

研究報告 大理石板の大気曝露調査結果について (第1報)

—曝露による大理石の光沢度、重量変化—

鳥居成幸、永楽通宝*、奥田哲也、高橋康三、橋倉清和

*三重県環境安全部大気水質課

三重県内の2地点(上野市および四日市市)において、酸性雨調査の一環として大理石の曝露試験を行った。大理石の変化を観察する手法として、重量変化および光沢度の変化を用いた。重量変化と光沢度変化との相関関係は良好であり、曝露初期における光沢度の変化量は重量変化量よりも大きいことから、短期間での、酸性雨による大理石への影響を評価する手法として有効であると考えられた。

曝露は屋外および屋内で行ったが、屋内で曝露した試験板にも光沢度の減少がみられ、大理石は湿性沈着以外にも乾性沈着により浸食されることが考えられた。

また、四日市市と上野市で曝露した試験板の間には、浸食量の差が認められた。

1. はじめに

近年、地球環境問題としての酸性雨の影響が懸念されており、自治体、各種機関によるモニタリング調査が精力的に行われている。酸性雨には土壌の酸性化等による生態系への影響の他に、文化財や建造物に対する影響もあり、石造文化財への深刻な影響が生じつつある^{1)~3)}。

酸性雨による大理石への影響評価法としては、試験板を屋外曝露し重量の変化をモニターするという手法が多く用いられているが、この手法においては重量が明瞭に変化するまでに長期の曝露を必要とし、短期間での影響を評価する手法としては不向きであると考えられる⁴⁾。

そこで今回、比較的短期間での大理石への影響を評価する手法として、重量変化に加え、石材表面の光沢度変化による評価も併せて試みた。

2. 調査方法

2-1. 調査地点

大理石の曝露試験は図1に示すとおり、三重県内の2地点、四日市市および上野市において行った。

四日市市は三重県北部の海岸に位置し、曝露地点の1km東には石油化学コンビナートが立地している。また、交通量の多い幹線道路として、西側100mに国



図1 大理石曝露地点

道1号線、東側500mに国道23号線が存在する。

上野市は三重県中部の内陸に位置し、曝露地点の周辺に大規模な固定発生源は存在していないが、南側500mに国道25号線が位置している。

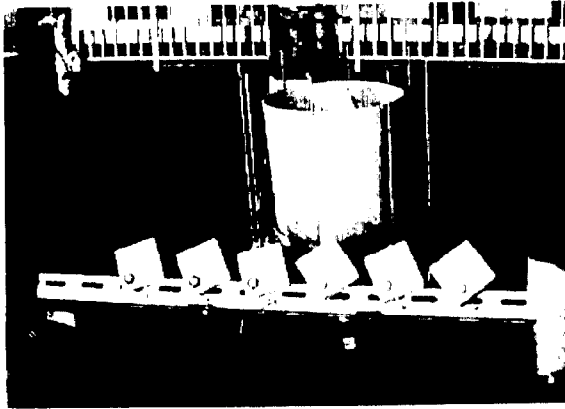


写真1 曝露装置（屋外）

2-2. 曝露方法

曝露においては大理石の材質による差も検討するため、イタリア産の白色大理石（ピアンコ・カララ：50mm×50mm×10mm、重量約65g）および、旧ユーゴ産の白色大理石（シベック：50mm×50mm×18mm、重量約130g）の2種類の材質の試験板を用いた。

屋外曝露の条件として試験板は南面させ、仰角45度に設定した架台に塩ビ製のボルトによって固定した。屋内曝露では百葉箱内に試験板を格納し、直接雨滴には触れないようにした。試験板は各地点、各条件ごとに3枚ずつ用意した。屋外曝露に用いた装置を写真1、屋内曝露に用いた百葉箱を写真2に示した。

また平行してろ過式による雨水の採取も行い、降水成分の比較を行った。分析項目および方法は表1に示した。

表1 分析項目および方法

項目	方法
pH	ガラス電極法
電気伝導度	導電率計法
陰イオン	イオンクロマトグラフ法
1価陽イオン	〃
2価陽イオン	フレイム原子吸光法

2-3. 測定方法

試験板は約3週間ごとに回収し、光沢度および重量の測定を行った。測定前には純水中で30分間超音

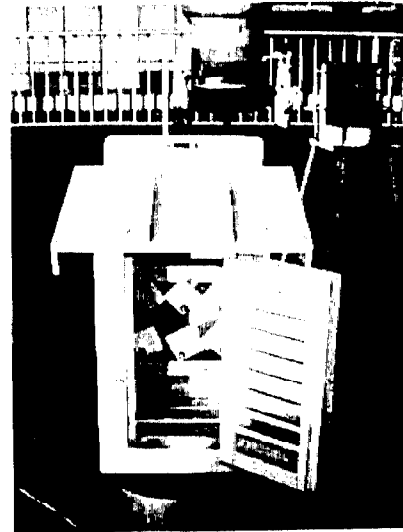


写真2 曝露装置（屋内）

波洗浄して汚れを取り除いた。その後40℃に保った乾燥機で2時間乾燥させた後にデシケータ中で一晩放置して恒量とし、重量を測定した。

光沢度は日本工業規格の鏡面光沢度測定方法（JIS Z 8741）に従い、測定には光沢度計（スガ試験機製HG-268）を用いた⁵⁾。

2-4. リーチング試験

雨水による試験板からの溶出成分を検討するため、四日市市において大理石板（ピアンコ・カララ）のリーチング試験を行った。

口径20cmのロート内に、南面させ仰角45度に固定した試験板を設置し、雨水に曝露させた。溶出液は孔径0.8μmのメンブランフィルターによってろ過された後にポリタンク内に貯留される。溶出液は1週間ごとに回収し、ろ過式によるデータと比較を行った。

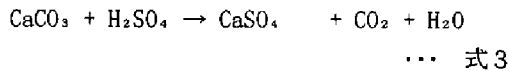
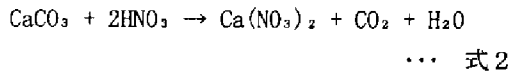
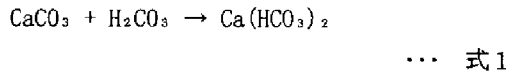
3. 結果と考察

3-1. リーチング試験による結果

リーチング試験によって得られた溶出液中の金属成分濃度から、降雨中の金属成分濃度を差し引くことによって、大理石から溶出する成分濃度を検討した。

溶出成分は図2に示すとおり、カルシウムがその95%をしめた。これは大理石の主成分である炭酸カルシウムが式1、式2および式3などの反応によって

雨水により溶解し、カルシウムが溶出していると考えられる。^{1) 6)}



また、大理石に浸食を及ぼす因子として、硝酸イオン、硫酸イオンといった個々の降水成分の濃度に加えて、降水量が及ぼす影響は大きいと考えられ、リーチング試験においてカルシウムの溶出量と降水量との間には高い相関関係が得られた。これを図3に示した^{2) 3) 7) 8)}。

また、後述するとおり降雨による湿性沈着の他にも、酸性エアロゾルの乾性沈着による寄与が、その濃度に応じて加わると考えられる。

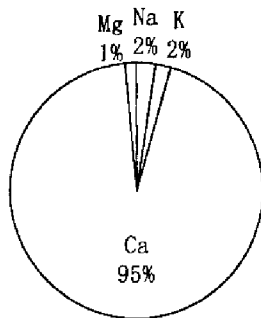


図2 リーチング試験による大理石からの溶出成分

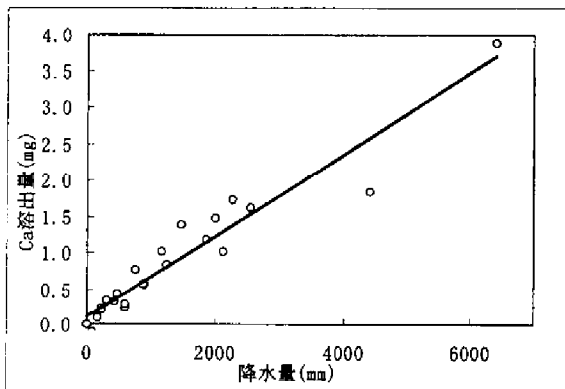


図3 カルシウム溶出量と降水量との関係

3-2. 曝露試験の結果

3-2-1. 光沢度の変化

大理石板の光沢度は曝露前の初期状態においても、各試験板によって多少異なっている。そこで光沢度の変化量を比較しやすくするため、各試験板の光沢度減少量（曝露前の光沢度 - 曝露後の光沢度）を求めることで、試験板ごとの変化量を正規化することにした。

曝露による大理石板の光沢度の変化を図4、図5および表2に示した。屋外で曝露した試験板の光沢度の変化は、百葉箱内で曝露したものと比較して3~4倍の速度で進行した。しかしながら、屋外で曝露した試験板と比較するとその変化は小さいものの、百葉箱内で曝露した試験板の光沢度も減少した。これは、大理石板に浸食をもたらす要因が、酸性雨のような湿性沈着のみによるものでなく、乾性沈着にも影響されることを示している。

また屋外での曝露による光沢度の経時変化として、曝露初期に大きな変化を示したが、その変化は次第に小さくなった。この傾向は特にピアンコ・カララで顕著であった。これは、大理石の光沢度が、大理石表面の粗さに依存しているため、ある程度表面の浸食が進行すると、光沢度の変化が小さくなるものと考えられる。

3-2-2. 重量の変化

重量変化の比較においても、光沢度変化と同様に、減少量によって比較を行った。

曝露による大理石板の重量変化は図6、図7および表3に示すとおり、光沢度の変化とほぼ同様の傾向を示した。ここで、屋外曝露における大理石の重量減少のメカニズムは3-1.で示したとおり、酸性の雨水によるカルシウムの溶出であると考えられる。これに対して屋内曝露の場合は、大理石と酸性エアロゾルが反応し、大理石表面に可溶性生成物が形成された後にこれが脱落するため、および今回は測定のために純水で洗浄していることから、この生成物が洗浄によって溶出することで重量の減少が生じているものと考えられる。

3-2-3. 光沢度変化と重量変化との相関

光沢度変化と重量変化の間には、いずれの条件においても表4に示すとおり、良好な相関関係が認め

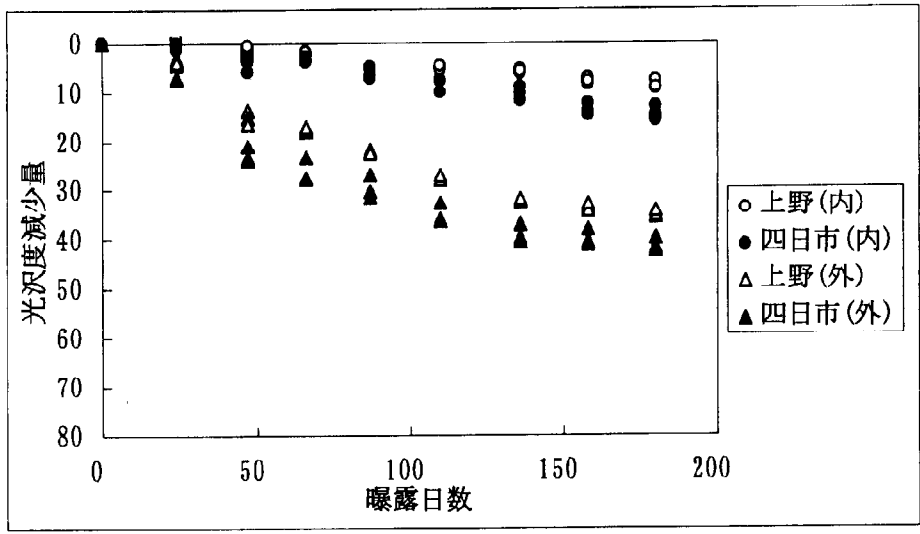


図4 曝露日数と光沢度変化量との関係(シベック)

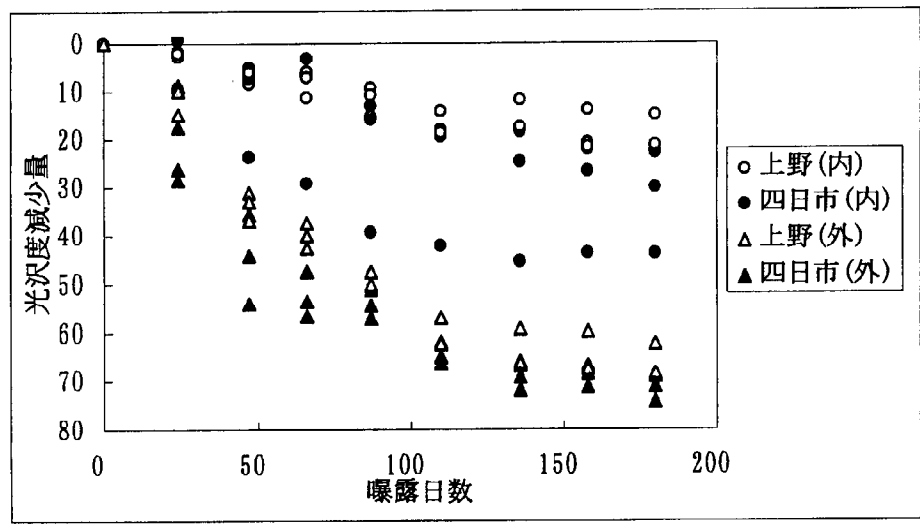


図5 曝露日数と光沢度変化量との関係(ビアンコカラ)

表2 180日間曝露後の光沢度変化率

材質	曝露条件	曝露地点	減少量	変化率(%)
シベック	屋内	上野	8.7	15.3
		四日市	14.5	23.6
	屋外	上野	35.2	59.0
		四日市	41.3	72.1
ビアンコカラ	屋内	上野	19.7	23.0
		四日市	32.3	38.4
	屋外	上野	66.5	82.8
		四日市	71.5	87.0

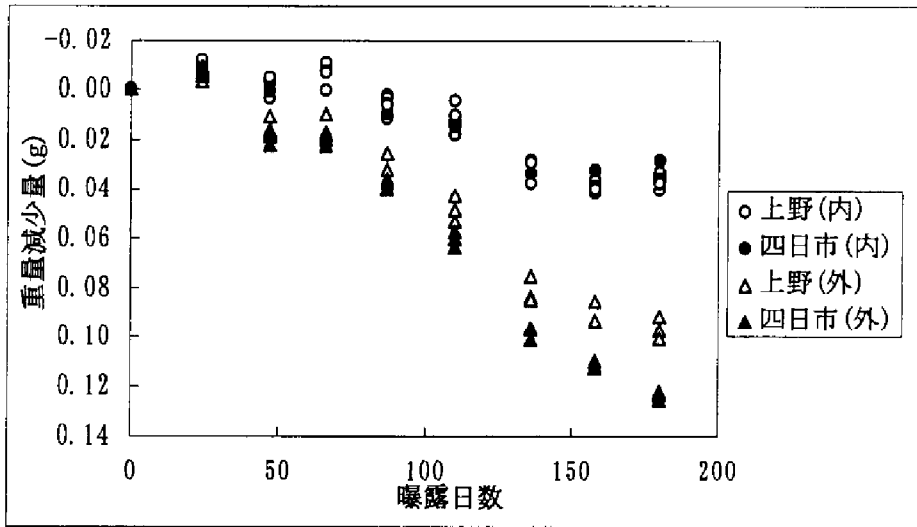


図6 曝露日数と重量変化量との関係(シベック)

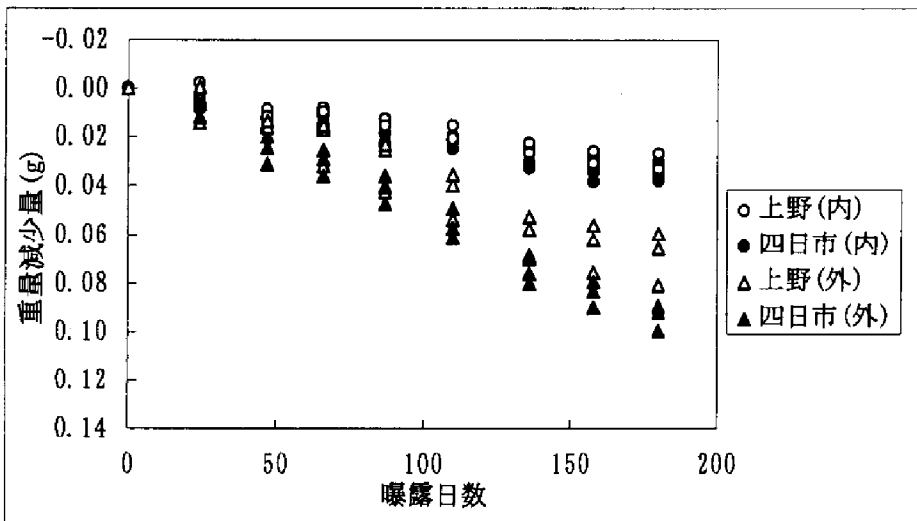


図7 曝露日数と重量変化量との関係(ビアンコ・カラ)

表3 180日間曝露後の重量変化率

材質	曝露条件	地点名	減少量 (mg)	変化率 (%)
シベック	屋内	上野	37.2	0.029
		四日市	33.2	0.026
	屋外	上野	96.7	0.075
		四日市	123.7	0.095
ビアンコ・カラ	屋内	上野	31.9	0.049
		四日市	35.0	0.054
	屋外	上野	68.9	0.109
		四日市	93.8	0.147

られた。また光沢度の変化は、重量変化では明瞭に差違が表れない曝露初期においてもその変化量が大きく、感度が高いと考えられる。

以上のことから、光沢度の変化を観察することは、短期間や屋内での曝露のような、重量変化ではその変化量が小さい条件での観察方法として、有効であると考えられる。

表4 光沢度変化と重量変化との相関

材質	曝露条件	地点名	相関係数
シベック	屋内	上野	0.92
		四日市	0.94
	屋外	上野	0.94
		四日市	0.88
ピアンコ・カラ	屋内	上野	0.97
		四日市	0.98
	屋外	上野	0.94
		四日市	0.73

3-2-4. 地点間の差違

光沢度の変化はいずれの条件においても、四日市市において曝露した試験板が上野市で曝露したものよりも大きい変化を示した。しかしながら、重量の変化は光沢度と比較してその変化量が小さいため、百葉箱内で曝露したものについては、曝露地点による差が明瞭ではなかった。

表5 上野市と四日市市における降水の性状

地点名称	降水量(mm)	pH	イオン成分沈着量(meq/m ²) (総量)	(非海塩性)
上野	827	5.09	41.2	36.0
四日市	952	4.79	92.3	61.6

曝露期間中の2地点における降水量および降水成分の性状を表5に示した。四日市市での降水量が上野市に対し約10%ほど大きいため、降水量の違いによる寄与を考慮する必要があるが、この期間の四日市市における総イオン沈着量は92.3meq/m²と上野市の約2.2倍を示し、非海塩性イオンについても61.6meq/m²と約1.7倍の降下量を示した。また、pH値が四日市市で4.79であったのに対して、上野市は5.01であり、pHも四日市市において低い値を示した。これらのことから、四日市市で屋外曝露した大理石板は降水に

よる負荷量が大きく、浸食量も大きくなったものと考えられる。

また、百葉箱内で曝露した試験板においても、曝露地点による差が生じたことから、酸性エアロゾル濃度も四日市市において高く、その沈着が及ぼす影響も大きいものと考えられる。しかしながら、現在のところ曝露地点における酸性エアロゾル濃度は把握していないため、これら濃度との相関関係については今後の課題である。

4. まとめ

以上より、三重県内の2地点（上野市、四日市市）において大理石の曝露試験を行った結果、次のような知見が得られた。

- (1) 試験板の光沢度を測定することによって、短期間での石材の変化が重量の場合よりもより明瞭に観察することができた。
- (2) 屋外曝露した試験板と比較するとその変化は小さいものの、屋内で曝露した試験板についても光沢度、重量の減少が認められた。これは、大気汚染物質の乾性沈着による影響であると考えられる。
- (3) 上野市で曝露した試験板と比較して、どの条件においても四日市市で曝露した試験板の光沢度、重量の変化はより大きく、曝露地点による差違が認められた。

(本研究の一部を、第50回三重県公衆衛生学会（平成10年1月、三重県津市）において発表した。)

参考文献

- 1) 芳住邦雄、斎藤顕治:大理石文化財の劣化への酸性雨の影響、資源環境対策、31、653(1995)
- 2) 門倉武夫、二宮修治:大理石文化財におよぼす酸性雨の影響に関する検討(I)、第34回大気汚染学会講演要旨集、264(1993)
- 3) 二宮修治、門倉武夫:大理石文化財におよぼす酸性雨の影響に関する検討(II)第34回大気汚染学会講演要旨集、265(1993)
- 4) 形見武男、高原康光、西川治光、加藤邦夫:石材に対する酸性雨の影響評価法の検討、大気環境学会誌、31、

- 125(1996)
- 5) 色彩関連JIS解説書、pp. 28、(財)スガウエザリング
技術振興財団(1988)
- 6) 友部正志、岡野三郎、糟谷正雄、須藤正己、柳岡知
子: 酸性降下物の金属、大理石への影響、茨城県公害技
術センター所報、7、1(1995)
- 7) 古明地哲人ら: 関東及びその近県の大理石等広域大気
暴露実験結果と酸性雨との関係、第37回大気環境学会
講演要旨集、128(1996)
- 8) 平成7年度酸性雨調査報告書、75、関東地方公害対策
推進本部大気汚染部会(1996)

Results of Air Exposure Tests of Marble Plates (First Report) -The Marble's Changes in Glossness and Weight by Exposure-

TORII Naruyuki, EIRAKU Michitaka*, OKUDA Tetsuya, TAKAHASHI Kouzou
and HASHIKURA Kiyokazu

**Air and Water Quality Division, Mie Prefectural Government*

Air exposure test of marble plates were conducted at 2 locations (Ueno City and Yokkaichi City) in Mie prefecture as a part of acid rain investigation. In these tests, the stone's glossness and weight were monitored as indicators of exposure effects. The change of glossness was found to have a desirable correlation with that of weight. And the glossness showed more obvious changes than the weight at the early stages of the exposure tests. From these facts, "glossness" is considered to be a more effective indicator to assess the acid rain's influence on marble within a short period of time.

The exposure tests were performed indoor as well as outdoor. The decrease in glossness was recognized even on the test plates which had been placed indoor. From this, it was reasonable to consider that erosion of marble is caused not only by wet-deposition but also by dry-deposition.

The test plates set in Yokkaichi City showed a different level of erosion from the ones in Ueno City.