

酸性雪の流出モデルに関する基礎的研究

池淵 周一・越田 哲史・友村 光秀

FUNDAMENTAL STUDY FOR ACIDIC SNOW RUNOFF MODEL

By Shuichi Ikebuchi, Akifumi Koshida and Mitsuhide Tomomura

Synopsis

The fact that river water turns out to be more acidic in the snowmelting season is known. The phenomenon is called acidic shock. According to the observation, the pH value of the river water increased in the snowmelting season. And the ion concentrations of the snowmelt water decrease in a day.

This fact indicates that acidic materials concentrate in the outer part of the snow grains. The aim of this study is to make the model which concludes two processes. One is to compute the snow accumulations, melting and runoff process. Another is to compute acidic materials in the soil and river water. The model is applied to the Takatoki River located at the northern part of Lake Biwa.

1. 序論

最近話題となっている地球環境問題の1つに酸性雨の問題がある。酸性雨とは、一般に、化石燃料が燃焼したときに発生する窒素酸化物(NO_x)、硫黄酸化物(SO_x)が降水に取り込まれたものであり、この酸性雨により地上の植生物が被害を受けていることは周知の事実である。また、酸性雨が雪として積雪すると融雪期に河川水の酸性化する現象が見られ、アシッドショックと呼ばれている。この現象を引き起こす要因として、積雪層内に蓄えられた酸性物質が融雪期に一気に流出するということが考えられているが、さらに積雪層が融解・再凍結をする際には雪結晶の外側に不純物が蓄積する現象が見られるため、融雪期にはその雪結晶の外側の濃度の大きい部分から融雪することになり、河川の酸性化が進行するとも考えられる。そこで本研究は、従来の積雪・融雪・流出モデルに、水素イオンに代表される酸性物質の項を導入し、陸水酸性化評価モデルを構築し、そのモデルを琵琶湖北西部の丹生ダム建設予定地に適用する。(Fig. 1) この地域は豪雪地域であるが、比較的暖候であるために、積雪層の融解・再凍結が積雪期間中にも頻繁に繰り返されている可能性があり、積雪最盛期のみならず、積雪期中も酸性物質濃度の大きな融雪水が土壤に浸透している可能性がある。

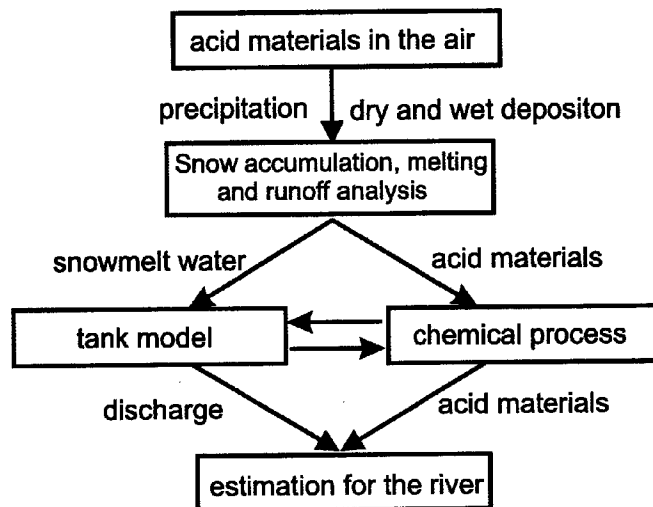


Fig. 1 Flowchart of the research.

2. 現地観測

2.1 集中観測

酸性雪による土壌・河川影響評価モデルを構築するに先立って、平成7年の2月から3月の積雪～融雪期に、琵琶湖北西部に位置する高時川上流の丹生ダム建設予定地（Fig. 2）で降水，融雪水，河川水，土壌水，その他気象項目の観測を行った。観測地点と項目を Table. 1 に示す。観測日程は Table. 2, Table. 3 に示すとおりである。

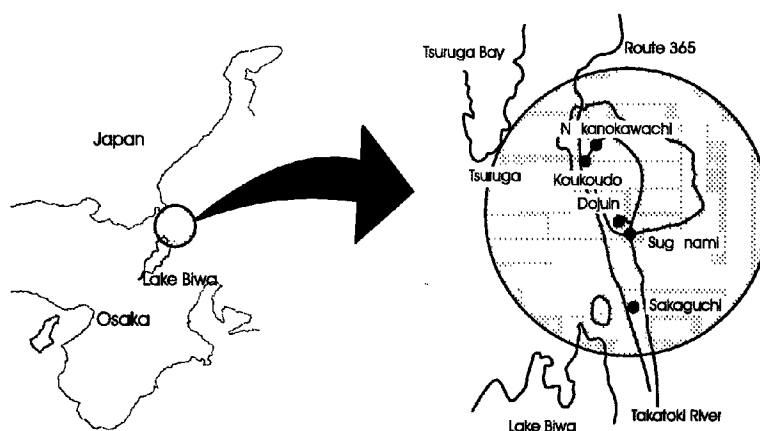


Fig. 2 Map of the observation site.

Table. 1 Site and schedule

	river water	snowmelt water	soil water	rain water
Koukoudo		○		
Nakanokawachi	◎			
Doujuin	◎	○	○	
Suganami	◎			
Sakaguchi				△

○ : only intensive observation, △ : only routine observation
 ◎ : both intensive and routine observation

Table. 2 Schedule of the observations.

	9, 10 Feb.	22, 23 Feb.	8, 9 Mar.	15, 16 Mar.
river water	○	○	○	○
snowmelt water	○	○	○	○
soil water		○	○	○

Table. 3 Items of the observations

	Temp. of water	pH	EC	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Al ³⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
river water	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○	○
snowmelt water		○	○	○	○	○	○	○		○	○	○
soil water				○	○	○	○	○		○	○	○

2. 1. 2 河川水観測

集中観測時の河川水の観測は、ルーチン観測では測定できない各種イオン濃度も含めて 4 時間隔離で測定した。

河川水の各種イオン濃度の観測結果の例を Fig. 3 に示す。

それぞれのイオン濃度の日内変化はほとんど見られなかったが、観測地点による差は顕著だった。それぞれの観測項目について見てみると、

pH pH は菅並地点がもっと大きくなり、洞寿院、中河内の順に小さくなった。

EC 菅並地点でもっとも大きくなったが、洞寿院と中河内ではほとんど同じであった。

カルシウムイオン Ca^{2+} 菅並地点がもっとも大きく、中河内地点、洞寿院地点はほとんど同じである。

カリウムイオン K^+ 中河内地点でもっとも大きく、洞寿院地点、菅並地点と小さくなるが、絶対値が小さいため、ほとんど同程度の濃度と見てよいと考えられる。

硫酸イオン SO_4^{2-} 菅並地点でもっとも大きくなるが、洞寿院地点とほとんど同じである。中河内地点では、その 2 地点と比較して小さくなる。

塩化物イオン Cl^- 中河内地点がもっとも大きくなり、洞寿院地点がもっとも小さくなるが、菅並地点とほとんど同じである。

最下流の菅並地点で pH がもっとも大きくなり（アルカリが強くなる）、 Ca^{2+} 濃度も大きくなる原因としては洞寿院地点と菅並地点の間にある集落の影響が考えられる。このことは EC データが、菅並地点がもっとも大きい、すなわち溶解しているイオンが多いということからも裏付けられる。 SO_4^{2-} 濃度は下流に行くほど大きくなっている。これは、融雪水や道路・河道に降った雨・雪が下流に流れるにつれて集約されてきているためであると考えられる。また、 Cl^- 濃度については人工付加要素が何もないサブ流域の洞寿院がもっとも小さいことから、融雪剤 CaCl_2 の影響があることも否定できない。このことは、中河内観測地点は国道沿いにあるということからも裏付けられ、その河川水が流下するにつれて薄まった結果、菅並観測値では小さくなっていると考えられる。 Ca^{2+} は融雪剤によるものよりも土壌からの流出によるもののほうが河川への影響は大きいと考えられる。

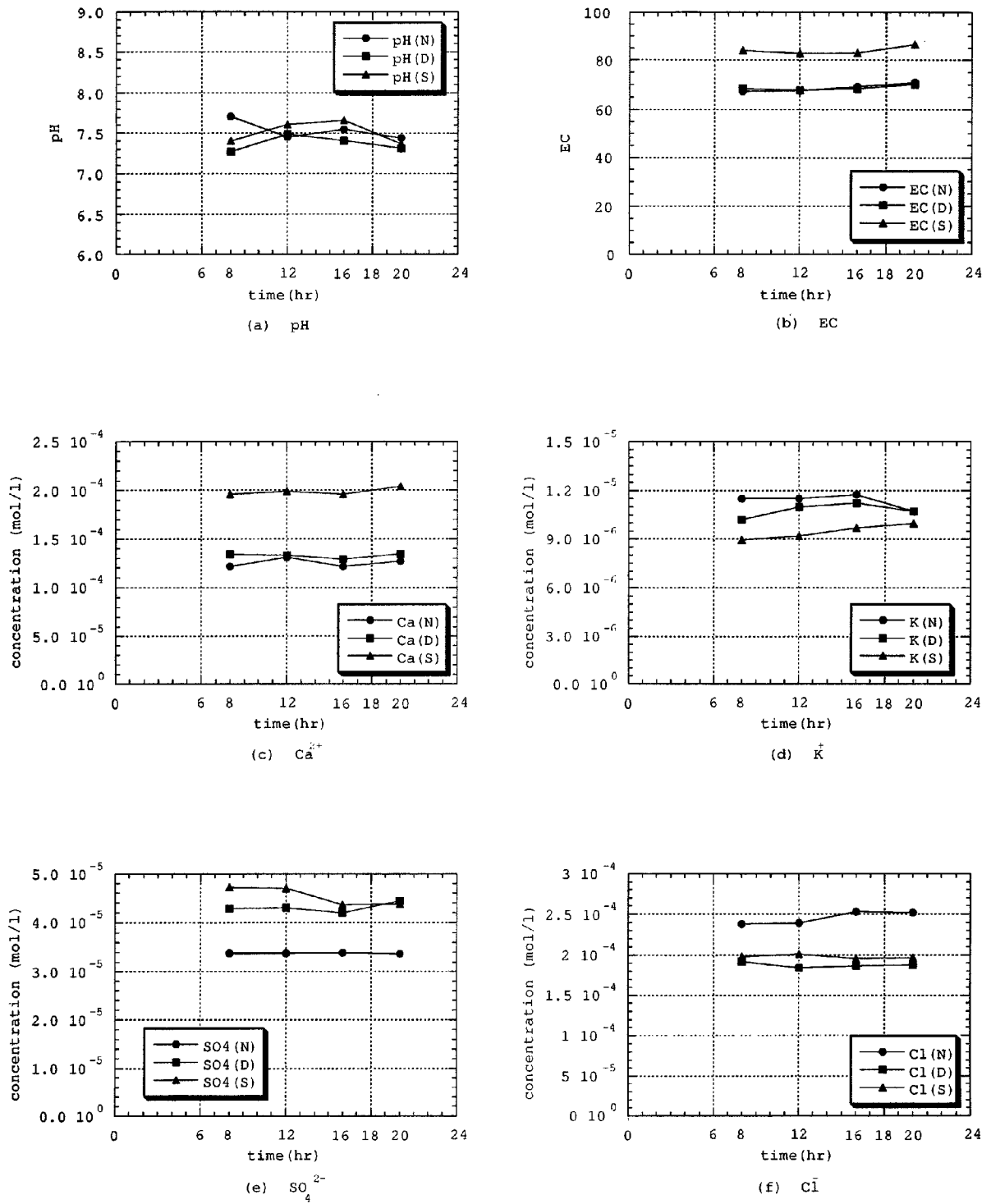


Fig. 3 Ion concentrations of the river at the intensive observations. N, D, S mean Nakanokawachi, Dojuin, Suganami

2. 1. 2 融雪観測

集中観測時に、積雪層からの融雪水の採取を行った。観測方法は、まず積雪層の上部（以下、上層）、中部（中層）、下部（下層）に、積雪層を乱さないようにライシメーターを取り付ける。下層のライシメーターは、積雪が始まる前に地面に埋設したため、すべての集中観測期間において同じ場所にある。しかし、上層と中層のライシメーターは集中観測毎に、上層は積雪表面から 20~30 cm 下側、中層は上層と下層の中心に設置したため、観測毎に異なった深さになっている。ライシメーターに集められた融雪水はパイプを通過して転倒マス式雨量計に誘導され、融雪量が測定される。その後、融雪水はボトルに採取して、pH、EC、水温、各種イオン濃度を測定した。この観測結果を Fig. 4 に示す。

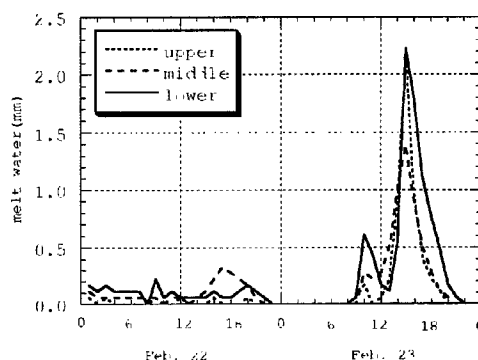


Fig. 4 melt water on 22, 23 Feb.

積雪層からの融雪量は 11 時ぐらいから解け始め、14~15 時にピークを迎える。深夜から早朝にかけてはほとんど融雪しなかった。層内での融雪はまず、上層から始まるが、次に下層から解け出すのが特徴である。これは、再凍結の際の積雪層内の温度は中層がもっとも低下するということを示している。集中観測時に、積雪層断面を目視した際、上層、下層がザラメ化していて、中層のみが凍結している状況を確認している。次に、融雪水の各イオン濃度について見てみると、解けはじめにピークがあり、融解が進行するにつれて次第に指数関数的に減少し、その後、夜間に再凍結して翌日に融解すると前日の最終値よりも大きくなることが確認された。これは、不純物を含んだ水が凍結するとき純粋に近い部分から凍結していき、溶解物質は結晶の外側に蓄積し、その翌日再融解するときに外側の濃度の大きい部分から解け出すためであると考えられる。

2. 2 ルーチン観測

2. 2. 1 降水成分自動観測

Fig. 2 に示す坂口地点で、降水量（0.5 mm 単位）、降水中の pH、EC、硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）濃度、硝酸イオン（ NO_3^- ）濃度を酸性雨自動観測装置により観測した。pH の観測結果は約 3.8~5.0 で、かなり低い pH の降水があったことが分かる。

2. 2. 2 河川水自動観測

中河内、洞寿院、菅並の 3 地点で水位、水質の自動観測を行った。データは 10 分ごとに得られており、得られた水位から流量を得た。また、水質については pH、EC、水温、濁度を測定した。

菅並地点での流量と pH の各日 12 時のデータを Fig. 5 に示す。この結果によると、流量が増加したとき、pH が低下する（酸性度が大きくなる）ことが確認される。また、流量と EC の関係は Fig. 6 に示す。EC も流量が増加したときに低下するということが確認される。ここで、留意しておきたいのは、pH は水素イオン濃度のみの指標であり、EC は全イオン濃度の指標であるから、一般的には、EC と pH の間には明確な相関は見られないことである。この観測結果によると、流量が増加するときには水素イオン濃度が増加している（pH が下がっている）が、トータルのイオン濃度は減少していることになる。この理由として、融雪量がそれほど多くない時期には水素イオンが土壌の緩衝作用により十分に減少して河川に流出しているが、融雪期のように多量の水素イオンが土壌に浸透すると、緩衝作用が十分には行われずに河川へと流出

し、河川の pH は低下（酸性化）することになる。しかし、河川流量が増加すると相対的に全イオン濃度が減少することになり EC は低下する。

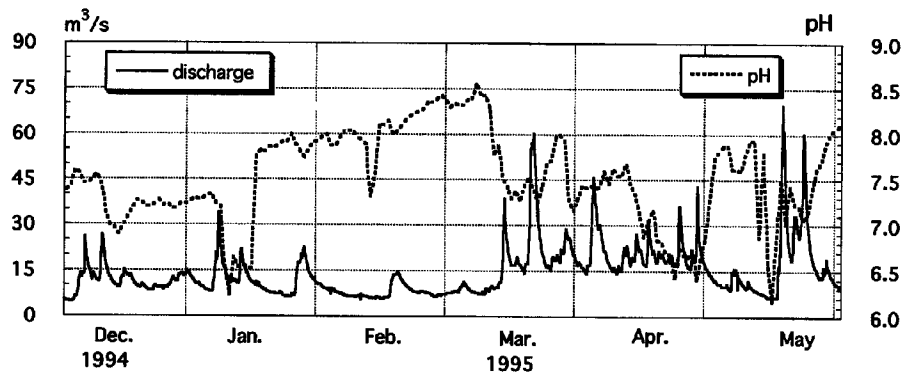


Fig. 5 pH-discharge at Suganami.

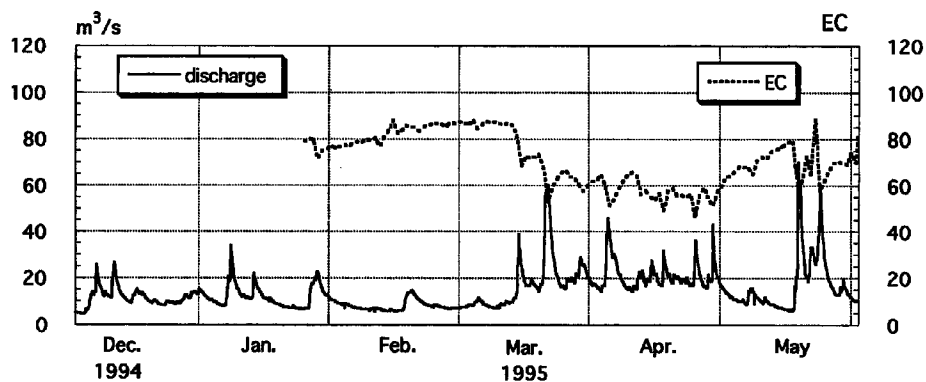


Fig. 6 EC-discharge at Suganami.

3. 陸水酸性化評価モデルとその適用

陸水酸性化モデルを構築するためには、

1. 降水・流出過程
2. 土壌内化学過程

の2つの過程が必要不可欠である。降水が河川へ流出するまでの量としてのアプローチが降水・流出過程であり、降水中的物質が河川へ流出するまでの質としてのアプローチが土壌内化学過程である。本研究は、その土壌内化学過程を表現するモデルにアメリカ電力研究所（EPRI）が開発した ILWAS（Integrated Lake Watershed Acidification Study）モデル（文献[2]）を用いる。このモデルは流域・湖沼の酸性化を評価する統合モデルであり、その構造は、

- 降水・流出モデルの基礎式は水の連続式と熱収支式である。
- 融雪量は気温の関数とする。
- 地下水流動はダルシー則を基本とする。
- 化学モデルの基礎式はイオン電荷釣り合い式と溶質の連続式である。

- 補助式として陽イオン交換，陰イオン吸着，鉱物風化式などを用いる。
- 植生，乾性沈着，CO₂の溶解などを考慮する。
- 計算タイムステップは1日である。

となっている。

一方，本研究は，酸性雨とりわけ酸性雪に着目し，その融雪水に含まれる酸性物質の挙動が土壌・河川にどのように影響するかを評価することを目的としている。観測結果より，融雪水量と融雪水に含まれる各種イオン濃度は日内変化が大きいといった現象が確認されており，日内変化が生じる原因として，積雪層の融解，再凍結過程が考えられることをすでに述べた。そこで，積雪・融雪期の陸水酸性化を評価するモデルは，積雪層内での凍結・冷却・融解過程を考慮できるものである必要があり，また日内変化を追従できる時間ステップで計算を進める必要がある。しかし，ILWAS モデルは積雪層の融解・凍結過程についてあまり詳細に記述しておらず，また，計算時間ステップが1日であるため融雪水量・質の日内変化を追従できてない。

そこで本研究では，降水・積雪の水量・水質モデルに積雪・融雪・流出過程をより詳細に記述した池淵らのモデル（文献[3]）を用い，そのモデルと土壌内の化学反応の基礎式を構成する ILWAS モデルを結合した一連の陸水酸性化モデルを構築した。

3.1. 積雪・融雪・流出モデル

このモデルについての詳細は文献[3]に譲り，ここでは概要と計算の流れを示すにとどめる。このモデルの特徴を列挙すると，

1. 積雪・融雪期を通して連続的に計算できる。
2. 積雪の冷却・凍結過程がモデルに組み込める。
3. 積雪内貯留過程がモデルに組み込める。
4. 積雪過程のなかで，積雪水量，積雪深，積雪密度，雪温，含水量などの積雪の状況を表す諸要素が算出される。

また，計算の流れは Fig. 7 に示す。このモデルでは，積雪層の冷却度を示す指標として，Cold Content (CC) を用い，次式で表す。

$$CC = -0.5/80 \times DP \times DN \times TP \dots\dots\dots (1)$$

このパラメータは雪温が0℃のときは $CC = 0.0$ ，雪温が0℃以下のときは $CC \geq 0.0$ となる。Cold Content を用いることにより積雪層の融解・再凍結過程がモデル化できるため，3.3.2で，融雪水に含まれるイオンの濃度を計算するパラメータとして用いる。

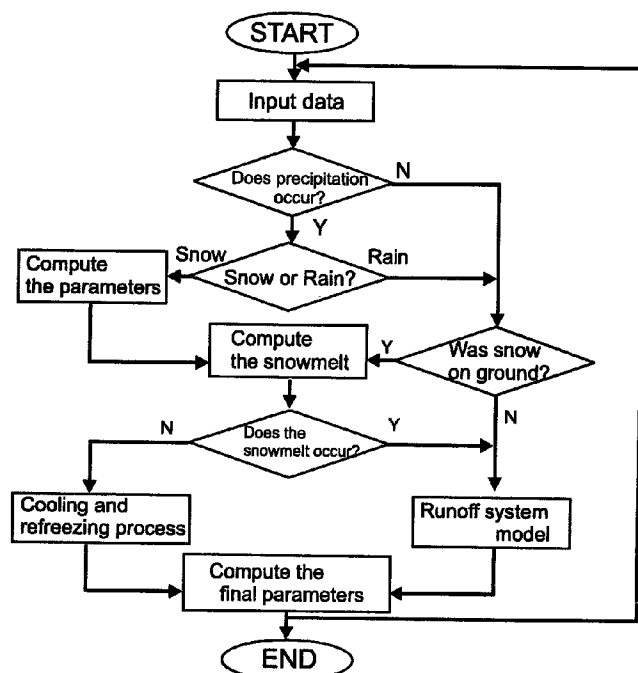


Fig. 7 Flowchart of snow accumulation, melting and runoff model

3.2 土壌内化学モデル

土壌内化学モデルに用いる ILWAS モデルの概念図を Fig. 8 に示す。大気からの乾性沈着・湿性沈着による酸性物質は積雪が無い場合はそのまま土壌へ浸透し、積雪がある場合は一度、積雪層にトラップされて融雪水とともに土壌へ浸透する。土壌へ浸透した物質は、土壌に吸着しているイオンと交換反応を行い、あるイオンは濃度が増加し、あるイオンは濃度が減少して、河川あるいはさらに下の土壌へ浸透することになる。本解析においては、流出モデルは4段のタンクモデルを用いるので、各タンク内でこのイオン交換反応が起こるとしている。以下、計算法について述べる。

土壌内で各種イオンの濃度を計算する基礎式は、

1. 溶質連続式

2. 電荷釣合式

である。溶質連続式は、

($i-1$) 段目のタンクから i 段目タンクへの流入量 Q_{i-1} 、($i-1$) 段目のタンクに含まれるイオンの濃度 C_{i-1} 、 i 段目タンクの水量 V_i 、 i 段目タンクのイオン濃度 C_i を用いて、

$$C'_i = \frac{C_i V_i + C_{i-1} Q_{i-1}}{V_i + Q_i} \quad \dots\dots\dots (2)$$

と示される。

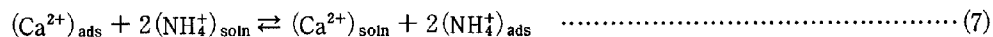
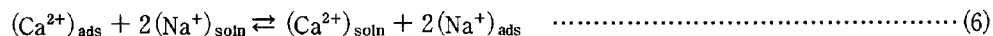
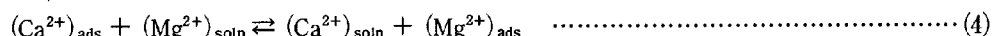
次に、電荷釣合式は、各タンク内で全陽イオン濃度と全陰イオン濃度が釣り合っている状態を表す式であり、次式で示される。

$$2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + [K^+] + [Na^+] + [NH_4^+] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + 2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-] \quad \dots\dots\dots (3)$$

この基礎式に含まれる陽イオンは、次節の陽イオン交換を行う。

3.2.1 陽イオン交換

pH が4 より大きい土壌では、土粒子表面がマイナスに帯電していて、その近傍で電荷を中和させようとする働きのために、土壌に陽イオンが吸着される。土壌に吸着している6つの陽イオン (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , H^+) と浸透流・土壌水分に含まれる同じ6つの陽イオンの間には次のような交換が行われる。



ここで、添字の ads は土粒子への吸着 (adsorption), soln は間隙水に溶解 (solution) していることを示す。土壌に酸性度の大きな水が浸透した場合、その溶液に含まれる水素イオンと、土粒子に吸着している陽イオンが交換して、土壌水に陽イオンが放出される。その結果、水素イオン濃度が減少するために、土壌水の pH は上がるのである。これが土壌の酸性物質に対する緩衝能である。

2価のイオン同士すなわち Ca^{2+} , Mg^{2+} の交換はそれぞれのイオンの濃度を用いて次のように定式化される。ただし、慣例にしたがって、化学式を “[]” で表現しているものは濃度を表す。

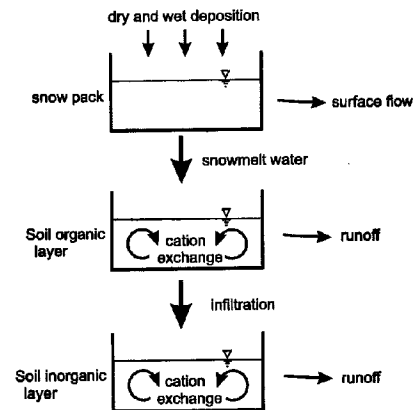


Fig. 8 Conception of ILWAS model

$$S_{Ca,Mg} = \frac{[Ca^{2+}]_{soln} [Mg^{2+}]_{ads}}{[Ca^{2+}]_{ads} [Mg^{2+}]_{soln}} \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 $S_{Ca,Mg}$ は Mg に対する Ca の選択係数と呼ばれ、その土壤に固有の値をとり、2つのイオン間のイオン化傾向の差とイオン半径の大きさの差を示している。

また、2価のイオンと1価のイオンの間には、Gaponにより次の式が与えられている（文献[4]）。

$$S_{Ca,K} = \frac{\sqrt{\frac{[Ca^{2+}]_{soln}}{2}} [K^+]_{ads}}{[Ca^{2+}]_{ads} [K^+]_{soln}} \dots\dots\dots (10)$$

この式を Ca^{2+} と Na^+ 、 Ca^{2+} と NH_4^+ 、 Ca^{2+} と H^+ についても与え、さらに、二酸化炭素の電離式、



これを定式化した、

$$K_{C1} = \frac{[CO_2(aq)]}{P_{CO_2}} \dots\dots\dots (14)$$

$$K_{C2} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[CO_2(aq)]} \dots\dots\dots (15)$$

$$K_{C3} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \dots\dots\dots (16)$$

と、水の電離式、



これを定式化した、

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \dots\dots\dots (18)$$

と、イオンの釣合式である式 (3) と合わせることによって各イオンの濃度を算定することが可能となる。ただし、 K は各イオン式の平衡定数である。

このようにして各タンク内のイオン濃度が求まると、それらのイオンは各タンクから河川へと流出する。第 n 段目タンクからの河川流出量を R_n 、その中に含まれるイオンの濃度を C_n とすれば、河川水のイオン濃度 C_r は

$$C_r = \frac{\sum_{n=1}^4 C_n R_n}{\sum_{n=1}^4 R_n} \dots\dots\dots (19)$$

と計算される。この計算を各イオン毎に行い、式 (3) と、二酸化炭素の電離式、水の電離式とから水素イオン濃度を求める。河川水の PH はこの水素イオン濃度 $[H^+]$ から

$$PH = -\log [H^+] \dots\dots\dots (20)$$

で求められる。

3.3 実流域への適用

3.3.1 諸パラメータについて

モデル積雪分布を考慮できるように、数値地形情報の4次メッシュ（約 280 m × 230 m）の各メッシュ毎に適用した。気象データは驚見観測所のものを用い、降水量については雨量計の捕捉率を考慮して、雨の場合はそのまま用い、雪の場合は2倍した。降水量の標高割増率は 0.003 (/m) とし、気温減率は 0.55

(°C/100m) とした。日射量は観測地点での値を流域全体で採用した。その他の解析条件として、

- 計算タイムステップは、融雪量の日内変化をとらえるために1時間とした。
- 乾性沈着量は、坂口地点での毎月乾性降下物量の観測データから無降雨の時間での平均値を算出し、無降雨1時間毎に流域全体に降下するものとした。
- 陰イオンの吸着は降水中の陰イオン濃度と河川水中の濃度との間に大きな差が見られないため、本解析においては考慮しないでよいものとした。
- 植生による効果は、解析期間が冬期に限定されているため、定常状態であるとした。計算では、第1段目タンクに二酸化炭素の分圧を $P_{CO_2} = 10^{-2.5}$ atm として与えた。
- 鉱物の風化は、計算期間が6ヶ月と短いために影響はほとんどないものとした。

本解析で用いたタンクモデルのパラメータを Fig. 9 に示す。

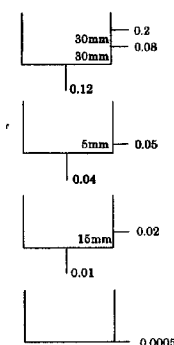


Fig. 9 Parameters of the tank model

3.3.2 融雪水のイオン濃度の計算式

積雪層が融解・再凍結過程を繰り返すと、融解直後のイオンの濃度が大きくなるのが観測結果より得られた。この効果をモデルに導入する。積雪・融雪・流出モデルにおいて、積雪層の冷却度を示す指標として、Cold Content を用いていることはすでに述べた。そこで、融雪量が大きくなる瞬間、つまり Cold Content の勾配が正から負になったときを起点とする時間を融雪継続時間とし、イオンの濃度は融雪が生じたときに増加し、その後は指数関数的に減少するものとする。このことを式で表現すると、融雪水のイオン濃度 C は融雪継続時間を用いて、

$$C = C(t) \cdot A \cdot \exp(-BT_M) + C(t) \quad \dots\dots\dots (21)$$

と書ける。ここに、 $C(t)$ はその時間での積雪層内平均濃度、 A はイオン濃度の立ち上がりを示すパラメータ、 B はイオン濃度の減衰を示すパラメータである (Fig. 10)。ただし、 A 、 B に物理的意味合いを持たせることは困難であるため、観測値をもとに立ち上がりは積雪層内平均濃度の2倍になるように $A = 1.0$ 、その後、4時間で半分になるように $B = 0.173$ とした。

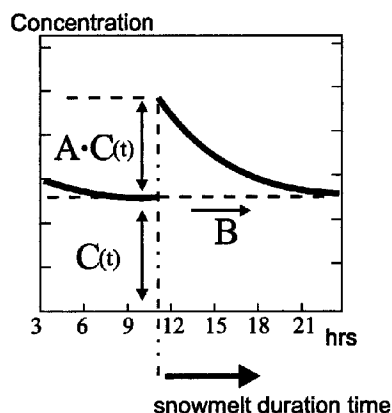


Fig. 10 Idea of the concentration calculation

3.3.3 陽イオン交換許容率

本解析では計算時間ステップを1時間として各タンク内の陽イオン交換反応がその単位時間内に完全に終

了するものとしたが、実際には1時間程度で常に陽イオン交換反応が終了するとは考えにくい。そこで、陽イオン交換許容率 CEA を導入する。これは、土壤に吸着している陽イオンのうちの、交換反応に用いられる最大の割合を示すものである。吸着陽イオン濃度のオーダーが 10^{-2} で、土壤水中の陽イオン濃度のオーダーが $10^{-5} \sim 10^{-4}$ であることから、本解析においては $CEA = 1.0 \times 10^{-4}$ とした。これは6ヶ月の計算で最大 40 % の損失を許すものである。

3. 4 解析結果

本研究で行った解析結果を示す。**Fig. 11** は、菅並地点での流量の計算値と観測値である。積雪期～融雪初期の流量がやや過少評価されており、4月～5月の融雪出水期には過大に評価されているが、流量変動の概形は十分とらえることができている。また、積雪深について (**Fig. 12**) は観測値が中河内地点の値であるのに対して、計算値がメッシュ平均値であることから、計算値がやや過少になっているが、積雪深の増加傾向、減少傾向の概形はとらえられていると考える。

また、河川の pH であるが、12月～1月はやや過大評価しているが、その後、融雪水がほとんどない期間

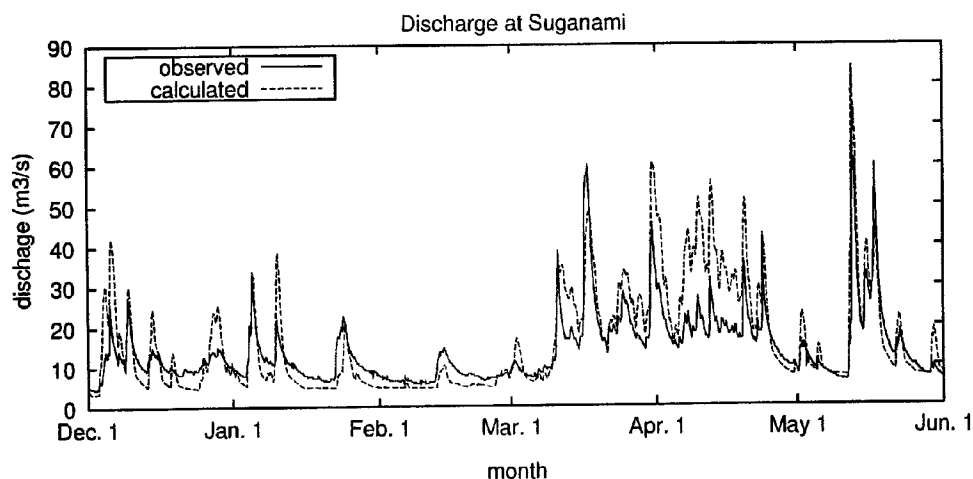


Fig. 11 discharge curve at Suganami

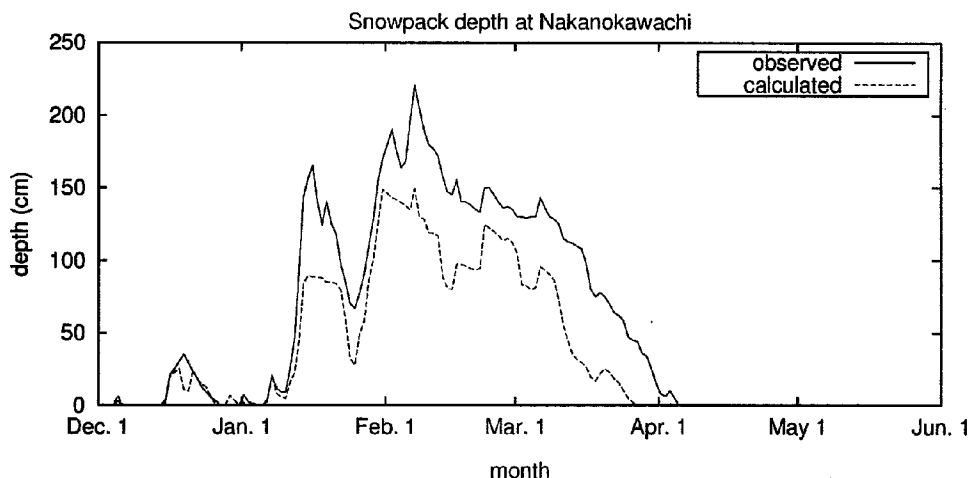


Fig. 12 snowpack depth at Nakanokawachi

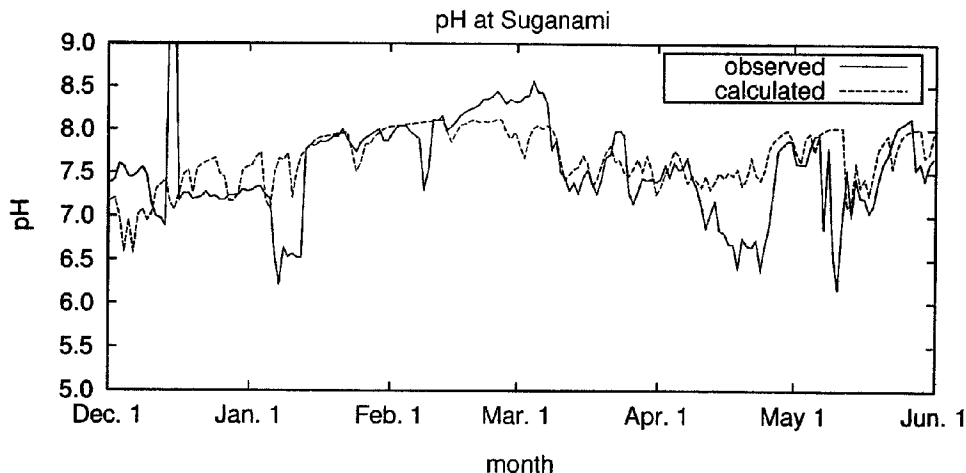


Fig. 13 pH at Suganami

は概形をとらえている。3月～4月にかけての融雪出水期には出水に応じてpHも低下する（酸性化する）傾向がとらえられている（Fig. 13）。

4. 結論

本研究で得られた結論を示す。

- 降水の自動観測によると、かなりの酸性雨（雪）が降下していることが確認できた。
- 河川水濃度の自動観測によって、融雪期に河川のpHが低下する（すなわち酸性化する）アシッドショックと呼ばれる現象が確認できた。
- 集中観測によると、融雪量とそれに含まれるイオンの濃度は日内変化が大きいことが確認できた。
- 土壌内化学過程モデルとしてのILWASモデルと、積雪・融雪・流出モデルとしての池淵らのモデルを結合し、さらに降水～積雪過程での水質モデルを付加することにより流域の陸水酸性化を統合的に評価するモデルを構築した。
- 融雪水のイオン濃度の決定式は濃度の日内変化を表現できており、その融雪水が土壌に浸透した後の土壌内化学過程については、モデルの計算時間ステップを1時間としたことによる問題が生じたが、陽イオン交換許容率CEAを導入することにより河川水のpHの計算値は、実現象にかなり近いものとなった。

今後は、降水中、河川水中の種々のイオンの濃度を観測し、モデルに組み込むことでさらに良い結果が得られると考える。また、鉱物の風化や植生の影響などの項を導入することによって、陸水酸性化の長期予測も可能となると考える。

参考文献

- 1) (社) ゴルファーの緑化促進協力会：酸性雨－生態系に与える影響－，1990。
- 2) Gherini, S. A., al : The ILWAS model, formulation and application, Wat, Air Soil Pollut. 26, pp.425-459, 1985.
- 3) 池淵周一，宮井宏，友村光秀：琵琶湖北部域の積雪・融雪・流出調査とその解析，京都大学防災研究所年報第27号，pp.197-220。
- 4) Bolt, G. H et al, 岩田ら訳：土壌の化学，学会出版センター，p.73, 1980。