

C-3 酸性物質の臨界負荷量に関する研究

(3) 酸性物質の土壌影響評価モデルの開発に関する研究

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

平成5-7年度合計予算額 19,439千円

(平成7年度予算額 6,159千円)

〔要 旨〕土壌酸性化を定量的に評価するためのモデルについて、以下の検討を行った。(1)臨界負荷量推定のための既存の定常マスバランスモデルを、わが国の生態系へ適用する方法を検討し、信頼性の高い推定のためには、適切な酸性化限界指標の設定が必要であることを示した。(2)長期的の中和能として重要な鉱物溶解速度の、表層地質と土壌種に基づいた推定法の精度を、土壌のイオン組成分析結果に基づいて評価した。(3)土壌酸性化の経時変化を予測のため、変異荷電生成プロセスをモデル化し、これを含むダイナミックモデルを開発した。人工酸性雨を用いた土壌酸性化実験に適用することにより推定精度を確認した。

〔キーワード〕土壌酸性化、臨界負荷量、定常マスバランスモデル、鉱物風化速度、ダイナミックモデル

1. 序

わが国には、酸性雨による被害の顕在化している欧米と同程度の酸性降下物が毎年沈着しており、また、近年めざましい経済発展を遂げている中国や韓国において、酸性物質の排出量が急激に増加することも予測される。このような状況の下、今後わが国においても欧米と同様の影響が出現する可能性の有無を明らかにすることが求められている。酸性物質の生態系への影響の程度は、そこに生息する動植物の酸に対する耐性によって決定されると同時に、土壌の酸緩衝能力にも大きく依存すると考えられる。従って、土壌の酸緩衝能を定量的に評価し、酸性物質に対して感受性の高い地域を特定すること、そのような地域に関して、土壌の酸性化の過程を予測することが必要である。

土壌酸性化の定量的な評価のためのモデルとして、現在までに2通りのアプローチが提案されている。第1は、酸性化限界に達した土壌を想定して、酸性物質或いは他のイオンの系へのインプット、系からのアウトプット、および系内での生成・消費のバランスを評価するモデルで、定常マスバランスモデルと呼ばれる。1980年台後半にヨーロッパを中心にこのモデルを用いた臨界負荷量推定法が提案され、UNECEにより各国の協力の下に全欧スケールの推定が行われている¹⁻³⁾。臨界負荷量の概念では、土壌や水の化学的な状態の悪化が森林生態系衰退の原因であるとし、酸性化の限界を一つの指標で評価する。臨界負荷量は、この指標が限界値を越えない状態を保つことのできる酸性物質の年間最大負荷量と定義される。即ち、限界状態において酸のインプットと

アウトプットが釣り合うような負荷量が臨界負荷量である。手法に関して多くの批判もある一方、汚染質の排出を規制する行政的な根拠として用いられ始めている。また世界銀行の援助により、アジアを対象とした推定も開始されている(RAINS ASIAプロジェクト)⁴⁾。

第2の方法は、土壌の中で起こっているより詳細な化学反応に基づいて、土壌や土壌水の化学的性質の変化を経時的に推定するダイナミックモデルを用いた方法^{5)~8)}である。急激な酸性化の観察された湖沼の集水域などを対象に、1980年代初頭から欧米を中心に開発が開始された。主として、陽イオン交換、アルミニウム水和酸化物の溶解、沈殿反応などの土壌内平衡反応を対象としているが、対象土壌の特性や対象とする時間・空間スケールによって、考慮している化学過程やそのモデル化の方法は様々である。

2. 研究目的

臨界負荷量は、土壌の酸中和能力に基づいて生態系の酸感受性を定量化するための、一つの指標と考えることができ、既存のモデルの妥当性およびわが国の生態系に対する適用可能性を明らかにすることが重要であると思われる。そこで、本研究ではヨーロッパで提案されている定常マスバランスモデルに関して、国上数値情報などを利用して、わが国の生態系へ適用する方法を開発し、モデルの信頼性と問題点を明らかにすること、更に、②モデルによる推定の基礎となるデータの精度を評価し、日本に適用可能な有効な指標へ改良するための方針を提示することを目的とする。

ダイナミックモデルに関しては、日本の土壌の特性を考慮したモデルを開発することを目的とした。既存のモデルをそのままわが国に利用するためには、いくつかの困難がある。第1に、モデルは一般に、推定の目的や予測対象とした生態系の性質によって、様々な簡略化がなされている。他の目的や他の生態系に適用する場合には、対象とする生態系の特性に応じて、特異的な反応を考慮する必要があるが、既存のモデルの修正や追加は、著作権の問題や技術的な困難性により事実上不可能である。第2に既存のモデルはほとんど欧米の鉱質土壌を対象としたモデルであるが、有機物に富み、また火山灰起源も多い日本の土壌では、陽イオン交換容量(CEC)がpHとともに変化する変異荷電特性が酸に対する緩衝作用として重要な役割を担っており、既存のモデルでは不十分であると考えられた。

3. 研究方法

(1) 定常マスバランスモデルによる臨界負荷量推定

臨界負荷量(Critical deposition:CL)は、(1)式に基づいて推定した。

$$\begin{aligned} CL &= BC_{we} + H_{le, crit} + Al_{le, crit} \\ &= BC_{we} + \left[\{Al_{le, crit}/Q\} / K_{gibb} \right]^{1/3} Q + Al_{le, crit} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 BC_{we} は土壌中の鉱物風化(鉱物溶解)による塩基(Ca+Mg+K+Na)供給速度(eq/ha/yr)、 Q は土層を通過する流出水量(m^3)、 H_{le} と Al_{le} は各々水素イオン及び無機態アルミニウムイオンの流出量、添字critは酸性化の限界状態を表す変数であること示す。 $H_{le, crit}$ はギブサイト平衡を仮定することにより $Al_{le, crit}$ を用いて表される(K_{gibb} は平衡定数($m^6 eq^{-2}$))。CLは土地利用な

どの変化の影響を受けない各地域固有の指標として定義され、生態系内での酸中和機構として鉱物の風化のみを考えている。しかし、生態系内では植生や微生物の関与する反応による酸の中和・生成も生じており、実際の酸性物質の沈着量と比較するためには、これら生物学的な過程も考慮する必要がある。これを臨界沈着量 (CD: critical deposition) と呼ぶ。

$$CD = CL - Acid_{bio} \quad (2)$$

$Acid_{bio}$ は生物学的過程による正味の酸生成量であり、樹木の正味成長のための塩基吸収 (BC_{gu}) による酸生成、窒素吸収 (N_{gu})、脱窒 (N_{de})、窒素の土壌有機物としての不動化 (N_{im}) による中和などの過程が含まれる。アンモニウムイオンは、植物によって吸収された残りは全て土壌中の硝酸化成作用により硝酸に変化すると仮定されており、このとき 1 モルのアンモニウムイオン当たり 2 モルの水素イオンを生じるので、酸性物質の沈着量は $H^+ + 2NH_4^+$ の量として測られる。

酸性化の限界を表す限界アルミニウム流出量 ($Al_{le, crit}$) は、表 1 に示した 3 通りの指標を用いた設定法が提案されている。苗木を用いた実験やフィールド調査に関する多くの文献に基づいたデータの総合化により、塩基/アルミニウム比は、アルミニウム濃度そのものよりも樹木の生長阻害との関係が明確であると考えられており⁹⁾、現在までの推定例では、塩基/アルミニウム比に基づいたものが多く、他の 2 つの指標は補助的に使われている。

わが国への適用にあたって、 $Acid_{bio}$ として植物による塩基と窒素の吸収のみを考慮し、国土数値情報など全国レベルで整備されているデータを用いて、図 1 に示す手順で、いくつかの県及び全国を対象に試算を行った。流出水量 ($Q \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$) は、野上¹⁰⁾ による推定値 (年平均気温に基づいた Thornthwaite 法による蒸発散量推定値を、年平均降水量から差し引いたもの) を用いた。

表 1 アルミニウム限界流出量 $Al_{le, crit}$ 設定のための変数および計算式と適用例

指標設定のための 変数とその限界値	アルミニウム限界流出量の計算式	適用例
$(BC^*/Al)_{crit} = 1 \text{ mol/mol}$	$\frac{1.5 \max[BC^*_{we} + BC^*_{dt} - BC^*_{gu}, [BC^*_{le}]_{min} Q]}{(BC^*/Al)_{crit}}$	ヨーロッパ ¹⁻³⁾ アジア ⁴⁾
$[Al^{3+}]_{crit} = 0.2 \text{ eq. m}^{-3}$	$[Al^{3+}]_{crit} Q$	ヨーロッパ ¹⁾
$(Al_{le}/Al_{we})_{crit} = 1$	$f_{Al/BC} (Al_{le}/Al_{we})_{crit} BC_{we}$	ヨーロッパ ³⁾ アジア ⁴⁾

BC^* : 塩基のうち、Al 害と拮抗し、植物に養分として利用され得るイオン ($Ca+Mg+K$ または $Ca+Mg$ のケースがある)

BC_{dt} : 大気からの塩基沈着量 ($\text{eq ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$),

$[BC^*_{le}]_{min}$: 土層からの塩基流出濃度の最小値。植物による吸収可能な最小塩基濃度。(0.002 ~ 0.015 eq. m^{-3} 程度の濃度を仮定)

$f_{Al/BC}$: 鉱物風化による水酸化アルミニウム生成速度 Al_{we} の塩基放出速度 BC_{we} に対する比 ($Al_{we}/BC_{we} = 2.0 \text{ eq eq}^{-1}$ と仮定)

鉍物風化速度(BC_w , eq ha⁻¹yr⁻¹)は、ヨーロッパで用いられた表¹¹に従って、母材の酸性度(酸性、中性、塩基性の別)と土壌の粒径クラス(粘土含量)から求め、気温による補正を行った。酸性度は表層地質から、粘土含量は土壌タイプから推定した。植物による塩基と窒素の正味の吸収速度(BC_u , N_u , eq ha⁻¹yr⁻¹)は、年平均気温から推定した樹木の純生産量¹²⁾、落葉枝分を除いた正味の成長量の純生産量に対する割合、幹と枝中の塩基と窒素の濃度(樹種別)^{13) - 15)}等から求めた。植生データは環境庁植生自然度メッシュデータに基づき、自然林は極相林に達しているとみなし、正味の成長を0とおいた。塩基沈着量(BC_d , eq ha⁻¹yr⁻¹)は、全国共通の値、500 eq ha⁻¹yr⁻¹を用いた。これは環境庁第1次酸性雨対策調査におけるおよその全国平均値に当たる。

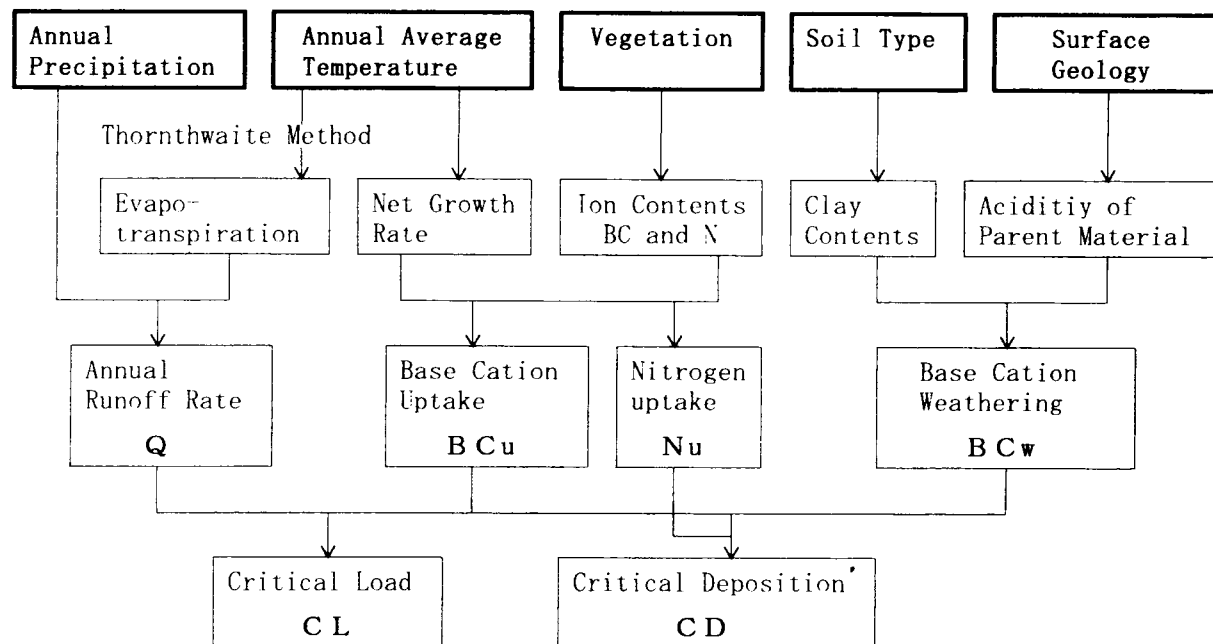


図1 定常マスバランスによる臨界負荷量推定の方法(最上段の太線枠が全国データベース)

(2) 鉍物風化速度の推定精度に関する検討

臨界負荷量の推定において、鉍物風化が土壌による長期的な酸緩衝機構のうち最も重要なものと考えられているが、鉍物風化速度の全国規模のデータはわが国には存在しない。前述の方法で求めた風化速度 BC_w の推定精度を評価するため、広島県と島根県の42地点から土壌を採取し、全分析、及び粒径分布の測定を行った。各地点で数メートル離れた3点で第1層(リター層の直下)と第2層(5~15cm付近)の土壌を採取し、風乾後2mm以下と2mm以上の成分の各々についてICP発光分析法によりイオン全量の測定を行った。粒径分布は各地点1点の第1、2層の各々について行った。

これらのデータから簡易なモデル(UPPSALAモデル)¹⁶⁾に基づいて鉍物組成と土壌粒子の表面積を推定し、鉍物溶解反応の反応速度に基づいたモデル(PROFILEモデル)¹⁷⁾により地点ごとの風化速度を推定した。この際、10cmの表層と40cmの次層の2層、計50cmの土層を仮定し、元素%は、2mm以下の成分の分析値を用いた。他の必要データ(温度、降水量、CO₂分圧など)は全地点とも同一の値を用いた。PROFILEモデルを用いて推定した鉍物風化速度を $BC_w(P)$ と表す。

採取土壌を、6種の表層地質（花崗岩質、流紋岩質、安山岩質、はんれい岩質、火山灰、堆積岩）と6種の土壌種（乾性褐色森林土、褐色森林土、黒ボク土、未熟土、赤色土、黄色土）に分類した。元素%とBC_w(P)について、統計解析プログラムSAS/GLMを用いて、表層地質や土壌種によるグループ内の変動の大きさ、およびグループごとの平均値の違い等を評価し、これらグループに基づいた鉱物風化速度推定の妥当性を検討した。また、採取地点の周辺で、採取土壌と同一土壌種、同一地質であるメッシュにおけるBC_wを、BC_w(P)と直接比較して、各々の推定の特徴について検討した。

（3）土壌酸性化過程推定のためのダイナミックモデルの開発

群馬県の藤原土壌（厚層腐植質黒ボク土）と千代田土壌（淡色黒ボク土）について、和田・岡村法¹⁸⁾に従って、以下の手順で変異荷電特性を測定した。

飽和過程：風乾土2gを採取し、pHを4段階（4.0、5.3、6.6、8.0）に調整した1NのNH₄Cl溶液40mlによる処理（振とう、静置、遠心分離）を3回繰り返す。交換基をCl⁻とNH₄⁺に置き換える。**平衡過程**：飽和過程と同じpHで、濃度を3段階（0.1 N、0.01 N、0.001 N）に調整したNH₄Cl溶液を用いて、土壌がこれらの溶液との平衡状態に達するように、同様の操作を4回繰り返す。飽和過程と平衡過程の各繰り返しごとに、遠心分離後の上澄み液のpHを測定し、最終のpHを平衡pHとする。**交換過程**：1NのNaNO₃溶液を用いて、更に4回同様の操作を繰り返す。上澄み液を集めてNH₄⁺とCl⁻濃度を測定し、平衡pHにおける両イオンの吸着量（すなわちCECとAEC）を求める。NH₄⁺の定量は水蒸気蒸留法を、Cl⁻の定量はイオンクロマトを用いた。

土壌ごとに重回帰式で推定した荷電特性関数（CECおよびAECをpHと塩濃度の関数で表したもの）を用いて、表3の化学反応を考慮したサブモデルを作成した。アンモニアの解離反応は、このモデルを上記の実験過程に適用するために導入した。モデルにより飽和、平衡の各過程におけるpH変化を推定し、サブモデルの利用可能性を評価した。

更に、このサブモデルと他の土壌中の反応を含んだダイナミックモデルの開発を行った（変異荷電特性はCECについてのみ考慮した）。モデルでは、(3)式に示した溶液中でのイオンバランスと(4)式に例示した、時点t-1からtの変化に関するイオン種ごとのマスバランス式を仮定した。

$$\begin{aligned}
 & [\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+] + 3[\text{Al}^{3+}] + 2[\text{AlOH}^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] \\
 & = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{R}^-] + [\text{OH}^-]
 \end{aligned} \quad (3)$$

表3 変異荷電サブモデルで考慮した化学反応とマスバランス

化学反応	マスバランス			
$\text{X}^-\text{M}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{XH} + \text{M}^+$	$\Delta[\text{H}^+] = \Delta[\text{X}^-\text{M}^+]$	(a)	$\Delta[\text{X}^-\text{M}^+] = -\Delta[\text{M}^+]$	(b)
$\text{YH} + \text{A}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{YH}_2^+ \text{A}^-$	$\Delta[\text{H}^+] = -\Delta[\text{YH}_2^+ \text{A}^-]$	(c)	$\Delta[\text{YH}_2^+ \text{A}^-] = -\Delta[\text{A}^-]$	(d)
$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ ($K=1.79 \times 10^{-9}$)	$\Delta[\text{H}^+] = \Delta[\text{NH}_4\text{OH}]$	(e)		
(a), (c), (e) より				
	$\Delta[\text{H}^+] = \Delta[\text{X}^-\text{M}^+] - \Delta[\text{YH}_2^+ \text{A}^-] + \Delta[\text{NH}_4\text{OH}]$			(f)

$$2([Ca^{2+}]_t - [Ca^{2+}]_{t-1})Vw + (ex(Ca^{2+})_t - ex(Ca^{2+})_{t-1})Ws / 100 + (Cacarb_t - Cacarb_{t-1})Ws \\ = D(Ca^{2+})_t + P(Ca^{2+})Ws - 2[Ca^{2+}]_t Vo_t \quad (4)$$

推定は1 m²の面積で、深さ d (m)の土層を単位に行われ、各変数の意味は次に示すとおりである。

Vw : d m³の土壌に含まれる土壌水体積 (m³) Ws : d m³の土壌の乾土重量 (kg)
Vo_t : tにおける流出水体積 (m³) [Xⁿ⁺]_t : イオンXの溶液中濃度 (mol/m³)
ex(X)_t : イオンXの交換態濃度 (eq/100kg) Cacarb_t : 炭酸カルシウムの含量 (eq/kg)
D(X)_t : イオンXの大気からの沈着量 (樹木経由なども含む) (eq/m²)
P(X) : イオンXの生態系中での供給 (正) 或いは消費 (負) (eq/kg)

P(X)に寄与するプロセスとしては、定常マスバランスモデルで考慮したような、鉱物風化によるイオン供給、植物による養分吸収による消費、有機物分解や硝酸化成による供給などが含まれる。これらのイオンバランスとマスバランスの条件の下で、各イオンの土壌溶液中および吸着態の濃度の経時変化が、表4に示す平衡反応（疑似平衡反応）に基づいて求められる。陽イオン交換反応は、表4に示した7種のイオンの関与を考え、(5)式で表される水素イオン濃度を基準にした選択係数を定数と仮定し（γ_xはイオンXⁿ⁺の活量係数）、硫酸イオン吸着反応は、ラングミュア吸着等温式を仮定した。

$$S_x = ex(H^+)^n \gamma_x [X^{n+}] / \{ex(X^{n+}) \gamma_H^n [H^+]^n\} \quad (5)$$

有機酸の反応は、1価の酸の解離反応を仮定した。土壌中有機酸は様々なものが含まれているので、解離定数Kaを一定とすることは不适当と考えられ、異なる有機酸を集合的に扱うために、解離定数Kaを表すpHの2次式（(6)式）が提案されており¹⁹⁾、他の既存モデル⁷⁾を参考としてこれを用いた。

$$pKa = -\log Ka = 0.96 + 0.90pH - 0.039pH^2 \quad (6)$$

表4 ダイナミックモデルで考慮している土壌内化学反応

反 応	反応に関与する化学種
①炭酸重炭酸平衡反応	H ⁺ 、HCO ₃ ⁻ 、CO ₃ ²⁻ 、CO ₂
②Al加水分解反応	H ⁺ 、Al ³⁺ 、Al(OH) ²⁺ 、Al(OH) ₂ ⁺
③アンモニア解離反応	H ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、NH ₄ OH
④Al水和酸化物の溶解反応	H ⁺ 、Al ³⁺
⑤炭酸カルシウム溶解反応	H ⁺ 、Ca ²⁺
⑥陽イオン交換反応	H ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ 、K ⁺ 、Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、Al ³⁺
⑦硫酸イオン吸着反応	SO ₄ ²⁻
⑧有機酸解離反応	H ⁺ 、RCOO ⁻
⑨変異荷電生成反応	H ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ 、K ⁺ 、Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、Al ³⁺

モデルの妥当性の検証のため、環境庁による第2次酸性雨対策調査で行われた人工酸性雨を用いたポット実験の結果に適用した。10kgの土壤に、希硫酸或いは蒸留水を1週間に5リットル、初年度目は連続する10週間、2年度目以降は20週間散布し、毎年散布の前後に土壤を採取してその化学性を測定し、流出水を前後2回に分けて採取し、各々分析が行われている。モデルによる予測は神奈川県内の砂丘未熟土である柳島土壤の、データの入手できた4年間について行った。モデル適用のために必要なパラメータのうち硝酸生成速度、イオン交換選択係数、硫酸吸着に関するパラメータは、ポット試験の結果から設定した。また、二酸化炭素分圧は、大気中で0.0003気圧、土壤中はその10倍と仮定した。

4. 結 果

(1) 定常マスバランスモデルによる臨界負荷量の試算

表5に、表1の3種類の酸性化限界指標を用いた場合の臨界負荷量(CL)と臨界沈着量(CD)試算結果の全国平均値と範囲を示す。一般に植物による塩基吸収速度が窒素吸収速度より大きいために、CDはCLより小さい値となった。酸性化限界指標ごとの推定結果には大きな違いが見られ、塩基/アルミニウム濃度比に基づいた結果は他の指標によるものに比較して平均的に小さい値となった。CDの最小値で見られる0は(CDの計算値が負となった場合にも0とおいた)、塩基供給が不十分で植物の成長が本来盛んでない土壤条件の地域においても、気温で決定される成長速度と樹種ごとに決まった樹体内元素濃度を仮定しているために生じたと考えられる。

推定値の空間分布も指標によって異なる。塩基/アルミニウム比とアルミニウム酸化物の枯渇を防ぐ指標は、推定値の絶対値は異なるが、相対的には類似した結果となり、風化速度の分布をかなり反映した推定値分布となった。特に前者の指標の場合、酸性岩未熟土の分布する瀬戸内海沿岸地域、岩石地など土壤の未発達な本州中部の高山地域、東北、北海道の粗粒な土壤の分布する地域で小さなCL、CDの推定値となった(図2)。一方、アルミニウム濃度を指標とした場合は、流出水量の分布の影響を大きく受け、流出水量の多い日本海側、および紀伊半島、四国、九州の南部で大きな推定値となった。

表5 臨界負荷量(CL)、臨界沈着量(CD)試算結果 — 全国平均と範囲 (eq ha⁻¹yr⁻¹)

酸性化限界指標	臨界負荷量 (CL)			臨界沈着量 (CD)		
	全国平均	最小	最大	全国平均	最小	最大
$(BC^*/Al)_{crit}=1 \text{ mol/mol}$	2269	240	9265	1930	0	9265
$[Al^{3+}]_{crit}=0.2 \text{ eq. m}^{-3}$	5164	5	12893	4683	0	12417
$(Al_{le}/Al_{we})_{crit}=1$	5118	5	12721	4636	0	12721

(2) 鉱物風化速度の推定精度の評価

イオン組成データ及びPROFILEモデルにより推定した鉱物風化速度 $BC_w(P)$ について、各要因による変動の大きさを評価した。図3は元素%および $BC_w(P)$ について、全平方和を表層地質や誤差などの要素に分解したものである。層位と粒径による含有量の違いは他の要因と比較して非常に小さかったので、これらを平均してサンプリング点ごとの平均濃度を用いて解析した結果である。

各地点内の3点における値のばらつきによって生じる平方和 (within-site SS) は全変動の15%以下であり、数メートルのスケールにおける変動によって生じるサンプリング誤差も比較的小さいと考えられる。BC_w(P)は各地点3サンプリング点の土壌の平均イオン組成を用いて推定したので、図3においてサンプリング変動の大きさは評価していない。表層地質分類ごとの平均値の違いに起因する変動の大きさ(図3のbetween geology)は、Mg、Feで60~70%だったが、CaやNaでは小さく20~30%だった。また、BC_w(P)では60%弱であった。更にこれに土壌の情報を加えても、これらの分類で説明できる変動の大きさの増加量はわずかであった(図のadditional between-groups SS by soil types)。一方、土壌種によるグループ平均の違いに起因する変動の大きさは元素%では10~20%程度、BC_w(P)では30%程度であり、土壌種による説明力は表層地質と比較して小さかった。

BC_w(P)の表層地質ごとの平均値と標準偏差を図4に示す。酸性岩に分類した花崗岩質土壌と流紋岩質土壌の風化速度が他の表層地質の土壌と比べて明らかに小さく、母材の酸性度による分類は、定性的には妥当であるといえる。一方、土壌種により分類した場合、BC_w(P)は未熟土と黄色土で小さく、黒ボク土で大きい傾向があった。

図3のwithin-group SSで示された部分は、同一表層地質分類、および同一土壌タイプに属する地点の土壌の元素%や風化速度推定値のばらつきを表し、この大きさがBC_w(P)の場合全変動の約40%とかなり大きい。同一地質に分類された土壌の間でのばらつきは、特に火山灰母材とはんれい岩、及び堆積岩母材の群で大きかった(図4)。BC_wとBC_w(P)との関係を図5に示した。BC_w(P)は50cmの土層に対して計算したが、図5では比較のためにこれを2倍して1m当たりの値

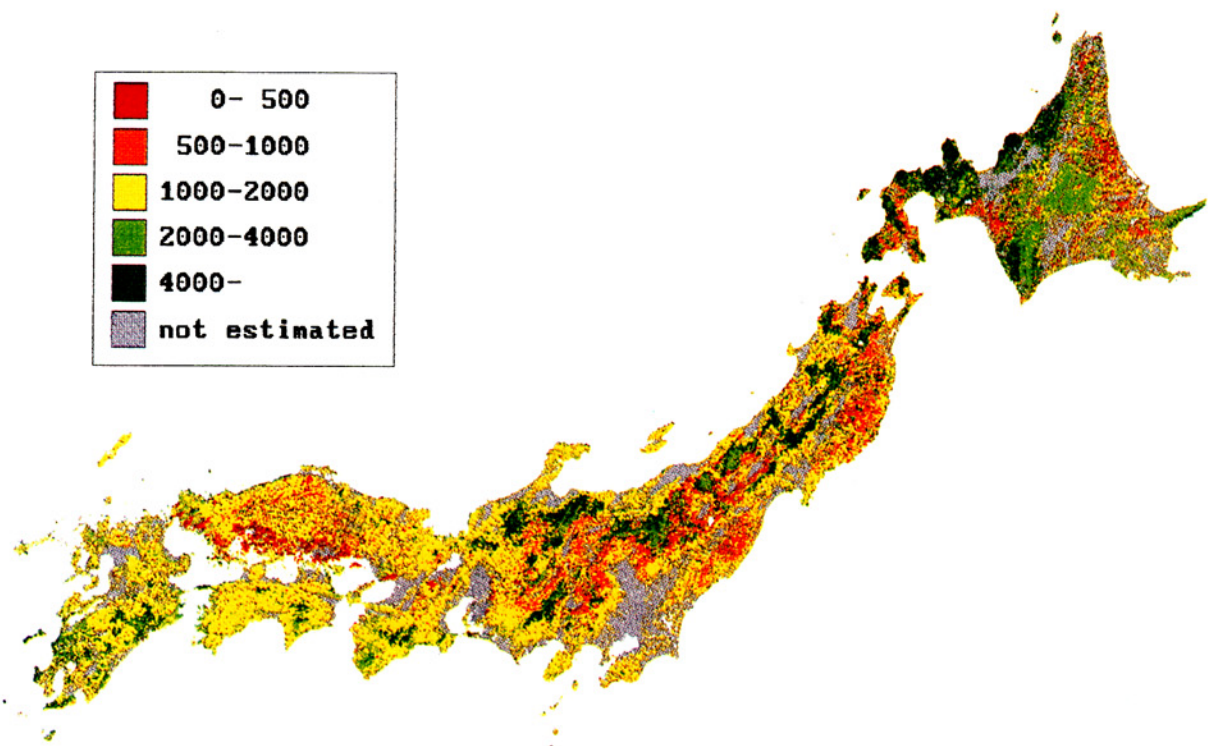


図2 塩基/アルミニウム比指標に基づいた臨界沈着量 (CD) の試算結果 (eq ha⁻¹yr⁻¹)

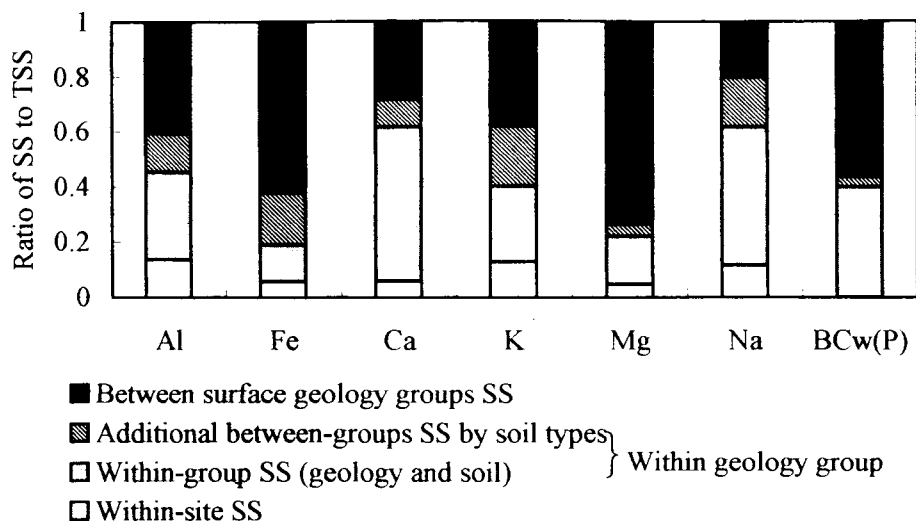


図3 元素%およびPROFILEモデルによる鉱物溶解速度(BC_w(P))の変動の表層地質による分解

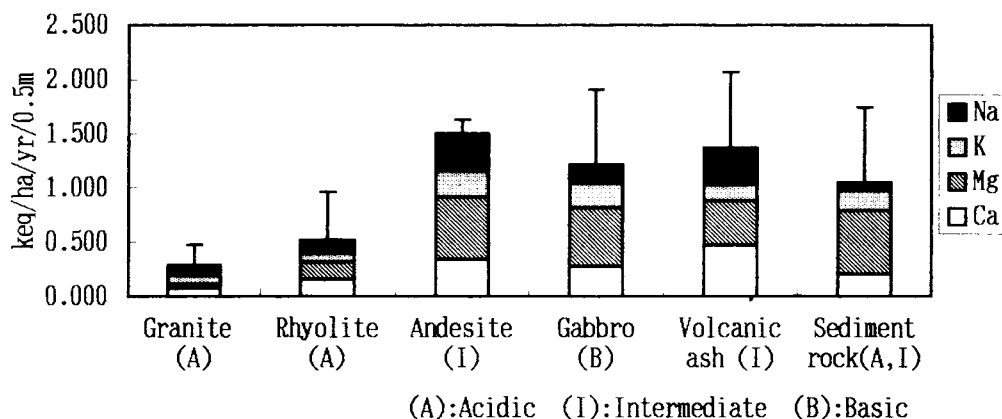


図4 PROFILEモデルにより推定した鉱物溶解速度(BC_w(P))の表層地質による違い

を用いている。図中凡例のA、I、Bは各々酸性、中性、塩基性を表し、粘土含量は土壌種ごとに設定した値である。同一酸性度、同一粘土含量に分類された土壌のBC_w(P)のばらつきは、特に中性、塩基性地質の土壌で大きく、表層地質と土壌に基づいた鉱物溶解速度推定の不確定性は大きい。また、また酸性岩土壌ではBC_wは、BC_w(P)と比較して大きく、中性岩では反対であるなど推定の偏りがあることもわかる。特に酸性岩土壌のうち赤黄色土と中性岩の多くの偏りが非常に大きい。ヨーロッパの土壌について提案された、母材の酸性度と粘土含量のみに基づいた鉱物風化速度推定法は日本の土壌については十分でないと考えられる。今後、BC_w(P)自身の誤差も、土壌溶解実験などの結果を基に評価する予定である。

(3) 土壌酸性化ダイナミックモデルの開発

藤原土壌と千代田土壌についての変異荷電特性から荷電特性関数を各々以下の重回帰式で推定した(Rは重相関係数)。AECはどちらの土壌とも検出できなかった。

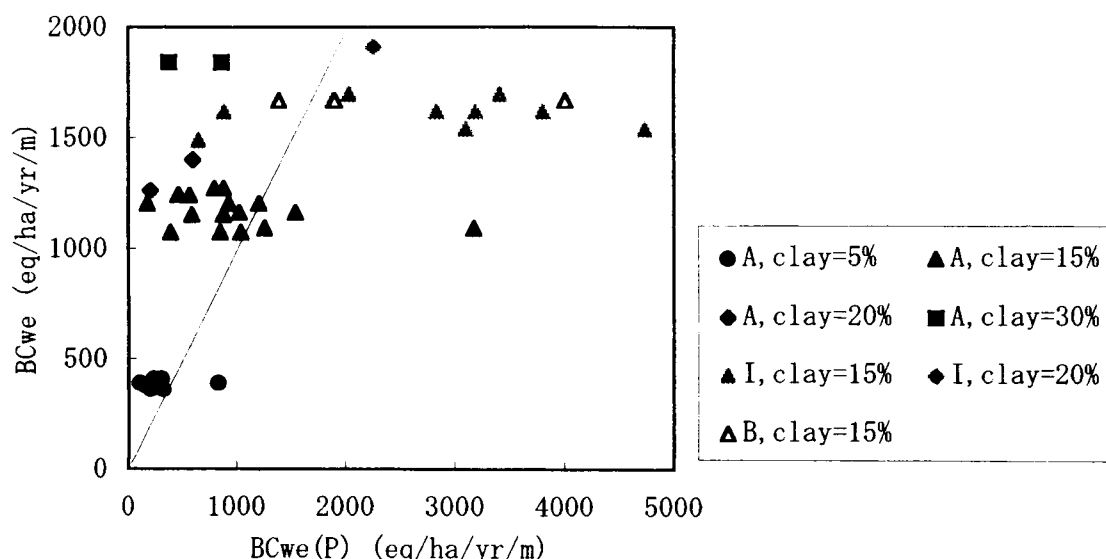


図5 表層地質と土壌種から推定した風化速度 (BC_w) とPROFILEモデルによる風化速度 (BC_w(P)) の比較

$$\text{(藤原土壌)} \quad \log \text{CEC} = 0.3166 \log [\text{H}^+] + 0.1478 \log [\text{M}^+] - 0.534 \quad R = 0.92 \quad (7)$$

$$\text{(千代田土壌)} \quad \log \text{CEC} = 0.1564 \log [\text{H}^+] + 0.0576 \log [\text{M}^+] - 0.136 \quad R = 0.82 \quad (8)$$

和田・岡村法による平衡pHの変異荷電サブモデルによる推定値を測定値と比較した (図6)。藤原土壌の場合、平衡pHは処理pHが6.6以外は実測値と良く一致した。千代田土壌の予測値は、処理pHが低い場合は実測値よりも低く、処理pHが高い場合は実測値より高めである傾向であった。推定誤差の原因としては、①モデルで考慮しなかった反応の寄与、②荷電特性関数当てはめの誤差 (重回帰モデルによる推定誤差、及び1 N溶液への外挿誤差)、③土壌の初期状態 (溶液濃度、水分率) の仮定が適切でないなどが考えられる。しかし、処理溶液の濃度が高いほど平衡pHが低いこと、pH8.0以外の処理による平衡pHのばらつきが藤原土壌に比べて千代田土壌で大きいなど特徴も再現された。実験誤差を考慮すると予測値は比較的良く実測値と一致しており、土壌内化学反応モデルのサブモデルとして利用可能であると考えられた。

図7は他の反応も含んだダイナミックモデルをポット実験に適用した結果である。日毎の濃度の予測値を、測定値に対応する量に集計して測定値と比較した。図の(1)、(3)は土壌化学性の変化であり、横軸のB、Aは各々人工酸性雨添加の前と後であることを示す。また、(2)、(4)は流出水に関する値であり、横軸の1、2は2回に分けて採取した流出水の各々を表す。土壌pHの予測に関しては、変化の傾向はある程度再現できたが、添加溶液のpHの違いによる結果の差 (特に蒸留水とpH4.0の場合の違い) を十分に表すことはできていない。なお、土壌pHは予測値は土壌溶液の水素イオン濃度から計算したもので、測定値と定義が異なる。流出液のpHはかなり良い精度で推定された。交換性アルミニウム濃度の変化もかなり良く推定できた。しかし流出液中のアルミニウム濃度の予測値は測定値と全く異なる。測定値は、実験の初期に高濃度で人工酸性雨のpH

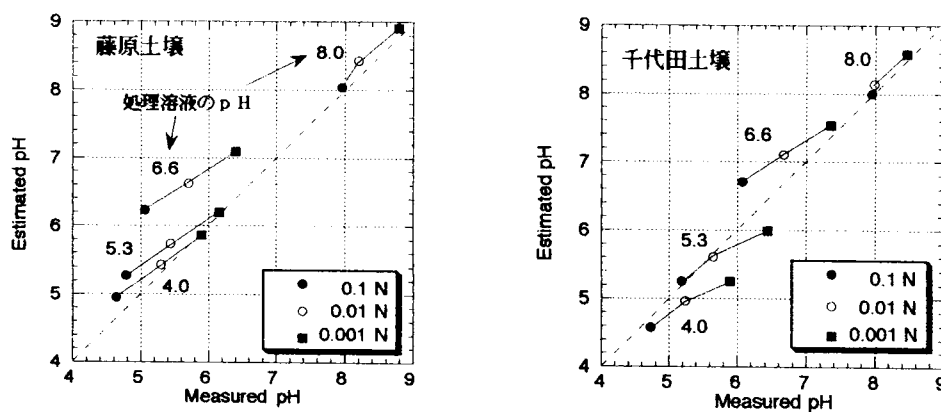


図6 平衡pHの予測値と実測値との比較

が高い方が多量に流出している。この原因は現在のところ不明であるが、土壌中に存在していた有機態のアルミニウムが人工酸性雨とともに流出した可能性も考えられる。

図8は、硝酸の生成速度が表8の2倍の場合、ゼロの場合、および硫酸最大吸着量を約4倍とした場合の、pH3.0の人工酸性雨に対する結果である。硝酸生成速度や硫酸吸着能が土壌の酸性化に大きな影響を与えていることがわかる。硝酸生成速度を2倍にした場合、土壌pHの予測値は測定値により近くなったが、 Ca^{2+} の溶出量が極端に増加した。野外土壌の酸性化予測においても、土壌の化学反応に関するパラメータに加えて、硝化速度、養分吸収速度など生物的な要因によるイオンの消費／供給速度の信頼性の高いデータの取得が重要であることが示唆された。

5. 考 察

臨界負荷量は生態系の酸性物質に対する感受性を、酸の受容可能量として定量的に表したものである。現在用いられている定常マスバランス法は非常に単純化されたモデルであり、評価の空間的スケールも大変粗い。わが国への適用のための検討を通して、現在の定常マスバランスモデルに基づく臨界負荷量推定法に関して以下のような問題点が明らかとなった。

既存の方法では、生態系の限界状態がアルミニウム流出量で定義されている。しかし、限界アルミニウム流出量の設定方法の違いによって、臨界負荷量の推定結果は大きく異なり、指標の設定法にはまだ検討の余地がある。ヨーロッパにおける実験や調査の結果、塩基／アルミニウム濃度比が樹木成長の阻害と最も関連が深いとされているが、わが国の生態系に対して、或いは特定の地域の生態系に対して適切な指標の定義法を確定する必要がある。また、アルミニウムが多く植物にとって有害であることは知られているが、森林の衰退がこの原因によって生じているとの確証は得られておらず、様々の要因の関係した複合影響と考えられている²⁰⁾。塩基欠乏や窒素の過剰などを指標とした臨界負荷量も存在しうる²¹⁾。

モデルによる推定の精度は、用いたデータの精度に依存する。特に定常マスバランスモデルで考慮される過程の広域的、定量的なデータの入手は困難であり、定性的な広域情報を用いた推定が必要となる。個々の過程に対して今回用いた方法の偏りは、より良い推定法に改良することにより修正する必要がある、それは可能であると考えられる。しかし、例えば鉱物風化速度を土壌や表層地質といったデータに基づいて推定を行っている限りは、同一土壌や地質内での空間変動に起因する大きなばらつきが常に存在する。モデルによる推定値の信頼性を評価するためには、

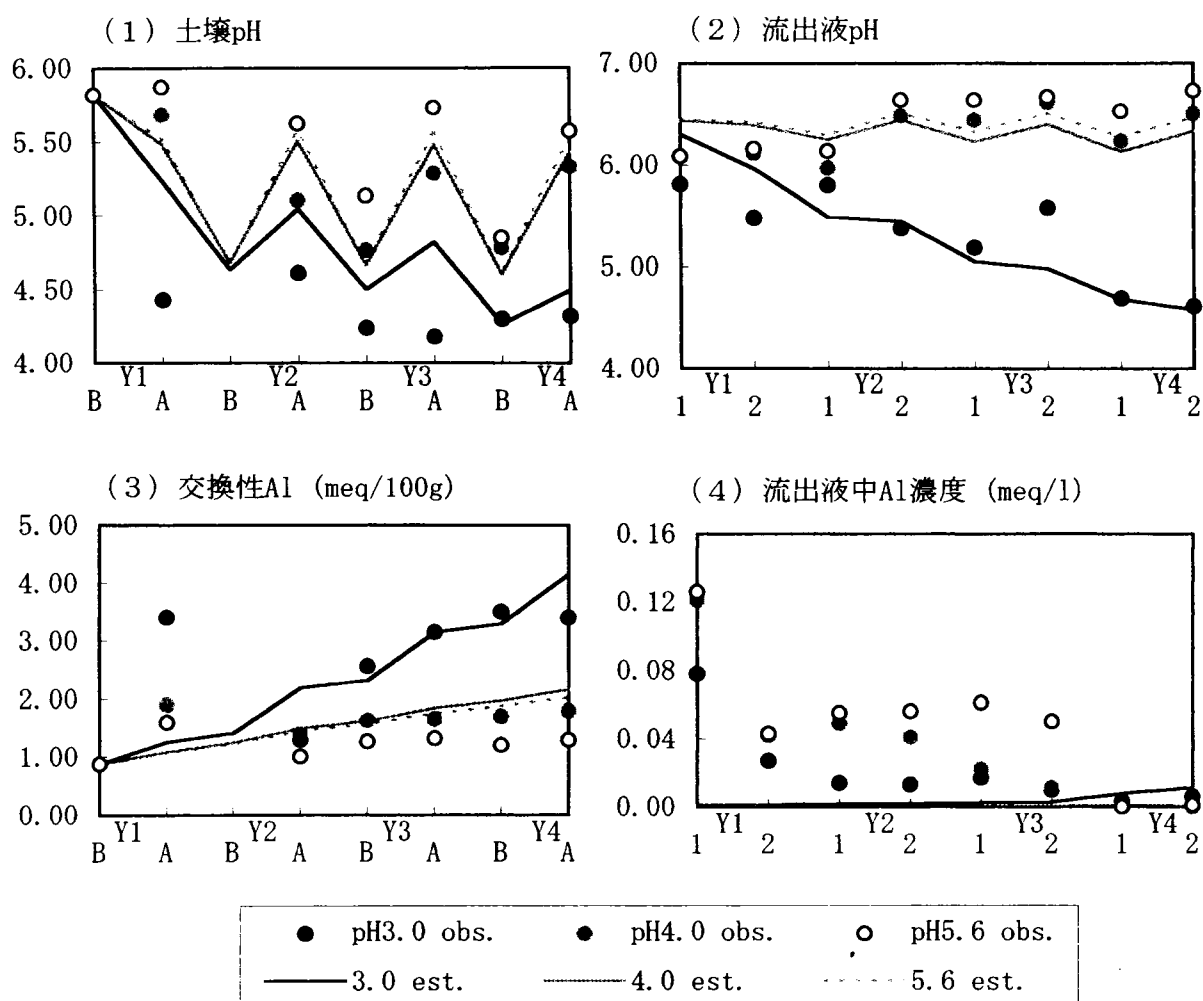


図7 ポット試験による測定値とモデルによる予測値の比較

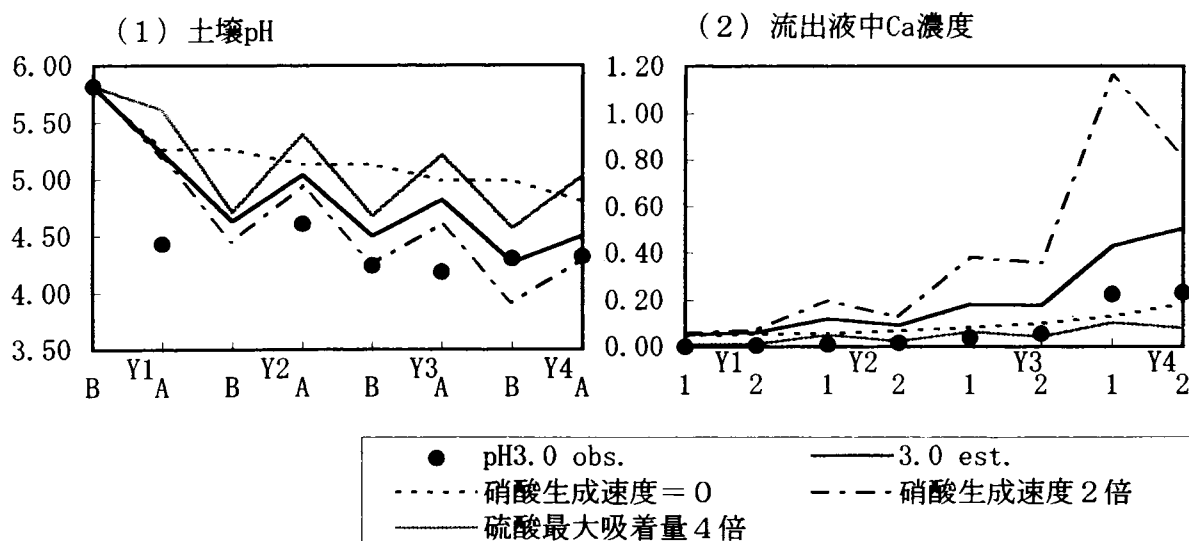


図8 入力パラメータを変えたときの予測値の変化

実験・調査データからこの分散の大きさを把握することが重要である。更により高精度の推定のためには、地点ごとの土壌分析値などを補助情報として利用が必要となる。生物の関与する他の機構による中和速度に関しても、同様である。これらの過程は、ダイナミックモデルによる土壌酸性化の経時的な予測においても重要な役割を果たし、精度の高いデータの必要性が示された。

目的とする時間的、空間的なスケールにより、要求されるモデルの構造、精度は異なる。臨界負荷量は非常に広い空間範囲を対象とした推定を目的としている。この様な推定においては、系に対する物質のインプットとアウトプットのバランスを評価することが最も重要であると考えられ、特に物質収支に関する精度の高いデータの蓄積が必須である。一方、酸性化の評価はより小さな空間スケールに対しても行われる必要がある。特に酸性沈着に対して感受性の高いと予測される生態系については、より高い空間分解能を持ち、より詳細なプロセスを考慮した推定が要求される。この目的のためにダイナミックモデルの開発を行ったが、酸性化あるいは中和に寄与する過程として何が重要であるかは、生態系によって異なる場合もあり、今後対象とする生態系の特徴に基づいたモデルの改良が必要である。

6. まとめ

生態系の酸性化の把握とその影響の予測を目標として、土壌酸性化を定量的に評価するためのモデルについて、以下の様な検討を行った。

- (1) 臨界負荷量推定のための既存の定常マスバランスを、わが国の生態系へ適用する方法を検討することにより、モデルの特徴と問題点を明らかにした。より信頼性の高い推定を行うために、酸性化限界を表す適切な指標の選択、データの精度の確認、および高精度のデータの取得と推定法の確立が必要であることを示した。
- (2) 特定の生態系の酸性化の過程を予測するためのダイナミックモデルを開発し、実験データとの比較によりその推定精度を確認した。今後変異荷電生成プロセスに関する評価やその他の過程の導入の必要性を検討するとともに、フィールドデータによる検証が必要である。

[引用文献]

- 1) Hettelingh, J. P., R. J. Dowing and P. A. M. de Smet (1991) Mapping critical loads for Europe. CCE Technical report No. 1, RIVM, Bilthoven, the Netherlands.
- 2) Dowing, R. J., J. P. Hettelingh and P. A. M. de Smet (1993) Calculation and mapping of critical loads in Europe. Coordination Center for Effects, RIVM, Bilthoven, the Netherlands.
- 3) Poche, M., P. A. M. de Smet, J. P. Hettelingh and R. J. Downing (1995) Calculation of and mapping critical thresholds in Europe, Coordination Center for Effects, RIVM, Bilthoven, the Netherlands.
- 4) Hettelingh, J. P., M. J. Chadwick, H. Sverdrup and D. Zhao (eds.) (1995) Assessment of environmental effects of acidic deposition, W. Fuell, M. Amann, G. Carmichael, M. Chadwick, J. P. Hettelingh, L. Hordijk and D. Zhao (eds.) RINS-ASIA: An assessment model for air pollution in Asia. Report on the World Bank sponsored project "Acid rain and emission reductions in Asia".

- 5) Goldstein, R.A., S.A. Gherini, C.W. Chen, L. Mok and R.J. M. Hudson (1984) Integrated Acidification Study (ILWAS): A Mechanistic Ecosystem Analysis. Phil. Trans. R. Soc. Lond. **B305**, 409-425.
- 6) Cosby, B.J., R.F. Wright, G.M. Hornberger and J.N. Galloway (1985) Modeling the effects of acid deposition: Estimation of long-term water quality responses in a small forested catchment. Water Resources Research **21**, 1591-1601.
- 7) De Vries, W. and J. Kros (1989) The long-term impact of acid deposition on the aluminum chemistry of an acid forest soil, Regional Acidification Models (J. Kamari et al. eds.), 113-128, 1989.
- 8) Warfvinge, P., U. Falkengren-Grerup, H. Sverdrup, B. Andersen (1993) Modelling longterm cation supply in acidified forest stands, Environmental Pollution **80**, 209-221.
- 9) Sverdrup, H. and P. Warfvinge (1993) The effect of soil acidification on the growth of trees, grass and herbs as expressed by the (Ca+Mg+K)/Al ratio, Reports in ecology and environmental engineering, 2:1993, Lund University Department of Chemical Engineering II, 177 pp.
- 10) 野上道男 (1992) 日本環境データベース (JEDB) のファイル. 科学研究費重点領域研究, 近代化と環境変化 ニューズレター, 14.3
- 11) De Vries, W. (1991) Methodologies for the assessment and mapping of critical loads and of the impact of abatement strategies on forest soils. Report 40, DLO the Winand Staring Centre, Wageningen.
- 12) Kira, T. (1977) Production rates. In T. Shidei and T. Kira (ed.), Primary productivity of Japanese forest, productivity of terrestrial communities. University of Tokyo Press, Tokyo, p. 101-104.
- 13) 河田弘 (1989) 森林土壌学概論, 博友社, 399pp.
- 14) 片桐成夫 (1977) 三瓶演習林内の落葉広葉樹林 における物質循環に関する研究 (IV) 樹体の養分含有率について. 島根大学農学部研究報告第11号, 60-67.
- 15) Katagiri, S., S. Matsutani and T. Tsutsumi (1977) Mineral cycling. In T. Kira, Y. Ono and T. Hosokawa (ed.), Biological production in a warm-temperate evergreen oak forest of Japan. University of Tokyo Press, 279-285
- 16) Sverdrup, H. P. Warfvinge, C. Jonsson (1992) Critical loads of acidity for forest soils, groundwater and first order streams in Sweden, HMSO Proceedings from the British Critical Loads conference, 1-23
- 17) Sverdrup, H. P. Warfvinge (1993) Calculating field weathering rates using a mechanistic geochemical model PROFILE, Applied Geochemistry **8**, 273-283.
- 18) Wada, K. and Y. Okamura (1977) Measurements of exchange capacities and hydrolysis as means of characterizing cation and anion retentions by soils. Proc. Intern. Seminar on Soil Environment and Fertility Management in Intensive Agriculture, Tokyo, 811-815.

- 19) Oliver, B.G., E.M. Thurman and R.L. Malcolm (1983) The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 2031-2035.
- 20) 北島薫 (1988) 中央ヨーロッパ森林衰退の現状と研究状況. *日生態会誌* **38**, 269-277.
- 21) Gundersen, P. (1992) Mass balance approaches for establishing critical loads for Nitrogen in terrestrial ecosystems. In P. Grennfelt and E. Thorneholm (ed.) *Critical Loads for Nitrogen - a workshop report*. Nordic Council of Ministers. 55-110.

[研究発表の状況]

論文発表

- 新藤純子・Arnold K. Bregt・袴田共之(1995)酸性降下物の臨界負荷量の概念と推定法の評価, *環境科学会誌* 8巻, 59-69
- Shindo, J., A.K. Bregt and T. Hakamata (1995) Evaluation of Estimation Methods and Base Data Uncertainties for Critical Loads of Acid Deposition in Japan. *J. of Water, Air and Soil Pollution* **85**, 2571-2576.

学会等発表

- 新藤純子・袴田共之(1993)変異荷電特性を持つ土壌のpH変化過程のモデルによる予測、1993年本土壌肥料学会関東支部大会講演要旨集 17
- 新藤純子・Arnold K. Bregt・袴田共之(1994)酸性降下物の臨界負荷量の推定法のわが国への適用可能性と問題点、本土壌肥料学会講演要旨第40集, 197
- Shindo, J and T. Hakamata (1994) Soil response model to acid deposition. - Prediction of pH changes of soils with variable charges. *Proceedings of 15th International Congress of Soil Science*, vol.5b, 282-283.
- 新藤純子・Arnold K. Bregt・袴田共之(1994)酸性降下物の臨界負荷量推定法の評価, *環境科学会 1994年会講演要旨集*, 138-139
- Shindo, J. A.K. Bregt and T. Hakamata (1994) Application and evaluation of critical load methods for acid deposition in Gunma, Japan, Discussion paper for RAINS Asia 2nd meeting, Beijing. 1-4
- Shindo, J., A.K. Bregt and T. Hakamata (1995) Evaluation of the Estimation Methods and Base Data Uncertainties for Critical Loads of Acid Deposition in Japan. *Acid Reign '95? Abstract book*, 406
- 新藤純子・袴田共之(1995)酸性降下物の臨界負荷量推定のための鉱物風化速度の推定精度. *環境科学会 1995年会要旨集*, 118-119
- 新藤純子(1996)クリティカルロードとモデリング. *本土壌肥料学会講演要旨集第42集*, 261
- 新藤純子・袴田共之(1996)酸性降下物による土壌影響評価. *本土壌肥料学会講演要旨集第42集*, 234
- Shindo, J. (1996) Comparison of maps of critical loads and sensitivity to acid deposition for evaluation of estimation methods, Background papers for the workshop on validation of sensitivity maps to acidic deposition, Bangkok. 1-8.