

札幌市の融雪時における水素イオンの挙動について

恵花 孝昭 立野 英嗣 山本 優
向原 紀彦 藤田 晃三

要 旨

積雪中に蓄積されたイオン類は融雪期になると短期間に溶出し、特に、水素イオン（以下、 H^+ と略す）の場合は、アシッドショックによって植物や土壤に悪影響が懸念される。

そこで、1995年度と1996年度に芸術の森を採取地点として、積雪成分の調査を2月から融雪作業が始まる前週までの期間中に6回の試料採取をおこない、得られた全層と層別のデータから流出した H^+ 量の変化、融雪水のpHの推定、積雪中の全層と層別の H^+ 蓄積量の変化、さらに、融雪量と気温の関係について調べた。

その結果、 H^+ 流失量は融雪時に総流失量の約60%に達した。また、融雪水中のpHの推定値は大部分が4.3~4.7の範囲にあり、この地点における降水のpHの年平均値4.8と比較するとやや低い値を示した。地表面に接している雪層での H^+ 蓄積量は、全般的に少なく、融雪期前の2月20日前後でも H^+ の流失が生じていることを示していた。また、融雪量と気温の関係では、期間中の最高温度の平均値が0を超えると H^+ などのイオン類の蓄積量の減少と融雪量の増加が著しかった。

1. 緒 言

降雨や降雪のpHが5.6未満になると、一般的に酸性雨や酸性雪と言われている。降雨では、含まれている水素イオン（以下、 H^+ と略す）は、地上に達すると土壤のアルカリ分と中和反応で消失し、 H^+ として蓄積されることはないが、酸性雨が長期にわたり続くと土壤や湖沼、河川の酸性化を招き、動植物に影響を与えることはよく知られている¹⁾。

しかし、降雪地域では、根雪以降の降雪は地上に積もるため、降雪に含まれている H^+ は降雨とは異なった挙動を示す。つまり、 H^+ や各イオンは積雪中に蓄積され、春の融雪期に融雪水と共に流出する。特に、 H^+ は一時的に融雪水のpHが低下するアシッドショックの現象を起こすと言わ

れている²⁾³⁾。

1995年度から酸性降下物の地域特性などを調べるため、北海道・東北ブロックと新潟県の各試験研究機関によって、積雪成分合同調査が実施され、当所でも芸術の森を採取地点として参加した。

芸術の森は、都心部から南に13km程度離れており、周囲に大気汚染源が比較的少なく、都心部の影響を受け難く、札幌のバックグラウンドと位置づけられており、冬期間中は人の出入りの少ない広い場所である。

この地点で、1996年と1997年の2月に積雪成分合同調査を実施した後、 H^+ などの各イオンの挙動を調べるため、融雪作業が開始される前週まで試料採取をおこない、得られた全層と層別のデータから期間中に流失した H^+ 量と融雪水のpHの

推定値，積雪中の H^+ 蓄積量の経時変化や融雪量と気温の関係について得られた知見を報告する。

2. 方法

2-1 調査期間

(1) 1995年度

1996年2月22日(木)，3月5日(火)

3月28日(木)，4月6日(土)

4月13日(土)，4月18日(木)

(2) 1996年度

1997年2月19日(水)，3月5日(水)

3月12日(水)，3月19日(水)

3月26日(水)，4月2日(水)

なお，データの整理上1996年2月22日から4月18日までを1995年度，1997年2月19日から4月2日までを1996年度とした。

2-2 調査地点

札幌市南区芸術の森1丁目

屋外コンサート会場内

2-3 試料採取法

(1) 採取器

直径5.5cm，長さ1mのステンレス製の筒状で，氷の層も採取が可能のように，先端部にはテーパが付いている。

(2) 採取法

採取する地点の風下側を地表面まで垂直断面を掘り，積雪の深さを測定した。層別試料では，地表面から10cmごとに印を付け，採取器を用いて，各層の試料を採取し，ポリ袋に保存した。また，全層試料では，雪表面から直接地表面に付かない程度に採取器を積雪中に差し込み，層別試料と同様に保存した。

なお，採取器と採取法の詳細は，1995年度から実施している北海道・東北ブロック積雪成分合同調査法に従った。

2-4 分析法

(1) 前処理

採取試料を室温下で融解して，孔径0.45 μ mのメ

表1 積雪，pH，EC，主なイオンの重量濃度

採取日	積雪密度		pH	H^+ ueq/l	EC uS/cm	SO_4^{2-} mg/l	NO_3^- mg/l	Cl ⁻ mg/l	Na^+ mg/l	Ca^{2+} mg/l
	cm	g/cm ³								
1996/2/22	115	0.31	4.87	13.5	29.2	1.37	0.46	5.27	2.56	0.16
3/5	113	0.33	4.86	13.8	28.1	1.38	0.48	5.10	2.43	0.18
3/28	112	0.37	4.95	11.2	26.1	1.60	0.52	4.78	2.39	0.21
4/6	80	0.45	5.16	6.9	11.5	0.46	0.20	1.87	0.95	0.06
4/13	68	0.47	5.44	3.6	6.3	0.22	0.11	1.02	0.48	0.03
4/18	53	0.42	5.22	6.0	18.9	0.85	0.15	3.74	1.94	0.11
1997/2/19	85	0.25	4.90	12.6	24.5	1.17	0.61	3.83	1.84	0.19
3/5	102	0.26	4.79	16.2	27.2	1.43	0.75	4.41	2.04	0.23
3/12	98	0.28	4.82	15.1	23.6	1.18	0.69	3.64	1.79	0.17
3/19	86	0.31	4.83	14.8	21.6	1.00	0.60	3.21	1.54	0.13
3/26	73	0.33	4.89	12.9	17.3	0.87	0.54	2.48	1.17	0.11
4/2	44	0.39	5.27	5.4	8.2	0.35	0.20	1.20	0.59	0.04

ンブランフィルターを用いてろ過した後，分析試料とした。

(2) 分析機器

pH：電極法 堀場 F-13

導電率：交流2極法 堀場 DS-8F

SO_4^{2-} ， NO_3^- ， Cl^- ：イオンクロマトグラフ法
ダイオネックス 2000I

Ca^{2+} ， Mg^{2+} ， Na^+ ， K^+ ：誘導結合型プラズマ
発光分光法

セイコー電子 SPS1500R

NH_4^+ ：吸光光度法(インドフェノール法)

島津 UV-160A

(3) データ処理

積雪中の H^+ 蓄積量(ueq/m²)は，採取した試料の融雪水の体積と採取器の断面積から求めた降水量換算値(mm)と各 H^+ 等量濃度(ueq/l)から計算した。

3. 結果および考察

各年度の期間中の積雪，全層のpH，導電率(以下，ECと略す)，主なイオンの重量濃度を表1に示した。

両年度の最大積雪は，10cm程度の差であったが，融雪は1995年度が2週間以上遅れた。pHは両年度とも4.8~5.4の範囲にあった。また，融雪が進むにつれてpHが増加する傾向にあり，ECと各イオン濃度も減少した。

pHの増加は、H⁺の減少を意味しているので、乾性降下物中のアルカリ分による中和と積雪系外への流失によるH⁺の減少などが考えられる。

国外では、アシッドショック現象が生じると報告されているので、pHの増加の主因はH⁺の流失によるものと考え⁴⁾、積雪(降水量換算値)と降水量から求めた融雪量と降水中のH⁺降下量も加味した積雪中のH⁺蓄積量の差から、採取期間中に流失したH⁺量と融雪水のpHの推定を試みた。

図1は採取日の積雪中に含まれるH⁺蓄積量(A)と翌週の採取日までの降水に起因するH⁺蓄積量(C)を加えた値を採取期間中のH⁺蓄積量として示した。なお、採取日の間隔が2週間の場合のH⁺降下量は降水量による加重平均値を用いた。また、1995年度では積雪と降水試料の採取日が同日におこなえず、採取日に最も近いH⁺降下量を用いた。

図2には積雪と降水試料の採取が同日におこなえた1996年度の融雪量とH⁺流失量を示した。

融雪が進むに連れ、図1の積雪中のH⁺蓄積量は減少し、図2の3月26日～4月2日までのH⁺流失量は、採取当初に比べ34倍に増え、調査期間中の総H⁺流失量に対して約60%に達しており、融雪期の一時的なH⁺の流失を示したものと思われる。

流出した融雪水のpHを推定するため、降水量によって重み付けされた加重平均の式1を用いた。

ただし、積雪表面からの蒸散による積雪の減少については考慮していない。

$$D = A + C - B$$

$$\text{pH} = 6 - \log(D/E) \quad \text{式1}$$

- A: 採取日の積雪のH⁺蓄積量(ueq/m²)
- B: 翌週の採取日の積雪のH⁺蓄積量(ueq/m²)
- C: 翌週までの降水によるH⁺蓄積量(ueq/m²)
- D: 翌週の採取日までのH⁺流失量(ueq/m²)
- E: 翌週の採取日までの融雪量(降水量換算 mm)

表2に計算による融雪水のpHの推定値を示した。1995年度はpH3.8～6.7、1996年度はpH4.3～4.7であったが、1995年度の積雪と降水の採取日が一致していないのでpHに多少の隔たりを考慮しても、調査期間中にpH4台の前半のpHに相当

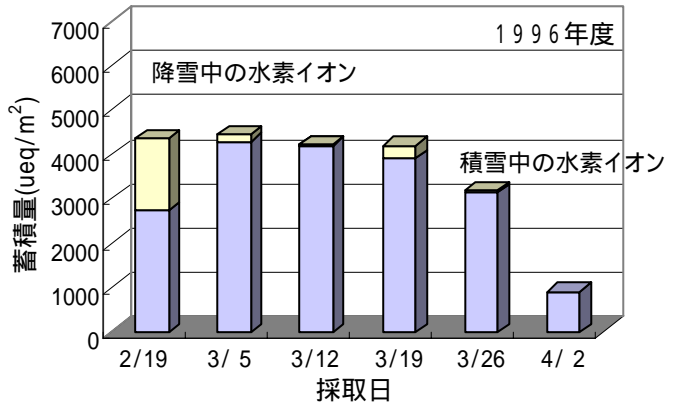
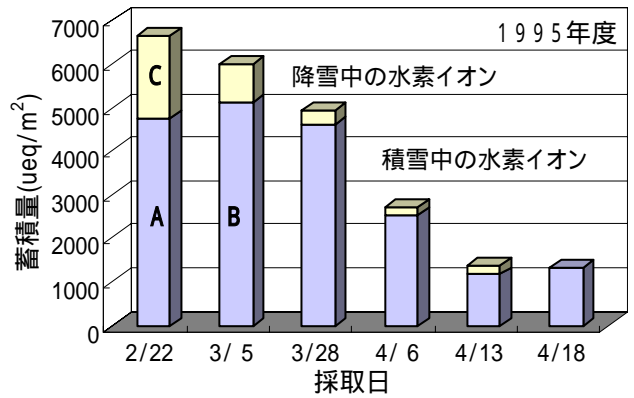


図1 水素イオンの蓄積量

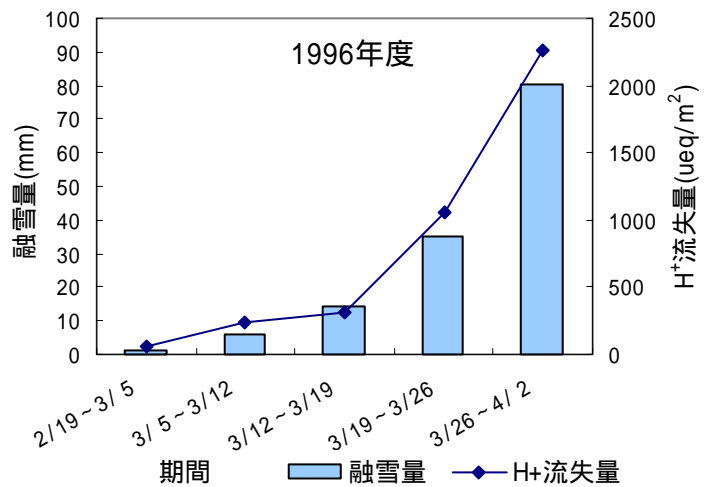


図2 融雪量と水素イオン流失量

表2 融雪水のpHの推定値

1995年度		1996年度	
期間	推定pH	期間	推定pH
2/22～3/5	4.3	2/19～3/5	4.3
3/5～3/28	3.8	3/5～3/12	4.4
3/28～4/6	4.4	3/12～3/19	4.7
4/6～4/13	4.5	3/19～3/26	4.5
4/13～4/18	6.7	3/26～4/2	4.6

する融雪水が流出したと考えられる。この地点での降水のpHの年平均値 4.8⁵⁾と比較すると融雪水のpHは多少低いことが分かった。

表3に地表面から10cmまでの雪層のpHを示した。pH5~6台であり、表1の全層のpHより高い値を示したが、この層でのH⁺の流失が生じていたことを意味していると思われる。また、図1でH⁺蓄積量が急激な減少が見られた4月6日と4月2日の雪層のpHは他の日より低い値を示しており、多量のH⁺が流失した影響が残っているとも考えられる。両年度とも、採取当初から融雪が見られたが、本格的な融雪が始まる1ヶ月以上前から融雪水の流出が認められることが報告されており⁶⁾、札幌でも2月の中旬頃から一部融雪が始まっていると考えられる。

図3に地表面から10cmごとに積雪を区切った、層別のH⁺蓄積量の変化を1996年度の8層目までのデータで示した。地表面から10cmまでの1層目をL1として、L8は70cmから80cmまでの8層目を表した。

概ね積雪表面に近い雪層ほどH⁺蓄積量が多くなり、地表面に近いほど少ない傾向があった。また、多量のH⁺の流失があったと推定された期間の採取日の4月2日は、各層ともH⁺蓄積量に大きな変化が見られなかったが、L1におけるH⁺蓄積量はやや多かった。また、積雪表面近くの雪層のH⁺も流失しており、それ以前の各雪層のパターンとは異なっており、本格的な融雪時期を示す指標になるかとも考えられる。なお、1995年度のH⁺蓄積量も似たようなパターンが認められ、両年度の主な陽イオン、陰イオンも同様であった。

1996年度は、同時期に外気温の測定をしており、気温とH⁺蓄積量の関係を図4に示した。期間中の最高温度の平均値が0を超えるとH⁺蓄積量は減少し始め、融雪量は増加する傾向にあった。

4. 結 語

- 1) 融雪が進んだ3月26日～4月2日の期間中のH⁺流失量は、調査期間中の総H⁺流失量に対して

表3 地表面と接している雪層のpH

1995年度		1996年度	
採取日	pH	採取日	pH
2/22	5.02	2/19	6.08
3/5	5.28	3/5	5.78
3/28	5.33	3/12	5.67
4/6	5.21	3/19	5.61
4/13	5.27	3/26	6.16
4/18	5.47	4/2	5.21

1995年度は10cmごとに採取していないので、層の厚さが異なる

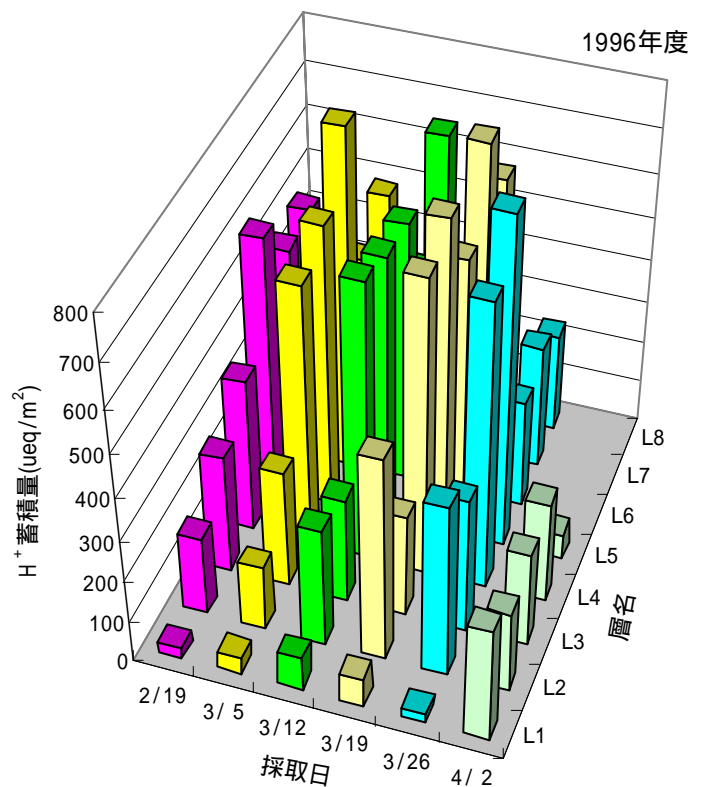


図3 層別の水素イオン蓄積量(1996)

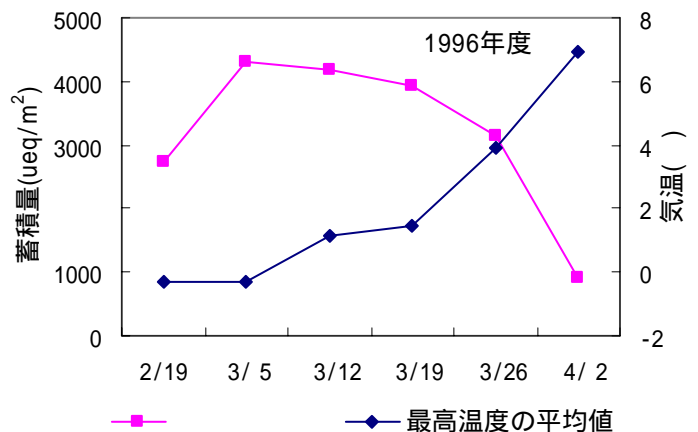


図4 水素イオン蓄積量と気温(1996)

約60%に達し融雪期の一時的なH⁺の流失を示したものである。

- 2) 流失した融雪水の推定pHは、主に4.3~4.7の範囲にあり、この地点の降水の年平均値pH4.8に比較して、やや低い値を示した。
- 3) 層別のH⁺蓄積量の変化は、融雪期とそれ以前では異なり、融雪期では各雪層のH⁺蓄積量に大きな変化は見られなかったが、融雪期以前では地表面に近い雪層ほど、H⁺蓄積量が大きく減少していた。
- 4) 採取期間中の最高温度の平均値が0を超えるとH⁺蓄積量の減少と融雪量の増加が著しかった。

最後に、調査に協力して頂いた芸術の森の関係者の皆様に深謝いたします。

5. 文 献

- 1) 野内勇：大気汚染学会誌，25，295-312，1990
- 2) 野口泉：北海道環境科学研究センター所報，19，27-33，1992
- 3) 福崎紀夫 他：大気汚染学会誌，30，94-103，1995
- 4) 福崎紀夫：新潟県における酸性雨・雪関係資料（第一分冊），459-465,1996
- 5) 札幌市環境白書 平成8年度版，96，1997
- 6) 北村守次：酸性雨講演会資料集(大阪) 14-15，1994

Behavior of Hydrogen Ion in the Snow Cover at the Time of Thaw from 1995 to 1996 in Sapporo

Takaaki Ebana, Hidetsugu Tateno, Masaru Yamamoto
Norihiko Mukaihara and Kozo Fujita

We measured pH and mainly ions in the snow cover at the time of the thaw from 1995 to 1996 at a suburb in Sapporo. Using the data in snow layers, all and divided at 10cm depth, we investigated pH of the snow thawed out, and the accumulated quantity of hydrogen ion in the snow cover, and the relationship between the amount of melted snow and temperature.

Consequently, values of estimated pH were 4.3~4.7, which were rather lower than annual average value, pH4.8, in the precipitation at the same point. Since there was a small amount of accumulated hydrogen ion in the snow layer near the ground, it seemed that washing away of hydrogen ion from the snow cover occurred at the first sampling day in February. Considering the relationship between the amount of melted snow and temperature, increase of the snow thaw and washing away of the accumulated hydrogen ion happened remarkably when the average maximum temperature has risen above 0 .

