

立山・室堂平における積雪中の化学成分の特徴

渡辺幸一¹、小川厚次¹、道上芹奈¹、西元大樹¹、島田互²、青木一真²、川田邦夫²

¹富山県立大学

²富山大学

Chemical characteristics of snow cover at Murododaira, Mt. Tateyama

Koichi Watanabe¹, Koji Ogawa¹, Serina Michigami¹, Daiki Nishimoto¹, Wataru Shimada², Kazuma Aoki² and Kunio Kawada²

¹Toyama Prefectural University

²University of Toyama

Measurements of the chemical composition of the snow pits at Murododaira (altitude, 2,450 m), Mt. Tateyama near the coast of the Japan Sea in Central Japan, were performed each spring from 2005 through 2012. The mean concentrations of nssSO_4^{2-} and NO_3^- are higher than those in snowpack in 1990s. The pH and nssCa^{2+} were usually high in the upper parts of 2- 3 m of snow deposited in the spring, when Asian dust (Kosa) particles are frequently transported. The high nssCa^{2+} layers usually contained high concentrations of nssSO_4^{2-} . The results show that not only Kosa particles but also air pollutants might have been transported long-range from the continent of Asian. The concentrations of peroxides (mainly H_2O_2) were high in the new snow (precipitation particles) and granular snow (coarse grain, melt forms) layers. The peroxide concentrations in the snow layers were negatively correlated with the nssCa^{2+} concentrations. High peroxide concentrations may be preserved in granular snow layers having low concentrations of nssCa^{2+} . The peaks of HCHO corresponded to the high nssSO_4^{2-} layers higher than 3.0 m depth. The concentrations of deposited HCHO might have been relatively well preserved in the spring layers. HCHO with sulfate aerosols may be transported to Mt. Tateyama from the Asian continent. Post-depositional modification of H_2O_2 may be more significant than that of HCHO in snow in an alpine region.

1. はじめに

立山・室堂平 (36.6°N, 137.6°E, 標高 2450 m) では、毎年 11 月頃から積雪が始まり、4 月には 5 m を超える積雪層が形成される。こうして形成された膨大な量の積雪は、晩秋期から春期までの約半年間のさまざまな環境情報を記録している。そのため、室堂平での積雪試料の化学分析は、観測が困難な期間の大気環境を考察する上で極めて重要となる。室堂平における積雪中の化学成分の測定は、1990 年代に行われ、成分の動態や保存状態などについての多くの貴重な知見が得られている (Osada *et al.*, 2000)。2000 年代にも室堂平において積雪化学観測が行われ、主要イオン成分以外に過酸化水素濃度の測定も行われてきた (Watanabe *et al.*, 2011, 2012)。しかしながら、山岳域の自然環境評価のためには長期間に渡る測定の継続が必要である。さらに、国内の山岳域において、積雪中の過酸化水素やアルデヒド類の測定はほとんどなされていない。堆積後の濃度変化が大きいと考えられる過酸化水素およびアルデヒド類の濃度測定を行うことは、雪氷コア解析結果の解釈についての重要な知見が得られるものと考えられる。本研究では、毎年 4 月の立山・室堂平で実施してきた積雪断面観測の結果について、積雪中のイオン成分、過酸化水素やホルムアルデヒドの動態について報告する。

2. 方法

4 月の立山・室堂平において、積雪層の断面観測・分析試料の採取を行い、積雪試料を融解させないまま富山県立大学に持ち帰り、冷凍保存した。過酸化水素およびアルデヒド類濃度の測定は、試料採取後数日以内に (融解後直ちに) 酵素式蛍光法 (Watanabe *et al.*, 2009) によって行った。過酸化水素が比較的高濃度であった試料について、HPLC・ポストカラム・蛍光法によりメチルヒドロペルオキシド等の有機過酸化水素の寄与を検討した結果、有機過酸化水素はほとんど検出されなかった。アルデヒド類については、(試料採取後数日以内に) HPLC・ポストカラム法 (Iwama *et al.*, 2011) により、ホルムアルデヒド濃度を測定した。主要イオン成分濃度についてはイオンクロマトグラフ法によって測定を行なった。

3. 結果と考察

2010 年および 2012 年度の立山・室堂平における積雪層中の人為起源イオン成分濃度は、2005~2009 年の室堂平での積雪中の濃度よりも低く、Osada *et al.* (2000) による 1990 年代の測定値と同程度であった。2011 年については 2005~2009 年と同程度であった。これらのことから、北陸山岳域での寒候期における人為起源物質の沈着量が大きく変動している可能性が考えられる。1990 年代の非海塩起源硫酸イオンの測定値よりも 2005 年以降の測定値

が増加したのは、中国の二酸化硫黄の排出量の増加が原因と考えられるが、汚染物質の輸送過程の変化を考慮する必要性もある。後方流跡線解析の結果から、2010年および2012年度の人為起源イオン成分濃度が低かったのは、アジア大陸起源の汚染物質が立山へ輸送されにくかったためと考えられる。また、非海塩起源硫酸イオン濃度は2007年に極大を示したのに対し、硝酸イオン濃度は2011年度に最も高く、非海塩起源硫酸イオン濃度に対する硝酸イオン濃度(N/S)は増加傾向にあると考えられる。

Fig. 1に、2011年4月の立山・室堂平における積雪層中のイオン成分、過酸化水素およびホルムアルデヒド濃度の鉛直プロファイルを示す。積雪中のホルムアルデヒドは、(イオン成分と比べて)層ごとの濃度変化が小さく(特に3m以深)、拡散などによる物質移動の影響を受けているものと考えられるが、人為起源イオン成分である nssSO_4^{2-} 、 NO_3 および NH_4^+ と類似した濃度分布を示しており、特に、 nssSO_4^{2-} 濃度が高い層準でホルムアルデヒド濃度も高かった。冬期から春期に、酸性物質だけでなく、ホルムアルデヒドのような光化学生成物(あるいはその前駆物質)も、アジア大陸から立山へ長距離輸送されてきている可能性が考えられる。なお、これまで国内の高所においてホルムアルデヒドの越境汚染を直接的に大気観測された例はなく、積雪断面観測の重要性が示される。室堂平での断面観測から、過酸化水素濃度は、積雪表層部の新雪や降雨や融解水が浸透したざらめ雪層で濃度が高く、しまり雪やこしもざらめ雪層などで濃度が低かった。また、過酸化水素濃度は非海塩起源カルシウムイオンが高い汚れ層で低く、黄砂粒子に含まれる金属成分による分解が考えられる。これらの結果から、過酸化水素については堆積当時の濃度情報は保存されないが、ホルムアルデヒドについてはある程度濃度情報が保存されるといえる。本研究で得られた知見は、雪氷コア解析結果の解釈においても重要と考えられる。

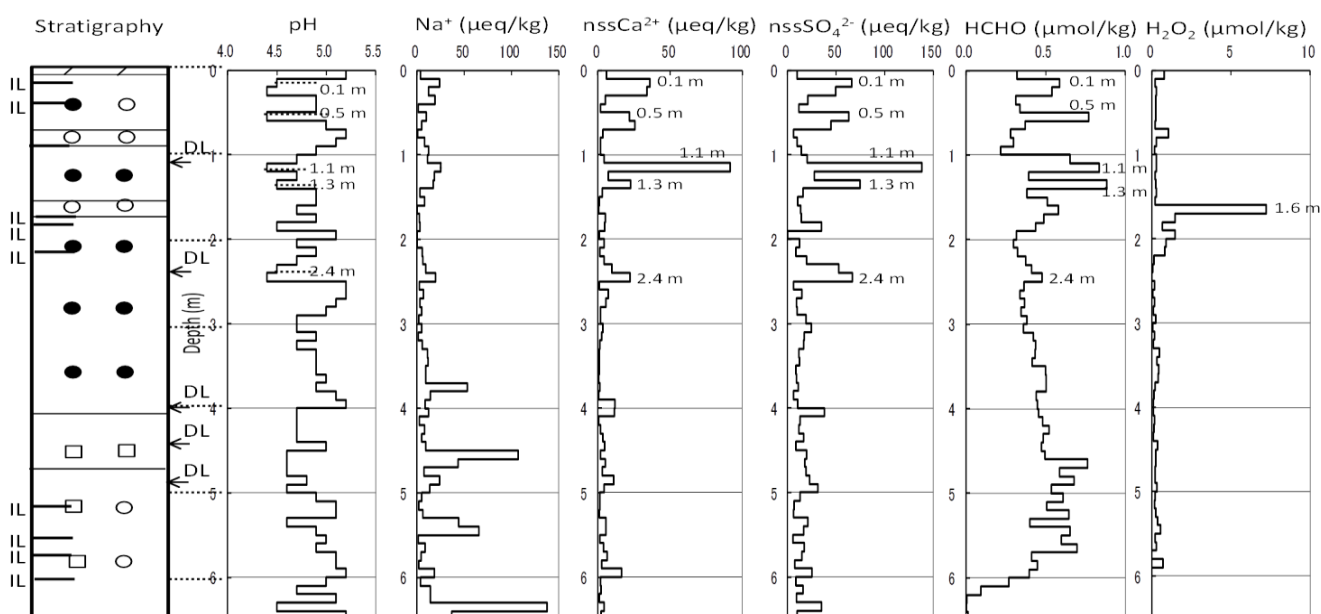


Fig. 1. Stratigraphy and vertical profiles of pH, Na^+ , nssCa^{2+} , nssSO_4^{2-} , HCHO, and H_2O_2 concentrations in the snow pit at Murododaira in April 2011.

References

- Iwama, S., K. Watanabe, Y. Uehara, D. Nishimoto, S. Komori, Y. Saito, N. Eda, H. Zenko, W. Shimada, K. Aoki and K. Kawada, Concentrations of ionic constituents formaldehyde and hydrogen peroxide in snow cover at Murododaira, Mt. Tateyama, Seppyo, 73, 295-305, 2011.
- Osada, K., M. Kido, H. Iida, H. Yabuki, S. Kohshima, K. Kawada and M. Nakawo, Chemical stratigraphy of water soluble constituents in spring snow cover at Murododaira, Tateyama Mts., Japan, Seppyo, 62, 3-14, 2000.
- Watanabe, K., M. Aoki, N. Eda, Y. Saito, Y. Sakai, S. Tamura, M. Ohata, M. Kawabuchi, A. Takahashi, N. Miyashita and K. Yamada, Measurements of peroxide concentrations in precipitation and dew water in Toyama, Japan, Bull. Glaciol. Res., 27, 1-5, 2009.
- Watanabe, K., Y. Saito, S. Tamura, Y. Sakai, N. Eda, M. Aoki, M. Kawabuchi, H. Yamada, A. Iwai and K. Kawada, Chemical characteristics of the snow pits at Murododaira, Mt. Tateyama, Japan, Ann. Glaciol., 52(58), 102-110, 2011.
- Watanabe, K., D. Nishimoto, S. Ishita, N. Eda, Y. Uehara, G. Takahashi, N. Kunori, T. Kawakami, W. Shimada, K. Aoki and K. Kawada, Formaldehyde and hydrogen peroxide concentrations in the snow cover at Murododaira, Mt. Tateyama, Japan, Bull. Glaciol. Res., 30, 33-40, 2012.