

酸性雨の陽イオン組成が森林土壌の酸性化に及ぼす影響の
実験的考察

EXPERIMENTAL STUDY ON THE EFFECTS OF CATON COMPOSITION OF ACID RAIN ON
THE ACIDIFICATION OF FOREST SOIL.

堀内 将人*・大隅 省二郎**・岸野 宏*・井上 頼輝*
Masato HORIUCHI, Syojiro OHSUMI, Hiroshi KISHINO, Yoriteru INOUE

ABSTRACT ; Using the simulated acid incident precipitation or throughfall, saturated soil column experiments were carried out. Total ion concentration of throughfall is higher than that of incident precipitation. When simulated throughfall was used, acid neutralization by cation exchange was reduced, and Al concentration in effluent was raised. Among co-existing cation in simulated throughfall, the effect of calcium ion and potassium ion on soil acidification were more important than that of sodium ion. Taking account of the experimental results and the effect on plant ecosystems, We discussed about the appropriate index to evaluate the degree of soil acidification.

KEYWORDS ; acid rain, throughfall, chemical composition, soil acidification, column experimant

1. 序論

森林土壌に降下する雨は、木の葉や枝などの樹冠に当たってから落ちてくるものが大部分であるため、木の葉や枝に乾性沈着した物質や木の葉から溶出してくる物質を含み、一般の雨とは成分が異なる。そのため、森林に降る雨は「林内雨」と呼んで、一般の雨（林内雨に対して「林外雨」と呼ぶ）と区別される⁽¹⁾。

従来の研究では、模擬酸性雨の調製において硫酸イオンと硝酸イオンの当量比を変化させ、土壌酸性化への影響を検討した例はいくつか報告されているものの、陽イオン組成の違いに注目した研究例は非常に少ない。

筆者らはこれまでに、林内雨のように雨水中の陽イオン濃度が高くなると土壌の陽イオン交換による緩衝を妨害し、降雨初期の土壌溶液pHが陽イオン濃度が低い林外雨に比べて低くなることを報告した⁽²⁾。しかし、その原因機構を明らかにするには至っていない。本研究では、以下のような目的を設定し、研究を行った。

(1)実験結果の再現性を確認すると共に、その原因機構について検討する。すなわち、林内雨中の特定のイオンが影響しているのか、総イオン濃度が影響しているのかを実験的に検討する。

(2)酸性雨の組成の違いが土壌の酸性化に及ぼす影響を、土壌pHの変化という側面からだけでなく、塩基飽和度や交換性アルミニウム濃度、溶出するアルミニウム濃度の変化という観点からも考察する。

表1 試料土壌のpH、CECおよび有機炭素量

pH(H ₂ O)	pH(KCl)	CEC (cmol(+)/kgDS)	有機炭素量 (%)
4.04	3.86	14.7	1.48

表2 試料土壌の水溶性、交換性陽イオン量および塩基飽和度

水溶性陽イオン量 (cmol/kgDS)								塩基飽和度 BS (%)
NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	
0.04	0.03	0.06	0.02	0.05	0.09	0.00	0.02	
交換性陽イオン量 (cmol/kgDS)								塩基飽和度 BS (%)
Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺		
0.06	0.39	0.08	0.34	0.36	0.01	0.01		3.9

*;京都大学工学部衛生工学教室 Div. of Environmental and Sanitary Engineering, Fac. of Engineering, Kyoto Univ.,
**;大阪ガス Osaka Gas Co., Ltd.

2. 実験試料の化学特性

2.1 試料土壌の特性

1993年7月29日に京都市左京区松ヶ崎の西山で採取した森林土壌(褐色森林土)を試料土壌とした。試料土壌の採取地点付近は雑木林で、木はそれほど密生しておらず、樹木の樹冠下部が茶化していた。試料土壌には、表層有機物層を取り除き、A層土壌(表層2cm~20cm)を採取した。採取した土壌は、約60℃で48時間乾燥させた後、ふるいをういて2mm以上の粒径のレキや大きな植物根を取り除いたものを試料とした。表1,2に試料土壌の化学特性を示す。これらの表より、試料土壌はかなり強い酸性を示しており、塩基飽和度も低いことが分かる。

2-2 模擬林外雨及び模擬林内雨の調製

模擬林外雨は精製水に硝酸と硫酸を1:1の割合に混合した溶液を加えて設定したpHになるように希釈して調製した。通常、林外雨にもナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウムといった陽イオンが共存しているが、その濃度は林内雨と比べてかなり低いため、本研究においては林外雨に含まれるイオンは無視することとした。

林内雨の陽イオン濃度組成は、文献値⁽³⁾⁻⁽⁵⁾を参考にして表3に示す値を設定し、模擬林外雨にNH₄⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、K⁺をすべて塩化物としてそれぞれ添加して、模擬林内雨を調製した。

表3 模擬林内雨に添加した陽イオン濃度 (mmol(+)/L)

NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺
0.1	0.1	0.05	0.1	0.075

表4 測定項目一覧

測定項目	測定法及び測定機器
陰イオン SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	イオンクロマトグラフィー(IC-8010, 東ソー)
Si	ICP発光分光分析法(ICPS-1000TR, 島津)
NH ₄ ⁺	インドフェノール法(HC-1000, セントラル科学)
陽イオン Na, K	原子吸光光度法(Z-6100, 日立)
Mg, Al, Ca, Mn	ICP発光分光分析法(ICPS-1000TR, 島津)
H ⁺	ガラス電極法(D-13, HORIBA)

3. カラム実験

3.1 実験方法

試料土壌についてpH3.3、4.0の模擬酸性雨(林外雨、林内雨)を用いてカラム実験を行い、雨水中の無機イオン組成の違いが流出液pHおよび各元素の溶出に及ぼす影響について検討した。実験方法は以下の通りである。

試料土壌15gを内径2.6cmのガラスカラムに充填し、水分飽和条件で模擬酸性雨を滴下した。流出水をフラクションコレクターにより一定流量ごとに分取し、流出液中の各種イオン濃度を表4に示す方法で測定した。実施したカラム実験の実験条件およびRUN No.は表5に示す通りである。RUN5~7はCa²⁺、K⁺、Na⁺をそれぞれ単一で林内雨に含まれるカチオン濃度と等しい濃度(0.425mmol(+)/L)だけ含む模擬酸性雨、RUN8はCa²⁺のみを

表5 カラム実験のRUN No.および実験条件

RUN No.	模擬雨水の種類または 雨水に含まれる陽イオンの 種類と濃度	模擬雨水の pH
RUN1	林外雨	3.3
RUN2	林内雨	
RUN3	林外雨	
RUN4	林内雨	
RUN5	Ca 0.425mmol(+)/L	4.0
RUN6	K 0.425mmol(+)/L	
RUN7	Na 0.425mmol(+)/L	
RUN8	Ca 0.100mmol(+)/L	

0.100mmol(+)/L含む模擬酸性雨を用いている。本研究においては、酸性雨による影響を土壌流出液からだけでなく土壌の側からも検討するために、RUN3~6ではカラム実験後の土壌の交換性陽イオン量を測定した。

表6 カラム実験後の交換性陽イオン量 (cmol(+)/kg)

	Mg	Al	Ca	Mn	Fe	K	Na	合計	BS(%)
実験前	0.083	0.356	0.344	0.005	0.014	0.385	0.061	1.248	3.91
RUN3	0.000	0.294	0.056	0.000	0.005	0.117	0.055	0.527	1.02
RUN4	0.022	0.187	0.093	0.000	0.003	0.164	0.060	0.530	1.50
RUN5	0.000	0.197	0.401	0.000	0.004	0.050	0.017	0.670	2.08
RUN6	0.001	0.276	0.031	0.000	0.007	0.606	0.015	0.936	2.90

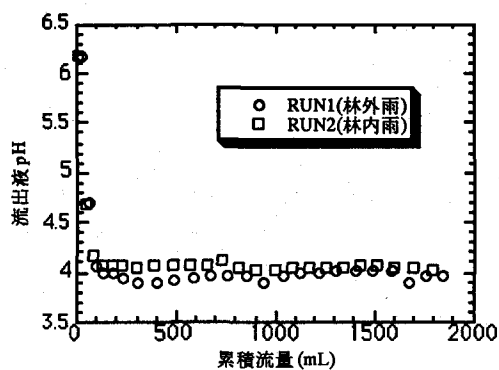


図1 カラム流出液pHの比較 (流入液pH3.3)

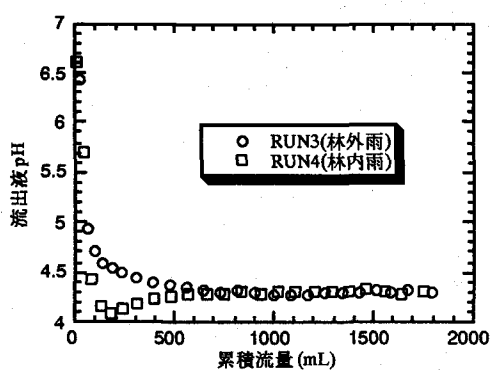


図4 カラム流出液pHの比較 (流入液pH4.0)

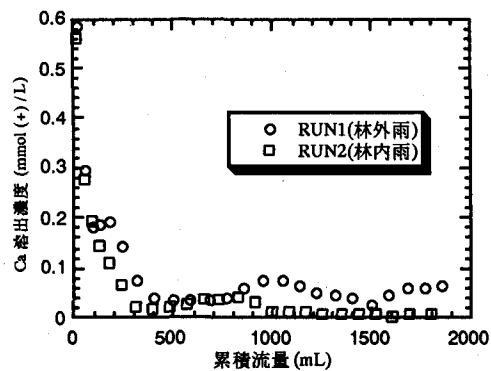


図2 Ca溶出濃度の比較 (流入液pH3.3)

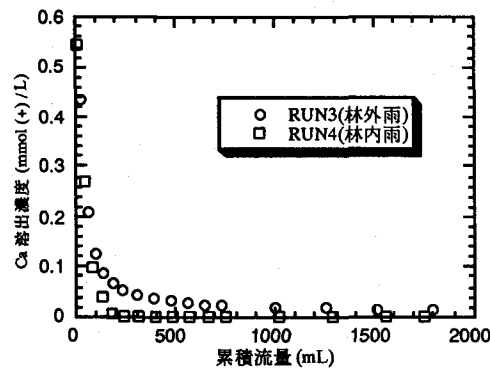


図5 Ca溶出濃度の比較 (流入液pH4.0)

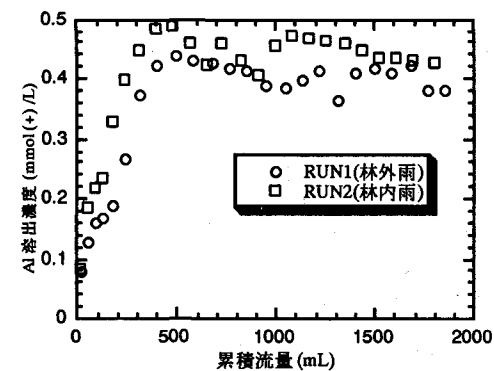


図3 Al溶出濃度の比較 (流入液pH3.3)

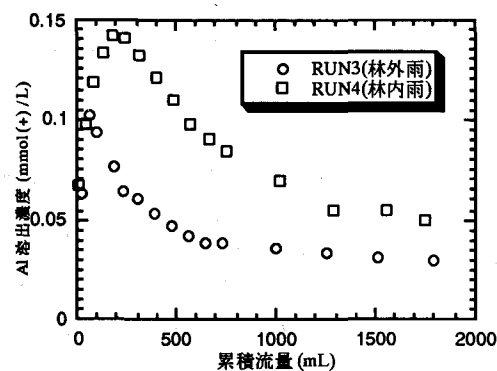


図6 Al溶出濃度の比較 (流入液pH4.0)

3.2 実験結果

主な実験結果を図1～図12に示す。なお、模擬酸性雨にイオンを添加した実験における添加イオンの溶出濃度は、土壌流出液中の濃度から模擬林内雨として添加したイオンの濃度を引いた値として与えている。RUN3～6について測定した、カラム実験後の交換性陽イオン量を表6に示す。

4. 考察

4.1 林内雨が森林土壌の酸性化に及ぼす影響について

pH4.0の模擬酸性雨を用いたカラム実験(RUN3,4)の結果では、土壌流出液のpHは一般に林内雨よりも林外雨を用いた場合のほうが高く、既報²⁾の結果と一致した。他の土壌(京都府京北町)を用いた実験でも同様の結果を得ている⁶⁾。しかし、pH3.3の模擬酸性雨を用いた実験(RUN1,2)の流出液pHは林内雨を用いた場合のほうが高くなっており、他の

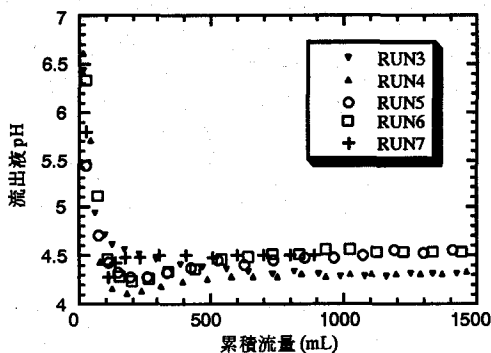


図7 酸性雨中の陽イオン組成の違いによる流出液pHの違い(流入水pH4.0)

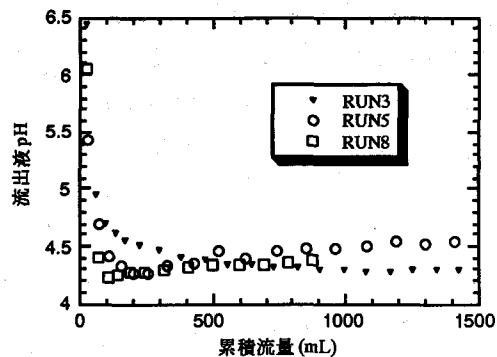


図10 酸性雨中のイオン強度の違いが流出液pHに及ぼす影響(流入液pH4.0)

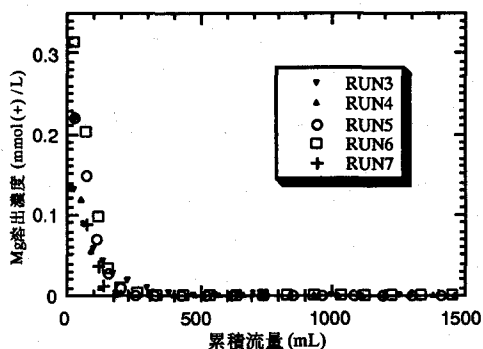


図8 酸性雨中の陽イオン組成の違いがMg溶出濃度に及ぼす影響

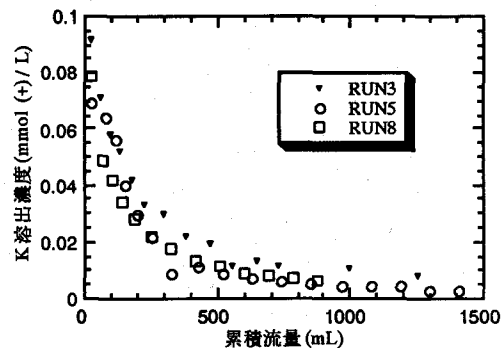


図11 酸性雨中のイオン強度の違いがK溶出濃度に及ぼす影響

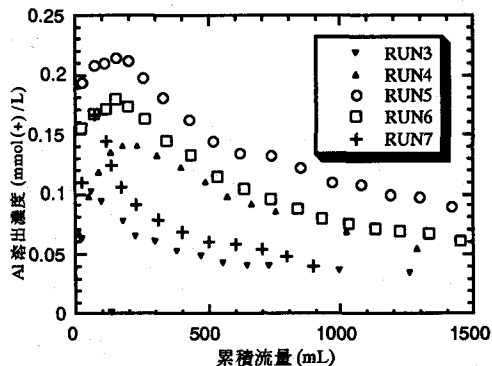


図9 酸性雨中の陽イオン組成の違いがAl溶出濃度に及ぼす影響

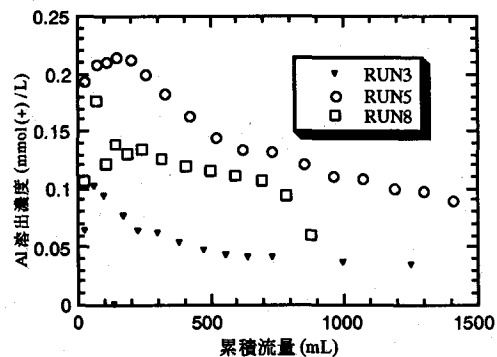


図12 酸性雨中のイオン強度の違いがAl溶出濃度に及ぼす影響

(RUN3は林外雨、RUN4は林内雨
RUN5は雨水中にCa、RUN6はK、RUN7はNaを
各々0.425mmol(+) / L含有)

(RUN3は林外雨 (Ca濃度0.0mmol(+) / L)
RUN5は雨水中にCaを0.425mmol(+) / L
RUN8は雨水中にCaを0.1mmol(+) / L含有)

実験の結果とは逆になっている。この原因は次のように考えられる。

陽イオン交換反応とアルミニウムの溶解反応を比較すると、一般に陽イオン交換反応のほうがpHが高い領域、すなわちカラム実験の早期に起こる⁷⁾。林内雨が流入すると陽イオン交換による酸緩衝が妨害されるために林外雨が流入する場合に比べてpHが低くなる。pHが低いほどアルミニウムの溶解が進み、溶出量は多くなる。アルミニウムが溶解するときには酸を緩衝する。すなわち、林内雨が流入すると、林外雨が流入する場合に比べて陽イオン交換による酸緩衝は少なく、アルミニウムの溶出による酸緩衝は多く起こる。林外雨が流入する場合と林内雨が流入する場合とどちらで酸緩衝が多く起こるかは、林外雨が流入する場合と林内雨が流入する場合との陽イオン交換による酸緩衝

量の差とアルミニウムの溶解による酸緩衝量の差のどちらが大きいかによって決まる。既報⁹⁾の結果および今回のpH4.0の模擬酸性雨を用いた実験では、陽イオン交換による酸緩衝量の差のほうが大きかったために林外雨を用いた実験のpHが高くなったが、pH3.3の模擬酸性雨を用いた実験ではアルミニウムの溶解による酸緩衝量の差のほうが大きかったために、林内雨を用いた実験のpHが高くなったと考えられる。交換性塩基が消費され、陽イオン交換による緩衝能がなくなった後では、林外雨を用いた実験と林内雨を用いた実験とはアルミニウムの溶解による酸緩衝量が等しくなり、土壌流出液のアルミニウム溶出濃度もpHも等しくなったと考えられる。

4.2 森林土壌の酸性化に影響を及ぼす陽イオンについて

RUN3~7の結果から、Ca²⁺とK⁺が雨水中に含まれていると土壌流出液の成分に影響を与えるが、Na⁺が含まれていてもほとんど影響を与えないことが分かる。RUN3,5,8の結果から、雨水中にCa²⁺が含まれていると、その濃度に関わらず陽イオン交換による緩衝を妨害し、カラム実験初期のpHが低くなることが分かる。しかし、濃度の違いによるpHの違いはほとんどない。アルミニウムの溶出濃度は雨水中のCa²⁺濃度が高いほど高くなる。これらのことから、雨水中のカルシウム濃度が高いほど陽イオン交換が起りにくくなるが、その分アルミニウムの溶出濃度が高くなるため、結果として流出液pHはほぼ同じになると考えられる。

模擬酸性雨中の陽イオン濃度が同じであるにも関わらずカラム実験後の塩基飽和度が大きい順にRUN6, RUN5, RUN4となるのは、土壌交換基に対するイオンの選択性から説明することが可能である。一般に、永久荷電性の交換基はK⁺に対する選択性が高い¹⁰⁾。すなわち、吸着しやすいK⁺が雨水中に多く含まれているほどH⁺やAl³⁺の代わりにK⁺が吸着する可能性が高くなり、塩基飽和度が大きくなる。試料土壌が持つ永久荷電と変異荷電の比率は今回測定していないが、pHが低くなると変異荷電性の交換基は減少するため、酸性化した条件下ではCa²⁺の選択性はK⁺ほど高くないと推定される。

表7 カラム実験によるAlの移動量(mmol(+))

	交換性Alの 減少量	カラムからの 流出量	土壌鉱物からの 溶出量
RUN3	0.009	0.055	0.046
RUN4	0.025	0.150	0.125
RUN5	0.024	0.260	0.236
RUN6	0.012	0.195	0.183

土壌流出液とともに流出したアルミニウムの量、土壌中の交換性アルミニウムの減少量、土壌鉱物からのアルミニウムの溶出量を表7に示す。なお、土壌鉱物からのアルミニウム溶出量は、カラムからのアルミニウムの流出量から土壌中の交換性アルミニウムの減少量を引いたものとして与えた。表7から、土壌鉱物から溶出するアルミニウムの量は多い順にRUN5,RUN6,RUN4,RUN3である。このことから、雨水中にカルシウムやカリウムが多く含まれていると、降雨後の土壌の塩基飽和度は大きくなるが、土壌から溶出するアルミニウムの量も多くなることが分かる。

4.3 土壌酸性化の進行程度を判断する指標について

3章のカラム実験で示したように、pH4.0の林内雨が降った場合には林外雨が降った場合に比べて土壌流出液のpHが低くなり、溶出するアルミニウム濃度は高くなった。一方、カラム実験後の土壌の塩基飽和度は、林内雨による実験の後のほうが林外雨による実験の後よりも高くなった。このことから次のことがいえる。土壌流出液のpHや溶出するアルミニウム濃度を土壌酸性化の指標とすると林内雨が降った場合のほうが酸性化が進んだことになるが、土壌の塩基飽和度を指標とすると林外雨が降った場合のほうが酸性化が進行したことになる。

このことは、土壌酸性化の指標として何を選択するかによって酸性化の進行程度が全く違って判断されることを示している。同じ特性を持つ土壌でも、そこに降下する雨水の組成が変化することによって土壌溶液および土壌交換体の組成も変化する。

前述したように、土壌は土壌溶液のpHが高い間は陽イオン交換によって酸緩衝を行い、土壌溶液のpHが低くなると陽イオン交換による緩衝能がなくなるとアルミニウムの溶出によって酸緩衝を行う。交換性陽イオンとしてのカリウムやマグネシウムは植物に対して養分となり、溶出したアルミニウムは植物に対して毒性をもつ。このことを考慮すると、アルミニウムの溶出濃度が高いということは土壌中の交換性陽イオンがほとんど消費されたことをも意味

し、生態系への影響という観点から土壌の酸性化が進行したといえる。

現在、酸性雨による森林被害の原因として、アルミニウム毒性説、マグネシウム欠乏説、窒素過剰説が挙げられている⁹⁾。このうち、窒素過剰説は土壌の性質とは直接関係がない。アルミニウムの毒性、マグネシウムの欠乏は、程度の差はあっても共に植物に悪影響を与える。この観点から土壌の酸性化を評価すると、土壌溶液中の Al^{3+} 濃度および交換体に占める Al^{3+} の割合は正の寄与をし、土壌溶液中の Mg^{2+} および交換体に占める Mg^{2+} の割合は負の寄与をする。したがって、これらの寄与を包括する総合的な指標を導入することができれば、生態系への影響を考慮した土壌の酸性化の客観的な進行程度を評価する指標として利用することができる。現在のところ、アルミニウム毒性とマグネシウム欠乏のどちらの影響が支配的であるのかを決定する証拠がないため、両者の寄与の大きさを定量的に評価することはできない。また、流入する雨水の組成によって各々の値は変化するため、ある幅をもった値として土壌酸性化の進行程度を評価する必要があると考えている。

5. 結論

本研究で得られた結果ならびに結論を以下に要約する。

- (1) 雨水中のイオン濃度が高くなる（林内雨）と、林外雨の場合と比較して塩基濃度が早く低下し Al の溶出濃度が高くなる。この原因は、雨水中の陽イオン濃度が高いと陽イオン交換による酸緩衝を妨害し、その結果 pH が早期に低下するため、アルミニウムの溶出による酸緩衝が進み、アルミニウム溶出濃度が高くなるものと考えられる。
- (2) 雨水中の共存イオンによる(1)に示したような影響は、 Ca^{2+} や K^+ が含まれている影響であり、 Na^+ が含まれていることによる影響はほとんどない。
- (3) 土壌溶液中および交換体中の Al^{3+} および Mg^{2+} 濃度を用いた総合的な指標を導入することによって、生態系への影響を考慮した土壌の酸性化の客観的な進行程度を評価する指標として利用することができる。ただし、流入する雨水の組成によって各々の値は変化するため、ある幅をもった値として土壌酸性化の進行程度を評価する必要がある。

参考文献

- (1) 河田弘：森林土壌学概論，博友社，337~343 (1989)
- (2) 大隅省二郎，堀内将人，井上頼輝：林内雨の陽イオン組成が森林土壌の酸性化に及ぼす影響，土木学会第47回年次学術講演会，338-339 (1992)
- (3) 藤井國博，岡本玲子，山口武則：筑波における降水の酸性度と物質濃度（第3報）クリ、クヌギ及びヒノキの樹冠雨の酸性度と物質濃度，土壌肥料学会論文要旨集，35，172 (1989)
- (4) 安田洋，藤井國博，岡本玲子：森林への降水中成分の負荷量について，第99回日本林学会大会講演要旨集，38 (1988)
- (5) 藤井國博：雨水の酸性化の実態と地域性、酸性雨：土壌、植生への影響，公害研究対策センター，3-10 (1990)
- (6) 大隅省二郎：酸性雨の組成が森林土壌の酸性化に及ぼす影響とその解析，京都大学修士学位論文 (1994)
- (7) B. Ulrich：Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems，127-146 (1983)
- (8) 和田光史：土壌の化学性，久馬他共著，新土壌学，朝倉書店，73-96 (1984)
- (9) P. Shüt and E.B. Cowling：Waldsterben, a general decline of forest in central Europe, symptoms, development and possible causes, Plant Disease, 69, 548-558 (1985)