

## 河川の水生植物を用いた水質モニタリングの基礎的研究

—水生植物における Cu, Zn の濃度とその吸収—

渡辺義人\*・渡辺圭子\*\*

### はじめに

河川をはじめとする自然水域の重金属に係わる水質を評価するには、水中の重金属を分析することが最も直接的な方法である。しかし、一般に自然水中の重金属はきわめて微量なので、より精度の高い分析値を期待するためにはかなりの熟練を要する。又、ある時点における平均的な濃度を知らうとするならば、時間的、空間的に多くの試料を採取し、分析しなくてはならない。特に水質の変動のはげしい河川ではこのことは必須である。そこで、もし調査の目的が濃度そのものを知ることよりも、一定基準との対比や、他の水域との現況の比較をするなど、一水域の重金属量のレベルを相対的に評価することにあるならば、ある時点の、その水域における水質の、より恒常的な状態を反映している水生植物を対象とし、その生体中の重金属量を知ることによって、水中の重金属の大小を相対的に判定する方法が考えられる。この場合、重金属濃度は水中よりも生体中の方がはるかに高いため、分析の面でも取り扱いやすくなることも利点の一つである。ある特定の生物種を用いた重金属汚染のモニタリングは、この考え方に基づいたものである。

本研究は、河川における重金属汚染判定を目的とした水生植物によるモニタリングの実用化を計るべく、Cu, Zn を対象に、各水生植物の濃縮係数、吸収特性および吸収速度について、調査検討したものである。

水生植物をモニターとした重金属の吸収に関する研究は、国内では小堀(1972)、河野ら(1978)、中田ら(1978)、国外ではKeeney et al (1976)、Melhuus et al (1978)、Stephen et al (1981)など、いくつかの報告があるが、水質モニタリングを確立する上で、その基礎的知見は、まだきわめて不十分である。

水生植物による重金属の吸収濃縮の研究は、水質保全といった実用的な面のみならず、水圏における重金属の分布、挙動に関する地球化学的研究にも資するものであり、今後の一層の発展が期待される。

### 調査地点および材料

水中および水生植物中の重金属濃度の調査は、主に角間川と千曲川を対象に行った。角間川は真田町を流れる小河川で、調査地点は横沢地籍である。この調査地点付近にはかなり広い範囲にわたって、毎年春と秋に、石面に大量のクラドホラが繁茂する。千曲川は、上田市大墓場地籍を主な調査地点とし、そのほかに上田市を中心に上流、下流合わせて4地点でサンプリングを行った。比較水域としては、矢出沢川(上田市)、吉田堰(真田町)および諏訪湖など三つの湖沼を対象にした。野外実験は千曲川大墓場地点で行った。

調査した水生植物は、大型の着生藻類であるクラドホラ(*Cladophora glomerata* カワシオグサ)を中心に、付着物と水草および植物プランクトンである。石面付着物も、その主体は着生藻類(多くは微細藻類からなる)であるが、そのほかに、流下の過程で吸着したり、沈んだ粘土やシルトなどの無機物や有機物が含まれており、これを着生藻類と明確に分別することは甚だ困難なので、ここでは着生藻類とは別途に扱った。クラドホラは藻体が糸状で、十分に生育したものは10cm以上にもなるので、クラドホラだけを単独に採取することが可能であり、又付着した土砂も、洗って除去することが出来るなど、着生藻類による重金属吸収の実験、研究には格好の材料である。

### 方 法

#### 1. 実験方法

材料としてクラドホラを用い、室内および野外において、次の様な方法で重金属吸収実験を行った。

**室内実験** 角間川から採取したクラドホラを蒸留水で洗浄して、水を切ったのち、生重量で30gづつ9ケに分け、それぞれシャーレの上に置き、シャーレごとナイロンストッキングの布地で包み、ホーローびきのバットにならべて入れた。Cu, Zn 溶液は、実験室の水道水をそのまま用いた。この水道水は、長期にわたってかなり一定のCu, Zn 濃度を示すことが予備実験から確かめ

\* 信州大学繊維学部 \*\* 新光電気(株)

られている。又、この水道水は千曲川の水を原水としているので、栄養塩は十分に含まれている。水道水をシャワーによってバット全面にかゝるように72時間、連続して散水した。その間、経時的にクラドホラの包みを順次とり出し、Cu、Znの吸収を調べた。

**野外実験** 角間川から採取した、クラドホラの付着している礫をモニターとして、千曲川大墓場地点に沈め、55時間放置し、実験開始時と終了時における重金属量の差から吸収量を求めた。表1は、実験に用いた礫の表面に付着しているクラドホラの被覆面積とクロロフィルの現存量を示した。

表1. モニターとして用いた石の表面積とクロロフィルa現存量

番号	石の表面積 (cm <sup>2</sup> )	クロロフィルa現存量 (mg/m <sup>2</sup> )
1	289.1	694
2	90.6	1321
3	144.8	933
4	94.8	127

## 2. 分析方法

**水中のCu、Zn** 試水を孔径1μのガラスファイバーフィルター(ホワットマン社製GF/C)で濾過したのち、その濾液に塩酸を加えて保存し、分析に供した。分析は、n-酢酸ブチル-DDTC法で抽出し、Cuは5cmセルを用いた比色法で、又Znは原子吸光法により測定した。

**水生植物中のCu、Zn** クラドホラと水草は、採取した現場で良く水洗したのち、研究室にて再度蒸留水により洗浄し、風乾した。付着物については、礫の表面からブラッシではぎとり、遠心機にて試料を分離した。植物プランクトンは、マイクロキステスについては、水面より容器で掬いとり、その他はプランクトンネットで採集し、遠心分離により、浮上又は沈でんした試料を集積した。このようにして処理した各試料を、さらに105℃で乾燥後、乳ばちにて粉砕し、分析試料とした。

Cu、Znの分析は、これらの試料を王水一過塩素酸で分解したのち、その処理液を原子吸光法で行った。

## 結果と考察

### 1. 河川水中のCu、Zn濃度

水生植物における各重金属の濃縮係数や吸収特性を知るためには、各水生植物が生育している河川水中の溶解性重金属量を明らかにしておかなければならない。そこで、角間川、横沢地点と、千曲川、大墓場地の二地点におけるCu、Zn濃度について調査を行った。その結果を表2および表3に示す。

表2は角間川についてのもので、クラドホラの繁茂する春と秋を中心に調査が行われている。Cuをみると、ほとんどが1μg/l以下であり、変動も少く、0.6μg/lとかなり一定の濃度を示した。ZnはCuよりも10倍程高く、その平均値は約6μg/lである。表3の千曲川についてみると、Cu、Znともに、その濃度のレベルは角間川よりもいくらか高くなっている。しかし、両河川のCu/Zn比をみると、いずれも0.14前後でよく似た値を示している。因みに、これらの値を森田(1950)が調査した各地の河川の平均値、Cu 1.5μg/l、Zn 4.5μg/lと比較すると、Cuが低く、Znがやや高い傾向にあり、その結果、Cu/Zn比は森田のCu/Zn比0.35の半分以下になっており、微量元素からみた両河川の水質の特徴があらわれている。

表2. 河川水中のCu、Zn濃度(角間川横沢地点)

調査年月日	Cu μg/l	Zn μg/l	Cu/Zn
780509	0.6	4.6	0.13
0530	1.3	12.5	0.10
1011	0.7	3.8	0.18
1108	0.5	4.5	0.11
1211	0.4	2.5	0.16
790120	0.4	6.1	0.07
0226	0.6	4.6	0.12
0518	0.5	9.9	0.05
1013	0.2	10.8	0.02
1115	0.7	2.2	0.32
1212	0.6	3.0	0.20
平均値	0.6	5.9	0.13

表3. 河川水中のCu、Zn濃度(千曲川大墓場地点)

調査年月日	Cu μg/l	Zn μg/l	Cu/Zn
780516	1.7	7.3	0.23
790426	0.9	12.9	0.07
0518	0.9	6.1	0.15
1212	0.9	5.8	0.16
平均値	1.1	8.0	0.14

### 2. 水生植物のCu、Zn濃度

表4~表8は各水生植物中のCu、Zn濃度の分析結果を示した。

表4と表5はクラドホラについてのものである。表4は角間川で採取したもので、その調査は河川水の調査と同時にされている。Cuは5μg/kg前後ときわめて一

定した値を示し、河川水のCu濃度と同様に、変動は小さい。ZnはCuの4倍前後で、河川水の場合の10倍にくらべて、その比率はかなり小さくなっている。

表5は千曲川およびその他の水域で採取したクラドホラである。Cu、Znともに、いずれの水域も角間川より高く、Cuで3倍、Znで3~4倍となっている。これらの値は、各水域の河川水中のCu、Zn濃度と、角間川のCu、Zn濃度の差にくらべてかなり大きく、同じクラドホラでも、水域によって、水中からの重金属の吸収濃縮の大きさが異なることを示している。

表4. クラドホラ中のCu、Zn濃度（角間川）

調査年月日	Cu mg/kg	Zn mg/kg	Cu/Zn
780530	5.3	21.9	0.24
1011	3.9	30.4	0.13
1108	—	23.9	—
1211	—	27.2	—
790120	3.9	12.7	0.31
0226	6.3	19.4	0.33
0328	—	13.0	—
0518	6.6	25.8	0.26
1013	—	29.2	—
1115	7.8	28.5	0.27
1212	4.0	16.2	0.25
平均値	5.4	22.6	0.26

表5. クラドホラ中のCu、Zn濃度  
（千曲川、その他の水域）

調査地点	調査年月日	Cu mg/kg	Zn mg/kg	Cu/Zn
千曲川 <sup>(1)</sup>	790426	16.8	73.5	0.23
〃	1212	10.5	52.0	0.20
矢出沢川 <sup>(2)</sup>	0426	16.1	80.7	0.20
吉田堰 <sup>(3)</sup>	0426	13.3	63.6	0.21

(1)大墓場地点 (2)上田市金井付近  
(3)真田町良泉寺付近

表6は、千曲川の石面付着物についてのものである。一見して、Cu、Znともにクラドホラにくらべてかなり高い濃度であることがわかる。同じ千曲川のクラドホラと比較して4~5倍、角間川のクラドホラに対しては一桁大きい値となっている。このように、石面付着物が同じ着生藻類を主体としていながら、クラドホラよりも高い重金属濃度を与えている要因は、付着物中の着生藻類

が、大部分微細藻類からなっているので、単位重量当りの体表面積は、大型のクラドホラよりもかなり大きく、それだけ吸収量も大きくなるためと考えられる。その上、種々の無機物や有機物の沈でん、吸着により、物理的に持ち込まれた分も加わって、付着物中のCu、Zn濃度を高めていると思われる。

表6. 石面付着物中のCu、Zn濃度（千曲川）

調査地点	調査年月日	Cu mg/kg	Zn mg/kg	Cu/Zn
佐久・塩名田	790731	60.4	308	0.20
上田・大墓場	780516	37.6	154	0.24
依田川合流点	790731	59.5	288	0.21
坂城・ねずみ橋	〃	54.0	325	0.17
更埴・千曲橋	〃	50.3	293	0.17
	平均値	52.4	274	0.20

表7は水草の場合で、いずれも沈水植物である。採取した場所は、バイカモが上流の海の口、その他は中流域の島河原付近である、上流で採取したバイカモが最も低く、その他の水草は、種類が異なるものの、Cu、Znともにほぼ近似した値を示している。Cuは千曲川産のクラドホラに近い値であるが、Znは付着物に匹敵する高濃度である。著者らが行った諏訪湖と霞ヶ浦における水草の重金属調査によると（渡辺ら、1976）、同じ水域でも、又生活形態が同じでも、水草の種類によっては、重金属の濃度にかんがいのちがいが見られるのが知られている。したがって、水草をモニターとして用いる場合には、種類による重金属の吸収特性を十分に吟味しておく必要がある。

表7. 水草中のCu、Zn濃度（千曲川）

水草の種類*	Cu mg/kg	Zn mg/kg	Cu/Zn
バイカモ	10.0	160.4	0.07
エビモ	22.8	193.8	0.12
コカナダモ	23.6	228.6	0.10
コバノヒルムシロ	18.3	195.4	0.09

\*調査年月日 790731

表8には、河川の水生植物と比較するために、湖沼の植物プランクトンの分析結果を示した。常田池、諏訪湖ともに、毎年、夏にミクロキステスの“水の華”が発生する典型的な過栄養の湖沼である。両湖のミクロキステスとも、Cu、Znは角間川のクラドホラと同じレベルの濃度である。このように、かなり汚染が著しい水域にもかかわらず、両湖の植物プランクトンが、水生植物とし

ては、比較的低い濃度を維持しているのは、細胞濃度が高く、細胞間で競争的に重金属を吸収するので、単位細胞当りの吸収量が減少するためと考えられる(藤田 1975)。菅平ダム湖のシネドラの Zn 濃度が、かなり高い値を与えているが、これは菅平ダム湖の水中の Zn 濃度が  $35 \mu\text{g}/\ell$  と諏訪湖や常田池の 3 倍以上も高いことに起因すると思われる。

表 8. 植物プランクトン中の Cu、Zn 濃度

主要種	採取水域	採取年月日	Cu	Zn	Cu/Zn
			mg/kg	mg/kg	
ミクロキステス	上田市常田池	780826	4.3	16.5	0.26
〃	諏訪湖	780724	9.5	34.8	0.27
シネドラ	菅平ダム湖	790623	10.7	121.6	0.09

### 3. 水生植物の濃縮係数と Cu/Zn 比

水生植物の種類によって、又水域のちがいで、水中から Cu、Zn の吸収濃縮の傾向にどのような特徴があるかを見るために、これまでの調査結果をもとに、濃縮係数を算出した。なお、一般には、濃縮係数は、水中の重金属濃度と、生物の生重量当りの重金属濃度比で表わされているが、ここでは乾重量当りの比として算出している。表 9 はその算出結果をまとめて示したものである。これによると、Cu、Zn ともに付着物が最も大きいものの、全般的には、水生植物の種類によって、Cu、Zn ともそれ程大きなちがいはない。植物プランクトンの

表 9. 各水生植物の平均濃縮係数\* (最小値-最大値)

水生植物	水域	Cu	Zn
クラドホラ	角間川	$8.7 \times 10^3$ ( $4 \times 10^3 - 1.3 \times 10^4$ )	$5.6 \times 10^3$ ( $1.8 \times 10^3 - 6.3 \times 10^3$ )
	千曲川	$1.5 \times 10^4$ ( $1.2 \times 10^4 - 1.9 \times 10^4$ )	$7.3 \times 10^3$ ( $5.7 \times 10^3 - 9 \times 10^3$ )
	その他	$2.1 \times 10^4$ ( $1.6 \times 10^4 - 2.7 \times 10^4$ )	$7.9 \times 10^3$ ( $5.3 \times 10^3 - 1 \times 10^4$ )
付着物	千曲川	$3.2 \times 10^4$ ( $2.2 \times 10^4 - 4.0 \times 10^4$ )	$2.2 \times 10^4$ ( $1.7 \times 10^4 - 3 \times 10^4$ )
水草	千曲川	$1.9 \times 10^4$ ( $1.2 \times 10^4 - 3.3 \times 10^4$ )	$1.6 \times 10^4$ ( $1.1 \times 10^4 - 2 \times 10^4$ )
植物プランクトン	諏訪湖 他	$6.5 \times 10^3$ ( $3 \times 10^3 - 1.3 \times 10^4$ )	$2.7 \times 10^3$ ( $1.8 \times 10^3 - 3 \times 10^3$ )

$$* \text{濃縮係数} = \frac{\text{水生植物乾重量当りの重金属濃度}}{\text{水中の溶解性重金属濃度}}$$

Zn を除くと、ほとんどが  $10^4$  オーダーである。水域別にみると、水中の Cu、Zn 濃度が高いところで、濃縮係数を比較すると、水生植物の種類や水域のちがいにかわらず、僅かではあるが、明らかに Cu の方が Zn よりも高い値を示している。

次に、水生植物による重金属の吸収特性を検討するために、各水生植物中の Cu と Zn の濃度の相関関係を図 1 に示した。これによると、水生植物は、Cu と Zn の存在比が 0.2 と 0.09 の二つの回帰直線に近接する二つのグループに分けられることがわかる。前者に属するのが各水域のクラドホラと付着物およびミクロキステスである。後者は主に水草である。河川水中の Cu、Zn 濃度のところでふれたように、水中の Cu、Zn の濃度比は、角間川、千曲川ともにほぼ 0.14 前後で

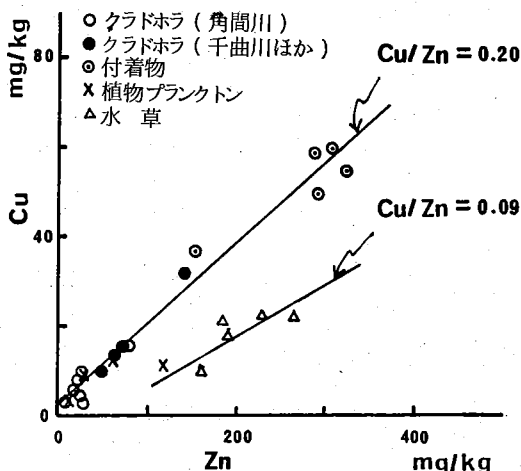


図 1. 水生植物中の Cu、Zn 濃度の相関

ある。このことは、水生植物が、水中の Cu/Zn 比とは異った比率で、Cu、Zn を吸収蓄積していることを示している。しかもその吸収の比率は水生植物の種類によって異なり、クラドホラなどは、Zn より Cu を積極的に吸収していることになる。中田ら (1978) は、相模川産のエビモとコカナダモの重金属調査を行っているが、両者の Cu、Zn 濃度は異なるものの、Cu/Zn 比はいずれも 0.1 以下と、千曲川同様、Cu に比べて Zn がかなり高くなっている。しかし、前述した諏訪湖と霞ヶ浦 (渡辺ら 1976) では、その水草の Cu/Zn 比は 0.2 に近いものが多い。相模川も諏訪湖、霞ヶ浦の場合も、調査時点の水中の Cu、Zn 濃度が明らかでないので、単純には比較出来ないが、水草の Cu/Zn 比 0.1 以下という低

い値が、必ずしも水草の共通した特徴とは云えないようである。水草のCu/Zn比をさめる要因については今後の検討課題としたい。

#### 4. 着生藻類による重金属の吸収速度

水生植物によるCu, Znの吸収速度については、河野ら(1978)の着生藻類による実験や坂口ら(1977)のクロレラを用いた研究が報告されている。しかし、いずれも高濃度の重金属溶液を対象としたもので、実際の水域に近い低濃度についての知見は少い。そこで、クラドホラをモニターとして、室内および実際の河川において、Cu, Znの吸収実験を行い、平衡状態に達するまでの吸収速度の推定を試みた。

先づ室内実験について述べる。表10は実験に用いた水道水中の平均Cu, Zn濃度とクラドホラの初期のCu, Zn濃度である。これで見ると、水道水中のCu濃度のレベルは角間川のそれと大差はないが、Znは角間川の10倍以上の濃度である。図2は、室内吸収実験におけるクラドホラ中のCu, Zn濃度の経時変化である。Znは最初の6時間までに、かなり早い速度で吸収され、クラドホラに蓄積されている。12時間後にはほぼ平衡に達する。18時間後におけるクラドホラ中のZn濃度は120 mg/kgと、初期の約10倍となり、水道水と角間川水中のZn濃度比とほぼ同じになっている。Cuについてみると、実験開始時のクラドホラのCu濃度よりも高くなることはなく、ほとんど吸収蓄積されていないことがわかる。こ

表 10. 室内吸収実験に用いた水道水およびクラドホラ中のCu, Zn濃度

試料	Cu	Zn
水道水 $\mu\text{g}/\ell$	0.9	67.3
クラドホラ $\text{mg}/\text{kg}$	6.3	13.0

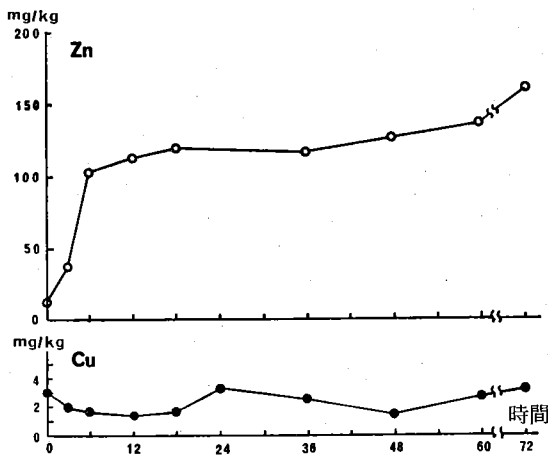


図 2. 室内実験におけるクラドホラ中のCu, Zn濃度の経時変化

れは角間川と水道水のCu濃度の差がきわめて、小さいことによると思われる。そこで、Znについて、実験開始時からほぼ直線的に増加している6時間目までの吸収速度を試算すると、 $0.1 \mu\text{g}/\text{g}/\text{min}$ となる。

次に、野外実験として、千曲川において、角間川のクラドホラをモニターとして行った吸収実験の結果を図3に示す。1は実験開始時、2は実験終了時(実験開始より55時間後)のクラドホラ、3は比較のために、実験を行った地点の千曲産クラドホラの各Zn, Cu濃度をあらわしている。これで見るとCu, Znとも、実験終了時には、初期の約2倍の濃度になっている。この実験では、経時的にクラドホラ中のCu, Zn濃度の変化をしらべていないので、平衡状態に達するまでの確かな時間は明らかではないが、千曲川産のクラドホラのCu, Zn濃度から判断して、この実験終了時にはほぼ平衡状態に達しているとみなして差支えない。今、仮りに実験開始時から55時間まで、モニターのCu, Zn濃度が直線的に増加したとして、吸収速度を試算すると、Cu  $0.002 \mu\text{g}/\text{g}/\text{min}$ , Zn  $0.01 \mu\text{g}/\text{g}/\text{min}$ となり、Znは室内実験の $1/10$ となる。

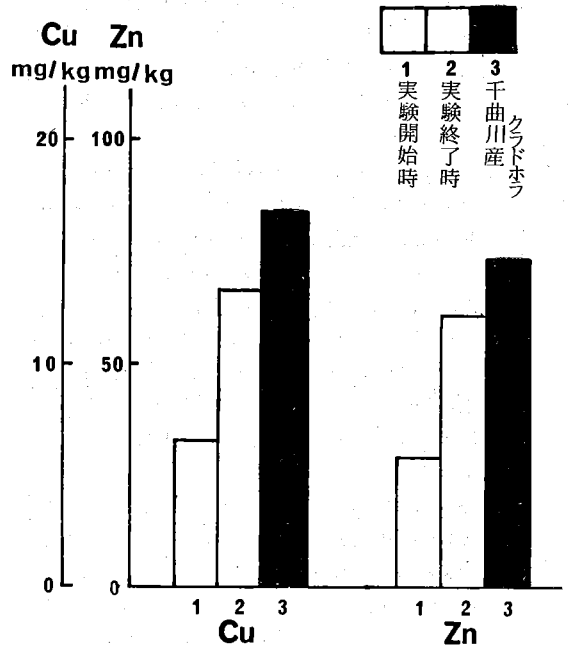


図 3. 野外吸収実験における実験開始時および終了時(55時間後)のクラドホラ中のCu, Zn濃度

河野ら(1978)は、千曲川産クラドホラを用いて、 $800 \mu\text{g}/\ell$ のCu, Zn溶液中で吸収実験を行っているが、そのクラドホラ中のCu, Zn濃度の経時変化から吸収速度を推定すると、実験開始時10分でCu, Znともおよそ

8  $\mu\text{g/g}/\text{min}$ となる。坂口ら(1977)はクロレラを用いたCuの吸収実験で、Cu溶液の濃度が2000  $\mu\text{g/l}$ の時に、それぞれの吸収速度を、およそ16  $\mu\text{g/g}/\text{min}$ 、と3  $\mu\text{g/g}/\text{min}$ の値え得ている。これらの値は、室内実験の吸収速度よりも $10^2$ ないし $10^3$ 倍も大きい。これらの事実は、水生植物による重金属の吸収速度が、水中の重金属濃度によってかなり大きく変化することを示唆している。

今後は、さらに水温の影響を加味しながら、水中の重金属濃度と水生植物による吸収速度との関係をより詳細に検討してゆきたいと考えている。

### 引用文献

- Keeney W. L., M. G. Breck, G. W. Vanloon and J. A. Page (1976) : The determination of trace metals in *Cladophora glomerata* - *C. glomerata* as a potential biological monitor. *Water Res.* 10, 981 - 984
- 河野行雄, 石川 儀ほか(1978) : 付着藻類による河川の汚染判定. 用水と廃水 20 (8), 945 - 950
- 小堀和夫(1972) : 河川の付着藻類による水質監視. 土木技術資料 1972. 9. 273 - 277
- 坂口孝司, 堀越孝雄, 中島 暉(197) : *Chlorella regularis*による銅イオンの濃縮. 農化 51 497 - 505
- Stephen L. Friant and Heinz Koerner (1981) : Use of an *in situ* artificial substrate for biological accumulation and monitoring of aqueous trace metals a preliminary field investigation. *Water Res.* 15, 161 - 167
- 中田 勝, 深谷勝久ほか(1978) : 水草による河川水中の重金属の取り込みと水中平均濃度の推定, 水質汚濁研究. 1 (1), 43 - 47
- 藤田昌彦(1975) : 生体濃縮, 早津彦哉編. 講談社 1 - 27
- Melhuus A., K. L. Seip and H. M. Seip (1978) : A preliminary study of the use of benthic algae as biological indicators of heavy metal pollution in Sorfjorden Norway. *Environ. Pollut.* 15, 101 - 107
- 森田良美(1955) : 銅及び亜鉛の分布に関する研究 (第3報) 日化 71 209 - 212
- 渡辺義人, 山本満寿夫, 浜 正道(1976) : 水草中の重金属, 第41回日本陸水学会講演要旨集 340