

# 酸性雨の森林土壌への影響評価に関する基礎的研究

## EFFECT OF SIMULATED ACID PRECIPITATION ON FOREST SOIL

原田浩幸\* · 田中一彦\*\* · 酒井正治\*\*\* · 中島重旗\*

Hiroyuki Harada, Kazuhiko Tanaka, Masaharu Sakai, Shigeki Nakajima

ABSTRACT: The prediction of pH of soil was studied by applied semiempirical model. The disturbed and undisturbed soil samples were taken from cedar forest in Kumamoto, Japan. The soil type was Cambisol. The soils samples of horizon A and B<sub>1</sub> were used for laboratory experiments. The ANC (acid-neutralizing capacity) and BS (base saturation) showed that 8.4 meq/100g (24.7%) and 1.9 meq/100g (7.7%) were found in A and B<sub>1</sub> horizon, respectively. The soils were watered with 0.5 meq/l sulfuric solution (pH 3.6) and with rainwater acidified to pH 3.6 and 3.0 using a mixture of sulfuric and nitric acid. The graph of pH of soil solution and  $\log(BS/(100-BS))$  was plotted for disturbed soil samples, whereas pH and pAl for undisturbed soil samples. Both graphs satisfied the relevant linear regression equation used. The equilibrium diagram also showed that the data obtained can be fitted better with  $Al(OH)SO_4$  curve. These data were used for calculation of pH of soil solution and depletion of BS. The simulated values agreed with measured ones that was conducted using sequence batch method in soil of A-horizon.

KEYWORDS: acid precipitation, acid-neutralizing capacity of soil, leaching, exchangeable bases, equilibrium diagram

### 1. 緒言

大気微量成分の変化はオゾン破壊、大気の温暖化や酸性化を引き起こし、環境に重大な影響を及ぼしつつある。そのなかの大気の酸性化は人間活動に伴って放出された $SO_2$ 、 $NO_x$ に起因し、降水によって土壌、湖沼、地下水などを酸性化したり、あるいは森林に影響したりする可能性がある。このような背景から、環境庁は環境への酸性雨の影響を統合的に評価するために、検討項目として大気系、陸水系、土壌系、土壌・植生-大気系および植生系をあげ、第2次酸性雨対策調査（昭和63~平成4）を行っている<sup>1)</sup>。

土壌を通して、酸性雨の影響は陸水、湖沼、植生系や森林にも連動するので、土壌の酸性化の進行の過程を評価することは重要である。土壌の酸に対する感受性はバッチ試験や土壌カラムの散水実験によって、塩基やアルミニウムの溶脱特性として、数多く報告されている<sup>2~4)</sup>ものの、その成果を利用して、土壌の酸性化の予測を行った報告は、我が国では少ないように思われる。諸外国で提出された予測モデルには、土壌溶液pHと塩基飽和度の関係を基本として、それに流入する酸に対しての塩基量の変化と、アルミニウムイオンによる緩衝の評価を適用する手法が用いられている<sup>5) 6)</sup>。

\* 熊本大学工学部土木環境工学科 Department of Civil and Environmental Engineering, Kumamoto Univ.

\*\* 名古屋工業試験所主任研究官 Government Industrial Research Institute, Nagoya

\*\*\* 森林総合研究所九州支所主任研究官 Forestry and Forest Products Research Institute, Kyushu

本研究は、森林のスギ林の土壌を対象とし、土壌の酸性化の予測を行うことを目的とした。森林土壌は物理・化学性の異なる土壌層位から構成されているので、層位別土壌について、まずバッチ法による溶出実験や不攪乱土壌カラムを用いた散水実験を行い、土壌溶液pHと土壌塩基およびアルミニウムの関係を調べた。そして、その関係を半経験的なモデル<sup>5)</sup>応用するとともに、モデル実験との適合性を検討した。

## 2. 対象土壌の物理化学特性

農林水産省森林総合研究所が管理する竜田山試験林のスギ林ブロックより、樹木から1 m以上離れた地点を選び、斜面に向けて1m×1m×1mの素堀りをした。土壌の検体は、整形した断面の各層位のほぼ中央部から、実験と物理・化学的性状測定のために約1kgを採取した（平成4年8月）。土壌は乾性褐色森林土（母岩は安山質集塊岩からなる）で、層位は表層からA<sub>0</sub>, A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>であった。採取した土壌は風乾後、篩別（2mm以下を用いた）した。また不攪乱土壌の採取は、土壌採取器(Daiki社製 DIK-1801)を用い、A, B<sub>1</sub>層および両層を含む不攪乱サンプルを内径51mm×高さ50mmのステンレスカラムに採取した。

試料性状の分析結果をTable 1 に示す。分析は ANCは佐藤ら<sup>7)</sup>の方法、他の項目は土壌養分分析法<sup>8)</sup>と土壌物理性測定法<sup>9)</sup>によった。酸性降下物に対する土壌の緩衝能(ANC)は、土壌中の交換性塩基と炭酸塩に基

Table 1. Some characteristics of soil samples

| horizon        | depth<br>[cm] | pH(H <sub>2</sub> O) | CEC<br>(meq/100g) | ANC <sub>c</sub><br>(meq/100g) | ANC <sub>a</sub><br>(meq/100g) | BS<br>(%) | void<br>ratio(-) | specific<br>gravity(tf/m <sup>3</sup> ) |
|----------------|---------------|----------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|------------------|-----------------------------------------|
| A              | 0~5           | 4.27                 | 31.48             | 8.06                           | 0.38                           | 25.60     | 2.57             | 0.62                                    |
| B <sub>1</sub> | 5~18          | 4.22                 | 14.59             | 1.09                           | 0.68                           | 7.47      | 2.57             | 0.74                                    |
| B <sub>2</sub> | 18~43         | 4.43                 | 12.26             | 1.04                           | 0.86                           | 8.48      | 2.03             | 0.90                                    |
| B <sub>3</sub> | 43~64         | 4.54                 | 11.63             | 1.17                           | 0.91                           | 10.00     | 1.70             | 1.02*dry base                           |

づく中和能(ANC<sub>c</sub>)と硫酸イオンの吸着による酸消去能(ANC<sub>a</sub>)に分類される。ANC<sub>c</sub>の分布はA層から約7meq/100g減少してB層土では、1.0から1.2meq/100gの低い値の範囲となった。表層土から下層土の向けて急激に値が減少するパターンは、乾性褐色森林土に特徴的と考えられている<sup>7)</sup>。ANC<sub>a</sub>は下層土ほうが値が大きくなり、A, B<sub>1</sub>層土での硫酸イオンの吸着は少ない。ANC<sub>a</sub>を交換性塩基量とみなして塩基飽和度(BS)を計算するとB層土は10.0%以下で、A層土の約1/2であった。pHはA, B<sub>1</sub>層土が低い値を示した。物理性は、A層土から下層土になるほど間隙比は小さくなり、比重は大きくなる。

## 3. バッチ試験による土壌溶液pHと塩基飽和度の関係の検討

### 3.1. 実験法

150mlのバイアル瓶に試料土壌4gを入れ、100mlの模擬酸性雨を加えて、60分振とうさせ、固液分離後、土壌のBSを測る<sup>8)</sup>とともに、土壌溶液を水質分析に供した。水質分析は土壌溶液を0.45μmのミリポアフィルターでろ過し、ろ液を「酸性雨など調査マニュアル」<sup>10)</sup>に従って、陽イオンは原子吸光光度計(Hitachi Z-6100)、陰イオンはイオンクロマトグラフィー(DIONEX 2000i)を用いて、pHはpH電極(Horiba D-12)で測定した。模擬酸性雨は、熊本大学工学部8号館の屋上で採取した雨水(平成4年7月24日)を5Bろ紙でろ過したろ液を用い、硝酸と硫酸を等量比で1:1に混合した混合液で、pH2から5の範囲に調製した<sup>2)</sup>。

### 3.2. 結果と考察

Fig.1 は水素消費量と溶出した塩基、および原子吸光度計で測定した全アルミニウムイオン濃度の関係を示す。水素イオン消費量は投入水素イオン量と上澄み液中の水素イオン量との差から算出した。溶出した塩基濃度はA層土がB<sub>1</sub>層土より高い値を示し、水素イオン消費量に伴って、その値は著しく増加した。また、溶出した塩基の90%がカルシウムイオンであった。アルミニウムイオンは、水素イオン消費量が1.1meq/100gのときに、B<sub>1</sub>層土が高い値を示し、消費量がそれより小さい範囲では、差はほとんどなかった。アルミニウムイオンは土壌による酸緩衝の進んだ段階で、溶出するのでバッチ試験で、土壌溶液pHと塩基飽和度(BS)の関係を得るのは容易であるが、アルミニウムイオンとの関係を得るのは困難と思われる。

バッチ試験後、測定した土壌の塩基飽和度と土壌溶液pHの關係に、拡張Henderson-Hasselbachの式<sup>5)</sup>を適用した結果を(1)式に示す。

$$\text{pH} = 8.8 + 3.9 \log[\text{BS}/(100 - \text{BS})] \quad (\text{A}_1 \text{層土}, R^2=0.94, n=6)$$

$$\text{pH} = 8.0 + 2.5 \log[\text{BS}/(100 - \text{BS})] \quad (\text{B}_1 \text{層土}, R^2=0.82, n=6) \quad (1)$$

#### 4. 不攪乱土壌カラムを用いた土壌溶液中のアルミニウムイオン挙動の検討

##### 4.1. 実験法

採取した不攪乱カラムのボトム部に、よく水洗いしたケイ砂をつめたガラス製のロートを用いた。カラムの上部の土壌表面には、模擬酸性雨が均一の浸透するように脱脂綿を敷き詰めた。模擬酸性雨の降雨強度は11.3mm/hrの連続降雨とした。浸出水は、所定の時間毎にサンプリングして分析に供した。模擬酸性雨は3.1.実験法と同様にしてpH3.6に調整し、4000mm以降は3.0とした。水質分析は3.1.と同様にした。

##### 4.2. 結果と考察

降水量と浸透水のpH、アルミニウムイオン、硫酸イオン、塩基濃度との関係をFig.2に示す。pH3.6の処理では、降水量の増加と共に、各カラムからの浸透水中のアルミニウム濃度と塩基量の合計が、水素イオン濃度(0.5meq/l)にはほぼ、等しくなる。また、硫酸イオンは1000mmまでは、B<sub>1</sub>とA+B<sub>1</sub>層土(AとB<sub>1</sub>を約2.5cm含むカラムを意味する。)で、投入濃度より低い値となって吸着挙動を示すが、降水量が増すと濃度が高くなり、溶出挙動を示すようになった。従って、酸の中和は、主に交換性塩基とアルミニウムの交換によって行われることが分かる。また、A+B<sub>1</sub>層からの浸透水のpHはA、B<sub>1</sub>層に比べて

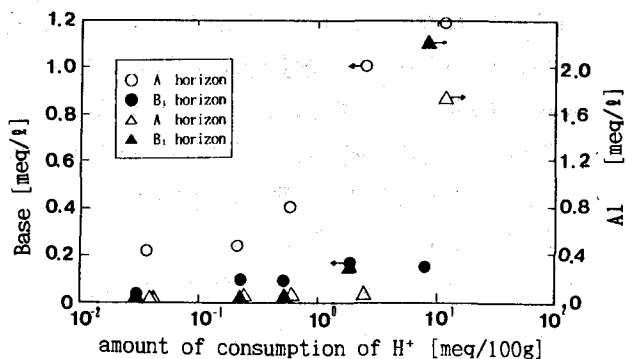


Fig.1 Relationship between amount of consumption of  $\text{H}^+$  and  $\text{Al}^{3+}$ , Base

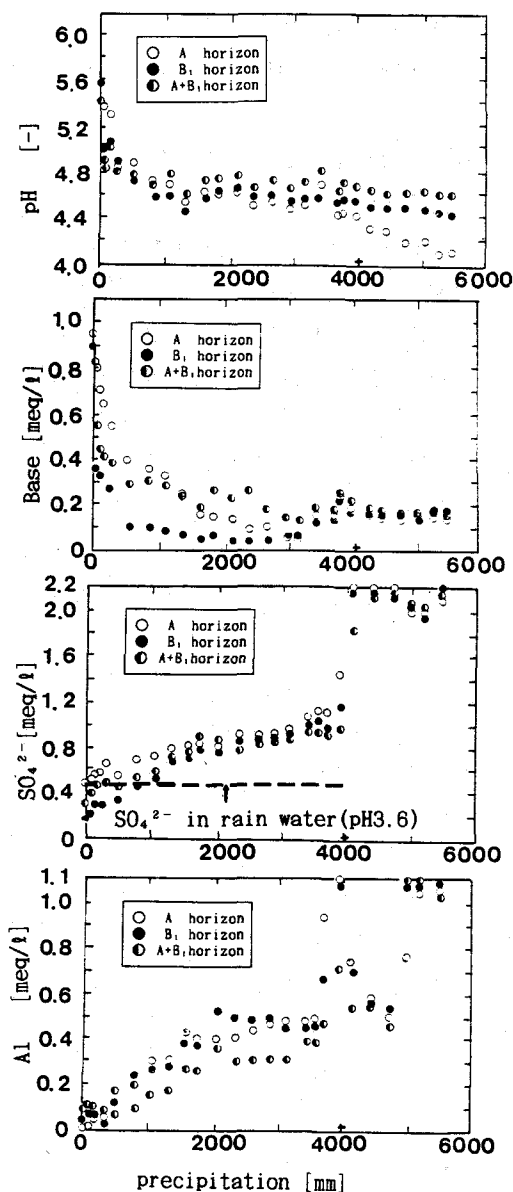


Fig.2 The graph of pH, Base, and total Al concentration in the from soil cores. The soil cores are watered with rainwater acidified to pH3.6 with mixture of sulfuric and nitric acid. After addition 4000mm rainwater, the pH changed from 3.6 to 3.0. The point marked with a cross on the X axis.

高く、酸の緩衝能が大きい。pH3.0の処理で、負荷量が増加するとA層土からの浸出水のpHが低下し、5800mmの降水で、4.1となった。塩基量はB<sub>i</sub>層で約0.1meq/l、また、各層土とも、アルミニウムイオンは0.1から0.6meq/lの範囲に、硫酸イオンは約1.3meq/l増加した。

図2から、土壌溶液pHとAlの関係を求めると、次の回帰式が得られた。

$$\log[\text{Al}^{3+}] = 3.8 - 1.7 \times \text{pH} \quad (\text{A層}, R^2 = 0.96, n = 26)$$

$$\log[\text{Al}^{3+}] = 4.3 - 1.7 \times \text{pH} \quad (\text{B}_i\text{層}, R^2 = 0.64, n = 25) \quad (2)$$

原子吸光度計で測定するAlは錯体の濃度も含まれている全Alなので、(2)式は(3)、(4)式でAl<sup>3+</sup>に換算した。

$$[\text{Al}^{3+}] = [\text{total Al}] / \text{REM} \quad (3)$$

$$\text{REM} = 1/\gamma_3 + 10^{-5.02}/(\gamma_2 \cdot [\text{H}^+]) + 10^{-9.30}/(\gamma_1 \cdot [\text{H}^+]^2) + 10^{3.2} \cdot [\text{SO}_4]/\gamma_4 \quad (4) \quad \text{*ただし、単位はモル濃度}$$

$\gamma_3$ はAl<sup>3+</sup>,  $\gamma_2$ はAl(OH)<sup>2+</sup>,  $\gamma_1$ はAl(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>の活量係数で(5)式のDubye-Huckelの修正式で求めた。

$$-\log \gamma_i = 0.512 \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad (5)$$

iは添字1, 2, 3に相当  $Z_i$ はイオンの電価数,  $I$ はイオン強度( $=1/2 \cdot \sum C_i \cdot Z_i$ ),  $C_i$ はモル濃度

## 5. 土壌pH予測モデルの適用と連続式バッチ実験による照合

### 5.1. 実験法

土壌サンプル5gに0.5meq/l 硫酸酸性溶液(pH3.6)35ml加え、旋回振とう機を用いて100rpmの速度で、24時間攪拌した。その後、遠心分離機により、1500rpm, 5分間で固液分離を行う。土壌溶液は回収して、水質分析に供した。残った土壌には再び0.5meq/lの硫酸酸性溶液を35ml加え、同様の操作を13日間繰り返す。

B<sub>i</sub>層までの18cmの深さで酸性雨の影響が大きいものとし、森林土壌であることから1haを単位面積と考える。Table 1を参考にして、18cmの深さまで間隙比を2.57, 乾燥密度を620kg/m<sup>3</sup>とすると、実験条件は、pH3.6の雨が2200mm(平成4年度の竜田山で観測された降水量2126.9mm)降水する場合にほぼ相当する。

### 5.2. 結果と考察

A層のANC<sub>a</sub>はANCの4.5%(Table 1)なので、土壌に流入する酸性降下物は、主に、交換性塩基との交換による交換と炭酸イオンによる緩衝によって中和される。B<sub>i</sub>層のANC<sub>a</sub>はANCの38.4%に達するが、下層土や硫酸イオンの吸着特性をもつ黒ボク土に比較して<sup>7)</sup>小さな値とみなせる。また、Fig.2からはB<sub>i</sub>層土は1000mm以上の降水から、硫酸イオンは吸着挙動を示した。

そこで、硫酸イオンの吸着がない土壌を対象として、提言されたBloom & Grigalモデル式<sup>5)</sup>の適用を試み、実験結果と比較検討する。このモデルの特徴は、やや経験的ではあるが、理解しやすく、適用が容易な点にある。

モデルの仮定および設定条件は次の①から⑧の項目である。

①硫酸イオンは吸着されない。

②対象土壌深は25cmである。

③土壌特性は定常状態にある

④ $\text{pH} = \text{pK}_a + n \log[\text{BS}/(1-\text{BS})]$ の関係が成立する。;  $\text{pK}_a$ は見かけの酸度,  $\text{BS}$ は塩基飽和度,  $n$ は定数

⑤土壌の炭酸ガスの分圧は0.0005MPaとする。

⑥ $\log[\text{Al}^{3+}] = 2.60 - 1.66 \text{pH}$ である。

⑦降水の有効酸度は $\text{H}^+ + \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^-$ と考える。

⑧ $\text{pH} + 1/2 \cdot \log[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] = \text{const}$ とする。

本研究では、②の条件はB<sub>i</sub>層の深さまでとし、④の条件は(1)式、⑥の条件には(2)式を適用する。

土壌のpHは土壌溶液のpHに比べて、0.8小さく、土壌溶液pHと土壌塩基の間に、拡張Henderson-Hasselbach式の関係(④の条件)が成立すると、交換性塩基量の変化が求まれば、土壌pHの変化を予測することができる。交換性塩基の変化量は、硫酸イオンの吸着がないと仮定しているので、流入する酸性物質がすべて交換

性塩基と交換すると考え、それからアルミニウムと炭酸塩によって緩衝された量と、残存の水素イオン量を差しくと(6)式ようになる。

$$S = I - A - C \quad (6)$$

S:交換性塩基の変化量(meq), I:酸性降下物量(meq), A:酸溶脱量(meq), C:炭酸水素イオンの変化量(meq)  
実験では、硫酸酸性溶液を模擬酸性雨としたのでIには水素イオン量が相当する。

Alにはアルミニウムイオン, その錯体との溶出量および土壌溶液の水素イオンが相当するので、

$$A = [Al^{3+}] + [Al(OH)^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [H^+] \quad (7)$$

となる。ここで、単位はmeqである。

各アルミニウムの錯体の量は(3)式で、 $Al^{3+}$ を計算し、それに基づいて(4)式中の各錯体の項目から計算する。Cは初期炭酸水素イオン量と平衡後の炭酸水素イオン量の差が相当する。炭酸水素イオン量は平衡式から計算した

$$[HCO_3^-] = (Pco_2 \cdot 10^{-7.81}) / (\gamma_4 [H^+]) \quad (8)$$

ここで、単位は(mol/l),  $Pco_2$ は二酸化炭酸の分圧(0.005MPaと仮定),  $\gamma_4$ は炭酸水素イオンのイオン強度で(5)式から計算した。

Fig.3は、土壌pH(4)の経日変化の実測値と計算値を示す。A層土の場合は、1,2日に+20%程度、計算値が大きくなっているものの、全体的には良く傾向を表していると思われる。B<sub>1</sub>層土の場合は、交換性塩基量が小さいので、塩基飽和度の低下に伴ってpHは急激に減少して、7日目からは(6)式の塩基減少量(S)が、アルミニウムイオンの増加によってマイマスに転じたので、7日目以降、6日目と同じ値とした。

A, B<sub>1</sub>層土のモデルの適合性の違いを検討するために、①から⑦項目のなかの重要な項目を選び、経日変化を調べた。

Fig.4はlime potential(pH-0.5p(Ca+Mg), 条件⑧)の変化を示す。A層土は実験期間の間3.8と一定であったが、B層土では減少の傾向にあった(図中の点線は、それぞれのデータの平均値である)。硫酸イオンについては(Fig.5, 条件①)、

11日、12日目で挙動が異なる(B<sub>1</sub>層土では14日目も同様)。A層土では、5日目まで投入濃度に等しい値を示し、6日目からは、濃度は増加して溶出挙動を示した。B<sub>1</sub>層土は5日目までは、投入濃度より0.11meq/l低い値となり吸着挙動を、6日目から溶出挙動を示した。土壌の状態(条件③)については、平衡溶解図<sup>11)</sup>で検討した(Fig.6)。平衡溶解図は $Al^{3+}$ や $SO_4^{2-}$ の挙動を明らかにするために用いられる方法で、横軸を $pH+1/2 \cdot SO_4$ 、縦軸を $pH-1/3 \cdot A$ とし、基準となるアルミニウム鉱物と比較検討する。その結果、jurbanite( $Al(OH)SO_4$ )の線図の左側の+30%範囲内にプロットが集中しており、溶出は定常状態にあったものと考えられる。

## 6. まとめ

スギ林の表層土の酸化過程を検討するため、A, B<sub>1</sub>層土を用いて、モデル実験を行い、Bloomら<sup>5)</sup>のモデルへの適用を検討した。また、モデルに必要な関係式は、バッチ実験と不攪乱カラム散水実験から求めた。その結果、塩基飽和度の大きいA層土は適合性が高かった。モデルの条件を検討した結果、B<sub>1</sub>層土はlime potentialが低下していたことがわかった。

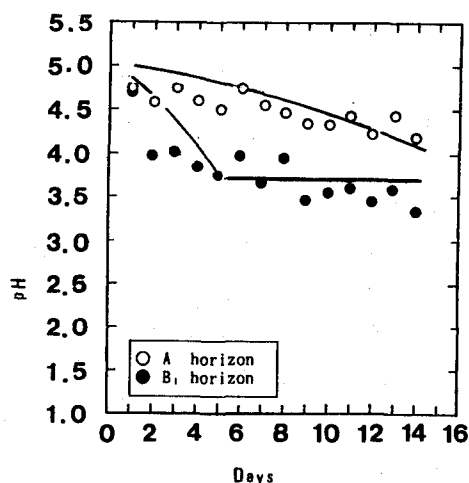


Fig.3 The comparison of calculated and simulated of values. The calculated values is represented by solid line.

## 謝辞

本研究に御協力をして頂いた当衛生工学研究室卒業生  
永友佳人君に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 木下正明,「環境庁における酸性雨調査研究の状況」  
公害と対策,Vol.27,No.2,pp.107,1991
- 2) 岸野宏・堀内将人・井上頼輝,「模擬酸性雨を用いた  
土壌の酸性化とアルミニウム溶出現象の解析」,  
京都大学衛生工学研究第13回シンポジウム論文集,  
pp.295~300,1991
- 3) 石塚和裕・堀田庸,「土壌カラムを用いた人工酸性雨  
によるスギ林土壌pHと溶出成分」,第99回日林  
論,1988
- 4) 庄籠徹也・井上恵子・兼子明,「酸性雨が土壌生態系  
に及ぼす影響」,福岡県農総試研報A-9,pp.99~  
104,1989
- 5) P.R.Bloom・D.G.Grigal, "Modeling Soil Response to  
Acidic Deposition in Nonsulfate Adsorbing  
Soil", J. Environ. Qual. Vol. 14, No. 5, pp. 489~495, 1985
- 6) E.R.Levin・E.J.Ciolkosz, "Computer simulation of  
soil sensitivity to acid rain", Soil Sci. Soc.  
Am. Jour., 52, pp. 209~215, 1988
- 7) 佐藤一男・大岸 弘,「酸性降下物に対する土壌中和  
能の断面垂直分布」,環境科学会誌,Vol. 4, No. 2,  
pp. 115~121, 1991
- 8) 土壌養分測定法委員会編,「土壌養分分析法」,養賢  
堂,東京,1987
- 9) 土壌物理性測定委員会,「土壌物理性測定法」,養賢  
堂,東京,1982
- 10) 環境庁水質保全局土壌農薬課監修,「酸性雨土壌・植  
生への影響」,公害対策センター,東京,1990
- 11) Per Gunderson・Claus Beire, "Aluminium sulphate  
solubility in acid forest soils in Denmark",  
Water, Air and soil pollution, 39, pp. 247~261, 1988

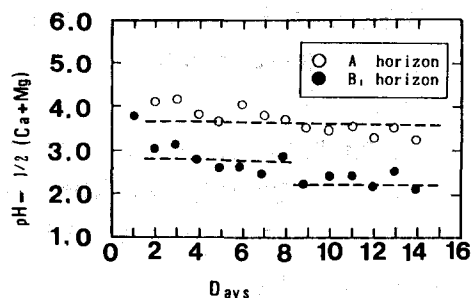


Fig. 4 The graph of lime potential of soil solutions

\*dash line represents mean value of the data

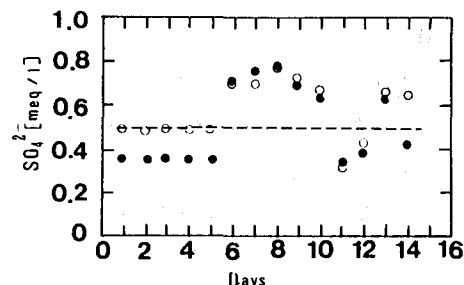


Fig. 5 The graph of  $\text{SO}_4^{2-}$  of soil solutions

\*dash line represents concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  in rain-water

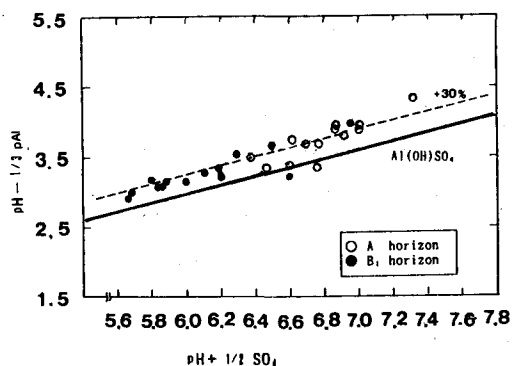


Fig. 6 The values of  $\text{pH} + 1/2 \cdot \text{SO}_4$  and  $\text{pH} + 1/3 \cdot \text{pAl}$  using sequece batch methods analysis.

\*solid line represents  $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$  curve.  
dash line represents  $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$  curve with +30% accuracy.