

多雪流域における酸性降下物の
降下・流出に関する実証的研究

飯田 俊彰

①

多雪流域における酸性降下物の 降下・流出に関する実証的研究

飯田 俊彰

目 次

第1章 序論	1
1. 研究の背景	1
2. 研究の目的	2
3. 研究の方法	2
4. 既往の研究	3
(1) 大気からの酸性降下物	3
(2) 流域での物質の動態	4
(3) 積雪内での溶存物質の挙動	5
(4) 流域での酸性降下物の降下流出シミュレーション	7
第2章 日本海沿岸地域における降水水質の特性	9
1. はじめに	9
2. 降水の採取および分析方法	10
(1) 降水の採取地点	10
(2) 降水の採取方法	11
(3) 降水の分析方法	12
(4) 降水中の非海塩成分の計算方法	12
3. 降水のpH値の分布	13
4. 降水の陰イオン組成	14
5. 降水のイオン濃度	16
(1) 降水のイオン濃度の季節変化	16
(2) 降水のイオン濃度に対する海塩の影響	18
6. 降水に含まれる非海塩成分	20
(1) 非海塩成分濃度の季節変化	20
(2) 降水の非海塩成分濃度と降水のpH値との関係	20
(3) 非海塩成分の比率の季節変化	20
7. 降水時の気象条件による降水水質の違い	24
(1) 降水時の気象条件の分類	24
(2) 降水時の気象条件による非海塩成分濃度の分布	24
8. 日本海沿岸の他地域における降水水質の特性	26
9. アジア大陸からの酸性物質の長距離輸送	30
(1) 酸性物質の発生域の推定	30
(2) 日本と中国の降水水質の比較	30
(3) イオン種による長距離輸送されやすさの違い	32

10. おわりに	33
第3章 多雪地域の山地小流域における陰イオンの溪流への流出	35
1. はじめに	35
2. 試料の採取および分析方法	35
(1) 試験流域	35
(2) 溪流の流量測定	37
(3) 溪流水の採取方法	39
(4) 溪流水の分析方法	39
(5) 降水量データ	39
3. 溪流水濃度の経時変動	41
4. 試験流域での水およびイオン収支	43
(1) 降水量および溪流流量の実測値	43
(2) イオン降下量の算出	46
(3) イオン流出量の算出	46
(4) 面積降水量および乾性降下量の推定	49
(5) 試験流域での年間の水およびイオン収支	52
(6) 水およびイオンの差し引き排出量の月別変化	53
5. 溪流水質の変動と流域内の物質循環との関係に関する考察	56
(1) 積雪融雪現象が溪流水質に及ぼす影響	56
(2) 流域の生態系が溪流水質に及ぼす影響	57
6. おわりに	58
第4章 積雪内における陰イオンの分布の実態	60
1. はじめに	60
2. 調査方法	61
(1) 積雪の採取	61
(2) 積雪の分析方法	62
3. 積雪断面の観測結果	63
(1) 積雪量と降水量	63
(2) 雪質および積雪ぬれ密度	65
(3) 積雪内の陰イオンの分布	68
4. 積雪水当量および積雪内に存在する陰イオン量の変化	75
5. 積雪外へ流出した融雪水の濃度	77
6. 高濃度融雪水流出のメカニズムについての考察	79
(1) 積雪内での溶存イオンの融雪水中への濃縮のメカニズム	79

目次

(2) 積雪内での溶存イオンの濃縮の度合い	80
(3) 氷板付近の層におけるイオンの蓄積	81
7. おわりに	82
第5章 積雪内における水および陰イオンの動態のシミュレーション	84
1. はじめに	84
2. 積雪融雪水質モデルの概要	84
(1) 積雪のモデル化	84
(2) 入力	85
(3) 出力	86
(4) 独立変数	86
3. 積雪表面での熱収支	87
(1) 熱収支式	87
(2) 顕熱伝達量	87
(3) 潜熱伝達量	88
(4) 放射収支量	88
(5) 降水による熱	90
4. 基礎方程式	90
(1) 拡散と重力による水移動	90
(2) 熱移動	92
(3) 溶質の分散と移流	92
(4) 積雪の粘性圧縮	93
(5) 溶存イオンの液体中への濃縮	94
5. 融解凍結の計算	95
6. 境界条件	97
(1) 積雪上面	97
(2) 積雪下面	98
7. その他の条件設定	99
(1) 気相率の下限	99
(2) 積雪かわき密度の上下限	99
(3) 1層の積雪層の高さ	99
8. 計算の手順	100
9. 未定係数の決定	102
10. モデルの適用結果	103
(1) 積雪ぬれ密度のシミュレーション結果	103
(2) 積雪の Cl^- 濃度のシミュレーション結果	106

目次

(3) 積雪の NO_3^- 濃度のシミュレーション結果	108
(4) 積雪の SO_4^{2-} 濃度のシミュレーション結果	111
11. シミュレーション結果による考察	111
(1) 未定係数の推定値	111
(2) 実測値と計算値との適合性	114
12. おわりに	117
第6章 陰イオンの溪流出のシミュレーション	118
1. はじめに	118
2. モデル作成に用いた実測データ	119
3. 降水量と流量との関係のモデル化	120
(1) タンクモデル	120
(2) 積雪融雪水質モデル	120
(3) 未定係数の推定	121
(4) タンクモデルの適用結果	123
4. 水質タンクモデル	124
5. 計算の手順	127
6. 未定係数の決定	130
7. 水質タンクモデルの適用結果	132
(1) Cl^- の適用結果	132
(2) SO_4^{2-} の適用結果	133
(3) NO_3^- の適用結果	135
8. 流域での陰イオンの動態についての考察	136
(1) 非可動態から可動態への変換量に関する考察	136
(2) モデル内の非可動態物質質量の変動	137
9. おわりに	139
第7章 結論	141
1. 本研究のまとめ	141
2. 今後の課題	142
記号表	144
引用文献	149
謝辞	161

第1章 序論

1. 研究の背景

ヨーロッパや北米のみならず東アジアにおいても、窒素酸化物、硫黄酸化物による降水の酸性化とその環境への影響が、大きな社会的問題となっている。大気汚染物質の長距離輸送に伴う酸性降水物による越境汚染は、国際的社会的場での政治的な問題ともなっている¹⁾。土壌および陸水の酸性化²⁾や、陸水^{3), 4)}および森林生態系^{5), 6)}において顕在化している被害と、酸性降水物との関係について多くの研究が行われており、その因果関係、被害発生にいたるメカニズムなどが徐々に解明されつつある⁷⁾。

このような人為起源物質による酸性降水物の問題は、農業土木に関連する分野でも、農作物やコンクリート構造物などへの直接的影響⁸⁾のみならず、土壌の酸性化⁹⁾や閉鎖性水域の酸性化をもたらすものとして無視できない問題となっている。また、 NO_3^- の形でもたらされる窒素は、湖沼の富栄養化の原因となる降水負荷の1つであるとともに、窒素分過多による植物の栄養バランスの攪乱を招き、その生態系への影響は大きい。

日本では、関東地方など大都市周辺における森林衰退が、酸性降水物や他の大気汚染物質によるものであると推定されている^{10), 11)}。大規模汚染源から離れた地域では、河川、湖沼等の水域に生息する動植物等への酸性降水物による明確な被害は、日本国内では現在のところ報告されていないが、酸性降水物量の増大が続けば近い将来被害が顕在化することが懸念されている。また、流域に降下した酸性降水物の河川水質に対する影響の度合いは、水質面を考慮した水資源利用計画の際にも重要となる知見であり、その定量的な把握が急務となっている。

さらに、多雪地域では、降雪に伴って地上に降下した酸性降水物が積雪に含まれて地上に大量に蓄積され、しかもそのような酸性降水物が積雪内で融雪水の中

に濃縮される現象が知られている。降雪に伴って降下し積雪内に蓄積された酸性降下物の、積雪内における分布の実態や融雪に伴った挙動の把握は、多雪地域において酸性降下物の環境への影響を把握する上で極めて重要な課題となっている。

2. 研究の目的

前節で述べた社会的背景および著者が所属する山形大学農学部が位置する山形県日本海沿岸地域の地理的条件をふまえ、本研究の大目的を、多雪流域における酸性降下物の降下・流出過程を定量的に解析することと設定した。

この大目的を、以下に掲げた3つの課題へと具体化し、これらを小目的として設定した。

- 1) 日本の日本海沿岸地域における酸性降下物の降下の実態とその特徴を定量的に把握する。
- 2) 降雪とともに降下した酸性降下物の積雪内での動態を把握する。
- 3) 多雪山地小流域における酸性降下物の河川流出の実態と特徴を定量的に把握する。

3. 研究の方法

降水の酸性化に貢献する人為起源物質として最も注目されている成分は、窒素酸化物(NO_x)と硫黄酸化物(主として SO_2)である。これらは大気中に放出された後、酸化されて硝酸や硫酸になり、大気中に存在する水に溶解してイオン化し、 NO_3^- および SO_4^{2-} の形で降水に含まれて降下する。大気中の SO_2 は、人為的な発生源としては化石燃料を用いる工場や発電所などの固定発生源から排出される量が多いが、 NO_x は移動発生源である自動車から排出される量も多い。また、 Cl^- は、通常、降水や渓流水中に最も多量に存在する陰イオンであるが、有機塩素化合物の燃焼や塩酸(HCl)の漏出などによって、人為起源の Cl^- が環境中に放出される。

これらの Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} は H^+ をカウンターイオンとして強酸となる陰イオンであり、本研究では、この3種の陰イオンを研究の対象とした。

本研究は、野外観測とシミュレーションモデルによる解析によって進められた。まず、酸性降下物の降下の実態とその特徴を把握するため、2ヶ所の定点観測点を設け、継続的に降水を採取して降水水質の観測を行った。また、実際の野外の山地小流域に試験流域を設定し、継続的に降水、溪流水を採取して降水水質、溪流水質の観測を行うとともに、溪流流量の連続観測を行った。積雪期には随時、同試験流域そばの定点で、野外に積もった積雪の積雪断面観測を行い、積雪量と積雪水質の鉛直分布の観測を行った。

これらの観測により得られた実測データを基に、酸性降下物の降下・流出の実態を把握し、その特性を解析した。さらに、酸性降下物の降下・流出を動的にシミュレートするシミュレーションモデルを作成した。特に積雪期に対しては、積雪内での酸性降下物の動態を表現する積雪融雪モデルを作成した。これらのシミュレーションモデルを用いて、多雪流域における酸性降下物の降下・流出のメカニズムについて、定量的な考察を行った。

4. 既往の研究

(1) 大気からの酸性降下物

自然状態よりも酸性化した降水は、すでに約120年前にロンドンをはじめとする英国の工業都市で、R. A. Smithにより観測されていた。Smithはさらに、降水酸性化の原因が、石炭燃焼時に大気中に放出される硫酸酸化物、窒素酸化物であることを指摘し、酸性化した降水に対してはじめて「Acid rain」という用語を用いた。

Smithの研究以後長い間、酸性雨現象は社会的にあまり注目されなかったが、1950年代後半から60年代ははじめにかけてロンドン、ロサンゼルス、ニューヨーク

などの大都市域においてスモッグや酸性雨による人体被害が発生して以来、人為起源大気汚染物質を原因とする降水酸性化の現象が新たに注目されるようになった。1970年代に入ると、大都市域周辺に限られた局地的な現象のみならず、より広域的なスケールでの酸性降水物量の増加が指摘され¹²⁾、ヨーロッパや北アメリカでは、大気汚染物質の国境を越えた長距離輸送が政治的、社会的な問題となった。

東アジア地域では1980年代に入り、中国における降水水質のデータが公式に発表されるようになった¹³⁾。中国南部では、重慶をはじめとする大都市が存在する内陸盆地で、酸性雨による被害が深刻であることが報告されている^{14)・15)}。中国北部でも、北京をはじめとする大都市域での降水中の SO_4^{2-} 濃度が他の地域に比べて非常に高いことが報告されている。中国北部では降水中の NH_4^+ 、 Ca^{2+} 濃度も非常に高く、粉塵などによる降水の汚染も進んでいると考えられている¹⁶⁾。

日本では、三宅¹⁷⁾が大都市域の降水水質を測定したものが、最も古い降水水質のまとまった測定結果である。近年では、環境庁によって全国的な調査が行われ、全国的にpH5.6を下回る酸性雨が観測された¹⁸⁾。しかし、環境庁による観測網は、人口密集地域近辺や太平洋沿岸地域に片寄っており、日本海沿岸地域には比較的観測点が少ない。中部地方以南の日本海沿岸地域では金沢¹⁹⁾、江津²⁰⁾などで降水水質の測定が行われており、その変動特性についての解析が行われている。中部地方以北の日本海沿岸地域では、札幌²¹⁾、秋田²²⁾、新潟²³⁾等の都市で、降水水質の測定例があるが、これらにおいては、降水水質の特性の詳細な検討は行われていない。

(2) 流域での物質の動態

流域における窒素素、硫黄の循環に関しては、古くは森林の生長に必要な栄養成分の循環を把握する観点から、国内、海外で研究が行われてきた。これらは、森

林流域において、林外雨・林内雨・樹幹流・土壌水・渓流水などを同時観測し、物質収支を検討する方法によるもので、対象となる物質は、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 K^+ などの養分物質である。日本における主な既往の研究例としては、例えば、西村が滋賀県大津市のカコウ岩地帯にあるアカマツを主とした治山造林地で行った研究²⁴⁾、平田らが筑波山系に設けた試験地で行った研究^{25)、26)}、生原らのスギ、ヒノキ林での研究²⁷⁾などがある。これらの研究により、様々な樹種、樹齢、土壌、気象条件のもとでの、森林流域における養分物質の動態の観測・解析例が蓄積されている。

また、河川や閉鎖性水域の汚濁、富栄養化の原因究明という観点から、山地源流部をはじめとする流域での窒素、リンの降下流出を観測した研究も多い。日本での主な既往の研究としては、例えば、山口ら²⁸⁾、田渕ら²⁹⁾、国松ら^{30)、31)}、黒田ら³²⁾などにより流域での窒素、リンの動態の解析が行われている。近年になり、酸性降下物の環境への影響という観点から、流域での物質循環を検討した研究も行われている^{33)、34)}。

しかし、多雪地域において、積雪期を通して森林での物質循環を検討した研究例は少ない。多雪地域では積雪融雪現象が流域の水文循環へおよぼす影響は大きく、多雪流域の水文特性は非積雪地域でのものと大きく異なる。前述したような積雪内での酸性降下物の濃縮現象の問題もあり、多雪流域での酸性降下物の動態の解析が大きな課題として残されている。

(3) 積雪内での溶存物質の挙動

積雪内での水の移動は、融雪流出の量とタイミングの予測という観点から、多くの研究者によって研究されてきた。Colbeck³⁵⁾は、Darcy則を用いて、十分に変態した高含水率の積雪内での水移動を物理的に説明した。その後この考え方は、積雪表面での熱収支の研究の進展と相まって、多くの研究で応用され^{36)、37)}、

1980年代には、Flow fingerの現象やIce layerの存在をも取り入れたモデル^{38)・39)}等へと発展した。しかし、その基礎式は基本的に飽和での透水を仮定したものであった。氷河や極域の水を除く積雪内での液体の水は、ほとんど全て不飽和の状態が存在しており、不飽和での積雪内の水移動を合理的に表現することが必要であった。

1990年代には、積雪内での不飽和の透水をより精密に取り扱った研究が行われるようになった^{40)・41)}。しかし、積雪のマトリックポテンシャル、水分特性曲線の把握が極めて困難であることなどのため、積雪内での不飽和透水現象はまだ多くの解明されていない部分がある。また、実際の流域における、積雪の層構造の存在、異方性、局所的不均一性、平面分布の複雑性なども、積雪内での水移動の精密な把握を妨げる要因となっている⁴²⁾。

1976年にLeivestad and Muniz⁴³⁾が、ノルウェー南部における強酸性融雪水の流出(いわゆる「Acid shock」)によるサケ科の魚類の個体数の減少を報告して以来、積雪内での溶存イオンの挙動に関する研究が多くの研究者によって行われるようになった^{44)・45)}。初期には、積雪内の溶存イオンが融雪水の中に濃縮されて融雪の初期段階で融雪水とともに流出する現象、いわゆる「Preferential discharge」に関して、融雪水と積雪そのものの溶存イオン濃度比の定量的把握が行われ⁴⁶⁾、流域への影響について検討された^{47)・48)}。この現象はColbeckにより積雪粒子スケールで物理的に説明された⁴⁹⁾。

その後、積雪内における溶存イオンの挙動の研究は、一般に「Preferential elution」と呼ばれる、イオン種による融雪水への濃縮の度合いの違いの量的把握へと発展した。各種の野外観測、室内実験の結果から、 Cl^- 、 Na^+ 等の主に海塩に由来する物質に比べて、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} などの酸性陰イオンの方が選択的に流出しやすいことが示されている^{50)・52)}。しかし、実際の流域においては、このようなイオン種による流出の違いは、水そのものと溶存イオンとの流出の違いに比

べて無視できるレベルであることも示されている⁵³⁾。

これらの研究は、積雪地域での河川、湖沼水質への積雪融雪現象の影響の検討^{54)、55)}、ライシメータなどを併用した融雪水濃度の詳細な検討^{56)、57)}などへと発展している。また近年は、積雪内における NO_3^- の微生物による変換などにも関心が集まっているが⁵⁸⁾、微生物の培養法などに疑問が残るなど、一定の結論は得られていない。積雪内での生物学的作用の積雪水質への影響に関しては、まだほとんど明かとなっておらず、その流出水濃度に及ぼす影響の程度は現在まで不明である。

(4) 流域での酸性降下物の降下流出シミュレーション

降水とともに降下する物質の河川流出の動的なシミュレーションは、はじめ、河川流出量を直接流出、基底流出などの成分に分離する観点から試みられた⁵⁹⁾。その後、主に河川の汚濁や閉鎖性水域の富栄養化の原因究明の視点からも研究が行われてきた。これらの研究で対象とされた水質項目は、初期には電気伝導度であり、また主にSSなどの懸濁物質および窒素、リンであった。これらのモデルの中で、日本の河川流域に対して最も広く用いられているものが、タンクモデルを原型としたモデルである。これは、水移動をタンクモデルで表し、それに各種物質の溶存状態を表す式を加味して計算を行うタイプのものである。日本では主に工学的な観点からの流出解析のために、それぞれ物質の溶存状態の表現が異なるモデルが、海老瀬ら⁶⁰⁾、中曽根ら⁶¹⁾、黒田ら⁶²⁾などにより提案されている。米国では、各種イオンの化学平衡を表現する式を用いたモデルも提案されている^{63)、64)}。近年は、 Cl^- 、 SO_4^{2-} を含む酸性降下物の降下流出をシミュレートするモデルに関する研究も進んできた。

積雪内の水と溶存イオンの移動をシミュレートするモデルは現在まで極めて少ないが、Colbeckの示したDarcy則に基づいた水移動モデル⁴⁹⁾を、溶存イオンに

第1章

も適用できるように改良したもの、積雪内での化学平衡式を導入したものなどが提案されており、実際の野外の積雪にも適用されている。しかし、積雪の不飽和透水係数、水分拡散係数、溶質拡散係数などの物理量が、積雪の変態に伴ってどのように変化するのかなど未知の点が多く、その定量的な把握が大きな課題となっている。

第2章 日本海沿岸地域における降水水質の特性

1. はじめに

1983年度から環境庁によって実施された第1次および第2次酸性雨対策調査をはじめとし¹⁾、日本でも酸性降下物の観測が全国的に進められてきた。しかし、東北地方南部の日本海沿岸地域などのような人口希薄地域は、これまで酸性降下物観測の空白地帯となっていた。筆者らは、山形県庄内地域において1988年から現在まで降水の採取分析を行っており、その一部は既報²⁾⁻⁵⁾でも報告した。なお、本地域では他に山形県環境保健部による観測例⁶⁾があるが、これは降水水質の特性の詳細な検討を行うまでには至っていない。

東北地方日本海沿岸地域の気候は、他の日本海沿岸地域の気候と同様に、晩秋から春先にかけて日本海を越えて吹く北西季節風の影響を強く受ける。アジア大陸から到来する寒冷前線の通過とその後引き続き西高東低の冬型の気圧配置は、本地域のこの時季の気象の大きな特徴である。本地域にはその際に強い西ないし北西の風と大量の降雪がもたらされ、冬季に多量の降水が主として降雪としてもたらされることが、本地域の年間の降水量変動の最大の特徴となっている。また、本地域での春から初秋にかけての降雨には日本列島に沿って東進してきた低気圧、台風や、停滞前線の影響によるものが多い。したがって、現在注目されている東アジア地域における日本海をはさんだ大気汚染物質の長距離輸送の問題と関連して、本地域における酸性降下物の実態の把握は大きな意義を持っている。

さらに、本地域には大規模な工業地帯や大都市をはじめとする大気汚染物質の大型人為発生源が立地していない。したがって、本地域での観測結果はこのような特定の点源からの影響を含んでいないとみなすことができ、日本における酸性物質降下のバックグラウンド値を知る上での大きな手がかりを提供してくれるものと思われる。

本章では、山形県庄内地域における降水水質の特徴について、まず、降水水質の季節的変動に焦点を当てて解析した。つぎに、降水に含まれる非海塩成分の組成、降水時の気象条件を解析した。さらに、日本の日本海沿岸の他の地域における降水水質の観測結果も検討し、本地域における湿性酸性降水物の由来について考察した。

2. 降水の採取および分析方法

(1) 降水の採取地点

山形県鶴岡市の山形大学農学部構内（鶴岡観測点：以下「鶴岡」と記す）と、山形県東田川郡朝日村にある山形大学農学部附属上名川演習林内（上名川観測点：以下「上名川」と記す）の2点で、降水試料を採取した。2つの観測点の位置を Fig. 2-1 に示した。



Fig. 2-1 降水の観測地点 (□: 鶴岡 ■: 上名川)
Observation sites (□: Tsuruoka ■: Kaminagawa).

鶴岡観測点は東経 $139^{\circ}49'$ 、北緯 $38^{\circ}44'$ の地点にあり、校舎の屋上で降水の採取を行った。海岸からの直線距離は約8km、標高は校舎の高さを含めて30mである。上名川観測点は東経 $139^{\circ}52'$ 、北緯 $38^{\circ}33'$ の地点にあり、地表から3mの高さで降水の採取を行った。海岸からの直線距離は約24km、標高は270mである。鶴岡観測点から北に約26km離れた酒田市内に出力約70kWの火力発電所があるが、当発電所には脱硫、脱硝および集塵設備が備えられており、本観測点への影響は極めて少ないものと考えられる。この発電所以外には観測点近隣約100km以内に大型の固定発生源は立地しておらず、局所的な汚染の影響のほとんどない降水を採取できると考えられる。

(2) 降水の採取方法

降水は、感雨計を備えた自動降水サンプラー（光進電気、DRS-154）を用いて採取した（Fig. 2-2）。原則として1降水全量採取とし、湿性沈着物のみ採取した。冬季には降水サンプラーの漏斗の外側とアーム部に、水道凍結防止帯（日本電熱）を取り付けて凍結を防いだ。

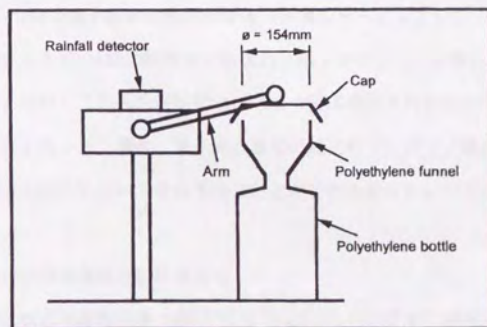


Fig. 2-2 降水サンプラー
Precipitation sampler.

本論文では、降水に関しては1990年1月～1992年12月の3年間について解析を行った。1990年1月～1992年12月の3年間に採取された降水試料数は、鶴岡で149試料、上名川で87試料であった。

(3) 降水の分析方法

採取した降水試料のpH、電気伝導度(EC)および陰、陽イオン濃度を、山形大学農学部の実験室に試料を持ち帰って測定した。まず、試料の一部をpH測定用および電気伝導度測定用に分け取り、各試料の水温を約20℃に調整した。pHはpHメータ(堀場製作所、M-12)を用いガラス電極法(電極:#6366-10D)により測定した。ECは電導度計(東亜電波工業、CM11-P)を用いて測定し、水温25℃の値に換算した。その後、残りの試料を孔径0.22μmのメンブレンフィルター(MILLIPORE、GSP02500)で濾過し、-15℃で冷凍保存した。冷凍保存した試料を随時室温で融解させ、陰陽イオン濃度の分析に供した。陰イオン濃度はイオンクロマトグラフ装置(DIONEX、2000i)を用いて測定した。降水中には、陰イオンとしてCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻が検出され、他の陰イオンは検出されなかった。陽イオン濃度は、Na⁺、Ca²⁺について原子吸光分光分析装置(日本ジャーレルアッシュ、AA-781)を用いて測定した。一般に降水中に含まれる陽イオンとしては他にNH₄⁺、K⁺、Mg²⁺などがあるが、これらの項目については今回は分析を行わなかった。なお、分析はpH、EC、陰イオン濃度、陽イオン濃度の順に行ったので、量の少なかった試料はすべての項目について分析を行うことができなかった。

(4) 降水中の非海塩成分の計算方法

降水に含まれる非海塩由来のSO₄²⁻(以下nss-SO₄²⁻と記す)濃度は、一般に広く用いられているNa⁺濃度を基準とする方法^{73)・8)}を用い、式(2-1)により算出した。

$$[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}]_p - ([\text{Na}^+]_p \times \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_s}{[\text{Na}^+]_s}) \quad \dots\dots\dots (2-1)$$

ここに、 $[\text{SO}_4^{2-}]_p$ 、 $[\text{Na}^+]_p$ は降水の、 $[\text{SO}_4^{2-}]_s$ 、 $[\text{Na}^+]_s$ は海水のそれぞれのイオン濃度を当量で表したものである。非海塩由来の Ca^{2+} （以下 nss-Ca^{2+} と記す）濃度も同様に式（2-2）により算出した。

$$[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}]_p - ([\text{Na}^+]_p \times \frac{[\text{Ca}^{2+}]_s}{[\text{Na}^+]_s}) \quad \dots\dots\dots (2-2)$$

ここに、 $[\text{Ca}^{2+}]_p$ は降水の、 $[\text{Ca}^{2+}]_s$ は海水の Ca^{2+} 濃度を当量で表したものである。海水の各イオン濃度は、酒田沖約20kmの日本海で採取された海水試料を分析して求めた（Table 2-2）。

3. 降水のpH値の分布

採取された降水試料のpH値の分布を、晩秋から春先にかけての11月～3月と、春から初秋にかけての4月～10月とに分けて、相対頻度分布の形で表したものがFig. 2-3である。11月～3月では、鶴岡、上名川ともpH4.4～4.6を示す降水の頻度が最も高く、鶴岡で試料数の80%、上名川で84%がpH4.8以下の低いpH域に分布していた。それに対して4月～10月では、鶴岡でpH4.6～4.8、上名川でpH4.8～5.0を示す降水の頻度が最も高かった。特に鶴岡では、最も頻度が高い階級でも相対度数は0.2を下回っており、pH値は比較的幅広く分布していた。このように、当地域での降水には、4月～10月に比べて11月～3月に酸性度が高いという明確な季節的違いがあった。

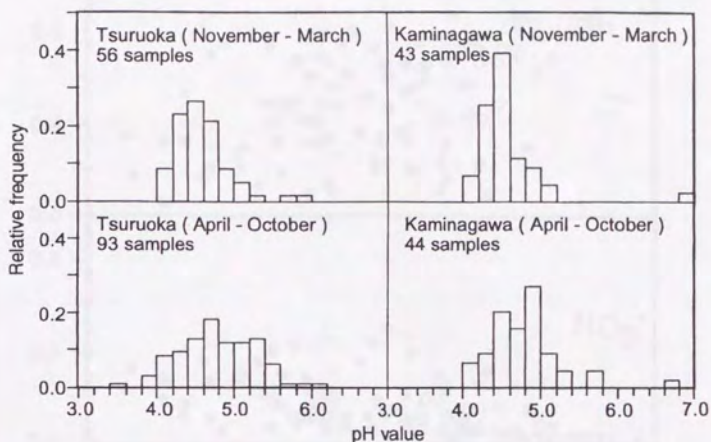


Fig. 2-3 降水のpH値の季節変化
Seasonal variation of pH values of precipitation.

4. 降水の陰イオン組成

降水の水質を検討する際、降水中に含まれる各成分の絶対量を把握するのみならずそれぞれの組成比を把握することは、降水の汚染の質を見ることになり、海塩の影響の評価とも関連して大きな意義を持っている。そこでまず、降水の陰イオン組成が季節によりどのように変動しているのかをみるために、総陰イオン濃度に対する各陰イオン濃度の割合（含有比）を求めた。Fig. 2-4は、鶴岡での降水の総陰イオン濃度と、総陰イオン濃度に対する Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の各イオン濃度の割合（含有比）との関係を示したものである。

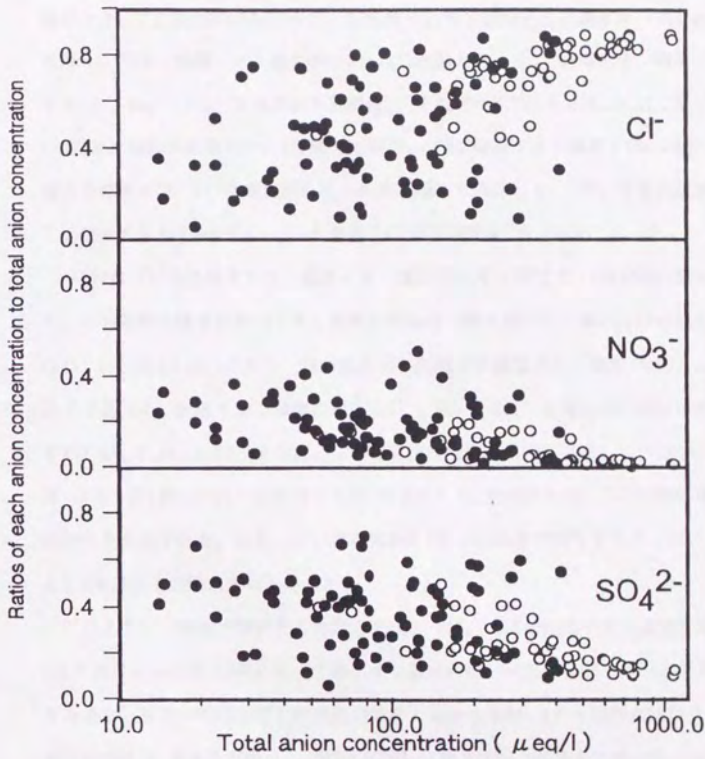


Fig. 2-4 降水の各陰イオンの組成比 (鶴岡、1990~1992年)
 ○ : 11月~3月 ● : 4月~10月
 Anion composition of precipitation (Tsuruoka, 1990-1992).
 ○ : November-March ● : April-October

11月～3月の降水では、総陰イオン濃度の平均値（降水量による重み付けはしていない）が $417.5 \mu\text{eq/l}$ であり、4月～10月の降水に比較して総陰イオン濃度が高かった。この期間の試料のうち、試料数の96%で総陰イオン濃度が $100 \mu\text{eq/l}$ を越え、23%で総陰イオン濃度が $600 \mu\text{eq/l}$ を越えていた。総陰イオン濃度に対する Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 含有比の平均値は、それぞれ0.73、0.059、0.21であった。 Cl^- 含有比は85%の降水で0.5を越えており、特に総陰イオン濃度が $600 \mu\text{eq/l}$ を越える降水では、 Cl^- 含有比が0.81～0.89と極めて高かった。 NO_3^- 含有比はすべての降水で0.2以下と低く、 SO_4^{2-} 含有比は90%の降水で0.4以下であった。

一方4月～10月の降水では、総陰イオン濃度が11月～3月に比べ相対的に低かった。この期間の降水の総陰イオン濃度の平均値（降水量による重み付けはしていない）は $117.8 \mu\text{eq/l}$ であり、試料数の56%の降水で総陰イオン濃度が $100 \mu\text{eq/l}$ 以下であった。総陰イオン濃度に対する Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 含有比の平均値はそれぞれ0.45、0.18、0.37であった。 Cl^- 含有比は幅広い範囲に分布していたが、11月～3月では1例しかみられなかった Cl^- 含有比0.4以下の降水が、この期間の降水の46%を占めていた。また、 NO_3^- 含有比が0.2以上の降水が38%を占め、 SO_4^{2-} 含有比が0.4以上の降水が48%あった。

このように、鶴岡で採取された降水では、11月～3月には陰イオン濃度が高く、4月～10月には11月～3月に比べて陰イオン濃度が低かった。各陰イオンの含有比をみると、11月～3月には Cl^- 含有比が極めて高かったが、4月～10月には11月～3月に比べて Cl^- 含有比が低く、相対的に SO_4^{2-} および NO_3^- の含有比が11月～3月に比べて高かった。これらの傾向は上名川で採取された降水でも同様に認められた。

5. 降水のイオン濃度

(1) 降水のイオン濃度の季節変化

降水試料のECおよび Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} の各イオン濃度について、

第2章

鶴岡および上名川で、11月～3月と4月～10月の2期間での、最低値、最高値、算術平均値（降水量による重み付けはしていない）、中央値を求めTable 2-1に示した。

Table 2-1 鶴岡と上名川における降水の電気伝導度および各陰イオン濃度(1990-1992)
Chemical compositions of precipitation at Tsuruoka and Kaminagawa (1990-1992).

	Month	Site	Number of sample	Minimum	Maximum	Average*	Median
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	11-3	Tsuruoka	56	14.5	152.5	65.3	65.2
		Kaminagawa	43	5.1	140.8	55.7	47.5
	4-10	Tsuruoka	93	3.1	98.4	26.0	20.7
		Kaminagawa	44	1.6	60.8	21.6	17.9
Cl^- ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	11-3	Tsuruoka	53	24.3	950.3	326.6	271.9
		Kaminagawa	43	5.3	884.6	284.3	209.3
	4-10	Tsuruoka	82	1.0	346.5	59.2	32.2
		Kaminagawa	42	N.D.	290.4	60.7	27.7
NO_3^- ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	11-3	Tsuruoka	53	3.4	55.4	16.7	14.1
		Kaminagawa	43	1.6	32.1	10.8	9.0
	4-10	Tsuruoka	82	1.8	92.9	18.4	12.8
		Kaminagawa	42	0.2	28.9	9.8	6.9
SO_4^{2-} ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	11-3	Tsuruoka	53	21.4	129.0	74.2	74.0
		Kaminagawa	43	4.6	161.3	59.7	50.7
	4-10	Tsuruoka	82	3.6	229.6	40.2	29.3
		Kaminagawa	42	N.D.	71.1	26.7	21.8
Na^+ ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	11-3	Tsuruoka	52	3.3	745.4	266.1	235.2
		Kaminagawa	43	5.2	655.6	232.8	205.3
	4-10	Tsuruoka	81	N.D.	307.2	49.1	28.0
		Kaminagawa	42	N.D.	218.3	47.9	20.1
Ca^{2+} ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	11-3	Tsuruoka	52	3.8	94.5	26.9	24.3
		Kaminagawa	43	N.D.	48.0	17.8	16.0
	4-10	Tsuruoka	81	1.5	77.4	13.3	7.2
		Kaminagawa	42	N.D.	27.7	6.4	4.4
nss-SO_4^{2-} ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	11-3	Tsuruoka	52	12.9	104.2	50.1	51.2
		Kaminagawa	43	4.1	101.5	38.5	35.4
	4-10	Tsuruoka	81	3.3	221.0	35.9	25.6
		Kaminagawa	42	N.D.	69.6	22.3	18.1
nss-Ca^{2+} ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	11-3	Tsuruoka	52	N.D.	85.1	19.2	15.6
		Kaminagawa	43	N.D.	42.0	11.4	10.6
	4-10	Tsuruoka	81	1.4	75.5	11.8	6.6
		Kaminagawa	42	N.D.	22.6	5.1	3.5

N.D.: Not detected. * arithmetic mean

Cl^- および Na^+ の濃度が4月～10月に比べて11月～3月に極めて高いことが、両地点において共通した顕著な特徴であった。11月～3月におけるこれらイオンの濃度は、4月～10月に比べ平均値で4.7～5.5倍であり、中央値では7.6～10.2倍に達していた。

(2) 降水のイオン濃度に対する海塩の影響

鶴岡で採取された降水の Cl^- 濃度と Na^+ 濃度との関係をFig. 2-5に示した。 Na^+ 濃度を説明変数、 Cl^- 濃度を従属変数として、分散分析により回帰性の有無の検定を行うと、分散分析表の

不偏分散比(F値)は3978.9となり、有意水準0.5%としても回帰性があると判定された。最小二乗法により回帰直線を求めると $y=1.2x$ ($R^2=0.965$)と求められた。Table 2-2に酒田沖約20kmで採取された海水のイオン組成を示したが、鶴岡での降水の Cl^- 濃度と Na^+ 濃度との関係を表す回帰直線の勾配は、海水の Cl^-/Na^+ 当量比(1.2)と一致した。鶴岡に比

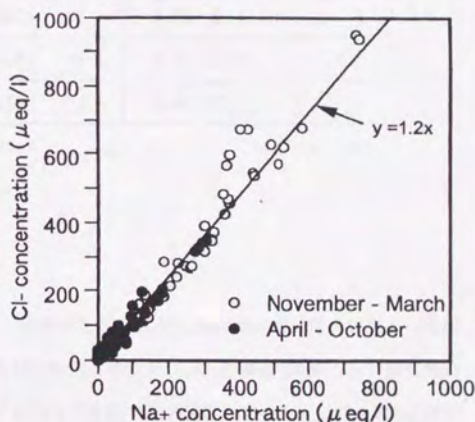


Fig. 2-5 降水の Na^+ 濃度と Cl^- 濃度の関係

(鶴岡：1990～1992年)

Relation between Na^+ concentration and
 Cl^- concentration of precipitation
(Tsuruoka, 1990-1992).

べて海岸からの距離が約3倍遠い上名川においても同様の結果が得られた。これらの結果より、本地域での降水中の Cl^- 、 Na^+ は基本的に海塩由来であると考えられる。

Table 2-2 酒田沖の海水の主なイオン濃度
Chemistry of sea water in The Sea of Japan.

	ppm	meq/l	Ratio to Na^+ concentration
Na^+	1.15×10^4	500	1
Cl^-	2.14×10^4	602	1.21
SO_4^{2-}	2.19×10^3	45.6	9.12×10^{-2}
Ca^{2+}	2.94×10^2	14.7	2.94×10^{-2}

NO_3^- was not detected.

SO_4^{2-} および Ca^{2+} 濃度は、両地点とも、11月～3月において4月～10月よりも約2倍程度以上高い平均値および中央値を示した。 SO_4^{2-} 濃度とnss- SO_4^{2-} 濃度との差を海塩由来の SO_4^{2-} （以下ss- SO_4^{2-} と記す）の濃度とすると、11月～3月におけるss- SO_4^{2-} 濃度は、4月～10月での値に対して平均値で4.8～5.6倍、中央値で4.1～6.2倍高かった。同様に Ca^{2+} 濃度とnss- Ca^{2+} 濃度との差を海塩由来の Ca^{2+} （以下ss- Ca^{2+} と記す）の濃度とすると、11月～3月におけるss- Ca^{2+} 濃度は、4月～10月での値に対して平均値で4.9～5.1倍、中央値で6.0～14.5倍高かった。11月～3月の降水においては、これらのイオンの濃度も、 Cl^- 、 Na^+ 濃度と同様に海塩の影響を強く受けているものと考えられる。なお、海水中に NO_3^- は検出されなかった

ので、降水中の NO_3^- は非海塩由来である。

6. 降水に含まれる非海塩成分

(1) 非海塩成分濃度の季節変化

nss-SO_4^{2-} および nss-Ca^{2+} 濃度の、各地点および季節ごとの最低値、最高値、算術平均値、中央値をTable 2-1にあわせて示した。

NO_3^- 濃度では、11月～3月と4月～10月との差が他のイオン濃度に比べて小さく、その差はせいぜい10～30%であった。特に鶴岡での NO_3^- 濃度の平均値では、11月～3月での値よりも4月～10月での値の方が高かった。

一方、 nss-SO_4^{2-} および nss-Ca^{2+} 濃度については、鶴岡および上名川の両地点ともに、明確な季節的変動がみられた。11月～3月における nss-SO_4^{2-} 濃度は、4月～10月での値に対して平均値で1.4～1.7倍、中央値で2.0倍高かった。また、11月～3月における nss-Ca^{2+} 濃度は、4月～10月での値に対して平均値で1.6～2.2倍、中央値で2.4～3.0倍高かった。

(2) 降水の非海塩成分濃度と降水のpH値との関係

鶴岡でのデータを用い、 nss-SO_4^{2-} 濃度と NO_3^- 濃度の当量和（以下 $[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ と記す）とpH値との関係を解析した。 $[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の値により試料を6グループに分け、それぞれのグループでのpH値の頻度分布を描いたものがFig. 2-6である。 $[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ が高いサンプルは、pH値が相対的に低い範囲に分布しており、 $[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の増加に対応してpH値が低下していた。したがって、降水の酸性化には基本的に nss-SO_4^{2-} と NO_3^- が寄与していることがわかる。

(3) 非海塩成分の比率の季節変化

また、非海塩陰イオン中の NO_3^- の比率である $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の値

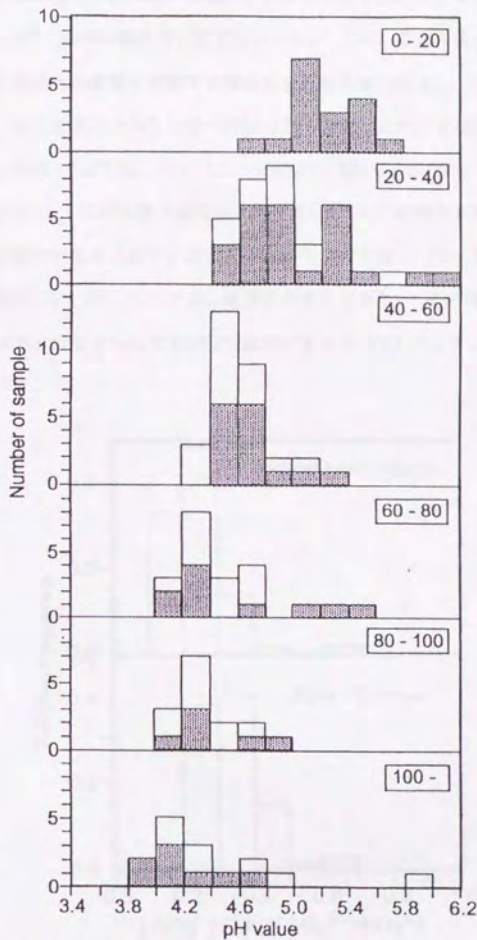


Fig. 2-6 降水の非海塩陰イオン濃度とpH値との関係(鶴岡、1990~1992年)
 各図中の右上の数値は $[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ ($\mu\text{eq/L}$) の値を示す。
 pH values according to non-sea-salt anion concentration
 (Tsuruoka, 1990-1992).
 The numbers in the figure indicate $[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ ($\mu\text{eq/L}$).
 □ : November - March ■ : April - October

(当量比)を求め、 nss-SO_4^{2-} と NO_3^- それぞれの降水酸性化に対する寄与率について検討した。降水の酸性化に対する nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の寄与度の違いは、汚染発生源や生態系への影響を考察する際にも重要な指標となる。

Fig. 2-7にその値の分布を11月～3月と4月～10月とに分けて相対頻度分布の形で示した。11月～3月では、 $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の値が0.3 (NO_3^- の寄与率が30%)以下、すなわち降水酸性化に対する nss-SO_4^{2-} の寄与率が70%を越える降水が試料数で81%を占めていた。一方4月～10月では、 $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の値は11月～3月に比べて高い範囲に分布しており、その値が0.3 (NO_3^- の寄与率が30%)以上である降水が試料数で62%を占めていた。したがって、11

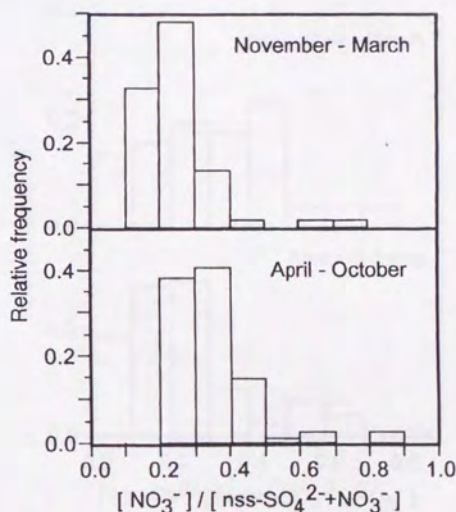


Fig. 2-7 $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の分布 (鶴岡、1990～1992年)
Distribution of $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ (Tsuruoka, 1990-1992).

月～3月の降水の酸性化には相対的に nss-SO_4^{2-} の寄与率が高く、4月～10月には NO_3^- の寄与率が上昇することがわかる。

nss-Ca^{2+} は、 nss-SO_4^{2-} や NO_3^- による降水酸性化を中和する重要な成分のひとつである。 nss-Ca^{2+} による中和の度合いとともに、 nss-Ca^{2+} と酸性汚染物質との間の量的な関係の評価する指標として、同様に $[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ を分母にして、 $[\text{nss-Ca}^{2+}] / [\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の値を求めた。Fig. 2-8にその値の分布を11月～3月と4月～10月とに分けて相対頻度分布の形で示した。11月～3月の降水の半数以上で、 $[\text{nss-Ca}^{2+}] / [\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の値は0.3を越えていたが、4月～10月の降水では、その値が0.3を下回るものが77%を占めており、11月～3月の降水に比べて、4月～10月の降水では $[\text{nss-Ca}^{2+}] / [\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の値が低かった。

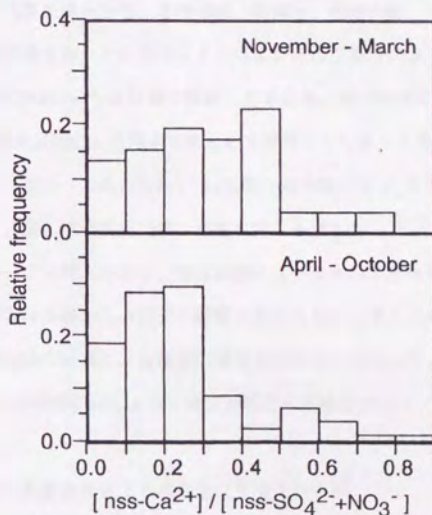


Fig. 2-8 $[\text{nss-Ca}^{2+}] / [\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の分布 (鶴岡, 1990～1992年)
Distribution of $[\text{nss-Ca}^{2+}] / [\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$
(Tsuruoka, 1990-1992).

7. 降水時の気象条件による降水水質の違い

(1) 降水時の気象条件の分類

前節までで述べたような降水水質の季節による変動は、本地域に特徴的な気象条件との関係が強いものと考えられる。そこで、各降水試料を採取した日およびその前後数日の毎日午前9時の天気図を参照し、各降水試料が採取された時の気象条件と nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 nss-Ca^{2+} 濃度との関係を、鶴岡での降水について解析した。

草野⁹⁾は日本での特徴ある気圧配置として8種類の気圧配置型をあげているが、これらのうち東北地方日本海沿岸地域で降水が起こるのは、冬型、梅雨型、日本海低気圧型、2つ玉低気圧型の4種類である。本研究では草野の分類を参考にし、試料採取時の気象条件を冬型、寒冷前線、低気圧、停滞前線、台風の5種類に分類した。寒冷前線を伴った低気圧により降水があった場合には、低気圧の中心が津軽海峡以北で東経 140° の経線を横断した場合を、寒冷前線による降水とした。

2つ以上の気象要因による降水をまとめて採取してしまった等、降水時の気象条件を特定できなかったものを除いた106個の降水試料を、冬型26個、寒冷前線19個、低気圧34個、停滞前線16個、台風11個に分類した。11月～3月では試料数で59%が冬型による降水であり、寒冷前線による降水21%を合わせると、この時期の降水の80%は大陸からの気団の影響を受けたものと考えられる。一方4月～10月では停滞前線や台風による降水の頻度が相対的に高かった。特に例年梅雨期にあたる7月には停滞前線によって降水が起こった頻度が58%と高かった。

(2) 降水時の気象条件による非海塩成分濃度の分布

Fig. 2-9は、各気象条件による降水の nss-SO_4^{2-} 濃度の相対頻度分布を表したものである。冬型、寒冷前線による降水では、他の気象条件による降水に比べて nss-SO_4^{2-} 濃度の高いものが多く、 nss-SO_4^{2-} 濃度が $40 \mu\text{eq/l}$ を越える降水が試料

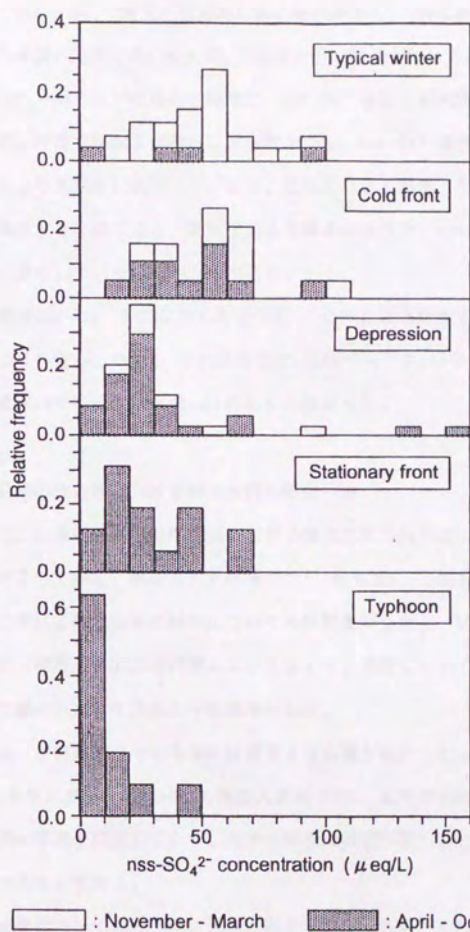


Fig. 2-9 各気象条件による降水のnss-SO₄²⁻濃度 (鶴岡、1990~1992年)
nss-SO₄²⁻ concentration under each meteorological condition
(Tsuruoka, 1990-1992).

数でそれぞれ65%、63%を占めていた。それに対して、低気圧、停滞前線、台風による降水では nss-SO_4^{2-} 濃度が相対的に低いものが多く、特に台風による降水では $10\mu\text{eq/l}$ 未満の極めて低い nss-SO_4^{2-} 濃度を示す降水が64%を占めていた。

Fig. 2-10は、 nss-SO_4^{2-} の場合と同様に、 nss-Ca^{2+} 濃度の相対頻度分布を表したものである。停滞前線および台風による降水では、 nss-Ca^{2+} 濃度が他の気象条件による降水よりも顕著に低かった。また、低気圧による降水と冬型および寒冷前線による降水とを比較すると、低気圧による降水のほうが、 nss-Ca^{2+} 濃度が若干低い範囲に分布している傾向がうかがえた。

一方 NO_3^- 濃度は、Fig. 2-11に示したように、台風による降水で他の気象条件による降水よりも低かったが、それ以外では、 nss-SO_4^{2-} や nss-Ca^{2+} の様な気象条件による濃度の分布の明確な違いは認められなかった。

8. 日本海沿岸の他地域における降水水質の特性

前節までで、山形県日本海沿岸地域における降水水質の特性について述べたが、他の研究者によって測定、解析された結果^{10), 11)}をもとに、日本の日本海沿岸の他の地域における降水水質の特性についても検討を行った。Table 2-3に日本海沿岸地域の各観測点におけるpH値および主なイオン濃度について、4つの季節別に降水量で重み付けして求めた平均値を示した。

平均pH値は、どの観測点でも冬季には夏季よりも値が低かった。江津では他の2地点よりも冬季と夏季の平均pH値の差が大きかった。太平洋沿岸地域では、このような傾向の季節変動はみられず、冬季の降水のpH値が低いことは日本海沿岸地域の特徴であると言える。

各イオン成分については、 Na^+ に代表されるとおり、各地とも秋季から冬季にかけて海塩由来成分の濃度が非常に高かった。 nss-SO_4^{2-} 濃度は各地点とも冬季に高く夏季に低かった。 NO_3^- 濃度は鶴岡と金沢では春季にやや高く秋季にやや低

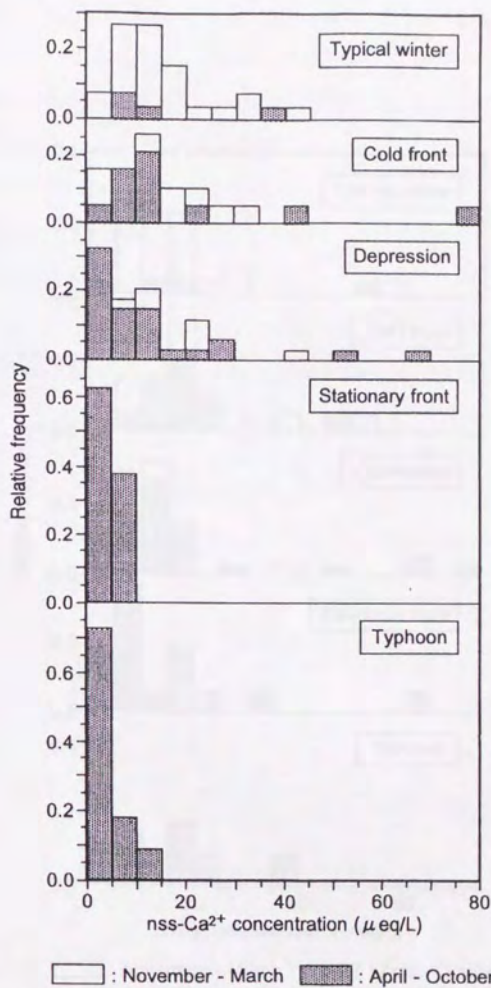


Fig. 2-10 各気象条件による降水のnss-Ca²⁺濃度 (鶴岡、1990~1992年)
nss-Ca²⁺ concentration under each meteorological condition (Tsuruoka, 1990-1992).

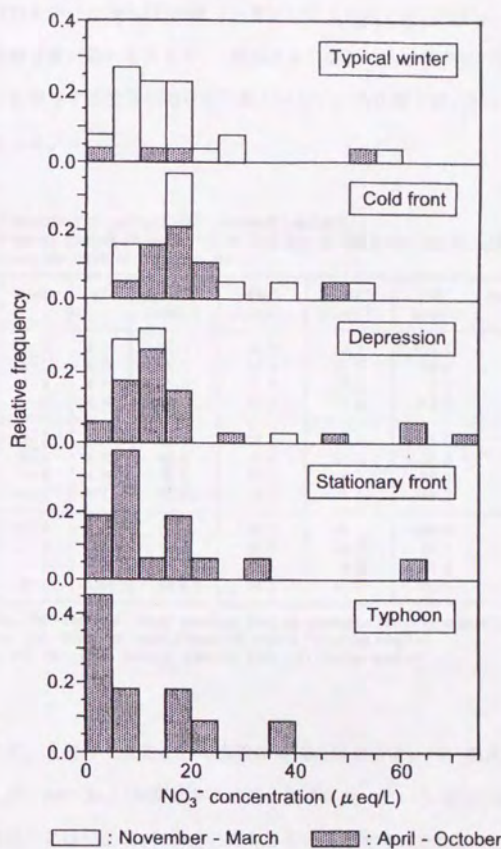


Fig. 2-11 各気象条件による降水の NO_3^- 濃度 (鶴岡、1990~1992年)
 NO_3^- concentration under each meteorological condition
 (Tsuruoka, 1990-1992).

いが、明瞭な傾向は読み取れなかった。しかし江津では、 NO_3^- 濃度は冬季に高く夏季に低い傾向があった。 nss-Ca^{2+} 濃度は鶴岡と金沢では春季に高くなっていたが、江津では他の2地点と異なり、冬季に高く夏季に低かった。

$[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の値（当量比）により NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の降水酸性化に対する寄与度の違いをみると、鶴岡および金沢では、冬季に nss-SO_4^{2-} が降水の酸性化に寄与する割合が相対的に高かった。一方江津では、 NO_3^- の寄与度が冬季に高かった。

Table 2-3 日本海沿岸の3つの地点における降水水質の季節変化
Seasonal changes of precipitation chemistry at the 3 observation sites
along the shore of the Japan Sea.

Site	Month	pH	nss-SO_4^{2-} ($\mu\text{eq/l}$)	NO_3^- ($\mu\text{eq/l}$)	nss-Ca^{2+} ($\mu\text{eq/l}$)	Na^+ ($\mu\text{eq/l}$)	Precipitation (mm)
Tsuruoka	12- 2	4.54	51.4	14.7	9.2	399.4	634
	3- 5	4.76	42.3	15.4	20.1	58.6	322
	6- 8	4.74	22.0	13.4	6.1	8.7	583
	9-11	4.70	38.9	12.9	3.0	170.2	586
Kanazawa	12- 2	4.57	56.1	18.3	15.8	263.5	761
	3- 5	4.83	50.9	19.4	24.1	64.3	454
	6- 8	4.66	32.0	13.7	6.3	10.0	588
	9-11	4.71	37.6	12.9	7.6	160.6	748
Ghotsu	12- 2	4.40	86.7	30.7	40.2	528.2	211
	3- 5	4.60	59.0	16.2	24.3	67.4	386
	6- 8	4.86	27.3	7.5	3.3	17.0	664
	9-11	4.54	53.6	16.5	11.0	192.1	331

Tsuruoka: Jan.1990~Dec.1990. Event sampling with an automatic wet-only sampler.

Kanazawa: Sep.1983~Mar.1989. Weekly sampling with a filtering sampler.

Ghotsu: Apr.1985~Mar.1988. Monthly sampling with a filtering sampler.

このように、北陸から東北の日本海沿岸地域の降水では、 NO_3^- 濃度の季節的変動は少ないが、 nss-SO_4^{2-} 濃度は冬季に高く夏季に低いという傾向があり、冬季の降水の酸性化には nss-SO_4^{2-} が主に寄与していると考えられた。一方江津では、降水の成分組成の季節による変化は他の2地点と異なる傾向がみられたが、これについては今後さらに詳しい検討が必要と思われる。

9. アジア大陸からの酸性物質の長距離輸送

(1) 酸性物質の発生域の推定

前節までで、山形県日本海沿岸地域では、春から初秋にかけての4月～10月に比較して、晩秋から春先にかけての11月～3月に、降水の酸性度、 nss-SO_4^{2-} 濃度、 nss-Ca^{2+} 濃度が高いことが明らかになった。さらに降水時の気象条件と降水水質との関係の解析により、本地域では、冬型の気圧配置や寒冷前線によってもたらされる降水の nss-SO_4^{2-} 濃度、 nss-Ca^{2+} 濃度が、他の気象条件によってもたらされる降水のものよりも高いことが把握された。また、このような降水水質の特性は、日本の日本海沿岸の他地域での観測結果にも共通していることが把握された。

日本では、寒冷前線は西ないし北からやって来る気団の前面に形成され、冬型の気圧配置時には日本海沿岸地域では例外なく大陸方面から強い北西季節風が吹く。このような気象条件時に、日本海上を通過する北西季節風が降水の水質に大きな影響を及ぼしていると考えられる。事実、この季節風の影響を受ける晩秋から春先にかけての降水には、強風による海水の巻き上げのためと推察される Cl^- や Na^+ などの海塩由来のイオンが高濃度で含まれていた。 nss-SO_4^{2-} 、 nss-Ca^{2+} などの非海塩物質も、この季節風に乗って日本海方向から飛来してきたものと考えられる。しかし、日本海に非海塩物質の大規模な発生源はなく、これらの非海塩物質が日本海上で発生するとは考えられない。近年中国北部では SO_4^{2-} 濃度、 Ca^{2+} 濃度の非常に高い降水が観測されている^{8)・12)・15)}ことを考え合わせると、晩秋から春先にかけて、 nss-SO_4^{2-} 、 nss-Ca^{2+} が日本海を越えて本地域へ長距離輸送されてきているものと推測される。

(2) 日本と中国の降水水質の比較

中国はエネルギー源の70%以上を石炭に依存しており、しかも硫黄含有率の高い(高いものでは3～5%)石炭が主に使用されている。したがって中国における

大気中の人為起源硫酸化合物は石炭の燃焼によるものが主であり、降水は、酸性化への SO_4^{2-} の寄与率が80~90%と高い硫酸汚染型である¹⁵⁾。一方、石油依存型のエネルギー消費が行われている日本や欧米諸国では、降水酸性化への NO_3^- の寄与率が中国よりも高くなり、 SO_4^{2-} の寄与率は60~70%程度となる。

降水酸性化に対する nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の2種の非海塩陰イオンの寄与率を表す指標である $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の値(降水量で重み付けして求めた総量の比)を用いて、非海塩物質の組成の面から、本地域の降水に含まれる非海塩物質の由来についてさらに検討を行った。 $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の値を、関東地方の都市域と非都市域および中国北部におけるものと、本地域での観測結果から得られたものとで比較し、Table 2-4に示した。中国北部での $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の値は、0.09~0.20(NO_3^- の寄与率が9~20%)と関東地方での値に比べて

Table 2-4 関東地方、中国北部および鶴岡での降水の、 $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ および $[\text{nss-Ca}^{2+}]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の値の比較
The values of $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ and $[\text{nss-Ca}^{2+}]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ of precipitation at Kanto district (in Japan), Northern China and Tsuruoka.

Location		Year (Month)	$\frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]}$	$\frac{[\text{nss-Ca}^{2+}]}{[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]}$
Kanto district (urban)	Tokyo(Chiyoda) ¹⁶⁾	1984-85	0.29	0.22
	Tokyo(urban) ⁸⁾	1984	0.27	0.45
	Yokohama(bay side) ⁸⁾	1985	0.35	0.18
Kanto district (rural)	Okutama ¹⁶⁾	1984-85	0.38	0.12
	Okutama ¹⁷⁾	1987	0.49	0.44
	Okutama ¹⁷⁾	1988	0.38	0.31
Northern China	Beijing(urban) ¹⁵⁾	1981	0.16	0.58
	Beijing(rural) ¹⁵⁾	1981	0.12	0.89
	Beijing(urban) ¹³⁾	1982	0.20	1.84
	Beijing(suburban) ¹³⁾	1982	0.18	2.38
	Tianjin(urban) ¹³⁾	1981	0.09	0.85
Tsuruoka		1990-92 (Nov. - Mar.)	0.22	0.30
Tsuruoka		1990-92 (Apr. - Oct.)	0.33	0.21

顕著に低く、降水酸性化に対する nss-SO_4^{2-} の寄与率が80~91%と顕著に高い。鶴岡での $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の値は、11月~3月では0.22 (NO_3^- の寄与率が22%)、4月~10月では0.33 (NO_3^- の寄与率が33%)であり、 nss-SO_4^{2-} の寄与率は4月~10月には67%と関東地方での値とほぼ同じレベルであるが、11月~3月には78%と中国北部での値に近似している。

また、 nss-SO_4^{2-} や NO_3^- とは逆に酸性を中和する成分であるが、同じく降水中の非海塩物質である nss-Ca^{2+} についても同様の検討を行い、Table 2-4に示した。中国北部での $[\text{nss-Ca}^{2+}]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の値は、0.58~2.38と関東地方での値に比べて顕著に高く、降水酸性化に対する nss-Ca^{2+} による中和の度合いが高いと評価される。鶴岡での $[\text{nss-Ca}^{2+}]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ の値は、11月~3月では0.30、4月~10月では0.21であり、11月~3月の降水は4月~10月の降水に比べて、 nss-Ca^{2+} による中和の度合いが高いと評価される。

降水時の気象条件の解析結果に加えてこれらの結果からも、本地域での11月~3月の降水には、基本的に中国北部をはじめとするアジア大陸由来の nss-SO_4^{2-} および nss-Ca^{2+} といった非海塩物質が含まれていると推察することができる。北村ら¹⁸⁾は金沢における降水中の硫黄安定同位体比の解析結果から、冬季の降水中の硫酸イオンが主に中国北部由来のものである可能性が強いと考察しており、他の日本海沿岸地域における異なる方法を用いた研究からも、本論文での推察を支持する結論が得られている。

(3) イオン種による長距離輸送されやすさの違い

以上のように、晩秋から春先にかけて、基本的にアジア大陸から本地域への nss-SO_4^{2-} および nss-Ca^{2+} といった非海塩物質の長距離輸送が起こっているものと考察された。しかし、北京をはじめとする中国北部では、降水の SO_4^{2-} 濃度は高いものの、同時に Ca^{2+} や NH_4^+ 濃度も高いため、結果的に中和されて、降水の

pHは6.26~6.80という高い値を示している^{13)・15)}。したがって、これらの大気汚染物質がそのまま長距離輸送されていると考えると、本地域でのこの時季の降水の低pHは説明できないことになる。また、本論での解析結果において、本地域での11月~3月の $[\text{nss-Ca}^{2+}]/[\text{nss-SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-]$ の値は、4月~10月の値よりは大きいものの、中国北部での値よりはかなり小さい。

中国では、大気中の Ca^{2+} は基本的に土壌や石炭フライアッシュなどに由来する粉塵などの大型粒子の成分として存在する。一方、前述したように、中国での大気中の硫黄酸化物は基本的に石炭燃焼によるものであり、ガス態の SO_2 、ミスト、あるいは Ca^{2+} に比して小粒子の成分として存在している^{13)・15)}。したがって一般に、大粒子径の浮遊粒子の成分である Ca^{2+} に比べて、 SO_4^{2-} の方が北西季節風とともに長距離輸送されやすいと考えられる。そのために本地域で11月~3月にかけての降水が主に nss-SO_4^{2-} によって酸性化されているものと考えられることができる。

10. おわりに

以上、本章における観測および解析により、日本での降水水質のバックグラウンド値がおおむね把握されたと考えられる。今後は、 nss-SO_4^{2-} 、 nss-Ca^{2+} の、大気中での存在形態や反応過程の違いが、長距離輸送に及ぼす影響についての定量的な検討が必要であると思われる。

なお、本地域における降水の NO_3^- 濃度に関しては、季節あるいは気象条件による明確な変動が認められなかった。冬季に本地域で降下する NO_3^- については、 nss-SO_4^{2-} 、 nss-Ca^{2+} といった他の非海塩成分の場合からの類推により、アジア大陸からの長距離輸送という視点で理解することが可能であるが、夏季に本地域で降下する NO_3^- の由来については、日本国内での発生源も含めて、さらに詳細な検討が必要であると思われる。

また、今回分析を行っていない NH_4^+ を含めた降下物総量を評価することは、今後、酸性降下物の環境への影響を見積もるにあたって、重要な課題であると思われる。

第3章 多雪地域の山地小流域における陰イオンの溪流への流出

1. はじめに

第2章では、日本の日本海沿岸地域における降水水質の特性について論じた。本章では、降水とともに流域に降下した酸性降下物の動態を把握するための第一段階として、まず、陰イオンの溪流への流出の実態を解析する。

日本では、河川水や湖沼水の酸性化、あるいは河川、湖沼等の水域に生息する動植物等への酸性降下物による明確な被害は現在のところ報告されていないが、現状のような酸性降下物の負荷が継続すると、近い将来被害が顕在化することが懸念されている。河川、湖沼等における生態系への酸性降下物による影響を評価するためには、流域に降下した酸性降下物の河川水質に対する影響の定量的な把握が必要である。また、河川水質に対する酸性降下物の影響の定量的な理解は、水質面を考慮した水資源利用計画を考える際、あるいは水質面を考慮した水資源の評価を行う際にも重要な知見である。

そこで実際の野外の山地小流域に試験流域を設定して降水、溪流水を採取し、それらの陰イオン濃度の経時変化を解析した。また、試験流域における陰イオンの収支を計算し、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の3種の陰イオンの流出特性について検討した。

2. 試料の採取および分析方法

(1) 試験流域

山形県東田川郡朝日村にある山形大学農学部附属上名川演習林内に試験流域を設定した¹⁾。Fig. 3-1に試験流域の位置を示した。本試験流域は、赤川水系早田川の左支である小荒沢の流域であり、山形大学農学部附属上名川演習林第12林班ぬゑた小班にあたる。海岸からの直線距離は約25kmである。東北地方日本海沿岸



Fig. 3-1 試験流域の位置 (■)
Location of the experimental catchment (■).

部の積雪地域に位置しているため、冬季に多量の積雪があることが本試験流域の大きな特徴である。本試験流域最下流部付近での、1973年から1992年までの20積雪期における、根雪日数の平均値は146.5日（標準偏差19.15日）、最深積雪深の平均値は270.4cm（標準偏差77.41cm）である²⁾。平均的な年で、年間の日数の約40%の日数の間、本試験流域は積雪に覆われていることになる。

Fig. 3-2に試験流域の地形図を示した。試験流域の流域面積は約34.7ha、試験流域内最高点の標高は約618m、最低点の標高は約280mであり、平均勾配約20°の東向きの斜面である。試験流域内に民家、農地はなく、おもにブナ、ミズナラ等を主とする落葉広葉樹林が全流域面積の約90%を占める。源流部近くの標高の高いところでは、立木数のうちブナの本数が占める割合が高くなる。全流域面積の残りの約10%はスギの植林地である。流域の土壌は褐色森林土である。

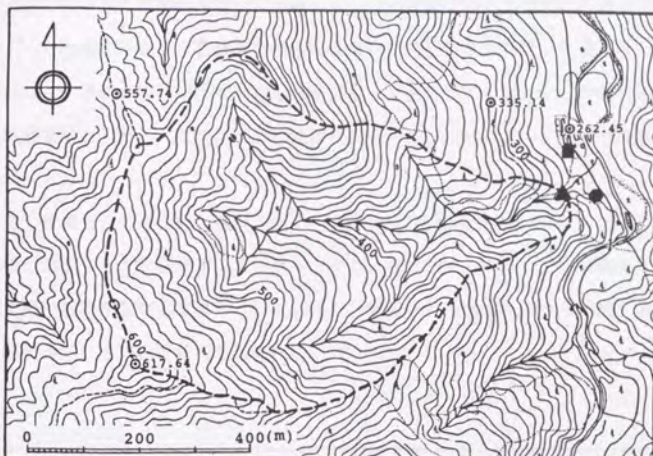


Fig. 3-2 試験流域の地形図

Map of the experimental catchment.

- : 雨量計 (Rain gauge) ▲ : 三角堰 (Triangular weir)
 ● : 積雪断面観測地点 (Snow pit)

本試験流域の位置する庄内平野東縁の丘陵部には、第4系更新統の庄内層群が広がっている。庄内層群は、一般に火山泥流と考えられる堆積物で、全層厚は地表で約150mであり、その下部はおもに安山岩質の凝灰角礫岩からなっている。また、この地域には更新統の月山火山噴出物も分布しており、これは安山岩塊を含む泥流堆積物・安山岩質の火砕流堆積物からなる³⁾。したがって、本流域の地質は、新生代第4紀以降の月山火山からの安山岩系噴出物の影響を強く受けているものと考えられる。

(2) 溪流の流量測定

JIS規格に従ったエッジを持つステンレス製三角堰⁴⁾を、試験流域最下流部の

河道内に設けられた砂防堰堤上に設置した。三角堰設置地点では岩盤が露出しており、三角堰の下をくぐる顕著な浸透流はないものと考えられる。三角堰直上流部には、水面面積約 10m^2 の貯水池をバックホーで掘り下げて設け、三角堰への接近流速をなくした。貯水池に土砂が堆積した場合には、随時バックホーで堆砂を浚渫した。

圧力変換方式の水位計（豊田工機、淡水用投げ込み式水位計TD4001-12）と全天候型測定データ記録装置（コーナシステム、KADEC-UP）を用いて、10分おきに三角堰の越流水深を測定した（Fig. 3-3）。記録された越流水深から沼地・黒川・淵沢の式⁴⁾を用いて流量を求めた。

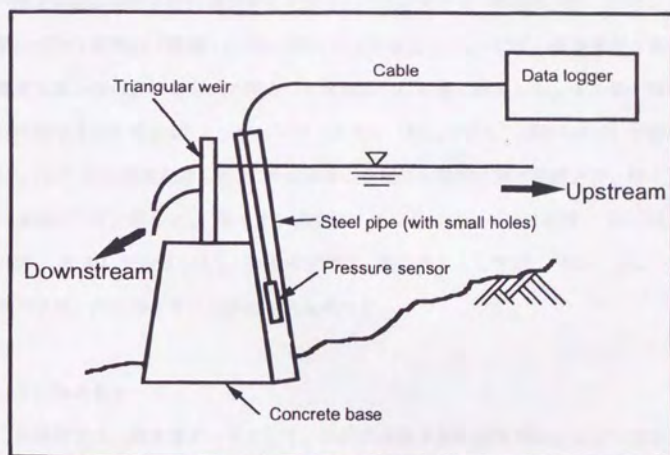


Fig. 3-3 溪流流量観測システム
Flow gauging system.

(3) 溪流水の採取方法

三角堰を越流する流水約500mlをポリ瓶で直接採取し、溪流水試料とした。溪流水試料の採取は、1990年12月から1991年6月までは原則として毎日、それ以降1992年11月までは原則として1週間に1回行った。溪流水試料の採取は、各日とも午前8時45分に行った。

(4) 溪流水の分析方法

溪流水試料は、採取後ただちに附属演習林管理棟にある冷凍庫で冷凍保存し、それを随時、山形大学農学部の実験室に持ち帰った。実験室では室温で融解させた後、溪流水試料のpH、ECおよび陰イオン濃度を測定した。その際、まず試料の一部をpH測定用およびEC測定用に分取し、pHはpHメータ（堀場製作所、M-12）を用いガラス電極法（電極：#6366-10D）により測定した。ECは、電導度計（東亜電波工業、CM-11P）を用いて測定し、水温25°Cの値に換算した。その後、残りの試料を孔径0.22μmのメンブレンフィルター（MILLIPORE、GSWP02500）で濾過し、-15°Cで冷凍保存した。冷凍保存した試料を随時室温で融解させ、陰イオン濃度の分析に供した。陰イオン濃度はイオンクロマトグラフ装置（DIONEX、2000i）を用いて測定した。溪流水中には、陰イオンとしてCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻が検出され、他の陰イオンは検出されなかった。

(5) 降水量データ

本研究では、降水量データとして、山形大学農学部附属演習林によって測定された10分間降水量を参照した。附属演習林の雨量計は、東経139°52'、北緯38°33'、標高約270mの地点にあり、感部としてヒーター付の雨量計（中浅測器、B-011-20）が設置されている。附属演習林の降水量データが欠測の場合は、山形地方気象台によるアメダス荒沢観測点の1時間降水量を代用した。アメダス荒沢

観測点の雨量計は、附属演習林の雨量計からほぼ南西に8.53kmの地点（東経139°47'、北緯38°30'）にある。この地点の標高は約260mであり、附属演習林の雨量計がある位置の標高とはほぼ同じである。

降水量の正確な把握を行う際に、雨量計の捕捉率がしばしば問題となる⁵⁾。本研究では、降水採取時に降水試料の採取量を測定しているのので、1990年9月～1992年11月の、対応する同じ期間の附属演習林の雨量計による降水量と降水試料の採取量との関係をプロットし、雨量計の捕捉率について検討した。Fig. 3-4に示したように、対応する同じ期間の附属演習林の雨量計による降水量と降水試料の採取量との間には直線で近似できる関係が認められた。附属演習林の雨量計による降水量を説明変数、降水試料の採取量を従属変数として、分散分析により回帰性の有無の検定を行うと⁶⁾、分散分析表の不偏分散比（F値）は153.5となった。データ数nは57組であるため、有意水準0.5%としても回帰性があると判定される。最小二乗法に

より原点を通る回帰直線を求めると $y=1.105x$

（ $R^2=0.708$ ）と求めら

れた。また、両者の関係の季節的な変動は明確でなかった。降水サンプラーに実際の降水以上の降水が捕捉されることは構造上考えに

くい（Fig. 2-2）。また降水試料の採取は附属演習林の雨量計と同

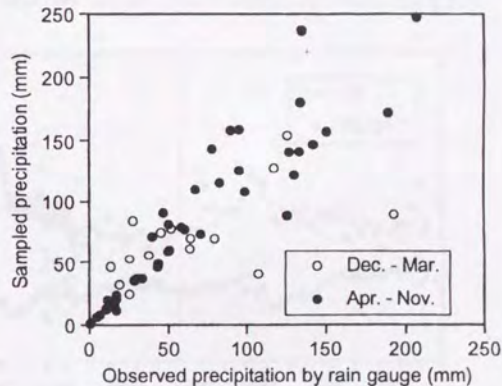


Fig. 3-4 降水量の観測値と降水試料採取量との量的関係
Relation between observed precipitation
by rain gauge and sampled precipitation.

一露場内で行っているため、両者で真の降水量がそれほど違うとは考えられない。したがって、回帰直線の傾きが1と異なる差は、附属演習林の雨量計の捕捉率が低いと考えられる。附属演習林の雨量計はコンクリート製ポールに取り付けられた横木上に、ポールから約1mの位置に設置してあるが、主にこのコンクリート製ポールの影響により捕捉率が低下しているものと考えられる。降水サンプラーはこのポールから約3m離れており、ポールの影響がより少ないものと考えられる。そこで、本研究では、附属演習林の雨量計の観測値を1.105倍したものを、実測降水量として用いた。

なお、降水試料の採取方法については第2章で詳述した。

3. 渓流水濃度の経時変動

Fig. 3-5に1990年12月1日から1992年11月30日までの渓流水の Cl^- 濃度の変化を示した。渓流水の Cl^- 濃度は1990年の12月下旬、1991年の2月下旬および3月上旬

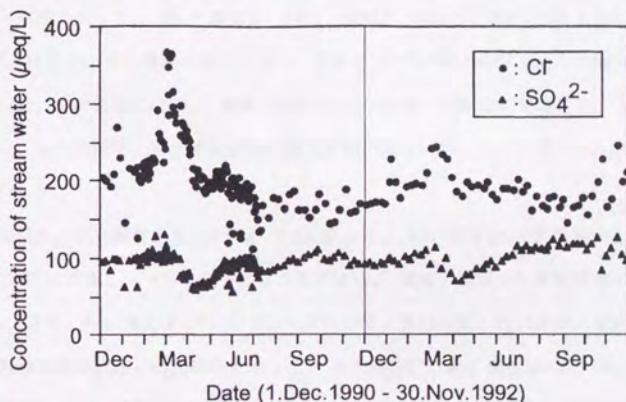


Fig. 3-5 渓流水の Cl^- 、 SO_4^{2-} 濃度 (小荒沢)
 Cl^- and SO_4^{2-} concentration of stream water (Koarasawa).

などに、 $270 \sim 370 \mu\text{eq/L}$ 程度の極大値を一時的に示した。しかしこれらの濃度上昇は、長くても数日程度の一時的なものであった。1991年3月上旬以降4月下旬までは、1ヶ月以上にわたる長い周期で Cl^- 濃度が極大となった。1991年5月以降、翌1992年の積雪期までの間には、 Cl^- 濃度は、一時的に $120 \sim 150 \mu\text{eq/L}$ 程度まで低下する時を除いて、 $150 \sim 200 \mu\text{eq/L}$ 程度で安定して推移した。1992年にも、1月上旬に一時的に $250 \mu\text{eq/L}$ 程度の極大値を示し、2月下旬から3月下旬にかけて1ヶ月程度の長い周期で濃度が極大となるなど、 Cl^- 濃度の経時変化は1991年の積雪融雪期と同様の変動傾向を示した。1992年の4月以降9月までの間には、1991年と同様、 Cl^- 濃度は $150 \sim 200 \mu\text{eq/L}$ 程度で安定して推移したが、1992年10、11月には、1991年の同時期と比べて濃度変動が大きかった。

Fig. 3-5には渓流水の SO_4^{2-} 濃度の変化を併せて示した。 SO_4^{2-} 濃度は Cl^- 濃度とは異なった変動傾向を示した。1991、1992年とも2月中旬から3月上旬にかけて若干濃度が上昇していたが、その変動は同時期の Cl^- 濃度の変動に比べると極めて不明瞭であった。 SO_4^{2-} 濃度は、1991、1992年とも3月上旬から6月上旬にかけて3ヶ月程度の長い周期で極小となり、両年とも4月中旬に約 $50 \mu\text{eq/L}$ の極小値をとった。他の時期には SO_4^{2-} 濃度は約 $100 \mu\text{eq/L}$ 程度で安定して推移した。 SO_4^{2-} では、平均的濃度に対する変動期の濃度変動の度合いが、 Cl^- の場合に比べて小さかった。

渓流水の NO_3^- 濃度の変化をFig. 3-6に示した。 NO_3^- 濃度は、3月に極大となる点では Cl^- 濃度と、4月に極小となる点では SO_4^{2-} 濃度と類似した変動傾向を示した。また、 NO_3^- 濃度は、9月から11月にかけて、数日程度の短い周期で変動し、その極大値は約 $20 \mu\text{eq/L}$ 程度を示した。他の時期には NO_3^- 濃度は約 $5 \sim 10 \mu\text{eq/L}$ 程度であった。渓流水試料採取地点から約100m下流で小荒沢は早田川に合流するが、上野ら⁷⁾が、1978年10月から1979年7月までの間に約半月毎に、この合流点直上流で観測した渓流水の NO_3^- 濃度の年平均値は約 $11 \mu\text{eq/L}$ であり、早田川本流

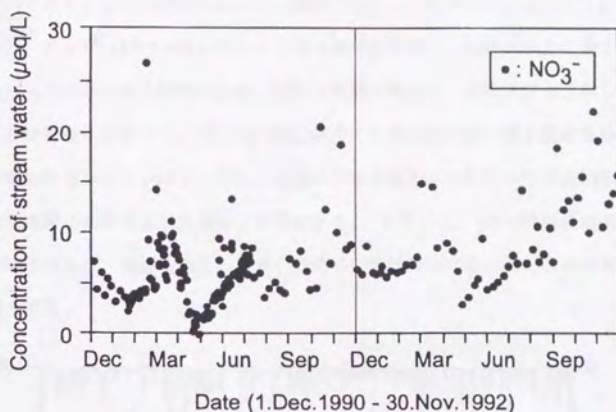


Fig. 3-6 渓流水の NO_3^- 濃度 (小荒沢)
 NO_3^- concentration of stream water (Koarasawa).

の河川水の NO_3^- 濃度は約8~19 $\mu\text{eq/L}$ の範囲であった。この観測結果は、本研究での観測結果に比べてやや高い濃度を示しているが、上野らの採水間隔は半月~1ヶ月に1回と少ないことを考慮すると、本研究で観測された濃度範囲とほぼ等しいものと考えられる。

4. 試験流域での水およびイオン収支

(1) 降水量および溪流流量の実測値

本試験流域は多雪流域であるため、本論文では1水文年の開始日を、積雪が始まる直前の12月1日とした。以下では、12月1日から翌年の11月30日までを「年」と呼ぶ。また、それぞれ、1990年12月1日~1991年11月30日を1990年、1991年12月1日~1992年11月30日を1991年と呼ぶ。

Fig. 3-7に、1990年12月1日~1992年11月30日の本試験流域のハイドログラフ

を、ハイドログラフと併せて示した。両年ともに、11月から12月にかけての秋雨の時期、および3月から5月上旬にかけての融雪の時期に、50mm/d以上に達する流量のピークがあった。融雪期には、秋雨の時期と異なり、基底流量も上昇していることが特徴的であった。1月から2月にかけての積雪期には、降水量は多かったが流量は少なかった。以上の点は、北陸から東北地方にかけての日本海沿岸地域の多雪地帯にある流域に共通した特徴である。夏期には、1991年7月にはまとまった降水があり、流量も増大したが、1992年の夏は渇水であったことが大きな相違点である。

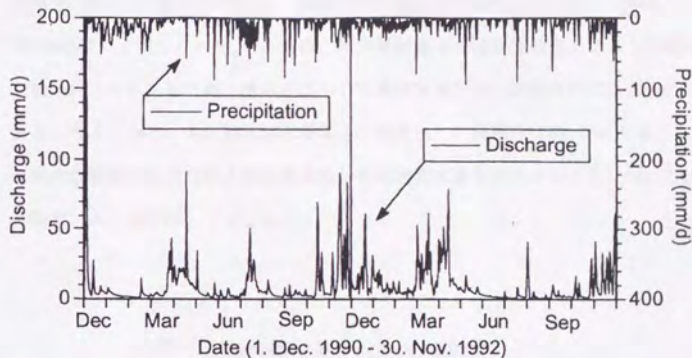


Fig. 3-7 ハイドログラフ (小荒沢)
Hydrograph (Koarasa).

Fig. 3-7に示したハイドログラフには、流量の変動が不自然な部分は何ヶ所か認められた。特に、1992年8月初旬などのように、降水量がそれほど大きくないにも拘らず流量が大きなピークを示している場合があった。これはおそらく、小出水時に流木等の異物が流れてきて三角堰に引っかかり、流水が堰上げられたために越流水深が本来よりも高く測定されたためと推測される。しかし、このよう

な異物は渓流水試料採取時に取り除かれるし、流量の変動にともない自然に流去する場合もあると思われる。したがって、このような堰上げがあったとしても、それは長くても数日程度の短期間であり、流量の長期変動の傾向に対してそれほど大きな影響を与えないと考えられる。また、このような異物による流量の誤差を正確に評価することは難しい。そこで、本研究では観測された流量データをそのまま用いて解析を進めることとした。

10分毎の実測流量、10分毎の実測降水量から、各年の総実測流出量、総実測降水量を算出し、Table 3-1に示した。蒸発散量を考慮していないにも拘らず、総実測流出量の2年間の合計値は、総実測降水量の合計値を840mm程度（1年あたり420mm程度）上回っていた。これは、降水量観測点が流域最低点よりさらに標高の低いところにあるため、流域全体への面積降水量が過小評価されているためであると考えられる。本試験流域の最低点と最高点との標高差は約340mある。この降水量観測地点における地点降水量から面積降水量を算出することに関しては、本節第（4）項で詳しく述べる。

Table 3-1 総実測降水量および総実測流出量
Observed total precipitation and total discharge.

period	Precipitation (mm)	Discharge (mm)
'90.12.1-91.11.30	3,738.2	3,639.0
'91.12.1-92.11.30	2,778.0	3,717.7
total	6,516.2	7,356.7

(2) イオン降下量の算出

降水の各イオン濃度に、降水採取期間中の降水量を乗じて、流域への各イオン降下量を算出した。降水のイオン濃度が欠測の場合には、前後の降水試料のイオン濃度の平均値を用いた。

(3) イオン流出量の算出

河川水のサンプリング間隔が、特に1991年7月以降には、約1週間と長いので、本研究では、LQ式を用いて流域からのイオン流出量を算出した。本研究では式(3-1)の形で表される曲線型LQ式を用いた。

$$L = a Q^b \quad \cdots \cdots (3-1)$$

ここに、Lは負荷量 (mg/s/km²)、Qは流量 (L/s/km²) であり、a、bは未定係数である。Fig. 3-8に流量と各イオンの負荷量との関係 (LQ関係) を示した。流量の対数と負荷量の対数との間には直線で近似できる関係が認められたが、特にCl⁻、NO₃⁻では、積雪融雪期である12月から4月までの間と、5月から11月までの間とで、LQ関係に若干傾向の違いが認められた。そこで、各イオンとも12月から4月までの間と、5月から11月までの間とでそれぞれ、流量の対数と負荷量の対数との組に対して最小二乗法を用いて、LQ式の未定係数a、bを求めた。それぞれの期間、それぞれのイオンについて、求められたa、bの値を、相関係数rの2乗、試料数とともにTable 3-2に示した。

それぞれの期間、それぞれのイオンについて、求められたa、bの値をそれらの標準誤差で除して得られたt値⁹⁾を、Table 3-2中に併せて示した。このt値を用いて求められたa、bの値を検定⁹⁾すると、12月から4月までのNO₃⁻の場合のaでは2%、5月から11月までのNO₃⁻の場合のaでは10%、それ以外の場合では

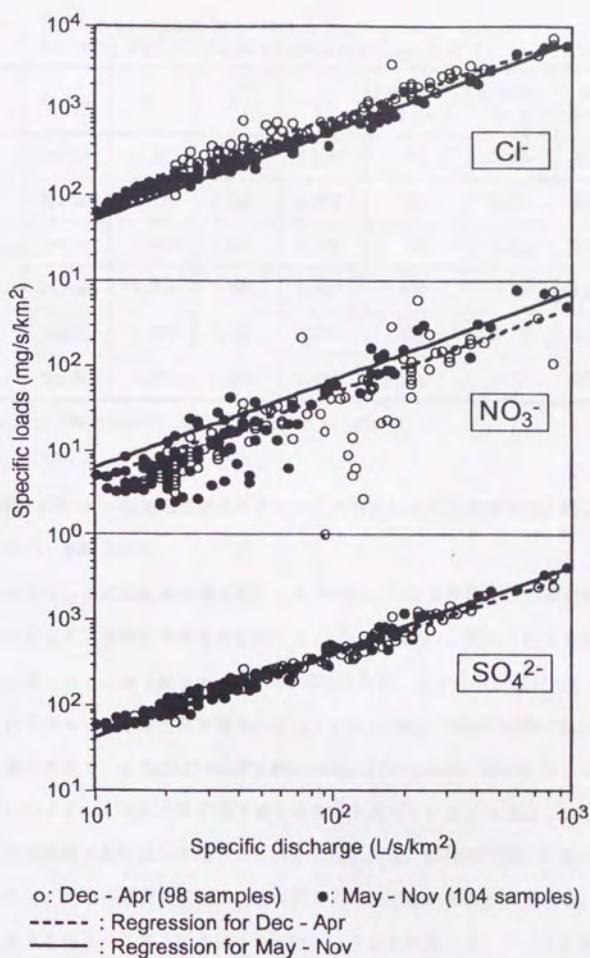


Fig. 3-8 流量と各イオン負荷量との関係 (小荒沢、1990年12月～1992年11月)
 Relation between discharge and loads of anions (Koarasawa:
 Dec.1990 - Nov.1992).

Table 3-2 推定されたLQ式の係数 ($L = aQ^b$)
 Estimated coefficients of LQ equations ($L = aQ^b$).

Ion	Period	a	b	r ²	Number of samples	t value for a	t value for b
Cl ⁻	Dec-Apr	11.303	0.938	0.938	98	24.55	41.19
	May-Nov	4.773	1.050	0.972	104	22.02	57.01
NO ₃ ⁻	Dec-Apr	0.451	1.023	0.103	98	2.41	13.41
	May-Nov	0.591	1.042	0.787	104	1.65	12.63
SO ₄ ²⁻	Dec-Apr	5.472	0.935	0.951	98	25.39	60.53
	May-Nov	4.371	1.002	0.987	104	23.72	62.14

Coefficients are estimated by least squares method.

1%の有意水準で、帰無仮説が棄却され、これらのLQ式の係数は統計的に意味を持つものと判断された。

求められたLQ式に実測流量を代入して各時刻における負荷量の時系列を求め、それを合計して、各年の負荷量を算出した。Table 3-3に、算出された各年のイオン流出量、イオン降下量を示した。2年間の合計値、各年の合計値とも、3種のイオンいずれも、流出量が降下量を上回っていた。特に、SO₄²⁻は降下量に比べて流出量が大きく、その比は1991年で約2.66倍、1992年で約2.80倍となっていた。

いずれのイオンでも流出量が降下量を大きく上回っていた主な理由としては、前述した面積降水量が過小評価されていることに加え、乾性降下量が考慮されていないこと、土壌や基岩の風化による流域からの流出量が考慮されていないことなどが考えられる。これらの点については、以下の本節第(4)、(5)項で詳しく検討する。なお、本流域では、難溶性塩の河床への沈澱等は観察されなかった。

Table 3-3 観測点で観測されたイオン流出量およびイオン降下量
Observed discharge and wet deposition of anions
at the observation sites.

period	items	Cl ⁻ (g/m ²)	NO ₃ ⁻ (g/m ²)	SO ₄ ²⁻ (g/m ²)
'90.12.1-'91.11.30	Discharge	25.5	2.3	14.9
	Wet deposition	17.4	1.7	5.6
'91.12.1-'92.11.30	Discharge	27.3	2.2	15.0
	Wet deposition	13.7	1.9	5.4
Total (during 2 years)	Discharge	52.8	4.5	29.9
	Wet deposition	31.1	3.5	11.0

(4) 面積降水量および乾性降下量の推定

流域内での物質のフローの各成分をTable 3-4のように記号で表すと、水収支を表す式(3-2)、物質収支を表す式(3-3)の2式が連立する。単位は全て、単位流域面積あたりの量とする。

Table 3-4 流域における物質のフローの各成分を表す記号
Abbreviations for components of input/output to the catchment area.

	Water	Ion	Concentration
Precipitation at the observation site	P'	L p'	C p'
Precipitation to whole catchment area	P	L p	C p
Discharge to stream	S	L s	C s
Evaporation	V	L v	C v
Discharge as underground water	U	L u	C u
Transpiration & Uptake by plants	T	L t	C t
Dry deposition		L d	
Weathering		L w	

$$P = S + V + U + T \quad \cdots \cdots (3-2)$$

$$L_p + L_d + L_w = L_s + L_v + L_u + L_t \quad \cdots \cdots (3-3)$$

当試験流域の流量観測地点では岩盤が露出しているので、三角堰の下を通過する浸透流量は無視できると考えられる。また、当試験流域は比較的急峻な山地源流域であるので、流域内外の間での地下水の出入は無視できると考えられる。したがって $U=0$ とおける。また、物質は蒸発せず真水が蒸発すること、流域内には同じ濃度の降水が降ることは無理なく仮定できる。したがって $C_v=0$ 、 $C_p'=C_p$ とおける。さらに、地点降水量から面積降水量への換算係数を α とすると、 $P = \alpha P'$ とおけ、物質量=水量×濃度の関係を用いると、式(3-2)、式(3-3)は、それぞれ式(3-4)、式(3-5)のように書き換えられる。

$$\alpha P' = S + V + T \quad \cdots \cdots (3-4)$$

$$\alpha P' \cdot C_p + L_d + L_w = S \cdot C_s + L_t \quad \cdots \cdots (3-5)$$

ここで、 Cl^- については、降下流出量に比べて植物体内に吸収蓄積される量が少ないと考えられるので、 $L_t=0$ とおける。また Cl^- については、降下流出量に比べて土壌や基岩の風化による産出量が少ないと考えられるので、 $L_w=0$ とおける。したがって Cl^- に関しては、式(3-5)は式(3-6)のように書き換えられる。なお、 Cl^- は、土壌に吸着される割合も最も少ないイオンである。

$$\alpha P' = S + (V + T) \quad \cdots \cdots (3-4)'$$

$$\alpha P' \cdot C_p + L d = S \cdot C_s \quad \cdots \cdots (3-6)$$

服部¹⁰⁾は、東北地方の森林での蒸発散量は400~600mm/yであると推定しており、近藤ら¹¹⁾は、熱収支的な方法によって、酒田測候所のデータを用いた森林からの蒸発散量は887mm/y、他の北日本ではだいたい600~700mm/yであると推定している。これらの値を参考に、本試験流域での蒸発散量を600mm/yと仮定すると、

$$(V + T) = 600 \text{ mm/y}$$

となり、 P' 、 C_p 、 S 、 C_s については、実測値を代入すると、

$$\alpha = 1.31$$

$$L d (Cl^-) = 5,983.9 \text{ mg/m}^2/\text{y}$$

と算出される。ここに、 α は地点降水量から面積降水量への換算係数、 $L d (Cl^-)$ は Cl^- の乾性降下量であり、これらはいずれも正確な実測が極めて困難なものである。またこれより、乾性降下量と湿性降下量との比を γ とすると、

$$\gamma = L d / L p = 0.324$$

となる。

(5) 試験流域での年間の水およびイオン収支

前項で求めた、地点降水量から面積降水量への換算係数 $\alpha=1.31$ を用いて、流域への降水量を求めた。求められた流域への降水量に各イオン濃度を乗じて、流域への各イオンの湿性降下量を求めた。各イオンの湿性降下量に、前項で Cl^- 収支から求めた乾性降下量と湿性降下量の比 γ を乗じて、各イオンの乾性降下量を求めた。湿性降下量と乾性降下量との和を全降下量とし、その流出量に対する比(流出率)を求めた。2年間の合計値でこれらの値を求め、年間あたりの値に直したものをTable 3-5に示した。

水量に関しては、流出率は0.860となり、年間の降水量の内約14%が蒸発散で失われたことになる。 NO_3^- の流出率は0.751であり、流出量は降下量を下回っていた。年間の NO_3^- 降下量の内約75%が河川に流出し、残りの約25%は流域内で消費されていた。 SO_4^{2-} の流出率は1.606であり、流出量が降下量よりも上回っていた。流域への降下量の約0.6倍に当たる SO_4^{2-} が、降下量に上乘せられて河川に流出していた。以上のように、イオン種によって、本試験流域での降下流出の状況には大きな違いがあった。

Table 3-5 試験流域における水および各イオンの補正された降下量、流出量
Corrected input/output of water and ions at the experimental catchment.

	Water (mm/y)	Cl^- (g/m ² /y)	NO_3^- (g/m ² /y)	SO_4^{2-} (g/m ² /y)
Wet deposition	4,278.4	20.44	2.33	7.20
Dry deposition		5.98	0.68	2.11
Total deposition (a)	4,278.4	26.42	3.01	9.31
Discharge (b)	3,678.4	26.42	2.26	14.94
Discharge rate (b/a)	0.860	1.000	0.751	1.606

(6) 水およびイオンの差し引き排出量の月別変化

観測流量から、本節第(4)項で求めた面積降水量への換算係数 α を用いて求めた流域への降水量を差し引き、流域からの差し引き流出量とした。これを各月ごとに1ヶ月あたりの量として求め、Fig. 3-9に示した。差し引き流出量の月別変動は1991年、1992年とも同様の特徴を示した。まず、両年とも11月、12月の秋雨の時期に差し引き流出量が多くなっていた。1991年の1、2月には、降水が積雪として蓄積されたために、降水量が流出量よりも1ヶ月あたり約500~560mm超過していた。1992年2月にもこの特徴がみられ、降水量が流出量よりも1ヶ月あたり約270mm超過していた。しかし、1992年は1月には降水量の超過分は約70mmと小さかった。これは、1992年は例年に比べ積雪量が少なかったためであると考えられる。3、4月には、融雪のため、両年とも流出量が降水量よりも多かった。5月から10月にかけての夏季には、両年ともいずれの月にも、流出量よりも降水量の方が多かった。この6ヶ月間の降水量の超過分は、1991年10月、1992年6月、8月に

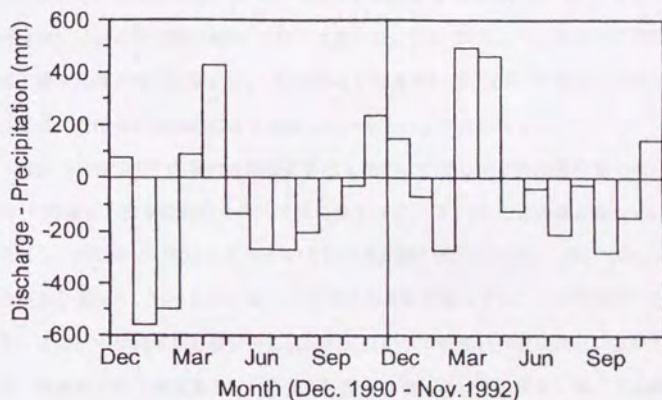


Fig. 3-9 差し引き流出量の月別変動 (小荒沢)
Monthly balance of water (Koarasawa).

は約30~42mmと例外的に小さかったが、他の月には約125~281mmの範囲であった。この値は、夏季に卓越している、植物による蒸散量および土壌面からの蒸発量の和にほぼ等しい値が算出されているものと考えられる。また、積雪融雪期の差し引き流出量の変動は、夏季の変動に比べて非常に大きく、当試験流域での水収支の季節変動に、積雪融雪作用が大きく影響していることが把握された。

本節第(3)項で述べたLQ式を用いた方法により流出負荷量を求め、それから降水負荷量を差し引いて、流域からの差し引き排出負荷量とした。これを各イオンごとに、各月ごとに1ヶ月あたりの量として求め、Fig. 3-10に示した。

Cl^- の差し引き排出負荷量は1、2月に負となり、3、4月に他の月に比べて大きな正の値となっていたが、これは積雪融雪現象を反映しているためである。1991年7月は月降水量の多い月であったが、この月には Cl^- の差し引き排出負荷量が約 $2.4\text{g}/\text{m}^2$ と、他の月に比べて多かった。1990年12月には約 $-2.2\text{g}/\text{m}^2$ という負の排出負荷量を示し、1991年11月には約 $2.4\text{g}/\text{m}^2$ という正の差し引き排出負荷量を示したが、その他の月には、 Cl^- の差し引き排出負荷量の絶対値は、1ヶ月あたりほぼ $1\text{g}/\text{m}^2$ (1日あたり約 $33\text{mg}/\text{m}^2$) 以下であった。Fig. 3-10に示した収支には乾性降水量が反映されていないが、5~8月などの夏季における Cl^- の差し引き排出負荷量は、乾性降下物の流出分を反映しているものと考えられる。

Fig. 3-10には Cl^- の場合と同様に算出した NO_3^- の差し引き排出負荷量も示した。 Cl^- と同様に、積雪融雪のため1、2月に負となり、3、4月に正の値となっていた。ただし、1991年の3月には $-0.03\text{g}/\text{m}^2$ という負の値が算出された。 NO_3^- では、 Cl^- の場合と異なり、10~12月に差し引き排出負荷量が増大することが特徴的であった。そのピーク値は1991年11月には約 $0.31\text{g}/\text{m}^2$ 、1992年11月には約 $0.14\text{g}/\text{m}^2$ であり、融雪期の排出負荷量のピーク値に匹敵する値であった。また、 NO_3^- では融雪終了後の5、6月に差し引き排出負荷量が約 $-0.14\sim-0.08\text{g}/\text{m}^2$ 程度の負の値となることが特徴的であった。

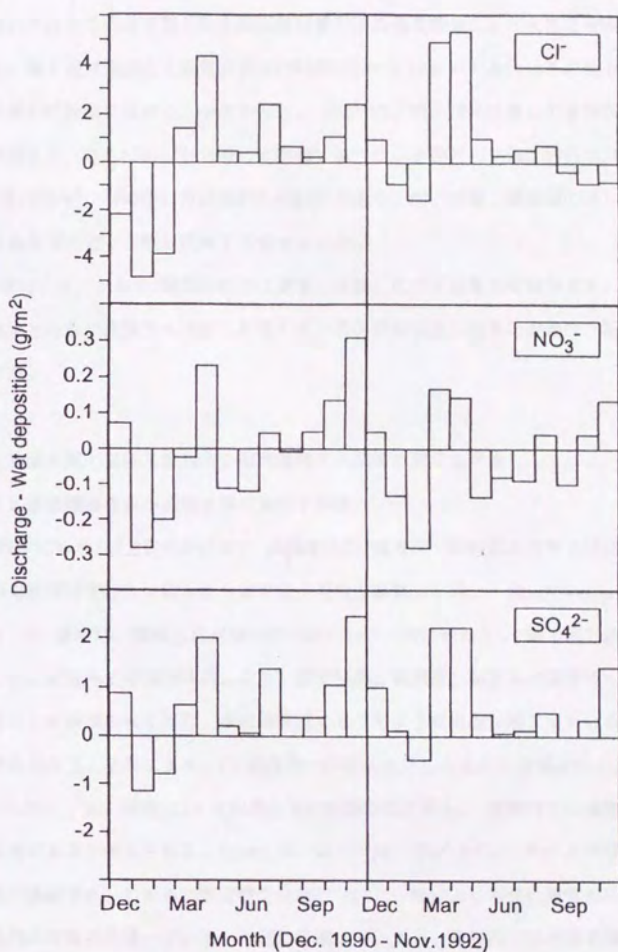


Fig. 3-10 各イオンの月別差し引き排出負荷量 (小荒沢)
Monthly balance of anions (Koarasawa).

SO_4^{2-} の差し引き排出負荷量では、 Cl^- 、 NO_3^- の場合と異なり、積雪期の1、2月を除いては全ての月で差し引き排出負荷量が正の値を取ることが大きな特徴であった。最も絶対値の大きな負の値は1991年1月の -1.14g/m^2 であり、その他の月の正の値の絶対値に比べると小さかった。 SO_4^{2-} は、10～12月に差し引き排出負荷量が増大し、これは NO_3^- と共通した特徴であった。そのピーク値は1991年11月には約 2.46g/m^2 、1992年11月には約 1.42g/m^2 であり、 NO_3^- 同様、融雪期の差し引き排出負荷量のピーク値に匹敵する値であった。

3種のイオンとも、融雪期以後は濃度の変動に比べて流量の変動が大きいため、渓流水とともに流域外へ流出した陰イオン量の変動は主に流量の変動に支配されていた。

5. 渓流水質の変動と流域内の物質循環との関係に関する考察

(1) 積雪融雪現象が渓流水質に及ぼす影響

2月中旬から3月上旬にかけて、渓流水の Cl^- 濃度が一時的に上昇する時は、本格的な融雪に先行して起った一時的な小規模な融雪出水時と一致していた。このとき、 Cl^- 濃度は、濃度上昇前後の値の約1.5～2.5倍に達した。第1章で述べたように、積雪内での濃縮作用により、融雪初期に高濃度の融雪水が積雪外へ流出することが指摘されており、本試験流域でもこのような現象が起こっているものと考えられる。それにより、 Cl^- 濃度が一時的に上昇したものと推察される。

3月の Cl^- 、 NO_3^- 濃度の1ヶ月程度の長い周期での上昇も、積雪内での濃縮作用の結果であると考えられる。Bales et. al.¹²⁾は、 SO_4^{2-} も Cl^- 、 NO_3^- と同様に積雪内で濃縮され、しかも均質な雪では SO_4^{2-} は Cl^- 、 NO_3^- よりも先に積雪外へ流出する傾向があると述べている。本試験流域においても、積雪内では同様の現象が起こっていると考えるのが妥当であるが、本試験流域での観測結果では、 SO_4^{2-} については、3月の渓流水での濃度上昇が不明瞭であった。

4月に NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度が低下したのは、本格的融雪期の初期に積雪内の溶存イオンが優先的に積雪外へ流出したために、本格的融雪期を迎えてイオン濃度の低い融雪水が大量に流出したためと考えられる。しかし、 Cl^- では4月の渓流水の濃度低下が不明瞭であった。第2章で述べたように、本地域での冬期の降水（降雪）は非常に Cl^- 濃度の高い陰イオン組成であった。したがって、 Cl^- については、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} に比べて、まだ積雪内に残存している Cl^- が多量にあり、渓流水を希釈する程度までには融雪水の濃度が低下しないものと推測できる。また、 Cl^- が NO_3^- 、 SO_4^{2-} に比べて選択的流出しにくい¹²⁾という現象を反映しているものとも解釈できる。

(2) 流域の生態系が渓流水質に及ぼす影響

第2章で示した降水の陰イオン濃度は、降水ごとに大きく異なっていたのに対し、非積雪期の渓流水の濃度変化は、その変動幅が極めて小さかった。これは流域内の土壌の物理・化学的作用による緩衝や、森林生態系、土壌生態系による生物学的緩衝の効果であると考えられる。

Cl^- の流出率（年間の総流出量／年間の総降水量）を1.0と仮定して、流域でのイオンの年間の収支解析を行った結果、 NO_3^- の流出率は0.751であり、年間の NO_3^- 降水量の内約25%は流域内で消費されていた。 NO_3^- は Cl^- に比べて、植物による窒素栄養としての吸収や、微生物による脱窒、還元など、生物学的な影響を受けやすいイオン種である。主にこのような生物学的作用によって流域で NO_3^- が消費されているものと考えられ、その量は本試験流域では年間約 $0.75\text{g}/\text{m}^2$ であると推定された。

SO_4^{2-} の流出率は1.606であり、年間の流域への SO_4^{2-} 降水量の約0.6倍に当たる約 $5.6\text{g}/\text{m}^2$ の SO_4^{2-} が、流域で産出され渓流へ流出していた。Krug¹³⁾は土壌や基岩の風化による SO_4^{2-} の産出が流域によってはかなり多い場合があることを指摘

している。本試験流域の地質は火山性であり、本試験流域においても土壌や基岩の風化によって流域から SO_4^{2-} が流出しているものと考えられた。3月の融雪初期の SO_4^{2-} の濃度上昇が Cl^- 、 NO_3^- の場合と比べて不明瞭であったのは、高濃度融雪水による溪流水の SO_4^{2-} 濃度のピークが、風化による高い SO_4^{2-} 濃度の基底値に隠れてしまっているためか、または高濃度融雪水による積雪から土中への SO_4^{2-} の流出が土中水の SO_4^{2-} 濃度を上昇させ、一時的に風化の速度を遅らせているためであると考えられる。

6. おわりに

本章では、多雪地域にある森林源流域を試験流域として設定し、そこで採取された降水および溪流水の水質を分析した結果から、陰イオンの溪流への流出の実態を解析した。

まず、溪流水の濃度変化の検討から、融雪初期の積雪からの高濃度融雪水の流出が溪流水質にも影響を及ぼしている実態が把握され、多雪流域では積雪融雪現象が流域での陰イオンの動態に大きな影響を及ぼしていることが確認された。

次に、地点降水量、溪流水流量、降水濃度、溪流水濃度の関係から、地点降水量から面積降水量への換算係数、流域への乾性降下量を推定し、流域での陰イオンの収支について検討した。それにより、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の3種の陰イオンは、それぞれ異なった流出特性を示すことが把握された。本試験流域では、 NO_3^- については流域での生物学的作用、 SO_4^{2-} については風化により産出される SO_4^{2-} が、それぞれの陰イオンの流出特性に大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。

流域での陰イオンの動態のシミュレーションを行う際には、このような各イオンの流出特性を表現するモデルを用いることが望ましいと考えられる。また、このようなモデルを多雪地域にある流域に適用するためには、積雪内での溶存イオ

ンの動態をシミュレートするサブモデルが必要不可欠であると考えられる。

第4章 積雪内における陰イオンの分布の実態

1. はじめに

本州中北部の日本海沿岸地域では、10月から3月、即ち秋季半ばから冬季にかけての降水量が通常1,000mm以上に達する地域が多い。この時期、特に12月から3月までのこの地域の降水の大部分は、アジア大陸から日本海を越えて日本列島に吹きつける北西季節風の影響によってもたらされる。第2章において、この地域では、冬季の降水のpH値が他の季節のそれに比べて著しく低いことを述べ、冬季の降水の酸性化は、主として北西季節風によるアジア大陸からの nss-SO_4^{2-} をはじめとする酸性汚染物質の長距離輸送に原因するものと考えられることを論じた。

北陸以北の日本海沿岸地域では、冬季の降水は基本的に降雪であり、降下後速やかに流出あるいは浸透する降雨とは異なり、積雪として地上に蓄積される。積雪は一般に3月ごろから気温の上昇に伴って融解して流出し、河川流量は融雪流出のピークを形成する。日本海沿岸地域では、河川の年間総流出量に占める融雪流出量の割合が高く、融雪水は代かき時の水田灌漑用水などの水資源として重要な役割を担っている。

降雪に伴って降下した酸性汚染物質は、降雨の場合と異なり、積雪内に蓄積されるため、融雪の特定の一時期に集中して融雪水に含まれて流出する可能性が考えられる。実際、第3章においては、積雪融雪現象が多雪山地流域の渓流水質に大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。したがって、降雪に伴って降下し積雪内に蓄積されたイオンの、積雪内における分布の実態を把握し融雪に伴った挙動を解明することは、積雪地域における酸性降下物の環境への影響を検討する上で極めて重要な課題である。

本章では、実際の野外に積もった積雪内における陰イオンの分布の実態を把握するとともに、融雪に伴った陰イオンの積雪からの流出の過程について検討した。

2. 調査方法

(1) 積雪の採取

山形県朝日村にある山形大学農学部附属上名川演習林内で積雪を採取した。積雪採取地点の位置および積雪採取地点周辺の地形は、Fig. 3-1およびFig. 3-2に示した。積雪採取地点は、海拔が約280m、海岸からの距離が約25kmであり、標高600m-700mの山に囲まれた谷あいには位置している。積雪の採取は、周辺をブナ、ミズナラ等の落葉広葉樹林とスギの造林地に囲まれた、約400m²のほぼ水平な裸地で行った。第2章で述べたとおり、本地点では、局所的な汚染の影響のほとんどない積雪を採取できると考えられる。

積雪は1991年1月17日から4月27日までの間に計15回、1992年1月18日から4月14日までの間に計9回採取した。積雪の採取方法をFig. 4-1に示した。積雪をスコ

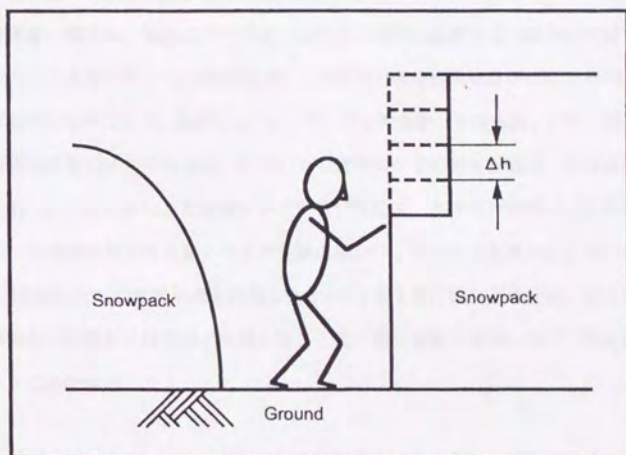


Fig. 4-1 積雪試料の採取
Sampling of snowpack.

ップで地面まで掘り起こして積雪の鉛直断面を作り、その鉛直断面を削って平らにならし、試料採取断面を作成した。スコップ等の切削用器具はあらかじめ周辺の雪を用いて洗浄した。その試料採取断面を、鉛直方向に $\Delta h = 20\text{cm}$ 間隔で層に分け、各層から雪密度測定用と水質分析用の2種の積雪試料を別々に採取した。1992年4月の2回の採取では、試料採取断面を鉛直方向に $\Delta h = 10\text{cm}$ 間隔で層に分けた。雪密度測定用の試料は、ステンレス製の杵を用いて $3,000\text{cm}^3$ の積雪ブロックとして採取した。積雪試料採取時に、積雪粒子の形態を目視と触覚により観察し、雪質を新雪、しまり雪、ざらめ雪の3種類に分類した。また、氷板の位置を記録した。さらに、同一積雪層の鉛直方向の位置の変化を追跡するために、積雪採取時に、積雪採取場所に隣接する積雪の表面に、スプレー式の赤色合成樹脂塗料（日本ペイント、NEWワイドスプレー）を散布した。採取した積雪試料はポリエチレン袋内に密封して実験室に持ち帰った。

降水量、積雪深、気温のデータは、山形大学農学部附属上名川演習林で測定されたものを参照した。この観測点は、本研究の積雪採取地点から北へ約100m離れた同じ平地内にあり、感部としてヒーター付の雨量計（中浅測器、B-011-20）、超音波式積雪深計（中浅測器、B-775）、通風筒付きの温度計感部（中浅測器、E-733）等が1本のポールに設置されている。各種データは10分間隔で記録されている。附属演習林の降水量データが欠測の場合は、山形地方気象台によるアメダス荒沢観測点の1時間降水量を代用した。アメダス荒沢観測点の位置、および附属演習林の雨量計の捕捉率の問題に関しては、第3章第2節第5項の「降水量データ」の所で詳述した。

（2）積雪の分析方法

実験室に持ち帰った試料の内、雪密度測定用試料については直ちにその重量を測定し、積雪ぬれ密度を算出した。水質分析用試料についてはポリエチレン袋内

に密封したまま室温で融解させ、試料が完全に融解した後にpH、ECおよび陰イオン濃度を測定した。その際、まず試料の一部をpH測定用およびEC測定用に分取し、pHはpHメータ（堀場製作所、M-12）を用いガラス電極法（電極：#6366-10D）により測定した。ECは、電導度計（東亜電波工業、CM-11P）を用いて測定し、水温25°Cの値に換算した。その後、残りの試料を孔径0.22μmのメンブレンフィルター（MILLIPORE、GSWP02500）で濾過し、-15°Cで冷凍保存した。冷凍保存した試料を随時室温で融解させ、陰イオン濃度の分析に供した。陰イオン濃度はイオンクロマトグラフ装置（DIONEX、2000i）を用いて測定した。積雪試料中には、陰イオンとしてCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻が検出され、他の陰イオンは検出されなかった。

3. 積雪断面の観測結果

（1）積雪量と降水量

積雪採取地点における、1990年12月1日から1991年4月30日までの間の、日降水量、日最大積雪深および日最小積雪深の変化をFig. 4-2に示した。また、1991年12月1日から1992年4月30日までの間のそれらの変化をFig. 4-3に示した。1991年の根雪日数は133日であり、2月25日に最深積雪深300cmを記録した。1992年の根雪日数は112日であり、2月26日に最深積雪深177cmを記録した。この2積雪期を含む1973年から1992年までの20積雪期における、根雪日数の平均値は146.5日（標準偏差19.15日）、最深積雪深の平均値は270.4cm（標準偏差77.41cm）であった¹⁾。したがって、積雪量の面からみると、1991年は平年並み、1992年は平年より少雪であったと認められる。積雪は、いずれの年においても12月中旬以降から観測され、1991年では4月28日に、1992年では4月17日に消滅した。

12月から4月までの間には、降水は断続的にあり、日降水量が0mmである日は極めて少なかった。積雪深が増加しつつある時期には、降水のほとんどは降雪であるが、厳冬期にも時折降雨があった。例えば1991年2月16日には46.5mm/dの降水

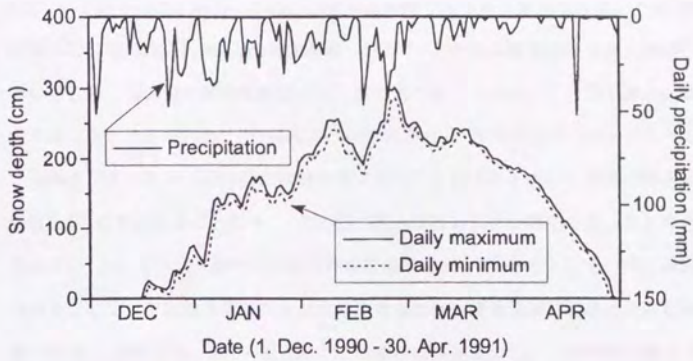


Fig. 4-2 日降水量および積雪深の変化（小荒沢、1991年）
Daily precipitation and snow depth (Koarasa, 1991).

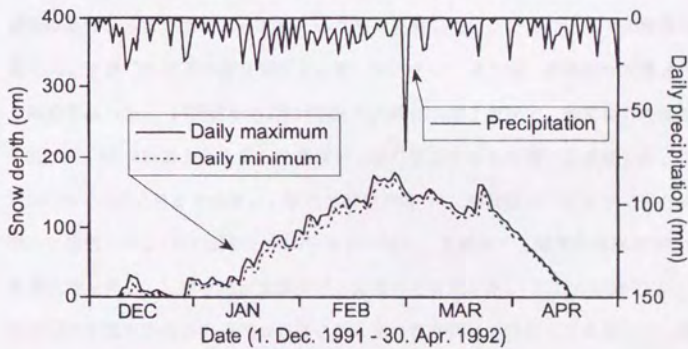


Fig. 4-3 日降水量および積雪深の変化（小荒沢、1992年）
Daily precipitation and snow depth (Koarasa, 1992).

があったが、この日の積雪深は大きく減少していること、この日の最高気温が 6.3°C であったことから、この日の降水は降雨であったと考えられる。その1週間後の2月23日には 43.0mm/d の降水があったが、この日の積雪深は大きく増加していること、この日の最高気温が -2.1°C であったことから、この日の降水は降雪であったと考えられる。1992年についてみると、2月29日に 71.0mm/d という大きな降水があったが、この日には積雪深は減少しているとともにこの日の最高気温は 5.5°C であったことから、この日の降水はほとんどが降雨であったと考えられる。このように、例年最深積雪深を記録する2月中下旬などにも、時折降雨があることは、東北地方南部以南の比較的標高の低い積雪地帯における大きな特徴である。両年とも、3月下旬以降には積雪深は単調減少し、この時期の降水のほとんどは降雨であると考えられる。

(2) 雪質および積雪ぬれ密度

Fig. 4-4に、1991年1月17日から4月27日まで間の積雪採取を行った各日における、積雪各層の積雪ぬれ密度および雪質の変化を示した。同じ層の積雪を追跡すると、積雪は新雪、しまり雪、ざらめ雪という順で変態していた。2月8日までの積雪は、基本的に下層30cm以下の部分がざらめ雪、その上がしまり雪、表層部が新雪という構成であった。2月8日から2月16日までの間に、中上層部で、積雪ぬれ密度が0.3以下から0.4程度まで上昇して雪質がしまり雪からざらめ雪へと変態した。2月16日から2月23日までの間に、新たな積雪があり、中層部以下はすべてざらめ雪へと変態した。2月28日から3月9日までの間に、上層部で、積雪ぬれ密度が0.4程度まで上昇し、しまり雪が大部分ざらめ雪へと変態した。3月9日以降には、3月22日まで地表から150~170cmの高さにしまり雪が残っていたことを除くと、積雪は基本的に積雪ぬれ密度約0.4以上のざらめ雪で構成されていた。積雪ぬれ密度は、3月29日には全層にわたり0.5程度まで上昇し、その後ほとんど変化しな

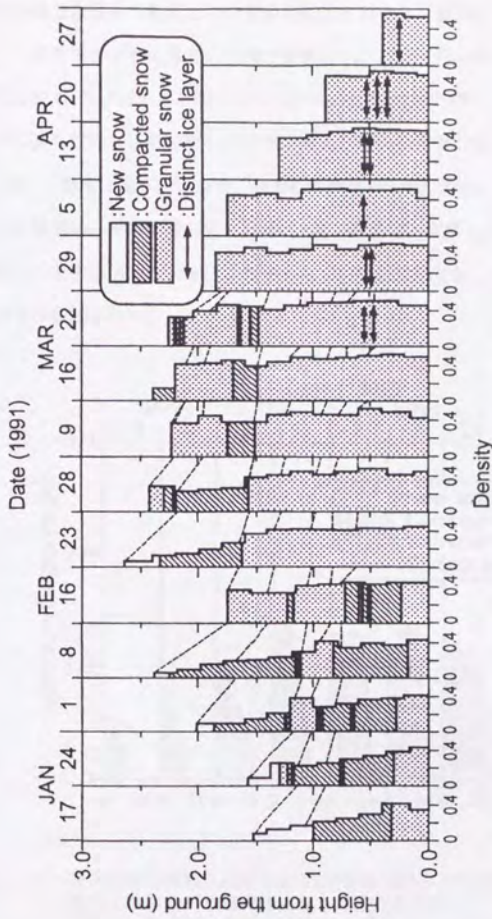


Fig. 4-4 積雪各層の積雪ぬれ密度および雪質の変化 (1991年)

図中の破線は同じ積雪層の高さの変化を表す。

Changes in the profile of snow density and snow type (1991).

The movement of some layers is indicated in broken lines.

った。3月22日以降には、地表から約50cmの高さに氷板が観測された。

Fig. 4-5に、1992年1月18日から4月14日まで間の積雪採取を行った各日における、積雪各層の積雪ぬれ密度および雪質の変化を示した。積雪は1991年と同様に、新雪、しまり雪、ざらめ雪という順で変態していた。1月25日から2月3日までの間、2月3日から2月17日までの間、2月17日から3月2日までの間に、積雪ぬれ密度の上昇としまり雪からざらめ雪への変態、および新たな積雪が認められた。3月2日以降には、積雪は基本的に全層、積雪ぬれ密度約0.4以上のざらめ雪で構成されていた。積雪ぬれ密度は1991年と同様、3月下旬までに全層にわたり約0.5程度まで上昇し、その後ほとんど変化しなかった。3月2日以降には、ざらめ雪層内に多数の氷板が観測された。

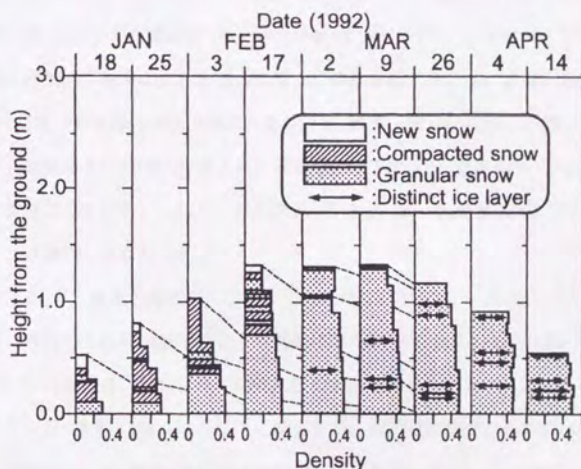


Fig. 4-5 積雪各層の積雪ぬれ密度および雪質の変化 (1992年)
 図中の破線は同じ積雪層の高さの変化を表す。
 Changes in the profile of snow density and snow type (1992).
 The movement of some layers is indicated in broken lines.

(3) 積雪内の陰イオンの分布

1991年の、積雪の Cl^- 濃度の鉛直プロファイルの経時変化をFig. 4-6に示した。2月8日以前の積雪では、地面からの高さ約40cm以下のざらめ雪層で Cl^- 濃度が100 $\mu\text{eq/L}$ 以下の低い値を示し、その上層のしまり雪層、新雪層では300 $\mu\text{eq/L}$ 程度以上の高い値を示した。このしまり雪層、新雪層では、時間の経過とともに、 Cl^- 濃度が低下する傾向が見られた。2月8日に地面から約110cm以上にあったしまり雪および新雪層では、2月16日までの間に積雪ぬれ密度の上昇とざらめ雪への変態が起こったが、この際に、この層での Cl^- 濃度が急激に低下した。地面から40~70cm付近に2月16日まで残っていたしまり雪層では、2月23日まで Cl^- 濃度が約400 $\mu\text{eq/L}$ 程度のピークを形成していたが、その後2月28日までの間に Cl^- 濃度は急激に低下した。2月23日には、地面から約110cm以上にあったしまり雪および新雪層では、 Cl^- イオン濃度が200~300 $\mu\text{eq/L}$ であったが、この層でも3月9日までの間に積雪ぬれ密度の上昇とざらめ雪への変態が起こり、 Cl^- 濃度が急激に低下した。3月29日以降はほぼ全層にわたり、 Cl^- 濃度は50 $\mu\text{eq/L}$ 以下の低い値であったが、地面から約50cmに形成された氷板層の直下では Cl^- 濃度が約100 $\mu\text{eq/L}$ のピークを形成していた。しかし、例外的に4月13日には、氷板層の付近で Cl^- 濃度のピークが認められなかった。

1992年の、 Cl^- 濃度の鉛直プロファイルの経時変化をFig. 4-7に示した。1月25日には、地面から約50cm以下のしまり雪層で Cl^- 濃度が約300 $\mu\text{eq/L}$ の高い値を示したが、この層では、2月3日までの間に積雪ぬれ密度の上昇とざらめ雪への変態が起こり、 Cl^- 濃度は100 $\mu\text{eq/L}$ 以下に低下した。2月3日の地面から約90cm付近のしまり雪層では、 Cl^- 濃度が約290 $\mu\text{eq/L}$ の高い値を示したが、この層では2月17日までの間に積雪ぬれ密度の上昇とざらめ雪への変態が起こり、その際 Cl^- 濃度が急激に低下した。3月26日以降には、 Cl^- 濃度は全層にわたり100 $\mu\text{eq/L}$ 以下の低い値を示した。

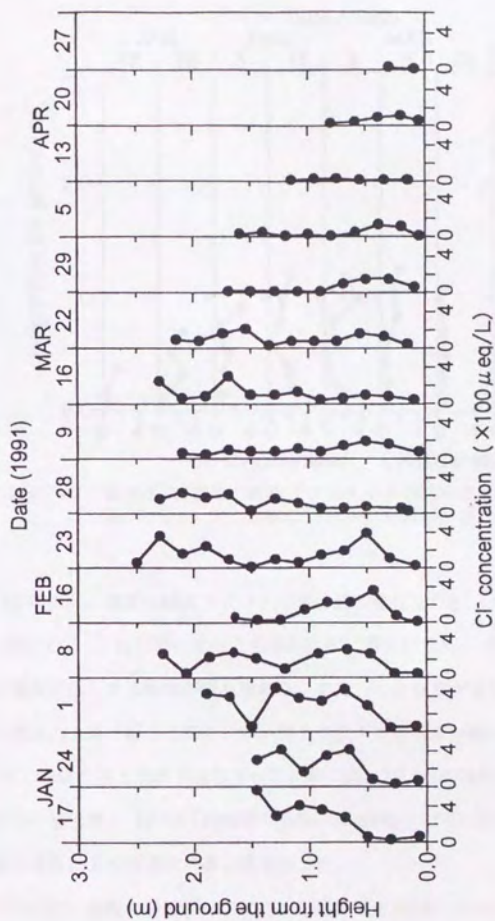


Fig. 4-6 積雪の Cl^- 濃度の鉛直プロファイルの経時変化 (1991年)
Changes in Cl^- concentration profile of snowpack (1991).

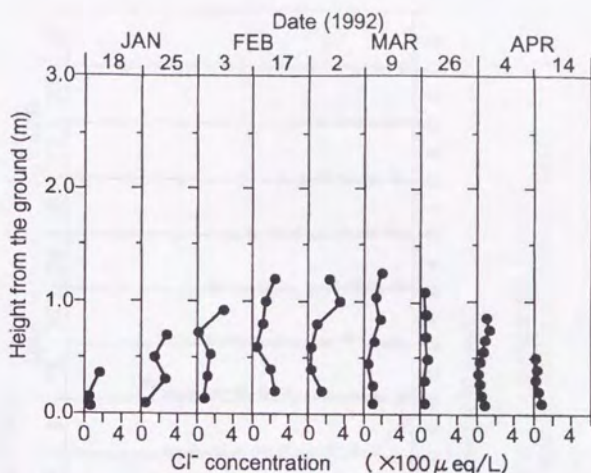


Fig. 4-7 積雪の Cl^- 濃度の鉛直プロファイルの経時変化 (1992年)
Changes in Cl^- concentration profile of snowpack (1992).

1991年の NO_3^- 濃度の鉛直プロファイルの経時変化をFig. 4-8に示した。2月28日以降には、それ以前に比べて全体的に NO_3^- 濃度が低く、時間の経過とともに NO_3^- 濃度が低下する傾向が読み取れた。また、しまり雪がざらめ雪に変態し積雪ぬれ密度の上昇が起こる際に、 NO_3^- 濃度が低下する現象が認められたが、その傾向は Cl^- の場合ほど明瞭ではなかった。 NO_3^- は、2月8日の地面から約20cm付近、2月16日の最上層、2月23日の地面から約190cm付近、3月9日の最下層などで、50 $\mu\text{eq/L}$ 程度以上の特異的に高い値を示した。

1992の NO_3^- 濃度の鉛直プロファイルの経時変化をFig. 4-9に示した。3月26日以降には、それ以前に比べて全体的に NO_3^- 濃度が低かった。2月3日から2月17日

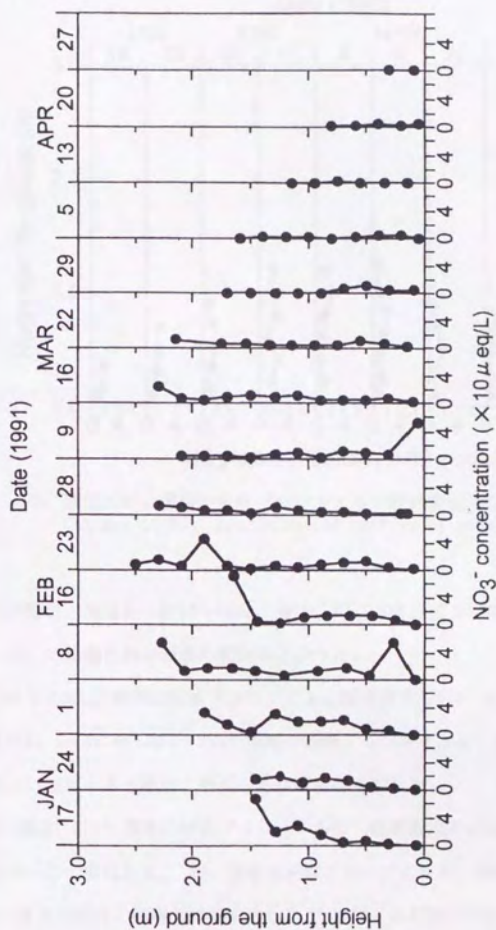


Fig. 4-8 積雪の NO_3^- 濃度の鉛直プロファイルの経時変化 (1991年)
Changes in NO_3^- concentration profile of snowpack (1991).

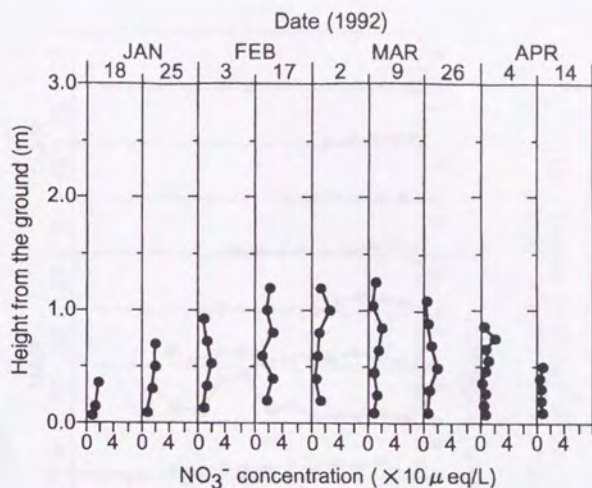


Fig. 4-9 積雪の NO_3^- 濃度の鉛直プロファイルの経時変化(1992年)
Changes in NO_3^- concentration profile of snowpack (1992).

までの間の、地面から約40~50cmの層で、 NO_3^- 濃度の低下がみられた。 Cl^- に比べ、 NO_3^- の鉛直方向の濃度勾配は小さかった。

1991年の SO_4^{2-} 濃度の鉛直プロファイルの経時変化をFig. 4-10に、1992年のそれをFig. 4-11に示した。 SO_4^{2-} 濃度の鉛直プロファイルは、両年とも Cl^- 濃度の鉛直プロファイルと極めて類似した経時変化を示した。

Cl^- 濃度、 SO_4^{2-} 濃度の鉛直プロファイルは、観測期間中を通して極めて類似したパターンで変化した。 NO_3^- 濃度の鉛直プロファイルも、概略の傾向は Cl^- 濃度、 SO_4^{2-} 濃度の場合と同様の傾向を示したが、 NO_3^- の鉛直方向の濃度勾配は Cl^- 、 SO_4^{2-} の場合に比べて小さかった。また、特定の層で特異的に NO_3^- 濃度の高い場

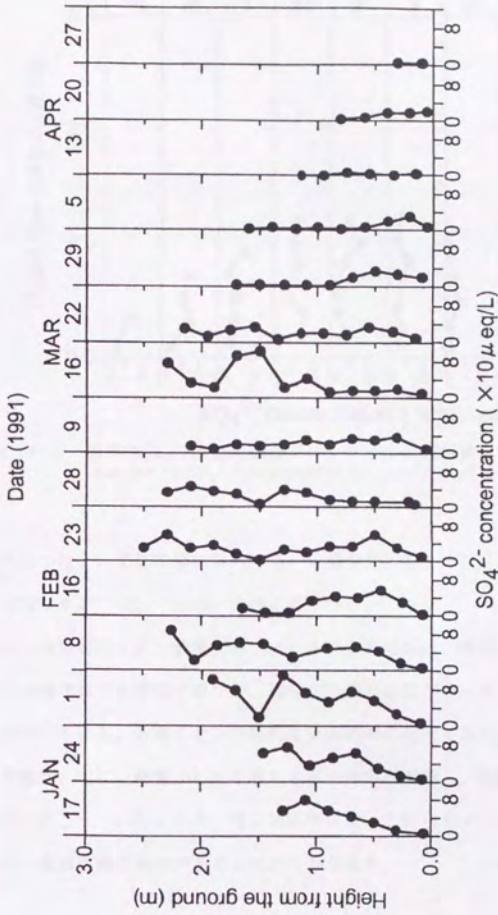


Fig. 4-10 積雪の SO_4^{2-} 濃度の鉛直プロファイルの経時変化 (1991年)
Changes in SO_4^{2-} concentration profile of snowpack (1991).

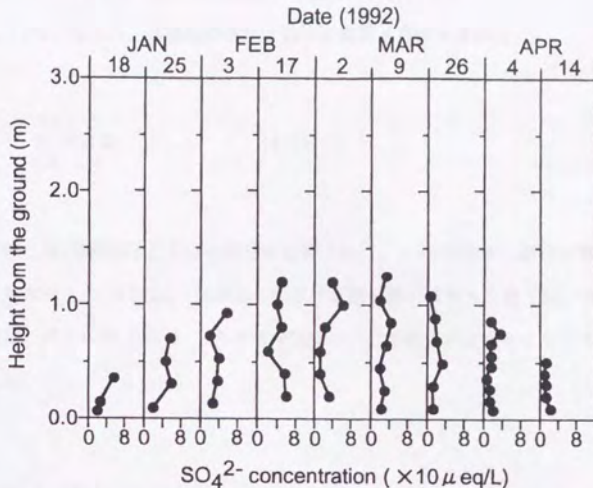


Fig. 4-11 積雪の SO_4^{2-} 濃度の鉛直プロファイルの経時変化 (1992年)
Changes in SO_4^{2-} concentration profile of snowpack (1992).

合があった。いずれの層においても、当量で表したイオン存在量は降水中の濃度に対応して $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ の順に高かった。

以上の積雪のイオン濃度プロファイルの分析結果は、降雪とともに降下し積雪内に蓄積された各種陰イオンが、積雪内を速やかに下方へ移動していることを強く示唆している。各陰イオンの移動はほぼ同時に起っており、このようなイオンの移動は、主に、積雪がしまり雪からざらめ雪に変態し、積雪ぬれ密度が上昇する際に起こっていた。また、特に1991年には、これらのイオンが氷板を含む層の付近に蓄積される傾向があることがうかがえた。

4. 積雪水当量および積雪内に存在する陰イオン量の変化

式(4-1)により、各積雪採取時における積雪水当量を求めた。

$$W_t = \sum_{i=1}^{n_t} WEQ_{t,i} \quad \cdots \cdots \cdots (4-1)$$

ここに、 W_t は時刻 t における積雪水当量(mm)、 n_t は時刻 t における積雪層の数(無次元)、 $WEQ_{t,i}$ は時刻 t における第 i 層の積雪水当量(mm)である。同様に、式(4-2)により、各積雪採取時における積雪内に存在するイオン量を求めた。

$$I_t = \sum_{i=1}^{n_t} (WEQ_{t,i} \cdot CS_{t,i}) \quad \cdots \cdots \cdots (4-2)$$

ここに、 I_t は時刻 t における積雪内に存在するイオン量(meq/m²)、 $CS_{t,i}$ は時刻 t における第 i 層の積雪のイオン濃度(meq/L)であり、他の記号は式(4-1)の場合と同じである。式(4-2)により、積雪内の Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 各イオンの存在量を算出できるとともに、これら3種の陰イオンの当量和である総陰イオン量を算出することができる。

Fig. 4-12に、1991年と1992年の、積雪水当量と積雪内に存在する総陰イオン量および各陰イオン量の経時変化を示した。まず、1991年についてみると、積雪水当量ははじめ単調に増加し、3月16日に1036mmで最大となり、以後単調に減少した。総陰イオン量ははじめ単調に増加し、2月1日に180meq/m²で最大となった。総陰イオン量が最大となる日付は、積雪水当量が最大となる日付に比べて、約1.5ヶ月早かった。総陰イオン量は最大値を取った後、若干増減を繰り返し、2月

23日、3月16日、4月20日に極大となりつつ、基本的に減少した。次に1992年をみると、積雪水当量ははじめ単調に増加し、3月9日に517mmで最大となり、以後単調に減少した。総陰イオン量ははじめ単調に増加し、2月17日に95meq/m²で最大となった。総陰イオン量が最大となる日付は、積雪水当量が最大となる日付に比べて、約0.7ヶ月早かった。総陰イオン量は最大値を取った後、単調に減少した。

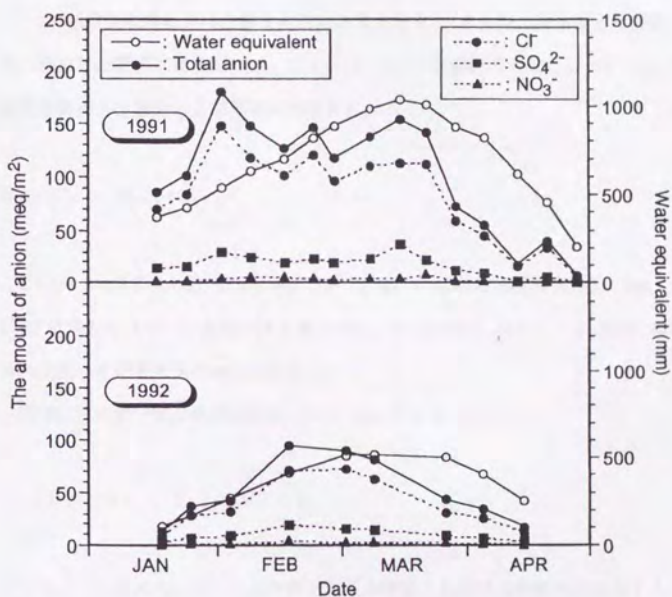


Fig. 4-12 積雪水当量と積雪内に存在する陰イオン量の経時変化
The water equivalent of the snowpack and the amount of anion in the snowpack.

両年で、積雪水当量の最大値は約2倍異なるが、最大値を取る時期や経時変化の傾向はほぼ同様であった。両年とも3月中旬に、積雪水当量が減少に転じ、本

格的融雪期を迎えた。1991年では2月1日以降3月16日までの間、1992年では2月17日以降3月9日までの間には、積雪水当量は単調増加していたが、積雪内に存在する陰イオン量は基本的に減少していた。したがってこれらの期間には、積雪内の溶存イオンが選択的に積雪外へ流出していたことになる。

5. 積雪外へ流出した融雪水の濃度

2つの積雪採取時における積雪各層の積雪水当量、その間の降水量および積雪外へ流出した融雪水量の間には、式(4-3)のような連続式が成り立つ。ただし、積雪表面からの蒸発および昇華は無視する。

$$W_t + P_t = W_{t+1} + M_t \quad \cdots \cdots (4-3)$$

ここに、 W_t は式(4-1)により算出される時刻 t における積雪水当量 (mm)、 P_t は時刻 t から $t+1$ の間の降水量 (mm)、 M_t は時刻 t から $t+1$ の間に積雪外へ流出した融雪水量 (mm) である。

同様に、イオン量の連続式は式(4-4)のように表される。

$$I_t + P_t \cdot CP_t = I_{t+1} + M_t \cdot CM_t \quad \cdots \cdots (4-4)$$

ここに、 I_t は式(4-2)により算出される時刻 t における積雪内に存在するイオン量 (meq/m²)、 CP_t は時刻 t から $t+1$ の間の降水のイオン濃度 (meq/L)、 CM_t は時刻 t から $t+1$ の間に積雪外へ流出した融雪水のイオン濃度 (meq/L) であり、他の記号は式(4-3)と同じである。各物理量を上述した単位で表示した場合、式(4-4)は底面積1m²の積雪内におけるイオン量の連続性を表す。式(4-4)は、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻の各イオン量について成立するとともに、これら

3種の陰イオンの当量和である総陰イオン量についても成立する。

式(4-3)、式(4-4)を連立させて解き、各期間における積雪外へ流出した融雪水の陰イオン濃度を算出した。なお、融雪水量の極めて少ない時期には、降水と積雪の水量および陰イオン濃度に若干測定誤差があるために、融雪水量や積雪外へ流出した陰イオン量が0または負と算出された場合があったが、そのような場合には、融雪水の陰イオン濃度は0とした。算出された融雪水の総陰イオン濃度の経時変化をFig. 4-13に示した。Fig. 4-13中には、融雪水の総陰イオン濃度と比較するため、各期間中で降水量重み付けして平均された降水の総陰イオン濃度の変化を併せて示した。

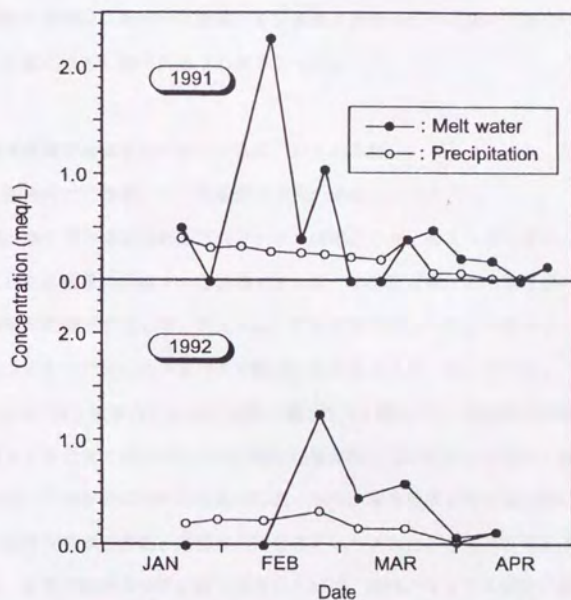


Fig. 4-13 算出された融雪水と降水の総陰イオン濃度の経時変化
Calculated concentration of melt water and precipitation.

算出された融雪水の総陰イオン濃度の経時変化は、1991年、1992年とも2月中下旬に大きなピークを持つことが特徴的であった。このピーク以前には、両年とも融雪水量、融雪水中の陰イオン量が極めて少なく、算出された融雪水の総陰イオン濃度は高くても0.50 meq/Lであった。2月中旬に融雪水の総陰イオン濃度は、1991年では2.3 meq/L、1992年では1.2 meq/Lの高い値であったと算出された。これらの値を、ピークを迎える直前における積雪全層平均の総陰イオン濃度と比較すると、1991年では約9.6倍、1992年では約7.5倍の高い値であった。しかしこの融雪水の高い濃度は長くは続かず、融雪水の総陰イオン濃度は両年とも2月下旬には0.6 meq/L程度以下まで低下し、3月以降はさらに低下した。一方降水の総陰イオン濃度の変動は、融雪水の総陰イオン濃度の変動に比べて極めて安定しており、両年とも高くても0.5 meq/L以下の値であった。

6. 高濃度融雪水流出のメカニズムについての考察

(1) 積雪内での溶存イオンの融雪水中への濃縮のメカニズム

積雪の陰イオン濃度の鉛直プロファイルは極めてダイナミックな変化を示した。降雪とともに積雪に供給された各種イオンは、本格的融雪が始まる以前に、積雪内を速やかに流下するものと考えられ、この結果はBerg²⁾によってアメリカ合衆国カリフォルニア州シエラネバダで観測された結果とも一致していた。

Colbeck³⁾は、積雪内での溶存物質の濃縮作用に関して、積雪粒子が融解して再凍結する時に氷の結晶格子の中に溶存物質が取り込まれにくいため、積雪粒子の表面近くの溶存物質濃度が相対的に高くなり、積雪粒子が次に部分的に融解する時に溶存物質濃度の高い融雪水が生じるというメカニズムを示している。また同様に、積雪の融解再凍結が繰り返された時に、固体の氷よりも液体の融雪水の方へ溶存物質が濃縮されることは、凝固点降下による現象としても容易に理解することができる。

本研究の積雪採取地点のある地域では、冬季でも日最高気温が 0°C 以上になることが多く、また厳冬期でも降雨があることが珍しくない。このような気象条件下で、積雪は頻繁に融解再凍結を繰り返しているものと考えられ、この融解再凍結の繰り返しの過程で溶存物質濃度の高い融雪水が積雪内で生み出されているものと考えられる。このような溶存物質濃度の高い融雪水が積雪内を迅速に流下するため、積雪からの急激なイオンの流出が起こるものと考えられる。このような融雪水の迅速な流下は、本研究の一環として行った、メチレンブルーをトレーサーとして用いた野外実験によっても明確に確認されている⁴⁾。また、積雪の融解再凍結の繰り返しは、しまり雪からざらめ雪への雪質変化と積雪ぬれ密度の上昇を促進するものと考えられる。そのために、積雪のイオン濃度が急激に低下する時と、雪質が変化し積雪ぬれ密度が上昇する時とが一致していたものと考えられる。

(2) 積雪内での溶存イオンの濃縮の度合い

積雪からの融雪水の小規模な流出は、本格的融雪の始まる1か月以上前から認められた。計算上では、このような融雪初期の段階には積雪内のイオンが積雪全層平均の数倍～10倍程度まで濃縮されて積雪から流出していた。また、同時期の降水のイオン濃度と比べても、この時期の融雪水のイオン濃度は極めて高く、見かけ上では、地上に存在する積雪層が、地表面に達する直前で降水を濃縮していることになっていた。本研究で積雪採取を行った時間間隔は、短くても1週間であり、算出される融雪水のイオン濃度はこの間の平均値である。本研究で算出された融雪水のイオン濃度のピーク継続時間は、両年とも1観測期間内に入っているため、高イオン濃度融雪水の流出は実際にはもっと短期的な現象であると推測される。したがって、実際には、融雪水のイオン濃度はさらに高い値になっている可能性があると思われる。

ノルウェーのJohannessennら⁵⁾などによって、これと同様の、融雪期の積雪内における酸性汚染物質の濃縮と高イオン濃度融雪水の流出が報告されている。本研究の観測地点と彼らが試験を行ったノルウェーとでは、例えば2月から4月までの累加降水量が本研究の観測地点での方が約3倍多いことなど、気象条件が大きく異なっているが、積雪内に含まれる溶存イオンが融雪初期に濃縮されて流出するという点においては基本的に一致していた。しかし、Johannessennらは融雪初期の30%の融雪水が、積雪全層平均の2~2.5倍の高い濃度で汚染物質を含んでいると報告しているのに比べ、本研究ではさらに高い濃縮率が算出された。

1991年の3月29日以降、1992年の3月26日以降では、1991年の氷板を含む層の直下でイオン量が若干多かったことを除き、他の層では積雪に含まれるイオン量は低い値で安定していた。この間も降水により積雪へイオンが供給されており、最上層部に新たに積もった積雪層からは、濃縮された融雪水が下層へ流下しているものと思われる。しかし、積雪層のかかなりの部分にわたって蓄積されていたイオンが一齐に流出した1991年の2月8日~2月16日、2月23日~2月28日、2月28日~3月9日、あるいは1992年の1月25日~2月3日、2月3日~2月17日などと異なり、この時期は、降雪によって新たに供給されたイオンのみが流出していると考えられる。そのため、3月下旬以降の融雪水のイオン濃度が相対的に低くなっていたと考えられる。

また、積雪に含まれていたイオンが選択的に流下し、積雪の総陰イオン濃度が約1meq/L程度まで低くなってくると、それ以上の積雪のイオン濃度の低下は起こらなかった。これは積雪中の溶存イオンの絶対量自体が低いこともあるが、融雪末期になるともっぱら融解が卓越し、積雪が融解再凍結のサイクルにさらされなくなることも原因であると考えられる。

(3) 氷板付近の層におけるイオンの蓄積

1991年の3月の積雪では、中層部での氷板の形成と、氷板を含む層の付近でのイオンの蓄積の現象が注目された。積雪内に含まれるイオンは、積雪の部分的融解によって生じた比較的小量の水に選択的に溶解して、積雪下層部へ運ばれるものと考えられるが、氷板を含む層によってその下方への移動は著しく制限されるものと理解された。氷板の融解とともに氷板を含む層に蓄えられていたイオンは積雪から流出すると考えられる。しかし、氷板が融解するのは本格的な融雪期を迎えた後であり、大量のイオン濃度の低い融雪水による希釈のため、この時点での融雪水のイオン濃度はそう高くはならないものと思われる。

7. おわりに

本章では、実際の野外に積もった積雪内における陰イオンの動態を解析し、陰イオンの積雪からの流出の過程について検討した。その結果、積雪の陰イオン濃度の鉛直プロファイルは極めてダイナミックな変化を示し、降雪とともに積雪に供給された各種イオンが、本格的融雪が始まる以前に積雪内を速やかに流下するものと考えられた。このような融雪の初期段階において、積雪外へ流出する融雪水のイオン濃度はその時の積雪のイオン濃度の数倍～10倍程度となっている可能性があることが推察された。

日本海沿岸地域では、融雪水は代かき時の水田灌漑用水などの水資源として重要な役割を担っているが、一般に農業用水の需要は本格的融雪期を迎えた後で増加するため、実際には融雪初期の高イオン濃度の融雪水は、灌漑用水へはあまり影響しないものと考えられる。ダム等の貯水も、融雪末期の低イオン濃度の融雪水によって希釈されれば問題は起らないであろう。

しかし、短期間ではあるが、積雪の下にある土壌は降水のイオン濃度に比べて数倍～10倍程度イオン濃度の高い融雪水にさらされることが本研究により明らかとなった。このような高イオン濃度の融雪水が、土壌の化学性や、流域に棲息す

第4章

る動植物および微生物、特に植物の根圏などに対して、どのような影響を与えるのかに関しては、今後さらに詳細な検討を行う必要があると思われる。多雪地帯の冬季間の厚い積雪の下で起こっている現象は、とかく見過ごされがちであるため、一層の注視が必要であろうと思われる。

第5章 積雪内における水および陰イオンの動態のシミュレーション

1. はじめに

第3章において、多雪山地小流域における渓流水質の変動の特性について解析し、第4章において、積雪内での陰イオンの分布の実態とその経時変化を野外での積雪の実測結果から把握した。その結果、第3章、第4章において、融雪初期の小規模な融雪流出時に、積雪そのものに比較して非常に陰イオン濃度の高い融雪水が流出し、渓流水質へも影響を与えていることが確認された。

このような高イオン濃度融雪水の流出のタイミングと濃度を予測し、その環境への影響を把握するためには、シミュレーションモデルによる検討が工学的に有効である。そこで、実測データをもとに、積雪内における水とイオンの動きを動的に表現するコンピュータシミュレーションモデルを作成し、シミュレーションを行った。

以下本論では、このモデルを「積雪融雪水質モデル」と呼ぶ

2. 積雪融雪水質モデルの概要

(1) 積雪のモデル化

積雪融雪水質モデルでは、積雪を水平な層が多数積み重なったものとして表現し、積雪の各種物理量の平面的な分布は考慮しなかった。即ち、積雪を鉛直1次元のモデルで表現することとした (Fig. 5-1)。具体的には、積雪各層において、1計算時間ステップごとに、各層間の液体の水、熱、溶存イオンのフラックスを求めた。水については、マトリックスポテンシャルによる拡散、重力による移動、固体が融解することによって保持できなくなった液体の流下を考慮した。熱については、温度勾配による熱伝導で伝わる熱量と液体の水に運ばれる熱量を考慮した。溶存イオンについては、液体の水の中を拡散するイオン量と液体の水に運ば

れるイオン量を考慮した。また、積雪の相変化に伴う液体の水の中へのイオンの濃縮を考慮した。さらに、上層の積雪からの加重による積雪の粘性圧縮を考慮した。

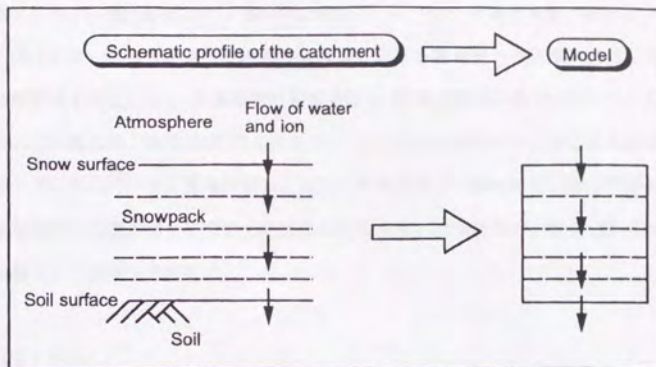


Fig. 5-1 積雪のモデル化
Modeling of snowpack.

(2) 入力

積雪融雪水質モデルへの入力は、降水量、平均風速、気温、相対湿度、日射量、日照時間の6項目の気象データおよび降水のイオン濃度の実測値である。入力にはこれらの気象データの1時間単位のデータを用い、山形大学農学部附属上名川演習林で測定されたものを参照した。この気象観測点の位置をFig. 3-2に示した。この観測点では、感部としてヒーター付の雨量計（中浅測器、B-011-20）、風車型風向風速計発信器（中浅測器、A-722）、通風筒付きの温度計感部（中浅測器、E-733）、通風筒付きの露点計発信器（中浅測器、E-771）、日射計感部（中浅測器、H-201）、日照計感部（中浅測器、H-061）が1本のポールに設置されており、各種データは10分間隔で記録されている。

附属演習林の降水量データが欠測の場合は、山形地方気象台によるアメダス荒沢観測点の1時間降水量をそのまま代用した。アメダス荒沢観測点の位置、および附属演習林の雨量計の捕捉率の問題に関しては、第3章第2節第5項の「降水量データ」の所で詳述した。他の気象要素については、附属演習林の観測が欠測の場合には、山形大学農学部附属高坂農場における観測値から附属演習林における観測値を推定した。附属農場の観測点は、附属演習林の観測点から北北西に約16.2km離れた、標高23mの地点にあり、ここでは附属演習林と同じ気象観測設備が用いられている。各気象要素ごとに、附属農場での観測値と、同じ時刻の附属演習林での観測値との関係の直線回帰式を求め、附属農場での観測値から附属演習林での推定値を求めた。

(3) 出力

積雪融雪水質モデルからは、任意の時刻において、積雪温度、積雪ぬれ密度、積雪かわき密度、含水率、イオン濃度等の、積雪の各種物理量の鉛直プロファイルを出力することができる。またそれにより、任意の時刻において、積雪深、積雪水当量、積雪内に存在するイオン量を出力することができる。さらに、積雪最下層から積雪外へ流出した融雪水量とイオン量の時系列を出力することができる。

(4) 独立変数

積雪融雪水質モデル内の積雪の各層でシミュレートされる独立な物理量は、積雪温度 (T_s (°C))、積雪かわき密度 (ρ_d)、液体の水当量 (L (mm))、固体の水当量 (S (mm))、液体中のイオン量 (I_L (meq/m²))、固体中のイオン量 (I_S (meq/m²)) の6つである。本章で取り扱った積雪層に関する他の物理量は全てこの6つの独立変数から算出することができる。

3. 積雪表面での熱収支

(1) 熱収支式

本モデルでは、まず気象データを用いて積雪表面での熱フラックスを算出した。
積雪表面での熱収支は式(5-1)により表される¹⁾。

$$Q_M = Q_A + Q_E + Q_R + Q_P + Q_f \quad \cdots \cdots (5-1)$$

ここに、 Q_M は積雪表面での熱フラックス(kJ/m^2)、 Q_A は顕熱伝達量(kJ/m^2)、 Q_E は潜熱伝達量(kJ/m^2)、 Q_R は放射収支量(kJ/m^2)、 Q_P は降水による熱量(kJ/m^2)、 Q_f は積雪内からの伝導熱量(kJ/m^2)である。本モデルでは、積雪内の各積雪層間の熱フラックスを順次計算するので、 Q_f は別に扱うこととなる。式(5-1)右辺の第1~4項の各項の算出法については、以下で詳述する。積雪表面での熱収支の計算に用いた実測値は、平均風速 U_z (m/s)、気温 T ($^{\circ}\text{C}$)、相対湿度 R (%)、降水量 P (mm)、日射量 I (MJ/m^2)、日照時間 Sh (h)の5項目である。

(2) 顕熱伝達量

顕熱伝達量 Q_A は、バルク法を用いた式(5-2)により求めた。

$$Q_A = \alpha (T - T_{sf}) U_z \quad \cdots \cdots (5-2)$$

ここに、 T は気温($^{\circ}\text{C}$)の実測値、 U_z は平均風速(m/s)の実測値である。 T_{sf} は積雪表面温度($^{\circ}\text{C}$)で、積雪最上層の積雪温度の計算値を用いた。 α の値は倉島²⁾らが測定した結果を用いて、 $13.4 (\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} (^{\circ}\text{C} \cdot \text{m}/\text{s})^{-1})$ とした。

(3) 潜熱伝達量

潜熱伝達量 QE は、バルク法を用い式 (5-3) により求めた。

$$QE = -1 \beta (esf - e) U z \quad \dots\dots (5-3)$$

ここに、 1 は水または氷の蒸発潜熱で、氷に対しては $0 (^{\circ}\text{C})$ の時の値 $1 = 2834.5 \text{ (kJ/kg)}$ を、水に対しては $0 (^{\circ}\text{C})$ の時の値 $1 = 2500.0 \text{ (kJ/kg)}$ を用いた^{3,4)}。 esf は積雪表面の水蒸気圧 (mb) で、積雪表面温度 T_s の計算値から求めた⁵⁾。 e は雪面の水蒸気圧 (mb) で、気温 T と相対湿度 R の実測値から直接求めた。 β の値は倉島ら²⁾の結果を用いて $0.84 \times 10^{-2} \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{(mb} \cdot \text{m/s)}^{-1})$ とした。

(4) 放射収支量

放射収支量 QR は

$$QR = QR \uparrow + QR \downarrow + QRS \quad \dots\dots (5-4)$$

で表される。ここに、 $QR \uparrow$ は上向き長波放射、 $QR \downarrow$ は大気からの下向き長波放射、 QRS は短波放射である。式 (5-4) の右辺各項は、以下の式 (5-5) ~ 式 (5-7) のとおりに算出した。

$$QR \uparrow = \sigma (Tsf + 273.16)^4 \quad \dots\dots (5-5)$$

$$QR \downarrow = \sigma (T + 273.16)^4 (0.51 + 0.066 e^{1/2}) (C + 1) \quad \dots\dots (5-6)$$

$$Q_{RS} = 1000 \varepsilon (1 - \gamma) I \quad \dots\dots\dots (5-7)$$

ここに、 T は気温(°C)の実測値、 I は日射量(MJ/m²)の実測値である。 e は雪面の水蒸気圧(mb)で、気温 T と相対湿度 R の実測値から求めた。 T_{sf} は積雪表面温度(°C)であり、最上層の積雪温度の計算値を用いた。 C は雲量による係数であり、倉島ら²⁾の方法を用いて、

$$\text{日中は、} C = C_{da} \cdot F_d + C_{db}$$

$$\text{夜間は、} C = C_{na} \cdot F_n + C_{nb}$$

とした。 F_d は日中の日照率、 F_n は同じ日の日中の日照率の平均値、 C_{da} 、 C_{db} 、 C_{na} 、 C_{nb} は未定係数である。冬季の山形の日の出日の入り時刻⁷⁾を参考にして、日の出時刻を7:00、日の入り時刻を18:00と設定し、日中と夜間とを分けた。 F_d については、1時間ごとの日照時間(h)の実測値から1時間ごとの日照率を求めた。 F_n については、

$$F_n = Sh / Sha \quad \dots\dots\dots (5-8)$$

により求めた。ここに、 Sh は当該日の日中の日照時間(h)の合計、 Sha は日照時間(h)である。今の場合、1日の日照時間は11時間である。 F_n として、日の入りから午前0時までの間、および午前0時から日の出までの間に対して、それぞれ同じ値を用いた。 ε は射出率であり、1.0とした。 σ はステファンボルツマン定数で、 $\sigma = 2.041 \times 10^{-7}$ (kJ·h⁻¹·m⁻²·K⁻⁴)である。 γ は雪面のアルベドである。近藤ら⁸⁾は雪面のアルベドを積雪表面の積雪かわき密度の関数として表し

たが、本モデルでは、積雪最上層の積雪かわき密度 ρd の計算値を用いて、近藤ら⁸⁾の示した方法により、雪面のアルベドを求めた。

(5) 降水による熱

降水によってもたらされる熱量 Q_P は、式(5-9)により求めた。

$$Q_P = c P T \quad \cdots \cdots (5-9)$$

ここに、 P は降水量(mm)の実測値、 T は気温($^{\circ}\text{C}$)の実測値である。 c は水の比熱であり、0($^{\circ}\text{C}$)の水の値を用い、 $c = 4.217 \text{ (kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$ とした⁹⁾。

4. 基礎方程式

積雪融雪水質モデルで用いた基礎方程式は以下のものである。式中の偏微分で表された項は、陽的に差分化して計算を行った。

(1) 拡散と重力による水移動

式(5-10)は、マトリックポテンシャルによる拡散と重力による水移動を表す式である。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) + \frac{\partial k}{\partial z} \quad \cdots \cdots (5-10)$$

ここに、 θ は体積含水率であり、水の密度を0.9168として、積雪かわき密度 ρd 、液体の水当量 L (mm)、固体の水当量 S (mm)から、

$$\theta = (\rho d / 0.9168) (L / S) \quad \dots\dots\dots (5-11)$$

により求められる。 t は時間、 z は鉛直方向の距離(m)である。

D は水分拡散係数、 k は不飽和透水係数であり、本モデル内ではこれらの値を未定係数として扱った。土壌物理学では水分拡散係数、不飽和透水係数を体積含水率の関数として表し、各種土壌についてその係数が求められている¹⁰⁾。本モデルでは水分拡散係数 D 、不飽和透水係数 k を体積含水率 θ および積雪かわき密度 ρd の関数とし、

$$D = A_d \cdot 10^{(B_d \cdot \theta + C_d \cdot \rho d)} \quad \dots\dots\dots (5-12)$$

$$k = A_k \cdot 10^{(B_k \cdot \theta + C_k \cdot \rho d)} \quad \dots\dots\dots (5-13)$$

という形で表した。ただし、 A_d 、 B_d 、 C_d 、 A_k 、 B_k 、 C_k は未定係数である。積雪かわき密度 ρd は土壌という仮比重にあたり、 ρd の増加に対して、 D や k の値が増加するのは、一見、定性的に逆の方向であるようにも見える。しかし、本モデルでは、積雪が新雪から、しまり雪、ざらめ雪へと変態する状況を表す指標として積雪かわき密度 ρd を用いている。このような、積雪の変態による、積雪の物性値の変化を総合的に積雪かわき密度で表そうと試みたものである。

式(5-10)の右辺第1項が拡散項、第2項が重力による移流を表す項である。一般に、土壌中の水分の拡散は、土壌のマトリックポテンシャルをポテンシャルとした拡散運動としてモデル化されている。しかし、積雪のマトリックポテンシャルの積雪の変態に応じた変化については、まだ不明な点が多く、積雪の水分特性曲線は明らかにされていない。そこで、本モデルでは、拡散による水分移動フラ

ックスを表す式に連続式を代入した、拡散型の方程式(式(5-10))で、積雪各層の単位時間ステップ Δt あたりの水分量変化を求め、その変化量を収支計算することにより、各層間の水フラックスを算出した。

(2) 熱移動

温度勾配による熱伝導フラックスは、式(5-14)を用いて計算した。

$$q_h = -\lambda \frac{\partial T_s}{\partial z} \quad \dots\dots\dots (5-14)$$

ここに、 q_h は熱伝導による熱フラックス($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\Delta t^{-1}$)、 λ は熱伝導率($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}\cdot\Delta t^{-1}$)、 T_s は積雪温度($^\circ\text{C}$)、 z は鉛直方向の距離(m)である。

λ は実効熱伝導率を用いることとし、近藤¹¹⁾の方法により、積雪かわき密度 ρd 、体積含水率 θ 、積雪温度 T_s ($^\circ\text{C}$)の関数として表し、単位計算時間ステップ Δt (h)あたりの値に換算して用いた。

なお、本モデルでは、液体の水によって運ばれる熱量についても考慮したが、この項については、本章第5節「融解凍結の計算」で詳述する。

(3) 溶質の分散と移流

溶質移動フラックスは、式(5-15)を用いて計算した。

$$q_c = -\theta D_c \frac{\partial c}{\partial z} + q_w \cdot c \quad \dots\dots\dots (5-15)$$

ここに、 q_c は溶質移動フラックス($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\Delta t^{-1}$)、 θ は体積含水率、 c は

溶質の濃度 (meq/m^3)、 q_w は水フラックス ($\text{m} \cdot \Delta t^{-1}$)、 z は鉛直方向の距離 (m)である。式(5-15)の右辺第1項が液体中での拡散および分散による溶質移動フラックスを、右辺第2項が移流による溶質移動フラックスを表す。 D_c は溶質分散係数であり、本モデルでは未定係数として扱った。土壌物理学では溶質分散係数を体積含水率の関数として表し、各種土壌についてその係数が求められている¹²⁾。本モデルでは溶質分散係数 D_c を体積含水率 θ および積雪かわき密度 ρ_d の関数とおき、

$$D_c = A_c \cdot 10^{(B_c \cdot \theta + C_c \cdot \rho_d)} \quad \dots\dots (5-16)$$

という形で表した。ただし、 A_c 、 B_c 、 C_c は未定係数である。

(4) 積雪の粘性圧縮

積雪の粘性圧縮の計算には、山崎ら¹³⁾の示した次式を用いた。

$$\frac{\partial \rho_d}{\partial t} = \frac{W_s}{\eta} \rho_d - F \quad \dots\dots (5-17)$$

ここに、 ρ_d は積雪かわき密度、 t は時間 (h) である。 W_s はその層にかかる加重 (kg/m^2) であり、計算している層より上層の、液体の水当量 L と固体の水当量 S の和から求められる。 η は積雪の粘性圧縮係数 ($\text{kg} \cdot \text{h/m}^2$) であり、山崎ら^{13)、14)}の方法に従い、

$$\eta = A \eta_0 \exp (K \rho_d - \alpha_s T_s) \quad \dots\dots (5-18)$$

とした。ここに、 $\eta_0 = 6.91 \text{ (g} \cdot \text{s/cm}^2) = 191.94 \text{ (kg} \cdot \text{h/m}^2)$ 、 $K = 21 \text{ (cm}^3/\text{g)}$ 、 $\alpha_s = 0.0958 \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$ であり、 A （無次元）の値は山崎ら¹³⁾の方法に従い、液体の水当量 $L \text{ (mm)}$ と固体の水当量 $S \text{ (mm)}$ の関数とした。 F は単位体積あたりの融雪水量 $\text{(mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ である。

(5) 溶存イオンの液体中への濃縮

融解凍結時の溶存イオンの液体中への濃縮は、以下の式 (5-19) ~ 式 (5-21) のように表現した。

計算している層で融解が起こる場合には

$$I_m = P_m \cdot M \cdot I S / S \quad \cdots \cdots (5-19)$$

とした。ここに、 I_m は融解するイオン量 $\text{(meq/m}^2)$ 、 M は融解水量 $\text{(mm/m}^2)$ 、 $I S$ は固体中のイオン量 $\text{(meq/m}^2)$ 、 S は固体の水当量 $\text{(mm/m}^2)$ である。 P_m は融解時の濃縮係数であり、未定係数である。 P_m の値を1より大きく設定することにより、溶存イオンが水よりも優先的に融解する傾向を表現した。

計算している層で凍結が起こる場合には

$$I_f = P_f \cdot F \cdot I L / L \quad \cdots \cdots (5-20)$$

とした。ここに、 I_f は凍結するイオン量 $\text{(meq/m}^2)$ 、 F は凍結水量 $\text{(mm/m}^2)$ 、 $I L$ は液体中のイオン量 $\text{(meq/m}^2)$ 、 L は液体の水当量 $\text{(mm/m}^2)$ である。 P_f は凍結時の濃縮係数であり、未定係数である。 P_f の値を1より小さく設定することにより、溶存イオンよりも水の方が優先的に凍結する傾向を表現した。

さらに、計算している層に固体と液体とが共存している場合には、固体から液

体へのイオンの移動が起こるものと仮定した。このイオン移動量は、固体の比表面積と固体・液体の溶存イオン濃度の比、および固体中のイオン量に比例するものとし、式(5-21)で表した。

$$I_t = P_t \cdot I_S \cdot \text{Sur} \cdot \frac{(I_S/S)}{(I_L/L)} \quad \dots\dots (5-21)$$

ここに、 I_t は固体から液体へのイオン移動量(meq/m^2)、 I_S は固体中のイオン量(meq/m^2)、 S は固体の水当量(mm/m^2)、 I_L は液体中のイオン量(meq/m^2)、 L は液体の水当量(mm/m^2)である。 Sur は固体の比表面積であり、成田¹⁵⁾らの方法に従って積雪ぬれ密度 ρ_w の関数とし、

$$\rho_w < 0.15 \text{ のときには、} \text{Sur} = 10^{(-5.26 \cdot \rho_w + 3.21)}$$

$$0.15 \leq \rho_w \text{ のときには、} \text{Sur} = 10^{(-1.85 \cdot \rho_w + 2.72)}$$

とおいた。 P_t は固液共存時の濃縮係数であり、未定係数である。

5. 融解凍結の計算

本研究で用いた積雪融雪水質モデルでは、液体の水に運ばれる熱量について考慮した。本節では、本モデルで用いられた、移流により運ばれる熱量と相変化に伴う潜熱の量の計算法について詳述する。

積雪内に存在する水の温度は基本的にほぼ0(°C)であり、極めて短時間の過渡的状态以外では、0(°C)以外の温度の水は存在しえないものと考えられる。

そこで、本モデルでは、積雪内に存在する水の温度は全て0(°C)であると仮定した。したがって、計算している積雪層に液体の水が存在し積雪温度が0(°C)の時には、隣接上層から0(°C)の水が流入して来ても、熱の授受は生じず、積雪温度の変化も相変化も生じない。計算している積雪層の含水率が0であり積雪温度が負の値の時には、0(°C)の水が持つ熱量は、積雪温度の上昇や液相から固相への相変化を生じさせる。

今、ある1つの積雪層についての計算を具体的に説明する。まずあらかじめ、式(5-10)を用いて隣接上層からの水フラックス(計算している積雪層が最上層の場合は積雪表層からの水フラックス)を計算し、その層の液体の水当量を新しい値に書き換えておく。一方、隣接上層からの熱フラックス(計算している積雪層が最上層の場合は積雪表層での熱収支)は与えられている。熱フラックスは下向きの熱流を正の値とする。この熱フラックスから、伝導により隣接下層へ伝わる熱を引いた熱量がその層での積雪温度の変化や相変化に使われる。

この熱量が正の値で、かつ積雪温度が負の値である場合には、モデル内で積雪温度の上昇や融解が起こる。この熱量は、まず積雪温度の上昇に消費される。積雪温度を0°Cまで上昇させてもまだ熱量が超過している時には融解が生じ、余剰の熱量に見合っただけその層内の固体の水が液体の水に相変化する。さらに、固体の水が全部融解され、積雪層が消滅してもまだ熱量が超過している時には、余剰の熱量は隣接下層へのフラックスに算入される。

この熱量が負の値である場合には、これは冷熱量とみなされ、モデル内で凍結や積雪温度の低下が起こる。この冷熱量は、まず凍結に消費され、冷熱量に見合っただけその層内の液体の水が固体の水に相変化する。液体の水を全部凍結させてもまだ冷熱量が超過しているときには、余剰の冷熱量に見合っただけ積雪温度が低下する。

水の比熱 S_i ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) は温度 t ($^\circ\text{C}$) の関数として、

$$S_i = 0.185 + 0.689 \times 10^{-2} (t + 273.15) \quad \dots\dots\dots (5-22)$$

と表される¹⁶⁾。また、 t (°C) ($t < 0$) の氷を x (°C) まで温度上昇させるのに必要な熱量 q (kJ) は、

$$q = \int_t^x S_i \cdot W dt \quad \dots\dots\dots (5-23)$$

となる。式 (5-23) に式 (5-22) を代入すると、

$$q = W \{ 2.0670 (x - t) + 3.3445 \times 10^{-3} (x^2 - t^2) \} \quad \dots\dots\dots (5-24)$$

が得られる。ここに、 W は水の質量 (kg) である。式 (5-24) は、 $t > x$ の場合、すなわち q が負の値の場合にも、同様に適用することができる。本モデルでは、式 (5-24) を積雪内の固体の水に対して適用し、 q 、 W 、 t が与えられた時の積雪温度の算出、および W 、 t が与えられた時に積雪を 0 (°C) まで昇温させるのに必要な熱量の算出を行った。さらに、氷の融解熱を 333.606 (kJ/kg) とし¹⁷⁾ 相変化の時の潜熱と融解または凍結水量との換算を行った。

6. 境界条件

積雪融雪水質モデルの境界条件は以下のように設定した。

(1) 積雪上面

積雪上面の、大気と積雪最上層との間の条件を規定する境界条件は、以下のよう
に設定した。まず、その時の降水量 P および気温 T の実測値を用いて、天候の

判別を行い、降水がない時、降雪がある時、降雨がある時の3つに場合分けした。降雪と降雨の判別気温は小川ら¹⁸⁾の示した月別値を用い、12月には1.9 (°C)、1月には1.5 (°C)、2月には1.4 (°C)、3月には1.9 (°C)、4月と5月には2.0 (°C)と設定した。

降水がない時には、熱に関しては、式(5-1)によって計算される積雪表面での熱収支の計算値を境界条件とした。

降雪がある時には、熱に関しては、式(5-1)によって計算される積雪表面での熱収支の計算値を用いた。水量に関しては、累積の積雪水当量が10 (mm)を越えた時点で新雪が積もったものとし、モデル内で新たな積雪層を出現させた。その時の新雪の積雪かわき密度 ρ_d は0.07、新雪の体積含水率 θ は0とした。この新雪層の層の高さは $10/0.07=143$ (mm)となる。新雪の積雪温度は、気温 T が $T > 0$ (°C)のときには積雪温度 $T_s=0$ (°C)、気温 T が $T \leq 0$ (°C)のときには積雪温度 $T_s=T$ (°C)とした。イオン量に関しては、新雪のイオン濃度として降雪のイオン濃度の実測値を用いた。

降雨がある時には、熱に関しては、式(5-1)によって計算される積雪表面での熱収支の計算値を用いた。水量に関しては、降水量 P の実測値を用いた。また、降雨があった時点で、10 (mm)未満の累積の積雪水当量がある場合には、薄い新雪の上に降雨があったものと考え、この時点までの累積の積雪水当量は降雨とともに融解するものとした。イオン量に関しては、降水中のイオン量の実測値を、積雪最上層の液体中のイオン量に加えた。

(2) 積雪下面

積雪下面の、積雪最下層と土壌表面との間の条件を規定する境界条件として、かわき密度 $\rho_d=0.6$ 、温度 $T_s=1.0$ (°C)、体積含水率 $\theta=0.1$ 、液体中のイオン濃度 $I_L=0.1$ (meq/m²)、固体中のイオン濃度 $I_S=0.1$ (meq/m²)、層の高

さ = 143 (mm) の仮想的な層を積雪下面に置いた。

7. その他の条件設定

本研究での積雪融雪水質モデルは、根雪の期間中を通した長期シミュレーションを行うことを目標として作成されている。長期間のシミュレーションにも使用できるよう、モデル内で、さらに以下の条件を設けて計算を行った。

(1) 気相率の下限

式 (5-10) による計算を繰り返すと、モデル内で積雪の含水率が次第に上昇し、積雪が水分的に飽和に近い状態になる場合が起こる。自然界で積雪が飽和に近い状態になることはないので、本モデルでは気相率の下限値を設定した。第4章で示した積雪断面観測の観測結果、および日本でこれまでに測定された積雪ぬれ密度の観測結果をみると、積雪ぬれ密度は最大でも0.51程度であることがわかる。そこで、本モデルでは気相率の下限値を0.49と設定した。

(2) 積雪かわき密度の上下限

式 (5-17) により積雪の粘性圧縮の計算を繰り返すと積雪の密度が単調に上昇する。積雪の密度が非現実的な値となることを防ぐため、積雪かわき密度の上限値を0.45、下限値を0.05と設定した。

(3) 1層の積雪層の高さ

本積雪融雪モデルでは、粘性圧縮を考慮しているため、計算中に1つの積雪層の高さが変化する。計算時間間隔を一定としているため、計算距離間隔が大きく変化すると、両者の関係が大きく変化し、シミュレーションが不安定になる可能性が考えられる。そこで、モデル内で、極端に薄い積雪層や厚い積雪層が出現し

たときには層の切り直しを行った。

本章第6節「境界条件」のところで述べたとおり、モデル内で新雪層が新たに出現するときには、新雪層は高さ143 (mm) の積雪層として出現する。そこで、シミュレーション時に、1時間間隔で定期的に全ての積雪層の高さをチェックし、1つの積雪層の高さが86 (mm) ($=143 \text{ (mm)} \times 0.6$) より薄い積雪層が出現した場合には、その層を直下の層と合体させた。また1つの積雪層の高さが200 (mm) ($=143 \text{ (mm)} \times 1.4$) より厚い積雪層が出現した場合には、各物理量を保存したままその層を2等分して2つの積雪層に分けた。

8. 計算の手順

Fig. 5-2に計算の手順の概略を表したフローチャートを示した。計算の手順は以下のとおりである。

- 1) 晴、雨、雪を判別する。
- 2) その時の積雪表層の積雪かわき密度から積雪表面のアルベドを計算する。
- 3) 式 (5-1) により、積雪表面での熱収支を計算する。
- 4) 式 (5-10) により、マトリックスポテンシャルによる拡散および重力による水フラックスを計算する。なお、水フラックスは計算している層の液体の水の量を越えないものとする。
- 5) 式 (5-14)、式 (5-15) により、熱とイオンのフラックスを計算する。なお、イオンのフラックスは計算している層のイオン存在量を越えないものとする。
- 6) 以上までの水移動、熱移動量から各積雪層の融解凍結の計算を行う。この際同時に、式 (5-19) ~ 式 (5-21) により、固相・液相間のイオンの移動量を計算する。融解凍結の計算については、本章第5節「融解凍結の計算」で詳述した。

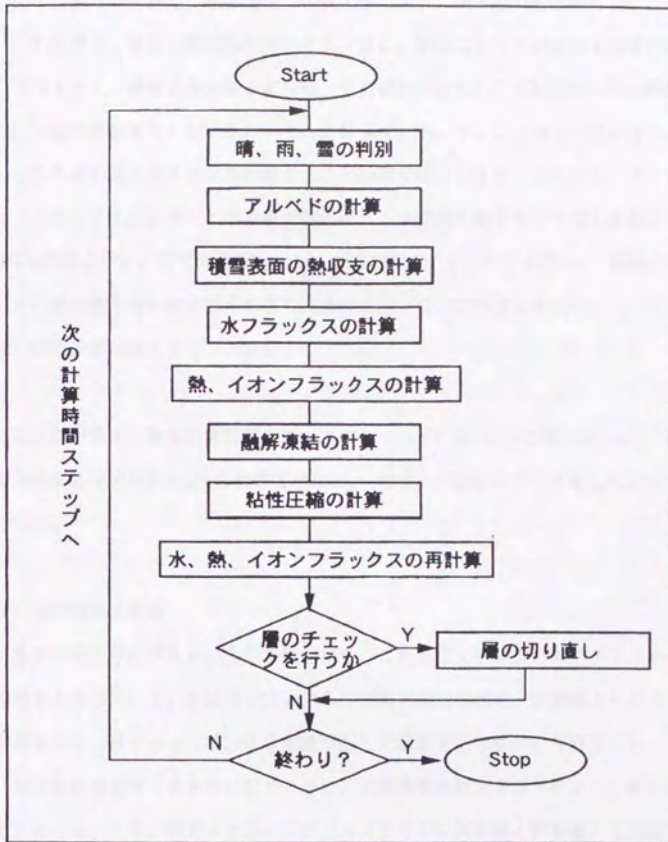


Fig. 5-2 積雪融雪水質モデルの計算の手順
Procedure of snowmelt model calculation.

- 7) 式(5-17)により、粘性圧縮の計算を行う。
- 8) ここまでの計算で、融解凍結、粘性圧縮によって積雪層の物性が変化し、それに伴って積雪の保水能が変化する。特に、融解によって固体の水当量が減少すると、積雪の保水能が減少し、その減少分に応じた液体の水は隣接下層へ移動することになり、それに伴って、熱、イオンフラックスが生じる。これらのフラックスの再計算を、この段階で行う。また、ここでも、イオンフラックスは計算している積雪層のイオン存在量を越えないものとする。
- 9) 1時間ごとに、全ての積雪層について層の高さのチェックを行い、極端に厚い積雪層や薄い積雪層が出現した場合には、層の切り直しを行う。
- 10) 次の計算時間ステップへ進む。

以上の計算を、単位計算時間ステップ $\Delta t = 15$ (min) として繰り返した。根雪が始まる前の12月1日から計算をはじめ、積雪の消滅までひと冬通して計算を行った。

9. 未定係数の決定

本モデルの中には多くの未定係数があり、これらの未定係数が本モデルの不確定要素となっている。本研究では、これらの未定係数の値を、実測値と計算値とがなるべく一致するよう試行錯誤を繰り返して探索する方法により推定した。

局所的最適化をできるだけ防ぐために、未定係数の推定を以下のように順序だてて行った。まず、積雪水当量の鉛直プロファイルの実測値と計算値とを比較することによって、雲量による係数、不飽和透水係数、水分拡散係数の3つの未定係数の値を推定した。次に、積雪のイオン濃度の鉛直プロファイルの実測値と計算値とを比較することによって溶質分散係数、融解時の濃縮係数、凍結時の濃縮係数、固液共存時の濃縮係数の、残り4つの未定係数の値を推定した。

10. モデルの適用結果

(1) 積雪ぬれ密度のシミュレーション結果

1990年12月1日から積雪消滅まで、および1991年12月1日から積雪消滅までの2積雪期についてシミュレーションを行った。本論では以下、この2積雪期をそれぞれ1991年の積雪期、1992年の積雪期と呼ぶ。

Fig. 5-3に、1991年の積雪期についての、積雪ぬれ密度のシミュレーション結果を示した。全体的には、積雪ぬれ密度は1、2月には上層部で低く下層部で高いが3月下旬以降およそ0.5で全層均一となる点などが、モデルによりよく再現されていた。また、2月8日～2月16日、2月23日～2月28日、3月16日～3月22日の間には、積雪深が低下するとともに、上層部で積雪ぬれ密度が急激に上昇する様子がモデルによりよく再現されていた。したがって、積雪ぬれ密度の鉛直プロファイルの変化が本モデルにより再現できたと考えられる。積雪深の計算値と実測値との差は、はじめから3月22日までの間には実測値の10%以下であり、特に2月16日以降3月22日までの間には実測値の5%以下であった。積雪深の計算値と実測値との差の絶対値は、2月8日を除くと、はじめから3月22日までの間には15cm以下で、特に実測積雪深が大きく変動していた2月16日から3月9日までの間には4cm以下であり、この時期には実測積雪深の変動がモデルにより正確に再現された。しかし、融雪末期の3月29日以降には、積雪深の計算値は実測値より高くなり、この傾向は積雪の消滅まで続いた。積雪水当量では、計算値は全体的に実測値より大きい値となった。積雪水当量の計算値と実測値との差は、はじめから4月5日までの間には実測値の30%以下であったが、4月13日以降拡大した。積雪水当量の計算値と実測値との差の絶対値は9～22cmの間であった。

Fig. 5-4には、1992年の積雪期についての積雪ぬれ密度のシミュレーション結果を示した。1991年と同様、積雪ぬれ密度の鉛直プロファイルの変化がモデルによりよく再現できたと考えられる。積雪深の計算値と実測値との差は、3月2日を

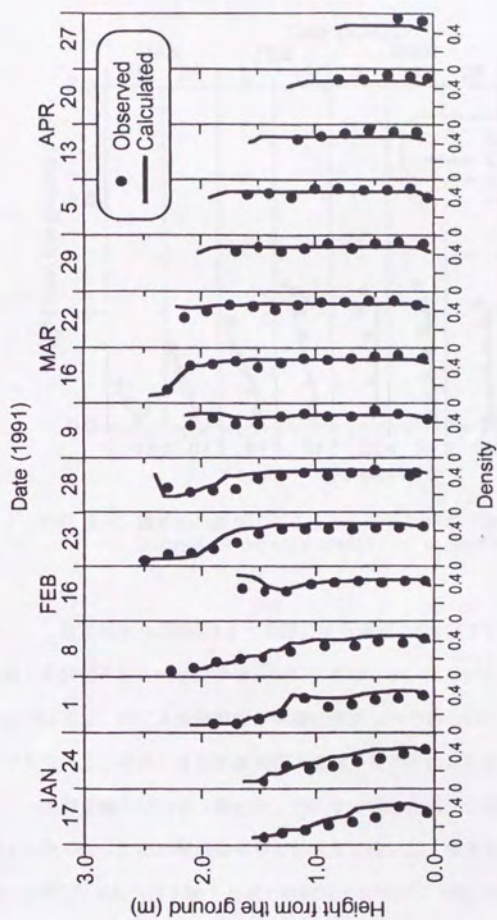


Fig. 5-3 積雪ぬれ密度のシミュレーション結果 (1991年)
Changes in density profile of snowpack (1991).

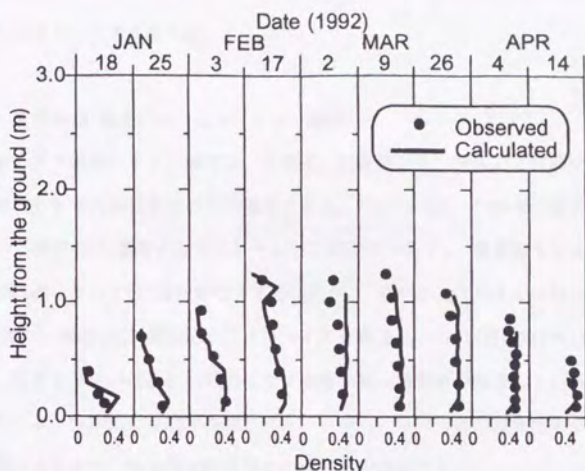


Fig. 5-4 積雪ぬれ密度のシミュレーション結果 (1992年)
Changes in density profile of snowpack (1992).

除くと、はじめから3月26日までの間には実測値の8%以下であった。積雪深の計算値と実測値との差の絶対値は、3月2日を除くと、はじめから4月4日までの間には12cm以下で、特に実測積雪深が単調に増加しつつある2月17日以前には2.1cm以下であり、この時期には実測積雪深の変動がモデルにより正確に再現された。しかし、融雪末期の4月4日以降には、1991年の場合と逆に、積雪深の計算値は実測値より低くなり、この傾向は積雪の消滅まで続いた。積雪水当量の計算値と実測値との差は、4月14日を除くと全て実測値の20%以下であった。積雪水当量の計算値と実測値との差の絶対値は、4月14日を除くと全て5.6cm以下であった。

両年とも積雪期全体を通じて、積雪ぬれ密度の鉛直プロファイルの変動がモデ

ルによりよく再現された。しかし、融雪末期については1991年と1992年とで異なる傾向を示し、推定されたパラメータの値は、1991年と1992年との平均的な値となっているものと考えられる。

(2) 積雪の Cl^- 濃度のシミュレーション結果

本節で言う積雪のイオン濃度は、実測値、計算値とも、固体および液体を全て融解させたときの各積雪層の平均濃度である。Fig. 5-5に、1991年の積雪期についての、積雪の Cl^- 濃度のシミュレーション結果を示した。積雪層全体を見ると、時間の経過に従って Cl^- 濃度が低下する傾向が、モデルによりよく再現されていた。また、積雪の Cl^- 濃度鉛直プロファイルを見ると、1月17日以降2月23日ころまで、地面から60cm付近に比較的イオン濃度の高い積雪層が存在している点など、モデルにより実測値の傾向が再現された。しかし、1月、2月の積雪期前半では、積雪層の上半分で、実測値と計算値との適合度が低かった。

積雪の Cl^- 濃度の鉛直プロファイルの計算値および実測値から、積雪内の Cl^- 存在量をそれぞれ求め、計算値と実測値とで比較した。積雪内の Cl^- 存在量の計算値と実測値との差は、はじめから2月8日まで、および3月16日から3月2日までの間には実測値の34%以下であったが、他の期間には拡大した。 Cl^- 存在量の計算値と実測値との差の絶対値は、2月28日に最大となり、その差は 100.3meq/m^2 であった。

Fig. 5-6には、1992年の積雪期についての、積雪の Cl^- 濃度のシミュレーション結果を示した。1991年同様、実測値の傾向が概ね再現されたが、1月、2月の積雪期前半では、積雪層の上半分で、実測値と計算値との適合度が低かった。積雪内の Cl^- 存在量の計算値と実測値との差は、1月18日を除くと、はじめから3月9日までの間には実測値の30%以下であった。 Cl^- 存在量の計算値と実測値との差の絶対値は、4月4日に最大となり、その差は 24.0meq/m^2 であった。

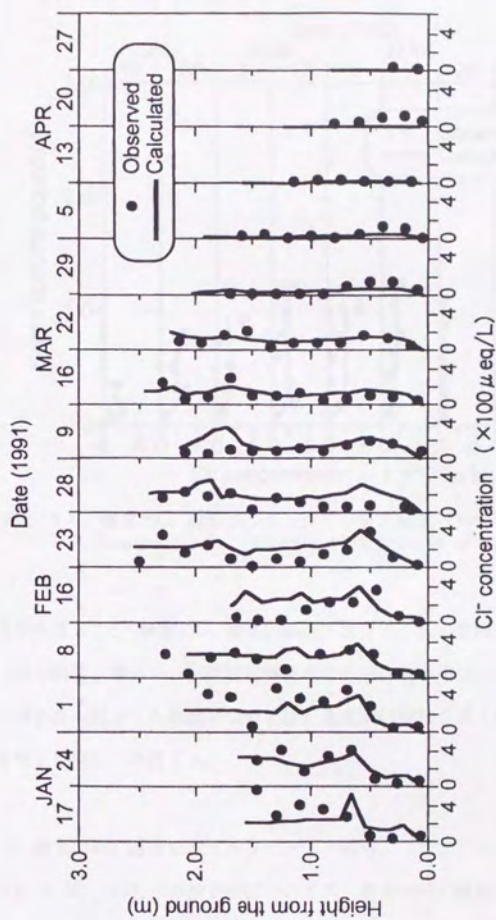


Fig. 5-5 積雪の Cl^- 濃度のシミュレーション結果 (1991年)
Changes in Cl^- concentration profile of snowpack (1991).

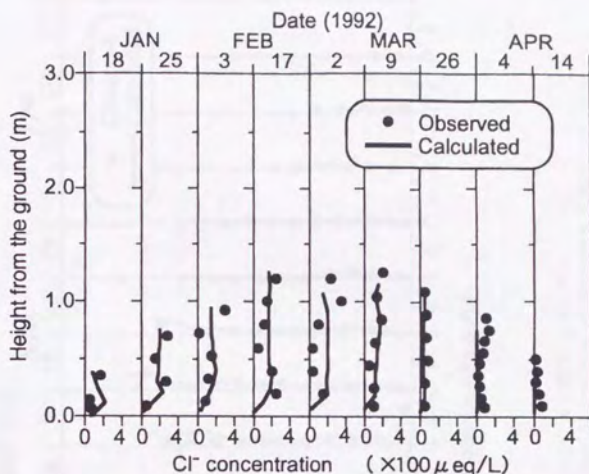


Fig. 5-6 積雪の Cl^- 濃度のシミュレーション結果 (1992年)
Changes in Cl^- concentration profile of snowpack (1992).

両年を通して、積雪の Cl^- 濃度の鉛直プロファイルの変動が概ね再現されたが、1、2月の積雪上層部で、計算値と実測値との適合度が悪かった。計算値と実測値との適合度が悪かった原因については、本章第11節第2項「実測値と計算値との適合性」で詳しく検討する。

(3) 積雪の NO_3^- 濃度のシミュレーション結果

Fig. 5-7に、1991年の積雪期についての、積雪の NO_3^- 濃度のシミュレーション結果を示した。積雪層全体を見ると、時間の経過に従って NO_3^- 濃度が低下する傾向がモデルによりよく再現されていた。また、鉛直プロファイルを見ると、 Cl^-

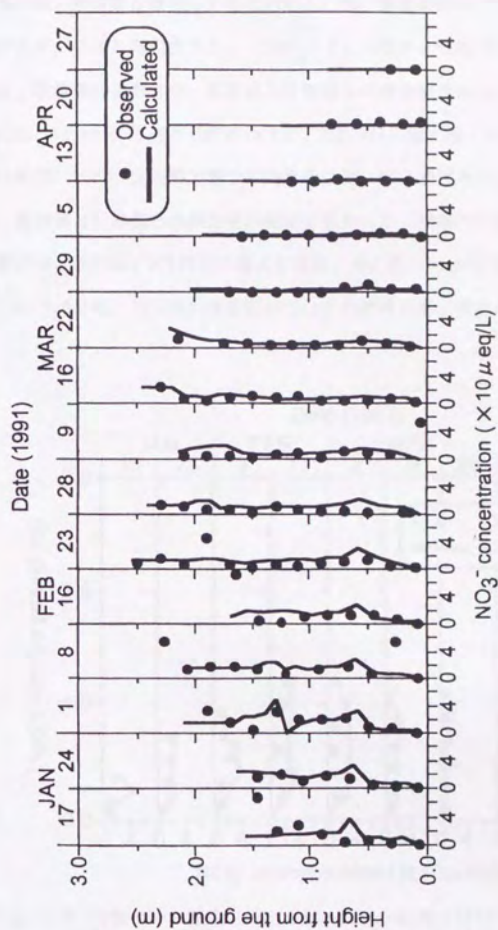


Fig. 5-7 積雪の NO_3^- 濃度のシミュレーション結果 (1991年)
Changes in NO_3^- concentration profile of snowpack (1991).

の場合と同様、1月17日以降2月23日ころまで、地面から60cm付近に比較的高いイオン濃度の高い積雪層が存在している点など、 NO_3^- 濃度の鉛直プロファイルの変動傾向がモデルにより再現された。しかし、 Cl^- の場合と同様1月、2月の積雪期前半では、積雪層の上半分で、実測値と計算値との適合度が低かった。特に NO_3^- の場合には、2月8日の地面から約20cm付近、2月16日の最上層、2月23日の地面から約190cm付近、3月9日の最下層など特異的に高い NO_3^- 濃度を示した積雪層については、実測値と計算値との適合度が極めて低かった。積雪内の NO_3^- 存在量の計算値と実測値との差は、2月28日に最大となり、その差は 3.5meq/m^2 であった。

Fig. 5-8には、1992年の積雪期についての積雪の NO_3^- 濃度のシミュレーション

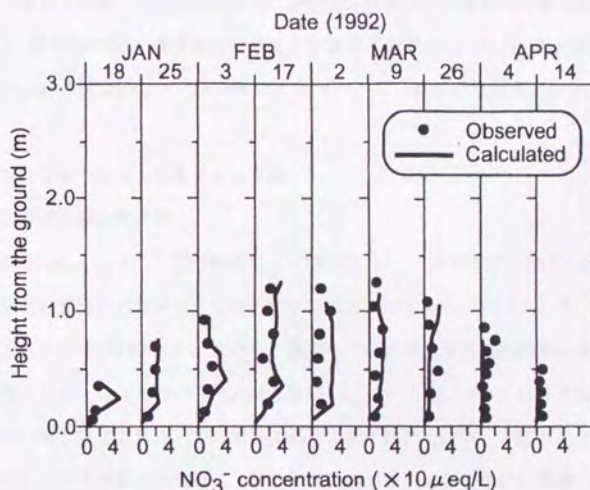


Fig. 5-8 積雪の NO_3^- 濃度のシミュレーション結果 (1992年)
Changes in NO_3^- concentration profile of snowpack (1992).

結果を示した。1991年同様、積雪の NO_3^- 濃度の鉛直プロファイルの変動傾向が概ね再現されたが、2月の積雪期前半では、積雪層の上半分で実測値と計算値との適合度が低かった。積雪内の NO_3^- 存在量の計算値と実測値との差は、3月2日に最大となり、その差は 3.4meq/L であった。

(4) 積雪の SO_4^{2-} 濃度のシミュレーション結果

Fig. 5-9に1991年の積雪期について、Fig. 5-10に1992年の積雪期についての、積雪の SO_4^{2-} 濃度のシミュレーション結果を示した。 Cl^- 、 NO_3^- の場合と同様、積雪層全体を見ると、積雪の SO_4^{2-} 濃度の鉛直プロファイルの経時変化が再現されていた。しかし、積雪の SO_4^{2-} 濃度の鉛直プロファイルを細かく見ると、 Cl^- 、 NO_3^- の場合と同様、2月に積雪層の上層部で、実測値と計算値との適合度が悪かった。積雪内の SO_4^{2-} 存在量の計算値と実測値との差は、1991年では2月28日に 17.1meq/m^2 で最大となり、1992年では3月2日に 12.3meq/m^2 で最大となった。

11. シミュレーション結果による考察

(1) 未定係数の推定値

本シミュレーションで試行錯誤により推定された、未定係数の値をTable 5-1に示した。雲量のパラメータCは、日中に対しては $C = -0.26Fd + 0.25$ 、夜間に対しては $C = -0.39Fn + 0.31$ となり、倉島ら²⁾が岩手大学附属御明神牧場での観測結果から得た $C = -0.21Fd + 0.40$ (日中)、 $C = -0.34Fn + 0.41$ (夜間)よりも小さい値と推定された。第4章第2節第1項「積雪の採取」で述べたように、本研究における積雪の採取地点(積雪断面観測地点)は、谷あい位置しており、しかも周辺を落葉広葉樹林と杉の造林地に囲まれている。したがって、山や木の陰になって直達日射量が開地よりも減少しているものと考えられ、その影響がこのパラメータCの値に反映されているものと推測される。

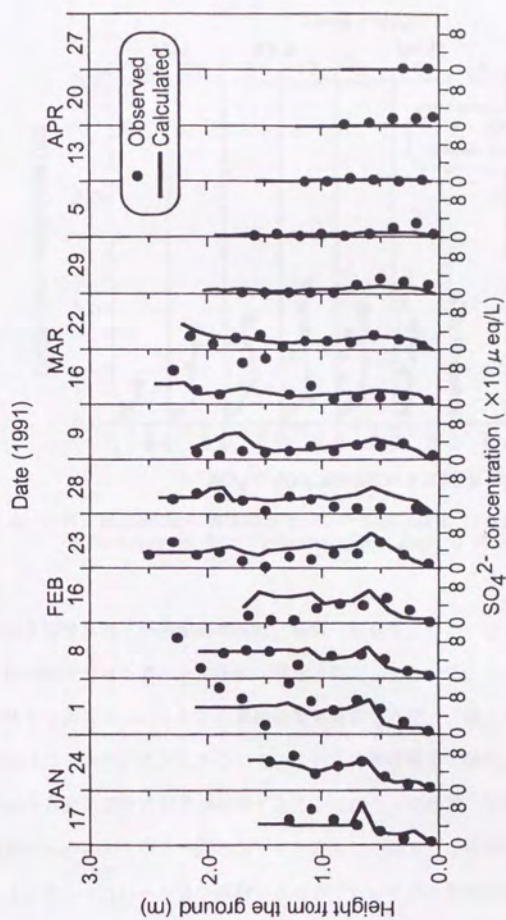


Fig. 5-9 積雪の SO_4^{2-} 濃度のシミュレーション結果 (1991年)
Changes in SO_4^{2-} concentration profile of snowpack (1991).

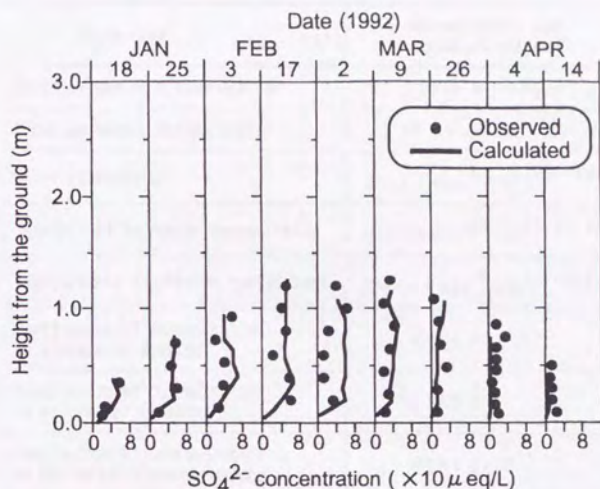


Fig. 5-10 積雪の SO_4^{2-} 濃度のシミュレーション結果 (1992年)
Changes in SO_4^{2-} concentration profile of snowpack (1992).

水分拡散係数、不飽和透水係数、溶質分散係数については土壌での値と比較してほぼ納得できる値の未定係数が推定された。また、本シミュレーションでは、固体から液体中へのイオンの濃縮係数も推定された。土壌と異なり、積雪の場合は固体粒子自体が相変化するので、これらの物性値を実験により求めるためには、厳密な雰囲気温度の管理が必要となる。このことが積雪の物性値の精密な把握を困難なものにしている一因となっているが、このような問題に対しては、本研究のようなシミュレーション実験によるアプローチが、非常に有効であると考えられる。本研究において推定されたこれらの値は、今後積雪内の水分移動、溶質移動を解析する際の有用な手がかりになると考えられる。

Table 5-1 推定された積雪融雪水質モデルの未定係数
Estimated values of unknown parameters in the snowmelt model.

Parameters	abbreviations and estimated values
Cloud parameter during daytime	$C = -0.26 Fd + 0.25$
Cloud parameter during night	$C = -0.39 Fn + 0.31$
Water diffusivity	$D = 2.5 \times 10^{-5} \times 10^{(10\theta + 8\rho d)}$
Unsaturated hydraulic conductivity	$k = 8.0 \times 10^{-21} \times 10^{(15\theta + 29\rho d)}$
Hydrodynamic dispersion coefficient	$Dc = 4.5 \times 10^{-5} \times 10^{(10\theta + 4\rho d)}$
Coefficient of concentration in process of melting	$Pm = 5.0$
Coefficient of concentration in process of freezing	$Pf = 0.2$
Coefficient of concentration at the solid-liquid boundary	$Pt = 4.0 \times 10^{-4}$

Fd: Rate of fine hours during the daytime.

Fn: Average rate of fine hours during the daytime on the same date.

θ : Volumetric water content.

ρd : Dry bulk density.

(2) 実測値と計算値との適合性

積雪の陰イオン濃度のシミュレーション結果では、3種のイオンとも共通して、1月、2月の積雪期前半に、積雪層の上半分で、実測値と計算値との適合度が低かった。この原因として、次のようなものが考えられる。

まず、モデルへの入力として用いた降水のイオン濃度が、1つの降水採取期間の平均の濃度であることが大きな原因として考えられる。本シミュレーションで入力として用いた降水のイオン濃度の実測値は、最短でも1週間程度の平均値である。1つの降水採取期間中には、降水のイオン濃度の実測値として一定の値が入力されるわけである。そのため、融雪がなく積雪深がほぼ単調に増加してい

る積雪期前半には、計算値の積雪のイオン濃度は、積雪の上層部で比較的平坦な鉛直プロファイル进行作っている場合が多い。ところが、実測値の積雪のイオン濃度は、この期間においても、層ごとの変動の大きい鉛直プロファイルを示している。これは、降水のイオン濃度が1週間程度よりももっと短い周期で大きく変動しているためである。実際、第2章でも述べたとおり、降水のイオン濃度は、降水ごとに大きく変動する。積雪ぬれ密度の鉛直プロファイルでは、計算値と実測値との適合度は、積雪のイオン濃度の鉛直プロファイルの場合よりも格段に高かった。モデルへの入力として用いた降水量の実測値は、1時間単位のデータであり、降水のイオン濃度の実測値よりも2オーダー以上観測時間単位の短い観測値である。このことから、積雪のイオン濃度の鉛直プロファイルのより精密な再現には、より短い時間単位での降水のイオン濃度の測定あるいは予測が必要であると考えられる。

また、本モデルは鉛直1次元モデルであるため、積雪の平面的な広がりを考慮していない。積雪の鉛直プロファイルの実測値は、積雪を掘り起こして積雪採取断面を作成し、実際に積雪を採取しなければ得られない。そのため、実測値として得られた積雪の鉛直プロファイルは、毎回数m程度平面的に違う位置で得られた実測値である。積雪は、鉛直方向のみならず水平方向でも変化をもった構造をしていることが知られており、この水平方向の積雪の特性の変化が積雪の鉛直プロファイルの計算値に反映されていないことが、実測値と計算値との差をもたらしているものと考えられる。特に、 NO_3^- については、ときおり特異的に高いイオン濃度を示す積雪層が存在していることが、 Cl^- 、 SO_4^{2-} の場合にはみられない特徴であったが、これには積雪層内に時折混入する落葉落枝などの有機物が影響している可能性もあるかもしれない。

さらに、本モデルでは、積雪ぬれ密度に関係する未定係数を推定した後に、積雪のイオン濃度に関係する未定係数を推定したが、この未定係数の定め方にも実

測値と計算値との差を生じさせた原因があるものと思われる。積雪のイオン濃度の精密なシミュレーションには、まず第一に積雪ぬれ密度あるいは積雪内での水移動の精密なシミュレーションが必要不可欠であると考えられる。

シミュレーション結果の細かい点について具体的にみると、1991年2月8日および1992年3月2日には、前後の積雪採取日に比べて、積雪深の計算値と実測値との差の絶対値が大きいことが特徴的であった。1991年2月8日には積雪深の計算値が実測値に比べて約40 (cm) 小さく算出された。この原因としては、まず、先に述べたように、積雪の水平方向での変動による実測値の不確実性が考えられる。また、Fig. 4-2からも読み取れるように、1991年2月3日～2月5日の間の実測日降水量はそれぞれ16.5 (mm)、13.5 (mm)、19.5 (mm)であり、この間の実測日最高気温および実測積雪深の上昇を考慮すると、これらの降水は全て降雪であったと判断される。その後2月6日～2月8日の間の実測降水量はそれぞれ3.0 (mm)、0.5 (mm)、0.5 (mm)と少なく、この間の実測日最高気温はいずれも0 (°C) 以下であった。したがって、2月8日には基本的に2月3日～2月5日の間に降った新雪がほとんど融解せず表層に積もっていたものと考えられる。本モデルでは、累積の積雪水当量が10 (mm) に達した時点で新たな新雪層が出現するようになっており、その際の新雪の雪密度の値は定数に設定されている。降雪が続く期間には、積雪深は階段状に不連続に上昇することになるわけである。このようなモデル内での新雪の取扱い方法が、実測値と計算値との差をもたらしているのかもしれない。1992年3月2日には積雪深の計算値が実測値に比べて約30 (cm) 小さく算出された。Fig. 4-3からも読み取れるように、この日の2日前の1992年2月29日の実測日降水量は 71 (mm) であったが、この日の実測日最低気温は 0.7 (°C)、実測日最高気温は5.5 (°C)であり、また実測積雪深は大きく低下していた。したがって、2月29日の降水は降雨であったと判断され、しかも、この時期にはまれにかなり大量の降雨であった。このまれにみる大量の降雨による積雪深の低下が、モデル

内で過大評価されたために、積雪深の計算値が実測値に比べて小さくなったものと思われる。

12. おわりに

本章では、実測データをもとに、積雪内における水とイオンの動きを動的に表現するシミュレーションモデル「積雪融雪水質モデル」を作成し、2積雪期に対してシミュレーションを行った。その結果、積雪内における水および、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の移動が概ねシミュレートされ、本モデルの有効性が示された。また、シミュレーションの結果、積雪の不飽和透水係数、水分拡散係数、溶質分散係数、融解凍結時の濃縮率など、積雪内での水とイオンの動きを支配する各種物性値に関して、定量的な考察を行った。

本モデルを、より現実的かつ実用的なモデルへと改良するためには、今後、積雪の不飽和透水係数、水分拡散係数等の物性値が、積雪の変態とともにどのように変化するのかについての詳細な検討が必要であると思われる。また、シミュレーションモデルによる積雪の諸物性へのアプローチには、より観測時間間隔の短い実測データ、特に観測時間間隔の短い降水水質の実測データが必要であると思われる。

第6章 陰イオンの溪流流出のシミュレーション

1. はじめに

第2章、第3章において、山形県日本海沿岸地域にある多雪山地流域における、酸性降下物の降下・流出の実態が把握され、第4章において、陰イオンの積雪内での挙動が解析された。さらに、第5章では、積雪融雪水質モデルにより、積雪内での陰イオンの動態がシミュレートされた。

酸性雨や大気汚染物質等により、流域への人為起源の酸性汚染物質の降下量は増大しつつある。これらの酸性汚染物質の環境への影響、特に河川や湖沼などの生態系に対する影響を定量的に評価するために、降下した物質の河川への流出を簡潔なシミュレーションモデルで表現することは、工学的に大きな意義を持っている。

溶存物質が河川へ流出する過程をシミュレートした研究例は多い。日本の河川流域に対しては、これまでにタンクモデル¹⁾を原型としたモデルが多く適用されている。Nakamura²⁾は、タンクモデルの各流出孔に溶質の流出係数を設定し、さらにタンク内の混合の不均一性を導入したモデルを用いて、短期流出の電気伝導度の変動を解析した。海老瀬ら³⁾は、溶解性物質の流出負荷量を各段のタンクからの流出量の1次の線形和として表し、浮遊性物質の流出負荷量を地表面流出成分、中間流出成分それぞれについて流量の2次式で表したモデルを用いて、 PO_4-P 、 NH_4-N 、 NO_3-N 、COD、SSの短期流出をシミュレートした。この中で海老瀬らは浮遊性物質の地表面流出に対しては、山口⁴⁾の提案した残存負荷量の概念と、限界掃流量の概念を用いている。中曽根ら⁵⁾は、Nakamuraのモデルに加えて、各タンクのそれぞれの流出孔から水が流出する時に水質成分を溶出させることにより、残存負荷量の概念を表現したモデルを提案した。中曽根らはこのモデルによりSS、 NO_3-N 、TOCの短期流出をシミュレートし、さらにこのモデルを発展させて、SS、

EC、濁度の長期流出をシミュレートしている⁶³。また、黒田ら⁷¹は、タンクの各流出孔に濃度係数を適用する方法と、タンクモデルで求めた流量をあらかじめ求めておいたLQ式に代入して流出負荷量を求める方法を示し、両者による $\text{NO}_3\text{-N}$ の長期流出のシミュレーション結果を比較した。これらのモデルの多くに共通な点は、各流出孔に溶質の係数を作用させて流出負荷量を算出するという点である。しかし、この係数の物理的な意味については、明確に述べられてはいない。

これまでに提案されているこれらのモデルは、流出負荷量の実測値を精度よくシミュレートすることができ、工学的に価値あるものである。しかし、流域内で各物質がどのような形で存在し、それがどのように流出してくるのかが明な形で示されておらず、流域内での物質の動態に対するより定量的なアプローチが課題として残されていた。また、これらのモデルはすべて非積雪流域に適用されたものであり、多雪流域での物質の動態の検討が課題となっていた。さらに、これらのなかに、酸性降下物をシミュレーションの対象としたモデルはない。

そこで本章では、これまでのモデルの利点欠点をふまえた上で、流域への陰イオンの降下、流出を動的にシミュレートするモデルを作成し、実際の多雪流域へのモデルの適用を行った。さらに、モデルの挙動についての解析を行い、多雪流域での陰イオンの動態について定量的な考察を行った。

2. モデル作成に用いた実測データ

モデルの作成には、山形県東田川郡朝日村の山形大学農学部附属上名川演習林内にある小荒沢流域に設定された試験流域で実測されたデータを用いた。この試験流域の地理的位置、土壌、植生等の特性については、第3章第2節第1項「試験流域」で詳述した。また、降水量、降水の水質、溪流流量、溪流水の水質の観測および分析方法については、第3章第2節「試料の採取および分析方法」で詳述した。

本研究では、1990年12月1日～1991年11月30日および1991年12月1日～1992年11月30日の2水文年についてシミュレーションを行った。

3. 降水量と流量との関係のモデル化

(1) タンクモデル

降水量と溪流流量との関係を2段タンクモデル¹⁾で表した。タンクモデルの段数としては、3段のものも検討したが、試験流域の流域面積が34.7haと比較的小流域であること等のため、3段目タンクからの流出はハイドログラフにほとんど影響を与えなかった。従って、未定係数の数を増加させないことなども念頭におき、2段のタンクモデルを採用した。計算時間ステップは1日単位とした。

(2) 積雪融雪水質モデル

本試験流域は多雪地域にあり、積雪期の流出解析には、積雪融雪現象を表現するモデルが不可欠である。本研究では、第5章で詳述した「積雪融雪水質モデル」を積雪融雪現象を表すルーチンとして用いた。

第5章で述べた積雪融雪水質モデルは、鉛直1次元モデルであった。このモデルは、一地点での積雪融雪をシミュレートする点推定用モデルであり、モデル内で流域の平面的広がりとは考慮されていなかった。そこで、本章でこの積雪融雪水質モデルを利用する際には、モデルのアルゴリズムはそのまま利用し、モデル内の未定係数を再推定して用いた。即ち、流域全体の積雪を1次元鉛直モデルで近似し、集中型モデルとして利用した。なお、本章で用いたタンクモデルも集中型のモデルである。

また、第5章で述べた積雪融雪水質モデルは、1時間単位で入力、出力を行うよう作成されたが、本章で用いるタンクモデルは、1日単位で入力、出力を行うよう作成された。したがって、積雪融雪水質モデルの出力を24時間分合計して、

タンクモデルへの入力とした。

(3) 未定係数の推定

タンクモデルの流出孔、浸透孔、流出孔の高さ、初期水深、蒸発散量などの未定係数、および積雪融雪水質モデルの未定係数は、実測流量と計算流量がなるべく一致するよう、試行錯誤を繰り返すことにより推定した。その際、まず非積雪期の実測流量を用いて、タンクモデルの未定係数を推定し、その後、積雪期の実測流量を用いて、積雪融雪水質モデルの未定係数を推定した。推定されたタンクモデルの浸透孔係数、流出孔係数等の未定係数の値をFig. 6-1に示した。推定された、タンクモデル計算のための蒸発散、月別雨量割増係数の値をTable 6-1に示した。また、

推定された、積雪融雪水質モデルの未定係数の値をTable 6-2に示した。Table 6-2には、比較のため、第5章で一地点を対象としたシミュレーションから推定された未定係数の値を、併せて示した。

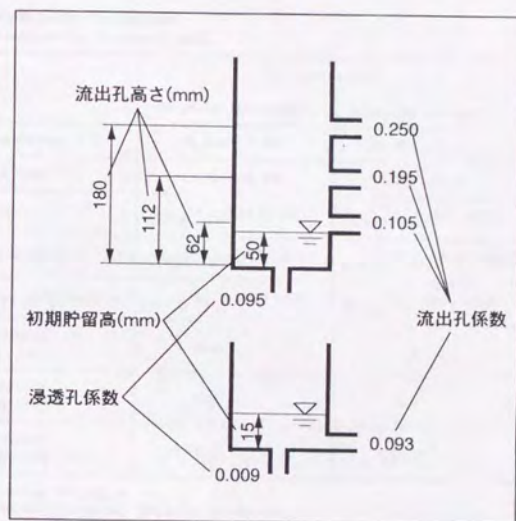


Fig. 6-1 推定されたタンクモデルの未定係数
Estimated parameters of tank model.

Table 6-1 推定されたタンクモデル計算のための蒸発散および月別雨量割増係数
Estimated monthly evapotranspiration and estimated correction factors of precipitation for tank model calculation.

月 Month	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
蒸発散 (mm/d) Evapotranspiration (mm/d)	0.0	0.0	0.0	3.0	8.0	11.0	11.0	13.0	12.5	12.5	4.0	3.5
月別雨量割増係数 Correction factor of precipitation	1.1	1.1	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9	1.0	1.0	1.2

Table 6-2 推定された積雪融雪水質モデルの未定係数
Estimated parameters for the snowmelt model.

Parameters	Estimated values	
	Values for the catchment	Values for the point
Cloud parameter during daytime (C)	$-0.21 F_d + 0.465$	$-0.26 F_d + 0.25$
Cloud parameter during night (C)	$-0.34 F_n + 0.475$	$-0.39 F_n + 0.31$
Water diffusivity (D)	$5.0 \times 10^{-4} \times 10^{(8\theta + 9\rho_d)}$	$2.5 \times 10^{-5} \times 10^{(10\theta + 8\rho_d)}$
Unsaturated hydraulic conductivity (k)	$4.0 \times 10^{-18} \times 10^{(15\theta + 35\rho_d)}$	$8.0 \times 10^{-21} \times 10^{(15\theta + 29\rho_d)}$
Hydrodynamic dispersion coefficient (Dc)	$9.0 \times 10^{-4} \times 10^{(10\theta + 1\rho_d)}$	$4.5 \times 10^{-5} \times 10^{(10\theta + 4\rho_d)}$
Coefficient of concentration in process of melting (Pm)	25.0	5.0
Coefficient of concentration in process of freezing (Pf)	0.04	0.2
Coefficient of concentration at the solid-liquid boundary (Pl)	5.0×10^{-6}	4.0×10^{-4}

Fd: Rate of fine hours during the daytime

Fn: Average rate of fine hours during the daytime on the same date.

θ : Volumetric water content

ρ_d : Dry bulk density

(4) タンクモデルの適用結果

Fig. 6-2に、1991年の実測および計算ハイドログラフを、実測ハイドログラフとあわせて示した。1991年は7月の梅雨時に大量の降水があり、それに対応する流出があった。ハイドログラフの低減部に着目すると、1、2月の積雪期に、計算値の方がやや実測値よりも大きくなる傾向があったが、他の時期には計算値はよく実測値を再現していた。ハイドログラフのピーク部に着目すると、10、11月に、計算値の方がやや実測値よりも小さくなる傾向があったが、他の時期には計算値は概ね実測値を再現していた。

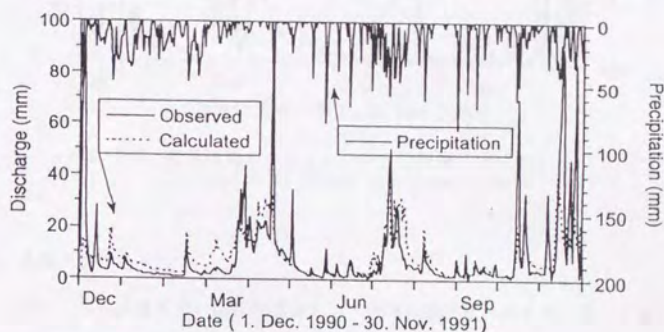


Fig. 6-2 溪流流量のシミュレーション結果 (1991年)
Simulation of stream discharge (1991).

Fig. 6-3に、1992年の実測および計算ハイドログラフを、実測ハイドログラフとあわせて示した。1992年では、融雪末期に当たる4月に、実測値と計算値との適合度が悪かった。また、8月初旬のピークでは実測流量と計算流量が一致しなかった。しかし、この時期には目だった降水は観測されておらず、第3章第4節第1項「降水量および溪流流量の実測値」でも述べたとおり、三角ゼキに物がひ

つかかるなどにより、むしろ実測値のほうが正確に測定されていなかったものと考えられる。全体的に1992年は1991年と比べて、実測値と計算値との適合度が悪かった。

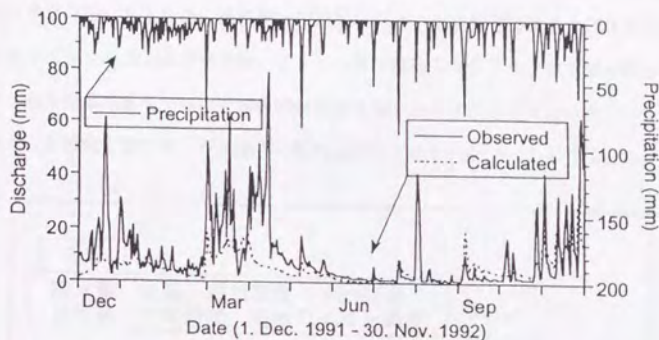


Fig. 6-3 溪流量のシミュレーション結果 (1992年)
Simulation of stream discharge (1992).

4. 水質タンクモデル

一般に、湿性沈着あるいは乾性沈着として流域に供給されたイオンは、土壌中の吸着、溶脱作用、植物体による吸収、土壌中の微生物などによる変換や固定、流域の土壌や基岩の風化など、様々な相互作用の影響を受けた後に溪流へ流出する。流域でのイオンの動態を表現するシミュレーションモデルは、流域でのこれらの現象を考慮したモデルであることが望ましい。

そこで、上述したような、流域の土壌や動植物、微生物などとイオンとの相互作用を、総合的に、流域内に存在する可動態および非可動態のイオンと可動態・非可動態間の変換によって表現するモデルを考案した。例えば、土壌による吸着や植物による吸収、微生物による固定、脱窒などは、イオンの可動態から非可動

態への変換として表現され、反対に土壌からの溶脱、風化による産出などは、イオンの非可動態から可動態への変換として表現される。以下本論では、このモデルを「水質タンクモデル」と呼ぶ。

また、本章第3節第2項「積雪融雪水質モデル」でも述べたように、本試験流域は多雪地域にあるため、積雪期の流出解析には、積雪融雪現象を表現するモデルが不可欠である。本研究では、イオンの降下流出に関しても、第5章で詳述した「積雪融雪水質モデル」を積雪融雪現象を表すルーチンとして用いた。したがって、本研究で用いたモデル全体の概略を図示するとFig. 6-4のようになる。

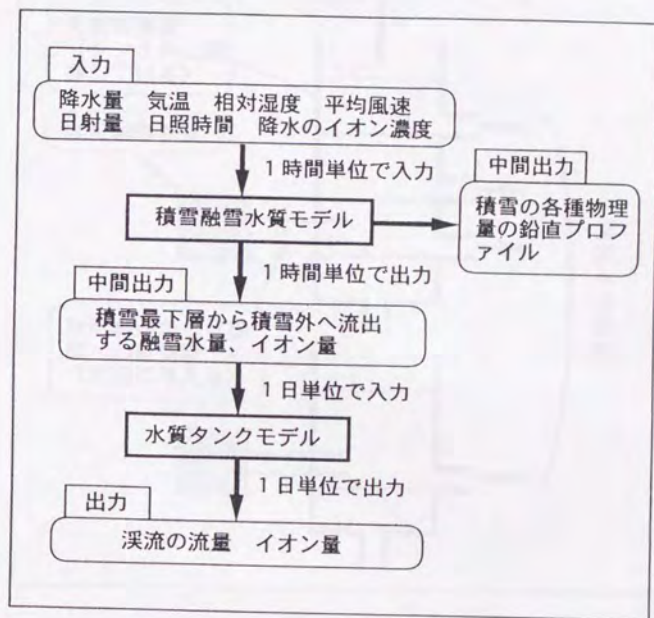


Fig. 6-4 本研究で用いたモデル全体の概略
Schematic diagram of the whole model.

Fig. 6-5に、水質タンクモデルの概要を示した。降水とともに降下した物質は、第1段タンクの可動態物質質に加えられる。可動態物質は、タンクの中にある水に溶けているものと仮定し、水とともに流出孔および浸透孔から流出する。タンク内の水の可動態物質濃度は均一ではなく、可動態物質量を保存しつつ、各流出孔、浸透孔からは異なる可動態物質濃度の水が流出するものとした。これにより、

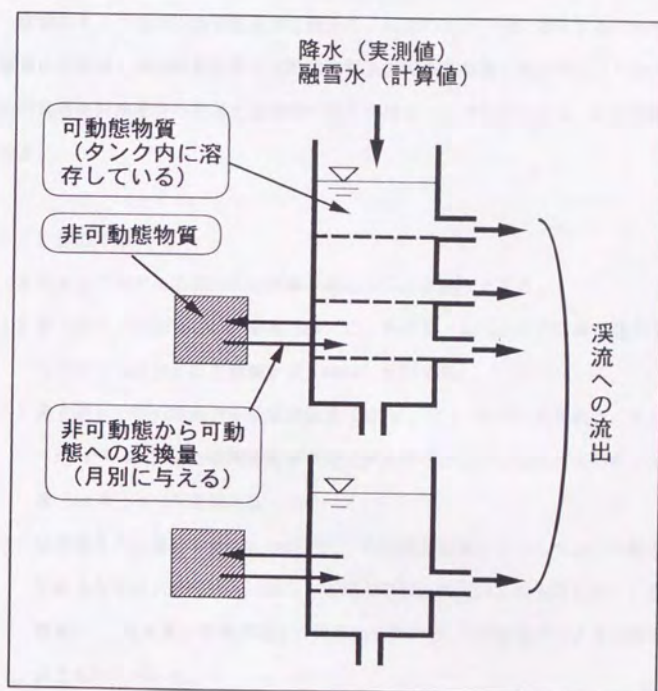


Fig. 6-5 水質タンクモデルの概要
Water quality tank model.

基底流出などの遅い流出から直接流出などの早い流出までの、様々な流出メカニズムの違いによって、イオンの溶存・流出状況が異なる状況をモデル内で表現した。タンク内の水の可動態物質濃度の分布は、未定係数により定めた。

非可動態物質は流域に無限にあるものとし、タンク内の水の可動態物質量の初期値は未定係数とした。非可動態から可動態への変換量は、未定係数として月別に与えた。

従来のタンクモデルの未定係数に加えて、各段のタンク内に存在する可動態物質量の初期値、非可動態物質と可動態物質と間の変換量、各段のタンク内の水の可動態物質濃度分布を与える係数が新たに推定しなければならない未定係数となる。

5. 計算の手順

水質タンクモデルの具体的な計算手順は以下のとおりである。

- 1) 最上段タンクの現在の貯留高 (mm) に、降雨量 (mm/d) または積雪融雪水質モデルから出力された融雪水量 (mm/d) を加える。
- 2) 最上段タンクの現在の可動態物質量 (mg/m^2) に、降雨に含まれるイオン量 ($\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) または積雪融雪水質モデルから出力された融雪水中のイオン量 ($\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) を加える。
- 3) 降雨量または融雪水量が0 (mm) で、かつ現在計算しているタンクが最上段であるならば、蒸発散量 (mm/d) を現在の貯留高 (mm) から差し引く。蒸発散量は、降水量と溪流流量との関係の解析から、Table 6-1のように推定されたものを用いる。
- 4) 降雨量または融雪水量が0 (mm) で、かつ現在計算しているタンクが最上段であるならば、乾性降下量 ($\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) をタンクの中の可動態物質量に加える。1日あたりの乾性降下量は、第3章第4節第4項「面積雨量および乾

性降下量の推定」で述べた方法によって、年間の総湿性降下量から求めた年間の総乾性降下量を、年間の晴天日数で割った値とした。

- 5) タンクの中の可動態物質量 (mg/m^2) に、非可動態から可動態への変換量 ($\text{mg} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) を加える。非可動態から可動態への変換量は未定係数であり、1日あたりの量を月別に与える。逆の可動態から非可動態への変換が卓越している場合は変換量は負の数で与えられ、その時にはタンクの中の可動態物質量から変換量の絶対値が差し引かれる。
- 6) タンクの各流出孔からの流出高、流出物質量の計算を以下のとおりに行う。現在計算している段のタンクの貯留高を X (mm) とする。現在計算している段のタンクの下から i 番目の流出孔係数を A_i 、流出孔高さを H_i (mm) とすると、下から i 番目の流出孔からの流出高 Y_i (mm) は、式 (6-1)、式 (6-2) により計算される¹⁾。

$$X > H_i \text{ ならば } Y_i = A_i \cdot (X - H_i) \quad \cdots \cdots (6-1)$$

$$X \leq H_i \text{ ならば } Y_i = 0 \quad \cdots \cdots (6-2)$$

現在計算している段のタンクの可動態物質量を LX (mg/m^2) とする。即ち、そのタンクの平均の可動態物質濃度が LX/X (mg/L) であるとする。現在計算している段のタンクの下から i 番目の流出孔に対する濃度分布補正係数を K_i とすると、下から i 番目の流出孔からの流出物質量 LY_i (mg/m^2) は、式 (6-3)、式 (6-4) により計算される。

$$X > H_i \text{ ならば } LY_i = K_i \cdot Y_i \cdot LX/X \quad \cdots \cdots (6-3)$$

$$X \leq H_1 \text{ ならば } LY_1 = 0 \quad \dots\dots (6-4)$$

この6)の過程を、現在計算している段のタンクの全ての流出孔について行う。

- 7) タンクからの浸透高、浸透物質量の計算を以下のように行う。

現在計算している段のタンクの浸透孔係数を AO 、浸透孔に対する濃度分布補正係数を KO とすると、浸透孔からの浸透高 YO (mm)は式(6-5)、式(6-6)により計算され、浸透孔からの浸透物質量 LYO (mg/m²)は、式(6-7)、式(6-8)により計算される。

$$X > 0 \text{ ならば } YO = AO \cdot X \quad \dots\dots (6-5)$$

$$X = 0 \text{ ならば } YO = 0 \quad \dots\dots (6-6)$$

$$X > 0 \text{ ならば } LYO = KO \cdot YO \cdot LX / X \quad \dots\dots (6-7)$$

$$X = 0 \text{ ならば } LYO = 0 \quad \dots\dots (6-8)$$

- 8) 現在計算している段のタンク内の貯留高から流出高、浸透高を差し引く。ただし、差し引く流出高と浸透高の和はそのときの貯留高を越えないものとする。
- 9) 現在計算している段のタンク内の可動態物質量から流出物質量、浸透物質量を差し引く。ただし、差し引く流出物質量と浸透物質量の和はタンク内の可動態物質量を越えないものとする。
- 10) 浸透高、浸透物質量を1段下のタンクに加え、5)以下の手順を繰り返す。

6. 未定係数の決定

Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- のイオン種別に、渓流流出イオン量の実測値と計算値とがなるべく一致するように、試行錯誤を繰り返す方法によって、水質タンクモデルの未定係数を推定した。未定係数は、1991年、1992年両水文年で同じ値を用いた。Table 6-3に推定されたタンク内の濃度分布補正係数を、Table 6-4に推定された可動態物質量の初期値を、Table 6-5に推定された非可動態から可動態への変換量をそれぞれ示した。

Table 6-3 推定されたタンク内の濃度分布補正係数
Estimated parameters for concentration
distribution of water in tanks.

	KA3	KA2	KA1	KA0	KB1	KB0
Cl^-	1.9	1.7	0.6	0.4	0.9	1.0
SO_4^{2-}	2.5	2.0	0.8	0.4	1.0	1.0
NO_3^-	2.1	1.8	0.8	0.45	1.0	0.9

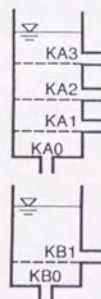


Table 6-4 推定された可動態物質量の初期値
Estimated initial values of mobile
anions.

	upper tank	lower tank
$\text{Cl}^- (\text{mg}/\text{m}^2)$	150	600
$\text{SO}_4^{2-} (\text{mg}/\text{m}^2)$	1000	400
$\text{NO}_3^- (\text{mg}/\text{m}^2)$	200	100

Table 6-5 推定された非可動態から可動態への交換量
Estimated values of transformation from immobile anion to mobile anion.

Anion	tank	DEC	JAN	FEB	MAR	APR	MAY	JUN	JUL	AUG	SEP	OCT	NOV
Cl ⁻	upper	-29.0	-41.0	-14.0	21.0	74.0	-13.0	-8.0	40.0	-15.0	-24.0	6.0	19.0
	lower	-11.0	-43.0	-15.0	34.0	58.0	-18.0	-16.0	-11.0	-7.0	-14.0	17.0	16.0
SO ₄ ²⁻	upper	-5.0	20.0	-10.0	22.0	22.0	-6.0	-13.0	30.0	11.0	4.0	24.0	15.0
	lower	1.0	-22.0	-15.0	12.0	24.0	1.0	-7.0	2.0	-8.0	-8.0	-10.0	12.0
NO ₃ ⁻	upper	-3.7	-2.8	5.5	6.5	3.0	-6.0	-4.5	-2.2	-3.0	2.0	5.0	7.0
	lower	-1.8	-2.4	-3.3	-4.0	-3.5	-1.5	-4.3	-2.8	-2.5	-4.5	-7.0	0.0

可動態から非可動態への交換は負の数で表される。
Negative values indicate the transformation from mobile to immobile.

7. 水質タンクモデルの適用結果

(1) Cl^- の適用結果

Cl^- について、1991年および1992年のモデル適用結果をFig. 6-6に示した。第2章で述べたとおり、本地域では冬季の降水の Cl^- 濃度が夏季に比べて非常に高く、しかも冬季の降水量が比較的多い。このような降下特性を反映して、両年とも10月下旬から3月上旬にかけての冬季の Cl^- 降下量が夏季に比べて非常に多い。それに対して、第3章で述べたとおり、 Cl^- の渓流流出量がピークを形成するのは、本格的融雪期以前の1、2月に起こる小規模な融雪流出時、3月から5月にかけての本格的融雪期、夏季の出水時、10月下旬から12月上旬にかけての晩秋などである。シミュレーション結果をみると、本試験流域におけるこのような Cl^- の長期流出特性が、本モデルにより良好に再現されていた。 Cl^- の渓流流出量のピーク値や低減部の値も、本モデルによりほぼ良好に再現された。全体的にみると、両年を通して Cl^- の降下・流出状況が本モデルにより概ね再現されたと考えられる。

しかし、シミュレーション結果を細かくみると、計算値による実測値の再現性がやや悪い時期が認められた。このような時期について、Fig. 6-2、Fig. 6-3に示した降水量・流量のシミュレーション結果と比較して検討すると、基本的に、降水量・流量のシミュレーションでの実測値と計算値との食い違いの傾向が、そのままイオン降下量・イオン流出量のシミュレーションでの実測値と計算値との食い違いへ反映されている場合が多かった。例えば、1991年の3月上中旬、4月中旬、1992年の9月などでは、降水量・流量のシミュレーションでもイオン降下量・イオン流出量のシミュレーションでも、いずれも計算値が実測値よりも高い傾向が認められた。また、1991年の12月、1992年の3、4月などでは、降水量・流量のシミュレーションでもイオン降下量・イオン流出量のシミュレーションでも、いずれも計算値が実測値よりも低い傾向が認められた。

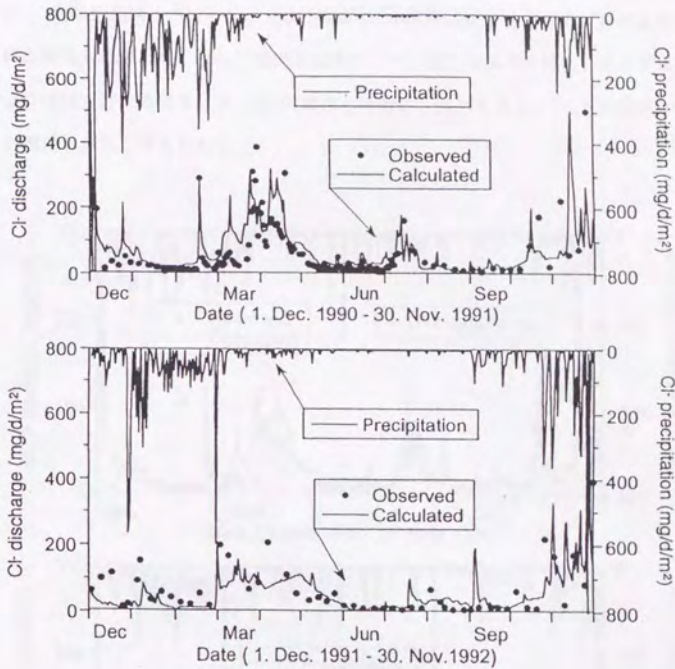


Fig. 6-6 Cl^- の溪流流出のシミュレーション結果
Simulation of Cl^- discharge to the stream.

(2) SO_4^{2-} の適用結果

SO_4^{2-} について、1991年および1992年のモデル適用結果をFig. 6-7に示した。晩秋から冬季にかけての降水量が夏季の降水量に比べて非常に多く、それに対して、溪流流出量がピークを形成するのは、本格的融雪期以前の小規模な融雪流出

時、本格的融雪期、夏季の出水時、晩秋などであり、この点では SO_4^{2-} の降下・流出特性は Cl^- の降下・流出特性と類似していた。シミュレーション結果をみると、本試験流域における、このような SO_4^{2-} の長期流出特性が本モデルにより良好に再現されていた。 SO_4^{2-} 溪流流出量のピーク値や低減部の値も、本モデルによりほぼ良好に再現された。 Cl^- の場合と同様に、両年を通して SO_4^{2-} の流出が概ね再現されたと考えられる。

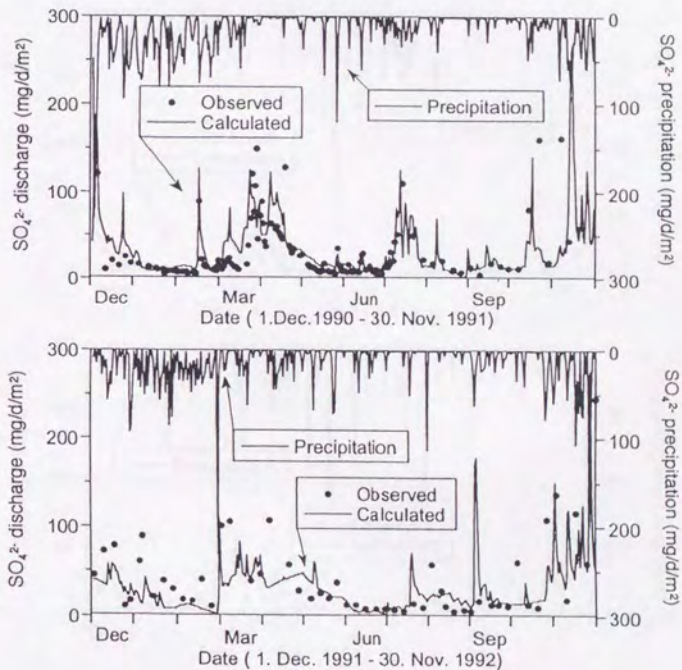


Fig. 6-7 SO_4^{2-} の溪流流出のシミュレーション結果
Simulation of SO_4^{2-} discharge to the stream.

また、 Cl^- の場合と同様に、基本的に、降水量-流量のシミュレーションでの実測値と計算値との食い違いの傾向が、そのままイオン降水量-イオン流出量のシミュレーションへ反映されている状況が認められた。

(3) NO_3^- の適用結果

Fig. 6-8は、1991年および1992年の、 NO_3^- についてのモデル適用結果である。

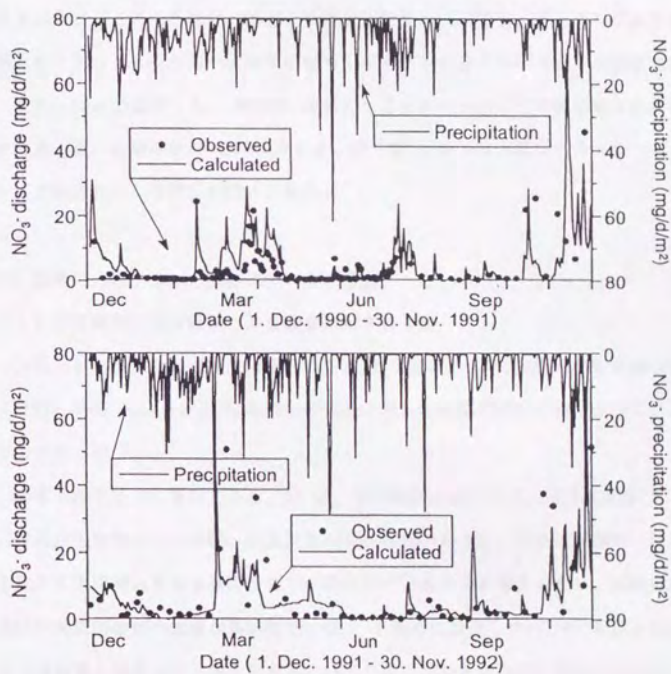


Fig. 6-8 NO_3^- の溪流流出のシミュレーション結果
Simulation of NO_3^- discharge to the stream.

第2章第6節第1項「非海塩成分濃度の季節変化」で述べたように、 Cl^- 、 SO_4^{2-} の場合と異なり、降水の NO_3^- 濃度には季節による変動が認められない。冬季には晴天が少ないため降水量0の日が少ないが、 NO_3^- 降水量の絶対値については、 Cl^- 、 SO_4^{2-} の場合と異なり、夏季と冬季との差が非常に小さかった。しかし、 NO_3^- の溪流流出量は、 Cl^- 、 SO_4^{2-} と同様に、明確な季節変化を示しており、本格的融雪期以前の小規模な融雪流出時、本格的融雪期、夏季の出水時、晩秋など、基本的に流量が増大する時期に NO_3^- の溪流流出量が増大していた。シミュレーション結果をみると、このような NO_3^- 特有の長期流出特性についても、本モデルにより再現されており、ピーク値や低減部の値も、本モデルによりほぼ良好に再現された。

また、 NO_3^- の場合にも、降水量-流量のシミュレーションでの実測値と計算値との食い違いの傾向が、そのままイオン降水量-イオン流出量のシミュレーションへ反映されている状況が認められた。

8. 流域での陰イオンの動態についての考察

(1) 非可動態から可動態への変換量に関する考察

シミュレーションの過程で推定された、非可動態から可動態への変換量の値 (Table 6-5) をみると、流域内での各陰イオンの動態に関する情報を得ることができる。

まず上段タンクに着目すると、 Cl^- は、本格的融雪期である3、4月および7月、11月に非可動態から可動態への変換量が大きな値であった。これは融雪水、降水の形で土壌に浸入する水量の多寡が反映されているものと考えられる。直接流出、浅い中間流出などの水量が多い時期には、土壌中に存在していた Cl^- が洗い流されて可動態となるものと考えられる。 SO_4^{2-} は、 Cl^- とほぼ同じ傾向を示した。 NO_3^- は、 Cl^- 、 SO_4^{2-} とは異なり、夏季には可動態から非可動態への変換量が大きくなっていた。これは植物や微生物が窒素源として NO_3^- を消費することや、微生

物による異化的硝酸還元や脱窒などの現象が反映されているものと考えられる。3種の陰イオンにほぼ共通した全体の傾向として、降水量が多い時期には非可動態から可動態への変換が、降水量が少ない時期には可動態から非可動態への変換が卓越していた。

次に下段タンクでは、 NO_3^- で全期間を通じて可動態から非可動態への方が卓越していることが特徴的であった。下段タンクからの流出は基底流出にあたるものと考えられるが、土層の下部ではどちらかというと可動態の NO_3^- が消費される傾向があるものと推察される。また、このモデルでは植物によって吸収されたイオン量は非可動態として表現されることになり、この量は年を越えて変動することになる。特に可動態の NO_3^- の減少の大きな原因のひとつとして、植物体内への蓄積があげられるものと考えられる。

(2) モデル内の非可動態物質の変動

Fig. 6-9に、1991年のモデル内の非可動態物質の変動を示した。非可動態物質はモデル内には無限にあると仮定されているので、モデル内の非可動態物質は1992年でもほぼ同様の変動傾向を取った。また、Fig. 6-9の縦軸は、モデル内の非可動態物質の年間の最小値からの増分を表している。モデル内の非可動態物質が季節によってどのように増減するのかを解析することにより、各イオンの動態の季節による変動を把握することができる。

非可動態 Cl^- 量は、上段タンク、下段タンクともに、積雪期あるいは融雪初期に増加し本格的融雪期に減少した。融雪初期には Cl^- 濃度の高い比較的小量の融雪水によって土壤中に Cl^- が供給されて蓄積され、それが本格的融雪期に大量の融雪水によって洗い流されている現象が表されているものと考えられる。本研究でのシミュレーションによると、上下段あわせて約 $6 \text{ (g/m}^2\text{)}$ の Cl^- が、本格的融雪期に土壤中から洗い出されている計算となった。

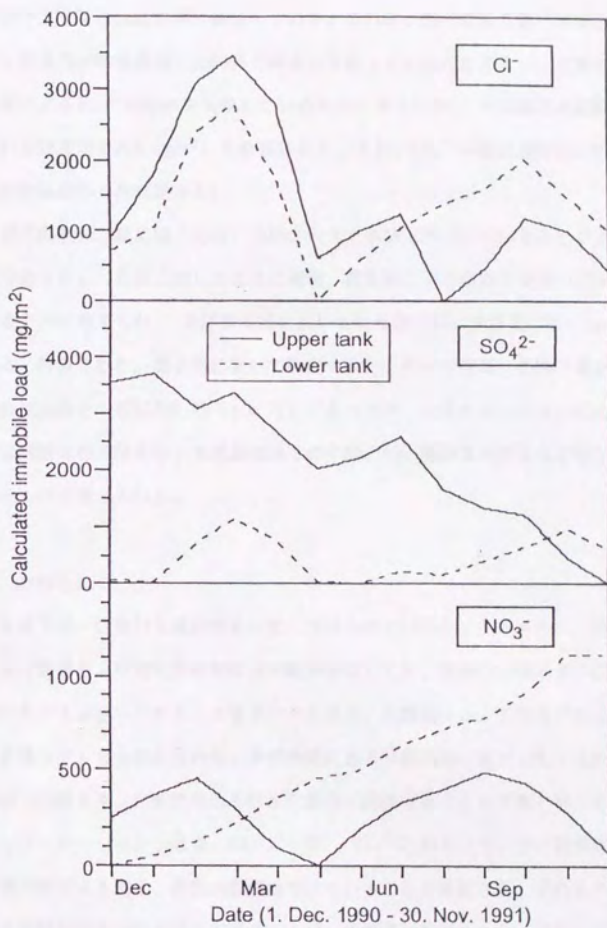


Fig. 6-9 モデル内の非可動態物質質量の変動 (1991年)
Changes in immobile anions in the model (1991).

非可動態 SO_4^{2-} 量は、下段タンクでは、 Cl^- とほぼ同様の季節変動を示したが、上段タンクではほぼ単調に減少していた。これは、第3章第5節「渓流水質の変動と流域内の物質循環との関係に関する考察」でも述べたように、土壌や岩石の風化による SO_4^{2-} の産出を反映しているものと考えられ、その量は本試験流域においては年間で約 $3 (\text{g}/\text{m}^2)$ と計算された。また、 SO_4^{2-} の産出速度には明確な季節変動は認められなかった。

非可動態 NO_3^- 量に関しては、下段タンクで単調に増加していることが大きな特徴であった。これは上述したように植物、微生物による吸収や変換が反映されているものと考えられ、本試験流域においては年間の NO_3^- 消費量は約 $1 (\text{g}/\text{m}^2)$ であると計算された。第3章において計算された、 NO_3^- の流域への降下量と流域からの流出量との差は約 $0.75 (\text{g}/\text{m}^2/\text{y})$ であったが、シミュレーションによってもほぼ同様の値が得られ、本試験流域での年間の NO_3^- 消費量がかかなり正確に把握されたものと考えられる。

9. おわりに

本章では、従来から流出解析に広く用いられているタンクモデルに、流域における可動態および非可動態物質量の概念を取り入れ、流域での陰イオンの降下・流出をシミュレートする「水質タンクモデル」を開発した。このモデルと積雪融雪水質モデルとを組み合わせ、多雪地域にある試験流域に適用した。それにより、流域での陰イオンの動態をある程度定量的に評価することが可能となった。

シミュレーションの結果、 NO_3^- は、 Cl^- 、 SO_4^{2-} と異なって、主に植物体の吸収や微生物による還元、脱窒の影響を受けていることが確認され、それらの作用による本試験流域での年間のおおよその NO_3^- 消費量が把握された。また、下段タンクの水とイオンの動きから、夏季には土層下部で NO_3^- が非可動態に変換される傾向があると推察された。さらに、本試験流域では岩石や土壌の風化のため SO_4^{2-}

が産出されていることが確認され、その年間のおおよその産出量が把握された。

水質タンクモデルでは、流量のシミュレーションの精度が負荷量の精度に大きく影響する。今後、負荷量、濃度の同時シミュレーション等を行うためには、流量をより正確にシミュレートすることが大きな前提条件となる。特に多雪流域では、積雪融雪現象を正確にシミュレートすることが非常に重要である。また、特に NO_3^- に関しては、植物体への蓄積量や微生物による還元量、脱窒量など、さらに細かい動態をより定量的に把握していく必要があると思われる。

第7章 結論

1. 本研究のまとめ

酸性降水の問題をはじめとする近年の地球環境問題の現状をふまえ、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の3種の陰イオンについて、特に多雪流域におけるそれらの降下・流出過程を定量的に解析することを目的として研究を行った。それにより以下のような成果が得られた。

まず、第2章では、山形県日本海沿岸地域における降水水質の観測、および本地域の降水水質と他地域における降水水質との比較を行い、日本の日本海沿岸地域における降水水質の共通的な特性を把握した。日本の日本海沿岸地域では、主に、アジア大陸から長距離輸送される nss-SO_4^{2-} に代表される大気汚染物質によって、冬季の降水が酸性化されているものと推察された。

当地域では、このような冬季の降水のほとんどは降雪である。そこで、第3章では、積雪内に蓄積された陰イオンの動態について、野外観測の結果をもとに解析を行った。その結果、降水とともに流域に降下した陰イオンは、積雪内において極めてダイナミックな動きを示した。積雪内に蓄積された陰イオンが、本格的融雪期を迎える前の小規模な融雪時に、融雪水の中に濃縮されて積雪外へ流出している現象が確認され、このようなときの融雪水の陰イオン濃度は、降水の10倍程度以上に濃縮されていることが明らかとなった。

第4章では、試験流域で観測された実測データをもとに、多雪山地小流域における陰イオンの降下・流出の実態について検討を行った。第3章で把握された高イオン濃度融雪水の流出が渓流水質にも大きな影響を及ぼしていることが明らかになるとともに、多雪山地流域での年間を通した陰イオンの動態が把握された。 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の3種の陰イオンはそれぞれ異なった流出特性を示し、本試験流域では、 NO_3^- については流域での生物学的作用が、 SO_4^{2-} については風化によ

る SO_4^{2-} の産出が、それぞれの陰イオンの流出特性に大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。

第5章では、第3章での積雪の野外観測の結果を用いて、積雪内での陰イオンの挙動をシミュレートする「積雪融雪水質モデル」を作成した。このモデルを用いたシミュレーションの結果をもとに、積雪内での陰イオンの動態の定量的な把握を行い、積雪の各種の物性値の推定を行った。

第6章では、山地小流域における、陰イオンの降下・流出をシミュレートする「水質タンクモデル」を作成した。第5章で作成した「積雪融雪水質モデル」を併用して、多雪山地流域における通年での陰イオンの降下・流出のシミュレーションを行った。このモデルを用いたシミュレーションの結果をもとに、積雪融雪作用、流域での生物学的、化学的相互作用などが、多雪山地流域における陰イオンの降下・流出に与える影響に関して、定量的な考察を行った。

2. 今後の課題

人為起源の大気汚染物質の急激な削減は現実的に不可能であることを鑑みると、現状のような酸性降下物の負荷が今後も継続された場合、生態系への被害がいつごろどの程度現れるのかという点が大きな問題である。したがって、降水水質、溪流水質については、今後とも観測を継続し、長期的な経年変動の傾向を把握する必要があると考えられる。また、野外での実際の現象をより正確に把握するためには、より観測時間間隔の短い水質データの蓄積が非常に有効であると考えられる。

また、酸性降下物の環境への影響の予測を行うために、シミュレーションモデルの精度の向上も大きな課題である。そのためには、流域での生物学的、化学的相互作用に関するより詳細な実測データが必要である。また、特に多雪流域では、積雪の各種物性値が積雪の変態に伴ってどのように変化するかを明らかにする

ことが、より精密なシミュレーションを行うために有用であると考えられる。

また、本研究で取り扱わなかった、他のイオン種についての評価は、各イオン相互の関係を解明することにつながり、人為起源物質の降下が環境へ及ぼす影響を総合的に見積もるにあたって重要な課題であると思われる。

記号表

記号表 (主なもの)

α	: 地点降水量から面積降水量への換算係数 (—)
α	: 顕熱伝達量計算のための係数 ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (^\circ\text{C} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1})^{-1}$)
β	: 潜熱伝達量計算のための係数 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mb} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1})^{-1}$)
γ	: 雪面のアルベド (—)
γ	: 乾性降下量と湿性降下量との比 (—)
ε	: 射出率 (—)
η	: 積雪の粘性圧縮係数 ($\text{kg} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-2}$)
θ	: 積雪の体積含水率 (—)
λ	: 実効熱伝導率 ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \cdot \Delta t^{-1}$)
ρ_d	: 積雪かわき密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
ρ_w	: 積雪ぬれ密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
σ	: ステファンボルツマン定数 ($\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$)
A_i	: タンクの下から i 番目の流出孔係数 (—)
A_O	: タンクの浸透孔係数 (—)
C	: 雲量による係数 (—)
c	: 水の比熱 ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)
c	: 積雪内の液体のイオン濃度 ($\text{meq} \cdot \text{m}^{-3}$)
CM_t	: 時刻 t から $t+1$ の間に流出した融雪水のイオン濃度 ($\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$)
CP_t	: 時刻 t から $t+1$ の間の降水のイオン濃度 ($\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$)
C_p	: 面積降水のイオン濃度 ($\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$)
$C_{p'}$: 地点降水のイオン濃度 ($\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$)
C_s	: 溪流水のイオン濃度 ($\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$)
$CS_{t,i}$: 時刻 t における第 i 層の積雪のイオン濃度 ($\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$)

記号表

C t	: 植物等に吸収される水のイオン濃度 ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$)
C u	: 地下流出水のイオン濃度 ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$)
C v	: 蒸発水のイオン濃度 ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$)
D	: 水分拡散係数 ($\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$)
D c	: 溶質分散係数 ($\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$)
e	: 雪面の水蒸気圧 (mb)
e s f	: 積雪表面の水蒸気圧 (mb)
F	: 単位体積あたりの融雪水量 ($\text{mm}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$)
F	: 凍結水量 ($\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}$)
F d	: 日中の日照率 (-)
F n	: 同じ日の日中の日照率の平均値 (-)
H _i	: タンクの下から i 番目の流出孔高さ (mm)
I	: 日射量の実測値 ($\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
I f	: 凍結するイオン量 ($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}$)
I m	: 融解するイオン量 ($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}$)
I L	: 積雪の液体中のイオン量 ($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}$)
I S	: 積雪の固体中のイオン量 ($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}$)
I _t	: 時刻 t における積雪内に存在するイオン量 ($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}$)
I t	: 固体から液体へのイオン移動量 ($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}$)
k	: 不飽和透水係数 ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)
K _i	: タンクの下から i 番目の浸透孔に対する濃度分布補正係数 (-)
K O	: タンクの浸透孔に対する濃度分布補正係数 (-)
L	: 積雪の液体の水当量 (mm)
L	: 流出負荷量 ($\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$)
l	: 0 (°C) における水または氷の蒸発潜熱 ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)

記号表

L d	: 乾性降下量 ($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}$)
L p	: 面積湿性降下量 ($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}$)
L p'	: 地点湿性降下量 ($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}$)
L s	: 溪流流出負荷量 ($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}$)
L t	: 植物等による吸収量 ($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}$)
L u	: 地下水流出負荷量 ($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}$)
L v	: 溶存物質の蒸発量 ($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}$)
L w	: 風化による産出量 ($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}$)
L X	: タンクの非可動態物質質量 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)
L Y _i	: タンクの下から i 番目の流出孔からの流出物質質量 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)
L Y O	: タンクの浸透孔からの浸透物質質量 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)
M	: 融解水量 ($\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}$)
M _t	: 時刻 t から t+1 の間に流出した融雪水量 (mm)
n _t	: 時刻 t における積雪層の数 (—)
P	: 降水量の実測値 (mm)
P	: 面積降水量 (mm)
P'	: 地点降水量 (mm)
P f	: 凍結時の濃縮係数 (—)
P m	: 融解時の濃縮係数 (—)
P t	: 固液共存時の濃縮係数 (—)
P _t	: 時刻 t から t+1 の間の降水量 (mm)
Q	: 溪流流量 ($\text{L}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$)
Q A	: 顕熱伝達量 ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
q c	: 分散による溶質移動フラックス ($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}$)
Q E	: 潜熱伝達量 ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)

記号表

Q_f	: 積雪内からの伝導熱量 ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
q_h	: 熱伝導による熱フラックス ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
Q_M	: 積雪表面での熱フラックス ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
Q_P	: 降水による熱量 ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
Q_R	: 放射収支量 ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
$Q_{RL}\uparrow$: 上向き長波放射 ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
$Q_{RL}\downarrow$: 大気からの下向き長波放射 ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
Q_{RS}	: 短波放射 ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
R	: 相対湿度の実測値 (%)
S	: 比流量 (mm)
S	: 積雪の固体の水当量 (mm)
S_h	: 日照時間の実測値 (h)
S_{ha}	: 可照時間 (h)
S_i	: 氷の比熱 ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$)
S_{ur}	: 積雪の固体の比表面積 (m^{-1})
T	: 気温の実測値 ($^\circ\text{C}$)
T	: 蒸散量 (mm)
T_s	: 積雪温度 ($^\circ\text{C}$)
T_{sf}	: 積雪表面温度 (計算値) ($^\circ\text{C}$)
U	: 地下水流出量 (mm)
U_z	: 平均風速の実測値 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
V	: 蒸発量 (mm)
$WE\ Q_{t,i}$: 時刻 t における第 i 層の積雪水当量 (mm)
W_s	: 積雪層にかかる加重 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$)
W_t	: 時刻 t における積雪水当量 (mm)

記号表

- X : タンクの貯留高 (mm)
- Y_i : タンクの下から i 番目の流出孔からの流出高 (mm)
- YO : タンクの浸透孔からの浸透高 (mm)
- z : 鉛直方向の距離 (m)

引用文献

< 第1章 >

- 1) Paces, T.: Acidic emissions and political systems in "Acidification of freshwater ecosystems (edited by Steinberg, C. E. W. and Wright, R. F.)", pp.5-15, John Wiley & Sons (1994)
- 2) Cosby, B. J., Hornberger, G. M., Galloway, J. N. and Wright R. F.: Time scales of catchment acidification, Environmental Science Technology, 19(2), pp.1145-1149 (1985)
- 3) Schofield, C. L.: Acid precipitation: Effects on fish, Ambio, 5(5-6), pp.228-230 (1976)
- 4) Schindler, D. W.: Effects of acid rain on freshwater ecosystems, Science, 239, pp.149-157 (1988)
- 5) Schutt, P. and E. B. Cowling : Waldsterben, a general decline of forests in Central Europe: Symptoms, development and possible causes, Plant Disease, 69(7), pp.548-558 (1985)
- 6) Haines B. L. and C. L. Carlson: Effects of Acidic Precipitation on Trees in "Acidic Precipitation Vol.2 (edited by D. C. Adriano and A. H. Johnson)", pp.1-27, Springer-Verlag (1989)
- 7) Krug, E.: Review of acid deposition - catchment interaction and comments on future research needs, J. of Hydrology, 128, pp.1-27 (1991)
- 8) 吉田力・東山勇: コンクリートの耐酸性とCaイオンの挙動、農業土木学会論文集、165、pp.129-137 (1993)

引用文献

- 9) 新藤純子：酸性雨による土壌影響、農業土木学会誌、60(12)、pp.1099-1102 (1992)
- 10) 高橋啓二・沖津進・植田洋匡：関東地方におけるスギの衰退と酸性降下物による可能性、森林立地、28(1)、pp.11-17 (1986)
- 11) 堀田庸：酸性雨と関東地方のスギの衰退、森林科学、1、pp.11-18 (1991)
- 12) Cogbill, C. V. and Likens, G. E. : Acid precipitation in the Northeastern United States, Water Resources Research, 10(6), pp.1133-1137 (1974)
- 13) Harte, J.: An investigation of acid precipitation in Qinghai province, China, Atmospheric Environment, 17(2), pp.403-408 (1983)
- 14) Galloway, J. N., Dianwu, Z., Jiling, X. and Likens, G. E.: Acid rain : China, United States, and a Remote Area, Science, 236, pp.1559-1562 (1987)
- 15) Zhao, D., Xiong, J., Xu, Y. and Chan, W. H. : Acid rain in southwestern China, Atmospheric Environment, 22(2), pp.349-358 (1988)
- 16) 全浩：中国における酸性雨の現状とこれからの課題、大気汚染学会誌、26(5)、pp.283-291 (1991)
- 17) 三宅泰雄：雨水の化学、気象集誌、17(1)、pp.20-37 (1939)
- 18) 環境庁酸性雨対策検討会：第2次酸性雨対策調査結果環境庁報告書、pp.1-80 (1994)
- 19) 北村守次：石川県における酸性雨調査 -5か年間の調査結果のまとめ-、石川県衛生公害研年報、26、pp.89-108 (1988)

引用文献

- 20) Yamaguchi, K., Tatano, T., Tanaka, F., Nakao, M., Gomyoda, M. and Hara, H.: An analysis of precipitation chemistry measurements in Shimane, Japan, Atmospheric Environment, 25A(2), pp.285-291 (1991)
- 21) 渡辺紀元、岸政美、早川修：札幌市降水のpH変動要因と水質の関係、用水と廃水、33(2)、pp.22-28 (1991)
- 22) 秋田県環境技術センター：平成4年度秋田県環境技術センター年報第20号、pp.15-16 (1992)
- 23) 和泉薫：新潟市における冬期降水の酸性度：新潟大災害研年報、13、pp.43-46 (1991)
- 24) 西村武二：山地小流域における養分物質の動き、日本林学会誌、55(11)、pp.323-333 (1973)
- 25) 平田健正・村岡浩爾：森林域における物質循環特性の渓流水質に及ぼす影響、土木学会論文集、No.339/II-10、pp.131-140 (1988)
- 26) 平田健正・村岡浩爾：筑波森林試験地における土壌水質および渓流水質の季節変化について、水工学論文集、35、pp.105-110 (1991)
- 27) 生原喜久雄・戸田浩人・相場芳憲：森林土壌での $\text{NO}_3\text{-N}$ および K の下層への動き、東京農工大学農学部演習林報告、25、pp.13-18 (1987)
- 28) 山口高志・吉川勝秀・奥石洋：河川の水質・負荷量に関する水文学的研究、土木学会論文報告集、293、pp.49-63 (1980)
- 29) 田淵俊雄・高村義親：集水域からの窒素・リンの流出、東大出版 (1985)
- 30) 國松孝男・村岡浩爾：河川汚濁のモデル解析、技報堂出版 (1989)
- 31) 國松孝男・須戸幹：山地河川の窒素・リン・CODの濃度とその変動特性、農業土木学会論文集、166、pp.35-44 (1993)
- 32) 黒田久雄・田淵俊雄・菊地英樹・鈴木正道：森林小集水域における流出水の濃度と流出負荷、農業土木学会論文集、154、pp.25-35 (1991)

引用文献

- 33) 佐久間敏男・富田充子・柴田英昭・田中夕美子：酸性沈着の影響下にある広葉樹林、針葉樹林生態系における硫黄の分布と循環Ⅰ：乾物現存量と硫黄の分布、日本土壌肥科学会誌、65(6)、pp.677-683 (1994)
- 34) 佐久間敏男・富田充子・柴田英昭・田中夕美子：酸性沈着の影響下にある広葉樹林、針葉樹林生態系における硫黄の分布と循環Ⅱ：沈着・排出および系内の循環、日本土壌肥科学会誌、65(6)、pp.684-691 (1994)
- 35) Colbeck, S. C. :A Theory of water percolation in snow, J. of Glaciology, 11(63), pp.369-385 (1972)
- 36) Colbeck, S. C.:Short-term forecasting of water run-off from snow and ice, J. of Glaciology, 19(81), pp.571-587 (1977)
- 37) Oblad, Ch. and Rosse, B.: Mathematical models of a melting snowpack at an index plot, J. of Hydrology, 32, pp.139-163 (1977)
- 38) Marsh, P. and Woo, M. K. :Wetting front advance and freezing of meltwater within a snow cover 1. Observations in the Canadian arctic, Water Resources Research, 20(12), pp.1853-1864 (1984)
- 39) Marsh, P. and Woo, M. K. :Wetting front advance and freezing of meltwater within a snow cover 2. A simulation model, Water Resources Research, 20(12), pp.1865-1874 (1984)
- 40) Marsh, P.: Water flux in melting snow covers in " Advances in porous media (edited by Corapcioglu, M. Y.)", pp.61-124, Elsevier (1991)
- 41) Bloeschl, G. and Kirnbauer, R.: Point snowmelt models with different degrees of complexity - internal processes, J. of Hydrology, 129, pp.127-147 (1991)
- 42) 畑時男・高瀬信忠：積雪内における融雪水の鉛直浸透に関する実験的研究、土木学会論文集、423/II-14、pp.101-109 (1990)

引用文献

- 43) Leivestad, H. and I. P. Muniz: Fish kill at low pH in a Norwegian river, *Nature*, 259, pp.391-392 (1976)
- 44) Johannessen, M., Dale, T., Gjessing, E. T., Henriksen, A. and Wright, R. F. : Acid precipitation in Norway : the regional distribution of contaminants in snow and the chemical concentration processes during snowmelt, Isotopes and impurities in snow and ice - Symposium - (Proceedings of the Grenoble Symposium, August/September 1975:IAHS Publ. No.118, pp.116-120 (1977)
- 45) Johannessen, M. and Henriksen, A. : Chemistry of snow meltwater: changes in concentration during melting, *Water Resources Research*, 14(4), pp. 615-619 (1978).
- 46) Cadle, S. H., Dasch, J. M. and Grossnickle, N. E. : Retention and release of chemical species by a northern Michigan snowpack, *Water, Air, and Soil Pollution*, 22, pp.303-319 (1984)
- 47) Morris, E. M. and Thomas, A. G.:Preferential discharge of pollutants during snowmelt in Scotland, *J. of Glaciology*, 31(108), pp.190-193 (1985)
- 48) Chen, C. W., Gomez, L. E. and Lund, L. J. : Acidification potential of snowpack in Sierra Nevada, *J. of Environmental Engineering ASCE*, 117(4), pp.472-486 (1991)
- 49) Colbeck, S. C.: A simulation of the enrichment of atmospheric pollutants in snow cover runoff, *Water Resources Research*, 17(5), pp.1383-1388 (1981)

引用文献

- 50) Tsiouris, S., Vincent, C. E., Davies, T. D. and Brimblecombe, P.: The elution of ions through field and laboratory snowpacks, *Annals of Glaciology*, 7 (1985)
- 51) Brimblecombe, P., Tranter, M., Abrahams, P. W., Blackwood, I., Davies, T. D. and Vincent, C. E.: Relocation and preferential elution of acidic solute through the snowpack of a small, remote, high-altitude Scottish catchment, *Annals of Glaciology*, 7, pp.141-147 (1985)
- 52) Tranter, M., Brimblecombe, P., Davies, T. D., Vincent, C. E., Abrahams, P. W. and Blackwood, I.: The composition of snowfall, snowpack and meltwater in the Scottish highlands - Evidence for preferential elution, *Atmospheric Environment*, 20(3), pp.517-525 (1986)
- 53) Tranter, M., Davies, T. D., Brimblecombe, P. and Vincent, C. E.: The composition of acidic meltwaters during snowmelt in the Scottish highlands, *Water, Air, and Soil Pollution*, 36, pp.75-90 (1987)
- 54) Berg, N.: Snow chemistry in the central Sierra Nevada, California, *Water, Air, and Soil pollution*, 30, pp.1015-1021 (1986)
- 55) Loranger, T. J. and Brakke, D. F. : The extent of snowpack influence on water chemistry in a North Cascades Lake, *Water Resources Research*, 24(5), pp.723-726 (1988)
- 56) Bales, R. C., Davis, R. E., and Stanley, D. A. : Ion elution through shallow homogeneous snow, *Water Resources Research*, 25(8), pp.1869-1877 (1989)

引用文献

- 57) Bales, R. C., Sommerfeld, R. A. and Kebler, D. G. : Ionic tracer movement through a Wyoming snowpack, Atmospheric Environment, 24A (11), pp.2749-2758 (1990)
- 58) Suzuki, K., Ishii, Y., Kodama, Y., Kobayashi, D. and Jones, H. G. : Chemical dynamics in a boreal forest snowpack during the snowmelt season, Snow and ice cover s: Interactions with the atmosphere and ecosystems (Proceedings of Yokohama symposia J2 and J5, July 1993). IAHS publ. no.223 (1994)
- 59) Nakamura, R.:Runoff analysis by electrical conductance of water, J. of Hydrology, 14, pp.197-212 (1971)
- 60) 海老瀬潜一・宗宮功・平野良雄：タンクモデルを用いた降雨時流出負荷量解析、用水と廃水、21(12)、pp.1422-1432 (1979)
- 61) 中曽根英雄・中村良太：水質の日流出負荷量の解析に関する研究、農業土木学会論文集、151、pp.27-32 (1991)
- 62) 黒田久雄・田淵俊雄：森林地区の $\text{NO}_3\text{-N}$ 日流出負荷量の推定－流出負荷予測タンクモデルに関する研究（Ⅰ）－、農業土木学会論文集、168、pp.31-36 (1993)
- 63) Cosby, B. J., Wright, R. F., Hornberger, G. M. and Galloway, J. N. : Modeling the effects of acid deposition: Estimation of long-term water quality responses in a small forested catchment, Water Resources Research, 21(11), pp.1591-1601 (1985)
- 64) Cosby, B. J., Hornberger, G. M. and Galloway, J. N.: Modeling the effects of acid deposition: Assesment of a lumped parameter model of soil water and streamwater chemistry, Water Resources Research, 21 (1),pp.51-63 (1985)

< 第2章 >

- 1) 環境庁酸性雨対策検討会：第2次酸性雨対策調査結果環境庁報告書、pp.1-80 (1994)
- 2) 上木勝司・飯田俊彰・上木厚子・石田朋靖・塚原初男・桑原英夫：山形県日本海沿岸地域における降水中の酸性降下物の実態、山形大学紀要（農学）、11(1)、pp.143-148 (1990)
- 3) 上木勝司・飯田俊彰：東北地方日本海沿岸部における酸性降下物の湿性沈着の特性、文部省科研費国際学術研究；第2回国際学術研究シンポジウム「環日本海域における酸性雨・雪」講演要旨集、pp.87-93 (1990)
- 4) 飯田俊彰・上木勝司：日本海沿岸地域における酸性雨・雪の特徴、農業土木学会誌、60(12)、pp.1103-1106 (1992)
- 5) 飯田俊彰・上木勝司・塚原初男・上木厚子：東北地方日本海沿岸地域における湿性酸性降下物の特性、農業土木学会論文集、175、pp.47-56 (1995)
- 6) 山形県環境保健部：平成4年版山形県環境白書、p.18 (1992)
- 7) 環境庁大気保全局大気規制課監修：酸性雨調査法、pp.267-268、ぎょうせい (1993)
- 8) 鶴田治雄：東アジアの酸性雨、科学、59(5)、pp. 305-315 (1989)
- 9) 気象庁予報技術研究会編：天気図の作り方とその利用、pp.56-67、恒星社厚生閣 (1988)
- 10) 第1章19)に同じ
- 11) 第1章20)に同じ
- 12) 第1章14)に同じ
- 13) 第1章15)に同じ
- 14) 坂本和彦：中国の大気汚染の現状、燃料協会誌、69(4)、pp.246-257 (1990)
- 15) 第1章16)に同じ

引用文献

- 16) 玉置元則：我が国の酸性雨問題の現状、環境技術、17(11)、pp.696-704 (1988)
- 17) 小倉紀雄・佐々木佳恵子：多摩丘陵小流域における酸性降下物と緩衝作用、文部省科研費「人間環境系」重点領域研究報告集 G028-N11-01、pp.59-76 (1990)
- 18) 北村守次・杉山実・大橋哲二・中井信之：硫黄安定同位体比からみた石川県の降水中硫酸イオンの起源の推定、地球化学、27、pp.109-118 (1993)

< 第3章 >

- 1) 飯田俊彰・石田朋靖・上木勝司・上木厚子・桑原英夫・塚原初男：山形県日本海沿岸山地小流域における酸性降下物の河川流出の定量的把握への試み、山形大学紀要（農学）、11(1)、pp.81-86 (1990)
- 2) 山形大学農学部附属演習林：平成5年度演習林業務報告書、pp.58-62 (1994)
- 3) 日本の地質『東北地方』編集委員会編：日本の地質2東北地方、pp.169-175、共立出版 (1991)
- 4) 土木学会水理委員会水理公式集改訂委員会：水理公式集 -昭和60年版-、pp.283-286、土木学会 (1985)
- 5) 大野宏之・Wiesinger, T.・高見晋一・小南康弘：北陸地方における降水量計の冬期捕捉率（第一報）、平成5年度日本雪氷学会全国大会講演予稿集、p.174 (1993)
- 6) 岸根卓郎：入門より応用への統計理論、pp.273-288、養賢堂 (1995)
- 7) 上野斉・野堀嘉裕・塚原初男：早田川における融雪水の硝酸イオン濃度について、日本林学会東北支部会誌、31、pp.126-128 (1979)

引用文献

- 8) 廣松毅・田中昭彦・常盤洋一・木暮睦：ロータス1-2-3による統計入門、pp. 139-157、朝倉書店（1988）
- 9) 吉田洋一・吉田正夫：新数学シリーズ9数表、pp.186-187、培風館（1958）
- 10) 塚本良則編：森林水文学、pp.96-102、文永堂（1992）
- 11) 近藤純正・中園信・渡辺力・桑形恒男：日本の水文気象（3）－森林における蒸発散量－、水文・水資源学会誌、5(4)、pp.8-18（1992）
- 12) 第1章56)に同じ
- 13) 第1章7)に同じ

< 第4章 >

- 1) 第3章2)に同じ
- 2) 第1章54)に同じ
- 3) 第1章49)に同じ
- 4) 飯田俊彰・上木勝司：融雪初期における酸性汚染物質を高濃度に含む融雪水の流出現象、農業土木学会論文集、166、pp.55-61（1993）
- 5) 第1章45)に同じ

< 第5章 >

- 1) 農業土木学会編：改訂5版農業土木ハンドブック、p.868、丸善（1989）
- 2) 倉島栄一・佐藤晃三：積雪の熱収支と融雪モデル－融雪流出の基礎的研究（I）－、農業土木学会論文集、154、pp.99-107（1991）
- 3) 前野紀一・福田正己編：雪氷の構造と物性、p.122、古今書院（1986）

引用文献

- 4) 久保亮五・長倉三郎・井口洋夫・江沢洋編：理化学辞典第4版、pp.1264、岩波書店（1987）
- 5) 小倉義光：一般気象学、pp.56-59、東京大学出版会（1984）
- 6) 倉島栄一・佐藤晃三：熱収支融雪モデルによる日融雪量の推定－融雪流出の基礎的研究（Ⅱ）－、農業土木学会論文集、154、pp.109-115（1991）
- 7) 国立天文台編：理科年表平成6年、p.46、丸善（1993）
- 8) 近藤純正・沼田洋一・山崎剛：積雪面アルベートのパラメータ化、雪氷、50（4）、pp.216-224（1988）
- 9) 国立天文台編：理科年表平成6年、p.475、丸善（1993）
- 10) 中野政詩：土の物質移動学、pp.20-22、東京大学出版会（1991）
- 11) 近藤純正：積雪の熱伝導と融雪水の流下速度のパラメータ化、雪氷、50（1）、pp.17-24（1988）
- 12) 中野政詩：土の物質移動学、pp.45-52、東京大学出版会（1991）
- 13) 山崎剛・櫻岡崇・中村亘・近藤純正：積雪の変成過程について：Ⅰ モデル、雪氷、53（2）、pp.115-123（1991）
- 14) 山崎剛・櫻岡崇・中村亘・近藤純正：積雪の変成過程について：Ⅱ 観測とシミュレーション、雪氷、53（2）、pp.125-133（1991）
- 15) 成田英器：積雪の比表面積の測定Ⅱ、低温科学物理篇、29、pp.69-82（1971）
- 16) 熱物性ハンドブック編集委員会：熱物性ハンドブック、p.479、養賢堂（1990）
- 17) 国立天文台編：理科年表平成6年、p.471、丸善（1993）
- 18) 小川真由美・野上道男：冬季の降水形態の判別と降水量の分離、水文・水資源学会誌、7（1）、pp.3-9（1994）

< 第6章 >

- 1) 菅原正巳・渡辺一郎・尾崎睿子・勝山ヨシ子：パーソナル・コンピュータのためのタンク・モデル・プログラムとその使い方、国立防災科学技術センター研究報告、37 (1986)
- 2) 第1章59)に同じ
- 3) 第1章60)に同じ
- 4) 山口高志：雨天時合流式下水道からの汚濁流出シミュレーションー都内谷端川排水区の場合ー、土木技術資料、18(2)、pp.15-20 (1976)
- 5) 中曽根英雄・中村良太：降雨時における烏川の水質変動と汚濁負荷量の流出について、農業土木学会論文集、111、pp.35-44 (1984)
- 6) 第1章61)に同じ
- 7) 第1章62)に同じ

謝 辞

本論文をとりまとめるにあたり、東京大学農学部教授中村良太博士から、懇切なる御指導と暖かい励ましを賜った。ここに深く感謝の意を表する。

東京大学農学部教授中野政詩博士からは、積雪内での水および溶存物質移動の数値計算に関して有益なご助言を賜った。東京大学農学部教授佐藤洋平博士からは、丁寧な御校閲と数多くの貴重なご指摘を賜った。東京大学農学部教授太田猛彦博士からは、森林流域での物質循環に関して示唆に富む御指摘を賜った。東京大学農学部助教授島田正志博士からは、本論文全般にわたり、数多くの有益な御指摘を賜った。ここに厚く御礼申し上げる。

また、東京大学農学部助手久保成隆博士からは、本論文全般にわたり、とりわけ多くの有益な御指摘、御助言を賜った。ここに深く感謝の意を表する。

本論文は、筆者が1987年4月に山形大学農学部に着任して以来、およそ9年間にわたり行ってきた研究を、水質水文学的な視点からとりまとめたものである。山形大学農学部生物生産学科教授上木勝司博士には、筆者の山形大学着任以来、水質分析の基本操作からはじまり、化学的、生物学的分野に関して、懇切丁寧な御教示を頂いた。また数多くの示唆に富む御助言、さらに多くの叱咤激励を賜った。ここに厚く御礼申し上げる。山形大学農学部附属演習林教授塚原初男博士には、農学部附属上名川演習林内での試験流域の設定と長期野外観測の遂行に当たり、格段の御配慮を頂いた。また雪氷学、林学分野に関して多くの貴重な御助言を頂いた。ここに厚く御礼申し上げる。

山形大学農学部附属上名川演習林の保坂良悦氏、山崎加津子氏、上野清隆氏、佐藤八重治氏、阿部新一氏、上野齊氏、元農学部附属上名川演習林の遠藤文子氏には、雪上車やジープによる人材と物資の運搬、厳寒の中でのサンプル採取の補助、気象観測データの閲覧等々、大変お世話になった。本研究で観測された実測

謝辞

データは、附属演習林職員の方々の暖かい御協力がなくては、得られなかったものである。ここに深く感謝申し上げる。

山形大学農学部生物生産学科助教授上木厚子博士、宇都宮大学農学部助教授石田朋靖博士には、多くの貴重なご意見を頂くとともに、常に暖かく叱咤激励していただいた。元山形大学農学部教授桑原英夫博士、山形大学農学部生物環境学科教授前川勝朗博士、同助教授大久保博博士には、研究の進展を暖かく見守っていただき、研究室のゼミ等を通じて多くの御意見を頂いた。ここに厚く御礼申し上げます。

また、本研究におけるサンプルの採取と分析、およびコンピュータシミュレーションは、山形大学農学部の旧農業工学科および生物環境学科の、学部および修士課程卒業生諸君（古山一志、松本孝、富田英二、桃谷孝俊、大野健一、岡田雅博、大塚太郎、中川秀利、山井一史、伊藤恵利子、大石哲也、今野和広、日景玲、小野寺弘子、鈴木啓克、星泰彦、前本陽一）の地道な取り組みによって大いに支えられた。記して感謝の意を表する。

本研究は、山形大学平成元年度教育研究学内特別経費「酸性降下物の環境への影響に関する実証的研究」、平成5年度特定研究「農村地域における水循環システムの工学的研究」、および平成2、4、5、7年度文部省科学研究費補助金奨励研究（A）の補助を受けた。

