仙台市内の代表的な土壌における酸中和能調査

口田 圭吾, 佐藤 慎二, 千葉 恵, 玉川 勝美
加藤 丈夫, 小場 正彦

仙台市衛生研究所
(〒983 仙台市若林区卸町東2-5-10)

[平成 6 年 9 月 1 日受理]

Investigation of Acid-neutralizing Capacity of Some Representative Soil Samples in Sendai City

Keigo KUCHIDA, Shinji SATO, Megumi CHIBA, Katsumi TAMAKAWA

Takeo KATO and Masahiko OBA

Sendai Municipal Institute of Public Health

(2-5-10, Oroshimachi Higashi, Wakabayashi-ku, Sendai 983)

[Received September 1, 1994]

Abstract

Acid-neutralizing capacity was measured by the batch technique on fifteen kinds of soil type collected in Sendai City in order to investigate the damage against plants by acid rain. Measurement items are pH, EC and acid-neutralizing capacity of the soils. The acid-neutralizing capacity is defined as H^+ volume being consumed by 100g of soil until pH of soil pore water decreases as low as 4.7. Also the composition of water soluble cations of soil was compared each other by "similarity (of patterns)".

The pH (H_2O) of 15 soil types ranged from 4.5 to 7.5. The similarity of cation was close for lower layer of all soil types except for one soil type (article soil). The ANC of each soil ranged from 0.1 to 33.9 (meq/100g), and the average was 13.2 (meq/100g). Also, the range of upper layers' ANC was 1.2 to 29.5 (meq/100g) with an average 14.3 (meq/100g). Soil type that showed the lowest ANC was sand hill immature soil collected at 'Fukanuma (sand beach)', and the highest ANC soil type was the ash yellow soil collected at 'Imozawa Kita'.

Key words: acid-neutralizing capacity, rain water, soil, similarity of patterns

1. はじめに

近年、欧米において酸性の雨によると思われる森林の衰退、湖沼の酸性化などが問題となっている¹⁾。環境庁が昭和58年度から62年度に実施した第1次酸性雨対策調査結果によると、わが国の場合、酸性雨による生態への影響は顕在化していないとされた。しかしながら、関東地方におけるスギ枯れ等のような、近年のわが国における森林の衰退は酸性雨などの影響によるものであるとい

う報告もなされている²⁾。土壌の酸性化は、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの植物養分の溶脱を促進するとともに、アルミニウム、銅、マンガンなどの植物の生育に有害な金属イオンの溶出を促進させる³⁾。

酸性物質の年間沈着量が欧米と同程度のわが国で、被害が顕在化しない理由の一つとしては、酸性降下物に対する土壌の酸中和能（以下、土壌中和能）の相違が考えられてきた⁴⁾。しかしながら、わが国では環境庁水質保全局と日本土壤肥科学会が昭和58年に「酸性雨の土壌へ

の影響予察図」⁵⁾を作成したものの、土壌中和能の実態調査は十分に行われていないのが現状である。また、土壌型により土壌中和能が大きく異なることも報告されている⁶⁻⁷⁾。従来、土壌中和能の測定は土壌をカラムに充填し、模擬酸性雨を滴下する方法により測定しており、非常に煩雑であり、結果を得るまでに長期間を要していた。佐藤・大岸⁶⁾は土壌中和能を測定するための簡便なバッチ法を開発し、カラム法との比較において高い相関を報告している。

そこで、本研究では仙台市内に比較的広範に存在する15種類の土壌型について、それぞれの土壌中和能を佐藤・大岸⁶⁾の開発したバッチ法により測定し、本市における酸性雨による被害の予測を試みた。

2. 調査方法

2. 1 土壌採取地点

経済企画庁発行の仙台土壌図⁸⁾ならびに宮城県発行の川崎・山形土壌図⁹⁾に基づき、仙台市内の15地点、15種類の土壌型において土壌試料の採取を行った。採取地点の選定にあたっては、①酸性雨の植物への影響調査を目的としていることから、植生が認められる林内とすること、②近辺に特定の公害発生源がないこと、などに留意した。採取地点、採取した土壌の土壌型などを図1および表1に示した。

2. 2 土壌採取方法

各地点では、地表の落葉を除去し土壌表面を露出させた後、深さ約1 mまでの土壌を地層別に約2 kgずつ採取した。なお、土壌試料の採取中に岩盤あるいは礫層まで到達した場合には、その直前までの層を試料とした。実験室に搬入後、土壌試料をよく混合し、2 mmのフルイを通過させ、礫や植物の根などを除去し、風乾した。これを風乾土としてサンプル瓶に保存し、分析に供した。

2. 3 調査項目および分析方法

2. 3. 1 pH(H₂O)および電気導電率

pH(H₂O)は、風乾土10gに超純水25mlを加えた後かき混ぜ、1時間放置したものを、測定前に軽くかき混ぜ懸濁状態とし、ガラス電極法により測定した。電気導電率(EC)は風乾土10gに超純水50mlを添加し、60分振り混ぜた後、懸濁液を導電率計の電極に浸して測定した¹⁰⁾。なお、使用したpH計ならびに導電率計は東亜電波工業製のHM-30S、CM-60Sである。

2. 3. 2 (ANC)c測定法

風乾土壌1gに0.5mol/lの酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液(pH4.7)を50ml加え、25℃に保たれた恒温室で24時間振とうした。土壌と溶液を遠心分離(3,500rpm, 10分間)した後、ポアサイズ0.45 μmのディスミックフィルターで上澄み液をろ過した。ろ液のNa⁺、K⁺、Ca²⁺

Fig. 1 Monitoring point of 15 soil types in Sendai City

Table 1 Type of soil and vegetation at each monitoring point

Monitoring point	Type of soil	Vegetation
Jozenji	Article soil	<i>Zelkova serrata</i> (Thunb.) Makino
Banzan	Brown forest soil	<i>Quercus serrata</i> Murray
Gongenmori	Brown forest soil (sand type)	<i>Pinussp.</i> , <i>Castanea mollisina</i> <i>x C. crenata</i>
Aobayama	Brown forest soil (circular stone type)	<i>Pinussp.</i> , <i>Quercus serrata</i> Murray
Ohkura	Brown forest soil(dry)	<i>Cryptomeria japonica</i> D.Don, <i>Chamaecyparis obtusa</i> Endl
Tsubonuma	Red and yellow soil	<i>Quercus serrata</i> Murray
Imozawakita	Brown lowland soil	<i>Cryptomeria japonica</i> D.Don
Fukanuma	Sand dune regosol	<i>Pinus thunbergii</i> Parl
Kumagane	Black soil	<i>Cryptomeria japonica</i> D.Don
Imozawanishi	Gray lowland soil	<i>Cryptomeria japonica</i> D.Don
Nomura	Gray upland soil	<i>Cryptomeria japonica</i> D.Don
Arai	Gley soil	<i>Cryptomeria japonica</i> D.Don
Kitayama	Strong gley soil	<i>Pinus densiflora</i> Sieb.et Zucc
Akanuma	Muck soil	<i>Cryptomeria japonica</i> D.Don
Kasuminome	Peat soil	<i>Cryptomeria japonica</i> D.Don

および Mg^{2+} を定量した。緩衝液の代わりに超純水を用いて水溶性の Na^+ , K^+ , Ca^{2+} および Mg^{2+} の量を求め、先の定量値からそれぞれ差し引いた。各イオンについて土壌100gあたりのミリ当量(meq)で表し、それらの総和を(ANC)cとした。 Na^+ および K^+ は原子吸光法により、 Ca^{2+} および Mg^{2+} はイオンクロマトグラフ法によりそれぞれ定量した。

使用したイオンクロマトグラフ装置は横河電機製のIC-500P、陽イオン分析用のカラムはICS-C25、陰イオン分析用のカラムはSAM3-125である。

2. 3. 3 (ANC)a測定法

風乾土壌 1 g に 1.56×10^{-3} mol/l 硫酸カリウム溶液を 50 ml 加え、懸濁液の pH が正確に 4.70 になるように 1 mol/l の塩酸を添加した後、25℃ の恒温室で 24 時間振とうした。土壌と溶液を遠心分離 (3,500 rpm, 10 分間) した後、ポアサイズ 0.45 μ m のディスミックスフィルターで上澄み液をろ過した。実験前後の SO_4^{2-} 濃度から、土壌の SO_4^{2-} 吸着量を求め、土壌 100 g あたりのミリ当量で表して(ANC)aとした。 SO_4^{2-} の定量にはイオンクロマトグラフ法を用いた。

2. 3. 4 ANC算出法

植物に有害なアルミニウムイオンの濃度が上昇し始める土壌流出水 pH を環境被害抑制の限度として考えることができる。佐藤・大岸⁶⁾はこの pH を 4.7 とし、流出水の pH が 4.7 になるまでに土壌が消費した H^+ 量をこの土

壌の中和能として定義している。ANC は、中和に関与する炭酸塩と交換性塩基の総量(ANC)c と、配位子交換しうる OH^- 量を(ANC)a を用い、次式により算出することが可能である。

$$ANC = (ANC)c / (1 - \alpha) \quad (\alpha < \beta \text{ の場合}) \cdots (1)$$

$$ANC = (ANC)a + (ANC)c \quad (\beta > \alpha \text{ の場合}) \cdots (2)$$

ここで、 α は降水中の全イオンに占める SO_4^{2-} の当量分率 (平成 4 年度の仙台市郊外で採取した降水¹¹⁾ をもとに算出した) であり、 β は次式により算出した。

$$\beta = (ANC)a / \{ (ANC)a + (ANC)c \}$$

2. 4 統計解析

n 個の成分の測定値からなる数値群パターンを n 次元空間の位置ベクトルとして考えると、 $A(a_1, a_2, \dots, a_n)$ と $B(b_1, b_2, \dots, b_n)$ との間のパターンの類似性は $\vec{OA}$ と $\vec{OB}$ のなす角度によって数値化できる。ベクトルの内積より次式が得られる。

$$P(\text{パターン類似率})$$

$$= \cos \theta = \frac{(\vec{OA}, \vec{OB})}{|\vec{OA}| \cdot |\vec{OB}|} = \frac{\sum (a_i \cdot b_i)}{\sqrt{\sum a_i^2} \cdot \sqrt{\sum b_i^2}}$$

したがって、数値群 A と B が互いに類似しているも

のほど、パターン類似率は1.0に近くなる¹²⁾。今回は、ベクトルAに平成4年度に仙台市郊外で観測された降水¹¹⁾の陽イオン成分を、ベクトルBにANC算出時に測定した土壌の水溶性陽イオンをそれぞれあてはめ、パターン類似率を算出した。

3. 結果および考察

各土壌のpH(H₂O)、ECおよびパターン類似率を表2に示した。調査した15の土壌型のpH(H₂O)は4.5から7.5の範囲にあった。口田ら¹³⁾は平成4年度に今回の調査地点とほぼ同一な5地点においてpH、ECなどの調査を行っているが、今回の測定結果は1年前のそれと比較しほぼ同じレベルにあった。藤澤ら¹⁴⁾は石川県において、酸性雨の影響を予測するための土壌モニタリング調査を実施している。その中で、平成元年度と4年度において調査した4カ所での測定結果は、よく似た傾向を示しており、3年間で土壌に大きな変化はなかったことを報告しており、今回の結果と一致した。古明地ら¹⁵⁾は、土壌化学成分の垂直分布を調査しており、pHは表層が低く、下層で上昇する傾向を報告している。このパターンは酸性降水の影響を受ける地点における一般的なものであるが、今回の結果では「荒井、芋沢北」および「野村」を除いた13地点で同様の傾向が認められた。加藤ら¹⁶⁾は日光スギ並木林下においてはスギの落葉・落枝に由来すると考えられる有機物の蓄積による酸基の増体と塩基の蓄積とは相殺の関係にあり、pHの上昇が抑えられることを報告している。「芋沢北」および「野村」は神社境内のスギ林において土壌試料を採取しており、スギ由来の有機物の蓄積がpHの低下を防いでいるものと思われる。

各土壌のパターン類似率は、①いずれの層においても低い値を示すグループ(定禅寺)、②表層において低い値を示すグループ(大倉、芋沢北、熊ヶ根、芋沢西、野村、北山および赤沼)、③いずれの層においても高い値を示すグループ(蕃山、権現森、青葉山、坪沼、深沼、荒井および霞の目)の3つのグループに大別された。また、下層においては造成土である「定禅寺」を除き、すべての土壌で雨の陽イオン組成に近い値が認められた。無機質層である下層の陽イオン組成が、多くの種類の土壌ではほぼ同一の値を示したことは注目に値する。

各土壌の(ANC)a、(ANC)cおよびANCを表3に示した。調査した仙台市の代表的土壌のANCは0.1から33.9meq/100g(平均13.2meq/100g)であった。また、すべての土壌試料において、ANCは(2)式を用いて算出した。また、アルミニウムイオンの溶脱に最も影響を与える表層におけるANCの範囲は1.2から29.5meq/100g(平均14.3meq/100g)の範囲にあった。最も低いANCを示した土壌型は「深沼」(海岸)より採

取した砂丘未熟土であり、反対に最も高いANCを示したものは「芋沢北」より採取した灰黄色土であった。

算出したANCは、土壌の酸性降水物に対する耐久性を評価可能な指標である。そこで、各土壌のANCを基準として、次式により土壌流出水のpHが4.7となるまでの所用年数を算出した。

$$\text{所用年数} = \text{ANC} / \text{H}^+ \text{の1年間の降水量} \\ (\text{meq/m}^2) \times 1000$$

算出にあたっては、①平成4年度に仙台市で観測された降水が今後も継続する、②土壌の比重を1.0g/cm³とする、③評価対象とする土壌の深さを地表面より10cmとする、④鉱物の風化および生物活動による土壌の中和作用を考慮しない、の4条件を仮定した。式中にある係数(1000)は、1m²×10cmの土壌の重量をANCの単位である100gで除したものである。その結果、土壌からの流出水のpHが4.7にまで低下する推定年数は64年から1750年(平均740年)の範囲にあり、土壌型によりかなりのばらつきがあることがわかった。本方法は炭酸塩、交換性塩基による中和反応および陰イオンの土壌吸着反応に基づく土壌中和能を評価したものであり、土壌の状態に関する長期的な変化を予測するためには、反応は遅いが中和容量の大きい鉱物の風化の寄与を考慮する必要があることが指摘されている¹⁷⁾。さらに生物活動も土壌の中和に寄与していることから、今回得られた土壌中和能は、現実のH⁺許容量を過小評価していることを留意しなければならない。

佐藤・大岸⁶⁾は同一の土壌型(褐色森林土)でもANCは地域によって10倍の、黒ぼく土についても1桁の差が認められたことを報告している。したがって、酸性雨の土壌あるいは植物への影響の現状把握や将来予測を行う上において、それぞれの地域ごとに土壌中和能を測定することが不可欠である。今回得られた15土壌型に関する土壌中和能の測定は、地域を仙台市内と特定したものであり、その地域における酸性雨の現実的な影響を予測するための重要なデータとなるであろう。また、土壌中和能の低い地域における土壌の化学的性質および植物の状態を定期的にモニタリング調査することは、酸性雨の生態への悪影響を未然に察知することを可能とし、効果的な予防対策となると考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、有益なご助言をいただいた東北大学農学部南條正巳先生、木村和彦先生に感謝の意を表する。

要 約

仙台市内に比較的広範に存在する15種類の土壌型につ

Table 2 pH, EC and pattern resembling rate of each soil

Monitoring point	Layer No.	Height of layer(cm)	pH(H ₂ O)	EC μ S/cm	Pattern res. rate
Jozenji	1	0~ 5	6.03	82.3	0.45
	2	5~ 30	6.50	79.2	0.53
	3	30~	7.54	193.3	0.46
Banzan	1	2~ 22	4.92	29.0	0.95
	2	22~ 66	5.10	20.0	0.95
Gongenmori	1	0~ 18	5.03	22.7	0.99
	2	18~ 46	5.18	29.1	0.98
	3	46~	5.33	24.2	0.98
Aobayama	1	0~ 19	5.08	31.4	0.99
	2	19~ 54	5.17	26.9	0.99
	3	54~ 80	5.14	27.5	0.98
Ohkura	1	5~ 22	5.43	110.2	0.63
	2	22~ 44	5.54	34.4	0.99
	3	44~ 66	5.68	30.1	0.99
Tsubonuma	1	0~ 50	5.39	23.5	0.95
	2	50~ 100	5.58	16.0	0.93
Imozawakita	1	0~ 8	5.50	255.0	0.40
	2	8~ 25	5.14	35.7	0.71
	3	25~ 42	5.04	28.6	0.93
	4	42~	5.00	34.0	0.94
Fukanuma	1	2~ 12	5.37	97.9	0.98
	2	12~ 19	6.34	29.3	0.98
	3	19~ 26	6.44	37.9	0.98
	4	26~ 100	6.63	28.6	0.97
Kumagane	1	3~ 8	5.30	232.0	0.47
	2	8~ 48	5.26	89.8	0.70
	3	48~	5.44	44.1	0.94
Imozawanishi	1	0~ 2	4.30	142.2	0.58
	2	2~ 12	4.88	111.6	0.89
	3	12~ 25	5.41	56.0	0.93
	4	25~ 70	5.13	64.6	0.88
Nomura	1	0~ 4	5.69	357.0	0.44
	2	4~ 37	5.32	58.3	0.93
	3	37~ 58	5.35	43.1	0.98
	4	58~ 77	5.32	53.1	0.98
Arai	1	0~ 30	5.89	87.4	0.93
	2	30~ 100	5.19	44.2	0.95
Kitayama	1	4~ 17	4.45	111.6	0.65
	2	17~	4.79	45.7	0.98
Akanuma	1	0~ 18	5.22	71.9	0.39
	2	18~ 37	5.29	66.1	0.63
	3	37~ 80	5.58	61.5	0.92
	4	80~	5.69	69.1	0.84
Kasuminome	1	0~ 20	4.90	85.3	0.93
	2	20~ 35	6.13	117.5	0.99

Table 3 The ANC of each soil in Sendai City

Monitoring	Layer No.	Height of layer(cm)	(ANC)a meq/100g	(ANC)c meq/100g	ANC meq/100g
Jozenji	1	0~ 5	N.D.	12.86	12.9
	2	5~30	1.10	17.29	18.4
	3	30~	0.67	26.17	26.8
Banzan	1	2~22	2.13	5.99	8.1
	2	22~66	0.25	19.66	19.9
Gongenmori	1	0~18	1.76	5.03	6.8
	2	18~46	2.87	7.72	10.6
	3	46~	3.44	11.14	14.6
Aobayama	1	0~19	3.08	8.15	11.2
	2	19~54	2.18	11.84	14.0
	3	54~80	3.14	15.35	18.5
Okura	1	5~22	1.17	28.31	29.5
	2	22~44	1.49	27.24	28.7
	3	44~66	1.32	22.86	24.2
Tsubonuma	1	0~50	3.13	7.27	10.4
	2	50~100	3.02	7.76	10.8
Imozawakita	1	0~ 8	0.51	33.40	33.9
	2	8~25	0.87	5.83	6.7
	3	25~42	N.D.	5.76	5.8
	4	42~	0.85	4.22	5.1
Fukanuma	1	2~12	N.D.	1.17	1.2
	2	12~19	0.11	1.60	1.7
	3	19~26	N.D.	0.87	0.9
	4	26~100	N.D.	0.43	0.4
Kumagane	1	3~8	N.D.	25.06	25.1
	2	8~48	N.D.	23.01	23.0
	3	48~	0.33	2.85	3.2
Imozawanishi	1	0~ 2	N.D.	14.08	14.1
	2	2~12	N.D.	16.51	16.5
	3	12~25	N.D.	10.06	10.1
	4	25~70	N.D.	12.84	12.8
Nonura	1	0~ 4	0.55	28.45	29.0
	2	4~37	0.32	12.26	12.6
	3	37~58	0.67	13.66	14.3
	4	58~77	0.83	16.94	17.8
Arai	1	0~30	N.D.	10.29	10.3
	2	30~100	N.D.	6.58	6.6
Kitayama	1	4~17	N.D.	2.31	2.3
	2	17~	3.07	0.06	0.1
Akanuma	1	0~18	N.D.	7.18	7.2
	2	18~37	N.D.	8.13	8.1
	3	37~80	N.D.	13.24	13.2
	4	80~	0.31	0.74	1.0
Kasuminome	1	0~20	N.D.	12.76	12.8
	2	20~35	N.D.	30.81	30.8

N.D.: 0.01 meq/100g

いて、それぞれの土壌中和能をバッチ法により測定し、本市における酸性雨による被害の予測を試みた。測定項目は土壌のpHおよびECならびに酸中和能(ANC)である。酸中和能は土壌流出水のpHが4.7に低下するまでに、土壌が消費する H^+ 量として定義される。また、各土壌の水溶性陽イオンの組成比をパターン類似率を指標として比較した。調査した15の土壌型のpH(H_2O)は4.5から7.5の範囲にあった。各土壌の下層におけるパターン類似率は、造成土である「定禅寺」を除き、すべての土壌で雨の陽イオン組成に近い値が認められた。調査した土壌のANCは0.1から33.9meq/100g(平均13.2meq/100g)であった。また、表層におけるANCの範囲は1.2から29.5meq/100g(平均14.3meq/100g)の範囲にあり、最も低いANCを示した土壌型は「深沼」(海岸)より採取した砂丘未熟土であり、反対に最も高いANCを示したものは「芋沢北」より採取した灰黄色土であった。

文 献

- 1) Tamm, C.O.: Acid precipitation; Biological effects in soil and on forest vegetation. *AMBIO*, **5**, 235-238 (1976)
- 2) 環境庁水質保全局監修：酸性雨，土壌・植生への影響，pp.12-50，公害研究対策センター，東京(1990)
- 3) Glass, N.R., Glass, E. and Rennie, P.J.: Effects of acid precipitation. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 1350-1355 (1979)
- 4) Cole, D.W., and Johnson, D.W.: Atmospheric sulfate additions and cation leaching in a Douglas fir ecosystem. *Water Resour. Res.*, **13**, 313-317(1977)
- 5) 環境庁水質保全局監修：酸性雨，土壌・植生への影響，pp.12-50，公害研究対策センター，東京(1990)
- 6) 佐藤一男，大岸弘：酸性降下物に対する土壌中和能の簡易測定法，*環境科学会誌*，**3**，37-48(1990)
- 7) Sato K. and Ohkishi, H.: Rapid Acid -neutralizing capacity of surface soils in Japan. *AMBIO*, **22**, 232-235(1993)
- 8) 経済企画庁：土地分類基本調査図(国土調査)第72号，土壌図(仙台)，1967
- 9) 宮城県：土地分類基本調査図(都道府県土地分類基本調査)，土壌図(川崎・山形)，1986
- 10) 土壌標準分析・測定法委員会編「土壌標準分析・測定法」，pp.70-76，博友社，東京(1986)
- 11) 口田圭吾，東海敬一，千葉 恵，玉川勝美，加藤丈夫，関 敏彦，東海 香，佐々木政光，伊藤善通：ろ過式採取法による仙台市における酸性雨の実態調査，*仙台市衛生研究所報*，**22**，303-313(1992)
- 12) 玉川勝美，相原良之，大金由夫，加藤恵，広島紀以子，三島靖子，関敏彦，角田行，泉田三郎，阿部克己，伊藤善通，国井清，回谷教男：低沸点有機塩素化合物による環境水汚染(第2報)ー河川水および地下水の汚染事例ー，*仙台市衛生試験所報*，**13**，275-286(1983)
- 13) 口田圭吾，東海敬一，千葉 恵，玉川勝美，加藤丈夫，関敏彦：酸性雨が土壌に及ぼす影響について，*仙台市衛生研究所報*，**22**，314-317(1992)
- 14) 藤澤明子，森島敏明，西川孝蔵，清水憲次，小西秀則，山上信明，本田和子，四手井英一，千木容，小谷二郎：石川県における酸性雨土壌モニタリング調査，*石川県保健環境センター年報*，**30**，331-342(1993)
- 15) 古明地哲人，鈴木光春，栗本哲男，川瀬祐司，門井守夫：大気降下物と土壌中化学成分の挙動(1)，*東京都環境科学研究所年報*，18-24(1990)
- 16) 加藤秀正，澤田智志，薄井宏：日光スギ並木林下の土壌の塩基の蓄積，*日本土壌肥科学雑誌*，**60**，358-365(1989)
- 17) 佐藤一男：酸性雨の土壌による中和，*資源環境対策*，**28**，547-553(1992)