

酸性降雪採取法に関する研究

野口 泉 (北海道環境科学研究センター)

1. はじめに

降雪に含まれる酸性物質が積雪中に蓄積され、雪融け時期に高濃度で流出することによって生態系に急性被害をもたらすことが指摘されており (Acid Shock)¹⁾、酸性雪のモニタリングは酸性雨のそれとともに大変重要である。近年、広く行われている酸性沈着物の長期モニタリングの場合、大きく分けて2通りの採取方法が用いられている。1つは湿性沈着物のみの採取 (Wet only)、あるいは湿性沈着物と乾性沈着物との分別採取 (Wet/Dry) の方法で、国際的にも広く用いられているが、降水センサーによる蓋の自動開閉などの機構が必要で、装置が高価なことから国内における使用例はまだ余り多くはない。もう1つは湿性沈着物、乾性沈着物を同時に採取する方法 (Bulk) で、試料の安定性などに問題はあるが、簡便で安価であることから国内では広く用いられており、中でも図1に示すようなろ過式採取器 (以下ろ過式) に準じた採取器が多い。しかし、雪の採取に関しては雨と同様の方法で採取することができる西日本などの地域とは異なり、²⁾ 寒冷な北海道や東日本の降雪量の多い日本海側の地域では雨とは異なった方法で採取を行わざるを得ない。³⁾ そのような地域で降雪の採取に用いられるのは、図2に示す雪採取器 (通称「環境庁方式」と呼ばれる。以下環境庁方式) に準じた採取器が多い。⁴⁾ 一方、酸性雨・雪のデータは採取方法によって得られる値が異なることが報告されており、⁴⁻⁶⁾ 異なる採取器では、それぞれのデータの単純な比較検討は難しい。しかし、ろ過式と環境庁方式においては、データの区別をしない場合が多くみられる。環境庁方式は、開放式で直接大気と接触している面積が大きいため、暖冬期には融けた試料表面と大気とのガス成分の交換など、厳冬期には試料や採取器の表面霜などの影響が考えられ、⁵⁻¹¹⁾ 採取器によるデータが異なることが考えられる。このようなことから全国の他の地域と採取方法を統一し、データの比較検討上の問題をなくし、かつ気象台の降水量のデータとの整合性をとるため、寒冷地である北海道においては、図3に示す融雪ヒーターを備えた融雪ろ過式採取器 (以下融雪ろ過式) を採用した。そこで、従来の環境庁方式との整合性やデータの継続性を確認することなどを目的として、両方法で降雪を採取し、採取水量から算出される降水量及び試料中の各成分濃度などについて、比較試験を行った結果を報告する。また、今回は降雪の採取に使用される風の整流板である助炭の効果についても同様の検討を行ったので併せて報告する。

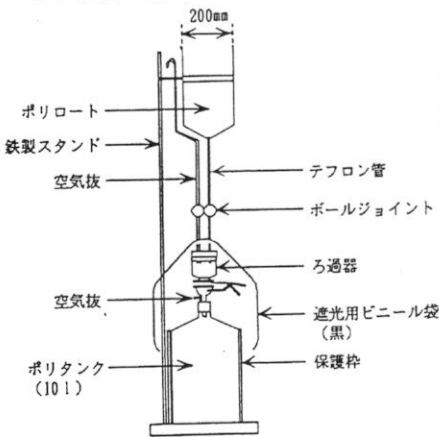


図1 ろ過式雨水採取器

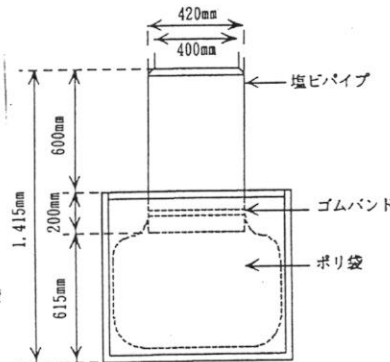


図2 環境庁方式の雪採取器

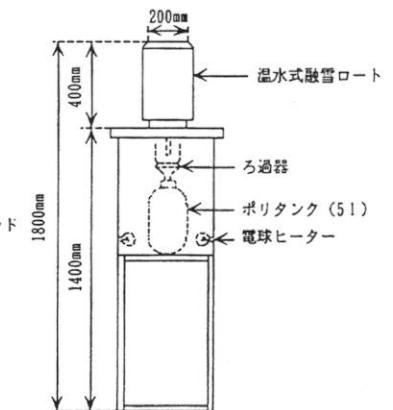


図3 融雪ろ過式採取器

2. 調査方法

融雪ろ過式の融雪ヒーターは、電熱ヒーターより採取水量が多くなると報告されている温水式を採用した。⁵⁾ 試料は化学分析に供されるため、ロートの融雪部はステンレスにテフロンコーティングを施したものを用いている。ロート部の他の形状、仕様に関しては、気象台の降水量の調査に用いられるものと同様である。試料保存部は断熱材で囲まれたステンレスのシェルター内で、電球ヒーター（100w3個）で保温してある。最高最低温度計によるチェックでは夏期、冬期を通じて 3~23℃の範囲であった。

調査地点は、当研究センター屋上で、調査期間は表1に示すとおりである。試料の採取は原則として1週間毎に行った。各期の採取方法は、ほぼ同様の採取法であるろ過式と融雪ろ過式の平行試験期間を降雨期、環境庁方式と融雪ろ過式の平行試験期間を降雪期とし、降雪期の内、試料採取期間（1週間）の平均気温が氷点下の場合を厳冬期、それ以外を暖冬期とした。また助炭効果調査は、融雪ろ過式採取器を2台使用し、1方に助炭を設置し、平行試験を行った。助炭効果調査においては、厳冬期と暖冬期の区別はしなかった。測定項目と測定方法は、表2に示すとおりである。

表1 調査期間と採取方法

年	'90 '91		'92												'93												'94											
月	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	...	10	11	12	1	2	3															
調 査 期 間	降雪期												助炭効果調査																									
	暖冬期			厳冬期			暖冬期			降雨期												予備調査			本調査													
													降雪期																									
	暖冬期			厳冬期			暖冬期															暖冬期			厳冬期			暖冬期										

注) 採取方法 降雨期：環境庁方式のろ過式採取器と融雪ろ過式採取器
降雪期：環境庁方式の雪採取器と融雪ろ過式採取器

表2 測定項目と測定方法

測定項目	測定方法
降水量	重量法
pH	イオン電極法
EC	導電率計による方法
SO ₄ ²⁻	イオンクロマトグラフ法
NO ₃ ⁻	
Cl ⁻	
Na ⁺	原子吸光光度法
K ⁺	
Ca ²⁺	
Mg ²⁺	
NH ₄ ⁺	オートアナライザー法

3. 結果および考察

3.1 環境庁方式（またはろ過式）と融雪ろ過式採取器の比較試験結果

期間中に採取されたのは58試料で、降雨期は21試料、降雪期は37試料、その内、暖冬期は20試料、厳冬期は17試料であった。

採取水量から算出される降水量、pH、ECおよび各成分濃度の両方法による差およびその検定結果を表3に示す。検定に際しては、データが正規分布をしていることが条件となるため、pHを除く項目は対数変換を行ってから検定している。

採取水量から算出される降水量では、降雨期における差は小さかったが、降雪期においては、環境庁方式による方がやや多く、暖冬期においてこの傾向はより顕著であった。

融雪ろ過式の場合、ロート内に入った降雪の再飛散と、1降雪につき、0.5~1.0mm程度のロスがあると言われるロート表面における蒸発が考えられる。いずれも、厳冬期における損失が大きいと報告されているが^{5, 8)}、暖冬期により差が見られることから、環境庁方式の場合、気温が高いときに採取された降雪試料の表面が融け、採取面がシャーベット状あるいは液面などになることによって、採取された試料の再飛散が抑えられたことが考えられた。しかし、1夜で1.0 mm以上になる場合もある表面霜や積雪の再飛散（地吹雪）の影響も考えられ、採取水量が多い方が正確な降雪量を把握できるとは限らず、その優位性については一概には判断できない。また、気象台の降水量の測定方法は、今回使用した融雪ろ過式に助炭などの風の整流板を組み合わせた方法と同様であり、¹²⁾ 気象データの利用を考える場合には融雪ろ過式を用いた方がより整合性があると考えられる。^{5, 9, 10)}

各期の pH, EC, 各成分濃度についてみると、降雨期においてはろ過式に比べて融雪ろ過式の方が pH が高く、NH₄⁺濃度は高く、Ca²⁺, K⁺濃度は低くなる傾向がみられた。これは、ろ過式の場合、ろ過器及びサンプルタンクは、市販の黒いゴミ袋などによる遮光を行っているのに対して、融雪ろ過式は断熱材で囲まれたシェルター内に納められており、ろ過式の方が遮光が十分でなく微生物が活動すること、温度も高くなることなどによる影響と考えられた。特に遮光が不十分なるろ過式の場合、pH が低くなること、NH₄⁺濃度が低くなることは正賀ら¹³⁾も報告している。

暖冬期においては、環境庁方式に比べて融雪ろ過式の方が pH が高く、NH₄⁺濃度は低くなる傾向がみられた。これは、環境庁方式の場合、降雪試料が融けて表面がシャーベット状あるいは液面などになる場合があるため、大気中の NH₃ ガスが吸収されたことが考えられた。しかし、pH の挙動についてはさらに検討を要すると考えられる。

厳冬期においては、環境庁方式に比べて融雪ろ過式の方が SO₄²⁻, NO₃⁻, Mg²⁺濃度が高くなる傾向がみられた。しかし、MgSO₄やMg(NO₃)₂といった塩のエアロゾルの量は非常に少ないと考えられ、また、Ca²⁺では差がみられないことから、乾性沈着物の影響の可能性は少ないと考えられ、この原因については不明であった。

EC, Cl⁻, Na⁺では、いずれの期も採取法の明確な差はみられなかった。

3. 2 助炭効果調査結果

採取されたのは21試料で、このうち4試料は降水がなく、乾性沈着物を洗浄した試料であった。

採取水量から算出される降水量, pH, EC および溶解性成分濃度, 不溶解性成分量の助炭がある場合とない場合の両採取方法による差およびその検定結果を表4に示す。検定に際しては、前述と同様に

表3 融雪ろ過式の値-環境庁方式(またはろ過式)の値(対数変換後)

		降水量	pH	EC	SO ₄ -NO ₃ -Cl-	NH ₄ +Na+	Ca++Mg++	K+					
降雨期	N	21	21	21	21	21	19	21	16	14			
	MAX	0.06	0.54	0.07	0.12	0.05	0.09	0.28	0.11	0.04	0.06	0.22	
	MIN	-0.06	-0.10	-0.17	-0.17	-0.12	-0.28	-0.10	-0.43	-0.16	-0.18	-0.43	
	AVG	-0.01	0.21	-0.02	0.01	-0.02	-0.03	0.14	-0.06	-0.06	-0.02	-0.14	
	t(1%)	2.845	2.845	2.845	2.845	2.845	2.845	2.845	2.878	2.845	2.947	3.012	
	t(0.1%)	3.850	3.850	3.850	3.850	3.850	3.850	3.850	3.922	3.850	4.073	4.221	
	検定	---	##	---	---	---	##	---	##	---	*		
温暖期	N	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20		
	MAX	0.00	1.84	0.26	0.28	0.34	0.34	0.21	0.30	0.14	0.33	0.29	
	MIN	-0.45	-0.41	-0.32	-0.14	-0.74	-0.53	-0.71	-0.36	-0.95	-0.29	-0.54	
	AVG	-0.11	0.45	-0.07	0.05	-0.11	-0.13	-0.20	0.01	-0.10	0.05	-0.11	
	t(1%)	2.861	2.861	2.861	2.861	2.861	2.861	2.861	2.861	2.861	2.861	2.861	
	t(0.1%)	3.883	3.883	3.883	3.883	3.883	3.883	3.883	3.883	3.883	3.883	3.883	
	検定	**	#	---	---	---	*	---	---	---	---		
降雪期	厳冬期	N	17	17	17	17	17	17	17	17	17		
		MAX	-0.01	1.10	0.07	0.16	0.16	0.11	0.28	0.12	0.22	0.14	0.18
		MIN	-0.48	-0.59	-0.21	-0.07	-0.10	-0.21	-0.47	-0.09	-0.32	-0.02	-0.76
		AVG	-0.11	0.22	-0.01	0.05	0.06	0.00	0.05	0.01	0.02	0.06	-0.13
		t(1%)	2.921	2.921	2.921	2.921	2.921	2.921	2.921	2.921	2.921	2.921	2.921
		t(0.1%)	4.015	4.015	4.015	4.015	4.015	4.015	4.015	4.015	4.015	4.015	4.015
	検定	*	---	---	#	#	---	---	---	##	---		

** : 0.1%の危険率で融雪ろ過式の値<環境庁方式(またはろ過式)の値であることを示す。
 * : 1%の危険率で融雪ろ過式の値<環境庁方式(またはろ過式)の値であることを示す。
 ## : 0.1%の危険率で融雪ろ過式の値>環境庁方式(またはろ過式)の値であることを示す。
 # : 1%の危険率で融雪ろ過式の値>環境庁方式(またはろ過式)の値であることを示す。

表4 助炭ありの値-助炭なしの値(対数変換後)

		降水量	pH	EC	SO ₄ -NO ₃ -Cl-	NH ₄ +Na+	Ca++Mg++	K+				
溶解性成分	N	17	21	21	21	21	21	21				
	MAX	0.04	0.18	0.22	0.38	0.08	0.32	0.18	0.39	0.29	0.19	0.47
	MIN	-0.03	-0.11	-0.01	0.00	-0.01	-0.02	-0.04	-0.01	0.02	0.01	-0.23
	AVG	0.01	0.04	0.05	0.05	0.03	0.06	0.04	0.06	0.11	0.05	0.07
	t(1%)	2.921	2.845	2.845	2.845	2.845	2.845	2.845	2.845	2.845	2.845	2.845
	t(0.1%)	4.015	3.850	3.850	3.850	3.850	3.850	3.850	3.850	3.850	3.850	3.850
	検定	---	---	#	#	##	#	---	#	##	##	---
不溶解性成分	重量		Na	Mg	Al	Ca	Mn	Fe				
	N	17	17	17	17	17	17	17				
	MAX	0.42	0.21	0.17	0.23	0.26	0.20	0.23				
	MIN	0.00	-0.30	-0.18	-0.02	-0.13	-0.11	-0.02				
	AVG	0.14	0.02	0.05	0.08	0.09	0.04	0.09				
	t(1%)	2.921	2.921	2.921	2.921	2.921	2.921	2.921				
t(0.1%)	4.015	4.015	4.015	4.015	4.015	4.015	4.015					
	検定	##	---	---	##	#	---	##				

** : 0.1%の危険率で助炭ありの値>助炭なしの値であることを示す。
 # : 1%の危険率で助炭ありの値>助炭なしの値であることを示す。

対数変換を行ってから検定している。

採取水量から算出される降水量では、札幌においては助炭がない場合、40%程度採取水量が低下すると言われているが、本調査における差は小さかった。これらは、雪質、風速によって大きく影響を受けることが知られており、調査地点の環境によって助炭の効果は異なると考えられた。

pH, EC, 各溶解性成分においては、助炭がある場合にpH, NH_4^+ , K^+ を除いてECや各成分濃度が高く、 NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} でより顕著であった。また不溶性成分においては、助炭がある場合に成分重量、Al, Ca, Feなどが多かった。これらの結果からは、助炭の効果は土壌や道路粉じん等に由来する大粒径のエアロゾルの採取効率を上げると考えられた。さらに、道路粉じん等のエアロゾルと自動車排ガスなどのガス状成分の塩が多く取り込まれたことが考えられたが、この点についてはさらに検討が必要である。

4. まとめ

冬期、寒冷地における各降雪採取器の評価を中心にいくつかの検討を行った結果、融雪ろ過式採取器は、採取水量から算出される降水量は環境庁方式の雪採取器よりやや少ない場合が見られたが、採取水量の正確な評価は難しく、気象台の降水量のデータを利用することを考えた場合、同様の測定方法である融雪ろ過式に統一した方が有用性があると考えられた。また各成分濃度などにおいても差がみられ、同様の調査方法である融雪ろ過式とろ過式における差も大きく、採取方法の特徴を十分に把握した上でデータの評価を行う必要があると考えられた。特に指標としてよく用いられるpHは、融雪ろ過式の方が環境庁方式より高めになることが認められた。また、融雪ろ過式は電源を必要とするため、電源の確保が困難な山間部などにおける調査の場合、これまでのろ過式及び環境庁方式の雪採取器などを用いざるを得ないため、以上の採取方法の特徴を把握し、データを評価することが必要である。この時、降雨を採取する時期は、比較的低温である北海道においても温度制御や十分な遮光を行い、暖冬期には、融けた試料の表面とのガス交換をできるだけ少なくする工夫を行うことなどが留意点として挙げられる。さらに助炭などの風の整流板が降雪のみでなく、乾性沈着物の再飛散などを防ぐ効果があることが認められ、乾性沈着物を過小評価する問題点がある湿性沈着物、乾性沈着物を同時に採取する方法(Bulk)⁹⁾の改良方法として、風の整流板を設置することが考えられた。今後は、同じ採取器による通年の比較試験の徹底や、様々な条件下における風の整流板の効果などについてもさらに検討を行いたい。

参考文献

- 1) 坂田康一：第7回全国環境・公害研究所交流シンポジウム予稿集，49(1992)等
- 2) 鳥山成一，他：第7回全国環境・公害研究所交流シンポジウム予稿集，35(1992)
- 3) 全公研北海道東北支部：北海道・東北ブロック酸性雨合同調査結果報告書(降雪期)(1989～1992)等
- 4) 環境庁：酸性雨等調査マニュアル(1990)
- 5) 酸性雨対策検討会：酸性雨測定法に関する資料集(Ⅰ)，(Ⅱ)，(Ⅲ)(1990, 1991, 1992)
- 6) 玉置元則，他：兵庫県公害研究所研究報告，20, 1(1988)
- 7) 玉置元則，他：大気汚染学会誌，21, 2, 132(1986)
- 8) 加藤健二，他：第28回大気汚染学会要旨集，338(1987)
- 9) 玉置元則，他：第29回大気汚染学会要旨集，308(1988)
- 10) 福崎紀夫：公害と対策，27, 1458～1464(1991)
- 11) 大泉 毅，他：新潟理化学，19, 26～27(1993)
- 12) 日本雪氷学会北海道支部：雪氷調査法(1991)
- 13) 正賀 充，他：兵庫県公害研究所研究報告，23, 56(1991)