

酸性雪の化学成分とその堆積・流出過程に関する研究

Chemical Components of Acid Snow and Those Accumulation and Migration
Processes in Snowpack

宇治橋康行*, 畑時男**, 高瀬信忠***, 広部英一****

By Yasuyuki Ujishashi, Tokio Hata, Nobutada Takase and Eiichi Hirobe

A hydrogeochemical study was carried out to investigate the chemical composition of new snow and ellution of ions through snowpack in the winter 1993. The area and the test-sites, where snow pit observation and snow cores sampling were done, are in the Mt. Hakusan at the altitude of 460 m to 860 m. We collected snow cores evry week during the winter, and analyzed them for pH, NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} and K^+ .

SO_4^{2-} and NO_3^- mainly contributed to acidification of new snow with the mean pH value 4.6. The pollutants were released from the pack due to episodic melting and wet metamorphism of snow during snow season, and the most part of pollutants flowed away from snowpack before melt season.

Keywords; acid snow, snowmelt, snow metamorphism, environment

1. まえがき

近年, ヨーロッパや北アメリカにおいて酸性化した降水, すなわち酸性雨が原因と考えられる森林の枯死や河川, 湖沼の水棲生物の死滅等の被害が顕在化し, 酸性雨が環境・生態系および人間生活に与える影響が地球環境問題の一つとして注目されるようになってきた¹⁾. わが国では環境・生態系への被害が顕在化していないが, 1983年から環境庁によって全国的に行われるようになった調査結果によると, 観測された降雨の年平均pHは4.5~5.5であり, 観測されたpHの最小値4.4は欧米で観測された最小値4.0よりやや高いものの, 硫酸イオン, 硝酸イオン濃度やその降水量は欧米にほぼ等しいものであったことが報告され²⁾, わが国の降水もかなり酸性化されている実態が明らかにされつつある。

* 正会員 工博 金沢大学講師 土木建設工学科
(〒920 金沢市小立野2-40-20)

** 正会員 石川高等工業専門学校教授 土木工学科
(〒929-03 石川県河北郡津幡町字北中条)

*** 正会員 工博 金沢大学教授 土木建設工学科
(〒920 金沢市小立野2-40-20)

**** 正会員 福井高等工業専門学校助教授 環境都市工学科
(〒916 福井県鯖江市下司町12-20)

一方、わが国の日本海側の地域は世界でも有数の多雪地帯であり、しかも降雪は夏の降雨と同程度あるいはそれ以上に酸性化している³⁾。降雪は降水とは異なり積雪として長期間存在するため、降雪が降雨同様に酸性化していれば冬期間中に大量の汚染物質が積雪中に蓄積されることになる。これらの汚染物質が春先の融雪初期に積雪の融解にともない短期間に流出する、いわゆる“Acid Shock”が発生し、環境・生態系に大きな影響を与えられている⁴⁾。したがって、酸性雪の化学成分とその堆積・流出過程の実態を明らかにすることは環境・生態系の保全上重要である。本研究は野外調査に基づき降雪中の化学成分の実態とその積雪内での移動機構を明らかにすることを目的として行われたものである。

2. 研究方法

2.1 対象地点および採雪法

調査対象地点は石川県東南部に位置する白山山麓尾口村手取川ダム近傍（地点No. 1、標高465 m）および白峰村白峰高原スキー場内の2地点（地点No. 2、標高666 mおよび地点No. 3、標高860 m）の計3地点である。調査対象地点の位置を図-1に示す。

調査は1993年1月25日から最も標高の高い地点No. 3ではほとんど積雪の消えた4月26日までほぼ1週間おきに行い、No. 1～3の各地点でそれぞれ計9回、13回、14回調査を行った。化学分析用の積雪試料の採取には内径15 cm、高さ9 cmの円形プラスチック製容器を用い、積雪の層構造を考慮しながら表層から10 cmごとに採雪した。雪試料は採取後直ちに容器に蓋をし、密閉して持ち帰った。また、このとき同時に積雪断面観測を行い、積雪深、密度、雪温、粒度および含水率を測定した。断面観測の際には積雪深、層構造を考慮しながら、積雪密度および雪温は5 cmまたは10 cm間隔、粒度は10 cm間隔、含水率は10 cmまたは20 cm間隔でそれぞれ測定した。密度の測定には体積100 cm³の箱型サンプラーを、粒度の測定には粒度ゲージを用い、同時に接写カメラにより撮影した。含水率の測定には秋田谷式含水率計を使用した。なお、積雪水量は密度観測の結果から計算により求めた。気象因子は地点No. 1および地点No. 3の調査点に設置した観測機器により測定した。

2.2 分析化学成分と分析法

化学成分の測定項目は、現在、酸性雨の測定項目として環境庁で一般的に測定している13項目⁵⁾から、Fe³⁺、Mn²⁺、Al³⁺の3項目を除いた、pH、EC、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻の10項目である。測定は、採雪後密閉して現場より持ち帰った雪を室温で約半日放置して完全融解させた後、直ちにpHおよびECを測定した。これは大気中の炭酸ガスが溶け込むことによるpHの変化を防ぐためである。pHおよび電気伝導度の測定後の試料（融解水）は冷凍保存し、試料数がたまってから一括してイオン分析を行った。分析結果の信頼性はイオン収支および電気伝導度の実測値と式（1）より求めた計算値との比較によりチェックした。

$$EC_{calc} = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot C_i \quad (1)$$

ここに、EC_{calc}：電気伝導度の計算値、λ_i：成分iの極限当量イオン伝導度、C_i：成分iの当量濃度である。

イオン収支が著しくアンバランスなもの、あるいは電気

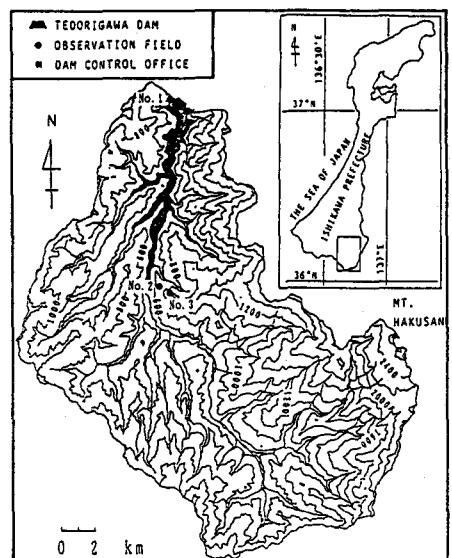


図-1 調査地点位置

表-1 測定項目および測定法

項 目	pH	EC	Na ⁺ , K ⁺	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻
測定法	イオン電極法	電極法	炎光光度法	原子吸光法	インドフェノール法	イオンクロマトグラフ法

伝導度の実測値と計算値が著しく異なり分析結果が不当と思われるものは考察から除外した。各分析項目と分析法を表-1に示す。

2.3 酸性雪の定義

酸性雨の定義には、大気と平衡状態にある純水のpHが大気中のCO₂の溶解により5.6となることからこの値を閾値とし、pH<5.6を酸性雨とする定義が一般的であるが⁸⁾、大気中には他の酸性物質もあるので、人間活動の影響を受けない自然状態で観測される雨のpHを基準とし、pH<5.0を酸性雨と定義する説⁷⁾もある。降雪の場合、雪は固体であり第一の定義のような大気中のCO₂との平衡を考えることは出来ない。また、人間活動の影響を受けないところでの降雪のpHに関する報告もないようである。さらに、固体のpHは測定できないので雪のpHという場合、前述のように融解水のpHを測定することになるが、この場合、大気中のCO₂の溶解が影響する可能性を否定できない。したがって、酸性雪をどのように定義し、測定するかは、今後の観測および酸性雪の形成機構の解明を通して検討されるべきであるが、ここでは前述の酸性雨に対する第一の定義を援用し、雪の融解水のpH<5.6を酸性雪の定義とする。

3. 結果と考察

3.1 降雪の化学成分

表-2は各地点で採取された積雪のpH、ECおよび主要なイオン成分を雪質ごとに示したものである。ここで新雪としているものは、降雪直後に採取した雪ではないが降雪後試料採取までに融解が生じず雪の結晶の形は保持していないものの化学成分としては降雪と同じと考えてよいものも含めている。また、日本海側では北西季節風による大陸からの寒気が日本海上で大量の水蒸気を供給され、上陸後地形の影響を受けて上昇し降雪となるため降雪中の化学成分には海塩の影響がかなり含まれている。そこで人為的起源の含有量を知るためにNa⁺が全て海塩起源であるとし、海塩粒子中の各イオンのNa⁺に対する成分含有量比を用いて非海塩起源のCa²⁺ (nss-Ca²⁺)、SO₄²⁻ (nss-SO₄²⁻)を分離した値を表中に併記した。3地点で採取した新雪のpHの平均値は4.49~4.66、全体では平均値は4.6であり、この値は日本の各地で観測されている酸性雨のpHの範囲にあり、石川県で観測された酸性雨のpHの平均値にほぼ等しく^{8)・9)}、かなり酸性化した降雪である。また、イオン濃度についても降水の場合に観測された値と大きな差はみられない。降雪の酸性化に最も寄与しているイオンはnss-SO₄²⁻であり、次いでNO₃⁻である。nss-SO₄²⁻の高い寄与は、硫黄分の多い石炭を主要なエネルギー源としている中国型の酸性雨の特徴を示しており、北陸地方の降雪は大陸由来の汚染物質により酸性化されていることを示唆している。降雪の中和にはNH₄⁺、nss-Ca²⁺が寄与している。各地点ごとの化学成分の差を見ると、pHはNo.1<No.2<No.3の順に低く、総イオン量および各イオン種の濃度はおおむねNo.1>No.2>No.3の順に高くなっており、海岸線に近い、標高の低い地点はど降雪中に汚染物質を多く含む降雪の酸性度は高くなっている。このことは降雪が地形の影響を受ける場合、標高の高いところほど雪はきれいになると言うJonesらの主張と一致する¹⁰⁾。表中には示していないが、他のイオンの中でK⁺は微量であり海塩起源の成分も多く、Mg²⁺、Cl⁻はほとんどが海塩起源の成分であった。

表-2 積雪の主要な化学成分

	新 雪			しまり雪			ざらめ雪 (中間層)			ざらめ雪 (底層)		
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3
pH	4.49	4.66	4.61	4.71	4.82	4.89	4.65	5.09	5.25	5.22	5.42	5.50
EC ($\mu S/cm$)	104	48.5	40.0	35.1	31.6	29.3	52.4	14.1	17.3	10.7	4.4	3.5
Na ⁺ (meq/l)	0.543	0.217	0.148	0.139	0.13	0.117	0.231	0.072	0.05	0.037	0.013	0.008
K ⁺ (meq/l)	0.015	0.006	0.005	0.004	0.004	0.005	0.006	0.002	0.001	0.001	0	0.001
Ca ²⁺ (meq/l)	0.03	0.012	0.011	0.011	0.009	0.013	0.013	0.006	0.006	0.004	0.001	0.003
nss-Ca ²⁺ (meq/l)	0.007	0.003	0.005	0.005	0.004	0.007	0.003	0.003	0.004	0.002	0.001	0.003
Mg ²⁺ (meq/l)	0.105	0.046	0.031	0.03	0.027	0.025	0.005	0.015	0.01	0.008	0.002	0.001
NH ₄ ⁺ (meq/l)	0.026	0.015	0.018	0.013	0.01	0.01	0.011	0.011	0.012	0.008	0.002	0.005
Cl ⁻ (meq/l)	0.562	0.238	0.164	0.187	0.238	0.164	0.271	0.086	0.061	0.043	0.014	0.011
NO ₃ ⁻ (meq/l)	0.01	0.009	0.016	0.01	0.008	0.007	0.007	0.004	0.004	0.002	0.001	0
SO ₄ ²⁻ (meq/l)	0.1	0.048	0.046	0.038	0.033	0.032	0.05	0.02	0.016	0.011	0.001	0.001
nss-SO ₄ ²⁻ (meq/l)	0.035	0.022	0.029	0.021	0.018	0.018	0.022	0.011	0.01	0.006	0	0
Total Ion (meq)	1.413	0.609	0.461	0.453	0.382	0.357	0.663	0.224	0.165	0.12	0.039	0.033

3.2 積雪層内の化学成分の挙動

図-2は、調査地点No. 3における(a)2月16日、(b)22日、(c)3月1日および(d)10日の観測における雪の酸性化と中和にそれぞれ寄与する主要なイオン種の積雪内での濃度分布を示したものであり、図-3、図-4は地点No. 3の近傍の気象観測露場で観測された2月16日～3月10日までの気温および積雪重量の変化を示したものである。まず、2月16日～22日の期間について見ると、この間では図-4に見られるように16、17日および21、22日に晴天で気温の高い日があり、これに対応して17日および21～22日に積雪重量の減少がみられ融雪が生じたことが図-4から分かる。断面観測結果から算出した16日から22日までに積雪から融解流出した雪の量は積雪水量にして42.1mmであり、全積雪水量の6.4%であった。

一方、イオン種の濃度分布、図-2(a)、(b)を見るとすべてのイオン種で濃度は大きく減少しており、この間の全イオンの流出量は7.73 μeq であり全イオン量の約29%が流出していた。次に3月1日～3月10日について見ると、この間では2月28日からの降雪が3月2日まで続きその後、3月5日～7日の気温上昇にともない6日～8日にかけて融雪が生じ、その後再び降雪があったことが図より分かる。10日には1日と比較して積雪水量はむしろ若干増加しているが、総イオン量は1日の17.9 μeq に対し10日は12.0 μeq に減少しており26%のイオンが流出したことになる。この間の新雪を考慮すれば実際の流出イオン量はさらに多かったと思われる。このように全積雪量に対する融解流出量の比より全イオン量に対する流出イオン量の比はるかに大きくなるのは、汚染物質を多量に含んだ新雪あるいはしまり雪層が融解したことおよび粒子表面付近に汚染物質が存在しこれが溶出したためである^{10), 11)}。このように融解あるいはもともと濡れていた雪が新雪→しまり雪→ざらめ雪あるいは新雪→ざらめ雪と変態していく過程で汚染物質が溶出し、積雪層外に流出する。この結果、表-2に見られるように新雪、しまり雪では積雪は汚染物質をかなり含み酸性化しているのに対し、濡れ変態を起こし、さらに融雪水が何回か通過した積雪層底部のざらめ雪層はイオン濃度が低くきれいになっている。しかし、積雪層の中間に含まれるざらめ雪層は融雪水が層境界で滞水するため底層のざらめ雪に比べかなり酸性化されている場合が多い。

この年の融雪は3月22日頃から始まったが、上述のような降雪とその融解が積雪期においても繰り返さ

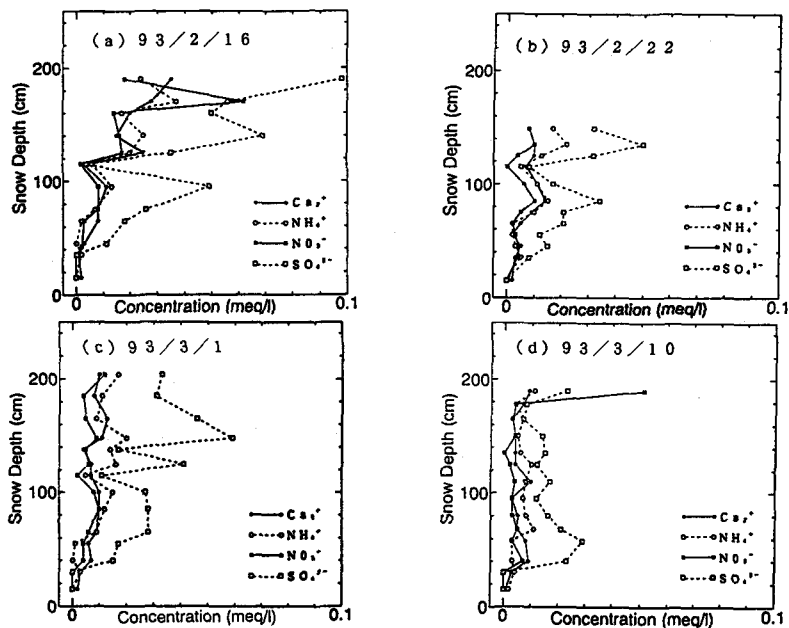


図-2 地点No. 3における主要イオン種の濃度分布

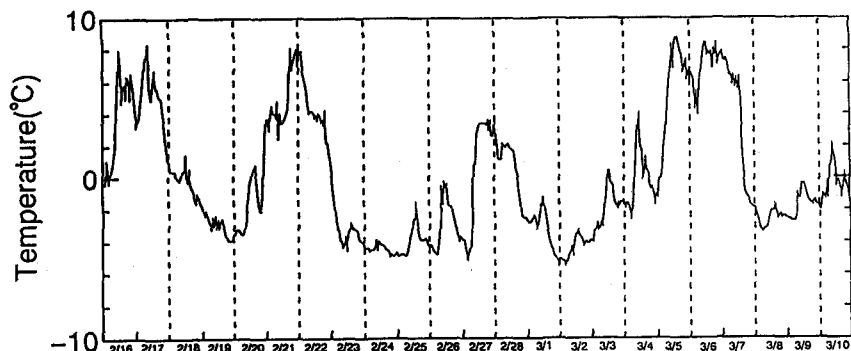


図-3 白峰（地点No. 3 付近）における気温の変化

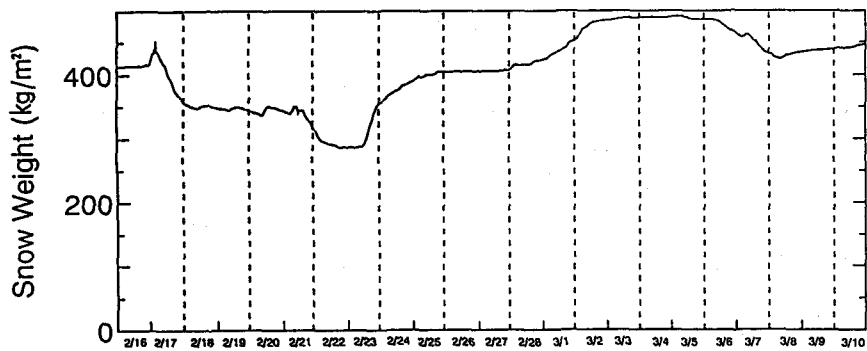


図-4 白峰（地点No. 3 付近）における積雪重量の変化

れるため、融雪開始期には積雪はすでに大量のイオンを失いかなりきれいになっており、今回の調査結果からみれば新雪中に多量に含まれる汚染物質はそのまま多量に積雪内に蓄積されることはなく、積雪期の暖かい日の融雪によりその大部分が速やかに流出する。

4. 結 語

本研究では、白山山麓を対象地域として野外調査を行い北陸地方の積雪の化学成分の実態とその堆積・移動過程に関して検討した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- 1) 北陸地方の降雪の化学組成は降雨とほとんど変わらず、pHの平均値は4.6であり、降雪も降雨同様かなり酸性化している。
- 2) 降雪の酸性化に最も寄与しているイオン種は nss-SO_4^{2-} 、次いで NO_3^- であり、中和には NH_4^+ 、 nss-Ca^{2+} が寄与している。
- 3) 降雪中の汚染物質濃度、総量は海岸線に近い標高の低い地点ほど高く、酸性化の程度も高い。
- 4) 北陸地方のようなあまり気温の低くない積雪地では、融雪期以前の暖かい日の積雪の融解により新雪中に含まれていた汚染物質はその大部分が流出し、融雪開始期には積雪はかなりきれいになっている。

謝辞：本研究を行うに際し、化学成分の分析には金沢大学環境保全センターの機器を利用させて頂き、化学成分の分析に関して中川千枝博士（元金沢大学環境保全センター）に指導、助言を頂いた。また、白峰村の気象データは長岡雪氷防災実験研究所による観測データを使用させて頂いた。なお、本研究は文部省科学研究費補助金・一般研究（B）、04452232「酸性雪の化学成分とその堆積・流出過程に関する水文・化学的研究」（代表：宇治橋康行）の補助を受けて行われたものである。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 広瀬弘忠：酸性化する地球，pp.16-33，日本放送出版協会，1990。
- 2) 指宿堯嗣：酸性雨（環境の酸性化）の原因物質，大気化学（季刊化学総説，No.10），pp.99-115，1990。
- 3) 平井英二他：環日本海における降雨・雪の化学成分の解析，文部省科学研究費国際学術研究成果報告集 No.1，1990。
- 4) 日本水質汚濁研究会：「昭和58年度環境庁委託業務報告書 陸水の酸性化による影響および機構解明調査-文献調査」，1984。
- 5) 環境庁大気保全局：酸性雨等調査マニュアル（改訂版），1990。
- 6) 例えば前出の1)，2)
- 7) 佐藤幸夫：酸性雨による溶脱，土の化学（季刊化学総説，No.4），pp.162-167，1989。
- 8) 鶴田治雄：東アジアの酸性雨，科学Vol.59，No.5，pp.305-315，1989。
- 9) 前出の3)
- 10) H.G.Jones and J.Stein:Hydrogeochemistry of snow and snowmelt in catchment hydrology.In M.G.Anderson and T.P.Burt (eds), Process studies in hillslope hydrology,pp.255-297, John Wiley & Sons,1990.
- 11) Johannessen, M. and Henriksen, A. : Chemistry of snow meltwater : changes in concentration during melting,Water Resources Research,Vol.14,No.4,pp.615-619,1978.
- 12) 飯田俊彰，上木勝司：融雪初期における酸性汚染物質を高濃度に含む融雪水の流出現象，農業土木学会論文集，第166号，pp.55-61，1993。