

A Study of Neutralization Mechanisms of Acid Precipitation with Soils Based on Chemical Equilibrium

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/2297/36640

〈論 文〉

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

中川千枝* 丁子哲治** 平井英二***

A Study of Neutralization Mechanisms of Acid Precipitation with Soils Based on Chemical Equilibrium

Chie NAKAGAWA*, Tetsuji CHOJI** 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

In order to assess the contribution of acid precipitation on water quality of river and lake, the results obtained by batch experiments were analyzed based on chemical equilibrium technique. In this study, four soils collected in Ishikawa Pref. were mixed with an acid solution at various pH. All of the soils contained little carbonates. Sulfate ion was not adsorbed on the soils except one soil sample. It was recognized that cation-exchange and dissolution of aluminum from the soils principally contributed to neutralization of acid precipitation by soils. The amounts of H^+ ion replaced by exchangeable cations in soil, ΔH^+ , were estimated from the pH value of an acid solution before and after equilibration with soils. From the relationship between values of ΔH^+ and concentrations of cations released from the soil, it was found that the soil contained some neutral salts. It was suggested that the existence of neutral salts in soils might give overestimates for the value of base saturation of soil. Since the obtained values of ΔH^+ approximately agreed with sum of cation released from the soil samples, measurement of ΔH^+ was believed to be simple and useful method to estimate total amounts of exchanged cations.

Key words: soil, acid precipitation, cation exchange, acid neutralizing capacity, chemical equilibrium

1. 緒 言

化石燃料の燃焼に伴って大気中に放出された硫黄酸化物や窒素酸化物が、大気中を長距離輸送される過程でさらに酸化され、湿性および乾性降水物となって地上に沈着して環境の酸性化が進んでいる¹⁾。特に、酸性降水物による河川や湖沼の酸性化は北欧・北米で1960年頃から観測され、その生態系にも大きな被害が出てい

る^{2)~4)}。健全な環境では、ある程度の酸性降水が降っても河川・湖沼はにわかに酸性化することはない。これは、土壌が酸性化した降水を中和し、河川・湖沼の酸性化を防ぐ役割を果たすためと考えられている。

土壌の化学的特性は古くからよく研究されており、土壌による酸中和反応に関する報告も多い。土壌の中和機構の大略は、炭酸塩・重炭酸塩による中和、交換性塩基による中和、硫酸イオン等の吸着および OH^- の

* 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

放出, さらにアルミニウムの溶解, の大きく4種が考えられている⁵⁾。Ruess⁶⁾は, これらの中和反応について化学平衡論的な説明によって体系化している。しかしながら, 実際の土壌に対する適用を行っていない。

日本における降水のpHは年平均値4.4~5.5の範囲⁷⁾で, これは北欧や北米と同程度である。日本の土壌は一般的に, 方解石のような炭酸カルシウム系の鉱物が少ないため土壌においてもカルシウム塩含有量が少なく, また降雨量が多いことから塩基の流出を促し, 中和能力に乏しい酸性土壌が多いといわれている⁸⁾。環境庁では, 各地の土壌の酸に対する耐性を調査し, また全国の土壌について, 環境庁と日本土壌肥料学会は, 酸性雨の土壌への影響予測図を公表している。その結果によれば, 現在の日本においては河川・湖沼の酸性化は起っていないものの, 近い将来において河川・湖沼の酸性化の現象が十分起り得ることが懸念されており, わが国土壌による酸性降水の中和機構の解明とその対策が求められている。

土壌の酸中和能に関しては森林衰退原因として多く取り扱われているが, 降水が土壌中を移動し, 最終的に達する河川・湖沼の水質への寄与の解明を目差し, 土壌の中和機構を明らかにしようとした研究は少ない。河川, 湖沼水の酸性化原因の解明のためには, 森林土壌のみならず, 自然界に分布し, 雨と接触する土壌全体を対象とする必要があると考えられる。本研究では, 石川県内で採取した土壌を例に, 土壌の酸中和能を定量的に評価することを目的として, 模擬酸性雨と土壌をバッチ反応させた実験的検討により種々化学平衡論的解析を行った。

2. 実験方法

2.1 土壌試料および酸性溶液

土壌試料は, Fig. 1に示す都市汚染の影響のないと思われる4カ所(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)で, 地表面の草およびその根などを大まかに取り除き, 地表面から数十cmの深さから採取した。採取地点は植生の乏しい荒地2カ所(A, B)と植生の豊かな森林地2カ所(C, D)を選んだ。採取した土壌は, 風乾後1mmメッシュのふるいにかけて大きなゴミや石, 木の根等を除き均一の試料とした。なお, 土壌の分類, 採取地点の諸状況等についてTable 1にまとめた。

酸性溶液は, 硫酸・硝酸を2.5:1比で混合した溶液を用いた。硫酸と硝酸の混合比は金沢周辺で観測された降水の平均的組成⁹⁾に基づいて決定した。水素イオン濃度が $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (M)になるよう調製した溶液を

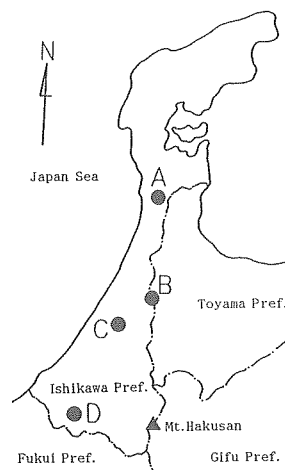


Fig. 1 Sampling sites of soil

Table 1 General conditions of sampling sites

Soil	Height (m)	Classification	Utilizing conditions
A	635	Lithosols	Top of Mt. Houdatsu
B	120	Lithosols	Precipice
C	260	Brown Forest Soils	Plantation of sugi
D	360	Brown Forest Soils	Plantation of sugi, Forest Park

保存溶液とし, 使用時目的のpHにまで適宜希釈した。使用に際して酸性溶液のpHは, 現在の降水の平均pHが約4.5付近であることを考慮し, おおよそpH3.5~4.5の範囲とし, 一部pH3付近の酸性溶液も用いて実験を行った。

2.2 土壌中和反応実験

乾燥重量で5g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, 種々のpH値の酸性溶液100mlを加え, 1時間振りまぜて反応させた。その後, 反応容器ごと遠心分離し, 得られた上澄み液を孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過した。この濾液を土壌浸出液として, pHおよび無機イオン濃度の計測に供した。

土壌浸出液については, pH, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- の各濃度の測定を行った。pHはガラス電極法, Na^+ , K^+ は炎光度法, Ca^{2+} , Mg^{2+} は原子吸光度法, Al^{3+} はICP測定法によった。 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- の定量は, イオンクロマトグラフィーによったが, 共存する高濃度の Ca^{2+} , Mg^{2+} の妨害を除去するため早川ら¹⁰⁾が開発したカラムスイッチングシステムを用いた。

2.3 土壤中炭酸塩の定量

炭酸塩の定量は、土壌0.5gを10mlプラスチック製試験管に入れ、1M塩酸溶液1mlを加え、直ちに密封し、数回転倒させて振り混ぜたのち、気相中に発生するCO₂を計測した。なお、気相中のCO₂濃度は、試験管中の空気を注射針付シリンジで少量抜きとり、そのまま非分散形赤外ガス分析計で測定した。同時に大気中CO₂濃度を測定し、その差を求めて土壌から発生したCO₂量とした。

2.4 陽イオン交換容量および交換性陽イオン量の測定

陽イオン交換容量(CEC)の測定は、Wada, Okamuraによる改良法¹¹⁾に準じた次の手順で行った。1または2gの土壌を容器にいれ、1M NH₄Cl溶液(pH4.6)と振り混ぜて、数時間静置後、遠心分離により上澄み液を除去する。この操作を5回繰り返し、土壌表面のイオン交換基上のすべての陽イオンをNH₄⁺と交換させた。上澄み液は5回分を集めて、100mlにメスアップし、交換性陽イオン量測定の試料とする。次に、土壌部分に0.01M NH₄Cl溶液を用いて同様の操作を数回行う。この最後の段階で上澄み液をできるだけ除去した後、容器込みの質量を測定し、最初に土壌をいれた容器の質量との差から残った上澄み液の質量を算出し、残留するNH₄⁺量を求めておく。さらに、分離した土壌に1M KCl溶液を注入し、同様の操作をくり返して、交換したNH₄⁺をすべてK⁺と再交換した。上澄み液はすべて集めて、100mlにメスアップした。この1M KCl溶液中に溶出したNH₄⁺量を測定し、残留したNH₄⁺量を引いて補正した。その結果から土壌単位重量当りの交換基量を算出し、これをCEC値とした¹²⁾。

各交換性陽イオン量は、CECの測定における1M NH₄Cl溶液中に溶出したCa²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺及びAl³⁺の濃度を測定して求めた¹³⁾。

なお、NH₄⁺はインドフェノール法によって定量し、他の各陽イオン成分の定量には、前述の土壌浸出液と同様の方法を用いた。

3. 結果と考察

3.1 pH変化

pH4.0の酸性溶液と土壌5gを混合したとき、浸出液のpH値は、酸性溶液と土壌を混合した直後に急速に変化し、1時間以内でほぼ一定値に達した。B土壌を用いて行った実験結果をFig. 2に示す。他の土壌についても同様の結果を得た。このように約1時間以内で中和反応が完了することから、以後酸性溶液と土壌の混合・振りまぜ時間を1時間とした。

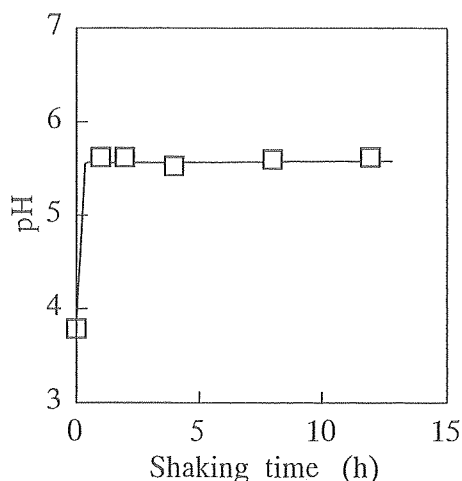


Fig. 2 Effect of shaking time on pH change of acid solution

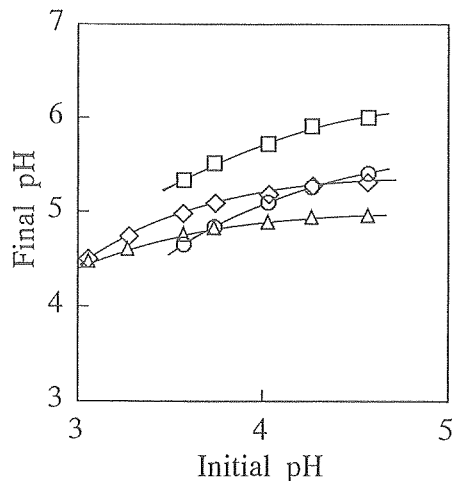


Fig. 3 Relationship between pH values of the acid solution before and after equilibration with soils (○: Soil A, □: Soil B, △: Soil C, ◇: Soil D)

Fig. 3に、種々の初期pHの酸性溶液と4種の土壌を混合・振りまぜたときの土壌浸出液のpHを示した。一般に、初期pHが高いほど中和反応後のpHが高くなるのは当然であるが、同じ初期pHの酸性溶液でも土壌によって中和反応後のpH値が異なった。B土壌が4種のうちではpHが最も高く変化した。

土壌の中和機構は、(1)土壌中の炭酸カルシウムなどの炭酸塩、炭酸水素塩の溶解、(2)負電荷を持つ土壌粒子表面に吸着している、アルカリ土類金属イオンなどの交換性塩基と降水中的の水素イオンとの交換、(3)SO₄²⁻等の陰イオンの土壌への吸着にともなうOH⁻の

放出, (4)アルミニウムの溶解, の大きく4種が考えられている⁹⁾。Fig. 3のようなpH変化が上記のいずれの中和機構によるものかについて, 以下で検討した。

3.2 炭酸塩含有量

土壌または岩石中の炭酸塩はCalcite, またはAragoniteとして存在している。土壌中の炭酸塩は, たとえ微量でも酸性降水の中和に大きく寄与する。土壌中の炭酸塩の検出には, X線回折法がしばしば用いられる。しかし, 炭酸塩を多量に含む砂漠土壌をサンプルとしたスペクトルにはCalcite, またはAragoniteの固有X線波長でピークが明確に認められたが, 炭酸塩含有量が数パーセント以下のサンプルに対しては検出限界以下となって有効ではない。本研究で用いた4種の土壌とも, これらのピークが認められなかった。

そこで, 微量の炭酸塩を定量するために, 密閉容器中で酸を加え, 発生する二酸化炭素の検出を試みた。実験方法で述べた条件では, 4種の土壌のいずれにも二酸化炭素は検出されなかった。この方法の検出限界は土壌5gあたり0.5 μeq であり, いずれの土壌中にも中和反応に寄与するほどの炭酸塩が含まれていないことが確認された。

3.3 陰イオン成分の吸着

本実験で用いた4種の土壌について, 溶液中に溶出

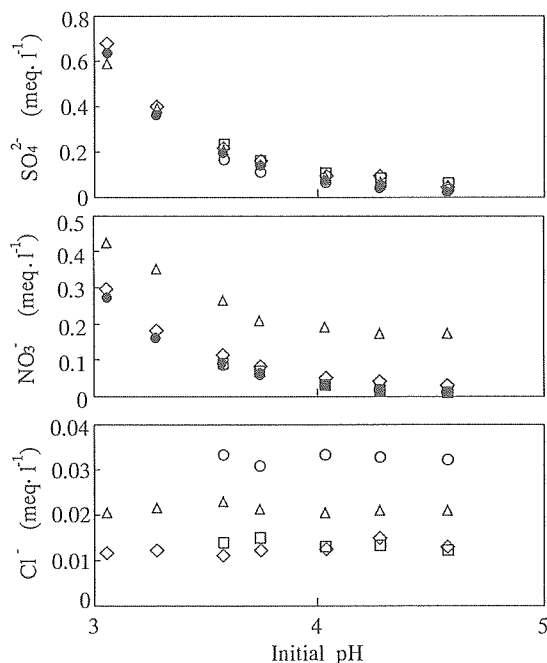


Fig. 4 Effect of initial pH value of the acid solution on the leachable amounts of anions (●: Initial, ○: Soil A, □: Soil B, △: Soil C, ◇: Soil D).

した SO_4^{2-} , NO_3^- および Cl^- の各濃度を測定した結果をFig. 4に示した。図中の黒丸は酸性溶液中の初期濃度を示しており, この値より低い結果を示した場合には土壌に吸着したことを意味し, 高い値を示した場合には, 土壌から溶出したことを意味する。なお, Cl^- に関しては, 酸性溶液に含まれていないので, 測定された量のすべてが土壌から溶出した量であることを示している。

SO_4^{2-} は土壌に比較的良好に吸着することが知られているが, ここで用いた土壌では, A土壌以外については吸着が認められなかった。逆に土壌に含まれていた SO_4^{2-} が酸性溶液中に溶出した結果となった。この溶出量は酸性溶液の初期pH値にかかわらず, ほぼ一定の値を示すことから, 土壌に付着していた中性の硫酸塩が酸性溶液中へ溶解したとして理解される。しかしながら, A土壌に関しては, 酸性溶液のpHが高い場合には SO_4^{2-} の吸着が認められなかったが, pHが低いと添加した SO_4^{2-} の約20~30%が吸着した。低pHの溶液との接触によって, 土壌表面の OH^- 基がプロトン化される結果, 正の電荷を持つようになり, これに SO_4^{2-} が吸着されると考えられる。その変化量はpH単位で0.2~0.4程度であった。

NO_3^- に関しては, 吸着現象の認められた土壌はなかった。また, A, B土壌に関しては, 土壌からの溶出も見られなかった。これに対して, C, D土壌ではかなりの量の硝酸イオンの溶出が観測された。これは, C, D土壌が, 腐植に富み, 土壌生物の多い植林地内から採取されたことと関連するものと思われる。

Cl^- に関しては, いずれの土壌からもわずかであるが溶出しており, 吸着現象は起こらないものと考えられる。また, このような土壌中塩化物イオンの主な起源は, 海塩に由来する大気中の湿性・乾性降水物であることが知られている¹⁴⁾。

3.4 アルミニウムの溶出

酸性溶液中の H^+ によって溶出したAl種は, 吉田⁹⁾の土壌の中和機構の分類によれば, H^+ と土壌の交換性Alとのイオン交換によるとされる。一方, Ulrich¹⁵⁾の分類によれば, $\text{Al}(\text{OH})_3$ やallophane等の二次鉱物の溶解によると考えられている。Al種が土壌中でpHの変化にとまない, 溶解, 沈殿を繰り返していると考えられることや, Al酸化物等の二次鉱物が土壌の主成分のひとつであることを考えると, 化学的には $\text{Al}(\text{OH})_3$, またはアルミノシリケート等二次鉱物の溶解と考えるのが妥当であろう。いずれにせよ, Alは溶出することにより, 溶液中の H^+ を消費し, pHを上昇させる。そのため, Al溶解量を知ることは土壌の中和反応を解析する上で重要である。

Table 2 A summary of the equilibrium constants

Reactions	Equilibrium constants
$Al^{3+} + OH^{-} \rightleftharpoons Al(OH)^{2+}$	$[Al(OH)^{2+}]/[Al^{3+}][OH^{-}] = 1.02 \times 10^{-9}$
$Al(OH)^{2+} + OH^{-} \rightleftharpoons Al(OH)_2^{+}$	$[Al(OH)_2^{+}]/[Al(OH)^{2+}][OH^{-}] = 4.90 \times 10^{-11}$
$Al(OH)_2^{+} + OH^{-} \rightleftharpoons Al(OH)_3^0$	$[Al(OH)_3^0]/[Al(OH)_2^{+}][OH^{-}] = 3.2 \times 10^{-8}$
$Al(OH)_3^0 + OH^{-} \rightleftharpoons Al(OH)_4^{-}$	$[Al(OH)_4^{-}]/[Al(OH)_3^0][OH^{-}] = 1.3 \times 10^{-6}$
$Al(OH)_3(\text{amorphous}) \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^{-}$	$[Al^{3+}][OH^{-}]^3 = 4.68 \times 10^{-33}$
$Al(OH)_3(\text{gibbsite}) \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^{-}$	$[Al^{3+}][OH^{-}]^3 = 9.33 \times 10^{-35}$
$H_2O + CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2 \cdot H_2O$	$[CO_2 \cdot H_2O]/P_{CO_2} = 3.4 \times 10^{-2}$
$CO_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons H^{+} + HCO_3^{-}$	$[H^{+}][HCO_3^{-}]/[CO_2 \cdot H_2O] = 4.45 \times 10^{-7}$
$HCO_3^{-} \rightleftharpoons H^{+} + CO_3^{2-}$	$[H^{+}][CO_3^{2-}]/[HCO_3^{-}] = 4.68 \times 10^{-11}$
$H_2O \rightleftharpoons H^{+} + OH^{-}$	$[H^{+}][OH^{-}] = 1.01 \times 10^{-14}$

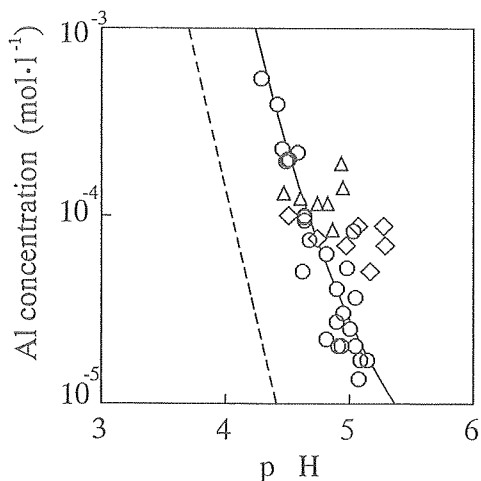


Fig. 5 Amounts of aluminum leached from soils at various pH (○: Soil A, △: Soil C, ◇: Soil D, —: calculated for amorphous aluminum hydroxide, ----: calculated for gibbsite)

Fig. 5 に、各土壌の溶液中に溶出された Al 量の測定結果を、溶液の pH に対して示した。B 土壌については溶液中に Al は検出されなかった。Al 種の溶存形態は pH によって異なる水錯化合物の形態で存在することが知られており、Table 2 に示す平衡反応にもとづき、その溶出量は pH に依存する値として求められる。ただし、平衡定数値は、Al(OH)₃の結晶形態 (amorphous と gibbsite) によって異なる^{16),17)}。図中の実線および破線は amorphous Al(OH)₃と gibbsite のそれぞれの平衡定数値を用いて計算した溶解度曲線である。A 土壌は、amorphous Al(OH)₃の溶解度曲線とほぼ一致をした。C および D 土壌の測定結果は、平衡値か

ら算出された値より過大であった。C, D 土壌が森林土壌であることを考えると、Al が土壌中のフルボ酸等の有機酸と錯化合物を形成し、溶出したと考えられる¹⁸⁾。有機性と無機性の Al の分離測定は、イオン交換樹脂を前処理に用いる等の方法があるが¹⁹⁾、希薄な溶液の場合など正確な値を出すのは難しい。ここでは pH の上昇に寄与する無機性 Al 種の溶出量を化学平衡値から算出することにした。A 土壌の測定値が amorphous Al(OH)₃の溶解度曲線とほぼ一致したことから、溶液中の無機性溶存 Al 種は、amorphous Al(OH)₃の溶解度平衡値を用いて無機性 Al 溶解量を算出し、以下の解析に用いた。

3.5 土壌吸着した水素イオン量の推定

土壌の酸中和反応の主要な機構として、陽イオン交換反応が考えられている。この陽イオン交換反応では、酸性溶液中の水素イオンと土壌中の Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺等の種々の金属イオンとのイオン交換反応であり、また相互のイオン交換反応も行われると考えると非常に複雑である。また、土壌から浸出する金属イオンは、土壌の交換性成分ばかりでなく土壌に付着していた中性塩の溶出、また Al(OH)₃等の溶解も考えられる。したがって、溶出した金属イオン濃度の測定から陽イオン交換量を正確に見積ることは難しいと思われる。そこで、これらの金属イオンと交換する水素イオン量を測定して、間接的に交換した金属イオン量を推定することを試みた。

すなわち、土壌の金属イオンと交換した水素イオン量 ΔH⁺は、水溶液中の水素イオンの減少量に基づいて計算されるが、実験は大気開放の条件下で行っているために、大気中の二酸化炭素の吸収、放出を考慮した

次式で表わすことができる。

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

ここで、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。また、 HCO_3^- と CO_3^{2-} の濃度は水溶液中の pH と気相中の CO_2 分圧によって決まる。 CO_2 の水への溶解は、Table 2 に示す CO_2 に関する平衡反応にもとづき、 HCO_3^- および CO_3^{2-} の濃度が求められる。したがって、(1)式は水素イオン濃度のみの関数となり、土壌混合前後の pH 値から ΔH^+ が算出されることになる。

なお、硫酸イオンなどの吸着がおこると、吸着した硫酸イオン量に相当した分だけ水素イオンの消失が考えられる。したがって、硫酸イオンの吸着現象が観察された A 土壌の場合には、このことを考慮して(1)式に

修正項を加えた次式から計算した。

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

3.6 ΔH^+ に対する溶出金属イオン濃度の関係

Fig. 6 は、各土壌において、 ΔH^+ 量に対して溶出した各金属イオン濃度の関係を示す。

いずれの土壌に関しても、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} は、 ΔH^+ の増加に伴ってほぼ直線的な関係を示し、そのほとんどがイオン交換反応に関与することが推定される。一方、 Na^+ は、 ΔH^+ の増加に対してその溶出量が、ほとんど変化しないことから、イオン交換反応にほとんど寄与していないことがうかがえる。 K^+ は ΔH^+ に対して緩い傾きを持つことから、一部水素イオンと交換するイオンの存在があるように思われた。

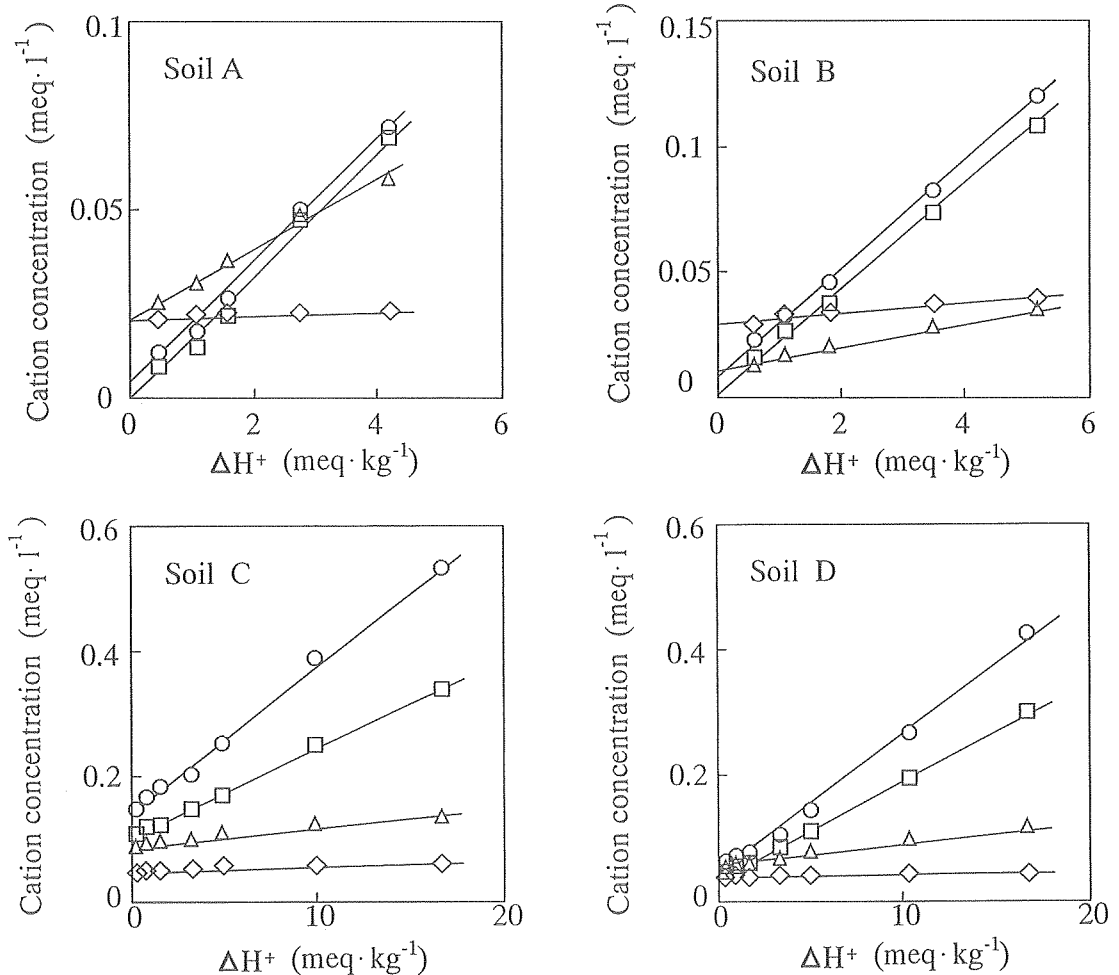


Fig. 6 Relationship between the amounts of leached cations and corrected changes in hydrogen ion concentration of the acid solution (ΔH^+) (○: Ca, □: Mg, △: K, ◇: Na)

さらに各溶出金属イオン濃度が ΔH^+ に対してほぼ直線の関係を示すことから、各金属イオン成分のうちイオン交換反応に寄与する量について定量的な推定を試みた。Fig. 6 から、 ΔH^+ に対する溶出金属イオン濃度を示す直線のほとんどが $\Delta H^+=0$ で正の切片を持つことが判る。これは、pHの上昇に関与しない陽イオンの溶出があることを示しており、その切片の値は、土壌中の溶解性中性塩から溶出した陽イオン量を意味すると考えられる。この溶解性塩は、Fig. 4 に示したように、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- およびCl⁻が初期の酸性溶液中の量より過剰に存在したことからおそらく中性の硫酸塩、硝酸塩および塩化物などとして存在するものと推定される。Fig. 6 の切片の値を各金属イオンの中性塩量として求めた結果をTable 3 に示す。これらの中性塩は、C 土壌でとくに多いが、C 土壌では硝酸イオンの溶出が他の土壌に比べて多かったことから、その大部分は硝酸塩として土壌中に存在していたと考えられる。

3.7 ΔH^+ と交換性総金属イオン量の比較

前節で推定した各交換性金属イオン量の総当量および無機性Al種の溶出当量の和は、溶液中から消失した水素イオン量 ΔH^+ に等しくなければならない。Fig. 7 には、Ca, Mg, K, Na, の各交換性イオン当量と無機性Al種の溶出当量の合計に対する ΔH^+ の関係を示した。なお、交換性イオン量は測定された各金属イオン濃度から中性塩量を差し引くことによって求められる。また、Al種については、3.4項で示した溶解度平衡値から算出した。Fig. 7 に示すように ΔH^+ 量とイオン交換に関係のある各陽イオンの総量とは、ほぼ一致した。土壌の交換性陽イオンは、上記の5金属の他にも、

Table 3 Cation contents of neutral salts in the soils

Soil	Ca	Mg	K	Na (meq·kg ⁻¹)
A	0.08	0	0.45	0.43
B	0.17	0.05	0.22	0.59
C	2.79	2.03	1.8	0.97
D	0.8	0.7	1.1	0.79

Rb, Ba, Sr 等、多くの金属があり¹⁹⁾、それらの陽イオンも溶出していると考えられる。しかし、 ΔH^+ 量はそれらすべてを含んだ交換量と考えることができ、したがって、ここで示した ΔH^+ の推算方法は無機性Al種の溶出量も含んだ総陽イオン交換量を推定するための簡便かつ有用な方法であると言える。

3.8 塩基飽和度と陽イオン交換容量

Table 4 には、4種の土壌について測定した陽イオン交換容量(CEC)および交換性陽イオン量を示した。CECとは単位質量の土壌に吸着している交換性陽イオンの量をその等量数で表したものである。また各交換性陽イオン量のうち、塩基(Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)の占める比率が塩基飽和度であり、土壌の酸中和能力の指標として使われている。従来の交換性塩基量の測定法では、土壌に含まれる中性塩もあわせて測定されることになり、塩基飽和度が100%を超えた値になる場合もある²⁰⁾。厳密な意味での塩基飽和度は、土壌粒子の負電荷部位に占める塩基の割合として定義すれば、中

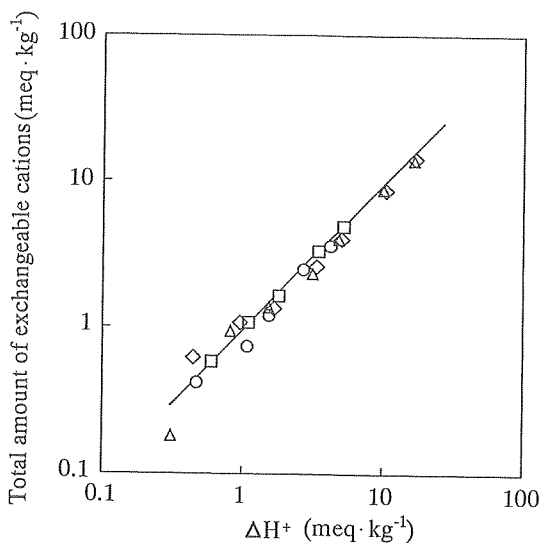


Fig. 7 Relationship between the amounts of exchangeable cations and corrected changes of hydrogen ion concentration (ΔH^+) (○: Soil A, □: Soil B, △: Soil C, ◇: Soil D)

Table 4 CEC, contents of exchangeable cations and bases saturations

Soil	CEC (meq·kg ⁻¹)	Exchangeable cation (meq·kg ⁻¹)				Base saturation %	Our defined base saturation %
		Ca	Mg	K	Na		
A	51.1	2.2	2.5	1.6	0.1	14.4	12.4
B	95.2	45.0	41.3	2.4	0.7	95.1	93.9
C	191.0	45.5	21.7	6.6	0.9	43.1	39.1
D	117.3	32.2	14.7	4.1	0.4	46.9	43.9

性塩が溶解した陽イオン量を除いて算出すべきと考えられる。このようにして得た値を Table 4 に従来の定義による塩基飽和度と比較して表した。両者には若干の差異が見られるが、ここで用いた土壌を評価する上では、いずれの値によっても次のことが言える。A, C, D の各土壌の塩基飽和度が比較的低いものに対して、B 土壌はかなり高い値を示し、土壌によって塩基飽和度が大きく異なることが明らかになった。塩基飽和度が高いほど酸を中和する能力が高いことが、B 土壌が同じ初期 pH の酸性溶液をより高い pH 値にまで変化させたことから判る。

4. 結 論

石川県内で採取した土壌試料を用いて、酸性降水を模した酸性溶液の中和機構について検討した結果、次のことが明らかになった。

1) 土壌による降水の中和についてはいくつかの機構が考えられているが、本研究で用いた土壌では、炭酸塩による中和はほとんど考えられず、また SO_4^{2-} の吸着も 1 試料を除いて認められなかった。一方、陽イオン交換反応およびアルミニウム成分の溶解が中和に寄与することが認められ、これら二つの機構が支配的であると考えられる。

2) 土壌中の交換性陽イオンとの交換によって、土壌に吸着する水素イオン量 ΔH^+ は土壌と混合する前後の酸性溶液の pH 値の変化から推定することができた。

計算された ΔH^+ と土壌浸出液中の各陽イオン濃度の関係から、溶解性中性塩の存在が確認され、その量を推定することができた。中性塩量が算定されたことにより、酸性溶液中に溶出した陽イオンのうち、中性塩の溶解による量と陽イオン交換反応により溶出した量を区別することができた。

さらに ΔH^+ は、測定した 4 金属 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) の交換性イオン量と、溶解度平衡値より求めた $\text{Al}(\text{OH})_3$ の溶解量の和とほぼ一致した。 ΔH^+ は総イオン交換量を簡易に推定するのに有効であると考えられた。

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御助言と、結果について御討論をいただいた。また、山形大学農学部上木勝司教授に、土壌に関する知見をいただいた。さらに、石川県保健環境センターに種々御協力をいただいた。ここに厚くお礼を申し上げる。

(原稿受付 1992年5月13日)

(原稿受理 1992年10月10日)

文 献

- 坂本充(1991)酸性雨と水環境, 水質汚濁研究, 14, 599-606.
- Charles, D.F., Battarbee, R.W., Renberg, I., Dam, H.v. and Smol, J.P. (1990) Acidic Precipitation, 4, Springer-Verlag, 207-276pp.
- 佐藤一男, 大岸弘 (1990) 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.
- 小沢徳太郎 (1990) 環境の酸性化に対するスウェーデンの取り組み, 第2回国際学術研究公開シンポジウム「環日本海における酸性雨・雪」要旨集, 61-70.
- 吉田稔, 川畑洋子 (1988) 酸性雨の土壌による中和機構, 土肥誌, 59, 413-415.
- Reuss, J.O. and Walthall, P.M. (1990) Acidic Precipitation, 4, Springer-Verlag, 1-33pp.
- 北村守次, 加藤拓紀, 関口恭一, 田口圭介, 玉置元則, 大原真由美, 森淳子, 村野健太郎, 若松伸司, 山中芳夫, 大喜多敏一, 原宏 (1991) わが国の酸性雨の pH とその頻度分布パターン, 日本化学会誌, 6, 913-919.
- 吉田稔 (1990) 酸性雨とわが国の土壌, 現代化学, No. 234, 48-52.
- Hirai, E., Miyazaki, M., Chohji, T., Kitamura, M., Okubo, N., Nakagawa, C. and Ecker, F.-J., (1990) Acidity in winter-time deposition on the Japan Sea side of Japan, *Environ. Technol.*, 11, 757-763.
- Hayakawa, K., Nomura, K. and Miyazaki, M. (1991) Online removal of interfering alkaline earth metals for simultaneous determination of hydrogen carbonate, chloride, nitrate and sulfate by indirect photometric detection ion chromatography, *Anal. Sci.*, 7, 967-969.
- Okamura, Y. and Wada, K. (1984) *J. Soil. Sci.*, 35, 387.
- 日本粘土学会 (編) (1987) 粘土ハンドブック, 技報堂出版, 681-684pp.
- 日本分析化学会 (編) (1981) 分析化学便覧改定三版, 丸善, 1252pp.
- 鶴見実, 一國雅巳 (1989) 玉川上流の沢水に含まれる無機成分の化学的特徴, 環境科学会誌, 2, 9-16.
- Ulrich, B. (1989) Acidic Precipitation, 2, Springer-Verlag, 207pp.
- Marion, G.M., Hendricks, D.M., Dutt, G.R. and Fuller, W. H. (1976) Aluminum and Silica solubility in soil, *Soil Sci.*, 121, 76-85.
- Reuss, J.O. and Johnson, D.W. (1985) Effect of soil processes on the acidification of water by acid deposition, *J. Environ. Qual.*, 14, 26-31.
- Nillson, S.I. (1983) Aluminium chemistry and acidification processes in a shallow podzol on the Swedish west coast, *Water Air and Soil pollut.* 20, 311-329.
- Sullivan, P.J. (1977) The principle of hard and soft acids and bases as applied to exchangeable cation selectivity in soils, *Soil Sci.*, 124, 117-121.
- 鴨下寛, 小島道也, 長谷川福広, 佐藤幸夫 (1979) 土壌の抗酸塩基比の意義, 土肥誌, 50, 249-253.