

# 中部山岳地域の降雪に含まれる化学成分濃度の空間分布

倉元 隆之\* 鈴木 大地\*\*

佐々木 明彦\* 鈴木 啓助\*\*\*

## Spatial Distribution of Chemical Components in Fresh Snow in the Japanese Alps Region

Takayuki KURAMOTO\*, Daichi SUZUKI\*\*,  
Akihiko SASAKI\* and Keisuke SUZUKI\*\*\*

[Received 17 October, 2012; Accepted 17 April, 2013]

### Abstract

The Japanese Alps region is one of the heaviest snowy regions in Japan. The aim of this study is to clarify the spatial distribution of chemical components in fresh snow, as well as the relationship between weather conditions and chemical characteristics of fresh snow in the Japanese Alps region. We conducted a snow pit study immediately after a snowfall on the route inland from Itoigawa city (N1) and Joetsu city (N2). We collected only fresh snow samples during the 2011/2012 winter season. The samples were melted and pH, electric conductivity, and major ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$ ) were analyzed in a clean room. The pH of all samples was below 5.62.  $\text{Na}^+$  concentration correlates well with  $\text{Cl}^-$  concentration. These ions are considered to be sea-salt components. These ions indicate the absence of chlorine loss. On the other hand,  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations included non-sea-salt components.  $\text{Na}^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations decreased rapidly inland from the coastal area. The  $\text{Na}^+$  concentration of the N2 route was higher than that of the N1 route. It is considered that geomorphological features such as valley width and altitude differences influenced the transportation of chemical components. The chemical characteristics of the fresh snow layer changed with differences in weather conditions. Concentrations of sea-salt components were high in fresh snow when the vicinity of Japan was under the strong winter monsoon pattern. On the other hand, concentrations of sea-salt components were very low with snowfalls of plain snow. As a result of extracting the characteristic layer of  $\text{Na}^+$  concentration, changes in the vertical profiles of  $\text{Na}^+$  concentration became similar from the coast to the inland study sites. At the inland study sites, most  $\text{SO}_4^{2-}$  was of non-sea salt origin. We compared the depositions of  $\text{Na}^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in the fresh snow layer. Whereas there were large depositions of  $\text{Na}^+$  at the sampling sites near the sea, depositions of  $\text{SO}_4^{2-}$  increased inland. This is because non-sea salt components were carried inland more than sea salt components. At the inland sites, there was a layer of high  $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  component in the fresh snow. It is thought that the generation of  $\text{NO}_3^-$  by human activities near the site had an influence.

**Key words** : fresh snow, snow chemistry, chemical components, spatial distribution, the Japanese Alps region

**キーワード** : 新雪, 雪氷化学, 化学成分, 空間分布, 中部山岳地域

\* 信州大学山岳科学総合研究所

\*\* 信州大学理学部

\* Institute of Mountain Science, Shinshu University, Matsumoto, 390-8621, Japan

\*\* Faculty of Science, Shinshu University, Matsumoto, 390-8621, Japan

## I. はじめに

日本の日本海側地域から脊梁山脈である中部山岳地域にかけては、多雪な地域である。そのため、この地域の水循環およびそれに伴う物質循環には雪が大きく関わっている。したがって、一般に環境変化に弱いとされる、山岳地域における水圏の環境動態を正しく理解するためには、降雪・積雪の影響を評価することが重要となる。また、雪は積雪のみられる地域だけでなく、それらの流域の下流に位置する広大な地域の重要な水資源となっている。積雪を水資源として評価するためにも、この地域の冬季降水を定量的に把握することが重要となる。

中部山岳地域では、積雪はおもに冬型の気圧配置時と南岸低気圧によってもたらされる。これまでの研究によって、降雪の化学特性は気象条件により異なることがわかっている（例えば、鈴木・遠藤, 1994a, b）。積雪は、融雪がはじまるまで降雪時に蓄えた化学成分を各層に保存している（Suzuki, 1982）。そのため、最深積雪期に積雪観測を行うことで、気象条件の違いと採取した積雪に含まれる化学的指標をもとにして、各積雪層の堆積時期を推定することができる（Watanabe *et al.*, 1986; 遠山ほか, 2005; 鈴木ほか, 2011）。一方で、積雪中に含まれる化学成分は、海からの距離や地形、標高などの影響を受ける（田中・鈴木, 2007）ため、同一の降水イベントによる積雪であっても、積雪の化学特性は観測地点によって異なることが予想される。そのため、少ない調査地点で観測された情報から、ある地域全体の積雪の化学特性やその空間分布を明らかにすることは難しい。

これまでも、日本海沿岸から中部山岳地域にかけての地域では、広域での積雪観測に基づく化学成分の空間分布を明らかにする研究が行われている（上野, 1993; Suzuki *et al.*, 2012）。しかし、これらの研究では積雪の表層または新雪層の任意の点で雪試料を採取して議論しており、一回の降水イベントでもたらされた新雪層全体を対象としていない。さらに、一回の降水イベントのなかで

も、降雪をもたらす気象条件は変化している。気象条件により、積雪の化学特性は異なると考えられるため、新雪層中の特定の層だけを採取する方法では、新雪層全体を評価することはできない。さらに、気象条件の変化と新雪中の化学特性の関係を高い時間分解能で明らかにするためには、新雪層を堆積方向に細かく連続採取する必要がある。中部山岳地域の標高の低い地域では、冬季であっても、一時的な気温の上昇により融雪や降雨が観測されることがある。観測地点による積雪の化学特性を比較するためには、融雪や降雨の影響を受けていない同一の降水イベントによる積雪を採取する必要がある。また、標高の高い地域では、冬のアクセスの困難さもあり、多地点で降水イベントごとの調査を行うことは難しい。しかし、標高の高い場所は冬季の気温が低いため、積雪が融雪などの影響を受けにくく、積雪中での化学成分の保存状態もよいと考えられる。そのため、標高の低い地点で、積雪中の化学特性や化学成分の空間分布を明らかにすることができると、高標高の場所の積雪の堆積時期を推定する一つの指標となる可能性もある。

そこで、本研究では、中部山岳地域の多地点において降雪直後の新雪を採取し、当地域における積雪中の化学成分濃度の空間分布および新雪層中の化学特性と気象条件の関係を明らかにすることを目的とした。

## II. 研究方法

### 1) 研究対象地域の概要

研究対象地域とした日本海沿岸から中部山岳地域には、アジア大陸から吹き出す冬の季節風が、日本海を渡る際に水蒸気を補給されて雪雲を形成するため、多量の降雪がもたらされる。中部山岳地域の最大積雪深は4 mを超える（気象庁, 1972）とされており、この地域は日本を代表する多雪地域である。気象庁の観測によると、強い寒気の影響で、2011/2012年冬季には、2011年12月下旬と2012年1月下旬から2月にかけて、日本海側地域を中心に降雪量が多くなった。研究対象地域の2011/2012年冬季には、2005/2006年冬季の

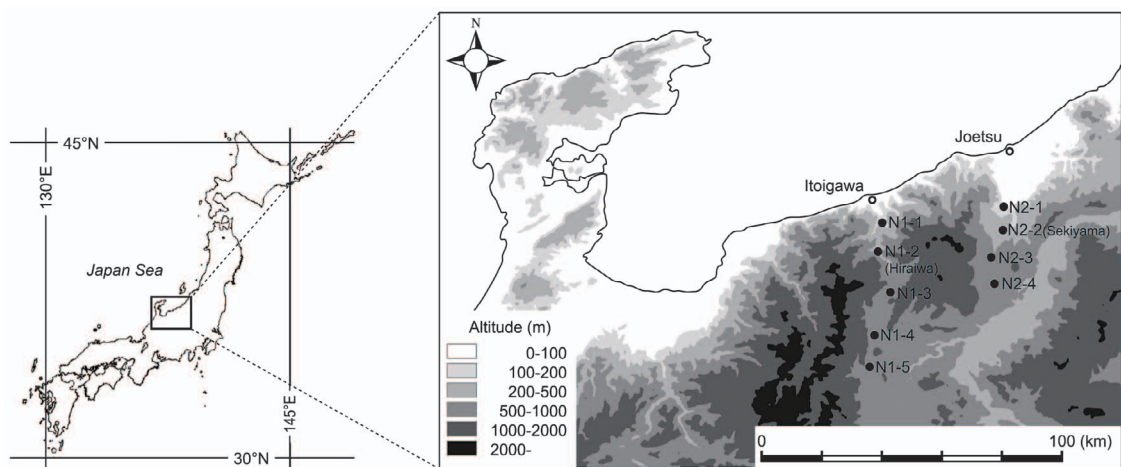


図 1 観測地点の位置図。

Fig. 1 Location map of study area.

表 1 観測地点の標高と海からの距離。

Table 1 Altitude and distance from sea of study sites.

	N1					N2			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
Altitude (m)	110	265	539	753	763	109	312	575	680
Distance from sea (km)	9.0	17.6	31.5	45.2	55.7	17.8	25.9	34.5	43.3

「平成 18 年豪雪」を上回るような最深積雪も観測された。例えば、新潟県関山では最深積雪深の平年値が 216 cm であるのに対し、2012 年 2 月の最深積雪深は 347 cm に達した<sup>1)</sup>。このことから 2011/2012 年冬季が多雪であったことがわかる。

本研究では、2011/2012 年の冬季に日本海沿岸から中部山岳地域の広域にわたり新雪試料の採取を行った。図 1 に観測地点の位置を示す。糸魚川市および上越市から内陸に向かう国道 148 号線と国道 18 号線に沿って観測地点を設けた。各経路を N1, N2 とし、それぞれ 5 ケ所と 4 ケ所の観測地点で試料の採取を行った。観測地点の海からの距離と標高の関係を示す (表 1)。観測地点の海からの距離は、経路ごとに海岸に定点を設け、その定点と観測地点を結ぶ直線距離とした。N1 の各観測地点は、標高 2000 m 前後の山地に挟まれる谷中に位置する。海岸部の平野も狭い。

一方、N2 の各観測地点は標高 1000 ~ 2000 m の山地に挟まれた地域に位置する。ここは全体的には日本海に向かって開く幅 10 ~ 20 km の広い谷地形とみることができる。海岸部には平野が広く分布している。標高が同程度である N1-1 と N2-1 を比べると、海からの距離は大きく異なり、N2-1 がより内陸に位置している。また、海からの距離が同程度となる N1-2 と N2-1 および N1-4 と N2-4 を比較すると、N1 の観測地点のほうが、標高が高い。図 1 にも示したように、N2 は N1 よりも緩やかに標高が変化している。

## 2) 新雪試料の採取と分析

新雪試料の採取は、樹木による遮りや人間活動による攪乱などがなく広く平らな場所で行った。各観測地点では、積雪断面観測を行い、積雪密度と雪温を積雪表層から 3 cm 間隔で測定した。化学分析用の雪試料は、ステンレス製のサンプラー

表 2 観測日と各観測地点で採取した新雪層の積雪深.

Table 2 Sampling date and depth of fresh snow at each study site.

Sampling date	N1					N2				
	1	2	3	4	5		1	2	3	4
2011/12/28	—	75	63	42	18					
2012/01/06	30	54	60	30	—	2012/01/07	36	78	60	36
2012/02/03	171	189	123	66	42	2012/02/04	180	189	156	69

Units: cm

を用いて、積雪表層から 3 cm ごとに連続採取した。本研究では、積雪断面観測の結果をもとにして、積雪層上部の雪質が新雪、こしまり雪、しまり雪であった積雪層を新雪層とし、雪が融解などの変質を受けていないことを確認して採取した。採取した試料は、密閉したサンプル袋 (Nasco: Whirl-pak) に入れて、融解させずに信州大学まで持ち帰った。試料は変質を防ぐために分析時まで冷凍保存した。分析直前に実験室において室温で試料を融解した後、pH と電気伝導度の測定を行い、主要イオン濃度 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) の測定をイオンクロマトグラフ (Dionex: ICS-2000) で行った。陰イオンおよび陽イオンの測定には、それぞれ Dionex AS-18, Dionex CS-17 の分析カラムを用いた。イオンクロマトグラフによる検出下限値は、各試料のイオン濃度より十分に小さかった。これらの作業は、すべて信州大学のクリーンルーム (クラス 10000) で行った。

観測日と各観測地点で採取した新雪層の積雪深を表 2 に示す。観測を行った 2011 年 12 月、2012 年 1 月および 2 月には、後述のように研究対象地域の全域で降雪が観測された。とくに 2012 年 2 月の観測では新雪層の積雪深が大きく、すべての観測地点において他の観測日より積雪深が大きかった。これらの新雪層がもたらされた期間の特徴的な天気図<sup>2)</sup>と天気概況を以下に示す。2011 年 12 月 22 日から 26 日の間には、日本海を低気圧が通過し、その後日本付近は冬型の気圧配置となった (図 2)。2012 年 1 月 4 日から

5 日にかけて、日本付近が冬型の気圧配置となった (図 3)。2012 年 1 月 23 日から 2 月 2 日の間には、強い寒気が日本付近に流入しており、日本付近を低気圧や気圧の谷が通過し、その後冬型の気圧配置となる日が繰り返し続いた (図 4)。

### III. 結果と考察

#### 1) 新雪の化学特性

新雪試料の pH と電気伝導度の関係を示す (図 5)。pH に着目すると、新雪試料の pH は 4.0 ~ 5.3 の範囲にあり、すべての試料が酸性降水の基準である pH 5.62 を下回った。本研究では新雪のみを採取の対象として、降雪直後に観測を行ったことから、降雪後の乾性降下物の影響はほとんど無視できる。よって、研究対象地域の全域で冬季に酸性降水がもたらされていることがわかった。pH の高い試料では電気伝導度が低く、pH が低い試料では電気伝導度が高くなった。このことから、pH の高い試料では化学成分が少ないといえる。それに対し、pH の低い試料には化学成分が多く含まれており、それらの化学成分には、酸性化に寄与する成分が含まれていると考えられる。

次に、新雪試料中の  $\text{Na}^+$  濃度と  $\text{Cl}^-$  濃度と  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の関係を図 6 に示す。図中の破線は、海水中での当量濃度比を示している。 $\text{Na}^+$  濃度と  $\text{Cl}^-$  濃度の関係は、海水中の当量濃度比とよく一致していることから、積雪中に含まれる  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  は、そのほとんどが海塩起源であると考えられる。また、今回採取した新雪試料では、海塩粒子が  $\text{HNO}_3$  などと反応することで  $\text{Cl}$  がガスと



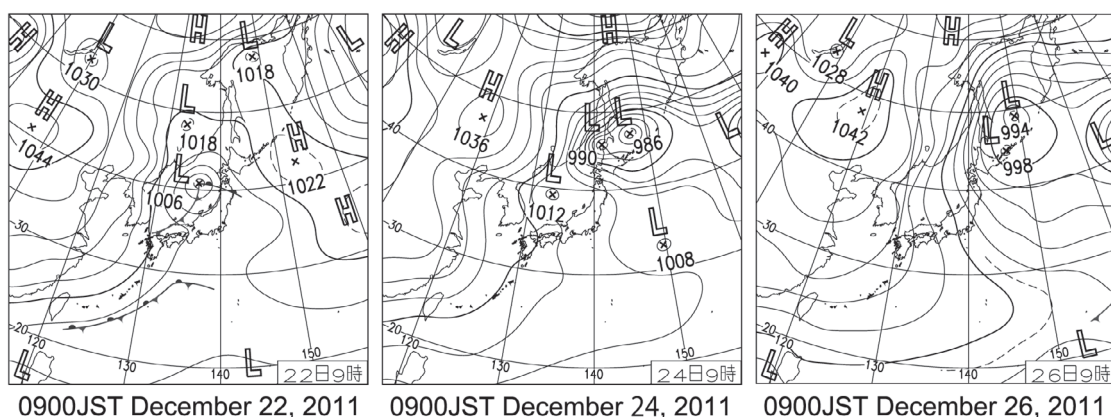


図 2 2011 年 12 月の観測直前の特徴的な天気図 (出典：気象庁).

Fig. 2 Changes of weather chart from December 22 to 26, 2011. (Source: Japan Meteorological Agency)

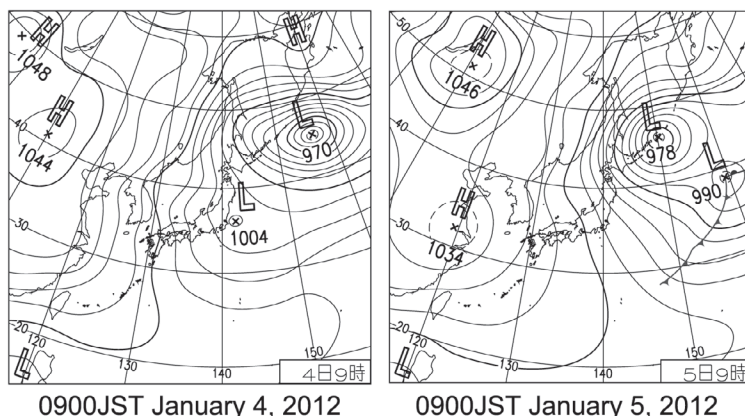


図 3 2012 年 1 月の観測直前の特徴的な天気図 (出典：気象庁).

Fig. 3 Changes of weather chart from January 4 to 5, 2012. (Source: Japan Meteorological Agency)

なって揮散することによって起こるクロリンロスの影響は受けていないと考えられる。一方、 $\text{Na}^+$ 濃度と  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の関係では、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が破線よりも高い値にプロットされた。よって、新雪試料中には、多くの非海塩起源の  $\text{SO}_4^{2-}$ が含まれていると考えられる。

## 2) 降雪日の同定および新雪層中の化学特性と気象条件の関係

図 7 に 2012 年 2 月 3 日に N1-2 で採取した新雪試料中の  $\text{Na}^+$ 濃度、 $\text{NO}_3^-$ 濃度、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度および  $\text{nssSO}_4^{2-}$  (非海塩起源  $\text{SO}_4^{2-}$ ) 濃度の鉛直

プロファイルを示す。 $\text{nssSO}_4^{2-}$ 濃度は、 $\text{Na}^+$ 濃度および  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度を用いて、以下の式 (1) から算出した。 $(\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{seawater}}$  は、海水中の  $\text{Na}^+$ 濃度に対する  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の当量濃度比である 0.12 を用いた。

$$[\text{nssSO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - (\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{seawater}} \times [\text{Na}^+] \quad (1)$$

研究対象地域では 2012 年 2 月の観測直前に多くの降雪が観測されている。N1-2 観測地点から約 400 m の地点にあるアメダス平岩では 2012 年

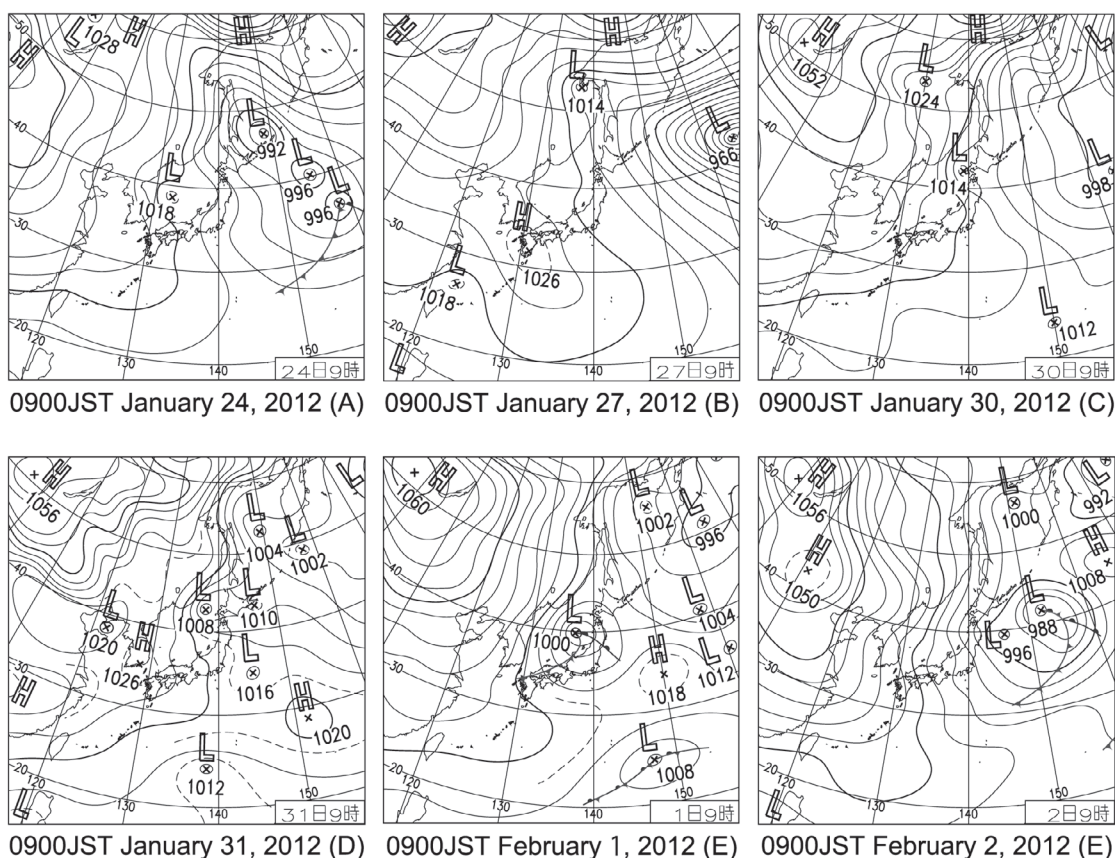


図 4 2012 年 2 月の観測直前の特徴的な天気図 (出典：気象庁)．天気図に記したアルファベットは、図 7 に示した A から E の積雪層が堆積した期間に対応する．

Fig. 4 Changes of weather chart from January 24 to February 2, 2012. The alphabets indicate snow layers in Fig. 7. (Source: Japan Meteorological Agency)

1 月 23 日から 2 月 2 日まで、毎日降水が観測されている。また、アメダスの観測によると、2012 年 1 月 22 日には研究地域全域で気温の上昇が観測された。アメダス平岩では気温の観測は行われていないが、平岩の近隣で気温の観測も行っているアメダス関山では、平岩より標高が約 90 m 高いが 2012 年 1 月 22 日の最高気温は 6.8℃まで上昇していた。その後は 2012 年 2 月 2 日まで気温の低い状態が続いている。このことから、2012 年 1 月 22 日までに降った積雪層は、融解に伴う変態でざらめ雪になっているが、2012 年 1 月 23 日以降の降雪は、採取日までに融解に伴う変態は受けていないと考えられる。本研究では積雪層上

部の雪質が新雪、こしまり雪、しまり雪の積雪層のみを採取していることから、採取した最下層部の雪試料は 2012 年 1 月 23 日の降雪層と判断できる。2012 年 1 月 23 日から 2 月 2 日までのアメダス平岩での降水量は 435 mm、採取した積雪層の積雪水量は 423 mm であったので、この期間中の降雪をほぼすべて採取できていると考えられる。

先述のように、この期間の降雪は、日本付近を低気圧や気圧の谷が通過することと、冬型の気圧配置となることが繰り返すことでもたらされた。気象条件が変化していることから、降雪日の異なる積雪層では化学特性も異なると考えられる。そこで降雪日の同定を試みるために、主要イオン濃

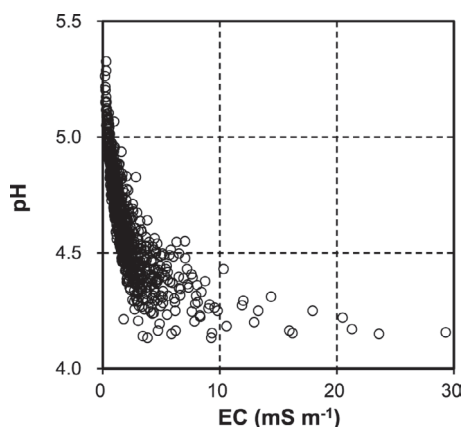


図 5 新雪試料の pH と電気伝導度の関係。

Fig. 5 Relationship between pH and electric conductivity in fresh snow.

度の特徴的な層を抽出し、採取した新雪層を A から E の各層に分けた。A, C, E の各層では  $\text{Na}^+$  濃度と  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が高い。とくに E 層では  $\text{Na}^+$  濃度と  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度がきわめて高い。A, C, E の各層では、海塩起源の成分濃度が高いことから、冬型の気圧配置時に降った積雪層であると考えられる。一方、B 層と D 層では  $\text{Na}^+$  濃度が低く、濃度変化も小さい。また、 $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{nssSO}_4^{2-}$  の濃度プロファイルがほぼ一致していることから、これらの層の  $\text{SO}_4^{2-}$  は、そのほとんどが非海塩起源  $\text{SO}_4^{2-}$  である。

各層の降雪日の同定は、抽出した 5 層の積雪層の化学的特徴と気象庁の天気図を参考にして行った。A, C, E の各層は、それぞれ 2012 年 1 月 23 ~ 26 日、1 月 29 ~ 30 日、2 月 1 ~ 2 日の降雪と考えられる。いずれも日本付近では冬型の気圧配置の日が多くなっていた。とくに E 層堆積時には、2012 年 2 月 1 日に低気圧が通過してから、2 月 2 日まで日本付近は強い冬型の気圧配置となっていた。この時、強い北西の季節風により多くの海塩起源の成分が輸送されたため、 $\text{Na}^+$  濃度と  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の高い E 層が形成されたと考えられる。次に、B 層と D 層は、2012 年 1 月 27 ~ 28 日と 1 月 31 日に降雪した層であると考えられる。どちらの日の天気図も日本海で等圧

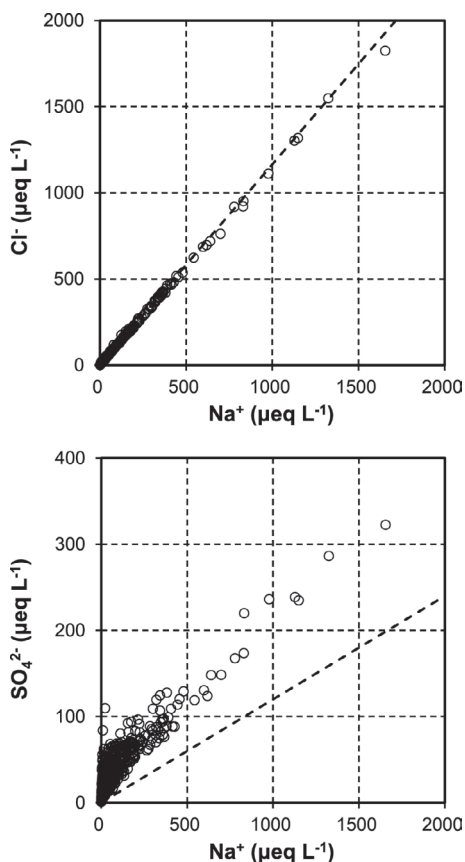


図 6 新雪試料の  $\text{Na}^+$  濃度と  $\text{Cl}^-$  濃度、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の関係。図中の破線は、海水中の濃度比を示す。

Fig. 6 Relationship between the concentrations of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  in fresh snow. Broken lines represent ratio of sea-water.

線が曲がっており、低気圧や気圧の谷が発生している。この低気圧や気圧の谷の影響で研究対象地域では、山間部や山地より平野部で雪が多く降る里雪型の降雪となっている。里雪型の降雪では、冬型の気圧配置時よりも北西の季節風が弱いいため、海塩起源の成分が運ばれない。そのため、 $\text{Na}^+$  濃度が低く推移しており、 $\text{SO}_4^{2-}$  の大部分が非海塩起源  $\text{SO}_4^{2-}$  となったと考えられる。図 4 に示した天気図のうち、各層の降雪日と判断した期間に含まれる日の天気図に (A) から (E) の記号を記した。

図 7 に示した A から E 層の各期間の積雪水量

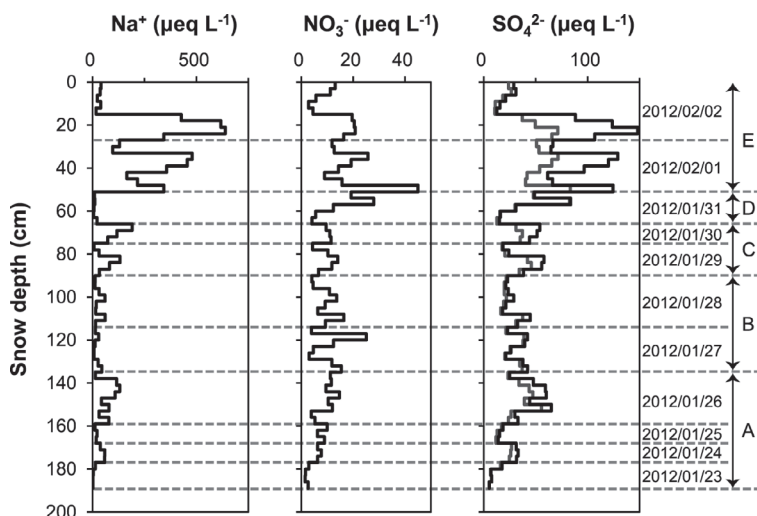


図 7 2012 年 2 月の N1-2 における新雪試料の  $\text{Na}^+$  濃度と  $\text{NO}_3^-$  濃度、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の鉛直プロファイル。日付は、各積雪層の降雪日を同定した結果を示す。

Fig. 7 Vertical profiles of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations in February 2012 at N1-1. The dates indicate the result of having identified the snow day of each snow layer.

と同定を行った期間降水量の関係を図 8 に示す。積雪水量と期間降水量は非常に相関が高かったことから、A から E 層の降雪日の期間での同定は精度よくできていると考えられる。

期間での降雪日同定が精度よくできていることから、アメダス平岩で観測された日降水量比に基づいて各層の積雪深を区切り、D 層を除く 4 層において、日単位で降雪日の同定を行った。新雪層の降雪日の同定の結果を図 7 に示す。その結果、冬型の気圧配置の日が続いていた A 層のなかにおいても、2012 年 1 月 25 日の層は、積雪中の化学特性が B 層や D 層と同じ里雪型の降雪を示していることがわかる。この日は、天気図でも里雪型の気圧配置となっていた。1 日単位で降雪日の同定を行うことで、期間の同定ではみえていなかった積雪層中の化学特性と気象条件の関係が示された。

### 3) 新雪に含まれる化学成分濃度の空間分布

図 9, 図 10 に、2012 年 2 月 3 日に N1, 2012 年 2 月 4 日に N2 の各観測地点で採取した新雪試料中の  $\text{Na}^+$  濃度、 $\text{NO}_3^-$  濃度、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度および  $\text{nssSO}_4^{2-}$  濃度の鉛直プロファイルを経路ごとに

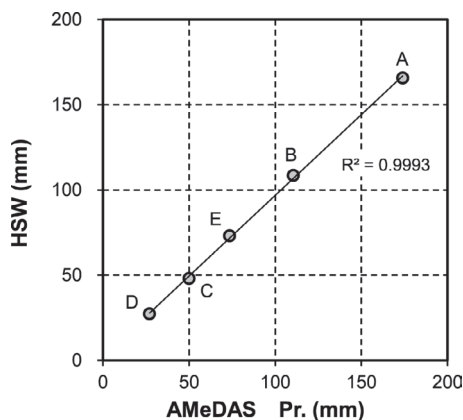


図 8 アメダス平岩で観測された期間降水量と積雪水量の関係。

Fig. 8 Relationship between precipitation observed by AMeDAS at Hiraiwa and water equivalent of snow (HSW).

示す。図中の太い破線は各イオンの平均濃度を示す。おもに海塩起源である  $\text{Na}^+$  濃度は、最大濃度および平均濃度ともにどちらの経路でも海に近い観測地点で高く、内陸に向かうほど低くなった。海からの距離が同じ程度で、経路の異なる観



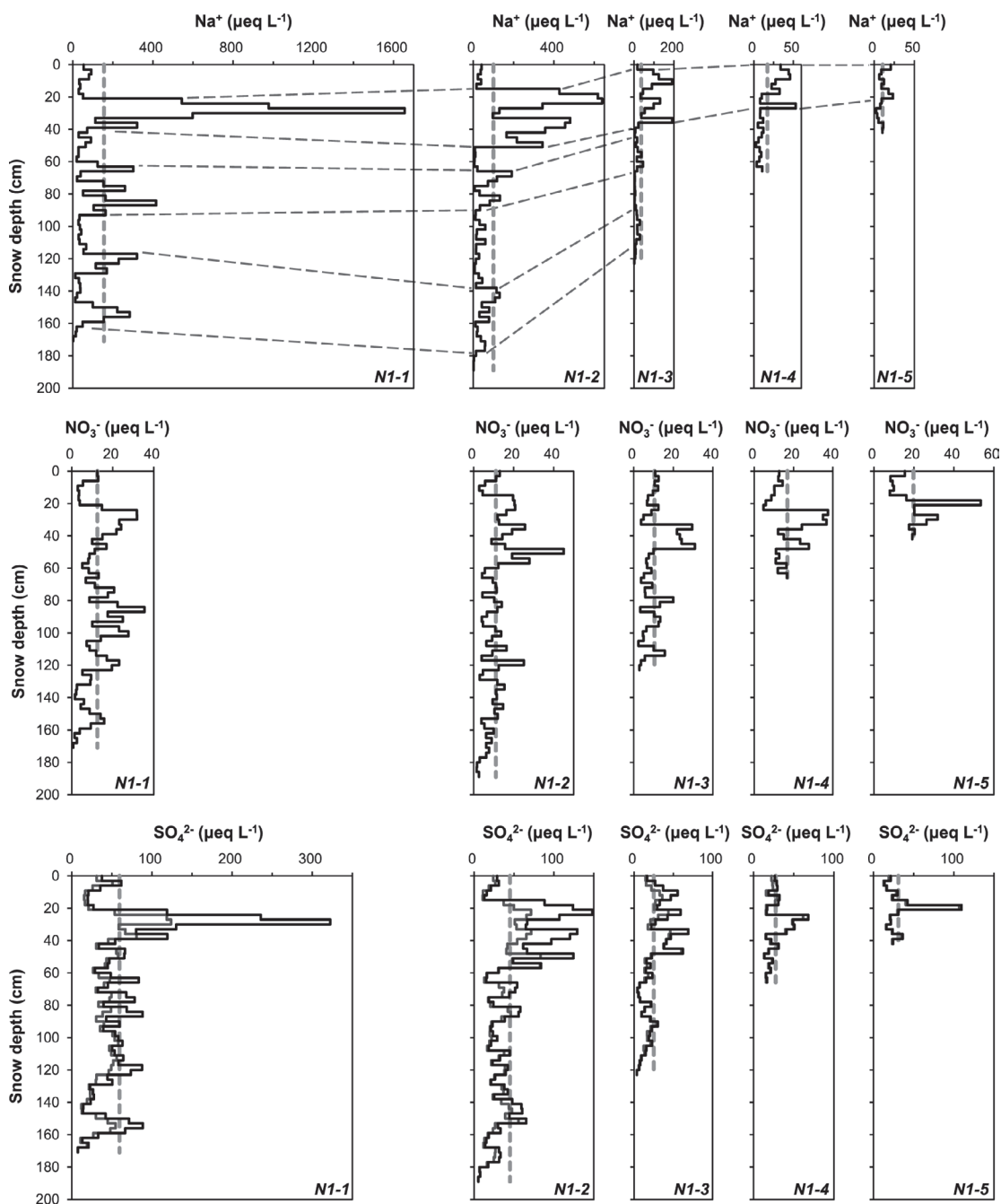


図 9 2012 年 2 月の N1 経路における新雪試料の  $\text{Na}^+$  濃度と  $\text{NO}_3^-$  濃度、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の鉛直プロファイルとその空間分布。灰色の線は  $\text{nssSO}_4^{2-}$  濃度を示す。太い破線は各イオン濃度の平均値を示す。細い破線で各観測地点の  $\text{Na}^+$  濃度の特徴的な形状のある層を結んだ。

Fig. 9 Spatial distributions of vertical profiles of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations in February 2012 along the N1 route. Gray curves indicate  $\text{nssSO}_4^{2-}$  concentrations. Thick dashed lines indicate the mean ion concentration. The characteristic layer of  $\text{Na}^+$  concentration is shown by the thin dashed line.

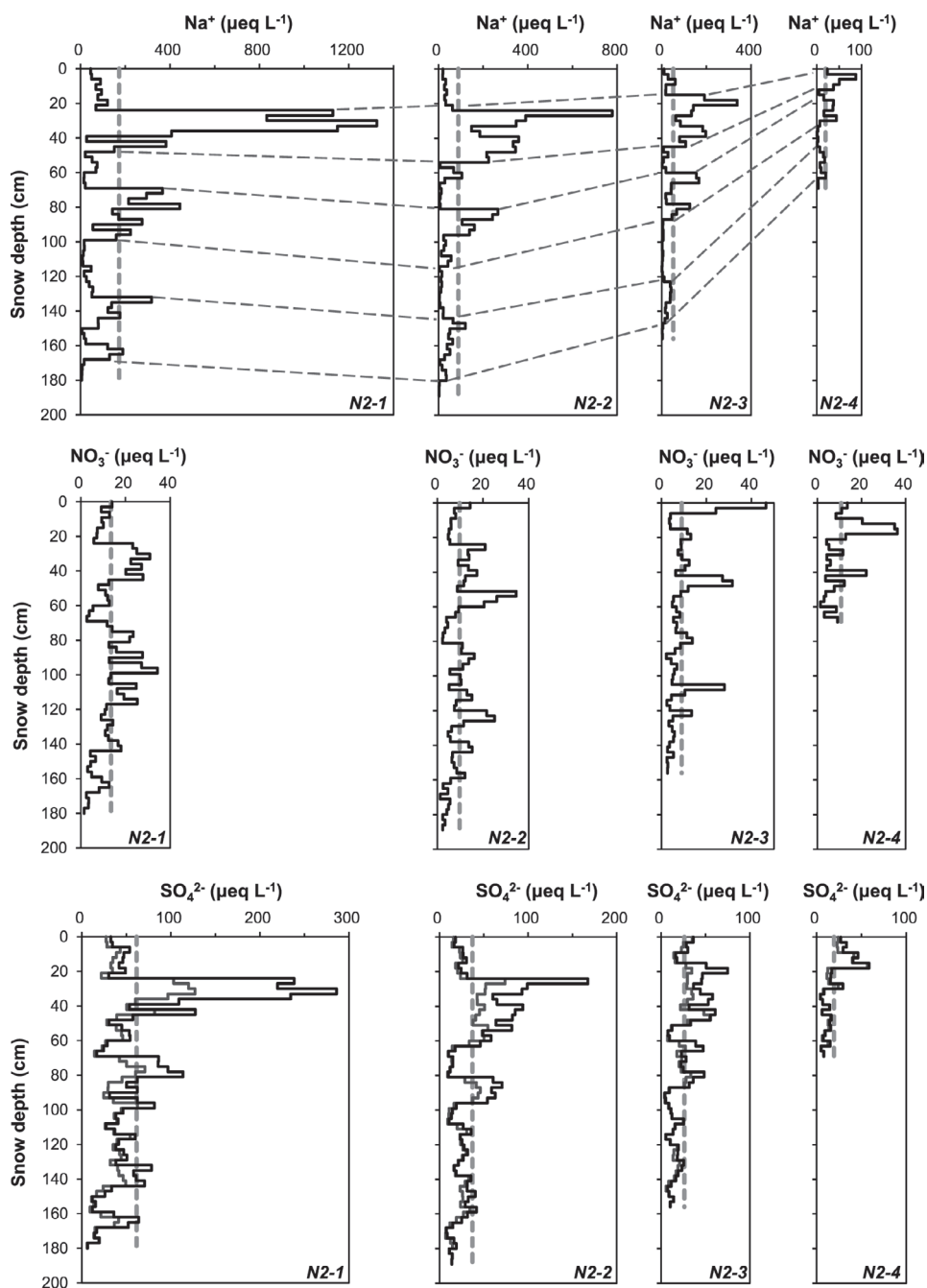


図 10 2012 年 2 月の N2 経路における新雪試料の  $\text{Na}^+$  濃度と  $\text{NO}_3^-$  濃度、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の鉛直プロファイルとその空間分布。灰色の線は  $\text{nssSO}_4^{2-}$  濃度を示す。太い破線は各イオン濃度の平均値を示す。細い破線で各観測地点の  $\text{Na}^+$  濃度に特徴的な形状のある層を結んだ。

Fig. 10 Spatial distributions of vertical profiles of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations in February 2012 along the N2 route. Gray curves indicate  $\text{nssSO}_4^{2-}$  concentrations. The thick dashed line indicates mean ion concentration. The characteristic layer of  $\text{Na}^+$  concentration is shown by the thin dashed line.

測地点の  $\text{Na}^+$  濃度を比較すると、N1 よりも N2 の観測地点の濃度が高い。N2 が含まれる谷には、標高の低い地域が広く分布しており、日本海に向かい谷が大きく開いている (図 1)。一方、N1 の含まれる谷では、N2 よりも標高の低い地域が狭く、東西には標高の高い地域が迫っており谷の幅も狭い。この地形の影響により、N1 と N2 は近接する谷にあるが、化学成分の輸送に差が生じていると考えられる。すなわち、N1 では N2 よりも海塩起源成分が内陸まで輸送されにくく、N1 よりも N2 の観測地点の  $\text{Na}^+$  濃度が高くなっていると考えられる。

図 7 に示した A から E 層のなかで、 $\text{Na}^+$  濃度が特徴的なピーク形状を示す層を抽出し、N1 の各観測地点における  $\text{Na}^+$  濃度の鉛直プロファイルのなかで、これらの層に相当すると判断される層を細い破線で結んだ (図 9)。同様に、図 10 において図 7 を参考にしながら、N2 の観測地点で A から E 層に相当すると判断される層を細い破線で結んだ。観測地点により濃度に違いはあるものの、抽出した層の  $\text{Na}^+$  濃度の鉛直プロファイルは海に近い観測地点から内陸の観測地点まで似通った濃度のピーク形状を示していた。図 7 で検討したように、冬型の気圧配置時の降雪と考えられる A、C、E の各層は、N2-3 や N2-4 などの内陸の観測地点においても  $\text{Na}^+$  濃度の鉛直プロファイルのなかでは高い濃度を示した。また、 $\text{Na}^+$  濃度の低い B 層や D 層に相当する層も、内陸の観測地点においても  $\text{Na}^+$  濃度の鉛直プロファイルのなかで低い濃度を示した。海からの距離が 40 km を超える観測地点においても、同様の傾向がみられたことから、少なくとも  $\text{Na}^+$  のような海塩起源の成分は、研究対象地域では同じような気象条件で内陸まで輸送されていると考えられる。そのため、積雪層の降雪日を特定することができれば、広域の積雪の降雪日を推定する有効な手がかりの一つになると考えられる。

$\text{SO}_4^{2-}$  濃度も  $\text{Na}^+$  濃度と同様に海に近い観測地点では高く、内陸に向かうほど低くなる傾向がみられた。 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度と  $\text{nssSO}_4^{2-}$  濃度のプロファイルを比較すると、海に近い観測地点では、海塩

起源の  $\text{SO}_4^{2-}$  も含まれていることがわかる。これに対し、海からの距離が 30 km を超えるような内陸の観測地点では、 $\text{nssSO}_4^{2-}$  濃度が  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度のプロファイルとほぼ一致した。このことから、内陸までは海塩起源の  $\text{SO}_4^{2-}$  がほとんど運ばれず、内陸の観測地点における  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の大部分が非海塩起源の  $\text{SO}_4^{2-}$  であると考えられる。

一方、 $\text{NO}_3^-$  濃度は、両経路とも海からの距離と関係がみられなかった。海に近い観測地点から内陸の観測地点まで同じような濃度の範囲で変化しており、内陸の観測地点においても高濃度の積雪層が観測された。同地域において新雪の表層のみを採取して分析を行った既往研究では、 $\text{NO}_3^-$  濃度は沿岸から内陸まで大きな空間変化がなかったと報告されている (上野, 1993; Suzuki *et al.*, 2012)。上野 (1993) で指摘されているように、新雪層中の  $\text{NO}_3^-$  濃度は、観測地点の近隣にある発生源や車などの移動発生源の影響を受けている可能性がある。

図 11、図 12 に、2012 年 2 月 3 日に N1、2012 年 2 月 4 日に N2 の各観測地点で採取した新雪試料中の  $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  の鉛直プロファイルを示す。新雪層全体の  $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  は、内陸の観測地点ほど高くなった。Suzuki *et al.* (2012) は、中部山岳地域の新雪表層の  $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  は南の地域ほど高くなったと報告しており、本研究も同じ結果となった。どちらの経路においても、 $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  は低い値で推移しており、海からの距離が 30 km 未満の観測地点では、高い値を示す層でも 1.0 以下であった。北陸地方の冬季降水の  $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  や本研究での観測地点に近い八方尾根において、一年間の降水を観測した際の  $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  と本研究で得られた  $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  は近い値を示している (Fukuzaki *et al.*, 1999; Seto *et al.*, 2001)。しかし、海からの距離が 30 km を超える内陸の観測地点では、 $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  が 1.0 を超えるような積雪層が観測された。日本海側地域や中部山岳地域の冬季降水に含まれる非海塩起源の  $\text{SO}_4^{2-}$  は、硫黄安定同位体比に基づいて、おもにアジア大陸に発生源があると推定されている (北村ほか, 1993; Toyama *et al.*,

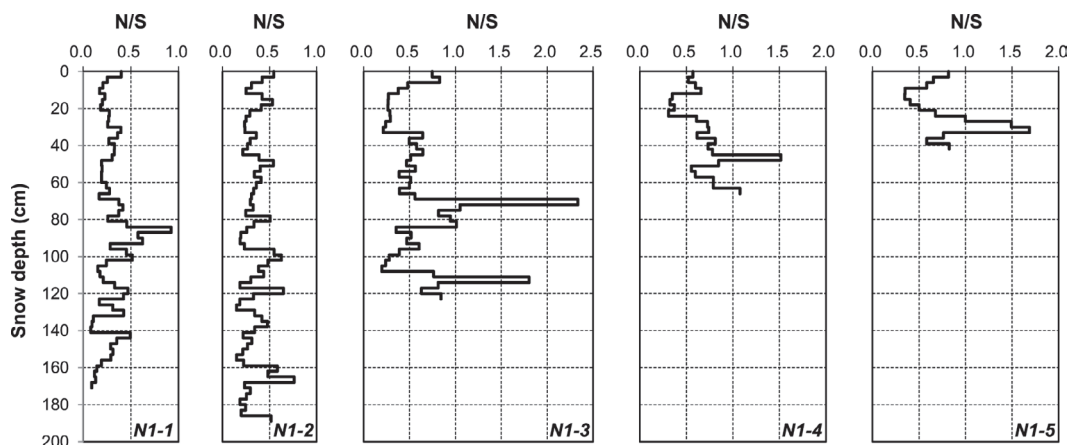


図 11 2012 年 2 月の N1 経路における積雪の  $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  (N/S) の鉛直プロファイルとその空間分布.

Fig. 11 Spatial distributions of vertical profiles of  $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  (N/S) in February 2012 along the N1 route.

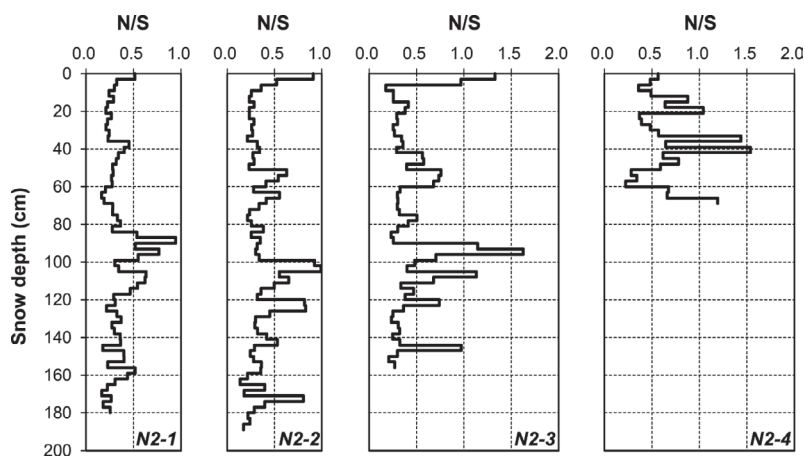


図 12 2012 年 2 月の N2 経路における積雪の  $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  (N/S) の鉛直プロファイルとその空間分布.

Fig. 12 Spatial distributions of vertical profiles of  $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  (N/S) in February 2012 along the N2 route.

2007)。また、Takahashi and Fujita (2000) では、日本における  $\text{NO}_x/\text{SO}_2$  の排出比は東アジアのなかでも高いと報告されている。これらのことから、内陸の観測地点において  $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  の高い積雪層が観測されていることは、おもに観測地点の近隣での  $\text{NO}_3^-$  の発生が影響していると考えられる。

#### 4) 降雪に伴う化学成分の沈着量の空間分布

観測ごとの化学成分の沈着量とその空間分布を検討するために、イオンごとに沈着量の算出を

行った。沈着量は、各新雪試料のイオン濃度と積雪密度から算出した。図 13 には、観測地点の海からの距離と  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  の観測日ごとの沈着量および積雪水量の関係を示す。積雪水量は、N1-2 および N2-2 の観測地点で各経路の最大となり、それより内陸に向かうほど小さくなる変化を示した。とくに 2012 年 1 月の N2-2 では、積雪水量が多かったため、各イオンの沈着量も同じ観測日のなかでは最大となった。また、2012 年 2 月の観測では、2011 年 12 月や 2012 年 1 月



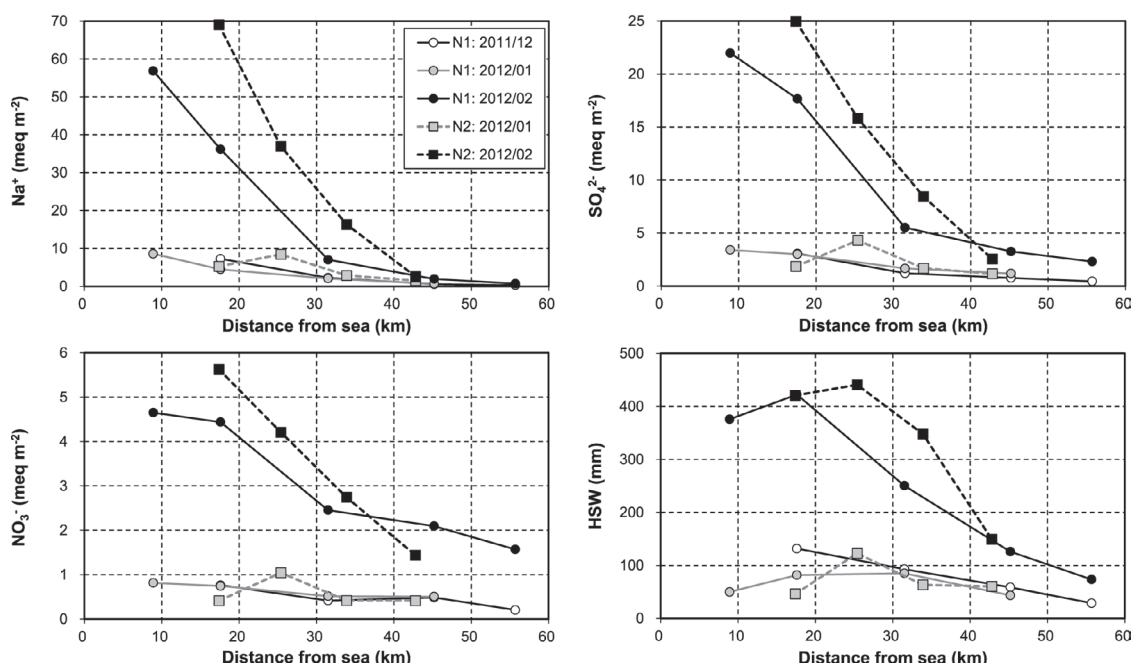


図 13 観測地点の海からの距離と新雪に含まれる沈着量と積雪水量の関係。

Fig. 13 Relationship between distances from sea of study sites and deposition of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and water equivalent of snow (HSW) in the fresh snow.

よりも各観測点の降雪量が多く、積雪水量が他の調査日より多くなった。また、2012年2月は、海側と内陸で積雪水量に大きな差があり、積雪水量の傾きが大きくなった。そのため、2012年2月の各イオンの沈着量は他の観測日より多く、沈着量も海側と内陸で差が大きくなった。 $\text{Na}^+$ の沈着量は、いずれの観測日においても、おおむね海から内陸に向かい急激に減少し、海からの距離が40 kmを超える内陸の観測地点では、観測日およびN1とN2の経路に関わらずとくに沈着量が少なかった。 $\text{SO}_4^{2-}$ の沈着量も $\text{Na}^+$ と同様に、海から内陸に向かって少なくなる傾向がみられた。観測日と経路が同じ $\text{Na}^+$ と $\text{SO}_4^{2-}$ の沈着量を比較すると、海に近い観測地点では、 $\text{SO}_4^{2-}$ の沈着量よりも $\text{Na}^+$ の沈着量が明らかに多かった。しかし、内陸の観測地点では $\text{Na}^+$ の沈着量に比べて $\text{SO}_4^{2-}$ の沈着量が多くなっていた。そこで、 $\text{SO}_4^{2-}$ の沈着量に占める非海塩起源 $\text{SO}_4^{2-}$ の割合を検討するために、海からの距離と $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$

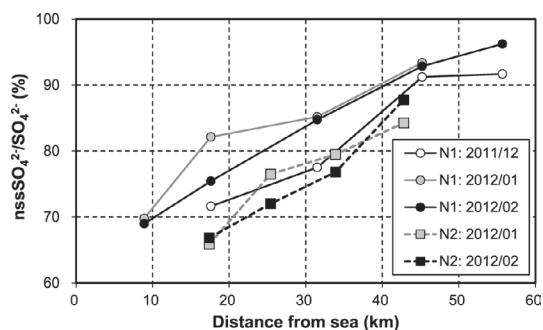


図 14 観測地点の海からの距離と新雪の $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ の関係。

Fig. 14 Relationship between distances from sea to study sites and  $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  in fresh snow.

$\text{SO}_4^{2-}$ の関係を図14に示す。海から離れるごとに非海塩起源の割合は増加しており、経路による違いはあるものの、観測日によらず同一経路では、ほぼ一定の割合で変化した。N1経路のN1-4とN1-5の両観測地点では、 $\text{SO}_4^{2-}$ のうち90%以上が非海塩起源、N2経路のN2-4観測地点でも

80%以上が非海塩起源となっていた。海塩起源の成分は、非海塩起源の成分に比べて内陸まで輸送される量が少ない。非海塩起源  $\text{SO}_4^{2-}$  のエアロゾル粒子は、海塩起源  $\text{SO}_4^{2-}$  の粒子よりも粒径が小さい (Whitby, 1978)。この粒径の違いによって大気中での動態が異なる。粗大粒子である海塩粒子は、沈着速度が大きく遠距離輸送されにくい。その結果、Wilson and Suh (1997) は、非海塩起源  $\text{SO}_4^{2-}$  は数百 km 以上輸送されるのに対し、海塩起源  $\text{SO}_4^{2-}$  は多くても数十 km しか輸送されないと報告している。本研究においても海から離れると沈着量が急激に減少する海塩起源の成分に比べ、非海塩起源  $\text{SO}_4^{2-}$  は内陸までより多く運ばれることが示された。そのため、内陸の観測地点では  $\text{Na}^+$  の沈着量に比べて  $\text{SO}_4^{2-}$  の沈着量が多くなったと考えられる。 $\text{NO}_3^-$  の沈着量は、新雪の積雪量の多い観測地点では増加がみられるが、沿岸から内陸まで  $\text{Na}^+$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  のような大きな沈着量の変化はみられなかった。

#### IV. まとめ

日本海沿岸から中部山岳地域の広域において、2011/2012 年冬季に多地点で新雪試料を詳細に採取し、中部山岳地域における積雪中の化学成分濃度の空間分布および新雪層中の化学特性と気象条件の関係を明らかにすることを目的として観測を行った結果、以下のことが明らかになった。

新雪試料の pH は 4.0 ~ 5.3 であり、すべての試料で酸性降水の基準を下回った。研究対象地域では冬季に広域で酸性降水がもたらされていることがわかった。新雪試料中の  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  はそのほとんどが海塩起源であったが、 $\text{SO}_4^{2-}$  には多くの非海塩起源の成分が含まれていた。 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の関係から、本研究で採取した新雪試料では、海塩粒子が  $\text{HNO}_3$  などと反応することで  $\text{Cl}$  がガスとなって揮散することによって起こるクロリンロスは起きていないと考えられる。

新雪層中の化学特性と気象条件の関係を示すために詳細な降雪日の同定を試みた。新雪層中の化学的特徴と天気図および観測地点近傍のアメダス降水量の観測結果を用いて、化学特性の異なる積

雪層で区切った期間および 1 日単位で降雪日の同定を行った。どちらも精度よく降雪日を同定することができた。日本付近が冬型の気圧配置となった日の積雪層には、多くの海塩起源の成分が輸送されたため、 $\text{Na}^+$  濃度と  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の高い層が形成されていた。里雪型の降雪による積雪層では、冬型の気圧配置時よりも北西の季節風が弱いいため、 $\text{Na}^+$  濃度が低く、濃度変化も小さく、そして  $\text{SO}_4^{2-}$  の大部分が非海塩起源  $\text{SO}_4^{2-}$  となっていた。

新雪層中の  $\text{Na}^+$  濃度は、海から内陸に向かい急激に減少した。糸魚川市から内陸に向かう N1 よりも上越市から内陸に向かう N2 のほうが  $\text{Na}^+$  濃度は高くなった。N2 が含まれる谷は、標高の低い地域が広く分布し、日本海に向かい谷が大きく開いているのに対し、N1 の含まれる谷は標高の低い地域が狭く、谷の幅も狭いという地形の違いが影響していると考えられる。 $\text{Na}^+$  濃度の鉛直プロファイルのなかで、同じ気象条件下での降雪と思われる特徴的な層を抽出すると、濃度に違いはあるが、沿岸から内陸の観測地点まで  $\text{Na}^+$  濃度の鉛直プロファイルの変化は似通ったピーク形状を示した。各積雪層の降雪日を特定することができれば、 $\text{Na}^+$  濃度の鉛直プロファイルは広域の積雪の降雪日を推定する有効な手がかりの一つになると考えられる。本研究では、標高 1000 m 以下の観測地点での結果であるため、山岳地域のような高標高の場所の観測結果に対して、有効であるかどうかを調査することは、今後の課題である。

新雪層中の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度も  $\text{Na}^+$  と同様に、内陸の観測地点ほど濃度が低くなった。海に近い観測地点では、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度には海塩起源の  $\text{SO}_4^{2-}$  が含まれていたが、内陸の観測地点では大部分が非海塩起源の  $\text{SO}_4^{2-}$  であった。沈着量から  $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  を算出した結果、内陸の観測地点における  $\text{SO}_4^{2-}$  の 90% 以上が非海塩起源  $\text{SO}_4^{2-}$  であった。同観測日で同経路の各観測地点において、 $\text{Na}^+$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  の新雪層の沈着量を比較すると、海に近い観測地点では  $\text{Na}^+$  の沈着量が多いが、内陸の観測地点では  $\text{SO}_4^{2-}$  の沈着量が多くなった。海塩粒

子は、粗大粒子であるため沈着速度が大きく長距離輸送されにくい。そのため、海塩起源  $\text{SO}_4^{2-}$  の成分と比べて、非海塩起源  $\text{SO}_4^{2-}$  の成分が多く内陸まで運ばれていると考えられる。

$\text{NO}_3^-$  濃度は、海からの距離と関係せず、大きな空間変化はみられなかった。 $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  を検討したところ、内陸の観測地点では、新雪層中に  $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  の高い層が観測された。近隣の人間活動に伴う  $\text{NO}_3^-$  の発生が影響していると考えられる。

## 注

- 1) 気象庁: 気象統計情報 <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php> [Cited 2013/04/15] を参照。
- 2) 気象庁: 天気図 <http://www.data.jma.go.jp/fcd/yoho/hibiten/index.html> [Cited 2013/04/15] を参照。

## 文 献

- Fukuzaki, N., Oshio, T., Noguchi, I., Matsumoto, M., Morisaki, S., Oohara, M., Takami, M. and Hiraki, T. (1999): Spatial differences of chemical features of atmospheric deposition between rainy season and winter in the areas facing to the Japan Sea, Japan. *Chemosphere*, **38**, 411-423.
- 気象庁 (1972): 日本気候図 第2集. 地人書館. [Japan Meteorological Agency ed. (1972): *Climatic Atlas of Japan Vol. 2*. Chijin Shokan. (in Japanese)]
- 北村守次・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中硫酸イオンの起源の推定. 地球化学, **27**, 109-118. [Kitamura, M., Sugiyama, M., Ohhashi, T. and Nakai, N. (1993): An estimation of the origin of sulfate ion in rain water in view of sulfur isotopic variations. *Chikyu Kagaku (Geochemistry)*, **27**, 109-118. (in Japanese with English abstract)]
- Seto, S., Sato, M. and Hara, H. (2001): Source identification of rural precipitation chemistry in Japan. *Water, Air, and Soil Pollution*, **130**, 493-498.
- Suzuki, K. (1982): Chemical changes of snow cover by melting. *The Japanese Journal of Limnology*, **43**, 102-112.
- 鈴木啓助・遠藤八十一 (1994a): 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. (1994a): Concentration change of acidic ions in winter precipitation in Tohkamachi, Japan. *Quarterly Journal of Geography*, **46**, 161-172. (in Japanese with English abstract)]
- 鈴木啓助・遠藤八十一 (1994b): 冬季降水中の海塩起源物質濃度と気象条件. 雪氷, **56**, 233-241. [Suzuki, K. and Endo, Y. (1994b): Sea salt originated material in winter precipitation and weather condition. *Seppyo*, **56**, 233-241. (in Japanese with English abstract)]
- 鈴木啓助・池田 敦・兼子祐人・鈴木大地・横拓 登 (2011): 雪氷化学的手法による山岳地域の冬季降水量算定. 雪氷, **73**, 281-294. [Suzuki, K., Ikeda, A., Kaneko, Y., Suzuki, D. and Maki, T. (2011): Estimation of winter precipitation at a mountainous site by snow chemical analysis. *Seppyo*, **73**, 281-294. (in Japanese with English abstract)]
- Suzuki, K., Yokoyama, K. and Ichiyanagi, H. (2012): Chemical survey of the snowpack in central Japan. *Bulletin of Glaciological Research*, **30**, 25-32.
- Takahashi, A. and Fujita, S. (2000): Long-term trends in nitrate to non-seasalt sulfate ratio in precipitation collected in western Japan. *Atmospheric Environment*, **34**, 4551-4555.
- 田中基樹・鈴木啓助 (2007): 山岳積雪中の化学成分の空間分布とその成因. 雪氷, **69**, 371-381. [Tanaka, M. and Suzuki, K. (2007): Spatial variability of snow chemistry in Mt. Komagatake, Japanese Central Alps. *Seppyo*, **69**, 371-381. (in Japanese with English abstract)]
- 遠山和夫・鈴木悟郎・佐竹 洋・川田邦夫・飯田 肇 (2005): 酸素同位体比を用いた山岳地積雪の堆積時期推定. 雪氷, **67**, 319-330. [Toyama, K., Suzuki, G., Satake, H., Kawada, K. and Iida, H. (2005): Dating of snow layers in a mountainous area based on the variation of oxygen isotope ratio. *Seppyo*, **67**, 319-330. (in Japanese with English abstract)]
- Toyama, K., Satake, H., Takashima, S., Matsuda, T., Tsuruta, M. and Kawada, K. (2007): Long-range transportation of contaminants from the Asian Continent to the Northern Japan Alps, recorded in snow cover on Mt. Nishi-Hodaka-Dake. *Bulletin of Glaciological Research*, **24**, 37-47.
- 上野健一 (1993): 日本海沿岸から脊梁山脈にかけた新雪中の主要化学組成の分布. 地理学評論, **66A**, 401-415. [Ueno, K. (1993): Spatial distribution of chemical constituents of the new snow cover from the coastal area to the mountain ranges of central Japan. *Geographical Review of Japan*, **66A**, 401-415. (in Japanese with English abstract)]
- Watanabe, O., Kanamori, N., Sugimoto, A., Iida, H. and Higuchi, K. (1986): Regional characteristics of snow cover in the mountain region of central Japan. *The Journal of Earth Sciences, Nagoya University*, **34**, 67-108.
- Whitby, T.K. (1978): The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment*, **12**, 135-159.
- Wilson, E.W. and Suh, H.S. (1997): Fine particles and coarse particles: Concentration relationships relevant to epidemiologic studies. *The Journal of the Air & Waste Management Association*, **47**, 1238-1249.