HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	北海道北部低地の新雪に含まれる化学成分の空間変動：選択的溶出とNH4+沈着の影響
Author(s)	佐藤, 冬樹; 笹, 賀一郎; 藤原, 滉一郎
Citation	北海道大学農学部 演習林研究報告, 53(2), 205-218
Issue Date	1996-09
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/21401
Type	departmental bulletin paper
File Information	53(2)_P205-218.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道北部低地の新雪に含まれる化学成分の空間変動

—選択的溶出と NH_4^+ 沈着の影響—

佐藤　冬樹*　笹　賀一郎*　藤原滉一郎**

Spatial Variability in the Chemical Composition of New Snow in the Lowland of Northern Hokkaido : Effects of Selective Elution and NH_4^+ Deposition

by

Fuyuki SATOH*, Kaichiro SASA* and Koichiro FUJIWARA**

要　旨

北海道北部の降雪に含まれる化学成分の空間変動を調べるため，1991年～1993年の2月下旬，日本海側（天塩町）よりオホーツク海側（枝幸町）の低地において新雪の広域調査を行った。新雪のpHは海岸部の低地で低く，内陸山間部の低地帯で高い傾向を示したが，電気伝導度の空間変動は小さかった。新雪のイオン組成では Na^+ と Cl^- の濃度が高かったが，調査地における化学成分の変動は海岸からの距離との関係は認められなかった。

広域調査における新雪の化学組成を，降雪直後の新雪と比較すると，イオン濃度の低下している成分（Na^+，Cl^-，SO_4^{2-}）とやや増加している成分（NH_4^+，Ca^{2+}）とがあった。このことは，新雪中の化学成分の一部は不安定であることを示しており，その要因として選択的溶出と乾性降下物の沈着が考えられた。今回の調査結果は，積雪及び融雪水の化学的性質を検討する場合には，降雪ばかりではなく乾性降下物の沈着についても考慮する必要性を示唆している。

キーワード：酸性雪，化学組成，空間変動，選択的溶出，乾性降下物

1996年3月29日受理．Received March 29, 1996

*北海道大学農学部附属演習林

The Hokkaido University Forests, Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo 060

**山形大学農学部生物環境学科森林資源学講座

Section of Forest Resources, Faculty of Agriculture, Yamagata University, Tsuruoka 997

はじめに

北海道の日本海側は国内における代表的な寒冷積雪地帯であり，12月から3月までの降雪としての降水の割合は年降水量の30～40%に達する[1]。この地域における降雪は長期積雪として地表に滞留し，春先の融雪水として短期間にしかも大量に流域に供給される。そのため，降雪の化学的性質の悪化は森林の物質循環や河川を含む流域生態系に大きな影響を与えると予想される。

近年問題となっている地球的規模での大気汚染の進行は，道内における降雪の化学組成にも影響を及ぼすに至っている。特に，札幌や苫小牧などの都市部や工業地帯周辺で，降雪に非海塩性 SO_4^{2-} や Ca^{2+} が多く含まれていることが報告されており[2)3)4)5)]，工場からの排煙や自動車の排気ガスなど，短距離移動性大気汚染物質による降雪の化学的性質の悪化が顕著となっている。

都市や工業地帯より遠隔地にある森林地帯の降雪についての報告例は少ないが，離島や山岳地帯における降雪も都市周辺と同様に酸性化していることが明らかになっている[6)7)]。このような降雪の化学的性質の悪化により，道内の森林生態系も大きな影響を受ける可能性のあることから，北海道大学天塩地方演習林では，降雪の化学組成のモニタリングを組織研究のテーマとして位置づけ，1990年より長期的な定点観測を実施している。その結果，都市化などによる人為の影響の小さい地域であるにも関わらず降雪は酸性化していること，酸性化の原因が周囲からの短距離移動汚染物質ではなく，中国大陸方面からの長距離移動大気汚染物質に起因することなどがわかってきた[8)9)10)]。

一方，ある広がりを持った地域における降雪の化学組成は一様ではなく，地形や海岸からの距離などによって空間変動を示す[11)12)]。したがって，降雪の酸性化状況を把握するためには定点観測のみでは不十分であり，地域内における降雪の化学成分の変動に関する調査も行う必要がある。そこで，1991年～1993年の2月後半に，観測地のある北海道北部の新雪を対象に広域調査を行い，新雪に含まれる化学成分の空間変動について明らかにすることを試みた。本報告では，その広域調査の結果を述べるとともに，新雪として降下した化学成分の安定性やそれに影響を与える要因について考察する。

1．調査地域の概要及び新雪の化学分析

新雪の化学成分の変動に関する広域調査は，北海道北部における積雪深の最大となる，2月下旬に3年間（1991年～1993年）にわたって行った。調査地域は，日本海沿岸部の天塩町からオホーツク海沿岸部の北見枝幸までの国道（主として40号線）と道道沿いの低地である。また，1993年の調査では海岸地点の例としてカムイ岬と大岬（宗谷岬）の新雪についても調査した（図1）。地域内には，南北に走る3本の山地（西側より天塩山地第3支脈：ロクシナイ山地，

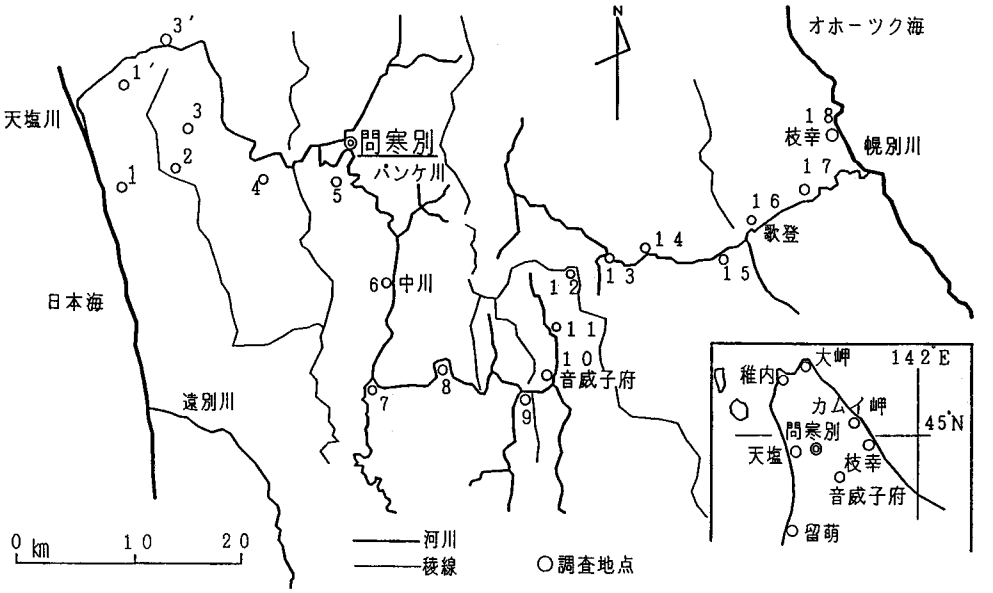

図1　調査地の位置

同主脈：鬼刺山～ペンケ山～パンケ山～知駒岳～イソサンヌプリを構成する山地，北見山地：函岳～ポロヌプリを構成する山地）があり，その間に天塩川と幌別川の2本の水系があってそれぞれ日本海及びオホーツク海に流れ込んでいる。この観測では積雪深と積雪水量の調査もあわせて行った。その結果と調査区域の詳細については別報[13]で報告した。

今回の調査では，降雪後の積雪表層部に堆積している新雪を，それ以前の雪が混入しないようにできるだけ注意深く採取した。本来，このような調査は降雪直後の新雪を採取するべきである。しかし，調査区域が広範囲に及ぶことや，移動の制限される厳冬季の調査であるなど調査上の制約も大きく，降雪に即応した観測体制をとることができなかった。そのため，試料の採取は積雪調査とあわせて降雪後2～3日かけて実施した。また，1992年の調査では調査開始日の夜に新たな降雪があり，翌日調査した日本海岸の平野部の一部の試料（地点1～4）は前日の試料とは化学組成が異なった。

新雪の試料はビニール袋に採取して実験室に持ち帰り，室温で融解後化学分析に供した。なお，新雪の分析項目は，pH，電気伝導度，Na^+，NH_4^+，K^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Cl^-，NO_3^-，SO_4^{2-}の各イオンであり，イオン分析にはイオンクロマトグラフィー（東亜電波：ICA-3000）を用いた。イオンの分析は，pHと電気伝導度を測定した後，試料水を0.22 μmのメンブレンフィルターでろ過し，そのろ液について行った。

2．結果と考察

1）新雪の化学組成と海塩の影響

広域調査による新雪のpHと電気伝導度の地点別変化を図2に示した。新雪のpHは天塩・雄信内などの日本海岸沿いの平地やオホーツク海岸沿いの枝幸で低く，中間に位置する山間地で高い傾向にある。ただし，音威子府盆地付近（地点9～12）の新雪のpHは周囲の山間部に比較すると低下していた。1991年と1993年調査の新雪のpHは5.6以下で酸性度がやや強く，音威子府盆地の試料では4台にまで低下している地点もあった。また，1992年調査の新雪の試料ではpH 6以上の地点（地点1～4は新たな雪が混入）が多い。電気伝導度は，音威子府付近の試料でやや低い傾向にあるものの，pHのような明瞭な変化は認められなかった。

各調査地点の新雪のアニオン（Cl^-，NO_3^-，SO_4^{2-}）組成を図3に示した。各年とも，測定

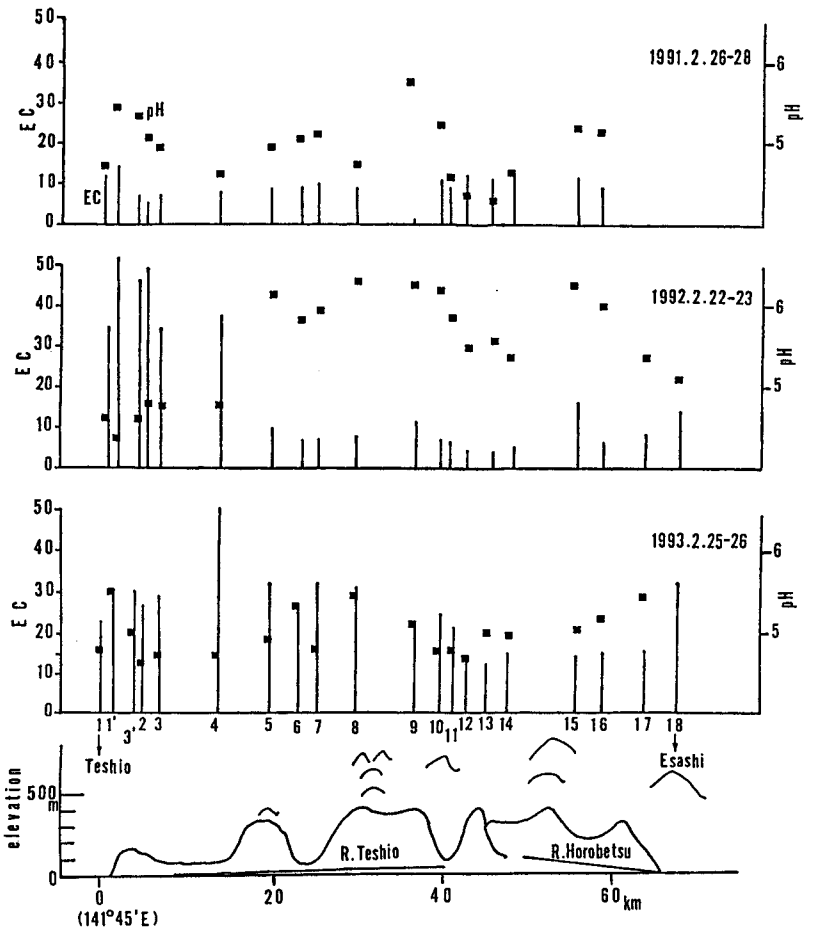

図2　天塩～枝幸間の新雪のpHと電気伝導度（μS/cm）

した3種類のアニオンの中ではCl^-が主要イオンとなっており，濃度的には海岸付近の天塩や枝幸で高く内陸で低かった。また，日本海側から離れている北見山地の内陸にある低地（地点11～16）ではCl^-濃度の低い地点も多く，1993年の調査の新雪にはほとんど含まれていなかった。一方，SO_4^{2-}は1991年と1992年調査では新雪中にほとんど含まれていなかったのに対し，1993年調査では全調査地点に存在していた。特に，1993年調査の北見山地の各地点（地点12～16）における新雪では，測定アニオンのうち検出できたのはSO_4^{2-}のみであった。

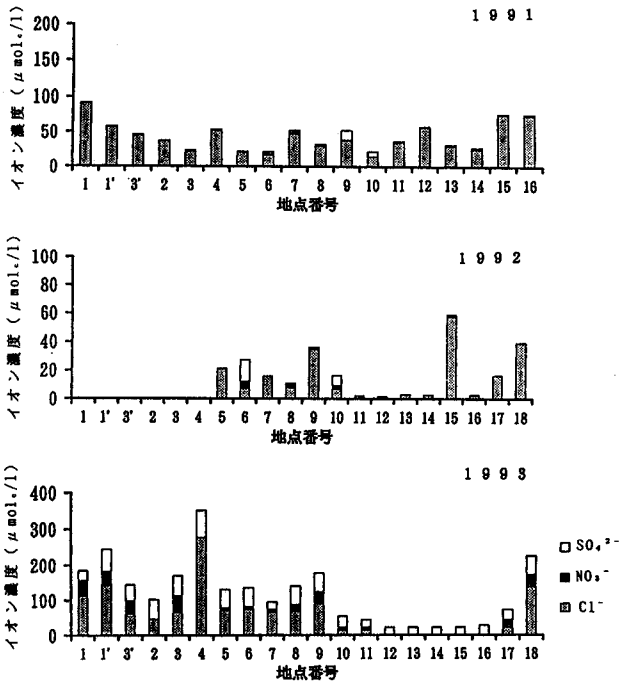

図3　各採取地点における新雪のアニオン組成

新雪のカチオン組成を見ると（図4），総カチオン濃度は北見山地の内陸部でやや低い傾向にある。また，Cl^-同様に海塩の影響を最も良く反映すると考えられるNa^+について見ると，海岸部の平野でやや濃度の高い傾向を示すものの，Cl^-のような明瞭な濃度分布を示さなかった。なかでも1991年と1992年調査の新雪では，アニオンのほとんどはCl^-であったのに対し，カチオン組成に対するNa^+の占有割合は明らかに小さく，むしろ表面海水中に通常含まれないNH_4^+の割合が高くなっていた。また，この時のCa^{2+}濃度も平均海水中におけるNa^+に対する存在比よりも明らかに高く，新雪の化学組成に対して非海塩成分の影響の強くなっていることを示唆している。これに対し，電気伝導度の高かった1993年調査における新雪ではNa^+が主要イオンとなっていた。

日本における降雪の化学組成は海塩の影響を強く受けていることは良く知られている[14]。本調査における新雪においてもNa^+やCl^-が主要イオンとなっていることから，この地域における降雪の化学組成も海塩の混入と密接なつながりを持っていると考えられる。降雪の化学組成が海塩の影響を受けている場合，積雪表層部におけるNa^+やCl^-濃度は海岸からの距離に比例して低下する場合が多い[15]。しかし，今回の調査では天塩（地点1）や枝幸（地点18）でNa^+やCl^-の濃度はやや高くなる傾向はあるものの，海岸付近で著しく高いという結果は得られなかった。表1に，1993年の広域調査と同一日に調査した海岸地点（カムイ岬及び宗谷岬）におけるイオン組成を示した。両地点とも海塩の影響を強く受けて，電気伝導度は105～214 μS/

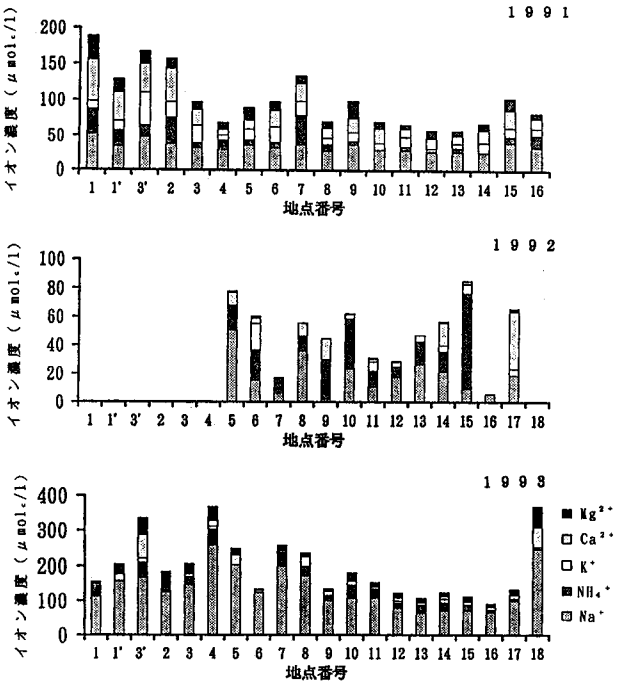

図4　各採取地点における新雪のカチオン組成

cm，Na^+ や Cl^- 濃度で750～1,500 $\mu mol_c/l$ と，広域調査で得られた結果と比較すると極端に高い値であった。しかし，海岸線から約1km内陸に入った天塩（地点1）や枝幸（地点18）における Na^+ 及び Cl^- 濃度は，すでに海岸地点の1/10程度にまで低下している。したがって，カムイ岬や宗谷岬における濃度を基準に考えると，海岸地点を除き道北地方における Na^+ や Cl^- の濃度変動は小さいと判断される。石井等[6]は石狩平野と天塩山地において海岸からの距離と Cl^- 濃度に関する調査を行い，海岸に近いほど Cl^- 濃度の増加するのは比較的大きな平野の場合であり，天塩山地のような場合には Cl^- 濃度の高いのは海岸地点のみであると報告している。今回の調査結果はこの報告をほぼ支持するものであった。ただし，海岸から離れている北見山地付近では Cl^- の検出されなかった地点がいくつかあり，この地域は他の地点と比較すると海塩の影響は小さいものと考えられた。しかし，図3，4に示した様に，詳細に見た場合，カチオンやアニオンの各成分濃度は地点ごとに変動しており，今回の調査結果には海塩とともに，さらに別の因子の関与が推定された。

2）新雪の化学成分の空間変動

広域調査で採取した新雪のpHと電気伝導度の平均値，標準偏差，変動係数を表2に示した。なお，1992年調査の地点1～4の試料は調査開始後2日目に採取したものであり，前夜の降雪の影響により1日目の試料（地点番号5～18）と化学組成が異なっているので計算から除

表1　海岸地点の新雪のイオン組成（1993年2月25日調査）

地点名	pH	EC	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
カムイ岬	5.75	214	1,599	tr	53	154	324	1,588	162	638
宗谷岬	5.92	105	756	tr	17	30	100	814	70	82

EC：電気伝導度（$\mu S/cm$）
イオン濃度の単位は $\mu mol_c/l$
tr：検出限界以下

表2　積雪表層のpH及び電気伝導度の平均値，標準偏差，変動係数

	pH			電気伝導度		
	平均値	標準偏差	変動係数	平均値	標準偏差	変動係数
1991年	4.97	0.40	0.0797	9.6	2.25	0.2339
1992年	5.82	0.41	0.0707	8.3	3.39	0.4108
1993年	5.08	0.38	0.0757	25.6	9.23	0.3606

電気伝導度の単位は μS/cm

外した。道北地域における新雪のpHの平均値は，1991年の調査では4.97，5.82，5.08となっており，1992年調査の試料を除くと新雪はやや酸性化していた。また，変動係数は0.0797，0.0707，0.0757と調査ごとの違いは認められなかったが，標準偏差は3回の調査とも約0.4であった。pHは対数表示であるため，単位が1異なると水素イオン濃度には10倍の差が生ずる。従って，ばらつきの幅が0.8単位であるということは，調査地点間の新雪の酸性度（H^+濃度）には数倍の変動のあることを示している。調査した新雪の電気伝導度の平均値は50 μS/cm以下であり，中でも1991年と1992年調査時の新雪は10 μS/cm以下と極めて低かった。また，電気伝導度の変動係数は0.2339，0.4108，0.3606であり，地点間でばらつく傾向はあるものの，変動幅はpHと比較すると小さくなっている。

アニオンの空間変動について表3に平均値，標準偏差，変動係数を示した（1992年の地点1～4は除く）。平均値で見ると，各調査年度ともCl^-の濃度が高く，新雪に含まれるアニオンの主体となっていることを示している。特に，1991年と1992年調査ではSO_4^{2-}やNO_3^-の数十倍の濃度で新雪中に存在していた。しかし各調査時におけるCl^-の変動係数を見ると，0.5086，1.0808，1.0796と電気伝導度の変動係数に比較して明らかに高く，調査区域内における空間変動が大きいことを示している。このような傾向は，濃度は低いもののNO_3^-やSO_4^{2-}についても得られた。ただし，イオン濃度の高い1993年調査の新雪におけるSO_4^{2-}の変動係数は0.4382と比較的小さかった。

カチオンの空間変動について，各調査時の新雪中における化学成分の平均値，標準偏差，変動係数を表4に示した（1992年の地点1～4を除く）。カチオンのなかで最も平均濃度の高いのはNa^+であり，特に1993年の調査では他のカチオンに比較して5倍以上の平均濃度であっ

表3　新雪に含まれるアニオン濃度の平均値，標準偏差，変動係数

	Cl^-			NO_3^-			SO_4^{2-}		
	平均値	標準偏差	変動係数	平均値	標準偏差	変動係数	平均値	標準偏差	変動係数
1991年	42.2	21.52	0.5086	1.0	0.68	0.6586	4.0	6.30	1.5465
1992年	13.7	16.27	1.1808	1.1	1.65	1.4454	3.4	9.00	2.6719
1993年	62.8	67.85	1.0796	16.2	17.34	1.0706	79.6	34.80	0.4382

平均値の単位は $\mu mol_c/l$

た。また，NH_4^+ や Ca^{2+} は 1991 年及び 1992 年調査の新雪で Na^+ に匹敵する平均濃度を示していた。各調査時における Na^+ の変動係数は，1991 年より 0.2211，0.7126，0.4389 であり，アニオンの主体となっている Cl^- に比較すると空間変動は小さい。これに対し，他のカチオンの変動係数は Na^+ に比較して大きく，新雪に含まれるカチオン濃度が地点間で大きくばらつくことが示されている。

表 4　新雪に含まれるカチオン濃度の平均値，標準偏差，変動係数

		1991 年	1992 年	1993 年
Na^+	平均値	33.6	18.7	133.6
	標準偏差	7.42	13.47	58.65
	変動係数	0.2211	0.7126	0.4389
NH_4^+	平均値	16.9	18.2	19.1
	標準偏差	15.88	17.81	13.58
	変動係数	0.9392	0.9788	0.7096
K^+	平均値	15.3	3.2	3.2
	標準偏差	9.49	5.37	3.60
	変動係数	0.6209	1.6949	1.1407
Ca^{2+}	平均値	50.8	16.4	30.6
	標準偏差	31.78	21.68	33.18
	変動係数	0.6248	1.3235	1.0851
Mg^{2+}	平均値	27.6	1.8	43.2
	標準偏差	13.58	2.06	30.44
	変動係数	0.4917	1.1661	0.7034

平均値の単位は $\mu mol_c/l$

ある広がりにおける積雪の化学組成には明らかな空間変動のあることが知られている[16]。また，小流域（0.4 km^2）における新雪の化学成分の変動係数は 0.05～1.13 であったという報告もある[17]。今回の広域調査における新雪中の化学成分の空間変動は 0.22～2.67 であり，調査の空間スケールが大きくなると化学成分の空間変動も大きくなると考えられた。このことは，降雪に対する大気汚染物質などの影響を流域あるいは地域的スケールで捉えるためには，空間変動を考慮したサンプリング手法の開発や解析が不可欠であることを示唆している。積雪中の化学成分は風による混合，昇華，融解，雪の形態変化（metamorphication）や雪の結晶内部における化学成分の位置など様々な要因により変動すると考えられている[17]。広域調査は新雪に限定したが，酸性雪の影響を流域レベルで考えるためには積雪全体の成分濃度や空間変動もあわせて調査することが望まれる。

3）新雪中に含まれる化学成分の安定性

今回の調査では降雪直後の新雪の採取は困難であり，降雪終了後，試料採取までに 6 時間から 2 日間のタイムラグがあった。これが新雪の化学組成に対して与える影響について考察する。表 5 に降雪終了直後に天塩演習林庁舎露場で採取した新雪の化学組成を示した。なお，演

表 5　降雪直後の新雪の化学組成（北海道大学天塩地方演習林庁舎裏露地）

	pH	EC	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
1991/2/24	4.42	22	115	27	27	60	48	105	5	60
1992/2/22	5.14	22	84	tr	4	16	8	88	tr	100
1993/2/25	4.91	41	236	44	4	16	36	206	40	104

EC：電気伝導度（$\mu S/cm$）
イオン濃度の単位は $\mu mol_c/l$
tr：検出限界以下

習林庁舎は地点5より約4km離れた場所にある。これと表2～4に示した広域調査における新雪の分析値と比較すると，化学組成は降雪直後と少し異なっている。すなわち，降雪直後の新雪pHは広域調査におけるpHより低く，調査のばらつきを考慮しても1993年を除き降雪直後の方が低い。逆に，電気伝導度はばらつきを最大限に見積もっても，降雪直後の方が約10 μS/cm高い値となっていた。特に，新雪濃度の低い1991年と1992年調査の場合には，広域調査の新雪の電気伝導度は平均値で約1/2に減少していた。

新雪中のイオンは，イオンの選択的溶脱（preferential elution）や新雪への乾性降下物の沈着により影響を受けると言われている[18)19)20)21)]。表4を見ると，1991年及び1992年の広域調査で採取した新雪中のNa^+は，降雪直後の濃度の約1/3にまで減少している。これに対し，他のカチオンは降雪直後と広域調査時の新雪濃度に大きな変動はなく，1992年のNH_4^+のように降雪直後の新雪にはほとんど検出されなかったのが，広域調査の新雪中には主要カチオンとなって存在している場合さえあった(図4)。このことは，降雪直後の化学組成が新雪中に保持されず，下層への流失や外部からの添加によってすぐに変化してしまうことを示している。このような現象は，総イオン濃度の低い1991年や1992年調査の新雪において顕著に認められた。

1991年と1992年調査の新雪のアニオン組成を見ると，降雪直後の新雪に比較してCl^-濃度は大きく減少していた。また，降雪直後には含まれていたSO_4^{2-}は，広域調査ではほとんどの地点で検出限界以下となっていた。このことは，新雪中のSO_4^{2-}が速やかに下層へ移動することを示唆するものである。柴田等[22)]は北海道大学苫小牧演習林において，新雪に含まれていた化学成分は0～2日以内に一部が下層へ移動したと述べている。また，低温室におけるモデル実験[23)]では，積雪表面にトレーサーとして添加した塩は12～20時間以内に下層へ移動したという報告もある。

これに対し，NH_4^+について見ると，広域調査における濃度はあまり減少せず，逆に1992年の新雪のように上昇している場合さえあった。広域調査で得られたNH_4^+濃度の変動を見ると，平均濃度及び変動係数は他のイオンと比較すると調査間の差は小さい。他のイオン(K^+を除く)は，海塩の影響により濃度の上昇した1993年調査の新雪中における濃度が上昇していた。海塩の混入度合いが高いということは，日本海上空の大気の攪乱の度合いが大きいためである[24)]。そのため，大気中に浮遊している大気汚染物質も，海塩とともに降雪粒子に取り込まれる確率が高く，結果的に汚染物質由来成分とされるSO_4^{2-}，NO_3^-，Ca^{2+}等の濃度が海塩由来成分(Cl^-，Na^+，Mg^{2+})とともに上昇している。

これに対し，NH_4^+は1993年の広域調査においても前二回の調査と比較して大きな濃度上昇は認められなかった。NH_4^+の給源が長距離移動大気汚染物質であるならば，1993年の濃度も他のイオン同様に上昇するはずである。しかし，そのような濃度の増加は見られず，さらに調査地間の濃度差も小さいことから考えると，NH_4^+の給源は調査地周辺からの短距離移動汚染物質であると推定される。このことは，海塩の影響の特に強い，カムイ岬や大岬の新雪中に

NH_4^+ は検出されなかった（表1）ことからも裏付けられる。広域調査地域は道内でも有数の酪農地帯であることから考えると，家畜屎尿の揮散や土壌粒子・肥料塩等の飛散などが原因として考えられる[25]。ただし，この時期の地表面は厚い積雪に覆われているため，土壌粒子や肥料塩の飛散は考えにくく，牛舎付近の堆肥などからの NH_4 塩の飛散や NH_3 ガスの揮散が新雪中の NH_4^+ 増加のプロセスとして重要と考えられた。

4）新雪中への NH_4^+ の沈着経路

1991年と1992年の広域調査のpH（表2）は，降雪直後のpH（表5）に比較して0.5単位以上高く，かつカチオンに占める NH_4^+ の存在割合も高い。そこで，図5に両者の関係をプロットしたが，弱い相関が認められ，カチオン中に占める NH_4^+ の割合が上昇すると新雪のpHも高くなる傾向を示した。特に，1992年の新雪のpHは NH_4^+ の存在割合に強く支配されており，イオン濃度の低い（緩衝力の弱い）雪では，周囲に浮遊している NH_4OH を含んだ粒子や NH_3 ガスの溶解にともなう OH^- の影響により，新雪の酸性度は低下し易いと考えられる。

一般に，海塩や大気汚染物質が湿性降下物である降雪として沈着する場合，それらは降雪粒子外縁部に取り込まれたり，粒子表面に付着すると考えられる[26]。地表に堆積した降雪粒子はその後融解—再凍結したり，形態変化（metamorphication）を起こす。そのため降雪粒子外縁部にある汚染物質などは粒子の表層部が融解して生じた表面水に溶解して徐々に下層へ移動する。このプロセスの繰り返しにより，イオンはそれらの取り込まれていた雪の粒子より先に下層へ移動し，融雪初期に観測される選択的溶出（preferential elution）を生じるとされている[27]。今回の調査でも1991年，1992年の新雪で認められた Na^+ や Cl^- の濃度減少や SO_4^{2-} の消失は，このような選択的溶出の発生を示唆すると考えられる。

一方，NH_4^+ についてみると，新雪に対する NH_4^+ の沈着形態には湿性降下物と乾性降下物の二通りあると考えられる。ここで，乾性降下物というのは粒子の他にガス状物質も含んでいる。NH_4^+ が降雪粒子に取り込まれる機構の詳細は不明であるが，海塩と同様に大気中の微小

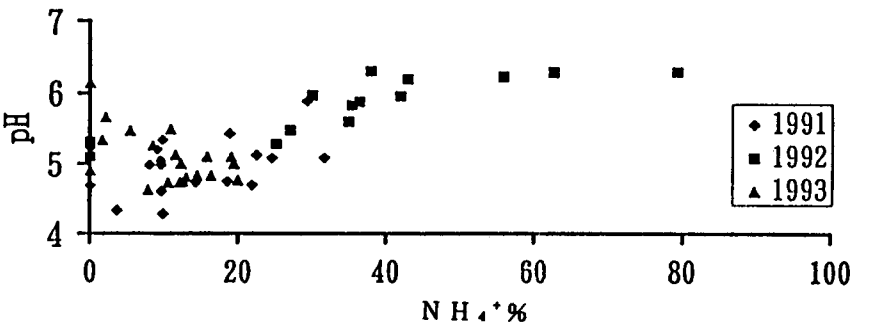

図5　カチオン中における NH_4^+ の占める割合（NH_4^+%）とpHとの関係

浮遊塵中のNH_4塩あるいはNH_3ガスの，降雪粒子表面への溶解もしくは付着が考えられる。前節において，新雪中のNH_4^+は観測地周辺からの短距離移動物質の寄与が大きいと述べた。したがって，NH_4^+が湿性降下物として沈着するならば，降雪粒子中における存在部位は，日本海上空で取り込まれる海塩やSO_4^{2-}等のさらに外側にあると考えられる。その場合，選択的溶出の発生により，NH_4^+はCl^-やSO_4^{2-}より先に下層へ移動しなければならず，新雪中における濃度は減少するはずである。しかし，NH_4^+の濃度は減少する傾向は認められず，むしろ上昇している場合も多い。また，カチオン組成に占める割合も降雪直後の新雪（表5）に比較して高くなっている。以上のことから考えると，NH_4^+は湿性降下物として沈着するとは考えにくく，むしろ乾性降下物として新雪中に沈着する可能性が高いと思われた。

乾性降下物の積雪のイオン組成に与える影響について，これまでの研究では湿性降下物に比較すると重要ではないと考えられている[28]。しかし，乾性降下物に関しては観測手法が限られているため，微小粒子やガス状物質まで含めた実測値はほとんどないのが現状である。なぜならば，粗大粒子を主に捕捉する現行の乾性降下物測定器では，沈着量の測定範囲には限界があるし[29]，微小粒子やガス状物質としての乾性降下物の沈着量については，大気中のガス濃度などから計算によって求めた推定値の場合が多いからである[30]。

酪農地帯である道北地区は北海道の中でも積雪に含まれるNH_4^+の多い地域である[15]。NH_4^+は微生物による硝酸化成作用により土壌中でHNO_3となることから，潜在的酸性物質と見なすことができ，物質循環のみならず広義の酸性降下物としても重要なイオンと考えられる。著者等の観測では，湿性降下物（降雪）の化学組成に対するNH_4^+の寄与は，一冬季を通した場合にはあまり大きくはなかった。しかし，同じ大気汚染物質由来成分でも，主に湿性降下物として供給されるSO_4^{2-}の濃度が降雪後のわずか十数時間で著しく減少しているのに対し，NH_4^+が新雪中に保存（もしくは添加）されていることは，乾性降下物（特に微小粒子やガス状物質）の影響も無視できないことを示している。短距離汚染物質であるNH_4^+は常時この地域の大気中に浮遊していると考えられ，乾性降下物として新雪の化学組成のみならず，長期的には積雪全体の化学組成にも影響を与えることが予想される。現在，著者等はライシメーターを使った融雪水の観測を行っており，積雪の化学性には乾性降下物の影響も無視できないという結果を得ている。これについては別途報告する予定であるが，酪農地帯におけるNH_4^+も含め，中国大陸方面から飛来する黄砂や長距離移動大気汚染物質など，冬季の降雪の化学組成に対する乾性降下物については不明の部分が多い。今後，乾性降下物の沈着量について，その観測方法も含めた研究を行っていくことが必要である。

あ と が き

今回の新雪の化学的性質に関する広域調査の結果，海からの風により飛来する海塩の影響という点では，海岸からの距離などによる大きな化学成分の変動は認められない。ただし，こ

れは年一回の調査によるものであり，この結果をこの地域の降雪全般に拡張することはできない。調査時の降雪の電気伝導度は 50 μS/cm 以下と，イオン濃度の低い状態であった。著者等の降雪に関する定点調査では，一冬の降雪の約 25%は 50～150 μS/cm の比較的電解質濃度の高い降雪である。このような降雪は季節風の強い吹雪の日であることが多く，海塩の影響はより典型的に現れる可能性もある。

各化学成分の変動係数は電気伝導度の変動係数よりも明らかに大きく，調査区域内における各化学成分の空間変動の存在を示していた。その変動要因としては，海岸からの距離というマクロスケールな因子よりも，むしろ選択的溶出や乾性降下物の沈着などのマイクロスケール的な因子の寄与が大きいと考えられた。このことは，新雪の化学成分の一部は保存されず容易に変化することを示しており，新雪の化学組成に対する標高や地形の影響を検討するためには，電解質濃度の高い降雪で行わなければならないことを示している。しかし，実際そのような調査を続けることは，日程も含め物理的に困難であり，積雪下面融雪によるロスはあるものの，積雪層全体を対象とした調査の方が効率的であると判断された。

今回の調査では，降雪の電解質濃度が低かったことから，選択的溶出や乾性降下物の沈着など，新雪内部でのダイナミックな過程の存在を推定することができた。乾性降下物が森林地帯の積雪の化学組成に与える影響については，様々な研究が行われているものの，依然として実体の解明はなされていない。しかし広域調査を行った地域についてみると，電解質濃度が低かったという条件は付くが，乾性降下物は比較的短期間で新雪の化学組成に影響を与えるようなレベルで存在しているようである。北海道北部における湿性降下物の沈着（降雪）は 12 月～1 月の間は頻繁に起こるが，2 月中旬から 4 月の間は頻度は低下する。これに対し，乾性降下物の沈着は降雪の有無に関わらず常に起こっている現象であり，一冬全体を通した場合には，積雪の化学組成に与える影響は無視できないものとなる可能性は高い。

謝　　辞

この観測は，北海道大学演習林で企画されたプロジェクト研究の一環として行っており，多くの職員と学生・院生諸氏の協力を受けて実施されている。また，調査には，文部省科学研究費［課題番号　02201103，03201105，04201103（代表者　秋田谷英次）・同 04454078（代表者藤原滉一郎）］を費用の一部にあてて行った。また，図の作成には北海道大学天塩地方演習林横山美由紀嬢の協力をいただいた。記して謝意を表する。

参 考 文 献

1）大川　隆（1992）　北海道の動気候，246 pp，北大図書刊行会
2）鈴木啓助（1984）　札幌における積雪中の化学物質濃度の空間分布，地理学評論 **57**-A(5)，349-361
3）野口　泉（1992）　降雪中非海塩由来成分の経年変動，北海道環境科学研究センター所報 **19**，27-33

4）石井吉之，秋田谷英次（1992）札幌における降積雪中の無機イオン濃度—1991～1992冬期—，低温科学物理篇 **51**，資料集 23-30

5）橘　治国（1991）積雪の汚染，公害と対策 **27**(2)，131-135

6）石井吉之，秋田谷英次，野村　睦（1992）北海道内の広域積雪調査—1992年2月—，低温科学　物理篇，**51**，資料集 9-22

7）田渕修二，大宅辰紀，松本　寛，中嶋敏秋，野口　泉，秋山雅行，加藤拓紀，酒井茂克，岩田理樹，白川比呂志（1990）大気環境のバックグラウンド濃度に関する調査研究—利尻島の大気環境濃度—，北海道公害防止研究所報 **17**，45-51

8）藤原滉一郎，佐藤冬樹，笹　賀一郎，飯原慶子（1992）1991～'92冬期の道北地方の積雪分布と化学成分の変動，北海道の雪氷 **11**，4-7

9）佐藤冬樹，笹　賀一郎，藤原滉一郎，桝本浩志（1992）道北地方における降雪の化学性と小河川の水質（Ⅰ）—冬期渇水期の小河川の水質—，第103回日本林学会発表論文集，601-602

10）佐藤冬樹，笹　賀一郎，藤原滉一郎（1994）天塩地方演習林露場における降雪の化学組成，平成4～5年度文部省科学研究補助金（一般B　寒冷地の森林地帯における流量と水質変動）研究成果報告書，17-32

11）安田　洋，藤井國博，岡本玲子（1990）富山県における降水中の酸性降下物の特徴，森林立地 **32**(2)，59-64

12）塚原初男，飯田俊彰，上木勝司（1993）山形県地方の酸性雪の実態，平成2～4年度文部省科学研究補助金（重点領域研究「自然災害の予測と防災力」）研究成果報告書「山地豪雪災害の予測と防除，復旧対策に関する研究」（研究代表者　秋田谷英次），238-253

13）藤原滉一郎，笹　賀一郎，佐藤冬樹（1993）北海道大学天塩・中川地方演習林付近の積雪分布，北大演研報，**51**(1)，74-88

14）安田　洋（1993）酸性雨1　どんな雨が降っているのか—酸性雨の現状と地域性—，土肥誌 **64**(4)，448-456

15）荒木邦夫，加藤拓紀，田渕修二，野口　泉，高橋英明，坂田康一，青井孝夫（1988）酸性雪に関する調査研究（第3報），北海道公害防止研究所報 **15**，73-81

16）BARRIE, L. A., and VET, R. J. (1984) The concentration and deposition of acidity, major ions and trace metals in the snowpack of the Eastern Canadian Sield during the winter of 1980-1981. Atmospheric Environment, **18**(6), 1459-1469

17）TRANTER, M., DAVIES, T. D., ABRAHAMS, P. W., BLACKWOOD, I. BRIMBLECOMBE, P., and VINCENT, C. E. (1987) Spatial variability in the chemical composition of snowcover in a small, remote Scottish catchment. Atmospheric Environment, **21**(4), 853-862

18）DAVIES, T. D., VINCENT, C. E., and BRIMBLECOMBE, P. (1982) Preferential elution of strong acids from a Norwegian ice cap. Nature, **300**, 161-163

19）DOVLAND, H. and ELIASSEN, A. (1976) Dry deposition on a snow surface. Atmospheric Environment, **10**, 783-785

20）FORLAND, E. J., and GJESSING, Y. T. (1975) Snow contamination from washout/rainout and dry deposition. Atmospheric Environment, **9**, 339-352

21）CADLE, S. H., DASCH, J. M., and MULAWA, P. A. (1985) Atmospheric concentrations and the deposition velocity to snow of nitric acid, sulfur dioxide and various particulate species. Atmospheric Environment, **19**, 1819-1827

22）柴田英昭，田中夕美子，佐久間敏雄（1994）雪面への乾性降下物の沈着フラックスおよび積雪内部における物質の再分配，土肥誌 **65**(4)，406-412

23）BALES, R. C., DAVIS, R. E., and STANLEY, D. A. (1989) Ion elution through shallow homogeneous snow. Water Resour. Res., **25**(8), 1869-1877

24）鈴木啓助（1983）札幌における降雪の化学的性質—とくに海水起源物質濃度の成因について—，地理学評

論 **56**(3), 171-184

25) 鶴田治雄（1994） 酸性雨 3 酸性雨はどのようにして生じるのか，土肥誌 **65**(1), 81-91

26) 対馬勝年（1993） 酸性雪の調査と形成機構，第 9 回寒地技術シンポジウム，251-256

27) JOHANNESSEN. M., and HENRIKSEN. A. (1978) Chemistry of snow meltwater: Changes in concentration during melting. Water Resour. Res., **14**(4), 615-619

28) JEFFRIES. D. (1990) Snowpack storage of pollutants, release during melting, and impact on receiving waters. Acidic Precipitation 4: Soils, aquatic processes, and lake acidification, ed. by NORTON. S. A., LINDBERG, S. E., and PAGE, A. L., 107-132, Springer-Verlag (New York)

29) CADLE, S. H., DASH, J. M., and GROSSNICKLE, N. E. (1984) Northern Michigan snow-pack —A study of acid stability and release. Atmospheric Environment, **18**(4), 807-816

30) DAVIDSON C. I., and WU Y. I. (1990) Dry deposition of particles and Vapors. Acidic Precipitation 3: Sources, deposition, and canopy interactions, ed. by LINDBERG, S. E., PAGE, A. L., and NORTON. S. A., 103-216, Springer-Verlag (New York)

Summary

The spatial variability in the chemical composition of new snow was investigated in northern part of Hokkaido. The pH of the new snow decreased from the coastal area to the inland. As the surveyed area was surrounded by the Japan Sea and the Okhotsk Sea, the dominant ionic species of the new snow were Na^+ and Cl^-. There was considerable variability in the ionic concentration of the new snow. But it was obscure for the relationship between the chemical composition of the new snow and the distance from the seacoast.

Due to the time lag (8-48 hours) before the sampling, the snowfall has apparently changed their chemical composition when it was collected as a new snow sample. As for Na^+, Cl^- and SO_4^{2-}, their concentration in the new snow clearly reduced as compared with the original snowfall. On the other hand, the concentration of NH_4^+ and Ca^{2+} increased in the new snow. Selective elution in and the deposition of dry fall on the new snow caused this instability. From the results obtained this study, it was concluded that, in addition to snowfall, the deposition of dry fall needs to be taken into account for the discussion of the chemistry of the snowpack and the snowmelt in northern Hokkaido.