



Title	季節積雪地域の雪氷化学
Author(s)	鈴木, 啓助
Citation	低温科学, 70, 119-129
Issue Date	2012-03-31
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/49054
Type	bulletin (article)
File Information	LTS70_017.pdf



[Instructions for use](#)

季節積雪地域の雪氷化学

鈴木 啓助^{1),2)}

2012年1月10日受付, 2012年1月18日受理

降雪粒子は大気環境情報を記録して降ってくる。札幌と十日町における降雪試料中の Cl^-/Na^+ 濃度比は海水中の濃度比と一致しており、これらふたつの成分は海塩を起源としていることがわかる。また、降雪中の Na^+ 濃度は雪雲の対流混合層の高さと良い相関を示し、さらに、総観規模の気象条件が降雪の化学的性質に影響を及ぼしている。冬型の気圧配置時の降雪中では海塩起源物質が優占し、日本海低気圧や南岸低気圧による降雪では非海塩起源物質が優占する。降雪中の酸素同位体組成は、総観規模の気象条件ごとに雲頂気温と良い相関を示し、同じ雲頂気温でも、冬型の気圧配置時には南岸低気圧時よりも酸素同位体比が大きくなる。積雪表面からの融雪が起こらなければ、化学物質は積雪層中に保存される。しかしながら、融雪時には、融雪水中の化学物質濃度は高くなり pH は低下する。積雪中のクロロフィル-a 濃度はアカマツ林内で、コナラ林内・林外に比べて高く、雪氷藻類の活動も融雪期に活発になる。

Snow chemistry in the seasonal snow region

Keisuke Suzuki^{1,2}

The snow particle is an indicator of atmospheric environmental information. The ratio of Cl^-/Na^+ concentration in the snow sample at Sapporo and Tohokamachi is nearly equal to that in the sea water. This result suggests that the origin of Na^+ and Cl^- in the snow particle is sea water. A good relation is observed between Na^+ concentration of the snow and the heights of a convective mixing layer of cloud. It can be seen that Na^+ concentration of the snow increased in proportion to the height of the convective mixing layer. The synoptic weather conditions affect chemical properties of snow particle. Sea salt materials are dominated in the snow formed under the winter monsoon pressure pattern. On the other hand, non sea salt materials are dominated in the snow formed by a low pressure system on the Sea of Japan or on the Pacific Ocean. A close relationship is observed between temperature at the cloud top and the oxygen isotopic composition of snow, and the mutual relationships are recognized for each weather condition. Winter precipitation formed during the winter monsoon has a higher value of oxygen isotopic composition than those formed when a cyclone is positioned over the Pacific Ocean near Honshu at the same temperature. If there is no meltwater runoff in the snowpack resulting from surface melting, then chemical substances in the snowpack will be retained in each snow layer. The concentrations of chemical substances increase and the pH value decreases in the meltwater. Concentration of chlorophyll-a in the snowpack is higher at the coniferous forest site than at both the open site and the deciduous forest site. Activity of snow algae is considered to be large during the snowmelt season.

キーワード：海塩起源物質，酸素同位体組成，融雪，アシッドショック，微生物活動

sea salt, oxygen isotopic composition, snow melt, acid shock, microbiological activity

1. はじめに

「雪は天から送られた手紙」(中谷宇吉郎)であり、温度や水蒸気量などの物理量のみならず化学的性質までも

含めた大気環境情報を記録して、雪は舞い降りてくる。降雪粒子を形成する雲の温度と水蒸気量によって雪結晶の形が決まるが、雪雲の対流活動によって降雪粒子に含まれる Na^+ や Cl^- などの海塩起源物質濃度が決まり

1) 信州大学山岳科学総合研究所

2) 信州大学理学部

E-mail: kei@shinshu-u.ac.jp

¹ Institute of Mountain Science, Shinshu University

² Faculty of Science, Shinshu University

(鈴木, 1983; 鈴木・遠藤, 1994; Suzuki and Endo, 1995), 雪雲の温度によって雪粒子の酸素同位体組成が決まる (Suzuki and Endo, 2001). これらの雪粒子が堆積して積雪となるが, 融雪が起こらなければ, 言い換えるとザラメ雪に変態せずに新雪からシマリ雪に変態するのみであるならば, 降雪時に獲得した化学的性質は積雪粒子となっても変化しない (Suzuki, 1982). 一方, 雪粒子が液体の状態を経験するとザラメ雪となるが, このザラメ雪を形成する機構である融解・再凍結を繰り返すことにより, 雪粒子に万遍なくくっついていた化学物質が, 丸みを帯びたザラメ雪の粒子表面に析出する (Suzuki, 1982). この積雪層に積雪表面から流下した融雪水が流れ込むと, 雪粒子表面に析出した化学物質を効率的に溶かし込むため, 融雪水の化学物質濃度が高くなる. 融雪水中の H^+ 濃度が高くなることは pH の低下を招き, 融雪水が酸性化することになる. この現象が, いわゆるアシッド・ショックと呼ばれるものであり, 北欧や北米などでは融雪期に陸水が酸性化し, 陸水生態系に深刻な影響を及ぼしたことが知られている (鈴木, 1989). 現在の地球環境問題の一つとして降水の酸性化があげられるが, 酸性の降雨よりも酸性の降雪の方が環境に与える影響が大きいことがわかる. つまり, 積雪となつてからのザラメ化に伴う化学物質の雪粒子表面への析出と, それによる積雪よりも高濃度となった酸性物質を含む融雪水の地表面への流下である. 降雪時の pH よりも低い pH の融雪水が流下するのである. ここでは, 降雪粒子が化学的性質を獲得する機構からはじめ, 積雪となつてからの粒子の変態に伴う化学物質の析出, そして, それに引き続く, 陸上生態系や陸水生態系に影響を及ぼす融雪現象の化学的側面について解説を試みる.

2. 降雪粒子の化学的性質の獲得

2.1 海塩起源物質濃度

シベリア大陸から日本海上を吹走する北西の季節風に伴う降雪粒子は, 海塩を含む雲粒が多数付着していることが多い. これらの雲粒は, 日本海上の強い風によって出来る波しぶきから出来たものである. 海塩を含む雲粒を多く捕捉した雪結晶では, Na^+ や Cl^- の濃度が高くなる. 札幌と新潟県十日町において降雪を採取・分析し, 層雲系よりも積雲系の雪雲からの降雪で海塩起源物質濃度が高くなるのが明らかになった (鈴木, 1983; 鈴木・遠藤, 1994; Suzuki and Endo, 1995). これは, 雪結晶と海塩を含む雲粒との衝突併合が, 雪雲の対流活動と密接に関わっていることを示す. つまり, 対流活動が活発であれば雪結晶に雲粒が付着する頻度が増加するし, 対流がほとんど無い場合にはその頻度が少なくなるためである. 札幌と十日町における降雪中の Na^+ 濃度

と対流混合層の高さ (十日町については輪島での値) との関係を図 1 に示す. 両地点とも対流混合層の高さが高くなるほど, 降雪中の Na^+ 濃度は高くなるのがわかる. また, 同じ対流混合層の高さでも, 十日町の方が札幌よりも降雪中の Na^+ 濃度が高くなるのは, 風上となる日本海の幅が十日町の方が大きく, それだけ対流混合層の継続時間が長いためであると考えられる. つまり, 同じ対流混合層の高さに対して, 継続時間が長ければ, 雪粒子に雲粒が付着する頻度が増加するためである. 降雪中の海塩起源物質濃度は, 対流混合層の強度と継続時間によって決まることになる.

2.2 人為起源物質濃度

降雪中の化学物質としては, 海塩などの自然起源物質の他に酸性降水などの原因となる人為起源物質がある. 酸性の雨は人間活動や生態系に直接影響を及ぼすため, “酸性雨” が一般に使われるようになったが, スカンジナビアや北米での融雪水による生態系への影響を例示するまでもなく, “酸性雪” による間接的な影響はより重大であることが認識されている. つまり, 酸性 “雨” だけではないのである. 人間活動が盛んな中緯度における降水のほとんどは, 氷晶過程を経ることからも, 用語としては “酸性降水” のほうが妥当であると考えられる.

1983 年から 1987 年まで環境庁により実施された第一次酸性雨対策調査の結果, 日本海側の地域では冬季に降水の pH が低下することが多く, $nssSO_4^{2-}$ (降水中の Na^+ はすべて海塩起源であると仮定して計算された, 非海塩 (non sea salt) 分の SO_4^{2-}) の濃度も冬季に高くなるのが明らかとなった (玉置, 1990). また, 荒木ら (1988) によると, 北海道内 78 地点における積雪調査の結果, 日本海側の地点で積雪の pH が低く,

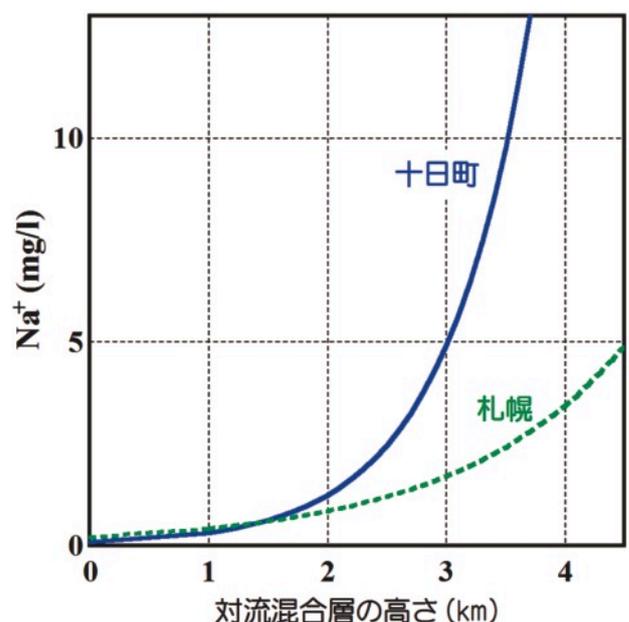


図 1: 雪雲の対流混合層の高さと降雪中の Na^+ 濃度の関係. (Suzuki and Endo, 1995 より)

nssSO₄²⁻ 濃度は高いことが報告されている。このため、冬季季節風の卓越時には、化石燃料の燃焼に由来する酸性化寄与物質が、大陸から輸送されている可能性が示唆されている（大泉ほか, 1991；北村ほか, 1993）。一方、酸性雪に関する研究では、降雪をもたらす気象条件の差異による降雪中の酸性物質濃度変動については、ほとんど検討されてこなかった。鈴木・遠藤（1994）は、新潟県十日町における冬季間の降水試料により、降水原因と降水中の酸性物質濃度変動との関係について議論している。その結果として、降水中の陰イオン組成を降水原因ごとに図2に示すが、それによると、冬型の気圧配置時の降水では海塩起源物質の割合が大きく、本州の日本海側や南岸を通過する低気圧による降水では非海塩起源物質の割合が大きくなる。特に、南岸低気圧による降水では酸性化寄与物質の割合が大きく、その割合の増加に伴いpHが低くなる。これら気象条件の差異による結果として、冬季降水のpHは降雨の方が降雪よりも低くなる。また、降水中のNO₃⁻とnssSO₄²⁻は降水の酸性化に寄与し、NH₄⁺とnssCa²⁺は酸性物質の中和に寄与することがわかっているが、冬季降水のH⁺濃度（pH）が、これら4種のイオンの多寡によって説明できることも報告されている（鈴木, 1997）。

日本海側の降雪に含まれるnssSO₄²⁻の供給源を同定する試みは、主に硫黄の安定同位体を用いて行われている（大泉ほか, 1991；北村ほか, 1993）；本山ほか, 2000）。これは、化石燃料中のδ³⁴Sが産出地によって異なることを利用し、降水中のδ³⁴Sから硫黄の起源を推定する方法である。これらの研究によると、東北・北陸地方にもたらされるnssSO₄²⁻の起源は、おもに中国北部であると推定されている。

2.3 酸素同位体

降雪粒子を形成する水蒸気の起源や降雪粒子形成機構を議論する際には、同位体による研究が不可欠である。

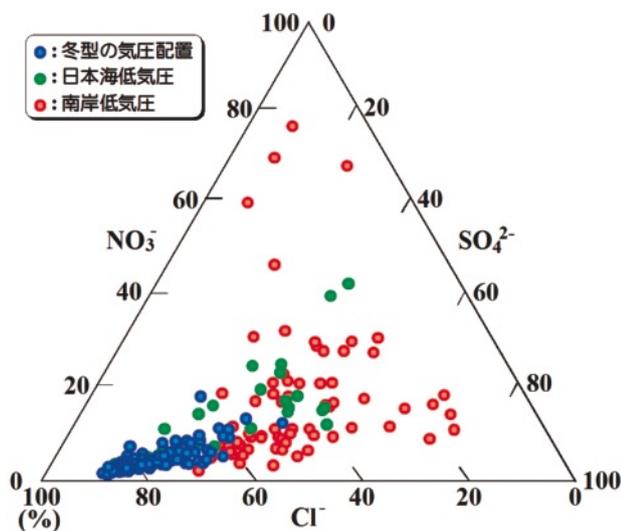


図2：新潟県十日町における降雪中の陰イオン組成と降雪をもたらした気象条件の関係。（鈴木・遠藤, 1994b より）

Tsunogai *et al.* (1975) は、降雪の酸素同位体組成が海面の温度や雪が生成される温度には支配されず、大陸から供給される水蒸気量と太平洋側に抜けていく水蒸気量の日本海から蒸発した水蒸気量に対する割合に支配されていると報告している。これに対し、井上ら（1986）は、降雪中の酸素同位体比が雲頂高度と良い相関を示すことから Tsunogai *et al.* (1975) の仮説に疑問を呈している。

Suzuki and Endo (1995) は、降雪中の酸素同位体比が降雪時の総観場ごとに対流混合層頂部の気温と相関が良いことを示した。また、その後の詳細な研究（Suzuki and Endo, 2001）により、西高東低の冬型の気圧配置や南岸低気圧による降雪では、降雪をもたらす雲の雲頂気温と降雪中の酸素同位体比との相関が高いことが明らかになった（図3）。なお、同じ雲頂気温に対しては、南岸低気圧に伴う降雪の方が、冬型の気圧配置による降雪よりも酸素同位体比が小さい。これは、低気圧性の降水雲系の形成初期に酸素同位体比の大きな降水粒子から降り始めるため、低気圧が東進して降雪となる際には酸素同位体比が小さくなるものと考えられる。

3. 積雪中の化学物質濃度の空間分布

大気中に浮遊する化学物質が、降雪粒子に付着して落下したり（湿性沈着）、あるいは直接積雪上に降り積もったり（乾性沈着）して、大気中から地上にもたらされた化学物質は、積雪内部に取り込まれ滞留することになる。その際に、積雪内部を融解に伴う水が移動しなければ、積雪中の化学物質は降雪時の堆積層にそのまま保存される。この性質を利用して、鈴木（1984）は札幌を中心とする北海道・石狩地域で積雪全層を採取・分析

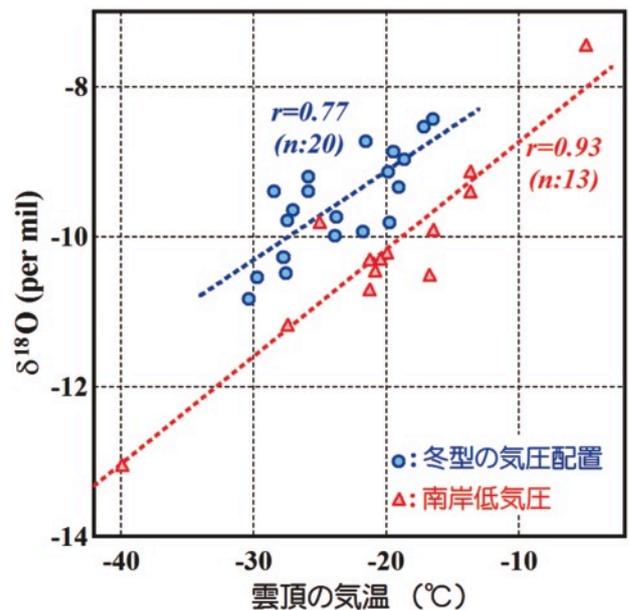


図3：新潟県十日町における降雪中の酸素同位体比と雪雲の雲頂気温の関係。（Suzuki and Endo, 2001 より）

し、冬期間に沈着する海塩起源物質（主に、 Na^+ と Cl^- ）と人為起源物質（ nssSO_4^{2-} ）の分布が異なることを明らかにした。積雪中の海塩起源物質濃度は石狩湾の海岸近くで高濃度になり、内陸に行くに従い低濃度になる。これは、海塩起源物質を高濃度に含む降雪粒子は、雲粒付き結晶や霰のため落下速度が大きいので海岸部で落下してしまい、内陸部まで運ばれにくいと考えられる。一方、札幌市域の人間活動を起源とする硫黄化合物の積雪中への沈着としての nssSO_4^{2-} 濃度は、冬季の卓越風向である北西に対して札幌中心市街の風下側に当たる南東部にベルト状に分布することが明らかになった (Suzuki, 1987, 1991)。

また、新潟県上越市から長野市にかけてと新潟県糸魚川市から長野県白馬村を通して穂高に至る測線上での、新雪中の化学物質濃度の分布を Suzuki *et al.* (2012) が報告している。図4には、西高東低の冬型の気圧配置時の新雪を各地点で採取・分析した結果を示すが、日本海に近い糸魚川では Na^+ や Cl^- をはじめとする海塩起源成分濃度が極めて高く、内陸に入り標高が高くなるとともに、急激に新雪中の化学成分濃度が減少することがわかる。白馬から穂高にかけては、化学的に極めて清浄な雪が降っていることがわかる。

以上のように、降雪中に含まれる化学物質の起源によって、地上に堆積する際の空間分布が規定されていることがわかる。

4. 積雪粒子の変態に伴う化学物質の析出と融雪水の化学的性質

降雪粒子は、堆積して積雪となった時から変態を始める。わが国の積雪地域における気温は、氷点下であっても積雪粒子を形成する氷からすれば融点に近い高温であり、新雪粒子は焼結過程によりシマリ雪に変態してい

く。新雪からシマリ雪に変態する過程では、積雪粒子内での化学物質の再配分や移動は起きないが、積雪粒子が融解過程を経ることによってザラメ化すると、次第に雪粒子の表面に化学物質が析出する (鈴木, 1985)。積雪粒子が融解・凍結を繰り返すたびに、化学物質、特に硫酸イオンや硝酸イオンなどの酸性化寄与物質が析出されることを、鈴木 (1991) は報告している。これは、純水と化学物質を含んだ水の氷点 (融点) の差異に起因する。つまり、雪粒子が融解し再凍結する時には純水から選択的に凍結するため、結果として雪粒子表面に化学物質が析出することになる。

春となり、太陽高度が高くなり気温も上昇すると、放射熱や顕熱により積雪表面から融雪が起こり、融雪初期の融雪水は積雪内を水路流下により移動する。雪粒子の表面から融け始めた化学物質を高濃度に含んだ融雪水は、流下しながら積雪内部の氷点下の層では純水部分から再凍結する。その結果、積雪から流れ去る融雪水は、水量は少ないが化学物質濃度は極めて高くなる (Johannessen and Henriksen, 1978; Suzuki, 1982)。これが、いわゆる「acid shock」の形成機構である。融雪最盛期に融雪水が皮膜流下する際にも、雪粒子表面に析出した化学物質を溶かし込んで運搬するため、流下に従い融雪水の化学物質濃度は高くなる。積雪全体の化学物質濃度よりも高濃度の融雪水が流出し続けることにより、積雪全体の化学物質濃度は次第に減少していく。そして、融雪末期には積雪全体の化学物質濃度は低濃度になり、ある一定の濃度で推移するようになる。析出を繰り返しても、ある一定量の化学物質は雪粒子内部に残存し、純水のみによる粒子にはならないためである。

福島県田島における積雪全体と融雪水の電導度、pH、酸素同位体比の変化を融雪水量の変化とともに図5に示す (Suzuki, 2003)。積雪全体についてのそれぞれの量は、積雪全層を採取して分析した値であり、融雪水は2

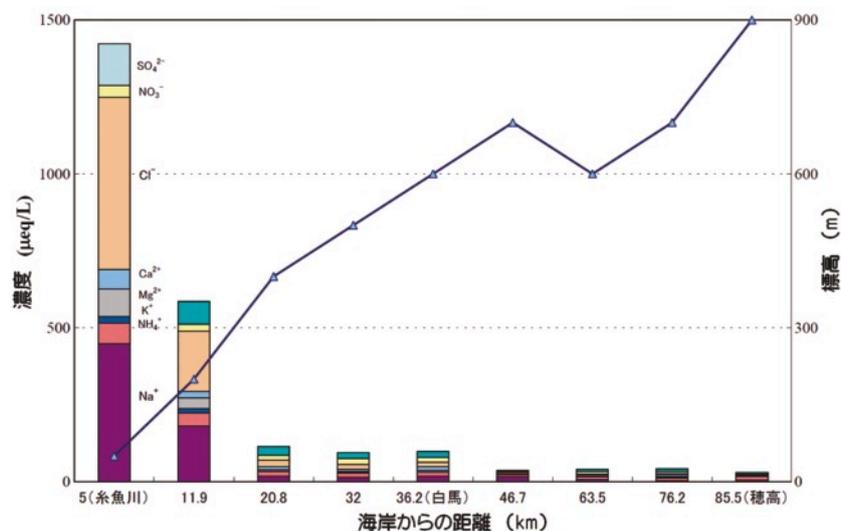


図4：新潟県糸魚川から長野県穂高にいたる測線上での新雪中の化学物質濃度の変化。(Suzuki *et al.*, 2012 より)

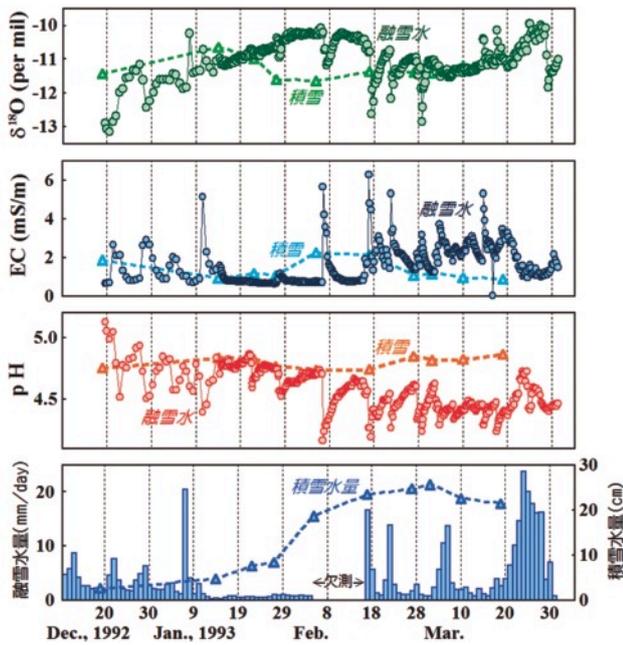


図5：福島県田島における積雪水量・融雪水量および積雪中・融雪水中のpH・電導度・酸素同位体比の変動。(Suzuki, 2003より)

m 四方の積雪ライシメータを用いて採取した結果である。融雪水量に一部欠測があるものの、融雪水量が多くなると常に融雪水の電導度は積雪全体の電導度よりも高くなる。電導度は溶存イオン量の総和を示すと考えることができるので、融雪により積雪よりも高濃度の化学物質を含んだ融雪水が流下することが確認できる。水素イオンが高濃度になればpHが低下するのであるから、積雪全体のpHに比して融雪水のpHが低下するのも同様な理由による。

雪粒子の変態過程での化学物質の析出の割合は成分によって異なる。鈴木(1991)は、積雪内部融雪水中の各陰イオン濃度が総陰イオン濃度に占める割合の日変化を調べ、早朝に積雪表面で再凍結が起こったか否かで、陰イオンの組成変化に差異が生じることを明らかにした。どちらの場合にも、朝方と夕方すべての陰イオン濃度は高くなる。また、再凍結が起こらなければ、陰イオン組成に日変化は見られない。しかし、再凍結後の積雪内部融雪水では、朝方の融け始めに SO_4^{2-} と NO_3^- の割合が大きく、日中には Cl^- の割合が大きくなるという日変化を示す。同時に、再凍結が起こった日の積雪内部融雪水のpHは、再凍結しない日に比べて低くなることも観測された。つまり、融解・再凍結による化学物質の析出は、 SO_4^{2-} や NO_3^- の酸性化寄与物質でより進行することを示す。融け始めの融雪水中の NO_3^- 濃度が積雪中の濃度の7倍以上にもなることが報告されている(鈴木・遠藤, 1991)。化学成分によって雪氷中から融け出す速度が異なる現象は、スバル諸島の氷河上でも観測されている(Azuma *et al.*, 1993; 飯塚ほか, 2000)。

融雪の進行に伴い、積雪表層の化学物質濃度が急激に低下することは、Suzuki (1982) によって示されているが、Suzuki (1995) は、温暖積雪地の福島県田島での融雪時の観測からも、積雪内部層の化学物質濃度はあまり変化しないが、積雪表面の化学物質濃度は急激に低下することを報告している。そのために、上部の層が下部の層に比べて化学物質濃度が小さくなり、積雪底面融雪水の化学物質濃度は、融雪水量増大時に減少するような日変化を示す。積雪の化学的層構造と積雪底面融雪水の化学物質濃度変動から、鈴木(1993a, 1993b)は、積雪層内での押し出し流の形成を示唆している。つまり、各融雪日の融雪初期には、前日までに積雪下層に蓄積された融雪水が流出し、その後遅れて当日の融雪水が流出する。融雪初期の急激な融雪水量増加は、積雪下層の融雪水の押し出し流によると考えることができる。

アシッド・ショック(acid shock)と呼ばれるように、融雪初期にはpHが低く化学物質濃度の極めて高い融雪水が積雪から流下する。この酸性の強い融雪水は、陸水生態系に悪影響を及ぼすことがわかっている。

積雪中での化学物質のマクロな移動は、積雪中を流下する融雪水によってなされる。積雪表面融雪による液相の水の移動がなければ、積雪中の化学物質は各堆積層に保存される。冬季間には気温がプラスになることの無い寒冷積雪地域では、積雪表面融雪が冬季には起こらないため、降雪や乾性沈着によってもたらされた化学物質は、融雪期まで積雪中に蓄積される。一方、積雪期間中にも気温がプラスになったり、降雨が観測されることのある温暖積雪地域では、融雪が頻発するため化学物質が積雪中に蓄積されにくい(鈴木・遠藤, 1991)。スカンジナビアや北米大陸で融雪水の酸性化現象が顕在化したのは、両地域とも寒冷積雪地であることが一因である(鈴木, 1989)。

5. 降積雪中の化学物質の挙動に及ぼす微生物の影響

これまで、降積雪中における物理・化学的な側面について述べてきたが、当然ながら空中に浮遊している細菌やカビなどの微生物が、降水粒子に取り込まれて落下したり、樹冠・樹幹上や土壌由来の各種微生物が、乾性沈着などにより積雪中に堆積する可能性は高い。その中で、独立栄養生物である藻類の働きが、降積雪中での化学物質の挙動に関与していることが考えられる。積雪中における化学物質の収支の見積もりから、融雪時には積雪中から NO_3^- などの一部が消失すると報告されている(Hoham *et al.*, 1989; Jones, 1991; Suzuki *et al.*, 1994)。これらの研究では、Nを含むイオンのみが消失することから、微生物による消費の可能性が指摘されている。特に針葉樹林内の降水試料においては、1日以内

で NH_4^+ と NO_3^- の一部が消失すると報告されている (Suzuki *et al.*, 1994).

カナダ・ケベックの針葉樹林内と林外において、同じ期間で採取した降水試料の化学特性の差異を表1に示す。これは、採取期間中に積雪上に設置したバルク・サンプラーに堆積した降雪（一部は降雨）を採取し、その重量とサンプラーの開口面積から降水量を算出し、試水の化学分析を行ったものである。当該期間では日射と顕熱により試料の一部では融解が起こっていると考えられる。いずれの期間でも林外の方が林内よりも降水量が多くなっており（総降水量では約1.6倍）、針葉樹による樹冠遮断が起こっていることがわかる。一時的に樹冠に遮断された降水は、滴下などによって林内に落ちてくる。その際に樹冠に乾性沈着した物質を取り込むために、化学物質濃度は林内降水で林外降水よりも高くなるのが一般的である。表1では、 NH_4^+ 、 NO_3^- と K^+ 以外の濃度については、林内降水の加重平均値が林外降水の加重平均値よりも約2、3倍高くなっているのはその効果である。それに対して、 K^+ 濃度については、林内降水の加重平均値が林外降水の加重平均値の20倍以上にもなっている。これは、乾性沈着分に加えて樹体からの溶脱の影響であると考えることができる。一方、 NH_4^+ 、 NO_3^- 濃度については、林内降水で林外降水に比べて極端に低濃度となっている。特に、 NH_4^+ については、ほとんどの試料で消失しており、試料内での細菌による硝化が考えられる。林内降水試料内での NH_4^+ からの硝化分が加わったと考えられるが、林内降水の NO_3^- 濃度の加重平均値は、林外降水の4割以下となっており、 NO_3^- の多くが藻類によって消費されていると考えられる。

このように、林内降水ではNを含むイオンの生物活動

による消費が考えられたので、鈴木・渡辺（1996）は、福島県・田島の林冠環境の異なる3地点（コナラ林、アカマツ林、林外）において、積雪中の化学物質濃度および生物量の変化を調査した。その結果、積雪中の陰イオン濃度は、アカマツ林内でコナラ林内および林外よりも高くなっていた。各地点とも積雪中の Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度は、融雪の進行によって低下したが、積雪中の PO_4^{3-} 濃度は、いずれの地点でも融雪最盛期に増加した。その濃度が、アカマツ林内とコナラ林内で林外よりも高いことから、積雪中の PO_4^{3-} は有機物の二次生成物と考えられた。顕微鏡観察によると、林内の積雪中には細菌・カビ・藻類の存在が認められるが、積雪初期には低密度で、融雪最盛期に増加していた。各地点での積雪深、積雪中のクロロフィルa・フェオフィチンaの濃度およびバクテリア数の変化を図6に示す。積雪中のクロロフィルa・フェオフィチンaの濃度は、アカマツ林内においてコナラ林、林外よりも高い。また、アカマツ林内およびコナラ林内のクロロフィルa濃度は、融雪最盛期に増加し、藻類が増加することを示している。積雪中のバクテリア数は、一部の試料については測定することができず、図6に示す試料についてのみ測定した。いつの時点においても、積雪中のバクテリア数はアカマツ林内>コナラ林内>林外の順であり、どの地点でも積雪初期から時間の経過とともに増加する傾向にある。顕微鏡による定性的な観察によると、特に林内の積雪中に各種の微生物の存在が確認された。主なものとしては、従属栄養生物である菌（カビ）類と細菌類、独立栄養生物であるシアノバクテリア（らん藻）と珪藻・緑藻であった。前者は、有機物を栄養源として増殖するので、積雪初期の積雪中での存在は樹冠・樹幹上に生育していたものが落下することによって考えられる。しかし、融

表1：カナダ・ケベックの針葉樹林内と林外における降水の化学特性

	採取期間		降水量	pH	EC	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	
			mm		mS/m	$\mu\text{eq/l}$								
林外	1991/4/23	9:00~1991/4/24	9:00	5.0	4.80	1.31	2.98	0.70	1.73	3.84	38.32	3.78	23.30	47.28
	1991/4/30	9:00~1991/5/01	9:00	3.8	4.35	2.82	7.63	29.08	4.49	6.66	29.87	4.85	40.93	59.55
	1991/5/01	9:00~1991/5/02	15:00	14.5	4.70	1.35	1.09	15.12	0.13	5.81	12.02	1.83	23.21	29.27
	1991/5/02	15:00~1991/5/03	9:00	2.7	4.73	1.16	0.52	0.99	0.15	2.47	4.74	1.27	14.31	25.34
	1991/5/06	18:00~1991/5/07	16:00	12.1	4.56	1.45	0.35	13.41	0.16	3.29	3.88	1.07	20.76	29.94
	1991/5/07	16:00~1991/5/08	9:00	3.4	4.59	1.03	0.70	5.84	0.15	1.65	2.99	1.52	11.52	24.28
		総降水量 加重平均値		41.5										
				4.63	1.47	1.63	12.48	0.73	4.36	13.24	2.06	22.59	33.74	
林内	1991/4/23	9:00~1991/4/24	9:00	2.8	4.66	1.92	7.91	0.00	19.67	14.24	55.33	8.24	17.13	60.23
	1991/4/30	9:00~1991/5/01	9:00	1.9	4.26	3.91	11.12	0.00	27.06	23.28	66.50	13.76	23.09	107.35
	1991/5/01	9:00~1991/5/02	15:00	7.1	4.40	2.87	5.28	0.00	18.78	19.75	45.32	5.70	10.39	81.64
	1991/5/02	15:00~1991/5/03	9:00	1.2	4.72	1.35	1.75	0.20	9.02	10.58	20.18	3.24	7.90	38.33
	1991/5/06	18:00~1991/5/07	16:00	10.6	4.49	1.80	1.41	0.44	11.62	10.64	20.69	4.15	4.08	39.06
	1991/5/07	16:00~1991/5/08	9:00	2.3	4.40	2.13	1.40	0.00	12.78	8.67	13.98	3.38	5.06	44.43
		総降水量 加重平均値		25.9										
				4.47	2.27	3.90	0.19	15.57	14.28	33.93	5.61	8.88	58.47	
	林内/林外		0.62	0.96	1.54	2.39	0.02	21.22	3.28	2.56	2.73	0.39	1.73	

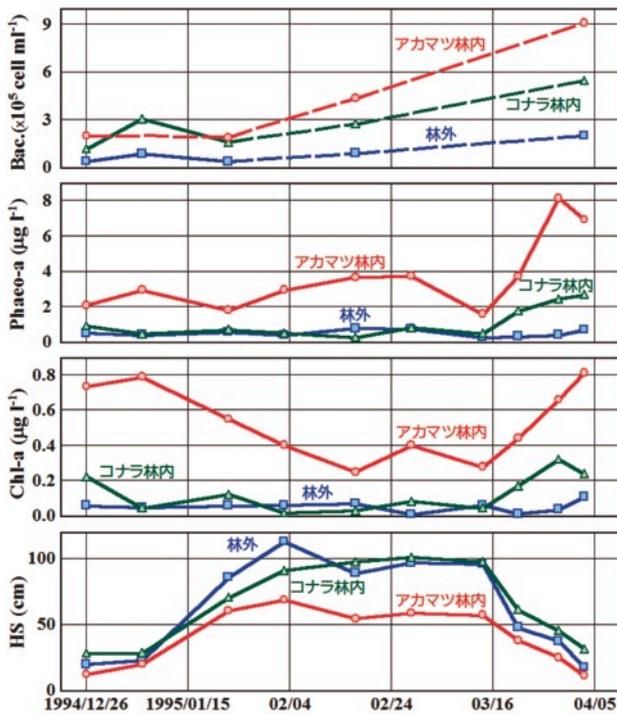


図6：福島県・田島のアカマツ林内，コナラ林内，林外における積雪深，積雪中のクロロフィル a・フェオフィチン a の濃度およびバクテリア数の変化。(鈴木・渡辺，1996 より)

雪期の試料中には，明らかにその場で増殖したと考えられる細菌のコロニーや伸長した菌類が，有機物破片上に観察された。光合成生活を送る後者の群も，積雪初期には積雪中で増殖するとは考え難く，樹冠・樹幹上で生育していたものが降水時に落下したり，土壌表面で生育していたものが風によって舞い上げられたりしたものと考えられる。積雪初期には珪藻類が比較的多いが，融雪期の林内試料では緑藻とらん藻の比率がやや高い傾向が見られた。

積雪融解試料における緑藻の培養実験(鈴木・渡辺，2000)によっても，アカマツ林内の試料による培養実験では，他の地点の試料に比べてクロロフィル a 濃度の増加が大きくなった。また，窒素が藻類成長量の制限要因になっている可能性が指摘された。

以上のように，降積雪中の化学物質，特に N を含む NH_4^+ や NO_3^- については，微生物活動の影響を受けていることが明らかとなった。

6. 融雪による渓流水質変動

基底流出時の渓流水質は流域内の岩石・土壌の影響を受けており，降雨や融雪による流量増加時の渓流水質は降雨や融雪水の化学的性質の影響を受けて変動する。また，前述のように，融雪水中の化学物質濃度は，融雪初期に高濃度で融雪の進行とともに濃度が低下する。これに対応した渓流水質変動が，札幌近郊の流域で Suzuki (1984) によって報告されている。それによると，海成堆

積物以外の岩石・土壌からの溶出を考慮する必要のない Cl^- 濃度は，渓流水中で融雪初期に濃度が高くなり，次第に減少する変動を示す。これは，融雪初期に積雪から流下する高濃度の Cl^- を含む融雪水の影響が渓流水質にまで及んでいることを示す。降雨中の化学物質濃度は，渓流水を形成する基底流出水中の化学物質濃度に比べて低濃度であることが一般的で，降雨による流量増大時には希釈効果により渓流水中の化学物質濃度は減少するのが一般的である。融雪期の渓流水質変動に関する研究は，山形大学の加藤武雄らによって山形県最上川水系ではじめられた(加藤，1966；会田，1972；加藤・飯沢，1976)。その後，鈴木(1979)は北海道天塩川水系の小流域で観測を行っているが，融雪期の渓流水質変動に関する系統的な研究は，北海道大学低温科学研究所の小林大二らによって，1985年に北海道母子里に溪流観測施設が設置されてからである。小林は，渓流水温(Kobayashi, 1985)や渓流水の電導度(Kobayashi, 1986)により融雪出水時の流出成分分離を提案した(Kobayashi *et al.*, 1993)。鈴木・小林(1987)による，北海道母子里の渓流水における融雪期の流量，電導度， Cl^- および HCO_3^- 濃度の変動を図7に示す。融雪開始前は HCO_3^- が主要な成分であるが，融雪の開始とともに HCO_3^- 濃度が減少し， Cl^- 濃度が増加している。融雪初期に高くなった Cl^- 濃度は，その後次第に低下する。融雪に伴う流量増加が終わり低水に戻ると HCO_3^- 濃度は，再び高くなる。また，水と Cl^- についての質量

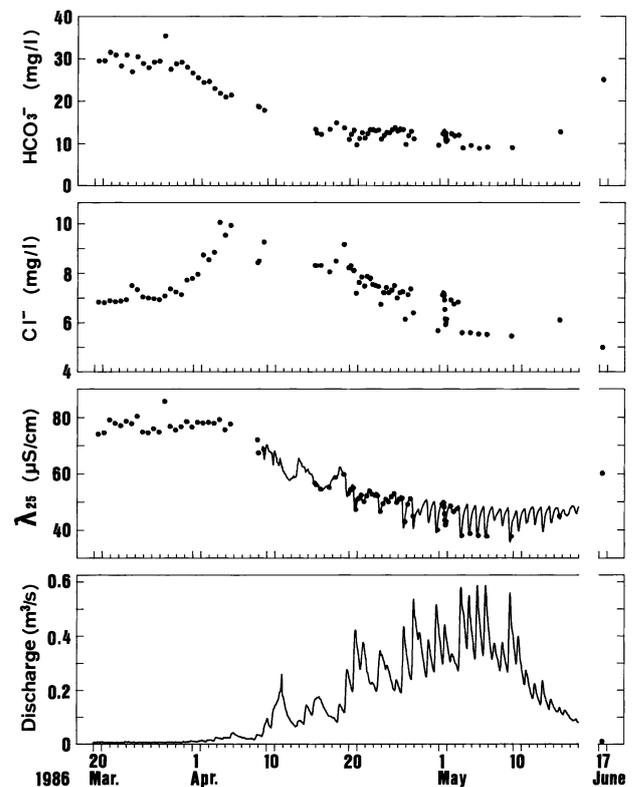


図7：北海道母子里における融雪期の渓流水の流量・電導度・ Cl^- 濃度・ HCO_3^- 濃度の変動。(鈴木・小林，1987 より)

保存則により2成分の流出成分分離を行った結果、流量全体に占める「あたらしい水」の割合は、最大流量時でも約40%に過ぎず、日流出高については最大でも22%を占めるに過ぎないことが明らかになった。さらに、山崎ら(2005)の研究でも、同じ流域での融雪最盛期における渓流水に占める地下水の割合が72%になることが報告されている。

北海道母子里の実験流域では、積雪中の化学物質として海塩を起源とする割合が大きく、人為起源の酸性物質の影響が顕在化していない。また、わが国の河川流域では土壌のイオン緩衝能が高いため、積雪から流去する融雪水のpHが低下しても、河川水のpHまで直接その影響が及ぶことはあまり無い。一方、カナダ・ケベックでは、酸性の融雪水が流下するとともに、渓流水のpHも明瞭に低下することが観測された(石井ほか, 1992; 鈴木ほか, 1992, 1993)。これらの報告によると、融雪流出前の渓流水のpHは6.6~6.7であるのに対して、融雪水量が最大となった際には渓流水のpHが5.1程度まで低下している。カナダ東部の土壌は酸に対する緩衝力が弱く、陸水のアルカリ度も低いために、積雪からの酸性の融雪水の流下が直接渓流水に影響を及ぼすことになる。

わが国の土壌はイオン緩衝能が大きく、陸水のアルカリ度も高いために、陸水生態系に対する酸性の融雪水の影響は顕在化していない。しかしながら、温暖積雪地の福島県田島における渓流水質の通年観測によると、融雪期には他の季節に比べて、渓流水のpHが明瞭に低下している(鈴木, 1995, 1996; Suzuki, 2003)。暖候期の渓流水のpHが6.3~6.4程度であるのに対し、融雪期には5.6程度までpHが低下する。暖候期には陰イオンで HCO_3^- が優占し、陽イオンでは $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ が冬季に比べ比率が大きくなる。ところが、寒候期には陰イオン

で HCO_3^- の比率が低下し、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の割合が多くなる。陽イオンでも相対的に $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ の割合が増大する。これらイオン組成の変化からも、冬季から融雪期にかけては渓流水質が融雪水の影響を強く受けていることが示される。

北アルプスの乗鞍剣ヶ峰(3026 m)から流下する山岳渓流である前川において、流量観測を行うとともに、渓流水を採取分析した結果を図8(Suzuki *et al.*, 2008)に示す。前川においても、暖候期には渓流水のpHは7.5前後の値を示すのに対して、融雪期には6.5前後までも低下している。このように、わが国の山地流域は土壌層が豊かで酸緩衝能が高いとはいえ、融雪に伴い積雪から酸性の強い融雪水が流下することにより、渓流水のpHが低下することが観測されている。

これまでの同一流域における数年間の観測においても、当然ながら積雪量や気温が年々変動するのに伴い、融雪期の渓流水の流量も年ごとに異なる変動を示す。では、渓流水質については年々変動が認められるのだろうか。

福島県田島での約5年間にわたる気温および積雪深の変動と渓流水の流出高とpHの変動を図9(Suzuki, 2005)に示す。冬季の気温と積雪深の変動は年ごとに異なることが確認できる。それに対応して、融雪期の流出高にも年々変動のあることがわかる。渓流水のpHについて月平均値を計算すると、対象期間のうち最低月平均pHは1996年3月の5.92である。1996年冬季は積雪量が5年間で最も多く、冬季の気温も比較的低温である。それに対して、積雪量が最少で冬季気温が高い1993年の融雪期には、渓流水の月平均pHは6.15(1月)までしか低下していない。同様に冬季気温が高い1995年の融雪期にも、渓流水の月平均pHは6.15(4月)までしか低下していない。以上のように、冬季間の気温の

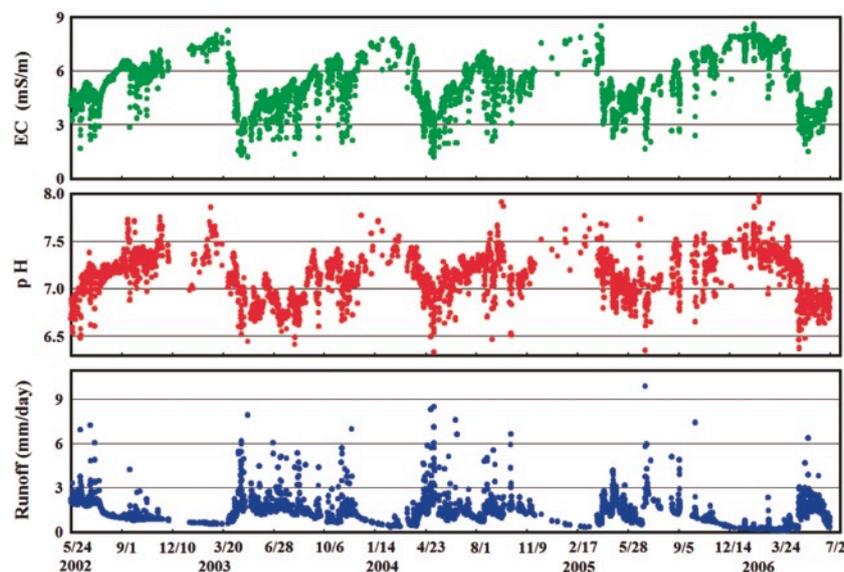


図8：北アルプス乗鞍高原・前川における採水時の流出高と渓流水のpH・電導度の変動。(Suzuki *et al.*, 2008より)

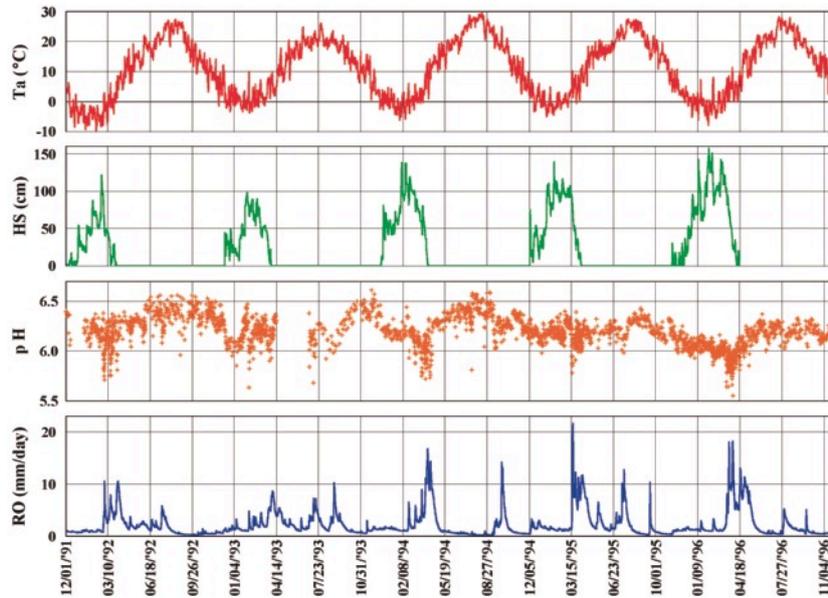


図9：福島県田島における気温・積雪深および渓流水の流出高・pHの変動。(Suzuki, 2005 より)

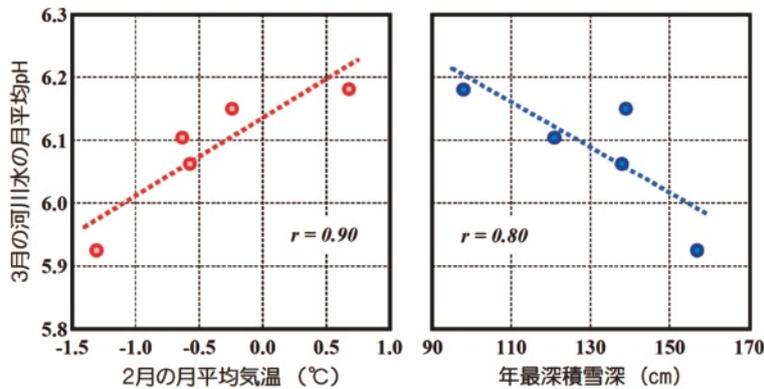


図10：福島県田島における2月の月平均気温と3月の渓流水の月平均pHとの関係、および年最深積雪深と3月の渓流水の月平均pHとの関係。(Suzuki, 2005 より)

高低や積雪量の多寡が、融雪期の渓流水のpHの高低を規定していることが推定できる。そこで、融雪期の渓流水のpHと冬季間の気温および積雪量との関係を検討する。渓流水のpHとしては、融雪の最盛期である3月の月平均値を使用し、月平均気温は最寒月である2月の値を使用する。2月の月平均気温と3月の渓流水の月平均pHとの関係、および年最深積雪深と3月の渓流水の月平均pHとの関係を図10に示す。2月の月平均気温と3月の渓流水の月平均pHの間には極めて良好な相関($r=0.90$)が認められ、2月の月平均気温が高ければ3月の渓流水の月平均pHは高い値を示し、2月の月平均気温が低くなると3月の渓流水の月平均pHは低くなることが明瞭である。つまり、2月の寒暖の影響が融雪最盛期である3月の渓流水のpHの高低に影響を及ぼしていることが明らかである、また、年最深積雪深と3月の渓流水の月平均pHの間にも良好な相関($r=0.80$)が認められ、年最深積雪深が大きければ3月の渓流水の月平均pHは低くなり、年最深積雪深の小さな年には3

月の渓流水の月平均pHは高くなる。冬期間の積雪深の多寡が融雪期の渓流水のpHの値に影響を及ぼしていることがわかる。

温暖積雪地域では、冬期間のわずかの気温上昇によって、降雪が降雨になってしまう。つまり、冬期間の降水量が変化しなくとも、気温上昇によって積雪深が小さくなる。温暖積雪地域では冬季の寒暖の影響が積雪深の変動に直接影響を及ぼすことになる。これまでも、地球温暖化によって積雪地域では積雪量が減少する可能性が報告されているが、ここでは地球温暖化の影響が融雪期の渓流水のpHにまで影響を及ぼしていることが明らかになった。つまり、冬期の気温が高いと降雪量が減少するのみならず融雪が頻繁に起こり、そのために積雪中の化学物質はそのたびに流去してしまい積雪中への蓄積がなされない。それに対して冬期の気温が低い場合には、降雪量も増大し融雪も起こりにくいために積雪中に化学物質の蓄積が進行する。そして春先に融雪が起これば、積雪中に蓄積された化学物質が集中的に流下するため、渓

流水の pH も低下するものと考えられる。

6. おわりに

降雪中の海塩起源物質濃度と酸素同位体比は、それぞれ降雪粒子を形成する雲の対流混合層の高さと雲頂の気温によって決まる。海塩起源物質を多く含む降雪粒子は、落下速度が大きいため海岸沿いに多く降り、内陸まで運ばれる降雪粒子の海塩起源物質濃度は小さいことが多い。また、都市域の風下側の積雪中では人為起源物質濃度が高くなる。

積雪粒子が変態によってザラメ化する過程で、雪粒子に含まれていた化学物質は雪粒子の表面に析出される。この状態で融雪水が積雪表面から流下するために、融雪水は化学物質を選択的に溶かし込み高濃度になる。このため、融雪初期に積雪から流去する融雪水は高濃度の化学物質を含み pH は低下する。これが、アシッド・ショックの機構である。融雪水中の化学物質濃度変動は陸水の化学的性質まで影響を及ぼすのである。冬期の気温の高低によって融雪期の渓流水の pH の値が影響を受けることも明らかとなった。

さらに、降積雪中の化学物質、特に N を含む NH_4^+ や NO_3^- については、微生物活動の影響を受けていることを確認した。

引用文献

- 会田徳旺 (1972) 最上川水系鮭川の融雪期における水質変動について。陸水学雑誌, **33**, 11-15.
- 荒木邦夫・加藤拓紀・田淵修二・野口泉・高橋英明・坂田康一・青井孝夫 (1988) 酸性雪に関する調査研究 (第3報), 北海道公害防止研究所報, **15**, 73-81.
- Azuma, K. G., Enomoto, H., Takahashi, S., Kobayashi, S., Kameda, T. and Watanabe, O. (1993) Leaching of ions from the surface of Glaciers in western Svarbard. Bull. Glacier Res., **11**, 39-50.
- Hoham, R. W., Yatsko, C., Germain, L. and Jones, H. G. (1989) Recent discoveries of snow algae in Upstate New York and Quebec Province and preliminary reports on related snow chemistry. Proceedings of the 46th Annual Eastern Snow Conference, 196-200.
- 飯塚芳徳・五十嵐誠・渡辺幸一・神山孝吉・渡辺興亜 (2000) スパール諸島アウストフォンナ氷帽頂上における融解による積雪中化学主成分の流出。雪氷, **62**, 245-254.
- 井上治郎・渡辺興亜・中島暢太郎 (1986) 冬期季節風と低気圧による降雪の安定酸素同位体組成, 天気, **33**, 641-648.
- 石井吉之・鈴木啓助・児玉裕二・小林大二 (1992) カナダ東部, 北方針葉樹林地における融雪水の流出 I — 融雪特性と流出応答 —。低温科学, **51**, 77-92.
- Johannessen, M. and Henriksen, A. (1978) Chemistry of

- snow meltwater: changes in concentration during melting. Water Resources Research, **14**, 615-619.
- Jones, H. G. (1991) Snow chemistry and biological activity: a particular perspective on nutrient cycling. Seasonal Snowpacks, eds. Davies, T. D., Transter, M. and Jones, H. G., Springer-Verlag, 173-228.
- 加藤武雄 (1966) 立谷川 (最上川水系) の融雪期における水質変動について。陸水学雑誌, **27**, 142-154.
- 加藤武雄・飯沢正 (1976) 農林省釜淵森林理水試験地 1 号沢の融雪期における水質について。陸水学雑誌, **37**, 93-99.
- 北村次次・杉山実・大橋哲二・中井信之 (1993) 硫黄安定同位体比から見た石川県の降水水中硫酸イオンの起源の推定, 地球化学, **27**, 109-118.
- Kobayashi, D. (1985) Separation of the snowmelt hydrograph by stream temperatures. Journal of Hydrology, **76**, 155-162.
- Kobayashi, D. (1986) Separation of a snowmelt hydrograph by stream conductance. Journal of Hydrology, **84**, 157-165.
- Kobayashi, D., Kodama, Y., Nomura, M., Ishii, Y. and Suzuki, K. (1993) Comparison of snowmelt hydrograph separation by recession analysis and by stream temperature and conductance. Publication of the International Association of Hydrological Sciences, **215**, 49-56.
- 本山玲美・柳澤文孝・小谷卓・川端明子・上田晃 (2000) 山形のエアロゾルと湿性降下物に含まれる非海塩性硫酸イオンの硫黄同位体比。雪氷, **62**, 215-224.
- 大泉毅・福崎紀夫・森山登・漆山佳雄・日下部実 (1991) 硫黄同位体比から見た大気降下物中硫黄の供給源 — 新潟県の場合 —, 日本化学会誌, 1991, 675-681.
- 鈴木啓助 (1979) 融雪期における小流域 (天塩川流域) の水質変動。水温の研究, **23**, 38-43.
- Suzuki, K. (1982): Chemical changes of snow cover by melting. The Japanese Journal of Limnology, **43**, 102-112.
- 鈴木啓助 (1983) 札幌における降雪の化学的性質 — とくに海水起源物質濃度の成因について —。地理学評論, **56**, 171-184.
- Suzuki, K. (1984) Variations in the Concentration of Chemical Constituents of a Stream Water during the Snowmelt Season. Geographical Reports of Tokyo Metropolitan University, **19**, 137-148.
- 鈴木啓助 (1984) 札幌における積雪中の化学物質濃度の空間分布, 地理学評論, **57**, 349-361.
- 鈴木啓助 (1985) 積雪寒冷地域における Cl 循環。日本水文科学会誌, **15**, 12-20.
- Suzuki, K. (1987) Spatial Distribution of Chloride and Sulfate in the Snow Cover in Sapporo, Japan. Atmospheric Environment, **21**, 1773-1778.
- 鈴木啓助 (1989) カナダ東部における融雪水の酸性化とその影響に関する研究。地学雑誌, **98**, 491-495.
- Suzuki, K. (1991) Influence of urban areas on the chemistry of regional snow cover. Seasonal snowpacks, eds. Davies, T. D., Tranter, M. and Jones, H.G., Springer-Verlag, Berlin, 303-319.
- 鈴木啓助 (1991) 融雪水中の溶存成分濃度の日変化。雪氷,

- 53, 21-31.
- Suzuki, K. (1995) Hydrochemical study of snow meltwater and snow cover. *Publication of the International Association of Hydrological Sciences*, **228**, 107-114.
- 鈴木啓助 (1993 a) 積雪中における押し出し流の形成. *地理学評論*, **66A**, 416-424.
- 鈴木啓助 (1993 b) 融雪水の酸素同位体組成変化と積雪の層構造. *雪氷*, **55**, 335-342.
- 鈴木啓助 (1995) 融雪時における渓流水の pH 低下. *水文・水資源学会誌*, **8**, 468-473.
- 鈴木啓助 (1996) 温暖積雪地における渓流水質変動. *地学雑誌*, **105**, 1-14.
- 鈴木啓助 (1997) 降水過程と化学物質循環, *日本水文科学会誌*, **27**, 185-196.
- Suzuki, K. (2003) Chemical property of snow meltwater in a snowy temperate area. *Bulletin of Glaciological Research*, **20**, 15-20.
- Suzuki, K. (2005) Effect of winter warming on the stream water acidification. *Bulletin of Glaciological Research*, **22**, 57-61.
- 鈴木啓助・遠藤八十一 (1991) 十日町市における酸性の融雪水. *森林立地*, **33**, 71-75.
- 鈴木啓助・遠藤八十一 (1994a) 冬季降水中の海塩起源物質濃度と気象条件. *雪氷*, **56**, 233-241.
- 鈴木啓助・遠藤八十一 (1994b) 十日町市における冬季降水中の酸性物質濃度変動, *季刊地理学*, **46**, 161-172.
- Suzuki, K. and Endo, Y. (1995) Relation of Na⁺ concentration and $\delta^{18}\text{O}$ in winter precipitation with weather conditions. *Geophysical Research Letters*, **22**, 591-594.
- Suzuki, K. and Endo, Y. (2001) Oxygen isotopic composition of winter precipitation in central Japan. *Journal of Geophysical Research*, **106**, 7243-7249.
- 鈴木啓助・小林大二 (1987) 森林小流域における融雪流出の形成機構. *地理学評論*, **60**, 707-724.
- 鈴木啓助・渡辺泰徳 (1996) 生物活動による積雪中の窒素化合物の消費. *雪氷*, **58**, 295-301.
- 鈴木啓助・渡辺泰徳 (2000) 微生物活動による積雪中の化学物質濃度変化と緑藻の培養実験. *雪氷*, **62**, 235-244.
- 鈴木啓助・石井吉之・児玉裕二・小林大二・H. G. Jones (1992) カナダ東部, 北方針葉樹林地における融雪水の流出 II — 化学物質の流出過程 —. *低温科学*, **51**, 93-108.
- 鈴木啓助・石井吉之・児玉裕二・小林大二 (1993) カナダ東部における酸性の融雪水の流出機構. *学術月報*, **46**, 348-352.
- Suzuki, K., Ishii, Y., Kodama, Y., Kobayashi, D. and Jones, H. G. (1994) Chemical dynamics in a boreal forest snowpack during the snowmelt season. *Publication of the International Association of Hydrological Sciences*, **223**, 313-322.
- Suzuki, K., Kuramoto, T., Tanaka, M. and Shah, S. K. (2008) Water balance and mass balance in a mountainous river basin, Northern Japan Alps. *Bulletin of Glaciological Research*, **26**, 1-8.
- Suzuki, K., Yokoyama, K. and Ichiyangi, H. (2012) Chemical survey of the snowpack in central Japan. *Bulletin of Glaciological Research*, **30**, (in press)
- 玉置元則 (1990) 日本の酸性雨監視体制と降水酸性化の現状, *現代化学*, **232**, 44-50.
- Tsunogai, S., Fukuda, K. and Nakaya, S. (1975) A chemical study of snow formation in the winter-monsoon season: the contribution of aerosols and water vapor from the continent. *J. Meteor. Soc. Japan*, **53**, 203-213.
- 山崎学・石井吉之・小林大二・石川信敬・柴田英昭 (2005) 多雪山地流域における融雪期の Cl⁻ — 収支と地中水の流出過程. *雪氷*, **67**, 477-491.