

C-1 東アジアにおける環境酸性化物質の物質収支解明のための大気・土壌総合化モデルと国際共同観測に関する研究

(1) 東アジアスケールの環境酸性化物質の総合化モデルの開発に関する研究

③ 酸性物質の土壌影響モデルによる臨界負荷量推定に関する研究

研究代表者 農業環境技術研究所 新藤 純子

農林水産省 農業環境技術研究所

企画調整部 地球環境研究チーム 新藤純子・袴田共之

環境資源部 土壌管理科 土壌保全研究室 麓 多門

平成8-10年度合計予算額 22,928千円

(平成10年度予算額 6,910千円)

[要旨] 酸性物質の負荷による生態系影響評価のため、定量的な評価があまり行われていなかった硫酸吸着過程と鉱物風化過程について検討し、モデル化を行った。硫酸吸着に関して、金属水酸化物の表面水酸基のプロトン化と SO_4^{2-} による外圏錯体形成を仮定した静電理論的モデル(Extended Constant Capacitance Model)が吸着実験結果の再現に有効であった。Freundlich型吸着等温式と、この理論モデルから導かれた SO_4^{2-} 吸着量と H^+ 吸着量の関係に関する経験式を土壌酸性化モデルに導入した。鉱物風化モデルとして、既存のPROFILEモデルに火山ガラスの溶解実験結果から見積もったガラスの溶解速度定数導入し、火山灰の土壌への適用を可能にした。

観音台と八郷で林外雨、林内雨、O層浸透水、土壌浸透水を継続的に採取し、生態系内における塩基の循環を推定することにより、樹冠、O層及び土壌層の酸緩衝能を評価した。花崗岩質土壌である八郷で、土壌から供給される塩基量(鉱物風化+交換性塩基溶脱+有機物分解)は淡色黒ボク土の観音台よりむしろ大きいことが示され、火山灰影響を受けているためと考えられた。更に鉱物風化の寄与を、Sr同位体比に基づいて見積もった。この推定値及び他の火山灰土の溶解実験から推定した風化速度は、砂画分(0.02-2mm)の表面積を一次鉱物の表面積と仮定した改良型PROFILEモデルによる計算結果と対応したが、シルト画分以上(0.002-2mm)の表面積を用いた計算値は過大であり、火山灰土壌では砂画分が塩基の主な供給源であることが示唆された。

化学的緩衝機構を考慮したダイナミックモデルを作成し、観音台と八郷の土壌水濃度の経時変化を推定した。植物吸収、鉱物風化などによる土壌層での元素の正味の消費(供給)速度が年間一定の条件下で、アカマツ林である観音台の土壌水中塩基と硝酸イオン濃度変化の推定値は実測値とよく一致した。落葉広葉樹林である八郷では、元素の消費速度に植物吸収量変化に対応する季節変化を考慮することで実測値の再現が可能であった。

[キーワード] 土壌酸性化、物質循環、鉱物風化、硫酸イオン吸着、土壌緩衝機構モデル

1. 研究の目的

土壌へは化石燃料の燃焼に起因する酸性物質に加えて、農業や畜産からの窒素、火山から発生する硫黄化合物など様々な物質が負荷される。酸性物質の負荷に対して、生態系では土壌水や吸着相

における化学的過程による緩衝作用が働くとともに、酸や塩基性物質が大気、植物、土壌間をダイナミックに循環することにより系の状態がコントロールされている。一方、酸を中和することにより、土壌自身は徐々に酸性化していく。土壌の特性により緩衝機構とその大きさは様々で、土壌の緩衝能は酸負荷に対する生態系の感受性を支配する重要な要因である。酸性雨による生態系影響のモデル化と予測のためには、これらの様々な過程による酸の中和能（速度）、および酸生成速度を定量的に把握することが必要である。

非生物的な緩衝機構としては、陽イオン交換が重要であることが古くから知られ、そのメカニズムや平衡モデルなどによる定量的な取り扱い方法に関する研究が広く行われてきた。欧米において開発されているいくつかの酸性雨土壌影響モデルにおいても主たるプロセスとして導入されている。一方、近年になって酸性雨の長期的な影響評価のためには鉱物の風化などによる土壌からの塩基の供給速度を推定することの重要性が認識されてきた。風化速度推定のためのいくつかの方法が提案され、主として欧米において推定が行われているが、方法により推定値に大きな違いがあるなど問題が残されている。また我が国においてはこのような観点からの風化速度の評価はほとんどされてこなかった。生物的緩衝作用は、植物による栄養塩の吸収に関しては、それを推定するためのデータが林学研究者により古くから蓄積されているが、微生物の関与する反応については、データは限られており、定量的な評価が可能な段階にはない。

本研究の第一の目的は、我が国土壌に関して寄与が十分に定量化されていない過程、および既存のモデルにおいての扱いが不十分である過程を抽出し、既存のデータの整理、実験的方法、およびフィールド調査に基づいてこれらの定量化、モデル化を行うことである。特に前述の鉱物風化速度に関していくつかの方法により推定を試みる。また日本をはじめとするアジアの火山灰起源の土壌では硫酸の吸着が緩衝機構として無視できない。これまで経験的な吸着等温式を用いて推定される場合が多かったが、本研究では吸着のメカニズムを考慮したモデル化を行う。樹木による養分吸収量については、既存データに基づいて緩衝能の定量化を行う。第二の目的は、これらの過程および既存のモデルに導入されているその他の過程を考慮して、酸性物質の負荷による土壌酸性化の過程、すなわち、土壌pHや交換性イオン濃度など化学性の変化を予測するため土壌酸性化予測モデルを作成、検証することである。これを用いて森林内の物質循環と生態系における酸性物質の緩衝機構の寄与を明らかにする。

2. 研究方法

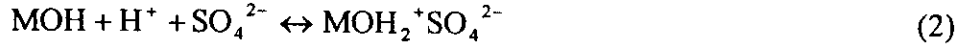
(1) 硫酸吸着モデル

① 硫酸イオン吸着実験

火山灰土壌（つくば，盛岡，鳴子）と花崗岩質土壌（真壁，日浦恵下，才の前）の表層土の風乾細土を使った。反応溶液のイオン強度をほぼ一定に保つために、0~0.9 mMのCaSO₄を含む3 mM CaCl₂と6 mM HClを混合してpHを3段階に調整した。土壌：溶液比1:30で室温で3時間振とうした後pHとSO₄²⁻濃度を測定し、土壌の初期SO₄²⁻吸着量と反応前後のSO₄²⁻の濃度変化から全SO₄²⁻吸着量を算出した。

② 理論的SO₄²⁻吸着モデル

Extended Constant Capacitance Model¹⁾に基づき、金属水酸化物表面で水酸基がプロトン化しSO₄²⁻が外圏錯体を形成すると仮定する。



H^+ が水酸基と内圏錯体を形成する面を0面, SO_4^{2-} が水酸基と外圏錯体を形成する面を β 面と呼ぶ。これらの反応の見かけの平衡定数 K_{OH_2} および K_{SO_4} は次のように吸着面の電位に依存する。

$$K_{\text{OH}_2} = K_{\text{OH}_2}^{\text{intr}} \exp\left(\frac{-F\Psi_0}{RT}\right) \quad (3)$$

$$K_{\text{SO}_4} = K_{\text{SO}_4}^{\text{intr}} \exp\left[\frac{-F(\Psi_0 - 2\Psi_\beta)}{RT}\right] \quad (4)$$

ここで, R は気体定数, F はファラデー定数 (C/mol), T (K)は温度, $K_{\text{OH}_2}^{\text{intr}}$ と $K_{\text{SO}_4}^{\text{intr}}$ はそれぞれの反応の平衡定数, Ψ_0 と Ψ_β (V)はそれぞれ0面と β 面の電位である。電位と電荷密度の関係は次式で表される。

$$\Psi_\beta = \frac{1}{C_2}(\sigma_0 + \sigma_\beta) \quad (5)$$

$$\Psi_0 - \Psi_\beta = \frac{\sigma_0}{C_1} \quad (6)$$

ここで, C_1 および C_2 ($\text{C V}^{-1} \text{m}^{-2}$)は0面と β 面間および β 面とバルク溶液間の電気容量であり, σ_0 および σ_β (C m^{-2}) はそれぞれ0面と β 面の電荷密度である。全表面水酸基のうちの MOH , MOH_2^+ および $\text{MOH}_2^+ \text{SO}_4^{2-}$ の割合をそれぞれ X_{OH} , X_{OH_2} , X_{SO_4} とすると

$$X_{\text{OH}} + X_{\text{OH}_2} + X_{\text{SO}_4} = 1 \quad (7)$$

$$X_{\text{OH}_2} = K_{\text{OH}_2} X_{\text{OH}} [\text{H}^+] \quad (8)$$

$$X_{\text{SO}_4} = K_{\text{SO}_4} X_{\text{OH}} [\text{H}^+] [\text{SO}_4^{2-}] \quad (9)$$

また, 電荷密度と表面の化学種組成との関係は次のようになる。

$$\sigma_0 = \frac{F[\text{MOH}]_{\text{tot}}}{S} (X_{\text{OH}_2} + X_{\text{SO}_4}) \quad (10)$$

$$\sigma_\beta = \frac{-2F[\text{MOH}]_{\text{tot}} X_{\text{SO}_4}}{S} \quad (11)$$

ここで, $[\text{MOH}]_{\text{tot}}$ (mol kg^{-1}) は土壌単位重量あたりの表面水酸基量, S ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$)は土壌単位重量あたりの SO_4^{2-} 吸着媒の表面積である。式(5), (6), (10)および(11)より,

$$\Psi_\beta = \frac{F[\text{MOH}]_{\text{tot}}}{SC_2} (X_{\text{OH}_2} - X_{\text{SO}_4}) \quad (12)$$

$$\Psi_0 = F[\text{MOH}]_{\text{tot}} \left(\frac{X_{\text{OH}_2} + X_{\text{SO}_4}}{SC_1} + \frac{X_{\text{OH}_2} - X_{\text{SO}_4}}{SC_2} \right) \quad (13)$$

硫酸イオンと H^+ の吸着量 (mol kg^{-1}) は

$$E_{\text{SO}_4} = [\text{MOH}]_{\text{tot}} X_{\text{SO}_4} \quad (14)$$

$$E_{\text{H}} = [\text{MOH}]_{\text{tot}} (X_{\text{SO}_4} + X_{\text{OH}_2}) \quad (15)$$

式(3), (4), (7)-(9)および(12)-(15)により, SO_4^{2-} と H^+ の吸着量が SO_4^{2-} と H^+ の濃度の関数として定まる。

[MOH]_{tot}は実測していないが、モデル計算にあたり酸性シュウ酸塩溶液可溶のAl量からピロリン酸塩溶液可溶のAl量を差し引き、その10%に等しいと仮定した。そして吸着平衡後の表面電荷の最高値が0であるという制約条件の下で、 E_{SO_4} の計算値が実験値と一致するように、反復計算で $K_{OH_2}^{III}$ 、 $K_{SO_4}^{III}$ 、 $S \cdot C_1$ および $S \cdot C_2$ を最適化した（制約条件は、反応後いずれの土壌でも NO_3^- の吸着が観察されなかったため、硫酸イオン吸着後の表面電荷は常に負であったと考えたためである）。

(2) 生物的要因による緩衝能に関するデータ調査

土壌の酸性化および酸の中和に寄与する生物学的な過程のうち、植物による養分吸収速度推定のための基礎データを文献から抽出し、データベースを作成した。データは主として日本の森林に関する約400林分の調査結果であり、一部亜寒帯、亜高山帯のデータもあるがほとんどが温帯の森林（主として常緑針葉樹林と落葉広葉樹林）に関するものである。収集したデータ項目を表1に示したが、非常に少数の地点にしかデータのない項目も含む。これらのデータに基づいて、樹種分類（常緑針葉樹(EN)、落葉針葉樹(DN)、常緑広葉樹(EB)、落葉広葉樹(DB))ごとの平均的な元素吸収量、リターしての還元量から養分吸収による酸中和能（あるいは酸生成能）を見積もった。

表1 植物の養分吸収速度推定のためのデータベース収録項目

現存量（幹、枝、葉、根の乾物量） [t/ha]
樹体への元素蓄積量（幹、枝、葉、根ごとのC、N、P、K、Ca、Mg蓄積量） [t/ha又はkg/ha]
生産量（純生産量、樹体（幹、枝）乾物増加量） [t/ha/yr]
養分吸収量（N、P、K、Ca、Mg） [kg/ha/yr]
リターフォール（乾物量、C、N、P、K、Ca、Mg） [t/ha/yr又はkg/ha/yr]
A0層蓄積量（乾物量、C、N、P、K、Ca、Mg） [t/ha/yr又はkg/ha/yr]
養分含有率（幹、枝、葉、根のC、N、P、K、Ca、Mg） [%]

(3) 林地における元素循環の測定に基づいた緩衝能の推定

調査対象地は、観音台のアカマツ林（農業環境技術研究所内、淡色黒ボク土）と、八郷の落葉広葉樹林（花崗岩質褐色森林土）とし、1997年8月より次の測定を実施した。得られたデータから林内での各元素（主として塩基）の収支を推定し、鉱物風化などによる土壌の緩衝能の大きさを見積もった。

① 土壌化学性（pH、交換性陽イオン）、土壌元素組成、鉱物組成、粒径及び土壌比表面積の測定

各調査地のA層およびB層土壌について測定した。土壌化学性は、土壌養分分析法の方法に従って行った。元素組成は、蛍光X線およびふっ化水素酸分解後原子吸光法を用いた。有機物を除いた各土壌をピペット法により粘土、シルト、細砂、粗砂画分に分け、各画分の重量比、およびBET 1点法(N₂)により比表面積を測定した。更に粗砂、細砂について顕微鏡下観察により、またシルト、粘土画分はX線回折により鉱物組成の同定を行った。

② 林外雨、林内雨、O層浸透水、土壌水の採取、イオン成分の分析

サンプリングは、観音台は10日から2週間おき、八郷は約1ヶ月おきに行った。林外雨、林内雨は8μmメンブランフィルターを通してポリ瓶に捕集した。O層浸透水は林内のO層をはがしてロート上に置き、土壌面と同じ高さになるように林内に設置し、通過した降水をポリ瓶に捕集した。土壌水はポラスカップを土壌A層下部（深度約20cm）とB層内（約50cm）とに埋設し、降水などの回収の際に1～2日吸引して採取した。サンプリング地点数は、観音台、八郷各々、林外雨2地点、林内雨2～3地点、O層浸透水3地点、土壌水3地点である。また、サンプルは回収後pHを測定し、0.04μmメンブランフ

フィルターで濾過後冷蔵保存し、分析試料とした。Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺、NH₄⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻濃度をイオンクロマトで、また、Al、Si、Sr、Pbなどの濃度をICP発光法により測定した。

③ 土壌水分、地温の連続測定

土壌深度0~20cm、及び20~50cmにおいてTDRによる毎時間の測定値を、20cm、50cm深度の地温(熱電対による)とともにデータログに蓄積した。TDR指示値は数回の土壌水分測定に基づいて土壌水分量に換算した。測定地点数は各調査地2点である。また観音台の林内で降雨計により降水量を毎時間記録した。

水の下方向への浸透フラックスは、土壌水分量の日変化に基づいて次式で推定した。

$$W_{flux}(t) = \max(W(t-1) + W_{in}(t) - \max(W(t), W_f), 0) \quad (16)$$

ここで、 $W_{flux}(t)$ は第 t 日の水フラックス、 $W(t)$ は第 t 日の土壌水分量、 $W_{in}(t)$ は土壌層に添加される水分量でA層の場合はO層浸透水、B層の場合はA層からの浸透フラックス推定値を用いた。 W_f は圃場容水量で、夏以外の季節で多量の降雨があった日の2日後の土壌水分量の平均値で推定した。なおO層浸透水量の日変化は、雨量計による日降水量と採取期間ごとのO層浸透水量とから比例配分により推定した。

(4) 鉱物風化速度の推定とモデル化

① Sr同位体比に基づいた鉱物風化速度の推定

SrはCaなどと類似の挙動をすること、安定同位体である⁸⁶Srと⁸⁷Srの存在比が土壌の母材や海塩などで固有の値をとること、生物、化学的反応により同位体の分別が起こらないこと等から、生態系におけるCa等の塩基の起源推定に有効と考えられ、鉱物風化の速度の推定にも用いられている³⁾。前述の観音台と八郷の調査地における鉱物風化速度推定のために、土壌サンプル及び(3)②で採取した水試料の一部について、Sr同位体比(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)を測定した。

Srが同位体比が R_A であるAと同位体比が R_B であるBが $X : (1-X)$ の割合で混合した生成物Mの同位体比が R_M であるとき、 X は(17)式で表される。Aを土壌固層、BをO層浸透水、Mを土壌水として求めた X と、O層から流入する塩基のフラックスとから土壌固層からの塩基の溶出速度を推定した。

$$X = \{R_M / (1 + R_M) - R_B / (1 + R_B)\} / \{R_A / (1 + R_A) - R_B / (1 + R_B)\} \quad (17)$$

② 鉱物風化モデルと火山ガラスの溶解速度定数の導出

鉱物風化モデルとしてPROFILE⁴⁾の適用を検討した。これは実験的に求めた各鉱物の溶解速度定数から土壌中での風化速度を計算するモデルで、それぞれの鉱物の溶解速度を塩基性カチオンの溶出速度 r (keq m⁻² s⁻¹)として次式で表わす。

$$r = k_H \frac{[H^+]^{n_H}}{f_H} + \frac{k_{H_2O}}{f_{H_2O}} + k_{CO_2} P_{CO_2}^{n_{CO_2}} + k_R \frac{[R^-]^{n_R}}{f_R} \quad (18)$$

ここで、 k_H 、 k_{H_2O} 、 k_{CO_2} および k_R はそれぞれ H^+ 、水分子、溶存 CO_2 および有機酸イオンとの反応による溶解速度定数、 n_H 、 n_{CO_2} および n_R は反応次数、また f_H 、 f_{H_2O} および f_R は Al^{3+} 、塩基性カチオン、有機酸イオンによる阻害効果を表す係数である。

PROFILEモデルには火山灰土壌の主要な一次鉱物である火山ガラスの風化が含まれていないので、次のようにして火山ガラスの溶解速度定数を求めた。まずWhiteによる自然ガラスの溶解実験データ⁵⁾から、Siの溶出速度について k_H 、 k_{H_2O} および n_H の値を最小二乗法で求めた。このとき、White

の実験条件は溶存CO₂と有機酸イオンを除外しているため k_{CO_2} と k_R を評価できないので、溶存CO₂と有機酸イオンによる溶解反応は無視した。また、Al³⁺と塩基性カチオンの阻害効果も評価できないため $f_H=f_{H_2O}=1$ と仮定した。次に、一致溶解を仮定して石英安山岩質と玄武岩質の火山ガラスの平均的組成(表2)とSiの溶解速度係数から、カチオン溶解速度係数 k_H と k_{H_2O} を算出した。

表2 火山ガラスの平均的組成(山田・庄子(1983)⁶⁾より算出)

岩質	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O ₂	K ₂ O	TiO ₂
	(mol kg ⁻¹)							
玄武岩質	9.09	1.93	0.55	0.58	1.90	0.43	0.04	0.11
石英安山岩質	12.61	1.30	0.14	0.17	0.36	0.54	0.24	0.04

④ 土壌溶解実験およびSr同位体比による推定とモデル計算との比較

玄武岩質の火山灰土壌(富士宮市)と石英安山岩質の火山灰土壌(湯が島町)の溶解実験を行った。1gの風乾細土の有機物を過酸化水素で分解した後1M LiClで洗浄して交換態カチオンを除き、内径20mmのフィルター付きポリプロピレン製シリンジに充填した。25℃で0.1mM HClを2-3 mL h⁻¹で流通させ、浸出液を定期的に採取・分析してCaとMgの溶出速度を算出した。粒径組成と観音台土壌の比表面積データから推定した0.02-2 mm画分または0.002-2 mmの画分の表面積を一次鉱物の表面積と仮定し、細砂画分の鉱物組成とともにPROFILEに入力して溶解実験の条件におけるCaとMgの溶出速度を計算し実測値と比較した。また観音台について、Sr同位体比から推定した鉱物風化速度とPROFILEモデルとの結果を比較した。

(5) ダイナミックモデルの開発と適用

陽イオン交換、Al(OH)₃溶解、硫酸吸着、Al加水分解、有機酸解離平衡、炭酸-重炭酸平衡などの過程を取り入れたダイナミックモデルを作成した。モデルは、各反応を平衡、または疑似平衡過程とみなし、(疑似)平衡式とイオン種ごとのマスバランス式が成り立つ条件下で、任意の時間ステップごとの平衡濃度を求めるものである。疑似平衡過程として、陽イオン交換反応ではGains-Thomasの選択係数又はGapon係数⁷⁾、硫酸吸着ではLangmuir或いはFreundlich吸着等温式、また有機酸解離反応はOliverの式⁸⁾に基づいて定式化した。12種類の土壌を用いた希硫酸による土壌酸性化実験の4年間の結果にモデルを適用し、有効性を検討した。更に、(4)のフィールド調査を対象に、O層浸透水が土壌へ負荷されたときの土壌水濃度の変化を本モデルにより推定し、各生態系で土壌化学性の変化を支配している要因とその寄与について検討した。

3. 結果および考察

(1) 硫酸イオン吸着モデル

いずれの土壌でもSO₄²⁻吸着量はpHの低下に伴い増加し、Freundlich型の吸着等温式

$$E_{SO_4} = q [H^+]^m [SO_4^{2-}]^n \quad (19)$$

によって精度良く近似できた(表3)。ここで、 q 、 m および n は土壌によって異なるパラメータである。つくばと真壁土壌の実験結果を図1に示す。

つくば、盛岡および真壁の土壌のSO₄²⁻吸着実験結果に対して静電理論的モデルを適用した結果、いずれの土壌でも $K_{SO_4}^{int}$ 、 $S \cdot C_1$ および $S \cdot C_2$ の値を最適化することによってSO₄²⁻吸着量の計算値が実

験値とよく一致した (表 4)。したがってここで考えた静電理論的モデルは土壌による SO_4^{2-} 吸着のモデルとして有効だと考えられる。モデル計算によるつくば土壌の SO_4^{2-} 吸着等温線を図 2 に示す。モデルによると、一定の pH では H^+ 吸着量は SO_4^{2-} 吸着量とともにほぼ直線的に増加し (図 2 右図)、次の形の式で近似できた。

$$E_H = (a \text{ pH} + b)E_{\text{SO}_4} + c \text{ pH} + d \quad (20)$$

ここで a 、 b 、 c および d は土壌により異なるパラメータであり、静電理論的モデルの計算に基づいて決定できる。表 5 に各土壌の近似式を示す。静電理論的モデルは非線型方程式を含むため計算に時間がかかるので、土壌酸性化モデルへの導入は次の方法を用いた。即ち吸着量を液相の pH と SO_4^{2-} 濃度を独立変数とした Freundlich 型の吸着等温式(19)と、静電理論的モデルを用いて求めた H^+ 吸着量に関する近似式(20)を土壌酸性化モデルへ導入して、時間的変化の推定を行う (但し今回はこのモデルによる時間変化の推定は行っていない)。

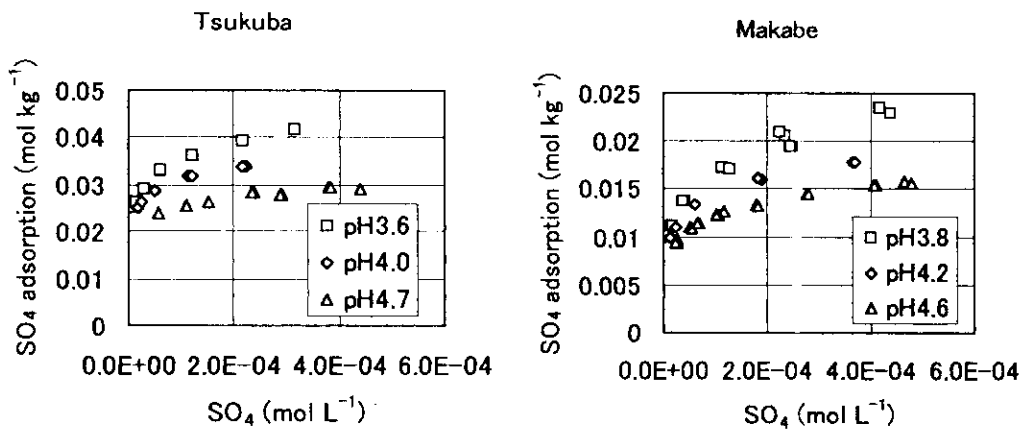


図 1 つくば土壌と真壁土壌による硫酸イオンの吸着

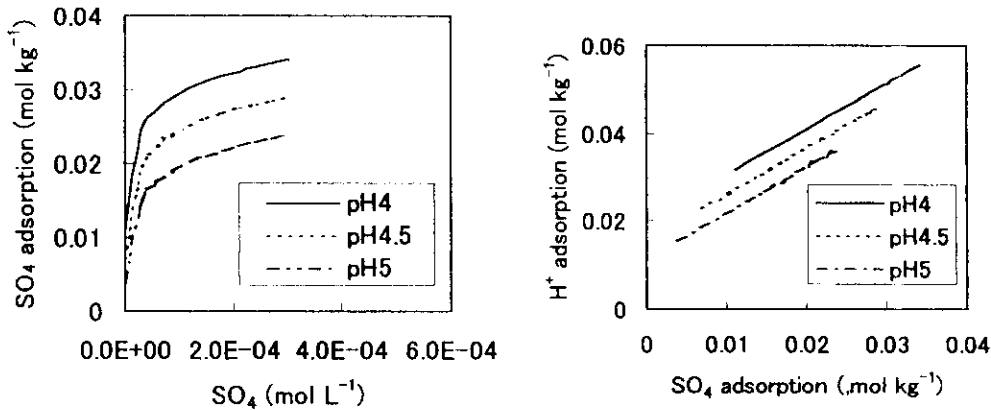


図 2 静電理論的モデルによるつくば土壌の SO_4^{2-} 吸着等温線と H^+ 吸着量と SO_4^{2-} 吸着量の関係

(2) 生物的要因による緩衝能に関する推定

植物による養分吸収に伴う平均的な酸の生成、消費速度を、年間のバイオマス増加量と樹体中の元素濃度に基づいて推定した。図 3 に、平均的なバイオマス増加量の指標として、樹種ごとの年間の純生産量 (NPP) の範囲をモデルによる推定値と比較した。モデルは、NPP を年平均気温と年

表3 経験的硫酸イオン吸着モデルのパラメータと決定係数

土壌	SO ₄ ²⁻ 吸着量実験値 (mmol kg ⁻¹)	q	m	n	r ²
つくば	24.2 - 41.6	0.372	0.140	0.137	0.983
盛岡	1.0 - 8.1	3.674	0.342	0.385	0.983
鳴子	1.4 - 7.2	1.404	0.269	0.414	0.988
真壁	9.4 - 23.6	0.610	0.194	0.203	0.995
日浦恵下	0.6 - 1.4	0.022	0.184	0.172	0.967
オの前	0.6 - 1.6	0.014	0.107	0.197	0.934

表4 各土壌の[MOH]_{tot}, 静電理論的SO₄²⁻吸着モデルのパラメータおよびSO₄²⁻吸着量の決定係数

土壌	[MOH] _{tot} (mol kg ⁻¹)	S·C ₁ ----- (C V ⁻¹ kg ⁻¹) -----	S·C ₂	logK _{OH⁺} ^{intr}	logK _{SO₄²⁻} ^{intr}	r ²
つくば	0.137	4.45 × 10 ⁴	3.62 × 10 ⁴	4.9	9.75	0.975
盛岡	0.064	1.68 × 10 ⁴	2.41 × 10 ⁴	3.0	7.80	0.970
真壁	0.043	4.21 × 10 ⁴	3.07 × 10 ⁴	4.4	9.34	0.980

表5 各土壌のプロトン吸着量を表す近似式

つくば	$E_H = (-0.00388\text{pH} + 1.046)E_{\text{SO}_4} - 0.0091\text{pH} + 0.057$
盛岡	$E_H = (0.00136\text{pH} + 0.902)E_{\text{SO}_4} - 0.0016\text{pH} + 0.0088$
真壁	$E_H = (0.0801\text{pH} + 0.618)E_{\text{SO}_4} - 0.0070\text{pH} + 0.038$

間降水量の各々の関数で表したマイアミモデル⁹⁾、及び吉良により導かれた年平均気温を説明変数とした単回帰式¹⁰⁾であり、各々以下の式で表される。

$$\text{(Miami Model)} \quad \text{NPP}(T) = 30 / (1 + \exp(1.315 - 0.119 \times T)) \quad (21)$$

$$\text{NPP}(P) = 30 \times (1 - \exp(-0.000664 \times P)) \quad (22)$$

$$\text{(Kira's equation)} \quad \text{NPP} = 0.563 \times T + 9.74 \quad (23)$$

各項の単位は、NPP : ton ha⁻¹yr⁻¹、T (年平均気温) : °C、P (年間降水量) : mmである。日本の森林におけるNPP測定値は、これらのモデルによる推定値とほぼ対応する範囲であった。図4は、同じくデータベースから抽出した、樹木の元素含有率である。落葉広葉樹 (DB) では、常緑針葉樹 (EN) に比べて樹体の元素濃度が高く、土壌と植物との間で多量の元素の循環が生じている。気温の関数のマイアミモデルに基づいたNPP、正味の成長に対応する幹と枝の元素組成、及びNPPに

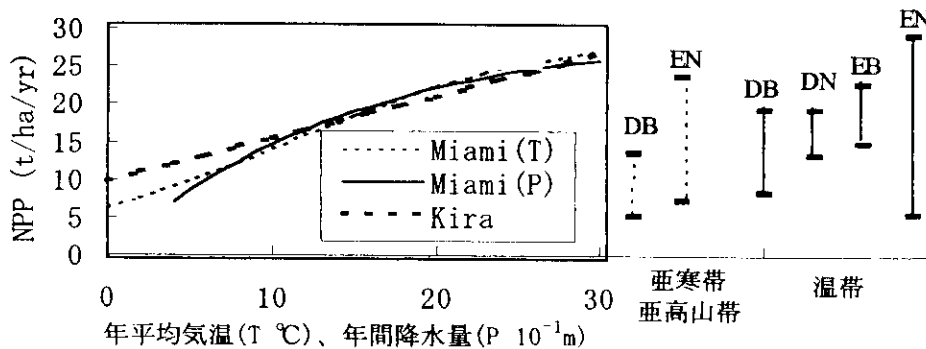


図3 純生産量(NPP)の既存モデルによる推定値と我が国のNPP測定値の比較

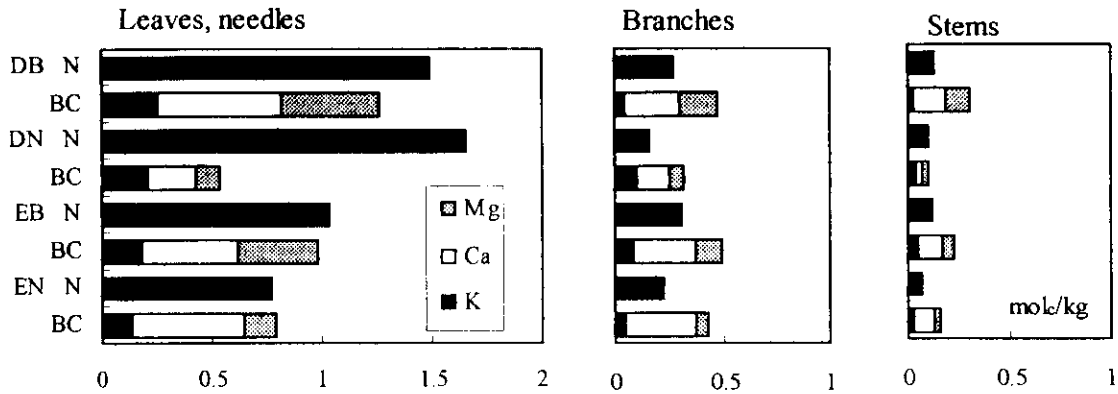


図4 樹木の、樹種ごと、部位ごとの元素含有率

対する樹木の正味の生長量（幹、枝の生長量）の割合(DB : 0.43、DN : 0.37、EB : 0.43、EN : 0.49、データベース収録データより推定)に基づいて、植物の養分吸収による酸中和・生成量を見積もった。成長をしている森林の平均的な値として、窒素の吸収による酸中和量は、 $0.6-3.5 \text{ keq ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ 、塩基の吸収による酸生成が $0.6-7.0 \text{ keq ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ となり、養分吸収は正味の酸生成として寄与した。

(3) 林地における元素循環の測定に基づいた緩衝能の推定

① 土壌分析

観音台と八郷の土壌の塩基の元素分析および交換性陽イオン濃度測定結果を図5に示した。元素組成は両調査地で大きな違いはなく、MgとCaが土壌の塩基の大部分を占めていた。一方交換性陽イオンは観音台に比べて八郷で塩基に乏しく、交換性アルミニウムが大部分を占め、これに対応して土壌pHにも違いが見られた（観音台でA層5.7、B層6.0、八郷A、B層とも5.4）。

観音台土壌の粒径分布、細砂以上画分およびシルト以上画分の平均比表面積を表6に、細砂画分の鉱物組成を表7に示した。これらの表には溶解実験に用いた火山灰土壌の値も一緒に示されているが、これらと比較すると、観音台は砂画分が相対的に少なく粘度が多い傾向があった。八郷は粘土含量が観音台より多少多く、シルトが少ない結果であり、また、各画分ごとの比表面積が小さかった。鉱物組成は観音台と八郷とで大きな違いはなく火山灰土壌に特徴的な鉱物を含んでいたため、八郷は花崗岩の母岩であるが火山灰の影響も受けていることが推測された。

② 生態系における塩基の循環と緩衝能の推定

観音台は1997年9月25日～1998年9月29日、八郷は1997年10月3日～1998年10月6日の約1年間のデータについて解析した。林外雨のpH、イオン成分濃度は観音台と八郷で同程度であり、降水は樹冠、土壌O層を通過することによりpHの上昇とイオン成分濃度の増加が見られ、観音台では更に土壌A、B層でもpHが上昇するが、八郷では低い土壌pHを反映して、土壌水のpHは低下した。土壌水分の経時変化から推定した年間の水フラックス推定結果を塩基(Ca+Mg)のフラックスとともに図6に示した。(16)式を用いた推定によりA層浸透水量とB層浸透水量はほぼ等しく、また土壌中でほとんど供給・消費がないと考えられる塩化物イオンのO層浸透水による流入とB層浸透水としての流出量がほぼ等しくなった。

Ca+Mgは樹冠とO層を通過することにより大量に供給されて土壌へ流入する。樹冠通過によっ

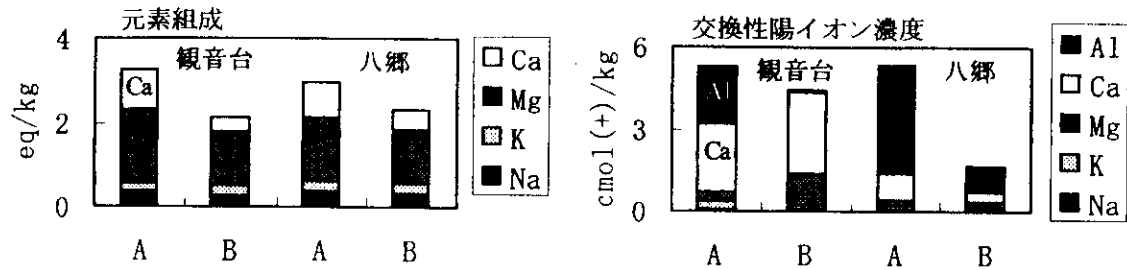


図5 調査地土壌の元素組成と交換性陽イオン組成

表6 野外観測点及び溶解実験の土壌の粒径組成*と比表面積

土壌	粗砂	細砂	シルト	粘土	比表面積	
					0.02 - 2 mm	0.002 - 2 mm
	----- (%) -----				----- (m ² g ⁻¹ soil) -----	
観音台A層	8.2	22.1	27.3	42.4	0.54	17.12
観音台B層	2.2	13.1	34.5	50.2	0.30	35.16
富士宮III C層 [†]	36.2	21.5	9.2	33.1	0.92	6.23
湯が島II C層 [†]	76.3	7.6	8.5	7.6	1.16	5.99

*粗砂, 0.2 - 2 mm ; 細砂, 0.02 - 0.2 mm ; シルト, 0.002 - 0.02 mm ; 粘土, <0.002mm

[†]Wada (1986)¹¹⁾

表7 野外観測点および溶解実験の火山灰土壌の鉱物組成

土壌	長石	火山ガラス	斜方輝石	単斜輝石	角閃石	かんらん石
	----- (%) -----					
観音台A層	31.3	27.5	8.9	2.0	0.5	0.3
観音台B層	34.6	27.5	11.0	1.5	0.4	1.3
富士宮III C層 [†]	22.8	70.6	0.0	0.0	0.0	6.7
湯が島II C層 [†]	24.3	64.8	4.9	0.4	0.7	0.0

[†]Wada (1986)¹¹⁾

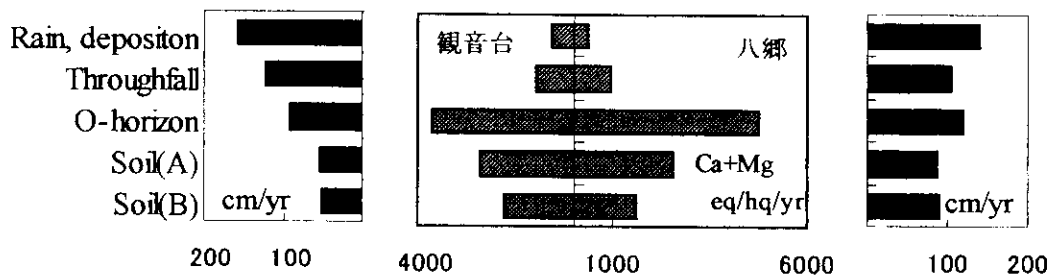


図6 観音台と八郷における水と塩基(Ca+Mg)のフラックスの推定結果

て増加する塩基は乾性降水物量と樹木からの溶脱によると考えられ、これらの分離は困難である。ここでは乾性降水物は海塩起源の粒子でありNa⁺の増加はすべて乾性降水物によると仮定して、海塩の平均組成から他の塩基の乾性降水物量を推定した。土壌からの塩基流出量は流入量に比べて小さく、土壌中では塩基が正味消費された。土壌層での塩基の収支を

$$BC_{out} - BC_{in} = \text{土壌層からの供給(WE)} - \text{植物による吸収(UP)} \quad (24)$$

と考えた。WEは鉱物の風化、有機物分解による供給と交換性イオンの溶出を含み、UPは植物の正味の成長のための吸収(GU)とリターや樹幹溶脱成分として土壌に還元されるもの(RU)との和であ

観音台 (淡色黒ボク土、アカマツ林)

9/25/97 - 9/29/98

八郷 (花崗岩質褐色森林土、落葉広葉樹林)

10/3/97 - 10/6/98

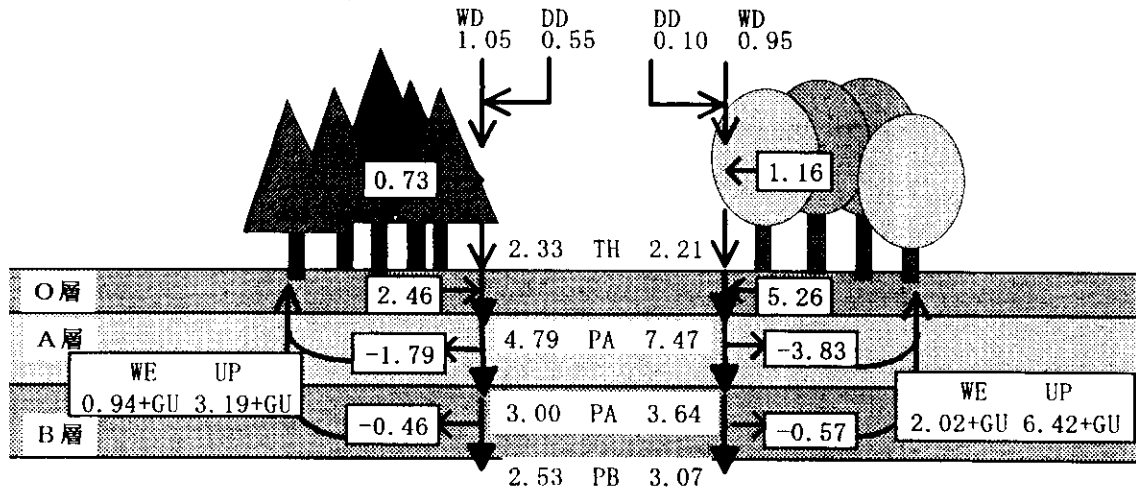


図7 林地における塩基の循環(keq/ha/yr)

る。リター蓄積量が経年的に変化しないと仮定して、RUは樹冠とO層からの溶脱量の和で推定した。両調査地の塩基の循環の1年間の推定結果を図7に示す。土壌からの塩基の供給(鉱物風化、有機物分解、交換性塩基の溶脱)は、樹木の正味成長分(GU)を除くと1.0~2.0 keq/ha/yr程度であり、緩衝能の小さいと考えられている花崗岩質土壌である八郷の方が観音台よりむしろ大きい結果となった。その原因としては、実際には八郷土壌も火山灰の影響を受けていること、土壌(水)pHが低く、鉱物風化が促進されることなどが考えられる。また植生の違いが影響している可能性もある。

(4) 鉱物風化速度の推定とモデル化

①Sr同位体比に基づいた鉱物風化速度の推定

土壌中の塩基の循環をストロンチウム同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) を用いてより詳しく検討した。同位体比の測定点数が少ないので、以下は暫定的な試算結果である。林外雨から渓流水までの全試料に関して塩基濃度とSr濃度との間の相関は、Ca:0.956、Mg:0.952、K:0.308、Na:0.632であり、CaとMgの挙動をSr同位体比から推定することは妥当であると考えられた。表8に同位体比の平均を示した。溶液の同位体比は降水から植物、土壌を通過することにより次第に小さくなる傾向にあった。土壌固体の同位体比は8(b)に示したように粒径により異なり起源の違いを示唆していた。風化の進んだ粘土やシルトは塩基供給能が小さいと考えられたので、試算においては観音台は有機物を除いた20-2000 μm 画分の塩酸抽出物の値を土壌の同位体比を用いた。八郷はO層浸透水の同位体比が地点により大きく異なり(各々1時点の測定値)、信頼性が低いと考えられたため推定を行わなかった。樹木によって吸収されるSr及び交換性Srの同位体比が土壌水同位体比と等しいと仮定して(17)式に基づいて推定した観音台のCaとMgの収支を図8に示した。

土壌水中から失われるCaは、植物による吸収と交換基への吸着(交換性CaとMgの増加: $\Delta\text{ex-Ca}$ 、 $\Delta\text{ex-Mg}$)であるとみなした。これら両者は合計値として求められ分離することはできない(次項に述べるモデルによる推定結果では $\Delta\text{ex-Ca}$ と $\Delta\text{ex-Mg}$ は各々A層(20cm)とB層(30cm)合計で、約-1.0および-0.9 keq/ha/yrとなった)。

② 鉱物風化モデル

White (1983)の溶解実験データから表9に示す火山ガラスの溶解速度定数が得られ、これらをPROFILEモデルに導入した。

観音台土壌と溶解実験土壌の粒径組成、比表面積(表6)、及び鉱物組成(表7)のデータを用いてCaとMgの溶出速度をPROFILEモデルにより求め、計算値を土壌溶解実験および野外観測で得た値と比較した(図9;富士宮と湯が島土壌の溶解実験の値は10cmの土層からの溶出速度として表している)。図9で同じマークで各2点がプロットされているが、値が大きい方の点がCaの溶出速度、小さい方の点がMgの値を示している。0.002-2mm画分の表面積を一次鉱物の表面積と仮定すると計算値が実測値より1-2桁大きくなったが、0.02-2mm画分の表面積を一次鉱物の表面積と仮定すると概ね計算値が実測値と一致した。したがって、このモデルは火山ガラスの全ての溶解速度定数を評価していないなど不確実性を含むものの、0.02-2mm画分の表面積を一次鉱物の表面積として計算することで火山灰土壌の鉱物風化による塩基性カチオンの主な供給源であることが示唆される。

表8 Sr同位体比測定結果

(a)	観音台	八郷	(b) *土壌	観音台	八郷
林外雨	0.70886	0.70879	A層粘土	0.71743	0.71751
林内雨	0.70808	0.70863	A層シルト	0.71238	0.71173
O層浸透水	0.70670	0.70939 **	A層塩酸抽出	0.70520	
A層浸透水	0.70631	0.70711	A層細粒軽鉱物		0.70517
B層浸透水	0.70610	0.70675	B層粘土		0.71627

**地点により異なる(0.711327と0.7074583)。

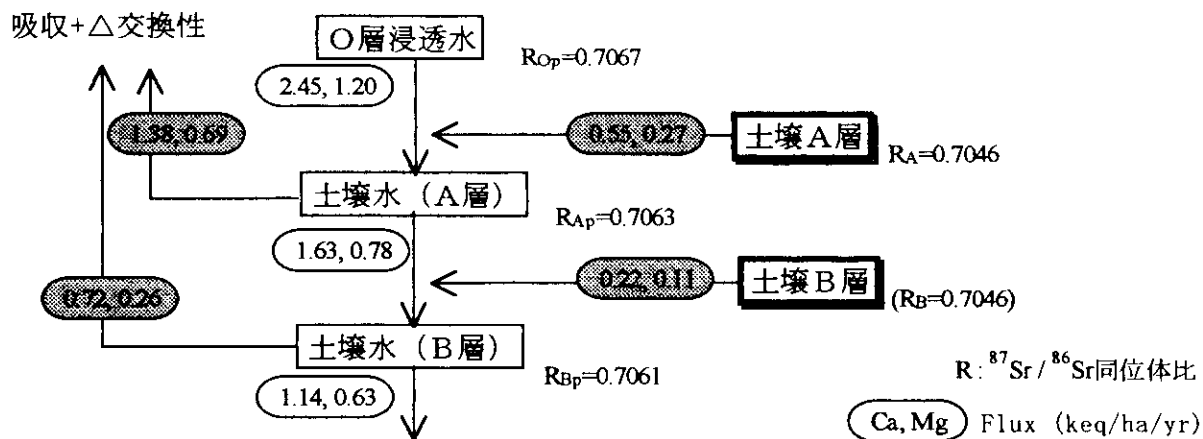


図8 Sr同位体比から推定した土壌からのCa(左)とMg(右)の供給速度と土壌内の循環

表9 火山ガラスの溶解速度定数

ガラスの岩質	$-\log k_H$	n_H	$-\log k_{H2O}$
玄武岩質	14.00	0.39	15.16
石英安山岩質	14.49	0.39	15.65

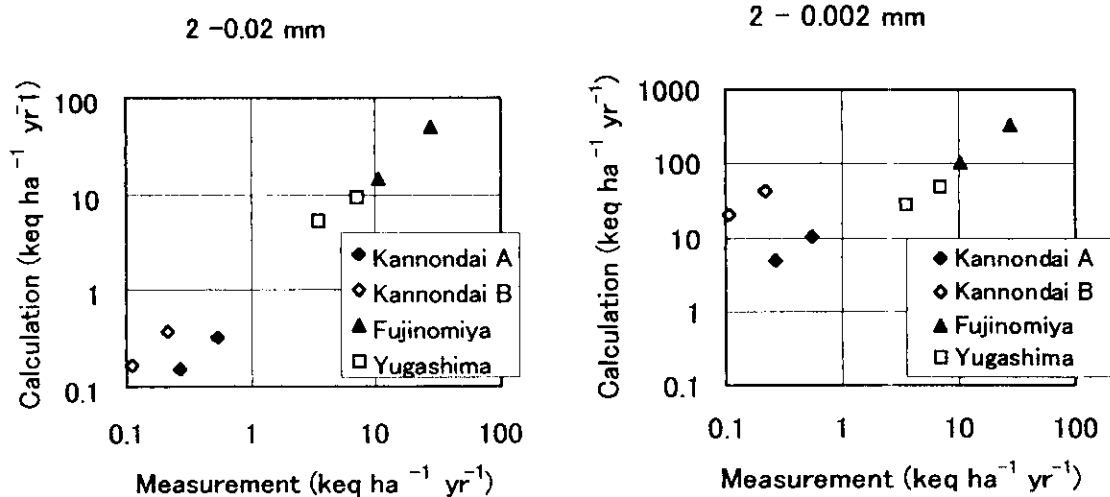


図9 0.02-2 mm画分および0.002-2 mm画分の表面積を一次鉱物の表面積と仮定した場合の風化モデルによる計算値と野外観測および溶解実験で得た風化速度との比較

(5) ダイナミックモデルによる土壌酸性化の予測

作成したモデルの妥当性を確認するために、環境庁酸性雨対策調査のポット試験結果に適用した。実験は10kgの土壌にpH 3と4の希硫酸溶液を毎週5 Lを毎年、連続する20週添加するもので、モデルを12種類の土壌に適用したところ、4年間の土壌化学性（土壌pH、交換性陽イオン濃度）の変化および流出水濃度がモデルにより比較的よく再現された。

本モデルを前項で述べたフィールド調査へ適用することにより、両調査地における様々な緩衝機構の寄与を推定した。

図10と図11に、観音台と八郷の土壌水のイオン濃度の変化を示した。A層(0~20cm)とB層(20~50cm)の2層を対象とし、O層浸透水を土壌へのインプットとして計算した。■、▲などによるプロットが実測値、実線および点線がモデルによる推定値である(黒印と実線がA層、白抜き印と点線がB層を表す)。土壌層からの各イオンの下方への年間流出フラックスが観測値とほぼ等しくなるように、土壌各層での各イオンの正味の供給量(△、両調査地においてはほとんどのイオンにおいて負値)を与えてモデルを適用した。観音台は△を年間一定値として与えた結果である。土壌水pH、土壌水中のNO₃⁻や塩基の濃度の変化が比較的よく再現されている。養分吸収の季節変化と有機物分解や鉱物風化の季節変化が相殺された結果、土壌水中イオン濃度は、O層を通して大気から土壌層へ負荷される物質の量に依存して変化すると考えられた。また陽イオン交換反応が寄与しないとして推定した場合、溶液中のイオン濃度の変化にはあまり影響は見られなかったが、土壌pHは大きく変動し、pHの推定のためには陽イオン交換反応の考慮が重要であった。

落葉広葉樹林である八郷では、△として年間一定値を仮定した場合には、NO₃⁻と塩基の濃度の推定値は冬季に過小、春~夏季に過大となった。図11(a)は、△として図11(b)に示す季節変化を仮定した場合である。八郷では植物による養分吸収の季節変化が有機物分解や鉱物風化の季節変化に比べて大きく、これによる土壌中のイオンの消費速度の変化が土壌水濃度へ与える影響が大きいと考えられた。

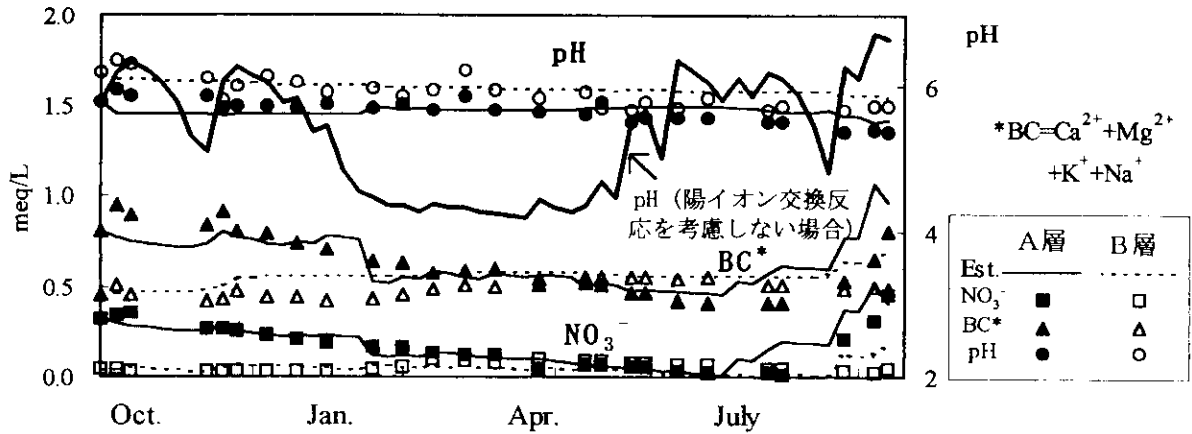


図10 観音台（アカマツ林）における土壌水pH、塩基、硝酸イオンの濃度変化とモデルによる推定結果

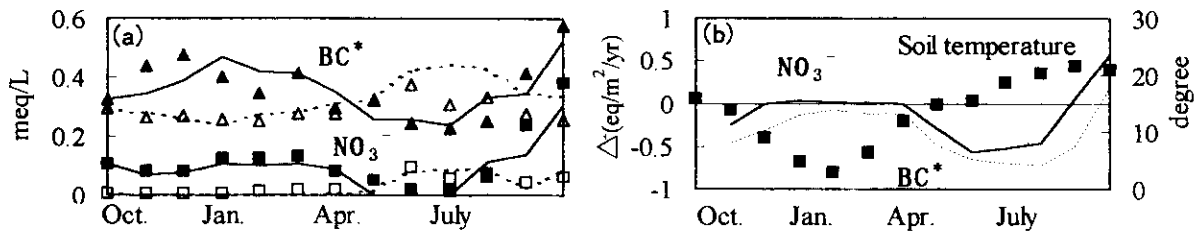


図11 八郷（落葉広葉樹林）における、(a)土壌水中イオン濃度変化と、(b)土壌内での正味のイオン供給量（△）と地温の季節変化

4. 結論

酸性物質の負荷および生態系内の自然のプロセスに伴って供給される酸性物質の、土壌内での挙動と生態系における物質循環を推定することを目的として、3種類のモデルを作成した。まず、火山灰土壌で重要である硫酸吸着に関するモデルは、従来FreundlichやLangmuir吸着等温式などの経験的な関係を用いている。本研究で作成したモデルは、静電理論に基づき、硫酸吸着によるプロトン消費（吸着）のpH依存性を考慮した推定が可能となった。土壌鉱物の風化は土壌の長期的な緩衝能として重要であるが、鉱物風化速度に関する既存のモデル(PROFILEモデル)は、火山灰土壌に多量に含まれる火山ガラスの風化を含んでいないため、我が国の土壌への適用は困難であった。本研究では火山ガラスの反応速度係数をガラスの溶解実験結果（文献値）から見積もり、PROFILEモデルに導入し、土壌の溶解実験や屋外土壌に適用して妥当性を検討した。第三に、土壌層へのイオンの降水による負荷と土壌内でのイオンの供給（消費量）をインプットデータとして、土壌化学性の変化を推定するダイナミックモデルを作成し、フィールドに適用することにより、土壌の様々な酸緩衝機構の寄与を推定した。

酸性物質の負荷による生態系への影響の評価のためには、生態系内の物質循環を把握することが必要であり、そのためのフィールド調査を行い、主として大気-植物-土壌間の塩基のフローとそれによる酸の収支に注目した。塩基の供給源である土壌鉱物の風化速度は、我が国の土壌ではほとんど測られていない。本研究では上記の塩基の収支とSr同位体比に基づいて、風化速度の推定を試み

た。まだ試算段階であるが、このようなデータの蓄積は生態系の緩衝能の評価とともに、前述のモデルの検証と改良のためにも必要である。

酸性雨の影響評価において窒素の挙動を把握することが重要である。現在まで土壌内の化学的過程を中心に扱ってきたが、窒素循環には微生物の働きの寄与が無視できないと考えられ、今後脱窒や硝化などの微生物活性の把握と酸性雨によるそれらへの影響を評価することが必要である。

5. 参考文献

- 1) Persson P. and Lövgren L. (1996) *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2789-2799
- 2) 土壌養分分析法委員会編 (1970) 土壌養分分析法、養賢堂、430pp.
- 3) Miller, E.K. et al. (1993) *Nature* **362**, 438-441.
- 4) Sverdrup H. and Warfvinge P. (1988) *Water Air Soil Pollut.* **38**, 387-408.
- 5) White A. F. (1983) *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 805-815.
- 6) 山田一郎・庄子貞雄 (1983) 土肥誌, **54**, 311-318.
- 7) Bolt, G.H. (1979) *Soil Chemistry B. Physico-Chemical Models*, Elsevier, 479pp.
- 8) Oliver, B.G. et al. (1983) *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 2031-2035.
- 9) Lieth, H. (1975) In H.Lieth and R.H. Whittaker (ed.) *Primary Productivity of the Biosphere*, Ecological Studies 14, Springer-Verlag, 237-263.
- 10) Kira, T. (1977) In T. Shidei and T.Kira (ed.), *Primary Productivity of Japanese Forest, Productivity of Terrestrial Communities*. University of Tokyo Press, Tokyo, p.101-104.
- 11) Wada K. Ed. (1986) *Ando soils in Japan*. Kyushu University Press.

[研究成果の発表状況]

(1) 口頭発表

- ① J.Shindo: VII International Congress of Ecology, Florence, Italy, 1998

“Model application for assessing the ecosystem sensitivity to acidic deposition based on soil chemistry changes and nutrient budgets.”

- ② 新藤純子、麓多門、高松武次郎：環境科学会1988年会 (1998)

「林地における塩基と窒素の収支の推定」

(1) 論文発表

- ① 新藤純子・袴田共之：日本土壌肥科学雑誌 **69**, 477-487 (1998)

酸性沈着による土壌化学性変化のダイナミックモデルによる予測」

- ② J.Shindo: Acid deposition and ecosystem sensitivity in East Asia (edited by V.Bashkin), 313-334 (1998)

“Model application for assessing the ecosystem sensitivity to acidic deposition based on soil chemistry changes and nutrient budgets.”

- ③ T. Fumoto and H. Sverdrup: *J. Environ. Qual.* (投稿中)

“Modeling of sulfate adsorption on Andisols for implementation in SAFE model.”

- ④ T. Fumoto and H. Sverdrup: *J. Environ. Qual.* (投稿予定)

“Implementation of sulfate adsorption in SAFE and application on a forested ecosystem.”