

森林地域における強い腐食現象の出現と その誘発要因について

福岡県保健環境研究所 下原孝章

1. はじめに

乾性沈着の調査は、年間降下総量としての評価と局所的な沈着影響の評価及びその沈着メカニズムの推定に大別できる。この内、乾性降下総量を評価する方法としては例えば、1ヶ月単位で湿性降下物と乾性降下物を自動的にデポジットゲージ等に分別捕集する方法が実施されている¹⁾。この方法は、長期間の捕集法であるため沈着成分の揮発や変質といった要因により乾性沈着量を正確に把握できないこと、代理表面が自然環境下の平均的な物性を代表していないこと等の問題点が指摘されている²⁾。しかし、今後、捕集期間を短縮し、最適な捕集材を選択することにより捕集時の沈着成分の揮発や変質を抑えることができれば、真の乾性降下総量に近い評価が可能と考えられる。また、乾性成分の沈着量は風速、湿度等の気象要因により大きく変動するが、最終的には何れも地表へ降下する現象であることから、フィルター吸引により大気中の乾性成分を直接、捕集し、簡易に乾性成分の降下総量を評価する方法も検討されている。

一方、酸性ガスや酸性粒子といった酸性降下物は、微量の酸性度の高い成分として地表に降下し、建造物あるいは樹木表面に捕捉され直接的な影響を及ぼす可能性がある。しかし、これら現象は短期的であること、沈着後、他成分との反応により変質しやすいこと

等から、上述の長期的な総量評価法あるいはフィルター捕集法による評価では確認し難い。他方、本調査に用いたような薄膜を極めて短期間曝露し、薄膜上に自然沈着した乾性成分を電子顕微鏡下で直接、観察する方法では、沈着成分間の反応や変質が少なく個々の沈着成分の化学組成や酸性度を詳細に評価することができる。この薄膜による評価も代理表面上の沈着評価であるため、真の沈着現象を評価することはできないが、局所的な汚染物質の沈着評価、例えば山間部と平野部といった地点間の沈着現象を比較あるいは沈着現象を日変化で評価するといった、同一素材を用いた相対評価により乾性沈着現象を詳細に把握することができる。この内、金属薄膜の腐食は必ずしも乾性成分の沈着量を意味しておらず、腐食はあくまでも沈着現象があったことを示す1つの指標でしかない。しかし、金属薄膜と同時に曝露した試薬薄膜やpHシートによる評価から、沈着粒子の化学組成や酸性度、沈着スポット数の観察が可能であり、沈着現象に関する詳細な知見を得ることができる。

本調査では山間部における大気汚染物質の沈着影響を評価する目的で、平野部及び山間部に金属板や金属薄膜及び各試薬薄膜、pHシートを曝露し、長期的及び短期的な腐食評価を実施した。また、フィルターサンプリング及び二酸化鉛法により大気汚染物質濃度を評価した。これらの結果をもとに平野部、山

頂への大気汚染物質の沈着影響を総合的に評価した。

2. 実験方法

2. 1 調査地点及び調査期間

平野部及び森林地域の調査地点を図1に示した。森林地域の調査は三郡山(図中の"1")で実施した。三郡山の南西約2kmにある宝満山(標高約850m, 図中の"2")ではその尾根から山頂付近にかけて所々にモミの立ち枯れが認められている。平野部の調査地点として

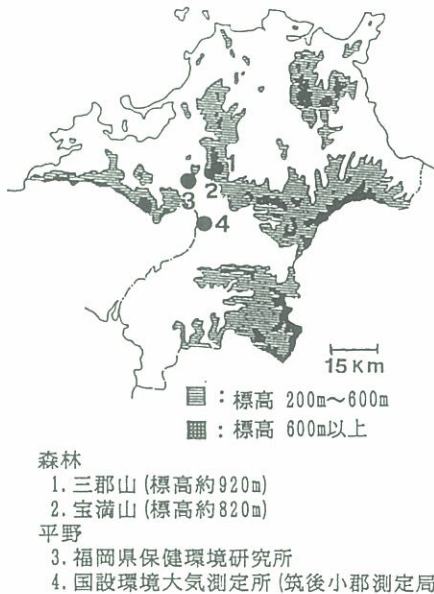


図1 福岡県の調査地点

は、当研究所屋上(図中の"3")及びその南南東約15kmに位置する国設小郡局(図中の"4")の屋上で実施した。1989年8月～1990年8月、国設小郡局の屋上及び三郡山頂の2地点で、銅、アルミニウム、炭素鋼の金属板を環境大気下に長期間曝露し、各金属板の腐食評価及び二酸化鉛による大気中のSO₂濃度の測定を実施した。また、1991年10月～11月には当研究所屋上及び三郡山頂の2地点で、フィルター捕集による大気汚染物質の評価及び薄

膜類を環境大気下に短期間毎に曝露し腐食の程度、沈着成分の化学組成等を評価した。さらに、同様の調査を1990年、1991年、1993年の各5月に実施し、大気汚染物質の濃度推移と沈着、腐食状況についての詳細な評価を行った。

2. 2 調査方法

2. 2. 1 金属板曝露による長期的な腐食評価

(1) 金属板の曝露調査法

寸法100×100mm、厚さ1.0mmの炭素鋼板(JIS G-3141)、銅板(JIS H-3100)、アルミニウム板(JIS-4000)を各3枚ずつ計9枚用いた。金属板は表面をアセトンで脱脂後、エチルアルコールで十分洗浄した。温風で速やかに乾燥、デシケーター内で放冷、精秤後、平野部(国設小郡局:図1中の"4")及び三郡山頂(図中の"1")の環境大気下に曝露した。金属板は表面に雨が留まらないように水平から45度の角度にアクリル製ビスで止め設置した。曝露後、3ヶ月、6ヶ月、12ヶ月後に、炭素鋼、銅板、アルミニウム板、各1枚を回収した。

(2) 金属板の後処理

曝露後の炭素鋼板は腐食生成物(浮錆)をナイフで除去した。炭素鋼板、銅板、アルミニウム板は各々、加熱した10%クエン酸アンモニウム水溶液に30分程度浸した後、水洗、エチルアルコール洗浄、アセトン洗浄した。その後、温風で速やかに乾燥し、デシケーター内で放冷後、精秤した。曝露前の重量(A)及び曝露後、錆を除去後の重量(B)から次式によ

り腐食率を求めた。

$$\text{腐食率 (\%)} = (A - B) / A \times 100$$

2. 2. 2 薄膜曝露による短期的な腐食評価及び沈着組成、酸性度の評価

(1) 薄膜サンプルの調製法

前報³⁾と同様の操作により薄膜類を調製した(図2参照)。ニトロセルロースフィルター(ミリポアフィルター, TYPE AA, 47mmφ)の四隅をセロテープによりガラス板(約50×50×4 mm)上に固定し, アセトン蒸気中に30分間放置することで, フィルターはガラス板に張り付き透明になる。同様の操作により, 計3枚のフィルターを作成した。1枚は以下に示したpHシートの調製に使用した。残り2枚のフィルターは風乾後, 各々, 真空蒸着装置内にセットし, 減圧下, 蒸着源のカーボンを加熱発光させ, フィルター上に膜厚300~400 Åのカーボンを蒸着した。作成したカーボンフィルター2枚の内, 1枚は以下に示す銅蒸着を施し, 残り1枚はカーボン薄膜の調製に用いた。

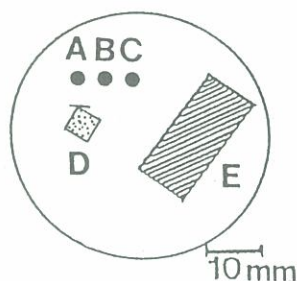


図2 薄膜サンプル

- A カーボン薄膜(曝露後, 塩化バリウム蒸着)
- B 銅薄膜; C ニトロン薄膜; D pHシート,
- E 銅ガラス板

精秤した純銅を真空蒸着装置内のタングステンバスケット内に入れ, 減圧下, このバスケットを加熱発光させることでカーボンフィルター上に約55 Åの銅を蒸着した(以後, 銅フィルターと略す)。一方, シャーレの中に約5mm厚の平らなポリウレタンスポンジを置き, アセトン溶剤で十分にスポンジを浸し, そのスポンジ上に透過型電子顕微鏡用グリッド(200メッシュ, 3mmφ)を並べた。

カーボン, 銅薄膜: 先ほどのカーボンフィルター及び銅フィルターから, 手術用メスにより各々, 約3×3 mmの切片を切り出し, ピンセットによりその切片をこれらグリッド上に速やかにかぶせ, 気密にしてアセトン蒸気中に1時間放置した。この処理によりニトロセルロースフィルターは溶け, グリッド上にカーボン薄膜(図2中の”A”)及びカーボン薄膜で支持された銅薄膜(図中の”B”)を調製した。作成したカーボン薄膜の一部に, 以下に示すニトロン蒸着を施した。

ニトロン薄膜: ニトロン(1, 4-diphenyl-endoa nilino-dihydrotriazole) 3mgを精秤し, 真空蒸着装置内に据え付けたタングステンバスケットに入れ, 減圧下, このバスケットを加熱発光させることにより, 真空蒸着装置内にセットしたカーボン薄膜上に約200 Åのニトロンを蒸着した(図中の”C”)。

pHシート: 沈着成分の酸性度評価のため, 今回, 新たにpHシートを調製した(図中の”D”)。上述のアセトン蒸気により

透明化処理したフィルター1枚をデシケーター内で一昼夜放置しフィルター内に残ったアセトン完全に除去した。その後、フィルター上にメチルイエロー溶液(エチルアルコール20mlにメチルイエロー100mgを溶かした溶液)を数滴滴下し、メチルイエロー溶液を含浸、乾燥後、水洗、乾燥させることにより黄色透明のフィルターを作成した。手術用メスにより約5×5mmの切片を切り出しpHシートとして用いた。曝露調査には同一ロットのpHシートを用いた。酸性水溶液の噴霧による室内実験ではpHシートが薄いためかpH3~4程度の水溶液の噴霧では肉眼では殆ど認められない程度の発色しか示さず僅かにオレンジ色を呈する程度であった。しかし、約pH2.5でやや赤みを帯び、pH2以下で強い赤色の発色が認められた。市販のpH試験紙では発色後、数分で退色するが、このpHシートでは発色に10分程度時間がかかるものの発色後も退色しにくく、約20日程安定であった。また、赤く発色したpHシートを希薄なアンモニアガス雰囲気内に曝露あるいは弱アルカリ水溶液を噴霧した場合、何れも黄色透明へ退色する可逆反応が確認できた。

銅ガラス板：ガラス板(約0.15×24×10mm)をクロム酸混液に1週間浸し、洗浄、乾燥後、真空蒸着装置によりガラス板上に純銅を蒸着し、膜厚約450Åの銅ガラス板(図中の"E")を調製した。

カーボン薄膜、銅薄膜、ニトロン薄膜、pHシート及び銅ガラス板を1セットとし、図2に示した丸型プラスチックケー

スに入れ使用した。

(2) 薄膜サンプルの曝露調査法

薄膜類は、環境下への直接曝露の場合、地面から約1mの高さに、雨滴が金属表面に留まらないように水平から45°傾けたアクリル板(0.2×30×20cm)の台を設置し、その上に上向きに固定し、環境大気に1日間、地面から約2mの高さに設置した二酸化鉛用シェルター((株)紀本電子工業製)内に曝露した。曝露後、新しい薄膜と交換した。また、7日間曝露の場合、曝露後の検体は蓋を締め密閉し、環境大気からシールドした後、室内に持ち帰り2~3日以内に前報³⁾⁴⁾と同様の操作により後処理を行なった。処理の概略を以下に示した。

(3) 金属薄膜の後処理

銅薄膜：曝露後の銅薄膜は室内で、25°C、100%湿度中で腐食を完全に進行させた後、透過型電子顕微鏡によりミクロ的な腐食評価を行なった。

銅ガラス板：銅ガラス板は環境下で曝露後、速やかに室内へ持ち帰り、吸光度計により腐食率(%)を測定した。腐食率の測定は、まず、透明なガラス板の透過光量を0%、未開封の銅ガラス板の透過光量を100%にセットし、環境大気下に曝露後の銅ガラス板の透過光量を測定した。その後、室内で25°C、100%湿度中に24時間放置し腐食を進行させた後、再度、透過光量を測定した。加湿処理前後の両透過光量(%)を腐食率として評価に用いた³⁾⁴⁾。加湿処理前後の腐食率を

比較することにより、例えば加湿処理によりさらに腐食が進んだ場合、乾いた濃度の高い成分として沈着していることが推定できる。

(4) 試葉薄膜の後処理

ニトロン薄膜：ニトロン薄膜は環境大気下に曝露後、室内で相対湿度75%中に2時間放置することにより、沈着した硝酸性粒子はニトロン薄膜と反応し、特徴的な析出パターンを生じる^{5) 6)}。

塩化バリウム薄膜：環境大気下に曝露後のカーボン薄膜は、室内に持ち帰り、真空蒸着装置内で上述のニトロン薄膜の調製と同様の操作によりカーボン薄膜上に膜厚約200 Åの塩化バリウムを蒸着した。この操作により、大気汚染物質が沈着したカーボン薄膜は、その上を塩化バリウム薄膜が覆う二層薄膜となる。その後、25°C、n-オクチルアルコール蒸気中に24時間放置することで、カーボン薄膜上に沈着した(NH₄)₂SO₄、NH₄HSO₄、H₂SO₄等の硫酸性粒子は、蒸着した塩化バリウム薄膜と反応し、薄膜上にBaSO₄の特徴的な析出を生じる^{3) 7) 8)}。NO₃⁻やCl⁻は塩化バリウム薄膜とは反応しない。

2. 2. 3 大気汚染物質濃度の測定

(1) 硫黄酸化物濃度の測定

二酸化鉛法により硫黄酸化物濃度を測定した。

(2) フィルター吸引法による大気汚染物質濃度の測定

Russel¹⁰⁾、村野ら¹⁰⁾の方法により、フロロポアろ紙、K₂CO₃含浸ろ紙、リン酸含浸ろ紙を採気口から順に連ねて装着した多段ホルダー及び、ポリアミドロ紙を装着したホルダーを用いて、各々、10～20 l/minの吸引速度で環境大気を1日毎に通気した。フロロポアろ紙では大気中のエアロゾルを捕集した。また、ポリアミドロ紙では大気中のエアロゾルとHNO₃ガスを捕集した。サンプリング後、フロロポアろ紙、リン酸含浸ろ紙、K₂CO₃含浸ろ紙は各々、イオン交換-蒸留水50mlに、また、ポリアミドロ紙はイオンクロマト用の溶離液50mlに浸し、各々、超音波抽出後、ポアサイズ0.45 μmのミリポアフィルターでろ過した。抽出液は何れもイオンクロマトグラフィーにより、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、F⁻を測定した。また、フロロポアろ紙及びリン酸含浸ろ紙の抽出液の一部でNH₄⁺を測定し、NH₄⁺、NH₃ガスの定量を行なった。また、フロロポアろ紙抽出液の残りについては、原子吸光分析あるいはイオンクロマトグラフィーによりCa²⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺の定量分析を行なった。

3. 結果

平野部及び山頂において、金属板曝露による長期的な腐食評価及び銅薄膜曝露による短期的な腐食評価を実施した。これら腐食評価と共に平野部及び山頂で大気汚染物質の濃度を測定した。

3. 1 長期的評価

3. 1. 1 平野部及び山頂の硫黄酸化物濃度

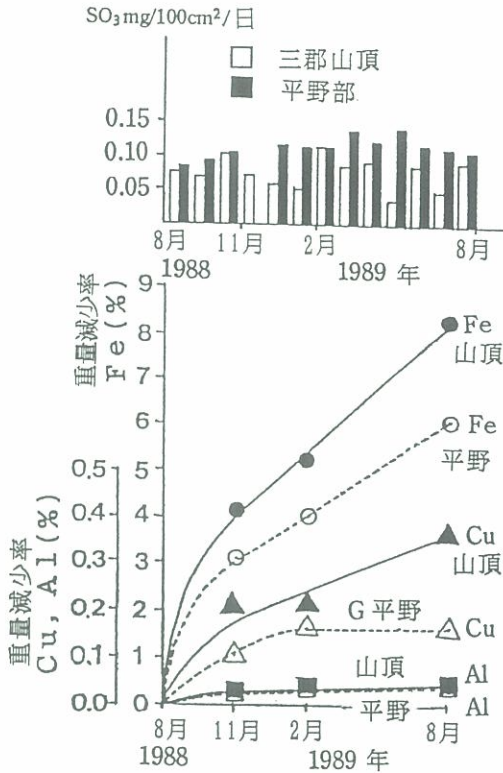


図3 三郡山頂及び国設小郡局屋上（平野部）において二酸化鉛法により測定した二酸化硫黄濃度（SO₃換算）及び金属板の腐食による重量減少率（%）

測定期間中の硫黄酸化物濃度（SO₃換算）を図3（上段）に棒グラフで示した。国設小郡局屋上（平野部）における硫黄酸化物濃度は通年0.08～0.14mg/100cm²/dayの範囲で変化した。一方、三郡山頂では0.03～0.12mg/100cm²/dayとやや低く、平野部の方が山頂より1.5～2倍高濃度であった。

3. 1. 2 金属板曝露による長期的な腐食評価

上述の硫黄酸化物の測定と同時に、炭素鋼板、銅板、アルミニウム板を環境下に曝露した。曝露後の3、6、12カ月後の腐食結果（重量減少率）を図3（下段）に示した。腐食は何

れの金属板でも山頂で強く、腐食は、炭素鋼 > 銅 > アルミニウムの順に強かった。

3. 2 短期的評価

3. 2. 1 平野部及び山頂の大気汚染物質濃度

金属板を用いた長期間曝露調査では、平野部より山頂で腐食が進んだことから、薄膜類を用いた短期間毎の曝露調査により、沈着による腐食現象、沈着した乾性成分の化学組成を詳細に評価した。1990、1991、1993年の各5月に、三郡山頂及び福岡県保健環境研究所屋上（平野部）に薄膜類を曝露すると共に、フィルター吸引により平野部及び山頂の大気汚染物質濃度を測定した。各成分の平均濃度を図4-（I）及び（II）に示した。1990年、1993年の調査期間は晴れた日が多い気象状況であったが、1991年は殆ど雨や曇りの気象状況であった。山頂、平野部共、何れの年も成分濃度はSO₄²⁻ > NO₃⁻、NH₄⁺の順に高かった。HNO₃ガス濃度は他成分と比較し何れの年も低かったが、その中でも晴れ間が広がった1990年5月の濃度は高かった。各成分の平野部/山頂比を図4-（III）に示した。平野部での各成分濃度はNH₃ガスを例外とし、山頂の1.5～2倍程高濃度であった。また、平野部のNO₃⁻、Na⁺濃度比はSO₄²⁻、NH₄⁺よりやや低く、山頂ではNO₃⁻、Na⁺よりSO₄²⁻、NH₄⁺の寄与がやや高かった。一方、山頂のNH₃ガス濃度は極めて低く、平野部の方が4～4.5倍高濃度であった。これらフィルター上の各成分の当量比（カチオン/アニオン）は調査期間の平均値として、1990年が平野部1.41、山頂1.25、1991年が平野部1.01、山頂1.06、1993年が平野部1.10、山頂1.12であった。1990年5月の調査期間では、Ca²⁺、K⁺濃度が顕著に高い日が2日間観察され、そのため全体の当量比が

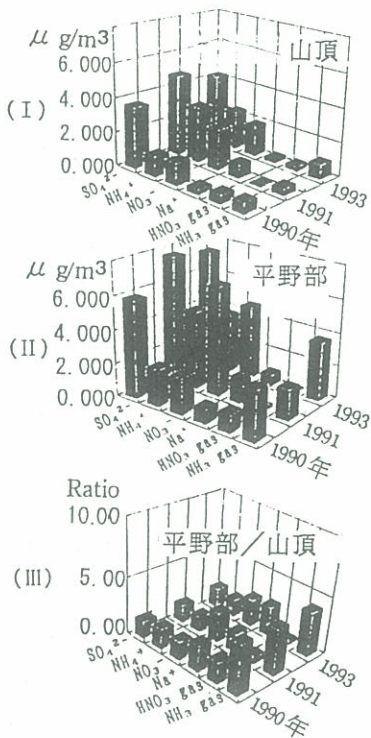


図4 三郡山頂及び福岡県保健環境研究所屋上(平野部)における大気汚染物質濃度(1990年,1991年,1993年の各5月の調査)
 (I): 三郡山頂, (II): 福岡県保健環境研究所屋上
 (III): 平野部/山頂での成分濃度比

カチオンよりも高い値を示している。これら2日間を除いた1991年の当量比は、平野部1.08、山頂1.04であった。何れの年もアニオン量が多い期間はなく、平野部、山頂における酸性成分の存在は確認できなかった。

1991年10～11月には、両地点の大気汚染物質濃度を約2ヵ月間調査した。山頂及び平野部における大気汚染物質濃度の推移を図5-(I)及び(II)に示した。山頂、平野部共に SO_4^{2-} 濃度が最も高く NO_3^- 濃度の2倍程度の高濃度で推移した。また、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 濃度は何れも平野部と比較しその半分程度と低く、上述の1990、1991、1993年の各5月の

調査と同様の結果であった。

3. 2. 2 薄膜曝露による短期的な腐食、酸性度の評価

この期間に同時に、薄膜類による曝露調査を実施した。薄膜類は降雨の影響を受けにくいシェルターの中に入れ、平野部及び三郡山頂に7日間毎に曝露した。室内で加湿処理した後の腐食率(%)を図5-(III)に示した。銅ガラス板による短期間の曝露調査でも、上述の金属板の曝露調査と同様、腐食は平野部より山頂で進む期間が多かった。しかし、腐食は常に山頂で強いわけではなく、山頂で腐食が強く進む期間、腐食が弱い期間と腐食の推移に変化が認められた。特に山頂に曝露した銅ガラス板(図中の“A”)では腐食が強く、沈着成分によりガラス板上の銅薄膜は完全に腐食、溶出し、ガラス板がむき出しになった。この時、同時に山頂に曝露したpHシートには

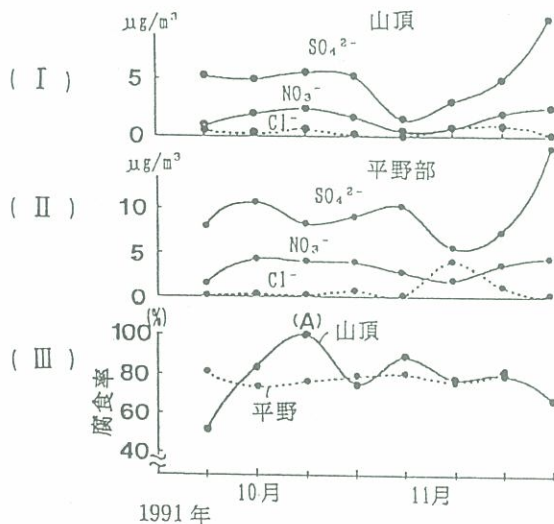


図5 三郡山頂(I)及び福岡県保健環境研究所屋上(平野部:(II))における大気汚染物質濃度と銅ガラス板の腐食率(%) (1991年10月～11月の調査)

強い酸性を示す赤い発色が認められた。一方、平野部ではpHシートによる発色は認められなかった。それ以外の期間では、平野部、山頂共にpHシートの発色は殆ど認められなかった。

このような山頂における強い腐食現象、酸性化現象を詳細に評価するため、曝露期間を1日間に短縮し、山間部一帯で沈着現象を評価した。調査は1991年3月13-14日と18-19日の2回実施した(図6中の(A)及び(B))。3月13-14日は大陸からの高気圧がやや北に偏って張り出し、近くの弱い気圧の谷の影響で一時的な冬型気圧配置となった。また、18-19日は移動性高気圧の後面にあたり、快晴がしばらく続いた後の晴れから曇りの期間で

あった。これら期間に薄膜サンプルを平野部から山間部一帯にかけて曝露、翌日回収した。両調査期間の内、特に18-19日の調査(図中の(B))では、特に山間部に曝露したpHシートは曝露後、すぐに発色し始めたのに対し、平野部に曝露したpHシートでは殆ど発色が認められなかった。翌日の回収時には、平野部、山頂の何れのpHシートも赤く発色していたが、平野部より山頂付近及び山間部の風の強い地点に曝露したpHシートの発色の方が強かった。また、山頂付近であっても樹木が密に生い茂った林内に曝露したpHシートではまったく発色が認められなかった(図6の(B)中の"C")。

銅ガラス板の加湿処理前後の腐食率(%)を

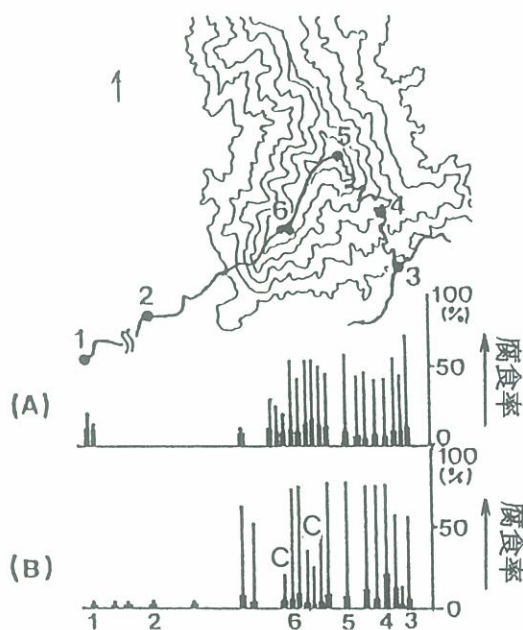


図6 山間部一帯に1日間曝露した銅ガラス板の腐食率(%)
(1991年3月の調査)

→室内で100%湿度中に24時間加湿処理後の腐食率
→曝露直後の腐食率

1:福岡県保健環境研究所屋上(標高約30m);2:標高約50m;3:標高約270m;4:標高約700m;5:標高約920m(三郡山頂);6:標高約820m(宝満山)

図6中の(A), (B)に棒グラフで示した。1日間曝露後、何れの地点の銅ガラス板共、殆ど腐食は認められなかった。しかし、室内に持ち帰り加湿処理を施すことにより、特に山麓から山頂(図中の調査地点"3"~"6")に曝露した銅ガラス板では強い腐食が観察された。一方、平野部に曝露した銅ガラス板(図中の調査地点"1", "2")では殆ど腐食しなかった。また、山頂付近であっても林内に曝露した銅ガラス板の腐食は弱かった(図中の"C")。

この期間に曝露した薄膜類について透過型電子顕微鏡により詳細に観察した。山裾から山頂に曝露した銅薄膜、ニトロン及びBaCl₂薄膜についての電子顕微鏡写真を図7に示した。山頂に曝露した銅薄膜上には、薄膜深部に達する0.5~1.5μmサイズの強い腐食スポットが観察された

(写真中の"1")。腐食スポットの形態は標高により異なり、標高が低くなるにつれ塩類の吸湿性によると推定される広がりのある弱い腐食スポットが観察された(写真中"2", "3")。

一方、ニトロン薄膜上には、麓から山頂にかけて何れも銅薄膜の腐食スポットと対応したサイズの NO_3^- 粒子の沈着が観察された(写真中の"4")。一方、塩化バリウム薄膜上には何れの地点でも SO_4^{2-} 粒子の沈着は極めて少なく、塩化バリウム薄膜曝露後の後処理により再析出した塩化バリウム粒子(写真中の"5")の中に SO_4^{2-} 粒子の沈着による BaSO_4 の析出が僅かに観察されるだけであった(写真中"6")。また、平野部(標高約25m)に曝露した銅ガラス板は殆ど腐食されなかったが、電子顕微鏡下の観察でも銅薄膜上への沈着、腐食スポ

ットは殆ど観察されず、ニトロン、塩化バリウム薄膜上への NO_3^- や SO_4^{2-} 粒子の沈着も殆ど観察されなかった。平野部、山頂共、大気中の NO_3^- 濃度は SO_4^{2-} より低いものの、多数の NO_3^- 粒子の沈着が観察され、沈着に伴い腐食が進む現象が観察された。また、腐食スポットは、標高が低くなるにつれ弱まり、広がりのある腐食スポットを形成したこと、山頂付近でのアンモニアガスは極めて低濃度であったことから、山頂付近では酸性度の高い硝酸性粒子として安定に存在する可能性が示唆された。また、標高が低くなるにつれ広がりのある弱い腐食スポットが観察されたことから、吸湿性のある塩類としての沈着現象が推定された。

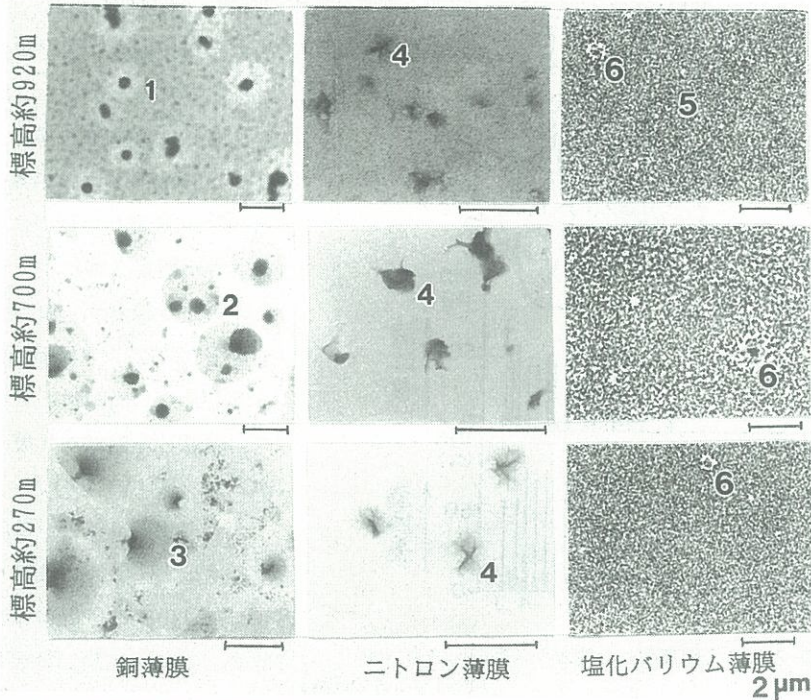


図7 三郡山頂から麓に曝露した薄膜類の透過型電子顕微鏡写真

写真中"1","2","3":腐食スポット;"4":硝酸性粒子とニトロン確薄膜との反応による水難溶性の生成物;"5":塩化バリウムの再析出;"6":硫酸性粒子と塩化バリウム薄膜との反応による硫酸バリウムの生成スポット

(曝露地点及び日時は図6-(B)中の"5","4","3"に対応)

4. 考察

4. 1 山頂における腐食現象と腐食因子

(1) 金属板曝露による長期的な腐食評価

従来から実施されている金属板の曝露調査では、SO₂ガスや硫酸塩、硝酸塩といった塩類の沈着は腐食を促進すること、それらの濃度が高いほど腐食は進みやすいことが指摘されている^{11) - 13)}。特に、気象要因としては気温が高く、降雨や大気湿度といった金属表面の濡れ時間が長いほど腐食が進むことが報告されている¹³⁾。松本ら¹²⁾は、金属腐食量を増加させる寄与が大きい因子の順は、気温 > SO₂ > Cl⁻ (酸性雨) > 降雨量 > H⁺ > Cl⁻ (大気汚染物質) であり、市街地域の方が田園地域よりも金属腐食量が大きいこと、その傾向は夏期に増加することを、堀川ら¹³⁾は、金属板の1年間曝露では、気温、湿度、海塩粒子、SO₂ガスに有為な相関があることを報告している。

今回曝露した炭素鋼、銅、アルミニウムの金属板は、平野部に曝露したそれより腐食は顕著に進んだ。しかし、大気中のSO₂ガス濃度は1年間を通して平野部より山頂が低濃度であった。また、1990年、1991年、1993年の各5月に、平野部、山頂で調査した大気汚染物質濃度の比較から、Na⁺は平野部で高く山頂での海塩成分の寄与が低かったことが分かる。硫酸塩、硝酸塩等の大気汚染物質濃度についても平野部より山頂の方が低濃度であった。気温は平野部の方が高く、湿度は山頂で高いことから、山頂ではこれら汚染物質の高濃度現象や気温、降雨以外の要因により腐食が進むことが考えられ

る。すなわち、山頂では湿度が高いことから、山頂に曝露した金属表面の濡れ時間が長いことが腐食を進める要因として残されている。

(2) 金属薄膜による短期的な腐食評価

曝露調査に用いた銅薄膜は、曝露期間が7日間あるいは1日間と極めて短く、更に、曝露後の銅薄膜は室内で速やかに加湿処理を施し、沈着成分による腐食を完全に進行させている。これにより、調査地点間の大気湿度によるぬれ時間の差異をある程度除くことができると考えられる。この銅ガラス板及び銅薄膜を平野部及び山頂に1日間毎に曝露し加湿処理を施した結果、金属板の曝露と同様、山頂での腐食は強かった。すなわち、山頂における強い腐食現象は、上述のSO₂ガスやその他塩類、気温及び大気湿度以外の要因により生じていることが理解できる。

4. 2 森林地域における乾性成分の浮遊と沈着及び腐食現象

金属板を用いた長期間の曝露調査及び銅薄膜を用いた7日間毎、1日間毎の曝露調査でも、平野部より山頂で腐食が進む傾向が認められた。薄膜類を用い、曝露期間を短縮することにより、特に、快晴期間のHNO₃ガスやNO₃⁻濃度が高い期間にNO₃⁻の沈着、強い腐食現象が出現することが分かった。このような森林一帯における腐食現象は、曝露直後ではほとんど観察されないものの、室内で加湿処理を施すことにより腐食が顕著に進んだことから、ある程度乾いた酸性度の強い硝酸成分(HNO₃ガスや硝酸酸性粒子)の沈着によることが考えられた。

4. 3 沈着成分の化学組成及び酸性度

上述の薄膜類を用いた短期間の曝露調査から、山頂で強い腐食現象が認められた期間にpHシートも赤く発色する現象が観察されている。このようなpHシートを発色させる現象は酸性粒子や酸性ガス（例えば HNO_3 ガス）の沈着によることが考えられた。また、山頂であっても、樹木が密生した林内に薄膜サンプルを曝露した場合、pHシートはまったく発色せず、腐食現象もかなり弱かったことから、これら酸性成分は樹木によりトラップされている現象が考えられた。

4. 4 森林地域に沈着する硝酸酸性成分の形態

硝酸酸性粒子の生成、森林への沈着モデルを図8に示した。ガス及び SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 等の汚染物質を含んだ地表付近の空気塊は風により森林の起伏に沿って中腹部から山頂へ移流し(A)、麓から山頂にかけて沈着する。この内、 NH_4NO_3 粒子は NH_3 ガスと HNO_3 ガスの平衡関係にあることから、山頂付近に沈

着した NH_4NO_3 粒子は NH_3 が希薄な湿度が低い状況下では NH_3 の離脱(B)及び極微小水滴、エアロゾル表面水への HNO_3 ガスの溶入(C)により、酸性度の高い硝酸粒子となることが考えられる。本調査では、山頂付近で、銅薄膜上に強い腐食スポットが観察され、ニトロン薄膜上に多数の NO_3^- 粒子の沈着が認められたこと、 NH_3 ガス濃度は山頂で極めて低濃度であったこと、pHシートも酸性の発色を示したこと等から、山頂付近に硝酸酸性成分が沈着し、安定に存在しやすい状況が窺えた。山頂付近で薄膜上に沈着する硝酸成分としては、 HNO_3 ガスと硝酸酸性粒子の両方が考えられる。 HNO_3 ガスが薄膜類に沈着した場合、銅薄膜上のスポット状の腐食や、ニトロン薄膜上の局所的な反応析出痕は生じず、何れも薄膜上に均一な腐食あるいは反応析出痕を形成する。他方、薄膜上に微小水滴が沈着し、水滴中に HNO_3 ガスが溶入し、硝酸酸性水滴を形成した場合、スポット状の腐食や局所的な反応析出痕を生じることも考えられるが、そのような大気の高湿度状況下では HNO_3 ガスは極めて低濃度となることから、本調査期間の山

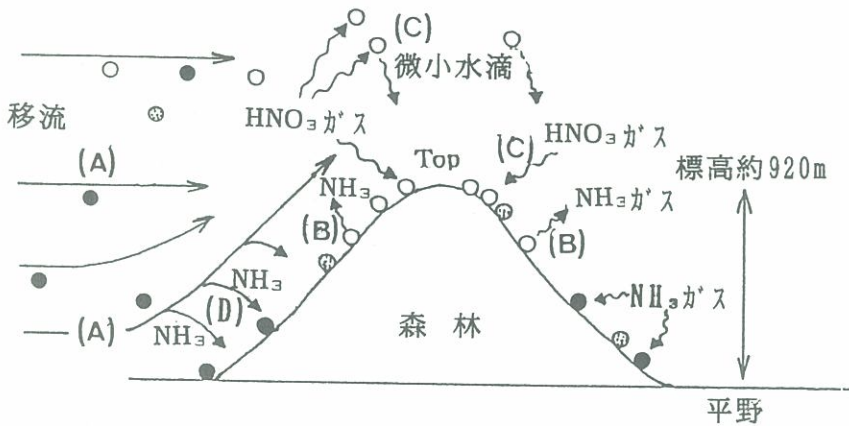


図8 森林地域における酸性粒子の生成、沈着及び中和機構

- ：酸性粒子（例えば硝酸酸性粒子）； ○：やや中和された粒子
- ：中和された粒子

頂付近では硝酸酸性粒子が沈着した可能性が考えられる。しかし、硝酸は揮発性が高いことから硝酸単一組成の粒子として自己凝縮し粒子化することは考えにくく、若干の塩類を含んだ吸湿性のある硝酸酸性粒子として沈着したことが推測される。一方、平野部に沈着した NO_3^- 粒子は、広がりのある弱い腐食スポットとして観察されたことから、極めて吸湿性の高い中性塩として銅薄膜上に沈着あるいは酸性粒子として沈着後、 NH_3 ガス等により中和されたことが推定される(D)。

NH_3 ガス濃度は山頂で極めて低濃度であったが、その原因として、 NH_3 の発生源は主に地上付近にあることから、平野部から上空へと標高が高くなるにつれ拡散し、何らかの化学種間の反応によりその濃度が低くなる現象が考えられる。しかし、 HNO_3 ガスと比較し NH_3 ガスの地上/山頂の濃度比が非常に異なる現象は、大気汚染物質の大気上層への拡散以外の現象を示唆しているように考えられる。

Hutchinson及びViets(1969)¹⁴⁾は窒素の同位体元素を用いることにより、 NH_3 の植物表面への吸着と、植物内部への吸収を区別した評価を行ない、 NH_3 ガスは直接、植物の葉から吸収されることを報告している。また、Porterら(1972)¹⁵⁾は、1ppmの NH_3 をコーンの苗木に24時間曝露した場合、葉単位面積当たり $0.020\sim 0.068\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の窒素分が植物の葉から直接吸収され、その吸収量は NH_3 全体の43%に相当したことを報告している。山頂における NH_3 の低濃度現象は、図8の(D)に示したように、平野部付近で発生した NH_3 が山腹に沿って山頂へ流れ込む過程で樹木により NH_3 が吸収される現象も考えられ、今後、さらに詳細な調査が必要である。

4.5 薄膜法による乾性沈着評価の意義

金属板を用いた曝露調査では何れの金属板も平野部より山頂で腐食が進んだが、腐食に関わる要因は複雑なため、気象要因、大気汚染物質の何れの影響による現象であるのかその実態は不明であった。しかし、銅薄膜を用いた曝露調査により、曝露期間を短くし気象条件を限定することで、湿度や大気汚染物質といった腐食に関わる様々な要因について、詳細に評価することが可能となった。その結果、森林地域の強い腐食現象は、大気湿度や降雨といった気象要因や、大気汚染物質の高濃度現象以外の要因によることが明らかとなった。曝露地点で強い腐食現象が認められることが直接、乾性沈着量の評価や乾性沈着のメカニズム評価にはつながらない。しかし、これら腐食評価と共に、pHシートや試薬薄膜を同時に曝露し、乾性成分の酸性度や沈着成分の組成を捕捉評価することにより、乾性沈着現象に関する詳細な知見を得ることができると。これら薄膜サンプルは何れも代理表面上での短期的な評価であるため、フィルター吸引による大気汚染物質の捕集評価やデポジットゲージ等のように沈着総量を評価することはできない。しかし異なる調査地点に曝露した同一素材の薄膜を相対的に比較、評価する手法により、調査地点間の詳細な沈着メカニズムの差を知ることができる。乾性沈着評価ではこのような酸性成分の沈着現象や、沈着成分のイオン種の同定といった、フィルター捕集やデポジットゲージによる捕集では評価できないような詳細な沈着現象を評価できる手法といえる。

これら調査により森林地域一帯での強い腐食現象、多量の硝酸成分の沈着現象、酸性度の高い乾性成分の沈着現象を評価することが

できた。このような酸性成分の沈着現象は、山頂における NH_3 ガス濃度が極めて希薄なことに起因しているように思われる。

5. まとめ

金属板を用いた通年の曝露調査により山頂では強い腐食現象が観察された。さらに、銅薄膜を用いた短期的な曝露評価からも、山頂での強い腐食が観察され、それは調査地点の大気湿度や降雨以外の要因により山間部一帯で起こる現象であることが分かった。山頂の大気汚染物質濃度は何れも平野部より低く、

平野部、山頂の HNO_3 ガスや NO_3^- 濃度は共に、 SO_4^{2-} 濃度の半分程度であったが、山頂付近には主に硝酸成分の沈着が認められた。すなわち、汚染物質濃度が高い現象と、それら成分が沈着する現象とは必ずしも一致しなかった。さらに、山間部一帯に観察される強い腐食は特に、硝酸酸性成分の沈着に伴う現象であることが分かった。このような山間部に沈着する硝酸成分としては HNO_3 ガスの他に硝酸酸性粒子が考えられた。

参考文献

- 1) 酸性雨対策検討会大気分科会：酸性雨測定法に関する資料集 (II), p71~80 (1991).
- 2) 玉置元則, 加藤拓紀, 関口恭一, 北村守次, 田口圭介, 大原真由美, 森淳子, 若松神司, 村野健太郎, 大喜多敏一, 山中芳夫, 原宏：日本の酸性雨の化学, 日本化学会誌, (5), 667~674 (1991).
- 3) 下原孝章, 大石興弘, 右田譲, 宝来俊一：大気中の酸性降下物の動態と沈着評価 (1) - 薄膜法による火山噴出成分の沈着評価 -, 大気汚染学会誌, 28295~307 (1993).
- 4) 下原孝章：乾性降下物の特性と環境に及ぼす影響について, PPM, 7月号, 37~43 (1992).
- 5) Mamane Y. and Pueschel R. F., : A method for the detection of individual nitrate particles, Atmospheric Environment, 14 629 - 639 (1980).
- 6) Bigg F. K., Ono A. and Williams J. A., : Chemical tests for individual submicron aerosol particles , Atmospheric Environment, 8 1 - 13 (1974).
- 7) Mamane Y. and Pena R. G., : A quantitative method for the detection of individual submicrometer size sulfate particles, Atmospheric Environment, 12 69 - 82 (1978).
- 8) Ayers G. P., : An improved thin - film sulphate test for submicron particles, Atmospheric Environment, 11 391 - 395 (1977).
- 9) Russel A.G. and Cass G.R., : Acquisition of regional air quality model validation data for nitrate, sulfate, ammonium ion and their precursors, Atmospheric Environment, 18 1815 - 1827 (1984).
- 10) 村野健太郎：大気中の無機エアロゾル (NO_3^- , SO_4^{2-}), 国立公害研究所研究報告, 102 121~132 (1986).
- 11) 鈴木伸, 立本英機：市原地区の金属の大気汚染(第I法) - 比較的長期にわたる大気腐食と硫酸化物濃度との様相について -, 大気汚染学会誌, 21 (5), 386 - 395 (1986).
- 12) 松本光弘, 田中俊也, 植田直隆, 富田晋：

- 酸性雨を含めた大気環境汚染による金属板
(炭素鋼板) 腐食の調査, 全国公害研会誌,
17 (4), 170~176 (1992).
- 13) 堀川一男, 滝口周一郎, 石津善雄, 金指
元計: 各種金属材料および防錆被服の大気
腐食に関する研究 (第5報), 防食技術,
16 153~158 (1967).
- 14) Hutchinson, G. L. and Viets, F. G.
Jr., : Nitrogen enrichment of surface
water by absorption of ammonia
volatilized from cattle feedlots. Science,
166 514 - 515 (1969).
- 15) Porter, L. K., Viets, F. G. Jr. and
Hutchinson, G. L., : Air containing
nitrogen - 15 ammonia : Foliar
absorption by corn seedings. Science,
175 759 - 761 (1972).

