

青銅（ブロンズ）に対する人工酸性雨曝露実験 —酸性影響調査（VI）—

鎌滝 裕輝 古明地 哲人 西井戸 敏夫*
（*前参事研究員）

要 旨

都内では、酸性化した大気汚染物質や大気降下物による文化財への影響が懸念されている。当所では、行政機関と協力して、酸性雨の影響調査を進めてきた。今回、当所の調査・研究結果から損傷の激しい材料の一つと判明した、単一成分と異なり化学量論的に解析の困難な合金である青銅（ブロンズ）について、定量的考察を行うために、東京都環境科学研究所方式の実験装置により、人工酸性雨を滴下する曝露実験を行った。

その結果、次の二つのことが明らかになった。

第1は、人工酸性雨曝露実験によるブロンズの表面腐食生成物は、酸の種類に関係なく、Snの酸化化合物が主成分であり、その厚さは、pH 2で10~20 μ m、pH 4で5 μ m程度であった。

第2は、フィールド調査結果に適用できるように、ブロンズ試験片主成分の浸出成分、重量と人工酸性雨量の関係を求めた。

Study of Exposure for Bronze by Artificial Acid Rain

—Research of Effect by Acid Rain (VI) —

Hiroki Kamataki, Tetsuhito Komeiji and Toshio Nishiido *

* Ex.Executive Researcher

Summary

In Tokyo, the preservation of cultural assets has become a problem due to acidified air pollutants and depositions. The effects of acid rain and acidified air pollutants have been researched in this institute jointly with the Air Protection Division.

Bronze as an alloy which is one of the severely damaged materials, is not easily analyzed by stoichiometry as a single component though it could be quantitatively considered. Using the equipment developed by this institute, bronze materials were exposed to artificial acid rain.

The following two points were found from this results.

First, corrosion products on material surface by exposure experiment of bronze by artificial acid rain, were almost tin oxide compounds. The compounds were 10~20 μ m thick for acid concentration when pH was 2 and 5 μ m thick when pH was 4. The compound thickness was independent of the kind of acids.

Second, relationship between bronze of main components' (copper, zinc, lead) eluent weight and artificial acid rain volume were indicated to be useful to be applied field research results.

1 はじめに

海外において石像、金属製品等の損傷や腐食が、大気汚染、特に、酸性化した雨の影響であることが多く報告されている¹⁾²⁾³⁾。東京都においても酸性化した大気汚染物質や大気降下物による文化財への影響が懸念されている⁴⁾。当所では、環境管理部と協力して、酸性雨の影響調査を進めてきた。今回、当所の野外調査⁵⁾結果から損傷の激しい材料の一つであることが判明した、化学量論的に解析の困難な合金である青銅（ブロンズ）について定量的考察を行うために、東京都環境科学研究所方式の実験装置⁶⁾により人工酸性雨を滴下する曝露実験を行ったのでその結果を報告する。

2 実験方法

(1) 曝露実験用試験片

鋳物用青銅合金地金JIS BCIn7の規格に合わせ調整した。試験片の大きさは、50×50×5 mmで、表面は鋳込み肌のまま使用（実際の銅像の表面と同様に調整）した。青銅試験片の成分は、銅（Cu）87.38%、鉛（Pb）1.06%、錫（Sn）6.50%、亜鉛（Zn）4.52%とJIS規格値範囲内であった。

(2) 曝露実験装置⁶⁾

図1に、東京都環境科学研究所方式の曝露実験装置を示す。この装置は、試験片に人工酸性雨溶液を滴下させるようになっている。人工酸性雨は、タイゴンチューブを介して定量ポンプで直接供給した。試験片滴下部は、細口1ℓポリ容器を中央部で輪切りにしたものを逆さにしてセットし、その中心部に試験片を45度の傾きの治具（ポリエチレン製）で固定し、さらに、試験片上部から人工酸性雨を滴下できるようにタイゴンチューブをガラス管で固定した。ポリ容器の上部は、蒸発防止のため蓋をした。

定量滴下用のポンプは、ペリスタポンプを使用し、流量を約1（ml/分）として行った。

溶出液は、ポリ容器の下部にろ過器を設置し、ろ紙（No.6）で不溶物質を除去し、浸出液をポリ容器に採取した。

(3) 曝露実験

曝露実験の条件を表1に示す。

ア 使用した人工酸性雨：硝酸、硫酸、イオン交換水の3種。

イ 溶液の濃度：pH 2、3、4、5（硝酸、硫酸）の4条件。

ウ 曝露期間：1、7、21、35日間の4期間。

エ 滴下速度：1ml/分

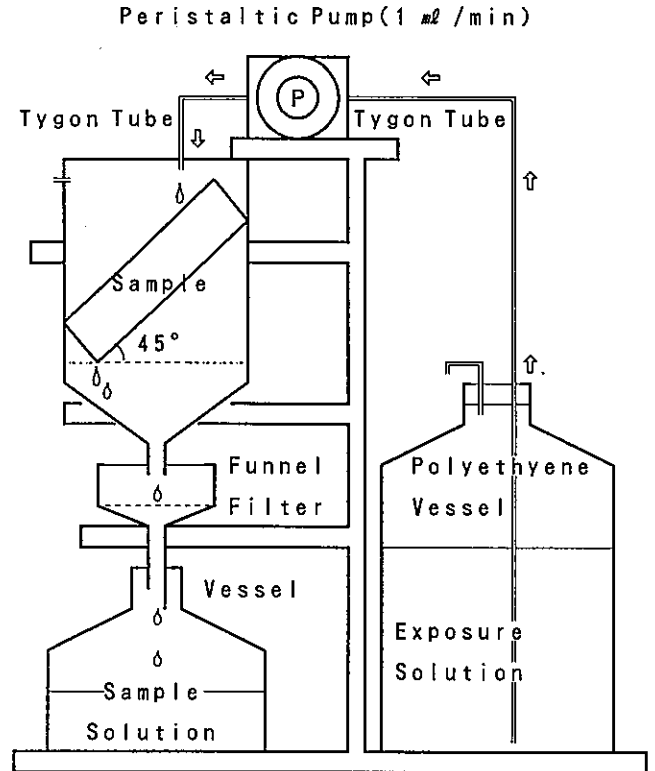


図1 人工酸性雨曝露実験装置

表1 曝露実験条件と浸出液量の一覧

単位 ℓ

曝露期間 実験条件	1 日 浸出液量	7 日 浸出液量	21 日 浸出液量	35 日 浸出液量
イオン交換水	1.4	9.8	28.6	49.5 面分析
硫 酸	pH 2	1.4	9.5	28.9 48.4 面分析
	pH 3	1.4	9.6	28.7 47.9
	pH 4	1.4	9.6	28.8 47.3 面分析
硝 酸	pH 2	1.4	9.5	28.8 47.9 面分析
	pH 3	1.4	9.4	28.3 48.1
	pH 4	1.4	9.5	28.4 48.2 面分析
	pH 5	1.4	9.6	28.9 48.2

試験片は、使用前にイオン交換水で洗浄し、エタノールに浸し、風乾後に実験に使用した。

試験片は、曝露実験前後で秤量し、写真撮影（全体、部分拡大）した。

(4) 曝露後の試験片の分析

ア 表面腐食生成物を分析するために、表面及び表面深さ方向に対する3水準について、ESCA分析⁷⁾により半定量元素分析を行った。

イ 腐食生成物の浸食度を分析するために、試験片の断面に対して、EPMA分析⁸⁾⁹⁾により定性元素分析を行った。

(5) 曝露後の浸出液の分析

各実験条件で得られた浸出液について、青銅主成分であるCu, Pb, Sn, Zn元素を原子吸光法にて測定を行った。

3 結果と考察

(1) 表面分析結果

試験片の表面分析結果を図2~6(ESCA分析)に示す。図2は、曝露前の青銅の表面分析の結果である。深さ方向の距離は、0、30、60、90nmの表面及び3水準で測定を行い、分析した元素はCu, Pb, Sn, Zn, C, Oである。表面でC, O元素が多いのは、ほとんどが表面に吸着したガスや有機物等の汚れのためである。金属主成分は、深いほど一定となるが、表面でPbの割合が高いのは、合金の中のPbが、他の金属と熔融しにくいために単体として点在することがあるので、その影響を受けたものと考えられる。

図3、4は、硝酸(pH 2,4)を曝露(35日)後の結果であり、図5、6は、硫酸(pH 2,4)を曝露(35日)後の結果である。同じPHの図3と5、図4と6では、その傾向がほとんど一致していることから、表面の腐食生成物の形成は、酸の種類には依存せず、濃度のみ依存することが分かる。また、腐食生成物のほとんどは、Sn化合物である。その表面腐食生成物の様子について、写真1(曝露前の試験片表面)と写真2(曝露後の試験片表面)に示す。曝露後は、人工酸性雨の接触部が白色に変質していることが観察できる。

曝露期間35日の試験片の腐食生成物断面をEPMA分析した結果の例を、写真3~8、(硝酸pH2,35日曝露後)に示す。

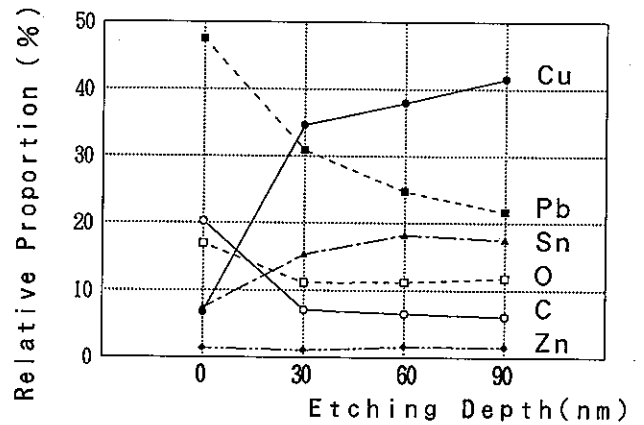


図2 曝露前ブロンズ表面元素分析結果

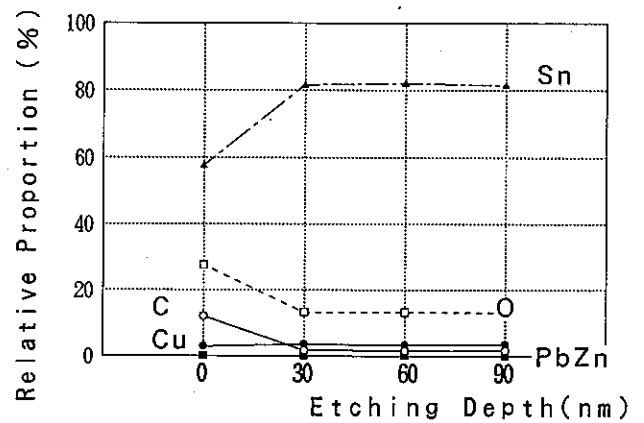


図3 硝酸 pH2 曝露後表面元素分析結果 (曝露期間35日)

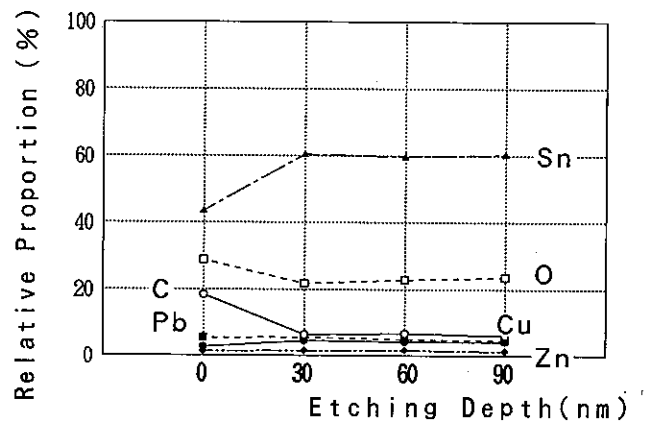


図4 硝酸 pH4 曝露後表面元素分析結果 (曝露期間35日)

写真3は、SEM像¹⁰⁾(×600倍)で腐食生成物と試験片の地金部の拡大像である。腐食生成物の厚さは、pH2で10~20μm、pH4で4μm程度である。

写真4~8は、各元素成分の面分析結果で、白色部の濃いところが、分布量の多い部分である。腐食生成物は、ESCA分析の結果と同様に、SnとO元素が多いこと

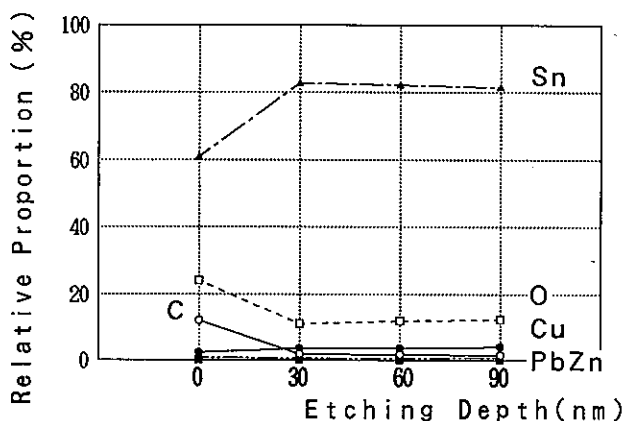


図5 硝酸 pH2 曝露後表面元素分析結果 (曝露期間35日)

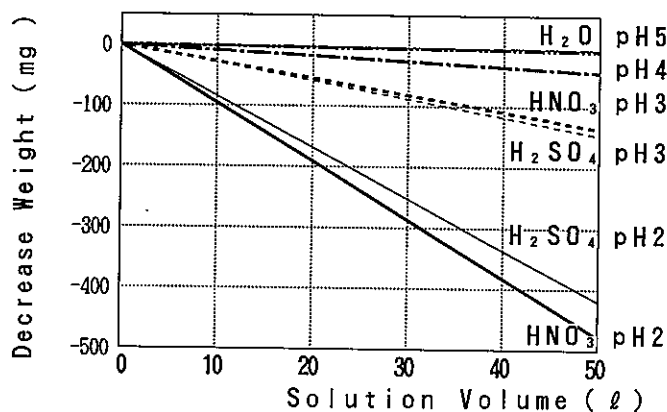


図7 曝露後の試験片重量変化 (1次回帰解析)

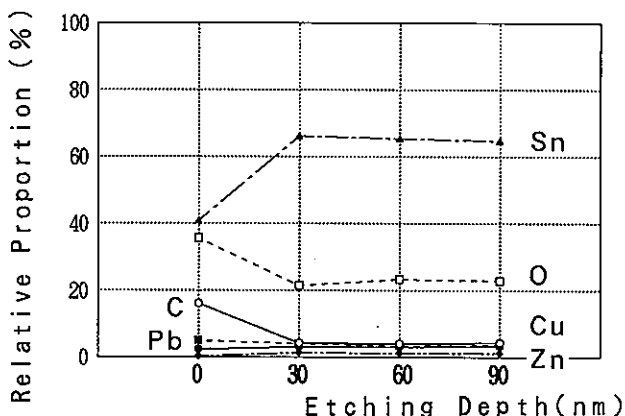


図6 硫酸 pH4 曝露後表面元素分析結果 (曝露期間35日)

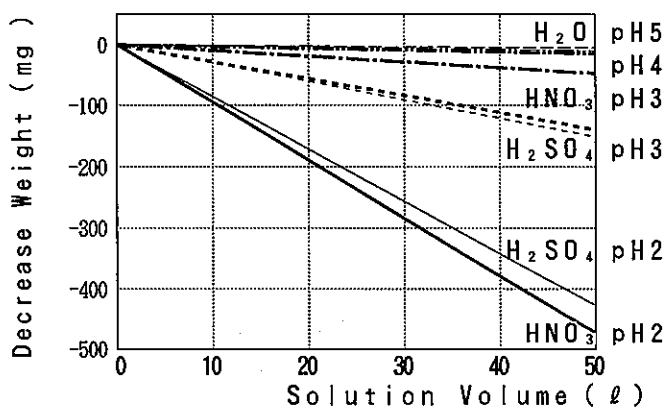


図8 曝露後の成分溶出重量変化 (1次回帰解析)

表2 曝露実験における試験片重量変化一覧

単位 mg

実験条件		曝露期間				
		1日減量	7日減量	21日減量	35日減量	
イオン交換水		+ 4.5	- 1.1	- 2.9	- 5.1	
硫	pH2	- 16.1	-101.4	-240.7	-411.2	
	pH3	- 7.2	- 37.9	-105.1	-130.5	
	pH4	- 1.8	- 14.5	- 27.7	- 42.0	
酸	pH5	- 0.3	- 2.2	- 6.2	- 6.3	
	pH2	- 22.3	-107.0	-279.2	-467.5	
硝	pH3	- 7.6	- 37.7	- 85.0	-127.8	
	pH4	- 2.5	- 8.8	- 24.1	- 42.7	
	酸	pH5	- 0.9	- 2.4	- 4.4	- 8.0

が観測できる。

(2) 試験片重量変化及び溶出成分分析結果

表2に曝露後の試験片の重量変化を示す。図7に重量変化と人工酸性雨量の関係について、1次回帰解析後のグラフを示し、表3左に回帰式を示す。

表2、図7から、pH5における重量減少量は、イオン交換水とほとんど同様なことが分かる。また、濃度がpH4, 3, 2と変化するとき、重量の変化は、2.9~3.5倍となる。

表4に曝露後のブロンズの浸出成分重量の試験片減少量に対する割合を示す。浸出成分重量は、表2の減少重量に比べて、かなり相違があり、おおむね増大している。その原因として、第1に、試験片が大気中にあるため、曝露後の表面の金属成分の酸化による重量の増加量が曝露後の減少量に影響すること。第2に、減少量の小さいものは、重量計測の際に、測定誤差が大きいことが考え

表3 曝露実験の試験片重量変化1次回帰解析結果

実験条件		1次回帰式 (重量変化)	1次回帰式 (溶出成分により補正)
イオン交換水		$Y = -0.10X$ ($r = 0.757$)	$Y = -0.11X$ ($r = 0.999$)
硫	pH 2	$Y = -8.40X$ ($r = 0.998$)	$Y = -8.54X$ ($r = 0.997$)
	pH 3	$Y = -2.93X$ ($r = 0.968$)	$Y = -3.02X$ ($r = 0.973$)
酸	pH 4	$Y = -0.90X$ ($r = 0.978$)	$Y = -0.97X$ ($r = 0.980$)
	pH 5	$Y = -0.15X$ ($r = 0.906$)	$Y = -0.20X$ ($r = 0.964$)
硝	pH 2	$Y = -9.57X$ ($r = 0.999$)	$Y = -9.48X$ ($r = 0.998$)
	pH 3	$Y = -2.72X$ ($r = 0.989$)	$Y = -2.80X$ ($r = 0.988$)
酸	pH 4	$Y = -0.86X$ ($r = 0.998$)	$Y = -0.94X$ ($r = 0.999$)
	pH 5	$Y = -0.16X$ ($r = 0.978$)	$Y = -0.29X$ ($r = 0.929$)

Y: 減少量 (mg)、X: 人工酸性雨量 (ℓ)、r: 相関係数

られる。それを解消するために表4の割合から、表2の減少量を補正した結果を表5に示す。表5の変化量と人工酸性雨量との関係について、1次回帰解析後のグラフを図8に示し、表3右に示す。

以上から、金属(ブロンズ)に及ぼす酸性雨の影響調査は、長期間を要することから、短期曝露試験法の開発が求められているが、今後、このデータをフィールド調査結果と対比し、その開発を図っていく予定である。

4 まとめ

(1)ブロンズの人工酸性雨曝露実験による表面腐食生成物は、Snの酸化化合物が主成分であり、その厚さは、pH 2で10~20μm、pH 4で5μm程度であることが分かった。

(2)フィールド調査結果に適用できるように、ブロンズ試験片主成分の浸出重量と人工酸性雨の関係を求めた。

参考文献

- 1) TH. N. Skoulikidis: Effects of Primary and Secondary Air Pollutants and Acid Deposition on (Ancient and Modern) Buildings and Monu-

表4 曝露実験後の浸出液成分の減少重量に対する割合

曝露期間 実験条件	1日 割合 (%)	7日 割合 (%)	21日 割合 (%)	35日 割合 (%)	
イオン交換水					
Cu	- 4.4	75.5	100.6	92.2	
Pb	- 1.3	8.0	3.4	5.9	
Sn	> 0.2	< 4.5	< 3.4	< 3.9	
Zn	- 1.7	5.4	6.9	7.8	
計	> 7.6	< 93.4	< 114.3	< 109.8	
硫	pH2Cu	99.4	96.6	93.5	97.5
	Pb	2.0	1.1	1.0	1.6
	Sn	0.3	0.1	< 0.0	< 0.0
	Zn	4.0	3.2	3.4	3.9
	計	105.7	101.0	97.9	< 103.0
酸	pH3Cu	81.9	92.3	92.3	98.9
	Pb	13.6	5.8	3.9	1.1
	Sn	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
	Zn	6.1	4.7	4.9	3.7
	計	< 101.7	< 102.9	< 101.2	< 103.8
酸	pH4Cu	111.1	89.7	102.5	101.7
	Pb	6.7	8.3	2.8	1.2
	Sn	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
	Zn	7.8	5.0	5.1	3.6
	計	< 125.7	< 103.1	< 110.5	< 106.6
硝	pH5Cu	143.3	95.5	100.5	115.9
	Pb	190.0	4.4	5.0	12.9
	Sn	< 2.3	< 2.3	< 1.6	< 3.2
	Zn	19.0	5.9	5.0	9.8
	計	< 354.6	< 108.1	< 112.1	< 141.8
硝	pH2Cu	94.2	94.4	92.8	93.0
	Pb	4.1	4.3	1.6	2.9
	Sn	0.2	0.1	< 0.0	< 0.0
	Zn	5.4	3.8	4.4	4.0
	計	103.9	102.6	98.8	< 99.0
酸	pH3Cu	77.6	89.4	95.5	94.7
	Pb	15.8	10.6	2.7	3.3
	Sn	< 1.2	< 0.1	< 0.1	< 0.2
	Zn	6.8	4.2	4.8	4.5
	計	< 101.4	< 104.3	< 103.1	< 102.7
酸	pH4Cu	76.0	105.7	98.8	93.0
	Pb	14.0	2.5	7.9	6.8
	Sn	< 0.3	< 0.6	< 0.4	< 0.5
	Zn	4.4	5.1	5.4	8.0
	計	< 94.7	< 113.9	< 112.5	< 103.3
酸	pH5Cu	43.3	91.7	87.5	152.5
	Pb	7.0	10.0	11.1	31.3
	Sn	< 0.8	< 2.1	< 2.3	< 2.5
	Zn	4.0	4.6	4.5	22.5
	計	< 55.1	< 108.4	< 105.4	< 208.8

イオン交換水1日は、重量が増加したため、増加量に対する割合(-)を示した。

表 5 曝露実験における溶出成分により補正した試験片重量変化
単位 mg

曝露期間 実験条件		1 日 減 量	7 日 減 量	21日 減 量	35日 減 量
イオン交換水		- 0.3	- 1.0	- 3.3	- 5.6
硫	pH 2	- 17.0	-102.4	-235.6	-423.5
	pH 3	- 7.3	- 39.0	-106.4	-135.5
酸	pH 4	- 2.3	- 14.9	- 30.6	- 44.8
	pH 5	- 1.1	- 2.4	- 7.0	- 8.9
硝	pH 2	- 23.2	-109.8	-275.8	-462.8
	pH 3	- 7.7	- 39.3	- 87.6	-131.3
酸	pH 4	- 2.4	- 10.0	- 27.1	- 46.2
	pH 5	- 0.5	- 2.6	- 4.6	- 16.7

ments , In Symposium Acid Deposition A Challenge For Europe, ed. H.Ott and H.Stangl, p193~226(1983).

- 2) Swedish Ministry of Agriculture, Environment '82 Committee : Acidification Today and Tomorrow 1982).
- 3) J.J.Feddema, et al. : Marble Weathering and Air Pollution in Philadelphia, Atmos., Environ.,21, p143~157(1987).
- 4) 古明地哲人 ら : 大気汚染の文化財への影響, Zai-ryou-to-Kankyo,41, p118~126(1992).
- 5) 古明地哲人 ら : 石像等への酸性雨影響調査 (I) ——野外観察と反応生成物のX線回折——, 東京都環境科学研究所年報, 1992, p318~325(1992).
- 6) 鎌滝裕輝 ら : 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——, 東京都環境科学研究所年報, 1992, p326~333(1992).
- 7) 塩川二郎 ら 監修 : 機器分析のてびき③, 化学同人, p83~93(1980).

ESCA=Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
(電子スペクトル化学分析)

(XPS = X-ray Photoelectron Spectroscopy)
(X線光電子分光法)

- 8) 舟阪渡 : 機器分析化学, 廣川書店, p364~380 (1971).
- EPMA = Electron Probe Micro Analysis
(電子線プローブマイクロ分析)
- 9) L.S.Birks : Electron Probe Microanalysis, Interscience(1963).
- 10) 塩川二郎 ら 監修 : 機器分析のてびき③, 化学同人, p95~114(1980).

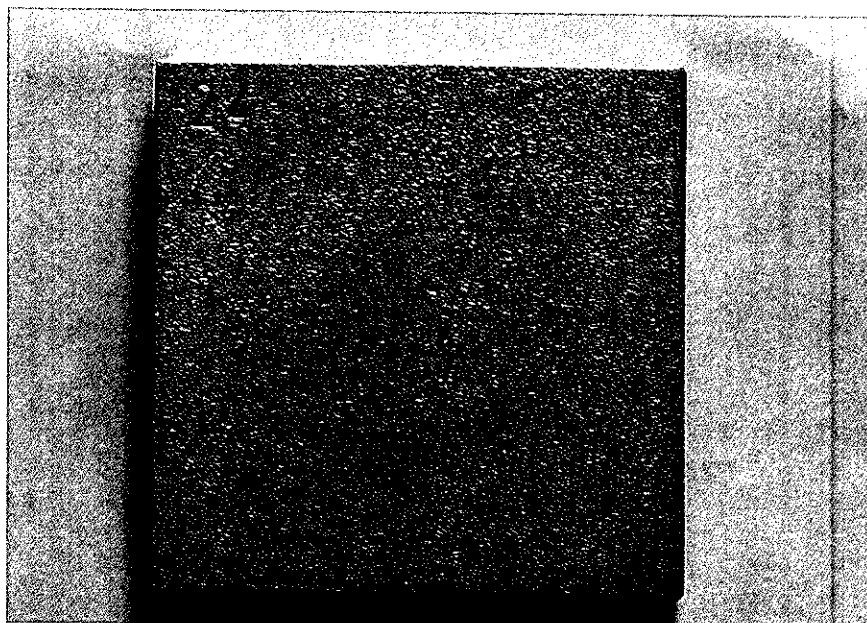


写真1 曝露前のブロンズ試験片

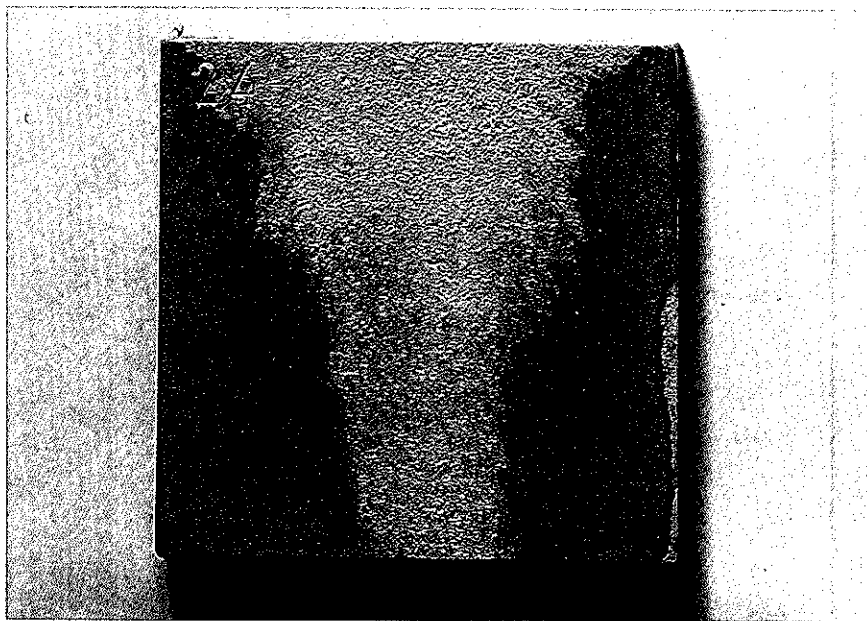


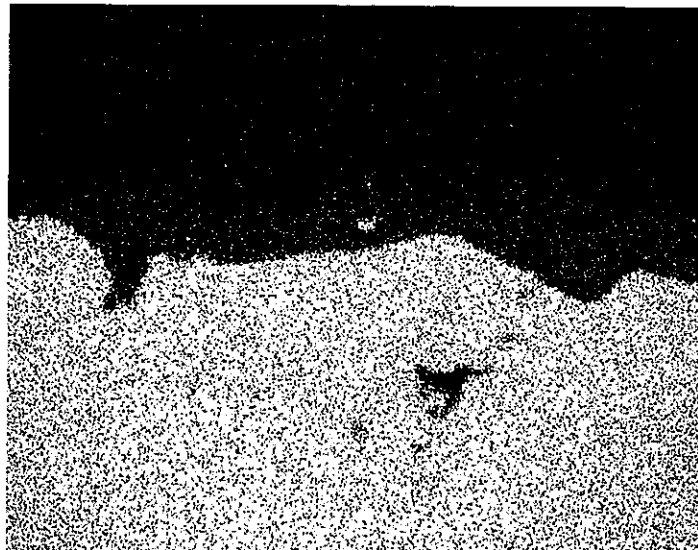
写真2 曝露後
(硫酸pH 4・21日間)の試験片



← 腐食層

← 地金

写真3 SEM像 (×600)
〔硝酸pH 2・35日間曝露後〕

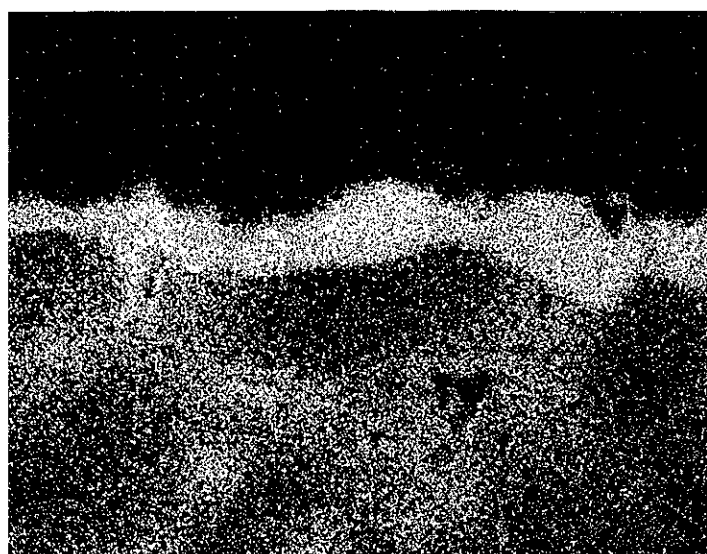


← 白色部に
含有最大

写真4 Cu元素面分析
〔硝酸pH 2・35日間曝露後〕



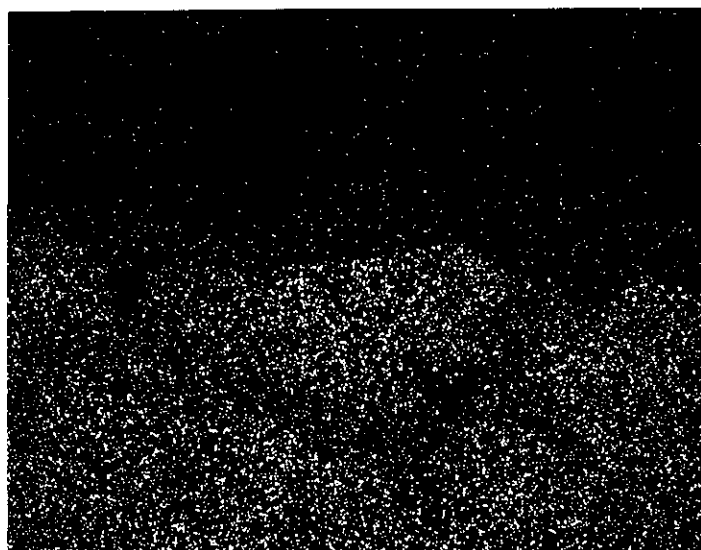
写真5 Pb元素面分析
〔硝酸pH 2・35日間曝露後〕



← 腐食層

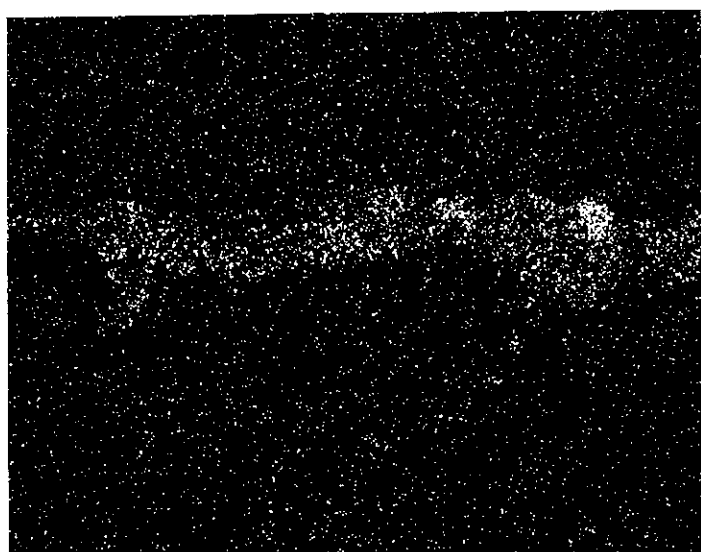
← 地金

写真6 Sn元素面分析
〔硝酸pH 2・35日間曝露後〕



← 境界

写真7 Zn元素面分析
〔硝酸pH 2・35日間曝露後〕



← 腐食層

← 地金

写真8 O元素面分析
〔硝酸pH 2・35日間曝露後〕