重金属による水生植物の無機栄養元素含量の変化と その水質評価への応用

伊藤 研児^{***}, 松尾 基之^{®****}, 小林 孝彰^{*}

(1994年6月21日受理)

重金属を含む水耕液中でオオカナダモを栽培することにより、植物中の無機栄養元素含量の変化の傾向を調べた。重金属として Cu や Cd を添加すると、オオカナダモはこれらを体内に 100~10000 倍程度に濃縮するほか、Cu 存在下では Na, P, Cl, K, Zn 含量が減少し、Ca, Fe 含量が増加した。他方、Cd 存在下では Mn が減少し、Fe が増加した。このことは、水生植物中の無機栄養元素含量の上記のような増減が、植物の健康状態の指標となるばかりでなく、植物が生育している水の水質評価に使える可能性を示すものである。そこで、実際に都市河川で水生植物を採取し、河川水と水生植物の元素含量との関係について検討した。

1 緒 言

湖沼や河川に生育する水生植物は、環境水中から無機栄養元素を吸収するとともに、種々の重金属を濃縮することが知られている。植物の生長期間に濃縮された汚染質は、その植物が生育した環境水中に含まれていた汚染質のある種の積分値を示しており、汚染の指標とすることが可能である¹⁾。このことを利用した水域の重金属汚染評価に関する研究が幾つか報告されている^{2)~5)}。これらの研究では、鉱山廃水や工場廃水など特定の発生源から比較的高濃度の重金属が排出される地域で、重金属以外の汚染質が少ない水系を対象とし、水生植物中の重金属量を指標として水系の重金属量のある程度推定できることが示されている。

しかし、一般に植物中に濃縮される重金属の量は、水中に共存する他の元素に影響され、その濃縮率が一定にはならない⁶⁾⁷⁾。同様の傾向は水生植物においても当てはまると考えられる。従って、都市域の一般の河川のように、重金属濃度が相対的に低い反面、生活排水の流入量の多い水系について、水生植物中の重金属量のみに基づいて河川水の重金属汚染を評価することは妥当でない

と思われる。

そこで本研究では、水生植物に取り込まれた汚染質の量だけでなく、水生植物に含まれる無機栄養元素にも着目した。これらの無機栄養元素は、植物が通常健康な状態で生育しているときにはその含量がほぼ一定に保たれている⁸⁾が、有害な物質が取り込まれると植物体内の恒常性が崩れ、元素含量が変化すると予想した。その変化の傾向と植物体内の重金属量とを合わせ評価することによって、植物中の重金属量だけに注目して水生植物を指標とする従来の方法に代わる、幅広い水環境に適用できる新しい水質評価方法を提案し、その都市河川における利用の可能性を検討することを本研究の目的とした。

そこで、まず実験室レベルで水耕液中の重金属濃度を低濃度から高濃度まで幅広く設定し、重金属の添加に伴って、水生植物に含まれる無機栄養元素含量がどのように変わるかを調べ、その傾向に基づいて実際の環境水中に生育する水生植物の健康状態を評価し、都市域を流れる河川の水質環境の評価を試みた。

2 実 験

2.1 試 料

水質環境の評価に用いる水生植物は、広い地域に分布し、比較的汚染に強く、幅広い環境条件に適應できることが必要である。更に、水環境の影響を直接受ける沈水植物が望ましい。そこで、これらの諸条件を満たし、植物生理学的な知見の多いオオカナダモ (*Elodea densa*) を

* 東京工業大学大学院総合理工学研究科: 227 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

** 現在 日本たばこ産業(株)海水総合研究所: 256 神奈川県小田原市酒匂 4-13-20

*** 現在 東京大学教養学部化学教室: 153 東京都目黒区駒場 3-8-1

試料に選んだ。オオカナダモは、関東以西の湖沼や河川の浅水中に群生する沈水性の多年草で、低温にも比較的強く、そのままの形で越冬することができる。茎は直径2~3 mm、やや八角形の円筒形で柔らかく、長さは1 m以上に達する。葉は節に4~5個ずつ密に輪生し、鮮緑色広線形である。

2.2 栽培条件

室内実験用には、20~30 cm に生長したオオカナダモを水産業者より購入し、よく水洗した後、生育条件を一定にそろえるために水道水中で1週間予備栽培した。次に、重金属としてCu又はCdを0~10 mg/lの濃度で含む水耕液中で5日間栽培した。光源には20 Wの植物育成用ランプを用い、水温は27°Cに設定した。エアポンプで水中に空気を送り込み、降下物の影響を除去するためビニールハウス内で栽培した。水耕液は、植物の生育に必要な十分の無機栄養分をバランスよく含むことが必要である。そこで、従来から水耕栽培によく用いられている吉村氏液⁹⁾の組成を、Fe要求性の高いオオカナダモのために若干増加させて用いた。この水耕液の組成は、富栄養化した河川・湖沼の組成のモデルになっている。

2.3 元素分析

種々の水耕液中で一定期間栽培したオオカナダモを、蒸留水でよく洗浄した後、電気乾燥器中で85°C、96時間乾燥した。これを粉碎器(柴田 Personal Mill SCM-40A)で粉末にし、更に85°C、4時間乾燥してからデシケーター中で放冷した。この粉末試料をHNO₃-HClO₄-HFによる酸湿式分解により溶液化し、植物の無機栄養元素及び水耕液に加えた重金属元素(Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Cu, Cd)を原子吸光度計(日立180-30)により定量した。又、粉末試料を、そのまま蛍光X線分析計(セイコー電子工業SEA2001L)を用い、P, S, Clをクロレラ(NIES No. 3)を標準物質とした1点検量線法により定量した。

2.4 都市河川の選定

都市河川として、東京都杉並区内を流れる神田川と善福寺川、東京都西部及び神奈川県との境を流れる多摩川水系を選んだ。神田川、善福寺川では自生するオオカナダモを採取したが、多摩川ではオオカナダモは自生していないため、オオカナダモと同属のコカナダモ(*Elodea Nuttalli*)の元素含量に関する既報のデータ¹⁰⁾を用いた。それぞれの水生植物の採取場所をFig. 1に示す。採取

Fig. 1 Sampling locations of aquatic plants in the Tokyo metropolitan area

1) Kandagawa; 2) Zempukujigawa; A) Akikawa; B) Tamagawa(Hamura); C) Tamagawa(Haijima); D) Tamagawa(Sekido); E) Tamagawa (Futako-tamagawa); F) Asakawa

Fig. 2 Variation in the Cu and Cd contents of the aquatic plant grown in culture media with elevated Cu or Cd concentration

は、神田川、善福寺川のオオカナダモが1992年12月、多摩川のコカナダモが1986年4月から6月にかけて行われた。又、植物試料と共に採取した河川水の元素濃度をAASにより求めた。

3 結果及び考察

3.1 重金属添加に伴うオオカナダモ中の元素含量の変化

3.1.1 オオカナダモ中の重金属含量の変化 水道水中で1週間予備栽培した後、Cu又はCdを0.01~10 mg/lの濃度を含む水耕液で5日間栽培したオオカナダモ中のCuとCd含量の変化をFig. 2に示す。オオカ

Table 1 Variation in inorganic nutrient contents of the aquatic plant grown in culture media with elevated Cu or Cd concentration

Sample	Inorganic nutrient content of aquatic plant/mg kg ⁻¹ ± SD									
	Na	Mg	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Zn
Cu-treatment										
Control	13200 ± 500	4580 ± 460	12200 ± 200	2040 ± 100	654 ± 28	61900 ± 5100	9430 ± 350	2570 ± 80	1160 ± 330	349 ± 56
0.01	13000 ± 1600	4770 ± 120	11300 ± 800	1780 ± 100	504 ± 58	48400 ± 2900	10800 ± 500	3910 ± 1160	1530 ± 360	398 ± 37
0.1	10100 ± 500	4850 ± 190	12100 ± 700	1780 ± 50	486 ± 34	46300 ± 6000	11400 ± 400	5540 ± 660	1780 ± 440	366 ± 28
1.0	12100 ± 1200	4660 ± 240	12200 ± 700	2130 ± 250	598 ± 55	48800 ± 3900	10800 ± 800	2570 ± 830	2260 ± 100	342 ± 55
10	4870 ± 900	3660 ± 110	2910 ± 170	1510 ± 80	119 ± 8	3810 ± 850	17800 ± 600	2470 ± 340	2810 ± 380	79.5 ± 7.4
Cd-treatment										
Control	12300 ± 1800	4940 ± 230	12200 ± 1500	2190 ± 100	752 ± 63	58000 ± 2600	10800 ± 1000	3460 ± 710	964 ± 106	310 ± 13
0.01	12400 ± 400	4610 ± 20	11600 ± 800	2090 ± 90	752 ± 67	54100 ± 3200	10700 ± 1000	3170 ± 140	1120 ± 320	427 ± 13
0.1	13600 ± 400	4970 ± 70	10700 ± 700	2010 ± 100	712 ± 36	50100 ± 4200	10800 ± 400	2940 ± 60	953 ± 112	513 ± 221
1.0	14000 ± 3000	4960 ± 40	11800 ± 400	2250 ± 20	738 ± 1	58600 ± 2900	10400 ± 200	2770 ± 90	1080 ± 40	305 ± 24
10	12500 ± 2000	4700 ± 380	11800 ± 1100	2080 ± 120	668 ± 37	51800 ± 2900	10200 ± 200	2660 ± 40	3190 ± 300	319 ± 22

ナダモ中の Cu 及び Cd の元素含量は、水耕液中の各元素濃度の約 100~10000 倍に達し、オオカナダモが水耕液中の重金属を体内に濃縮することが示された。この傾向はアオウキクサ (*Lemna paucicostata*)¹¹⁾ など他の水生植物で観察された傾向と同様である。

3・1・2 オオカナダモ中の無機栄養元素含量の変化

3・1・1 と同様の条件で栽培したオオカナダモの無機栄養元素含量を Table 1 に示す。定量値は 3 個の別々のコニカルビーカーで栽培したオオカナダモについての平均値と標準偏差 (SD) を示す。又、各系ごとに重金属を含まない水耕液でオオカナダモを栽培し、同様の方法で無機栄養元素含量を求めコントロールとした。各元素含量に対する相対標準偏差 (RSD) はほぼ 10% 以内で、重金属の添加に伴う元素含量の変化に比べ十分に小さい値となっている。Cu 添加系及び Cd 添加系におけるコントロール試料は理想的には全く同じ元素含量を示すはずであるが、Cl や Mn のように両者の値が標準偏差の範囲をわずかに超えている元素もある。これは植物の生育過程での生体誤差によるものと考えられる。そこで本研究では、元素の増減を考察する際は元素含量のコントロールに対する濃度比を求め、この値を用いて議論することにした。

3・2 オオカナダモの無機栄養元素含量の変化とその植物生理学的意義

重金属を含まない水耕液で栽培したオオカナダモの元素含量に対する、Cu 10 mg/l、Cd 10 mg/l の水耕液で栽培したオオカナダモ中に含まれる元素の濃度比 ($[M]_{\text{Heavy metal}}/[M]_{\text{Control}}$) を Fig. 3 に示す。オオカナダモ中の各元素含量の変化は、加える重金属元素の種類

Fig. 3 Ratio of inorganic nutrient contents of the aquatic plant grown in culture media containing heavy metal (Cu or Cd 10 mg dm⁻³) to those of the control plant

で異なっている。すなわち、Cu の添加では体内の Na、P、Cl、K、Zn 含量が減少し、Ca、Fe が増加するのに対し、Cd の添加では Mn の減少と Fe の増加のみが見られた。

Cu の毒性発現のメカニズムとして、細胞膜や細胞壁に対し直接的に障害を引き起こすことが知られており¹²⁾、Na、P、Cl、K、Zn のような細胞質に多く含まれている成分が細胞膜、細胞壁の損傷に伴って細胞外へ流出するものと考えられる。これに対し Ca と Fe は、細胞壁、細胞質に多く含まれている元素であるにもかかわらず含量が増加している。植物中での Ca の生理作用として、生体膜の構造と機能の維持への関与が知られてお

り、Cu によるオオカナダモ中の Ca 含量の増加は、Cu の膜障害により損傷を受けた生体膜を修復するため、Ca 要求性が高まり能動的に植物体内に取り込まれたものと考えられる。Fe は、植物中でタンパクと結合し、カタラーゼ、チトクロム *c* などの鉄タンパクとなって電子伝達や酸化還元反応の触媒など生体維持の上で重要な役割を演じている。そのため Ca と同様、植物の Fe 要求性が高まって能動的に取り込まれたものと考えられる。

Cd の毒性発現は、主に特定の酵素系との反応によるものと考えられている¹²⁾。そのため、細胞質に多く含まれている Na, P, Cl, K, Zn のような元素の減少は観察されず、Mn のように植物中で酵素系に關与する元素の吸収を抑制することが考えられる。これに対し、Fe は Mn と同様に酵素系に關与する元素であるにもかかわらず含量の増加が見られた。Cd 障害を受けた場合にも、Fe が能動的に体内に取り込まれるとすると、重金属障害を受けた水生植物における Fe の役割は大きいと思われるが、ここでは論じない。

3・3 無機栄養元素含量変化の水質評価への応用

オオカナダモの無機栄養元素含量は、重金属の添加に伴って大きく変化することが室内実験で明らかになった (Table 1, Fig. 3)。無機元素含量の増減は、植物に加える重金属により異なるため、植物の元素含量の増減の度合い及びパターンにより植物の健康状態の把握及び水系環境における汚染物質の指標としての利用が可能であると考えられる。すなわち、Cu による障害を受けている水生植物では Na, P, Cl, K, Zn など細胞質や細胞膜に多く含まれている成分が減少し、Ca, Fe が増加するのに対し、Cd 障害を受けている植物では Mn のような植物の酵素系に關与する元素の取り込みが抑制され、Fe が増加する。

このような無機栄養元素含量の変化は、重金属に限らず、植物にストレスを与える他の物質、例えば界面活性剤、酸性物質などによっても起こることが予想される。従って、種々のストレスに対する無機栄養元素含量の増減パターンを調べ、データを蓄積すれば、水域の汚染質の特定と一定期間の平均濃度レベルの推定が可能であると考えられる。

今回の室内実験で加えた重金属の濃度は 0, 0.01, 0.1, 1.0, 10 mg/l であるが、実際に無機栄養元素含量に大きく変化が見られたのは 1, 10 mg/l と比較的高濃度の水耕液で栽培した場合のみであった。これは、栽培期間が 5 日と短いため、実際の水域で長期にわたって生育す

る水生植物ではより低い重金属濃度で無機栄養元素含量が変化するものと考えられる。又、実験では供試植物として沈水植物であるオオカナダモを用いたが、植物種により水系の汚染質に対する耐性は様々であり、その生育できる環境条件は限られてくる。そこで、ある水系に生育する数種の水生植物を選定しその植物中の元素含量を調べることにより、植物が生育している期間中の包括的な水質環境の評価を行うことが可能であると考えられる。又、水生植物が生育していない水域においても、オオカナダモなどの水生植物を一定期間その水域で栽培することにより、その水系の水質環境評価に適用することが可能であると考えられる。

3・4 水生植物による都市河川の水質評価

実際に都市域を流れる河川で採取したオオカナダモ及び同属のコカナダモについて、生育する河川水中の溶存元素濃度と水生植物の元素含量との相関を検討した。試料を採取した神田川と善福寺川は、都市域を流れる代表的な河川で、その水質は 1 年を通してあるいは昼と夜でも変動幅があると考えられる。このような河川の水質を評価するためには、水を直接採取し直接汚染質の測定をするよりも、生育する水生植物種及びその元素含量の変化を調べることにより、一定期間の積分値として河川の汚染物質の負荷を評価するほうが有用であると考えられる。又、多摩川は、上流から下流にかけて水質の変化が激しい河川である。これらの地域で採取した植物試料と河川水の主要元素及び重金属元素の定量値を Table 2 に示す。神田川、善福寺川の 6 か所で採取したオオカナダモの定量値はおよそ一定の値を示し、重金属を加えない水耕液で栽培したオオカナダモと比べて P と K の含量がやや少ないのみで、ほぼ同様の元素含量を示していた。すなわち、神田川、善福寺川の水質はオオカナダモの無機栄養元素含量のみから評価すると、良好なものであると推定された。これに対し、多摩川ではコカナダモの K 含量は上流から下流に移るに従って著しく減少し、Fe, Cu, Cd 含量の増加傾向が見られた (Fig. 4)。又、多摩川の支流である浅川で他の地点と比べて高い重金属含量を示しており、無機栄養元素のうち、K 含量の減少と Fe の増加傾向が観察された。このように、多摩川下流域及び浅川で採取した水生植物中の重金属含量と無機栄養元素含量の増減の傾向には、室内実験で得られた傾向とよく似たものが見られた。又、これらの地点で採水した河川水中の K 濃度の変化は必ずしも水生植物中の K 含量の変化とは対応していないことが分かった。従ってこのことは、多摩川下流域及び浅川では水

Table 2 Inorganic nutrient and heavy metal contents of the aquatic plant collected from metropolitan rivers (a), and their concentrations in the river water (b).

(a)

Sample		Content of aquatic plant/mg kg ⁻¹									
No.	Location in Fig. 1	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Cu	Cd
1	Kandagawa	8550	1420	389	39800	9190	3240	1960	440	50.9	14.3
2	Zenpukujigawa	9640	1640	442	48300	9540	1880	2440	715	78.9	25.5
A†	Akikawa	—	—	—	62900	11300	514	1200	190	16.0	0.863
B†	Tamagawa (Hamura)	—	—	—	59100	13200	404	1420	119	10.3	0.385
C†	Tamagawa (Haijima)	—	—	—	42900	10500	675	3120	746	54.5	2.26
D†	Tamagawa (Sekido)	—	—	—	31200	11100	1370	6000	551	51.6	1.58
E†	Tamagawa (Futakotamagawa)	—	—	—	35400	10600	1750	2520	379	76.7	1.28
F†	Asakawa	—	—	—	37200	11600	879	8090	508	119	4.39

(b)

Sample		Concentration in river water/mg dm ⁻³								
No.	Location in Fig. 1	Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Zn	Cu	Cd
1	Kandagawa	32.9	9.30	21.6	7.73	0.013	0.170	0.026	—	—
2	Zenpukujigawa	10.2	0.953	18.7	9.29	<0.01	0.062	0.028	—	—
A [†]	Akikawa	5.00	1.20	10.8	1.45	<0.01	0.105	<0.01	0.97×10 ⁻³	N.D.
B [†]	Tamagawa (Hamura)	4.28	1.01	14.2	1.16	<0.01	0.109	<0.01	0.83×10 ⁻³	N.D.
C [†]	Tamagawa (Haijima)	6.35	1.51	16.4	1.66	<0.01	0.097	0.019	1.46×10 ⁻³	N.D.
D [†]	Tamagawa (Sekido)	18.7	3.54	18.2	3.81	0.022	0.412	0.013	5.13×10 ⁻³	N.D.
E [†]	Tamagawa (Futakotamagawa)	22.9	4.02	21.4	4.18	0.040	0.334	0.012	3.49×10 ⁻³	N.D.
F [†]	Asakawa	13.9	2.57	14.6	3.53	0.022	0.389	0.022	4.47×10 ⁻³	0.07×10 ⁻³

N.D.: not detected; —: not determined, †: ref. 10

Fig. 4 Potassium, iron and copper contents of the aquatic plant collected at various points from metropolitan rivers and their concentrations in the river water

Sampling points A ~ F are shown in Fig. 1. Numerical data source is ref. 10. Bar: metal content of aquatic plant: □ K ($\times 10^{-2}$); ▨ Fe ($\times 10^{-1}$); ■ Cu [Plot] metal concentration in river water: ○ K; □ Fe ($\times 10$); △ Cu ($\times 10^3$)

水生植物に対する汚染質として Cu の影響がある可能性を示すものと考えられる。

以上, 環境水中に Cu, Cd などの重金属が含まれていると, 水生植物はその重金属を体内に濃縮するばかりでなく, それに伴い無機栄養元素の変化が見られることが室内実験で明らかになった. この挙動を利用し, 河川・湖沼に広く分布する水生植物の元素含量の変化を水質の評価に応用できる可能性が示された.

(1991 年 11 月, 環境科学会 1991 年会において一部発表)

文 献

- 1) 山添文雄: ぶんせき, **1978**, 157.
- 2) W. H. O. Ernst, M. Marquenne-van der Werff: *Arch. Hydrobiol.*, **83**, 356 (1978).
- 3) W. G. Franzin, G. A. McFarlane: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **24**, 597 (1980).
- 4) P. M. Stokes, S. I. Dreier: *Environ. Pollut.*, **5(B)**, 255 (1983).

- 5) M. Lenka, K. K. Panda, B. B. Panda: *Environ. Pollut.*, **66**, 89 (1990).
- 6) M. K. John: *Environ. Pollut.*, **11**, 85 (1976).
- 7) 深見元弘, 齊藤浩一, 堤 道雄: 日土壤肥誌, **59**, 410 (1988).
- 8) L. Taiz, E. Zeiger: "*Plant Physiology*", (1991), (The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Redwood).
- 9) 達山和紀, 江川 宏, 山岸建文: 雑草研究, **22**, 151 (1977).
- 10) 三坂祐介: "水生植物の元素含量から評価された多摩川の水質環境", 東工大大学院総合理工学研究科化学環境工学専攻修士論文 (1986).
- 11) Y. Nasu, M. Kugimoto: *Environ. Pollut.*, **32(A)**, 201 (1983).
- 12) 太田安定, 森下豊昭, 橘 泰憲, 岩橋 誠 訳: "植物の環境と生理", pp. 219~255 (1985), (学会出版センター); {A. H. Fitter, R. K. M. Hay: "*Environmental Physiology of Plants*", (1981), (Academic Press)}.

Variation in inorganic nutrient contents of an aquatic plant cultured under heavy-metal stress and its application to monitoring of water quality. Kenji ITO, Motoyuki MATSUO and Takaaki KOBAYASHI (Department of Environmental Chemistry and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 227; K. I. present address: Sea Water Science Research Laboratory, Japan Tobacco Inc., 4-13-20, Sakawa, Odawara-shi, Kanagawa 256; M. M. present address: Department of Chemistry, College of Arts and Sciences, The University of Tokyo, 3-8-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153)

Inorganic nutrient elements in an aquatic plant (*Elodea densa*) have been determined as a function of Cu and Cd concentrations in the culture medium. The added Cu and Cd influenced in different ways the Na, K, Ca, Fe and Zn contents measured by atomic absorption spectrophotometry as well as P and Cl contents determined by fluorescent X-ray analysis: The concentrations of Na, P, Cl, K and Zn decreased, while those of Ca and Fe increased, with an increase in the Cu concentration. Elevated Cd concentrations caused a decrease in Mn and an increase in Fe. These observations suggest that distribution of inorganic nutrients and the heavy metal contents of the plant could supply information not only on the health condition of the plant but on factors in the water environment adverse for the plant. Concentration patterns of inorganic nutrient elements for aquatic plants collected from metropolitan rivers have enabled us to estimate the water quality in terms of the plant composition.

(Received June 21, 1994)

Keyword phrases

aquatic plant; inorganic nutrient elements; heavy metals; health condition of the plant; monitoring of the water quality.