

金沢大学工学部

小森友明・池本良子

金沢大学大学院工学研究科

○渡辺 猛

金沢大学工学部土木建設工学科

内藤直樹

1.はじめに

近年、世界各地で酸性雨による土壌及び水域の酸性化・森林衰退・建造物の劣化・人体被害等の被害が報告されている。我が国においても1960年代初期より雨の酸性化傾向が明らかとなり、pHが4.0以下を記録することも少なくない。土壌には酸やアルカリを緩衝する物理化学的な緩衝能があり、現在のところ土壌や水域の酸性化は報告されていないが今後の対策は非常に重要である。一方、農耕地からの化学肥料由来の NO_3^- の流出が湖沼の富栄養化の一因となっていることが指摘され、環境保全型農業として有機農法が見直されている。肥料として堆肥や有機物を用いた場合、肥料由来の NO_3^- の流出が抑制されるばかりだけでなく、土壌中の微生物の活動が活発化し酸性雨中の NO_3^- や SO_4^{2-} を還元することにより緩衝能が高まることが予想される。そこで本研究では赤土と2種類の農耕土壌及びこれらに施肥を行ったものを用いて連続降雨実験を行い、緩衝能について比較を行った。

2.実験装置及び実験方法

赤土は金沢市小池町で採取されたものを、農耕土壌は金沢市の河北潟休閑地の畑地から採取されたものと金沢市田上本町の畑地から採取したものを使用した。前者は現在耕作を休止していたため本研究では休耕土壌と定義した。施肥には堆肥と鶏糞を用い施肥量は堆肥は建設省・土木学会の野菜（果菜、葉菜）の値[10t/ha]をもとに、鶏糞は堆肥の1割とした。

人工酸性雨は表1に示される組成の模擬酸性雨濃厚液を100倍に希釈して使用した。降雨条件は5mm/hrとした。

図1に示すようなアクリル円筒に土壌を詰め、マイクロチューブポンプを用いて人工酸性雨を滴下し、土壌部分を浸透した流出液をサンプルとして採取しpH（ガラス電極pHメーター）、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} （イオンクロマトグラフィー）、 CO_3^{2-} （TOC計）、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} （原子吸光法）及び NH_4^+ （インドフェノール法）の測定を行った。

3.実験結果

流出水濃度が安定した時点での流出水濃度とイオンバランスを表2に示す。ここで、 CO_2 のpKは6.4であり炭酸はpH6.4以下の領域では CO_2 として溶存しており酸としては機能しないため、安定状態でpH6.4以下である赤土と休耕土のイオンバランスからは除外した。そして、施肥を行った休耕土壌は境界付近であったため50%の割合で溶解してい

表1 人工酸性雨濃厚液の組成

NaCl	0.5	(mg/g)
KNO_3	0.1	
CaSO_4	0.5	
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.3	
$(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$	0.5	
HNO_3	0.005	(mol/l)
HCl	0.003	

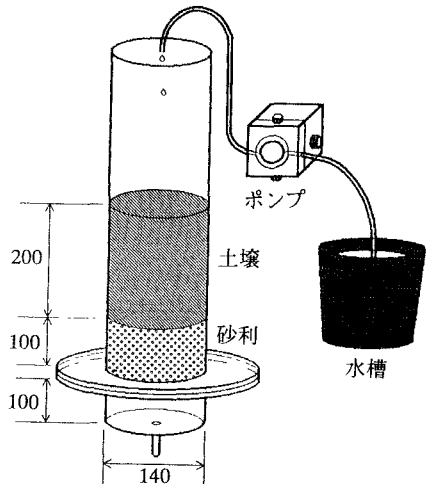


図1 実験装置

表2 濃度及びイオン濃度

	赤土	休耕土壤(-)	休耕土壤(+)	農耕土壤(-)	農耕土壤(+)
Cl ⁻	3.389/0.096	2.748/0.077	3.424/0.096	3.880/0.109	3.449/0.097
NO ₃ ⁺	5.844/0.094	10.121/0.163	10.270/0.165	10.030/0.161	6.831/0.110
SO ₄ ²⁻	6.728/0.140	6.493/0.135	8.065/0.167	7.751/0.161	6.932/0.144
HCO ₃ ⁻	-	-	0.576/0.048	6.544/0.545	9.709/0.809
total	/0.330	/0.375	/0.452	/0.976	/1.160
K ⁺	1.165/0.030	2.570/0.066	3.424/0.088	4.445/0.114	6.694/0.172
Na ⁺	1.367/0.059	1.328/0.058	1.442/0.063	3.771/0.164	3.311/0.144
Mg ²⁺	1.331/0.110	0.680/0.056	0.647/0.053	2.533/0.208	3.061/0.252
Ca ²⁺	0.716/0.036	1.413/0.071	1.234/0.062	7.318/0.365	8.449/0.421
Al ³⁺	0/0	0.440/0.049	0.398/0.044	0/0	0/0
Fe ³⁺	0/0	0.114/0.006	1.069/0.057	0.549/0.030	0.981/0.052
NH ₄ ⁺	0.542/0.030	0.274/0.015	0.113/0.006	0.028/0.002	0.021/0.001
pH	5.78/0.001	5.81/0.001	6.60/0.000	7.42/0.000	7.52/0.000
total	/0.266	/0.322	/0.373	/0.883	/1.042

(mg/L)

るものとした。Cation/Anion比は赤土が81%、休耕土壤は85%、農耕土壤で90%という値を示した。Cationが相対的に低いことから未測定陽イオンが多少存在すると思われる。

pHの経時変化を図2に示す。人工酸性雨の初期pHは4.10であるが、流出水はいずれの土壤においても初期段階において高いpHを示し、測定を行った約40日間はほぼ安定したpHを示しながらゆるやかに低下した。農耕土壤の緩衝能が非常に高いことが分かる。

Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺といった塩基性陽イオン濃度は赤土と休耕土壤は土壤中にそれらの成分が少なく初期濃度とほぼ同程度の濃度で安定した推移を示した。農耕土壤は初め急速に流出しその後は初期濃度より少し高い値で推移した。これは人工酸性雨中のH⁺イオンとの交換が継続しているためと考えられる。例としてNa⁺濃度変化を図3に示す。

NH₄⁺は他の陽イオンとは異なる傾向を示した。NH₄⁺濃度変化を図4に示す。どの土壤においても初期濃度よりも低くなっておりイオン交換による物理化学的緩衝反応が生じたと考えられるが、農耕土壤及び施肥を行った休耕土壤で赤土よりも低い値を示していることから好気性の生物学的反応も生じたように

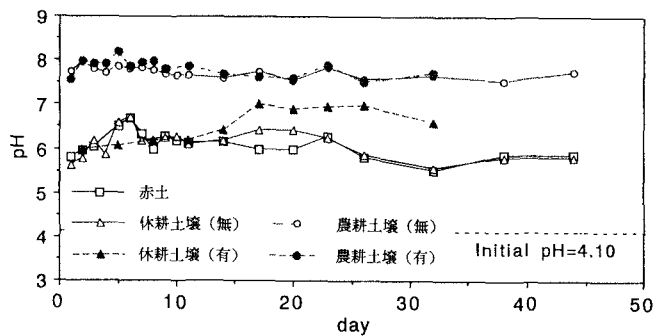


図2 pH経時変化

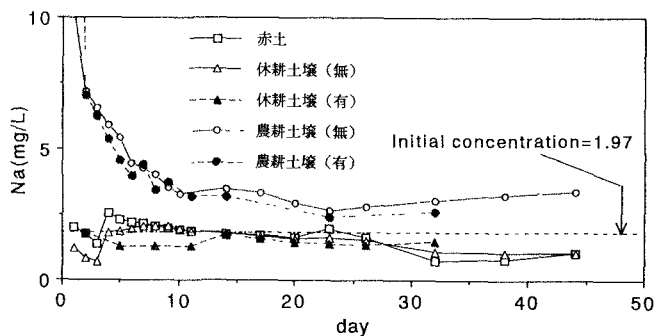


図3 Na⁺イオン濃度経時変化

考えられる。そこでNO₃濃度を図5に示す。赤土では終始降雨濃度とほぼ同じ濃度で安定していたが他はそれぞれ異なる傾向が見られた。休耕土壤は初期段階では赤土と同様の傾向を示したが、10日を過ぎたあたりから徐々に濃度の上昇が見られた。これは休耕土壤中の硝化細菌の活性が徐々に増加したものと考えられる。一方、休耕土壤に施肥を行った場合、堆肥中に含まれるNO₃の流出により初期に高濃度のNO₃が検出され、10日頃から降雨濃度の約2倍の11mg/l程度で安定した。堆肥中のNO₃の流出後は施肥を行わない場合と同様に硝化反応によってNO₃が増大したと思われる。農耕土壤は肥料が土壤中に残存していたため初期にNO₃の流出が認められ、施肥条件の休耕土壤と同様に11mg/l程度で安定した。農耕土壤に施肥を行うと、初期のNO₃の流出後、降雨中のNO₃濃度と同程度の5mg/lまで低下した。炭酸濃度は表2に示すように他に比べ非常に増加していることから農耕土壤中の脱窒細菌の活性が高く、施肥中の有機物を利用して脱窒反応が起こったものと考えられる。

陰イオンのうちSO₄²⁻とClは陽イオンと同様に早い段階で流出し安定状態となった。SO₄²⁻濃度変化を図6に示す。土壤中微生物による硫酸塩還元反応は生じなかったものと考えられる。これは降雨条件が連続であり人工酸性雨からDOが持ち込まれるため槽内が好気状態に保たれたためと考えられる。

4.まとめ

- 1.いずれの土壤においても溶出溶液のpHが上昇し、物理化学的緩衝能が確認された。
- 2.休耕土壤では徐々に硝化反応が認められたが、施肥を行っても脱窒反応は認められなかった。
- 3.農耕土壤は施肥を行わないもので早い段階から硝化反応が認められた。一方施肥を行った場合は脱窒反応が認められた。
- 4.いずれの土壤でも硫酸塩還元反応は生じなかった。

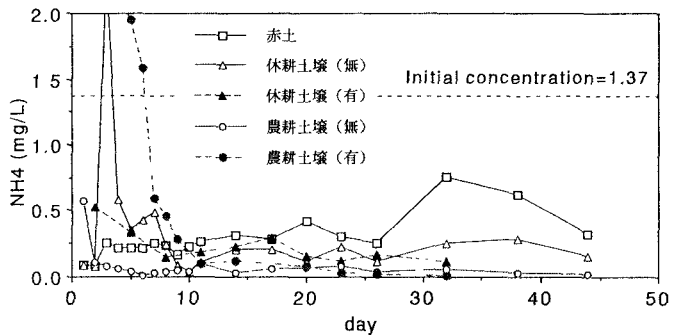


図4 NH₄⁺イオン濃度経時変化

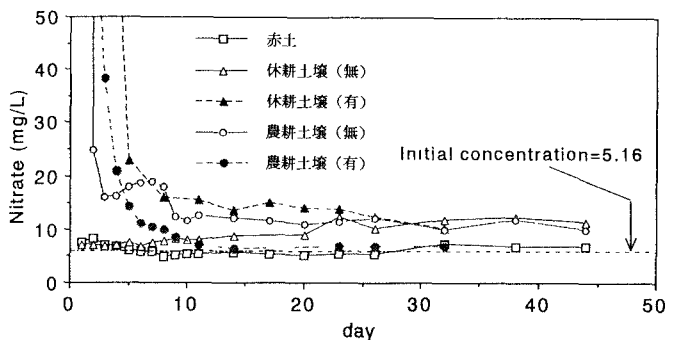


図5 硝酸イオン濃度経時変化

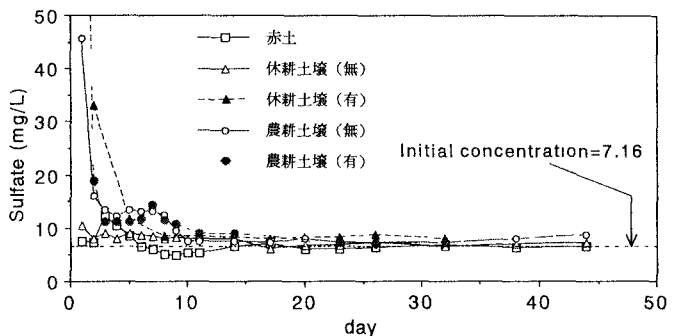


図6 硫酸イオン濃度経時変化