

9. 酸性雨・雪による河川環境の酸性化の観測と解析

- 1. はじめに
- 2. 降水の観測
 - 2.1 観測方法
 - 2.2 結果と考察
- 3. 白山山頂における池水、沢水の観測
 - 3.1 観測方法
 - 3.2 pHの頻度分布
 - 3.3 無機イオン成分濃度
 - 3.4 考 察
- 4. 河川水の観測
 - 4.1 河川水の採取方法
 - 4.2 結果と考察
- 5. 土壤の中和機構
 - 5.1 炭酸塩の溶解反応
 - 5.2 陽イオン交換反応
 - 5.3 陰イオン交換反応
 - 5.4 アルミニウムの溶出反応
 - 5.5 二酸化炭素の溶解反応
- 6. 土壤の中和反応とその数式化
 - 6.1 土壤間隙中の炭酸ガスの溶解と放出
 - 6.2 土壤に吸着した水素イオン量の推定
 - 6.3 中和反応モデル式
 - 6.4 解析方法
- 7. 実験結果と解析
 - 7.1 実験方法
 - 7.2 実験結果
 - 7.3 解析値との比較
 - 7.4 γ 値による土壤中和能の評価
- 8. おわりに
- 引用文献

金沢大学工学部教授 平井英二*

金沢大学環境保全センター助手 丁子哲治**

1. はじめに

石油や石炭などの化石燃料の燃焼によって大気中に放出された硫黄酸化物及び窒素酸化物は、大気中で種々の酸化反応を受けて、最終的に硫酸、硝酸にまで酸化され、これらが酸性降下物となって地上に沈着して環境に影響を及ぼす現象が、地球環境問題の一つとなっている。酸性降下物による環境影響として、森林の枯死がよく知られているが、北欧・北米および中国などでは河川や湖沼の酸性化も深刻な問題となっている。

河川はその流域に降った降水を集めて海まで運ぶ役割を果たす。そのため、河川の水質は降水によって影響を受けることが考えられる。わが国においても、降水のpHが十分に酸性化しているので、河川・湖沼の酸性化が懸念されるところである。しかしながら、河川や湖沼が酸性降下物によってにわかに酸性化しないのは、土壤の中和作用によるためである。健全な環境では、ある程度の酸性降水が降っても、土壤の中和能によって河川・湖沼は、にわかに酸性化することはない。

この中和に寄与する土壤の無機的なメカニズムは、吉田、Ulrichによって、大きく4または5種の化学反応に分類されている。すなわち、炭酸カルシウム等の炭酸塩の溶解、土壤の陽イオン交換反応、アルミニウム二次鉱物の溶解、鉄塩の溶解、硫酸イオン等の陰イオン吸着がその主なものである。実際の土壤ではこれらの反応が複合的に起こっており、その解析は複雑である。今日まで酸性降水による河川水質の影響のメカニズムすら正確に解明されていないのが現状である。

本研究では、石川県内の種々の水源として最も重要な白山山系を源流とする手取川の流域を調査対象として、降水の水質と土壤による中和機能の関係に基づいて河川水質の酸性化に関する種々の検討を行った。

2. 降水の観測

白山山頂は海拔2,700mの高地で、下層雲より高く、近距離の平野部から発生する汚染物質や海上から発生するエアロゾルの影響は比較的少ないと予測される。このような高地での降雨は、長距離輸送された大気汚染物質を含むものと考えられる。ここでは、白山山頂において降雨の採取を行い、降雨中の無機イオン成分を計測し、その化学的特徴について検討した。また、比較のために平野部での観測値として金沢大学工学部キャンパスでの降雨も採取し観測した。

2.1 観測方法

観測地は白山山頂室堂付近（標高2,450m、以後白山観測点と呼ぶ）と、平野部として金沢大学工学部キャンパス内（標高70m、以後工学部観測点と呼ぶ）を選んだ。白山観測点では、手動式降

* 現在 北陸大学薬学部教授

** 現在 国立富山工業高等専門学校金属工学科助教授

雨採取器、工学部観測点では自動式降雨採取装置によってそれぞれ1降雨毎に降雨を採取した。

採取した雨水は、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し、pH、電気伝導率(EC)および塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、アンモニウムイオンの8種の無機イオンの濃度を計測した。これらの測定方法は、pHはガラス電極法、電気伝導率は電気伝導度計を用いて測定した。陰イオンは電気伝導度検出イオンクロマトグラフィーにより計測した。陽イオンに関しては、ナトリウムイオン及びカリウムイオンは、炎光光度法、カルシウムイオン、マグネシウムイオンはフレーム式原子吸光光度法、アンモニウムイオンはインドフェノール法によって測定した。

2.2 結果と考察

白山山頂と工学部観測点で採取した降雨のpHの観測結果について図1に示した。化学的にはpHが7未満の範囲を酸性と呼ぶが、酸性雨とは大気中の二酸化炭素との気液平衡によって示す5.6以下の値のpHを示す降雨を言う。このような定義に従うと、工学部観測点のみならず白山観測点で採取されたほとんどの降雨が酸性雨であったことが判る。しかも清浄な観測点と考えられる白山観測点において、工学部観測点より低いpH値が得られていることは注目される。

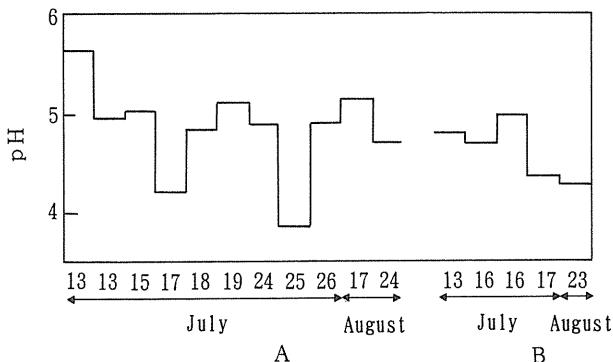


図1 白山観測点(A)と工学部観測点(B)における降雨pH

雨が酸性化するのは、主として硫黄酸化物や窒素酸化物が大気中で酸化反応などを経て降雨に取り込まれた結果と考えられている。硫黄酸化物は、工場や火力発電所などから石炭や石油などの化石燃料の硫黄分を燃焼して発生する排ガスや火山の噴煙によって放出される。窒素酸化物は、燃焼用空気の窒素が高温状態で酸化したり、燃料中の窒素化合物が燃焼したりすることにより、ボイラーや燃焼炉および自動車から放出される。これらの硫黄酸化物や、窒素酸化物は降雨中では酸化された形態の硫黄イオンや硝酸イオンとして観測される。さらに、発生量としてはわずかと考えられているが、塩化水素として降雨に取り込まれ、降雨中では塩化物イオンとして観測される場合も考えられる。このようなことから、降雨のpH値ばかりではなく、含有するイオン種が酸性雨を評価する際に重要となる。

図2に、塩化物イオン、硫酸イオンおよび硝酸イオンの各陰イオン濃度を積層型棒グラフで示した。白山観測点での各陰イオン濃度の合計は全般に工学部観測点より低いデータが多く、比較的清浄な降雨といえる。しかしながら、いくつかのサンプルについては、工学部観測点と比較しても、総陰イオン濃度が高い結果が得られたことは注目に値する。さらに、興味深いことに、白山観測点、工学部観測点共に、概ね総陰イオン濃度が高いときはpH値も低い値を示している。しかしながら、このような低pH値を示すときは、白山観測点では塩化物イオン濃度、工学部観測点では硫酸イオン濃度が高い傾向がみられた。

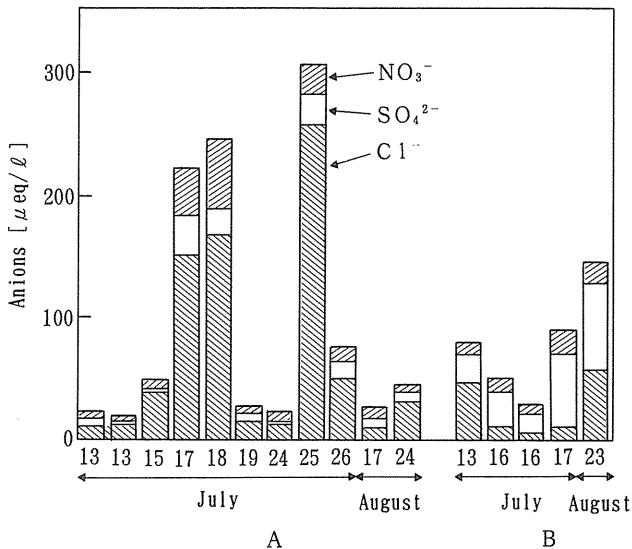


図2 白山観測点（A）と工学部観測点（B）における
降雨に含まれる陰イオン濃度

3. 白山山頂における池水、沢水の観測

山頂付近の沢水や池水などは、河川下流域に比べて土壤との接触が少ないので、酸性化現象が現れやすいと考えられる。しかしながら、このような山岳地域において、降水と沢水や池水等を同時に観測したデータは少ない。ここでは、白山山頂における沢水及び池水を採取し、その水質を調査し、さらに降水のデータと比較検討することによってそれらの関連性について種々検討を行った。

3.1 観測方法

沢水、池水の採取地点は図3に示す白山山頂（海拔 2,702m）付近である。池水は、白山山頂の8か所から採取した。採取期が夏季であったためか、これらの池に流れ込む沢などではなく、おそらく降水、または融雪水が貯留したものと思われる。沢水、池よりやや低い位置（海拔 2,050～2,300m）を流れる4か所の沢から採取した。なお、降水の採取は、白山山頂の室堂（海拔 2,450

m)付近で行った。白山山頂の土壤の概況は、部分的には岩石が露出しているが、概して植生の豊かな黒ぼく土に覆われている。

水質の成分分析は、前節の降水の計測で行った方法と同様に行った。

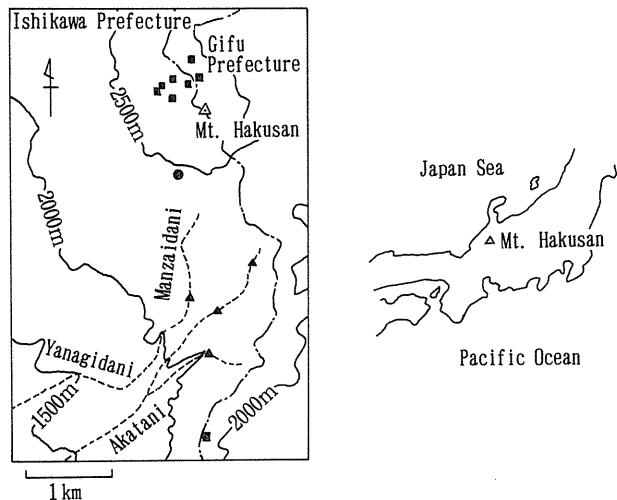


図3 白山山頂における降水（●）、池水（■）、沢水（▲）の採取地点

3.2 pHの頻度分布

池水および沢水のpHを0.2単位で分割したときの頻度分布を図4に示した。降水は、pH3.86～pH5.6までの範囲で観測された。なお、ここで比較のために降水のデータも示した。最多頻度

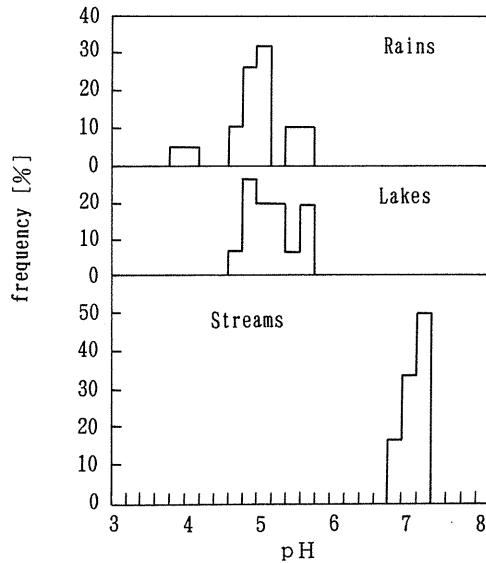


図4 白山山頂における降水、池水、沢水のpH出現頻度分布

を示すpHは5.0±0.1であった。これは金沢市内の降水の最多頻度pHと比べてやや高い値であり、より清浄な降水と考えられる。しかしながら、pH4前後の酸性降水も2回観測されたことは注目されよう。

池水のpHは降水とほぼ同様の値を示した。しかし、降水のようなpH4以下の値を示すサンプルはなかった。これはpHの低い降水が混入しても、雪渓の融雪水や比較的清浄な降水との混合の結果であろう。なお、付近の雪渓の融雪水を採取したところ、pH値が5.56で、計測したほとんどの無機イオン成分も不検出であった。

3.3 無機イオン成分濃度

図5は、降水、池水、沢水の個々のサンプルについて、8種類の無機イオン成分濃度を計測した結果を示す。池水、沢水ともに塩化物イオン濃度はほぼ降水と同程度の濃度を示しており、池水、沢水中の塩化物イオンは降水を起源としていると考えられる。池水では若干降水より塩化物イオン濃度の低いサンプルも見られるが、これは無機イオン成分をほとんど含まない雪渓の融雪水が池水を希釈していることによると考えられた。

硫酸イオンに関して、池水中の含有量は降水とほぼ等しい値を示したが、沢水では降水、池水の約10倍程度の値を示した。この硫酸イオン濃度は、比較的高い値を示しているが、火山起源の硫黄酸化物が土壤から溶出したものと考えられる。しかしながら、硫酸イオンの溶出がpHを低下させる結果となっていないことから、土壤中には中性の硫酸塩として存在していたものと推定される。

カルシウムイオン、マグネシウムイオンおよびカリウムイオンは、硫酸イオンと同様の傾向を示し、沢水のこれらの成分のはほとんどは土壤起源と思われる。降水のデータと比較すると、これらの土壤からの溶出量はカルシウムイオン>マグネシウムイオン>カリウムイオンの順であることが判った。

硝酸イオンとアンモニウムイオンについては、降雨中に高濃度で観測されたが、池水、沢水中にはわずかであった。これは岩石や土壤から溶出する成分ではなく、しかも微生物等による脱窒作用を受けた結果と思われる。

3.4 考 察

白山山頂では、夏季でも残雪があり、その融雪水に含まれる無機イオン成分の検出はほとんどされず、純粹に大気中の二酸化炭素のみが溶解したときのpHと等しいpH5.6を示した。山頂での降雪は採取していないが、白山山麓の海拔約1,000mの位置での降雪中には平野部で観測される降雪と大きく違わない無機イオン成分を含んでいる。したがって、白山山頂で採取された融雪水は、春季からの融雪の過程で、その初期に無機イオン成分を排出してしまった結果であると考えられた。すなわち、融雪初期には通常の降水より強い酸性度の融雪水に土壤が曝されることになり、そのインパクトは計り知れないものが予想される。実際に、白山山頂で採取された土壤のうちで、中和能がほとんど失われたサンプルがあった。白山山頂での陸水の酸性化の予測のためには、より詳細な観測データの蓄積が今後望まれる。

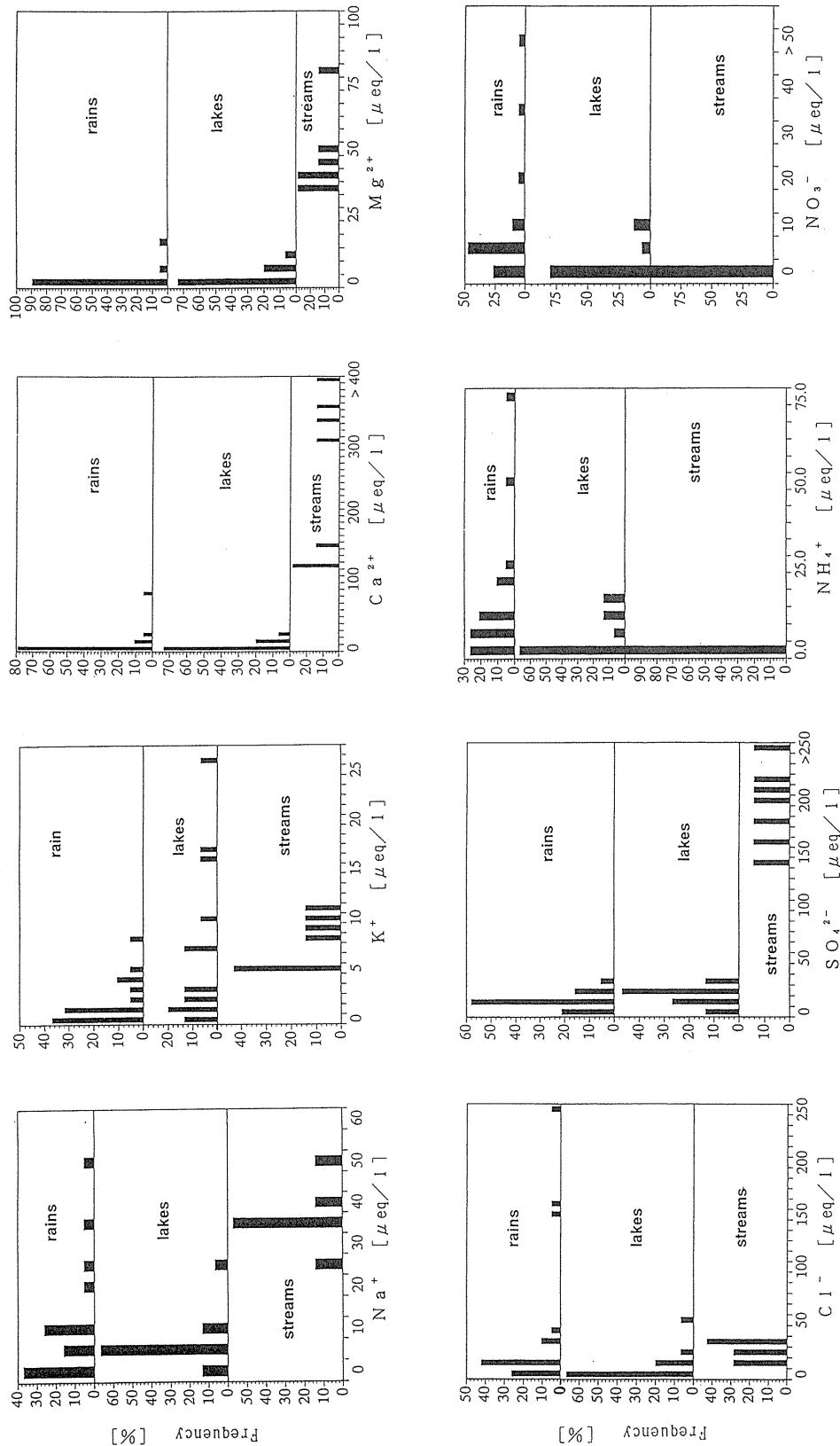


図5 白山山頂における降水、池水、沢水に含まれる無機イオン濃度の出現頻度分布

4. 河川水の観測

降水が地表に達すると、一部はそのまま河川水に、一部は地下にもぐって地下水となる。地表では蒸発が起こって塩分濃度は大きくなる。海塩由来のエアロゾルが大気中を風で輸送されて地表に沈着する。降水中にこれらが含まれて、やがては河川水に供給されることになる。また、人間の産業活動による化学物質の河川水への供給や、岩石、土壤からの溶出による添加も考えられる。白山山頂の特殊な地理的条件では降水により酸性化した池水が観測されたが、さらに下流の河川水についての検討を次に行った。すなわち、白山山系を源流とする手取川の上流域から下流域にかけた数カ所において河川水を採取し、その水質を調査した。なお、白山山頂で採取した池水のデータと比較することによる検討も加えた。

4.1 河川水の採取方法

河川水の採取地点を図6に示した。なお、前節で示した池水の採取地も併せて示した。これらの採取地点はいずれも、付近に人為的汚染物質を大量に放出するような発生源はなく、また河川の本流ではなく人為的な汚染が極めて少ないと思われる沢水を採取した。これらの水質計測は降水の観測で説明した方法と同じである。

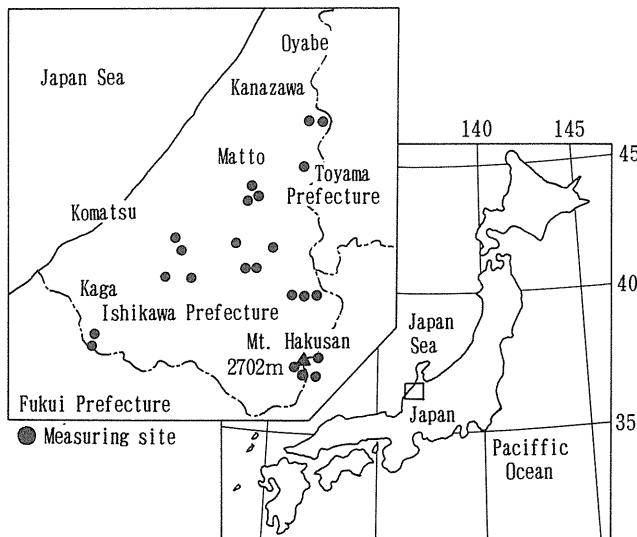


図6 河川水の採取地点

4.2 結果と考察

降雨中には海塩由来の成分が多く含まれることが知られているが、その主な成分は塩化物イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、などである。そこで、河川水及び池水中に含まれる海塩由来成分の挙動を知るために、海岸線からの距離との関係を図7に示した。図中の○印は河川水を、△印は池水のデータをそれぞれ示している。

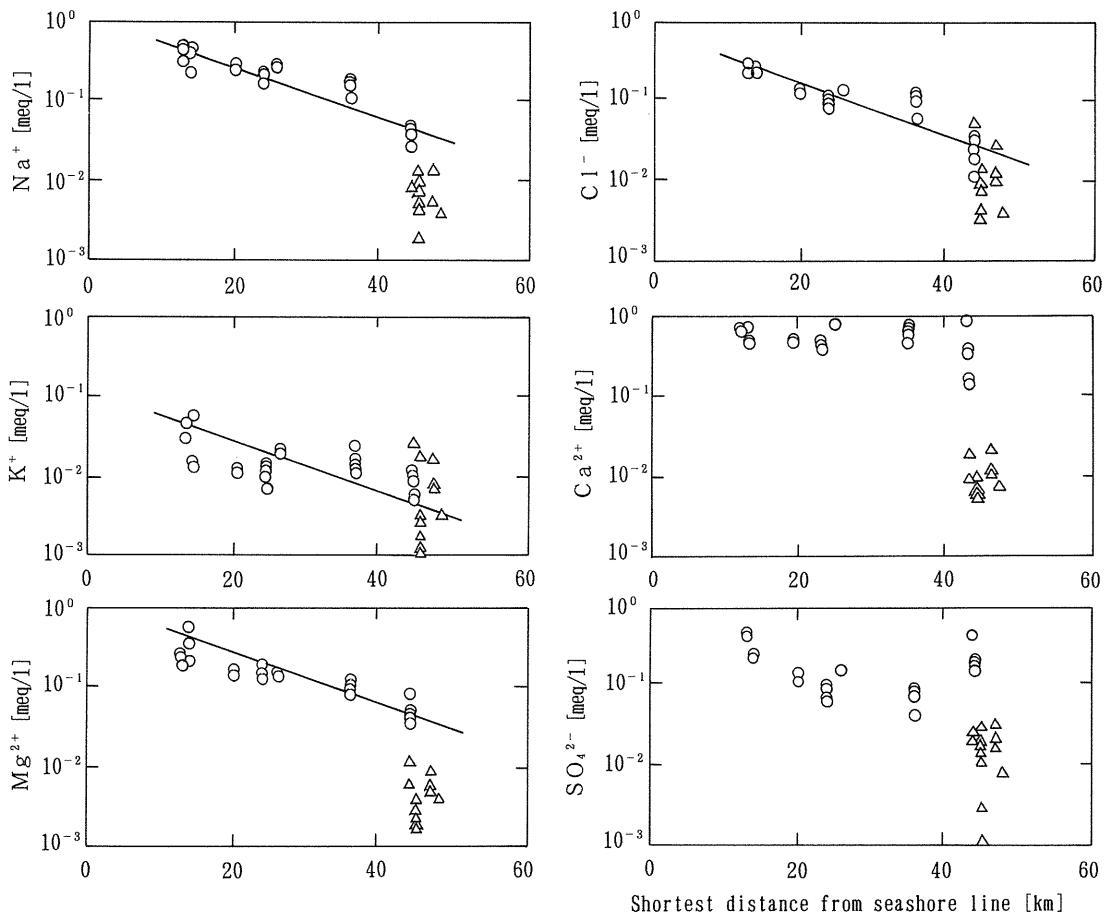


図7 河川水（○）と白山山頂における池水（△）に含まれる無機イオン濃度と採取地点の海岸からの距離の関係

いずれの成分においても、河川水中の無機イオン濃度は、池水の濃度よりも高い値を示した。海塩粒子は海拔高度 2,000m以上には多く上昇しないことが知られており、このことが海拔 2,000m以上の高地に位置する白山山頂の池水に多く含まれないことの原因と考えられる。

各成分についてみると、河川水に関しては、塩化物イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、およびマグネシウムイオンは海岸線からの距離に対応して、内陸部へ向かうほど指数関数的に減少する傾向が見られた。一方、硫酸イオンとカルシウムイオンはかなりばらついた値を示した。地表に沈着した降水は、乾性降下物を溶解するなどした後、土壤による中和反応を伴って河川に流れ込むものと考えられる。カルシウムイオンについては、交換性塩基の中でも酸性降水の中和に大きく寄与する成分であることから、土壤からの影響を受けやすくその値は降水が河川に流れるまでに中和作用をうけた土壤の種類によって変わると考えられ、このことによってばらつきを示したものと推定される。硫酸イオンは、岩石の風化などによって河川水に供給されるイオン成分であるが、土壤に吸着されたり、還元されて硫化水素となりそれが岩石や土壤中の鉄やマンガンと反応を起こし、硫化物となって水中から除去されることなどが考えられる。また、局地的な人為的要因による溶出

も考えられる。硫酸イオン濃度はこのような影響により決定される。

塩化物イオンは、岩石中にはわずかしか含まれず、岩石の風化過程で河川水に寄与する量はほとんどないと考えられている。しかも、土壤に吸着されず、イオン交換されないイオン種である。したがって、塩化物イオンの供給源は、ほとんどが降水によると考えて良い。塩化物イオン濃度は採取地の海岸線からの距離が遠くなるほど減少していることからも塩化物イオンが土壤による影響をほとんど受けていないことが判る。

図8に、硝酸イオンの濃度について観測地の海岸からの距離に対する関係を示した。図から判るように、硝酸イオン濃度は海岸からの距離にほとんど相関性が見られなかった。言うまでもなく、硝酸イオンは海塩由来成分ではなく、人為的大気汚染物質や土壤に由来する成分である。石川県では、海岸線に沿って人為的産業活動が活発であるが、このような近距離の汚染源はこれらの河川水にはほとんど寄与していないといえよう。

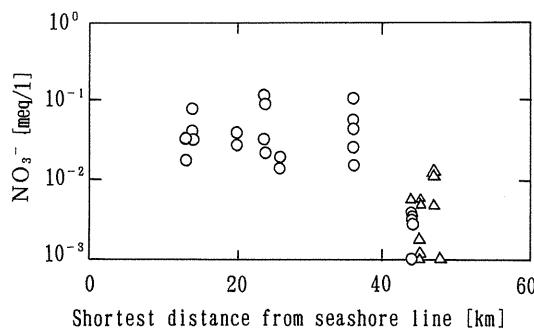


図8 河川水（○）と白山山頂における池水（△）に含まれる硝酸イオン濃度と採取地点の海岸からの距離の関係

5. 土壤の中和機構

酸性降水は土壤と接触することによって速やかに中和される。しかも、その中和には土壤中のカルシウムイオンなどのアルカリ土類金属の溶出が主な現象のように思われる。しかしながら、土壤で起こっている反応は多岐にわたり複雑である。しかしながら、これらの無機化学的反応機構の概略は図9に示すように考えられる。すなわち、これらの反応機構の個々については次のように整理される。

5.1 炭酸塩の溶解反応

降水に伴って土壤にインプットされる水素イオンは、土壤中に炭酸カルシウムが存在すれば、その溶解によって中和され、溶液のpHは直ちに7を越えるであろう。蒸発量が降水量を超える乾燥、半乾燥地帯では、岩石の風化により溶出するカルシウムイオンが土壤中で蓄積し、カルサイトとして結晶化する。しかし、北陸地方のような湿潤な機構では、土壤中でカルサイトの生成はほとんど起こらないと考えられる。わが国では、石炭岩や沖縄地方にみられる珊瑚礁起源のものが考えられる程度である。

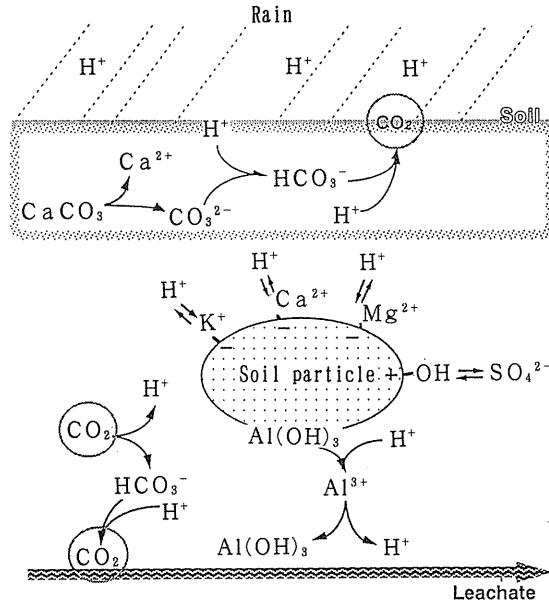


図9 土壤による酸性降水の中和反応の概略

5.2 陽イオン交換反応

岩石が風化すると、カルシウムイオンやマグネシウムイオンなどを放出し、ケイ酸やアルミニウムの酸化物を主成分とする粘土鉱物または二次鉱物と呼ばれる無機高分子粒子が生成する。粘土鉱物は粒子表面の水酸基の水素イオンが解離する事により生ずる負の電荷が陽イオン交換基となりイオン交換体として働く。この土壤表面の交換基にはカルシウムイオンやマグネシウムイオンなどの金属イオンが保持されており、これによる酸性降水に浸されると土壤表面の金属イオンは水素イオンと交換して溶液中に溶出する。

5.3 陰イオン交換反応

硫酸イオンなどの陰イオンも陽イオンと同様の交換反応が起こる。土壤粒子表面の水酸基に水素イオンが吸着することで生ずる陽の電荷を交換基として硫酸イオンが吸着、脱着することが考えられるが、実際の粘土鉱物では陽イオン交換容量に比べて小さいことが知られている。

5.4 アルミニウムの溶出反応

土壤溶液がpH 5以下になると、アルミニウム酸化物の溶解に伴って溶液が中和される反応が起こる。土壤中のアルミニウム酸化物の結晶化した鉱物としてギブサイトがある。しかし、アルミニウムは土壤溶液のpHの変化に伴って溶解と沈澱を繰り返しており、その一部はアモルファス水酸化アルミニウムの化学形で存在している。このようなアルミニウムの化学形が違うと、その溶解

度積の値も異なる。実際の土壌では両者の中間的な値を示すことが多い。

3価の鉄水酸化物の溶解反応によっても、アルミニウムと同様の中和反応が期待できる。しかし、この反応が寄与するpH範囲は低い値に位置するため、今日観測される降水pHが4～5の範囲にある限り、考慮する必要はないと考えられる。

5.5 二酸化炭素の溶解反応

土壌空気には、植物、動物の代謝反応によって、高濃度の二酸化炭素が存在する。二酸化炭素が土壌溶液に溶解すると水素イオンを放出し、pHを下げる働きをするが、同時に土壌溶液に溶解していた炭酸イオン等が大気中へ放散されるとpHを上昇させる現象を示す。土壌の中和作用においてこの反応は非常に重要な因子となる。

6. 土壌の中和反応とその数式化

土壌の構成を固相、気相、液相部分に分けて考えると、固相部分には、岩石が碎かれた粒子、岩石が風化して生成した粘土鉱物粒子、生物、植物またはその遺骸等が含まれる。一方、気相部分には大気組成とは違った組成を持つ土壌間隙空気、液相部分には土壌溶液が含まれる。土壌による中和反応を考える時、それらのすべてが含まれた状態で、はじめて機能しうるを考えなくてはならない。土壌内に炭酸塩、特に CaCO_3 が存在すると、その溶解によって酸性降水が中和される。しかし、わが国、特に北陸地方のような多降水地域では土壌中に炭酸塩が含まれることは稀であると考えられることから、ここでは取り扱わない。また、陰イオン交換反応に関しても、実際にこの能力を持つ粘土鉱物は限定されており、その中和能も大きくはない。そのため、陰イオンの吸着現象が起こる場合にその吸着によるpH変化を補正することにとどめた。

本研究では、陽イオン交換反応、アルミニウムの溶解・析出反応によって土壌の中和反応が起こると考えて数式化した。

6.1 土壌間隙中の炭酸ガスの溶解と放出

土壌気相中に高濃度で存在する二酸化炭素の土壌溶液への溶解反応が重要である。土壌空気には、動・植物の呼吸、代謝、分解によって時には10%を超える高濃度の二酸化炭素が存在しており、それが土壌溶液に溶解することにより水素イオンを放出し、中和反応平衡に影響を与える。二酸化炭素の溶解によって放出された水素イオンは土壌溶液をさらに酸性化させる方向へ働き、中和反応を促進させる。しかし、土壌溶液が大気中に露出すると、溶解していた、炭酸水素イオンなどは大気中へ放出されるので、新しい平衡関係に移行し、溶液のpHは上昇する。このような平衡反応については表1に示す。

表1 平衡反応式と平衡係数

Reaction	Equilibrium constants
$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \text{ (gas)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] / P_{\text{CO}_2} = 3.4 \times 10^{-2}$
$\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 4.45 \times 10^{-7}$
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 4.68 \times 10^{-11}$
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1.01 \times 10^{-14}$
$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8.342}$
$\text{Al(OH)}_3 \text{ (amorphous)} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 10^{-32.33}$
$\text{Al(OH)}_3 \text{ (gibbsite)} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 10^{-34.03}$
$\text{AlOH}^{2+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$	$[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-] / [\text{AlOH}^{2+}] = 10^{-8.99}$
$\text{Al(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 2\text{OH}^-$	$[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^2 / [\text{Al(OH)}_2^+] = 10^{-19.3}$
$\text{Al(OH)}_3^0 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 / [\text{Al(OH)}_3^0] = 10^{-26.8}$
$\text{Al(OH)}_4^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^-$	$[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^4 / [\text{Al(OH)}_4^-] = 10^{-32.7}$
$\text{Al(OH)}_5^{2-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 5\text{OH}^-$	$[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^5 / [\text{Al(OH)}_5^{2-}] = 10^{-35.75}$

6.2 土壌に吸着した水素イオン量の推定

土壌の中和反応は、酸性溶液中の水素イオンと土壌中のカルシウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、アルミニウムイオン等の多種の金属イオンとの陽イオン交換反応と、土壌中のアルミニウムの溶解反応が同時に起こり、非常に複雑である。また、中和反応に直接関与しないが、土壌粒子から溶出する中性塩による陽イオンや、酸性降水中に含まれる陽イオンなどの存在も考えられる。このように、土壌溶液中の金属成分を計測して、酸性溶液の中和に関与した金属イオン量を推定することは、非常に難しい。

そこで、土壌の中和反応に寄与した金属イオンを、中和によって増減した水素イオン量の測定値から、間接的に求めることを試みた。すなわち、土壌の金属イオンと交換した水素イオン量 ΔH^+ は次のように水溶液中の水素イオンの減少量に基づいて計算される。

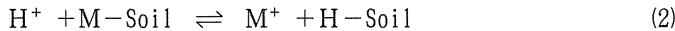
$$[\Delta H^+] = [H^+]_B - [H^+]_A - ([HCO_3^-]_B - [HCO_3^-]_A) - 2([CO_3^{2-}]_B - [CO_3^{2-}]_A) \quad (1)$$

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。なお、本式は大気開放の条件下を想定しているので、土壌溶液pHの変化に伴う大気中の二酸化炭素の吸収、放出を考慮している。炭酸水素イオンと炭酸イオンの濃度は水溶液中のpHと気相中の二酸化炭素分圧によって決まる。二酸化炭素の水への溶解は、表1に示す二酸化炭素に関する平衡反応にもとづき、炭酸水素イオンおよび炭酸イオン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 $[\Delta H^+]$ が算出されることになる。なお、土壌によって

は硫酸イオンなどの吸着があることがあるが、この場合には吸着した硫酸イオン量に相当する分だけの水素イオンが消失するので、その量を補正する。

6.3 中和反応モデル式

土壤の陽イオン交換反応の最も簡単な反応式としては、土壤中の交換性陽イオン M^+ と酸性溶液中の H^+ とで次式が与えられる。



酸性溶液中の水素イオンはこの交換反応により土壤に吸着し、代わりに陽イオン M^+ が溶出する。さらに(2)式から、

$$K \cdot [H^+] / [M^+] = [H-Soil] / [M-Soil] \quad (3)$$

の関係が得られる。ここで、実際の土壤を用いて、 K 、 $[H-Soil]$ 、 $[M-Soil]$ などを実測することは容易ではない。しかしながら、Schofield らによると、(3)式の両辺を対数表示した次式の左辺が一定値を示すことを報告している。

$$pH - p[M^+] = \log \{ K [M-Soil] / [H-Soil] \} \quad (4)$$

Schofield は、種々の金属イオンについて左辺の値をそれぞれ実験的に求めている。また、Ruess は金属イオン成分をカルシウムイオン一種のみとして Schofield の関係式に基づいて解析している。しかしながら、実際の土壤溶液中で起こる中和反応は、多成分系であるので全金属イオンを考慮しなければならない。また、溶液中に放出された全金属イオンは、水素イオンと陽イオン交換した金属イオンばかりでなく、土壤に付着していた中性塩の溶解による金属イオン成分や酸性降水中の金属イオン成分も考えなければならない。そこで本研究では、全金属イオン量として、陽イオン交換反応による量を(1)式で算出した $[\Delta H^+]$ で、また中性塩の溶解による金属イオン量を実験的に求めた $[N^+]$ として考慮して、(4)式を修正した次式を提案する。

$$pH - p[\Delta H^+ + N^+] = \gamma \quad (5)$$

ここで γ は土壤固有の一定値とした。なお、後述するように γ 値が土壤溶液の pH 变化に影響を受けないことは実験的にも確かめた。

この関係式には、陽イオン交換反応と、アルミニウムの溶解反応を含んでいる。アルミニウムの溶出は、化学的には水酸化アルミニウムまたは二次鉱物の溶解と解釈する方が正確であるが、アルミニウムの溶出はイオン交換反応と同様な溶出機構と考えて交換性アルミニウムとの解釈もあるように、便宜的にアルミニウムの溶出に関しては陽イオン交換反応に含めて考えた。しかしながら、土壤溶液と土壤粒子とが分離された後には、pHが高い範囲でアルミニウムは他の金属イオンと異なり析出反応が起こるので、他の金属イオンと区別して解釈する必要がある。この解釈には、表1に示すような $Al(OH)_3$ の溶解度積によって計算される。なお、 $Al(OH)_3$ の溶解度積は結晶形態 (amorphous と gibbsite) によって異なる。しかしながら、土壤中のアルミニウムは、gibbsite より溶け易く、amorphous $Al(OH)_3$ より少し溶けにくいことが知られており、表1では、Ruess が使用した土壤中の $Al(OH)_3$ の溶解度積を採用した。

6.4 解析方法

酸性降水は、大気中の二酸化炭素と平衡状態にあるが、地上に降下した後は、土壤中の高濃度の二酸化炭素雰囲気での平衡状態に達する。その後、土壤と陽イオン交換反応をしながら、土壤中を移動し、最終的には汎水などとして大気に開放されて河川水となる。大気に解放されると、気相中の二酸化炭素濃度が低いので、土壤溶液中に過剰に溶解していた炭酸成分が大気に放出されることになる。このような降水から河川水に至るまでの一連の土中での反応プロセスを、I、II、IIIの3段階による平衡状態に模して解析した。

各段階では次の通りである。すなわち、第Iの段階では、酸性降水で大気中の二酸化炭素濃度と平衡状態（状態A）にある。第IIの段階では、このような状態Aの酸性溶液が高濃度の二酸化炭素の雰囲気で接触して土壤と陽イオン交換反応及びアルミニウムの溶解反応などが起こると同時に、二酸化炭素の溶解も起こり状態Bに達する。さらに第IIIの段階では、状態Bの土壤溶液が土壤と分離して、大気に解放されると過剰に溶解していた二酸化炭素の放出が起こり、pHの上昇がみられるが、このとき水酸化アルミニウムの析出反応も同時に起こり、結果として状態Cに達する。このような第II、第III段階について第I段階を出発点として、次のように計算する。

γ は土壤固有の一定値であるから、個々の土壤について推算する必要がある。 γ 値の推算に関しては、大気平衡下で酸性溶液が土壤と中和反応したときの条件から実験的に求める。この値を用いて、高濃度の二酸化炭素雰囲気での解析を行う。

第II段階での平衡状態は、(1)式および(5)式を連立させて求める。炭酸イオンおよび炭酸水素イオンに関しては、表1の平衡関係式から計算される。添え字Bの条件として状態Aを適用させる。このような(1)式を(5)式に代入すると、(5)式は第II段階での平衡状態におけるpHのみの関数となる。このようにして、状態BのpH値が求められる。

第II段階で得られた ΔH^+ には、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンのほかにアルミニウムイオンも含まれる。pHの上昇が見られる第III段階では、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンについては溶解したままであるが、アルミニウムイオンに関しては水酸化アルミニウムとなって析出する反応が起こって、その反応の過程で水素イオンの放出が起こる。 ΔH^+ に含まれるアルミニウムイオン量およびpH上昇に伴うアルミニウムイオンに関する反応および二酸化炭素の気液平衡関係については表1により、それぞれ連立させて計算する。このようにして、第III段階での平衡状態CにおけるpH値が求められる。

7. 実験結果と解析

土壤による中和機能の基礎的解析を行うために、土壤粒子を酸性溶液と混合させるバッチ実験によって、自然界において酸性降水が土壤中で高濃度の二酸化炭素と接触し、さらに地下から大気に表出して河川水となる系を模した実験を行った。実験で与えられた結果に対して先に提出した解析方法を適用させ、種々検討を行った。

7.1 実験方法

実験で使用した土壤は、手取川流域およびその近傍の4箇所で採取した土壤を用いた。土壤は風乾後、1mmメッシュのふるいにかけ均一な試料とした。酸性溶液としては、硫酸および硝酸の2.5:1のモル比で混合した溶液をpH 4に調整して用いた。

乾燥重量で5gの土壤を密閉型ポリカーボネート製円筒型反応容器（実容積300mL）に採り、酸性溶液100mLを加え、1時間振り混ぜて反応させた。その後、反応容器毎に遠心分離し、気相中のガスをシリジンで抜き取り、二酸化炭素濃度を非分散型赤外ガス分析計で測定した。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後、その一部を用いてpHの測定を行った。またその残液について無機イオン成分濃度の計測を行った。なお、無機イオン成分の計測には、降水の計測とほぼ同様に行つた。

7.2 実験結果

pH 4.0の酸性溶液と土壤を、大気解放の条件下（気相中二酸化炭素濃度0.05%）で混合したときの浸出液のpHを図10に示す。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の酸性溶液でも土壤によって中和反応後のpHが異なる。

気相中の二酸化炭素濃度が、0.05~15%の範囲の種々の濃度条件下で、土壤と酸性溶液を振り混ぜた直後の溶液のpHと、大気を通気させた後の溶液のpHを計測した結果を、図11に示す。図中の●印は

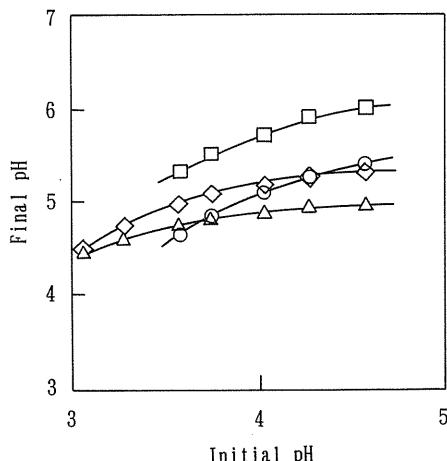


図10 土壤と種々の初期pHの酸溶液と反応させた後に変化したpH

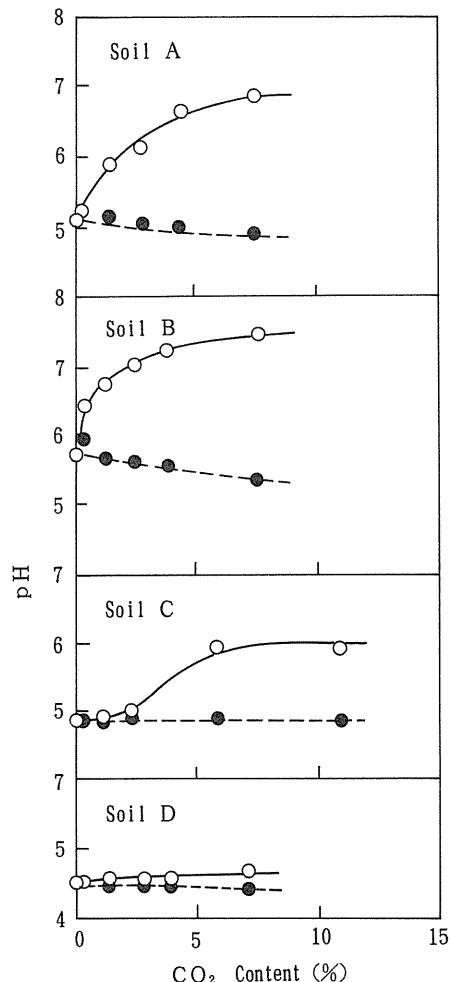


図11 種々の気相中二酸化炭素濃度の条件下で行った土壤と酸溶液の混合実験によるpHの変化

振り混ぜ直後、○印は大気を通気させた後の pH 値をそれぞれ示す。

気相中の二酸化炭素濃度が最も低い 0.05% の条件での実験では大気開放条件行ったが、その時の振り混ぜ直後と、大気を通気させた後の溶液の pH 値は当然等しい。それよりも高い二酸化炭素濃度で行った場合には、一般的に振り混ぜ直後ではより低い、また大気と平衡状態ではより高い pH 値を示した。

7.3 解析値との比較

図12は、4カ所で採取した土壌を用いて、中和実験を行ったときの実験値と解析値とを比較した結果である。種々の条件において、種々の気相中の二酸化炭素濃度での溶液の pH 値を解析した結果を図中の実線で示した。これに対して、実験結果としては状態Bでの pH を○印、状態Cでの pH を□印で示した。解析結果は実験値をよく表示していることが判る。

状態Bでの pH は、当然のことながら、土壤気相中の二酸化炭素濃度が高いほど低下する傾向を示した。また、状態Cでの pH は、二酸化炭素濃度が高いほど上昇する傾向にある。 γ 値が最も大きい土壤Bでは、大気条件下での pH 上昇も大きく、さらに気相中の二酸化炭素濃度が高くなるにつれて状態Cにおける pH がより高く上昇することが判る。一方、 γ 値が最も小さい土壤Dでは、大気条件下での pH 上昇は最低で、二酸化炭素濃度が高くなても、状態Cでの pH 上昇はほとんど見られない。土壤AおよびCでは、二酸化炭素濃度が低い場合にはほとんど状態Cでの pH 上昇が見られないが、ある程度以上の二酸化炭素濃度で急激に状態Cの pH が上昇する結果となった。

以上の実験結果から、 γ 値および二酸化炭素濃度に関するおおよその傾向が判ったが、さらに中性塩由来の金属成分濃度などの寄与について解析結果によってさらに次に検討する。

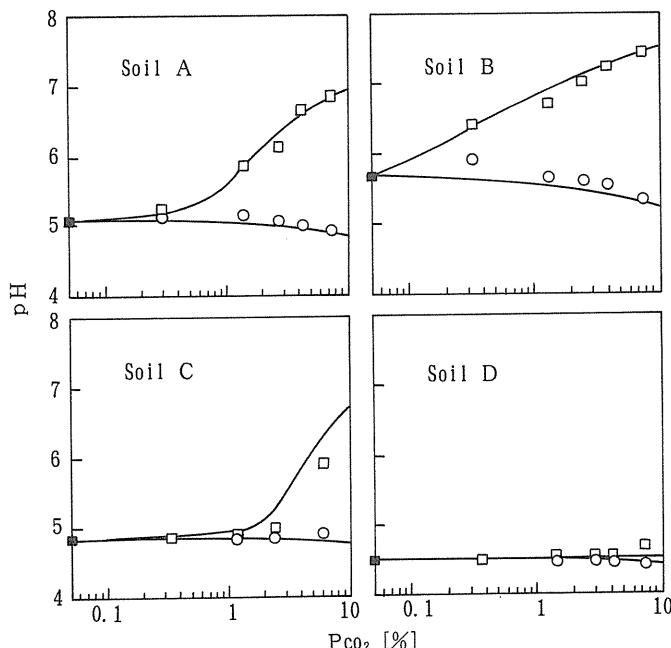


図12 実験結果と解析値との比較

7.4 γ 値による土壤中和能の評価

図13は、土壤溶液中に土壤の中性塩や酸性降水由来の陽イオンが存在しない条件で、初期pH 4の酸性溶液を中和する土壤の γ 値の違いに対する状態CにおけるpH値の関係の解析結果を示す。図では、気相中の二酸化炭素濃度を0.1、1、10%とした時の結果を合わせて示している。いずれの気相中二酸化炭素濃度においても、 γ 値が高いほど状態CにおけるpH値が高い傾向を示し、 γ 値が土壤の中和能を表す指標となっていることが判る。

しかし、二酸化炭素濃度が低い場合には、かなり高い γ 値であってもpHは6さえも超えることはなく、二酸化炭素濃度が10%程度あると比較的小さな γ 値であってもpHが7を超える結果を示している。このことは、わが国の河川・湖沼水のほとんどがpH 7を超えており、土壤中の二酸化炭素の存在が原因していることがうかがえる。

土壤の γ 値は、その土壤の酸中和能が失われてくるに従って、低下するものと考えられる。二酸化炭素濃度が0.1%のときは γ 値の低下に従って、状態Cの時のpHは徐々に低下する。一方、二酸化炭素濃度が高いと、土壤の γ 値の低下に従って、高い γ 値の範囲では状態CのpH低下は徐々にであるが、ある値以下になると急激に状態CのpH低下が起こる解析結果が得られた。このことは、徐々に土壤の酸中和能が衰えていく過程で、ある時点で急激に土壤溶液のpH低下が起こる現象が起こり得ることを意味するものと考えられる。

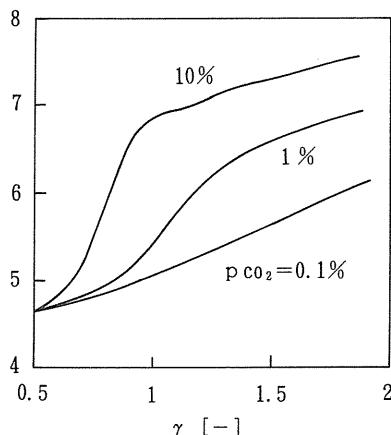


図13 種々の γ 値に対する中和反応後のpH値の関係

8. おわりに

化石燃料の燃焼にともなって、大気に放出された硫黄酸化物や窒素酸化物は大気中で硫酸及び硝酸に酸化される。これらの酸性物質がやがて地上に沈着することによって陸水の酸性化が起こる可能性がある。本研究では、酸性降水が地上に降った後、土壤中を浸透する過程を経て河川水となって表出

するときの土壤による中和機能と陸水における影響を解析したものである。

白山山系を源流とする手取川の流域で採取した降水については、平野部は言うに及ばず、白山山頂においても降水については十分酸性化していた。しかし、河川水については上流域から下流域に至るまで、ほぼ pH 7 を超える弱アルカリ性を示し、土壤による中和機構がまだ機能していることが判った。しかしながら、土壤による中和機構が働きにくい白山山頂での池水などの水質は酸性化しているものも観測され、実際に採取した土壤の解析によってはいつまでも中和機能が維持されるとは考えられず、今後の継続的な観測が必要と思われた。実際には、自然界における陸水の酸性化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るが、これまでの観測に加えて、土壤中の二酸化炭素濃度、あるいはその発生源である微生物の活性をもモニタリングする必要性が本研究の結果明かとなった。さらに、今後は生物の関与する中和反応、腐植物質等による陽イオン交換反応、錯化反応などの解析等多くの検討を加える必要があろう。

引用文献

- 1) 吉田稔, 川畠洋子: 酸性雨の土壤による中和機構, 土壤肥料学会誌, 59, 413 (1988)
- 2) 吉田稔: 酸性雨とわが国の土壤, 現代化学, 234, 48 (1990)
- 3) 日本粘土学会(編): 粘土ハンドブック, 技報堂出版, 681 (1987)
- 4) B. Ulrich : Acidic Precipitation, 2, Springer-Verlag, 207 (1989)
- 5) J. O. Reuss and D. W. Johnson : Effect of soil processes on the acidification of water by acid deposition, J. Environ. Qual., 14, 26 (1985)
- 6) R. K. Shofield and A. W. Taylor : Measurements of the activities of bases in soils, 6, 137 (1955)
- 7) 中川千枝, 丁子哲治, 平井英二: 酸性降水の土壤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 (1993)
- 8) 中川千枝, 丁子哲治, 平井英二: 酸性降水の土壤による中和反応におけるCO₂の寄与, 水環境学会誌, 16, 175 (1993)