

報 告

## 石像等への酸性雨影響調査 (Ⅱ) —人工酸性雨による暴露実験—

鎌 滝 裕 輝 古明地 哲 人 青 木 一 幸  
朝来野 国 彦

### 1 はじめに

東京都におけるモニュメント等の表面への影響を把握するために、大理石、モルタル、及び白色セメントモルタルに対して酸性雨の主成分である硫酸や硝酸を添加した人工酸性雨による暴露実験を行った。その結果について報告する。

### 2 実験方法

#### (1) 試験片

暴露実験に使用した試験片の種類、大きさ、及びおよその重量は、表1に示したとおりである。

大理石の試験片は、世界的な産地であり、純粋な炭酸カルシウムに近い粒状結晶質であるイタリア産ピャンコカララ白色大理石(写真1-1)を使用した。大理石試験片の大きさは、100×100×30mmであり、その重量はおよそ850gのもの(以下、大理石と略す。)を使用した。

モルタル試験片(写真1-2)は、セメントとして、一般のコンクリート工事用のもっとも多量に使用されている普通ポルトランドセメントを用いて、セメントペーストの溶液浸せきによる耐薬品性試験の配合と同じJIS

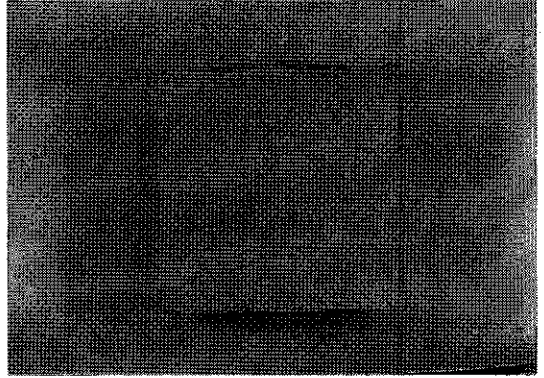


写真1-2 モルタル試験片

表1 暴露実験に使用した試験片の種類、大きさ、及びおよその重量

試験片の種類	大きさ (mm)	およその重量(g)
イタリア産大理石	100×100×30	850
モルタル1	100×100×30	650
モルタル2	100×100×50	1100
白色セメントモルタル	100×100×50	1100

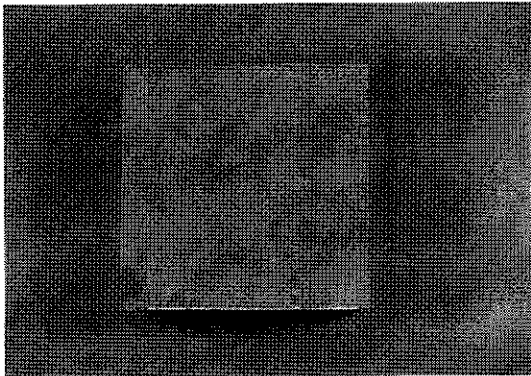


写真1-1 大理石試験片

5201モルタル供試体作製により、重量比でポルトランドセメントを1、標準砂を2の割合で混合し、水セメント比を0.65の配合で混合したものを供試体として使用した。また、この供試体は成形(大きさ100×100×30mm及び100×100×50mmの2種類ともに)2日後に脱型し、材令7日まで水中養生(20℃)し、その後14日間静置養生した。大きさ100×100×30mmの試験片の重量は、およそ650g(以下、モルタル1と略す。)、大きさ100×100×50mmの試験片の重量は、およそ1100g(以下、モルタル2と略す。)であった。

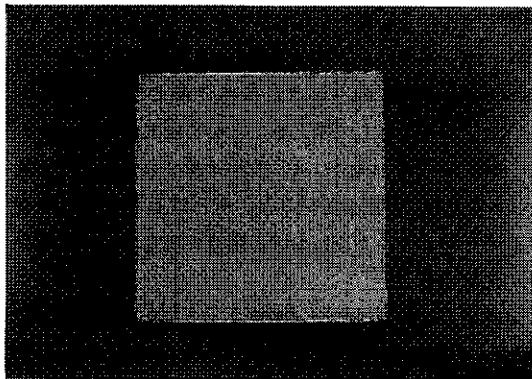


写真1-3 白色セメントモルタル試験片

白色セメントモルタル試験片(写真1-3)はモニュメント等の材料として多く使用される。作製はモルタルと比較し易いように JIS 5201モルタル供試体の配合により行ったが、砂は、石英砂(標準砂では着色し、モニュメント等の材料として使用されない。)を使用した。大きさは100×100×50mm、重量はおよそ1100gのもの(以下、白色セメントと略す。)を使用した。

(2) 暴露実験

暴露実験は、図1に示すような実験装置を組立て、試験片に直接、人工酸性雨を滴下した。暴露の雰囲気は、ろ過器を密閉し、湿度をほぼ一定となるようにした。また、人工酸性雨の滴下速度は、上部に設置したタンクの水位をポンプ等を使用することにより、流速を一定に保たせ、微調整はコックを利用して、およそ1 (ml/min) (この条件は1時間当たり約6mmの雨量に相当する。)とした。すなわち、試験片表面が、常に濡れている状態を保つように行った。人工酸性雨としての硫酸、硝酸は、それぞれ pH=2, 3, 4, 5 の濃度を使用した。暴露期間は、1, 7, 21, 49日間(暴露液量はおよそ1500~45000ml) 各試験片について行った。

(3) 分析

それぞれの試験片について、暴露実験前後の重量測定を行った。重量測定に際しては、10mgまで測定可能な電子天びんを使用した。また、暴露実験後に溶出した溶液について、イオンの分析を行った。分析は、イオンクロマトグラフ法を使用し、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、及びK<sup>+</sup>について測定を行った。

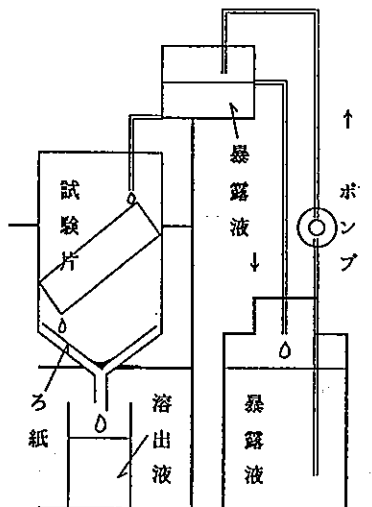


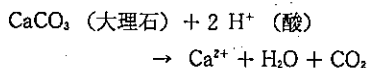
図1 暴露実験装置

3 結果と考察

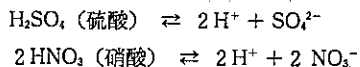
(1) 暴露実験による重量変化

図2-1, 2に示したように大理石では、暴露液量の増加にともなって、試験片の重量が減少していく。また、図2のように大理石の重量減少量と暴露液量との関係は、相関性が高い。その相関係数と回帰式を表2に示す。

この関係は、人工酸性雨の暴露液の滴下速度の減少により、大理石からの溶出速度も減少する傾向を示しているが、暴露初期においては、表面での溶解反応に対して暴露液がよく供給され、大理石との反応が進み、後半は暴露液の量にしたがって反応したものと考えられる。このことは、大理石の主成分であるCaCO<sub>3</sub>と酸とが下記の式で反応することから明かである。



硫酸及び硝酸は、下記の解離式のように解離することから、酸と大理石との反応のモル比は、硫酸：大理石=1：1、硝酸：大理石=2：1となる。



また、モルタル2の重量変化を、図2-3, 4に示した。モルタル2では、確実に暴露液量の増加にしたがって重量が減少しているのは、暴露液が硫酸 pH 2 の場合

表2 大理石の重量変化量と暴露液量との相関係数と回帰式

暴露液	相関係数	回帰式
蒸留水	0.991	$\log Y = -0.578 \log X + 1.387$
硫酸pH2	0.991	$\log Y = -1.079 \log X + 0.075$
硫酸pH3	0.980	$\log Y = -0.914 \log X + 0.773$
硫酸pH4	0.995	$\log Y = -0.772 \log X + 1.265$
硫酸pH5	0.989	$\log Y = -0.710 \log X + 1.532$
硝酸pH2	0.995	$\log Y = -1.014 \log X + 0.233$
硝酸pH3	0.993	$\log Y = -0.805 \log X + 0.948$
硝酸pH4	0.990	$\log Y = -0.908 \log X + 1.638$
硝酸pH5	0.841	$\log Y = -0.538 \log X + 1.394$

ただし、Yは重量変化量、Xは暴露液量を示す。  
logは常用対数を用いた。

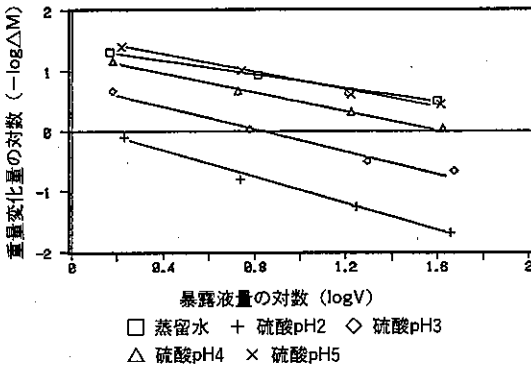


図2-1 暴露液(硫酸)量に対する大理石の重量変化

だけである。このことから、モルタルの重量変化は、酸濃度の高い場合に、主成分であるCa成分等の溶出する量がモルタル中に取り込まれる水分量より多いことから、重量の減少として捉えることが可能であった。しかし、酸濃度の低い場合には、モルタルの取り込む水分量がCa成分等の溶出量と同じか、それ以上であると推察されるため、モルタルにおける重量の測定では、乾燥を充分に行った。

暴露後の試験片の表面(写真2-1~9)における変化では、大理石の変化は認められなかったが、モルタルでは、酸濃度の高い暴露液で暴露した試験片ほど、酸化鉄成分と考えられる茶褐色に変色が認められた。これは、モルタル中に微量に含まれている成分の析出と考えられる。

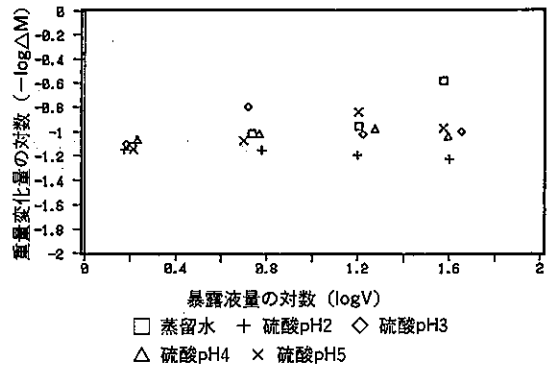


図2-3 暴露液(硫酸)量に対するモルタル2の重量変化

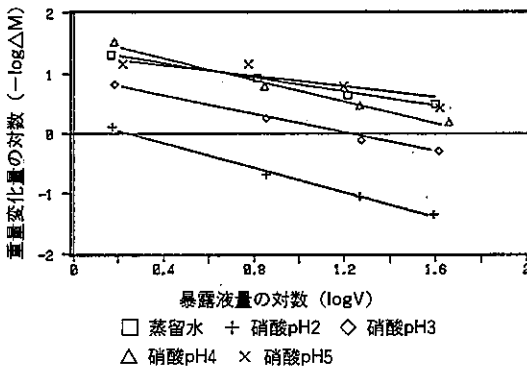


図2-2 暴露液(硝酸)量に対する大理石の重量変化

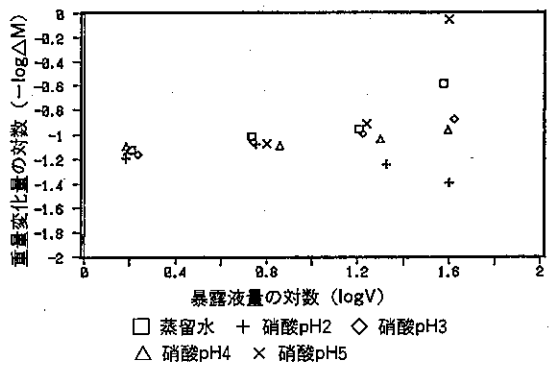


図2-4 暴露液(硝酸)量に対するモルタル2の重量変化

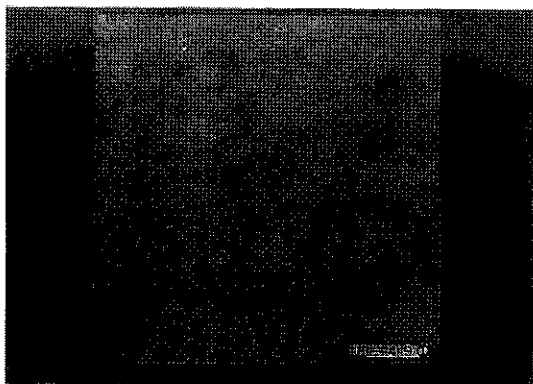


写真 2-1 49日暴露後（純水）の大理石

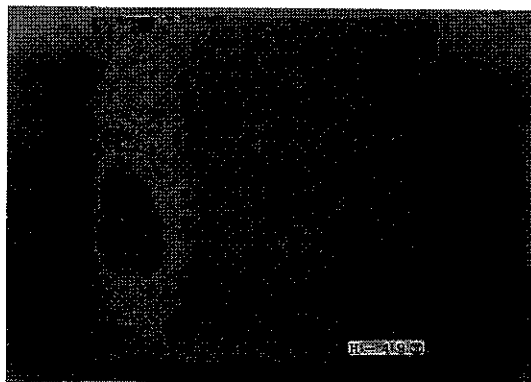


写真 2-4 49日暴露後（純水）のモルタル

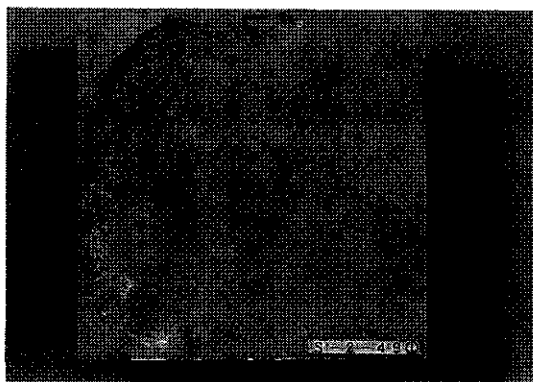


写真 2-2 49日暴露後（硫酸, pH2）の大理石

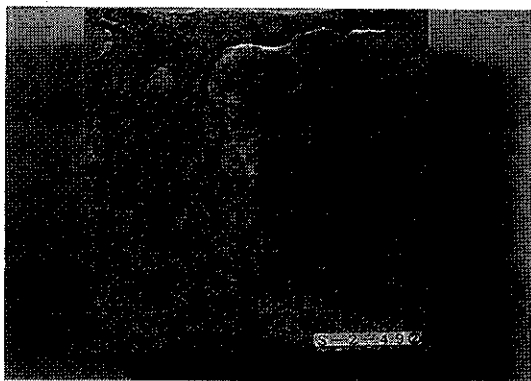


写真 2-5 49日暴露後（硫酸, pH2）のモルタル

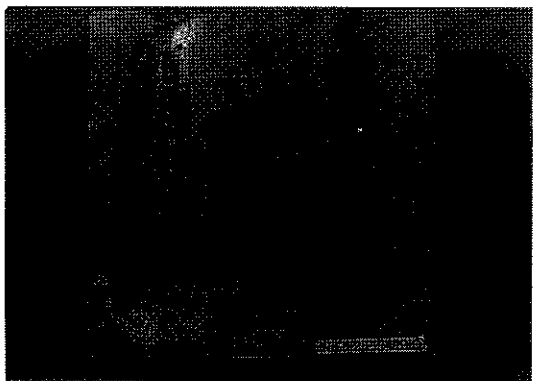


写真 2-3 49日暴露後（硝酸, pH2）の大理石

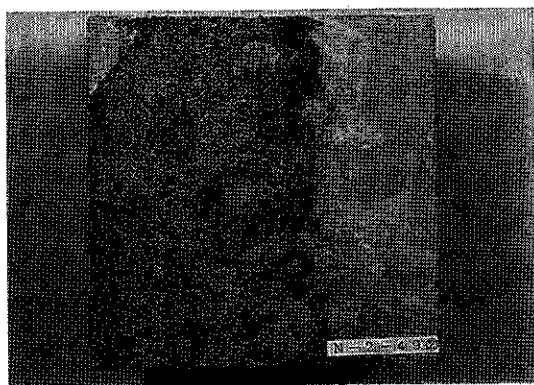


写真 2-6 49日暴露後（硝酸，pH2）のモルタル

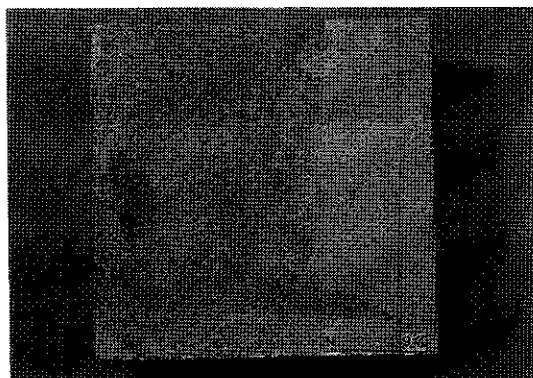


写真 2-9 49日暴露後（硝酸，pH2）の  
白色セメントモルタル

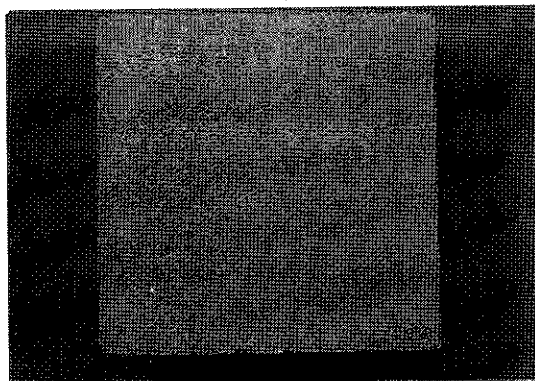


写真 2-7 49日暴露後（純水）の  
白色セメントモルタル

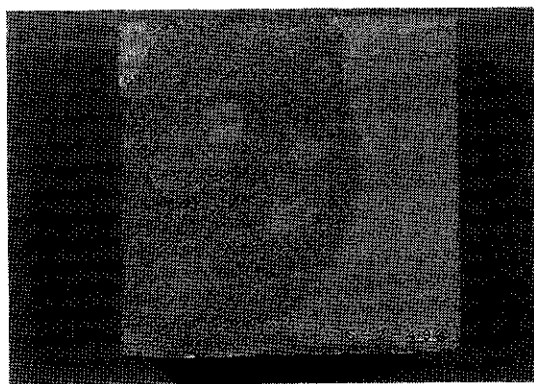


写真 2-8 49日暴露後（硫酸，pH2）の  
白色セメントモルタル

(2) 溶出成分

各試験片において、特に、モルタルの主原料であるポルトランドセメントの成分に含まれている元素について溶出液の成分を測定した。図3-1~8には、暴露液量に対する主溶出成分であるCa成分の溶出量の変化を示した。各試験片において蒸留水による暴露でもCa成分の溶出が認められるのは、それぞれの水相での拡散や大気中に存在するCO<sub>2</sub>やCaCO<sub>3</sub>溶解反応により生成したCO<sub>2</sub>の蒸留水への溶解により生成した炭酸の影響によると考えられる。

Ca成分の溶出量は、すべての試験片において暴露液量と比例関係にあることが認められる。その関係を表3に示した。この相関性の高い関係から、酸性雨による影響を評価することに、Ca成分の溶出量を利用した方法が可能であることが明かとなった。また、pH2の硫酸の場合の化学量論的な一次回帰係数は、-0.401であることから、大理石では、ほぼ暴露液によって全量が溶解している。試験片によるCa成分の溶出量による影響では、大理石からの溶出量を1とすると、モルタルや白色セメントモルタルからの溶出量は、硫酸暴露液においては1/4、硝酸暴露液においては1/2程度となっている。言い換えると、モルタルや白色セメントモルタルに対して、Ca成分の溶出量は、大理石の方が2~4倍程度であることが明かとなった。しかし、酸濃度が希薄になるにしたがって、暴露液の酸濃度の誤差が大きくなることから、酸濃度をpHだけで評価することは難しいことがわかった。更に、他の溶出成分は、溶出した全+イオンの

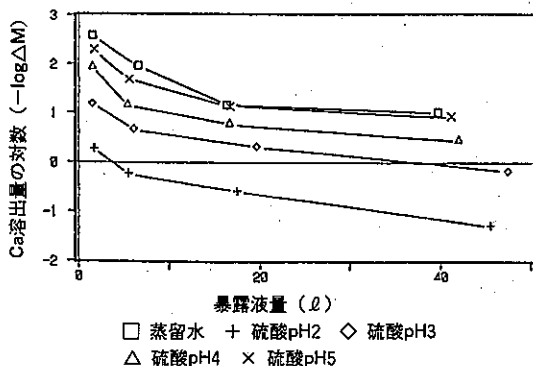


図3-1 暴露液(硫酸)量に対する大理石のCa溶出量の変化

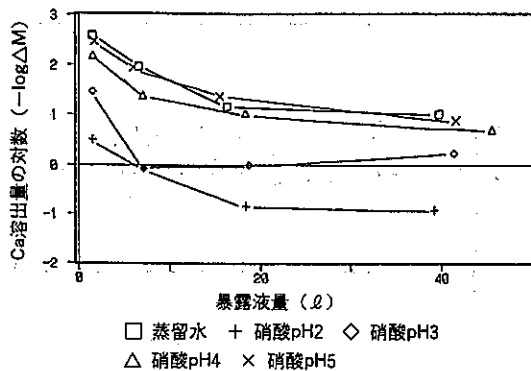


図3-2 暴露液(硝酸)量に対する大理石のCa溶出量の変化

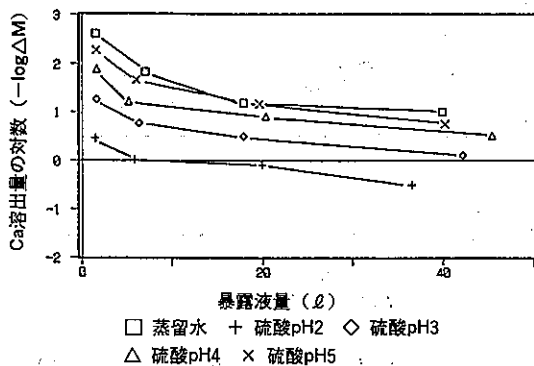


図3-3 暴露液(硫酸)量に対するモルタル1のCa溶出量の変化

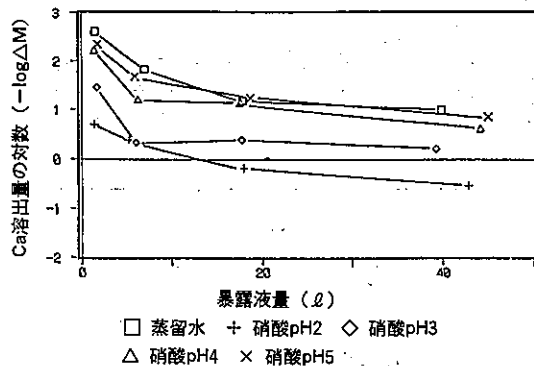


図3-4 暴露液(硝酸)量に対するモルタル1のCa溶出量の変化

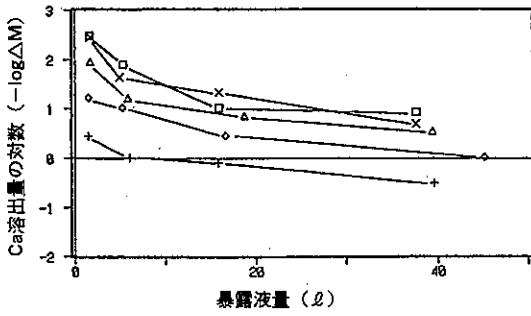


図3-5 暴露液(硫酸)量に対するモルタル2のCa溶出量の変化

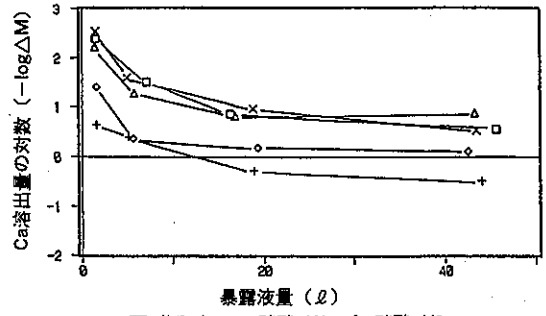


図3-8 暴露液(硝酸)量に対する白色セメントのCa溶出量の変化

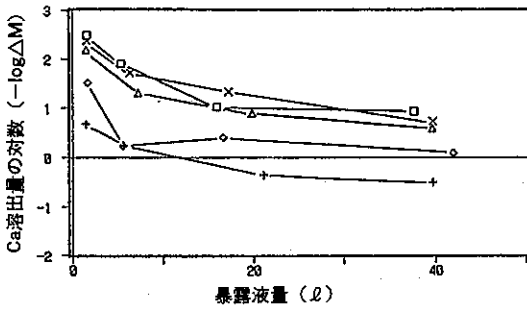


図3-6 暴露液(硝酸)量に対するモルタル2のCa溶出量の変化

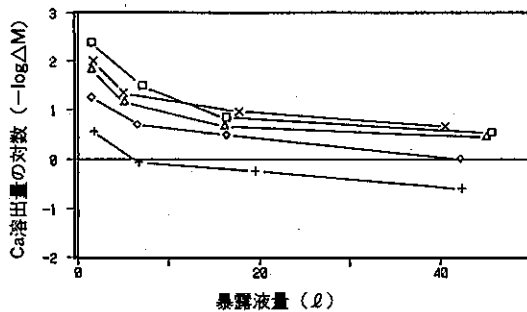


図3-7 暴露液(硫酸)量に対する白色セメントのCa溶出量の変化

表3-1 各試験片のCa成分溶出量と暴露液量との相関係数と回帰式

暴露液	大理石		モルタル1	
	相関係数	回帰式	相関係数	回帰式
蒸留水	0.902	$Y = -0.00263X$	0.951	$Y = -0.00266X$
硫酸pH2	0.957	$Y = -0.393X$	0.923	$Y = -0.0849X$
硫酸pH3	0.987	$Y = -0.0310X$	0.992	$Y = -0.0190X$
硫酸pH4	0.988	$Y = -0.00820X$	0.987	$Y = -0.00686X$
硫酸pH5	0.945	$Y = -0.00306X$	0.987	$Y = -0.00416X$
硝酸pH2	0.871	$Y = -0.249X$	0.999	$Y = -0.0831X$
硝酸pH3	0.286	$Y = -0.0244X$	0.560	$Y = -0.0178X$
硝酸pH4	0.991	$Y = -0.00443X$	0.969	$Y = -0.00517X$
硝酸pH5	0.994	$Y = -0.00298X$	0.999	$Y = -0.00303X$

ただし、YはCa成分溶出量、Xは暴露液量を示す。

表3-2 各試験片のCa成分溶出量と暴露液量との相関係数と回帰式

暴露液	モルタル2		白色セメントモルタル	
	相関係数	回帰式	相関係数	回帰式
蒸留水	0.864	$Y = -0.00352X$	0.977	$Y = -0.00649X$
硫酸pH2	0.986	$Y = -0.0601X$	0.974	$Y = -0.0953X$
硫酸pH3	0.998	$Y = -0.0214X$	0.991	$Y = -0.0232X$
硫酸pH4	0.994	$Y = -0.00725X$	0.930	$Y = -0.00819X$
硫酸pH5	0.949	$Y = -0.00501X$	0.985	$Y = -0.00542X$
硝酸pH2	0.961	$Y = -0.0867X$	0.959	$Y = -0.0745X$
硝酸pH3	0.568	$Y = -0.0215X$	0.658	$Y = -0.0223X$
硝酸pH4	0.999	$Y = -0.00659X$	0.541	$Y = -0.00391X$
硝酸pH5	0.950	$Y = -0.00438X$	0.991	$Y = -0.00673X$

ただし、YはCa成分溶出量、Xは暴露液量を示す。

数%にすぎないため、本実験の溶出した結果（溶出量がわずかであり、その傾向が判断できない。）から試験片ごとの評価をすることは難しかった。

#### 4 まとめ

フィールドにおける大理石やモルタル等の暴露実験にさきがけて、室内暴露実験を行い、その結果から、次のようなことがわかった。

大理石は、硫酸、硝酸に関係なく、化学量論的に溶解するため、酸による影響を重量減少、及びCa成分の溶出量の両方から観測することが可能であること。そのため、この実験に使用した大理石は酸性降下物等に対する指標物質となり得る。

モルタルや白色セメントモルタルに関しては、酸濃度がpH 2以上では、Ca成分溶出量により影響が観測されたが、そのほかの条件等の短期的な実験結果では、その

影響を観測することが難しかったので、長期的な室内実験やフィールドでの暴露実験<sup>2)</sup>、調査が必要である。

最後に、この室内暴露実験操作の一部は委託により行った。ここに、実験に協力して頂いた関係各位に深く感謝致します。

#### 参考文献

- 1) 石 弘之：酸性雨，岩波新書，p 103～126, p 150, p.151, p.160, p.199～204 (1992).
- 2) Robert Baboian : Materials Degradation Caused by Acid Rain - ACS Symposium Series 318, The American Chemical Society, p. 226～309 (1986).
- 3) H.L.Kong, J.K.Orbison : Concrete Detrioration Due to Acid Precipitation, American Concrete Institute Materials Journal, 84, p. 110～116 (1987).