

C-3 酸性物質の臨界負荷量に関する研究

(2) 土壌における臨界負荷量に関する研究

③ 土壌の緩衝能の評価に関する研究

研究代表者 農業環境技術研究所 環境資源部 土壌保全研究室 麓 多門

農林水産省 農業環境技術研究所

環境資源部 土壌管理科 土壌保全研究室 麓 多門・岩間秀矩

平成5-7年度合計予算額 7,114千円

(平成7年度予算額 2,102千円)

〔要旨〕(1)火山灰土壌と花崗岩質土壌のカラムに3種類の人工雨を85週間負荷し、酸緩衝能を比較した。火山灰土壌は SO_4^{2-} 吸着能が遥かに高いが、既に多量の SO_4^{2-} が吸着されていたため人工雨からの SO_4^{2-} 吸着量は花崗岩質土壌と大差がなかった。物質収支から求めた鉍物溶解によるMgとCaの供給速度は火山灰土壌では欧米の土壌の報告値より一桁高いレベルに相当し、鉍物溶解によるカチオン供給速度が高いことが示唆された。また、土壌が酸性化した場合溶出するAl濃度は火山灰土壌が著しく高かった。(2)火山灰土壌の20-2000 μm 画分と花崗岩質土壌の2-2000 μm 画分の元素溶出速度をカラム流通法で測定した。火山灰土壌はpH4でのMgとCaの定常的な溶出速度が花崗岩質土壌の約10倍で、鉍物溶解によるカチオン供給速度が高いことが示された。またSiに対する溶出速度比から、主にMgやCaの含有率が高い鉍物が溶解してMgとCaが供給されていると推定された。花崗岩質土壌はpH3でMgの溶出速度がpH4のほぼ10倍となり、Mgの供給源である鉍物の溶解速度のpH依存性が高いことが示唆された。(3)林地火山灰土壌の SO_4^{2-} 吸着能は土壌による差が大きかったが、重回帰分析により主にアロフェンのAl含量と土壌の粘土含量に依存すると推定された。また SO_4^{2-} 吸着能が高い土壌には既に多量の SO_4^{2-} が吸着されていた。このため土壌溶液の SO_4^{2-} 濃度が上昇しても吸着量の増加は比較的小さいと推定され、 SO_4^{2-} 吸着による酸緩衝能は土壌の SO_4^{2-} 吸着能の高さとは必ずしも一致しないと考えられた。(3)農業環境技術研究所構内の林地での観測では、O層浸透水は樹冠雨に比べ塩基性カチオンと NO_3^- 濃度が顕著に増加しており、O層内で硝化により多量のプロトンが生成されると同時に塩基性カチオンの溶脱で中和されていることが示唆された。樹冠雨とO層浸透水の NH_4^+ 、 NO_3^- 濃度および樹冠雨量から、O層内の硝化によるプロトン生成速度はおよそ $5 \text{ kmol}_e \text{ ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ と推定された。したがって、観測地点では土壌に対する降水中のプロトンの影響は小さいと考えられた。

〔キーワード〕酸緩衝能、硫酸イオン吸着、火山灰土壌、土壌カラム、鉍物溶解

1. 序

酸性降下物に対する土壌の緩衝能としては次のものが考えられている¹³⁾。(1)炭酸塩の溶解(2)交換性の塩基性カチオン(Na、K、Mg、Ca)とプロトンとのイオン交換(3)二次鉍物による SO_4^{2-} 吸着(4)Al酸化物の溶解(5)一次鉍物の溶解による塩基性カチオンの供給。このうち、炭酸塩の溶解と交換性カチオンとのイオン交換は迅速に進む反応であり、これらによる緩衝能はバッチ実験など

で比較的容易に評価することができる。また、Al酸化物の溶解はプロトンは消費されるが植物に有害とされるAlが放出されるので、実質的な酸緩衝能とは考えない方が適当である。一方、土壤生態系に対する酸性降下物の影響を予測するには、比較的低濃度の酸性物質が長期的に負荷される条件での土壤の緩衝能を評価する必要がある。そのような観点から、本研究ではSO₄²⁻吸着と一次鉱物の溶解に着目した。そして、母材が異なり緩衝能も大きく異なると考えられる土壤（火山灰土壤と花崗岩質土壤）について、長期土壤カラム浸透実験、鉱物溶解実験、SO₄²⁻吸着実験などによってこれらの緩衝作用を解析した。

土壤生態系では、酸性降下物によるプロトン負荷のほかに硝化や植物根の呼吸、カチオン吸収によってプロトンが生成される。またそれとともに植物根によるアニオン吸収や落葉落枝からのカチオン供給によってプロトンが中和されている。したがって土壤に対する酸性降下物の影響を評価するには、土壤内でのプロトン生成量と酸性降下物によるプロトン負荷量の相対的な大きさを調べておくことが重要である。そこで、農業環境技術研究所構内の林地において樹冠雨と土壤浸透水を観測し、土壤のプロトン収支を検討した。

2. 研究方法

(1) 長期土壤カラム浸透実験

【供試土壤と浸透条件】

火山灰土壤（つくば市アカマツ林表層土）と花崗岩質土壤（茨城県真壁町下層土）を供試した。内径35mmのアクリルパイプを直径47mmフィルター用のオープンタイプ・フィルターホルダーに接着し、風乾細土を水分調整して10cmの深さに充填した（図1）。なお土壤の仮比重の違いのため、カラムあたりの充填量は乾土として火山灰土壤は49g、花崗岩質土壤は101gと異なっている。また、土壤に光が当たらないようにカラムの外側をアルミ箔で覆った。土壤の水分を野外条件に近く保つために孔径0.45μmのナイロン・メンブランフィルター（Schleicher & Schuell, NL 17）を介して50cmの水頭差をかけ、3種類の人工雨（表1）を週に6時間10 mm h⁻¹で85週間浸透させた。人工雨はつくば市で観測されたアカマツ樹冠雨の平均組成¹¹⁾に近似させたものを非酸性人工雨とし、これにH⁺、NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻を段階的に加えて2種の酸性人工雨を調製した。

表1 人工雨の組成 (μmol L⁻¹)

	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
非酸性雨	1	60	30	40	20	50	20	30	150
酸性雨1	100	120	30	40	20	50	20	80	260
酸性雨2	300	240	30	40	20	50	20	180	480

【分析】

浸出液のpH、BCGアルカリ度、陽イオン（NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Al³⁺）濃度、陰イオン（Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻）濃度を継続的に測定して85週間のプロトン収支⁸⁾を計算した。pHおよびBCGアルカリ度測定用の試料とその他の成分定量用の試料は1週おきに交互に採取し、pHおよびBCGアルカリ度測定用の試料は流動パラフィンで浸出液を大気と遮断した状態で採取した。pHはガラス電極法で、BCGアルカリ度は硫酸滴定法で測定した。Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺はイオンクロマトグラフィーで定量し、AlはICP発光法で、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺はイオンクロマトグラフィーまたはICP発

光法で定量した。

浸透終了後カラムを解体して土壌を風乾した後、交換性の塩基性カチオン (Na, K, Mg, Ca) を 1mol L^{-1} $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ で抽出して蛍光法および原子吸光法で定量した。浸透期間中のカチオンの流入量、流出量および交換性カチオンの減少量から、鉱物の溶解によるカチオン供給量 = 流出量 - 流入量 - 交換性カチオン減少量 として鉱物の溶解で供給されたカチオン量を計算した。

(2) 鉱物溶解実験

【試料の調整】

二次鉱物をなるべく除いて実験結果を解析しやすくするために、土壌の $2\mu\text{m}$ 以上の画分について溶解実験を行った。火山灰土壌と花崗岩質土壌の風乾細土の有機物を H_2O_2 で分解し、超音波処理で粒子を分散させ、 $2-2000\mu\text{m}$ の画分を沈定法で採取した。火山灰土壌は超音波処理の前に多価陽イオンを除去して分散を促進させるため、 0.25mol L^{-1} NaCl で繰り返し洗浄した後、粒子の分散が肉眼で確認できるようになるまで蒸留水で洗浄した。採取した試料は蒸発皿に移し 105°C で一晩乾燥させた。なお、後述するように火山灰土壌の $2-2000\mu\text{m}$ の画分では二次鉱物の影響が大きかったため、 $20-2000\mu\text{m}$ の画分を使ってさらに溶解実験を行った。

火山灰土壌の $20-2000\mu\text{m}$ の画分と花崗岩質土壌の $2-2000\mu\text{m}$ の画分については、比表面積を BET 法で測定し、元素組成を蛍光 X 線分析で測定した。また X 線回折法により主要な一次鉱物を同定した。なお、X 線回折法では同定できないが、火山灰土壌中には火山ガラスがかなり含まれると考えられる。また、供試した火山灰土壌のテフラの岩質は直接分析していないが、近隣の火山灰土壌の分析結果¹⁰⁾ から石英安山岩質と考えられる。

【溶解実験】

溶解反応に対する攪拌操作およびバッファの影響を排除し、また二次固相の形成を避けるため、 HCl 溶液を用いたカラム流通法で溶解実験を行った。メンブランフィルターつきプラスチックシリンジ (Whatman Autovial) に試料を充填し、 20°C の恒温槽内で 0.1mmol L^{-1} HCl を流通させた (図2)。浸出液をあらかじめ重量を測定したポリエチレンびんに採取し定期的に回収した。浸出液の pH を測定するとともに Mg, Ca, Al, Si, Fe を ICP 発光法で定量し、各元素の濃度と浸出液量から溶出速度を計算した。なお、Whatman Autovial にはガラスファイバー製のプレフィルターが使われているため、ブランクテストを 2 反復で平行して行い元素濃度の測定値からブランク値を差し引いた。花崗岩質土壌については pH の影響を調べるため 1mmol L^{-1} HCl を使った実験も行った。また、Na と K は ICP 発光法で十分な感度が得られなかったため考察からはずした。

表2 溶解実験試料の分析結果

	比表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	一次鉱物 (X線回折法による同定)
火山灰土壌 ($20-2000\mu\text{m}$)	6.4	シソ輝石、斜長石、石英
花崗岩質土壌 ($2-2000\mu\text{m}$)	5.4	石英、正長石、斜長石

(3) 林地火山灰土壌 (黒ボク土) の SO_4^{2-} 含量と酸緩衝能への影響

【供試土壌】

Wada¹⁰⁾ の報告によって諸特性が調査され、試料が農業環境技術研究所に保存されている火山灰

土壌のうち、耕地を除いた林地12ペドンの74層位の土壌を供試した。SO₄²⁻含量、ピロリン酸塩可溶Al量、SO₄²⁻吸着等温線など、本研究で新たに分析した項目以外はWada¹⁰⁾によって報告されているデータをそのまま用いた。

【分析】

SO₄²⁻含量：風乾細土1gに0.01 mol L⁻¹のNa₂HPO₄ 50mLを加え12時間振とうしてSO₄²⁻を抽出した。懸濁液を孔径0.22 μmのメンブランフィルターでろ過し、イオンクロマトグラフィーによりSO₄²⁻を定量した。

酸性シュウ酸塩可溶Al (Al_o) およびピロリン酸塩可溶Al (Al_p)：風乾細土を用い土壌：溶液比1:100でそれぞれBlakemoreら¹⁾の方法に準じて抽出を行った。抽出液を遠心分離・ろ過後、水で100倍に希釈しICP発光法でAlを定量した。

土壌のSO₄²⁻吸着等温線：代表的試料20点についてSO₄²⁻吸着等温線を以下の方法で作製した。0.6 mmol L⁻¹まで数段階の濃度のK₂SO₄を含む0.01 mol L⁻¹ CaCl₂水溶液を風乾細土に加え室温で12時間振とうした。CaCl₂はイオン強度をほぼ一定にするために加えたものであり、土：液比は土壌により1:400から1:25までの範囲で調節した。振とう終了後、懸濁液を0.22 μmのメンブランフィルターでろ過し、pHを測定するとともにイオンクロマトグラフィーで液相中の硫酸イオンを定量し、添加濃度と振とう後の濃度の差から土壌に吸着された量を計算した。この値と硫酸イオン含量との合計を土壌の全硫酸イオン吸着量とし、非線形の最小二乗法によってLangmuirまたはFreundlichの吸着等温式をあてはめた。

(4) 林地土壌のプロトン収支の観測

農業環境技術研究所構内の林地（火山灰土壌）において、土壌断面の0層直下と30cmの深さにステンレス製ゼロテンション・ライシメータ（受水部の長さ10cm、幅20cm）を2連で挿入した。ゼロテンション・ライシメータで受けた土壌浸透水はタイゴンチューブを通してポリスチレン製容器に溜め、樹冠雨は2連の直径30cmのポリエチレン漏斗で受けポリエチレンびんに溜めた。1994年5月から1995年11月まで原則として降雨の度に樹冠雨および土壌浸透水を回収し、液量を計るとともにpH、BCGアルカリ度、陽イオン（Na、K、NH₄、Mg、Ca、Al）濃度、陰イオン（Cl、NO₃、SO₄）濃度を測定した。分析方法は長期土壌カラム浸透実験と同じである。

3. 結果と考察

(1) 長期土壌カラム浸透実験

【実験におけるプロトン負荷量】

図3に各土壌カラムの85週間のプロトン収支を示す。データはすべて2反復の平均値である。火山灰土壌は人工雨として負荷されたプロトンに加え硝化によって多量のプロトンが生成された。このため最も酸性物質の濃度が高い酸性雨2のカラムでは85週間のプロトン負荷が80 mmol_c kg⁻¹に達した。これに対し硝化がわずかしか起こらなかった花崗岩質土壌のプロトン負荷量は酸性雨2でも20 mmol_c kg⁻¹にとどまった。

【酸性化による溶出Al濃度の比較】

図4に酸性雨2を負荷した土壌カラム（各2反復）の浸出液のpHとAl濃度の推移を示す。火山灰土壌は2反復ともおよそ70週でpHが4.4に低下し、約0.13 mmol L⁻¹のAlが溶出した。これに対し花崗岩質土壌は2反復のうち一方が硝化によるプロトン生成が3.9 mmol_c kg⁻¹と多く（他方は0.9

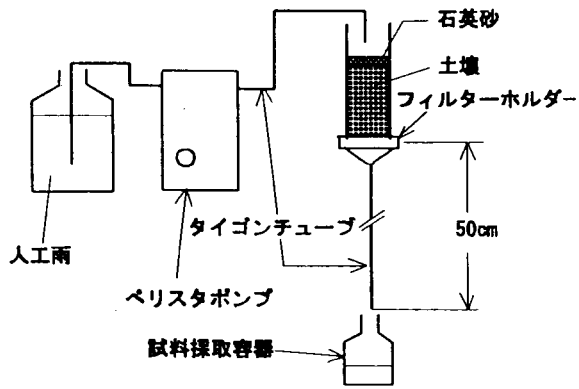


図1 長期土壌カラム浸透実験装置概念図

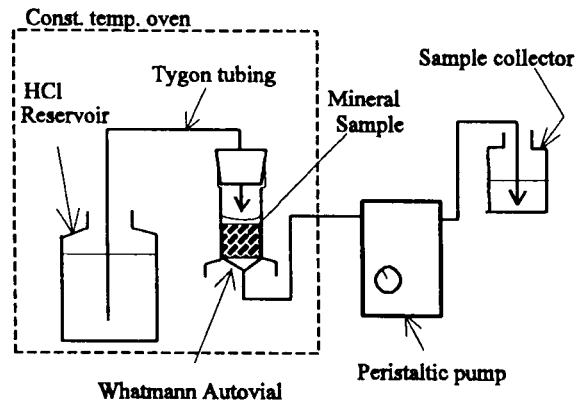


図2 溶解実験装置概念図

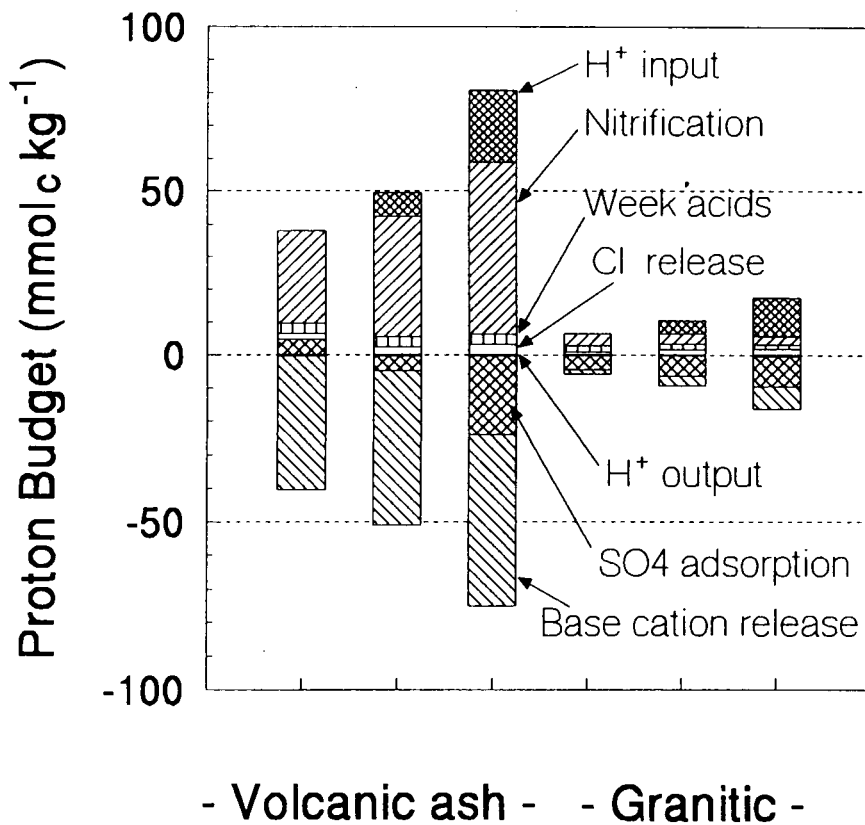


図3 3種類の人口雨を85週間負荷した火山灰土壌と花崗岩質土壌カラムのプロトン収支

mmol.kg⁻¹)、35週ごろからpHが徐々に低下し、85週で4.2まで低下した。花崗岩質土壌カラムの反復間で差が生じた理由は現時点では明らかでないが、pH低下にともなう溶出Al濃度を火山灰土壌と比較すると両土壌間の差異は明らかである。すなわち、花崗岩質土壌はpHが4.2に低下しても溶出Al濃度は0.02 mmol L⁻¹に留まり、火山灰土壌と比較し非常に低い。(2) 鉍物溶解実験の項で述べるように、火山灰土壌ではアロフェンなどの二次鉍物の溶解速度が高いことが溶出Al濃度が高くなる理由のひとつと考えられる。

【SO₄²⁻吸着による緩衝能】

K₂SO₄を使い0.01mol L⁻¹ CaCl₂中で測定した供試土壌のSO₄²⁻吸着等温線を図5に示す。吸着等温線で表されるSO₄²⁻吸着能は、火山灰土壌が花崗岩質土壌より遥かに大きい。しかし、非酸性雨と酸性雨1のカラムでは花崗岩質土壌の方が多くのSO₄²⁻を吸着した。これは火山灰土壌には原土の状態ですでに多量のSO₄²⁻が吸着されていたため、負荷されたSO₄²⁻濃度が高い場合にのみSO₄²⁻吸着が起こったことによる。これに対し花崗岩質土壌では、塩基性カチオンの溶出が少ないこともあって主にSO₄²⁻吸着によってプロトンが消費された。このことは、SO₄²⁻吸着能が低い土壌でも酸緩衝能としてSO₄²⁻吸着を評価する必要があることを示唆する。

【鉍物の溶解による塩基供給速度】

火山灰土壌では鉍物の溶解によるCa、Mgの供給量はプロトン負荷量とともに増加し、緩衝作用に対して13~17%の寄与をしていた(表3)。これに対し花崗岩質土壌では鉍物溶解によるCa、Mgの供給量は検出できなかった。なお、NaとKは交換性カチオンの測定値の再現性が悪く、鉍物溶解による供給量について考察できなかった。火山灰土壌の鉍物溶解によるカチオン供給速度(CaとMgの供給速度の合計)は非酸性雨を負荷したカラムで3.9 mmol_c.kg⁻¹.yr⁻¹である。これは土壌の仮比重を1とし、土壌の深さとして1mを仮定すると、39 kmol_c.ha⁻¹.yr⁻¹の鉍物溶解速度に相当する。欧米の土壌で観測されている鉍物溶解速度はほとんどが3 kmol_c.ha⁻¹.yr⁻¹以下であり⁷⁾、火山灰土壌の値はそれらより一桁高いレベルである。したがって、火山灰土壌では鉍物の溶解による塩基性カチオンの供給が酸緩衝能として重要であると考えられる。

表3 火山灰土壌カラムの鉍物溶解による85週間の塩基供給量

人工雨	プロトン負荷量	年換算供給速度			
		Ca	Mg	Ca	Mg
		----- (mmol _c .kg ⁻¹) -----		--- (mmol _c .kg ⁻¹ .yr ⁻¹) ---	
非酸性雨	38	4.4	1.9	2.7	1.2
酸性雨1	50	6.4	2.3	3.9	1.4
酸性雨2	80	7.7	2.9	4.7	1.8

(2) 鉍物溶解実験

【火山灰土壌 (2-2000μm画分)】

溶解実験開始後およそ500時間までにMg、Ca、Al、Si、Feの溶出速度がほぼ定常となった(図6)。定常的な溶出速度はMg、Ca、Feがいずれも0.4μmol kg⁻¹ hr⁻¹程度だが、AlとSiの急速な溶出により浸出液のpHが4.6まで上昇してしまい、pH4でのカチオン溶出速度を得ることが出来なかった。

ここでAlとSiの溶出速度の比を見るとほぼ2:1で火山灰土壌の主要二次鉍物であるアロフェンの元素組成に一致する。したがって、2-2000μm画分にはアロフェンを主とする二次鉍物が混

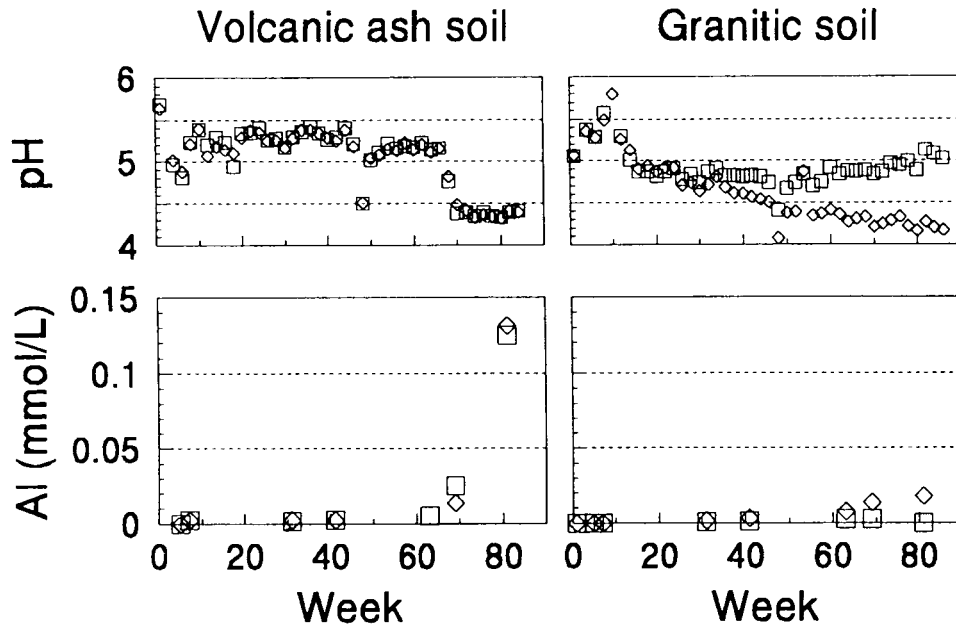


図4 酸性雨2を负荷した土壤カラム（各2反復）の浸出液のpHとAl濃度の推移

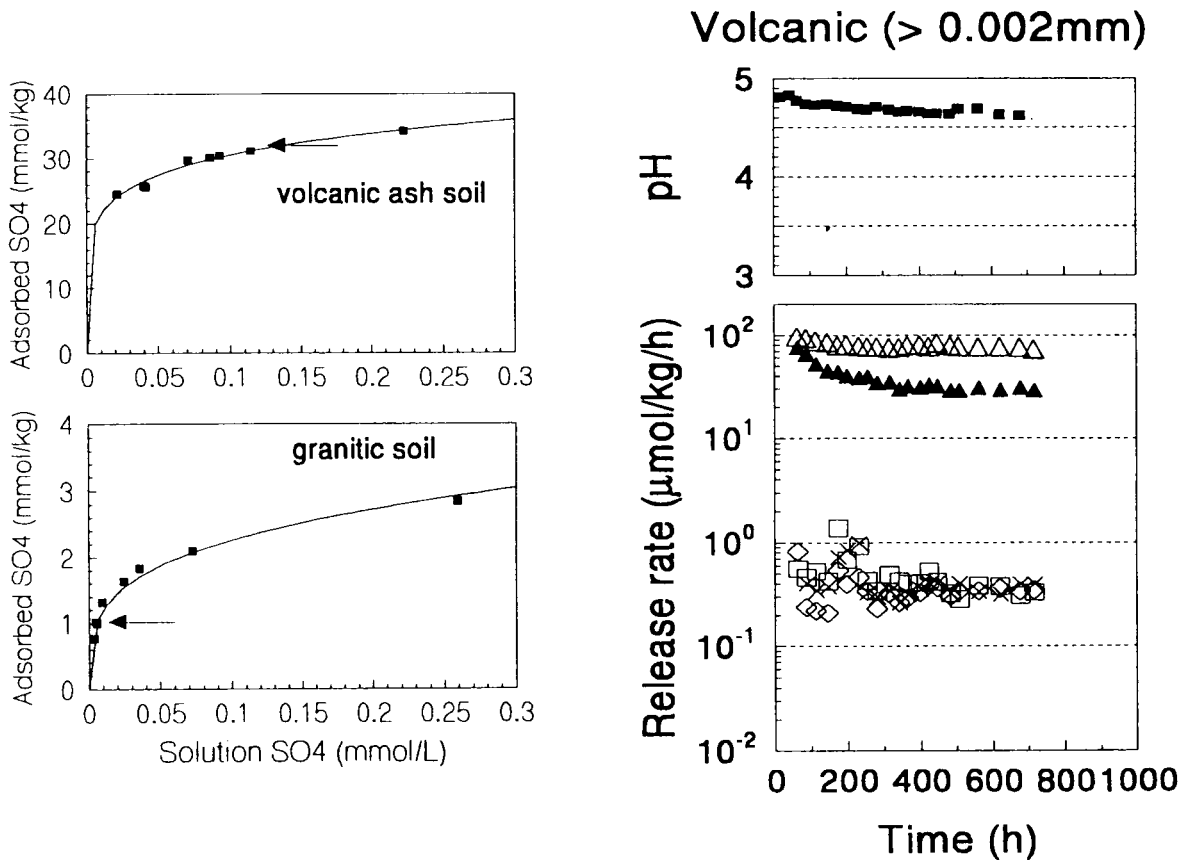


図5 火山灰土壤と花崗岩質土壤の硫酸イオン吸着等温線。矢印は原土の硫酸イオン含量を表す。

図6 0.1mol L⁻¹ HClを流通させた火山灰土壤（2-2000μm画分）からの元素溶出速度。

△, Al; ▲, Si; ◇, Mg; □, Ca; ×, Fe

入しており、それらが急速に溶解してAlとSiが溶出したものと考えられる。言い換えれば、この実験結果は、火山灰土壌ではpHが低下した場合に二次鉱物が急速に溶解し多量のAlが溶出することを示唆している。

【pH4での鉱物溶解速度の比較】

前述のように火山灰土壌の2-2000 μm 画分では二次鉱物の影響が大きかったので、火山灰土壌については20-2000 μm 画分を使って0.1mmolL⁻¹ HClで溶解実験を行い、花崗岩質土壌の2-2000 μm 画分の結果と比較した(図7 a, b)。

火山灰土壌はおよそ600時間までに各元素の溶出がほぼ定常となり、浸出液のpHも4.2以下だった。花崗岩質土壌では、およそ500時間でSi、Al、Mgの溶出がほぼ定常となったが、CaとFeはICP発光法の感度が不十分なこともあってデータがばらつき、定常的な溶出速度は測定できなかった。ただしCaとFeの定常溶出速度はいずれも0.1 $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{hr}^{-1}$ 以下であると判断できる。

表4に各試料の定常的な元素溶出速度とSiに対する溶出速度比をまとめた。BET表面積あたりの溶出速度で比較しても、pH4で火山灰土壌のMgとCaの溶出速度は花崗岩質土壌のほぼ10倍あるいはそれ以上となっており、火山灰土壌で鉱物溶解によるカチオン供給速度が高いことがわかる。

表4 pH4 あるいはpH3における各試料からの元素溶出速度

	火山灰土壌 (20-2000 μm)	花崗岩質土壌 (2-2000 μm)		
	pH4	pH4	pH3	
	————— ($\mu\text{mol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$) —————			
Si	11.9	3.6	16.5	
Al	15.6	4.4	26.3	
Mg	3.4	0.3	3.6	
Ca	2.3	≤ 0.1	≤ 0.5	
Fe	1.1	< 0.1		
	————— ($\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$) —————			
Si	1.9×10^{-9}	6.7×10^{-10}	3.1×10^{-9}	
Al	2.4×10^{-9}	8.1×10^{-10}	4.9×10^{-9}	
Mg	5.3×10^{-10}	0.6×10^{-10}	6.7×10^{-10}	
Ca	3.6×10^{-10}	$\leq 0.2 \times 10^{-10}$	$\leq 0.9 \times 10^{-10}$	
Fe	1.7×10^{-10}	$< 0.2 \times 10^{-10}$		
	————— 溶出速度比* —————			
Al/Si	1.31 (0.303)	1.22	1.59	(0.472)
Mg/Si	0.29 (0.083)	0.10	0.22	(0.027)
Ca/Si	0.19 (0.069)	≤ 0.03	≤ 0.03	(0.007)
Fe/Si	0.09 (0.118)	< 0.03		(0.049)

()内：試料の元素量比

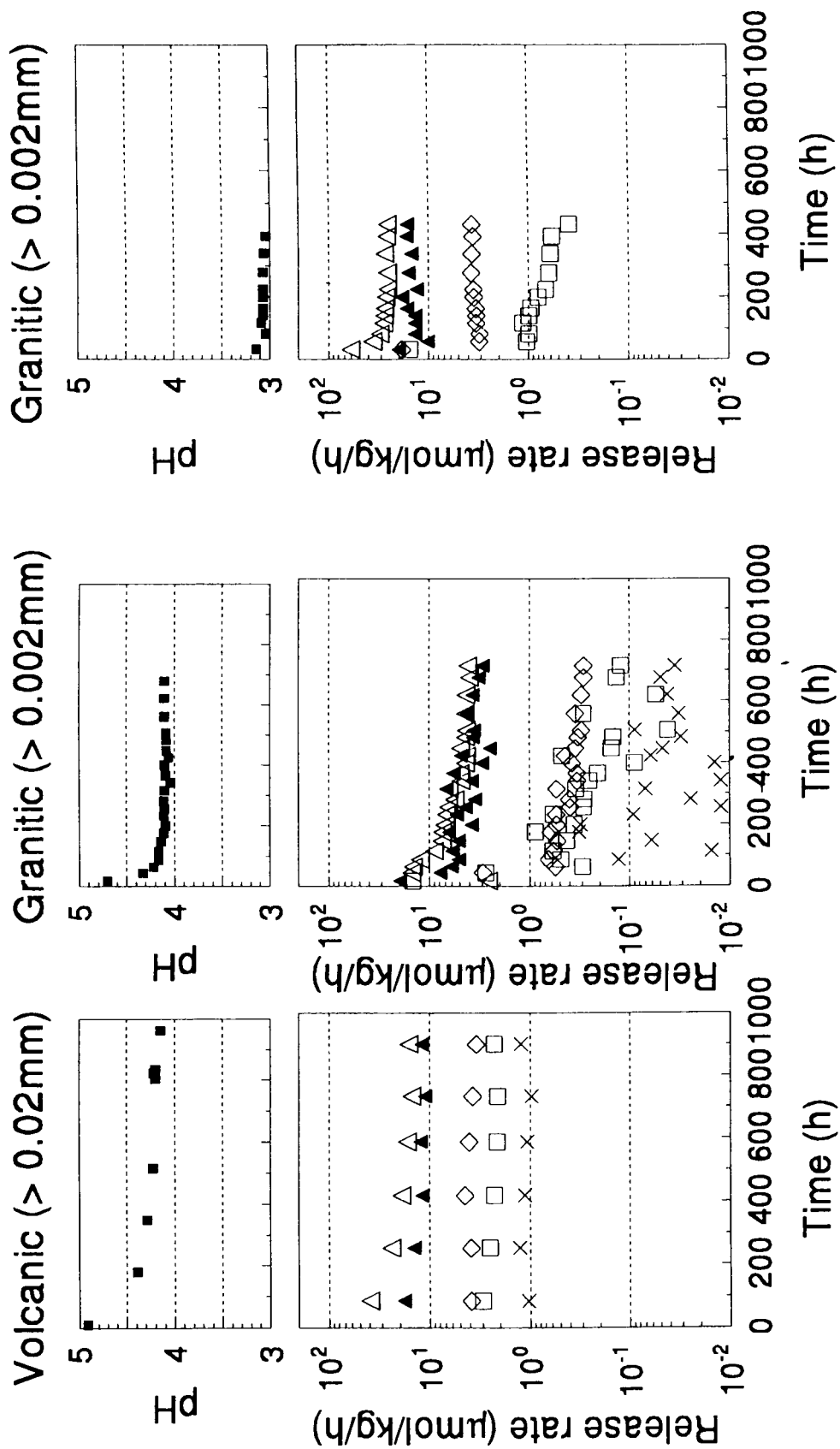


図7 各試料の元素溶出速度。(a)0.1mmol L⁻¹ HClを流通させた火山灰土壌 (20-2000 μm画分) ; (b) 0.1mmol L⁻¹ HClを流通させた花崗岩質土壌 (2-2000 μm画分) ; (c) 1.0 mmol L⁻¹ HClを流通させた花崗岩質土壌 (2-2000 μm画分)。
 Δ, Al; ▲, Si; ◇, Mg; □, Ca; ×, Fe.

【火山灰土壌のMg、Ca供給源】

火山灰土壌ではMgとCaのSiに対する溶出速度比は、試料中の含量比の3倍程度まで高くなっている。これは、主にMgとCaに富む鉱物の溶解によってこれらの元素が溶出していることを意味する。X線回折の結果と併せて考えると、MgとCaの主な供給源としてそれぞれシソ輝石と斜長石が推定される。火山灰土壌中の一次鉱物では火山ガラスが最も風化されやすいとされている⁶⁾。しかし、流紋岩質から安山岩質の火山ガラスのMgとCa含有率は酸化物としてそれぞれ高々1%、3%程度である¹²⁾。これに対し、シソ輝石((Mg,Fe)SiO₃)の組成をMg_{0.5}Fe_{0.5}SiO₃と仮定すると、MgOの含有率は17%となり火山ガラスよりも遥かに大きい。したがって、火山ガラスの溶解速度が高いとしても、Mgの供給源としてはシソ輝石の寄与が大きいものと考えられる。同様に、Caの溶出にはCa含有率の高い斜長石の寄与が大きいものと考えられる。

【花崗岩質土壌のMg供給源】

pH3での花崗岩質土壌のMg溶出速度はpH4に比べほぼ10倍となった(図7b,c、表4)。したがって、花崗岩質土壌の主なMg供給源である鉱物の溶解速度はpH依存性が高いことが示唆される。X線回折で同定された一次鉱物(石英、正長石、斜長石)にはMgは含まれないが、肉眼的には雲母の存在が確認できたので、Mg源として金雲母(KMg₃(Si₃AlO₁₀)(OH,F)₂)が考えられる。なお、pH3の溶解実験ではFeは定量しなかった。

(3) 林地火山灰土壌のSO₄²⁻

【火山灰土壌のSO₄²⁻含量】

SO₄²⁻含量はペドンおよび層位によって差異が大きく、0.4 mmol kg⁻¹ から46 mmol kg⁻¹まで分布していたが、Al_oとAl_pの差(Al_o-Al_p)と比較的高い相関があることが認められた(r=0.68, n=50, 図8)。Al_oは主にAl-腐植複合体のAlとアロフェンのAlの含量を、Al_pはAl-腐植複合体のAlを意味すると考えられる⁹⁾から、Al_o-Al_pはほぼアロフェンのAl量を表す。したがって、林地火山灰土壌のSO₄²⁻含量はアロフェンのAl量と比較的高い相関があるといえる。

【SO₄²⁻吸着能の決定要因】

吸着等温線で表されるSO₄²⁻吸着能はペドンおよび層位によって大きく異なった(図9)。しかし、液相SO₄²⁻濃度0.1mmol L⁻¹での吸着量に対して、Al_o-Al_pと粘土含量を説明変数として(1)の重回帰式が得られた。すなわち、吸着量の70%がAl_o-Al_pと粘土含量によって説明された。したがって、火山灰土壌のSO₄²⁻吸着能は主にアロフェンのAl含量および土壌の粘土含量に依存していると考えられる。

$$Q = 2.69(Al_o - Al_p) + 0.152f_{clay} + 1.91 \quad (r^2 = 0.716^{***}, n = 16) \quad (1)$$

Q: 液相SO₄²⁻濃度0.1mmol L⁻¹での吸着量 (mmol kg⁻¹)

Al_o: 酸性シュウ酸塩可溶Al(%)

Al_p: ピロリン酸塩可溶Al(%)

f_{clay}: 粘土含量(%)

【SO₄²⁻含量とSO₄²⁻吸着能との関係】

SO₄²⁻含量とSO₄²⁻吸着能との関係をみるために、各土壌のSO₄²⁻含量を液相濃度0.1 mmol L⁻¹での吸着量に対してプロットした(図10)。これは、SO₄²⁻濃度0.1 mmol L⁻¹では吸着量の増加が緩やかになっており、また多くの森林土壌の土壌水中のSO₄²⁻濃度が0.1 mmol L⁻¹以下である^{4,5)}ことか

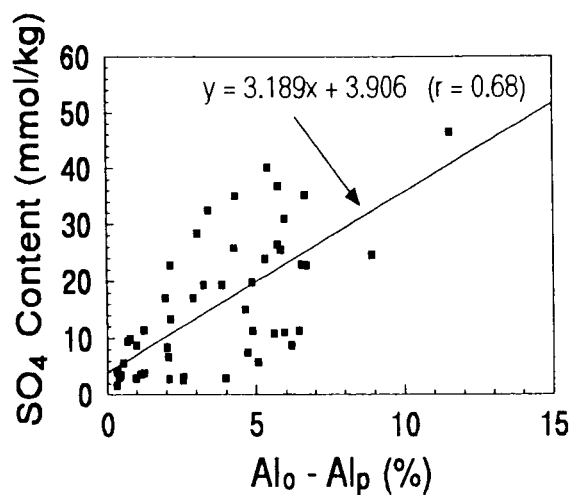


図8 林地火山灰土壌の硫酸イオン含量とアルフェンのAl量との関係

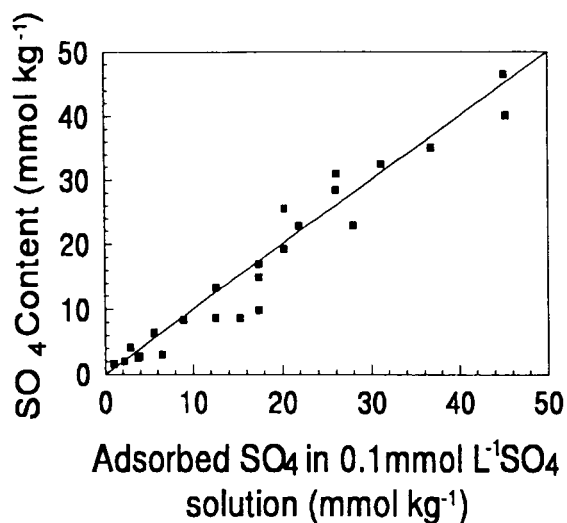


図10 林地火山灰土壌の硫酸イオン含量と硫酸イオン吸着能との関係

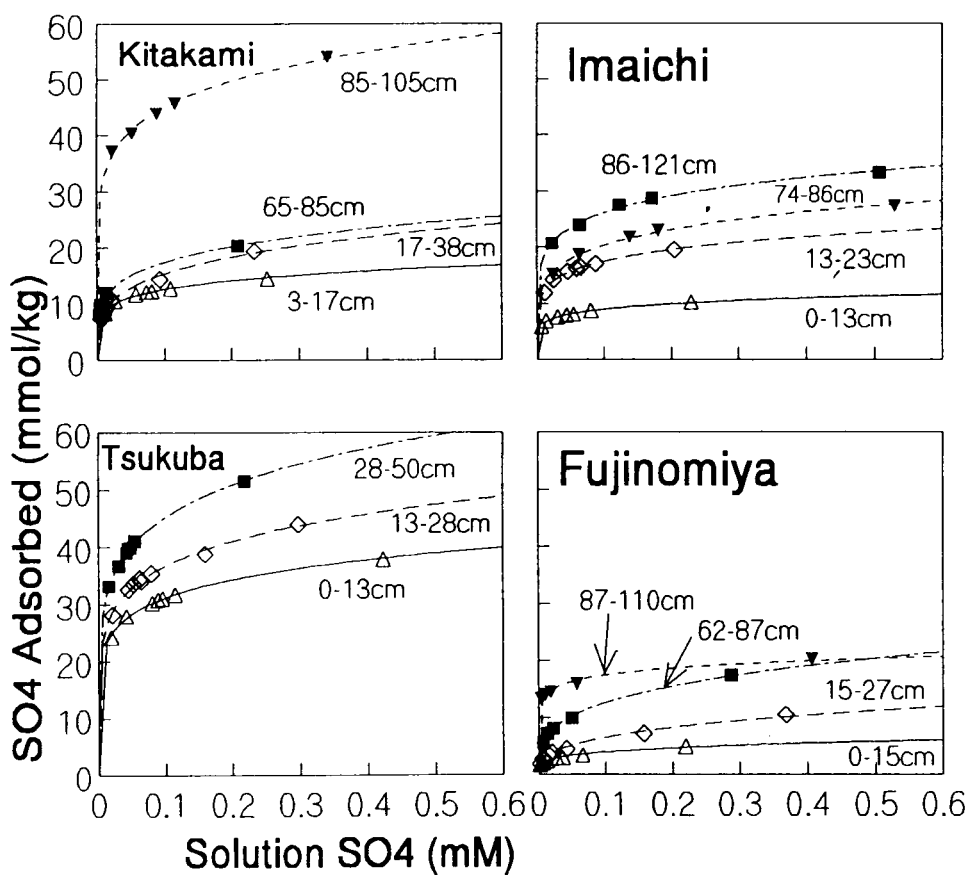


図9 4ペドンの林地火山灰土壌の硫酸イオン吸着等温線

ら、 0.1 mmol L^{-1} における吸着量によって各土壌の SO_4^{2-} 吸着能の大きさを評価できると考えたものである。図10に示すように、 SO_4^{2-} 含量は液相濃度 0.1 mmol L^{-1} での吸着量とほぼ等しいレベルであり、 SO_4^{2-} 含量に SO_4^{2-} 吸着能が強く反映されていることがわかる。また、 SO_4^{2-} 含量と固相への吸着量はほぼ等しいとみなせるから、この結果は供試した黒ボク土の吸着態 SO_4^{2-} 量が既に液相濃度 0.1 mmol L^{-1} に対する吸着量とほぼ等しいレベルにあったことを意味する。

【 SO_4^{2-} 含量の緩衝能への影響】

緩衝能（ SO_4^{2-} の負荷に対する吸着量）への SO_4^{2-} 含量の影響を以下のようにして検討した。まずそれぞれの土壌の SO_4^{2-} 含量を現場水分量と吸着等温式にしたがって固相への吸着量と土壤溶液への溶存濃度に分割した。そして、土壤溶液の SO_4^{2-} 濃度が 0.1 mmol L^{-1} 増加した場合の吸着量を吸着等温線から計算した。すなわち、 SO_4^{2-} の負荷が増大したとき、土壤溶液の SO_4^{2-} 濃度が 0.1 mmol L^{-1} 上昇するまでに土壌が吸着できる SO_4^{2-} 量を推定した。図11に示すように SO_4^{2-} 吸着量の増加はおよそ 8 mmol kg^{-1} までの範囲にあり、下層土で高くなる傾向が認められた。ここで、例えば富士宮の0-15cm、15-27cmの層とつくばの0-13cm、13-28cmの層を比較すると、図11に示したように SO_4^{2-} 吸着能はつくば土壌が顕著に大きい、今後の吸着量の増加はほとんど差がないと推定された。これは、つくば土壌には既に 30 mmol kg^{-1} 以上の SO_4^{2-} が吸着されているために、土壤溶液の SO_4^{2-} 濃度が増加しても吸着量の増加は緩やかだからである。また、北上の85-105cmの層も SO_4^{2-} 吸着能は極めて高いが、現在の SO_4^{2-} 吸着量が約 46 mmol kg^{-1} と多量であるためその増加量は 5 mmol kg^{-1} に留まっている。すなわち、 SO_4^{2-} 負荷に対する黒ボク土の緩衝能の大小は既に蓄積している SO_4^{2-} 量に影響され、吸着能の大小と必ずしも一致しないと考えられる。

本研究での SO_4^{2-} 吸着能の測定は、pHを調整せずに一律に 0.01 mol L^{-1} 塩化カルシウム溶液中で行っている。実際の生態系内の土壌による SO_4^{2-} 吸着には、イオン強度、pHのほか土壌水中の有機物の影響もあるとされる^{2,3)}。pHの上昇は土壌の SO_4^{2-} 吸着を低下させるが、本研究の吸着実験では液相pHはほとんどの場合土壌pH(H_2O)より低かった。したがってpHの変化による SO_4^{2-} 吸着能の過小評価はないと思われる。ただし、イオン強度は実際の土壌水よりかなり高いと考えられるので、本研究の成果を土壌の酸緩衝能の評価により的確に結び付けるには SO_4^{2-} 吸着に対するイオン強度の影響を解明する必要がある。

(4) 林地土壌のプロトン収支

ゼロテンション・ライシメータの集水効率が低く、土壌中の正確なイオンフラックスを測定できなかったため、土壌浸透水の体積平均濃度（図12）によって考察する。O層浸透水は樹冠雨に比べ塩基性陽イオンと NO_3^- 濃度が顕著に増加するとともにpHが低下してAlの溶出が見られた。したがって、O層内で硝化によってプロトンが生成され、塩基性陽イオンの溶脱とAlの溶出が起こっていると考えられる。樹冠雨、O層浸透水の NH_4^+ と NO_3^- の平均濃度と樹冠雨量から単純に計算すると、O層内で硝化により生成されているプロトン量は約 $5 \text{ kmol}_e \text{ ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ で、その殆どはO層からの塩基の溶脱によって中和されていることになる。pH4の雨が年1000mm降ったとしてプロトンの負荷量は $1 \text{ kmol}_e \text{ ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ であるから、本研究の観測地点の土壌に対しては現在の降水中的プロトンの影響は小さいと考えられる。

4. まとめ

(1) 火山灰土壌は一次鉱物の溶解によるMgとCaの供給速度がかなり高いと考えられる。また、

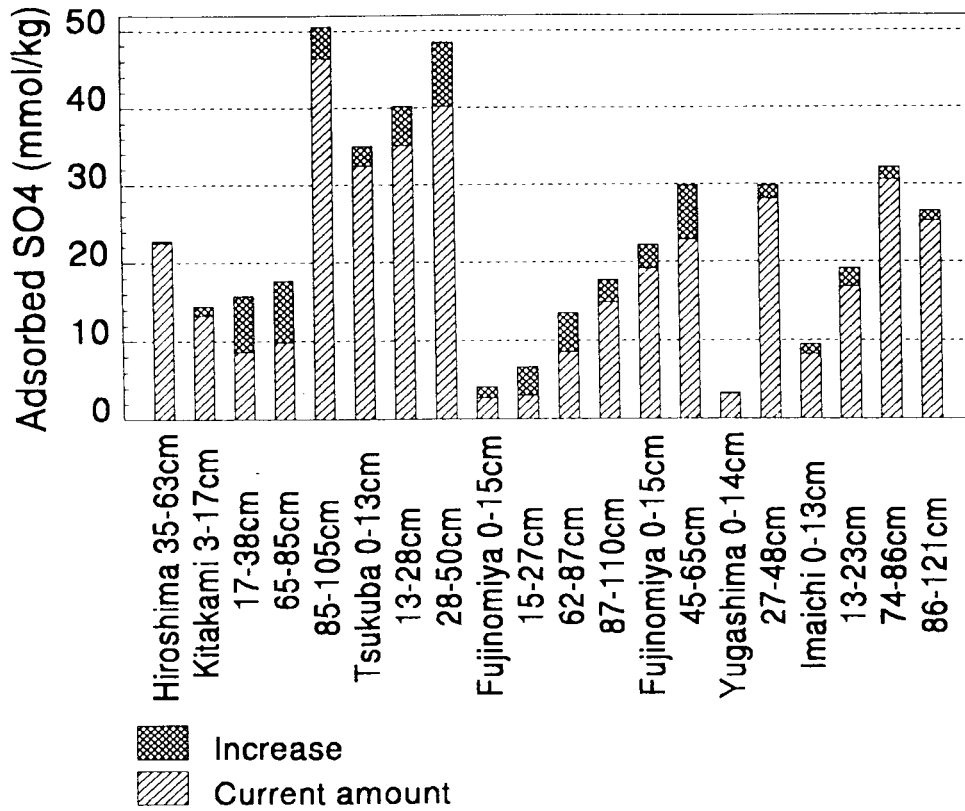


図11 林地火山灰土壌の現在の硫酸イオン吸着量および土壌溶液硫酸イオン濃度が 0.1mmol L^{-1} 上昇したときの硫酸イオン吸着量の増分

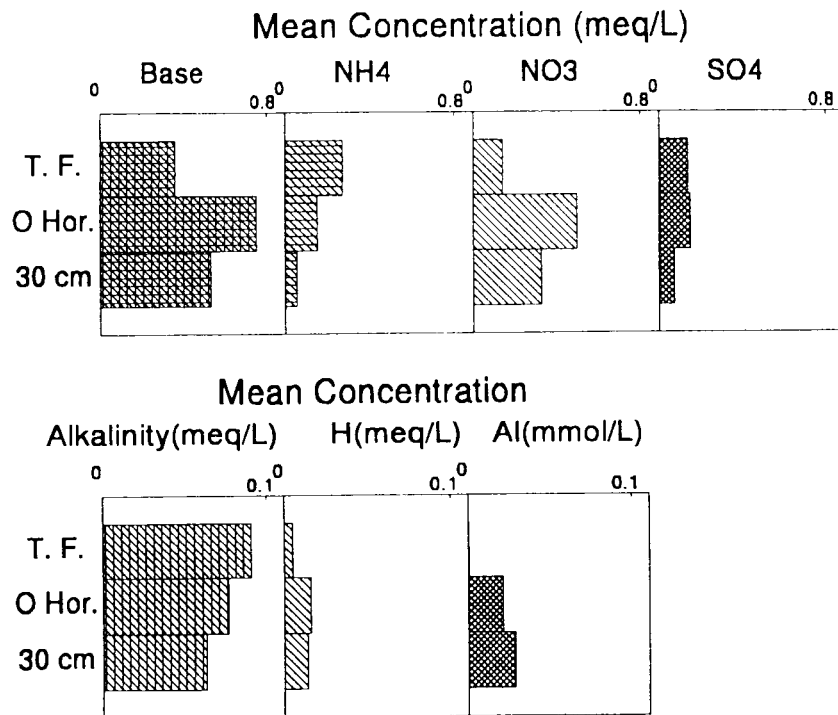


図12 林地における樹冠雨とO層直下および30cm深の土壌浸透水の各成分の体積平均濃度

MgとCaの主な供給源は、火山ガラスよりもMgやCaの含有率が高い鉱物であると推察される。

(2) 火山灰土壌はアロフェンなど二次鉱物の溶解速度が高いため、酸性化した場合は高濃度のAlが溶出するものと考えられる。

(3) 火山灰土壌は一般に硫酸イオン吸着能が高いが、硫酸イオン吸着能が高い土壌には既に多量の硫酸イオンが吸着している傾向がある。そのため、硫酸イオン吸着による酸緩衝能は土壌の硫酸イオン吸着能の高さとは必ずしも一致しないと考えられる。

(4) 花崗岩質土壌のように硫酸イオン吸着能が低い土壌でも、酸緩衝能として硫酸イオン吸着を評価する必要があると思われる。

(5) 農業環境技術研究所構内の林地での観測では、O層での硝化によるプロトン生成量が大きく、土壌に対する降水中のプロトンの影響は小さいことが示唆された。ただし1地点のみでの観測結果であり、ただちに一般化することはできない。

5. 引用文献

- 1) Blakemore, L. C., Searle, P. L., and Dalry, B. K., Methods for chemical analysis of soils. N. Z. Soil Bur. Sci. Rep., 10 A, A 8.1 - A 8.7 (1981).
- 2) Courchesne, F. and Landry, R., Sulfate retention by Spodosols in the presence of organic ligands. *Soil Sci.*, 158(5), 329-336(1994).
- 3) Gobran, G. R. and Nilsson, S. I., Effects of forest floor leachate on sulfate retention in a Spodosol soil. *J. Environ. Qual.*, 17, 235-239(1988).
- 4) 井上克弘, 横田紀雄, 村井宏, 熊谷直敏, 望月純: 富士山麓におけるブナ林・ヒノキ林の雨水および土壌浸透水の水質とブナの酸性雨中和機能. *土肥誌*, 64(3), 265-274(1993)
- 5) 加藤秀正, 石倉隆範, 赤間吉広, 宗像芳子, 澤田智志: スギ、ヒノキ林の土壌浸透水の養分組成. *土肥誌*, 64(2), 161-165(1993)
- 6) Shoji, S., Nanzyo, M. and Dahlgren, R. A., Volcanic ash soils - genesis, properties and utilization. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1993).
- 7) Sverdrup, H. and Warfvinge, P., Calculating field weathering rates using a mechanistic geochemical model PROFILE. *Appl. Geochem.* 8, 273-283(1993).
- 8) Van Breemen, N., Mulder, J. and Driscoll, C. T., Acidification and alkalization of soils. *Plant and Soil*, 75, 283-308(1983).
- 9) Wada, K., Allophane and imogolite. in Minerals in soil environments, Dixon, J. B. et al. (eds.), Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, USA, pp. 603-638(1977).
- 10) Wada, K. (ed.), Andosols in Japan. Kyushu Univ. Press, Fukuoka(1986).
- 11) 渡辺浩一郎・岡本玲子・大嶋秀雄・菅原寿一・逸見俊五: 筑波における樹冠雨の化学的性状と樹種間差. *土肥誌*, 64(4), 402-407(1993).
- 12) 山田一郎・庄子貞雄: 火山ガラスの性質ならびに火山帯とテフラの性質との関係について. *土肥誌* 54(4), 311-318(1983).
- 13) 吉田稔・川畑洋子: 酸性雨の土壌による中和機構. *土肥誌* 59(4), 413-415(1988)

〔研究発表の状況〕

(1) 論文

1) Fumoto, T., Iwama, H. and Banzai, K., Natively retained sulfate and its effect on acid buffering capacity of Andosols. *Appl. Geochem.* 11(1996) (印刷中).

2) 麓多門, 岩間秀矩, 天野洋司 : 林地黒ボク土の硫酸イオン含量と土壤特性、硫酸イオン吸着能との関係. 土肥誌. 67(1996) (印刷中) .

(2) 学会での発表

1) Fumoto, T., Nanzyo, M., Iwama, H. and Shoji, S., Anion retention properties of Andisols related to colloidal composition and phosphorus fertilization. Soil Sci. Soc. Am. Meeting, Nov. 2, 1995, St. Louis, MO.

2) 麓多門, 須賀有子, 岩間秀矩 : 火山灰土壤および花コウ岩質土壤の溶解挙動. 日本土壤肥料学会, Apr. 5, 1996, 東京.