

# 製紙工場排出粉じんによる屋根瓦の腐蝕と その機構に関する基礎科学的研究 (第1報)

佐野 倅\*・太田 洋\*・坪井 勇\*\*

## Studies on the Mechanism of the Corrosion of Roof-tiles Caused by Paper-mill Emitting Dust (1)

Isamu SANO, Hiroshi OHTA and Isamu TSUBOI

It had happened several decades ago in Kasugai city (Aichi prefecture) that roof-tiles (particularly, of smoking finish type) of the houses in the vicinity of a paper-mill corroded perceptibly; this episode made itself a nuisance to become the target of criticism. Thus, various studies had been started in 1964 and carried on till recently.

The outline of the present report is as follows: It was found by chemical analysis that the corroded tiles contain  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in an amount much larger compared to those of  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and others, suggesting such a corrosion mechanism that dust (say, of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) emitted by the mill might fall upon tiles, penetrate into them if dissolved in rain-water and, in times, could crystallize there, displaying a destructive action against tiles.

Another study had also been in progress: three huts of tiled roof were built within 1.5 km at the farthest around the mill and allowed to stand idle for 12 years. The results so obtained is that the tiles near the mill got rich in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , whereas those 1.5 km distant suffered no change.

Based on these findings, we have derived the equations (9) and (10) relating the  $\text{Na}^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  contents of a tile to the amount of dust falling onto it throughout the period of standing.

### 前置き

本研究は昭和39年前後から昭和59年初頭までの凡そ20年間に亙るもので、その発端は春日井市内O製紙周辺民家の屋根瓦———の中、所謂いぶし瓦———が数年以上を経過する間に此処彼処いぶし層が剥がれ膨れ気味に盛り上って来るのでここを指先や鉄片で抉ると簡単に穴を穿つことができ、これが地域住民により腐蝕と呼ばれて公害問題に進展したことにある。写真1に一例として、昭和39年10月現在、工場隣接の一民家に使用中の屋根瓦(いぶし瓦)の腐蝕状況(白色部分)を示した。

本第1報の前半は屋根瓦腐蝕の実態(発生・程度など)の調査と腐蝕機構の考察(究明・推測など)のそれぞれ概要を述べたものであるが、この部分は謂わば本研究報告(第1, 2報)の序章に当たり、工場排出粉じん中の硫酸ナトリウムが原因物質の殆どを占め、その他食塩、炭酸ナトリウム更に炭酸カルシウムなども多少影響のあ

ることが記されている\*1。後半は腐蝕公害の対策資料を得るためと前半で触れた腐蝕機構を確めることを目的とし、昭和43年から約12年間工場周辺に放置、曝露した屋根瓦の粉じん吸収量やこれらの屋根瓦の腐蝕状況の調査結果とその考察を取り扱ったものである。第2報では第1報の知見を補足、支持するために近年の瓦をサンプル



写真1 屋根瓦の腐蝕

\*環境工学研究所

\*\*春日井市環境分析センター

\*1 詳細については文献1)を参照のこと

として多角的に室内実験を進め、往年の瓦（第1報）と近年の瓦の性状の差異を追跡、査察して後者の方が遙かに公害耐性に優れ、往年もしもこのレベルの瓦が製造、使用されていたものならば腐蝕は遂に見られなかったであろうと思われる程の結果が示されている。

#### 腐蝕原因物質の判定

工場周辺民家の腐蝕瓦及び雨樋付着物のスペクトル分析、湿式分析及びX線分析など<sup>\*2</sup>の成績<sup>1)</sup>の他、民家の切妻底部<sup>\*3</sup>の吹き溜りの粉じん状沈着物、工場回収ボイラーダクトのコットレル集じん機析出物更に腐蝕瓦の抽出液のスペクトル分析及び湿式分析などの結果<sup>1)</sup>によると、工場排出の粉じん中には硫酸ナトリウムが圧倒的に多く、炭酸ナトリウムや炭酸カルシウムが微量に含まれ、又塩化物の存在することが認められる。一例として表1に吹き溜り沈着物及びコットレル集じん機析出物の分析

表1 粉じん懸濁液<sup>a)</sup>ろ液<sup>b)</sup>中の成分(昭40.3月)

成分	吹き溜り沈着物	コットレル集じん機析出物
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.183ミリ当量	20.65ミリ当量
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.065	1.44
Cl <sup>-</sup>	0.005	4.20
Ca <sup>2+</sup>	—	0.19
Na <sup>+</sup>	0.030	23.65
K <sup>+</sup>	—	3.07

<sup>a)</sup> 粉じん2gに対し蒸留水200mLを使用

<sup>b)</sup> 25mL

成績を示し、表2に腐蝕瓦と正常瓦の各抽出液の分析結果を掲げたが、表2から腐蝕瓦の方に硫酸ナトリウムの遙かに多いことが見られる。

尚、回収ボイラーダクトコットレル集じん機の析出物については、後年の調査<sup>\*4</sup>でも主成分として硫酸ナトリウムが見出され、他に食塩が可成り検出されているが(X線分析：昭和52年5月、愛知県工業指導所)、又一方、同一試料の湿式分析により組成(%)がNa<sup>+</sup>27.9、Cl<sup>-</sup>5.6、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>52.6、その他13.9と報告されているのでこれから硫酸ナトリウム77%、食塩9%の割合<sup>\*5</sup>で含まれていることが窺われる。

#### 腐蝕機構の解明に関する室内実験とその結果及び考察

以上の調査から腐蝕の原因物質は硫酸ナトリウムが主なものであろうと考えられるが、その他食塩、炭酸ナトリウム、更に、或は炭酸カルシウムなどにも可能性があるので、以下の通り、室内実験を行い、この点を追究した。

瓦(いぶし瓦)を1枚当たり数個に割ってそれぞれテストピースとし、これらの表側に基盤目状に切りぎずをつけた後、硫酸ナトリウムの飽和溶液に一夜浸漬、取り出して放置、風乾すると、日が経つにつれて、切りぎずよりも寧ろ他の場所で、又裏側でも所々にひび割れを生じ、大小の破片に剥がれたが、風乾を続けるとこれらの破片は風化した岩石に似て脆くなるか或は砕けて腐蝕を彷彿させる状況が現われた。これは溶液として瓦の内部に吸収された塩の析出、結晶化の過程により瓦の組織が破壊されるためではなかろうかと思われるが、これを確かめる目的で更に食塩についても同様に実験したとこ

表2 腐蝕瓦と正常瓦の抽出液<sup>\*</sup>の成分(昭40.3)

成分	腐蝕瓦(2.40kg/枚)	正常瓦(2.05kg/枚)
Na <sup>+</sup>	224mg/L(9.7ミリ当量)	9mg/L(0.39ミリ当量)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	585mg/L(12.2ミリ当量)	20mg/L(0.43ミリ当量)

<sup>\*</sup> 瓦1枚に対し蒸留水2Lを使用

<sup>\*</sup>2 名古屋市工業研究所により昭和37年9月に実施(文献1)を参照のこと

<sup>\*</sup>3 詳しくは入母屋妻面上部

<sup>\*</sup>4 春日井市環境調査関係資料を参照のこと

<sup>\*</sup>5  $27.9/23=1.21$   $5.6/35=0.16$   $52.6/96=0.55$

$$1.21 \times \frac{0.16}{0.16+0.55 \times 2} \times 58 = 8.9g \text{ (NaCl)}$$

$$1.21 \times \frac{0.55 \times 2}{0.16+0.55 \times 2} \times \frac{1}{2} \times 142 = 75.9g \text{ (Na}_2\text{SO}_4\text{)}$$

$$\frac{75}{9+75+14} \times 100 = 76.5\%$$

ろ、この場合には切りきずをつけた表面よりも切りきずをつけなかった裏側の方に比較的激しい腐蝕が見られた\*6。

これらの所見によると、工場排出粉じんは、屋根瓦の上に沈着後、雨（雪）水に溶けて瓦の内部に吸収されるが、曇って晴天下水分の蒸発に伴って塩が析出、結晶（無水物）を形成する間に瓦の組織に破壊力が及び、次いで無水物から水化物に変化する際に\*7又破壊力が働くのでこれらの結果として瓦が腐蝕されることになろうと考えられる。但し、この解釈が妥当であるためには瓦に吸水性が備わっていなければならないのでこの辺を裏付けるために下の実験を試みた。

正常瓦を110℃に1昼夜以上保って乾燥の後、蒸留水に浸漬し取り出して吸水量を測定すると1時間以内に瓦の重量の15%前後を吸収して平衡に達していることが見られ、又瓦の表面に接着剤で囲みを作り、この中に炭酸ナトリウム水溶液（3%）を入れて放置、裏側に貼りつけたリトマス試験紙が変色するまでの時間を測定すると約2.5時間であることが知られた。これらの結果は瓦に吸水性があり、雨水が瓦の表側から裏側へ浸透する速さは意外に早く、2～3時間であることを想わせるものである。

以上が本報告の序章であるが、これを要するに工場周辺民家の屋根瓦（いぶし瓦）の腐蝕は工場排出粉じん中の主成分の硫酸ナトリウムがその他の副成分と共に雨水に溶けて瓦内部に浸透し水分の蒸発に触発されて結晶することが原因であると解釈してよいであろう。

#### 工場排出粉じんの屋根瓦に与える影響の長期調査——化学的結果及び考察\*8

春日井市では、昭和43年3月、工場周辺に年間多頻度風向\*9を考慮して次の3箇所（A、B及びC）を選び、それぞれ、1坪大の小屋を建てて屋根をいぶし瓦、ゆう葉瓦、塩焼瓦などで葺き、放置して工場排出粉じんによる影響の調査を開始した。

A：春日井市役所——工場の北方約1.5km\*10、風下外の謂わば対照地点

B：春日井市鳥居松配水場——工場から北西へ約

630m、夏季工場の風下地点

C：下条町長谷川法金氏宅——工場から南東へ約650m、冬季工場の風下地点

約12年経過の昭和55年2月、各小屋から2～3枚ずついぶし瓦\*11を取り外し、市環境分析センターにより化学分析が行われた。分析結果は表3の通りで、A、B及びC3箇所の瓦の他、参考のために色々な瓦について分析が行ってある。表3を測定値にばらつきがあるので平均を求めたり、mgをmeq（ミリ当量）に換算したりなどして書き改めると表4が得られる。

表4には、抽出液のpH測定値の他、抽出液及び溶出液のイオン量の分析結果が示してあるが、これらの間に次のような規則性のあることが看取されるであろう。例えばイオン量については

1) (A)と(A)+(B)を対照するとNa<sup>+</sup>もSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>も瓦の表面及び内部にあまねく分布する

2) (A)+(B)をNa<sup>+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>について検討すると、新品(1)を除き、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の方が多い。Na<sup>+</sup>の他にも陽イオンが何種類か例えばCa<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>などが存在するためであろう<sup>2),3)</sup>

3) 近年の瓦——新品(1)及び(2)——にはNa<sup>+</sup>もSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>も少ないが、往年のものでも工場の影響がないと見られる瓦（味美白山町（No.7, 8）、市役所（No.1, 2）など）では、矢張り、比較的少ないなどがその例である。

表4の市役所と味美白山町の瓦は曝露期間がそれぞれ12年と14年で殆ど等しく、従って同じ頃の製品かと思われるので特にこれら両者の(A)+(B)を比較するとNa<sup>+</sup>量もSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>量も、大体のところ同じレベルにあるが、一方、味美白山町は工場の影響区域外の場所で、此処の瓦（標品番号7, 8）には腐蝕が見られないが、市役所の瓦（標品番号1, 2）についても腐蝕が認められないのでこれら市役所の瓦も工場の影響を受けていないのではなかろうかと考えられる。この見地から市役所を基準として鳥居松配水場及び下条町との間のイオン量の増減（meq/kg）を表4より計算すると表5の如くなる。表5によると、鳥居松配水場は市役所とほぼ同じ降じん量である

\*6 炭酸ナトリウムについても実験し硫酸ナトリウムとほぼ同様の結果を得ているが、炭酸カルシウムについては実験しなかった（溶解性が殆どないので腐蝕の原因物質としては対象外に置いてよいであろう）。その他、第二磷酸ナトリウム、硫酸亜鉛などについても実験し、腐蝕を認めている（詳細は文献1)を参照のこと）。

\*7 比重より計算すると、硫酸ナトリウム無水物が10水化物に、又炭酸ナトリウム無水物が10水化物にそれぞれ変化する折には共に約1.8倍の体積膨張が起る。因みに、水が氷に変化する時の体積膨張は約1.1倍。

\*8 物理的結果及び考察については次報参照のこと

\*9 主方向は冬季北西風、夏季南東風であるが、年間を通じ北西風が多い。

\*10 工場の中心からの距離（以下同様）

\*11 これらの瓦（A, B, C）にはすべて腐蝕の形跡が認められなかった（他の参考用の瓦も同様）。

表3 瓦(いぶし瓦)の分析結果

採取場所 (距離*1)	標品		抽出液*2 のpH	Na <sup>+</sup> 量*3(mg/kg)			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 量*3(mg/kg)		
	番号	重量(kg/枚)		(A)	(B)	A+B	(A)	(B)	A+B
A 市役所 (1.50)	1	3.14	5.2	29	90	119	130	210	340
	2	3.10	5.3	44	115	159	100	250	350
B 鳥居松 配水場 (0.63)	3	3.17	5.3	51	115	166	223	450	673
	4	3.09	5.8	23	115	138	65	140	205
	11*4	2.74	5.7	37	80	117	104	350	454
C 下条町(法) (0.65)	5	3.19	6.1	77	135	212	218	300	518
	6	3.18	6.5	81	75	156	192	400	592
味美白山町*5 (3.50)	7	3.27	5.5	6	37	43	101	360	461
	8	3.19	5.8	11	120	131	160	390	550
新 品(1)*6	9	3.34	6.6	4	25	29	5	25	30
	10	3.39	6.5	4	25	29	5	20	25
新 品(2)*7	12	3.42	5.2	—	23	23	—	55	55

\*1 工場を中心からの距離(km)

\*2 標品の瓦1枚を10個位に割って全部を蒸留水2L中に浸し(常温), 25時間放置後, 瓦を取り除き濾過して得た濾液

\*3 抽出用に使った瓦を粉砕機により粉砕し(粒径1mm以下), これを4倍量(重量)の蒸留水中に懸濁, 常温で連続6時間振盪した後, 遠心機(2×10<sup>4</sup>回/分)により20分間遠心分離して得た澄明な液(抽出液)中の溶存量(B)と抽出液中の溶存量(A)との和(瓦1kg当たり)

\*4 耳なしの瓦

\*5 工場の西方約3.5km, 14年間使用したものであるが, 腐蝕のない瓦

\*6 昭和55年7月購入(いぶし瓦)

\*7 いぶし前の瓦(昭和55年7月購入), 抽出処理を省いて直ちに溶出操作に進み溶出量(B)を測定

表4 瓦(いぶし瓦)の分析結果(表3)のまとめ

採取場所	標品 番号	抽出液のpH (平均)	Na <sup>+</sup> 量(平均)		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 量(平均)	
			(A)	(A)+(B)	(A)	(A)+(B)
市役所 (1.50)	1	5.2 <sub>s</sub>	36.5 mg/kg	139 mg/kg	115 mg/kg	345 mg/kg
	2		1.5 <sub>s</sub> meq/kg	6.0 <sub>+</sub> meq/kg	2.3 <sub>9</sub> meq/kg	7.1 <sub>s</sub> meq/kg
鳥居松配水場 (0.63)	3	5.6	37	140	131	444
	4		1.6 <sub>0</sub>	6.0 <sub>s</sub>	2.7 <sub>3</sub>	9.2 <sub>s</sub>
	11					
下条町(法) (0.65)	5	6.3	79	184	205	555
	6		3.4 <sub>3</sub>	8.0 <sub>0</sub>	4.2 <sub>7</sub>	11.5 <sub>6</sub>
味美白山町 (3.50)	7	5.6 <sub>s</sub>	8.5	87	131	506
	8		0.3 <sub>7</sub>	3.7 <sub>s</sub>	2.7 <sub>3</sub>	10.5 <sub>4</sub>
新 品(1)	9	6.5 <sub>s</sub>	4	29	5	27.5
	10		0.1 <sub>7</sub>	1.2 <sub>6</sub>	0.1 <sub>0</sub>	0.5 <sub>7</sub>
新 品(2)	12	5.2	—	23	—	55
			—	1.0 <sub>0</sub>	—	1.1 <sub>4</sub>

表5 Na<sup>+</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の増減(ミリ当量/kg)  
〔市役所基準〕

鳥居松配水場(地点B <sup>*a</sup> )		下条町(地点C <sup>*b</sup> )	
Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
± 0	+ 2	+ 2	+ 4

\*<sup>a</sup> 工場の北側630m

\*<sup>b</sup> 工場の南側650m

ことが知られるが、これは工場の北側にあり、夏季比較的短期間風下になるためと思われる。下条町は工場からの距離は配水場と殆ど変わらないけれども南側にあるので冬季以下にも屢々風下になり、従って、若干、降じん量が多いようである。

尚、抽出液のpHについては、殆どが空気中から炭酸ガスの溶けた蒸溜水のpH5.7の前後にあるが、これは瓦の表面が中性の塩(例、硫酸ナトリウム)で覆われているか出来ていることの証左であろうと考えられる。新品(1)及び下条町(C)の場合、多少、pHが高いけれどもこれに関しては例えば下条町の瓦には炭酸ナトリウム或は酸化カルシウム<sup>\*12</sup>などが付着しているためかとも思われるが、詳細は不明である。

瓦による降下硫酸ナトリウムなどの粉じん吸収量の計算

粉じん影響の長期調査結果に対する化学的考察は以上の通りであるが、これに基づいて、以下の如く、瓦による粉じんの吸収量に関する計算を試みた。対象範囲は地点A(市役所)、B(鳥居松配水場)及びC(下条町)の謂わば影響区域内で、取扱いを簡単にするため降下粉じんを硫酸ナトリウム、食塩及び炭酸ナトリウムの3種類

と想定し、計算資料は表4の測定値(A)+(B)の他気象因子若干などである。

1) 曝露前の瓦1kg当たりのイオン含量

これらをそれぞれNa<sup>+</sup> a meq/kg及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> b meq/kgとし、調査期間中の硫酸ナトリウムなどの粉じんの降下量を地点XにつきD<sub>X</sub> meq/kgとすると

$$D_x = m_x + n_x + o_x$$

m<sub>x</sub>: 硫酸ナトリウム粉じん降下量 (meq/kg)<sup>\*13</sup>

n<sub>x</sub>: 食塩粉じん降下量 (meq/kg)<sup>\*13</sup>

o<sub>x</sub>: 炭酸ナトリウム粉じん降下量 (meq/kg)<sup>\*13</sup>

従って次式

$$\begin{cases} a + \alpha D_A = 6.0_4 & (1) \\ a + \alpha D_B = 6.0_8 & (3) \\ a + \alpha D_C = 8.0_6 & (5) \end{cases} \quad \begin{cases} b + \beta m_A = 7.1_8 & (2) \\ b + \beta m_B = 9.2_5 & (4) \\ b + \beta m_C = 11.5 & (6) \end{cases}$$

α: 瓦のNa<sup>+</sup>吸収率(0~1)

β: 瓦のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸収率(0~1)

が成立する。更に硫酸ナトリウム粉じんなどの降下量に対し、既報<sup>9)</sup>に倣い、次の関係

$$\text{降下量} \propto \frac{\text{風向頻度}^{*14}}{(\text{距離})^2 \cdot \text{風速}} \quad (7)$$

を設定すると、風向頻度及び風速は同報及びその続報<sup>9)</sup>から瓦標品の採取場所(地点A、B及びC)又はこれに最寄りの場所を探して其処の測定値を代用すればよいであろうし(表6)、距離は表4に与えられているのでa及びbを計算することができる<sup>\*15</sup>。表7に結果を示した。表には、尚、市役所の瓦の測定値が挙げられてある。計算値(平均)に比べ、0.5meq/kg程度(Na<sup>+</sup> 0.6<sub>9</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.3<sub>6</sub>)

表6 瓦標品採取場所の風向頻度及び風速

採取場所	風 向 頻 度 (%) [年度]							平均	風 速 (m/s) [年度]							平均
	49	50	51	52	53	54	49		50	51	52	53	54			
市役所(A)	6.0	3.3	4.6	9.6	10.6	8.7	7.1 <sub>3</sub>	2.4	3.4	3.2	3.4	3.9	3.7	3.3 <sub>3</sub>		
配水場(B)	4.3	3.5	6.3	6.7	7.4	7.7	5.9 <sub>8</sub>	3.0	3.5	2.7	2.7	2.3	1.9	2.6 <sub>8</sub>		
下条町(C)	11.6	12.6	21.4	23.8	11.7	14.8	15.9 <sub>8</sub>	2.7	2.2	3.6	3.8	4.0	3.9	3.3 <sub>6</sub>		

\*12 工場の石灰キルンから排出の可能性がある。

\*13 工場排出分以外に例えば風送塩などの所謂バックグラウンド分を含む。

\*14 工場の風下になる頻度

\*15 例えば、式(1)と(3)から

$$\frac{(6.04 - a)/\alpha}{(6.08 - a)/\alpha} = \frac{D_A}{D_B} = \frac{7.13/\{(1.50)^2 \times 3.33\}}{5.98/\{(0.63)^2 \times 2.68\}}$$

を得、従ってa=6.0<sub>8</sub>、又式(2)と(4)から同様にしてb=6.7<sub>5</sub>

\*16 気象因子の資料不足、瓦の分析結果のばらつき、粉じん降下量の式(7)の妥当性など

表7 曝露前(計算値)と曝露後(測定値)の瓦のイオン含量(meq/kg)

イオン	計 算 値				測定値(表4)
Na <sup>+</sup>	(1), (3) 6.0 <sub>3</sub>	(3), (5) 4.1 <sub>6</sub>	(5), (1) 5.8 <sub>6</sub>	平均 5.3 <sub>5</sub>	市役所 6.0 <sub>4</sub>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(2), (4) 6.7 <sub>5</sub>	(4), (6) 6.9 <sub>4</sub>	(6), (2) 6.7 <sub>8</sub>	平均 6.8 <sub>2</sub>	市役所 7.1 <sub>8</sub>

表8 吸収率比(β/α)の計算値

$\bar{P}$	1/3	1/5	1/10	1/20	1/30
β/α	2.7 <sub>7</sub>	2.3 <sub>1</sub>	2.1 <sub>1</sub>	1.9 <sub>4</sub>	1.9 <sub>1</sub>

表9 ダストジャーによるNa<sup>+</sup>量の測定成績(t/km<sup>2</sup>・月)

年 度	市 役 所 (A)	配 水 場 (B)	下 条 町 (C)	対 照 地 点 R <sub>1</sub> <sup>*a</sup>	対 照 地 点 R <sub>2</sub> <sup>*b</sup>
49	13.5×10 <sup>-2</sup>	16.9×10 <sup>-2</sup>	21.0×10 <sup>-2</sup>	8.0×10 <sup>-2</sup>	7.1×10 <sup>-2</sup>
50	13.1	16.0	18.2	9.1	8.4
51	10.2	12.3	15.8	8.2	7.4
52	6.1	8.3	9.1	7.6	5.4
53	6.6	10.8	14.6	6.3	7.5
54	6.3	7.8	13.1	6.5	7.0
平均	9.3 <sub>0</sub> ×10 <sup>-2</sup>	12.0 <sub>2</sub> ×10 <sup>-2</sup>	15.3 <sub>0</sub> ×10 <sup>-2</sup>	7.3 <sub>7</sub> ×10 <sup>-2</sup>	

\*a 工場から北へ4.9km      \*b 工場から東北東へ6.5km

多く、これが長期調査12年間の吸収量であろうかと思えることができるけれども、種々の事情<sup>\*16</sup>を勘案すると誤差が含まれているかも知れない。

2) 吸収率比 (β/α)

表7の計算値 a=5.3<sub>5</sub>, b=6.8<sub>2</sub>を代入して(1)~(6)を書き改めると下の如くなる。

Na<sup>+</sup> :

5.3<sub>5</sub> + αD<sub>A</sub> = 6.0<sub>4</sub> (1')

5.3<sub>5</sub> + αD<sub>B</sub> = 6.0<sub>8</sub> (2')

5.3<sub>5</sub> + αD<sub>C</sub> = 8.0<sub>0</sub> (5')

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> :

6.8<sub>2</sub> + β(D<sub>A</sub> - n<sub>A</sub> - o<sub>A</sub>) = 7.1<sub>8</sub> (2'')

6.8<sub>2</sub> + β(D<sub>B</sub> - n<sub>B</sub> - o<sub>B</sub>) = 9.2<sub>5</sub> (4'')

6.8<sub>2</sub> + β(D<sub>C</sub> - n<sub>C</sub> - o<sub>C</sub>) = 11.5<sub>6</sub> (6'')

ここで (n<sub>x</sub> + o<sub>x</sub>)/D<sub>x</sub> = P<sub>x</sub> と置き、P<sub>A</sub>, P<sub>B</sub>及びP<sub>C</sub>の代わりに

$$\frac{\Sigma(1-P_x)D_x}{\Sigma D_x} = 1 - \bar{P} \approx 1 - \bar{P}$$

によって与えられ

る  $\bar{P}^{*17}$ を用いることにすると次の関係

$$6.8_2 + \beta D_A(1 - \bar{P}) = 7.1_8 \quad (2'')$$

$$6.8_2 + \beta D_B(1 - \bar{P}) = 9.2_5 \quad (4'')$$

$$6.8_2 + \beta D_C(1 - \bar{P}) = 11.5_6 \quad (6'')$$

が得られる。従って、Σ{(1')+(3')+(5')} と Σ{(2'')+(4'')+(6'')} とから

$$\beta/\alpha = 1.8_5/(1 - \bar{P}) \quad (8)$$

式(8)によって β/α を計算すると結果は表8の通りで、 $\bar{P}$ が大幅に変わっても β/α は殆ど一定に近く、2前後に留っている。これにより β/α ≒ 2 と看做してよいであろう。

β > α の理由としては、例えば、(1)溶解度(水100g, 20℃)を比べると、硫酸ナトリウム(無水物)19.4g(0.27<sub>3</sub>当量)、食塩35.7g(0.61<sub>5</sub>当量)及び炭酸ナトリウム(無水物)22.1g(0.41<sub>7</sub>当量)で、このために硫酸ナトリウム中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の方が硫酸ナトリウム、食塩及び炭酸ナトリウム混合物中のNa<sup>+</sup>よりも析出し易く、又(2)SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は2

\*17  $\bar{P} = \frac{P_A + P_B + P_C}{3}$

\*18 この辺の事情については、尚、表5とその前後の説明を参照のこと

表10 瓦のNa<sup>+</sup>吸収率

採取場所	標品瓦重量 (kg/枚)	Na <sup>+</sup> 降下量 (meq/kg・月)	Na <sup>+</sup> 吸収量 (meq/kg・月)	吸 収 率 (%)
市役所(A)	3.12	8.10×10 <sup>-2</sup>	4.79×10 <sup>-3</sup>	5.9
配水場(B)	3.00	10.87	5.07	4.7
下条町(C)	3.18	13.76	18.40	14.1

平均 8.2

表11 曝露12年の瓦の式(9)及び(10)によるイオン含量の計算

地 点	Na <sup>+</sup> 降下量 測 定 催		Na <sup>+</sup> 含量 計算値* 測定値		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 含量 計算値 測定値	
	表 9	表10	式(9)	表 4	式(10), $\bar{P}=1/10$	表 4
	t/km <sup>2</sup> ・月	meq/kg・月	meq/kg・12年		meq/kg・12年	
市役所(A)	9.30×10 <sup>-2</sup>	8.10×10 <sup>-2</sup>	6.28	6.04	8.50	7.18
配水場(B)	12.02	10.88	6.60	6.08	9.07	9.25
下条町(C)	15.30	13.07	6.86	8.00	9.53	11.56

\* 例えば、市役所の場合  $8.10 \times 10^{-2} \times 12 \times 12 = 11.66$  (meq/kg・12年)  
 $Y_a = 5.35 + 0.08 \times 11.66 = 6.28$

価イオンのため瓦成分の陽イオン(例, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>など)に吸着される傾向が強いであろうなどと考えられるのでこれらの関係が原因ではなからうかと思われる。

3) 吸収率(α)

表9は市内諸処に設置したダストジャーによる降下Na<sup>+</sup>量の測定成績<sup>19)</sup>から関係係を抜き書きしたもので、最右端に対照地点R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>の測定値とこれらの平均が掲げている。

表によると、市役所のNa<sup>+</sup>量は、52年度以降、対照地点と同じレベルに減少し、粉じん影響長期調査の終り頃(52~54年度)ともなると、最早、工場排出硫酸ナトリウムなどの粉じんを全く浴びていないように思われる<sup>18)</sup>。

表より瓦1kg当たりの降下Na<sup>+</sup>量を勘定すると表10の如くなる(第3行)。但し、瓦1枚の表面積を0.25×0.25m<sup>2</sup>と看做した<sup>19)</sup>。これらの降下Na<sup>+</sup>量と、それぞれ、式(1)、(3)及び(5)とから吸収率を算出することがで

き、結果は平均8%程になる(第5行)<sup>20)</sup>。

4) 曝露瓦のNa<sup>+</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>量の推算式

以上を要するに曝露n年間の瓦(いぶし瓦)に吸収、保持されているNa<sup>+</sup>量及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>量は、それぞれ、次式

$$Na^+ : Y_x = 5.35 + 0.08D_x(n) \tag{9}$$

$$SO_4^{2-} : Y_x = 6.82 + 0.16m_x(n) \\ = 6.82 + 0.16(1 - \bar{P}) \cdot D_x(n) \tag{10}$$

によって表わされる。式中、D<sub>x</sub>(n)は曝露n年の間の降下Na<sup>+</sup>量(meq/kg・n年)、m<sub>x</sub>(n)は同じく降下SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>量で前者はダストジャーの測定成績から知ることができ、 $\bar{P}$ は降下粉じん量から硫酸ナトリウム分を差引いた残りのナトリウム塩の平均含有率である。表11にこれらの式による計算結果を示した。標品瓦の性質のばらつき、関係式誘導の際の仮定<sup>21)</sup>などを考慮すると計算値と測定値の間の対応は良好かと思われる<sup>22)</sup>。

\*19 例えば市役所の場合には

$$\frac{9.30 \times 10^{-2} \times 10^3 \times 10^3}{(10^3)^2 \times 23} \times 10^3 \times \frac{(0.25)^2}{3.12} = 8.10 \times 10^{-2} \text{ (meq/kg・月)}$$

\*20 市役所の場合  $\frac{0.69 / (12 \times 12)}{8.10 \times 10^{-2}} = 0.059$

\*21 例えば、式(7)の精度やP<sub>x</sub>の取扱い方など

\*22 保管中の、曝露前の瓦が発見されたならばこれを分析して、更に、これらの式の妥当性を吟味する予定

## まとめ

○製紙工場周辺民家屋根瓦（いぶし瓦）の腐蝕の原因究明と対策設定を目的として昭和30年代後半頃から春日井市により調査研究が行われ、筆者（佐野）もメンバーの一員として参加した。調査研究の進展とともにその範囲は多岐に分かれたが、一方、メンバーも増員されて多大の成果を挙げることができ、調査研究は、既に数年前、終了の運びになったがその後も資料の補足、整備などのために室内研究が随時行われるなどして今日に及んでいる。

本報告はその基礎科学的的部分を中心として記述したもので、要旨は以下の通りである。

1) 瓦腐蝕の原因物質及び発生機構を探究して工場排出粉じん中に硫酸ナトリウムが圧倒的に多く、その他食塩、炭酸ナトリウムなどを見出し、これらが雨（雪）水に溶解、瓦中に吸収され、臆て結晶として析出することが腐蝕の原因であろうと推測し、これを室内実験で確認した。

2) 一方、市役所では屋根瓦に対する工場排出粉じんの影響を的確に追跡するため、既に昭和43年、工場周辺1.5km以内に3箇所を選んで小屋を建て屋根をいぶし瓦、ゆう葉瓦、塩焼瓦などで葺き、放置して長期間に亘る調査を開始していたので、昭和55年、これらの小屋からいぶし瓦を取り集め化学分析して $\text{Na}^+$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ を測定し、併せてこれ以外にも工場隣接或は遠隔の地点の曝露多年の古瓦、又昭和55年購入の新品など種々のいぶし瓦についても分析した。これらの成績を吟味した結果、工場に近い古瓦には $\text{Na}^+$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ が多く、工場から1.5km程度も隔たると腐蝕が見られず、イオン量も曝露前と変っていないなどのことが認められた。

3) 以上の所見に基づいて、先ず、瓦（いぶし瓦）に

よる $\text{Na}^+$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ の吸収率( $\alpha$ 及び $\beta$ )を算定し、更にこれらを使って曝露n年間の、降下 $\text{Na}^+$ 量測定値から瓦の $\text{Na}^+$ 或は $\text{SO}_4^{2-}$ の含量を推算する式(本文(9)及び(10)式)を作製し、その妥当性を検討した。

終りに臨み、本研究の遂行に関して春日井市環境部の、特に

市川治彦、宮地 宏、村手哲雄、長江雅至の諸氏から渉外、測定など種々の面で多大のご尽力やご協力を頂いた旨を記し謹んで謝意を表する。

## 引用文献

- 1) 佐野 悞、坂部隆夫：日本化学会第18年会講演要旨（昭40. 4月、関西大学）；佐野 悞：工場公害調査報告書、春日井市（昭40. 3月）；佐野 悞：王子製紙工場公害調査意見書、春日井市（昭39. 4月）
- 2) 長谷川龍三：愛知県窯業技術センター報告、第3号（1973）、62
- 3) 田中 稔：粘土瓦ハンドブック、昭55. 11月、技報堂
- 4) 佐野 悞、坪井 勇、長太幸雄、長江雅至、小境鎮則、太田 洋：愛工大研報、No.18（1983）、77；佐野 悞、太田 洋、坪井 勇、長太幸雄：同上、No. 20（1985）、109；村手哲雄、市川俊子、坪井 勇、鈴木 徹、長太幸雄、佐野 悞：ナトリウム量を指標とする環境大気汚染状況の追跡と予測（第1報）、春日井市、昭52. 12月；坪井 勇、長太幸雄、長江雅至、小境鎮則、佐野 悞：同上（第2報）、春日井市、昭58. 3月；坪井 勇、長太幸雄、鈴木 徹、市川治彦、佐野 悞：同上（第3報）、春日井市、昭58. 12月；長太幸雄、鈴木 徹、市川治彦、坪井 勇、佐野 悞：第15回中部化学関係学協会支部秋季大会講演要旨（昭59. 10月、岐阜大学）  
(受理 昭和62年1月25日)