

微量元素よもやま話 [2]

モリブデン

京都大学名誉教授

高 橋 英 一

モリブデンという元素

鉛の重要な鉱石である方鉛鉱 (PbS) は古代から知られており, molybdaena (ラテン名) と呼ばれていましたが, その後見出された輝水鉛鉱 (MoS_2) や黒鉛 (= 石墨C) も光沢のある灰黒色の軟らかい鉱石で外観が似ているところから方鉛鉱と混同され, 長らくの間同じ名前ではばれていました。

1778年スウェーデンのシェーレ (Scheele) は輝水鉛鉱の分析を行うためこれを強い硝酸で分解したところ, 硫酸と白い物質が生じました。しかし硝酸は黒鉛には作用しなかったため, この二つは別物であることが分かりました。シェーレは生成した白色物質を分離し, 「モリブデン土 (terra molybdaena)」と名付けました。彼はまたこれが酸性物質であることから「モリブデンの酸」とも呼びましたが, 同じスウェーデンの化学者ベリマンはこれは新金属の酸化物に違いないと示唆しました。新金属を酸化物から取り出すには還元することが必要ですが, シェーレは鉱石を還元できる炉をもたなかったため, それを友人のイエルム

(Peter Jacb Hjelm) に依頼しました。

1781年, イエルムはシェーレの「モリブデンの酸」の粉末 (MoO_3 とと思われる) を亜麻仁油で練ってペースト状にし, 密閉ルツボに入れて強熱すると, 油が炭化して生じた炭素がモリブデン酸を還元し, 金属を単離することに成功しました。イエルムはこの新元素を原鉱石の呼び名であったmolybdaenaに因み, molybdenumモリブデンと命名しました。その結果かつて鉛を意味したギリシャ語のmolybdosが, 化学的に全く関係のない金属の名前に転化し, もとの意味は失われてしまいました。

モリブデンのクラーク数は0.0013% (37位) でホウ素より若干高いですが, 土壤中の濃度は2 (0.2-5) ppmでホウ素より低くなっています。モリブデンは重金属元素ですが, イオンとしては酸素と結合したモリブデン酸アニオンとして存在し, 鉄やマンガンなどの重金属がカチオンの形をとると異なっています。土壤中では酸化鉄ゲルの表面に強く吸着される性質があるので, 酸性土壤中では有効性が低く欠乏症が出やすい傾向があります。

本 号 の 内 容

| | |
|-----------------------|------------------|
| § 微量元素よもやま話 [2] | 1 |
| モリブデン | |
| | 京都大学名誉教授 |
| | 高 橋 英 一 |
| § 被覆肥料を用いた施肥量削減茶園における | |
| 収量・荒茶成分の推移 | 6 |
| | 静岡県茶業試験場富士分場 |
| | 小 杉 由 紀 夫 |
| § Vポーラスを利用した茶園での | |
| 寒肥樹冠上施用の効果 | 10 |
| | チッソ旭肥料 (株) 富士営業所 |
| | 技術顧問 岩 橋 光 育 |

モリブデンと植物

モリブデンと生物との関係が知られたのは、1930年にBortelsがアゾトバクターの生育にモリブデンが必須であると指摘したことに始まります。その後根粒菌、クロストリジウム、シアノバクテリアも窒素固定に依存するときモリブデンを要求することが明らかにされました。

高等植物におけるモリブデンの必須性は、1939年にArnonとStautによって偶然に発見されました。彼らは銅と亜鉛を除くのに特別注意してトマトを水耕栽培したとき、それまでの記録にない異常が現れました。それはモリブデンを含む13の元素の混合物を与えると速やかに回復しましたが、とくにモリブデンは0.01ppmで生育を正常に戻しました。

モリブデンの必須性が明らかになる前に、二つの重要な野外で起こる病気が知られていました。一つは1908年に報告されたフロリダのカンキツの葉の黄斑病、今一つは1924年に報告されたニューヨーク州ロングアイランドのブロッコリーとカリフラワーの鞭状葉症です。これらは後にいずれもモリブデン欠乏症であることが、葉面散布試験の結果明らかにされました。

モリブデンの必須性はモリブデンを構成金属とする酵素（モリブデン酵素）である、ニトロゲナーゼと硝酸還元酵素の作用によっています。ニトロゲナーゼは分子状窒素（窒素ガス）を、硝酸還元酵素は硝酸を、それぞれアンモニアに還元する働きをし、窒素の同化に重要な役割を果たしています。

マメ科植物や非マメ科植物の根粒には、茎葉の10倍以上ものモリブデンが含まれており、モリブデンが不足すると、植物が共生的窒素固定に大きく依存している場合には窒素欠乏におちいります。またモリブデンの効果は植物が硝酸態窒素を給源にしているとき大きく、モリブデン不足の場合は体内の硝酸態窒素の含量が高まり、モリブデン施用によって減少し、生育の促進がみられます。

モリブデンの役割がこの二つの酵素の作用を通じてのみ発揮されるとすれば、植物が生育に必要なだけのアンモニアを供給されている場合、モリブデンは不用ということになります。実際施用窒

素がアンモニア態の場合、モリブデン欠乏症は軽微あるいは発現しにくいことが知られています。

モリブデン欠乏症の一つに、カリフラワーやブロッコリーに発現する鞭状葉症があります。これは写真A、Bにみられるように、若い葉は主脈に沿った不規則な形の縁を残して伸び続け、主脈のみが残った鞭のような奇形な葉になります。この異常な形態は単なる窒素（アンモニア）欠乏の結果とは思えません。またこの症状は施用窒素を尿素あるいはアンモニア化合物で与えて砂耕した場

写真A. 圃場におけるモリブデン欠乏によるブロッコリーの鞭状葉症 (Plant 1951)



写真B. 硫安を与えられたモリブデン欠乏のカリフラワーの鞭状葉症 (Hewitt 1956)



合も発現します。しかしアンモニアと炭酸ガスから純粹で無菌の炭酸アンモニアをつくり、これを与えて無菌栽培したカリフラワーは硝酸還元酵素が誘導されず、鞭状葉症も現れませんでした。

この実験結果から次のようなことが推測されます。窒素源をアンモニア態に限定して与えても、自然条件＝非滅菌条件のもとでは硝酸化成菌によってアンモニアから硝酸が生じます。すると硝酸還元系が誘導されるが、モリブデンがないために正常でない硝酸還元アポ酵素（金属を含まないタンパク部分）を生じ、このタンパク（の毒性）が鞭状葉症の原因ではないかというものです。この推測は魅力がありますが、毒性のしくみや、何故鞭状葉症がアブラナ科のものに限られているのかは（筆者の知る限りでは）不明のままです。

陸上植物のモリブデン濃度は平均1 ppm前後、正常な生育に必要な濃度はその10分の1程度の0.1ppmと、微量必須元素中必要量は最小です（表1参照）。しかし農耕地でモリブデン欠乏は実際

表1. 植物の生育に必要な微量必須元素の平均濃度

| | 地上部乾物当り ppm | 対モリブデン 原子数比 |
|-------|----------------|----------------|
| モリブデン | 0.1 | 1 |
| ニッケル | ~0.1 | 1 |
| 銅 | 6 | 100 |
| 亜鉛 | 20 | 300 |
| マンガン | 50 | 1,000 |
| 鉄 | 100 | 2,000 |
| ホウ素 | 20 | 2,000 |
| 塩素 | 100 | 3,000 |

(Marschner, Mineral Nutrition of Higher Plants
Academic Press 1995)

に起こります。一方必要量の100倍以上の10ppmを越えるモリブデンを含む場合でも、過剰害がみられることはあまりありません。

このように欠乏と過剰の濃度範囲が大きいのはモリブデンの特徴ですが、それはモリブデンが酸素酸のモリブデン酸アニオンとして行動することに関係しているとともに、後述のように草食動物に食物連鎖の上でトラブルを引き起こす原因になっています。

モリブデンと動物

モリブデンは動物の微量必須元素になっていますが、それは植物のようにニトロゲナーゼや硝酸還元酵素を介してでなく、今一つのモリブデン酵素であるキサンチンオキシダーゼ（尿酸生成に関与）によるものです。またモリブデンを除いた飼料を用いた試験で、モリブデンの必要なことは認められているが、実際に自然界で家畜のモリブデン欠乏が起こるかは明らかでなく、問題になるのはモリブデン過剰の害であり、この点でも植物と異なっています。

家畜のモリブデン中毒は世界各地で見られます。たとえばイギリス西南部のSomerset地方には、昔から"teart soil" (teart=tartは酸っぱいの意) と呼ばれる地域があり、その辺りに放牧されたウシは数日で重症の下痢 (scouring) にかかり、脱毛や皮膚の脱色がおこります。その原因は長らく不明でしたが、1938年になってこれが牧草に含まれている過剰のモリブデンによって引き起こされることが明らかになりました。

この"teart soil"は中性またはアルカリ性で可溶性のモリブデンが多く、そこに生えている牧草のモリブデン含量は乾物当たり20~100 ppmもあったのに対し、近くの正常な地域の牧草には3~5 ppmしか含まれていませんでした。これがモリブデン中毒であることは、健康なウシにモリブデン酸ナトリウムを投与すると同様な症状が発現すること、また"scouring"にかかったウシをこのような地域から連れだし、モリブデンを低濃度しか含まない正常な牧草を与えると、治癒することから確認されました。

家畜の中でウシはもっともモリブデン耐性が弱く、ヒツジがこれにつぎ、ウマやブタは耐性が強いことが知られていますが、この耐性の違いはモリブデンの排泄速度の違いによるといわれています。ウシのモリブデン中毒はイギリス以外にもアメリカ、ニュージーランド、オーストラリアなど世界各地で知られており、わが国でも島根県のモリブデン鉱山下流域に食草中の過剰のモリブデンによるウシの病変（被毛の白色化）がありました。ウシは牧草のモリブデン濃度が10ppmを越えると中毒の危険性がありますが、このモリブデン毒性

は銅不足を誘発するためであるといわれ、実際硫酸銅の投与によって毒性が軽減されます*1。モリブデンと銅の相互作用については、詳しいことはまだよく分かっていないようです。

モリブデンは土壤中でモリブデン酸アニオンとして存在するので、土壤反応と溶解度の関係はカチオン性重金属の場合とは逆になります。作物がモリブデン欠乏になるのは酸性土壌においてであり（リン酸と同じように活性の鉄やアルミニウムに固定されます）、ウシがモリブデン中毒になるのは土壌がアルカリ性の場合です。前述の"teart soil"の改良に硫黄華が施用されることのあるのは、硫黄が土壤中でバクテリアによって酸化されて硫酸を生じ、pHを下げる働きをするのを利用したものです。

生物進化とモリブデン

「生命とはタンパク質の存在様式である」とはエンゲルスの名言です。タンパク質は約20種のアミノ酸を原料につくられているので生物はこのアミノ酸を手に入れる必要がありますが、生物は進化の過程でその工夫をいろいろしてきました。

生命誕生以前の原始の海ができた40億年ほど前、地球には遊離の酸素はまだなく、原始大気中の窒素ガス、水素ガス、メタン、炭酸ガスなどに太陽から降り注ぐ紫外線や放電のエネルギーが作用していろいろな化合物をつくってゆきました。その中にはホルムアルデヒドやシアン化水素のような活性に富んだ物質があり、それから糖、脂肪酸、アミノ酸、核酸塩基などの低分子の有機化合物ができました*2。

これらは海水に溶け込み、紫外線による分解から守られて次第に蓄積してゆきました。そして糖と脂肪酸はそれぞれ多糖類と脂質を、アミノ酸はタンパク質をつくりました。またタンパク質のあるものは海水中の鉄や亜鉛などの重金属を取り込んで、化学反応を促進する働きのある酵素をつくりました。さらに海水中のリン酸と結合した糖と核酸塩基との複合体の中から、化学エネルギーの運搬体となるATPや、タンパク合成を指令する核酸が生じました。そしてこれらの生命物質が脂質の膜に包まれた最初の生物細胞が、三十数億年前海中に誕生しました。

つまり生命を形成する基本物質は、生物誕生に先立つこの時期（化学進化の時代）に、アミノ酸をはじめとしてすべて準備されていたわけですが、その生産効率は非常に低いものでした。初期の生物はいろいろな化学反応を促進する酵素をもつようになり、無機化合物のアンモニアからアミノ酸を自らつくるようになりました。さらにニトロゲナーゼという酵素で窒素ガスに水素を添加してアンモニアに変え、効率よくアミノ酸をつくるものも現れました。それらは窒素固定細菌として現在も活躍していますが、窒素ガスをアンモニアに変える能力は動物や植物に進化した段階で失われてしまいました。

植物や菌類は窒素固定能力はないものの、アンモニアをアミノ酸に有機化する能力は持ち続けましたが、動物はこれも失ってしまいました。その結果、自分の体のタンパク質をつくるのに、植物や菌類は窒素固定細菌に依存し、動物は植物や菌類に依存するという階層的関係が生まれました。ところで炭酸ガスから糖をつくる光合成反応は還元反応で、これには多量の水素が必要です。初期の光合成生物のうち光合成細菌は、この水素源として原始の地球環境には豊富にあった水素ガスや硫化水素を使いますが、藍藻（シアノバクテリア）は水を光分解して水素を得ています。

水は地球上に豊富に存在するので、水素ガスや硫化水素にくらべて水素源として好適ですが、問題は水の分解の結果、酸素ガスが生じることでした。酸素ガスは有機物を酸化する力が強いので、蓄積すると生体にとって危険です。しかしこれは生物を進化させる大きな推進力になりました。そしてこの藍藻の水分解型の光合成は、その後植物にうけつがれて発展して行きました。

さて酸素ガスの発生によって環境が酸化的になってから、窒素ガス→アンモニア→アミノ酸→タンパク質というメインルートにバイパスができました。それはアンモニアを酸素ガスで酸化して硝酸にかえる硝化細菌が出現したためです。硝化細菌は酸化の途中で遊離するエネルギーを利用して、このバクテリアの働きでアンモニアがどんどん硝酸になってしまうと、植物はアンモニア欠乏すなわち窒素欠乏になってしまいます。それ

では困るので植物は硝酸を再びアンモニアにかえて利用するシステムを開発しました。そのとき鍵酵素としての役割を演じているのが硝酸還元酵素です。

モリブデンはこれらの酵素（ニトロゲナーゼと硝酸還元酵素）の金属成分として、生物進化の中で二度にわたって重要な役割を演じました。最初は窒素固定細菌の出現した生物進化の初期の時代であり、二度目は環境中の酸素濃度が増加し、好気呼吸を行う生物が現れてからあとの時代です。アンモニアが硝酸に酸化されるようになったのは、酸素濃度が現在の百分の一を超えてからのことであるはずなので、モリブデンが硝酸還元酵素の役割をもつようになったのは今から15億年ほど前、最初に窒素固定に関与してから20億年近くたってからということになります。そしてその役割は2回ともタンパク合成の出発物質であるアンモニアを供給するところにあつたことは興味深いものがあります。

*1 硫酸銅の硫酸根がモリブデン排出を促進し、銅／モリブデン比を高める効果もあるといわれる。

*2 1953年シカゴ大学で新分野を切り開く実験が行われた。ノーベル賞受賞者ハロルド・ユーレイの下で博士課程の学生であつたスタンレー・ミラーは、原始大気をまねてアンモニア、水蒸気、水素、メタンを混合し、その中で一週間ほど放電を行った。するとアミノ酸であるアラニンとグリシンその他いろいろな有機物質ができた。……その後生体の複雑な分子を構成する化合物のほとんどは、ガスやミネラルの溶液にスパークや紫外線照射などいろいろな方法でエネルギーを与えることによって合成された。

マルグリス・セーガン共著、田宮信雄訳

マイクロコスモス 東京化学同人 1995