

Contribution of Carbon Dioxide to Neutralization of Acid Precipitation with Soil

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/36639

〈論 文〉

酸性降水の土壌による中和反応における CO_2 の寄与

中 川 千 枝* 丁 子 哲 治** 平 井 英 二***

Contribution of Carbon Dioxide to Neutralization of Acid Precipitation with Soil

Chie NAKAGAWA*, Tetsuji CHOHIJI** and Eiji HIRAI***

* Environment Protection Center, Kanazawa University, 2-40-20 Kodatsuno, Kanazawa 920 Japan

** Faculty of Technology, Kanazawa University, (present: Toyama National College of Technology, 13, Hongo, Toyama 939 Japan)

*** Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokuriku University, Kanagawa-machi, Kanazawa 920-11 Japan

Abstract

The effects of carbon dioxide on neutralization process of acid precipitation by soil have been investigated. In order to estimate the contribution of carbon dioxide contained in soil on the neutralization, a soil sample and an acid solution were shaken in an atmosphere of high concentration of carbon dioxide. Higher concentration of carbon dioxide was, larger amounts of cations were liberated from soil phase. Thus, it was suggested that both oxonium ions originated from dissolution of carbon dioxide in aqueous solution and originally existed in an acid solution might contribute to the cation exchange reaction. Furthermore, in order to estimate the amounts of cation to be liberated by ion-exchange from soil, a constant ' γ ' was presented instead of the conventional lime-potential. By using ' γ ', it was able to simply and quantitatively express a cation exchange potential for cations of any oxidation states. Based on both equilibria for cation exchange reaction and for dissolution of carbon dioxide into the solution, the changes of pH value of the solution was simulated under high concentration of carbon dioxide in gas phase, and the simulated values agreed well with the measured ones.

Key words: soil, acid precipitation, carbon dioxide, ion exchange equilibrium, neutralization

1. 緒 言

土壌による酸中和反応は、ほぼ4種が考えられており、前報¹⁾ではそれらについて化学平衡論的に解析し、実験に用いた4カ所の土壌試料について、主としてイオン交換平衡にもとづいて説明した。しかし、自然界における土壌では、さらに多岐にわたる反応が関与していると思われる。土壌中の植物、小型動物、微生物およびそれらの遺骸である有機物質は、イオン交換機能をもつばかりでなく金属錯体を形成することによっ

て種々の化学平衡を複雑にしていると考えられる²⁾。しかし、土壌中の有機物質の多くは生物遺骸、枯葉などの有機物が分解、重合などの複雑な反応を経て生成した高分子有機物であり、その定量、解析は難しい。一方、植物による、NおよびSの取り込み等も酸中和反応に寄与するであろうが、反応速度が遅いものが多い³⁾。しかしながら、生物の呼吸、代謝、分解等により放出される CO_2 は、土壌の陽イオン交換反応に大きな影響を与えると考えられる。 CO_2 は、大気中では約

* 金沢大学環境保全センター 〒920 金沢市小立野2丁目40-20

** 金沢大学工学部 (現在: 富山工業高等専門学校 〒939 富山市本郷町13)

*** 北陸大学薬学部 〒920-11 金沢市金川町ホ3

0.035%程度存在するが、微生物等の活動が活発な健全な土壌の気相中では、その100倍以上の高濃度になることがあると知られている^{4)~6)}。気相中に CO_2 が高濃度で含まれると、 CO_2 は HCO_3^- および CO_3^{2-} などの化学形態で土壌水中に多量に溶解し、水溶液中に H^+ を放出することになるが、この H^+ は陽イオンの溶出に大きな影響を持つことが知られている。例えば、人工酸性雨を用いたポット実験において、pH 4 の人工酸性雨による H^+ 積算負荷量に対して、実際の積算陽イオン流出量は 4~5 倍にも達し、その供給源は CO_2 の溶解による寄与と考えられることが報告されている⁷⁾。

炭酸水素イオンを多量に含んだ土壌溶液は、地下から表出して大気に曝されると大気中へ CO_2 を放出して pH が上昇する。このとき、pH の上昇が充分ではなく、5 以下であれば、農業用水、水産用水、飲料水、工業用水などに不適であるばかりでなく、河床や堤防を侵食するなどその影響が大きいことは古くから指摘されている⁸⁾。さらに、欧米では、底質土の有害金属などが溶解して陸水に深刻な影響を与える可能性があることも指摘されている⁹⁾。

本研究では、前報に引き続いて、酸性溶液を用いたバッチ実験において、気相中の種々の濃度の CO_2 が土壌による酸中和反応に与える影響について化学平衡論的な解析を行った。すなわち、自然界において高濃度の CO_2 を含む土壌と接触し、さらに地下から大気に表出して河川水となる系を模して、高い CO_2 濃度の条件下における土壌の陽イオン交換反応について解析し、高い CO_2 濃度から通常の大気の状態に CO_2 濃度が低下したときの土壌溶液の pH 変化を検討した。

2. 実験方法

2.1 土壌試料の採取

実験で使用した土壌は、前報¹⁾でも使用した石川県内および近傍の 4 か所で採取した土壌 (A: 石川県羽咋郡宝達山山頂, B: 富山県小矢部市五郎丸町, C: 石川県金沢市平栗町, D: 石川県江沼郡山中町) を用いた。土壌の種類およびその採取地点の概況は前報¹⁾に示した。さらに中和能力の非常に小さい土壌の例として、白山山頂で採取した土壌 1 試料 (E: 石川県白峰村血の池付近) も加えた。土壌 E の採取地点の標高は 2,590m であり、土壌の種類は岩屑土であった。

2.2 実験操作

酸性溶液としては、硫酸および硝酸の 2.5: 1 の混合溶液を約 pH 4 に希釈して用いた。

土壌は風乾後、1 mm メッシュのふるいにかけて均一な試料とした。乾燥重量で 5 g の土壌をポリカーボネート製円筒型反応容器 (実容積 300ml) に採り、酸性

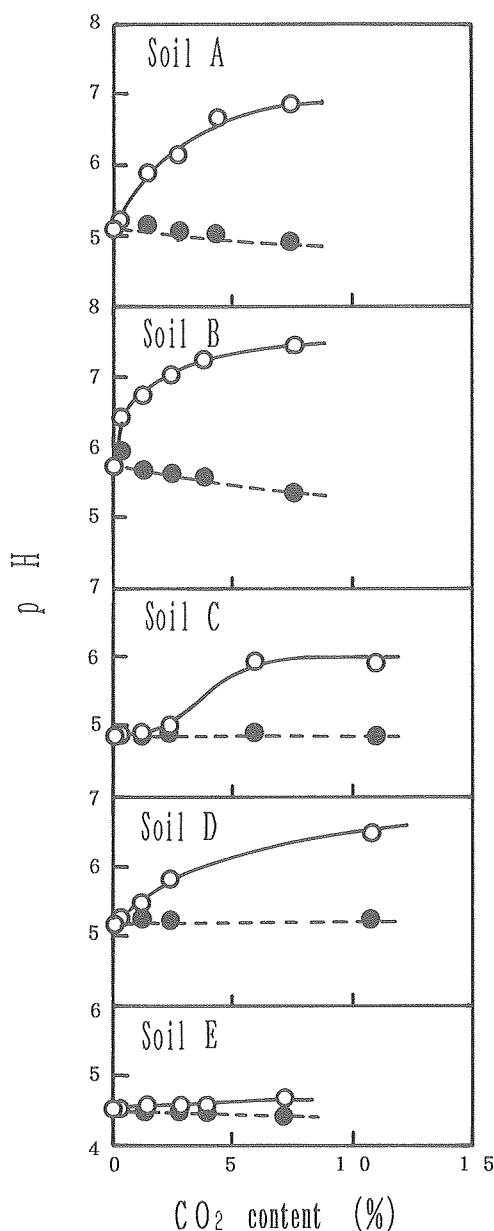


Fig. 1 The effects of CO_2 content in gas phase on pH of solution after aeration (○) and just after shaking (●)

溶液 100ml を加えた。開口部をパラフィルムでいったん封をした後、0~50.0ml の CO_2 ガスを注射針付シリリングで注入した。なお、実験室内空気中の CO_2 濃度を実測した結果、0.05%であったので、この値を大気中 CO_2 濃度とした。開口部にネジ式キャップをかぶせ、1 時間振り混ぜて反応させた。その後、反応容器ごと遠心分離し、パラフィルムをかぶせたまま、気相

中の空気を注射針付シリンジで拭き取り CO₂濃度の測定を行った。上澄み液の一部を用いて pH を同時に測定した。残った上澄み液を孔径0.45μm のメンブランフィルターでろ過し、5 分間大気を通気した。その一部を用いて pH の測定を行い、その残液を無機イオン濃度の測定に用いた。

2.3 測定方法

土壌浸出液の測定項目、測定方法および気相中 CO₂濃度の測定方法は前報¹⁾のとおりである。

3. 結 果

3.1 酸性溶液の pH 変化

反応容器中の気相部分の CO₂濃度が0.05~15%の範囲の種々の濃度条件で、土壌と酸性溶液を振り混ぜた。振り混ぜ直後の溶液の pH と、大気を通気させた後の溶液の pH をそれぞれ測定した。その結果を Fig. 1 に示す。図にはそれぞれの土壌について、振り混ぜ直後の溶液の pH を●印で示し、大気を通気して大気と平衡にした溶液の pH を○印で示した。

気相中 CO₂濃度が最も低い0.05%の条件での実験は大気開放条件で行ったが、その時の振り混ぜ直後と大気を通気した後の溶液の pH は当然、等しかった。この条件下での溶液の pH 値は、土壌 A で5.05、土壌 B で5.75、土壌 C で4.84、土壌 D で5.17、土壌 E で4.51であった。それよりも CO₂濃度が高い条件下で行った実験では、一般的に振り混ぜ直後ではより低い、また大気と平衡時ではより高い pH 値を示した。この傾向は気相中の CO₂濃度が高いほど著しかった。

特に、土壌 B では、両者の pH の差異が顕著であり、土壌のみとの振り混ぜによって得られた浸出液の pH と比べると、pH 単位で最大1.9の上昇が観測された。一方、土壌 E は、酸性溶液の中和に対する能力が小さく、気相中の CO₂濃度が高くなっても pH の大きな変化は見られなかった。他の3種の土壌については、土壌 A では pH 単位で1.7、土壌 C では1.0、土壌 D では1.3の上昇が見られ、この pH の変化は土壌によって大きく異なることがわかった。

3.2 陰イオン成分の吸着

図示しなかったが、高濃度の CO₂条件下での陰イオン成分の吸着は、硫酸イオンに関して土壌 A のみで起こった。土壌 A による硫酸イオンの吸着は、気相中の CO₂濃度に無関係に一樣に初期濃度の約20%が吸着した。

3.3 気相中 CO₂濃度と溶出した陽イオン濃度との関係

実験に使用した5カ所の土壌について気相中の CO₂濃度と酸性溶液中に溶出した Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、

Na⁺の各陽イオン濃度の関係を Fig. 2 に示す。気相中 CO₂濃度が高くなるにつれて陽イオンの溶出量が増加する傾向がみられる。

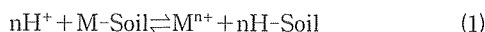
CO₂濃度の変化に従って溶出する量が増大する傾向を示す陽イオンは、Ca²⁺、Mg²⁺であり、K⁺、Na⁺の順に変化量は少なくなっている。このことから、CO₂の添加によって酸性溶液の pH 変化に寄与する陽イオン成分は主として Ca²⁺、Mg²⁺であることが推定される。

4. 考 察

4.1 化学平衡理論の導入

気相中に高濃度の CO₂が存在する条件での土壌による中和反応の結果は上述したようであるが、さらに詳細に検討するために、次の平衡理論を導入した。すなわち本実験で溶液の pH を上昇させる反応として、2つの平衡反応が関与していると考えた。第1は土壌中の交換性陽イオンと溶液中の水素イオンの交換反応であり、第2は CO₂の気液平衡反応である。

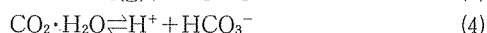
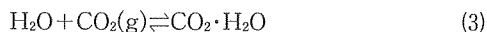
第1の陽イオン交換反応は土壌の中和反応における最も主要なメカニズムである。土壌中の交換性陽イオン Mⁿ⁺と溶液中の H⁺との交換反応を考えると、その平衡反応は(1)式で表すことができ、その関係式は(2)式となる。



$$K \frac{[\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}]} = \frac{[\text{H-Soil}]^n}{[\text{M-Soil}]} \quad (2)$$

酸性溶液中の水素イオンはこの交換反応により土壌に吸着し、代わりに陽イオンが溶出する。しかし実際に土壌から溶出する陽イオンは、土壌中の交換性陽イオンが溶出したものばかりでなく、土壌に含まれる中性塩の溶解によるものがある。そこで陽イオン交換反応によって溶出した陽イオン量（交換性陽イオン量）を、実測値から算出するには中性塩の溶解による量を差し引いて求めることが必要となる。本研究では前報で報告した各土壌の中性塩含有量¹⁾を用いて交換性陽イオン量を算出し、解析に用いた。

この陽イオン交換に寄与する溶液中の H⁺としては、酸性溶液中に当初から含まれていた硫酸・硝酸に由来するものと、気相中の CO₂の溶解によって供給されるものとが考えられる。気相中の CO₂濃度が高いと、後者に由来する H⁺も多くなる。pH 上昇に関与する第2の反応はこの CO₂溶解反応であり、次の気液平衡反応およびイオン解離平衡反応によって説明される。



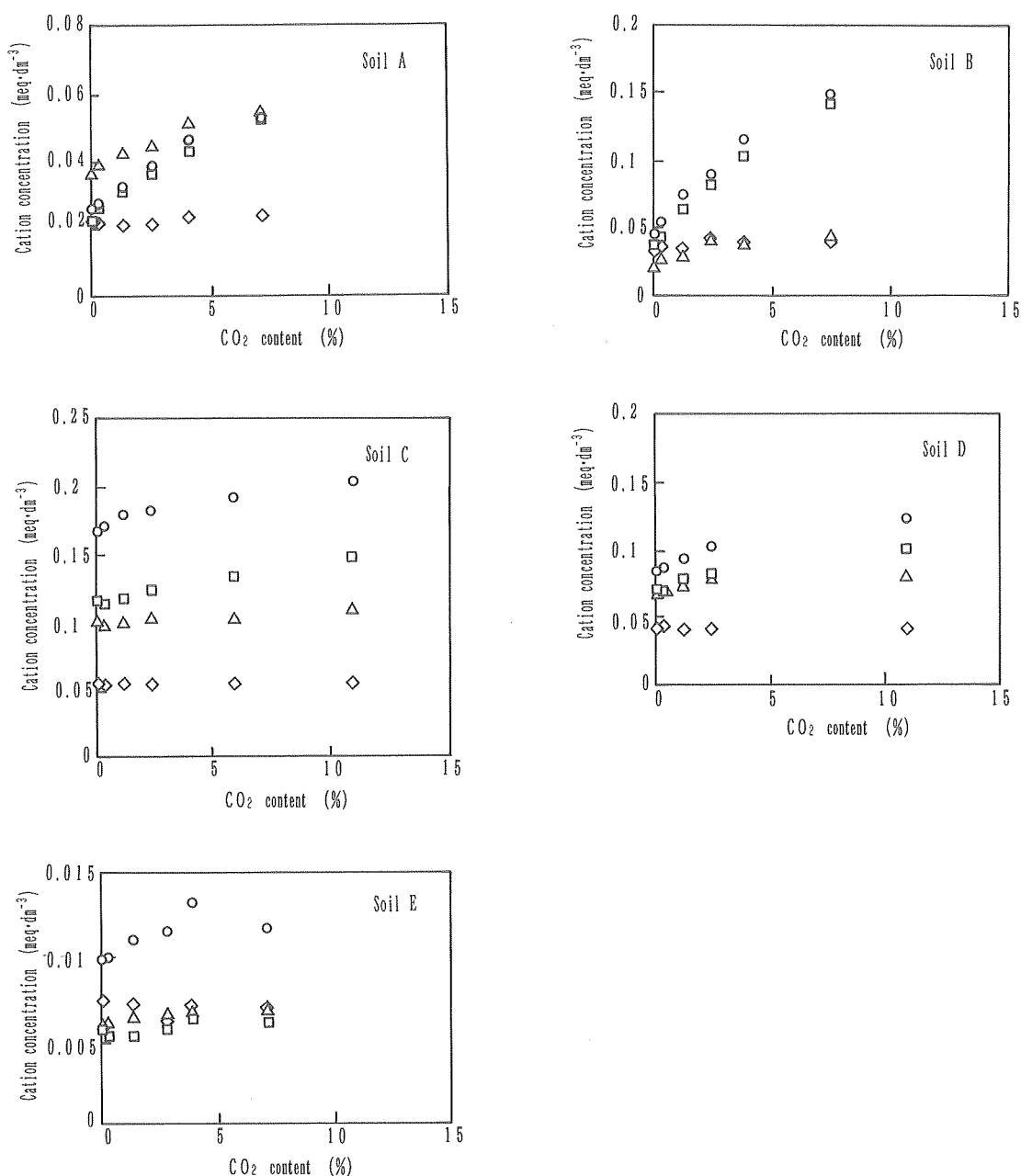


Fig. 2 The effects of CO₂ content in gas phase on concentration of leached cations in solutions.

Ca²⁺: ○, Mg²⁺: □, K⁺: △, Na⁺: ◇



$$[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] / P_{\text{CO}_2} = 3.4 \times 10^{-2} \quad (7)$$

$$[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 4.45 \times 10^{-7} \quad (8)$$

$$[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 4.68 \times 10^{-11} \quad (9)$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.01 \times 10^{-14} \quad (10)$$

大気平衡にあった溶液に対して、気相中に高濃度の

CO₂を添加すると、溶液中に多量のCO₂が溶解し、H⁺は増加する。逆に、高濃度のCO₂と平衡状態にある溶液に通気して、大気と平衡にすると、過剰に溶解していたCO₂・H₂O、HCO₃⁻およびCO₃²⁻が追い出され、H⁺は減少する。

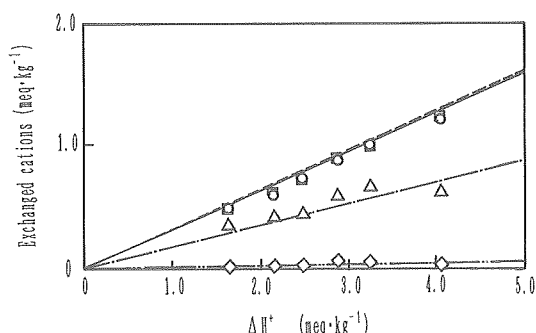


Fig. 3 Relationships between amounts of exchanged Ca²⁺(○), Mg²⁺(□), K⁺(△) and Na⁺(◇), and amounts of ΔH⁺ at various CO₂ content in gas phase. For comparison the relationships reported in the previous paper¹⁾ are shown as straight line.

Ca²⁺: ———, Mg²⁺: ———, K⁺: —·—·—, Na⁺: —·—·—

4.2 交換性陽イオン溶出量の推定

陽イオン交換反応によって消費された H⁺ 量 (ΔH⁺) の算定は前報¹⁾で提出したように、溶液の pH 変化量と、CO₂ の吸収、放出量の変化から (1) 式を使って求められる。ただし、前報¹⁾で述べたように、(1) 式の第 7, 8 項は硫酸イオン吸着現象が起こる場合に考慮される項である。

$$\begin{aligned} [\Delta H^+] = & [H^+]_B - [H^+]_A - ([HCO_3^-]_B \\ & - [HCO_3^-]_A) - 2([CO_3^{2-}]_B - [CO_3^{2-}]_A) \\ & - 2([SO_4^{2-}]_B - [SO_4^{2-}]_A) \end{aligned} \quad (1)$$

添え字 A は土壌混合後の状態、B は土壌混合前の状態をそれぞれ示す。ここでは、B は酸性溶液の初期状態を表し、pH 4.06、気相中 CO₂ 濃度を 0.05% として計算した。A は土壌と振り混ぜ後の平衡状態で、実測された水溶液 pH および気相中 CO₂ 濃度を用いた。このように計算した ΔH⁺ 量と、土壌浸出液中の交換性陽イオン量の関係について検討した。

Fig. 3 には、土壌 A について、ΔH⁺ 量と交換性陽イオン量との関係を示した。ここで ΔH⁺ および交換性陽イオンは単位土壌重量あたりの量として表した。図中で、ΔH⁺ の最小値 1.71 meq·kg⁻¹ に位置する点は、大気開放条件で行った実験結果を示す。すなわち、気相中の CO₂ が低濃度であるために、陽イオン交換反応に関与する H⁺ の供給源は、ほとんどが酸性溶液中の硫酸・硝酸である。これに対して、気相中の CO₂ が高濃度になるにしたがって、ΔH⁺ は大きくなり、陽イオン交換量が增大する結果となった。したがって、土壌の陽イオン交換反応は初期の酸性溶液中の硫酸および硝

酸による H⁺ との交換と、CO₂ の溶解によって供給される H⁺ との交換の両方が起きていることがわかる。さらに図から、各陽イオン成分濃度は ΔH⁺ と比例関係にあり、しかも前報¹⁾での酸性溶液の pH を変化させたときの ΔH⁺ に対する各陽イオン溶出量の関係 (図中直線で示す) とほぼ一致することが判った。図示しなかったが、他の B, C, D, E の土壌についても同様の結果が得られた。このことから硫酸および硝酸の H⁺ との交換も、CO₂ の溶解から供給される H⁺ との交換も、ともに同じ関係式で表示できると考えられる。

土壌を水またはカルシウム塩溶液と混合した時、溶液の (pH - 1/2pCa) の値は土壌についてほぼ一定の関係にあり、その値がライムポテンシャルとして知られている¹⁰⁾。一方 Reuss¹¹⁾ は交換反応に関与する陽イオンを Ca²⁺ 等の 2 価の金属であると限定し、(2) 式から次式を得た。

$$pH - 1/2pCa = 1/2 \log \frac{K[Ca-Soil]}{[H-Soil]^2} \quad (2')$$

ここで左辺は、ライムポテンシャルを示す式と一致することから、これに一定値を与えモデル計算に使用している。

実際に土壌中で起こる陽イオン交換反応は Ca²⁺ に限らず多成分系であり、その表示はより複雑であると考えられるが、前報¹⁾より総交換陽イオン量をイオン種および価数にかかわらず (1) 式から ΔH⁺ として求めることができるので、(2') 式は次式のように修正して用いることが可能になる。

$$pH - p\Delta H^+ = \gamma(\text{const.}) \quad (12)$$

ここで γ 値が大きい値を示すほど陽イオン交換量は大きく、土壌浸出液の pH は上昇する。したがって、γ は個々の土壌について酸中和能を総合的に評価する値と考えることができる。

それぞれの土壌に対し γ 値が決定されれば、気相中の CO₂ が高濃度になった時、交換性陽イオンの溶出量の推算が可能になる。したがって、大気開放条件下で土壌が酸性溶液の pH を上昇させた実験結果から γ 値を計算し、それをもとに CO₂ が高濃度になった時の交換性陽イオン溶出量が推算されることになる。

4.3 pH 変化の推算

以上に述べた 2 つの過程は、実際には同時に起きているが、ここではそれぞれの過程が順次起きると仮定して pH の変化を推算した。

まず、3 種の異なった中和能力を持つ土壌 a, b, c を想定し、解析を試みた。土壌 a, b, c 各 5 g は pH 4.0 の酸性溶液 100 ml を大気開放条件下でそれぞれ pH 4.5, pH 5.0, pH 5.5 に中和する能力を持つと仮定した。土壌 a, b, c の γ 値は (12) 式より γ = 0.34, 0.96,

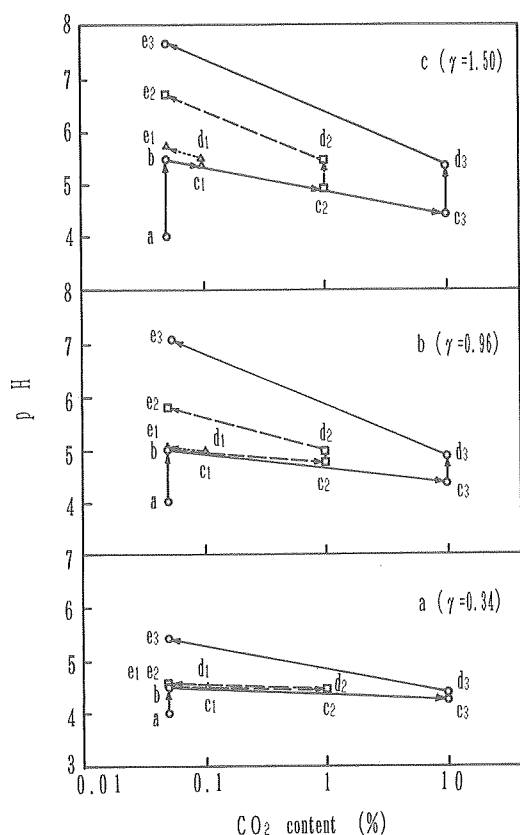


Fig. 4 Simulated pH values of an acid solution (initial pH 4.0) after equilibration with three kinds of typical soils under various CO_2 concentrations in gas phase.

a: low ANC, b: mediate ANC, c: high ANC

1.50の値を持つ。Fig. 4は、この土壌5gをpH4.0の酸性溶液と振り混ぜ、さらに一旦高濃度の気相中 CO_2 の条件を経て、再度大気開放の状態に戻る過程における土壌溶液のpH変化をシミュレートした結果である。図中のa点は、大気開放条件での初期酸性溶液の状態を示し、b点は大気開放条件のままで土壌と振り混ぜた後の状態である。さらに、気相中に高濃度の CO_2 を含有させると CO_2 の溶解平衡反応により、各 CO_2 濃度におけるc点のpHを計算により求めることができる。 CO_2 の溶解にともなって H^+ 濃度が増加し、土壌との陽イオン交換反応が起こり、再び平衡状態に達する。(12)式よりその時のpH(d点)が計算される。その後、気相中 CO_2 濃度が再び大気状態に戻ると、溶液中の炭酸および炭酸水素イオンなどの放出が起こりpHが上昇してe点に達する。このような過程を、異なった γ 値を持つ土壌a, b, cについて、計算結果にもとづいて検討した。

土壌aは、気相中の CO_2 濃度が1%以下の条件では、e点でのpHの上昇はほとんど見られず、 CO_2 が10%含まれてもb点からe点へはpH単位で0.9程度しか上昇しない。

一方、土壌bは CO_2 濃度が0.1%以下では、e点でのpH上昇はほとんど見られないが、1%ではpH単位で1.8、10%では3.1とa点からe点までのpH上昇は大きい。

土壌cでは、気相中 CO_2 濃度が0.1%程度でもわずかながらもpHの上昇が見られる。 CO_2 濃度が高くなれば、pHはさらに上昇する。しかも、a点からb点までのpH上昇が大きいために、最終的に到達するpH値は最も高くなる。

以上のように、土壌気相中の CO_2 濃度によって、大気条件に戻ったときのpH値の状況に大きな違いが生じることが判る。 CO_2 の溶解または放出によるpHの変動は溶液のpHが低いと小さく、溶液のpHが中性に近づくほど変動の幅は大きい。高濃度 CO_2 条件下での溶液のpHが5以上であるなら、 CO_2 が低下した時そのpH値はほぼ、(高濃度での CO_2 濃度/低濃度での CO_2 濃度)の対数値だけ上昇する。

Fig. 5は、実験結果についてFig. 4と同様の解析を行った結果を示す。●印で示した大気開放条件下の実験値から、各土壌の γ 値を計算した。得られた各土壌の γ 値は図中に示した。その γ 値から、種々の気相中 CO_2 濃度での測定値をシミュレートした結果を示した。図中の矢印は、計算結果を示し、測定値は○印等で示した。高濃度 CO_2 条件下での測定値と計算値は比較的よく一致しており、 γ を一定とした(12)式が適用できることが判った。しかし、最終的な溶液の測定値と計算値は厳密に一致しているとは言い難い。 CO_2 濃度が低下するとき、pH上昇を阻害する反応が同時に起こっていると思われる、さらに詳細な検討が必要と考えられる。

これらの解析結果からそれぞれの土壌に関して次のことが言えよう。 γ 値の最も高い、土壌B($\gamma=1.65$)では土壌中の CO_2 濃度がかなり希薄でも容易にpHの上昇が起こることが判る。一方、 γ 値の最も低い、土壌E($\gamma=0.23$)では CO_2 が10%程度の高濃度で存在しても最終的にpH5にしか達せず、酸中和能が極めて乏しい土壌であると言える。中間の γ 値を持つA, C, Dの土壌では、土壌中に数%の CO_2 が存在すれば、かなり中和されるが、土壌中の CO_2 が希薄であれば、溶液のpHは5~6にしかならない。さらに、 γ 値の高い土壌であっても、土壌中の CO_2 が希薄であれば、その中和能は、土壌中の CO_2 が高濃度である γ 値の低い土壌と同程度となることもあり得ることが判る。

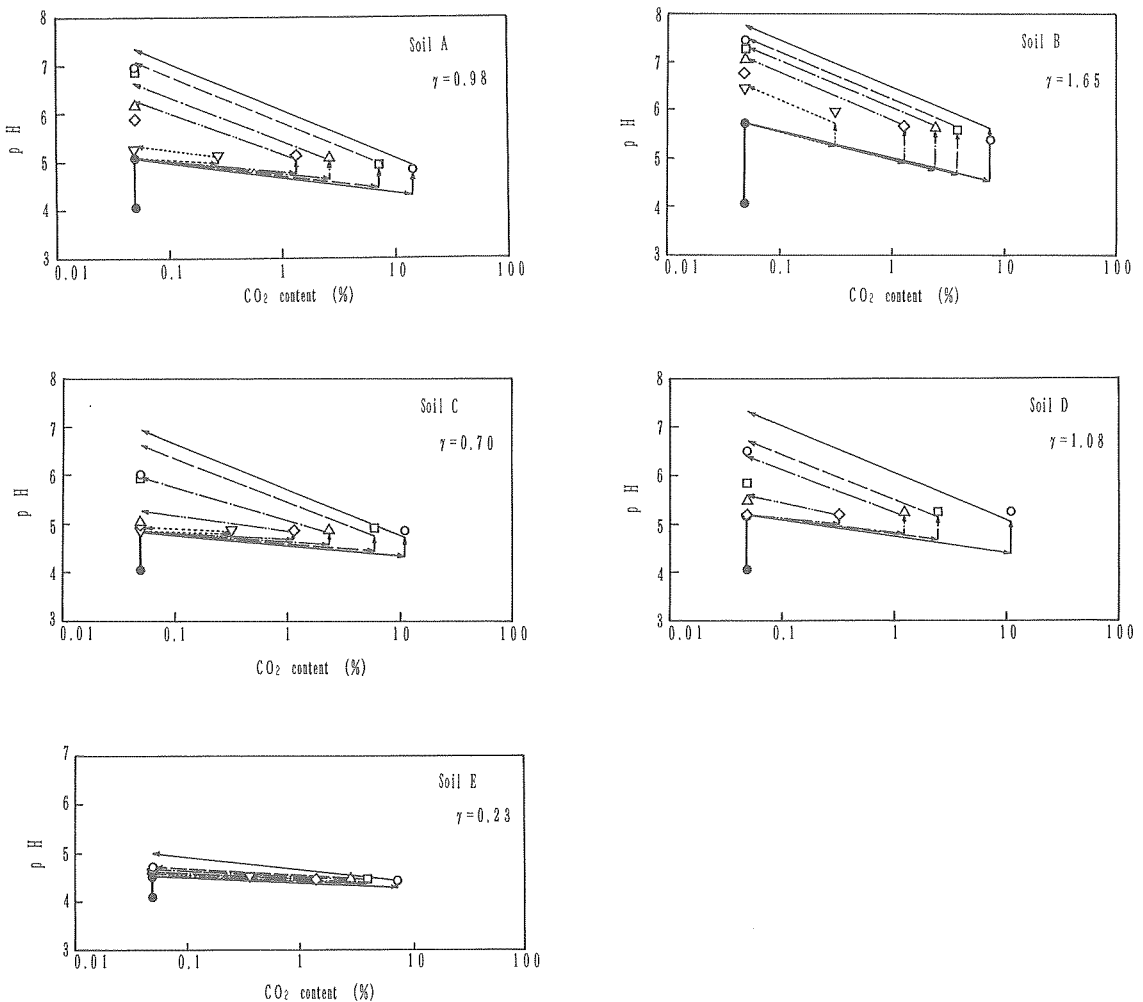


Fig. 5 Comparison of the experimental data with simulated pH changes of acid solutions after equilibration with soils in gas phases of varying CO_2 concentrations

以上の結果から、自然界において表流水を酸性化させる支配的な因子は、降水の pH、土壌の中和能、土壌気相中の CO_2 濃度の 3 つと考えられる。降水の酸性度が高くなっても土壌の中和能力が十分強く、また微生物活動が活発な、いわゆる健全な土壌では酸性降水をよく中和するが、そのどちらか、または両方が低下すると、表流水の酸性化が起こり得る。どの程度の酸性降水がどの程度継続すると表流水の酸性化が起こるかは、実験室的には推算可能であるが、自然界での予測には水文学的調査結果をも考慮した解析が必要であろう。現在、降水の酸性度、土壌の中和能についてのモニタリングが広く行われるようになってきたが、同時に土壌中 CO_2 濃度、または微生物活性もモニタリング

することが重要であることを提案する。

5. 結 論

土壌による酸性降水の中和機能に対する CO_2 の寄与について検討を行った結果、次のことが明らかになった。

1) 土壌中の CO_2 濃度が高いと、土壌とのイオン交換により溶出する陽イオン量が多い。気相中 CO_2 が高濃度の条件下では、酸性溶液中の H^+ と、 CO_2 溶解により供給される H^+ の両方が陽イオン交換反応に寄与しており、 H^+ の由来がどちらであっても平衡係数には差がないと推測された。

2) 土壌の陽イオン交換能力を定量的に表し、負荷

された水素イオンに対し、イオン交換によって溶出する陽イオンを推算するパラメーターとして γ を提案した。 γ は酸性溶液が土壌と振り混ぜた時のpHの変化からのみ計算される。この γ はイオン交換に関わるすべてのイオン種、価数を含んだ評価法であり簡単、かつ有効な方法と考えられる。

3) 土壌の中和反応の主なメカニズムである陽イオン交換反応と、CO₂溶解反応の2つの平衡関係から、酸性溶液が高濃度のCO₂濃度条件下で土壌と反応した時のpH変化、および高濃度のCO₂条件下から大気条件にCO₂濃度が低下したときの溶液のpHの変化を予測することができた。高濃度のCO₂条件下での溶液のpHの予測値は実験結果とよく一致した。しかし溶液を大気条件に戻したときの測定結果とは厳密に一致せず、この時pHの上昇を阻害する別の反応が関与していることが考えられ、さらに詳細な検討が必要と思われる。

4) 測定結果および計算による予測結果から、最終的な溶液のpH値は、土壌の中和能力のみならず、土壌気相中のCO₂濃度によって、大きな違いが生じることが判った。CO₂濃度が高ければ大気条件に戻ったときの溶液のpHは高くなる傾向を示す。しかし、土壌の中和能力が低い場合、pH上昇に対するCO₂の寄与は小さい。

5) 酸性降水の土壌による中和反応に寄与する因子として、降水のpH、土壌の中和能、土壌気相中のCO₂濃度の3つが考えられる。自然界においてはそのいずれか、またはすべてが低下すると、表流水の酸性化が起り得ると推定される。

謝 辞 本研究を行うにあたり、金沢大学理学部寺田

喜久雄教授に終始有益なご助言と、結果についてご討論をいただいた。また、石川県保健環境センターには種々ご協力をいただいた。ここに記して感謝の意を表したい。

(原稿受付 1992年6月1日)

(原稿受理 1992年10月10日)

参 考 文 献

- 1) 中川千枝, 丁子哲治, 平井英二 (1992) 酸性降水の土壌による中和反応機構に関する化学平衡論的解析, 水環境学会誌, 16, 114-121.
- 2) 久馬一剛他著 (1984) 新土壌学, 53pp, 朝倉書店.
- 3) Fernandez, I.J. and Kosian, P.A. (1986) Chemical response of soil leachate to alternative approaches to experimental acidification, *Commun. in Soil Sci., Plant Anal.*, 17, 953-973.
- 4) Boynton, D. and Reuther, W. (1938) A way of sampling soil gases in dense subsoils, and some of its advantages and limitations, *Soil Sci. Soc. Proc.*, 38-42.
- 5) Bloom, P.R. and Grigal, D.F. (1985) Modeling soil response to acidic deposition in nonsulfate adsorbing soils, *J. Environ. Qual.*, 14, 489-495.
- 6) 下垣久, 大隅多加志, (1992) 土壌水のpH測定におけるCO₂ガスの影響について, 電力中央研究所報告.
- 7) 金野隆光 (1990) 酸性雨 土壌・植生への影響, 公害対策研究センター, 19-30.
- 8) 半谷高久著 (1970) 水質調査法, 171pp, 丸善.
- 9) Norton, S.A. and Henriksen, A. (1983) The importance of CO₂ in evaluation of effects of acidic deposition, *VATTEN*, 39, 346-354.
- 10) Shofield, R.K. and Taylor, A.W. (1955) Measurements of the activities of bases in soils, *J. Soil Science*, 6 137-146.
- 11) Reuss, J.O. (1980) Simulation of soil nutrient losses resulting from rainfall acidity, *Ecological Modelling*, 11, 15-38.