

C-2 植物に与える酸性及び酸化性物質の影響に関する研究

C-2-(2) 自然植物系における酸性及び酸化性物質の影響に関する研究

研究代表者 国立環境研究所 佐竹研一

担当機関及び担当者

環境庁 国立環境研究所

化学環境部	動態化学研究室	田中敦	
水圏環境部	土壌環境研究室	高松武次郎	服部浩之
生物圏環境部	環境植物研究室	大政謙次	藤沼康実 清水英幸
		名取俊樹	戸部和夫
	分子生物学研究室	田中浄	榎剛

(委託先)

東京農工大学	農学部	戸塚績	伊豆田猛
大阪府立大学	農学部	相賀一郎	清田信
	工学部	平野高司	前田泰昭
	付属研究所	竹中規訓	溝畑朗
兵庫県立公害研究所		光木偉勝	玉置元則 小林禎樹
		平木隆年	正賀充
福岡県衛生公害センター		須田隆一	笹尾敦子 宇都宮彬
		久富啓次	大石興弘 下原孝章
		松本源生	松浦聰朗

研究期間：平成2年度—平成4年度

予算額：81001千円

要旨

本研究では、日本に分布する植物への”酸性雨”影響を評価するため、特に樹木(杉)とその分布環境に注目し、野外から採取した杉に含まれる生元素及び汚染元素の組織別の分布を明らかにする一方、自然植物群落における酸性酸化性物質及び汚染物質の影響や、実験的研究手法を用いた酸性霧やガス状汚染物質等の植物影響について検討を行った。

キーワード： スギ モミ 酸性物質 生元素 フォグチャンバー

1. 序

酸性雨問題の中で、酸性雨の植物への影響特に樹木への影響は重要な課題である。産業革命を契機に石炭の大量使用が始まって以来、発生した亜硫酸ガスや硫酸等の酸性大気汚染物質は、特に工業都市近郊の樹木に大きな被害をもたらした。その後20世紀にかけて、その被害は世界に広がった。石炭に加え石油燃焼に伴う酸性物質が大量に発生している現在、”酸性雨”は酸性の雨や雪や霧(湿性酸性降下物)、酸を含む大気粉塵や酸性ガス(乾性酸性降下物)の総称として

用いられ、オゾン等の酸化性物質等による植物被害も酸性雨問題の中で併せて議論されることが多い。

“酸性雨”の植物への影響には、酸性・酸化性物質や汚染物質が植物の葉等に与える直接被害、酸性汚染物質が植物の成長に必要な元素或いは植物の成長に有害な元素を土壤から溶脱溶出させる事による間接被害等がある。又、植物の生長そのものが様々な環境条件の影響を受けるので、酸性雨との複合影響も見られる。数十年、数百年、或はそれ以上の歳月を定められた場所で過ごし、環境の変化をそのまま甘受し生長する樹木への“酸性雨”の影響は単純ではないが、環境の汚染が甚だしい場合には樹木の生長は止まり衰退や枯死に至るのである。

このような酸性雨被害を明確に把握するためには、大気-植物-土壤系あるいは植物-水系における生元素、汚染・有害元素の動態に関する生物地球化学的研究や、暴露チャンバー等を用いた実験植物系における様々な植物生理学的研究が重要である。

## 2. 研究目的

日本における“酸性雨”の植物影響を検討する場合、考慮すべき気候的、地理的、地質的、生物的諸条件には欧米と異なる点が多い。植物についても北欧や北米に比較して分布種は格段に多く、その中には耐酸性或いは好酸性の植物も知られている。

本研究では、日本に分布する植物、特に樹木について、その“酸性雨”影響を評価するため、次のような目的を設定し、研究を計画実施した。それは

- (1) 樹木に含まれる生元素及び汚染元素の分布を明かにすること、またこれに必要な研究手法を開発し応用すること
- (2) 自然植物群落における酸性酸化性物質及び汚染物質の影響を明かにすること、またこれに必要な研究手法を開発し応用すること
- (3) 実験的研究手法を用いて酸性霧やガス状汚染物質の植物影響を明らかにする事、またこれに必要な研究手法を開発し応用すること

等である。なを(1)については、カリウム、カルシウム、マグネシウム、リン、マンガン、鉄、銅、亜鉛等の諸元素が樹木の生命を維持して行く上で必須であり、同時に土壤の酸性化過程で溶脱しやすい元素である事に注目し、樹木の各組織の中の存在量、元素間のバランスを明らかにすることに留意した。特に形成層については、これまでその化学組成が明らかにされておらず、細胞数層で構成されているにもかかわらず形成層の細胞分裂によって樹木の成長が支えられていることから、樹木の枯死衰退現象と形成層の化学組成は連動しているのではないかと考え、その化学組成についての基礎的データを明らかにすることに留意した。又、外樹皮は樹木が外界と接する場所であり、樹木の汚染状態を知る上で重要と考え、調査を進めた。

## 3. 研究方法

(1) 樹木の各組織(外樹皮、内樹皮、形成層、木質部、葉)に含まれるカリウム、カルシウム、マグネシウム、リン、マンガン、鉄、銅、亜鉛等、樹木の成長を支える上で必須の元素(生元素)及び、アルミニウム、鉛等、樹木の成長を阻害する元素(汚染・有害元素)に注目し、ICP発光分光分析法、ICP-MS質量分析法、固体原子吸光分析法、中性子放射化分析法、分析電子顕微鏡法等の機器分析法を用いて分析を行った。なを、多元素同時分析法であるICP発光分光分析法、ICP-M

S質量分析法に用いた植物試料は60℃で約24時間乾燥した後、テフロン二重試料分解装置を用い130℃-4時間で硝酸蒸気を用いて分解し、0.45ミクロンフィルター (Zartrius minizalt) を用いてろ過し、ろ液を純水で希釈し分析試料とした<sup>1)</sup>。

これらの機器分析法の内、固体原子吸光法による直接分析は通常の原子吸光法に比べ、溶液化の際の希釈による濃度低下や前処理での汚染を避けられ、分析時間が大幅に短縮出来る利点がある。しかし試料が一回で消費されてしまうため繰り返し測定が出来ず、単元素しか分析できない他、マトリックス効果の影響を受けやすいと言う欠点があった。そこで植物試料に含まれている各元素の内、特に環境汚染の指標元素でもある鉛の分析には当初ICP-MS質量分析法を用いていたが、マトリックス効果等分析化学的基礎検討の結果、固体原子吸光分析法で感度と再現性の良い分析結果が得られ、以後これを用いて鉛の分析を行った。

植物試料に含まれている各元素の内、イオウは特に酸性雨と関係の深い元素で植物体内で様々な化学形態を取ることが知られている。しかしこれを分けて分析することは困難であった。そこで、各態イオウ化合物(全量イオウ、硫酸、硫化物、黄鉄鉱、元素状イオウ、有機イオウ)の分別定量法の検討を行いこれを確立した。又、有機イオウをエステル硫酸、スルホン酸、チオール、炭素鎖イオウに分別する方法も確立した<sup>2)</sup>。

(2) 野外において樹木への酸性酸化性物質の影響を評価する上で重要と考えられる樹皮のpHの測定を行うため、新たに開発された酸化イリジウムpH電極による測定法を検討し、外樹皮、内樹皮、形成層、木質部のpH測定に応用した。

この方法は1x2cmの純セルロース紙 (BENLIESE CLEAN WIPE-P) を測定面に置き、50μlの純水を滴下して測定する方法である。このようにして測定される樹皮のpH並びに化学組成と樹幹流の化学組成は相互に関係があるはずである。樹幹流の採取方法には様々な方法が提案されているので、野外で実際の降水および人工降水を用いて異なる5種類の採取方法についてその長短の比較検討を行った<sup>3)</sup>。

(3) 野外において樹木への汚染物質の影響を評価する上で重要と考えられる樹皮の鉛による汚染量を評価するため、樹皮のプレート被覆法の有効性を検討した。

この方法は、樹皮の表面を金属板で被い一定期間放置し、金属板の上下の樹皮及び裏面の樹皮に含まれる汚染物質の量を比較して蓄積量を求める方法である。

(4) 実験的研究手法を用いて酸性霧やガス状汚染物質の植物影響を明らかにするため、酸性霧暴露装置(フォグチャンバー)を試作し、その基本的な性能を検討した。この装置は国立環境研究所に設置されているガス濃度を調節出来る環境制御室内で使用する事により酸性霧とガス状汚染物質の複合暴露実験が可能な装置で、耐酸性のステンレスとアクリル製である(図1)。実験に用いた酸性霧は、純水に硫酸と硝酸の混合液(モル比で1:1)を加えpHを調節した溶液を源液とし、超音波加湿器に送り発生させた。本装置の外気取入れ側には防塵フィルターのみがあり、環境制御室内のガス状汚染物質は濃度の低下なくフォグチャンバー内に導入される。チャンバーの反対側には排気用大型ファンを設置しており、回転数を調節することにより風速をかえた。又、ファンの前に置いた冷却管と防塵フィルターにより霧とガスを回収し、酸性物質が環境制御室内に流れ出すのを防いだ。

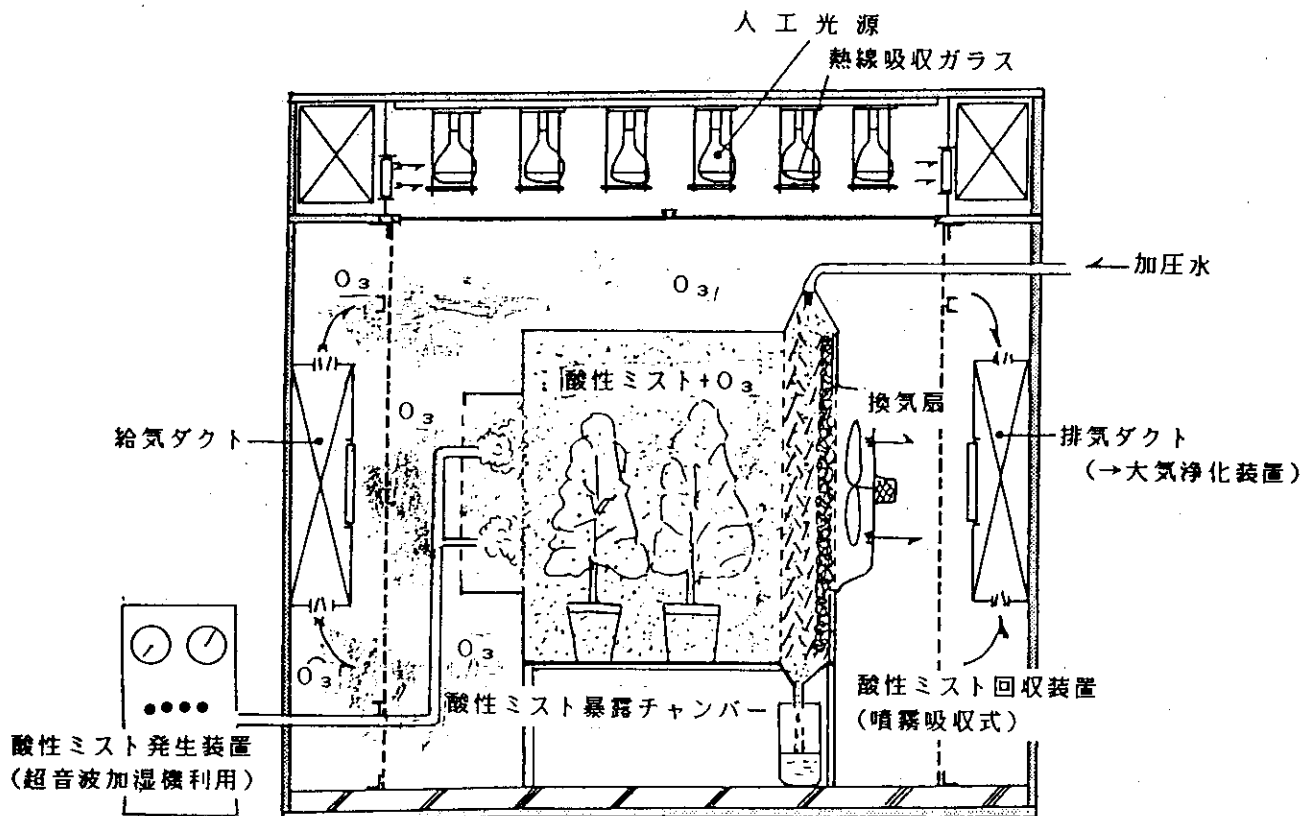


図1 酸性霧暴露システム (フォグチャンバー)

#### 4. 結果及び考察

##### (1) 樹木(杉)に含まれる生元素の量

本研究では酸性雨問題でしばしば取り上げられる杉 (*Cryptomeria japonica*) に注目し、日光から採取した樹齢360年の杉地上約4mの位置の外樹皮、内樹皮、形成層、木質部、(試料は樹皮の外側から内側に向けて木質部まで0.15mm-0.3mm間隔でスライス)及び葉のそれぞれに含まれる生元素の量を測定した。結果の一例を図2に示す。外樹皮、内樹皮、形成層、木質部のそれぞれに含まれる生元素の量には大きな差があり、マグネシウム、カリウム、リン、銅、亜鉛等の生元素の量は外樹皮では少なく、内樹皮で増加し、形成層で最大値を示した。例えばその量は、Mg: 2160  $\mu\text{g/g}$ 、K: 20300  $\mu\text{g/g}$ 、P: 1800  $\mu\text{g/g}$ 、等の値であり、外樹皮から木質部に向かったの各元素の変化には高い相関が認められた (Mg:Pr=0.984  $p<0.01$  P:K  $r=0.972$   $p<0.01$ )。一方、カルシウムの濃度はこれらの諸元素とは事なり、内樹皮で最も高く、その量は1.6-2.2%に達した。内樹皮に含まれている高濃度のカルシウムがどのような化学形態であるのか調べるため、分析電子顕微鏡を用いて調べた結果、内樹皮内には蔞酸カルシウムと見られるカルシウム化合物の微小な結晶が多数分布している事が明かとなった (図3a, b)。

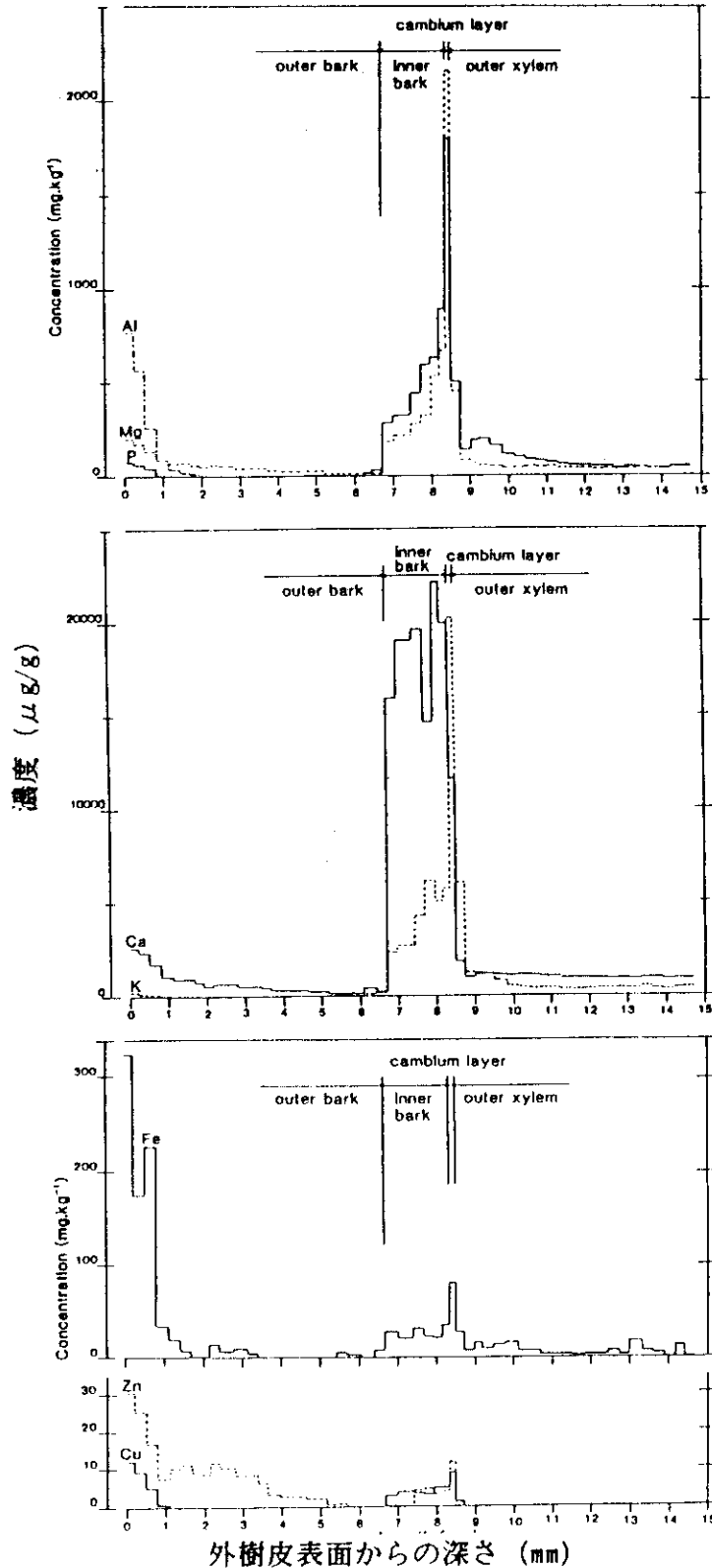


図2 杉の外樹皮 (outer bark)、内樹皮 (inner bark)、形成層 (cambium layer)、木質部 (xylem layer) に含まれる元素の濃度

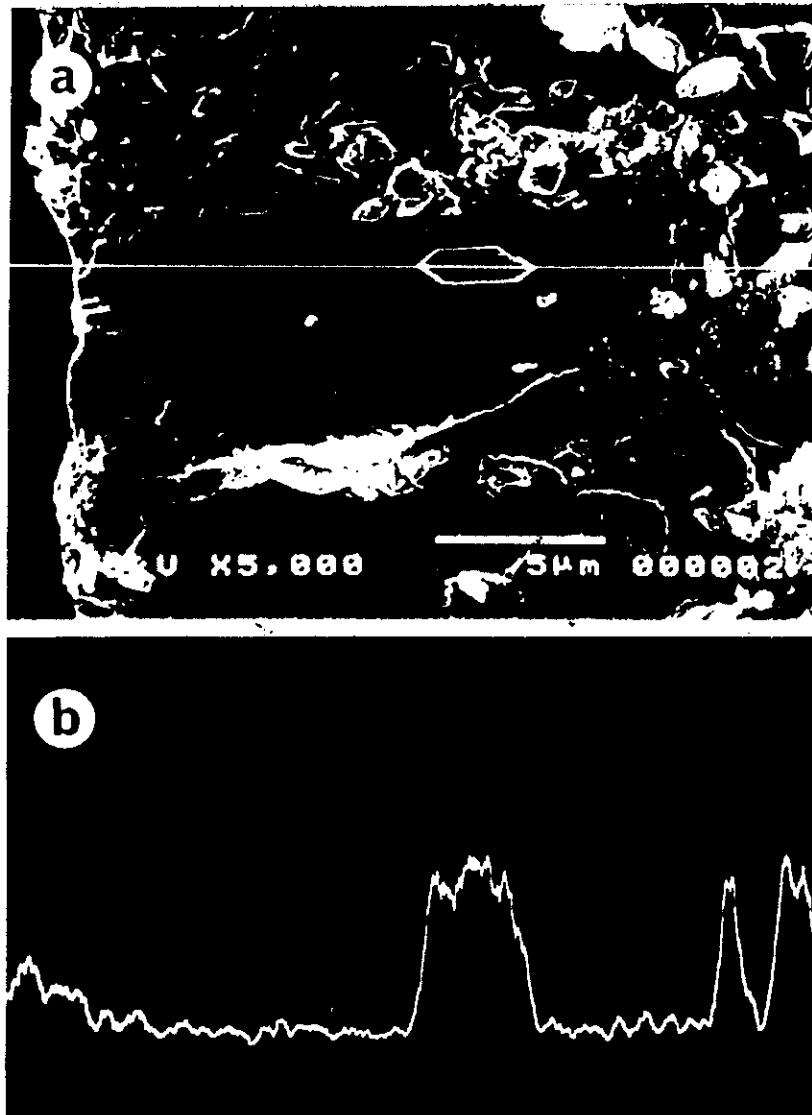


図3 杉の内樹皮に含まれるカルシウム化合物の結晶 (a) 及びCaのXMAスペクトル (b)

#### (2) 樹木に含まれる鉛の量 (プレート被覆法の検討)

杉の樹皮に含まれる鉛の量を測定するため、樹齢約350-360年の杉の樹皮を深さ方向に採取し、鉛の量を測定した。測定に用いた試料は日光街道杉並木から採取したものである。日光街道杉並木の杉には外樹皮表面には標識番号が刻印されたアルミニウムプレート(4x14cm)がアルミニウムの釘で30年前に固定されている。試料はこのプレートの上下と裏面の樹皮を表層から約0.5mm間隔で剥離したものである。この他、日光杉樹皮の鉛濃度と比較するため、バックグラウンド地域と考えられる屋久島の杉の樹皮等も採取し測定を行った。結果を図xに示す。日光杉樹皮表面の鉛濃度は最高150 μg/gに達したが、屋久島杉の場合には表層で3.5 μg/gで大きな差があった。さらに、両試料とも鉛の濃度は深さ方向で急に減少し、0.1 μg/g以下となり、木質部ではその量はブランクと同等のレベルとなった。又、アルミニウムプレートの上下と裏面の樹皮ではその濃度に明かな差があり、樹体内部の鉛濃度が表層のそれに比較して無視できるほど低いため、深さ分布の積分が外部から受けた汚染の蓄積量と考えられる。従って、その差から

過去30年間に蓄積した鉛の量を推定する事が出来た。その量は調査木によって異なる値を示したが1.8-5.0 mg Pb/cm<sup>2</sup>の範囲であった。

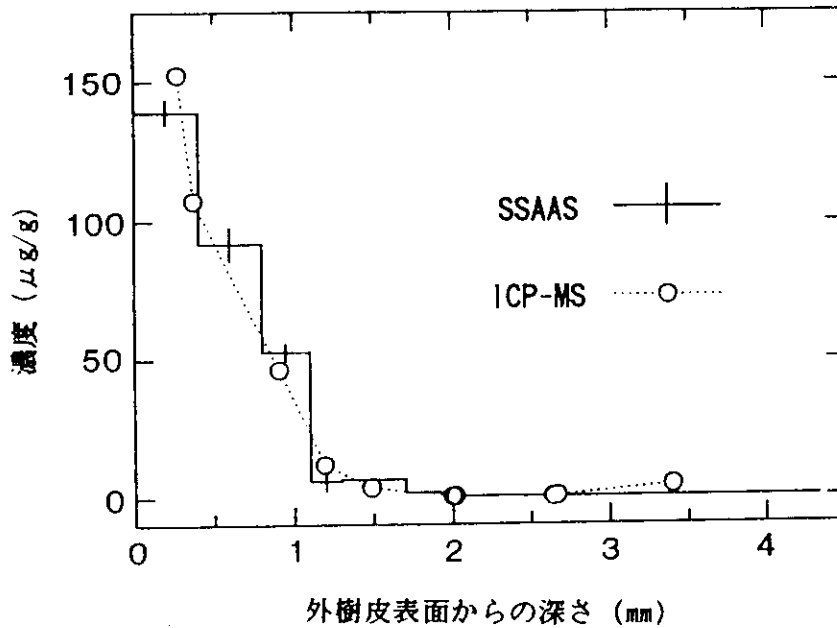


図4 日光杉の外樹皮に含まれる鉛の分布

日光杉の樹皮の鉛濃度を高くした要因としては、沿道を通行している自動車からの排出ガスや排出粒子、汚染した土壌粒子の巻き上げ、葉等に蓄積した汚染物質の林内雨による流出と樹幹流を經由した樹皮への移動・沈着、アルミニウムプレートからの汚染などが考えられる。しかし、検討の結果、アルミニウムプレートの中の鉛の濃度は約23 μg/gでプレートで被われていない部分の鉛濃度よりも低く、その寄与は大きくないことが明かとなった。屋久島で得られた杉樹皮の鉛濃度が低いのはこの島の汚染レベルが低い事を示していると考えられる。以上の結果は環境汚染の経時変化を評価する上で“プレート被覆法”が有効である事を示している。今後はこの手法を用いた様々な調査が、鉛のみならず酸性雨と関係の深いイオウや窒素やバナジウム等の元素の存在量や安定同位体比の経時変化の調査が待たれる。

### (3) 強酸性を示す杉樹皮

杉の外樹皮、内樹皮、形成層、木質部の各pHを酸化イリジウム電極を用いて測定した結果を図5に示す。試料は日光及び屋久島で採取したものである。杉の外樹皮は極めて強酸性でpH3近い値を示す。しかし、内樹皮ではpHは急に上昇しpH 4-6の値を、形成層の部分では極大値pH6.3が測定されほぼ中性を示し、外樹皮のpHとは対比的であった。木質部では形成層のpHに比較して若干値が低くなる傾向を示した。この結果は平面型ガラス電極を用いて測定してもほぼ同じであった。なを、杉の外樹皮は根の部分にも存在するが、屋久島の杉について根の外樹皮を採取してpHを測定した結果もpH3近い値を示していた。杉以外の樹種の樹皮のpHを同様の手法で測定した結果は、例えば広葉樹ではより高いpHを示すものがあり、樹種による違いを示していた。

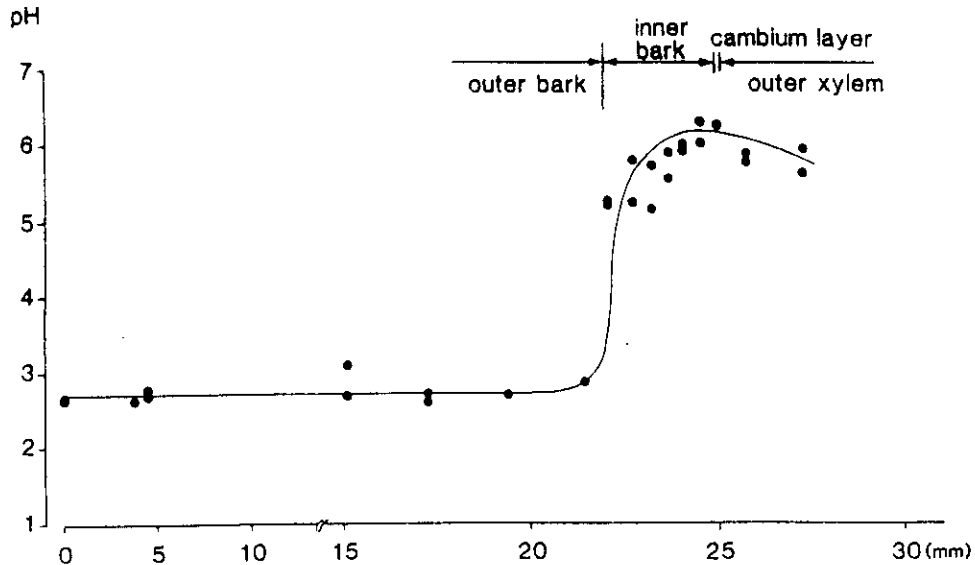


図5 杉の外樹皮 (outer bark)、内樹皮 (inner bark)、形成層 (cambium layer)、木質部 (xylem layer) 各部のpH

杉の樹皮が強酸性である事を示す以上の結果は、杉自身が耐酸性である可能性を示唆し、酸性雨の杉への影響を考える上で興味深い。日本で観測される酸性雨のpHは平均してほぼpH4.7前後であり、杉の樹皮の示すpH値よりもはるかに高いのである。杉の樹皮がなぜ強酸性を示すのかについては、外樹皮の表面から内樹皮に至るどの部分でも低い事から、杉の外樹皮自身に起因する酸性である可能性が高い。しかし、樹皮表面での樹幹流の濃縮や酸性物質の吸着・濃縮の寄与も併せて考える必要があり今後の検討課題である。

#### (5) 酸性雨 (霧) の植物影響

環境制御室内に設置したフォグチャンバー内に、杉の2年生苗を入れ、pH 2.0、2.5、3.0に調整した酸性霧に3週間暴露し、同様にしてpH5.6の霧に暴露したものと苗の伸長、生重量、乾燥重量、光合成活性、クロロフィル含量に及ぼす影響を調べた結果、成長に関しては顕著な影響は認められなかった。光合成活性への影響は示唆されたが、杉の個体差が大きく一定の傾向は見られなかった。

一方、同様にモミ (*Abies firma*) の3年生苗について、pH 2.0、3.0、4.0に調整した人工酸性雨 (硫酸と硝酸の混合液を脱イオン水で希釈した溶液 S042-:N03- = 2:1) 及び脱イオン水 (pH 6.7) を1週間に2回の割合で30週間与え、落葉率や生長を調べた。その結果、pH2の酸性雨によってモミの葉に赤褐色の可視障害が発現し、落葉が促進され、乾重生長が若干抑制された。pH 3では可視障害が認められなかったが葉及び根の乾重生長が若干抑制された<sup>4)</sup>。

#### (6) 森林衰退に関する野外調査

自然林における森林衰退について知見を得るため、基盤岩石が花崗岩である福岡県宝満山-三群山に分布するモミに注目し、枯損状態やモミの生育に影響を与える環境要因を調査した。又、



比較のため基盤岩石が安山岩である英彦山モミ林についても調査を行った。宝満山の場合、モミの枯損が観察される各地点ではアカガシなど広葉樹が多く、林床にはモミ稚樹が少ないと言う傾向が見られ、これらの地点ではモミの更新は行われずにモミ林から常緑広葉樹林への遷移が進んでいると考えられた。又、林外雨、林内雨、樹幹流、土壌の等の化学組成を測定した結果、例えばカリウムイオン等は林外雨に比べて林内雨の方が濃度が高く、樹木からの溶脱が大きいと考えられた(表1)<sup>5)6)</sup>。

表1 宝満山モミ林における林内雨、樹幹流、林外雨の平均成分濃度

区 分	貯水量 (ml)	pH	EC ( $\mu$ S/cm)	溶液濃度( $\mu$ g/ml)										
				Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	TOC		
春期	林外雨	4820	4.9	10	0.28	0.49	1.07	0.23	0.08	0.01	0.17	0.13	0.9	
	林内雨	モ ミ	7130	4.45	32	1.39	1.99	3.96	0.47	0.69	0.21	0.65	1.66	6.1
		アカガシ	3380	5.4	18	1.11	0.74	2.31	0.47	0.55	0.10	0.40	1.42	2.8
		ブ ナ	4180	5.45	15	0.67	0.54	1.91	0.28	0.40	0.14	0.31	1.46	3.5
	樹幹流	モ ミ	6670	4.45	40	1.37	1.39	5.37	0.29	1.22	0.27	0.99	2.38	13.0
		アカガシ	10000<	4.8	24	0.96	0.72	2.79	0.44	0.39	0.09	0.41	1.90	3.8
		ブ ナ	10000<	4.8	22	1.02	1.33	3.03	0.35	0.46	0.19	0.38	1.78	5.2
	秋期	林外雨	1610	5.25	66	14.8	1.70	4.33	0.33	1.21	0.89	8.00	0.81	2.4
林内雨		モ ミ	1840	4.45	132	24.0	4.06	9.75	0.38	3.13	1.61	12.6	4.42	9.2
		アカガシ	780	4.8	131	25.1	2.16	8.12	0.23	3.01	1.64	15.0	5.55	9.3
		ブ ナ	860	5.2	120	21.6	1.69	9.77	0.21	3.56	1.49	12.0	7.57	10.0
樹幹流		モ ミ	2850	4.35	178	27.6	7.43	11.7	0.99	6.10	1.77	15.5	9.18	16.8
		アカガシ	3950	4.5	91	16.5	0.30	5.29	0.07	1.69	0.79	9.80	3.73	5.4
		ブ ナ	10000<	4.5	495	76.7	13.4	38.0	0.71	13.2	8.70	52.1	25.6	16.9

\* 春期：1991年5月9日～7月9日，秋期：1991年9月3日～10月29日。それぞれ8試料の平均値を示す。

## 6. まとめ(本研究により得られた成果)

- (1) 樹木の生長を支える諸元素の化合物中で特に硫黄化合物について化学形態別の定量法を確立した。
- (2) 樹幹流のサンプリング方法について検討し、諸方法の長短、今後の検討課題を明らかにした。
- (3) 杉の各組織(葉、外樹皮、内樹皮、形成層、木質部)に含まれる元素の量及び分布を調べ、特に形成層には土壌の酸性化によって溶脱しやすいカリウムやマグネシウム等の元素がに多量に含まれている事、汚染元素である鉛は外樹皮最外部で最も濃度が高い事等、その特色を明らかにした。
- (4) 環境汚染物質特に鉛による杉の汚染の調査結果を元にして、プレート被覆法を提案した。
- (5) 杉はその外樹皮が強酸性でありその酸性度はpH 3前後に達する事、内樹皮ではpH は上昇しpH 4-6を示すこと、形成層ではpH 6.3の極大値を示すこと等を明らかにした。
- (6) 実験的研究手法を用いて酸性霧やガス状汚染物質の植物影響を明らかにするため、 Fog Chamber を製作、これを用いて暴露実験を行い杉等の耐性を明らかにした。
- (7) 基盤岩石が花崗岩である福岡県宝満山-三群山に分布するモミに注目し、枯損状態やモミの生育に影響を与える環境要因を調査し、自然林における森林衰退について知見を得た。

## 8. 研究発表

- (1) Satake, K., Tanaka, A., Takamatsu, T. & Kimura, K. (1993). Essential and non-essential elements in Japanese cedar *Cryptomeria japonica*.  
Proceedings of the International Workshop on Development and Application of Biogeochemical Methods in Acid Rain Research, Tsukuba & Kusatsu, pp. 151-159.
- (2) Takamatsu, T. (1993). Sulfur speciation in soil humic acids.  
Proceedings of the International Workshop on Development and Application of Biogeochemical Methods in Acid Rain Research, Tsukuba & Kusatsu, pp. 143-149.
- (3) 玉置元則、平木隆年、正賀充、中川吉弘、小林とみ樹 (1992). 酸性雨調査における樹幹流採取法の比較. 兵庫県立公害研究所報告 第24号: 1-9.
- (4) 伊豆田猛、大谷知子、横山政昭、堀江勝年、戸塚績 (1993). モミ苗の生長に対する人工酸性雨の影響. 大気汚染学会誌 28(1): 29-37.
- (5) 須田隆一、杉泰昭、宇都宮彬、大石興弘、沢村研吾 (1992). 酸性雨等による植物衰退現象の実態/宝満山(福岡県)のモミ. 資源環境対策 11月号: 1344-1348.
- (6) 須田隆一、宇都宮彬、大石興弘、沢村研吾、石橋龍吾、杉泰昭、山崎正敏、緒方健、溝口次夫、清水英幸 (1992). 宝満山(福岡県)モミ自然林の衰退に関する調査. 環境と測定技術 19(5): 49-58.