

酸性雨つらら中の窒素酸化物の定量

ショーボンド建設㈱化学研究所 正会員 宇野祐一

千葉工業大学土木工学科 正会員 森 弥広

千葉工業大学土木工学科 正会員 小林一輔

1 はしがき

著者等は酸性雨によってコンクリート構造物の劣化が促進される条件として、1)ひびわれなどの欠陥の存在、2)炭酸化の著しい進行、の2点を示すとともに、ひびわれからの”つらら状”の析出物の形成を促進することを示した¹⁾。コンクリート構造物が酸性雨の影響を受けているか否かを判断する指標となるのは、コンクリートまたは”つらら”中における相当量の窒素酸化物の存在である。本文は、このような観点に立って国内の東北から近畿にいたる9ヶ所のコンクリート構造物（土壌などの影響を受けない上部工）から採取した”つらら”について窒素あるいは窒素酸化物の定量分析を実施し、これらの”つらら”中にどの程度のレベルの窒素化合物が存在するかを確認するとともに、これらを検出するための分析手段の検討を行ったものである。

2 実験方法

表-1は、分析した”つらら”を採取した構造物と環境を示したものである。この表中、Jのサンプルは、予めひびわれを入れたφ10cmの円柱供試体のひびわれ部にpH 4の硝酸溶液を流し、人工的に製作したつららである。これらのつららについて以下の2つの手法に基づいて窒素ならびに窒素酸化物の定量分析を実施した。

2.1 イオンクロマトグラフィーによる分析

つらら約5gを乳鉢ですりつぶし、粉末重量を正確に秤量して300ccのビーカーに入れた。純水約75ccを加え、室温で10分間マグネチックスターラーにて攪拌して可溶性成分を溶出させた。この懸濁液をろ過し、ろ紙、ビーカーを少量の純水で洗浄した後、ろ液を100ccのメスフラスコに移し、定容した。以上の要領で調整した水溶液サンプルをイオンクロマトアナライザーにかけ、陰イオンの定量分析を行った。ここで分析したイオン種は、 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} であり、この手法によって水溶性成分のみを選択的に分析したことになる。

2.2 セラミックス中酸素窒素分析装置（EMGA）による分析

乳鉢ですりつぶしたつらら粉末試料約30mgを正確に秤量してニッケル製のカプセルに封入し、黒鉛のつぼ中で、2000℃で溶融して発生した窒素ガスをTCD（熱伝導度検出器）を用いて定量した。ここで分析される窒素は、つららに含まれている全窒素であり、その形態は考慮していない。分析は、各サンプル2点ずつ行った。

表-1 分析したつららの概要

サンプルNo.	構造物・環境条件
A	道路橋・塩害地域
B	道路橋・塩害地域
C	建築物・内陸部
D	建築物・内陸部
E	鉄道橋・都市部
F	道路橋・塩害地域
G	建築物・内陸部
H	道路橋・都市部
I	鉄道建築物・都市部
J	模擬実験人工つらら

3 実験結果と考察

表-2は、イオンクロマトグラフィーによる分析結果である。この表から、 NO_3^- はすべての”つらら”から検出されているが、 NO_2^- に関しては一部のサンプルでは検出されていないことがわかる。しか、 NO_2^- は、元

表-2 イオンクロマトグラフによるつららの分析結果

サンプリングNo.	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
A	52.9	12000	11.7	15.1	2000
B	12.2	298	—	167	3420
C	7.81	43.5	—	9.64	355
D	15.4	50.9	—	21.1	9.37
E	34.7	1250	35.3	374	5710
F	7.18	1230	5.48	22.6	616
G	2.63	36.2	7.96	12.4	124
H	10.8	3890	80.1	294	1340
I	2.88	13.8	6.14	8.05	51.5

単位：ppm（つらら1kg中のmg数）

表-3 EMGAによるつららの分析結果

サンプリングNo.	サンプリング重量(mg)	N(ppm)
A	30.76	300
	30.68	300
B	29.27	303
	30.45	319
C	30.14	201
	29.58	210
D	29.60	133
	30.05	160
E	30.06	361
	30.51	340
F	30.07	310
	29.87	351
G	29.14	141
	29.56	153
H	29.92	362
	30.02	331
J	29.62	226
	29.72	221

来、存在量が低いのでイオンクロマトグラフィーの検出限界以下で存在している可能性が高い。Cl⁻は、特に塩害を受ける”つらら”には大量に検出されたが、内陸部の”つらら”からも相当量が検出されている。

表-3は、EMGAによる窒素の定量結果であって、いずれの”つらら”においても相当量の窒素が検出されており、その量も似通っていることがわかる。

以上の2つの分析結果から、実構造物に形成された”つらら”中に窒素あるいは窒素酸化物が存在していることが確認された。しかし、両者の分析結果には大きな差が認められる。このような大きな差を生じた原因としては、以下の2点が考えられる。第1点は、酸性雨中における窒素の存在形態は、NO₂⁻、NO₃⁻の他にNH₄⁺があるが、EMGAによる分析ではこの窒素も分析している可能性があることであり、第2点はイオンクロマトグラフィー法による溶出操作でNO₂⁻、NO₃⁻が完全に溶出しきれていない可能性があるということである。EMGAによる分析法が一般的でないので、イオンクロマトグラフィー法における溶出方法についての更なる検討が今後の課題であると思われる。なお、都市部では排気ガスが、形成された”つらら”に付着する可能性もあるが、表-1の”つらら”には都市部のみでなく排気ガスが少ない地方から採取したものも含まれており、つらら形成に酸性雨が密接に関係していると判断して差し支えないと思われる。

4 おわりに

全国から収集したつららについて、その中の窒素および窒素酸化物の定量分析を行った結果、これらの成分が相当量存在することが確認された。これらの結果と酸性雨との関連については一部で不明確な点もある。しかし、今回のように上部工から採取した”つらら”に相当量の窒素および窒素酸化物が検出されたことは、酸性雨がこれらのコンクリート構造物の劣化に関与している可能性が高いことを示している。本研究実施に当たっては文部省科学研究費（一般研究B：研究代表者 小林一輔）の補助を得た。また、EMGAによる分析は（株）堀場製作所によって行われたことを付記する。

【参考文献】

1) 小林一輔・宇野祐一：コンクリート工学年次論文報告集，13-1，pp.615-620，1991