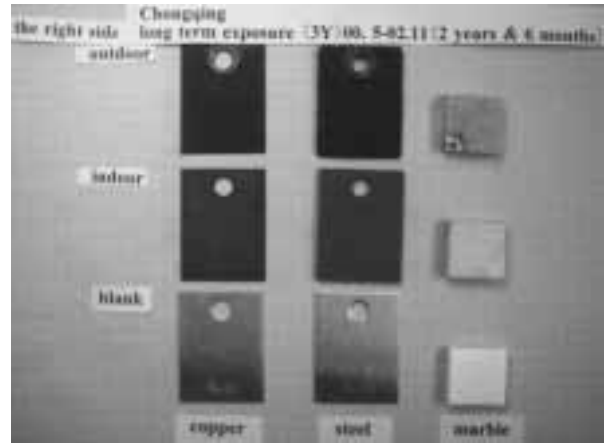


図 5. 重慶での暴露材料 (2000. 5-2002. 11)

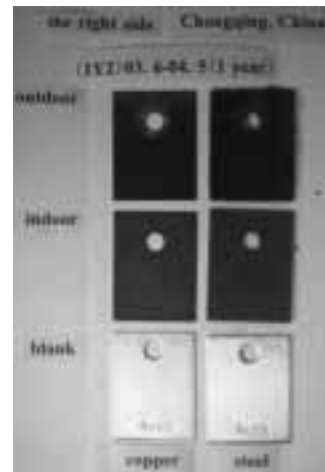


図 6. 重慶での暴露材料 (2003. 6-2004. 5)

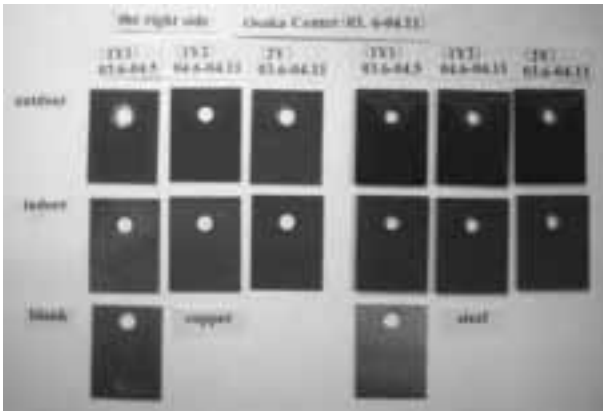


図7. 大阪での暴露材料 (2003.6-2004.11)

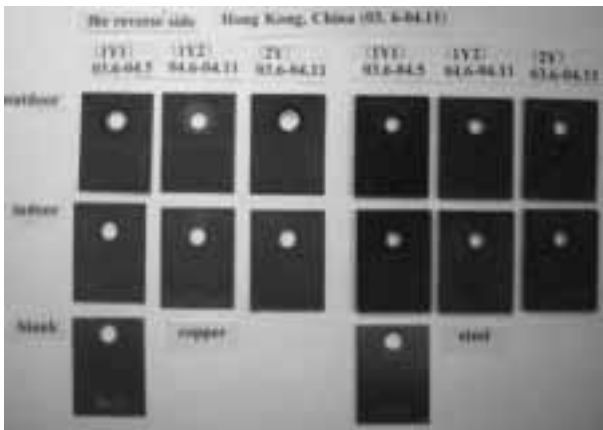


図8. 香港での暴露材料 (2003.6-2004.11)

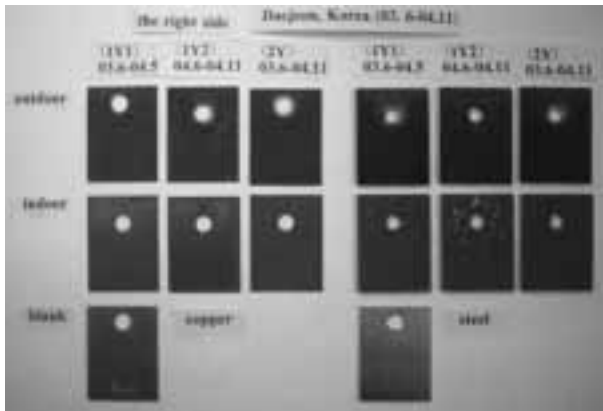


図9. 韓国・大田での暴露材料 (2003.6-2004.11)

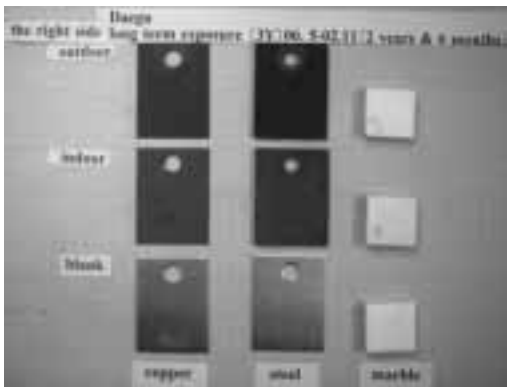


図10. 韓国・大邱での暴露材料 (2000.5-2002.11)

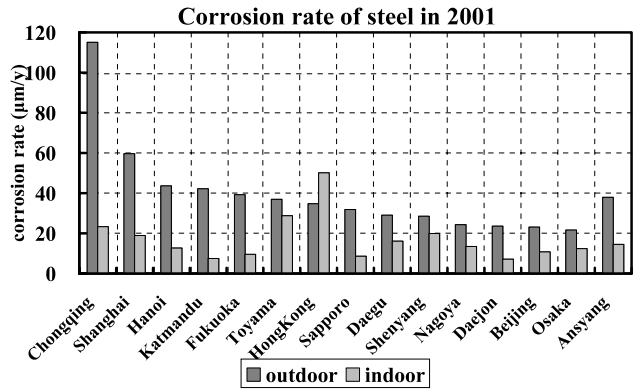


図11. 炭素鋼の腐食速度 (2001.6-2002.5) (in 鞍山(2002.6-2003.5))

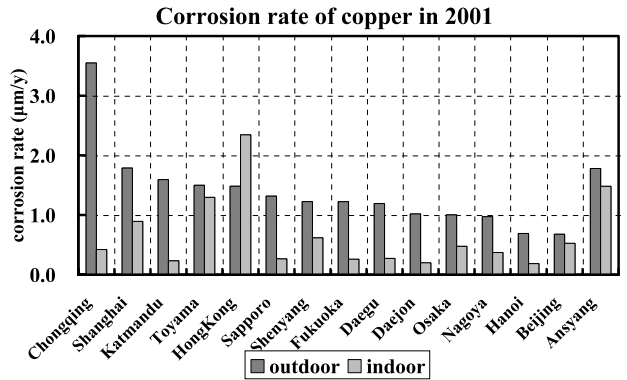


図12. 銅の腐食速度 (2001.6-2002.5) (in 鞍山(2002.6-2003.5))

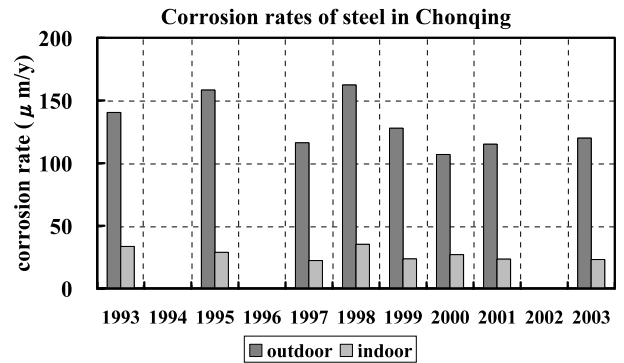


図13. 重慶での炭素鋼の腐食速度の経年変化 (1993-2003)

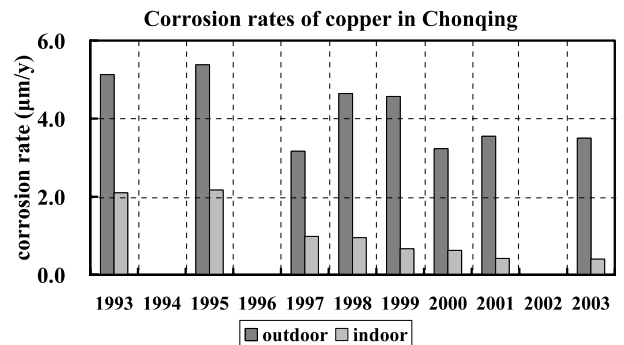


図14. 重慶での銅の腐食速度の経年変化 (1993-2003)

3. 3 銅の腐食生成物（3 ヶ月短期屋内暴露：2000. 6-2002. 12）

銅の屋内暴露において、侵食度が大きかったのは重慶以外の中国 3 地点と香港、富山であり、とくに瀋陽と香港では $0.4 \mu\text{m}$ 以上と大きかった。京都、カトマンズ、福岡ではいずれも $0.1 \mu\text{m}$ 以下と小さかった。

腐食物中成分については、Cl⁻は瀋陽、香港、富山、上海、大阪で $1\text{mg}/\text{dm}^2$ 以上と多く、京都、カトマンズ、福岡では $0.2 \text{mg}/\text{dm}^2$ 以下と少なかった。NO₃⁻は瀋陽、香港、名古屋で $1 \text{mg}/\text{dm}^2$ 以上と多く、カトマンズとハノイでは $0.2 \text{mg}/\text{dm}^2$ 以下と少なかった。SO₄²⁻は中国の全地点と香港、富山で $1 \text{mg}/\text{dm}^2$ 以上と多く、とくに瀋陽では $5.47 \text{mg}/\text{dm}^2$ と非常に多かった。京都、大田では $0.2 \text{mg}/\text{dm}^2$ 以下と少なかった。

Na は Cl⁻の多かった香港、富山、上海で比較的多かったのに対し、Cl⁻の少なかった京都、カトマンズ、福岡では Na も非常に少なかった。Ca は重慶以外の中国 3 地点で非常に多く、札幌、京都、福岡では $0.01 \text{mg}/\text{dm}^2$ 以下と少なかった。

季節変化としては、日本、韓国で侵食度、NO₃⁻、Cl⁻が夏期に大きく、冬期に小さくなる変化を示す地点が多かった。また大田とカトマンズでは Ca が春期に大きく、富山で Na が秋期から冬期に大きくなる傾向があった。

表 2. 銅の屋内 3 ヶ月暴露 (2000. 6-2002. 12) による腐食量および腐食物成分量の測定結果

地点	N	増量	侵食度	Cl	NO ₃	SO ₄	Na	K	Ca	Mg
		mg/dm ²	Mm							
Shanghai	8	17.0	0.24	1.05	0.49	2.62	0.14	0.048	0.37	0.042
Chongqing	8	5.0	0.10	0.41	0.21	1.14	0.018	0.019	0.054	0.005
Beijing	10	14.5	0.23	0.74	0.80	3.05	0.069	0.052	0.42	0.062
Shenyang	6	26.8	0.42	1.31	1.27	5.47	0.091	0.082	0.67	0.10
Daegu	9	3.4	0.11	0.25	0.33	0.41	0.028	0.030	0.017	0.003
Daejon	10	1.9	0.068	0.24	0.43	0.19	0.016	0.012	0.034	0.003
HongKong	10	14.6	0.43	1.13	1.22	2.21	0.25	0.058	0.15	0.029
Osaka	10	6.1	0.14	1.04	0.91	0.53	0.070	0.014	0.089	0.012
Hanoi	8	4.8	0.091	0.30	0.18	0.66	0.058	0.045	0.046	0.005
Katmandu	10	3.2	0.053	0.16	0.16	0.35	0.009	0.011	0.043	0.004
Kyoto	4	1.3	0.045	0.13	0.24	0.12	0.004	ND	0.006	0.001
Fukuoka	10	1.9	0.070	0.17	0.23	0.30	0.007	0.001	0.008	0.001
Toyama	10	10.1	0.29	1.07	0.93	1.67	0.15	0.026	0.029	0.021
Sapporo	10	2.5	0.12	0.25	0.21	0.89	0.016	ND	0.004	0.002
Nagoya	10	4.9	0.13	0.64	1.02	0.53	0.015	0.002	0.010	0.002

3. 4 溶融亜鉛めっきからの亜鉛溶出速度

①重慶市における溶融亜鉛めっきの溶出速度の推定
1997 年度における重慶市の硫酸化物の平均濃度 0.160ppm から、重慶市における亜鉛の溶出速度が $130 \text{g}/\text{m}^2/\text{年}$ であると推定した。¹⁰⁾

②送電鉄塔 1 基あたりの溶出亜鉛量の推定
(社) 日本鉄塔協会の送電用鉄塔設計仕様書の付図¹¹⁾によると、66KV および 77KV の送電鉄塔の高さは 25m、すべて山形鋼を用い、その総重量は 1 基あたり 77.7 トンである。また、山形鋼の厚みは 4~9 mm、平均厚みは 6 mm であった。

平均厚みから使用した山形鋼の表面積は

山形鋼の体積： $77.7 \text{トン}/7.9$ (鉄の密度) = 10m^3

山形鋼の表面積： $10\text{m}^3/0.006\text{m} = 1667\text{m}^2$

重慶において同基準で高さ 25m の 66KV~77KV 用の溶融亜鉛めっき鉄塔 1 基を建設するとして、この鉄塔から溶出する亜鉛の溶出量は

$1667\text{m}^2 \times 130\text{g}/\text{m}^2/\text{年} = 217 \text{kg}/\text{年}$ となる。



図 15. 重慶の電力鉄塔

強風や地震の頻度の少ない重慶における高さ約 50 m の鉄塔の重量を 300 トン、使用する山形鋼の平均厚みを 10 mm と推定すると、50 米鉄塔 1 基あたりの亜鉛の溶出量は

山形鋼の体積： $300 \text{トン}/7.9$ (鉄の密度) = 37.97m^3

山形鋼の表面積： $37.97\text{m}^3/0.01\text{m} = 3797\text{m}^2$

$3797\text{m}^2 \times 130 \text{g}/\text{m}^2/\text{年} \div 494 \text{kg}/\text{m}^2/\text{年}$

③重慶市電力公司管轄の全送電鉄塔から亜鉛の溶出量の推定

重慶市電力公司より得た資料¹²⁻¹⁴⁾は表 3 のとおりである。

表 3. 重慶市の送電鉄塔の塔数

送電電圧	塔数 (基)
500KV	6
220KV	70
110KV	224
35KV	160
合計	460

現地の鉄塔調査から判断して、35KV の 160 基はすべて高さ 25m の鉄塔と想定した。さらに、110KV 以上と思われる鉄塔の高さはおよそ 50m に達していた。したがって重慶市電力公司が所管する鉄塔数を次のように分類した。

25 米鉄塔：160 基

50 米鉄塔 (110KV 以上)：300 基

3. 5 亜鉛の溶出による損失額

25 米鉄塔

217kg X 150 円/kg X160 基=520.8 万円
50 米鉄塔

494kg X 150 円/kg X300 基=2,223 万円

総計 約2,744 万円/年

注) 150 円/kg は亜鉛の卸値価格である。

4. 引用文献

- 1) E. S. Rubin, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**, 914-921 (1991).
- 2) S. E. Haagenrud, *Water, Air and Soil Pollution*, **85**, 2667-2672 (1995).
- 3) 外川靖都, 防錆管理, **37**, 55-66 (1993).
- 4) JIS Z 2381-1986 屋外暴露試験方法通則 (1986).
- 5) ISO 9226, pp. 14 (1992).
- 6) 大気汚染による金属材料の腐食測定法指針, 環境庁大気保全局大気規制課, 昭和 63 年 6 月.
- 7) 藁科宗博, 環境技術, **25**(11), 10-16 (1996).
- 8) 日本薬学会衛生試験法注解, 金原出版, 1253 (1990).
- 9) 酸性雨等調査マニュアル, 環境庁大気保全局大気規制課, 昭和 63 年.
- 10) 日本工業規格、JISH8641 溶融亜鉛めっき(1999).
- 11) 送電用鉄塔設計仕様 社団法人日本鉄塔協会編 (平成 14 年 9 月).
- 12) 電力生産資料、重慶市電力公司編(2003).
- 13) 架空送電線の管理規範 (試行)、国家電力公司編 (2003).
- 14) 電力施設保護条例および実施細則、中国電力出版社(2004.1).