酸性雨に曝露した金属板の溶出

鳥山 成一, 大西 勝典, 近藤 隆之, 橋本 俊一

富山県環境科学センター (〒939-0363 富山県射水郡小杉町中太閤山17-1)

[平成15年5月26日受理]

Leaching Character of Metal Plates Exposed to the Acid Rain

Seiichi TORIYAMA, Masanori ONISHI, Takayuki KONDO and Toshikazu HASHIMOTO

Toyama Prefectural Environmental Science Research Center
(17-1 Naka-taikouyama, Kosugi, Imizu, Toyama 939-0363)

[Received May 26, 2003]

Summary

A dissolution test by the acid rain actually falling in Toyama Prefecture was conducted on carbon steel plates, bronze plates, aluminum alloy plates, copper plates and the lead plates.

As for the metal elements, various straight regression lines were given between the amount of dissolution and the exposure periods. Though most elements were on the straight regression lines through origin, the lines of Si, Mg and Pb did not run through the origin.

Ion concentration in the rain touched on the metal plate was different from the ion concentration in the rain water. Many ions showed significant differences in the *t*-test between the rain water and the rain touched on the metal plate. The occurrence of the chemical reaction and the corrosion formation on the surface of the metal plate was suggested.

The relationship between the leaching quantity and the environmental factors causing the corrosion was estimated using multiple regression analysis by monthly variation. These results showed that the leaching quantity of each metal is affected by environmental factors, especially the amount of rainfall and the pH.

Key words: artificial acid fog, acid rain, metal dissolution, corrosion, gas, aerosol

1. はじめに

近年, 酸性雨は, 地球規模の問題となっており, ヨーロッパでは, 大理石や青銅の彫刻等の被害が酸性雨等の環境汚染が原因として早くから注目されており, 日本では, 鎌倉の大仏, 武道館や神社等の銅葺き屋根の腐食等が大きな問題となっている。金属は, 文化財ばかりでなく家屋等にも使用されていることから金属腐食に対する生活上の被害認識も高く, 金属腐食は大気環境を評価する指標の一つとして植物と並んで重要なものと考えられ

る。

酸性雨による金属腐食の研究については, 地域特性が大気汚染を反映しているとする報告^{1,2)}が多く, 酸性雨を含めた大気汚染による影響を調査した報告³⁻⁹⁾は比較的少ない。酸性雨による金属腐食の要因は, 雨水つまり湿性沈着物のみによるものと, ガス(硫黄酸化物, 窒素酸化物, オゾン等のガス)やエアロゾル(硫酸イオン, 硝酸イオン, 塩酸イオン, アンモニウムイオン等を含む粒子状物質, 浮遊粉じん等)の乾性沈着物によるものと考えられる。

そこで、5種類の金属板（①古くからの実用材および文化財：炭素鋼板、青銅板、銅板、②新しい実用材（サッシ材）：アルミニウム合金板、③富山県高岡市国宝瑞龍寺の鉛瓦：鉛板）について、富山県で実際に降っている酸性雨による溶出試験を行い、溶出成分から各種の腐食因子との関係について詳細な検討を行った。

2. 溶出試験方法

溶出試験に用いた暴露材料は Table 1 に示す。

酸性雨による溶出試験は、Fig. 1 に示す簡易ろ過式雨水採取器（ADVANTEC 製 KP47H; 47mm ϕ メンブランフィルター、孔径0.80 μ m）のロート（70mm ϕ ）内部に各種金属板（炭素鋼板、青銅板、アルミニウム合金板、銅板および鉛板）1枚を南面45°に取付けた採取器（5器）と、何も取り付けない採取器（雨水用1器）を1997年6月～2003年1月の5年7か月間（銅板および鉛板は1998年7月～2003年1月の4年6か月間）富山県環境科学センター屋上に設置し、毎月捕集ポリビンを交換し、酸性雨とともに酸性雨によって溶出した成分を捕集した。

雨水によって溶出し、ろ過され、ポリビンに捕集された金属成分等の溶出液は、月毎に回収し、酸性雨等調査マニュアル¹⁰⁾に準拠して、pH および導電率を測定し、デイスポーザブルフィルター（0.2 μ m）でろ過後、ICP質量分析計（Hewlett Packard: HP-4500）およびイオンクロマトグラフ（Dionex: DX-AQ）を用いて金属8成分（Fe, Cu, Zn, Pb, Sn, Al, Mg, Si）および雨水関連イオン8成分（ SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ ）を測定した。

SO_2 , NO_2 , オキシダント（Ox）および浮遊粉じん

（SPM）、風向、風速、降水量、気温、湿度、日射量（Q.S.R.）およびぬれ時間については、富山県環境科学センターに設置されている大気汚染常時観測局および気象観測機器のデータを使用した。海塩粒子については、乾式ガーゼ法¹⁰⁾を用い曝露面積10×10cmのガーゼを百葉箱内で1か月毎に交換し、回収したガーゼを純水で超音波抽出し、デイスポーザブル型0.2 μ m メンブランフィルターでろ過した後、イオンクロマトグラフにより Cl^- を測定し、NaCl 換算した。

3. 結果および考察

3. 1 各種金属板の含有成分の溶出

酸性雨による溶出試験では、各種金属板とも各含有成分の積算溶出量と日数の関係から回帰式を求めた。自然界の現象は直線又は対数回帰で説明されることが多く、今回は、両式の当てはめを行ったところ、回帰式（Fig. 2-1, 2-2）（Y：リーチングによる各金属元素の積算溶出量（mg）、X：暴露日数（日））が求まった。また、青銅板およびアルミニウム合金板の場合は、合金成分を維持したまま溶解しているが、各合金中の各成分に見かけ上選択溶解がみられた。これは恐らく金属表面の各合金成分の皮膜の形成条件や溶解条件の違いによるものと考えられる。

炭素鋼板の積算溶出量（Fig. 2-1の（1））では、含有成分のFeが溶出し、 $y = 0.0066x$ の直線回帰式が成立したが、蛇行がありわずかに季節変化がみられた。

青銅板の積算溶出量（Fig. 2-1の（2））では、成分含有量の多いCuの溶出が最も多く、続いてZnおよびPbが溶出し、Snは溶出しなかった。Cuは $y = 0.0122x$ 、Znは $y = 0.0024x$ の直線回帰式が成立したが、Pbは初期に

Table 1 Test pieces for the acid rain exposure test

No.	Exposure plate	Size (Installation hole)	Surface treatment	Material standard Chemical Concentrations(Unit:%)
1	Carbon Steel	1.2×30×40mm (6.5mm. 1 hole)	#400 finishing on both sides	JIS-G-3141 SPCC-SB C:<0.12,Mn:<0.50,P:<0.04,S:<0.45, Fe: Rest
2	Bronze	2.0×30×40mm (6.5mm. 1 hole)	Mirror surface wing cloth finishing on both sides	JIS-H-5111 BC6 Cu:85.56,Pb:4.94,Sn:4.91,Zn:4.59
3	Aluminum Alloy	1.5×30×40mm (6.5mm. 1 hole)	Mirror surface wing cloth finishing on both sides	JIS-H-4100 6063 Si:0.4,Fe:0.35,Cu:0.10,Mn:0.10,Mg:0.68, Zn:0.10,Cr:0.10,Ti:0.10, Al: Rest
4	Copper	0.4×30×40mm (6.5mm. 1 hole)	Mirror surface wing cloth finishing on both sides	JIS-H-3100 C1201P Cu:99.964,P:0.024,O:0.0027
5	Lead	1.0×30×40mm (6.5mm. 1 hole)	Mirror surface wing cloth finishing on both sides	C1220 Te:<0.0005,Sb+Sn+Cu+Ag+As+Zn+Fe+ Bi:<0.10, Pb: Rest

溶出量が多く徐々に一定になる $y = 0.296\text{Ln}(x) - 0.874$ の対数回帰式が成立した。月別の溶出割合 (Fig. 3-1) では、初期の月は Pb の方が Cu より多い溶出量を示し、初期には Pb の優先溶解が進行しているものと推定された。これは、酸性雰囲気では初期の期間を過ぎると不動態皮膜が強化される¹⁰⁾ため溶出が抑制され対数型になったものと考えられる。

アルミニウム合金板の積算溶出量 (Fig. 2-1 の(3)) では、含有成分の Al, Si および Mg が溶出し、主要成分の Al の溶出は成分量の割には多くなく、成分量の少ない Si の溶出が多かった。Al は $y = 0.001x$ の直線回帰式が成立したが、Si および Mg は青銅板の Pb のように $y = 0.0037\text{Ln}(x) - 0.0031$ および $y = 0.2683\text{Ln}(x) - 1.0913$ の対数回帰式が成立した。月別の溶出割合 (Fig. 3-2) では、初期の月は Si の方が Al, Mg より多い溶出量を示し、季別で見ると夏季に Si, Mg の優先溶解が進行し、

特に Si の優先溶解が大きく作用していた。これは、青銅板の Pb と同様に Si および Mg では、初期の期間を過ぎると不動態皮膜が強化される¹⁰⁾ため対数型で抑制されるものと考えられる。また、曲線に僅かに蛇行があり季節変化が明確にみられた。

銅板の積算溶出量 (Fig. 2-2 の(4)) では、含有成分の Cu が溶出し、 $y = 0.0119x$ の直線回帰式が成立した。

鉛板の積算溶出量 (Fig. 2-2 の(5)) では、含有成分の Pb が溶出し、初期に急激な溶出があり、回帰式では切片のある $y = 0.0336x + 5.0681$ の直線回帰式が成立したが、本来は青銅版の Pb のように対数関係であるものが初期の溶出が極めて大きいため 1 か月の溶出量の増加が突出し、切片のある直線関係が成立したのと考えられる。これは、青銅板の Pb と同様に、初期の 1 か月に激しい溶出があり、それを過ぎると不動態皮膜が強化された¹⁰⁾ためと考えられる。

Fig. 1 Leaching test device of the exposure material due to the acid rain

Fig. 2-1 Variations of accumulative amount of each element of each sample by leaching

3. 2 各金属板接触後の雨水成分の挙動

酸性雨による溶出試験で、雨水の各金属板接触後の積算イオン成分の例を Fig. 4-1, Fig. 4-2 に示す。雨水成分と各金属板接触後雨水成分の各濃度を比較すると、僅かに異なる現象が見られ、金属および腐食皮膜表面で何らかの化学反応等が予測された。そこで、月別の各金属板接触後のイオン成分濃度と雨水成分濃度の母平均の

差の t -検定を行った。検定の結果、Table 2 に示すように有意となったのは 6 成分、19 組であった。①青銅板、アルミニウム合金板、銅板および鉛板接触後の雨水の SO_4^{2-} 濃度 (Fig. 4-1 の (1)) では、雨水よりも減少し、両者の平均値が有意差ありとなり、金属又は腐食皮膜表面で分解、還元、吸着等により SO_4^{2-} が変化又は腐食皮膜に取り込まれる等、見かけ上減少したと推定された。

Fig. 2-2 Variations of accumulative amount of each element of each sample by leaching

Fig. 3-1 Variation of ratio of elements in rain water bronze sheet samples by leaching

Fig. 3-2 Variation of ratio of elements in rain water aluminum alloy sheet samples by leaching

②青銅板、アルミニウム合金板および銅板接触後の雨水の NO_3^- 濃度 (Fig. 4-1の(2)) では、雨水よりも増加し、両者の平均値が有意差ありとなり、金属又は腐食皮膜表面での化学反応等で、大気中の NO_x ガスおよびエアロゾルから NO_3^- が生成し増加したものと推定された。③青銅板およびアルミニウム合金板接触後の雨水の Cl^- 濃度 (Fig. 4-1の(3)) では、雨水よりも増加し、両者の平均値が有意差ありとなり、金属又は腐食皮膜表面で分解、還元、吸着等により Cl^- が見かけ上増加したと推定された。④全ての金属板接触後の雨水 H^+ 濃度 (Fig. 4-1の(4)) では、雨水よりも減少し、両者の平均値が有意差ありとなった。酸性水溶液中では、酸素が存在しても H^+ が H_2 ガスとなって放出し、代わりに金属を金属イオンとして溶出させる H^+ 消費型の反応¹⁾が優先的に進行しているものと考えられる。⑤アルミニウム合金板、銅板および鉛板接触後の雨水の NH_4^+ 濃度 (Fig. 4-2の(5)) では、雨水よりも減少し、両者の平均値が有意差ありとなり、機構は不明であるが金属又は腐食皮膜表面で分解、酸化、吸着等により NH_4^+ が見かけ上減少したと推定された。⑥銅板接触後の雨水の Ca^{2+} 濃度 (Fig. 4-2の(6)) では、雨水よりも減少し、両者の平均値が有意差ありとなり、金属又は腐食皮膜表面で腐食皮膜に取り込まれる等、 Ca^{2+} が見かけ上減少したと推定された。⑦銅板接触後の雨水の Na^+ 濃度 (Fig. 4-2の(7)) では、雨水よりも減少し、両者の平均値が有意差ありとなり、金属又は腐食皮膜表面で腐食皮膜に取り込まれる等、 Na^+ が見かけ上減少したと推定された。

増加した NO_3^- 、 Cl^- については、金属表面での NO 、

NO_2 あるいは有機塩素化合物、 HCl との反応や触媒効果による増加¹⁰⁾が考えられる。

3. 3 各金属板の金属溶出量とイオン成分、大気汚染物質および気象因子の関係 (重回帰分析)

一般に金属の溶解は酸性雨中の各イオン成分、大気汚染物質中の酸性ガス成分、気象因子の気温や湿度等が大きく関与していると考えられている。そこで、酸性雨成分と同時に測定している大気汚染物質測定値および気象観測値を使って、月別の各種金属板の金属溶出量と、環境腐食因子 (雨水イオン成分、大気汚染物質および気象因子) との関係について、重回帰分析 (変数増減法、F検定 ($F=2$), 因子の絞込み) を行った。その結果、重回帰式が求まり、Table 3-1 および Table 3-2 に回帰式の回帰係数および偏回帰係数 (寄与率) を示す。

大気汚染物質および気象因子の環境腐食因子としての回帰係数は、降水量、Q.S.R., SO_2 、風速等の項目が多く、雨水成分の環境腐食因子としての回帰係数は、pH, EC, H^+ , NH_4^+ の項目が多かった。

ここで、pHは H^+ として、ECは各イオンの総量として、各イオン成分は溶解反応等に直接寄与していると考えられ、降水量は溶解量に、Q.R.S.は溶解表面での化学反応等に、風速は空気中の酸素の接触量の増加に寄与していると考えられる。また、海塩粒子は孔食を作りやすく、金属腐食に関与することが多いと言われている¹⁾が今回の溶解反応には以外にも寄与が見られなかった。

寄与率の大きかった項目 (0.5以上) は、炭素鋼板中のFeでは降水量、pH, H^+ で、青銅板中のCuでは降水

Fig. 4-1 Variations of accumulative amount of each ionic element of rain water samples by leaching

Fig. 4-2 Variations of accumulative amount of each ionic element of rain water samples by leaching

量, pHで, 青銅板中のZnではQ.S.R.で, 青銅板中のPbではQ.S.R., pHで, アルミニウム合金板中のAlではpH, H^+ で, アルミニウム合金板中のSiでは NO_3^- , EC, NH_4^+ で, 銅板中のCuでは降水量, ECで, 鉛板中のPbでは重相関係数, 寄与率ともに極めて悪かった。各金属成分の溶出機構は微妙に異なり一律ではないが, 中でも寄与率の高い項目は降水量, pHであった。

降水量やpHの寄与率の高い金属成分のあることは予測されたが, 同じ H^+ がやや少ない理由は, $[H^+] = 10^{-pH}$ の関係からpHの方がより金属成分の溶出形態と一致したものと考えられる。また, 環境中の SO_2 は, 近年, 測定方法が湿式から乾式に換わり, 低濃度側が著しく低く

なり, SO_x 計不要論があるが, これらの結果から金属成分の溶出に大きく寄与していることは明確であり, 測定値が低くても環境測定にぜひ必要であると思われる。

4. まとめ

5種類の金属板(炭素銅板, 青銅板, アルミニウム合金板, 銅板および鉛板)について, 富山県で実際に降っている酸性雨による溶出試験を行い, 各種の腐食因子との関係について詳細な検討を行った。

・酸性雨による溶出試験では, 各種金属板とも各含有成分の積算溶出量と日数の間には回帰式が得られた。ほとんどの成分は原点を通る直線回帰であったが,

Table 2 The t-test between the rain water and the rain touched on the metal plate

	(unit : mg/l)									
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	H ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	
Carbon Steel (A)	6.84	1.64	4.28	0.10	1.17	0.50	0.36	0.21	2.69	
Control(B)	6.96	1.63	4.25	0.12	1.13	0.48	0.37	0.20	2.70	
t n=67	-1.26	0.20	0.16	-3.50	1.70	1.30	-0.97	0.85	-0.28	
Bronze (A)	6.74	1.74	4.33	0.10	1.13	0.47	0.37	0.20	2.67	
Control(B)	6.96	1.63	4.25	0.12	1.18	0.48	0.37	0.20	2.70	
t n=67	-2.73	-5.50	-2.03	-4.14	-1.87	-0.46	-0.52	0.28	-1.15	
Aluminum Alloy (A)	6.52	1.71	4.35	0.11	1.06	0.49	0.37	0.20	2.69	
Control(B)	6.96	1.63	4.25	0.12	1.18	0.48	0.37	0.20	2.70	
t n=67	-4.85	-3.24	-2.80	-2.03	-5.58	1.47	0.27	-1.04	-0.60	
Copper (A)	6.78	1.75	4.23	0.11	1.05	0.47	0.37	0.23	2.69	
Control(B)	7.53	1.66	4.43	0.13	1.15	0.53	0.38	0.22	2.81	
t n=54	-4.39	-2.13	-1.05	-3.91	-2.36	-5.85	-0.72	0.50	-3.58	
Lead (A)	6.81	1.67	4.51	0.11	1.00	0.50	0.37	0.22	2.63	
Control(B)	7.53	1.66	4.43	0.13	1.15	0.53	0.38	0.22	2.81	
t n=54	-3.19	0.17	1.42	-2.11	-5.12	-1.97	-0.90	0.53	-1.36	

： Significant (n=67; t(0.05/2)=1.997, n=54; t(0.05/2)=2.0057) (Significance test of difference between the two population means)

Control(B) : Acid rain

Table 3-1 Regression coefficient of multiple linear regression analysis of leaching amounts

Plate	Compo- nents	n	R	R ²	Regression coefficient														
					Con- stant	Tempe- rature	Humi- dity	Wettime	Wind Speed	QSR	SO ₂	NO ₂	Ox	SPM	NaCl	Rain Amount	pH	EC	H ⁺
Carbon Steel	Fe	67	0.701	0.491	28.3						2.32			0.107		0.00255	-5.39		-124
Bronze	Cu	67	0.804	0.646	40.1	-0.138		-0.00829	-3.13		3.73					0.00796	-6.37		1.29
Bronze	Zn	67	0.771	0.594	292				-1.33	0.107						0.000605		0.00689	0.329
Bronze	Pb	67	0.594	0.353	204		0.084			0.016							2.89		3.53
Aluminum alloy	Al	67	0.666	0.444	606					-0.0222	0.335					0.000225	-1.23		2.16
Aluminum alloy	Si	67	0.651	0.424	213						-0.129						0.0073		0.379
Copper	Cu	54	0.741	0.549	278				-2.00		2.77					0.00026	-4.92	0.031	1.96
Lead	Pb	54	0.393	0.086	-171		2.34			2.32									

Table 3-2 Standard regression coefficient of multiple linear regression analysis of leaching amounts

Plate	Components	Standard regression coefficient																						
		Temperature	Humidity	Wettime	Wind Speed	Q.S.R	SO ₂	NO ₂	Ox	SPM	NaCl	Rain Amount	pH	EC	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	
Carbon Steel	Fe						0.315			0.370		0.513	0.848		0.696									
Bronze	Cu	-0.364		-0.310	-0.224		0.316					1.00	-0.626				0.286		-0.446					
Bronze	Zn				-0.378	0.634						0.301		-0.448				0.319						
Bronze	Pb		0.340			0.777							0.718		0.315									
Aluminum alloy	Al					-0.315	0.269					0.268	-1.15		0.721					0.305				
Aluminum alloy	Si							0.608						-0.692					0.533					
Copper	Cu			-0.200		0.248						0.818	0.497	-0.590			0.477							
Lead	Pb		0.404			0.365																		

Si, Mg および Pb は、対数回帰や切片のある直線回帰で、原点を通る直線回帰が成立しなかった。

・ 雨水と各金属板接触後の雨水の各成分濃度を比較すると僅かに異なる現象が見られ、金属板接触後のイオン濃度は、雨水中のイオン濃度とは異なっていた。両者に違いがないか t-検定を行ったところ、19組のイオンに有意差があった。金属板表面で何らかの化学反応又は腐食生成物に取り込まれていることが推定された。

・ 各金属板の金属溶出量とイオン成分、大気汚染物質

および気象因子とは何らかの関係が予測されたので、月別の各種金属板の金属溶出量と環境腐食因子との関係について重回帰分析を行い、重回帰式を求めた。各金属成分の溶出機構は微妙に異なるが、中でも寄与率の高い項目は降水量および pH であった。

要 約

炭素鋼板、青銅板、アルミニウム合金板、銅板および鉛板について、富山県で実際に降っている酸性雨による溶出試験を行った。

- ・ 各種金属板とも各含有成分の積算溶出量と日数の間には、ほとんどの成分は原点を通る直線回帰が成立したが、Si、Mg および Pb は原点を通る直線回帰が成立しなかった。
- ・ 金属板接触後のイオン濃度は、雨水中のイオン濃度とは異なっていた。両者に違いがないか t -検定を行ったところ、多くのイオンに有意差があった。接触後のイオン濃度は、金属板表面で化学反応又は腐食生成物に取り込まれていることが推定された。
- ・ 環境因子を解明するために、月別の各金属溶出量と、環境腐食因子との関係について重回帰分析を行った。その結果、寄与率の高い項目は降水量および pH であった。

文 献

- 1) 腐食防食協会編：材料環境学入門，丸善，pp11-16, 107, 109, 173-175, 175-176 (1993)
- 2) 古明地哲人，門井守夫：大気汚染による金属腐食の研究（I）－炭素鋼1ヶ月曝露試験－，大気汚染学会誌，**22**，44-51 (1987)
- 3) 鳥山成一，坂森重治，荒川久雄，島田博之：富山県におけるエアロゾルに関する研究（第4報），富山県公害センター年報，**17**，90-117 (1989)
- 4) 辻野喜夫，岡 憲司，浅田真吾，佐藤幸弘，袖岡孝好：大気汚染による金属腐食，大阪府公害監視センター所報，**12**，17-36 (1990)
- 5) 北瀬 勝，酒井哲男，大場和生，古賀真紀子：銅腐食生成物の可溶性成分について，名古屋市環境科学研究所報，**23**，9-15 (1993)
- 6) 加藤善徳，矢木てるみ：酸性降下物による銅板等のリーチング試験－都市部と清浄地域の比較－，横浜市環境科学研究所報，**21**，31-38 (1997)
- 7) 松本光弘，田中俊也，植田直隆，富田晉：酸性雨を含めた大気環境汚染による金属板（炭素鋼板）腐食の調査，全国公害研会誌，**17**，170-176 (1992)
- 8) 古明地哲人，青木一幸，朝来野国彦，門井守夫，坂本和彦：屋外，屋内大気環境における鋼の腐食特性の比較，環境科学会誌，**8**，35-46 (1995)
- 9) 古明地哲人，鎌滝裕輝，早福正孝：酸性雨，大気環境物質の金属材料への影響調査，全国公害研会誌，**24**，199-205 (1999)
- 10) 国立環境研究所：東アジアにおける酸性雨原因物質排出制御手法の開発と環境への影響評価に関する研究，113-127 (1996～1999)
- 11) 大気環境学会文化財影響評価分科会：東アジアの酸性雨の文化財および材料への影響評価に関する研究の測定方法指針 (1995)
- 12) 鳥山成一，橋本淳一，近藤隆之，神保高之：富山県環境科学センター年報，29-2，18 (2001)
- 13) 環境庁大気保全局大気規制課編：湿性沈着モニタリング手引き書 (1998)
- 14) 環境庁大気保全局大気規制課編：酸性雨等調査マニュアル（改定版）(1990)
- 15) 酸性雨編集委員会編：新版酸性雨－複合作用と生態系に与える影響－，pp60-63，博友社 (1996)
- 16) 鳥山成一，大西勝典，近藤隆之，橋本俊一：人工酸性霧，ガスおよびエアロゾルの寄与の違いによる金属溶出特性および各イオン成分の表面挙動，大気環境学会誌，**38**，217-226 (2003)