

## 汚染空気による生成物の分析

江　本　義　理

### 1. はじめに

今回の陳列室並びに収蔵庫の保存環境調査に際して筆者は汚染因子の検出、美術館、収蔵庫内に侵入する汚染、粉塵などの調査を分担した。

大気汚染因子による文化財への影響は因子や文化財の材質の種類が多く、それらの組合せを考えれば多岐にわたり、非常に複雑になる。一般に屋外における汚染の実態、文化財への影響は明らかにされつつある<sup>1) 5)</sup>。汚染濃度は室内に於ては屋外の十分の一となり、ケース内ではさらに1~2桁位下がることを判っているので、大気汚染が深刻化しつつある現状では、文化財は自衛の手段として屋外のものは室内に、室内のものはケースに収納しなければならない。そして理想的な保存環境として考えられるのは、耐震耐火構造の建物の中に展示室と収蔵庫とそれぞれ別系統の空調を備え、その空調は汚染因子の除去装置、殺菌装置を附加し、さらに附加装置によって起ると考えらる影響の対策（例えはオゾン除去など）も完全なものでなければならぬ。しかし経済的制約もあるので、この研究は収蔵庫として施設、設備をどの程度迄必要かを見究めるため計画された。測定は従来の調査を発展させたものであり、主としてX線分析によって行なった。

### 2. 金属薄板による汚染度の判定

#### (1) 京都市妙蓮寺における測定

保存環境の良否、汚染因子による影響の目安として金属薄板の腐食生成物による判定を行なっているが<sup>5)</sup>、今回の調査においてもこの方法によって行なった。

試料の回収法、設置場所、条件などを検討した結果、妙蓮寺に協力を得て同寺だけで行なった。

設置場所 室内 収蔵庫奥室・棚側面高さ約180cm。

屋外 寺務所前百葉箱内

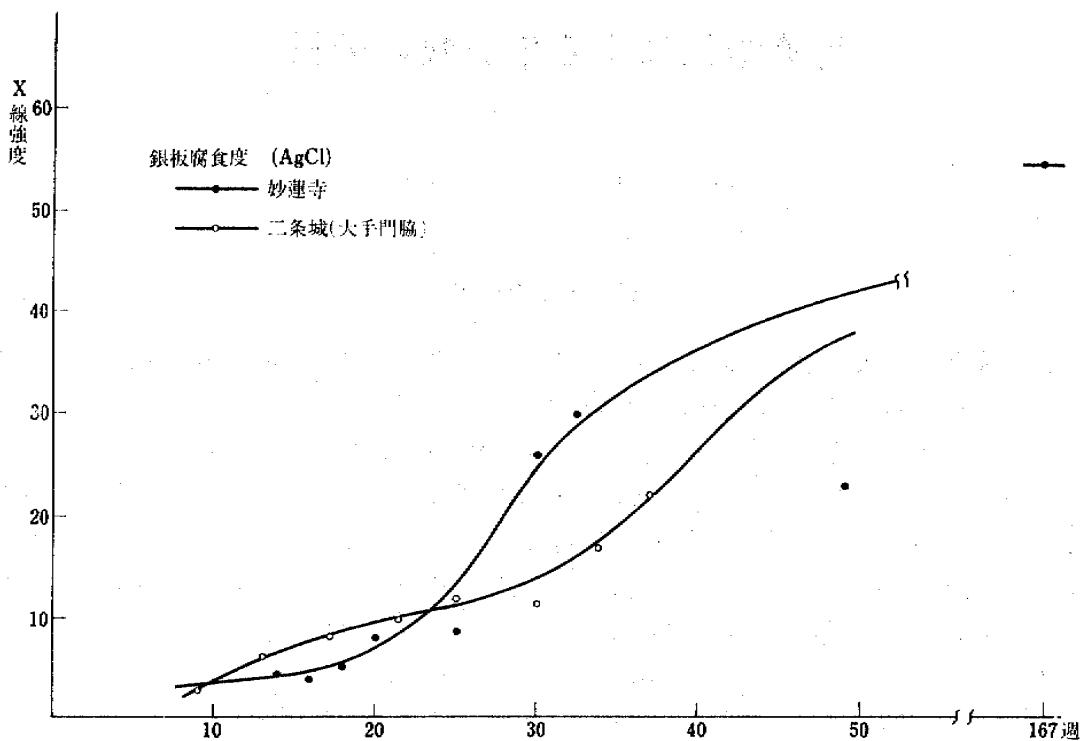
測定開始 昭和42年12月

方 法 銀板（厚さ0.1mm）および銅板（0.05mm）を2~4週間毎に端から一定の大きさ（2×2.5cm）に切取って回収し、X線回折分析を行ない、検出された回折線から腐食生成物を同定し、その回折線の強度を測定して汚染因子や汚染度を判定する（方法の詳細、試料作成法などは報文<sup>5)</sup>を参照）

測定結果

銀：腐食生成物として検出されたものは塩化銀 AgCl (Cerargyrite) および硫化銀 Ag<sub>2</sub>S (Argentite) である。

屋外試片の塩化銀の回折線は3ヶ月頃から検出され、夏期にその生長が目立ち、立ち上りがあるが除々になだらかになっている。硫化銀の回折線は6ヶ月頃から出現したが、余り生長せず面によっては出たり消えたりしているものもあった。したがって2年以上経過した46年3月



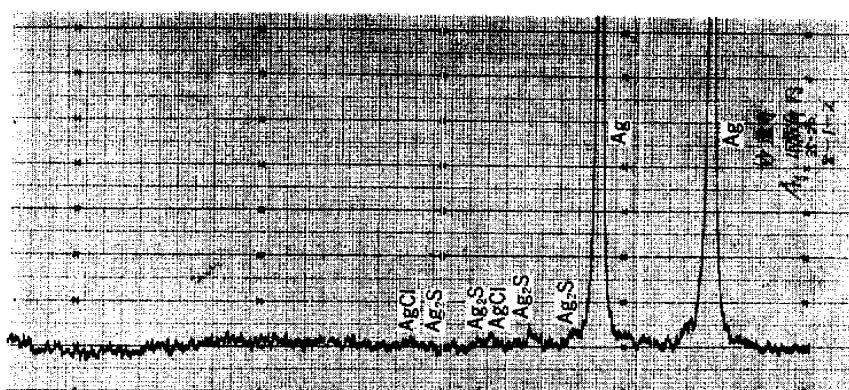
第1図 妙蓮寺屋外百葉箱内銀板腐食度

では、塩化銀の回折X線強度は硫化銀の強度より7, 8倍強く、その存在が目立っている。

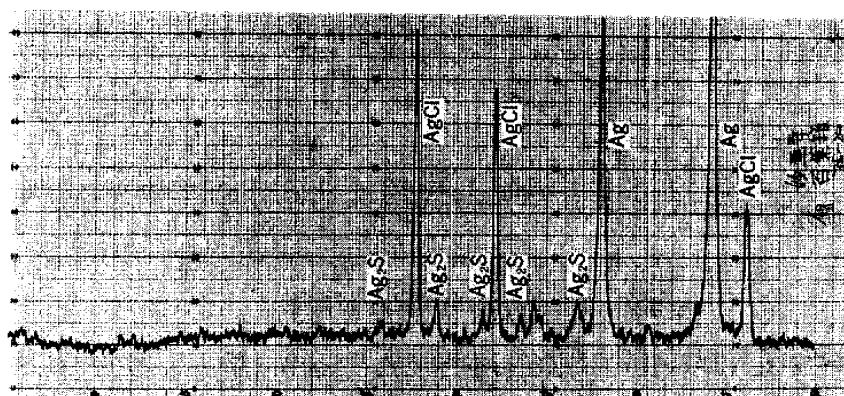
収蔵庫内試片は、外見上変色は認められるが、はっきりした回折線は1年程度ではきわだつて認められなかった。しかし46年3月には、塩化銀、硫化銀の両者の微小ピークが認められ、塩化銀の強度の方が勝っている(Fig 2)。半年、一年程度のX線分析の測定では余りはっきりと断定はできなかったが、このように2年以上経過した場合、収蔵庫内でもはっきりと塩化物、硫化物による腐食が起こっており、今後これらのピークがどの程度生長するかにより、蓄積されて行く汚染因子の影響の判断がつくことが予想されるので、収蔵庫・百葉箱内の試片とともに撤収を行なわず、測定を続行している。

銀板については、経験的に硫化銀の(200)面( $d=2.79$ )の回折X線強度の消長を記録し、従来の同一測定法による調査例と比較した。すなわち、昭和29~41年頃、東京、横浜、京都などの寺院、博物館その他で行なった調査<sup>5)</sup>、および42年1月~9月、10~12月の間に、京都市内10ヶ所での調査<sup>6)</sup>において、京都では京都国立博物館、二条城が腐食も強く、汚染度も大きかった。今回の妙蓮寺の測定では、位置から言っても二条城に近いため、二条城の結果に似ている。堀川通の交通量、隣接する駐車場、西陣の工場などの影響を受けていると考えられる。

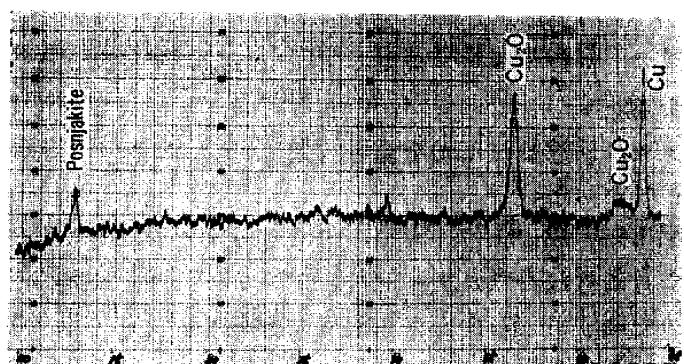
銅：まず検出された腐食生成物の回折線は酸化第一銅  $Cu_2O$ (Cuprite) のものである。百葉箱内では一年経過した頃に塩基性硫酸銅一水塩  $CuSO_4 \cdot 3 Cu(OH)_2 \cdot H_2O$  (Posnjakite) の最強線である  $d=7.0$  の回折線とみられるピーク(80カウント)がはっきり観測されており、2年以上経過した46年3月には、この  $d:7.0$  の線は減少し、Brochantiteの線が成長し、両者が共存している。この過程は、空気中で汚染因子—恐らく、主として亜硫酸ガスに代表される硫黄酸化物から生じた硫酸ミスト—によって酸化第一銅から塩基性硫酸塩になる場合、まず水和物ができ、それから脱水してBrochantite(塩基性硫酸銅)  $CuSO_4 \cdot 3 Cu(OH)_2$  が成長していくものと考える。従来の調査試片についても同様な回折線の消長を観測している。



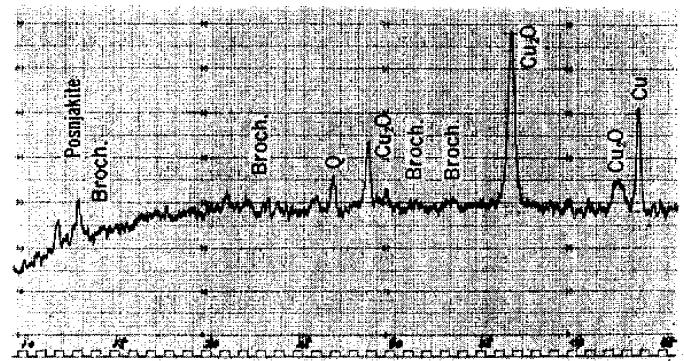
第2図 妙蓮寺収蔵庫内銀板X線回折測定チャート（曝露期間167週）



第3図 妙蓮寺屋外百葉箱内銀板X線回折測定チャート（曝露期間167週）

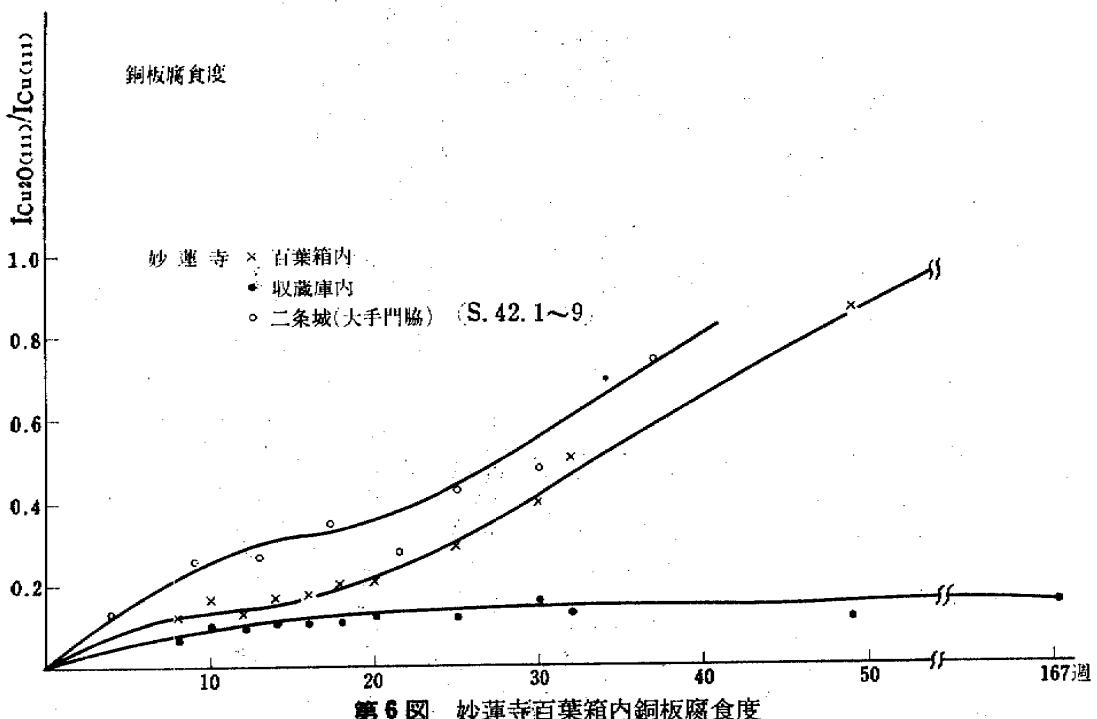


第4図 妙蓮寺屋外百葉箱内銅板X線回折測定チャート（曝露期間48週）



Q :  $\alpha$  石英  
Broch : Brochantite

第5図 妙蓮寺屋外百葉箱内銅板X線回折測定チャート（曝露期間167週）



第6図 妙蓮寺百葉箱内銅板腐食度

酸化銅と銅のそれぞれの(111)面のX線回折線強度比  $I_{Cu_2O(111)}/I_{Cu(111)}$  で表わした腐食度について従来の調査と比較すると、銀と同様、屋外の百葉箱内では二条城に近い値で、非常にゆるやかなS字線を描き、167週経過後の値は1.74であり、庫内では同時期でも0.1程度で低い値を示している。

この金属薄板の腐食試験は、併行して汚染濃度の測定を行ない腐食度と汚染濃度との相関から、総合的に影響の程度を判断すべきであるが、妙蓮寺での測定を行なった頃は硫黄酸化物の測定法を二酸化鉛法からアルカリ濾紙法に切替える時期に当り、従来のデーターの整理などのため汚染度の調査は行なわなかった。

しかし、43年6月、京都市衛生局により「大気汚染による文化財に対する影響調査」が行なわれた。この調査は同年4月に行なわれた文化財被害アンケート調査に基づき、市内100ヶ所の社寺等を選び、アルカリ濾紙法による汚染ガス濃度の調査（硫黄酸化物、窒素酸化物、塩素イオン）とそれらの汚染ガスがどの程度の影響を与えるかを検討する方法として金属箔（銀）による光沢減少率、染色布の亜硫酸ガスおよび、二酸化窒素による褪色率を測定し、指數方式を用いて解析を試みて被害の判定を行なっている<sup>7)</sup>。

それらの調査のうち、汚染ガス濃度の測定値の中から今回われわれが調査を行なった寺院についての結果を参考に掲げる。

ガス濃度 ( $SO_3^*$ , $NO_2^\dagger$ ) 被害度		
知恩院 (山門)	高	(0.245, 0.0249) 軽度
妙蓮寺	中	(0.118, 0.0136) //
高山寺	低	(0.003, 0.002) //
大覚寺	低	(0.034, 0.003) なし

\*  $SO_3 = SO_3 \text{mg/day}/100\text{cm}^2$

†  $NO_2 = NO_2 \text{mg/day}/100\text{cm}^2$

ガス濃度は調査の行なわれた社寺の中での値の比較であり、従来の二酸化鉛法でのデーターで比較すると、知恩院山門は高濃度といつても、大体京都市の平均ないし少し下廻る値であり、その他は住宅地程度の数値である。

### (2) 収蔵庫内装の検討

収蔵庫の内張り材を検討するため、実験庫内を半分ずつ仕切って、大谷石と桧材とで内張りした室に、それぞれ設置した銀銅薄板の試片の腐食状況は、両者とも大した腐食は認められなかった。

2年経過後でも銅板は、はっきりした腐食生成物の回折線は認められない。銀板は両室とも硫化銀、塩化銀が検出されているが、回折線が少く強度も弱い(20~30カウント程度)そして大谷石張りの方が、桧張りよりスペクトル強度が弱く半分程度であり、状態がよい。これは大谷石がイオン交換能、ガス吸収能を持っていることからも納得できる。

収蔵庫の内装に大谷石張りを施した例に京都市仲源寺の収蔵庫がある。同寺は自動車交通量の多い四条通りに面しており、収蔵庫外は排気ガスで汚染されているにもかかわらず、ガスクロマトグラフ法による調査では、庫内の炭化水素量はかなり低濃度に抑えられていることが明らかになった。これは大谷石が内張り材として秀れていることを実証していると考えられる。

### (3) 銀板試材の塩化銀について

前報<sup>5)</sup>において、金属薄板による汚染度の測定の際、塩化銀が検出され、その強度は交通量の多い地点に著しいため、塩素の供給源は自動車の排気に関係あるものと予想した。

自動車用ガソリンにはアンチノック剤四アルキル鉛の掃鉛剤として、これと等モル程度の塩化エチレンや臭化エチレンが含まれている。これらがエンジンから空気中に排出されると、 $PbCl_3Br$ ,  $\alpha\beta NH_4Cl \cdot 2PbCl_3Br$ ,  $2NH_4Cl \cdot PbCl_3Br$  のような形で存在するのではないかといわれており<sup>6)</sup>、これらが分解し、作用することも考えられる。

また I. H. Williams は空気中の低濃度の汚染因子の検出に ECD 検出器によるガスクロマトグラフ分析により、1 p.p.b 以下の極微量の四塩化炭素、四塩化エチレン、2・塩化ブタンを検出している<sup>7)</sup>。

この金属薄板による調査法を探り上げ、市街地に於ける多くの測定例から、塩化銀と自動車の排気との関連の妥当性を裏付けるものと考えられる調査結果が報告されている<sup>10)</sup>。

現在迄のところ銅板試料に普通の住宅地程度の地域では塩化物は検出されていないが、銅、鉄いずれの塩化物も腐食を促進し、損壊させるので今後大いに検討すべき問題である。

## 3. 室内に侵入する因子について

### (1) ガス態因子

汚染因子の中でガス態のものは室内では壁面や器物に吸着されるが、他の成分と結合しその汚染濃度は軽減されることは前述の如くであるが、中には吸着性が弱く、余り軽減されないものがあり、窒素酸化物は室内にも屋外と同じオーダーで存在していること、さらに活性炭を装備した空調設備を通した空気中にも存在する場合があることが判明している。

自動車の排気中の炭化水素は、ガスクロマトグラフ法による測定の項にもあるように、室内に侵入しており、時には室内に蓄積しているような状態も考えられる。今回の測定範囲よりも炭素の多いもの(*n*-オクタン( $C_8$ )以上のもの)高沸点のものは未調査であり、自動車以外の汚染源からのものも考えられ、高沸点になるにつれ揮発も遅く、粘着性のあるものもあり、粉塵などとの相乗作用により、文化財を損傷、汚損することが予想される。粘着性のものには炭化

水素の他に油脂類も含まれる。

## (2) 粉塵

粉塵についてX線分析を行ない次の如き現象も明らかになっている。当保存科学部の新館の測定室はパッケージ型空調機により空気調和を行なっているが、その新鮮空気取入れダクト中のフィルターに溜った粉塵を螢光X線分析した結果、重元素領域で検出された元素は鉄(強)、鉛(中)、亜鉛(中)等であるのに対し、室内のX線装置の電子管回路中の真空管の上などに積ったわずかな粉塵を分析した結果、鉄、鉛、亜鉛の外に臭素が検出されている。同様なことは東京都心部の美術館の空調ダクト内より採取した粉塵についても臭素が検出された。検出元素、亜鉛(強)、鉛(中)、鉄(中)、臭素(微)。X線回折の結果は $\alpha$ -石英と石膏が検出されている。いずれも高圧のかかる所に溜った粉塵であることは注目される。

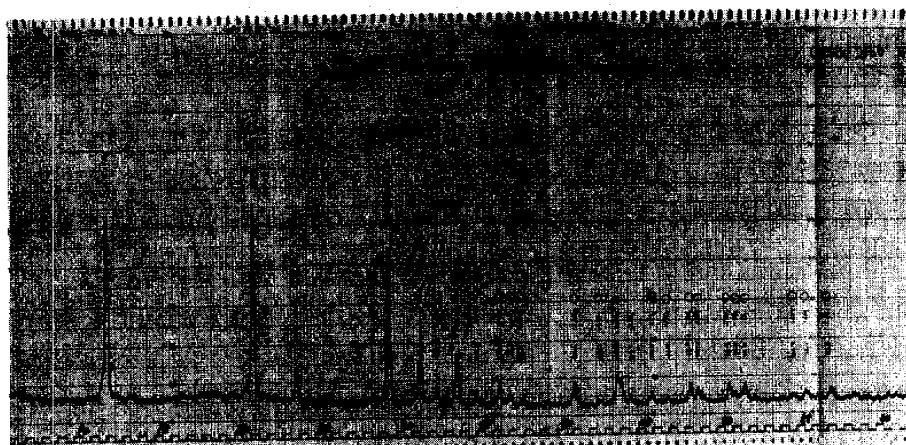
この臭素は鉛と化合した形のものか、それを分解して二次的に他のものと結合していると予想しているが、銀板による腐食の調査の項で、塩化銀について述べたようにガソリンに含まれる臭化エチレンに起因するものであろう。銀板上には臭化銀は検出されていないが、これは銀板に生成されないのか、量的に少なくて検出されないのであるが、塩化銀は容易に銀板上に生成されるのに対して臭素は検出されず、また高圧のかかる所の粉塵中でないと検出されることは、高圧をかけて粉塵を除去する電気集塵機でなければ捕集できない位、極微粒子であり、鉛と共に排出される塩素と臭素とでは、エアロゾルの粒子や状態も異っていることが予想される。

この様な状態の塩素、臭素がどの様な影響を文化財に与えるかは、未だ確認していないが、これらの元素そのものはハロゲン属として作用が劇しいものであるので、量的には極く微量の因子ではあるが、今後検討を加えるべき問題であろう。

また、上記の事柄からばかりでなく、フィルターだけでは粉塵はとりきれず、電気集塵機が必要なことは周知のことであるが、電気的に高圧をかけた時、種々の汚染因子がどのような反応をするかを十分検討する必要があると考える。正倉院新宝庫のダクト中の銀試片にシアノ化銀が検出されたのは、シアノの源は電気集塵機の放電時に発生する機会があるのでないかと考えている。

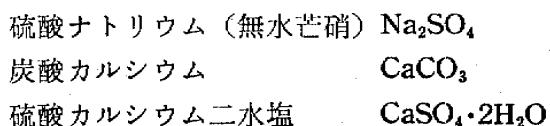
## (3) 壁面などの折出物

また建物自体からの折出物も影響を与える因子となりうる。コンクリートの新築建造物内の



第7図 折出物石膏のX線回折測定チャート

空気が偏奇性になることとの関係は、十分検討を加えていないが、新築一年以内、数年経過したコンクリート壁、床、柱(知恩院、平等院、大覚寺等の収蔵庫、保存科学部新館その他)、かなり老朽化したモルタルの壁、床(東京国立文化財研究所本館、京大考古資料館など)などの析出物をX線回折分析を行なった結果、検出した化合物は下記のようである。



これらの析出物はそれぞれ単独または二者が混在している場合が多く、さらに未確認の鉱物を含む場合もある。

また分析機器測定室内で測定していた電気式アスマン乾湿球自記温湿度計の湿球ガーゼに析出した白い結晶が石膏であることが判明した。このため測定値の精度が著しく低下した(別項論文 P. 25 参照)

これらの析出物のうち、石膏はセメントの成分にも少量含まれており、セメントが固化する過程でもコンクリート内に2水塩  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  として晶出する。一方セメントの水和物中に水酸化カルシウムがあるから、汚染因子の亜硫酸ガスが硫酸ミストとなつたものと反応して石膏になったものもあるであろう。

また炭酸カルシウムも水酸化物が空気中の炭酸ガスと反応し生成したものである。屋外とか外気の通風のよい処では無水芒硝(硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )が多く検出されているのも亜硫酸ガスとの関連が深いと考えられる。

このように従来知られているセメント水和物の水酸化物、珪酸カルシウム、アルミニン酸カルシウム、鉄酸カルシウムの水和物、セメントバチルスの類の中で簡単な  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  や、複雑な化合物が分解された場合の酸化物、水酸化物が空気中に存在し、アルカリ性を呈する因子となっているが、空気中の炭酸ガス、亜硫酸ガスなどにより炭酸塩や硫酸塩などより安定な塩となり、室内空気のアルカリ性も中性へと安定化して行く。芒硝や石膏などの中性塩が検出されるのもそれらの現象を物語るものであろう。しかしこれらの塩も再び水に溶けて他の成分と反応して硫酸イオン、炭酸イオンが放出された場合は酸性因子となるケースも考えられる。これらその他に多くの塩類、ガス成分が存在するからそれらが空気中の水分という微視的な溶液の中でイオンとして酸性またはアルカリ性を呈する成分となって作用するなど複雑な現象が起る。

以上のことから遠心噴霧式加湿機に使用する水は必ず脱塩水(イオン交換樹脂などを通した水)か蒸溜水を用い、使用の都度取り替える注意が必要である。全部取り替えないで補充だけしていると空内の塩類を濃縮してしまい\*, それらをばらまくことになる。

また現象は異なるが、空気調節設備の加湿器用の水も脱塩水でないと、加熱器中に溜った塩類がダクト中に入り室内陳列ケース内に運ばれることがあるので十分注意を要する。ダクトから白い粉が降って来て、X線分析の結果、炭酸カルシウムであるが判明し、調査の結果、加熱器が小さかったため、下に溜った炭酸カルシウムがダクト中に吹上げられてしまったケースがあった。

以上汚染因子による金属腐食生成物から因子を検出し、汚染度の影響を判定したり、粉塵やコンクリートの壁面、床などの析出物から、収蔵庫、陳列室などに侵入する因子を調査した結果から得られた知見を列記すると、

\* 乾湿球湿度計のガーゼに析出する結晶もこれと同じ現象である。

- 1) 軽微な汚染地区でも汚染因子は収蔵庫内に侵入しており、長期間には蓄積され、未だ明確に解明されていないが、自動車排気成分に起因すると考えられる塩化銀が、銀板試片に検出される。さらにこの塩化物がどの程度影響を与えるものか慎重に究明する必要がある。
- 2) 空気調和設備に関して、加湿機に用いる水、電気集塵機による汚染因子の発生を考えられ得ること。
- 3) 収蔵庫の内装材として、大谷石が熱容量が大きく、湿度に対する特性などから利用価値が認められているが、ガス態の汚染因子に対しても、吸着などの特性を有するため室内汚染を喰止める作用をしていることが金属試片の腐食度からも裏付けられている。

今後さらに多くの事例を調査し、それらの現象を解析して文化財の変・褪色などの劣化との関連や機構の解明に発展させようと考えている。

今回の調査に際し、金属試片の回収、現地調査などでお世話になった妙蓮寺妙本院住職尾崎恵隆氏をはじめ京都市衛生局公害課、上田順一課長、服部定治氏、京都府教育庁、文化財保護課西田係長ほかの方々に種々御高配を賜った、ここに厚く御礼申上げる。

### 文 献

- 1) 江本義理：大気汚染の文化財に及ぼす影響文化財之科学，No. 17（昭38）p. 23
- 2) 門倉武夫：上野周辺の大気汚染、文化財之科学，No. 17（昭38）p. 32
- 3) 江本義理、門倉武夫：大気汚染の文化財に対する影響、分析化学、Vol. 12（昭38）p. 1123
- 4) 江本義理、門倉武夫：大気汚染の文化財に対する影響、大気汚染、Vol. 1（昭40）p. 172
- 5) 江本義理、門倉武夫：文化財保存環境としての各地の大気汚染度の測定結果（大気汚染の文化財に及ぼす影響 第5報）、保存科学、第3号（昭42）p. 1
- 6) 京都市衛生局：大気汚染による文化財に対する影響調査研究報告書（昭43年3月）
- 7) 京都市衛生局：大気汚染による文化財に対する影響調査報告書（昭44年1月）
- 8) 室住正世：鉛による広域汚染 1971年度地球化学討論会、日本地球化学会（昭46年10月）
- 9) I.H. Williams: Gas Chromatographic Techniques for the Identification of Low Concentration of Atmospheric Pollutants. Anal. Chem. 37 1723 (1965)
- 10) 長崎誠三：大気中のガス分析への応用、公害と分析化学に関するパネル討論会、日本分析化学会関東支部（昭46年9月）

### Résumé

Yoshimichi EMOTO : Analysis of Substances Produced on Art Objects by Polluted Air

Increased air pollution is beginning to affect on cultural properties. One of the means of their protection is to keep them in repositories or equivalent buildings, but it is necessary to examine thoroughly the pollutants on environment for conservation inside and outside the buildings.

Alkali filter paper method and gas chromatographic method are generally employed to detect pollutants and to measure their concentration. As one method of detecting the influencing pollutants and measuring the extents of their influence, we

judge the degree of pollution through corrosion of metal test pieces.

#### Survey of pollution by means of metal test pieces

Thin plates of silver or copper (thickness Ag 0.1 mm., Cu 0.05 mm.) are fixed on pieces of wood and exposed to air within screens or shelters, or under eaves, where they do not suffer directly from rain. After a certain period of time (two weeks-one month), fragments of certain dimensions ( $2 \times 2.5$  cm.) are cut out from them, collected and analyzed by X-ray diffractometry.

Speaking on a general ground, silver chloride (cerargyrite) and silver sulphide (argentite) are detected as corrosion products from silver plates. We take diagrams of their diffraction line intensities in relation to the time lengths of exposure. By the shapes and inclinations of the resulting curves we can judge which pollutant is more abundant at a given spot.

Silver chloride has connection with car traffic volume and is judged to be influence of exhaust. It is probably due to ethylene chloride which is contained in gasoline as tetraalkyl lead remover.

The first product on a copper plate is copper oxide (cuprite). We take the ratio of diffraction intensities of plane (111) of copper oxide and plane (111) of copper [ $I_{Cu_2O(111)} / I_{Cu(111)}$ ], plot their relation with the duration of exposure, and judge the extent of pollution in comparison with the results at previous observation spots. Posnjakite and brochantite are detected after long-period exposure.

We examined the extents of pollution in and out of the repository of Myoren-ji Temple in Kyoto by this metal plate method. As a result, we found that the extent of pollution was by and large similar to that at Nijo Castle facing Horikawa Street where we had observed earlier. It was judged that the temple was under the influence of the nearby Horikawa Street where traffic is heavy, and also of the Nishijin area which is a small-scale factory area. Pollution in the repository was less than 1/10 of outside, that is, the repository was in a fine state.

#### Pollutants that come into the interior

It is believed that pollutants that come into the interior from outside are mitigated by being absorbed to or reacting with wall and interior objects. In order to examine this phenomenon, we tried X-ray analysis of dust educed on interior concrete walls, pillars and floors, and detected calcium carbonate (calcite), calcium sulphate (gypsum) and sodium sulphate (thenardite). It is supposed that during the course of generation of these products or when they are decomposed, the pollutants existing in air act as alkaline or acidic factors.

Bromine was detected from dust inside air control duct and dust collected from power circuit of analytical instrument. This, too, is judged to have connection with

car exhaust. Chlorine and bromine contained in gasoline as additions are judged to have invaded in different states of aerosol. Further careful study is necessary about the direct influence of invading pollutants on cultural properties.