論文

融雪水中の溶存成分濃度の日変化

鈴木 啓 助

要 旨

積雪から流下する融雪水と積雪内部融雪水とに含まれる化学成分について調査した。その結果、積雪から流下する融雪水の pH の低下と、積雪内部融雪水の陰イオン濃度組成の日変化とが良く対応することが明らかとなった。

積雪から流下する融雪水は、地表面に設置したライシメータを用いて調査した。融雪水量は転倒升式流量計とパルスカウンターにより測定し、同時に融雪水の電導度と pH も自動測定した。さらに、自動採水器による融雪水の採取も行った。1989年3月14日に、本融雪期最初の積雪表面からの融雪水がライシメータにより観測された。その際に、融雪水の pH は5.5から4.35へと急減した。融雪最盛期には、融雪水の pH と融雪水量の日変化に明瞭な関係が認められた。

積雪内部融雪水は、ポーラスカップ法により採取した。4月21日と24日の両日、この方法により積雪内部融雪水を採取した。21日は末明に気温が低下し、積雪表面が再凍結した。この日の積雪内部融雪水に含まれる陰イオンの濃度組成は、明瞭な日変化を示した。また、積雪から流下する融雪水の pH は、融雪水量の増加にともなって低下した。一方、末明の気温低下が少ない24日には、積雪内部融雪水の陰イオン濃度組成がほとんど変化せず、さらに積雪から流下する融雪水の pH の低下量も小さかった。

1. はじめに

寒冷積雪地での融雪水中の溶存成分濃度は、融雪初期に高く融雪の進行とともに減少することが知られている (Johannessen and Henriksen, 1978, Suzuki, 1982, Jones and Deblois, 1987)。冬季間に融雪の起こらない寒冷積雪地では、降雪やドライフォールアウトによってもたらされた化学物質が、融雪期まで積雪中に蓄積される。積雪粒子の変態の過程で、化学物質は粒子表面に析出し、融雪初期の融雪水の浸透の過程で、融雪水がそれらの化学物質を選択的に溶かし込むために、融雪初期の融雪水中の溶存成分濃度が高くなる (Suzuki, 1982)。

しかしながら、融雪が進行し融雪水量に明瞭な日変化が認められる際に、融雪水の pH や溶存成分濃度がいかに変化しているのかは明らかになっていない。そこで、大型のライシメータを用いて、積雪から流下する融雪水の水量・pH・電導度を自動計測するとともに、融雪水を連続的に採取した。さらに、ポーラスカップ法により積雪内部融雪水を直接採取し、それらの融雪水中の溶存

成分濃度を測定した。

その結果、融雪最盛期には積雪から流下する融雪水の水量とともに、pH および溶存成分濃度も日変化することが明らかになった。さらに、積雪から流下する融雪水の pH の低下と、積雪内部融雪水の陰イオン濃度組成の変化との間に関連性が認められたので報告する。

2. 研究方法

2.1 積雪から流下する融雪水の研究手法

積雪から流下する融雪水量を計測する方法として、ライシメータ法が広く用いられている (Wankiewicz, 1978, Jordan, 1983, 浜田ほか, 1988)。また、融雪水の化学的性質を調べた Johannessen and Henriksen (1978) や Jones and Deblois (1987) もライシメータを用いて、大きな容器に融雪水を集め、それを採取して化学分析を行なっている。

本研究での融雪水の採取は、北海道幌加内町母子里の北海道大学農学部付属雨籠地方演習林内において、1989年融雪期に行なった。積雪から流下する融雪水を採取するのに用いたライシメータは、北海道大学低温科学研究所融雪科学部門によって設置されている。このライシ

メータは3.6 m×3.6 mの大きさで、木製の枠組みの上に洗浄されたビニールシートを敷いてある(1図)、降雪はライシメータ上に乱されることなく直接堆積する。ライシメータ上の融雪水は地中に埋設されたパイプによって集められ、転倒弁式の流量計とパルスカウンターによって融雪水量が自動測定される。この流量計の下部に、容量約1,000 mlのプラスチック容器を設置した。その内部に、pHと電導度のセンサーを取り付け、積雪から流下する融雪水のpHと電導度を連続測定した。また、同容器から採水量500 mlの自動採水器を用いて、積雪から流下する融雪水を定期的に採取した。本ライシメータでは、水当量0.077 mmの融雪量ごとに1,000 mlの水が交換されることになるから、容器中での融雪水の滞留による溶存成分濃度への影響は少ないと考えられる。

pHセンサーは、電気化学計器社製のアンプ内臓・無補給型6430電極に、HC-992型ホルダーを組み合わせたものを使用した。初期状態では、試水のpHが2の時に+300 mV、pHが12の時に-300 mVを出力する。約2ヶ月間の観測期間中に5回、pH標準液による2点校正を行なったが、pHが4および7において、出力電圧変動の標準偏差はそれぞれ2.5 mV以下で、pHを0.04以下の精度で求めることができる。電導度センサーは、セントラル化学社製のUC 33型電導度計を、0~200 μ S/cmに対して0~1 Vの出力が得られるように改造したものを用いた。電導度センサーによる融雪水の電導度と、自動採水器により採取した融雪水を実験室で測定した電導度とは、相関係数0.976でほとんど一致する。

自動採水器を用いて採取した積雪から流下する融雪水は、濾過した後イオンクロマトグラフ(DIONEX-2020i/SP)によって溶存成分濃度(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})を測定した。

2.2 積雪内部融雪水の研究手法

積雪内部融雪水を採取し、化学分析を行なう試みは、

Jones (1985) によってなされている。Jones (1985) は、10 cm×1 mと12.5 cm×1 mのチューブを積雪中に差し込み、流れ出てくる融雪水を採取した。この方法ではチューブを流れ出る融雪水の量がきわめて少なく、特に朝方や夕方などの、融雪があまり進行しない低温時には融雪水を採取することができない。そのため、Jones (1985) は、1日単位で融雪水の採取を行なっている。本研究では、積雪内部融雪水の溶存成分濃度が日変化しているかどうかを調べることが目的であるから、この方法を用いることはできない。そこで、土壤溶液の採取に利用されているポーラスカップ法の積雪への適用を試みた。

積雪内部融雪水採取に使用した集液カップは、土壤水採取用に市販されているもので、直径18 mm、長さ50 mmのポーラスカップが同じ太さで長さ500 mmのプラスチックの筒に接続している。ポーラスカップにはプラスチックの筒を通して細管が連結しており、細管から吸引を行なえば、ポーラスカップに接している融雪水を採取することができる。集液カップはあらかじめ蒸留水で十分に洗浄した。現場ではまず、積雪中にピットを掘り、積雪断面を作る。そして、積雪層に水平に集液カップを挿入する。ポーラスカップと集液瓶を、真空ポンプで約pF 3 (-1,000 cmH₂O)の負圧に保ち、集液瓶に融雪水が吸引されるのを待つ。以上の方法によって、積雪内部融雪水を直接採取することができる。融雪水中の溶存成分濃度の分析はイオンクロマトグラフによって行なった。なお、採取される融雪水の量が少ないために、pHや電導度の測定は行っていない。

3. 積雪から流下する融雪水の化学的性質

ライシメータによって得られた、積雪から流下する融雪水の水量、pH、電導度、および積雪深、気温、降水量の1989年3月11日から4月26日までの変化を2図に示

図1 ライシメータによる積雪から流下する融雪水の研究手法

図2 積雪から流下する融雪水の水量、pH、電導度および積雪深、気温、降水量の変化

す。4月6日から19日まで、記録計のトラブルにより電導度の自記記録が得られていないので、その間の値は採水された融雪水の実験室での分析結果を示す。積雪深、気温、降水量は北海道大学農学部付属雨龍地方演習林母子里作業所での観測記録である。母子里作業所の観測によれば、4月24日に積雪深が0 cmになっているが、約150 m離れた本調査地では、4月末まで積雪が残っていた。

平年の母子里では、ようやく3月末に気温が0°Cを上回るようになり、積雪表面からの融雪が始まる。ところが、1989年春は全国的な温暖傾向に追従して、母子里でも3月中旬に気温の上昇によって一時的な融雪が観測された。3月14日午前から融雪水量が増加し、16時に0.752 mm/hを記録した。それに伴い融雪水のpHが急激に減少し、5.4ないし5.5から17時30分には4.35まで低下した。同時に電導度の減少も観測された。その後、3月末まで積雪表面からの融雪水は観測されていない。3月27日に再び融雪が始まり、28日にはpHの急減も認められる。このように、数日間以上にわたる融雪量の少ない期間後の融雪時には、融雪水のpHが急減することが

注目される。4月中旬には気温の明瞭な日変化に対応して、融雪水量にも日変化が認められる。融雪最盛期には融雪水量が日変化するとともに、融雪水のpHも日変化している。

次に、4月20日から26日までの、積雪から流下する融雪水の水量、溶存成分濃度および気温の変化を3図に示す。この期間には、降水中の溶存成分濃度の測定も行なった。溶存成分濃度が小さい試水のpHは保存性が良くないので、図中の H^+ 濃度はpHの連続測定結果から換算したものである。分析したイオン濃度は、他に Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} があるが、いずれも Cl^- と相関係数0.80以上で同様な変動を示すので省略した。 NO_3^- はその濃度が $0.5 \mu eq/l$ 以下の場合には図示されていない。pHから求めた H^+ 濃度の妥当性を検討するために、陽イオンと陰イオンの当量濃度とを計算した。それによると、陽イオンとして H^+ を加えないと、22日夜から23日早朝にかけての降雨時には、陽イオンの不足分がきわめて大きくなる。また、他の試料についても陽イオンが不足する。陽イオンとして、pHから求めた H^+ を加えて陰イオンの和と比較すると、4月20日から26日までの全試

図3 積雪から流下する融雪水の水量、溶存成分濃度および気温の変化

料について相関係数が0.972となり、良い一致を示す。ただ、全体として陽イオンがわずかに超過になる。しかし、今回は測定を行っていない微量の陰イオンが、融雪水に含まれている可能性を考慮すれば、妥当な差であると考えられる。

4図には、直径30cmのステンレス容器によって採取した降水の降水強度と陰イオン濃度を示す。4図中の横線の長さは採取に要した時間を示す。4月20日から21日にかけてと24日から26日にかけての降水は、気温の変化からもわかるように降雪である。そのため、25日には積雪表面からの融雪がほとんど観測されず、20日の夜間にも降水の影響による融雪が起っていない。一方、22日夜から23日の早朝にかけて断続的な降雨があり、融雪水量が鋸歯状に変動していることが、ハイドログラフに示

されている。それに伴い、融雪水中の H^+ 濃度が急激に増加(pHは低下)している。また、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度にも増加が認められる。22日17時30分から18時までに採取された降雨の NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度が、それぞれ $344\mu eq/l$ 、 $315\mu eq/l$ ときわめて高い値を示す(4図)ことから、融雪水中の溶存成分濃度は、降雨の影響を直接受けていることがわかる。

4. 積雪から流下する融雪水中の溶存成分濃度の日変化

降雨の影響による融雪や、低温により積雪表面での融雪が起らない日を除けば、融雪水量は明瞭な日変化を示し、溶存成分濃度も水量変化に対応した日変化を示す(3図)。3図中において日変化が明瞭な4月21日と24日について、融雪水量および H^+ と陰イオンの濃度変化

図4 降水強度および降水中の陰イオン濃度

を5, 6図に示す。両日とも午前10時頃から融雪水量の増加が始まり, 13時ないし14時頃に最大となる。21日は, 融雪水量の増加とともに H^+ 濃度は増加し, Cl^- と SO_4^{2-} 濃度は減少している。 H^+ 濃度のピークは融雪水量のピークに先行し, Cl^- と SO_4^{2-} 濃度が最小になるのは, 融雪水量がピークを示した後である。24日は, 融雪水量の増加する日中に Cl^- と SO_4^{2-} 濃度に減少傾向が認められるが, H^+ 濃度の増加が顕著ではない。さらに, 24日の Cl^- と SO_4^{2-} 濃度の減少量は21日に比較して小さい。3図で21日と24日の気温の変化を比較すると, 21日末明には -4.5°C まで低下し, 積雪表面での再凍結が起こったことが推定される。一方, 24日は -0.5°C までしか気温が下がらず, 積雪表面からの再凍結がほとんど起こっていないものと考えられる。例数が少ないので断言できないが, 夜間の低温による再凍結の有無が, 日中の融雪水中の溶存成分濃度の変化に影響していることが推察される。

5. 積雪内部融雪水の溶存成分濃度の日変化

4月21日と24日に積雪内部融雪水の採取を行ない, 溶存成分濃度の分析を行なった。21日の結果を7図に示す。図の上段は, 採取開始時の集液カップの位置が, 積雪表面から5 cmの深さ, 下段は35 cmの深さでの分析結果である。採取された融雪水の量を採取に要した時間で除し

た値を採取速度とした。一定の圧力で吸引しているので, 採取速度はポーラスカップ周辺の融雪水の存在量に比例していると考えられる。21日は午前7時から採取を開始したが, 5 cm層では, 10時30分までまったく融雪水を採取することができなかった。同日末明の低温による再凍結のため, 積雪表面層には融雪水が存在しなかったためと思われる。5 cm層では, 日中も採取速度が大きくならなかった。35 cm層では, 採取速度に日変化が認められる。朝方は分析に要する量を採取するのに長時間かかるが, 日中にかけて速度が速くなり, 夕方には再び遅くなる。5 cmでは17時以降, 35 cmでは18時以降は気温の低下により, 本方法での融雪水の採取が不可能となった。

融雪水中の陰イオン濃度は35 cm層で明瞭な日変化を示す。各イオン濃度とも朝方に高く, 日中低下し, 夕方には再び増加する。もし夜間にも採取できれば, 朝方の濃度レベルまで復帰すると思われる。5図で, 融雪水量のピークに遅れて濃度の最小値が観測されることを指摘したが, 積雪内部でも同様な現象が確認された。5 cm層では, 濃度が復帰するまでは採取できなかったが, 初期に高濃度で日中低濃度になることがわかる。

8図には, 24日の結果を示す。図の上段は, 採取開始時の集液カップの位置が, 積雪表面から6 cmの深さ, 下段は21 cmの深さでの分析結果である。24日は末明,

図5 1989年4月21日の積雪から流下する融雪水の水量および溶存成分濃度

図6 1989年4月24日の積雪から流下する融雪水の水量および溶存成分濃度

夜間とも気温の低下が小さかったため、6 cm層でも21 cm層と同じ時間にわたって、融雪水を採取することができた。6 cm層、21 cm層ともに採取速度の日変化が明瞭である。また、陰イオン濃度も日変化している。6

cmでは、 Cl^- 濃度の復帰が速やかである。21日の35 cm層と同様に24日の21 cm層でも、融雪水量のピークに遅れて濃度の最少値が観測されている。

21日と24日の測定結果を比較すると、濃度の絶対値に

図7 1989年4月21日の積雪内部融雪水の採取速度と陰イオン濃度

多少の差異が認められる。しかしながら、積雪内部融雪水の陰イオン濃度の変化のみでは、積雪から流下する融雪水の H^+ 濃度変化の差異を説明することができない。

そこで次に、陰イオンの濃度組成の変化について検討する。7, 8 図に示したものと同一層における、陰イオンの濃度組成の変化を9, 10図に示す。これらの図の下段に示されている、両日の下の層の濃度組成の変化を比

較すると、両者に明瞭な差異が認められる。すなわち、24日の21 cm層の陰イオンの濃度組成は、朝から夕方までほとんど変化していない。一方、21日の35 cm層では、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の割合が朝方に大きく、日中減少し、夕方には再び増加する傾向にある。そして、 Cl^- はこれらとは逆の変化傾向を示している。採取量の少なさのため、積雪内部融雪水の pH の値を直接測定することはで

図8 1989年4月24日の積雪内部融雪水の採取速度と陰イオン濃度

きなかったが、これらの濃度組成の変化と積雪から流下する融雪水の pH (H^+ 濃度) の変化との関連性が示唆される。調査地点での積雪中の Cl^- イオンは、 Na^+ イオンとの濃度比から、ほとんどが海塩起源で、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- イオンの一部は陸起源ないしは人為起源である。

これら SO_4^{2-} 、 NO_3^- の過剰分が H^+ イオンの量と対応していると考えられる (Granat, 1972, Cogbill and Likens, 1974)。つまり、21日の35 cm層の SO_4^{2-} 、 NO_3^- の割合が午前中に大きいために、積雪から流下する融雪水の pH が低下したものと考えられる。一方、24日の21

図9 1989年4月21日の積雪内部融雪水の陰イオンの濃度組成

図10 1989年4月24日の積雪内部融雪水の陰イオンの濃度組成

cm層では、陰イオンの濃度組成に変化がないために、積雪から流下する融雪水のpHもそれほど変化していない。21日の5cm層、24日の6cm層についても、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の割合が午前中わずかに大きいようであるが、21日の35cmほど変化が顕著ではない。

21日と24日の融雪条件の差異は、未明に氷点下の気温になり、積雪表面で再凍結が起こったか否かである。再凍結せずに、前日から引き続いて融雪が進行すると、融雪水中の陰イオンの溶出速度に差がみられない。一方、再凍結後の融雪時には、初期の SO_4^{2-} 、 NO_3^- の割合が、再凍結しなかった時に比べて大きくなる。以上のような融雪条件の差により、積雪から流下する融雪水の H^+ 濃度変化の差異を説明することができると考えられる。

積雪表面から下層への融雪水の移動は、全層で一様に浸透するのではなく、ばらつきがきわめて大きい(若浜, 1963, Jordan, 1983)。そのため、本研究の結果についても不確定な要素が多いが、いずれの層においても次の点は共通している。すなわち、融雪水の採取速度の変化から、各層での融雪水量は日変化していると考えられる。それに対応して、融雪水量の少ない朝方や夕方、陰イオン濃度が高く、融雪水量の多い日中に陰イオン濃度が小さくなっている(7, 8図)。さらに、21日の35cm層と24日の21cm層における、陰イオン濃度組成の変化形態の差異と、積雪から流下する融雪水のpHとの関連性が指摘できる。

6. まとめと今後の課題

積雪から流下する融雪水と積雪内部融雪水の両者を採取・分析し、融雪水のpHおよび溶存成分濃度を多角的に捉えることを試みた。積雪から流下する融雪水は大型のライシメータを用いて採取した。積雪内部融雪水の採取に、ポーラスカップ法の適用を試みたところ、結果は良好であった。

本研究では次のことが明らかになった。

- 1) 3月中旬の一時的な融雪の際に、積雪から流下する融雪水のpHが、5.4ないし5.5から4.35へと急減した。
- 2) 採取された融雪水のpH(H^+)の保存性が良くないので、融雪水のpHは、直接現場で自動測定した値を用いた。そのpHから H^+ 濃度を求め、陽イオン、陰イオンの当量濃度とを検討した結果、 H^+ 濃度の妥当性が認められた。
- 3) 積雪から流下する融雪水中の溶存成分濃度は、降雨に対して速やかに反応する。
- 4) 融雪水量が明瞭な日変化を示す4月中旬以降は、積雪から流下する融雪水中のpHや溶存成分濃度も日変化

する。夜間に積雪表面から再凍結が起きると、融雪水量の増加とともに、 H^+ 濃度は増加し、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度は減少する。夜間の再凍結が十分でないと、 H^+ 濃度はあまり変化しない。

5) 積雪内部の融雪水量は、各積雪層において日変化していると考えられ、それに対応して、融雪水量の少ない朝方や夕方に、陰イオン濃度が高く、融雪水量の多い日中に陰イオン濃度が小さくなる。

6) 積雪から流下する融雪水のpHの低下が明瞭な4月21日は、35cmでの融雪水の陰イオンの濃度組成が日変化する。融雪水中の SO_4^{2-} 、 NO_3^- の割合が朝方に大きく、日中に減少し、夕方には再び増加する傾向にある。そして、 Cl^- は逆の変化傾向を示す。

7) 積雪表面での再凍結が、融雪水のpHや溶存成分濃度の日変化に影響を及ぼしている。

以上、今回の研究により、融雪水のpHや溶存成分濃度についていくつかの興味ある現象を見出すことができた。今後は、様々な融雪条件下での観測を繰り返すとともに、陰イオン相互間での溶出速度の差異についても検討を加える必要がある。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、大型ライシメータの利用をお許しいただいた、北海道大学低温科学研究所の小林大二先生に心から感謝いたします。また、同研究所の児玉裕二、野村陸の両氏、および北海道大学農学部付属雨龍地方演習林母子里作業所の皆様には、調査に際して多大なお世話をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

なお、本研究の一部に文部省科学研究費補助金・奨励研究(A)(課題番号:63780313)の一部を使用した。

文 献

- Cogbill, C.V. and Likens, I.E.: Acid precipitation in the northeastern United States. *Water Resour. Res.*, **10**, 1133-1137.
- Granat, L., 1972: On the relation between pH and the chemical composition in atmospheric precipitation. *Tellus*, **24**, 550-560.
- 浜田和雄・児玉裕二・小林大二, 1988: 融雪水の積雪内浸透, 低温科学, 物理篇, **47**, 89-101.
- Johannessen, M. and Henriksen, A., 1987: Chemistry of snow meltwater: changes in concentration during melting. *Water Resour. Res.*, **14**, 615-619.
- Jones, H.G., 1985: The chemistry and snow and meltwaters within the mesostructure of a boreal forest snow cover.

- Annals of Glaciol., 7, 161-166.
- Jones, H.G. and DeBlois, C., 1987: Chemical dynamics of N-containing ionic species in a boreal snowcover during the spring melt period. Hydrological Processes, 1, 271-282.
- Jordan, P., 1983: Meltwater movement in a deep snowpack, 1, Field observation. Water Resour. Res., 19, 971-978.
- Suzuki, K., 1982: Chemical changes of snow cover by melting. Jpn. J. Limnol., 43, 102-112.
- 若浜五郎, 1963: 積雪内における融雪水の移動I. 低温科学, 物理篇, 21, 45-74.
- Wankiewicz, A., 1978: Hydraulic characteristics of snow lysimeters. Proc. East. Snow Conf., 35, 105-116.

Diurnal variation of the chemical characteristics of meltwater

Keisuke SUZUKI

*Department of Geography, Tokyo Metropolitan University,
Fukazawa 2-1-1, Setagaya, Tokyo, 158 Japan*

Abstract: Chemical studies of the meltwater discharged from and flowing within a snowpack were conducted. Significant correlation was found between the decreasing pH of the discharged meltwater and the diurnal variation of the anion composition of the meltwater flowing within the snowpack.

The meltwater discharged from the snowpack was collected by a lysimeter. Discharge of meltwater was measured by a tipping-bucket gauge and a pulse counter. Conductivity and pH of meltwater were monitored automatically. Periodical samples of meltwater were collected by an automatic water sampler. The first snowmelt of the season was observed on the 14th of March, 1989. In this case, pH of the meltwater decreased quickly from 5.5 to 4.35. After this first melt, snowmelt was not observed for 11 days. On the 28th of March, a second melt occurred, and the decrease of pH was observed again. The pH of meltwater shows the diurnal variations during the active snowmelt period.

The meltwater flowing within the snowpack was collected by a porous cup and vacuum syringe. A trench was dug and a plastic tube with the porous cup was installed in the snowpack horizontally. Meltwater in the snow surrounding the porous cup was collected in the vacuum syringe.

The meltwater in the snowpack was collected on the 21st and 24th of April, 1989. It was cold early in the morning of the 21st. The pH of the meltwater discharged from the snowpack decreased about 0.7 during the early melt. On the other hand, it was not so cold in the morning of the 24th. The decrease in the pH value of meltwater was not so obvious.

When the snowpack was refrozen in the morning, diurnal variation of the anion composition was observed clearly and the depression of pH in meltwater was significant. On the other hand, when the snowpack was not refrozen in the morning, diurnal variation of the anion composition and the depression of pH in meltwater were not so evident.

(1990年9月14日受付, 1990年12月21日改稿受付, 1990年12月21日受理)