

北海道における積雪成分の長期変動（1988-2008年）

環境科学部 山口 高志 野口 泉 阿賀 裕英 岩田 理樹 上野 洋一
 環境保全部 秋山 雅行 大塚 英幸 酒井 茂克 永洞真一郎 山口 勝透
 丹羽 忍 尾原 裕昌 田中 敏明 姉崎 克典 濱原 和広

要 約

1988-2008年にかけて、4年ごとに北海道各地の積雪調査を行った。積雪には湿性沈着、乾性沈着の両方が含まれており、この調査では全道の最大積雪深の時期に試料を採取することで全積雪中に含まれる大気汚染物質全沈着量とその分布および長期変動を明らかにすることを目的としている。今回の2008年調査までの結果より

- 長距離輸送によると思われる大気汚染物質は日本海側が多い。
- 非海塩由来硫酸イオン蓄積量は1990年代から2008年まで減少しているのに対し硝酸イオンは逆に増加している。
- 主たる酸性化物質は硫黄酸化物から窒素酸化物へと変化してきている。

ことが明らかとなった。北海道内での大気質に大きな変動がないことから、この変化は大陸からの越境大気汚染が大きく寄与していると考えられる。なお2008年には非海塩由来硫酸イオン及び硝酸イオンの平均濃度の大幅な上昇が確認されたが、この要因として2008年の積雪水量が少なかったことが挙げられる。

全調査を通して日本海側の蓄積量が多いこと、並びに硝酸イオン、アンモニウムイオンなど窒素を含むイオン蓄積量の増加傾向が確認されている。このため、この地域では雪に蓄積された大気汚染物質が融雪時に短期間に放出されることによる土壌、植生、水質等への影響を検討する必要がある。

Key Words: 酸性雨、酸性雪、長距離輸送、越境汚染

1 はじめに

関東地方などと比べて地域発生源の少ない北海道でも酸性雨が観測されている。これは主にアジア大陸で排出された汚染物質が長距離輸送によって道内に流入したためと考えられる同様の現象が諸外国でも発生しており国境を越えた広域大気汚染として大きな問題となっている。この問題に対して有効な対策を行うためには原因並びに影響への影響を明らかにすることが必要であり、特に積雪寒冷地では雪による汚染物質の沈着も検討課題の一つとなっている。雪は雨とは異なった物性を持ち、

- 落下速度が遅いため、大気中の汚染物質を取り込みやすい
- 春先まで積雪として蓄えられ、春先の雪解け時期には、濃縮された酸性度の強い雪解け水が短期間に流出する

等が報告されており¹⁾、また積雪後に雪表面へ汚染物質やエアロゾルが沈着する。積雪に含まれる汚染物質による影響

として、我が国でも積雪中の酸性物質によって広葉樹とその菌根が影響を受け、森林の枯損が起こる可能性が示唆され²⁾、北海道においては、日本海側小湖沼で酸性化の兆候がみられるとの報告がある³⁾。そのため、積雪及びそれに含まれる汚染物質による生態系への影響を検討するためには、積雪中に蓄積している成分についての情報が必要である。国内において積雪中の酸由来物質の広域分布について、石井ら⁴⁾及び全国環境研協議会北海道東北支部⁵⁾などの既報があるが、長期に亘る報告は北海道環境科学研究センター⁶⁾によるもののみである。これまでの調査結果により大陸からの越境汚染を裏付ける分布が確認されていることから、今回の2008年の調査を含めて、北海道内の積雪中に含まれる大気汚染由来成分の寄与の大きい硝酸イオン、硫酸イオン、黄砂やアスファルト粉じんによく含まれるカルシウムイオンさらにアンモニウムイオンについて冬季における全蓄積量の推定、道内の分布及び長期変動とその原因について評価を行った。

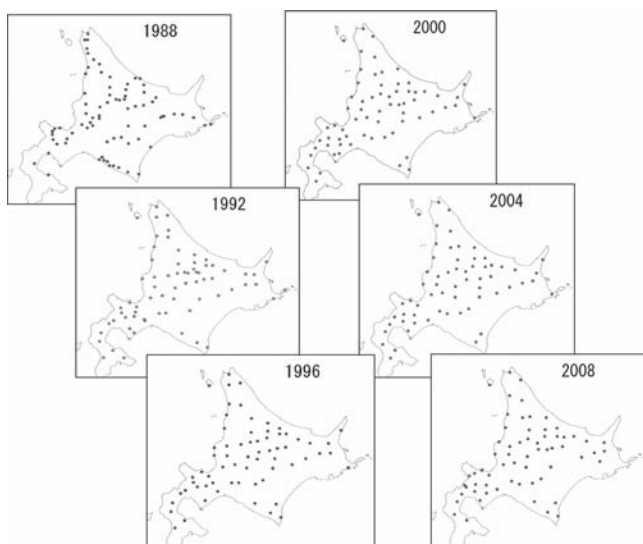


図1 調査地点

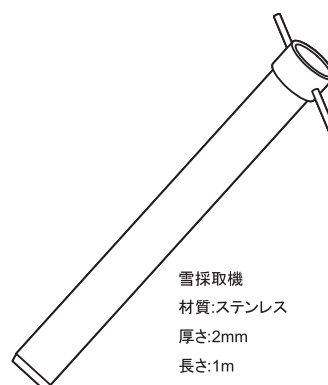


図2 積雪採取機

2 調査及び解析方法

1988年から4年ごとに2008年まで6回の調査を行った。調査期間は、最大積雪深となる2月中旬～3月上旬とした。調査地点を図1に示す。調査地点の選択基準は以下のとおりである。

- 地域的な排出源の影響の大きい都市部以外の田園地域、都市後背地
- 道路から離れていること
- 周辺に排出源のないこと

積雪試料は、ステンレス製雪採取機（断面積20cm²）を用い（図2）、全層を一括採取した。積雪試料は純水で洗浄したビニールパックに入れクーラーボックスにて持ちかえた。重量測定後に実験室内で融解し、直ちに電気伝導率、pHを測定した。イオン成分測定用試料は融解した試料をメンブランフィルター（孔径0.2μm）でろ過し、分析まで冷蔵庫で保存した。分析の項目及び方法は以下のとおり。

- pH（水素イオン濃度）（複合ガラス電極）
- 電気伝導率（ms/m）（白金電極）
- 陰イオン類:硫酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオン（以下SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻と表す。）（イオンクロマトグラフ法）
- 陽イオン類:カルシウムイオン、マグネシウムイオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン及びカリウムイオン（以下Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺と表す。）（イオンクロマトグラフ法）

（過去の測定法は原子吸光法等異なる手法を用いている項目

もあり、それらの詳細については既報⁶⁾を参照されたい。）

定法に従いNa⁺を海塩由来の代表的イオン成分として、非海塩由来成分の算出に用いた。算出方法は、Na⁺を基準に海塩組成比を用いて海塩由来の割合を算出し、残りを非海塩由来成分（以下nss-と表す。）とした。

積雪水量は、山田ら⁷⁾の報告に従い、道内の気象観測所のデータを用いて7日間の移動日平均気温がはじめて0℃を超えた日を融雪開始日とし、根雪開始日から融雪開始日までの気象観測所における積算降水量を算出した。北海道全体における積雪水量分布はKriging法を用いて気象観測所間の空間補完を行い推定した。各イオン類の蓄積量分布は調査地点の成分濃度から積雪水量と同様に北海道全体の濃度分布を推定し、それに積雪水量を乗じて求めた（図4）。またその結果から地域特性を把握するため、図3に示すように北海道を日本海側（JS）、オホーツク海側（OH）、太平洋側（PO）及び内陸部（IL）の4地域に区分し、地域



図3 地域区分

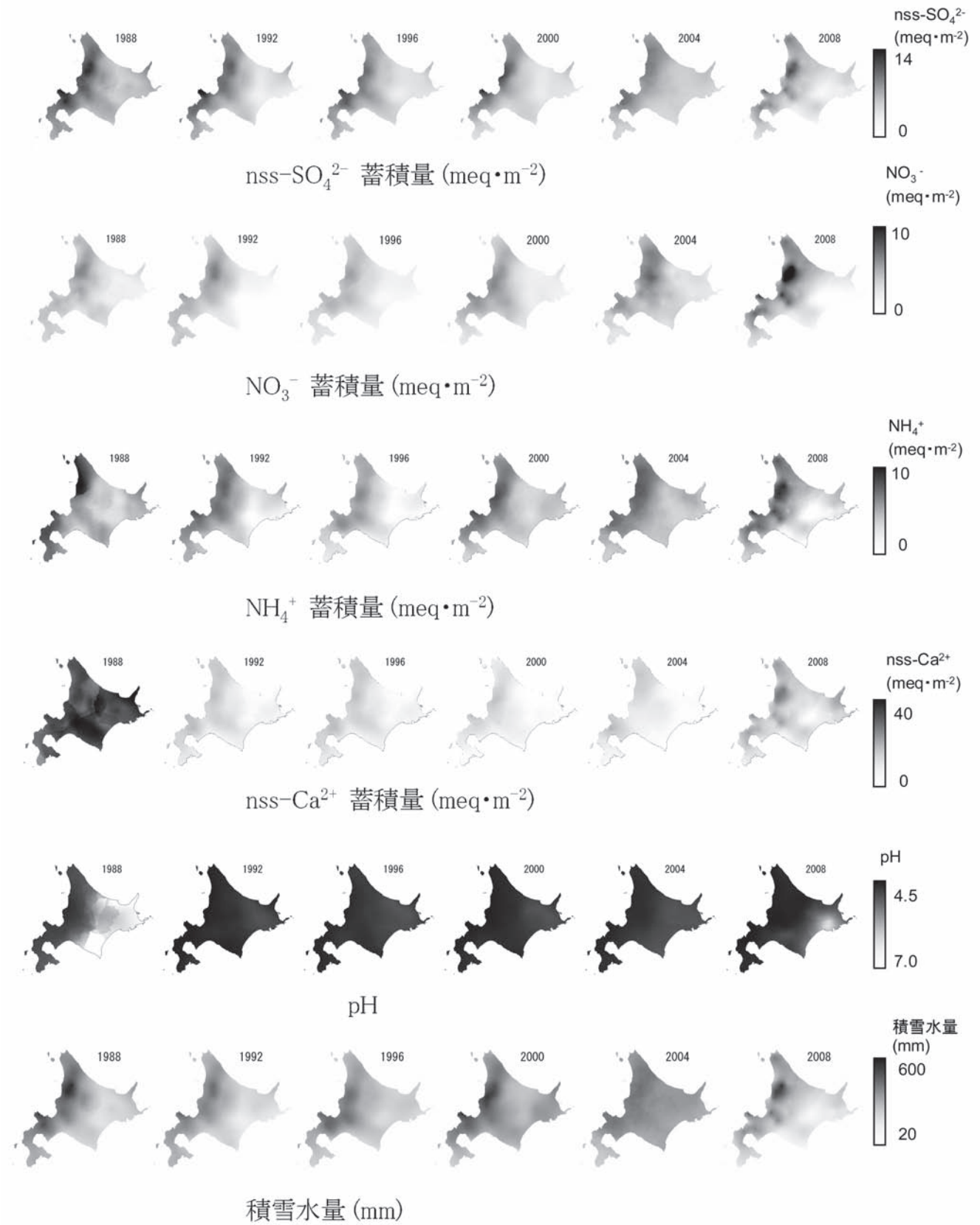


図4 各調査の成分蓄積量分布、pH及び積雪水量

表1 地域面積及び積雪水量

AREA(m ²)	1988	1992	1996	2000	2004	2008
IL 1.64E+10	345	278	289	351	357	255
	5665	4567	4746	5753	5852	4175
JS 1.86E+10	370	285	297	361	329	259
	6901	5317	5542	6734	6134	4830
OH 1.40E+10	168	138	166	231	298	140
	2363	1939	2334	3243	4184	1970
PO 2.83E+10	163	133	168	252	267	96
	4612	3765	4765	7138	7553	2722

上段:平均積雪水量(mm・m⁻²) 下段:地域内積雪水量(Mm³)

表2 地域別の各イオン平均蓄積量及び平均濃度

	NH ₄ ⁺						NO ₃ ⁻					
	1988	1992	1996	2000	2004	2008	1988	1992	1996	2000	2004	2008
IL	3.13	3.56	2.39	3.25	3.78	3.72	3.56	3.73	2.92	3.76	4.95	5.55
	8.84	12.77	8.19	9.07	10.48	14.66	10.31	12.18	9.52	11.10	13.75	21.71
JS	5.28	3.87	2.60	3.98	4.09	4.01	3.37	3.35	2.94	3.74	4.14	5.20
	14.54	13.63	8.92	10.97	12.41	15.54	9.19	11.14	10.14	10.11	12.39	19.90
OH	2.12	1.58	1.02	1.81	2.19	1.86	1.51	1.36	1.33	1.38	1.97	2.12
	12.79	11.38	6.07	7.95	7.34	13.37	9.00	7.17	6.64	5.69	6.51	14.25
PO	2.41	1.61	1.22	1.94	2.12	1.45	1.86	1.36	1.37	2.00	2.37	1.56
	15.00	11.94	7.08	7.69	8.03	14.89	11.72	10.73	9.22	7.63	8.86	15.61

	nss-Ca ²⁺						nss-SO ₄ ²⁻					
	1988	1992	1996	2000	2004	2008	1988	1992	1996	2000	2004	2008
IL	4.96	2.40	0.92	0.77	0.73	1.41	4.12	3.32	2.76	2.59	2.89	2.61
	15.62	8.64	3.22	2.18	2.02	5.57	12.02	11.85	9.44	7.27	8.03	10.29
JS	4.22	2.93	1.09	0.81	0.95	1.47	4.71	4.18	3.76	3.58	3.46	2.93
	11.77	10.44	3.89	2.21	2.90	5.68	12.76	14.68	12.97	9.80	10.53	11.34
OH	5.19	1.04	0.45	0.32	0.41	1.09	2.29	1.38	1.36	1.21	1.88	1.41
	32.53	7.61	2.74	1.44	1.36	8.18	13.84	9.94	8.20	5.29	6.28	10.13
PO	4.79	1.30	0.61	0.45	0.46	0.74	2.57	1.61	1.65	1.36	1.74	1.12
	32.42	9.36	3.62	1.80	1.75	8.41	16.26	11.61	9.54	5.40	6.59	11.64

上段:平均蓄積量(mmol・m⁻²) 下段:平均濃度(μmol・L⁻¹)

毎の面積、積雪水量と各イオンの平均濃度及び蓄積量を算出した(表1, 表2)。

3 結果及び考察

3.1 空間分布について

主に燃焼由来であるnss-SO₄²⁻、NO₃⁻の蓄積量は北海道西部日本海側に偏在している結果となった(図4)。この傾向は1988年より継続しており、冬季のnss-SO₄²⁻、NO₃⁻はこの地域において恒常的に多く蓄積すると考えられる。nss-SO₄²⁻とNO₃⁻の地域別の蓄積量を比較すると(表2)、nss-SO₄²⁻はJSがILよりも高く、NO₃⁻はJS及びILがほぼ同程度である。これらが大陸側からの移流に因るものであればNO₃⁻もJSがILよりも高くなると考えられるが、やや異なる傾向を示している。これはIL内では

旭川を中心に工場、自動車による窒素酸化物排出量が多いこと、冬季には逆転層形成の多発による大気中窒素酸化物濃度の上昇が影響していると思われる。

nss-Ca²⁺は1988-2004年にかけて減少しており、特に太平洋(PO)、オホーツク海側(OH)でその傾向が顕著である(図4、表2)。これはスパイクタイヤ規制によってアスファルト粉じんの発生量が減少したためと考えられ、積雪量が少なくアスファルト路面の露出の多いPO、OHで特に影響が大きかったと思われる。2000年、2004年のnss-Ca²⁺の空間分布はnss-SO₄²⁻と同様の分布傾向を示し、長距離輸送による影響を示唆している。しかし2008年にはnss-Ca²⁺の濃度、蓄積量が共に増大した。この要因として黄砂が考えられるが、2007年12月-2008年3月にかけての黄砂観測日数は例年よりも少ない⁸⁾。また黄砂の飛来からは下流側地域に位置するPO、OHでnss-Ca²⁺濃度

が高い傾向にある。これらから、2008年のnss-Ca²⁺の増加は黄砂由来のものではなく、積雪水量が少なかったため冬期間中のアスファルト路面露出期間が長く、そのためアスファルト粉じん発生量が増加したと考えられる。このため、2008年の道東部ではアスファルト粉じん由来のnss-Ca²⁺増加の影響を受けてpHが高くなったと思われる（図4）。

3.2 経年変化について

図4の空間補完した全メッシュ値からNO₃⁻、nss-SO₄²⁻の全道平均濃度および単位面積あたり蓄積量を算出した（図5）。NO₃⁻の全道積雪水中の平均濃度は1988年以降2004年まで8-10 μmol・L⁻¹程度だったが、2008年には18 μmol・L⁻¹と大幅に上昇した。これは例年に比べ2008年の積雪水量が少なかったためと思われる（表1）。

NO₃⁻蓄積量は1996年を底に2008年まで増加している。北海道内の大気常時監視局による地表面付近の窒素酸化物年平均濃度値は、横ばいから減少傾向にあることが報告されており⁹⁾、1988年以降に北海道内の窒素酸化物排出量の大幅な上昇はない。このことから、NO₃⁻蓄積量増加は主に大陸からの越境大気汚染によると考えられる。

移流の形態は二酸化窒素（NO₂）などの窒素酸化物や硝酸アンモニウム（NH₄NO₃）などの硝酸エアロゾルである。北海道では一般に地表面付近の大気中窒素酸化物濃度は低く、また札幌など一部の都市域を除いて積雪表面への乾性沈着量は湿性沈着に比べ小さいことが報告されている¹⁰⁾。このため積雪中に含まれるNO₃⁻は上空における雪形成時に取り込まれるものが主であり、積雪後の乾性沈着の寄与は少ないと考えられる。よって雪中に含まれるNO₃⁻量は冬季北海道上空に移流する窒素酸化物、硝酸エアロゾルの変動を反映していると考えられる。

nss-SO₄²⁻については大気常時監視局による道内の硫黄酸化物濃度年平均値が1988年から低い水準で保たれていること⁹⁾、蓄積量が北西部へ偏在していること、乾性沈着量の寄与は小さいと考えられる¹⁰⁾ことから、積雪中nss-SO₄²⁻の多くは大陸から北海道上空へ移流する越境大気汚染によるものと考えられる。その量はNO₃⁻とは逆に1988年以降減少傾向にある（図5）。

北海道全体でのNO₃⁻及びnss-SO₄²⁻蓄積量の変化を図6に示す。この二種のイオンの蓄積量は1996年にほぼ同量となり、2008年にはNO₃⁻がおおよそ260Mmolとnss-SO₄²⁻の150Mmolを大きく上回っている。また、合計量では1996年以降のNO₃⁻の増加によってnss-SO₄²⁻の減少分が打ち消されている。このような変動の原因は主に中国等排出源地域における排出量、排出成分の変化や気象条件の変

化によると考えられる。これらのことから、窒素酸化物、硝酸エアロゾルの測定は冬季北海道の雪酸性化の調査研究に、より重要性を増していると言える。

3.2.1 NH₄⁺について

各地点の分析結果から、NH₄⁺とnss-SO₄²⁻について相関を取った（図7）。2000、2004年は特に高い相関が見られる。これは積雪水中のNH₄⁺の多くが硫酸アンモニウム塩（(NH₄)₂SO₄、(NH₄)HSO₄）などのエアロゾルとして降雪へ沈着していることを示唆している。NH₄⁺とNO₃⁻の相関はNH₄⁺とnss-SO₄²⁻との相関より概して低いため本報では割愛する。これは既知のエアロゾルに関する知見とも一致する¹¹⁾。

逆に、1996年にはNH₄⁺とnss-SO₄²⁻濃度に相関は認められなかった。1996年は全ての地域でNH₄⁺濃度、蓄積量ともに例年より低く（表2）、積雪水中のNH₄⁺の分布が特異的であったと考えられる。この期間（1995年12月-1996年3月）の利尻、札幌等の湿性沈着試料ではnss-SO₄²⁻とNH₄⁺濃度は正の相関がありほぼ例年通りと思われる（未発表データ）。このことから、降雪後の雪中NH₄⁺が何らかの要因により減少したと推測される。2008年もやや相関が低いため、気象条件など共通した要因を今後検討したい。

NH₄⁺蓄積量は2000年以降の調査では1996年に比較して高い量で推移している（表2）。アンモニアガスは大気中酸性物質に対して中和作用を持つがNH₄⁺は土中では硝化菌により以下の様に反応し、水素イオンを生じることで酸として作用する。



このことから、積雪水中の汚染物質の評価にはpHだけではなくNH₄⁺から放出される水素イオンも含めた有効水素イオン量や、アルカリによる中和のない場合のpH(pAi)¹²⁾等から総合的に評価する必要がある。

4 他調査との比較

全国環境研協議会の第4次酸性雨全国調査報告書¹⁰⁾で全国冬季の湿性沈着について解析がなされている。その結果、日本海側（本州新潟以南の日本海沿岸）でnss-SO₄²⁻、NO₃⁻の沈着量が多く、経年的（2003年12月-2007年2月）に増加傾向が認められるとし、要因として越境大気汚染を挙げている。乾性沈着では硫酸エアロゾルが1999-2006年に全国的に増加傾向が認められ、特に日本海側や西日本で特にその傾向が強いことから、越境大気汚染によると結論付けている。また札幌、利尻局での湿性沈着の年沈着量ではnss-SO₄²⁻、NO₃⁻ともに増加傾向が報告されている。¹³⁾

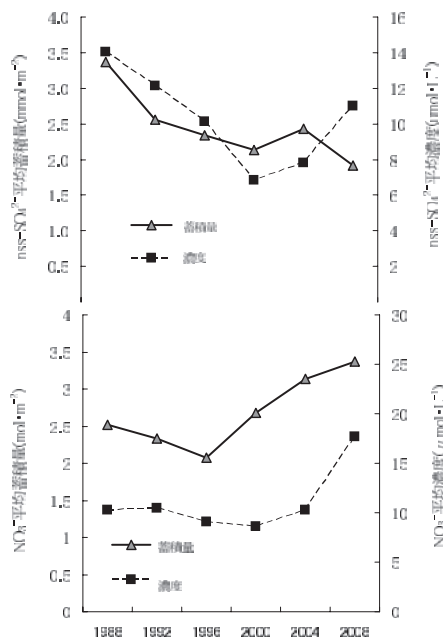


図5 NO₃⁻、nss-SO₄²⁻の平均濃度、平均蓄積量の変化

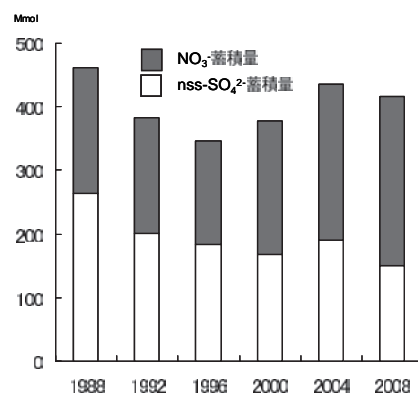


図6 nss-SO₄²⁻、NO₃⁻蓄積量の変化 (Mmol)

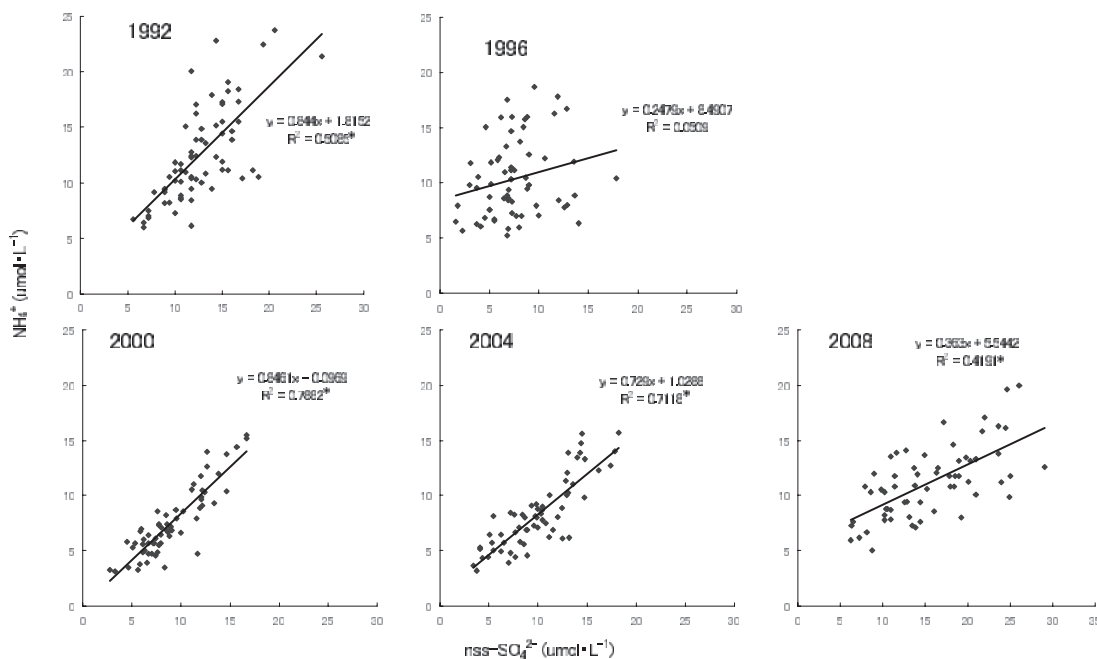


図7 各調査年度の積雪中のNH₄⁺イオン濃度とnss-SO₄²⁻イオン濃度の関係 (*P<0.01)

日本海側で沈着量が多いこと、NO₃⁻の沈着量が経年的に増加をしていることは全国環境権協議会による調査結果や湿性沈着両調査結果と本調査の結果が一致する。しかし本調査では北海道内のnss-SO₄²⁻沈着量の減少傾向が認められており、他調査の報告と異なる。

冬季の季節風は全国でおおむね北西であることから、これらの調査間の結果の相違は北海道と本州の大陸のからの距離・方向など空間的な差異と、積雪後の雪中nss-SO₄²⁻、

NO₃⁻の濃度変化などが影響を及ぼしている可能性がある。

5 積雪中汚染物質による影響について

本調査の結果、北海道北西部及び積丹半島で常に蓄積量が多いことが明らかになった。このことから、融雪期に大気汚染物質の流出による動植物など生態系への影響¹⁾があれば、道内ではまずこの地域において顕在化すると思われる

る。特に NO_3^- 、 NH_4^+ が増加すると窒素循環への影響が懸念される。また、これら地域沿岸部海域においても沈着量が増加していると思われるが、その量や影響については未知である。これら地域における水質や植生、動物相に与える影響調査を今後検討する必要がある。

6 まとめと課題

北海道内に積雪中に蓄積される大気汚染物質について

- 汚染物質蓄積量の変動は大陸からの移流による寄与が大きいと思われる。
- 冬期積雪中の主要酸由来物質は nss-SO_4^{2-} から NO_3^- へと移行している。
- 年により NH_4^+ の分布パターンが異なることが確認された。
- 全国的には nss-SO_4^{2-} の濃度・蓄積量は増加傾向にあり、本調査で確認された北海道内冬季蓄積量の減少傾向とは異なる。
- 北海道北西部及び積丹半島周辺など日本海沿岸地域に汚染物質の蓄積量が多く、この地域の生態系への影響調査が必要である。

ことが示唆される。

本調査は空間分布について極めて詳細なデータが得られているが、時間分解能が低いため、他の道内の湿性沈着量や大気中の大気汚染物質濃度分析など時間分解能の高い調査と比較検討を行うことにより、より多くの知見が得られるものと思われる。また、大気汚染物質が生態系や農業等へ及ぼすであろう影響の予想とその実態調査等を検討していく。

参考文献

- 1) M. Johannessen and A. Henriksen: Chemistry of snow meltwater: Changes in concentration during melting, Water Resources Research, 14, 4 (1978).
- 2) 佐竹研一編:「酸性環境の生態学」, 愛智出版 (1999)
- 3) H. AGA, I. NOGUCHI and K. SAKATA: A variation in aquatic chemistry in a reservoir during thaw season., Report of Hokkaido Institute of Environmental Sciences, pp. 50-55 (1999).
- 4) 石井吉之, 秋田谷英次, 野村陸: 北海道内の広域積雪調査: 1992年2月, 低温科学. 物理篇. 資料集, 51, pp.

9-22 (1993).

- 5) 全国環境研協議会北海道・東北支部酸性雨調査研究部会: 積雪成分合同調査報告書 - 5年間のまとめ- (2002).
- 6) 野口泉, 酒井茂克, 岩田理樹, 秋山雅行, 大塚英幸: 北海道における積雪成分の分布 (1988, 1992, 1996, 2000, 2004年), 北海道環境科学研究センター所報, 31, pp. 65-73 (2004).
- 7) 山田知充, 若浜五郎: 北海道の山岳地帯における積雪分布特性, 昭和54-56年度北海道大学特定研究経費研究成果報告書, pp. 2357-2362 (1982).
- 8) 気象庁: [地球環境のデータバンク] 黄砂, 気象統計情報 (2008).
- 9) 北海道: 「北海道環境白書'08」. p. 75 (2008).
- 10) 全国環境研協議会: 第4次酸性雨全国調査報告書 (平成18年度), 全国環境研会誌, 33, 3 (2008).
- 11) 日本化学会編: 「季刊化学総説: 大気の化学」, 学会出版センター (1990).
- 12) H. Hara, M. Kitamura, A. Mori, I. Noguchi, T. Ohizumi, S. Seto, T. Takeuchi and T. Deguchi: Precipitation chemistry in Japan 1989-1993, Water, Air, & Soil Pollution, 85, 4, pp. 2307-2312 (1995).
- 13) 野口, 山口高志, 友寄喜貴: 北海道における湿性沈着及び乾性沈着成分の経年変動 (2001 ~ 2006年度), 第49回大気環境学会年会講演要旨集, p. 304 (2008).

Long Term Trend of Snow cover components in Hokkaido (1988-2004)

Takashi YAMAGUCHI, Izumi NOGUHI, Hirohide AGA, Riki IWATA, Youichi UENO, Masayuki AKIYAMA, Hideyuki OTSUKA, Shigekatsu SAKAI, Shinichiro NAGAHORA, Katsuyuki YAMAGUCHI, Shinobu NIWA, Hiromasa OHARA, Toshiaki TANAKA, Katsunori ANEZAKI, drKazuhiro HAMAHARA (Hokkaido Institute of Environmental Science)

Abstract

We have investigated about concentrations, amounts and temporal trends of air pollutants in snow cover on whole Hokkaido. The surveys were carried out in every 4 years between 1988 - 2008. These results show the air pollutants were highly amounted in Japan Sea coast area continuously.

Non-sea-salt sulfate ion (nss-SO_4^{2-}) amounts are decreasing after 1996 survey. Both nitrate ion (NO_3^-) and ammonium ion (NH_4^+) show increase trends since 2000.

Air pollutants monitoring system shows no significant changes of pollutants concentrations in Hokkaido in this period. It suggests that the changes

of air pollutants amounts in snow cover were mainly contributed by Long Range Transport. The high concentrations of NO_3^- and nss-SO_4^{2-} in 2008 survey were thought to be caused by small amount of snow fall. It is thought that the increasing of total nitrogen amount ($\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$) may affect on nitrogen cycle in ecosystem.