札幌市における積雪中の水素イオンの挙動について

 惠花
 孝昭
 立野
 英嗣
 畠山
 久史

 山本
 優
 向原
 紀彦
 藤田
 晃三

要旨

降雪地帯では,積雪中に水素イオン(以下, H^+ と略す)などの各種イオンが蓄積されており,融 雪期には H^+ などのイオン類が短期間に流出する。特に H^+ によって,土壌,湖沼などのpHが低下 するアシッドショック現象が生じることがあると言われている。

そこで,札幌市における積雪中の H^+ の挙動についての知見を得るため,1996年度と1997年度に芸術の森を採取地点として,積雪成分の調査を2月第3週から6週間にわたり試料採取を実施した。得られたデータから調査期間中に流出した H^+ 量(以下, H^+ 流出量と略す) , H^+ 流出量と1週間の H^+ の平均降下量(以下,平均 H^+ 降下量と略す) との比較や気温との関係,さらに,融雪水の H^+ の推定値などについて検討をおこなった。

その結果,両年度の第5週目以降での H^+ 流出量は,調査期間中の総 H^+ 流出量の60%から80%に達し,さらに,平均 H^+ 降下量の4倍から5倍程度になった。1週間平均の融雪水の推定pHは4.2~4.8の範囲にあった。また, H^+ 流出量は0 を超えた気温と時間の積に強い相関があり,2月にあっても H^+ 平均降下量の約70%の H^+ の流出がみられた年度があった。

1. 緒 言

降雪地域では,降雪中に含まれる H^+ などのイオン類は積雪中に蓄積され,特に, H^+ は降雨とは異なった挙動を示す。つまり,積雪中に蓄積された H^+ が融雪期に融雪水と共に流出し,一時的に H^+ 量が大幅に増加し,結果的には H^+ が濃縮された状態になり,土壌,湖沼のp Hが低下するアシッドショック現象が生じると言われている 1)。

寒冷地における積雪中のH⁺の挙動について知見を得るために、札幌市芸術の森を採取地点として、1996年度と1997年度の2月の第3週の水曜日を第1回採取日として、1週間ごと6週にわたり積雪を採取した。得られた積雪データと同一期間に採取した降雪データから調査期間中に流出したH⁺量、H⁺流出量とH⁺平均降下量との比較、H⁺

流出量と気温のと関係,さらに,1週間平均の融雪水のpHの推定値などについて得られた知見を報告する。

2. 方 法

2-1 積雪と降雪の調査期間

(1) 1996年度

1997年

第1週目 2月19日(水)~2月26日(水) 第2週目 2月26日(水)~3月 5日(水)

第3週目 3月 5日(水)~3月12日(水)

第4週目 3月12日(水)~3月19日(水)

第5週目 3月19日(水)~3月26日(水)

第6週目 3月26日(水)~4月2日(水)

(2) 1997年度

1998年

第1週目 2月18日(水)~2月25日(水)

第2週目 2月25日(水)~3月4日(水)

第3週目 3月 4日(水)~3月11日(水)

第4週目 3月11日(水)~3月18日(水)

第5週目 3月18日(水)~3月25日(水)

第6週目 3月25日(水)~3月31日(火)

なお,データの整理上,1997年2月19日から4月2日までを1996年度とした。また,すでに1995年度と1996年度の積雪および降雪データによる水素イオンの挙動について報告したが²⁾,積雪と降雪の採取日が異なるデータがあったので,今回の調査では採取日が同一になるように実施した。

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のステンレス製のパイプで, 先端部に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に掘り, 積雪の深さを測定した。採取試料は,雪表面から 直接地表面に着かない程度に採取器を積雪中に差 し込み,ポリ袋に保存した。

なお,上層が硬い雪で下層がサラサラした顆粒状の雪では,特に採取の時の気温が低い場合,一気に採取器を差し込むと雪層が十分採取されないことがあり,例えば,雪層を何分割化して採取するなど注意が必要であった。

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

p H: ガラス電極法 堀場 F - 13

(3) データ処理

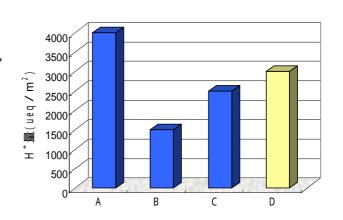
H⁺蓄積量(ueq/m²)は、融解した採取試料の体積 と採取器の断面積から求めた積雪水量(mm)¹⁾とH⁺ 当量濃度(ueq/I)から計算した。

また,H⁺以外のイオンについてもイオンバランスを確認するため分析をおこなったが,全試料とも良好であった。

なお,芸術の森は湿性降下物の調査点でもあり, 降雪データは同地点のデータを用いた。積雪データのうち,1996年度の第2週目,1997年度の第4週目が欠測のため2週間分のデータになった。今回は該当の週には,各1週間のプラス温度の平均値と時間の積を基にしたH⁺流出量の推定値を用いた。

3. 結果および考察

 H^+ 流出量は,1回目の採取日の積雪に含まれていた H^+ 蓄積量,翌週の採取日までに降った雪に含まれていた H^+ 降下量と翌週の採取日の積雪に含まれていた H^+ 蓄積量を用いて計算した。図1に H^+ 流出量の計算法を示した。



A: 1回目水曜日に採取した積雪中のH⁺量(H⁺蓄積量)(ueq/m²)

B: 1週間の降雪中のH⁺量(H⁺降下量)(ueq/m²)

C:翌週の水曜日に採取した積雪中のH⁺量(H⁺蓄積量)(ueq/m²)

D: 1週間で流失したH⁺量(H⁺流出量)(ueq/m²)

図1 水素イオン流出量の計算法

H⁺流出量 Dは,式1で表される。

D = A + B - C - 式1

なお,積雪表面には乾性降下物による沈着も当

然起きているが、今回調査では、乾性降下物の降下量については調査をしていない。しかし、降雪の採取法は非開閉式非ろ過型を用いているため、 降雪データには乾性降下物の沈着による影響も反映されていると思われる。

式 1 を用いて H^+ 流出量を計算した結果, 1996年度では2.6-2250 ueq/m^2 , 1997年度では278-1590 ueq/m^2 程度の流出があった。図 2 に H^+ 流出量の経時変化を示した。

調査期間中の最大H⁺流出量は,1996年度では 第6週目の2250ueg/m²,1997年度は1590ueg/m²

であった。両年度とも,第5週目と第6週目の2週間で流出したH⁺流出量は,調査期間中に流出した総H⁺流出量の60%以上に達し,特に,1996年度では84%に達した。表1に調査期間中に流出した総H⁺流出量に対する各週のH⁺流出量の割合を示した。

次に,1週間の平均H⁺降下量とH⁺流出量の比較し検討をおこなった。平均H⁺降下量のデータは,同じく芸術の森を採取地点としている湿性降下物のデータを用いた。1年は52週なので,年間の総H⁺降下量を52で割った値を平均H⁺降下量とすると,1996年度は431ueq/m²,1997年度は414ueq/m²であり,両年度とも400ueq/m²程度であった。表2に平均H⁺降下量に対する各週のH⁺流出量比を示した。

H⁺流出量の比は,1996年度の第5週目で約2.5倍,第6週目で約5.2倍を示した。1997年度では,すでに第3週目で平均H⁺降下量を超える流出がみられ,第4週目で約1.7,第5週目で約3.8倍を示した。両年度とも第5週目以降,3月中旬から3月末の間に,平均H⁺降下量の約4倍から5倍のH⁺量が地表面に負荷されていることが分かった。

表 2 で , 特に , 1997年度では第 1 週目から平均 H^+ 降下量の70%弱の H^+ の流出がみられた。これは , 気温との関係が大きいと考えられる。

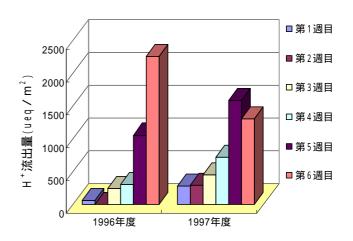


図2 H ⁺流出量の経時変化について

表 1 総 H + 流出量に対する各週の H + 流出量の割合(%)

	第1週目	第2週目	第3週目	第4週目	第5週目	第6週目
1996年度	1.6	0.1	6.2	7.9	26.9	57.3
1997年度	6.0	6.4	9.8	15.5	34.1	28.2

表 2 平均 H † 降下量に対する各週の H † 流出量比

	第1週目	第2週目	第3週目	第4週目	第5週目	第6週目
1996年度	0.15	0.01	0.56	0.72	2.45	5.23
1997年度	0.67	0.72	1.09	1.74	3.83	3.16

表 3 1996 年度と 1997 年度の気温データ(週平均値)

1996年度	第1週目	第2週目	第3週目	第4週目	第5週目	第6週目
最高温度()	-1.1	-1.5	0.1	1.4	3.9	6.5
最低温度()	-11.4	-10.8	-8.7	-6.6	-4.6	-2.9
1日の平均温度()	-6.7	-5.8	-3.6	-2.3	0.0	2.0
正の温度の平均()	1.8	1.0	0.9	1.2	1.9	3.8
正の温度の時間和(h)	17.0	1.5	10.0	14.5	35.0	74.0
1997年度	第1週目	第2週目	第3週目	第4週目	第5週目	第6週目
最高温度()	1.1	4.7	3.1	3.9	5.2	9.7
最低温度()	-13.4	-7.7	-7.9	-6.5	-3.4	-2.0
1日の平均温度()	-6.4	-1.9	-2.3	-1.8	0.1	3.0
正の温度の平均()	1.5	2.2	1.5	2.1	2.4	4.6
正の温度の時間和(h)	25.5	62.0	40.0	71.0	86.0	112.0

芸術の森の採取地点付近に,温湿度計を設置してあるので,この温度データを用いてH⁺流出量と気温の関係について検討をおこなった。表3に両年度の調査期間中における1日の気温の最高,最低,平均温度などの週平均値を示した。

どの気温項目も週を追うごとに高くなり、それに伴い、図2のH⁺流出量が増加していることが分かる。

そこで,日中の0 を超えた気温と時間に着目 した。2月の日中でも,1週間で15時間を超える場 合があることが分かり,図 3 に1996年度の H^+ 流出量と気温,時間の関係を示した。なお,横軸に気温(\dot{K})と時間(h)の積,縦軸を H^+ 流出量とした。データ数が少ないが,高い相関が得られた。つまり,0 を超える気温が続けば,2月中であっても, H^+ 流出量に大きく影響を与えるものと考えられる。

次に、H⁺流出量と流出した融雪水量から融雪水のpHを推定した。融雪水量の計算法はH⁺流出量の計算法と同様であり、図1のA、CのH⁺蓄積量を積雪水量、BのH⁺降下量を降水量、Dの流出したH⁺量を融雪水量とした。H⁺流出量と融雪水量を用いた融雪水のpHは式2で表される。

pH=6-log(E/F) -式2

E: H * 流出量(ueq/m²) F: 融雪水量(mm)

推定 p H は , 1996 年度では 4.3~4.7,1997 年度では 4.2~4.8 であった。調査期間中の降雪の平均 p H は 4.63 と 4.65 であり , p H としては大きな違いがみられなかった。

4. 結 語

- 1) 1996年度,1997年度とも,3月中旬の第5週 目以降の2週間で,H⁺流出量は調査期間中の 総H⁺流出量の約60%から80%に達した。これ は,融雪による短期間のH⁺の流出を示したも のと思われる。
- 2) 両年度とも,第5週目以降のH⁺流出量は, 1週間平均のH⁺降下量の約4倍から5倍に達 した。
- 3) H ⁺流出量は,0 を超える気温と時間の積 に強い相関を示した。平均H ⁺降下量の約70%

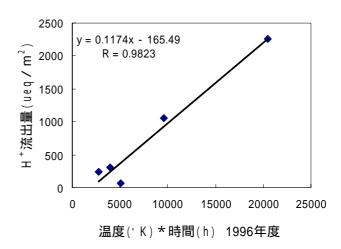


図3 H [†]流出量と気温,時間の関係について

の H^+ 流出量がみられた年度があり,0 を超える気温が続けば,2月であっても, H^+ 流出量に大きく影響するものと考えられる。

4) 両年度の融雪水の推定 p H は , 4.2~4.8の範囲にあった。同調査期間中の降雪の平均 p H は約4.6であり , p H としては大きな違いがみられなかった。

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。なお,本論文の要旨は第39回大気環境学会年会(1998年9月札幌)にて発表した。

5. 文 献

- 1) 福崎紀夫,大泉毅:妙高山麓地域の積雪中における化学成分の移動および溶出.大気汚染学会誌, 30, 94-103, 1995
- 2) 惠花孝昭,立野英嗣,山本優 他:札幌市の融雪期 における水素イオンの挙動について. 札幌市衛生 研究所年報, **24**, 65-69,1997

Behavior of Hydrogen Ion in the Snow in Sapporo

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

In order to investigate behavior of hydrogen ion in snow, we measured pH in snow at the time of the thaw from 1996 to 1997 at a suburb in Sapporo. Using the data in snow and snowfall during the same period, we calculated the effused hydrogen ions, the weekly hydrogen ion deposits, and pH of melted snow. We also inquired into the relationship between the effused hydrogen ions and temperature.

In both years, the effused hydrogen ions during the latter two weeks reached 60-80% of the total ions effused during survey period, It also reached 4-5 times of the average weekly hydrogen ion deposits. The values of pH were estimated as 4.2-4.8. There was a strong correlation between effused hydrogen ions and period of temperature above 0 . Although it was February, the effused hydrogen ions reached nearly 70% of the weekly hydrogen ion deposits since it was rather warm in 1997.