

- C-3 東アジアにおける酸性雨原因物質排出制御手法の開発と環境への影響評価に関する研究
 (2) 酸性雨原因物質排出制御の実施に伴う環境影響評価に関する研究
 ③ 酸性雨による材料への影響を尺度とした環境評価手法の開発に関する研究

研究代表者 国立環境研究所大気圏環境部大気反応研究室 畠山史郎

環境庁国立環境研究所

大気圏環境部大気反応研究室 畠山史郎
 (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9～11年度合計額 7,444千円
 (平成11年度予算額 2,522千円)

[要旨]

酸性雨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ため、1) 東アジア地域での大気環境下での材料暴露調査、2) 人工酸性雨および酸性ガスによる材料暴露試験、3) 歴史的建造物の環境汚染履歴調査、4) 環境評価手法の検討を実施した。

1) 東アジア地域での大気環境下での材料暴露調査 大気汚染レベルおよび気象条件の異なる日本(13地点)、中国(8地点)および韓国(2地点)において、青銅、銅、炭素鋼、大理石、杉、檜、漆の暴露試験を実施し、同時に気象要素、乾性降下物、湿性降下物等の環境因子を測定した。銅は東アジア地域において長期間の暴露試験にも直線性を示し、複合汚染指標として有効であった。重慶での銅の腐食速度の経年変化は、屋内暴露では1993年からSO₂ガス濃度の低下とともに減少する傾向にあり、屋外暴露では雨水中の硫酸イオン濃度の変化と同じ様な挙動を示した。日本では屋外・屋内暴露ともほぼ一定であったが、韓国の大田では屋外・屋内暴露とも腐食量は増加傾向にあった。薄膜X線回折による腐食生成物の分析の結果、中国の重慶など重汚染地域の試料からは、屋外・屋内暴露とも酸化第一銅(Cu₂O)、塩基性硫酸銅(Brochantite)の強いピークが検出された。一方、日本の都市型汚染地域でも、屋外暴露では同様にCu₂O、塩基性硫酸銅のピークを認めたが、雨を遮断した屋内暴露ではさらに水に溶けやすい塩基性硝酸銅が検出された。回帰分析の結果、屋外の銅の腐食量の増加には、気温や湿度の上昇、大気中のSO₂ガスや海塩粒子の濃度、雨水中の硫酸、塩素イオン濃度やpH値の低下などが大きく関与していること。また、銅の腐食量には、S量、Cl量、硝酸塩の沈着が大きく寄与していること。S量は、雨水から供給されるよりも、主として大気中のSO₂ガスが湿った銅表面に吸収・濃縮され、硫酸塩として沈着することがわかった。

2) 人工酸性雨および酸性ガスによる腐食試験 ①酸性水溶液による銅材料の溶出試験、②人工酸性雨によるサイクル試験、③酸性ガスによる腐食試験の3試験を種々の条件下で行い、その結果を比較検討した。人工酸性雨には、重慶と大阪との雨が調製され、降雨プログラムに従って繰り返し噴霧された。腐食加速試験による銅表面には、両方の雨とも、Cu₂Oの強いピークを認めたが、塩基性硫酸銅、塩基性硝酸銅は共に検出されなかった。腐食量はpH値の低下とともに大きく増加した。また、SO₂+NO₂+O₃によるガス腐食試験(RH:90%, 暴露期間:5days)では、

銅表面にCu₂Oと塩基性硝酸銅を生成した。O₃による腐食の促進効果は大きかった。本試験では、塩基性硫酸銅は検出されなかった。それはSO₂の酸化速度が緩慢なため、5日間程度の試験では、銅塩類を生成するのに十分な濃度のSO₂が生成されなかったためだと思われる（偶然、ガス試験機の壁面に付着した濃い濃度のH₂SO₄に接触した銅試料には、塩基性硫酸銅が生成していた）。化学量論的には、重慶の雨に含まれている程度の硫酸イオン濃度では、塩基性硫酸銅の生成はありえず、湿った銅試料表面へのSO₂ガスの吸収・濃縮によって、高濃度の硫酸が生成され、塩基性硫酸銅の形成が促進される。

3) 歴史的建造物の環境汚染履歴調査 50～300年を経た建造物から銅試料を採取した。北九州や堺市のように工業地帯に隣接した地域から採取された試料には、SO₂が高濃度であった時代に形成されたと思われる塩基性硫酸銅（Antlerite）が検出された。300年前の試料は、緻密な塩基性硫酸銅（Brochantite）の層で覆われていた。近年は、窒素酸化物による大気汚染により、雨に溶けやすい塩基性硝酸銅塩の生成が多くなっている。

4) 環境評価手法の検討 多変量解析によって、物的影響関数を定め、物的影響のモデル化を図り、地域環境特性、汚染物質特性、時間特性を考慮した環境評価手法を検討した。

[キーワード] 東アジア、酸性降下物、材料腐食、環境評価、塩基性硫酸銅、塩基性硝酸銅

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ている。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、第一は経済面であり、材料腐食による経済損失を軽減することにある。第二は資源及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。第三は文化財への影響の面であり、再生産の不可能な文化財を保存することにある。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。材料の暴露試験については、アメリカでは1980年に議会が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。ヨーロッパでは、ノルウェーのNorwegian Institute for Research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。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。本研究では、東アジアの中国、韓国、日本での大気環境下で材料暴露試験を実施し、また、人工酸性雨および酸性ガスによる腐食試験を実施し、歴史的建造物に蓄積された過去の環境汚染の履歴を調査し、地域環境特性、汚染物質環境特性、長期の時間特性を考慮した環境評価手法を確立する。

2. 研究目的

中国内陸部の重汚染地域を中心とした環境改善のための技術開発がなされているが、今のところ複雑な環境汚染の十分な評価手法がない。酸性雨による種々の材料への影響を詳細に測定し、複雑な大気汚染の環境評価指標として、材料暴露試験による環境評価手法を確立する必要がある。このため、東アジアの中国、韓国、日本での大気環境下で材料暴露試験を実施し、また、人工酸性雨および酸性ガスによる腐食試験を実施し、歴史的建造物に蓄積された過去の環境汚染の履歴を調査する。本研究の目的は、地域環境特性、汚染物質特性、長期の時間特性を考慮した環境評価手法を確立することにある。

3. 東アジア地域での大気環境下での材料暴露調査

3.1 調査方法

(1) 調査地点 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23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、香港を選定した。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(2地点)、京都、奈良、中部地方に名古屋、関東地方に東京、茨城、千葉を選定し、寒冷地として札幌を選定した。また、バックランドとして山間地の一之瀬を選定した。

(2) 調査期間 調査は1993年6月1日から実施しており、暴露期間は環境要因の直接の影響を検討する3カ月の短期暴露と、地域ごとの長期間の影響を検討する長期暴露とを行った。

(3) 暴露試料 表1に示す青銅、銅、炭素鋼、大理石、杉、檜、漆の暴露試料が調製された。

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、試料を調製した。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 暴露材料

	規格(材質)	寸法	研磨
青銅	JIS-H-5111 BC6 Cu85.6%,Sn4.9%,Pb4.9%,Zn4.6%	2×30×40mm 6.5mmφ穴1個	#400
銅	JIS C1220P-1/2 Cu>99.9%	0.4×30×40mm 6.5mmφ穴1個	#400
炭素鋼	JIS-G-3141 SPPC	1.2×30×40mm 6.5mmφ穴1個	#400
大理石	イタリア産白色大理石	5×20×20mm	
スギ	奈良県吉野産	10×70×70mm 6.5mmφ穴1個	
ヒノキ	岐阜県木曾産	10×70×70mm 6.5mmφ穴1個	
漆	母材:榎目ヒバ材 地:地の粉と生漆と糊を混合 錆:砥の粉と生漆を混合 上塗:呂色漆(日本産)2回塗布	7.0×50×50mm (漆塗手板)	

(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。

(5) 腐食生成物の測定 カラー写真により暴露回収後のテストピースを撮影した。また、デジ

タルマイクロスコープ（キーエンス社製VH-6200、倍率×100）、走査型電子顕微鏡（ELIONIX社製ERAX-3000、20Kv、倍率×2000）により腐食生成物を顕微観察した。X線回折計（リガク社製RINT1500、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（リガク社製RIX3000、Rh管球、台:Ti、マスク:30mmφ、Cl_α:Ge(111)92.8deg、S_α:Ge(111)110.7deg）により腐食生成物中のCl量、S量を測定した。FT/IR分光光度計（JASCO FT/IR-7300）に偏光反射装置（PR-500）を取り付けて入射角60°でCu₂O、硝酸塩のFT/IRスペクトルの測定をおこなった。漆表面の光沢の喪失は、光沢計（スガ試験機（株）UGV-5DF型）の60度鏡面反射の減衰により評価した。漆表面の劣化による生成物を顕微赤外分光光度計（リガク社製）により同定した。

(6) 腐食生成物の除去処理 青銅、銅では、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%クエン酸第二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。木材では、25℃、50%の恒温室に3日以上放置後、秤量した。漆手札は表面を布で軽くふき調査に供した。

(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。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。大気汚染物質の内、乾性降下物には、ガス状物質と粒子状物質とがある。ガス状物質では、SO₂、NO₂、オキシダント(O_x)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、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カ月暴露用パッシブサンプラーを用い、SO₂、NO、NO₂、NH₃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は粒径10μm以上の粒子をカットしたものである。海塩粒子は乾式ガーゼ法により捕集し、イオンクロマトグラフによりClおよびNaイオンを分析した。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、日本ではろ過式採取法によった。採取装置（捕集ポート直径：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）、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺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。

3. 2 結果および考察

(1) 環境要因 ①**気象要素** 気温は年平均気温では14~18℃でほぼ一定であった。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** SO₂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、NO₂は日本の都市型汚染地域の方が高濃度を示した。SO₂は特に

中国の冬季に高濃度を示した。韓国では、 SO_2 、 NO_2 共に中国と日本の中間の濃度水準を示した。 O_3 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、内陸部では低い値を示した。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。湿性降下物中の SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{++} は、中国が大きな値を示した。中国では SO_4^{2-} が冬季に高くなった。日本海沿岸地域では、冬季に SO_4^{2-} 、 Cl^- が高くなる傾向にあった。

(2) 腐食生成物の観察 ①腐食生成物の顕微観察 (×100倍) 試料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。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。木材のスギ、ヒノキでは、未曝露のときには薄褐色であった斑点 (0.02mmφ程度) が1年間暴露後には黒色に変色し、木材を黒くさせる原因となった。漆試料では、重慶、大田、京都で暴露された表面に無数の細かい斑点 (0.2~0.3mmφ) が生じ、光沢を喪失させた。とくに重慶のものは黒い斑点となり、最も被害を受けていた。大田ものは、斑点の中心部に芯のようなものが観察された。京都のものは、斑点のぼやけたものが目立った。

②走査型電子顕微鏡による観察 (×2000倍) 銅では、石川の試料には、重花丁字に似た綺麗な酸化第一銅の結晶の成長が観られた。重慶の試料には、腐食生成物が全面に広がっていた。大理石では、茨城の試料は未曝露のものと同じ状態であったが、重慶の試料には笹の葉に似た結晶が全面に成長していた。

(3) X線回折による腐食生成物の同定 SO_2 濃度の高い中国の重汚染地域の銅試料からは、屋外・屋内暴露ともに、 Cu_2O 、ブロッカタイト (塩基性硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) の強いピークが検出された。一方、 NO_2 濃度の高い日本の都市型汚染地域の試料からも、屋外暴露では同様に Cu_2O 、ブロッカタイトのピークを認めたが、雨を遮断した屋内暴露では、さらに水に溶けやすい塩基性硝酸銅が検出された。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、塩基性硝酸銅は水によく溶けるため、銅の保護膜としての働きはない。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。銅の腐食生成物は、暴露地点に存在する大気汚染物質に影響される。炭素鋼の腐食生成物からは、日本では α -オキシ水酸化鉄 ($\alpha\text{-FeOOH}$)、 γ -オキシ水酸化鉄 ($\gamma\text{-FeOOH}$)、 α -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カ月の暴露で四三酸化鉄・黒さび (Fe_3O_4) が検出された。重慶の大理石の表面に生成した笹の葉に似た結晶は石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) であった。

(4) 漆試料の顕微赤外分光による生成物の同定 漆表面に生成した斑点の部分の生成物を顕微赤外分光光度計により同定した。重慶や大田のサンプルに生成した斑点には、カルボニル基の大きなピークが現れた。酸性霧や露に含まれる強酸性成分がウルシオールの不飽和側鎖化合物の酸化を促進し、カルボニル基を生成したものと思われる。

(5) 漆試料の光沢計による鏡面反射の減衰率 表面の光沢の喪失は漆塗膜の初期段階の劣化を示す指標となる。漆の未曝露試料に対する反射減衰率の季節による変化は秋期に大きくなり、秋期に酸性霧や露が屋内の漆表面に結露しているものと思われる。

(6) 腐食量の評価 銅試料3枚を用いた4回の暴露ばらつきでは、屋外暴露で1.2~8.6%、屋内暴

露で0.9~3.4%の変動係数を示した。①材料による腐食量 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>青銅>銅の順に大きな値を示した。銅類では、青銅>純銅となり、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。②地点別の腐食量 屋外の侵食量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。③腐食量の季節変化 屋外での腐食量は、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。④銅の腐食量の経年変化 重慶での銅の腐食速度は、1993年から屋内暴露ではSO₂ガス濃度の低下とともに減少する傾向にあり、屋外暴露では雨水中のSO₄イオン濃度の変化と同じ様な挙動を示した。日本では屋外・屋内暴露ともほぼ一定であったが、韓国の大田では屋外・屋内暴露とも腐食量は増加傾向にあった。

(7)腐食量の経時変化 青銅、銅では、ほぼ直線的に増加した。炭素鋼では、中国の重汚染地域で暴露したものは、時間の経過と共に腐食速度が鈍化した。銅は東アジア全域において長期間の暴露試験にも直線性を示し、複合汚染指標として有効である。

(8)重回帰分析による腐食量と環境因子との解析 腐食量と環境因子との関係について、変数増減法により重回帰分析を行った結果を表2に示す。雨に曝された屋外暴露の青銅では、気象要素の気温、湿度、大気中のSO₂、海塩粒子、雨水中のpH、SO₄²⁻、Cl⁻の回帰係数が有意を示した。pHは酸性度が増すにつれて小さくなるので、回帰係数は負の値を示す。日本では、気温、O_x、海塩粒子、雨水中のCl⁻の回帰係数が有意を示した。銅の腐食は夏季に上昇するO_xや海塩粒子に起因する自然現象の影響を大きく受けるものと思われる。一方、中国、韓国では、湿度と大気中のSO₂、雨水のpHの回帰係数が有意であった。銅の腐食は、湿った銅の表面に大気中のSO₂が吸着され、Sが沈着することにより、また、強い酸性雨により促進されるものと思われる。

表2 重回帰分析による屋外暴露の腐食量と環境因子

	屋外暴露の青銅の腐食量(μm/月)			大理石の腐食量(μm/月)
	日本	中国&韓国	全体	
観測数	75	23	98	94
重相関係数	0.813	0.888	0.852	0.769
分散比(有意F)	26.8(0.01%以上)	23.7(0.01%以上)	34.1(0.01%以上)	43.3(0.01%以上)
回帰係数(5%有意検定)				
定数項	-0.0515	-0.303	-0.170	0.0781
気温(℃)	0.00460		0.00313	0.0110
湿度(%)		0.0101	0.00492	
ぬれ時間(hr/月)	0.000135			
風速(m/s)				
SO ₂ (ppb)		0.00184	0.00208	0.00923
NO ₂ (ppb)				
O _x (ppb)	0.00251			
SPM(μg/m ³)				
海塩粒子(μg/dm ³ 月)	0.0000295		0.0000312	
降雨量(mm/月)				0.00212
pH		-0.0445	-0.0288	
電気伝導度(μS/cm)				
SO ₄ ²⁻ (μg/cm ³)			0.00164	
NO ₃ ⁻ (μg/cm ³)				
Cl ⁻ (μg/cm ³)	0.00779		0.00652	

大理石の侵食には、気温、大気中のSO₂、降雨量の回帰係数が有意を示した。木材のスギ、ヒノキの減量は、雨水のpHとは関係なく、湿度やぬれ時間と密接な関係があった。

(9)銅の腐食量とSおよびClの沈着量との関係 雨を遮蔽した屋内暴露の銅の腐食には、日本の試料ではS量およびCl量の沈着が寄与し、中国の試料ではS量の沈着が大きく影響している。重回帰分析では、表3に示すように、S量およびCl量の沈着と、銅の腐食との間に深い関係が認められる。

表3 重回帰分析による屋内暴露の銅の腐食量とSおよびClの沈着量

	屋内暴露の銅 腐食量(μm/月)
観測数	53
重相関係数	0.653
分散比(有意F)	47.0(0.01%以上)
回帰係数(5%有意検定)	
定数項	0.00576
Cl沈着量(μg/cm ² /月)	0.00564
S沈着量(μg/cm ² /月)	0.00876

(10)銅へのSの沈着量と環境因子との関係 重回帰分析では、表4に示すように、屋外暴露の銅へのSの沈着量は、気象要素の湿度、風速、大気中のSO₂、降雨量(負の値)の回帰係数が有意を示した。一方、屋内暴露での沈着量は、気象要素のぬれ時間、風速、大気中のSO₂が有意を示した。S量は、屋外、屋内暴露共に、主として大気中のSO₂から湿った銅表面に供給され、沈着が促進されていると思われる。降雨は、Sの供給源としてよりも、洗い流す効果の方が高いと思われる。

表4 重回帰分析による銅へのSの沈着量と環境因子

	屋外暴露	屋内暴露
	銅のSの沈着量 (μg/cm ² /月)	青銅のSの沈着量 (μg/cm ² /月)
観測数	53	45
重相関係数	0.739	0.626
分散比(有意F)	34.0(0.01%以上)	8.81(0.01%)
回帰係数(5%有意検定)		
定数項	-8.92	-10.4
気温(℃)		
湿度(%)	0.152	
ぬれ時間(hr/月)		0.0144
風速(m/s)	0.827	2.33
SO ₂ (ppb)	0.209	0.950
NO ₂ (ppb)		
Ox(ppb)		
SPM(μg/m ³)		
海塩粒子(μg/dm ³ 月)		
降雨量(mm/月)	-0.0108	
pH		
電気伝導度(μS/cm)		
SO ₄ ²⁻ (μg/cm ³)		
NO ₃ ⁻ (μg/cm ³)		
Cl ⁻ (μg/cm ³)		

(11) FT/IRスペクトルの測定 一之瀬（山間地）では吸収がほとんどみられないが、そのほかの地点では1100cm⁻¹付近と610cm⁻¹付近の硫酸塩、および640cm⁻¹付近のCu₂Oによる吸収があり、大阪此花（都市型汚染地域）では1400cm⁻¹付近に硝酸塩の2つの吸収と520cm⁻¹付近のCuOの吸収もみられる。一之瀬以外で短波長側のベースラインの傾斜が大きかったのは、腐食量の大きい試料では表面の粗さや腐食層の厚さが吸収に影響したためと考えられる。

(12) 腐食減量と腐食物成分の関係 腐食減量と腐食増量の関係は国内地点とそれ以外の地点では異なっていた。これは腐食減量と各成分のFT/IR吸光度との関係から、硫酸塩の生成が日本以外の地点の方が腐食減量に対して大きく寄与しており、またCu₂Oは逆に国内地点の方が大きく寄与していたためと考えられる。

(13) 腐食物成分を説明変数とした腐食量の重回帰分析 腐食生成物が腐食量に対してどのように影響しているか知るために、Cu₂O、硝酸塩の各吸光度および蛍光X線分析によるSとClの量を説明変数とし、腐食増量および腐食減量を目的変数として重回帰分析をおこなった。表5には、全部の説明変数が同じ単位の成分量を示していないため、説明変数の変動の腐食量に対する影響の大きさを表す標準回帰係数を示した。3カ国の全地点による解析では、腐食増量に対してS量の寄与がもっとも大きく、硝酸塩と併せて腐食増量の84%が説明でき、また腐食減量に対してはS量とCu₂Oが大きく寄与しており、両変数で腐食減量の82%が説明できた。地域別にみると、日本以外ではS量が腐食量に対して非常に大きく寄与しており、S量だけで腐食増量および腐食減量の80%近くが説明できた。一方、日本では腐食増量に対してS量以外に硝酸塩の寄与も大きく、両変数で腐食増量の95%が説明でき、また腐食減量に対しては酸化第一銅とCl量の寄与が大きく、両変数で腐食減量の93%が説明できた。

表5 重回帰分析による腐食物成分の標準回帰係数

説明変数	3カ国		中国,韓国		日本	
	腐食増量	腐食減量	腐食増量	腐食減量	腐食増量	腐食減量
酸化第一銅	—	0.35	—	—	—	0.75
硝酸塩	0.22	—	—	—	0.50	—
S量	0.89	0.69	0.89	0.89	0.75	—
Cl量	—	—	—	—	—	0.35
決定係数	0.84	0.82	0.78	0.79	0.95	0.93
データ数	40	40	28	28	12	12

—：後進ステップワイズ法による除外変数

4. 人工酸性雨および酸性ガスによる腐食試験

4. 1 試験方法

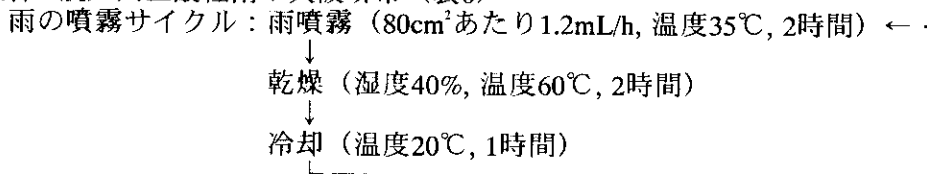
試験材料 試験1~3は銅板（JIS C1201P,りん脱酸銅）0.3×70×150 mm（表面積，210 cm²）、試験4の自然環境下での暴露試験は（JIS 1220P-1/2H）0.4×30×40mm（表面積，24 cm²）をそれぞれアセトンで脱脂した後、試験に供した。また、腐食生成物の結晶構造を薄膜X線回折法により測定した。

（試験1）酸性水溶液による溶出試験 雨水の酸性化による銅材料への直接的な影響を調べる

ため、pHを3.0、3.5、4.0に調製した硝酸、塩酸、硫酸の各水溶液を1Lのビーカーに入れ、銅板を3枚ずつ浸漬し、1ヶ月に2度ずつ溶液を採取し、溶出した銅イオンをICP発光分光分析法で定量した。

(試験2) 人工酸性雨によるサイクル試験 実際の環境を再現した条件下での酸性雨の影響を調べるため、複合サイクル試験機(スガ試験機(株)製CCT-1L)を用いて、2種類の噴霧サイクルで人工酸性雨による腐食試験を行った。使用した人工酸性雨は、日本の都市型汚染地域にある大阪府堺市および中国の重汚染地域にある四川省重慶市の雨水を参考にして調製した。なお、雨のpHは、硫酸と水酸化ナトリウムによって調節した。各暴露試料は、腐食生成物の結晶構造を調べるため、薄膜X線回折法により測定した後、腐食減量から腐食速度を求めた。

試験条件 (A) 人工酸性雨：大阪堺市 (表6)



試験条件 (B) 人工酸性雨：中国重慶市 (表6)

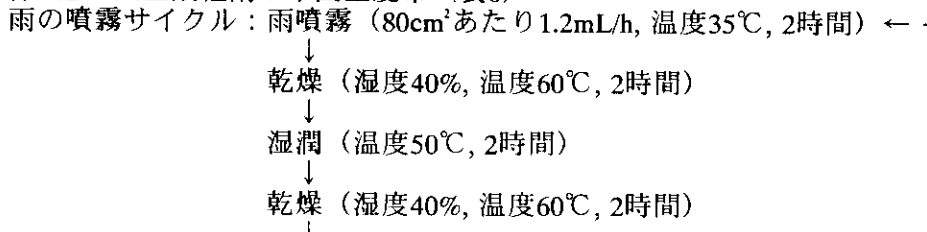


表6 酸性雨の成分

	pH	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺
重慶の酸性雨	3.15	9.18	4.43	2.05	4.45	9.28	3.80
大阪堺市の雨	4.20	4.00	5.00	5.00	0.30	0.30	3.50

(試験3) 酸性ガスによる腐食試験 銅材料の腐食に及ぼすSO₂、NO₂、O₃などの影響を調べるため、ガス腐食試験機((株)山崎精機研究所MZH-11HS)を用いて、下記に示す条件で銅板の酸性ガスによる暴露試験を行った。試験条件は、SO₂およびNO₂標準ガス(N₂バランス：SO₂:96 ppm, NO₂:193 ppm)、また、オゾン発生機(ヤナコ製OZ-2)により発生させたO₃を一定流速でガス腐食試験機に添加し、暴露ガスを調製した。

試験条件 (C) 温度：20℃±1℃, 相対湿度：90%, 暴露期間：1週間,
 ガスの種類1) SO₂:0.1 ppm + NO₂:0.1 ppm, 2) SO₂:0.1 ppm + NO₂:0.1 ppm + O₃:0.3 ppm

4. 2 結果および考察

(試験1) 溶出試験 pH3.0では初期の溶出量が極めて多いが、漸次減少し、10日以降は30日まで一定になり更に時間が経過するにつれて更に溶出量は減少した。60日を超えると通常の大阪の自然環境下での腐食速度より遅くなった。硫酸、硝酸、塩酸と酸の種類を変えても殆ど同じ溶出量であった。またpH4.0で塩酸、硫酸と硝酸溶液中に30日浸漬した銅の表面のX線回折の結果、

どの場合も亜酸化銅の生成のみが観察された。しかし、酢酸が共存すると、硫酸及び硝酸の場合に亜酸化銅と酸化銅の両方の生成が見られた。

(試験2) 人工酸性雨によるサイクル試験 人工酸性雨による試験結果を表7に示す。試験条件(A)、(B)のいずれの試験条件でも、pHが低いほど腐食速度は大きい。また、同じpH4.0では、条件(B)が腐食速度3.65 μm/年を、条件(A)が0.44 μm/年を示し、条件(B)の場合は8倍以上大きくなっている。大阪堺市と中国重慶市では、大阪堺市においては、硝酸イオンと塩化物イオンが多く、中国重慶市では硫酸イオンがやや多いが、その他にNH₄⁺、Ca²⁺イオンが極めて高いのが特徴である。しかし、これらの濃度は数十ppmであり、pH4.0における腐食速度への影響は少ないと思われる。したがって、条件(B)での腐食速度の違いは、複合サイクル条件に重慶市の湿潤な気候を考慮して湿潤の時間を設定したためと考えられる。また、各試験後、表面に生じた腐食生成物の結晶構造をX線回折により分析した。ほとんどの試料で、Cu以外にCu₂Oを同定した。一部の試料では酸化銅(CuO)を認めたが、塩基性銅塩類は認められなかった。

表7 人工酸性雨による腐食試験の結果

試験条件B (雨噴霧→乾燥→冷却)

	暴露時間	腐食速度
pH3.0	24サイクル (5日)	2.77 μm/年
pH4.0	"	0.44 μm/年

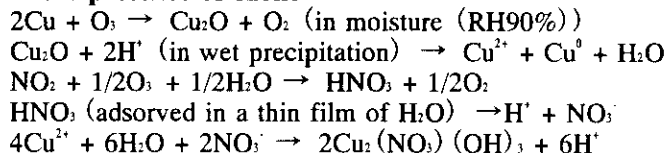
試験条件C (雨噴霧→乾燥→湿潤→乾燥)

	暴露時間	腐食速度
pH3.0	15サイクル (5日)	5.48 μm/年
pH4.0	"	3.65 μm/年
pH4.5	"	1.02 μm/年

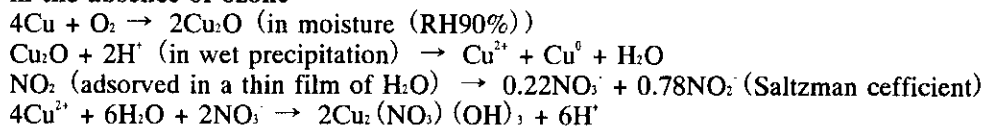
(試験3) 酸性ガスによる腐食試験 暴露後の表面の腐食生成物を薄膜X線回折で分析した。O₃添加有無に係わらず、表面の生成物として、銅(Cu)以外に、亜酸化銅(Cu₂O)、塩基性硝酸銅(Cu₂(NO₃)(OH))₃を同定した。塩基性硝酸銅は、NO₂の高い日本の都市型汚染地域の屋内暴露でも検出された。O₃が存在する場合は、空气中で簡単に硝酸ガスが生成し、この硝酸ガスが銅試料表面の水被膜に溶け込み、2価の酸化銅と反応して塩基性硝酸銅となって沈着する。一方、O₃が存在しない場合でも、NO₂ガスが銅試料表面の水被膜に溶け込み、ザルツマン係数に従って亜硝酸イオンと硝酸イオンに分かれる。この硝酸イオンと2価の酸化銅と反応し、O₃が存在する場合の1/3程度の塩基性硝酸銅が生成することになる。

cupric nitrate formation

in the presence of ozone

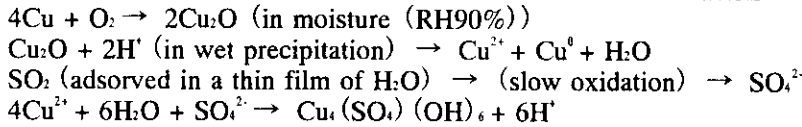


in the absence of ozone



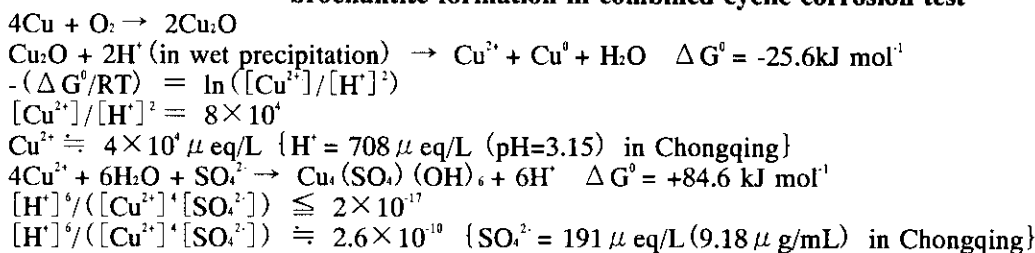
本試験では、塩基性硫酸銅については検出されなかった。偶然、落下して腐食試験機の壁面に付着した濃い濃度のH₂SO₄に接触した銅試料からは、塩基性硝酸銅、塩基性硫酸銅が共に検出された。SO₂の酸化速度が緩慢なため、5日間程度の短期間の暴露試験では、水皮膜に溶け込んだSO₂が酸化され、SO₄²⁻の生成に至らなかったものと思われる。

brochantite formation



化学量論的には、重慶の雨に含まれている程度の硫酸イオン濃度では、塩基性硫酸銅の生成はありえず、湿った銅試料表面へのSO₂ガスの吸収・濃縮によって、高濃度の硫酸が生成され、塩基性硫酸銅の形成が促進される。

brochantite formation in combined cyclic corrosion test



5. 歴史的建造物の環境汚染履歴調査

5.1 はじめに

銅は人類が最初に用いた金属材料で数千年以上の歴史を持つ。以来、青銅や黄銅のような合金として古くから用いられている。奈良東大寺の大仏は、我が国が世界に誇る最も代表的な銅製品である。一方、教会や古い社寺仏閣には銅瓦が屋根材として長年使われてきており、その緑青色は独特の風情を醸し出している。しかしながら、近年、大気汚染や酸性雨など環境の変化に伴って、屋外に曝された銅や銅合金製の建造物の色調に変化が現れている。このような現状に対処するため、日本全国の解体修理されている歴史的建造物から銅材料を採取し、試料とした。

5.2 調査方法

- (1) 銅試料の収集 50～300年を経た建造物から銅試料を採取した。
- (2) 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)リガク、RINT1500
X線源：Cu管球モノクロメータ
入射角 1度：X線侵入深さ約0.4μm, 5度：" 約4μm
- (3) 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。
- (4) X線マイクロアナライザーによる銅の腐食生成物の断面の測定 分析材料は、大本山護国

寺（東京都文京区，創建1681年）で約300年使用され，最近，屋根の改修工事により回収された銅板である。分析は主にX線分析で行った。銅板の組成は蛍光X線分析で求め，腐食生成物層のO，Cl，S，Cuの深さ分布は，試料を金属組織観察用樹脂に埋め込んだ後，研磨紙とダイヤモンドペーストを用いて断面を鏡面にし，X線マイクロアナライザー（EPMA）でしらべた。表面の腐食生成物の結晶構造は，薄膜X線回折（線源：Cu K α モノクロメータ，X線の入射角度：1 $^{\circ}$ ，5 $^{\circ}$ ）により同定した。

5.3 調査結果

(1) 薄膜X線回折およびイオンの抽出結果 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、上層にプロッカタイト（ $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ）、下層に亜酸化銅（ Cu_2O ）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、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。北九州や堺市のように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。歴史的建造物のように、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。

(2) 銅の腐食生成物の断面の測定結果 ①材料の組成 大本山護国寺の銅屋根材は表8のように、銅板には主成分のCu以外に不純物としてPb，As，Fe，Agなどが含まれていた。この結果は、江戸中期につくられた東大寺大仏殿の銅屋根材の分析値とよく似ている。

表8 銅板の組成(mass%)

	Cu	Pb	As	Fe	Ag
護国寺銅板	98.9	0.82	0.16	0.05	0.03

②腐食生成物層の元素分布 腐食層のEPMAによる分析結果は，腐食生成物は緻密で層状になっており，その厚みは約40 μm である（クラックは研磨によるもの）。また，この層および母材に，Cuより質量の大きい元素（Pbと思われる）が一部に見られた。CuのX線強度は，母材が最も強く，ついで最表面（1 μm 以下）からやや下層，SとOが同時に存在するところが最も弱い。このことから，組成の異なる腐食生成物が層状に存在していることがわかった。③腐食生成物の結晶 X線回折により，最表面の緑青は塩基性硫酸銅（ $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$ ）であり，その下には塩基性硫酸銅と亜酸化銅（ Cu_2O ）が存在した。その他の結晶性物質としてシリカ（ SiO_2 ）を認めた。江戸中期から現在まで，約300年間暴露された銅板は，緻密な塩基性硫酸銅および亜酸化銅で層状に覆われていた。塩基性炭酸銅，塩基性塩化銅や塩基性硝酸銅はほとんど認められなかった。これらの化合物の中で，塩基性塩化銅は海岸近辺や塩化水素の発生量が多い地域でのみ検出し，塩基性硝酸銅は窒素酸化物の濃度の高い地域で認められることから，測定した銅板は，硫黄酸化物（ SO_x ）に長期間曝されていたものと推定される。 SO_x には，人為起源と火山活動などによる自然起源がある。日本において，火山活動から発生する SO_x の総量は，ここ20年～30年の観測から，人為起源に匹敵する場合やそれを上回るデータが得られている。一方，江戸時代には人為起源はほとんど無視できる。以上のことから，我が国では，古来から屋外の銅表面に生成した

緻密な緑青は、すべて火山活動などによる自然起源のSO_xによるといえる（明治時代以降の人為起源の高濃度のSO_xからは緻密な緑青はできない）。

6. 環境評価手法の検討

(1) 物的影響のモデル化 環境因子を説明変数とし、表2に示す銅および大理石に関する物的影響関数を定めた。また、表4に示す銅へのSの沈着モデルを試作した。

(2) 環境評価手法の確立 表2に示す銅に関する物的影響関数により、地域環境特性、汚染物質特性、時間特性を考慮した環境評価手法を検討した。今後、さらに銅に関する物的影響関数の精度を高め、他の東アジアの多くの地域において材料暴露試験による環境評価を進める。

[研究成果の発表状況]

誌上発表

1. 佐藤幸弘, 辻野喜夫, 溝口次夫, 前田泰昭, 溝口次夫, 古明地哲人 (1997). 中国、韓国における酸性雨の現状と材料への影響: 防錆管理, Vol.41, No.9, pp.1-11.
2. 辻野喜夫, 佐藤幸弘, 前田泰昭, 溝口次夫, 肖麗姫 (1998). 中国における酸性雨による銅材料の被害調査, 伸銅技術研究会誌, Vol.37, pp.86-93.
3. 前田泰昭, 藤森啓一, 森岡純一, 坂東 博, 佐藤幸弘, 山内尚彦, 辻野喜夫 (1998). 銅材料の酸性雨および大気汚染による腐食試験方法の検討, 伸銅技術研究会誌, Vol.37, pp.218-222.
4. N.Takenaka, T.Suzue, K.Ohira, T.Morikawa, H.Bandow, Y.Maeda (1999). Natural Denitrification in Drying Process of Dew, Environ.Sci. Technol., Vol.33, pp.1444-1447.
5. 山内尚彦, 佐藤幸弘, 前田泰昭, 辻野喜夫 (1999). 銅材料の大気汚染による腐食試験法の検討, 伸銅技術研究会誌, Vol.38, pp.242-248.

口頭発表

(平成9年)

1. 辻野喜夫, 佐藤幸弘, 溝口次夫, 前田泰昭, 古明地哲人(大気環境学会・文化財及び材料影響評価分科会W・G) (1997). 東アジア地域を対象とした酸性大気汚染物質の文化財及び材料への影響調査(第5報): 第38回大気環境学会講演要旨集, pp.174-175.
2. 二宮修治, 門倉武夫(1997). 大理石文化財に及ぼす環境汚染の影響に関する調査・研究 - 中国・桂林における大理石の予備的調査に関連して: 第38回大気環境学会講演要旨集, pp.172-173.
3. 古明地哲人, 坂本剛志, 門井守夫(1997). 大気汚染の大理石への影響: 第38回大気環境学会講演要旨集, pp.570.
4. 権上かおる, 古明地哲人, 川端 彩, 大気環境学会・文化財影響評価分科会(1997). 文化財に及ぼす大気汚染の影響(7) - 銅屋根緑青成分の分析 - : 第38回大気環境学会講演要旨集, pp.571.
5. 辻野喜夫, 溝口次夫, 前田泰昭, 古明地哲人(1997). 東アジアにおける酸性雨による文化財材料への影響評価に関する研究: 第13回全国環境・公害研究所交流シンポジウム予稿集, pp.69-74.
6. 前田泰昭, 佐藤幸弘, 山内尚彦(1997). 銅材料の酸性雨による腐食試験法の検討: 第37回伸銅技術研究会講演会講演概要集, pp.11-12.
7. 辻野喜夫, 佐藤幸弘, 前田泰昭, 溝口次夫, 肖麗姫(1997). 中国における酸性雨による銅材料の被害調査: 第37回伸銅技術研究会講演会講演概要集, pp.13-15.

(平成10年)

8. 辻野喜夫, 溝口次夫, 前田泰昭, 古明地哲人(1998). 東アジアにおける酸性雨による文化財材料への影響: 第12回全国公害研協議会東海・近畿・北陸支部支部研究会研究発表要旨集,

pp.2-3.

9. 辻野喜夫, 前田泰昭, 溝口次夫, 畠山史郎, 古明地哲人(1998). 東アジア地域を対象とした酸性大気汚染物質の文化財及び材料への影響調査(第5報): 第39回大気環境学会講演要旨集, pp.111-112.

10. 鳥山成一, 杉森将人, 相部美佐緒(1998). リーチング試験における酸性雨の金属板への影響: 第39回大気環境学会講演要旨集, pp.411.

11. 古明地哲人, 鎌滝裕輝, 門井守夫(1998). 金属材料の長期大気腐食と環境要因の関係(銅): 第39回大気環境学会講演要旨集, pp.412.

12. 佐藤幸弘, 山内尚彦, 前田泰昭, 渡辺尚子, 辻野喜夫(1998). 銅材料の酸性大気汚染による腐食試験法の検討: 第38回伸銅技術研究会講演会講演概要集.

13. Y.Tsujino, M.Matsumoto, H.Quan, S.Hatakeyama, T.Mizoguchi, Y.Maeda(1998). Impact of Acid Deposition on Materials for Cultural Properties in East Asia, Proceedings of the 6th International Conference on Atmospheric Science and Its Applications to Air Quality, pp.727-736, November 3-5, 1998, Beijing, China.

14. T.Suzue, K.Ohira, N.Takenaka, H.Bandow, Y.Maeda(1998). Study on Chemical Composition Change in Drying Process of Droplet, Rain, Fog and Dew during Drying Process, Proceedings of the 6th International Conference on Atmospheric Science and Its Applications to Air Quality, pp.333-340, November 3-5, 1998, Beijing, China.

15. Silong Chen, Da-Nian Zhang, Y.Maeda, Y.Tsujino(1998). The Corrosive Action of Acid Rain and Air Pollution on The Materials: Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality 6th International Conference ABSTRACTS (ASAAQ'98), pp.67, November 3-5, 1998, Beijing, China.

16. Da-Nian Zhang, Y.Tsujino, Y.Maeda(1998). The Impact of Air Quality on Material Corrosion in China, Proceedings of the 45th Japan Conference on Materials and Environments, pp1-6, August 19-21, 1998, Kanazawa, Japan.

17. D.Y.C. Leung(1998). Atmospheric pollution and corrosion of materials in Hong Kong,, Proceedings of the 45th Japan Conference on Materials and Environments, pp.361-362, August 19-21, 1998, Kanazawa, Japan.

18. Sun-Tae Kim(1998). The Study on the Spatial Distributions of Air Pollution Emission Rates in Korea and China with GIS Technique, Proceedings of the 45th Japan Conference on Materials and Environments, pp.363-366, August 19-21, 1998, Kanazawa, Japan.

19. 藁科宗博, 前田泰昭(1998). 東アジアにおける拡散サンプラーによるNO_x, SO₂濃度測定, 第45回材料と環境討論会講演集, pp.367-368.

20. 松本光弘, 古明地哲人, 鳥山成一, 北瀬 勝, 辻野喜夫, 下原孝章, 前田泰昭, 溝口次夫(1998). 環境大気中の塩化水素, 硝酸ガス測定用のパッシブサンプラーの開発, 第45回材料と環境討論会講演集, pp.369-370.

21. 辻野喜夫, 前田泰昭, 溝口次夫, 畠山史郎(1998). 東アジアにおける材料腐食に及ぼす環境因子に関する研究, 第45回材料と環境討論会講演集, pp.371-374.

23. 辻野喜夫, 前田泰昭, 溝口次夫, 畠山史郎(1998). 材料への影響を尺度とした環境評価, 第45回材料と環境討論会講演集, pp.375-376.

24. 鎌滝裕輝, 古明地哲人(1998). 都市域の大気降下物による大理石・モルタルの溶出成分に関する研究, 第45回材料と環境討論会講演集, pp.377-378.

25. 渡辺尚子, 竹中規訓, 坂東 博, 前田泰昭(1998). 超音波照射による銅材料の腐食加速試験の検討, 第45回材料と環境討論会講演集, pp.379-380.

26. 前田泰昭, 辻野喜夫, 佐藤幸弘, 山内尚彦(1998). 銅材料の酸性大気汚染による腐食試験法の検討, 第45回材料と環境討論会講演集, pp.381-382.

27. 古明地哲人, 鎌滝裕輝, 門井守夫(1998). 銅の大気腐食と大気汚染の関係, 第45回材料と環境討論会講演集, pp.383-384.

28. 北瀬 勝(1998). 高感度反射FT/IR分光法による腐食銅板の特性評価, 第45回材料と環境討論会講演集, pp.385-386.

(平成11年)

29. 辻野喜夫, 前田泰昭, 溝口次夫, 畠山史郎(1999). 東アジア地域を対象とした酸性大気汚染

物質の文化財及び材料への影響調査(第7報)：第40回大気環境学会講演要旨集, pp.187-188.

30. 松本光弘, 古明地哲人, 辻野喜夫, 前田泰昭, 溝口次夫(1999). 環境大気中の塩化水素, 硝酸ガス測定用のパッシブサンプラーの開発：第40回大気環境学会講演要旨集, pp.259.

31. 鳥山成一, 杉森将人, 奥村秀一, 近藤隆之(1999). 富山県における酸性雨による金属腐食への影響：第40回大気環境学会講演要旨集, pp.477.

32. 北瀬 勝, 酒井哲男, 大場和生, 山神真紀子(1999). 屋外暴露銅板の表裏別侵食量の評価：第40回大気環境学会講演要旨集, pp.478.

33. 押尾敏夫(1999). 酸性雨の影響予察に関する研究(1)-モルタル, 大理石-：第40回大気環境学会講演要旨集, pp.479.

34. 大平欽吾, 坂東 博, 前田泰昭, 辻野喜夫, 松本光弘(1999). 有機酸(ギ酸, 酢酸)測定用のパッシブサンプラーの開発：第40回大気環境学会講演要旨集, pp.480.

35. Y.Maeda, J.Morioka, Y.Tsujino, Y.Satoh, N.Yamauchi (1999). Material Damage by Acidic Air Pollution in Asia, Proceedings of the 11th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Vol.2, pp. 606-611, 1-5 November, 1999, Hochiminh City, Vietnam.

Proceedings of the 2th International Conference on the Effects of Acid Deposition on Cultural Properties and Materials in East Asia, 19 August, 1999, Seoul, Korea.

36. Y. Maeda, J.Morioka (1999). Advanced monitoring technology for global environment, pp.1-2.

37. W. J. Han (1999). Air quality management policy in Korea, pp.3-6.

38. S. T. Kim, H. M. Kim, E. S. Jung (1999). The nationwide monitoring of NO₂ concentration by passive sampler in Korea, pp.7-11.

39. Y. X. Zhao, G Xin, X. Wang, D. Li, X. Huang, J. Pan, D. N. Zhang (1999). Characteristic of suspended particulate matter in ambient air in Shanghai, pp.12-15.

40. S. L. Lin, X. Fang (1999). Air pollution in Wuhan, pp.16-19.

41. D. Y. C. Leung, D. N. Zhang (1999). Characteristics of urban ozone in Hong Kong, pp.21-24.

42. T. Shimohara, O. Oishi, A. Utsunomiya, H. Mukai, S. Hatakeyama, J.Eun-Suk, I. Uno, K. Murano (1999). Acidification and chemical forms of particulate matters in winter at two sites of northern Kyushu, Japan, pp.25-28.

43. Y. Nishiyama (1999). A study on simple measuring air pollution and protection of cultural properties by forest and wooden goods in historic city Nara, Japan, pp.29-41.

44. S. L. Chen (1999). Air pollution in Chongqing, pp.43-45.

45. X. W. Ge (1999). Atmospheric pollution situation and prevention in Taiyuan, pp.46-50.

46. B. Tong, L. L. Bin, W. F. Lin (1999). Condition of air and controlling countermeasures in Shenyang, pp.51-54.

47. Y. Tsujino, D. N. Zhang, S. L. Chen, D.Y.C. Leung, S. L. Lin, S. T. Kim, Y. E. Yoo, S. Hatakeyama, T. Mizoguchi, Y. Maeda (1999). Material damages for cultural artifacts by acid deposition in East Asia (I) Atmospheric corrosion test, pp.55-58.

48. Y. Tsujino, D. N. Zhang, S. L. Chen, D.Y.C. Leung, S. L. Lin, S. T. Kim, Y. E. Yoo, S. Hatakeyama, T. Mizoguchi, Y. Maeda (1999). Material damages for cultural artifacts by acid deposition in East Asia (II) Environmental factors damaging materials, pp.59-62.

49. M. Kitase (1999). Characteristic of anions collected by dry gauze method, pp.63-66.

50. Y. Tsujino, Y. Satoh, N. Yamauchi, Y. Maeda, T. Mizoguchi, S. Hatakeyama (1999). Studies on the impacts of acid deposition evaluated in terms of material corrosion tests, pp.67-69.

51. T. Komeiji, M. Soufuku, H. Kamataki, M. Kadoi (1999). Characteristics of the concentration and composition of atmospheric acidity components in remote area, pp.70-73.

52. H. Kamataki, T. Komeiji (1999). Research of reaching components of several materials for 1993-1998 in Tokyo and Local site, pp.74-76.

53. S. Toriyama (1999). Effect of acid depositions on corrossions characteristics of various metals in Toyama Prefecture, pp.77-79.

54. T. Ebana, H. Tateno, M. Yamamoto, S. Kozuka, K. Fujita (1999). Behavior of hydrogen ion in the snow, pp.80-81.