

発光分光分析による林木の灰分代謝の研究*

(第2報) 異なつた条件下で栽培されたスギの葉及び
根における無機元素の集積について**

畔 柳 鎮・石 川 達 芳

Studies on the Mineral Translocation and Deposition of Forest
Trees by the Spectrochemical Analysis.

II. On the Deposition of Mineral Elements in Roots and Leaves
of Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) cultured in
Several Conditions.

Shigeru KUROYANAGI and Tatsuyoshi ISHIKAWA

In this report, the deposition of mineral elements in roots and leaves of Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) were qualitatively and quantitatively determined by the spectrochemical analysis.

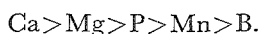
The samples were cultured in several conditions: (I) in nursery soil; (II) hydroponics; and (III) Okayama municipal service water.

We used two methods which were dry-ashing process and wet-ashing process, as the treatment of samples in qualitative analysis, in the former samples were ashed at temperature lowered to 450°C in an electric muffle furnace and in the latter samples were treated with H₂SO₄+HNO₃, supplemented by 60% HClO₄.

In quantitative analysis we used only dry-ashing samples so far and have determined elements such as Boron, Calcium, Manganese, Magnesium, and Phosphorus by internal standard method, using Cadmium as the internal standard element and pure carbon powder as spectroscopic buffer. The conditions of sparking and photographing and the composition of standard samples are listed in Table 4 and 6.

The results of quantitative analysis are shown in Table 7 and 8, and it may be summarized as follows:

- 1) The amounts of five elements contained withi nleaves and roots were mentioned below;



- 2) The amounts of mineral elements were different with culture conditions I, II and III;

Leaves I > II > III

Roots (B, Mn, Mg and P) I > II > III

" (Ca) I < II < III

- 3) The deposition of mineral elements in nursery cultured samples were larger in leaves than roots, but water cultured samples were a little different between leaves and roots.

* 木材並びに樹木の分光化学的研究 第11報.

** 本研究は昭和33年度文部省科学研究費交付金(各個研究)の援助によつてなされたものである.

緒 言

樹木を含めて高等植物の成長には、その栄養源として無機元素は必要にして欠かすことは出来ないが、これが根によつて吸収せられ、幹を移行し、葉に集積されて、同化作用による有機物の造成に關与するというも、その大部分は落葉によつて、再び地表に還される。これらの元素は水耕その他の栽培実験の結果から、従来必須10元素とか、微量元素(Trace elements)とか呼ばれて、肥料としての価値が認められて来たが、まだまだこれらの各々の元素の機能にはわからない点が多い。同時にまた現実には非常に多く吸収されている元素でも、果して林木の成長に必要なかどうかは疑しいものもある。このような林木の成長と無機元素の吸収、移動、集積等の諸現象について、筆者が年来実験して来た発光スペクトル分析の結果から、若干の考察をして見たいと思う。

特に今回の報告は、日本の代表的な造林樹種であるところのスギ(*Cryptomeria japonica* D. Don)について、苗圃で栽培されたもの(I)、水耕栽培で或る限定された量だけの培養液を与えて育てられたもの(II)及び水道水の場合(III)の3つの異なる条件下に栽培されたものの成長と元素の吸収量との関係をこの分析結果から考察したものである。

発光スペクトル分析の精度に関しては、既に前報¹⁾⁵⁾に於いても検討したが、今回は更にその向上を目指して、新たに大八木、田村、高橋氏²⁾³⁾の報告を参考として、Spectroscopic bufferとして純炭素粉末を使用し、試料が励起加熱されたときの揮発性の齊一化を図つた。尙、内標準(Internal standard)としてカドニウムを用いたが、これは第5報⁴⁾で述べた炭素線は、発光条件の検定には便利であるが、その後の実験の結果、試料の励起との関連性に疑しい点が多くなつたので、今回新たに採用したものである。但しカドニウムの内標準としての線対には後述するように若干の難点はあるが、テルル、ニッケル、リチウム、コバルト、錫等を用いて比較した結果、試料中に見出される可能性は全く考えられないことと、各分析線対について求めた両元素の気化曲線がよく平行性を示したのでこれを採用した。

尙、本研究は、昭和33年度文部省科学研究費(各個研究)の援助によるものであつて、茲に厚く謝意を表す。

I. 供 試 苗 木

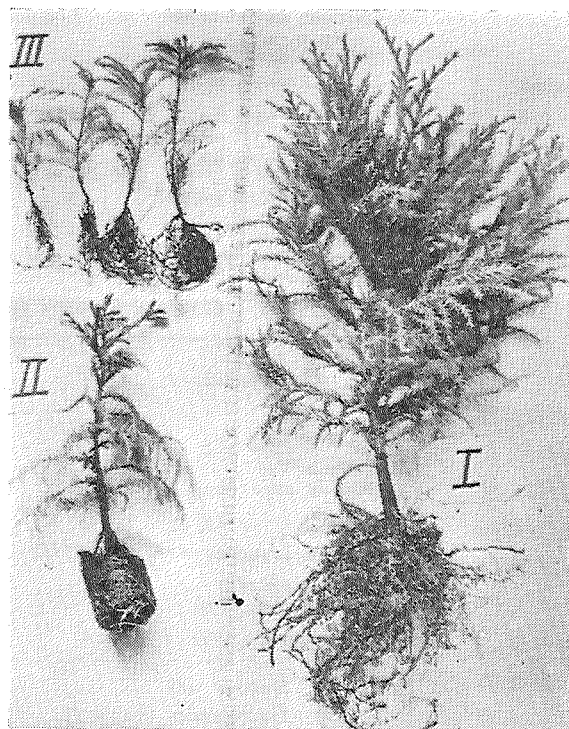
本実験に用いたスギ苗は、1年間岡山営林署五条苗圃で育成された実生苗で、種子は同じく岡山営林署加茂国有林産のものである。初め最近の山出苗の実状に合せるべく、挿木苗による実験も計画していたが、1年生の挿木苗では、地下部の発育が個体によつてその差が大きいため、上述の実生苗のみを使つて実験することとした。

1958年4月2日苗圃から得られた100本の苗木から、各区毎に5本ずつを無作為に取り出し、水耕栽培のものは根部を水道水でよく洗い、更に1週間水道水中に放置した後、径6cm、深さ8cmの磁製水耕用ポットで培養した。培養期間は4月9日より10月6日迄の180日間である。(I)は本校試験圃場で特に肥料は与えなかつたもの。(II)の培養液は芝本氏第I液⁶⁾でTable 1の如き組成のものである。尙、水耕液の更新は普通週2回位が適当と思われたが、

Table 1. Composition of Hydroponic Solution.

Mineral nutrition	g/1000cc
NH ₄ NO ₃	0.0862
KH ₂ PO ₄	0.0383
KCl	0.0423
Ca(NO ₃) ₂	0.1755
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.3675
FeCl ₃	0.1690
PH	6

Photo 1. Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) cultured in several conditions.



I : Nursery soil.
II : Hydroponics.
III : Okayama municipal service water.

Photo 2. Growth of foliage for 180 days.

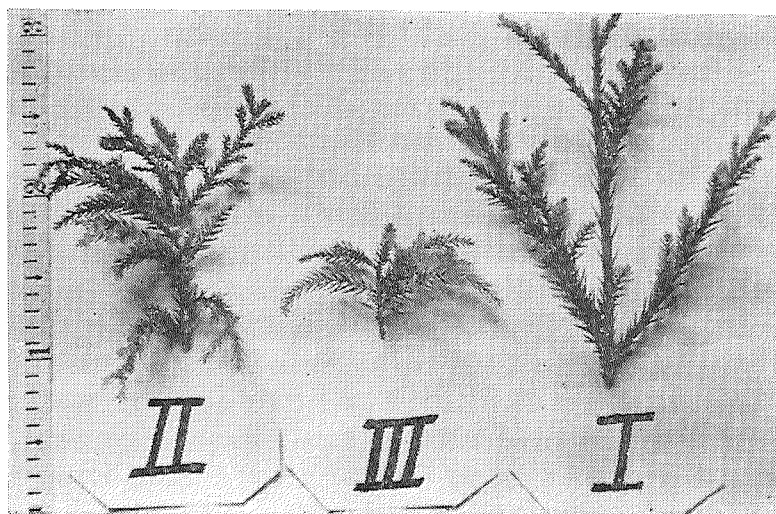


Table 2. Properties and Compositions of Okayama Municipal Service Water used in III.

Properties	Compositions and amounts (p. p. m.)	Compositions and amounts (p. p. m.)
Colour Colourless	Cl..... 8.16	MgO 2.07
Plankton 0.0	F 0.03	PO ₄ 0.0123
Specific gravity (15°C) 1.0	Fe ₂ O ₃ 0.055	Na ₂ O 3.11
PH 6.7	Mn ₂ O ₃ 0.01	K ₂ O 1.84
Hardness 2.5	CaO..... 6.51	NO ₃ 0.00

今回は週1回とした。(III)の水道水の組成は Table 2 の如きものであつた。

上記の3つの異つた条件で栽培した結果、その成長の差を Photo 1 及び Table 3 に示す。

(I) と (II) とではその樹高成長、根元直径及び生重量の何れも (I) の方が勝れ、(II) は (I) の半分程であつたが、その灰分%には殆んど差はなかつた。これに対し (III) の水道水の場合には著しく低くなる。

しかし全然生長しないわけでもなく、又全然灰分が新しく成長した部分には含まれないというわけでもなかつた。分析用試料としては、地上部分は Photo 2 に示したように、この栽培期間内に成長した部分の葉、地下部分も同じくこの期間内に成長した根を何れも先端に近い部分から乾燥物量で 2g ずつを用いた。

Table 3. Culture Results for 180 Days.

Culture conditions	I	II	III
Height growth (cm)	34.0	14.3	3.8
Diameter at the base of stem (cm)	1.55	0.87	0.48
Raw-weight (g)	112.50	9.95	2.40
Number of branches	15	11	6
Average length of branches (cm)	17.8	7.5	6.7
Ash abundance (%)	5.4	5.0	1.6

Notes, I : Nursery soil.

II : Hydroponics (Table I).

III : Service water (Table II).

II. 定性分析

a) 試料の処理方法、及び発光条件

試料はマツフル炉中で、450° の温度で灰化する方法⁷⁾ (Dry ashing process) と硫酸+硝酸及び 60% の過塩素酸を加えて灰化する方法 (Wet ashing process) の2法による相違を見る為に、葉の定性分析のみはこの両法を行つた。即ち前者の方法では試料をルツボの中に入れて、ブンゼン燈又は吹管で熱する場合は局部的に熱せられ、無機質の一部が揮散する恐れがある為にマツフル炉中で均一にしかも低温で灰化を進めたものである。これに対し後者の方法は、それでも尚且揮発の恐れある場合に推薦せられるもので⁸⁾、2g の試料に対し 5ml の濃硝酸を加え、褐色の煙が出るまで熱し、つぎに 1ml の濃硫酸を加えて、炭化が始まつて硝酸が全部除かれるまで熱する。ついで 1~2ml の 60% 過塩素酸を加え、溶液が無色乃至淡黄色になり、過剰の過塩素酸が除かれるまで熱し続け、液量が約 1cc になつた時 100mg の炭素粉末を Spectroscopic-Buffer として混じ、乾燥後メノウ乳鉢で充分によくすりませ、これを電極として用いた島津製の純グラフアイト電極 (径 6mm) に開けた径 3mm の孔につめて発光させた。乾式法では得られた灰分より 25mg 秤量しこれに少量の硝酸を加えて溶し、これに 100mg の炭素粉末を加えて乾固させる。以下は前法と同様である。

発光条件は Table 4 に示したが, 電極に用いた純グラフアイトは従来の炭素棒よりも不純物少なく, 特に硼素を全く含まないという長所がある。

Table 4. Sparking and Photographing Conditions.

Spectrograph	Shimazu QF-60
Slit width	Qualitative 0.03mm, Quantitative 0.3mm
Sparking	Feussner's Type high frequency initiating spark
Primary voltage	90V
Predischarge time	10sec.
Exposure time	1min.
Photographic plate	Fuji process spectrographic plate (4"×10")
Development	5min. in 20°C with FD-31 solution (1:1)

b) 定性分析結果

定性分析の結果, 試料から検出された元素とその概略の量を Table 5 にまとめた. dry-ashing と Wet-ashing とでは, Wet-ashing の方が全般に感度が落ちるようである. しかし Mg, Ca, Na, K, の4元素は明瞭に検出出来た. 但し, 今回の実験では Reed と CUMMING 氏⁹⁾ の実験の様に Cu の損失が Wet-process の方に全くないという事実は確認出来なかつた. これらは更によく検討しなければならない問題である.

葉と根とでは検出元素の種類には本質的な差は見出されない. 栽培の条件, 即ち I, II, III の間でも同様に検出元素の種類に本質的な差は見出されなかつた. ただ水道水のみ栽培によつた III の感度は前2者に比して著しく劣ることは当然の結果であるが, Mg と Ca はこの場合でも相当量検出されて居る. これらは樹体内の他の部分のものが移行したのか, 或は水道水に僅かながら不純物として存在したものが (Table 2 参照) 吸収されて集積されたのか不明であるが, 今後の研究として興味ある問題である. これ等の量的考察は次の定量分析で再び検討することとする.

Table 5. Qualitative Analysis of Mineral Elements in Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don)

Element and wavelength (Å)	Preparation of samples Culture condition	Dry-ashing						Wet-ashing		
		Leaf			Root			Leaf		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
2395.6	Fe II	+	+	-	++	+	+	-	-	-
2497.7	B I	+	+	+	+	+	-	+	-	-
2516.1	Si I	+	++	++	+++	++	+	++	+	-
2535.7	P I	++	+	+	+	+	-	+	+	-
2605.7	Mn II	++	+	-	+	-	-	+	-	-
2802.7	Mg II	+++	++	++	+++	++	+	+++	++	+
3092.7	Al I	+	+	+	+++	++	+	+	+	+
3158.9	Ca II	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
3247.5	Cu I	+	++	+	++	+	-	+	-	-
3302.3	Na I	-	+	-	-	-	-	-	-	-
4047.1	K I	+	+	-	-	-	-	+	-	-

+++ , ++ , + , Strong + , Faintly visible - , Weak.

Ⅲ. 定量分析

a) 内部標準元素と Spectroscopic Buffer.

定量分光分析において、内部標準法 (Internal standard method) が最も精度の高い方法であるが、その基礎となる内部標準元素の選択と分析線対の決定はその眼目となるもので、厳密には測定元素の各々について、最もその励起の条件が適合するもの一つずつを選ぶべきであるが、植物資料のように無機元素の含量の少ないものでは到底不可能である。そこで既に緒言でも述べたように、数種の予備実験の結果、カドニウムを使用することとした。

次に内部標準元素と分析元素との揮発性を齊一にする目的で今回始めて Spectroscopic buffer として、純炭素粉末を試料 1 に対し 4 の割合で加えた。

b) 分析試料の調製

前述の定性分析の結果 Dry-ashing process でも、マツフル炉を使用し灼熱温度が 450°C 以下という低温度であれば余り元素の揮発は恐れなくともよいことがわかつたので、操作が簡単で迅速な灰化が行える Dry-ashing 法によることとし、得られた灰分中より 25 mg を秤量し、これにあらかじめ内標準としてカドニウムの一定量を入れてよく混合した (炭素粉末 784.5 mg に対し、硝酸カドニウム $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 27.4 mg 加えたもの) 炭素粉 100 mg を加え時計皿上にて、若干の蒸留水を加えてよくかきまぜ、乾固させ更らにメノウ鉢でよく攪拌した後グラフアイト電極 3 本分の試料とした。

c) 標準試料の調製及び発光条件

2, 3 の予備実験の結果から、今回の定量分析の目的元素を B, Mn, Mg, P, Ca, の 5 元素にした。これら 5 元素の標準試料を調整する為に薬品として、 H_3BO_4 , KMnO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 及び CaCO_3 を用いて、夫々常法によつて 1.0 mg/cc となるよう標準溶液を作り、蒸発皿中で Table 6 の割合に混合し、更にこの中に含まれる総薬品量の 4 倍量に当る炭素粉末を加えて乾固させた後、メノウ乳鉢で充分すりまぜて、これを標準試料とした。発光条件は Table 4 に示した通りで、各試料毎に 3 本ずつ反復撮影した。

Table 6. Composition of Standand Samples.

Sample No.	Al	B	Ca	Mg	Mn	P	Cd
S - 1	10mg	10mg	20mg	2mg	6mg	10mg	10mg
S - 2	2.5	2.5	5	0.5	1.5	2.5	10
S - 3	0.625	0.625	1.25	0.125	0.375	0.625	10
S - 4	0.156	0.156	0.313	0.031	0.093	0.156	10
S - 5	0.039	0.039	0.078	0.008	0.023	0.039	10

d) 分析線対並びに検量線

使用した分析線対と波長は次の通りである。

B : B I 2497.7/ Cd I 2288.0

Mn : Mn II 2605.7/ Cd II 2748.7

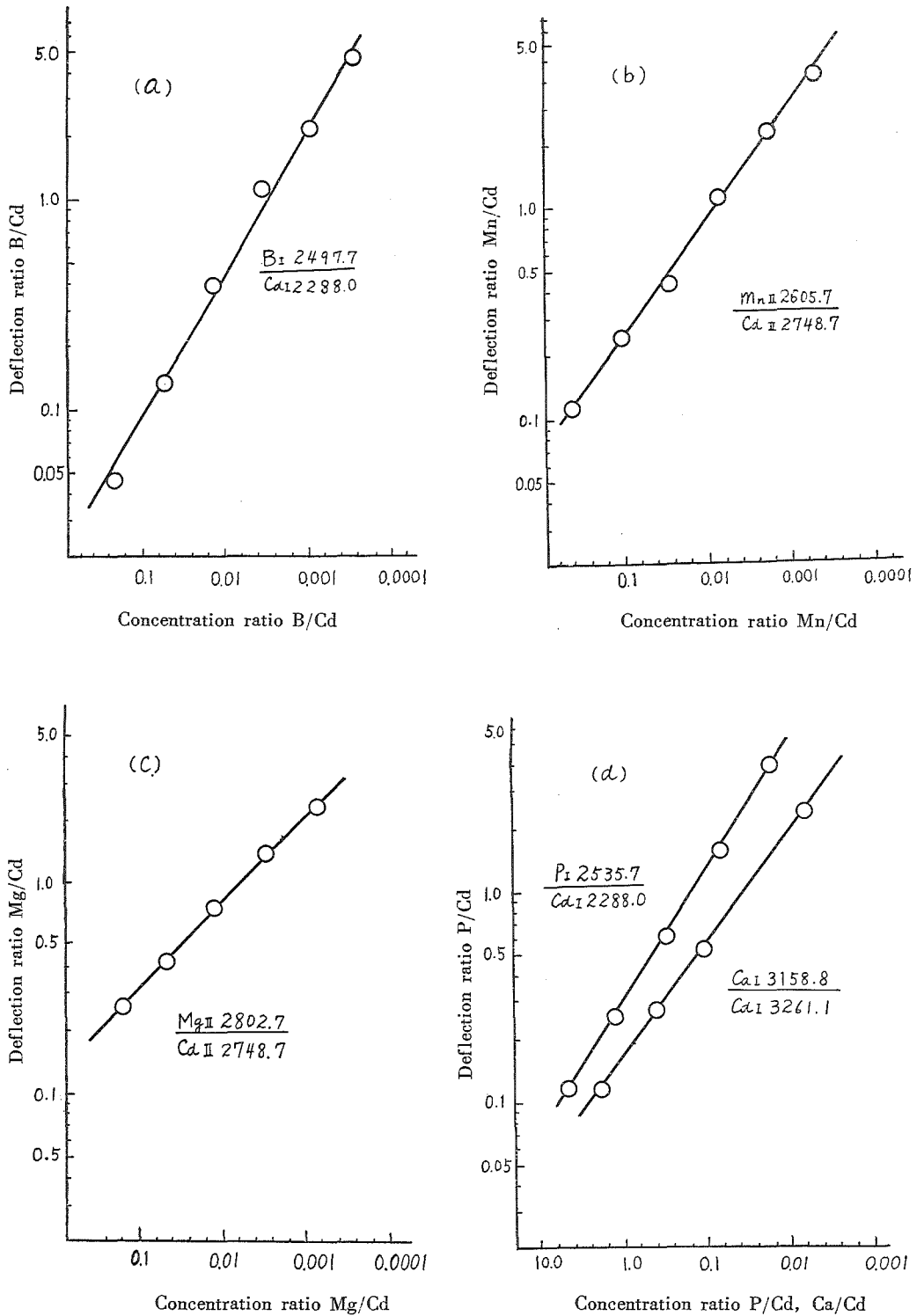
Mg : Mg II 2802.7/ Cd II 2748.7

P : P I 2535.7/ Cd I 2288.0

Ca : Ca I 3158.8/ Cd I 3261.1

ここに元素の I とか II という記号は、前者は原子線、後者はイオン線を示すものであつて、目

Fig. 1. Working Curves Based Upon Internal Standard Method.



的要素の永存線が原子線であれば、内標準の輝線も原子線でなければならない。この為 B-Cd, P-Cd は共にその波長差が大き過ぎる難があるが、この揮発性についての予備実験の結果、その気化曲線は略平行して出たので、これを採用した。

各線対の黒化度の測定は、島津製の測微光度計を用い片対数紙を用いて、分析元素と内標準元素の量比を等間隔軸にとり、その各々の分析線対のガルバの読みの比を縦軸として検量線を描いた。その結果を Fig 1 に示した。

c) 測定結果並びに考察

異つた条件の下に栽培されたスギの2年生苗について、その当年中に成育した部分の中、葉の部分と根の部分の乾式灰分を分析した結果を Table 7 と 8 にかかげる。この測定値は各々3個ずつの平均値である。今元素の含有量の大きさを見ると葉及び根共に Ca の量が一番多く、続いて Mg, P, Mn, B の順に減少する。特に Table 8 の右欄は Ca を 1 とした場合の他の元素の割合を示したものであるが、P と Mg は殆んどその傾向が似ていること、及び Mn, B の含量はこれに比べて微量であることが目立っている。又 B/Ca の値は I, II, III, 共葉及び根何れも殆んど変化が見られない。これはスギの Ca と B の摂取量が如何なる条件下でも略平行していることを示しているもので、興味ある問題と考えられる。

栽培条件による各元素の集積量の差は葉では I が最高で II, III の順に減少する。その減少割合を Table 8 の左欄で見ると Mn のみが特に大きいようである。根では、この傾向は一般に少くなり、特に Ca では逆となつて、I, II, III の順に僅かながらその含量は多くなる。又同一の試

料について葉と根の元素含有量の比較をする
と何れの元素も葉に多く集積されている。特に I の苗圃栽培のものでは、この傾向が著しいが水耕栽培の場合はその差は余り顕著でない。

今回の実験に於いて、

Table 7. Results of Analysis.

Sample		Abundance (mg)				
Parts	No.	Ca	B	P	Mn	Mg
Leaf	I	10	0.08	3.2	0.28	3.6
	II	6.8	0.04	1.6	0.16	3.2
	III	5.6	0.036	1.2	0.04	2.8
Root	I	4.4	0.032	2.4	0.12	3.0
	II	4.8	0.032	1.2	0.04	2.4
	III	5.6	0.028	0.4	0.03	0.4

Table 8. Abundance Ratio

Sample		$\frac{W_i}{W_1}$ Abundance Raito					$\frac{W_i}{W_{Ca}}$ Abundance Raito				
Part	No.	Ca	B	P	Mn	Mg	Ca	B	P	Mn	Mg
Leaf	I	1	1	1	1	1	1	0.008	0.32	0.028	0.36
	II	0.68	0.5	0.5	0.57	0.89	1	0.006	0.24	0.024	0.47
	III	0.56	0.45	0.38	0.15	0.78	1	0.006	0.22	0.007	0.57
Root	I	0.44	0.40	0.75	0.43	0.83	1	0.007	0.55	0.03	0.68
	II	0.48	0.40	0.38	0.13	0.67	1	0.007	0.25	0.008	0.50
	III	0.55	0.35	0.13	0.11	0.11	1	0.005	0.07	0.005	0.07

Note: W_i Element abundance (mg) in each sample.

W_1 Element abundance (mg) in sample I.

W_{Ca} Calcium abundance (mg) in each sample.

所謂微量元素に属する B と Mn がスギ苗木の栽培条件によつて、その吸収量に差があることがわかつたが、この結果のみではその成長に必須のものかどうかは言えない。しかし乍ら植物体における微量元素を含めた無機元素の代謝機能解明への糸口ともなれば筆者の喜びとするところである。

IV. 総 括

この報告はスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) の葉及び根に集積された灰分元素について、発光分光分析による定性、定量分析の結果を検討したものである。資料は次の3つの異つた条件下で栽培されたものを用いた。(I) 試験苗畑, (II) 水耕液, (III) 水道水。

定性分析では試料の処理として次の2方法を用いた。

1つは乾式灰化法で試料を電気マツフル炉中で普通より低い温度 (450°C) で灰化するもの、今1つは湿式灰化法で濃硫酸と濃硝酸及び60%の過塩素酸を加えて完全に溶解する方法である。定量分析は乾式法による試料により、内標準としてカドニウムを用いて分析した。分析元素は B, Ca, Mg, Mn 及び P の5元素でその標準試料の組成は Table 6, 発光条件は Table 4 に示した。

定量分析の結果は Table 7 及び Table 8 に示したが、総括すれば次の如く示される。

- 1) 無機元素の量は、葉及び根共に $Ca > Mg > P > Mn > B$ であつた。
- 2) 異つた栽培条件による無機元素含有量の相違は、葉、根共に $I > II > III$ であるが、根の中の Ca のみはその逆で $I < II < III$ となる。
- 3) 一般に苗圃で栽培された苗木では葉は根よりも著しく無機元素を多量に集積しているが、水耕栽培ではその差は少くなる傾向があつた。

文 献

- 1) 畔柳 鎮 (1955): 木材並びに樹木の分光化学的研究. (第6報) 発光スペクトルによる木材中の無機元素の定量分析の精度について. 日本林学会大会講演集. **64**, 312~314.
- 2) 大八木義彦, 田村繁行, 高橋正雄 (1957): 肺内結核性石灰化巣の分光分析. (I) 試料処理と定性的考察. 分光研究, Vol. **5**, No. **4**, 22~25.
- 3) 大八木義彦, 田村繁行, 高橋正雄 (1958): 肺内結核性石灰化巣の分光分析. (II) Ca, Mg, Al, P の定量. 分光研究, Vol. **6**, No. **4**, 13~19.
- 4) 畔柳 鎮 (1954): 木材並びに樹木の分光化学的研究. (第5報) 内標準法による木材、樹木並びに土壌試料の分光定量分析について. 岡山大学農学部学術報告, No. **4**, 50~58.
- 5) 畔柳 鎮 (1958): 発光スペクトル分析による樹木の灰分代謝の研究. (第1報) 樹木の生長と無機元素の吸収について. 日本林学会関西支部大会講演集. **8**, 30~31.
- 6) 芝本武夫 (1943): スギ, ヒノキ, アカマツの栄養並びに森林土壌の肥沃度に関する研究. **49**, 林野庁.
- 7) MITCHELL, R. L. (1956): The Spectrographic Analysis of Soils, Plants and Related Materials. 120, Commonwealth Agricultural Bureaux, in Great Britain.
- 8) STILES, W. (1944): Trace Elements in Plants and Animals, Cambridge University press. (木村健二郎, 田中元治, 不破敬一郎共訳: W. スタイルズ微量元素, 朝倉書店).
- 9) REED, J. F. and CUMMINGS, R. W. (1941): Determination of Copper in Plant Materials using the Dropping Mercury Electrode. Industr. Engng Chem. (Anal. ed), **13**, 124~127.
- 10) THILMANN, K. V. (1957): The Physiology of Forest Trees, The Ronald Press Company, New York.
- 11) JACKSON, M. L. (1958): Soil Chemical Analysis. PRENTICE-HALL, Inc. Englewood Cliffs, N. J.