

植物に対する重金属の毒性と錯生成定数との関係

高松 武次郎*

植物の生育には、C, H, O, N, P, S, K, Ca, Mg などの多量栄養元素の他に、Fe, Mn, Zn, Cu, B, Moなどの微量元素の存在が必須であることが知られているが、Seを必要とするマメ科植物やCo, Vなどを必要とする藻類が存在すること、また、高感度の分析を行えば殆ど全ての元素が植物体中に検出されることなどから、植物はさらに多くの元素を利用して生育していると考えられる。そのため、これらの元素が欠乏すると植物は健全に生育することができない（欠乏症）。また逆に、ある元素、特に重金属などが過剰に存在しても植物の生育は阻害される（過剰症）。Fig. 1はこの関係を模式的に示したもので、植物体中の元素濃度には一定の適正範囲があって、その範囲を越えると生育阻害が起こることを表している（Ulrich & Hills, 1967）。従って、こ

の植物体中元素濃度—生育量曲線を元素毎に多くの植物種について求めておけば、実際に生育阻害が発生した場合に、その原因となっている元素を、植物体の元素組成の分析から特定することができる。この観点から、健全な生育を示す植物体の元素濃度の上限や下限値を明かにする研究が進められてきたが（例えば、Davis et al., 1978; Macnicol & Beckett, 1985）。多くの元素と植物種の組み合わせを網羅するには未だ至ってない。そこで本研究では、上限値に限定して、それが元素のどのような化学特性と関連しているかを明かにし、植物体中濃度—生育量曲線が得られていない元素についても上限値を予測することを目的とした。

植物体（茎葉）に上限値を越えて過剰に取り込まれた元素は、重要な代謝系に直接作用

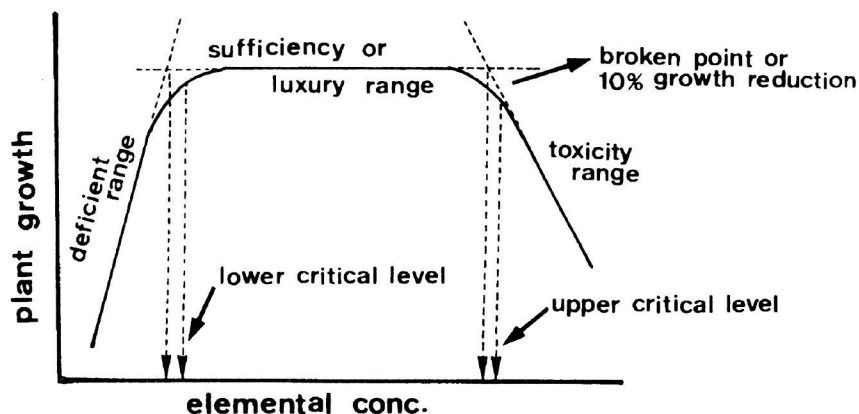


Fig. 1 Generalized plot of plant growth (or yield of plant dry matter) as a function of elemental concentration in selected plant tissue (after Ulrich and Hills).

* 国立環境研究所

できる位置にあるため、その生育阻害の程度（毒性）はおおまかには、たんぱく、酵素、核酸、ATPなどのアミノ酸やリン酸残基との相互作用の強さで評価できるはずである。すなわち、カチオン性元素の毒性はアミノ酸やリン酸との結合性に、またアニオン性元素の毒性はリン酸との類似性などに関連付けられると思われる。ここでは、農作物について求められた二価金属の上限值（C.L., 単位： μ mole/g, 上述の曲線の折点での濃度あるいは生育が10%抑制される時の濃度；Macnicol & Beckett, 1985）をその金属のグリシンとの錯生成定数（ K_1 ）と硫化物溶解度（ K_{s_0} ）に関連付けることを試みた。Table 1 には、用いたC.L.値を、農作物や野生の草本植物で報告されている適正元素濃度の平均値（N.L., μ mole/g）と共に示した。金属-グリシン錯体

は、金属が植物体中で生理活性タンパクのアミノ基やカルボキシル基と結合してそれを失活させる度合を、硫化物溶解度は、金属がタンパクのチオール基と結合してそれを失活させる度合を、それぞれ評価するために指標として選んだものである。後者の値にはむしろ金属-システイン錯生成定数などを用いるのが良いと思われるが、本研究で取り上げた金属種の中には、システインとの錯生成定数が報告されていないものもあるので、便宜的に硫化物溶解度を用いた。その結果、Fig. 2に見られる様に、 $\log \{ \Delta C / (1 + mN.L.) \}$ と $-pK_1 + npK_{s_0}$ の間に良い直線関係が成立することが分かった。ここで ΔC とはC.L.-N.L.のことである。結果から、植物の茎葉部に過剰に取り込まれた金属は、生理活性タンパクのカルボキシル基、アミノ基、チオール基などと

Table 1 Average critical and normal tissue concentrations of divalent toxic cations in plants

element	$-pK_1$	pK_{s_0}	$-pK_1 + 0.5pK_{s_0}$	N.L.		C.L.	
				μ g/g	μ mole/g	μ g/g	μ mole/g
Mn	3.4	15	10.9	75 \pm 49(50)	1.4	1060 \pm 1160(36)	19.3
Ni	6.2	21	16.7	2.2 \pm 1.7(33)	3.7 $\times 10^{-2}$	27 \pm 18(13)	4.6 $\times 10^{-1}$
Cu	8.6	36	26.6	9.9 \pm 4.2(103)	1.6 $\times 10^{-1}$	20 \pm 12(27)	3.1 $\times 10^{-1}$
Zn	5.5	25	18.0	54 \pm 40(105)	8.3 $\times 10^{-1}$	270 \pm 160(31)	4.2
Cd	4.8	27	18.3	0.70 \pm 0.67(42)	6.3 $\times 10^{-3}$	37 \pm 41(44)	3.3 $\times 10^{-1}$
Ba	0.8	-	0.8 ^a	6.7 \pm 4.2(11)	4.9 $\times 10^{-2}$	1170 \pm 620(3)	8.5
Hg	10.3	52	36.3	0.17 \pm 0.12(30)	8.5 $\times 10^{-4}$	2 \pm 1(2)	1.0 $\times 10^{-2}$
Pb	5.5	28	19.5	0.74 \pm 0.62(12)	3.6 $\times 10^{-3}$	35(1)	1.7 $\times 10^{-1}$

Concentration: based on the dried materials. (): number of data. K_1 : stability constants with glycine; K_{s_0} : solubility products of sulfides; cited from "Stability Constant of Metal-Ion Complexes" compiled by L. G. Sillen and A. E. Martell, The Chem. Soc., London(1964). ^a: approximated by $-pK_1$. N.L.(normal level): cited from 1)岡田往子ら, 家政学雑誌, 37, 245(1986); 2)G. Capannesi et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 110, 379(1987); 3)R. M. Awadallah et al., ibid., 98, 235(1986); 4)河島達郎, 日化誌, 1983, 1814; 5)H. Schorin, L. Piccioni, Adv. X-Ray Anal., 27, 563(1984); 6)J. T. Hutton, K. Norrish, X-Ray Spectrom., 6, 12(1977); 7)P. P. Coetzee et al., Fresenius Z. Anal. Chem., 223, 254(1986); 8)農林水産技術会議事務局編, "植物の金属元素含量に関するデータ収録", (1977); その他. C.L.(critical level): cited from R. D. Macnicol, P. H. T. Beckett, Plant and Soil, 85, 107(1985).

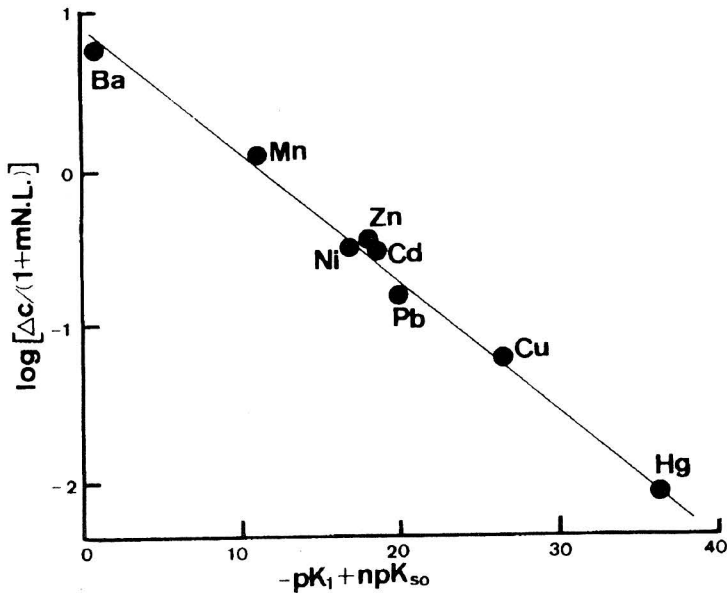


Fig. 2 Relationship between critical tissue concentrations in plants and complex formation constants of divalent toxic cations.

$$\Delta c = C.L. - N.L., \quad 1+mN.L. = \text{tolerance factor } (m = 10), \\ n = 0.5.$$

結合することによってその毒性を発現していることが示唆された。なお、 n と m は係数で、Fig. 1のプロットが最も良い直線性を示す様に決定した（ここでは、 $n=0.5$, $m=10$ とした）。また、 $1+mN.L.$ は”耐性因子”とも呼べるもので、植物は、 $N.L.$ の高い元素ほど、 K_1 や K_{so} から直接予想されるよりも高濃度にまで、生育阻害を受けずに含有できることを示している。これは多量に必要とする元素に対する植物の緩衝作用の一種で、元素を豊富に利用できる時にできるだけ多量の元素を吸収しておき、欠乏に備える防御機構の現れとも考えられる。さらに n は、過剰の金属によって発現される毒性の内、チオール基の阻害が原因で引き起こされる毒性の程度を表す係数と考えられる。

本研究では、植物の茎葉中に過剰に取り込まれた元素の毒性が、元素の生理活性物質への結合に起因するものであることを明瞭に示

すことができた。得られた結果はまた、以下の研究にも応用できると考えられる。1) 2種以上の金属の複合毒性を考える場合に、それらの金属に同一の毒性尺度を与え、規格化することができる。2) 植物種を限定して求めた正確な n と m の値から、植物の種特性が比較できる。例えば n を用いて、チオール基が重要な生理活性部位として働いている度合を植物種間で比較することなどが可能である。3) 特定の元素を添加した培養液で水耕栽培した植物の生育結果から、培地中元素濃度—生育量曲線を作成し、これを同じ植物種で求めた植物体中元素濃度—生育量曲線と比較することによって、根から茎葉に達するまでの過程で、選択的に吸収や移行が抑えられている元素種を明かにすることができる。

引用文献

Davis, R.D., P.H.T. Beckett & E. Wollan (1978) Critical levels of twenty potentially toxic elements in young spring barley. *Plant and Soil*, 49, 395-408.

Macnicol, R.D. & P.H.T. Beckett (1985) Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. *Plant and Soil*, 85, 107-129.

Ulrich, A. & F. J. Hills (1967) Principles and practices of plant analysis pp.11-24. *In Soil testing and plant analysis* (ed. G. W. Hardy). Soil Sci. Soc. Am. Special Pub., 2, Madison, Wisconsin.