

Studies on the Deposit of Heavy Metals in *Pinus densiflora* Leaves from the Kanazawa Castle Area, Kanazawa City, Ishikawa Prefecture

メタデータ	言語: jpn
	出版者:
	公開日: 2019-12-05
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者:
	メールアドレス:
	所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00056363

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



本浄高治*：金沢城内のアカマツの葉の微量重金属成分 の分析と存在状態について

T. HONJO* : Studies on the Deposit of Heavy Metals in *Pinus densiflora* Leaves from the Kanazawa Castle Area,
Kanazawa City, Ishikawa Prefecture

緒 言

植物による金属の濃縮の問題は、一般に、根からの金属の吸収(取り込み)、植物組織中での金属の移動、植物の空胞(液胞)中の金属の集積(蓄積)にわけて考えることができる。そして特定の金属を濃縮しうる植物は、例えばリュウブにコバルト、ヘビノネゴザにカドミウムと鉛、アジサイにアルミニウム、茶樹にアルミニウムとマンガン、ホンモンジゴケに銅などそれら重金属元素による環境汚染を探る指標となりうる。本研究は鉛汚染の著しい金沢城内の土壌で育成しているアカマツの葉の主要ならびに微量成分を発光分析とケイ光X線法により破壊ならびに非破壊同時多元素の定性分析を行ない、確認された重金属成分を原子吸光法で定量し、アカマツの重金属濃縮を調べ、鉛など重金属による環境汚染を探る基礎資料を得ようとしたものである。またアカマツの葉の組織中での重金属成分の存在状態を調べるために切断した切片中の重金属をジエチルジチオカルバミン酸錯体として着色させたのち光学顕微鏡で観察し、さらにこれら組織中の重金属成分の存在状態を走査電子顕微鏡-X線マイクロアナライザーにより確認した。

実 験

試料採取：昭和52年6月～10月、金沢大学理学部数学教室横(旧職員宿舎)と金沢城石川門(現金沢大学正門)横の周囲2m以内で地上から5m以内の高さのアカマツの葉と表土を採取した。またアカマツ以外の各種植物も同じ条件下で採取した。

分析試料の調整：アカマツの葉を蒸留水で洗浄し風乾したのち、細断し、電気乾燥器で100～115℃、2～3時間乾燥したのちシリカゲルデシケーター中に保存した。このとき新鮮物中の約35%の水分が失われる。この試料を乾式分解するため20mℓ磁性ルツボあるいは白金ルツボに1～2.5g精秤した乾燥試料を都市ガス用のブンゼンバーナーの弱火で直接加熱するか、あるいは電気炉中500℃以下で2～3時間灰化したのちシリカゲルデシケーター中で放冷した。この処理により20～30mgの灰分が得られる。

アカマツ以外の植物では、乾燥試料0.1～1g精秤し同様な操作で加熱処理し灰分を得た。

化学分析：植物の葉の灰分20～100mgを精秤したのち100mℓ三角フラスコあるいはビーカーに移し、濃硝酸あるいは濃硝酸と過塩素酸を3：1に混合した混合酸を少量加え、砂皿あるいはホットプレート上で蒸発乾涸し、1%硝酸を加えシリカなど不溶性残渣をガラスフィルター(1G4)で濾別したのち定容とし、目的の重金属濃度をPerkin-Elmer 303型原子吸光分光光度計で定量した。また土壌試料は前報と同様に処理して分析した。金沢城内の地下水中の重金属成分は、温泉水中の微量重金属成分の分析のときと同じ方法で定量した。

発光分析ならびにケイ光X線分析：アカマツの葉とその他の植物の灰分中の主要ならびに微量成分を島津水晶分光写真器QL-170型および発光装置、島津投影式微光度計PD-20型を用い発光分析法による破壊同時多元素の定性分析とエネルギー分散型ケイ光X線発生器EDAX-902型、波高分析器711型を用い非破壊同時多元素の定性分析を行なった。

光学顕微鏡による組織の観察：アカマツの葉をピスではさんでナイフで薄く切断するか、あるいは凍結カッター法により0.20mμの薄片を作り、ジエチルジチオカルバミン酸のナトリウム塩の水溶液に浸して顕色させ、葉の組織を80～600倍の光学顕微鏡で観察した。ジエチルジチオカルバミン酸の金属キレートは、Mn(II)暗紫色、Fe(II)暗緑色、Co(II)緑色、Ni(II)緑色、Cu(II)暗褐色、Zn(II)白色、Pb(II)白色を示す。

走査電子顕微鏡—X線マイクロアナライザーによる状態分析：鉄あるいは真ちゅう(9mmブロック)上にアカマツの葉の切片(20mμ)をアルラダイドで固定し、島津走査電子顕微鏡ASM型真空蒸着装置によりカーボンを真空蒸着したのちEDAX電子顕微鏡マイクロ711型プローブ用エネルギー分散型X線分析装置を用い、切片組織を走査電子顕微鏡で700倍に拡大して観察しながら15KeV X線マイクロアナライザーにより重金属成分の存在位置を確認した。

* 金沢大学理学部化学教室 Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University

Table 1 アカマツの葉の主要ならびに微量成分の発光分析

元 素	波 長(Å)	永存線強度*	元 素	波 長(Å)	永存線強度*
Si	2516.123	+	Mg	2795.53	+++
Si	2524.118	±~+	Mn	2798.271	±~+
Sb	2528.535	+	Mn	2801.064	±~+
P ^I	2535.65	~~+	Pb	2802.003	±~++
P ^I	2553.28	~~±	Mg	2852.129	+~++++
Mn ^I	2576.104	+	Si	2881.578	+~+++
Fe ^{II}	2585.876	±~+	Fe ^I	3020.640	±~+
Mn ^{II}	2593.729	+	Al	3082.155	~~+
Fe ^I	2598.369	±~+	Al	3092.713	~~+
Fe ^{II}	2599.396	±~+	Ca	3158.869	+~+++
Mn ^{II}	2605.057	±~+	Mo	3132.549	~~±
Fe ^I	2607.087	~~+	Ca ^{II}	3179.332	+~+++
Fe ^{II}	2611.872	±~+	Cu ^I	3247.564	+
Al	2631.553	~~+	Cu ^I	3273.762	+
Fe ^{II}	2755.737	±~+	Zn	3302.588	+
Mn	2794.818	+~+++	Na	3302.988	+

*永存線目測強度：+++非常に強い，++強い，+明瞭，±すかに認められる，~認められない

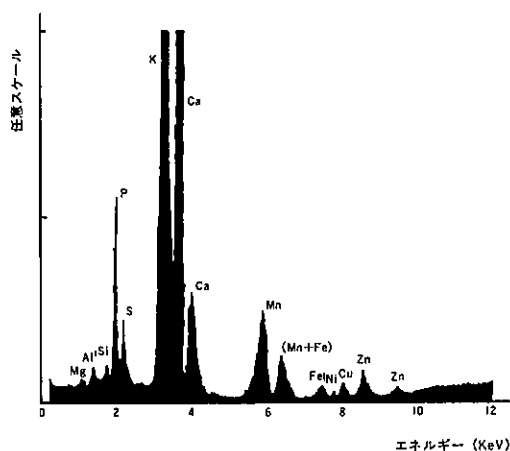


Fig. 1. アカマツの葉の灰分のケイ光X線スペクトル

結果と討論

アカマツの葉の灰分中の主要ならびに微量成分の発光分光分析の結果は Table 1 のようになった。Si, Sb, P, Mn, Fe, Al, Mg, Pb, Ca, Mo, Cu, Zn, Na などの元素が検出されたのであるが、存在する元素量の目安となる永存線目測強度より Mg, Ca, Mn, Pb などの金属元素が比較的多量存在することが分かった。またこの灰分試料のケイ光X線スペクトルは Fig. 1 のようになり、0~12 KeV で Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, 12~14 KeV で Pb などの元素が検出された。なおこのアカマツの葉の乾燥した標本試料をそのまま使って

も類似のケイ光X線スペクトルが得られることが分かった。これらの実験結果からアカマツの葉の中に Mn, Pb, Cu, Zn などの重金属が ppm オーダーで存在することが確認できたので、これら金属元素を原子吸光法で直接定量した。その分析結果を Table 2 に示してある。ところで、植物の微量元素含量に植物の属、種あるいは品種とか、植物が成育している土壌タイプなどが大きな影響を及ぼすことが考えられるので、アカマツの周辺に成育していた、スダジイ、ヤマモミジ、ヤブツバキ、ソメイヨシノ、表土ならびに地下水を採取して分析した結果も参考のために Table 2 に示してある。一般に被子ならびに裸子植物体を構成している元素の順位は、C>O>H>N>Ca>K>S>Mg>P>Cl>Na>Mn>Al>Si>Zn>Fe>B>Sr>Rh>Br>Ba, Cu>Ni, Pb>V>Ti>Mo であり、植物の金属元素に対する感受性、すなわち毒作用は、As>B>Cu>Ni>Co>Cr>Zn>Pb>Mn と言われている。すなわち、植物中の重金属存在量は Mn>Zn>Cu>Pb の順であるが、金沢城内のスダジイ、ヤマモミジ、ヤブツバキ、ソメイヨシノの葉の重金属含量の分析結果も同様の傾向を示しているのに対しアカマツの葉では Mn>Zn>Pb>Cu の順であり銅と鉛の順位が逆転し鉛を濃縮する傾向が強く現われている。石川門鉛瓦附近のアカマツ同様金沢大学理学部数学教室横（旧職員宿舍跡）のアカマツの葉から多量の鉛が検出されたのは以外であったが、この地域から以前に多量の鉛瓦が発掘されたことがあり、鉛汚染土壌からの鉛のアカマツへの濃縮を裏づけている。

Table 2 植物の葉の灰分, 土壌, 地下水中の重金属濃度 (ppm)

試 料	灰分(%)	Mn	Pb	Cu	Zn
アカマツ (石川門横)	1.24	6,189	364	225	789
スダジイ (")	5.21	6,239	156	177	390
ヤマモミジ (")	17.40	3,251	58	61	129
土 壌 (石川門) (スダジイの下)**		116	N.D.	8	66
アカマツ (旧職員宿舎) (現数学教室横)	2.36	3,895	473	173	823
ヤブツバキ (")	6.36	5,793	73	128	366
ソメイヨシノ (")	7.91	1,160	18	131	157
土 壌 (旧職員宿舎) (ソメイヨシノの下)**		291	N.D.	23	95
地 下 水 (教養部横水源)*		3.7	11.7	0.2	12.0

*昭和53年5月採取, 蒸発残留物143.3mg/ℓ, pH7.70, 水温17.5℃, 分析濃度: ppb,

N.D.: 検出されない, Ca 13.0ppm, Mg 5.8ppm

**金沢城内の他の10ヶ所の土壌の分析結果は“金沢城内鉛瓦による汚染地域の植生”の報文に示してある。

金沢城内鉛瓦による汚染地域の植生を調査したとき城内全域の土壌が鉛で汚染されている可能性があることが明らかとなったので, さらに城内各所 (黒門, 大手門, 石川門, 植物園, 職員会館, 数学教室周辺) に生育しているアカマツ以外の常緑針葉樹, クロマツ, カイズカイブキ, ヒノキ, モミ, ヒバ, イチイ, スギの高さ5m以内の葉を採取し灰化処理したのちそれら灰分を蛍光分析したところいずれの植物からも永存線強度+〜++++の鉛が検出された。これらの事実から, 一般に針葉樹は体内に鉛を濃縮しうる耐性があるものと思われる。またアカマツ同様に各樹木ともマンガン含量が多いのであるが, これは植物の光合成の触媒作用とも関係があると言われている。ところで金沢城内の水道水は現在も城内の地下水を汲み上げて使っているのであるが, 以前に1ppmのMnが検出され使用禁止になった水源もあると言われている。マツのように根が地下深く伸びている樹木では地下水の影響を受けMnなど重金属元素の吸い上げによる濃縮も考えられるのであるがTable 2の地下水の分析結果のごとくMn, Pb, Cu, Znともにppbオーダーで土壌中のこれら元素含量に比べると無視しうるほどの低濃度であることが分かった。次にアカマツの葉の組織のどの部分に重金属が存在しているかを調べるためにアカマツの葉の切片をジエチルジオカルバミン酸キレートとして顕色したのち光学顕微鏡で観察し, また走査電子顕微鏡-X線マイクロアナライザーによりそれら切片組織中に存在する元素を検出した結果をFig. 2に示してある。この実験結果からアカマツの葉の維管束と表皮組織に赤褐色の着色帯が現われ, これら組織の細胞壁ならびに空胞 (液胞) の側にSi, K, Ca, Mn, Zn, Cu,

Pb, Feが検出され, これら重金属成分が存在していることが分かった。また, ヤブツバキ, ソメイヨシノ, スギの葉と葉柄の切片もアカマツと同様に維管束と表皮が赤褐色に着色することから, この部分に重金属が分布していると思われる。一般に植物体の細胞壁が陽イオンの交換場所として機能すると言われているが, 植物体中のSiは一部有機態で, 大部分無機態のシリカゲルであり, 金属元素の形態は, 植物体中で生成した天然の配位子との錯形成, 例えばMgにクロロフィルのポルフィリン, Caにシュウ酸, Cuに蛋白質のシステイン, Cu, Zn, Niにペクチン, Feにクエン酸, トロポロン, シデラミン, Alにヒドロキシアントラキノンなどの金属錯体として植物体中に蓄積され, 植物種による特異的な金属濃縮とも関連あると思われるが不明な点も多く現在も活発に研究されている。アカマツの葉の中のPbの形態については上述の重金属と同じような錯形成が考えられるが, 現在のところ植物体中のPbの形態に関する研究は見あたらず今後の研究課題となっている。

結 論

金沢城内のアカマツの葉から高濃度の鉛が検出されるのでアカマツの葉は城内の土壌の鉛汚染を探る一つの指標になりうるものと思われる。また, マンガン, 銅, 亜鉛, 鉛などの重金属成分の大部分はマツ葉の維管束と表皮の空胞 (液胞) と細胞壁の組織に存在しているものと思われる。

終わりに, 本研究中適切なお助言を賜った金沢大学理学部 木羽敏泰先生 (金沢大学名誉教授), 里見信生先生, 河合 功先生, また走査電子顕微鏡-X線マイクロアナライザーの使用に際しご指導ご鞭

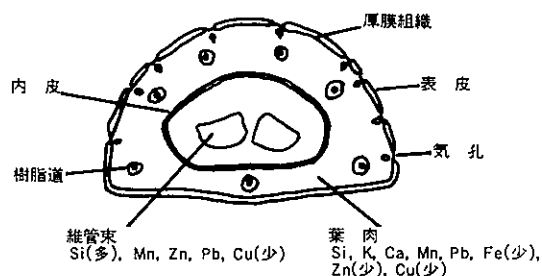


Fig. 2. アカマツの葉の切片の組織と検出元素

鑒を賜った金沢大学工学部 上田俊三先生（金沢大学名誉教授）、檜田 元先生、助田左右エ門先生に感謝いたします。

参考文献

- FARAGO, M. E., CLARK, A. J., PITT, M. J., 1975. The Chemistry of plants which accumulate metals. Coordination chemistry Reviews. 16: 1-8.
本浄 高治, 菅沼 広美, 里見 信生 1980. 金沢城内鉛瓦による汚染地域の植生. Jour. Geobot.

Vol. 27, p. 70.

- 本浄 高治, 安念 誠 1980. 石川県内における温泉水の微量金属成分の分析と溶存状態について. J. Soc. Eng. Mineral Springs, Japan. Vol. 15. p. 1.
山県 登 1977. “微量元素”, 産業図書.
高橋 英一 1974. “比較植物栄養学”, 養賢堂.
BOWEN, H. J. M., 1966. Trace elements in Biochemistry. Academic Press Inc. (London) LTD.
松中 昭一 1976. “植物毒理学入門”, 東京大学出版会.
日本化学会編 1980. “トレース・キャラクターゼーション”, 学会出版センター.

Summary

Pinus densiflora leaves in which lead is detected in high concentrations can be used as an indicator of lead pollution of soils caused by the lead tile in the Kanazawa Castle. The vacuole and cell wall of their vascular bundle and epidermis may accumulate a large amount of heavy metals such as manganese, copper, zinc, and lead.

○ 雷鳥の食事植物（二）（里見信生） Nobuo SATOMI: Food Plants of Japanese Ptermidon (II)

昭和54年11月4日、立山のミクリガ池附近で拾得された雷鳥の嗦囊の内容物を精査する機会を得た。申すまでもなく、雷鳥は国の特別天然記念物であり、このような調査は願っても出来ないことであり、好機を与えて下さった富山県自然保護課技師湯浅純孝氏の御好意に対して深甚の謝意を表する。

その分析の結果を第1表にまとめた。また、第2表は前報（北陸の植物、第16巻、第3号、84～90頁）に所載のもので、比較のために再録した。

第1表：ミクリガ池附近で拾得された雷鳥の嗦囊内容物（1979）

ガンコウラン	枝, 葉	12.13 g		37.3%
クロマメノキ	枝	9.02 g	27.8%	36.8%
	果実	2.92 g	9.0%	
アオノツガザクラ	枝, 葉	3.44 g		10.6%
シラタマノキ	葉	2.58 g	7.9%	8.9%
	果実	0.34 g	1.0%	
ウラジロハナヒリノキ	枝	0.45 g	1.4%	2.0%
	果実	0.19 g	0.6%	
タカネザクラ	芽	0.19 g		0.6%
その他	固定・不明の葉及び芽、土その他の塵	1.24 g		3.8%
計		332.50 g		100%

第1表で見られるように、今回の雷鳥の嗦囊内容

物はガンコウラン（枝、葉）、クロマメノキ（枝、果実）が多く、この2種で全体の74.1%、約4分の3をしめている。次いで、アオノツガザクラ（枝、

第2表：天狗平で拾得された雷鳥の嗦囊内容物（1967）

ウラジロハナヒリノキ	果実	8.14 g	79.3%	83.5%
	芽	0.43 g	4.2%	
アオノツガザクラ	枝, 葉	1.27 g		12.4%
クロウソコ	枝	0.35 g		3.4%
マルバウスゴ	果実, 枝, 葉	0.05 g		0.5%
ミネズオウ	枝, 葉	0.02 g		0.2%
計		10.26 g		100%

葉）とシラタマノキ（葉、果実）の合計19.5%が多く、これを加えると、以上の4種で大半をしめている。これを第2表と比較してみると、その内容物の総量は今回のものの方がはるかに多く、およそ3倍にも達するが、これは冬越の用意のために摂食量が多くなったものであろうか。次に検出した種数は両者ともに少ないこと、ツツジ科に属する種が多く食べられていることなどの共通点はあっても、両者ともに見られる種はアオノツガザクラだけである。なお、前報では第2表の内容が、既に発表された雷鳥の食性とかなり相違していると記したが、この点では今回のものの方が、それらの内容に近い。