

17. 酸性雨による土壌環境変化にフミン酸が及ぼす影響の実験的評価

EXPERIMENTAL STUDY ON INFLUENCES OF HUMIC ACID ON THE CHANGE OF CHEMICAL
SOIL PROPERTY INDUCED BY ACID DEPOSITION

由井栄太郎*・堀内将人*・岸野宏**・井上頼輝***
Eitaro YUI,Masato HORIUCHI,Hiroshi KISHINO,Yoriteru INOUE

ABSTRACT ; Using forest soil and simulated acid rain containing humic acid, batch and column experiments were carried out. Paying attention to the Al dissolution, influences of humic acid on not only total concentration but chemical form of Al were discussed. Some valuable results were obtained as follows. From batch experiments, as concentration of humic acid increased, Al, Ca and K concentration of soil solution decreased. Ratio of complexed Al increases with rise of effluent pH. From column experiments, humic acid made effluent pH, which is the starting point of sharp increase of Al concentration, shift low, and Al concentration of effluent was kept low. Humic acid has little influence on the complexed Al concentration of effluent.

KEYWORD ; soil acidification, batch experiment, column experiment, chemical form of Al, humic acid

1 序論

現在、酸性雨が欧米で観察される森林衰退の主たる原因の一つとして考えられているが、その原因機構には多くの説がある¹⁾。その中で本研究では、酸性雨の森林衰退の原因機構として現在有力視されている土壌中アルミニウムの溶出現象に注目した。植物に対するアルミニウムの毒性は、土壌溶液中のアルミニウム濃度とともに、その存在形態に依存していることが、これまでの研究によって示されている²⁾。特に有機性アルミニウムはAl³⁺等の無機性アルミニウムに比べて植物に対する毒性が低い。したがって土壌溶液中でのアルミニウムの存在形態を含めた検討が今後必要とされている。著者らは土壌中でアルミニウムと錯体を形成する有機物質として、森林床（有機物層）に多量に含まれるフミン酸に注目し、実験的検討を継続している。本報では森林土壌（A層）を対象にフミン酸を種々の濃度で含有する模擬酸性雨を添加する実験を実施し、土壌の酸性化に伴う化学特性の変化へのフミン酸の影響について検討した結果について報告する。

2 試料土壌の採取と化学特性

京都府北桑田郡京北町でA層土壌（表層3～30cm）を採取し約60℃で48時間乾燥させた後、篩別（2mm）して試料土壌とした。試料土壌の主な化学特性は表1に示す通りである。

表1.試料土壌の化学特性

pH	pH	CEC	交換性陽イオン (meq/100g 乾土)							塩基飽和度	有機炭素量
(H ₂ O)	(KCl)	(meq/100gDS)	K	Na	Ca	Mg	Al	Mn	(%)	(%)	
4.69	4.12	17.3	0.22	0.06	1.76	0.23	0.31	0.17	14.1	5.01	

3 バッチ実験

3.1 実験方法

フミン酸ナトリウム（Aldrich 製）を各々 0、50、100、250、500、750mg/L 含む水溶液にSO₄²⁻、NO₃⁻

* 京都大学大学院工学研究科環境地球専攻 Div. of Global Env. Eng., Graduate School of Eng., Kyoto Univ.
** クボタ KUBOTA Corporation
*** 福井工業大学 Fukui Institute of Technology

を当量比で1：1含む1Nの酸性溶液を加えてpHを2.3、2.7、3.0、3.3に調製し、模擬酸性雨とした。模擬酸性雨中にフミン酸を添加するのは、森林床（有機物層）を通過した土壌浸透水を模擬していると位置づけすることができる。以下、pHの違い（pH2.3、2.7、3.0、3.3）に対応して、各々の模擬酸性雨をtype1～4と記述する。

200mLの三角フラスコに試料土壌を2g、模擬酸性雨を100mL加え、振盪機で1時間振盪させることにより土壌中の陽イオンを溶出させた。振盪後静置して、上澄み液を0.45 μ mのミリポアフィルターでろ過したろ液を試料溶液とし、試料溶液のpHをガラス電極法（堀場製作所：D-13）で、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、カリウム濃度をICP発光分析法（島津製作所：ICPS1000TR）で測定した。また、試料溶液中のアルミニウムの存在形態はイオンクロマトグラフィーを応用したポストカラム誘導化法により Al^{3+} とアルミニウム錯体とに分離し定量した。本分析法の Al^{3+} 濃度定量法としての有効性はすでに確認している³⁾。分析条件を表2に示す。同一のサンプルは各2個用意した。

表2.ポストカラム誘導化法の分析条件及び分析機器一覧

分離カラム	アルカリ金属イオン、アルカリ土類イオン分析用 東ソー製IC-Cation		
溶離液	(NH ₄) ₂ SO ₄	50mM～60mM	
	H ₂ SO ₄	0.1mM	
反応液	PCV		0.3mM
	1.10 フェナントロリン		0.5mM
	塩酸ヒドロキシルアミン		140mM
	ヘキサメチレンテトラミン		1.14M
測定波長	590nm		
恒温槽温度	40℃		
反応時間	タイムディレイコイルの長さを1分となるように調節		
測定機器	イオンクロマト	東ソー社製	IC-8010
	UV/VIS検出器	東ソー社製	IC-8020

3.2 結果

模擬酸性雨のpHと振盪後の上澄み液pH（平衡時pH）との関係を図1に示す。図2～5には各陽イオンの溶出量と模擬酸性雨に含まれるフミン酸ナトリウム濃度との関係を、図6～9にアルミニウムの存在形態に関する分析結果をtype1とtype2について示す。ただし、フミン酸ナトリウムの試薬中には不純物が相当量含有されているため、模擬酸性雨の調製段階においてアルミニウム、マグネシウム等が混入する影響が無視できない。したがって、図2～5に示した上澄み液中の陽イオン濃度は、模擬酸性雨中に元々含まれている濃度を差し引いて補正している。

(A) 土壌の酸緩衝について（図1）

type4を除き、フミン酸ナトリウムを含まない模擬酸性雨を用いた実験と比べてフミン酸ナトリウムを含む模擬酸性雨を用いた実験の方が平衡時pHが高く、酸をより多く緩衝していることがわかる。

(B) 模擬酸性雨中のフミン酸ナトリウム濃度の違いが陽イオンの溶出量に及ぼす影響（図2～5）

(1) アルミニウムの溶出について（図2）

模擬酸性雨の初期pHが低いほど溶出量が多い。模擬酸性雨のpHによらず、フミン酸ナトリウム濃度が高いほどアルミニウムの溶出量は減少した。

(2) 塩基性陽イオン（マグネシウム、カルシウム、カリウム）

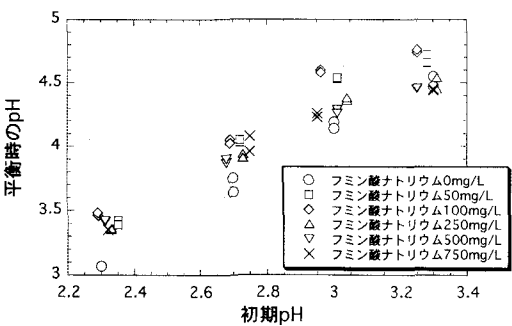


図1 初期pHと平衡時pHの関係

の溶出について（図3～5）

アルミニウムと同様に模擬酸性雨の初期 pH が低いほど溶出量が多い。模擬酸性雨の pH によらず、フミン酸ナトリウム濃度が高くなると溶出量は減少した。

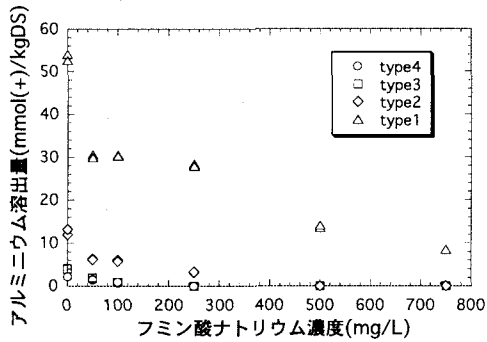


図2 バッチ実験におけるアルミニウム溶出量

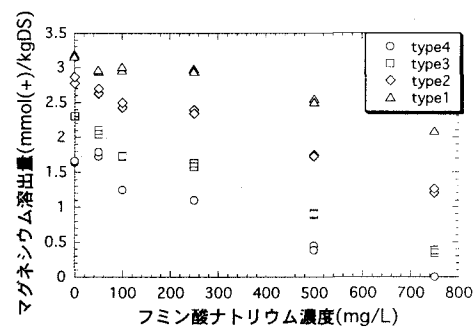


図3 バッチ実験におけるマグネシウム溶出量

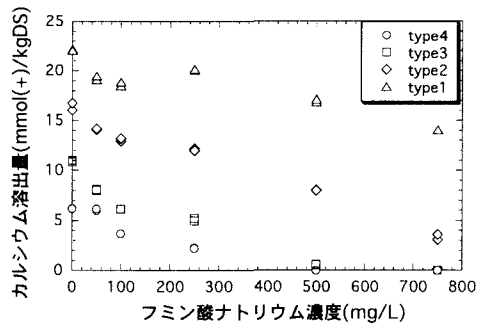


図4 バッチ実験におけるカルシウム溶出量

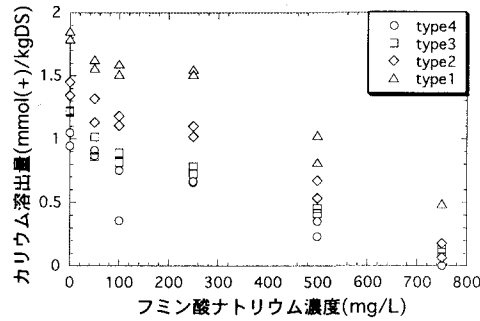


図5 バッチ実験におけるカリウム溶出量

(C) アルミニウムの形態分析結果（図6～9）

(1) フミン酸ナトリウム濃度とフミン酸と錯体を形成したアルミニウム濃度との関係（図6、7）

図7の縦軸（錯体形成率）は、ポストカラム誘導化法によって求めた錯体を形成したと考えられるアルミニウム濃度の、ICP発光分析法により定量した総アルミニウム濃度に対する比を表している。フミン酸ナトリウムを含まない模擬酸性雨を用いた場合、アルミニウムの総濃度と Al^{3+} 濃度とはほぼ等しく、アルミニウムが土壌自体から溶出してくるフミン酸等と錯体を形成する量のごくわずかであることが分かる。また、フミン酸ナトリウムを模擬酸性雨中にわずか5mg/L添加することにより、type1、2ともに溶出したアルミニウムの一部がフミン酸と錯体を形成している。図7に示したように、フミン酸ナトリウム共存下でのアルミニウム錯体形成率はtype1で25%、type2で60%ではほぼ一定であった。

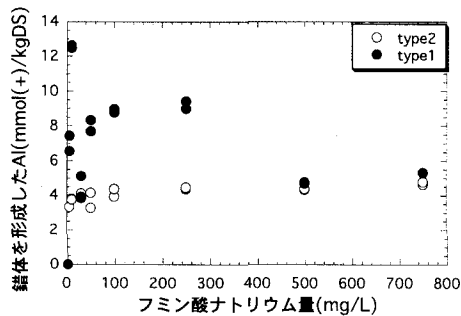


図6 フミン酸ナトリウム濃度と錯体を形成したアルミニウム

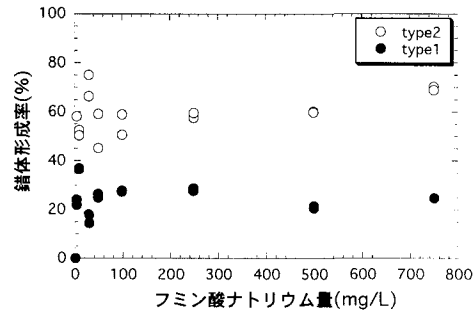


図7 フミン酸ナトリウム濃度と錯体形成率

(2) 平衡時 pH と錯体を形成したアルミニウムの関係 (図 8、9)

フミン酸と錯体を形成したと考えられるアルミニウムの量は、平衡時 pH が約 3.4 の場合は 4～13mmol (+) /kgDS とフミン酸ナトリウム濃度によってかなりのばらつきがあるが、平衡時 pH が約 4 の場合には 3～5mmol (+) /kgDS とばらつきの幅は小さい。錯体形成率は平衡時 pH が約 3.4 では 10～40%、平衡時 pH が約 4 では 40～80% になった。錯体形成率と平衡時 pH との間には正の相関が認められる。

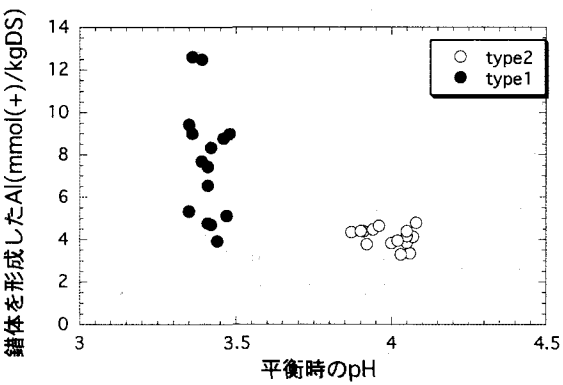


図8 平衡時pHと錯体アルミニウム濃度

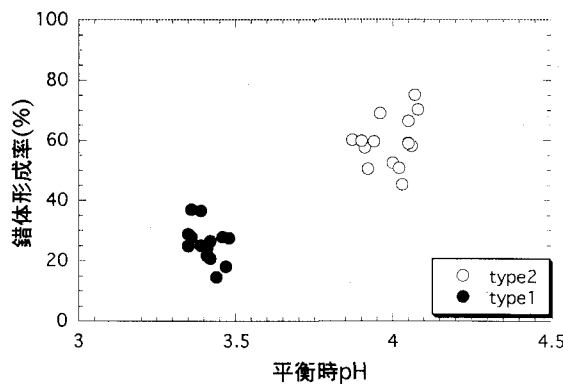


図9 平衡時pHと錯体形成率

3.3 考察

模擬酸性雨中のフミン酸ナトリウム濃度の増加に伴って、各陽イオンの溶出量が減少した。この現象にフミン酸ナトリウム自身に関与しているのか、フミン酸ナトリウム試薬に含まれる共存物質に関与しているのかは現時点では判断できない。今後、フミン酸による pH 緩衝とともに検討すべき課題である。

Type1でフミン酸ナトリウム濃度が300mg/Lを超えるとフミン酸と錯体を形成するアルミニウム量が減少しているのは、フミン酸ナトリウム量の増加に伴い溶液中に溶出してくる総アルミニウム量が減少することが影響していると考えられる。アルミニウムの錯体形成率にはフミン酸ナトリウム濃度の影響はあまり見られなかった。このことは、フミン酸ナトリウム濃度よりも溶液 pHの方がフミン酸とアルミニウムとの錯体形成に及ぼす影響が大きいのではないかと推定される。錯体形成率が上澄み液 pH の上昇とともに増加するのは、pH が 3 から 7 ではフミン酸の金属錯化容量が pH の上昇とともに増加するという研究結果⁹⁾と一致する。

4 カラム実験

4.1 実験方法

試料土壌 15g を充填したガラスカラム (内径 2.6cm) に水分飽和条件で pH 約 3 の模擬酸性雨 (フミン酸ナトリウム濃度を変化させて 4 種類作成) を滴下 (降雨強度約 5.7cm/h) させ、流出液をフラクションコレクターで一定流量毎に採取した。流出液は 0.45 μ m のメンブランフィルターでろ過後、バッチ実験と同様に pH、陽イオン濃度、アルミニウムの存在形態を測定した。各模擬酸性雨の組成を表 3 に示す。

4.2 結果

(A) 流出液の pH 変化

流出液の pH 変化を図 10 に示す。全ての実験において初期の流出液 pH は 5 前後であり累積流量が 500mL を超えると低下し、type8 を除いて累積流量が 1000mL を超えるとほぼ一定となった。type6 と 7 では、累積流量が 2000mL 付近で 2 度目の pH の低下がおこるが、type8 では累積流量が 1500mL 付近で pH の低下がおこった。

(B) 土壌塩基の溶出

土壌塩基として代表的なカルシウム、マグネシウムの流

表3.カラム実験に用いた模擬酸性雨の組成

type	フミン酸ナトリウム濃度 (mg/L)	pH
5	0	3.09
6	10	2.98
7	100	3.13
8	250	3.17

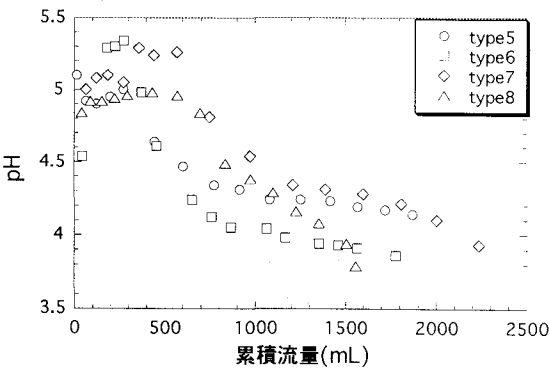


図10 流出液pH

出液濃度変化を図11、12に示す。ただし、パッチ実験と同様に流出液中陽イオン濃度は元々模擬酸性雨に含まれる濃度を差し引いて補正している。

カルシウム、マグネシウムとも流出液濃度の経時変化にtypeによる定性的な違いはあまりない。定量的には、カルシウムについてはフミン酸ナトリウム濃度が高いほど初期の流出液中濃度は低いが累積流量が増加するにつれてそのような傾向はなくなった。マグネシウムについてはフミン酸ナトリウム濃度の違いによる流出液中濃度の違いはあまりない。

(C) アルミニウムの溶出

アルミニウムの流出液中濃度を図13に示す。初期の流出液中濃度にtypeによる違いはあまりない。累積流量が500mL以上では、フミン酸ナトリウム濃度が低い模擬酸性雨を用いた実験ほど流出液中アルミニウム濃度が高い。

(D) アルミニウムの存在形態

type6、type7について、フミン酸と錯体を形成したと推定されるアルミニウム濃度を総アルミニウム濃度とともに図14、15に示す。両濃度の差が Al^{3+} 濃度に対応する。実験初期の流出液中アルミニウム濃度が比較的低い場合には、type6、7ともに Al^{3+} は存在せず全てのアルミニウムが比較的植物毒性の低い錯体を形成していることがわかった。両typeともに累積流量が約1000mLで錯体を形成したアルミニウム濃度は極大値を示した。累積流量が1000mLを超えると錯体を形成したアルミニウム濃度はtype6では約0.2mmol (+) /L、type7では約0.1mmol (+) /Lでほぼ一定となった。

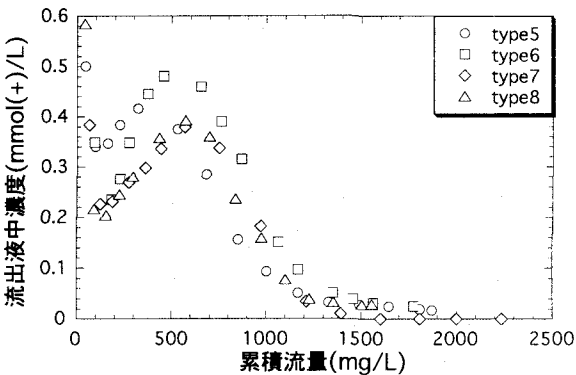


図11 流出液中Ca濃度

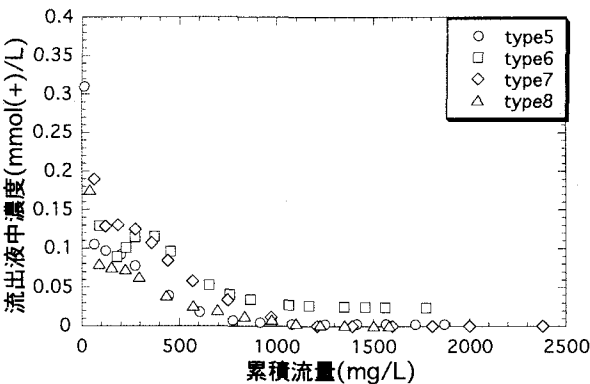


図12 流出液中Mg濃度

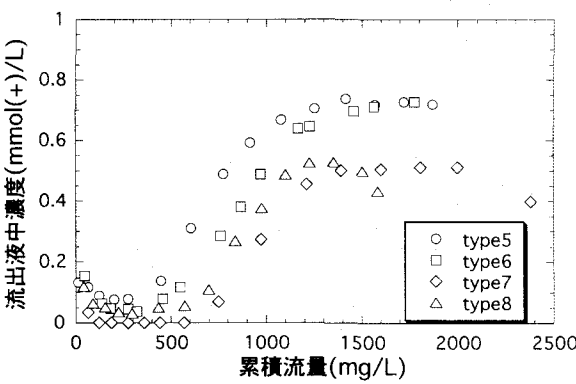


図13 流出液中Al濃度

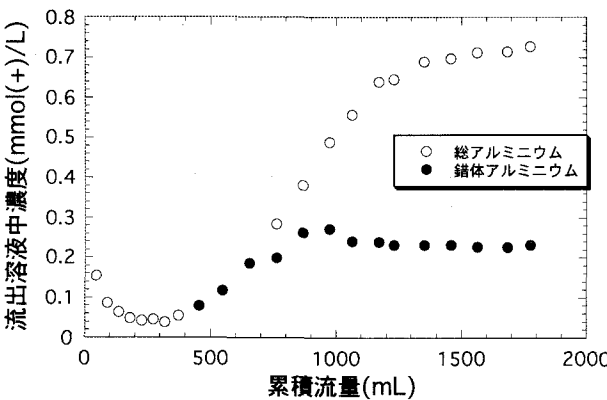


図14 type6におけるAlの形態

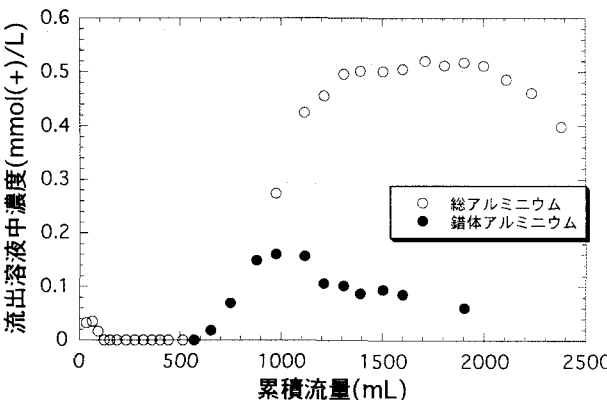


図15 type7におけるAlの形態

4.3 考察

フミン酸ナトリウム濃度が高い模擬酸性雨を用いた実験ほど、流出液中アルミニウム濃度が急激に上昇する時点でのpHが低くなった。このことから、フミン酸の存在はアルミニウムの溶出による酸緩衝が支配的になるpH域（一般にはpH4.2～2.8）⁵⁾を下げる効果をもつことが推定される。カルシウムやマグネシウム等の塩基性陽イオンの流出液中濃度は模擬酸性雨中のフミン酸ナトリウム濃度の影響をあまり受けなかった。カルシウム、マグネシウムの総流出量がtype6で最も多いのは、type6の模擬酸性雨pHが最も低いことが原因していると考えられる。流出液pH、アルミニウム濃度についても各タイプごとに模擬酸性雨pHが違う点を考慮しておく必要がある。この点を考慮しても実験結果はフミン酸ナトリウムの存在が流出液中のアルミニウム濃度を低下させる効果をもつことを示している。

type7のほうがtype6に比べて溶液中のフミン酸ナトリウム濃度が10倍高いにもかかわらず、錯体を形成したアルミニウム濃度は約1/2と少ない。このことから、フミン酸ナトリウムを10mg/L以上含む土壌溶液では、錯体を形成するアルミニウム量は溶液中のフミン酸濃度にはあまり影響されないと推定される。この結果は、バッチ実験での結果と矛盾しない。

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。

5.1 バッチ実験から得られた結論

京都府北桑田郡京北町の杉林にて採取した森林土壌（A層）を対象に、フミン酸ナトリウムを添加した模擬酸性雨による溶出実験を実施することにより以下の知見を得た。

- (A) 模擬酸性雨中のフミン酸ナトリウム濃度が高くなるにつれてアルミニウム、マグネシウム、カルシウム、カリウムの溶出量が減少した。
- (B) フミン酸と錯体を形成するアルミニウム量は溶液中フミン酸濃度よりも溶液pHに強く影響を受けた。

5.2 カラム実験から得られた結論

バッチ実験と同じ土壌を用いて、フミン酸ナトリウム濃度を0、10、100、250mg/Lの4段階に変化させた模擬酸性雨を滴下するカラム実験を実施することにより以下の知見を得た。

- (A) 模擬酸性雨中のフミン酸ナトリウム濃度が高いほど、流出液中アルミニウム濃度の急激な上昇が始まる時点での土壌溶液pHが低くなった。
- (B) 模擬酸性雨中に含まれるフミン酸ナトリウム濃度が高くなっても、流出液中の塩基性陽イオン濃度の変化傾向に明確な差違は見られなかった。
- (C) フミン酸ナトリウムを10mg/L以上含む土壌溶液では、錯体を形成するAl量は溶液中のフミン酸濃度により影響されず、流出液pHの影響をより強く受けた。

参考文献

- 1) 野内勇：酸性雨の農作物および森林木への影響、大気汚染学会誌, 25 (5), 295-312, 1990
- 2) G. J. Taylor: Aluminum Speciation: Methodology and Applications, In S. A. Norton, S. E. Lindberg, and A. L. Page eds. Acidic Precipitation 4, 349-390, 1989
- 3) 岸野宏：酸性降下物による日本の森林土壌酸性化の機構と予測に関する基礎的研究、京都大学博士学位論文、1996
- 4) 山田秀和ら：土壌腐植の金属錯体容量のpH依存性、日本土壌肥科学雑誌、第58巻第2号 205-208, 1987
- 5) B. Ulrich: Soil Acidity and Its Relation to Acid Deposition. In B. Ulrich and J. Pankrath, eds. Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems, 127-146, 1983