

# 白山麓の酸性雪の化学成分とその移動過程に関する研究

宇治橋 康 行\*

## A Study on The Chemical Components of Acid Snow and Those Migration Process in the Snowpack in the Foot of Mt. Haku

Yasuyuki UJIHASHI

A hydrogeochemical study was carried out in the foot of Mt. Haku to investigate the chemical composition of snow and ellution of ions through snowpack in the winters 1993 and 1994.  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  mainly contributed to acidification of new snow with the mean pH 4.5. The pollutants were released from the pack due to epsodic melting and wet metamorphism of snow. A novel model to predict the runoff timing and volume of the ions was developped based on the observed results. The model can predict the acid shock happning in the early melt season.

### 1. はじめに

酸性雨の問題は決して新しい問題ではなく、その歴史は100年以上になると言われている<sup>1)</sup>。近年、ヨーロッパや北米大陸で酸性雨による森林の枯死、水棲生物の死滅、建造物等の腐蝕など、環境・生態系への被害が顕在化し、広域の環境問題として注目され、さらに最近では東アジアにおける酸性雨やその被害の実体が明らかになるに連れて地球規模の環境問題として注目されるようになったにすぎない。わが国においても1983年から5年間、環境庁による酸性雨対策調査（第1次調査）が行われ、その後1988年から第2次調査も開始され、わが国における酸性雨の実態が明らかにされた。これら調査結果によればわが国の降水のpHの全国平均値は4.7であり、各地点でのpHの範囲は4.5~5.2であり、酸性雨による被害が顕在化している欧米並みの酸性化した降雨であることが明らかになった<sup>2)</sup>。わが国では酸性雨による被害は顕在化していないと言われるものの、森林生態系への被害も報告されており将来の被害が懸念されている<sup>3)</sup>。

一方、わが国日本海側は世界でも有数の豪雪地帯であり、冬期山間部には多量の降雪があり、積雪の形で貯留される。この降雪が降雨同様酸性化していれば大量の汚染物質が積雪中に貯えられ、春先の融雪期に一気に流出すれば環境・生態系に大きな影響を与える。この現象は“Acid Shock”と言われ、欧米では生態系への深刻な被害も報告されている。しかし、わが国での実態は明らかではない。

本研究は、北陸白山麓を対象とし、現地調査を中心にわが国山地降積雪の酸性化の実態を明らかにするとともに、積雪の消長に伴う酸性化物質の堆積・移動過程とそのモデル化について考究したものである。

### 2. 調査対象地域と調査方法

#### 2.1 調査地点

酸性雪の調査地点は図-1に示す白山麓石川県尾口村手取川ダム近傍（標高465m、以下No.1地点と

\*建設工学科土木工学専攻

言う) および白峰村白峰スキー場内の2地点(標高666 m, 地点No.2, 標高860 m, 地点No.3)の計3地点で, 調査は1992年~93年冬期および93年~94年冬期の2年間行った。ただし, No.3地点についてはスキー場ゲレンデが拡張されたため93年~94年冬期の観測は行えなかった。

## 2.2 調査方法

調査はほぼ1週間おきに行い, 積雪の断面観測と同時に積雪の層構造に留意しながら直径約15cmの円筒形サンプラーを用い化学分析用の雪資料を採取した。断面観測時には, 積雪の層構造, 積雪深, 雪温, 積雪密度, 粒径の各項目を観測し, 気象因子はダムサイトおよび白峰村の2地点で観測した。

化学成分の測定・分析項目は, 環境庁の酸性雨調査項目<sup>4)</sup>の中から $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ の3項目を除いたpH, EC,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ の10項目である。測定方法および各イオンの検出限界は表-1に示す通りである。なお, イオンバランスおよび電気伝導度の実測値と計算値により分析精度をチェックし, 結果の著しく不当なものは解析から除外した。

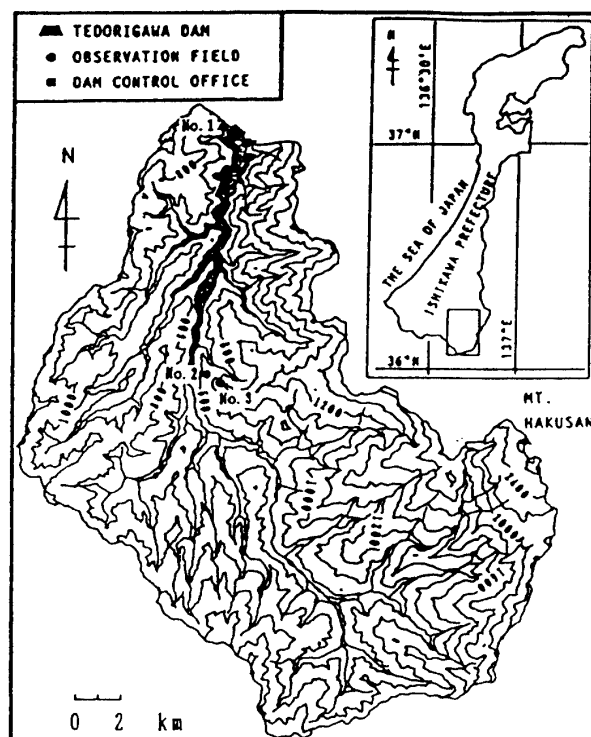


図-1 調査対象地点

## 3. 調査結果と考察

### 3.1 降積雪の化学成分

表-2は雪質, 観測地点および年度別に雪に含まれる各イオンの濃度を示したものである。表中nssは非海塩起源の成分であることを表し,  $\text{Na}^+$ がすべて海塩起源であるとして海塩粒子中の各イオンの $\text{Na}^+$ に対する成分含有量比を用いて分離した値である。また, 新雪は降雪後ほとんど変態を起こしていない雪であり, 降雪時の化学成分をそのまま保持しているものである。表より分かるように, 新雪の主要な化学成分は陽イオンでは $\text{Na}^+$ , 陰イオンでは $\text{Cl}^-$ であり全体のおよそ70%を占める。このことは日本海側の降雪の原因となる水蒸気が日本海から供給されていることから当然の結果といえる。次に多く含まれるものは陽イオンでは $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , 陰イオンでは $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ である。この中で,  $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ は雪の酸性化に寄与し, 新雪の融解水のpHは平均4.5であった。この値は石川県の降雨のpHの値と

表-1 各項目の測定方法と測定限界

項 目	pH	EC	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$
測 定 法	イオン電極法	電極法	炎光度法	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
測定限界			0.001meq/l	0.002meq/l 0.001meq/l	0.001meq/l	0.001meq/l

表-2 降積雪の化学成分組成

雪質	地点 (年度)	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> (μeq/l)		nss-Ca	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Total Cation	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μeq/l)		nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Total Anion	Total Ion
新雪	No.1 (93)	33	543	15	30	7	105	26		759	562	10	100	35	707	1466
	No.1 (94)	29	317.5	7.5	19.3	6	37.5	15.8		432.6	311.5	16.5	72.8	34.3	435.1	867.7
	No.2 (93)	23	217	6	12	3	46	15		322	238	9	48	22	317	639
	No.2 (94)	23.5	234.3	8	21.3	11.5	24.8	20.5		343.9	232.3	15.3	62	33.8	343.4	687.3
	No.3 (93)	26	148	5	11	5	31	18		244	164	16	46	29	255	499
しまり雪	No.1 (93)	21	139	4	11	5	30	13		223	187	10	38	21	256	479
	No.1 (94)	2	220	3	18	7	35	14		299	221	10	49	23	303	602
	No.2 (93)	17	130	4	9	4	27	10		201	146	8	33	18	205	406
	No.2 (94)	21	168	3	13	5	29	12		251	160	8	40	20	228	479
	No.3 (93)	15	117	5	13	7	25	10		192	135	7	32	18	192	384
ざらめ雪 (中間)	No.1 (93)	23	231	6	13	3	50	11		337	271	7	50	22	350	687
	No.1 (94)	9	51	2	10	5	11	9		97	59	4	15	8	86	183
	No.2 (93)	11	72	2	6	3	15	11		120	86	4	20	11	121	241
	No.2 (94)	13	106	2	16	7	18	12		174	92	7	26	13	138	312
	No.3 (93)	9	50	1	6	4	10	12		92	61	4	16	10	91	183
ざらめ雪 (低層)	No.1 (93)	8	37	1	4	2	8	8		68	43	2	11	6	62	130
	No.1 (94)	9	43	1	9	4	9	8		83	49	3	14	1	76	159
	No.2 (93)	6	13	0	1	1	2	2		25	14	1	1	0	16	41
	No.2 (94)	11	62	2	12	4	17	11		119	62	6	24	12	104	223
	No.3 (93)	6	8	1	3	3	1	5		27	11	0	1	0	12	39

ほぼ同じであり<sup>5)</sup>、北陸の雪は被害の顕著な欧米の酸性雨と変わらないほど酸性化している。

次に雪質ごとにイオン成分を見ると、イオン濃度は新雪>しまり雪>ざらめ雪(中間)>ざらめ雪(底層)の順となっている。特にざらめ化した底層の積雪ではイオン濃度が低下している。図-2に示すように新雪あるいはしまり雪からざらめ雪への変化は雪の融解によって生じる。すなわち、

雪が融解変態を起こすとそれに伴ってイオンが溶出するためである。しかし、しまり雪層には含まれたざらめ雪層では積雪境界面で止水され下層に浸透しなかった融雪水および再凍結した融雪水を含むためしまり雪層より高い濃度となっている場合もある。次に積雪の変態に伴う積雪層内でのイオン分布の変化、すなわち、イオンの堆積・移動過程の詳細について断面観測結果をもとに考察する。

### 3.2 積雪の消長に伴うイオン分布の変化

図-3および図-4は、それぞれ地点N0.3の1993年2月16日～3月10日までの積雪層構造の変化と積雪層内の主要イオン濃度分布の変化を示したものである。まず、2月16日～22日までの変化を見ると、16,17日および21,22日に気温の高い日があり融雪が生じ、積雪深も195cmから154cmに減少し、上層にあったしまり雪層がかなりざらめ化している。これにともない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、これに対応して図-4(a),(b)に見られるように

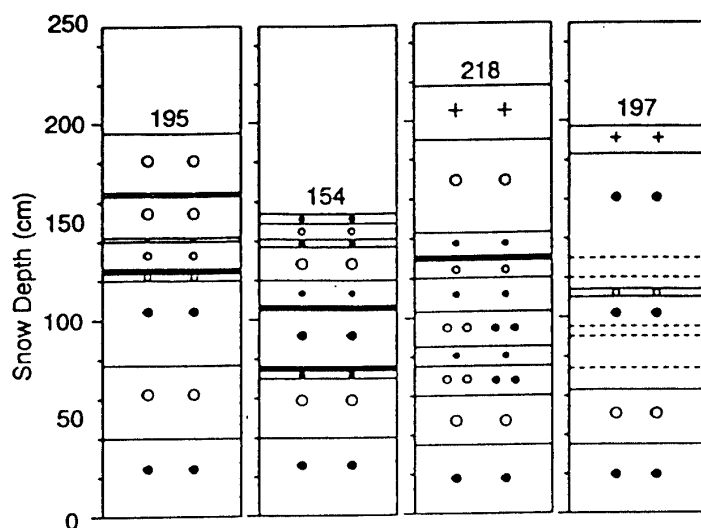


図-3 断面観測による積雪層構造の変化例

各イオンも流出し、この間のイオンの全流出量は $7.73\mu\text{eq}$ であり、積雪層の総イオン量の約29%が流出した。次に3月1日～10日の変化について見ると、この間では2月28日～3月2日にかけて降雪があり、5日～8日にかけての気温上昇により融雪が生じ、その後再び降雪があった。このため1日に上層にあった新雪およびしまり雪層はざらめ化し、積雪深も減少している(10日の最上層の新雪は直前の降雪によるもので1日の新雪が残ったものではない)が、積雪水量はむしろ若干増加している。この間のイオンの流出量は1日と10日の総量で単純に比較しても $7.9\mu\text{eq}$ 減少し、総イオン量の26%になる。新雪分を考慮すればさらに多くのイオンが流出したと考えられる。このように、融解流出する雪の量に比較してその数倍の割合のイオンが流出するのはイオン濃度の高い新雪層が融解したことで融雪水により雪粒子表面に存在していたイオンが溶脱されたためであると考えられる。同様な現象は他の地点、他の年においてもしばしば観測された。

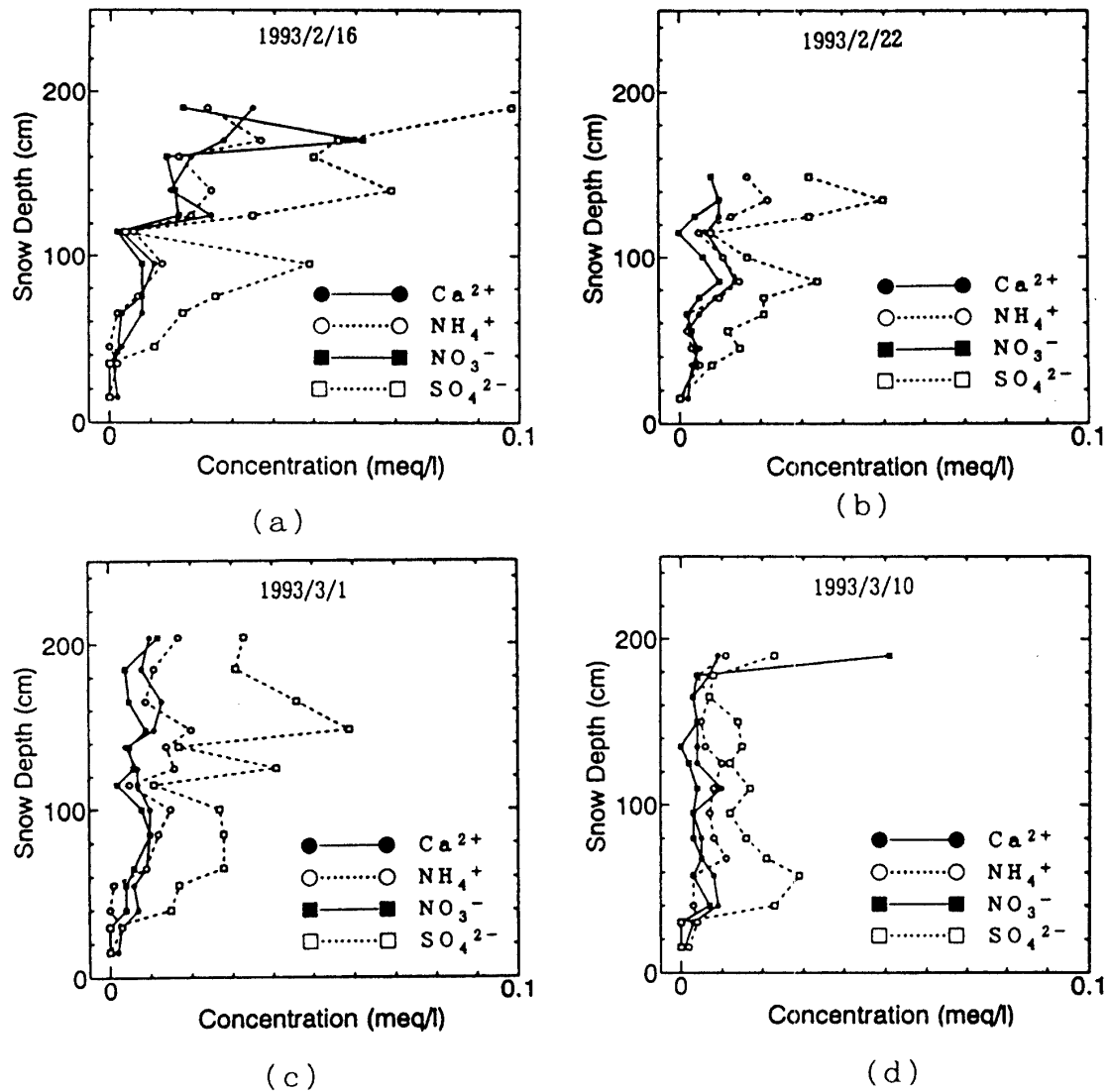


図-4 主要イオンの積雪層内分布の変化

#### 4. 積雪の消長に伴うイオンの移動過程のシミュレーション

##### 4.1 積雪モデル

積雪モデルとは、降雪による初冬の積雪の発生から春の融雪による積雪の消滅までの全期間の積雪の種々の物理量を逐次推定するモデルをいう。ここではこれまで著者が提案してきた日単位の積雪モデル<sup>6)</sup>を用いることとした。

このモデルは積雪の消長過程における主要な過程、すなわち、降雪、積雪の圧縮、表面融雪、積雪下面融雪、積雪の冷却、融雪水の浸透および再凍結の各過程の物理モデルから構築され、気象庁等でルーチ的に観測されている気象データのみを用いている。モデルの詳細は参考文献に譲りここでは省略する。

##### 4.2 イオンの移動機構モデル

北陸のように比較的暖かいところでは土壌の凍結は生じないため、土中からの伝導熱によって最下層の土壌に接する積雪の融解が生じる。この融解に伴う化学成分の流出量は次式によって求めることとした。

$$R_{I,1} = M_G \cdot C_{o,1} \quad (1)$$

ここに、 $R_{I,1}$ ：地熱融雪にともなうイオン流出量、 $M_G$ ：地熱融雪量、 $C_{o,1}$ ：底層のイオン濃度である。

表面融雪による融解流出後の表面層のイオン濃度は3で述べた観測事実等から融雪水の流下する積雪層でイオンが融雪水により洗い流されること、流下する融雪量が多いほど流出するイオン量が多くなることを考慮し、実測値に適合するように若干の試行錯誤の後以下のようにモデル化を行った。

$$C_{o,i}^{af} = C_{o,i} \left\{ 1.6 - 0.6 \cdot \exp \left( \frac{M_S}{W_{eq,i}} \right) \right\} \quad (2)$$

ここに、 $C_{o,i}^{af}$ ：流出後の表面層のイオン濃度、 $W_{eq,i}$ ：表面層の積雪相当水量、 $M_S$ ：表面融雪量である。したがって、表面融雪にともなう化学成分の流出量は次式となる。

$$R_{I,i} = C_{o,i} W_{eq,i} - C_{o,i}^{af} (W_{eq,i} - M_S) = C_{o,r} M_S \quad (3)$$

ここに、 $R_{I,i}$ ：表面融雪による化学成分の流出量、 $C_{o,r}$ ：流出イオン濃度である。

次に、表層からの流出水およびイオンの浸透過程は以下のようにモデル化する。表面融雪量 $M_S$ が可能最大保水量( $W_V$ )と積雪層の含水量( $W_W$ )の差( $W_V - W_W$ )より大きい場合、表面融雪量の一部が積雪層に保持されるため、化学成分の一部 $\{C_{o,r} \cdot (W_V - W_W)\}$ が積雪層に保持される。表面融雪量が( $W_V - W_W$ )より小さい場合、表面融雪量は全てその下層の積雪に保持され、化学成分もすべて保持される。

$W_V < W_W$ の場合、すなわち、含水量が可能保水量を越える場合、積雪層に保水できない量( $W_W - W_V$ )が下層へ浸透し、化学成分はその一部 $\{C_{o,r} \cdot (W_W - W_V)\}$ が流出する。

## 5. モデルの適用結果

図-5に本モデルを適用した結果を示す。図には主要(イオン濃度の高い $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )なイオンみを示した。図に示されるようにここで用いた積雪モデルにより積雪深および相当水量は十分な精度で推定できているといえる。前述のようにここで用いた積雪モデルは主要な物理過程を組み込んだモデルであるため、積雪深と相当水量が十分な精度で再現できていれば融雪過程や融雪水の浸透過程も同程度の精度で再現できていると考えられる。溶存イオン量の変化については、 $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ともにやや大きな誤差が見られる3月25日を除いて融雪が始まった3月16日から4月29日の消雪まで実測値と計算値はほぼ一致しており、全体として良く再現できている。また、流出イオン量について見ると、融雪初期の3月18日にイオンの流出が起こっているものの量的にはわずかであり、流出のピークは3月22日～28の1週間であり、この時期に総イオン量の約60%が流出している。これがいわゆる“Acid Shock”に対応する現象といえる。その後も融雪現象に対応し2度のイオンの流出が起こっているが4

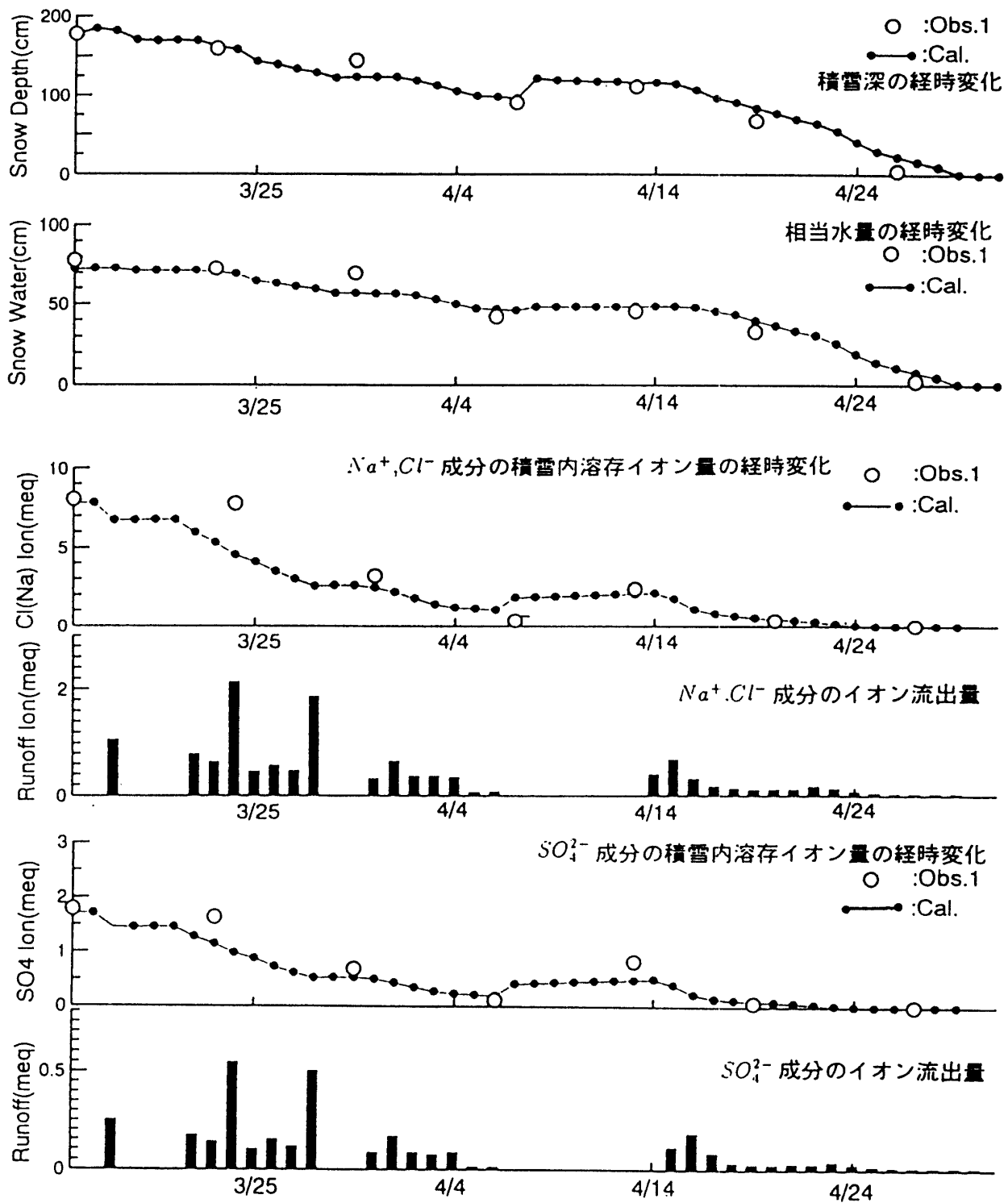


図-5 積雪中の主要なイオンの溶存量および流出量の変化の実測値と計算値の比較

月中旬以降の融雪末期ではすでに大部分のイオンが流出しているためイオン流出量は少ない。

## 6. 結語

本研究ではわが国日本海側北陸地方の山地降積雪の酸性化の実態と積雪の消長に伴う化学成分の堆積流出過程の実態を明らかにし、さらに化学成分の移動過程の算定モデルを構築する目的で現地調査を中心に研究を行った。本研究で得られた結果を要約すれば以下のようである。

- 1) 降雪はかなり酸性化しておりその平均pHは4.5であった。
- 2) 降雪中の主要な化学成分は海塩起源の $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ であり、次いで $\text{SO}_4^{2-}$ が多く含まれ $\text{NO}_3^-$ イオンとともに積雪の酸性化に寄与している。
- 3) 雪質によるイオン濃度は新雪>しまり雪>ざらめ雪(中間)>ざらめ雪(底層)の順であり、雪の濡れ変態の進行にともないイオンの流出が起こる。
- 4) 積雪の融解にともない積雪の融解量よりはるかに高い割合のイオン量が流出する。これは化学物質が雪粒子の表面付近に存在し、融雪水により溶脱されるためである。
- 5) 4) で述べた機構をモデル化し、積雪モデルと結合させ溶存イオン量の変化を算定した結果、計算値は実測値と良く一致した。
- 6) モデルによる流出イオン量の計算結果から融雪初期に一週間程度にわたって積雪中の大量のイオンが流出する“Acid Shock”が発生することが分かった。

最後に、本研究は文部省科学研究費一般研究(B)(代表:宇治橋康行)および福井工業大学特別研究費の補助のもとに行われたものであることを記して謝意を表する。また、現地での調査・観測および化学成分の分析に協力して頂いた多くの学生諸氏に深く感謝致します。

## 参考文献

- 1) 石弘之:酸性雨,岩波書店,1992年。
- 2) 大喜多敏一編:酸性雨(II),気象研究ノート第182号,1994年。
- 3) 例えば,前出の3)
- 4) 酸性雨調査法研究会編:酸性雨調査法,(株)ぎょうせい,1993年。
- 5) 平井英二他:環日本海における降雨・雪の化学成分の解析,文部省科学研究費交際学術研究研究成果報告書 No.1,1990年。
- 6) Ujihashi,Y. et al.:Distrubuted snow cover model for a mountainous basin,H.G.Jones, T.D.Davies et al edt.,Snow and Ice Covers,IAHS Publication No.223,pp.153-162.,1994.

(平成7年12月8日受理)