

## 世界各地の雪の化学成分

福崎 紀夫  
新潟県衛生公害研究所

## Chemical Constituents in Snow Collected from Various Regions in the World

Norio Fukuzaki  
Niigata Prefectural Research Laboratory for  
Health and Environment

## 1 はじめに

近年雪の酸性化に関心が集まっている。本邦日本海側地域は、米国カスケード山脈周辺、カナダ太平洋岸コースト山脈に沿う地域、北欧スカンジナビア半島、南米アンデス西斜面などとともに有数の多雪地帯である。これらの地域では冬期間、降雪中の化学成分は積雪中に蓄積され、融雪とともに急速に解け出す。その解け出し方も均一ではなく、解け始めに含有成分の多くの部分が流出することが知られている<sup>1,2)</sup>。春先は川や湖に棲む魚や水生動物にとって産卵に大切な時期にあたり、この時期の水のpH低下は深刻な悪影響を及ぼすとされている<sup>3,4)</sup>。また、冬季の北西季節風による東アジア地域からの大気汚染物質長距離輸送に関連した点からも日本海側地域の降雪の化学成分は注目されている。日本海側地域の冬期降水は他季節よりpHが低いとの指摘もなされており<sup>5)</sup>、降雪の酸性化とそれをもたらす降雪中の化学成分の動向には十分な監視が必要である。

ここでは、これまで報告されている世界各地の雪の化

学成分を比較検討し、本州日本海側地域の雪の化学的特徴を明らかにする一助としたい。なお、降雪や積雪の採取・分析方法には報告によって違いが見られ、また、降雪中の化学成分は気象条件や海岸線からの距離等によって影響を受け、さらに積雪は融雪に伴う化学成分の流出や大気汚染物質の乾性降下の影響も受けるが、それらは深く考慮せず記述した。降・積雪採取法の詳細は別報<sup>6,7)</sup>を参照願いたい。文献中には記載されていない非海塩性 $\text{SO}_4^{2-}$ 及び $\text{Ca}^{2+}$ は、降水中の $\text{Na}^+$ 濃度から算出した海塩由来分を差し引くことによって求めnss (non-seasalt) を付記して示した。

## 2 極地方の雪

降雪中の化学成分濃度のバックグラウンド値として、極地方の積雪中化学成分濃度(表1参照)についてまず述べる。

Gjessingは、南極Riiser-Larseniesn氷床(南緯72°30′, 東経15°)において積雪を採取し、海岸からの距離が同程度の北極における値と比較している。南極の積雪は北極に比べはるかに汚れが少なく、 $\text{NO}_3^-$ 濃度は北極

表1 極地方における積雪成分濃度の概要

(単位: pH以外は $\mu\text{g/l}$ )

調査地点	pH	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	nss $\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$(\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-})^{1)}$	$(\text{NH}_4^+/\text{Ca}^{2+})^{2)}$	文献
南極 (Riiser-Larseniesn, S72°30′, E15°00′ 標高30m 海岸線から50km)	-	-	35	20	31	15	94	-	1.35	0.54	8
北極 (Nordustlandet, N78°30′, E24°, 標高600m, 海岸線から50km)	-	-	123	215	39	36	78	-	0.44	1.03	8
南グリーンランド											
積雪層	-	30	100	90	-	-	-	30	0.86	-	9
表層新雪	-	20	150	50	-	-	-	5	2.32	-	9
南極みずほ基地	5.59	33	51	55 <sup>3)</sup>	-	-	-	-	0.72	-	10

1)  $\text{nssSO}_4^{2-}$ に対する $\text{NO}_3^-$ の当量濃度比, 2)  $\text{Ca}^{2+}$ に対する $\text{NH}_4^+$ の当量濃度比, 3)  $\text{SO}_4^{2-}$

の約 1/4, nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は約 1/10 で, 海塩粒子起源成分の年間降水量は海岸線から内陸へ 120 km 入ると約 1/50 に減少したが, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> や NO<sub>3</sub><sup>-</sup> には明確な変化は見られなかったとしている<sup>9)</sup>。一方 Mayewski らは南グリーンランドにおいて採取された積雪及び新雪中化学成分濃度を<sup>9)</sup>, また大久保は南極みずほ基地 (南緯 71°59', 東経 42°24', 海岸線から 270 km 内陸) で採取された 6000 年前に形成されたと考えられる氷床試料中の陰イオン成分濃度<sup>10)</sup> を報告している。これらから見る限り南極の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は人為活動以前の濃度と同程度かもしくはそれ以下の値であり, 現在の人為活動によって排出された窒素酸化物や硫酸酸化物による顕著な影響は南極の雪には表れていないのではないかと考えられる。南極における各成分濃度は以下に述べる世界各地の値よりもかなり低濃度である。

### 3 汚れのひどい雪

次に対照的に汚れのひどい雪について触れたい。表 2 にはそれらの概要を示す。

Davies らはスコットランドの田園地帯で 1984 年 2 月に見られた, いわゆる黒い雪<sup>11)</sup> について報告している。この雪の pH は 3.0, 全不溶性物質の 29% は炭素, 残りは石炭灰で, 溶解性 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> や NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度は極めて高い。一方 Tsunogai らは 1966 年 2 月に石川県獅子吼で採取された赤い雪 (黄砂が混じった降雪) 中の溶解性成分では, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> が高濃度であったことを報告している<sup>12)</sup>。その他, 都市における汚染降雪として, Cerling らは米国ユタ州のソルトレークシティ (人口 75 万人) で 1985 年冬季逆転層形成時の降雪を採取し, それらは他の時期の降水よりも酸性度が高く, 都市活動や融雪剤使

用などの影響が見られたとしている<sup>13)</sup>。

## 4 北 米

### 4.1 米国山岳地域

降雪量が年間降水量の 30% 以上を占める山岳地域での降雪調査は, 環境への酸性降下物の負荷を考える上で重要である<sup>14)</sup>。北米ではこれら地域での調査事例が比較的多いことから, まず北米山岳地域における降・積雪調査結果について記す。表 3 にはそれらの概要を示す。

Laird らは, 1983 年の 2~3 月ワシントン, オレゴン, カリフォルニア 3 州にわたる米国西部カスケード・シエラネバダ山脈内 (標高 1,280~3,140 m) の積雪を 85 地点から採取し, 大気降下物の地理的な変動を調査した。pH は 5.11~5.88 と人為活動の影響は小さく, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及び NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 濃度は中央値でそれぞれ 0.10, 0.01 mg/l と低値であったが, 北部地域では H<sup>+</sup> は NO<sub>3</sub><sup>-</sup> と強い相関性を示すことなどを報告している<sup>15)</sup>。報告されている値は nssCa<sup>2+</sup> を除いては, 表 1 に示す南極における測定値よりもやや高いものの全体的には低値で, 汚れの少ない雪であることがわかる。

一方, Berg らは 1986~87 の冬季カリフォルニア州シエラネバダ山脈西側斜面の森林地帯 (地点 A, 標高 2,100 m) と山の吹きさらしの場所 (地点 B, 標高 2,940 m) において<sup>16)</sup>, Gunz らは 1987~88 年の冬季カリフォルニア州の中部及び南部の山岳地域 (標高 1,400~2,000 m) において<sup>17)</sup>, 降・積雪を採取し, 風向など気象状況によって海塩粒子と人為起源物質の影響割合が変化することを報告している。また, Hess らは 1987 年 3~6 月ロッキー山脈エバンス山 (コロラド州, 標高: 3,230 m) で<sup>14)</sup>,

表 2 汚れた雪の成分濃度の概要

(単位: pH 以外は mg/l)

	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sup>1)</sup>	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /nssCa <sup>2+</sup> ] <sup>2)</sup>	文献
黒い雪	3.0	19.8	14.8	20.9	0.30	0.63	0.52	4.52	0.39	0.86	0.72	11
赤い雪	-	41.3	108	-	-	24.7	-	-	-	-	-	12
都市降雪	4.49	46.3	68.0	46.5	7.91	23.0	2.57	42.3	2.52	1.00	0.41	13

1) nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に対する NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の当量濃度比, 2) nssCa<sup>2+</sup> に対する NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の当量濃度比

表 3 米国山岳地域及びカナダにおける調査結果の概要

(単位: pH 以外は mg/l)

調査地点	pH	nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	nssCa <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sup>1)</sup>	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /nssCa <sup>2+</sup> ] <sup>2)</sup>	文献
カスケード・シエラネバダ山脈	5.58	0.11	0.16	0.10	0.01	0.36	0.003	0.06	0.01	0.70	0.03	15
シエラネバダ山脈 A 地点	5.15	0.21	0.22	0.18	0.05	0.10	0.01	0.11	0.03	0.66	0.56	16
B 地点	5.48	0.21	0.10	0.20	0.04	0.10	0.01	0.05	0.03	0.74	0.44	16
カリフォルニア州・中南部山岳地域	5.39	0.17	0.48	0.27	0.10	0.05	0.02	0.19	0.10	1.23	2.22	17
ロッキー山脈	5.12	0.74	0.07	1.04	0.23	0.31	0.03	0.05	0.04	1.09	0.82	14
モンタナ州	5.33	0.19	2.77	1.18	0.25	0.54	0.10	0.41	0.66	4.81	0.51	18
アディロンダック山脈	4.32	1.38	0.18	2.33	0.28	0.13	-	0.06	-	1.31	2.39	19
モンリオール周辺地域	4.48	2.99	3.76	2.70	0.31	1.24	0.14	2.25	0.67	0.70	0.28	20
オンタリオ州	4.61	0.56	0.16	1.35	0.15	0.09	0.02	0.11	0.02	1.87	1.85	2
カナダ東部	4.40	0.86	0.11	2.05	0.16	0.07	0.09	0.05	0.02	1.84	2.54	21

1) nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に対する NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の当量濃度比, 2) nssCa<sup>2+</sup> に対する NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の当量濃度比

Pagenkopf は1982年冬季モンタナ州西部山岳地域<sup>18)</sup>, Sisterson らは1986年1~2月ニューヨーク州アディロンダック山脈西斜面で<sup>19)</sup>それぞれ降・積雪を採取している。これらの地域では、全般的に汚染質濃度は低いが、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> はやや高く、nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に対するNO<sub>3</sub><sup>-</sup> の当量濃度比は比較的高い点が注目される。このほか米国北部においてMunger らによる広範囲な積雪調査がなされており、人為起源の酸成分を土壌ダストとガス状アンモニアがコントロールしていることなどが報告されている<sup>20)</sup>。

4.2 カナダ

Lewis らは1980年冬季モントリオール周辺地域における降雪<sup>21)</sup>を、Semkin らはオンタリオ州の積雪<sup>2)</sup>を、またBarrie は1981年2月カナダ東部において積雪<sup>22)</sup>を調査している。それらの全平均値を表3に示す。モントリオール周辺地域の降雪は、他の2地域に比べNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等の酸性成分濃度が比較的高いが、Ca<sup>2+</sup> 等のアルカリ成分濃度も高いことからpHはそれほど低下していない、いわゆる都市型の降雪と考えられる。一方、オンタリオ州やカナダ東部ではnssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に対するNO<sub>3</sub><sup>-</sup> の当量濃度比が比較的高いことがわかる。

4.3 降雪と降雨の比較

米国北東部において、降雪と降雨による大気中のSO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> の除去に違いがあるか否かについては、見解の分かれるところとなっている(表4参照)。Topol は米国

北東部9地点で1978年~81年冬期の降雪と降雨を採取し、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度は雪と雨で有意差のあることを示している。降雪はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> よりNO<sub>3</sub><sup>-</sup> を高濃度含み、さらに降雪は冬の降雨よりもNO<sub>3</sub><sup>-</sup> を高濃度含むことから、降雪はHNO<sub>3</sub> ガスを効果的に捕捉することを示唆するものとした<sup>23)</sup>。Daschも1982年から4年間の冬期の調査から同様な結果を得たが、この原因として、降雪による降水量は降雨による降水量より少ないことに帰結し、雪が雨よりHNO<sub>3</sub> をより効果的に洗浄するという事実は認められないとした。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度が降雪よりも降雨で高くなる原因として、雨を降らせる雲の温度は雪を降らせる雲の温度よりも高く、雨雲は液滴を多く含みそのなかでSO<sub>2</sub> がSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に効率よく酸化されたものと考察している<sup>24)</sup>。なお、最近竹中らは、水の凍結時に硝酸イオンの生成速度が非常に速くなることを報告している<sup>25)</sup>。金剛山における調査で、降雪中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度は冬季の雨に比べその濃度が高い原因として、凍結による硝酸の生成が起きている可能性が大きいことを指摘しており、今後の研究成果が期待される。

5 欧州及びその他の地域

欧州における測定結果の概要を表5に示す。Colin らはフランスの中東部の田園地域・シャンパーニュ地方で、1983年冬季降雪を時間を追って分取し、海塩粒子、土壌

表4 冬季の降雨と降雪中の濃度

		(単位: mg/l)									
回数	降水量	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	pH	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sup>1)</sup>		文献		
降 雨	514	6,840	1.73	1.04	0.20	-	4.36	0.47		22	
降 雪	94	970	1.33	1.73	0.20	-	4.32	1.01		22	
降 雨	31	391	3.23	1.92	0.45	0.39	4.34	0.46		23	
雨雪混合	24	209	2.65	2.11	0.27	0.50	4.28	0.61		23	
降 雪	29	126	1.27	2.54	0.15	0.99	4.44	1.55		23	

1) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に対するNO<sub>3</sub><sup>-</sup> の当量濃度比

表5 欧州における調査結果の概要

		(単位: pH以外はmg/l)											
試料数	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sup>1)</sup>		文献	
シャンパーニュ	3.75	5.10	2.71	12.4	0.36	1.54	0.09	1.16	0.78	2.00		26	
ボージュ山脈												27	
気団の流入方向													
全体	29	4.18	4.43	-	4.26	-	-	-	-	0.74 <sup>2)</sup>			
北	6	3.71	6.27	-	7.89	-	-	-	-	0.97 <sup>2)</sup>			
東	4	3.19	10.1	-	11.3	-	-	-	-	0.87 <sup>2)</sup>			
南	8	4.80	1.13	-	0.94	-	-	-	-	0.64 <sup>2)</sup>			
西	11	4.33	3.75	-	2.11	-	-	-	-	0.44 <sup>2)</sup>			
英国・中部ウェールズ													
雨水	26	4.35	2.82	3.48	1.42	-	0.22	0.23	1.83	0.10	0.47		
新雪	15	4.50	0.78	0.74	0.66	-	0.08	0.05	0.30	0.04	0.73		
積雪	12	3.89	3.72	2.46	3.99	-	0.28	0.13	0.70	0.18	0.87		

1) nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に対するNO<sub>3</sub><sup>-</sup> の当量濃度比, 2) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に対するNO<sub>3</sub><sup>-</sup> の当量濃度比

及び人為起源物質について考察した。得られた pH は 3.8 で、ほとんど変化なく、降水の初期では硝酸の寄与が大きく、後期には硫酸の寄与が増加したことを報告している<sup>26)</sup>。他地域に比べ  $\text{SO}_4^{2-}$  及び、特に  $\text{NO}_3^-$  濃度が高く pH が低い点で注目される。また、同じく Colin らは降雪量の多いフランス東部ボージュ山脈の森林衰退に関連して、1985年3～4月に降雪と降雨を採取した。流跡線解析から東部及び北部からきた気団による降水の pH は 3.19～3.71 と、西及び南の 4.33～4.80 よりもかなり低値であり、また前者からの気団による降水では  $\text{nssSO}_4^{2-}$  に対する  $\text{NO}_3^-$  の当量濃度比が大きかったことを報告している<sup>27)</sup>。

英国では Reynolds による中部・ウェールズの田園地域における調査結果<sup>28)</sup> が報告されている。またスカンジナビア半島南部では  $\text{SO}_4^{2-}$  や  $\text{NO}_3^-$  濃度が高く、pH の低い積雪 (4.2～4.3) が広域的に見られ、融雪による湖沼環境への深刻な影響<sup>29)</sup> が報告されている。さらにスカンジナビア半島中央部を横断する調査結果<sup>30)</sup> や南半球では、オーストラリアの山岳地域 (スノーウィ山脈内、標高 1,800～2,000 m) における降雪中の化学成分濃度は北米山岳地域よりも低値であるとする報告<sup>31)</sup> もあるがこれらについては紙面の都合上詳細は割愛する。

6 日 本

6.1 関東地方

表 6 には我が国における主な調査結果を示した。関東地方は日本で最も大気汚染物質排出量の多い地域であり、また関東地域における降雪は、太平洋岸近海を通る低気

圧によるものが主であることから、人為起源物質や海塩成分濃度には日本海側と大きな違いが見られることが予想される。報告例が少ないが、寺田らによる 1984 年冬季の東京都狛江市及び国立市における降雪<sup>32)</sup> や氏家らによる 1986 年 2～3 月の沼田等における降雪<sup>33)</sup> 測定値中の海塩由来成分 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) 濃度は、日本海側の地域よりもかなり低値であることがわかる。また  $\text{NH}_4^+$  及び  $\text{nssSO}_4^{2-}$  は北海道を除いては日本海側地域が高値であり、 $\text{nssCa}^{2+}$  及び  $\text{NO}_3^-$  は同程度もしくは関東地方がやや高値である。これらの測定結果では  $\text{NO}_x$  排出量の多い関東地方においても  $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  は 1.0 以下で、また  $\text{NH}_4^+/\text{nssCa}^{2+}$  及び  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  がかなり大きい点が注目される。

6.2 本州日本海側地域

6.2.1 地域の特徴

世界の多雪地帯のうち、本州日本海側地域は他地域よりも低緯度に位置し冬季地上気温は高いにもかかわらず降雪量が多いという特異な地域となっている。また日本列島は南北に長く気温差が大きい。1月の平均気温は札幌で  $-4.6^\circ\text{C}$  であるのに対し、新潟では  $2.1^\circ\text{C}$ 、松江では  $3.7^\circ\text{C}$  と  $10^\circ\text{C}$  近い開きがある<sup>34)</sup>。地上気温が  $4^\circ\text{C}$  以下となると降水には雪が混じるようになり、 $2^\circ\text{C}$  未満ではほぼ降雪となるといわれている。したがって、前述した 1 月の平均気温から降水量の多い日本海側の地域には降水のほとんどが雪となる地域と雨となる地域があり、そして多くの地域ではそれらが混合することとなる。こうした降水状況の違いと化学成分濃度との関係については、前述の米国東部の例もあり大変興味深い点であるが、現

表 6 日本における降・積雪の報告値の概要

(単位: pH 以外は mg/l)

地域	調査地点数	pH	$\text{nssSO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{nssCa}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$[\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}]^*$	$[\text{NH}_4^+/\text{nssCa}^{2+}]^{**}$	文献
関東地方													
狛江			1.58	1.12	1.62	0.21	0.73	0.10	0.28	0.17	0.55	0.32	32
沼田		4.96	1.52	0.70	1.38	0.27	0.52	0.15	0.83	0.07	0.36	0.58	33
日本海側地域													
北海道	78	5.23	1.31	0.62	5.17	0.24	0.87	0.33	3.06	-	0.37	0.31	37
秋田県	6	5.55	4.22	1.41	18.3	0.85	2.11	1.34	10.3	0.90	0.26	0.45	38
新潟県 <sup>1)</sup>	20	4.85	1.87	0.55	12.1	0.30	0.25	0.77	6.45	0.26	0.23	1.33	39
新潟県 <sup>2)</sup>	3	4.81	2.35	0.91	8.48	0.73	0.46	0.63	4.74	0.30	0.30	1.76	40
福井県 <sup>3)</sup>	3	4.63	2.27	0.73	5.19	0.27	0.21	0.33	2.90	0.12	0.25	1.42	41
島根県 <sup>4)</sup>	6	4.59	2.92	1.34	-	0.41	0.40	-	8.33	-	0.36	1.14	42
妙高山麓 <sup>5)</sup>	1	4.81	0.71	0.20	1.67	0.10	0.05	0.15	0.91	0.10	0.22	1.74	43
谷川岳	4	4.80	0.84	0.47	1.04	0.15	0.05	0.08	0.64	0.10	0.43	3.33	44

\*  $\text{nssSO}_4^{2-}$  に対する  $\text{NO}_3^-$  の当量濃度比, \*\*  $\text{nssCa}^{2+}$  に対する  $\text{NH}_4^+$  の当量濃度比

1) 新潟県内 20 地点での降雪 (1983 年 1/17～1/24, 2/27～3/5)

2) 新潟, 長岡, 六日町における 1986～1990 年 1・2 月の降水

3) 福井, 勝山, 敦賀における 1990 年 1・2 月の降水

4) 西郷, 松江, 日御碕, 江津, 川本, 益田における 1989 年, 1990 年 1 月, 2 月の降水

(2)～(4) は降水量で重み付けした地点別平均値の平均)

5) 妙高山麓杉の原スキー場山頂駅付近の積雪

在のところ調査・解析事例は報告されていない。

### 6.2.2 降雪中化学成分の起源

本邦日本海側地域の降雪中化学成分の起源は基本的には、東アジア大陸における人為活動及び自然発生源、日本海側の海塩、本邦日本海側地域における人為活動及び自然発生源並びに地球をまわるバックグラウンド大気汚染と考えられる。日本海側の降雪が $-30^{\circ}\text{C}$ 以下の寒気による無核氷晶によって生成し、汚れの少ない気流で日本海側地域に運ばれ降下するものであれば、雪の含有化学成分濃度は非常に低いものとなると考えられる。しかし、冬季季節風は西高東低の気圧配置からアジア大陸から吹き出すものであり、大陸における自然発生源、人為起源成分を伴うことから、これが氷晶核となる可能性が大きい。また海洋表面からは波の中の気泡の破裂によって生成する海塩が上空に巻き上げられ、一部は氷晶核として雪の結晶に取り込まれるものと考えられる。さらに雪の結晶が地上に落下するまでには、地上付近の自然起源、人為起源大気汚染物質を取り込むこととなり、その化学成分は地域によって複雑なものとなる。

Fukudaらは、大陸エアロゾルのトレーサーとなるPb-210の測定から大陸からのエアロゾルの約40%は雪によって捕らえられ日本海と日本列島に降下するとしている<sup>39)</sup>。またTsunogaiらは、日本海側地域の降雪には海塩と大陸起源物質が高く濃縮されており、その降下量は海岸からの距離、風速特に暴風に依存すること、日本海における雪による化学成分の除去過程ではRainoutがWashoutよりも優勢であるとしている<sup>12,30)</sup>。

これらの先駆的研究では残念ながら、東アジア大陸における人為活動に起源する大気汚染物質の影響等は考慮されておらず、また降雪の酸性度の指標であるpH測定の結果は報告されていない。近年日本海側地域における降雪の酸性化に対する関心が高まり、上述の研究の後10年を経ずして地方自治体等における降・積雪の調査研究が活発化した。次にそれらについて述べる。

### 6.2.3 降雪成分の特徴

荒木らは1988年の積雪最大期に北海道内78地点において積雪を採取し、積雪の多い地域でのpHが低く $\text{nssSO}_4^{2-}$ の濃度及び蓄積量が多いことを報告している<sup>37)</sup>。また、斉藤らは1987年12月23日～3月2日に秋田県内の6地点で2週間単位で降・積雪を採取し、梅雨期に比べて冬期には海塩成分濃度が高く、pHは $\text{Ca}^{2+}$ 濃度と関係が深いことなどを報告している<sup>38)</sup>。この他、新潟県における降雪調査結果<sup>39)</sup>及び新潟県<sup>40)</sup>、福井県<sup>41)</sup>、島根県<sup>42)</sup>が実施している酸性雨調査による1・2月の調査結果の概要を表6に示す。山岳地域の降雪として、妙高山麓<sup>43)</sup>及び谷川岳<sup>44)</sup>における降・積雪の調査結果も合わせて示した。

概要からだけでは日本海側地域における降雪中の化学成分の特徴は必ずしも明確ではないが、これまで述べて

きた調査結果やこの他報告されている知見などを総合し、この地域における降雪成分の特徴を次に列記する。

①各成分濃度はバックグラウンドと考えられる南極における値と比較すると10倍から100倍近く高濃度である。②海塩由来成分( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ )濃度が極めて高く、海岸部では海塩の組成比に近似し、内陸部に入るにしたがって鮮やかな濃度減衰が見られ、また標高が高くなるにしたがって低下する。③同一地点における他の季節と比較するとpHはやや低い傾向にあるが、米国東部、フランス東部及びスカンジナビア半島南部地域ほどのpH低下は見られていない。④冬季降水のpH低下は主に $\text{nssSO}_4^{2-}$ によるものである。⑤他の季節に比べ $\text{nssSO}_4^{2-}$ 濃度は高くなる傾向にあり、対 $\text{NO}_3^-$ の当量濃度比は世界でも最も低い地域である。⑥ $\text{nssCa}^{2+}$ は北日本で高く、この起源として大陸土壌とスパイクタイヤ使用に伴う道路粉じんが考えられる。近年後者の濃度が低下しつつあり、都市部の測定地点には見かけ上pHが低下する現象が見られているところもある。⑦同じ日本海側地域の中でも、 $\text{nssCa}^{2+}$ に対する $\text{NH}_4^+$ 比は、秋田以北で小さく新潟以南で大きい。

### 6.3 東北地方の内陸部及び太平洋側地域

東北地方の内陸部<sup>45)</sup>や太平洋側の降雪<sup>46)</sup>は、日本海側地域に比べ $\text{Cl}/\text{Na}$ 比が高く、また日本海側地域では降雪中の主要成分は $\text{NaCl}$ であるのに対し太平洋側では $\text{CaSO}_4$ であることが報告されている<sup>47)</sup>。後者の原因として加藤らは、海塩構成塩の水に対する溶解度が関係し、溶解性の高いMg塩、Na塩あるいはCl化合物は降雪とともに降下し易いのにに対し、溶解性の低いCa塩、 $\text{SO}_4$ 塩は大気中に残り易いとして説明されるとしているが、これらの原因についてはいまだ定説はない。

## 7 おわりに

本邦中部山岳地帯には年間最大積雪が4mを超える地域も存在する。しかしこうした地域の積雪調査結果はほとんど報告されていない。今後融雪調査とも関連し山岳の雪の調査が積極的に推進されるべきものと考えられる。

逆に降雪量が年間降水量に占める割合が低い地域、例えば関東地方や東アジア諸国の日本海側地域との降雪に関する共同研究も、日本海側地域の降雪の酸性化機構の解明やその特徴の明確化に寄与するものと考えられることから、こうした分野における研究の一層の推進が望まれるところとなっている。

## 文 献

- 1) M. Johannessen, A. Henriksen: Water Resources Research, 14, 615 (1978).
- 2) R. G. Semkin, D. S. Jeffries: Water Air Soil Pollution, 31, 215 (1986).

- 3) H. Hultberg: *Water Air Soil Pollution*, **7**, 279 (1977).
- 4) ロス・ハワード, マイケル・パーレイ, 田村 明(監訳): “酸性雨”, 新曜社, p.20 (1987).
- 5) 北村守次: 第31回大気汚染学会講演要旨集, p.174 (1990).
- 6) 福崎紀夫: 公害と対策, **27**, 1458 (1991).
- 7) 福崎紀夫: 新潟理化学, **18**, 3 (1992).
- 8) Y. Gjessing: *Atmos. Environ.*, **18**, 825 (1984).
- 9) P. A. Mayewski, M. Spencer, B. Lyons, S. M. Twickler: *Atmos. Environ.*, **21**, 863 (1987).
- 10) 大久保登: 第1回国際学術研究公開シンポジウム'89—環日本海域における酸性雨・雪, p.45 (1989).
- 11) T. D. Davies, P. W. Abrahams, M. Tranter, I. Blackwood, P. Brimbecombe, C. E. Vincent: *Nature*, **312**, 58 (1984).
- 12) S. Tsunogai, K. Fukuda, S. Nakaya: *J. Meteor. Soc. Japan*, **53**, 203 (1975).
- 13) T. E. Cerling, J. A. Alexander: *Water Air Soil Pollution*, **35**, 373 (1987).
- 14) B. C. Hess, J. E. Rocchio, D. J. Chaloud, L. J. Arent, J. L. Engels: PB Rep. (USA) [PB-88-165717].
- 15) L. B. Laird, H. E. Tylor, V. C. Kennedy: *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 275 (1986).
- 16) N. Berg: *Water Air Soil Pollution*, **30**, 1015 (1986).
- 17) D. W. Gunz, M. R. Hoffman: *Atmos. Environ.*, **24A**, 1673 (1990).
- 18) G. K. Pagenkopf: PB Rep. (USA) [PB-84-190123].
- 19) D. L. Sisterson, J. D. Shannon, P. H. Daum, P. J. Kloptz, D. J. Luecken, D. J. Hall: *Water Air Soil Pollution*, **48**, 477 (1989).
- 20) W. J. Munger: *Atmos. Environ.*, **16**, 1633 (1982).
- 21) J. E. Lewis, T. R. Moore, N. J. Enright: *Water Air Soil Pollution*, **20**, 7 (1983).
- 22) L. A. Barrie, R. J. Vet: *Atmos. Environ.*, **18**, 1459 (1984).
- 23) L. E. Topol: *Atmos. Environ.*, **20**, 347 (1986).
- 24) J. M. Dasch: *Atmos. Environ.*, **21**, 137 (1987).
- 25) 竹中規訓, 上田哲弘, 小林高史, 前田泰昭: 第33回大気汚染学会講演要旨集, p.516 (1992).
- 26) J. L. Colin, J. L. Jaffrezo, J. Pinart, C. S. Roulette: *Atmos. Environ.*, **21**, 1147 (1987).
- 27) J. L. Colin, J. L. Jaffrezo, V. Lescort, D. Renard, J. Pinart: *Phys. Behav. Atmos. Pollut.*, 551 (1986).
- 28) B. Reynolds: *Atmos. Environ.*, **17**, 1849 (1983).
- 29) R. F. Wright, H. Dovland: *Atmos. Environ.*, **12**, 1755 (1978).
- 30) P. Andersson, R. Lofvendahl, G. Aberg: *Atmos. Environ.*, **24A**, 2601 (1990).
- 31) G. K. C. Low, S. R. Mcevoy, S. W. Matthews, J. A. Warburton: *Sci. Total Environ.*, **94**, 221 (1990).
- 32) 寺田信之, 藤田慎一, 山極晶子: 1984年度日本地球化学会講演要旨集, p.144 (1984).
- 33) 氏家淳雄, 矢島久美子, 田中昭雄, 原 善彦: 群馬県衛生公害研究所年報, **16**, 116 (1984).
- 34) 東京天文台編: 理科年表, p.191 (1992).
- 35) K. Fukuda, S. Tsunogai: *Tellus X X VII*, 514 (1975).
- 36) 角皆静男, 品川高儀: 地球化学, **11**, 1 (1977).
- 37) 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: 北海道公害防止研究所報 **15**, 73 (1988).
- 38) 斉藤 学, 江川義則, 泉 博克, 高橋 浩: 秋田県環境技術センター年報, **15**, 50 (1987).
- 39) 新潟県環境保健部: 湿性大気汚染調査報告書, 昭和61年3月.
- 40) 新潟県環境保健部: 新潟県酸性雨調査報告書, 平成3年2月.
- 41) 前川 勉, 植山洋一, 荒川彦エ門, 宮永信幸: 福井県公害センター年報: **19**, 109 (1989).
- 42) 島根県衛生公害研究所: 島根県における大気降下物に関する研究, 平成3年3月.
- 43) 福崎紀夫, 大泉 毅, 高橋裕志, 藤枝義丸: 新潟県衛生公害研究所年報, **6**, 105 (1990).
- 44) 福崎紀夫, 森 邦広, 森千恵子: 第33回大気汚染学会講演要旨集, p.52, 1 (1992).
- 45) 志田惇一, 小沢正宣, 内海孝裕: 日本化学会誌, **1992**, 862 (1992).
- 46) 全国公害研協議会北海道・東北支部: 北海道・東北ブロック酸性雨合同調査中間解析報告書, p.43, 平成3年5月.
- 47) 加藤龍夫, 馬 丹: 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, **15**, 1 (1988).