

人工酸性雨水によるオオムラサキ (ツツジ科)の花弁の脱色について

野内 勇 小山 功 大橋 毅
古明地 哲人

1 はじめに

1970年の夏、雨にうたれたアサガオの花弁が、変色や脱色したことが東京や近畿地方の各地であいついで観察された。^{1) 2) 3)}この変色や脱色現象には、雨滴がたまった部分だけが青や紫から赤色に変色したりするものから、脱色して白斑になったりするものまであつた。このアサガオの変色や脱色現象は、酸性化した降水によると推定され、北欧や北米ですでに大きな問題となっていた酸性雨現象⁵⁾がわが国でも現実のものとなったことのきざしでもあった。藤原⁶⁾は、硫酸液やSO₂を吹込んだ液でアサガオの花弁の漂白がpH 3.0以下の液で生じることを確認し、酸性雨で花弁の脱色が生じる可能性を示唆した。なお、藤原⁶⁾は、アサガオ花弁の漂白とは斑点部の色素が完全に消え透明になるものであるものとし、青、赤、紫等のアサガオの花弁では蒸留水噴霧でも水滴部分がしばらくすると退色する現象があることを指摘している。なお、この退色は水滴がなくなって数時間で回復し、漂白とは異なることを報告している。アサガオ以外にも花の脱色現象が観察されていた。1972年6月にツツジ科のサツキに、また1973年5月にツツジ科のオオムラサキの花弁が脱色される異常が東京の各地で発生したことが新聞で報道され、^{7) 8)}酸性雨による被害であろうと指摘された。当研究所の調査でも酸性雨被害の疑いが強いとされたが、ツツジやサツキの花の脱色斑には、雨天の際に蔓延がはなはだしい花の病気である花腐れ菌核病でも生じることが知られており、また、当時脱色したツツジより花腐れ菌核病の病菌が検出され、都内一円で見られたオオムラサキの脱色斑点や褐色斑の原因は明確ではなかった。しかし、1975年6月には大喜多らは、東京で霧雨にうたれたキシマツツジの花弁に1mm以下の斑点が生じているのを観察し、酸性雨による被害である

と報告⁹⁾した。

アサガオやツツジの花弁の変色や脱色斑点生成のメカニズムは、SO₂が水に溶けてできる亜硫酸(H₂SO₃)による漂白作用とか、低pHによるアントシアニン色素の青→赤の変色反応などが考えられているが、今だ明確にされていない。そこで、アサガオ、ツツジ科の花弁の脱色の原因を明らかとするために、当研究所では人工酸性雨水のアサガオ、ツツジの花弁へ

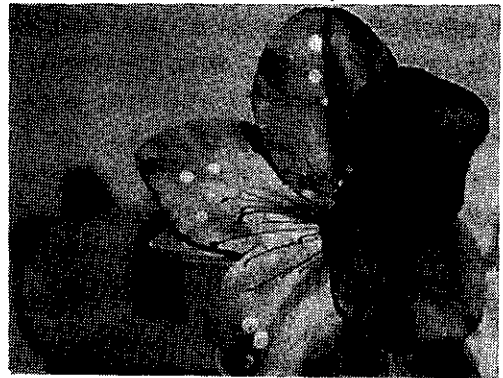


写真1 オオムラサキ花弁の塩酸溶液 (pH 2.01) による白色脱色斑点



写真2 オオムラサキ花弁の酢酸溶液 (pH 2.00) による不定形の大型脱色斑点



写真3 オオムラサキ花卉の硝酸溶液 (pH 2.32) による白色脱色斑点

の接触実験を実施しており、ここでは、ツツジ花卉の脱色現象について若干の知見が得られたので報告する。

2 材料および方法

都立日比谷公園に植栽されているツツジ科のオオムラサキの花およびつぼみを1981年4月27日~5月10日まで随時採取し、実験材料とした。採取した花は水さしにして保存し、採取当日、翌日あるいは翌々日に相原ら¹⁾の方法と同様にマイクロシリンジにて、オオムラサキの花卉1枚につき供試溶液を2~5μlのスポットとして10個ずつ5~30の花卉に添着した。添着後、自然光型の人工気象室(昼温度26°C, 夜間温度21°C)内に一昼夜静置し、花卉の脱色斑点の有無を判定した。脱色斑点生成は添着10スポットに対する脱色斑点の発生数で評価した。

供試した溶液は、硫酸(H₂SO₄)、硝酸(HNO₃)、塩酸(HCl)、過塩素酸(HClO₄)の無機酸と蟻酸(HCOOH)、酢酸(CH₃COOH)の有機酸の単独の人工酸性溶液や無機酸の混合酸溶液あるいは塩化

ナトリウム(NaCl)、硝酸カリウム(KNO₃)、硫酸アンモニウム((NH₄)₂SO₄)の塩を含む無機酸溶液などの酸性溶液を主とした。無機、有機酸の単独溶液は、濃厚液を蒸留水で希釈し、それぞれpHを1.3、1.6、2.0、2.3、2.6、3.0、3.3、3.6、4.0の9段階のpH溶液を調整した。H₂SO₄、HNO₃、HClの3種混合酸性溶液は3種類の酸の、等pH酸溶液を等量混合し、pH 2.0、2.3、2.6、3.0の4段階とした。また、1種類、2種類あるいは3種類の塩を含む無機酸溶液も調整した。塩濃度は現実にある降水の塩濃度として、NO₃⁻ 15.2μg/ml、Cl⁻ 14.8μg/mlをそれぞれ単独で含む酸溶液とSO₄²⁻ 13.5μg/mlとNH₄⁺ 3.9μg/mlの両者を含む酸溶液をHNO₃を用いたものと、さらにNO₃⁻ 100μg/ml、SO₄²⁻ 106μg/ml、NH₄⁺ 20μg/mlと塩濃度が高く、かつ3つの塩を同時に含む酸溶液をHClを用いて、それぞれpH 2.0、2.3、2.6、3.0に調整した。なお、NH₄⁺の20μg/mlは塩濃度としては多量なものではない。

その他の溶液として、ホルマリン水溶液(HCHO)過酸化水素水(H₂O₂)、海水、0.1Nの水酸化ナトリウム(NaOH)と東京都内の降水(多摩、奥多摩の降水)も用いた。

3 結 果

(1) 無機酸(H₂SO₄、HNO₃、HCl、HClO₄)の単独溶液

スポットとして添着した溶液は、3時間程度で蒸発するが、蒸発時にはすでに被害が発生していることが多かった。酸溶液添着による被害は、酸の種類に関係なく、溶液を添着した部分が完全に白く脱色され壊死

表1. 単独酸溶液によるオオムラサキ花卉の脱色斑点発生数

酸溶液	P					H			
	1.3	1.6	2.0	2.3	2.6	3.0	3.3	2.6	4.0
H ₂ SO ₄	10.0	10.0	5.4±3.3	5.3±2.4	2.0±0.8	0	0	0	0
HNO ₃	10.0	10.0	5.9±1.6	3.8±0.9	1.8±0.9	0	0	0	0
H	10.0	5.4	4.4±2.3	3.8±3.2	2.2±2.0	0	0	0	0
H O ₄	10.0	10.0	4.1±2.4	4.2±1.1	1.7±1.1	0	0	0	0
HCOOH	超大型斑のため点数不明		3.7±1.1	5.7±2.1	2.4±1.7	0.4±0.7	0	0	0
CH ₃ COOH	超大型斑のため点数不明			1.8±2.1	2.2±2.1	0	0	0	0

表2 混合酸溶液や塩を含有した酸溶液によるオオムラサキ花卉の脱色斑点発生数

溶 液	p		H	
	2.0	2.3	2.6	3.0
Cl ⁻ in HNO ₃	3.4 ± 1.8	3.3 ± 1.0	1.9 ± 1.3	0.3 ± 0.2
NO ₃ ⁻ in HNO ₃	3.2 ± 1.6	3.2 ± 0.9	3.6 ± 1.1	1.4 ± 1.0
NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ in HNO ₃	2.4 ± 1.4	2.7 ± 0.6	2.9 ± 0.7	0.2 ± 0.4
NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ in HCl	5.0 ± 1.7	1.4 ± 0.7	3.1 ± 1.6	0
H ₂ SO ₄ +HNO ₃ +HCl	2.2 ± 1.5	3.4 ± 3.0	3.4 ± 1.7	0

斑点症状を呈しており、単なる変色などとは明らかに異なっていた。pH 1.3 と pH 1.6 ではすべての酸で、添着したスポットより斑点は拡大し、少し離して添着したスポットの斑点と連なるものもあつた。かなり大型の白色の脱色斑を生じ、pH 2.0 と pH 2.3 では添着したスポットと同じかやや大きな白色斑点を呈した。pH 2.6 では、白色の脱色斑点の大きさは、添着したスポットよりかなり小さくなった。無機酸の各 pH による脱色斑点発生の結果を表1に示した。なお、±は平均値の95%信頼区間である。脱色斑は、各 pH において酸の種類によってそれほど変わることはなく、pH 1.3 と pH 1.6 では、HCl を除き添着スポットすべてが大型の白色脱色斑となり、pH 2.0 と pH 2.3 では、ほぼ同じで4~5点であり、pH 2.6 ではほぼ2点程度と低下し、pH 3.0 以上ではまったく生じなかった。これらの結果より、オオムラサキ花卉の白色脱色斑点の症状および発生数は、陰イオンによるものではなく、水素イオンの濃度によってほぼ支配されていると思われた。

(2) H₂SO₄, HNO₃, HCl の3種混合酸溶液

pH, 2.0, 2.3, 2.6, 3.0 の3種混合酸溶液添着の結果を表2に示した。pH 2.0 の脱色斑点発生数が単独酸溶液より減少し、pH 2.6 で若干の増加が見られ、酸混合で変化があるように見られるが、pH 3.0 では単独酸と同様に脱色斑点の発生はなく、酸混合により脱色斑点発生に影響があるとは思われなかった。なお、pH 2.0 での脱色斑点発生数の低下の原因は不明である。

(3) 塩を含む無機酸溶液

実際の降水は多くの塩を含んでいるため、塩を含有した酸溶液で花卉の脱色斑点発生への影響を検討し、

その結果を表2に示した。降水中に通常含まれる程度の塩を含むHNO₃溶液では、HNO₃単独溶液に比べて、pH 2.0 での脱色斑点発生数がやや少なく、pH 3.0 では発生がわずかに認められた。しかし、これらの変化はそれほど大きなものではないと判断される。また、通常の降水中に含まれるより多量の塩を含み、かつSO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺の3つの塩を同時に含むHCl溶液でも、単独酸溶液に比べ脱色斑点発生がpH 2.3 で減少し、pH 2.6 で増加しているように多少の変動がある。しかし、おおまかに見れば、単独酸溶液に比べ、脱色斑点発生数が著しく増加や減少しているとは言い難く、塩の共存による影響は大きいものではないようである。

(4) 有機酸 (HCOOH, CH₃COOH)

有機酸は弱電解質であり、強電解質の無機酸に比べ、無機酸と同じ pH 値にするには低 pH では有機酸濃度は極めて高濃度となった。そのため、pH 1.3~2.0 では無機酸のかなり大型の白色脱色斑と異なり、添着したスポットの液滴が花卉組織中で大きく連なり不定形の超大型の暗赤色を帯びた白色脱色斑を生じた。pH 2.3 および pH 2.6 では無機酸とほぼ同じく白色の脱色斑点となるが、無機酸の斑点よりも大型であるが、脱色斑点発生数も大きな差はなかった。pH 3.0 以上では、HCOOH にわずかに斑点の発生が見られる程度であり、無機酸との差異はほとんどなかった。

(5) 花卉に人為的に傷をつけた部分への無機酸の添着

花卉の表面を覆っているクチクラや表皮細胞にマイクロスリンジの針の先で傷をつけ、花卉組織中へ酸がより容易に侵入できるようにして、H₂SO₄, HNO₃, HCl の酸溶液を添着した。これは、クチクラや表皮

表3 都内の降水およびHNO₃でPH調整した降水によるオオムラサキ花卉の脱色斑点数

溶 液	p			H	
	2.0	2.3	2.6	3.0	原 水
多摩(pH4.2, EC34.6)	5.6 ± 1.4	4.6 ± 1.7	3.0 ± 1.4	2.4 ± 1.3	0
奥多摩(pH4.7, EC21.0)	3.6 ± 0.9	2.2 ± 1.1	1.6 ± 0.7	0	0

EC: 導電率 $\mu\text{S}/\text{cm}$

細胞が酸溶液に対する保護作用があるかどうかを検討したものである。すべての酸でpH 1.3とpH 1.6では傷のまわりが直径4mm程度の赤円, pH 2.0~pH 2.6では直径1~2mm程度の薄い赤円を生じた。pH 3.0~3.3では、HNO₃で傷のまわりがわずかに白色化が見られたが、H₂SO₄とHClでは白色化は生ぜず、わずかに傷のまわりに黒いしみ状痕が残っていた。以上の結果は、花卉表面に傷があると酸が侵入しやすく、そのため、白色脱色斑点の発生が多くなるという事実は得られなかった。すなわち、クチクラは花卉表面に添着した酸性雨水の被害を保護する作用は、おおきなものではないことがうかがわれた。

(6) 降 水

東京の多摩、奥多摩で採取したpH 4.2と4.7の降水を添着したものは、脱色斑点の発生がなかった。その降水に、HNO₃を加えてpHを調整した溶液での結果を表3に示した。その結果、HNO₃単独溶液と大きな差異はなく、pH 2.6以下で白色脱色斑点を生じた。なお、多摩の降水ではpH 3.0で例外的に脱色斑点の発生があった。降水の原水では脱色斑点が生じないが、HNO₃の添加によって低pHにすると脱色斑点が発生することは、降水が大気汚染増加によりpH 2.6程度まで低pH化すれば、オオムラサキ花卉の脱色の発生が現実にあることを示している。

(7) その他の溶液 (H₂O₂, HCHO, 海水, NaOH)

H₂O₂とHCHOは約1%溶液でそれぞれpH 5.5とpH 4.2であり、H₂O₂でわずかに不定型の白斑が見られたが、HCHOでは何らの変化もみられなかった。海水は本実験中では花卉上で乾燥せず、0.5mm程度の粒となって残っているのみであり、脱色斑点の発生はなかった。また、1/10N-NaOH (pH 12.5程度)はスポット添着跡にNaOHの白い粉の残渣を残すが、

花卉そのものには何の変化もなかった。

4 考 察

花卉は葉の変態したものと考えられており、花卉の内部構造は葉の内部構造とほぼ同様である。すなわち、花卉の内部構造は、多くの場合乳頭状をなし1列に並んだ上面表皮、すぐ下に1~2列の細胞からなる柵状の部分があり、海綿上の組織がこれに続き多数の細胞間隙を有して空気が含まれ、1番下に1列の細胞からなる下面表皮がある。また、上下表皮を葉と同様、クチクラが覆っている。クチクラ層は、一般に水その他の物質が透過することは困難であるとされているが、実際は多くの研究者によって植物体内物質が雨によって葉から流亡することや、また植物体内へ水が侵入することが観察されており、クチクラを通しての水の透過は案外容易であることが知られている。¹²⁾それ故、花卉への酸性溶液の添着は、花卉内組織に何らかの影響を与えることが容易に考えられる。赤、青、紫系統の花の色素はアントシアンであることが知られているが、赤紫色のオオムラサキ花卉を1%塩酸含有メタノールで一夜浸漬し、この赤色の抽出液をアルカリ性にすると緑青色を示すことや、赤色の吸収スペクトルが530nm付近にブロードな極大吸収があることから、オオムラサキ花卉の主色素はアントシアンであることを確認した。このアントシアン色素は酸性で赤色、アルカリ性で青色に変色するため、酸性雨によるアサガオの花弁の変色の原因の一つとも考えられているが、本実験のオオムラサキ花卉の酸性溶液による白色脱色斑点は、アントシアン色素の変色という段階のものではなく、白色脱色斑点部分は組織が完全に壊れ、壊死部分は紙のように薄くなってしまった段階のものであった。オオムラサキ花卉のH₂SO₄, HNO₃, HCl, HClO₄の無機酸添着では、同じようなpH値で同じ

ような白色脱色斑点症状を生じ、また HCOOH , CH_3COOH などの有機酸でも濃度の非常に高い $\text{pH} 1.3 \sim 2.0$ のような場合を除き、 $\text{pH} 2.3 \sim 2.6$ では無機酸と同じような白色脱色斑点をもたらしており、白色脱色斑点発生の機構は H^+ イオンによる組織の酸性障害作用によるものと推定される。花卉におよぼす酸性雨による被害発現機構に関してはこれまで報告がないが、酸性雨による葉被害に関しては若干の報告がなされている。Ferenbaugh¹³⁾ は $\text{pH} 2.5$ の H_2SO_4 溶液をインゲン葉に噴霧すると、表皮細胞と維管束鞘細胞の細胞が $\text{pH} 4.0$ 以下に酸性化していることをコンゴレッドの染色反応で確認しており、馬場・酒井¹⁴⁾ も $\text{pH} 2.0$ と $\text{pH} 2.7$ の H_2SO_4 溶液に一夜浸漬し、可視害の発生した10種の農園芸作物の葉の組織汁の pH が $0.2 \sim 1.7$ 低下していることを報告している。葉および花卉の被害が、組織内での H^+ イオンによるものであろうと推察されるが、 H^+ イオンが細胞内のどこに、また、どのように作用するかなど基礎的なことはまったくわかっていない。また、被害機構の主要因であろうと考えられている酸の組織への侵入以外にも、酸の添着は、リーチング（溶脱）という言葉で知られているように花の組織内から生細胞維持に必須な物質を多量流出させ、細胞死をもたらしめるという可能性も十分に考えられる。ここでは、花卉の脱色は酸性溶液によって生じることは確かめられたが、何故脱色されるかという機構については、今後の研究を待たねばならない。

5 ま と め

$\text{pH} 1.6 \sim 4.0$ の人工酸性溶液を調整し、ツツジ科のオオムラサキ花卉にマイクロシリンジで $2 \sim 5 \mu\text{l}$ 添着し、脱色斑点の発生の有無を調査し、以下のような結果が得られた。

① H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HClO_4 の無機酸でも、 HCOOH , CH_3COOH の有機酸でも単独の酸では、酸の種類に関係なく、すべての酸溶液で $\text{pH} 2.6$ 以下で白色脱色斑点が生じ、 $\text{pH} 3.0$ 以上では異常は認められなかった。

② H_2SO_4 , HNO_3 , HCl の3種の酸の等 pH 溶液の等量混合液でも Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ の塩を含む HNO_3 や HCl 溶液でも単独無機酸溶液の結果とは、大きな差異はなく、混合酸や塩の含有の影響は少ないようであった。

③ $\text{pH} 4$ 程度の東京都内の降水では、白色脱色斑点は生じなかったが、その降水に HNO_3 や H_2SO_4 を添加し、 pH を 2.6 あるいは $\text{pH} 3.0$ に低下させると白色脱色斑点が生じ、降水の pH の低下によっては、オオムラサキ花卉の脱色がおこる可能性がある。

6 お わ り に

本研究を実施するにあたって、オオムラサキの花の採取を心よく許可していただいた日比谷公園管理事務所の関係職員の方々に深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 藤井 徹：「あさがお」の花弁の脱色，大気汚染ニュース，No.62（1971）。
- 2) 吉田克己：酸性雨とあさがお，大気汚染ニュース，No.66（1971）。
- 3) 読売新聞：硫酸ミストの雨が降った。アサガオもまだらに雨滴の跡，くっきり脱色，1970年9月12日夕刊
- 4) 佐藤治雄：雨水によるアサガオの脱色，Nature Study 18，2-6（1972）。
- 5) Odén, S. : The acidity problem - An outline of concepts. Water Air Soil Pollut., 6, 137-166（1976）
- 6) 藤原 喬：霧雨，霧と亜硫酸ガス等による植物障害について，大気汚染ニュース，No.71（1972）。
- 7) 読売新聞：サツキが変色，酸性の雨，原因，硫酸ミストか，小指ほどの穴があく，1972年6月10日朝刊都民版。
- 8) 読売新聞：ケロイドつつじ，1973年5月12日朝刊
- 9) 大喜多敏一，橋爪健一郎，霧雨によるキシマツツジの斑点，大気汚染ニュースNo.89（1975）。
- 10) 佐藤治雄：都会の雨と植物，バイオテク，3,123-130（1972）。
- 11) 相原敬次，篠崎光夫，宮内裕美：人工酸性雨のツツジ花卉に対する影響，神奈川県公害センター年報，12, 43（1981）。
- 12) 木村和義：雨と植物—リーチングを中心として—農業気象，34, 23-30（1978）。
- 13) Ferenbaugh, R. W. : Effects on simulated acid rain on *Phaseolus vulgaris* L. (*Fabaceae*) , Amer. J. Bot., 63, 283-

288 (1976).

14) 馬場 赳, 酒井慎吾: 作物の大気汚染被害の発生
機構に関する生理的研究 第4報 作物の種類によ

る二酸化硫黄被害の差異, 特に葉組織における硫酸
性化について, 農学研究, 57, 149 - 161 (1979).