

# 環境に適した製品創製のための腐食環境予測・評価システムの開発（その1）—腐食環境因子測定について—

中村英二郎、安里昌樹、羽地龍志

合理的な長寿命化や省資源化に寄与する合理的な工業製品を開発するためには腐食環境を的確に評価できる腐食環境予測・評価システムの開発が望まれる。そこで、本研究開発はこの塩害に重きを置いた腐食環境予測・評価システムの構築を中心に研究開発を行った。

腐食環境因子の測定と腐食環境簡易評価パネルの開発を担当し、腐食を簡易的に測定するシステムを検討した。本報では、県内の腐食環境測定方法を検討し、従来は測定されていなかった手法についての知見を得た。

## 1 緒言

橋梁、港湾、建築物などの社会資本といえる構造物は鋼構造あるいはコンクリート構造が主体である。しかし、多くの社会資本は経年劣化により老朽化し、改修や更新の時期を迎えつつあるのが現状である。持続可能な社会を構築する上で重要な法律である循環型社会形成推進法では、長寿命化および省資源化により廃棄物の発生抑制が最重要課題として位置づけられ、既存工業製品の維持管理はもとより、新規に開発される工業製品の耐久性の向上は必須のテーマとなっている。しかし、現実の環境下において使用される各種工業製品の維持管理の点検間隔や耐久性能は、明らかに不足している場合や、逆の過剰な場合もある。これは、工業製品の設置される腐食環境が十分に検討されていないためであり、耐久性評価の合理性に疑問が残る。したがって、省資源化に寄与する合理的な工業製品を開発するためには、腐食環境を的確に評価できる腐食環境予測・評価システムの開発が望まれる。本研究開発においては腐食環境に適合する工業製品の創製と維持管理に貢献することを目的として、腐食環境の合理的な予測と評価を行う腐食を簡易的に測定するシステムを産学官コンソーシアムにおいて検討した。当センターでは、このシステムの一部である腐食環境測定と簡易評価パネルを担当した。

大気中の腐食の特徴の一つは、腐食反応自体に直接関与する水と酸素の他に、腐食に影響を及ぼす因子が種々存在することである。またそのような因子が常に変動していることも大気腐食現象の理解を複雑にしている。大気腐食に影響する環境因子としては、気温、湿度、降雨量、日照時間などの気象因子と海塩粒子、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、その他の腐食性気体（NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S、HCl など）の大気汚染因子が挙げられる。ISO（International Standard Organization）の第156委員会（TC156）第4部会（WG4）で「大気の腐食性の分類」として審議されており、ここでは、気温、湿度、降水量とその成分（pH、

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>等）、ガス状汚染物質（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、Cl<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S等）、海塩粒子、固体粒子による大気汚染物質（水溶性成分の種類と量）等を取り上げている。そこで、今回は測定が比較的容易であって沖縄の腐食に大きな影響を及ぼしているであろう因子の測定を行った。また、測定が簡便になるような手法についての検討を併せて行った。

## 2 実験方法

現在国内において標準的に行われている大気環境の測定方法として、ISO 9225を基にした規格JIS Z 2382（1998）「大気環境の腐食性を評価するための環境因子の測定」があるので、この規格に準拠し腐食環境因子の測定を行った。二酸化硫黄は1)二酸化鉛プレート、2)二酸化鉛円筒、3)アルカリろ紙法の3種類の測定法が、大気浮遊塩分（海塩粒子、Cl<sup>-</sup>）に関しては1)ウエットキャンドル法、2)ドライガーゼ法がそれぞれ規定されており、どの手法が最も適正か判断できない。飛来塩分の測定では、国内で土木建築分野で主に利用されている土研法と呼ばれる手法も存在する。

今回の実験では、種々ある測定法から二酸化硫黄（二酸化鉛円筒法、アルカリろ紙法）、飛来塩分（ドライガーゼ法、土研法、ウエットキャンドル法）、二酸化窒素（フィルターバッジ）、風向風速の各項目の測定を行った。

測定場所に関しては、沖縄県うるま市3箇所、那覇市3箇所、合計6箇所で行った。うるま市は金武湾に面した海岸から内陸側約1km間隔で設置し、那覇市は那覇新港の東シナ海より内陸に約1km間隔で設置した。測定場所と測定因子を表1に示す。また、測定場所の地図を図1に、測定器具外観を図2に示す。

表1 暴露地と測定項目

暴露地	温度 湿度	風向 風速	飛来塩分			二酸化硫黄		二酸化 窒素	標準 試験体 (SPCC)	備考(設置場所)
			土研法	ドライ ガーゼ法	ウェットキャン トル法	二酸化鉛 円筒法	アルカリ ろ紙法			
うるま市	A	○	○	○				○	昭和製紙(株)	
	B	○	○	○				○	(有)田原コンクリート工業	
	C	○	○	○	○	○	○	○	沖縄県生コンクリート協同 組合 中部営業所	
那覇市	A	○	○	○				○	(株)沖縄生コンクリート	
	B	○	○	○		○	○	○	沖縄県生コンクリート工業 組合	
	C	○	○	○				○	TSUTAYA 壺川店	



図1 暴露地位置 (上:うるま市、下:那覇市)

(地図出典 国土地理院 数値地図(地図画像)25000「沖縄」)

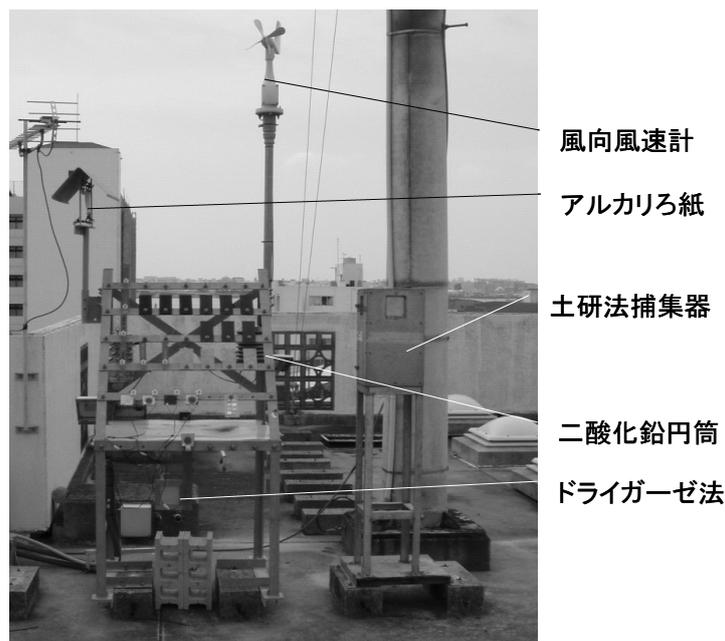


図2 腐食環境因子測定具外観

## 2-1 二酸化硫黄の測定

二酸化硫黄の測定方法は、JIS Z 2382 では、1)二酸化鉛プレート、2)二酸化鉛円筒、3)アルカリろ紙法の3種類の測定法が規定されている。日本国内では、従来二酸化鉛円筒が用いられてきているが、環境中に鉛を放出する危険性があることから、ヨーロッパ諸国より提案されている鉛を含まない試験法の適用が進められている。アルカリろ紙法は、鉛を含まない試験法であり、国内では測定された事例は数例しかない。そこで、今回は従来の試験法である二酸化鉛円筒法とアルカリろ紙法のデータ比較を行い、沖縄における測定手法の検証を行った。

### 2-1-1 二酸化鉛円筒法

(財)日本ウエザリングテストセンターに分析依頼を行った。高さ約10cmの二酸化鉛円筒を所定のシェルターに1ヶ月暴露し、回収後円筒を郵送した。

### 2-1-2 アルカリろ紙法

アルカリろ紙は、ワットマン社製 2.7mm厚 A4 サイズろ紙(CD427-07)を150×100mmに切り出し、70g/l炭酸カリウム溶液に浸し、乾燥機で乾燥させた後、これをチャック付きビニール袋に入れ保管した。暴露場所1カ所につき3枚を屋根付き台に設置し、1ヶ月毎に回収し分析を行った。分析は、回収したろ紙を1Lビーカー内で適量の水を加え暖めながらほぐし、どろどろになったろ紙に過酸化水素水を滴下し一晩放置したものを吸引ろ過し、適量までメスアップした溶液を滴定に用いた。

## 2-2 飛来塩分の測定

飛来塩分は、ドライガーゼ法、土研法、ウェットキャンドル法を比較して、より腐食に相関する手法を検討し

た。

### 2-2-1 ドライガーゼ法

暴露台の地面より約1mの高さに、雨が直接かからないように1000×1000mm 3mm厚の亚克力板を取り付け、その下に100×100mmの暴露面をもつ2枚重ねで木枠にはめられたガーゼを、東西と南北方向にそれぞれ取り付けた。暴露したガーゼは1ヶ月毎に回収し、JISの方法に従いイオン交換水に塩分を溶出させた後、吸引ろ過を行い、0.45 μmのメンブランフィルターを透過させ、イオンクロマトグラフ装置(ダイオネクス,DX-120)で塩分(塩化物イオン)の測定を行った。また、イオンクロマトグラフを用いた方法は高価な装置が必要であり、また化学的に高度な実験操作が必要なことから、より簡便に誰にでも測定ができる固体膜塩素イオン電極を用いた塩素イオン計(笠原理科工業、CL-5Z)を用いた測定を試みた。

### 2-2-2 土研法

捕集面が4面ある土研式塩分捕集器を用いて、1ヶ月毎のデータ測定を行った。土研法に関しては、共同研究体である琉球大学で測定された。

### 2-2-3 ウェットキャンドル法

ウェットキャンドル法は120×70mmのガーゼを直径25mmの亚克力棒に二重に巻き付け、20または40%グリセリン水溶液のはいったビンにアルコールランプのように差し込み測定を行った。暴露の様子を、図3に示す。溶液は、1ヶ月毎に回収し、一定量にメスアップした後、イオンクロマトグラフ装置を用いて塩化物イオンの分析を行った。

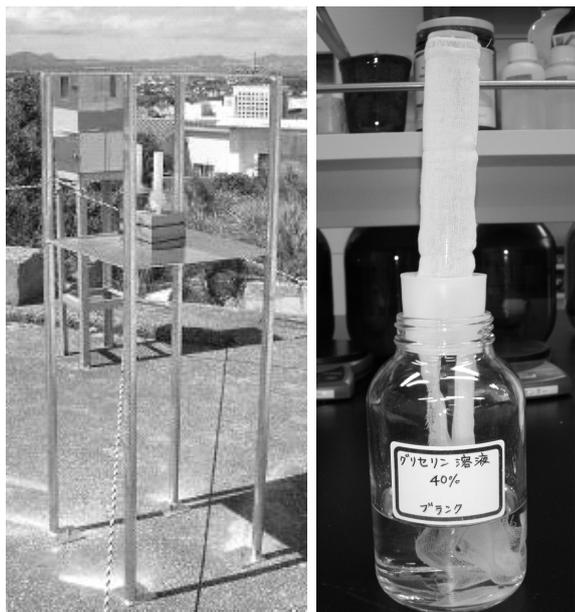


図3 ウエットキャンドル法測定状況

### 2-3 二酸化窒素

今回の実験では、東洋濾紙株式会社より発売されているフィルターバジ NO<sub>2</sub>（二酸化窒素用）を用いた。これは、ザルツマン試薬を用いる吸光光度計を応用した製品である。暴露期間は月初めの1週間の測定を行い、これをその月のデータとした。

### 2-4 風向風速

風向風速は小松製作所製 Logger System 風向風速計（KPC-64）を用いて、うるま市 C と那覇市 B の2箇所で行った。太陽電池とロガーを備えたシステムで、1ヶ月毎のデータをコンパクトフラッシュに回収した。

## 3 実験結果と考察

### 3-1 二酸化硫黄測定結果

二酸化硫黄の測定は、二酸化鉛円筒法は2006年1月～12月、アルカリろ紙法は2005年12月～2006年12月までそれぞれ行った。測定期間中、台風の接近が7月は3号、9月に13号と2回あったため、アルカリろ紙法では欠測が認められた。これに対し、二酸化鉛円筒法はシェルターにて暴露していることもあり欠測は一度もなかった。図4にアルカリろ紙の設置後と欠測の状況を示す。また、二酸化鉛円筒とシェルターを図5に示す。アルカリろ紙は測定時、屋根はあるが、大きな屋根ではないので、強風を伴う雨の場合はろ紙がぬれ、風に飛ばされ欠損をしている場合が多かった。今回の屋根の形状は、JISで例示されている物をそのまま用いているが、ろ紙が飛ばされないような工夫が必要であると考えた。

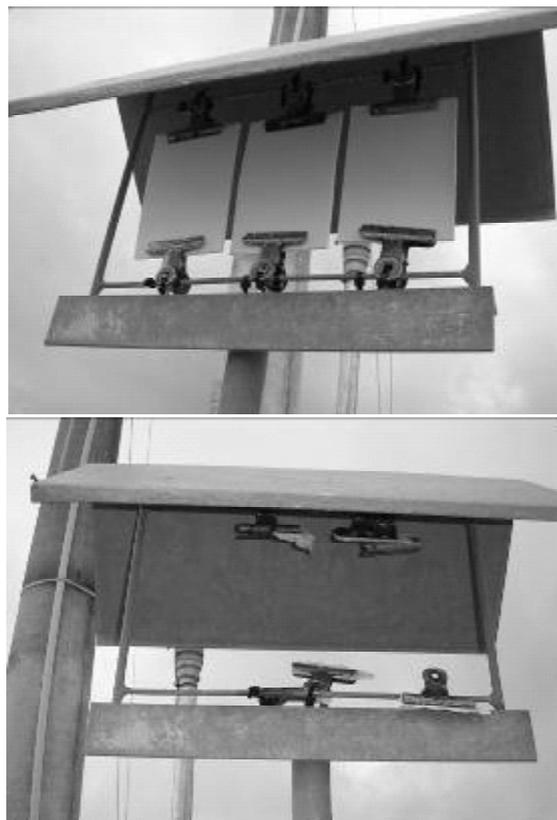


図4 アルカリろ紙測定状況  
(上：設置時、下：欠損時)

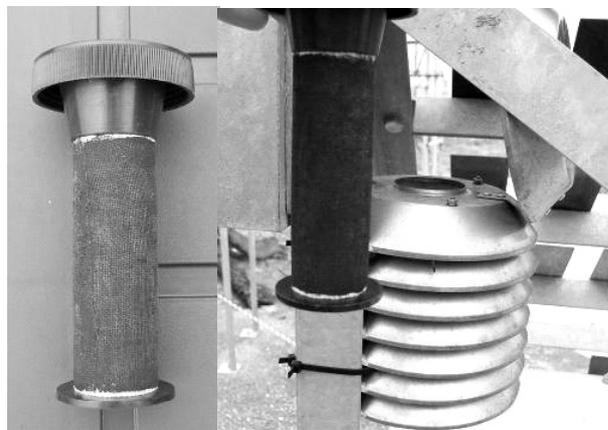


図5 二酸化鉛円筒外観  
(左：二酸化鉛円筒、右：シェルター)

二酸化鉛円筒法とアルカリろ紙法による二酸化硫黄の比較を図6に示す。

二酸化鉛円筒法のデータは概ねアルカリろ紙法のデータより小さな値を示した。また、アルカリろ紙法はたびたび欠測があり、また年間を通して二酸化鉛円筒法より変動が大きい。これらは、二酸化鉛円筒は、シェルター内に設置されるので、雨の影響が少なくなっているものとする。また、アルカリろ紙法は、風の強い横殴りの雨の場合にはろ紙が濡れてしまっていたので、付着した二酸化硫黄の結晶が流され実際のデータより小さくなっている可能性がある。アルカリろ紙法で手順書にて心配

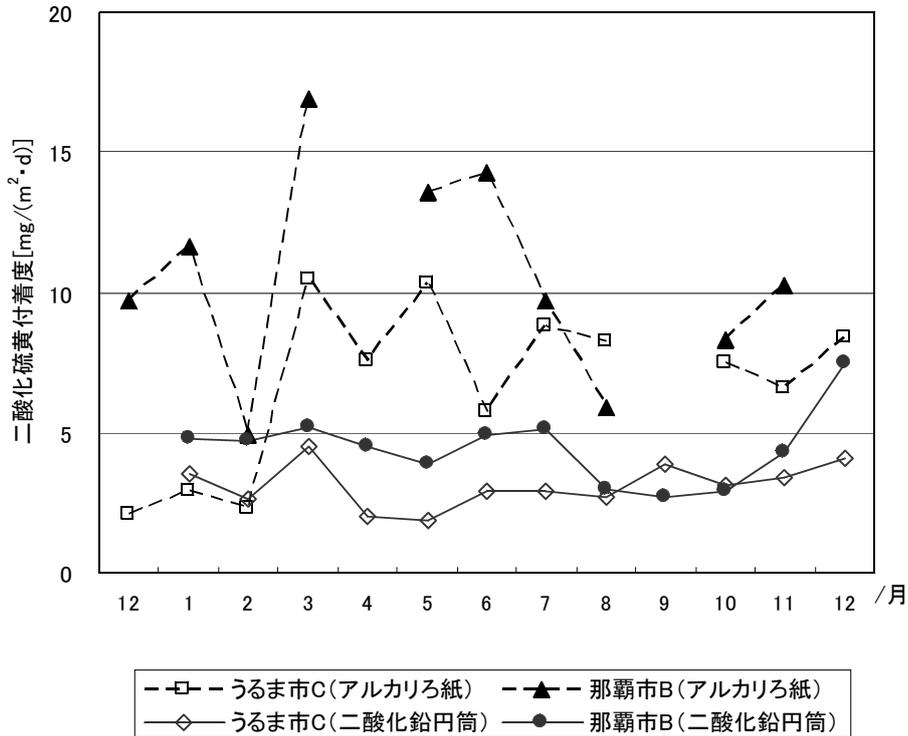


図6 二酸化硫黄測定法の比較

されている事項として、吸湿による潮解、ろ紙からの滴下があるが、ろ紙下のフレームの確認ができていないのでこれについては不明である。

設置した地域による二酸化硫黄付着量の違いは、都市地域であり準工業地域内に立地する那覇市 B のほうが、同じ測定方法であれば、うるま市 C よりも、より高い値を示した。

測定した二酸化硫黄の汚染程度であるが、二酸化鉛円筒法は硫酸化物の環境評価基準として用いられており、表 2 のような評価区分をもっている。今回、うるま C、那覇 B にて観測されたデータはこれら基準値と比較をすると、とても小さな値を示しているため、沖縄県内において腐食環境評価を行う場合、二酸化硫黄は同じような低いレベルとして判断し、腐食に影響を与えている量は少ないと判断した。ただし、二酸化硫黄を排出する工

場等が立地し二酸化硫黄が局所的に大きくなるような場合には考慮が必要になると考える。

### 3-2 飛来塩分の測定

飛来塩分の測定は、ドライガーゼ法としては 2005 年 12 月～2006 年 12 月、土研法は 2006 年 1～12 月、ウェットキャンドル法は 2006 年 8～12 月まで測定を行った。

#### 3-2-1 簡易的分析法の検証

ドライガーゼ法はガーゼ中の飛来塩分を溶解させ、イオンクロマトグラフを用いた分析を当初行っていたが、この方法は高価なイオンクロマトグラフ装置が必要であり、また化学的に高度な実験操作が必要なことから、より簡便に誰にでも測定ができる手法の検討を試みた。固体膜塩素イオン電極を用いた塩素イオン計による測定は

表 2 二酸化硫黄の環境評価基準

	SO <sub>3</sub> [mg/(100cm <sup>2</sup> ・day)]		SO <sub>2</sub> [mg/m <sup>2</sup> ・day]へ換算	
軽微な汚染	0.5以上	1.0未満	40以上	80未満
普通度の汚染	1.0以上	2.0未満	80以上	160未満
中等度の汚染	2.0以上	3.0未満	160以上	240未満
やや高度の汚染	3.0以上	4.0未満	240以上	320未満
高度の汚染	4.0以上		320以上	



図7 塩素イオン計外観

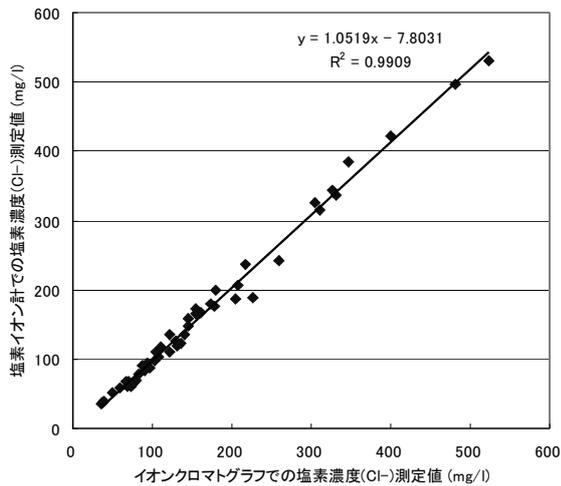


図8 ガーゼ法におけるイオンクロマトグラフと塩素イオン計の比較

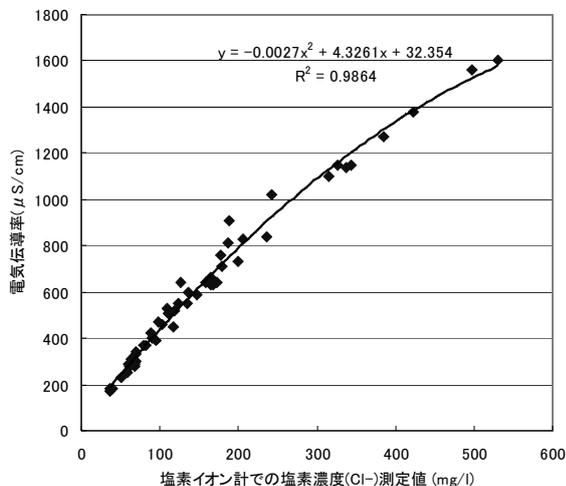


図9 ガーゼ法における塩素イオン計と電気伝導率計の比較

pH 測定のように電極を溶液に差し込むだけで容易に塩化物イオンの測定が可能である。しかし、簡便である一方、不純物を多く含む場合には、不純物の干渉を受けるため、正確さに欠ける場合がある。

そこで、イオンクロマトグラフ、塩素イオン計、および電気伝導率計で同じ溶液を分析し比較を行った。結果を図8にイオンクロマトグラフと塩素イオン計の比較、図9に塩素イオン計と電気伝導率の比較を示す。

塩素イオン計を用いた簡便な測定でも、イオンクロマトグラフの結果と比較をしてかなり良いデータの一致 ( $R^2=0.9909$ ) をみた。この程度の測定が可能であれば塩素イオン計のみでの測定が可能であると判断する。ただし、測定前には必ず標準液による校正を行い、電極も紙やすりで手入れをして使用することが望まれる。

塩素イオン計と電気伝導率計の測定結果の比較では、電気伝導率計は塩素イオン計での塩素イオンが高濃度になるに従いグラフが寝てくる傾向があった。これは、飛来塩分以外の不純物により影響を受けていると思われる。このように、電気伝導率計では、正確な塩化物イオン濃度を求めるのは難しいが、装置が非常に安価で取り扱いも容易であり、ある程度の測定もできることから、用途によっては有用であると考えられる。

### 3-3 飛来塩分測定方法による比較

#### 3-3-1 ドライガーゼ法の結果

ドライガーゼ法の各場所(うるま A,B,C、那覇 A,B,C)における飛来塩分の月々の変化を図10に示す。太平洋側のうるまと東シナ海側の那覇では若干違う挙動を示していることから、どの方位に近接の海があるのかが、影響を及ぼしていると考えられるが、東西方向と南北方向に2枚設置したガーゼの方向による違いは明確には見られなかった。原因としては、今回は雨よけの屋根が  $1000 \times 1000\text{mm}$  と小さかったことから、横方向より強い風の吹く雨の場合、ガーゼを濡らすことがあり、データに誤差を与えた可能性がある。また、ガーゼの位置が上か下かで差が出るということは、以前の研究にも報告されていることから、ガーゼの設置は単純ではなく注意を要する。海からの距離による影響であるが、うるま A,B,C と内陸に入るように暴露地点が設定されているが、海からの距離の順序で飛来塩分が小さくなっておらず、暴露地点の標高や周辺の遮蔽物の影響を受けるものと考えられる。

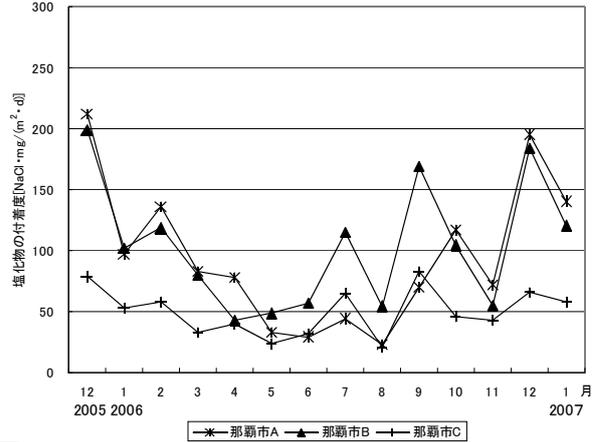
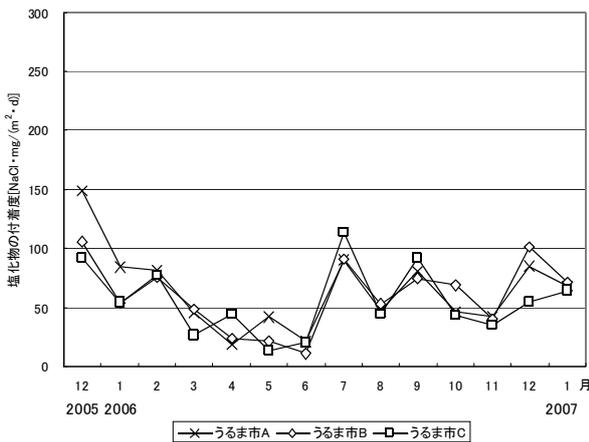
年間を通しての全体傾向は、冬場は北風が強く吹くことから飛来塩分は多く捕集され、5,6月の梅雨時期に年間で一番小さくなり、台風が接近する7月から大きくなる傾向がある。台風が接近した場合は、特に大きな飛来塩

分量となるが、接近しない場合には大きくならない。また、雨を伴うのか、沖縄本島の東側を通過するのか、西側を通過するのかで台風時の飛来塩分量は大きく変化する。台風時の飛来塩分は年間の飛来塩分量と比較をしてかなり高い割合となっているため、台風時の飛来塩分をいかに効率良く測定するのが重要である。その点からは、ガーゼ法は強風でガーゼが飛ばされたり、横なぐり

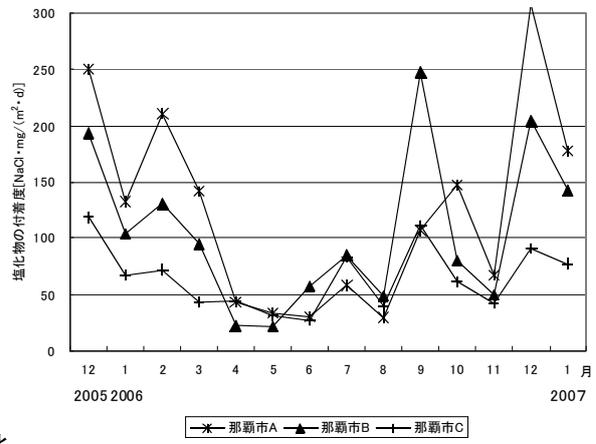
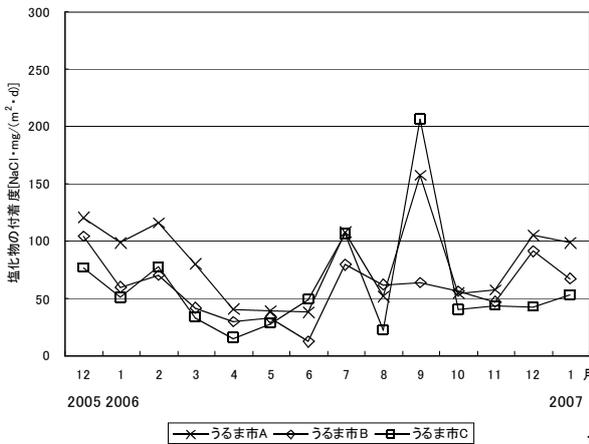
の雨で塩分が流されたりするので、適切な方法とは言い難い面がある。

### 3-3-2 飛来塩分測定方法による違い

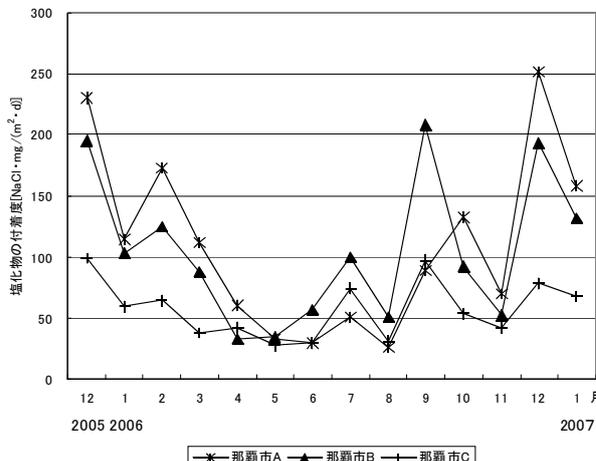
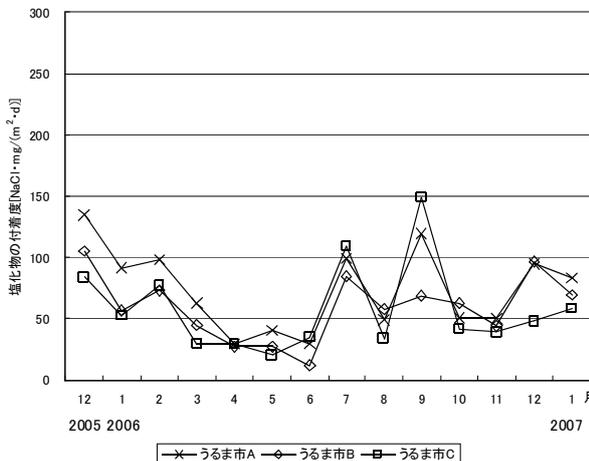
うるま C は開けた場所であり、周辺の影響を受けにくいので、各測定法を比較した。飛来塩分測定（ドライガーゼ法、土研法、ウェットキャンドル法）の結果を図11に示す。



東西



南北



東西、南北平均

図10 ガーゼ法での飛来塩分

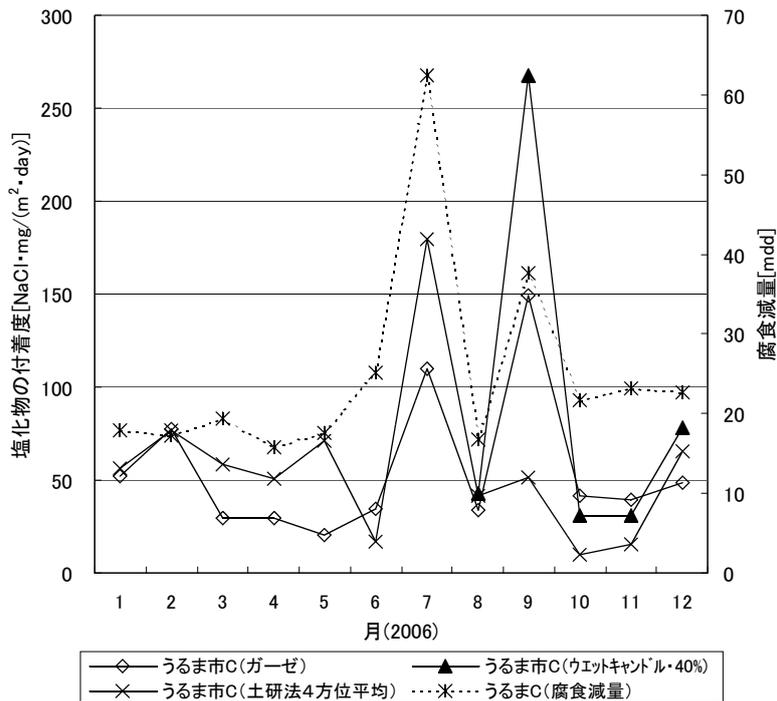


図11 飛来塩分測定方法による違い

土研法は、ガーゼ法と比較して良く飛来塩分を捕集していると考え、台風が接近した9月にはSPCC材の腐食減量の値を考慮すると、もっと飛来塩分が付着していた可能性がある。これは、土研法では強風により付着した塩分が飛ばされたり、測定板は風が透過できないので飛来塩分が風の流れに乗り迂回してしまっていることが原因であると考え。土研法に対し、ガーゼ法はガーゼそのものが風を通すことができるので、条件によっては土研法よりも捕集率が上がっている。しかし、ガーゼの表面は面積が狭いため、塩分で飽和しやすく、強風が吹いた場合には捕集した塩分を離してしまう。また、強い風と雨により洗い流されてしまう可能性がある。したがって、台風時の捕集率は若干落ちる可能性があるが、データを安定的に蓄積するには、土研法が適切であると判断する。

これらの2方法（土研法、ガーゼ法）に対し、近年国内でも測定され始めているウエットキャンドル法は、台風接近時（9月）での捕集率が高く、平時でも土研法と同程度の捕集量が測定されている。ウエットキャンドル法は8月から開始した手法であるために測定データが少ないが、飛来塩分を測定する手法としては優れていると思われる。欠点としては、ガーゼを心棒に巻きつけて固定することや、溶液を適切な状態にする等、測定の手間が他方法と比較してかかることが挙げられる。また、全方位を測定するので、決まった方位からの飛来塩分を測定することは難しい。

ウエットキャンドル法の省力化としては、塩化物イオンの測定はガーゼ法と同様に塩素イオン計で測定することがあげられる。しかしながら、濃度が薄い状態になっているので、現状ではイオンクロマトグラフを用いての測定しかできない。

### 3-4 二酸化窒素測定結果

二酸化窒素測定結果を図12に示す。2006年4～12月まで測定を行った。結果は、都市であり準工業地帯である那覇Bが全般的にうるまCより大きな値を示す傾向があった。月によってはうるまCが大きな月もあり変動があった。環境基準では1時間値の1日の平均値が0.04ppmから0.06ppmまでのゾーン内又はそれ以下であることと定められている。今回の那覇Bの一番大きなデータでも約0.01ppm、うるまCにおいてはさらに小さな値となっているので、環境基準と比較をして十分に小さな値であると判断をして、沖縄県内において腐食に与えている影響は少ないと判断した。

### 3-5 風向風速測定結果

風向風速計は電源のとれない場所で測定を行うので、電池式のもので測定を行う予定であったが、データ取得が安定しないことがあり2006年7～12月までのみが欠測のないデータである。各場所に設置した風向風速計と気象庁那覇气象台とのデータ比較を図13に示す。

2006年7月～9月で气象台那覇と那覇市B、うるま

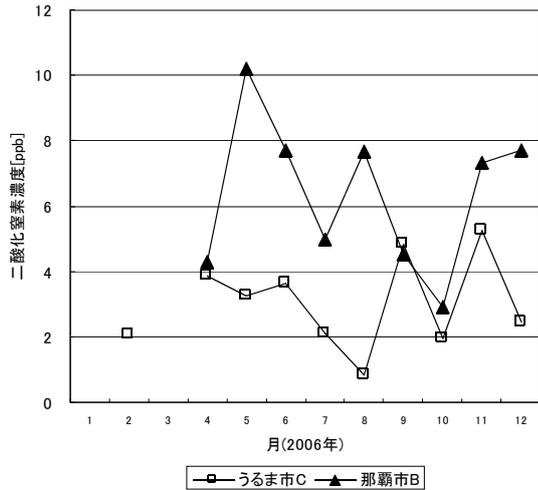


図12 二酸化窒素測定結果

市 C の風向のデータについては、細かなところでは違いが見られるが、それほど大きな違いではないと判断する。7 月では气象台那覇では南東からの風を最頻として、東から南南西までの風が吹いており、那覇 B、うるま C でも同様に東から南南西の風が吹いていた。8 月、9 月でも气象台那覇とほぼ似たような方位から風が吹いていた。したがって、測定場所それぞれに風向風速計を設置する必要はないと判断し、測定場所に近い气象台のデータを用いれば、風向に関しては問題がないと考える。気象庁は、沖縄本島内で那覇、金武、糸数、名護、奥で風向風速の観測を行っている。

風向の概況については大きな違いはないと記述をしたが、細かい部分では若干の違いが認められる。これは、例として 2006 年 9 月に气象台那覇では北北東、北東より多くの風が吹いているが、同じ那覇市内に設置してある那覇 B (生コン会館) では北北東、北東の風はほとんど観測されていない。これは、風向風速計を設置してある北東側数mに建物があり、これが風を遮蔽しているものとする。また同様にうるま C (生コン組合中部) でも南西側 50～70 m程に巨大なコンクリートプラントがあり、風を遮蔽しているものとする。風向風速計を設置する際には周囲に障害物がない場所にすべきである。

風速に関しては、設置場所の高い气象台那覇が一番大きな風を観測していることから、設置標高および周囲の遮蔽物、地表面粗度の影響を強く受けると思われる。

#### 4 まとめ

腐食環境予測・評価システム構築のための腐食環境因子測定方法について、うるま市 3 箇所、那覇市 3 箇所、二酸化硫黄、飛来塩分、二酸化窒素、風向風速について

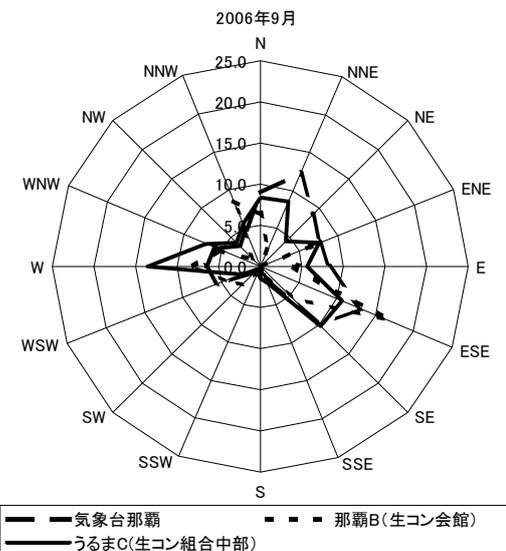
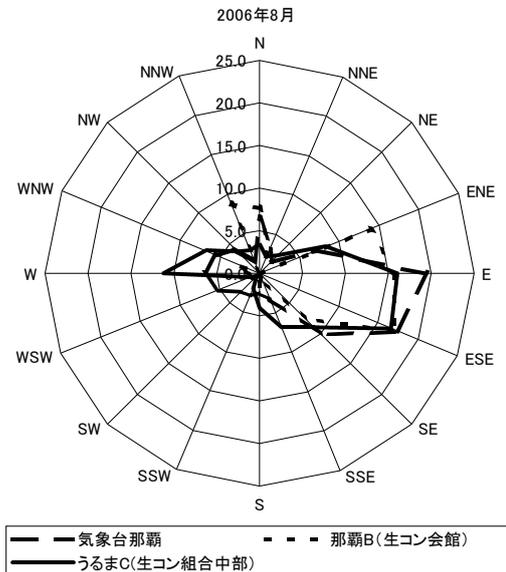
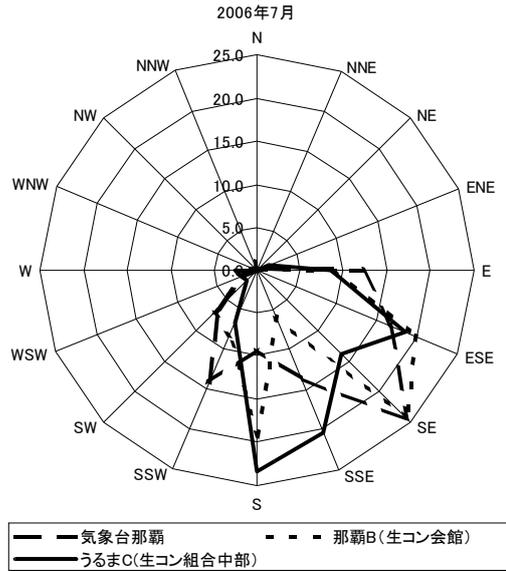


図13 2006年7月～9月風配図

データ取得を行った。また、測定手法について沖縄県内で容易に測定を行うことができる手法を検討した。

- 1) 二酸化硫黄の測定においては、鉛を含まないアルカリろ紙を使用する手法を県内で初めて実施し、二酸化鉛円筒法との比較を行った。うるま市よりも那覇市の方が濃度が高い値を示したが、沖縄では周囲が海であることから、二酸化硫黄の大気汚染としては低い値であった。
- 2) 飛来塩分の測定において、ガーゼ法では、東西方向と南北方向の違いは明瞭には見受けられなかった。また海岸からの距離が離れるにつれ飛来塩分が少なくなる傾向も明瞭には見受けられなかった。
- 3) 飛来塩分の測定法による比較は、土研法が欠測もなく安定して測定できた。ガーゼ法は雨水があたり安定性に欠けた。ウェットキャンドル法は台風時でもデータ取得ができ、また、多くの塩素を捕集することから沖縄に適した測定法である。

なお、この研究は平成 17,18 年度地域コンソーシアム事業「環境に適した製品創製のための腐食環境予測・評価システムの開発」の一環で行われたものである。

## 謝辞

今回の研究を遂行するに当たり、共同研究体リーダーである琉球大学工学部 山田先生をはじめ、WG2 リーダー琉球大学工学部 押川先生、および株式会社沖縄ガルバ 仲松部長に貴重なご指導、ご助言を頂き、誠に有り難うございました。この場を借りて、礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) JIS Z 2382 (1998) 「大気環境の腐食性を評価するための環境因子の測定」
- 2) 国土地理院 数値地図(地図画像)25000 「沖縄」

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。