

論文

立山・室堂平の積雪中のイオン成分, ホルムアルデヒドおよび過酸化水素濃度

岩間 真治¹⁾²⁾, 渡辺 幸一^{1)*}, 上原 佳敏³⁾, 西元 大樹⁴⁾,
小森 静⁴⁾, 齋藤由紀子⁴⁾, 江田奈希紗²⁾⁴⁾, 善光 英希²⁾,
島田 亙⁵⁾, 青木 一真⁵⁾, 川田 邦夫⁵⁾

要 旨

2010年春期の立山・室堂平(標高2450m)における積雪試料中のイオン成分,ホルムアルデヒド(FA)および過酸化水素濃度(H_2O_2)の測定を行った。 nssCa^{2+} や Na^+ には数回の高濃度のピークがみられ,高 nssCa^{2+} 濃度層について,観測された黄砂現象日をもとに堆積期日の特定を試みた。 nssCa^{2+} と共に nssSO_4^{2-} も高濃度であった事例については,気塊がアジア大陸の乾燥地帯から黄海沿岸部の工業地帯上空を通過して輸送されていたものと考えられた。積雪中のFAおよび H_2O_2 濃度は,富山県の平野部における暖候期の降水中の濃度よりも一桁低い値であった。 H_2O_2 濃度は,積雪表層の新雪部で濃度が高く,それより下層で低濃度であった。 H_2O_2 とFAは,積雪内での濃度変化が大きい物質であるが, H_2O_2 の方がより濃度低下が大きいものと考えられる。FAは人為起源イオン成分と類似した濃度分布を示した。

キーワード: 立山, 積雪, イオン成分, ホルムアルデヒド, 過酸化水素

Key words: Mt. Tateyama, snow cover, ionic constituents, formaldehyde, hydrogen peroxide

1. はじめに

近年の東アジア諸国の経済発展はめざましいものがあり,それに伴い多量の人為的汚染物質が排出されている。そのため,北陸地方などの地域には北西季節風によってアジア大陸から多量の汚染物質が輸送され,強い酸性雲や多量の酸性降下物

が観測されている(Satow, 1993; Honoki *et al.*, 2001, 2007; Watanabe *et al.*, 2001)。また,黄砂粒子のような土壌起源物質も多量に輸送されてきている(Watanabe *et al.*, 2006)。さらに,越境汚染の影響により国内の酸化性物質や炭化水素なども増加しているものと考えられ,1990年代末から2000年代にかけて国内のバックグラウンド大気中のオゾン(O_3)濃度が(春期に)年間1ppbの割合で増加していることが報告されている(Tanimoto, 2009)。大気中の炭化水素や O_3 濃度の増加は,それ自体が生態系へ有害な影響を与えるだけでなく,アルデヒド類や過酸化水素(H_2O_2)などの光化学オキシダントの生成を促進させているものと考えられる。

環境大気中のアルデヒド類は,化石燃料の不完全燃焼により直接的に放出されたり,メタン等の

1) 富山県立大学工学部

〒939-0398 富山県射水市黒河 5180

* 連絡先

2) アースコンサル株式会社

〒939-0351 富山県射水市戸破 8-17

3) 九州大学農学部付属演習林

〒811-2415 福岡県糟屋郡篠栗町津波黒 394

4) 富山県立大学短期大学部

〒939-0398 富山県射水市黒河 5180

5) 富山大学理学部

〒930-8555 富山市五福 3190

炭化水素が光化学酸化される過程で生成されたりする (Seinfeld and Pandis, 1998; Tago *et al.*, 2005). また, 過酸化水素 (H_2O_2) は, 主に O_3 から生じた HO_2 ラジカルの重合によって生成し, SO_2 の酸化剤として重要な役割を果たしている (Seinfeld and Pandis, 1998; Watanabe *et al.*, 2009). アルデヒド類で最も単純な構造を持つホルムアルデヒド (HCHO) は, 光解離し, HO_2 ラジカルを生成させる (Seinfeld and Pandis, 1998). そのため, アルデヒド類と H_2O_2 は, 大気化学反応系で相互に関連しあっている化学種であり, 両者とも生体への毒性が強い物質でもある (Tago *et al.*, 2005; Watanabe *et al.*, 2009).

これまで国内外において, 大気環境中の HCHO (FA) 濃度測定が行われてきた (例えば, Cárdenas *et al.*, 2000; Largiuni *et al.*, 2002; Tago *et al.*, 2005; Polkowska *et al.*, 2006). また, H_2O_2 についても, 気相中のみならず, 降水, 霧水, 露水および積雪中の測定が行われてきている (例えば, Watanabe *et al.*, 2005, 2009, 2010, 2011; 佐久川ら, 2006). しかしながら, 相互に関連しあっているアルデヒド類と H_2O_2 の降水や積雪中の同時測定は十分でなく, わが国を含め東アジア地域では非常に少ない. なお, 極域においては, 両者の積雪や雪氷コア中の濃度測定や, 堆積後の濃度変化過程についての研究がなされている (Neftel *et al.*, 1986; Staffelbach *et al.*, 1991; Hutterli *et al.*, 2002, 2004; Jacobi *et al.*, 2002).

共著者らは, 北陸山岳域の自然環境評価のために, 富山県の立山において大気環境観測を行ってきた (渡辺ら, 2006; Watanabe *et al.*, 2010). 立山の西側斜面では, 国内起源の大気汚染物質だけでなく, アジア大陸起源の越境汚染物質の影響を受け, 強い酸性霧や高濃度の H_2O_2 , O_3 , SO_2 やエアロゾル粒子が度々検出され, O_3 の広域汚染が原因と考えられる森林被害も顕在化してきている (Kume *et al.*, 2009). また, 夏期や秋期においても黄砂粒子が輸送されてくる事例がしばしば観測されている. しかしながら, 自然環境の苛酷さから, 11 月下旬から 4 月上旬まで山岳道路は閉鎖され, 大気観測は困難となる.

立山山頂付近の室堂平 (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, 単に北陸地方の水源となっているだけでなく, 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, 海塩粒子, 人為起源物質や土壌粒子 (黄砂粒子) の挙動や, 化学成分の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 (木戸ら, 1997; 長田ら, 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物 (主に H_2O_2) 濃度の測定も行われてきた (Watanabe *et al.*, 2005, 2011). しかしながら, 高所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, 積雪中のアルデヒド類の測定はこれまでになされていない.

山岳積雪中のアルデヒド類の測定は, 寒候期における高所への光化学オキシダント成分の輸送過程等の情報が得られる可能性が考えられる. また, 過酸化物濃度と共に測定することにより, 積雪後の変質や濃度変化過程を知るために必要な基礎的データが得られることとなる. 本論文では, 2010 年 4 月の立山・室堂平で実施した積雪断面観測の結果をもとに, 積雪中のイオン成分と共に, FA や H_2O_2 の動態について議論する. また, 富山県の平野部において採取した降水試料中のアルデヒド類および H_2O_2 濃度の測定結果との比較も行う.

2. 方 法

2.1 試料採取

共著者らは, 2003 年から毎年 4 月に立山・室堂平で積雪断面観測, 試料の化学分析を行ってきた (Watanabe *et al.*, 2005, 2011) が, 2010 年の調査は 4 月 17~19 日に実施した. このときの積雪深は 6.9 m であった. また, 雪温は全層に渡り 0°C 未満 (最高値; -0.5°C , 最低値; -4.0°C , 平均値; -1.5°C) であった. 積雪を手作業で掘り, 積雪層位等の観測後, 化学成分分析用の試料採取を行った. 予め超純水で洗浄したステンレス製の丸型スコップを用いて, 断面表面を 10 cm 程度削ってか

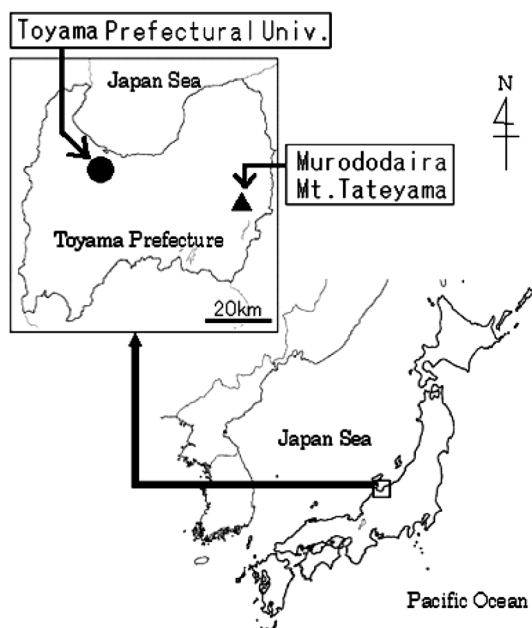


図 1 試料採取地点 (●: 富山県立大学 (富山県射水市), ▲: 立山・室堂平 (標高 2450 m)) の位置図。

ら、ほぼ 10 cm 間隔で積雪試料を採取し、ポリエチレン製のホイールパック (Nasco, Whirl-Pak) に入れて密封した。採取した試料は融解させないまま富山県立大学まで持ち帰り、冷凍保存した。

室堂平での積雪試料との比較のために、富山県平野部 (富山県射水市) において降水の採取を行った。降雨試料は、2010 年 4 月～12 月に 1000 mL のテフロン製ビーカー (100 mm I.D.) を用い、富山県立大学環境工学科棟屋上 (地上約 15 m) で採取した。降雪試料については、2009 年 12 月から 2010 年 2 月にかけて、富山県立大学内で、降雪直後の新雪表層を採取し、冷凍保存した。図 1 に、立山・室堂平および富山県立大学 (標高 16 m) の地点を示す。

2.2 分析

2.2.1 アルデヒド類

室堂平で採取した積雪試料中のアルデヒド類 (ホルムアルデヒド (FA), アセトアルデヒド (AA)) の測定は、試料採取後数日以内に行った。試料は測定当日に融解させ、速やかに分析を行った。また、富山県立大学内で採取した降雨試料については、採取後直ちに分析を行い、降雪試料については、融解させた後、速やかに分析を行った。

アルデヒド類は、1,3-シクロヘキサジオンを用

いたポストカラム蛍光誘導体化による高速液体クロマトグラフ法 (日本分光 HPLC, LC-2000Plus) で測定した。本研究では、溶離液に 3 mM 過塩素酸溶液を用い、流量: 1.0 mL min^{-1} で陽イオン交換カラム (Shodex Ionpak KC-810P (6.0 mm I.D. $\times$ 50 mm プレカラム), KC-811 (8.0 mm I.D. $\times$ 300 mm 分離カラム), カラムオープン温度 60°C) に導入し、試料中のアルデヒド類を分離した。分離後、1,3-シクロヘキサジオンを含む反応液 (1,3-シクロヘキサジオン 2.5 g, 酢酸アンモニウム 20 g, 酢酸 10 ml を 500 ml 超純水に溶解したもの, 流量: 0.6 mL min^{-1}) と混合させ、 120°C に加熱することにより、蛍光物質である 1,8-デカヒドロアクリジンジオン誘導体 (DHA 誘導体) に変換し、蛍光検出器 (励起波長: 366 nm, 蛍光波長: 440 nm) で定量した。なお、分析条件は、文献 (Mopper and Stahovec, 1983; Stahovec and Mopper, 1984; 鈴木, 1984) を参考に、溶液濃度や流量等の最適条件を決定した。分析試料は、洗浄した孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過し、マニュアルインジェクターにより試料液量 $100 \mu\text{L}$ を HPLC システムに注入した。この分析法における定量限界は FA で $0.07 \mu\text{mol L}^{-1}$, AA で $0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$ であった。

本研究での測定法は、アルデヒド類の一般的な分析法である 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の紫外吸光度を検出する方法と比較して、より微量のアルデヒド類の定量が可能である。また、試料の濃縮など前処理が不要であり、少量の試料においても高感度の分析を行うことができる利点がある。アルデヒド類の標準溶液については、ホルムアルデヒド標準液 (1.0 mg mL^{-1} , 関東化学) およびアセトアルデヒド標準液 (1.0 mg mL^{-1} , AccuStandard, Inc.) を用い、超純水で適宜希釈して使用した。試薬調製には、水道水から蒸留水製造装置 (GS-200, アドバンテック東洋) と超純水製造装置 (611DI, ザルトリウス) を組み合わせ作製した超純水 ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, 25°C) を使用した。なお、この超純水からアルデヒド類は検出されなかった。

2.2.2 過酸化水素

室堂平における積雪試料中の過酸化水素濃度の測定についても、試料採取後数日以内に行った。試

料を融解し, 融解後直ちに, *p*-ヒドロキシフェニル酢酸とペルオキシダーゼを用いた酵素式蛍光法 (Lazrus *et al.*, 1985) で行った. 分析法の詳細については Watanabe *et al.* (2005) に記載されている. この方法では, 過酸化物が, H_2O_2 とメチルヒドロペルオキシド (MHP) などの有機過酸化物を合わせた全過酸化物濃度として定量されることとなるため, 比較的高濃度の過酸化物が検出された積雪試料について, 高速液体クロマトグラフ (HPLC) ・ポストカラム・酵素式蛍光法 (Kok *et al.*, 1995) により, 有機過酸化物の寄与について検討した.

本研究では, 日本分光製 HPLC システム (LC-2000Plus) を用いて, pH 3.5 のリン酸溶液を移動相に用い (流量 0.5 mL min^{-1}), オクタデシル基結合シリカゲル充填カラム (Jasco Crestpak C18 T-5P (4.6 mm I.D. $\times$ 35 mm プレカラム), C18T-5 (4.6 mm I.D. $\times$ 250 mm 分離カラム), カラムオープン温度 5°C) によって, 試料中の H_2O_2 と各種有機過酸化物とを分離した. 分離後, pH 9.4 の 0.01 M リン酸塩緩衝液 (リン酸二水素カリウム・水酸化ナトリウム溶液, 流量 0.2 mL min^{-1}) で pH 調整を行い, 0.01 M リン酸二水素カリウム溶液に *p*-ヒドロキシフェニル酢酸 (0.01 mg mL^{-1}) とペルオキシダーゼ (西洋ワサビ由来, 0.02 mg mL^{-1}) を混合した溶液 (流量 0.2 mL min^{-1}) と反応させ, *p*-ヒドロキシフェニル酢酸の二量体を生成させ, 蛍光検出器 (励起波長: 320 nm , 蛍光波長: 400 nm) で定量した. 溶液濃度や流量等の条件については, Hatakeyama *et al.* (1993) をもとに調整した.

分析試料は, 洗浄した孔径 $0.45 \mu\text{m}$ メンブレンフィルターでろ過し, マニュアルインジェクターにより試料液量 $20 \mu\text{L}$ を HPLC システムに注入した. この方法で分析した結果, 室堂平の積雪試料中には有機過酸化物が検出されなかったため,

積雪試料中の過酸化物濃度は, すべて H_2O_2 であるとした. 富山県立大学内で採取した降水試料については, この HPLC ・ポストカラム・酵素式蛍光法で H_2O_2 濃度の測定を行った. 有機過酸化物も検出されたが, H_2O_2 濃度と比較して低く, 本研究では議論しないこととする. 過酸化物の分析には, 2.2.1 で示した超純水を一週間程度冷蔵庫に保存し, 極微量に含まれる過酸化物を完全に自然分解したものをを用いた.

2.2.3 主要イオン成分および pH

試料中の主要イオン成分濃度は, 洗浄したメンブレンフィルターでろ過を行い, イオンクロマトグラフ法 (Dionex, ICS-1600) により測定した. また, 試料の pH については, 電極法 (堀場製作所 pH メータ, B-212) で測定した.

3. 結果と考察

3.1 積雪中の主要イオン濃度

表 1 に, 2010 年 4 月の立山・室堂平における積雪中の pH, H_2O_2 , FA および主要イオン成分濃度の測定結果の概要を示す. AA は, 表層部の新雪部でわずかに検出されたのみであった. なお, 非海塩起原硫酸イオン濃度 (nssSO_4^{2-}) および非海塩起原カルシウムイオン濃度 (nssCa^{2+}) の計算には, 試料中の Na^+ 濃度とそれらの海水比 (Keene *et al.*, 1986) から以下の式により計算した.

$$\text{nssCa}^{2+} = \text{Ca}^{2+} - (\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)_{\text{seawater}} \cdot \text{Na}^+, \quad (1)$$

$$\text{nssSO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} - (\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{seawater}} \cdot \text{Na}^+, \quad (2)$$

ここで, $(\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{seawater}}$ および $(\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)_{\text{seawater}}$ は, それぞれ海水中の Na^+ 濃度に対する SO_4^{2-} 濃度比 (当量比 0.12) および Ca^{2+} 濃度比 (当量比 0.044) を示す. 積雪中の Ca^{2+} や SO_4^{2-} のほとん

表 1 2010 年 4 月の立山・室堂平 (標高 2450 m) における積雪中の pH, 過酸化水素 (H_2O_2), ホルムアルデヒド (FA) および主要イオン濃度の概要.

Date	N	pH	H_2O_2	FA	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	nssSO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	nssCa^{2+}
17-19 Apr 2010	70	4.4-6.0	ND-5.4	ND-0.9	0-50	0-30	0-55	0-53	0-44	0-26	0-3	1-13	0-59	0-58
(Mean)		(5.1)	(0.7)	(0.4)	(10)	(6)	(16)	(15)	(8)	(6)	(1)	(4)	(7)	(6)

H_2O_2 および FA 濃度の単位は $\mu\text{mol kg}^{-1}$, 主要イオン濃度の単位は $\mu\text{eq kg}^{-1}$. N は試料数を, ND は定量限界以下 (H_2O_2 ; $< 0.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$, FA; $< 0.07 \mu\text{mol kg}^{-1}$) であったことを示す. 括弧内の数値は平均値を示す.

どが非海塩起源であった。主要イオン成分は、大きく、海塩起源成分 (Na^+ , Cl^-), 人為的汚染起源成分 (NO_3^- , nssSO_4^{2-} , NH_4^+), 土壌 (黄砂) 起源成分 (nssCa^{2+}) に分類できる (長田ら, 2000)。2010 年 4 月の人為汚染成分濃度は, 2005 ~ 2008 年の測定値 (Watanabe *et al.*, 2011) よりも低かったが, 土壌起源成分である nssCa^{2+} 濃度については大きな違いはなかった。

図 2 に, 2010 年 4 月の立山・室堂平における積雪層位, pH, Na^+ , Cl^- , nssSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , nssCa^{2+} , H_2O_2 および FA 濃度の深度分布を示す。積雪層位は, 国際表記に従い, しまり雪を黒丸 (●), ざらめ雪を白丸 (○) で示した。層位には, 目視による汚れ層 (DL) および氷板 (—) も記載した。前述したように雪温は全層に渡り 0°C 未満であったが, 深度 1.2 ~ 2.5 m は, 主にざらめ雪で形成され, 氷板も多数みられた。深度 1.5 ~ 2.5 m については, 化学成分濃度が低く, 降雨や融解水の浸透による化学成分の移動が起こっていた可能性が考えられる。

nssCa^{2+} が高かった層 (深度 1.4 m, 2.4 m, 3.5 m および 4.5 m) は, 目視観察による汚れ層とおおむね一致し, pH も比較的高く, 土壌粒子によるものである。従来の研究 (長田ら, 2000; Watanabe *et al.*, 2011) から, 冬期から春期に観測される黄砂粒子によるものであり, 炭酸カルシウムによる酸性物質の中和の影響と考えられる。海塩由来成分で

ある Na^+ および Cl^- は同様の深度分布を示したものの, 他のイオン成分との関連性は見られなかった。両者には数回の濃度ピークがみられ, 冬期から春期に, 大陸からの寒気によって日本海上での大気対流活動が活発となり, 上空まで海塩粒子が運ばれたことによるものと考えられる。

人為的汚染由来成分である nssSO_4^{2-} , NO_3^- および NH_4^+ は相互に類似した鉛直分布を示した。なお, 寒候期の立山における降雪中の nssSO_4^{2-} は, 平野部に比べ, アジア大陸からの寄与が大きいことが指摘されている (Honoki *et al.*, 2001, 2007)。 nssSO_4^{2-} が高かった層 (深度 1.4 m, 2.7 m, 4.1 m, 5.1 m および 5.6 m) は, NO_3^- や NH_4^+ 濃度も高く, (nssCa^{2+} が高濃度であった深度 1.4 m 以外の層では) pH も低かった (図 3)。 NH_4^+ は, アンモニアガス由来であると考えられるが, 観測地点付近での発生は考えにくく, nssSO_4^{2-} と深度分布傾向が類似していることから, 硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 等として長距離輸送されてきていたものと考えられる。

3.2 堆積期日の特定と黄砂粒子の輸送過程

積雪層の堆積期日の特定は, 物質輸送・沈着を考察する上で重要である。本研究では, nssCa^{2+} が高濃度であった層について, 気象庁発表の黄砂観測日 (<http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/>) をもとに堆積期日の推定を行い, 深度 4.5 m 層は 2009 年 12 月 26 日に, 1.4 m 深の

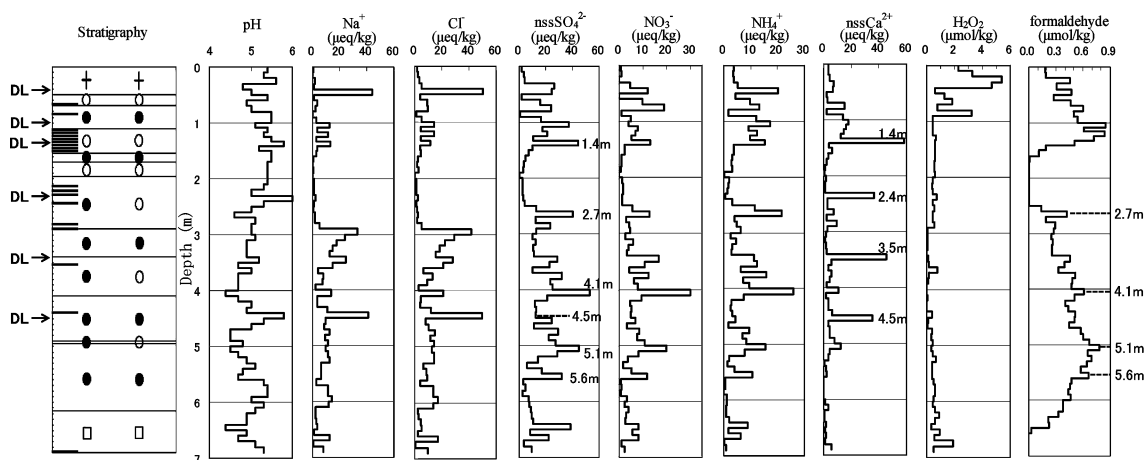


図 2 2010 年 4 月の立山・室堂平における積雪層位および pH, イオン成分 (Na^+ , Cl^- , nssSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , nssCa^{2+}), 過酸化水素 (H_2O_2), ホルムアルデヒド (FA) 濃度の深度分布。積雪層位は, +: 新雪, ●: しまり雪, ○: ざらめ雪, □: こしもざらめ雪で, DL は汚れ層, — は氷板を示す。

層準は 2010 年 3 月 21 日に飛来した黄砂粒子によるものであると推定した。

2009 年 12 月 26 日に、西～東日本でやや規模の大きな黄砂現象が観測され、富山県での黄砂観測報告はなかったが、金沢や福井などの地点で黄砂現象が報告されていた。当日、富山県内では降水現象が観測されていたため、湿性沈着により立山の積雪に汚れ層が形成されたものと考えられる。Osada *et al.* (2004) は、比較的厚い汚れ層は、黄砂粒子の湿性沈着により形成され、積雪面へのダスト降下量も乾性沈着と比較し大きいことを報告している。また、全国的にも 12 月 26 日以前に黄砂現象が観測されていなかったことから、深度 4.5 m を 2009 年 12 月 26 日に堆積した層とするのが妥当と考えられる。

一方、2010 年 3 月 21 日には非常に規模の大きな黄砂現象が観測され、富山県の平野部においても降水中に取り込まれた黄砂粒子が肉眼で識別できる程であった。3 月 21 日以降から積雪試料採取日の 4 月 17 日までに、北陸地方での黄砂現象の報告がなかったことから、深度 1.4 m は 2010 年 3 月 21 日に堆積した層準であると考えられる。また、3 月 13 日や 3 月 16 日においても北陸地方で黄砂が観測されており、深度 2.4 m にみられる高濃度 nssCa^{2+} 層を形成した可能性も考えられるが正しい堆積期日の特定は困難である。

黄砂観測日をもとに堆積期日の推定を行った層 (1.4 m 深; 2010 年 3 月 21 日, 4.5 m 深; 2009 年 12 月 26 日) について、室堂平に到達した気塊の輸送経路を調べるため後方流跡線解析を行った。結果を図 3 に示す。計算には、米国海洋大気庁 (NOAA) の HYSPLIT4 (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model, 1997 (Web address: <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD) を使用した。図 3a が 2010 年 3 月 21 日 4:00～9:00 (3 月 20 日 19:00～24:00UTC), 図 3b が 2009 年 12 月 26 日 13:00～18:00 (26 日 4:00～9:00UTC) を起点とした計算結果である。なお、図 3 では室堂平の標高に近い高度 2500 m への気塊の到達経路を示している。

図 3 から、2010 年 3 月 21 日に到達した気塊は、黄海岸沿域の工業地帯や韓国を通過して輸送され

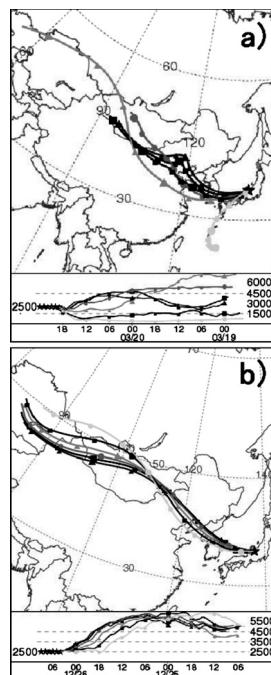


図 3 立山・室堂平を起点 (a: 2010 年 3 月 21 日 4:00～9:00 JST, b: 2009 年 12 月 26 日 13:00～18:00 JST) とした後方流跡線解析の結果。

てきていたのに対し、2009 年 12 月 26 日については、汚染物質の排出が激しい地帯を通過せずに、日本海を経由して室堂平に到達していた。また、12 月 26 日については高高度から輸送されていたこともわかる。それぞれのイオン成分を比較すると、深度 1.4 m 層 (3 月 21 日) では、 nssCa^{2+} 濃度と共に nssSO_4^{2-} 濃度も高かったのに対し、深度 4.5 m 層 (12 月 26 日) については、 nssCa^{2+} のみ高濃度で nssSO_4^{2-} 濃度は低かった (図 2)。西日本など国内の影響も考慮しなければならないが、3 月 21 日の事例については、中国の工業地帯の影響を受け、硫酸エアロゾルなどの大気汚染物質が、黄砂粒子と共に立山に到達していたものと考えられる。一方、12 月 26 日については、人為汚染起源物質の影響を受けずに黄砂粒子が輸送されていた可能性が考えられる。

3.3 積雪中のホルムアルデヒドおよび過酸化水素濃度

2010 年 4 月の室堂平における積雪中の FA 濃度は、 $0 \sim 0.85 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (平均 $0.35 \mu\text{mol kg}^{-1}$) であり、2009 年 12 月から 2010 年 2 月にかけて富

山県立大学内 (富山県射水市) で採取した降雪試料中の濃度 ($0.30 \sim 0.88 \mu\text{mol kg}^{-1}$, 平均 $0.60 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $n=7$) と同程度であった. 米国カリフォルニア州で測定された降雪中の濃度は, $0.4 \sim 1.8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 程度であり (Kawamura *et al.*, 1996), 本研究での測定値よりも若干高かった程度であるが, ポーランド都市域での積雪中の FA 測定値は $1.7 \sim 92 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 程度と大幅に高かった (Polkowska *et al.*, 2006). ポーランドでの高濃度の FA は, 通行車両排気ガスの影響によるものとされ, FA の大気から積雪への吸収が報告されている. 本研究での測定濃度は, 都市域での積雪中の濃度よりも低いといえる, また, これまでに報告されている極域雪氷コア中の濃度は, $0.05 \sim 0.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ であり (Staffelbach *et al.*, 1991; Hutteri *et al.*, 2002, 2004), 室堂平の積雪中の濃度より低い.

表 2 に, 富山県射水市 (富山県立大学内) において, 2010 年 4~12 月に採取した降雨中のアルデヒド類 (FA, AA) および H_2O_2 濃度の測定結果を示す. なお, 冬期に採取した降雪試料については測定したデータ数が少ないため示していない. FA や AA 濃度は夏期に高くなる季節変化を示し, 大気中の光化学反応によるものの寄与が大きいと考えられる. Tago *et al.* (2005) は, 群馬県の都市域や郊外において大気中の FA 濃度を 5 年間測定し, 夏期に濃度が高くなり, 光化学オキシダント (主にオゾン) 濃度と有意な相関関係がみられることを報告している. 室堂平における積雪中の FA は, 降雨中の FA よりも一桁低い濃度であり, 特に夏期の降水中の濃度と比べ非常に低い. 室堂平が比較的清浄域であることや, 光化学反応が弱まる時期の降雪試料であるためと考えられる.

積雪中の FA は, H_2O_2 と共に堆積後の濃度変化の影響を受けやすいと考えられている (Hutterli *et al.*, 2002, 2004; Jacobi *et al.*, 2002). 室堂平における積雪中の FA 濃度についても, イオン成分と比べて, 上下に隣接する各層ごとの濃度変化が小さく (図 2), 堆積後の拡散等による物質移動の影響を受けていたものと考えられる. Hutteri *et al.* (2002) によると, 積雪中の FA は, 降雪直後から, 積雪と気相との間で FA の取り込み

表 2 富山県射水市 (富山県立大学内) における降雨中の pH, 過酸化水素 (H_2O_2), ホルムアルデヒド (FA) およびアセトアルデヒド (AA) 濃度の概要.

Date	N	pH	H_2O_2	FA	AA
Apr-Jun 2010 (Mean)	16	4.2-5.9	1.9-69 (21)	1.3-6.6 (3.6)	0.08-0.4 (0.2)
Jul-Sep 2010 (Mean)	14	3.7-5.5	6.6-127 (44)	1.0-17 (8.9)	0.05-1.3 (0.5)
Oct-Dec 2010 (Mean)	15	4.3-6.4	ND-20 (2.2)	0.5-15 (3.6)	ND-0.4 (0.2)

濃度の単位は $\mu\text{mol L}^{-1}$. N は試料数を, ND は定量限界以下 (H_2O_2 ; $< 0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$, AA; $< 0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$) であったことを示す. 括弧内の数値は平均値を示す.

や放出が進行し, その交換量は温度に依存する (気温が高いと放出が促進される). 極域では, 降雪中に含まれる約 25% の FA が堆積直後に大気へ放出される報告もある (Hutteri *et al.*, 2002; Jacobi *et al.*, 2002). 室堂平は, 極域よりも気温は高いが, 降雪量が極域よりも十分に多いため, (以下で述べるように) 積雪中の FA の深度分布には, 降雪中の濃度情報がある程度保持されるものと考えられる. なお, 積雪深 $1.5 \sim 2.5 \text{ m}$ で FA 濃度が非常に低いが (図 2), 降雨や融解水の浸透の影響を受けていたことによる可能性も考えられる.

図 2 から, 室堂平における積雪中の FA は, 堆積後の濃度変化はあるものの, 人為起源イオン成分である nssSO_4^{2-} , NO_3^- および NH_4^+ と (降雨や融解水の影響を受けていたと考えられる層以外についても) 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 FA 濃度も高かった (深度 2.7 m , 4.1 m , 5.1 m および 5.6 m 層). 同様の FA と人為起源イオン成分との対応性については平野部の降水についても報告されている (Polkowska *et al.*, 2006). これらのことから, 人為的活動に伴う化石燃料の燃焼によって排出された炭化水素等から, 光化学反応によって生成された FA が長距離輸送され, 雲水や降雪中へ取り込まれていた可能性が考えられる. 酸性物質だけでなく, FA のような光化学オキシダント (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いる可能性が考えられる. なお, 2009 年 12 月 26 日に堆積したと考えられる黄砂

層 (深度 4.5 m) 中の FA 濃度は, その上下層中の濃度よりも低く, 人為起源物質の影響が小さかったためであると考えられる.

H_2O_2 濃度は, 積雪表層の新雪部で濃度が高く (最大 $5.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$), それより下層で濃度が低くなった. 新雪からしまり雪へと変態する過程で, H_2O_2 濃度が大きく低下するものと考えられる. これまでの室堂平での積雪観測においても同様の結果が得られ, 新雪中の過酸化水素濃度が高く, しまり雪やこしもざらめ雪中の濃度は低い (Watanabe *et al.*, 2011). また, 積雪中の H_2O_2 濃度についても, これまで報告されている結果 (Watanabe *et al.*, 2005, 2009) と同様に, 暖候期の降雨中の濃度よりもはるかに低かった (表 2).

積雪中の FA については, H_2O_2 と同様の鉛直プロファイル (新雪層中で高濃度) は観測されず (図 2), H_2O_2 の方が堆積後の濃度変化がより大きいものと考えられる. 最近, 積雪中の H_2O_2 が光解離することにより大気中への OH ラジカルのソースとなることが指摘され (France *et al.*, 2007), 降雪後の H_2O_2 濃度の低下を促進させている可能性も考えられる. また, 以前の室堂平での積雪断面観測では, ざらめ雪層中で H_2O_2 濃度が高く, 融解した積雪表面への大気からの H_2O_2 の溶解による可能性が考えられているが (Watanabe *et al.*, 2011), 2010 年 4 月の観測ではそのような傾向はみられなかった. ただし, ざらめ雪層が多い深度 1~3 m については, しまり雪が優勢な深度 3~5 m の層準よりも H_2O_2 濃度が若干高かった. 以上のことから, 積雪中の H_2O_2 については, 堆積当時の濃度情報は保存されないが, FA については, ある程度の情報が保存されるといえる.

4. まとめ

2010 年 4 月の立山・室堂平において積雪断面観測を行い, 積雪試料中のイオン成分, 過酸化水素およびホルムアルデヒド濃度の測定を行った. 土壌起源成分である nssCa^{2+} や, 海塩起源成分である Na^+ および Cl^- には数回の高濃度のピークがみられた. 人為的汚染由来成分である nssSO_4^{2-} , NO_3^- および NH_4^+ は相互に類似した深度分布を示した. なお, 降雨や融解水の浸透によるものと考えられる化学成分濃度が低い層もみ

られた.

高 nssCa^{2+} 層について, 観測された黄砂現象日をもとに堆積期日の特定を試み, 後方流跡線解析を行い, 黄砂粒子や汚染物質の輸送過程について考察した. nssCa^{2+} と nssSO_4^{2-} がともに高濃度であった事例については, 気塊がアジア大陸の乾燥地帯から黄海沿岸部の工業地帯上空を通過して輸送されていたのに対し, nssCa^{2+} のみ高濃度であった事例では, 工業地帯を避けて気塊が輸送されてきていたものと考えられた.

室堂平の積雪中の FA および H_2O_2 濃度は, 富山県の平野部における暖候期の降水中の濃度よりも一桁以上低い値であった. 積雪中の FA は, 上下に隣接する各層ごとの濃度変化が小さく, 拡散等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 FA 濃度も高かった. 酸性物質と共に, FA のような光化学オキシダントもアジア大陸から立山へ長距離輸送されている可能性が考えられる.

H_2O_2 濃度は, 積雪表層の新雪部で濃度が高く, それより下層のしまり雪層等で濃度が低かった. H_2O_2 と FA は, 共に堆積後の濃度変化の影響を受ける物質であるが, H_2O_2 の方が降雪後の濃度低下がより大きいものと考えられる. H_2O_2 については降雪当時の濃度情報は保存されないが, FA についてはある程度保存されるといえる.

山岳積雪中の FA 濃度を, 主要イオンや過酸化水素濃度と共に測定することにより, 寒候期の高所における光化学オキシダントの輸送状況や, 積雪後の濃度変化を考察する重要な情報が得られることが示唆された. しかしながら測定例は非常に限られており, 観測データの蓄積が必要となる.

謝 辞

立山・室堂平での現地調査には, 富山大学, 九州大学, 金沢大学, 富山県立大学, 立山室堂山荘, 立山カルデラ砂防博物館, 富山市科学博物館, 富山県自然保護課, 立山自然保護センター, 富山県森林管理所, 立山開発鉄道株式会社の方々など, 多くの方々にご協力いただきました. また, 本研究は, 科学研究費補助金 (課題番号 20310113 およ

び 22310022), 独立行政法人科学技術振興機構, 企業研究者活用型基礎研究推進事業 (課題番号: b210191) および環境省の環境研究総合推進費 (課題番号 B-1008) の補助により進められました。

文 献

- Cárdenas, L.M., Brassington, D.J., Allan, B.J., Coe, H., Alicke, B., Platt, U., Wilson, K.M., Plane, J.M.C. and Penkett, S.A., 2000: Intercomparison of formaldehyde measurements in clean and polluted atmospheres. *J. Atmos. Chem.*, **37**, 53–80.
- France, J.L., King, M.D. and Lee-Taylor, J., 2007: Hydroxyl (OH) radical production rates in snowpacks from photolysis of hydrogen peroxide (H_2O_2) and nitrate (NO_3^-). *Atmos. Environ.*, **41**, 5502–5509.
- Hatakeyama, S., Lai, H., Gao, S. and Murano, K., 1993: Production of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides in the reactions of ozone with natural hydrocarbons in air. *Chem. Lett.*, **22**, 1287–1290.
- Honoki, H., Tsushima, K. and Hayakawa, K., 2001: Inorganic constituents in snow accompanied by winter wind and their origin in the Hokuriku Districts. *J. Heal. Sci.*, **47**, 559–564.
- Honoki, H., Watanabe, K., Iida, H., Kawada, K. and Hayakawa, K., 2007: Deposition analysis of non sea-salt sulfate and nitrate along to the northwest winter monsoon in Hokuriku district by a snow boring core and bulk samples. *Bull. Glaciol. Res.*, **24**, 23–28.
- Hutterli, M.A., Bales, R.C., McConnell, J.R. and Stewart, R.W., 2002: HCHO in Antarctic snow: Preservation in ice cores and air-snow exchange. *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 10.1029/2001GL014256.
- Hutterli, M.A., McConnel, J.R., Chen, G., Bales, R.C., Davis, D.D. and Lenschow, D.H., 2004: Formaldehyde and hydrogen peroxide in air, snow and interstitial air at South Pole. *Atmos. Environ.*, **38**, 5439–5450.
- Jacobi, H.W., Frey, M.M., Hutterli, M.A., Bales, R.C., Schrems, O., Cullen, N.J., Steffen, K. and Koehler, C., 2002: Measurements of hydrogen peroxide and formaldehyde exchange between the atmosphere and surface snow at Summit, Greenland. *Atmos. Environ.*, **36**, 2619–2628.
- Kawamura, K., Steinberg, S., Ng, L. and Kaplan, I.R., 1996: Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern California wet precipitations: comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging. *Atmos. Environ.*, **30**, 1035–1052.
- Keene, W.C., Pszenny, A.A.P., Galloway, J.N. and Hawley, M.E., 1986: Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. *J. Geophys. Res.*, **91**, 6647–6658.
- 木戸瑞佳・長田和雄・矢吹裕伯・飯田 肇・瀬古勝基・幸島司郎・対馬勝年, 1997: 立山・室堂平における積雪層の堆積時期の推定. 雪氷, **59**, 181–188.
- Kok, G.L., McLaren, S.E. and Staffelbach, T.A., 1995: HPLC determination of atmospheric organic hydroperoxides. *J. Atmos. Oceanic. Technol.*, **12**, 282–289.
- Kume, A., Numata, S., Watanabe, K., Honoki, H., Nakajima, H. and Ishida, M., 2009: Influence of air pollution on the mountain forests along the Tateyama-Kurobe Alpine route. *Ecol. Res.*, **24**, 821–830.
- Largiuni, O., Giacomelli, M.C. and Piccardi, G., 2002: Concentration of peroxides and formaldehyde in air and rain and gas-rain partitioning. *J. Atmos. Chem.*, **41**, 1–20.
- Lazrus, A.L., Kok, G.L., Gitlin, S.N., Lind, J.A. and McLaren, S.E., 1985: Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in atmospheric precipitation. *Anal. Chem.*, **57**, 917–922.
- Mopper, K. and Stahovec, W.L., 1983: Trace analysis of aldehydes by reversed-phase high-performance liquid chromatography and precolumn fluorogenic labeling with 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione. *J. Chromatogr.*, **256**, 243–252.
- Neffel, A., Jacob, P. and Klockow, D., 1986: Long-term record of H_2O_2 in polar ice cores. *Tellus*, **38B**, 262–270.
- 長田和雄・木戸瑞佳・飯田 肇・矢吹裕伯・幸島司郎・川田邦夫・中尾正義, 2000: 立山・室堂平の春季積雪に含まれる化学成分の深度分布. 雪氷, **62**, 3–14.
- Osada, K., Iida, H., Kido, M., Matsunaga, K. and Iwasaki, Y., 2004: Mineral dust layers in snow at Mount Tateyama, Central Japan: formation processes and characteristics. *Tellus*, **56B**, 382–392.
- Polkowska, Ż., Skarżyńska, K., Górecki, T. and Namieśnik, J., 2006: Formaldehyde in various forms of atmospheric precipitation and deposition from highly urbanized regions. *J. Atmos. Chem.*, **53**, 211–236.
- 佐久川弘・山下敏広・河井 裕・増田直樹・橋本典親・牧野慎也・中谷暢丈・竹田一彦, 2006: 広島県における大気, 雨水, 露, 河川水, 飲料水中の過酸化水の測定及び生成・消滅機構. 地球化学, **40**, 47–63.
- Satow, K., 1993: Chemical characteristics of snow in

- the region along the Sea of Japan. *Ann. Glaciol.*, **18**, 227–233.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N., 1998: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley Inter-science, New York, 1326 pp.
- Staffelbach, T., Neftel, A., Stauffer, B. and Jacob, D., 1991: A record of the atmospheric methane sink from formaldehyde in polar ice cores. *Nature*, **349**, 603–605.
- Stahovec, W.L. and Mopper, K., 1984: Trace analysis of aldehydes by pre-column fluorogenic labeling with 1,3-cyclohexanedione and reversed-phase high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, **298**, 399–406.
- 鈴木義仁, 1984: シクロヘキサン-1,3-ジオンとの蛍光誘導体化を利用した脂肪族アルデヒドの高速液体クロマトグラフィー. *分析化学*, **34**, 314–318.
- Tago, H., Kimura, H., Kozawa, K. and Fujie, K., 2005: Formaldehyde concentrations in Ambient Air in Urban and Rural Areas in Gunma Prefecture, Japan. *Water Air Soil Pollut.*, **163**, 269–280.
- Tanimoto, H. 2009: Increase in springtime tropospheric ozone at a mountainous site in Japan for the period 1998–2006. *Atmos. Environ.*, **43**, 1358–1363.
- Watanabe, K., Ishizaka, Y. and Takenaka, C., 2001: Chemical characteristics of cloud water over the Japan Sea and the Northwestern Pacific Ocean near the central part of Japan: airborne measurements. *Atmos. Environ.*, **35**, 645–655.
- Watanabe, K., Iwai, A., Takeda, N. and Takebe, Y., 2005: Measurements of peroxide concentrations in precipitation in Toyama and in the snow pit at Murododaira, near the summit of Mt. Tateyama. *Bull. Glaciol. Res.*, **22**, 51–55.
- Watanabe, K., Kasuga, H., Yamada, Y. and Kawakami, T., 2006: Size distributions of aerosol number concentrations and water-soluble constituents in Toyama, Japan: a comparison of the measurements during Asian dust period with non-dust period. *Atmos. Res.*, **82**, 719–727.
- 渡辺幸一・朴木英治・吉久真弘・西野 幹・柳瀬友治, 2006: 立山・美女平におけるオゾン, 窒素酸化物および二酸化硫黄濃度の測定. *大気環境学会誌*, **41**, 268–278.
- Watanabe, K., Aoki, M., Eda, N., Saito, Y., Sakai, Y., Tamura, S., Ohata, M., Kawabuchi, M., Takahashi, A., Miyashita, N. and Yamada, K., 2009: Measurements of peroxide concentrations in precipitation and dew water in Toyama, Japan. *Bull. Glaciol. Res.*, **27**, 1–5.
- Watanabe, K., Honoki, H., Iwai, A., Tomatsu, A., Noritake, K., Miyashita, N., Yamada, K., Yamada, H., Kawamura, H. and Aoki, K., 2010: Chemical characteristics of fog water at Mt. Tateyama, near the coast of the Japan Sea in central Japan. *Water Air Soil Pollut.*, **211**, 379–393.
- Watanabe, K., Saito, Y., Tamura, S., Sakai, Y., Eda, N., Aoki, M., Kawabuchi, M., Yamada, H., Iwai, A. and Kawada, K., 2011: Chemical characteristics of the snow pits at Murododaira, Mt. Tateyama, Japan. *Ann. Glaciol.*, **52** (58), 102–110.

Concentrations of ionic constituents, formaldehyde and hydrogen peroxide in snow cover at Murododaira, Mt. Tateyama

Shinji IWAMA¹⁾²⁾, Koichi WATANABE^{1)*}, Yoshitoshi UEHARA³⁾, Daiki NISHIMOTO⁴⁾,
Shizuka KOMORI¹⁾, Yukiko SAITO¹⁾, Nagisa EDA²⁾⁴⁾, Hideki ZENKO²⁾,
Wataru SHIMADA⁵⁾, Kazuma AOKI⁵⁾ and Kunio KAWADA⁵⁾

*1) Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University,
5180 Kurokawa, Imizu, Toyama 939-0398*

** corresponding author*

*2) Earth Consultant Co., Ltd.,
8-17 Hibari, Imizu, Toyama 939-0351*

*3) Kasuya Research Forest, Kyushu University,
Kasuya, Fukuoka 811-2415*

*4) College of Technology, Toyama Prefectural University,
5180 Kurokawa, Imizu, Toyama 939-0398*

*5) Faculty of Science, University of Toyama,
3190 Gofuku, Toyama 930-8555*

Abstract: The concentrations of formaldehyde (FA) and hydrogen peroxide (H_2O_2) as well as ionic constituents in the snow cover at Murododaira (altitude, 2450m), Mt. Tateyama were measured in the spring of 2010. Several peaks of nssCa^{2+} and Na^+ were detected, and the dating of the high nssCa^{2+} layers was performed by Kosa data. In the case of the high nssCa^{2+} and nssSO_4^{2-} , air mass was transported from arid areas and it passed over the industrial regions of the Asian continent. The concentrations of FA and H_2O_2 in the snow cover were much lower than those in the rain water at a plain site during warm months. The H_2O_2 concentrations were higher in the new snow than in the lower snow layers. The post depositional modification of H_2O_2 may be more significant than that of FA. The concentrations of FA were correlated with the anthropogenic components in the snow cover.

(2011 年 4 月 13 日受付, 2011 年 6 月 7 日改稿受付, 2011 年 7 月 17 日再改稿受付,
2011 年 7 月 27 日受理, 討論期限 2012 年 3 月 15 日)