

文化財の劣化・風化に関わる酸性物質

大下 浩司^{1,2,3}・立花 優典¹・岡田 晃直¹

文化財の劣化や風化の一因である、環境中に存在する酸性物質の化学的性質や化学的相互作用について概説した。一酸化窒素 NO や二酸化窒素 NO₂ 等の窒素酸化物 NO_x (ノックス)、二酸化硫黄 SO₂ や三酸化硫黄 SO₃ 等の硫黄酸化物 SO_x (ソックス)、窒素酸化物から生じる硝酸 HNO₃、硫黄酸化物から生じる硫酸 H₂SO₄ 等の化学的性質や化学反応を概括した。特に、文化財を組成する材料の一つである銅 Cu を一例に挙げ、文化財の劣化や風化に関わる硝酸や硫酸等の酸性物質の化学的性質や化学的相互作用について、基礎的な化学の内容をもとに整理し概説した。

1. はじめに

産業の発展とともに、石炭や石油等の化石燃料の消費量は増加している。化石燃料等の燃焼に伴い、地球温暖化の一因である二酸化炭素 CO₂ を生じ、一酸化窒素 NO や二酸化窒素 NO₂ 等の窒素酸化物 NO_x、二酸化硫黄 SO₂ や三酸化硫黄 SO₃ 等の硫黄酸化物 SO_x を生じ、大気中に放出される。大気中に放出された窒素酸化物や硫黄酸化物は、酸化反応や水への溶解等を経て、強酸の硝酸 HNO₃ や硫酸 H₂SO₄ 等に変化する。雲や雨に溶け込んだ硝酸や硫酸は、酸性雨の原因となる。一般に、酸性雨は、pH 5.6 以下の雨をいう。大気中の二酸化炭素は水に溶け、弱酸の炭酸 H₂CO₃ を生じ、弱酸性を示す。強酸の硝酸や硫酸等が、更に水に溶解すると、pH は低下し、pH 5.6 以下になる。硝酸や硫酸が溶存する酸性雨や酸性霧が、金属文化財の劣化や風化の要因のひとつとなる。

絵画、彫刻、建造物、遺跡、埋蔵物等、先人達の遺した貴重な文化財は、屋内外にある。金属、鉱物、動植物等、無機・有機物の材料が、単一あるいは複合的に、文化財を構成している。特に、金属文化財、石造文化財、木造文化財等は、酸性雨や酸性霧の影響を受けやすい。屋外のみならず、屋内の文化財も、酸性雨や酸性霧、大気に含まれる酸性物質の影響を受け、長い年月をかけて、劣化、風化の一途を辿っている。文化財の劣化や風化を予防し、修復等の対策を講じ、文化財を保存するためには、文化財の保存・修復に対する理解に加え、酸性物質の化学的性質や化学的相互作用を理解することも大切である。

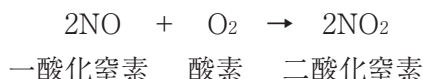
本稿では、大学等で文化財の保存・修復を学ぶ、化学に不慣れな学生を主な対象として、その概要をわかりやすく紐解くために、高等学校の教育課程程度の化学の学習内容に基づき、文化財の劣化や風化に関わる酸性物質の化学的性質や化学的相互作用について、特に、文化財を組成する材料の一つである銅 Cu を一例に挙げ、その内容を整理し概説した。また、適宜、元素記号や化学式を付し、理解の一助になるよう努めた。

2. 窒素酸化物と硫黄酸化物

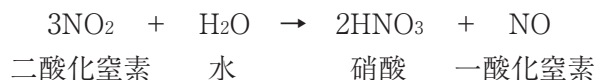
2.1 窒素酸化物

大気中には、化石燃料等の消費、燃焼により生じた一酸化窒素 NO、二酸化窒素 NO₂ 等の窒素酸化物 NO_x が存在する。窒素酸化物は、化学式からノックス (NO_x) と略称される。窒素酸化物は、酸素 O₂ との反応や水 H₂O への溶解により、硝酸 HNO₃ へと変化する。硝酸は、酸化力があり、強酸性を示すため、文化財の材料として使用される金属への影響も大きい。

一酸化窒素から、硝酸が生成される過程を示す。一酸化窒素は、無色で、水に溶けにくい気体であり、空気中の酸素と反応して、二酸化窒素になる。二酸化窒素は、赤褐色で、極めて有毒な気体である。



二酸化窒素は、水に吸収され、硝酸になる。酸化力のある強酸である。

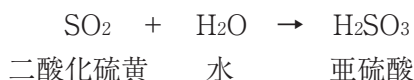


以上の過程で生じた硝酸は、酸性雨や酸性霧に溶存している。

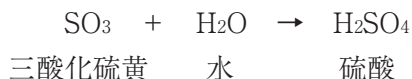
2.2 硫黄酸化物

上述 2.1 の窒素酸化物 NO_x に加え、大気中には、化石燃料等の消費、燃焼により生じた二酸化硫黄 (亜硫酸ガス) SO₂、三酸化硫黄 SO₃ 等の硫黄酸化物 SO_x が存在する。それらの硫黄酸化物は、化学式からソックス (SO_x) と略称される。硫黄酸化物は、水 H₂O との反応により、亜硫酸 H₂SO₃ や硫酸 H₂SO₄ へと変化する。亜硫酸は弱酸であり、硫酸は強酸であるため、文化財に使用される金属材料への影響は大きい。

二酸化硫黄や三酸化硫黄から、亜硫酸や硫酸が生成される過程をそれぞれ示す。二酸化硫黄は、無色で、刺激臭をもつ有毒な気体であり、水によく溶け、亜硫酸を生じる。その水溶液は弱酸性を示す。



三酸化硫黄は、水に溶けると、硫酸を生じる。硫酸は、強酸性を示す。



以上の過程で生じた硫酸も、硝酸 HNO₃ と同様に、酸性雨や酸性霧に溶存している。

3. 硝酸

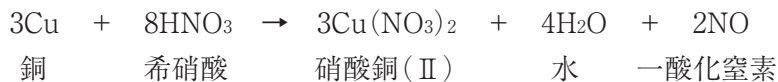
3.1 硝酸の性質

硝酸 HNO₃ は、無色の液体で、水 H₂O に溶けやすく、水溶液は強酸性を示す。酸化力が強く、金 Au や白金 Pt 以外の金属と反応しやすい。水素 H₂ よりもイオン化傾向の小さい銅 Cu、水銀 Hg、銀 Ag 等の金属に対して、硝酸は、一酸化窒素 NO や二酸化窒素 NO₂ を発生し、金属を溶解する。ここで、イオン化傾向とは、単体の金属の原子が、水または水溶液内で、電子を放出し陽イオンになる性質をいう。

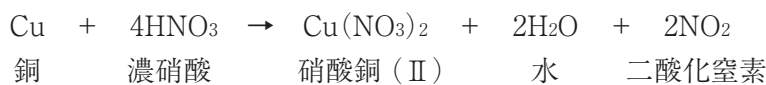
3.2 銅に対する硝酸の反応

硝酸 HNO_3 は、イオン化傾向の小さい銅 Cu を、硝酸銅(Ⅱ) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ に酸化し溶解する。このとき、硝酸は、銅によって還元され、無色の一酸化窒素 NO や赤褐色の二酸化窒素 NO_2 の気体へと変化する。銅は、希硝酸と濃硝酸に対して、異なる化学変化を示す。

希硝酸が、銅を溶解する過程を示す。銅は、希硝酸に溶け、硝酸銅(Ⅱ)、水、一酸化窒素を生成する。



濃硝酸が、銅を溶解する過程を示す。銅は、濃硝酸に溶け、硝酸銅(Ⅱ)、水、二酸化窒素を生成する。



銅は、イオン化傾向が小さいものの、酸化力の強い酸に対しては、溶解しやすい。文化財に使用されている材料には、銅製や銅の合金製のものもあるため、酸性雨や酸性霧、酸性物質を含む大気に対して、注意を払う必要がある。

4. 硫酸

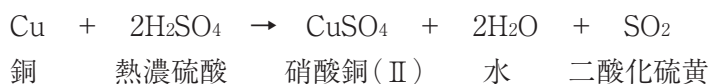
4.1 硫酸の性質

硫酸 H_2SO_4 は、無色の重い液体で、その密度は $1.83\text{g}/\text{cm}^3$ であり、粘性は大きい。多くの酸が揮発性であるなかで、硫酸は不揮発性の強酸である。硫酸は、水 H_2O への溶解熱が大きく、濃硫酸を水で希釈する際には、多量の熱を発生するため、希釈する際には注意しなければならない。また、吸湿作用や脱水作用も示すため、取り扱いには注意を要する。熱濃硫酸は、硝酸 HNO_3 と同様に、金 Au や白金 Pt 以外の金属と反応しやすい。水素 H_2 よりもイオン化傾向の小さい銅 Cu 、水銀 Hg 、銀 Ag 等の金属と反応し、二酸化硫黄 SO_2 を発生し、金属を溶解する。また、硫酸または硫酸塩等から生じる硫酸イオン SO_4^{2-} は、カルシウムイオン Ca^{2+} 、バリウムイオン Ba^{2+} 、鉛(Ⅱ)イオン Pb^{2+} と反応し、白色沈殿を生じる。

4.2 銅に対する硫酸の反応

熱濃硫酸 H_2SO_4 は、イオン化傾向の小さい銅 Cu を、硫酸銅(Ⅱ) CuSO_4 に酸化し溶解する。このとき、熱濃硫酸は、銅によって還元され、無色の二酸化硫黄 SO_2 の気体へと変化する。

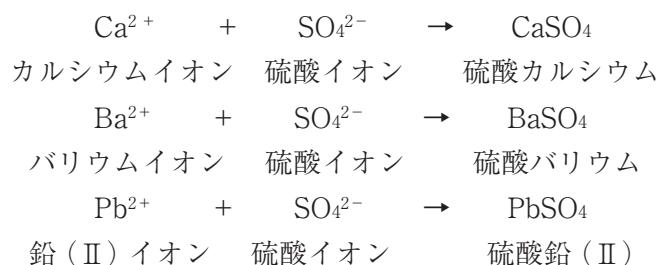
熱濃硫酸が、銅を溶解する過程を示す。銅は、熱濃硫酸に溶け、硫酸銅(Ⅱ)、水、二酸化硫黄を生成する。



銅は、イオン化傾向が小さいものの、希硝酸や濃硝酸と同様に、熱濃硫酸のような酸化力の強い酸に対しては、溶解しやすい。

4.3 硫酸イオンの反応

硫酸 H_2SO_4 は、上述 4.2 に述べた通り、酸化力のある酸として、金属との反応を考えなければならない。更に、硫酸または硫酸塩等から生じる硫酸イオン SO_4^{2-} は、カルシウムイオン Ca^{2+} 、バリウムイオン Ba^{2+} 、鉛(II)イオン Pb^{2+} と反応し、硫酸カルシウム CaSO_4 、硫酸バリウム BaSO_4 、硫酸鉛(II) PbSO_4 等の白色沈殿をそれぞれ生じる。それらの反応過程を示す。



硫酸イオンと同様に、炭酸 H_2CO_3 や炭酸塩等から生じる炭酸イオン CO_3^{2-} もカルシウムイオン、バリウムイオン、鉛(II)イオンと反応し、それぞれ炭酸カルシウム CaCO_3 、炭酸バリウム BaCO_3 、炭酸鉛(II) PbCO_3 等の白色沈殿をそれぞれ生じる。

カルシウム、バリウム、鉛も、文化財材料として多用されている物質であり、硫酸イオンや炭酸イオンとの化学反応に対して、注意する必要がある。

5. おわりに

文化財の劣化や風化に関わる酸性物質の化学的性質や化学的相互作用について知ることは、文化財研究を進捗するために大切である。本稿では、それらの内容について概説するとどまり、更に理解を深めるためには、化学辞典や化学便覧等を調べ、物質の性質を知り、専門書等を参考に、化学的相互作用について理解を深めることも必要である。また、文化財に対する物質の有害性に加え、人体に対する有毒性を理解することも不可欠である。

文献

- 1) ジュリアン・アンドリュース他 著, 渡辺正 訳: “地球環境化学入門”, 初版, (2003), (シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社).
- 2) 三浦定俊、佐野千絵、木川りか 著: “文化財保存環境学”, 初版, (2004), (朝倉書店).
- 3) 京都造形芸術大学 編: “文化財のための保存科学入門”, 第4版, (2008), (角川学芸出版).
- 4) 沢田正昭 著: “文化財保存科学ノート”, 初版, (2005), (近未来社).
- 5) 野村祐次郎、ほか8名 著: “高等学校 化学 I”, (2003), (数研出版株式会社).
- 6) 数研出版株式会社 編: “フォトサイエンス化学図録”, 改訂版, (2007), (数研出版株式会社).

所属

¹ 吉備国際大学 文化財学部 文化財修復国際協力学科 (〒716-8508 岡山県高梁市伊賀町8)

² 吉備国際大学 大学院 文化財保存修復学研究科 (同上)

³ 吉備国際大学 文化財総合研究センター (同上)