

## アナリティカルレポート

# 四国・高知県梶が森山頂の冬期降雨、降雪、樹氷 及び雨氷中の鉛とカドミウム濃度

今井 昭二<sup>®1</sup>, 黒谷 功<sup>2</sup>, 伊東 聡史<sup>2</sup>, 山本 孝<sup>1</sup>, 山本 裕史<sup>1</sup>

## 1 緒 言

日本の国土の7割近くが酸素の生産、二酸化炭素吸収機能をはじめ土砂流出の防止、水源涵養、野生動物の生息地など多種多様な役割を担っている森林に覆われており、湿性降水物の酸性化だけではなく、ブラックカーボン、多環芳香族炭化水素類及び種々の大気汚染物質などの調査研究も実施されている。諸外国でも重金属をはじめとする重金属元素の沈着物に興味を持たれ、Telmerらは、カナダ・ケベックにおける精錬所から飛散した金属の大気中での輸送過程と沈着について報告している<sup>1)</sup>。また、雪氷中の微量元素の濃度について輸送モデルの観点から冬季シベリア<sup>2)</sup>、ヒマラヤ山地<sup>3)</sup>、フランス・モンブラン<sup>4)5)</sup>、グリーンランド<sup>6)</sup>、南極<sup>6)7)</sup>などにおける研究も報告され、PbとCdについての関心も高い。

降雪については、向井ら<sup>8)</sup>によるPbは近距離物質の影響を受けると報告されているが、<sup>208</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb、<sup>206</sup>Pbの同位体比から1990～1992年において北海道・大雪山から本州西部・大山、隠岐までの範囲でアジア地域からの長距離輸送の影響についての報告がある。竹田ら<sup>9)</sup>は、中国地方の東広島市では、1995～1997年において降雪中の微量元素と鉛同位体比による起源について研究した。Bellisら<sup>10)</sup>は、1999～2002年では、新潟県村上市における<sup>208</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb、<sup>206</sup>Pbの同位体比からのアジア大陸からの越境汚染の証明に関する研究を行い、また、Itohら<sup>11)</sup>は、関東地区での森林への大気性のPbとCdの沈着に関する研究を行った。さらに日置ら<sup>12)13)</sup>による降水中及び浮遊粉塵の長距離輸送と地域汚染に関する研究、友寄ら<sup>14)</sup>による湿性沈着による越境汚染に関する研究がある。尾関ら<sup>15)</sup>は、日本海側での広域での降水中の汚染物質の越境汚染を研究するとともに、高田ら<sup>16)</sup>は標高1560m付近の秋田県八幡平では、霧中のイオン濃度と風速の関連、Kikuchiら<sup>17)</sup>は塩素ロスなどを報告している。現在、自由大気層において長距離輸送され

る汚染物質は、航空機による定期的な捕集が行われているが、採取方法の特殊性から限定的なサンプリングである。四国は造山運動により標高1000m以上の急峻な山地が形成され、瀬戸内工業地帯の四国中央市川之江から34km離れており、山間部は工業もなく限界集落と云われるほどの過疎化で人口密度も低いために人為汚染の影響を受けにくいと考えられる。標高1000～1500mの山岳部は、地上風による攪乱の影響が少なく長距離輸送される大陸からの越境大気汚染物質の観測に適していると思われる。

標高1000～1500m付近の冬期の山岳部において、樹氷又は霧氷と呼ばれる過冷却水の付着物は風上に向かって「エビの尻尾」状に成長する。蔵王連峰の樹氷は世界的に唯一のモンスターとして有名であるが、九州、屋久島山岳部及び四国の山岳部においても標高1200m以上の山岳部において霧氷の状態が形成される。1997～1999年における屋久島山岳地帯の樹氷の化学的組成<sup>18)</sup>、1994年九州の山岳部での樹氷中のエアロゾルのマイクロ分析<sup>19)</sup>、2004年蔵王連峰森吉山の樹氷成分とその中のエアロゾル粒子のPIXE、SEM-EDXなどによる組成分析<sup>20)</sup>が報告されているが研究例は少ない。2010年3月にまた、四国地方において初めて氷着性の雨氷が観測されたが、過去において雨氷の分析例は見あたらない。四国の樹氷も雨氷も採取が困難な環境試料であることも報告例の少ない原因である。

環境省により降水のpH、陽・陰イオン(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>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)濃度、電気伝導度などの環境モニタリング地点<sup>21)</sup>が全国を網羅的にデータが収集できるようになっているが、四国では、高知県梶原町の標高790mの山頂の森林の伐採地で行われているのみである。冬期湿性降水物による越境汚染の研究は、多雪及び豪雪地帯の日本海側の地域で実施されてきたが、四国では、地理的、道路網などの社会基盤の整備の遅れ、及び自然環境的な困難な条件から四国地方での研究が遅れている。

本研究では、四国の水源である吉野川の水源保全林である高知県大豊町嵯峨山の標高1400mの円錐形に近い形をした梶が森山頂で試料を採取した。この試料採取地点では、日本海からの上陸した冬期季節風は中国山地北側に降

<sup>1</sup> 徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部: 770-8502 徳島県徳島市南常三島町 1-1

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

雪をもたらした後、瀬戸内海上空を通過後その南に位置する四国山地の標高1300~1400 mの山岳部の樹木などに衝突して樹氷「エビの尻尾」を形成する。1500 m付近の上層気流の風上には、国定公園比婆山連峰（標高1200~1290 m）がある。降雨は高度5000 m付近から、降雪は高度3000 m付近から始まり大気中の輸送物質を捕捉しながら、地上風の影響を受けない状態で捕集できる地点であると考えられる。また、四国地方において初めて観測された氷着性の雨氷についても報告する。地理的地形的好条件の利点を生かして降雨、降雪、樹氷中のイオン成分と流跡線との関連性について検討し、とくにPbとCdの濃度に特異的な現象が見いだされたので報告する。

## 2 実 験

### 2.1 装 置

DIONEX製イオンクロマトグラフ装置IC-1000に、オートサンプラーAS40を接続して用いた。陽イオン分析には、IonPac CS16及び陰イオン分析にはIonPac AS22を、それぞれのガードカラムIonPac CG16及びIonPac AG22、オートサンプラーSCRS-ULTRA II及びASRS-ULTRA II、電気伝

Table 1 Standard instrumental operating conditions for ionchromatography

	Cations	Anions
	(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> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
Column	IonPac CS16	IonPac AS22
Guard column	IonPac CG16	IonPac AG22
Eluent	30 mmol/L CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	4.5 mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 1.4 mmol/L NaHCO <sub>3</sub>
Flow rate	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Injection volume	50 µL	50 µL
Temperature	35°C	35°C

導度検出器を用いて分析した。標準条件をTable 1に示した。

重金属元素の測定には日立製Z-5000型偏光ゼーマン補正原子吸光装置を用いた。黒鉛炉及びホロカソードランプは、それぞれ日立製190-6003型A型PGグラフアイトキューベット及び同社製Pb及びCdホロカソードランプを用いた。標準機器操作条件は、Table 2に示した。

pHは、HORIBA Twin pH B-212、電気伝導度測定(EC)はHORIBA Cond B-173を用い補正して測定した。水は、Milli-Q ELIX-5による逆浸透水をMilli-Qアカデミックによって精製した超純水を用いた。

### 2.2 試 薬

イオンクロマトグラフ分析の溶離液には、和光純薬製CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H、関東化学製特級Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>及びNaHCO<sub>3</sub>を用いた。陽イオン標準溶液は、関東化学製特級LiCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, KCl, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O及び陰イオン標準溶液は関東化学製特級NaF, NaCl, NaNO<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaBr, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いて調製した。関東化学製Cd及びPbの市販の原子吸光用標準溶液を適宜超純水で希釈して用いた。アルゴンガスには、通常の高純度アルゴンを用いた。

### 2.3 標準操作

採取した試料は冷凍状態で輸送し、冷凍保存した。室温で融解後、0.45 µmメンブランフィルターで濾過後pH, ECを測定、その後イオンクロマトグラフ分析及び黒鉛炉原子吸光分析を行った。

ここで、分析時の検出限界は、F<sup>-</sup>, 0.006; Cl<sup>-</sup>, 0.009; NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 0.02; Br<sup>-</sup>, 0.02; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 0.003; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 0.03; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0.01; Li<sup>+</sup>, 0.001; Na<sup>+</sup>, 0.002; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 0.002; K<sup>+</sup>, 0.003; Mg<sup>2+</sup>, 0.001; Ca<sup>2+</sup>, 0.001 mg/L、及びPb, 0.04; Cd, 0.01 µg/Lであった。

後方流跡線解析には、国立環境研究所地球環境研究センターの「対流圏モニタリングデータ評価のための支援シス

Table 2 Standard instrumental operating conditions for GFAAS

Thermal program	Element					
	Cd			Pb		
	Temperature/°C	Time/s	Ar/mL min <sup>-1</sup>	Temperature/°C	Time/s	Ar/mL min <sup>-1</sup>
Dry	80 - 140	40	200	80 - 140	40	200
Pyrolysis	300 - 300	20	200	400 - 400	20	200
Pyrolysis	300 - 300	20	200	400 - 400	20	200
Atomizing	1500 - 1500	5	30	2000 - 2000	5	30
Cleaning	2800 - 2800	4	200	2800 - 2800	4	200
Cooling		30	200		30	200
Signal	peak height			peak height		
Wavelength/Slit width	228.3 nm/1.3 nm			283.3 nm/1.3 nm		
Sample volume	40 µL			40 µL		
Optical temperature control	ON			ON		

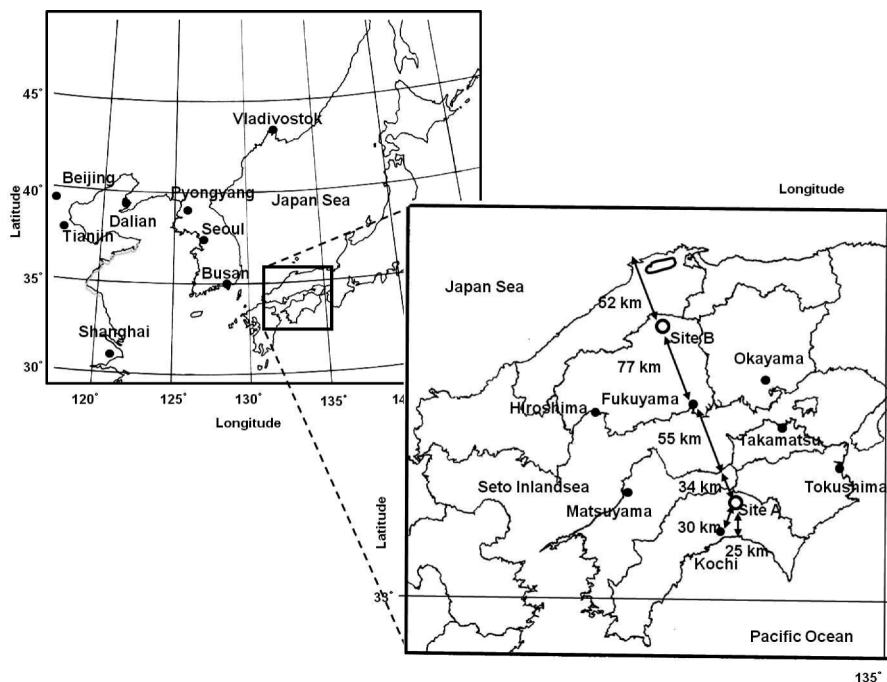


Fig. 1 Location of sampling site  
Site A, Mt. Kajigamori ; B, Mt. Tateeboshiyama

テム CGER-METEX<sup>22)</sup>を用い、試料採取日の午前6:00 (JST: Japan Standard Time) を起点にして後方流跡線解析を行った。ドップラー効果を利用した上空気象の観測には、気象庁が公開している「局地的気象監視システム」(WINDAS: Wind Profiler Network and Data Acquisition System)<sup>23)</sup>のデータを用いた。また、雨量計測には、設置した試料採取器から100 mにある国土交通省設置の雨量計に基づいたデータベースの“リアルタイム雨量計”<sup>24)</sup>及び“水文水質データベース”<sup>25)</sup>のデータを用いた。

#### 2・4 サンプリング

Fig. 1 に示した高知県大豊町嵯峨山にある県立自然公園内にある標高1400 mの梶が森 (Mt. Kajigamori) 山頂付近 (東経: 133.75163°, 北緯: 33.75866°) において2009年11月11日から2010年3月末日までの期間において試料採取した。四国山地では連峰を形成している特徴があるが、梶が森は、周囲の山脈から切り離された円錐形に近い独立峰であり山地の斜面に沿った上昇気流の影響も少ない。山頂と麓の吉野川まで、1150 mの標高差がある。

梶が森から冬期季節風の風上にあたる北北西へ向かって愛媛県川之江まで34 kmで瀬戸内海に至り、広島県福山市まで90 km、立烏帽子山まで167 km、日本海沿岸の島根県出雲市まで219 kmである。他方、南へ25 kmで高知県夜須の土佐湾に至る。

降水は、ポリエチレン製漏斗と3Lポリエチレン瓶で自作したサンプラーを用いた。降雪は、ポリエチレン製バ

ットで新雪を採取した。降雨・降雪の試料は、一降りごとに回収した。樹水と雨水の採取は、梶が森山頂付近 (標高1390 m地点) に設置したSUS304ステンレスネット (90 cm × 90 cm) 上に新しく成長したばかりの新鮮な樹水及び雨水を採取した。試料採取期間中において、腐蝕は観測されなかった。

また、広島県庄原市西城町の国定公園比婆山連峰立烏帽子山 (標高1299 m) 山頂付近 (東経: 133.06681°, 北緯: 35.05383°) の1240 m地点では樹木に成長した樹水の枝への密着部分を残して成長部分と新雪を採取した。

### 3 結果と考察

#### 3・1 冬期降雨及び降雪

Fig. 2 は、降雨試料の採取日の午前6:00を起点にした後方流跡線の典型的な3例を示した。1000 mと2000 mにおける後方流跡線は、12月22日のように上海付近、九州付近・上空の経路 (Shanghai-Kyushu: S-K route) を通過した場合、12月14日のように中国・大連付近、朝鮮半島を通過 (Dialing-Korea: D-K route) した場合、及び、2月11日のようにロシア・ウラジオストック付近から日本海上空を通過し (Russia-Japan Sea: R-J route) 中国地方へ上陸した場合に分類した。本研究期間は、暖冬であり冬期に降水が多い期間であった。降雨は、13試料を採取した。気象庁のWINDAS (観測点高知市) によると降雨の試料を採取したとき四国南岸及び四国付近を低気圧が通過し、高知市上空において5000 m程度の上空から粒子の落下が観測され、

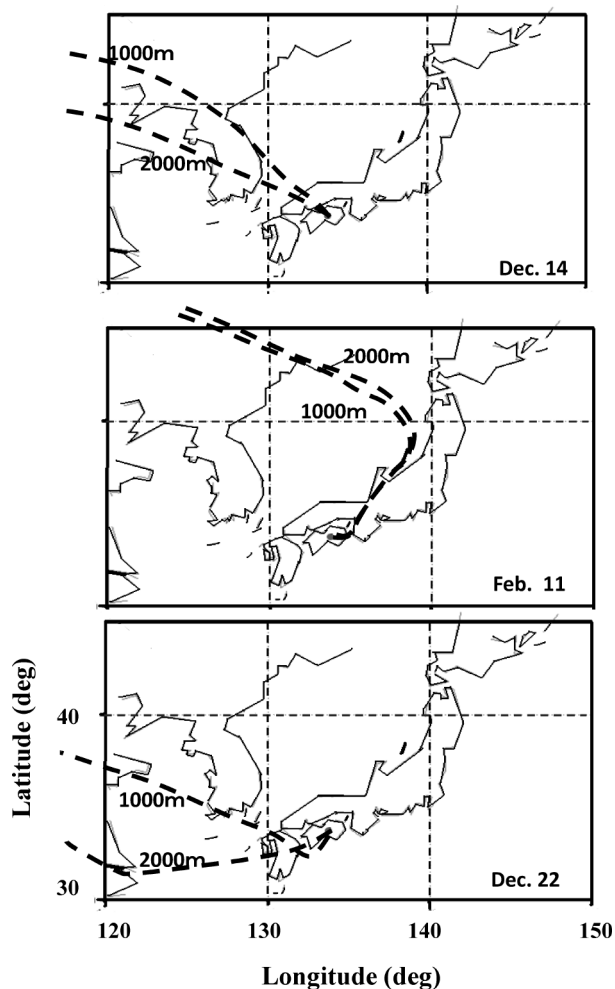


Fig. 2 Back-trajectories for rain sample at altitude 1000 m and 2000 m on Mt. Kajigamori in Dec. 14, Dec. 22/2009 and Feb. 11/2010

(a) S-K route ; Dec. 14/2009, (b) D-K route ; Feb. 11/2010, (c) R-J route Dec. 22/2009.

南東から南西の南寄りの風が観測されていた。

Table 3 に、試料をシリジフィルターによる沍過後、pH、電気伝導度、陽・陰イオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) の分析値を示した。降雨全体では、 $\text{pH} = 5.2 \pm 0.8$ ,  $\text{EC} = 18 \pm 12 \mu\text{Scm}^{-1}$ であった。 $[\text{Na}^+]$ - $[\text{Cl}^-]$ の相関を Fig. 3 に降雪、樹水及び雨水中の濃度とともにプロットした。実線は、mg/L 単位における全海洋平均濃度の比 ( $[\text{Cl}^-]/[\text{Na}^+] = 1.80$ ) を示す<sup>26)</sup>。海塩組成と比較すると、一試料を除き  $\text{Na}^+$  濃度に比べ  $\text{Cl}^-$  が低く、塩化物イオンが消失していると考えられる。 $\text{Na}^+$  濃度を基準に海塩起源成分 (ss) を濃度補正し、非海塩起源成分 (nss) としての  $\text{nss-Ca}^{2+}$  と  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  を計算し Table 3 に示した。S-K, D-K 及び R-J route において、 $\text{nss-Ca}^{2+}$  及び  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  の降水量に基づく平均濃度は、0.14 と 0.60 mg/L, 0.34 と 0.97 mg/L 及び 0.10 と 0.40 mg/L であり、濃度の平均値はそれぞれ  $0.22 \pm 0.17$  と

$0.68 \pm 0.16 \text{ mg/L}$ ,  $0.29 \pm 0.25$  と  $0.84 \pm 0.73 \text{ mg/L}$  及び  $0.14 \pm 0.08$  と  $0.80 \pm 0.69 \text{ mg/L}$  であった。D-K route において  $\text{nss-Ca}^{2+}$  と  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  は、やや高い傾向であった。

$\text{ss-Ca}^{2+}$  及び  $\text{ss-SO}_4^{2-}$  の濃度は、S-K, D-K 及び R-J route において平均濃度はそれぞれ 0.02 と 0.33 mg/L, 0.02 と 0.44 mg/L 及び 0.01 と 0.16 mg/L であり、濃度の平均値はそれぞれ  $0.04 \pm 0.04$  と  $0.71 \pm 0.76 \text{ mg/L}$ ,  $0.02 \pm 0.02$  と  $0.34 \pm 0.30 \text{ mg/L}$  及び  $0.01 \pm 0.01$  と  $0.21 \pm 0.24 \text{ mg/L}$  であった。すべての後方流跡線において  $\text{Ca}^{2+}$  濃度のほとんどが  $\text{nss-Ca}^{2+}$  であった。S-K, D-K 及び R-J route において  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  の  $\text{nss/ss}$  の平均割合及び割合の平均値は、0.71 と  $0.58 \pm 0.27$ , 0.68 と  $0.69 \pm 0.06$  及び 0.57 と  $0.62 \pm 0.38$  であった。R-J route では、2月中旬の  $\text{nss}$  の割合は  $0.85 \pm 0.11$  であるが2月末と3月では0.54と0であった。D-K route において、海塩の安定した影響であった。

S-K route の降雨試料の2試料では、Pb は  $0.18 \mu\text{g/L}$  及び Cd は  $5.4 \mu\text{g/L}$  と検出限界以下であり、Cd の最高濃度の降雨が観測された。この経路での降雪は、観測されなかった。D-K route の降雨試料の6試料では、Pb は検出限界以下及び Cd は  $1.00 \pm 0.92 \mu\text{g/L}$  であった。R-J route の降雨試料の5試料では、Pb は  $0.06 \mu\text{g/L}$  の一回の降雨を除き検出限界以下及び Cd は  $0.05 \pm 0.05 \mu\text{g/L}$  であった。R-J route の場合と比較すると D-K route と S-K route において Pb と Cd の濃度が高い傾向が観察された。特に D-K route において、Cd の濃度が高い傾向が観察された。Cd の沈着量は、D-K route で高い方から  $277 \mu\text{g/m}^2$ , S-K route の  $35 \mu\text{g/m}^2$ , D-K route の  $22 \mu\text{g/m}^2$  と続くが、R-J route の4試料では最大で  $0.9 \mu\text{g/m}^2$  と低い値であった。D-K route は、R-J route に比べ濃度及び沈着量ともに高かった。

Table 4 に、梶が森山頂での降雪6試料と立烏帽子山頂付近の降雪試料のデータを示した。降雪は、WINDAS によると上空 2500 ~ 3000 m 付近から粒子の落下が観測され、1400 m 地点で採取された。WINDAS 上では、地上風の影響は高度 1000 m 以下で観測され、都市部の大気攪乱の影響を受けにくいと考えられる。降雪時間は、北西から北北西の北寄りの風が上空で観測された。降雪も同時期に6試料採取した。梶が森山頂での降雪6試料全体では  $\text{pH} = 4.7 \pm 0.3$ ,  $\text{EC} = 35 \pm 17 \mu\text{Scm}^{-1}$  であった。梶が森山頂での降雪6試料において、降雪中は北西から北北西の北寄りの風が上空で観測された。Fig. 4 に、典型的な後方流跡線を示した。

降雪においても Fig. 3 から、海塩組成と比べ塩素イオンが少ないことが観測された。降雨より降水量が少なく陽・陰イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) 濃度が高い傾向があると考えられる。D-K 及び R-J route において  $\text{nss-Ca}^{2+}$  及び  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  の濃度は、それぞれ  $0.38 \pm 0.25$  と  $0.16 \pm 0.25 \text{ mg/L}$  及び  $0.47 \pm 0.49$  と

Table 3 pH, electrical conductivity (EC), and the concentration of ions and lead and cadmium in winter rain

Sampling Site	Nov.15/2009		Nov.22/2009		Dec.14/2009		Feb.2/2010		Feb.11/2010		Feb.15/2010		Feb.21/2010		Feb.28/2010		March 4/2010		March 6/2010		March 8/2010		March 17/2010			
	Mt. Kajigamori	Rain	Mt. Kajigamori	Rain	Mt. Kajigamori	Rain	Mt. Kajigamori	Rain	Mt. Kajigamori	Rain	Mt. Kajigamori	Rain	Mt. Kajigamori	Rain	Mt. Kajigamori	Rain	Mt. Kajigamori	Rain	Mt. Kajigamori	Rain	Mt. Kajigamori	Rain	Mt. Kajigamori	Rain	Mt. Kajigamori	
Altitude	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	1390 m	
Back trajectory	D-K	D-K	S-K	D-K	D-K	D-K	R-J	R-J	R-J	R-J	R-J	R-J	D-K	D-K	D-K	S-K	R-J	R-J	R-J	S-K	R-J	R-J	D-K	D-K	D-K	
Precipitation (mm)	59	28	7	27	28	11	11	98	11	11	11	11	22	22	22	41	18	18	41	18	18	18	116	116	116	
Temperature (°C)	7	5.9	9.2	5	5.7	4.4	4.4	5.7	9	9	4.4	4.4	4.9	5.0	5.2	6	6	6	6	4.7	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	
pH	10	28	22	9	9	48	17	19	19	19	19	19	19	19	6	6	6	6	6	23	9	9	9	24	24	
EC, $\mu\text{S cm}^{-1}$	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Li <sup>+</sup> (mg/L)	0.09	0.1	1.65	0.16	0.08	0.81	0.18	0.18	0.08	0.81	0.18	0.18	0.49	0.49	0.28	0.23	0.23	0.23	0.23	0.83	0.03	0.03	0.03	1.00	1.00	
Na <sup>+</sup> (mg/L)	0.04	0.05	0.04	0.06	0.09	0.28	0.30	0.09	0.28	0.30	0.09	0.09	0.49	0.49	0.30	0.44	0.44	0.44	0.44	0.83	0.12	0.12	0.12	0.35	0.35	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	0.02	0.01	0.09	0.03	0.05	0.06	0.04	0.05	0.06	0.04	0.06	0.04	0.07	0.07	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.08	0.03	0.03	0.03	0.07	0.07	
K <sup>+</sup> (mg/L)	0.013	0.018	0.211	0.02	ND	0.108	0.039	ND	0.108	0.039	0.039	0.039	0.113	0.113	0.041	0.132	0.132	0.132	0.132	0.35	0.006	0.006	0.006	0.168	0.168	
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	0.11	0.08	0.41	0.11	0.07	0.22	0.28	0.1	0.22	0.28	0.28	0.28	0.61	0.61	0.09	0.11	0.11	0.11	0.11	0.35	0.09	0.09	0.09	0.62	0.62	
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	0.06	0.05	0.03	0.05	0.09	0.01	0.01	0.09	0.01	0.01	0.01	0.01	0.3	0.3	0.37	0.31	0.31	0.31	0.31	0.94	0.03	0.03	0.03	0.06	0.06	
F <sup>-</sup> (mg/L)	0.10	0.05	1.57	0.10	0.07	1.09	0.27	0.07	1.09	0.27	0.27	0.27	0.57	0.57	0.29	0.47	0.47	0.47	0.47	2.02	0.03	0.03	0.03	1.23	1.23	
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Br <sup>-</sup> (mg/L)	0.21	0.06	3.60	0.07	0.15	1.10	1.63	0.15	1.10	1.63	1.63	1.63	1.63	1.63	0.08	0.32	0.32	0.32	0.32	1.68	0.35	0.35	0.35	1.63	1.63	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	0.21	0.19	2.03	0.42	0.86	2.27	1.41	0.86	2.27	1.41	1.41	1.78	1.78	1.78	0.46	0.74	0.74	0.74	2.02	0.74	0.74	0.74	2.42	2.42	2.42	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pb (μg/L)	0.27	0.27	5.4	0.27	0.09	0.19	0.27	0.09	0.19	0.27	0.27	0.27	0.59	0.59	0.08	0.1	0.1	0.1	0.1	0.32	0.09	0.09	0.09	0.58	0.58	
Cd (μg/m <sup>3</sup> )	0.11	0.08	0.35	0.06	0.09	0.06	0.06	0.09	0.06	0.06	0.06	0.06	0.08	0.08	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.32	0.09	0.09	0.09	0.58	0.58	
nss-Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	0.00	0.00	0.06	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.32	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	
ss-Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	0.97	0.95	0.85	0.91	0.97	0.86	0.98	0.86	0.97	0.86	0.98	0.97	0.97	0.97	0.88	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.94	0.94	
Ratio = nss/total Ca	0.14	0.11	0.79	0.3	0.8	1.66	1.27	0.8	1.66	1.27	1.27	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.39	0.99	0.99	0.99	1.67	1.67		
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	0.07	0.08	1.24	0.12	0.06	0.61	0.14	0.06	0.61	0.14	0.14	0.37	0.37	0.37	0.21	0.21	0.21	0.21	0.63	0.17	0.17	0.17	0.75	0.75		
ss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	0.68	0.6	0.39	0.71	0.93	0.73	0.9	0.93	0.73	0.9	0.9	0.79	0.79	0.79	0.54	0.54	0.54	0.54	0.69	0.77	0.77	0.77	0.69	0.69		
Ratio = nss/total SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	16	7.4	12	7.2	19.47	5.20	5.20	19.47	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	
Pb (μg/m <sup>3</sup> )	4.6	11	4.7	4.3	5.20	19.47	19.47	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	
Cd (μg/m <sup>3</sup> )	16	7.4	12	7.2	19.47	5.20	5.20	19.47	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	
		average	max	min.	mean	max	min.	average	max	min.	mean	max	min.	average	max	min.	mean	max	min.	average	max	min.	mean	max	min.	average
pH	4.50 ± 0.28	4.7	4.3	4.3	5.20 ± 0.94	7.2	4.7	5.60 ± 0.40	7.2	4.7	5.16	5.02 ± 0.48	4.7	5.02 ± 0.48	5.7	5.16	5.02 ± 0.48	5.7	5.16	5.02 ± 0.48	5.7	5.16	5.02 ± 0.48	4.4	4.4	
EC, $\mu\text{S cm}^{-1}$	16 ± 9	22	9	9	18.83 ± 7.78	28	9	18.83 ± 7.78	28	9	7.93	18 ± 17	9	18 ± 17	48	7.93	18 ± 17	48	7.93	18 ± 17	48	7.93	18 ± 17	6	6	
Li <sup>+</sup> (mg/L)	0.94 ± 1.00	1.7	0.23	0.23	0.45 ± 0.40	1.00	0.09	0.45 ± 0.40	1.00	0.09	0.21	0.28 ± 0.31	0.09	0.28 ± 0.31	0.81	0.21	0.28 ± 0.31	0.81	0.21	0.28 ± 0.31	0.81	0.21	0.28 ± 0.31	0.03	0.03	
Na <sup>+</sup> (mg/L)	0.23 ± 0.08	0.3	0.17	0.17	0.24 ± 0.21	0.49	0.04	0.24 ± 0.21	0.49	0.04	0.11	0.17 ± 0.10	0.04	0.17 ± 0.10	0.30	0.11	0.17 ± 0.10	0.30	0.11	0.17 ± 0.10	0.30	0.11	0.17 ± 0.10	0.09	0.09	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	0.06 ± 0.05	0.1	0.02	0.02	0.05 ± 0.03	0.08	0.01	0.05 ± 0.03	0.08	0.01	0.03	0.04 ± 0.02	0.01	0.04 ± 0.02	0.06	0.03	0.04 ± 0.02	0.06	0.03	0.04 ± 0.02	0.06	0.03	0.04 ± 0.02	0.02	0.02	
K <sup>+</sup> (mg/L)	0.124 ± 0.123	0.2	0.04	0.04	0.08 ± 0.07	0.17	0.01	0.08 ± 0.07	0.17	0.01	0.03	0.04 ± 0.041	0.01	0.04 ± 0.041	0.11	0.03	0.04 ± 0.041	0.11	0.03	0.04 ± 0.041	0.11	0.03	0.04 ± 0.041	0.01	0.01	
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	0.26 ± 0.21	0.4	0.11	0.11	0.31 ± 0.26	0.62	0.07	0.31 ± 0.26	0.62	0.07	0.11	0.16 ± 0.09	0.07	0.16 ± 0.09	0.28	0.11	0.16 ± 0.09	0.28	0.11	0.16 ± 0.09	0.28	0.11	0.16 ± 0.09	0.09	0.09	
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	0.17 ± 0.20	0.3	0.03	0.03	0.08 ± 0.11	0.30	0.01	0.08 ± 0.11	0.30	0.01	0.25	0.10 ± 0.15	0.01	0.10 ± 0.15	0.37	0.25	0.10 ± 0.15	0.37	0.25	0.10 ± 0.15	0.37	0.25	0.10 ± 0.15	0.01	0.01	
F <sup>-</sup> (mg/L)	1.02 ± 0.78	1.6	0.63	0.47	0.50 ± 0.50	1.23	0.05	0.50 ± 0.50	1.23	0.05	0.22	0.35 ± 0.43	0.05	0.35 ± 0.43	1.09	0.22	0.35 ± 0.43	1.09	0.22	0.35 ± 0.43	1.09	0.22	0.35 ± 0.43	0.03	0.03	
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	1.80 ± 2.54	3.6	ND	ND	0.88 ± 0.84	1.68	0.06	0.88 ± 0.84	1.68	0.06	0.15	0.54 ± 0.53	0.06	0.54 ± 0.53	1.10	0.15	0.54 ± 0.53	1.10	0.15	0.54 ± 0.53	1.10	0.15	0.54 ± 0.53	0.03	0.03	
Br <sup>-</sup> (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	1.39 ± 0.91	2.0	0.74	0.74	1.17 ± 1.01	2.42	0.19	1.17 ± 1.01	2.42	0.19	0.56	1.00 ± 0.88	0.19	1.00 ± 0.88	2.27	0.56	1.00 ± 0.88	2.27	0.56	1.00 ± 0.88	2.27	0.56	1.00 ± 0.88	0.03	0.03	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	0.11 ± 0.10	0.2	0.04	0.04	0.29 ± 0.25	0.59	0.06	0.29 ± 0.25	0.59	0.06	0.10	0.14 ± 0.08	0.06	0.14 ± 0.08	0.08	0.10	0.14 ± 0.08	0.08	0.10	0.14 ± 0.08	0.08					

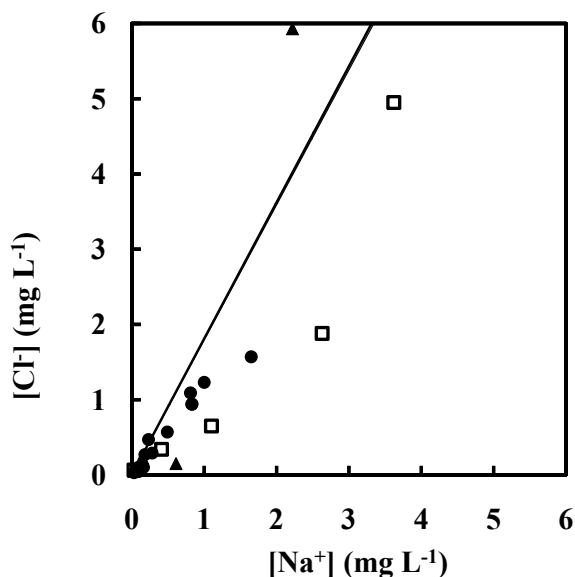


Fig. 3 Plots of  $[\text{Cl}^-]$  vs.  $[\text{Na}^+]$  of winter rain (●), fresh snow (□), rime (▲) and glaze (○). — Ratio of seawater

1.08 ± 0.47 mg/L であった。nss- $\text{SO}_4^{2-}$  の濃度は、R-J route において高くなる傾向があると考えられた。D-K 及び R-J route において ss- $\text{Ca}^{2+}$  及び ss- $\text{SO}_4^{2-}$  の濃度は、それぞれ 0.08 ± 0.06 と 1.22 ± 0.86 mg/L 及び 0.00 ± 0.01 と 0.15 ± 0.18 mg/L であった。Ca<sup>2+</sup> 濃度のほとんどが nss- $\text{Ca}^{2+}$  であったが、nss- $\text{SO}_4^{2-}$  では、nss/ss の比率は D-K route で 0.18 ± 0.30 及び R-J route で 0.90 ± 0.10 であった。この結果は、D-K route において海塩の寄与が高いことを示す。Fig. 5 に示した 3 月 7 日の 1000 m の後方流跡線は R-J route を通過し、2000 m では中国・大連上空付近を通過後日本海で円を描いて一回転した後、梶が森山頂から冬期季節風の風上にあたる立烏帽子山で樹氷を形成し、降雪も観測された。この降雪でも、Pb 及び Cd は、それぞれ検出限界以下の低い値であった。

S-K route の経路での降雪は、観測されなかった。D-K route の降雪 4 試料において Pb は 4.02 ± 3.60 µg/L であり Pb の最大濃度 (9.3 µg/L) の降雪が観測され、Cd は 0.20 ± 0.27 µg/L であった。向井ら<sup>8)</sup>による 1990～1991 年の大雪山、十和田湖から大山、隠岐までの範囲における長距離輸送物質の影響を受けると考えられる日本海側の主な山岳地帯の清浄な地域における降雪中の鉛の平均濃度、最高 6.02 ± 2.36 µg/L (大山)、最低 1.98 ± 1.69 µg/L であり、中間値程度であった。

R-J route の降雪 2 試料において Pb 0.83 µg/L と Cd 0.02 µg/L と検出限界以下であった。R-J route は、D-K route と S-K route より Pb と Cd の濃度が低い傾向が観察された。実測値と文献値からまとめられたヒマラヤ (標高 6576 m)、モンブラン (標高 4304 m)、グリーンランド (標高 3270 m)、

南極 (標高 1850 m) での Pb と Cd の平均濃度は、近年の積雪中の年平均濃度で Pb はそれぞれ 0.077, 0.572, 0.017, 0.004 µg/kg 及び Cd は 0.002, 0.005, 0.001, 0.0002 µg/kg であるとまとめられている<sup>3)</sup>。冬季シベリアにおける雪水中の Pb と Cd についてそれぞれ 0.1 及び 0.09 ppb であった<sup>2)</sup>。R-J route の降雪では、ヒマラヤ、モンブランの年平均濃度の報告値に近い清浄な降雪が観測された。

Telmer ら<sup>1)</sup>は、カナダ・ケベックの精錬所からの飛散した微量元素の輸送に関する研究において、精錬所から 15 km までの距離で Pb と Cd のほとんどが乾性及び湿性沈着し、それ以上では湿性沈着として長距離輸送されることを報告している。瀬戸内工業地帯から最短距離で 34 km に位置する梶が森山頂では、D-K route において、降雪で Pb 濃度が高く、降雨では Cd が高かった。R-J route では Pb と Cd はすべての試料でほぼ検出限界以下であった。D-K と R-J route の両方が瀬戸内工業地帯上空を通過しているために、Pb や Cd での濃度差は同地域に濃度に顕著な影響を与える発生源があると説明することは難しいと考えられる。新潟県村上市における <sup>208</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb の同位体比に基づく研究から日本起源の Pb は減少傾向であるが北中国から韓国北部や東ロシアを通過した冬期気団による長距離輸送され沈着する大陸起源の Pb が 2003 年段階で増加傾向にあると報告された<sup>10)</sup>。愛媛県松山市においても浮遊粉塵中にも長距離輸送の影響があると考えられ<sup>13)</sup>、流跡線が中国中部や朝鮮半島を経由するとき京都府の日本海側にある弥栄での降水中に長距離輸送を示唆する高い鉛同位体比や金属濃度比が観測されている<sup>12)</sup>。

従って、Pb は D-K route において季節風によって高度 3000 m 付近以下の気塊による長距離輸送の影響、Cd は 3000～5000 m 付近の気塊による長距離輸送が影響していると考えられる。

### 3.2 樹氷

Table 5 に樹氷 4 試料の分析結果を示し、梶が森からの後方流跡線を Fig. 6 に示し、また立烏帽子山からの流跡線を Fig. 5 にすでに示した。樹氷全体では、pH = 4.6 ± 0.4, EC = 28 ± 11 µScm<sup>-1</sup> であった。pH は、降雪と同程度であった。Fig. 3 から、塩素ロスが起こっているものもあった。陽・陰イオン (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>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) は降雨や降雪と同程度であるが、硫酸イオンは降雨及び降雪比較して高濃度であった。nss- $\text{Ca}^{2+}$  及び nss- $\text{SO}_4^{2-}$  の濃度は、それぞれ 0.40 ± 0.13 及び 2.30 ± 1.07 mg/L であり、降雨や降雪と比べ nss- $\text{SO}_4^{2-}$  の濃度が高い。

11 月 18 日と 3 月 26 日において後方流跡線は、D-K route を通過し、Pb と Cd は、それぞれ 3.0 と 3.3 µg/L 及び 0.16 と 0.35 µg/L であった。3 月 8 日は、R-J route を通過し梶が森へ到着、Pb と Cd 濃度はそれぞれ検出限界以下と 0.09 µg/L



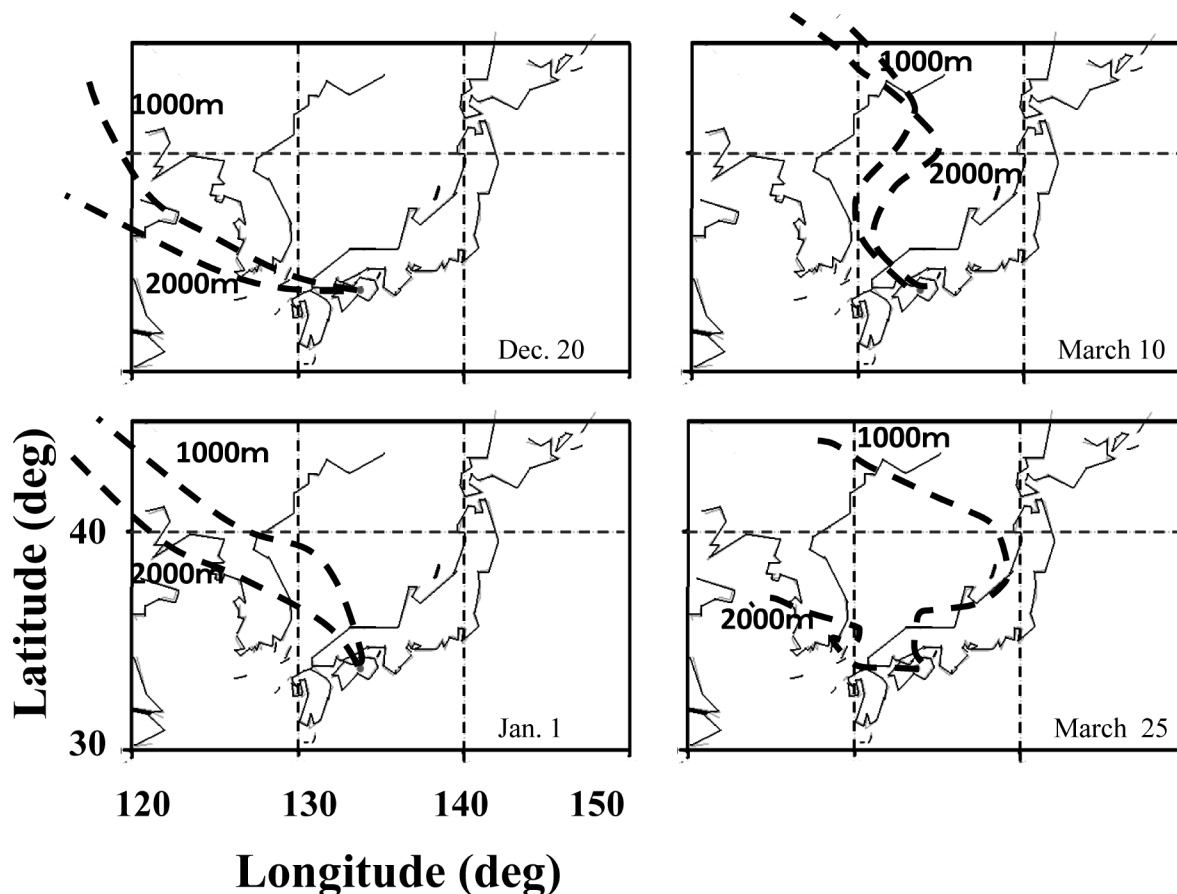


Fig. 4 Back-trajectories for fresh snow sample at altitude 1000 m and 2000 m on Mt. Kajigamori in Dec. 20/2009, and Jan. 1, March 10, March 25/2010

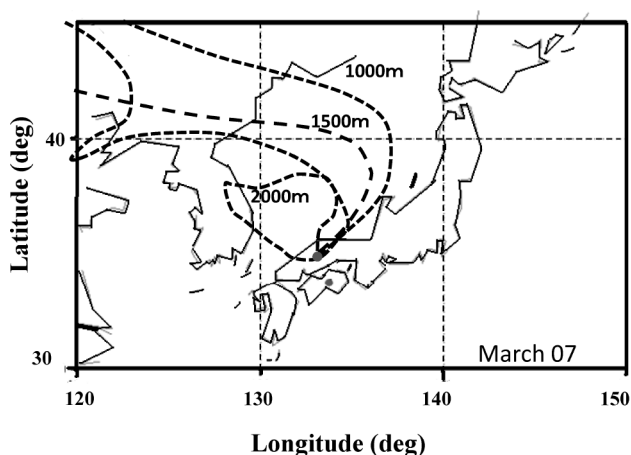


Fig. 5 Back-trajectories for fresh snow and rime samples at altitude 1000 m and 2000 m on Mt. Tateeboshiyama in March 07/2010

であった。降雨及び降雪の場合と同様に、瀬戸内地域から顕著な影響を受けているとは考えにくい。D-K route の場合、Pb と Cd 濃度が高かった。Fig. 4 に示した R-J route を通過し立烏帽子山で採取した樹氷でも、Pb 及び Cd 濃度は、それぞれ検出限界以下の低濃度であった。

樹氷は、その高度における大気中の過冷却水滴が山頂付近の樹木、突起物、鉄塔等に衝突し、風上に向かって成長したものであり、降雪や降雨と異なって大気中の水分の取り込みが少なく、水平方向の大気移動によって形成される。

採取された樹氷は、風上に位置する山脈の野鹿池山（標高 1303 m）で樹氷が発生する標高 1100 m から試料採取地点の 1390 m の高度での水平方向の気流中の過冷却水の氷着であると考えられる。樹氷について九州地方の山岳部（標高 1200～1830 m）におけるエアロゾル粒子の Pb/Zn 比が、韓国において報告されたものと一致することなどから東アジア地域に起源のある大気汚染物質の長距離輸送であると推定した報告<sup>19)</sup>、及び屋久島山岳地帯における樹氷の組成研究において、Pb の同位体分析と後方流跡線解析から中国大陸からの飛来物質であると結論づけている研究報告<sup>18)</sup>等からも、四国・梶が森での樹氷において大気汚染物質も長距離輸送が影響していると考えられる。降雨と降雪と同じように、樹氷中の Pb と Cd も季節風によって運ばれてくる 1300 m 付近の気塊中に存在すると考えられる。



Table 5 pH, electrical conductivity (EC), and the concentration of ions and lead and cadmium in rime

Sampling Site	Nov.	March	March	March
	18/2009	08/2010	26/2010	07/2010
	Mt. Kajigamori	Mt. Kajigamori	Mt. Kajigamori	Mt. Tateeboshiyama
Sample	Rime	Rime	Rime	Rime
Altitude	1390 m	1390 m	1390 m	1240 m
Back Trajectory	D-K	R-J	D-K	R-J
Temperature (°C)	-0.3	-0.9	-1.2	-1.0
pH	5.1	4.3	4.4	4.5
EC $\mu\text{S cm}^{-1}$	40	24	31	15
Li <sup>+</sup> (mg/L)	ND	ND	ND	ND
Na <sup>+</sup> (mg/L)	2.22	0.61	0.15	0.13
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	0.56	0.95	0.68	0.37
K <sup>+</sup> (mg/L)	0.13	0.08	0.06	0.04
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	0.290	0.101	0.069	0.020
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	0.56	0.27	0.49	0.05
F <sup>-</sup> (mg/L)	ND	0.02	0.02	ND
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	5.93	0.15	0.22	0.21
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	ND	ND	ND	ND
Br <sup>-</sup> (mg/L)	ND	ND	ND	ND
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	1.68	1.52	1.37	0.13
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	ND	ND	ND	ND
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	2.78	3.08	3.29	1.64
Pb ( $\mu\text{g/L}$ )	3.0	ND	3.3	ND
Cd ( $\mu\text{g/L}$ )	0.16	0.09	0.35	ND
nss-Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	0.48	0.25	0.48	0.05
ss-Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	0.08	0.02	0.01	0.00
Ratio = nss/total Ca	0.85	0.91	0.99	0.90
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	1.11	2.62	3.18	1.54
ss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	1.67	0.46	0.11	0.10
Ratio = nss/total SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.40	0.85	0.97	0.94

### 3.3 雨氷

四国において3月9日に徳島県大川村佐那河内で氷着性の雨水の発生が確認され、3月10日に梶が森山頂で採取した。Photo 1 に見るように、透明度が高い氷着性の雨水であった。氷着性の雨氷は、上空で雪が発生し落下途中に流れ込んだ暖気によって融解した後、地表に近づくと再び大気温度が氷点下に下がり過冷却水滴に変わり樹木などに接触することで氷となる現象である。北海道や信州地方など寒冷な地方で観測されるが、四国での発生は前例が見当たらない。

3月9日の後方流跡線解析の結果をFig. 7にまとめた。1000, 1500 mではロシア・ウラジオストック、日本海上空から立山連峰・北アルプス山脈を通過する経路であるが、2500, 3000 mでは、黄海上空から流跡線が伸びてきていた。2000 mでは、日本海上空からゆっくりと流跡線が伸びていた。WINDAS (高知市)によると、2010年3月9日午前1時から6時まで、上空1000, 2000 mでは東南東8~13 m/s及び南南東13~20 m/sの風であり、3000 m以上では西南西17~30 m/sの風であり上空での北アルプスで冷却された下層流の流入によって過冷却状態となり雨氷が発生したと考えられる。風向きの逆転が起こる高度2000 m

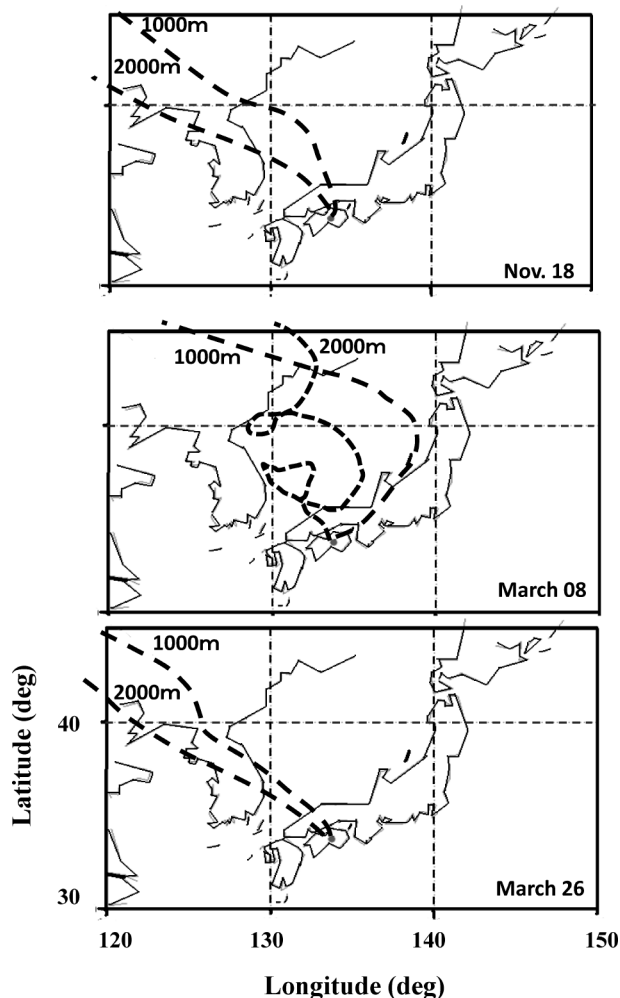


Fig. 6 Back-trajectories for rime sample at altitude 1000 m and 2000 m on Mt. Kajigamori in Nov. 18/2009, March 08, March 26/2010



Photo 1 Glaze at the top of Mt. Shiozukahou (ALT. 1000 m) in West of Tokushima Prefecture

付近での日本海上空から流跡線は立烏帽子山付近の上空を通過していた。pH = 4.7, EC = 9  $\mu\text{Scm}^{-1}$ であった。陽・陰イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) の分析値から  $\text{NO}_3^-$  を除き、降雨、降雪、樹水など比較すると極めて濃度が低かった。Pb と Cd は、検出限界以下だった。

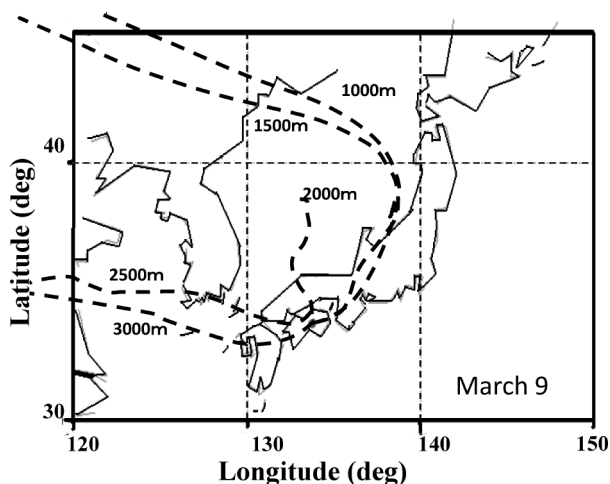
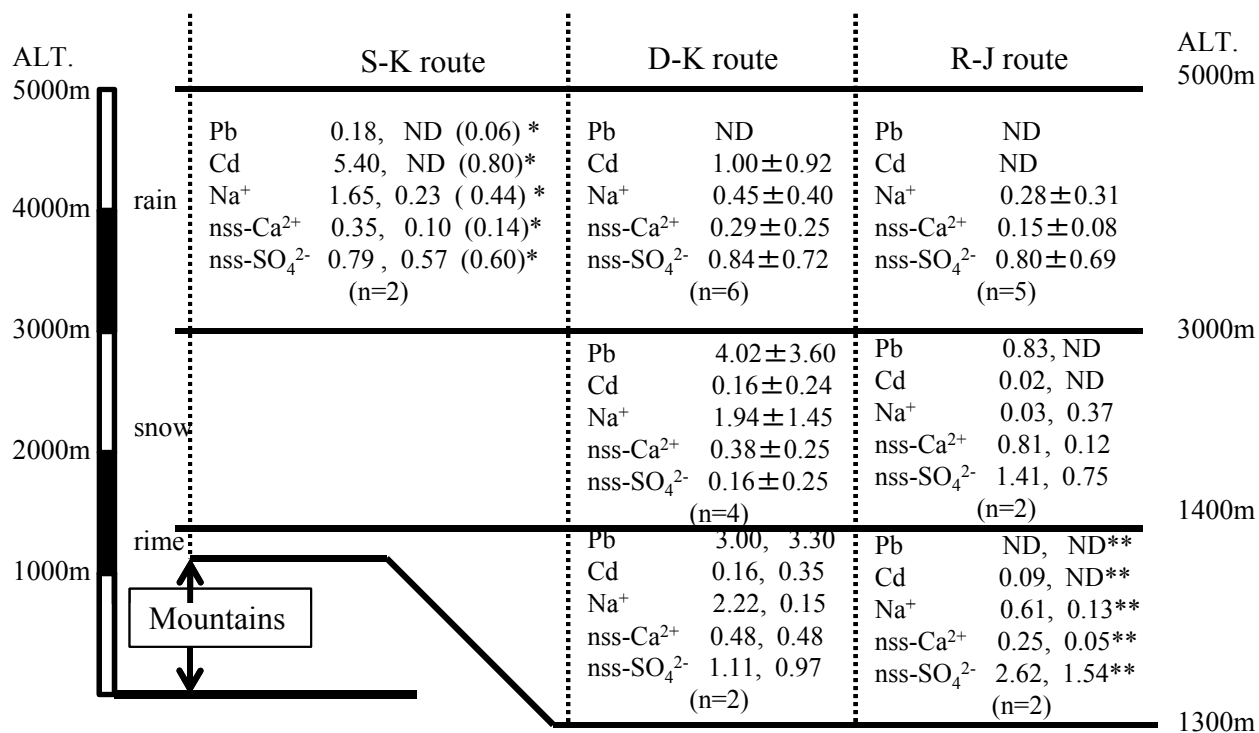


Fig. 7 Back-trajectories for glaze sample at altitude 1000 m and 2000 m on Mt. Kajigamori in March 9/2010

Table 6 pH, electrical conductivity (EC), and the concentration of ions and lead and cadmium in glaze

Sampling Site	March 10/2010 Mt. Kajigamori
Sample	Glaze ice
Altitude	1390 m
Back Trajectory	R-J
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	-0.1
pH	4.7
EC $\mu\text{Scm}^{-1}$	9
$\text{Li}^+$ (mg/L)	ND
$\text{Na}^+$ (mg/L)	0.03
$\text{NH}_4^+$ (mg/L)	0.09
$\text{K}^+$ (mg/L)	0.01
$\text{Mg}^{2+}$ (mg/L)	ND
$\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)	0.07
$\text{F}^-$ (mg/L)	0.05
$\text{Cl}^-$ (mg/L)	0.05
$\text{NO}_2^-$ (mg/L)	ND
$\text{Br}^-$ (mg/L)	ND
$\text{NO}_3^-$ (mg/L)	0.63
$\text{PO}_4^{3-}$ (mg/L)	ND
$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	0.67
Pb ( $\mu\text{g/L}$ )	ND
Cd ( $\mu\text{g/L}$ )	ND
nss- $\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)	0.07
ss- $\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)	0.00
Ratio = nss/total Ca	0.98
nss- $\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	0.65
ss- $\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	0.02
Ratio = nss/total $\text{SO}_4^{2-}$	0.97



Unit: Pb, Cd in  $\mu\text{g/L}$ ; nss- $\text{Ca}^{2+}$ , nss- $\text{SO}_4^{2-}$  in mg/L.

ND: Non detected

\* Mean concentration in ( )

\*\* Mt. Tateeboshi

Fig. 8 Summary of Pb, Cd,  $\text{Na}^+$ , nss- $\text{Ca}^{2+}$ , nss- $\text{SO}_4^{2-}$  and WINDAS data

### 3・4 まとめ

(1) 降雨及び降雪のNa<sup>+</sup>濃度は, R-J routeよりD-K routeの場合に海塩の影響がやや強かったと考えられる. nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は樹水中の濃度が高いが, 降雨・雪ではR-J routeにおいてやや高く, R-J routeの3000 m以下の気塊の影響で濃度が高い傾向にあると考えられる. nss-Ca<sup>2+</sup>は, 特別な傾向は観察できなかった.

(2) Fig. 8に分析結果を気象条件によって分類した結果をまとめた. D-K routeにおいてPbは降雪及び樹水中で濃度が高く, Cdは降雨だけで高かったが, R-J routeではPbとCdはすべての試料でほぼ検出限界以下であった. 従って, 四国中央部の梶が森山頂付近でも降雨・雪及び樹水をもたらした気塊により長距離輸送が原因でPbとCdの濃度に影響が現れていると考えられる.

気象データにおいてご協力いただいた徳島地方気象台に感謝いたします.

(2010年9月, 日本分析化学会第59年会上において一部ポスター発表)

### 文 献

- 1) K. Telmer, G. F. Bonham-Carter, D. A. Kliza, G. E. M. Hall : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 2961 (2004).
- 2) 玉上直人, 深澤達矢, 清水達雄, 橋治国, 太田幸雄, 永淵修, 藤井理行 : 衛生工学シンポジウム論文集, **9**, 133 (2001).
- 3) K. Lee, S. Do Hur, S. Hou, S. Hong, X. Qin, J. Ren, Y. Liu, K. J. R. Rosman, C. Barbante, C. F. Boutron : *Sci. Total Environ.*, **404**, 171 (2008).
- 4) K. J. R. Rosman, C. Ly, K. van de Velde, C. F. Boutron : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **176**, 413 (2000).
- 5) K. van de Velde, C. Boutron, C. P. Ferrari, A. L. Moreau, R. J. Delmas, C. Barbante, T. Bellomi, G. Capodaglio, P. Cescon : *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 249 (2000).
- 6) C. Barbante, T. Bellomi, G. Mezzadri, P. Cescon, G. Scarponi, C. Morel, S. Jay, K. van de Velde, C. P. Ferrari, C. F. Boutron : *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **12**, 925 (1997).
- 7) M. Grotti, F. Soggia, J. L. Todoli : *Analyst*, **133**, 1388 (2008).
- 8) 向井人史, 田中 敦, 藤井敏博 : 大気汚染学会誌 (*J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*), **34**, 86 (1999).
- 9) K. Takeda, K. Marumoto, T. Minakawa, H. Sakugawa, K. Fujiwara : *Atmospher. Environ.*, **34**, 4525 (2000).
- 10) D. J. Bellis, K. Satake, M. Inagaki, J. Zeng, T. Oizumi : *Sci. Total Environ.*, **341**, 149 (2005).
- 11) Y. Itoh, S. Miura, S. Yoshinaga : *J. For. Res.*, **11**, 137 (2006).
- 12) 日置 正, 中西貞博, 向井人史, 村野健太郎 : 大気汚染学会誌 (*J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*), **43**, 100 (2008).
- 13) 日置 正, 紀本岳志, 長谷川就一, 大原利眞, 若松伸司 : 大気汚染学会誌 (*J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*), **4**, 91 (2009).
- 14) 友寄喜貴, 野口 泉, 大泉 毅, 北村洋子, 中側史代, 溝口俊明, 村野健太郎, 向井人史 : 大気汚染学会誌 (*J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*), **44**, 117 (2009).
- 15) 尾関 徹, 井原聡博, 岡田年史, 菊池良栄, 小川信明 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1427 (2004).
- 16) 高田 信, 菅原辰徳, 吉村啓司, 菊池良栄, 紀本岳志, 尾関 徹, 梶川正弘, 小川信明 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 821 (2006).
- 17) R. Kikuchi, M. Takada, K. Hifumi, K. Yoshimura, T. Ozeki, T. Kimoto, M. Kajikawa, N. Ogawa : *Atmospher. Res.*, **94**, 501 (2009).
- 18) 永淵 修, 阿久根卓, 吉村和久, 久米 篤, 海老瀬潜一, 手塚賢至 : 水環境学会誌 (*Journal of Japan Society on Water Environment*), **26**, 159 (2003).
- 19) O. Nagafuchi, R. Suda, H. Mukai, M. Koga, Y. Kodama : *Water Air Soil Pollut.*, **85**, 2351 (1995).
- 20) K. Saito, H. Kodama, K. Sera, K. Yoshimura, O. Nagafuchi : *Inter. J. PLXE*, **15**, 211 (2005).
- 21) 環境省; 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング計画 : <[http://www.env.go.jp/earth/acidrain/monitoring/project\\_0903.pdf](http://www.env.go.jp/earth/acidrain/monitoring/project_0903.pdf)>.
- 22) 国立環境研究所地球環境研究センター「対流圏モニタリングデータ評価のための支援システムCGER-METEX」<<http://db.cger.nies.go.jp/metex/index.jp.html>>.
- 23) 気象庁「局地的気象監視システム」(WINDAS : Wind profiler Network and Data Acquisition System) <<http://www.jma.go.jp/jp/windpro/>>.
- 24) 国土交通省防災情報提供センター「リアルタイム雨量計」<<http://www.mlit.go.jp/saigai/bosaijoho/index.html>>.
- 25) 国土交通省水文水質データベース<<http://www1.river.go.jp/>>.
- 26) 国立天文台編, 理科年表2006, 931 (2006).

Lead and Cadmium Concentrations in Winter Rain, Fresh Snow,  
Rime and Glaze Collected on the Top of Mt. Kajigamori,  
Kochi Prefecture in Shikoku Island, Japan

Shoji IMAI<sup>1</sup>, Isao KUROTANI<sup>2</sup>, Satoshi ITO<sup>2</sup>, Takashi YAMAMOTO<sup>1</sup> and Hiroshi YAMAMOTO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Division of Chemistry, Institute of Socio-Arts and Sciences, The University of Tokushima, 1-1, Minamijosanjima, Tokushima-shi, Tokushima 770-8502

<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

(Received 23 July 2010, Accepted 5 November 2010)

Winter rain, fresh snow, rime and glaze samples were collected on the top of *Mt. Kajigamori* (ALT. 1400 m), which is the watershed protection forest of Riv. Yoshinogawa with an altitude of 1400 m, Kochi, Shikoku Island in West Japan during the winter season of 2010 (December 2009 and March 2010). Lead and cadmium in the rain, snow, rime and glaze were analyzed by graphite furnace atomic absorption spectrometry together with the ionic components ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) by ion chromatography, and pH, E.C. during the winter season. In the back-trajectory over Russia-Japan Sea, very low concentrations of Pb and Cd were observed in all samples. From the back-trajectory over North China and Korea, it was considered that the observed relatively high concentration of Pb in snow and rime and Cd in rain showed a possibility of long-range transportation from the East Asia region. The low concentration of lead in rime ice and fresh snow collected at Mt. Tateeboshiyama (ALT. 1299 m) in Shobara city, Hiroshima (*Mt. Hibasan quasi-national park*) was observed with back-trajectory over Russia-Japan Sea.

**Keywords** : rain ; snow ; rime ; glaze ; lead ; cadmium ; shikoku.