

酸性雨の土壌に及ぼす影響の評価方法について（第3報）

— 模擬雨水の酸濃度と溶出速度および塩類の影響 —

前 川 勉・久 嶋 鉄 郎

Evaluation of Effects of Acid Rain to Soils (3)

— Effects of pH and Elution Rate of artificial acid rain in Eluting Experimental Soil Column —

Tsutomu MAEKAWA, Tetsuo HISAJIMA

Abstract

The Effects of pH of artificial acid rain and its elution rate in eluting Soil column by analyzing pH buffering curve and elution curves of metals, Na, K, Ca, Mg and Al.

The changes of pH value of eluents from pH 2.5 to 3.6, approximately proportionally affected the breaking points of pH buffering action and metal elution points of their soils. Therefore, the Soil Buffering Capacities calculated by the eluting points of aluminium and breaking points of buffering action at pH 4.7 were affected very slightly in spite of the change of about 12 folds in concentration.

The change of flow rates of eluents from 9.0 mm/hour to 185 mm/hour, didn't affect the pH buffering curves and elution curves of metals. Therefore, the Soil Buffering Capacities were not affected in spite of the change of about 20 folds.

We already discussed the stability of the Soil Buffering Capacities on the change of soil content 8 folds.

Resultly, the Soil Buffering Capacities, proposed by us, calculated by the eluting points of aluminium and breaking points of buffering action at pH 4.7 aren't affected by the change of soil content or pH value and flow rate of experimental acid rain water.

Our Experiments showed that the starting point of Al elution and the ending point of Ca, Mg and K elution are approximately synchronized. Therefore, Ca, Mg or K Diffect Hypothesis and Al Elution Hypothesis are same in the point of view of damaging forest soils by acid rain.

Sodium salt fastened the the breaking point of buffering action from about pH 5 to 4 by desorbing K, Ca, Mg and Al.

1 はじめに

酸性雨に対する土壌の緩衝力は、その生態系における植物の生長や土壌生物、陸水の水質などに大きく寄与しており、酸性雨の生態系に及ぼす影響を評価するとき最も重要な要素の1つである。¹⁾²⁾³⁾しかし、酸性雨に対する土壌の緩衝力の評価方法についてはまだ確立された方法はなく、種々の方法が試みられている。⁴⁾⁵⁾⁶⁾

著者らは、土壌カラムに模擬雨水を流下し、その溶出液のアルミニウムの溶出パターンからアルミニウムの溶出位置を求めて土壌の耐久年数を測定する方法を考案し、この土壌カラム法について、土壌カラムの土壌の量や模擬雨水の溶出速度等がpH緩衝曲線やアルミニウム等の金属溶出に及ぼす影響の検討を行ってきた。^{7)~10)}

本報では、模擬雨水のpHの影響と溶出速度の影響および塩類の効果について検討した結果について報告する。

2 実験方法

2.1 分析方法

土壌カラム法により模擬酸性雨を流下し、その溶出液のpH、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムを分析した。この方法については既報⁷⁾¹¹⁾に示したとおりであるので省略する。

2.2 土壌試料

検討に用いた土壌試料は、既報⁸⁾で用いた遊休畑地の土壌の風乾細土である。

2.3 模擬雨水

試薬特級硫酸、塩酸をそれぞれ約1規定濃度に希釈して滴定法により濃度を決定し、これを、計算によりそれぞれ0.2規定濃度に希釈して模擬酸性雨水の原液とした。

試験に際しては、その都度、原液を200分の1倍に希釈して模擬雨水とした。この模擬雨水のpHは硫酸3.02~

3.04、塩酸 2.95であった。

模擬雨水のpHのちがいによる土壌の耐久性の影響の検討には、硫酸濃度をpH2.5、3.0、3.3、3.6までの4段階(水素イオン濃度として12.6倍の濃度比)に希釈した模擬雨水について検討した。

塩類の効果については、酸性雨測定地点である越廼における1992年の冬期のナトリウム平均濃度20.2ppmの雨水を想定して、模擬雨水のpHの水素イオン濃度の倍率をかけて、硫酸溶液に塩化ナトリウムを混合して作成した。また、塩酸と硫酸ナトリウムの混合溶液は、塩酸に塩化ナトリウムと当量濃度に等しい硫酸ナトリウムを混合して作成した。塩類の濃度はつぎのとおりである。

硫酸+塩化ナトリウム溶液 NaClとして 2160ppm

塩酸+硫酸ナトリウム溶液 Na_2SO_4 として2490ppm

模擬雨水のpHは、硫酸+塩化ナトリウム溶液pH3.06、塩酸+硫酸ナトリウム溶液pH3.00であった。

2.4 溶出速度

土壌カラムの表面積(1.13 cm^2)に対する模擬雨水の溶出速度は、定量ポンプによって一定速度で行ない、前報⁹⁾ではその溶出速度を高速(降雨強度として1時間当り185mm)および中速(同59mm)でおこなった。この速度は、実際の降雨としては大きすぎるので、低速として降雨強度1時間当り9.0mmについて検討した。ちなみに、時降雨10mm程度の雨は、本県ではよく出現する降雨強度である。

2.5 土壌耐久年数の計算

著者らは既報⁷⁾で、土壌耐久年数として、アルミニウム溶出曲線からのアルミニウムの溶出し始める位置、またはpH緩衝曲線のpH4.7の位置を、グラフから求めて、その分画値を溶出位置とした。しかし、その分画値は、その分画の平均値であるので、より精度をあげるために、求めた分画の番号から0.5を差し引く方がより正確であるので、次の式を用いて計算した。

$$Y = (F - 0.5) \times V \times 25 \div (D \times S \times R) \times M$$

F: Al溶出またはpH4.7の分画値

Y: 土壌耐久年数 V: 1分画の容量(実測値)

25: 土壌の評価深度(cm)

D: 土壌カラムの長さ(cm)(実測値)

条件検討の畑地土壌では8.2cm/10g

S: 土壌カラムの断面積(1.13 cm^2)

R: 年降水量(2500mm)

M: 模擬雨水の濃度倍率(pH3.0の場合、30.2倍)

すなわち、1分画が20mlの場合、例えば分画No.2は、溶出容量20mlから40mlまでの分画であり、その分画の金属や水素イオン濃度はその20mlの平均値であるので、分画番号から0.5差し引いてNo.1.5として計算する。分画値が大きい場合は差が小さいが、分画値が小さい場合に効果が大きく、溶出条件を検討する場合のように、分画値が小さい値から大きい値までの範囲がある時に有効である。

3 結果と考察

3.1 模擬雨水のpHと溶出パターンの変化

模擬雨水による土壌への影響を検討する場合、その地域の雨水の化学性状に合わせるのが最も良いと考えられるが、本県の雨水のpHの平均値は、最も低い福井市でも年平均値pH4.5程度であり、このように低濃度の模擬雨水の土壌への負荷実験は長時間を要し、また、溶出する金属や水素イオン濃度が低いことによる化学分析の誤差が大きくなることが避けられない。

そこで、これらの誤差を小さくできる模擬雨水の濃度としてpH3.0を用いた。しかし、この約30倍の高濃度の実験系による測定値が、実際の雨水について適用できるためには、模擬雨水のpHの違いによる土壌カラムの溶出試験への影響が小さいことが要求される。

そこで、模擬雨水のpHの影響を、pH2.5から3.6までの4段階(水素イオン濃度として約12.6倍の濃度比)について土壌カラムの溶出試験をして、pH緩衝曲線と金属溶出曲線を検討した。

この検討に用いた土壌カラムの土壌量は、酸濃度が低い時の溶出時間がながくかかるので、5gを用いて実験した。また、pH2.5の場合は、土壌量10gについても実験した。

3.1.1 pH緩衝曲線

模擬雨水のpHと溶出液のpH緩衝曲線を図1に示した。

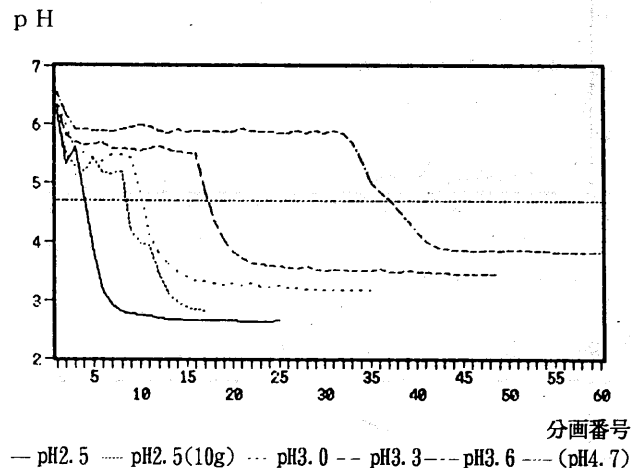


図1 模擬雨水のpHと溶出液のpH緩衝曲線

溶出液のpHは、模擬雨水のpHの違いにもかかわらず、pH4付近まではほぼ同じパターンを示した。すなわち、pH6.5付近から低下し、pH約6から5.5付近で緩衝作用を示して一定値を示した後、緩衝力が破壊され急激に低下した。その位置は、ほぼ酸の濃度の低下に従って遅れてゆき、模擬雨水のpHよりやや高い値で平衡に達している。

また、土壌の量10gの場合も、ややパターンの乱れがあるが、土壌の量5gの場合のほぼ倍の遅れとなっている。

3.1.2 アルミニウムの溶出パターンの変化

模擬雨水のpHと溶出液のアルミニウム溶出濃度曲線を図2に示した。

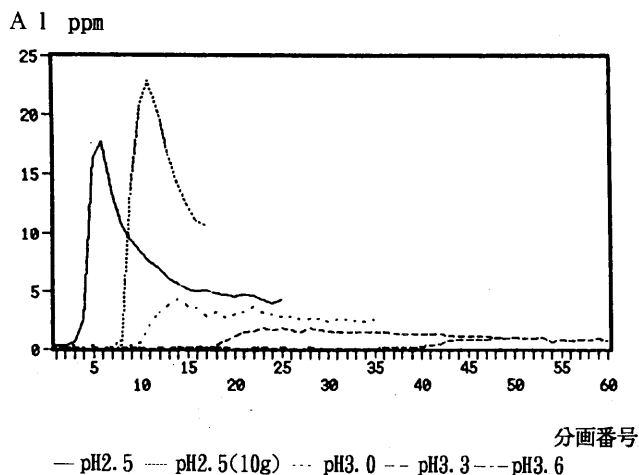


図2 模擬雨水のpHとアルミニウム溶出曲線

アルミニウムの溶出位置は、模擬雨水のpHが大きくなるほど、その酸の濃度に比例して大きい分画位置に移動し、アルミニウム濃度は大きく低下した。また、土壌の量を2倍にした場合も、前報同様に、溶出位置が比例的に遅くなり、溶出濃度も高くなった。

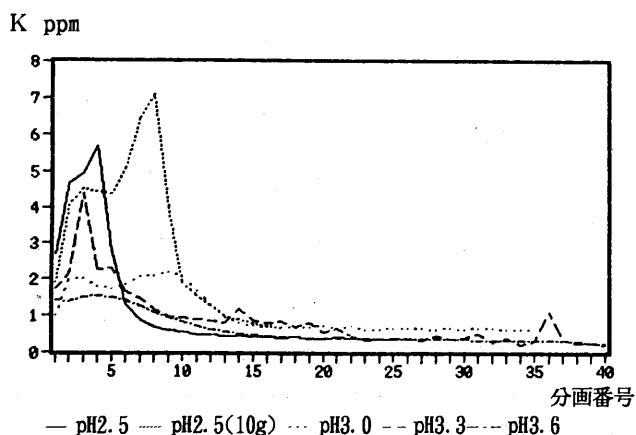
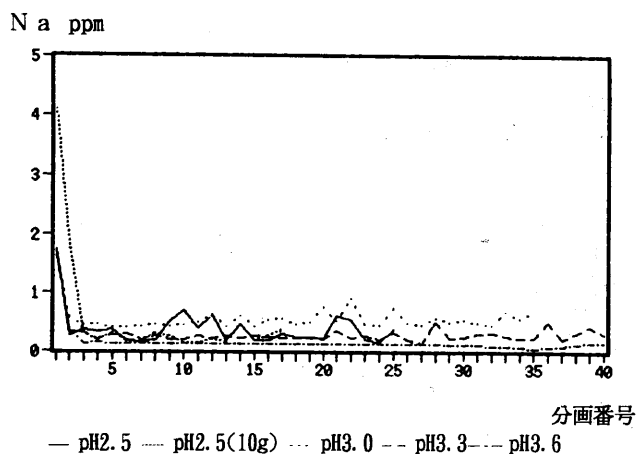


図3 模擬雨水のpHとアルカリ金属の溶出曲線

3.1.3 ナトリウムとカリウムの溶出パターン

模擬雨水のpHと溶出液のアルカリ金属・ナトリウムとカリウム溶出濃度曲線を図3に示した。

ナトリウムは、いずれのpHでも初めの1ないし2分画で溶出してしまふ。

カリウムは、2段階の溶出パターン（溶出濃度の変曲点が2つある）を示し、模擬雨水のpHが大きくなるほど溶出位置が遅くなり、溶出液の濃度も低下する。土壌量を2倍に増量した時、溶出パターンは同じように遅く引き延ばされ、溶出濃度も高くなった。

カリウムの場合に、溶出パターンの乱れがみられるが、カリウムの分析は、pH分析の都合上その後で行うために、pH測定用対照電極の塩化カリウムによる汚染が避けられないためであると考えられる。

3.1.4 カルシウムとマグネシウムの溶出パターン

模擬雨水のpHと溶出液のアルカリ土類金属・カルシウムとマグネシウムの溶出濃度曲線を図4に示した。

カルシウムとマグネシウムは、模擬雨水のpHが大きくなるに従い、溶出位置が遅くなり、土壌の量が倍量に増えると、溶出位置もほぼ倍に引き延ばされた。しかし、溶出濃度は、マグネシウムではほぼ同じであるが、カルシウムでは低下した。

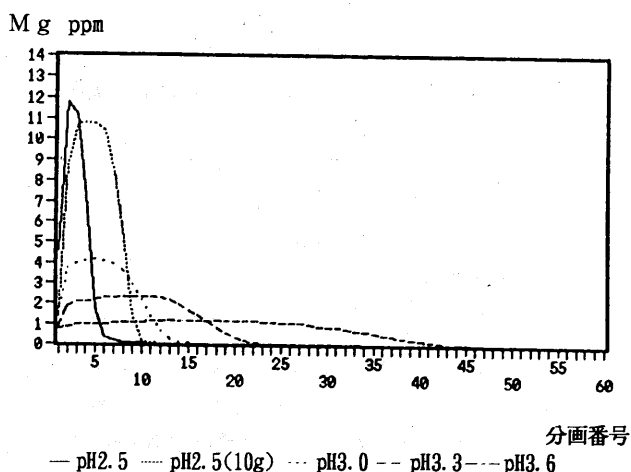
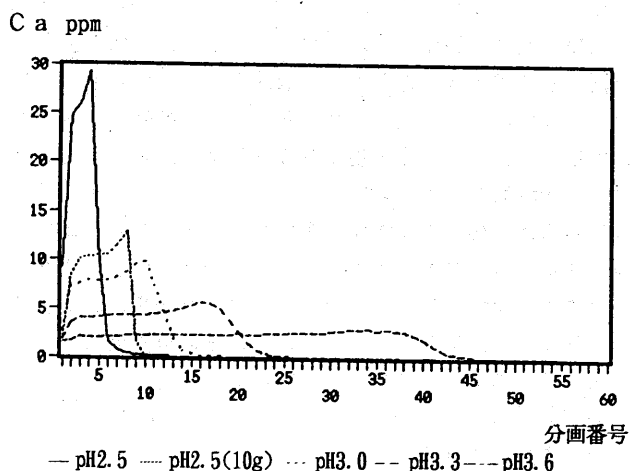


図4 模擬雨水のpHとアルカリ土類金属溶出曲線

マグネシウムは、カルシウムとよく類似した挙動をし、前報での結果と同じく、カルシウムよりやや速く溶出を完

了した。

以上の結果、酸性雨に対する土壌の緩衝力を発揮すると考えられるカリウム、カルシウムおよびマグネシウムは、いずれも、模擬雨水のpHの変化に対してほぼ同じ形の溶出パターンの変化を示し、その酸の濃度にほぼ逆比例して溶出が引き延ばされたパターンとなった。

3.1.5 土壌の耐久年数に対する影響

模擬雨水のpHの変化による土壌の耐久年数の測定値に対する影響を、溶出液のアルミニウム溶出濃度曲線とpH緩衝曲線について求めた結果を図5に示した。

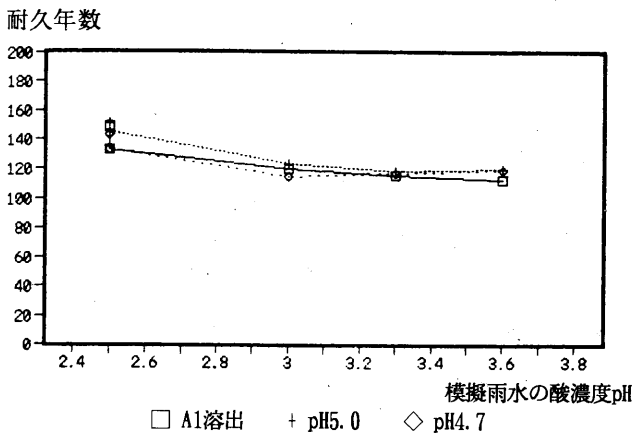


図5 模擬雨水のpH変化による土壌の耐久年数の測定値に対する影響

土壌の耐久年数は、アルミニウムおよびpHからもとめた計算値が、いずれも、pH3以上では安定した値となった。

酸濃度の高いpH2.5において約20%大きくなったが、この差は、模擬雨水のpH変化の幅が約12倍であること、およびこの低いpHでは、溶出が速いためにアルミニウムの溶出曲線およびpH緩衝曲線から読み取る分画位置の誤差も相対的に大きくなることを考慮すると誤差範囲であると考えられる。従って、本方法による土壌の耐久年数の測定値は、模擬雨水のpHの影響をほとんど受けないことが示された。

3.2 模擬雨水の溶出速度の影響

前報⁸⁾において、模擬雨水の溶出速度を降雨量として1時間当り高速185mmおよび中速59mmでおこなった。この速度は、実際の降雨では大きすぎるので、低速として1時間当り9.0mmについて検討した。

3.2.1 pH緩衝曲線とアルミニウム溶出曲線

模擬雨水の溶出速度と溶出液のpHおよびアルミニウム溶出濃度曲線を図6に示した。

pH緩衝曲線は、高速では初期のpH低下がやや速く、第1段階のpH平衡位置でも少し速く緩衝力が破壊される傾向がみられたが、pH5付近ではほぼ一致した。また、中速と低速ではほとんど一致している。

しかし、pH4以下における変化は低速では、pH4付近でそのまま保たれるが、中速では途中で再び低下し、高速ではpH4付近の平衡が見られないままpH3.2まで低

下している。

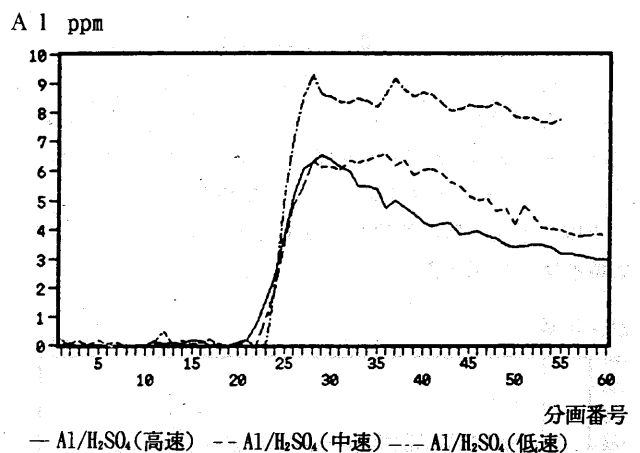
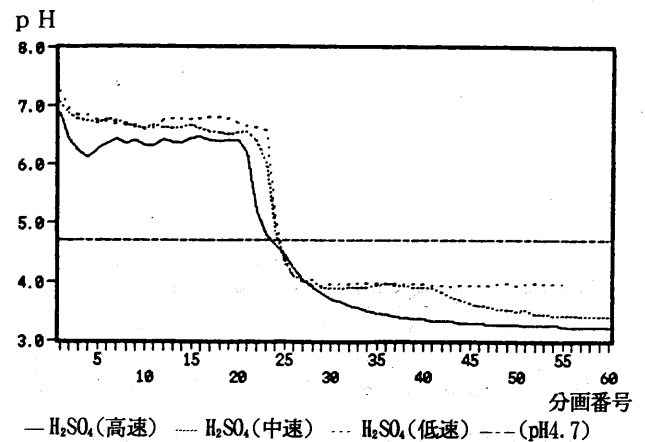


図6 模擬雨水の溶出速度と溶出液のpHおよびアルミニウム溶出曲線

アルミニウムの溶出曲線は、低速において溶出濃度が高くなることを除いて溶出濃度曲線のパターンがよく一致し、アルミニウムの溶出に対する模擬雨水の溶出速度がほとんど影響しないことを示している。

3.2.2 アルカリおよびアルカリ土類金属の溶出曲線

模擬雨水の溶出速度とナトリウム、カリウム、カルシウム

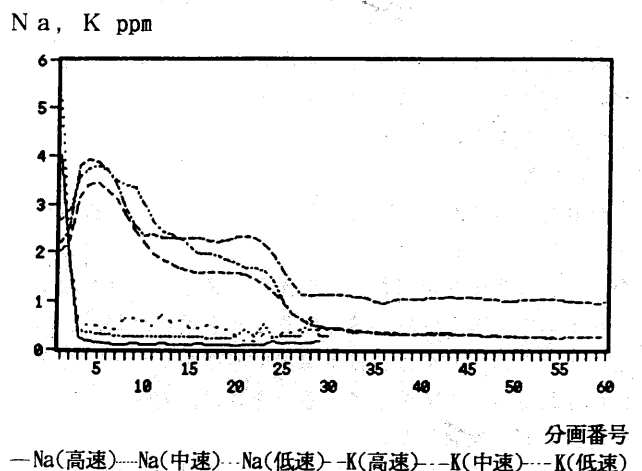


図7 模擬雨水の溶出速度とアルカリ金属溶出曲線

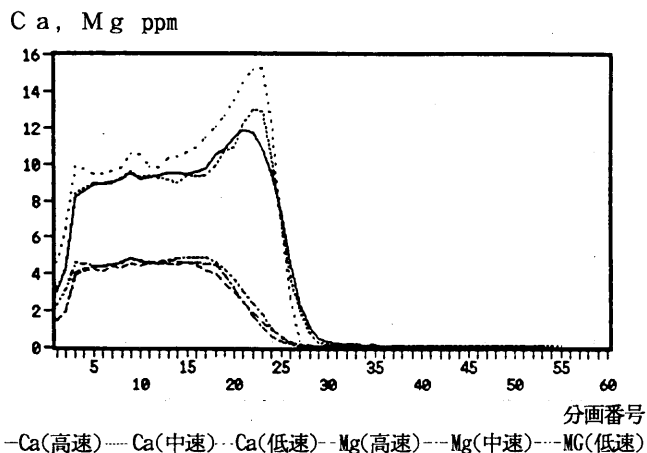


図8 模擬雨水の溶出速度とアルカリ土類金属溶出曲線

ムおよびマグネシウムの溶出濃度曲線を図7、8に示した。

いずれの金属においても、模擬雨水の溶出速度を変えても溶出濃度曲線のパターンがほとんど変わらず、金属の溶出パターンが溶出速度の影響を受けないことが認められる。

3.2.3 土壌の耐久年数に対する影響

土壌の耐久年数の測定値に対する模擬雨水の溶出速度の影響を図9に示した。

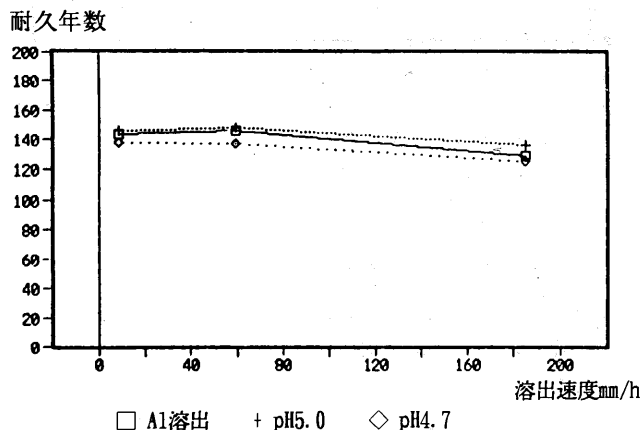


図9 土壌の耐久年数の測定値に対する模擬雨水の溶出速度の影響

溶出速度が大きいときにやや耐久年数が小さくなる傾向が見られるが、約20倍の溶出速度変化にもかかわらず安定した測定値を示した。

3.3 塩類の効果

模擬雨水の液性について、既報^{7) 8)}において、硫酸を塩酸や硝酸に変える場合および塩化ナトリウムを添加した場合に、pH緩衝曲線において平衡が破壊される位置およびアルミニウム溶出位置が速くなることを示したが、この塩化ナトリウムの効果は、日本海側に冬期を中心として多く負荷される海塩の影響を考えると非常に興味深く、その作用について検討した。

すなわち、硫酸または塩酸による溶出試験に加えて、硫酸に塩化ナトリウムを加えたものおよび逆に塩酸に塩化ナ

トリウムと等当量の硫酸ナトリウムを加えた模擬雨水による土壌カラムの溶出試験を行った。この塩を添加した模擬雨水は、陽イオン濃度は全く同じであり、陰イオン濃度は、硫酸イオンと塩化物イオンの割合は異なるがその和は同じである。また、全イオン濃度も同じである。

3.3.1 pH緩衝曲線に対する塩の効果

pH緩衝曲線に対する塩の添加効果を図10に示した。

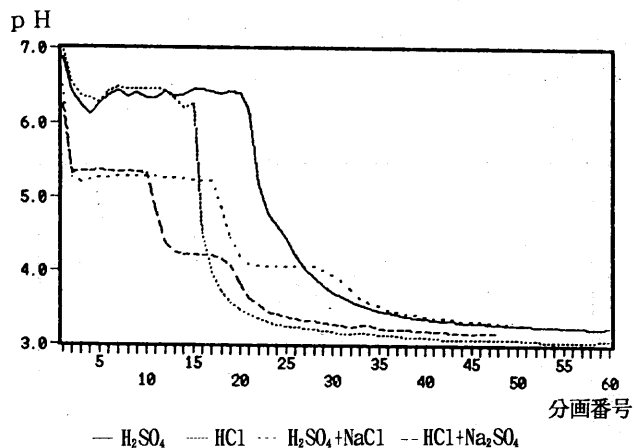


図10 pH緩衝曲線に対する塩の効果

模擬雨水の酸を硫酸から塩酸に変えることにより、pH 5付近の平衡が破壊される位置は約30%速くなるが、その変化曲線の形はほぼ同じである。

一方、等量のイオン濃度の塩類を添加した場合は、pH緩衝曲線の形および緩衝力の破壊位置も大きく異なる結果を示し、この塩を添加したものはいずれも、その変化の位置は異なるが、変化曲線の形は類似している。すなわち、塩を添加した場合には、いずれも初期の1~2分画のpH低下が大きく、pHとして約1低い位置で平衡に達している。その後の緩衝能の破壊の後、再びpH 4.2で平衡が見られ、次に第2段目のpHの低下がおこる。

第2段目のpH低下は、各々のベースの酸とほぼ同じ位置であるが、第1段目のpH低下(pH 5付近)の位置は、

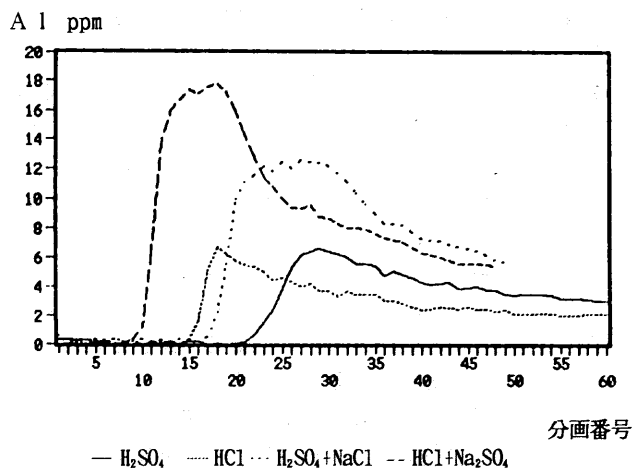


図11 アルミニウム溶出曲線に対する塩の効果

そのベースの酸よりもいずれも数分画速い。

3.3.2 アルミニウム溶出曲線に対する塩の効果

アルミニウム溶出のパターンを図11に示した。

pH緩衝曲線に見られたように、塩類の添加によって硫酸および塩酸単独の模擬雨水の場合よりそれぞれアルミニウムの溶出が速くなり、さらに溶出濃度も増大している。

3.3.3 カリウム溶出曲線に対する塩の効果

アルカリ金属のうち、ナトリウムは模擬雨水に添加しているのでカリウムの溶出パターンを図12に示した。

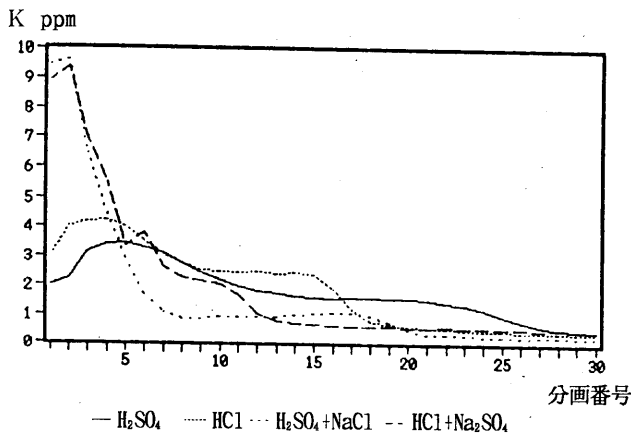


図12 カリウム溶出曲線に対する塩の効果

カリウムの溶出は、すべて2段型の溶出パターンをしめす。酸のみの模擬雨水では、塩酸の場合は硫酸より溶出パターンはそのまま溶出が速くなる。しかし、塩を添加する場合は、溶出の速度がそれぞれの酸の場合より速くなるばかりでなく、1段目のカリウムの溶出濃度が非常に大きくなり、逆に2段目の濃度は低下した。

3.3.4 カルシウムとマグネシウムの溶出

カルシウムとマグネシウムの溶出パターンを図13に示した。

カルシウムの溶出は、カリウムと同様に2段型の溶出パターンをしめし、酸のみの模擬雨水では、塩酸は硫酸より溶出を速くする。また、塩類の添加は、溶出の速度がそれぞれの酸の場合より速くなるばかりでなく、初期のカルシウムの溶出濃度を非常に増大して1段目の溶出ピークを見かけ上無くし、逆に2段目の濃度を低下した。

マグネシウムにおいても、溶出は1段のみのピークであるが、酸のみの模擬雨水では、塩酸は硫酸より溶出を速くし、塩類の添加は、溶出の速度を速めるばかりでなく、初期のマグネシウムの溶出濃度を非常に増大し、ピークを形成すると予測される溶出位置では濃度が低下し、初期の溶出ピークのテーリングのみの形状をしている。

以上のように、塩類の添加によって初期のカリウム、カルシウムおよびマグネシウムの溶出を増加し、元の酸の影響も受けていることが示された。

この初期の金属イオンの溶出の増加は、水素イオンよりも約30倍添加されたナトリウムイオン(塩を添加した模擬

雨水のイオン濃度は、 Na^+ ; 26meq/l H^+ ; 1meq/l である。)によるイオン交換が大きく作用していることが考えられる。

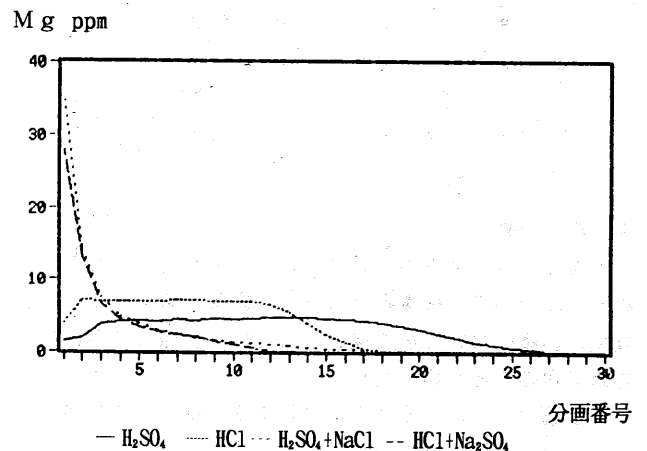
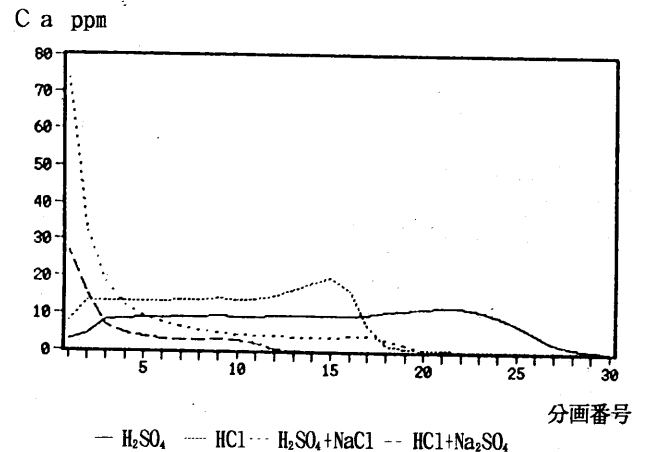


図13 アルカリ土類金属溶出曲線に対する塩の効果

一方、硫酸に塩化ナトリウムを加えたものおよび逆に塩酸に等当量の硫酸ナトリウムを加えた模擬雨水は、その陽イオンの組成と濃度は全く同じであるので、その差は模擬雨水の陰イオンの効果を示すことになる。

pH緩衝曲線とアルミニウム溶出曲線の差は、硫酸および塩酸単独の溶出曲線の差と類似していた。このことは、ナトリウムのイオン交換と硫酸イオンと塩化物イオンの効果がそれぞれ相加的に作用していると考えられた。

3.4 福井県の土壌の酸性雨に対する耐久年数(再計算)

福井県の酸性雨とその生態系実態調査(平成2年度)において調査した土壌分類の異なる種々の土壌の測定結果⁸⁾⁹⁾について、溶出位置の補正(すなわち0.5分画の補正)後の土壌耐久年数を再計算して表1に示した。ちなみに、この補正による結果は、土壌の密度や試験の分画容量によっても異なるが、本実験条件では約3年に相当する。

表1 各種土壌の酸性雨に対する耐久容量（再計算）

土壌番号	土壌分類	土壌の耐久容量（年）			
		アルミニウム溶出	pH 5.0	pH 4.7	塩基量
1	水田土壌	278	295	298	295
2	黒色土	255	262	267	275
3	黒色土	42	50	57	15
4	褐色森林土	61	66	69	57
5	褐色森林土	44	27	46	36
6	褐色森林土	290	287	299	276
7	褐色森林土	170	169	183	252
8	乾性褐森土	40	41	46	19
9	泥炭土	2	9	17	13
10	ポドソル	7	15	20	7
11	赤色土	47	20	25	38
12	赤黄色土	30	17	31	18
13	砂丘未熟土	117	122	125	201
14	高山岩屑土	31	35	42	20
15	畑地土壌	122	128	132	138

塩基量は酸性化所要年数³⁾、乾性褐森土は乾性褐色森林土

4 まとめ

土壌カラムによる酸性雨に対する土壌の耐久年数を求める方法について、模擬雨水のpHの影響と溶出速度および塩類の影響について追加検討した結果、前報までの結果も含めて次のことが得られた。

1. 土壌カラムによる酸性雨に対する土壌の耐久年数をアルミニウムの溶出位置から求める方法およびpH緩衝曲線から同様に計算する土壌の耐久年数の測定値は、測定に用いる土壌の量と模擬雨水のpHおよび溶出速度の影響を受けない安定した方法である。

2. 酸性雨に伴う土壌の酸性化による生態系への影響として、有害なアルミニウム溶出説やカルシウム、マグネシウムおよびカリウム等必要元素の溶脱による欠乏説が述べら

れているが、土壌カラムによる溶出実験から、少なくともカルシウム、マグネシウムおよびカリウムが溶脱し欠乏する位置とアルミニウムの溶出する位置は一致するので、土壌の耐久年数から見ると同じことであると考えられる。

3. ナトリウム塩の効果として、カルシウム、マグネシウムおよびカリウムのイオン交換による溶出の増加がみとめられた。pHの低下およびアルミニウムの溶出位置が促進されることは、これらの置換性金属が減少することによると考えられる。

なお、本報告の一部は、第20回環境保全・公害防止技術発表会（広島市）¹⁰⁾で報告した。

参考文献

- 1)「酸性雨－生態系に与える影響－」,平成元年3月,(社)ゴルファーの緑化促進協会,1989.
- 2)「酸性雨 土壌・植生への影響」,環境庁監修,公害研究対策センター,1990.
- 3)「酸性雨の土壌への影響予察図」,環境庁,日本土壌肥料学会,昭和59年3月.
- 4)「酸性雨が陸域生態系におよぼす影響の事前評価とそれに基づく対策の検討 1987/1989年度研究成果報告」,文部省「人間環境系」重点領域研究, N11-01「酸性雨」研究班,平成2年3月, p.210, 1990.
- 5)「酸性雨が陸域生態系におよぼす影響の事前評価とそれに基づく対策の検討 1987/1989年度研究成果報告」,文部省「人間環境系」重点領域研究, N11-01「酸性雨」研究班,平成2年3月, p.127, 1990.
- 6)「昭和62年度酸性雨による土壌影響調査」,日本土壌肥料学会,昭和59年3月,環境庁, p.55,1984.
- 7)前川勉他,福井県環境センター年報, **20**,102,1990.
- 8)前川勉他,福井県環境センター年報, **21**,33,1991.
- 9)前川勉他,福井県環境センター年報, **21**,52,1991.
- 10)前川勉他,第20回環境保全・公害防止技術発表会(広島市), p.15, 1993.
- 11)前川勉他,福井県環境センター年報, **20**,176,1990.