

Characterization of Heavy Metals in Indicator Plants: Studies on the Accumulation of Lead and Tolerance of Gregarious Fern, *Athyrium yokoscence*, in the Polluted Areas from the Lead Tile of the Ruins of Kanazawa Castle, Now the Campus of Kanazawa University

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/10.24517/00056254

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



本浄高治*・八田昭夫*・谷口 陽*：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—

Takaharu HONJO, Akio HATTA and Kiyoshi TANIGUCHI: Characterization
of Heavy Metals in Indicator Plants—Studies on the
Accumulation of Lead and Tolerance of Gregarious Fern,
Athyrium yokoscence, in the Polluted Areas from the
Lead Tile of the Ruins of Kanazawa Castle, Now the
Campus of Kanazawa University—

緒 言

金沢城の鉛瓦は、木材を瓦の形に作り、その上に厚さ4.5~7.6mmの鉛板を打ちつけ、加賀藩の梅鉢の御紋で飾った屋根瓦である。この鉛瓦は、年を経るとその表面に鉛白が出来て白くなり、見た目が美しく、また鉄砲の弾丸が当たっても小さな穴があくだけで被害が少なく、いざという場合にはこれを用いて鉄砲の弾丸にも出来ること、金沢のような寒冷地では陶瓦は冬には凍結によるひび割れの恐れがあり、昔は一般には板葺に石を置き、陶瓦葺は大寺院のみであったが、鉛瓦ではそのような心配もなく、まことに都合のよいものであった。現在では一般の屋根瓦として陶瓦の表面に釉薬を塗ったものが用いられ、その表面がピカピカ光り輝いている。また金沢城鉛瓦には、その昔加賀藩が蓄財を目的として、いざという時に備え金銀財宝を鑄込んだとの言い伝えがあったが、最近の科学的研究ではそのような事実は確認されていない。

金沢城鉛瓦の歴史をひもとくと、1610年(慶長15年)加賀三代藩主前田利常が徳川幕府の命令により名古屋城修築の手伝いに出かけたとき、その城が鉛瓦で葺いてあるのを見て、金沢城も鉛瓦で葺こうと思いつき、帰藩してから領内各地の鉾山を調査したところ、越中の松倉、亀谷、長棟などの鉾山で鉛が多く産出することが分かり、それらを用いて鉛瓦を製作したのに始まる。古くは櫓や渡廊下の屋根をはじめとして、城内の建物のほとんど全てが鉛瓦で葺いてあったと言われている。江戸城の天守閣も総鉛瓦葺であったことが「慶長見聞集」に記録されている。これら鉛瓦のルーツは、秀吉の大阪城天守閣の建築の頃までさかのぼる。大阪城は、天主閣の二重と三重が鉛瓦で葺いてあったと言われている。

ところで、金沢城はその後数多くの火災に見舞われている。1602年(慶長7年)から1859年(安政6

年)までのおよそ255年間に1602年(慶長7年)、1631年(寛永8年)、1759年(宝歴8年)、1808年(文化5年)の4大火災を含め56件の火災が記録されており、これらは冬における落雷、春先から初夏にかけてのフェーン現象、火の不始末などに起因している。このように、古来城中において建物の焼失と再建を繰り返しているが、近年では、1881年(明治14年)1月金沢城内に駐屯していた陸軍歩兵第七連隊の失火で石川門と三十間長屋を残して城内の建物全てが焼失し、そのとき屋根の鉛瓦が融けてどろどろとなり、屋根から滝のように流れ落ち、建物内の品物は取り出すことも出来なかったと言われている。

この金沢城址には、その昔一向一揆の中心である真宗(一向宗)の大伽藍、金沢御坊(尾山御坊)が、金沢城本丸、現金沢大学植物園のところに建てられていた。

時の流れに身をまかせ、この地も1488年加賀守護富樫氏を倒し90余年加賀一国を支配した百姓自治、真宗王国の大本山、蓮如上人を開祖とする一向宗寺院(1546年、天文15年)一佐久間家の居城、尾山城(1580年、天正8年)一前田家の居城、三代目から金沢城(1583年、天正11年)一陸軍兵舎(1872年、明治5年)を経て、1949年(昭和24年)以来新制金沢大学のキャンパスとして利用され、石川門は大学の正門となっている。石川門は石川郡の方向に対していたためそう名付けられたもので、利家入城以前から完成していたようである。この門は宝暦の大火による全焼、1788年(天明8年)完成、1799年(寛政11年)の大地震による大破、1814年(文化11年)解体修理、1953~1959年(昭和28~34年)解体修理を経て今日に至っている。また三十間長屋はもと軍備倉で、幕末には改築して干飯を蓄えるのを目的としていたが、後にこれを鉄砲倉と呼ぶようになった。なまこ壁が美しいがっしりした構造で、戦後は金沢

* 金沢大学理学部化学教室

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, 1-1, Marunouchi, Kanazawa 920

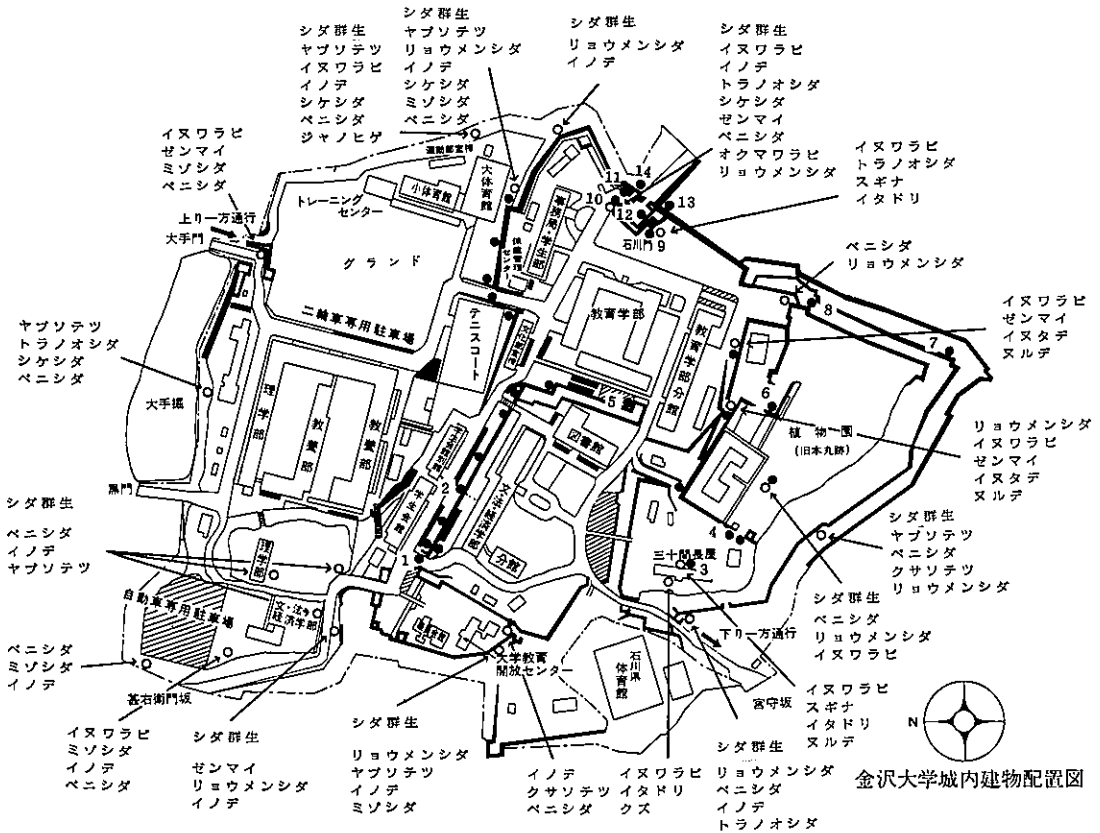


Fig. 1. 金沢城, 現金沢大学キャンパス内で生育していたヘビノネゴザー●—および他のシダ植物など—○—とその生育周辺土壌試料採取地点地図

大学図書館の書庫になっていた。そして、その昔三の丸の搦手門であり、現在石川橋を通じて兼六園につながっている石川門とその菱櫓、本丸付壇であり、現在金沢大学植物園につながっている三十間長屋は、共に重要文化財に指定され、今も屋根は鉛瓦で葺かれており、昔の面影をそのまま残している。これらの建物は、老朽化に伴ない、石川門は1953年(昭和28年)より1959年(昭和34年)にかけ解体修理されたが、そのとき屋根の鉛瓦を全部はぎとり、これを高岡市に送って鋳直したが、工場の話では鉛は極めて純度が高く、ほとんど雑物を取る作業をしなくてもよいほどの良質の鉛であったと言われている。石川門の守衛長荒井氏の話によると、鉛瓦が薄くなったり、穴があいて雨もりするのは、冬の積雪のとき屋根から雪がすべり落ちるとき鉛瓦がかなりすりへることに起因している。また三十間長屋は、明治年間に棧瓦、すなわち普通の瓦、に改築されていたが、1966年(昭和41年)より1969年(昭和44年)までかかって全部の建物の解体修理を行なった際、屋根も元通りの鉛瓦に葺き変えられている。そして、1960年(昭和35年)頃から始まる石油を資源

およびエネルギーとして大量に消費する高度経済成長期に歩調を合わせ、企業、官庁、民間および家庭から発生した長期にわたる大気汚染物質を含む雨水および降雪により、これらの屋根の鉛瓦ばかりでなく、大火で土中に埋没したままの鉛の溶解による環境汚染が城内全域に広がっている。三十間長屋に隣接する理学部附属植物園を管理し、長い間周辺の植生の変化を観察しておられた元文部技官瀬藤氏の話によると、1965年(昭和40年)頃までは三十間長屋周辺にいろんな雑草とか草本類が繁茂していたが、屋根が鉛瓦に葺き変えられてからは、それらが次第に生えない地域が生じ、おかしくなったとのことである。この植生変化は明らかに鉛瓦による環境汚染に起因していると思われる。

そして、ここでは一般の植物の生育が悪く、シダ植物、イタドリ、クズなどの群落が散在し、鉢山地域に似た植生を呈している。石川門周辺はじめ鉛汚染の著しい地域でも同じような植生を呈している。なかでも金山草(かなやまそう、かなやままだ、ゆのみねした、かなげぐさ、かなくさ、コイヌワラビ)の異名を持つシダ植物ヘビノネゴザの群生が目につ

く。

本研究は、この種とその生育周辺土壌を採取し、ケイ光 X 線法により多元素同時分析し、鉛汚染の著しい土壌に生育しているヘビノネゴザは、葉身、葉柄、根茎および根、特に栄養器官の地下部分の根茎と根に多量の鉛を集積していることを突き止め、ヘビノネゴザの鉛に対する耐性を、この種の主成分および微量成分の多元素同時分析、その組織中での鉛の分布状態、結合状態、植物生理および生態学的な特異性の観点から探ろうとしたものである。

実 験

試料調整：試料が測定系に入る以前の分析化学的操作の総称で、試料採取と試料調整などが含まれている。以下それら操作の詳細について説明する。

試料採取：昭和57年5月～昭和58年11月にわたり、Fig. 1. に示す各地点において生育していたヘビノネゴザとその周辺の表土を採取し実験室に持ち帰った。ヘビノネゴザは石垣の間から生育している場合が多く、試料採取のとき根が途中から切れるので、その栄養器官のうち葉身、葉柄、根茎と根茎に

近い根の一部を採取した。石垣は赤色あるいは青色の戸室石で出来ていた。また全ての現場をカラー写真で撮影したのであるが、その代表的なものを Fig. 2-6. に示してある。ヘビノネゴザの生育期間は、一般に4月頃芽を出し11月頃になると枯れ始めるので、採集期間は4月～12月であった。その生育地点は、昔あるいは現在まで鉛瓦が使われていた地域と深い関係があるように思われる。大部分の地点では他のシダ植物も近くに生育しているのであるが、鉛による環境汚染の著しいところでは、石川門周辺のようにヘビノネゴザの群生あるいは散生しか見あたらないところもあった。しかし、三十間長屋ではイタドリとかクズが群生し、ヘビノネゴザは余り見あたらなかった。各地点でのヘビノネゴザの生育状態は次のようであった。

地点1（文・法・経の学部と生協との間の道路脇の石垣のヘビノネゴザ）—昭和57年6月25日採取、2～3株ぐらゐの小規模の生育で、根が石垣の小さな隙間の中にはいり込んでいた。

地点2（文・法・経の学部と学生会館との間の堀に面した石垣のヘビノネゴザ）—昭和57年8月26日



Fig. 2. 石川門出口（地点10）屋根は鉛瓦葺きである。前方に排水溝と排水口およびシダ植物の群生が見られる。



Fig. 3. 石川門排水溝（地点10）各種シダ植物が群生している。前方右側に排水口が見える。この周辺にヘビノネゴザが群生をなしている。手前にイタドリも見られる。



Fig. 4. 石川門菱櫓石段 (地点9) 石川門出口の丁度反対側にあたるところで櫓に通ずる石段がある。その石段下側にヘビノネゴザが旺盛に散生している。また前方石垣にクズ、イタドリが見られる。戸室石の石段は鉛瓦による汚染で赤色から灰色に変色していた。



Fig. 5. 三十間長屋 (地点3) 屋根は全て鉛瓦で鉛白のごとく美しい白色に変色している。手前が植物園の管理室で、その向うに石段が二ヶ所見られる。

採取、よく見るとイタドリや他の草本類に混って石垣から2株ずつ点々と出て散生していた。規模は小さく見にくい。

地点3(三十間長屋石段下、鉛瓦直下の無草本地域の近くのヘビノネゴザ)一昭和57年7月31日採取、4株ぐらいがぼつんと生えていた。周辺にはイタドリが群生しているのが目立つ。規模は中程度で、鉛瓦からの雨だれ直下から少し離れたところに生えていた。雨だれ直下の石段は溶解した鉛がこびりつき灰色に変化していた。

地点4(植物園入口の石垣下横のヘビノネゴザ)一昭和57年8月9日採取、生育規模が大きく背が高いのが特徴である。葉が柔かい感じがする。この石垣の反対側の石垣下にも生育していた。

地点5(教育学部の木造の建物近く、中央図書館下の石垣のヘビノネゴザ)一昭和57年8月26日採取、



Fig. 6. 三十間長屋石段周辺 (地点3) 石段下周辺の植生として雑草も生えてないところが目立つ。ヘビノネゴザはクズ、イタドリ、ヌルデなどの草本の中にかくれ背丈も低く数株散生していた。戸室石の石段下方は鉛瓦による汚染で赤色から灰色に変色していた。

石垣に3~4株ぐらい生育していた。他の草本類と混って生育しているので比較の見つけにくい。

地点6(教育学部別館裏手、植物園入口近くの石垣下のヘビノネゴザ)一昭和57年6月25日採取、除草剤を散布したかのようにほとんどの植物は枯れていたが、ヘビノネゴザは再び生え出したためか何とか生育していた。

またこの付近の他のところにもヘビノネゴザが散見された。

地点7(外堀テニスコート近く、石垣下のヘビノネゴザ)一昭和57年9月3日採取、他のシダ植物や草本類と混って群生していて、わりと発見しやすかった。また近くの石垣の中からも生え出しているものが散見された。

地点8(外堀、教育学部近くの石垣下のヘビノネゴザ)一昭和57年9月3日採取、地点7と同じように草本類と混って生育し、発見しにくい状態であった。

地点9(石川門菱櫓石段下のヘビノネゴザ)一昭和57年6月25日採取、鉛瓦の直下の付近には何の植物も生育しておらず、石段下付近で生育していた。

またこの周辺にはイタドリも生育していた。雨だれ直下の石段は溶解した鉛がこびりつき灰色に変色していた。

地点10(石川門多門櫓側溝, 排水口下付近の石垣のヘビノネゴザ) —昭和57年6月28日採取, 生育規模は大きく, 特に排水溝の下側でよく生育していた。またそこから少し離れた所に多くの他のシダ植物が生育していた。

地点11(石川門多門櫓石垣上部のヘビノネゴザ) —昭和57年7月9日採取, 生育規模は中程度で, 雨だれ直下の所は何の植物も生えておらず, その左右にヘビノネゴザが生育していた。周辺には他の植物は全く見当らなかった。ヘビノネゴザの葉は全体にしまった感じで硬く, 丈も小さかった。

地点12(石川門櫓形内石垣下のヘビノネゴザ) —昭和57年8月9日採取, 1株ぐらゐがぼつんと生育していた。他の植物は見当たらない。この付近にはこのような形で散生している背の低いヘビノネゴザが多く見受けられた。

地点13(石川門外, 沈しょう園側石垣隅のヘビノネゴザ) —昭和57年8月26日採取, 二つの石垣が交叉する上隅のところのみ群生していた。石垣下では散生し, 周辺にはイタドリの群生が見られた。

地点14(石川門外, 兼六園下側の石垣下半分全面のヘビノネゴザ) —昭和57年8月26日採取, 石垣の隅から下半分全面10m余りにわたり大量群生していた。周辺にはイタドリも多く生育していた。

試料調製: 植物試料は, 試料を採取したのちそれぞれの栄養器官, 葉身, 葉柄, 根茎と根に分け, 水道水, 次にイオン交換水で十分に洗い, YAMATO精密定温恒温器 MODEL DH-41 中 100~110°Cで平均6時間乾燥した。このときヘビノネゴザの生物質重量に対し約75%の重量減となる。次に KOKUSAI ELECTRIC 電気炉 MODEL DO-2000 を用い 500°Cで平均6時間灰化した。このとき乾燥物質重量の7~9%が灰分となる。土壤試料は, 土壤中の鉛のうち植物が取り込み得る化学形のもの, すなわち可給態の濃度を調べるために 1M 酢酸アンモニウム (pH7.3) による抽出, 水溶性の鉛の濃度を調べるためにイオン交換水による抽出を行なった。また土壤中の鉛の全濃度を調べるために濃硝酸と過塩素酸の混酸を用い土壤を湿式分解した。これら植物と土壤の試料の分析フローチャートを Fig. 7. に示してある。

ケイ光 X 線分析: 植物試料—植物灰分試料の約 0.1 g を秤量し, 直径 2.5 cm の錠剤成型器でプレスする。このとき硫酸紙を円状に切り取り灰分をはさんでプレスする。

しかし茎の灰分をプレスするときは, 500°Cでは十分に灰化していなかったためか黒くなり, 試料が硫

酸紙にこびり付く欠点があったが, 一般に灰分だけできれいな錠剤が出来た。このようにして作製した錠剤を X 線照射面を直径 2.5 cm のマイラー面としたサンプルホルダーに入れ, ケイ光 X 線法で多元素同時定性分析した。

土壤試料—100~110°Cで乾燥した土壤を 100 mesh 以下とし, 粉末のまま植物試料の場合と同様に, X 線照射面を直径 2.5 cm のマイラー面としたサンプルホルダーに入れ, 試料がマイラー面を均一に覆うように入れ, ケイ光 X 線法で多元素同時定性分析した。

試料分析—電圧 30 kV, 電流 32 μ A, 測定時間 200 秒でケイ光 X 線分析し, そのデータ処理は, 岩間噴泉塔の化学的研究で用いた EDAX 用プログラム (READ00-MAIN-GET00-SMOOTH, 9, 1-BGA-GRA X=0~16, Y=0~5000) で行ない, 多元素同時定性分析した。

原子吸光分析: 鉛の標準溶液—試葉級の粒状鉛の表面をサブボイルして精製した硝酸でさっと洗い, 風乾したのちその 0.255 g を濃硝酸の 1:1 水溶液に溶かし 250 ml メスフラスコで定容とし 1000 ppm ($f=1.02$) 溶液を作製した。そしてこの溶液をイオン交換水で希釈して 1, 2, 4, 8, 10 ppm とし検量線の作成に用いた。

試料溶液—植物灰分および土壤試料のケイ光 X 線法による多元素同時定性分析のスペクトル図を見て, 鉛の定量が検量線内で行なえるよう予測し, 試料を適量量り取った。その試料に濃硝酸 3 ml, 過塩素酸 1 ml を加え, 三菱化成工業クイックダイジェスター MODEL QD-01 を用い POWER 100 で約 8 分間湿式分解した, なお一回の湿式分解で不十分なときは, 再び濃硝酸と過塩素酸を加えて分解した。このようにして処理したものをイオン交換水に溶かし, 濾紙あるいはガラスフィルターで濾過したのち 50 ml のメスフラスコで定容とし, 各々の濃度に応じて希釈した。

鉛の定量—鉛の標準溶液, 試料溶液およびブランク溶液を Shimadzu フレーム原子吸光分析装置 MODEL AA-646 を使って溶液中の鉛の吸光度を測定した。そしてレコーダーのチャートのピークの高さより, 検量線法を用いて各々の試料溶液中の鉛濃度を求めた。鉛定量の最適条件としては, 波長 217.0 nm, ランプ電流 4.0 mA がよく, その検量線は 1~10 ppm まで良好な直線関係が得られた。

鉛の吸光度はチャートのピークハイトより求め, コンピューターで最小二乗法処理して定量した。

顕微鏡分析: 最も鉛の集積濃度が高く, 構造が単純で切片の作りやすいヘビノネゴザの根について検討した。

ヘビノネゴザの根を採取してすぐ1 cm 位に切り、ビスにはさみ簡易マイクロームで50~100 μ の厚さに横断または縦断し、その組織をフクシンでピンク色に、また組織中の鉛はロジゾン酸ナトリウムとpH2.7の緩衝液で赤色に染色したのちオリンパスシステム光学顕微鏡BHで40~400倍に拡大して観察し、その組織構造と組織中での鉛の存在位置を確認した。またそれらのカラーの顕微鏡写真を撮影した。

植物組織のフクシンによる染色—ヘビノネゴザの根の切片をフクシン溶液に浸し、次いでエチルアルコールで余分なフクシンを除去し、プラパラートにのせて植物組織を観察した。

植物組織中の鉛のロジゾン酸ナトリウムによる染色—ロジゾン酸ナトリウムを蒸留水に溶解して0.3%以上の溶液とした。この溶液は分解しやすいので、染色のときは新しく調製したものを用いた。また酒石酸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pH2.7の緩衝液を調製した。鉛の染色は、前述の操作で得た植物切片をロジゾン酸ナトリウム溶液に浸し1~2分間放置したのちpH2.7の緩衝液に浸すと、組織中に鉛が存在する部分が鮮やかな赤色に染まり確認できた。

結果と討論

ヘビノネゴザが生育している地域は Fig. 1. に黒丸印で示してある。その植物と生育土壌の試料採取

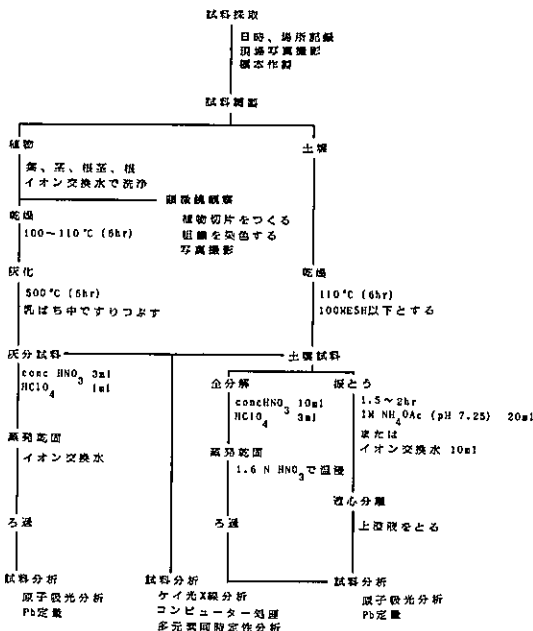


Fig. 7. 植物と土壌試料の調整と分析フローチャート

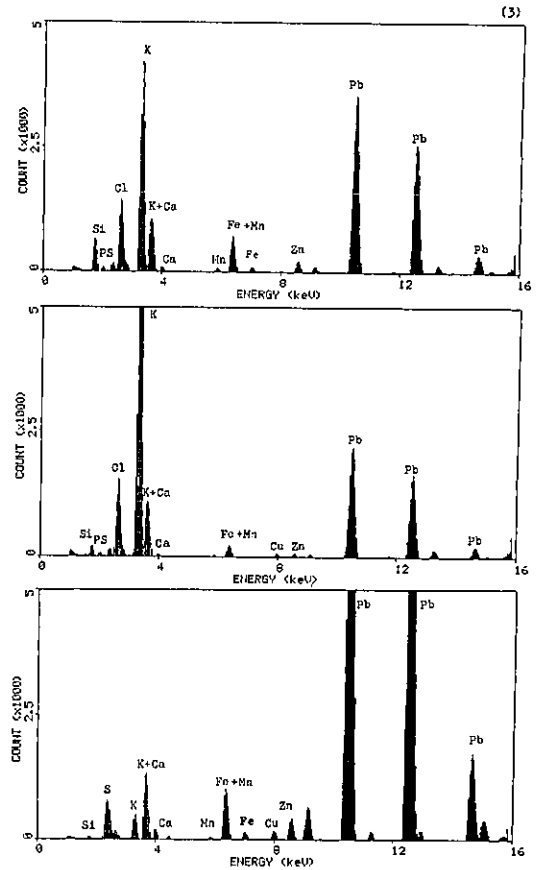


Fig. 8. ヘビノネゴザ (地点3) の各栄養器官の灰分のケイ光X線スペクトル (上から葉身, 葉柄, 根茎+根)

は図の1~14地点で行なった。旧金沢城と現金沢大学キャンパスの建物との関係は、本丸(東之丸, 天主閣, 鉄門, 三十間長屋)—植物園, 二之丸(橋瓜門櫓, 五十間長屋)—文・法・経・学部校舎, 中央図書館, 三之丸(石川門, 河北門, 九十間長屋)—大学本部であり、ヘビノネゴザはこれら建物周辺の石垣に群生あるいは散生している場合が多い。その代表的な写真を Fig. 2-6. に示してある。このヘビノネゴザはオシダ科のシダ植物で、日本、朝鮮、中国、シベリアなど広く分布している。我国では北海道から九州まで全国に分布しているが、一般に寒い地方に多く、小さい塊状の根茎から葉がたくさん集まって出て、高さ20~60 cm, 葉柄は短かく赤褐色で、濃褐色の緑のある鱗片が密生し、暗いところでも明るいところでも生育する。その葉の形や切れ方は非常に変わったものがあり、幅の広いものや下部の狭くなるものなどがあり、特に銅山など鉱山地域に群生している。またヘビノネゴザは夏緑性で、標高800~2000 mの主にミズナラ, カエデ, ブナなどの落葉

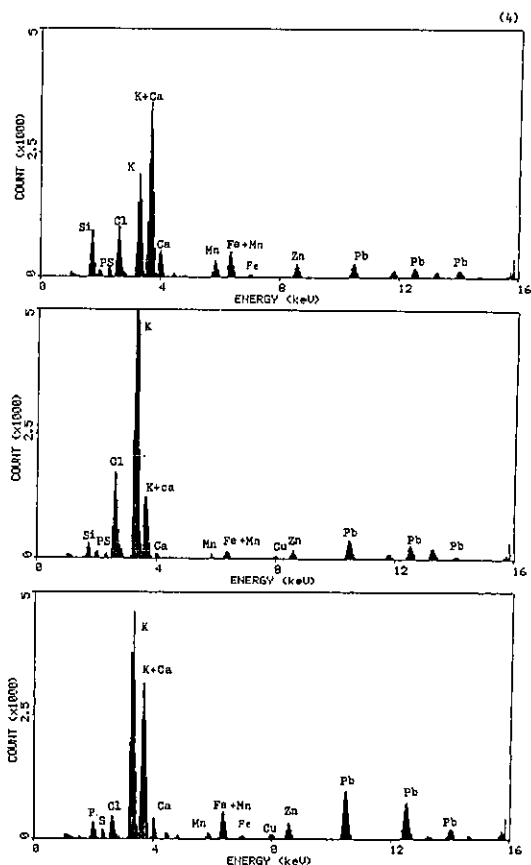


Fig. 9. ヘビノネゴザ (地点4) の各栄養器官の灰分のケイ光X線スペクトル (上から葉身, 葉柄, 根茎+根)

樹の生える地域にも生育している。日本にはおよそ800種のシダ植物が生育しているが、ヘビノネゴザだけが重金属耐性に特異性を示すことは自然界の謎の一つである。最近になって、この種が特異的に体内にカドミウム、亜鉛、銅および鉛などの重金属を集積する性質があることが明らかにされたが、その耐性機構については全く不明である。

ところで、Fig. 7. で示した分析フローチャートに従って試料分析したのであるが、金沢城内の各地点で生育しているヘビノネゴザの葉身、葉柄、根茎および根の灰分および生育土壤中の主成分および微量元素のケイ光X線スペクトルのうち代表的な3地点(3, 4, 10)の結果をFig. 8-11. に示してある。一般に、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、マンガン、鉄、銅、亜鉛、鉛、臭素、ストロンチウムなどの元素が検出された。これらの実験結果から、鉛汚染地域で生育しているヘビノネゴザには、葉身、葉柄、根茎と根、特に地下部分の根茎と根に多量の鉛を集積していることが確認でき

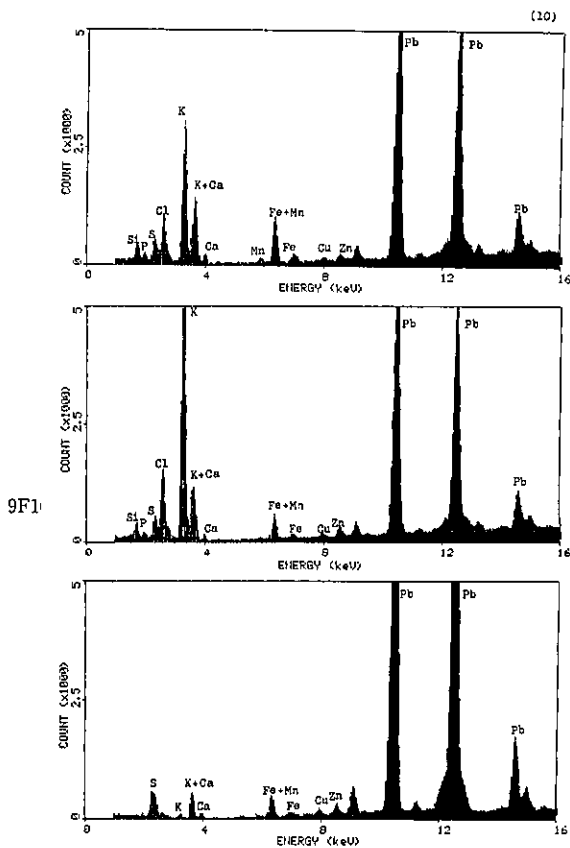


Fig. 10. ヘビノネゴザ (地点10) の各栄養器官の灰分のケイ光X線スペクトル (上から葉身, 葉柄, 根茎+根)

たので、これらヘビノネゴザの栄養器官の各部分と生育周辺土壌の鉛含量を原子吸光法で直接定量した。それらの分析結果はTable 1に示してある。ヘビノネゴザの鉛含量は、一般に葉身<葉柄<根茎+根の順に増大している。即ちヘビノネゴザの鉛の集積量は、葉身(7.5~1,500ppm)<葉柄(64~1,000ppm)<根茎+根(93~11,000ppm)となっている。また土壌分析の結果は、水溶性鉛濃度(5.1~580ppm)<可給態鉛濃度(590~29,000ppm)<総量鉛濃度(3,000~57,000ppm)であった。しかし、7地点(3, 9~14)では、ヘビノネゴザの鉛含量が葉柄<葉身<根茎+根で、葉と茎の濃度が逆転している。この原因として、これらの地点では現在も鉛瓦が使われており、大気汚染物質を含む雨水で溶解した鉛が葉の表面に付着したことが考えられる。これらの地点は、また土壌の鉛汚染も極めて著しいことが分かった。その他の地点の鉛汚染の原因として、落雷や火の不始末による火災、大地震による建物の大破などにより土中に埋没したままになっている熔融した鉛塊や鉛瓦などが考えられる。鉛瓦は近年に

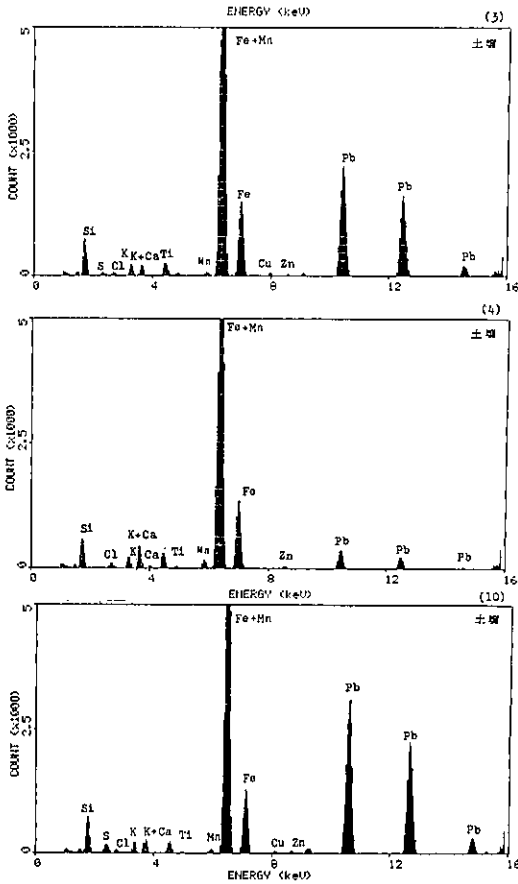


Fig. 11. ヘビノネゴザ (地点3, 4, 10) 生育土壤のケイ光X線スペクトル

なつてからも城内で時々発掘されている。このように城内のヘビノネゴザとその生育周辺土壤から通常レベル (~20ppm) 以上の鉛が検出され、特に鉛汚染の著しい地域にヘビノネゴザが群生あるいは散生していることから、城内に限って言えば、ヘビノネゴザは鉛汚染の指標植物と言える。また城内全域で生育しているヘビノネゴザから植物が通常集積する量 (~10ppm) 以上の鉛が検出され、ヘビノネゴザは鉛をある程度集積して鉛汚染土壤で生育できる耐性を持つ植物と言える。

ところで、鉛瓦が現存する地域では、ヘビノネゴザの葉の鉛による表面汚染が考えられるので、表面汚染が起らないと思われる地点7のヘビノネゴザの栄養器官の各部分、葉身、葉柄、根茎、根に集積されている鉛含量を原子吸光法で定量した。その結果、Fig. 12. に示してあるように、ヘビノネゴザは葉身<葉柄<根茎<根の順に、特に根に多量の鉛を集積していることを突き止めた。このようにヘビノネゴザは根茎と根など地下部分に多量の鉛を集積して

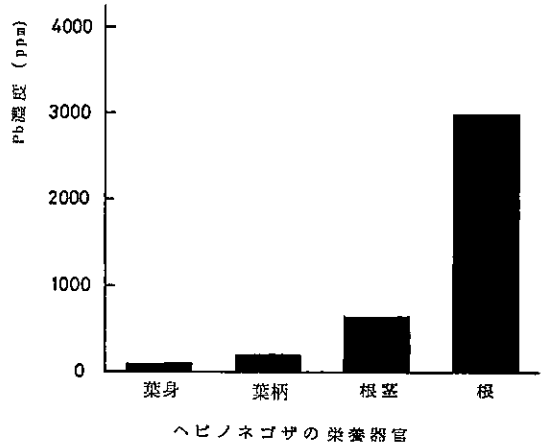


Fig. 12. ヘビノネゴザの各栄養器官のPb集積量

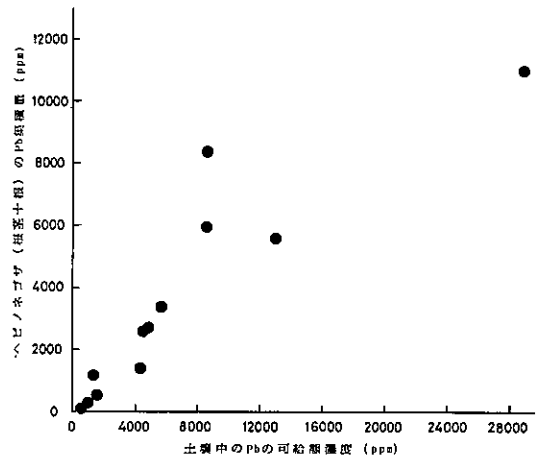


Fig. 13. ヘビノネゴザ (根茎+根) のPb集積量と土壤中のPb可給態濃度との相関性

いるが、これは地上部分の葉身と葉柄は冬になると枯れてしまうが、地下部分は一年中活動していることに起因していると思われる。次に鉛汚染土壤とそこでのヘビノネゴザの生育について考察することにする。鉛汚染土壤中の鉛は、濃硝酸と過塩素酸で土壤を湿式分解して求めた全量鉛濃度と、1 M 酢酸アンモニウム (pH7.3) で土壤から抽出して求めた可給態濃度の割合は、Table 1 に示してあるように、土壤中の鉛の総濃度の 30~50% が可給態濃度であることが分かった。言い換えれば、土壤中の鉛の化学形態としては、比較的植物に取り込まれやすい、土壤粒子の表面などに弱く結合したものが多いことが分かった。次にヘビノネゴザの地下部分の鉛集積量とその生育土壤中の鉛の可給態濃度の関係を Fig. 13. に示す。図より鉛の可給態濃度が増加するにつれて、ヘビノネゴザの地下部分の鉛集積量が増加してい

Table 1 ヘビノネゴザとその生育土壌中のPb濃度

地点 番号	ヘビノネゴザ Pb (ppm) ※			土壌 Pb (ppm) ※※		
	葉身	葉柄	根茎+根	総量	可給態	水溶性
1	76 (3,800)	140 (6,900)	***	***	***	***
2	110 (5,400)	130 (6,300)	450 (22,000)	***	***	***
3	580 (29,000)	520 (26,000)	6,000 (300,000)	19,000	8,600	46
4	40 (1,900)	65 (3,200)	93 (4,600)	3,000	590	5.1
5	44 (2,200)	65 (3,300)	530 (27,000)	5,200	1,600	17
6	7.5 (380)	64 (3,200)	310 (15,000)	4,300	1,100	11
7	76 (3,800)	120 (6,100)	1,400 (69,000)	11,000	4,300	37
8	37 (1,800)	92 (4,600)	1,200 (61,000)	4,800	1,400	9.2
9	490 (26,000)	440 (22,000)	2,700 (140,000)	9,000	4,900	84
10	1,500 (76,000)	1,000 (52,000)	8,400 (420,000)	22,000	8,700	52
11	650 (32,000)	480 (24,000)	11,000 (550,000)	57,000	29,000	580
12	420 (21,000)	400 (20,000)	3,400 (170,000)	15,000	5,700	58
13	280 (14,000)	250 (12,000)	5,600 (280,000)	42,000	13,000	52
14	190 (9,400)	130 (6,500)	2,600 (130,000)	16,000	4,500	21

※ 生物質中の含量 ※※ 乾燥土壌中の含量
() : 灰分中の含量 *** 石垣はぎまで試料採取不能

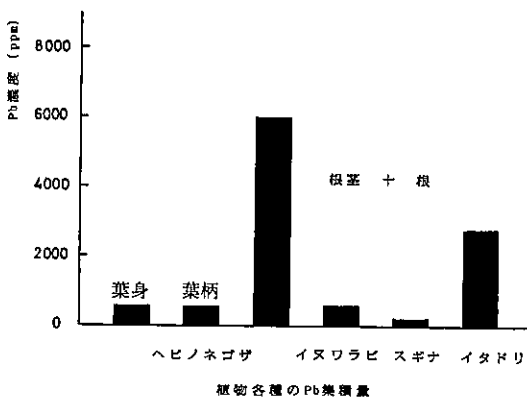


Fig. 14. ヘビノネゴザと他の植物の栄養器官のPb集積量

る。すなわち、ヘビノネゴザは生育土壌の可給態の鉛濃度が高いと、それに応じて受動的に鉛を体内に受け入れて生育する特異的な耐性を持っているものと思われる。

ところで、一般に土壌中の鉛の移動度は小さいと言われていたが、大気汚染に起因する酸性の雨および雪により城内全域に広がっている可能性がある。現に今回調査した城内の約半分の地域が高濃度の鉛(3,000~57,000ppm, 乾燥物質重量)で汚染されていた。このように城内の鉛汚染は、現在の鉛瓦によるもの、また昔の火災に起因するものを考えると全域

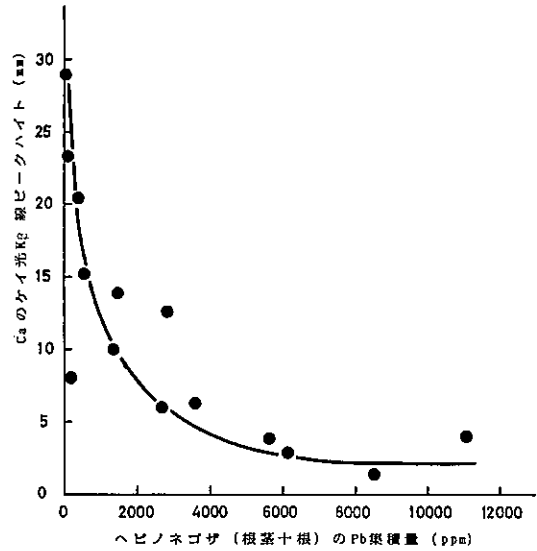


Fig. 15. ヘビノネゴザ(根茎+根)のPb集積によるCaの濃度変化

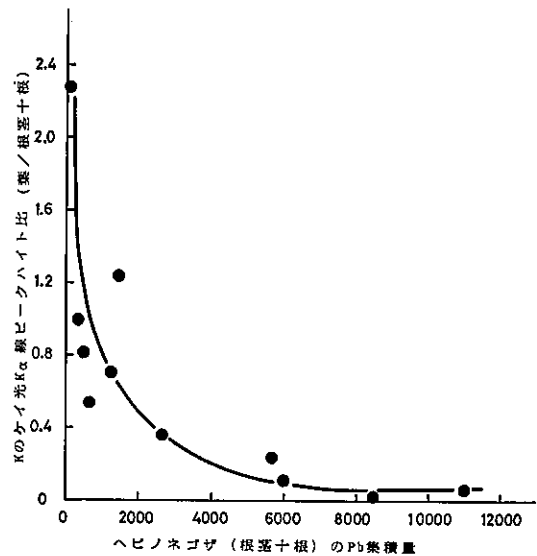


Fig. 16. ヘビノネゴザ(根茎+根)のPb集積によるKの濃度変化

であろうと思われる。舗装道路や鉄筋コンクリートの建物の下などは表面上は見えないが、鉛で汚染されていると思われる。城内の鉛汚染は極めて深刻であるが、我々人間には、城内の地下水を飲んでいるものの、その中への鉛の混入は無視するほど小さくppbオーダーなので、現在のところ直接的な被害は出ていない。しかし、城内の植物とか土壌を採取してどこかへ持ち去ったり、その土で植物を栽培すると問題である。また金沢大学の城内の角間への移転

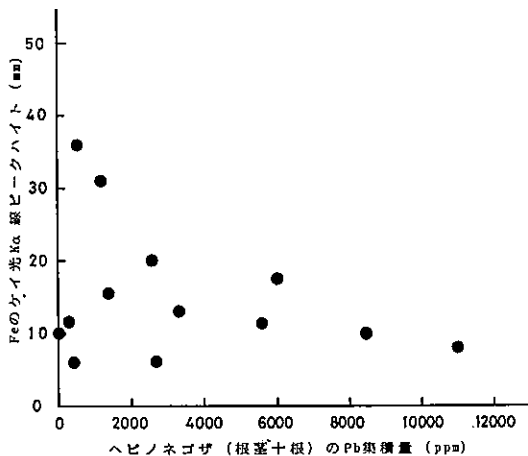


Fig. 17. ヘビノネゴザ (根茎+根) のPb集積によるFeの濃度変化

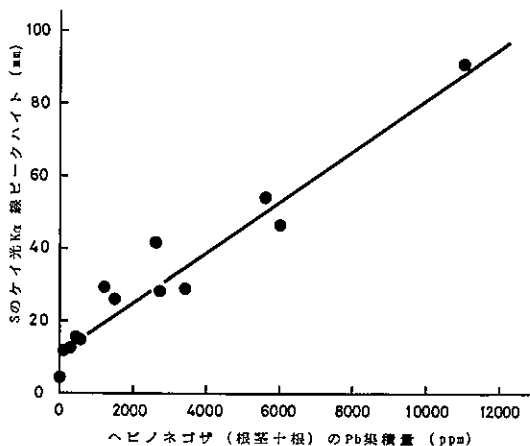


Fig. 18. ヘビノネゴザ (根茎+根) のPb集積によるSの濃度変化

後、城内が一般大衆に開放されたとき、鉛汚染の実態を知らないと鉛の環境汚染に関する思いがけない問題が出てくる可能性がある。また、鉛による汚染土壌は客土でもしない限りなくならないのは事実であり、石川門と三十間長屋などの鉛瓦に対し表面を樹脂加工するとか、鉛瓦の白色を生かした陶瓦に代えるとか何かの対策を施ささない限り、今後も鉛瓦による環境汚染が広がってゆくものと思われる。そして周辺の植物の生態にも大きな影響が出てくると思われる。現に石川門と三十間長屋付近では、ヘビノネゴザ、イタドリ、クズなどの群生と散生が見られ、鉾山地帯と同じような植生に変化してきている。

これは植生の遷移で言えば、先駆植物の地衣類、蘚苔類から草本類へと変化した状態であり、ヌルデ、クサギなども周辺に生育していることから低木類へと移っていくと思われるが、これらの遷移も鉛汚染で相当の年数足踏みすることが予想される。また、地点3の三十間長屋周辺でヘビノネゴザと共に生育していた各種植物体中の地下部分の鉛含量をヘビノネゴザの栄養器官の各部分の鉛含量と共に Fig. 14. に示してある。図より鉛集積量はヘビノネゴザが最大であり、続いてイタドリ、イヌワラビ、スギナという順序で低くなっている。このことからヘビノネゴザは他の植物に比べ鉛に対する耐性がずば抜けて強いと思われる。Table 1 よりヘビノネゴザは土壌中の鉛含量の約30%を地下部分に集積する能力を持つことが分かるが、その限界濃度についてはこのデータからは予想できない。というのは、城内で一番鉛濃度の高い地点11においてもヘビノネゴザが旺盛に生育しているからである。ただこの地域で生育しているヘビノネゴザは、見た目では、葉が全体にしまっていて硬く、背丈が低く、枯れるのが早

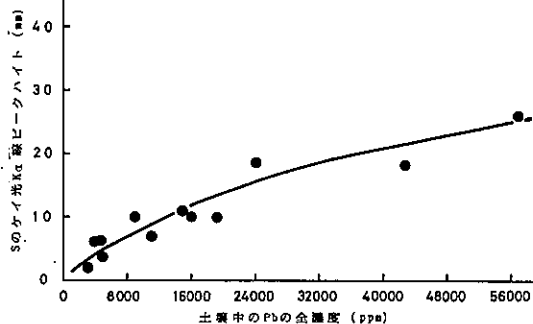


Fig. 19. ヘビノネゴザ生育土壌中のPb全濃度とS濃度との相関性

い傾向を示した。一般に鉛含量の少ない土壌で生育しているヘビノネゴザは、背丈も大きく、葉も柔らかく、生き生きと長期間生育していたが、鉛含量が多くなるにつれ葉が硬くなり、葉の切れ込みも鋭く、背丈も小さく早く枯れ、それにつれて次々と時期に関係なく新しい芽が出て生育する傾向が見られた。次にヘビノネゴザの根茎と根の鉛集積量とそれに伴う他の元素、カルシウム、カリウム、鉄、イオウなどの植物体中での含量の変化を Fig. 15-18. に示してある。

Fig. 15. はヘビノネゴザの地下部分の鉛集積量とカルシウム含量との相関性を示したものである。図より鉛集積量が増加するにつれてカルシウム含量が減少する傾向が見られた。この事実は、一般の植物において鉛がカルシウムの植物体中への吸収に負の影響を与えることとも一致している。単純に考えると、鉛は2価のイオンとなり得るし、カルシウムが2価であることから、カルシウムの代わりに鉛が取り込まれていることが十分予想される。なおケイ光X線スペクトルで、カルシウムのK α 線はカリウムのK β 線と重なっているため、ピークが分かりにく

いので、比較はカルシウムの $K\beta$ 線を使用した。Fig. 16. はヘビネゴザの地下部分の鉛集積量とカリウム含量との相関性を示したものである。ヘビネゴザの地下部分のケイ光 X 線スペクトルからカリウムの $K\alpha$ 線のピークハイトを使ってグラフを書くと、鉛集積量とカリウム含量の相関性がはっきりしなかったので、地下部分のカリウムの $K\alpha$ 線のピークハイトと葉身の部分のその比を鉛集積量に対しプロットして見た。図より、明らかに、地下部分の鉛集積量が増加するにつれてカリウム含量が減少していく傾向があると言える。しかし、葉身の部分のカリウム含量は植物の生長と大いに関係があるので、同じ時期に生育しているヘビネゴザの鉛集積量とカリウム含量との相関性を調べて見るなどの検討が必要であると思われる。Fig. 17. はヘビネゴザの地下部分の鉛集積量と鉄含量との相関性を示したものである。図からはっきりした傾向はつかめないが、鉛の集積量が多いところでも少ないところでも鉄含量には大きな差が出ないように思われる。Fig. 18. はヘビネゴザの地下部分の鉛集積量とイオウ含量との相関性を示したものである。

図より、鉛集積量が増加するにつれて、カルシウムとカリウムの場合は逆にイオウ含量が増加する傾向が見られた。この事実はヘビネゴザの鉛集積の耐性機構を解く鍵を握っているように思われる。すなわち、鉛は植物にとって有害金属であるので、イオウはそれを無毒化する機構に何か関与しているのではないかとと思われる。

そこで、これらイオウがどのような経路を経てヘビネゴザの体内に取り込まれるかを調べるため

に、土壌中の鉛とイオウの含量を検討して見た。その結果を Fig. 19. に示してある。図より、土壌中では鉛含量が増加するにつれてイオウ含量も増加していることが分かった。

このことから、鉛は硫酸塩あるいはそれに似た化学形で土壌中に存在していると思われる。また、このイオウは、重油、燈油、ガソリンなど石油化石燃料の燃焼による亜硫酸ガスを伴った大気汚染に起因していると思われる。ヘビネゴザは自分の体内よりはるかに豊富なイオウを生育環境に持っているからこそ鉛と共にイオウを体内に集積し鉛汚染の著しい土壌でも生育できる耐性を持っているものと思われる。

次にヘビネゴザの組織中の鉛の分布状態を探るために、鉛集積量が一番多い根の部分を手動ミクロトームで横断または縦断し、フクシンで組織構造を、ロジゾン酸ナトリウムで組織中の鉛を染色して光学顕微鏡で観察した。それらの観察形態をカラー写真に撮り Fig. 20-22. に示してある。Fig. 20. より、ヘビネゴザの根は表皮でおおわれ、その内部に皮層と中心柱があり、中心柱ははっきりした内皮に囲まれた二原型の放射中心柱となっていることが分かる。また、横断切片は、Fig. 21. のごとくヘビネゴザの根の皮層の細胞壁がロジゾン酸ナトリウムで赤色に染色され、鉛の大部分がそこに集積されていることが分かった。このことは Fig. 22. のごとく根の縦断切片からも確認できた。これら染色に用いたヘ

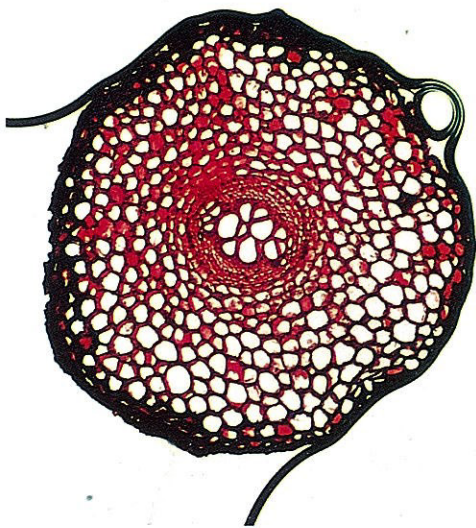


Fig. 20. フクシンにより染色したヘビネゴザの根の横断面の顕微鏡写真 (倍率: 87倍)

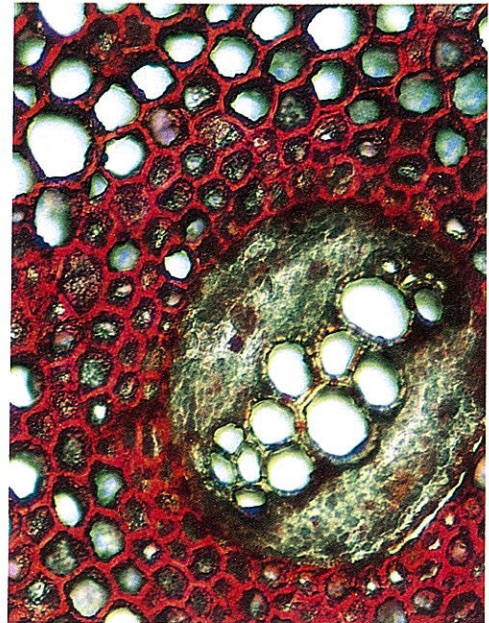


Fig. 21. ロジゾン酸ナトリウムにより染色したヘビネゴザの根の横断面の顕微鏡写真 (倍率: 348倍)

ヘビノゴザの試料は、昭和58年10月上旬に Fig. 1. で示した地点4と地点12の地域で生育していたヘビノゴザの根である。地点4で生育していたヘビノゴザの根はロジゾン酸ナトリウムによる染色が見られず、地点12の場合に鉛とロジゾン酸ナトリウムとの錯体形成による赤色の染色が現われた。これらヘビノゴザの地下部分の鉛含量から考えると、染色された根には数千ppmの鉛が集積されている場合 Fig. 21, 22. のような鮮やかな赤色に染まるものと思われる。また、写真から分かるように、ヘビノゴザの根の組織中で鉛が検出されたのは、内皮より外側の皮層の細胞の細胞壁であることが分かった。このことから、植物生理学的には、ヘビノゴザの根の表面より吸収された鉛は、細胞壁を通過して中心柱に向かって移動する。続いて、内皮に達した鉛の大部分はここで止まり、一部の鉛が内皮を通り仮道管に入り上部に移動するものと思われる。なおヘビノゴザの組織中での鉛の結合状態としては、細胞壁の成分のペクチンとか、ある種のアミノ酸との錯体形成、組織に取り込まれた硫酸イオンとの硫酸鉛の形成など考えられるが、さらに深く研究する必要があると思われる。

結 論

結果を要約すると、1) 旧金沢城内、現金沢大学キャンパス内のシダ植物ヘビノゴザとその生育周辺土壌から通常レベル（ ~ 20 ppm）以上の鉛が検出され

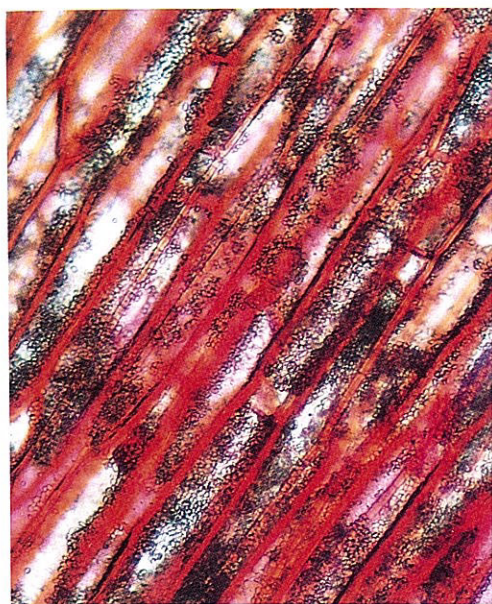


Fig. 22. ロジゾン酸ナトリウムにより染色したヘビノゴザの根の横断面の顕微鏡写真（倍率：348倍）

た。その植生から、城内に限って言えば、ヘビノゴザは土壌の鉛汚染の指標植物と言える。2) 土壌の鉛汚染の面から見ると、ヘビノゴザが生育している地域では、その乾燥土壌中の鉛の総濃度が3,000 \sim 57,000ppmで、鉛の汚染の深刻さを物語っている。この鉛汚染は、現在の石川門と三十間長屋の鉛瓦によるもののほかに、昔の城内の鉛瓦葺の建物の焼失に起因していると思われる。3) 植物の生態の面から見ると、ヘビノゴザは栄養器官である地下部分の根茎と根に、生物質中の濃度にして93 \sim 11,000ppmという多量の鉛を集積していることが分かった。そして、このことはヘビノゴザが好んで鉛を集積するのではなく、その生育土壌中に可給態の鉛が590 \sim 29,000ppmのごとく多いので、それを受動的に取り込んでいるものと思われる。4) 植物の生理の面から見ると、ヘビノゴザの地下部分の根茎と根の鉛集積量が増加すると、そのカルシウムとカリウム含量が減少するのに対しイオウ含量が増加する傾向が見られた。鉄含量に対しては、はっきりした増減の相関性が見られなかった。このイオウ含量の増加はヘビノゴザの鉛の集積と耐性に何か関与しているものと思われる。5) 植物の組織中の鉛の分布状態の面から見ると、ヘビノゴザの根については、根の皮層の細胞壁に大部分の鉛が集積されていることが分かった。

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 里見信生先生、河合 功先生、阪上正信先生、また植物および土壌試料採取に際しご協力頂きました金沢大学事務局 荒井長松氏、理学部附属植物園 瀬藤政雄氏に深謝致します。

引用文献

- 本浄高治, 1980. 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. J. Geobot. Vol. 28, p. 72.
- , 畠 重康, 八田昭夫, 1980. 岩間噴泉塔の化学的研究. J. Soc. Eng. Mineral Springs, Japan. Vol. 18, p. 1.
- , 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.
- 石沢正一, 能勢隆之, 杉山恭子, 田中俊行, 船川一彦, 吉田暢夫, 1980. ヘビノゴザ(羊歯植物)の重金属含有量について. 米子医誌. Vol. 31, p. 349.
- 金沢大学金沢城学術調査委員会内「金沢城」編集委員編 1967. “金沢城—その自然と歴史—”, 山越 小山睦夫, 高田実弥, 白川正広, 片山幸士, 1982.

- 中性子放射化分析法による植物葉中の微量元素の分布と特異集積の研究—特にコバルト, マンガン, 亜鉛, カドミウム, 希土類元素, ラジウム等について—, 放射性コバルトの放射生態学的諸問題に関する短期研究報告, KURRI-TR-232. p. 1.
- 円子隆平, 橋本康孝, 原子 昭, 松尾 章, 横山淳子, 1977. 青森県公害調査事務所所報. Vol. 2, p. 8.
- 松中昭一, 1978. “環境汚染と指標植物”, 朝倉書店.
- 森 栄松, 1970. “金沢城”, 北国出版社.
- 日本生態学会環境問題専門委員会編, 1975. “環境と生物指標 1—陸上編—”, 共立出版株式会社.
- 阪上正信, 1974. 東大寺大仏の鍍金と金沢城石川門鉛瓦の放射化分析による検討. 考古学と自然科学. 第7号, p. 9.
- 阪上正信, 1981. 金銀(鍍金・箔)と鉛(瓦・顔料)の材料科学. 材料科学 Vol. 19, p. 73.
- SAKANOUÉ, M., MARUO, Y., KOMURA, K., 1981. In-Situ Low-Level Gamma-Ray Spectrometry and X-Ray Fluorescence Analysis. IAEA, STI/Pub/592, p. 105.
- 田崎忠良, 牛島忠広, 1974. 土壤重金属汚染地帯における植物の生育・重金属の吸収反応に対する種特異性. 生物科学. Vol. 26, p. 15.
- 低レベル放射能実験施設研究概要・年次報告 1978~1979. p. 7.
- 寺崎留吉, 奥山春季編, 1977. “寺崎日本植物図譜”, 平凡社.
- 薄井 宏, 在原登志男, 嶋田良治, 1975. 足尾煙害地における土壤汚染と特殊群落について. 宇都宮大学農学部紀要. Vol. 9, p. 25.
- 吉田圭蔵, 吉川恍陽, 1970. “城下町金沢”, 北国出版社.

Summary

The gregarious fern, *Athyrium yokoscense*, was found in pollution areas resulting from lead tiles of the ruins of Kanazawa Castle, now on the campus of Kanazawa University.

A qualitative analysis by x-ray fluorescence method was made of principal elements (Si, Ca, K, Fe, Pb, and S etc.) and traces of elements (Mn, Cu, Zn, and Cl etc.) in both nutritious organs of this fern species and its associated growing soils. A quantitative analysis by 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 also cut with a microtome, and the small sections

were stained with sodium rozizonate in order to ascertain the distribution of lead in the tissue. These results are summarized as follows: 1) Large amounts of lead occurred in the leaf blade (7.5~1,500 ppm), petiole (64~1,000 ppm), and rhizome and root (93~11,000 ppm) based on raw weight. The lead in the roots of *Athyrium yokoscense* are particularly significant. In the associated soils lead measuring 3,000~57,000 ppm was detected based on dry weight. On the basis of these results, it was concluded that *Athyrium yokoscense* may be useful as an indicator plant to discover the lead polluted areas from the lead tiles in the ruins of Kanazawa Castle, now on the campus of Kanazawa University. Other ingredients like Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, and Zn in plants, and those like Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, and Zn in soils, were also detected qualitatively by x-ray fluorescence. 2) The concentrations of lead in polluted soils were in the range of 3,000~57,000 ppm based on dry weight at 110°C for about 6 hr. This pollution may be caused by lead tiles from Ishikawa Gate and Sanjikken Nagaya, and the lead lumps in the soil due to several fires of buildings now covered with lead tiles from the ruins of Kanazawa Castle, which were dissolved with acid rain and snow containing atmospheric pollution materials such as sulfur dioxide and nitric oxide. 3) The rhizome and root of *Athyrium yokoscense* were found to accumulate lead in high concentrations, that is, 93~11,000 ppm based on raw weight. This phenomenon may be caused by the existence of large amounts of available lead in soils like 590~29,000 ppm based on dry weight. 4) When the concentrations of lead in the roots of *Athyrium yokoscense* increased, those of calcium and potassium decreased, while those of sulfur increased. The concentrations of iron in the roots were not largely affected by the accumulation of lead in the tissues. When the concentrations of lead in soils increased, those of sulfur also increased. These facts suggest that the accumulation of lead and its tolerance of *Athyrium yokoscense* may have some correlation with the concentration of sulfur in both plants and soils. 5) The roots of *Athyrium yokoscense* were found to accumulate a large amount of lead over the superficial cell walls.

(Received Mar. 7, 1984)