

28. 土壌の酸性化評価モデルのカラム実験系への適用

APPLICATION OF SIMULATION MODEL FOR SOIL ACIDIFICATION TO COLUMN EXPERIMENTS

堀内 将人^{*}、岸野 宏^{*}、大隅 省二郎^{**}、井上 頼輝^{*}

Masato HORIUCHI, Hiroshi KISHINO, Shojiro OHSUMI, Yoriteru INOUE

ABSTRACT ; SMART Model proposed by De Vries et al. is often referred as a general model for estimate soil acidification. We simplified SMART model only to include the physicochemical processes such as the aluminum dissolution and some exchange reactions. The structured model were applied to column experiments which were carried out by using simulated acid incident precipitation or throughfall (pH3.3 or 4.0). The structured model could explain the experimental results especially at the case of both simulated acid incident precipitation and throughfall. of pH3.3. Also we discussed about the validity of each parameter value.

KEYWORDS ; acid rain, soil acidification, SMART Model, simulation, column experiment, throughfall, aluminum dissolution

1 序論

わが国における雨水のpHはすでに欧米並に酸性化しているにもかかわらず、明白に酸性雨による影響と考えられる森林衰退は現時点では報告されていない。しかし、昨年度環境庁がまとめた第二次酸性雨対策調査では、日本で樹木の立ち枯れが問題となっているいくつかの地域において、酸性雨との関連が否定できないことを指摘するなど、わが国の酸性雨に関する研究はさらに重要性を増しつつある。

筆者らは森林衰退の一つの原因として考えられている土壌の酸性化に注目し、森林土壌の化学特性の分析や模擬酸性雨を用いたカラム実験を通じて、土壌の酸性化プロセスに関する検討を行ってきた^{(1)・(2)}。今後は、実験的に得られる知見をふまえて土壌の酸性化を予測・評価する数学モデルを構築し、酸性降下物量に関するいくつかのシナリオに基づいた土壌酸性化の将来予測を精度良く実施することが不可欠であると考えられる。本研究では、欧米で開発されたいくつかの土壌酸性化評価モデルの中で日本の土壌に対しても適用できるモデルとしてSMART (Simulation Model for Acidification's Regional Trends) モデルを選択し、このモデルを単純化した上で前報のカラム実験系⁽²⁾に適用し、構築したモデルの妥当性について検討した。

2 土壌酸性化のモデル化

2.1 モデルの構築とその仮定

わが国における酸性雨の土壌影響を予測するのに参考となる海外のモデルには、SMARTモデル⁽³⁾、MAGICモデル⁽⁴⁾、ILWASモデル⁽⁵⁾、Reussのモデル⁽⁶⁾等がある。本研究では、これらのモデルの中からオランダのDe Vriesらによって開発されたSMARTモデルを選択し、このモデルに含まれるプロセスの中からカラム実験で検証することのできるプロセスをピックアップして、検証モデルを再構築した。

SMARTモデルは次のような仮定のもとに構築されている。

- i) 土壌溶液化学は、大気からのネットの元素インプットと土壌の地球化学的反応 (風化、陽イオン交換)、植物による窒素 (アンモニア及び硝酸) や土壌塩基の取り込み、森林床での窒素の固定のみに依存する。
- ii) 硫酸イオンの取り込み、固定、還元および吸着は無視できる。
- iii) 窒素の生物固定や脱窒は無視する。
- iv) 有機酸の形成などによる、自然の土壌酸性化はこのモデルでは無視する。

^{*} 京都大学工学部衛生工学教室 Dept. of Environmental and Sanitary Eng. Fac. of Eng. Kyoto Univ.

^{**} 大阪ガス Osaka Gas Co., Ltd.

v) ケイ酸塩からの土壌塩基の風化速度は土壌 pH に対して独立である。

本研究では SMART モデルに含まれているプロセスの中から、実験室内でのカラム実験で検証することができるプロセスを選択し、単純化した検証モデルを再構築した。再構築したモデルのダイアグラムを図1に示す。再構築したモデルと SMART モデルとの相違点は以下の通りである。

- i) 本研究では、すでにある程度酸性化が進んだ土壌への酸性降水物の影響について考察する。すなわち、土壌中のアルカリ度はすでに消費されており、土壌溶液中の重炭酸イオンは無視できる。
 - ii) システムへのインプットは、カラム実験において用いる模擬酸性雨に限定される。
 - iii) カラム実験は、乾燥操作を施した土壌を用いており、実験期間も数日間と短いことから、全ての生物反応は無視できる。
- これらの仮定はカラム実験の条件に基づいて設定した仮定である。

2.2 モデルの構造

SMART モデルはカチオン (Al^{3+} 、 BC^{2+} 、 NH_4^+) と、強酸性アニオン (SO_4^{2-} や NO_3^-) の物質収支式 ([1] 式) と土壌プロセスを記述する平衡反応式とで構成されている。 H^+ は水の解離といったソース/シンクをもつため、物質収支を陽的には必要としない。各イオン濃度は土壌中での平衡式と電荷の中和式 ([2] 式) により決定される。

$$\frac{d}{dt} X_{\text{tot}} = \text{IN}_X - \text{PS} [X] \quad [1]$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Al}^{3+}] + [\text{BC}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] \quad [2]$$

ここに、 X_{tot} : 土壌中のイオン X のトータル量 ($\text{mol} (+, -) / \text{m}^2$)、 IN_X : 土壌へのイオン X のインプット ($\text{mol} (+, -) / \text{m}^2 / \text{yr}$)、 $[X]$: 土壌溶液中のイオン X の平衡濃度 ($\text{mol} (+, -) / \text{m}^3$)、 PS : 余剰降雨量 [降雨量 - 蒸発散量 (m / yr)] であり、 BC は土壌塩基 [Base Cation] を意味している。[1] 式および [2] 式を基礎式とし、各イオン濃度に関して以下の関係式を連立させる。

土壌システムへのインプット (IN_X) は、降水物量 (DEP_X) および鉱物の風化 (W_X) により決定される。

$$\text{IN}_{\text{SO}_4} = \text{DEP}_{\text{SO}_4} \quad [3] \quad \text{IN}_{\text{NO}_3} = \text{DEP}_{\text{NO}_3} \quad [4] \quad \text{IN}_{\text{BC}} = \text{DEP}_{\text{BC}} + \text{TW}_{\text{BC}} \quad [5] \quad \text{IN}_{\text{Al}} = \text{TW}_{\text{Al}} \quad [6]$$

ここに、 DEP_X : 土壌へのイオン X の降下量 ($\text{mol} (+, -) / \text{m}^2 / \text{yr}$)、 W_X : 土壌中でのイオン X の風化量 ($\text{mol} (+, -) / \text{m}^3 / \text{yr}$)、 T : 土壌コンパートメントの厚さ (m) である。 Al と土壌塩基の風化は、次のような関係にある。

$$\text{W}_{\text{Al}} = r \text{W}_{\text{BC}} \quad [7]$$

ここに、 r : ケイ酸塩鉱物の風化に対応する Al^{3+} と BC^{2+} の化学量論的な比率 (-) を表す。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の土壌への吸着を無視することで次式が得られる。

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ tot} = \Theta T [\text{SO}_4^{2-}] \quad [8] \quad \text{NO}_3^- \text{ tot} = \Theta T [\text{NO}_3^-] \quad [9]$$

ここに、 Θ : 土壌の体積含水率 (m^3 / m^3) である。また土壌塩基の総量は土壌溶液と交換体の塩基量の和として次式で定義される。

$$\text{BC}_{\text{tot}} = \Theta T [\text{BC}^{2+}] + \rho T f\text{BC}_{\text{ac}} \text{CEC} \quad [10]$$

ここに、 ρ : 土壌の見かけ体積 (kg / L)、 $f\text{BC}_{\text{ac}}$: 交換体に占める塩基の割合 (-)、 CEC : 土壌の陽イオン交換

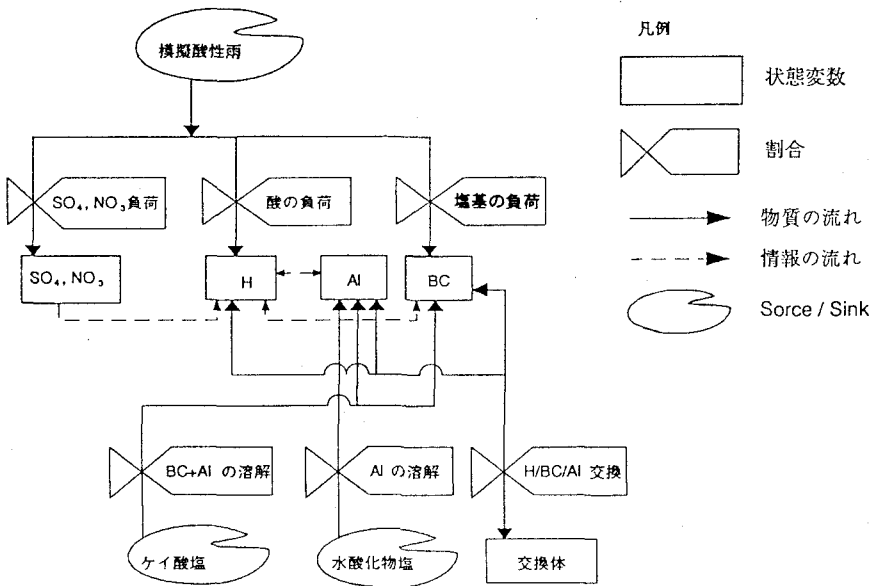


図1 SMARTモデルを基に本研究で再構築したモデルの構造ダイアグラム

容量 (mmol (+) /kg) である。土壌中でのアルミニウムの総量 (Al_{tot}) は次式で表される。

$$Al_{tot} = \Theta T [Al^{3+}] + \rho T f Al_{ac} CEC + \rho T Al_{ox}$$
 [11]

ここに、f Al_{ac} : 交換体に占めるアルミニウムの割合 (-)、Al_{ox} : 酸化及び水酸化アルミニウム量 (mmol (+) / kg) である。Al (OH)₃ の溶解は次式で計算される。

$$[Al^{3+}] = K_{gibb} [H^+]^3$$
 [12]

ここに、K_{gibb} : ギブサイトの溶解定数 (mol/L) ⁻² である。交換反応式には活量を濃度で置き換えた Gaines-Thomas 式 ⁽⁷⁾ を採用する。

$$\frac{f H_{ac}^2}{f BC_{ac}} = K H_{exc} \frac{[H^+]^2}{[BC^{2+}]}$$
 [13]
$$\frac{f Al_{ac}^2}{f BC_{ac}^3} = K Al_{exc} \frac{[Al^{3+}]^2}{[BC^{2+}]^3}$$
 [14]

ここに、KH_{exc} : H と BC の交換に関する Gaines-Thomas の交換係数 (L/mol)、KAl_{exc} : Al と BC の交換に関する Gaines-Thomas の交換係数 (mol/L) である。また、交換体は H⁺、Al³⁺、BC²⁺ により占められると仮定することにより、次式が成立する。

$$f H_{ac} + f Al_{ac} + f BC_{ac} = 1$$
 [15]

以上の物質収支式と平衡反応式に、土壌システムへの物質のインプットを与えて構成した方程式群は非線形の連立方程式となる。この連立方程式を Brent の方法 ⁽⁸⁾ を用いて数値的に解くことで、土壌カラム系での模擬酸性雨による土壌の酸性化を予測することができる。ただし、土壌中の水酸化アルミニウム量は無限ではなく、アルミニウム酸化物と水酸化物が消費された時 (Al_{ox}=0)), 式 [12] は成立せず代わりにアルミニウムについての物質収支式を用いる。

$$\frac{d}{dt} Al_{tot} = IN_{Al} - PS [Al^{3+}]$$
 [16]

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

3 カラム実験系へのモデルの適用

3.1 試料土壌の化学特性と実験条件

再構築したモデルを前回に報告したカラム実験系に適用し、実測値と比較することによりその妥当性を検証した。試料土壌の化学特性を表1,2に示す。実験は試料土壌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。模擬林外雨は精製水に硝酸と硫酸を当量比1:1の割合に混合した溶液を加えて設定したpH (3.3および4.0) になるように希釈して調製した。林内雨の陽イオン濃度組成は表3に示す

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)							
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)							
Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	塩基飽和度 BS (%)
0.06	0.39	0.08	0.34	0.36	0.01	0.01	3.9

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 実験条件および実測値として与えられるパラメータ値

パラメータ	単位	模擬酸性雨のpH	
		pH3.3	pH4.0
ρ	(kg/L)	0.807	0.807
Θ	(m ³ /m ³)	0.662	0.662
T	(m)	0.035	0.035
CEC	(mmol(+)/kg)	22.8	22.8
PS	(m/unit time)	0.030	0.030
fBC _{ac,0}	(-)	0.019	0.010

表5 パラメータフィッティングによって推定したパラメータ値

パラメータ	単位	模擬酸性雨のpH	
		pH3.3	pH4.0
r	(-)	11.0	11.0
BC _w	(mol/L unit time)	190	190
Al _{ox,0}	(mmol(+)/kg)	15	15
K _{gibb}	(mol(+)/L) ⁻²	3.0E8	3.0E8
KAl _{exc}	(mol(+)/L)	0.1	0.1
KH _{exc}	(mol(+)/L) ⁻¹	6.0E6	6.0E6

注；添字 0 は初期値を表す

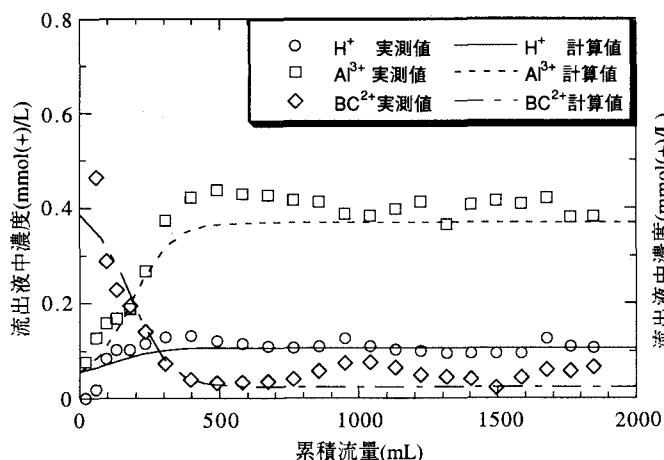


図2 カラム実験における実測値と計算値の比較
(林外雨、pH3.3)

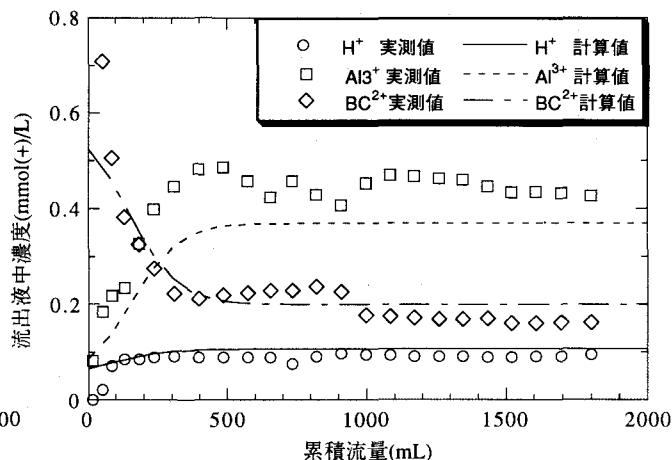


図3 カラム実験における実測値と計算値の比較
(林内雨、pH3.3)

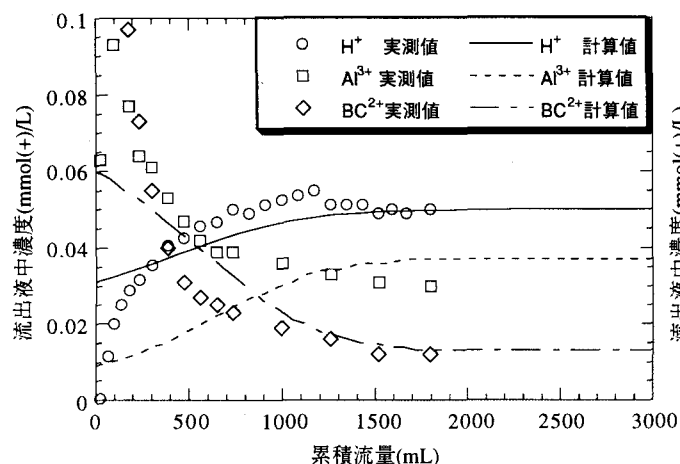


図4 カラム実験における実測値と計算値の比較
(林外雨、pH4.0)

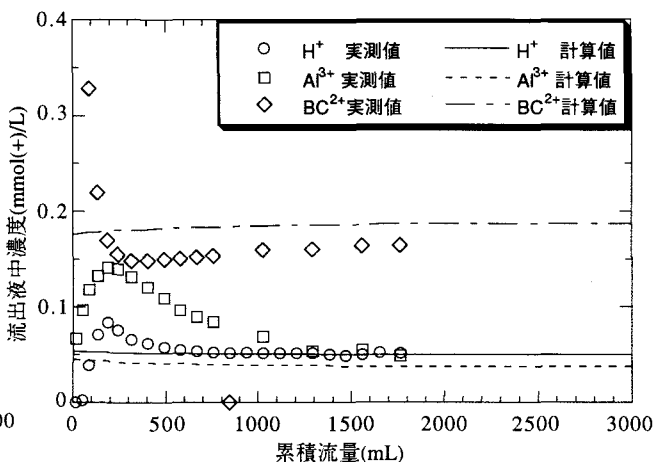


図5 カラム実験における実測値と計算値の比較
(林内雨、pH4.0)

値を設定し、すべて塩化物として添加した。土壌流出液中の NO_3^- と SO_4^{2-} 濃度は、実験期間を通じて模擬酸性雨中の濃度にはほぼ等しかった。

3.2 計算方法

モデルに含まれるパラメータのうち、カラム実験における実測値または実験条件として与えられるものを表4に一覧する。SMARTモデルにおける余剰降雨と土壌層厚との関係と、カラム実験におけるカラム通水量とカラム土壌層厚との関係が相似になるように、時間ステップは30分とした。林内雨の場合、カラムへの BC^{2+} のインプット (W_{BC}) には実験条件として与えた Ca^{2+} と Mg^{2+} の合計濃度 ($=0.175\text{mmol (+) /L}$) を計算条件として与えた。

土壌に固有のパラメータである交換定数や鉱物の風化速度といったパラメータは実測することが困難である。そこで、カラム実験の結果にモデルを適用する際に、パラメータフィッティングの手法を用いてこれらのパラメータ値を決定した。

3.3 計算結果

カラム実験結果 (林外雨pH3.3) に対するフィッティングによって推定したパラメータ値を表5に示す。

図2 (林外雨pH3.3) では、流量100mLまでの流出液中 BC^{2+} 濃度や流出液中 H^+ 濃度および流量300mLから900mLまでの流出液中 Al 濃度が定量的にわずかに実測値と異なるものの、他の部分の計算値は定性、定量的に実測結果を非常に忠実に再現している。

図3 (林内雨pH3.3) では、 BC^{2+} と H^+ の流出液濃度の計算値は流量100mLまで実測値と異なっている。流出液中 Al 濃度は全体的に計算値が実測値を下回っている。しかし、流量100mL以降の BC^{2+} および H^+ の流出液濃度は、実測値と計算値がほぼ一致しており、流出液中 Al 濃度についても変化の傾向はほぼ一致している。

図4 (林外雨pH4.0) では、流量1000mL以降の流出液中 BC^{2+} 濃度、流量1200mL以降の H^+ 濃度はほぼ一致

している。定性的には、 BC^{2+} 濃度、 H^+ 濃度ともに計算値は実測値の傾向をほぼ再現しているといえる。流出液中 H^+ 濃度も、その変化の傾向は一致する。一方流出液中 Al 濃度は定性的にも定量的にもほとんど一致しない。しかし、流量1200mL以降の Al 濃度の計算結果は実測値と近い値となっている。

図5 (林内雨pH4.0) では、流出液中 BC^{2+} 濃度は、実測値が流出初期から流量250mLまで減少し、0.15mmol (+) / Lで一定となるのに対し、計算値では約0.18mmol (+) / Lで終始ほぼ一定値をとる。 H^+ 濃度は、流量500mL以降は実測値、計算値とも濃度0.05mmol (+) / Lで一定となる。実測値は流量300mLで極大値をとるが、その様子はシミュレーションでは表現できていない。流出液中 Al 濃度は、実測値の変化傾向とは異なり計算値では Al 溶出濃度0.04mmol (+) / Lで終始ほぼ一定値をとる。

4 考察

4.1 カラム実験系での土壌酸性化の予測モデルとしての有効性について

前章で述べた通り、SMARTモデルを基本として再構築したモデルによるシミュレーション結果は実測結果と比較的良好一致を示した。ただし、模擬降雨のpHを3.3にしたカラム実験に対するフィッティングによって得られたパラメータ値を模擬降雨のpHを4.0にした実験に適用すると、特に実験の前半において実測値と計算値とが一致しない。これは、pH4.0の模擬酸性雨を用いて実験を行うと水溶性の塩基や Al の溶出による影響が相対的に無視できず、その効果がモデルには組み込まれていないためであると考えられる。

4.2 シミュレーション結果において林内雨が土壌酸性化に与える影響について

図6～図8に林外雨と林内雨とのシミュレーション結果を比較した図 (模擬酸性雨のpH3.3の場合) を示す。林内雨の場合、流出初期において流出液の Al 濃度と H^+ 濃度が林外雨の場合に比べて高くなる。流出液中の BC^{2+} 濃度 (林内雨の場合は流出液中 BC^{2+} 濃度から林内雨に添加した BC^{2+} 濃度を引いたもの) は流出初期に林外雨のほうが林内雨よりも多く溶出している。このような傾向は前回報告した実験結果における傾向と一致している。このことは、SMARTモデルを基に再構築したカラム系での土壌酸性化評価モデルが、実現象を良好に説明する構造を有していることを示すものである。また逆に、雨水中のイオン濃度が高くなると陽イオン交換による酸緩衝を妨害し、初期の土壌流出液のpHが低くなり、 Al 溶出濃度が高くなるという機構の妥当性をモデルによって証明したともいえる。

4.3 実測値として与えるパラメータについて

表4に示したパラメータは実測値または実験条件として与えられるものであり、通常は変化させない。しかし模擬降雨のpHが4.0の場合のシミュレーションでは、初期値として与える $fBC_{ac,0}$ を測定値 (0.019) にした場合、実測値とシミュレーション結果を定性的にも合わせることができず、測定値とは異なる値 (0.010) を設

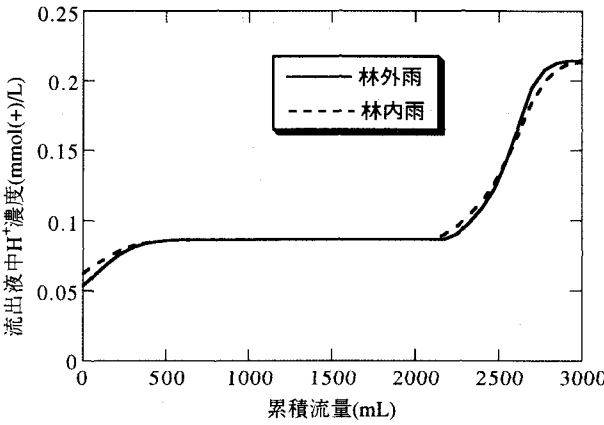


図6 林外雨と林内雨を用いた場合のシミュレーション結果の比較 (H^+ 濃度、模擬酸性雨のpH3.3)

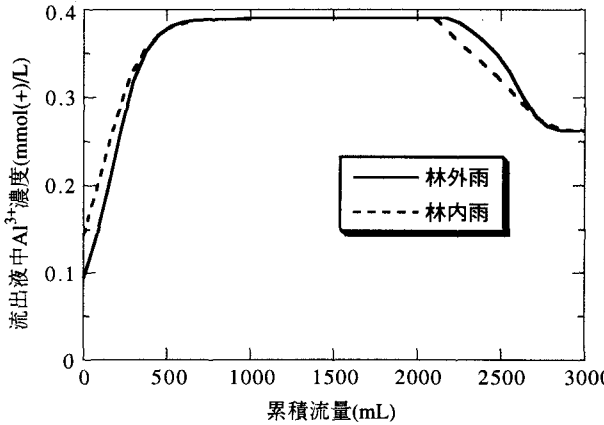


図7 林外雨と林内雨を用いた場合のシミュレーション結果の比較 (Al^{3+} 濃度、模擬酸性雨のpH3.3)

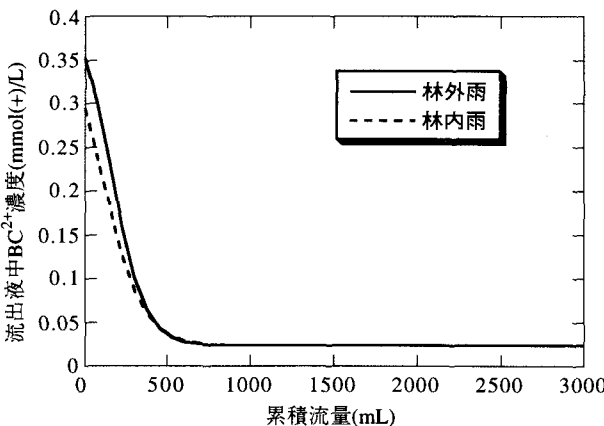


図8 林外雨と林内雨を用いた場合のシミュレーション結果の比較 (BC^{2+} 濃度、模擬酸性雨のpH3.3)

定した。他のパラメータはpH3.3の場合とpH4.0の場合と全く同じである。この結果は、土壌中の交換性陽イオンが全てが常に交換可能な状態にあるのではなく、土壌溶液のpHによって交換可能な陽イオンの割合が変化する可能性を示唆するものである。この変化が本質的なものか、交換性陽イオン量の測定法(酢酸アンモニウムによる土壌抽出法)によるものかは現時点では分からない。今後さらに原因を解明すべき問題である。陽イオン交換緩衝は、土壌が酸性化によって毒性を持つAlを溶液中に放出する前の段階の酸緩衝を受け持つため、交換性陽イオン量(fBC_{ac})の評価は非常に重要な問題である。

4.4 推定したパラメータ値の妥当性について

フィッティングによって推定したパラメータ値の中で $Al_{ox,0}$ 、 KAl_{exc} 、 KH_{exc} は土壌固有のものであり、様々な土壌に対して値を求める試みがなされている⁽⁹⁾ものの、現時点では妥当性のある値が得られているとはいえず、本研究で得られた値の妥当性を検証することはできない。その値のばらつきが非常に大きかったり、信頼できる値が未だ得られておらず、本研究で推定した値が妥当な値であるかどうかの判断は難しい。 W_{BC} はカラム実験後半ではほぼ一定値を示すBC濃度が鉱物の風化によってもたらされると考えることにより推定することができる。 r は土壌種に固有の値をもつが、本研究では土壌を特定するには至っていない。 K_{gibb} については、天然のギブサイトに対する値(2.0E8)と人工のAl(OH)₃に対する値(7.5E8)の範囲内であることから、妥当な値であると考えられる。

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) オランダで開発されたSMARTモデルを単純化することにより、カラム実験によって検証することのできるプロセスからなる、検証モデルを再構築した。
- (2) 前回報告したカラム実験系に再構築した検証モデルを適用し、実験結果との比較を行った。pH3.3の模擬酸性雨を与えた場合の計算結果は、林外雨、林内雨ともにカラム流出液中の H^+ 、 BC^{2+} 、 Al^{3+} の実測濃度変化を良好に再現した。一方、同じパラメータを用いてpH4.0の模擬酸性雨を与えた実験にモデルを適用した場合には、特にカラム実験の前半において実測値と計算値とのズレが見られた。
- (3) カラム実験において、模擬酸性雨として林外雨とそれより共存イオン濃度の高い林内雨を用いた場合に得られた実験結果の違いを、同様の条件下で実施したモデル計算は良好に再現した。このことは構築した土壌酸性化評価モデルが、実現象を良好に説明する構造を有していることを示すものである。また逆に、雨水中のイオン濃度が高さが土壌の酸性化に及ぼす影響を原因機構の面から支持する結果であるといえる。

参考文献

- (1) 八陣知広、堀内将人、岸野宏、井上頼輝：表層有機物層が森林土壌の酸性化に及ぼす影響の実験的検討、環境衛生工学研究, 8 (3), 229-234, (1994)
- (2) 堀内将人、大隅省二郎、岸野宏、井上頼輝：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、第2回地球環境シンポジウム講演集, 140-145, (1994)
- (3) W. De Vries et al.: Simulation of the long-term soil response to acid deposition in various buffer ranges, Water, Air, and Soil Pollution, 48, 349-390 (1989)
- (4) P. R. Bloom and D. F. Grigal: modeling soil response to acidic deposition in nonsulfate adsorbing soils, J. Environ. Qual., 14(4), 489-495 (1985)
- (5) P. A. Arp: Modeling the Effects of acid precipitation on soil leachates: A simple approach, Ecol. Modeling, 19, 105-117 (1985)
- (6) J. O. Reuss and D. W. Johnson: Effects of soil processes on the acidification of water by acid deposition, J. Environ. Qual., 14, 26-31 (1985)
- (7) G. L. Gaines and H. C. Thomas: Adsorption studies on clay minerals. II. a formation of the thermodynamics of exchange adsorption, J. Chem. Phys. 21, 714-718, (1953)
- (8) R. P. Brent: Algorithms for minimization without derivatives, Englewood Cliffs, N. J. Prentice-Hall, (1973)
- (9) J. O. Reuss, P. M. Walthall, E.C. Roswall and R.W. E.Hopper: Aluminum Solubility, Calcium-aluminum exchange, and pH in Acid forest soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 54, 374-380, (1990)