温暖積雪域における降雪・積雪・融雪水の 酸性度と主要イオン濃度の変動特性

CHARACTERISTICS OF ACIDITY AND MAJOR ION CONCENTRATION OF SNOWFALL, SNOWPACK AND SNOWMELT WATER IN THE TEMPERATE SNOW AREA

朝岡良浩¹・竹内由香里²

Yoshihiro ASAOKA and Yukari TAKEUCHI

¹正会員 博（工） 東北大学大学院工学研究科 （〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-06）

²非会員 博（地球環境科学） 森林総合研究所 十日町試験地（〒948-0013 新潟県十日町市辰乙614）

This paper describes the acidity and main ion concentration of snowfall, snowpack and snowmelt water in the temperate snow area. In order to understand the variation of snow water quality and its relationship among snow, snowpack and snowmelt, snow monitoring and chemical measurement were conducted from December 2008 to March 2009 at Tohkamachi experiment site.

As a result, the both of snowfall and snowmelt were high acidity and their average were around 4.6 and 5.0, individually. However, high frequencies of rainfall and snowmelt occurrence during winter decrease the high acidity of snowpack and snowmelt water since they prevent the chemical matter from depositing in the snowpack layer. Moreover, it is suspected that the soil component from Eurasia continent contained in the snow particle also decrease the high acidity of snowfall and snowpack.

Key Words : acid snow, temperate snow area, snowmelt, ion concentration, continental origin soil

1. はじめに

降水に人為起源の硫黄酸化物や窒素酸化物が取り込まれると酸性化する。降雪の場合、地表面に堆積するとこれらの化学物質が積雪層内に貯留され、融雪期に集中的に流出するため融雪水のpHが一時的に低下する¹⁾。このような現象はいわゆるアシッドショックと呼ばれ、カナダ東部やスカンジナビアでは湖沼のpHが融雪期に急激に低下する事例が報告されている²⁾³⁾。日本においても札幌や中部山岳域のような寒冷積雪域において降雪・積雪の酸性度に関する調査が行われ、降雪・積雪のpHが低く酸性化寄与物質濃度が高いことも報告されている⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾。溪流水やダム湖の調査も行われ、一時的ではあるもののpHの低下も観測されている⁸⁾⁹⁾。しかしながら、前述のカナダ東部やスカンジナビアと比較すると、積雪底面から流出する融雪水のpHの値は同程度であるものの、土壌の酸化緩衝機能が高いために地中の流出過程で中和されることから溪流水のpHがそれほど低下することはない⁹⁾。一方で、北陸から東北地方の日本海側は世界でも有数の豪雪地帯であり、冬期でも降雨や融雪が生じる温暖積雪

域に分類される。シベリアや北欧など世界の豪雪地帯と比較すると冬期でも平均気温が高く、積雪が堆積する期間の融雪特性も異なる。寒冷積雪域と同様に降雪・積雪や溪流水の酸性度に関する調査が行われ、寒冷な多雪年には溪流水はpHが一時的に低下するが、温暖な少雪年には溪流水のpHの低下が緩和されることが報告されている⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾。しかしながら、温暖積雪域の積雪層から流出する融雪水の酸性度と化学物質を調査した研究例は少ない。寒冷積雪域と異なり積雪期間中に降雨や表面融雪が発生する頻度も高く日変動も大きい。そこで、本研究では人為起源と海塩起源双方の影響があると考えられる新潟県十日町市において、降雪・積雪・融雪のサンプリングを行い、それらの酸性度と主要イオン濃度を計測することにより時間変動について把握するとともに、降雨や表面融雪が積雪層から流出する融雪水の水質に及ぼす影響について評価する。

2. 観測概要

(1) 積雪試料の採取および分析の概要

図-1 観測サイトの概要

図-2 最大積雪深、冬季降水量、冬季平均気温の年変動
冬季 (DJF) は12月～2月を示す。

本研究では降雪・積雪・融雪水をサンプリングし、酸性度 (pH)、電気伝導率 (EC)、主要イオン濃度を分析した。降雪はプラスチック板を雪面に設置し、堆積した降雪をほぼ毎日9時頃にサンプリングした。積雪のサンプリングは後述する積雪断面観測と併せて行った。アクリルサンプラーを用いて積雪全層を5～10cmの層毎にサンプリングした。サンプリングの間隔は断面観測と同じくほぼ10日に1回である。融雪水はライシメータから排出される融雪水をほぼ毎日17時頃に採水した。また、2月16日と25日には時間変動を把握するため2時間おきに融雪水のサンプリングを実施した。試料は常温で融解させ、メンブランフィルターを用いて前処理を行った。pH、ECはガラス電極法のpHメータ (東亜DKK, HM-30R)、電気伝導率計 (東亜DKK, CM-30R) を用いてそれぞれ測定した。主要イオン濃度はイオンクロマトグラフ (DIONEX社製, ICS-1500) を使用して、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の濃度を分析した。

(2) 観測サイトの概要

降雪・積雪・融雪水のサンプリング、断面観測は新潟県十日町市にある森林総合研究所十日町試験地 (北緯37° 08', 東経138° 46', 標高200m, 図-1) の観測露場で行った。ここでは、気温、湿度、降水量、風速、日降雪深、積雪深、積雪重量、地中温度、正味放射量、ライシメータによる積雪底面からの流出量がモニタリングされている¹²⁾。積雪の断面観測はほぼ10日毎に実施され、2009年冬期の実施日は1月5, 14, 26日, 2月5, 16, 25日, 3月5日の計7回である。観測項目は積雪深と積雪水量、各層の雪温、層構造、雪質、密度、含水率、粒径である¹³⁾。

過去6年間における最大積雪深、冬期降雪量 (12～2月)、冬期平均気温の年変動を図-2に示す。なお、本研究は12月1日から翌年の11月30日を水文年とし、例えば2008年12月1日から2009年の11月30日までを便宜的に2009年とする。6年間の最大積雪深の平均値は193cmと豪雪域であるが、最大は2006年の314cm、最小は2007年の84cmと年変動も大きいことが特徴である。6年間の冬期平均気温は1.4℃であり世界の豪雪地帯として比較しても温暖な気候である。十日町試験地では、最大積雪深・冬季降水量が多い年には冬期平均気温が低く、最大積雪深・降水量が少ない年には冬期平均気温が高くなる傾向が報告されており¹⁴⁾、過去6年の結果からも同様の傾向が確認できる。サンプリングを実施した2009年冬期は最大積雪深86cm、冬期平均気温2.4℃であり、過去93年間の最大積雪深の最低値81cmを記録した2007年と同程度であった。

3. 結果および考察

(1) 降雪

図-3に2009年冬期の降水中のpH、ECおよび Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} の各種イオン濃度を示す。pHの平均値は4.6 (標準偏差0.5)、最小値は3.9となり、多くの試料で酸性降水の基準となる5.6を下回ることが確認された。測定した陰イオンの中では Cl^- の濃度が最も高くECと高い相関を示す。 Cl^- は Na^+ と相関が高く ($R^2=0.99$)、日本海側に位置する十日町の降雪の大部分が日本海を起源としていると考えられる⁹⁾。 SO_4^{2-} の増減とpHの増減は良く対応しており、 SO_4^{2-} がpHの低下に最も寄与しているものと考えられる。冬季の全体的な傾向として Cl^- と SO_4^{2-} の濃度が高くなるとECが高くなりpHが低下する傾向が確認できる。しかしながら、2月21日の降雪に関しては冬季全体の傾向と異なり、ECとpHの両方が増加している。通常の傾向と異なる点として、 Ca^{2+} の濃度が高い値を示している。 Ca^{2+} の冬季平均値が26.8 $\mu\text{eq/l}$ に対して2月21日の降雪の Ca^{2+} の濃度は298.2 $\mu\text{eq/l}$ 、非海塩由来の nssCa^{2+} は242.5 $\mu\text{eq/l}$ と81%を占める。同様に SO_4^{2-} の冬

図-3 降水量, pH, EC, 各種イオン濃度の観測結果

季平均値が $74.5 \mu\text{eq/l}$ に対して2月21日の降雪の SO_4^{2-} は $337.6 \mu\text{eq/l}$, 非海塩由来の nss SO_4^{2-} は $185.5 \mu\text{eq/l}$ と55%を占める。 Ca^{2+} は主に地表面から巻き上げられた土壌起源物質に多く含まれることから¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾, 大気中の雪雲が黄砂を取り込み, 黄砂を含む降雪があったと推察される。実際に十日町試験地の降水量と積雪水量の観測値から黄砂を含む降雪の出現時刻が特定されている¹⁸⁾。黄砂の主成分である炭酸カルシウムは酸性緩衝作用を持つ性質がある¹⁹⁾。黄砂の炭酸カルシウムによって, 高い SO_4^{2-} の濃度に関わらずpHが増加したものと考えられる²⁰⁾²¹⁾。

図-4 積雪水量, 積雪層のpH, EC, 各種イオンの貯留量

(2) 積雪

図-4に2009年冬期の積雪重量の変化, 積雪断面観測でサンプリングした積雪層の分析結果から算出された Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} の貯留量を示す。全ての陰イオンの貯留量は1月5日に最大でその後は減少していることが確認できる。図-5に時間降水量を降雨と降雪に判別した降水量データと時間単位の流量変化を示す。降雨と降雪の降水形態判別は, 下記に示す気温 T と湿度を用いて降雨と降雪の割合を算出する経験式²²⁾を使用し, 本研究では降雨割合 $s(T_w)$ が50%以上の場合を降雨, 降雨割合が50%未満であれば降雪と仮定した。

$$\begin{aligned} s(T_w) &= 1 - 0.5 \exp(-2.2(1.1 - T_w)^{1.3}) & (T_w < 1.1) \\ s(T_w) &= 0.5 \exp(-2.2(T_w - 1.1)^{1.3}) & (T_w \geq 1.1) \end{aligned} \quad (1)$$

図-5 降水量およびライシメータ流量の変化ライシメータ流量の変化

図-6 ライシメータ流量とそのpH, EC, 各種イオン濃度

ここで、 T_w は湿球温度方程式を 1.1°C 付近で展開した近似式(2)から算定する。

$$T_w = 0.584 T + 0.875 e - 5.32 \quad (2)$$

ここで、 e は水蒸気圧であり(hPa)であり、Tetens式²³⁾から求められる飽和水蒸気圧と観測された湿度から算出する。この図より1月19日、1月31日、2月14日には降雨とその浸透に伴う積雪底面からの明瞭な流出が確認できる。また1月31日から2月14日の間にも小規模な降雨による積雪底面からの流出が確認できる。化学物質を含んだ溶液は純水よりも氷点が低く融点が高くなるため、積雪層内で氷粒子が融解・凍結を繰り返し、化学物質が氷粒子の表面に析出する。降雨が積雪層内に浸透・透水することにより析出した化学物質を積雪底面から流出させることから時間経過に伴い各種イオン濃度の貯留量が減少するものと考えられる。ただし、2月25日の観測で SO_4^{2-} と Ca^{2+} の総量が増加しているが、これは上述した2月21日の黄砂を含んだ降雪の影響に対応したものであると考えられる。

(3) 融雪

図-6に2009年冬期のライシメータ流量、積雪底面から流出する融雪水の Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} の濃度を示す。pHの平均値は5.0(標準偏差0.5)、最小値は4.1となり、降雪よりもやや高い値を示すものの、多くの試料で酸性降水の基準値5.6を下回ることが確認された。特に表面融雪や降雨が発生せずに底面融雪のみが発生する期間が7日程度継続(例えば、12月31日～1月5日、1月12日～18日、1月24日～2月2日)した後に、降雨や表面融雪が発生し、積雪層内を浸透することにより積雪底面からの流量が増加する時(1月6日、1月19日、2月3日)にECの増加とpHの低下(4.1前後)が確認できる。また、降雪同様に融雪水のpHとECは Cl^- 、 SO_4^{2-} の増減と対応している。

図-7 降水量、融雪水のpH、EC、 SO_4^{2-} 濃度の変化
(2009年2月16日)

図-8 降水量、融雪水のpH、EC、 Ca^{2+} 濃度の変化
(2009年2月25日)

これらの要因として、低流量時すなわち底面融雪のみ発生する期間は積雪底面の氷粒子に析出した化学物質が既に流出している状態にあり、降雪から供給される化学物質は積雪層内に貯留される。積雪層上部から積雪底面に供給される化学物質がないため、ECが低下しpHが増加する。その後、降雨や融雪により積雪層内に貯留された化学物質がまとめて流出するためにpHが低下するという機構が考えられる。2009年2月16日と2009年2月25日の降水量、融雪量のpHおよびEC、融雪量の Ca^{2+} の濃度の変動を図-7、図-8にそれぞれ示す。2009年2月16日の5時に発生した降雨に対応して SO_4^{2-} の増加、それに伴ないECが増加しpHが低下するが、その後は降水形態が降雪に変化することで SO_4^{2-} 、EC、pHは元の状態に戻ることが確認できる。これは、降雨の浸透により降雨に含まれる硫酸イオンと積雪層の積雪粒子に析出した硫酸イオンが流出するが、降雨が降雪に変化するとともに底面からの流出が底面融雪のみとなり、降雪から供給される硫酸イオンは積雪層内に貯留されているものと推察される。2009年2月25日の事例では、降雨の減少とともに Ca^{2+} の濃度が低下し、それに対応してpHとECの両者も低下することが確認できる。これは2月21日の降雪によって積雪層内に貯留された土壌起源物質が融雪と降雨の浸透により融雪水の酸性度を緩和しているが、降雨の減少とともに浸透量が減少し、融雪水の緩和機能が減衰すると推察される。

4. おわりに

本研究では、温暖積雪域である新潟県十日町市において2009年冬の降雪・積雪・融雪水のサンプリングを行い、pH、EC、主要イオン濃度を測定した。日本では主に寒冷積雪域を対象として降雪・積雪あるいは渓流水の測定が実施されてきたが、これまでに観測例が少ない温暖積雪域の降雪・積雪・融雪の一連の過程を示すことができたものと考えられる。得られた結果を以下に列挙する。

- ・2009年冬季の降雪と融雪水の平均pHがそれぞれ4.6、5.0であり、酸性降水の基準であるpH5.6を下回ることが示された。
- ・降雨や表面融雪が発生しない期間が7日程度継続した後に、降雨や表面融雪が底面に浸透するケースで融雪水のpHが4.1程度に低下することが確認された。しかしながら、温暖積雪域では冬季も高頻度で降雨と融雪が発生することから融雪水のpHが低下する頻度は少ない。
- ・降雪から土壌起源物質が供給される場合には、積雪・融雪水の酸性度を緩和することが示唆された。

本研究は積雪量の少ない2009年冬のみの結果である。寒冷積雪域と異なり温暖積雪域では降雪量の年変動が大きい。積雪量が多い場合には積雪表面で発生した融雪が積雪層内で凍結融解を繰り返し、酸性寄与物質が貯留する可能性も考えられる。このため、積雪量の多い年も積

雪のモニタリングと化学物質の測定を継続する必要がある。また、降雪・積雪・融雪の積雪過程と河川流出過程を検討することにより、酸性寄与物質に対する流域全体の緩衝機能を評価する必要がある。

謝辞：本研究はJST/JICA地球規模課題対応国際科学技術協力事業の援助を受けました。森林総合研究所の村上茂樹氏、庭野昭二氏、元職員の遠藤八十一氏には積雪のサンプリングに協力して頂きました。電力中央研究所の高橋 章氏、若松孝志氏には化学分析に対する助言を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) 鈴木啓助：わが国における雪氷化学研究，雪氷，62，pp.185-196, 2000.
- 2) Johannessen, K. and A. Henriksen, Chemistry of snowmelt water : changes in concentration during melting, *Water Resources Research*, 14, pp.615-619, 1978.
- 3) Jeffries, D.S., C.M. Cox and P.J. Dillon: Depression of pH in lakes and streams in central Ontario during snowmelt, *Journal of Fish.. Res. Bd. Canada*, 36, pp.640-646, 1979.
- 4) 石井吉之：北海道における降雪および積雪中の化学成分，水文・水資源学会誌，第7巻6号，pp.566-569, 1994.
- 5) 石川信敬，成田英器，石井吉之：融雪現象にともなう酸性雪変質機構の研究，北海道の農業気象，第48巻，pp.68-78, 1996.
- 6) Takayuki KURAMOTO, Shailendra Kumar SAHA, Motoki TANAKA and Keisuke SUZUKI: Chemical Characteristics of Snowpack due to Differences in Snowfall Type in Japan Alps, *Bulletin of Glaciological Research*, 26, pp.15-21, 2008.
- 7) 田中基樹，鈴木啓助：山岳積雪中の化学成分の空間分布とその成因，雪氷，第69巻，pp.371-381, 2007.
- 8) Aga, H., I. Noguchi and K. Sakata: Aquatic chemistry of a reservoir during the thaw season, *Water, Air and Soil Pollution*, 130, pp.811-816, 2001.
- 9) 鈴木啓介：渓流水の酸性化をもたらす融雪水，地球環境，第9巻1号，pp.49-60, 2004.
- 10) 鈴木啓介，遠藤八十一：冬季降水中の海塩起源物質濃度と気象条件，雪氷，第56巻3号，pp.233-241, 1994.
- 11) 鈴木啓助：温暖な積雪地における渓流水水質変動，地学雑誌，105，pp.1-14, 1996.
- 12) 竹内由香里，村上茂樹，庭野昭二：ライシメーターと積雪重量計による融雪流出量の比較．寒地技術論文・報告集，第23巻，pp.156-160, 2007.
- 13) 竹内由香里，遠藤八十一，庭野昭二，村上茂樹：十日町における冬の気象および雪質の調査資料(7) (2004/05～2008/09年5冬期)，森林総合研究所研究調査報告，第8巻，pp.227-277, 2009.
- 14) Yukari TAKEUCHI, Yasoichi ENDO and Shigeki MURAKAMI: High correlation between winter precipitation and air temperature in heavy-snowfall areas in Japan, *Annals of Glaciology*, 49, pp.7-10, 2009.
- 15) 新井 正：地域分析のための熱・水収支水文学，古今書院，2004.
- 16) KEISUKE SUZUKI and MAYUMI SHIROHADA: Seasonal and temporal changes in the fluxes of major ions via wet and dry depositions, observed in Matsumoto, central Japan, *Geochemical Journal*, 40, pp.609-623, 2006.
- 17) Daizhou Zhang, Yasunobu Iwasaka, Atsushi Matsuki, Kazunori Ueno and Tatsuya Matsuzaki: Coarse and accumulation mode particles associated with Asian dust in southwestern Japan, *Atmospheric Environment*, 40, pp.1205-1215, 2006.
- 18) 竹内由香里，中井専入，石坂雅昭，熊倉俊郎，朝岡良浩，青木一郎：2009年に十日町で観測した黄砂を含む降雪について，雪氷北信越，第30巻，pp.45, 2010.
- 19) 川村和裕，原 宏：日本の降水科学に対する黄砂の影響，大気環境学会誌，41巻，pp.335-346, 2006.
- 20) Masataka NISHIKAWA, Quan HAO and Masatoshi MORITA: Preparation and Evaluation of Certified Reference Materials for Asian Mineral Dust, *Global Environmental Research*, 4, pp.103-113, 2000.
- 21) Sadayo YABUKI, Masao MIKAMI, Yuki NAKAMURA, Shinji KANAYAMA, Fengfu FU, Mingzhe LIU and Hongfei ZHOU: The Characteristics of Atmospheric at Aksu, an Asian Dust-Source Region of North-West China: A Summary of Observations over the Three Years from March 2001 to April 2004, *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 83, pp.45-72, 2005.
- 22) 山崎 剛：厳寒地に適用可能な積雪多層熱収支モデル，雪氷，第60巻，pp.131-141, 1998.
- 23) 近藤純正編著：水環境の気象学，朝倉書店，1994.

(2010. 9. 30受付)