

報 文

## 2008年から2014年における高知県梶ヶ森山頂の樹氷と降雪中の カドミウム、鉛、非海塩性硫酸イオンの長距離輸送機構

今井 昭二<sup>\*1</sup>, 山本 祐平<sup>1</sup>, 佐名川洋右<sup>2</sup>, 未見 祐哉<sup>2</sup>,  
黒谷 功<sup>2</sup>, 西本 潤<sup>3</sup>, 菊地 洋一<sup>4</sup>

2008年～2014年冬季において西日本の四国・高知県の吉野川資源保養林である梶ヶ森山頂（標高1400 m）で採取した新鮮な樹氷及び雪の化学組成（ $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ）及びPb, Cdを測定した。同日に発生した樹氷と雪の[Pb]–[Cd]プロットにおいて同一起源を示す強い正の相関性（ $r^2=0.9665$ ,  $[\text{Pb}]/[\text{Cd}]=35\pm 1.9$ ）があり、[Pb]/[Cd]値は山東省の排出量比（37）に近かった。[Pb]又は[Cd]の[nss- $\text{SO}_4^{2-}$ ]に対するプロットでは雪において良好な正の相関性があったが樹氷では良くなかった。雪での相関関係を基に樹氷の[Pb]濃度から計算された[nss- $\text{SO}_4^{2-}$ ]値以上に過剰量を含む樹氷もあった。これは中国遼寧省南部での石炭燃焼と異なる起源からの影響を示唆している。2014～2012年の樹氷及び2014年～2013年の雪では後方流跡線が遼寧省–吉林省南部、渤海周辺を通過したとき、[Pb]–[Cd]プロットにおいてそれぞれ（ $r^2=0.9038$ ,  $32\pm 3$ ）及び（ $r^2=0.9173$ ,  $38\pm 3$ ）の良好な正の相関関係があった。[nss- $\text{SO}_4^{2-}$ ]に対するプロットでは、樹氷においてだけ独立した二つの良好な正の相関が得られた。同日採取試料の場合と同様に計算された過剰な[nss- $\text{SO}_4^{2-}$ ]は北東中国の都市エアロゾルが影響したものと考えられた。韓国周辺を後方流跡線が通過したときに得られた、正の相関（ $r^2=0.9355$ ,  $15\pm 2$ ）の[Pb]/[Cd]値は韓国ソウルに近い田舎で採取した冬季エアロゾル中の値（14）に対応していた。

### 1 緒 言

東アジア地域の急速な経済発展により化石燃料由来の大量の人為起源物質が排出されている。エネルギーの7割程度を石炭に依存する中国では、冬季の石炭消費量の増加が原因で深刻な大気汚染を引き起こし、日本への大気汚染物質の長距離輸送が懸念されている。中国の石炭鉱床は、北東中国（遼寧省、吉林省、黒竜江省）でジュラ紀後期から白亜紀初期、中国華北（河北省、北京、天津、山東省、江蘇省の周辺）で石炭紀後期からペルム紀初期、及び北中国（山西省周辺）でジュラ紀初期から中期のものであり、産出される石炭の成分にも地域特性がある<sup>1)~6)</sup>。中国の石炭燃焼による鉛（Pb）、カドミウム（Cd）の排出量は1980年にはそれぞれPb 2672 t、Cd 31 tであったが2008年にはPb 12562 t、Cd 262 tに増加した。その約80%超が工業地帯

からの排出である<sup>7)</sup>。ここで、2008年のPbの単位面積あたりの排出量は、河北省、山東省、山西省、天津市の2.01～5.00 kg km<sup>-2</sup>、遼寧省、河南省の1.01～2.00 kg km<sup>-2</sup>、吉林省の0.50～1.00 kg km<sup>-2</sup>の順で少ない。Cdの排出量は、天津市0.20 kg km<sup>-2</sup>以上、山東省、江蘇省の0.11～0.20 kg km<sup>-2</sup>、遼寧省、河北省、山西省、河南省の0.06～0.11 kg km<sup>-2</sup>、吉林省（<0.10 kg km<sup>-2</sup>）の順で少ない。大気中のPbとCdは石炭燃焼起源の割合が高いことから、長距離輸送された場合でも発生域の特徴が日本での観測値に影響すると考えられるが、複数の地域で発生したエアロゾルが混合している場合もあり発生域とエアロゾル組成の関係は単純ではない。

兼保ら<sup>8)</sup>は、2011～2009年における福岡市での大気エアロゾルの観測では種々の微量元素間の相関関係と比較して[Pb]–[Cd]の相関（ $r=0.88$ ）が最も高く、[Pb]/[Cd]比が北京での大気汚染期間の[Pb]/[Cd]比に近いと報告した。しかし、日置ら<sup>9)</sup>によると2001年3月～2000年4月の期間（1月欠測）において日本海側の丹後半島・栄弥（京都府）[Pb]–[Cd]では相関性（ $r=-0.025$ ）が見つからず、内陸部の八幡（京都府）では $r=0.773$ の正の相関が観測されたが国内起源であった。日置ら<sup>9)</sup>は、[Pb]/[Cd]比が栄弥では平均 $7.6\pm 9.3$ であり11月を除きおおむね20以下で

\* E-mail: shoji.imai@tokushima-u.ac.jp

<sup>1</sup> 徳島大学大学院理工学研究部理工学分野化学: 770-8506 徳島県徳島市南常三島町 2-1

<sup>2</sup> 徳島大学大学院総合科学教育部地域科学専攻: 770-8502 徳島県徳島市南常三島 1-1

<sup>3</sup> 県立広島大学生命環境学部環境科学科: 727-0023 広島県庄原市七塚町 562 番地

<sup>4</sup> 岩手大学教育学部基礎自然科学系: 020-8550 岩手県盛岡市上田 3-18-8

あったのに対し、八幡では平均  $27.2 \pm 15.3$  であり 4 月から 10 月では 30~60 であったと報告した。夏季には [Pb]/[Cd] 比に顕著な差違があったが冬季には [Pb]/[Cd] = 約 12~30 の範囲に狭まった。また、日置<sup>9)</sup>は鉛同位体比から冬季には中国大陸の影響であると考察した。石炭燃焼の排出の割合が高い二酸化硫黄 ( $\text{SO}_2$ ) は、ガソリン、軽油など石炭消費量の 14% 程度を占める石油燃焼からも発生する。板橋<sup>10)</sup>によると  $\text{SO}_2$  は、冬季の西日本(四国)において中国起源の  $\text{SO}_2$  の非海塩性硫酸イオン ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ) への変換率は約 80% 以上、韓国起源では約 60% 程度、日本国内起源では 20% 以下である。四国の山岳で観測される樹水と雪の  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  は、おおむね中国起源であると考えられる。硫酸塩や硝酸塩は、粒径  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  程度の蓄積モードの大気エアロゾルに石炭燃焼由来の Pb と Cd とともに含まれている割合が高い<sup>11)</sup>。しかし、これまでは、京都栄弥<sup>9)</sup>及び詳細な標高は不明であるが日本海側の山岳<sup>12)13)</sup>の雪においても Pb と  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  及び Cd と  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  の間には、八方尾根での 1996 年 2 月の短期観測 ( $\text{Pb-nss-SO}_4^{2-}$ )<sup>13)</sup>を除けば、弱い正の相関が報告されているにすぎない。試料採取地点における周辺環境の影響及び採取頻度の問題が懸念される。そこで本研究では、標高の高い遠隔地の冬季山岳においても高い頻度で採取した新鮮な樹水と新鮮な雪を分析対象に選択した。

大気エアロゾルの長距離輸送に関する調査・研究には、地表で発生するエアロゾルなどの影響を回避する為に地表近くの大気と循環しにくい高度 1000 m 以上の標高の高い山岳が適する。四国においておおむね標高 1200 m 以上の地点で発生する樹水は大気境界層と自由大気境界にあたる移行層付近に位置し、また、雪の氷晶は冬季北西季節風に代表される地衡風の流れる自由大気下層の高度(四国では降雪雲頂 2500~3000 m)で生成する。大気エアロゾルは凝結核等として樹水や雪に取り込まれるが、樹水には更に大気エアロゾルの慣性衝突による直接的な沈着も起こる。樹水は雪より低高度にある大きなサイズのエアロゾル粒子の化学成分の影響も受ける。更に同一寒気による樹水と雪の化学成分を比較することで、大気エアロゾルの取り込み機構の差違が実測可能と予想される。しかし、凍結、強風、電源確保、採取装置の保守整備、交通事情などの技術的な難題の多い冬季山岳での一降りごとの試料採取は困難さを極める。

今井<sup>13)</sup>の研究グループの対象地域の梶ヶ森(標高 1400 m)は、円錐の形状を持った独立峰であることから大気のクリープアップの影響が少なく、かつ四国中央市川之江・三島のパルプ工業地帯から 30 km 以上離れた限界集落と呼ばれる過疎地域にあり直近からの人為汚染の影響も受け難い。この山頂で今井<sup>14)</sup>は、2009 年 11 月から 2010 年 3 月末までの雪、樹水、雨などの冬季湿性沈着中の化学

成分を報告した。寒気塊がロシア~日本海を経由した場合 Cd と Pb は低濃度であり、渤海沿岸付近を経由した場合 Pb 濃度が上昇、上海方面からの場合 Cd が特に高濃度であったと報告した。今井<sup>15)16)</sup>によって雪や樹水などには石炭フライアッシュの無機小球体粒子が高濃度に含まれており発生域で消費される石炭の影響であると報告された。

本報では、冬季山岳における新鮮な樹水及び新雪中の化学成分から中国大陸起源の Pb、Cd 及び  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  の長距離輸送機構の解明を目的とした。観測期間において、同日採取した新鮮な樹水と新鮮な雪において Pb-Cd において同一の強い相関関係、新鮮な雪において  $\text{Pb-nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cd-nss-SO}_4^{2-}$  の間で強い正の相関関係が見つかったが、樹水では正の相関性は弱かった。樹水における相関性の低下は Pb や Cd と相関性の弱い  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  種の沈着が原因であると考え、その過剰の  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  種の割合の計算方法も提案した。2014~2012 年の樹水及び 2014~2013 年の雪において正の相関は顕著であった。後方流跡線解析による寒気の流入経路との関係についても論じた。

## 2 実 験

### 2.1 装置、試薬、標準操作

試料は、融解後再生セルロース混合の孔径  $0.45 \mu\text{m}$  ADVANTEC 製シリンジフィルター及び ADVANTEC 製メンブランフィルターによりろ過した。pH 測定には、HORIBA 製 F-72 型 Laqua pH メーターに 9615-10 D 型ガラス電極、HORIBA 製 D-52 型 pH メーターに 9625-10 D 型ガラス電極、HORIBA Twin pH B-212 型薄膜 pH 計を用いた測定した。電気伝導度 (EC) 測定には HORIBA 製 F-71 型 Laqua に 3552-10 D 型 EC セル、HORIBA 製 ES-51 型に 9382-10 D 型 EC セルを装着した EC 計、HORIBA 製 Cond B-173 を用いた。EC 計の校正は、 $25.0^\circ\text{C}$  恒温槽中で KCl 水溶液により行った。Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の濃度測定には、DIONEX 製イオンクロマトグラフ装置 IC-1000、オートサンプラー AS 40 (5 mL バイアル)、試料量 25  $\mu\text{L}$  の条件以外は既報<sup>14)17)</sup>と同条件で行った。

試料のろ液または静置後の上澄み液中の Cd と Pb は、日立製 Z-2710 型偏光ゼーマン補正黒鉛炉原子吸光装置または日立製 Z-5000 型偏光ゼーマン補正黒鉛炉原子吸光装置を用い、試料 40  $\mu\text{L}$  に Pd 化学修飾剤 (Pd 1000 ppm) 5  $\mu\text{L}$  を炉内添加して光温度制御条件でピーク高さ法により分析した。黒鉛炉原子吸光法 (GFAAS) による測定に際しては、ろ過の有無の影響を検討したが測定誤差範囲内で影響はなかった。長期間の調査期間のデータであるので複数の手法を用いているが、互換性は確認した。静置による上澄み分析とメンブランろ過後の分析値は、測定誤差範囲内で一致することを実試料で確認した。検出限界は、Cd 0.005

Table 1 Sampling date

Rime 2014y.	2011-2009y.	Snow 2014y.	2012y.	2010y.	2008y.
Dec. 24/2013	Mar. 5/2011	Dec. 24/2013	Jan. 5/2012	Dec. 16/2009 <sup>14)</sup>	Jan. 18/2008
Dec. 28/2013	Mar. 8/2010 <sup>13)</sup>	Dec. 28/2013	Jan. 26/2012	Dec. 20/2009 <sup>14)</sup>	Jan. 21/2008
Jan. 5/2014	Mar. 10/2010	Jan. 22/2014	Jan. 29/2012	Jan. 1/2010 <sup>14)</sup>	Jan. 31/2008
Jan. 22/2014	Mar. 26/2010 <sup>13)</sup>	Feb. 16/2014	Feb. 3/2012	Feb. 7/2010 <sup>14)</sup>	Feb. 5/2008
Feb. 16/2014	Nov. 18/2009 <sup>13)</sup>	Feb. 21/2014	Feb. 9/2012	Mar. 10/2010 <sup>14)</sup>	Feb. 18/2008
Feb. 21/2014		Mar. 21/2014	Feb. 19/2012	Mar. 26/2010 <sup>14)</sup>	Mar. 1/2008
			Feb. 29/2012		Mar. 31/2008
			Mar. 12/2012		
2013y.		2013y.		2009y.	
Dec. 31/2012		Dec. 24/212		Dec. 8/2008	
Jan. 19/2013		Dec. 28/2012	2011y.	Dec. 27/2008	
Jan. 23/2013		Dec. 31/2012	Dec. 27/2010	Jan. 1/2009	
Feb. 16/2013		Jan. 16/2013	Dec. 31/2010	Jan. 2/2009	
Feb. 19/2013		Jan. 13/2013	Jan. 7/2011	Jan. 10/2009	
Mar. 14/2013		Jan. 19/2013	Jan. 16/2011	Jan. 24/2009	
		Feb. 11/2013	Jan. 30/2011	Mar. 3/2009	
2012y.		Feb. 13/2013	Mar. 5/2011	Mar. 14/2009	
Jan. 16/2012		Feb. 16/2016	Mar. 16/2011	Mar. 15/2009	
Jan. 29/2012		Feb. 19/2013	Mar. 18/2011	Apr. 1/2009	
Feb. 9/2012		Feb. 23/2013	Mar. 26/2011	Apr. 2/2009	
Feb. 19/2012					

μg L<sup>-1</sup>, Pb 0.03 μg L<sup>-1</sup>であった。

ここで、分析値への試料採取 SUS304 ネットの影響は無視できる程小さいことは報告<sup>17)</sup>済みである。

### 2・2 後方流跡線解析

既報<sup>14)</sup>と同様に後方流跡線解析は、公開プログラム CGER-METEX の“トラジェクトリー解析 (NIES-CGER 2013)”の3次元法 72 時間を用いて計算した<sup>18)</sup>。テキストとして出力後に市販の表計算ソフトで作図処理した。大気汚染物質は高度 1500 ~ 3000 m の風系を移動するとされていることから、解析対象は 850 hPa 面 (高度約 1500 m) が重要である。梶ヶ森山頂 (標高 1399.4 m, E 133.5°, N 33.5°) の地点の高度 1500 m, 2000 m, 3000 m を起点にした。樹氷発生直後及び一降りことの新雪の採取であることから起点時刻は試料採取日の午前 6:00 (日本時間) とした。降雪状況と試料採取状況により午前 9:00 (日本時間) を用いることもある。

### 2・3 サンプリング

降雪は、梶ヶ森山頂に設置したポリエチレン製バットに積もった新雪を、また樹氷は SUS 304 ステンレスネット (縦 90 cm × 横 90 cm: 5 cm メッシュ) によって新しく成長したばかりの新鮮な樹氷をイベントごとに採取した<sup>17)</sup>。降雪現象は、気象庁ホームページ公開の気象レーダー及びアメダスデータ、及び北北東に 14 km 離れた近隣の標高 500 m 付近 (徳島県三好市西祖谷: 標高 493 m, E 133.08°, N 33.88°) の防災用の路面ライブカメラなどで確認した。樹氷については、常に新鮮な状態 (「エビの尻尾」状の形態) が確認できた。梶ヶ森の緯度が低いために日中の日照

により樹氷が自然落下するため常に新鮮な樹氷が採取可能である。洗浄した密閉容器に試料を採取して、ビニル袋に二重に入れたあと、保冷効果の高いアイスボックスで輸送した。輸送後試料が溶けていないことを確認してから、-18℃ の冷凍庫に移し保管した。冬季の標記には、例えば 2014 年冬季とは 2013 年 11 月下旬から 2014 年 3 月までと定義して用いた。

Table 1 には、全試料の採取日を示した。Dec. 24, 2013; Jan. 22, 2014; Feb. 16, 2014; Feb. 21, 2014; Dec. 31, 2012; Feb. 16, 2013; Jan. 29, 2012; Feb. 19, 2012; Mar. 5, 2011 の試料は樹氷発生と降雪の気象イベントが同日中にあり、樹氷と降雪が同日採取できる。気象などの諸条件の同一性が整った希少な試料対である。樹氷と降雪の成分に対する長距離輸送機構の影響を解明する為に有効である。以後、同日採取試料と定義した。

### 2・4 ロケーション

Fig. 1 にロケーションを示す。試料採取地点は高知県大豊町の県立自然公園梶ヶ森の山頂である。四国山地は連峰を形成しているが、梶ヶ森は周囲の山脈から切り離された円錐形に近い独立峰である。梶ヶ森山頂から北西方向に麓の吉野川まで水平距離で 2.9 km 標高差 1150 m の高低差の平均斜度 40 % の急斜面であり、斜面に沿った上昇気流の影響も少ない。四国の瀬戸内沿岸には、中央構造線に沿って海岸近くまで標高 700 m ~ 1500 m の急峻な山脈が迫っている。気象庁アメダスから冬季季節風が卓越したとき、山地の北斜面に沿って南寄りから東西方向の地上風が吹く特異的な地域であることが確認できる。都市部から発生するエアロゾルの影響が苦慮されるが、その風のため沿岸部

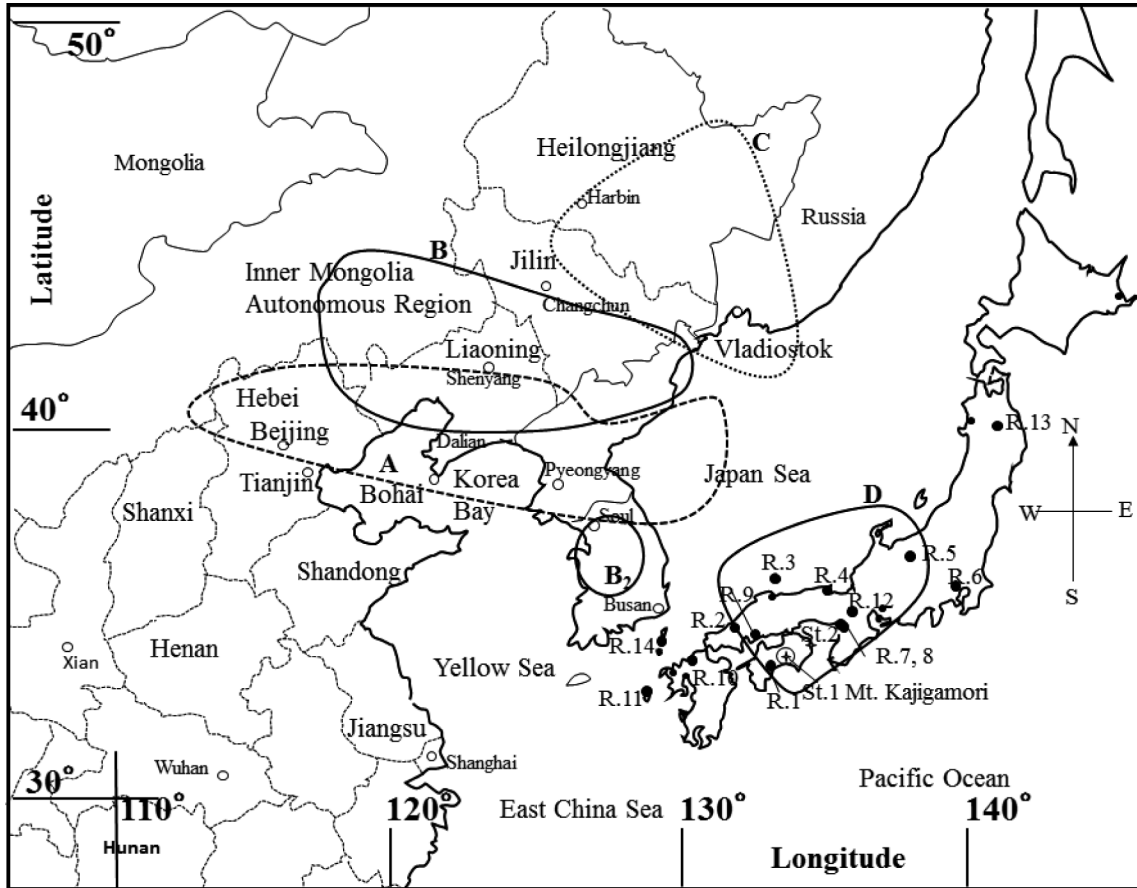


Fig. 1 Locations of the sampling sites

Site: St. 1, Mt. Kajigamori; St. 2, Tokushima. Reference site: R. 1, Yusuhara; R. 2, Banryuko; R. 3, Oki; R. 4, Tangohantou; R. 5, Happohone; R. 6, Tokyo; R. 7, Amagasaki; R. 8, Osaka; R. 9, Higashihirosima; R. 10, Fukuoka City; R. 11, Fukuejima; R. 12, Yahata; R. 13, Hachimantai; R. 14, Tsushima. Region A: AREA-A; B: AREA-B; B<sub>2</sub>: AREA-B<sub>2</sub>; C: AREA-C; D: AREA-C of zone in ref. 16.

のエアロゾルは梶ヶ森山頂へ飛散しにくい。梶ヶ森山頂から最も近い工業都市として四国瀬戸内沿岸の製紙業の愛媛県四国中央市川之江まで直線距離 34 km, 金属及び化学工業の愛媛県新居浜市まで 50 km, 造船業の今治まで 76 km, 鉄鋼業の広島県福山市まで 90 km, 広島市まで 140 km, 大阪まで 190 km である。冬季季節風が卓越 ( $50 \sim 60 \text{ kmh}^{-1}$ ) したとき約 24 時間以内で梶ヶ森山頂に到達できる東アジアの主要都市は釜山 (470 km), ソウル (750 km), ロシアウラジオストック (1000 km), 中国瀋陽市 (1280 km), 中国長春市 (1350 km), 中国ハルビン市 (1460 km), 中国天津市 (1500 km) 等がある。

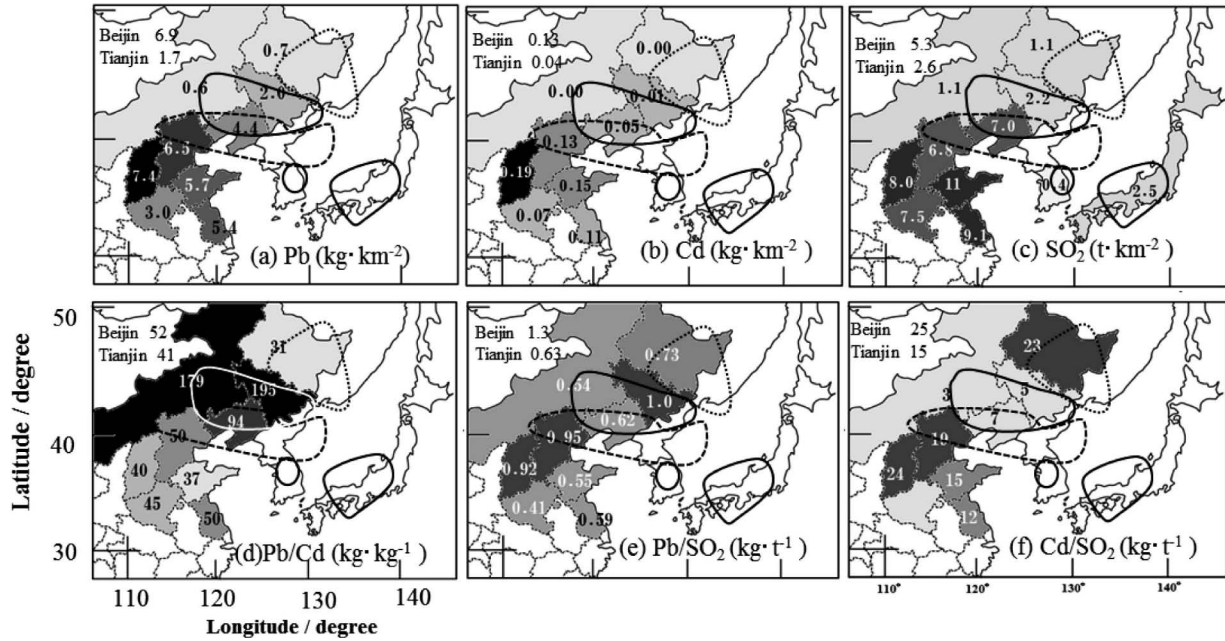
今井ら<sup>16)</sup>は、樹氷及び雪に含まれる無機微小球体粒子の一粒子の化学組成, 後方流跡線解析, 及び平均寿命などから無機微小球体粒子の発生域を 5 分類した: 石炭フライアッシュの発生域として分類された AREA-A 渤海付近, 河北省, 遼寧省南部; AREA-B 遼寧省, 吉林省南部; AREA-C ロシア極東地域, 黒竜江省; AREA-B<sub>2</sub> 朝鮮半島・韓国付近, 及び Fe を主成分に持つ都市型粒子の発生域に分類された AREA-D 日本周辺の地域を Fig. 1 中に示した。

## 2・5 環境省モニタリングデータ

環境省設置の酸性雨モニタリング局<sup>19)</sup>の中, 遠隔地として蟠竜湖 (島根県標高 53 m, E 134°05', N 33°50', 標記 R. 2), 隠岐 (島根県 90 m, E 133°11', N 36°17', R. 3), 対馬 (長崎県 390 m, E 129°17', N 34°14', R. 14), 山岳には禰原 (高知県 790 m, E 132°56', N 33°22', R. 1), 八方尾根 (長野県 1850 m, E 137°47', N 36°41', R. 5), 八幡平 (岩手県 830 m, E 140°56', N 39°49', R. 13), 工場地域の都市として尼崎 (兵庫県 0 m, E 135°24', N 34°43', R. 7), 都市部として東京 (22 m, E 139°45', N 35°41', R. 6), 八幡 (京都府 70 m, E 135°41', N 34°52', R. 12) を選択し, 梶ヶ森試料の分析値との比較を行った。それぞれの地点のロケーションを Fig. 1 に示す。

## 2・6 海塩粒子補正

既報<sup>14)17)</sup>と同様に, 雪や樹氷に含まれる非海塩性硫酸イオン [ $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ] は, [ $\text{Na}^+$ ] がすべて海塩性であると仮定して次式により求めた。



**Fig. 2** Regional distribution of the emissions of Pb and Cd by coal burning and their ratio, Pb/Cd (a) Pb in (kg·km<sup>-2</sup>), (b) Cd in (kg·km<sup>-2</sup>), (c) emission of SO<sub>2</sub> (t·km<sup>-2</sup>), (d) emission ratio of Pb/Cd (kg·kg<sup>-1</sup>), (e) ratio of Pb/SO<sub>2</sub> in (kg·t<sup>-1</sup>), (f) ratio of Cd/SO<sub>2</sub> (g·t<sup>-1</sup>).

$$[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - ([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Na}^+])_{\text{sea}} \times [\text{Na}^+] \quad (1)$$

ここで,  $([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Na}^+])_{\text{sea}} = 0.2518$  は海水中の mgkg<sup>-1</sup> 濃度比である<sup>16)</sup>.

### 2・7 イオンバランスと電気伝導度比

イオンバランス (R<sub>1</sub> %) は, 式(2) により求めた<sup>20)</sup>.

$$R_1 \% = \{(\Sigma C_{\text{Ci}} - \Sigma C_{\text{Ai}}) / (\Sigma C_{\text{Ci}} + \Sigma C_{\text{Ai}})\} \times 100 \quad (2)$$

ここで,  $\Sigma C_{\text{Ai}}$  (μeq L<sup>-1</sup>) と  $\Sigma C_{\text{Ci}}$  (μeq L<sup>-1</sup>) は, それぞれ陰イオンの総当量濃度と陽イオンの総当量濃度である. R<sub>1</sub> % の許容範囲は,  $(\Sigma C_{\text{Ci}} + \Sigma C_{\text{Ai}}) < 50 \mu\text{eq L}^{-1}$  のとき ±30 %, 50 ~ 100 μeq L<sup>-1</sup> のとき ±15 % 及び > 100 μS cm<sup>-1</sup> のとき ±8 % である.

電気伝導度比の計算値  $\Lambda_{\text{calc}}$  と測定値  $\Lambda_{\text{meas}}$  の比 (R<sub>2</sub> %) を式(3) により求めた<sup>20)</sup>.

$$R_2 \% = \{(\Lambda_{\text{calc}} - \Lambda_{\text{meas}}) / (\Lambda_{\text{calc}} + \Lambda_{\text{meas}})\} \times 100 \quad (3)$$

ここで, 融解試料水中の EC の計算値  $\Lambda_{\text{calc}}$  (μS cm<sup>-1</sup>) は, 式(4) により求めた.

$$\Lambda_{\text{calc}} = 349.7 \times 10^{3-\text{pH}} + [80.0 [\text{SO}_4^{2-}] + 71.5 [\text{NO}_3^-] + 76.3 [\text{Cl}^-] + 55.5 [\text{F}^-] + 73.5 [\text{NH}_4^+] + 50.1 [\text{Na}^+] + 73.5 [\text{K}^+] + 59.8 [\text{Ca}^{2+}] + 53.3 [\text{Mg}^{2+}]] / 1000 \quad (4)$$

各イオン濃度は μeq L<sup>-1</sup> 単位で示した. R<sub>2</sub> % の許容範囲は,  $\Lambda_{\text{meas}} < 5 \mu\text{S cm}^{-1}$  のとき ±20 %, 5 ~ 30 μS cm<sup>-1</sup> のとき ±13 % 及び > 30 μS cm<sup>-1</sup> のとき ±9 % である.

## 3 結果と考察

### 3・1 Pb, Cd, SO<sub>2</sub> 排出状況

Tian ら<sup>7)</sup> によって中国における石炭燃焼による Pb と Cd の地域別の単位面積あたりの年間排出量 (kgPb·km<sup>-2</sup>, kgCd·km<sup>-2</sup>), SO<sub>2</sub> の地域別同排出量 (t·km<sup>-2</sup>), 排出量比 Pb/Cd, Pb/SO<sub>2</sub>, Cd/SO<sub>2</sub> を今井ら<sup>16)</sup> によって分類された地域分布 (AREA-A, -B, -B<sub>2</sub>, -C, -D) と共に Fig. 2 に示した: (Pb, Cd) = 北東中国の黒竜江省 (356 t, 11.4 t), 吉林省 (382 t, 1.96 t), 遼寧省 (647 t, 6.87 t); 中国華北の河北省 (1222 t, 24.5 t), 北京市 (113 t, 2.17 t), 天津市 (136 t, 3.29 t), 山東省 (902 t, 24.1 t), 江蘇省 (558 t, 11.2 t); 河南省 (513 t, 11.38 t); 北中国の山西省 (1157 t, 28.9 t), 内モンゴ (732 t, 4.07 t) であった. Fig. 2 (a) の Pb では, 山西省 (7.4) > 河北省 (6.5) > 山東省 (5.7) > 江蘇省 (5.4) > 遼寧省 (4.4) > 河南省 (3.0) > 吉林省 (2.0) > 黒竜江省 (0.7) · 内モンゴ (0.6) の順であった. Fig. 2 (b) の Cd では, 山西省 (0.19) > 山東省 (0.15) > 河北省 (0.13) > 江蘇省 (0.11) > 河南省 (0.07) > 遼寧省 (0.05) > 吉林省 (0.01) > 黒竜江省 (0.00) · 内モンゴ (0.00) の順であった. Fig. 2 (d) の排出量比 Pb/Cd は, 吉林省 (195) > 内モンゴ (179) > 遼寧省 (94) > 河北省 (50) > 江蘇省 (50) > 河南省 (45) > 山西省 (40) > 山東省 (37) であり, 北京と天

津では、52と41であった。中国華北周辺（山西省、山東省、江蘇省を含む）は特にCd排出量が北東中国と比較して多いことがわかる。

SO<sub>2</sub>の総排出量は、北東中国の黒竜江省49万t、吉林省38万t、遼寧省103万t；中国華北の河北省128万t、北京市9万t、天津市22万t、山東省164万t、江蘇省94万t；河南省125万t；北中国の山西省126万t、内モンゴ136万t；日本93.7万t、韓国43.4万tであった。中国華北や山西省が特に多く、北東中国では少ない。単位面積あたりのSO<sub>2</sub>排出量(t km<sup>-2</sup>)は、山東省(11) > 江蘇省(9.1) > 山西省(8.0) > 河南省(7.5) > 遼寧省(7.0) > 河北省(6.8) > 吉林省(2.2) > 黒竜江省(1.1)・内モンゴ(1.1)であった。中国のSO<sub>2</sub>は四国到達までに80%以上がnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に変換され、韓国のは約60%、日本国内起源のSO<sub>2</sub>は20%以下でありガスのまま太平洋へ流出する<sup>10)</sup>。さらに、樹氷や降雪は夜間や降雪雲に覆われる気象条件現象であるために国内起源のSO<sub>2</sub>の光酸化反応が抑制される。梶ヶ森山頂において樹氷及び降雪中で観測される国内起源のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の割合は変換率から小さいと考えられる。大気中のPbとCdの主な発生源も石炭燃焼である。Fig. 2 (e)のPb/SO<sub>2</sub>(kg・t<sup>-1</sup>)は、遼寧省(0.62)を挟んで河北省(0.95)・山西省(0.92)と吉林省(1.0)がほぼ等しく、山東省(0.55)、江蘇省(0.59)、内モンゴ(0.54)は遼寧省に近かった。Fig. 2 (f)のCd/SO<sub>2</sub>(g・t<sup>-1</sup>)は、山西省(24)、河北省(19)、山東省(15)、江蘇省(12)は遼寧省(7)、吉林省(5)と比較して高かった。中国華北周辺が高いCd/SO<sub>2</sub>比が特徴的である。中国において冬季には暖房のための石炭消費が増加するために、樹氷及び降雪に含まれる[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]-[Pb]や[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]-[Cd]との間に良好な相関関係が期待できる。

### 3・2 樹氷と降雪の主要イオン成分

2014年～2011年冬季の樹氷(含む粗氷：樹氷の一種)及び2014年～2008年冬季の新雪の成分から、イオンバランスR1%と電気伝導度バランスR2%を求めた。本研究の目的から主要イオンを用いる考察のためにイオンバランスR1%値が約25%以上大きく外れた試料は棄却したが、R1%が約20%の試料については、参考値として用いた。R2%が外れた試料もある。Table 2に、その結果をまとめた。

樹氷と雪において試料中濃度の平均値±標準偏差SD、最小値～最大値(平均値、最小値～最大値；雪では環境省禱原局の冬季降水またはPbについては向井らの報告：平均値、最小値～最大値)は、それぞれ、pHでは4.17±0.40、3.73～4.97；4.66±0.36、3.78～5.70；EC(μScm<sup>-1</sup>)では88.0±45.1、8.25～158；30.4±18.6、2.36～80.0；[Na<sup>+</sup>](mgL<sup>-1</sup>)では3.94±3.83、0.03～12.79；1.26±1.47、

0.02～7.56；[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>](mgL<sup>-1</sup>)では7.28±5.78、0.51～23.69；2.37±1.89、0.12～7.37；[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>](mgL<sup>-1</sup>)では9.32±4.05、0.93～14.26；2.08±1.55、0.12～7.51；[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>](mgL<sup>-1</sup>)では8.32±3.66、0.92～13.35；1.76±1.38、0.11～7.13であった。Table 3には、環境省モニタリング局における全局及び八方尾根、高知禱原、八幡平の山岳の報告値のDec. 2011～Mar. 2012の期間の濃度の平均値、標準偏差、最大、最小をまとめた<sup>19)</sup>。ここで、参考値も用いた。梶ヶ森が標高1400mの山頂であることから全局の平均値より[Na<sup>+</sup>]と[Cl<sup>-</sup>]は低かった。環境省による山岳におけるモニタリング局との差は大きくない。

海水中の海塩組成比は重量濃度比で[Cl<sup>-</sup>]/[Na<sup>+</sup>]=1.797であるが、全試料に対して一次回帰を行ったとき[Cl<sup>-</sup>]/[Na<sup>+</sup>]=1.504±0.040(傾き±標準誤差、r<sup>2</sup>=0.9613)であった。大気中の硝酸によって式(5)による塩素ロス反応によって[Cl<sup>-</sup>]/[Na<sup>+</sup>]比が低下することが知られている。



樹氷に対して[Cl<sup>-</sup>]/[Na<sup>+</sup>]=1.568±0.054(r<sup>2</sup>=0.9861)及び雪に対して[Cl<sup>-</sup>]/[Na<sup>+</sup>]=1.457±0.069(r<sup>2</sup>=0.9015)であるので、統計的な[Cl<sup>-</sup>]/[Na<sup>+</sup>]値の差違は海水- (樹氷・雪)間よりも樹氷-雪間で小さく見える。むしろ、塩素ロス効果は、樹氷より雪において僅かに強く見える。ほぼ同じ気象学的条件下で連続して発生した樹氷と降雪が採取できた希なケースでは、樹氷に対して[Cl<sup>-</sup>]/[Na<sup>+</sup>]=1.04±0.08(r<sup>2</sup>=0.9587)と雪に対して[Cl<sup>-</sup>]/[Na<sup>+</sup>]=1.33±0.23(r<sup>2</sup>=0.8227)の差違(雪>樹氷)は、比較的低い高度での樹氷において塩素ロス効果が強かったことを示す。

### 3・3 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]

SO<sub>2</sub>及びNO<sub>x</sub>は、大気中で酸化されてnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びNO<sub>3</sub><sup>-</sup>に変換される。西日本では火山起源のSO<sub>2</sub>の割合も苦慮されるが、梶ヶ森山頂では冬季北西季節風が卓越した状況において影響は無視できる。日本国内で発生したSO<sub>2</sub>の変換率が冬季には20%以下<sup>16)</sup>であることからガスの状態で太平洋へ飛散する。中国起源のSO<sub>2</sub>の変換率は80%以上、韓国起源のSO<sub>2</sub>の変換率は60%程度である<sup>16)</sup>。梶ヶ森山頂で観測される[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]の起源としては石炭・重油・軽油等の硫黄濃度の高い化石燃料の燃焼を起源に持つSO<sub>2</sub>、及び、[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]の起源としてはガソリン、ガスなどの高温燃焼機関を起源に持つNO<sub>x</sub>であると考えられる。[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]比は、中国大陸での排出源の影響を受けると言われている。中国華北、北東中国、北中国におけるNO<sub>x</sub>とSO<sub>2</sub>のNO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub>排出量の統計データ<sup>21)</sup>から計算した排出量比を、SO<sub>2</sub>を2価及びNO<sub>x</sub>をNO<sub>2</sub>として当量比に換算した。排出量から見ると日本国内(2012年)<sup>22)</sup>







Table 3 Comparison of average, standard deviation, maximum and minimum values between rime and snow collected on the top of Mt. Kajigamori and monitoring data by Ministry of the Environment Japan<sup>20)</sup>

	2014–2012 winter Rime in Mt. Kajigamori				2014–2012 winter Snow in Mt. Kajigamori			
	Average	STD	Max	Min	Average	STD	Max	Min
pH	4.18	0.39	4.97	3.73	4.55	0.36	5.22	3.78
EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	84	46.3	157.6	8.25	34.65	18.37	71.1	2.36
Na <sup>+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	3.71	3.81	12.79	0.03	1.12	1.01	3.66	0.11
NH <sub>4</sub> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2.12	1.03	3.42	0.26	0.79	0.68	2.72	0.14
K <sup>+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.35	0.27	1.02	0.03	0.24	0.3	1.11	0.02
Mg <sup>2+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.47	0.47	1.66	0.01	0.14	0.13	0.45	0.00
Ca <sup>2+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1.14	0.98	3.79	0.07	0.364	0.35	1.10	0.00
Cl <sup>-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	5.05	5.13	18.77	0.03	1.85	1.44	5.13	0.20
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	6.85	5.75	23.69	0.51	2.99	1.95	7.37	0.72
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	8.82	4.39	14.26	0.93	2.561	2.08	7.51	0.28
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	7.88	3.95	13.35	0.92	2.28	1.95	7.13	0.22

Ministry of the Environment Japan<sup>20)</sup>

	2012 winter <sup>20)</sup> Precipitation in Mountains				2012 winter <sup>20)</sup> Precipitation in whole Japan			
	Average	STD	Max	Min	Average	STD	Max	Min
pH	2.97	4.21	12.46	0.21	5.45	9.40	44.28	0.03
EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	0.52	0.56	2.26	0.21	0.37	0.30	2.26	0.06
Na <sup>+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.14	0.14	0.42	0.02	0.23	0.35	1.72	0.01
NH <sub>4</sub> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.19	0.25	0.75	0.02	0.34	0.57	2.65	0.01
K <sup>+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.20	0.19	0.75	0.05	0.24	0.23	1.09	0.02
Mg <sup>2+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	5.57	7.85	23.32	0.01	9.73	16.72	79.17	0.07
Ca <sup>2+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1.66	1.30	5.65	0.82	1.35	0.93	5.65	0.24
Cl <sup>-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.88	0.46	2.20	0.40	1.62	1.46	8.30	0.23
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1.20	0.73	3.16	0.41	0.98	0.57	3.16	0.23
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2.97	4.21	12.46	0.21	5.45	9.40	44.28	0.03
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.52	0.56	2.26	0.21	0.37	0.30	2.26	0.06

1.21, 韓国 (2011 年)<sup>22)</sup> 1.67, 中国 (2013 年) の河北省・北京・天津平均 0.93, 遼寧省 (0.65), 吉林省 (1.02), 山西省 (0.64), 山東省 (0.70), 江蘇省 (0.99), 内モンゴ (0.71), 黒龍江省 (1.07) であり, 以上全体の平均は 0.80 であった. 中国の影響を受ける際には  $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  比は低くなる.

日本国内の環境省の酸性雨モニタリング局の中で遠隔地の蟠竜湖 (島根県標高 53 m) 及び隠岐 (島根県 90 m), 対馬 (長崎県 390 m), 山岳の遠隔地である禰原 (高知県 790 m) 及び八方尾根 (長野県 1850 m), 都市部の尼崎 (兵庫 0 m), 八幡 (京都府 70 m) 及び東京 (22 m) を選んだ. 2014, 2013, 2012 年度 12~3 月冬季の月間沈着量 ( $\text{mmol m}^{-2} \text{month}^{-1}$ )<sup>19)</sup> を当量 ( $\text{meq m}^{-2} \text{month}^{-1}$ ) に換算したのち,  $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  の値を Table 4 にまとめた. 参考値も用いた. モニタリング局には次のような特徴があった. 冬季の対馬 (長崎県), 蟠竜湖 (島根県), 隠岐 (島根県), 禰原 (高知県), 八方尾根 (長野県), 八幡平 (岩手県) は, 国内の大気汚染物質の影響を受けにくい, 他方, 尼崎 (兵庫県), 東京, 八幡 (京都府) は影響を受けやすい. 蟠竜湖 (島根県) は, 後方流跡線解析から日本海から梶ヶ森へ寒気が流入する経路にある割合が高い, 八方尾根, 隠岐は日本

海から直接寒気が流入し, 禰原は太平洋側でありながら気象レーダーの観測から冬季降雪時に山口県西部~関門海峡付近から寒気が直接流入する割合が高いである. 2014~2012 年冬季の  $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  の当量比の平均値は, 梶ヶ森雪 (0.82) > 都市部 {八幡 (京都府)・東京: 0.66}  $\geq$  遠隔地 (蟠竜湖・隠岐・対馬: 0.62) > 梶ヶ森樹氷 (0.53) > 工業地帯 (尼崎: 0.48) > 山岳 (禰原・八方尾根: 0.44) であった. 梶ヶ森山頂では雪より樹氷において  $\text{NO}_3^-$  に比べ  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  の割合が高かった. 2014 年と 2013 年対馬では 0.46 と低く, 禰原・八方尾根と同程度であった. 樹氷の値は上記の山岳と工業都市のモニタリング点並の値であったが, 四国瀬戸内沿岸には近畿地方のように密集した巨大都市部と重化学工業地帯は存在しない. 広島周辺, 愛媛県東予地方の影響があるならば雪での値は八幡 (京都府) や東京の値に近いはずであるが実際は遠隔地の値よりも小さかった. このことから, 梶ヶ森山頂では寒気の流入経路付近の国内都市部の影響が弱く, 中国からの長距離輸送物質の影響の程度が樹氷と雪で異なった.

### 3.4 Pb–Cd

[Pb]–[Cd] プロットにおいて良好な正の相関性が出現す

Table 4 The equivalent ratio  $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  of the monitoring station by Ministry of the Environment Japan<sup>20)</sup> and Mt. Kajigamori

Site	Altitude	Station	2014 winter	2013 winter	2012 winter	Average	
			Dec.2013– Mar.2014	Dec. 2012– Mar.2013	Dec. 2011– Mar.2012		
Rural	R.2	53m	Banryuko	0.68	0.63	0.66	0.66
	R.3	90m	Oki	0.70	0.55	0.66	0.63
	R.14	390m	Tsushima	0.46	0.46	0.80	0.57
			average	0.61	0.55	0.71	0.62
Mountain	R.1	790m	Yusuhara	0.42	0.42	0.48	0.44
	R.6	1850m	Happohone	0.47	0.38	0.51	0.45
			average	0.44	0.40	0.49	0.44
Industrial Urban	R.7	0m	Amagasaki	0.54	0.46	0.44	0.48
	R.12	70m	Kyoto Hachiman	0.70	0.56	0.62	0.62
	R.6	22m	Tokyo average	0.67 0.68	0.67 0.60	0.76 0.68	0.70 0.66
Mt. K ajigamori			sample Rime	0.76	0.44	0.47	0.53
	1400m		Snow	0.81	0.90	0.77	0.82

れば、PbとCdは同一の発生源であると考えられる。同一起源のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>との良好な相関性の可能性がある。

梶ヶ森での[Pb]/[Cd]の測定値と他地域の大気エアロゾルと関連性を検討するために、東アジア及び国内における大気エアロゾル及び湿性沈着などの[Pb]/[Cd] (mg/mg)比を文献<sup>23)~39)</sup>から計算してTable 5にまとめた。北京、中国瀋陽、東京等の巨大都市部では50以上、近畿地方、福岡などの大都市部では40以上、台湾北方東シナ海、福江島(長崎県)、丹後半島(京都府)、能代(秋田県)、東広島(広島県)、松浦(長崎県)なので日本海周辺では38~32、釜山(韓国)、中国瀋陽郊外、台湾北部、ソウル(韓国)郊外、松江(島根県)、佐賀(佐賀県)等では30~26、ソウル(韓国)郊外の冬季には14が報告されている。北京では、大気エアロゾル中の比は排出量比に近い。[Pb]/[Cd]値は、中国巨大都市>日本大都市>地方都市≧非都市部の順で低くなる。塩田ら<sup>40)</sup>のデータから日本国内のゴミ焼却場の飛灰中12 μm以下の粒子における[Pb]/[Cd]=約12であった。ソウル(韓国)郊外の[Pb]/[Cd]=14に近い。

梶ヶ森山頂において長距離輸送物質の寄与を検討する際国内の鉱工業、交通機関、ゴミ焼却場などを起源とするバックグラウンドとの差が重要である。中国大陸から大気が直接的に流入しない条件下において梶ヶ森山頂において採取した試料中の[Pb]と[Cd]が本研究の目的に対応した日本国内起源のPbとCdの梶ヶ森山頂でのバックグラウンド<sup>40)</sup>であると考えた。鉛エアロゾルの滞留時間から冬季において寒気が日本上空で湿潤状態での大気エアロゾルの寿命の24時間経過したのちに梶ヶ森で降水をもたらしたとき、通過経路の都市の影響が強い降水と考えられる。この

条件を満たす試料として樹氷(Mar. 8, 2010)、雨水(Mar. 10, 2010)、雨(Feb. 11, 2010)がある<sup>14)</sup>。それぞれ([Pb] < 0.03 μg L<sup>-1</sup>, [Cd] < 0.09 μg L<sup>-1</sup>), (< 0.03 μg L<sup>-1</sup>, < 0.005 μg L<sup>-1</sup>), (< 0.03 μg L<sup>-1</sup>, < 0.09 μg L<sup>-1</sup>)であり、同日採取試料中の濃度と比較して無視できる程小さいことがわかる。中国からの長距離輸送物質の影響を受けにくい東シナ海への後方流跡線を持った梶ヶ森山頂における夏期降雨(July 2~5, 5~8, 22~24, 2015: 降水量 34, 51, 43 mm)<sup>40)</sup>では、それぞれ([Pb]=5.0 ng L<sup>-1</sup>, [Cd] < 0.1 ng L<sup>-1</sup>), (2.7 ng L<sup>-1</sup>, < 0.1 ng L<sup>-1</sup>), (1.3 ng L<sup>-1</sup>, < 0.1 ng L<sup>-1</sup>)であった。降雨量を降雪量に近づけるために1/10に換算しても雪中濃度に比べ十分低い濃度であった。四国の都市部(徳島市: 15 m, E 134° 33', N 34° 04')におけるSep. 23~25, 2014の降雨(降水量 4 mm)でもPb: 38.0 ng L<sup>-1</sup>, Cd: 15.9 ng L<sup>-1</sup>であった。以上、濃度を比較しても梶ヶ森山頂で採取された樹氷及び降雪試料への近隣都市部の影響が小さいことがわかる。

**3.4.1 同日採取試料** 通常、樹氷や雪の成分に関する研究では樹氷発生と降雪がほぼ同時で起こった場合の試料を用いることは物理的に難しい。同日に発生した樹氷とその直近の雪を採取した試料の対において気象条件や寒気について実際的にはほぼ同条件下での試料と考えられる。長距離輸送された大気エアロゾルの沈着について樹氷の発生機構と降雪機構の差違が反映した試料対である。四国の山岳部では緯度が低いために気象条件によって希に樹氷発生と降雪の気象イベントが時間的に近接、ほぼ数時間内に連続して起こる。常に新鮮な樹氷が採取できる梶ヶ森山頂の地理的気象的特徴から気象などの諸条件の同一性が高い希少な試料対であり、樹氷と降雪の成分による長距離輸送機

Table 5 Refernce value of [Pb]/[Cd] in various region in East Ajia

[Pb]/[Cd] in $\mu\text{g L}^{-1}$	Sampling site	Conditions	Ref.
63	Beijing, China	Jan. 2013	23
63	Beijing, China	Jan. 2002	24
62	Shenyang, China	Industrial Area (62)	25
60	Beijing, China	2001-2006y.	26
56	Tokyo, Japan	Winter 2004y.	27
55	Shenyang, China	Road (55)	28
54	Shenyang, China	Urban (54)	28
50	Fukuoka city, Japn	Summer	29
47	Kakogawa, Hyogo, Japan	Industrial/urban 2003-2004y. wet-deposition	30
40	Kashima, Ishikawa, Japan	Remote 2003-2004y. wet-deposition	30
40	Fukuoka city, Japan	Winter	31
40	Osaka, Japan	2001y.	32
38	Tangohantou Peninsula, Kyoto, Japan	< 2.5 $\mu\text{m}$ , 2002y. spring	33
38	Fukuejima island, Nagasaki, Japn	Winter	34
39	Fukuejima island, Nagasaki, Japn	Winter	29
34	Tangohantou Peninsula, Kyoto, Japan	> 2.5 $\mu\text{m}$ , 2002y. spring	33
34	East China Sea, North Taiwan	East China Sea, 2005-2007y.	34
34	Isshiki, Aichi, Japan	Industrial/urban 2003-2004y. wet-deposition	30
32	Noshiro, Akita, Japan	Remote 2003-2004y. wet-deposition	30
32	Kashima, Fukushima, Japan	Remote 2003-2004y. wet-deposition	30
32	Higashihiroshima, Hiroshima, Japan	Remote 2003-2004y. wet-deposition	30
31	Busan, Korea		35
29	Bekkai, Hokkaido, Japan	Background of Japan 2003-2004y. wet-deposition	30
30	Matsuura, Magasaki, Japan	Remote 2003-2004y. wet-deposition	30
30	Shenyang, China	Rural area	28
28	Taiwan, north Taiwan	Winter 1998-2001y. Dec.-Mar. NW monsoon	36
27	Matue city, Japan	1998-2000y.	37
26	Saga city, Janap	Winter 2004-2005y. Dec.-Mar.	38
26	Korea, near Seoul	Rural Spring 2006-2009y. wet-depostion	39
22	Hyogo Pref. Japan	2005-2011y. SPM	9
14	Korea, near Seoul	Rural Winter 2006-2009y. wet-depostion	39

構の解明に有効である。

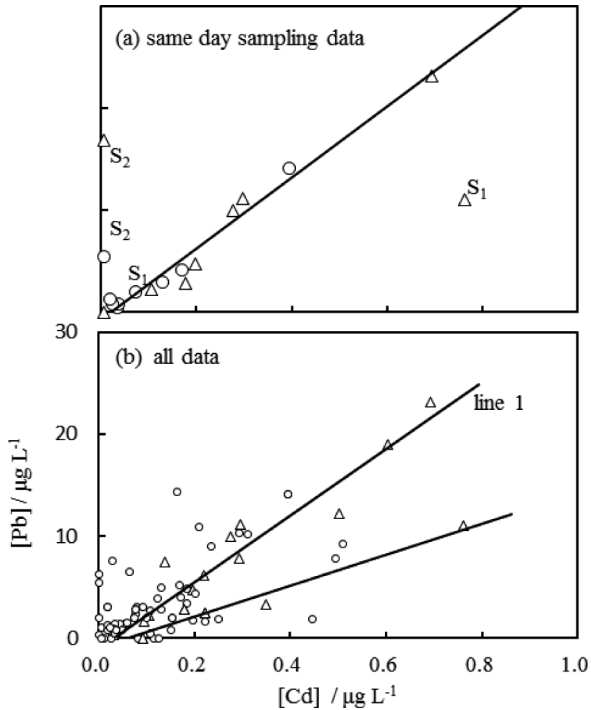
樹氷と雪を同日採取できたケースは次の通りである : Dec. 24, 2013 ; Jan. 22, 2014 ; Feb. 16, 2014 ; Feb. 21, 2014 ; Dec. 31, 2012 ; Feb. 16, 2013 ; Feb. 19, 2012 ; Jan. 29, 2012 ; Mar. 5, 2011. Fig. 3 (a) には, 同日採取試料の [Pb]-[Cd] プロットを示した. 明らかに外れている Dec. 24, 2014 と Feb. 19, 2012 を除いた Jan. 22, 2014 ; Feb. 16, 2014 ; Feb. 21, 2014 ; Dec. 31, 2012 ; Feb. 16, 2013 ; Jan. 29, 2012 ; Mar. 5, 2011 の樹氷と雪において  $[\text{Pb}]/[\text{Cd}] = 35 \pm 1.9$  の良好な正の相関 ( $r^2 = 0.9665$ ) が見いだされた.

同日採取試料では Pb と Cd の原因となるエアロゾルの起源が同一であると考えられる. 高久ら<sup>41)</sup>も, 青森県八甲田山田茂菴岳付近 (1580 m) の雪と着水中の多数の微量元素濃度の相対値がほぼ同じであることから, 起源は同一と考えている. Table 5 と比較すると, 東広島 (広島県), 福江島 (長崎県), 丹後半島 (京都府), 能代 (秋田県) などの日本海側, 台湾北沖の東シナ海上での  $[\text{Pb}]/[\text{Cd}]$  値がこの範囲にある.

$[\text{Pb}] \geq 5 \mu\text{g L}^{-1}$  かつ  $[\text{Cd}] \geq 0.2 \mu\text{g L}^{-1}$  の濃度である試料 Jan. 22, 2014 ; Feb. 16, 2013 ; Jan. 29, 2012 について樹氷の発生高度 1400 m から降雪雲の雲頂高度約 3000 m の範囲の中で 1500 m, 2000 m, 3000 m を起点にした後方流跡

線を Fig. 4 にまとめた. 24 時間前に遼寧省南部瀋陽市付近を通過したことが共通している. 中国瀋陽市の郊外の田舎におけるエアロゾル中での比 (30) も近い. 遼寧省付近は, 冬季に暖房による石炭消費量の増大によって  $\text{SO}_2$  排出量も顕著に高くなる地域である<sup>10)</sup>. 今井ら<sup>16)</sup>の報告における石炭フライアッシュの組成比から発生域の分類と照合すると AREA-A と AREA-B の重なった地域に位置する.

3.4.2 全試料 Fig. 3 (b) は, Table 1 の全試料における  $[\text{Pb}]-[\text{Cd}]$  プロットを示した. 樹氷では, line 1:  $[\text{Pb}] = 32.6 \cdot [\text{Cd}] - 1.01$  ( $r^2 = 0.9008$ ) と line 2:  $[\text{Pb}] = 15.2 \cdot [\text{Cd}] - 0.874$  ( $r^2 = 0.9676$ ) の相関関係があった. 雪では, この二つの回帰直線付近にほとんどの点が集まった. 樹氷と近い相関関係を示唆するが, ばらついた点もある. 東広島 (広島県), 能代 (秋田県), 丹後半島 (京都府), 一色 (愛知県), 台湾北沖の東シナ海上の  $[\text{Pb}]/[\text{Cd}]$  は, 樹氷の line 1  $[\text{Pb}]/[\text{Cd}] = 33$  に近い. 樹氷の line 2  $[\text{Pb}]/[\text{Cd}] = 15$  はソウル (韓国) 近郊の値に近い.  $[\text{Cd}] \geq 0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  の条件で樹氷 Feb. 21, 2014 ; Mar. 14, 2013 ; Dec. 24, 2012 及び雪 Jan. 22, 2014 ; Jan. 26, 2012 ; Jan. 30, 2011 ; Mar. 18, 2011 ; Mar. 31, 2008 は回帰直線 line 2 の近傍にあり, 後方流跡線が朝鮮半島 (AREA-B<sub>2</sub>) 付近を通過した. 上記で選択した樹氷と雪から回帰直線を求めると line 2 は,  $[\text{Pb}] =$

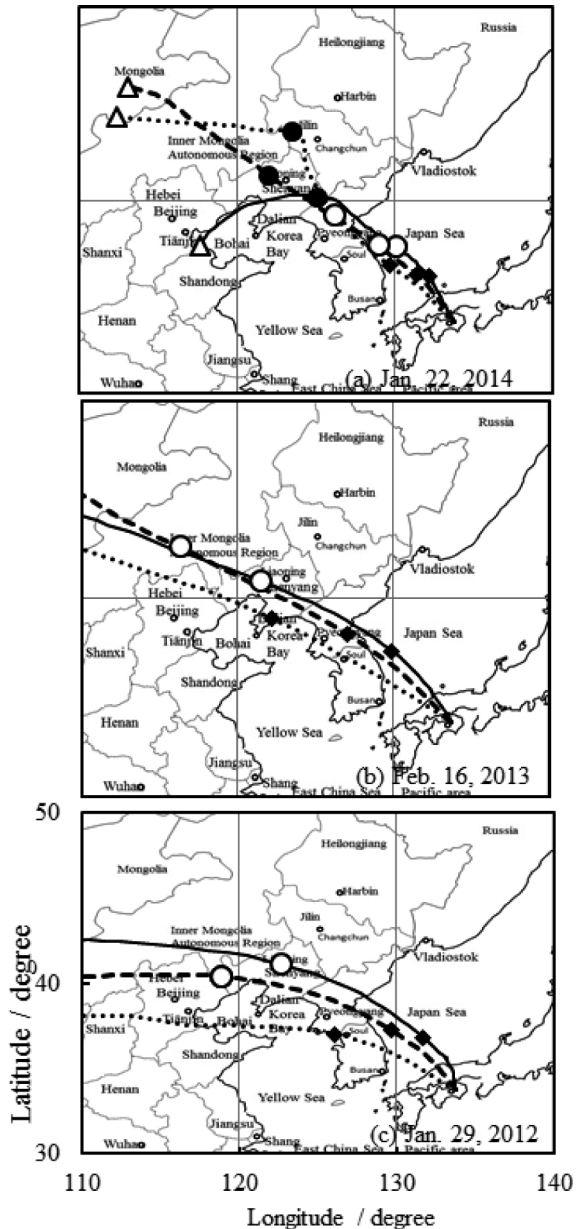


**Fig. 3** Plots of [Pb] vs. [Cd] of rime ( $\triangle$ ) and snow ( $\circ$ ) samples collected on Mt. Kajigamori

(a) data of the same day collection of rime and snow.  $S_1$ : Dec. 24, 2013;  $S_2$ : Feb. 19, 2012. (b) all data in 2014 y.~2008 y. Line1:  $[\text{Pb}] = 32.56 \cdot [\text{Cd}] - 1.01$  ( $r^2 = 0.9008$ ); line 2:  $[\text{Pb}] = 15.15 \cdot [\text{Cd}] - 0.874$  ( $r^2 = 0.9676$ ).

$15.2(\pm 1.6) \cdot [\text{Cd}] - 0.671$  ( $r^2 = 0.9355$ ) になった。今井ら<sup>16)</sup>の中国での燃料炭の地域差が石炭フライアッシュの粒子構成に影響している事実と合わせると、複数の発生域が考えられる。[nss- $\text{SO}_4^{2-}$ ]との関連性を次の節で議論するために、以下ではイオンバランス R1 % を検討した試料 (Table 2) に対して詳細に検討を加えた。

Fig. 5 (a) は、Table 2 中で 2014~2012 年冬季の梶ヶ森山頂に樹氷における [Pb]-[Cd] プロットを示した。Dec. 24, 2013 と Feb. 19, 2012 を除き  $[\text{Pb}]/[\text{Cd}] = 32 \pm 3.0$  ( $r^2 = 0.9038$ ) の強い相関性があった。ここで、Pb と Cd は同一の発生源を持つ可能性が高いと考えられる。Fig. 5 (b) は、Table 2 中で 2014 年と 2013 年雪における  $[\text{Pb}]/[\text{Cd}] = 38 \pm 3.3$  ( $r^2 = 0.9173$ ) の強い相関性があった。雪中でも発生源は同一と考えられる。Fig. 5 (c) は、Table 2 中で 2012~2008 年の雪における [Pb]-[Cd] プロットでは、2014~2013 年での回帰直線上の場合がある。Fig. 5 (a), (b) において、良好な正の相関関係にある試料、Fig. 5 (c) において点線で示した回帰直線上にある雪試料の中で  $[\text{Cd}] > 0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  の試料の後方流跡線を Fig. 6 にまとめた。Fig. 6 (a) において多くの後方流跡線が今井らによって AREA-B<sup>16)</sup> に分類された遼寧省瀋陽付近を通過した。

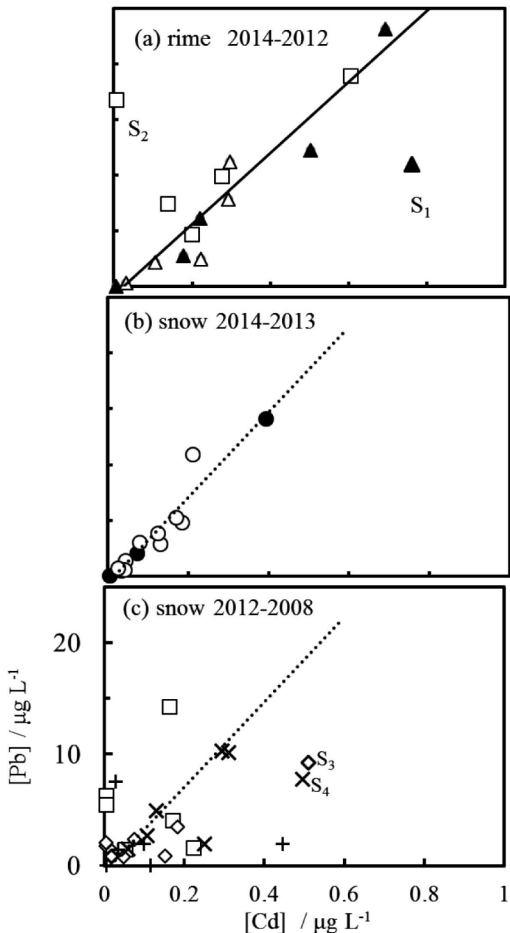


**Fig. 4** Back trajectories at 1500, 2000, 3000 m alt. about the same day meteorological event of rime and snow shown in Fig. 3

(a) Jan. 22, 2014 (6:00 JST); (b) Feb. 16, 2013 (6:00 JST); (c) Jan. 29, 2012 (6:00 JST). Line: 1500 m solid., 2000 m broken, 3000 m dotted. Back time  $\blacklozenge$  12 h;  $\circ$  24 h;  $\bullet$  48 h;  $\triangle$  72 h.

Fig. 6 (b) において、雪の後方流跡線は今井らによって AREA-A<sup>16)</sup> に分類された渤海沿岸からソウル (韓国) 付近を通過した。Fig. 6 (c) の点線は回帰直線上の雪であるが遼寧省北部から吉林省南部の AREA-B<sup>16)</sup> を通過していた。

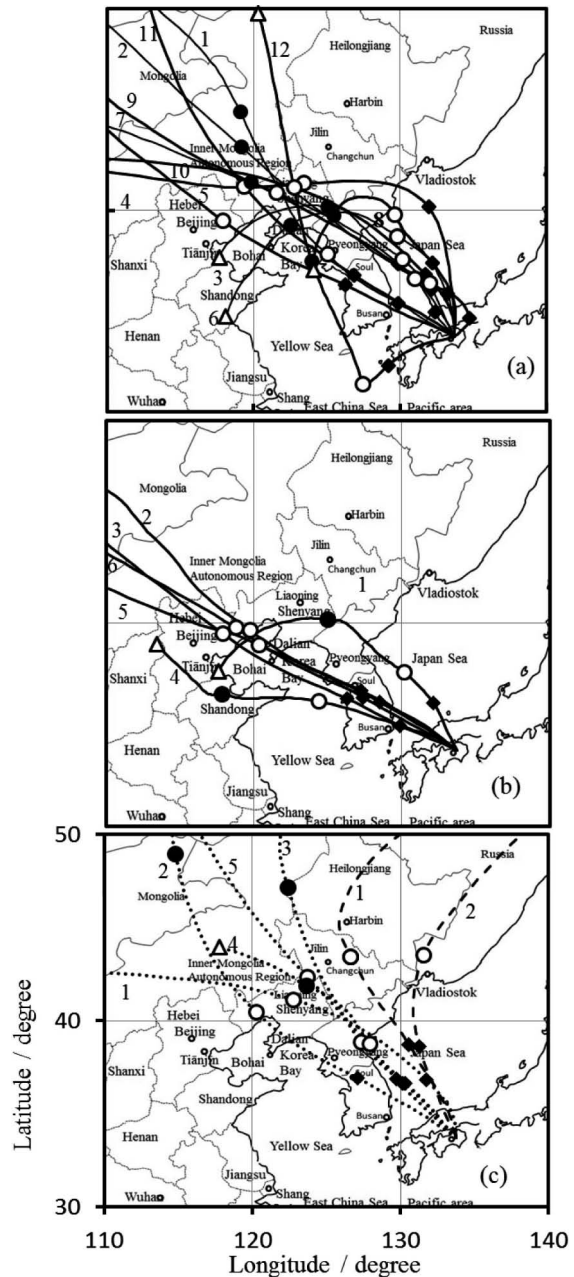
梶ヶ森での [Pb]/[Cd] の測定値と他地域の大气エアロゾルと関連性を検討するために、Table 5 の値と比較した。梶ヶ森山頂の 2014~2012 年樹氷の  $[\text{Pb}]/[\text{Cd}] = 32 \pm 3.0$  の一回帰直線の標準誤差の範囲には、後方流跡線に近い東



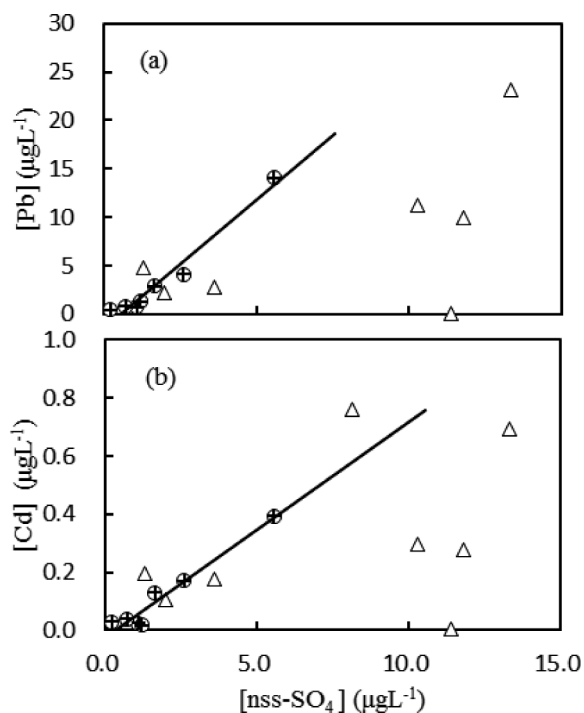
**Fig. 5** Plots of [Pb] vs. [Cd] in rime and snow collected on Mt. Kajigamori  
 (a) rime, ▲ 2014 winter season, △ 2013, □ 2012, regression line (solid) except for S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub>; (b) snow, ● 2014 season, ○ 2013, regression line 2014 ~ 2013 (dotted line); (c) snow, □ 2012, ◇ 2011, ◇ 2010, × 2009, + 2008. Regression line 2014~2013 (dotted line). S<sub>3</sub> Feb. 7, 2010; S<sub>4</sub> Jan. 2, 2009.

広島 (広島県), 釜山 (韓国), 瀋陽市郊外 (中国遼寧省) における [Pb]/[Cd] 値が属している。福江島 (長崎県), 松浦 (長崎県) など九州北部沿岸や丹後半島 (京都府) や能代 (秋田県) などの日本海側, 台湾北沖の東シナ海上での値もこの範囲内にある。2014 年 2013 年の雪 [Pb]/[Cd] = 38 ± 3.3 の回帰直線の標準誤差の範囲には, 冬季の福江島 (長崎県), 福岡市, 丹後半島 (京都府) 及び東シナ海がある。山東省 (37), 天津 (41), 山西省 (40) における石炭燃焼による排出量の比にも近い。梶ヶ森で採取した 2014 年 2013 年の雪は中国華北付近の影響が支持される。しかし, 北京 (60~63) や瀋陽市都市部・工業地帯 (54~55) と大きな差があった。長距離輸送物質の影響が小さいと考えられる夏期の福岡市 (50) や東京 (56) とも異なっていた。

Fig. 5 (c) では [Pb]/[Cd] = 17 を示した 2 点 (S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>) の



**Fig. 6** Back trajectories at 1500 m alt. of meteorological event of rime and snow containing [Cd] > 0.1 μg L<sup>-1</sup>  
 (a), (b), (c) corresponding to plots in (a), (b), (c) in Fig. 5. Back time; ◆ 12 h; ○ 24 h; ● 48 h; △ 72 h. (a) 1. Dec. 28, 2013 (6:00 JST); 2. Jan. 5, 2014 (6:00 JST); 3. Jan. 22, 2014 (6:00 JST); 4. Feb. 16, 2014 (6:00 JST); 5. Dec. 31, 2012 (6:00 JST); 6. Jan. 23, 7. 2013 (6:00 JST); Feb. 16, 2013 (6:00 JST); 8. Mar. 14, 2013 (6:00 JST); 9. Jan. 16, 2012 (6:00 JST); 10. Jan. 29, 2012 (6:00 JST); 11. Feb. 9, 2012 (6:00 JST); 12. Mar. 5, 2011 (6:00 JST). (b) 1. Jan. 22, 2014 (6:00 JST); 2. Dec. 24, 2012 (6:00 JST); 3. Dec. 31, 2012 (6:00 JST); 4. Jan. 6, 2013 (6:00 JST); 5. Feb. 11, 2013 (6:00 JST); 6. Feb. 23, 2013 (6:00 JST). (c) dotted line 1. Jan. 29, 2012 (6:00 JST); 2. Jan. 30, 2011 (6:00 JST); 3. Jan. 1, 2009 (6:00 JST); 4. Jan. 10, 2009 (6:00 JST); 5. Dec. 27, 2008 (6:00 JST); broken line 1. Feb. 7, 2010 (6:00 JST); 2. Jan. 2, 2009 (6:00 JST).



**Fig. 7** Plots of (a) [Pb] vs. [nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] and (b) [Cd] vs. [nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] on the same day event of rime and snow collected on Mt. Kajigamori

△ rime; ⊕ snow. Solid line: regression line: of snow samples.

後方流跡線を Fig. 6 (c) に破線で示した。後方流跡線が AREA-C<sup>(6)</sup> である中国黒竜江省-ロシア沿岸部-日本海ルートを通じた。

### 3・5 Pb-nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cd-nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

SO<sub>2</sub> は、石炭燃焼が主な発生源であり、石油燃焼がそれに続く発生源である。板橋ら<sup>10)</sup>によると中国で発生した SO<sub>2</sub> から nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> への変換率は冬季でもほぼ 100% である。ガス成分の SO<sub>2</sub> の滞留時間が長いために中国中部や南部で発生したものも風系での移動によって渤海周辺に濃縮されるとの報告もある。nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> への変換後は、固体粒子となるために滞留時間が短くなることは既に述べた。Fig. 2 (c) から SO<sub>2</sub> の単位面積あたりの年間排出量は AREA-A (6.3~7.0 t・km<sup>-2</sup>), AREA-B (1.1~7.0), AREA-C (1.1) の順で減少する。また、年間排出量比 Pb/SO<sub>2</sub> でも AREA-A が高いと予想され、Cd/SO<sub>2</sub> 比では AREA-A と AREA-B に明確な差がある。これまで、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> との間で良好な正の相関が観測されなかった理由として硫黄化合物のガス成分から固体成分への変化、長距離輸送機構及び発生域と発生源の複雑さが原因であると考えられる。3・5 では、[Pb]/[Cd] 比により同一の起源を持つ試料を解析の対象群として選択したため Pb, Cd と同一の起源の nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> との相関性が期待できる。さらに、樹氷では雪に比べ低高度の大気

エアロゾルも沈着するため雪との成分の比較によって粒子サイズの大きな沈着物質の影響が現れると期待される。

**3・5・1 同日採取試料** 同日採取試料での [Pb]/[Cd] 比が同一である場合、後方流跡線 Fig. 4 から同日採取試料の中で寒気の後方流跡線がいずれの起点の高度においても近い経路をたどる場合、雪の [Pb]-[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 及び [Cd]-[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] が強い相関関係を示す樹氷と雪の試料対として選択するならば、樹氷に含まれる雪と同一起源の [nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 分を推定できる。さらに、対をなす樹氷と雪において樹氷中の上記推定値と測定値の差 Δ[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] は樹氷特有の起源を持つ nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に相当する。樹氷の発生する大気境界層と自由大気との境界付近の大気エアロゾルの影響であると考えられる。Fig. 3 (a) 中で Dec. 24, 2014 と Feb. 19, 2012 を除き [Pb]-[Cd] に強い相関関係にあった Jan. 22, 2014; Feb. 16, 2014; Feb. 21, 2014; Dec. 31, 2012; Feb. 16, 2013; Jan. 29, 2012; Mar. 5, 2011 の試料対を選択した。Fig. 7 には、これらの試料対における [Pb]-[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 及び [Cd]-[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] プロットを示した。雪 (⊕) において [Pb]/[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 2.66 ± 0.22 (r<sup>2</sup> = 0.9655) 及び [Cd]/[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0.0738 ± 0.0078 (r<sup>2</sup> = 0.9474) であった。同日採取した樹氷と雪の中で [Pb]/[Cd] 比が一致している試料において [Pb]-[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 及び [Cd]-[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] プロットで強い相関関係が見いだされた。

$$\begin{aligned} \text{snow Pb: [Pb]} &= 2.64 \cdot [\text{nss-SO}_4^{2-}] - 1.417 \\ r^2 &= 0.9629 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{snow Cd: [Cd]} &= 0.0731 \cdot [\text{nss-SO}_4^{2-}] - 0.0235 \\ r^2 &= 0.9338 \end{aligned} \quad (7)$$

寒気はベースとして Pb-Cd-nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> で良好な相関性をもった大気汚染物質を含むと考えられる。

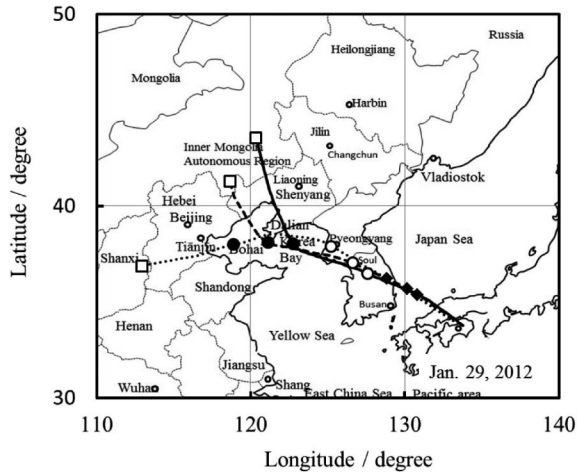
樹氷に含まれる雪と共通した起源の [nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] は、樹氷中の [Pb], [Cd] から次式で推定できる。雪と共通起源の [nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] を calc.[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sup>Pb</sup><sub>rime</sub> 及び calc.[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sup>Cd</sup><sub>rime</sub> と定義すると樹氷中の [Pb]<sub>rime</sub>, [Cd]<sub>rime</sub> は式 (6), (7) から求めた次式に代入することで求められる。

$$\text{calc. [nss-SO}_4^{2-}]^{\text{Pb}}_{\text{rime}} = 0.363 \cdot [\text{Pb}]_{\text{rime}} - 0.596 \quad (8)$$

$$\text{calc. [nss-SO}_4^{2-}]^{\text{Cd}}_{\text{rime}} = 12.83 \cdot [\text{Cd}]_{\text{rime}} + 0.38 \quad (9)$$

obs.[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>rime</sub> 及び obs.[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>snw</sub> を樹氷と雪中の実測濃度 (mg L<sup>-1</sup>) とし、樹氷中の後者の化学種の濃度を過剰量 Δ[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] と定義すれば次式が成立する。

$$\Delta[\text{nss-SO}_4^{2-}] = \text{obs. [nss-SO}_4^{2-}]_{\text{rime}} - \text{calc. [nss-SO}_4^{2-}]^{\text{Pb}}_{\text{rime}} \quad (9)$$



**Fig. 8** Back trajectory at 1500 m alt. of the same day meteorological event of rime and snow in Dec. 24, 2013 (6:00 JST)

Back time; ◆, 12 h; ○, 24 h; ●, 48 h; △, 72 h. Solid line at 1500 m alt., broken line at 2000 m alt., dotted line at 3000 m alt. at starting point above Mt. Kajigamori.

$$\Delta[\text{nss-SO}_4^{2-}] = \text{obs.}[\text{nss-SO}_4^{2-}]_{\text{rime}} - \text{calc.}[\text{nss-SO}_4^{2-}]_{\text{Cd}}^{\text{rime}} \quad (10)$$

[Pb]-[Cd] プロットにおいて  $[\text{Pb}]_{\text{rime}} \geq 5 \mu\text{g L}^{-1}$  及び  $[\text{Cd}]_{\text{rime}} \geq 0.2 \mu\text{g L}^{-1}$  の条件を満たした樹氷試料に適用し  $\Delta[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  の  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]_{\text{rime}}$  に対する寄与百分率を  $\% = \Delta[\text{nss-SO}_4^{2-}] / \text{obs.}[\text{nss-SO}_4^{2-}]_{\text{rime}} \times 100$  で求めた. それぞれの百分率 ( $[\text{Pb}]_{\text{rime}}$  による%,  $[\text{Cd}]_{\text{rime}}$  による%) は Jan. 22, 2014 (64%, 67%), Feb. 16, 2013 (55%, 59%), Jan. 29, 2012 (33%, 31%) であると見積もることができた.

Fig. 3 (a) の中で試料 S<sub>1</sub> (Dec. 24, 2013) の雪は [Pb]-[Cd] 回帰直線上にプロット点がありながら, 樹氷は外れていた. 寄与百分率%の計算値は (44%, 25%) であり, Pb から求めた% と Cd からの% に大きな差があった. この雪の  $[\text{Pb}]/[\text{Cd}] = 28$  は北台湾 (28), 松江 (27), 佐賀 (26) の値に近かったが, 樹氷の  $[\text{Pb}]/[\text{Cd}] = 16$  はソウル (韓国) 郊外の遠隔地における冬季の大気エアロゾル中での値 (14) に近かった. 後方流跡線 (Fig. 8) において 48 時間前は渤海周辺, 24 時間前にはソウル (韓国) 近郊に位置したことから樹氷は今井ら<sup>16)</sup> の分類で AREA-B<sub>2</sub> であるソウル (韓国) 近郊のエアロゾルを取り込んだ影響であると考えられる.

**3.5.2 全試料** 3.5.1 において Pb と Cd が同一の起源から発生した場合のみを選択すれば樹氷に特有の低高度を輸送されてきた  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  を過剰量として見積もることができることを提案した.  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  との関連性を議論するためにイオンバランス R1 % を検討した試料 (Table 2)

を解析の対照群として選択した. さらに Fig. 5 (a) の  $[\text{Pb}]/[\text{Cd}]$  プロットにおいて回帰直線から外れの大きな樹氷 Dec. 24, 2013; Feb. 19, 2012 と Fig. 5 (c) において回帰直線から外れの大きな雪 Jan. 26, 2012; Feb. 19, 2012; Mar. 12, 2012; Mar. 18, 2011; Feb. 7, 2010; Jan. 2, 2009; Mar. 3, 2009; Jan. 31, 2008 を除くことで同一起源の試料を対象を更に絞り込んだ. 次に  $[\text{Pb}]-[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  と  $[\text{Cd}]-[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  の相関性を検討した.

Fig. 9 は,  $[\text{Pb}]-[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  と  $[\text{Cd}]-[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  のプロットを示した. 雪の  $[\text{Pb}]-[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  プロット Fig. 9 (a) において実線は同日採取試料 (⊕) の場合に求めた回帰直線と破線は標準誤差範囲である. ほとんどの試料は標準誤差範囲内にあるが Dec. 27, 2010; Dec. 8, 2008; Jan. 1, 2009; Jan. 10, 2009 は直線より上方 (Pb リッチ), Feb. 11, 2013 (点 P<sub>1</sub>); Feb. 23, 2013 (点 P<sub>2</sub>) は下方 (nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> リッチ) であった. 樹氷におけるプロット Fig. 9 (b) では, 二種の相関性が接近していた.

$$\begin{aligned} \text{rime Pb: } [\text{Pb}] &= 1.60 \cdot [\text{nss-SO}_4^{2-}] + 0.138 \\ r^2 &= 0.8843 \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \text{rime Pb}_{\text{rich:}} [\text{Pb}] &= 0.926 \cdot [\text{nss-SO}_4^{2-}] - 0.624 \\ r^2 &= 0.9099 \end{aligned} \quad (12)$$

の相関関係が得られた. ここで, 樹氷中の回帰曲線のグループを記号で  $\text{rime Pb}$  (line 1),  $\text{rime Pb}_{\text{rich}}$  (line 2) として表している. 樹氷は, 同日採取した雪より nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> リッチであり, 同じ起源の樹氷においても nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> リッチになるグループ (line 2) が存在する. 雪における  $[\text{Cd}]-[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  プロット Fig. 9 (c) では, 同日採取試料 (⊕) における回帰直線の標準誤差範囲がほとんどであるが Cd リッチと nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> リッチな試料がある. 樹氷におけるプロット Fig. 9 (d) では, 標準誤差範囲が分離した明確な二つの相関関係が出現した.

$$\begin{aligned} \text{rime Cd: } [\text{Cd}] &= 0.0488 \cdot [\text{nss-SO}_4^{2-}] + 0.0517 \\ r^2 &= 0.9376 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \text{rime Cd}_{\text{rich:}} [\text{Cd}] &= 0.0202 \cdot [\text{nss-SO}_4^{2-}] + 0.0574 \\ r^2 &= 0.8718 \end{aligned} \quad (14)$$

の相関関係であった. ここで, 樹氷中の Cd について  $\text{rime Cd}$ ,  $\text{rime Cd}_{\text{rich}}$  として表している. 同日採取試料における回帰式の傾斜と比較から  $[\text{Cd}]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  比は小さい nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> リッチなグループ (line 2) の存在が明確である. 樹氷は, 雪より nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> リッチであり, 同じ起源の樹氷においても nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> リッチになるグループ (line 2) が存在する.

Fig. 10 には, 樹氷における  $\text{rime Pb}$ ,  $\text{rime Cd}$  の後方流跡線

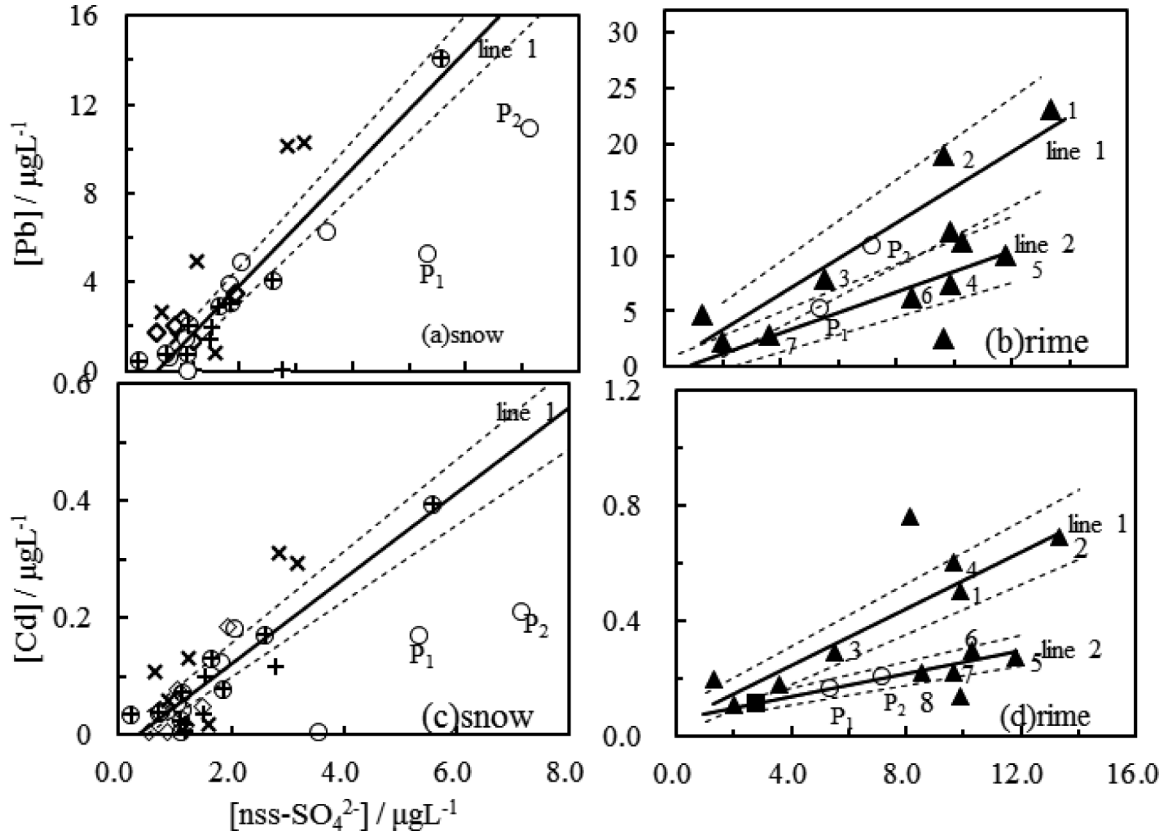


Fig. 9 Plots of [Pb] vs.  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  and [Cd] vs.  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  in rime and snow

(a), (c) snow:  $\circ$  2014, 2013, 2012;  $\diamond$  2011, 2010,  $\times$  2009,  $+$  2008,  $\oplus$  same day sampling of rime and snow. (b) rime:  $\blacktriangle$  1. Jan. 22, 2014; 2. Feb. 9, 2012; 3. Jan. 23, 2013; 4. Feb. 16, 2012; 5. Feb. 29, 2012; 6. Dec. 28, 2013; 7. Feb. 16, 2014; (d) rime:  $\blacktriangle$  1. Jan. 5, 2014; 2. Jan. 22, 2014; 3. Jan. 23, 2013; 4. Feb. 9, 2012; 5. Jan. 29, 2012; 6. Feb. 16, 2013; 7. Mar. 14, 2013; 8. Dec. 28, 2013. (a), (c): line 1, regression line (solid) of same day sampling group ( $\oplus$ ) with standard error (dotted). (b), (d): line 1 and line 2 for regression line (solid) of the sample with standard error (dotted).

を実線で、 $\text{rime Pb}_{\text{srich}}$ ,  $\text{rime Cd}_{\text{srich}}$  の後方流跡線を破線で示した。実線と破線の間には通過経路において明確な差違はなかった。したがって、 $\Delta[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  については輸送経路の影響より  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  の長距離輸送機構の影響であると考えられる。低高度を長距離輸送されてきた非海塩性硫酸塩が樹氷に取り込まれた結果であると結論される。低高度では、大気エアロゾルの滞留時間もガス状物質より短いことから後方流跡線付近に発生源が考えられる。

#### 4 ま と め

既報<sup>15)16)</sup>において冬季の樹氷や雪に含まれる長距離輸送物質の石炭フライアッシュ粒子の成分別の粒子分画の構成比から分類した AREA-A (河北省・渤海周辺), AREA-B (遼寧省・吉林省南部), AREA-B<sub>2</sub> (朝鮮半島) の地域別に、それぞれ  $[\text{Pb}]/[\text{Cd}] = 38 \pm 3$ ,  $32 \pm 3$ ,  $15 \pm 2$  であった。石炭フライアッシュ同様の地域別の分類の可能性を発見した。中国中部・南部の大気汚染物質が冬季には風系の移動により渤海周辺に向かって濃縮・混合<sup>42)~44)</sup> が考えられるが、

寒気の流入経路の特徴が  $[\text{Pb}]/[\text{Cd}]$  値に現れた事実からすると塩粒子の大気エアロゾルの滞留時間が短いことから  $\text{SO}_2$  程の濃縮と混合の効果は大きくはないと考えられる。 $[\text{Pb}]/[\text{Cd}]$  の同一性による起源の同一性に基づいて樹氷や雪の分類を行ったとき、同一起源の試料群においてこれまで報告がない  $[\text{Pb}]-[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  及び  $[\text{Cd}]-[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  の強い正の相関関係が存在することを初めて発見した。樹氷には低高度を輸送されてきた非海塩性硫酸塩が沈着して、特異的に  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  が高くなる試料があった。この樹氷中の過剰な  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  の起源も後方流跡線の経路周辺に発生地帯を推定できる。今後、樹氷特有の硫黄化合物の長距離輸送機構について詳細な検討が必要である。

また、事例の少なかった AREA-C (黒竜江省・ロシア) については北日本地域での試料採取、AREA-D (日本付近) については長距離輸送物質の影響が軽減される気象条件で採取された試料が必要であるために今後の課題である。



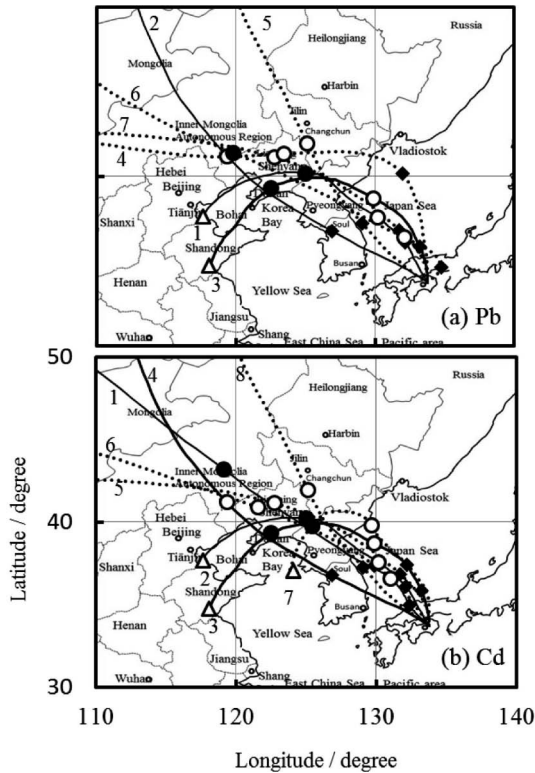


Fig. 10 Back trajectories at 1500 m alt. of meteorological event of rime

(a) 1. Jan. 22, 2014 (6:00 JST); 2. Feb. 9, 2012 (6:00 JST); 3. Jan. 23, 2013 (6:00 JST); 4. Feb. 16, 2012 (6:00 JST); 5. Feb. 29, 2012 (6:00 JST); 6. Dec. 28, 2013 (6:00 JST); 7. Feb. 16, 2014 (6:00 JST). (b) 1. Jan. 5, 2014 (6:00 JST); 2. Jan. 22, 2014 (6:00 JST); 3. Jan. 23, 2013 (6:00 JST); 4. Feb. 9, 2012 (6:00 JST); 5. Jan. 29, 2012 (6:00 JST); 6. Feb. 16, 2013 (6:00 JST); 7. Mar. 14, 2013 (6:00 JST); 8. Dec. 28, 2013 (6:00 JST). Back time; ◆ 12 h; ○ 24 h; ● 48 h; △ 72 h.

謝 辞

本研究の一部はJSPS 科研費 26340084 の助成を受けたものです。ここに謝意を表します。

(平成 27 年 9 月 9 日, 日本分析化学会  
64 年会及び平成 27 年 5 月 24 日, 第 75  
回分析化学討論会において, 一部発表)

文 献

1) S. Dai, D. Ren, C.-L. Chou, R. B. Finkelman, V. V. Seredin, Y. Zhou : *Int. J. Coal Geo.*, **94**, 3 (2012).  
 2) X. Querol, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, F. Plana, J. L. Fernandez-Turiel, R. Zeng, W. Xu, X. Zhuang, B. Spiro : *Int. J. Coal Geo.*, **34**, 89 (1997).  
 3) D. Song, Y. Qin, J. Zhang, W. Wang, C. Zheng : *Int. J. Coal Geo.*, **69**, 179 (2007).  
 4) X. Zhuang, X. Querol, A. Alastuey, F. Plana, N. Moreno, J. M. Andrés, J. Wang : *Int. J. Coal Geo.*, **71**, 263 (2007).  
 5) X. Querol, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, F. Plana, R.

Zeng, J. Zhao, X. Zhuang : *Int. J. Coal Geo.*, **42**, 63 (1999).  
 6) D. Ren, F. Zhao, Y. Wang, S. Yang : *Int. J. Coal Geo.*, **40**, 109 (1999).  
 7) H. Tian, K. Cheng, Y. Wang, D. Zhao, L. Lu, W. Jia, J. Hao : *Atmosph. Environ.*, **50**, 157 (2012).  
 8) 兼保直樹, 佐藤 圭, 高見昭憲, 秀森丈寛, 松見豊, 山本重一 : エアロゾル研究, **29**, 82 (2014).  
 9) 日置 正, 中西貞博, 向井人史, 村野健太郎 : 大気環境学会誌, **43**, 100 (2008).  
 10) 板橋秀一, 速水洋 : 大気環境学会誌, **50**, 138 (2015).  
 11) 環境省 “微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書平成 20 年 4 月”, <<http://www.env.go.jp/air/report/h20-01/hyoshi.pdf>>, (accessed 2016-6-6).  
 12) 向井人史, 田中 敦, 藤井敏博 : 大気環境学会誌, **34**, 86 (1999).  
 13) 鹿角孝男, 川村 實, 塩澤憲一, 岩附正明, 向井人史, 村野健太郎 : 環境科学会誌, **17**, 129 (2004).  
 14) 今井昭二, 黒谷 功, 伊東聡史, 山本 孝, 山本裕史 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **60**, 179 (2011).  
 15) 末見祐哉, 佐名川洋右, 山本祐平, 上村 健, 今井昭二 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **63**, 837 (2014).  
 16) 今井昭二, 山本祐平, 上村 健 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **65**, 211 (2016).  
 17) 佐名川洋右, 末見祐哉, 山本祐平, 上村 健, 今井昭二 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **63**, 351 (2014).  
 18) NIES-CGER, Meteorological Data Explorer, CGER-METEX trajectory analysis <<http://db.cger.nies.go.jp/metex/index.jp.html>>, (accessed 2016-4-1).  
 19) 環境省越境大気汚染・酸性雨対策調査, <<http://www.env.go.jp/air/acidrain/>>, (accessed 2016-6-3).  
 20) 環境省, “湿性沈着モニタリング手引き書 (第 2 版)”, <[http://www.env.go.jp/air/acidrain/man/wet\\_deposi/](http://www.env.go.jp/air/acidrain/man/wet_deposi/)>, (accessed 2016-7-31).  
 21) Science Portal China, “中国統計年鑑 2014 年版”(2014). <[http://www.sp.cjst.go.jp/statistics/statistic\\_index.html](http://www.sp.cjst.go.jp/statistics/statistic_index.html)> (accessed 2016-8-2).  
 22) 環境省環境統計集, <<http://www.env.go.jp/doc/toukei/contents/>>, (accessed 2016-8-2).  
 23) 米持真一, 陈 炫, 繆 萍萍, 呂 森林, 王 効挙, 梅沢夏実 : 大気環境学会誌, **48**, 140 (2013).  
 24) T. Okuda, J. Katoa, J. Moria, M. Tenmokua, Y. Suda, S. Tanaka, K. He, Y. Ma, F. Yang, X. Yu, F. Duan, Yu Lei : *Sci. Total Environ.*, **330**, 145 (2004).  
 25) 塚田 進, 松本 寛, 崔 金山, 山内 徹 : 三重保環研年報, **47**, 148 (2002).  
 26) T. Okuda, M. Katsuno, D. Naoi, S. Nakao, S. Tanaka, K. He, Y. Ma, Yu Lei, Y. Jia : *Chemosphere*, **72**, 917 (2008).  
 27) 奥田知明, 勝野正之, 田中 茂, 近藤 豊, 竹川暢之, 駒崎雄一 : エアロゾル研究, **22**, 26 (2007).  
 28) 塚田 進, 松本 寛, 崔 金山, 山内 徹 : 三重保環研年報, **47**, 148 (2002).  
 29) 鈴木亮太, 吉野彩子, 兼保直樹, 高見昭憲, 林 政彦, 原圭一郎, 渡邊 泉, 畠山史郎 : 大気環境学会誌, **49**, 15 (2014).  
 30) M. Sakata, K. Marumoto, M. Narukawa, K. Asakura : *Atmosph. Environ.*, **40**, 521 (2001).  
 31) 鈴木亮太, 吉野彩子, 兼保直樹, 高見昭憲, 林政彦, 原圭一郎, 渡邊 泉, 畠山史郎 : 大気環境学会誌, **49**, 15 (2014).  
 32) 中村 智, 萩野貴世子, 山内茂弘, 森 素子, 玉澤光久 : 大阪府環境情報センター所報, **23** (2003),

- <[http://www.kannousuiken-osaka.or.jp/\\_files/00041133/1408.pdf](http://www.kannousuiken-osaka.or.jp/_files/00041133/1408.pdf)>.
- 33) 日置 正, 中西貞博, 向井人史, 村野健太郎: エアゾール研究, **21**, 160 (2006).
- 34) T. Hidemori, T. Nakayama, Y. Matsumi, T. Kinugawa, A. Yabushita, M. Ohashi, T. Miyoshi, S. Irei, A. Takami, N. Kaneyasu, A. Yoshino, R. Suzuki, Y. Yumoto, S. Hatakeyama: *Atmosph. Environ.*, **97**, 447 (2014).
- 35) K.-H. Kim, C.-J. Ma, T. Okuda: *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **16**, 565 (2009).
- 36) M.-C. Cheng, C.-F. You, F.-J. Lin, K.-F. Huang, C.-H. Chung: *Atmosph. Environ.*, **45**, 1919 (2011).
- 37) 丸本幸治・坂田昌弘: 環境科学会誌, **20**, 47 (2007).
- 38) M. Sakata, K. Asakura: *Atmosph. Environ.*, **45**, 1075 (2011).
- 39) J.-E. Kim, Y.-J. Han, P.-R. Kim, T. M. Holsen: *Atmosph. Res.*, **116**, 185 (2012).
- 40) 今井昭二, 山本祐平, 未見祐哉, 佐名川洋右, 齋藤あゆみ: 日本分析化学会第65年会, p. 130 (2016).
- 41) 塩田憲司, 今井玄哉, 高岡昌輝, 大下和徹, 森澤眞輔: 第21回廃棄物学会研究発表会講演論文集, **21**, P1-C 4-9 (2010).
- 42) 高久雄一, 五代儀貴, 島村匡: 環境化学, **11**, 273 (2001).
- 43) I. Ueno, E.-S. Jang, T. Shimohara, O. Oishi, A. Utsunomiya, S. Hatakeyama, K. Murano, X. Tang, Y. P. Kim: *Global Environ. Res.*, **4**, 3 (2000).
- 44) 川村秀久, 田脇紳次, 松岡信明, 長野隆義, 百島則幸, 大崎 進, 前田米蔵: 地球化学, **36**, 23 (2002).
- 45) 赤田尚史, 柳澤文孝, 本山玲美, 川端明子, 上田晃: 雪氷, **64**, 173 (2002).
-

## Long-range Transport Mechanism of Cadmium, Lead and Nonseasalt-sulfate Ion in Fresh Rime and Fresh Snow Collected on the Summit of Mt. Kajigamori, Kochi Prefecture, Japan during the 2008–2014 Winter Season

Shoji IMAI<sup>\*1</sup>, Yuhei YAMAMOTO<sup>1</sup>, Yusuke SANAGAWA<sup>2</sup>, Yuhya KURUMI<sup>2</sup>,  
Isao KUROTANI<sup>2</sup>, Jun NISHIMOTO<sup>3</sup> and Yoichi KIKUCHI<sup>4</sup>

\* E-mail : shoji.imai@tokushima-u.ac.jp

<sup>1</sup> Division of Chemistry, Institute of Natural Science, Graduate School of Science and Technology, Tokushima University, 2-1, Minamijosanjima-cho, Tokushima-shi, Tokushima 770-8506

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Integrated Arts and Sciences, The University of Tokushima, 1-1, Minamijosanjima, Tokushima-shi, Tokushima 770-8502

<sup>3</sup> Department of Environmental Sciences, Faculty of Life and Environmental Sciences, Prefectural University of Hiroshima, 562, Nanatsuka, Shobara-shi, Hiroshima 727-0023

<sup>4</sup> Laboratory of Chemistry, Faculty of Education, Iwate University, 3-18-33, Ueda, Morioka-shi, Iwate 020-8550

(Received September 2, 2016; Accepted November 11, 2016)

Chemical components ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) of fresh rime and snow collected on the summit of *Mt. Kajigamori* (ALT. 1400 m), Kochi, Shikoku Island in West Japan, where there is a watershed protection forest of Riv. Yoshinogawa during winter season of 2008–2014 y. was obtained with [Pb] and [Cd]. In both the rime and snow precipitated under similar back trajectories in a one day meteorological event, there was a strong positive correlation ( $r^2 = 0.9665$ ,  $[\text{Pb}]/[\text{Cd}] = 35 \pm 1.9$ ) in [Pb] *vs.* [Cd] plots, indicating the same origin. The ratio was in agreement with the ratio of 37 for the emission in Shandong, China (37). In the case of these metals *vs.*  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  plots although there was a good positive correlation in snow, there was an incorrect correlation in the rime. In some rimes, an excess  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  could be found more than  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  calculated based on the proportionality in the snow at its [Pb], indicating the existence of different types of origin of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  species in the south Liaoning, China. In rime (2014–2012 y.) and snow (2014–2013 y), it was found that a good positive correlation ( $r^2 = 0.9038$ ,  $32 \pm 3$ ) and ( $r^2 = 0.9173$ ,  $38 \pm 3$ ) in [Pb] *vs.* [Cd] plots, respectively, when back trajectories passed through around Liaoning-south Jilin area and around Bohai. In the case of these metals *vs.*  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  plots, there were two individual good positive correlations in only the rime. In order to treat the same manner as the one-day sampling, the excess  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  estimated in rime was attributed to urban aerosol around northeast China. It was considered that the excess  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ . When the back trajectories passed through around Korea, the ratio of  $[\text{Pb}]/[\text{Cd}] = 15 \pm 2$  ( $r^2 = 0.9355$ ) corresponded to that of 14 for the ratio collected in winter season at rural area of near Seoul, Korea.

**Keywords:** non-sea salt sulfate; cadmium; lead; rime; fresh snow.