

9820 中国、新疆ウイグル自治区の砂漠域に自生する胡楊の切り口に見られる
生物起源の塩類鉱物、胡楊鹼の生成機構と耐塩性植物の耐塩生理特性

助成研究者：矢吹 貞代 (理化学研究所 表面解析室)
共同研究者：岡田 昭彦 (理化学研究所 表面解析室)
 樊 自立 (中国科学院 新疆生態与地理研究所)
 季 方 (中国科学院 新疆生態与地理研究所)
 赤木 右 (東京農工大学 農学部)

[はじめに]

胡楊 (*Populus diversifolia*) は、中国西北部に位置する新疆ウイグル自治区の砂漠周辺域、特に河川の氾濫原に広く分布している楊柳科楊属の高大な喬木である。胡楊の裂けた部分や機械的損傷を受けた部分から出てくる樹液は固まると胡楊鹼 (poplar salt) と呼ばれる炭酸、重炭酸塩からなる白い結晶質の塊を作る。本研究の目的は、胡楊鹼について化学的、鉱物学的アプローチを行い、最終的には、胡楊鹼の生成機構を解明し、胡楊の耐塩生理特性を解明することにある。この目的を達成するため、1998年度は、タリム盆地北部のタリム河沿岸において10本の胡楊を選び、胡楊樹液を穿孔式樹液採取法によって採取し、樹液成分の季節変化を求めると同時に、樹液の有機酸分析を行った。

[結果]

樹液の主要な陰イオン成分は重炭酸、炭酸イオンであり、主な陽イオンは $\text{Na} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Ca}$ である。一方、葉の搾汁の場合は、主要な陰イオンは塩素イオン又は硫酸イオンであり、主要陽イオンは木によって異なる。樹液の流出速度は非常に遅く、流出直後の樹液の pH はほぼ中性を示すが、大気に触れると急激に pH が変動し、アルカリ性となる。葉の搾汁は流出樹液と異なり、pH は弱酸性を示し、pH の変動は見られない。

キャピラリー電気泳動を用いた胡楊の樹液と葉抽出液中の有機酸分析の結果、樹液中に検出された有機酸は酢酸のみであった。一方、葉の搾汁中には、ギ酸、リンゴ酸、クエン酸、コハク酸、酢酸等種々の有機酸が検出された。

[考察]

今年度の樹液採取時には有機酸の分解を止めるためにクロロフォルムを添加したが、樹液の流出速度が非常に遅いことと、急激な pH の変動から、有機酸の分解を完全に阻止したとは思えない。葉の搾汁中に、植物体中の有機酸として一般的なクエン酸、リンゴ酸などが検出されているにもかかわらず樹液では酢酸のみが検出されたことは胡楊の特異性を示すものである。胡楊樹液中の酢酸が、胡楊鹼の形成に関わっている可能性が考えられる。

9820 中国、新疆ウイグル自治区の砂漠域に自生する胡楊の切り口に見られる
生物起源の塩類鉱物、胡楊鹼の生成機構と耐塩性植物の耐塩生理特性

助成研究者：矢吹 貞代 (理化学研究所 表面解析室)
共同研究者：岡田 昭彦 (理化学研究所 表面解析室)
 樊 自立 (中国科学院 新疆生態与地理研究所)
 季 方 (中国科学院 新疆生態与地理研究所)
 赤木 右 (東京農工大学 農学部)

1. 研究目的

中国西北部、新疆ウイグル自治区においては、タリム盆地、ジュンガル盆地等の内陸盆地の中心部に広がる広大な砂漠地域を擁している。周辺山地から供給される水は、流出口がなく、夏期の高温高乾燥の条件下にあって激しい蒸発作用を受け、塩類濃度を増し、盆地内のいたるところに塩類の集積が見られる。

胡楊 (*Populus diversifolia*) は、新疆の砂漠周辺域、特に河川の氾濫原に広く分布している楊柳科楊属の高大な喬木である。乾燥地における耐塩性植物はしばしば非常に強い適応能力をしめし、土層から水分とともに大量の塩分を吸収し、これを枝葉中に蓄えたり、塩腺と呼ばれる毛孔から塩分を分泌するなどして、植物体の塩分のバランスを調節している。このため、土壌中の塩濃度が比較的高い状況下においても成長することができる。胡楊もこのような耐塩性植物の一つであり、地下水中のアルカリ金属の重炭酸塩を吸収し、枝や葉に蓄積すると言われている。胡楊の裂けた部分や機械的損傷を受けた部分から出てくる樹液は固まると白い結晶質の塊を作る。これは、胡楊鹼 (poplar salt) と呼ばれ、多量の重炭酸ナトリウムを含むことから、食品の加工や石鹼の製造、医薬品などに使われているが、現地の状況から、科学的なアプローチは殆どなされていなかった(夏、1978)。

本研究の目的は、胡楊鹼について化学的、鉱物学的アプローチを行い、最終的には、胡楊鹼の生成機構を解明し、胡楊の耐塩生理特性を解明することにある。この目的を達成するため、1998年度は、現地において、胡楊鹼、胡楊樹液を定期的に採取し、樹液成分の季節変化を求めると同時に、樹液の有機酸分析を行った。又、バイオミネラル $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ について赤外吸収スペクトルの解析を行った。

2. 研究方法

2-1 胡楊樹液の採取

中国新疆ウイグル自治区、タリム盆地北部を西から東へ向かって流れるタリム河の北岸、南岸の胡楊林においてそれぞれ5本の胡楊樹を選び、4月、6月、8月の3回にわたり、



Fig.1 Drilling a hole (1-1.2cm diameter, 5-10cm depth) to trunk.



Fig.2 Poplar sap was collected by hole-drilling sap-tapping method.



Fig.3 Sampling place No.1. Good growth poplar forest at northern bank of Tarim river

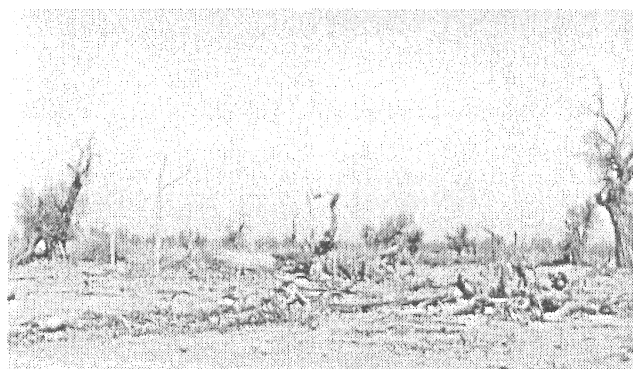


Fig.4 Sampling place No.10. Seriously degraded poplar forest at southern bank of Tarim River.

樹液の採取を行った。樹液の採取には、樹幹に導管に届く小さな穴をあけ、そこから流出する樹液を集める方法を用いた (Fig. 1, Fig. 2) (谷田貝, 1997; Yoon et al., 1995)。樹液採取に当っては有機酸の分解を防ぐため、樹液 10 ml に対し、クロロフォルム 50 μ l を添加、可能な限り低温での保存を心がけた。樹液の採取を行った地点の詳細を Table 1 および Table 2 に示す。試料採取地点 1 - 5 はタリム河南岸、6 - 10 は北岸の胡楊林で、河から遠ざかるにつれて胡楊林の退廃が深刻になる。状態の良い胡楊林と退廃の著しい胡楊林の例を Fig. 3、Fig. 4 に示す。

Table 1. Basic condition of chosen spots in the southern bank of Tarim River

Sample No.	No.1 & No.2	No.3	No.4	No.5
Geographic coordinate	41°10'12"N 84°13'42"E	41°10'07"N 84°13'58"E	41°10'04"N 84°13'58"E	41°06'42"N 84°14'24"E
Distance from river (km)	0.4	0.6	0.8	8
Vegetation situation	Poplar forest, good growth, period of middle-age and mature forest, height of 8-10m	Poplar forest, good growth, period of middle-age and mature forest, height of 8-10m	Poplar forest, good growth, period of middle-age and mature forest, height of 9-11m	Poplar forest, poor growth, period of semi-dead and serious degradation forest, height of 9-11m

No.1& No.2 are located in the same spot.

Table 2. Basic condition of chosen spots in the northern bank of Tarim River

Sample No.	No.6 & No.7	No.8	No.9	No.10
Geographic coordinate	41°10'40"N 84°13'51"E	41°12'27"N 84°13'14"E	41°14'28"N 84°12'48"E	41°13'21"N 84°12'49"E
Distance from river (km)	0.08	3.5	7.5	5.5
Vegetation situation	Poplar forest, good growth, period of middle-age and mature forest, height of 10-12 m	Few and scattered poplar trees, common growth, period of middle-age and mature forest, height of 6-7m	Poplar forest, gradually degraded situation, period of old-age and mature forest, height of 10-12 m	Poplar forest, seriously degraded situation, period of semi-dead and serious degradation forest, height of 7-8 m

2-2 樹液成分分析

樹液成分分析は、以下の様に行った。すなわち、陽イオン (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) を ICP 発光分光分析 (日本ジャーレルアッシュ ICAP575-II)、陰イオン (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) をイオ

ンクロマトグラフィ (島津 HIC6A)、炭酸、重炭酸含量はアルカリ度測定 (硫酸による滴定) により求めた。

2-3 キャピラリー電気泳動

樹液の有機酸分析をキャピラリー電気泳動 (横河アナリティカルシステムズ HP3D キャピラリー電気泳動システム) を用いて行った。条件は以下のとおりである。

キャピラリー : Fused silica 75 μ m x 72cm

泳動緩衝液 : HP Organic Acid Buffer

キャピラリー温度 : 20°C

電圧 : Negative 25 KV

注入方式 : Pressure 2.0 sec at 50 mbar for sample

Pressure 4.0 sec at 50 mbar for run buffer

プレコンディショニング : 4.0 min at run buffer

測定波長 : Sig=350.20 nm. Ref=200.10 nm

レスポンスタイム : 1.0 sec

2-3 赤外吸収スペクトル

バイオミネラル $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の赤外吸収スペクトルを、FTIR (Perkin Elmer Spectrum 2000) を用いて測定した。スペクトルの分解能は 4cm^{-1} である。

3. 結果と考察

3-1 試料採取地点における地下水の組成と年間変動

採取地点における地下水の組成を Table 3 に、地下水中の溶存元素濃度と pH の年間変動を Table 4 および Table 5 に、地下水位の年間変動を Table 6 に示す。

試料採取地点の地下水は、pH が 6.84 から 10.78、炭酸、重炭酸濃度イオン濃度が 2.4 から 13.4meq/L、溶存総イオン濃度が 34 から 167meq/L と大きく変動する。地点 5 は地下水の塩含量が高く、土壌塩類化の進行している地域であり、地点 10 は、地下水の pH が 10.78 とアルカリ土壌化が進行している地域である。

Table 3. Soluble ion concentration of groundwater at sampling place

	pH	EC mS/cm	Min g/L	Ion content (meq/L)						
				CO_3	HCO_3	Cl	SO_4	Ca	Mg	K + Na
No. 1	7.3	3.44	2.13		7.51	12.42	14.09	6.19	9.03	18.80
No. 3	7.2	5.67	4.02		1.04	28.33	20.96	10.32	15.62	36.79

No. 4	7.0	3.98	3.04		9.19	24.34	8.85	14.33	9.42	18.64
No. 5	6.8	16.4	10.26		5.92	111.2	51.79	13.94	38.72	116.30
No. 6	7.5	3.25	2.18		6.13	18.38	9.50	5.42	7.87	20.71
No. 8	8.1	7.04	4.60		2.46	43.72	26.84	3.36	12.13	57.53
No. 9	8.7	3.01	1.96	0.58	7.08	12.62	12.03	1.03	6.71	24.56
No.10	10.8	9.24	6.24	1.73		62.56	33.94	14.45	1.03	82.75

Table 4. Seasonal variation of mineralization of groundwater at northern bank of Tarim River

Date	No.1 & No.2			No.3			No.4			No.5		
	pH	EC	Min	pH	EC	Min	pH	EC	Min	pH	EC	Min
97. 6.	7.3	3.44	2.13	7.23	5.67	4.03	6.95	3.98	3.04	6.84	16.4	10.26
97. 7	7.5	3.73	2.88	7.59	4.15	2.60	7.41	3.54	2.33	6.83	16.9	11.54
97. 8.	7.6	2.52	1.48	7.67	3.77	2.35	7.50	3.46	2.19	7.08	16.9	11.72
97. 9	7.9	3.22	1.54	7.49	3.77	2.19	8.06	3.65	2.15	7.02	22.5	11.88
97.10	7.5	3.02	1.57	7.36	4.01	2.15	7.41	3.89	2.01	6.73	17.3	12.02
97.11	7.8	2.72	1.35	7.64	3.75	1.93	7.22	4.14	2.25	7.11	14.4	11.47
97.12	8.0	2.56	1.42	7.37	3.85	2.37	7.31	2.38	1.96	7.60	14.3	11.18
98. 1	8.3	2.32	1.48	7.79	3.80	2.81	8.01	2.64	2.55	7.73	14.0	10.88
98. 2	7.9	2.99	1.63	7.66	4.85	3.23	7.81	3.98	2.62	8.02	14.3	10.67
98. 3	7.8	3.85	2.74	7.76	5.02	3.74	7.94	3.77	2.75	7.92	16.2	10.62
98. 4	7.5	5.32	4.06	7.57	5.58	4.15	7.16	4.01	2.84	7.42	18.0	11.04
98. 5	8.1	5.21	3.14	8.22	6.35	3.88	8.05	4.86	2.94	7.72	17.4	10.92

EC: mS/cm; Mineralization: g/L

Table 5. Seasonal variation of mineralization of groundwater at southern bank of Tarim River

Date	No.6 & No.7			No.8			No.9			No.10		
	pH	EC	Min	pH	EC	Min	pH	EC	Min	pH	EC	Min
97. 6.	7.5	3.25	2.18	7.04	4.06	4.53	8.65	3.01	1.96	10.78	9.24	6.24
97. 7	7.4	6.71	4.88	7.29	8.60	5.90	7.97	3.43	2.03	10.74	9.78	6.25
97. 8.	7.5	3.18	1.97	7.28	7.52	5.02	7.84	3.77	1.96	10.73	9.74	6.12
97. 9	7.4	3.14	1.78	7.08	7.65	4.92	7.91	3.23	1.95	10.80	9.75	6.17
97.10	7.5	3.49	1.78	6.69	6.31	3.96	7.97	3.11	1.99	10.96	9.51	6.18
97.11	9.7	4.08	2.14	6.92	5.74	3.40	8.69	3.13	1.91	11.32	9.75	6.17
97.12	7.9	3.40	1.87	7.18	5.47	4.28	8.85	2.66	1.93	11.24	9.48	6.09

98.1	8.1	7.58	1.78	8.11	4.69	3.66	9.16	2.65	2.01	11.16	9.16	6.01
98.2	7.8	3.78	2.55	6.13	5.85	3.84	9.18	2.85	1.92	11.57	9.25	6.17
98.3	8.0	4.64	3.44	9.40	5.32	3.68	9.20	2.97	1.85	11.63	9.40	6.14
98.4	8.0	4.32	3.21	8.45	6.32	4.22	9.04	3.25	1.91	11.51	10.17	6.16
98.5	8.7	4.93	3.94	9.43	7.14	4.24	9.62	3.41	1.96	13.86	10.74	6.24

EC: mS/cm; Mineralization: g/L

Table 6. The depth of groundwater at sampling places

year.month	No.1	No.3	No.4	No.5	No.6	No.8	No.9	No.10
97.6	2.90	3.10	4.00	10.00	2.1	3.50	8.07	7.45
97.7	3.26	3.34	4.33	9.84	1.88	3.54	8.13	7.58
97.8	2.50	3.05	3.97	9.79	0.81	3.62	8.15	7.61
97.9	2.81	3.18	3.09	9.78	1.00	3.99	8.08	7.50
97.10	2.84	3.07	3.80	9.70	1.51	4.20	8.05	7.64
97.11	2.82	2.98	3.68	10.00	2.02	4.27	8.10	7.73
97.12	2.89	3.11	3.60	10.10	2.03	4.38	8.15	7.69
98.1	2.88	2.93	3.55	9.80	1.95	4.40	7.98	7.59
98.2	2.84	2.91	3.55	9.78	1.95	4.43	7.91	7.58
98.3	2.80	2.83	3.49	9.76	1.93	3.88	7.96	7.59
98.4	2.75	2.73	3.30	9.73	2.00	3.91	7.86	7.52
98.5	2.98	3.00	3.59	9.70	2.09	4.02	7.86	7.55
Annual Average	2.86	3.02	3.74	9.83	1.77	4.01	8.03	7.59

3.1. 樹液の成分分析

輪台の胡楊林で採取した胡楊樹液、葉の搾汁について、陽イオン、陰イオンを分析した。結果を Table 7 に示す。樹液の流出速度は非常に遅く、1 分間に 1 から 2 滴ぐらいの割合で流出する。流出直後の樹液の pH は 7.1-7.3 とほぼ中性を示すが、大気に触れると急激に pH が変動し、2 分後には pH9.1 を示す。Table 7 に示した pH 値はクロロフォルムを加え有機酸の分解を止めた後の値である。4 月の試料については、中国において成分分析を行ったため、ICP-AES を使用することが出来ず、陽イオンの分析値が不充分である。樹液の成分分析の結果を、1997 年度ジュンガル盆地奎屯に置いて採取した搾汁の値と比較すると (Yabuki, 1998)、陽イオンとして、Na 含量が非常に高くなっている。陽イオン総量が陰イオン総量に対して過剰となっている傾向は特に葉の搾汁に関して著しい。葉の搾汁は流出樹液と異なり、pH は弱酸性を示す。

Table 7. Soluble ion concentration of poplar sap and leaf juice

Sample	pH	CO ₃	HCO ₃	Cl	SO ₄	Ca	Mg	K	Na	T.A.	T.C.
April											
meq/L											
No.1	8.23	6.44	122.16	23.84		1.58	10.05			152.44	
No.2	8.23	3.51	125.09	22.35		1.12	7.26	18.93		150.95	
No.3	8.11	6.44	121.43	25.33		1.12	7.82	52.69		153.20	
No.4	8.17	3.51	132.40	29.80		1.12	12.28			165.71	
No.5	8.43	5.56	61.45	29.80		1.68	7.26			96.81	
No.6	8.10	3.51	158.00	38.74		1.68	9.49	38.88		200.26	
No.7	8.48	7.02	104.60	28.31		1.12	5.58	46.55	144.35	139.94	197.60
No.8	8.12	2.93	111.92	31.29		1.12	6.14	45.01	106.96	146.14	159.23
No.9	8.43	3.80	162.39	22.35		1.68	7.26	15.86		188.55	
No.10	8.28	2.93	209.94	38.74		1.12	7.82	28.90	218.70	251.61	256.53
June											
meq/L											
No.1	8.24	4.97	116.90	37.85		0.89	7.59	48.34	124.78	159.72	181.61
No.2	8.43	6.15	130.94	28.01		0.67	11.39	52.69	111.30	165.10	176.05
No.3	8.59	7.02	98.75	11.92		0.67	8.26	67.52	77.83	117.69	154.28
No.4	8.55	4.39	125.82	17.88		0.45	10.72	62.66	93.91	148.09	167.74
No.5	8.53	7.90	102.41	28.31		0.67	10.50	57.03	124.78	138.62	192.98
No.6	8.35	3.51	123.62	23.84		0.89	6.70	33.25	124.78	150.97	165.62
No.7	8.46	10.53	89.24	35.76		0.89	7.82	52.43	116.96	135.53	178.10
No.8	8.64	14.34	61.45	37.09		0.89	10.27	72.12	110.87	112.87	194.16
No.9	8.59	11.70	118.50	19.37		0.67	8.26	45.27	137.83	149.57	192.03
No.10	8.59	10.24	163.86	43.21		0.89	8.49	50.38	212.17	217.31	271.94
August											
meq/L											
No.1	8.32	176.29		17.88		2.45	7.36	68.80	95.65	194.17	174.26
No.2	8.23	141.18		29.80		1.23	14.71	70.08	93.01	170.98	179.03
No.3	8.36	156.54		22.35		0.61	14.10	77.49	103.04	178.89	195.25
No.4	8.25	206.28		46.19		0.61	25.13	80.05	116.52	252.47	222.32
No.5	8.25	231.65		31.29		0.61	15.33	92.07	117.83	262.94	225.84
No.6	8.17	146.30		23.10		1.23	9.20	27.88	98.26	169.40	136.56
No.7	8.17	147.76		23.10		1.23	12.87	39.90	97.39	170.86	151.39

No.8	8.23	216.52	50.66		1.23	11.03	94.37	153.48	267.18	260.11	
No.9	8.20	162.39	29.06		1.23	14.71	46.55	136.96	191.45	199.44	
No.10	8.45	201.89	43.96		0.61	12.26	62.15	141.30	245.85	216.33	
Sample	pH	CO ₃	HCO ₃	Cl	SO ₄	Ca	Mg	K	Na	T.A.	T.C.
Leaf		meq/L									
leaf 1	5.33	17.54	21.95	40.28	30.21	22.07	36.78	53.69	23.48	109.98	136.02
leaf 3	5.23	11.48	24.87	24.23	26.67	18.39	24.52	44.25	23.48	87.25	110.64
leaf 4	5.34	14.10	n.d.	56.34	29.38	7.36	38.01	33.25	27.39		106.01
leaf 5	5.46	15.90	n.d.	32.11	4.38	14.10	29.42	29.16	53.04		125.72
leaf 6	5.24	13.61	n.d.	33.80	22.29	17.16	39.23	31.46	47.83		135.68
leaf 9	5.17	10.98	n.d.	83.66	29.38	22.07	51.49	12.79	72.17		158.52
leaf 10	5.68	15.74	n.d.	19.44	8.96	8.58	19.62	13.04	70.00		111.24

T.A.: Total Anion T.C.: Total Cation

3.2. 有機酸分析

キャピラリー電気泳動を用いて胡楊の樹液と葉抽出液中の有機酸および無機陰イオン分析を行った。結果を Table 8 および Table 9 に示す。樹液中には有機酸として酢酸が検出された。一方、葉の搾汁中には、ギ酸、リンゴ酸、クエン酸、コハク酸、酢酸等種々の有機酸が検出され、特にクエン酸の含有量が多い。これは、炭酸同化作用のクエン酸サイクルによるものと思われる。葉の搾汁中に、植物体中の有機酸として一般的なクエン酸、リンゴ酸などが検出されているにもかかわらず樹液では酢酸のみが検出されたことは胡楊の特異性を示すものである。

Table 8. Analysis Results of Sap Samples by Capillary Electrophoresis

	Cl	SO ₄	Acetic Acid	HPO ₄
	ppm			
Sap 4-6	1188	67	346	34
Sap 6-6	753	21	17	24
Sap 8-6	721	13	47	18
Sap 4-10	1143	22	472	58
Sap 6-10	1444	43	793	ND

Table 9. Analysis Results of Leaf Juice by Capillary Electrophoresis

	Cl	SO ₄	Formate	Malate	Citrate	Succinate	Acetate	HPO ₄
	ppm							
Leaf -dil	807	1201	19	694	2283	123	48	120
Leaf 6	3569	4428	65	487	13897	319	1859	1137

3.3.6 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

前報で述べたように、 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は胡楊鹼中の主要塩類鉱物の1つで天然においては未だ存在が確認されていない塩類鉱物である(矢吹他, 1999; Yabuki et al., 1998)。炭酸、重炭酸を含む鉱物は $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、トロナ $[\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、ベークシャイデライト $[\text{3NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3]$ のみであり、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} の結合状態に関する情報が非常に不足している。我々は、 $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の赤外吸収スペクトルを解析することによって、結晶中の HCO_3^- 、 CO_3^{2-} の結合状態の解析を試みた。結果を Table 10 に示す。

Table 10. Assignment of Vibration Frequencies of Infrared Spectra

Position of Absorption Bands (cm^{-1})						
Kuitunite natural	Kuitunite synthetic	Trona natural	Trona*	MgCO_3^{**} literature data	KHCO_3^{**}	Assignment
3413.79	3413.79	3485.29	3530			OH stretch
3080.45	3137.93	3102.94				OH stretch
2385.71	2328.57	2367.65			2620	
2371.43	2271.43	2338.24				
1644.15	1644.15	1691.18	1690		1618	HOH bend, CO stretch
1454.75	1454.75	1477.94	1472	1436	1405	CO asymmetric stretch, OHO in plane bend
					1367	
1179.26	1185	1205.88				
1078.57		1071.43	1058			
1042.86		1014.29	1037		1001	Mixed CO stretch
					998	OHO out-of-plane bend
846.37	846.37	857.14	851	876	830	CO_3 out-of-plane bend
806.19	800.45					CO in-plane bend, OCO bend, CO stretch and O...H stretch
				747		CO in-plane bend
					698	mixture of CO bend, CO and OH stretch
685.66	685.66	664.29	681		655	mixture of CO bend, CO and OH stretch
634.01	628.27	614.29				

* Huan & Kerr (1960)

** White (1974)

4. 考察

4-1 胡楊鹼を形成する炭酸、重炭酸イオンの起源

我々は前報において胡楊鹼を形成する炭酸、重炭酸イオンの起源として以下の3つを考えた。

- (1) 地下水中の炭酸イオンを吸収する。
- (2) ある種の有機物が分解して、炭酸塩あるいは重炭酸塩を作る。
- (3) 樹液が分泌され空気にさらされたとき、樹液に含まれる有機酸が分解し、過剰のアルカリ、アルカリ土類金属が空気中の炭酸ガスを吸収する。

今年度の樹液採取において、樹液が大気に触れると pH が急速に変化する事を確認し、(1)の可能性は否定されたと考えられる。一般に乾燥地における耐塩性植物においては、樹液中のアルカリイオン濃度は無機陰イオン濃度を上回る。過剰のアルカリイオンを有機酸で中和することによって植物体の pH をほぼ中性に保っている。胡楊樹液の分析結果は、陽イオン濃度が陰イオン濃度を大きく上回り、その差は有機酸によって補われていると考えられる。今年度の樹液採取時には有機酸の分解を止めるためにクロロフォルムを添加したが、樹液の流出速度が非常に遅いことと、急激な pH の変動から、有機酸の分解を完全に阻止したとは思えない。キャピラリー電気泳動の結果は、樹液中に検出された有機酸は酢酸のみであった。このことから、胡楊樹液中の酢酸が、胡楊鹼の形成に関わっている可能性が考えられる。

5. 今後の課題

本年度の研究の結果、胡楊樹液には酢酸が含まれることが明らかになった。酢酸は、弱い酸であり、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム等の水溶液はアルカリ性を示す。また、酢酸のアルカリ、アルカリ土類の塩類は、分解して炭酸塩となることも知られており、胡楊鹼を形成する炭酸、重炭酸塩が、木質部から浸出する酢酸を含む樹液に起因する可能性が大きい。1999 年度には、実験室において、酢酸のアルカリ、アルカリ土類塩類の分解実験を行い、胡楊鹼の形成過程における酢酸の関与を追及するつもりである。

また、バイオミネラル $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ については、重水素を用いた合成実験を行い、赤外吸収スペクトルにより、炭酸塩鉱物における HCO_3^- , CO_3^{2-} イオンの結合状態を解明するつもりである。

6. 文献等

Huang, C.K. and Kerr, F. (1960) Infrared study of the carbonate minerals. *Am. Mineral.* 45, 311-324.

White, W.B. (1974): The carbonate minerals. *In The Infrared Spectra of Mineral* (V.C.Farmer, ed). Mineral.Soc.London. pp227-284.

Yabuki, S., Okada, A., Fan Z.-L. & Chang Q. (1997): Biogenic evaporite from secretion of *Populus diversifolia* around desert area, Xinjiang, Northwestern China, Abstract of 7th Annual V.G.Goldschmidt Conference, Tucson, U.S.A. 223-224.

Yabuki, S., Okada, A., Fan Z.-L., Chang Q. & Kagi, H. (1998) A new biomineral, potassium

magnesium hydrogen carbonate hydrate[$\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], from secretion exuded by *Populus diversifolia* around desert area, Xinjiang, Northwestern China . Abstract of 17th General Meeting International Mineralogical Society, Toronto, Canada, A73.

Yoon, S.-L. and Jo J.-S. (1995) Sap Utilization and Sap Tapping Species in Korea. *In* Tree Sap (Terazawa, M. et al. ed.) Hokkaido Uni. Press, Sapporo, pp29-36.

夏 訓誠 (1978) 砂漠の開発と利用、新疆科技衛生出版社.

谷田貝光克 (1997) 私信.

矢吹貞代、岡田昭彦、常青、樊自立、赤木右 (1999) : 中国, 新疆ウイグル自治区の砂漠域に自生する胡楊の切り口に見られる生物起源の塩類鉱物, 胡楊酸の生成機構と耐塩性植物の耐塩生理特性、平成9年度助成研究報告集 I、255-264、ソルト・サイエンス研究財団.

**Poplar salt, biogenic minerals found at the cut section of *Populus diversifolia* around desert area, Xinjiang, NW China
-Its formation mechanism and physiological features of salt tolerance-**

Sadayo Yabuki , Akihiko Okada (The Inst. Phys. Chem. Res. (RIKEN)),
Qing Chang (Dept. Environmental Science, Kumamoto Univ.),
Zi-Li Fan , Ji Fang(Xinjiang Inst. of Ecology and Geography, CAS) and
Tasuku Akagi (Fac. Science, Tokyo Univ. Agric. Tech.)

Summary

Populus diversifolia is a halo-tolerant plant forming predominant vegetation on the flood lands in desert peripheries in Xinjiang, NW China. A white-colored, massive salt material named "poplar salt" is produced at the mechanically damaged parts as well as the cut section of branches. To investigate the formation mechanism of poplar salt, we chose 10 poplar trees at northern and southern banks of Tarim River and collected sap samples in April, June and August 1998 by using hole-drilling sap-tapping method. Tapping rate of poplar sap was very slow, and pH of the sap was quickly changed from neutral to basic after they were exposed to the atmosphere. In the case of leaf juice, of which pH was slightly acid, pH was not changed.

[Chemical composition of sap samples]

The results of chemical analysis of poplar sap show that dominant anions are carbonate and bicarbonate and dominant cations are sodium>potassium>magnesium>calcium. In the case of leaf juice, dominant anion is chlorine and dominant cation is potassium. Total cation concentration exceeds total anions.

[Capillary Electrophoresis]

Analysis results of capillary electrophoresis revealed that poplar sap contains only acetate as organic acid. On the contrary, leaf juice contains various organic acid such as formate, malate, citrate, succinate and acetate. Acetates of alkaline and alkaline earth elements possibly take important part in the formation of carbonate and bicarbonate of poplar salt.

[The origin of carbonate and hydrogen carbonate of poplar salt]

There are three possibilities about the origin of carbonate and hydrogen carbonate ions of poplar salt: 1. *Populus diversifolia* takes carbonate and hydrogen carbonate ions from groundwater and secretes them from its salt glands. 2. Some organic compounds decompose to carbonate or hydrogen carbonates. 3. When secreted sap is exposed to the air, organic acid is decomposed and the excess alkaline and alkaline earth elements absorb carbon dioxide from the atmosphere. Our experimental results support the third possibility as the most likely origin, and acetate is supposed to play important role to the formation of poplar salt.