



Title	北海道北部における積雪底面融雪水のイオン組成
Author(s)	佐藤, 冬樹; SATOH, Fuyuki; 笹, 賀一郎 他
Citation	北海道大学農学部 演習林研究報告, 54(2), 175-187
Issue Date	1997-09
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/21414">https://hdl.handle.net/2115/21414</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	54(2)_P175-187.pdf



# 北海道北部における積雪底面融雪水の イオン組成

佐藤 冬樹\* 笹 賀一郎\* 梶本 浩志\* 藤原滉一郎\*\*

Ionic composition of the bottom-melt  
in the northern part of Hokkaido  
by

Fuyuki SATOH\*, Kaichiro SASA\*,  
Hiroshi MASUMOTO\* and Koichiro FUJIWARA\*\*

## 要 旨

中緯度寒冷積雪地帯における積雪の化学的安定性について検討するため、北海道北部の森林地帯において、降雪と積雪底面融雪水のイオン組成に関する調査をおこなった。降雪の平均pH 4.53に対し、積雪底面融雪前期の融雪水のpHは3.59と極めて低い値を示した。イオン組成では $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ が主体であったが、降雪に比較すると $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ の占める割合が高くなっていた。また、イオン濃度は降雪の平均値よりも高く、 $\text{H}^+$ で最大12倍、また $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ などの大気汚染に関連の強いイオンで10~14倍の濃度を記録した。これに対し、海塩と関連のある $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ では2~6倍の濃度にすぎなかった。降雪によるイオンの負荷に対し、積雪底面融雪によるイオンの溶出割合は、降雪水量に対する積雪底面融雪水量の割合(22%)と同程度あるいはそれ以上であった。特に、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ は50%以上が溶出し、積雪底面からの融雪により積雪中のイオンは保存され難い場合のあることを示した。また、 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{NO}_3^-$ の溶出率は100%以上に達し、積雪へのイオンの負荷には降雪以外の要因の関与が推定された。

キーワード：積雪底面融雪，酸性積雪，化学成分，選択的溶出，中緯度積雪地帯

1997年3月31日受理, Received March 31, 1997

\*北海道大学農学部附属演習林

The University Forests, Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo 060

\*\*山形大学農学部

Section of Forest Resources, Faculty of Agriculture, Yamagata University, Tsuruoka 997

## はじめに

北海道から東北、北陸にかけての日本海側は、中緯度地域でありながら世界的な多雪地帯である(若浜, 1985)。また、地球的規模で拡大する大気汚染にともなう酸性雪も頻繁に観測されている(環境庁酸性雨対策検討委員会, 1994)。そのため、積雪量の多い源流部の森林流域では大量の酸性融雪水の発生が予測され、水生生物を含む流域生態系や人間の飲料水質などに大きな影響を与える可能性がある。しかし、国内における酸性融雪水に関する研究は少なく(鈴木, 1991; 鈴木・遠藤, 1991)、森林流域における融雪水の酸性化の程度については不明な部分が多い。

酸性融雪水についての研究は主として中・北部ヨーロッパや北アメリカなどの高緯度寒冷地域でおこなわれ、春の融雪開始直後に積雪中の濃度よりも高濃度の汚染物質を含んだ融雪水の発生や(例えば Tranter *et al.*, 1986; Maule and Stein, 1990; Williams and Melack, 1991)、それにとまなう渓流水質(鈴木等, 1992; Jenkins *et al.*, 1993)および水生生物(Jacks *et al.*, 1986; Semkin and Jeffries, 1988)への影響などが明らかとなっている。融雪初期に高濃度のイオンを含んだ融雪水の発生する理由としては、降雪などによりもたらされたイオンが融雪期まで積雪中に保存されること、積雪粒子の変態過程におけるイオンの粒子表面への析出と融雪水の選択的な溶かし込みが挙げられている(Suzuki, 1982)。

一方、わが国の降雪量の多い寒冷積雪地域では、積雪の断熱作用によって氷点下の気温でも、積雪の底面付近は0℃以下に下がることはなく、融雪は積雪底面融雪として一冬期間継続している(Motoyama, 1986)。積雪底面融雪は春の融雪と比較すると日融雪量は小さいにもかかわらず、積雪初期の12月から春の融雪の発生する3月下旬まで100日以上にわたって継続するため、溶出するイオンの濃度によっては積雪中のイオンは保存され難い場合もあると考えられる。このことは、高緯度寒冷地域の森林流域において問題となっている、融雪期の渓流水を酸性化する‘acid flush’(Cadle *et al.*, 1984)の発生と深く関連しており、中緯度積雪地帯における酸性雪の森林流域へ与える影響を検討するためには、積雪底面融雪が積雪の化学的性質に与える影響を把握しておくことが必要である。

本研究は、北海道北部の森林地帯においてライシメーターで融雪水の採取とイオン分析をおこない、融雪水中に含まれるイオンの挙動、および融雪によるイオンの溶出量と降雪による負荷量との関係を明らかにするためにおこなわれた。ここでは、積雪底面融雪水のイオン組成と、降雪とのイオン収支よりみた積雪中におけるイオンの保存性について報告する。なお、この研究の一部は平成7年度文部省科学研究経費(一般研究(C):07660177)を使用しておこなったものである。

## 1. 観測地および融雪水・降雪の採取・分析方法

積雪底面融雪の観測は、1994年12月20日～1995年3月14日（それ以後は融雪量が急増し全層的な融雪となる）まで、天塩郡幌延町問寒別にある、北海道大学天塩地方演習林庁舎付近の気象観測用露場（北緯44°54'46"、東経142°1'40"）でおこなった。庁舎のある問寒別地区は人口約600人の小規模集落で、日本海沿岸より約20km東の内陸部に位置している。また、市街の周囲にはエゾマツ・トドマツ・ミズナラを主体とする針広混交林や牧草場が広がり、北海道の中では都市や工業地帯より最も離れている地域の一つである（佐藤等：1996）。

融雪水の採取には100cm×100cm×10cmのステンレス製ライシメーターを使用した。ライシメーターは、長期積雪開始直後の12月上旬に設置して雪を堆積させた。積雪底面より流出する融雪水は、土壌中に埋設した融雪水採取容器に集め、ハンドポンプで吸引採取した。

融雪水は毎日朝9時に採取し、採取水量・pH・電気伝導度を測定後、冷蔵庫で保存し、1ヶ月毎に溶存イオンの分析をおこなった。分析したイオン種はNa<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>で、測定にはイオンクロマトグラフィ（東亜電波：ICA3000）を用いた。

一方、降雪の観測は一冬継続しておこなっており、毎朝9時に積雪観測をおこない、前日9時に雪表面に置いたアクリル板（100cm×100cm）に降雪があった場合は降雪試料として採取し、融雪水と同様の分析をおこなった。

## 2. 観測地の降雪と融雪状況

観測地における降雪状況について、1994～1995年冬期（12月～4月上旬）の気温、積雪深、積算降水量および積算融雪量の変化を図-1に示した。降水はすべて降雪によるもので、一冬期の総降水量は412mmであったが、その約1/2にあたる190mmは12月に集中していた。そのため積

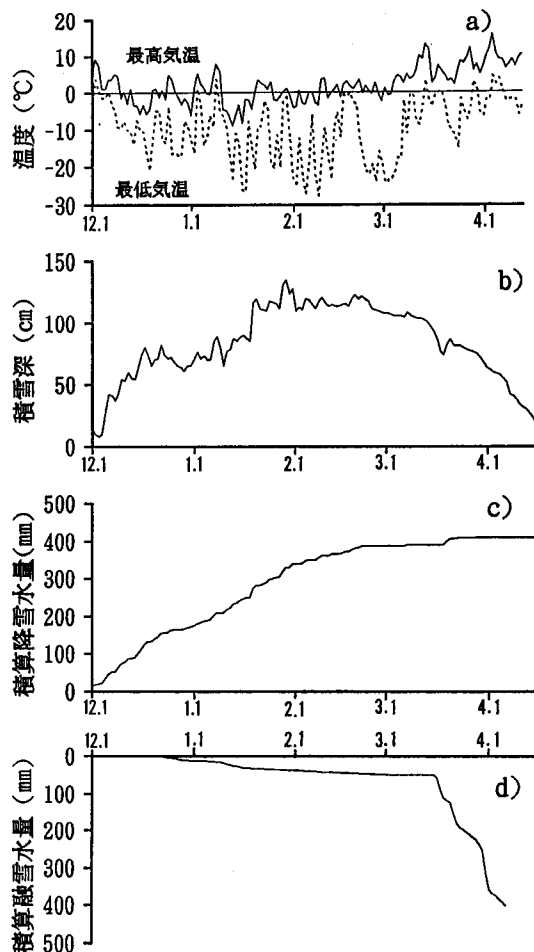


図-1 観測地点における94-95冬期の最高・最低気温(a), 積雪深(b), 積算降水量(c), 積算融雪量(d).

雪深は降雪水量とともに急激に増加し、12月中旬にはこの地域で土壤凍結のおこる積雪深の目安となる50cm (笹等, 1989) を超え、春期融雪期の4月初旬までそれ以下に低下することはなかった。また、この年は12月下旬より1月上旬にかけて最高気温が0°C以上となる日が続いたため、1月初～中旬までは降雪水量の増加にもかかわらず、積雪深には大きな変化は認められなかった。なお、1月中旬には大量の降雪のため積雪深は100cm以上となり、3月中旬まで100～120cmの積雪状態が続いた。

積雪底面融雪は、12月下旬に積雪深が70cm程度に達した時に始まり、小さな増減を繰り返しながら3月初旬の春の融雪開始直前まで続き、総量は54mmに達した。これは、一冬期の総降雪水量の13%に相当している。積雪底面からの一日当たりの融雪水量は0.1～3.0mm/dayの間で変動したが、積雪深が100cm以上を超え、気温の影響をほとんど受けなくなる1月中旬～3月初旬の融雪水量は、真冬日の続いた場合でも平均0.6mm/day程度でほぼ一定であった。著者等はこの地域における積雪底面からの融雪水量を0.5mm/dayと見積もっているが(藤原等, 1994)、今回の観測でもそれとほぼ同様の値が得られた。

一方、底面融雪開始直後の12月下旬から1月上旬にかけては気温の上昇による積雪の融解により、1mm/day以上の積雪底面融雪が認められた。この時期の積雪深は数十cm程度であり、積雪表層部で生じた融雪水は積雪内部で再凍結しにくく、積雪層より流亡し易いことが融雪水量増加の原因と思われた。このような、気温の上昇による表層融雪にとまなう積雪底面融雪水量の増加は、中緯度の多雪地域では初冬期はもとより厳冬期であっても何回か生ずる(藤原: 1989)。この時の融雪水には、積雪底面融雪水とともに積雪内部を流下してきた表層融雪水も含まれており、1月下旬以降の積雪底面融雪水とは化学的性質が異なっていると考えられる。そこで、この報告では12月下旬から融雪水量のほぼ安定する1月16日までを底面融雪前期、1月17日から3月上旬までを底面融雪後期として論議を進める。なお、ライシメーターは平坦地に設置しており、かつ底面融雪水量は積雪水量に比較してはるかに少ないことより、積雪内における融雪水の横浸透は少ないものと判断した。

### 3. 降雪のイオン組成

降雪のイオン組成についてイオンの当量百分率を図-2に示した。観測地は1月16日の大雪により積雪は100cm以上に達し、それ以降は最高気温も0°C以下の真冬日となる日の多かったことより、積雪底面融雪水量には明瞭な増加は認められなかった。したがって、1月16日以降の降雪は溶けずに積雪表面に堆積するだけとなり、底面融雪後期の融雪水とは直接関連しないと仮定した。そこで、図中のイオン組成は、積雪底面融雪水中のイオンを考えるうえで重要な、底面融雪前期(1月16日以前)の降雪に含まれるイオンの加重平均で示した。なお、総陽イオン濃度は $519.2\mu\text{mol}_e/\text{l}$ 、総陰イオン濃度は $483.9\mu\text{mol}_e/\text{l}$ で、やや陽イオン濃度が高いものの、未分析の $\text{HCO}_3^-$ の存在を考慮すると両者はほぼ釣り合っていると推定した。

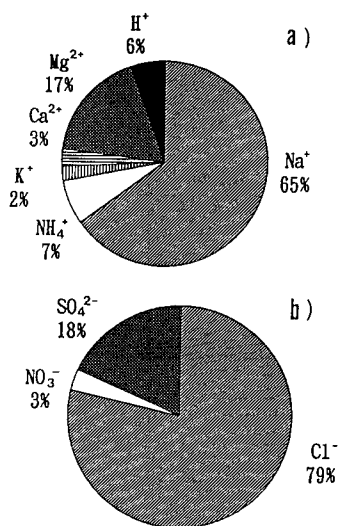


図-2 降雪(12月8日～1月16日)に含まれているイオンの当量百分率(加重平均)。a)：陽イオン(総濃度 $519.2\mu\text{mol}_c/\text{l}$ )，b)：陰イオン(総濃度 $483.9\mu\text{mol}_c/\text{l}$ )。

底面融雪前期に観測された降雪の加重平均 pH は4.53であり、酸性雨の基準 pH5.6 と比較すると約10倍の酸性度を示したが、全体の陽イオン中に占める H<sup>+</sup> の割合は5.6%と小さかった。イオンの中で最も存在割合の大きかったのは陽イオンでは Na<sup>+</sup>、陰イオンでは Cl<sup>-</sup> であり、特に Cl<sup>-</sup> は測定した陰イオンの約80%を占めていた。また、Mg<sup>2+</sup> と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の存在割合も高く、降雪のイオン組成に対する強い海塩の影響を示している。ここで、Na<sup>+</sup> と Cl<sup>-</sup> をすべて海塩由来と仮定し、海塩由来の Mg<sup>2+</sup> と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の濃度を計算すると、それぞれ  $77.7\mu\text{mol}_c/\text{l}$  (Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>=0.23: Ball *et al.*, 1980) と  $41.9\mu\text{mol}_c/\text{l}$  (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup>=0.11: Ball *et al.*, 1980) となる。観測された濃度は、Mg<sup>2+</sup> が  $90.4\mu\text{mol}_c/\text{l}$ 、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が  $89.3\mu\text{mol}_c/\text{l}$

であり、大部分の Mg<sup>2+</sup> は海塩由来と考えられるのに対し、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の約 1/2 は非海塩性であると推定された。非海塩性 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は、セメント工場周辺などの特殊な場合を除き、酸性雨(雪)の H<sup>+</sup> の対イオンとなっている場合が多く、当地域の降雪の酸性化にも SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の寄与している可能性が推定された。また、非海塩性 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の起源としては、観測地周辺に工場などの人為的排出源のないことから、ユーラシア大陸東部上空などに浮遊している大気汚染物質と考えられている(佐藤等, 1996)。一方、通常表面海水中には含まれない NH<sub>4</sub><sup>+</sup> や NO<sub>3</sub><sup>-</sup> も観測され、観測地周辺で営まれている酪農の影響を示している。しかし、両イオンのカチオンおよびアニオン組成に占める割合は10%以下であり、Ca<sup>2+</sup> や K<sup>+</sup> 同様イオン組成に占める割合は低かった。

#### 4. 積雪底面融雪水のイオン組成

積雪底面融雪の日融雪水量と融雪水の pH の変化を図-3 に示した。融雪水の pH は、融雪水量の増加とともに急激に低下するのが認められ、特に12月下旬の融雪水量増加時の融雪水の最低 pH は3.59と極めて低く、融雪水量の減少とともに上昇した。また、1月上旬～中旬の融雪水量増加時にも融雪水の pH は低下したが、最低値は3.85と12月下旬の場合に比較して低下の度合いは小さく、最低値記録後3日で融雪水の pH は5.15まで急激に上昇した。これに対し、1月中旬以降の底面融雪後期には、融雪水量の変動が小さくなるのにもない、融雪水の pH はほぼ4.6～4.8と降雪の平均 pH (4.53) よりもやや高い値でほぼ一定に推移した。

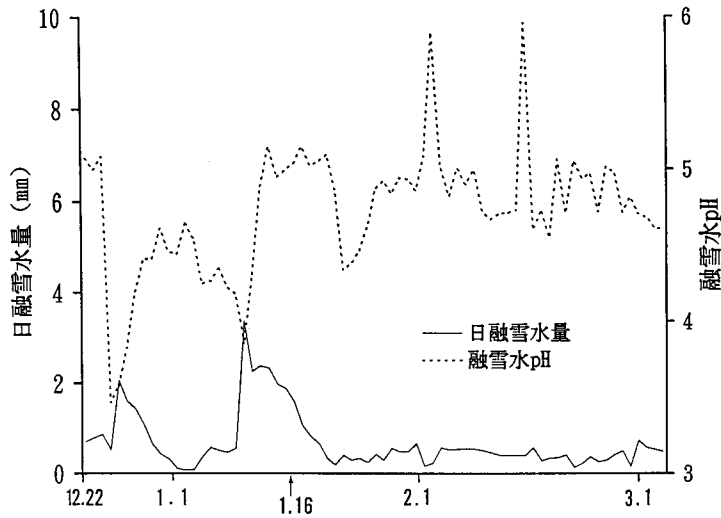


図-3 積雪底面融雪の融雪水量と融雪水の pH の日変化。

積雪底面融雪によって溶出したイオンの当量百分率（積雪底面融雪観測期間中の加重平均値）を図-4に示した。積雪底面融雪水に含まれる陽イオンおよび陰イオンの総濃度は、それぞれ $670.4\mu\text{mol/L}$ 、 $624.9\mu\text{mol/L}$ であり、降雪の総濃度より $100\mu\text{mol/L}$ 以上高くなっていた。また、海塩の影響を強く受けた降雪のイオン組成を反映し、融雪水においても $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ は主要イオンとなっていたが、両イオンの占める割合は、 $\text{Na}^+$ で陽イオンの51%、 $\text{Cl}^-$ で陰イオンの60%と降雪の場合と比較すると15~20%減少していた。反対に、降雪のイオン組成中ではわずか数%にすぎなかった $\text{NH}_4^+$ と $\text{Ca}^{2+}$ の陽イオン中の存在割合はそれぞれ14%および12%に増加し、さらに陰イオンでは降雪中で約3%とほとんど含まれていなかった $\text{NO}_3^-$ が、積雪底面融雪水中では11%と存在割合が高くなっていた。特に、底面融雪後期になると $\text{NO}_3^-$ の占める割合は総陰イオン濃度の約20%に達し、 $\text{SO}_4^{2-}$ とほぼ同程度の溶出を示した。また、 $\text{SO}_4^{2-}$ の存在割合も降雪の19%から積雪底面融雪水中では29%に上昇した。

図-5に積雪底面融雪により溶出するイオンの濃度変化を示した。すべてのイオンについて

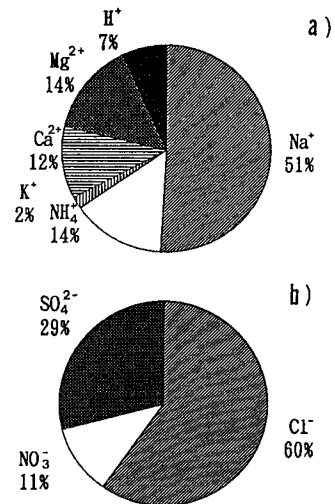


図-4 積雪底面融雪水（12月22日～3月14日）に含まれているイオンの当量百分率（加重平均）。a) 陽イオン（総濃度 $670.4\mu\text{mol/L}$ ）、b) 陰イオン（総濃度 $624.9\mu\text{mol/L}$ ）。

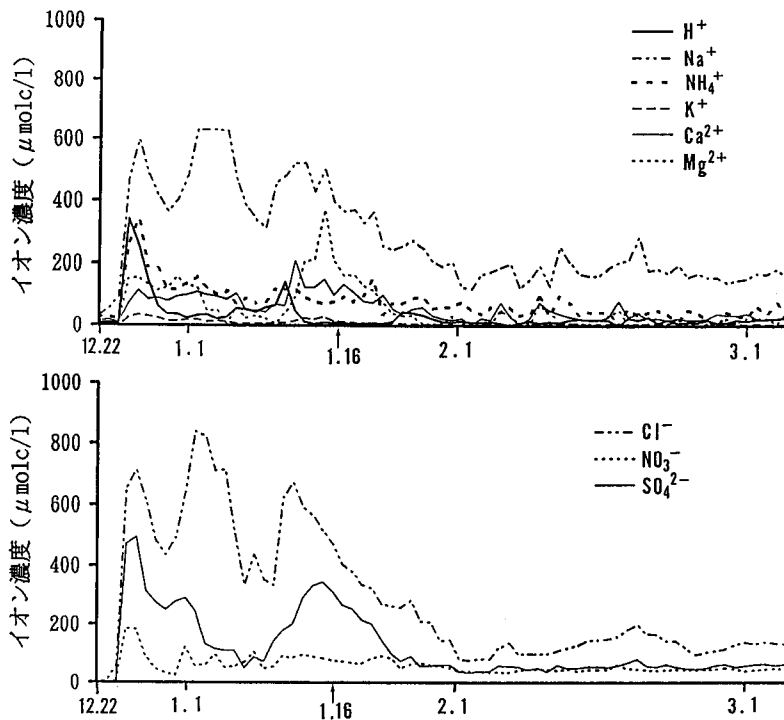


図-5 積雪底面融雪水に含まれるイオン濃度の日変化 (12月22日～3月14日)。

て、底面融雪前期における融雪水量の増加時には濃度の上昇する傾向が見られた。しかし、濃度変化にはイオンによって違いが認められ、観測された二度の融雪水量増加時に $H^+$ は融雪水量の最大となった時に濃度のピークが現れたのに対し、他のイオンではピークの出現はそれよりも一日以上遅れる傾向にあった。特に、1月上旬～中旬の融雪量増加時には、イオン種ごとにピークの出現日が異なり、陽イオンでは $H^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、陰イオンでは $H^+$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ の順にピークは遅れて出現した。なお、 $K^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ については極大値はあまり明瞭でなかった。

また、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ の5種のイオンでは、12月下旬の融雪水量増加にともなうピークの出現後、融雪水量の減少する過程でイオン濃度は逆に上昇するのが認められた。この時のイオン濃度の上昇は、積雪層内を通過中の融雪水の再凍結にともなう一時的なイオンの濃縮と考えられる。なお、融雪水量がさらに減少すると、これらのイオンの濃度は急激に低下するが、融雪水の再凍結の進行により、融雪水中のイオンも積雪粒子に取り込まれたためと考えられた。このイオンの取り込みにはイオン種間差がみられ、陽イオンでは $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、陰イオンでは $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ の順に積雪粒子に取り込まれたと推定される。1月上旬～中旬の融雪水量の増加時期にはこれと逆の順序でイオンの濃度ピークが出現しており、この時の融雪が積雪粒子を外側からゆっくりと融解し、イオン濃度のピークの出現時期のずれを

生じさせていることを示している。

### 5. 底面融雪にともなうイオンの選択性について

観測地は1月16日の大雪により100cm以上の積雪となり、積雪底面からの融雪水量もほぼ一定となった。そこで、12月22日から3月14日までの積雪底面融雪によって溶出したイオンを、12月8日～1月16日の降雪に由来したと考え、降雪により負荷されたイオンと積雪底面融雪により溶出したイオンの関係を調べた。図-6に、積雪底面融雪により溶出したイオン濃度(Ci)と降雪中のイオン濃度の加重平均値(Csnow)の比の変化を示した。

底面融雪前期に溶出した陽イオンのうち、 $H^+$ は最初の融雪水増加時に降雪の平均値の12倍の値を示し、大量の酸の溶出が起ることを示している。また、1月10日前後の溶出でも平均値の4倍の酸の溶出が認められた。この期間中、 $H^+$ 以外で降雪の平均濃度に比較して特に高い濃度で溶出したのは、陽イオンでは $NH_4^+$ と $Ca^{2+}$ 、陰イオンでは $NO_3^-$ と $SO_4^{2-}$ で、降雪中における濃度の低かった

$Ca^{2+}$ 、 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ が特に高い値を示した。これに対し、降雪中の主要イオンであった $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ の融雪水中における濃度上昇の程度は小さく、最高でも降雪の平均濃度の約2～4倍にすぎなかった。

一方、底面融雪後期の融雪水中では、イオン濃度の減少を反映して降雪の平均濃度に対する濃度比も低下している。 $H^+$ についてみるとこの期間中の濃度比は、一時的な上昇はあるものの約0.5で比較的安定に推移していた。他のイオンでは、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ が $H^+$ とほぼ同じ値で推移した。これに対し、 $NH_4^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $NO_3^-$ は底面融雪後期になっても濃度比が1以下に低下せず、降雪の平均濃度よりも高い濃度で積雪底面からの溶出が継続していた。

図-6に示したように、底面融

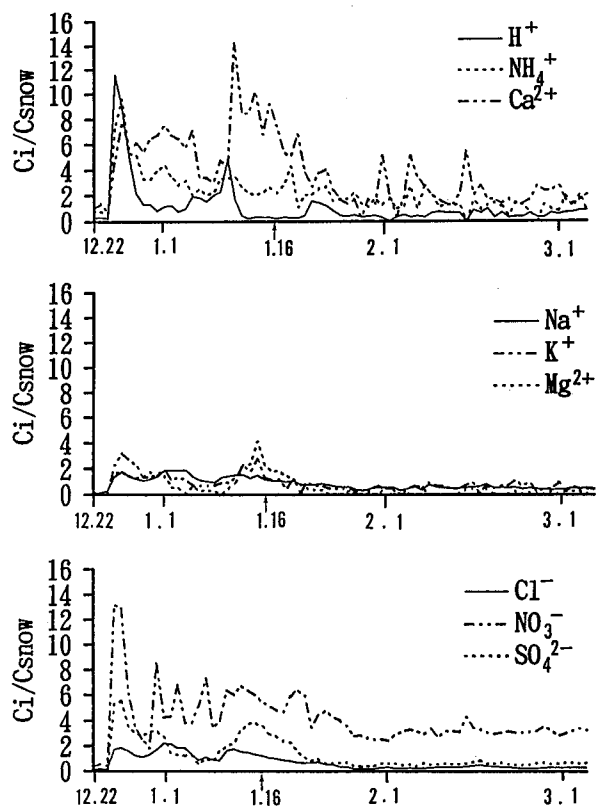


図-6 積雪底面融雪水(12月22日～3月14日)に含まれるイオンの濃度(Ci)と降雪(12月8日～1月16日)に含まれるイオンの加重平均濃度(Csnow)との比の日変化。

雪前期には融雪水量の増加とともに降雪の平均濃度の数倍から十数倍の高濃度のイオンの溶出が観測された。高緯度寒冷地域では、このような高濃度のイオンの溶出は春の融雪初期に発生し、選択的溶出 (preferential elution) として知られている (Johannessene and Henriksen, 1978)。また、中緯度にある日本の温暖積雪地帯では、春の融雪以前の2月の約一週間程度の低温と連続降雪後の融雪で、融雪水中のイオン濃度の上昇が報告されている (鈴木・遠藤, 1991)。中緯度寒冷積雪地帯を対象とした本研究では、積雪開始後2週間程度でこの現象が観測され、この地域では積雪の少ない初冬期に気温上昇の影響を受けると、融雪水量の増加と高濃度のイオンの溶出の起こる場合のあることが明らかとなった。

そこで、今回観測された高濃度のイオンの溶出が高緯度寒冷地域で報告されているような選択性を持つかどうか検討する。図-7に、積雪底面からの融雪水量とイオンの溶出量の関係を示した。縦軸は、積雪底面融雪期間中の各イオンの全溶出量 (Csum) に対する溶出開始からの積算溶出量 (Ccum) の比、横軸は全底面融雪水量 (Vsum) に対する積算融雪水量 (Vcum) の比である。H<sup>+</sup>についてみると、積雪底面からの融雪開始後約40%の水量 (これは二回目の融雪水量増加終了する1月16日に相当する) で約80%のH<sup>+</sup>が溶出し、明瞭な選択性が認められた。これに対し、他のイオンは融雪水量増加時に高濃度の溶出があったにもかかわらず、H<sup>+</sup>のような強い選択性は認められなかった。

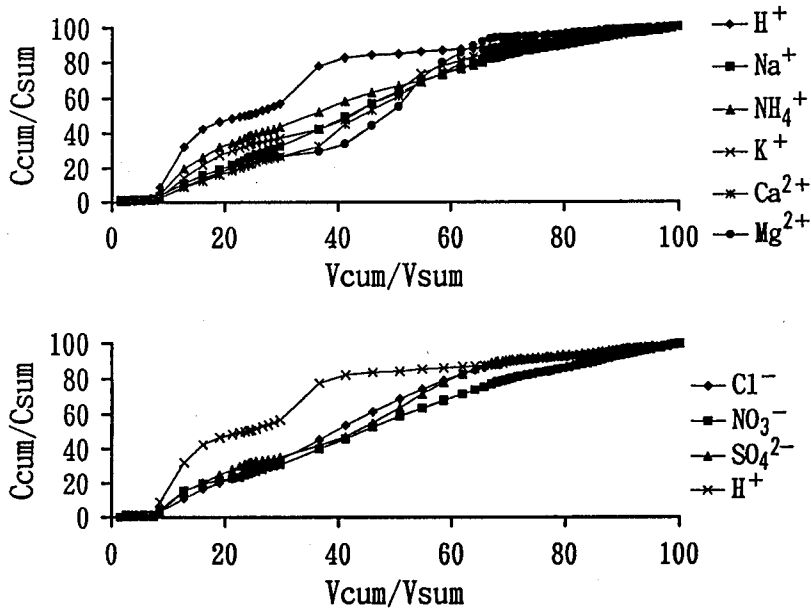


図-7 積雪底面融雪における融雪水量とイオンの溶出量との関係。イオンによる溶出形態の違いを示すため、H<sup>+</sup>の変化を陽イオンと陰イオンの両方に表示した。(Csum: イオンの総溶出量, Ccum: イオンの積算溶出量, Vsum: 総融雪水量, Vcum: 積算融雪水量)

一方、底面融雪前期に高濃度のイオンが溶出することから、積雪に降雪以外のインプットは無いとすると、底面融雪後期のイオン濃度は積雪中の濃度よりも低くなると考えられる。しかし、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$  の濃度は底面融雪後期になっても降雪の平均値を上回っていた。ただし、これらのイオンの降雪中における濃度は低いことから、分析精度の関係で相対的に値が大きくなっていることも考えられる。しかし、同じように降雪中における濃度の小さかった  $\text{K}^+$  は、底面融雪後半の濃度比は小さく、その原因を分析誤差のみに求めることはできない。むしろ、このような溶出には降雪以外の要因（乾性降下物あるいは微生物活性等）の関与の想定が妥当と思われた。

## 6. 積雪中におけるイオンの保存性

積雪底面融雪により溶出したイオンの総量を、降雪による負荷量と比較したものを表-1に示した。前節で述べたように、1月16日以降の降雪は積雪底面融雪と直接関係しないと考えられることより、降雪による負荷量として12月8日より1月16日までの降雪によるイオンの負荷量で示した。

積雪底面融雪による融雪水量は54mmで、1月16日までの降雪水量249mmの約22%であった。ちなみに、一冬期降雪水量(412mm)と比較すると13%となり、一冬の降雪水量の約1割は春期融雪以前にすでに消失していることを示している。また、表には示さなかったがこの期間中に降雪に含まれて負荷されたイオン量は、一冬期全体の降雪による負荷量の49%から92%を占め、初冬における気温の上昇や降雨による積雪からの融雪水の発生は、積雪の化学性を複雑化させる要因となる。

底面融雪水のイオン組成を反映して溶出量は  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  が最も多い。しかし、両者の溶出量は1月16日までの降雪による負荷量と比較すると、 $\text{Na}^+$  で24%、 $\text{Cl}^-$  で23%であり、融雪水量の降雪水量に対する割合とほぼ等しい値を示した。また、 $\text{Mg}^{2+}$  や  $\text{K}^+$  の溶出割合もそれぞれ30%、29%と、主として海塩由来によるイオンでは、底面融雪前期に高濃度の溶出が認められるものの、総溶出量は融雪水量とほぼ同程度であった。これに対し、 $\text{H}^+$  は強酸性の融雪

表-1 降雪によるイオンの負荷量と積雪底面融雪によるイオン溶出量  
(水量: mm, イオン溶出量: mol<sub>c</sub>/ha)

	水量	$\text{H}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
降雪 <sup>1)</sup>	249.3	58.5	674.0	70.9	22.6	25.5	150.3	758.8	28.2	178.1
融雪 <sup>2)</sup>	54.0	22.6	162.7	46.1	6.5	37.0	45.6	179.6	33.1	87.5
溶出割合 <sup>3)</sup>	21.6	38.6	24.1	65.0	28.8	145.1	30.3	23.7	117.3	19.1

1) 1月16日までの降雪による負荷量 (mol<sub>c</sub>/ha)

2) 積雪底面融雪による溶出量 (mol<sub>c</sub>/ha)

3) 降雪による負荷量に対する溶出量の割合 (%)

水の発生を反映して降雪による負荷量の39%と、降雪により負荷された酸の約4割が積雪中に保持されず底面融雪により溶出したことを示している。また、 $\text{SO}_4^{2-}$ や $\text{NH}_4^+$ の溶出率は49%および65%と、底面融雪による溶出割合は高くなり、 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{NO}_3^-$ の溶出率に至っては100%を超えていた。このような高い溶出率は、初冬期に気温の上昇や降雨による融雪水が発生した場合、降雪により負荷されたイオンは積雪中に安定に保持されず、積雪の化学的安定性は保証されないことを示唆している。

また、底面融雪に由来する降雪水の消失率(22%)の2倍以上の高い溶出率を示したイオン( $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )についてみると、すべて非海塩性成分の寄与率の高い、大気汚染物質関連のイオンである( $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{SO}_4^{2-}$ については、融雪水中の濃度は $\text{Na}^+$ や $\text{Cl}^-$ がすべて海塩由来であると仮定した時の濃度よりもはるかに高い)。積雪からのイオンの溶出を考える場合、積雪中に負荷される形態としては、降雪としての湿性降水物の他に、乾性降水物も考慮に入れる必要がある。しかし、これまでの報告では積雪の化学性に対する乾性降水物の寄与は疑問な点が多く(Cadle and Dash, 1984; Jeffries, 1990)、今回の調査でも積雪へのイオンの負荷形態としては降雪などの湿性降水物のみを想定していた。しかし、 $\text{Ca}^{2+}$ や $\text{NO}_3^-$ のように、降雪による負荷量を超えているにもかかわらず、積雪からイオンの溶出の継続していることは、湿性降水物とともに乾性降水物も融雪水中に含まれていることを示している。このことについては、春期融雪によるイオンの溶出とあわせて、別途報告する予定である。

## ま と め

わが国の寒冷積雪地における、積雪底面融雪の積雪の化学的性質に対する影響を検討するため、1994年—1995年冬期に降雪と融雪水のイオン組成の調査をおこなった結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 積雪底面融雪は、積雪が70cmに達した12月下旬より始まり、3月初旬の春期融雪直前まで続いた。総融雪水量は54mmで一冬の総降雪水量の約1割に相当した。
- 2) 観測地の降雪の加重平均pHは4.53で、酸性雨の基準pH5.6の約10倍の酸性度を示した。イオン組成では海塩の影響を反映し $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ の割合が高かった。また、降雪に含まれている $\text{SO}_4^{2-}$ の約50%は非海塩性であった。
- 3) 積雪底面融雪水のpHは、12月下旬の融雪発生直後に3.59と極めて低い値を記録した。イオン組成では、 $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ が主体であったが、降雪と異なり $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ の占める割合も高くなっていった。
- 4) 積雪底面融雪により溶出するイオンの濃度は、初冬の気温上昇により融雪水量の増加した、底面融雪前期に融雪水量の増加とともに上昇した。しかし、濃度のピークはイオンにより出現時期が異なっており、 $\text{H}^+$ 以外は融雪水量のピークよりも遅れる傾向にあった。また、12月下旬の融雪水量増加後の、低温の影響による水量減少期に、いくつかのイオン

の濃度は逆に上昇し、積雪層内における融雪水の再凍結ともなうイオンの濃縮の起きていることを示していた。また、再凍結による雪粒子内部へのイオンの取り込みにはイオン種間差のあることが推定された。

- 5) 融雪水中のイオン濃度を降雪の平均イオン濃度と比較すると、 $H^+$  は降雪の最大12倍の濃度となり、融雪初期には強い酸性の融雪水の発生の起ることを示していた。また、 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ 、 $Ca^{2+}$  なども融雪初期の融雪水中における濃度は降雪の数倍～十数倍に達していた。これに対し、降雪中のイオン濃度の高い  $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  では、最大でも降雪の2～4倍の濃度にすぎなかった。
- 6) 積雪底面融雪により溶出したイオン量は、1月中旬までの降雪によるイオンの負荷量の23%以上で、降雪水量に対する融雪水量の割合(22%)とほぼ同じかそれ以上の割合のイオンが溶出した。特に、大気汚染に関連する  $NH_4^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  は50%以上が溶出したことになり、積雪中における化学成分の保存性は成り立たない。また、 $Ca^{2+}$ 、 $NO_3^-$  の溶出率は100%以上を示し、湿性降下物以外による積雪へのイオンの負荷の可能性が推定された。

一般に、森林流域などにおいて一冬期の降雪によるイオンの負荷量について検討する場合、毎降雪ごとの観測は困難なことから、春期融雪直前に積雪の全層サンプリングをおこなって推定する場合が多い。しかし、中緯度地域のように初冬あるいは厳冬期に全層融雪の生ずる場合では、かなりの割合のイオンがそれ以前に積雪層より流亡していることも考えられ、この手法によるサンプリング結果は、その調査時点における化学組成を示すものとして評価すべきであろう。

## 参 考 文 献

- Ball, J. W., Nordstrom, D. K. and Jenne, E. A. (1980): Additional and revised thermochemical data and computer code for WATEQ2, A computerised chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters, U. S. Geological Survey Water Resources Investigations WRI 78-116, Menlo Park, California
- Cadle, S. H. and Dash, J. M. (1984): Northern Michigan snowpack, -A study of acid stability and release, Atmospheric Environment 18, 807-816
- Cadle, S. H., Dash, J. M. and Grossnickle, N. E. (1984): Retention and release of chemical species by a northern Michigan snowpack, Water Air Soil Pollut. 22, 303-319
- 藤原滉一郎 (1989): 札幌の積雪下面融雪量. 日林北支論 37, 183-185
- 藤原滉一郎・佐藤冬樹・笹賀一郎 (1994): 寒冷積雪地帯の小流域における冬期流出の特性. 水文・水資源学雑誌 7, 503-511
- Jacks, G., Olofsson, E. and Werme, G. (1986): An acid surge in a well-buffered stream, Ambio. 15, 282-285
- Jeffries, D., (1990): Snowpack storage of pollutants, release during melting, and impact on receiving waters. Acidic Precipitation 4, 107-132, Springer-Verlag, New York
- Jenkins, A., Ferrier, R. and Waters, D. (1993): Melt water chemistry and its impact on stream water quality, Hydrol. Process 7, 193-293

- Johannessen, M. and Henriksen, A. (1978): Chemistry of snow meltwater, Changes in concentration during melting, *Water Resour. Res.* **14**, 615-619
- 環境庁酸性雨対策検討委員会 (1994): 第2次酸性雨対策調査結果. 環境庁, 80pp
- Maule, C.P. and Stein, J. (1990): Hydrological flow path definition and partitioning of spring meltwater, *Water Resour. Res.* **14**, 615-619
- Motoyama, H. (1986): Studies of basin heat balance and snowmelt runoff models, *Contrib. Inst. Low Temp. Sci.* **A35**, 1-53
- Semkin, R. and Jeffries, D. (1988): Chemistry of atmospheric deposition, the snow-pack, and snowmelt in the Turkey Lakes watershed, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **45**, 38-46
- 笹賀一郎・藤原滉一郎・佐藤冬樹 (1989): 森林の強風地における堆雪効果. 北大演研報 **46**, 801-828
- 佐藤冬樹・笹賀一郎・藤原滉一郎 (1966): 北海道北部における酸性雪. 雪氷 **58**, 285-294
- Suzuki, K. (1982): Chemical changes of snow cover by melting. *Jpn. J. Limnol.* **43**, 102-112
- 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
- 鈴木啓助・遠藤八十 (1991): 十日町における酸性の融雪水. 森林立地 **33**, 71-75
- 鈴木啓助・石井吉之・兒玉裕二・小林大二・Johnes, H. G. (1992): カナダ東部, 北方針葉樹林地における融雪水の流出II, 一化学物質の流出過程一. 低温科学, 物理篇 **51**, 95-108
- Tranter, M., Brimblecombe, P., Davies, T. D., Vincent, C. E., Abrahams, P. W. and Blackwood, I. (1986): The composition of snowfall, snowpack and meltwater in the scottish highlands, -Evidence for preferential elution. *Atmospheric Environment* **20**, 517-525
- Williams, J. M. and Melack, J. M. (1991): Solute chemistry of snowmelt and runoff on an alpine basin, Sierra Nevada, *Water Resour. Res.* **27**, 1575-1588
- 若浜五郎 (1985): 雪と氷の世界, 北海道自然と人. 八木健三・辻井達一編, 築地書館, 42-65

## Summary

The chemical composition of the snowmelts at the bottom of snowpack (bottom-melt) and the snowfalls was investigated in the forest area of northern Hokkaido to discuss the chemical stability of the snowpack in the middle latitude cold and snowy region. The pHs of the bottom-melts, the minimum pH was pH was 3.59, in the former stage of the bottom-melt period (from Dec. 22 to Jan. 16) was relatively low in comparison with the average pH of the snowfalls (4.53). Due to the influence of sea salts,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  were dominant ion species of the bottom-melts and the snowfalls. Besides,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NO}_3^-$  also became predominant in the bottom-melts. For the ions closely related to atmospheric pollution, such as  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NO}_3^-$ , the prominent elution was observed in the beginning of the bottom-melts.

The maximum concentration of the ions eluted was from 10 to 14 times the average of the snowfalls (*e. g.* about 12 times for  $\text{H}^+$ ). On the other hand, for the ions associated with sea salts ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ), their maxima were only 2-6 times their average of the snowfalls. The amounts of the ions released from the snowpack as the bottom-melts were more than 22% of total loading as the snowfalls, which was the same or higher than the ratio of water equivalent of the bottom-melts to the snowfalls. For  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ , their loss as the bottom-melts accounted for more than 50% of their total loading, which indicated the chemical instability of the snowpack in the observed area, the middle latitude cold and snowy region. Especially, the loss of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NO}_3^-$  exceeded 100%, which implied the presence of additional loading other than the snowfalls.