

# The Accumulation State of Lead of Fern, Athyrium yokoscense throughout the Year, in the Lead Tile Polluted Area Kanazawa Castle in Ishikawa Prefecture

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2019-11-08 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	<a href="https://doi.org/10.24517/00056004">https://doi.org/10.24517/00056004</a>

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



# 本浄高治\*, 谷口 陽\*, 八田昭夫\*: 金沢城鉛瓦汚染地域における シダ植物ヘビノネゴザの鉛集積の経時変化と状態分析

Takaharu HONJO\*, Akira TANIGUCHI\* and Akio HATTA\*:

## The Accumulation State of Lead of Fern, *Athyrium yokoscense* throughout the Year, in the Lead Tile Polluted Areas of Kanazawa Castle in Ishikawa Prefecture

### 緒 言

金沢城(金沢大学キャンパス)内で、鉛瓦葺きの建造物としては石川門(金沢大学正門)と三十間長屋(金沢大学植物園)だけが現存している。そして長期にわたる大気汚染物質を含む酸性雨と酸性雪がこれらの屋根の鉛瓦ばかりでなく、江戸時代や明治初期の城内大火で焼け落ち土中に埋没したままの鉛瓦の破片をも溶かし出し、鉛による土壤汚染が城内全域に広がっている。

特に大気汚染が進んだ昭和40年(1965年)の初めから鉛瓦を持つ建造物周辺では一般の植物の生育が悪くなり、金山草の異名を持つシダ植物ヘビノネゴザ(蛇の寝御座)の群生あるいは散生が目につき、鉛汚染の指標植物となりうる事が明らかになった(大野正男, 1985)。そして、さらにこの種が組織中に多量の鉛を集積し、その耐性機構に組織中のイオウ含量が関与していることが確認されている(本浄ら, 1984, 1986)。

本研究では、現在も鉛瓦による土壤汚染が続いている金沢城石川門(金沢大学正門入口)と昔の城内大火で土中に埋没したままになっている鉛瓦による土壤汚染のある三十間長屋から数10メートル離れた金沢城本丸跡(金沢大学植物園入口)の2ヶ所を代表的なフィールドに選び、そこに生育しているヘビノネゴザを通年(4~11月)にわたり採取し、その種の組織中への鉛の集積とそれに伴う他の元素の組織中での濃度変化を、その栄養器官の地上部分の葉身と葉柄、地下部分の根茎と根および生育土壤についてケイ光X線法による多元素同時分析により調べた。またその組織中での鉛の分布状態を各栄養器官を材料とし、ミクロトームで組織の横断切片を作り、鉛をロジゾン酸ナトリウムで呈色反応させた後、光学顕微鏡により確認し、さらに多量の鉛を集積している根の組織中の元素分布を走査電子顕微鏡-X線マイクロアナライザーで形態観察後、定性分析した。またヘビノネゴザの鉛集積の耐性機構を探るために、その根を凍結乾燥後、イオン交換水で

各種のアミノ酸を抽出し、アミノ酸自動分析計により定量分析した。

### 材料と方法

試料採取: 昭和57年(1982年)5月~昭和61年(1986年)11月にわたり現場調査をし、ヘビノネゴザとその生育土壤の表土の採取は、昭和58年(1983年)その種が芽を出す4月から枯れ始める11月まで、月に一度ずつ行った。

採取場所は、金沢城石川門(金沢大学正門入口、守衛室前の排水溝の石垣)と金沢城本丸跡(金沢大学植物園入口、理学部付属植物園研究室前の石垣下)で、その所在地をFig. 1. に示してある。前者は現在も酸性雨で鉛瓦が溶け土壤汚染がひどく(乾燥重量で21,000 ppmの鉛を検出)、ヘビノネゴザの組織の表面汚染も起こっていると思われる所であり、後者は昔の城内大火で土中に埋没している鉛片が酸性雨で溶け土壤汚染が進んでいると思われる所(乾燥重量で3,000 ppmの鉛を検出)(本浄ら, 1984)、というのが選定の理由である。採取したヘビノネゴザの試料は、葉身、葉柄、地下部分(根茎+根)に分け、水道水、蒸留水、イオン交換水で順次洗浄後、水をきり、キムワイプ、新聞紙ではさみ風乾した。土壤は100~110°Cで乾燥後、メノウ乳鉢で砕き、ふるいにかけて100 mesh以下の粉末とした。

試料灰化: ヘビノネゴザの風乾試料は、葉身、葉柄、地下部分(根茎+根)に分け、それぞれステンレス製ハサミで約5~10 mmほどに細断し、あらかじめ恒量としたルツボに入れて秤量した。まず電気乾燥機にルツボを移し、100~110°Cで6~12時間乾燥したのち、シリカゲルデシケーター中に保存し冷却した。このとき試料重量の12%前後が減量した。続いて、ルツボをバーナーの弱火で30分~2時間加熱し、ヘビノネゴザの細断試料を灰化した。この時一般に黒煙を生ずるので、初めルツボのフタをしないで加熱すると白煙を生じ、やがて燃えるがそのまま加熱を続け、ススが出なくなってから電気炉にル

\* 金沢市丸の内1-1 金沢大学理学部化学教室

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, Kanazawa 920.



Fig. 1. 金沢城石川門と本丸跡のヘビノネゴザ生育地域.

(1) 金沢城石川門(金沢大学正門) (2) 金沢城本丸跡(金沢大学植物園)

ツボを移し 500°C でさらに 6~30 時間灰化した。最後の 30 分間はルツボにフタをして加熱したが、灰化は目で見て全体が白くなった時点で止めた。灰化試料のほとんどは白くなったが、葉柄の部分はどうしても黒い部分が残るものがあった。灰化後はルツボをシリカゲルデシケーター中で 30 分放冷後秤量した。この時乾燥重量の 10%前後が灰分となった。

**ケイ光 X 線分析：**灰分試料 0.05 g を精秤し、直径 1 cm の錠剤に簡易錠剤成形器(島津製赤外分光光度計型)を用いて加圧成型した。この時硫酸紙を円状に切り取り灰分を上下にはさんでプレスするときれいな錠剤が出来た。

また試料の灰分が少なくて錠剤が出来ない時は、粉末沓紙(東洋沓紙製セルロース粉末, 300 mesh)をまず錠剤成型し、その錠剤上に灰分をのせ、さらに加圧して錠剤とした。この錠剤を 1 片の長さ 1.8 cm で真中に直径 1 cm の穴をあけたアクリル樹脂に固定し、前報(本浄ら, 1984)で用いたケイ光 X 線用サンプルホルダーに入れ、マイラーでささえ、30 kV, 30  $\mu$ A, 1,000 秒間ケイ光 X 線の測定を行い、そのデータをコンピューター処理し、多元素同時定性分析した。ところで、アクリル樹脂ホルダーを用いると、X 線の散乱によると思われるバックグラウンドが増加する現象が見られた。また灰分中の鉛

濃度は、原子吸光法で定量して鉛濃度の分かった灰分試料を加圧成型し、ケイ光 X 線法により検量線を作成した後、今回得られた灰分試料も同様に錠剤成型し定量した。加圧成型できないほど灰分試料が少ない場合は原子吸光法で定量した。X 線強度が成分元素の量に比例するという仮定のもとに、鉛に対するリン、イオウ、カリウム、カルシウム、鉄の総計数の比で考察し、その際リン、イオウ、カリウム、鉄は  $K\alpha$  線、カルシウムは  $K\beta$  線、鉛は  $L\alpha$  線の値を用いた。土壌は粉末のまま X 線分析した。

**有機試薬呈色と顕微鏡分析：**ヘビノネゴザの新鮮な組織をカミソリで 1~3 cm の長さに切り、ピス(ニワトコの髄)を縦断して楔形の切れ目を入れて材料をはさみ、簡易マイクローム(島津簡易マイクローム KCM-10 形)を用い、カミソリまたはカッターで 20~200  $\mu$ m の厚さに横断して切片を作り、ロジゾン酸ナトリウム溶液により組織中の鉛を赤色に呈色させ、その分布状態を調べた。

ロジゾン酸ナトリウムは蒸留水に溶解して 0.3% 以上の溶液とした。なおこの溶液は分解しやすいので 1 日以上経過したものは新しく調製した。染色操作は、まずマイクロームで得たヘビノネゴザの組織の切片をロジゾン酸ナトリウム溶液に 1~2 分浸した後、酒石酸 1.6987 g と酒石酸水素ナトリウム

1.9163 g を蒸留水 100 ml に溶解して調製した pH 2.7 の酒石酸緩衝液に浸すと、鉛の存在する部分が赤色に呈色した。それらの顕微鏡写真は、オリンパスシステム光学顕微鏡 BH を用いて、絞り全開、光量 7、シャッタースピード 1/60 秒、倍率 40~400 倍で撮影した。

走査電子顕微鏡-X線マイクロアナリシス：金沢城石川門で生育し、鉛を多量集積しているヘビノネゴザの根の新鮮物試料は、採取した根の泥を水道水、蒸留水、イオン交換水でよく洗い落した後、前述のごとくピスにはさみ、簡易ミクロームでカミソリまたはカッターで 50~100  $\mu\text{m}$  の厚さに横断して切片を作った。次にその切片を一片の長さが 1 cm の立方体形で、鏡面研磨のアルミブロック上にエポキシ樹脂(ルベアック-812, 硬化剤ルベアック-DDSA, 加速剤ルベアック-DMP-30, 半井化学薬品株式会社製)を用いて接着し、3~4 日間シリカゲルデシケーター中に放置して固化させた。続いて、伝導度をよ

くするために真空蒸着装置(島津 EA 250 GPNO 516674 形)を用いて金を試料表面に蒸着させた後、走査電子顕微鏡(微小部分分析型電子顕微鏡, 島津 ASM-SX 形)によりヘビノネゴザの根の組織の中心柱、内皮、皮層、表皮の各部位を 100~15,000 倍に拡大して形態観察を行い、エネルギー分散型ケイ光 X 線分析装置(EDAX 711 形)を用いて組織の各部位の元素分布を点分析により調べた。この時の実験は電圧 25 kV, 電流 1 nA, 測定時間 1,000 秒で行った。

アミノ酸分析：金沢城石川門の鉛を多量集積しているヘビノネゴザの根(>1,000 ppm Pb)と金沢城本丸跡の鉛集積量の少ないヘビノネゴザの根(<100 ppm Pb), また比較のため尾小屋鉦山下の梯川流域出村白山神社境内の銅の集積量の多い(>100 ppm Cu)ヘビノネゴザの根(本浄ら, 1984, 1986, 1987)を採取し、前述のごとく採取した根の泥を水道水、蒸留水、イオン交換水でよく洗って落した後、その

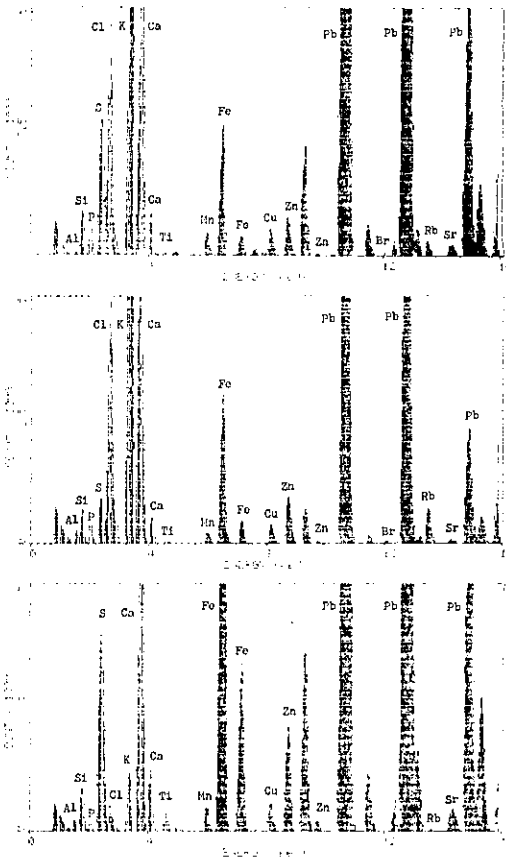


Fig. 2. ヘビノネゴザ(石川門排水口溝横石垣狭間)の各栄養器官の灰分のケイ光X線スペクトル(上から葉身, 葉柄, 根茎+根)。昭和58年(1983年)8月30日採取

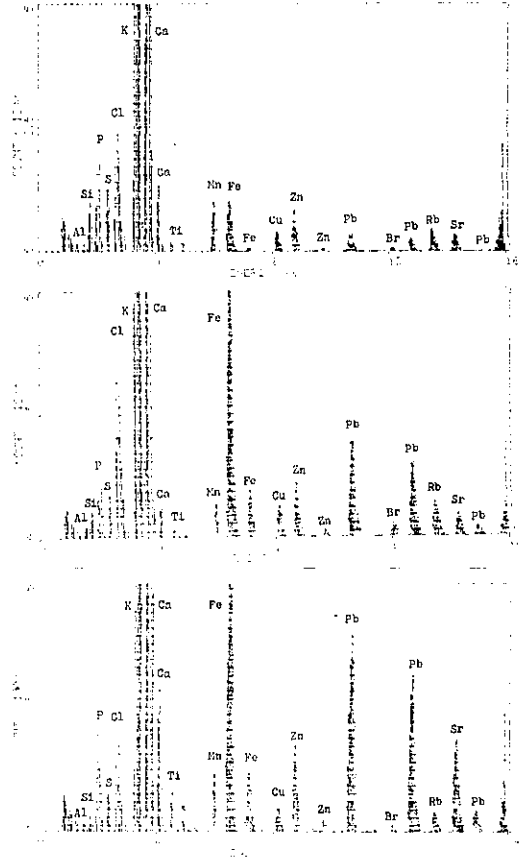


Fig. 3. ヘビノネゴザ(植物園入口左石垣下)の各栄養器官の灰分のケイ光X線スペクトル(上から葉身, 葉柄, 根茎+根)。昭和58年(1983年)8月30日採取

新鮮物試料を前述のごとくステンレスのハサミで5~10 mmの長さに細断し、ナス型フラスコに入れ、液体窒素で凍結させ、真空ポンプで約 $10^{-2}$ Torrの減圧下で凍結乾燥の装置を用いて乾燥した後メノウ乳鉢に移し乳棒で砕きふるいにかけ60 mesh以下の粉末試料とした。そして、その0.76 gを精秤し、30 mlの遠心管に入れ、イオン交換水を10 ml加え、振とう機で3時間振り混ぜて各種アミノ酸を抽出した後遠心分離し、アミノ酸自動分析計(医理科A-3300形)により、水溶液に抽出されたヘビノネゴザの根のアミノ酸を定量した。

結果と討論

ヘビノネゴザが生育していた Fig. 1 の金沢城石川門と金沢城本丸跡で昭和58年(1983年)8月30日にその種と生育土壌の試料採取を行ったが、その代表的なケイ光X線スペクトルの結果を Figs. 2~4 に示してある。一般に、アルミニウム、ケイ素、リン、イオウ、塩素(X線管からのロジウムのピークも少し重なっている)、カリウム、カルシウム、チタン、マンガン、鉄、銅、亜鉛、鉛、臭素、ルビジウム、ストロンチウムなどの元素が検出された。またこれらのケイ光X線スペクトル図より、ヘビノネゴザの組織中への鉛集積に関し、鉛土壌汚染の場所による違いがはっきり現われており、金沢城本丸跡より石川門周辺の鉛瓦による汚染がひどいことが分かる。Table 1 に示した通り、ヘビノネゴザの組織中への鉛集積は、一般に葉身<葉柄<地下部分(根茎+

Table 1. ヘビノネゴザの各栄養器官(葉身、葉柄、根茎+根)の鉛集積経時変化。

	4月21日		5月12日		6月28日		7月30日	
	石川門	本丸跡	石川門	本丸跡	石川門	本丸跡	石川門	本丸跡
葉身	3.1*	0.02	1.1	0.05	1.3	0.4	6.4	1.2
葉柄	0.2*	0.0	1.5	0.5	1.6	2.2	3.0	1.4
根茎+根	5.3	0.5	10	1.4	25*	3.5	15	1.6

	8月30日		9月29日		10月30日		11月28日	
	石川門	本丸跡	石川門	本丸跡	石川門	本丸跡	石川門	本丸跡
葉身	14	0.4	3.3	0.7	11	1.6	19	2.2
葉柄	2.7	2.0	2.3	1.3	2.9	3.4	9.4	2.8
根茎+根	21	2.0	2.3	1.3	2.9	3.4	9.4	2.8

\*原子吸光法, 他はケイ光X線法により測定し, 鉛含量は灰分値あたりの%で示してある。

根)の順に増大していく傾向にあるが、石川門のヘビノネゴザの葉身に多量の鉛が検出されるのは、鉛瓦の溶解による表面汚染も関与していると思われる。さらに、ヘビノネゴザを通年(4~11月)にわたり採取し、その種の組織中への鉛の集積とそれに伴う他の元素、リン、イオウ、カリウム、カルシウム、マンガン、鉄の組織中での濃度変化を、ケイ光X線法で得られた各元素のスペクトルのピーク面積(X線の総計数)と鉛のそれとの比をもとにして検討し、それらの結果を Figs. 5~10 に示してある。金沢城石川門と本丸跡共に同じ時期に採取したヘビノネゴザの栄養器官の各部分の各元素の鉛に対する比は時間経過につれて小さくなる傾向があるが、根

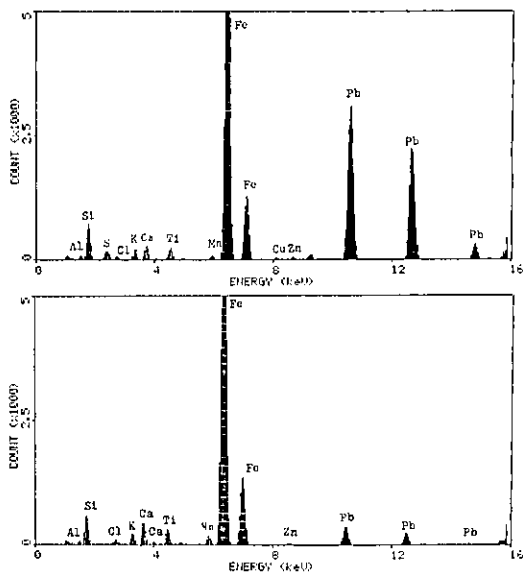


Fig. 4. ヘビノネゴザ生育土壌のケイ光X線スペクトル(上から金沢城石川門と本丸跡)。

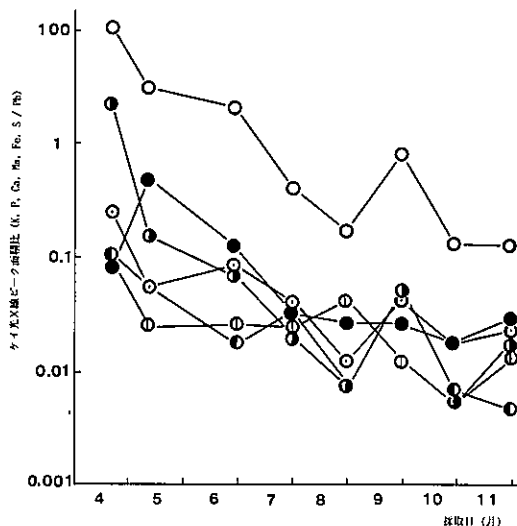


Fig. 5. ヘビノネゴザ(金沢城石川門)の葉身中への鉛集積によるカリウム、リン、カルシウム、マンガン、鉄、イオウの濃度の経時変化。鉛と各元素のケイ光X線ピーク面積比 ○: K/Pb, ●: P/Pb, ⊙: Ca/Pb, ⊚: Mn/Pb, ⊛: Fe/Pb, ⊜: S/Pb

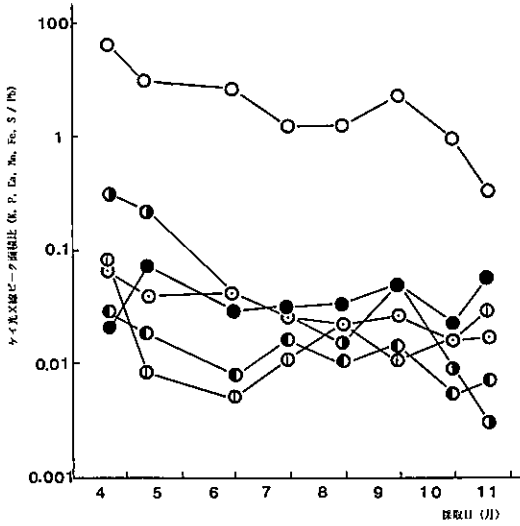


Fig. 6. ヘビノゴザ (金沢城石川門) の葉柄中への鉛集積によるカリウム, リン, カルシウム, マンガン, 鉄, イオウの濃度の経時変化。鉛と各元素のケイ光X線ピーク面積比 ○: K/Pb, ●: P/Pb, ⊙: Ca/Pb, ⊕: Mn/Pb, ⊖: Fe/Pb, ●: S/Pb

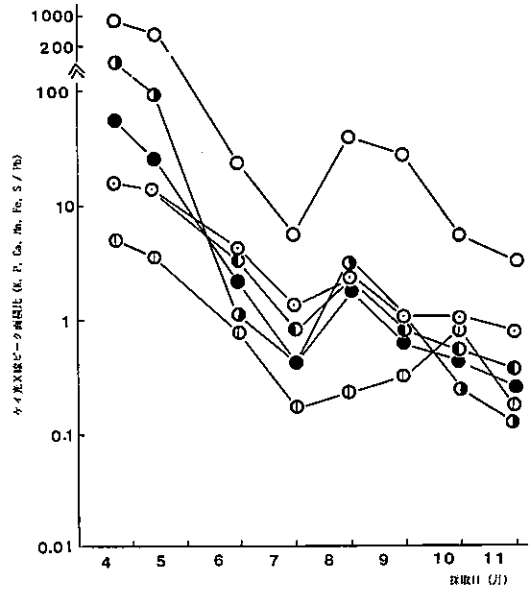


Fig. 8. ヘビノゴザ (金沢城本丸跡) の葉身中への鉛集積によるカリウム, リン, カルシウム, マンガン, 鉄, イオウの濃度の経時変化。鉛と各元素のケイ光X線ピーク面積比 ○: K/Pb, ●: P/Pb, ⊙: Ca/Pb, ⊕: Mn/Pb, ⊖: Fe/Pb, ●: S/Pb

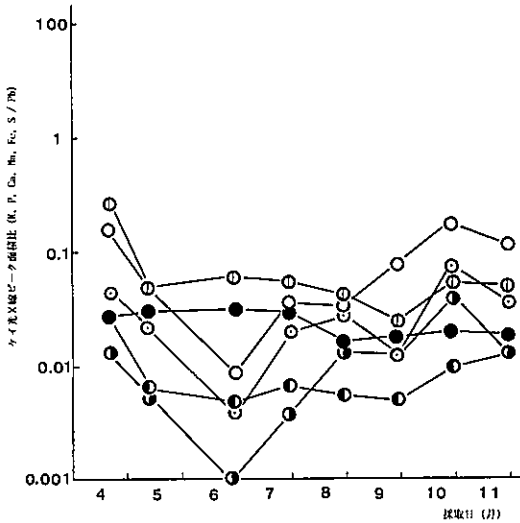


Fig. 7. ヘビノゴザ (金沢城石川門) の地下部分 (根茎+根) への鉛集積によるカリウム, リン, カルシウム, マンガン, 鉄, イオウの濃度の経時変化。鉛と各元素のケイ光X線ピーク面積比 ○: K/Pb, ●: P/Pb, ⊙: Ca/Pb, ⊕: Mn/Pb, ⊖: Fe/Pb, ●: S/Pb

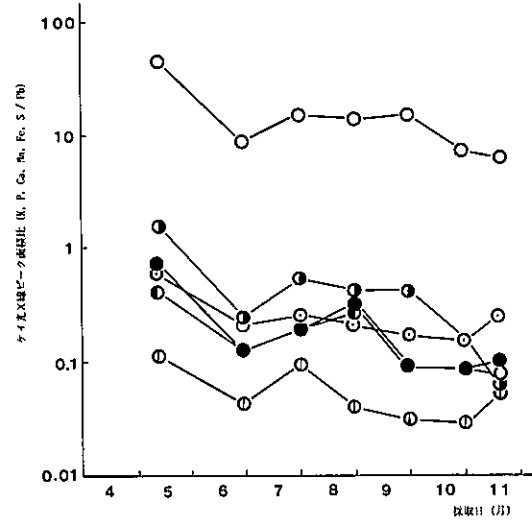


Fig. 9. ヘビノゴザ (金沢城本丸跡) の葉柄中への鉛集積によるカリウム, リン, カルシウム, マンガン, 鉄, イオウの濃度の経時変化。鉛と各元素のケイ光X線ピーク面積比 ○: K/Pb, ●: P/Pb, ⊙: Ca/Pb, ⊕: Mn/Pb, ⊖: Fe/Pb, ●: S/Pb

茎および根では、経時変化はあまりみられない。組織中の鉛含量は葉身<葉柄<地下部分 (根茎+根) となっているので、ヘビノゴザは生長と共に土壤

中の鉛を根から吸収し、葉柄、葉身へと移動するにつれ他の元素の取り込みが抑えられていくことが推測される。

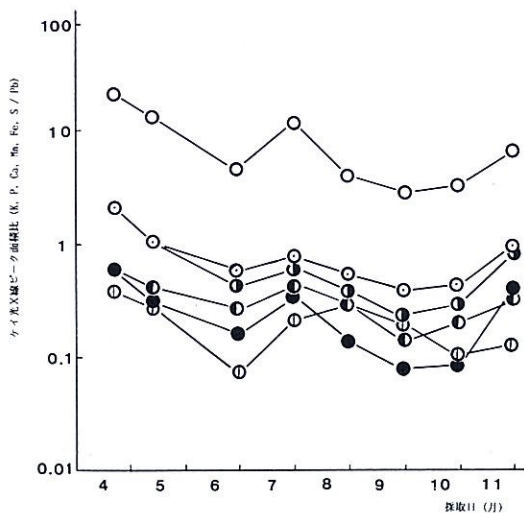


Fig. 10. ヘビノネゴザ (金沢城本丸跡) の (根茎+根) への鉛集積によるカリウム, リン, カルシウム, マンガン, 鉄, イオウの濃度の経時変化. 鉛と各元素のケイ光X線ピーク面積比 ○: K/Pb, ●: P/Pb, ◎: Ca/Pb, ◐: Mn/Pb, ◑: Fe/Pb, ●: S/Pb

ところで、ヘビノネゴザは4~11月までに石川門周辺のごとく鉛汚染の著しい所では数ヶ月経つと葉が枯れるが、すぐ新しい芽が出て生長する性質があり、7~8月頃では新しく生えてきたものと以前から生えているものの区別がつかなくなり、採取した試料が各生長段階を代表するとはいい難い面がある。金沢城本丸跡では11月まで大きく生長した後枯れたので各生長段階を追跡することができた。これらのことを念頭において、以下にヘビノネゴザの鉛集積経時変化について考察する。

金沢城石川門のヘビノネゴザでは、ケイ光X線スペクトルのピーク面積がどの元素においても鉛のピーク面積の比に対し時間経過と共に減少する傾向があるのに対し、イオウと鉛の比だけが0.04あたりの一定の値に近づくことは注目すべきである (Figs. 5~10)。これは、その場所に生育しているヘビノネゴザの組織中の鉛とイオウの間に何らかの関係があることを示唆しており (本浄ら, 1984)、その種の鉛集積の限界を示していると思われる。ヘビノネゴザの組織中で硫酸鉛 (PbSO<sub>4</sub>) が生成していると仮定して、硫酸鉛をケイ光X線 (30 kV, 30 μA, 1,000 sec) で測定し、イオウと鉛のピークの総面積の比を求めると0.057となるので、ヘビノネゴザの灰分中の全ての鉛とイオウが硫酸鉛として存在する以外に、酸化鉛の存在なども考えられる。

金沢城本丸跡のヘビノネゴザでも、またどの元素においてもケイ光X線スペクトルのピーク面積が

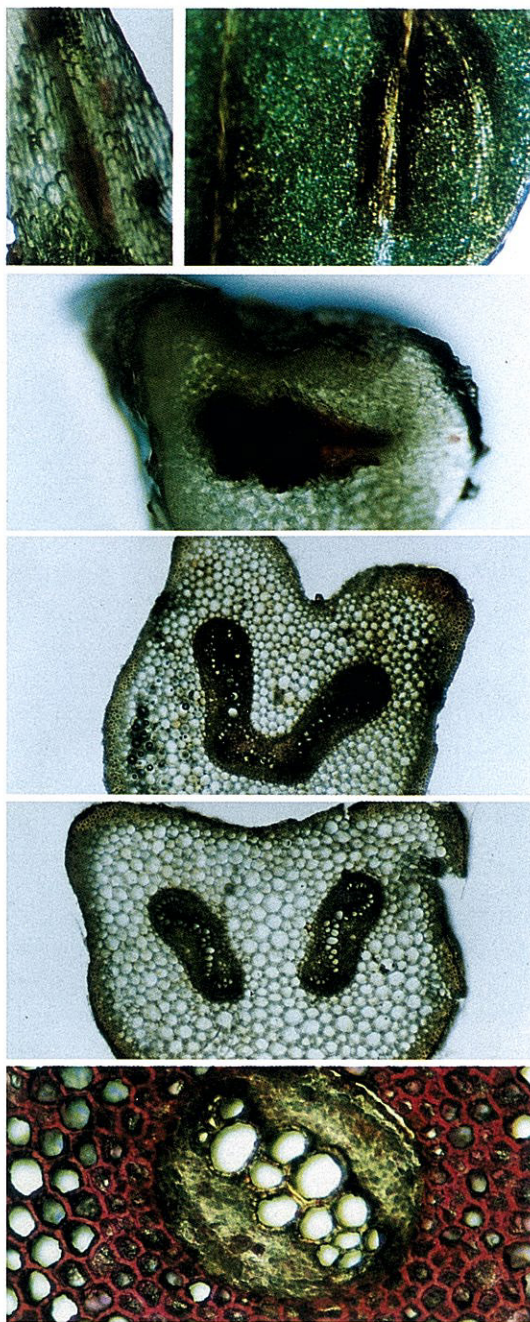


Fig. 11. ロジゾン酸ナトリウムと組織中の鉛との呈色反応により赤色に染色したヘビノネゴザの各栄養器官の顕微鏡写真 (上から葉身一羽片, 羽軸, 中軸, 葉柄, 根, 倍率 40~400倍)。

鉛のピーク面積の比に対し時間経過と共に減少する傾向があり、イオウと鉛の比は0.057よりはるかに大きな値となっている。

これらはヘビノネゴザの生長にも現われ、一般に石川門のヘビノネゴザの葉は数ヶ月毎に枯れて、次々と芽を出し生長するが、その葉は全体にしまった感じで硬く、丈も小さいのに対し、本丸跡のヘビノネゴザは枯れず、生育規模が大きく背も高く、その葉は柔らかい感じがした。

ヘビノネゴザの組織中での鉛の分布状態については、鉛集積の多い金沢城石川門の種についてマイクロトームにより切片を作り、ロジゾン酸ナトリウムで赤色に呈色させ顕微鏡観察により調べた結果、ヘビノネゴザの根の組織細胞中で鉛が検出されたのは中心柱の部分でなく、内皮より外側の細胞壁であったが(本淨ら, 1984), 葉柄, 葉身と上部組織に進むにつれ、根とは逆に中心柱の部分が赤色に呈色され、ここに鉛の大部分が存在することが分かった。これらの結果は Fig. 11 の顕微鏡写真に示してあるが、葉身の葉脈周辺の汚染もはっきりと確認できる。

これらの事実から、ヘビノネゴザの根の表面から吸収された鉛イオンが細胞壁を通り中心柱に向かって移動し、内皮に達した鉛の大部分はここでつかまり、一部の鉛が内皮を通り仮導管に入り上部に移動し、最後に葉身に集積され、耐性限界を越えると葉身が褐色となって枯れ始めると同時に、また新しい芽が次々と出るものと思われる。4~11月の間でのフィールド観察から、このような生育現象を示すヘビノネゴザが、鉛汚染の著しい石川門周辺で目立っていた。

ヘビノネゴザの根の鉛分布を細胞レベルでさらに詳しく調べるために、金沢城石川門の鉛集積の多いヘビノネゴザの根を採取し、前述の操作に従い走査電子顕微鏡-X線マイクロアナリシスを行った。それらの全体像と拡大像を Fig. 12 に、また各部位の細胞壁と細胞内部を表皮から中心柱まで場所を変えてケイ光 X 線法を用い鉛, イオウ, カリウム, カルシウム, 鉄の分布について点分析した結果を Table 2 に示してある。その結果、鉛は中心柱では検出されず、六角形状をした各々の細胞の表皮と皮層の細胞内部ではなく細胞壁で検出され、ロジゾン酸ナトリウムとの赤色呈色による鉛の分布状態の確認と一致

Table 2. ヘビノネゴザの根の各種元素の分布状態分析.

栄養器官	総 計 数					
	Pb	S	K	Ca	Fe	
表皮	細胞壁	5822	57244	136840	56599	8609
	細胞内部	*	45973	137769	34100	*
皮層	細胞壁	2904	45177	137848	78723	8268
	細胞内部	*	25590	242482	41058	*
中心柱	細胞壁	*	*	58906	30925	*
	細胞内部	*	*	166116	*	*

試料: 金沢城石川門で採取したヘビノネゴザ根の切片  
 測定: 走査電子顕微鏡-X線マイクロアナライザーによる30kV, 1 nA, 1000sec条件下での点分析  
 \*: バックグラウンド程度

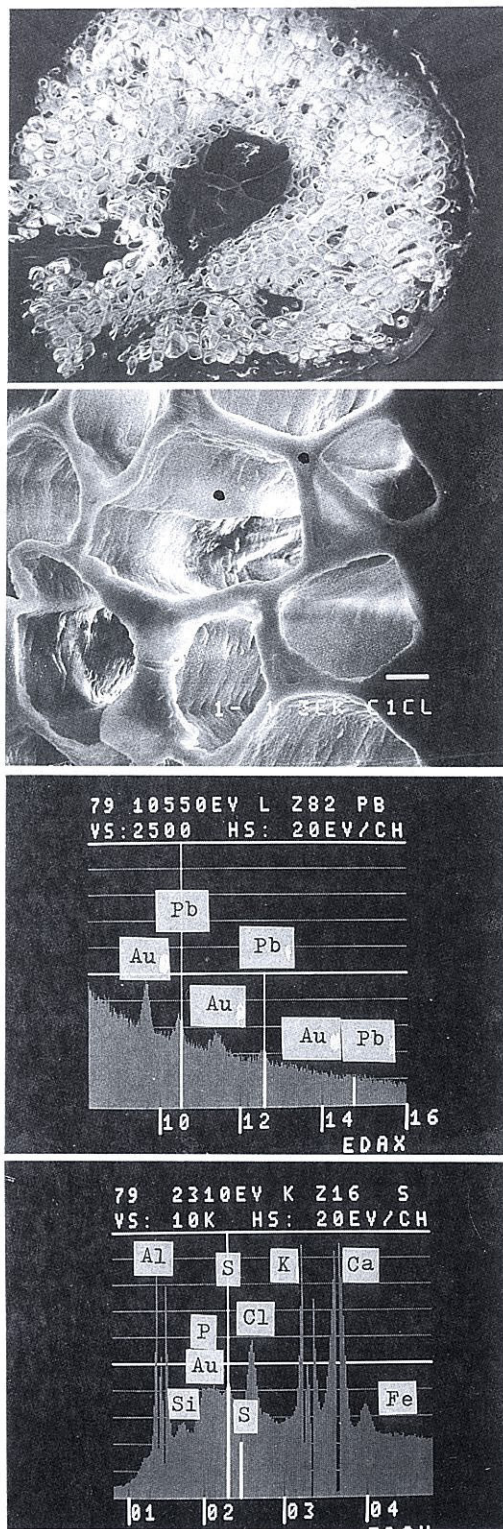


Fig. 12. ヘビノネゴザの根の電子顕微鏡写真とX線マイクロアナリシス(倍率 全体像: 100倍, 表皮像: 1000倍).



Table 3. ヘビノネゴザの根のアミノ酸分析.

水溶性抽出物中の遊離アミノ酸	アミノ酸含有率 (%)		
	高濃度鉛集積ヘビノネゴザの根*	低濃度鉛集積ヘビノネゴザの根**	高濃度銅集積ヘビノネゴザの根***
アラニン	1.5	1.0	1.0
アスパラギン	1.2	2.2	2.7
システイン	2.0	2.3	2.1
グルタミン酸	4.3	8.9	14
グルタミン	12	31	11
グリシン	0.11	0.08	0.37
イソロイシン	1.8	0.67	0.35
ロイシン	0.86	0.51	0.36
フェニルアラニン	2.2	1.4	0.51
セリン	1.2	1.4	1.5
トレオニン	0.56	0.62	0.30
γ-アミノブチリクアシド	9.4	6.3	3.6

アミノ酸分析値：(ピーク面積/総面積)×100, 面積：n mol/200μl  
上記以外に検出された物質：ホスホエタノールアミン, エタノールアミン, オルニジン, カルノシン, 尿素, アンモニア, その他数種  
採取場所(重金属含量)：\*金沢城石川門(>1000ppmPb), \*\*金沢城本丸(<100ppmPb), \*\*\*尾小屋鉾山下の梯川流域出村白山神社境内(>100ppmCu)

することが分かった。しかし、イオウは中心柱では検出されなかったが、表皮と皮層の細胞壁だけでなく細胞内部でも検出された。またカリウムとカルシウムは根の組織の各部位の細胞全域に分布しているが、鉄は主として表皮と皮層の細胞壁に分布していることがわかった。

これらのことから、イオウの起源として、硫酸イオン以外に含イオウアミノ酸(システインなど)の存在も考えられるので、前述の操作に従って鉛と銅を集積しているヘビノネゴザの根のアミノ酸分析を行ったが、それらの結果をTable 3に示してある。なおヘビノネゴザの根に集積された銅の分布は、鉛の場合と同様に、根の中心柱でなく、皮層の細胞壁に集積され分布していることが確認されている(本浄, 1987)。その結果、表から分かるように、根への鉛集積が多くても少なくても、また銅集積が大きくても、組織中のシステインの量の大きな変化は見られなかった。このことからヘビノネゴザの鉛集積に伴うイオウの増加は、硫酸イオンの増加にもとづく硫酸鉛の生成に起因し、さらにシダ植物の細胞壁の7割以上を占め主成分となっている天然高分子のセルロースの水酸基、ペクチンのカルボキシル基との吸着相互作用などがヘビノネゴザの重金属集積の耐性に大きな役割を演じていると思われる。なおシダの組織のペクチンは、D-ガラクトuron酸, L-アラビノース, D-ガラクトノース, L-ラムノースの高分子からなり、ペクチン分子のガラクトuron酸残基のカルボキシル基は、普通解離しており、細胞壁を負に帯電させていることから鉛イオンと結びついていると考えられる。また生長盛んな組織に多く存在するアミノ酸であるグルタミンが重金属集積により減少し、ヘビノネゴザの根の生育が抑えられていることがわかった。安定な金属錯体を生成するアスパラギ

ン酸とグルタミン酸は、鉛集積よりも銅集積の耐性に一役かっていることが予想される。

終わりに、本研究中適切なご助言を賜った金沢大学理学部(生物学教室)里見信生先生、河合 功先生、(化学教室)寺田喜久雄先生に深謝致します。

#### 引用文献

- 本浄高治, 1987. 指標植物中の重金属の状態分析—尾小屋鉾山による白山神社重金属汚染地域に群落をなすシダ植物ヘビノネゴザの銅と亜鉛の集積状態について—. 植物地理・分類研究 35: 165-170.  
—・八田昭夫・谷口 陽, 1984. 指標植物中の重金属の状態分析—金沢城鉛瓦による汚染地域に群落をなすシダ植物ヘビノネゴザの鉛の集積と耐性について—. 植物地理・分類研究 32: 68-70.  
—・中西 孝, 1986. 金沢城の鉛瓦と蛇の寝御座—その秘めたる謎をめぐって— 化学 41: 160-164.  
大野正男, 1985. シダと探鉱, 「指標生物—自然を見るものさし」, (日本自然保護協会編). p 97, 思索社.

#### Summary

The gregarious fern, *Athyrium yokoscense* (FR. et SAV.) CHRIST, is found in polluted areas (Ishikawa Gate and Donjon) resulting from contamination by lead tiles in the ruins of Kanazawa Castle, now on the campus of Kanazawa University in Ishikawa Prefecture.

A simultaneous analysis by the X-ray fluorescence method was made of principal elements (Al, Si, Ca, K, Fe, Pb and S) and trace elements (P, Cl, Ti, Mn, Br, Rb, Sr, Cu and Zn) in vegetative organs of this fern species and its associated soils throughout the year (from April to November).

A quantitative analysis by the atomic absorption method was also made for lead in both plants and soils. The root of *Athyrium yokoscense* in which lead is accumulated in high concentrations was cut with a microtome; the small sections were stained with sodium rozonate for lead in order to ascertain the distribution of lead in the tissues by means of microscopy. The distribution state of principal elements in the root cells of the fern was investigated by means of the scanning-electron microscope combined with the energy-dispersive X-ray analysis system. Amino acids in water extracts from the fern roots were measured

by using automatic amino-acid analysis.

The results are summarized as follows: A quantitative analysis by X-ray fluorescence detected Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb, Br, Rb and Sr in plants and soils. The content of lead in tissues not directly exposed to surface pollution but which were exposed to pollution from lead tiles dissolved with acid rain and snow (Donjon of Kanazawa Castle) increases in the order of leaf blade < petiole < rhizome and root.

The root of *Athyrium yokoscense* accumulated a large amount of lead over the superficial cell walls, while in the case of the petiole and leaf blade of the fern, lead was distributed over most of the vascular bundles. The accumulation of lead and its tolerance have some correlation with the concentration of sulfur in the plants and soils. During *Athyrium yokoscense* growth, the concentrations of lead and sulfur in the tissues increase, while those of phosphorus, potassium, calcium,

manganese and iron decrease. The peak area ratio in X-ray fluorescence of lead to sulfur in the rhizome and root approaches the constant value of 0.04, which is considered to give the lead accumulathon limit of *Athyrium yokoscense*. (The value is 0.057 for PbSO<sub>4</sub>.)

Asparagine and glutamic acid are present in much higher concentrations in copper accumulating fern roots than in lead accumulating fern roots, while the concentration of cystine in both fern roots was almost the same. The distribution patterns of lead and sulfur were almost the same over the superficial cell walls. On the basis of these results, the main chemical forms of heavy-metals in the tissues were considered to be lead sulfate for lead, and to be metal complexes with some amino acids, pectic acids and cellulose for copper.

(Received Jan. 25, 1988)

○ 杉本順一先生のご逝去を悼む(杉野孝雄) Takao SUGINO: Obituary of the Late Mr. Jun-ichi SUGIMOTO  
杉本順一先生は、1988年10月25日、病気のためご逝去になりました。先生は、在野の植物学者として、高等植物の分類学、植物地理学の分野で、偉大な足跡を残されています。

先生は、明治34年9月22日、静岡市(旧豊田村)でお生まれになりました。少年時代から動植物に深い関心を持たれ、国立科学博物館、旧東京、京都各帝国大学で研修を積み重ねながら、独力で各分野の植物を深く研究されました。

公的なお仕事としては、静岡県文化財専門委員、静岡県天然記念物調査員をお務めになりました。その他、登呂遺跡発掘調査員、伊豆半島及び南アルプス国立公園調査員、東京都立大学牧野標本館研究員などなさいました。また、研究会関係では、静岡生物同好会会長、熱帯動植物友の会会長、日本生物地理学会評議員として、後輩の指導に当たられました。円満なお人柄と深い知識を持たれ、気軽に植物の同定をお引受けになられたことから、大勢の人が先生のご指導を受けています。先生の論文や著作は数多くありますが、著作として、古くは、『日本樹木総検索表』(1936)があります。検索表に力を入れて著作を書かれています。検索表は、『日本樹木総検索誌』『日本草本植物総検索誌、双子葉篇、単子葉篇、シダ篇』の計4冊として完成されました。これらの本には、分類上の新しい見解も発表されています。

植物地理学の分野では、富士川を重要な植物分布の境界線として指摘、1948年(昭和23年)富士川線と命名されました。故前川文夫博士は、この線を山梨、長野両県に達する分布境界線と確認され、フォッサ・マグナと深く関係するとして、牧野線と改め発表されています。また、先生は静岡県のフロラを明らかにすることを、一生の仕事とされていました。『静岡縣植物研究ノ概要』(1830)を発表し、静岡県のフロラを始めて総合的にまとめられ、さらに、『静岡縣植物資源調査』(1944)、『静岡県植物誌、種子植物目録』(1967)と研究を累積され、814頁の大著『静岡県植物誌』(1984)を完成されています。

先生の研究態度は実物第一主義で、常に実物を採集し研究されました。戦前、祖先伝来の酒造業を廃し、桶や倉を売って資金を得、「杉本生物學研究所」を設立、「腊葉彙保存所」を建設、日本中を回り集めた、多数の標本を保存されたことも、この表われですが、標本を戦災で全部失なわれたことは、大きな痛手であったと思います。それにもめげず、戦後すぐに『静岡縣の植物』(1948)を出版、その後、次々と論文や著作を発表されました。

先生のこの輝かしい業績に対し、1974年(昭和49年)には、勲五等双光旭日章を受章されています。ここに、先生の業績を偲び、心からご冥福をお祈り申し上げます。