

日本近海離島における環境調査 — フーリエ変換赤外分光法による銅板腐食の研究 —

村田 勝 夫*

(キーワード：離島，腐食，フーリエ変換赤外分光法，銅板，大気環境)

1. はじめに

臨海部の周辺で生活をしていると、自転車や園芸道具などの金属でできた製品の錆が意外と速く進行することが実感される。錆は学術的には、金属の腐食として表現され、大気中での酸化や異種金属との接触による電池反応として把握されている¹⁾。近年、金属の表面を高感度で観察できる手法が開発され、種々の分野で利用されてきている^{2,3)}。

著者は長年このフーリエ変換赤外分光法を用いて大気中で曝露された金属表面を観察してきた。その結果、銅板が腐食するとき、その周辺の大気環境を反映した情報を腐食表面に取り込んでいることを見出し、日本各地で得られた結果を報告してきた⁴⁻⁷⁾。

銅板が大気中で曝露されたとき、臨海部特有の大気環境が腐食反応に反映され、それが硫黄酸化物としての生成が確認された。また交通量の多い大気環境中では、その腐食表面に窒素酸化物の生成が確認された⁴⁾。本研究の目的は、日本近海の離島で銅板を大気中に曝露し、臨海部特有な腐食を示すかどうかをフーリエ変換赤外分光法により確認することである。

日本近海の離島として、本研究の協力が得られた佐渡島、対馬、喜界島、八丈島、小笠原父島を観測場所として選定した。

2. 実 験

2.1 試料の調製と測定

銅板の試料は、市販の銅板（三津和化学製 99.9%；0.5 mm×70 mm×150 mm）をアセトンにより洗浄し、軒下やカーポートなどの雨のかからないところに一定期間吊るし、その表面状態を FT-IR RAS 法にて測定を行って、曝露と測定を繰り返した。FT-IR スペクトルは、島津 4300 型フーリエ変換赤外分光計に、高感度反射法の付属装置を取り付け測定した。

2.2 試料の観測と曝露場所

本調査研究は、1994年11月から1995年の4月にかけて、佐渡島、対馬、喜界島、小笠原父島、八丈島の事業所や各島の高等学校の協力で行われたものである。

各離島における試料の観測場所を次に図示する。



図1 佐渡における大豊建設観測点

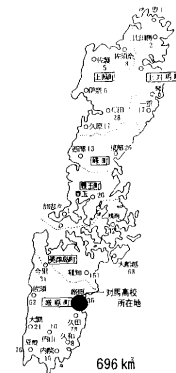


図2 対馬高等学校の観測点

*鳴門教育大学自然系理科講座

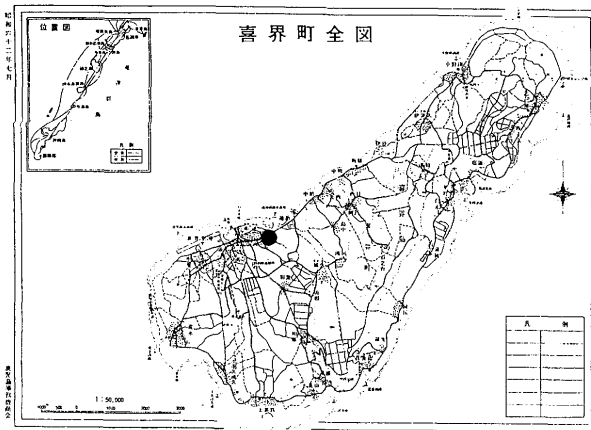


図3 喜界高等学校の観測点

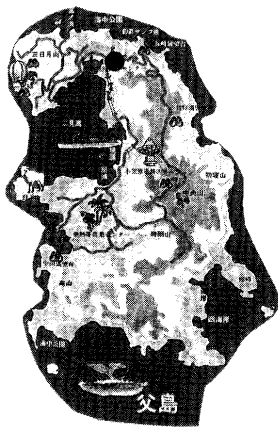


図4 小笠原高等学校の観測点

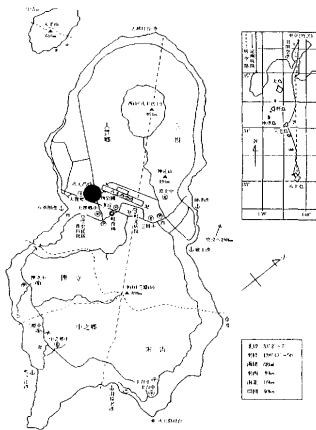


図5 八丈高等学校の観測点

これらの5つの離島が選ばれたのは、本学の学部卒業生や大学院修了生、またその関係者が各学校や職場に教職員として赴任していたときに協力が得られたものである。

銅板試料は、現地で一定期間曝露後、速達で鳴門教育大学へ郵送され、大学で測定後、現地に速達で再び返送され、直ちに曝露を再開する。これを繰り返し、表面腐食が飽和したときに観測を終了とした。

喜界島と八丈島の試料の腐食速度が速かったため、1

週間間隔の曝露とし、佐渡島、対馬、小笠原父島では、1ヶ月間隔の曝露とした。

3. 結果と考察

著者らによる銅板の基礎的な研究と調査により¹⁾、大気に曝露した試料表面の赤外スペクトルが、臨海型、都市型、田園型、山間型の4つに分類できることが明らかになった。臨海部では銅板の表面腐食の特徴が硫酸化物の生成として赤外スペクトル上に現れ、また都市部における車両渋滞地区では窒素酸化物の生成が銅板の腐食生成物として顕著であることが見出されている。

しかし海に面していない長野県の松本や塩尻で行った調査研究では、海からの影響を示す結果が得られた²⁾。これはランドサットからの衛星写真からも明らかなように、駿河湾や相模湾からの海風が大井川、天竜川、富士川などの大きな川を通じて松本盆地へ吹き込む地形的な影響があらわれたものと推察された。

そこで本研究では、最も臨海型の影響が顕著と思われる日本近海の離島での観測を試みた。予備調査により、八丈島と喜界島は腐食の進行が速いので、1週間ごとの曝露と測定の繰り返し、佐渡島、対馬、小笠原父島では腐食が遅いので、1ヶ月ごとの曝露と測定の繰り返しを行うことにした。

図6には1994年11月から1995年4月にかけて佐渡の観測点で曝露された試料の表面の赤外スペクトルの変化を示した。

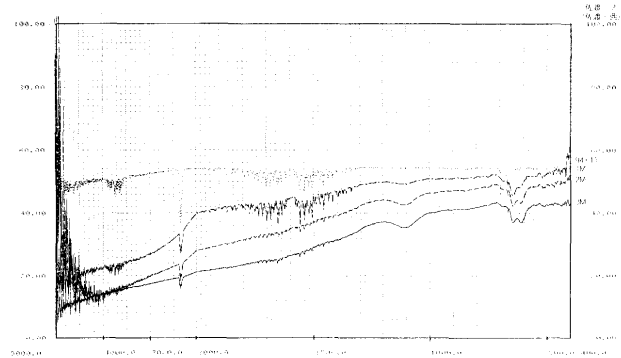


図6 佐渡における銅板試料の赤外スペクトル

赤外スペクトルから明らかなように、 $1,100\text{ cm}^{-1}$ における吸収帯の増加と 650 cm^{-1} の吸収帯の増加は、それぞれ硫酸化物と銅酸化物の生成を示している。これは先の報告から明らかなように¹⁾、典型的な臨海型の腐食を示すものである。

次に図7には、1994年12月から1995年4月にかけて小笠原父島で曝露された銅板試料の赤外スペクトルの変化を示している。表面酸化物の生成を示す 600 cm^{-1} 付近のピーク強度は少し顕著であるが、硫酸化物の生成

は、佐渡島の試料スペクトルとよく似ている。

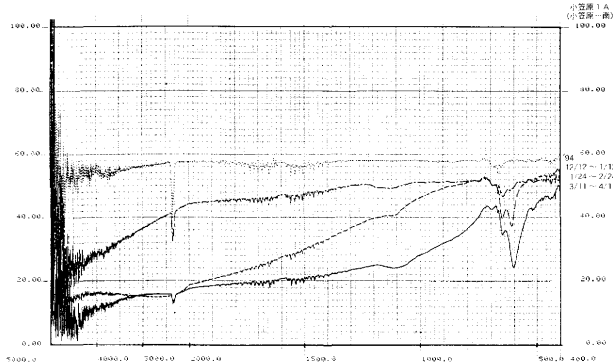


図7 小笠原父島における銅板試料の赤外スペクトル

図8、図9には、それぞれ八丈島と喜界島における銅板試料の赤外スペクトルの変化を示した。これらの地区では腐食の進行が速かったので、ほぼ1週間間隔の曝露に伴う変化である。

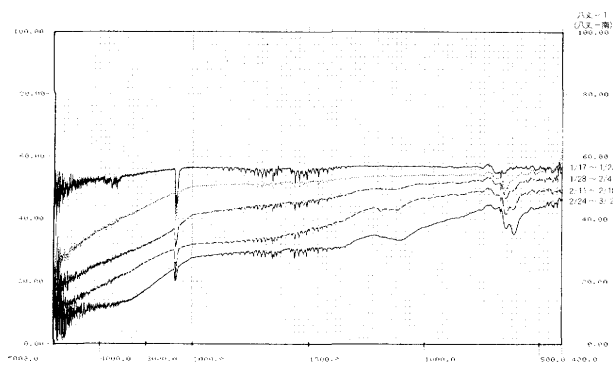


図8 八丈島における銅板試料の赤外スペクトル

八丈島、喜界島の銅板試料の赤外スペクトル変化は、腐食の進行は速いが、佐渡島における試料の赤外スペクトルの変化ときわめて類似している。つまり、佐渡島、小笠原父島、八丈島、喜界島の4つの離島では、銅板表面の腐食は類似しており、典型的な臨海型腐食の赤外スペクトルパターンを示している。

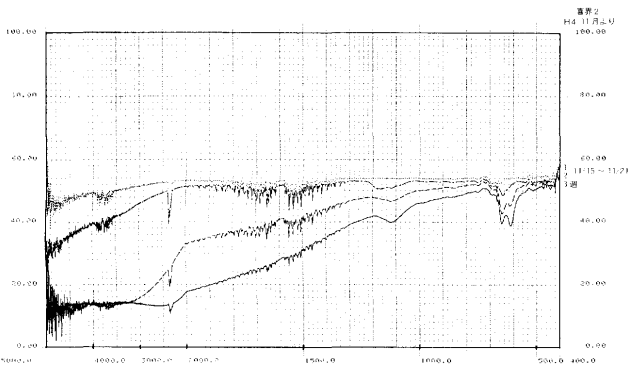


図9 喜界島における銅板試料の赤外スペクトル

ところが対馬の観測点での銅板試料に、珍しい赤外スペクトルが観測された。それを図10に示した。

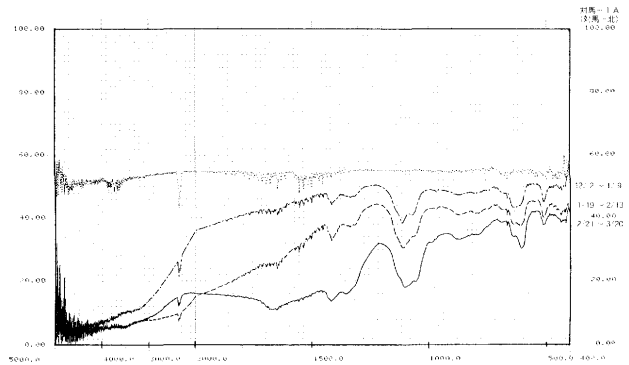


図10 対馬における銅板試料の赤外スペクトル

図10は、1994年12月から1995年4月にかけて対馬高等学校で曝露された銅板試料の赤外スペクトルの変化を示したものである。銅板の表面には、銅酸化物と硫黄酸化物の生成だけでなく、他の離島の試料と著しく異なるのは、 1450 cm^{-1} における吸収帯が観察されていることである。これは銅板の腐食表面に窒素酸化物の生成を意味している。つまり対馬は他の離島と異なって、大気に曝露されている間に、窒素酸化物にさらされている大気環境にあると言える。対馬は島面積が 696 km^2 であり、佐渡島に次ぐ大きな離島である。観測点の対馬高等学校の厳原町は典型的な臨海部である。窒素酸化物を大規模に発生させるような産業活動や車両による大気汚染も少ない。考えられる原因の1つは、対馬が朝鮮半島や、中国大陸に近い距離にあるということである。藤田は、厳原、福江、木浦の対馬海峡におけるガス状・粒子状物質の濃度解析を行っており、対馬における SO_2 や NO_x 濃度が特に高く、冬季に増加する傾向があることを報告している⁸⁾。藤田によると対馬海域の風系は季節的に大きく変化し、暖候期(4~9月)には弱い南成分の風が流入するのに対し、寒候期(10~3月)には強い北成分の風が卓越するという。本調査研究が対馬で行われたのは、寒候期にあたる。また図11から明らかなように、東アジアの風の場合と空気塊の軌跡を調べた報告によると⁹⁾、冬季における朝鮮半島や中国大陸からの季節風の影響は

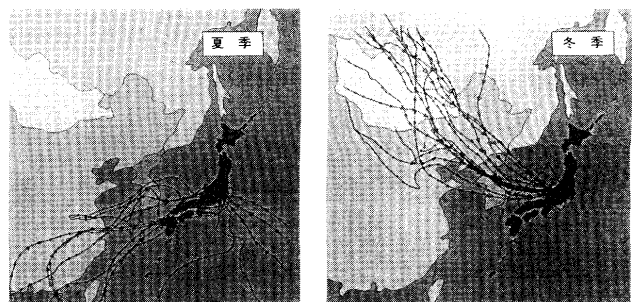


図11 東京都狛江市に到着した空気塊の軌跡

きわめて大きい。そういうわけで対馬の銅板試料で見出された窒素酸化物は、朝鮮半島や中国大陸に起源を持つものと考えられる。したがってこの地域に最も地形的に近い対馬が、中国大陸や朝鮮半島の気環境の影響を受けたものと思われる。

4. 謝 辞

本調査研究は、大豊建設佐渡支所、対馬高等学校、喜界高等学校、小笠原高等学校、八丈高等学校の教職員のご協力の下に行われました。この調査研究に関与された方々に厚く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 魚崎浩平, 喜多英明『電気化学の基礎』, 技報堂出版株式会社, 1985, p230.
- 2) 錦田晃一, 岩本令吉『赤外法による材料分析』講談社サイエンティフィック, 1986, pp92-197.
- 3) 田隅三生『FT-IR の基礎と実際』東京化学同人, 1987, pp92-113.
- 4) 村田勝夫, 山下伸典「FT-IR による腐食銅板の表面分析と環境モニタリング」, 日本化学会誌, 第5号 (1991), pp491-496.
- 5) 村田勝夫, 山下伸典, 平林千里, 盛田正治「大気中に曝露した銅板の高感度反射フーリエ変換赤外分光法による表面分析」, 分析化学, 第40巻, 第11号, (1991), pp599-603.
- 6) 村田勝夫, 山下伸典, 小川信明, 早川和一, 谷口博士, 「日本海側地域における腐食銅板の高感度フーリエ変換赤外分光法による表面分析」, 分析化学, 第43巻, 第3号, (1994), pp203-207.
- 7) 村田勝夫, 飯綱克典, 山下伸典, 谷口博士, 田中義治, 「腐食銅板の FT-IR 測定による大気環境モニタリング」, 分析化学, 第43巻, 第11号, (1994), pp1033-1037.
- 8) 藤田慎一, 「対馬海域におけるガス状・粒子状物質の濃度解析」, 大気汚染学会, (1994), pp162-163.
- 9) 藤田慎一, 「わが国に飛来, 沈着する硫黄の量を予測」, 電中研レビュー, No.31, (1994), pp50-53.

(提出日 2004年9月28日)

Environmental Research at the Isolated Islands near Japan

— Investigation on the Corrosion of Copper Plates by FT-IR Spectroscopy —

Katsuo MURATA *

In order to research an atmosphere at the five isolated islands near Japan, copper plates were exposed to the atmosphere at each island for several weeks from 1994 to 1995. The surface of copper plates was monitored by FT-IR spectrometer. The only sample at Tsushima island was much different from those of Sado, Kikai, Hachijo, and Ogasawara island. IR spectra of the sample at Tsushima island showed the intensive effect with the air pollution of NO_x. The air pollution of NO_x at Tsushima island might be attributed to the seasonal wind and the industrial activities from Korea and China.

* Naruto University of Education, Natural Science Education