人工曝露装置を用いた酸性霧、ガス及び エアロゾルによる金属溶出及び各イオン表面挙動

鳥山 成一, 大西 勝典, 奥村 秀一, 近藤 隆之,
日吉真一郎, 山崎 敬久, 溝口 俊明, 木戸 瑞佳

富山県環境科学センター (〒939-0363 富山県射水郡小杉町中太閤山17-1)

[平成16年 7 月12日受理]

Characteristics of Metal Leaching and Behavior of Ionic Species on the Metal Plate Surfaces Exposed to the Acid Fog, Gas and Aerosol in an Artificial Exposure Chamber

Seiichi TORIYAMA, Masanori ONISHI, Hideichi OKUMURA,
Takayuki KONDO, Shinichiro HIYOSHI, Takahisa YAMAZAKI,
Toshiaki MIZOGUCHI and Mizuka KIDO

Toyama Prefectural Environmental Science Research Center
(17-1 Naka-taikouyama, Kosugi, Toyama 939-0363)

[Received July 12, 2004]

Summary

Characteristics of metal leaching and behavior of ionic species on surface of various metal plates were examined under three exposure conditions combining acid rain (acid fog or pure water fog) and atmosphere (gas and aerosol or gas alone) in an artificial exposure chamber.

The corrosion of Fe ion on a carbon steel plate resulted from aerosol by 80 % and from gas by 14 %. The Al ion on an aluminum alloy plate resulted from artificial acid fog by 51 %, aerosol by 24 %, and gas by 25 %. The Cu ion on the bronze plate and on the copper plate, and the Pb ion on the bronze plate and on the lead plate were mainly due to artificial acid fog and gas.

Although the metal plates for the exposure of the present examination were about 12 times bigger than our previous examination, the concentration of various ion species in rain after touching to the metal surface did not differ very much except H^+ ion decreased. Therefore the chemical reaction and physical adsorption in the corrosion products were not clarified. Many ions showed significant difference in the t-test between the blank water and the rain touched on the metal plate.

Key words: artificial exposure chamber, artificial acid fog, leaching, corrosion, gas

1. はじめに

東アジアの酸性雨モニタリングネットワーク

(EANET) が稼動し、酸性雨の問題は実態把握から影響に移行しつつある。生態系に与える影響に限らず、鎌倉の大仏、京都博物館の“ロダンの考える人”等、彫刻や

建築物等の文化財等への影響についても問題視されてきており、文化財や東アジア等に関連した金属等腐食調査¹⁻¹⁰⁾が実施されている。

金属板の腐食は因子として酸性雨、ガス（ガス状大気汚染物質；SO_x、NO_x等）及びエアロゾルに大別される。既報¹¹⁾は、この酸性雨（酸性霧又は純水霧）及び霧囲気（ガスとエアロゾル又はガスのみ）の違いによる金属溶出及び金属腐食を3通りの条件下で、各種金属板の溶出特性及び各雨水イオン成分について検討を行ったところ、①金属材料によっては、人工酸性霧分の腐食寄与率ばかりでなく、エアロゾル分やガス分の腐食寄与率の大きくなるものがあり、腐食溶出機構がかなり複雑なことから、②各金属板接触後の各イオン成分の濃度の増減が見られ、腐食反応による各種金属イオンの溶出とともに、金属の表面で何らかの化学反応や吸着反応が並行して進行していると考えられた。

そこで、今回はこのことを更に詳細に調べるために、曝露する金属板を既報¹¹⁾より約12倍大きくして、既報¹¹⁾と同様に金属溶出及び金属腐食を3通りの条件下で詳細な実験を行い、各種金属板の溶出特性及び各雨水イオン成分について検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 3条件の金属板曝露実験

実験装置はFig. 1に示すような、市販の小型アルミフレーム製ガラス温室（1100×435×1500mm）3基を用いて、**【①の条件】人工酸性雨噴霧＋ガス＋エアロゾル霧囲気**（以下、①の条件という。）、**【②の条件】超純水噴霧＋**

ガス＋エアロゾル霧囲気（以下、②の条件という。）、**【③の条件】超純水噴霧＋ガス霧囲気**（以下、③の条件という。）の3通りの条件の人工曝露装置を3基設置した。

その各上段部を密封し各種実験の曝露室とし、その中に簡易型ろ過式雨水採取器（ADVANTEC製KP47H；47mmφメンブランフィルター、孔径0.80μm）のロート部（70mmφ）内に各曝露用金属板（炭素鋼板（Fe-C）、青銅板（Cu-Zn-Pb-Sn）、アルミニウム合金板（Al-Mg-Si）、銅板（Cu）及び鉛板（Pb）の5種類、Table 1）を取付けたものとブランクに相当する何も取付けないもの（以下、ブランクという。Table 4～6にBLANKと表記したもの）計6器をそれぞれ設置した。曝露用金属板の取付については、既報¹¹⁾は各金属板30×40mm 1枚を南面45°に取付けたが、今回は各金属板60×80mm 3枚をFig. 1に示したように垂直に取り付け、既報に比べて曝露面積を約12倍大きくした。曝露面積を12倍大きくする場合には、本来、全ての条件を同じにして大きくする必要があったが、南面45°で12倍の面積を取ると装置が大きくなりすぎる点と、回収する溶出水の量を一定にする関係から、南面45°を犠牲にした。これでは、日射面積の増加は測れないが、日射面積が既報と同じでも表面積さえ大きければ金属表面反応が増加すると仮定した。

曝露装置の各上段部に噴霧装置を取り付け、人工酸性雨又は超純水を霧状に毎日午後3時から3時間噴霧（噴霧装置：HP製、ICP-MS用アトマイザー、噴霧材：空気、噴霧量：約200ml/h）し、下段部にある各ポリビン（1ℓ）に各溶出液を貯水した。今回は噴霧装置に首振り装置（約2秒毎）を付加し前回よりも噴霧が均等に行渡るように

Fig. 1 Leaching tests by artificial acid fog and pure water fog

Table 1 Samples of the exposure

No.	Exposure material plate	Size (Installation hole)	Surface treatment	Material standard
1	Carbon Steel	1.2×30×40mm (6.5mmφ1 hole)	#400 finishing on both sides	JIS-G-3141 SPCC-SB
2	Bronze	20×30×40mm (6.5mmφ1 hole)	Mirror surface wing cloth finishing on both sides	JIS-H-5111 BC6
3	Aluminum Alloy	1.5×30×40mm (6.5mmφ1 hole)	Mirror surface wing cloth finishing on both sides	JIS-H-4100
4	Copper	0.4×30×40mm (6.5mmφ1 hole)	Mirror surface wing cloth finishing on both sides	JIS-H-3100 C1201P
5	Lead	1.0×30×40mm (6.5mmφ1 hole)	Mirror surface wing cloth finishing on both sides	C1220

改良した。人工酸性雨 (Table 2) は、酸性雨測定分析統一精度管理調査に用いられた模擬降水標準試料¹²⁾を調整して使用した。噴霧状況は極めて細かい霧状のため、以降は人工酸性霧、純水霧と表記する。

曝露装置の各底部に気流取込み用の小型ファン (「ガス+エアロゾル雰囲気」条件) 又は HEPA フィルター (0.3μm 以上の粒子99.7%以上集塵能力) 付クリーベンチ (「ガスのみ雰囲気」条件) を取付け、各上段部に塩ビ製内径40mmφの排出口を取付け、気流が流れるようにした。また、その排出口に10mmφの穴をあけ熱線式流速計を取付け、電圧を変えて流速を制御し、各条件の気流が一定の流速 (6.2±0.1m/s) で流れるようにした。

各曝露条件のエアロゾルおよびガス雰囲気は、富山県環境科学センター屋上の大気をベースにしている。当センターは、富山新港工業団地の背後地にあり、富山市から約10Km離れた小杉町 (人口3.3万人) の県立大学もある2万人規模の住宅専用団地で、近くに高速道路のインターもある。今回のエアロゾルおよびガス雰囲気は、2002年6月2日～2002年12月2日の6か月間で、期間中のSO₂は月平均が0.50～0.81ppb、平均値が0.63ppb、NO₂は月平均が9.7～14.5ppb、平均値が11.7ppbで、3装置内の気温は0.2～53.6℃、平均気温は22.8℃で、湿度は10～99%、平均43.2%であった。

人工酸性霧及び純水霧によって溶出し、ろ過され、ポリビンに捕集された金属成分等の溶出液は、ほぼ15日毎に回収し、酸性雨等調査マニュアル¹³⁾、有害大気汚染物質測定マニュアル¹⁴⁾に準拠して、pH及び導電率を測定し、ディスポーザブルフィルター (0.2μm) でろ過後 ICP-MS (Hewlett Packard: HP-4500)、pH計及びイオンクロマトグラフ (Dionex: DX-AQ) を用いて金属8成分 (Fe, Cu, Zn, Pb, Sn, Al, Mg, Si)、雨水関連イオン

Table 2 Artificial acid rain

Item	Concentration	Item	Concentration
pH	4.2	NH ₄ ⁺	1.6 μg/ml
EC	60 μS/cm	Ca ²⁺	1.5 μg/ml
SO ₄ ²⁻	7.9 μg/ml	Mg ²⁺	0.3 μg/ml
NO ₃ ⁻	4.7 μg/ml	Na ⁺	2.2 μg/ml
Cl ⁻	5.0 μg/ml	K ⁺	0.4 μg/ml

9成分 (H⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺) を測定した。

2. 2 分析操作および曝露実験の精度

・分析操作の精度

ICP-MSの測定は、測定毎に機器の精度チェックのチューニングレポートを作成し、有害大気汚染物質測定マニュアル¹⁴⁾に準拠し、内部標準物質 (Co, Y, In, Tl) を自動添加し、イオンカウント値の比 (測定元素/内部標準物質) を用いて全て測定した。各測定元素の変動係数は1ppb標準用液で変動係数0.011～0.052の範囲であった。定量限界値は、有害大気汚染物質測定マニュアル¹⁴⁾では、標準偏差の10倍 (10σ) の定量下限値を推奨しており、今回、定量下限値が0.095～0.0245ppbであったが、定量限界値は全て1ppbを採用した。

イオンクロマトグラフの各測定元素の変動係数は1ppm標準用液で別々の日に希釈操作したもので変動係数0.0026～0.016の範囲であった。定量限界値は、ICP-MSと同様に、定量下限値 (10σ) が0.028～0.47ppmであったが、すべて0.5ppmを採用した。

・曝露実験の精度

同一金属板について3セット毎に曝露させ繰返し測定精度を測定した。Snを除く全ての溶出金属成分の変動係数は0.025～0.0081の範囲であった。

3. 結果及び考察

3. 1 各種金属板の含有金属成分の溶出

Fig. 2 は、各種金属板について曝露日数と含有金属成分の各種算溶出量を示す。また、Table 3 は、人工酸性

霧、ガス、エアロゾルの各溶出寄与率に分割できると仮定して、①の条件下の積算溶出量が100%とした場合の各種寄与率を表す。

・炭素鋼板から溶出したFe（イオン）は、Fig. 2 の(1)に示すように①及び②の条件がほぼ同程度で最も多く溶

Fig. 2 Accumulative variations of leaching amount

①: Artificial acid fog + Aerosol + Gas

②: Pure water fog + Aerosol + Gas

③: Pure water fog + Gas

Table 3 Leaching contribution of various metal samples from artificial acid fog, gas and aerosol

	(Unit : %)								
	Carbon	Bronze			Aluminum alloy			Copper	Lead
	steel	Fe	Cu	Zn	Pb	Al	Mg	Si	Pb
Artificial acid fog		5	60	70	49	51	82	35	25
Aerosol		80	0	9	15	24	8	-55	6
Gas		14	40	22	36	25	11	120	69

出し、①及び②の条件では、腐食反応速度でよく見られる、初期にわずかに反応の誘導期を持つS字型の溶出で、後半はほとんど直線型の溶出を示したが、③の条件では初期には全く溶出せず後半僅かに溶出がみられた。③の条件では、純水霧で SO_4^{2-} 等が含まれないことと、エアロゾルを除いていることから塩化物のような皮膜を破壊する成分が少なく溶存酸素が十分に供給されるために不動態化がやや継続しているものと考えられる。

Table 3 に示すように①、②及び③の条件から人工酸性霧、ガス、エアロゾルに分割できるとすると、Fe (イオン) の溶出寄与率は、エアロゾル分の寄与が圧倒的に大きく80%で、次にガス分が14%で、人工酸性霧分は5%であった。既報¹³⁾と異なりエアロゾルの寄与が大きくなった原因については、富山県内での実際の酸性雨による金属板の溶出¹⁵⁾や富山県内の炭素鋼の金属腐食の腐食量¹⁶⁾の既報で、炭素鋼のFe (イオン) の溶出量や炭素鋼の腐食量についての環境因子との重回帰分析を行った結果、いずれも、回帰式において、浮遊粒子状物質 (SPM) の寄与率が大きいことが指摘されており、今回のエアロゾルの寄与が大きくなった結果の方が、別の既報^{15,16)}とより一致していると考えられる。

・**青銅板から溶出した Cu (イオン)** は、Fig. 2 の(2)-1に示すように人工酸性霧の①の条件が最も多く溶出し、②及び③の条件では、ほぼ同程度で溶出し、ガスのみでもかなりの溶出がみられた。溶出過程は3条件ともほぼ直線的に溶出し後半やや加速する傾向が見られた。Table 3 に示すようにCu (イオン) の溶出寄与率は人工酸性霧分の寄与が60%で大きく、残りガス分の寄与が40%となり、エアロゾル分の寄与が0%となった。既報¹³⁾ではエアロゾル寄与が0%ではなかったが、人工酸性霧分とガス分の寄与率がほとんどを占める傾向は似ていた。エアロゾル寄与が0%となった原因は、粒子状物質で孔食¹⁷⁾等が起き難い条件下にあり、つまり、全面腐食が進行しているものと予想される。

・**青銅板から溶出した Zn (イオン)** は、Fig. 2 の(2)-2に示すように青銅板から溶出したCu (イオン) と良く似た溶出を示し、①の条件が最も多く溶出し、②及び③の条件では、ほぼ同程度で溶出し、僅かに②の条件が多く溶出した。溶出過程は3条件とも初期にわずかに反応の

誘導期を持つS字型の溶出が見られた。Table 3 に示すようにZn (イオン) の溶出寄与率は、人工酸性霧分が70%、ガス分が22%、エアロゾル分が9%であった。既報¹³⁾とは人工酸性霧分、ガス分の寄与率が似ており、しかも、そのオーダーが一致するほどであった。エアロゾル分の寄与が小さい原因は、青銅板のCu (イオン) と同様に、粒子状物質で孔食¹⁷⁾等がやや起き難い条件下にあるものと予想される。

・**青銅板から溶出した Pb (イオン)** は、Fig. 2 の(2)-3に示すように初期に急激な溶出が見られ、その後青銅板から溶出したZn (イオン) と良く似た溶出を示し、①の条件が最も多く溶出し、次に②、③の条件と続く溶出がみられた。溶出過程は3条件とも初期に急激な反応がみられるS字型の溶出が見られた。Table 3 に示すようにPb (イオン) の溶出寄与率は、人工酸性霧分が49%、ガス分が36%、エアロゾル分が15%であった。今回の結果は、既報¹³⁾とは異なるが、後述する今回や既報¹³⁾の鉛板のPb (イオン) の溶出と傾向が似ており、今回の結果の方が溶出機構がほぼ一致していると考えられる。鉛は強力な不動態皮膜で溶出が抑制される傾向があるが、今回、①の条件下の酸性雰囲気¹⁸⁾では、不動態皮膜等が破壊され優先的に溶出が促進されたものと予想される。

・**アルミニウム合金板から溶出した Al (イオン)** は、Fig. 2 の(3)-1に示すように青銅板から溶出したPb (イオン) と似ており、①の条件が最も多く溶出し、次に②、③の条件と続く溶出がみられた。溶出過程は3条件とも初期にわずかに反応の誘導期を持つS字型の溶出が見られた。Table 3 に示すようにAl (イオン) の溶出寄与率は、人工酸性霧分が51%、エアロゾル分が24%、ガス分が25%で、既報¹³⁾とはガスの寄与が異なるが、人工酸性霧分とエアロゾル分の寄与率が大きい傾向は一致していた。人工酸性霧分の寄与が大きく、酸性雰囲気では不動態皮膜等が破壊され優先的に溶出し、純水雰囲気では、不動態皮膜が強化されるため溶出がやや抑制されるものと予想される。

・**アルミニウム合金板から溶出した Mg (イオン)** は、Fig. 2 の(3)-2に示すように①の条件が最も多く溶出し、②と③の条件では、①と似た溶出形態を示すが溶出量は小さく、ある期間を過ぎるとほぼ直線型の溶出を示し

た。Table 3 に示すように Mg (イオン) の溶出寄与率は、人工酸性霧分が82%，エアロゾル分が8%，ガス分が11%で、既報¹⁾とはエアロゾルの寄与が異なるが、人工酸性霧分とガス分の寄与率が大きい傾向は一致していた。人工酸性霧分の寄与が他に比べて大きいことは、酸性雰囲気では不動態皮膜等が破壊され優先的に溶出し、純水雰囲気では、不動態皮膜が極めて強化されるため溶出がやや抑制されるものと予想される。

・アルミニウム合金板から溶出した Si (イオン) は、Fig. 2 の(3)-3に示すように超純水噴霧+ガス雰囲気③の条件が最大の溶出を示し、次に①及び②の条件が続いた。溶出過程は3条件ともほぼ直線型の溶出を示した。Table 3 に示すように Si (イオン) の溶出寄与率は、人工酸性霧分が35%，エアロゾル分が-55%，ガス分が120%であった。既報¹⁾とはほぼ似た傾向を示したが、既報¹⁾と同様にエアロゾル分の寄与がマイナスになった。原因は、Si (イオン) はケイ酸となりコロイド状になりやすい性質がある。既報¹⁾も、今回も、溶出液を回収する際にろ過を行っており、ろ紙を分析していないため、コロイド分が分析されずマイナス等になった可能性が考えられる。後日、模擬曝露を行い、ろ紙上残留物を分析したところ、Si が検出されており、この可能性が大きい。

・銅板から溶出した Cu (イオン) は、青銅板から溶出した Cu (イオン) と似た溶出パターンで、Fig. 2 の(4)に示すように①の条件が最も多く溶出し、次に③、②の条件が続き、③の条件の方がやや溶出が大きかった。溶出過程は3条件とも初期にわずかに誘導期を持つ S 字型の溶出で、後半はほとんど直線型の溶出を示した。Table 2 に示すように Cu (イオン) の溶出寄与率は、人工酸性霧

分及びガス分の寄与が59%及び58%で最も大きく、エアロゾル分の寄与は-18%となった。既報¹⁾とは人工酸性霧分とガス分の寄与率が大きい傾向は似ていたが、異なった点はエアロゾル分の寄与が今回、マイナスになったことである。この原因は、今回の青銅板の Cu (イオン) も0%となったことから、Cu (イオン) の挙動としては良く似た傾向にあったと考えられる。粒子状物質で孔食¹⁾等がやや起き難い条件下にあり、つまり、全面腐食が進行しているものと予想される。

・鉛板から溶出した Pb (イオン) は、Fig. 2 の(5)に示すように3条件がほぼ同じ溶出を示し、後半、①の条件が最大の溶出を示した。溶出過程は3条件ともほぼ直線的に溶出がみられた。Table 3 に示すように Pb (イオン) の溶出寄与率は、人工酸性霧分が25%，エアロゾル分が6%，ガス分が69%であり、既報¹⁾とはほぼ似た寄与率を示し、今回の青銅板から溶出した合金成分の Pb (イオン) の場合と良く似た傾向を示した。これは、ガス分の寄与が大きく、粒子状物質で孔食¹⁾等が起き難い条件下にあり、つまり、全面腐食が進行しているものと予想される。

金属板の溶出に寄与する人工酸性霧、ガス、エアロゾルの各寄与率を算出するために、炭素鋼板中の Fe (イオン)、アルミニウム合金板中の Al (イオン)、青銅板中の Cu (イオン)、銅板中の Cu (イオン) は、十分に使用可能であり、大気汚染の評価指標としても使用できると考えられる。

3. 2 含有金属成分の溶出量の比較

Table 4 に今回と既報¹⁾の各金属板の含有金属成分の平均溶出量及びその比を示した。今回の金属板の曝露面

Table 4 Average leaching amounts of various metal samples from artificial acid fog, gas and aerosol

(Unit : . g/l)

Condition		Carbon steel	Bronze				Aluminum alloy			Copper	Lead
		Fe	Cu	Zn	Pb	Al	Mg	Si	Cu	Pb	
①	2001 Average	597	744	174	209	104	19	11	584	1501	
	2002 Average	583	1998	1091	1947	386	65	28	2818	5252	
	2002/2001	1.0	2.7	6.3	9.3	3.7	3.4	2.5	4.8	3.5	
②	2001 Average	165	395	46	225	24	3	3	420	1352	
	2002 Average	468	944	349	1182	224	14	27	1226	4649	
	2002/2001	2.8	2.4	7.6	5.3	9.3	5.2	8.5	2.9	3.4	
③	2001 Average	6	182	33	28	2	7	29	218	974	
	2002 Average	40	709	170	610	102	8	49	1261	3509	
	2002/2001	7.1	3.9	5.1	21.4	40.9	1.1	1.7	5.8	3.6	

① : Artificial acid fog + Aerosol + Gas

② : Pure water fog + Aerosol + Gas

③ : Pure water fog + Gas

積は、既報¹⁾の約12倍大きいため、含有金属成分の溶出量の増加が予想される。

含有金属成分の平均溶出量については、炭素鋼板のFe(イオン)の①の条件や、アルミニウム合金板のMg(イオン)の③の条件以外は、増加傾向がみられ、5倍を超えるものが10成分、20倍を超えるものが青銅板のPb(イオン)の③の条件や、アルミニウム合金板のAl(イオン)の③の条件で、2成分あった。曝露面積を大きくした分、2例を除き、各種金属イオン成分の溶出量の増加がみられた。

3. 3 各金属板接触後のイオン成分の挙動

3. 3. 1 イオン成分濃度の変化

①, ②, ③の条件下での各金属板接触後の各イオン成分と金属板を何も取付けないブランク成分の平均値、各イオン成分の増加率(%: $(A-B)/B \times 100$; 各イオン成分:A, ブランク成分:B)をTable 5~7に示す。

①の条件では、人工酸性雨噴霧をベースに、ガス+エアロゾル雰囲気であるだけあって、 H^+ や一部のイオンを除き各イオン成分は、人工酸性雨(Table 2)を上回る値であった。②の条件では、超純水をベースにしているため、ガス+エアロゾル雰囲気であっても、①の条件に比べて各イオン成分濃度は1/5~1/30前後の低い値で

あった。③の条件では、超純水とガス雰囲気のための、②の条件を更に1/2~1/10前後の極めて低いイオン濃度を示した。

しかしながら、同一条件下で各金属板接触後の各イオン成分の濃度は、ブランクよりもプラスになったり、マイナスになったりする傾向がみられ、腐食機構と関連していることが予想された。

Fig. 3-1は3条件下の H^+ のブランクを差し引いた例を示す。①及び②の条件下では、既報¹⁾と異なり、一部を除き H^+ がブランクよりもマイナスになり、Table 5, 6の H^+ イオン成分の増加率でも大きくマイナスになった。酸性水溶液中では、酸素が存在しても純水霧中の H^+ が H^2 ガスとなって放出し、代わりに金属を金属イオンとして溶出させる H^+ 消費型の反応²⁾が優先的に進行しているものと考えられる。③の条件では、濃度が低いが既報¹⁾と異なり、僅かに H^+ の増加の見られる金属板もあった。この条件下では、表面が中性、アルカリ性溶液中でみられる金属イオンの溶出及び水酸化物の生成と H^+ の生成を伴う H^+ 生成型の反応³⁾が同時に進行していると予想される。

Fig. 3-2は3条件下の SO_4^{2-} のブランクを差し引いた例を示す。①および③の条件では SO_4^{2-} の増加がみられる金属板が多く、腐食の進行で出来た腐食面上で酸性雨の生

Table 5 Concentration of ion species on the metals under condition ①
(Artificial acid fog + Aerosol + Gas)

	(unit : mg/ℓ)								
	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl ⁻	H^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+
Carbon Steel (A)	8.56	3.32	4.69	0.05	2.11	1.26	0.29	0.55	2.46
BLANK(B)	9.19	3.92	4.56	0.12	1.72	1.28	0.32	0.48	2.26
(A-B)/B*100 (%)	-7	-15	3	-61	22	-1	-8	13	9
t	1.57	7.23	-1.66	14.75	-3.76	0.59	4.93	-2.99	-3.95
Bronze (A)	11.12	4.93	5.38	0.04	2.21	1.62	0.67	0.66	2.74
BLANK(B)	9.19	3.92	4.56	0.12	1.72	1.28	0.32	0.48	2.26
(A-B)/B*100 (%)	21	26	18	-69	28	27	113	36	21
t	-3.97	-5.02	-5.16	13.52	-3.87	-5.14	-1.19	-3.70	-4.45
Aluminum Alloy (A)	11.52	4.78	5.52	0.12	2.17	1.58	0.39	0.61	2.71
BLANK(B)	9.19	3.92	4.56	0.12	1.72	1.28	0.32	0.48	2.26
(A-B)/B*100 (%)	25	22	21	-1	26	24	24	26	20
t	-3.00	-3.53	-10.23	0.12	-3.15	-3.54	-3.71	-3.91	-3.15
Copper (A)	9.67	4.71	4.99	0.03	2.03	1.54	0.37	0.55	2.59
BLANK(B)	9.19	3.92	4.56	0.12	1.72	1.28	0.32	0.48	2.26
(A-B)/B*100 (%)	5	20	9	-73	18	21	16	14	15
t	-1.40	-8.86	-6.07	15.97	-6.46	-7.51	-6.33	-5.52	-8.48
Lead (A)	8.82	4.33	4.88	0.04	1.89	1.55	0.38	0.56	2.61
BLANK(B)	9.19	3.92	4.56	0.12	1.72	1.28	0.32	0.48	2.26
(A-B)/B*100 (%)	-4	11	7	-69	10	21	19	16	16
t	1.80	-4.88	-0.99	10.63	-4.20	-5.78	-5.63	-4.61	-5.42

□: Significant ($t(0.05/2)=2.20$) (Significance test of difference between the two population means)

BLANK(B): Artificial acid fog + Aerosol + Gas

Table 6 Concentration of ion species on the metals under condition ②
(Pure water fog + Aerosol + Gas)

	(unit : mg/ℓ)								
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	H ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
Carbon Steel (A)	2.10	0.12	0.12	0.04	0.35	0.04	0.00	0.05	0.05
BLANK(B)	3.03	0.14	0.08	0.10	0.37	0.04	0.01	0.08	0.05
(A-B)/B*100 (%)	-31	-12	50	-62	-5	-8	-18	-31	4
t	4.36	2.14	-5.38	8.81	0.63	0.75	1.38	3.14	-0.39
Bronze (A)	2.23	0.23	0.15	0.03	0.44	0.05	0.01	0.06	0.05
BLANK(B)	3.03	0.14	0.08	0.10	0.37	0.04	0.01	0.08	0.05
(A-B)/B*100 (%)	-26	69	89	-71	21	22	-10	-21	14
t	3.00	-4.86	-3.29	9.91	-1.56	-0.72	0.55	1.66	-0.82
Aluminum Alloy (A)	3.47	0.21	0.20	0.08	0.52	0.06	0.02	0.13	0.06
BLANK(B)	3.03	0.14	0.08	0.10	0.37	0.04	0.01	0.08	0.05
(A-B)/B*100 (%)	14	50	160	-17	41	50	194	71	39
t	-0.81	-1.74	-3.26	1.65	-1.79	-1.76	-2.73	-1.79	-1.65
Copper (A)	2.09	0.22	0.09	0.03	0.40	0.04	0.01	0.05	0.05
BLANK(B)	3.03	0.14	0.08	0.10	0.37	0.04	0.01	0.08	0.05
(A-B)/B*100 (%)	-31	62	21	-66	8	-4	18	-41	4
t	2.81	-3.38	-1.35	7.53	-0.49	0.20	-0.69	2.88	-0.24
Lead (A)	1.40	0.11	0.09	0.01	0.36	0.03	0.01	0.14	0.05
BLANK(B)	3.03	0.14	0.08	0.10	0.37	0.04	0.01	0.08	0.05
(A-B)/B*100 (%)	-54	-21	15	-93	-2	-28	-6	76	5
t	5.99	2.79	-1.16	8.55	0.13	1.73	0.32	-2.76	-0.33

 : Significant (t(0.05/2)=2.20) (Significance test of difference between the two population means)

BLANK(B) : Pure water fog + Aerosol + Gas

Table 7 Concentration of ion species on the metals under condition ③
(Pure water fog + Gas)

	(unit : mg/ℓ)								
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	H ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
Carbon Steel (A)	0.379	0.051	0.047	0.007	0.185	0.011	0.002	0.026	0.017
BLANK(B)	0.150	0.065	0.032	0.003	0.138	0.007	0.001	0.029	0.020
(A-B)/B*100 (%)	152	-22	47	103	34	67	80	-10	-16
t	-3.81	1.80	-5.23	-3.07	-3.84	-2.46	-2.97	1.27	1.39
Bronze (A)	0.572	0.095	0.067	0.004	0.219	0.014	0.002	0.054	0.026
BLANK(B)	0.150	0.065	0.032	0.003	0.138	0.007	0.001	0.029	0.020
(A-B)/B*100 (%)	281	47	109	30	58	118	100	86	29
t	-7.92	-2.66	-6.32	-1.01	-4.30	-3.09	-2.59	-3.68	-1.26
Aluminum Alloy (A)	1.071	0.141	0.124	0.008	0.395	0.019	0.010	0.102	0.046
BLANK(B)	0.150	0.065	0.032	0.003	0.138	0.007	0.001	0.029	0.020
(A-B)/B*100 (%)	614	118	286	146	185	185	1050	255	128
t	-5.24	-3.49	-5.77	-4.12	-4.65	-4.96	-4.42	-2.46	-2.42
Copper (A)	0.687	0.107	0.052	0.003	0.226	0.013	0.002	0.063	0.024
BLANK(B)	0.150	0.065	0.032	0.003	0.138	0.007	0.001	0.029	0.020
(A-B)/B*100 (%)	357	65	62	-13	63	96	160	118	20
t	-5.24	-4.49	-4.08	0.83	-4.81	-3.91	-3.75	-3.69	-1.16
Lead (A)	0.721	0.063	0.049	0.004	0.261	0.022	0.004	0.073	0.046
BLANK(B)	0.150	0.065	0.032	0.003	0.138	0.007	0.001	0.029	0.020
(A-B)/B*100 (%)	380	-3	52	16	89	227	390	152	130
t	-5.08	0.25	-2.26	-0.84	-4.23	-3.39	-3.66	-3.51	-1.45

 : Significant (t(0.05/2)=2.20) (Significance test of difference between the two population means)

BLANK(B) : Pure water fog + Gas

Fig. 3-1 Variations of wet depositions of the H^+ under condition ①, ② and ③

Fig. 3-2 Variations of wet depositions of the SO_4^{2-} under condition ①, ② and ③

成機構で説明されているガスの溶解反応や触媒作用等^{1,17)}が起こり、 SO_x ガスが SO_4^{2-} に酸化したために増加したものと予想される。②の条件では SO_4^{2-} のやや減少傾向がみられる金属板が多く、ガスの溶解反応や触媒作用等^{1,17)}による SO_x ガスの SO_4^{2-} への酸化量よりも、腐食の進行で出来る腐食面への吸着や腐食層への取込み量が多くなるため、 SO_4^{2-} がやや減少傾向を示すものと予想される。

Fig. 3-3は3条件下の NO_3^- のプランクを差し引いた例を示す。①および②の条件とも NO_3^- の増加が僅かにみられる金属板が多く、腐食の進行で出来た腐食面上で酸性雨の生成機構で説明されているガスの溶解反応や触媒作用等^{1,17)}が起こり、 NO_x ガスが NO_3^- に酸化したために増加したものと予想される。

Fig. 3-4は3条件下の NH_4^+ のプランクを差し引いた例を示す。3条件とも NH_4^+ の増加が僅かにみられる金属

板が多く、腐食の進行で出来た腐食面上で酸性雨の生成機構で説明されているガスの溶解反応や触媒作用等^{1,17)}が起こり、 NH_4^+ が生成したために増加したものと予想される。

Fig. 3-5は3条件下の Ca^{2+} のプランクを差し引いた例を示す。①および②の条件とも Ca^{2+} の増加が僅かにみられる金属板が多く、エアロゾル中のカルシウムが人工酸性霧、純水霧によって溶解する以上に、腐食面上でガスの溶解反応や触媒作用等^{1,17)}が起こり、それに伴ってイオンの解離が促進され Ca^{2+} が腐食表面で生成したために増加したものと予想される。

3. 3. 2 母集団の平均値の差のt検定

プランク値よりもプラスになったり、マイナスになったりする傾向を確かめるために、プランク成分の母集団と金属板接触後の成分の母集団との違いを調べた。そこ

Fig. 3-3 Variations of wet depositions of the NO_3^- under condition ①, ② and ③

で、測定した全ての各イオンについて両者の母集団に違いがないかをみるために各母集団の平均値の差のt検定を行った。Table 5～7に①、②、③の条件下での各イオンについて、ブランク成分と接触後の成分の両者の平均値の差のt検定の結果を示す。

①の条件 (Table 5) では、t検定の結果、一部を除き、各金属板のほとんどのイオンにブランクとに有意差があった。各金属板は、酸性雰囲気での腐食反応による各種金属イオンの溶出とともに、金属の表面で化学反応や吸着反応が並行して進行していると考えられる。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の増加は、 SO_x 、 NO_x ガスが腐食面の触媒作用等^{1,17)}により SO_4^{2-} 、 NO_3^- への酸化反応¹⁸⁾、局部腐食¹⁹⁾、選択腐食²⁰⁾や付着微粒子²¹⁾が起り、電位差等²²⁾の違いにより、粒子状の硫酸塩、硝酸塩、複合塩等のエアロゾルが電位差のある金属板へ引寄せられ、金属表面へ物理吸着し表面で解離しイオン成分が増加したのと考えられる。ブランクの容器はポリカーボネイト製であり、金属板のよ

Fig. 3-4 Variations of wet depositions of the NH_4^+ under condition ①, ② and ③

うな電位差が生じにくいと、各種イオンの物理吸着等が少いものと予想される。また、その他の各種イオンの増加は、エアロゾルが金属表面へ物理吸着し表面でイオン解離したものと考えられ、大気汚染物質の化学反応や吸着反応が並行して進行していると考えられる。

②の条件 (Table 6) では、①の条件と比べて各イオン濃度は低いが、t検定の結果、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- および H^+ は有意差のある金属板が多く、 SO_x 、 NO_x ガスの SO_4^{2-} 、 NO_3^- への酸化反応や、純水霧中の H^+ が H_2 ガスとなって放出し、代わりに金属を金属イオンとして溶出させる H^+ 消費型の反応²³⁾が優先的に進行しているものと考えられる。純水霧でも、ガス及びエアロゾルのある雰囲気では溶出量は少ないが、腐食機構は似ているものと思われる。

③の条件 (Table 7) では、純水霧でもガスのみの雰囲気のためか、各イオン成分濃度が①及び②の条件に比べて極めて低いが、t検定の結果、ほとんどのイオンで有

Fig. 3-5 Variations of wet depositions of the Ca^{2+} under condition ①, ② and ③

意差が見られた。金属の溶出雰囲気微妙な変化や、腐食生成物の各種ガスの僅かな酸化反応や、今回、エアロゾル0%とするために設定したHEPAフィルターを通過するような極めて細かい微粒子のエアロゾルが腐食に関与している可能性もあり、そのようなエアロゾルが電位差の違い等によって金属表面へ物理吸着しイオン解離等が僅かに起きている可能性も考えられる。

また、今回は、金属板の曝露面積を既報¹⁰⁾の約12倍大きくしたが各種イオン成分の増減については、 H^+ は減少が現われたがそれ以外は余り大きくなく、腐食生成物上の各種ガスの酸化反応や金属表面へ物理吸着など、より明確にすることはできなかった。原因については、曝露面積を12倍にする際に、南面 45° を止め、3枚の金属板を垂直に取り付け、日射量を既報¹⁰⁾よりも増加させなかったことが、各種ガスやエアロゾルの酸化反応や金属表面の物理吸着を増加させなかった原因である可能性が

考えられる。今後、日射量を十分に検討して実験上で検証していくことが必要だと考えている。

4. まとめ

酸性雨（酸性霧又は純水霧）及び雰囲気（ガス+エアロゾル又はガスのみ）の違いによる3通りの条件下で、曝露する金属板を既報¹⁰⁾より約12倍大きくし、各種金属板の溶出特性及び各イオン成分について検討した。

その結果、炭素鋼板中のFe（イオン）の溶出寄与率は、エアロゾル分が80%、ガス分が14%でエアロゾルの占める割合が大きかった。アルミニウム合金板中のAl（イオン）は、人工酸性霧分が51%、エアロゾル分が24%、ガス分が25%で人工酸性霧分が大きかった。青銅板及び銅板中のCu（イオン）や青銅板及び鉛板中のPb（イオン）は、人工酸性霧分が60%、59%、49%、25%、ガス分が40%、58%、36%、69%でガスの占める割合も大きかった。

また、各金属板の各金属イオン溶出量は、既報¹⁰⁾より曝露面積を大きくした分、2例以外は増加を示した。

各金属板接触後の各雨水イオン成分の濃度は、曝露面積を約12倍大きくしたが、各種イオン成分の増減については、 H^+ は減少が現われたがそれ以外は余り大きくなく、腐食生成物上の各種ガスの酸化反応や金属表面へ物理吸着など、より明確にすることはできなかった。

金属板接触後の成分とブランク成分の母集団に違いがないかt検定を行ったところ、有意差の見られるイオン成分が多かった。

要約

酸性雨（酸性霧又は純水霧）及び雰囲気（ガス+エアロゾル又はガスのみ）の違いによる3通りの条件下で、曝露する金属板を前回より約12倍大きくし、各種金属板の溶出特性及び表面の各イオン成分について検討した。

炭素鋼板中のFe（イオン）の溶出寄与率は、エアロゾル分が80%、ガス分が14%であり、アルミニウム合金板中のAl（イオン）は、人工酸性霧分が51%、エアロゾル分が24%、ガス分が25%であり、青銅板及び銅板中のCu（イオン）や青銅板及び鉛板中のPb（イオン）は、人工酸性霧分とガス分ではほとんどの寄与率を占めた。

曝露面積を前回より大きくしたが、各金属板接触後の各雨水イオン成分の濃度は、 H^+ は減少が現われたがそれ以外は余り増加しなかった。そのため腐食生成物上の各種化学反応や金属表面へ物理吸着など、より明確にすることはできなかった。金属板接触後の成分とブランク成分の母集団に違いがないかt検定を行ったところ、有意差の見られるイオン成分が多かった。

文 献

- 1) 腐食防食協会編：材料環境学入門，丸善，pp.11-16, 107, 109, 173-175, 175-176 (1993)
- 2) 古明地哲人，門井守夫：大気汚染による金属腐食の研究（Ⅰ）－炭素鋼一ヶ月曝露試験－，大気汚染学会誌，**22**，44-5 (1987)
- 3) 鳥山成一，坂森重治，荒川久雄，島田博之：富山県におけるエアロゾルに関する研究（第4報），富山県公害センター年報，**17**，90-117 (1989)
- 4) 辻野喜夫，岡 憲司，浅田真吾，佐藤幸弘，袖岡孝好：大気汚染による金属腐食，大阪府公害監視センター所報，**12**，17-36 (1990)
- 5) 北瀬 勝，酒井哲男，大場和生，古賀真紀子：銅腐食生成物の可溶性成分について，名古屋市環境科学研究所報，**23**，9-15 (1993)
- 6) 加藤善徳，矢木てるみ：酸性降下物による銅板等のリーチング試験－都市部と清浄地域の比較－，横浜市環境科学研究所報，**21**，31-38 (1997)
- 7) 松本光弘，田中俊也，植田直隆，富田 晉：酸性雨を含めた大気汚染による金属板（炭素鋼板）腐食調査，全国公害研会誌，**17**，170-176 (1992)
- 8) 国立環境研究所：東アジアにおける酸性雨原因物質排出制御手法の開発と環境への影響評価に関する研究，113-127 (1996～1999)
- 9) 大気環境学会文化財影響評価分科会：東アジアの酸性雨の文化財及び材料への影響評価に関する研究の測定方法指針 (1995)
- 10) 鳥山成一，橋本淳一，近藤隆之，神保高之：酸性雨による金属腐食への影響に関する研究（第4報），富山県環境科学センター年報，**29-2**，18-27 (2001)
- 11) 鳥山成一，大西勝典，近藤隆之，橋本俊一：人工酸性霧，ガスおよびエアロゾルの寄与の違いによる金属溶出特性および各イオン成分の表面挙動，大気汚染学会誌，**38**，217-226 (2003)
- 12) 環境庁大気保全局大気規制課編：湿性沈着モニタリング手引き書 (1998)
- 13) 環境庁大気保全局大気規制課編：酸性雨等調査マニュアル（改定版）(1990)
- 14) 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会編：有害大気汚染物質測定の実際，日本環境衛生センター，pp308-314, 322-327, 334-337, 338-341, 363-373 (2000)
- 15) 鳥山成一，大西勝典，近藤隆之，橋本俊一，酸性雨に曝露した金属板の溶出，環境化学，**13**，973-982 (2003)
- 16) 鳥山成一，奥村秀一，近藤隆之，日吉真一郎，溝口俊明，山崎敬久，木戸瑞佳，富山県における環境因子と金属の大気腐食との関係，*Journal of Ecotechnology Research*，**10**，91-99 (2004)
- 17) 酸性雨編集委員会編：新版酸性雨－複合作用と生態系に与える影響－，博友社，pp60-63 (1996)