

C-2 酸性・汚染物質の環境-生命系に与える影響に関する研究

(1) 酸性汚染物質の環境中動態に関する研究

① 酸性汚染物質の化学形態と土壌・水-植物系影響に関する研究

環境省国立環境研究所

地球環境研究グループ 酸性雨研究チーム 佐竹研一

水土壤圏環境部 土壌環境研究室 高松武次郎

群馬大学工学部 角田欣一・梅村知也

筑波大学第一学群 中野孝教

東京女子大学文理学部 小島 寛

平成 11~12 年度合計予算額 16,595 千円

(うち、平成 12 年度予算額 8,269 千円)

〔要旨〕 本サブサブテーマではスギの衰退、Al の化学形態、花崗岩地域における Ca の動態について研究を行った。

①スギの重度衰退地域 (I: 埼玉県)、軽度衰退地域 (II: 茨城県平地)、及び健全地域 (III: 茨城県山地) において、スギ葉を毎月採取し、見かけのクチクラ蒸散速度、エピクチクラワックス量、濡れ性 (接触角) などの生理特性を分析した。また、葉面にエアロゾルを分離しアンチモン (Sb) 量を定量した (Takamatsu et al., 2000, Global Env. Res.)。クチクラ蒸散速度とその葉齢に伴う増大、エピクチクラワックスの流亡、葉齢に伴う接触角の減少、葉面へのエアロゾル-Sb の沈着速度を明らかにした。スギの衰退が著しい地域 I (埼玉県) では、葉面に沈着した多量のエアロゾルが、スギに慢性的な水ストレスを与え、衰退させていることが明らかになった (Takamatsu et al. 2001, Can. J. For. Res., Water air Air and Soil Pollution)。

②主として、1) Al の配位子なりうるフッ化物イオンなどの無機イオンや有機酸の測定法の開発とその土壌抽出液の分析への応用、2) 土壌中に含まれる代表的有機高分子であるフルボ酸と Al の錯形成平衡の解析、の 2 点について検討を行い、土壌溶液中の Al 化学種の化学的性質を検討した (Tsunoda et al. 2000, Water Air and Soil Pollution)。

③花崗岩の分布域は日本の 13% を占めており、酸性雨の影響が現われやすいと懸念される。そこで本研究では、花崗岩地域に焦点をあて溪流水や土壌の性質について元素および Sr-Pb 同位体をトレーサーに用いた比較と解析、特に酸性雨が多量に降る屋久島において集中的な検討を行い Ca の動態を明らかにした。更に花崗岩より中和能の低い礫岩地域においても同様な検討を実施した (Nakano et al. 2001, Water Air and Soil Pollution 他)。

〔キーワード〕 スギ、エアロゾル、Al 化学種、花崗岩、溪流水

1. はじめに

酸性雨の影響研究は基本的に極めて研究対象の広い研究領域である。数多くの研究テーマが未着手のまま残され、あるいは着手され更なる研究展開が期待されているにも関わらず途中で研究

が中止状態にあるものも少なくない。また、研究テーマが重要であるからといって必ずしもそのテーマを遂行するにたる研究者が育っているとも限らない。このような状況の中、酸性汚染物質の化学形態と土壌・水-植物系影響に関連すると考えられるテーマの中で、研究テーマの重要性があるものについて継続が重要と考えられるテーマを前期（H8～10年度）遂行として選び研究を行った。その一つはスギの衰退に関するテーマである。

日本では、1950年代以降、関東・関西地域を中心にスギの衰退が進んでいる。その要因として、これまでに、風害、凍害、害虫や病害菌の異常繁殖などの自然環境の突発的変化、SO₂、NO_x、オキシダントなどのガス状大気汚染物質の直接影響 1)、酸性降下物に起因すると思われる土壌の酸性化 2)、都市化による水分条件の悪化 3)、4)などが検討された。現在は水ストレス説が有力であるが、そのメカニズムは分かっていない。酸性ガス（SO₂、NO_x など）、酸化性ガス（オゾン、オキシダント、過酸化水素など）、エアロゾルなどの大気汚染物質は、葉のクチクラ層厚の減少 5) やエピクチクラワックスの流亡・劣化 3)、4)、6)、7)を引き起こす。またエアロゾルは、しばしば気孔内部に侵入して、その機能不全を引き起こす 3)、4)、8)。これらの現象はいずれも、葉からの水分損失（蒸散）や元素溶脱を促進し、結果的に樹木に水・栄養ストレスを与える 3)、4)、6)。この研究では、衰退が著しい関東のスギについて、水ストレスと関連した葉の生理特性（エピクチクラワックス量、濡れ性（接触角）、クチクラ蒸散速度など）の年変化を調査し、それらの変化を大気汚染（葉面沈着エアロゾル量など）との関連で考察した。

その2つ目は、森林土壌溶液中のAlの化学形態に関する研究である。

近年、酸性雨問題に関してAlの環境における挙動が注目を集めている。Alは地殻に最も多く含まれる金属元素であり、本来は環境問題などとは無縁のはずの元素である。地殻中のほとんどのAlはケイ素とともにアルミノケイ酸塩として存在し、またその水酸化物の溶解度積が極めて小さいため、通常、たとえば天然水中のAl濃度は極めて低い。しかし、環境の酸性化がおこると、Alが可溶化し、土壌の間隙水中あるいは河川水、湖水中の濃度が増加し、動植物に被害を与える可能性が指摘されている。1960年代から北欧の湖などで頻発している酸性雨による魚などの水生生物への被害の直接的な原因の一つに、このAlの問題があげられている。また、欧米で深刻化した森林衰退の原因についての仮説の一つに、Ulrichらが主張した土壌酸性化説（Al毒性説、すなわち、土壌酸性化により可溶化したAlの毒性がその主因とする説）がある。後者の問題に関しては、最近では、大気中のオゾンや窒素酸化物などの複合的かつ直接的影響、酸性雨中に含まれる窒素（硝酸イオンやアンモニウムイオン）により引き起こされる窒素過剰による栄養バランスの破壊など、その他の原因を挙げる研究者も多い。しかし、特にpH緩衝能の低い土壌地帯における酸性降下物の環境影響を考える上で、Alの挙動とその生態系への影響を科学的に解明することは、現在でも重要な研究課題となっている。

一方、そのための基礎となるAlの分析に関しては、現代的な方法をもってしてもはなはだ不十分であり問題点も多い。特に、Alの毒性は、その化学形態に依存することが知られているため、環境試料中のAlのスペシエーションは、Al分析の重要な研究課題の一つとなっている。環境中のAlは、水和イオンやヒドロキソ錯体として存在する以外に、以下のような物質と結合しているものと推定されている。1)無機イオンの配位子（F⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻、SiO₃²⁻ など）、2)低分子量の有機化合物（有機酸、ポリフェノール類など）、3)ヒューミン、腐植酸（フミン酸）、フルボ酸。

研究目標としては、Al 化学種のこれら配位子を特定し、その割合を測定することであるが、対象となる環境試料中の Al 濃度は一般に 1 ppm 以下であり、有効な方法は限られている。そのため、配位子を直接的に特定することは現在でも不可能であり、結合の強さなどから 2, 3 種類の化学種に分類できるに過ぎない。これまでの方法を分類すると 1) 反応速度論的方法、2) クロマトグラフィーや電気泳動法、3) 分子量分画法などの濾過法、4) NMR などの非破壊分析法（ただし感度が足りず適用できない場合が多い）、などである。

その 3 つ目は花崗岩地域における Ca の動態に関する研究である。

大気よりもたらされる酸性汚染物質の陸域生態系における動態や影響を評価する上で、地質環境はもっとも重要な因子である。例えば、酸への溶解性の高い炭酸塩鉱物から構成される石灰岩や苦灰岩地域では、河川の酸性化はほとんど認められない。しかしながら、陸域を構成する岩石はそのほとんどが珪酸塩鉱物で構成されており、炭酸塩岩の分布は限られている。Ca 長石や苦鉄質鉱物など風化しやすい珪酸塩鉱物から構成される塩基性岩に比べ、石英やカリ長石など風化に強い鉱物で構成される花崗岩からなる地域は、酸性汚染物質による影響を被りやすいことが知られている (Shilts, 1981)。わが国の表層地質は風化しやすい火山岩や火山堆積物で広く覆われているため、酸性河川水の分布は一般に局所的である。しかし花崗岩の分布域は 13% を占めており、その中でも斜長石に乏しくカリ長石の多い花崗岩地域や降水量の多い地域では、酸性雨の影響が現われやすいと懸念される。

人間活動により発生する硫酸化物や窒素酸化物は、大気環境、植物-土壌環境、水環境のなかで、様々な（中和）反応を行いながらその性質を変化させる。従って、酸性物質の動態は塩基性物質の動態と併せて考察する必要がある、そのためには安定同位体をトレーサーとして利用する方法が有効である。塩基性物質のうち、Ca は降水、土壌水、植物、河川水の主成分であり、また降水に含まれる Ca は非海塩 SO_4 と、土壌水の Ca は NO_3 と良い相関を示すため (Nakano et al., 2001a)、その動態の解明は特に重要である。一方、降水や土壌水、河川水などに含まれる Ca は Sr と良い相関を示す。このため、Sr 同位体をトレーサーに用いた方法は、酸性汚染物質の動態を理解する上で元素組成からは得られない情報をもたらしてくれる。中野らは、Sr 同位体組成と元素組成を組み合わせるにより、河川水への岩石起源あるいは降水起源の Sr や Ca の寄与を定量化する方法を提案し、中性河川水については 80-90% 程度が岩石に由来すると報告している (Nakano et al., 2001a)。一方、酸性物質と共にもたらされる重金属元素による土壌・水-植物系における挙動を理解する上で、鉛同位体をトレーサーとして利用する方法が有効であるが、わが国における研究例は少ない (中野ら、1998)。

2. 研究目的

スギの衰退研究に関して①、Al の化学形態研究に関して②、そして花崗岩地域における Ca の動態に関して③、それぞれ以下の研究目的を設定した。

①スギの衰退度に応じて関東を 3 地域に区分し、それぞれの地域からスギ葉を定期的に採取して、葉面生理特性（エピクチクラワックス量、葉面の濡れ性、クチクラ蒸散速度など）の経時的变化（劣化）を追跡する。結果から、葉面の劣化がスギに与えるストレス（水・栄養ストレスなど）の度合を評価し、その地域間差を明らかにして、スギ衰退のメカニズムを構築することを目的とする。

②土壌、天然水中の Al のスペシエーションを目指し、これまでに、1) 蛍光検出 HPLC、2) ICP-MS 検出 HPLC、3) 抽出速度法、などの方法を開発するとともに、それらの方法を土壌抽出液や土壌溶液の分析に応用し、Al の土壌中での挙動を明らかにすべく研究を行ってきた。一方、こうした方法の問題点として、Al と配位している物質に関する情報が得られないことがあげられる。そこで、本研究では、主として、1) Al の配位子なりうるフッ化物イオンなどの無機イオンや有機酸の測定法の開発とその土壌抽出液の分析への応用、2) 土壌中に含まれる代表的有機高分子であるフルボ酸と Al の錯形成平衡の解析、の 2 点について検討ならびに土壌溶液中の Al 化学種の化学的性質を検討を目的として研究を進めた。

③花崗岩地域に焦点をあて溪流水や土壌の性質について元素および Sr-Pb 同位体をトレーサーに用いた比較と解析、特に酸性雨が多量に降る屋久島において集中的な検討を行うこと、ならびに更に花崗岩より中和能の低い礫岩地域においても同様な検討を行うことを目的として研究を進めた。

3. 研究方法及び結果

①スギ衰退に関する研究

〔方法〕

(1) スギ葉の採取

調査地は、スギ衰退度⁹⁾に応じて、地域 I (埼玉県、衰退度は 2.0-4.0)、II (茨城県平地、1.0-1.4)、及び III (茨城県山地、1.0) に区分した (衰退度 1 は健全、2 は落葉率 30% 以上で先端枯死なし、3 は落葉率 30% 以上で小枝の枯死や軽度の先端枯死を伴う、そして 4 は重度の先端枯死である)。それぞれの地域で、樹齢約 30 年以上で樹高約 10 m 以上の孤立木または林の南縁部に位置する樹木を 2 本選定し、調査木とした。調査は、1997 年 6 月から 1998 年 3 月の期間、毎月 1 度行った。葉は、高さ約 5 m の位置から枝 (約 30 cm) と共に切り取り (総量 1 kg 以上)、水を含んだ紙タオルと共にポリエチレン袋に入れて低温で持ち帰り、分析まで冷暗所 (5°C) に保存した (保存中は、葉同士や袋との接触をできるだけ避け、期間は 1 週間以内とした)^{3), 10)}。

(2) クチクラ蒸散速度の測定

Mengel らの方法¹¹⁾に準じ、以下の様に行った³⁾。当年または 1 年葉 (約 5 cm の細枝共) を切り取り、蒸留水ですすいだ後、室温で乾燥して付着水を除いた。葉の切断面にシリコングリースを塗布し、シリカゲルデシケーターに納めた。なお、シリカゲル量 (乾燥時 150 g) と試料数 (36 枝、開始時総重量約 10 g) は一定とした。デシケーターは暗所で、20±2°C に保った。葉試料は、乾燥して一定重量となるまで、定期的 (約 10 時間毎) に秤量した。葉重量は、最初の数時間は多分気孔蒸散のために急激に減少したが、その後数日間はよっくりと一定した速度で減少した。この後期減量段階は主にクチクラ蒸散によると考えられる¹¹⁾ (ただし、この段階でも気孔閉鎖が不完全であるとの報告もある⁸⁾)。ここでは、後期減量段階の中で、相対水分量が 60% 以上である期間の減量曲線から、クチクラ蒸散速度 (時間当たりの水分損失パーセント) を求めた。実験は 9 連で行った。

(3) エピクチクラワックスの定量

Cape の方法¹²⁾に準じ、以下の様に行った^{3), 4), 10)}。当年または 1 年葉 (約 5 cm の細枝共) の 5 g を、超音波洗浄器 (Branson、80W) を用いて蒸留水で 1 分間洗浄し、室温で乾燥して付着水を除いた。洗浄葉に 20 ml のクロロホルムを加えて 15 秒間振とうし、エピクチクラワックスを抽出した。葉と容器内壁をクロ

ロホルム (5 ml) で洗浄し、洗液は抽出液に合わせた。抽出液は、石英ウールと濾紙 (Toyo, No. 5C) で順次濾過し、エアロゾルなどの懸濁物を除去した。抽出は各試料 6 連で行い、2 連分の抽出液を合わせて秤量済み小型ビーカーに移し、次いで、ビーカーを湯浴につけてクロロホルムを揮散させた。残ったワックスは重量法で定量した。ワックス量は、別に求めた葉水分量で補正し、乾重当たり (mg/g-DL) で示した。なお、上の濾過操作で石英ウールに捕集したエアロゾルは、後に、中性子放射化による元素分析 (2 の(5)) に供した。

(4) 濡れ性 (接触角) の測定

当年または 1 年性針葉 (1-1.5 cm 長) を両面テープでスライドガラスに固定し、その上にマイクロリッターシリンジを用いて 0.2 μ l の水滴を滴下した。滴下後直ちに (約 15 秒以内)、水滴の側面像を、プリズム状ミラー (角度 45° ; 鏡面積 10 mm x 15 mm) の反射を利用して、光学顕微鏡で観察し、像をデジタルカメラを経由してパーソナルコンピュータに取り込んだ。画像上で、水滴の基底長 (BD) と高さ (H) を計測し、接触角 (度) = $2 \tan^{-1}(H/BD/2)(180/\pi)$ の式から接触角を計算した^{4), 12)}。測定は、葉試料の採取当日に、各試料 5 本の針葉を用いて計 10 回行った。

(5) 葉面沈着エアロゾルの元素分析

中性子放射化分析^{13), 14)}を用いて以下の様に行った。単離したエアロゾル (2 の(3)で) を高密度ポリエチレン袋に二重に融封した。試料 10-15 個を標準 (中性子束密度のモニター; ミリポアに添着した 30 μ g の Co) と共にカプセルに詰め、京都大学原子炉実験所 (KUR) の圧気輸送管 (Pn-2; 中性子束密度: 2.75×10^{13} n/cm²/s) を用いて 50 分間照射した。放射化した試料は 4-5 日間冷却した後、外袋を替え、Ge(Li) 半導体検出器付 4K-チャンネル波高分析器で γ 線スペクトルを 8,000 秒間測定した。スペクトルは小山・松下が作成した解析プログラム¹³⁾で処理し、中寿命核種を定量した。試料は約 1 ヶ月後に再び 100,000 秒間測定して、長寿命核種を定量した。分析元素数は 23 であるが、ここでは代表的人為起源元素の Sb¹⁴⁾を指標にして考察した。Sb の検出限界は約 1 ng で、分析値の相対誤差は < 5% である。分析は 1 連で行った。

(6) 統計処理

ANOVA や Fisher's PLSD などの統計計算は、Macintosh 用の StatView 4.5j (Abacus Concepts, Inc. Berkeley, Calif., USA) で行った。

〔結果〕

(1) 葉の生理特性

Fig. 1 に、スギ葉のクチクラ蒸散速度 (A)、エピクチクラワックス量 (B)、濡れ性 (接触角) (C) 及びエアロゾル-Sb 量 (D) の年変化を示した。

クチクラ蒸散 (Fig. 1(A)) は、葉の加齢と共に増大し (当年葉: 0.44 ± 0.15 %/h; 1 年葉: 0.60 ± 0.17 %/h; $P < 0.01$)、その増大速度は、1 年葉 (7 月以降) より当年葉 (8 月以降) で速かった (当年葉: 0.026 %/h/month.; 1 年葉: 0.00074 %/h/month)。また地域間で比較すると、地域 I では、蒸散速度 (当年葉: 0.56 ± 0.18 (a) %/h; 1 年葉: 0.77 ± 0.16 (b) %/h; 異なった英添字は有意差、 $P < 0.01$ を示す) 及びその加齢に伴う増大速度 (当年葉: 0.041 %/h/month; 1 年葉: 0.019 %/h/month) 共に、地域 II (当年葉: 0.37 ± 0.06 (c) %/h, 0.015 %/h/month; 1 年葉: 0.51 ± 0.06 (a) %/h, 0.0042 %/h/month) や地域 III (当年葉: 0.39 ± 0.10 (c) %/h, 0.023 %/h/month; 1 年葉: 0.52 ± 0.12 (a) %/h, 0.0011 %/h/month) より明らかに大きかった。

エピクチクラワックス量 (Fig. 1(B)) は、当年葉 (16.1 ± 2.9 mg/g-DL) より 1 年葉 (12.5 ± 2.1 mg/g-DL) で少なく ($P < 0.01$)、加齢とともに減少した。そしてその速度は、1 年葉 (7 月以降) (0.36 mg/g-DL/month)

より当年葉（8 月以降）（0.80 mg/g-DL/month）で速かった。ワックス量は、当年葉と 1 年葉共に、地域 I で少なく、地域 II で多い傾向を示したが、その理由は定かでない。また、ワックスの見かけの年間流亡量（当年葉ワックス量 - 1 年葉ワックス量）と流亡率（ $100 \times \text{流亡量} / \text{当年葉ワックス量}$ ）は、地域（I + II）ではそれぞれ 3.5 ± 1.3 mg/g-DL と $22.0 \pm 6.8\%$ であり、地域 III では 2.5 ± 1.1 mg/g-DL と $16.5 \pm 5.7\%$ であって、量・率ともに明らかに（ $P < 0.05$ ）前地域で大きかった³⁾。また、Fig. 1(B)から求めた流亡速度も、1 年葉では差が見られなかったが（共に 0.36 mg/g-DL/month）、当年葉では地域（I + II）（0.85 mg/g-DL/month）が地域 III（0.70 mg/g-DL/month）より大きい傾向を示した。

葉の濡れ性の指標としての接触角（Fig. 1(C)）は、当年葉（ 78 ± 11 度）より 1 年葉（ 68 ± 11 度）で明らかに（ $P < 0.01$ ）小さかった。1 年葉ではエピクチクラワックスの微細構造の破壊や溶融が当年葉に比べて進んでいた（SEM 観察の結果）、加齢による葉面構造の劣化が原因と考えられる。また地域間で比較したところ、接触角の値そのものは明瞭な差を示さなかったが、その低下速度は、当年葉と 1 年葉ともに、地域（I + II）（当年葉：2.2 度/month；1 年葉：1.5 度/month）では地域 III（当年葉：僅かに増加；1 年葉：0.92 度/month）より大きい傾向を示した。

（2）エアロゾルの葉面沈着

Fig. 1(D)は、エアロゾルに含まれる代表的人為起源元素の Sb（人為起源率： $> 90\%$ ¹⁴⁾）を指標にして、エアロゾルの葉面沈着量の年変化を示したものである。エアロゾルの沈着は、当年葉の展開直後（5-6 月）に始まり、その量は冬に最高値に達する。しかしその後は、有効葉面積の減少や沈着・脱着平衡の成立によって、概ね周辺環境の大気汚染度に比例した一定値に保たれる¹⁴⁾。従って、エアロゾル-Sb の沈着量は当年葉より 1 年葉で多く、地域間で比較すると、明らかに地域 I（当年葉： 182 ± 93 (a) ng/g-DL；1 年葉： 269 ± 86 (b) ng/g-DL） $>$ II（当年葉： 63 ± 25 (c) ng/g-DL；1 年葉： 115 ± 21 (d) ng/g-DL） $>$ III（当年葉： 16 ± 6 (e) ng/g-DL；1 年葉： 28 ± 7 (e) ng/g-DL）の順となる。

〔考察〕

見かけのクチクラ蒸散（Fig. 1(A)）は調節不能な水分損失の指標であり、樹木の水ストレスと深く関わっている。クチクラ蒸散は、クチクラとその下のクチン化細胞壁によって防御されているが¹⁵⁾、とりわけクチクラ最表層のエピクチクラワックスの働きが重要である。このことは、エピクチクラワックスを除去すると蒸散が著しく増大する¹⁶⁾ことや、蒸散速度が概ねワックス量に比例する³⁾、¹⁶⁾ことによって裏付けられる。また、気孔の機能不全（不完全閉鎖）も見かけのクチクラ蒸散を増大させる³⁾、⁴⁾、⁶⁾。従って、見かけのクチクラ蒸散速度は、エピクチクラワックス量、葉面の濡れ性（接触角）、気孔の不完全閉鎖率などに依存すると考えられる。ここでは、気孔の不完全閉鎖率は測定していないが、それは概ねエアロゾルの葉面沈着量に比例するので（気孔の不完全閉鎖率(%) = $0.092 \times \text{エアロゾル-Sb 量}(\text{ng/g-DL}) - 1.3$, $r = 0.939$, $P < 0.01$ ）⁴⁾、エアロゾル-Sb 量を気孔不完全閉鎖率の尺度として代用できる。Fig. 2 は、見かけのクチクラ蒸散速度と、ワックス量及びエアロゾル-Sb 量を変数とした一次二項式（重回帰分析で決定）から求めた値との関係を示したもので（なお、接触角は繰り返し測定値や月毎の測定値が大きく変動したので、変数に加えなかった）、両者の間には良い相関が見られる。地域 I（埼玉）では、スギの葉面に沈着した多量のエアロゾルが、ワックスの流亡や劣化を促進させるとともに、一部は気孔に侵入して（SEM 観察による）、気孔の不完全閉鎖を引き起こし、結果的に見かけの蒸散速度を 50%程度増大させていたと推測される。埼玉では、ガス状大気汚染物質濃度も高いので（例えば、NOx: 地域 I, 0.039 ± 0.003 (a) ppb; II, 0.025 ± 0.004 (b) ppb; III: 0.016 ± 0.004 (b) ppb; 1997 年の平均値¹⁷⁾）、それも同時に作用した可能性

がある。また埼玉では、1950年代以降、都市化による乾燥化が進み³⁾、1950年代始めから1970年頃にかけては急激な地下水位の低下も起こったので¹⁸⁾、上の様な葉の生理的劣化と気象・水文条件の変化がスギに慢性的な水ストレスを与え、衰退を引き起こしたと推測される。

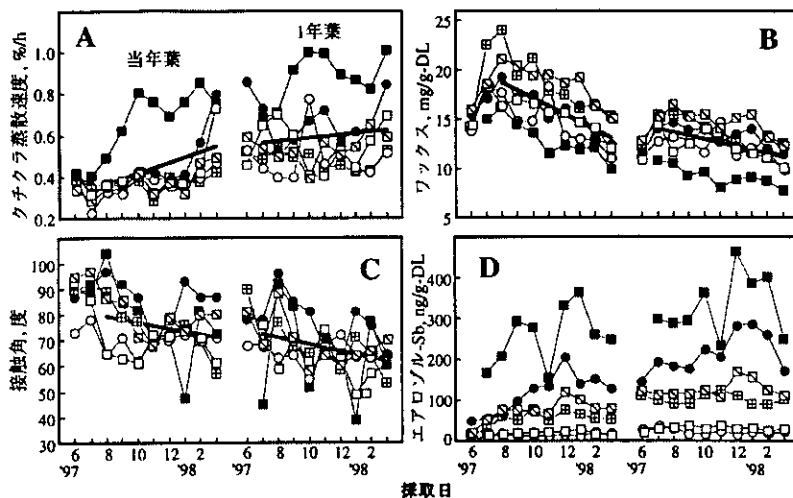


Fig. 1 スギ葉の生理特性と葉面に沈着したエアロゾル-Sb量の年変化
(A) 見かけのクチクラ蒸散速度, (B) エピクチクラワックス量,
(C) 濡れ性(接触角), (D) エアロゾル-Sb量. (●, ■) 地域I, (田, □)
地域II, (○, □) 地域III. 太線: 全データに関する回帰直線.

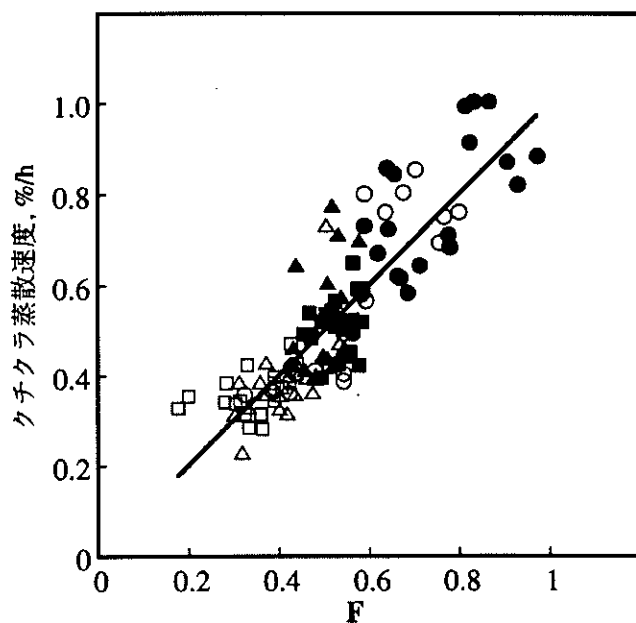


Fig. 2 見かけのクチクラ蒸散速度とエピクチクラワックス量と
エアロゾル-Sb量を変数とした一次2項式から計算した値
との関係. $F = 0.861 - 0.0305a + 0.000829b$, a: ワックス量
(mg/g-DL), b: エアロゾル-Sb量 (ng/g-DL). 回帰式: $y =$
 $0.000806 + 0.999x$, $r = 0.855$ ($P < 0.01$). (●, ○) 地域I,
(■, □) 地域II, (▲, △) 地域III. 白記号: 当年葉, 黒記号:
1年葉.

〔引用文献〕

- 1) 河野吉久、梨本真、松村秀幸、小林卓也、高橋章: 電中研レビュー「酸性雨の影響評価」, (財)電力中央研究所, No. 31, pp. 77 (1994).
- 2) 梨本真、高橋啓二、芦原昭一: 環境科学会誌, 6, 121 (1993).
- 3) H. Sase, T. Takamatsu, T. Yoshida and K. Inubushi: *Can. J. Forest Res.*, 28, 546 (1998).
- 4) T. Takamatsu, H. Sase and J. Takada: *Can. J. Forest Res.*, 31, 663 (2001).
- 5) G.P. Berlyn, A.O. Anoruo, A.H. Johnson, D.R. Vann, G.R. Strimbeck, R.L. Boyce and W.L. Silver: *J. Sustainable Forest*, 1, 25 (1993).
- 6) M. Turunen and S. Huttunen: *J. Environ. Qual.*, 19, 35 (1990).
- 7) K.E. Percy, R. Jagels, S. Marden, C.K. McLaughlin and J. Carlisle: *Can. J. Forest Res.*, 23, 1472 (1993).
- 8) A. Crossley and D. Fowler: *New Phytol.*, 103, 207 (1986).
- 9) 梨本真: 電力中央研究所報告, U87091, p. 18, (1988).
- 10) H. Sase, T. Takamatsu and T. Yoshida: *Can. J. Forest Res.*, 28, 87 (1998).
- 11) K. Mengel, A.M.R. Hogrebe and A. Esch: *Physiol. Plant*: 75, 201 (1989).
- 12) J.N. Cape: *New Phytol.*, 93, 293 (1983).
- 13) M. Koyama and R. Matsushita: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 58, 235 (1980).
- 14) T. Takamatsu, J. Takada, R. Matsushita and H. Sase: *Global Environ. Res.*, 4, 49 (2000).
- 15) E.H. DeLucia and G.P. Berlyn: *Can. J. Bot.*, 62, 2423 (1984).
- 16) W.R. Jordan, P.J. Shouse, A. Blum, F.R. Miller and R.L. Monk: *Crop Sci.*, 24, 1168 (1984).
- 17) 環境庁大気保全局: 平成9年度 一般環境大気測定局測定結果報告, p. 751, (1998).
- 18) 磯崎義正、菅原利夫: 「日本の地下水」, 地球社, 東京, pp. 237 (1986).

〔研究成果の発表状況〕

(1) 誌上发表(原著論文と著書)

- ① 高松武次郎: 土壌・底泥中イオウの簡易形態分析, I. 硫酸イオン、酸揮発性イオウ、パイライト、元素状イオウ、及び有機イオウの分別定量. 海洋化学研究, 12, 26-43 (1999).
- ② 佐瀬裕之、高松武次郎: 樹木葉ワックスの役割と分析. In: 酸性雨研究と環境試料分析-環境試料の採取・前処理・分析の実際-(佐竹研一編), 愛智出版, 東京, pp. 128-143 (2000).
- ③ T. Takamatsu, J. Takada, R. Matsushita and H. Sase: Aerosol elements on tree leaves -Antimony as a possible indicator of air pollution-. *Global Environ. Res.*, 4(1), 49-60 (2000).
- ④ T. Takamatsu, H. Sase and J. Takada: Some physiological properties of *Cryptomeria japonica* leaves from Kanto, Japan: potential factors causing tree decline. *Can. J. Forest Res.*, 31, 663-672 (2001).
- ⑤ 新藤純子、高松武次郎、麓多聞: 酸性沈着による土壌化学性変化のダイナミックモデルによる予測. 日本土壌肥科学雑誌, 72, 394-402 (2001).
- ⑥ T. Takamatsu, H. Sase, J. Takada and R. Matsushita: Annual changes in some physiological properties of *Cryptomeria japonica* leaves from Kanto, Japan. *Water, Air, and Soil Pollut.*, in

press.

- ⑦ J. Shindo, T. Fumoto, T. Nakano and T. Takamatsu: Estimation of mineral weathering rates on field conditions based on base cation budget and strontium isotope ratios. *ibid.*, in press.

(2) 口頭発表

- ① 坂本一憲、福永幸代、高松武次郎: スギ衰退林における土壌微生物のバイオマスと呼吸活性. 環境科学会, つくば, 1999/10.
- ② 新藤純子、麓多聞、中野孝教、高松武次郎: 塩基の収支と Sr 同位対比に基づいた鉱物風化速度の推定. 同上.
- ③ 高松武次郎: 大気汚染に起因するスギ葉の生理特性の変化-関東平野におけるスギ衰退の潜在的要因-. 1999 年度酸性雨講演会 (大気環境学会酸性雨分科会主催), 東京, 2000/3.
- ④ T. Takamatsu, H. Sase, J. Takada and R. Matsushita: Annual changes in some physiological properties of *Cryptomeria japonica* leaves from Kanto. 6th International Conference on Acidic Deposition, Tsukuba, 2000/12.
- ⑤ K. Sakamoto, S. Sakamoto and T. Takamatsu: Biomass and acid-tolerance of microorganisms in the acidified soil with volcanic acid deposition. *ibid.*
- ⑥ J. Shindo, T. Fumoto, T. Nakano and T. Takamatsu: Estimation of mineral weathering rates on field conditions based on basic cation budget and strontium isotope ratios. *ibid.*
- ⑦ T. Hakamata, H. Kutsukake, N. Ogura and T. Takamatsu: Evaluating the contribution of soil and vegetation to acidification buffering. *ibid.*

(3) その他の誌上発表

- ① 高松武次郎、佐瀬裕之、増澤敏行、越川昌美、川嶋宗継、高田実弥、松下録治: 放射化分析で見た葉面沈着エアロゾルの元素組成特性とその植物影響. 第33回京都大学原子炉実験所学術講演会報文集, 130-135 (1999).

(4) 出願特許

なし

(5) 受賞等

なし

(6) 一般への公表・報道等

なし

②Alの化学形態に関する研究

＜無機イオンや有機酸の測定法の開発とその土壌抽出液の分析への応用＞

電気伝導度検出 IC と間接吸光検出 HPLC の測定条件の検討. Fig. 1 と 2 に、それぞれ電気伝導度検出 IC と間接吸光検出 HPLC の 10 種類の無機陰イオンと有機酸を含む標準溶液のクロマトグラムを示す。どちらも良好なクロマトグラムを与えるが、有機酸の分離は間接吸光検出 HPLC がやや優れていることがわかる。また、フッ化物イオンの定量に関しては、電気伝導度検出 IC の場合、ウォーターディップと重なり、実際試料への応用は困難であったが、間接吸光検出 HPLC はイオン電極法と良く一致した値が得られた。しかし、検出限界に関しては、一般に電気伝導度検出 IC がやや勝っており、間接吸光検出 HPLC の感度の改善は今後の課題である。

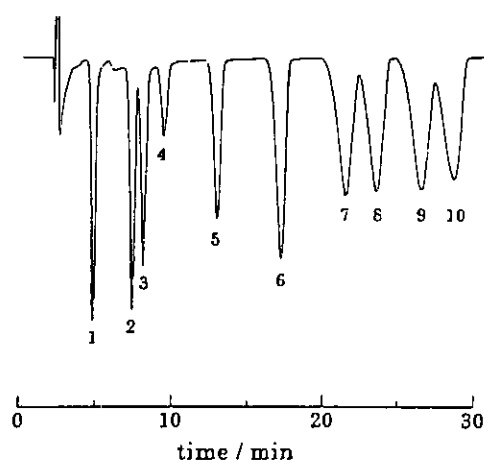


Fig. 1 陰イオン標準溶液のクロマトグラム

(Conditions) 溶媒液: 1.5 mM フタル酸緩衝液, 流速: 1.0 mL min⁻¹;
交換容量: 0.55 meq. column⁻¹; 測定波長: 270 nm; 試料導入量: 20 μL;
(Peaks): 1. F⁻, 2. Cl⁻, 3. PO₄³⁻, 4. NO₂⁻, 5. Br⁻, 6. NO₃⁻, 7. Malic acid,
8. Tartaric acid, 9. SO₄²⁻, 10. Oxalic acid

土壌抽出試料の分析. Fig. 3 に間接吸光検出 HPLC による土壌抽出液のクロマトグラムの一例を示す。本法により、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、が測定可能であった。一方、電気伝導度検出 IC により、さらに PO₄³⁻、シュウ酸イオンの検出が可能であった。また、フッ化物イオン選択性電極法により F⁻の検出も可能であった。Table 1 に、これらの方法による3つの土壌抽出試料中の無機陰イオンおよび有機酸の測定結果を示す。平衡計算の結果から、このうち SO₄²⁻、F⁻、シュウ酸は、土壌抽出試料中で Al と錯形成している可能性がある。また、Fig. 4 に蛍光検出 HPLC による Al のクロマトグラムを示す。Table 1 と Fig. 4 の結果を比較することにより、AlL_x²⁺の成分は AlF₂⁺により、ほぼ定量的に説明されることがわかった。一方、AlL_x^{≤+1}の成分に対する AlSO₄⁺あるいは AlOX⁺ (H₂OX: シュウ酸) の寄与は 10~40%程度と見積もられ、その他の配位子の存在を考える必要があることがわかった。

電気伝導度検出 IC. サプレッサー型 IC 装置を用いた。カラムには Dionex IonPac AS4A-SC (陰イオン交換カラム)、溶離液には 1.8mM Na_2CO_3 /1.7 mM NaHCO_3 の混合溶液を用いた。流速 1.5 ml/min、試料量 20 μl で測定を行った。

間接吸光検出 HPLC. カラムの調製: 化学品検査協会 L-Column ODS (150 mm x 4.6 mm i.d.) を用いた。ODS カラムを純水で洗浄後、1.0mM Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)/水・メタノール混合溶液を流し、ODS カラムを CTAB で修飾した。このカラムは陰イオン交換性を示す。カラムの陰イオン交換容量はブレイクスルー法で測定した。実際の分析に利用したカラムの陰イオン交換容量は 0.55meq./column であった。

測定条件: 1.5 mM フタル酸緩衝溶液 (pH 7.0) を溶離液として用い、流速 1.0 ml/min、測定波長 240nm、試料量 20 μl で測定を行った。

フッ化物イオン選択性電極法. フッ化物イオン電極には、Orion 社製 96-09 (複合型) を用いた。試料溶液と全イオン強度調整用緩衝液 (TISAB) を 1:1 で混合し、スターラーで攪拌しながら 30 分後の電位を測定した。TISAB の組成は NaCl 1 M, CH_3COOH 0.25 M, CH_3COONa 0.75 M, CyDTA 0.01 M, であり、CyDTA は、試料中の Al^{3+} などと F^- の錯形成を防ぐために添加した。

土壌試料. 群馬県勢多郡東村沢入の杉林中の表層土 (母材、花崗岩) および鹿児島県屋久島永田および安房地区の杉林中の表層土 (母材、花崗岩 (永田) および貢岩 (安房)) を用いた。また、蒸留水による土壌抽出液の調製は前報 (参考文献) に従った。

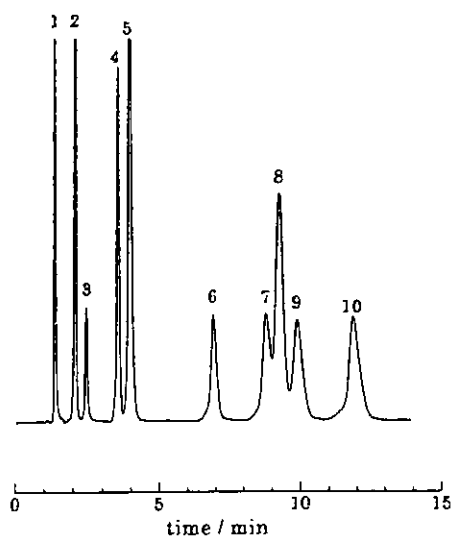


Fig. 2 陰イオン標準溶液のクロマトグラム

(Conditions) 溶離液: 1.8 mM Na_2CO_3 / 1.7 mM NaHCO_3 , 流速: 1.5 mL/min; カラム: Dionex IonPac AS4A-SC; 電気伝導度検出; 試料導入量: 20 μL (Peaks): 1. F^- , 2. Cl^- , 3. NO_2^- , 4. Br^- , 5. NO_3^- , 6. PO_4^{3-} , 7. Malic acid, 8. Tartaric acid,

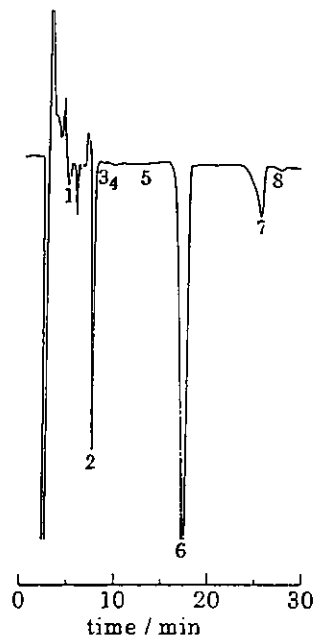


Fig. 3 土壌抽出液のクロマトグラム

(Soil sample): 鹿児島県屋久島北屋久町永田杉林土壌(母材:花崗岩)

(Conditions): Fig. 4.10 と同じ

(Peaks) 1. H^+ , 2. Cl^- , 3. PO_4^{2-} , 4. NO_2^- , 5. Br^- , 6. NO_3^- ,
7. SO_4^{2-} , 8. salic acid

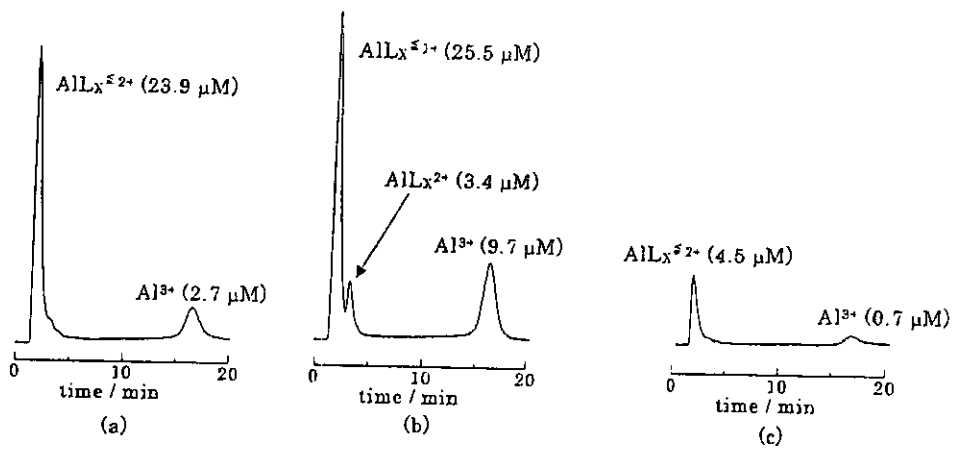


Fig. 4 蛍光検出 HPLC 法による土壌抽出液のクロマトグラム

(Soil sample) (a): 屋久島安房杉林土壌(母材:頁岩), (b): 屋久島永田杉林土壌(母材:花崗岩), (c): 東村沢入杉林土壌(母材:花崗岩)

(Condition) 溶離液: 0.07M K_2SO_4

Table 1 土壤抽出液中の無機陰イオンおよび有機酸の濃度

イオン	濃度/ μM		
	試料#1 ¹⁾	試料#2 ²⁾	試料#3 ³⁾
$\text{F}^{-4)}$	1.5	3.3	1.6
$\text{Cl}^{-5)}$	867	221	89.9
$\text{NO}_2^{-6)}$	4.0	3.8	3.7
$\text{Br}^{-6)}$	8.0	1.0	n.d.
$\text{NO}_3^{-5)}$	203	679	646
$\text{PO}_4^{3-5)}$	9.1	4.3	4.7
$\text{SO}_4^{2-6)}$	109	62.5	49.2
リンゴ酸 ⁵⁾	n.d.	n.d.	n.d.
酒石酸 ⁵⁾	n.d.	n.d.	n.d.
シュウ酸 ⁵⁾	1.1	4.8	1.9

1) 鹿児島県屋久島安房地区の杉林中の表層土（母材、頁岩）

2) 鹿児島県屋久島永田地区の杉林中の表層土（母材、花崗岩）

3) 群馬県勢多郡東村沢入の杉林中の表層土（母材、花崗岩）

4) フッ化物イオン選択性電極法

5) 電気伝導度検出 IC

6) 間接吸光検出 HPLC

<フルボ酸と Al の錯形成平衡の解析>

以上の結果から、 SO_4^{2-} 、 F^- 、シュウ酸などが、土壤抽出液中で Al と錯形成している可能性が示されたが、その他の配位子の存在を考える必要があることが分かった。そこで、その候補と考えられるフルボ酸と Al の錯形成平衡の解析を試みた。

本研究では、錯形成化学種に関する詳細な情報を得るために、蛍光検出 HPLC 法と pH 滴定法を組み合わせ、Al と配位子との安定度定数または条件安定度定数を見積ることを試みた。蛍光検出 HPLC システムは、これまでの装置と同じである（参考文献 1））。本実験で用いたフルボ酸は、群馬県勢多郡東村沢入杉林表層の土を用い、International Humic Substance Society Method (IHSS 法)（参考文献 2））により抽出した。また、平衡計算には、平衡計算プログラム(MINEQL⁺)を用いた。

Al-シュウ酸(Oxa)錯体の安定度定数の見積り

まず、Al との安定度定数が既知のシュウ酸 (HOxa)、ニトリロ三酢酸、クエン酸を用いて測定法の確立を試みた。測定法および計算方法をシュウ酸の場合について記述すると、Al-Oxa 錯体の 1 対 1 錯体が主に形成されるように、pH を 3.5 以下、 HOxa 濃度 $18.5\mu\text{M}$ 、Al 濃度 $37\mu\text{M}$ とし、pH を細かく変化させた試料溶液をつくり、蛍光検出 HPLC により、

Al-Oxa 錯体と Al^{3+} の測定を行った。また、イオン強度を一定にするために 0.1MNaNO_3 を加えた。

Al と Oxa の錯生成平衡反応は、(1)式のように表され、そのときの安定度定数 β は、(2)式のように定義される。



$$\beta = \frac{[\text{AIL}^+]}{[\text{Al}^{3+}][\text{L}^{2-}]} \quad (2)$$

Al^{3+} 濃度と Al 錯体濃度は、実験より得られるが、 $[\text{L}^{2-}]$ 濃度は、pH に依存するため、以下のような条件安定度定数 β' を定義する。

$$\beta' = \frac{[\text{AIL}^+]}{[\text{Al}^{3+}](\text{[L]}_{\text{total}} - [\text{AIL}^+])} \quad (3)$$

これより、各 pH での $\log \beta'$ を求め、プロットした結果を Fig.5 に示す。 $\log \beta$ と $\log \beta'$ は、(4)式のような関係があり、この式に基づいて、カーブフィッティングを行うことで、 $\log \beta$ と pK_a を見積ることができる。

$$\log \beta' = \log \beta - \log \{1 + 10^{(-\text{pH} + \text{pK}_{a2})} + 10^{(-2\text{pH} + \text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a1})}\} \quad (4)$$

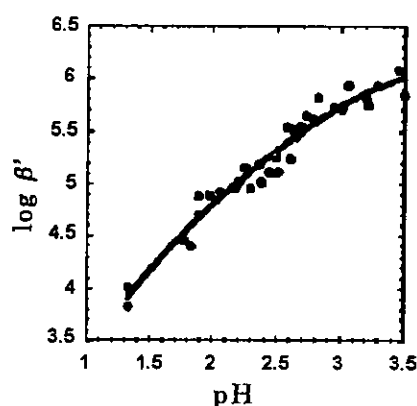


Fig.5 Al-Oxa の各 pH に対する $\log \beta'$

その結果を Table 2 に示す。同様に、配位子にニトリロ三酢酸、クエン酸を用いたときの結果も示す。 $\log \beta$ と pK_a は、文献値とおおむね一致した。これより、本法が $\log \beta$ と pK_a を見積るのに有効であると判断できる。

Table 2 $\log \beta$ と pK_a

	シュウ酸		ニトリロ三酢酸		クエン酸	
	実験値	文献値	実験値	文献値	実験値	文献値
$\log \beta$	6.24	6.10	12.59	12.72	10.77	10.72
pK_{a1}	1.36	1.04	1.57	1.80	2.40	3.12
pK_{a2}	3.32	3.82	3.04	2.48	4.95	4.76
pK_{a3}			9.57	9.65	6.62	6.39

Al-Oxa 錯体の存在割合

次に、さらに広い pH 領域で検討を行った。Fig.6 は、pH に対する Al-Oxa 錯体の存在割合で左が実験値、右が平衡計算値を示している。Al 錯体がすべて Al-Oxa 錯体であると仮定すると、pH3.8 以上のところで、実験値と平衡計算の値が一致しなくなっている。むしろ、pH を変化させたときの実験値における Al 錯体の存在割合が、平衡計算における Al^{3+} 以外の化学種の割合と非常によく一致していることから、ヒドロキシ Al イオンがかなりの割合で Oxa と錯形成していることが示唆された。これまでは、このような錯生成を考慮しなかったが、実際の環境分析では、非常に重要であると考えられる。

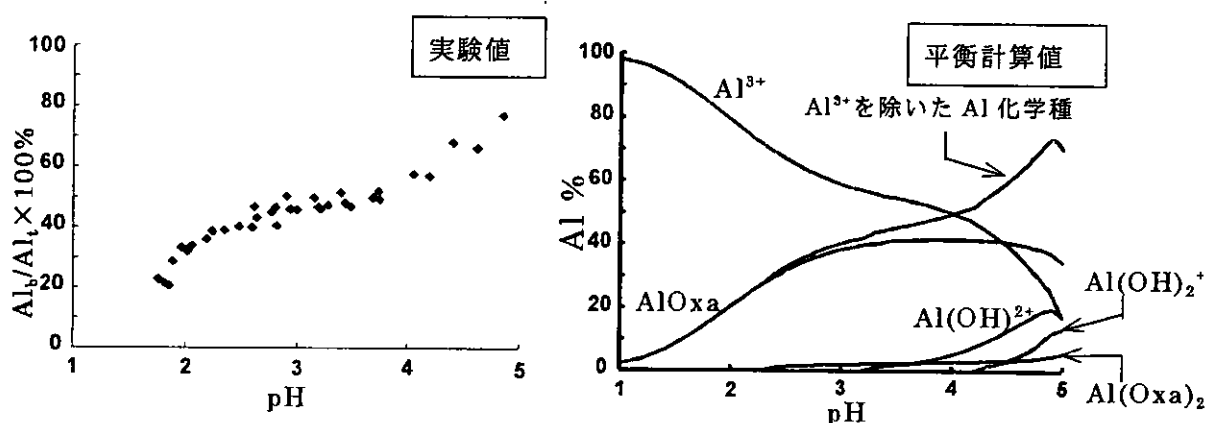
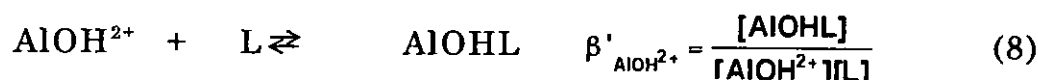
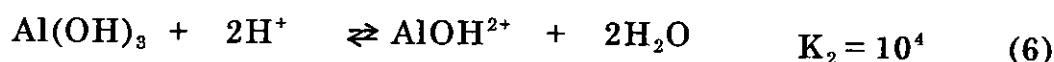
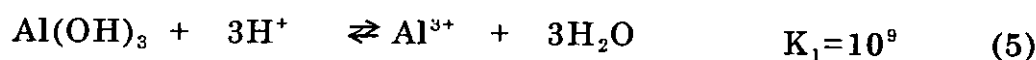


Fig.6 pH と Al-Oxa 錯体の存在割合の関係

Al-フルボ酸錯体の安定度定数の見積り

Al の加水分解を考慮し、Al とフルボ酸の条件安定度定数を見積るために、以下の式を用いた。



$$C_L = [L] + [AlL] + [AlOHL] \quad (9)$$

$$[Al]_b = [AlL] + [AlOHL] \quad (10)$$

$$[Al]_{ub} = [Al^{3+}] + [AlOH^{2+}] \quad (11)$$

$$[Al]_b = \frac{C_L (\beta'_{Al^{3+}} K_1 [H^+] + \beta'_{AlOH^{2+}} K_2) [Al]_{ub}}{K_1 [H^+] + K_2 + (\beta'_{Al^{3+}} K_1 [H^+] + \beta'_{AlOH^{2+}} K_2) [Al]_{ub}} \quad (12)$$

横軸をフルボ酸と非結合の Al 濃度 ($[Al]_{ub}$)、縦軸をフルボ酸と結合した Al 濃度 ($[Al]_b$) としてプロットし、(12)式に合うようにカーブフィッティングを行った結果を Fig.7 に示す。

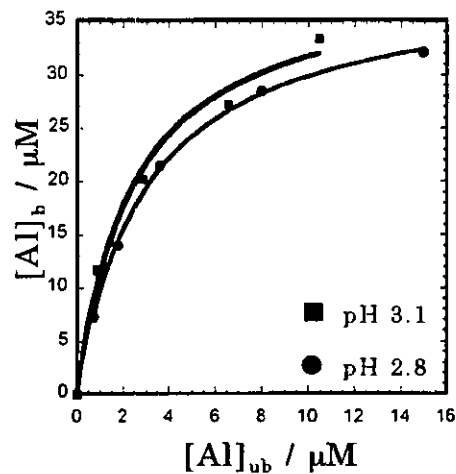


Fig.7 フルボ酸と結合した Al 濃度と
非結合の Al 濃度の関係

■は pH3.1、●は pH2.8 による結果を示している。Fig.7 より、 Al^{3+} と $AlOH^{2+}$ の $\log\beta'$ は、表 2 のようになった。pH2.8 及び 3.1 のいずれの場合も、 $\log\beta'_{Al^{3+}} < \log\beta'_{AlOH^{2+}}$ となり、Al とフルボ酸の錯生成平衡では、 Al^{3+} より $AlOH^{2+}$ のほうがフルボ酸と錯生成しやすいことがわかる。

一方、杉林土壌抽出液に対して同様の検討を行った。結果はまだ予備的ではあるが、土壌抽出液中に主として含まれる配位子の条件安定度定数は pH 3.3 において $\log\beta'_{Al^{3+}} = 5.4$ 、また $\log\beta'_{AlOH^{2+}} = 7.1$ という結果が得られた。これは、フルボ酸に対して得られた値 (Table 3) と良く一致しており、土壌中の Al の配位子としてフルボ酸が重要な役割を果たしていることを示唆する結果である。

Table.3 Al^{3+} と $AlOH^{2+}$ の $\log\beta'$		
pH	$\log\beta'_{Al^{3+}}$	$\log\beta'_{AlOH^{2+}}$
2.8	5.2	7.4
3.1	5.3	7.2

4. まとめ

電気伝導度検出 IC と間接吸光検出 HPLC およびフッ化物イオン選択性電極法により、土壌抽出試料中の無機陰イオンおよび有機酸の測定を行ったところ、Al と錯形成する物質として SO_4^{2-} 、 F^- 、シュウ酸が検出された。このうち AlL_x^{2+} の成分は AlF^{2+} により、ほぼ定量的に説明されたが、一方、 $AlL_x^{\leq +1}$ の成分に対する $AlSO_4^+$ および $AlOX^+$ の寄与は 10～40% 程度と見積もられ、その他の配位子の存在を考える必要があることが分かった。そこで、

その候補と考えられるフルボ酸と Al の錯形成平衡の解析を試みた。その結果、 Al^{3+} だけでなく、 $AlOH^{2+}$ とフルボ酸との錯生成も考慮したときの条件安定度定数を見積ることができた。今までは、ヒドロキソ Al イオンの挙動を考慮しなかったが、今後はこれを含めて検討していく必要がある。また、杉林土壌抽出液に対して同様の検討を行った結果、土壌抽出液中に主として含まれる配位子の条件安定度定数はフルボ酸に対して得られた値と良く一致した。これは土壌中の Al の配位子としてフルボ酸が重要な役割を果たしていることを示唆する結果と考えられるが、土壌抽出液中には、他の金属イオンなども含まれており、そうした要素を考慮した実試料の解析は今後の検討課題である。

引用文献

- 1) K. Tsunoda, T. Yagasaki, S. Aizawa, H. Akaiwa, and K. Satake: Determination and Speciation of Aluminum in Soil Extracts by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection Using 5-Sulfo-8-quinolinol, Anal. Sci., 13, 757-764 (1997).
- 2) http://www.ans.kobe-u.ac.jp/bes/soil/jhss/ihss_md.html

〔国際共同研究等の状況〕

なし

〔研究成果の発表状況〕

(1) 誌上発表

- ① A. Takatsu, Y. Ezoe, S. Eyama, A. Uchiumi, K. Tsunoda and K. Satake, Aluminum in lake water and organs of a fish *Tribolodon hakonensis* in strongly acidic lakes with a high aluminum concentration, Limnology, 1(3), 165-169 (2000).
- ② E. Yoshimura, K. Tsunoda, A. Takatsu and K. Satake, The Determination and Speciation of Aluminum and Its Behavior in the Environment, Global Environmental Research, 4(1), 61-71 (2000).
- ③ K. Tsunoda, T. Umemura, K. Ohshima, S. Aizawa, E. Yoshimura and K. Satake: Determination and Speciation of Aluminum in Environmental Samples by Cation Exchange High-performance Liquid Chromatography with High Resolution ICP-MS Detection, J. Water Soil Poll., in press.

著書

- ① 高津章子、角田欣一「陸水・生物資料中の Al 分析」、佐竹研一編「酸性雨研究と環境資料分析 環境試料の採取・前処理・分析の実際」、愛智出版、(2000)。

(2) 口頭発表

- ① K. Tsunoda, T. Umemura, M. Akashi, E. Yoshimura and K. Satake, Determination and Speciation of Aluminum Soil Extracts by HPLC and ^{27}Al NMR, 6th International Conference on Acidic Deposition (Acid Rain 2000), Tsukuba (2000.12).
- ② K. Asaka, T. Umemura, K. Tsunoda, H. Ozaki and K. Satake, Application of Electrospray Ionization Mass Spectrometry to Aluminum Speciation, 6th International Conference on Acidic Deposition (Acid Rain 2000), Tsukuba (2000. 12).
- ③ 角田欣一、山田英彦、大島一将、渡辺洋、佐竹研一、酸性雨影響評価を目的とした土壌抽出液中の Al のスペシエーション 杉林内土壌における Al とシュウ酸の挙動、日本分析化学会、第 60 回分析化学討論会、p. 31、弘前、5 月 (1999)。
- ④ 浅賀克彦、梅村知也、角田欣一、尾崎広明、エレクトロスプレーイオン化質量分析法による Al-有機酸の測定、日本分析化学会、日本分析化学会第 48 年会、p. 298、神戸、9 月 (1999)。
- ⑤ 梅村知也、山田英彦、角田欣一：間接紫外吸光検出イオン対クロマトグラフィーによる土壌抽出液中の無機陰イオン及び有機酸の分離定量、日本化学会第 78 春季年会、千葉、3 月 (2000)。
- ⑥ 黄希賢、宇佐美洋介、梅村知也、角田欣一：高速液体クロマトグラフィーによる水溶液中の Al の錯形成平衡に関する基礎検討、日本化学会第 78 春季年会、千葉、3 月 (2000)。
- ⑦ 梅村知也、山田英彦、角田欣一、佐竹研一：間接紫外吸光検出イオン対クロマトグラフィーによる多成分同時定量法の開発、第 61 回分析化学討論会、長岡、5 月 (2000)。
- ⑧ 浅賀克彦、梅村知也、角田欣一、尾崎広明：Al のスペシエーションへの ESI-MS の適用に関する基礎的検討 (第 2 報) - Al-有機酸錯体の測定における対イオンの影響、第 61 回分析化学討論会、長岡、5 月 (2000)。
- ⑨ 梅村知也、明石真理子、小竹玉緒、角田欣一、吉村悦郎、佐竹研一： ^{27}Al NMR と HPLC 法による Al^{3+} とフミン酸、フルボ酸との錯生成平衡の解析、日本分析化学会第 49 年会、岡山、9 月 (2000)。
- ⑩ 水戸部傑、梅村知也、小竹玉緒、角田欣一、佐竹研一：間接紫外吸光検出イオン対クロマトグラフィーによる環境試料中の陽/陰イオンの同時分析、日本分析化学会第 49 年会、岡山、9 月 (2000)。
- ⑪ 宇佐美洋介、梅村知也、小竹玉緒、角田欣一、佐竹研一：分子分画法を用いた土壌抽出液中の Al のスペシエーション、日本分析化学会第 49 年会、岡山、9 月 (2000)。
- ⑫ 梅村知也、小竹玉緒、角田欣一：環境中 Al のスペシエーションの現状と問題点、日本分析化学会第 49 年会若手シンポジウム、岡山、9 月 (2000)。

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし

③花崗岩地域における Ca の動態に関する研究

＜屋久島の土壌・水・植物系＞

元素組成からみた特徴

わが国のような島弧や海洋島の降水は、海塩成分の寄与が大きく、海水に多く含まれる Na や Cl では特にその寄与の強いことが知られている。屋久島の降水は、Na や Cl ばかりでなく Mg についても、それらの割合が季節に拘わらず比較的一定で海水のそれにほぼ等しい（図 1）。従って、これら成分については海塩起源であることが強く示唆される。

一方、降水に含まれる非海塩成分については様々な発生源が考えられている。藤田ら（2000）は、東アジア地域の降水の組成を広域的に比較した結果、大陸からの距離と共に Ca や NH_4 などの塩基性成分、 SO_4 や NO_3 などの酸性成分が系統的に減少することを明らかにした。中野ら（2000）は、更に他地域における降水データと比較した結果、日本の降水はアジア大陸から、日本の太平洋側地域、日本海側地域、島あるいは遠隔地の順序で塩基性度/酸性

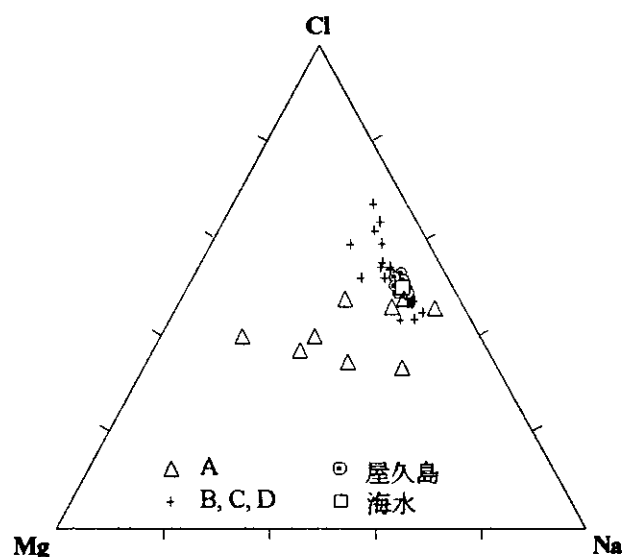


図 1. 東アジア地域の降水の Na-Mg-Cl 比
A: 中国、韓国、B: 日本海側、C: 太平洋側、D: 遠隔地

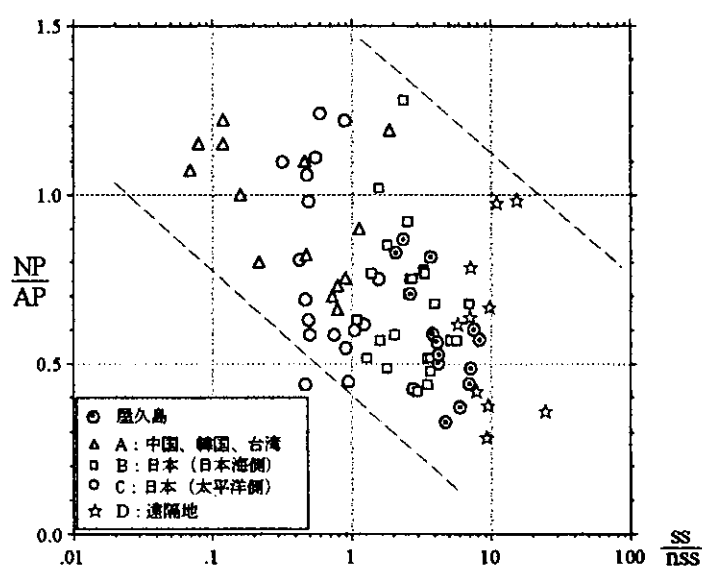


図 2. 東アジア地域の降水の組成変化
NP: 塩基性ポテンシャル、AP: 酸性ポテンシャル
ss: 海塩成分、nss: 非海塩成分

度の割合が順次減少して行くことを示した（図 2）。屋久島の降水に含まれる非海塩硫酸塩や窒素酸化物の濃度は冬期に高く夏期に低く、それに応じて pH は冬

期に低く、より強い酸性を示す(図3)。このような屋久島の降水の特徴は、日本海側の降水と良く似ている。九州や本州に近いにも拘わらず、このような降水に認められる特徴は、屋久島が東シナ海を介してアジア大陸に面していること、また卓越風が夏期を除いて北→南～西→東であり(永渕, 2000)、大陸由来の酸性物質の影響を直接受けやすいためである。すなわち、屋久島の酸性雨における主たる酸性物質は、日本列島ではなくアジア大陸にその起源がある。

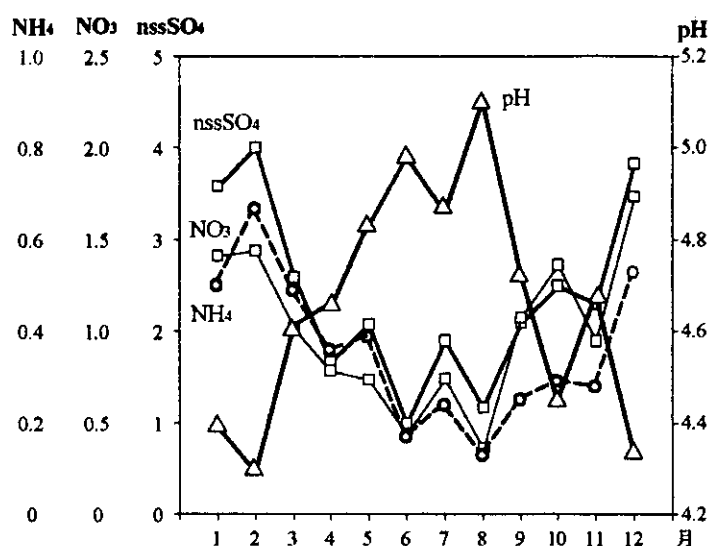


図3. 屋久島の降水のpH, nssSO4, NO3, NH4の月別変化

屋久島はその大半が花崗岩で占められているが、多量の降水により風化が進行している。その結果、土壌中の塩基成分、特にCaは非常に乏しくなっている。難水溶性のZrやTiは、降水中ではきわめて微量で無視できるが、岩石の風化過程では残留する元素である(Kirkwood and Nesbitt, 1996)。Tiを残留成分として規格化することにより、花崗岩の風化過程における元素の溶脱-残留の程度を定量化できる(Nakano et al., 2001b)。その結果、屋久島の土壌B層下部からC層上部では、花崗岩のCaの90%以上が減少していることが明らかとなった。酸の主な中和物質であるCaが土壌中に枯渇しているため、屋久島の河川水は他の花崗岩地域に比較して明らかに酸性化している。また小流域の溪流水の水質は高度依存性が明瞭で、特に高度1000m以上ではpH6.0以下の酸性溪流水が多く認められる。高度と共に、土壌層は薄くなるが、降水量は増加し降水の溶存成分は減少する。このような変化は、陸域生態系の中和ポテンシャルに対して全て負のフィードバック機構として働く。このことが、高度上昇に伴う溪流水の酸性度の上昇や濃度の減少が生じた原因と考えられる。言い換えれば、屋久島の河川水は降水の影響を強く受けている。これは屋久島の河川水のNa:Mg:Cl比などが海水に近く、海塩起源の降水の組成に強く影響されているという結果と調和的である(Nakano et al., 1996)。

Sr 同位体による検討

わが国の降水への海塩成分の寄与は大きい、一般にCaとSO₄はその80%以上が非海塩成分であり、また両者の間には正の相関関係が認められる。屋久島

の降水への海塩成分の寄与は大きいものの、Ca と SO_4 についてはその 50~70% 以上は非海塩起源である (Fig. 6: Nakano et al., 2000)。一方、屋久島の降水の Sr 同位体組成は、季節に拘わらず海水の値にほぼ等しい。非海塩起源の Ca や Sr の起源として、中国の乾燥地帯を起源とする黄砂に含まれる炭酸塩鉱物が考えられている (Nakano and Tanaka, 1997; Nakano et al., 2000)。しかし降水と黄砂炭酸塩の Sr 同位体組成の比較から、屋久島の降水への黄砂物質の寄与は、Sr に関して 10% 以下である。これらのことから、屋久島の降水に可溶する非海塩成分の Sr 同位体組成は海水に近いと考えられる。

非海塩起源の Ca の起源としては、ダストや石炭灰などが考えられている。しかしながら、植生に覆われた山岳地域では、表層を構成する植物あるいは植物を起源とする腐食物などが大気にリターンし、降水組成に影響する可能性が考えられる。他の山岳地域における降水と比較した結果、土壌鉱物の Sr 同位体組成は降水と全く異なっており、それらが溶解し降水の可溶成分として存在する可能性は考えにくい (Nakano et al., 2001d)。長野県八ヶ岳地域では、降水の Sr や Ca の多くは、年間を通して植物由来の Sr や Ca に由来する可能性が報告されている (Nakano and Tanaka, 1997)。屋久島の植物の Sr 同位体組成は、土壌の母材の性質を反映して堆積岩地域ではやや高く、花崗岩地域ではやや低いが、全体としてみると海水の値に近い (Table 2; Nakano et al., 2000)。これらのことから、屋久島の降水に可溶する非海塩起源の Sr は、海水の Sr 同位体組成に近い値をもつ植物に由来すると考えられる。山岳地域における降水の Sr 同位体組成は、周辺の植物の値に伴って変化する傾向を示す (図 4)。このことも、植生に覆われた地域では、降水に含まれる Ca や Sr が主に植物に由来することを示唆している。

植物の Sr 同位体組成は、Sr の起源物質である降水由来の Sr と岩石由来の Sr との混合の割合に応じて両者の間に入る。屋久島の植物の Sr 同位体組成が岩石より降水の値に近いことは、岩石由来の Sr や Ca の植物体への寄与が小さいことを示している。土壌水

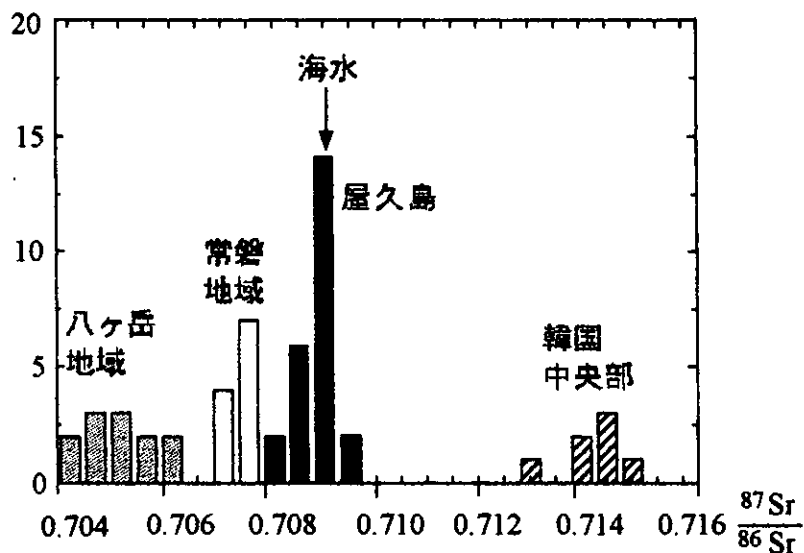


図4. 植物のSr同位体組成の地域的变化
地質環境や降水の相違に応じて植物のSr同位体組成は変化する。
屋久島のSr同位体組成は海水の値に近い。

や土壌交換性成分の Sr 同位体組成が海水の値に近いこともこの考えに調和的である。

渓流水への大気起源物質の影響

屋久島の渓流水に含まれる非海塩起源 SO_4 は、北西斜面で高く南東斜面で低い (Fig.1: Nakano et al., 2001c)。屋久島の花崗岩は硫化鉱物に乏しく、渓流水に含まれる硫黄の究極の起源は大気にあると考えられる。従って、渓流水の水質に認められる地域性は、大陸からの酸性降下物が渓流水に現れていることを示している。渓流水の Ca や Si 濃度も北西斜面で高く南東斜面で低いが、pH や Na, Cl 濃度にはそのような傾向は認められず、高度と共に減少する傾向が認められる (Fig.1: Nakano et al., 2001c)。このことは、北東斜面では酸性物質の寄与が強いため風化が進み、それと共に中和反応が進行する結果、河川水の pH は回復し、同時に岩石由来の Ca や Si が高くなったと考えれば説明できる。

河川水に含まれる陽イオンは究極的には大気および岩石に求められる。一方、河川水の塩素は降水に、陽イオンは降水と岩石の風化によりもたらされたと近似できる場合が多い。Nakano ら (2001a) は、このような仮定の基に、長野県の八ヶ岳地域の渓流水について、溶存陽イオンに対する降水起源および岩石起源の割合を2つの方法により検討した。一つは、両者の陽イオン/塩素イオン濃度比を用いる方法であり、もう一つは両成分および基盤の岩石・鉱物の Sr 同位体組成から求める方法である。

Ca や Sr については両方法により求めた値が良い一致を示し、両元素の 80%~90% 程度は岩石の風化に寄与すると見積もっている (図5)。同地域の基盤は安山岩から構成され、渓流水は弱アルカリ性で、岩石の風化によりもたらされる主な塩基成分は Ca である。河川水に含まれる Ca に対して岩石由来の Ca が多ければ、大気よりもたらされる酸性物質は中和されていると考えられる。

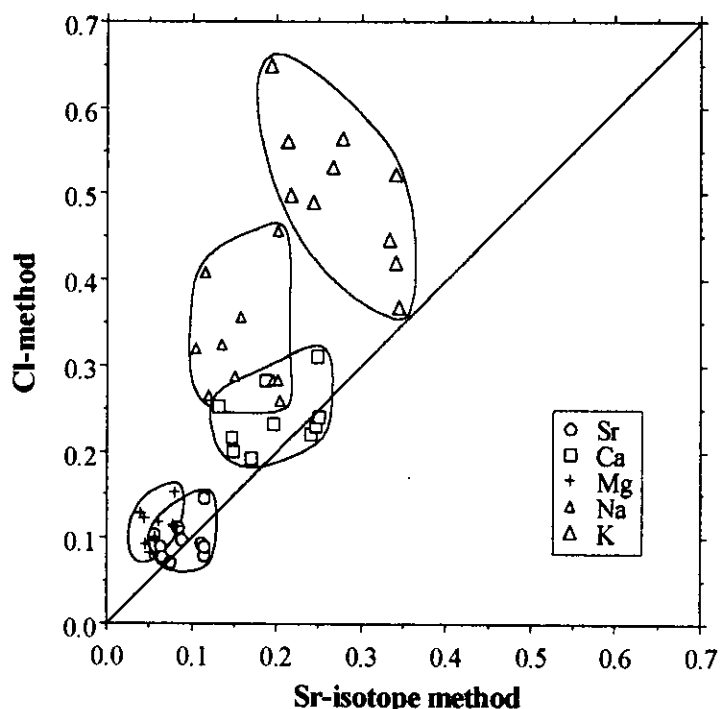


図5. 塩素法およびSr同位体法により推定した河川水に可溶する成分に含まれる降水起源の割合。八ヶ岳地域の弱アルカリ河川水の例。

屋久島の河川水は降水に比べてCa/Cl比は約2倍高くなっており、Caの約50%は岩石に由来すると考えられる。花崗岩に含まれるCaは斜長石に由来する。斜長石、降水、渓流水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の平均は、それぞれ0.7078、0.7092、0.7085であり、河川水のSr同位体組成は両端成分の中間の値を示す。このように、両方法により見積もられたCaやSrの値は良い一致を示す。

二例の比較からは、岩石の風化によりもたらされるCaやSrが60~70%程度でも、河川水の酸性化が進行すると考えられる。土壌内での酸緩衝プロセスや、更に多くの事例について検討する必要があるものの、塩素などの元素組成やSr同位体を利用した風化の寄与を求める方法は、流域の酸中和能の検討に利用できるかも知れない。

鉛同位体による検討

屋久島の岩石および河川水の鉛同位体組成の結果を図6に示す。両者は明らかに異なる組成を示しており、河川水の鉛の起源が岩石にすべて由来しないことを明瞭に示している。屋久島の降水のPb同位体組成については分析していないが、大気エアロゾルの鉛同位体組成は、その発生源により異なることが報告されている

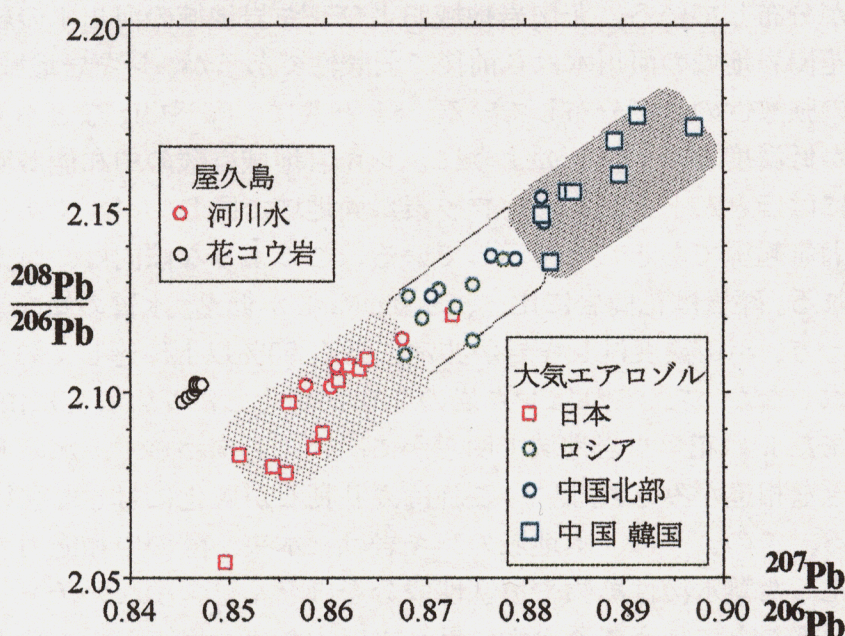


図6. 屋久島の河川水、基盤花コウ岩と東アジアの大気エアロゾルの鉛同位体組成の関係

屋久島の河川水の鉛同位体組成は、岩石の値と異なり、日本の大気エアロゾルの値に似ている。エアロゾルの組成はMukai et al. (1994)より。

(例えば Mukai et al., 1994)。屋久島の河川水の鉛同位体組成は日本のエアロゾルの領域にプロットされる。上記したように、屋久島の降水に含まれる酸性物質は主にアジア大陸に由来すると考えられ、実際のデータとの間に不一致が認められる。良く知られているように、重金属元素は土壌に強く吸着される。屋久島の土壌において、鉛は上層に濃縮している (Nakano et al., 2001b)。重金属元素は有機物や粘土鉱物に強く吸着されるため、河川水に流出していない

と報告されている (Erel et al., 1997)。一方、Jeon and Nakano(2001)は、韓国の河川水について検討した結果、流域の岩石の鉛同位体組成が大きく変動するのに比べて、河川水の鉛同位体組成は流域の地質によらず均質で、かつ降水の鉛同位体組成の平均に近いことから、河川水の鉛の起源が降水に由来することを報告している。屋久島の土壌下部に吸着している鉛は、日本の本土からもたらされるもので、アジア大陸に起源をもつ大気鉛とは異なるものかも知れない。屋久島の河川水に含まれる鉛の起源を明らかにするには、降水と同時に土壌における重金属元素の動態を、鉛同位体を用いて検討する必要がある。

<瀬戸地域の土壌・水—植物系>

元素組成から見た特徴

愛知県瀬戸地域には、花崗岩と共にチャートや花崗岩の風化物からなるレキ岩が分布している。花崗岩地域およびレキ岩地域の河川水の組成を図 7 に示す。花崗岩地域の河川水は 6 前後で弱酸性であるが、レキ岩地域では pH が 5.0 以下の強酸性の水が分布している。Si と共に、Ca や Mg などレキ岩地域の水の方が低濃度を示す。このように、レキ岩地域は酸の中和能が明らかに低い。岩石にはほとんど含まれないフッ素が両地域で同じレベルであることは、フッ素が大気起源であることを示している。このような傾向は、塩素についても認められる。礫岩は花崗岩に比べ、Ca, Mg, Na, K が低く、水質の傾向と調和的であった。一方、 SiO_2 濃度はレキ岩が非常に高く 90% 以上に達しており、水質の傾向と一致しなかった。これはレキ岩の SiO_2 が風化しにくい石英に由来するためである。また K は花こう岩地域で明らかに高いにも拘わらず、水の K 濃度は両地域で大きな相違がみられない。これはカリ長石が風化に対して強いことに起因している。このように、本地域のレキ岩は、本来、酸の中和能力の低い花こう岩が風化した難水溶性鉱物や塩基性成分をほとんど含まないチャートから構成されていることに加えて透水性に優れているため、岩石からの溶出が低い。このような塩基成分供給能が極端に低い基盤岩の性質が水質に表れていると考えられる。

Sr 同位体による検討

わが国の降水の水質は NaCl タイプであり Ca が少ないのに対し、河川水は中性～弱アルカリ性を示し Ca-HCO_3 タイプの水質を示すのが一般的である。本地域の表層水は屋久島の河川水と同様 Na-HCO_3 、Na-Cl タイプが多い。表層水が Ca に乏しいことは、岩石から溶出する Ca が少なく、Na や Cl に富む酸性降水の組成を強く反映していることを示している。本地域の河川水は、岩石からの溶出成分より降水成分の影響の強いことが示唆されるが、この点について Sr 同位体組成から検討した。

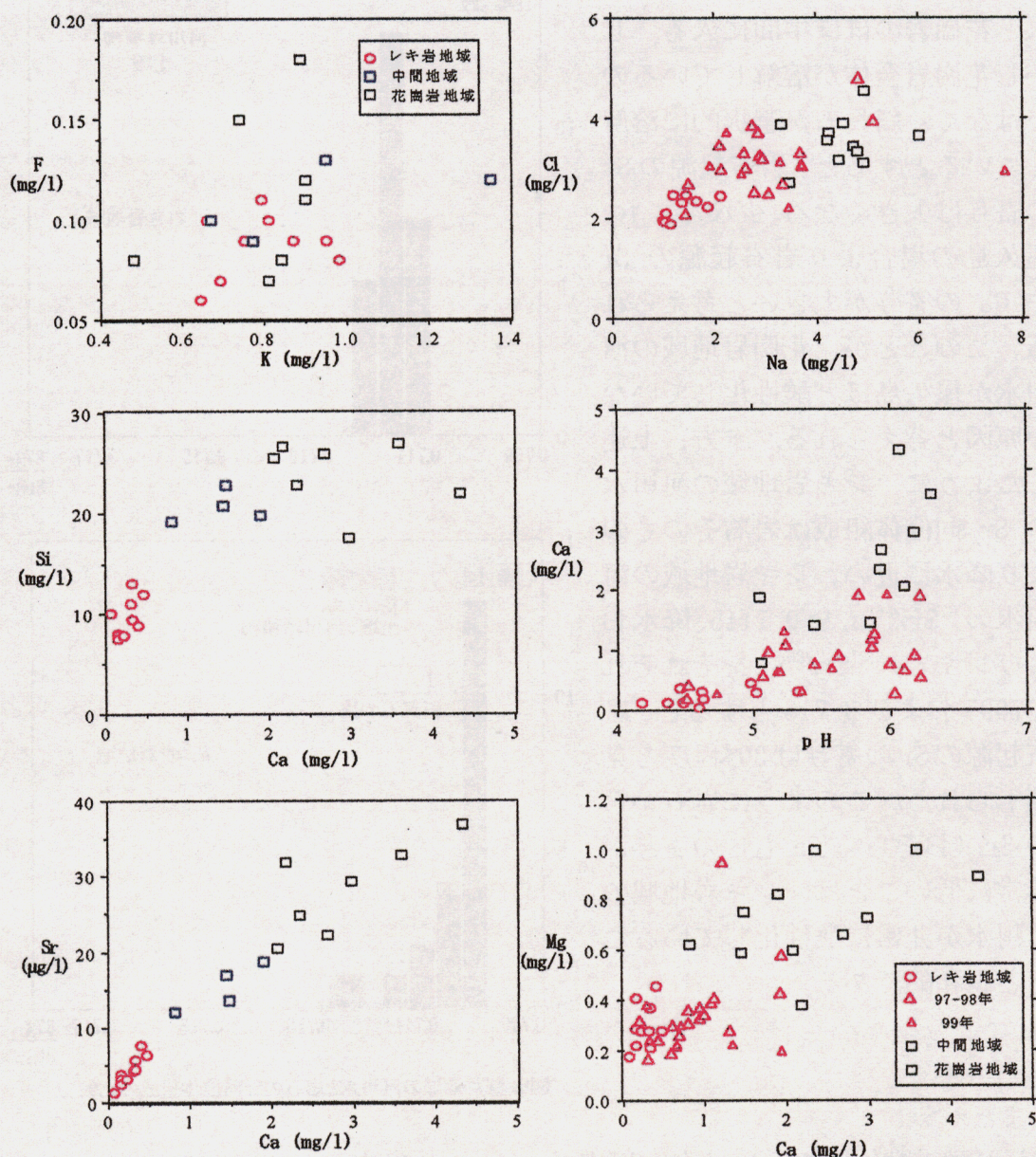


図7. 愛知県瀬戸地域のレキ岩と花崗岩を流域にもつ河川水の水質比較

レキ岩地域の河川水はpHが低く、CaやSr濃度が低い。

花崗岩の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は 0.712 ± 0.001 の狭い範囲に入るのに対して、レキ岩は 0.716 前後の高い値を示す (図8)。河川水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の時間的変化は非常に小さかった。一方、降水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は季節的に多少変動するが 0.7094 – 0.7107 の比較的狭い範囲であった。岩石の Sr 同位体組成を反映して、両地域の河川水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ も多少異なり、花崗岩地域では 0.7105 前後、礫岩地域では 0.7115 前後の値を示す例が多い。必ずしも明瞭に区別できない場合もあるが、礫岩地域の河川水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は花崗岩地域より 0.001 程度高いが、全体としてみると、岩石より降水の値に近く、水の Sr、従って Ca や他の塩基成分も、降水の影響を強く受けているといえる。

花崗岩地域のSr同位体組成は降水と花崗岩のほぼ中間に入る。しかし花崗岩全体が溶解しているのではなく、斜長石が選択的に溶解しているとすると、岩石起源のSrの寄与は大きくなる。少なくとも、屋久島の場合より岩石起源のSrやCaの寄与が大きいと考えられる。このことが、花崗岩地域の河川水が屋久島ほど酸性化していない原因と考えられる。一方、上述したように、レキ岩地域の河川水のSr同位体組成は岩石そのものより降水に近い。レキ岩地域の河川水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を0.7115、降水およびレキ岩の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ をそれぞれ0.7095および0.716とすると、岩石起源のSrの寄与は30%程度と見積もられる。このように岩石からのSr（おそらくCaも）の寄与が非常に低いことは、レキ岩地域の河川水が非常に酸性化していることと調和的である。

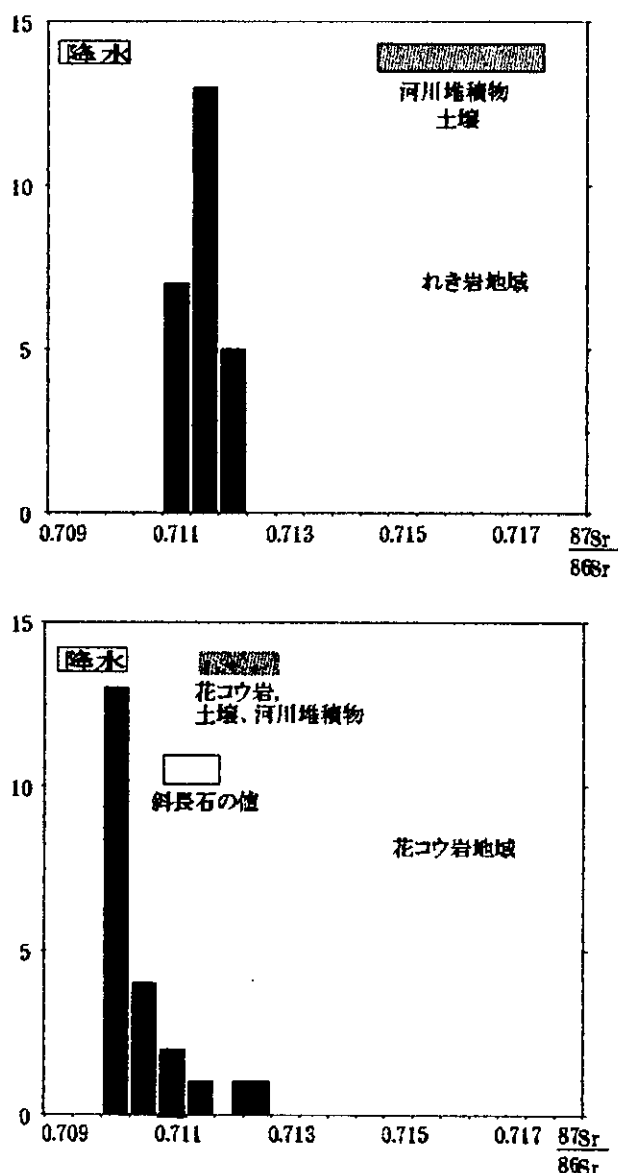


図8. 瀬戸地域の河川水と岩石のSr同位体組成の比較

くまとめ>

わが国の酸性雨のpHは全国規模で4.6~4.7程度であり、風化能力の低い地質環境でもっとも強くその影響が表れると考えられる。多くの花崗岩地域の河川水は中性付近のpHを示し、特に顕著な河川の酸性化は認められない。これは岩石由来の塩基性成分による中和が達成されているためである。降水、河川水、岩石のSr同位体組成や元素組成を組み合わせることにより、河川水への岩石あるいは降水に由来する寄与をある定量的に見積もることができる (Nakano et al., 2001a)。このような検討によれば、中性河川水に可溶するSrやCaの70-80%程度は岩石に由来すると見積もられた。一方降雨量の多い屋久島については、5.5~6.5程度の酸性河川水が広く認められ、岩石由来のCaやSrは50%と見積もられた。石英を主とする塩基成分に非常に乏しいレキ岩地域では、pH

が6.0～4.5の強い酸性河川水が認められる。Sr 同位体による検討からは岩石起源の Sr は 30%程度であった。酸性降水物と共にもたらされる重金属元素は土壌上層でトラップされるが、鉛同位体を用いた検討からは河川水の鉛は大気起源であり、土壌の交換性サイトは大気起源の鉛に飽和していると考えられた。

引用文献

- 1) Erel Y., Alain V., and Ludwik H. (1997) *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.61, no. 21, 4495-4505.
- 2) Fujita, S., Takahashi, A., Weng, J. H., Huang, L. F., Kim, H. K., Li, C. K., Huang, F. T. C., Jeng, F. T. (2000) *Atmospheric Environment* v.34, 525.
- 3) Jeon S-R. and Nakano, T. (2001) *Water, Air and Soil Pollution* (in press).
- 4) Kirkwood, D. E. and Nesbitt, H. W. (1996) *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.55, 1295.
- 5) Mukai H., Tanaka A. and Fujii T. (1994) *Jour. Geophys. Res.*, v.99, 3717-3726.
- 6) Nakano, T., Yokoo, Y. and Okumura, M. and Satake, K. (1996) *Proceeding of International Symposium of Acidic Deposition and Its Impact. NIES*, 172.
- 7) Nakano, T. and Tanaka, T. (1997) *Atmospheric Environment*. v.31, 4237-4245.

〔国際共同研究等の状況〕

なし

〔研究成果の発表状況〕

(1) 誌上発表

- ①Nakano, T., Kasasaku, K., Minari, T., Satake, K., Yokoo, Y., Yamanaka, M. and Ohde, S. (2000) *Global Environmental Res.* v.4, 39-48.
- ②Nakano, T., Yokoo, Y. and Yamanaka, M. (2001a) *Hydrological Processes* (in press).
- ③Nakano, T., Yokoo, Y., Anma, R., and Shindo, J. (2001b) *Water, Air and Soil Pollution* (in press).
- ④Nakano, T. Jeon, S-R., Shindo, J. Fumoto, T., Okada, N. and J. Shimada. (2001c) *Water, Air and Soil Pollution* (in press).
- ⑤Nakano, T., Okumura, M., Yamanaka, M. and Satake, K., (2001d) *Water, Air and Soil Pollution* (in press).
- ⑥永渕修(2000) 酸性雨研究と環境試料分析. 愛智出版、51-69.
- ⑦中野孝教、横尾頼子、田端鈴 (1998) *ぶんせき*. v. 10, 785-790.

(2) 口頭発表

なし

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし