

# ツバキ科植物のフッ素吸収に関する 生物地球化学的研究

山田 秀和

HIDEKAZU YAMADA

Biogeochemical studies on the absorption of fluorine by plants.

**要旨：**一般に植物のフッ素含有量は少なく数 ppm 程度であるのに対し、ツバキ科植物のチャ、ツバキ、サザンカなどの数種及びミツバウツギ科植物のゴンズイには数 100～数 1000ppm のフッ素の蓄積が知られている。本研究はツバキ科植物を例に植物のフッ素吸収とその蓄積を、土壌—植物系を移行するフッ素の化学形態の面から検討したものである。

フッ素集積植物は同時にアルミニウム集積植物であること、及びアルミニウムはフッ素と極めて親和性の強い元素であることから、植物のフッ素及びアルミニウム含有量の関連性を調査し、フッ素集積植物のフッ素とアルミニウム含有量間には個体間、個体内を通じて常に密接な関連性の成立することを明らかにした。そしてフッ素集積植物で認められるフッ素とアルミニウム含有量間の関連性を、次の2つの仮説を導入すると総合的に理解できることを指摘した。仮説(1)土壌中の可溶性フッ素は、フッ素・アルミニウム錯体の形態で存在する。(2)フッ素集積植物は、フッ素・アルミニウム錯体の形態でフッ素及びアルミニウムを吸収する。

仮説(1)を証明するため、土壌の可溶性フッ素の溶出挙動を検討し、pH 5 以下の酸性土壌中に  $Al^{3+}$  のほか  $AlF^{2+}$ 、 $AlF_2^+$  のフッ素・アルミニウム錯体の存在することを明らかにした。また pH 5 以上の土壌の可溶性フッ素は、主としてヒドロキシフルオロアパタイト  $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}$  ( $x < 2$ ) の形態で存在するものと推定した。

次に仮説(2)を、チャ幼植物の水耕実験によって検討し、フッ素集積植物による  $AlF^{2+}$ 、 $AlF_2^+$  の吸収が可能であることを示した。

すなわち、ツバキ科のフッ素集積植物は、フッ素及びアルミニウムを土壌中から  $Al^{3+}$ 、 $AlF^{2+}$ 、 $AlF_2^+$  のフッ素・アルミニウム錯体の形態で吸収、蓄積しているものと結論した。

## I. 序 論

フッ素 (F) は、原子番号 9、原子量約 19 の周期表第 II 周期第 VII 族 (ハロゲン族) 元素である。土壌中に平均 200ppm 存在し、同じハロゲン元素である塩素の土壌中平均存在量 100ppm よりも多い<sup>1)</sup>。しかし、植物のフッ素含有量は少ない。たとえば、植物界のフッ素分布を、約 200 科約 360 種の植物について調査した MATUURA ら<sup>2),3),4)</sup> の結果によれば、大多数の植物の

フッ素含有量は乾物当り 10ppm 程度である。しかし、葉中に数 100ppm のフッ素を蓄積する植物 (フッ素集積植物) も存在している。ツバキ科のチャ (*Camellia sinensis*)、ツバキ (*C. japonica*)、サザンカ (*C. sasanqua*)、ミツバウツギ科のゴンズイ (*Euscaphis japonica*) 等がフッ素集積植物として知られている。

第 1 図は、同一地域に生育する植物 (樹木 50 種、ただしツバキ科植物を除く) の葉中の成分含有量の分布を示したものである。図中の丸印は、同一地域で同時

に採取したチャ葉の成分含有量を示している。第1図の結果から、一般に植物葉中のフッ素含有量は少なく10ppm程度であるのに対し、チャ葉のフッ素含有量の著しく高いことが確認される。またチャ葉はアルミニウムを多量含有している点が注目される。チャと同時に採取したツバキ、サザンカの葉中にもフッ素とともにアルミニウムを多量含有している。

アルミニウムも植物界での分布に局在性を示す成分であり、数100ppm（乾物当り）のアルミニウムを吸収蓄積する植物（アルミニウム集積植物）が存在する<sup>5),6)</sup>。チャ、ツバキ、サザンカもアルミニウム集積植物として知られている。

ところでフッ素は、元素中で最大の電気陰性度をもつ反応性の強い元素である。フッ化物イオンは酸化数Ⅲ～Ⅵのイオンと数多くの錯体を形成する。特にアルミニウム Al(Ⅲ)、ベリリウム Be(Ⅱ)、スズ Sn(Ⅳ)、ジルコニウム Zr(Ⅳ)とは安定な錯体を作り易い<sup>7)</sup>。たとえばアルミニウムイオン  $Al^{3+}$  と反応して  $AlF_n^{3-n}$  ( $n = 0 \sim 6$ ) 型の安定度の高い錯体を形成する。

従ってチャ、ツバキ、サザンカには、相互に反応性の強いフッ素とアルミニウムが高濃度で共存していることになる。既知のアルミニウム集積植物がすべてフッ素集積植物ではないが、数少ないフッ素集積植物のうちで、チャ、ツバキ、サザンカが同時にアルミニウ

ム集積植物であることは、フッ素とアルミニウム間の強い反応性（親和性）を考慮すると、注目すべき事実であると考えられる。

MATUURA ら<sup>2)</sup>は、植物界のフッ素分布を報告した論文の末部で

Anyway we should count on the effect of co-existing substances. Relation between fluorine and other constituents of the plant has not been found yet.

と述べ、フッ素と共存成分との関係（影響）を考慮すべきことを指摘している。前述の点を考え合わせると、MATUURA らの指摘する other constituents の一つとしてアルミニウムを検討対象の一つにすべきであると思われる。植物体の成分含有量のように、植物の生育程度や生育土壌の影響を受け易い場合には、一成分の含有量の絶対値を対象とするだけでなく、共存成分との関係を平行して検討すべきであると思われるからでもある。

本研究は、以上のような観点にたつて、チャ、ツバキ、サザンカ等のツバキ科植物のフッ素蓄積をアルミニウムとの関連性の面から考察して、土壌から植物へ移行するフッ素の化学形態を生物地球化学的に検討したものである。

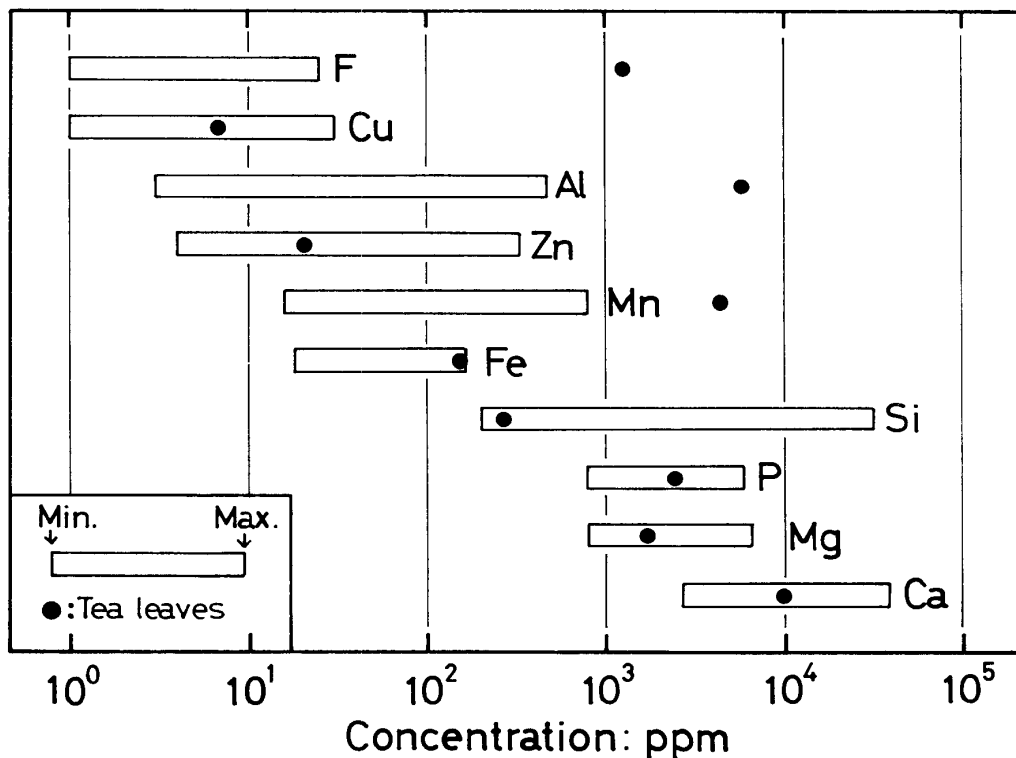


Fig. 1. Distribution of the elements in plant leaves (n = 50) collected from the same site.  
\* Plant samples were collected in The Kyoto Botanical Garden.

II. 植物中のフッ素とアルミニウムの関連性<sup>30),31),33)</sup>

前章で推論したように、フッ素とアルミニウムの親和性が、チャ、ツバキ等のフッ素蓄積に関与しているならば、これらの植物体内の両成分含有量間には何らかの関連性が反映していることが期待される。そこで本章では、ツバキ科植物を対象にフッ素とアルミニウム含有量間の関連性を調査した。

2.1 チャ葉中のフッ素とアルミニウムの関連性

2.1.1 調査方法

(1) 試料の採取<sup>註1)</sup>\*

チャ葉試料は、1975年6月下旬に京都府宇治市周辺の地質を異にする4カ所の茶園で採取した。茶園の位置と地質は第1表に示したとおりである。なお以後各茶園を第1表に記載したT<sub>1</sub>~T<sub>4</sub>で略称する。チャ葉の採取は、ヤブキタ(農林6号)、コマカゲ、キョウミドリ(農林19号)、アサヒの4品種を対象に主として成熟葉50点と茶園T<sub>4</sub>で新葉5点を採取した。またチャ葉の採取と同時に各茶園の表層土壌を採取した。

チャ樹体内での成分の部位別及び葉位別分布を検討するため、1976年1月に茶園T<sub>4</sub>で、約1年間チャ葉の摘採や剪枝を受けていない樹体(5年生)を採取した。

(2) 植物体成分の定量<sup>註2)</sup>

試料は、洗浄、乾燥(約70°Cで一昼夜)、粉碎後適宜以下の分析に供試した。

i) フッ素の定量<sup>註3)</sup>：試料0.50gをニッケルルツボに採取し、石灰乳5mlを添加、蒸発乾固した。次にこれを灰化(550~600°C、約5時間)したのち水蒸気蒸留(硫酸使用、蒸留温度140±5°C、蒸留の速さ6~8ml/min)を行い、留液250mlを得た。留液中のフッ素は、留液40mlにTISAB<sup>註3)</sup>10mlを混合したのちフッ化物イオン選択性電極法で定量した。

ii) 金属元素及びリンの定量：試料を硝酸と過塩素酸で灰化したのち、アルミニウムはオキシソルビトール光度法、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)、マグネシウム(Mg)、マンガン(Mn)及び亜鉛(Zn)は原子吸光光度法、リン(P)はバナドモリブデン酸法で定量した。

iii) 結果の表示：各成分の定量は2連で行い、平均値を乾物当りの濃度(ppmまたは%)で表示した。

(3) 土壌フッ素の定量

i) 総フッ素の定量<sup>註4)</sup>：風乾細土(2mm以下)を粉碎し、その0.5~1.0gについて水蒸気蒸留(硫酸使用、硫酸銀0.5g添加、蒸留温度160±5°C、蒸留の

\* 注解は、p. 166 以後に一括した。

Table 1. Properties of the soils collected from four tea gardens.

	Location and geology	pH(1:5)		C %	N %	CEC me/100g	Total-F ppm	Soluble-F*, ppm		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>1)</sup> , mg/100g	
		H <sub>2</sub> O	N-KCl					H <sub>2</sub> O	M/100-CaCl <sub>2</sub>	Total	Ca-form
T <sub>1</sub>	Ujidawara-cho Tsuzuki-gun, Kyoto	Tertiary	3.95	3.45	4.5	0.35	330	1.6	3.6	—	—
T <sub>2</sub>	Ujidawara-cho Tsuzuki-gun, Kyoto	Palaeozoic	6.00	5.09	1.9	0.12	530	0.97 (13.1)**	0.56 (5.5)***	304	64.8
T <sub>3</sub>	Maruyama Uji-city, Kyoto	Alluvium	4.86	4.12	1.5	0.16	220	tr. (2.7)**	tr. (11.7)***	327	81.2
T <sub>4</sub>	Shirakawa Uji-city, Kyoto	Diluvium	3.90	3.42	1.6	0.12	250	1.2 (1.7)**	2.2 (19.9)***	197	8.9

\* Soil : Solution ratio 8 : 25

\*\* Soil : water ratio 1 : 50

\*\*\* Soil : 0.1M-CaCl<sub>2</sub> ratio 1 : 50

速さ 6～8 ml/min) を行い、得られた留液 (500ml) 中のフッ素を植物体の場合と同様にフッ化物イオン選択性電極法で測定して土壤の総フッ素を定量した。

ii) 水溶性及び 0.01M 塩化カルシウム溶液可溶性フッ素の定量：LARSENら<sup>10)</sup>の方法を改変して行った。風乾細土 8.0g に抽出液として脱イオン水 25ml を加え、室温条件下で 4 時間振盪して水溶性フッ素を抽出した。次いで遠心分離法で上澄液を分取し、その 10 ml に TISAB 10ml を混合したのちフッ化物イオン選択性電極法でフッ素を定量した。抽出液を 0.01M 塩化カルシウム溶液にかえて同様に操作し、0.01M 塩化カルシウム溶液可溶性フッ素を抽出・定量した。

iii) 結果の表示：定量結果は、乾土当りのフッ素濃度 (ppm) に換算して表示した。

## 2.1.2 結果と考察

### (1) チャ葉のフッ素含有量と共存成分含有量との関連性

茶園土壤の分析結果を第 1 表に示し、チャ葉の分析結果は、品種別、茶園別及び葉齢別に各平均値を第 2 表に示した。なお供試したチャ葉は、茶園 T<sub>4</sub> のうちの 5 点の新葉以外はすべて成熟葉であるが、茶園 T<sub>1</sub> の茶樹の葉齢は他の茶園のものよりも若かったので、便宜上茶園 T<sub>1</sub> の試料を成葉、T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> の試料を古葉と呼んで区別した。

成分含有量を被子植物の平均元素組成<sup>14)</sup>と比較すると、チャ葉中にはフッ素、アルミニウム、マンガンが著しく多い。他の成分では、亜鉛が低値を示す以外は、被子植物の平均元素組成と大差はない。

葉齢の違いについてみると、フッ素はアルミニウム、カルシウム、鉄、マンガン等と同様 新葉<成葉<古葉の順に含有量が増加し、フッ素は再配分する傾向の少ない成分の一つであると推定される。

葉中の各成分含有量を、T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> 間で比較すると、フッ素及びアルミニウム含有量間には顕著な差異はないが、マンガン含有量には明らかな差異がみられる。すなわち T<sub>3</sub> 及び T<sub>4</sub> のマンガン含有量(平均値)が、それぞれ 6760ppm, 5030ppm を示すのに対し、T<sub>2</sub> のそれは 1680ppm に低下する。これは T<sub>2</sub> の土壤 pH が T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> よりも高く、土壤の可吸態マンガン量の少ないことが反映したためと推定される。

アルミニウムも土壤 pH の変化に応じて溶存量の変化する成分で、pH 約 4.5 以下の酸性側で溶存量が著しく増加する。しかし、チャ葉中のアルミニウム含有量には、土壤 pH の影響はみられない。一般に植物の成分含有量は、植物が養分を選択的に吸収する能力と土壤の養分供給力とによって支配されていることを考えると、チャのアルミニウム吸収力はマンガン吸収力に比べて強いといえる。

チャ葉中の成分含有量間の単相関係数を第 3 表に示した。統計的に有意な相関が多いが絶対値が最大のもの、第 2 図に示したフッ素・アルミニウム間で  $r = 0.880$  を示す。

各茶園別のフッ素とアルミニウムの相関性を第 3 図に示した。T<sub>3</sub> 以外は、高い相関係数を示し、フッ素はアルミニウムと密接な関連性のあることが認められる。T<sub>3</sub> は、フッ素及びアルミニウム含有量に試料間差が小さいため、計算上低い相関係数値になったもの

Table 2. Chemical composition of tea leaves.

		Concentration in ppm							
		F	Al	Mn	Fe	Zn	Ca	Mg	P
Old leaves (n = 41)		1270	5820	4430	158	16	9860	1700	2400
Mature leaves (n = 9)		370	2610	1470	90	14	6130	2520	2300
Young leaves (n = 5)		170	560	1080	74	38	2000	1850	3800
Tea garden	T <sub>1</sub> (n = 9)	370	2610	1470	90	14	6130	2520	2300
	T <sub>2</sub> (n = 12)	1120	6550	1680	150	11	8890	2270	1820
	T <sub>3</sub> (n = 9)	1290	5550	6760	150	19	12600	1750	4420
	T <sub>4</sub> (n = 20)	1360	5520	5030	166	18	9220	1340	1850
Variety*	Yabukita (n = 10)	1170	5600	3280	139	11	9350	2170	2000
	Komakage (n = 18)	1410	6480	5370	161	15	11220	1670	3080
	Asahi (n = 8)	1130	5010	4340	167	23	9120	1260	1670
	Kyomidori (n = 5)	1200	5180	3470	172	20	7270	1600	1930

\* Average of old leaves

Table 3. Correlation coefficient (Tea leaves; n = 55)

	F	Al	Mn	Fe	Zn	Ca	Mg
P	-0.092	-0.280*	0.323*	-0.287*	0.291*	0.171	0.122
Mg	-0.440**	-0.228	-0.534**	-0.351*	-0.249	-0.230	
Ca	0.844**	0.789**	0.801**	0.626**	-0.455**		
Zn	-0.312*	-0.529**	-0.104	-0.298*			
Fe	0.811**	0.799**	0.284*				
Mn	0.736**	0.494**					
Al	0.880**						

\* Significant at 5%  
\*\* Significant at 1%

と考えられる。

フッ素・カルシウム間で  $r = 0.844$ , フッ素・鉄間

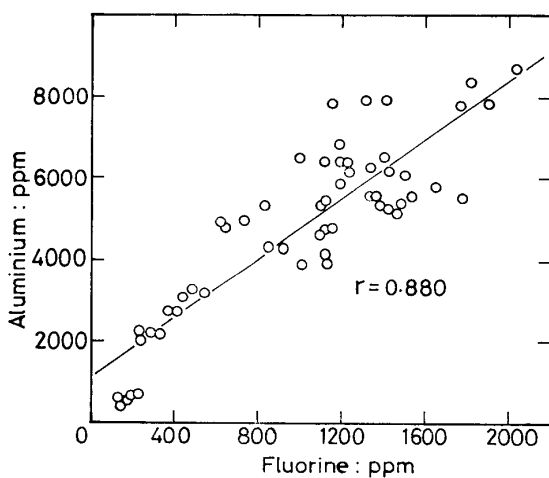


Fig. 2. Relationship between fluorine and aluminium contents in tea leaves (1).

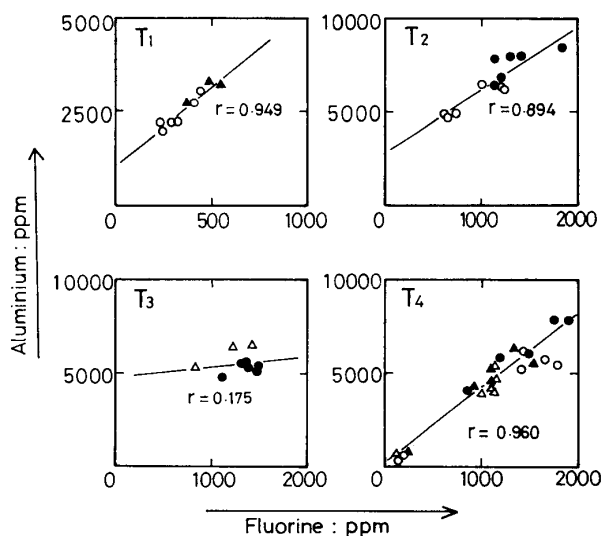


Fig. 3. Relationship between fluorine and aluminium contents in tea leaves (2).

\* T<sub>1</sub>~T<sub>4</sub> indicate the tea garden listed in Table 1.

\* ○ : Yabukita, ● : Komakage,  
△ : Asahi, ▲ : Kyomidori.

で  $r = 0.811$  のようにフッ素・アルミニウム間以外にも大きい相関係数が見られるが、次節で明らかにするようにチャ、ツバキ、サザンカに共通する有意の相関係数は、フッ素・アルミニウム間だけである。従って以下では、フッ素とアルミニウムの関連性を中心に考察することにする。

(2) チャ樹体内での成分の部位別及び葉位別分布について

チャ樹一個体を、葉身部、茎部、根部に分け、根部についてはさらに直径 5 mm 以上の部分と 5 mm 以下の細根部に分け計 4 画分の成分含有量を分析し、その結果を第 4 図に示した。

樹体内でのフッ素の分布は局在性が著しく、葉身部に高濃度で蓄積し茎根部に少ない。この傾向は、吸収されたフッ素が葉身部へすみやかに移行し、蓄積する

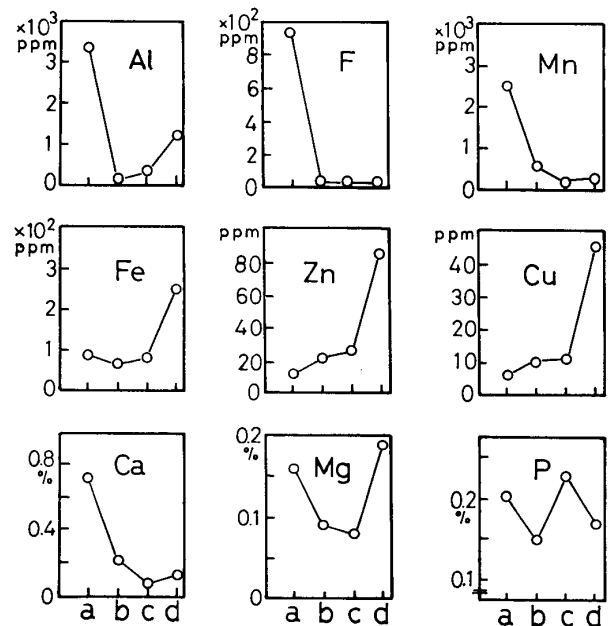


Fig. 4. Distribution of the elements in various parts of the tea plant.

\* a : leaves. b : stems,  
c : roots (diameter : >5mm),  
d : roots (diameter : <5mm).

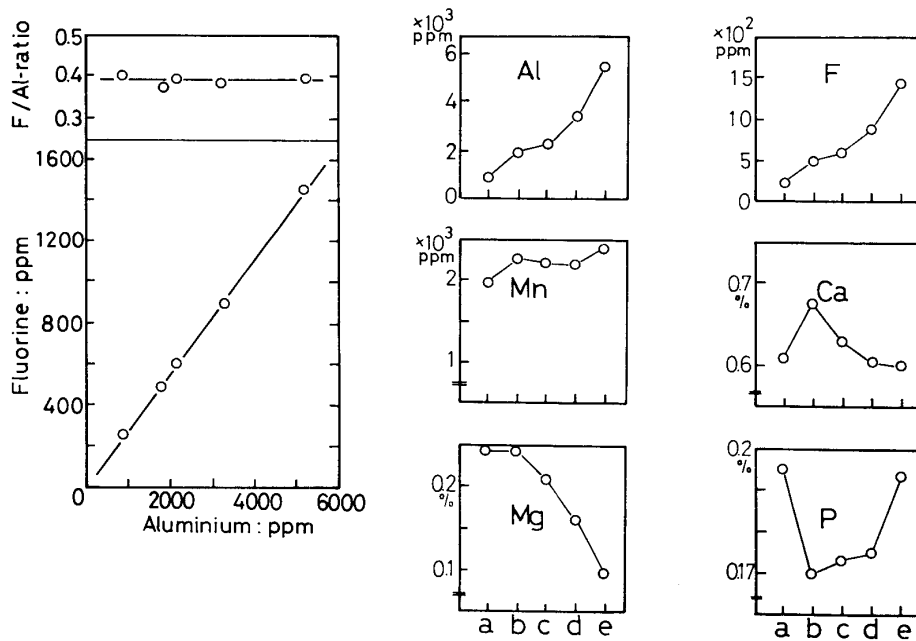


Fig. 5. Distribution of the elements in leaves at different positions on the stem of the tea plant.

\* Position of the leaf was counted from the top of the stem.

Leaf Position (a:1st~6th, b:7th~10th, c:11th~14th, d:15th~21st, e:22nd~26th)

ことを示唆している。アルミニウム、カルシウム及びマンガンの分布もフッ素に類似し、葉身部で最大濃度を示す。アルミニウムの場合、細根部で濃度が増大しているが、これは土壌成分の混入によるものと考えられる<sup>(註5)</sup>。この点を考慮すると、樹体内でのフッ素とアルミニウムの分布はほぼ一致しているといえる。

成分の葉位別分布の分析結果を第5図に示した。試料は第4図に供試したものと同一樹体から、枝分かれない独立した一枝を選び、これより採取した。試料は、枝の先端部の葉を第1葉とし、順次幹方向へ第26葉までを採取し、これらを分析所要量を勘案して第5図に記載したような5画分に分けた。従って分画に植物形態的に特別な意味はないが、葉位の高いものほど葉齢は古いことになる。

成分の葉位別分布では、フッ素とアルミニウムの分布は類似し、葉齢が古いほど濃度が高く、両成分含有量間には比例関係が成立している。比例係数に相当するアルミニウム含有量に対するフッ素の含有量比を算出すると平均0.38(原子数比)、変動係数2.64%でほぼ一定値を示す。すなわちチャ葉中のフッ素とアルミニウムの含有量は葉齢が古いほど高いが、両成分の含有量比は葉齢に関係なくほぼ一定値を示すことになる。この結果と成分の部位別分布におけるフッ素とアルミニウムの類似性を考え合わせると、チャ樹体内でのフッ素とアルミニウムの移行と分布には、相互に従属関係のあることが示唆される。

### (3) チャ葉中のフッ素とアルミニウムの含有量比について

チャ葉中のフッ素とアルミニウムの含有量比が葉齢に依存しない一定値を示すことを利用して二、三の検討を試みた。なお以後フッ素とアルミニウムの含有量比を F/Al 値と表わし、原子数比で示すことにする。

第4表(a)~(c)に、チャ葉の F/Al 値を品種別、生育地域別に示した。(a)では、同一茶園 T<sub>4</sub>で生育したチャ葉の F/Al 値の品種間差が、(b)と(c)では同一品種について F/Al 値の茶園間差が検討できる。(a)~(c)を、それぞれ分散分析法によって検討すると、分散比は(b)で31.24、(c)で24.18を示し、(b)、(c)とも危険率1%水準で有意を示し、葉中の F/Al 値に茶園間差がみられる。しかし、(a)では分散比は3.22を示し、危険率5%水準でも有意でなく、F/Al 値の品種間差は顕著でない。(a)と同様の結果を T<sub>1</sub> 及び T<sub>2</sub> についても認めることができる。

これらの結果から、チャ葉の F/Al 値は、葉齢、品種に関係なくチャ樹の生育する茶園によって決定されるといえる。茶園の違いは、土壌の違いに対応し、土壌がチャ葉の F/Al 値に影響するように推察される。

### (4) 茶園土壌のフッ素について

茶園土壌の総フッ素量は、220~530ppmで一般土壌の総フッ素含有量の平均値と比べると大差なく、茶園土壌にフッ素が特異的に多いとは言えない。

Table 4. Comparisons of the atomic ratio of fluorine to aluminium contents in tea leaves.

## a) Difference of F/Al-ratio among varieties

Variety	Yabukita	Komakage	Asahi	Kyomidori
F/Al-ratio	0.47	0.35	0.35	0.34
	0.41	0.35	0.41	0.40
	0.33	0.32	0.39	0.30
	0.39	0.30	0.37	0.31
		0.34	0.30	0.30
		0.29		
Average	0.40	0.33	0.36	0.33

## b) Difference of F/Al-ratio among tea gardens (Yabukita)

Tea garden	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>4</sub>
F/Al-ratio	0.22	0.29	0.47
	0.19	0.18	0.41
	0.17	0.22	0.33
	0.21	0.27	0.39
	0.15	0.21	
	0.21	0.19	
Average	0.19	0.23	0.40

## c) Difference of F/Al-ratio among tea gardens (Komakage)

Tea garden	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>
F/Al-ratio	0.21	0.34	0.35
	0.31	0.35	0.35
	0.25	0.41	0.32
	0.25	0.40	0.30
	0.24	0.35	0.34
	0.26	0.37	0.29
Average	0.25	0.37	0.33

土壤の水溶性及び0.01M塩化カルシウム溶液可溶性フッ素は、それぞれ tr.~1.6ppm, tr.~3.6ppm で総フッ素量に比較して少ない。塩化カルシウム溶液可溶性フッ素の定量の際、抽出液を直ちにフッ化物イオン選択性電極に供試した場合のフッ素定量値は定量限界の $10^{-6}M$ 以下であるが、抽出液に TISAB を添加すると定量可能な量のフッ素が検出できる。フッ化物イオン選択性電極は、フッ化物イオン ( $F^-$ ) の形態のフッ素にのみ応答を示すものである。従って抽出液中のフッ素は、フッ化物イオンは $10^{-6}M$ 以下で、大部分は共存成分と結合した形態で存在していると推定される。土壤(溶液)中の可溶性フッ素も抽出液中のフッ素に近い状態で存在していると思われる。

## 2.2 ツバキ科植物葉中のフッ素とアルミニウムの関連性

### 2.2.1 調査方法

#### (1) 試料の採取

ツバキ科植物のうち、常緑樹のツバキ (18点)、サザンカ (11点)、ヒサカキ (*Eurya japonica*, 2点)、ハマヒサカキ (*E. emarginata*, 2点)、サカキ (*Cleyera*

*ochmacea*, 13点) 及びモッコク (*Ternstroemia japonica*, 3点) と、落葉樹のナツツバキ (*Stewartia pseudo-Camellia*, 1点) 及びヒメシャラ (*S. monadelphica*, 1点) の5属8種を対象に、その成熟葉を採取した。試料はすべて京都府立植物園(京都市左京区下鴨)内に生育するものを、常緑樹は1975年12月から1976年1月にかけて、また落葉樹は1976年7月に採取した。

植物体内での成分の部位別分布の検討には、京都府立大学大枝演習林(京都市西京区大枝)内に自生するツバキ、サカキ、モッコクを供試した。また成分の葉位別分布の検討には、市販の園芸品ツバキを供試した。

#### (2) 植物体成分の定量と結果の表示

前節と同様に行った。ただしアルミニウムの定量には、オキシドール吸光光度法とアルミニウム吸光光度法を併用した。

### 2.2.2 結果と考察

各植物の成分含有量の平均値を第5表に示した。また第6表には、ツバキ及びサザンカの成分含有量間の相関係数を示した。

ツバキ属のツバキとサザンカは、フッ素とアルミニウムを葉中に蓄積するとともに、両成分間の相関係数

は有意を示す。他の成分間にも有意を示すものがあるが、チャ葉の結果(第3表)と共通する有意の相関は、フッ素・アルミニウム間一組だけである。すなわち相関係数は、チャ0.880 (n=55), ツバキ0.669, サザンカ0.859で、すべて危険率1%水準で有意である。

チャもツバキ属に属し<sup>注6)</sup>、フッ素・アルミニウム間の相関性はツバキ属に共通の特徴であるといえる。

ツバキにおける成分の部位別分布と葉位別分布の調査結果をそれぞれ第6図と第7図に示した。フッ素と

アルミニウムの分布はチャ樹と類似し、部位別では葉身部で最高濃度を示し、葉位別では葉位の高い古葉に多い。各葉位のフッ素・アルミニウム含有量間には比例関係が成立し、F/Al値はほぼ一定で平均値0.16<sub>a</sub>, 変動係数4.9%を示す。

ツバキとサザンカの葉中F/Al値を比較すると、両植物ともF/Al値の分散は大きい。平均値はツバキ0.21, サザンカ0.22と近似し、統計的にも平均値間に差異は認められない。

Table 5. Chemical composition of the leaves of *Theaceae* (ツバキ科)

Species	Concentration in ppm							
	F	Al	Mn	Fe	Zn	Ca	P	Mg
<i>Camellia sinensis</i> , チャ (n=12)	1120	6550	1680	150	11	8890	1820	2270
<i>C. sasanqua</i> , サザンカ (n=11)	750	4940	1060	56	21	11880	1710	1360
<i>C. japonica</i> , ツバキ (n=18)	620	4560	1120	60	11	15620	1310	1710
<i>Eurya japonica</i> , ヒサカキ (n=2)	300	4110	1160	101	14	13400	3350	1270
<i>E. emarginata</i> , ハマヒサカキ (n=2)	340	3350	805	53	8	7950	1300	1020
<i>Stewartia pseudo-Camellia</i> , ナツツバキ (n=1)	98	5750	1200	142	16	25200	1510	3440
<i>S. monadelpha</i> , ヒメシヤラ (n=1)	93	3570	232	133	13	13730	1990	2790
<i>Cleyera ochracea</i> , サカキ (n=13)	35	3250	480	32	15	15340	1430	3510
<i>Ternstroemia japonica</i> , モッコク (n=3)	tr.	430	37	45	19	28760	3950	2620

Table 6. Correlation coefficient

a) *Camellia japonica*, ツバキ n=18

	F	Al	Mn	Fe	Zn	Ca	Mg
P	0.164	-0.058	0.196	0.080	0.327	0.005	-0.263
Mg	-0.087	0.317	0.039	-0.339	-0.552*	0.086	
Ca	0.108	0.287	0.281	0.356	0.263		
Zn	-0.248	-0.359	0.013	0.475*			
Fe	-0.022	0.234	-0.071				
Mn	0.723**	0.466					
Al	0.669**						

\* Significant at 5%  
\*\* Significant at 1%

b) *C. sasanqua*, サザンカ n=11

	F	Al	Mn	Fe	Zn	Ca	Mg
P	-0.184	-0.345	0.703*	-0.097	0.662*	-0.128	0.191
Mg	0.115	-0.029	-0.243	-0.488	0.396	-0.470	
Ca	-0.044	0.297	0.099	0.487	-0.314		
Zn	-0.371	-0.611*	0.503	-0.054			
Fe	0.134	0.145	0.261				
Mn	-0.020	-0.288					
Al	0.859**						

\* Significant at 5%  
\*\* Significant at 1%



ヒサカキ属のヒサカキ、ハマヒサカキも葉中にフッ素及びアルミニウムの蓄積を示す。しかし例数が少なく成分間の統計的検討はできなかった。

サカキ属のサカキは、アルミニウム含有量は多く平均 3250ppm を示すが、フッ素含有量は少なく供試した13点のうちで 55ppm が最大である。葉身部以外の部位にフッ素の蓄積が懸念されるので、成分の部位別分布を調査してみたが、茎根部にもフッ素の蓄積は認められなかった。なおアルミニウムの部位別分布は、

チャ、ツバキと同様に葉身部に多く茎根部で少ない傾向がみられた。

ナツツバキ属のナツツバキとヒメシヤラは、サカキと類似し、アルミニウムの蓄積はみられるがフッ素の蓄積は少ない。MATUURAら<sup>2)</sup>もナツツバキ属のヒコサンヒメシヤラ (*Stewartia serrata*) で 80ppm のフッ素含有量を報告している。落葉樹のナツツバキ属は、葉身部へのフッ素の移行期間が短く、そのためフッ素含有量が少ないとも考えられるが、他の成分の含有量は必ずしも低値でなく、ナツツバキ属は葉中にフッ素蓄積の少ないツバキ科植物であるといえる。ナツツバキ属のフッ素含有量は、ツバキ属、ヒサカキ属よりは明らかに低く、サカキよりは若干高値で両者の中間に位置しているようである。

モッコク属のモッコクは、フッ素及びアルミニウム蓄積量が少ない。成分の部位別分布を調査したが、茎根部にもフッ素及びアルミニウムの蓄積は認められなかった。

CHENERY<sup>6)</sup> は、モッコク属にアルミニウムの蓄積を認めているが、モッコク属のうち日本国内に自生するのはモッコク 1 種だけのため、同属の他種については検討できなかった。

以上の 5 属は、日本国内に自生するツバキ科植物のすべてである。一方全世界にはツバキ科植物は約30属約 500 種が存在する<sup>12)</sup>。従って本節の結果からツバキ科植物の一般性を記述することはできないが、日本国

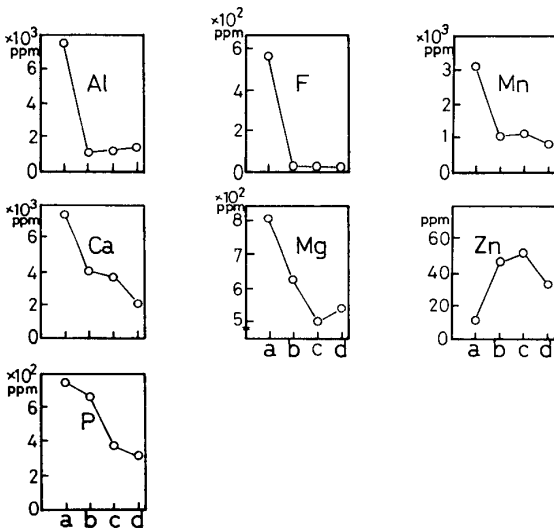


Fig. 6. Distribution of the elements in various parts of the plant (*Camellia japonica*).

\* a : leaves, b : stems (diameter : >5mm), c : stems (diameter : <5mm), d : roots.

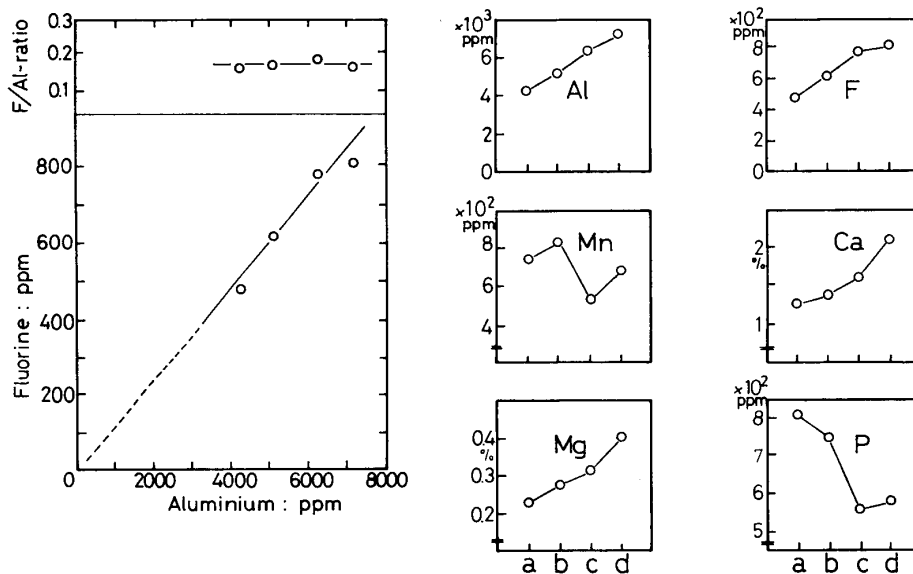


Fig. 7. Distribution of the elements in leaves at different positions on the stem of the plant (*Camellia japonica*).

\* Position of the leaf was counted from the top of the stem.

Leaf Position (a:1st~9th, b:10th~13th, c:14th~18th, d:19th~24th)

内に自生するツバキ科植物については、葉中のフッ素とアルミニウムの蓄積量の多寡に従って次のように整理することができる。

- フッ素とアルミニウムの蓄積量がともに多い植物  
チャ, ツバキ, サザンカ……………ツバキ属  
ヒサカキ, ハマヒサカキ……………ヒサカキ属
- アルミニウム蓄積量が多いが、フッ素蓄積量の少ない植物  
ナツツバキ, ヒメシャラ……………ナツツバキ属
- アルミニウム蓄積量が多いが、フッ素蓄積量の非常に少ない植物  
サカキ……………サカキ属
- フッ素とアルミニウムの蓄積量がともに少ない植物  
モッコク……………モッコク属

整理の結果は、現行の植物分類の属分けと一致し、成分分類学の可能性が示唆される。

本節の結果から、ツバキ科植物の場合、フッ素集積植物はすべてアルミニウム集積植物であるが、アルミニウム集積植物がすべてフッ素集積植物ではないと結論できる。

### 2.3 ツバキ科植物のフッ素蓄積について

以上の結果から、ツバキ科植物のフッ素蓄積を考察する場合、アルミニウムとの関連性の検討が重要であることが明らかにされた。そしてこの関連性は、植物体内だけでなく葉中の F/Al 値が生育地域の影響を受けることから推察されるように、土壌を含めて議論すべきものと考えられた。そこで本節では、土壌から植物へ移行するフッ素をアルミニウムとの関連性から考察した。

ツバキ科植物の蓄積するフッ素の給源は土壌である。しかし第1節で指摘したように、土壌の可溶性フッ素量は少なく、しかも塩化カルシウム溶液可溶性フッ素の場合、その大部分は共存成分と結合した形態で存在していると推定される。フッ素の結合する相手成分としては種々のものが考えられるが、序論で述べたようにフッ素はアルミニウムと反応して安定な錯体を形成しやすいこと、土壌中にアルミニウムの存在量が多く、比較的溶解し易い成分であること等を考えると、土壌(溶液)中でフッ素はフッ素・アルミニウム錯体を形成し、 $AlF_n^{3-n}$  ( $n = 0 \sim 6$ ) の形態で存在しているのではないかと推測される<sup>註7)</sup>。

そこで土壌(溶液)中にフッ素・アルミニウム錯体の存在を仮定した場合の存在可能な化学種を推定するため、フッ素・アルミニウム錯体の生成平衡を求めてみた<sup>註8)</sup>。

アルミニウムの全濃度を  $[Al]_T$  とすると、

$$[Al]_T = [Al^{3+}] + [AlF^{2+}] + [AlF_2^+] + \dots + [AlF_6^{3-}] \\ = [Al^{3+}] + \beta_1 [Al^{3+}][F^-] + \beta_2 [Al^{3+}][F^-]^2 + \dots + \beta_6 [Al^{3+}][F^-]^6 \quad (1)$$

ここで  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_6$  は安定度積を表わし、次式で定義される。ただし  $\beta_0 = 1$

$$\beta_n = [AlF_n^{3-n}] / [Al^{3+}][F^-]^n \quad (2)$$

(1)式を簡約化するため

$$\alpha = 1 + \beta_1 [F^-] + \beta_2 [F^-]^2 + \dots + \beta_6 [F^-]^6 \quad (3)$$

とすると(1)式は、

$$[Al]_T = \alpha [Al^{3+}] \quad (4)$$

$[Al]_T$  に対する  $[Al^{3+}], [AlF^{2+}], [AlF_2^+], \dots, [AlF_6^{3-}]$  等の各錯体種の存在割合をそれぞれ  $R_0, R_1, R_2, \dots, R_6(\%)$  とすると、 $R_n$  は  $[F^-]$  の関数として

$$R_n = 100 \beta_n [F^-]^n / \alpha \quad (5)$$

となる。 $\log \beta_1 = 6.1, \log \beta_2 = 11.15, \log \beta_3 = 15.0, \log \beta_4 = 17.7, \log \beta_5 = 19.4, \log \beta_6 = 19.7$  (イオン強度:  $\mu = 0.53$ )<sup>13)</sup> を用いて  $R_n$  を計算し、結果を横軸にフッ化物イオン濃度  $[F^-]$  を目盛った場合に、曲線間の縦軸の差が各化学種の存在百分率 ( $R_n$ ) になるようにして第8図(a)に示した。また  $[F^-]$  が  $10^{-8} \sim 10^{-5} M$  の場合について、アルミニウム1原子に結合するフッ素原子の平均数(平均配位数;  $\bar{n}$ ) を第8図(b)に示した。

このような単純な平衡を土壌(溶液)系に適用することは問題点も多いが、極めて単純化したモデルの一つとして考えることにする。

ところで土壌(溶液)中のフッ化物イオン濃度については、前述したように非常に低いことは予想されるが、正確な測定値は不明である。文献上も例がなく、ただ KOBDA によれば、土壌溶液のフッ素組成は  $10^{-5} \% (5 \times 10^{-6} M)$  である<sup>註9)</sup>。この値は土壌溶液中のフッ素の全量で  $[F^-]$  はさらに少ないものと思われるが、いま便宜上この値を  $[F^-]$  の上限に近いものと考え、第8図に適用すると、土壌溶液中には  $Al^{3+}, AlF^{2+}, AlF_2^+$  が共存することになる。そして  $[F^-]$  が低下するに従って  $AlF^{2+}, AlF_2^+$  の存在割合が減少し、 $Al^{3+}$  の存在割合が増大する。またこの場合の平均配位数は 1.0 以下となる。すなわち  $[F^-]$  が  $5 \times 10^{-6} M$  以下の土壌(溶液)中にフッ素・アルミニウム錯体が存在する場合、その化学種は  $Al^{3+}$  と共存する  $AlF^{2+}$  や  $AlF_2^+$  の低次錯体であると予想される。

土壌の可溶性フッ素がフッ素・アルミニウム錯体の形態で存在しているならば、ツバキ科植物の吸収するフッ素もフッ素・アルミニウム錯体の形態であることが予想される。そして吸収化学種として、土壌(溶液)中に存在が予想される  $AlF^{2+}, AlF_2^+$  が推定される。

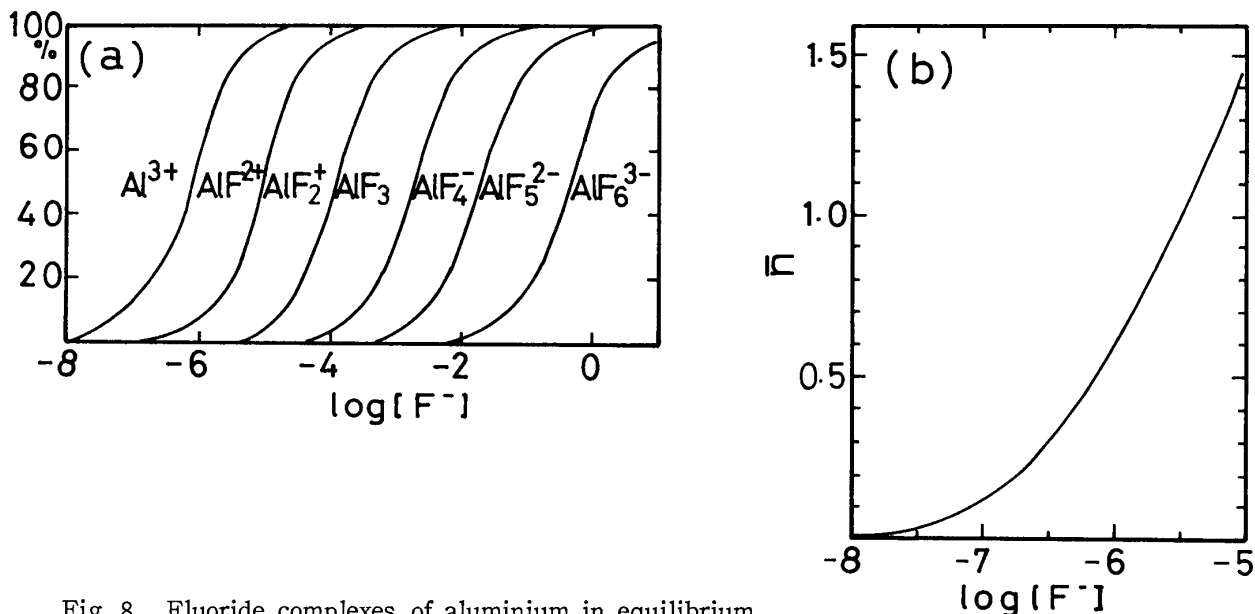


Fig. 8. Fluoride complexes of aluminium in equilibrium.

(a) Relationship between fluoride ion concentration and distribution of the complexes.

(b) Relationship between fluoride ion concentration and average ligand number ( $\bar{n}$ ).

$AlF^{2+}$  や  $AlF_2^+$  の形態で、いわばアルミニウムを担体としたような形でのフッ素吸収を仮定すると、ツバキ科のフッ素集積植物が同時にアルミニウム集積植物であること、葉中のフッ素とアルミニウムの含有量間に相関関係のみられること等を説明することができる。

しかし、 $AlF^{2+}$  と  $AlF_2^+$  だけを吸収化学種に仮定すると、これらの化学種を構成するフッ素とアルミニウムの原子数比 F/Al が 1 以上であるのに対し、吸収したフッ素とアルミニウムの大部分が蓄積する葉身部の F/Al 値が 1 以下 (第 4 表参照) である結果と矛盾する。この矛盾は、 $AlF^{2+}$ 、 $AlF_2^+$  のほかに、これらに共存する  $Al^{3+}$  も同時に吸収されると考えれば理解できる。

すなわちツバキ科のフッ素集積植物は、土壌(溶液)中から  $Al^{3+}$ 、 $AlF^{2+}$ 、 $AlF_2^+$  の形態でフッ素とアルミニウムを吸収しているものと想定できる。

以上の見解に従えば、葉身部の F/Al 値は吸収した  $Al^{3+}$ 、 $AlF^{2+}$ 、 $AlF_2^+$  の平均配位数を示すものと解釈することもできる。しかし  $Al^{3+}$ 、 $AlF^{2+}$ 、 $AlF_2^+$  の各吸収量が土壌(溶液)中のそれらの存在割合に比例している根拠はないため、葉身部の F/Al 値の解釈を拡大して、これが土壌(溶液)中の  $Al^{3+}$ 、 $AlF^{2+}$ 、 $AlF_2^+$  の平均配位数を示すと速断することはできない。

しかし、葉身部の F/Al 値が土壌(溶液)のフッ素・アルミニウム錯形成平衡の平均配位数を反映しているものと仮定して、第 8 図 (b) からチャ葉の F/Al 値の最小値 0.15~最大値 0.47 を対応するフッ化物イオン濃度  $[F^-]$  を求めると、 $[F^-]$  は、 $1 \times 10^{-7}$  から

$8 \times 10^{-7} M$  を示し、先に土壌(溶液)の  $[F^-]$  を  $5 \times 10^{-6} M$  以下としたことと一致する。また土壌が相違すると  $[F^-]$  や平均配位数が異なることを考えれば、葉身部の F/Al 値に品種間差や種間(ツバキとサザンカ)差がなく、生育地域差が顕著にみられたのを、各生育地域土壌のそれぞれ異なる平均配位数を反映した結果とみなすことができよう。

これらの点を考え合わせると、葉身部の F/Al 値は土壌(溶液)中の  $Al^{3+}$ 、 $AlF^{2+}$ 、 $AlF_2^+$  の平均配位数を反映していると考えられることもできる。しかし土壌(溶液)の平均配位数 F/Al の正確な値が不明であるため、反映の精度については明らかでない。

以上の考察では、ツバキ科のフッ素集積植物を対象にし、第 1 節と第 2 節の結果を解釈した。フッ素集積を示さないツバキ科植物については次のように考えられよう。

すなわちサカキ属、ナツツバキ属は、土壌(溶液)中の  $Al^{3+}$ 、 $AlF^{2+}$ 、 $AlF_2^+$  のうちで  $Al^{3+}$  だけを選択的に吸収するため、アルミニウムの蓄積だけが生じたものと推測される。(ただしサカキ属に比べてナツツバキ属には、わずかにフッ素・アルミニウム錯体の吸収能があるように思われる。)土壌(溶液)中のフッ素の存在状態が、フッ素・アルミニウム錯体と推定できることから考えると、アルミニウム蓄積量の少ないモッコクの場合、フッ素蓄積がみられないのは当然であるといえる。

なお、チャ、ツバキで明らかにしたように、樹体内及び葉位間でフッ素とアルミニウムの挙動が一致して

いることから、フッ素・アルミニウム錯体は吸収後も解離することなく錯体の形態で樹体内を移行し、葉身に蓄積するものと考えられる。

#### 2.4 フッ素汚染地域で生育するツバキ科植物葉中の F/Al 値について<sup>35), 38), 39)</sup>

前節でツバキ科のフッ素集積植物の葉中 F/Al 値は、土壌(溶液)中のフッ素・アルミニウム錯体の平均配位数の反映であると予想された。平均配位数は、 $[F^-]$ と関数関係にあることから葉中 F/Al 値を土壌(溶液)の $[F^-]$ の反映であると解釈することもでき、 $[F^-]$ の高い土壌に生育する植物ほど葉中の F/Al 値が高くなることが予想される。従ってたとえばフッ素公害を受けた汚染地のように、汚染源からの距離と方向によって土壌のフッ素汚染負荷量が異なっている場合には、葉中の F/Al 値に汚染の程度すなわち $[F^-]$ が反映することが期待される<sup>35)</sup>。また葉中の F/Al 値とフッ素汚染度との間に関連性が成立すれば、これを前節の推論に対する一つの傍証と考えることもできる。

そこで本節では、京都府舞鶴市の熔成リン肥製造工場に原因するフッ素汚染地域を対象に、同地域に生育するツバキ科植物葉中の F/Al 値と汚染度との関係を

調査した<sup>35)</sup>。

##### 2.4.1 調査方法

調査地域のフッ素汚染は、汚染発生源を中心に、主風向方位の北東—南西方向に分布している<sup>14), 15)</sup>。そこで植物試料も汚染発生源を中心に主風向方位に生育するものを主に対象とし、その成熟葉を採取(1976年5月～9月)した。採取した植物名と採取地点を第7表に示した。このうち No. 15 と No. 16 の試料は、葉身先端部にフッ化水素系ガスの作用と考えられる黄褐色の症状<sup>16)</sup>が認められたが、他の試料には異常は認められなかった<sup>35)</sup>。

試料は、水洗(ただし No. 15, No. 16 については水洗せず)乾燥後、第1節の方法に従って葉中成分を定量し、結果は乾物当りの濃度で表示した。

##### 2.4.2 結果と考察

分析結果を第7表と第8表に示した。第8表は、No. 6 のモッコクを除くツバキ科植物13点の結果の概要である。第8表には、フッ素非汚染地の例として京都府立植物園内に生育するツバキ科植物29点(第2節のツバキ18点とサザンカ11点の総平均値)の結果を併記し

Table 7. Chemical composition of the leaves of plants collected at various sites of the fluoride-polluted area.

No.	Plant	Direction and distance	Concentration in ppm							
			F	Al	Mn	Zn	Fe	Ca	Mg	P
1	<i>Camellia japonica</i> , ツバキ	0km	2500	6040	830	11.5	67.2	9360	2580	1110
2	<i>Camellia japonica</i> , ツバキ	0	3400	11460	1270	11.5	62.7	11060	3730	840
3	<i>Quercus myrsinaefolia</i> , シラカシ	0	30	200	670	30.9	143	6440	2410	1050
4	<i>Pasania edulis</i> , マテバシイ	0	53	540	770	30.0	98.6	8260	3750	710
5	<i>Camellia japonica</i> , ツバキ	NE-0.5	1150	4350	1270	19.4	44.8	9240	2340	960
6	<i>Ternstroemia japonica</i> , モッコク	SW-1.25	tr.	tr.	17	12.4	44.8	5710	3050	1880
7	<i>Camellia sasanqua</i> , サザンカ	SW-0.5	1030	3650	2130	22.1	67.2	8990	1350	1110
8	<i>Camellia sasanqua</i> , サザンカ	W-1.0	180	3100	450	16.8	98.6	6440	2030	860
9	<i>Camellia sinensis</i> , チャ	NE-1.0	1430	6500	2530	20.3	161	8990	2650	1900
10	<i>Camellia sasanqua</i> , サザンカ	NE-1.5	1280	6720	1470	15.0	71.7	6680	1920	890
11	<i>Camellia japonica</i> , ツバキ	NE-1.5	570	3260	1000	15.9	49.3	6930	2820	840
12	<i>Camellia japonica</i> , ツバキ	NE-0.5	1830	5990	570	20.3	44.8	10570	2320	2290
13	<i>Camellia sinensis</i> , チャ	SW-0.75	4000	7130	2250	28.2	148	6440	3320	2130
14	<i>Camellia sinensis</i> , チャ	SW-3.0	590	2050	850	30.0	58.2	6320	2960	1860
15	<i>Ginkgo biloba</i> , イチョウ	N-0.5	52	120	27	16.8	175	16040	3160	4730
16	<i>Ginkgo biloba</i> , イチョウ	N-0.5	59	160	10	12.4	278	16770	2860	4170
17	<i>Camellia japonica</i> , ツバキ	SW-1.75	440	1650	1330	15.0	35.8	7660	2410	1020
18	<i>Camellia sasanqua</i> , サザンカ	SW-1.25	520	4680	950	11.5	85.1	6560	2180	840
19	<i>Castanea crenata</i> , クリ	SW-3.0	tr.	67	240	93.2	94.1	8020	2000	3690

Table 8. Chemical composition of the leaves of *Theaceae* collected at various sites of the fluoride-polluted area. (n = 13)

	Concentration in ppm							
	F	Al	Mn	Zn	Fe	Ca	Mg	P
Average	1460	4810	1300	18.3	76.5	8100	2490	1280
Maximum	4000	11460	2530	30.0	161	11060	3730	2290
Minimum	180	1650	450	11.5	35.8	6320	1350	840
Median	1150	4350	1270	16.8	67.2	7660	2340	1020
Average of non-polluted leaves*	669	4700	1100	14.8	58.5	14200	1580	1460

\* collected at the Kyoto Botanical Garden.

た。非汚染地の植物と比較すると、アルミニウム、鉄、マグネシウム、マンガン、リン、亜鉛の含有量には大差はみられないのに対し、フッ素含有量は汚染地植物で明らかに高く平均値で非汚染地の約2倍を示している。

一般に植物がフッ素系の大気汚染を受けると葉中のフッ素含有量が数10～数100ppmに達することがあり、ここで供試したツバキ科植物中のフッ素も、経根吸収した以外に大気汚染に由来する部分が加算されている可能性が考えられる。しかし第7表に示したようにツバキ科以外の植物のフッ素含有量は少ない。たとえばNo.15, No.16は汚染源の北約0.5kmの地点で採取(9月)し、葉面付着のフッ素量も評価する目的で試料を水洗せずに分析したが、フッ素含有量は少なく50～60ppmである。またNo.3, No.4は、汚染源工場内で採取(5月)したが、30～50ppmのフッ素含有量である。従って第7表のツバキ科植物葉中のフッ素は、大気汚染に直接由来する量は少なく大部分を土壤中から、経根吸収したものと考えられる。

そこで土壤のフッ素汚染の程度がどのように葉中に反映しているかを検討するため、ツバキ科植物葉中のF/Al値と汚染源からの距離との関連性を第9図に示した。二、三のプロットは変動するが、F/Al値は汚染中心で極大を示す曲線で近似することができる。この結果を前節の考察に従って検討すると、汚染源に近い地域ほど土壤のフッ素汚染が著しく、そのため土壤(溶液)中の[F<sup>-</sup>]が高くなり、フッ素・アルミニウム錯形成平衡が高次錯体を生成する方へ移行し、Al<sup>3+</sup>に対してAlF<sup>2+</sup>, AlF<sub>2</sub><sup>+</sup>の分布割合が高まったことが葉中に反映したためと解釈できる<sup>註12)</sup>。また、このような解釈が可能であることから、第9図の結果を前節の考察に対する傍証の一つと考えることができる。

第9図で曲線から大きく離れる2点のうちで、南西0.75kmの地点は、背部を山で囲まれた地域で地形的

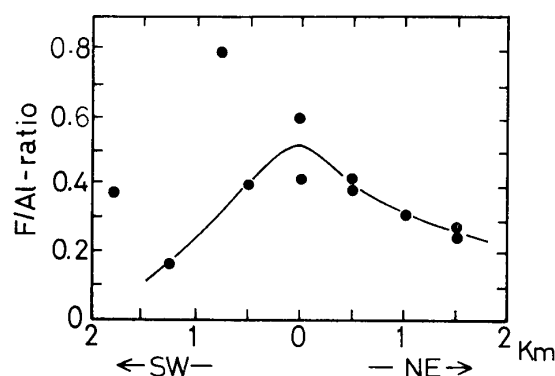


Fig. 9. Variation of F/Al ratio of plant leaves with the distance from the pollution source.

\* Plant samples were collected at various sites northeast (NE) and northwest (NW) of the pollution source.

な影響で汚染が集中したためと考えられる。また南西1.75kmの地点でもF/Al値が高く、この地域は、京都府公害研究所の調査<sup>14),15)</sup>でも、理由は明らかでないが飛び地的にフッ素汚染が認められている。これらの地域で葉中のF/Al値が高値であったのは、局所的なフッ素汚染を反映したものと考えられる。

第8表に示したフッ素非汚染地のツバキ科植物の葉中F/Al値の平均値0.22と比較して、これよりF/Al値が高値を示す場合を仮にフッ素汚染地域とみなすと、汚染源より北東約1.5km, 南西約1kmまでを汚染範囲と考えることができる。この結果は、京都府公害研究所<sup>15)</sup>がこの地域の汚染範囲を北東約1km, 南西約0.7kmとやや北東方向に伸びた型の推定を行っていることとも一致する。このことよりツバキ科植物を利用する土壤のフッ素汚染調査の可能性が示唆される<sup>註13)</sup>。

## 2.5 要約

本章では、ツバキ科植物の蓄積するフッ素をアルミニウムとの関連性を中心に検討した。主な結果を要約

すると次のとおりである。

(1) ツバキ科植物のなかで葉中にフッ素蓄積を示す植物は、ツバキ属とヒサカキ属で、これらはフッ素と共に多量のアルミニウムを蓄積するアルミニウム集積植物であることが認められた。

(2) ツバキ属のチャ、ツバキ、サザンカの各葉中のフッ素とアルミニウム含有量間には、有意の相関関係が認められた。

(3) チャとツバキを例に検討したフッ素及びアルミニウムの樹体内分布はよく類似し、茎根部に少なく葉身部に高濃度で分布した。葉身部では、両成分とも葉齢が古いほど含有量は増加したが、両成分の含有量比 F/Al 値は葉齢に関係せず、チャ、ツバキでそれぞれ一定値を示した。

(4) 土壌（溶液）中では、可溶性フッ素は大部分がフッ素・アルミニウム錯体の形態で存在すると予想され、単純な平衡論から存在化学種として  $Al^{3+}$ 、 $AlF^{2+}$ 、 $AlF_2^+$  が推定された。

(5) 以上の結果を考察して、ツバキ科のフッ素集積植物は  $Al^{3+}$ 、 $AlF^{2+}$ 、 $AlF_2^+$  の形態でフッ素及びアルミニウムを吸収するものと推定した。

#### (附) 2.6 ツバキ科以外のフッ素集積植物について

MATUURAら<sup>2),4)</sup>は、ツバキ科植物のほかにゴンズイ (*Euscaphis japonica*)、アベマキ (*Quercus variabilis*)、ヤマモガシ (*Helicia cochinchinensis*)、カワゴケソウ (*Lawiella Kiusiana*)、ギョリウ (*Tamarix chinensis*)、ホテイチク (*Phyllostachys bambusoides*) などの葉中に数 100ppm のフッ素の蓄積を報告している。そこで著者も、これらの植物のうちで入手可能なゴンズイ、アベマキ、ギョリウ、ホテイチクについて、葉中のフッ素蓄積の有無を追試してみたが、ゴンズイ以外の植物にはフッ素の蓄積を認めることはできなかった<sup>14)</sup>。

そこでゴンズイの属すミツバウツギ科について若干の調査を行った。日本国内に自生するミツバウツギ科植物は、ゴンズイ属、ミツバウツギ属及びショウベンノキ属の3属で各属に1種が存在する<sup>12)</sup>。ミツバウツ

ギ科植物の葉中の成分含有量を調査した結果を第9表に示した。試料は1976年10月に主として京都府立植物園で採取し、第1節の方法に従って葉中の成分含有量を定量した。

ゴンズイは約 300ppm のフッ素を葉中に蓄積しているが、他の2種については葉中にフッ素の蓄積はみられない。アルミニウム含有量についてみると、ゴンズイ及びミツバウツギ (*Staphylea Bumalda*) はそれぞれ 258ppm, 124ppm を示す。このアルミニウム含有量は、被子植物の平均アルミニウム組成<sup>4)</sup>よりも低値ではあるが、同じ科のショウベンノキ (*Turpinia ternata*) の 13ppm に比べると多く、ゴンズイ及びミツバウツギはミツバウツギ科植物の中ではアルミニウム含有量の多い植物といえる。すなわちミツバウツギ科についてもフッ素含有量の多い植物には、アルミニウム含有量も多い傾向がみられるようである。

ゴンズイの葉中 F/Al 値は、平均 1.65 を示す。この値はツバキ科植物に比べて高く、しかもフッ素含有量の方がアルミニウム含有量よりも多い。この理由は、第3節の考察では解釈できない。成分の部位別分布がツバキ科とは異なり、アルミニウムが茎根部に蓄積している可能性もある。しかし試料の入手が困難なため、これ以上の検討はできなかった。

フッ素とアルミニウムの葉中蓄積量の多寡から、ミツバウツギ科の各属をツバキ科の各属に対応させることができる。すなわち、ゴンズイ属は葉中にフッ素及びアルミニウムが多い点でツバキ属とヒサカキ属に、ミツバウツギ属はアルミニウムが多くフッ素の少ない点でサカキ属とナツツバキ属に、そしてショウベンノキ属はフッ素とアルミニウムが少ない点でモッコク属にそれぞれ対応するといえる。

### III. 土壌の可溶性フッ素の溶出挙動と存在状

態<sup>36),37),39)</sup>

前章では、土壌（溶液）中にフッ素・アルミニウム錯体の存在を仮定すると植物の分析結果が総合的に解釈できることを示した。そこで本章では、フッ素・アルミニウム錯体の土壌中での存在の有無を検討した。

Table 9. Chemical composition of the leaves of *Staphyleaceae* (ミツバウツギ科)

Species	Concentration in ppm								
	F	Al	Mn	Fe	Zn	Ca	Mg	P	
<i>Euscaphis japonica</i> ゴンズイ (n=8)	299	258	33	60	10	17200	2040	3400	
<i>Staphylea Bumalda</i> ミツバウツギ (n=3)	tr.	124	39	131	20	19800	4300	6710	
<i>Turpinia ternata</i> ショウベンノキ (n=1)	tr.	13	63	54	84	12100	4140	1360	

土壌は、数 100ppm の総フッ素を含有するがその大部分は難溶性である。難溶性の形態にあるフッ素を植物が吸収することは一般的に考え難く、ツバキ科植物の吸収すると考えられるフッ素・アルミニウム錯体は土壌中で比較的可溶性の形態で存在するものと考えられる。また植物への可給性という点から、可溶性の画分にフッ素・アルミニウム錯体の存在を証明する必要がある。

従って本章では、水または塩類溶液に可溶性土壌フッ素を「土壌の可溶性フッ素」と定義し、この可溶性フッ素の溶出挙動を検討する間接的方法で、フッ素・アルミニウム錯体の存在する可能性を検討した。なお塩類溶液には LARSENら<sup>10)</sup> の使用した塩化カルシウム溶液を主に使用した。

### 3.1 土壌の塩化カルシウム溶液可溶性フッ素の溶出挙動

#### 3.1.1 実験方法

##### (1) 供試土壌<sup>注15)</sup>

京都府舞鶴市のフッ素汚染地域で採取した土壌 8 点と、前章第 1 表の茶園土壌のうち T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> の 3 点を使用した。フッ素汚染地土壌の理化学的性質を第 10 表に示した。

##### (2) 土壌の水溶性及び塩化カルシウム溶液可溶性フッ素の定量

土壌 1.00g<sup>注16)</sup> に抽出液 50ml を加えた懸濁液を、室温下で 2 時間振盪して土壌の可溶性フッ素を抽出した。次いで懸濁液を濾過し、濾液の 30ml にクエン酸ナトリウム緩衝液<sup>注17)</sup> 10ml を添加したのちフッ化物イオン選択性電極法で可溶性フッ素を定量した。また濾液中のアルミニウムをオキシニ吸光度法で定量した。分析結果は、乾土当りのフッ素濃度 (ppm) で表示した。

### 3.1.2 結果と考察

#### (1) 土壌の水溶性フッ素の溶出挙動

水を抽出液として、実験方法(2)で定量されるフッ素を土壌の水溶性フッ素と呼び以下 H<sub>2</sub>O-F と略記する。

土壌の可溶性フッ素の抽出条件を明らかにするため、

Table 10. Properties of the soils collected at various sites of the fluoride-polluted area.

Soil No.	pH(1:5)		Carbon (%)	CEC (me/100g)	Exch. Base (me/100g)				Total-F (ppm)	Soluble-F (ppm)		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>III</sup> (mg/100g)	
	H <sub>2</sub> O	N-KCl			Ca	Mg	K	Na		H <sub>2</sub> O	0.1M-CaCl <sub>2</sub>	Total	Ca-form
1	6.1	4.7	2.0	14.7	7.6	2.1	0.24	0.14	300	15.8	14.0	296	16.5
2	6.2	5.0	3.1	18.1	10.6	2.1	0.22	0.12	340	24.7	18.0	356	53.1
3	6.0	4.7	2.3	20.0	9.9	1.9	0.51	0.20	330	12.5	11.5	547	40.6
4	5.3	4.1	2.8	16.3	6.1	1.6	0.46	0.11	250	9.9	28.0	256	22.5
5	6.2	5.3	2.0	18.7	15.9	1.0	0.44	0.07	340	26.7	15.0	574	78.2
6	6.8	6.0	2.7	19.6	16.7	3.3	0.34	0.59	410	38.6	17.3	660	217
7	5.2	4.0	3.6	27.1	8.8	1.0	1.78	0.13	380	12.9	22.7	1200	235
8	4.8	3.9	1.6	17.6	8.9	0.4	0.79	0.07	210	5.3	19.3	537	42.9

\* No. 1~4 : Paddy field soil, No. 5~8 : Upland field soil.

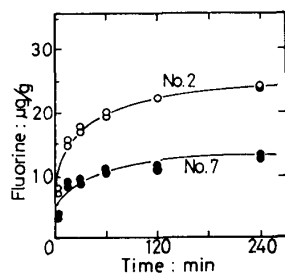


Fig. 10. Effect of shaking time on the extraction of water soluble fluorine.

\* Soil : solution ratio = 1 : 50  
\* Temperature : 10°C

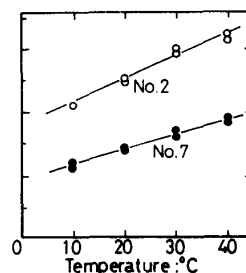


Fig. 11. Effect of temperature on the extraction of water soluble fluorine.

\* Soil : solution ratio = 1 : 50  
\* Shaking time : 60 min

H<sub>2</sub>O-F を例に、測定値に及ぼす抽出時間、温度及び土壌対抽出液量の影響を検討した。第10図には抽出時間の影響を示した。振盪開始後約60分間までは急激な溶出傾向を示すが、それ以後の溶出は比較的緩慢に増加し、240分間の振盪でも完全な溶解平衡はみられない

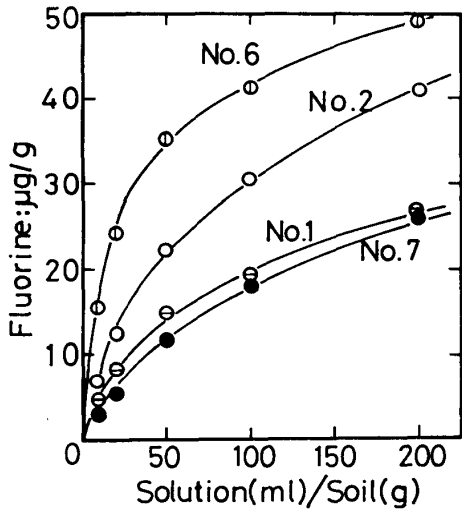


Fig. 12. Effect of soil : solution ratio on the extraction of water soluble fluorine.  
 \* Shaking time : 90 min  
 \* Temperature : 10°C

い。抽出時の温度の影響は第11図のとおりでフッ素の溶出量は温度上昇にほぼ比例して増加する。土壌に対する抽出液量の影響は第12図に示したように、土壌に対する液量を増加するほどフッ素の溶出量は増加する。

以上の結果を考慮して、実験方法の(2)を設定した。第11図から明らかなように、可溶性フッ素の抽出は温度条件を一定にすることが望ましい。しかし、次項以後の塩化カルシウム溶液可溶性フッ素の検討では、同じ温度条件下で溶出する H<sub>2</sub>O-F との比率を考察するので、操作を簡約化して室温条件で操作することに定めた。

実験方法(2)の再現性を、3点の土壌の H<sub>2</sub>O-F の定量を例に、温度条件 10~12°C で検討したところ、変動係数は5.0% (H<sub>2</sub>O-Fの平均値  $\bar{x}$ =38.6ppm, 繰り返し数 n=10), 5.6% ( $\bar{x}$ =12.9ppm, n=11) 及び 5.7% ( $\bar{x}$ =15.8ppm, n=9) で良好な再現精度を示した。

(2) 土壌の塩化カルシウム溶液可溶性フッ素の溶出挙動

塩化カルシウム溶液を抽出剤にして、実験方法の(2)で定量されるフッ素を土壌の塩化カルシウム溶液可溶性フッ素と呼び以下 CaCl<sub>2</sub>-F と略記する。

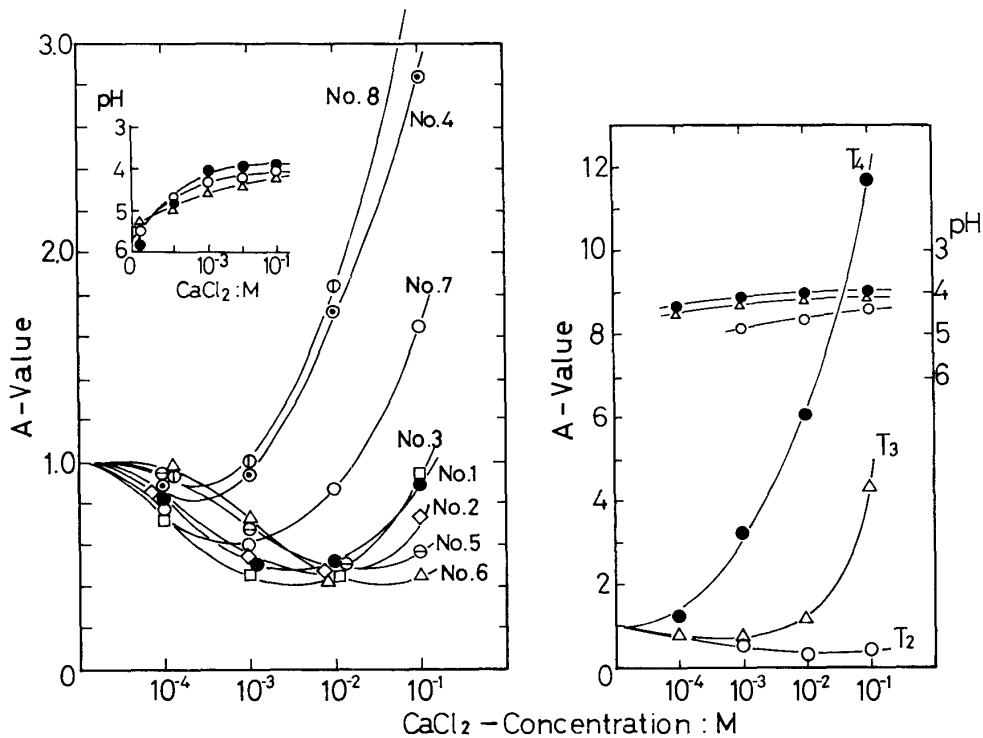


Fig. 13. Effect of CaCl<sub>2</sub> concentration on the extraction of CaCl<sub>2</sub> soluble soil fluorine.

\*  $A\text{-Value} = \frac{\text{fluorine soluble in salt solution (ppm)}}{\text{fluorine soluble in water (ppm)}}$

\* T<sub>2</sub>~T<sub>4</sub> and No. 1~No. 8 in the figure indicate the soil number listed in Table 1 and Table 10 respectively.



CaCl<sub>2</sub>-F の抽出に及ぼす CaCl<sub>2</sub> 濃度の影響を検討した結果を第13図に示した。CaCl<sub>2</sub>-F は、各土壌の H<sub>2</sub>O-F に対する比率で表示し、この比率を便宜上 A 値と呼ぶことにする。A 値は、CaCl<sub>2</sub> 濃度の上昇とともに初めは低下し最小値を経て上昇する傾向を示す。最小値を示す CaCl<sub>2</sub> 濃度や最小値以後の A 値の上昇の程度は土壌によって異なり、pH の低い土壌ほど CaCl<sub>2</sub> の低濃度で最小値を示し、また最小値以後の A 値の上昇が大きくなる傾向がある。たとえば土壌 pH<sup>±18)</sup>が 4.3<sub>5</sub> の No.8 土壌の A 値は、CaCl<sub>2</sub> 濃度が 10<sup>-4</sup>~10<sup>-3</sup>M で最小値(約0.9)に達し、CaCl<sub>2</sub>10<sup>-1</sup>M で 3.6<sub>4</sub>を示す。これに対して土壌 pH が 6.4<sub>0</sub> の No.6 土壌では、A 値は CaCl<sub>2</sub> が 10<sup>-2</sup>~10<sup>-1</sup>M で最小値に達し、以後殆んど上昇せず CaCl<sub>2</sub>10<sup>-1</sup>M で 0.45 である。

そこで CaCl<sub>2</sub> 濃度が 10<sup>-1</sup>M での A 値と土壌 pH との関係を示した。pH 5 付近で A = 1 を示し、これより酸性側で A > 1 (すなわち CaCl<sub>2</sub>-F > H<sub>2</sub>O-F) で、pH の低下に伴う A 値の上昇は著しい。pH 5 以上では A < 1 で、また pH 変化に伴う A 値の変化は pH 5 以下の場合に比べて小さい。

同様の現象を、CaCl<sub>2</sub> 溶液のかわりに同濃度の硝酸カルシウム Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液を用いた場合にも認めることができる。このことから A 値の挙動はカルシウムイオン Ca<sup>2+</sup> の作用に基づくものと推定される。

以下の各項では A 値の挙動を、CaCl<sub>2</sub> の比較的低濃

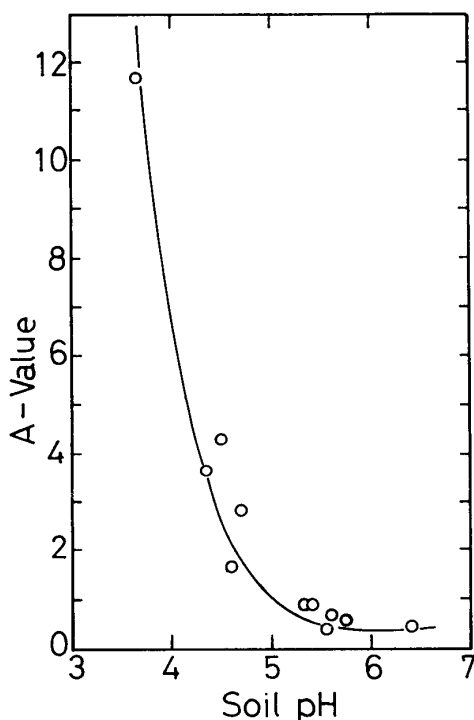


Fig. 14. Relationship between A-value at 10<sup>-1</sup> M CaCl<sub>2</sub> and soil pH.

度側でみられる A 値の低下現象と CaCl<sub>2</sub> の比較的高濃度側でみられる A 値の最小値からの上昇現象の二つに分けて考察することにする。

### (3) H<sub>2</sub>O-F に比べて CaCl<sub>2</sub>-F が低値を示す理由

二つの理由が考えられる。一つは Ca<sup>2+</sup> が H<sub>2</sub>O-F と反応してフッ化カルシウム CaF<sub>2</sub> を沈殿すると考える解釈、他の一つは可溶性フッ素がカルシウム化合物の形で存在すると考え、この化合物が Ca<sup>2+</sup> の共通イオン効果によって溶解を抑制されると考える解釈である。

CaF<sub>2</sub> の生成を考える解釈を検討するため、Ca<sup>2+</sup> 濃度が 10<sup>-4</sup>~10<sup>-2</sup>M の条件で CaF<sub>2</sub> の溶解度積<sup>17)</sup> 4.9 × 10<sup>-11</sup> をもとに、CaF<sub>2</sub> の生成が始まるフッ化物イオン濃度を計算すると、7 × 10<sup>-4</sup>M (13.3ppm)~7 × 10<sup>-5</sup>M (1.33ppm) が得られる。この値を土壌の CaCl<sub>2</sub> 抽出液中のフッ化物イオン濃度 (0.1~0.77ppm) と比較すると、抽出液濃度の方が低く、CaF<sub>2</sub> の生成は考え難い。実験的にも、たとえば実験方法(2)に従って得た No.6 と No.7 土壌の H<sub>2</sub>O-F の抽出液に、CaCl<sub>2</sub> を最終濃度が 10<sup>-4</sup>M 及び 10<sup>-2</sup>M になるように添加して 2 時間放置後ろ過し、ろ液中のフッ化物イオン濃度の変化を追跡したが、CaCl<sub>2</sub> 添加による影響は認められなかった。これらのことより CaF<sub>2</sub> の生成を考える解釈は否定される。

次に共通イオン効果に基づく解釈が考えられる。この解釈は、土壌の可溶性フッ素がカルシウム化合物の形態で存在することが前提となる。本章第2節で明らかにするように、土壌の可溶性フッ素はカルシウム化合物のヒドロキシフルオロアパタイトの形態で存在することが示唆され、さらに合成ヒドロキシフルオロアパタイトを用いた実験から、この化合物の溶解が CaCl<sub>2</sub> 溶液中で抑制されることが認められる。

このことから、H<sub>2</sub>O-F に比べて CaCl<sub>2</sub>-F が低値を示したのは、土壌の可溶性フッ素を含むカルシウム化合物が抽出液成分の Ca<sup>2+</sup> の共通イオン効果によって溶解を抑制されたためと解釈することができる。

LARSEN<sup>10)</sup> も、H<sub>2</sub>O-F に比べ CaCl<sub>2</sub>-F が低値を示すことを指摘し、この現象を Ca<sup>2+</sup> の共通イオン効果で解釈している。LARSEN らは、Ca<sup>2+</sup> の共通イオン効果の作用する物質をフルオロアパタイトと推定しているが、推定の根拠は明らかではない。

なお茶園土壌 T<sub>4</sub> の場合だけは、A 値の低下が全く認められず、CaCl<sub>2</sub>10<sup>-4</sup>M から A > 1 を示すことが注目される。

### (4) CaCl<sub>2</sub>濃度の上昇とともに A 値の増大する理由

CaCl<sub>2</sub> 濃度が上昇すると A 値は最小値を経て上昇す

る。このA値の上昇を、カルシウムの共通イオン効果で解釈するのは困難である<sup>注19)</sup>。

CaCl<sub>2</sub>濃度が上昇すると抽出液のイオンの活量係数が低下し、溶解度積を一定に保つために土壌中のフッ化物の溶解度が高まることが考えられる。しかしこの解釈だけでは、例えばCaCl<sub>2</sub>の濃度が10<sup>-2</sup>~10<sup>-1</sup>Mの間で、A値の上昇の程度が土壌毎に異なるのを統一的に説明できない。

一般に土壌に塩類溶液を添加すると、水の場合に比べて抽出液のpHが低下する。第13図に併記したように抽出液のpHは、CaCl<sub>2</sub>濃度の上昇とともに低下している。この抽出液のpH低下が、CaCl<sub>2</sub>-F量の増加に原因していることが考えられる。

土壌に塩類溶液を添加した場合の酸性(潜酸性)は、塩類溶液の陽イオンが土壌固相の水素イオンH<sup>+</sup>やアルミニウムイオンAl<sup>3+</sup>を溶液中へ交換放出する結果発現する。CaCl<sub>2</sub>抽出液のpH低下も、土壌の潜酸性に由来するといえる。従って抽出液中には交換放出したAl<sup>3+</sup>の存在が考えられる。Al<sup>3+</sup>は、前章の考察からも明らかのように、フッ素の行動を検討する重要な指標である。

第15図は、CaCl<sub>2</sub>10<sup>-1</sup>Mの場合の抽出液中のAl濃度とA値との関係を示したものである。Al濃度とA値の間には、r=0.93の有意な相関関係が成立する<sup>注20)</sup>。また第16図には、三土壌についてCaCl<sub>2</sub>10<sup>-1</sup>M~10<sup>-3</sup>Mの抽出液中のAl濃度とフッ素濃度との関係を示した。CaCl<sub>2</sub>濃度が高いほど抽出液中のAl<sup>3+</sup>濃度、CaCl<sub>2</sub>-F濃度は共に増加する。CaCl<sub>2</sub>濃度の上昇に伴うAl<sup>3+</sup>濃度の増加は、Ca<sup>2+</sup>による土壌の交換性Al<sup>3+</sup>の放出の結果と解釈できるが、CaCl<sub>2</sub>-Fの増加については理解できない。抽出液中のAl濃度とCaCl<sub>2</sub>-F濃度との間に比例関係が成立することから、CaCl<sub>2</sub>-F濃度の増加は交換性Al<sup>3+</sup>の放出に従属する現象であるように考えられる。

第14図に示したように、低pH土壌ほどA値の上昇の大きい現象も、一般に低pH土壌ほど交換性Al<sup>3+</sup>の多いことを反映したものと理解することができる。

以上のように、通常アニオンとして挙動するフッ素が、カチオンであるアルミニウムイオンに従属した挙動を示すこと、及び既述したようにフッ素がアルミニウムと反応しやすいことを総合すると、交換性アルミニウムの存在する酸性土壌中で、可溶性フッ素はフッ素・アルミニウム錯体として存在しているものと考えられる。フッ素・アルミニウム錯体としては、溶出するフッ素とアルミニウムの量比からAlF<sup>2+</sup>やAlF<sub>2</sub><sup>+</sup>の低次錯体が予想され<sup>注21)</sup>、これらがAl<sup>3+</sup>と

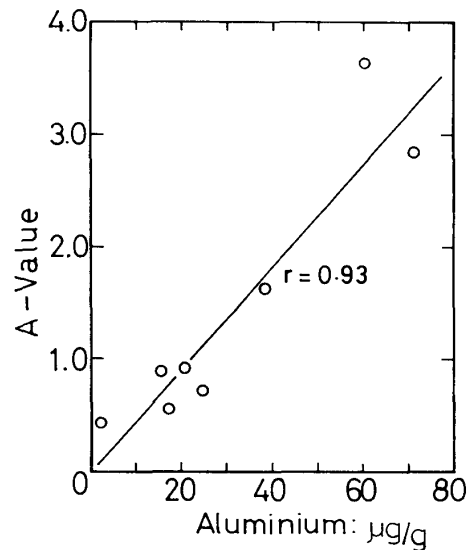


Fig. 15. Relationship between A-value at 10<sup>-1</sup> M CaCl<sub>2</sub> and amounts of aluminium dissolved in CaCl<sub>2</sub>.

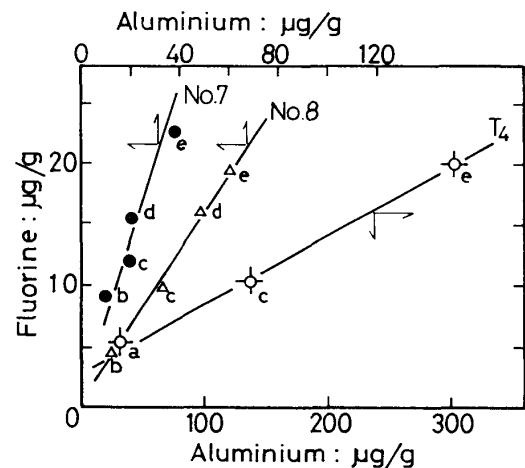


Fig. 16. Relationship between aluminium and fluorine contents dissolved in CaCl<sub>2</sub>.

\* CaCl<sub>2</sub> concentration (M);

a: 10<sup>-3</sup>, b: 5×10<sup>-3</sup>, c: 10<sup>-2</sup>,  
d: 5×10<sup>-2</sup>, e: 10<sup>-1</sup>.

もに交換性カチオンとして土壌中に存在しているものと考えられる。

すなわち、CaCl<sub>2</sub>濃度の上昇に伴うA値の上昇は、AlF<sup>2+</sup>やAlF<sub>2</sub><sup>+</sup>がCa<sup>2+</sup>によって交換放出を受けることに原因しているといえる。

ところで、フッ素含有の無機化合物の多くが、Al<sup>3+</sup>やBe<sup>2+</sup>などフッ素と安定な錯体を形成する金属イオンによって溶解することが知られている<sup>18),19)</sup>。たとえば第17図には、CaF<sub>2</sub>の溶解に及ぼす水酸化アルミニウムAl(OH)<sub>3</sub>共存の影響を示した<sup>注22)</sup>。

CaF<sub>2</sub>が単独の場合には、pH4~7でCaF<sub>2</sub>の溶解量(曲線A)はほぼ一定であるが、Al(OH)<sub>3</sub>が共存する

と溶解量(曲線B)がpHの低下と共に増大する。溶解量の増加はpH約5で始まり、このpHは $Al(OH)_3$ が溶解を始め $Al^{3+}$ (曲線C)の増加し始めるpHに対応している。そして、 $CaF_2$ の溶解量増加は、 $Al^{3+}$ 溶出量に比例している。 $CaF_2$ の溶解の促進は、 $Al^{3+}$ が $Al^{3+} + F^- \rightleftharpoons AlF^{2+}$ のフッ素・アルミニウム錯形成反応で $F^-$ を捕捉し、 $CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$ の溶解反応を右方へ移行させるためと考えられる。

このようなことから、A値の上昇が小さく $AlF^{2+}$ や

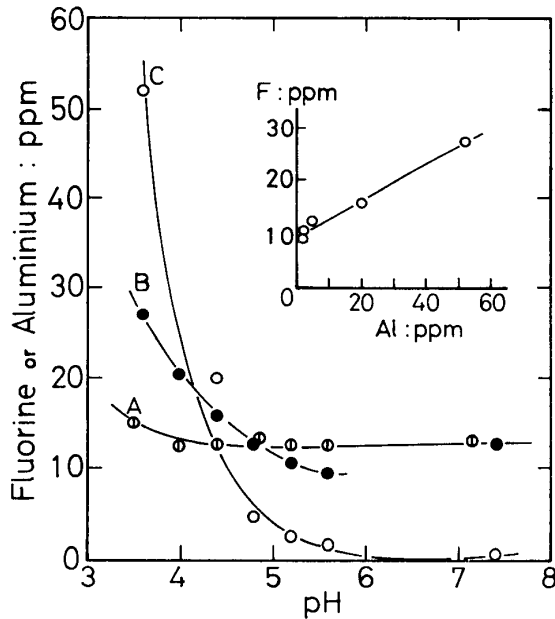


Fig. 17. Effect of coexistence of  $Al(OH)_3$  on the solubility of  $CaF_2$ .

- A) Concentration of fluorine dissolved from  $CaF_2$ .
- B) Concentration of fluorine dissolved from  $CaF_2$  in the presence of  $Al(OH)_3$ .
- C) Concentration of aluminium dissolved from  $Al(OH)_3$ .

$AlF_2^+$ の少ないと考えられるpH5以上の土壌の場合でも、土壌懸濁系のpHを低下させアルミニウムを溶出させることによって、土壌フッ素の溶出が可能になることが予想される。そこで土壌フッ素の可溶化に及ぼすpHの影響を検討し、その結果を第18図に示した<sup>23)</sup>。各土壌とも、pHの低下とともに $Al^{3+}$ 溶出量が増加し、 $Al^{3+}$ 溶出量に比例してフッ素溶出量の増加するのが認められ、アルミニウムの可溶化とそれに伴うフッ素の可溶化を認めることができる。酸性土壌中では、このような機構に基づいて生成したフッ素・アルミニウム錯体が存在するのであろう。また根圏土壌の場合にも、植物根から分泌する有機酸や二酸化炭素等によって酸性化する可能性があり、フッ素・アルミニウム錯体が生成存在していることが予想される。

### 3.2 土壌の可溶性フッ素の存在形態について

前節では、土壌の $CaCl_2-F$ の溶出挙動を検討し、 $CaCl_2$ 濃度が $10^{-4} \sim 10^{-3}M$ 程度の場合に $CaCl_2$ 濃度の上昇とともに、 $CaCl_2-F$ 量が減少することを指摘した。そしてこの理由を、土壌の可溶性フッ素がCa化合物として存在するため、 $Ca^{2+}$ を含む溶液で抽出すると、 $Ca^{2+}$ の共通イオン効果によって含フッ素Ca化合物の溶解が抑制されるためと考えた。

そこで本節では、土壌の可溶性フッ素の給源と考えられるCa化合物の化学形態をさらに検討した。

#### 3.2.1 実験方法

##### (1) 供試土壌

第10表の土壌のうち、No.1、No.6及びNo.7の3点を供試した。

##### (2) 土壌の各種塩類溶液可溶性フッ素の定量<sup>24)</sup>

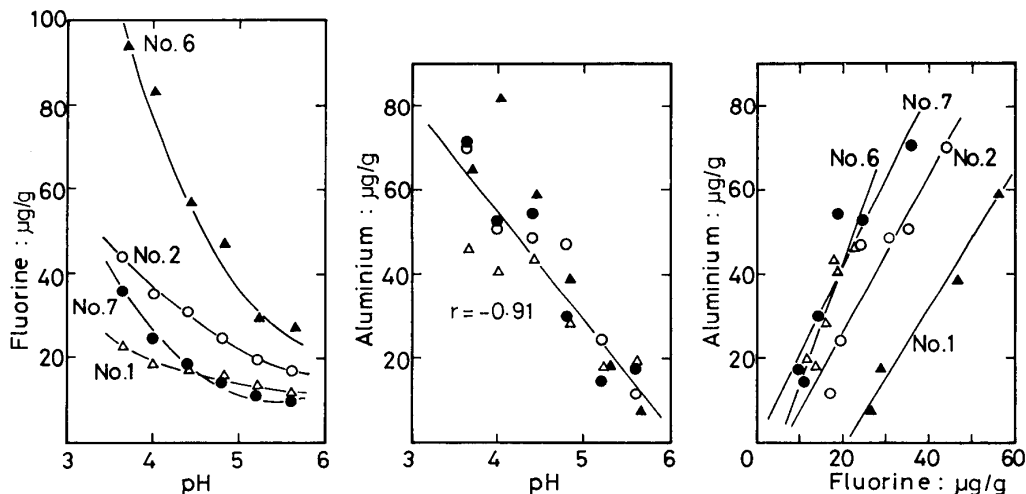


Fig. 18. Effect of pH on the solubility of soil fluorine.

抽出液の塩類組成のみを変え、他の操作は第1節の実験方法の(2)に従って各塩類溶液に可溶性のフッ素を定量した。塩類には、バリウムBa<sup>2+</sup>、カルシウムCa<sup>2+</sup>、マグネシウムMg<sup>2+</sup>、ストロンチウムSr<sup>2+</sup>、カリウムK<sup>+</sup>、ナトリウムNa<sup>+</sup>及びアンモニウムNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の各塩化物を使用した。

(3) ヒドロキシフルオロアパタイト

Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>x</sub>(OH)<sub>2-x</sub> (x < 2) の調製

ヒドロキシアパタイト Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> (生化学工業 K.K 製品販品)を粉砕したのち、その30gにフッ化ナトリウムNaF溶液(フッ化物イオン濃度約50ppm)2lを加え室温下で5時間攪拌したのち一夜放置した。次いで反応物を遠心分離で集めアセトンで十分洗浄したのち風乾してヒドロキシフルオロアパタイトを調製した。調製品についてカルシウム、リン、フッ素の化学分析から求めた見掛けの化学組成はCa<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>0.13</sub>(OH)<sub>1.87</sub>であった。なお原料のヒドロキシアパタイトの含有フッ素は痕跡量であった。

(4) ヒドロキシフルオロアパタイトの塩類溶液に対する溶解挙動の検討

(3)で調製したヒドロキシフルオロアパタイト0.50gを用い、(2)の土壌の場合と同様に操作して塩類溶液に対するヒドロキシフルオロアパタイトの溶解挙動を検討した。また比較のためCaF<sub>2</sub>0.50gについても同様の検討を行った。

3.2.2 結果と考察

土壌の各種塩類溶液可溶性フッ素の溶出挙動の実験結果を第19図に示した。

2価カチオン溶液の濃度変化に対してA値の示すパターンは、前節のCaCl<sub>2</sub>-Fの場合と同様で塩類濃度の上昇に伴いA値は始め低下し最小値を経て上昇する。しかし、A値の低下する大きさはイオン間で差があり、Ba<sup>2+</sup>で最も大きく次いでSr<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>の順である。

1価カチオン溶液の場合のA値の変化は、傾向は概ね2価カチオン溶液の場合に類似しているが、A値の低下及び上昇の程度は2価カチオン溶液に比べて小さい。またA値の最小値が明瞭に認められる例は、No.7土壌のNH<sub>4</sub>Cl、KClの二例で、しかも最小値の出現する塩類濃度は10<sup>-2</sup>Mで、2価カチオンのそれに比較して高濃度側に遷移している。なお1価カチオン溶液の場合にも、A値の低下する大きさはイオン間で差があり、K<sup>+</sup>で最も大きく次いでNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>の順位を示す。

最小値以後のA値の上昇に対しては、前節と同様に考察することができる。特に1価カチオンの場合に、最小値が明瞭に認められない点及び最小値の出現する塩類濃度が高濃度へ遷移する点等を、2価カチオンに比較して1価カチオンのイオン交換侵入力が弱いため、交換性のAlF<sup>2+</sup>あるいはAl<sup>3+</sup>の放出量が少いことを

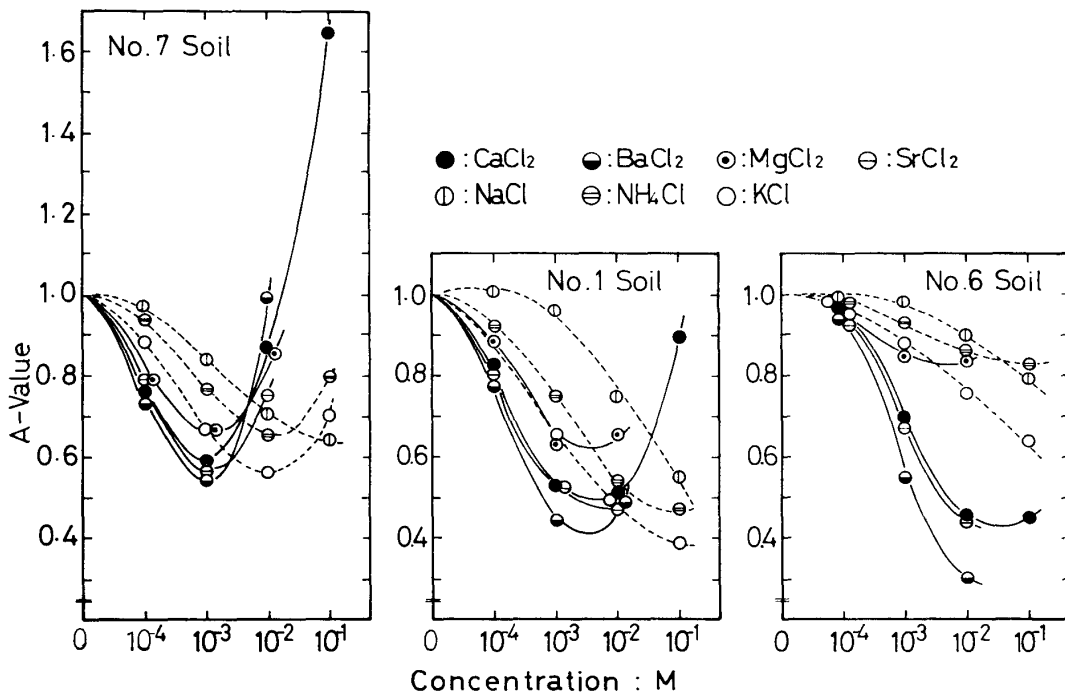


Fig. 19. Effect of salt concentration on the extraction of soil fluorine.

反映した結果と理解することができる。

一方、各カチオンがA値を低下させる大きさの順位は前述したように、 $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} \gg K^+ > NH_4^+ > Na^+$  となるが、この順位は土壤の関与するイオン交換反応の交換侵入力の一般順位と一致している。このことからA値の低下にもイオン交換反応の関与していることが示唆される。

土壤の可溶性フッ素の給源形態をCa化合物と考えると<sup>25)</sup>、カチオンのA値を低下させる順位を次の様に考えることができる。即ち各カチオンが、土壤の交換性  $Ca^{2+}$  を放出し、放出した  $Ca^{2+}$  が共通イオン効果によって土壤の含フッ素Ca化合物の溶解を抑制する。この場合、放出される交換性  $Ca^{2+}$  量が、各カチオンの交換侵入力に対応して異なるため、A値の低下順位とカチオンの交換侵入力が一致するのであろう。

例えば、No. 6 土壤の交換性  $Ca^{2+}$  (16.7me/100g) が100%抽出液中へ放出されると、抽出液中の  $Ca^{2+}$  濃度は  $1.67 \times 10^{-3} M$  になる。 $Ca^{2+}$  が  $1.67 \times 10^{-3} M$  の場合のA値を、No. 6 土壤の  $CaCl_2$ -Fの結果を検量曲線に用いて求めると、0.63となる。

しかし、 $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$  の示すA値の低下は、交換性  $Ca^{2+}$  が100%放出するとき期待されるA値よりも小さい。No. 6 土壤の場合、塩類濃度が  $10^{-2} M$  の場合、A値は、 $Ba^{2+}$  で約0.3、 $Sr^{2+}$  で約0.45を示す。

No. 1 土壤、No. 7 土壤についても同様のことが指摘できる。このことから、各カチオンによるA値の低下を、交換性  $Ca^{2+}$  の放出と共通イオン効果だけでは完全に解釈できないことになる<sup>26)</sup>。

LARSENら<sup>10)</sup>は、土壤の可溶性フッ素の存在形態をフルオロアパタイト  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  と想定しているが、このフルオロアパタイトと同形のヒドロキシアパタイト  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  は  $Ba^{2+}$  や  $Sr^{2+}$  を含む溶液中で溶解度の低下する性質がある<sup>27)</sup>。ヒドロキシアパタイトのOHがフッ素置換<sup>28)</sup>したものがヒドロキシフルオロアパタイト  $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}$  ( $x < 2$ )、フルオロアパタイトであり、これらもヒドロキシアパタイトと結晶構造が同形であることから  $Ba^{2+}$  や  $Sr^{2+}$  を含む溶液中で溶解度の低下が予想される。

そこでヒドロキシフルオロアパタイト(実験方法の(3)で調製)の塩類溶液に対する溶解挙動を検討(実験方法の(4))してみた。第20図(a)に示したように、ヒドロキシフルオロアパタイトの溶解が、 $Ca^{2+}$  のほか  $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$  によっても抑制されるのが確認できる<sup>29)</sup>。この結果は  $CaF_2$  の結果— $CaF_2$  は  $Sr^{2+}$ 、 $K^+$  によって溶解促進の傾向を示す<sup>30)</sup>—と比較すると対照的である。

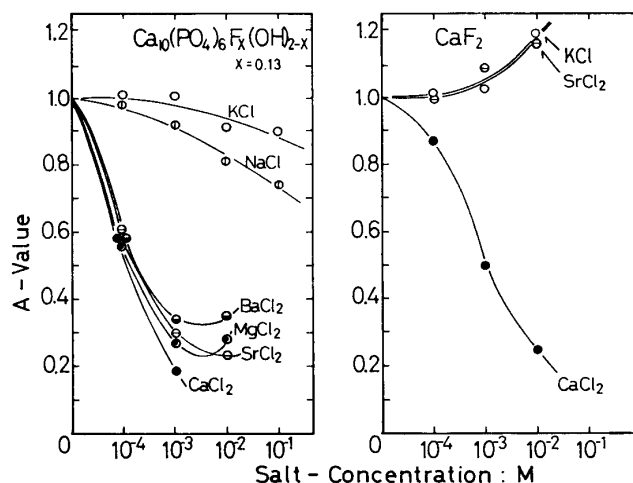


Fig. 20. Effect of salt concentration on the solubility of hydroxyfluorapatite and calcium fluoride.

ヒドロキシフルオロアパタイトの溶解挙動は、土壤の可溶性フッ素の溶出挙動と比較的良く一致しているといえる。この類似性と、 $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  などの溶液に対するヒドロキシフルオロアパタイトの溶解の特異性を考え合わせると、土壤の可溶性フッ素の存在形態としてヒドロキシフルオロアパタイトを仮定することができよう。各カチオンが交換放出した交換性  $Ca^{2+}$  がヒドロキシフルオロアパタイトに対して示す共通イオン効果と、各カチオン溶液に対するヒドロキシフルオロアパタイトの溶解特異性の総合した結果として、土壤の各種カチオン溶液に対する溶解挙動—主としてA値の低下—を理解することができる。

ヒドロキシフルオロアパタイトは、土壤リン酸の観点からみれば、Ca型リン酸の存在形態の一つといえる。供試土壤中には、8.9~235 (mgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100g) のCa型リン酸が存在している(第1表及び第10表)。土壤の可溶性フッ素の存在形態がヒドロキシフルオロアパタイトと仮定されることから、Ca型リン酸含有量とH<sub>2</sub>O-F量との関係を第21図に示した。ヒドロキシフルオロアパタイトがCa型リン酸の唯一の形態ではないため、Ca型リン酸含有量とH<sub>2</sub>O-F量との間に明瞭な関連性を求めることは無理である。しかし、pH 5以下の酸性土壤であるNo. 7及びT<sub>8</sub>を除けば、概ねH<sub>2</sub>O-F量はCa型リン酸含有量の増加とともに増大しているとみなすことができる。従って、このことは少なくともpH 5以上の土壤については、土壤の可溶性フッ素(主にH<sub>2</sub>O-F)の形態をCa型リン酸の一形態であるCa<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>x</sub>(OH)<sub>2-x</sub> ( $x \leq 2$ )であると仮定できることを示唆しているといえる。またNo. 7及びT<sub>8</sub>土壤でCa型リン酸含有量に比較して

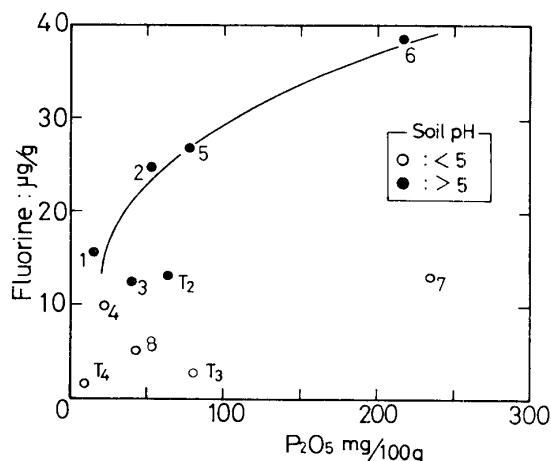


Fig. 21. Relationship between phosphate of Ca-form and water soluble fluorine.

H<sub>2</sub>O-F 量が少ないのは、これらの土壤中の Ca 型リン酸に占める  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}$  の割合の少ないことの反映であると理解できる。しかし、No.7や T<sub>3</sub> 土壤の  $\text{CaCl}_2\text{-F}$  が高値を示すことから考えると、これらの土壤中には  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}$  以外の形態で可溶性フッ素が存在していることが考えられる。このことは前節で酸性土壤中、土壤フッ素の一部がフッ素・アルミニウム錯体として存在すると推測したことと一致する。

また、土壤 pH が 3.6 の T<sub>4</sub> 土壤についても、H<sub>2</sub>O-F が低い点については、Ca 型リン酸含有量が 8.9mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100g で  $\text{Ca}_0(\text{PO}_4)_6\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}$  の少ない結果と理解することができるが、著しい増大を示す  $\text{CaCl}_2\text{-F}$  の給源を存在量の少ない  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}$  に求めることは困難である。この場合も可溶性フッ素が主として交換態のフッ素・アルミニウム錯体として存在していると考えれば理解できる。

これらのことから、酸性土壤中にフッ素・アルミニウム錯体が存在していることが確実視できる。酸性土壤で  $\text{CaCl}_2\text{-F}$  が増大したのは、Ca<sup>2+</sup> の交換放出した Al<sup>3+</sup> がフッ素・アルミニウム錯体を形成して土壤フッ素を溶出するという二次的なものではなく、主として Ca<sup>2+</sup> が交換態のフッ素・アルミニウム錯体の AlF<sub>2</sub><sup>+</sup> や AlF<sub>2</sub><sup>+</sup> を交換放出する結果であるといえる。

なお、前節で T<sub>4</sub> 土壤の場合に、10<sup>-4</sup>M CaCl<sub>2</sub> から A 値が 1 以上を示し、Ca<sup>2+</sup> の共通イオン効果に基づく解釈される A 値の低下のみられないことを指摘したが、このことは T<sub>4</sub> の Ca 型リン酸含有量が非常に少ないことの反映であろう。

以上の結果を総合すると、土壤の可溶性フッ素は二種の形態で存在していると推定される。すなわち含フ

ッ素 Ca 化合物のヒドロキシルオロアパタイト  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}$ 、フルオロアパタイト  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  と、フッ素・アルミニウム錯体の AlF<sub>2</sub><sup>2+</sup>、AlF<sub>2</sub><sup>+</sup> である。前者は比較的 pH の高い土壤中で優占し H<sub>2</sub>O-F の給源として、後者は Al<sup>3+</sup> の存在する酸性土壤中で優占し  $\text{CaCl}_2\text{-F}$  の給源として存在していると考えられる。従って、H<sub>2</sub>O-F は主に  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}$  ( $x \leq 2$ ) 由来のフッ素を、10<sup>-1</sup>M CaCl<sub>2</sub>-F は主に AlF<sub>2</sub><sup>2+</sup>、AlF<sub>2</sub><sup>+</sup> のフッ素をそれぞれ定量しているものとみなすことができる。そして H<sub>2</sub>O-F と  $\text{CaCl}_2\text{-F}$  の比 A 値が、第14図に示したような連続曲線で近似できることから考えると、土壤の二種の可溶性フッ素の形態は、土壤 pH の変化に対応して相互に形態変化できるものと考えられる<sup>注31)</sup>。

### 3.3 要約

本章では、土壤の水溶性フッ素 (H<sub>2</sub>O-F) 及び塩化カルシウム溶液可溶性フッ素 ( $\text{CaCl}_2\text{-F}$ ) の溶出挙動を検討する間接的方法によって、土壤中にフッ素・アルミニウム錯体の存在する可能性を検討した。主な結果を要約すると次の通りである。

(1) 土壤の H<sub>2</sub>O-F に対する  $\text{CaCl}_2\text{-F}$  の割合を A 値と定義すると、A 値は  $\text{CaCl}_2$  濃度の上昇 (10<sup>-4</sup>~10<sup>-1</sup>M) と共に始めは低下し、最小値を経て上昇する傾向を示した。最小値以後の A 値の上昇は土壤 pH の影響が大きく、低 pH 土壤ほど A 値の上昇は大きかった。

(2)  $\text{CaCl}_2$  10<sup>-1</sup>M での A 値と、 $\text{CaCl}_2$  中に溶出した Al<sup>3+</sup> 量との間には相関関係が成立した。また  $\text{CaCl}_2$  濃度の上昇とともに溶出 Al<sup>3+</sup> 量が増加し、溶出 Al<sup>3+</sup> 量に比例して  $\text{CaCl}_2\text{-F}$  量の増加するのが認められた。溶出 Al<sup>3+</sup> は、土壤の交換性 Al<sup>3+</sup> に由来すると考えられ、 $\text{CaCl}_2\text{-F}$  がこの Al<sup>3+</sup> の溶出に比例した溶出挙動を示すことから、交換性 Al<sup>3+</sup> の存在する pH 約 5 以下の酸性土壤の可溶性フッ素は、AlF<sub>2</sub><sup>2+</sup> や AlF<sub>2</sub><sup>+</sup> のフッ素・アルミニウム錯体として存在するものと推定した。従って比較的高濃度 (10<sup>-2</sup>~10<sup>-1</sup>M) の  $\text{CaCl}_2$  を用いると Ca<sup>2+</sup> とのイオン交換反応の結果、AlF<sub>2</sub><sup>2+</sup> や AlF<sub>2</sub><sup>+</sup> が  $\text{CaCl}_2\text{-F}$  として溶出するものと推定した。

(3) 一方比較的低濃度 (10<sup>-4</sup>~10<sup>-3</sup>M) の  $\text{CaCl}_2$  で A 値の低下する現象を、土壤の可溶性フッ素がカルシウム化合物として存在するため、Ca<sup>2+</sup> の共通イオン効果によって土壤中の含フッ素カルシウム化合物の溶解が抑制されるためと解釈した。そこで、土壤中の含フッ素カルシウム化合物の形態を、土壤の各種塩類溶液可溶性フッ素の溶解挙動の面から検討して、ヒドロキシルオロアパタイト  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}$  ( $x <$

2), フルオロアパタイト  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  と推定した。

(4) 以上の結果より土壌の可溶性フッ素は、pH 約5以下の酸性土壌中では主として  $\text{AlF}_2^+$  や  $\text{AlF}_2^+$  のフッ素・アルミニウム錯体の形態で、また pH 約5以上の土壌中では主としてヒドロキシフルオロアパタイト、フルオロアパタイトの形態で存在するものと推定した。そして  $\text{Al}^{3+}$  がフッ素・アルミニウム錯体を形成してフッ素化合物を可溶化することから、土壌の酸性化とそれに伴う  $\text{Al}^{3+}$  の生成の結果、ヒドロキシフルオロアパタイト、フルオロアパタイト中のフッ素は、フッ素・アルミニウム錯体へ変化するものと推定した。

#### IV. チャ樹によるフッ素・アルミニウム錯体の吸収<sup>32)</sup>

土壌中にフッ素・アルミニウム錯体の存在を想定し、植物がこの錯体を吸収すると仮定すると第II章の結果が総合的に理解できた。そして前章では土壌中にフッ素・アルミニウム錯体の存在する可能性を明らかにした。そこで本章では、ツバキ科植物によるフッ素・アルミニウム錯体の吸収の可能性について検討した。

検討にはツバキ科植物のうちで試料(種子)が入手しやすく栽培方法の明らかなチャを選び、チャ幼植物の水耕実験によって行った。

#### 4.1 チャ幼植物の水耕実験

##### 4.1.1 実験方法

##### (1) 水耕実験A

京都府立茶業研究所圃場で採取したチャ種子(ヤブキタ)を供試した。種子は外皮を除き、殺菌消毒液に約15分間浸漬したのち一夜水中に浸漬して膨潤させた<sup>32)</sup>。次いで膨潤した種子を水洗したのち発芽培地に移した。発芽培地はバットに脱脂綿とその上に沱紙を敷いて作り、この沱紙上に種子を配置しさらに種子上を沱紙で覆った。発芽培地は散水したのち25~30°Cの暗所に放置し、毎日種子の洗浄と培地の更新を行っ

た。

本葉がみられ始めると種子上の沱紙を除き明所に移すとともに種皮(渋皮)を除去した。播種より21日間は水道水を与え22日目より第11表の培養液  $S_1$  を与えた。播種後38日目から本実験を開始した。

本実験には生育のほぼ均一な植物体を用い、各区10個体の次の4区( $a_1 \sim a_4$ ; 各区1連)を設定した。

$a_1$ : 対照区(培養液  $S_2$  供試)

$a_2$ : アルミニウム添加区(培養液  $S_2 + \text{Al}40\text{ppm}$ )

$a_3$ : フッ素添加区(培養液  $S_2 + \text{F}20\text{ppm}$ )

$a_4$ : アルミニウム, フッ素 混合添加区(培養液  $S_2 + \text{Al}40\text{ppm} + \text{F}20\text{ppm}$ )

各区とも基本培養液組成は  $S_2$  のとおりとし、これにフッ素とアルミニウムをそれぞれ  $\text{NaF}$  及び  $\text{Al}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4$  の形で所定の濃度となるように添加した。培養液  $S_2$  にリン酸一カリウムとクエン酸鉄アンモニウムを添加しなかったのは、これらの成分がアルミニウムと沈殿や錯形成をおこすためである。 $a_1 \sim a_4$  の培地の pH は、アルミニウムの加水分解を防ぐため塩酸と水酸化ナトリウムを用いて pH 4.0 に調整した。本実験は9日間継続し、この間2日に1回培地の更新を行った。

実験終了後葉身部を採取し、水洗乾燥(80°C, 5時間)した後葉中成分の定量を行った。各成分の定量は第II章第1節の方法と同様に行ったが、フッ素については簡易法<sup>34)</sup>に従った。

##### (2) 水耕実験B

水耕実験Aと同様に予備栽培を行ない、播種後31日目より10日間継続して本実験を行った。実験は次の6区( $b_1 \sim b_6$ )を設け各区7個体の2連性としたが  $b_5$  は一連で実施した。また培地の pH は、 $b_3$  を 5.7 に他の区は 4.2 に調整した。

$b_1$ : 対照区(培養液  $S_2$  供試)

$b_2$ : アルミニウム添加区(培養液  $S_2 + \text{Al}40\text{ppm}$ )

$b_3$ : フッ素添加区(培養液  $S_2 + \text{F}20\text{ppm}$ )

$b_4$ : アルミニウム, フッ素混合添加区その1(培養

Table 11. Composition of water culture solution

Component	$S_1$	$S_2$
Calcium nitrate	0.60g	0.60g
Ammonium sulfate	0.48	0.48
Potassium sulfate	2.23	2.23
Magnesium sulfate	0.88	0.88
Potassium phosphate, monobasic	0.50	0
Iron ammonium citrate	0.03	0
Water	2.5 liter	2.5 liter

$S_1$ : for preparatory culture,  $S_2$ : for absorption experiment.

液  $S_2 + Al40ppm + F20ppm$ )

$b_5$ : アルミニウム, フッ素混合添加区その 2 (培養液  $S_2 + Al40ppm + F30ppm$ )

$b_6$ : アルミニウム, フッ素混合添加区その 3 (培養液  $S_2 + Al40ppm + F40ppm$ )

栽培方法, 葉成分の分析などは水耕実験 A と同様に操作した。

(3) 水耕培地中のフッ素及びアルミニウムの存在形態の推定

水溶液中でフッ素はアルミニウムと反応して安定な錯体を形成する。従って水耕培地中のフッ素もアルミニウムの共存下ではフッ素・アルミニウム錯体を形成していると考えられる。フッ素・アルミニウム錯体の全アルミニウム濃度に対する存在割合  $R_n$  (%) が, 系のフッ化物イオン濃度  $[F^-]$  の関数として求められることを第 II 章で示した。そこで本実験では  $[F^-]$  を測定し, 第 II 章の(5)式から培地中のフッ素・アルミニウム錯体の化学種と存在割合の推定を行った。

そこでアルミニウムの全濃度が 40ppm, フッ素の全濃度が 20, 30 及び 40ppm になるように  $Al_2K_2(SO_4)_4$  溶液と NaF 溶液をとり, これに pH4.5 の緩衝液 (0.2M 酢酸-0.2M 酢酸ナトリウム) 10ml を加えた溶液 50ml を作成し, この溶液のフッ化物イオン濃度  $[F^-]$  をフッ化物イオン選択性電極法で測定した。なおフッ素 20ppm の条件が水耕実験の  $a_4$  と  $b_4$  に, またフッ素 30ppm と 40ppm の条件がそれぞれ水耕実験の  $b_5$ ,  $b_6$  に対応する。

#### 4.1.2 結果と考察

##### (1) 水耕実験 A について

結果を第 12 表に示した。本実験中の生育状況では  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_4$  間では著しい変化はみられなかったが,  $a_3$  では二, 三の植物体の葉身先端部が本実験開始後 5 日目頃より茶かっ色を呈し次いで黒かっ色となる症状が発現した。そしてこの症状は, フッ素系ガスの大気汚染による被害症状<sup>16)</sup>によく類似していた。また  $a_3$  の根部は, 黒色を帯び細根の発根が他区に比べて悪かった。

$a_3$  の葉身部及び根部の症状は, 培地の pH が低いため ( $H^+ + F^- \rightleftharpoons HF$ ) 反応によってフッ化水素酸が生成したためではないかと推測される。計算によれば pH 4 で, 添加したフッ素の約 10% が HF を生成していることになる<sup>注33)</sup>。HF の植物に対する作用は鋭敏で HF の気中濃度が ppb レベルで障害を起こすこと, 及び葉身部の症状がフッ素系ガスの大気汚染の被害症状に類似していたこと等から,  $a_3$  の障害は培地中に生成した HF が原因していると考えられる。

葉身部の収量は,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_4$  間で大差なく,  $a_3$  で低値を示す。 $a_3$  で低値を示すのは上述した障害に起因するものと考えられる。

成分含有量では, Mg, Mn, P には大きな区間差はなく, Ca は  $a_3$ ,  $a_4$  で  $a_1$ ,  $a_2$  に比べてやや高い値を示す。アルミニウム含有量は培地にアルミニウムを添加した  $a_2$ ,  $a_4$  で多く, フッ素も培地にフッ素を添加した  $a_3$ ,  $a_4$  で多い。量的な点を別にすれば, チャ幼植物のフッ素吸収は培地中にアルミニウムが共存するか否かに関係しないといえる。

なおフッ素とアルミニウムの共存区の  $a_4$  では, 葉中のフッ素とアルミニウムの濃度比は 0.495 を示し, これは培地中のフッ素とアルミニウムの濃度比 0.50 に近似している。

##### (2) 水耕実験 B について

水耕実験 B では, 水耕実験 A の再現性を確認するとともに  $a_3$  の障害が培地の pH に原因することを明らかにする。そのため  $a_3$  に相当する  $b_3$  の培地 pH を 5.7 に調整した<sup>注33)</sup>。

結果を第 13 表に示した。

$b_3$  の生育は外観上正常で  $a_3$  でみられたような障害は認められなかった。これは培地の pH が 5.7 になると, HF の生成が完全に抑制されたためと考えられる。しかし  $b_3$  の葉身部の収量は他区に比べると少ない。茶樹の生育は水耕液の pH が 4.5 付近で最適でこれより pH が高くなると生育が劣ることが知られており<sup>20)</sup>,  $b_3$  の収量が低下したのは培地の pH が他区に比べて高いため生育が劣ったためとも考えられる。

Table 12. Fluorine and aluminium absorption by tea plants (Experiment A)

	Concentration in medium, ppm		Dry weight of leaves	Concentration in ppm						F/Al concentration ratio
	Al	F		Al	F	Mn	Ca	Mg	P	
$a_1$	0	0	640mg	121	tr.	81	800	1580	3660	—
$a_2$	40	0	610	242	tr.	77	800	1640	3660	—
$a_3$	0	20	510	77	520	77	1280	1560	4170	—
$a_4$	40	20	590	465	230	91	1120	1410	3660	0.495



Table 13. Fluorine and aluminium absorption by tea plants (Experiment B)

	Concentration in medium, ppm		Dry weight of leaves	Concentration in ppm						F/Al concentration ratio
	Al	F		Al	F	Mn	Ca	Mg	P	
b <sub>1</sub>	0	0	510mg	85	tr.	58	520	2080	3870	—
			500	96	tr.	52	480	2160	3910	—
b <sub>2</sub>	40	0	470	179	tr.	45	600	2180	3880	—
			570	179	tr.	52	600	2120	3910	—
b <sub>3</sub>	0	20	340	116	350	52	440	1860	4140	—
			360	92	193	36	370	1860	4190	—
b <sub>4</sub>	40	20	450	220	78	45	500	1950	3970	0.355
			580	281	118	52	740	2160	3680	0.420
b <sub>5</sub>	40	30	500	272	208	42	640	2210	4050	0.765
b <sub>6</sub>	40	40	490	196	195	52	570	2230	3950	0.995
			580	205	220	55	550	2160	3990	1.07

成分含有量についてみると、Ca, Mg, Mn, Pには区間差はなく、アルミニウム及びフッ素は培地への添加によって明らかに葉中含有量は増加している。この場合も水耕実験Aと同様に、見掛け上フッ素の吸収は培地中のアルミニウムの有無に関係しない。しかしb<sub>4</sub>~b<sub>6</sub>の葉中のフッ素とアルミニウムの濃度比は培地のそれによく近似している。培地と葉中のフッ素とアルミニウムの濃度比 F/Al が近似する様子を第22図に示した。

これらの結果から、チャ幼植物は培地中からアルミニウムの共存の有無に関係なくフッ素を吸収するが、アルミニウムの共存する場合のフッ素吸収量はアルミニウム吸収量と密接な関連性のあることが認められる。

なお b<sub>1</sub>, b<sub>3</sub> 及び水耕実験Aの a<sub>1</sub>, a<sub>3</sub> の葉中アルミニウムの給源については明らかではないが、培養液 S<sub>2</sub> に約 0.14ppm のアルミニウムが含まれていたことから、これを吸収したことも考えられる。

(3) 水耕培地中のフッ素とアルミニウムの存在形態

培地中のフッ素とアルミニウムの存在形態を推定した結果を第23図に示した。なおフッ化物イオン濃度の測定結果は、フッ素の初濃度が 20, 30 及び 40ppm の場合それぞれ 0.038 ppm (≒2×10<sup>-6</sup>M), 0.077 ppm (≒4×10<sup>-6</sup>M) 及び 0.14ppm (≒7.6×10<sup>-6</sup>M) で、フッ化物イオン濃度は非常に低い値を示した。

第23図から、フッ素とアルミニウムの共存する培地中では、フッ化物イオンは殆んど存在せず、フッ素とアルミニウムは Al<sup>3+</sup>, AlF<sup>2+</sup>, AlF<sub>2</sub><sup>+</sup> の形態で存在していると推定される。この場合 Al<sup>3+</sup>, AlF<sup>2+</sup>, AlF<sub>2</sub><sup>+</sup>

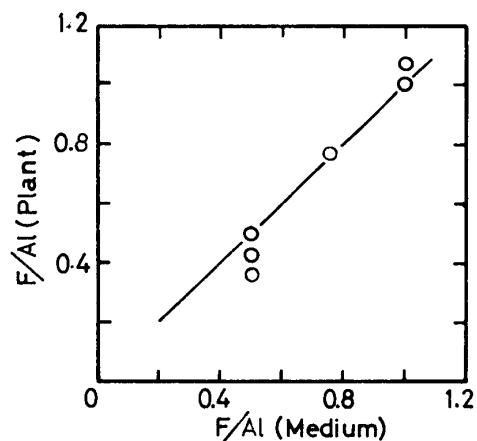


Fig. 22. Relationship between F/Al ratio of tea leaves and that of water culture medium. \* The line in the figure is the line of the perfect correlation. \* F/Al ratio : concentration ratio

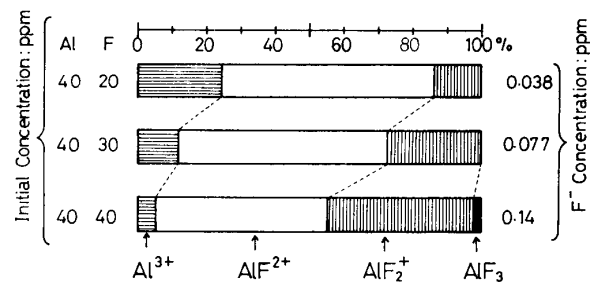


Fig. 23. Existing state of fluorine and aluminium in water culture solution.

の存在割合は区によって異なり、フッ素の初濃度が高い区ほど Al<sup>3+</sup> が減少し AlF<sub>2</sub><sup>+</sup> が増加する注34)。

#### (4) チャ幼植物の吸収するフッ素及びアルミニウムの化学形態

チャ幼植物のフッ素吸収は、培地中にアルミニウムが共存するか否かにかかわらず認められた。しかしアルミニウムイオンが共存しない培地中ではフッ素はフッ化物イオンとして存在するのに対して、アルミニウムの共存下ではフッ素・アルミニウム錯体として存在し、フッ素の存在形態は異なる。

$a_3$  及び  $b_3$  は、フッ化物イオンの形態でフッ素を吸収したと推察されるが、培地中のフッ素濃度は土壌（溶液）中のそれに比べて著しく高い。水耕実験に使用した水道水中には平均  $0.05\text{ppm}^{21)}$  のフッ素を含んでいたが、フッ素無添加区では痕跡量のフッ素蓄積しか認められない。このことからチャ幼植物がフッ化物イオンを吸収するのは、培地のフッ化物イオン濃度が高い場合に可能なものといえる。土壌中のフッ化物イオン濃度は既に指摘したように非常に低く、チャ樹の土壌からのフッ素吸収においてフッ化物イオンの形態での吸収の寄与は極めて少ないといえる。

$a_4$  及び  $b_4 \sim b_6$  の培地中では、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{AlF}_2^{2+}$ 、 $\text{AlF}_2^+$  が共存しフッ化物イオン  $\text{F}^-$  は非常に少ない。従ってチャ幼植物は、培地から  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{AlF}_2^{2+}$ 、 $\text{AlF}_2^+$  の形態でフッ素とアルミニウムを吸収したものと推定される。そして第22図に示したように葉中のフッ素とアルミニウムの濃度比のよく一致することから、チャ幼植物は  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{AlF}_2^{2+}$ 、 $\text{AlF}_2^+$  をそれぞれ培地中の存在割合に応じて均等に吸収したことが推定される。何故なら、 $\text{Al}^{3+}$  を  $\text{AlF}_2^{2+}$  や  $\text{AlF}_2^+$  よりも選択的に吸収すれば葉中の  $\text{F}/\text{Al}$  は培地の  $\text{F}/\text{Al}$  よりも低い値を示すはずである。また例えば  $\text{AlF}_2^{2+}$  だけを吸収すれば葉中の  $\text{F}/\text{Al}$  は、 $\text{AlF}_2^{2+}$  の原子組成比1、濃度比0.7を示すことになる。すなわち培地中でフッ素がアルミニウム錯体として存在する限り、培地と葉中の  $\text{F}/\text{Al}$  が一致するのは、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{AlF}_2^{2+}$ 、 $\text{AlF}_2^+$  を存在割合に応じて均等に吸収する場合に限るといえる。

第II章で、チャ樹は土壌（溶液）中から、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{AlF}_2^{2+}$ 、 $\text{AlF}_2^+$  の形態でフッ素とアルミニウムを吸収し、土壌（溶液）中の  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{AlF}_2^{2+}$ 、 $\text{AlF}_2^+$  の平均配位数を葉中の  $\text{F}/\text{Al}$  値に反映しているのではないかと推定した。本章の結果は、この第II章の推定に対する証明と考えることができる。

本章の培地条件や第II章の第8図のような単純な平衡がそのままの単純さで土壌中に存在するとは考えられないが、第III章で明らかにしたように土壌中にフッ素・アルミニウム錯体の存在する可能性のあることから考えると、本章でチャ幼植物に対して推定したよう

な様式で、ツバキ科植物は土壌中よりフッ素を吸収しているものと考えられる。

#### 4.2 要約

本章ではチャ幼植物の水耕実験によって、チャ樹によるフッ素・アルミニウム錯体の吸収の可能性を検討した。主な結果を要約すると次のとおりである。

(1) チャ幼植物は、アルミニウム  $40\text{ppm}$ 、フッ素  $20 \sim 40\text{ppm}$  を含む  $\text{pH}4.0 \sim 4.2$  の培地中より、フッ素とアルミニウムを吸収し、吸収したフッ素とアルミニウムの濃度比は培地中のそれに近似することが認められた。

(2) アルミニウム  $40\text{ppm}$ 、フッ素  $20 \sim 40\text{ppm}$  を含む培地中では、フッ素及びアルミニウムは  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{AlF}_2^{2+}$ 、 $\text{AlF}_2^+$  の形態で存在することが推定された。

(3) 以上の結果よりチャ幼植物は、培地中より  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{AlF}_2^{2+}$ 、 $\text{AlF}_2^+$  の形態でフッ素とアルミニウムを吸収することが推定された。このことよりチャ樹によるフッ素・アルミニウム錯体の吸収が可能であることが確認された。

#### V. 総括

植物界におけるフッ素（F）の分布には著しい局在性がみられ、一般に植物のフッ素含有量が  $10 \sim 20\text{ppm}$  であるのに対し、ツバキ科植物の多くは数  $100 \sim$  数  $1000\text{ppm}$  のフッ素を葉中に蓄積している。フッ素蓄積のみられるツバキ科植物はチャ、ツバキ、サザンカなどであるが、これらの植物はまたアルミニウム（Al）集積植物であることが知られている。

フッ素は元素中で最大の電気陰性度をもつ反応性の強い元素であり、そのイオンは  $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Be}(\text{II})$ 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 、 $\text{Zr}(\text{IV})$  とは特に安定な錯体を作りやすい。たとえば  $\text{Al}(\text{III})$  と反応して  $\text{AlF}_n^{3-n}$  ( $n=0 \sim 6$ ) 型のフッ素・アルミニウム錯体を形成する。

このようなフッ素とアルミニウム間の強い反応性を考えると、ツバキ科植物の多くがフッ素集積植物であると同時にアルミニウム集積植物であることは注目すべきことであり、これらの植物の示すフッ素蓄積や蓄積したフッ素の植物体内での挙動にアルミニウムの関与していることが予想される。

そこで、本研究はツバキ科植物のフッ素蓄積をアルミニウムとの関連性の面から検討して、土壌から植物へ移行するフッ素の化学形態を考察した。

#### 5.1 ツバキ科植物中のフッ素とアルミニウムの関連性

植物のフッ素蓄積にアルミニウムが関与しているならば、植物体のフッ素とアルミニウム含有量間には何らかの関連性を反映していることが期待される。そこで両成分含有量間の関連性を調査した。

### 5.1.1 チャの場合

地質を異にする4カ所の茶園から採取したチャ葉55点について検討したところ、チャ葉中には高濃度のフッ素とアルミニウムが含まれるとともに、フッ素とアルミニウムの含有量間には有意の相関関係の成立するのが認められた。

さらにチャ樹体内でのフッ素とアルミニウムの分布を検討したところ、両成分とも類似した分布を示し、茎根部で少なく大部分を葉身部に蓄積し、また葉身部のフッ素とアルミニウムの含有量を葉位ごとに比較すると葉齢が古いほど増加するが、含有量の比  $F/Al$  は同一樹体では葉齢に関係なく一定した値を示した。従って、フッ素とアルミニウムの大部分が蓄積する葉身部の  $F/Al$  は、各樹体が土壌から吸収したフッ素とアルミニウムの量比を反映しているとみなすことができる。そこで葉身部の  $F/Al$  を支配する要因をチャ葉55点について検討し、 $F/Al$  は生育土壌が同じ場合にはチャの品種が異なっても差異が認められないのに対し、同じ品種の場合でも生育土壌が異なると差異が認められることを明らかにした。このことからチャの吸収するフッ素とアルミニウムの量比は生育土壌と密接に関係していることが示唆された。

### 5.1.2 チャ以外のツバキ科植物の場合

日本国内に自生する8種(5属)についてチャと同様の検討を行った。

ツバキ属のツバキ、サザンカ、ヒサカキ属のヒサカキ、ハマヒサカキは高濃度のフッ素とアルミニウムを葉中に蓄積しチャと類似した。ツバキとサザンカの場合にも樹体内及び葉位間でのフッ素とアルミニウムの分布はよく一致し、また葉中のフッ素とアルミニウムの含有量間に有意の相関関係が認められた。なおチャ、ツバキ、サザンカ各々について葉中の8成分を分析し、各植物とも成分間の28組の相関係数を得たが、3植物に共通して認められた有意の相関はフッ素・アルミニウム間だけであった。

一方、ナツツバキ属のナツツバキ、ヒメジャラ、サカキ属のサカキはアルミニウムの含有量が多いがフッ素の含有量は少なく、モッコク属のモッコクはフッ素、アルミニウムともに少なかった。

以上のことから、ツバキ科植物のフッ素蓄積にとつ

てアルミニウムの蓄積は必要条件ではあるが十分条件ではないと推察した。

### 5.1.3 フッ素集積植物で認められるフッ素・アルミニウム間の関連性の発現理由

土壌中には200~500ppmのフッ素が存在するが、大部分は難溶性であり植物への可給性となる可溶性フッ素量は少ない。しかも可溶性フッ素の大部分は共存成分と結合状態にあることが知られている。

そこでフッ素の化学反応性及び結合相手成分の土壌中での存在量や溶解性等を考え合わせて、土壌中の可溶性フッ素はアルミニウムと結合してフッ素・アルミニウム錯体として存在すると仮定した。そして平衡計算から土壌中に存在可能なフッ素・アルミニウム錯体として  $AlF_3$ 、 $AlF_2^+$ 、 $AlF_2^{2+}$  を推定した。

土壌中にフッ素・アルミニウム錯体の存在を仮定し、フッ素集積植物がフッ素・アルミニウム錯体の形でフッ素を吸収すると考えると、フッ素蓄積に必ずアルミニウム蓄積を伴いかつ両成分間に相関関係の成立すること、また土壌によるフッ素・アルミニウム錯体の分布の違いが、生育土壌によって吸収するフッ素とアルミニウムの量比の違いとして反映していると理解できるなど植物の分析結果を総合的に解釈できることを明らかにした。

### 5.1.4 フッ素汚染地域に生育するツバキ科植物の場合

上述の解釈に基づけば、土壌の可溶性フッ素濃度が高く、そのため  $AlF_3$  に対して  $AlF_2^+$  や  $AlF_2^{2+}$  の分布割合の高い場合には、そこで生育するツバキ科植物葉の  $F/Al$  が高くなると考えられる。

そこでフッ素汚染地域のように、汚染源からの距離と方向によって土壌中の可溶性フッ素量が変化していると考えられる地域に生育するツバキ科植物を対象に、葉中の  $F/Al$  とフッ素汚染との関連性を調査してみた。その結果葉中の  $F/Al$  は非汚染地の場合に比べて著しく高い値を示すとともに、他のフッ素汚染を示す環境指標値とも一致し、汚染源近くで高く汚染源から離れるに従って低下する傾向が認められた。

### 5.2 土壌中の可溶性フッ素の存在形態

土壌中にフッ素・アルミニウム錯体の存在を仮定するとツバキ科植物のフッ素蓄積が総合的に理解できた。そこで次に土壌中にフッ素・アルミニウム錯体が存在するか否かを検討した。検討は植物への可給性という点から、土壌の水または塩類溶液に可溶性可溶性フッ

素画分を対象とし、塩類としては主として塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) を使用した。

土壌の可溶性フッ素の抽出に 10<sup>-2</sup>~10<sup>-1</sup>M の濃度の CaCl<sub>2</sub> 溶液を使用した場合、CaCl<sub>2</sub> 溶液可溶性 フッ素量 (CaCl<sub>2</sub>-F) は土壌 pH と密接に関係し、土壌 pH が約 5 以下の場合には、水溶性フッ素量 < CaCl<sub>2</sub>-F の関係を示すとともに、土壌 pH が低いほど CaCl<sub>2</sub>-F の増加するのが認められた。また CaCl<sub>2</sub> 溶液中には、フッ素とともに、Ca<sup>2+</sup> によってイオン交換放出をうけたと考えられる土壌の交換性アルミニウムが溶出し、溶出アルミニウム量は CaCl<sub>2</sub>-F と比例した。

これらのことより pH 5 以下の土壌中では、フッ素はアルミニウムと結合して AlF<sup>2+</sup> や AlF<sub>2</sub><sup>+</sup> のようなフッ素・アルミニウム錯体 (イオン) の形で交換態と

して存在し、Ca<sup>2+</sup> によるイオン交換放出の結果溶出してくるものと推定した。

一方、可溶性フッ素の抽出に 10<sup>-4</sup>~10<sup>-3</sup>M の濃度の CaCl<sub>2</sub> を使用した場合 (この場合 Ca<sup>2+</sup> 濃度が低くアルミニウムの交換放出量は少ない)、あるいは 10<sup>-2</sup>~10<sup>-1</sup>M CaCl<sub>2</sub> の場合でも土壌 pH が約 5 以上の場合には、水溶性フッ素量 > CaCl<sub>2</sub>-F の関係を示し Ca<sup>2+</sup> による土壌フッ素の溶解抑制が認められた。そしてこの現象を土壌の可溶性フッ素が Ca 化合物の形態で存在するため、その溶解が Ca<sup>2+</sup> の共通イオン効果によって抑制されるためと推定した。そこでこのフッ素を含む Ca 化合物の形態を明らかにするため、各種の塩類溶液に対する土壌フッ素の溶解挙動を検討して、pH 5 以上の土壌中では、可溶性フッ素は主としてヒドロキシフルオロアパタイト Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>x</sub>(OH)<sub>2-x</sub> (x < 2) の形態で存在であることを明らかにした。

以上の結果から土壌の可溶性フッ素は、土壌 pH が 5 以下では主として AlF<sup>2+</sup> や AlF<sub>2</sub><sup>+</sup> のフッ素・アルミニウム錯体として、また土壌 pH が 5 以上では主としてヒドロキシフルオロアパタイトの形態で存在し、土壌 pH の変化に対応して相互に形態変化するものと推定した。

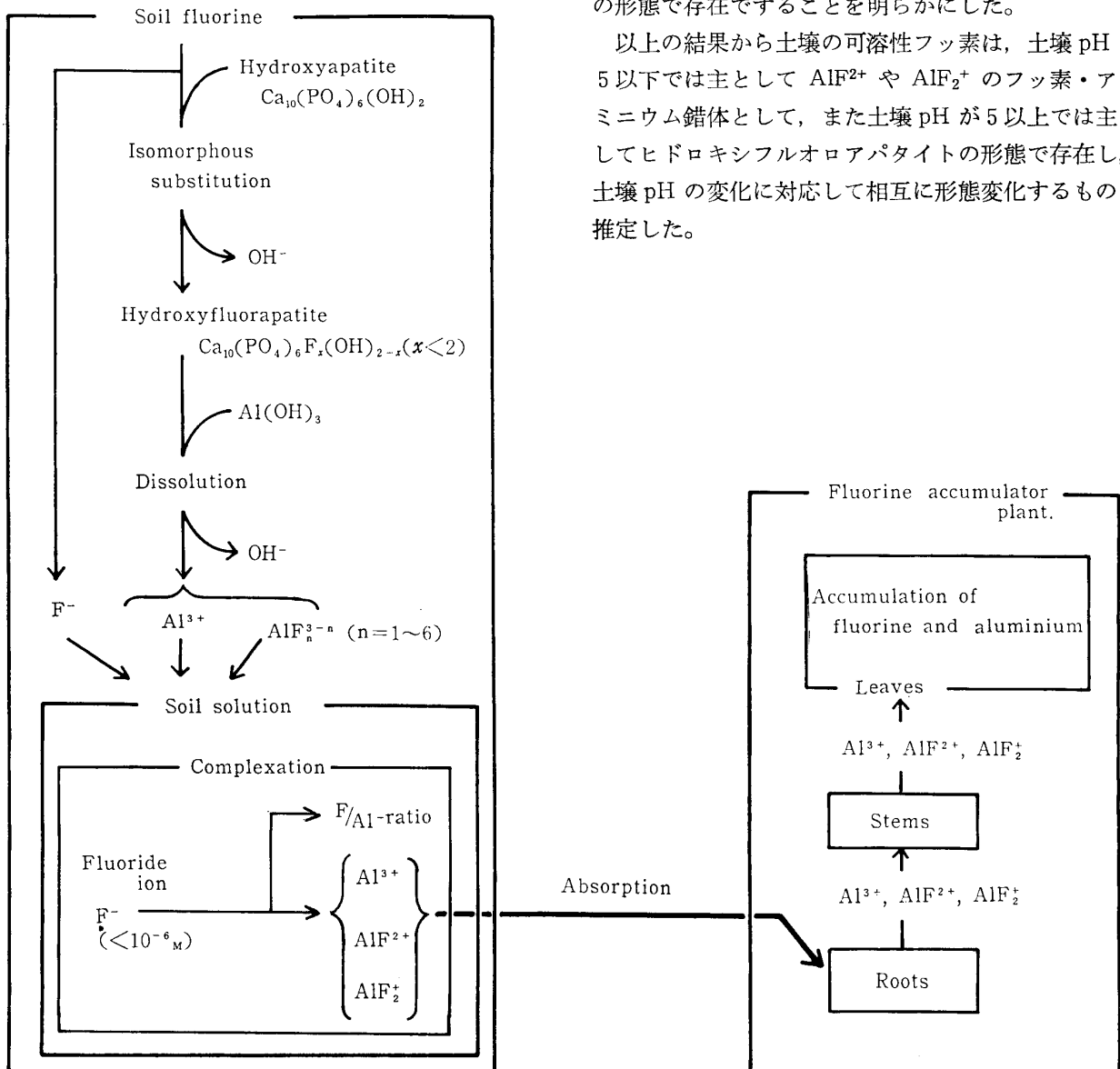


Fig. 24. Absorption of fluorine by plants and behavior of soluble fluorine in soils.

### 5.3 フッ素集積植物によるフッ素・アルミニウム錯体の吸収

フッ素集積植物によるフッ素・アルミニウム錯体の吸収が可能であるか否かを水耕実験によって検討した。実験には発芽後約30日～40日のチャ幼植物体を用い、通常成分のほかにアルミニウム 40ppm、フッ素 20～40ppm を含む培地で10日間生育させたのち成分の吸収量を測定した。

フッ素とアルミニウムの共存する培地で生育させた場合、チャ幼植物はフッ素とアルミニウムをともに吸収し、吸収したフッ素とアルミニウムの濃度比は培地中のフッ素とアルミニウムの濃度比と一致した。またフッ素とアルミニウムの共存培地中では、フッ素の大部分(99%以上)はアルミニウムと錯体を形成して  $\text{AlF}_2^+$ 、 $\text{AlF}_2^+$  の形態で  $\text{Al}^{3+}$  と共存していることを明らかにした。

これらのことからチャ幼植物は、 $\text{AlF}_2^+$ 、 $\text{AlF}_2^+$  のフッ素・アルミニウム錯体の形態でフッ素を吸収するとともに、吸収したフッ素とアルミニウムの濃度比が培地中のそれらの濃度比と一致することから、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{AlF}_2^+$ 、 $\text{AlF}_2^+$  の各化学種を培地中の分布割合に比例して吸収していると推定した。

一方、アルミニウムが共存せずフッ素が単独で存在する培地からも、チャ幼植物はフッ素吸収を示し、フッ化物イオン  $\text{F}^-$  の形態でもフッ素吸収を示すことが認められた。しかし土壌中では、土壌によるフッ素の吸着やアルミニウムとの反応のため、フッ素がフッ化物イオンの形態で高濃度で存在することは考えにくく、チャの土壌からのフッ素吸収においてフッ化物イオンの形態での吸収の寄与はほとんどないものと推察した。

以上の総括を要約して第24図に示した。

#### 注 解

注1) 植物体の分析では、試料の採取部位と採取時期が問題となる。本節の調査は、同一時に全試料を採取することで採取時期を統一した。また葉身部を対象に選んだのは、フッ素は葉に一番多く蓄積することが知られているからである<sup>22),23),24)</sup>。フッ素が葉身部に高濃度で蓄積する点については、第II章の結果からも明らかにされる。

注2) 植物体成分の定量法について：平均フッ素含有量1430ppmのチャ葉試料を用いて i) 法の繰り返し精度を検討したところ、変動係数は3.4% (n=5) を示した。また留液の採取量は、200ml でフッ素の99

%以上を回収した。ii) 法の繰り返し精度は、変動係数で0.86% (Fe) ～5.16% (Zn) (n=4) の範囲を示した。定量目的成分の既知量を灰化前に添加して求めた添加回収率は96.2～100%であった。

注3) TISAB: Total ionic strength adjustment buffer の略。1l 中に酢酸114ml, 塩化ナトリウム 116g クエン酸ナトリウム 0.6g を含み、水酸化ナトリウムで溶液の pH を5.5に調整したもの<sup>25)</sup>。結合状態のフッ素を解離してフッ化物イオンにする作用がある。

注4) BOWEN<sup>1)</sup> の報告している被子植物の平均元素組成は、次の通りである。(数値はppm) Al 550, Ca 18000, F 0.5, Fe 140, Mg 3200, Mn 630, P 2300, Zn 160。

注5) 試料(細根)表面が土壌の付着と思われる薄い茶色を呈していたこと、灰化後にケイ酸塩が主体と思われる多量の残渣を認めたこと等から細根表面に付着し、水洗等によって容易に除去できない土壌成分の混入を推定した。

注6) チャの属については、チャ属、ツバキ属の二説があったが、現在はツバキ属に分類されている。

注7) フッ素は  $\text{Al}^{3+}$  のほか、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{TiO}_2^{2+}$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  等と安定な錯体を形成する<sup>7),13)</sup>。しかし、これら元素の土壌中の存在量及び溶解性という点から考えると、これら元素のフッ素錯体が土壌中に存在する可能性は少ない。また、フッ素は  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{BF}_3\text{OH}^-$ 、 $\text{SiF}_6^{2-}$  を形成するが、 $\text{SiF}_6^{2-}$  は不安定であるし、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{BF}_3\text{OH}^-$  は強酸性下で総ホウ素濃度に比べて総フッ素濃度がかなり高い場合しか存在できず、これらの錯体が土壌中に存在することは考え難い。結局、フッ素・アルミニウム錯体の存在する可能性が消去されずに残るといえる。

注8) アルミニウムの加水分解、フッ化水素酸の生成等の副反応は考慮していない。pH 4～6 の範囲で、これら反応の副反応係数  $\alpha_{\text{Al}(\text{OH})}$ 、 $\alpha_{\text{F}(\text{H})}$  は2以下を示す<sup>13)</sup>。

注9) 渋谷の報告中<sup>26)</sup>にある一覧表より引用した。原典は、B. A. KOBDA 著「ソ連土壌の微量元素」、モスクワ大学出版所(1959)である。

注10) 汚染の程度が土壌(溶液)の  $[\text{F}^-]$  に関係すると考える明確な根拠はない。しかし極端に異質な土壌間での論議でない限り、汚染によるフッ素負荷量が増加すれば土壌の可溶性フッ素量も多くなり、それとともに  $[\text{F}^-]$  も多くなると考えても不自然ではなからう。

注11) 調査した1976年には、汚染源工場のフッ素除去装置の設置によりフッ素による被害は減少していた<sup>38)</sup>。

注12) 第7表のツバキ科植物(モッコクを除く)13点のフッ素とアルミニウム含有量間には  $r = 0.734$  の有意(1%水準)の相関関係が成立し、この場合のフッ素吸収もアルミニウムとの関連性で考察すべきことが示唆される。即ち、フッ素汚染地土壌の  $[F^-]$  は一般土壌に比較して高いことが予想されるが、第7表のツバキ科植物がフッ素をアルミニウムと無関係にフッ化物イオンの形で吸収し、そのため  $F/Al$  値が高値を示すようになったとは考えにくい。

注13) 植物調査と平行して土壌調査を実施した<sup>38)</sup>, <sup>39)</sup>。採取した23点の土壌について第1節の方法に従って総フッ素、水溶性フッ素及び  $0.01M$   $CaCl_2$  溶液可溶性フッ素の定量を行った。総フッ素は、最大値  $420$  ppm~最小値  $50$  ppm, 平均  $301$  ppm を示したが、一般土壌の総フッ素含有量及び分布と比較して特徴的な点は認められなかった。水溶性フッ素は、最大値  $6.3$  ppm~最小値  $0.59$  ppm, 平均  $1.9$  ppm を、 $0.01M$   $CaCl_2$  溶液可溶性フッ素は、最大値  $2.7$  ppm~最小値  $0.25$  ppm, 平均  $0.95$  ppm を示した。これらの値は非汚染地の結果(例えば第1表)と比較すると高い傾向にあり、土壌の水溶性及び  $0.01M$   $CaCl_2$  溶液可溶性フッ素が土壌のフッ素汚染の指標になるという報告とも一致した。しかし、これらの測定値と汚染源からの距離との間に明瞭な関連性は認められなかった。これは第III章で明らかにしたように、これらの測定値が土壌 pH の影響を強く受けるためと考えられる。

注14) 植物試料は、1976年8月に京都府立植物園で採取した。フッ素とともにアルミニウム含有量を定量したが、各植物の葉中のアルミニウム含有量は、被子植物の平均アルミニウム組成  $550$  ppm<sup>4)</sup> よりも低値であった。

注15) 供試土壌のうち8点は、フッ素汚染土壌という特殊性を伴うが、可溶性フッ素量が多く実験に便利な点を考慮して使用した。なお、フッ素汚染地土壌を採取した地域と時期は、第II章第4節の植物試料の場合と同じである。

注16) サンプル誤差を考慮して、特にこの実験では  $1$  mm 以下の画分を供試した。

注17) クエン酸ナトリウム緩衝液<sup>27)</sup>: 塩酸で pH  $6.0$  に調整した  $1.0M$  クエン酸ナトリウム溶液。フッ素の定量を妨害するアルミニウムをマスクする容量が TISAB に比べて大きい。

注18) 以下本文中及び第14図で示す土壌の pH は、pH ( $H_2O$ ;  $1:5$ ) と pH ( $N-KCl$ ;  $1:5$ ) の相加平均値で示す。

注19) 共通イオン効果による溶解の抑制と促進の例

がある<sup>7)</sup>。例えば、塩化銀  $AgCl$  に対する塩化物イオン  $Cl^-$  の作用は、 $Cl^-$  の低濃度下では  $AgCl$  の溶解を抑制し、 $Cl^-$  が高濃度になると  $AgCl_2^-$ ,  $AgCl_3^{2-}$  等の可溶性錯体を形成して  $AgCl$  の溶解を促進する。第III章2節で土壌の可溶性フッ素の給源が  $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}$  と推定されるが、 $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}$  に  $Ca^{2+}$  が作用して可溶性塩を形成することは考え難い。

注20) 第15図は、フッ素汚染地土壌の結果を図示した。茶園土壌の結果を加えると相関係数は  $r = 0.95$  となる。

注21) 例えば、No.7 土壌の場合、第16図に示したように、 $Al$  の溶出量は、 $F$  溶出量の約2倍を示している。第IV章第23図の結果( $Al$   $40$  ppm,  $F$   $20$  ppm を含む溶液内の推定化学種)から類推すると、No.7 土壌の場合、抽出液中に  $Al^{3+}$ ,  $AlF^{2+}$ ,  $AlF_2^+$  の存在が予想される。

注22) 実験: 市販試薬  $CaF_2$  を粉砕し、その  $0.30$  g と市販試薬  $Al(OH)_3$   $0.25$  g に、pH  $3.5 \sim 5.6$  の ( $0.2M$  酢酸- $0.2M$  酢酸ナトリウム) 緩衝液  $25$  ml を加え、室温下で1時間振盪したのち濾過し、濾液の  $Al$  と  $F$  及び pH を測定した。 $F$  は、 $CaF_2$  から溶解した  $Ca$  を原子吸光法で測定する間接的方法で定量した。

注23) 実験: 土壌  $1.00$  g に pH  $3.5 \sim 5.6$  の ( $0.2M$  酢酸- $0.2M$  酢酸ナトリウム) 緩衝液  $50$  ml を加え、室温下で2時間振盪したのち濾過し、濾液中の  $Al$ ,  $F$  及び pH を測定した。

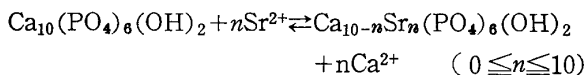
注24) 抽出液中のフッ素定量(イオン選択性電極法)に及ぼす共存塩類の影響: クエン酸ナトリウム緩衝液の最終濃度を  $0.25M$  とする第1節実験方法(2)の操作に従った場合、フッ化物イオン濃度  $1.0$  ppm の測定に対して  $CaCl_2$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $NH_4Cl$  の各場合には少なくとも  $10^{-1}M$  の濃度まで、また  $BaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $SrCl_2$  の各場合には  $10^{-2}M$  の濃度までの共存はフッ素の定量を妨害しなかった。これと同じ条件で、アルミニウムの場合には少なくとも  $10$  ppm までの共存はフッ素の定量を妨害しなかった。

注25) 第III章第1節の考察に従えば、 $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  等でも  $A$  値が低下することから、各々に対応するフッ素含有の  $Ba$  化合物,  $Sr$  化合物,  $Mg$  化合物が想定されることになる。しかしこうした解釈は、結果を多元化し、本質的ではないように思われる。

注26) 2価カチオンの場合には、 $A$  値の低下が難溶性の  $BaF_2$  (溶解度積  $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-6}$ )<sup>17)</sup>,  $MgF_2$  ( $K_{sp} = 6.5 \times 10^{-9}$ )<sup>17)</sup>,  $SrF_2$  ( $K_{sp} = 2.5 \times 10^{-10}$ )<sup>17)</sup> の生成に起因することも考えられる。しかし  $K_{sp}$  と各カチオンの示す  $A$  値の低下順位とは単純な対応はみられない。

また  $K_{sp}$  から計算される抽出液中の  $F^-$  は、実測値に比べて高い。これらのことより、フッ化物の沈殿生成を  $A$  値の低下の原因と考えることは困難である。

**注27)** この性質は、 $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$  がヒドロキシアパタイトの結晶構造を破壊することなく  $Ca^{2+}$  と同形置換できることに由来している。たとえば  $Sr^{2+}$  を含む溶液中では、



の反応がおけると考えられている<sup>28)</sup>。

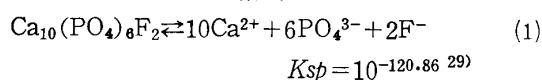
**注28)** フッ化物イオン半径は  $1.33\text{\AA}$  で、水酸化物イオン半径  $1.40\text{\AA}$  と近似している。

**注29)** 1価カチオンも溶解抑制を示し、抑制力は  $K^+$  より  $Na^+$  の方が大きい。 $Na^+$  のイオン半径  $0.95\text{\AA}$  が  $Ca^{2+}$  のイオン半径  $0.98\text{\AA}$  に近く、ヒドロキシアパタイトの  $Ca^{2+}$  が  $Na^+$  置換されることが知られている<sup>28)</sup>。このことから1価カチオンの溶解抑制も2価カチオンと同様に同形置換反応の結果と考えることができる。

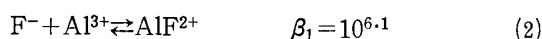
**注30)**  $Sr^{2+}$ 、 $K^+$  による  $CaF_2$  の溶解促進は、系のイオン強度の上昇とイオンの活量低下に起因する  $CaF_2$  の溶解度の増加と考えられる。

**注31)**  $Al^{3+}$  の作用によって、ヒドロキシフルオロアパタイトが、フッ素・アルミニウム錯体を生成して溶解する可能性をフルオロアパタイトを例に示す。

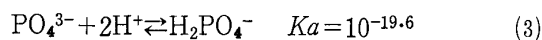
フルオロアパタイトの溶解:



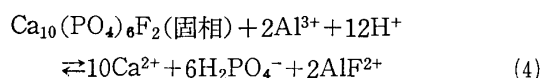
で生成する  $F^-$  が  $Al^{3+}$  と反応して:



ただし、フッ素・アルミニウム錯体としては、 $F^-$  量の少ないことから  $AlF^{2+}$  のみを考えることにする。また、中～弱酸性域で  $PO_4^{3-}$  は  $H_2PO_4^-$  であることから:



(1), (2), (3)式を総合すると  $Al^{3+}$  の作用するフルオロアパタイトの溶解反応を次のように表わすことができる。



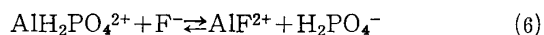
(4)式の平衡定数を  $K$  とすると:

$$K = \frac{[Ca^{2+}]^{10} [H_2PO_4^-]^6 [AlF^{2+}]^2}{[Al^{3+}]^2 [H^+]^{12}}$$

$$= K_{sp} \cdot K_a^{-6} \cdot \beta_1^2 = 10^{8.94}$$

となり、(4)式の反応が右方へ移行することが示唆される。

なお、 $H_2PO_4^- + Al^{3+} \rightleftharpoons AlH_2PO_4^{2+}$   $Kb = 10^3$ <sup>29)</sup> (5) が考えられるが、(2), (5)式から



を考え、この平衡定数  $K'$  を求めると、

$$K' = \beta_1 Kb = 10^{3.1}$$

となり、 $AlF^{2+}$  の生成が示唆される。

ヒドロキシアパタイトの  $K_{sp}$  が  $10^{-113.7}$ <sup>29)</sup> で、フルオロアパタイトのそれと大差のないことから、上記の推論がヒドロキシフルオロアパタイトについても成立することが考えられる。

**注32)** 武田薬品オスバン液 (10%塩化ベンザルコニウム水溶液) を水で約450倍に希釈して使用した。

**注33)** フッ化物の全濃度に対する HF の存在割合  $Q$  (%) は、 $Q = 100[H^+]/([H^+] + K_a)$  で近似計算できる。ここで  $K_a$  は HF の酸解離定数で  $K_a$  として  $10^{-3.14}$ <sup>17)</sup> を用いると pH 4 で  $Q = 12$  pH 5.7 で  $Q = 0$  となる。なお pH 5.7 は水耕実験 B の  $b_3$  の培地 pH である。

**注34)** フッ化物イオン選択性電極法の測定濃度範囲は、 $1 \sim 10^{-6}M$  である。しかし著者の使用経験によれば、 $0.1\text{ppm}$  ( $5.2 \times 10^{-6}M$ ) 以上では安定した応答と良好な再現性が得られるが  $0.1\text{ppm}$  以下では応答に時間を要し、再現性も悪い。従って  $[F^-]$  の測定結果  $0.038$ ,  $0.077\text{ppm}$  の正確度は低い。アルミニウムの全濃度  $40\text{ppm}$  を既知とし、第23図の結果からフッ素の全濃度を逆算してみると、 $25.3$ ,  $33.0$ ,  $39.9\text{ppm}$  となり、それぞれ期待値の  $127$ ,  $110$ ,  $99.8\%$  で前2者の誤差が大きい。この誤差は  $[F^-]$  の測定の誤差に起因するものと考えられる。ただしこの程度の誤差は、考察に支障をきたさない。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、終始親切な御指導をいただいた京都府立大学服部共生教授に感謝の意を表します。また本論文のとりまとめに際し御検討と御指導をいただいた京都大学久馬一剛教授に感謝の意を表します。

植物及び土壌試料の採取にあたり御便宜と御援助をいただいた京都府立茶業研究所の佐々木禊郎氏、古井憲良氏、故倉宏至氏、京都府立植物園の中川盛四郎氏、さらに実験を行うにあたり御助言をいただいた京都府立大学米林甲陽助教授に深謝いたします。また京都大学農学部土壌学研究室の方々に深謝いたします。

## 引用文献

- 1) BOWEN. H. J. W. (1966): Trace Element in Biochemistry, Academic Press
- 2) MATUURA, S., KOKUBU, N., WATANABE, S.

- and KOGA, A. (1954): Fluorine Content in Plants. *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C*, **2**, 1~35
- 3) MATUURA, S., KOKUBU, N., WAKIMOTO, S. and TOKIMASA, M. (1954): The Fluorine in the Tea. *ibid.*, **2**, 37~47
- 4) 松浦新之助・国分信英(1972): フッ素の研究, 東大出版会
- 5) HUTCHINSON, G. E. (1945): Aluminium in Soil, Plants and Animals. *Soil Sci.*, **60**, 29~40
- 6) CHENERY, E. M. (1955): A Preliminary Study of Aluminium and the Tea Bush. *Plant Soil*, **6**, 174~200
- 7) CHARLOT, G. 著, 田中元治・曾根興三共訳 (1974): 定性分析化学 I, II (改訂版), 共立出版
- 8) 作物分析法委員会編 (1975): 栽培植物分析測定法, 養賢堂
- 9) MCCLENAHEN, J. R. and SCHULZ, E. R. (1976): Total Soil Fluoride Determination by a Single Distillation Selective Ion Electrode Procedure. *Soil. Sci.*, **122**, 267~270
- 10) LARSEN, S. and WIDDWSON, A. E. (1971): Soil Fluoride. *J. Soil Sci.*, **22**, 210~221
- 11) 土壤養分測定法委員会編(1970): 土壤養分分析法, 養賢堂
- 12) 佐竹義輔(1964): 植物の分類, 第一法規出版
- 13) RINGBOM, A. 著. 田中知行・杉晴子共訳(1965): 錯形成反応, 産業図書
- 14) 森本鎌光・江坂 忍・北沢弘一郎・小西勉・山口順子・迫田吉之助(1973): 舞鶴市におけるフッ素による大気汚染の現状 (第1報), 京都府公害研究所年報, 第2号, 86~94
- 15) 山川和彦・江坂 忍・迫田吉之助・麓次郎・木幡欣一(1975): 同上(第2報), 同上, 第4号, 65~70
- 16) 大気汚染研究全国協議会編(1973): 大気汚染植物被害写真集, 財団法人日本公衆衛生協会
- 17) 日本化学会編(1975): 化学便覧 (改訂2版) 基礎編 II, 丸善
- 18) FEIGL, F. and SCHAFFER, A. (1951): Analytical Use of the Formation of the Beryllium Fluoride Complex. *Anal. Chem.*, **23**, 351~353
- 19) 谷川 伸・桐原博孝・白石直典・中川元吉・小玉数信(1975): フッ素イオン電極と塩化アルミニウム分解を利用する無機化合物中フッ素の迅速分析, *分析化学*, **24**, 559~561
- 20) 吉江修司(1951): 山城地方における荒廃茶園に関する研究, 京都大学学位論文
- 21) 京都市水道局: 昭和52年度水質試験年報(第30集)
- 22) ROMNEY, E. M., WOOD, R. A. and WIELAND P. A. T. (1969): Radioactive Fluorine 18 in Soil and Plant, *Soil Sci.*, **108**, 419~423
- 23) 岡田文雄・古谷弘三(1969): 茶のフッ素含量に関する研究, *茶業技術研究*, 第37号, 32~38
- 24) 山添文雄・真弓洋一(1975): 大気汚染による植物被害の鑑定法に関する研究, *農技研報告 B*. **27**. 1~60
- 25) FRANT, M. S. and ROSS, Jr., J. W. (1968): Use of a Total Ionic Strength Adjustment Buffer for Electrode Determination of Fluoride in Water Supplies, *Anal. Chem.*, **40**, 1169~1171
- 26) 渋谷政夫(1973): 二, 三重金属元素等の土壤中における行動について, 近代農業における土壌肥料の研究 第4集, P. 53~64, 養賢堂
- 27) 白石直典・村田行生・中川元吉・小玉数信 (1974): フッ素イオン選択性電極を用いるフッ素イオンの定量—アルミニウムのマスキングおよびガラス分析への応用—, *分析化学*, **23**, 176~181
- 28) 嶋林三郎(1976): 歯の無機成分の溶解性, 表面, **14**, 359~371
- 29) BOLT, G. H. and BRUGGENWERT (1976): Soil Chemistry, Elsevier S. P. C.
- 30) 山田秀和・服部共生(1977): 植物中のアルミニウムとフッ素の関連性に関する研究 (第1報) 茶葉中のアルミニウムとフッ素の関係について, *土肥誌*, **48**, 253~261 (1977)
- 31) —, —(1977): 同上 (第2報) ツバキ科植物葉中のアルミニウムとフッ素の関係について, *土肥誌*, **48**, 262~265
- 32) —, —(1980): 同上 (3報) 茶樹によるフッ素・アルミニウム錯体の吸収について, *土肥誌*, **51**, 179~182
- 33) 山田秀和(1977): 茶樹とフッ素—アルミニウムとの関連性—, *化学と生物*, **15**, 362~364
- 34) 山田秀和, 服部共生(1977): 抽出法による茶葉中フッ素の簡易定量法, *土肥誌*, **48**, 226~228
- 35) —, —(1979): ツバキ科植物を利用する土壌のフッ素汚染調査について, *土肥誌*, **50**, 270~272
- 36) —, —(1979): 土壌の可溶性フッ素の存在状態について (第1報), *土肥誌*, **50**, 235~242
- 37) —, —(1979): 同上 (第2報), *土肥誌*, **50**, 243~248



38) 山川和彦・山田 豊・江阪忍・迫田吉之助・麓次郎・木幡欣一・服部共生・山田秀和(1978): 溶性りん肥工場から排出するフッ化物の影響について(第3報), 昭和51年度京都府公害対策技術者会議

調査研究報告書, 281~302

39) 山田秀和, 服部共生(1978): 溶性リン肥製造工場に原因するフッ素公害地域の土壌・植物調査について, 同上, 303~323

### Summary

It is well known that some plants belonging to *Theaceae*, such as tea plants, selectively accumulate fluorine, whereas fluorine contents of the other plants is very low. But little is known about the accumulation mechanism of fluorine by *Theaceae*. Some plants belonging to *Theaceae* also are the accumulator plants of aluminium. For example, tea plants contain high levels of fluorine and aluminium in the leaves. (Leaves usually contain much more fluorine and aluminium than other parts of plants.) It is noticeable that same plants show high fluorine and aluminium contents. Judging from strong chemical reactivity between fluorine and aluminium, it is assumed that fluorine absorption by plants is closely related to aluminium absorption by plants.

Therefore, the absorption of fluorine by *Theaceae* from soils and the chemical state of the absorbed fluorine were studied in relation to absorption of aluminium by the plants.

The results are summarized as follows. It was found out that the plants enriched in fluorine always showed high aluminium contents, whereas the plants enriched in aluminium did not always show high fluorine contents. And the fluorine contents of the accumulator plants was always found significantly and positively correlated with the aluminium contents of the plants. The ratios of fluorine to aluminium contents of leaves (F/Al ratio) were about the same at different positions

on the stem of the plants. And the F/Al ratio of leaves did not show difference among the varieties of the plants growing at the same site, but showed significantly difference among the growing site.

Therefore, in order to explain the results mentioned above, the author proposed the following hypotheses. (a) Soluble fluorine of soils exist as fluoro-aluminium complexes, such as  $AlF^{2+}$  and  $AlF_2^+$ . (b) Accumulator plants of fluorine absorb fluorine and aluminium in the forms of  $AlF^{2+}$ ,  $AlF_2^+$  and  $Al^{3+}$ .

To prove the hypothesis (a), the amounts of soluble fluorine and aluminium of tea garden soils and fluoride-polluted soils were determined with various extracting solutions. And it was estimated that soluble fluorine in the soils existed in the forms of fluoro-aluminium complexes or hydroxy-fluorapatite  $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}$  ( $x < 2$ ). When soil pH was high, most of the soluble fluorine existed as hydroxyfluorapatite, and with decreasing soil pH, hydroxyfluorapatite was dissolved by  $Al^{3+}$  forming fluoro-aluminium complexes.

Subsequently, the absorption of fluoro-aluminium complexes by plants (hypothesis (b)) was confirmed by the water culture of tea plants.

From the results described above, the author might conclude that soluble soil fluorine existed as fluoro-aluminium complexes, and the accumulator plants of fluorine absorbed fluorine and aluminium in the forms of  $Al^{3+}$ ,  $AlF^{2+}$  and  $AlF_2^+$  from soils.