

凍結防止剤の散布量増加に伴う鋼構造物への塩害影響評価

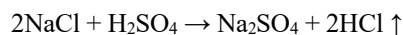
野口 泉¹, 山口高志¹, 辻野 二郎²

¹(地独)北海道立総合研究機構, ²北海道電力株式会社

概要 省エネおよび温暖効果ガス排出量削減対策などにより、ロードヒーティングを中止し、凍結防止剤の散布を強化する傾向にある。凍結防止剤の適切な散布は、交通安全のみならず環境保全やインフラの長寿命化などの観点からも重要である。このことから、凍結防止剤の影響把握することを目的に、積雪成分調査を北海道内および札幌市内で行った。また札幌市内では小学校の鉄棒への付着塩分量の評価も行った。

札幌市内の 26 小学校の校庭における積雪中塩化物イオン(Cl⁻)濃度について解析した結果、凍結防止剤の散布がなかった 1980 年の調査結果(鈴木,1985)とよく合致していた。また海塩の影響のみと考えられる全道の調査結果と比べて

も、凍結防止剤散布の顕著な影響は確認できなかった(図 1-1)。一方、校庭の鉄棒に付着した塩分量調査では、ナトリウム(Na⁺)に比べて Cl⁻濃度が低く、二酸化硫黄(SO₂)の取り込みによる硫酸(H₂SO₄)とNaClによる以下の反応により、HClとして飛散したと考えられた。



このことは、Na⁺と Cl⁻の相関より、Na⁺と(Cl⁻+SO₄²⁻)の相関がより強かったことも合致する(図 2-1)。

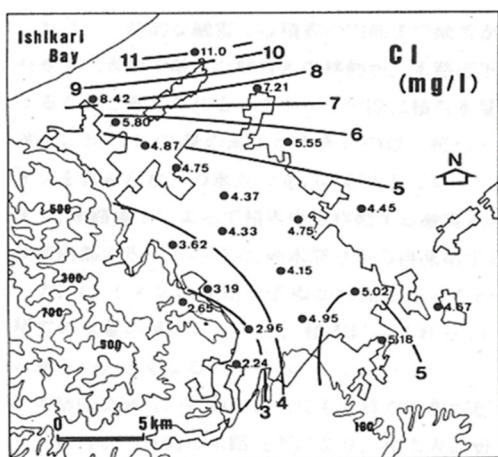
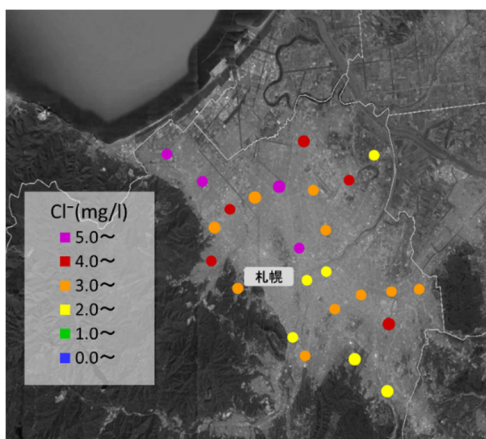


図 1-1. 積雪中 Cl⁻ 濃度
(上段:本調査結果, 下段:鈴木,1985)

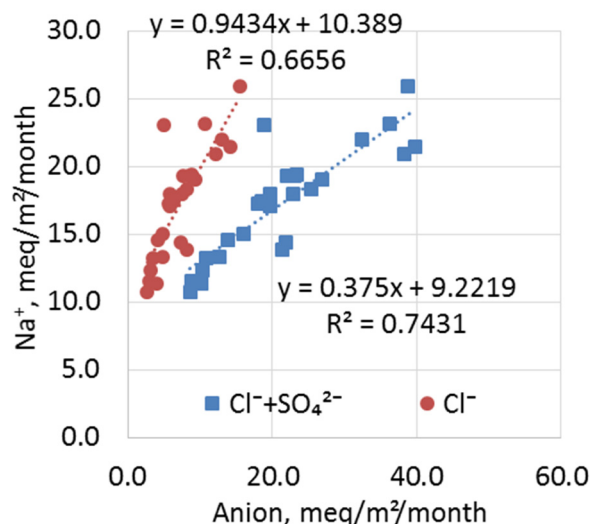


図 2-1. Na⁺と Cl⁻および(Cl⁻+SO₄²⁻)の付着量。
(鉄棒 28mmφ の単位面積当り)

1. 研究目的

近年、地球温暖化対策として、また財政難でもあることからロードヒーティングを停止し、代わりに凍結防止剤の散布を強化する傾向にある⁽¹⁾。一方で、それに伴う実態把握や構造物および生態系への塩害影響評価は重要となる。橋や施設などインフラの長寿命化問題、自動車部品の劣化、桜並木などの植物影響、鉄棒などの遊具の劣化、看板部材などの落下など、塩害に関連し、懸念される問題は多い。このような劣化原因については前述の凍結防止剤の影響も無視できない。寒地土木研究所によれば、2000年代の凍結防止剤の散布量は、右肩上がり増加傾向にあり、北海道開発局札幌開発建設部では、毎年凍結防止剤として塩化ナトリウムを2億円以上購入している。同様の購入は北海道庁や市町村でも行われており、現在または近い将来、凍結防止剤の散布量の増加に伴う種々の影響が顕在化することが懸念される状況にある。実際に、札幌市北区における長期観測結果では、1～4月の粒子状ナトリウムおよび塩化物イオンは、全粒径では大きな変化がないのに対し、近隣で発生する割合の大きい10 μm 以上の粗大粒子においては、10年で40%もの増加傾向にあり、その割合は約20%前後と、凍結防止剤の散布強化の影響が指摘されている(図1参照)⁽²⁾。これらのことか

ら、凍結防止剤による環境中塩分濃度への影響評価を行うとともに、鋼構造物などへ塩害の影響評価のための研究は急務と考えられた。

そこで、本研究では、環境保全も考慮した適切な凍結防止剤散布、さらには鋼構造物の劣化・腐蝕の予測、また予防策に活用することを目的とし、冬期の積雪成分調査により、北海道内および札幌市内の飛散塩分量の評価を行い、広域および都市部での塩分分布状況の評価を実施した。さらに札幌市内を中心に小学校の鉄棒に付着した塩分量の評価も合わせて行った。

2. 研究方法

2.1 調査概要

塩分濃度の高い冬期に注目し、2月中旬から3月上旬の最大積雪時期に、札幌市内の26小学校(図2参照)の校庭で、また北海道内62地点(図3参照)で積雪成分の調査を行った。調査地点は、積雪時に人の出入りのない開けた地点で行った。道内全域では海岸からの距離に応じた塩分濃度の変化などの広域分布状況の把握などが目的であり、地域的な汚染の影響を受けにくい地点を選択した。一方、札幌市内では、教育委員会の協力を得て、市内202校に冬期の校庭の状況などについてアンケート

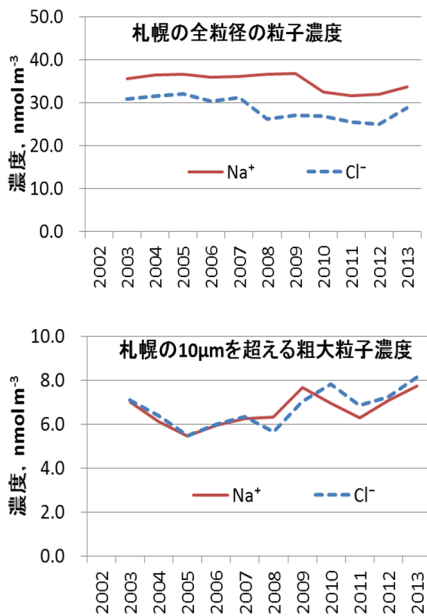


図1. 1～4月の札幌における大気中塩分粒子の挙動

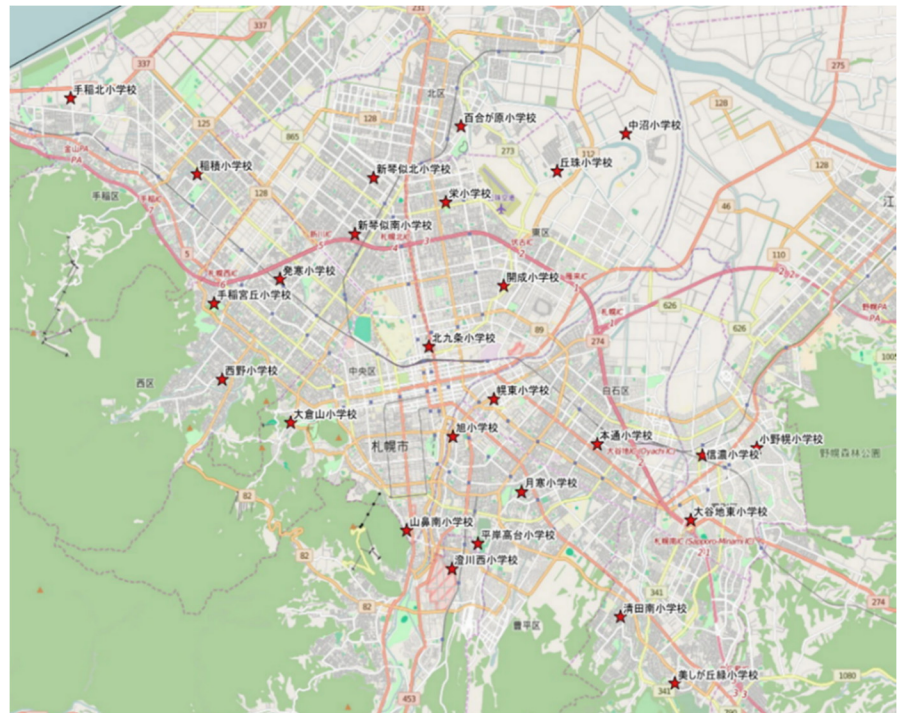


図2. 積雪成分調査を行った札幌市内26小学校

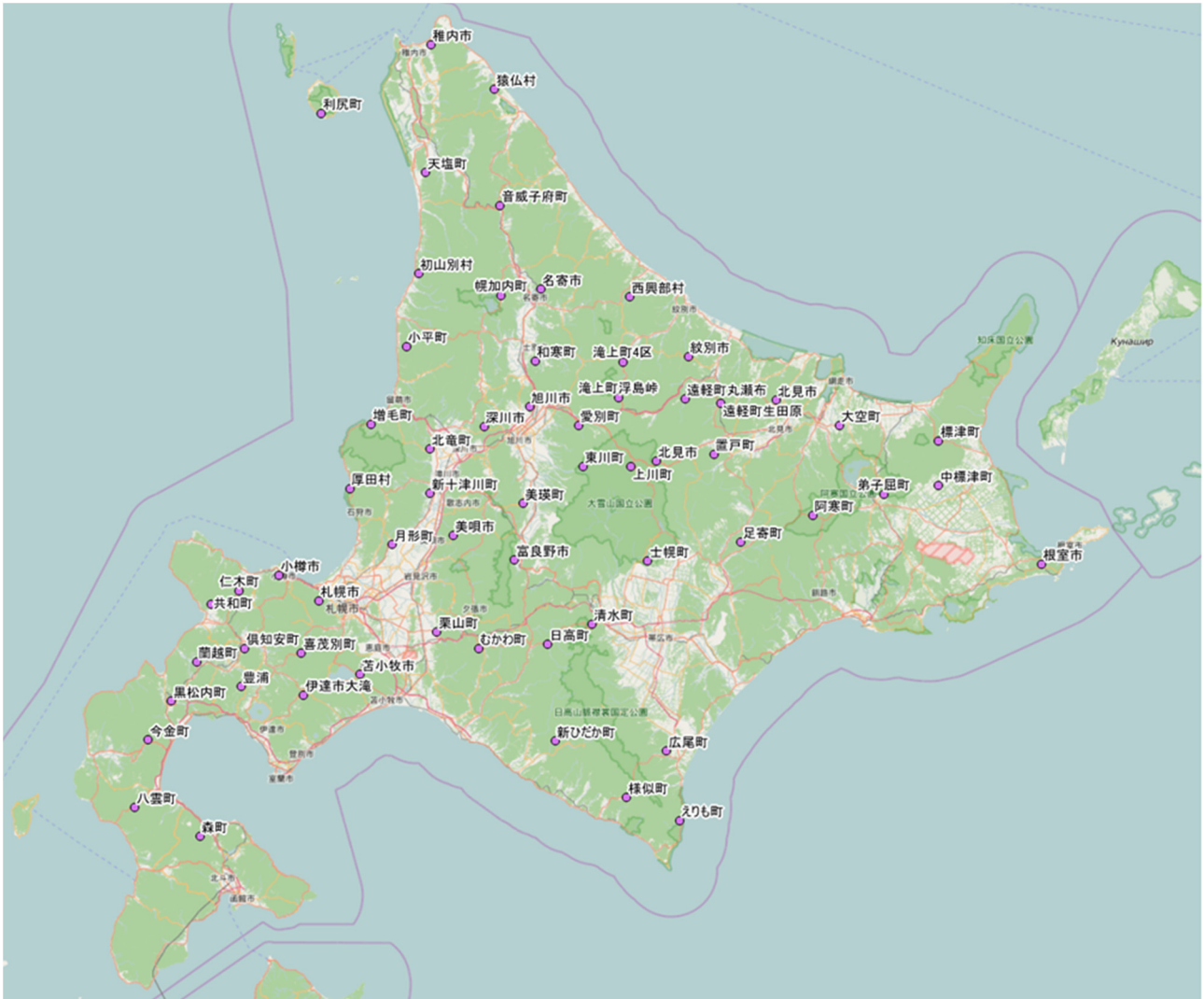


図3. 積雪成分調査を行った北海道内の地点(積雪の少なかった1地点を除く62地点で採取)

調査を行い、回答のあった106校から地域に偏りがないように対象校を選定した。またほとんどの小学校に存在する鉄棒を対象に、鉄棒での塩分付着状況を把握するためのふき取り調査も同時に行った。

2.2 調査方法

2.2.1 積雪試料

札幌市内の26小学校の積雪試料は、2016年2月23～25日の3日間で、全道の調査は、道南部は2月16～19日に、道東部は2月22～26日に、日高・十勝は2月23～25日に、中央部・オホーツク海側および道北・日本海側は3月1～4日に調査を行った。

(1) 採取

試料は、ステンレスパイプを加工したスノーサンプラー(断面積23.8 cm²)を用い(図4参照)、全層を一括採取し

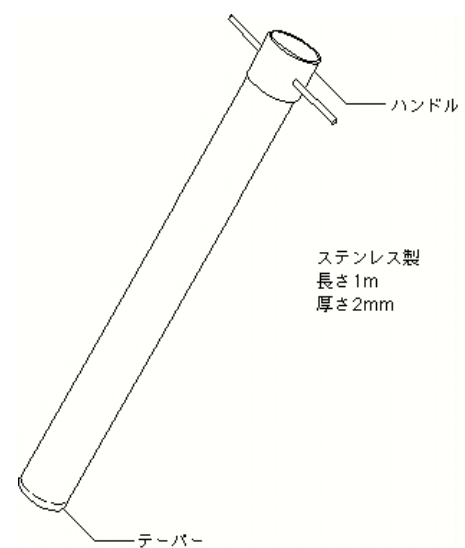


図4. 積雪採取器

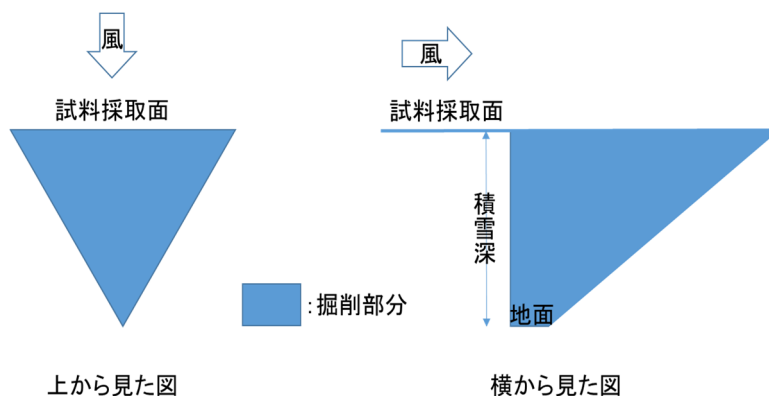


図 5. 積雪掘削図



写真 1. 積雪採取の様子

た(図 5 および写真 1 参照)³⁾。

- ① 積雪の深さをステンレス棒などで調べ、積雪の深さの分布に大きな偏りがないことを確認して、採取面を決定した。この際、掘っている最中に、雪が飛散しにくいように、風上に向かった断面を作った(図 5 参照)。
- ② 三角錐の形状で掘り、掘削後、垂直の壁を作り、積雪の断面を調べた。層の乱れやゆがみがないことを確認し、もし、ゆがみなどが見つかった場合は、平らな面を探して採取を行うか、新たに掘った。
- ③ 積雪深や積雪層を調べてから、試料をスノーサンプラーで採取した。プラスチックハンマーなどで数回

叩いて雪試料を保存用ポリ袋(必要に応じ純水で洗浄)に落とし入れた。雪が 1 m 以上と深い場合は、繰り返して全層を採取した(写真 1 参照)。なお、試料が内部に付着し、残存しないよう、サンプラーは雪などで十分冷やす必要があった。

- ④ 採取終了後は、掘った穴がなめらかな窪みになる程度まで雪を埋め戻し、試料はクーラーボックスにて持ち帰った。

(2) 前処理と分析

持ち帰った試料は、重量測定後、実験室内で融解し、pH と電気伝導率(Cond.)を直ちに測定した。塩分測定用試料はメンブランフィルター(ポアサイズ 0.2 μm)でろ過を

行い、分析まで冷蔵庫で保存した。イオン分析は、主要な塩分である、塩化物(Cl⁻)、ナトリウム(Na⁺)、マグネシウム(Mg²⁺)、カルシウム(Ca²⁺)およびカリウムイオン(K⁺)に加えて腐食成分である硫酸(SO₄²⁻)、硝酸(NO₃⁻)およびそれらのカウンターカチオンである(NH₄⁺)を測定対象とした。これらの成分はイオンクロマトグラフ法(Dionex-2100/1600)で測定した。

2. 2. 2 鉄棒付着塩分量

2015年12月16および17日に、札幌市内26小学校において事前調査として積雪採取場所および拭き取り対象鉄棒の選定を行った。この際に対象鉄棒のクリーニングを行い、約2か月経過後の2月に、中央部および柱に近

い部分(両側10cm)に分けてふき取り、純水100mlにて抽出後、付着塩分量を測定した(写真2参照)。分析は前述の積雪試料と同様にイオンクロマトグラフ法を用いた。なお、鉄棒は亜鉛メッキをしている、もしくはしていたものであった。そこで、高濃度のSO₄²⁻が検出された試料、すなわち酸の付着があった鉄棒の試料についてのみ、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)にて、水溶性亜鉛イオン(Zn²⁺)、鉄イオン(Fe³⁺)についても測定を行った。

3. 研究の結果と考察

3.1 札幌市内の積雪成分調査

調査結果を表1に示す。陽イオンと陰イオンのバランス



写真2. 鉄棒付着成分調査(予備調査時の様子)

表1. 札幌市内の積雪成分調査結果

No.	地点	経度	緯度	海岸からの距離	積雪深	積雪水量	降水量換算	密度	pH	Cond.	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺
1	北九条小学校	141.35	43.07	15	45	260.5	113.7	0.25	5.83	3.00	1.64	1.03	5.95	0.50	3.31	0.70	0.24	0.11
2	幌東小学校	141.38	43.06	17	32	174.5	76.2	0.24	5.69	1.52	0.93	0.57	2.45	0.29	1.26	0.36	0.11	0.07
3	本通小学校	141.42	43.05	20	34	195.4	85.3	0.25	5.56	1.90	1.00	0.64	3.34	0.34	1.83	0.27	0.16	0.07
4	月寒小学校	141.39	43.03	20	67	416.5	181.9	0.27	5.27	1.97	1.20	0.84	3.11	0.41	1.70	0.19	0.17	0.11
5	平岸高台小学校	141.37	43.02	21	70	468.4	204.5	0.29	4.94	2.09	1.22	0.82	3.13	0.28	1.71	0.19	0.17	0.07
6	澄川西小学校	141.36	43.01	21	49	316.1	138.0	0.28	4.82	2.76	1.56	1.52	3.97	0.45	2.16	0.24	0.22	0.09
7	山鼻南小学校	141.34	43.02	19	60	472.7	206.4	0.34	5.15	1.65	0.78	0.66	2.60	0.26	1.36	0.16	0.12	0.05
8	旭小学校	141.36	43.05	17	43	291.2	127.1	0.30	5.86	1.70	0.85	0.60	2.90	0.52	1.46	0.28	0.12	0.08
9	美しが丘緑小学校	141.45	42.98	28	68	429.6	187.6	0.28	5.06	1.69	0.85	0.79	2.45	0.27	1.30	0.19	0.12	0.06
10	清田南小学校	141.43	43.00	25	56	397.4	173.5	0.31	5.08	1.50	0.74	0.73	2.08	0.30	1.07	0.14	0.09	0.05
11	大谷地東小学校	141.46	43.02	24	52	330.4	144.3	0.28	6.20	2.54	1.43	1.07	4.26	0.46	2.42	0.90	0.18	0.10
12	信濃小学校	141.46	43.04	23	46	286.6	125.1	0.27	5.41	1.71	0.82	0.62	3.01	0.30	1.61	0.23	0.13	0.10
13	小野幌小学校	141.49	43.04	23	48	316.2	138.0	0.29	5.24	2.04	0.97	0.65	3.60	0.28	1.92	0.24	0.18	0.08
14	開成小学校	141.38	43.09	14	47	210.2	91.8	0.20	5.30	2.22	1.12	0.79	3.98	0.32	2.21	0.27	0.21	0.08
15	丘珠小学校	141.40	43.12	13	54	297.6	129.9	0.24	5.17	2.33	1.10	0.61	4.30	0.19	2.41	0.23	0.25	0.09
16	中沼小学校	141.43	43.13	14	40	186.4	81.4	0.20	5.33	1.50	0.67	0.53	2.52	0.17	1.40	0.16	0.12	0.05
17	百合が原小学校	141.37	43.13	9	56	306.9	134.0	0.24	5.38	2.47	1.24	0.48	4.91	0.28	2.71	0.26	0.28	0.10
18	栄小学校	141.36	43.11	11	46	243.8	106.4	0.23	5.32	1.77	0.82	0.54	3.22	0.22	1.80	0.20	0.17	0.06
19	新琴似北小学校	141.33	43.12	9	47	351.7	153.5	0.33	5.18	3.25	1.57	0.70	6.72	0.27	3.74	0.33	0.41	0.15
20	新琴似南小学校	141.32	43.10	10	43	218.7	95.5	0.22	5.16	2.14	1.02	0.55	3.80	0.22	2.15	0.23	0.20	0.08
21	発寒小学校	141.29	43.09	10	62	311.5	136.0	0.22	5.02	2.41	1.15	0.74	4.16	0.27	2.34	0.20	0.22	0.08
22	稲積小学校	141.26	43.12	6	62	339.6	148.3	0.24	4.95	3.20	1.76	0.90	5.88	0.33	3.23	0.29	0.36	0.13
23	手稲北小学校	141.21	43.14	2	52	297.5	129.9	0.25	4.96	3.43	1.74	0.94	6.38	0.30	3.59	0.31	0.40	0.15
24	手稲宮丘小学校	141.27	43.08	10	99	488.2	213.2	0.22	4.99	2.30	1.17	0.73	3.80	0.24	2.14	0.20	0.21	0.08
25	西野小学校	141.27	43.06	12	93	503.7	219.9	0.24	4.80	2.62	1.53	0.91	4.03	0.28	2.26	0.19	0.24	0.09
26	大倉山小学校	141.30	43.05	14	74	381.6	166.6	0.23	4.97	2.09	0.96	0.59	3.41	0.16	1.89	0.18	0.19	0.07

および電気伝導率のバランスをみても国際的な降水成分観測網の基準⁽⁴⁾を満たしており、未測定のカイオン成分はほとんどないものと考えられた。また、Na⁺と Cl⁻濃度は、海塩組成重量比 (Na⁺/Cl⁻比:0.55)と同様の比を示し、相関係数も 1 に近かった (図 6 参照)。また、イオン当量濃度による組成では、Cl⁻イオンの寄与が最も大きく、次いで Na⁺の寄与が大きかった。Na⁺および Cl⁻イオンの合計の寄与は 61~75%と大きく、他の成分では SO₄²⁻が 7~10%、NH₄⁺が 3~13%および Ca²⁺が 3~12%であった。

海塩成分の指標であり、鋼構造物の腐食にも大きく寄与する Cl⁻濃度の範囲は 2.08~6.72 mg/l、降水量の重み付け平均濃度は 3.82 mg/l であった。この濃度範囲は鈴木 (1985) が調査を行った 1980 年の調査結果と同様であり、その分布状況もよく似ていた (図 7 参照)。1980 年当時は、まだスパイクタイヤが使用されており、凍結防止剤の散布はほとんどなかった。年により、降雪量、積雪量も異なり、海塩の濃度分布も多少の差はみられるが、海塩成分濃度の変動は比較的少ない傾向にあることから⁽⁵⁾、当時と同程度の濃度が観測されたことは、凍結防止剤の影響はあまり顕著ではなかったと推測された。

3.2 北海道全域の積雪成分調査

調査結果を表 2 に示す。札幌市内の積雪成分と同様にイオンバランスおよび電気伝導率バランスは基準⁽⁴⁾を満たしていた。また、Na⁺と Cl⁻濃度は、海塩組成重量比と同様の比を示し、相関係数も 1 に近かった (図 8 参照)。また、イオン当量濃度による組成では、Na⁺および Cl⁻イオンの合計の寄与は 32~79%と、札幌市の場合と比べて地域差もあり、ばらつきが大きかったが、成分の中ではいずれの地点も Cl⁻が最も寄与が大きく、内陸の 2 地点 (足寄および置戸)を除いては次いで Na⁺の寄与が大きかった。これらは主に海塩由来と考えられ、Cl⁻濃度は海岸からの距離に比例するものと考えられた。そこで、海岸からの距離と Cl⁻濃度の関係について検討した結果、有意な相関が得られた (図 9 参照)。この関係において、札幌市内の調査結果の範囲をみると、特段の高濃度は見られず、凍結防止剤の顕著な影響は確認できなかった。

3.3 札幌市内の鉄棒拭き取り調査

鉄棒の端部は支柱にも近く、支柱からの溶出成分などの影響を受ける可能性があり、中央部と異なる可能性が考えられたため、調査は中央部と端部 (両側 10 cm) で分

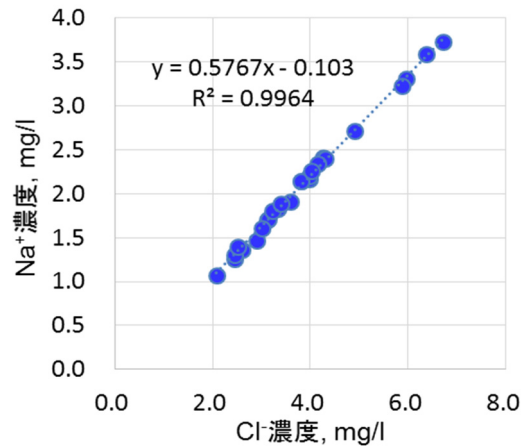


図 6. 札幌市内積雪中の Na⁺および Cl⁻濃度

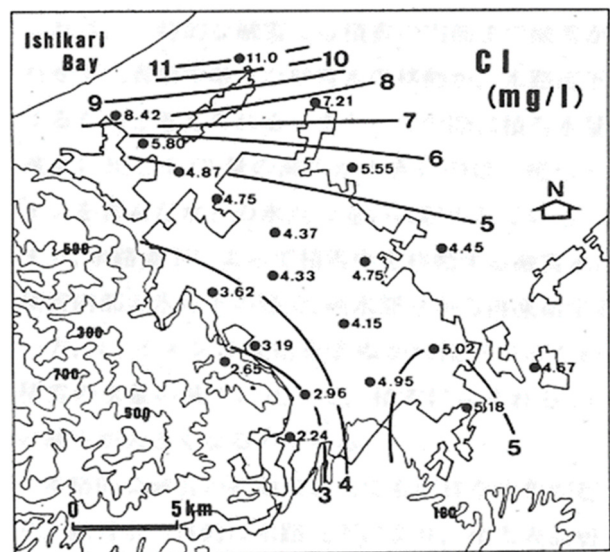
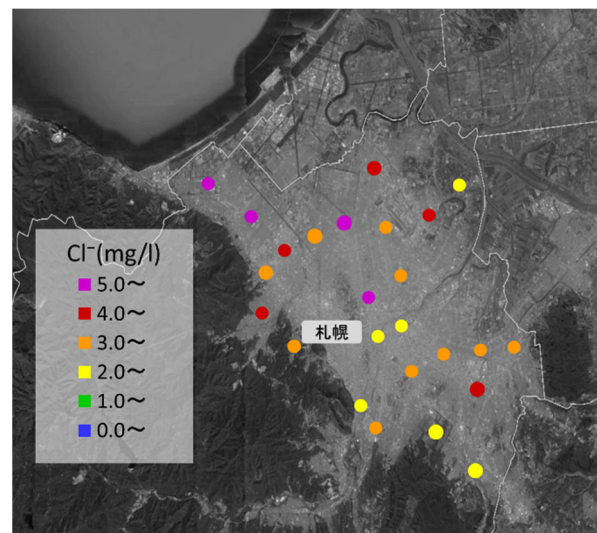


図 7. 積雪中 Cl⁻濃度
(上段:本調査結果, 下段:鈴木,1985)

表 2. 北海道全域の積雪成分調査結果

No.	地点	経度	緯度	海岸からの距離 km	積雪深 cm	積雪水量 ml	降水量換算 mm	密度 g/cm ³	pH	Cond. mS/m	SO ₄ ²⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	Cl ⁻ mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L	Na ⁺ mg/L	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L	K ⁺ mg/L
1	札幌市	141.19	43.08	15	189.0	1456	636	0.34	4.74	1.78	1.02	0.46	3.36	0.15	1.78	0.12	0.22	0.11
2	小樽市	140.96	43.19	6	96.0	674	294	0.31	4.64	3.49	1.80	0.86	5.84	0.34	3.13	0.25	0.37	0.16
3	仁木町	140.73	43.12	19	76.0	540	236	0.31	4.75	2.95	1.24	0.63	5.37	0.23	2.82	0.20	0.30	0.13
4	共和町	140.57	43.06	12	58.0	349	152	0.26	4.91	3.68	1.55	0.46	7.65	0.12	4.09	0.28	0.46	0.19
5	倶知安町	140.76	42.87	46	130.0	671	293	0.23	4.61	4.57	2.18	1.00	8.97	0.28	4.76	0.27	0.55	0.23
6	蘭越町	140.48	42.82	24	93.0	557	243	0.26	4.50	5.63	2.77	1.12	10.24	0.35	5.50	0.27	0.65	0.23
7	黒松内町	140.34	42.65	27	106.0	632	276	0.26	4.57	4.71	2.16	0.75	9.35	0.22	5.01	0.27	0.58	0.21
8	森町	140.50	42.06	24	54.0	277	121	0.22	4.80	2.02	1.00	0.40	3.60	0.11	1.90	0.18	0.23	0.09
9	八雲町	140.12	42.19	13	96.0	691	301	0.31	4.79	2.45	1.09	0.49	4.09	0.19	2.15	0.14	0.26	0.10
10	今金町	140.20	42.48	29	60.0	335	146	0.24	4.93	2.85	1.33	0.57	5.41	0.17	2.87	0.26	0.32	0.14
11	豊浦	140.74	42.71	29	80.0	558	244	0.30	4.67	4.53	1.77	0.82	8.82	0.19	4.71	0.25	0.55	0.22
12	伊達市大滝	141.11	42.67	50	90.0	568	248	0.28	4.76	2.67	1.03	0.78	4.31	0.17	2.24	0.17	0.25	0.11
13	喜茂別町	141.10	42.85	82	224.0	1949	851	0.38	4.80	2.48	1.09	0.60	4.31	0.14	2.27	0.17	0.25	0.11
14	美瑛市	141.98	43.35	90	224	1772	774	0.35	4.72	2.06	1.04	0.59	3.75	0.16	1.96	0.14	0.23	0.09
15	富良野市	142.34	43.25	150	113	688	301	0.27	4.82	1.57	1.11	0.85	2.00	0.29	1.07	0.21	0.16	0.05
16	美瑛町	142.39	43.49	158	110	752	329	0.30	4.69	1.68	0.95	0.90	2.27	0.19	1.20	0.19	0.17	0.09
17	東川町	142.74	43.65	195	148	1067	466	0.31	4.85	1.30	0.73	0.60	1.57	0.14	0.89	0.16	0.12	0.07
18	愛別町	142.71	43.82	177	113	756	330	0.29	4.84	1.62	0.90	0.70	2.21	0.17	1.19	0.19	0.16	0.07
19	滝上町浮島峠	142.95	43.94	112	256	2040	891	0.35	4.76	1.47	0.98	0.69	1.48	0.20	0.85	0.16	0.11	0.06
20	滝上町4区	142.97	44.09	84	135	899	392	0.29	4.94	1.12	0.79	0.50	1.23	0.13	0.71	0.15	0.09	0.06
21	西興部村	143.01	44.36	34	159	996	435	0.27	4.93	2.06	1.04	0.53	3.52	0.16	1.89	0.19	0.24	0.10
22	紋別町	143.35	44.11	42	135	796	348	0.26	5.01	1.19	0.70	0.33	1.70	0.06	0.93	0.13	0.13	0.04
23	遠軽町丸瀬布	143.34	43.93	82	112	680	297	0.27	5.10	0.71	0.55	0.36	0.65	0.09	0.38	0.12	0.06	0.03
24	遠軽町生田原	143.55	43.91	70	102	592	258	0.25	5.10	0.81	0.52	0.31	0.95	0.08	0.54	0.09	0.07	0.03
25	北見市	143.87	43.92	52	97	633	277	0.29	5.02	1.62	0.82	0.30	2.88	0.09	1.56	0.12	0.20	0.07
26	大空町	144.24	43.82	38	91	537	235	0.26	5.09	1.40	0.80	0.27	2.65	0.13	1.43	0.12	0.18	0.07
27	芦野町	143.50	43.70	116	93	510	223	0.24	5.08	0.52	0.32	0.30	0.34	0.05	0.18	0.09	0.03	0.02
28	北見市	143.17	43.67	149	158	972	424	0.27	4.80	1.12	1.04	0.82	3.20	0.21	1.68	0.22	0.23	0.10
29	上川町	143.02	43.64	163	129	787	344	0.27	4.76	1.25	0.94	0.61	1.02	0.18	0.58	0.16	0.08	0.05
30	根室市	145.42	43.23	7	34.0	170	74	0.22	5.55	2.52	1.10	0.22	5.64	0.09	3.05	0.29	0.32	0.13
31	標津町	144.82	43.75	42	227.0	1507	658	0.29	5.08	2.35	0.82	0.25	5.24	0.10	2.64	0.47	0.16	0.07
32	中標津町	144.81	43.56	57	48.0	240	105	0.22	5.37	0.99	0.80	0.41	1.22	0.30	0.64	0.20	0.09	0.09
33	弟子屈町	144.49	43.53	109	115.0	649	284	0.25	5.12	0.73	0.48	0.18	0.96	0.04	0.54	0.07	0.07	0.03
34	阿寒町	144.08	43.44	126	75.0	421	184	0.25	5.16	0.51	0.32	0.22	0.47	0.03	0.22	0.09	0.03	0.02
35	足寄町	143.66	43.33	110	39.0	200	87	0.22	5.23	0.62	0.55	0.49	0.45	0.15	0.21	0.18	0.04	0.02
36	栗山町	141.89	42.94	75	37	149	65	0.18	5.41	1.49	0.98	0.69	2.41	0.22	1.37	0.27	0.18	0.17
37	むかわ町	142.13	42.87	75	55	257	112	0.20	4.93	1.60	0.98	0.81	2.39	0.21	1.28	0.25	0.15	0.07
38	日高町	142.53	42.89	114	63	324	142	0.22	5.27	1.53	1.01	1.08	2.04	0.46	1.05	0.27	0.16	0.14
39	清水町	142.79	42.98	155	139	835	365	0.26	5.22	0.94	0.83	0.59	0.98	0.23	0.57	0.21	0.07	0.05
40	士幌町	143.12	43.24	153	52	252	110	0.21	5.40	0.87	0.72	0.62	0.94	0.20	0.49	0.27	0.08	0.05
41	広尾町	143.23	42.43	26	39	224	98	0.25	5.58	0.55	0.45	0.49	0.61	0.20	0.31	0.18	0.03	0.03
42	えりも町	143.30	42.13	4	43	209	91	0.21	5.63	0.75	0.48	0.40	1.08	0.12	0.66	0.21	0.07	0.04
43	様似町	142.99	42.23	27	25	150	66	0.26	5.92	1.04	0.65	0.53	1.35	0.10	0.75	0.43	0.16	0.24
44	新ひだか町	142.58	42.47	46	27	119	52	0.19	5.03	1.94	1.69	1.07	2.54	0.42	1.36	0.41	0.20	0.11
45	苫小牧市	141.44	42.76	38	48	236	103	0.21	5.38	1.33	0.91	0.72	1.76	0.18	0.94	0.26	0.13	0.06
46	月形町	141.63	43.31	33	140	1028	449	0.32	4.56	3.55	1.67	0.94	6.13	0.26	3.28	0.26	0.38	0.17
47	新十津川町	141.85	43.53	72	126	851	372	0.29	4.68	3.42	1.45	0.95	5.99	0.23	3.31	0.26	0.37	0.23
48	北竜町	141.85	43.72	53	142	548	239	0.17	4.57	2.91	1.22	0.76	5.10	0.19	2.63	0.24	0.31	0.13
49	深川市	142.16	43.81	91	146	1100	480	0.33	4.66	3.14	1.25	0.90	5.73	0.20	3.03	0.26	0.36	0.14
50	旭川市	142.43	43.90	127	97	715	312	0.32	4.89	2.10	0.97	0.86	3.20	0.21	1.76	0.25	0.22	0.17
51	和寒町	142.46	44.09	131	134	996	435	0.32	4.79	2.00	0.99	0.77	3.09	0.18	1.62	0.21	0.22	0.07
52	幌加内町	142.26	44.36	86	210	1544	674	0.32	4.80	2.67	1.17	0.80	4.48	0.20	2.49	0.24	0.28	0.21
53	名寄市	142.49	44.39	89	158	1085	474	0.30	4.86	1.97	0.69	0.53	1.05	0.13	0.56	0.17	0.07	0.05
54	音威子府町	142.25	44.74	65	190	1510	659	0.35	4.54	3.88	1.78	1.11	7.20	0.26	3.88	0.25	0.45	0.19
55	猿払村	142.22	45.22	7	62	351	153	0.25	4.90	2.93	1.18	0.65	5.76	0.15	3.12	0.24	0.35	0.15
56	稚内市	141.85	45.40	6	65	523	229	0.35	5.35	2.75	1.16	0.41	6.13	0.14	3.33	0.30	0.36	0.15
57	天塩町	141.82	44.87	16	108	783	342	0.32	4.68	4.15	1.94	1.03	7.62	0.33	4.24	0.28	0.48	0.19
58	初山別村	141.78	44.45	2	78	511	223	0.29	4.74	5.28	2.40	1.04	10.31	0.32	5.80	0.43	0.67	0.30
59	小平町	141.71	44.15	7	101	691	302	0.30	4.45	5.23	2.63	1.25	9.74	0.40	5.26	0.34	0.63	0.24
60	増毛町	141.50	43.83	2	118	779	340	0.29	4.64	4.44	2.14	0.93	8.81	0.28	4.77	0.29	0.57	0.21
61	厚田村	141.38	43.55	1	72	484	211	0.29	4.71	4.93	2.12	0.91	10.46	0.26	5.61	0.34	0.68	0.25
62	利尻町	141.21	45.12	2	108	920	402	0.37	5.13	4.62	2.01	0.59	9.57	0.19	5.35	0.41	0.62	0.26

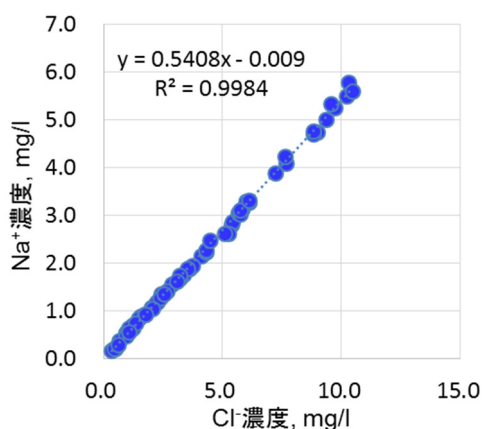


図 8. 北海道内積雪中の Na⁺および Cl⁻濃度

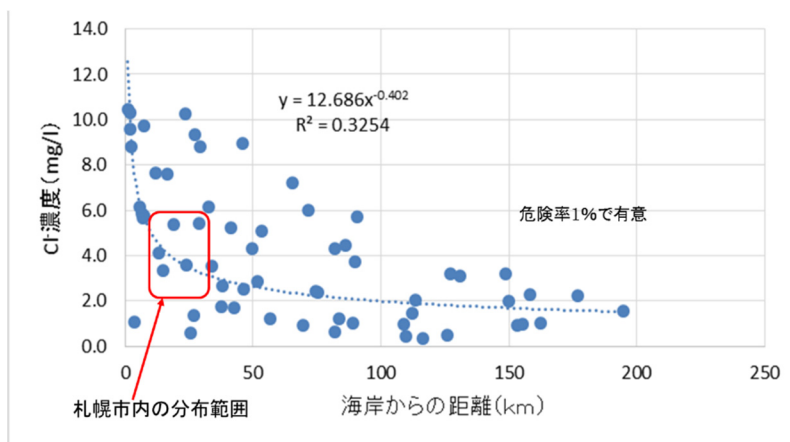


図 9. 海岸からの距離と積雪中の Cl⁻濃度

けて拭き取り調査を行った。その結果、NO₃⁻で約 2 倍と端部がより高い成分も見つかったが、他の成分では、1.6 倍以下と大きな差は見られなかった。ただし、端部では錆などの発生も多く、本報では中央部の結果を解析対象とすることとした。調査結果を表 3 に示す。なお、イオン間のバランスを解析するため単位はイオン当量付着量で示す。また、鉄棒の腐食に関わる情報は児童の安全にかかわる問題であり、誤解を受ける可能性もあるため、ここでは No. 表示とした。

鉄棒付着塩分では積雪とは異なり、Na⁺と Cl⁻の比は海塩成分と大きく異なる場合が多く、Cl⁻付着量が少ない傾向がみられた。一方、Na⁺過多の場合は、代わりに SO₄²⁻付着量が多くなる傾向がみられた。さらに、錆が少なく、SO₄²⁻付着量が多い試料では陰イオンに比べて陽イオン量が少なく、イオンバランスが良くない場合があり、鉄棒からの金属イオンの溶出が考えられた。このことから、SO₄²⁻付着量が多い試料について、本体を構成する Fe とメッキ成分である Zn について水溶性成分測定したところ、Fe の溶出(Fe³⁺)は少なかったが、Zn²⁺の溶出が認められ、イオンバランスも改善された(図 10 参照)。一方、Na⁺と Cl⁻のバランスが悪かった場合では、特に錆のない試料において Na⁺と Cl⁻+SO₄²⁻でバランスが取れる傾向にあり、その相関

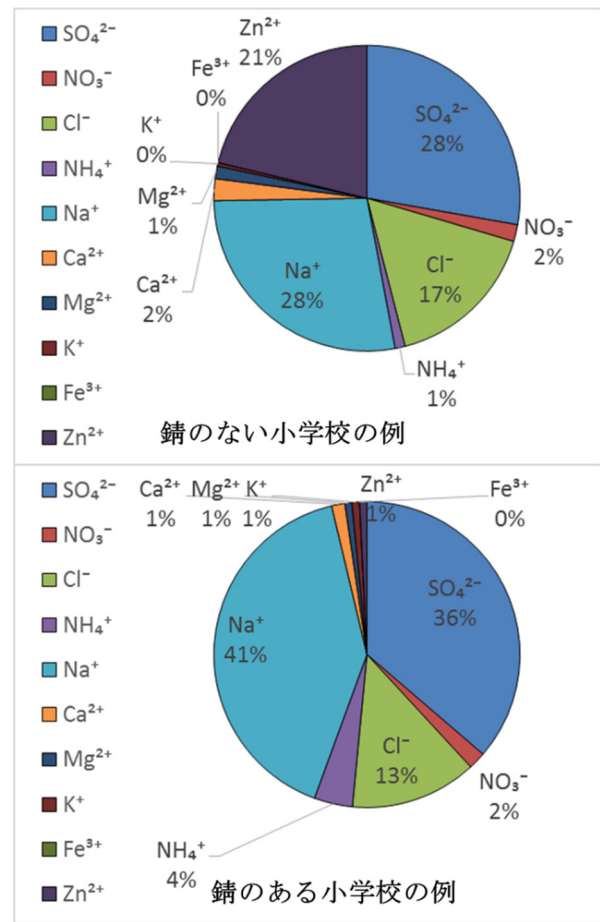


図 10. 鉄棒付着成分の組成

表 3. 札幌市内の鉄棒付着塩分量調査結果(鉄棒中心部)

小学校No.	クリーニング日	拭き取り調査日	鉄棒全長 cm	中心部長さ cm	錆びの状況	SO ₄ ²⁻ meq/m ²	NO ₃ ⁻ meq/m ²	Cl ⁻ meq/m ²	NH ₄ ⁺ meq/m ²	Na ⁺ meq/m ²	Ca ²⁺ meq/m ²	Mg ²⁺ meq/m ²	K ⁺ meq/m ²	Fe ³⁺ meq/m ²	Zn ²⁺ meq/m ²
1	2015/12/16	2016/2/23	164	144	なし	22.02	1.42	13.02	0.84	21.95	1.82	1.06	0.28	0.01	16.84
2	2015/12/16	2016/2/23	170	150	あり	17.79	1.31	7.63	3.70	19.27	1.05	0.74	1.37		
3	2015/12/16	2016/2/23	163.5	143.5	小	26.43	1.72	15.52	0.70	25.86	2.40	2.02	3.32	0.00	20.44
4	2015/12/16	2016/2/23	160	140	小	15.88	1.52	5.90	0.86	17.06	0.86	0.45	0.28	0.00	6.52
5	2015/12/16	2016/2/23	160	140	小	28.48	2.82	12.25	0.55	20.88	2.48	1.12	0.75	0.00	26.09
6	2015/12/16	2016/2/23	166	146	小	14.79	3.44	8.19	1.30	13.80	2.03	0.68	0.49	0.03	10.11
7	2015/12/16	2016/2/23	160	140	小	28.18	2.18	14.15	0.66	21.44	2.10	1.04	0.82	0.00	26.27
8	2015/12/16	2016/2/23	160	140	小	16.17	2.92	7.38	4.84	14.36	2.31	0.84	0.35	0.09	0.43
9	2015/12/16	2016/2/23	159	139	あり	8.65	1.09	3.16	0.59	12.31	0.29	0.08	0.17	0.00	0.00
10	2015/12/16	2016/2/23	159	139	あり	14.61	2.33	5.59	2.78	17.24	0.80	0.34	0.63		
11	2015/12/16	2016/2/23	163	143	小	16.04	0.82	5.91	1.79	17.99	0.62	0.32	0.36	0.00	0.34
12	2015/12/16	2016/2/23	160	140	小	19.40	1.40	8.17	0.59	18.30	1.46	0.46	0.23	0.00	13.05
13	2015/12/16	2016/2/23	160	140	なし	17.57	1.46	7.51	0.37	17.96	1.10	0.39	0.47	0.00	12.18
14	2015/12/17	2016/2/24	160	140	なし	28.39	1.45	10.65	2.67	23.17	2.27	1.40	0.49	0.00	12.57
15	2015/12/17	2016/2/24	160	140	あり	16.91	1.28	8.82	0.62	19.42	0.90	0.76	0.24	0.00	7.69
16	2015/12/17	2016/2/24	164	144	あり	13.14	1.15	4.77	0.71	14.99	0.54	0.39	0.21	0.01	5.54
17	2015/12/17	2016/2/24	160	140	小	15.91	1.44	8.46	0.76	19.31	1.36	1.03	0.72	0.01	3.97
18	2015/12/17	2016/2/24	160	140	あり	14.27	1.17	6.32	0.81	17.43	0.76	0.50	0.22	0.00	4.19
19	2015/12/17	2016/2/24	156	136	あり	11.43	0.89	4.12	0.97	14.58	0.27	0.18	0.36		
20	2015/12/17	2016/2/24	162	142	あり	16.60	1.56	5.04	0.56	23.01	0.20	0.05	0.29		
21	2015/12/17	2016/2/25	169	149	あり	9.34	0.57	4.91	0.67	13.30	0.29	0.18	0.22		
22	2015/12/17	2016/2/24	160	140	なし	19.82	0.52	9.34	0.17	19.05	0.46	0.52	0.15	0.00	15.16
23	2015/12/17	2016/2/24	168	148	あり	7.62	0.35	4.01	0.15	11.32	0.15	0.09	0.14		
24	2015/12/17	2016/2/24	159	139	記録なし	8.94	0.47	3.57	0.25	13.18	0.10	0.04	0.18		
25	2015/12/17	2016/2/24	162	142	記録なし	7.34	0.63	2.94	0.17	11.52	0.14	0.05	0.19		
26	2015/12/17	2016/2/24	160	140	あり	7.27	0.65	2.67	0.22	10.68	0.24	0.05	0.15		

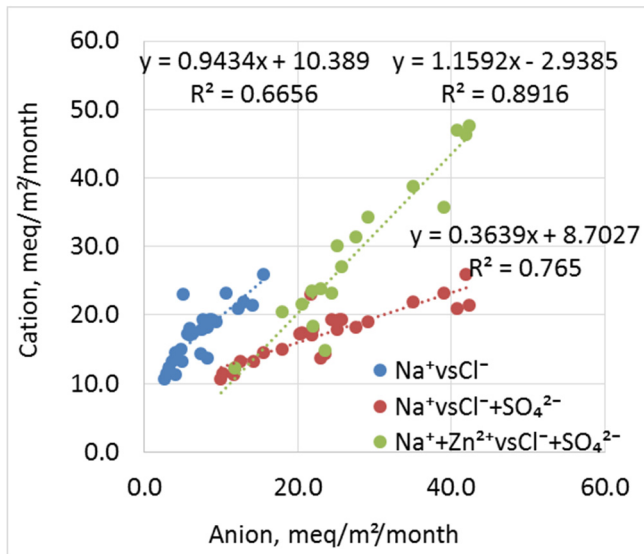
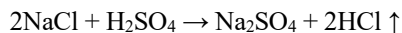


図 11. 鉄棒付着成分の相関

は Na^+ と Cl^- の場合よりも強かった (図 11 参照)。

降雪および沈着した成分を含む積雪中の Na^+ と Cl^- 成分ではこれらの成分比は非常に良い相関が見られた (図 6 参照)。また、1~4 月の大気中 Na^+ と Cl^- についても Cl^- が少ない傾向は特に見られない (図 1 参照)。これらのことから、鉄棒に付着した NaCl の内、 Cl^- のみが以下の式の反応により、 SO_4^{2-} に置き換わり、飛散したと考えられた。



SO_4^{2-} 付着量は海塩成分比より多く、大気汚染物質が発生源として挙げられる。大気汚染物質としては、粒子成分の場合通常対をなす NH_4^+ 付着量は多くないことから、その多くは二酸化硫黄 (SO_2) に由来するものと判断された。

HCl のガス化を生じる同様の反応は、粒子状の NaCl と HNO_3 ガスの反応が良く知られている。今回の SO_2 由来硫酸による反応は鉄棒表面という条件により観測された。すなわち、濡れたり乾いたりを繰り返す鉄棒表面という反応の場を得ることにより、①濡れ状態における SO_2 の取り込み、②硫酸化、③乾燥時に反応による HCl の放出が起こったと考えられた。一方、亜鉛メッキの場合は、②の過程で Zn が溶け出すことにより、イオンバランスが維持されたと考えられた。そのため、 $\text{Na}^+ + \text{Zn}^{2+}$ と $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ の相関はより強かったと考えられた (図 11 参照)。

4. 結論と今後の課題

札幌市内の 26 小学校において積雪および鉄棒付着塩分量調査を行った。その結果、積雪中 Cl^- 濃度では、凍結防止剤の散布がなかった時期の調査 (鈴木, 1985) および散布の影響の小さい地域の全道調査結果と比べて、凍結防止剤散布の顕著な影響は確認できなかった。一方、校庭の鉄棒に付着した塩分量調査では、 Na^+ に比べて Cl^- 濃度が低くなっており、 NaCl として付着後、 SO_2 の取り込みにより、 Cl^- が HCl として飛散したと考えられた。そのため、 Na^+ と $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ の相関は Na^+ と Cl^- よりそのそれより強かった。また、錆のない/少ないメッキが残っている鉄棒ではメッキ成分の Zn の溶出が確認された。これらの鉄棒は、 SO_4^{2-} 付着量も多く、 $\text{Na}^+ + \text{Zn}^{2+}$ と $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ は強い相関を示した。

これらの成果は、論文、学会発表などの公表およびインターネットでの公開を通じて、広く周知し、鋼構造物への影響評価、さらには遊具などの点検などの注意喚起を行うとともに、今後のこれら鋼構造物の予測寿命および長寿命化対策についての基礎資料として広く周知する。なお、インターネットでの公開に際しては、調査協力いただいた関係機関に了解を得た上での公開を考えている。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、ご助成を賜りました公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団に深く感謝申し上げます。また、調査にご協力いただいた札幌市教育委員会、札幌市立小学校の担当者、また全道積雪調査における協力機関および担当者に深謝申し上げます。

引用文献

- 1) 札幌市: ロードヒーティング, http://www.city.sapporo.jp/kensetsu/yuki/jigyou/rh_info.html (2016.5.13 アクセス)。
- 2) 札幌市市長政策室企画課: 大学との連携状況, <http://www.city.sapporo.jp/somu/machikiso/documents/h22.pdf> (2016.5.13 アクセス)。
- 3) Noguchi, I., Kato, T., Sakai, S., Iwata, R., Akiyama, M., Otsuka, H., Sakata, K., Aga, H., Matsumoto, Y. (2001) Snow Cover Components in Northern Japan. *Water, Air and Soil Pollution*, 130, 421-426.
- 4) Network Center for Acid Deposition Monitoring

Network in East Asia (EANET), Scientific Advisory
Committee of EANET at its Tenth Session (Ed.), 2010,
Technical Manual for Wet Deposition Monitoring in

East Asia -2010.

- 5) 野口泉, 山口高志(2012)2012年の空知地方などの豪
雪とその化学成分. 北海道の雪氷, 31, 135-138.

Effects on Steel Structure with the Increasing of Anti-Freezing Salt Spraying

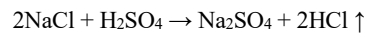
Izumi NOGUCHI¹, Takashi YAMAGUCHI¹, Jiro TSUJINO²

¹Hokkaido Research Organization, ²Hokkaido Electric Power Co.,Inc.

Summary

Suspension of road heating system and intensification of anti-freezing salt spraying have been adopted as measures to save energy and reduce CO₂ emissions. Although anti-freezing salt spraying is important for traffic safety, it needs to be controlled to ensure environmental conservation and improve the service life of infrastructure. Therefore, we conducted a survey on snow-covered components in urban sites (Sapporo-predominantly anti-freezing salt spraying area), and rural and remote sites (predominantly sea salt area) to estimate the influence of anti-freezing salt spraying. Additionally, we also estimated the deposition of salt on chin-up bars in school playgrounds in Sapporo during winter.

Snow-cover samples and samples from chin-up bar were collected from 26 school playgrounds in Sapporo. As shown in Fig. 1-1, Cl⁻ concentrations were similar to survey results of 1980, before anti-freezing salt spraying was adopted (Suzuki, 1985). Additionally, a study of variation in Cl⁻ concentration with distance from the coast across Hokkaido and in Sapporo revealed that the effects of anti-freezing salt spraying were not distinguishable. In contrast, salt deposition on chin-up bars showed excessive Na⁺ compared to Cl⁻. This phenomenon can be explained by the release of HCl following a chemical reaction with H₂SO₄ derived from SO₂ during repetition of wet and dry conditions, and is described by the following equation.



Therefore, as shown in Fig. 2-1, the correlation between Na⁺ and Cl⁻+SO₄²⁻ was stronger than between Na⁺ and Cl⁻.

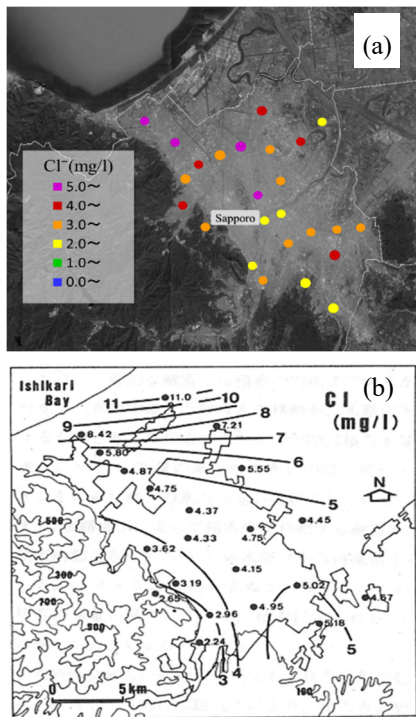


Fig.1-1. Concentration of Cl⁻ in snow-cover samples. (a) This results, (b) Suzuki, 1985.

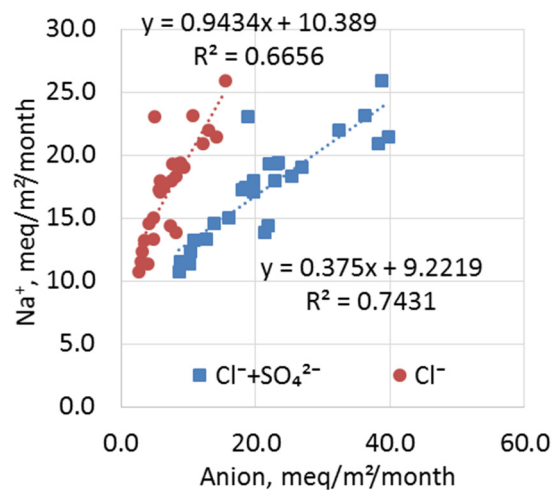


Fig.2-1. Deposition amounts of Na⁺ vs Cl⁻ and Cl⁻+SO₄²⁻. (Deposition amounts for bar, 28mmφ)