

## 酸性降下物に対する都内の土壌中和能に関する研究 (Ⅲ)

広瀬 光保\* 古明地 哲人 早福 正孝  
(\*非常勤研究員)

### 要 旨

土壌酸性化の将来予測のための「酸性雨の土壌への影響予測マップ」を作成した。降水中の $H^+$  (水素イオン)がある地点の土壌(深さ0~5cm)によって消費され、土壌中の交換性塩基 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ が消失し、影響が現れ始めるまでの予想年数を5段階で示した。東京都内の土壌において、100年未満で影響が現れることが予想されたのは風化火山抛出处未熟土である村山貯水池付近など一部の地域であり、現在の酸性雨レベルでは、東京都内の土壌に影響が現れる恐れはほとんどないと予測された。

また、カラム法を応用した高速カラム法によって、酸中和能Acid Neutralizing Capacity (ANC)を測定した。そのANCを、カラム法および簡易測定法のANCと比較した。カラム法と比べ、測定時間が大幅に短縮され、簡易測定法と良い相関が得られた。

キーワード: 酸性降下物、酸中和能ANC、土壌マップ、簡易測定法 高速カラム法

### 1 はじめに

現在の酸性雨問題は、欧米の国々からアジアへと変化してきているようである。東アジア酸性雨モニタリングネットワークの実施や大陸からの越境大気汚染問題、また、様々な文献<sup>1)~4)</sup>がアジアにおける酸性降下物の増加や酸性雨による被害の増加を予測している。その例として、福井県や京都府を中心とする日本海側の森林では大陸からの越境大気汚染物質が原因とされるナラ類の枯損が報告されており<sup>4)</sup>、森林生態系への影響が懸念されている。この森林衰退の原因としては、土壌酸性化説、オゾン説( $O_3$ )、Mg欠乏説、窒素過剰説、また複合ストレス説<sup>5)</sup>などが挙げられているが、現在においても、はっきりとした因果関係は明らかになっていない。

本調査研究では、この森林衰退の原因の一つであると考えられている土壌酸性化の将来予測として、「酸性雨の土壌への影響予測マップ」を作成した。

また、酸中和能(ANC)の新しい測定法である高速カラム法を開発し、簡易測定法およびカラム法と比較検討した。

### 2 「酸性雨の土壌への影響予測マップ」の作成

#### (1)調査地点の概要

国土庁発行の「土地分類図」<sup>6)</sup>を参考にして選定した土壌について、1998年度は都内の代表的な土壌である黒ボク土や褐色森林土について、1999年度はポドゾルや風化火山抛出处未熟土について調査を行った。今年度はこれらの結果より「酸性雨の土壌への影響予測マップ」を作成した。調査地点については図1に、その概要については表1に示す。

なおマップ作成にあたっては、数値地図50mメッシュ(標高)<sup>7)</sup>および土地分類図(土壌図)<sup>6)</sup>を利用して、ANCの値と土壌型を考慮しながら作成した。

表1 調査地点の概要

	所在地	地点(試料)名	緯度・経度	標高(m)	土壌型	酸性雨測定地点
1	三鷹市	国際基督教大学(ICU)	35° 40' 54 139° 32' 04	60	黒ボク土	武蔵野
2	青梅市	七国峠	35° 48' 52 139° 18' 20	226	褐色森林土	福生
3	町田市	小野路	35° 35' 42 139° 26' 26	86	褐色森林土	多摩
4	町田市	乗越八幡	35° 34' 08 139° 27' 50	63	褐色森林土	多摩
5	府中市	浅間山公園	35° 40' 41 139° 30' 22	69	褐色森林土	武蔵野
6	西多摩郡奥多摩町	風張	35° 44' 39 139° 02' 36	1080	褐色森林土	檜原
7	西多摩郡檜原村	三頭山	35° 44' 09 139° 01' 01	1528	褐色森林土	檜原
8	八王子市高尾町	高尾山	35° 37' 19 139° 14' 48	600	乾性褐色森林土	多摩
9	西多摩郡奥多摩町	雲取山	35° 51' 08 138° 56' 49	2018	ポドゾル、褐色森林土	檜原
10	八王子市高月町	滝山公園	35° 41' 47 139° 20'	200	乾性褐色森林土	福生
11	東大和市	村山貯水池	35° 45' 23 139° 25' 24	120	風化火山抛出物未熟土	福生
12	八王子市堀之内	農工大波及地	35° 38' 10 139° 22' 52	166	黒ボク土	福生
13	港区白金台	自然教育園	35° 38' 05 139° 43' 24	25	黒ボク土	千代田
14	渋谷区	代々木公園	35° 40' 139° 42'	32	黒ボク土	千代田

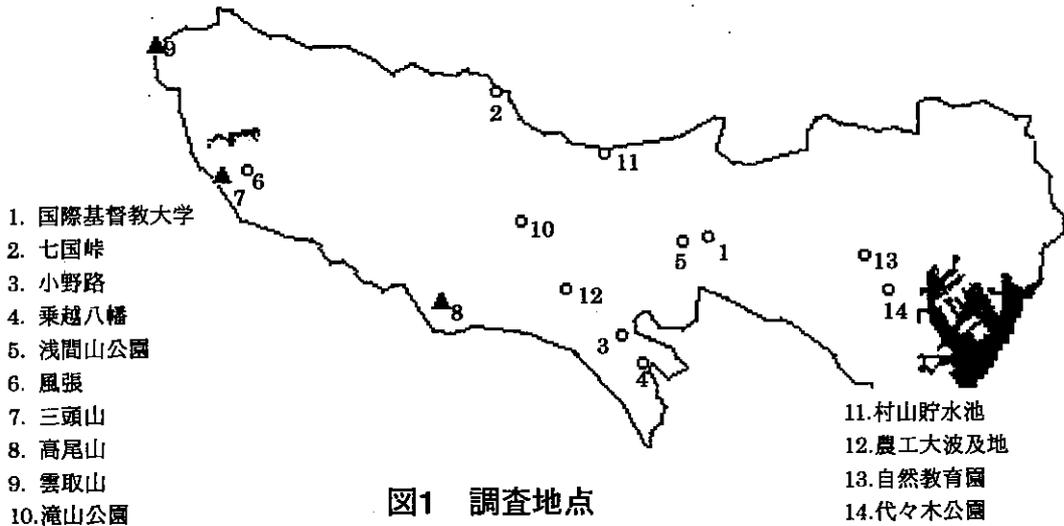


図1 調査地点

(2)予測方法

降水中のH<sup>+</sup> (水素イオン) がある地点の土壌 (深さ0~5cm) によって消費され、土壌中の交換性塩基Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>が消失し、影響が現れ始めるまでの予想年数を次に挙げる項目から次式によって計算した。

$$\text{予想年数} = \frac{\text{土壌中の交換性塩基量}}{\text{H}^+\text{負荷量}} \quad (\text{酸中和能より求める})$$

ア. 酸中和能ANC<sup>8)</sup>

佐藤らによって「土壌水中のpHが4.7に低下するまでに土壌100gが消費するH<sup>+</sup>量(meq)」と定義されているANCを使用した。土壌中の交換性塩基と炭酸塩に基づく中和能である(ANC)cはpH4.7酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液による抽出液のNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>およびCa<sup>2+</sup>の濃

度の和 (meq/100g) として求めた。また配位子交換しうるOH<sup>-</sup>((ANC)a)は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の土壌吸着量としてpH4.7硫酸カリウム液による抽出前後のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の差 (meq/100g) として求めた。この(ANC)c と(ANC)aの和を簡易測定法によるANCとした。

なお、ここで計算に用いたANCは1998年度および1999年度に測定した値である。<sup>9),10)</sup>

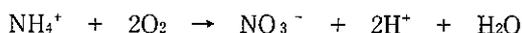
イ. H<sup>+</sup>負荷量

降水で土壌にもたらされるH<sup>+</sup>負荷量 (濃度×降水量) を計算し、調査地点により近い酸性雨測定地点の値を選択し、計算に使用した。表1に示す酸性雨測定地点のうち「千代田」は1994~1997年度、その他の地点は

1992～1998年度の値からH<sup>+</sup>負荷量の平均を求め、今後  
もこの平均H<sup>+</sup>負荷量が継続すると仮定した。<sup>11)～20)</sup>

H<sup>+</sup>のほかに土壤酸性化の原因となり得るのは、Sま  
たはNの化合物が考えられる。Sについては、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着  
として簡易測定法ANCで計算されているので、ここで  
は予測に含んでいることとした。

またNH<sub>4</sub><sup>+</sup>は、土壤中において硝化反応(次式)<sup>21)</sup>



によってH<sup>+</sup>を放出する。このH<sup>+</sup>は土壤によって消費さ  
れるため、降水で土壤にもたらされるH<sup>+</sup>と同様の働き  
を持ち得る。また、上記の反応により、土壤中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
濃度が上昇するが、ここでは簡素化のため、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>およ  
びNO<sub>3</sub><sup>-</sup>による影響は考慮せずに計算した。

### 3 高速カラム法によるANC

9種類の土壤試料(表2)について、風乾土壤を内径  
7.5mm、長さ250mmのカラムに充填し、密封した。こ  
れを高性能液体クロマトグラフ用送液ポンプ(GL  
Sciences, PU611)に接続し、2種類の約pH3.0の人工酸  
性雨、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:Cl<sup>-</sup>(以下SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等とする)=  
5:2:3〔当量比〕およびNO<sub>3</sub><sup>-</sup>のみを通水量1ml/minで  
通水し、流出液をフラクションコレクター(GILSON  
Model 202)で分取した。分取後直ちに流出液のpHを  
ガラス電極法によって測定した(TOA, HM-30S)。

通水した人工酸性雨量とpHの関係をグラフにし、pH  
が4.7に低下するまでに消費した土壤100gあたりのH<sup>+</sup>量  
(meq/100g)を求めて高速カラム法のANCとした。

この結果を簡易測定法によるANC、カラム法による  
ANCと比較した。これら3種の方法の概略については、  
表3に示した。

### 4 結果および考察

#### (1) 「酸性雨の土壤への影響予測マップ」

表2 高速カラム法 試料

	採取地点	土壤型
①	村山貯水池	風化火山拠出物未熟土
②	雲取山	ポドゾル
③	一之瀬	褐色森林土
④	七国峠	褐色森林土
⑤	三頭山	褐色森林土
⑥	高尾山	乾性褐色森林土
⑦	農工大波及地	黒ボク土
⑧	ICU	黒ボク土
⑨	自然教育園	黒ボク土

作成した「酸性雨の土壤への影響マップ」を図2に示  
す。影響が現れると予想される年数を5段階で評価した。  
調査地点の土壤から計算された予想年数が5段階にほぼ  
等しく1/5ずつ配分されるように100年、200年、400年  
および800年という境界値を決めた。この図より、東京  
都の西部、主として褐色森林土、乾性褐色森林土およ  
びポドゾルの山岳地帯では、影響が現れるまでに200～  
300年、黒ボク土が中心の中部では400年以上であると  
予想された。東部(区部)で800年以上となっているの  
は、区部の約96.5%(平成8年)<sup>22)</sup>が宅地などであるこ  
とからもわかるように、本来の土壤が少なく、ほとん  
どが攪乱された土壤である中での評価であったためと  
考えられる。また、100年未満で影響が現れると予想さ  
れるのは、風化火山拠出物未熟土の村山貯水池付近ほ  
か、一部の場所のみであった。100年未満のなかには、  
1999年度の結果のように土壤採取地点ごとに詳しく評  
価すると約40年と予想される場所も含まれている。

この予測マップからは、現在の酸性雨レベルでは、  
東京都内の土壤において、当面、影響が現れる恐れは  
ほとんどないと考えられる。

ただ、一種の予測から決めてしまうことは危険である  
こと、また、雲取山では土壤pHが低い、高尾山では塩  
基/アルミニウム比が小さい<sup>9)</sup>など植物への悪影響が懸  
念されることなどから、今後その方面からのより詳し  
い検討が望まれる。

表3 ANC測定法の概要

	簡易測定法	カラム法	高速カラム法
方法の概略	(ANC) <sub>c</sub> :pH4.7酢酸-酢酸アンモニウム溶液 の抽出液のNa <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> を測定 (ANC) <sub>a</sub> :pH4.7硫酸カリウム液の抽出液から 抽出前後のSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> を測定 (ANC) <sub>c</sub> +(ANC) <sub>a</sub> =ANCとする	内径30mmカラム→定量送液 ポンプ(人工酸性雨)→フラク ションコレクター pHの変化から(ANC) <sub>c</sub> と(ANC) <sub>a</sub> を同時測定	内径7.5mmカラム→高性能液体 クロマトグラフ用送液ポンプ(人工 酸性雨)→フラクションコレクター pHの変化から(ANC) <sub>c</sub> と(ANC) <sub>a</sub> を同時測定
土壤サンプル量	(ANC) <sub>c</sub> 1g、(ANC) <sub>a</sub> 1g	約100g	約10g
分析日数	約2日間	約2～3週間	約1～2日間



図2 酸性雨の土壌への影響予測マップ

- years < 100
- ▨ 100 ≤ years < 200
- ▤ 200 ≤ years < 400
- ▧ 400 ≤ years < 800
- ▩ 800 < years

(2) 高速カラム法

高速カラム法では、今回行った試料のANCを1～2日間で分析することができた。カラム法の2～3週間に比べ、かなり短縮することができ、簡易測定法と同程度の時間で分析が可能になった。しかし、時間あたりの通水量が多く、測定に用いる土壌の量が少ないため、緩衝能の小さな土壌では急激な変化に耐えられず、中和反応が見られない場合もあるため、pHメーター計によるサンプリングの自動化（例えば、pHの変化が大

きい場合には分取量を少なくする）が必要となろう。

カラム法によるANCと高速カラム法によるANCの関係を表4に、簡易測定法によるANCと高速カラムによるANCの関係を図3に示した。

ア. カラム法との比較（表4）

カラム法の比較試料数は少ないが、カラム法と高速カラム法では、ほぼ同一のANCを与えた。

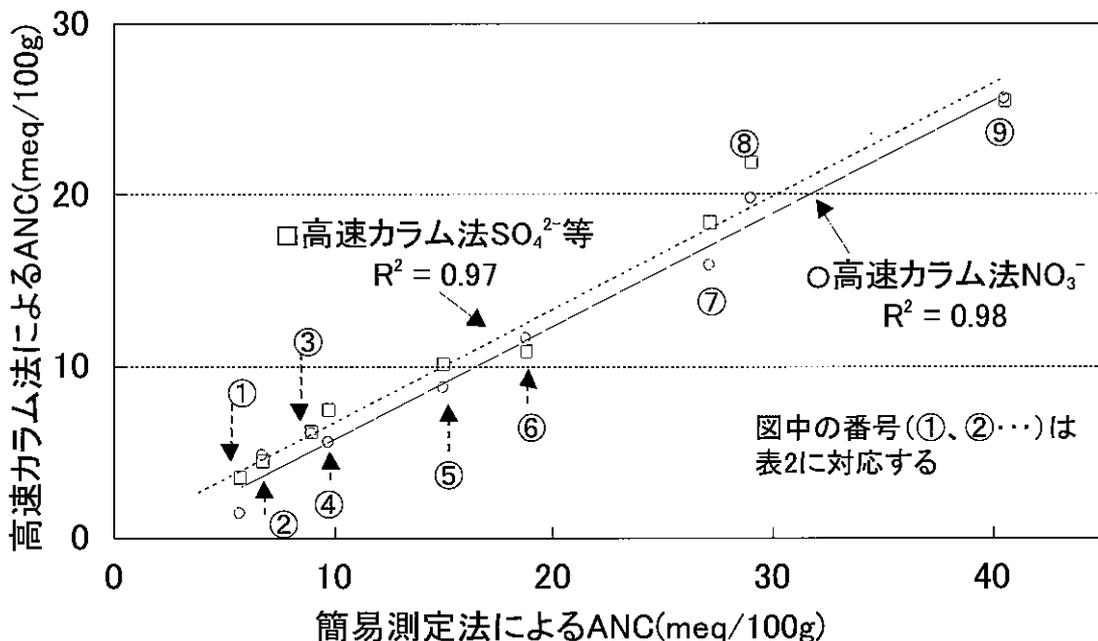


図3 高速カラム法および簡易測定法によるANCの比較

表4 高速カラム法およびカラム法によるANCの比較

	高速カラム法 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	高速カラム法 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 等	カラム法
一之瀬	6.0	6.1	5.1
農工大波及地	15.8	18.3	16.5
雲取山	4.8	4.4	3.4
風張	-		8.7
多摩湖休憩所	-		3.9

## イ. 簡易測定法との比較 (図3)

人工酸性雨SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等による高速カラム法と簡易測定法の相関係数=0.97であり、人工酸性雨NO<sub>3</sub><sup>-</sup>のみによる高速カラム法と簡易測定法の相関係数=0.98と比較的よい相関が得られたものの、高速カラム法ANC(人工酸性雨SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等および人工酸性雨NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)に比べ、簡易測定法ANCの方が全体的に大きいANCの値を与えた。この理由として、本調査研究では簡易測定法をマグネチックスターラーで24時間攪拌抽出したためグラインド効果により、土壤粒子が粉碎され、粒子の表面積が広くなり、反応がより進んだものと考えられる。また、人工酸性雨SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等と人工酸性雨NO<sub>3</sub><sup>-</sup>を比較すると、表2および図3の土壤試料①、④、⑤、⑦および⑧では、人工酸性雨SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等の方が大きいANCの値を与えていた。これらの土壤はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着能を持つといわれる火山灰由来の黒ボク土や風化火山抛出品未熟土であり、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着の効果が見られた結果であると考えられる。その他の土壤試料では人工酸性雨SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等および人工酸性雨NO<sub>3</sub><sup>-</sup>とも、ほぼ同一のANCの値を与えていた。

迅速かつ自然に近い動的モデルの状態で行なう高速カラム法はANCの測定に有益な方法だと考えられる。この方法は東アジア酸性雨モニタリングネットワークのような調査において相対的に酸性化の現状を評価するには効果的な方法であろう。ただ実際にはずっと降雨が続いているわけではないので、高速カラム法を行なう際、人工酸性雨を間欠的に通水するなどの改良を進めていくことが必要であると思われる。

## 5 まとめ

1998年度からの土壤調査の結果およびANCの測定法の比較検討から次のような知見を得た。

- (1)東京都内の土壤において、100年未満で影響が現れることが予想されたのは風化火山抛出品未熟土である村山貯水池付近など一部の地域であった。
- (2)東京都の西側、主として褐色森林土、褐色森林土お

よびポドゾルの山岳地帯では、影響が現れるまでに200～300年、黒ボク土が中心の中部から東部にかけては400年以上であると予測された。

(3)結果として、現在の酸性雨では、東京都内の土壤に影響が現れる恐れはほとんどないと予測された。

(4)カラム法と高速カラム法では、ほぼ同一のANCを与えた。カラム法に比べ分析時間はかなり短縮された。

(5)高速カラム法ANCと簡易測定法ANCを比較すると、高速カラム法ANC<簡易測定法ANCであったが、比較的よい相関関係が得られた。

## 謝 辞

「酸性雨の土壤への影響マップ」作成にあたって土壤を採取させていただいた関係各位に感謝いたします。

## 引用文献

- 1) 玉置元則：日本の酸性雨調査研究の現状と今後の課題，大気環境学会誌，35(1)，p.A1～A11(2000)
- 2) 村野健太郎：酸性雨問題の現状，地球環境センターニュース，8(7)，p.1～12(1997)
- 3) Hennning Rodhe：Acidification in a Global Perspective，AMBIO，18(3)，p.155～160(1989)
- 4) 小川眞：ナラ類の枯死と酸性雪，環境技術，25(10)，p.603～611(1996)
- 5) Helen ApSimon et al：Acid Rain in Europe，Earthscan Publications Ltd，London，P.40～47
- 6) 国土庁土地局：表層地質図・土壤図・付属資料，土地分類図(東京都)(1976)
- 7) 数値地図50mメッシュ(標高)日本Ⅱ：国土地理院(1997)
- 8) 佐藤一男・大岸弘：酸性降下物に対する土壤中和能の簡易測定法，環境科学会誌，3(1)，p.37～48(1990)
- 9) 広瀬光保ら：酸性降下物に対する都内土壤酸中和能に関する研究(I)，東京都環境科学研究所年報，p.242～249(1998)
- 10) 広瀬光保ら：酸性降下物に対する都内土壤酸中和能に関する研究(Ⅱ)，東京都環境科学研究所年報，p.135～141(1999)
- 11) 東京都環境科学研究所：地球環境関連データ集(平成4～6年度)(1996)
- 12) 東京都環境科学研究所：地球環境関連データ集(平成7年度)(1997)

- 16) 平成6年度 酸性雨報告書：関東地方公害対策推進本部大気汚染部会（1995）
- 17) 平成7年度 酸性雨報告書：関東地方公害対策推進本部大気汚染部会（1996）
- 18) 平成8年度 酸性雨報告書：関東地方公害対策推進本部大気汚染部会（1997）
- 19) 平成9年度 酸性雨報告書：関東地方公害対策推進本部大気汚染部会（1998）
- 20) 平成10年度 酸性雨報告書(Ⅱ)：関東地方環境対策推進本部大気環境部会（2000）
- 21) 若松孝志ら：スギ林小流域における渓流水のアルカリ度の形成メカニズム，電力中央研究所報告，T99016(2000)
- 22) 東京の土地1996（土地関係資料集）：東京都政策報道室(1997)

## Acid Neutralizing Capacity of Soils in Tokyo

Mitsuho Hirose\*, Tetsuhito Komeiji and Masataka Soufuku

\*Associate researcher

### Summary

To predict future acidification of soils in Tokyo, we have created a "soil map" for predicting the influence of acid rain on soil. Acid rain impacts on soil by exchanging the  $H^+$  in rain for cations ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ , and  $Ca^{2+}$ ) in soil. The predictive year is divided into five ranks, according to the periods when the impacts on soil begin to appear. It was concluded that there is little chance of acidification of soils in the Tokyo Metropolitan area under the present level of acid rain. Any significant impact within 100 years would probably be in limited areas, such as the vicinity of the Murayama Reservoir where the soil is composed of Volcanogeneous Regosols.

A high-pressure column method was adopted to measure acid neutralizing capacity (ANC) in this study. This method produced results which correlate well with both the usual column method and the simple method and, it could measure ANC more rapidly than the usual column method.

**Keywords:** acidic deposition, acid neutralizing capacity (ANC), soil map, simple method, high-pressure column method