

石鎚山積雪の化学的性質

飯塚 芳徳*・飯塚 康子**・蓼原 晶子***・濱中 俊一*

Chemical characteristics of seasonal snow in Ishizuti Mountain.

Yoshinori Iizuka*, Yasuko Iizuka**, Akiko Tadehara*** and Shunich Hamanaka*

Abstract

We examined soluble ions, PH, and electronic conductivities of seasonal snow in the Ishizuti Mountains. Our analyses show that; 1) the ions in the snow are mainly originated from sea salt; 2) almost all non-sea-salt ions are NH_4^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , and NO_3^- 3) pH in the snow are determined by the concentration of above four non-sea-salt ions; 4) N/S ratio in the snow is relatively higher compared to that throughout Japan.

要 旨

2005年1月8日、2月12日、石鎚山北部、成就社登山口から南西約100mの標高約1400mの地点（愛媛県西条市小松町石鎚字老ノ川国有林1014班に小班）において、積雪断面観測と化学分析用積雪試料の採取を行った。採取された積雪試料の溶存イオン濃度、電気伝導度、pHを分析し、石鎚山積雪の化学特性について考察した。

その結果、1) 石鎚山積雪中のイオンは主に海塩を起源としているが、沿岸地域に比べて非海塩性イオンの寄与も大きいこと、2) 非海塩性イオンの主成分は NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- の4イオン種であること、3) 石鎚山積雪のpHはこれら4種の非海塩性成分の陽イオンと陰イオンの当量差で近似できること、4) 酸の定性的な寄与物質の評価をもたらす硝酸/非海塩性硫酸濃度比（N/S比）が全国的に見ても高く、石鎚山近郊の硝酸が積雪の酸性化に寄与していることを明らかにした。

1. はじめに

日本の山岳積雪は融雪による夏季水資源として利用されており、山岳積雪分布・積雪量の把握や山岳積雪の融解過程の解明は水利用などの観点から重要である。西日本最高峰石鎚山を有する四国山塊の積雪は四万十川などの清流を生み出す我が国の貴重な資源であるが、四国都市部への降雪が少ないためか、これまでほとんど研究がなされていない。

近年、酸性雨の観測が日本各地で行われている^{1)~7)}。酸性雨は生態系など水域内の自然環境に影響を与える。積雪に含まれる酸もまた、融雪時に夏季水域内の生態系環境に影響を与えるが、その影響は降雨に比べて大きい。その影響の大きい理由はacid shockと呼ばれる融雪初期の酸性度の高い融解水に起因する。acid shockを評価するためには積雪の化学的性質を解明し、積雪のpHを決定する要因を解明する必要がある。なお、積雪の多い北信越・北海道地方では古くから積雪の化学的性質が調査され、数多くの報告がある^{8)~10)}。

上述のとおり水利用や環境問題の観点から、筆者らは

融解水が瀬戸内海に流出し、瀬戸内地域の水循環環境の主要素となる石鎚山系の1) 積雪の物理・化学的性質調査、2) 積雪の融雪過程を調べるための気象調査を行った。本紀要では、石鎚山系の積雪・気象調査のうち、石鎚山積雪の化学的性質について報告する。

2. 試料採取および分析方法

2005年1月8日、2月12日の計2回、石鎚山北部、成就社登山口から南西約100mの標高約1400mの地点（愛媛県西条市小松町石鎚字老ノ川国有林1014班に小班）において、積雪断面観測と化学分析用積雪試料の採取を行った（図1）。1月8日の観測や採取は無作為に1地点、2月12日の観測や採取は半径2m内において2地点で行った。積雪深は1月8日で約200mm、2月12日で約400mmである。鉛直深さ方向に1月8日においては厚さ約40mmごと、2月12日においては厚さ約20mmごと連続的に積雪試料を採取した。雪試料の採取には予め超純水で洗浄した内径15mmアクリル管を積雪壁面の試料に突き刺し、アクリル管内に捕獲された積雪を予め洗浄

* 弓削商船高等専門学校 総合教育科

** (元)総合研究大学院大学数物科学研究所極域科学専攻

*** 弓削商船高等専門学校 教務係

されたポリ容器に詰めるという方法を用いた。

雪試料をポリ容器のまま持ち帰り融解し、各化学分析を行った。イオンクロマトグラフィーにより溶存イオン濃度 (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) を分析した。測定にはダイオネクス社製イオンクロマトグラフICS90を使用し、本紀要に別に報告した分析法¹¹⁾を用いた。測定誤差は ± 3 ppb以下である。電気伝導度、酸性度 (pH) はTOA-DKK社製WM-50EGを用いて測定した。電気伝導度の測定誤差は $\pm 1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、pHの測定誤差は ± 0.01 以下である。これらの分析作業は弓削商船高等専門学校、化学準備室に設置してあるクリーンブース (クラス10000) 内で行われた。

3. 結果と考察

3. 1 電気伝導度と溶存イオン濃度の関係

試料の溶存イオン濃度の深さプロファイルを図2に示す。2月12日に採取した2地点のピットの深さプロファイルは各成分で類似している。また、2月12日において日平均気温が氷点下であり、積雪に対する融雪の影響はそれほど顕著ではない。1月8日に採取したイオン濃度プロファイルは2月12日の各深さプロファイルの下部とプロファイルの形や濃度がほぼ一致している。これらの結果は積雪中の各化学成分が水平方向に保存されていることを示し、2月12日のイオン濃度プロファイル上部は1月8日以降の降雪であることを示唆する。また、各イオン濃度の水平方向の保存は2月12日の時点において積雪が降雪時の化学的性質を保持していることを示唆する。

全イオン等量濃度の和と電気伝導度の関係を図3に示す。全イオン等量濃度の和と電気伝導度は相関係数の高い ($r^2 = 0.92$) 比例関係にある。この相関係数の高さは測定した8イオン種が日本各地の降水の化学成分と同様¹²⁾に、溶存イオンの主成分であることを示す。

3. 2 海塩成分

イオン種の第一成分として、陽イオンは Na^+ (平均 $107.1 \mu\text{mol}/\text{l}$)、陰イオンは Cl^- (平均 $95.6 \mu\text{mol}/\text{l}$) である。これらのイオン種が第一成分であることは本観測地域においてイオン種の主な起源が海塩であることを示す。一般的に日本の降水において海塩成分を算出するとき、 Na^+ をすべて海塩起源だと仮定し、 Na^+ 濃度と各イオン種の海塩比から各イオン種の海塩成分比を求める¹²⁾。しかし、石鎚山積雪の Na^+ と Cl^- 濃度を比較したところ Na^+ のほうが過剰であったことから、測定された Cl^- (mea-Cl^-) をすべて海塩起源だと仮定し、各イオンの海塩成分 (ss: sea salt) の割合を算出した。計算式は下記のとおりである。

$$\text{ss-Na}^+ = 0.556 \times \text{mea-Cl}^- \quad (\text{ppb}) \quad (1)$$

$$\text{ss-K}^+ = 0.021 \times \text{mea-Cl}^- \quad (\text{ppb}) \quad (2)$$

$$\text{ss-Mg}^{2+} = 0.067 \times \text{mea-Cl}^- \quad (\text{ppb}) \quad (3)$$

$$\text{ss-Ca}^{2+} = 0.021 \times \text{mea-Cl}^- \quad (\text{ppb}) \quad (4)$$

$$\text{ss-SO}_4^{2-} = 0.140 \times \text{mea-Cl}^- \quad (\text{ppb}) \quad (5)$$

その結果を表2に示す。 ss-Na^+ の割合は76.7%であり、表1に示されている石鎚山周囲の地点で採取された降水と比較すると Na^+ の海塩性成分割合は低い。 Na^+ の海塩性成分割合の低さは、石鎚山積雪が表1に示されている石鎚山周囲の地点の降水と比較して岩石粒子などの海塩以外の物質の寄与が大きいことを示し、石鎚山という山岳地域の気候特性を反映している。

3. 3 非海塩成分

非海塩成分 (nss: non sea salt) の割合もまた表2に示されている。表2の非海塩性成分濃度の算出は分析された各イオン種の濃度から式(1)~(5)で求められた各イオン種の海塩成分濃度を引いた値である。表2によると、 nss-SO_4^{2-} や nss-Ca^{2+} はそれぞれ84.9, 87.2%である。非海塩成分の各相関を表3に示す。相関の良い陽イオンと陰イオンのイオン対は NH_4^+ と nss-SO_4^{2-} ($r^2=0.73$)、 nss-Ca^{2+} と nss-SO_4^{2-} ($r^2=0.73$)、 nss-Ca^{2+} と NO_3^- ($r^2=0.82$)の3対である。これらの4イオン種は他の非海塩性成分イオン濃度 (表2) と比較すると高く、非海塩性イオンの主成分と考えられる。非海塩性主成分の相関の良さは石鎚山積雪の非海塩性成分が主に塩 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) として存在していることを示唆する。また、 nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の総当量が NH_4^+ と nss-Ca^{2+} の総当量に比べて過剰であることから、過剰の陰イオンは酸 (H_2SO_4 , HNO_3) として存在していると考えられる。

3. 4 酸性化物質と中和物質

表1にpHの平均値が示されている。pHの平均値は4.4であり、石鎚山周囲の地点で採取された冬季降水のpH (表1) と比較すると、ほぼ一致した。この結果は瀬戸内地域の降水のpHが沿岸から山地にかけてほぼ一様であることを示す。

近年の日本の降水中イオン濃度に関する論文⁷⁾によれば、 nss-SO_4^{2-} や NO_3^- は降水の酸性化成分として、 nss-Ca^{2+} や NH_4^+ は降水の中和成分として考えられている。酸性化成分と中和成分の当量差を下式のようにacid indexと定義する。

$$\text{acid index} = (\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-) - (\text{nss-Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+) \quad (\mu\text{eq}/\text{l}) \quad (6)$$

acid indexとpHの関係を図4に示す。acid indexとpHの値は相関 ($r^2 = 0.63$) があり、acid indexが約 $20 \mu\text{eq}/\text{l}$ を下回ると急激にpHが上昇するような対数関数として近似できる。この結果は観測地域の積雪のpHは4種の非海塩性成分の陽イオンと陰イオンの当量差で近似できることを示し、4種の非海塩性成分が降雪のpHを決めていることを示唆する。

3. 5 N/S比

降雪の酸性化に硫酸イオンと硝酸イオンのどちらが寄与しているのかを定性的に考察するために、 nss-SO_4^{2-} に対する NO_3^- の当量濃度比 (N/S比) を求めた。その結果、石鎚山積雪のN/S比は0.9であり、全国の降水 (0.22~1.07) と比較すると高い。 NO_3^- は nss-SO_4^{2-} と比べて大気中から取り除かれやすく、より近距離の人為的汚染を反映していると考えられる¹²⁾。また、全国の降水でN/S比が1に近い地域は首都圏などの都市部に多い⁷⁾。これらの考察から石鎚山の酸起源成分は西条工業地域など近接工業地域からの人為的汚染が大きいと考えられる。本紀要内容と平行して行った石鎚山冬季の気象観測の結果を考察し、 NO_3^- がどこからどのように運搬されてくるのかを解明することは石鎚山積雪の酸性化を解明する上で重要であろう。

4. まとめ

石鎚山積雪のpH、溶存イオン濃度を解析し、下記のことを明らかにした。

- ・石鎚山積雪のpHは平均4.4であり、石鎚山周囲で採取された降水の値に近い。
- ・石鎚山積雪のイオン濃度は主に海塩を起源としているが、 ss-Na^+ は76.7%であり、石鎚山周囲の平野で採取された降水と比較すると Na^+ の海塩性成分割合は低い。
- ・石鎚山積雪の非海塩性成分の主成分は NH_4^+ 、 nss-SO_4^{2-} 、 nss-Ca^{2+} 、 NO_3^- の4イオン種である。これら4イオン種の相関の良さや陰イオンの過剰から、非海塩性成分は塩 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) や酸 (H_2SO_4 、 HNO_3) として存在していると考えられる。また、石鎚山積雪のpHはこれら4種の非海塩性成分の陽イオンと陰イオンの当量差で近似できる。
- ・酸の定性的な寄与物質の評価をもたらずN/S比が全国的に見ても高い。これらの結果は石鎚山近郊の硝酸イオンが積雪の酸性化に寄与していることを示唆する。

謝 辞

愛媛県庁自然保護課所属の矢野高行氏には国有地使用許可申請書作成にあたり、ご指導を頂いた。本研究を行うにあたり、平成16年度弓削商船高等専門学校校長裁量経費、科学研究費 (若手B: 16720012) の援助を受けた。

参考文献

- 1) 第2次酸性雨全国調査報告書 (平成7年度), 全国公害研究会誌, 21(4), 1996
- 2) 第2次酸性雨全国調査報告書 (平成8年度), 全国公害研究会誌, 22(4), 1997
- 3) 第2次酸性雨全国調査報告書 (平成9年度), 全国

公害研究会誌, 23(4), 1998

(第2次酸性雨全国調査報告書<http://www-cger.nies.go.jp/acid2/acid2-4.html>)

- 4) 第3次酸性雨全国調査報告書 (平成11年度) 全国環境研究会誌 Vol.26(2)2001 p66-105
- 5) 第3次酸性雨全国調査報告書 (平成12年度) 全国環境研究会誌 Vol.27(2)2002 p68-115
- 6) 第3次酸性雨全国調査報告書 (平成11~13年度まとめ) 全国環境研究会誌 Vol.28(3)2003 p126-185 (第3次酸性雨全国調査報告書<http://www-cger.nies.go.jp/acid3/acid3-index.html>)
- 7) 第4次酸性雨対策調査取りまとめ 環境省酸性雨対策検討会平成14年9月
- 8) 鈴木啓助, 融雪水中の溶存成分濃度の日変化. 雪氷 (日本雪氷学会誌). 53(1), 21-31, 1991.
- 9) 佐藤冬樹・榎本浩志・芦谷大太郎・笹賀一郎, 寒冷積雪地における酸性雪の融雪水組成. 日林論(107), 157-158, 1996
- 10) 鈴木啓助, わが国における雪氷化学研究. 雪氷 (日本雪氷学会誌). 62, 185-196, 2000.
- 11) 飯塚康子・蓼原晶子・飯塚芳徳, イオンクロマトグラフィシステム (ICS-90) による水溶性イオンの定量分析. 弓削商船高等専門学校紀要, 25, 出版中.
- 12) 原宏, 降水. 季刊化学総説, 14, 69-89, 1992.

表1 石鎚山積雪のイオン濃度平均値 ($\mu\text{mol/l}$) と石鎚山周囲の地点のイオン濃度平均値 ($\mu\text{mol/l}$)。備考1は第3次酸性雨全国調査報告書より、備考2は第3次酸性雨全国調査報告書より引用した。

観測年	地点名	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	備考
2005	石鎚山	4.4	3.4	32.5	46.7	94.7	106.0	4.6	13.9	15.7	40.7	
観測年	地点名	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	
2003	広島阿佐南	4.4	4.2	32.0	40.5	148.0	130.0	4.2	13.9	15.5	29.7	1
2002	広島阿佐南	5.1	4.0	41.9	43.6	95.9	109.5	5.8	30.9	11.4	36.4	1
2001	広島阿佐南	4.4	5.5	41.3	45.6	301.2	214.4	6.7	17.6	24.0	43.4	1
観測年	地点名	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	
1997	岡山	4.4	2.6	20.2	40.3	18.9	11.3	3.8	13.2	1.5	28.3	2
1997	広島南	4.4	2.5	12.0	55.2	22.3	13.0	2.1	14.7	1.5	21.7	2
1997	広島中	4.4	2.3	56.8	50.1	204.5	108.7	8.8	38.6	1.0	109.4	2
1997	山口	4.5	6.6	58.4	92.8	205.5	199.6	11.6	30.3	10.3	74.5	2
1997	徳島	4.6	3.9	31.1	54.2	36.8	27.3	2.6	42.6	3.8	23.4	2
1997	高松	4.4	2.8	17.1	62.7	20.6	14.8	1.3	21.3	2.6	16.7	2
1997	高知	5.4	1.0	2.6	20.5	37.7	13.5	1.0	14.7	0.8	13.9	2
観測年	地点名	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	
1996	岡山	4.6	23.0	149.9	90.6	1285.6	1162.1	30.8	244.4	99.8	105.4	2
1996	広島南	5.7	3.6	20.4	22.8	182.3	165.9	4.9	21.2	11.8	20.5	2
1996	広島中	5.6	22.7	286.7	401.7	4111.5	3590.4	12.9	33.5	2.7	300.3	2
1996	山口	4.5	19.5	152.8	100.8	1165.0	1107.6	43.9	28.5	63.6	108.7	2
1996	徳島	4.5	2.8	23.7	57.5	33.9	18.7	6.5	22.7	1.2	32.3	2
1996	松山	4.0	10.1	220.7	253.4	646.5	440.6	32.2	107.6	42.6	298.0	2
1996	高知	5.1	3.9	55.3	48.8	167.3	178.2	15.1	74.4	13.8	60.1	2
観測年	地点名	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	
1995	広島南	5.7	5.0	444.9	530.5	3064.5	2848.7	102.4	586.9	206.7	218.3	2
1995	広島中	6.0	4.4	385.3	478.6	3397.7	2337.0	74.4	465.0	151.5	281.7	2
1995	山口	5.6	18.1	101.8	113.0	1151.4	1163.5	23.7	86.0	53.1	36.1	2
1995	徳島	4.0	14.5	163.1	247.8	225.2	203.6	24.4	106.5	23.7	284.1	2
1995	高松	4.1	21.7	320.8	353.9	397.7	183.0	36.2	361.0	25.6	414.4	2

表2 石鎚山積雪の海塩性・非海塩性イオンの濃度 ($\mu\text{mol/l}$) と割合 (%)。

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
海塩成分濃度(ss)	81.3		1.8	9.3	1.8	94.7		4.9
非海塩成分濃度(nss)	24.7	40.7	2.8	6.4	12.1	0	46.7	27.6
海塩成分割合(%)	76.7	0	39.1	59.3	12.8	100	0	15.1
非海塩成分割合(%)	23.3	100	60.9	40.7	87.2	0	100	84.9

表3 石鎚山積雪の非海塩性成分イオンの相関。灰枠は陽・陰イオンの相関において相関係数が 1σ ($r^2 = 0.67$) 以上のイオン対を示す。

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Na ⁺	1.00						
NH ₄ ⁺	-0.35	1.00					
K ⁺	0.36	0.33	1.00				
Mg ²⁺	0.51	0.17	0.60	1.00			
Ca ²⁺	0.47	0.39	0.56	0.63	1.00		
NO ₃ ⁻	0.61	0.42	0.43	0.55	0.82	1.00	
SO ₄ ²⁻	0.21	0.73	0.44	0.40	0.73	0.80	1.00



図1 観測地の概略図。

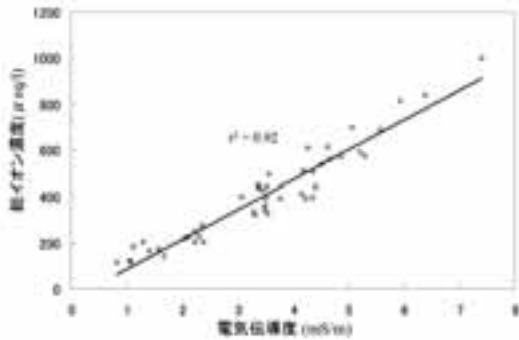


図3 石鎚山積雪の全イオン等量濃度の和 ($\mu\text{eq/l}$) と電気伝導度 (mS/m) の比較。

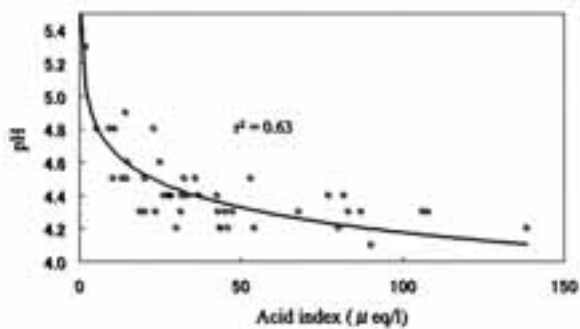


図4 石鎚山積雪のacid index ($\mu\text{eq/l}$) とpHの比較。

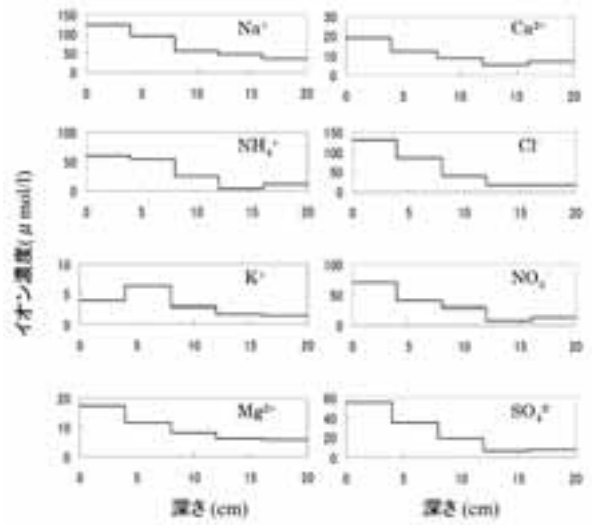


図2-1 石鎚山積雪のイオン濃度プロファイル ($\mu\text{mol/l}$)

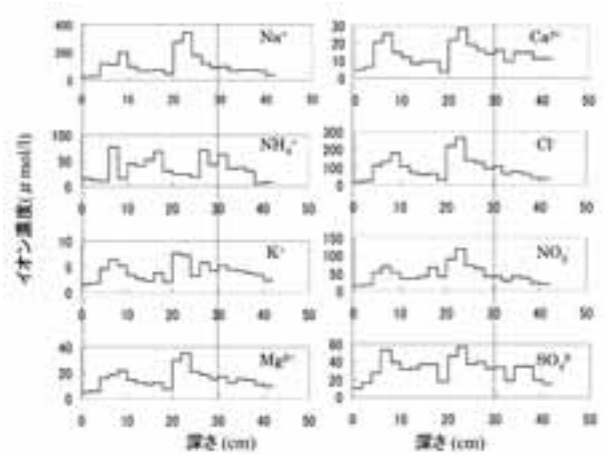


図2-2 石鎚山積雪のイオン濃度プロファイル ($\mu\text{mol/l}$)

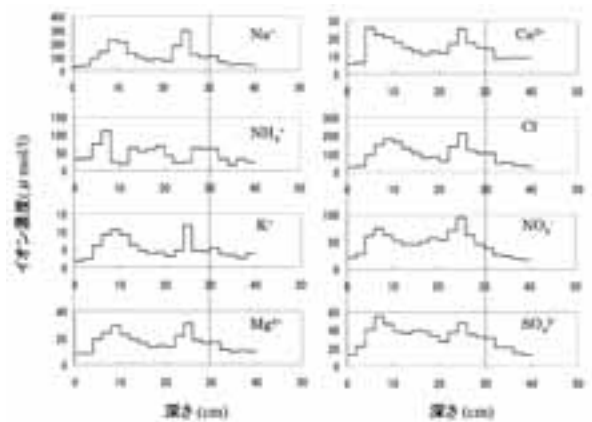


図2-3 石鎚山積雪のイオン濃度プロファイル ($\mu\text{mol/l}$)

図2 石鎚山積雪のイオン濃度プロファイル ($\mu\text{mol/l}$)。図2-1は2005年1月8日, 図2-2, 図2-3は2005年2月12日に採取した試料。図2-2, 図2-3の点線 (深さ30cm) は本文中で述べた積雪上部と下部の境界線。

