Niigata Rikagaku 21 (1995)

酸　　性　　雪

福 崎 紀 夫
新潟県衛生公害研究所

Acidic snow

Norio Fukuzaki
Niigata Prefectural Research Laboratory for
Health and Environment

1 はじめに

1.1 雪の持つ化学的側面がもたらす環境問題

新潟県は世界でも有数の豪雪地帯に位置する．山間地域では12月初めから翌年の４月末までの約５か月間は雪との生活が余儀なくされる．雪との生活は，生活道路の確保や屋根雪処理といった雪との戦いの面から，近年では利雪あるいは雪を楽しむという側面が強調されるようになってきた．しかし，雪崩などの雪害や融雪に地下水が利用されることにともなう地盤沈下などは雪国特有の問題として今後ともその対策を怠ることはできないものとなっている．このような雪国固有な問題点の多くはこれまで主に雪の物理的側面が現れたものであり，雪の中に含有される成分によって引き起こされる化学的な側面の影響は，これまであまり注目されてこなかった．しかしながら，年間降水量の多くの部分が降雪としてもたらされる北欧の国々では，湖沼の生態系への影響が現実に顕在化しており，さらに今後，東アジア地域の経済発展のもたらす大気汚染が，わが国に降る雪の酸性化に影響を及ぼすのではないかという懸念もある．こうしたことから，ここでは雪国の環境問題の一つとして，雪に含まれる化学成分の挙動に焦点をあて，その問題点を整理し将来への対策の一助としたい．

1.2 酸性雪の定義

酸性雨の定義，すなわち，どの程度の酸性度のものから酸性雨とするかということについて，日本では，大気中の二酸化炭素が降水中に溶け込み大気と平衡状態となったときのpH5.6が多くの場合用いられている．雪ではどうであろうか．雪は上空の雲の中でつくられ落下する．地上気温が４℃を上回っていれば雪片は落下中に溶けて地上では雨となるが，４℃を下回ると雪が混じるようになり，さらに２℃以下ではほぼ雪となるといわれている[1]．したがって，雪が溶けた雨は日常的にみられるものであり，雨と雪は基本的には単に地上における観測結果であって，酸性雨の定義としてpH5.6が採用されるのであれば雪でも雪を溶かしたときの水の酸性度として酸性雨の定義が準用されてもよいと考えられる．しかし，しきい値をpH5.6とする定義に問題が無いわけではない．空気中の水蒸気から雲粒ができ雲が形成され，さらに雪片が形成される過程で，雲粒と空気中の二酸化炭素は一旦は平衡状態に達するものと考えられるが，氷の粒（氷晶）が形成される際にガス体は固相から排除されやすい．一部は気泡として雪結晶中に取り込まれるが，その全部が融解時に再度溶解したり，雨滴となった後にすぐに大気中の二酸化炭素と平衡になるとは考えにくいからである．このような問題点はあるものの，どの地域にもあてはまるしきい値pH5.6にかわる理論的背景をもった酸性雨・雪の定義を提示することは今のところ難しい．ちなみに，米国では清浄大気中の各種汚染物質濃度（バックグラウンド濃度）を考慮して酸性雨の定義としてpH5.0を採用している[2]．

2 降　　　雪

2.1 本県の雪の特徴

本州日本海側地域が世界でも有数の多雪地域となっている要因として，次の3つをあげることができる[3)].

①日本海に対馬暖流が流れ込み，日本海の中心部の海面水温は真冬でも10℃前後あること．②わが国がシベリア大陸の東端に位置し，ジェット気流を伴った寒冷な北西季節風の吹き出しにさらされていること．③本州脊梁山脈が存在すること．この3要素の内の1つでも欠けていれば，豪雪はかなり緩和されていたものと考えられる．

この3要素がそろった地域の代表が新潟県を含む北陸地域で，その特徴は暖かくて雪が多いということにある．図1には理科年表[4)]から引用した主な気象観測所における1月の気温と降水量の関係を示した．気温と降水量からわかるように，北陸地方の金沢や高田，新潟，相川は，気温が比較的高くて降水量が多い地域であるということができる．1月の平均気温は雨と雪の境界温度の4℃を下回るが，0℃を上回っており，雨よりも雪となりやすいものの，湿った雪が多く降る地域であるということが理解できる．これが本解説の主題である当県の酸性雪問題と大きな関わりをもっている．

2.2 雪の採取上の問題点と対策

上述の理科年表によると新潟の1月の平均気温は2.1℃で，年間で最も気温の低い1月であっても雨混じりの雪，すなわちみぞれになりやすい．したがって，積もってもすぐに溶け易く，新雪の採取法として，単に板などの上に積もった雪を採取するのでは，積雪中の成分の一部が流出した後の雪を採取することになりやすい．この対策として，雪の採取にある程度縁の付いた，例えば円筒型の採取容器が必要となるが，これもある程度の高さの縁が無いと一晩に降る数十cmの降雪に埋もれてしまうし，風が強い場合には地吹雪が入る．逆に採取直径に比べ縁が高いと風による雪粒子の捕集率の低下が大きくなる[5)]などの問題もある．また，降雪期のある一定期間の降水をまとめて採取しようとする場合には，円筒型だと採取した雪から水蒸気の気化や融雪水の蒸発の問題がある．したがって，積極的に降雪を溶かし瓶

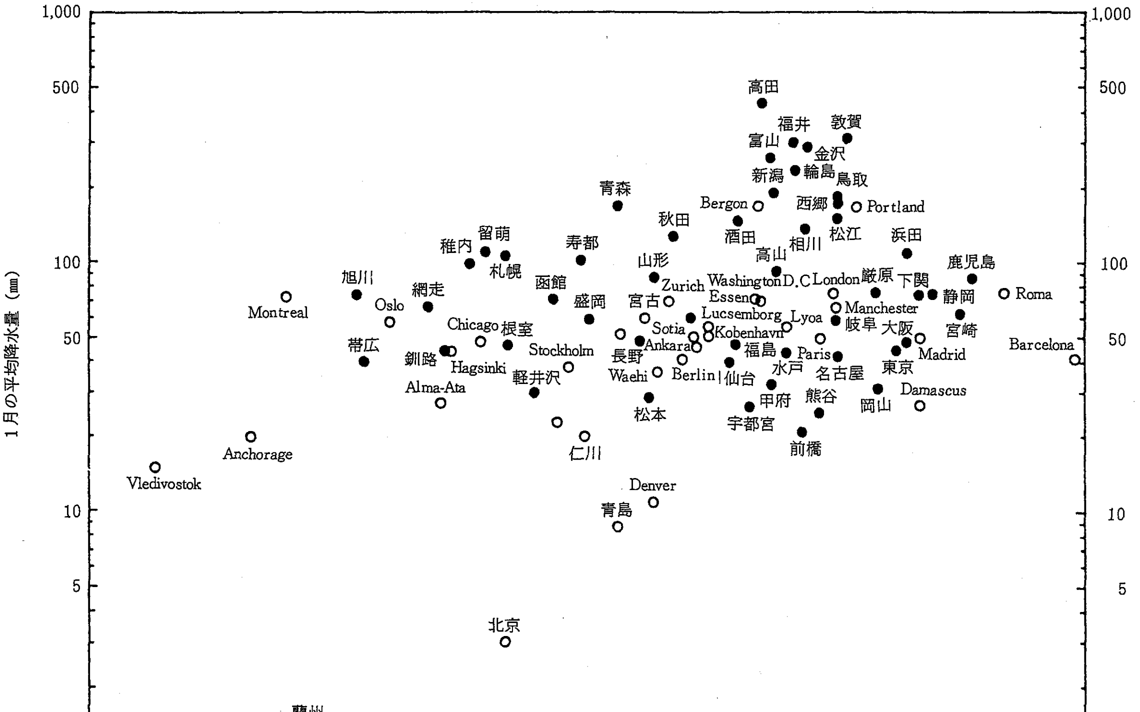

図1　主な気象観測地点における1月の平均気温と平均降水量
(国立天文台編，平成4年版理科年表より作成)

に保存しようとする融雪型の採取装置が必要となる．しかし，この装置にも問題がないわけではなく，あまり高い温度で雪で溶かすとロート部での水の蒸発や対流による捕集率の低下，さらに急激な温度変化にともなう成分の変質が心配となる．一方，瓶の中では低温とはいえ，ばいじんと溶解成分が混在し，溶存成分とくにCa^{2+}の溶け出しやNH_4^+とNO_3^-の変質が心配される[6]．さらに，ロートに蓋がないと乾性降下物の影響が避けられない．乾性降下物の影響を避けるためには，降雪を感知し蓋が開く装置でなくてはならない．この降雪感知器には現在，雨を感知するものと同じ型のもので雪を溶かして水として回路をショートさせ感知する方式となっているが，この装置では吹雪や乾いた雪の感知が困難であるという欠点がある．この点を解決するためには，消雪パイプの作動などに利用されている赤外線式降雪感知器[7]やそれと現在の感雨計を合わせた方式[8]で降雨を感知すればよい．そして，4～5℃程度に加温されたロートで雪を溶かし，その融雪水をろ過して冷蔵保存でき，さらにロートの回りには風避け（ウインドスクリーン）をつけたものが理想的であるということができる．

2.3 上空の気象条件と樹枝状六花結晶

湿った降雪は雪結晶がくっつきあって大きな雪片，ときとして「ぼたん雪」として降ってくる．このときの雪の結晶は美しい樹枝状六花結晶である．雪の結晶の研究で世界的に名高い中谷宇吉郎博士は，「雪は天から送られる手紙である.」といい，雪の結晶はそれが成長したときの温度と湿度，正確には水蒸気過飽和量によって決定されることを兎の毛を使った実験によって明らかにした[9]．

樹枝状六花結晶が成長するときの上空の気温は－15℃付近でしかも湿度の高いときである．この時の地上気温は，新潟，富山，金沢，輪島の1月の平均気温の2～3℃に相当する．ちなみに，もう少し気温が高いと針状となり，水蒸気が少ないと板状となる．このような雪の結晶形と化学成分，酸性成分とを対比した研究は数少ないが，最近，試料量が非常に少なくてすむキャピラリー電気泳動法を用いた個々の雪結晶ないし雪片中のCl^-，SO_4^{2-}及びNO_3^-の研究が報告されてきている[10]．日本の雪結晶の測定例はないので，今後，この分野の学術的進展が望まれている．

2.4 降雪の酸性化メカニズム

2.4.1 降雪機構

わが国に降雪をもたらす気象状況は大きく分けると，季節風型と低気圧型がある．後者の低気圧型降雪は，太平洋側の降雪や日本海側の里雪型降雪の原因であり，季節風型は筋状雲の発達に伴う降雪機構で山雪型が主たるものである．里雪型の時は，寒気が日本海上空に南下し，そこで高い積乱雲を形成して雪を降らせる[11]．

ところで，天気予報でよく使用される衛星写真画像で見られる筋状雲の構造はどのようになっているのであろうか．大陸から吹き出す寒気は海面に接すると海面から熱を受けて暖まり，また同時に空気より暖かい海面からおこる水分の蒸発によって大量の水蒸気も供給される．この温められることと水蒸気を含むことは，大気が軽くなることを意味し，上層には冷たく乾いた重い空気が，下層には軽い大気が存在することになる．この状態の大気は不安定で，何かのきっかけで激しい対流が起こる．上昇気流中では雲が形成され，できた雪雲は強い北西季節風によって，次々と日本の脊梁山脈へと吹き寄せられる．一方，上層からの下降気流中では雲は消える．これらを上空から見ると筋状に見える．これが筋状雲であり，北西風にのって上陸し，さらに山岳斜面を上昇するとき気温の低下によって保ちきれない水分を雪として降らせることとなる．

日本海中央部における海面温度は前述のように約＋10℃である．一方，不凍港のウラジオストクの1月の平均気温は氷点下13.2℃，これより北西約600km内陸のハルビンでは氷点下19.2℃であるから，単純な比較から日本海中央部の海水とそこに吹き寄せる風には20℃～30℃もの違いがあることとなる．飽和水蒸気密度（1㎥中の水のグラム数）[12]から，空気1㎥は氷点下20℃では約1g，10℃では9gの水蒸気を含むことができる．したがって，差し引き8gの水分を受け入れる余裕が海面上ではでき，これが上空約3,500mに上昇し，再度－20℃に冷やされると8gの水が保持しきれず地上に落とされることになる．

2.4.2 酸性雪生成機構

ここでもう少しミクロに雪の結晶の生成とその汚染過程を考えてみる[13]．海面から大気中に入った水蒸気は上昇気流に乗り上空に昇るとともに冷やされて凝結核を中心として微小な過冷却水滴，すなわち

雲粒を生成する．この高度は比較的低く，1,000m程度と考えられている．この時，凝結核となるものが大気中のバックグラウンドエアロゾル，海塩粒子，大陸起源の土壌粒子及び大陸での人為起源のエアロゾルであり，さらに日本近海ではわが国の大気汚染物質も考えられる．この雲粒は－10℃くらいまで過冷却水滴として存在し，硝酸ガスや亜硫酸ガスなどのガス状汚染物質も取り込む．雲粒の一部はさらに上昇し，凍って氷晶を生成する．この氷晶を中心として水蒸気が昇華して雪結晶が生成される．雪結晶の生成にはこのような雲粒を氷晶核とする場合と，－30℃～－40℃で水蒸気自身が氷晶核となる場合もある．雪雲が上陸すると上昇気流が弱まり，雲頂付近（3,000m程度）から氷晶が互いにくっつきあって生成する雪片が落下しはじめ，さらに他の雪片と合体しつつ地面に降下する．地面に到達するまでに雲粒の一部や大気汚染物質も取り込むことになるが，雲底付近での取り込みが大きいか少ないかは地表付近の大気汚染物質濃度に依存する．

なお，あられは，雪結晶に雲粒が大量について丸くなって地上に落下したものと考えられ[14]，雪片よりも汚れが強いと考えられるが，これまでのところあられと雪を同一地点で採取し比較したという報告は見あたらない．また，雲粒が木の枝などにぶつかって成長したものが樹氷である[15]が，この樹氷と同じ地点で採取した雪とを比較すると，樹氷の方が汚れていることが報告されている[16~18]．この原因として雲粒は汚染物質を取り込みやすく，それからつくられる樹氷は上空から落ちてくる雪よりも汚染物質を多く含むためと考えられる．

余談になるが雪が降る前触れに雷が鳴ることがあり，「雪おろし」と呼ばれている．この雷雲の成長には氷晶の生成が関与し，氷晶が生成されるとき電荷の分離がおこるのではないかといわれている．すなわち，雲の中間付近での氷晶が生成される時に，負の電荷が集積し雲頂と雲底には＋の電荷が集積する．それを解消する放電電流が電閃光として走るとき，その路に当たる空気が熱せられ，高温高圧のガスのチャンネルが生成される．そのガスは衝撃波として周囲の空気中へ膨張するが，短距離進んだのち衰弱し音響波に変わる．これが雷鳴であるといわれているが，これらの機構は完全には解明されていない[19,20]．

2.5　日本海側地域の降雪成分の特徴

降雪の項の最後に，本州日本海側地域の降雪成分の特徴を列記する．

①各成分濃度はバックグラウンドと考えられる南極における値と比較すると10倍から100倍近くの値となっている．②海塩由来成分（Cl^-, Mg^{2+}, Na^+）濃度は極めて高く，海岸部では海塩の組成比に近似し，内陸部に入るにしたがって鮮やかな濃度減衰が見られる．また，標高が高くなるにしたがってもその濃度は低下する．③同一地点における他の季節に比較するとpHはやや低い傾向にあるが，米国東部，フランス東部及びスカンジナビア半島南部地域ほどのpH低下は見られていない．④冬季降水（雪）のpH低下は主に非海塩性硫酸イオン（$nss\text{-}SO_4^{2-}$）によるものである．⑤他の季節の降水に比べ$nss\text{-}SO_4^{2-}$濃度は高い傾向にある．この原因として，季節風にのった東アジア大陸における人為活動に伴う大気汚染物質の長距離輸送が指摘されている[21]．⑥Na^+を基準として海塩由来分を差し引いた硫黄の同位体比（$^{34}S/^{32}S$）は他の季節の降水に比べ高い．この季節変化は，日本国内における石油燃焼に伴って発生する比較的低い硫黄同位体比で説明ができず，東アジア大陸における石炭燃焼に伴う比較的高い硫黄同位体比の影響を考えざるを得ない状況となっている[22,23]．⑦これらにともない，$NO_3^-/nss\text{-}SO_4^{2-}$（当量濃度比）は世界でも最も低い地域である[24]．⑧$nss\text{-}Ca^{2+}$は北日本で高い．この原因として大陸の表層土壌の長距離輸送とスパイクタイヤ使用に伴う道路粉じんの影響が考えられる．近年，後者の影響は低下し，都市部の測定地点には見かけ上pHが低下する現象が見られているところもある[25]．

3 積　　　雪

3.1　積雪中における化学成分の移動と初期融雪水への成分の濃縮

次に降雪が積もったもの，すなわち積雪について考える．雪は0℃で融解を始めるが，これよりも低い温度でも雪の結晶にとっては融解直前の温度である．固体は通常融点の2/3くらいの温度から結晶同士がくっつくようになる．これは焼結と呼ばれ，身近な例が焼き物である．焼き物は1,400℃程度で時間をかけて熱し，粘土の結晶同士を焼結させたものである[26]．雪も同様で，0℃以下の温度であっても積雪中で雪の個々の結晶は消えて雪粒子は丸みを帯び，

雪の粒子となって互いに結びつき固まってくる．これが新雪からしまり雪，そしてざらめ雪への変化過程であり，「雪の変態」と呼ばれている[27,28]．新雪の比重は0.1程度であるが，しまり雪では0.25〜0.50で，積雪断面で指を入れようとしてもなかなか入らない．

しまり雪が一度でも0℃になると，雪粒子の表面に薄い水の層が現れる．この水の層は雪粒子と粒子の間で毛管現象で保持される．雪粒子は次第に巨大化するが，この雪粒子の成長（変態）にともなう粒子境界の移動，すなわち再結晶過程によって，結晶中の不純物質は結晶格子に入り込むことができず分離され，雪粒子の表面の水の層に濃縮されていく．アンモニウムイオンとフッ化物イオンは最も氷の格子に入りやすい．すなわち氷と固溶体を生成しやすいとされるが，それでも氷とのモル比は1：5,000である[28]．他の化学物質はさらに完全に排除されることとなる．また，夜間に0℃よりも低い温度になるときにも再結晶過程によって不純物は排除される．こうした融解・再結晶過程が何度もあると，不純物は粒子表面にさらに濃縮され，融雪水や降雨によって上層から下層へ移動し，その一部は積雪層の融解の初期に流出し，いわゆるacid-shockとして水環境系に脅威を与える原因となる[29~31]．そしてこれは現実に北欧諸国や米国で大きな環境問題となったものである[32,33]．このような化学成分の移動と流出に関する報告によると積雪層全体の融雪水のうちの初期融雪水20%に50〜80%の汚染物質が溶出するとされており，汚染物質の平均濃度は全積雪融雪水の2〜5倍となる[34~38]．このような濃縮過程で酸成分も濃縮され，水素イオン濃度の高い融雪水が積雪層から流出する．このとき，NO_3^-とSO_4^{2-}はCl^-よりも優先的に流出することが知られている[39~41]．

3.2　妙高山麓での調査例[42]

我々の調査例を紹介する．1993年の1月から3月にかけて，妙高杉ノ原スキー場の山頂付近（標高約1,400m）で，降雪と新しく積もった雪（新雪）を採取し成分を比較した．いずれの成分も降雪よりも新雪中の成分濃度が低く，新雪に対する降雪の陰イオン濃度比は$Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$の順であった．$Cl^-$は両者ほぼ同じくらいの濃度であったが，新雪中の$SO_4^{2-}$と$NO_3^-$濃度は降雪の，それぞれ，0.8，0.7倍と低い値となっていた．すなわち，Cl^-が最も溶出しにくく，逆にNO_3^-が最も溶出しやすい成分といえる．一方，陽イオンでは，$Na^+ > Mg^{2+} > NH_4^+ > Ca^{2+} > K^+$であった．これらの結果から，海塩粒子に関係する$Na^+$，$Mg^{2+}$，$Cl^-$などの成分が溶出しにくく，$NO_3^-$，$SO_4^{2-}$，$NH_4^+$，$Ca^{2+}$などは溶出しやすい成分である．

なぜこのようにイオン種で流出に違いが見られるのであろうか．基本的には前に述べたような雪粒子の変態過程と融解／再結晶過程で雪（氷）粒子から溶出しにくい成分がNa^+，Mg^{2+}，Cl^-などであり，NO_3^-，SO_4^{2-}，NH_4^+，Ca^{2+}などは水層に溶け込みやすい成分と考えられる．融雪水中では電気的中性条件が保たれなければならないことから，各イオン種は陽イオンと陰イオンが対となっており，初期の融雪水中のNO_3^-及びSO_4^{2-}はHNO_3，H_2SO_4及びNH_4^+塩，Ca^{2+}塩などとして存在し，HNO_3やH_2SO_4が積雪全体の溶け出しよりも先に濃縮されて溶出することから初期融出水のpHは低下し，いわゆるacid-shockがおきるものと考えられる．

こうした調査から，その年々の気象状況による変動は見込まれるものの，本州中部地域の標高1,400m付近の山岳地域で積雪量が増えつつある時期においても，各種化学成分は積雪中で上層から下層へと移動し，積雪層から融雪水の流出のある場合にはその一部は溶出しているものと推定される．したがって，湿り気の多い雪の降る新潟県を含む北陸地方の山間地域では，北欧地域などで見られるいわゆるacid-shockは，化学成分が積雪層中に全量保持される地域よりもやや緩和されて現れるものと推定され，その時期は融雪の始まるごく早い段階，すなわち，冬の終わりから早春にかけてが注意すべき時期と考えられる．

3.3　初期融雪水の環境影響

このような初期融雪水への成分濃縮にともなう低pH融雪水は，どのような影響を環境に与えるのであろうか．早春は水中の生物にとって幼虫期もしくは卵からかえるという重要な時期にあたっており，酸に感受性が高く，酸濃度の上昇は生理的ストレスを与え極端な場合には死にいたらしめることとなる．これは酸性融雪水のいわば急性的被害であり，酸性雨によって土壌が酸性化しカルシウムやマグネシウム，そしてアルミニウムの土壌からの溶出による森林被害がいわば慢性的影響とされることと対比されるべき点である．スウェーデンでの調査によれば，湖沼水のpHが5.5前後を境としてサケ科，コイ科の

魚類が酸性化の影響を強く受け多くの湖沼から姿を消し，また，ノルウェーでの調査によればサケ科魚類の餌として重要なヨコエビの生存限界はほぼpH6.0であり，巻き貝では5.2であることが報告されている[43]．

この他，欧米において上述の初期融雪水の土壌[44]，地下水[45]，地表水[46]，湖水[47]，イワナの産卵[48]への影響についての野外調査報告や酸性融雪水流出モデル[49]に関して報告されているが，日本では少なく，今後この分野での調査事例の蓄積が望まれている．なお，長野県内の花崗岩や流紋岩などの酸性岩を基盤とする河川水のpHは春先に低下するとともに経年的にも低下しつつあることが報告されており[50]注目される．

5 ま と め

融雪水によって実際に被害の現れた北欧諸国での湖沼水のpHの変化は，降雪のpHが4.0から4.4のとき，湖水表面水で3.4，1 mの深さで3.7とかなり劇的なものであることが報告されている[29]．新潟県の降水の年間平均pHは，現在のところ概ね4.6であり[51]，冬期ではこれよりもやや低い程度である．この値はスカンジナビア半島南部における降水のpH4.2[52]前後よりも今のところやや高い（H^+の濃度では1/2〜1/3）が，雪国新潟県としては雪の酸性化，すなわち，冬期降水のpHの推移には十分注意すべきであるといえる．また，新潟県の雪は湿り気が多く雪が積もるとともに成分は少しずつ流出し，いわゆるacid-shockは，化学成分が積雪層中に全量保持される地域よりもやや緩和されるものと推定されるが，山間部などの積雪量の多い地域では，化学成分の蓄積量そのものが多いことから早春の雪解け時の河川・湖沼水質には十分な監視が必要と考えられる．

本解説は，平成6年7月19日，新潟県理化学技術職員研修会での講演内容をもとに取りまとめたものである．

文　　献

1）田村盛彰：雪氷，**52**，251（1990）．
2）玉置元則，小山　巧：大気汚染学会誌，**26**，1（1991）．
3）富山大学雪の総合研究会："富山の雪の総合研究"，p.32（1987）．
4）国立天文台編：平成6年理科年表，丸善，p.198（1994）．
5）L.W.Larson，L.E.Peck：Water Resources Research，**10**，857（1974）．
6）福崎紀夫，大泉　毅，伊藤保子：新潟理化学，**19**，26（1993）．
7）遠藤八十一，小南裕志，庭野昭二：雪氷北信越，**12**，34（1994）．
8）田村盛彰：雪氷北信越，**11**，62（1993）．
9）菊池勝弘："雪（別冊サイエンス）"，日本経済新聞社，p.16（1977）．
10）A.D.Hewitt, J.H.Gragin：Atmos. Environ.，**25**，45（1994）．
11）木下誠一編著："雪と氷のはなし"，p.36（1991），技報堂出版．
12）小倉義光：一般気象学，東京大学出版会，p.58（1989）．
13）吉川友章，土器屋由紀子：大気汚染学会講演要旨集，p.220（1993）．
14）文献12のp.98．
15）文献11のp.216．
16）永淵　修，田上四郎，石橋哲也，村上光一，須田隆一：地球化学，**27**，65（1993）．
17）L.C.Duncan：Environ. Sci. Technol.，**26**，61（1992）．
18）N.Berg，P.Dunn，M.Fenn：Atmos.Environ.，**25A**，915（1991）．
19）B.J.メイソン著，大田正次，内田英治訳："雲と雨の物理"，総合科学出版，p.173（1977）．
20）A.A.フュー："雷鳴（別冊サイエンス）"，日本経済新聞社，p.56（1977）．
21）電力中央研究所：酸性雨の実態調査，電力中央研究所報告，T91019，p.23（1992）．
22）大泉　毅，福崎紀夫，日下部実：日本化学会誌，1994，822（1994）．
23）北村守次，杉山　実，大橋哲二，中井信之：地球化学，**27**，109（1993）．
24）福崎紀夫：新潟理化学，**19**，3（1993）．
25）森山　登，皆川　恵，伊藤保子：新潟県衛生公害研究所年報，**8**，118（1993）．
26）文献11のp.135．
27）黒岩大助："雪の科学"，p.19（1979），共立出版．
28）S.C.Colbeck：Water Resources Research，**17**，1393（1981）．
29）H.Hultberg：Water，Air，Soil Pollution，

7, 279 (1977).
30) H. Leivestad, I. P. Muniz, Nature, **259**, 392 (1976).
31) R. G. Semkin, D. S. Jeffries: Soil Pollution, **31**, 215 (1986).
32) 石 弘之："酸性雨（岩波新書)"，岩波書店，p.42 (1992).
33) ロス・ハワード，マイケル・パーレイ，田村 明(監訳)："酸性雨"，新曜社，p.20 (1987).
34) M. Johannessen, A. Henriksen: Water Resources Reseach, **14**, 615 (1978).
35) K. Suzuki: Jap. J. Limnol., **43**, 102 (1982).
36) S. H. Cadle, J. M. Dasch, N. E. Grossnickle: Atmos. Environ., **18**, 807 (1984).
37) S. H. Cadle, J. M. Dasch, N. E. Grossnickle: Water, Air, Soil Rollution, **22**, 303 (1984).
38) R. C. Bales, R. A. Sommerfeld, D. G. Kebler: Atmos. Environ., **24A**, 2749 (1990).
39) P. Grimblecombe, S. L. Clegg, T. D. Davies, D. Shooter, M. Tranter: Water Research., **21**, 1279 (1987).
40) P. Grimblecombe, S. L. Clegg, T. D. Davies, D. Shooter, M. Tranter: Water Research., **22**, 693 (1988).
41) M. Tranter, P. Brimblecombe, T. D. Davies, C. E. Vincent, P. W. Abrahams, I. Blackwood: Atmos. Environ., **20**, 517 (1986).
42) 福崎紀夫，大泉 毅：大気汚染学会誌，**30**，94 (1995).
43) 不破敬一郎：地球環境ハンドブック，p.246 (1994).
44) M. C. English, D. S. Jeffirs, N. W. Foster, R. G. Semkin, P. W. Hazlett: Water, Air, Soil Pollution, **31**, 27 (1986).
45) W. H. Hendershot, A. Dufresne, H. Lalande, F. Courchesne: Water, Air, Soil Pollution, **31**, 231 (1986).
46) S. H. Cadle, J. M. Dasch: Environ. Sci. Techol., **21**, 295 (1987).
47) S. F. Baird, D. C. Buso, J. W. Hornbeck: Water, Air, Soil Pollution, **34**, 325 (1986).
48) J. M. Gunn, W. Keller: Water, Air, Soil Pollution, **30**, 545 (1986).
49) B. E. Goodison, P. Y. Louie, J. R. Metcalfe: Water, Air, Soil Pollution, **31**, 131 (1986).
50) 栗田秀実，堀 順一，浜田安雄，植田洋匡，大気汚染学会誌，**28**，308 (1995).
51) 新潟県環境保健部：平成6年版新潟県の環境，p.33 (1994).
52) R. F. Wright, H. Dovland: Atmos. Environ., **12**, 1755 (1978).