

コマツナの発芽と生長へ及ぼすジルコニウムとハフニウムの影響

辻久巳* 中山享**

Effect of zirconium and hafnium on germination and growth of komatsuna

Hisami TSUJI* Susumu NAKAYAMA**

The degree of germination and growth of Komatsuna in the test water and the control (ion exchange water) containing zirconium, Zr, and hafnium, Hf, with different concentrations were compared. $ZrCl_4$ and $HfCl_4$ were used as sources of Zr and Hf, respectively. As a result, no obvious significance to germination by addition of Zr and Hf was observed, and no difference in the degree of germination depending on the type of Zr and Hf and the concentration of test water was observed. However, the degree of growth by addition of Zr and Hf was 10% more significant than the control and Zr and Hf were observed at 50 ppm- $ZrCl_4$ and 10 ppm- $HfCl_4$, respectively.

1. 緒言

最近、培地に非致死濃度のスカンジウム (Sc, $ScCl_3 \cdot 6H_2O$ を使用) を添加することで枯草菌によるアミラーゼやプロテアーゼの生産が向上するとの報告^[1]およびランタン (La, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を使用) がイネの根の生長を促進するとの報告^[2]、さらに $Sc_2(SO_4)_3$ が種子発芽剤として使える可能性があるとの解説^[3]および植物共生細菌の中には希土類元素を添加すると良好なメタノール生育を示す解説^[4]が発表されている。筆者らは、それらの報告および解説に注目して、発芽および初期の生長を短期間で評価できるコマツナを用いて希土類元素がコマツナの種子の発芽と初期の生長へ及ぼす影響を調べた^[5]。その結果、Sc の添加によるコマツナの生長への促進効果が認められた。希土類元素の生体への影響としては、致死的な急性毒性や環境中で強い生体影響を及ぼすような報告はなされておらず、現時点では希土類元素は自然環境レベルでは生体に対して毒性を示すことは少ないと考えられる^[6,7]。一方、希土類元素と似た性質を有する同じ遷移金属元素として、ジルコニウム (Zr, 原子番号 40, クラーク数 0.02) とハフニウム (Hf, 原子番号 72, クラーク数 0.0004) がある。Zr と Hf は同じ 4 族元素であり、それぞれ第 5 周期と第 6 周期に位置

している。その Zr と Hf の間には、希土類元素に属する原子番号 57 から原子番号 71 までのランタノイド元素 15 種類が存在し、そのランタノイド元素に見られる現象の「ランタノイド収縮」(原子番号が増えるに従い原子半径とイオン半径が小さくなる現象) が原因で、原子半径とイオン半径がほぼ等しく、それが影響して両元素の化学的な振る舞いは極めて良く似ている。そのため、存在量の多い Zr の鉱物に伴って産出され、Zr の鉱物中には 3 重量%程度の Hf が含有される。なお、Hf 単独の鉱物は知られていない。Zr と Hf の性質の大きな差は熱中性子の吸収断面積で見られ、Zr は極めて小さいことから原子炉の隔壁材料や原子炉燃料棒の被覆材料に、Hf は大きいことから原子炉の制御棒材料に使用されている。その他、酸化ジルコニウム (ジルコニア、 ZrO_2) は歯科用材料および人工骨のヒップジョイントとして使用されており、Zr と Hf は自然環境レベルでは生体に対して毒性を示すことは少ないと考えられる。

本研究では、コマツナの発芽と初期の生長へ及ぼす金属元素の影響に関する研究の 1 つとして、ほぼ同じ原子半径およびイオン半径を有し原子量が異なる Zr (原子半径: 0.157 nm、4 価のイオン半径 (8 配位): 0.084 nm、原子量: 91.224) と Hf (原子半径: 0.157 nm、4 価のイオン半径 (8 配位): 0.083 nm、

令和元年 12 月 23 日受付 (Received Dec 23, 2019)

*新居浜工業高等専門学校エンジニアリングデザイン教育センター (Center for Engineering Design Education, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

**新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

原子量：178.49) について、コマツナの種子の発芽と初期の生長へ及ぼす影響を調べた。

2. 実験

2-1 種子、試薬および器具

コマツナの種子は㈱アタリヤ農園（生産地：イタリア、発芽率 85%以上）のものを用いた。試験用水の調製に使う四塩化ジルコニウム (IV) ($ZrCl_4$ 、純度：2N) および四塩化ハフニウム (IV) ($HfCl_4$ 、純度：3N) は三津和化学薬品㈱のものを用いた。また、発芽試験シートは富士平工業㈱の商品名「たねピタ」（基材：厚さ 0.26 mm—直径 84 mm のろ紙、ドット：50 個/シート<間隔 9 mm、径 1 mm>、粘着剤：アクリル系粘着剤）を、シャーレはアズワン㈱のポリスチレン滅菌シャーレ（径 90 mm、高さ 15 mm）を用いた。イオン交換水および各試験用水の pH 測定には㈱堀場製作所の pH メーター/D-71 を、発芽生長試験で使用する恒温槽には㈱日立製作所の恒温培養器/CR-32 を用いた。

2-2 希土類元素塩化物水溶液の調製

イオン交換水を用いて Zr と Hf のオキシ塩化物濃度 10000 ppm ($mg \cdot L^{-1}$) 水溶液を調製した後、5、10、50、100、200、400、800 ppm の各試験用水を作製した。

2-3 発芽生長試験

シャーレ中に発芽試験シートを敷き、コマツナの種子 50 個を播種した後、各試験用水 10 mL を添加した。対照区のイオン交換水のみを 10 mL 添加したものも準備した。各シャーレを 30°C 暗所条件下に置き、3 日間（72 時間）発芽生長試験を行った。なお、乾燥を避けるためシャーレをナイロン袋に包んだ。発芽生長試験は、イオン交換水のみ、5、10、50、100 ppm のグループ、イオン交換水のみ、200、400、800 ppm のグループに分けて、各 3 回行った。3 日後にシャーレを取り出し、外観評価によって発芽率および生長度合を調べた。3 日後の発芽生長試験状況は、Fig.1 のようであった。

2-4 評価方法

発芽の評価（発芽度合）は、対照区のイオン交換水のみでの発芽数で各試験用水での発芽数を割り 100 を掛けた値とした。一方、生長の評価（生長度合）は、Fig.2 に示す発芽生長試験 3 日後の外観から、播種した 50 個のすべて種子をそれぞれ Table 1 のように未発芽の 0 点から生長 5 cm 以上の 5 点までの 6 段階で点数化して行った。

(a)



(b)



Fig.1 発芽生長試験 3 日後の状況 ((a)試験用水 50 ppm— $ZrCl_4$ 、(b)試験用水 400 ppm— $ZrCl_4$)。



Fig.2 生長度合と点数（左から 0、1、2、3、4、5 点）。

Table 1 生長の評価

生長度合	点数
生長 5 cm 以上	5
生長 2 cm 以上 5 cm 未満	4
生長 2 cm 未満	3
葉あるいは根どちらか一方確認	2
芽を切る	1
未発芽	0

3. 結果及び考察

3-1 発芽への影響

発芽度合は、イオン交換水のみ、5、10、50、100 ppm のグループ、イオン交換水のみ、200、400、800 ppm のグループごとに、対照区のイオン交換水のみを 100 として比較した値である。Table 2 および Table 3 に、Zr および Hf それぞれの発芽への影響および各試験用水の発芽生長試験前の pH をまとめた。Zr 試験用水および Hf 試験用水共に、それぞれの pH は濃度が 5 ppm から 800 ppm へと大きくなるに従い、急激に低下する。200 ppm 以下では発芽度合はほぼ 100 付近で最大でも 104 であることから、Zr および Hf の添加による発芽への有意性はないと考えられる。一方、400 ppm および 800 ppm では発芽度合が 80 以下とかなり低くなる。この傾向については、Fig.1 の発芽生長試験状況写真からも観察することができる。

Table 2 Zr の発芽への影響

	pH	発芽度合
イオン交換水	6.1	100
5 ppm-ZrCl ₄	4.8	100
10 ppm-ZrCl ₄	4.1	102
50 ppm-ZrCl ₄	3.0	100
100 ppm-ZrCl ₄	2.9	102
200 ppm-ZrCl ₄	2.6	98
400 ppm-ZrCl ₄	2.5	78
800 ppm-ZrCl ₄	2.3	76

Table 3 Hf の発芽への影響

	pH	発芽度合
イオン交換水	6.1	100
5 ppm-HfCl ₄	5.0	104
10 ppm-HfCl ₄	4.0	104
50 ppm-HfCl ₄	3.2	102
100 ppm-HfCl ₄	2.9	104
200 ppm-HfCl ₄	2.5	100
400 ppm-HfCl ₄	2.2	80
800 ppm-HfCl ₄	1.9	76

3-2 生長への影響

生長度合は、イオン交換水のみ、5、10、50、100 ppm のグループおよびイオン交換水のみ、200、400、800 ppm のグループごとに、播種した 50 個のすべて種子それぞれの生長度合を Table 2 のように 5 段階で点数化した合計点にて、対照区のイオン交換水のみを 100 として比較した。

(1) ジルコニウムの場合

Zr について生長試験の結果を棒グラフしたものを Fig.3 に示す。5~100 ppm-ZrCl₄ の低濃度域では生長度合は 100 以上であり、50 ppm-ZrCl₄ でイオン交換水のみと比べて生長度合が 10 高く、Zr の添加による生長の促進が認められる。一方、高濃度域では 200 ppm-ZrCl₄ でイオン交換水のみと比べて生長度合が 20、400 ppm-ZrCl₄ で 40、800 ppm-ZrCl₄ で 46 低くなり、Zr の添加による生長の阻害が認められる。この傾向については、Fig.1 の発芽生長試験状況写真からも観察することができる。このような高濃度の Zr の添加により生長が阻害された現象は、先に報告した希土類元素の場合^[5]においても認められている。

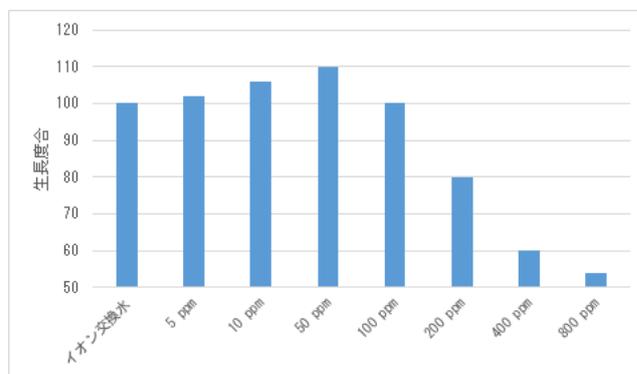


Fig.3 試験用水 x ppm-ZrCl₄ の濃度と生長度合の関係。

生長度合の各評価点数を占めるサンプル数の比率を Fig.4 に示す。イオン交換水の場合では 5 点が 16%、4 点が 48%、3 点が 10%、2 点が 8%、1 点が 16%、0 点が 2%で、50 ppm-ZrCl₄ の場合では 5 点が 32%、4 点が 38%、3 点が 10%、2 点が 8%、1 点が 10%、0 点が 2%で、400 ppm-ZrCl₄ の場合では 5 点が 0%、4 点が 6%、3 点が 16%、2 点が 16%、1 点が 42%、0 点が 20%となる。イオン交換水のみおよび 5~200 ppm-ZrCl₄ の低濃度域では 4 点 (生長 2 cm 以上 5 cm 未満) が最も高い比率を占め、高濃度域の 400 ppm-ZrCl₄ と 800 ppm-ZrCl₄ では 1 点 (芽を切る) が最も高い比率を占める。イオン交換水の方に比べて生長度合が高くなる場合から低くなる場合に移るに従い、最も高い比率の生長度合の評価点は 4 点から 1 点へと低い方へ移る傾向が認められる。

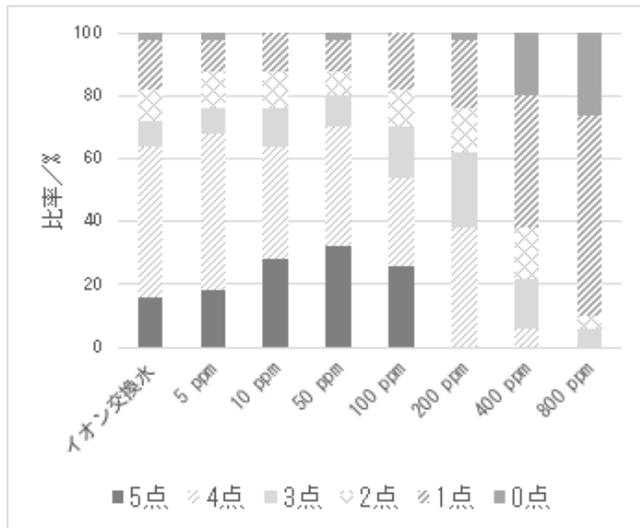


Fig.4 試験用水 x ppm-ZrCl₄ の濃度ごとの生長度合の各評価点数を占めるサンプル数の比率。

(2) ハフニウムの場合

Hf について生長試験の結果を棒グラフにしたもの Fig.5 に示す。5~100 ppm-HfCl₄ の低濃度域では生長度合は 100 以上であるが、最も高い生長度合が観察される 10 ppm-HfCl₄ でも生長度合が 110 である。一方、高濃度域では 200 ppm-HfCl₄

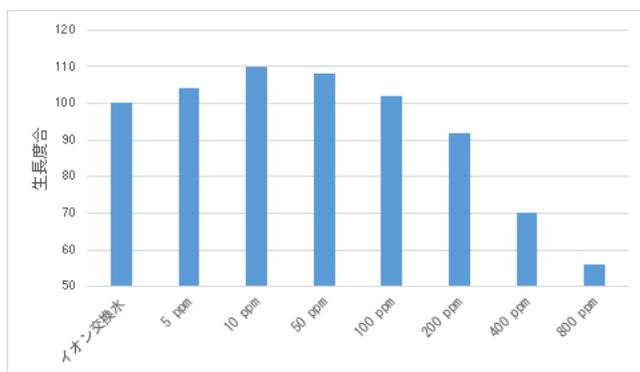


Fig.5 試験用水 x ppm-HfCl₄ の濃度と生長度合の関係。

で生長度合が 8、400 ppm-HfCl₄ で 30、800 ppm-HfCl₄ で 44 低くなり、Hf の添加による生長の阻害が認められる。

生長度合の各評価点数を占めるサンプル数の比率についての結果は、Zr の場合と同様な傾向であった。

4. 結 言

濃度の異なる Zr および Hf を含有した試験用水と対照区 (イオン交換水) のコマツナの種子の発芽と初期の生長へ及ぼす影響を調べた。その結果、Zr および Hf の添加による発芽への明らかな有意性は観察されず、Zr および Hf の違いおよび試験用水の濃度による発芽度合の違いも認められなかった。しかしながら、生長度合は対照区に対して、Zr について 50 ppm-ZrCl₄ で、Hf について 10 ppm-HfCl₄ で、それぞれ 10%の有意性が認められた。

謝辞

本研究は、第一稀元素化学工業株式会社の支援を受けて実施したものであり、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] D. Liu, X. Wang, X. Zhang, Z. Gao, "Effects of lanthanum on growth and accumulation in roots of rice seedlings", *Plant, Soil and Environment*, **59**, 196-200 (2013).
- [2] T. Inaoka, K. Ochi, "Scandium stimulates the production of amylase and bacilysin in *Bacillus subtilis*", *Applied and Environmental Microbiology*, **77**, 8181-8183 (2011).
- [3] I. Emsley, "Unsporting scandium", *Nature Chemistry*, **6**, 1025 (2014).
- [4] 中川智行, 三井亮司, 谷明生, 河合啓一, "レアアースを必須因子として要求する新たな代謝系-植物共生細菌たちがもつレアアース依存型 C1 代謝", *化学と生物*, **53**, 744-750 (2015).
- [5] 辻久巳, 中山享, "スカンジウムのコマツナの発芽と生長へ及ぼす影響", *科学・技術研究*, **8**, 123-128 (2019).
- [6] 鷹屋光俊, 戸谷忠雄, 高田礼子, 小滝規子, 吉田勝美, 神山宣彦, "希土類酸化物の生体影響", *Journal of Aerosol Research, Japan*, **20**, 207-212 (2005).
- [7] 篠原厚子, "希土類化合物の生体影響-ヒトおよび実験動物に関する知見", *希土類*, **47**, 57-64 (2005).