

C-4 東アジアの酸性雨原因物質等の総合化モデルの開発と制御手法の実用化に関する研究  
(2) 酸性雨の文化財及び材料への影響評価に関する研究

研究代表者 佛教大学 溝口次夫

厚生省 国立公衆衛生院

地域環境衛生学部

後藤純雄・渡辺征夫

(委託先) 社団法人 大気環境学会

溝口次夫・前田泰昭・辻野喜夫・古明地哲人

平成7～8年度合計予算額 16,999千円

(平成8年度予算額 7,303千円)

【要旨】

酸性降下物等が文化財、建築物および工業製品に及ぼす影響を評価するため、1) チャンバーによる基礎実験、2) 日本、中国、香港および韓国におけるフィールド暴露調査、3) 文化財の実態調査を行った。

1) チャンバー暴露実験では、温度20℃、湿度60～80%、風速1.0m/sの条件下、暴露ガス(精製空気、O<sub>3</sub>(1ppm)、SO<sub>2</sub>(1ppm)、NO<sub>2</sub>(10ppm)、SO<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>+SO<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub>)による青銅、古銅、純銅および大理石への影響を定量的に評価した。SO<sub>2</sub>およびNO<sub>2</sub>の汚染ガスには、材料の腐食を促進させる働きがあり、湿度が高くなると、その効果が大きくなった。O<sub>3</sub>が共存すると、さらにその効果は大きくなった。東京での3ヶ月暴露試験に相当するように調製された混合ガス暴露実験では、東京での屋内暴露試験の結果にはほぼ一致した。

2) フィールド暴露調査では、大気汚染レベルおよび気象条件の異なる日本(12地点)、中国(7地点)、香港(1地点)および韓国(2地点)において、青銅、古銅、炭素鋼、大理石、杉、桧、うるしを暴露試験した。暴露期間は3ヶ月、12ヶ月および21ヶ月とし、雨に曝した屋外暴露(曝雨)および雨を遮断した屋内暴露(遮雨)を実施した。SO<sub>2</sub>濃度の高い中国の試料からは塩基性硫酸銅が、NO<sub>2</sub>濃度の高い日本の都市の試料からは塩基性硝酸銅が検出された。腐食量は炭素鋼>大理石>古銅=青銅>純銅の順に大きな値を示した。不純物を多く含む銅製文化財は酸性雨に脆弱なことが明らかになった。腐食量を調査地点別に見ると、中国>韓国>日本海沿岸地域>日本の都市型汚染地域>日本の低汚染地域の順となった。

3) 上野東照宮の調査では、関東大震災時(1923年)に破損し、脱落した青銅製灯籠(1651年鑄造)金具から腐食生成物を採取し、X線回折による結晶構造の解析と、蛍光X線による元素分析を行った。腐食生成物からは、塩基性硫酸銅、亜酸化銅、硫酸鉛を検出したが、表層から下層に行くに従って、亜酸化銅が減少し、硫酸鉛の存在量が増加した。また、日本の各地で施工後数十年経過した建造物の解体修理時に銅廃材を採取し、古い時代の銅の腐食生成物を調査した。中国の文化財調査では、北京、洛陽、西安において主に大理石文化財に注目し調査を行った。

【キーワード】 東アジア、酸性降下物、文化財、材料腐食、暴露試験

## 1. 序

東アジア地域では急激な経済発展に伴い、エネルギー需要が急速に増大している。特に中国では、石炭の生産・消費量が急ピッチで増加し、西暦二千年には二酸化硫黄（SO<sub>2</sub>）排出量が年間2千万トン（日本の約20倍）を超える恐れがある。一国が大気中に排出した汚染物質であっても、汚染物質は変質しながら長距離輸送され、酸性雨となって周辺の多くの国々の生態系や建造物、文化財に影響を与えることになる。

材料の腐食研究の意義は、第1は経済損失（経済面）であり、材料腐食による経済損失を軽減することである。第2は資源およびエネルギーの保全の面である。資源は有限であり、その浪費は環境への負荷を大きくする。第3は再生産の不可能な文化財への影響である。文化財の保存は今日の大量生産による工業製品の部品のように、壊れたら取り替え、さびたら塗り替えればよいというものではなく、慎重に対処されなければならない。

大気汚染や酸性雨が文化財や材料に及ぼす影響について、ヨーロッパ大陸では森林、湖沼などの酸性雨による被害とともに、文化財の損傷が早くから問題になっている。特に、大理石を材料にした建築物、モニュメントなどの被害が大きい。

アテネのアクロポリスの丘に立つパルテノン神殿、ローマの遺跡などの古代建造物はもちろん、キリスト教文化の栄えた中世に建てられた数多くの寺院（イギリスのウェストミンスター寺院、セントポール大聖堂、ドイツのケルン大聖堂など）の被害が報告されている。また、それらの教会に使用されているステンドグラスの損傷も著しい。一方、わが国では鎌倉の大佛などの腐食が報じられているが、古くから木造建築が多いこともあって、文化財の被害についてはこれ迄あまり系統的、科学的な調査は行われていない。

材料のフィールド暴露試験については、アメリカでは1980年に議会在がNAPAP (The National Acid Precipitation Assessment Program) を創設し、酸性雨影響研究の一環として調査研究が行われた<sup>1)</sup>。ヨーロッパでは、ノルウェーのNILU (NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING) が中心となって、14カ国39地点で大気汚染の文化財材料への影響調査を実施している<sup>2)</sup>。ISO/TC156/WG4 では、世界13カ国49地点で鋼等の共同暴露試験を実施しているが、これには中国が参加しておらず、中国は材料腐食の空白地域となっている<sup>3)</sup>。わが国では、環境庁が川崎、富山、京都、大阪、岡山の各2地点において、1988年～1990年の3年間、文化財材料のフィールド暴露試験を実施した<sup>4), 5)</sup>。

本研究は酸性降下物等の文化財、建造物および工業製品への被害の状況を日本、中国、香港および韓国において、その実態を把握し、その原因究明を行うと共に、酸性降下物等が材料に及ぼす影響を定量的に評価しようとするものである。調査は信頼性を高めるため、同一期間に、同じ装置、材料、試薬を用い、統一した測定法により実施した。本調査の実施に際しては、各国の研究者の意志の疎通を図るため、日本語、中国語、英語のマニュアルを作成した。

## 2. 研究目的および内容

本研究は、日本、中国、香港および韓国の研究者が国際共同研究体制のもとで、酸性降下物等

がそれぞれの国の文化財、建築物および工業製品に及ぼす影響を明かにし、酸性降下物等による材料への影響を尺度とした環境評価手法を開発することを最終目標としている。そのため1) チャンバーによる基礎実験 2) 日本、中国、香港および韓国におけるフィールド暴露調査および3) 文化財の実態調査を行った。

### 3. チャンバー暴露実験

チャンバー暴露実験では、恒温、恒湿ガス暴露チャンバーを用い、単独ガス暴露および混合ガス暴露による青銅、古銅、純銅および大理石への影響を定量的に評価した。SO<sub>2</sub> (980ppb)、NO<sub>2</sub> (9,980ppb) 1週間の暴露は東京の平均的な地域での環境大気の約3ヶ月の積算値に相当する。

#### 3.1 調査方法

##### 3.1.1 テストピース

###### (1) テストピースの調製

表1に示すテストピースの内、青銅、古銅、純銅、炭素鋼および大理石の5種類のテストピースを実験に供した。

本調査研究では、文化財の腐食劣化を評価するため、実際に使用された材質に近いものを用い、テストピースを調製した。青銅には、ブロンズ像の製作に使用されるBC6を用いた。古銅では、江戸元禄時代に再建された東大寺大仏殿の屋根の銅組成を再現した。大理石には、イタリア産の白色大理石を用いた。

金属試料の前処理では、アセトンか、アルコール溶液中で超音波洗浄した。大理石では、超純水中で5分間超音波洗浄し、更に超純水で3回すすぎ、デシケータ中で24時間乾燥した。暴露開始前に暴露試料を0.1mg以下まで秤量し、初期重量とした。

表1 テストピース

品名	暴露方法	取付法	寸法	材 質	表面研磨	暴露地点
青銅	屋外暴露(曝雨) 屋内暴露(遮雨)	暴露台にボルトで固定 百葉箱内に紐で吊す	2.0×30×40 mm (6.5mmφ穴1個)	JIS-H-5111 BC6 Cu85%, Sn5%, Pb5%, Zn5%	両面# 400仕上	日本・中国・香港・韓国 の21地点 (3月・12月・21月暴露)
古銅	屋外暴露(曝雨) 屋内暴露(遮雨)	暴露台にボルトで固定 百葉箱内に紐で吊す	0.8×30×40 mm (6.5mmφ穴1個)	東大寺大仏殿屋根材の再現 Cu99.256%, Pb0.58%, As0.02%, Zn0.002%, Fe0.001%	同 上	同 上
銅	屋外暴露(曝雨) 屋内暴露(遮雨)	同 上	0.4×30×40 mm (6.5mmφ穴1個)	JIS-H-3100 C1201P Cu>99.9%	同 上	同 上
炭素鋼	屋外暴露(曝雨) 屋内暴露(遮雨)	同 上	1.2×30×40 mm (6.5mmφ穴1個)	JIS-G-3141 SPPC	同 上	同 上
大理石	屋外暴露(曝雨) 屋内暴露(遮雨)	同 上	5.0×20×20 mm	イタリア産白色大理石		同 上
杉	屋外暴露(曝雨)	同 上	10×70×70 mm (6.5mmφ穴1個)	奈良県吉野産		北京・重慶・上海・大田・東京 大阪(3)・京都・奈良・石川 (3月・12月・21月暴露)
松	屋外暴露(曝雨)	同 上	10×70×70 mm (6.5mmφ穴1個)	岐阜県木曽産		同 上
漆	屋外暴露(曝雨)	百葉箱内に紐で吊す	7.0×50×50 mm (接合手板)	母材: 椴目のヒバ材 地: 地の粉と生漆と糊を混合 塗: 地の粉と生漆を混合 上塗: 呂色漆(日本産)2回塗布		同 上

## (2) 腐食生成物の除去処理

金属テストピースの処理は陸上鉄骨構造物防食研究会の方法<sup>6)・7)</sup>によった。銅類では、腐食生成物を80℃の10%チオグリコール酸アンモニウム水溶液に10数分間浸して除去し、蒸留水で水洗後、アセトンで脱水、低温風乾燥し、化学天秤で秤量した。炭素鋼では、沸騰した10%クエン酸第2アンモニウム水溶液中に繰り返し浸し、残りのさびをブラシで除去した。除去後、蒸留水で洗い、アセトンで脱水、低温風乾燥して秤量した。大理石では、デシケーター中で24時間乾燥して秤量した。

## (3) 腐食増量・減量および侵食度の測定

腐食増量とは、材料の母材が大気中の酸素、水分、大気汚染物質と反応し、表面に生成された腐食生成物の増加重量のことであり、腐食減量とは、腐食生成物により侵食された母材の減少重量のことである。侵食度とは、侵食部分の平均厚みのことであり、下記の式によって定められる<sup>4)</sup>。また、腐食・侵食速度は単位期間の侵食度のことを示す。

$$W_{gain} = (W_{exp} - W_{int}) / S_a, W_{loss} = (W_{int} - W_{rem}) / S_a, L_{loss} = 10 \times W_{loss} / S_a$$

ここで、 $W_{gain}$ :腐食増量(mg/cm<sup>2</sup>)、 $W_{exp}$ :暴露後重量、 $W_{int}$ :初期重量(mg)、 $S_a$ :暴露材料の面積(cm<sup>2</sup>)、 $W_{loss}$ :腐食減量(mg/cm<sup>2</sup>)、 $W_{rem}$ :除錆後重量(mg)、 $L_{loss}$ :侵食度(μm)、 $S_a$ :暴露材料の比重(g/cm<sup>3</sup>)

### 3. 1. 2 実験装置

図1に示す恒温、恒湿暴露チャンバーを用いた。

### 3. 1. 3 実験条件

#### (1) 単独ガス暴露実験

- ・暴露ガス : 精製空気、O<sub>3</sub> (1ppm)、SO<sub>2</sub> (1ppm)、NO<sub>2</sub> (10ppm)
- ・温度20℃、湿度60、70、80%の3条件
- ・暴露方法 : 一週間毎に材料を取り出し、秤量後、暴露材料表面に沈着したイオン量の分析を行い、同様操作を3週間繰り返した。なお、1週間毎に分析を行わず2週間連続、3週間連続暴露も行った。

#### (2) 混合ガス暴露実験

- ・暴露ガス : SO<sub>2</sub> (1ppm) + NO<sub>2</sub> (10ppm)  
SO<sub>2</sub> (1ppm) + NO<sub>2</sub> (10ppm) + O<sub>3</sub> (1ppm)
- ・温度20℃、湿度60%
- ・暴露方法 : 単独ガス暴露実験と同様

## 3. 2 暴露試験結果

腐食量を表2に示す。腐食増量および侵食度はほぼ同じ傾向を示した。SO<sub>2</sub> および NO<sub>2</sub> の汚染ガスには、材料の腐食を促進させる働きがあり、湿度が高くなると、その効果が大きくなった。

暴露ガスの腐食への寄与は、暴露材料の種類に拘らず、O<sub>3</sub>+SO<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub>>SO<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub>>NO<sub>2</sub>>O<sub>3</sub>>SO<sub>2</sub>>精製空気 の腐食量であった。本研究の単独ガス暴露実験では、NO<sub>2</sub> の方がSO<sub>2</sub> よりも10倍濃い濃度を使用したため、NO<sub>2</sub> の腐食量の方がSO<sub>2</sub> の場合よりも数倍大きな値を示した。炭素鋼への影響では、SO<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub> 混合ガスの方がSO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>の単独ガス

#### 4. 1. 2 テストピース

##### (1) テストピースの調製

テストピースとして、青銅、古銅、純銅、炭素鋼、大理石、杉、桧、うるしを用いた。本試験に用いたテストピースのサイズ(30mm×40mm)はISOのサイズ(50mm×50mm~100mm×150mm)よりも小さい。しかし、このサイズであれば、テストピースを切断することなしに、X線回折計や蛍光X線分析装置の試料ホルダーにセットすることができる。

青銅、古銅、純銅、炭素鋼および大理石については、表1に示すチャンバー暴露実験と同じものを用いた。杉は奈良県吉野産、桧は岐阜県木曾産を用いた。うるしには、柾目のヒバ材に生漆を吸い込ませ、地(地の粉と生漆と糊を混合したもの)および錆(砥の粉と生漆を混合したもの)を篋で塗り付け、呂色漆(日本産)を2回塗布した漆塗手板を用いた。

##### (2) 腐食生成物の除去処理

チャンバー暴露実験と同じ方法によった。

##### (3) 腐食増量・減量および侵食度の測定

チャンバー暴露実験と同じ方法によった。

#### 4. 1. 3 調査および暴露期間

暴露試験を1995年6月1日~1997年2月28日の21ヶ月間実施した。暴露期間については、環境要因の直接の影響を検討する3~4カ月の短期暴露と、地域ごとの長期間の影響を検討する12ヶ月、21ヶ月の長期暴露とを行った。

#### 4. 1. 4 暴露方法

文化財には、屋外に設置されているものと、屋内で保存されているものがあるため、雨に曝された屋外暴露と、雨を遮断した屋内暴露との2種類の暴露方法を実施した。屋外暴露試験では、ISOの屋外暴露方法<sup>10)</sup>により、暴露台を南面45°に設置し、絶縁用ポリカーボネイトのボルト、ナットを用い、固定穴が下方向に、且つ、試験片の底辺が地表面と水平になるように固定した。屋内暴露試験では、百葉箱等の中にポリエチレン細紐によりテストピースを懸垂した。

#### 4. 1. 5 腐食生成物の測定

回収された金属試料および大理石は、カラー写真撮影し、色彩色度計(ミノルタ、CR200)により色彩測定をした。X線回折計(リガク社製RINT1500型、Target: Cu、X-ray power: 40kV×150mA)により腐食生成物を同定し、蛍光X線分析装置により腐食生成物中のS、Clを測定した。また、木材およびうるしテストピースは、カラー写真撮影し、デジタルマイクロスコープ(キ-エス社製VH-6200、倍率×100)により腐食生成物を顕微観察した。

#### 4. 1. 6 青銅のリーチング試験

青銅は銅、錫、鉛、亜鉛の合金なので、選択腐食が起こることが知られている<sup>11)</sup>。本研究では、雨の酸性度の違いによる各金属の溶出量の変化について検討した。

リーチング試験装置では、青銅片をプラスチック製ロート(ADVANTEC東洋KP-47H:直径70mm)の中心部に南面45°に固定し、青銅片から流下する降水をろ過(メンブランフィルター:AAWP4700、0.8μm)し、遮光したポリタンクに捕集した。また、試験片なしの装置をブランクとした。3~4カ月毎にろ液の回収を行い、冷蔵庫内に保存した。金属成分(Cu、Sn、Pb、Zn)の分析には、ICP(セイコウ社製SPS1200型)および原子吸光光度法を用いた。陰イオンおよび陽イオンはイオン

暴露の場合よりも大きくなった。O<sub>3</sub> が共存すると、全ての材料について、さらにその効果は大きくなった。

暴露ガスの種類に拘らず、炭素鋼>大理石>青銅=古銅=純銅の順に影響され、フィールド暴露調査の結果にはほぼ一致した。東京での3ヶ月暴露試験に相当するように調製されたO<sub>3</sub>+SO<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub> 混合ガス暴露実験では、東京での3ヶ月暴露後の屋内暴露試験の腐食量にはほぼ一致した。

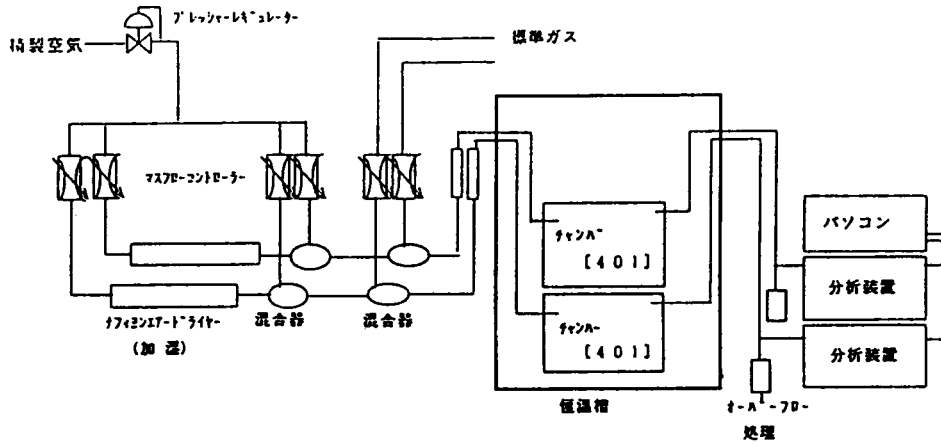


図1 チャンバー実験装置

表2 チャンバー材料暴露実験結果

条件, 材料 \ 暴露ガス			精製空気		O <sub>3</sub>		SO <sub>2</sub>		NO <sub>2</sub>		SO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> +O <sub>3</sub>		SO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>	
			増量 mg/dm <sup>2</sup>	浸食度 μm	増量 mg/dm <sup>2</sup>	浸食度 μm	増量 mg/dm <sup>2</sup>	浸食度 μm	増量 mg/dm <sup>2</sup>	浸食度 μm	増量 mg/dm <sup>2</sup>	浸食度 μm	増量 mg/dm <sup>2</sup>	浸食度 μm
1 週 間 毎 3 週 間 測 定	1 週 間 20℃	青銅		0.05	1.0	0.12			2.9		12	0.23	2	0.07
		古銅		0.03	0.8	0.05	0.3		1.7		8	0.18	2	0.07
		純銅		0.04	1.2	0.05	0.3		1.7		10	0.21	2	0.06
		炭素鋼	0.1	0.17	5.7	0.45			15.0		120	2.30	77	1.70
	60%	大理石	0.5		1.1		0.7		2.9		8	0.64	2	
		青銅	0.3	0.11	1.6	0.17		0.05	4.8	0.17	17	0.31	5	0.07
		古銅	0.4	0.06	1.1	0.09	0.4	0.04	3.5	0.15	19	0.39	5	0.09
		純銅	1.3	0.06	1.6	0.09	0.7	0.04	3.7	0.13			4	0.09
	20℃	炭素鋼	0.3	0.24	8.7	0.53	1.5	0.27	22.0	1.40	220	5.10	150	3.10
		大理石							3.6		15			
		青銅		0.15	1.9	0.21	0.6	0.08	8.3	0.30	35	0.39	39	0.35
		古銅	0.2	0.09	1.5	0.12	0.9	0.07	6.4	0.24	23	0.56	43	0.68
70%	純銅	0.4	0.09	2.0	0.11	1.3	0.07	5.6		0		40	0.66	
	炭素鋼	2.6	0.32			3.3	0.48	34.0	2.00	280	5.60	260	5.80	
	大理石									33		18		
	青銅							3.6		15				
80%	古銅							4.4	0.22	28	0.52	6	0.13	
	純銅							3.7	0.12	22	0.46	6	0.12	
	炭素鋼							3.8	0.10	23	0.48	5	0.10	
	大理石	0.3		7.6	0.49	1.4	0.09	34.0	1.90	440	11.00	240	4.60	
2週 間 連 続 測 定	青銅			1.9		0.8		5.3		22		8		
	古銅		0.04	1.2	0.09	0.9	0.02	6.0	0.21	49	0.68	36	0.46	
	純銅		0.03	1.7	0.06	1.0	0.03	6.9	0.17	49	0.81	29	0.54	
	炭素鋼		0.03	1.5	0.06	0.6	0.01	4.9	0.13	41	0.73	28	0.55	
1, 2 週 間 目 測 定	大理石	0.2		9.9	0.37			42.0	1.80	680	14.00	13	3.00	
	青銅			2.8		1.2		5.6		69		35		
	古銅													
	純銅													

注 1) 単独ガスを使用  
 2) 1週間毎に試料を取り出し、重さを計った後、洗浄し、イオン分析を行った。  
 3) 大理石は1週間後に取り出し、イオン分析のため超音波処理を行った際、破損した。  
 4) 2, 3週間連続測定は、湿度を1週間毎3週間測定と同様に60, 70, 80%に変化させた。

## 4. フィールド暴露調査

大気汚染レベルおよび気象条件の異なる日本（12地点）、中国（7地点）、香港（1地点）および韓国（2地点）において、青銅、古銅、炭素鋼、大理石、杉、桧、うるしを暴露試験した。暴露期間は3ヶ月、12ヶ月および21ヶ月とし、雨に曝した屋外暴露（曝雨）および雨を遮断した屋内暴露（遮雨）を実施した。

### 4. 1 調査方法

#### 4. 1. 1 調査地点

調査地点の配置を図2に示す。調査地点として、中国、韓国から日本の日本海沿岸地域、太平洋側の地域に展開する22地点を選定した。中国では、北京、太原、瀋陽、長江流域の上海、武漢、重慶、南部の貴陽を選定した。このうち、重慶、貴陽、太原は中国の重汚染地域にある。北京、上海、武漢は中国の都市型汚染地域に属する。中国の大気汚染は石炭の燃焼に伴う硫酸化物と粉塵が中心である<sup>9)</sup>。中国から日本への中間に位置する韓国では、黄海側に大田、日本海側に大邱を選定した。一方、日本では、日本海沿岸地域に福岡、石川、富山を選定し、太平洋側の関西地方に大阪（3地点）、京都、奈良と、関東地方に東京、茨城、千葉とを選定した。東京、大阪、千葉は自動車排ガスによる窒素酸化物汚染を中心とした都市型汚染地域にある。京都、奈良、茨城は大気汚染の低汚染地域に属する。また、バックグラウンドの地点として山間地の一ノ瀬を選定した。

暴露地点の立地条件については、樹木、建物等の障害物が仰角45°以内でないこと、付近に局地的な特別の大気汚染発生源がないこと、比較的オープンスペースであること等を必要条件とした<sup>9)</sup>。

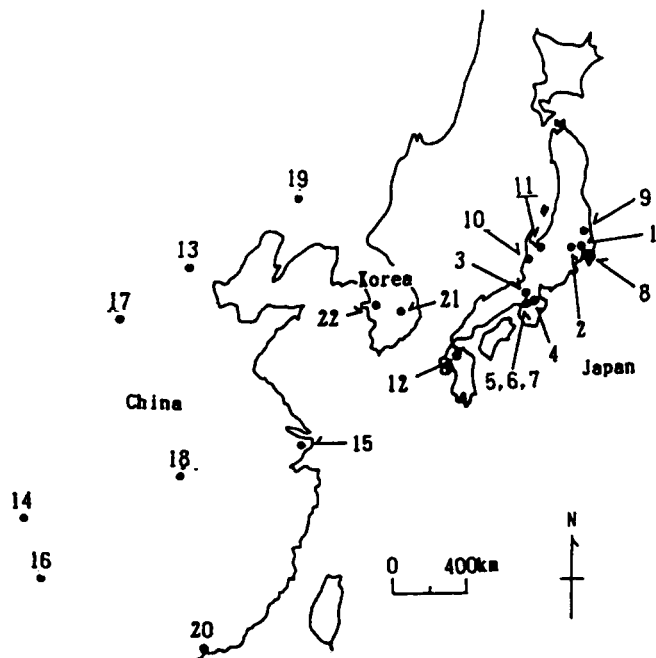


図2 調査地点の配置

1:東京, 2:一ノ瀬, 3:京都, 4:奈良, 5:大阪堺, 6:大阪北花, 7:大阪東成, 8:千葉, 9:茨城, 10:石川, 11:富山, 12:福岡,  
13:北京, 14:重慶, 15:上海, 16:貴陽, 17:太原, 18:武漢, 19:瀋陽, 20:香港, 21:大邱, 22:大田

クロマトグラフ分析を行った。

#### 4. 1. 7 環境要因

材料の腐食や劣化に影響を及ぼす環境要因には、気象要素と大気汚染物質があり、大気汚染物質には乾性降下物と湿性降下物とがある。

##### (1) 気象要素

気象要素には、気温、湿度、ぬれ時間 (Time of Wetness)、風向、風速がある。ぬれ時間は金属腐食における重要な環境要因の一つであり、湿度80%以上、且つ、気温0℃以上のときの時間数を示す<sup>4)</sup>。

##### (2) 大気汚染物質

###### (乾性降下物)

ガス状物質では、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、オキシダント (O<sub>x</sub>) を測定し、粒子状物質では、浮遊粒子状物質 (SPM)、海塩粒子を測定した。乾性降下物については、各環境研究所の常時監視データを使用した。また、海外の常時監視データが不十分な地域では、1カ月暴露用バッシュサンプラー<sup>12)</sup> を用い、SO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> ガスを測定した。中国、韓国では、SPMの代わりに総浮遊微粒子 (TSP) を測定した。SPMは日本独自の基準で、TSPのうち粒径10μm以上をカットしたものである。海塩粒子は乾式ガーゼ法<sup>13)</sup> によった。

###### (湿性降下物)

湿性降下物とは、酸性雨や酸性霧、酸性雪の総称のことである。採取方法は、日本では環境庁方式のろ過式採取法で行った。採取装置 (捕集ロート直径: 20cm) を用い、毎月曜日に採取する1週間降雨を基本とした。なお、冬期においては、多降雪地域ではヒーター付き採取装置を用いた。分析項目は降水量、pH、導電率 (以下、E.C.と略)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>の測定を行った。分析方法は、原則的に環境庁酸性雨等調査マニュアル<sup>14)</sup> に基づいて行った。pHはpH計、E.C.はE.C.計、陰イオンおよび陽イオン成分はイオンクロマトグラフ法で行った。また、分析の精度管理は分析結果のイオンバランスおよび導電率の測定値と、測定イオン成分からの計算値との比を用いて行った。酸性雨モニタリングのデータが不十分な地域では、青銅のリーチング試験のブランク採取装置のろ液の分析値を用いた。

#### 4. 2 結果および考察

##### 4. 2. 1 環境要因

###### (1) 気象要素

気温は年平均気温では14~18℃ではほぼ一定であった。ぬれ時間は日本海沿岸地域、日本低汚染地域が年に4千時間を超えた。風速は中国重汚染地域の冬季が最も低く、汚染物質の滞留しやすい状況にあった。

###### (2) 乾性降下物

SO<sub>2</sub> は中国重汚染地域が日本の10倍以上の高濃度を示したが、NO<sub>2</sub> は日本の都市型汚染地域の方が高濃度を示した (図3)。SO<sub>2</sub> は中国の冬季に大きな値を示した。韓国では、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>共に中国と日本の中間の濃度水準を示した。O<sub>x</sub> は日本海沿岸地域や低汚染地域が高濃度であった。海塩粒子は海岸線に近い日本都市型汚染地域や日本海沿岸地域が高濃度であり、内陸部が低い値を示した。



### (3) 湿性降下物

降水量は冬季に降雪量が多い日本海沿岸地域が2500mmと最も大きな値を示した。湿性降下物の $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$ は中国が大きな値を示した(図4)。中国では $\text{SO}_4^{2-}$ が冬季に高くなった。日本海沿岸地域では、冬季に $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ が高くなる傾向にあった。

## 4. 2. 2 テストピースの分析

### (1) 腐食生成物の観察

テストピースの腐食は雨を遮断した屋内暴露より雨に曝された屋外暴露の方が著しかった。屋外暴露では、暴露裏面の腐食が進んでいた。中国の重汚染地域で暴露したものは、腐食劣化が最も激しかった(写真1)。顕微観察では、中国の銅試料の裏面には鮮やかな緑青色の斑点が観察された。また、日本の低汚染地域の短期暴露の青銅試料の裏面には白色の斑点が認められた(写真2)。うるしでは、重慶、大田、京都等の霧の多発地帯の試料の表面に無数の斑点が認められ、各々の斑点の中央には黒い芯が観察された。酸性霧がテストピースの表面に結露し、それが乾く瞬間には強い酸となって、うるしの表面を劣化させたようすが伺える。杉、桧では、重慶等の表面の黒ずんだ試料に黒色の斑点(直径0.02mm)が一面に観察された。未暴露のものでは、それらの斑点は薄茶色であった。斑点には鉄分が含まれており、酸性雨が鉄分の酸化を促進したものである。

### (2) X線回折による腐食生成物の同定

$\text{SO}_2$ 濃度の高い中国の重汚染地域の銅類試料からは、屋外・屋内暴露ともにブロッカタイト(塩基性硫酸銅、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ )が検出された(図5)。一方、 $\text{NO}_2$ 濃度の高い日本の都市型汚染地域の試料からは、屋内暴露の方だけにゲルハルトタイト(塩基性硝酸銅、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ )が検出された(図6)。しかし、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ ともに中国と日本の中間の濃度水準にある韓国の試料からは両者ともに検出され、日本の低汚染地域の試料からは両者ともに検出されなかった。塩基性硫酸銅、特にブロッカタイトは比較的安定性が高く、銅の保護膜として働くが、ゲルハルトタイトは水によく溶けるため、銅の保護膜として働かない。本調査では、青銅病(bronze disease)の原因となる塩基性塩化銅は検出されなかった。日本の低汚染地域の青銅試料に生成した白い斑点は塩基性炭酸鉛であった。

炭素鋼の腐食生成物からは、日本では $\alpha$ -オキシ水酸化鉄( $\alpha\text{-FeOOH}$ )、 $\gamma$ -オキシ水酸化鉄( $\gamma\text{-FeOOH}$ )、 $\alpha$ -二三酸化鉄( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )が検出されたが、中国では、これらに加えて、僅か3~4カ月の暴露で三四酸化鉄・黒さび( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )が検出された。

大理石の暴露では、屋内で暴露された試料からは、全ての地点で石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )が検出されたが、雨に曝された屋外暴露試料からは検出されなかった。大理石の侵食には、大気中の $\text{SO}_2$ による炭酸カルシウムの石膏化のプロセスと、溶解度の高い石膏への雨水の侵食のプロセスの二つのプロセスが働いているものと思われる。

## 4. 2. 3 腐食・侵食速度

銅試料3枚を用いた4回の暴露ばらつき実験では、屋外で1.2~8.6%、屋内で0.9~3.4%の変動係数を示した。

### (1) 長期暴露(1年)

腐食増量・侵食速度を表3に示す。屋外の腐食速度は屋内より2~3倍大きな値を示した。屋外暴露では、炭素鋼>大理石>古銅=青銅>純銅の順に大きな値を示した(図7)。銅類では、

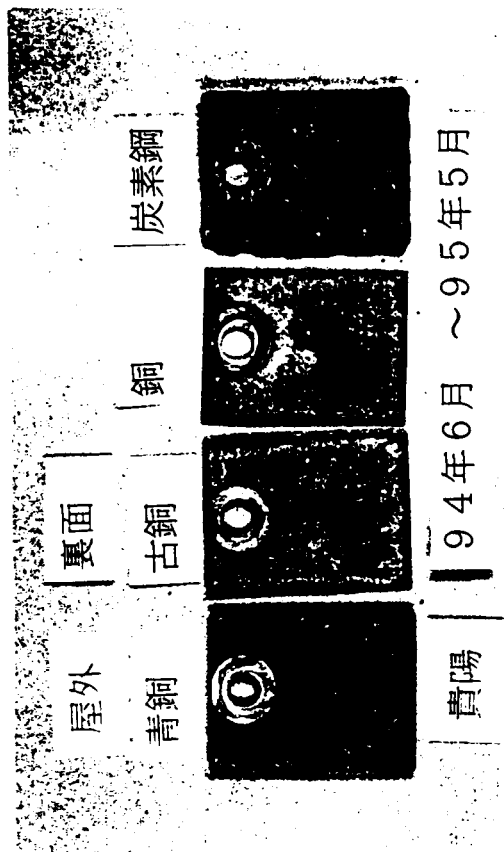


写真1 貴陽の1年間暴露後の腐食生成物の状態

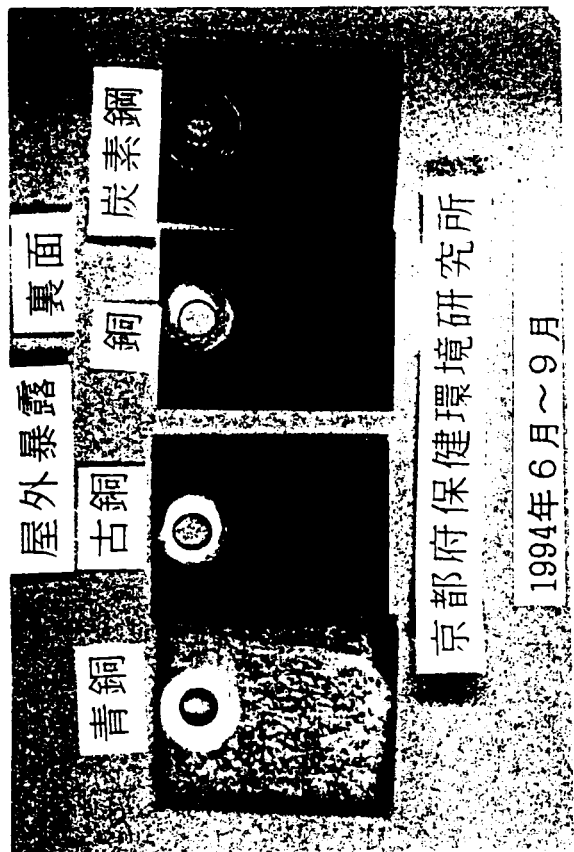


写真2 京都の4ヶ月暴露後の腐食生成物の状態

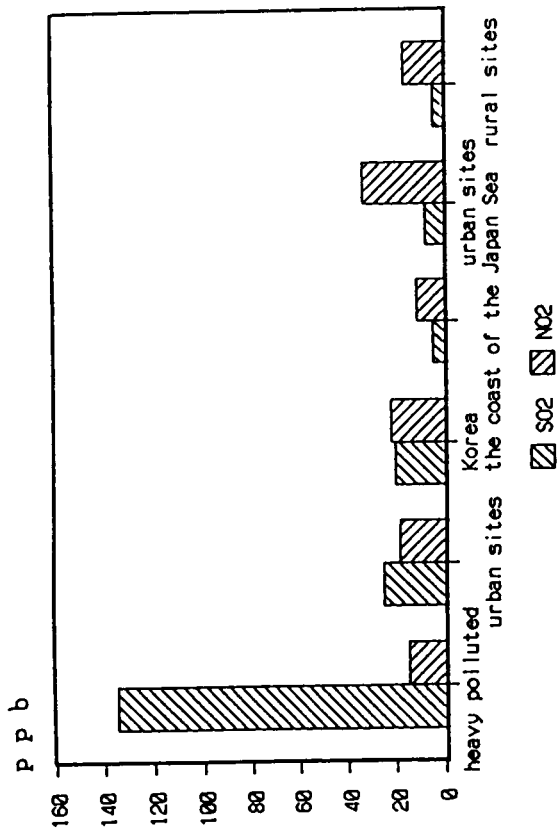


図3 SO<sub>2</sub>濃度とNO<sub>2</sub>濃度

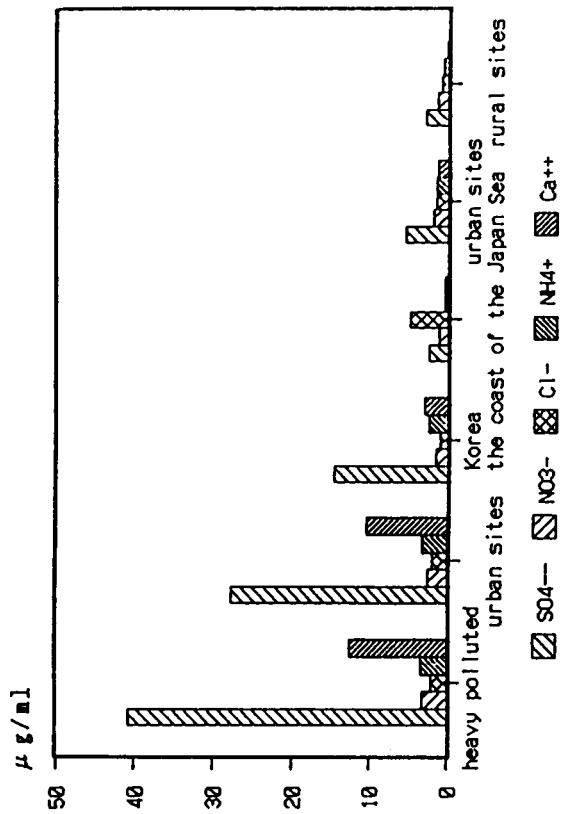


図4 湿性降下物

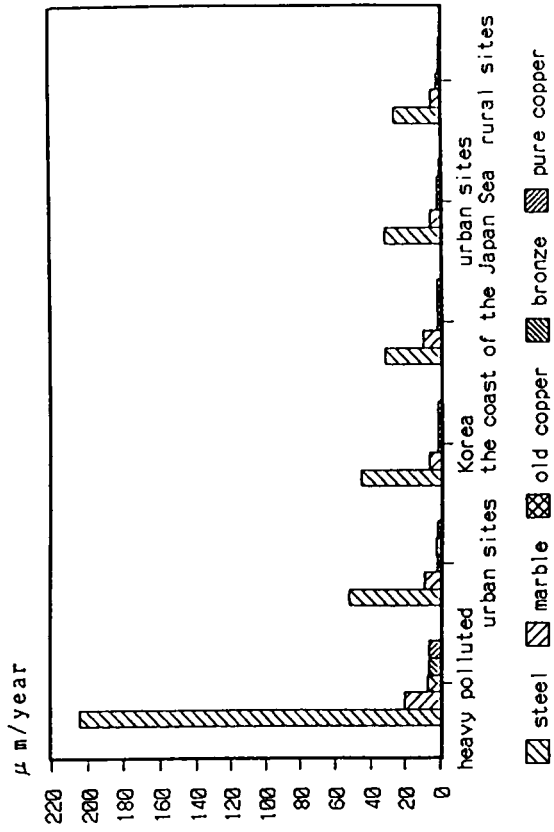


図5 重慶の銅の腐食生成物 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (gerhardtite) (屋外暴露)

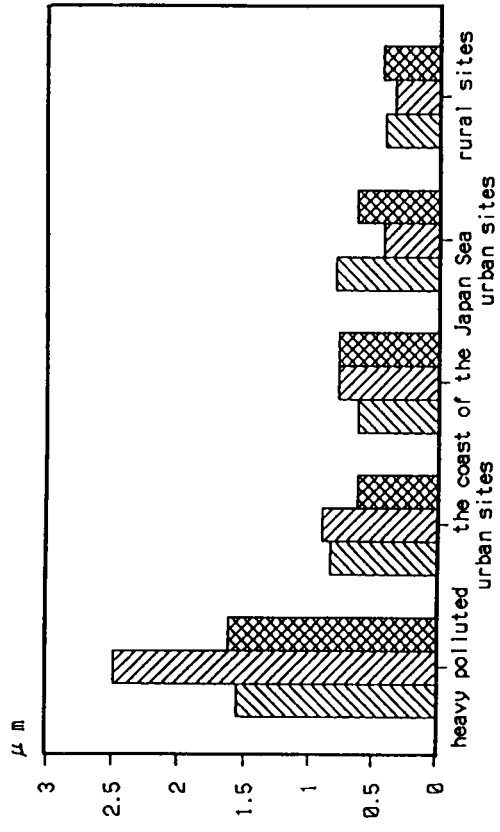


図6 大阪の銅の腐食生成物 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (brochantite) (屋内暴露)

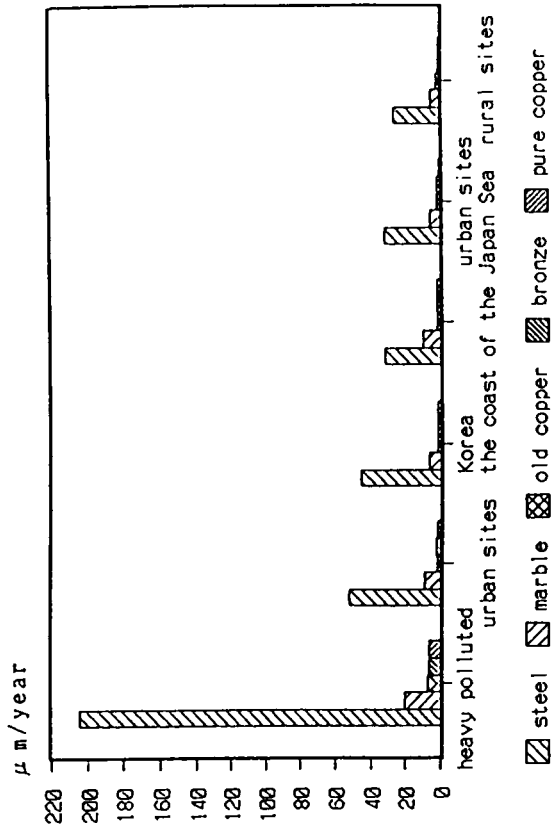


図7 地域別の年間の侵食速度 (屋外暴露)

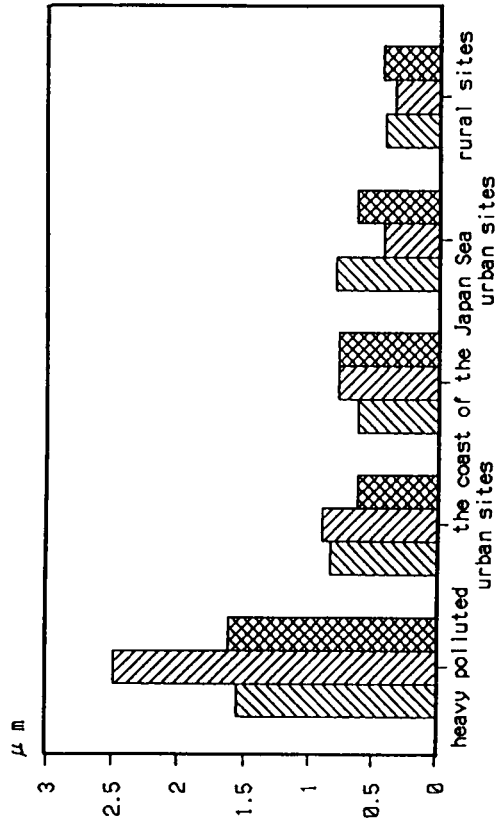


図8 季節別の青銅の侵食速度 (屋外暴露)

表3 腐食増量および侵食速度(1年間)

area	cites	period	bronze		old type copper		pure copper		steel		marble										
			gain out	loss in	gain out	loss in	gain out	loss in	gain out	loss in	gain out	loss in									
中国	重汚染	黄陽	171	6.3	155	2.7	52	8.0	106	2.2	19	7.6	95	2.0	6280	263	-806	22	22.8	83	
		重慶	327	6.4	179	3.0	225	6.8	129	2.5	120	5.3	127	2.4	-1180	147	-1360	38	26.4	66	
	都市	上海	281	6.5	194	3.0	157	5.5	133	2.5	120	5.6	128	2.4	-396	167	-1200	30	53	3.2	
		武漢	121	2.2	118	1.5	120	2.8	79	1.0	104	2.2	59	0.8	-892	79	-717	53	8.0	53	
		北京	52	2.0	68	0.8	50	1.6	61	0.6	47	1.6	56	0.7	-115	48	-947	27	10	5.9	
	香港	大原	95.6.1-98.6.1	10	1.3	16	0.3	15	1.2	12	0.3	20	1.2	14	0.4	810	32	-100	10	26	27
			93.6.1-94.6.1					12	0.8			1.0									
		瀋陽	94.6.1-95.6.1					22	0.9			1.1									
			95.12.1-98.6.1	51		23		40		23		36		21		429	46			0.3	
		大原	95.6.7-98.5.30	73	1.6	18	0.2	65	1.5	13	0.2	68	1.5	14	0.4	534	46	16	6	8.1	23
95.11.30-98.12.1			2		28		18		24		19		23		-172	-22			6.8	10	
香港		96.1.19-98.12.1	8	2.3	106	2.7	15	1.7	55	1.5	15	1.6	79	2.6	-286	46	1230	44	9.4	21	
		95.7.30-98.7.30	-1	1.0	18	0.4	6	1.1	18	0.4	8	1.1	20	0.4	607	31	-10	8	5.3	21	
韓国		大邱	93.8.5-94.8.22	-1	1.7			7	1.9			7	1.6			230	46			8.7	
			94.8.22-95.8.1	6	1.1			12	1.7			12	1.5			1420	44			8.0	
日本	日本海沿岸	95.8.1-98.6.1	49		32		59		25		56		26		629		-259		7.9	29	
		95.9.1-98.6.3	2	1.7	32	1.1	19	1.9	32	0.8	21	1.6	36	1.3	1310	46	750	21	6.0	12	
	都市	石川	-2	2.0	37	1.2	3	1.9	18	0.5	0	1.7	20	0.6	726	32	509	13	10.5	13	
		富山	-4	2.1	26	0.8	-5	1.7	22	0.6	-1	1.7	21	0.6	704	28	504	12	7.8	19	
	千葉	95.9.1-98.6.1	0	2.2	140	1.6	-4	1.5	38	1.5	-3	1.1	40	1.4	845		1030	33	10.9		
		93.6.2-94.6.6	3	2.0	32	0.7	3	1.8	23	0.5	11	1.5	25	0.5	245	51	627	19	9.1	38	
	大阪	94.6.6-95.6.1	3	1.8	34	0.8	9	1.5	20	0.4	13	1.4	25	0.5	330	39	559	21	6.6	73	
		95.6.9-98.9.5	3.0		3.0		1.0		2.3		0.6		0.7		50						
	低汚染	93.6.1-94.6.1	27	2.8	23	0.6	13		11	0.4	11	3.5	10	0.5	-155	46	458	18	9.1		
		94.6.1-95.6.2	36	3.0	21	0.6	22	1.6	9	0.4	19	3.5	11	0.5	356	45	479	15	8.3	18	
山間地	95.6.2-98.5.31	33	2.7	8	0.6	1	1.1	16	0.4	22	1.9	2		-100	40	346	16	8.6	19		
	93.6.1-94.6.1	-6	1.4	28	0.8	6	1.3	23	0.8	5	1.1	22	0.6	767	27	468	23	5.6			
大阪此花	94.6.1-95.6.1	5	1.3	32	0.9	6	0.9	23	0.9	-28	0.9	22	0.7	511	23	438	25				
	95.6.1-98.6.24	13	2.3	33	0.9	14	1.7	26	0.7	13	1.6	31	0.7	309	30	185	17	5.6			
奈良	93.6.1-94.6.1	-14	1.3	32	0.7	-4	1.1	20	0.5	-2	0.9	18	0.3	803	27	415	18	5.0			
	94.6.1-95.6.8	-5	1.1	34	0.7	1	1.0	19	0.4	5	1.0	13	0.4	661	23	443	16	4.6	27		
京都	95.6.8-98.6.3	1	1.4	24	0.5	5	1.1	17	0.4	6	1.1	18	0.5	563	20	424	13	5.8	30		
	93.6.1-94.6.1	-5	1.5	22	0.6	-1	1.2	23	0.5	2	1.1	21	0.3	603	26	448	12	5.9	20		
茨城	95.6.1-98.6.1	6	1.5	24	0.6	7	1.2	21	0.4	10	1.3	20	0.5	583	23	436	11	4.4	14		
	93.6.1-94.6.1	-13	0.8	10	0.3	-7	1.4	6	0.2	-2	1.1	5	0.2	751	25	285	9	5.5	4		
一ノ瀬	95.6.1-98.6.1	16	1.0	8	0.2	6	1.3	7	0.1	11	1.7	6	0.3	720	23	251	6	4.5	9		
	94.6.1-95.6.1		0.5			5	1.1			2	1.1	10	0.2	675	27	304	7	5.9	9		
山間地	95.7.5-98.7.4	-1	1.3	8	0.2	7	1.1	8	0.3	8		8	0.4	656	26	278	7	4.8	6		
	95.7.5-98.7.4			4	0.1			0	0.2			3	0.2	44	1				0		

古銅>純銅の順となり、不純物を含むと腐食速度が大きくなった。古い時代の銅には不純物が多く含まれるので、銅製文化財は大気汚染に脆弱であると思われる。屋外の侵食速度を調査地点別に見ると、中国重汚染地域>中国都市型汚染地域>韓国>日本海沿岸地域>日本都市型汚染地域>日本低汚染地域の順に大きな値を示した(図7)。中国の重汚染地域では、炭素鋼の腐食・侵食速度が大きく、年間200 $\mu\text{m}$ を越え、表裏両面から侵食されると、厚さ1.2 $\text{mm}$ のテストピースが3年で消滅することになる。

## (2) 短期暴露(3~4ヵ月)

中国では $\text{SO}_2$ および湿性降水物の $\text{SO}_4^{2-}$ が冬季に高くなった。日本海沿岸地域では、冬季に海塩粒子および湿性降水物の $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ が高くなる傾向にあった。金属材料の屋外での侵食速度は、中国および日本海沿岸地域では冬季に増大し、日本の都市型汚染地域および低汚染地域では夏季に増大した(図8)。金属材料の腐食・侵食速度には、中国では大気汚染が大きく影響し、日本では気象要素が大きく影響している。日本海沿岸地域では、冬の季節風による海塩粒子と、大陸からの長距離輸送の硫酸化物との影響があるものと思われる。大理石では、中国、日本とも夏季に増大し、日本海沿岸地域では冬季に増大したが、これは降水量の変化パターンに一致し、降水による摩耗の影響が大きいものと思われる。

### 4.2.3 青銅のリーチング

青銅(Cu85%、Sn5%、Pb5%、Zn5%)のリーチング試験では、ろ液中のCuの溶出量は中国重汚染地域が最も多く、暴露時間の経過と共に徐々に増大していった。Pbの溶出量は、日本の低汚染地域では、暴露3~4ヵ月目の青銅表面に白い斑点が生じた時期にピークをもったが、 $\text{SO}_4^{2-}$ の降下量の多い中国では殆ど検出されなかった。また、Znは全地点で検出されたが、Snは何れの地点でも検出されなかった。日本国内を対象とした調査では、Cuの溶出量と $\text{SO}_2$ 濃度、 $\text{SO}_4^{2-}$ 降下量との間には、関係のあることが知られている<sup>15)</sup>。しかし、中国、韓国、日本を対象とした広域調査では、地域ごとの傾向に大きな差があった。

## 5. 文化財の実態調査

上野東照宮の調査では、関東大震災時(1923年)に破損し、脱落した青銅製灯籠(1651年鑄造)金具から腐食生成物を採取し、X線回析による結晶構造の解析と、蛍光X線による元素分析を行った。また、日本の各地で施工後数十年経過した建造物の解体修理時に銅廃材を採取し、古い時代の銅の腐食生成物を調査した。中国の文化財調査では、北京、洛陽、西安において主に大理石文化財に注目し調査を行った。

### 5.1 上野東照宮の調査

上野東照宮は寛永四年(1627年)に造営された。しかし、将軍家光はこの建物に満足せず慶安四年(1651年)江戸の象徴、金色殿として改築した。

唐門(唐破風造り四脚門)、透塀、拝殿、幣殿、本殿は明治40年に国宝指定された。境内の銅灯籠は慶安四年に諸大名から奉納されたもので、昭和17年に国宝指定されている。

文化財への影響については、宮司の協力により、関東大震災時に慶安四年鑄造の銅灯籠から脱

落した銅破片（写真3）の提供を受けた。震災時に破損し、長く倉庫の中に保存されてきた銅破片には、過去に形成された腐食生成物が存在しているであろうと考えられる。

### 5. 1. 1 測定方法

試料は東照宮の倉庫に保管されていた灯籠（青銅製）の一部より採取し、やや黒色の表面の腐食生成物（黒色さび）、表層を含む腐食層全体の淡白青緑色の腐食生成物（淡白青緑色さび）の2種類および破面近傍の母材粉体の3種類である。

それらの元素組成を蛍光X線分析装置（株式会社リガク製、RiX3000、Rh管球）およびX線回折計（株式会社リガク、RINT1500、Cu管球モノクロメータ使用）を用いて分析した。

### 5. 1. 2 腐食生成物の元素組成と結晶構造の回折

表4のように蛍光X線の分析結果は、銅に対する相対強度比（Cu=1）として表示した。なお、母材をFP法（ファンクショナルパラメータ法）により質量分析（wt%）を試みたところ、Cu：78.7、Pb：11.9、Sn：3.7の値を得、Pb含有量のかなり高い青銅であることが判った。

腐食生成物中のSi、Ca、AlおよびCl、Sは環境から沈着したものと思われる。これら環境由来の元素の内、金属材料の腐食に影響を及ぼすCl、Sに関しては、黒色さびおよび淡白青緑色さび中のClはほぼ同じであったが、Sは表面の黒さびの方が下層の淡白青緑腐食生成物よりもやや多く含まれていた。最も大きな特徴は、表層さびを含む淡白青緑腐食生成物中のPbの値が非常に高いことであった。

黒色の表面さびは、ブロッカタイト（塩基性硫酸銅、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ）が主成分で、そのほかに亜酸化銅（ $\text{Cu}_2\text{O}$ ）、硫酸鉛（ $\text{PbSO}_4$ ）を認めた。さらに、硫化鉛（ $\text{PbS}$ ）の存在の可能性も考えられた。

一方、淡白青緑腐食生成物ではブロッカタイトと、硫酸鉛とが主であり、これに酸化鉛（ $\text{PbO}$ ）も僅かに認められた。このように、淡白青緑系の腐食生成物には緑色系のブロッカタイトのほかに白色性のPb系の化合物が含まれていることが判った。

今回の試料では、最表面層と下層とでは元素の組成比および結晶構造にかなりの差異が認められた。これらの結果から、かなりの年月を経過した試料の分析においては、表面から深さ方向への知見が得られる解析手法の適用が必要と思われた。

## 5. 2 その他の建築物の銅腐材の調査

文化財への影響調査については、その性格上、非破壊・非接触が望ましい。（社）日本銅センターより、日本各地で施工後数十年経過した建造物の解体修理時に採取された銅試料の提供を受け、表面の腐食生成物の組成、結晶構造などを、蛍光線分析、薄膜X線回折を用い、分析した。また、サンプルの一部を切り取り、腐食生成物を溶解し、溶液中のアニオンおよびカチオンをイオンクロマトグラフで分析した。

### 5. 2. 1 測定方法

#### （1）薄膜X線回折

銅の表面に形成された腐食生成物の層構造を薄膜X線回折により分析した。

測定条件

分析装置：株式会社リガク、RINT1500

X線源：Cu管球モノクロメータ

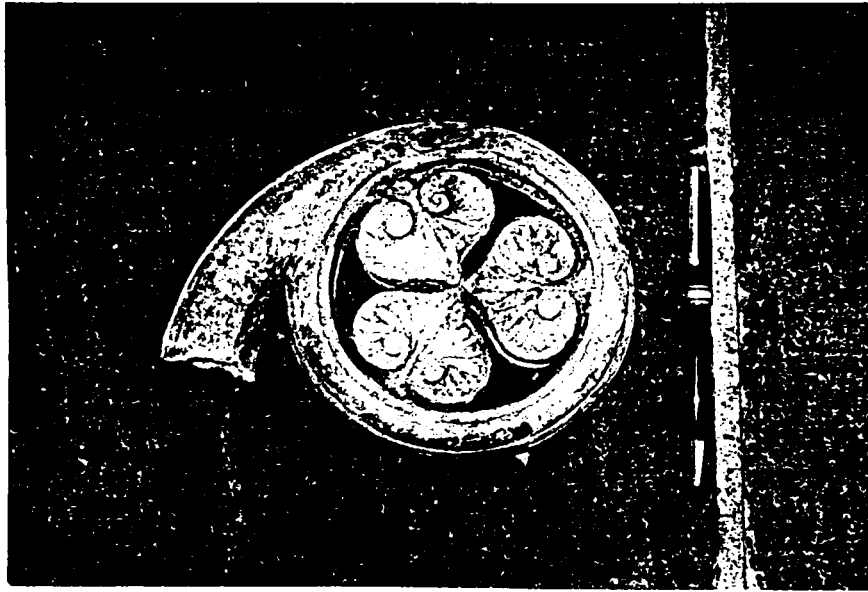


写真3 関東大震災時に脱落した上野東照宮の銅灯笼破片

相対強度比 (Cu: 1)

分析元素	黒色さび (表層)	淡白青緑色さび	母材
Pb	0.043	0.223	0.046
Sn	0.017	0.061	0.018
Cl	0.004	0.004	0.002
S	0.090	0.073	0.009
Si	0.023	0.006	0.001
Ca	0.015	0.059	0.002
Al	0.011	0.003	0.001
K	0.013	0.003	0.000
Fe	0.052	0.031	0.005
P	0.011	0.017	0.001

表4 上野東照宮の銅灯笼破片の蛍光X線分析結果

場所	期間	Cl ( $\mu\text{g/ml}$ )	S04 ( $\mu\text{g/ml}$ )	N03 ( $\mu\text{g/ml}$ )	結果
福岡県直方市	約50年	2.13	126.9	0.98	Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>4</sub>
大阪府堺市	"	0.95	75.2	0.23	Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>4</sub> , Cu <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub>
広島県	約30年	0.57	9.9	0.30	Cu <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> , Cu <sub>2</sub> O
東京都内	約60年	0.67	31.0	0.16	Cu <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> , Cu <sub>2</sub> O

表5 古い建造物から採取された銅片の薄膜X線回折およびイオン抽出結果

入射角 1度：X線侵入深さ約0.4 $\mu\text{m}$

5度： // 約4 $\mu\text{m}$

## (2) イオンの抽出方法

1cm角のサンプルを酢酸溶液に浸漬、30mLに希釈し、イオンクロマトグラフ分析を行った。

### 5. 2. 2 分析結果

分析結果を表5に示す。福岡県直方市、大阪府堺市から採取したサンプルは、上層、下層ともほぼ同じアントレライト ( $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) であり、広島県、東京都内から採取したサンプルは、上層にブロッカタイト ( $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ )、下層に亜酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) の二層構造であった。また、東京の都心部で使われていた銅板からは、ゲルハルトタイト (塩基性硝酸銅、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) などは認められなかった。

北九州や堺市の工業地帯に隣接した地域から採取されたサンプルには、二酸化硫黄が高濃度であった時代に形成されたと考えられるアントレライトが検出された。一旦、銅の表面にプロシャンタイトの層が形成されてしまうと、大気質が硫酸化物から窒素酸化物に変化しても、他の腐食生成物に変質したり、その上層部に硝酸系の腐食生成物が生成されるということはなさそうである。

文化財のように、長期間を経て生成した腐食生成物の分析には、表面の極一部のさびだけでなく、内部の層構造を意識したサンプリングが必要となる。

### 5. 3 中国における大理石文化財の実態調査

数々の文化財を所有する中国において環境汚染の文化財に及ぼす影響に関し、北京、洛陽、西安において主に大理石文化財に注目し調査を行った。故宮(北京)の回廊に取り付けられた白大理石の欄桿龍頭飾部材は酸性雨などにより溶かされ変形した部分と新たに補填された部分とを比較することができた。大理石に対する影響は直接雨の当たる部分と樹木の下では異なる影響(黒変)が見られた。石質によりその影響度合は異なり岩質が編成砂岩質とみられる龍門石窟(洛陽)の彫刻は極めて良好と観察された。

環境汚染の影響が叫ばれているが汚染度と影響度の関係が十分に解決されていない現在では早急にその実験的立証が必要であろう。文化財の材質として影響を受け易い大理石を使うことは他の材料による影響評価法の検討に有用であろうと考えられた。

## 6. 本研究により得られた成果

- 1) チャンバー暴露実験では、気象要素や大気汚染物質濃度等の環境因子が青銅、古銅、純銅および大理石への影響を定量的に評価した。
- 2) フィールド暴露調査では、大気汚染レベルおよび気象条件の異なる日本(12地点)、中国(7地点)、香港(1地点)および韓国(2地点)において、青銅、古銅、炭素鋼、大理石、杉、桧、うるしを暴露試験し、環境因子が文化財材料に及ぼす影響を評価した。また、本調査を通じて、文化財および材料影響評価に関する国際的な人材ネットワークを構築した。
- 3) 文化財の実態調査では、文化財や古い建築物に蓄積された腐食生成物が過去の汚染の状態と



反映していることを明らかにした。

- 4) 平成9年3月、北京・中日友好環境保全センターにおいて、関係者78名による国際的な研究発表会を開催し、本研究に関する成果を発表した。

## 7. 参 考 文 献

- 1) E.S.Rubin, J. Air Waste Manage. Assoc., Vol.41, pp.914-921, 1991.
- 2) S.E.Haagenrud, Water, Air and Soil Pollution, Vol.85, pp.2667-2672, 1995.
- 3) 外川靖都, 防錆管理, Vol.37, pp.55-66, 1993.
- 4) 大気汚染による金属材料の腐食測定法指針, 環境庁大気保全局大気規制課, 昭和63年6月.
- 5) 環境庁委託業務結果報告書, 大阪府, 平成3年3月.
- 6) 尾間一彦他, 防食技術, Vol.13, pp.15-22, 1964.
- 7) 寺部本次他, 防錆管理, Vol.5(6), pp.1-8, 1961.
- 8) 中国環境年鑑, 中国環境年鑑社, 1994.
- 9) JIS Z 2381-1986 屋外暴露試験方法通則, 1986.
- 10) ISO 9226, pp.14, 1992.
- 11) Aziz P.M., Godar Dh.P., 材料と環境, Vol.9(1), pp.32, 1960.
- 12) 藁科宗博, 環境技術, Vol.25(11), pp.10-16, 1996.
- 13) 日本薬学会衛生試験法注解, 金原出版, pp.1253, 1990.
- 14) 酸性雨等調査マニュアル, 環境庁大気保全局大気規制課, 昭和63年.
- 15) 高沢蔭佳, 防食技術, Vol.34, pp.612-617, 1985.

## 成果発表の状況

### 誌上発表

1. Y.Tsujino, Y.Satoh, M.Matsumoto, T.Komeiji, K.Tanio, M.Kitamura, Zhen Hao, Zhang Da-Nian, Chen Silong, Y.Maeda and H.Bandow (1995) Acid Deposition and Material Damage in East Asia, Pure & Appl.Chem., Vol.67, pp.1407-1486.
2. 辻野喜夫、前田泰昭、門倉武夫、西山要一、古明地哲人、鎌滝裕輝、北村守次、小向信明、谷尾桂子、松本光弘、押尾敏夫、久米一成、糟谷正雄、佐藤幸弘、全 浩、張 大年、陳思龍 (1995) . 東アジア地域を対象とした酸性大気汚染物質の文化財および材料への国際共同影響調査：全国公害研会誌、Vol.20(1)、pp.11-16.
3. 藁科宗博 (1996) . 文化財等の影響調査に用いられている簡易測定法：環境技術、Vol.25(11)、pp.10-16.
4. 佐藤幸弘、辻野喜夫、溝口次夫、前田泰昭 (1997) . 東アジアにおける酸性雨の材料への影響：(社)日本防食技術協会会誌、掲載予定.

## 口頭発表

5. 辻野喜夫、前田泰昭、門倉武夫、西山要一、古明地哲人、鎌滝裕輝、北村守次、小向信明、谷尾桂子、松本光弘、押尾敏夫、久米一成、糟谷正雄、佐藤幸弘、全 浩、張 大年、陳思龍 (1995) . 東アジア地域を対象とした酸性大気汚染物質の文化財および材料への影響調査 (第3報) : 第36回大気環境学会講演要旨集、pp.199-200.
6. 辻野喜夫、溝口次夫、前田泰昭、古明地哲人、鎌滝裕輝、糟谷正雄、押尾敏夫、鳥山成一、北村守次、小向信明、谷尾桂子、松本光弘、藁科宗博、佐藤幸弘、下原孝章、全 浩、木成義、張 大年、陳 思龍、林 守麟、程 群、戈 新文、金 善泰、金 敬益 (大気環境学会・文化財及び材料影響評価分科会W・G) (1996) . 東アジア地域を対象とした酸性大気汚染物質の文化財および材料への影響調査 (第4報) : 第37回大気環境学会講演要旨集、pp.218-219.
7. 前田泰昭、門倉武夫、西山要一、古明地哲人、鎌滝裕輝、糟谷正雄、押尾敏夫、久米一成、北村守次、小向信明、谷尾桂子、松本光弘、藁科宗博、佐藤幸弘、全 浩、張 大年、陳思龍、林 守麟、程 群、戈 新文、関 庚徳、辻野喜夫、溝口次夫 (1996) . 東アジア地域を対象とした酸性大気汚染物質の文化財および材料への影響調査 : 第37回大気環境学会講演要旨集、pp.130-131.
8. 藁科宗博、辻野喜夫、前田泰昭、溝口次夫 (1996) . 東アジアにおける酸性雨の文化財および材料への影響評価 -拡散サンプラーによるNO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>濃度測定 : 第37回大気環境学会講演要旨集、pp.325.
9. 松本光弘、古明地哲人、鎌滝裕輝、押尾敏夫、糟谷正雄、鳥山成一、北村守次、小向信明、谷尾桂子、辻野喜夫、藁科宗博、下原孝章、前田泰昭、溝口次夫 (大気環境学会・文化財及び材料影響評価分科会W・G) (1996) . 東アジアにおける酸性雨の文化財および材料への影響評価 -湿性降水量- : 第37回大気環境学会講演要旨集、pp.326.
10. 押尾敏夫、前田泰昭、溝口次夫 (大気環境学会・文化財及び材料影響評価分科会W・G) (1996) . 東アジアにおける酸性雨の文化財および材料への影響評価 -金属材料の色変化- : 第37回大気環境学会講演要旨集、pp.327.
11. 辻野喜夫、古明地哲人、松本光弘、谷尾桂子、小向信明、佐藤幸弘、前田泰昭、溝口次夫 (大気環境学会・文化財及び材料影響評価分科会W・G) (1996) . 東アジアにおける酸性雨の文化財および材料への影響評価 -青銅のリーチング- : 第37回大気環境学会講演要旨集、pp.327.
12. 佐藤幸弘、溝口次夫、前田泰昭、辻野喜夫、古明地哲人、谷尾桂子、藁科宗博、松本光弘 (1996) . 東アジアにおける大気環境と材料影響調査 (I) : 第43回腐食防食討論会、pp.525-528.
13. 古明地哲人 (1996) . 東アジアでの酸性雨による文化財及び材料への影響調査 : 第7回酸性雨問題研究会シンポジウム、pp.7-11.
14. Da-nian Zhang, Xue-juan Huang, Yi-xian Zhao, Y.Tsujino, Y.Maeda and T.Mizoguchi (1996). The Variation of Atmospheric Environmental Quality and its Effect on Material in Shanghai, Proceedings of the International Symposium on Acidic Deposition and its Impacts, pp.113-119.

15. Y.Maeda, Y.Tsujino, T.Kadokura, Y.Nishiyama, T.Komeiji, M.Warashina, Y.Satoh, M. Matsumoto, T.Oshio, M.Kitamura, K.Tanio, S.Iwasaki, H.Cheng, D.Zhang, S.Chen, T.Mizoguchi (1996). Acidic Air Pollution and Matetial Damage in East Asia, Proceedings of the International Symposium on Acidic Deposition and its Impacts, pp.120-126.
16. S.Ninomiya, T.Ono, S.Udagawa, T.Kadokura, Y.Maeda and T.Mizoguchi (1996). Study on the Influence of Acid Deposition on Cultural Properties, Proceedings of the International Symposium on Acidic Deposition and its Impacts, pp.127-133.
17. Y.Tsujino, T.Komeiji, H.Cheng, D.Zhang, T.Mizoguchi and Y.Maeda (1996). Material Degradatio Caused by Acid Deposition in East Asia, Proceedings of the International Symposium on Acidic Deposition and its Impacts, pp.365-368.
18. S.Lin (1997). Air Pollution in Wuhan, Proceedings of International Conferance on the Effects of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in East Asia , pp.10-13.
19. D.Y.C.Leung (1997). Air Pollution in Hong Kong, Proceedings of International Conferance on the Effects of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in East Asia, pp.14-17.
20. S.Kim (1997). The Evaluation of Air Quality and Air Policy in Korea, Proceedings of International Conferance on the Effects of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in East Asia, pp.18-21.
21. Y.Tsujino, Y.Sato (1997). Impact of Acid Deposition on Materials of Cultural Properties in East Asia, Proceedings of International Conferance on the Effects of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in East Asia, pp.29-36.
22. M.Warashina (1997). Monthly Variation of Atmospheric SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> Concentrations in China ans Korea by Passive Sampling Method, Proceedings of International Conferance on the Effects of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in East Asia, pp.37-40.
23. M.Matsumoto, Y.Maeda, T.Mizoguchi and H.Quan (Working Group in Sectional Committee of Effects on Cultural Properties and Materials of Japan Society for Atomospheric Environment(JAAE) (1997). Acidic Wet Deposition in East Asia, Proceedings of International Conferance on the Effects of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in East Asia, pp.41-45.
24. T.Oshio, M.Warashina, Y.Tsujino, T.Komeiji, K.Tanio, M.Matsumoto, N.Komukai, M.Kasuya, H.Zhen, S.Chen, S.Toriyama, T.Shimohara, Y.Maeda and T.Mizoguchi, Visual Damage on Metallic Materials by acidic Pollution, Proceedings of International Conferance on the Effects of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in East Asia, pp.46-53.
25. T.Komeiji, T.Mizoguchi, Y.Maeda, Y.Tsujino, H.Kamataki, M.Kasuya, T.Oshio, S.Toriyama, M.Kitamura, N.Komukai, K.Tanio, M.Matsumoto, M.Warashina, Y.Sato

- (Subcommittee of Effects and Evaluation on Cultural Properties Materials, Japan Society of Air Pollution) (1997). Damage of Cultural Properties and Materials by Acidic Air Pollution in East Asia -Study on Wood-, Proceedings of International Conference on the Effects of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in East Asia, pp.54-57.
26. S.Gotoh, T.Mizoguchi and N.Minakawa (1997). Chamber Experiments for the Effects of Acidic Deposition on the Materials Commonly Found in Cultural Artifacts, Proceedings of International Conference on the Effects of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in East Asia, pp.58-65.
  27. X.Ge (1997). The Present condition and the Countermeasure for the Air and Environment Pollution of TaiYuan, Proceedings of International Conference on the Effects of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in East Asia, pp .69-76.
  28. H.Kamataki and T.Komeiji (1997). A Comparison of City Area in Tokyo with Mountain Area (Background of City) for the Effect of Acid deposition to Bronze, Proceedings of International Conference on the Effects of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in East Asia, pp.87-88.
  29. K.Tanio (1997). Air Pollution in Kyoto Prefecture, Proceedings of International Conference on the Effects of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in East Asia, pp.89-91.
  30. S.Toriyama (1997). Atmospheric Environmental Corrosion Characteristic of Various Metals in the Toyama Prefecture along the Japan Sea Marine Coastal Area, Proceedings of International Conference on the Effects of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in East Asia, pp.92-96.
  31. N.Komukai (1997). Effect of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in Ishikawa Prefecture, Proceedings of International Conference on the Effects of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in East Asia, pp.97-98.