積雪の融解に伴う溶存無機成分の選択的流出

皆 巳 幸 也* 田 野 信 博**

Selective Exclusion of Inorganic Species from Thawing Snowpack

Yukiya MINAMI* and Nobuhiro TANO**

* Department of Agricultural Science, Ishikawa Agricultural College, Suematsu 1-308, Nonoichi, Ishikawa 921-8836, Japan

** Department of Agricultural Engineering, Ishikawa Agricultural College, Suematsu 1-308, Nonoichi, Ishikawa 921-8836, Japan

Abstract

An example of the chemical evolution of snowpack associated with its thawing phenomenon was presented. The snowpack was accumulated during an isolated event of snowfall. Bulk snow core was sampled for each occasion with a time interval of several hours, and chemically analyzed. Sea-salt originated species, such as Na^+ , Mg^{2+} and Cl^- , showed a rapid reduction in concentration with time compared to other species (H^+ , NO_3^- , SO_4^{2-}). The result suggests that sea-salt species can be selectively enriched in snow thaw discharge. Such a behavior may be attributed to the structure of each snowflake, consisting of acid-rich crystal and sea-salt-rich rimed cloud droplets.

Key words: snow thaw, inorganic ions, snow crystal

1. はじめに

酸性化した降雪による積雪の溶存成分が、春の融雪初期に高濃度で流出する現象は 'acid shock' として早くから注目され、各地で調査が行われている¹⁻³⁾。そして、そのように濃縮された融雪水が生成するメカニズムとして、融解と凍結が繰り返される間に溶質が選択的に流出する機構^{1,4)}が提案されている。

このような溶出の際には、水（氷）と溶質との分離だけではなく、溶質となる成分の間でも、その速さは異なる^{2,5)}ことが見出されている。しかし、どの成分が早く流出するかは条件によって異なっており、また、各成分がほぼ一様に濃縮されて流出しており、特定の成分だけが選択的に早く流出するのではない事例³⁾も見られる。

本研究では、越境大気汚染の影響が強いと思われる冬季の日本海側で、積雪の初期条件として一回分の降雪を全量採取し、それが融解する過程で積雪を数回にわたって採取することにより、その化学組成の経時的な変化から溶質の流出が成分ごとにどう異なるか、把握することを試みた。

2. 方 法

2.1 試料の採取

試料の採取は、いずれも石川県押水町にある石川県農業短期大学附属経営農場(Fig. 1)の牧草地で行った。農場

は最も近い都市域である金沢市街から北へ約30km離れており、それ以外に大規模な汚染源は近傍には立地していない。また、西方に位置する海岸線からは約5kmの距離である。

Fig. 1 Location of the sampling site.

* 石川県農業短期大学生物生産学科 〒921-8836 石川県野々市町末松1丁目308番地

** 石川県農業短期大学農業工学科 〒921-8836 石川県野々市町末松1丁目308番地

Table 1 Summary of the collection of snowfall and snow core samples.

No.	Sample			Remark
	Date	Time	Weight (g)	
0	Feb.1	15:00	480.71	Snowfall (Jan.28-Feb.1)
1	1	15:30	267.36	
2	2	11:20	251.80	
3	2	15:00	221.86	
4	2	20:30	206.00	
5	3	14:10	165.20	

Table 1は、降雪および積雪の試料を採取した時刻をまとめたものである。降雪は、2002年1月28日の早朝から2月1日の午後（最初の積雪試料を採取する直前）までのものを1個の試料として、また積雪は、2月1日から3日に5回、それぞれ採取した。積雪は、気温がやや低いため融雪による流出がまだ少ないと思われる2月1日には1回だけ採取した。翌2日は、前日より気温が高くなることが予想されたため、日中を中心に3回、積雪を採取した。その時間間隔は、有意な量の融雪（による流出）が起こると推測される4～5時間とした。融雪の初期における流出を調べる目的からは、積雪の採取はここまでで充分であると思われるが、念のため、その翌日にも1回だけ採取を行った。

降雪試料は、上端の内径が476mmのポリエチレン製容器を鋼鉄のアンクルで作製した枠に固定し、この容器に肉厚のポリエチレン袋を装着して採取した。積雪試料は、内径が104mmの亚克力樹脂製の円筒を積雪へ鉛直に差し込み、柱状試料として採取した。なお、積雪の直下は牧草で覆われていた。牧草の表面から積雪が受ける化学的影響として、植物体からのリーチングは非常に少ないと思われ、むしろ降雪前に乾性沈着した海塩粒子などが積雪に取り込まれる可能性を考える必要がある⁶⁾。しかし、本研究では、既に融雪が始まっている段階で試料を採取しているため、そうした妨害成分は流出しているものと推測され、結果として積雪試料はその影響を受けていないと思われる。

いずれの試料も、採取後は適当な大きさのポリエチレン袋に入れて秤量し、気温5℃前後の室内で融解させて濾過した後、冷蔵保存した。Table 1の試料採取量は、試料を取り出した後の袋を秤量した結果との差し引きで求めた。但し、積雪試料については実際の量であるが、降雪試料については、積雪試料と同じ面積で採取した場合の値を計算した。すなわち、採取容器の上端断面積に対する積雪試料を採取した円筒の断面積の比で、実際の採取量を割った値である。

2.2 気象観測

調査地点では、当該期間を含めて連続的に、米国キャンベル社製の気象観測システムを用いて地上気象観測を行っている。そのうち、気温は白金抵抗温度計を地上1.5mに、降水量は転倒杓型雨量計を地上に、それぞれ設置して測定した。両項目とも測定は1分ごとであるが、データロガーには、気温と降水量の、それぞれ60分ごとの平

均値および積算値が保存されている。

2.3 試料の化学分析

試料のpHとECは、それぞれ東亜電波社製のpH計と堀場製作所製の導電率計を用いて、いずれも電極法で測定した。また、主要無機イオン成分として、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻を、ダイオネクス社製のイオンクロマトグラフで定量した。

3. 結果と考察

3.1 試料採取時の気象条件と融雪の時間帯

Fig. 2に、1月28日から2月3日までの、1時間ごとの平均気温と時間降水量を示す。図中の①～⑤と矢印は、積雪試料を採取した時刻と試料の番号を表している。

降雪は、主に1月28日と30日に観測された。降雪が始まるまで、積雪は全く見られなかった。期間内の総降水量は44mmである。その間、降雪が見られない時間帯も含めて気温は0℃前後であることが多かったが、28日の深夜と30日の夜半には気温が4℃を超えることがあった。地上1.5mで測定した気温と、積雪の表面や内部の温度とには差があると推測されるものの、これらの時間帯には既に融雪が起こっていた可能性が高い。今回は、この融雪水も容器内に保持したまま降雪を採取しているため、降雪試料の採取を終了した2月1日15時における積雪の組成や水当量は、降雪試料での値からその時点までに流出した分を引いた値となる。従って、降雪試料と今回の積雪試料との比較には、上記の時刻における積雪からの流出だけではなく、それ以前の融雪による流出量も加味されている。

最初の積雪試料を採取した時間帯以後の気温は、一時的に3℃前後まで下がったことを除いては4～8℃の範囲で推移しており、積雪が消滅した4日の日中まで、ほぼ連続して融雪が起こっていたものと思われる。

なお、積雪を採取し始めてからも、2月1日の夜半に4mmの降水が見られた。その影響の有無については後で触れる。

Fig. 2 Meteorological condition during snow event and core sampling.

Table 2 Chemical composition of snowfall and snow core samples.

No.	pH	EC $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
$\mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$											
0	4.33	84.7	421.3	10.6	22.2	93.7	29.4	499.4	0.1	21.2	105.3
1	4.54	46.6	167.8	8.2	21.7	41.6	17.7	205.9	trace	13.4	77.8
2	4.65	32.8	110.4	4.2	15.0	26.6	13.6	136.3	trace	12.8	51.6
3	4.64	30.2	104.3	4.1	10.2	24.4	19.3	120.6	trace	10.8	47.5
4	4.78	23.6	80.9	4.7	14.0	20.2	6.3	102.8	trace	8.7	36.0
5	5.27	14.9	62.9	10.5	18.6	14.5	0.3	74.4	trace	0.4	26.9

3.2 降雪および積雪の化学組成

Table 2に、試料の分析結果を示す。なお、イオンバランスに関しては、陰イオンと陽イオンの当量濃度をそれぞれ積算した結果が全ての試料において8%以内で一致した。また、ECの測定値と、各イオン成分の濃度から計算したECの計算値も、全ての試料において10%以内で一致した。

表に示した成分濃度について、降雪での値を積雪についての初期値とみなし、それも含めた時系列として考えると、多くの成分とECで時間を追って減少する傾向が見られ、またpHは上昇する傾向にあった。これは、冬の数ヵ月で蓄積された積雪に含まれる化学成分が、融雪の初期に多く流出する傾向にある³⁾のと同様、一回の降雪による積雪においても、そうした挙動が見られることを示している。

上記のような振舞いが成分によって異なるか否かを調べるため、降雪における濃度を基準とした規格化を行った。すなわち、積雪における濃度を降雪での当該成分の濃度で除した値を求めた。主な成分について、その結果を時系列として示したものがFig. 3である。

図から、濃度の減少には2種類の傾向が存在することが判る。その第一はNa⁺, Mg²⁺, Cl⁻が示す傾向で、融雪の初期に濃度が大きく減少しており、従って早い段階での流出量が多いことを示唆している。また第二はH⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻が示す傾向で、濃度の減少が相対的に緩やかなことから、流出量の変動も緩やかであることが推測される。なお、Table 2からも予想されるとおり、上記以外の成分(K⁺, Ca²⁺, NH₄⁺など)は、上のいずれにも分類されず、かつそれら成分間でも異なる振舞いを示したが、その原因については、今後の課題としたい。

Fig. 3 Time series of the normalized solute concentrations.

Fig. 3に示したような結果をもたらした要因としては、単に融雪による流出のみでなく、その間の乾性沈着や、2月1日の夜半に見られた降水(4mm)による付加も考える必要がある。しかし、これらの影響は、いずれも流出の速さに2種類の傾向が見られることを否定するものではないと考えられる。まず、積雪試料のNo.1は降雪試料の採取を終了してから時間が経たないうちに採取しており、その間に降水も見られないことから、その時点まで(降雪試料を採取している最中の融雪も含む)は融雪のみを考慮すれば良いと思われる。また、No.1とNo.2(もしくはそれ以降)の間でも、仮に融雪によってNO₃⁻やSO₄²⁻がNa⁺と同じ程度に流出したとして、両成分が4mmの降水で補われたためにFig. 3に示す結果となる条件を見積ると、Na⁺が全く付加されない一方で、降水に含まれていたNO₃⁻およびSO₄²⁻が全て積雪に残留したという最も極端な条件でも、降水中の濃度としては、これまで本観測点における降雪で見られた最高値か、むしろそれを上回る値が必要であった。実際には、降水中の成分の一つが全て残留するのに別の成分が全く付加されない、という状況は考えにくく、従って上の見積りよりも更に高い濃度が必要となる。そして、乾性沈着の影響も、仮にその寄与があるとしても、観測点が海岸に近いことから、むしろ海塩成分の方がその可能性は大きいと思われる。但し、No.5については、他の試料採取から長時間を経ていることから、この試料で濃度が大きく増加したK⁺をはじめとする成分で、そのような影響を検討することは必要と思われる。以上の考察を総合すれば、程度の大小には議論の余地があるものの、選択的な流出は実際に起こっていたものと考えられる。

このような流出速度の違いは、やはり冬季に蓄積された積雪の融解でも見出されている。例えば、Jenkins *et al.*⁴⁾は、Cl⁻よりもSO₄²⁻とNO₃⁻の溶出が、また他の陽イオンよりもH⁺の溶出が卓越していることを報告している。またEichler *et al.*⁵⁾はSO₄²⁻ > Ca²⁺ ~ Mg²⁺ > K⁺ ~ Na⁺ >> NO₃⁻ > NH₄⁺ ~ F⁻ > Cl⁻の順に流出しやすい、としており、その一因として、氷への溶解度の差を挙げている。また、福岡・大泉⁷⁾は、Na⁺やMg²⁺などの海塩成分がNO₃⁻やSO₄²⁻に比べて早い段階で多く流出することを示し、その原因として、前者は雪結晶の中に核として取り込まれやすいのに対して後者は主に過冷却雲粒中に存在するため雪結晶の表面に分布しやすいことと、前者は結晶水を伴った固相化合物として氷粒子中に残存できるのに対して後者は酸やアンモニウム塩などの形で水相に溶解しやすいこと、の2つを挙げている。

今回の結果は、成分間で比べれば上の事例とは逆の順序を示唆している。しかし、それは福岡・大泉⁷⁾の推論における雪結晶と過冷却雲粒とは組成が逆である事例も存

在し得ることで説明できると思われる。まず、降雪粒子を形成する氷晶核としては、黄砂エアロゾルに代表されるような鉱物粒子が多い⁸⁾ことが知られている。また森ら⁹⁾は、春季を中心として日本に飛来する黄砂エアロゾルには NO_3^- および SO_4^{2-} が多く付着していることを示している。更に、 Na^+ や Mg^{2+} を多く含む海塩粒子は、大気汚染物質に由来するため NO_3^- や SO_4^{2-} が多い二次粒子に比べて粒径が大きい¹⁰⁾ため、(液相の)雲粒として活性化しやすいと考えられる。従って、 NO_3^- や SO_4^{2-} を多く含む降雪粒子が、落下中に海塩成分を多く含む過冷却水滴を捕捉し、雲粒付き結晶として地表に達する、というメカニズムも、少なくとも個々の事例としては発現している可能性が考えられる。

今回のような融雪が起こった場合、融雪水による‘acid shock’はむしろ起こらないことになる。福崎・大泉⁷⁾が扱ったような、積雪が冬季の間に蓄積する条件下での融雪とは異なり、1回ないし数回の降雪による積雪が頻繁に融解しては次の降雪で新たに積雪が形成される環境において、実際に融雪水がどのような性状を示すのか、また同様の事例がどれだけの頻度で起こっているのか、更にはそれが水域にどう影響するか、などを明らかにすることも含めて、今後さらに事例を積み重ねたい。

なお、今回の降雪時には、実際に降雪粒子の結晶を観察したり、その組成を調べたりすることはできなかった。しかし、北陸地方を含む日本海沿岸地域で冬期に過冷却水滴を含む降雪雲が見られるのが珍しくないことは、雲粒子ゾンデによる画像を用いた観測結果¹¹⁾から明らかにされている。

4. ま と め

越境大気汚染の影響が強いと思われる日本海沿岸地域で、一回分の降雪を採取し、それによる積雪も時系列的に採取して、それぞれの化学組成を調べた。その結果から、積雪の融解に伴って溶存成分が流出する速さの違いを推測した。主に海塩を起源とする成分が、大気汚染物質に由来する成分に比べて流出が速くなる傾向が見られた。その原因として、後者を相対的に多く含む雪片が、

落下の途中で前者を多く含む過冷却水滴を捕捉した結果、雪結晶が外側に海塩成分を多く含む構造となっていることが示唆された。

謝 辞

本研究は、平成13年度公益信託下水道振興基金の研究助成を受けて行われたことを記して謝意を表する。

(原稿受付 2002年5月29日)

(原稿受理 2002年9月17日)

参 考 文 献

- 1) Johannessen, M. and Henriksen, A. (1978) Chemistry of snow meltwater: Changes in concentration during melting, *Water Resources Res.*, **14**, 615-619.
- 2) Jenkins, A., Waters, D. and Ferrier, R. (1993) Melt water chemistry and its impact on stream water quality, *Hydrological Processes*, **47**, 290-300.
- 3) 北村守次, 飯田俊彰, 上木勝司 (1994) 日本の積雪と酸性融雪水の流出現象, *環境技術*, **23**(10), 608-611.
- 4) Cragin, J.H., Hewitt, A.D. and Colbeck, S.C. (1996) Grain-scale mechanisms influencing the elution of ions from snow, *Atmos. Environ.*, **30**, 119-127.
- 5) Eichler, A., Schwikowski, M. and Gaggeler, H.W. (2001) Meltwater-induced relocation of chemical species in Alpine firn, *Tellus*, **53B**, 192-203.
- 6) Kita, Y., Sawa, K., Okugawa, M. and Minami, Y. (1999) Leaching, washout and other processes between tree branch and snow, in “Proceedings of the International symposium Earth-Water-Human” (Ed. Tazaki, K. and Ikariyama, H.), pp.183-185, Kanazawa University.
- 7) 福崎紀夫, 大泉毅 (1995) 妙高山麓地域の積雪中における化学成分の移動および溶出, *大気汚染学会誌*, **30**(2), 94-103.
- 8) 皆已幸也 (1994) 雲の生成と降水, 「地球環境ハンドブック」(不破敬一郎編著), pp. 210-216, 朝倉書店, 東京.
- 9) 森育子, 西川雅高, 谷村俊史, 董旭輝 (2002) 砂塵嵐の移動経路上で採取された黄砂エアロゾルの化学的特徴, 第19回エアロゾル科学・技術研究討論会論文集, 94-95.
- 10) Warneck, P. (2000) The atmospheric aerosol, in “Chemistry of the Natural Atmosphere”, pp. 346-450, Academic Press, San Diego.
- 11) 田中豊顕 (1993) 気象調節の課題と現状, 「気象と環境の科学」(山崎道夫, 廣岡俊彦編), pp. 187-202, 養賢堂, 東京.