

琵琶湖水圏における水生植物の重金属集積

辻 康介*・浅山拓馬*・西田和真**・原田英美子**

序論

重金属集積植物 (hyperaccumulator) は、その地上部 (主に葉および茎) に高濃度の重金属を含有し、なおかつ生育阻害を受けない植物で、現在までに世界で約 500 種が知られている (Baker et al. 1989; Pollard et al. 2014)。重金属集積植物は、その特異な性質に興味を持たれるとともに、産業への応用が期待されている。例えば、ファイトレメディエーションは、環境中の汚染物質を、植物を用いて吸収・分解する技術で、植物を利用して環境中の重金属を吸収させて除去する手法が考えられる (Leitenmaier and Küpper 2013)。ファイトマイニングは、有用金属元素を植物を利用して効率的に回収する技術である。これらの手法には重金属集積植物が利用可能であると考えられる。

重金属集積植物は、その定義が示すように、これまで主に陸生の植物で研究が進められてきた。筆者らの研究グループは、水生植物の重金属集積性に着目し、琵琶湖水圏へのアクセスの良さを生かした研究を進めている。琵琶湖東岸の下石寺集落環濠 (滋賀県彦根市、北緯 35 度 14 分、東経 136 度 10 分) をまず主なフィールドと定め、2011 年 9 月に水生植物の採集と重金属の集積を調査した。その結果、オオカナダモ (*Egeria densa*) に著しい Mn の集積が認められた。その最大濃度は、陸生の Mn 集積植物に匹敵する 18,000 ppm という値であった (Tsuji et al., *submitted*)。さらに、オオカナダモを

2012 年 - 2014 年の 3 年間にわたり毎月調査し Mn 濃度を測定した。その結果、春先から夏にかけて高く、バイオマスが増加する秋にかけて減少する、再現性のある季節変動が見られた。個体別の最大蓄積量は 56,000 mg/kg にも上った。

オオカナダモは単子葉植物綱トチカガミ科オオカナダモ属、雌雄異株の沈水植物であり、日本の多くの地域で冬でも枯死せずにバイオマスを小さくし越冬する。南米原産で、植物生理学に用いる実験植物として 1920 年代に日本に持ち込まれた植物が帰化したとされている (角野 1994; Kadono 2004)。日本国内では北海道を除く全国各地の湖沼、河川、水路に群生しており栄養繁殖で分布を広げている。さらに特定外来種に指定されており、1970 年代以降に琵琶湖で大量繁殖し、景観の悪化や漁業の妨げとなっている。これまで、除去されたオオカナダモは主に廃棄物として処理されている。

オオカナダモの Mn 高集積は、屋内実験では再現できないことから、何らかの環境要因に影響されていることが考えられた。このため現在、付着微生物群の評価を含めて現在継続して調査を進めている。

本稿では、オオカナダモの Mn 集積性と、約 1 万トンといわれる琵琶湖の膨大な水生植物バイオマスを利用する可能性を探るため、調査範囲を琵琶湖の広い地域に拡大してオオカナダモの採集と環境調査を行った結果について報告

*滋賀県立大学・環境科学部・環境動態学専攻 **滋賀県立大学・環境科学部・生物資源管理学科

第 299 回京都化学者クラブ例会 (平成 27 年 5 月 9 日) 講演

する。さらに、水生植物から Mn を回収する手法の開発についても検討を行った。

結果

1. 琵琶湖水圏各地で採集したオオカナダモの金属集積

彦根市の下石寺集落環濠に加え、北湖の調査地として3か所、南湖の調査地として1か所を選び、オオカナダモを採集した(図1, 表1)。植物を洗浄、乾燥後、硝酸と過酸化水素を用いて湿式分解し、ICP-OES(誘導結合プラズマ発光分光分析法)を用いて金属の定量分析を行っ

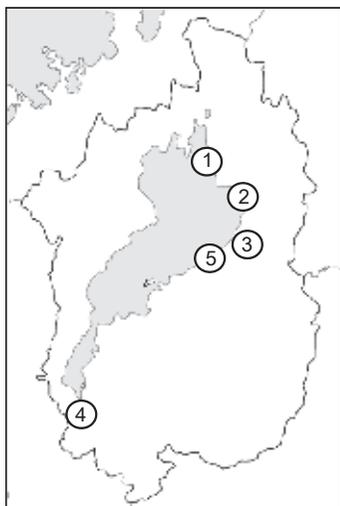


図1 琵琶湖水圏のオオカナダモ採集地
①-③は北湖, ④は南湖, ⑤は下石寺環濠の位置を示す。

表1 琵琶湖水圏のオオカナダモ採集地

採集地	現地環境	GPS情報
①	北湖 長浜市湖北町, 湖岸から約150m 離れた小島付近	北緯 35度 25分 東経 136度 11分
②	北湖 長浜市港町, 長浜港付近の湖岸	北緯 35度 22分 東経 136度 15分
③	北湖 彦根市尾末町付近, 旧彦根港	北緯 35度 14分 東経 136度 15分
④	南湖 大津市黒津, 瀬田川洗堰北側	北緯 34度 56分 東経 135度 54分

採集地は図1の地図上の番号①-④に対応している。

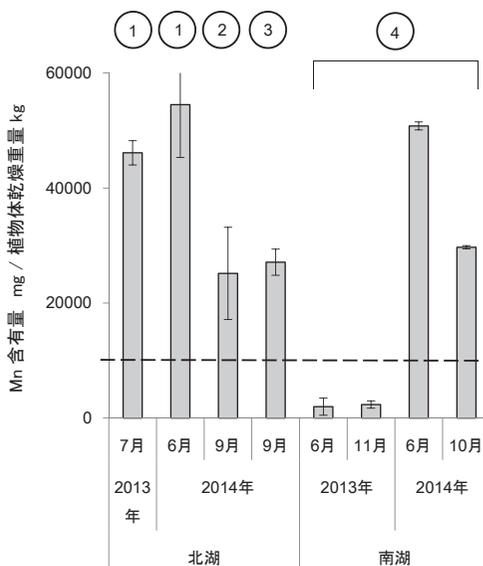


図2 北湖および南湖で採集されたオオカナダモの Mn 含有量
北湖の採集地①-③, および南湖の採集地④の場所は図1の地図と対応している。

た。北湖で採集した全ての植物体と、南湖で2014年6月と10月に採集した植物体で Mn 集積植物の基準値 10,000 mg/kg を超える Mn 集積量を示した(図2)。北湖における最大 Mn 集積量は 54,000 mg/kg, 南湖では 50,000 mg/kg であった。しかし、2013年6月, 11月に採取したオオカナダモでは, Mn 集積植物の基準値には達していなかった。このように, オオカナダモの Mn 集積量に採取地や採集年で差がみられた。その原因として, オオカナダモの Mn 集積能に個体差があるか, もしくは野外の複数の環境要因が寄与していることが考えられた。

2. オオカナダモバイオマスからの Mn 回収の試み

下石寺集落では, 毎年10月に「溝さらい」と称して, 環濠の水を落として一斉清掃を行い, ゴミとともに水生植物の除去を行っている。

2012年の清掃の際に、環濠で生育しているオオカナダモを全て採集した。採集したオオカナダモの総量は、乾燥重量で11.00 kgであった。

前述したファイトマイニングによるMnの回収法の開発のため、オオカナダモ乾燥植物体を利用した手法の開発を試みた。Mn集積植物体からMnを回収する手法としては、ウコギ科の樹木であるコシアブラ (*Chengioplanax sciadophylloides*) 葉を利用し、水もしくは希塩酸で抽出する方法、もしくはマッフル炉で灰化し、硝酸と過酸化水素に溶解、水酸化カリウム水溶液などを加えてアルカリ性 (pH8-9) として沈殿を得る方法が提案されている (Mizuno et al. 2013)。また、放射光蛍光X線を利用して水耕栽培したオオカナダモ葉の元素分布を可

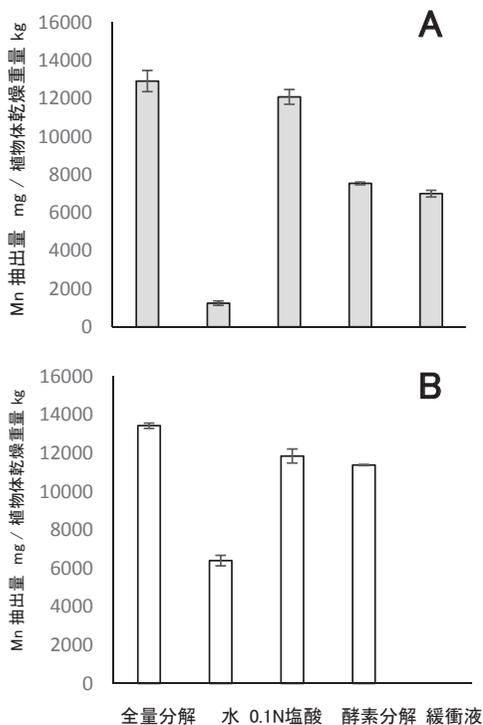


図3 植物から調製した抽出液中のMn濃度。A) オオカナダモおよびB) コシアブラ葉の値を示す。

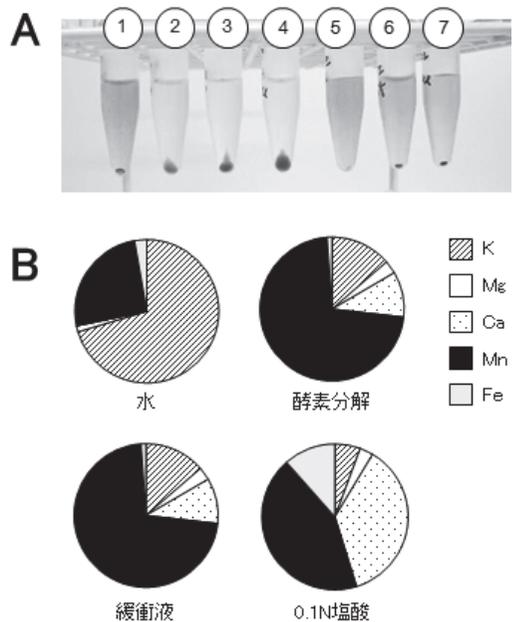


図4 抽出液のアルカリ化により得られたMnの沈殿と純度
A) 左から①オオカナダモの水処理区、②酵素分解処理区、③酢酸ナトリウム緩衝液処理区、④0.1N塩酸処理区、⑤コシアブラの水処理区、⑥酵素分解処理区、⑦0.1N塩酸処理区をアルカリ化することにより生じたMnを含む沈殿物。B) オオカナダモの抽出液①-④より得られた沈殿に含まれるMnの純度。

視化した研究によると、Mnは他の金属とともに細胞壁に分布していた (Kowata et al. 2014)。これらの先行研究を踏まえて、洗浄・乾燥・粉碎したオオカナダモを用いて、水抽出区、0.1N塩酸抽出区に加えて、細胞壁分解酵素 (0.2% セルラーゼ、0.2% ペクチナーゼ、酢酸ナトリウム緩衝溶液、pH4.5) 処理区、酵素を加えない緩衝溶液のみ (pH4.5) の処理区を設け、Mn抽出効率を比較した (図3, 4)。

酸分解でオオカナダモの全Mn含有量を測定した結果、乾燥重量当たり12,910 mg/kgであった (図3A)。洗浄・乾燥・粉碎後に細胞壁酵素分解を行った植物体からは7,720 mg/kgのMnを回収できた。これは全量Mnの58.4%

に当たる。また、分解酵素を加えていない緩衝溶液のみの処理区でも、全量の54.2%に当たる7,180 mg/kgのMnが回収できた。水に植物体を加えて振とうした処理区では全量の9.6%である1,240 mg/kg、0.1N塩酸に植物体を加えて振とうした処理区では全量の93.6%である12,070 mg/kgのMnが回収できた。コシアブラを同様に酸分解して金属全量を測定した結果、Mn含有量はオオカナダモとほぼ同程度の13,420 mg/kgであった(図3B)。抽出による回収率はオオカナダモと同様に0.1N塩酸による抽出が最も多く88.2%であり、水による抽出が46.8%と最も少なかった。

調製した各抽出液にNaOH水溶液を加え、抽出液をpH9としたところ、抽出したMnを沈殿として得ることができた(図4A)。得られた沈殿の量、純度を評価した。オオカナダモは緩衝液処理区における沈殿物中にはKとCa、Mg、Feが混在しているが、Mn含有量は72%となり、最も純度の高いMnを回収できた(図4B)。続いて酵素分解処理区が70%、0.1N塩酸処理区が43%、水処理区が26%であった。

本研究で示したようにオオカナダモからのMn抽出においては灰化を行わなくとも弱酸性の溶液で植物体を振とうすることでMnをある程度抽出することができた。この結果を生かすことで、低コストのファイトマイニング法の開発に繋がると考えられた。

考察

ファイトマイニングの手法開発として、前述のコシアブラを用いたMn資源回収法の他、ヒョウタンゴケの原糸体を用いた金やレアメタル回収の可能性(井藤賀ら2010)などが報告されている。Mnはレアメタルの1つであり、製鉄業界では欠かせない素材である。日本でも

国家的備蓄が義務付けられている。しかしながら、1950年代以降の鉱物資源の輸入自由化に伴い鉱山は次々と閉鎖され、現在南アフリカやオーストラリアからの輸入に依存している。オオカナダモを用いたファイトマイニングで水圏のMnを効率的に回収することにより、国産マンガンの生産の可能性が開けるのではないかと考えられた。

しかし、下石寺集落環濠での植物の回収に要する人件費と抽出処理に用いる試薬代等の費用を合わせたファイトマイニングのコストを試算したところ、現状では採算はとれないことが分かった。オオカナダモをそのままMnの回収に利用することは、現状では経済的に難しいと考えられるが、Mn高集積の要因をつきとめることで新たな展開が期待できると考えている。

謝辞

本プロジェクトに参加した滋賀県立大学環境科学部・生物資源管理学科の学生諸氏(白木望美、井上翔太、奥田絵里奈、林千鶴)および長谷川博名誉教授に謝意を表します。琵琶湖水圏での継続的な調査にご協力いただきました、西川時男氏をはじめとする下石寺集落の方々にお礼を申し上げます。Mnのファイトマイニング法に関しては、水野隆文博士(三重大学生物資源学研究所)にコシアブラ葉をご供与頂くとともに、貴重なご助言を頂きました。本研究は、文部省科学研究費補助金(基盤研究C、課題番号24510103、15K00595)の支援を受けて行われました。最後に、水生植物の採集と鑑別について研究の初期からご指導いただいた故・浜端悦治准教授(滋賀県立大学・環境科学部・環境生態学科)に心よりお礼を申し上げます。

引用文献

- Baker AJM, Brooks RR (1989) Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements- a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery* **1**: 81-126.
- 角野卓郎 (1994) 日本水草図鑑, 文一総合出版, 東京, p25.
- Kadono Y (2004) Alien Aquatic Plants Naturalized in Japan: History and Present Status. *Global Environmental Research* **8**: 163-169.
- Kowata H, Nagakawa Y, Sakurai N, Hokura A, Terada Y, Hasegawa H, Harada E (2014) Radiocesium accumulation in *Egeria densa*, a submerged plant - possible mechanism of cesium absorption. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **29**: 868-874.
- 井藤賀操, 本間善弘, 中塚清次, 小松由佳梨, 川上智, 榊原均 (2010) ヒョウタンゴケによる水環境保全と金属資源回収技術. *植物の生長調節* **45**: 64-72.
- Leitenmaier B, Küpper H (2013) Compartmentation and complexation of metals in hyperaccumulator plants. *Frontiers in Plant Science* **4**: Article 374, 1-13.
- Mizuno T, Emori K, Ito S (2013) Manganese hyperaccumulation from non-contaminated soil in *Chengiopanax sciadophylloides* Franch. et Sav. and its correlation with calcium accumulation. *Soil Science and Plant Nutrition* **59**: 591-602.
- Tsuji K, Asayama T, Shiraki N, Inoue S, Okuda E, Hayashi C, Nishida K, Hasegawa H, Harada E, Epiphytic bacteria responsible to Mn-accumulation in a submerged plant *Egeria densa.*, submitted
- Pollard AJ, Reeves RD, Baker AJM (2014) Facultative hyperaccumulation of heavy metals and metalloids. *Plant Science* **217-218**: 8-17.