

報 文

谷川岳における降雪及び樹氷中の化学成分濃度

福崎 紀夫¹⁾, 森 邦 広

要 旨

山岳地域における降雪中の化学成分に関する情報を得ることを目的に、1993年～1994年、1994～1995年及び1995～1996年の冬期に谷川岳の山頂付近(標高1950m)で65試料の降雪と、降雪の化学成分に影響を及ぼすと考えられる雲粒を樹氷として対で採取し、主要な溶解性化学成分を測定した。降雪及び樹氷中の各化学成分濃度はともに変動が大きく、全成分とも樹氷中濃度は降雪中濃度を上回っていたが、(樹氷/降雪)成分濃度比や月別濃度変化には成分による違いが見られた。

キーワード: 降雪, 樹氷, 化学成分, 濃度, 谷川岳

Key words: fallen snow, rime, chemical constituents, concentration, Mt. Tanigawa

1. はじめに

近年、降水の酸性化による生態系への影響が重要な環境問題の一つとして社会的関心を集めている。特に、東アジア地域は今後大気汚染物質排出量が急増することが予測されており(Bhatti *et al.*, 1992)、冬季この地域から吹き出す北西季節風の風下にあたる日本においては、降雪中の化学成分のモニタリングは特に重要なことと考えられる。一方、本邦の山岳地域は世界でも有数の多雪地域であり、酸性降下物の森林生態系への影響や雪解け時の陸水生態系への影響を評価する上で山岳地域における降水中の化学成分の測定値は重要である。しかし、日本ではこれまで主に平野部において降水中の化学成分が測定され、アクセスの困難さや気象条件の厳しさから山岳地域における降水、特に冬季の降雪中の化学成分測定例はきわめて少なかった。

山岳地域には、通常、大きな大気汚染物質発生源は無く、降雪中の化学成分はガス体やエアロゾルとして、もしくは雲粒中に取り込まれて中・長距離的に輸送されてきたものと考えられる。雲粒は、山岳地帯において夏季

には霧として観測されるが、冬季には樹木や岩などの物体に衝突し、凍結して樹氷を形成する(若浜, 1988)。したがって、冬季の雲粒成分は樹氷を採取することによって知ることが可能である。

ここでは、本州中部の日本海側地域と関東地方を分ける代表的な山岳である谷川岳の山頂で、3冬期間にわたって降雪を採取するとともに、rimingなどにより降雪中の化学成分に影響を及ぼすと考えられる雲粒のサンプルとして樹氷を採取し、それらの中の主要な化学成分濃度の変動幅、降雪と樹氷中の成分濃度の違い及び月別濃度変化について検討した。

2. 方法

2.1 試料採取方法

谷川岳山頂(標高1963m)から少し下った地点(標高1950m, 以下、この地点を「山頂」という)において降雪と樹氷を採取した。試料採取地点を図1に示す。

樹氷の成長と降雪は必ずしも同じときに観測されるとは限らないが、ここでは降雪として新雪が採取可能で、しかも樹氷の成長が見られた日に両者を対として採取した。試料採取地点は、気象条件の違いによる時間的濃度変動が反映するように、付近に樹木や岩などの障害物が無く、大気暴露性が良好な地点とした。樹氷の採取にあたっては、採取地点に設置された特定の杭に成長した樹氷を清浄な200mlポリ瓶に満杯となるまで採取した。採取後は次回の採取までに新しい樹氷が杭に付着するよ

Concentrations of Chemical Constituents in Snow and Rime at Mt. Tanigawa

1) 新潟県衛生公害研究所
〒950-21 新潟市曾和314-1

Norio FUKUZAKI and Kunihiro MORI
Niigata Prefectural Research Laboratory for Health and Environment

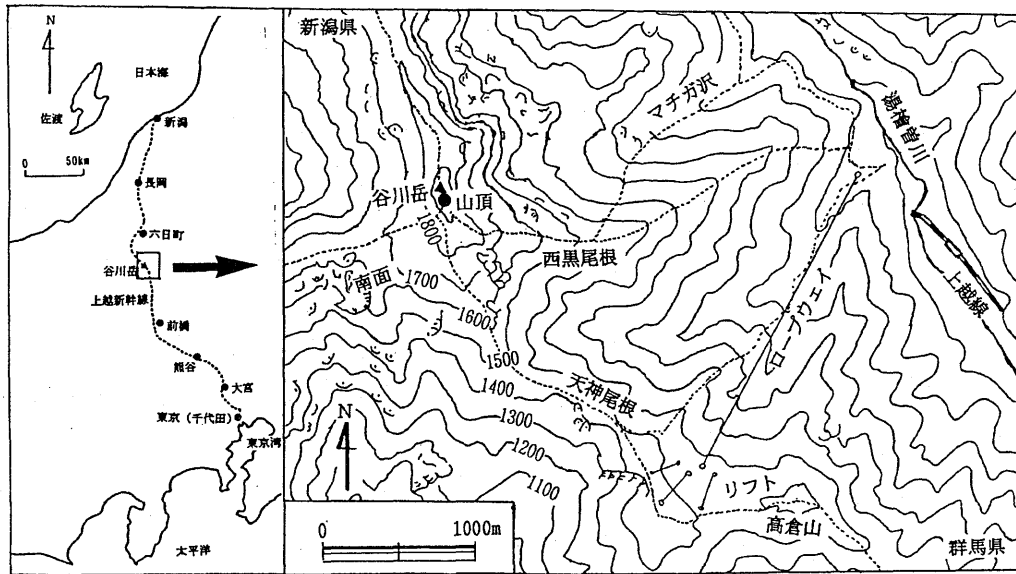


図1 試料採取地点

表1 試料採取日

1993年	12月19, 20, 26, 30日
1994年	1月2, 6, 8, 16日
	2月5, 19日
	3月5, 7, 12, 13, 14, 15, 19, 21, 28日
	4月9, 10日
	11月23日
	12月18, 30日
1995年	1月2, 3, 8, 28, 29日
	2月4, 5, 11, 25日
	3月12, 19, 21, 26日
	4月2, 8日
	11月2, 4, 5, 10, 12, 16, 18, 21, 26日
	12月4, 10, 30日
1996年	1月2, 7, 13, 28, 29日
	2月11日
	3月13, 20, 26, 28日
	4月7, 9, 14, 17日

うに、全部の樹氷を落下させた。同一地点で降雪(新雪)を清浄な200mlポリ瓶に満杯になるまで採取した。採取にあたっては、樹氷と降雪を採取時の対試料とするため、樹氷では先端部を、降雪では積雪表面をポリ瓶です

くいとるようにして採取した。なお、谷川岳山頂におけるNO₂濃度は1~2 ppb(森, 1994)とほぼバックグラウンドレベル(原田, 1973)であること及び八方尾根におけるエアロゾル測定例で冬期の濃度は夏期の数分の1以下となる(薩摩林他, 1993)ことから、降雪表面への乾性沈着の影響は小さいと考えられる。

試料の採取は1993年12月から1994年4月、1994年11月から1995年4月及び1995年11月から1996年4月の3冬期間実施した。この期間中に65試料の樹氷と雪を対として採取することができた。表1に採取日を示す。採取された樹氷はいずれもほぼ北西方向に成長していた。

2.2 分析方法及び海塩由来分の補正

試料は室温で融解した後、あらかじめよく洗浄された孔径0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過し、25 $^{\circ}$ Cの恒温水槽中でpHと導電率(EC)を測定するとともに酸性雨等調査マニュアル(環境庁大気保全局, 1991)にしたがって、SO₄²⁻、NO₃⁻及びCl⁻をイオンクロマトグラフ法(YOKOKAWA, IC7000)で、Na⁺、K⁺、Ca²⁺及びMg²⁺を原子吸光法(HITACHI, Z-8100偏光ゼーaman原子吸光光度計)で、NH₄⁺をインドフェノール法によるフローインジェクション法(TECHNICON, Auto Analyzer)で分析した。なお、分析値の陽イオン対陰イオン比が0.8から1.2の範囲内であること及び各イオン種の分析値とそれぞれのイオン

種の無限希釈当量イオン導電率(理科年表, 1994)の積の総和と実測導電率が0.8から1.2の範囲内であること(環境庁大気保全局, 1991)から分析値の信頼性の確認を行った。分析値が両者ともこの範囲を超えた場合は再分析を行った。

Na⁺分析値を用いてSO₄²⁻, K⁺及びCa²⁺について海塩由来分(ss-の記号を付記)を海水の塩分組成(化学大辞典, 1963)から推定した。全SO₄²⁻, K⁺及びCa²⁺分析値から海塩由来分を差引くことによって非海塩由来分(nss-の記号を付記)を算出した。

3. 結果と考察

3.1 降雪及び樹氷中化学成分濃度の概要

谷川岳山頂において, 対として採取された65試料の降雪及び樹氷中の化学成分濃度の最高値, 最低値, 平均値, 中央値及び変動係数並びに降雪中濃度の中央値に対する樹氷中濃度の中央値の比 [(樹氷/降雪) 比, 以下(R/S)] を表2に示す。

各種成分等の測定値の変動係数は, 樹氷中のH⁺(64%)から樹氷中のnss-Ca²⁺の174%と大きく, 樹氷及び降雪中の化学成分濃度はともに変動が大きいことがわかる。

降雪のpHは, 最低値4.36, 最高値5.86を示し, 突出した測定値に左右されにくい中央値では4.99であった。これに対し, 樹氷のpHは, 最低値3.78, 最高値6.44を

示し, 中央値は4.36と降雪より低い値を示した。降雪中のnss-SO₄²⁻, NO₃⁻, nss-Ca²⁺, NH₄⁺濃度の中央値は, それぞれ, 0.83, 0.49, 0.06, 0.13mg/lであり, これらは樹氷中濃度の中央値(それぞれ, 5.37, 2.17, 0.28, 0.80mg/l)より低い値を示した。したがって, 中央値の(R/S)はいずれの測定成分も1.0より大きくなっている。樹氷中の成分濃度が, 同一地点で採取された降雪中濃度を上回することは, 米国西部のSierra Nevada山脈(Berg *et al.*, 1991), Cascade山脈(Duncan, 1991), Austrian Alps(Kalina and Puxsbaum, 1994)及び九州地方の山岳地域(永淵他, 1993a)における調査でも報告されている。

ここで成分毎に(R/S)を見ると, 表2からわかるようにnss-K⁺(R/S=2.8), NO₃⁻(4.4)及びnss-Ca²⁺(4.7)は比較的小さく, 海塩成分(Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺)やNH₄⁺及びnss-SO₄²⁻は6.0以上の値を示しており成分による違いが見られる。このように, 降雪中の成分濃度が樹氷中の成分濃度よりも低く, かつ, (R/S)が成分毎に違いをみせる原因として, Colletら(1991)が報告しているように, 上空から降下してくる雪結晶に雲粒が付着するriming過程による雲粒成分の希釈と樹氷及び降雪の生成に寄与するエアマスの違いが考えられるが, これらに関する詳細な検討は今後の課題とする。

表2 谷川岳山頂における降雪及び樹氷中主要成分測定値の概要

	H ⁺ (pH)	Cond.	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	nss-K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
	μg/l	μS/cm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
降雪(n=65)										
最高値	43.7(5.86)	66	5.39	3.04	12.2	6.73	0.65	0.70	0.81	1.47
最低値	1.4(4.36)	3.0	0.08	0.05	0.12	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
(S)中央値	10.2(4.99)	13	0.83	0.49	0.61	0.44	0.09	0.06	0.06	0.13
平均値	9.6(5.02)	15	1.16	0.75	1.27	0.77	0.12	0.25	0.11	0.25
変動係数(%)	73	74	101	92	139	128	91	138	121	126
樹氷(n=65)										
最高値	166(6.44)	290	26.9	27.7	48.5	35.6	3.32	2.29	4.46	9.99
最低値	0.4(3.78)	8.9	0.51	0.34	0.42	0.20	0.04	0.01	0.03	0.12
(R)中央値	43.7(4.36)	56	5.37	2.17	3.55	2.62	0.25	0.28	0.41	0.80
平均値	35.8(4.45)	71	6.28	3.17	7.47	4.78	0.36	0.58	0.75	1.32
変動係数(%)	64	69	78	121	114	118	123	174	103	125
(R/S)	4.3	4.3	6.5	4.4	5.8	6.0	2.8	4.7	6.8	6.2

図3 降雪及び樹氷中主要成分測定値の月別中央値

月	n	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	nss-K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
		μg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
降雪										
11	10	9.1	0.77	0.35	1.51	1.03	0.19	0.06	0.14	0.18
12	9	9.3	0.40	0.36	0.56	0.27	0.06	0.02	0.04	0.06
1	14	11.0	0.56	0.37	0.51	0.29	0.10	0.03	0.06	0.09
2	7	11.0	0.66	0.24	0.30	0.19	0.06	0.03	0.02	0.18
3	17	8.5	1.09	0.83	0.64	0.46	0.11	0.10	0.07	0.24
4	8	17.4	1.94	0.70	0.78	0.56	0.14	0.10	0.08	0.28
樹氷										
11	10	20.4	2.71	2.18	15.30	9.29	0.44	0.15	1.29	0.75
12	9	47.9	3.84	2.17	5.44	3.12	0.17	0.24	0.40	0.47
1	14	47.9	5.30	1.76	3.44	2.37	0.23	0.17	0.40	0.59
2	7	60.3	7.02	2.35	2.65	1.76	0.25	0.27	0.30	1.04
3	17	33.1	5.82	2.35	2.88	1.96	0.28	0.46	0.31	0.93
4	8	31.3	8.71	4.40	4.80	2.89	0.42	1.17	0.58	2.08

3.2 月別濃度変化

降雪及び樹氷は11月から4月にわたって3冬季間採取されたが、それらの月別測定値の中央値を試料数とともに表3に示す。海塩成分濃度は、降雪及び樹氷中とも11月に最高値を、2月に最低値を示したのに対し、非海塩成分であるnss-SO₄²⁻、NO₃⁻、nss-Ca²⁺及びNH₄⁺濃度は4月ないし3月に最高値を示し、11月から2月に最低値を示す傾向が見られた。このように、降雪中及び樹氷中化学成分濃度はほぼ近似した月別変化を示すが、海塩及び非海塩成分で異なる変化を示すことがわかる。なお、H⁺濃度は樹氷では2月が最高値を示したのに対し降雪では4月が最高値を示した。このような短い時間間隔での特性に関してほとんど報告されておらず、大変興味深いとおろであるが、これらの原因については今後検討していくつもりである。

4. まとめ

山岳地域における降雪中の化学成分に関する情報を得ることを目的に、1993年～1994年、1994～1995年及び1995～1996年の冬期に谷川岳の山頂付近(標高1950m)で65試料の降雪と、降雪の化学成分に影響を及ぼすと考えられる雲粒を樹氷として対で採取し、主要な溶解性化

学成分を測定した。降雪及び樹氷中の各化学成分濃度はともに変動が大きく、全成分とも樹氷中濃度は降雪中濃度を上回っていたが、(樹氷/降雪)成分濃度比や月別濃度変化には成分による違いが見られた。

文 献

- Bhatti, N., Streets, D. G., Foell, W. K., 1992: Acid rain in Asia. *Environ. Management*, **16**, 541-562.
- Berg, N., Dunn, P., Fenn, M., 1991: Spatial and temporal variability of rime ice and snow chemistry at five sites in California. *Atmos. Environ.*, **25A**, 915-926.
- Collet, J. L. Jr., Prevot, A. H., Staehelin, J., Waldvogel A., 1991: Physical factor influencing winter precipitation chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 782-788.
- Duncan, L. C., 1991: Chemistry of rime and snow collected at a site in the central Washington Cascades. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 61-66.
- 原田 朗, 1973: 大気バックグラウンド汚染. 東京, 共立出版, p6.
- 化学大辞典編集委員会, 1963: 化学大辞典2, 東京, 共

立出版, 250pp.

Kalina, M. F. and Puxbaum, H., 1994: A study of influence of riming of ice crystals on snow chemistry during different seasons in precipitating continental clouds. *Atmos. Environ.*, **28**, 3311-3328.

環境庁大気保全局, 1991: 酸性雨等調査マニュアル.

国立天文台, 1994: 理科年表. 東京, 丸善, p535.

永淵 修・田上四郎・石橋哲也・村上光一・須田隆一, 1993a: 樹氷中の溶解成分による大気環境評価の試

み. *地球化学*, **27**, 65-72.

森 邦広・森 千恵子, 1993: 谷川岳のNO₂, 沢水のpH及び最高最低気温. 第34回大気汚染学会講演要旨集, p492.

薩摩林光, 鹿角孝雄, 佐々木一敏, 鹿野政明, 村野健太郎, 植田洋匡, 1993: 山岳地帯及び都市における大気中粒子状物質-粒子状物質の経月変化と組成の特徴一. 長野県衛公研報告, **16**, 8-15.

若濱五郎, 1988: 着氷. 木下誠一編著, 雪と氷のはなし. 技報堂出版.

Concentrations of Chemical Constituents in Snow and Rime at Mt. Tanigawa

Norio FUKUZAKI¹⁾ and Kunihiro MORI

1) *Niigata Prefectural Research Laboratory for Health and Environment, 314-1 Sowa, Niigata 950-21, Japan*

Abstract: In order to obtain the information about concentrations of chemical constituents in snow on orographic region, sixty-five samples of rime and fresh fallen snow were collected in pairs near the summit of Mt. Tanigawa (1950m a.s.l.) during the winters of 1993-1994, 1994-1995 and 1995-1996, and major soluble ion concentrations were analyzed. Strong temporal variations were observed in both rime and snow chemistry, but the concentrations of the rime samples were higher than those of snow in all constituents measured. The concentration ratios of (rime/snow) and monthly variations of the constituents differed in each ion.

(1995年6月23日受付, 1996年1月25日改稿受付, 1996年8月3日受理, 討論期限1997年3月10日)