

酸性雪および酸性雨に関する二, 三の考察

田口洋治^{*}・青山清道^{**}・加藤皓一^{*}・遠藤治郎^{***}・山本仁志^{***}

A FEW CONSIDERATIONS CONCERNING ACID SNOW AND ACID RAIN

by

Yoji TAGUCHI, Kiyomichi AOYAMA, Koichi KATOH, Jiro ENDO
and Masashi YAMAMOTO

(Abstract)

The pH of snow and rain falling in Niigata City was measured and the anions contained in the snow and rain were also measured. In addition, the influence of such acid snow and rain on the social and natural environment was considered.

The pH values of the melted snow were mostly between 4.6 and 5.4, less than 5.5 the value used to identify acid snow and acid rain. The pH values of the rain, meanwhile, were slightly greater than that of the acid snow. The acids, which caused the pH to decrease, were estimated to be sulfuric acid and nitric acid, besides the existence of some salts, e.g., sodium chloride, magnesium chloride, magnesium sulfate. The concentrations of such salts were larger than those of the acids. The snow and rain falling in Niigata City were strongly influenced by the sea breeze containing the salts coming from the Japan Sea to which Niigata City is facing.

The influences of the acidic snowfall and rainfall on structures and sculptures, and on forest and trees were also considered with respect to social and natural conservation. From observations of construction materials, some buildings damaged by the acidic snowfall and rainfall have been found in and around Niigata Prefecture. Also in Eastern Europe, many damaged structures and sculptures were easily found due to the scidic rain fall probably coming from the large consumption of coal. From some field surveys in forests at Niigata Prefecture, few withered trees due to acid snow and rain have been found, although the possibility such damaged trees should exist. One source of this possibility is the acidified soil. From our measurement of soil pH, almost all of the measured soils were acidified. By analysis of the components leached from the soil with a solution mixture of nitric and sulfuric acids, a relatively small amount of leached phosphate was found along with aluminum, calcium and manganese. A large amount of phosphate might have already been dissolved due to the acidification of the soil.

Key words : Acid Snow and Rain, Structure, Coal, Forest Conservation, Soil, Acidification,
Aluminum, Phosphate

キーワード : 酸性雪・雨, 建築構造物, 石炭, 森林保護, 土壌, 酸性化, アルミニウム, リン酸

* 新潟大学工学部

** 新潟大学積雪地域災害研究センター

*** 新潟大学農学部

I はじめに

日本海側の冬の気象は季節風により大陸気の影響を直接受ける。冬の大陸気環境は日本と比較し、亜硝酸ガス、窒素酸化物が多いと指摘されている。これらの影響もあって日本各地で、pHが5.5より低い酸性雪や酸性雨が降り、新潟地方でも時にpH 4 近くの酸性雪が観測されている(和泉; 1991)。このような酸性雪(雨)が構造物や生態系に影響を与えない筈はない。構造物に対しては、それらの素材である鉄、アルミニウム、銅、コンクリート、石材などの腐食、ただれ現象などとして日本でも見られ、ヨーロッパでは特に大理石製のモニュメントの被害も多く、文化的遺産が失われつつあると言う。酸性雪(雨)がより直接的な原因となって各種構造物の劣化・腐食に関与していることは疑いのない事実である。一方、酸性雪(雨)による生態系特に森林被害の例となると日本では極めて少なく、多くは海外からの報告で、立ち枯れ、枯れ下がり、葉の小型化、不定枝の発達、主軸の若齢林化など数多くの異常が見られるという。その説明として、土壌の酸性化説、土壌塩類欠乏説、オゾン説、微生物説、酸性降下微粒子の付着説、複合原因説などがあり、酸性物質が間接的に関与している。新潟県は豪雪地帯であり、雪が樹木と長時間接触するので、あるいは酸性雪による森林への直接的影響があるかも知れない。

ここでは、主として最近実施した樹木や土壌の調査結果を報告し、土壌調査では、特にリン酸イオンを定量し、土壌塩類欠乏説(養分不足)の関係について若干議論したい。

II 新潟県の酸性雪(雨)

1 酸性雪(雨)のpH

新潟県の酸性雪(雨)の一例として、新潟市五十嵐で1994年1月から3月までの間に採取した雪や雨のpHの値を図-1に示した。雪と雨のpHを0.2毎の幅でその頻度を示した。同時に、石川県地方の酸性雪のpHのデータ(中川; 1992)と比較した。実測の雪では、pH4.6から4.8の範囲で頻度は最大で、石川県地方の酸性雪の最大頻度と一致している。しかし、それ以下のpHの雪は観察されなかった。西日本の雪や雨のpHは東日本のそれよりやや低いという一般的な見解は石川県と新潟市との比較でも当てはまるように思われる。また、5.4以上の雪もほとんど観測されず、この傾向も石川県のデータと同じである。実測の雨のpHのデータは少ないが、雪のように低いpHの雨は観測されなかった。季節風の強さと燃料消費量の増加の相乗効果が現れているように思われる。雨の場合、石川県の例では(図には示していないが)、頻度分布の最大ピークはpH 4.4から4.6の範囲にあり、雪よりも雨のpHの方がやや低いデータであった。また秋田県の雪のpH(長谷川、伊藤; 1992)と比較すると、新潟市に降った雪のpHとほとんど同じであった。

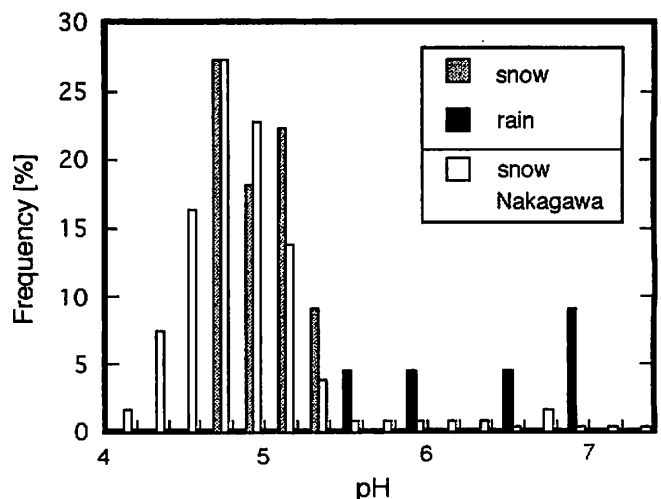


図-1 雪と雨のpHの頻度分布
Fig. 1 Frequency histogram of pH of snow and rain.

2 酸性雪中の陰イオン

酸性原因物質を特定するために、雪の中の陰イオンをICで測定し、その典型的なクロマトグラフの一例を図-2に示した。pHが4.77の雪の例（新潟大学五十嵐キャンパス、1994年3月3日の降り始めの雪、やや風あり）で、フッ化物イオン、塩化物イオン、亜硝酸イオン、臭化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンの存在が確認された。炭酸イオンの存在は不明である。炭酸イオン以外の上記イオンの濃度も同図に示したが、試料の保存状態やや悪かったので、濃度は参考データに近い。陽イオンは測定していないが、仮に陰イオンに対応する陽イオンが全て水素イオンとし、さらに全て解離していたとすると、pHは2.6にまで下がる筈である。フッ化物イオン、塩化物イオン、亜硝酸イオンの多くは水素イオン以外の例えばナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウムなどの陽イオンと組み合わせた塩を形成していたと推定される。大幅なpH4.77と2.6の差とフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオンの存在から、新潟市に降る雪は潮風の影響を強く受け、海岸線に近い雪の特徴を示しているように思われる。

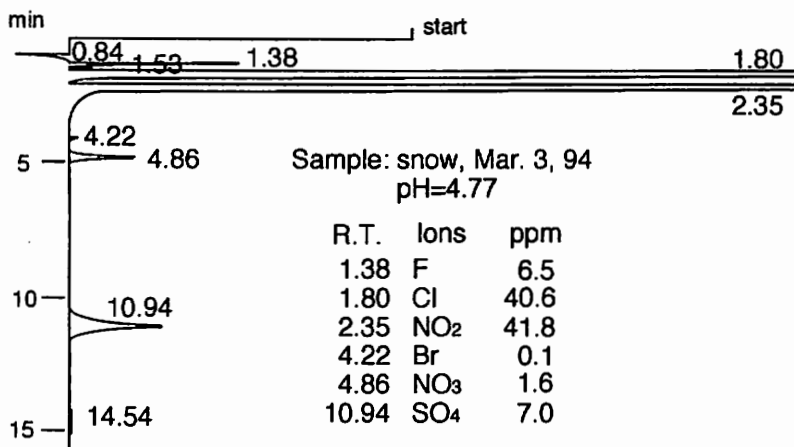


図-2 雪のICによる典型的なクロマトグラム
Fig. 2 A typical chromatogram of melted snow by IC.

また、2～3日降雪が続いた後の、風速の弱い日に積もった雪では、そのpHはやや高く、陰イオンの濃度も低い傾向にあった。例えば1995年1月12日の雪では、pH=4.95で、フッ化物イオン、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンの各濃度は、それぞれ1.2、2.6、0.2、1.6ppm (mg/l)で、他の陰イオンは検出されなかった。この場合でも、多くのフッ化物イオン、塩化物イオンおよび硫酸イオンの一部は既に塩を形成していたもので、潮風の影響を受け、酸性を呈する原因物質は、大部分HNO₃とH₂SO₄とで占められていると推定される。

可溶性の上記イオンの外に、多くのサンプルで不溶性のススなどの懸濁物質の存在も認められた。酸性原因物質のうち、塩素や微量のフッ素・臭素などは季節風による日本海からの影響を受けると言われ、また、硫酸、硝酸、亜硝酸などは都市部、工場地帯、道路沿線地域ほど濃度が高いとも言われているので、酸性雪（雨）中の全ての酸性原因物質の起源を特定することはかなり困難なように思われる。しかし、硫黄にあっては、最近質量分析装置でその安定同位体の分布が測定され、発生箇所の特特定が行われるようになった（Turk, Campbell, Spahr; 1993）。基本的には、化石燃料の消費によって酸性原因物質が生み出されるので、消費を抑制する方法、酸性原因物質である硫黄や窒素酸化物

を放出しない努力が問われている。我が国の原油の製油所ではジーゼル車の燃料となる軽油中の硫黄の低減に今努力が払われている。現行の硫黄含有許容値の0.5%から、0.2%（将来は0.05%）へ低減するための新たな脱硫装置の設置に努力中である（田口；1993）。比較的大規模に脱硫する場合は、技術的困難さがあってもその技術は成就され易いが、小規模では困難が伴う。燃料中から取り出すことも燃焼ガスから分離することも小規模では困難である。石炭のように、各家庭で消費することの多い東ヨーロッパのような場合には、前途は多難のように思われる。写真-1にはポーランドでよく見られた山積み石炭を示した。



写真-1 ポーランドのクラコフ郊外で見られた農村風景 野外に積まれた石炭
(1991.10.27撮影)

Phot. 1 A pile of coal observed in the yard of a farm village in the suburbs of Krakow, Poland (Oct. 27, 1991).

III 構造物や森林樹木への直接的影響

1 構造物への影響

酸性雪（雨）による建造物や各種モニュメント等への直接的影響は、一般的には酸性原因物質と構造物等の素材との電気化学的反応（腐食）あるいは溶解作用から説明される。腐食や溶解により被害が進んで、それを抑えるにはいかに接触時間を短くするかにかかっている。これらの被害に関する報告も日本ではあまり多くないが、橋脚、歩道橋、土砂止めコンクリート壁、建物などで剥き出しのコンクリート面の変質が進んで例は日本でも観察することができる。写真-2は、コンクリート建物の庇から炭酸カルシウムが“つらら”となって溶出している様子を示した。酸性雪（雨）がコンクリートを溶解した証拠である。

大理石などで構築した構造物等の溶解・風化の深刻な例はヨーロッパで多く、その被害の様子を容易に見ることができる。青山は、数年来ポーランド、旧東ドイツなどを訪れ、酸性雪（雨）に弱い大理石で作られた文化的遺産でもある古い建築物やモニュメントの被害状況を報告している（青山；1994）。なかには黒く色付き、凹凸が薄れ、見るに忍びないものが数多くある。その一例を写真-3に示した。左は黒ずんだ大理石像で、右は洗滌直後の彫像である。頂部の飾りは多分真鍮製で、それ故洗滌回復困難で黒ずんだままであった。付近には無数のこのようなモニュメン

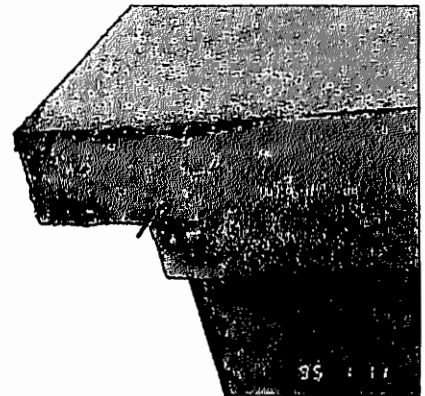


写真-2 長岡市で見られたコンクリート見物から垂れ下がった炭酸カルシウムのつらら
(1995.1.11撮影)

Phot. 2 A fringe of calcium carbonate on the eaves, dissolved from a concrete structure in Ngaoka City, Jan. 11, 1995.

トがあり、それらを一つ一つ全て洗條し、化粧直しするには100年の歳月がかかるという。真鍮や銅の素材もその意味では例外でなく、文化的遺産が失われつつあるとの印象であった。

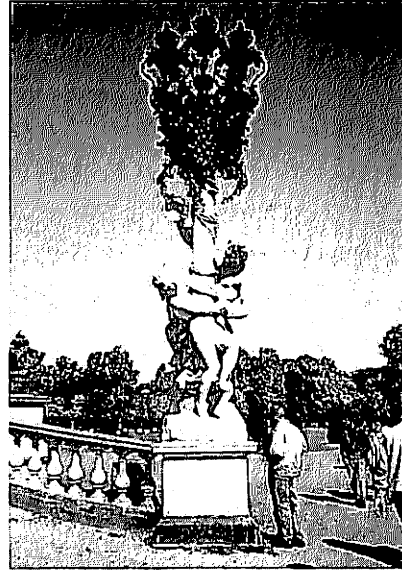
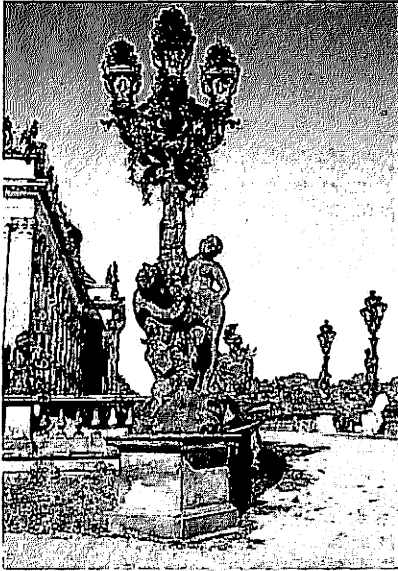


写真-3 ドイツのポツダムの彫像 (サンスーシー宮殿付近, 1993.9.20撮影)
左: 黒ずんだ大理石の彫像 右: 洗滌済みの彫像

Phot. 3 The sculptures of stone near the Sanaaouci Palace in Potsdam, Germany (Sep. 20, 1993); (left) a dark marble, (right) a washed-out marble with some detergent.

酸に弱い素材に対しては、それが高価であれば、表面を何か(例えば耐候性の高分子膜)で被覆すると効果的である。日本でも最近大理石の輸入が増え、建物外壁の化粧板としての需要が増加している。その表面の保護対策として、薬品を塗布する試みが活発化している(横山; 1994)。写真-4は新潟市中心部にある公園内の犬の像である。かつては表面の腐食が進み白い多数の線状痕が見られた(青山; 1994)が、最近業者が洗條後、有機系薬品でコーティングしたものである。どの程度効果があるか今後の成果に注目したい。

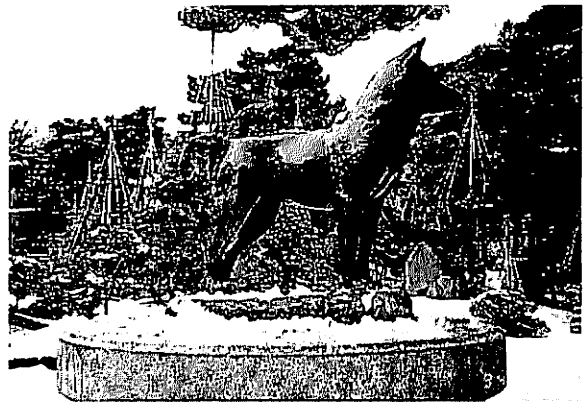


写真-4 新潟市白山公園の忠犬タマ公像
(1994.12.19撮影)

Phot. 4 The statue of a faithful dog "Tama-Ko" at Hakusan Park in Niigata City (Dec. 19, 1994).

2 森林樹木への影響

林野庁は、酸性雨による森林樹木への影響についてはまだ確認はできていないとしながらも、将来十分懸念されることとして、強酸性の土壤が確認されたと報告している(林野庁; 1994)。特に都市周辺の森林からは大気汚染の影響の大きさが確認されたと報告している。土壤が酸性化していることを指摘しながらも、酸性雨による森林樹木への直接的影響はないと言う。一方では実験的検証も進んでいて、模擬人工雨による樹木への成長率を検討した結果なども報告されている。杉2年生苗に60

日間人工酸性雨（硫酸イオン含有）を散布し、pH5.6の水を散布した杉の成長率を100%として比較したデータ（戸塚；1994）では、pH3.0の酸性雨では85%、pH2.0の酸性雨では45%にまで下がったと報告している。しかし、II-2で言及したように塩濃度が高い場合は別として、 HNO_3 と H_2SO_4 のみを含むpH3.0や2.0の酸性雨が連続して降り続くとは考えづらく、酸性雨や酸性雪による直接的な森林樹木への影響は殆どないと推定される。被害ありとの判断基準は難しいが、新潟県内の森林数カ所を著者らが調査した結果からも裏付けられた。ただし、原因不明で枯れた幾本かの杉の木と松喰い虫によると思われる枯れた松の木は多く観測された。

赤城山、日光連山などでは酸性霧による樹木への直接的影響が観測されていると言う（村野；1994）。pHが低いこと、接触時間が長いことなどの霧の特性と共に北関東の地理的条件も影響している。木の葉表面にある保護層のクチクラのワックス層が分解されると言う。写真-5と写真-6に赤城山周辺で観測した枯れた水楢と白樺の例を示した。



写真-5 群馬県赤城山大沼北西側で見られた枯れた水楢の木
(1994.10.31撮影)

Phot. 5 Withered Japanese oak trees observed in northern west of Ohmuna (a lake) near the top of Mt. Aka-gi in Gunma Prefecture (Oct. 31, 1994).



写真-6 群馬県赤城山大沼南側の白樺樹林帯で見られた枯れた白樺 (1994.10.31撮影)

Phot. 6 A dead white birch tree observed in south of Ohmuna (Oct. 31, 1994).

赤城山を抱える群馬県の衛生公害研究所では、1985年頃から既に杉枯れと酸性降下物（空気中には硫酸酸化物や窒素酸化物などのエアロゾルが存在し、そのままの姿で降下し、植物や土壤に付着するので、酸性雪、雨、霧中可溶性物質の他にこれらを含めたものを言う）との相関関係ありと指摘した。観測場所が北関東であったが故に、オキシダントの影響も同時に指摘された。エアロゾルが植物の葉に付着しているという証拠写真は最近発行の新聞紙上（日本経済新聞、新潟日報；1994）でも公表されている。

酸性雪による森林被害への直接的影響もほぼ酸性雨程度と思われるが、新潟県のように冬期間の樹

木と雪との接触時間が長いので、長い接触時間に樹木へ沈着した酸性物質が樹木をヒットし、さらに低温という環境条件が加わりどのように影響するかなどについては未だ十分解明されていない。

IV 土 壤 へ の 影 響

1 土 壤 から の アル ミ ニ ウ ム の 溶 出

III-2で触れたように、樹木付近に降り注いだ酸性雨(雪)が土壌を酸性化し、同時に土壌中の各種金属イオンを溶出し、酸性雪(雨)樹木の生長に間接的に影響を与えることが十分考えられる。土壌から溶出しするイオンとして、アルミニウム、カルシウム、マンガン、鉄などがあり、なかでもアルミニウム(中川;1992, 戸塚;1990)の溶出は1979年頃から指摘され始め、溶出したアルミニウムイオンが樹木の根系を損傷すると言うものである。溶出したアルミニウムはカルシウム等と共にその一部は河川に放出される。アルミニウムの溶出は土壌の種類によりかなり異なるが(戸塚;1990)、共通していることは土壌のpHが4以下になると、アルミニウムが大量に溶出する。酸性物質が土壌中の $Al(OH)_3$ と反応し、 Al^{3+} と OH^- を解離させ、 OH^- がpHを上げ、 Al^{3+} は根の吸収能力を低下させ、根に有害であると言う。

このアルミニウム溶出説に幾つかの疑問が残る。その一つは、化学的にアルミニウムは確かに酸性溶液により溶出するが、アルミニウム化合物は、一般に水溶性で $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ を含み、加水分解して水素イオンを放出し酸性を示す。さらに加水分解が進み、初めて $Al(OH)_3$ のコロイド状態の沈殿を生成する。 $Al(OH)_3$ が生成するためにはむしろ、アルカリ性土壌の方が望ましい。もう一つの疑問は、アルミニウム元素は地殻中では酸素、ケイ素について多く存在し、ほとんどの岩石や土壌に含まれている。樹木周辺の土壌から少々アルミニウムが溶出した位で、それが原因で樹木が簡単に被害を受けるとは考えづらい。

2 リン酸塩のpHの依存性

植物の生長に欠かせない窒素、リン、カリウムのうち特に細胞分裂に大きく関与し、生長点に重要な役割を担うリンに注目してみた。樹木が枯れるかどうかの直接的な原因は、空気の生存を別にすれば、日照時間と降水量が基本的要素で、次に樹木が必要とする各種栄養源の存在である。リン酸が欠乏しているとすればそれは二次的要素である。植物を実験的に育てる場合の代表的な培地の一例(MS培地)(化学実験テキスト研究会;1993, Murashige, Skoog;1962)を表-1に示した。このM

表-1 MS培地組成
Table 1 Composition of MS medium.

Soil. 1	NH_4NO_3	82.5g	KNO_3	95.0g
	KH_2PO_4	8.5g	H_3BO_3	310mg
	$MnSO_4 \cdot 4 H_2O$	1115mg	KI	41.4mg
	$ZnSO_4 \cdot 4 H_2O$	430mg	$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	1.2mg
	$Na_2MoO_4 \cdot 2 H_2O$	12.5mg	$CoCl_2 \cdot 6 H_2O$	1.2mg
	in 1000ml			
Soil. 2	$CaCl_2 \cdot 2 H_2O$	22.2g	in 500ml	
Soil. 3	$MgSO_4 \cdot 7 H_2O$	18.5g	in 500ml	
Soil. 4	Na_2EDTA	1.87g	$FeSO_4 \cdot 7 H_2O$	1.39 in 500ml
Soil. 5	myo-inositol 10g, etc. in 500ml			
Preparation of MS medium:				
water (500ml) + Soln. 1 (20ml) + Soln. 2 (10ml) + Soln. 3 (10ml) +				
Soln. 4 (10ml) + Soln. 5 (5ml) + cane sugar (30g) + hormone +				
water = 1000ml (pH = 5.6) + agar 7g = MS medium				

S培地はごく一般的に使用される培地で、窒素、リン酸、カリの他に種々塩が入っている。寒天 (agar 7 g) 添加前の溶液 (pH=5.6) 中のリン酸濃度は培地の量が1ℓまたは1000gとすれば、リン酸は120mg- PO_4 /1000gまたは40mg-P/1000gの役割で含有している。10g-soil当たりでは、0.4mg-Pとなり、土壌が必要とするリン酸濃度の一つの基準となる。

ところで、リン酸塩として知られる代表的なものとして、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、リン酸鉄 (III) の溶解度 (室温で測定) を図-3に示した。溶解度はpHの影響を強く受ける。もし土壌中でもこのような塩の形でリン酸が存在すると仮定すれば、リン酸の保持能力はpHにより著しく影響を受ける。安定に保持されているpH範囲は (上甲, 小泉, 渡辺, 阿部; 1980, スタム, モーガン; 1974), 上記塩では、それぞれ9.5以上, 6付近, 4.5付近で、pHが低い酸性領域ではリン酸を保持しておくことが困難となる。リン酸が溶出し、不足する可能性がある。同時に、アルミニウムのみならずカルシウム、鉄も溶出する。アルミニウムや鉄が保持担体であれば、アルカリ側でも同じことが起こる。

3 アルミニウムへのリン酸の吸着

アルミニウムは樹木の根に有害であるという一方で、リン酸の保持担体の役割も担う。アルミニウムは中性付近でリン酸をよく吸着し (浦野; 1988), やや酸性側又はややアルカリ側で脱着し、植物に少しずつリン酸を供給する。アルミナへのリン酸の吸着例として、活性アルミナへのリン酸の吸着能力を図-4に示した (真島, 田口, 斉藤; 1988)。用いた活性アルミナ (AA) は水沢化学社製で、その主成分は、 Al_2O_3 80.4 wt%, SiO_2 11.6wt%で、図では活性アルミナへのリン酸の吸着量とpHによる依存性も示した。pH5.2でリン酸の吸着量は最大値を示し、その前後では吸着量は減少する。

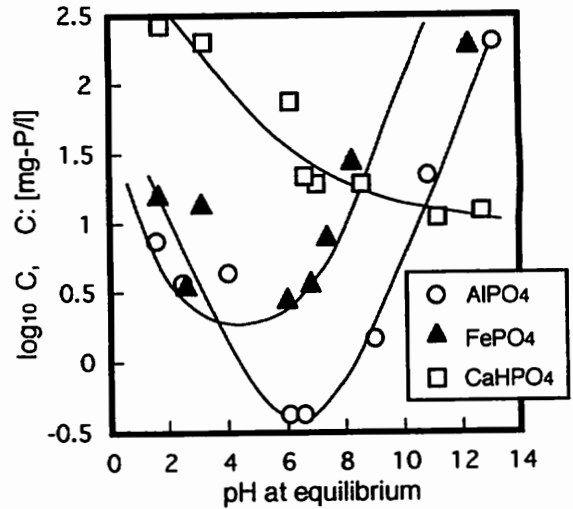


図-3 リン酸塩の溶解度
Fig. 3 Solubility of some phosphates.

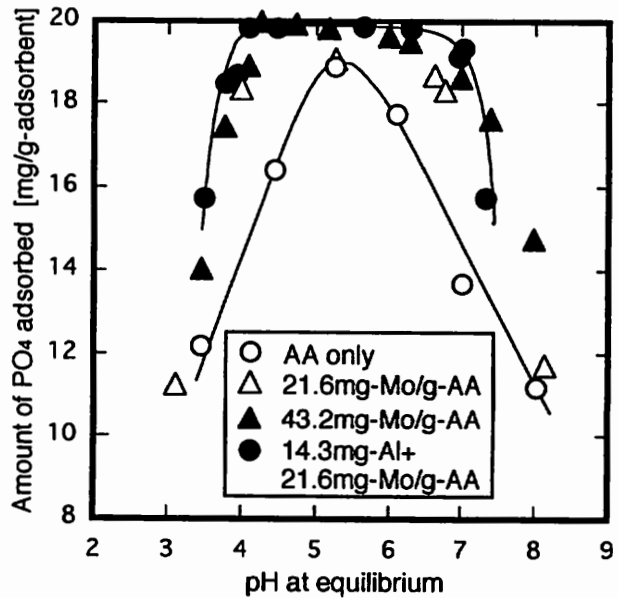


図-4 活性アルミナへのリン酸の吸着量
Fig. 4 Amount of phosphate adsorbed on activated alumina.

活性アルミナにアルミニウムやモリブデンを少量添加すると、吸着量は少し増加し、最大で20mg-PO₄/g-adsorbentを示し、かつpH 4～7付近で一定値を示している。pH 4以下ではリン酸の吸着量はやはり激減する。つまりpHが下がると、アルミニウム化合物は多くのリン酸を吸着で保持することが困難となり、リン酸を解離する。アルミニウムと結合または吸着しているリン酸が土壌の酸性化により、アルミニウムとともに溶出してくる可能性は十分にある。土壌中のリン酸塩が不足すれば樹木へのリンの供給が抑制され、植物の開花・結実に影響を及ぼすものと推定される。さらにカリウムも酸性側でも溶出するので、カリウム不足ともなり、根・茎の生長が抑制されるかも知れない。しかし、カリウムが解離する場合一般的にはpHの影響をリン酸ほどには受けない。土壌中に樹木が必要とする十分な栄養源があるかどうかが重要である。土壌中のアルミニウムとリン酸の量的関係を調査することは興味深い。

V 土壌の分析結果

主に新潟県内及び赤城山麓の土壌を採取し、土壌のpHおよび土壌分析した結果の一例を次に示す。土壌の採取場所を表-2に示した。表中には、採取場所の他にどの種類の樹木の下で採取したかも明

表-2 土壌の試料 (1994年秋・冬採取)
Table 2 Soil samples gathered in autumn and winter in 1994.

Sample No.	Location	Month/Day
1	新潟市寺尾台 寺尾公園 松の木の根元	9/25
2	新大工学部B棟裏 松の木の下	10/4
3	長岡市悠久山松山 松の木(円周1mはあり)の下	10/2
4	長岡市悠久山松山 松の木の下	10/2
5	若ブナ高原スキー場 一本松の木の下 北側	10/7
6	若ブナ高原スキー場 松 松喰虫で(?)枯れた木の下	10/7
7	若ブナ高原スキー場 ブナの木の下 5m離れた地点	10/7
8	若ブナ高原スキー場 杉の木の下	10/7
9	田麦峠付近の杉の木の下	10/7
10	村上市耕雲寺境内の入口 杉(樹齢100年以上か?)の木の下	10/7
11	村上城跡 ブナの木の下	10/8
12	村上城跡頂上 桜の木の下	10/8
13	岩船郡葡萄高原スキー場中腹 杉の木の下	10/8
14	岩船郡葡萄高原スキー場中腹 ブナの木の下	10/8
15	赤城山 赤城白樺ラインで大沼にぬける峠付近 標高1500m程度か 白樺樹林帯 枯れた白樺の木の下	10/31
16	赤城山 峠から大沼に下がる途中 白樺樹林帯 枯れた白樺の木の下	10/31
17	赤城山 大沼入口付近 下り坂 白樺樹林帯 枯れた白樺の木の下 木等の細かい毛根の混じった黒い土	10/31
18	赤城山 大沼市口付近 下り坂 白樺樹林帯 枯れた白樺の木の下 枯れた木には茸が生え、蔦が絡まっていた 小さな小砂利の混じった土	10/31
19	18の付近の若い元気な白樺の木の下 白樺樹林帯	10/31
20	赤城山 大沼の南東 見晴台 風の通り道 南側斜面 小砂利あり	10/31
21	赤城小学校付近 やや小砂利の入った土	10/31
22	赤城山 黒松山登山道入口 枯れたブナの木の下 やや黒い土	10/31
23	赤城神社駐車場市口付近 枯れたナラの木の下 やや黒い土	10/31
24	大沼北側の峠(富士見村と利根村との境界)の東側登山道入口付近 枯れた唐松の木の下 やや黒い土	10/31
25	大沼北側 峠を少し下がった道路横の土 付近に枯木見当たらず	11/1
26	三国トンネル 群馬県側 トンネルに向い右斜面 もみじの木の下 付近に枯木見当たらず やや黒い土	11/1
27	三国トンネル 国道17号 新潟県側 トンネルに向い左斜面 登山道入口付近 付近に枯木見当たらず やや黒い土	11/1
28	八海山ロープウェイ乗り場より100m程度登った西側斜面 杉の木の下	11/1
29	八海山神社境内の杉の木(樹齢250年程度か)の下 1m程度離れた地点	11/1
30	小出付近 R291とR17の交差点付近	11/1

(表面より10～15cmの深さの土壌を採取)

記した。土壌の試料は1994年の秋から冬にかけて採取した。通常土の表面より10~15cm掘り下げた箇所の土を採取した。明らかに枯れていたという樹木の下から採取した試料は、No.6, 15, 16, 17, 18, 22, 24である。

採取した土壌の試験は土質工学会の土質試験法に準拠した（土質工学会；1990）が、溶出試験では、独自に調製したpH3.0の酸性溶液を用いた。採取土壌の調整、土壌のpH測定、土壌からの溶出試験の手順などの概要を図-5に示した。

土壌のpH測定の結果を表-3に示した。同表には、イオン交換水またはKCl溶液添加後のpHとそれらの差（ Δ pH）も示した。KCl溶液によるpH（KCl）測定は土壌表面の陽イオンを溶離させた後のpHで、一般的には水によるpH（ H_2O ）より1.0程度下がるのが普通である。先に述べた枯れていた木の下から採取した試料No.6, 15, 16, 17, 18, 22, 24のpH（ H_2O ）は、4.50, 4.80, 4.71,

図-5 土壌の測定法（土質工学会の土質試験法に準拠）
Fig. 5 Procedures of the measurement of the pH for soil and of the amount leached substances from the same soil.

1) PREPARATION OF SAMPLE
Drying at room temperature
Pulverization by a mortar with a pestle
Classification (by wire screen of 1 mm)
Fine particles with the size of less than 1 mm → Soil sample
2) pH MEASUREMENT FOR SOIL
Soil sample of 10 g (in 30 ml-beaker)
Addition of deionized water or KCl-solution of 25 ml
KCl-solution: 75 g-grand reagent of KCl/ ℓ
Mixing (by a glass rod for one min and by a sonicator for 5 min)
Leaving for greater than 30 min but less than 3 h → pH measurement
3) LEACHING TEST OF SOIL WITH DEIONIZED WATER OR ACIDIC SOLUTION
Soil sample of 10 g to 50 ml-water or acidic solution (in a 100 ml-flask with a stopper)
Shaking (one hour) → pH measurement
↓
Centrifugation (3000 rpm, 5 min) and filtration (0.2 μ m-cellose filter)
Analysis of element (P, Al, Fe, Mn, Ca) by ICP
Preparation of primary acidic solution :
The ratio of sulfuric acid to nitric acid is 2.5 /1.0 (containing 1.0 mol·H ⁺ / ℓ)*
Dilution of primary acidic solution with water to obtain a acidic solution of pH=3.0
*Amount of sulfuric and nitric acids /1 ℓ
Conc. Sulfuric acid: 36N·H ₂ SO ₄ , 21.21 ml (A)
Conc. Nitric acid: 16N·HNO ₃ , 14.78 ml (B)
Mess-up of (A+B) ml to 1 ℓ → Primary acidic solution

表-3 土壌のpH
Table 3 pH for soil-suspended solutions.

Sample No.	pH(H_2O)	pH(KCl)	Δ pH
1	5.95	5.39	0.56
2	6.76	5.84	0.92
3	4.37	4.39	-0.02
4	4.81	4.53	0.28
5	5.01	3.91	1.10
6	4.50	3.67	0.83
7	4.14	3.38	0.76
8	4.87	4.02	0.85
9	5.56	4.25	1.31
10	5.02	3.83	1.19
11	5.02	3.62	1.40
12	5.09	3.97	1.12
13	4.20	3.30	0.90
14	4.59	3.69	0.90
15	4.80	4.30	0.50
16	4.71	3.90	0.81
17	4.45	3.72	0.73
18	5.50	4.55	0.95
19	5.21	4.29	0.92
20	6.72	6.09	0.63
21	6.42	5.18	1.24
22	4.94	4.10	0.84
23	4.89	4.03	0.86
24	5.07	4.07	1.00
25	5.94	5.69	0.25
26	4.65	3.99	0.66
27	4.03	3.34	0.69
28	4.70	3.83	0.87
29	5.89	5.15	0.74
30	4.78	3.79	0.99

5.50, 4.92, 5.07とバラツキがあり、特に低いということはない。既に回復傾向にあるのかも知れない。4.37, 4.41, 4.20, 4.03と低いpH (H₂O)を示した試料はNo. 3, 7, 13, 27で比較の見通しのよい風の良く通る箇所採取したものである。

次に採取試料を図-5の3)の手順で溶出実験を行い、得られた結果を表-4に示した。pH3.0の酸性溶液による溶出試験結果の一例である。鉄、アルミニウム、カルシウム、マンガン、リンの溶出量は全て [mg/l] で示した。ICPによる分析結果である。それらの元素の濃度を単純に加算し、15試料の平均をとると、Fe, Mn, P, Al, Caの順に多く溶出していることが分かる。図-3の低いpHで、Fe, Al, Caの順に溶出量が多くなることと一致している。pHの値は、pH3.0の酸性溶液添加後の値であったが、いずれも3.0より高く、アルカリ側に移行した。表-3の水によるpH (H₂O)と比較すると、ほぼ同程度の値をとりながらも、微妙に異なっているのは興味深い。

表-4 溶出試験結果 (pH=3.0溶液による)
Table 4 The results of leaching test with an acidic solution of pH=3.0.

Sample No.	pH	Fe	Al	Ca	Mn	P
1	5.55	ND	0.15	6.1	0.20	0.19
2	5.62	0.22	0.19	2.2	0.08	0.19
3	4.37	0.13	1.1	5.7	2.6	0.19
4	4.70	ND	0.02	2.1	0.10	0.34
5	5.21	0.74	0.59	6.1	0.16	0.18
6	4.61	ND	0.42	4.0	0.11	0.23
7	4.28	0.13	0.79	3.2	0.17	0.22
12	5.21	0.43	1.3	3.5	0.12	ND
13	4.41	ND	0.38	3.6	1.2	0.21
14	4.62	ND	0.03	0.23	0.62	0.25
17	4.51	ND	1.4	3.4	0.31	0.14
19	5.26	0.20	1.3	6.2	0.71	0.17
20	6.46	ND	0.02	1.6	0.17	0.19
27	4.09	0.31	1.3	4.7	0.10	4.9

(pH values are at the addition of acidic solution of 50 ml to the soil sample of 10g, the amounts of Fe, Al, Ca, Mn, P are shown in [mg/l], ND means "not detectable".)

枯れた樹木とそうでない樹木との相関を得るところまで、まだ十分データがとれてない。しかし、リン酸不足説の可能性は高い。今後水による溶出試験を実施し、試料の数を増やし、データを蓄積しさらに検討を加えたいと考えている。

VI お わ り に

全国各地で定点観測を実施している環境庁の報告(環境庁編;1994)によれば、日本の酸性雨(雪・霧)のpHは、4.4~5.5(平均4.7)で、ヨーロッパ、アメリカで観測されるpH、例えば北欧の4.0~4.5よりやや高く、それほど低い値とは言えない。しかし、酸性雨として定義している5.5以下の値であり(田口、青山、加藤;1994)、その中には、塩化物、亜硝酸、硝酸、硫酸、フッ化物や臭化物が含まれている。海岸線に近い新潟市に降る酸性雪や酸性雨中には、その成分分析から、潮風によってもたらされる塩の量が多く、酸性を示す酸は塩濃度に比べ少量の亜硝酸、硝酸、硫酸であると推定された。

酸性雨(雪)による構造物や森林樹林への影響は大きいと考えられたが、コンクリートや石材が剥き出しとなっている建築物やモニュメントではその被害を断定することは、可能であった。しかし、

潮風をもたらす塩濃度が大きくその作用による影響の可能性が高い。森林樹木への影響となるとなかなか判断する手法がなく、今のところ酸性雨（雪）により枯れたと判断できた樹木は我々の調査でも見い出されていない。

森林に降った雪や雨は渓流水となり、下流の河川・湖沼・海域に流れ出すが、pHが雨・雪と同程度にまで低くなるかと言えば、それほど下がることはなく、ほぼ7付近で安定している。地下水脈からの湧き水で希釈されたとしても、pHは高すぎる。即ち、降り注いだ雨は土壌により中和される。土の中からOH⁻が放出されている。雪解け水のように酸性原因物質が比較的高濃度で存在する場合（acid shock）には、そのような雪解け水の恩恵を直接受けている微小動物の誕生抑制に与える影響こそが深刻であるかも知れない。

森林被害説明の有力な説の一つにアルミニウムの溶出があるが、アルミニウムと親和性の高いリン酸イオンも無関係ではないと思われる。フィールド調査を実施し、森林付近の土壌を採取し、陰イオンとしてリン酸イオンを、陽イオンとしてカリウム、カルシウム、アルミニウム、鉄、マンガンなどを分析しているが、どの土壌中のリン酸も不足しているように思われた。さらに土壌の分析を継続し、栄養不足説を更に検証したい。

〈謝辞〉本研究を遂行するに当たり、有益なアドバイスをいただきました新潟薬科大学助教授及川紀久雄先生および新潟県衛生公害研究所大気科学科専門研究員福崎紀夫氏の両氏に厚く感謝いたします。

文 献

- 和泉 薫(1991)：新潟市における冬期降水の酸性度，新潟大学積雪地域災害研究センター研究年報，No.13，43-46.
- 中川千枝(1992)：大気汚染物質による降水及び陸水の酸性化現象における無機化学的成份の化学的挙動，学位論文，10月.
- 長谷川武司，伊藤 颯(1992)：日本雪工学会誌，vol. 8，No. 3，206-211.
- J. T. Turk, D. H. Campbell and N. E. Spahr (1993)：Use of chemistry and stable isotopes to determine sources of trends in sulfate of Colorado Lake, *Water, Air and Soil Pollution*, vol.67,415-431.
- 新潟大学工学部化学システム工学科編，田口分担(1993)：暮らしの中の化学技術のはなし，技報堂出版，171-178.
- 青山清道(1994)：酸性雪（雨）による構造物の被害，日本雪工学会誌，vol.10，71.
- 横内克之(1994)：特性を掌握すれば恐れるものはなし（石の種類からメンテナンス資材の使い方まで），ビルメンテナンス，No.10，41-47.
- 林野庁(1994)：酸性雨による森林被害の中間報告，6月27日.
- 戸塚 績(1994)：気象研究ノート，182号.
- 村野健太郎，畠山史郎(1994)：酸性霧野実態，化学工学会つくば大会研究発表講演要旨集，S D101，206-207，7月27日.
- 日本経済新聞，新潟日報朝刊(1994)：12月5日.
- 戸塚 績(1990)：森林に対する酸性雨の影響，現代化学，No.235，55-61.
- 化学実験テキスト研究会(1993)：図解化学実験シリーズ4，バイオテクノロジー，産業図書，23-24.
- T. Murashige and F. Skoog (1962)：Revised medium for rapid growth and bioassaya with tobacco tissue culture, *Physiol. Plant*, vol. 15, 473-497.
- 上甲 勲，小泉 求，渡 辺敦，安部 修(1980)：晶折法による下水中のリンの除去に関する研究（第1法）下水道協会誌，vol.17，43-49.
- W. スタム，J.J. モーガン（安部喜也，半谷高久訳）(1974)：一般水質化学，下巻，共立出版，477-488.
- 浦野紘平(1988)：吸着法によるリン酸除去技術，水質汚濁研究，vol.11，623-627.
- 真島美智雄，田口洋治，斉藤 稔(1988)：モリブデン添加活性アルミナ複合体によるリン酸の吸着除去，水処理技術，vol.29，475-482.
- 土質工学会編(1990)：土質試験の方法と解説，125-130，160-173.
- 環境庁編(1994)：環境白書 解説，6月，306-309.
- 田口洋治，青山清道，加藤皓一(1994)：第11回日本雪工学会大会論文報告集，177-180.