

RESEARCH REPORT  
OF  
THE OITA PREFECTURAL  
FORESTRY EXPERIMENTAL STATION

No, 27

November, 1998

Arita, Hita, Oita, Japan

研 究 時 報

第 27 号

翻 訳 特 集 号

森林衰退と大気汚染

酸性土壌に生育するトウヒの研究

Forest Decline and Air Pollution

A Study of Spruce (*Picea abies*) on Acid Soils

Edited by E.-D.Schulze O.L.Lange R.Oren

監 修 前川一之 (元九州大学教授, 農学博士)

訳 出 高宮立身 諫本信義

大分県林業試験場英文輪読会

大 分 県 林 業 試 験 場

平成10年11月

大分県日田市大字有田字佐寺原



# 大分県林業試験場研究時報

第 27 号

1998年11月

—目 次—

林木の無機栄養：ある地域における調査 ..... 1

M.KAUPENJOHANN, W. ZECH, R. HANTSCHER, R. HORN,  
and B. U. SCHNEIDER

土壌の化学的性質に対する酸性雨の影響とその土壌中の養分の有効性 .....16

M. KAUPENJOHANN (Coordinator)

with contributions by

L. NÄTSCHER, U.SCHWERTMANN (Sect.3.1);

P. SÜSSER, U.SCHWERTMANN (Sect.3.2);

R. HORN, H. TAUBNER, and R.HANTSCHER (Sect4.1);

M. KAUPENJOHANN, R. HORN,

R. HANTSCHER, W. ZECH, and B.U.SCHNEIDER (Sect.4.2)

健全及び衰退したドイツウヒ林分における養分平衡と元素循環 .....60

R. HORN, E.-D. S CHULZE, and R. HANTSCHER



## 林木の無機栄養：ある地域における調査

M.KAUPENJOHANN,W.ZECH,R.HANTSCHL,R.HORN,and B.U.SCHNEIDR

### 1 序論

Fichtel山地の高海拔地域(標高700~1,000m)のドイツトウヒ [*Picea abies*(L.)] では葉先が黄化し、古い針葉は壊死さえおこしている。この試料についてこれまでに行なわれた葉の無機成分の分析では、Mg濃度が極めて低く、Ca及びZnも低かったが、Sの濃度はむしろ高かったことが報告されている(Zech and Popp 1983)。数名の研究者達は、中央ヨーロッパにおける他の森林地帯で類似した結果を報告している(Bosch et al. 1983; Zöttle and Mies 1983; Hüttl 1985; VanPraag and Weissen 1986; Nebe et al. 1987)。

もうひとつの広域的な衰退現象は、Fichtel山地の低海拔地域にみられる古いドイツトウヒの針葉の減少である。無機栄養に関する研究では、針葉の減少のみられる樹木に、MgではなくKがしばしば不足していることが指摘されている(Zech et al. 1983; Zech et al. 1985; Hüttl 1985; Zöttle and Hüttl 1986; Meengel et al. 1987)。しかしながら、Fichtel山地ではK欠乏の兆候は見られなかった。針葉の減少に関して、水分ストレス説(Ulrich 1981)、菌類の侵入説(Rehfuess and Rodenkirchen 1984)、そして霜による障害説(Rehfuess and Bosch 1986; Friedlanda et al.1984)などがあるが、これらすべては、樹木のK栄養によってひきおこされているかもしれない。そのほかに、Klein(1981)はドイツトウヒのK不足がSO<sub>2</sub>に対する抵抗性を減少させ、これがSO<sub>2</sub>によって汚染されたFichtel山地において森林衰退を惹き起こしている一つの要因かもしれないとしている。

森林衰退の原因は、特殊な立地条件に求められるかもしれない。この原因で生じている衰退の程度を調べるため、南部ドイツにおいて、健全木と衰退している樹木の栄養診断を試みた。Bavarian Alps.の白雲石を母材とする広大な石灰岩土壌から、Bavarian森林地帯及びFichtelgebirgeにおける花崗岩や千枚岩に由来する強酸性土壌まで、さまざまな地質条件下にて生育している樹木について調査した(図1)。比較のため、酸性沈着は少ないがもともとMgの不足が報告されているPressath近くのドイツトウヒ林分についても調査を行った(Küppers et al.1985)。

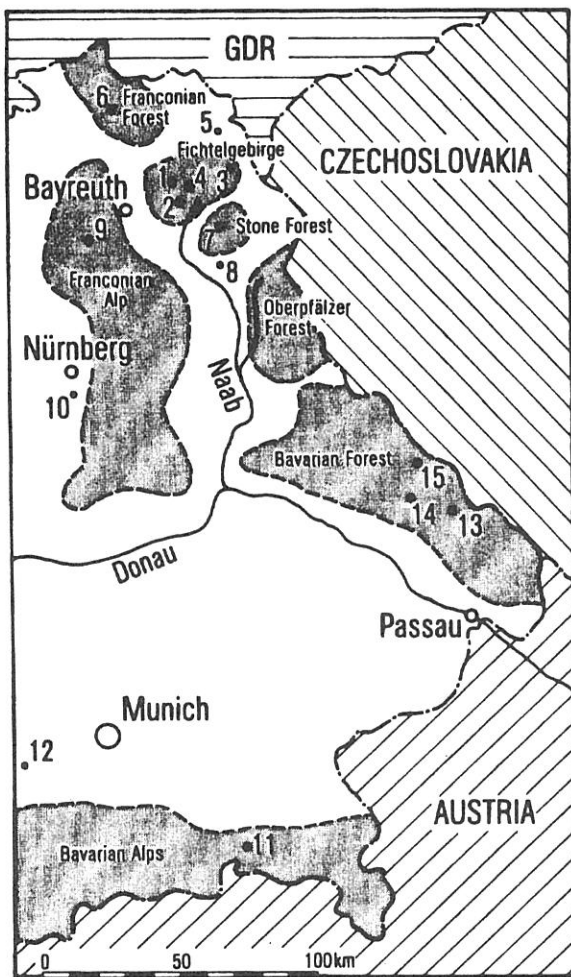
*Fagus sylvatica*(L.), *Acer platanoides*(L.), *Abies alba*(Mill.), 及び *Larix decidua*(Mill.), *Pinussylvestris*(L.)もまた、酸性土壌では無機質供給不足の徴候を現わすことがわかったので、これらの樹種もこの研究に含めることにした。

### 2 試料採取の方法

葉の無機成分を分析することは、樹木の栄養診断にとって適した方法である(Lambert et al.



## Mineral Nutrition of Forest Trees: A Regional Survey



Nr.	Site	Tree speci		
1	healthy	<i>Picea abies</i>	680	Granite/Phyllite
2	declining	<i>Picea abies</i>	700-760	Phyllite
3	Selb	<i>Picea abies</i>	540-580	Basalt
4	Schneeberg	<i>Picea abies</i> , <i>Fagus sylvat.</i> , <i>Abies alba</i> , <i>Larix decidua</i> , <i>Acer platan.</i>	900-1000	Granite
5	Rehau	<i>Picea abies</i>	560	Slate
6	Schnappen- hammer	<i>Picea abies</i>	640	Slate
7	Platte	<i>Picea abies</i>	940	Granite
8	Pressath	<i>Picea abies</i>	480	Tertiary sandy deposits
9	Hollfeld	<i>Pinus sylvest.</i>	540	Calcaric deposits
10	Schwabach	<i>Pinus sylvest.</i>	380	Tertiary sandy deposits
11	Kloaschau	<i>Picea abies</i>	950	Dolomite
12	Högelwald <sup>1)</sup>	<i>Picea abies</i>	520-540	Tertiary deposits/Loss
13	Grueben <sup>2)</sup>	<i>Picea abies</i>	790	Granite
14	Hoch- gfeichtet <sup>2)</sup>	<i>Picea abies</i>	1250	Granite
15	Bavarian- Forest <sup>3)</sup>	<i>Picea abies</i>	630	Granite

1) KREUTZER and BITTERSÖHL, 1986

2) GIETL, 1988

3) REHFUESS and RODENKIRCHEN, 1984

図1 南部ドイツの概図：調査が行われた森林は、主としてBavariaの北東部に位置している

1983; Bermann 1986)。Höhne(1964)は、針葉樹のサンプルは、その年の生育期を終えた晩秋から冬にかけて、対象樹木から採取することを奨めている。樹冠の位置によっても針葉の養分含量に違いがあるかもしれないので、Knabe(1984)は、トウヒにおける標準的なサンプリングとして、第7番目の輪生枝からの試料採取を提案した。しかしながら、より若い樹木では、7番目の輪生枝がしばしば深い陰をなす低い樹冠部位にみられること、また衰退した木では樹冠の低い部位に4年以上の古い葉を有することがほとんどないこと、そして施肥の効果は、樹冠の頂部を分析することにより、より容易に判定できるという理由から、トウヒの針葉の主として第3～第4番目の輪生枝について葉分析を実施した。

ドイツトウヒ及びヨーロッパアカマツの試料は、1983年より1986年の各年の晩秋に採取した。各成分量は、3～15本の樹木の試料を混合して供試した。全般に、当年生、1年生及び2年生葉が分析に供された。このほか、Wülfersreuth近くの健全な生育地と、衰退がみられるOberwarmensteinach近くの林地やSchnappenhammer, Pressath及びSchneeberg近くの林地の、6年生という古い針葉も同様に分析された。ドイツトウヒの針葉試料は冬の終りに採取した。ヨーロッパアカマツ、ヨーロッパブナ、ヨーロッパカエデの当年葉は、樹冠の上部から、8月末に採取した(Zech et al. 1985)。

植物組織は、乾燥前に脱イオン水でよく洗浄した。植物組織の分解と養分分析は、Kaupenjohannら(1985)に準拠して実施した。養分濃度は、葉の乾物重量(dw)に対する割合で表した。

### 3 Bavariaの森林立地における樹木の養分状態

#### 3-1 N(チッ素)

ドイツウヒの当年生針葉におけるN濃度の平均値は、約14.0mg N/g(dw)と定量された(表1)。これはBergman(1986)によって示された、ドイツウヒにとって十分な量の範囲内(13.5~17.0mg N/g(dw))にあった。しかしながら、Ingestad(1962)とTamm(1977)は、ドイツウヒの最適な生育にとっては、17~25mg N/g(dw)が必要であることを報告している。我々の研究においては、そのような量は観察しなかった。Bavarian Alpsの衰退化しているドイツウヒでは、Nの不足(9.8mg N/g(dw))が現実にも見られた。Schneeberg地区の、花崗岩由来のSpodosols土壌に生育していたドイツウヒは相対的に低いN濃度(12.0~13.4mg N/g(dw))を示した。この地域は、Fichtel山地において最も激しく被害を受けたところの一つで、この立地におけるドイツウヒは、針葉の先端に明瞭な黄化が見られる。OberwarmensteinachやWülfersreuth近くにおける衰退化林分と健全な林分におけるドイツウヒの針葉中のN濃度には差違はなく、1983~1986年の調査で、約13~16mg N/g(dw)の間の変動がみれた程度であった。これらの地域及びSelb近くの地域でも、古い樹木のN養分は、若い樹木のそれよりもわずかに良好であった。古い針葉におけるN濃度は、当年生の針葉のN濃度よりも一般的に少なかった(図2)。

他の養分へのN希釈の影響の可能性を調べるため、針葉におけるNとMg濃度について測定した。一林分の測定結果であるが、NとMg濃度との間には一般に正の相関関係があり、Nの供給が増加すれば、Mgの栄養状態が良好となることがわかった(図2)。しかしながら、Nの供給の増加による針葉の成長反応は測定しえなかった。1985年に健全地と衰退地において調査された結果をみると、針葉の成長はNに対して反応せず、またMgの濃度低下は起こっていない(Oren et al.1988)。同様に、衰退しているヨーロッパブナやヨーロッパカエデのような落葉性の樹木においても、健全な樹木のものにくらべ葉中のNはより少ない。そして、ヨーロッパブナの黄化葉における11.5mg N/g(dw)というNの水準は、Nの不足を示している(表2)。

Nの沈着は、汚染源に近接した場所において、Mg栄養に直接的に影響を及ぼすかもしれない(Kaupenjohann et al 1989)。健全なヨーロッパアカマツとかなり激しい被害を受けたヨーロッパアカマツの両者とも、養鶏農場に近接したSchwabachでは、針葉中にきわめて高いN濃度が認められた。針葉におけるNの濃度は、土壌中の植物に有効なN( $N_{min}$ )と密接な関係があった(表3及び表4,  $r=0.84$ )。試験区A及びD区の土壌中における高いN含量は、普通何らかのN放出があったと考えなければ説明することはできない。針葉におけるP、K及びCaの濃度は、樹木の健康状態とは関連がなかった。しかしながら、健全な樹木では、針葉中に十分な量のMgが含まれていた。一方、非常に被害の大きい樹木では、明らかにMg濃度の水準が低いことが認められた。針葉におけるMg濃度と樹木の活力度の間には、非常に高い相関が見出された( $r=0.84$ )。Nの場合と異なり、土壌中のMgと針葉におけるMgの間には相関が認められなかった。土壌の化学的条件(表4)

表1. Bavaria (図1) において調査されたドイツトウヒ林における針葉の無機成分濃度 (3~15本から採取した平均値)

Site	Num-ber	Year of sampling	Age of trees (a)	Decline symptoms	Mineral concentrations of needles									
					N	P	S	K	Ca	Mg	Mn	Zn	Fe	Cu
					mg · g <sup>-1</sup> dm					μg · g <sup>-1</sup> dm				
Healthy	1	1983	30-40	-	13.8	1.2	1.8	4.5	2.6	0.90	360	20	40	3
	1	1984	30-40	-	15.2	2.3	1.4	7.3	2.7	0.95	320	21	50	4
	1	1985	30-40	-	16.3	2.1	1.9	9.5	4.4	0.99	600	25	50	5
	1	1986	30-40	-	13.8	2.1	1.4	8.4	2.6	1.06	410	20	85	3
	5	1986	20-40	-	12.6 ± 0.84	1.6 ± 0.1	-	7.3 ± 0.24	3.1 ± 0.36	0.72 ± 0.03	-	-	-	-
	5	1984	100	Needle loss	13.2 ± 0.5	1.8 ± 0.3	1.5 ± 0.3	6.5 ± 1.2	2.3 ± 0.3	0.80 ± 0.26	245 ± 125	26 ± 8	62 ± 15	6 ± 1.5
Declining	2	1983	30-40	Yellow tip disease	14.0	1.9	1.8	6.1	1.7	0.64	730	17	50	4
	1	1984	30-40	"	14.6	2.4	1.5	9.3	2.2	0.45	1300	23	63	3
	1	1985	30-40	"	16.4	2.6	2.2	13.7	2.6	0.43	970	26	70	4
	1	1986	30-40	"	15.4	2.7	1.9	9.4	2.6	0.55	1075	24	85	5
	5	1986	20-40	"	14.7 ± 1.4	1.8 ± 0.1	-	5.7 ± 0.3	2.1 ± 0.6	0.43 ± 0.05	-	-	-	-
	5	1984	100	Needle loss	14.1 ± 1.2	1.8 ± 0.3	1.4 ± 0.2	5.0 ± 0.9	2.1 ± 0.8	0.6 ± 0.2	1020 ± 300	23 ± 9	59 ± 5	7 ± 2
Selb	3	1983	35-40	-	13.1 ± 1.9	1.8 ± 0.5	-	5.5 ± 1.5	3.2 ± 1.5	0.51 ± 0.14	-	-	-	-
	1	1984	35-40	-	13.9	1.2	2.0	4.9	6.4	2.0	1920	27	57	2
	1	1984	35-40	-	13.5	2.2	1.5	7.1	5.9	1.2	1020	26	62	3
	5	1984	100	Severe needle loss	13.2 ± 1.0	1.5 ± 0.2	1.9 ± 0.4	4.2 ± 0.5	5.0 ± 1.1	1.22 ± 0.15	1060 ± 710	30 ± 8	84 ± 42	6 ± 0.5
Schneeberg	4	1984/85	10-12	Severe yellow tip disease	13.4 ± 2.2	1.7 ± 0.3	1.7 ± 0.4	5.6 ± 1.4	1.4 ± 0.3	0.26 ± 0.06	280 ± 140	29 ± 8	84 ± 31	5 ± 2
	1	1985	9	Yellow tip disease	12.0	1.6	-	5.0	2.6	0.42	380	24	44	4



Site	Num-ber	Year of sampling	Age of trees (a)	Decline symptoms	Mineral concentrations of needles									
					N	P	S	K	Ca	Mg	Mn	Zn	Fe	Cu
					mg · g <sup>-1</sup> <sub>dwt</sub>					μg · g <sup>-1</sup> <sub>dwt</sub>				
Rehau	5	2 1983	40-60	-	13.8	1.8	-	6.3	2.6	0.83	410	16	105	-
Schnappen-hammer	6	2 1985	100	Needle loss	16.0	1.4	-	4.1	3.9	1.10	2300	30	78	-
Platte	7	1 1985	20-30	Yellow tip disease	14.8	1.9	1.6	5.9	1.6	0.39	320	19	56	3
Pressath	8	1 1984	15	-	12.1	1.1	1.2	5.3	1.4	0.50	670	38	83	5
Kloaschau	11	6 1985	120	Severe needle loss	9.8 ± 0.9	1.1 ± 0.2	0.8 ± 0.2	3.1 ± 0.7	5.1 ± 0.5	1.9 ± 0.4	170 ± 75	25 ± 14	37 ± 5	4 ± 1
Högelwald	12	1 1985 1 1985	79 14	- -	16.9 13.3	1.7 1.4	- -	3.7 5.3	3.1 3.2	1.20 0.90	- -	- -	- -	- -
Grueben	13	1 1984 1 1985 1 1986			12.9 13.9 13.4	1.5 1.7 1.7	0.9 1.0 1.0	6.5 4.9 5.9	2.1 2.3 2.2	0.71 0.89 0.81	710 800 870	22 27 24	30 28 45	3 3 2
Hochg-feichtet	14	1 1984			12.6	1.8	1.0	6.0	2.0	0.68	290	25	41	3
Inner Ba-variant Forest	16	1 1983 1 1983	70-80 70-80	Needle loss Severe needle loss	13.8 13.1	1.8 1.5	1.0 0.9	4.9 6.1	2.2 2.1	0.62 0.57	290 270	29 23	48 71	3 3
Average					13.9 ± 2.0	1.7 ± 0.4	1.6 ± 0.4	6.2 ± 2.1	3.2 ± 1.4	0.86 ± 0.46	726 ± 583	26 ± 8	69 ± 26	4.5 ± 2

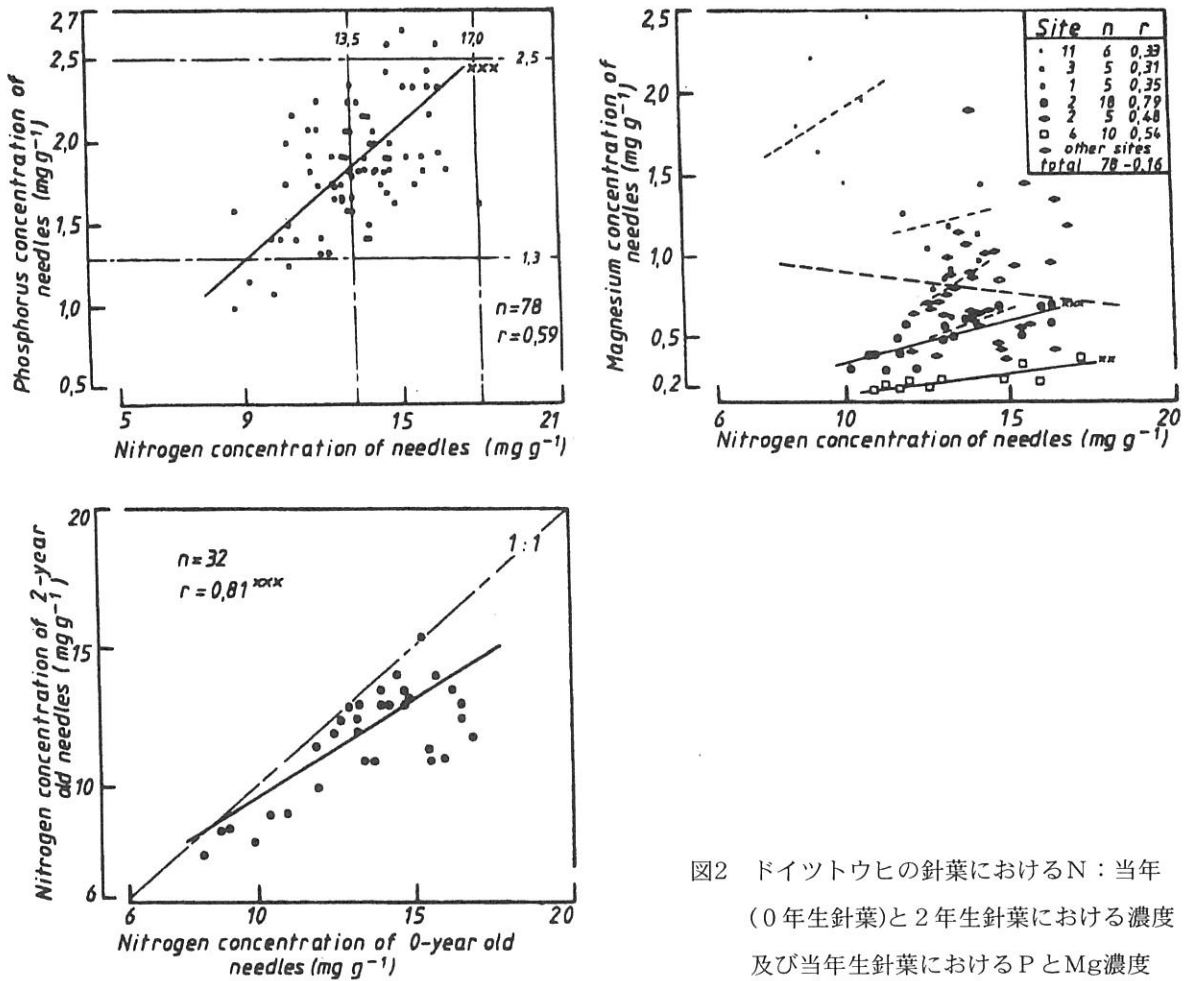


図2 ドイツトウヒの針葉におけるN：当年(0年生針葉)と2年生針葉における濃度及び当年生針葉におけるPとMg濃度

表2 Fichtel山地(Site 4, Schneeberg)における花崗岩由来のスポドソル土壌に生育するドイツトウヒ[*Abies alba*(L.)], ヨーロッパカラマツ[*Larix decidua*(Mill.)], ヨーロッパブナ[*Fagus sylvatica*(L.)], 及びヨーロッパカエデ[*Acer platanoides*(L.)]の葉内無機成分濃度

	N	P	K	Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Cu	Zn
	----- mg · g <sup>-1</sup> <sub>dw</sub> -----					----- μg · g <sup>-1</sup> <sub>dw</sub> -----				
Silber Fir Declining, needles with yellow tips	15.1	1.5	4.7	5.8	0.34	157	70	780	4	26
Larchi Declining, pronounced chlorotic needle tips	26.0	1.8	9.5	2.1	0.31	238	119	547	7	16
Beech Declining, chlorosis of the intercostal	11.5	1.1	7.1	1.7	0.38	112	127	164	6	16
Beech Healthy	22.0	1.4	7.0	4.9	0.51	133	129	940	8	30
Maple Declining, chlorosis of the intercostal space	18.7	0.8	6.0	4.0	0.37	70	145	91	18	26
Maple Healthy	20.3	1.3	8.0	4.7	0.49	70	160	177	12	23

表3 最近の針葉乾物中のN, P, K, 及びMg含量の平均値並びに試験区A-Dにおけるヨーロッパアカマツ(*Pinus sylvestris*)の活力別区分

Plot	Vitality class		Needle element content mg·g <sup>-1</sup>			
A	1(Healthy)	27	1.6	6.1	3.4	0.92
B <sub>1</sub>	2	20	1.5	4.9	3.4	0.85
B <sub>2</sub>	1	14	1.4	5.2	3.3	0.95
C	4	17	1.3	5.4	3.2	0.91
D	6(Greatly damaged)	24	1.4	6.7	3.5	0.66

表4 試験区A-Dにおける, 土壌(0~20cm深, 1:2-土:水で抽出)のpH

Plot	pH	Nmin = NH <sub>4</sub> -N + NO <sub>3</sub> -N ----- kg ha <sup>-1</sup> -----			Mg	K	Ca
A	3.91	41.8	36.6	5.2	0.19	13.6	27
B <sub>1</sub>	3.93	39.8	32.0	7.8	0.29	10.1	44
B <sub>2</sub>	4.20	9.9	19.1	0.8	0.15	6.3	15
C	4.03	20.5	17.4	3.1	0.35	8.6	31
D	3.99	39.2	35.7	3.5	0.29	8.4	27

及びK/Mgでは, 衰退樹木におけるMg吸収の減少について説明できなかった。被害を受けた樹木でMg濃度が低いのは, 農場から放出されるNH<sub>4</sub>の直接的な影響の結果であろうと推察され, そしてそれは, 風下にある樹木の樹冠から陽イオンの溶脱を増加させているのかもしれない。

### 3-2 P(リン)

地域的な規模においての実験であるが, ドイツトウヒの針葉中におけるPの濃度の平均は, すべての調査地で, 1.7mg P/g(dw)であり, Bergmannによる値1.3~2.5mg P/g(dw)と比較すれば十分な濃度であった。最も高い値は, Oberwarmensteina近くの衰退地で計測され, 1983~1986年において, 1.9~2.6mg P/g(dw)であった。他の立地におけるP濃度はこれより低かった。Kloaschau近くにおける針葉のP濃度は, Bergmannが十分であると指摘した値にさえ達していなかった(表1, 図2)。ドイツトウヒ (1.5mg P/g(dw)) 及びヨーロッパカラマツ (1.8mg P/g(dw)) におけるP濃度は適量と考えられるが, 一方, ヨーロッパブナ及びヨーロッパカエデの葉では, わずか0.8~1.4mg P/g(dw)しか含まれておらず, これらの樹種では量的不足を示しているかもしれない(表2)。

### 3-3 S(イオウ)



ドイツトウヒの針葉におけるSの濃度は、Kloaschan立地での 0.8mg S/g(dw)から、Oberwarmensteinach近くの衰退地における 2.2mg S/g(dw)まで様々であった。Fichtel山地における他の地区もまた、針葉のS濃度が高かった。これはFichtel山地において記録されている排出が反映しているのかもしれない。高いSの供給を受けた樹木は、旧葉中にSを蓄積する(図3)。タンパク質の合成は、S対Nの比に一定の割合が要求されるから、もしSの栄養素としての実態の解明が求められるならば、その比を決定することが必要となる。Kelly及びLambert(1972)は、ラジアータマツ(*Pinus radiata*)について、S対Nの比率が次のようであることを見出した。

$$S_{org} = 0.03 \times N_t,$$

ここで $S_{org}$ は、 $S_t - SO_4-S$ である。 $S_t$ はSの総量 (mmol/g(dw)) で、 $SO_4-S$ は、硫酸塩型のSの含有量 (mmol/g(dw)) であり、 $N_t$ は、針葉におけるNの総含量 (mmol/g(dw)) である。この比例式は多分ドイツトウヒにも適用しうるだろう。それは、土壌の性質や施肥とは無関係のようである(Chement 1985)。 $SO_2$ 汚染のあるFichtelgebirgeにおけるトウヒ林分では次のように示される(図3)。

$$S_{org} = 0.032 \times N_t.$$

Lambert及びTurner(1977)は、ラジアータマツにおけるSの養分状態は、S不足 ( $S_{org} + < 80mg$

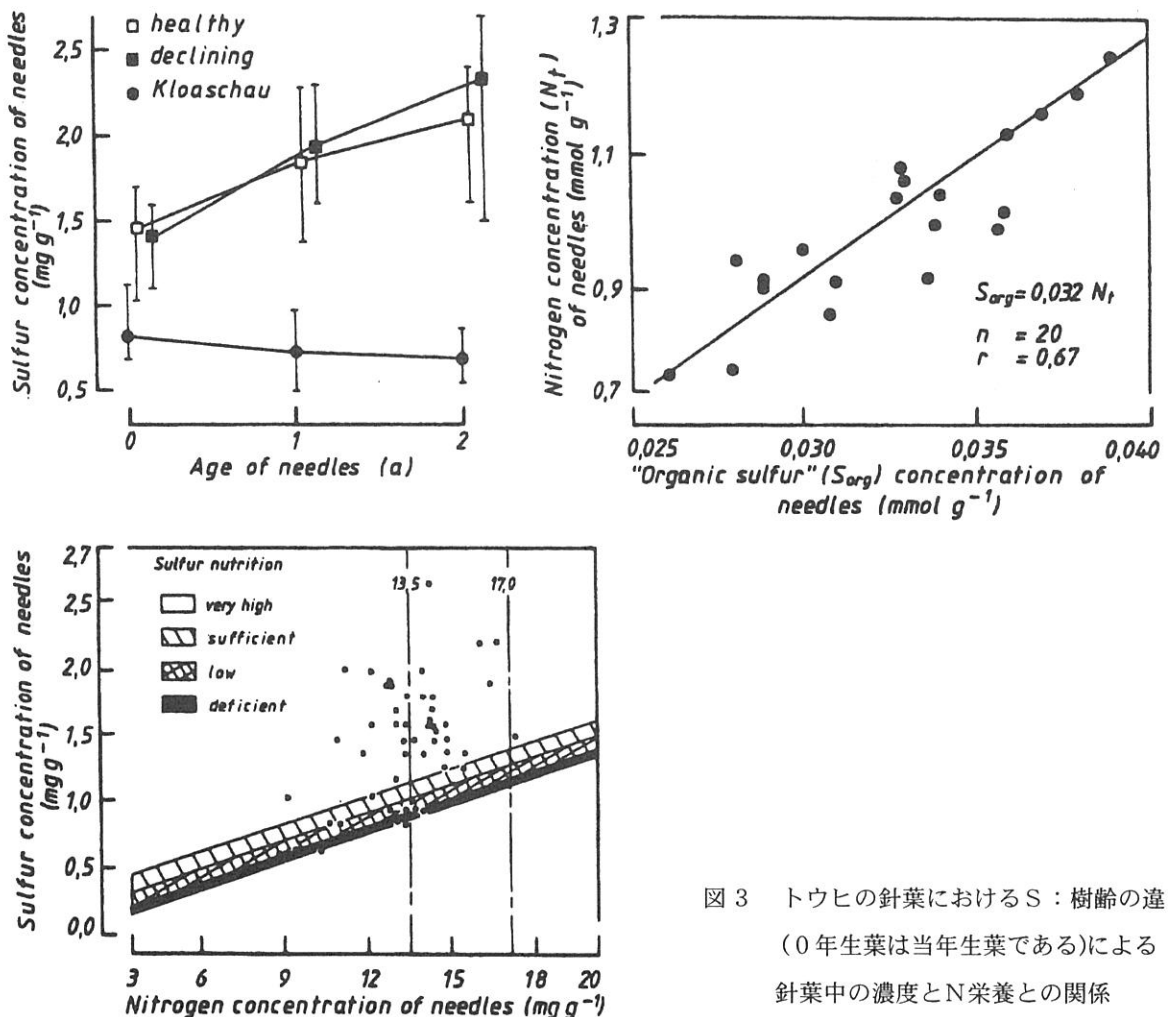


図3 トウヒの針葉におけるS：樹齢の違い (0年生葉は当年生葉である)による針葉中の濃度とN栄養との関係

S/kg(dw)), 低いから十分なSの状態 ( $S_{org}+80$  から  $200\text{mg S/kg(dw)}$ ), 十分から高いSの状態 ( $S_{org}+200\sim 400\text{mg S/kg(dw)}$ ), 及び非常に高いSの状態 ( $S_{org}+>400\text{mg S/kg(dw)}$ ) に区別している。これらの値をドイツウヒに適用した場合, 大部分の林分におけるSの状態はBavarian Alpsにおける林分を除いて, 一般的に高い状態に位置づけされた(図3)。つけ加えるに, 大部分の林分においては, Sの含有量に比例してNの不足に陥っているように考えられた。

### 3-4 K(カリ), Ca(カルシウム), 及びMg(マグネシウム)

ドイツウヒの針葉におけるK, Ca及びMgの値も, 立地によって大きな差がみられた(表1)。KloaschauやSelbのように塩基飽和度の高い土壌では, 針葉は高いCaやMg濃度を示すが, Kの水準は低い。対照的に, 酸性のより強い土壌における針葉のK濃度は, しばしばより高くなる。しかしながら, 酸性土壌におけるCa及びMgの濃度は, 石灰岩土壌における濃度より明らかに低かった。そしてある場合には極端に欠乏していた。塩基飽和度の低い土壌(10%以下)では, 針葉中のMg及びKの濃度は濃度に比例して増加した。一方, 塩基飽和度の高い土壌においては, K濃度が低下すればMg値は増加した(図4)。このように, Kの不足はMgの有効性が高いところ(イオンの拮抗作用による)で生じるかもしれない, 一方, Mgの不足は陽イオンに乏しい土壌にいたらせる結果になるかもしれない。Mg含有量の最適値は,  $1.0\text{mg Mg/g(dw)}$ から  $2.5\text{mg Mg/g(dw)}$ まで差異がある(Reemtsma 1986; Knabe 1984; Bergmann 1986)。最適量のMgを供給することは, 針葉齢が進んでもMg含量を低下させないために必要である(Reemtsma 1986)。Schnappenhammer地区の古いドイツウヒの針葉では, 当年生葉におけるMgの供給は適量のものであったが, Mgの濃度は古い針葉ほど減少していた。Wülberseuth近くの健全な場所では, Mgの濃度は, 4年生の針葉で僅かに増加する傾向があった。Oberwarmensteina近くの衰退化林分では, 当年生葉から3年生葉にかけてはMg濃度は減少したが, それより古い針葉では増加した(図4)。似たような傾向はSchneebergでも見出された。そこでのドイツウヒは, Oberwarmensteinachと同様の衰退現象がみられた。低いMg濃度は, 針葉の黄化と密接な関連があった。そのMg値は, 幹の近くの葉齢が進んだ陰葉で, 若い針葉よりしばしば緑色が濃かったという野外観察と照応していた。かなり進んだMg欠乏土壌によって特徴的な症状の見られるPressath地区の林分では, 調査した範囲において, 齢が進むにつれてMg濃度が減少した。衰退地において, 100年生で同じような土壌に生育している樹木は, より若い樹木に比べMg濃度は明らかに高かった(老木の針葉においては,  $0.62\text{mg Mg/g(dw)}$ , そして若い木の針葉では $0.40\text{mg Mg/g(dw)}$ )であった。

古いドイツウヒにおけるK含量は, どのような立地においても, 40年生の樹木の含量よりも劣っていた。古い樹木における値(表1)と, Bergmann (1986;  $5\sim 10\text{mg K/g(dw)}$ )の値とを比較すればKの不足が指摘される。Kの濃度が非常に不足しているKloaschauにおいては顕著であった。若い林分におけるKの含有量は, 一般に適量であることが認められた。

ドイツウヒの針葉におけるCa濃度は, 一般にMgの濃度と関連があった。最も低いCa値を示したのは, Schneeberg及びOberwarmensteinach近くの衰退した林分であった。Bergmann(1986)によれば, 適正な成長には $3.5\sim 8.0\text{mg Ca/g(dw)}$ が必要とされており, これらの値(表1)は不十分である。高い塩基飽和度の土壌における樹木では, 十分なCaが供給されている。

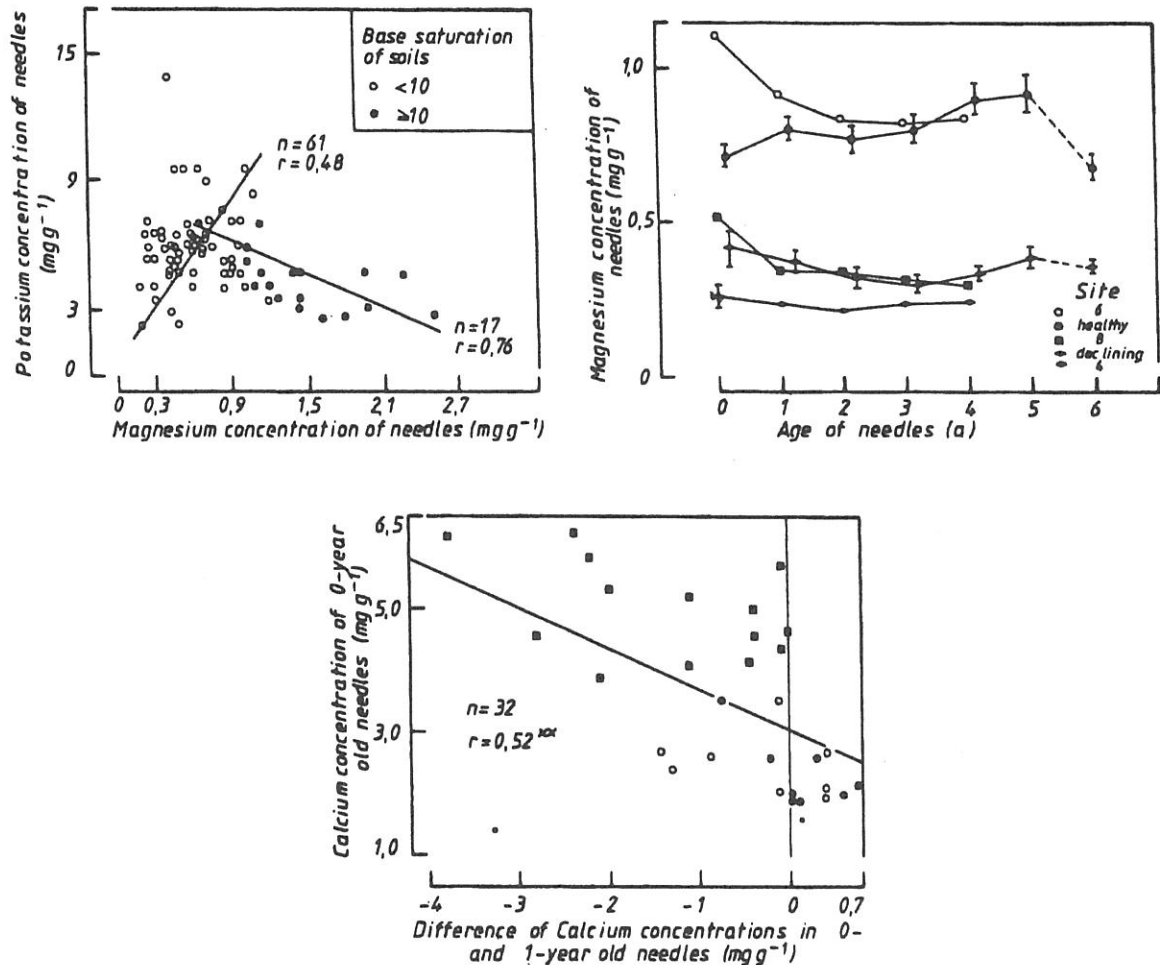


図4 トウヒの針葉におけるアルカリ及びアルカリ土類金属：当年生葉におけるMg濃度とK濃度との関係，樹齢の違いと針葉中のMg濃度，及び当年生葉(0年生)中のCa濃度を当年と2年生針葉中のCa濃度差に関して作図したもの

植物体内において，CaはMgのように移動が困難であり，普通は古い植物組織中に蓄積される。しかしながら，高い溶脱作用のある酸性土壌においては，当年生葉より齢の進んだ針葉でCa濃度が低くなるのが計測されている(図4)。対比的に，Pressathの林地においては，Ca濃度は葉齢にしたがって増加した。しかしながら，当年生葉のCa濃度は，この地区に成育する他の林分と比較して，低い値であった。

ここで調査された他の樹種については，葉中のCa及びMgが非常に乏しかった(表2)。衰退化している樹木では，特にMgが不足していた。

### 3-5 微量元素栄養

針葉中の微量成分濃度と立地特性との関連は見出し得なかった。針葉中のMnとFeの濃度は，170~2300mg Mn/kg(dw)，28~105mg Fe/kg(dw)とばらついていて(表1)。調査した樹木においては，この二つの成分が不足していることはなかった。しかしながら石灰岩土壌における針葉



樹では、しばしば古い針葉において葉が黄化することが知られている(Zech 1968)。

いくつかの立地においては、トウヒのZn栄養状態はかなり不足していた。特に、激しい被害を受けたKloaschau地区の樹木では、わずか15mg Zn/kg(dw)しか含んでいなかった。その同じ場所において、より健全に見える樹木の針葉は、平均33mg Zn/kg(dw)であった。他の場所に成育する樹木のZn濃度では、16~38mg Zn/kg(dw)の範囲であった(表1)。

ドイツトウヒのCu値はいくつかの地区で低かった。Bergmann(1986)によれば、衰退地及び健全地における平均値は約3.3mg Cu/kg(dw)と、Cuが不足していることを示している。Bergmann(1986)は適正な成長のためには、Cuの水準は9~10mg Cu/kg(dw)の範囲にあることを示唆した。

#### 4 論議

樹木の栄養に関して地域的な調査をした結果、陽イオンの供給と森林の衰退との間には高い相関関係があることが判明した。それらの数値は一般に以前の諸研究(Zech and Popp 1983; Bosch et al.1983; Zöttl and Mies 1983; Hützl 1985; Zech et al.1985)と同様な結果を示したが、その傾向は更に高かった。

林地におけるN栄養は、Bavarian Alps, 地方の林地を除き一般に十分であった。樹木成長に対する要求度では、N濃度よりもS及びP濃度の方が高かった。特に、針葉の中に過剰のSO<sub>4</sub>-Sを持っているFichtel山地の衰退林分においては著しかった(図3)。この観察から、相対的なN欠乏が推測される。反面、樹木はNレベルが高い時には、より多くのSをアミノ酸に同化できるであろう(Heber et al.1987)。しかしながら、チッ素施肥をMg, K, P及びSの施用と一緒に実施しても、衰退化している林分では重量増加は認められなかった。このことは、他の因子が成長を抑制しているのか、あるいは樹木によるNO<sub>3</sub>の吸収が制限されているのかの理由によるものであろう。後者については、次の施用試験で得られた結果によって示された。即ち、施用後2年たった土壌からhaあたり約100kgのNO<sub>3</sub>-Nが流亡したが、対照の林分では、同じ期間に37kgのNが流亡しただけだった。この2つの量の間の差は、施用されたN肥料のほとんど100%であった(65kg NO<sub>3</sub>-N/ha)。

乾燥重量あたりの針葉中NとMg濃度とには相関関係がみられたが、Nによって成長が促進され、Mg濃度が減少するという事はなかった。しかし、針葉中のNと針葉成長との間の関係は調査しなかった。養分の内部移流、それは、外部からNを供給することが樹木の養分関係に対してどのように寄与するかを解明するために考慮しなければならないのであるが、それについてはこれらの数値から計算することはできない。N栄養についてのこの見解は、第4章F及びHで論議する。針葉におけるMg濃度の減少は、NH<sub>4</sub>の濃度が高い場所では、樹冠に対するNH<sub>4</sub>の直接的効果にも関係しているかもしれない(Roelofs et al.1985)。

Fichtel山地において衰退がみられるドイツトウヒの林分において、P濃度が高いことは、近年の現象であると思われる。我々の結果やZech(1968), Zöttl及びHützl(1986)の得た数値は、P栄養は最近の数十年間で改良されたことを示した。Zöttl及びHützl(1986)は、Pのこの増加について森林の林床でN-沈積物から無機化する割合が増加した結果であろうと結論した。反対に、Bienkowski(1986)らは、酸性の沈積物が有機物の無機化を減少させることを示した。

Kaupenjohann(1988)は、最近、 $H_2SO_4$ によってストレスを受けたドイツトウヒの実生苗が、培養液中のPの吸収を増加することを見出した。樹木の樹冠上に酸のストレスが加えられると、イオン吸収間におけるエネルギーの移動のような代謝過程によりPの要求が増加し、高いPの吸収が必要となるのかもしれない。

Bavaria東北部のドイツトウヒの針葉中のS濃度が高いのは、この地方における高度の $SO_4$ 汚染を反映している。最も汚染度の高い地域はチェコスロバキア国境に近接した地域であり、S濃度は毒性を示す水準に達しているかもしれない。

Mg欠乏は、Bavariaの高地の酸性土壌に生育している主として若い樹木に広くみられる現象である。Mg欠乏の徴候は、約0.35mg Mg/g(dw)でみられる(Zech 1968)。しかし、針葉先端のわずかな黄化症状は約0.4mg Mg/g(dw)の値でも生じる。被害を受けた樹木では、当年生葉よりも古い針葉で低かった(図4)。しかし、多量の酸が流入するFichtel山地の高い領域(Schneeberg及びOberwarmensteinach)では、Mgレベルは最も古い針葉で増加する傾向にあった。土壌によって惹き起こされた典型的なMg欠乏は、針葉中での移転及び補給不足によって葉齢と共にMg濃度の永久的な低下をもたらす結果となるであろう。このことは、Pressath地域で観察された(図4)。これらの諸知見は、Schneeberg及びOberwarmensteinachにおいて最近観察されたMg欠乏が、新しい現象であることを示しているかもしれない。

一般に、Ca濃度は、衰退のみられるドイツトウヒで低い値を示した。また、Ca濃度は衰退している樹木の当年生針葉よりも2年生の針葉において、より低い値を示す傾向にあった。Caは、植物においてはほとんど移動しないと考えられており(Mengel及びKirkly 1987)、そのため貧弱な土壌においても古い組織に蓄積するだろうと考えられたが違っていた。このことは、実際酸性の沈積物が少ないPressath地域でも観察された(図4)。

樹木におけるMg及びCaの濃度分布は、これらの栄養の溶脱が森林衰退に関与しているかもしれないことを示している。酸性の沈着物が結果として、樹冠から陽イオンを溶脱する速度を増加させることが明らかにされている。そしてこれは、非常に酸性の霧の場合において、Mgの葉中の濃度低下を招くことになる(Kaupenjohann et al.1988)。古い針葉からの溶脱の割合は、若い小枝の保護のため減少されるかもしれない。事実、トウヒの陰の部分の針葉はしばしば緑色を呈しているが、露出している針葉は先端が著しく黄化していることが報告されている(Zöttl及びMies 1983)。

低海拔地における古いドイツトウヒは、しばしばMg濃度がKよりも低いことが見出される。一般に土壌の化学的諸特性は樹木のMgやK栄養と相関関係にあり、これはドイツ南西地域の森林について調査されたHüttl(1985)の知見と同様である。

微量成分の分析から、ある立地ではZnの供給が低いことが指摘された。Znは、樹冠から容易に溶脱することが報告されている(Mengel et al.1987)。Fichtel山地のSchneeberg近くの地域から得られたブナの年輪解析の結果、過去30年間に材中のZn濃度は増加しているものの、葉中のZn濃度は非常に低かったことが示された(Schneider及びZech 1989)。この結果は、葉において、Zn濃度は溶脱によって減少したものであり、一方材中のZn濃度は、単に土壌からの吸収のみを反映しているからであると説明される。

分析に供した森林立地のCu濃度は、またBergmann(1986)によって示された欠乏水準に近い値であった。しかしながら、Cuを施用しても樹木の成長には効果がなかった。そして我々の数値よ

りももっと低い値が他の地方の健全な樹木で見出されている。ダグラスファーの林分で、例えば葉のCu濃度が約1.3mg Cu/g(dw)以上である時には、Cuを施用しても正の反応は見出されなかった (Oldenkamp and Smilde 1966)。それゆえに、Cu栄養は、Fichtel山地での森林衰退の課程にとって重要な因子とは考えられない。

## 5 結論

これらの結果は、南部ドイツにおける森林衰退現象が、樹木の無機栄養が損なわれたことと密接に関係していることを示した。最も重要な特徴は、酸性土壌における著しいMg欠乏、高い塩基飽和度の地域における低いK水準、そして通常ではN水準は充分で、P及びSは高い供給状態にあると思われた。

樹木についての最近の養分状態を以前の研究から得られた値と比較した。それらの結果、Mg, Ca, K及びZnの栄養は、著しく不十分になっていた(Reemtsma 1986; Hüttl及びZöttl 1985)、他方、葉中のN, P及びS濃度は最近30年間でしばしば増加した。

S及びNの沈着は、おそらく養分平衡の変化に対する主要な原因であろう。これらの流入はおそらく樹冠並びに土壌からMg, K, Ca及びZnの溶脱を引き起こし、樹木の成長増進に伴ってその養分濃度を減少させたかもしれない。

## 引用・参考文献

- Bergmann W(1986) Farbatlas Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen. Fischer, Jena
- Bienkowski P, Fischer S, Gozdziwicz J (1986) Reaction of soil system to acid rain under conditions of a laboratory experiment. E kol pol 34:75-86
- Bosch C, Pfannkuch E, Baum U, Rehfuess KE(1983) Über die Erkrankung der Fichte (*Picea abies* Karst.) in den Hochlagen des Bayerischen Waldes. Forstwiss Centralbl 102:167-181
- Clement A(1985) N, S, P status and protein synthesis in the foliage of Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) and Austrian Slade pine (*Pinus nigra* Arnold var. nigra). Plant Soil 85:345-359
- Friedland A J, Gregory R A, Kärenlamp C, Johnson A H(1984) Winter damage to foliage as a factor in red spruce decline. Can J For Res 14:963-965
- Hantschel R(1987) Wasser und Elementbilanz von geschädigten, gedüngten Fichtenökosystemen im Fichtelgebirge unter Berücksichtigung von physikalischer und chemischer Bodenheterogenität. Bayreuther Bodenkd Ber 3:1-219
- Heber U, Laisk A, Pfanz H, Lange O(1987) Wannist SO<sub>2</sub> Nährstoff und wann Schadstoff? Ein Beitrag zum Waldschadensproblem. Allg Forstz 42:700-705
- Höhne H(1964) Untersuchungen über die jahreszeitlichen Veränderungen des Gewichtes und Elementgehaltes von Fichtennadeln in jüngeren Beständen des Osterzgebirges. Arch Forstwes 13:747-774

- Hüttl R F (1985) "Neuartige" Waldschäden und Nährelementversorgung von Fichtenbeständen (*Picea abies* Karst.) in Südwestdeutschland. Freiburger Bodenk Abh, Freiburg, 16:1-195
- Hüttl R F, Zöttl HW (1985) Ernährungszustand von Tannenbeständen in Süddeutschland ein historischer Vergleich. Allg Forstz 40:1011-1013
- Ingestad T (1962) Macroelement nutrition of pine, spruce and birch seedlings in nutrient solutions. Medd Statens Skogsforskningsinst 51:1-150
- Kaupenjohann M, Hantschel R, Zech W, Horn R (1985) Nährstoffversorgung gedüngter, unterschiedlich geschädigter Fichten auf immissionsbelasteten Standorten in NO-Bayern. Mitt Dtsch Bodenk Ges 43/II:969-979
- Kaupenjohann M, Schneider B U, Hantschel R, Zech W, Horn R (1988) Sulfuric acid rain treatment of *Picea abies* (Karst. L.): Effects on nutrient solution, throughfall chemistry, and tree nutrition. Z Pflanzenernähr Bodenk 151:123-126
- Kaupenjohann M, Döhler H, Bauer M (1989) Effects of N-immissions on nutrient status and vitality of *Pinus sylvestris* near a henhouse. Plant Soil 113:279-282
- Kelly J, Lambert M (1972) The relationship between sulphur and nitrogen in the foliage of *Pinus radiata*. Plant Soil 37:395-407
- Klein B (1981) Trockenresistenz und Immissionshärte der Fichte. Dissertation, TU München
- Knabe W (1984) Merkblatt zur Entnahme von Blatt- und Nadelproben für chemische Analysen. Allg Forstz 39:847-848
- Küppers M, Zech W, Schulze E D, Beck E (1985) CO<sub>2</sub> - Assimilation, Transpiration und Wachstum von *Pinus sylvestris* L. bei unterschiedlicher Magnesiumversorgung. Forstwiss Centralbl 104:23-36
- Lambert M J, Turner J (1977) Dieback in high site quality *Pinus radiata* stands - the role of sulphur and boron deficiencies. NZ J For Sci 7:333-348
- Lambert M J, Hons B S, Hons M S (1983) The use of foliar analysis in fertilizer research. In: Proc Symp on site and productivity of fast growing plantations, May 1984, Pretoria, I:269-291
- Mengel K, Kirkby E A (1987) Principles of plant nutrition. Int Potash Inst Bern, 465pp
- Mengel K, Lutz H J, Breininger M T (1987) Auswaschung von Nährstoffen durch sauren Nebel aus jungen intakten Fichten (*Picea abies*). Z Pflanzenernähr Bodenk 150:61-68
- Nebe W, Fiedler H J, Igen G, Hofmann W (1987) Nutritional disturbances of spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) due to immissions in low mountain areas. Flora 179:453-469
- Oldenkamp L, Smilde K W (1966) Copper Deficiency in Douglas Fir (*Pseudotsuga menziesii*) (Mirb. Franco). Plant Soil 25:150-152
- Oren R, Schulze E D, Werk K S, Meyer J (1988) Performance of two *Picea abies* (L.) Karst. stands at different stages of decline. V II. Nutrient relations and growth. Oecologia 77:163-173
- Reemtsma J B (1986) Der Magnesium-Gehalt von Nadeln niedersächsischer Fichtenbestände und seine Beurteilung. Niedersächsische Forstliche Versuchsanst Göttingen, 1-16

- Rehfuess K E, Bosch(1986) Experimentelle Untersuchungen zur Erkrankung der Fichte [*Picea abies* (L.) Karst.] auf sauren Böden der Hochlagen: Arbeitshypothese und Versuchsplan. Forstwiss Centralbl 105:201-206
- Rehfuess K E, Rodenkirchen H(1984) Über die Nadelröte-Erkrankung der Fichte [*Picea abies*(L.) Karst.] in Süddeutschland. Forstwiss Centralbl 103:248-262
- Roelofs J G M, Kempers A J, Houdijk A L F M, Jansen J, (1985) The effect of air - borne ammonium sulphate on *Pinus nigra* var. *maritima* in the Netherlands. Plant Soil 84:45-56
- Schneider B U, Zech W(1989) Zuwachs- und Elementgehaltsentwicklung in zwei Buchenbeständen im Fichtelgebirge. (in preparation)
- Tamm C O(1977) Skogsekssystemens reaktion på växtnäingsstill för sel. Produktionseffekter och miljöförändringar. Skogs Cantbr Akad Tidskr Suppl 11:7-15
- Ulrich B(1981) Eine ökosystemare Hypothese über die Ursachen des Tannensterbens (*Abies alba* Mill.). Forstwiss Centralbl 100:228-236
- Van Praag H J, Weissen F(1986) Foliar mineral composition, fertilization and dieback of Norway spruce in the Belgian Ardennes. Tree Physiol 1:169-176
- Zech W(1968) Kalkhaltige Böden als Nährsubstrat für Koniferen. Dissertation, TU München, 1-165
- Zech W, Popp E(1983) Magnesiummangel, einer der Gründe für das Fichten - und Tannensterben in NO-Bayern. Forstwiss Centralbl 102:50-55
- Zech W, Suttner T, Kotschenreuther R(1983) Mineralstoffversorgung vermutlich immissionsgeschädigter Bäume in NO-Bayern. Kali-Briefe, Buntehof 16:565-571
- Zech W, Suttner T, Popp E(1985) Elemental analyses and physiological responses to forest trees in SO<sub>2</sub> - polluted areas of NE-Bavaria. Water Air Soil Pollut 25:175-183
- Zöttl H W, Hüttl R F(1986) Nutrient supply and forest decline in Southwest - Germany. Water Air Soil Pollut 31:449-462
- Zöttl H W, Mies E(1983) Die Fichtenerkrankung in den Hochlagen des S üdschwarzwaldes. Allg Forst Jagdz 154:110-114



## 土壌の化学的性質に対する酸性雨の 影響とその土壌中の養分の有効性

M. KAUPENJOHANN(Coordinator)

with contributions by L.NÄTSCHER, U.SCHWERTMANN(Sect.3.1) ; P.SÜSSER,

U.SCHWERTMANN(Sect.3.2) ; R.HORN, H.TAUBNER, and R.HANTSCHEL(Sect.4.1) ;

M.KAUPENJOHANN, R.HORN, R.HANTSCHEL, W.ZECH, and B.U.SCHNEIDER(Sect.4.2)

### 1 序論

土壌における養分の有効性は、土壌のpHに強く関係している。植物によるCa及びMgの吸収はpHと共に増加するが、多くの微量元素の有効性は土壌pHの低下とともに増加する(Finck 1976)。一方、pHは多くの養分の溶解度を決定するものであり、土壌溶液のpHはアルカリ及びアルカリ土類イオンの濃度を示すものである。

土壌溶液のpHは、酸の流入、土壌の酸生成及びプロトン緩衝作用による総和によって決定される全プロトン負荷の結果である。土壌pHの季節変化は、土壌溶液の濃度、硝酸の生成、或いは酸の沈着のような種々の過程によるものであろう(Matzner及びUlrich 1984 ; Kaupenjohann 及びHantschel1987)。

土壌への全プロトン負荷は、自然或いは人為的な活動に由来したものである(表1)。土壌のプロトン負荷に相応している共役塩基は、保存性(conservative)及び非保存性(nonconservative)のアニオンに分けられる(Schnoor及びStumm 1985 ; Ulrich 1986)。非保存性のアニオンは、有機或いは炭酸塩のアニオンを含んでいる。そしてこれらは、土壌生態的に関係のあるpH範囲においてはプロトンと結合している。そして酸無水物と水とに変化するかもしれない。対照的に保存性の $\text{SO}_4^{2-}$ 或いは $\text{NO}_3^-$ のようなアニオンは、その同じpH範囲では土壌の中にアニオンとして留まっている。

Reuss(1980)の可動性アニオンの概念によると、土壌断面からのカチオンの溶脱は等量のアニオンの移動を必要とする。従って、保存性アニオンはカチオンの溶脱、特に酸性土壌から帯水層へのカチオンの溶脱が潜在的に最も重要な原因であると考えられる。大気から流入するプロトンは、主に保存性のアニオンを伴っている。もしこれらのアニオンが生態系に留まらず土壌断面から溶脱されるならば、それらは等量のカチオンの損失をもたらす。酸性の土壌においては、全プロトン負荷に対して酸性降下物の影響は40%~90%に達すると考えられる(Matzner 及び Ulrich 1984 ; De Vries 及び Breeuwsma 1985 ; Bredemeier 1987)。

プロトンは、土壌中で以下の反応をする；(1)プロトンは土壌溶液中に残り、そして浸透水中に現われる；(2)プロトンは土壌のコロイドに吸着される；(3)プロトンは弱い酸の共役塩基として利用される。そして吸着されるか溶脱される。このうち(2)、(3)の場合はプロトン緩衝と定義される。そしてこれについて若干の土壌反応が知られている(表2)。

一般に土壌によるプロトン緩衝は土壌を酸性化させるものであり、それは酸中和能(ANC)の減

しかし、衰退地と健全地における土壌の塩基飽和度は非常に低かった。特にMg濃度は、衰退地の土壌において低かった。土壌の水抽出液は最も利用され易い土壌養分を含んでいる。土壌1に対して水2の割合で抽出した溶液中のイオン濃度は表4に示した。pH値は全般にCaCl<sub>2</sub>抽出液におけるpH値よりは高かった。これは交換性の酸度の存在を示すものである。更に、衰退地での土壌溶液におけるMg及びCa濃度は低かったが、置換性Kは健全場所の土壌における値よりも高かった。Al濃度はSelbでは低かったが、衰退地及び健全地共に高かった。しかし、Alに対するCa比は衰退土壌に比較して健全地では高かった。

### 3 酸性土壌における緩衝作用の機構と強さ

#### 3.1 有機物層

表4 衰退地健全地及びSelb近郊の無機質土壌の水抽出液の交換性カチオン(mmol(+)/kg)及びイオン濃度 (mmol/L)

Site	Horizon	K		Ca		Mg		Al		pH
		ex mmol(+)/kg <sup>-1</sup>	wa μmol <sup>-1</sup>	ex	wa	ex	wa	ex	wa	
Declining	Ahe	1.1	92	1.2	12	0.26	10	63	59	4.09
	Bsv1	1.1	150	1.1	15	0.10	8	60	82	4.35
	Bsv2	1.0	90	1.0	19	0.10	9	35	85	4.52
	Bv	1.0	92	1.0	14	0.02	7	35	126	4.42
	BvCv	0.8	212	0.9	14	0.02	10	31	67	4.87
Healthy	Ah	1.5	100	11.0	344	0.76	75	126	56	3.58
	Bv1	0.7	95	2.8	297	0.25	58	60	78	4.19
	Bv2	0.8	120	2.5	226	0.10	43	46	70	4.40
	BvCv	0.8	95	1.2	109	0.04	37	45	70	4.87
Selb	Ah	3.8	74	160	279	2.9	76	15	30	4.75
	Bv1	2.1	26	202	242	50.3	140	n.d. a	11	6.33
	Bv2	2.0	61	163	352	110.0	226	n.d.	n.d.	7.22
	Bvg	2.9	29	190	302	55.0	185	n.d.	n.d.	6.29
	Bg	3.1	35	205	257	70.3	165	n.d.	n.d.	6.15

<sup>a</sup> n.d.=not detectable.

工業化の進んだ地域においては、強い酸の大気からの流入は土壌の酸中和能力(ANC)の消費を加速することとなり、土壌のANCを相当する量の塩基中和能(BNC)に変える(Van Breemen et al. 1983)。種々の土壌におけるANC及びBNCの性質及び大きさについての知識、及び各種土壌の $H^+$ と $OH^-$ との消耗の割合(緩衝作用)についての情報は、土壌が更に酸性化される割合や「塩基」カチオン及びAl溶出の割合を予測するためには欠かせない必要事項である。これらの過程を定量化するために、一定pHにおける滴定(pH-stat滴定)及び土壌透水試験が広く利用されている(例えば、Stahlberg 1984; Cronan 1985; James及びRiha 1986; Brown 1987)。

本研究ではANCの性質及び量について究明するために7つの土壌について分析を行った。即ち、健全地で2カ所、Selbの近郊から2カ所、そしてSchneeberg(花崗岩由来の酸性土壌)から1カ所である。有機の炭素に富んだ表層のANCは、その下の、無機質層のそれとは本質的に違うと考えられ、又有機質層におけるANCについての情報は少ないので(James及びRiha 1986)、得られた結果は、無機質層について報告している第3.2節と共に2部にわけ記載する。L、O及び若干のAh層における無機物とプロトンとの反応は3つの違った方法で研究した。

### 1. pH-stat滴定

風乾試料1.25gに10mlの蒸留水を加え、自動滴定機(Radiometer TTT80)でpH3.00に設定し、20°Cで、0.005M又は0.02M HClで滴定した。滴定した酸の量は時間の関数として表した。

### 2. バッチ滴定

風乾試料20gを1lの水の中に2、3日間保った後3M硫酸でpHを3とし、24°Cで暗所に保存した。1mlのトルエンを滴定開始時に加え、そしてその後2回加えた。溶液を集め、50nmのメンブランフィルターで濾過した。

### 3. 酸浸出法

ガラス管(長さ28cm, 径2.4cm)に12cmの高さ迄、野外状態に湿潤している土壌を充たし、(10gから40gの間)そして軽く圧したものである。

浸出法は好氣的条件で行った。可溶性の塩類は、4日間、水で前浸出を行って除き、24°Cで5週間、90ml/日(此は孔隙量の2-3倍に相当する)の $10^{-3}M H_2SO_4$ で浸出した。この酸の量は、年間の酸流入量の35倍に相当する( $2 kmol/ha$ に当る)。Mg, Ca, Al, 全Fe及びMnは、種々の反応溶液で原子吸光分析(AAS)により決定した。Fe<sup>2+</sup>はChilds(1981)の方法により比色法で求めた。また、NH<sub>4</sub>はイオン濃度計により求めた。

1試料(健全地, 1)の電位差滴定のために、有機物は2回水抽出させ、次で沈降させる事により純化した。この操作で、無機構成成分の大部分を除く事が出来、有機態炭素(C<sub>org</sub>)は27.2から40.27%に濃縮された。此の純化された有機物は2M HClでH-飽和とした後、Cl<sup>-</sup>の濃度が0.05 mmol/l以下となる迄水で洗浄した。別の1ロットを同様な方法で、pH3.0において0.11M AlCl<sub>3</sub>で処理してAl飽和とした。1gの試料を0.1M KCl 10ml中で20°Cで夫々HCl及びKOHでpH-statによる滴定をした。それは0.3ないし1のpHステップで、その各ステップ間で滴定液が消費されるまで行うものである。プロトン消費あるいは消費されたH<sup>+</sup>(H<sub>cons</sub>)は、これらの滴定とブランクテストの値の差から計算した。

平衡土壌溶液(ESS)は、風乾土壌を4°Cの蒸留水で8日間置き、平衡化させることによって作った。そのESSは2200gで遠心分離し、50nmのメンブランフィルターで濾過し、分析するま

で凍結して置いた。有機の炭素は重クロム酸酸化法により定量した。また、全酸度は、 $5 \times 10^{-3}$  M NaOH 1 mlを自動滴定して決定した。

3. 1. 1 有機物層の化学的諸性質及び現在の酸性化の状態

L及びO層の有機物は 21 - 44 %  $C_{org}$ の範囲にあると記載されている(表5)。その強い酸の性質のために(pH < 4)これらの層の有効なカチオン交換容量(CEC<sub>eff</sub>, すなわち野外のpHにおけるCEC)は低い(93 - 217 mmole(+)/kg)。酸流入は最初L層との接触で始まるのであるが、そのpH及びそのアルカリ及びアルカリ土類の飽和度(%)は、O層よりはL層においてかなり高い。このpH及びAESがL層で高いことは、下層の土壌層から根が吸収したカチオンが落葉層へ明らかに循環されることを示している。

L層と較べてO層のpHは低く、CEC<sub>eff</sub>は高かった。このことは落葉層の分解、腐植化により有機酸が生成すること、O層でより低いpK値をもった官能基が生成した結果かもしれない。Al飽和度の遥かに高いO層で示されるように、官能基のより酸性な性質は、土壌鉱物からのAl放出によるのかも知れない。千枚岩及び花崗岩の土壌ではAESとESSのpH(2.95-4.20)との間

表5 有機質の表層についての化学的性質

Profile NO. <sup>a</sup>	Parent material	Horizon	Thickness cm	pH ESS <sup>b</sup>	pH <sup>c</sup> soil	Ct -%-	CEC <sup>e f f</sup> mmol(+)/kg <sup>-1</sup>	AES <sup>d</sup> %	Al <sup>d</sup> %
OW1	Phyllite	O	4	3.87	3.20	40.2	93	76	13
OW1		Ah	4	3.57	3.02	10.3	73	27	47
OW4		L	4	3.64	3.00	40.6	116	67	20
OW4		Oh	6	2.95	2.65	30.8	157	25	52
WU1	Phyllite	L	4	4.03	3.30	44.2	156	90	4
WU1		Oh	3	3.40	2.95	27.2	190	56	35
WU3		L	5	3.63	3.00	42.7	161	76	17
WU3		Oh	2	2.98	2.64	39.2	209	36	49
SC	Granite	L	1	3.30	2.83	37.3	116	50	34
SC		Oh	4	2.98	2.62	38.5	170	38	44
SC		O	5	3.06	2.83	20.8	134	21	64
ST1	Basalt	O	5	4.13	3.62	33.8	217	83	9
ST1		Ah	5	4.19	3.62	5.4	154	44	44
ST3		O	5	4.20	3.65	33.0	202	77	13
ST3		Ah	5	4.17	3.60	6.6	168	44	48

<sup>a</sup>OW = declining ; WU = healthy; SC = Schneeberg; ST = Selb.

<sup>b</sup>Equilibrium soil solution.

<sup>c</sup>In 0.01 M CaCl<sub>2</sub>

<sup>d</sup>Alkali + earth alkali saturation(Ca+Mg+Na+K)/CEC<sub>eff</sub> and Al saturation, respectively.

には明らかな直線的相関が存在する( $AES = -138 + 57 \text{ pH}$ ;  $r = 0.95$ ;  $n = 10$ )。此はAESが低く( $< 20\%$ )、 $\text{pH} 2.9 \sim 4.8$ の範囲内で殆ど一定である鉱物層での相関とは対照的である(図1)。これらの強い酸性を示す土壌におけるNa, K, Mg及びCaの主要な給源は、このように土壌断面の上部の有機質の部分である；粘土鉱物の永久荷電の部位は、主としてAlによって占められている。

### 3. 1. 2 pH 3に設定したpH-stat滴定中におけるプロトン消費

千枚岩及び花崗岩土壌では $\text{H}^+$ の消費は20分或いはそれ以下で終末点に達するが、2つの玄武岩の土壌では1000分でも尚 $\text{H}^+$ を消費した(図2)。千枚岩及び花崗岩土壌においては、開始期の反応が迅速であるため、時間対消費量曲線は一次反応式には相応しない。然し、玄武岩土壌においては迅速な反応の次に一次反応動力学(first order kinetics)に従う緩やかな反応が続く。玄武岩土壌では、反応速度は $0.12/\text{h}$ であった。これらの土壌で $\text{H}^+$ 消費の最終値は、一次反応式に従って、逐次、近似法によって得られた。それぞれの土壌間では、 $\text{H}^+$ 消費の最終値は一桁の差違があった(表6)。これらの値は交換性 $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K}$ と初期 $\text{pH} 3.0$ との間に正の相関があった(夫々 $r = 0.75$ 及び $0.83$ ;  $n = 12$ )。然し、それらの値は、 $\text{H}^+/\text{kg}/\text{pH}$ のごとく標準化しても、そのばらつきは尚大きかった(表6)。

その範囲はFederer及びHornbeck(1985)により見出されたものと同じであったが、James及びRiha(1986)が有機物層に対して $\text{HNO}_3$ を加えたpH曲線の変化から求めた値よりもかなり低かった。

### 3. 1. 3 緩衝反応としてのカチオン交換

$\text{H}^+$ が消費されると溶液の中へカチオンが放出される。その放出されるカチオンの量は次の順序であった。 $\text{Ca} \gg \text{Al} \geq \text{Mg} > \text{Mn}^{2+} \approx \text{Fe}^{2+}$ (表6)。この順はBrown(1987)及びJames及びRiha(1986)により報告された順と同じであるがAlの順が違っており、我々の試料ではかなり高かった。放出されたカチオンの合計( $\Sigma M$ )は殆どの試料で $\text{H}^+$ 消費と近似していた( $\Sigma M/\text{H}_{\text{cons}} \approx 1$ )。そしてHは、主としてHと金属とのカチオン交換によって消費されていた。これはJames及び

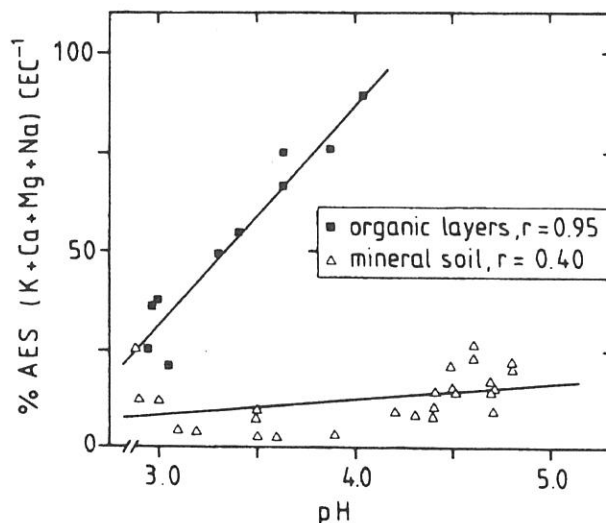


図1 有機質及び無機質土壌層のalkali及びalkali土類の飽和度(AES)に対する平衡土壌溶液のpH



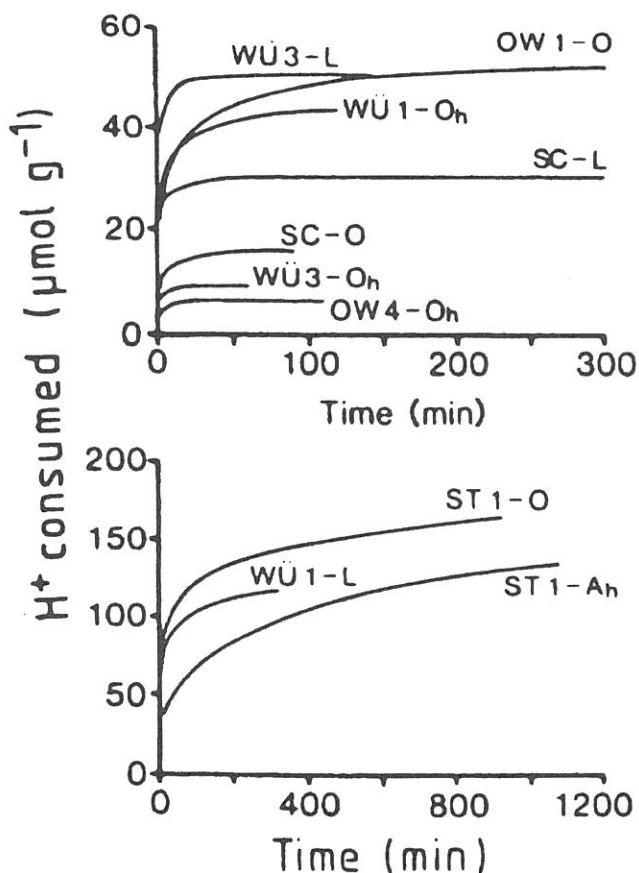


図2 種々な土壌のL層, O層及びAh層の時間対プロトン消費(表1参照)

表6. pH-stat滴定中でpH3になるまでに要したプロトン消費(H<sub>cons</sub>)と溶液中に放出されたカチオン類

Profile	Horizon	Initial							<sup>b</sup> H <sub>cons</sub>	H <sub>cons</sub> pH <sup>-1</sup>
		pH	Ca	Mg	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup> <sup>a</sup>	Mn <sup>2+</sup>	ΣM		
			----- mmol(+)/kg -----							
OW 1	O	3.97	34.3	7.2	5.5	0.9	6.0	53.9	52.3	54
OW 1	A <sub>h</sub>	4.02	6.1	2.5	3.3	2.3	0.8	15.0	16.4	16
WU1	L	4.22	90.7	12.5	9.2	1.2	5.7	119.3	116.0	95
WU1	O <sub>h</sub>	3.64	34.5	6.9	8.1	1.7	1.0	52.2	43.4	68
SC	O <sub>h</sub>	3.49	11.0	2.9	5.9	1.0	0.3	21.1	17.2	35
SC	O	3.60	9.5	2.4	9.0	1.4	0.2	22.5	16.0	27
ST 1	O	4.19	136.2	18.6	36.2	2.3	19.7	213.0	164.1	138
ST 1	A <sub>h</sub>	4.46	91.7	10.4	36.1	0.5	22.7	161.4	134.1	92

<sup>a</sup>Determined by α, α' dipyridyl.

<sup>b</sup>H<sub>cons</sub>:consumed protons = ANC(pH3.0).

Rihaの結果と対照的である。彼等の結果はΣM/H<sub>cons</sub>は0.14-0.64の範囲であった。我々の試料で、殊に玄武岩系の試料ではその比が1を越えるものさえもあった(表6)。これら余分のカチオンは、滴定の間にプロトンを消費することなしに有機の塩類の溶解が行われたことによるのかも

知れない。総ての土壌は、若干の $Mn^{2+}$ や $Fe^{2+}$ を放出した。 $Fe^{2+}$ はAASにより、又これらの土壌の $NH_4Cl$ 抽出液について、 $\alpha, \alpha'$ -dipyridylにより同定した( $Fe_{dipy} = 0.03 + 0.93 Fe_{AAS}$ ;  $r = 0.991$ ;  $n = 22$ )。

pH-stat 滴定後の $NH_4Cl$ で交換されるカチオンの濃度並びに滴定による変化は表7に示した。一般的にCaとMgは低下した、他方AlとHは滴定後に増加した。有機物層においては $CEC_{eff}$ は一定であるか或いは減少したが、2つのAh層においては $CEC_{eff}$ は増加した。この $CEC_{eff}$ の減少はおそらく、有機の官能基において、そのHがもはや $NH_4$ と交換性でないようなプロトン化が増加した事の結果であろう。Ah層における $CEC_{eff}$ の増加はpH3において層間のAlが除かれた事によって起こったのであろう。

結論として、有機層の主要なプロトン消費は、易交換性のカチオンが非常に迅速に交換する事によって起こる。加えて玄武岩土壌でのややゆっくりしたH消費プロセスは溶液中や交換部位へのAlの出現を伴ったものである。

### 3. 1. 4 緩衝反応としてのFe及びMnの還元

長期間(300日)の実験において、ANCは短期間の実験のANCに比べて総ての試料で高かった(表8を表6と比較して)。この増加したANCは、CaとMgの放出の増加ではなく $Mn^{2+}$ の放出、しかもそれ以上に $Fe^{2+}$ の溶液中への放出増加によるものである(表8)。 $Fe^{2+}$ 及び $Mn^{2+}$ は、細菌の活性を抑えるために加えたトルエンが、時を経て分解された事によるもので、微生物的還元により生成したものに違いない。

Fe(III)酸化物及びMn(IV)酸化物の還元は金属1モル当たり2モルのHを消費する。



これらの反応は、ANC(Schwertmann et al. 1987によるヒドロオキサイド緩衝)を消費する。そして、それはもし $Fe^{2+}$ が溶脱する時には土壌(pedon)から失われる。もし $Fe^{2+}$ がFe(III)酸化物に再酸化されるならばANCは回復されるであろう。この事は、その系の中に空気を入れる事に

表7 pH3<sup>a</sup>に設定したpH-stat滴定の初期及び滴定後における交換性カチオン及び $CEC_{eff}$

Profile	Hori- zon	Ca	Mg	Al	H	$CEC_{eff}$
		mmol(+)kg				
OW 1	O	40.6(-13.6)	4.2(- 3.4)	18.2(+ 6.1)	18.4(+16.2)	90.6(- 2.6)
OW 1	Ah	7.8(- 4.6)	1.6(- 2.2)	42.8(+ 8.6)	23.7(+11.4)	85.5(+12.6)
WÜ	L	92.4(-25.0)	6.2(- 6.0)	19.8(+13.2)	14.9(+12.7)	143.1(-13.1)
WÜ 1	Oh	59.2(-29.8)	5.2(- 6.0)	63.5(- 2.1)	21.6(+ 9.3)	158.8(-31.0)
SC	Oh	46.6(- 5.8)	5.4(- 1.6)	74.8( 0.0)	29.9(+ 5.6)	170.1(+ 0.1)
SC	O	24.6(+ 4.2)	2.6(- 1.6)	80.4(- 5.5)	10.6(- 4.6)	127.0(- 7.0)
ST 1	O	85.0(-67.2)	7.2(-12.2)	33.4(+13.8)	12.0(+10.1)	153.8(-63.4)
ST	Ah	44.8(- 7.6)	6.0(- 7.0)	108.4(+41.0)	6.8(+ 5.4)	190.8(+36.8)

<sup>a</sup>Figures in parenthesis indicate change after titration.

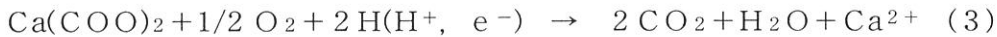
表8 長期間のバッチ実験で溶解されたFe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>及びANC

Site	Horizon	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	ANC
		mmol(+)/kg		
OW 1	O	42.7	13.8	109.5
OW 1	A <sub>h</sub>	108.6	5.6	169.5
WÜ 1	L	57.4	10.6	315.0
WÜ 1	O <sub>h</sub>	136.6	1.7	255.0
SC	O <sub>h</sub>	56.1	6.3	112.5
SC	O	72.9	2.2	150.0
ST 1	O	278.4	37.4	729.0
ST 1	A <sub>h</sub>	95.5	99.8	427.0

より証明された。溶解したFe<sup>2+</sup>が酸化され、そして沈殿するのでFeの濃度は減少する。他方Alの濃度はpHの減少から予想されるように増加した(図3)。

### 3. 1. 5 緩衝反応としての有機物質の無機化

長期間の実験でCa(及びMg)が僅かに増加(図3)したことは、おそらく有機の塩類(例えば蔞酸カルシウム)の微生物的酸化によるものであろう。この反応ではプロトンを消費する。



この実験諸条件は温度及び水の供給の点から見て微生物の活動に好都合である。土壤の全体としてのプロトンの平衡を見ると、反応(3)によって消費されたプロトンはカチオンを根から吸収して放出する際、放出するプロトンと釣り合っている。

図3から、H<sub>cons</sub>は総ての試料の数値から見るとΣM(Ca + Mg + Al + Fe<sup>2+</sup> + Mn<sup>2+</sup>)に近似している。総ての試料について回帰分析をすると、H<sub>cons</sub> = -4.6 + 1.09ΣM( ; r = 0.97, n = 78)である。H<sub>cons</sub>がΣMより平均値で僅かに高いが(9%), これは一部はアニオンがHを吸着する事によると考えれば説明される(測定はしなかった)。

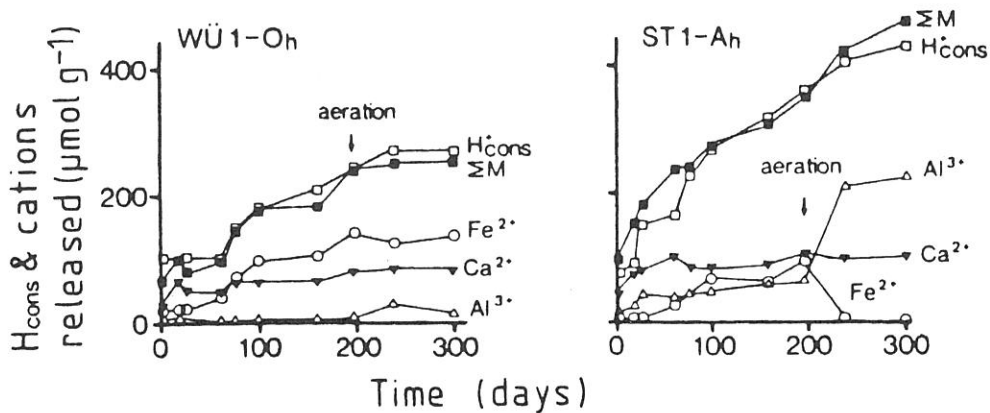


図3 千枚岩系(WÜ 1-O<sub>h</sub>)及び玄武岩系土壌(ST 1-A<sub>h</sub>)を用い、バッチ法によりpH 3に低下するまでのプロトン消費量とカチオン放出量の時間変化

## 3. 1. 6 滲出実験におけるpHの変化とカチオン放出

溶出液のpHは、千枚岩土壌のL層及びOh層で、35日以内に4.04及び3.73から約3.2に減少した。2つの玄武岩土壌においては、Ah層で4.4と一定であったが、O層では約6.0に増加した(数値は示してない)。2つの千枚岩土壌では加えたH<sup>+</sup>の66%及び50%のみが緩衝されており、pHは全カラムにおいて減少していた。対照的にAlはL層では僅かに増加したが、Oh層では減少した(表9)。玄武岩土壌のO層及びAh層においては(ここでは加えられたH<sup>+</sup>の100%が中和されたのであるが)、カラムの上部においてはpHは僅かに低下したが、下部においては同じにとどまるか又は増加した。しかし交換性Alは、カラムの上部においては増加し、下部では減少した(表9)。

緩衝能は又、基本的には溶液の中に放出されたカチオン類の合計( $\Sigma M$ )によって説明される(表10)。NH<sub>4</sub>は、浸出液に現れてくるので $\Sigma M$ に含めた。NH<sub>4</sub>は、有機態窒素のアンモニア化から由来したものであろう。



そしてこれはH消費プロセスである。玄武岩土壌やその溶離液において、pHが初期のpH以上に増加することは、有機的に結合している金属カチオン、殊にCa塩の微生物による酸化として説明されるであろう(有機物が微生物により脱水素反応を受ける事による)。このことは、pH増加が最も高かったO層を用いた実験で、Caが高く一定だった結果から判断される。千枚岩のL層において、

表9 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> において抽出前後におけるカラム上・中・下のpH及び交換性Al (M NH<sub>4</sub>Clで抽出)

Profile	Horizon	Column position <sup>a</sup>	pH	Al <sup>3+</sup> mmol(+)/kg
WÜ 3	L	Before	2.97	23.3
		u	2.58	33.8
		After	2.63	30.3
		l	2.66	28.6
WÜ 3	Oh	Before	2.62	63.7
		u	2.54	49.6
		After	2.58	49.6
		l	2.61	58.4
ST 1	O	Before	3.56	12.9
		u	2.91	53.1
		After	3.06	35.6
		l	4.00	6.0
ST 1	Ah	Before	3.50	70.8
		u	3.27	101.1
		After	3.43	65.5
		l	3.49	53.1

<sup>a</sup> u, c, l: upper, central and lower parts of the column.

表10 抽出実験において, 35日後に消費されたプロトン(H<sub>c o n s</sub>)と放出されたカチオン類の合計(ΣM)

Profile	Horizon	Initial							
		pH	H <sub>c o n s</sub> <sup>a</sup>	Ca	Mg	Al <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub>	ΣM
			----- mmol(+)/kg -----						
WÜ 3	L	4.04	220.1	150.8	14.8	0.0	5.1	22.2	192.9
WÜ 3	Oh	3.73	109.5	58.9	12.4	4.8	1.7	17.3	95.1
ST O	O	4.19	250.5	51.2	11.4	7.8	9.7	24.7	253.0
ST 1	Ah	4.37	75.9	187.2	20.7	1.7	18.7	1.8	81.9

<sup>a</sup>H<sub>c o n s</sub>: consumed protons.

Caは約15日後には顕著に低下した(図4)。式(3)によると, 有機酸の塩が代謝された時に, その結合相手の塩基が放出され, pHが上昇するのであろう(Ulrich et al. 1979; van Breemen et al. 1983)。

### 3. 1. 7 腐植のBNC及びANC

前節に示したように, 腐植は有機質の土壤層位のプロトン受容体の大部分を担っていると思われる。これらの受容体のみかけ上の酸の強さを決定するために, 健全地の0h層からその自然の状態にある試料(OM)をとり, HCl及びAlCl<sub>3</sub>で徹底的に滲出し(それぞれ H-OM, Al-OM とする), 次で滴定した。滴定曲線は, 實際上直線であった(示してはないが)。これは Bache (1984), Federer,

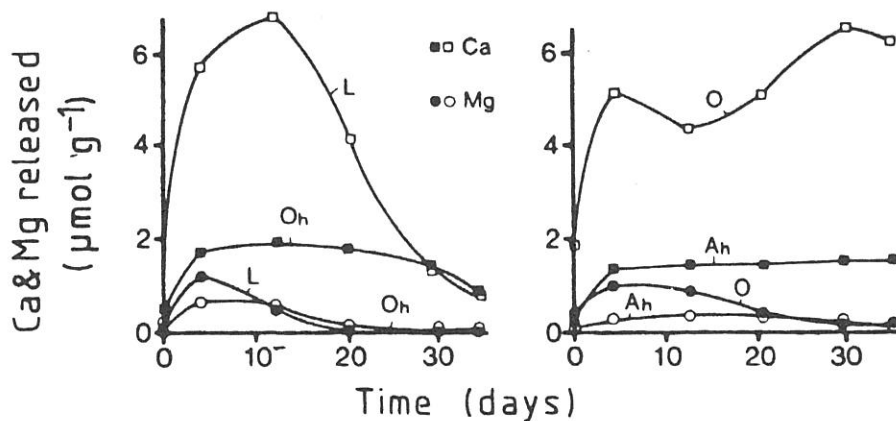


図4 千枚岩系(左)及び玄武岩系土壤(右)のそれぞれの2つの層から, 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で浸出した場合のCa及びMgの放出



Hornbeck(1985)によって見出されたとおりであった。Henderson-Hasselbalchプロットから、

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left( \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) \quad (5)$$

が得られた(図5)。この式で、塩基消費100%点をpH7と任意に定めた( $\alpha$ は解離した部分)。試料OM, H-OM及びAl-OMの初期のpHはそれぞれ3.30, 2.20及び3.00であった。またそれらのBNCはpH3及び7の間でそれぞれ2.01, 1.82及び1.56mmol/g  $\text{C}_{\text{org}}$ であった。このように、Al飽和はH-OMのBNCを15%だけ減少させ、OMのBNCを22%減少させた。BNCにおける減少は又、Martin及びReeve(1958), Hargrove及びThomas(1982)によっても見出された。OM, H-OM及びAl-OMのpKa値(式5)は、それぞれ4.49, 4.65及び4.96であった。これらはAl飽和により酸の強さが減少したことを示している。明らかに有機物と結合したAlは、OM及びH-OMのプロトン化した部位におけるものと同じ程度には脱プロトン化しなかった。おそらくAlの部分が腐植と複合体を形成したものであろう。もしかしたら、1日間の間では完全な平衡には到らなかったのかもしれない。ある程度BNCは溶解したAl及び溶解した有機炭素(DOC; James及びRiha 1986)から考えて、EESの成分から期待されるかもしれない。全Alは、0.065~0.56mmol/lの範囲にあった。不安定なAl(8-hydroxyquinolinと15秒で反応する)は、0.023~0.26mmol/lの範囲であった。又、DOCは233~764mg/lの範囲であった(他に発表予定)。pH9までの滴定曲線は、一般にS字型であったけれども、 $\text{Al}^{3+}$ についてははっきりとした緩衝範囲を確かめる事は出来なかった(図6)。初期pHとpH7との間のBNCは0.96~3.15mmol OH/lの間であった。多変量(multiple linear)回帰分析で、465nmにおける吸光係数(腐植の指標として)では、0.62の寄与率 $r^2$ を与えた。不安定なAlは、寄与率 $r^2$ を0.80に増加した(CV:15%)、他方、全Al, pH及びDOCの $r^2$ は高くならなかった。

### 3.2 無機質層

本章の3.1節で、我々は花崗岩、玄武岩及び千枚岩に由来した酸性の森林土壌の有機物層にプロトンを加えた時に、プロトンの消費反応は違った速度で、又、違ったANCで起こる事を示した。迅速な反応は、 $\text{H}^+$ によるCa, Mg及びAlの交換から成っている。 $\text{H}^+$ の一部は、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ で抽出可能である。この迅速な反応の他に遥かに遅い反応(数週間)が、バッチの実験で酸素の供給を制限

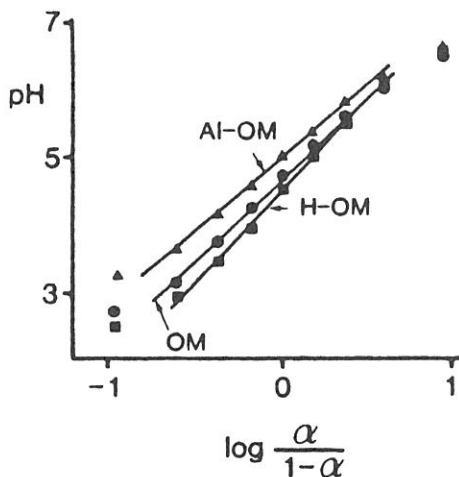


図5 HとAl飽和の前後の、WU1-Oh試料における滴定曲線のHenderson-Hasselbalchプロット

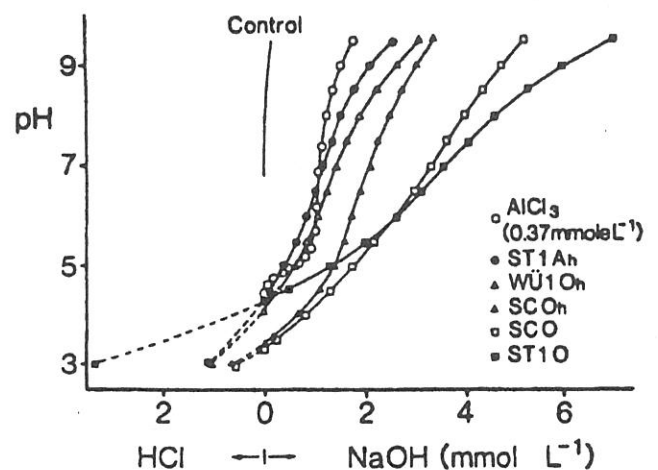


図6 平衡土壌溶液(EES)の滴定曲線

した条件下で起こった。Fe酸化物(そして幾らかのMn酸化物)の実質上のある量が、微生物による還元によって可溶性になった。Fe及びMn還元には、1モルあたり2モルのプロトンを消費した。好氣的条件で起こる他の遅いH消費反応は、有機物のCa(及びMg)塩の酸化であった。

この節では、腐植に富んだ層における反応とは違った反応を考えると考えられる無機物層のプロトン消費反応について報告する。特に興味のある事は、このような層が簡単なカチオン交換反応によってのみならず、又、その実験中に hydroxide, oxide及びsilicateとの反応によってもプロトンを消費するであろうという事である。

研究は、衰退地、健全地、Selb, 及びSchneebergの4ヶ所の土壌で行なわれた。プロトンの添加法は、第3. 1で記載した。自然条件下のプロトン緩衝作用によるANC予測を、野外土壌ではなく篩別した微細土を使用して行った。最近になって、千枚岩系土壌は、自然状態では、玄武岩系土壌よりもプロトン緩衝力がより少ない事が見出だされた(Kaupenjohann及びHantschel 1987)。この事は、土壌構造の差異(屑粒状対亜多面体状)に帰せられる事であるかもしれない。或いは、ANCの主要な型の差異によるのかも知れない。

総てのカチオン及びSiは、原子吸光分析によって定量した。又、 $SO_4^{2-}$ は比濁法(Bardsley および Lanaster 1965)及びイオンクロマトグラフにより決定した。粘土鉱物はX線解析(XRD)により同定した。Alは、pH 3で酸性蓚酸 $NH_4$ で抽出した(Schwertmann 1964)。粘土の画分は、蒸留水中に分散剤を添加する事なしに懸濁させた後、沈降法によって集めた。その粘土は、4日間に亘りHCl及びNaOHを用いてpH 1から12の範囲で平衡化させた。次で洗浄し、凍結乾燥し、そしてLinseis装置で1分間10°Cの加熱速度で熱重量分析(TGA)によって分析した。そして数字で表示された重量消失曲線を微分した。

### 3. 2. 1 pH 3に設定したpH-stat滴定: ANC, 動力学(Kinetics)及びカチオン平衡

図7は、代表的なプロトン消費曲線の実験結果を示したものである。そしてそれは、2つの疑似一次速度反応式で表される(Lasaga 1981 ; Aringhieri及びPardini 1983)。

$$ANC_{tot} = ANC_1 (1 - e^{-k_1 t}) + ANC_2 (1 - e^{-k_2 t}) \quad (6)$$

この式で、任意の時間tにおいて消費されたHの量( $ANC_{tot}$ )は、2つのANC及び夫々相当する反応速度(k)に分けられる。両ANC及びkは逐次近似法によって得られる。図7の曲線から $ANC_1$ は80.7mmol/kg,  $ANC_2$ は130.8mmol/kgであり、 $k_1$ 及び $k_2$ は夫々1.5, 0.04 /hであった。表11は研究した土壌の反応の特性を総括したものである。ANCは一般に、土壌断面の深度と共に増加する。健全地の断面のB<sub>v1b</sub>層の例外はあるが、強い酸性の千枚岩系や花崗岩系土壌ではANCは低かった。しかし、酸性度の低い玄武岩系土壌では遥かに高かった。B<sub>v1b</sub>層の高い $ANC_{tot}$ は、酸性蓚酸 $NH_4$ で前抽出する事により約80%も低下した。2つの千枚岩系のAh層のようなC<sub>org</sub>に富んだ層位は高いk値を示したが、ANCは大変低かった。この事はこの章の3.1節に記載した有機質層で得られた数値と一致している。対照的に無機質層においては、k値は有機質層におけるよりも遥かに低く、ANCは普通高かった。

同じように、溶液中へ放出したカチオンの量に差があり(表12)、誘導された交換性カチオンにも変化が生じた(表13)。玄武岩系土壌で $H_{cons}$ と $\Sigma M$ とが近似的に等価である事は、プロトンがこれらのカチオンと等価の交換を惹き起こした事を示している。非交換性の $H^+$ は検出されなかった。

図7 試料WÜのBV1bをpH3に設定したpH-statで滴定した場合のプロトン消費量 実験値と計算で求めた擬1次反応曲線2つを示した

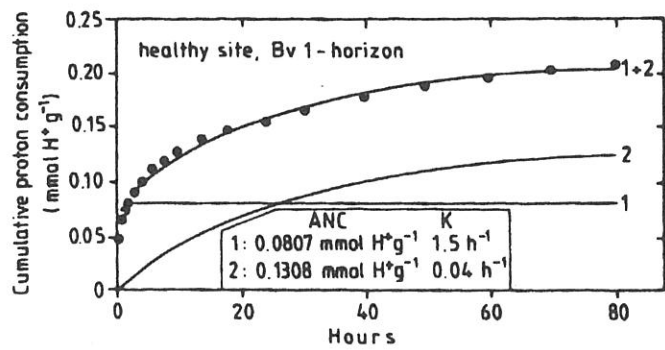


表11 酸中和容量 (ANC) と pH3 に設定した pH-stat 滴定でのプロトンの反応速度 (k)

Profile	Horizon	ANC <sub>1</sub>	k <sub>1</sub>	ANC <sub>2</sub>	k <sub>2</sub>	ANC <sub>1+2</sub>
		mmol(+)/kg	h <sup>-1</sup>	mmol(+)/kg	h <sup>-1</sup>	
ST1	Ah1	85.8	3.44	103.4	0.05	189
	Bv1	127.9	2.79	80.2	0.07	208
	Bv2b	123.5	3.08	90.8	0.09	214
OW4	Ah	3.1	21.03	2.3	5.30	5
	Ae2	13.2	4.29	4.7	0.45	18
	C	35.7	1.86	48.3	0.05	84
WÜ3	Ah	8.6	13.94	0.5	0.64	9
	Bv1b	80.7	1.46	130.8	0.04	211
	Bv1b <sup>a</sup>	22.4	5.55	22.2	0.04	46
	Cvb	67.0	3.15	52.7	0.13	120
SC	Ae	2.4	5.17	2.2	0.03	4
	Bhs	12.8	7.26	12.0	0.20	24
	Cv	47.0	1.38	25.3	0.04	72

<sup>a</sup> After preextraction with 0.2 M NH<sub>4</sub>-oxalate pH 3 and Ca saturation.

原子吸光分析によって定量された交換性Alは、全交換酸度(TEA)と一致した。そしてそれは、電位差滴定により次のように推算された。

$Al(AAS) \text{ (mmol(+)/kg)} = 1.02 \text{ TEA (mmol OH/kg)} - 0.865$ ;  $r = 0.997$ ;  $n = 28$   
 交換性カチオンの中ではCaとMgが減少し、Alは増加した(表13)。80時間以内でH<sup>+</sup>は非交換性給源からAlを遊離した。次いでH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>よりも遥かに強い置換力で、AlはCa及びMgを置換した。

より酸性な千枚岩系及び花崗岩系の土壌では、交換性Ca及びMgは殆どなくなっており、CEC<sub>eff</sub>の85~95%はAlで飽和しているため、プロトンにより放出されたAlは溶液中に殆ど完全に残っている。ここでもTEAは交換性Alと等しい。従って、交換性Hは腐植質のAh層を除く

表12 pH3に設定したpH-stat滴定で、溶液中に放出された  
カチオン類と硫酸塩並びに消費されたプロトン

Profile	horizon	Al	Ca	Mg	K	ΣM	SO <sub>4</sub>	H <sub>c o n s</sub>
		mmol(+)/kg						
ST1	Ah1	36.5	139.4	13.2	12.9	202.0	—	200.0
	Bv1	18.7	175.0	17.0	12.9	223.6	3.0	222.0
OW4	Bv2b	14.6	163.4	15.2	9.4	202.6	0	224.0
	Ah	3.1	1.3	0.9	3.6	8.9	0	5.5
	Ae2	16.2	0	0.3	13.8	30.3	0	18.0
	C	92.8	0.4	0.4	18.0	111.6	1.2	86.5
WÜ3	Ah	8.0	1.0	0.9	5.2	15.1	0.4	9.0
	Bv1b	250.9	0.4	0.4	18.5	270.2	17.8	226.5
	Cvb	124.8	0.1	0.4	11.1	136.4	2.5	120.5
SC	Ae	4.3	2.1	0.7	14.9	22.0	2.9	4.4
	Bhs	19.6	0	0.9	16.0	37.1	1.0	28.0
	Cv	121.4	0	0.3	16.5	138.2	1.1	74.5

表13 pH3に設定したpH-stat滴定による前(b), 後(a)における交換性カチオンと酸度

Profile	Horizon	Al		Ca		Mg		K		Exchangeable acidity	
		b	a	b	a	b	a	b	a	b	a
		mmol(+)/kg									
ST1	Ah1	0.6	80.8	107.3	43.1	23.0	8.6	2.1	3.9	21.1	82.0
	Bv1	7.9	102.8	243.6	131.2	100.2	58.1	3.8	4.7	5.8	110.5
	Bv2b	6.4	108.4	277.2	160.3	116.6	73.5	1.9	6.1	4.2	117.0
OW4	Ah	62.4	56.1	6.0	1.6	1.2	1.1	2.1	1.9	74.6	79.5
	Ae2	87.4	73.7	2.0	0.8	0	0.4	0.9	1.1	87.6	77.0
	C	12.1	26.8	3.4	0.8	0.3	0.1	0.8	1.3	15.3	29.5
WÜ3	Ah	104.9	105.2	3.0	1.4	1.0	1.5	1.3	1.7	126.8	121.0
	Bv1b	22.1	49.0	2.4	0.5	0.2	0.9	0.9	1.7	25.6	46.5
	Cvb	40.4	55.3	2.7	0.5	0.2	0.3	1.5	1.9	36.2	57.0
SC	Ae	53.2	47.9	5.7	2.4	0.8	0.9	1.1	3.6	59.6	56.5
	Bhs	89.8	72.6	6.3	1.2	0.7	0.7	—	1.5	78.1	75.5
	Cv	15.6	22.9	3.4	0.8	0.2	0.2	0.7	1.1	16.1	28.0

て測定する事は出来ない。この事は、有機層とは対照的である(3.1節を見よ)。有機層では、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ と交換性の $\text{H}^+$ が高濃度で存在している。

初期pHからpH3まで滴定する間のANC(表11を見よ)の他に、ANCは又pHの関数( $\text{mmol}/\text{kg}/\text{pH}$ )としても決定された(表14)。pH3-5の範囲において、ANCはpHの減少とともに増加した。対照的に腐植に富んだ層のANC/pHは広いpH範囲にわたって本質的に一定であった。

### 3. 2. 2 pH3での長期間に亘るバッチ滴定

表15は、pH3で160日のバッチ滴定におけるカチオン-プロトン平衡を示したものである。B及びC層においては $\text{H}_{\text{cons}} \approx \Sigma\text{M}$ であるが、腐植の多いA層においては $\text{H}_{\text{cons}} > \Sigma\text{M}$ であった。この事は、本章の3.1節で示したように有機物質の存在に関係して若干の $\text{Fe}^{2+}$ 及び $\text{Mn}^{2+}$ が、

表14 2ヶ所の土壌サンプルにおいて、初期pHとpH4.0, 3.5, 3.0にまで滴定した間のANC (80時間pH-stat滴定により定量したもの)

Profile	pH of pH-stat	ANC between	ANC/pH
Horizon	titration	initial pH	
Initial pH		and pH-stat	
		----- mmol(+)/kg -----	
STI	4.0	53	67
Bv1	3.5	114	87
4.8	3.0	208	116
WÜ4	4.0	25	35
Bv1b	3.5	103	86
4.7	3.0	212	124

表15 pH3, 160時間のバッチ滴定したときのプロトンの消費と放出されたAl, Ca及びMg

Profile	Horizon	Al	Ca	Mg	$\Sigma\text{M}$	$\text{H}_{\text{cons}}$
		----- mmol(+)/kg -----				
STI	Ah1	43.3	67.4	17.4	128	222
	Bv1	10.6	104.8	41.6	157	173
	Bv2b	11.1	108.5	45.6	165	174
SC	Ah	2.8	2.8	0.8	6	12
	Ae	5.8	1.7	0.4	8	14
	Cv	98.2	0.1	0	98	70
WÜ3	Ah	8.6	1.1	1.0	11	26
	Bv1b	144.2	0.1	0	144	122
	Cvb	95.2	0.1	0	95	113



微生物によって生成した事によるのかもしれない。一般的に、良く平衡のとれているC<sub>org</sub>の乏しいB及びC層では、微生物による還元が実質的な役割を演ずる事はない事を示している。

### 3. 2. 3 硫酸による浸出

56日間、予め水で前浸出をして可溶性塩類を除いた土壌のカラムに、1日100mlの速度で約100mmolH<sup>+</sup>(10<sup>-3</sup>M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>として)を用いて浸出した。浸透液のpH(図8)は高いANCをもつ2つの土壌では、pH5.5及び4.4に緩衝されていたが、低いANCの土壌では約3.3に下がっていた。カラム内土壌試料の交換性Al(A<sub>lex</sub>), 礫酸可溶性Al(A<sub>lo</sub>)及びpHについて、実験開始から終了時までの値を図9に示した。A<sub>lo</sub>は減少し、pH及びA<sub>lex</sub>は低いANCの2つの土壌において実質上同じであった。この消失は、浸出液中に見出だされたAlによって合理的に説明される(表16)。これらの高いANCの土壌では、カラムの上の部位ではpHは減少しA<sub>lex</sub>は増加したが、カラムの下部位では逆にpHは上昇し、A<sub>lex</sub>は減少した。A<sub>lo</sub>は千枚岩系土壌カラムの上部位では低下した。しかし玄武岩系土壌では全カラム部位で増加した。

カラムの中で、このような差がみられることは特に興味のある事である。玄武岩系土壌においては上部0-3cmにおいてA<sub>lex</sub>が0.65mmol増加したが、これは0.85mmolのA<sub>lo</sub>の増加を伴っていた。A<sub>lo</sub>は3cm下でも増加した(0.83mmol)。しかし、これはカラムの上方の部位で低いpHで放出されてA<sub>lo</sub>が新しく生成し、高いpHであるカラムの下方の部位で沈殿した事を示している

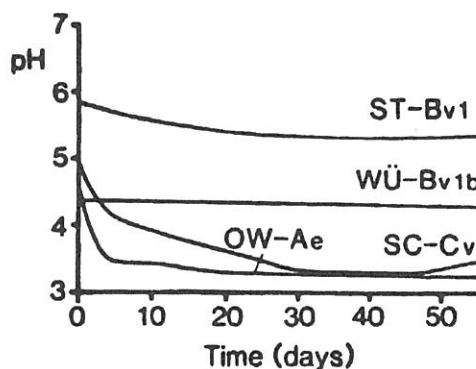


図8 4つの土壌を10<sup>-3</sup>M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で抽出した際の溶脱を示す時間とpH曲線(試料はST-Bv1; WÜ-Bv1b; SC-Cv; 及びOW-Aeである。表5と11参照)

表16 A<sub>lo</sub>のカラムでの平衡(mmol/column)

	Sc Cv	OW4 Ae2	ST1 Bv1	WÜ3 Bv1b
Before	2.41	1.85	5.37	8.52
After	1.20	1.24	6.87	8.30
Loss/gain	-1.21	-0.61	1.50	-0.22
Al leached	0.90	0.83	0.01	1.66

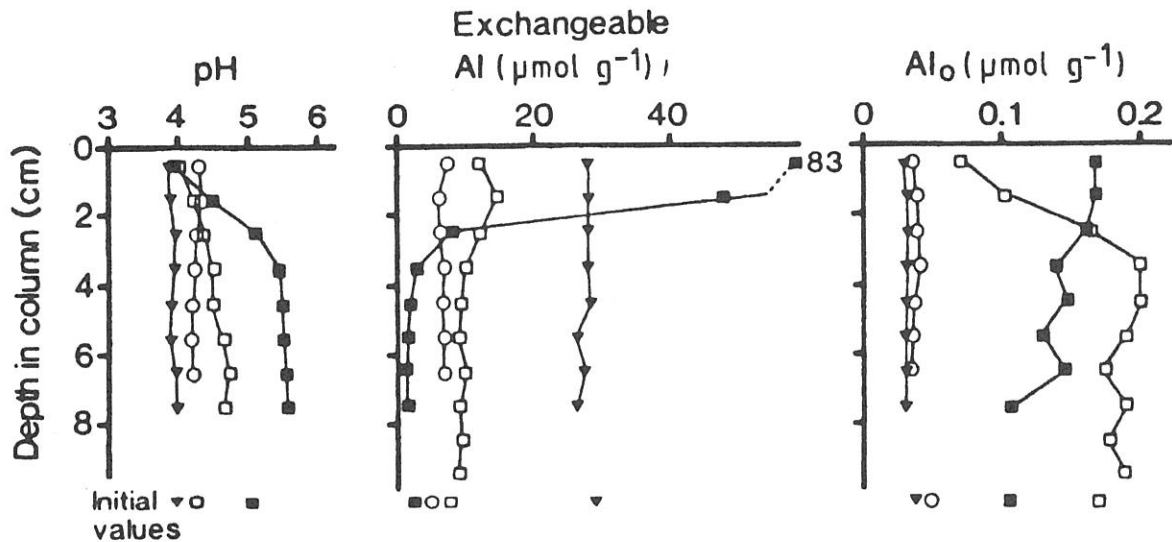


図9 4つの土壌カラムで、 $10^{-3}$  M  $H_2SO_4$ で滲出した後におけるpH、交換性Al及び  
 硫酸塩可溶性Al( $Al_0$ )。試料は、S C-Cv(o)；OW4-Ae2(▼)；WÜ3-Bv1b(□)；ST1-Bv1(■)

(図9)。このような理由で、実質上Alは何もカラムに残らない。高いANCをもつ千枚岩系試料では、 $1.66\text{mmol}$ のAlが溶脱された。上部0-3cm部分では、 $Al_0$ は $0.83\text{mmol}$ だけ減少し、4-10cm部分では $0.63\text{mmol}$ だけ増加した。他方、 $Al_{ex}$ の変化は寧ろ小さかった。ここでも又、Alはカラムの上の部分で溶解し(ANCの損失)、そしてカラムの下方の部位(ANCの取得)で沈殿したと考えられる。

### 3. 2. 4 反応性Al化合物の性質

土壌の一次構造以上に、固相の特質を解明する事と、活発にプロトンを吸着してAlを放出し、又このカラム実験において生成されたかもしれない粘土硫酸塩の特質を明らかにするために更に実験を行なった。この固相は、水酸化Al、ヒドロキシ硫酸塩、或いはヒドロキシ珪酸塩であった。Alヒドロキシ硫酸塩としてjurbanite( $AlOH_2SO_4$ )が考えられた( $pK_{sp}=17.8$ ；Nordstrom 1982)。それは溶解積に基づいて、高い硫酸塩の流入のある多くの酸性森林土壌に存在すると主張されていた(Ulrich et al. 1979；Prenzel 1982；Nilson及びBergkvist 1983；Khanna et al. 1987；Evans及びZelazny 1987)。然し、Mulder等(1987a)は飽和度指数( $\log Q_p / K_p$ ； $Q_p$ ：イオン積； $K_p$ ：固相pの溶解積)の使用に批判的であった。そして $Q_p$ が偶然に $K_p$ と同じではないかと主張してきた。今日迄、jurbaniteは、酸性の森林土壌における固相として肯定的に認められてこなかった。

図10は、非晶質(amorphous)の $Al(OH)_3$ ( $pK_s=32.8$ )、gibbsite(水ばん土)( $pK_s=34.1$ )及びjurbanite( $pK_s=17.8$ )について、状態平衡図をみるために、土壌平衡溶液の活性(soil equilibrium solution activity)を作図したものである。これらの活性は、Prenzelの模型(1982)から計算された。酸性度の低い溶液(下層土)の数値は、事実jurbanite線の周辺に集中している。しか

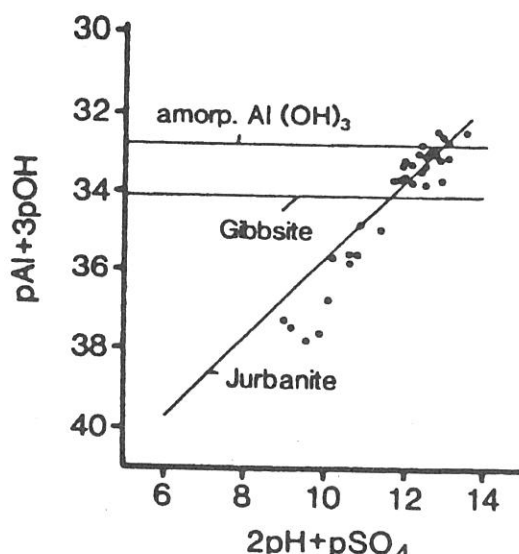


図10 gibbsite, jurbanite 及び非晶質  $Al(OH)_3$  の安定性図における 平衡土壌溶液 (ESS) の組成

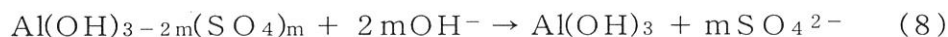
しそれらはまた、非晶質  $Al(OH)_3$  のそれにも近かった。このようにB層位には、どちらの相の沈殿物も可能性がある事になる。しかし、いつもの事ながら数値にはかなりのばらつきが目にとまった。より酸性の表層の土壌溶液は  $Al(OH)_3$  相に関しても又、jurbanite に関してもはるかに未飽和であるようにみえる。

jurbanite を合成することを目的として次の実験を行った。すなわち、何も加えない  $21 \times 10^{-4} - 10^{-2}$  M の  $Al_2(SO_4)_3$  溶液に、0.5, 0.25 及び 0.3 mmol/l の Ca, K 及び Na を加えたものを準備し、 $NH_3$  で pH 2.8 から 4.8 の間となるよう調整し、 $25^\circ C$  で 6 ヶ月間置いた。ある溶液では少量の沈殿が生成したが、X線調べると非晶質であった。これらの中の2つは、 $Al/SO_4$  比は 2.6 (pH 4.0) 及び 3.8 (pH 4.8) であり、共に jurbanite のそれより遥かに高かった。更にそれらの溶液は jurbanite の溶解積に比べると過飽和であった。しかし、非晶質水酸化 Al の溶解積に近接していた(数値は示していない)。非晶質の Al ヒドロキシ硫酸塩は非化学量論的な  $Al/SO_4$  比のものであって、 $OH/Al$  比は 3 未満になるであろう。そして、その化合物は酸で次のように溶解されると考えられる。



この同じ値は、 $H_{cons}/Al_{rel}$  の比についても見出だされるであろう。表17は、 $H_{cons}/Al_{rel}$  比が千枚岩系及び花崗岩系土壌のB層及びC層で pH 3 において約 2.5 である事を示している。しかしながら放出された  $SO_4$  の量は、プロトン欠乏を説明するためには余りにも低すぎた。

硫酸塩を更に研究するために、選択した土壌試料を HCl を用いて種々の pH で平衡化した。そして、放出された硫酸塩 ( $SO_{4rel}$ ) を測定した。総ての試料で  $SO_{4rel}$  は、pH の増加とともに(図11左及び中央)増加した。これは、 $SO_4$  が脱吸着された事によるか、或いは、Al ヒドロキシ硫酸塩が脱プロトン化されたからである。



しかしながら、pH が低下しても、 $SO_{4rel}$  はある試料では一定であった(図11中央)。しかし他のものでは増加した(図11左)。これらの増加は、 $SO_4$  の脱吸着から起こったものではなく、寧ろプロトン化によって  $SO_4$  を含んだ Al 水酸化化合物の溶解によるものであろう(式7)。pH 5 付近で  $SO_4$  の濃度が低いことは、 $Al_2(SO_4)_3$  の 0.03 mol 溶液を pH 3.5 及び 6 の間の種々の pH 値として生成した沈殿をすぐに分析したときにも示された(図11右)。出来た非晶質沈殿物の  $Al/SO_4$

表17 異なるpHで種々の試料を平衡化した後のプロトン消費と放出されたAl及びSO<sub>4</sub>

Profile	Horizon	Equilibrium pH	H <sub>cons</sub> mmol/kg	Al <sub>rel</sub>		H <sub>cons</sub> Al <sub>rel</sub>	SO <sub>4rel</sub> mmol(-)/kg
				soln	exch		
				mmol(+)/kg			
WÜ3	Bv1b	3.0	226.5	250.9	26.9	2.45	17.8
	Bv1b	3.5	108.0	121.4	17.5	2.33	6.8
	Bv1b	4.0	25.7	39.3	8.9	1.60	3.8
	Cvb	3.0	120.5	124.8	14.9	2.59	2.5
	SC	Cv	3.0	74.5	121.4	7.3	1.74
OW4	Cv	3.0	86.5	92.8	14.7	2.41	1.2

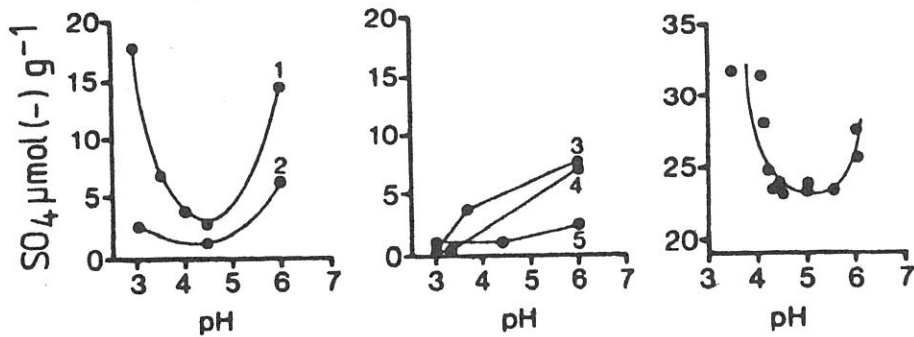


図11 pH3から6間で平衡化した後の5つの土壌の硫酸塩濃度(左と中央の図)と0.03M Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>溶液での硫酸塩の濃度(右)。土壌は 1, WÜ3-Bv1b; 2, WÜ3-Cvb; 3, SC-Bhs; 4, WÜ3-Ah; 5, ST1-C(表-1参照)

のモル比は約2.5であった。

熱重量分析(TGA)曲線(図12)は、pH3において試料中最高Al放出をした千枚岩系土壌のBv1b層から得た粘土を分析したものである(表17)。この試料は、約120℃、300℃及び500℃で最高の重量損失を示した。第1のものは吸着水の消失によるもの、そして第3のものは粘土鉱物の脱水酸化によるものである。種々のpH値で40時間の間平衡化した後においては、200℃及び350℃間の重量損失(第2のピーク)は酸性の範囲ではpH低下と共に減少した。そして、アルカリの範囲で、59g(未処理)から最低19g/kg(pH12)とpH増加と共に減少した(表18)。200℃と350℃の間に、25gから29g/kgの重量損失があったが玄武岩土壌ではピークを示さなかった。そして曲線の形は、種々のpH値での前処理に実質的に無関係であった(示していない)。pH1で、500℃処理では、粘土鉱物のピークはないか、あるとしてもほんの僅かであった。表18の定量的な数値は、200℃及び350℃間の重量損失における減少と、種々のpH値で処理して溶解したAl(或いはAl+Fe)の量との間に高い相関がある事を示している。

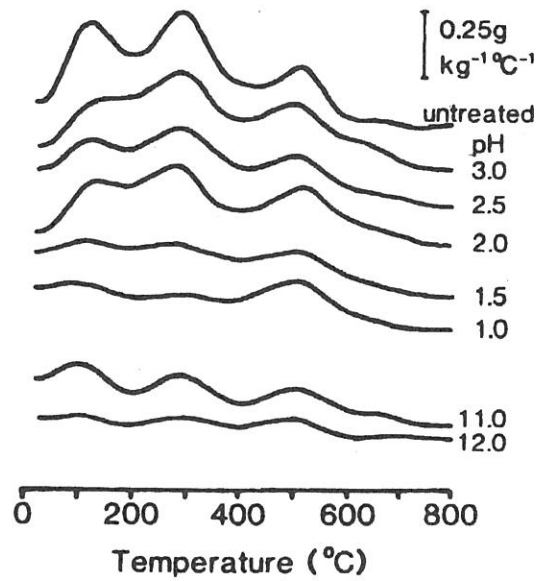


図12 pH 1~12の間で平衡化した後の土壌  
粘土WU-Bv1bの熱重量分析曲線

表18 重量損失の減少：種々のpHで平衡化した後（40時間）の  
千枚岩土壌のBv1b層位におけるAl及びFeの放出とH消費

Treatment (pH)	Decrease in weight loss between 200&300°C <sup>a</sup> gkg <sup>-1</sup>	Al released consumed	Fe consumed mol(+)kg <sup>-1</sup>	H
3.0	15.6	0.74	0.02	0.78
2.5	20.2	0.84	0.06	1.12
2.0	20.7	1.18	0.10	1.26
1.5	31.9	1.41	0.45	2.50
1.0	35.3	2.01	0.82	4.20
11.0	36.3	1.57	0.22	2.94
12.0	40.2	2.41	0.37	3.86

<sup>a</sup>Weight loss of untreated sample was 58.8gkg<sup>-1</sup>

pH 2~3において、 $H_{cons}$ の量は $(Al+Fe)_{rel}$ と近似していた。しかし、この関係はpH<2では失われたが、pH11及び12では再び得られた。この事は、非常に低い又非常に高いpHにおいて、プロトン消費に他の原因がある事を示している。 $SO_4$ 及びSi放出の量(mol/kg)は、夫々pH2では $2.7 \times 10^{-3}$ 及び0.064、pH3では $2.4 \times 10^{-3}$ 及び0.050であった。

200℃と350℃間で、重量損失ピークを惹き起こす化合物を合成する事を試みて、3つの試料

(A11, A14, A15)をJohansson(1962年)の方法に従って、25°Cで合成した。金属Alを濃硫酸に溶解した(2.35M/LのAl及び2.93M/LのSO<sub>4</sub>)。沈殿物は、加水分解を増進させるために水洗したもの(A14)、水洗しないもの(A15)に分け、共に夫々40°Cで乾燥した。総てのものは、10<sup>-2</sup>M/L濃度のAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>溶液をpH4までNaOHにより迅速に滴定して作った。A12は、10<sup>-3</sup>M/L Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>溶液をガス状NH<sub>3</sub>でpH7まで徐々に滴定して作り、沈殿物を洗浄し40°Cで乾燥した。これらの製品の大略の組成は、SO<sub>4</sub>/Alのモル比の範囲で0.38と1.18の間であった(これはOH/Alが2.24~0.65範囲にあたる)。

A11及びA15はX線解析で結晶性Alヒドロキシ硫酸塩(jurbanite, 及びおそらく、金属アルミニウム)と同定された。A12及びA13は非晶質水酸化Alであり、約4.1Åに非常に広いバンドがあり判定された。A14は遷移性のものであった。熱重量分析では、約150°Cのところには水損失によるピークがあった。これはOH/Al比が増大すると弱くなり巾広くなった。そして、電算機によるシュミレーションで、228°Cに最高点をもつ事を示す一つのピークが高温側に現れてきた(図13)。このように、SO<sub>4</sub>がOHによって置換された時に、脱水酸化ピークが出来る。そしてこれは、土壌の粘土で同定されたものと同じであった。酸性化により溶液中に少量の硫酸塩と硅酸塩が放出されることと、平衡化した土壌溶液中にある活性な生成物とを一緒にして考えると、この水酸化反応の結果は、TGA曲線でピークをつくる下層土成分が、少なくとも一部分は良く結晶化されていない水酸化Alによるものであり、jurbanite或いは非晶質硅酸Alからではない事を示している。更に研究を継続中である。

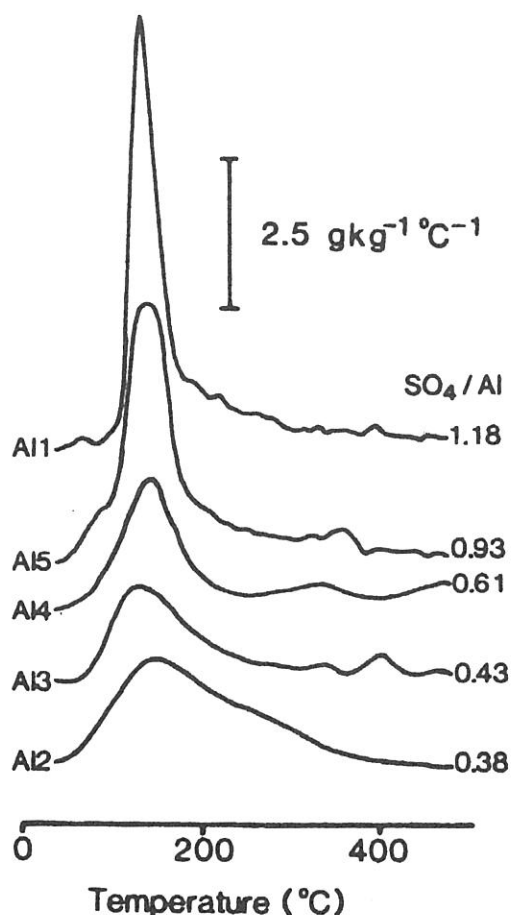


図13 合成したAlヒドロキシ硫酸塩化合物の熱重量分析曲線



### 3. 2. 5 土壤の酸性化及び養分の有効性

既に示したように、プロトン緩衝作用は殆どAlイオンを土壤溶液中に放出する事である。この放出によってイオンの拮抗作用が生じ、Mg、K及びCaイオンの植物による吸収を低下させるかもしれない。更に、Al飽和度が増加すると、Mg及びCaのAlに対する交換反応の交換係数を増加させる(図14)。結果としてMg及びCaイオンは、土壤の酸性化が起こると交換部位に接近する事がより難しくなり、それ故に土壤断面からより容易に溶脱されるに至る。この事は、硅酸塩の風化によってもたらされたMg及びCaイオンの蓄積を減少させるかもしれない。

硅酸塩の風化によるMg放出を評価するために、バッチ滴定(pH 3で120日)をBaで予め飽和した土壤を用いて行った(Süsser 1987)。その結果は表3に示した土壤の容積密度に基づいて、違った土壤層の年間のMg放出を計算するために使用された(表19)。健全及び衰退林分とも、玄武岩系土壤の立地の林分に比べると風化によるMgの供給量はほんの僅かであった。Mg放出の割合はA層においてより高かった。これは、一部は有機物の無機化によるものである。それ故に岩石の風化によって供給されるMgの正味の量はほんの一部であると考えられる。

### 4. 水の移動, プロトン緩衝作用及び養分放出に対する土壤構造の影響

生態系における平衡は、立地条件において起る諸過程の量を決定するものである。そしてそれは主に、土壤の物理的及び化学的諸性質に依存している。理論的に緻密な土性(fine-textured)で、構造の発達した(well-structured)土壤では単一団粒(single aggregates)及び団粒間隙の物理的及び化学的諸性質、並びに団粒間、団粒内間隙の連続性等が水の移動や栄養素の流れ及びプロトン緩衝過程に影響している。しかしながら、水の移動についての土壤構造の影響は、巨視的な規模の水の収支モデルで考えられているだけである(=易動性の水(mobile water))。ただそれには団粒内間隙の影響は含まれていない(=不動性の水(immobile water))(Beven及びGermann 1982 ;

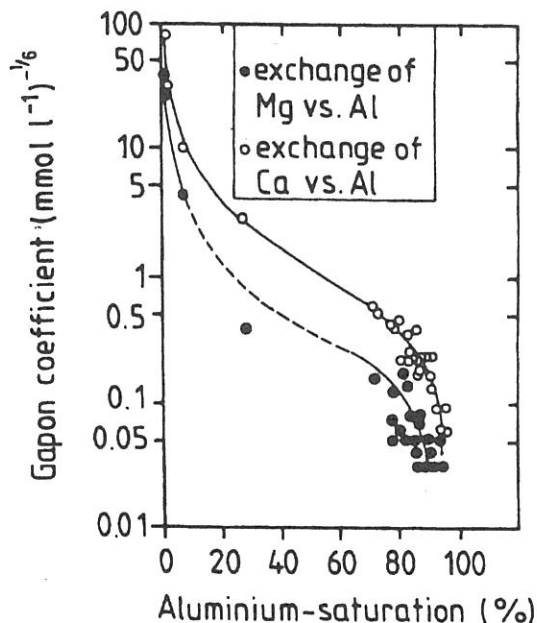


図14 土壤試料のAl飽和度の関数としてAlに対するMg及びCaのガボン係数

表19 珪酸塩風化の結果としてのMgの放出

Site	Horizon	Mg(mmolm <sup>-2</sup> dm <sup>-1</sup> )
Selb	Ah1	20.4
	Bv1	25.2
	Bv2	26.0
Healthy	Ah	11.8
	Bv1b	0.8
	Cvb	3.0
Declining	Ae	5.4
	Bv1	0.7
	Cv	0.4

Becher 1985)。対照的に、土壌におけるイオン移動のモデルは、均質化された土壌について得られた数値に基づいている。そして土壌の全固相が交換過程に寄与すると仮定している(Nye及びAmeloko 1986)。この結果として、土壌の潜在的能力は定量化されているけれども、野外における現実的な土壌の性質とは大きく違うかもしれない。

この章において、団粒形成の過程、構造の発達した土壌における水及び各イオンの流出の理論、そして団粒の物理的、化学的諸性質が流出の大きさやイオン拡散により違うことを理解するために記述する。そして、プロトン緩衝作用はFichtelgebirgeの両立地から採取した単一団粒、構造の発達したバルクな土壌(structured bulk soil)、そして均質化された土壌(homogenized soil)試料から決定した。

#### 4. 1 土壌団粒の形成及びそれが水及び養分の移動に果たす役割

##### 4. 1. 1 土壌団粒形成の過程

野外の条件下で高い粘土含量をもつ土壌において、鉱物粒子(砂、沈泥及び粘土)は団粒として知られている構造単位を形成する傾向をもっている。このプロセスは普通、土壌が乾燥し、膨潤することで起こるが、普段の生物活動が加わることによって高められる(Hillel 1980)。団粒は非常に小さい事もある、例えば、屑粒(2mm以下)、又は多面体(polyhedra)、垂角塊状の塊(subangular blocks)、プリズム(prisms)或いは円柱状(columns)等では、10cmよりも大きいものまでである。膨潤すると、収縮した粒子が膨張する、そして団粒となっている土壌を再湿潤化するとまた膨張する。しかし、完全な脱団粒(disaggregation)は可能ではない(Horn 1976)。連続的に膨潤や乾燥化を繰り返すと、より固い、小さな団粒となる。それらの団粒の緻密度は、水の表面張力、鉱物粒子の可動性及び団粒粒子の引っ張り強度に依存している。団粒は、凝集及び有機-無機結合によるセメント化のような生物的及び化学的過程によって増強される(Dexter et al. 1988)。土壌粒子が収縮してくると、単一団粒は、バルクな土壌よりもより緻密になる。それはバルクな土壌に団粒間隙が発達していることによる。団粒間隙は非常に広いかもしれないが、団粒内の毛細管は直径が小さく、その数も団粒間隙に比べて少ない。

水の表面張力は、団粒内の粒子の移動と大きさの分布の違いの原因となるかもしれない。湿潤化、乾燥化を繰り返すことにより、間隙内における粘土粒子の移動性が高くなる。その結果、団粒における砂粒の大きさの分布は不均一なものになる。団粒の中心が、粗雑(coarser)になるにつれて、外側の表面は粘土に富むようになる(Horn 1987)。間隙(void)の配列は、孔隙(pore)組織のねじれ(tortuosity)によって定量化する事が出来る。これは、孔隙の平均の長さとその土壌試料の幾何学的長さとの比として表される。

#### 4. 1. 2 土壌水の流動

土壌における水の流動( $v$ )は、与えられた薄層流及び均質な孔隙系に対してDarcyの法則によって定量化する事が出来る。

$$v = k \frac{dw}{dx} \quad (9)$$

ここに $k$ は透水係数(cm/秒)である。 $w$ はマトリックスポテンシャル(hPa), そして $x$ は流れた距離(cm)である。 $dw/dx$ の項は、動水勾配(hydraulic gradient)を表している。

一般に動水勾配の値は、水のポテンシャル、粒径、孔隙の大きさの分布によって変化するが、その変化の範囲は1/2程度と小さい(Hartge及びHorn 1977)。しかし、透水係数の値は、水のポテンシャル、土性、構造によって、 $10^{-2}$ cm/秒から $10^{-11}$ cm/秒の範囲である。飽和の条件下では、砂質土壌では、 $10^{-2}$ cm/秒から $10^{-3}$ cm/秒の範囲であるが、粘土では、 $10^{-4}$ cm/秒から $10^{-7}$ cm/秒の間にある。透水係数は又、組織、構造によっても影響を受ける。もし土壌が孔隙に富み、割目に富んだもの、或いは団粒になっている場合には、固く緻密な土壌より透水係数は大きくなる。透水係数の値は孔隙容量に依存するのみならず、孔隙間の連続性にも依存する。従って、大きな裂目のある構造の発達した土壌においては $k$ 値は増加するが、団粒の内側では収縮によって流速は著しく低下している(表20)。団粒の密度が増加すると、単一団粒の $k$ 値は粗い土壌に比べて4桁程も減少する。しかしながら、シルトや粘土よりも多くの砂を含んでいると同じ種類の団粒でも、 $k$ 値はバルクな土壌に比べて差がない。

透水係数における構造の影響は不飽和条件下で説明される(図15)。高い水ポテンシャルにおいて、単一団粒における不飽和透水係数は構造要素の緻密化によって減少する(prismでは多面体(polyhedrons), 或いは亜塊状の塊(subangular blocks)より少ない)。非常に高い負の水ポテンシャルで吸引した場合にだけ、透水係数はバルクの土壌より団粒の方が高かった。

表20 グライ土のVertisol A及びFlusivol BにおけるB層位の構造の発達したバルクな土壌と単一団粒(single aggregates)の飽和浸透水数 $k_f$  (cm/秒) (Gunzelmann及びHorn 1987による)

		Saturated hydraulic conductivity $k_f$ (cm s <sup>-1</sup> )		
	Structure	Texture	Bulk soil	Aggregates
A	Subangular			
	blocky	Loamy clay	$1.1 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-6} \pm 2.2 \times 10^{-6}$
A	Blocky	Loamy clay	$1.6 \times 10^{-3}$	$4.8 \times 10^{-6} \pm 2.7 \times 10^{-6}$
B	Prismatic-			
	blocky	Loamy clay	$2.6 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-6} \pm 2.5 \times 10^{-6}$
B	Prismatic	Sandyloam	$3.8 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-3} \pm 2.4 \times 10^{-3}$

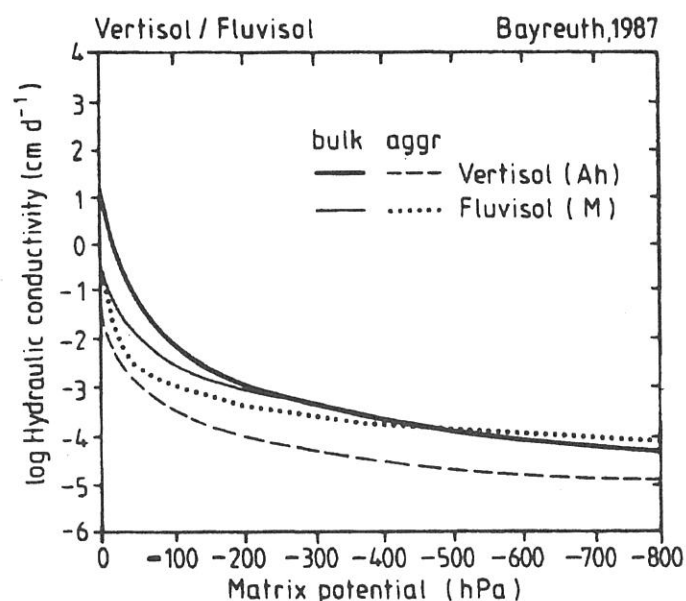


図15 土壌の水ポテンシャルを関数としてのバルクな土壌及び団粒土壌の透水係数

#### 4. 1. 3 土壌団粒, イオンの流出及び拡散

土壌の不均一な組成の中での流出及び拡散は, イオンの移動に影響を及ぼしている。それは, 溶液に対して固体表面の接近性が減少することと, 2元的な孔隙系における流速の差違が, 液体が通過する間, イオン交換プロセスに不均衡を惹き起こす等の理由による(Schulin et al. 1986; Palma 1984)。これらの不均衡は, 粗孔隙に隣接した団粒塊ではしばしば強く起こる事がある。その理由は, 平衡時間が次のような事に依存しているからである;(1)その液体から団粒表面へのイオンの移動;(2)外側の表面から団粒内へのイオンの拡散;(3)土壌粒子上の吸着;(4)土壌表面との化学反応;(5)粒子表面からの脱吸着;(6)団粒の内部の部位から表面への化学反応性物質の移動;(7)団粒内部の孔隙系におけるその移動。

流出及び拡散による土壌中におけるイオンの移動速度  $J$  ( $\text{mol m}^{-2}/\text{d}$ )は, 次のように計算される。

$$J = v c + \left(-D \frac{d c}{d x}\right) + a \quad (10)$$

ここに,  $v$ は水の流出量,  $c$ はイオン濃度,  $D$ は土壌溶液への有効な分子或いはイオンの拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{S}$ ),  $d c / d x$ はその距離にそった濃度勾配である。そして,  $a$ はシンク(sink)又はソース(source)の項である(Barber 1962)。

研究室の実験では, 一定量の水(1 l)に対して単一団粒(多面体; 土性: 埴質壤土)を重力によって通過するCa及びMgの流出量は, 攪乱されていない構造をもつ土壌によるもの, 或いはその同じ土壌を調整した土壌試料によるものよりも遥かに小さかった(表21)。

イオンの拡散係数 $D$ (式10)は, 土壌溶液内や土壌表面における拡散を示している。土壌表面におけるイオンの運動性は減少するけれども, 土壌表面に近接した場所のイオンの拡散は, ある範囲においてはイオンの流れに貢献している。そして, それゆえに完全に無視出来ないであろう。

$$-D \frac{d c}{d x} = -D \frac{d c_1}{d x} - D_s \frac{d c_s}{d x} \quad (11)$$

表2 1 単一団粒, 構造をもつバルクな土壤及び均質化した試料で,  
水飽和条件下における重力によるCa及びMgの流出量 (mmol/m<sup>2</sup>/秒)  
(B t 層, Luvisol (黄土, 植質壤土, 多面体))

	Mass flow(mmol×m <sup>-2</sup> ×s <sup>-1</sup> )		
	Aggregate	Bulk soil	Homogenized material
Saturated hydraulic conductivity (cm × s <sup>-1</sup> )	4.8 × 10 <sup>-6</sup> ± 2.7 × 10 <sup>-6</sup>	1.6 × 10 <sup>-3</sup>	2 × 10 <sup>-5</sup>
Ca	2.28 × 10 <sup>-6</sup> ± 2.7 × 10 <sup>-6</sup>	2.58 × 10 <sup>-4</sup>	4.8 × 10 <sup>-5</sup>
Mg	1.21 × 10 <sup>-6</sup> ± 2.7 × 10 <sup>-6</sup>	4.03 × 10 <sup>-4</sup>	1.9 × 10 <sup>-5</sup>

ここに, l は液相を, s は固相を表す。粒子表面近くの水の流れは, 土壤間隙中心部のそれよりも少ない。それは, 粒子表面への距離が近まるにつれ, 土壤溶液はより粘性を増すからである。土壤表面近く(S tern層)の土壤溶液は, 孔隙部分におけるよりも濃度が高いからである。従って浸透圧は, 拡散係数の計算においては考慮しなければならない。

$$D = D_1 w_1 f_1 \frac{dc_1}{dx} + D_s w_s f_s \frac{dc_s}{dx} \quad (12)$$

ここにwは, 土壤粒子の表面における水の容積である。抵抗因子fは, 土壤試料の幾何学的広がり, 水の充満した孔隙を実際に分子或いはイオンが動く長さとの比を含んでいる。このパラメーターは, 水の通路の容積とその幾何学の両方に依存している。従って, 水の含量が減少するとfの値は減少する(Beese及びWierenga 1983)。粘土含量の高い不飽和の土壤において, そのf因子は粒子を覆っている水被膜の厚さの減少から決定される。そして, 粘土表面に吸着されている交換性カチオンの密度が増加すると, それに相応するアニオンの排除となり, そして液の粘性が増加する。

単一団粒の容積密度は, バルクな土壤のそれより大きく, 又, 単一団粒において外側の皮膜では, 粘土含量が高いため, 平均の孔隙の大きさ及び孔隙の連続性が著しく小さい。従って, ある時間内において, 単一集合体からKの拡散は, バルクな土壤からの拡散と比べると低い。しかしながら, 団粒内にある粒子表面が互いに接近することや, 土壤浸積溶液の化学組成と土壤自身のイオン濃度との間の濃度勾配等, 総てがイオン拡散に影響している。

単一団粒(多面体, 土性; 植質壤土), 構造の発達したバルクな土壤及び均質化された土壤試料(< 2mm)(P - 層位, Amaltheentonから由来したVertisol)の単位質量当りのK放出を128時間にわたって飽和された状態のもとで定量した結果, K放出速度は常に均質化された試料で最高であった(図16)。団粒が大きくなればなるほど, ある与えられた浸積液において放出速度は小さかった。しかしながら, 浸積溶液(その中で実験中土壤を浸積しておく溶液, 例えば酢酸石灰, 乳酸石灰)を周期的に取り替えて, 実験の全期間を通じて濃度勾配を一定に保つようにした時には, K放出は同じ溶液にずっと土壤を浸積し続けた場合よりも高く, 同一の大きさの団粒でも高かった。土壤と浸積溶液との間の濃度勾配を上げると(例えば, 1 mol/L 酢酸アンモニア), 30分後にすぐにイオンの

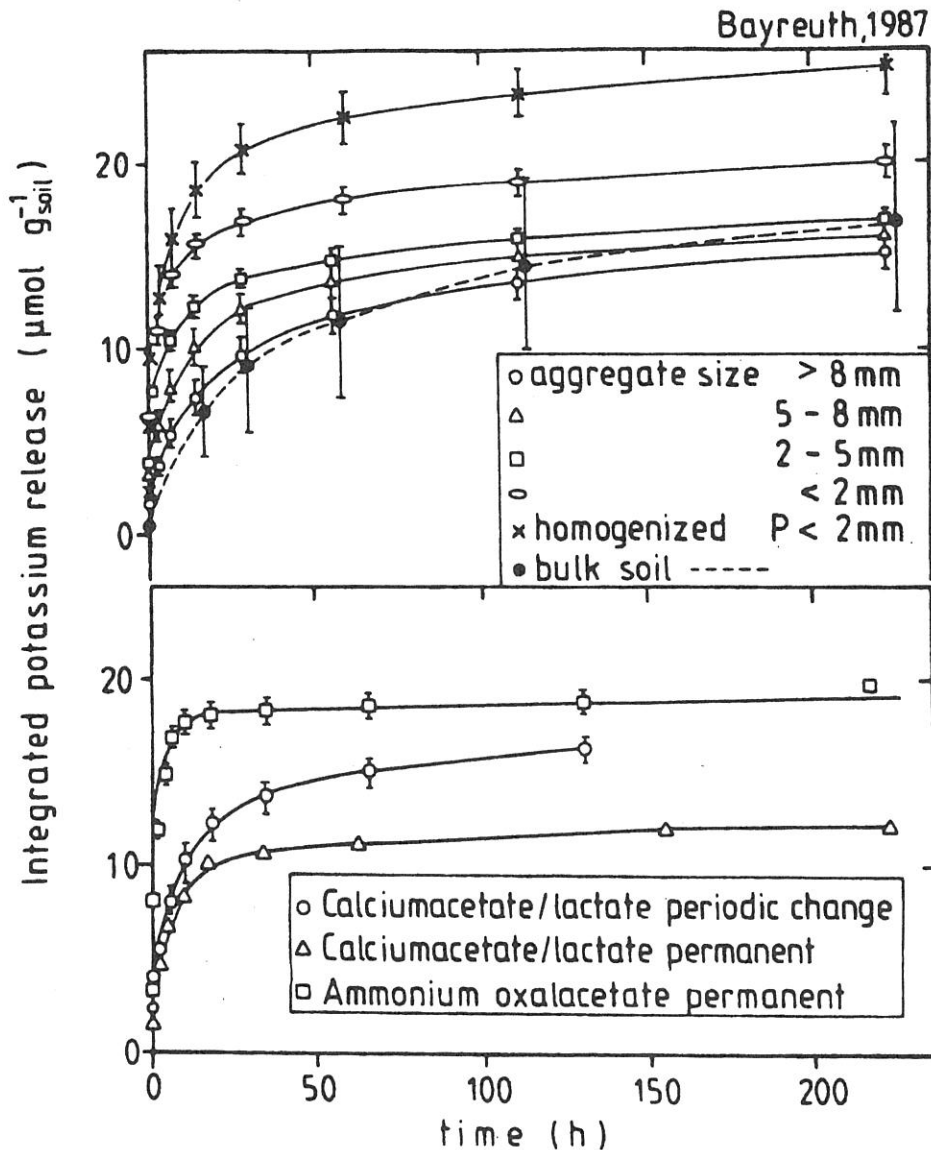


図16 異なるサイズの団粒土壌及びバルクな土壌別の浸積溶液中へのKの放出を時間の関数として示したもの

放出が倍増する事が認められた。そして、8時間後に安定した状態に達した。しかし、酢酸石灰/乳酸石灰処理では、どちらも120時間後でさえもイオン放出は安定な状態に達しなかった。単一団粒(2-5mm, 5-8mm, > 8mm)から土壌質量当りのMg及びCaの放出(図17)はK放出の速度と似ていた。

土壌の量が増すと(例えば、より大きな団粒で)、表面積当りのK-放出は増加した(図18)。より大きな団粒から抽出されたKの量は、最も小さな団粒(< 2mm)からの量よりも遥かに高かった。これは、団粒の表面の単位面積当りの土壌容積或いは土壌質量が大きい事による。抽出液のより強いものを使用すると、この場合も浸積溶液のイオン濃度は増加した。

#### 4. 1. 4 土壌の団粒化と根の生長

式(9)及び(10)は、流出量及び拡散によるイオンの移動が、ある与えられた透水係数において、流れの長さ及びマトリックスポテンシャルに依存している事を示した。構造の発達した土壌では、根は土壌の割れ目、或いは単一団粒の周りの粗孔隙に伸びていくが、団粒内に侵入して毛管水の長



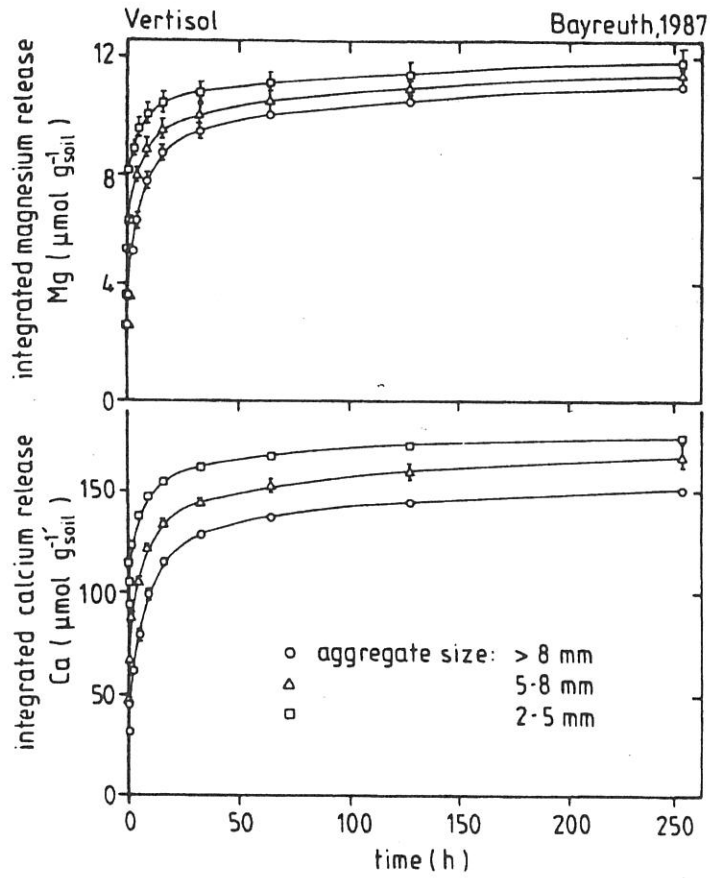


図17 大きさの違う団粒からのCa及びMgの放出を時間の関数として示したもの

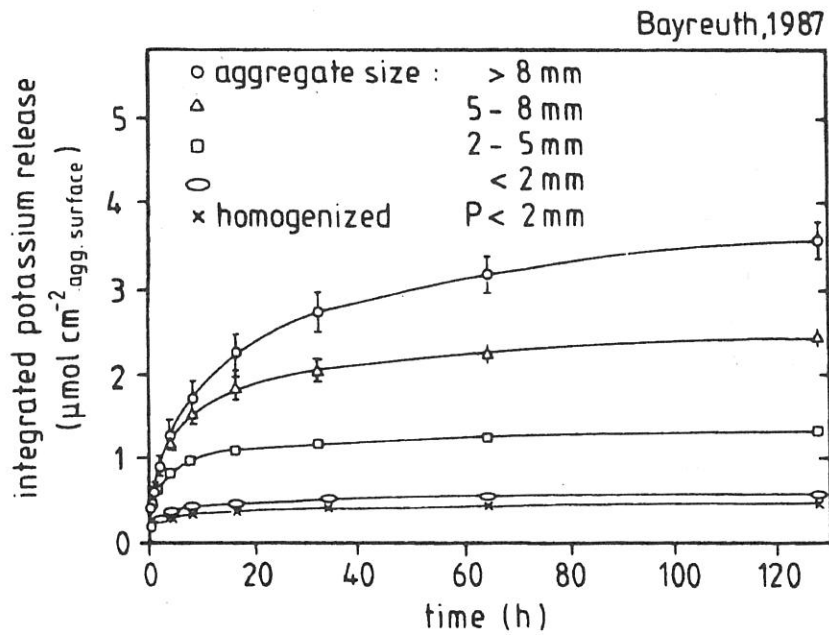


図18 異なる土壌団粒における単位表面積( $\text{cm}^{-2}$ )当たりのK放出量を時間を関数として示したもの

さを減少させる事はない。より小さな根は、団粒に1 - 2 mmの深さまで侵入して(Altemüller及び Haag 1983)養分の吸収をする(Marschner et al. 1986; Jungk及び Claassen 1986)。団粒の外部被膜に、より小さな孔隙が高い割合で存在する事が、根の単一団粒への進入を邪魔しているのかも知れない、これらの小さな孔隙は、普通内部の団粒の換気を妨害している。微細な孔隙が乾燥していくと、水のポテンシャルは低くなり、空気の換気が起こりやすくなる。その他根の侵入に対する抵抗は、バルクな土壤に比較して、団粒土壤の方がより高い体積密度のため大きい(Horn et al. 1987; Gunzelmann及びHorn 1987)。このように、根の長さ、或いは根の表面密度( $\text{cm}/\text{cm}^2$ 或いは  $\text{cm}^2/\text{cm}^3 \text{ soil}$ )は、団粒土壤では非常に高い。

養分吸収は、主に団粒表面から起こる。そこで、根は林冠によるプロトン緩衝作用の結果として余分のプロトンを排出するかも知れない。このようにして、団粒内の孔隙系における流出量及び拡散によるイオンの移動が小さい限りは、団粒の外側皮膜の化学的組成と内部の組成との間の不均衡はなくならないうら( Horn 1987)。この不均衡な状態は結果として、植物に有効な養分の吸収を減少させる事になる。そしてそれは、団粒の内部の菌根によるイオン移動によってのみ緩和されるのかも知れない。

降雨は、団粒間の粗大孔隙によって濾別される。このようにして、雨水(例えば酸性雨)は団粒表面からまず最初にカチオンを流亡させるのであろう。崩壊した団粒表面の大きな孔隙に、土壤養分が接近出来難くなることと根の占有率の増加が、植物の養分ストレスを大きくするかもしれない。

#### 4. 2 構造の発達した森林土壤における水フラックス、プロトン緩衝作用及び養分の放出

この章の4.1節において、土壤構造の形成は原則的に次のような結果となる事を示した。(1)浸透水の全量を可動性(=団粒間の空隙に滲出する)ものと、不動性のものに区分(=団粒内の孔隙に浸出するもの);(2)単一団粒内の粒子表面の接近性の低下、そしてこれはイオンの流量やイオンの拡散に影響している;(3)単一団粒の外側表面に根の成長が制限される事。

本節においては、Fichtelgebirgeの両立地の土壤について、水とイオン移動における土壤団粒化の生態的関連性を確かめた結果を報告する。健全及び衰退地からの土壤で、飽和したもの、攪乱されていないもの(浸出実験)、或いは篩わけしたもの(バッチ実験)で無機質及び有機質土壤の諸試料について、養分放出特性を調べるために、一部は硫酸で抽出し(Kaupenjohann及びHantschel 1987)、一部は蒸留水で抽出した。これらに加えて、Dystric Haplochrept(Selb 近郊の場所から、第2節を見よ)のA層からの土壤試料と炭酸塩を含む白雲岩から由来したLithic Haploboroll(BavariaのAlpsから)土壤試料を加えた。それらはすべてのpH範囲と、違った母岩材料が養分放出及びプロトン緩衝作用にどのように影響するかを示すためである。

土壤のプロトン緩衝能の強さ( $\text{mmol H}^+/\text{m}^2/\text{h}$ )は、負荷したプロトンと土壤抽出液におけるプロトン含量の差として定義される。時間因子(h)は、浸透係数  $k_f$  ( $\text{cm}/\text{秒}$ )によって与えられる。他方、バッチ実験においてpH緩衝能比は負荷したプロトンと、60分間震盪した後に抽出物に出たプロトン量との差によって定めた。

##### 4. 2. 1 水の移動

Fichtelgebirgeの健全な土壤及び衰退した土壤の、水の移動に対する土壤団粒の影響は、第一近似と

して、透水係数及びバルクな土壌の孔隙サイズの分布特性を使用して説明する事が出来た。透水係数は、飽和された条件では極めて高かったが、水のポテンシャルが $-100$  hPaよりも少ない時には迅速な減少が起こった(Hantschel 1987)。更に、孔隙の大きさは粗大孔隙が主であった。おそらく、緻密な土性(fine texture)をもつ土壌層でも20-60%の礫を含んでいるからであろう。しかしながら、これらの粗大孔隙の15%までは団粒間の孔隙を表していた。両立地における上部B層位中の団粒の容積密度値は $1.38$  g/cm<sup>3</sup>であり、健全地のバルクな土壌では $1.15$  g/cm<sup>3</sup>であった。又、衰退地でのバルクな土壌では、 $1.15$  g/cm<sup>3</sup>から $1.35$  g/cm<sup>3</sup>の間であった。従って、団粒化は、自然条件下における水の保水容量を左右したり(Hantschel et al. 1987)、降雨後の水ポテンシャルの変化による水の移動にも影響を及ぼしている。

#### 4. 2. 2 緩衝作用

篩別した試料(0-5 cmの深さ)のプロトン緩衝速度は、衰退地で最も小さかった。対照的にAESの量が大きくなると(健全地及びDystric Eutrochrept)、プロトン緩衝は遊離の炭酸塩のある土壌試料では、1:1の線まで増加した(図20)。それにもかかわらず、プロトン負荷を増加しても傾斜の変化はなかった。これは、均質化された試料では、粒子表面が浸漬液に完全に接触出来るためである。これらの結果は、節3.2で報告したものと一致している。

自然の、そして飽和された土壌試料の実験では、衰退土壌で違った傾向が表れた。衰退地の土壌のプロトン緩衝速度は、約 $40$ mmolH<sup>+</sup>/m<sup>2</sup>/hの酸の負荷でおよそ $19$ mmolH<sup>+</sup>/m<sup>2</sup>/hの最高値に達した。他方、他の曲線の傾斜は何ら重要な傾向を示さなかった。理論的には、 $40$ mmolH<sup>+</sup>/m<sup>2</sup>/hの最高プロトン負荷は、1時間当たり $400$ mmの雨(pH 4)の強度に相当する。しかし、このような強度は記録されていない。霧の中のプロトン濃度(pH 2.3)は雨よりも遥かに高い。しかしながら、土壌のプロトン緩衝速度を上回るような $8$ mm/h(pH 2.3)の強い霧の沈着はありそうにはない。第3章Dにおいて、大気からの酸の流入の一部は、樹木の林冠によって緩衝化され、そして余分のカチオン摂取によって根圏に入る事を示した。衰退地の計算で、入ってくる酸の約50%は、林冠を通っている間に緩衝化された事が示された。この酸は、樹木の根の周りの土壌において直ちに負荷となるであろう。根は土壌の全孔隙容量の1-10%を占めているので、pH 3.5で $2.6-26$ mm/hの沈降の強さは、衰退地の土壌のpH緩衝速度を上回る。このような値は、衰退した場所で全く普通の事である。

#### 4. 2. 3 養分の流出

自然土壌試料を蒸留水で繰り返し抽出した(例えば、全水分容積を4回置換する時=孔隙量の4倍)。そして、抽出量が増すと、養分の流出は急速に減少する事を見出だした(図19)。曲線の傾き及び土壌溶液中の最終イオン濃度は、衰退地のものでは、健全地のものよりも常に小さかった。これらの差違は、衰退地のものでは健全地のものに比べて、団粒の構造が小さいことによって説明される。同じような酸の流入に対して、衰退地の、より小さな団粒からのイオンの放出が、短時間の間では健全地での団粒よりも、より早かったということが推察される。従って、ある任意の量の抽出液を用いた場合のイオン濃度の低下は、健全地のより大きな団粒よりも、衰退土壌のより小さな団粒で早く起こった。その溶液と団粒表面間のイオン濃度勾配が小さくなるにつれて、平衡へ向かうイオンの流れは、より大きく低下するに違いない。このようにして、団粒の外側の表面は中心部に比べてカチオンがより多く奪取されたのであろう(Horn 1987)。

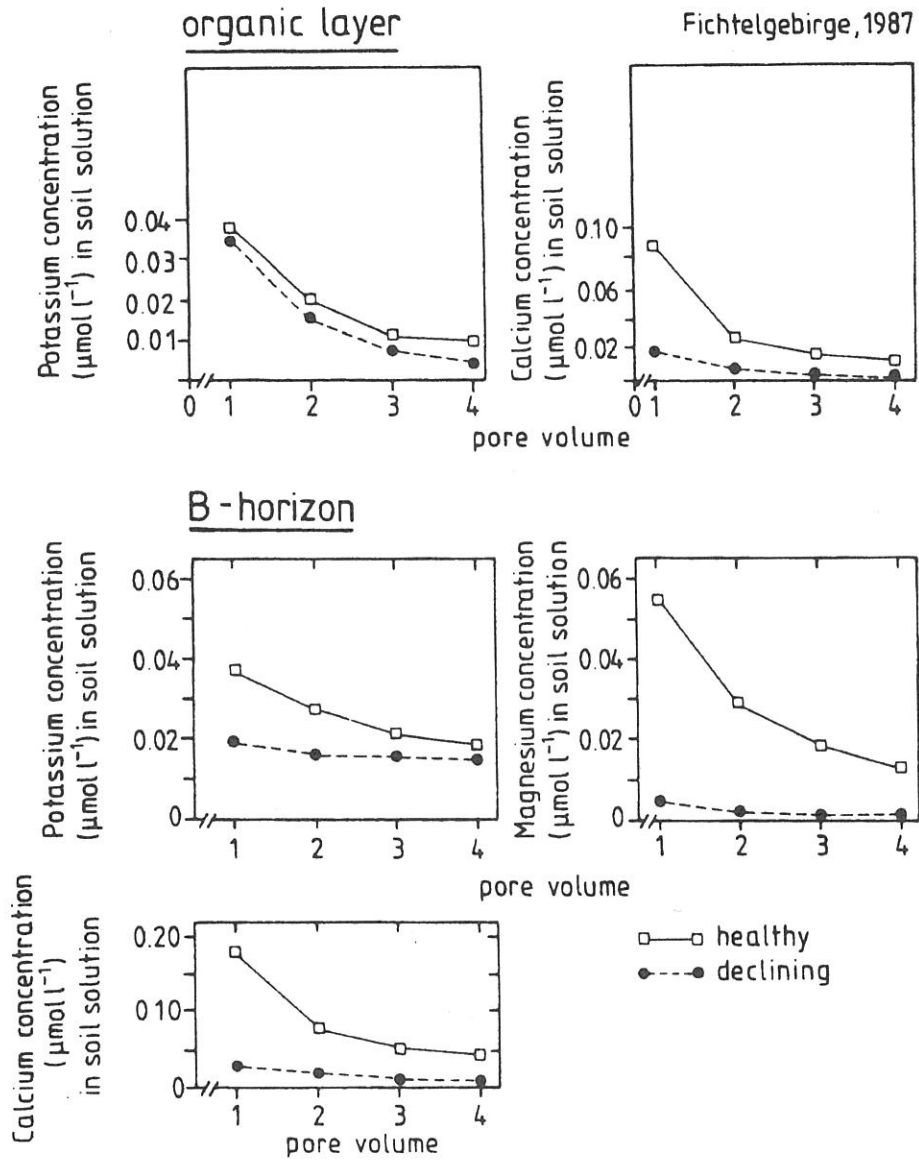


図19 浸積した水の量(孔隙容量)を変えた場合における異なる土壌の水抽出物中の各カチオンの濃度

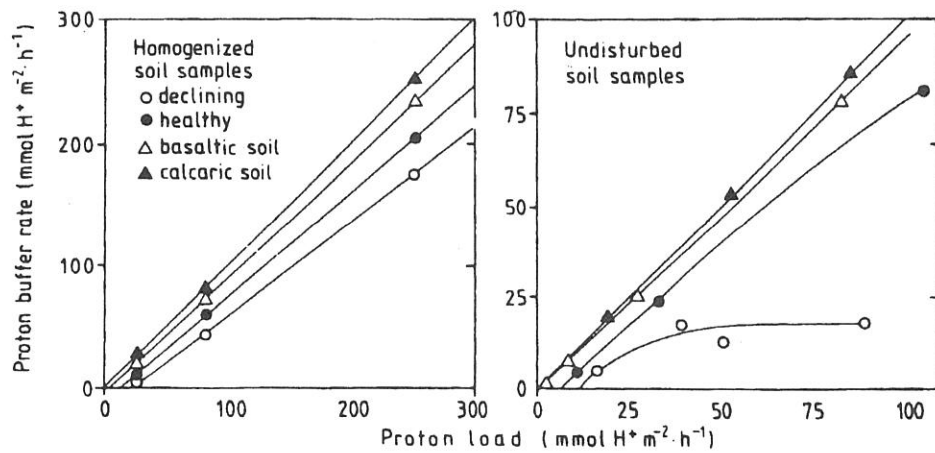


図20 プロトン負荷の関数としての、調整土壌及び自然土壌試料のプロトン緩衝比

自然状態の土壤試料から、カチオンを抽出する浸出液として、硫酸を用いてもK放出はほんの僅かしか影響されなかった。しかし、2価及び3価のカチオンの放出は、抽出液の酸度を上げると一般的に増加した(図21)。従って、土壤溶液の全カチオンに対するKの割合は、酸度を上げると鋭敏に減少した(酸度をあげるとCaやMgは増加するため、全カチオンに占めるKの割合は減少する)(図22)。この結果、衰退地区において(Kaupenjohann et al. 1987a), より高い酸の沈着を受けた古いトウヒの林分が若木の林分よりも葉のK濃度が低い事を説明するものである(Hantschel 1987)。非常に少量のプロトンが、遊離の炭酸塩を含んでいる土壤において、Kの有効性を低下させる事は注目すべき事である。石灰質土壤でのトウヒの養分に関する最近の研究で、K成分は最近20年間で低下した事が報告された(Hüttl及びZöttl 1985)。このことは大気からの酸の負荷が、いわゆる“clean air”地域といわれている土壤においてさえも、過去20年間に亘って幾らか増加した事によって説明されるかもしれない。

衰退地において、Mgの供給は酸の負荷の割合が低い時には非常に低い。しかしMgの流出は、土壤にプロトン負荷が増加すると増加する。従って、酸負荷の結果として、この土壤化学的变化が樹木の実際の栄養状態に反映する事になる。酸の流入が比較的低かった若いトウヒの林分は(古い樹木は針葉中に比較的高いMg濃度をもってしたが)、Mg欠乏に罹った。しかしながら、古い林分においても高いプロトン流入があればより多くのMgの流出をもたらすであろう。7ヶ所の森林で樹木の林冠による(計算で求めた)プロトン緩衝力に相当する酸の平均負荷量を調べるために土壤抽出液中のMgの量を測定した。

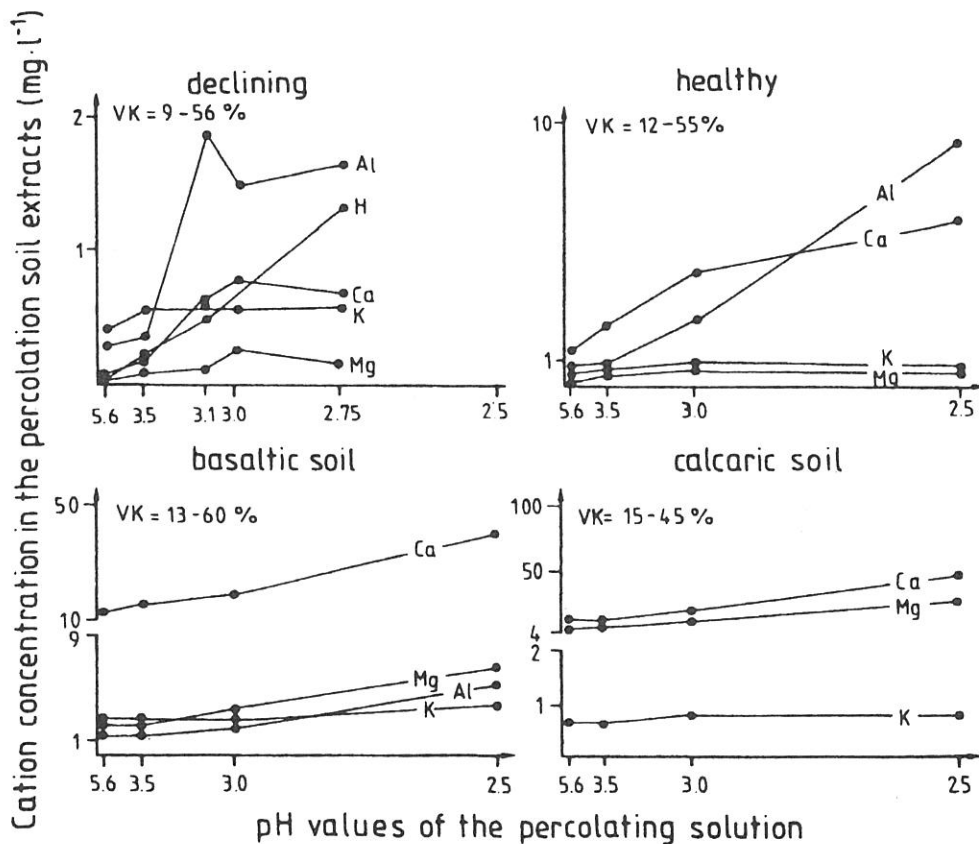


図21 抽出溶液のpHの関数としての、土壤のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>抽出液中の各カチオンの濃度

この土壤抽出液の全カチオンに対するMg比はトウヒ針葉の含有するMg濃度と関連していた。相関は非常に高かった(図23)。同じような関係は、抽出液中のK及びCaにも存在した。

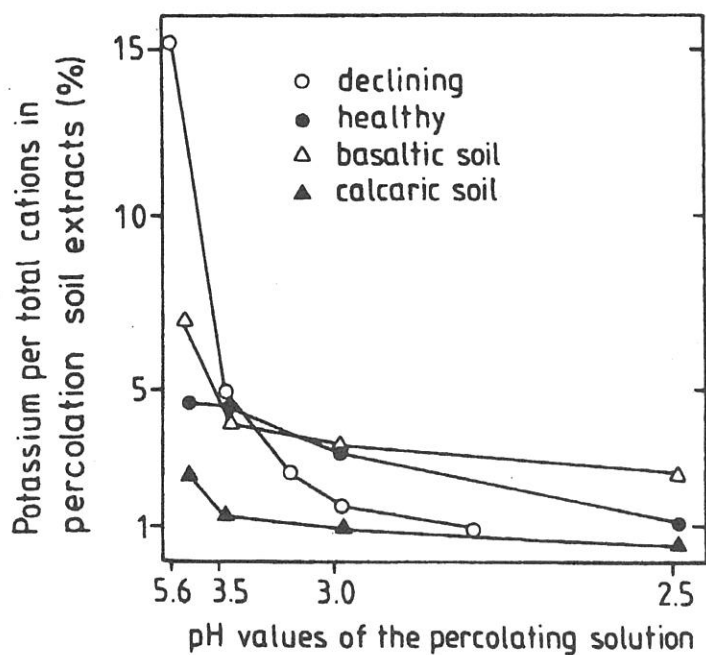


図22 抽出溶液のpHの関数としての、土壤の $H_2SO_4$ 抽出液中の全カチオンに対するKの割合(%)

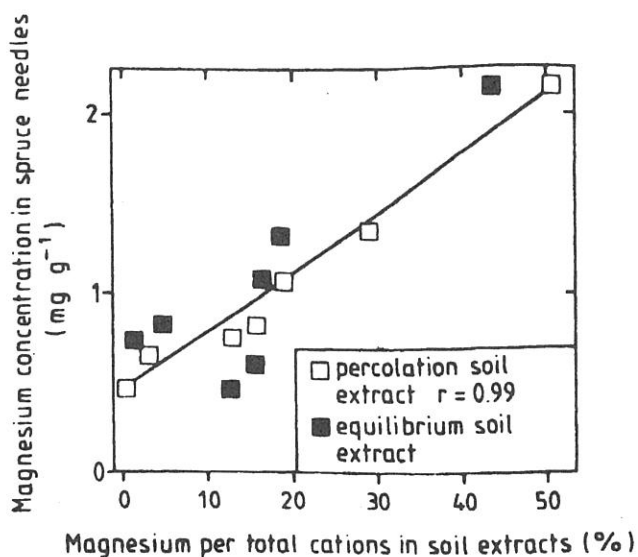


図23 土壤抽出液における全カチオンに対するMgの割合(%)と、当年生トウヒ針葉中のMg濃度との関係



## 5 結論

森林の衰退過程に関して土壌の化学的組成は、針葉樹と均質化された土壌試料とにおけるMg濃度間の関係にみられるように、少なくとも因果関係がある(Zech及びPopp 1983 ; Hüttl 1985)。しかしながらこのような関係は、この同じ研究を自然状態の土壌を用いて行くと、もっと判然とした結果になるであろう。

両立地において、無機質土壌のpH緩衝能は、主に反応性で構造の弛い水酸化Al化合物が溶解する事によって起こる。この緩衝の機構によって、健全地及び衰退地の両方で土壌溶液中のAlの濃度が増加する事になる。しかし、健全地においては、無機質土壌溶液中にはCa濃度が高いので、Ca/Al比は衰退地におけるCa/Al比よりも常に高い。これらの土壌の化学的諸性質は、樹木の根が衰退地において、何故、健全地におけるように無機質土壌層を活用しないのかという理由の1つであるかもしれない。しかしながら、有機質の土壌層は根にとってより好都合な化学的組成を含んでいる結果、樹木の根は両立地ともに、主に有機質の土壌層に集まっている。種々違った負荷をもっている腐植質の地ではプロトン緩衝は、主にCa及びMgイオンを放出する。他方、Alとプロトンの交換は僅かしか起こらない。このようなプロトン緩衝は、両立地において比較的低いAl濃度を招く結果となる。同じような知見は、他の地の幾つかの森林の有機質土壌層の研究から報告された(James及びRiha 1986 ; Murach 1984)。

土壌の構造は、養分の放出及びプロトン緩衝力に大いに影響する。有機質及び無機質層では篩別した土壌を用いた、バジ実験並びにpH-stat滴定によってプロトン緩衝反応は大変早いことがわかった(Schaller 及び Fischer 1985)。このように、緩衝能力は酸の流入量を上回った。しかしながら、土壌構造の発達した土壌では土の団粒間及び団粒内の空隙において、孔隙の大きさの分布の均一性及び孔隙連続性の相違から、緩衝作用を行う化合物の接触が減少する事になる。このようにして、酸の負荷が土壌の緩衝速度を超えることになり、生物的なストレスを惹き起こすことになる。衰退地においては、酸の負荷と土壌の養分放出及びトウヒ針葉の養分濃度との間には密接な相関が見出された。このことは、近年の酸流入と樹木の養分との間に強い関連があることを示している。

しかしながら、問題は残る。即ち、最近の20-30年間にわたり、酸の流入がどの程度土壌の化学組成に重大な影響を与えたのか、そしてもし、そうであるならば、どのような酸の流入が実際の土壌の化学的状態に対応しているのか等の問題である。

過去のデータと、最近の土壌データとを比較して、ある著者等は、酸の沈積が塩基飽和度、pH及びANCを著しく減少させたと結論した(入手し得る数値の総説はBerden et al. 1987 によって与えられた)。我々の研究においては過去のデータは入手出来なかったので、この研究はFichtelgebirgeの土壌における変化を調べるのに使う事は出来なかった。そのため土壌の化学的平衡モデルを開発した。これは土壌の最も重要なプロトン緩衝反応を考慮したものである。それらは、(1)カチオン交換(Ca, Mg, Al); (2)水酸化Al化合物の溶液 ( $Al(OH)_3$ ,  $Al(OH)SO_4$ ); 及び(3)岩石の風化である。このモデルは交換複合体のCa及びMg飽和度、ANC交換、H, Ca, Mg, Al及び $SO_4$ の濃度を、無機質土壌への酸流入の関数として概算することが出来る。酸の流入量は、測定された無機質土壌への投入(Hantschel 1987)と林冠のpH緩衝によって根圏を経て土壌圏に入ってきたプロトン当量との合計から算定された。このモデルの妥当性の確認は、この研究地で2年間に亘って採取した土壌溶液の化学的数値をもって行った。このモデルは、土壌構造の影響を省略し

たので、その土壤生態学的に関係のある酸性化を過小評価するかも知れない。

土壤の化学的状態に対する酸性雨の影響は、始めに計算で定めたプロトンの流入量を2桁変化させて試験した(0.1-10の範囲で)。衰退地での土壤のAe層のCa及びMg飽和度について計算の一例を示した(図24)。実測した実際の酸流入数値をもってすると、2年間の模型試験中にCa及びMg飽和度は、僅かに減少した。酸の流入を0.1に減少すると、塩基飽和度は僅かに上昇した。このことは塩基の流入(大した減少にはならなかつ)及び岩石の風化に帰せられるかもしれない。塩基飽和度は酸の投入を10に増加した時にも、塩基の相手が硫酸塩である時にはさらに減少する事はなかつたが、土壤のANCは減少した。この効果は土壤において、 $Al(OH)SO_4$  が蓄積されることによるのかも知れない。この塩の生成が動力学的に、或いは有機化合物により制限されない限り、このことは硫酸の完全な吸着であると考えられる(Prenzel 1983)。可動性のアニオンはAlと共に沈澱し、それゆえに土壤断面からカチオンが更に漏出する事は起こらない。

硝酸塩は、可動性のアニオンであると考えられている。土壤において、このアニオンについては蓄積の機構が殆ど無いので、カチオンを土壤から効率的に漏出させる。例えば 第4章-1において、カチオン漏出の50%以上は硝酸塩によることが示されている。それゆえに、他の模型実験では、流入される酸の相手の塩基は硝酸塩を用いた。今回は、実際の酸投入が10に増加すると、塩基飽和度は著しく減少した。これらの計算に基づくと、土壤酸性化で硝酸塩漏出の影響は大変強いように思われる。最近、交換性塩基、カチオンプールを一定に保つためにNの限界負荷量が計算された(Nilsson及びGrennfelt 1988)。この著者達は、その試験地の生産性にもよるが、針葉樹林では最高負荷量は、3-15kg N/ha/年と推定した。しかし、Mg, Ca, K或いは他の諸養分の欠損している衰退地では、どんなNの負荷にも耐えられないかもしれない。この研究地において(第4章-1), 15 - 25kgN/ha/年の負荷割合によるとすると、N及び硫酸負荷の増加は土壤酸性化を促進するかも知れない。

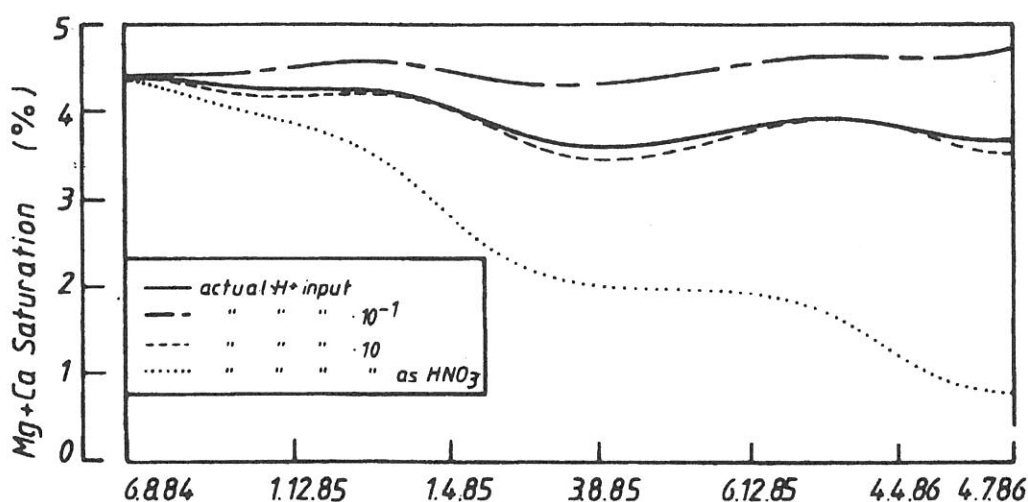


図24 衰退地におけるAe層のCa+Mg飽和度の模型

1984年8月6日から86年7月4日間のものでプロトン負荷も異なる

酸性化過程の模型実験で、酸の降下は土壤養分の奪取にかなりの影響を及ぼしていることが示された。このことは、他の立地で論証された通りであった(Süsser 1987)。酸降下による近年の土壤酸性化は、無機質土壤の風化によって極めて僅かしか償われていない。それは、酸の負荷量が増加しても風化の速度を促進するような事は殆どないからである(April 及び Newton 1985; Folster 1985; Van Breemen et al. 1986; Mulder et al. 1987 b)。Mg栄養の見地から見ても、健全地及び衰退地共に、岩石の風化はまた無視される程である。

#### 引用・参考文献

- Altemüller H J, Haag T (1983) Mikroskopische Untersuchungen an Maiswurzeln im ungestörten Bodenverband. *Kalibriefe* 16:349-363
- April R, Newton R (1985) Influence of geology on lake acidification in the I L W A S watersheds. *Water Air Soil Pollut* 26:373-386
- Aringhieri R, Pardini G (1983) Interactions between OH<sup>-</sup> ions and soil surfaces: a kinetic study. *Can J Soil Sci* 63:741-748
- Bache B W (1984) The role of calcium in buffering soils. *Plant Cell Environ* 7:391-396
- Barber M (1962) A diffusion and mass flow concept of soil nutrient availability. *Soil Sci* 93:39-49
- Bardsley C E, Lancaster J D (1965) Chemical and microbiological properties. In: Black C A, Evans D D, White J L, Emisinger L E, Clark F E (eds) *Methods of soil analysis*. A S A. Madison, U S A, part 2:1102-1116
- Becher H H (1985) Mögliche Auswirkungen einer schnellen Wasserbewegung in Böden mit Makroporen auf den Stofftransport. *Z Dtsch Geol Ges* 136:303-309
- Beese F (1982) Gesetzmäßigkeiten beim Transport gelöster Stoffe im Borden. *Beitr Hydrol Sonderheft* 4:267-300
- Beese F, Wierenga P J (1983) The variability of the apparent diffusion coefficient in unsaturated soils. *Z Pflanzenernähr Bodenkd* 146:760-771
- Berden M, Nilsson S J, Rosen K, Tyler G (1987) Soil acidification extent, causes and consequences. *Nat Swed Environ Prot Board, Rep* 3292:1-164
- Beven K, Germann P (1982) Macropores and water flow in soils. *Water Res* 18:1311-1325
- Blümel W D (1986) Waldbodenversauerung, Gefährdung eines ökologischen Puffers und Reglers. *Geogr Rundschau* 38:312-320
- Bredemeier M (1987) Quantification of ecosystem-internal proton production from the ion balance of the soil. *Plant Soil* 101:273-280
- Brown K A (1987) Chemical effects of pH 3 sulphuric acid on a soil profile. *Water Air Soil Pollut* 32:201-218
- Childs. C W (1981) Field tests for ferrous iron and ferric organic complexes (on exchange sites or in

- watersoluble forms) in soils. *Aust J Soil Res* 19:175-180
- Cronan C S (1985) Chemical weathering and solution chemistry in acid forest soils: Differential influence of soil type, biotic processes and H<sup>+</sup> deposition. In: Drever J I (ed) *The Chemistry of Weathering*. Reidel Publ Co Dordrecht. pp175-195
- Cronan C S, Alken G R (1985) Chemistry and transport of soluble humic substances in forest watersheds of the Adirondack, Park, New York. *Geochim Cosmochim Acta* 49: 1697-1705
- Dexter A R, Horn R, Kemper W (1988) Two mechanisms of agehardening of aggregates. *J Soil Sci* 39:163-175
- De Vries W, Breeuwsma A (1985) Acidification of Dutch forest soils as influenced by natural soil processes, extraction of biomass and acid tain. *Ned Barbouwidschr* 57:1111-1117
- Driscoll C T, Van Breemen N, Mulder J (1985) Aluminum chemistry in a forested spodosol. *Soil Sci Soc Am J* 49:437-444
- Evans A J r, Zelazny I W (1987) Effects of sulfate additions on the status of exchangeable aluminum in a Cecil soil. *Soil Sci* 143:410-417
- Federer C A, Hornbeck J W (1985) The buffer capacity of forest soils in New England. *Water Air Soil Pollut* 26:163-173
- Finck A (1976) *Pflanzenernährung in Stichworten*. Hirt, Kiel. 1-200
- Folster H (1985) Proton consumption rates holocene and present day weathering of acid forest soils. In: Brever J J (ed) *The chemistry of weathering*. Reidel Publ Co, Dordrecht, pp 197-209
- Gunzelmann M, Horn R (1987) Wasserhaushaltsuntersuchungen an natürlich gelagerten Bodenaggregaten. *Mitt Dtsch Bodenkd Ges* 53:395-401
- Hantschel R (1987) Wasser- und Elementbilanz von geschädigten, gedüngten Fichtenökosystemen unter Berücksichtigung von physikalischer und chemischer Bodenheterogenität. *Bayreuther Bodenkd Ber* 3:1-219
- Hantschel R, Kaupenjohann M, Horn R, Zech W (1986) Kationenkonzentration in der Gleichgewichts- und Perkolationsbodenlösung (GBL and PBL) – ein Methodenvergleich. *Z Pflanzenernähr Bodenkd* 149:136-139
- Hantschel R, Durner W, Horn R (1987) Die Bedeutung von Porenheterogenitäten für die Erstellung von pF/WG- und K/O Kurven. *Mitt Dtsch Bodenkd Ges* 53:403-409
- Hargrove W L, Thomas G W (1982) Titration properties of Al-organic matter. *Soil Sci* 134:216-225
- Hartge K H, Horn R (1977) Spannungen und Spannungsverteilungen als Entstehungsbedingungen von Aggregaten *Mitt Dtsch Bodenkd Ges* 25:25-33
- Hillel D (1980) *Fundamentals of Soil Physics*. Academic Press, Lond NY
- Horn R (1976) Festigkeitsänderungen infolge von Aggregierungsprozessen eines mesozoischen Tones. *Diss TU Hannover*
- Horn R (1987) The role of structure for nutrient sorptivity of soils. *Z Pflanzenernähr Bodenkd* 150:13-16

- Horn R, Stock J, Dexter A R (1987) The influence of soil structure on penetration resistance. *Z Pflanzenernähr Bodenkd* 150:342-347
- Huttl R F (1985) "Neuartige" Waldschden und Nährelementversorgung von Fichtenbeständen (*Picea abies* Karst.) in Südwestdeutschland. *Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen*. Freiburg, 16:1-195
- Huttl R F, Zöttl H W (1985) Ernährungszustand von Tannenbeständen in Süddeutschland-Ein historischer Vergleich. *Allg Forstz* 40:1011-1013
- James B R, Riha S R (1986) pH buffering in forest soil organic horizons: Relevance to acid precipitation. *J Environ Qual* 15:229-234
- Johansson G (1962) The crystal structures of  $(Al_2(OH)_2(H_2O)_8)(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$  and  $(Al_2)(OH)_2(H_2O)_8(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . *Acta Chim Scand* 16:403-420
- Jungk A, Claassen M (1986) Availability of phosphate and potassium as the results of interactions between root and soil in the rhizosphere. *Z Pflanzenernähr Bodenkd* 149: 411-427
- Khanna P K, Prenzel J, Meiwes K J, Ulrich B, Matzner E (1987) Dynamics of sulfate retention by acid forest soils in an acidic deposition environment. *Soil Sci Soc Am J* 51:446-452
- Kaupenjohann M (1989) Chemischer Bodenzustand und Nährelementversorgung immissionsbelasteter Fichtenstandorte in NO-Bayern. *Bayreuther Bodenkundl Ber* 11:1-202
- Kaupenjohann M, Hantschel R (1987) Short-timed pH-buffering of disturbed and undisturbed forest soil samples. *Z Pflanzenernähr Bodenkd* 150:156-160
- Kaupenjohann M, Hantschel R, Zech W, Horn R (1987a) Mögliche Auswirkungen "Saurer Regens" auf die Nährstoffversorgung von Wäldern. *Kalibriefe, Buntehof* 18:631-638
- Kaupenjohann M, Hantschel R, Zech W, Horn R (1987b) Bodenextrakte zur chemischen Kennzeichnung der Nährstoffversorgung säurebelasteter Fichtenstandorte. *Mitt Dtsch Bodenkd Ges* 55/II:607-612
- Lasaga A C (1981) Rate laws of chemical reactions. In: Lasaga A C, Kirkpatrick R J (eds) *Reviews in mineralogy, Vol 8: Mineralogical Society of America*. Washington D C. Book Crafters Inc. Chelsea, Michigan, 1-68
- Lee Y H (1985) Aluminium speciation in different water types. In: Andersson F, Olsson B (eds) *Lake Gardsjön - an acid forest lake and its catchment*. *Ecol Bull* 37:109-119
- Marschner H, Römheld V, Horst W J, Martin P (1986) Root induced changes in the rhizosphere: importance of the mineral nutrition of plants. *Z Pflanzenernähr Bodenkd* 149:441-456
- Martin A E, Reeve R (1958) Chemical studies of podzolic illuvial horizons. III. Titration curves of organic-matter suspensions. *J Soil Sci* 9:89-100
- Matzner E, Ulrich B (1984) Rates of deposition, of soil internal production and of turnover of protons in two forest ecosystems. *Z Pflanzenernähr Bodenkd* 147:290-308
- Mulder J, Van Dobben H F, De Visser P H B, Bootink H W G, Van Breemen N (1987a) Effect of vegetation cover on atmospheric deposition and soil acidification. *Proc Int Symp "Acidification and water pathways"*. Bolkesjo I:79-90

- Mulder J, Van Grinsven J J M, Van Breemen N(1987b) Impacts of acid atmospheric deposition on woodland soils in the Netherlands. III: Aluminium chemistry. *Soil Sci Soc Am J* 51:1640-1646
- Murach D(1984) Die Reaktion von Feinwurzeln auf zunehmende Bodenversauerung. *Gött Bodenkd Ber* 72:1-26
- Nätscher L(1987) Art, Menge und Wirkungsweise von Puffersubstanzen in Auflagehorizonten forstlich genutzter Böden des Fichtelgebirges. PhD Diss, TU München, 132pp
- Nätscher L, Schwertmann U(1989) Mechanism and kinetics of proton buffering in acid soils. I. Organic horizons. *Soil Sci Soc Am J* (submitted)
- Nilson S I, Bergkvist B(1983) Aluminum chemistry and acidification processes in a shallow podzolon the Swedish west coast. *Water Air Soil Pollut* 20:311-329
- Nilsson J, Grennfelt P(1988) Reprint of the workshop report on critical loads for sulfur and nitrogen. *Miljörapport, Stockholm* 16:1-31
- Nordstrom DK(1982) The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: Some stability relations in the system  $Al_2O_3-SO_3-H_2O$  at 298K. *Geochim Cosmochim Acta* 46:681-692
- Nye PH, Ameloko A(1986) A comparison of measured and theoretical soil acidity diffusion coefficients over a wide range of pH. *J Soil Sci* 37:191-196
- Palma RM, Arrigo NN, Conti ME(1984) Chemical characteristics of soil aggregates. *Sci del Suolo* II:93-97
- Prenzel J(1982) Ein bodenchemisches Gleichgewichtsmodell mit Kationenaustausch and Aluminiumhydroxosulfat. *Gött Bodenkd Ber* 72:1-113
- Prenzel J(1983) A mechanism for storage and retrieval of acid soils. In: Ulrich B, Pankrath J (eds) Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems. Reidel Pub Co, Dordrecht, 157-170
- Reuss O(1980) Simulation of soil nutrient losses resulting from rainfall acidity. *Ecol Model* II:15-38
- Schaller G, Fischer WR(1985) Short-time pH buffering of soils. *Z Pflanzenernähr Bodenkd* 148:471-480
- Schnoor J L, Stumm W(1985) Acidification of aquatic and terrestrial systems. In: Stumm W(ed) Chemical processes in lakes. Wiley, NY, 311-338
- Schulin R, Flüher H, Mansell R S, Selim HR(1986) Miscible displacement of ions in aggregated soils. *Geoderma* 38:311-322
- Schwertmann U(1964) Differenzierung der Eisenoxide des Bodens mit Ammoniumoxalatlösung. *Z Pflanzenernähr Düng Bodenkd* 105:194-202
- Schwertmann U, Süsser P, Nätscher C(1987) Proton buffer compounds in soils. *Z Pflanzenernähr Bodenkd* 150:174-178
- Soil Taxonomy (1975) Agricultural handbook No.436. Soil Conserv Serv, US Dep Agric, Washington DC
- Stahlberg S(1984) Rapid acid and base titration of soil for determination of exchangeable cations and CEC. *Acta Agric Scand* 34:71-83



- Süsser P (1987) Art, Menge und Wirkungsweise von Puffersubstanzen in Mineralbodenhorizonten forstlich genutzter Böden des Fichtelgebirges. Dissertation. TU München. 1-35
- Trautner F (1988) Entwicklung und Anwendung von Me $\beta$  systemen zur Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Nebelwasser und dessen Deposition auf Fichten. Dissertation, University of Bayreuth, 1-60
- Ulrich B (1981) Ökologische Gruppierungen von Böden nach ihrem chemischen Bodenzustand. Z Pflanzenernähr Bodenkd 144:289-305
- Ulrich B (1986) Natural and anthropogenic components of soil acidification. Z Pflanzenernähr Bodenkd 149:702-717
- Ulrich B, Mayer R, Khanna P K (1979) Deposition von Luftverunreinigung und ihre Auswirkungen in Waldökosystemen im Silling. Schr Forstl Fak Univ Gött Niedersächs Forsrl Versuchsanst 58:291 S
- Van Breemen N, Mulder J, Driscoll C T (1983) Acidification and alkalization of soils. Plant Soil 75:283-308
- Van Breemen N, De Visser P H B, Van Grinsven J J M (1986) Nutrient and proton budgets in four soil-vegetation systems underlain by Pleistocene alluvial deposits. J Geol Soc 143:659-666
- Weast R C (1978) Handbook of chemistry and physics. 58th edn, C R C Press, West Palm Beach, Florida D-150
- Zech W, Popp E (1983) Magnesiummangel, einer der Gründe für das Fichten- und Tannensterben in NO-Bayern. Forstwiss Centralbl 102:50-55

# 健全及び衰退したドイツトウヒ林分における養分平衡と元素循環

R.HORN, E. - D.SCHULZE, and R.HANTSCHHEL

## 1 序論

森林生態系は、大気中から乾性及び湿性沈着物を、基岩の風化から種々の元素を得、地下水へ溶脱して種々の元素を失うことから、開放循環系である。その元素の流れは3つの主要な行路に分けられるかもしれない(図1)。(1)大気中からの流入(atmospheric input), それは林冠を通過する過程で緩衝され、林内雨(throughfall)となり、そして土壌系まで達し緩衝される。そしてそれは循環系から出ていく漏出水(seepage)となる。この流れは他の2つの行路と相互に作用している。(2)植物の吸収(plant uptake)は、成長により、そして林冠における正味の交換、すなわち林冠による元素の吸収と溶脱により平衡状態にある。(3)成長していくために必要な養分吸収量は、林冠が一定の状態であると仮定した場合、植物体量増加と落葉落枝の合計である。元素は有機物の分解を経て土壌に戻る。この循環系は木材中に元素が蓄積されるため元素を失い、鉱物の風化により元素を受け取る。

森林生態系における元素の内部循環は、元素の流入と流出とに關すれば一般に大きい。このような条件下では、その生態系は、光合成とイオン吸収が呼吸と無機化に等しい“共役した元素サイクル(coupled element cycle)を持つ閉鎖的な循環系”であると考えられるかもしれない(Ulrich 1987)。

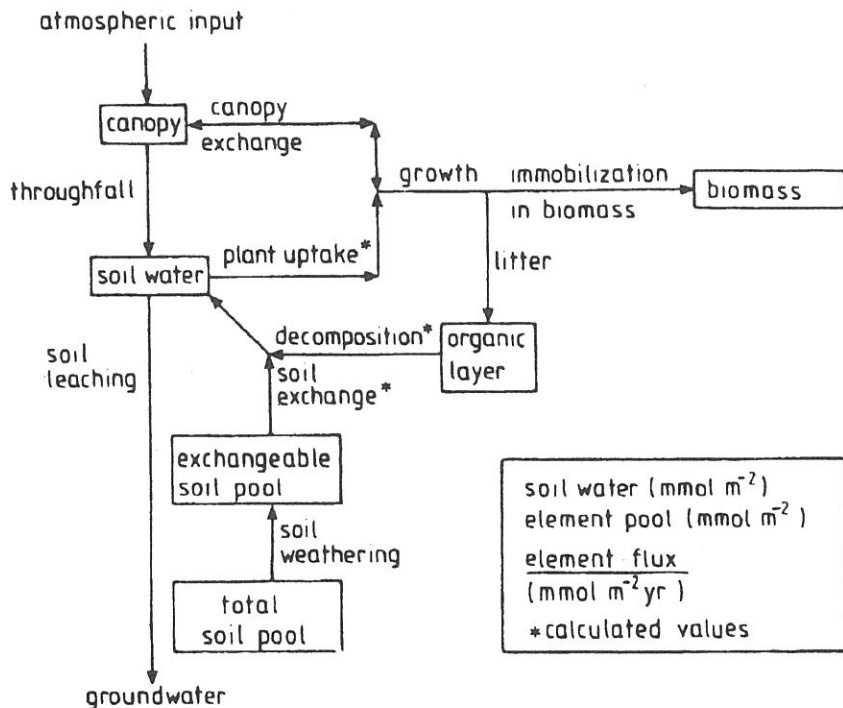


図1 森林生態系における元素(element)の現存量と流れ  
それぞれの元素については図3に示す。単位は図1の右下に示す。

もし、内部の養分循環に大気中からの相対的に多量な養分や酸性物質が負荷されれば、その収支は変化するかもしれない。これら外部からの養分の負荷は、植物の栄養状態や土壌の化学的組成を変化させ、土壌から元素の溶脱を増加させるかもしれない。酸性物質が生態系に加えられると、土壌からの溶脱は土壌と地下水の酸性化を加速させ、土壌中の塩基性カチオンの総量を減少させるかもしれない(Hauhs 1985)。

化学的变化から、生態系で起こりうる養分循環を評価できる枠組みを作成している(De Vries and Breeuwsma 1987)。次章において、健全及び衰退したドイツトウヒ(*Picea abies*)林分における養分の収支と循環から、健全な林分状態にある生態系の養分循環を推論するために比較した。その生態系における元素の循環については、前章で詳しく記述したデータに基づいている。

## 2 生態系収支の評価

1985年に2ヶ所のドイツトウヒ(*Picea abies*)林分が研究され、その結果は健全及び衰退した林分の森林生態系における元素循環の一事例として示された。

### 2.1 準定常状態の現存量(*Quasi-Stationary Pools*)

有機質及び無機質土壌における全養分の現存量は土壌の化学分析に基づいた。砂礫層の元素含有量は、それぞれの層位において、礫密度を $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ とし、測定されたそれぞれの層位の岩有率から計算した。なお、その岩有率の値は20–65%であった。交換性の土壌現存量は、現実の元素循環と関連性が深いために全土壌現存量とは区別した。これら森林における根の大部分は深さ25–30cmにみられる(Meyer et al.1988)ところから、土壌現存量は深さ40cmの土壌について測定した。水収支が観察期間中、季節に関係なく常に明確に定まっていたので、毛細管上昇によるより深い土壌層からの養分供給はなかった。植物体中の養分現存量を次の2つに区別した。(1)1985年の成長期以前に生産された植物体量。(2)針葉、小枝、太枝、幹、及び根別のその成長期間中に生産された植物体量(Oren et al. 1988 a,b)。

土壌溶液から植物が吸収できる養分の量を計算するために、それぞれの土壌層において滲出していない水と滲出した水は同じ濃度であると仮定した。土壌中の平均的利用可能な養分量は、含水率とその層における土壌溶液(一週間に一度、異なる深さで採取)のイオン濃度を掛けることにより計算された。

### 2.2 土壌への各元素の流入

#### 2.2.1 降水と林冠プロセス

土壌への流入(林冠を通過して落下する林内雨, $D_t$ )は、降水による流入量( $D_p$ )、遮断沈着量( $D_i$ )と林冠における交換過程( $C_e$ )によって次式により決定された。

$$D_t = D_p + D_i + C_e \quad (1)$$

降水による流入量( $D_p$ )は雨、雪、霧からなる。降水は一地域に一箇所、林外に設置した雨や雪の量を測定する計量器によって1週間ごとに採取した。林冠において降水は物理的・化学的影響を受け

るため、林内雨水の化学的成分は降水のそれとは異なってくる。林内雨のイオン組成は、一ヶ所の対照プロットの下に6つのサンプリングユニットを設け、毎週採集した雨水を分析して求めた。林内雨に含まれる元素の総量は降水流入、林冠遮断、林冠でのイオン吸収と放出によって決定された。

遮断沈着量( $D_i$ )は直接測定できない。それは、エアロゾルや露やガスのような異なるタイプがあるからである。したがって、沈着量は差によって評価される。

$$D_i = D_t - D_p - C_e \quad (2)$$

この式において、林冠におけるイオン交換の項( $C_e$ )は、溶脱又は直接吸収によるかはまだ分かっていないが、塩化物(Cl)の場合溶脱は非常に小さく無視できるため、林内雨に含まれる塩化物の沈着は、降水及び遮断によって沈着した塩化物の合計に等しいものと推測される(Ulrich 1983)。

$$D_i^{Cl} = D_p^{Cl} + D_i^{Cl} \quad (3)$$

$f^{Cl} = D_i^{Cl} / D_p^{Cl}$  に基づけば、林冠表面で遮断され、林冠に吸収されることなしに雨水で洗い流されるどのイオン(ii)の量も近次的に次式で示される。

$$D_i^{ii} = f^{Cl} \cdot D_p^{ii} \quad (4)$$

硫酸はエアロゾル状(微粒子状の沈着物)あるいはガス状の吸着物として林冠に沈着し、ガスとして林冠に補足される。その微粒子状の沈着は、 $f^{Cl}$ の割合(あるいはClの代わりにNaを使用して)と硫黄の割合とが同じであり、硫酸塩の大気からの吸収が起らないと仮定して、式(4)を用いて計算されるかもしれない(Ulrich 1983)。

$$D_i^{S\ part} = f^{Cl} \cdot D_p^S \quad (5)$$

硫黄のガス状吸着( $D_i^{S\ ads}$ )は林内雨と降水との間の硫黄沈着の差として計算される。

$$D_i^{S\ ads} = D_t^S - D_p^S - D_i^{S\ part} \quad (6)$$

二酸化硫黄の同化は大気中の $SO_2$ 濃度( $S_{conc}$ )と林冠コンダクタンスから計算された。

$$A^S = g_{canopy}^S \cdot S_{conc} \quad (7)$$

沈着した硫黄化合物の酸性度は、植物体表面を通過する際カチオンとの交換作用により緩衝される。林冠で交換されたカチオン( $C_e$ )は雨水によって林冠から洗い流され、林内雨として測定される。

$$C_e^{ii} = D_t^{ii} - (D_p^{ii} + D_i^{ii\ part}) \quad (8)$$

この場合、iiは塩基性カチオン、例えばカリウム、マグネシウム、カルシウムである。

窒素化合物の林冠沈着は、硫黄沈着とガス状及びエアロゾル状窒素の濃度とから推論される(Schulze 1989)。微粒子状の窒素沈着( $D_i^{N\ part}$ )と窒素ガス状の吸着( $D_i^{N\ ads}$ )は、硫黄遮断と大気中におけるエアロゾルあるいはガス状のN/Sの割合を基に計算された。

$$D_i^{N\ part} = D_i^{S\ part} \cdot (N/S)^{aerosol} \quad (9)$$

$$D_i^{N\ ads} = D_i^{S\ ads} \cdot (N/S)^{gas} \quad (10)$$

ガス相からの窒素の同化は、大気中の $NO_x$ の濃度と林冠コンダクタンスから計算された。

$$A^N = g_{canopy}^N \cdot N_{conc} \quad (11)$$

硫黄及び窒素化合物の乾性沈着量は衰退地で高かった(表1)。湿った表面上におけるガス吸着と硫黄及び窒素のガス吸収はエアロゾル沈着より高かった。

表1 硫黄と硝酸態及びアンモニウム態窒素の乾性沈着量<sup>a</sup> (mmol / m<sup>2</sup> / a)

	Sulfur		NOx nitrogen		NHx nitrogen	
	Healthy	Declining	Healthy	Declining	Healthy	Declining
Aerosol deposition	11.6	20.7	6.5	11.6	19.1	34.1
Gas adsorption	19.7	51.4	54.1	112.6	—	—
Gas uptake	7.4	7.6	18.6	18.6	—	—

a 降水と林内雨におけるNaClの測定値, 林冠蒸散,そしてエアロゾルとガス濃度の測定値を本文における方程式で計算した

### 2.2.2 土壌プロセス

それぞれの立地においてコントロール区を1ヶ所設け, そこに3ヶ所のサンプリング区を設けた。深さ別の3ヶ所に陶磁器製のコップを入れ, 土壌の漏出液を一週間毎に採集した。それぞれの深さの土壌溶液は, その深さの土壌素地の吸引圧より弱い50~150 hPa で連続して吸引した。これは, 土壌水のイオン濃度の変化(mobile fraction)を最小にするためである。それぞれの深さの所のイオン濃度は, 3つのサンプリングユニットから採集した全試料について測定した。Ca,K,Mg,Na,Al,H,NH<sub>4</sub>-N,NO<sub>3</sub>-N,SO<sub>4</sub>-S,Clの濃度は全て採集した土壌溶液試料で決定された。

土壌養分の溶脱量は, 85cmの深さにおいて, 漏出水の総量とイオン濃度を掛けることによって計算された。

植物の養分吸収量は, 1ヶ所の調査地当たり, それぞれ設けた5つのコントロール区に生育する植物の器官別の成長量と組織内養分濃度から計算された。各元素は地上の植物体から土壌に移動していく。それは林冠における溶脱のみならず, 落葉落枝や根の腐朽過程で行われる。落葉落枝は同じコントロール区において, 1コントロール区当たり1m<sup>2</sup>のリタートラップを設置して測定した。落葉落枝の成分濃度は成長期間中に4回分析した。その結果, 落葉落枝による年間養分流入量は, 腐植による養分放出量に近似していた(Binkley 1986)。風化は, 土壌の交換可能な現存量が年間を通じて大きく変化しないと仮定し, 分解, 土壌からの溶脱, 植物による養分吸収, 及び林内雨から計算された。

### 2.3 元素の流出

地下水への元素の流出は, 前述で計算したように, 85cm深さの土壌における土壌養分の溶脱に等しいと推測された。

アニオン及びカチオンの流入, 植物による養分吸収, そして地下水への流出分を差し引いた土壌中の全プロトン余剰量はBredemeyer(1987)に従って算出した。下記に示すいくつかのプロセスは生態系におけるプロトン収支に影響する。(1)立木が成育している間の植物体量や落葉落枝中への余剰カチオンの蓄積, (2)有機酸の生成, (3)土壌中でのアンモニウム吸収に伴うプロトンの放出, (4)林冠におけるプロトン緩衝作用。さらに, プロトンはガス状及び微粒子状の硫黄や窒素吸収の際放出される。

## 3 降水, 林内雨そして漏出水に含まれる各元素の季節的变化

降水から流入する各元素の量は衰退地で高かった硫酸塩を除けば、健全地でも衰退地でも同じと考えられる(図2)。両立地とも、各元素の季節的流入量は、植物の成長期間のほうがその残りの期間より大きい値を示した。アンモニウム及び硝酸塩としての窒素の流入量は、植物生育期間中の方が残りの期間のその2倍であった。硝酸塩と硫酸塩の全湿性沈着量は、南部ドイツの他の各地域で報告された数値に近似していた。その全プロトン流入量(表2)は50mmol/m<sup>2</sup>/yrで北部ドイツのそれより低かった(たとえば、 Solling : 79mmol/m<sup>2</sup>/yr ; Urich 1983)。

林内雨による元素の流入は、乾性沈着物やカチオンが林冠を通過する過程においてイオン交換されるために、降水のそれとは異なっている。林冠においては、カリウムとカルシウム及び硫酸塩の流入は降水のそれよりかなり高いように思えた。これらの増加は衰退地で(特にカリウムと硫酸塩で)顕著であった。降水によるアンモニウム流入に比べて林内雨によるアンモニウムの流入は、全シーズンで減少した。他方、硝酸塩の流入は植物成育期間中変化なく、冬期のみ増加した。このことは、林冠における窒素吸収を示している。林冠における緩衝作用としての林内雨のpH増加

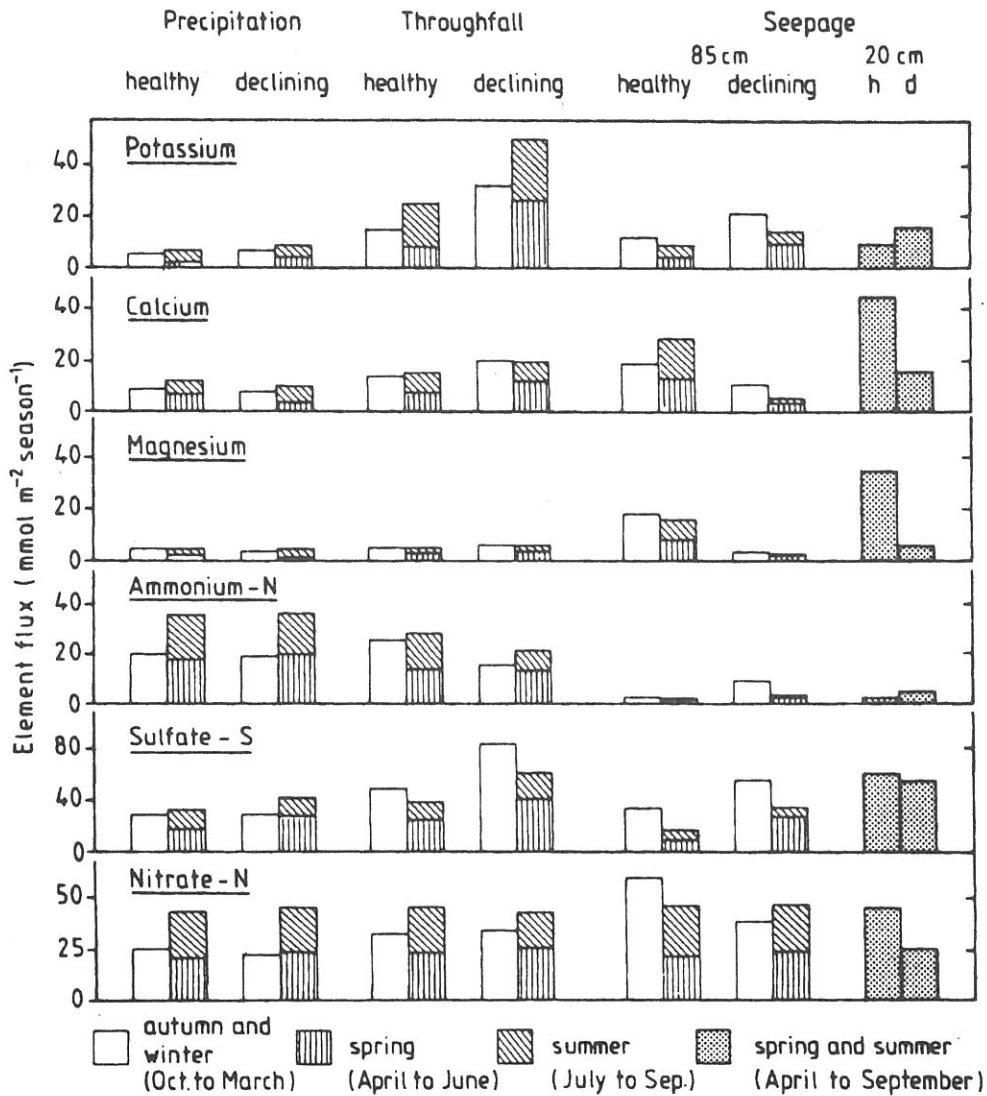


図2 降水、林内雨、漏出水(深さ20cmと85cmの土壌)により健全地及び衰退地において流出した元素の季節的变化



表2 Fichtelgebirgeで健全及び衰退したドイツトウヒ林分の年間のイオンの流入と流出量 (mmol/m<sup>2</sup>/yr) (1985年)(b.d.:検出限界値以下)

	Healthy											
	H	K	Na	Ca	Mg	NH <sub>4</sub> -N	Zn	Al	NO <sub>3</sub> -N	PO <sub>4</sub> -P	SO <sub>4</sub> -S	Cl
Precipitation	46	19	20	25	10	54	2	4	64	2	71	32
Throughfall	84	44	18	35	11	53	2	7	74	2	109	30
Seepage	11	21	43	45	33	1	2	11	95	b.d.	39	30
	Declining											
	H	K	Na	Ca	Mg	NH <sub>4</sub> -N	Zn	Al	NO <sub>3</sub> -N	PO <sub>4</sub> -P	SO <sub>4</sub> -S	Cl
Precipitation	57	25	31	26	10	52	4	4	63	2	076	23
Throughfall	104	92	31	43	13	34	4	12	73	6	170	37
Seepage	42	34	45	15	5	2	1	77	76	b.d.	96	19

(Cronan及びBeiners 1983)は、この研究では観察されなかった(表2のプロトン流入と林内雨を参照)。

漏出水(seepage)中への元素の流出は、健全地と衰退地とで異なり、また土壌の層位間で異なつた。Ulrich(1987年)による計算では、衰退地での土壌のMa-陽イオン類の溶脱(AlとH:119mmol/m<sup>2</sup>/yr)は、Mb-陽イオン類(Ca,K,Mg:54mmol/m<sup>2</sup>/yr)の2倍か、または全(Ma+Mb)陽イオン類溶脱の約3分の2(173mmol/m<sup>2</sup>/yr)であった。対照的に、健全地の土壌のMa-陽イオン類の溶脱(22mmol/m<sup>2</sup>/yr)はMb-陽イオン類の溶脱(99mmol/m<sup>2</sup>/yr)のおよそ20%しかなく、全損失量(121mmol/m<sup>2</sup>/yr)の5分の1より少なかった。特にカリウムの損失量は衰退地でかなり高いように思われた。対照的にカルシウムとマグネシウムの損失量は健全部位でかなり高かった。

カルシウムとマグネシウムの損失は、健全なドイツトウヒ林分と樹勢が衰退しているドイツトウヒ林分いずれにおいても、根が広がっている(20cm; Meyer et al.1987)深さより上方ですでに顕著であり、それは深さ80cmにおける損失よりもより高かった。深さ20cmと80cmの間の違いは、両立地とも(主として健全地において)これらカチオン類が上層の鉱物土壌層から下方へ移動していき、下層にある程度集積したことを示した(Kelly and Strickland 1987)。衰退地において、深さ80cmの所のカルシウムとマグネシウムの全損失量は、降水による流入量とほぼ同じであった。このことは、衰退地においては、腐植と風化によって放出された全マグネシウムとカリウムが植物の生育に使われたことを示している。一方、健全地のデータをみると、土壌内に放出されたマグネシウムとカルシウムは、植物の育成に必要な量を越えていた。そして、衰退地と比べて健全地での成長量が大きかったことを示した(Oren et al.1988 a)。

アンモニウムの損失量は土壌のどの深さの所でも非常に小さく、林内雨においても低かった。これらのことは、アンモニウムが樹木の根によって効果的に吸収されたことを示した。対照的に、土壌からの硝酸塩と硫酸塩の損失は両方で高かった。特に、健全地での硝酸塩の損失と衰退地での硫酸塩の損失が降水によるそれらの流入量より大きいように考えられた。硫酸塩の損失量は、林内雨による流入量より小さく思えた。多くの硫酸塩は、 $Al_n(OH)_{(3n-x)} + (SO_4)_{(3n-x)}/2$ として反応し、衰退地からアルミニウムが溶出する。そしてこれは、健全地においては強力な硫酸塩の

中和力として働く。硫酸塩の損失は、植物生育期より冬季において高くあらわれた。

各試験地で、降水及び林内落下雨によるイオンの流入、及び漏出水についてのイオンの年間損失量をみると、衰退地では、硫酸塩、カリウム、水素で大きかった(表2)。しかしながら、これらのイオンの損失及び漏出水中へのアルミニウムの溶出は、健全部位に比べて遥かに大きかった。植物成育期間内において、カリウム、硫酸塩、水素、及びアルミニウムの損失量は、衰退地においては健全地より高く、それぞれ1.5倍、2.5倍、4倍、7倍であった。逆に、健全地は衰退地と比べて硝酸塩で1.3倍、カリウムで3倍、マグネシウムで7倍の割合で失なわれた。したがって、衰退地では多量のアニオンが土壌断面を通過する際、多量のアルミニウムや水素やカリウムを伴う。それに比べて健全な土壌ではカルシウムやマグネシウムを伴う。

#### 4 生態系平衡

両立地で類似していた無機質土壌層中のカリウム現存量を除けば、マグネシウム、カルシウム、カリウム及び窒素の現存量は衰退地に於いて小さかった(図3)。根圏域での全元素の総養分量は、対応する交換可能な現存量よりカルシウムでは1桁、カリウムになると3桁大きかった。

もし溶脱がなければ土壌プロセスや落葉落枝は、生態系の内側への全元素の移動を左右する。大気からのマグネシウム流入量は、両立地とも成長固定には十分な大きさであった(図3)。林冠からの溶脱による損失は、根によって吸収されたマグネシウムの10%程度であった。そしてその量は、全量に対して僅かの影響しかなかった。もし、林冠において溶脱がなかったとすれば、根から吸収されたマグネシウム量は、衰退地における腐植と風化によるマグネシウムの放出量よりまだ高かつ

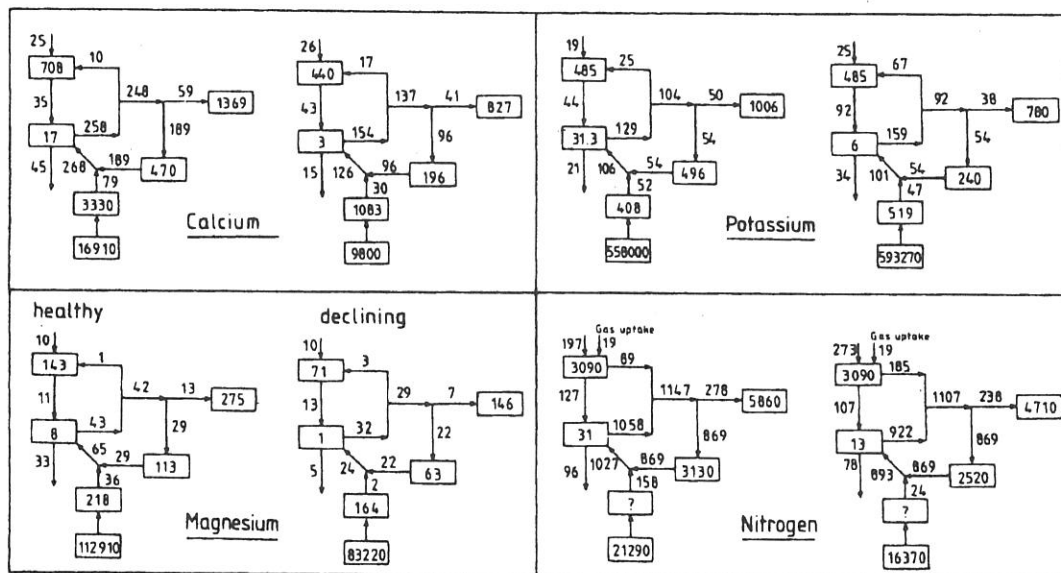


図3 健全及び衰退したドイツウヒ林分のマグネシウム、カルシウム、カリウム、窒素の現存量 (mmol/m<sup>2</sup>) と循環量 (mmol/m<sup>2</sup>/yr) 養分循環系の構成要素を図1に示す

たであろう。また、衰退地におけるマグネシウム放出量は、健全地におけるマグネシウムの放出量より低かった。このことは、衰退地における土壤溶脱を減少させる結果となった。衰退地における材積成長は、漏出水で失われた量と同じ量のマグネシウムを交換可能な現存量から吸収し固定した。

健全地では、全土壤現存量からマグネシウムを得、衰退地と同程度の量にまで減少させるにはさらに825年かかるだろう。しかしながら、両立地における交換可能なマグネシウム現存量は、交換サイトから土壤水中への溶出量に比較して小さかった。もし、マグネシウム供給によって成長量が左右されるような衰退した林分(Oren et al. 1988 c)が交換可能な現存量からすべてのマグネシウムを利用すると仮定すれば、それは交換可能な現存量のうちほんのわずかな割合だけしか摂取出来ないことがわかる。そのため、おそらく健全地においても、交換可能な全マグネシウム量を全て吸収・利用できないことが分かる。健全地において、交換可能な現存量からマグネシウムの流出が現在の速度で続くならば、その量は1.5年で衰退地のレベルにまで減少するであろう。しかし、交換可能な現存量は風化により補給される。その量は低く抑えられているので、現存量からの流出は減少するであろう。年間を通して、風化によるマグネシウム放出が交換可能な現存量から外へ流出するよりも少ないということは、健全な林分でも幾年かがすぎるとマグネシウム欠乏症を経験するかもしれないことを示している。

両立地における土壤中の全カルシウム量は、マグネシウムと比較すると少なかった。にもかかわらず、交換可能な土壤カルシウム量で比較するとマグネシウムより大きい。マグネシウムとは対照的に、木材へのカルシウムの固定は、大気中からの流入と比較して高かった。樹木の成長には土壤からの溶脱よりも交換可能な現存量から遥かに大量のカルシウムを利用している、特に衰退地で著しかった。林冠による溶脱は全体の中のわずかな部分を成しているに過ぎず、カルシウムの循環にも影響はわずかであった。両立地とも全カルシウムの大部分は風化、腐植、大気からの流入により供給され、根から吸収される。両立地で土壤の交換性現存量に正味に流入された量の約15%だけが土壤から地下水へ溶脱した。もしこの系の流出がこのまま続くとしたならば、健全土壤でも160年で衰退地レベルにまで低下するであろう。土壤はたくさんの岩石を含んでいるため、風化は評価した値よりは低いかもしれない(図3)。そして、土壤からの溶脱はカルシウムとマグネシウム両方の交換可能な現存量の枯渇を引き起こすかもしれない。その結果、両立地とも非常に長い期間は、現在の速度でこの循環系を維持することが出来なくなるだろう。

全土壤におけるカリウム現存量は両立地とも類似していた。そしてその量はカルシウム、マグネシウム、窒素よりかなり大きかった。カリウムの林冠における溶出はそれぞれ衰退地で養分吸収の42%、健全な立地では20%であった。衰退地において、林冠溶出によるカリウム損失は、木材の年間蓄積によるカリウムの固定と比べて大きかった。衰退地及び健全地において、交換可能な土壤現存量からのカリウム溶脱はそれぞれ72%と40%であった。

他の元素とは対照的に、窒素は林冠における交換過程で降水から吸収された。大気中からの直接的な吸収は、衰退地及び健全地においてそれぞれ木材中に固定された窒素の30%と80%であり、成長に必要なとされる窒素のそれぞれ6%と18%を占めた。このように、窒素は土壤からの総吸収量以上の量を成長に使われた。土壤から溶脱している硝酸塩は季節的变化を示したが、成長には関係がなかった。

風化速度は、これら生態系でカチオン類の流れを平衡状態に保つために最も重要な因子のようであると考えられた。室内実験に基づいて算出した土壤風化によるマグネシウム放出量の計算値、2~36mmol/m<sup>2</sup>/yrと比較して、衰退地及び健全地の深さ40cmのマグネシウムの放出量は、それぞ

れ7 mmol/m<sup>2</sup>/yrと24mmol/m<sup>2</sup>/yrであった(図3)。衰退地で0.002%, 健全地で0.03%と推定された年間のマグネシウム風化速度は, Fölster(1985)によって Solling地域で決定された速度と一致した。衰退地及び健全地のカルシウムの風化速度は0.31-0.47%, カリウムは0.008-0.009%と推定された。主要な塩基性カチオン類の総風化速度は80-170mmol/m<sup>2</sup>/yrで, 酸性化した土壤中で調査され報告されたFölster(1985; 10-150mmol/m<sup>2</sup>/yr)による値と近似していた。

両立地におけるプロトン収支は, 健全地で181mmol/m<sup>2</sup>/yr, 衰退地で285mmol/m<sup>2</sup>/yrの余剰値を示した。両立地において, 幹や樹の年間成長として蓄積される余剰なカチオンにはカリウム, カルシウム, マグネシウム, マンガン, リンの測定値を含んでいる。ナトリウム, 鉄, アルミニウム, そして硫黄に関してはBredemeyer(1987)のデータを使用した。健全地では北部ドイツの Solling の調査地(265mmol/m<sup>2</sup>/yr; Ulrich and Summer, in prep.)よりプロトン余剰量は少なかった。森林生態系における全プロトン量は土壤中で生じたプロトンと林冠を通過した林内雨に負荷された緩衝能力を持たないプロトンを含んでいる(Bredemeyer 1987)。全プロトン流入量は, 衰退地で405mmol/m<sup>2</sup>/yrであり, 健全立地では268mmol/m<sup>2</sup>/yrであった。そしてそれは, Solling地域で報告された数値より少なかった(577mmol / m<sup>2</sup>/yr)。

## 5. 結論

土壌からのカチオンの溶脱は衰退地より健全地において大きかった。このことは衰退地の塩基飽和度が低レベルにまで達しており, そしてそこでは交換可能な現存量からの養分の収支が限られていたことを示している。その酸性化過程は塩基飽和度が減少するにつれ, 硫酸塩が土壌溶液中に放出されて加速されるものと思われる。現在のような速度で土壌からの溶脱がこのまま続くとするならば, 健全地の土壌におけるカルシウムとマグネシウムの総量は, 幹中の養分がその地にそのまま残ると仮定した時, それぞれ350年, 及び1300年で衰退地のカルシウムとマグネシウムレベルにまで減少するであろう。しかし, もし普通に伐採が行われて樹木が取り去られると, 健全地の土壌でカルシウム, マグネシウムのレベルが衰退立地のレベルにまで低下する時間は, それぞれ約100年, 800年に短縮されるであろう。

移流を生じさせる養分の移動は, モデルに基づいた推定値や予測の一部を変えるかもしれない。加えて, その予測において異なる構成要素の評価は, 非常に短い期間の観察に基づいており, 本質的に大きな誤差を含んでいるかもしれない。したがって, 計算された値は注意して解釈されなければならない。

計算された値には不確定さがあるにもかかわらず健全地で現在の速度で土壌溶脱が続くならば, その土壌は樹木の成長や固有の機能を維持するために必要なカルシウムとマグネシウムを消費してしまうことになることはほとんど疑いのないことである。カルシウムやマグネシウムが消費しつくされる前でも健全な立木は, 現在衰退の危機にさらされている立木のおかれている状態と同じように, 交換可能なイオン現存量からの流入の限界に直面しているかもしれない。加えて, その土壌の化学的環境は, 植物の根の成育にとって悪くなるため森林の衰退化となるであろう。森林伐採は森林土壌の酸性化の責任を分担するが, この解析は酸性雨が酸性化過程において主要な役割を演じていることを示している。

引用文献

- Binkley D(1986) Forest nutrition management.Wiley,N Y
- Bredemeyer M(1987) Stoffbilanzen,interne Protonenproduktion und Gesamtsaurebelastung des Bodens in verschiedenen Waldökosystemen Norddeutschlands. Ber Forschungszentrum Waldökosysteme Reihe A 33:1-183
- Cronan C S,Reiners A(1983) Canopy processing of acidic precipitation by coniferous and hardwood forests in New England. Oecologia 59:216-223
- De Vries W,Breeuwsma A(1987) The relation between soil acidification and element cycling.Water Air Soil Pollut 35:293-310
- Fölster H(1985) Proton consumption rates in Holocene and present-day weathering of acid forest soil. I n:Drever J I (ed) The chemistry of weathering. Reidel, Dordrecht,197-209
- Hantschel R(1987) Wasser-und Elementbilanz von geschädigten gedungenen Fichtenökosystemen im Fichtelgebirge unter besonderer Berücksichtigung von physikalischer und chemischer Bodenheterogenität.Bayreuther Bodenkd Ber Bd 3 I S S N 0931-6442
- Hauhs M(1985) Wasser-und Stoffhaushalt im Einzugsgebiet der Langen Bramke(Harz). Ber Forsch Waldökosysteme Univ Gött 17:1-206
- Kelly J M,Strickland R C(1987) Soil nutrient leaching in response to simulated acid rain treatment.Water Air Soil Pollut 34:167-181
- Meyer J ,Schneider B U,Werk K S,Oren R,Schulze E D(1988) Performance of two *Picea abies*(L.) Karst. stands at different stages of decline.V.Root tip and ectomycorrhiza development and their relation to above-ground and soil nutrients. Oecologia(Berl)77:7-13
- Oren R,Schulze E D, Werk K S, Meyer J, Schneider B U, Heilmeyer H(1988a) Performance of two *Picea abies*(L.) Karst. stands at different stages of decline. I .Carbon relations and stand growth.Oecologia(Berl)75:25-37
- Oren R,Werk K S, Schulze E D, Meyer J ,Schneider B U,S chramel P (1988b) Performanceof two *Picea abies*(L.) Karst. stands at different stages of decline. VI.Nutrient concentration. Oecologia(Berl)77:151-162
- Oren R,Schulze E D, Werk K S, Meyer J(1988c) Performance of two *Picea abies*(L.)Karst. stands at different stages of decline.VII.Nutrient relations and growth.Oecologia (Berl)77:163-173
- Schulze E D(1989) Estimation of dry deposition in a spruce forest. Water Soil and Air Pollution (in press)
- Ulrich B(1983) Interaction of forest canopies with atmospheric constituents:S O<sub>2</sub>, alkali,and earth alkali cations and chloride. I n:Ulrich B,Pankrath J (eds) Effects of

accumulation of air pollutants in forest ecosystems. Reidel Publ Co, Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo, pp 33-45

Ulrich B(1987) Stability, elasticity and resilience of terrestrial ecosystems with respect to matter balance. *Ecol Stud* 61:11-49

Ulrich B, Summer M(1989)(eds) *Soil Acidity*. Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo(in prep)



付 記

この報告書は, 1989年に発刊された

Ecological Studies Vol.77

Forest Decline and Air Pollution

A Study of Spruce (*Picea abies*) on Acid Soils

の中から

part4 : Soil responses to Acid Rain and Associated Effects on Plants

4 - A Mineral Nutrition of Forest Trees: A Regional Survey

4 - B Effects of Acid Rain on Soil Chemistry and  
Nutrient Availability in the Soil

4 - I Nutrient Balance and Element cycling in Healthy and  
Declining Norway Spruce Stands

部分を訳出したものである。

大分県林業試験場研究時報, No.27, 1998

---

平成10年11月11日 印刷  
平成10年11月16日 発行

編集 大分県林業試験場・編集委員会  
〒877-1363 大分県日田市大字有田字佐寺原  
TEL 0973-23-2146  
FAX 0973-23-6769

印刷 カワハラ企画  
〒877-1365 大分県日田市水目町315-4  
TEL 0973-22-1241  
FAX 0973-22-1444

---