

樹木年輪の化学分析から酸性雨の影響を評価する

九州大学理学部助教授 百 島 則 幸

I. はじめに

我々を取り巻く地球環境問題の一つに酸性雨がある。化石燃料の大量消費が酸性雨を引き起こしていることはよく知られているが、やっかいなことに酸性雨は長距離輸送により発生源以外の広範な地域にも広がる。我が国は中国大陸から運ばれてくる硫黄酸化物による酸性雨の影響を受けていることは周知の事実である。世界的にはアメリカ、ヨーロッパ、中国などの地域で深刻な被害が報告されているが、いずれも越境汚染が問題を複雑にしている。

酸性雨の被害は多岐にわたるが、特に、森林生態系の被害は、将来の地球環境に劇的な変化をもたらす恐れがある。森林生態系に酸性雨が与える影響には、酸性物質の葉や幹への直接的な沈着や気孔からの取り込みによる被害も考えられるが、むしろ、酸性雨がもたらす土壤環境の変化によるところが大きいと著者は考えている。

樹木は光合成により二酸化炭素から有機物を作り出しているが、生育に必要な無機元素は周辺土壤から根を通して取り込んでいる。図1に樹木が置かれている栄養環境を模式的に示す。樹木は土壤溶液に溶けている無機元素を水とともに経根吸収する。この土壤溶液中の無機元素の濃度や分布は、生育している樹木にとって重要な問題である。土壤溶液中の無機元素の濃度は、土壤水が接して

いる土壤固相と密接な関係があり、酸性雨が土壤に降下すると中和作用が起こり、土壤固相から無機元素の土壤溶液相への移動が起こる。このため土壤溶液のpHの変化はほとんど起こらないか、無視できるほどの大きさの酸性化に抑えられる。これがよく知られている

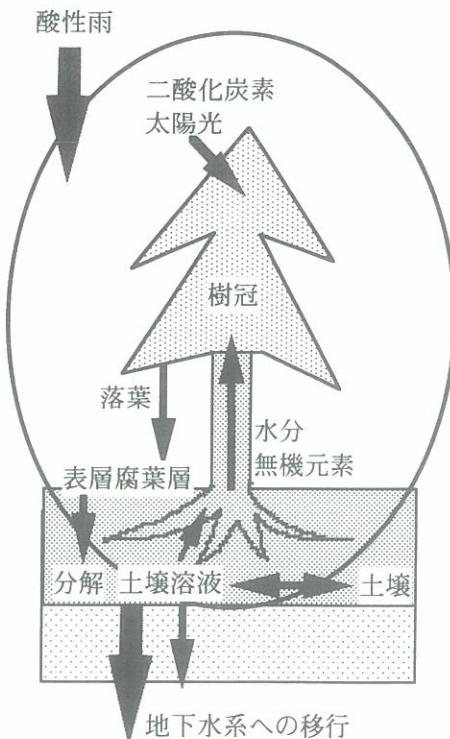


図1 森林生態系の無機元素サイクル

楕円で囲んだ系内を無機元素は循環している。酸性雨の影響で系外の地下水に移行する量は増加する。その結果、樹木が利用できる系内の無機元素は減少する。

土壤の緩衝作用である。土壤の緩衝作用の大小は、酸性雨に対する森林生態系の潜在的な耐久能力の一つである。

図1に示すように、樹木は利用する無機元素をリサイクルしている。根から吸収した無機元素は、代謝に利用され、最終的に葉に移動蓄積する。広葉樹は毎年落葉するし、針葉樹も数年で落葉する。土壤表層に蓄積した落葉は微生物による分解を受け、無機化し、再び樹木に取り込まれる。樹冠に蓄えられている無機元素の占める割合は大きく、森林生態系では80～90%に達するとも言われている。ある意味では、樹木は生活に必要な無機元素のサイクルを自己管理しているとも言えよう。

土壤溶液の一部は地下水系へ移行するが、このとき土壤溶液中の無機元素が流出する。従って、森林生態系からは常に無機元素の一部が失われることになる。酸性雨の降下がない健全な森林生態系では、地下水系に流出した無機元素や木の生長した部分（幹や枝）に取り込まることにより元素サイクル系から隔離された部分は、乾性降下物あるいは地下深部まで入り込んだ根により新たに樹木に取り込まれた分で補われることによりバランスしている。

酸性雨が降下すると土壤の緩衝作用により土壤溶液中の無機元素濃度は増加し、そして地下水へ失われる部分も増える。土壤固相が保持している無機元素量は土壤溶液に移動した分だけ減少することになる。このような状況が長期にわたって続ければ、やがて土壤が保持していた無機元素量は減少し、緩衝能力は弱くなり、土壤pH低下とそれに伴うアルミニウムイオンの增加が起こる。

このような土壤環境の変化は樹木にとっては栄養状態の変化として捉えられる。酸性雨

の降下が始まった初期においては、土壤溶液中の無機元素濃度は土壤の緩衝作用により増加するので、樹木にとっては良好な栄養状態が生まれることになる。このような状態では樹木の生長はよくなるであろうが、やがて土壤の緩衝能力は酸性雨の継続的な降下により低下し、土壤の酸性化が進行する。結果的に土壤環境は貧栄養状態になる。この状態はもはや樹木の生長には致命的であり、森林生態系は衰退し枯死へ向かうことになる。石弘之氏の著書になる「酸性雨」には、ヨーロッパのハルツ山脈で観察された森林生態系の変化が述べられている¹⁾。その一節には次のように書かれている。「山中のハンス・キューネンブルク・ホテルは、大木の上に展望台をつくって客が景色を楽しめるようにしていた。だが、次第に周辺の木が大きくなつて、1970年代後半には見晴らしがすっかり悪くなってしまった。ところが、80年代半ばごろから木の生育が急に悪くなり、木の茂みが透けるようになって、再び、眺めが戻ってきた。この後、集団枯死が始まり、今ではハツル山脈のアッカー山の山頂付近には、木が一本も残っていない」。これは正しく土壤環境に起きた無機元素の変化に対応したものと著者は考えている。森林生態系が酸性雨の影響を受けているのか、もし受けているとすれば影響のどの段階にあるのかを評価することができれば、森林生態系の環境保全にとって極めて有用な情報を得ることができる。

樹木は毎年年輪を形成して成長する。成長に必要な無機元素は土壤溶液から取り込むので、土壤溶液の無機元素情報が年輪に記録される可能性がある。年輪の化学分析から土壤環境の歴史的な変化を過去に遡って評価する道も開けるであろう。しかし、樹木は生きて

いるので無機元素の再配置や移動が年輪間で起これば、有益な情報を得ることはできない。また、吸い上げられた水は、幹の外側部分の辺材（数年から十数年の幅をもつ）を通り樹冠に移動し蒸散している。従って、現在の土壤溶液の情報をもつであろう樹液は、今年形成された年輪だけでなく、過去の年輪にも影響を与えることに注意しなければいけない。幹の内側部分は心材であり、水の移動には関与せず、もっぱら木に強度を与える働きをしているとされている。針葉樹などでは心材化に伴う化学変化により、心材は辺材より濃い色を示すことより、容易に心材と辺材を区別することができる。

ここでは樹木の年輪（木部や材と呼ばれる）に存在している無機元素について化学的な面から説明するとともに、酸性雨影響評価としての年輪の化学分析の可能性について述べる。

2. 年輪中の無機元素の分布

樹木年輪中には土壤溶液から取り込まれた様々な無機元素が存在しているが、主要な金属元素はCa, Mg, Kで樹種には関係しないようである。これらの元素は木部に存在する金属の95%以上を占めている。その他年輪中には微量元素と呼ばれるものがあり、それぞれ年輪中心から樹皮に向かって特徴的な分布をしている。図2にスギ年輪中の金属イオンの分布を示すが、分布パターンは3つに分類することができる。ここではそれぞれのパターンの代表としてCa, KとMnを示している。Caは年輪中心から樹皮に向かって濃度変化は少なく、Srも同様な分布パターンを示す。一方、KとMnは心材辺材の境界を境にして分布が大きく変化している。K濃度は心材で高く、辺材で低い。そして樹皮に近い部分で増加し

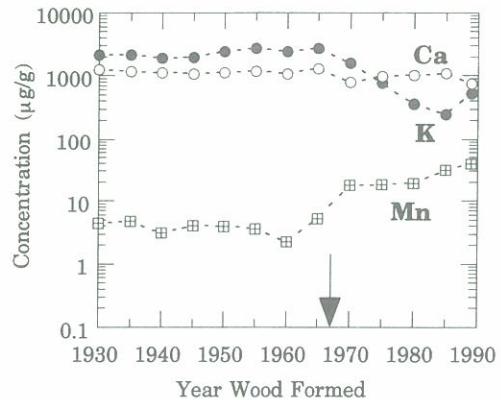


図2 スギ年輪中の元素分布

心材辺材境界は矢印で示す。

ている。Mgもこのような分布パターンを示す。一方、Mn濃度は心材で低く、辺材では樹皮に向かうにつれて高くなっている。Kは心材化に伴い辺材から心材への移行濃縮が起こり、Mnでは逆のことが起こっている。樹木中の個々の無機元素の生理学的意味が十分解明されていないことから、何故このような分布パターンを取るかはっきりしないが、MnはPと同じパターンを示していることから細胞の代謝活動に関係していると推測される。Caは細胞壁の構築に関係しているとされている。このような分布パターンは幹全体に渡っていることが、1本の幹の異なる高さの場所についての分析から確認されている²⁾。

3. 木部中で無機元素の存在する場所

このような無機元素は木部のどこに存在しているのであろうか。切り倒したばかりの木の幹を輪切りにするとなっぶりと水（樹液）が含まれている。この樹液は生木の重量の大部分を占めている。伐採直後の木部を万力などを用いて加圧してやれば樹液を回収することができる。このような方法で樹液を集め無機

元素濃度が測定されている³⁾。また、木部を乾燥して含まれる無機元素濃度を調べ、樹液中濃度と比較をしたところ、樹液中濃度は木部に比べるとかなり低いことがわかった。このことは、無機元素のほとんどが木部そのものに存在していることを意味している。

幹の断面を顕微鏡で覗くとたくさんの孔が見える。この孔は樹液の通り道であり、針葉樹では仮導管と呼ぶ。仮導管は本来は生きた細胞であったものの細胞質が失われてできた孔である。従って、仮導管の内壁は細胞壁である。細胞壁はセルロース骨格を基本として作られており、様々な高分子がそれに織り込まれた複雑な構造をとっている。壁であるが表面は3次元構造であり、水を含みやすいスポンジみたいなものと考えればよいであろう。この細胞壁にはイオン結合により金属を保持することのできる結合サイトが無数に存在している。この結合サイトに無機元素が保持されているのである。正確に言えば金属イオンが細胞壁にイオン結合で保持されている。この結合サイトは非移動性の陰イオンである。

4. 結合サイトの容量と年輪中の分布

木部を酸で洗うと結合サイトに保持されていた金属イオンが水素イオンと置換する。酸洗浄を繰り返すと、細胞壁を水素イオン型(H型)に変換することができる。純粋で十分洗浄して酸を取り除いたH型の試料を、あらかじめpHを調整した塩化カルシウム溶液に入れると、溶液中のカルシウムイオンと細胞壁の水素イオンの交換が起こる。その結果、溶液のpHは低下する。アルカリ溶液を滴下してあらかじめ調整していたpHに戻してやると、再び置換が進行する。このような滴定操作を最初のpHに落ちつくまで繰り返し、最終的に中

和に要したアルカリ量を求めてやれば、交換容量を決めることができる。図3にpH6で求めたスギの交換容量の年輪中の分布を示す。また主要金属であるCa, Mg, Kの合計値を示す。スギでは交換容量は古い年輪ほど高い値を示しているが、辺材ではほぼ一定である。

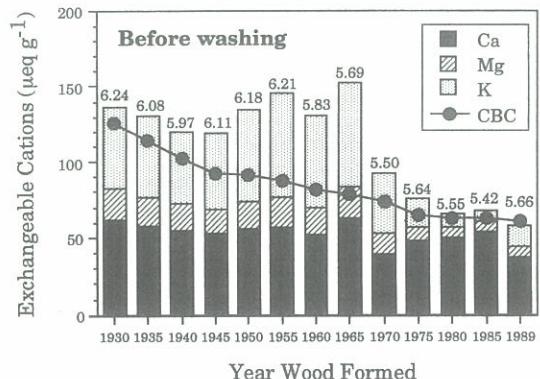


図3 スギ年輪中の交換容量(CBC)と主要無機元素濃度

Ca, Mg, Kの値は棒グラフで示す。棒グラフの上の数字は、試料を少量のイオン交換水と接触させたときのpHである。

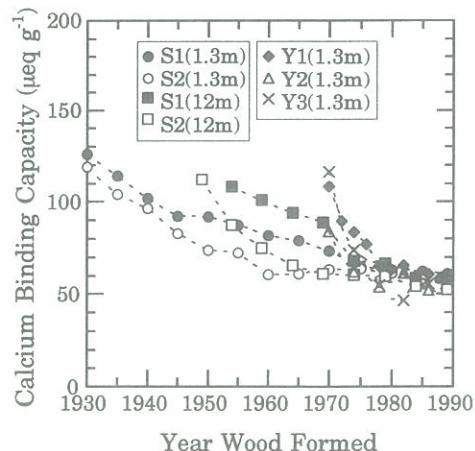


図4 スギ年輪中の交換容量の樹齢依存性

辺材の交換容量は樹齢に関わらずほぼ一定である。心材では中心に向かうほど交換容量は大きくなるが、中心ではほぼ同じ値を示している。

この傾向は樹齢や高さ（分析試料を採取した幹の位置）に関係しないことが図4からわかる。スギの辺材がもっている交換容量の大きさはいずれの試料でも違はないが、心材の交換容量はどの試料も中心に向かって増加している。心材での交換容量の増加は心材化に伴って起こったものと考えられる。レッドスプルース（トウヒの仲間）では交換容量は中心から樹皮に向かって距離の関数として直線的に減少している¹⁾。従って、交換容量の年輪中の分布は樹種によって異なると考えられる。

5. 結合サイトの化学

結合サイトの実態はカルボキシル基を中心とした官能基であると考えられる。先に述べた交換容量のpH依存性を調べたものを図5に示している。交換容量は低いpHでは小さく、pHが増加すると大きくなりpH6~7付近で飽和している。

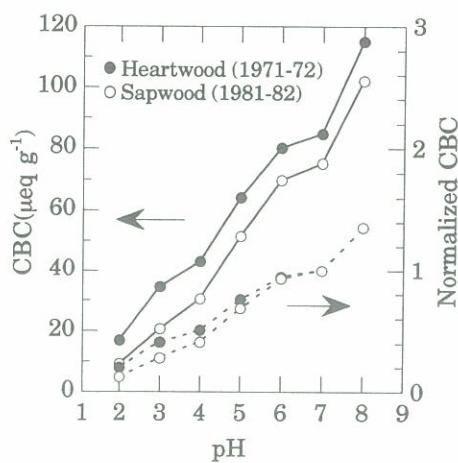


図5 スギの交換容量のpH依存性

交換容量は心材（Heartwood）の方が辺材（Sapwood）より大きい。規格化した交換容量（pH7=1）には、pH3付近に心材化により生成した結合サイトが現れている。

和している。このpH範囲で見られる変化はカルボキシル基に特徴的なパターンである。図3には木部試料をイオン交換水と接触させたときの平衡pHを棒グラフの上に示している。これらの値は樹液のpHに近いものと考えられる。交換容量は図5に示されるようにpH依存性があるので、樹液のpHは結合サイトに保持される金属の量を決定する因子の一つである。スギでは心材化に伴う交換容量の増加が起こっているが、交換容量のpH依存性を規格化したグラフ（図5）に見られるpH3付近の心材の交換容量の増加が、これに対応したものと推定される。心材化により新たに付加された結合サイトは、辺材の結合サイトより強酸的な性質をもつ官能基と考えられる。

さて、スギ木部を水洗いすると大部分のKは容易に溶脱する。もしイオン交換で結合サイトに保持されているならば、水洗いでKを取り除くことはできないはずである。このことからKは結合サイトに保持されていないこと

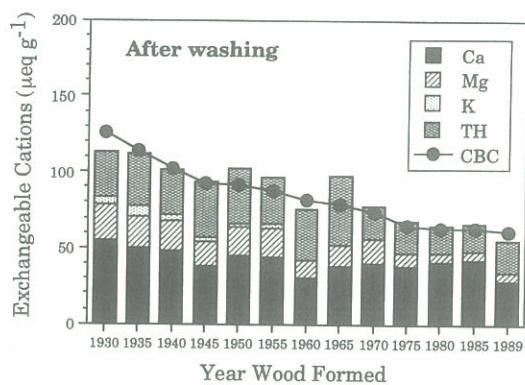


図6 水洗いしたスギ年輪中の主要な金属の濃度

大部分のKは溶脱している。金属の合計値と交換容量（CBC）の差は、結合サイトの水素イオン（TH）で説明される。

がわかる。おそらく有機酸として年輪中にあるものと考えられる。

Kなどの溶脱する成分を水洗いで除いた木部について、交換容量と同様の方法で滴定を行えば、結合サイトに占める水素イオンの量を決定できる。このようにして求めた水素イオンの量 (TH, pH6で滴定) を含めた年輪中の金属イオンの分布を図6に示す。H型の試料から求めた交換容量とCa, Mg, THの合計値はよく一致している。ここでCaやMgは水に溶脱されていないことから結合サイトに保持されていることがわかる。

6. 年輪中の放射能分布

結合サイトに保持されている元素は土壤溶液化学の歴史的な変化を残している可能性がある。しかし、その後の年輪間を越えた移動の有無を評価しておく必要がある。年輪中の放射能分布の分析は年輪間の元素移動について一つの判断材料を与える。

1960年代前半に行われた大気圏内核実験は多くの放射性核種をフォールアウトとして森林生態系にもたらした。フォールアウトの地表面への蓄積の歴史はわかっているので、年輪中の分布と比較すれば年輪間を越える元素移動の有無を調べることができる。大規模な大気圏内核実験が停止されてからすでに30年以上経過しているため、長半減期の放射性核種しか環境中には残っていない。放射性核種はCs-137 (半減期30年) とSr-90 (半減期28年) の分布を紹介する。これらの放射性核種は森林生態系に存在している安定元素と混じり合い樹木に取り込まれる。

図7にCs-137とSr-90のスギ年輪中の分布を示す。森林生態系へのフォールアウトの蓄積は1950年代半ばから始まり、1960年

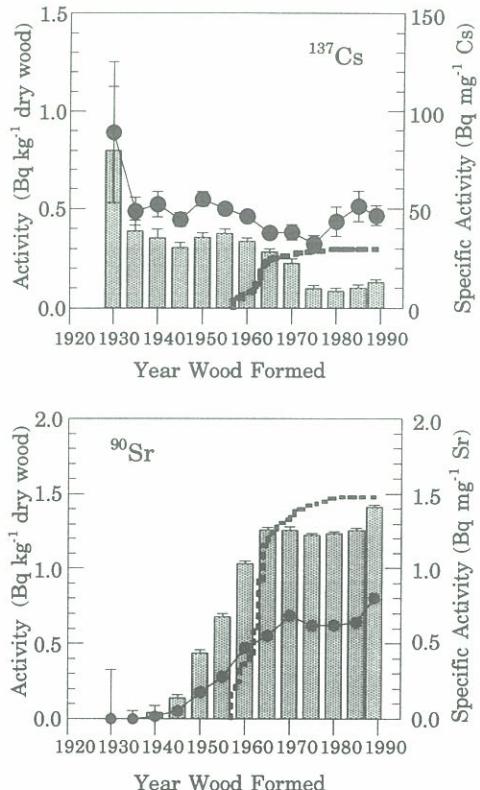


図7 スギ年輪中のCs-137とSr-90の分布

フォールアウトの地表面への蓄積パターンを破線で示す。降下は1960年代前半に集中して起こった。放射能は棒グラフで示し、比放射能は黒丸で示す。

前半まで起こった。大部分の蓄積は核実験が集中した1960年代の前半に起こっている。蓄積パターンを図中に示す。もし、年輪間を越えてSrやCsが移動するのであればフォールアウトの蓄積パターンとは異なった年輪中の分布を示すはずである。先にも述べたように辺材は十数年の幅を持っているので、1954年から始まった大規模なフォールアウトの影響は古い年輪までおよんでいることになる。分析したスギの辺材の幅は、伐採時点(1990年、樹齢77年)で22年であった。このスギは1954年では樹齢37年であったことになる。同程度

の樹齢のスギの辺材の幅は約10年であるので、1954年時点でのスギは10~22年の辺材の幅をもっていたと推定される。

Cs-137の分布は年輪の中心まで及んでいる。そして比放射能 (Cs-137/安定Cs) は中心から樹皮までほぼ一定値を示している。Cs-137は安定Csと完全に混ざっており、年輪間を越えて移動していることを分布は示している。一方、Sr-90は1940年以前の年輪には検出されていない。また、その濃度増加はフォールアウトの蓄積パターンに似ている。このことからSrは年輪間を越えて移動しにくい元素であると判断される。スギはフォールアウトにより森林生態系の土壤環境に起きたSr-90の変化を記録していた。このことから、少なくともSrについては、酸性雨による土壤溶液の変化が年輪中の分布から読み取れると考えられる。

7. 結合サイトの金属分布モデル

土壤溶液の化学が変化しても、樹木はその変化をそのまま樹液に反映するとは限らない。この点についてはまだ解明されていない部分が多く、今後の課題である。一般的に土壤溶液中の金属濃度は希薄である。しかし、毛根表面には細胞壁に存在しているものと同様な結合サイトがある。この結合サイトに金属が保持される結果、毛根表面で金属イオンは高濃度となっている。このことが樹木による金属の取り込みを容易にしていることは間違いない⁵⁾。一般的に、マトリックスに保持されている非移動性の陰イオンと金属イオンの分配はドナンモデルで説明される。このモデルでは金属イオンが高濃度で存在するドナン相を結合サイト近くに仮定している。木部に樹液よりもたくさんの金属イオンが存在している

理由もドナンモデルで説明される。詳しい説明は省くが、電荷が高い金属イオンほどドナン相に入り易い。そのことがCaやMgの細胞壁への保持を容易にしている。溶液のpHが高くなるほど結合サイトに保持される金属の量は増える。レッドスブルースを用いたCaの木部と溶液の分配実験では、実験値はドナンモデルで完全に説明されることがわかっている⁴⁾。細胞壁の結合サイトに保持される金属量は、競合する金属濃度、結合サイトの交換容量、樹液のpHに支配されて変化する。

8. 酸性雨の影響の記録

ドナンモデルは、細胞壁と樹液間の金属イオン分布を化学的に説明している。しかし、土壤溶液変化がどの様に樹液に反映されるかはよくわかつていないことから、現状では定量的に変化を予測することは困難である。しかし、土壤中の金属イオンが増加すれば樹液中の濃度も増加することは間違いない。酸性雨の影響を受けている米国の中イーイングランド地方とア巴拉チア山脈で多数のレッドスブルース年輪中のCaとMgの分布を調べたところ、1950年代に濃度増加が起り、そして1980年代には急激に減少していた。1980年代は急激な濃度減少に対応して生長が悪かったことが狭い年輪幅より確認される⁶⁾。はたして我が国の代表的な樹種であるスギではどの様な変化として現れるであろうか。年輪中の放射能の分析からSrは年輪間を移動せず過去の土壤溶液化学の情報を保持していることを述べた。スギ年輪中の主成分であるCaとSrの濃度の相関を図8に示す。両元素は極めて高い正の相関関係にある。CaとSrはアルカリ土類に属し、よく似た挙動をすることが知られている。レッドスブルース⁴⁾やスギ²⁾の幹の異なる

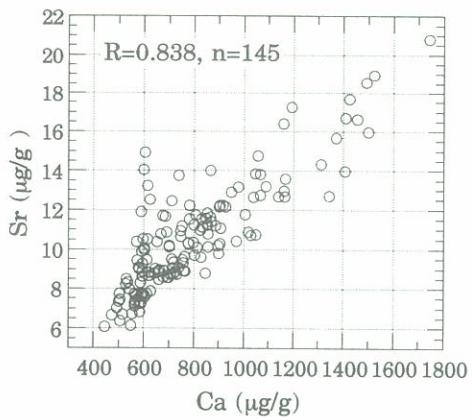


図8 スギ年輪中のSrとCa濃度の関係

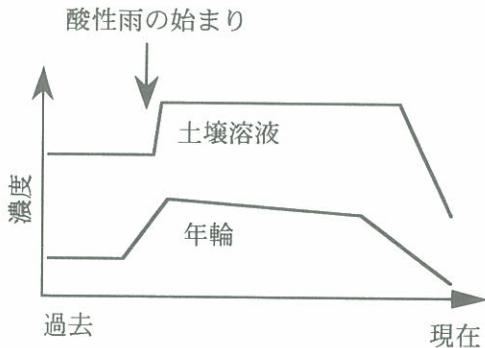


図9 酸性雨の影響のシナリオ

酸性雨降下が始まると土壤溶液中の無機元素濃度が増加する（初期）。この増加の影響は過去の年輪まで導入される。土壤の酸性化が徐々に進行する（中期）。酸性雨の累積降下量が土壤の緩衝能力を越えると、土壤溶液中の無機元素濃度は激減する（末期）。年輪中のCaは土壤溶液中の変化を追従すると予想される。

る高さについて調べられた結果では、CaとSrの年輪中の分布に違いはなかった。以上のことからCaとSrは結合サイトに対する反応性がほとんど同じで、CaもSr同様年輪間を移動しにくい元素と考えられる。

酸性雨の影響を土壤が受けた場合、スギ年輪中の主成分であるCaの変化のシナリオは次のように予測される。細胞壁の交換容量は心材で増加しているが、これは心材化に伴う付

加的なものであるため、変化を予測する場合は無視してかまわないと考えられる。酸性雨により土壤溶液中のCa濃度は、初期の増加、増加した濃度の継続、末期の減少というシナリオをたどるであろう。樹液にこのような変化が取り込まれるとすれば、年輪中のCaはこれを追従した図9に示したようなものになると予想される。

9. スギ年輪中のカルシウム分布

上で予測したCa濃度の変化は幹の高さ方向にはどの様に現れるであろうか。樹液中の金属イオンは細胞壁と相互作用をしながら幹を樹冠に向かって移動していく。カラムに詰めたイオン交換樹脂を丁度逆さまにしたようなものである。酸性雨影響の初期には、土壤の濃度上昇により根からたくさんのが取り込まれる。この樹液に起こった濃度の上昇に対応して、まず幹の下部の細胞壁と樹液間で新しい交換平衡が成立するであろう。そして結合サイトは高いCa濃度に保持される。高濃度の樹液の供給が続けば、順次交換平衡は幹の上部に移動していくと考えられる。従って、酸性雨の影響の初期には、幹の下部には土壤溶液の変化が反映されているが、幹の上部には反映されていない状況が発生する可能性がある。

そこで、福岡県矢部村に生育していた樹齢約40年のスギ19本について、樹高0.3mと1.0mの位置におけるCa濃度の分布を分析し、酸性雨の初期影響があるのかどうかを調べた。これらのスギは目視では酸性雨の影響がない健全木と判断される。樹液の通り道である辺材中の水フラックスは均一ではなく、樹皮側のフラックスが高く、辺材心材境界付近は低いと考えられる。これは、仮導管にあるピッ

トと呼ばれる部分が古い年輪ほど閉塞しているためである。ピットが閉塞した部分はもはや樹液は流れない。このため、現在起こっている土壤溶液の変化はこの部分には導入されない。仮導管はピットが閉塞した時点の樹液情報を記録することになる。年輪には多数の仮導管が存在しているので、一つの年輪には数年から十数年にわたり順次ピットが閉塞していくときの樹液情報が記録されていることになる。

矢部村のスギについて調べたCa濃度分布を図10に示す。心材辺材境界を中心として3年ごとの年輪幅で分析した19本の平均値である。心材における1.0mと0.3mのCa分布は、心材辺材境界に近い部分はよく似ているが、中心部分には違いが見られる。中心部分のずれは木が若い頃の成長によるものとも考えられるがよく理由はわからない。辺材の年輪幅は15年であるが、樹皮側ほど高いCa濃度を示している。辺材の1.0mと0.3mのCa分布を比べると、明らかに0.3mのCa濃度の増加傾向が大きい。先に予測した酸性雨影響の初期における

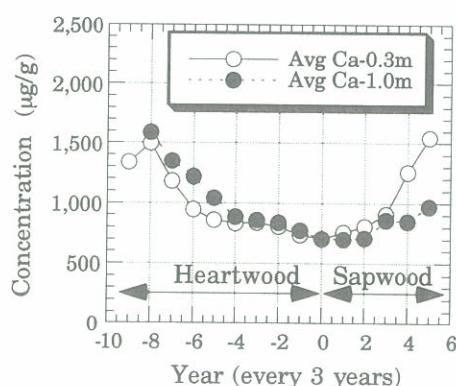


図10 スギ年輪(1.0mと0.3m)のCa分布
横軸は3年ごとに分割した試料番号。辺材(Sapwood)と心材(Heartwood)の境界を0としている。

表1 スギ年輪中(1.0mと0.3m)のCaとMg分布のHotteling検定

	Hotteling T ²	p
Ca	10.0	0.145
Mg	8.44	0.217

る幹の高さ方向の分布に一致している。1.0mと0.3mのCa分布の違いが統計的に有意であるかどうかをHottelingの検定で調べた結果を表1に示す。表にはMgの結果も示している。Caはp = 0.14であり、残念ながら(幸いながら)有意であるとの結果は得られていない(一般的にはp = 0.1で有意とする)。試料数が多いと検定精度は高くなるので、分析試料数を増やすのが一つの方法である。分析したスギが生育していた近辺の土壤pHが測定されている⁷⁾。1958年に測定された値はpH5.08であったが、1991年に測定された値はpH4.57であり、明らかにこのスギ林では土壤の酸性化が進行している。土壤酸性化が、スギ林の加齢に伴うものか酸性雨の影響によるものかは、現状では判断するための材料が不足している。

10. まとめ

樹木年輪中の金属イオンを分析して木が置かれていた過去の状況を知ろうとする研究、特に重金属汚染の歴史を探ろうとした研究は多い⁸⁾。重金属のような微量元素については細胞壁の特定の部分に特異的に固定される可能性がある。このような分布はドナンモデルで説明はできないであろう。Caは木部の主成分であり細胞壁と樹液の分布はドナンモデルで説明され、年輪間を越えて移動しにくい元素である。従って、酸性雨の影響のシナリオを評価する元素として最適である。目視で行わ

れる影響評価は末期的な状態を対象としているので、初期状態は評価できない。年輪分析は影響の初期段階、つまり潜在的な酸性雨影響を評価する手法を与える。矢部村のスギは目視では完全に健全であるが、酸性雨影響の初期段階にある可能性は否定できないと著者は考えている。

参考文献

- 1) 酸性雨, 石弘之, 岩波新書 (1992)
- 2) N.Momoshima, I.Eto, H.Kofuji, Y.Takashima, M.Koike, Y.Imaizumi, T.Harada, Environ.Qual., 24,1141 – 1149 (1995)
- 3) N.Okada, Y.Katayama, T.Nobuchi, Y.Ishimaru , A . Aoki , Mokuzai Gakkaishi 36,1 – 6 (1990)
- 4) N.Momoshima, E.A.Bondietti, Can.J.For.Res.,20,1840 – 1849 (1990)
- 5) H.Sentenac, C.Grignon, Plant Physiol., 68,415 – 419 (1981)
- 6) E.A.Bondietti, N.Momoshima, W.C.Shortle and K.T.Smith, Can.J.For.Res., 20,1850 – 1858 (1990)
- 7) 佐々木重行, 高木潤治, 野田亮, 福岡県森林林業技術センター研究報告, 1,13 – 55 (1996)
- 8) J.Hagemeyer,"Plants As Biomonitorors : Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment",Edited by B.Markert, Weinheim, New York,p. 541 – 563 (1993)