

# 大気降下物と土壤中化学成分の挙動 (1)

古明地 哲人 鈴木 光春\* 栗本 哲男\*  
川瀬 祐司\* 門井 守夫\*  
(\*日本大学理工学部)

## 1 はじめに

酸性降水の生態系への影響は河川、湖水の酸性化、森林の生産力の低下・枯損、土壌の酸性化及び化学成分の溶脱等をもたらすことが知られている。

1970年代には北欧、特にノルウェー、スウェーデン南部の湖水の酸性化、魚の死滅が報告され学際的な調査研究プロジェクト「酸性降水とその森林及び魚への影響」が1972~1980年まで実施された。

我が国では、1973年から主に降水中化学成分調査を中心とするモニタリングがなされてきた。これらの調査結果から国内の広域で降水が酸性化していることが明らかにされてきた。

欧米では、降水調査と共に土壌調査も長期に実施され、ここ10~30年の間にpHで0.5~1低下した例も報告されている。我が国ではスギ林の衰退との関連で最近環境庁を中心に土壌調査が実施されたが、その結果、pH (H<sub>2</sub>O) は多くの地点で5.0以下であった。

酸性降水を含む大気降下物の生態系(特に本報告では土壌)への影響を明らかにしていくためには、長期モニタリングが必要である。調査地名の選定、調査方法、測定法、資料の保存等について検討を加えて標準化した。本報告ではこれら調査法の検討と地域別土壌の調査結果について報告する。

## 2 調査方法

### (1) 土壌採取法

土壌資料採取の本格的な方法は、縦0.6~0.7m×横1.8~2m×深さ1~2mの竖坑を掘り、断面の観察にもとづいて層別に試料を採取する方法が一般的にとられている。この方法は面積、深さとも規模が大きいため、都市内公園緑地、山頂、尾根等狭小面積地の定期継続モニタリングのための土壌サンプリング方法としては適さない。

少試料のサンプリング法としては各種採土杖が考案されているが、これらの方法はいずれも上層の既サンプリング坑の土壌の落下、摩擦等により層別試料の混入が発生しやすい。さらに、連続した垂直方向のプロフィールの観察に難がある。そこで本調査研究では図1に示すような鉄パイプ採土器を作製し採取に用いた。これら採土器による採取は図1に示したようにパイプを中央で切断し

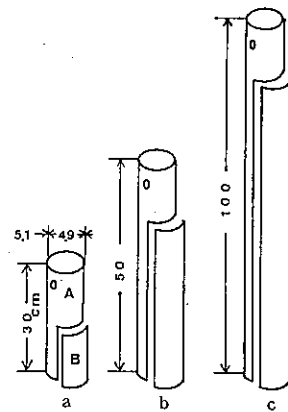


図1 採土器

てある半円筒A、B部分を布テープ、また、土壌が固い場合は金属製パイプ止めを用いて一体化し、地面に直角に立て、頂部にソフトハンマーで力を加えることにより採土器中に試料を得る方法で行った。縦方向の層別試料の採取は図1 a採土器：0~15cm層、b採土器：15~40cm層、c採土器：40~70cm層のように順次行った。これら採土器は採取後布テープまたは、パイプ止めを取り外すことにより、断面を0~70cmまで連続して観察することができる。これらの層を観察することにより、A、B、C層に分別し試料を採取した。採取後の地面の採取孔は少量の土壌により簡単に埋め戻しが可能であり、

既採取点に杭等の標識を立てておけば、月別のサンプリング等以後のサンプリングに便利である。

(2) 調査地点の選定

酸性降水の影響を容易に受ける土壌は地形的には風化溶脱が卓越している高地、台地であり影響の論議の中心もこれらの土壌が対象になる。和田は酸性降水の土壌への影響に関する総説の中でこのことに詳しく触れている。本調査では調査開始時より同様の考察にもとづき、酸性降水によるpHの変化に対し最もセンシティブである山頂、尾根を中心に調査を行った。主な調査地点を図2に示す。



図2 調査地点

(3) 調査期間

1983年3月～1988年12月

(4) 試料調整, 保存期間の検討

従来、畑土壌等の試料土壌等の調整法は直射日光をさげ実験室内で風乾し、礫、根等を除き2mmの円孔ふるいで篩別する方法が一般的であった<sup>10)</sup>。この方法は、採取後の微生物の作用、また未熟土壌(細かい礫)、植物屑の混入、風乾中のガス吸着、脱着等分析値への影響因子が多い。酸性降下物による土壌の酸性化を土壌成分分析値から推測するような、比較的長期で、しかも変化の小さい現象を精度よく追試していくような場合には不都合である。本調査では表1の調整法により土壌成分の分析を行い、冷凍、風乾法の比較を行い、基本データとしては冷凍法を採用した。なお、保存期間についても検討した。大気降下物調査については既設<sup>23)</sup>と同じ方法によった。

表1 土壌試料の調整法

土 壌 試 料 (冷凍, 風乾)	
真土壌 1	+ 純水 2.5
10 g	25ml
かくはん懸濁 (100mlビーカー)	
1 mm ポリエチレン網でれき除去	
15分 かくはん (マグネチックスターラー)	
遠心分離 (冷却) 2000~3000G	
濾過 0.8ミクロン メンブランフィルター	
分析試料 抽出液	
化学成分分析: イオンクロマト DIONEX4000i 2000i	
[pH, EC, Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ]	

3 調査結果及び考察

(1) 試料調整法の比較

ア. pHの経時変化

表1に示した方法により得た土壌抽出液のpH測定結果を図3に示す。処理法に関係なく0.5~1カ月間保存すると土壌pHは少し上昇する例が多い。また、風乾は密閉試料と比較し低いpHを示す場合が多い。これは還元状態にある土壌では風乾すればpH値が減少するのが普通であるから土壌採取後直ちに測定する必要がある<sup>1)</sup>。ただ、冷凍保存は図3、(4)以外では経時変化、また、変動も小さく、微生物の作用等考慮すれば、試料保存法としてはこれらの方法の中では最適であると考えられる。

イ. 地点間比較における差異。

(ア) pH 図4に東京湾岸を起点とし湾岸より内陸方向の距離別に調査地点をとり、(1)pH, (2)NO<sub>3</sub><sup>-</sup>を示した。(1)pHをみると ア. 経時変化の場合と同様に測定数の約80%は、冷凍pH>風乾pHであり、風乾の場合が低pHを示した。なお、図中a~kは図2の対応する地点を示している。

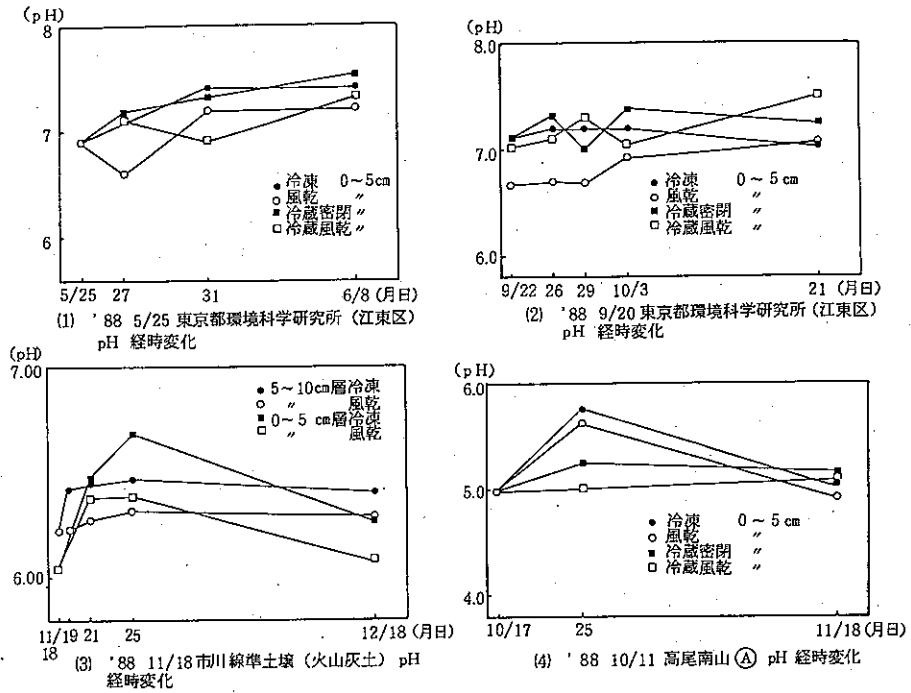
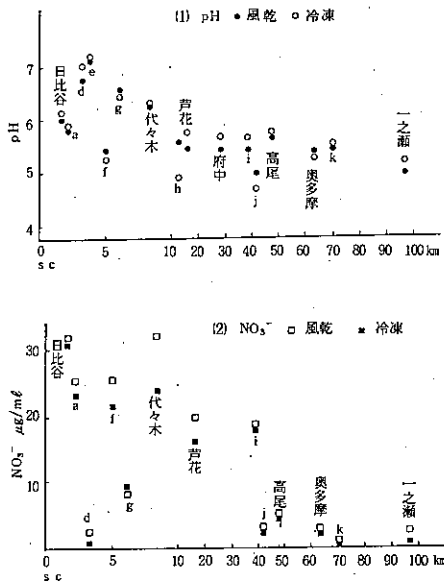


図3 試料調整法別の土壤pHの経時変化



試料調整の比較 風乾, 冷凍 (0-5 cm)  
 図4 大気汚染発生源からの距離と土壤成分濃度との関係

(イ)  $\text{NO}_3^-$  図4(2)  $\text{NO}_3^-$ をみると g. 白金台の1地点以外のすべての地点で風乾 $\text{NO}_3^- >$  冷凍 $\text{NO}_3^-$ であり、風乾中に $\text{NO}_3^-$ の生成、吸着等が起きていたと考えられる。

(2) 東京湾岸からの距離と土壤中化学成分濃度との関係、図4、図5に東京湾岸からの距離と各成分濃度との関係を示す。なお、分析試料は表層(0~10cm)の冷凍試料を用いた。図4(1)冷凍試料のpHは湾岸に近い都市部で高い傾向が認められる。土田らは都内を5kmメッシュの格子に区分し、71の交点から土壤試料(0~15cm)を採取しpH、他を測定した。土田等の測定によればpHは4.6~8.7、平均6.1であった。本調査では4.67~7.25であり、分布は大略同様であった。土田らは更に主成分分析を行い、pHとZn、Hg、Pb、Rb等は第2主成分の寄与率が高く都市型の影響の強い化学成分であったと報告している。本調査でもf. 上野を除くと都市部の大部分でpH 6以上と高い値を示した。

図5電導度(EC)は湾岸で高く、距離とともに減衰した。図4  $\text{NO}_3^-$ 、 $5\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ は大略都市部で同程度の、また、他の化学成分より高い値を示し、ECと同様の

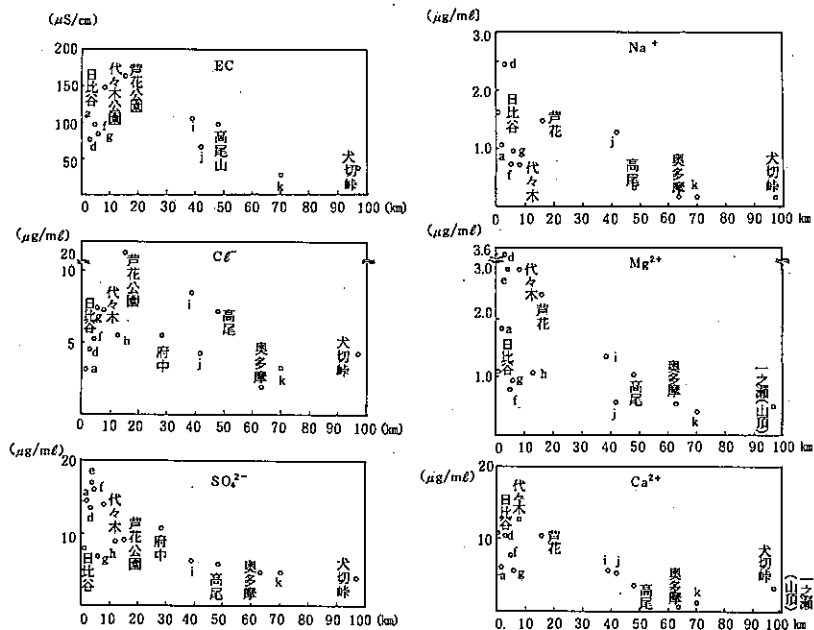


図5 距離と成分濃度の関係

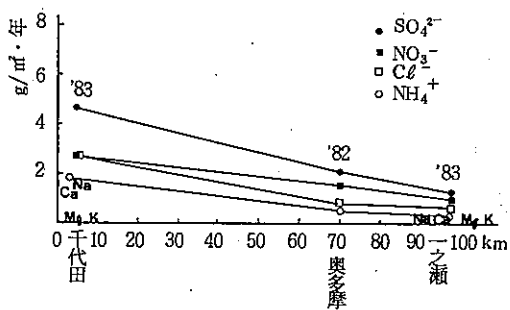


図6 降水による化学成分降下量

距離減衰パターンを示した。図5から $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ は濃度は低いが大きな距離減衰を示した。

これら土壌化学成分濃度の距離減衰に大きく影響していると考えられる降水による化学成分の地点別降下量を図6に示す。図6から $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ は湾岸から内陸部へと明確な距離減衰を示した。筆者は大気中の $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ についても同様の距離減衰パターンを明らかにし報告した<sup>13)</sup>。図5、6から土壌中の化学成分のいくつかは降水による降下量と密接な関係にあると考えられ

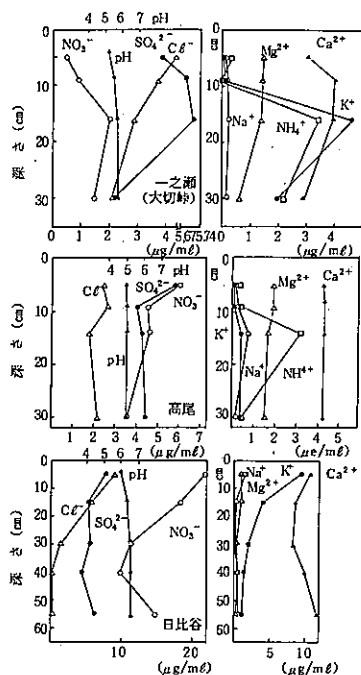


図7 土壌成分の垂直分布

る。

(3) 土壤化学成分の垂直分布

図7に3地点の土壤化学成分濃度の垂直分布を示す。一之瀬(犬切峠)では10~15cmに $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ の集積層が認められる。高尾は $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ は表層で高く,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ は10~14cmの間に高濃度域が認められた。日比谷はすべての成分が表層で高く, とくに $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ は顕著であり施肥等の効果も考えられる。pHは全地点とし表層が低く, 下層ではpHが上昇する傾向が認められた。このパターンは酸性降下物の影響をうける地点では一般にみられるパターンである。<sup>14)</sup>

(4) カラムによる溶脱試験

カラム, 又は, ライシメーターによる人工酸性雨の溶脱テストはいくつか行われてきた。<sup>15) 16)</sup>

本試験では土壤条件を同一にし, 大気降下物のみの土壤への影響を知るために塩ビパイプ製土壤カラムを作成した。カラム: 内径11.5cm, 外径12.1cm, 長さ60cm, 土壤試料: 火山灰土(市川市), 密度: 採取地点と同一密度となるようにパック。パック部分は下部より50cm, 下部のシールは100メッシュサラン。設置: 下部が直接地面に接しないように垂直に設置した。試験地: 東京都環境科学研究所(江東), 小河内ダム管理事務所(奥多摩), 一之瀬高橋萩原山(一之瀬), 期間: 1987年9月1日~1988年10月1日, 回収後の試料の採取: 層別に上より0: 0~2cm, 1: 2~10cm, 2: 10~20cm, 3: 20~30cm, 4: 30~40cm, 5: 40~50cmの6層に分画採取した。土壤成分の分析: 表1, 土壤試料の調整法の処理手順により実施した。

ア. 結果, 表層(0~2cm)試料のpHは江東7.0, 奥多摩5.95, 一之瀬6.41であり, 設置前試料のpH6.32と比較すると, 江東はむしろアルカリ性側へ変化し, 奥多摩は逆に酸性側となり, 一之瀬は殆んど変化しなかった。表層以下の層では各地点ともそれぞれ大きな差異はみられず, 設置前試料のpHに近い値を示した。電導度は設置前試料 $5.2\mu\text{S}/\text{cm}$ であり比較的小さい値であったが, 回収試料では江東の表層(0~2cm)で $35.4\mu\text{S}/\text{cm}$ と著しく増加したのに対し奥多摩 $10.0\mu\text{S}/\text{cm}$ , 一之瀬 $2.23\mu\text{S}/\text{cm}$ であり, 一之瀬では設置前試料の1/2以下を示した。化学成分濃度の垂直プロファイルを図8に示す。図8で $\text{Cl}^-$ は江東表層で最も高く, 以下の層でも設置前試料と比較し, 2倍以上の濃度を示した。江東と

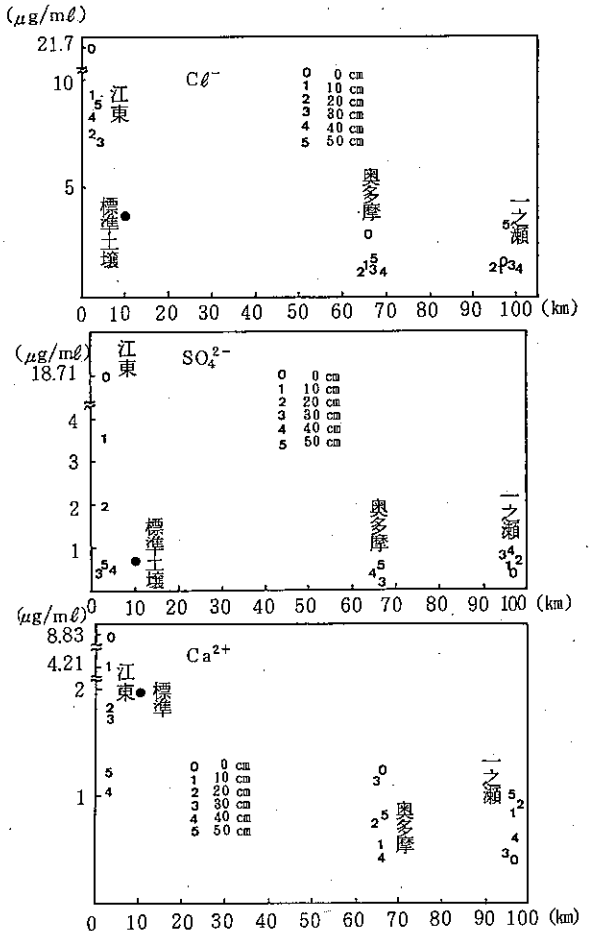


図8 土壤カラム試験結果

は逆に奥多摩, 一之瀬ではすべての層で $\text{Cl}^-$ 濃度は設置前試料と比較し, 低下していた。これら,  $\text{Cl}^-$ 濃度の地点間の差異は, 降水等大気降下物の降下量, 性状によりもたらされたと考えられる。

$\text{SO}_4^{2-}$ は江東の場合, 表層, 次, 三層にこの順序で高濃度にトラップされており, 前述の $\text{Cl}^-$ と比較し, 下方への移動速度が小さいことが認められた。他の2地点の場合でも, 濃度は江東より低いが, 設置前の試料濃度とそれ程変化せず保持される傾向が認められた。

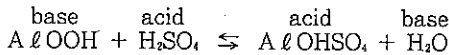
$\text{Ca}^{2+}$ は江東の表層, 次層以外はすべて設置前試料より低濃度を示し, 溶脱の速度が比較的大きいことが認められた。土壤の主要な交換性陽イオンは $\text{Ca}^{2+}$ であることを

考慮すると、関東地方の最も一般的な表土である火山灰土でCa<sup>2+</sup>の大気降下物による溶脱速度が大きいことは注意を要する。

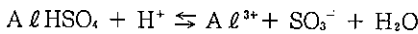
(5) 土壤酸性化の評価

多数の調査結果から推測すると中央ヨーロッパの最近10~30年間に土壤pHは一般的には0.5~1.0低下した。Vrsula Falkengren-Grerupの報告によるとスウェーデンで最も酸性降下物の多い地点は南、西部でS、Nの湿性降下量は1g/m<sup>2</sup>・年であり乾性も含めると約2g/m<sup>2</sup>・年であること、また、降水のpHは4.2であった。また、90地点の土壤pH(H<sub>2</sub>O)を1927年と1982~1984年とで比較すると0.3~0.9低下し、表層ほど低下は著しいこと、最近の15~35年間の低下が大きい事等が明らかにされてきたが、これらを要約すると ①土壤の酸性化は現在も進行している、②酸性化の程度の小さい土壤程急速に低下している、③乾性沈着の少ない草地等は森林に比べて酸性化の程度が小さい、等であった。

Matznerら<sup>18)</sup>によるとドイツ北西部のブナ林とトウヒ林の1969年からのAl、Sの収支のトレンドはトウヒ材では全期間通してout putが多く、しかも、増大の傾向を示したが、ブナ林では1976~1977年にin putよりout putが多くなったと報告している。これは土壤中で次の反応が進行したためであると推測している。



さらに酸性化すると



このAl<sup>3+</sup>が溶解し、土壤水中のAl濃度を高めた。

最近の欧米のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の降下量はヨーロッパの中央部でSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>4.05~8.1g/m<sup>2</sup>・年、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>2.57~4.38g/m<sup>2</sup>・年、<sup>19)</sup>またpHは4.1、<sup>20)</sup>アメリカでは北東部の降下量の多い地域でSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>3~4.7g/m<sup>2</sup>・年、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>2~3.4g/m<sup>2</sup>・年、pHは4.0~4.2程度であった。

また、我が国では前橋で(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>3.33)g/m<sup>2</sup>・年、<sup>21)</sup>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>2.83)g/m<sup>2</sup>・年、府中でSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>2.49g/m<sup>2</sup>・年であった。本調査結果では千代田・奥多摩、一之瀬の順に降下量はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>4.6, 2.1, 1.3g/m<sup>2</sup>・年、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>2.7, 1.6, 0.9g/m<sup>2</sup>・年、また、pH4.7, 4.9, 5.0であった。これらのデータから、東京の大部分の地域ではpHを除くとSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の降下量は欧米の酸性雨地帯とほぼ同程度の降下量であるといえる。

酸性雨による土壤塩基の溶脱による土壤pHの低下、また、これにともなう被害との関係ではpH5.0がクリティカルであるとされている。<sup>9) 21) 22)</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の降下量の総量の場合、植物の育成にとってクリティカルであるpH5以下となる累積負荷量は北海道の褐色森林土で10アルあたり100kg S、すなわち100gS/m<sup>2</sup>、300gSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/m<sup>2</sup>となる。千代田の最新のデータでは1987年の1年間にDry + Wet SO<sub>4</sub>降下量は6.05g/m<sup>2</sup>・年であった。<sup>23)</sup>土壤条件が同一であると仮定すれば、これまでの蓄積も考慮し20~30年程度でpH5程度まで低下する可能性もあるが、pH上昇の都市効果も認められる事など、他の要因もあるため推測は簡単ではない。

カラム実験では、森林心土(平塚)を用いた実験で積算降水量10,400mmで5.5%の置換性塩基の溶脱があり、これは平均降水量の約6年分であると報告されている。<sup>15)</sup>本調査でカラム試験に用いた土壤も類似した土壤であるとすれば、Ca<sup>2+</sup>の一之瀬の溶脱量は図8Ca<sup>2+</sup>にみるように非常に大きい事が認められた。また、図7土壤成分垂直分布、一之瀬、高尾のような山岳の尾根付近の土壤は日比谷に比較し塩類濃度が低い例が多い。このような山岳土壤に酸性降下物が到達すると図8土壤カラム試験結果の奥多摩、一之瀬の場合のように急速に塩類の溶脱が進行する可能性もある。図4(1)に示したように砧・狭山の表土はすでにクリティカルpH5以下に低下していた。

4 ま と め

都内の降水のpHは現在も5以下の場合が多く測定されている。酸性雨の土壤への影響を知るために多数地点で土壤をサンプリング分析法の検討も行いながら調査を実施し、次の事項を明らかにした。①サンプルの保存法は冷凍保存が安定している。②土壤pHは都市部より、山岳部で低い傾向であった。③土壤抽出水中の化学成分濃度の地域分布は各地点の降水化学成分濃度の地域分布とほぼ同様であった。④カラムによる土壤塩類の降水等降下物による溶脱速度は降水等による化学成分の降下量の小さい山岳部で大きい。

今後はこれらの結果を用いて土壤酸性化の進行の急激な地点の発見、酸性化の被害のあらわれるクリティカルpH5に達するのに要する期間の推定、被害対策等について調査研究をすすめていく必要がある。

参考文献

- 1) Muniz, I. P. and H. Levestad (1980) Special session on precipitation Chemistry at the GMCC annual meeting, 6 March 1980, Boulder, Colo., Bull. Am. Met. Soc., 61, p.1622-1627
- 2) Sevaldrund, I. H., Muniz, I. P. and kalvenes, S. (1980) Loss of fish populations in southern Norway : Dynamics and magnitude of the problem, Proceedings of an international conference on ecological impact of acid precipitation, Sandefjord, Norway, March 11-14 (1980), p. 350-351.
- 3) Overrein, L. N., Seip, H. M. and Tollan, A. : Acid precipitation : Effects on forest and fish. Final Report SNSF Project 1972-1980, Oslo, Norway (1980).
- 4) 玉置元則, 平木隆年 : 我が国各地における雨水pHの年平均値, 環境技術, 15, p. 215-220 (1986).
- 5) 環境庁 : 第1次酸性雨対策調査結果について (1989).
- 6) Abrahamsen, G : air pollution and soil acidification. In: Effects of atmospheric pollutants on forests, wetlands and agricultural ecosystems (Hutchinson, T. C. and Meema, K. H., ed). Springer-Verlag, Berlin 321-331 (1987).
- 7) 環境庁 : 関東地域におけるスギ林の衰退と酸性降水物の影響に関する緊急実態調査報告書 (1986).
- 8) 京都大学農学部農芸化学教室編 : 新改版農芸化学実験書 (増補) 第1巻, 産業図書, p. 229-233 (1983).
- 9) 和田秀徳 : 酸性雨による陸上生態系への影響, 耕地・土壌, 日本水質汚濁研究協会, 陸水の酸性化による影響及び機構解明調査, p. 246-274 (1983).
- 10) 土壌養分測定法委員会編 : 土壌養分分析法, 養賢堂, p. 5-6 (1971).
- 11) 8)と同じ p. 248 (1983).
- 12) 土田稔ら : 東京都における土壌中の重金属等含有量について (調査報告), 水質汚濁研究, 5, p. 363-370 (1982).
- 13) 古明地哲人ら : 大気, 降水物中成分濃度の距離減衰, 第26回大気汚染学会講演要旨集, p. 332 (1985).
- 14) Tyler, G., Berggren, D. and Bergkuist, B. : Soil acidification and metal solubility in forests of southern Sweden. In: Effects of atmospheric pollutants on forests, wetlands and agricultural ecosystems (Hutchinson, T. C. and Meema, K. H., ed). Springer-Verlag, Berlin, p. 347-359.
- 15) 篠崎光雄 : 酸性雨による土壌塩基の溶脱について, 環境技術, 12, p. 821-827 (1983).
- 16) 石塚和裕, 堀田庸 : 土壌カラムを用いた人工酸性雨実験によるスギ林土壌pHの変化と溶出成分, 第99回日林論, p. 179-182 (1988).
- 17) Ursula Falkengren-Grerup : Soil acidification and its impact on ground Vegetation. AMBIO 18, p. 175-183 (1989).
- 18) Matzner, E. and Vlich, B. : Result of studies on forest decline in northwest Germany. 14)と同じ, p. 25-42 (1987).
- 19) 安藤淳平 : 急転する各国の酸性雨対策, 公害と対策, p. 212-217 (1987).
- 20) 酸性雨対策検討会大気分科会 : 酸性雨対策調査中間報告書 p. 192-199 (1987).
- 21) 戸塚 績 : 自然生態系に関する酸性雨の影響, 酸性雨-生態系に与える影響-golファーの緑化促進協力会, p. 146-168 (1989).
- 22) 金野隆光 : 酸性雨-農業生態系への影響, 化学と生物 24, p. 590-599. (1986).
- 23) 古明地哲人, ほか : 乾性, 湿性降水物中化学成分の性状と降水量, 東京都環境科学研究年報, p. 51-58 (1989).