

技術論文

樹木の立ち枯れ調査の簡易分析方法

大森 禎子^{®*}, 吉池 雄蔵*

Simple analytical method to understand the reason why many trees stand dead

Teiko OMORI and Yuzo YOSHIKI*

*Faculty of Science, Toho University, 2-2-1 Miyama, Funabashi-shi, Chiba 274-0072

(Received 18 January, Accepted 4 April 2001)

Rain and fog contaminated by air pollution cause blighted trees. Even if the concentration of contaminants is low, blighted trees are caused by the accumulation of contaminants on the leaves and bark and in the soils. Conifer-concentrated pollutants show value of about three times that of deciduous trees and the sulfuric ion in pollution matter is concentrated by about four times. The sulfuric ion is washed by rain water in the soil at the roots of a tree. When a conifer tree is living in an acid environment from the leaves to the roots it withers. The roots of a withered pine tree on a seashore contained a chloride ion value of 1780 mg/dm³ and a sulfuric ion value of 135 mg/dm³ (10 g leaf/25 g water). Consequently, the sulfuric acid forms chlorine by a chemical reaction with the sodium chloride to destroy the cells of the tree. The sulfuric acid extracts much aluminium from the soil, which is easily reactive to phosphate. Consequently, the plants can not absorb phosphorus and stop growing sprouts and wither.

Keywords : trees stand dead; blighted tree; acid rain.

1 緒 言

マツの立ち枯れは松食い虫、針葉樹のしま(縞)枯れは世代交代と、別々の原因が述べられている¹⁾。近年は、ダケカンバ、ミズナラ、ブナまでも枯れ始めた。南米大陸最南端のFuego島では、南極ブナの縞枯れが観測され、谷間の湿原の周囲では、南極ブナの一種のギンドが多量に枯れ、更に、周囲に衰退が進行していた。原因は大気汚染と考えられる。pH 4や5の雨水で樹木が枯れるはずがないと言われているが、塩酸、硝酸、硫酸は、希釈して再び濃縮すると100%回収できる。このことから、いかに酸性物質の濃度が低くても、永続的に供給される酸性物質は、植物の葉、樹皮、土壤に付着して水分のみ蒸発し、濃縮し、蓄積し、許容限度を超える。汚染物質中の硫酸は、土壤から最も多くのアルミニウムを溶出し、アルミニウムはリン酸と結合して成長に欠くことできないリンの供給を妨害し、海岸では塩化ナトリウムと反応し、塩素を発生して植物の細胞を破壊する。硫酸イオンの定量結果を基に大気汚

染と立ち枯れの関係を明らかにした。

2 実 験

2.1 装置と試薬

誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)装置: Perkin Elmer製 Plasma II. イオンクロマトグラフ: Dionex製 QIC™ Ionchrom Analyzer. pHメーター: 堀場製 D21S. 標準溶液: SPEX製 ICP用混合標準溶液. チャック付きポリ袋: 120×85×0.08 mm

2.2 試料の採取と定量操作

葉は、枝の最先端のものを採り、採取当日か翌日使用した。樹皮は下から1mくらいの位置のものを1~4か所から採取し、風乾後使用。土は表層、10 cm、30 cmの深さのものを採取し、風乾後使用。雨水と樹冠水は、降雨終了後1日以内にメンブランフィルター(孔径0.45 μm)で濾過後、塩酸を加えて濃縮、ICP-AESで定量した。溶出実験は、試料10gをチャック付きポリ袋に採り、水25gを加え、空気を抜いて全体が水に接するように封をし、60分

* 東邦大学理学部: 274-0072 千葉県船橋市三山2-2-1

Table 1 Recovery by concentration of acid solution(%)²⁾

Acid	Concentrated multiple	Recovery, %	Measurement number	Relative standard deviation
Hydrochloric acid	20	99.7	6	0.5
	50	100.1	8	0.5
	100	99.2	8	0.7
Nitric acid	20	100.3	8	0.4
	50	99.5	7	0.6
	100	99.3	7	0.8
Sulfuric acid	20	99.9	7	0.7
	50	98.7	8	0.7
	100	98.4	7	0.7

The 10 cm³ of pH 1 acid solution is taken out in Teflon beaker and in it the water of 190 g is added and it is concentrated until 10 g, 4 g and 2 g.

Table 2 Components of rain water and crown water (μeq/dm³)

Sample	Kind of tree	Conifer		Evergreen		Deciduous tree	
		<i>Pinus thunbergii parlatores</i>	<i>Thuja orientalis L</i>	<i>Ilex integra thunb</i>	<i>Camellia japonica L</i>	<i>Prunus yedoensis matsum</i>	<i>Hydrangea macrophylla</i>
Rain water amount/g	601	836	823	376	547	457	601
H ⁺	22.9	6.9	3.3	12.0	11.0	1.7	8.1
Na	7.4	24.8	12.6	16.1	18.3	7.4	3.9
K	1.3	46.0	20.7	14.3	31.5	4.9	34.5
Mg	5.8	48.6	31.3	23.0	32.0	12.3	13.2
Ca	23.9	146	132	76.3	104	52.4	73.3
Ba	0.04	0.07	0.1	0.1	0.1	0.04	0.1
Mn	3.6	1.5	0.1	0.2	0.2	0.4	—
Fe	0.5	0.5	1.1	2.2	4.8	1.1	—
Cu	0.06	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.6
Zn	0.6	0.9	1.2	1.2	1.2	0.6	0.9
Al	5.6	15.6	12.2	15.6	18.9	5.6	5.6
Pb	0.01	0.05	—	—	0.06	—	—
B	1.1	16.7	5.6	2.8	2.8	2.8	5.6
Si	8.6	42.9	21.4	15.7	2.9	0.1	0.02
P	1.0	24.2	27.4	4.8	12.9	6.5	8.1
Total	59.51	368.12	265.9	172.4	229.86	94.34	145.82
Cl ⁻	22.3	66.3	57.5	32.2	48.2	26.8	9.9
NO ₃ ⁻	35.5	60.6	48.2	41.7	52.4	27.1	10.0
SO ₄ ²⁻	39.4	75.2	57.9	48.3	59.2	26.5	16.5
Total	97.2	202.1	163.6	122.2	159.8	80.4	36.4

Sampling sites: Funabashi city, Chiba pref., 18.7.1994.

Containers to gather rain water: the containers with 29 cm diameter of the polyethylene. The rain water and crown water were filtered with membrane filters (poresize 0.45 μm) and these two were concentrated by adding hydrochloric acid and the components were measured by ICP-EAS. The anions were measured by ion chromatography.

間後に No.5C の沓紙で沓過し、pH とイオンを測定した。水が試料に吸収されて測定量が不足する場合は、水 50 g を加えて測定し、試料 10 g に水 25 g を加えた値に換算した。海外の試料は、採取当日、乾燥しない試料を上記の方法で pH を測定し、残りイオンを測定した。その結果、測定値が pH 4 の場合、風乾減量 60% の試料の pH は 3.6、風乾減量 20% の試料の pH は 3.9 となり、測定値より pH はその分低くなる。

3 結果と考察

3・1 酸溶液の濃縮²⁾

大気汚染物質の主な酸性物質は、塩酸、硝酸、硫酸である。pH 1 の溶液 10 cm³ をテフロンビーカーに採り、190 g の水を加えて、メンブランフィルターでふたをし、電子レンジで 10, 4, 2 g まで濃縮し、残った酸を中和滴定により定量した。Table 1 に示すように、酸は 99% 以上残

る.

3・2 雨水と樹冠水³⁾

樹冠水は, Table 2 に示すように, 同じ大きさの容器で同時に採水しても, 容器の上の葉の密度, 枝の角度が異なるため, クロマツとモチノキで示すように2倍以上も採水量が異なる. 同じ樹種でも, 採水場所の異なる場合や, 異なる樹種の汚染の度合いを比較することは不相当と考えられる. しかし, 大略を知る上で比較すると, 樹冠水の成分の濃度は雨水より高い. 雨水の成分の濃度は, 降り初めは高く, 後は薄くなる⁴⁾. 雨水中の酸性物質が樹木に蓄積し, また大気中の乾性酸性物質が樹木に付着し, その後, わずかな雨や霧が通過して湿ったときの葉や樹皮の pH の低下が立ち枯れに関係すると考えられる.

Table 3 Attached water to branch and leaf of plant(g/100 g)

Kind of tree	g	Angle of branch/ Degree	g
<i>Camellia japonica L.</i>	5.7	<i>Abies vitchii lindley</i> ^{*)}	16.4
<i>Ilex integra thunb</i>	6.7		
<i>Cryptomeria japonica L.</i>	12.9	60	19.0
<i>Pinus thunbergii parlatore</i>	17.5	40	20.9
<i>Pinus densiflora sieb</i>	21.7	20	26.2
<i>Abies vitchii lindley</i> ^{*)}	34.6	0	34.6
<i>Thuja orientalis L.</i>	37.3		

Sampling sites: Funabashi city, Chiba pref., 20.2.1997.

*) Tochigi pref., Mt. Taroyama, 13.5.1995, altitude 2100 m.

The branch was cut 10~15 cm from the point of it.

The branch was fixed at natural angle.

On the branch water was sprayed with the spray.

The attached water was measured after 5 minutes.

Table 4 pH and concentration of ion of various spot in *Pinus thunbergii parlatore*(mg/dm³)

Sample	pH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	pH by only SO ₄ ²⁻
A	5.2 ₁	1170	13.7	33.9	3.2
B	4.9 ₁	1780	17.0	135	2.6
C	5.1 ₆	801	6.1	47.6	3.0

Sampling sites: the sea shore of the west of Miyakejima, 22.4.2000.

The tree is ten years old and the leaves of 90 percent are dead.

Table 5 Change of pH and concentration of ion in the bark of *cryptomeria japonica L* by influence of wind (mg/dm³)

Sampling sites	pH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
A	3.7 ₀	1.4	3.9	3.9
B	3.6 ₁	7.4	2.7	11.6
C	2.9 ₂	27.0	—	43.6

Sampling sites: Mikuni pass, 28.5.2000.

Diameter of *cryptomeria japonica L*: 36 cm

3・3 植物の枝葉の水の付着量及び硫酸イオンの濃度

水の付着量の測定は, 枝の最先端から 10~15 cm を切り取り, 付いていた角度で固定し, 霧吹きで水をかけ, 5 分間後に測定した. 広葉常緑樹と針葉樹では, Table 3 に示すように水の付着量は, 針葉樹のほうが2倍以上も多く, その上, アカマツはクロマツより 24% も多い. また, シラビソは枝の角度が水平 (0 度) と 90 度では 2 倍以上も異なる. シラビソやコメツガの枝は水平のものが多く, 水の付着量が多い分, 枝葉に残る酸性物質の量は多くなる. アメリカの Mt. White Face の登山道のバルサモミの大木は, 水平の枝を付けたもののみが完全に枯れていた. Table 4 に示したマツは, 海岸で樹齢 10 年足らずで 90% の葉が枯れていた. マツは古来より海岸の防風林として植えられ, 海岸の景勝地のマツの古木は樹齢数百年も生きてきた. この差は何であるかを考えると, 塩化ナトリウムに大気汚染物の硫酸が加わったことである. 1 本のマツ枝でも, 水分の付着量が多い葉の根元の B 点は, 塩化物イオンと硫酸イオンの濃度が非常に高い. 塩化ナトリウムに硫酸が加わり, 二酸化マンガンが加わると, 常温でも塩素を発生する (マンガンは雨水や土の中に広く存在する^{3)~5)10)~13)}). 塩素は殺菌剤, 漂白剤に使用されるもので, マツの細胞は破壊され, その結果, 衰退したと考えられる.

3・4 樹皮に付着する酸性物質の濃度

樹皮に付着する酸性物質の量は, 風の影響を受けて, 場所により異なることを Table 5 に示した. 風に送られてきた霧は樹幹の A 点に当たり, その場で水滴となって大半は落ちるが, 風の流れの原理に従い, 後側の C 点では

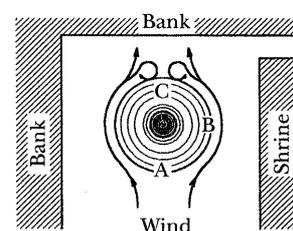
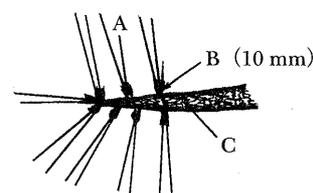


Table 6 pH and concentration of ion in eluate of the bark of the conifer and broad-leaved tree by the water (mg/dm³)

Kind of tree	Sampling sites	pH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Attached water/g	Bark thick/mm	Layer number/n
<i>Pinus densiflora sieb</i>	H	3.8 ₅	28.8	13.0	29.0	85	0.17 ~ 1.59 × n	
<i>Pinus thunbergii parlatore</i>	H	4.3 ₉	10.5	2.8	12.5	63	0.81 ~ 2.59 × n	
<i>Larix kaempferi carriere</i>	H	3.4 ₉	6.6	1.5	9.9	85	1.99 ~ 2.25 × n	
<i>Cryptomeria japonica L</i>	H	3.1 ₂	65.2	—	31.8	214	0.03 ~ 0.09 × n	
<i>Chamaecyparis obtusa endl</i>	H	3.2 ₂	13.8	9.2	15.4	102	0.04 ~ 0.09 × n	
Average	H	3.4 ₄	25.0	6.6	19.7	109		
<i>Larix kaempferi carriere</i>	M	3.6 ₂	2.4	2.3	2.3	84		
<i>Cryptomeria japonica L</i>	M	3.4 ₆	11.1	1.9	16.2	129		
Average	M	3.5 ₃	6.8	2.1	9.3	107		
<i>Acer mono</i>	M	6.1 ₄	1.3	0.3	0.9	26	6.5 × 1	
<i>Clethra barbinervis sieb</i>	M	3.9 ₉	1.7	1.06	1.4	28		
<i>Cercidiphyllum japonicum sieb</i>	M	4.4 ₅	2.8	7.2	2.5	29	5.0 × 1	
<i>Fraxinus apertisquamifera hara</i>	M	5.0 ₃	1.6	4.6	2.5	50	3.2 × 1	
<i>Tilia japonica simonkai</i>	M	4.2 ₁	2.5	3.5	0.8	40	1.4 × 1	
<i>Quercus crispula blume</i>	M	4.3 ₄	3.1	14.4	2.6	59	0.6 × 1	
Average	M	4.3 ₇	2.3	6.0	1.9	39		
<i>Betula ermanii cham</i>	M	3.4 ₀	3.9	12.7	4.2	143	0.08 × n	

Sampling sites H: the west of Asinoko (Hakone), 21.5.2000; M: Mikuni pass, 28.5.2000.

Attached water: water g/100 g branch. Attached water of deciduous tree is one half of measurement value because rain water attaches only the outside in natural world.

Table 7 pH and concentration of ion in eluate of surface soil by the water and these soils were under *Pinus thunbergii* and other tree (mg/dm³)

Sampling sites	Kind of tree	pH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	pH by only SO ₄ ²⁻
Himeyurinoto	<i>Pinus thunbergii</i>	6.9 ₀	16.8	11.8	19.5	3.3 ₇
	Broad-leaved tree	7.0 ₈	8.6	29.5	7.7	3.7 ₈
Heiwakoen	<i>Pinus thunbergii</i> forest	7.9 ₂	18.8	4.5	7.4	3.7 ₉
	Lawn	7.5 ₉	7.5	4.4	4.0	4.0 ₆
Motobu cho	<i>Pinus thunbergii</i>	7.7 ₅	47.4	9.1	15.4	3.4 ₈
	Palm tree	8.0 ₆	3.3	1.2	1.5	4.4 ₉
Kayauchibandaen	<i>Pinus thunbergii</i>	7.2 ₀	107	—	17.8	3.4 ₁
	Miscellaneous trees	7.6 ₉	9.8	—	4.8	3.9 ₈
Hedo misaki	<i>Pinus thunbergii</i>	8.2 ₇	292	—	80.0	2.7 ₆
	Broad-leaved tree	7.7 ₉	104	108	51.1	2.9 ₅

Sampling sites: Okinawa pref., 3 ~ 5.2.2000. An interval of *Pinus thunbergii parlatore* and the other trees is within ten meters.

流れの1部が境界層はく離を起して渦を巻きながら⁶⁾⁷⁾、残った水分と酸性物質を何回も樹皮に塗り重ねる。そこでは水滴が落ちるほどではないので、濃縮と蓄積が繰り返され、A点のpHは3.7₀であるが、C点ではpH 2.9₂であった。硫酸イオンの濃度は、C点ではA点の11倍になった。Table 6は、針葉樹と広葉樹の樹皮の酸性物質の付着量を示す。針葉樹でも、箱根(芦ノ湖)と三国峠では明らかに異なり、大気汚染濃度の差によると思われる。三国峠の針葉樹と広葉樹では、針葉樹のほうがpHが低く、硫酸イオンの濃度も高い。しかし、広葉樹でもダケカンバは樹皮が薄く、幾重にも重なるためpHが低く、硫酸イオンの濃度も高い。Fuego島のギンド、レンガの樹皮はクロマツ

と同じように層をなし、亀裂が入り、pHは3.7のものも観測された。Fuego島やアメリカのAdirondackの沼や湿原の周囲では、昼間水温が上がり、夕方気温が下がったところで霧が発生し、その霧が乾性酸性物質の接着剤となって葉や樹皮に付着し、濃縮と蓄積が起り許容限度を超え、多量の樹木が枯れたと考えられる。

3.5 酸性雨と霧による土壌の変化

樹木は、葉や樹皮で酸性物質を濃縮と蓄積をし、次の雨で根元に洗い落とす。Table 7は、マツとその他の樹木の根元の土壌の酸性物質の濃度を比較した。マツは、Table 3, 4, 6の水の付着量や硫酸イオンの付着量が多いことで

Table 8 pH and concentration of ion in eluate of surface soil by the water of acid soil

Kind of tree	Altitude/ m	Country rocks	Attached water(g/100 g)	pH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
					mg/dm ³		
<i>Thujopsis dolabrata sieb</i> degeneration	1280	Granite	78	3.8 ₆	1.3	0.5	1.7
<i>Thujopsis dolabrata sieb</i> forest	1340	"	234	3.4 ₁	10.8	—	13.2
<i>Thujopsis dolabrata sieb</i> forest	1500	"	255	3.4 ₃	12.9	—	19.4
<i>Abies mariesii masters</i> degeneration	1720	"	232	3.3 ₀	8.6	4.0	10.4
<i>Abies mariesii masters</i> degeneration	1860	"	136	3.6 ₃	4.6	16.2	16.4
<i>Abies mariesii masters</i> <i>Thujopsis dolabrata sieb</i> degeneration	1920	"	229	3.3 ₅	3.2	30.1	13.0
<i>Pinus pumila regel</i>	1945	Ophiolite	52	5.1 ₈	0.7	3.3	1.2
<i>Enkianthus perulatus schneider</i> <i>Abies mariesii masters</i> <i>Sorbus commixta hedl</i>	1900	"	170	3.7 ₀	12.7	6.8	14.8

Sampling sites: Gunma pref., Mt. Kasagatake(1945 m), 25~26.8.2000 (offerer of the samples is Shoji Miyashita). Attached water was measured by using dried soil in the room.

明らかのように、それらを洗い落としたマツの木の根元(木から 50 cm)の土壌の濃度は高くなっていた。その硫酸イオンのみから換算した pH は非常に低いが、沖縄の土壌は石灰質土壌のため、地上に落ちた雨は中和され、pH はどこも 7 以上であった。沖縄では、マツの立ち枯れは見当らず、土壌が中性であれば水分や養分を吸収して、障害を克服できる可能性がある。Table 8 の土壌は、pH が低く、硫酸イオンの濃度が高い。しかし、ハイマツ、ドウダンツツジの土壌は、標高が最も高いが、酸性物質の濃度が最も低く、pH は最も高い。同じ土質のオオシラビソ、ナナカマドの土壌は pH は低く、酸性物質の濃度が高い。この差は、立ち上がったオオシラビソはハイマツより風に当たる表面積が多く、水平の枝は Table 3 に示すように多量の水滴を捕集し、酸性物質を濃縮して洗い落とした結果である。新潟県と群馬県境の笠が岳の樹木が 2000 年になって衰退し始めた理由は、風の通路の日光連山を結んだ山々の樹木が枯れ、ササ山となったため、汚染された大気の浄化能力が低くなり、笠が岳まで達したと考えられる。ここで、土壌の硝酸イオンの濃度について考察すると、Table 7 と 8 から、硝酸イオンは、pH やほかのイオンの濃度と相関関係がなく、バクテリアによる合成物か大気汚染物か、少ないものは分解により消滅したものと区別が困難であるので、立ち枯れの判定資料から除外することにした。Table 9 は、標高別、深さ別の土壌の水による溶出成分を示した。pH は標高に関係なく大差がないが、溶出成分の濃度は、明らかに標高が高くなるほど高くなる。そして、深さは 30 cm より 10 cm の濃度のほうが高い。これは、外部より酸性物質が加わって溶解性物質に変わったことを示している。雲は標高が高いほうが発生の回数が多

く、汚染物を含む霧となって樹木や土壌に付着して、濃縮と蓄積により濃度が高くなったと考えられる。しかし、この濃度は試料 10 g に、水 25 cm³ を加えて溶出したもので、霧の通過後、1 g の水分が付いた状態であれば、水素イオンも酸性物質の濃度も 25 倍の状態である。測定値の pH が 4 であるなら、1 g の水分が付いた場合は pH 2.6 となり、pH が 3 であるなら pH 1.6 となる。高地の霧の発生しやすいところのシラビソ等は、葉も樹皮も根も酸性の低い状態で生活していることになる。細胞の周囲で酸性物質の濃度が高くなれば、浸透圧を平衡に保つために、根から多量の水分を吸収して送る必要があり、樹木は渇水状態となる。サクラやウメの木が葉が変色しないで、急に葉がしおれて、そのまま枯れる現象は、これらの理由によると考えられる。

3・6 pH 1 の酸溶液による土壌からのアルミニウムの溶出量とリンの関係

Table 10 は、pH 1 の塩酸、硝酸、硫酸の溶液を用いて、流動法により、関東ロームや岩石の粒子を通過した液の pH 及びアルミニウムの溶出量を比較したものである^{8)~13)}。沖縄の土壌で明らかのように石灰石は中和力が大きい。関東ロームを使用したアルミニウムの溶出量は、硫酸が最も多い。アルミニウム塩の中で、硫酸塩が最も溶解度は低いが、関東ロームの粒子径 0.149 mm を使用した流動実験では、25 cm³ の溶出に、塩酸は 72 日間、硫酸は 25 日間、水は 24 日間を要し、硝酸は 1 年間を経過しても 1 滴も溶出しなかった。これは、硫酸以外の酸はシリカの水和物をつくりやすく、金属イオンの周囲を囲み、溶出を妨害するためと考えられる。アルミニウムは、pH 5.7 で吸光度

Table 9 The soils with difference of the altitude and depth were extracted by water and pH and constituent were measured (mg/dm³)³⁾

Altitude/m	1800		1950		2240	
	10	30	10	30	10	30
Depth/cm	10	30	10	30	10	30
pH	4.2 ₃	5.2 ₃	4.2 ₃	5.0 ₅	4.3 ₂	5.0 ₁
Attached water(g/100 g)	55	42	72	43	60	49
Ignition loss, %	24	8	40	14	38	20
Na	1.38	0.83	2.96	1.20	3.99	1.78
K	2.08	0.70	5.07	1.25	6.91	2.12
Mg	0.51	0.17	0.93	0.19	1.11	0.31
Ca	1.20	0.58	4.97	0.81	4.13	0.72
Ba	0.07	0.05	0.14	0.05	0.01	0.08
Mn	0.06	0.04	0.12	0.03	0.06	0.05
Fe	0.41	0.13	0.38	0.07	0.32	0.06
Al	0.07	0.13	1.78	0.40	2.36	0.63
Total	5.78	2.63	16.35	4.00	18.89	5.75
F ⁻	0.13	0.10	0.22	0.25	0.23	0.13
Cl ⁻	3.77	1.79	6.52	2.69	6.40	3.49
NO ₂ ⁻	0.57	0.48	2.73	0.64	1.58	0.49
NO ₃ ⁻	16.2	3.68	14.9	5.90	33.6	10.6
SO ₄ ²⁻	2.19	2.35	8.22	1.88	7.90	2.06
Total	22.86	8.4	32.59	11.36	49.71	16.77

Sampling sites: Tochigi pref., Mt. Taroyama, 29.7.1995.

Table 10 pH and concentration of Aluminum in eluate of the soil and rock by pH 1 acid solution

Sample	Lime stone ¹⁰⁾		Kanto loam ⁹⁾				Andesite ¹¹⁾	Basalt ¹²⁾	Granite ¹³⁾	
	HCl	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	HCl	HCl	
Reaction time	Change of pH				Amount of elution of aluminum (mg/dm ³)					
30(min)	6.1 ₉	1.3 ₄	1.3 ₀	1.7 ₇	345	820	166	156	197	59
60	6.1 ₇	1.2 ₈	1.2 ₃	1.5 ₀	87	668	101	136	170	48
90	6.1 ₈	1.2 ₆	1.2 ₁	1.4 ₂	88	573	90	147	166	41
120	6.1 ₇	1.2 ₆	1.2 ₁	1.3 ₅	79	458	90	146	168	38
150	6.1 ₃	1.2 ₇	1.2 ₀	1.2 ₉	73	379	78	143	159	36
180	6.1 ₈	1.2 ₇	1.2 ₁	1.2 ₆	—	319	77	144	153	32
300	6.1 ₉	1.2 ₄	1.2 ₁	1.1 ₈	81	142	65	—	149	23
420	6.9 ₈	1.2 ₆	1.2 ₁	1.1 ₅	78	72	60	113	134	16

Content of aluminium: Kanto loam 23%, Andesite 16%, Basalt 15%, Granite 14%; Grain size: Kanto loam 0.84~0.71 mm, rock 1.00~0.59 mm. Kanto loam was sifted out after it was dried in the room.

定量をする場合、リン酸が存在するとアルミニウムと結合して発色試薬と結合できなくなる。pH 10 ではリン酸は全く妨害しない¹⁴⁾。アルミニウムは酸性溶液中でリン酸と結合して、溶解度 1.4×10^{-8} g/dm³ ($K_{sp} = 1.3 \times 10^{-20}$) と非常に溶解度の低いリン酸アルミニウムとなるためである。シラビソの葉は、Table 11 に示すように、9月採取の葉のリンの含有量は、7月採取の葉より10倍以上含まれ、当年発芽の葉は更に多いことから、成長に欠くことのできない元素であり、リンがリン酸アルミニウムとなり吸収ができなくなった場合、新芽の成長は止まり、まずこずえ(梢)枯れとして現れ、衰退し、枯死に至ると考えられる。

3・7 各地の表層土及び樹皮の水による溶出液のpH及び酸性物質の濃度

Table 12 に各地の状況を硫酸イオンの濃度の高い順に示した。日本は、本島と離島を別にした。硫酸イオンの濃度の最も高いのは沖縄で、pHの最も低いのは日本本島であった。これらは、主に立ち枯れのある山の土壌が多く含まれる。次に硫酸イオンの濃度が高いのは、アメリカのAdirondach地方で、Mt. White Faceの頂上から見た周囲の針葉樹の山は、大半が枯れているか衰退していた。最も硫酸イオンの低いのはインドネシアである。ここでは、立ち枯れは見あたらなかった。オーストラリアのPerthでは、スワン川の土手のユーカリの樹皮のpHが3.1でSO₄²⁻ 4.6 g/dm³、Cl⁻ 718 mg/dm³であった。近くのキングスパー

Table 11 The main concentration of the leaf of *Abies vitchii lindley* in July and September and it was determined in chronological order of germination (mg/kg dry sample)

Sampling time Germination year	July 1995						September 1995					
	1995	1994	1993	1992	1991	Average	1995	1994	1993	1992	1991	Average
Na	25	15	17	15	13	17	2	8	6	3	3	5
K	7740	3230	2920	2880	2830	3920	5540	4190	3870	3380	3660	4128
Mg	682	627	435	461	451	531	654	599	520	390	381	509
Ca	3250	5790	5800	6660	7810	5862	3800	6190	5990	5930	7530	5888
Ba	34	32	30	33	35	33	16	19	20	20	24	20
Mn	145	222	194	193	198	190	159	257	193	139	173	184
Fe	50	54	50	67	50	54	29	31	34	37	39	34
Zn	37	36	55	50	42	44	36	49	44	42	56	46
Al	298	268	379	392	378	343	212	215	256	328	321	266
Si	71	13	11	22	16	27	345	343	286	265	261	300
P	144	72	61	62	58	79	1040	871	773	758	756	840

Sampling sites: Tochigi pref., Mt. Taroyama, 29.7.1995, 30.9.1995, altitude 2100 m. The sample was taken out from the same tree in Jul. and Sept.

Table 12 pH and concentration of ion in eluate of surface soil and the bark by water in each place (mg/dm³)

Sampling sites	pH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻	n	Sampling time
Rain water	4.5	6.8	6.5	8.1	0.80	272	4.1996~1.1998
Okinawa	7.5	45.7	17.0	16.3	1.0	14	3~4.2.2000
America	5.2	29	5.1	11	0.5	41	3~9.8.1999
Japanese mainland	3.9	8.1	16.7	7.8	2.1	92	4.1999~8.2000
" Bark conifer	4.5	19.8	4.4	16.7	0.3	7	
" Bark broad-leaved	4.3	2.3	6.0	1.9	3.2	6	
Miyakejima	5.9	16.1	12.0	6.1	2.0	18	22~24.4.2000
Hachijojima	6.0	46.8	31.3	6.1	5.1	6	20.9.1999
Argentina	5.4	9.3	0.8	5.7	0.1	8	25~29.12.2000
" Bark broad-leaved	3.3	108	0.7	15.3	0.05	5	
Australia	6.2	13.4	13.4	2.8	4.8	6	12~14.10.2000
Philippines	5.7	3.9	5.6	2.1	2.7	7	4.4.2000
Indonesia	4.6	3.1	6.1	1.8	3.4	14	15~18.11.1999

Sampling sites of rain water: Funabshi city, Chiba pref., Toho University on the building 27.8 m; n: measured number.

The samples of foreign countries contain the error of 0.3% because it happened as wet sample was used. Experiments were done within that day at countries. Japanese mainland: Gunma, Tochigi, Ibaraki, Niigata, Aichi, Nagano, Toyama pref.; Okinawa pref.: The north from south of island; Hachijojima: The sea shore of west from north; U.S.A.: New York's Adirondack Park; Philippines: General Nakar, Infanta; Indonesia: West Kalimantan, Toho villag; Australia: Perth; Argentine: Fuego, Ushuaia (South latitude 54°)

クの中の樹木は梢枯れや立ち枯れがあった。Fuego島のギンド等の立ち枯れ地帯や、海岸の斜面では、前日が雨であったことも影響してか、表層土よりも深層土のほうが硫酸イオンの濃度が高いところがあり、山の斜面からの滴下水は(10 cm³/5分間), SO₄²⁻ 307 mg/dm³, Cl⁻ 99 mg/dm³と高かった。樹皮の溶出液は、硫酸イオンの濃度は日本の樹皮と同じくらいの濃度であったが、塩化物イオンの濃度が高いことで、塩素の発生が考えられる。ここの木は植林が不可能で、親木があるうちに成長しない場合は、山の再生は不可能で、40年前に山火事で焼けた山(300 m × 9 km)も、立ち枯れの起こった山も、1本の樹木も生えず、いずれ全島から樹木がなくなると考えられる。Fuego島は天然ガスが産出し、生活にはそれを使い、汚染の源になる産業はない。

4 結 論

樹木の立ち枯れは、大気汚染による硫酸が最も関係が深いことが明らかになった。硫酸は、海岸のマツに付着した風送塩と反応して塩素を発生して細胞を破壊し、土壌中のアルミニウムを溶出してリンと結合し、リンの補給を断って成長を妨害する。針葉樹は広葉樹より酸性物質を何倍も濃縮と蓄積をし、次の雨で根元に洗い落とし、土壌まで酸性化するため、全身が酸性の条件下の生活となり、更に、塩の濃度の上昇で、細胞の浸透圧の平衡が破られ、広葉樹より針葉樹が先に枯れる大きな原因となる。綿枯れは、上記の原因に加えて生育場所が段差のあるところ起こる。3.5のTable 8のハイマツとシラビソの土壌のpHと硫酸イオンの濃度差で示されるように、段差のあるところで抜

け出して生育したシラビソは、葉や幹に多量の酸性物質を集め、土壌まで酸性化して枯れ、その枯れ木が遠方から縞状に見える現象で、針葉樹特有の世代交代¹⁾ではない。Fuego 島では広葉樹の南極ブナの森で、20～30本の縞枯れが観測された。枯れた親木と同じ土壌で幼樹が生育できる理由は、幼樹の樹皮は一重で、枝は角度があり、葉は少なく、水滴の付着量は少なく、背が低いため、周囲の草木で汚染物が減少され、地上の条件は、親木より良い。しかし、樹齢10年くらいのシラビソでも、水平の枝の葉の裏や先端では、水滴の蒸発の跡なりに変色して、親木のように成長できないことが確実である。Fuego 島の立ち枯れは、島では原因不明とされているが、硫酸イオンが衰退した木や枯れ木に密集して寄生しているサルオガセから、雨後にもかかわらず 57 mg/dm^3 (10 g/25 g 水)、 $\text{pH } 3.7$ が測定され、樹皮からも検出され、大気汚染に由来することが明らかである。近年、南極のフロンガスによるオゾンホール¹⁵⁾の生成は、フロンガスが北半球から南極に達して起こるとの研究がある¹⁵⁾。北半球の大気は、フロンガスのみではなく、その他の汚染物質も含んで移動すると考えられる。Fuego 島の、極渦による絶え間ない強風は樹木に衝突し、その大気の体積は膨大なもので、汚染物の濃度が希薄であってもゼロでない限り、3・4の Table 5 の C 点の酸性物質のように、葉や樹皮の上で濃縮と蓄積が起こったと考えられる。周囲の倒木の消耗の状態から見ると、1952年にイギリスで硫黄酸化物により死者4000人、1953年アメリカで死者165人をだした時代¹⁶⁾の大気中の硫黄酸化物が、南極にも達していたと考え、おびたしい倒木の原因は、その時代の硫黄酸化物によるものと考えられる。

以上の結果から、樹木の葉、樹皮、根元の土の pH と塩化物イオンと硫酸イオンを測定することにより樹木の枯れた原因を知ることができる。

試料の採取にあたりまして、関東森林管理局技官の宮下正次氏から多大のご協力を得ましたことに深謝致します。

文 献

- 1) 宮脇 昭: “緑環境と植生学”, p. 168, 195 (1997), (NTT 出版).
- 2) 岡村 忍: 工業用水, No. 493, 20 (1999).
- 3) 大森禎子: 金属, **67**, 197 (1997).
- 4) 大森禎子, 吉池雄蔵, 岡村 忍, 岩崎岩次: 工業用水, No. 430, 9 (1994).
- 5) 大森禎子, 岩崎岩次: 工業用水, No. 142, 25 (1970).
- 6) 金原寿郎編: “基礎物理学上巻” p. 158 (1982), (裳華房).
- 7) 木暮陽三: “物理のしくみ”, p. 73 (1999), (日本実業出版社).
- 8) 大森禎子: 地球化学討論会 (1971); 日本地球化学会年会 (1980).
- 9) 大森禎子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, T57 (1993).
- 10) 堀田綾美: 東邦大学特別問題研究報告書 (1992).
- 11) 吉池雄蔵: 工業用水, No. 442, 9 (1995).
- 12) 吉池雄蔵: 工業用水, No. 448, 26 (1996).
- 13) 吉池雄蔵: 工業用水, No. 464, 35 (1997).
- 14) 大森禎子: 工業用水, No. 409, 58 (1992).
- 15) 松信八十男: “地球環境論入門” p. 93 (1998). サイエンス社.
- 16) 西村雅吉: “環境化学” p. 100 (1998), (裳華房).
大森禎子, 吉池雄蔵, 岡村 忍: 日本分析化学会第45年会講演要旨集 p. 145 (1996).
大森禎子, 吉池雄蔵: 日本分析化学会第49年会講演要旨集 p. 52 (2000).

要 旨

樹木の立ち枯れは、大気汚染による雨の汚染物質が、いかに希薄でも、樹木の葉や樹皮やその根元の土壌に付着して、濃縮と蓄積を繰り返す、許容限度を超えて起こる。針葉樹は、葉や樹皮の多くの空間に、広葉樹の2～5倍の水滴を付着させ、その分、汚染物の一つの硫酸イオンの濃度は3～8倍に濃縮、蓄積し、次の雨で根元に洗い落とし、葉から根まで酸性の環境で生活する。海岸の枯れていたマツは、葉の根元の繊維で束ねられているところに、塩化物イオン 1780 mg/dm^3 、硫酸イオン 135 mg/dm^3 (10 g/25 g 水) も濃縮されていた。これらが共存すると、塩素を発生して細胞を破壊したと考えられる。硫酸は、土壌中で最もアルミニウムを溶出し、リン酸と結合し、リンの供給を止めて成長を妨害し、まず、梢枯れを起こし、次に枯死に至ると考えられる。樹木の葉、樹皮、根元の土の硫酸イオンを定量することで、樹木の枯れた原因を知ることができる。